

図 7. オンカラム測定結果と EA/IRMS の $\delta^{13}\text{C}$ (左上から 100ppm, 500ppm, 1000ppm)

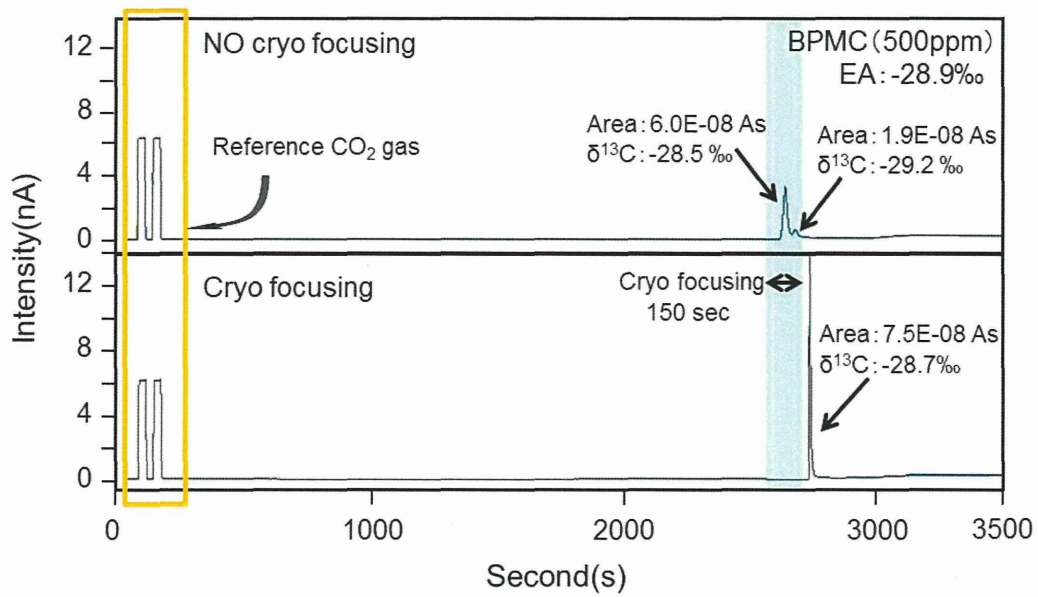
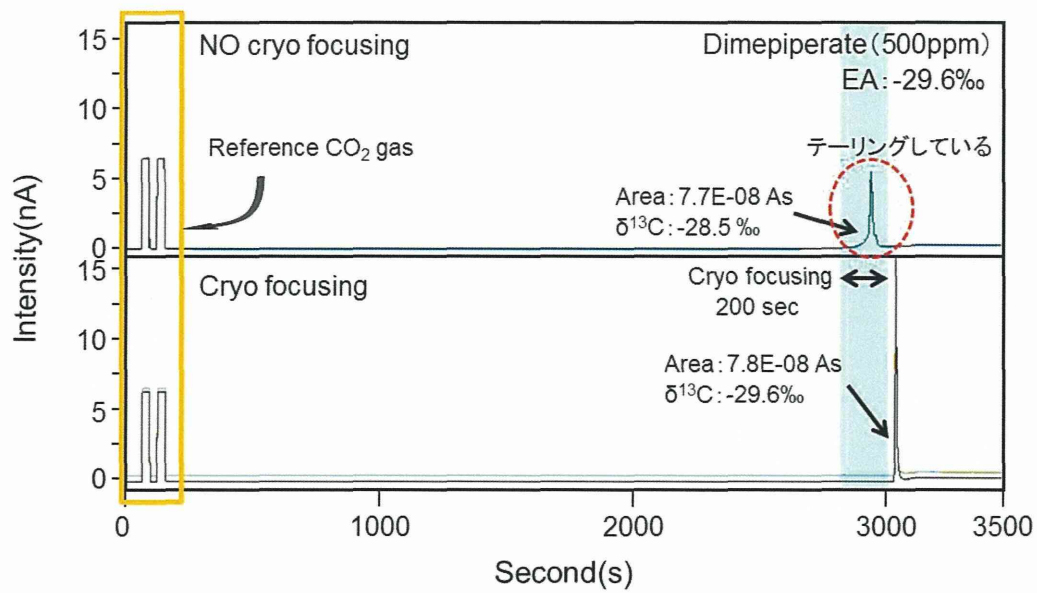


図 8. クライオフォーカシング時のクロマト

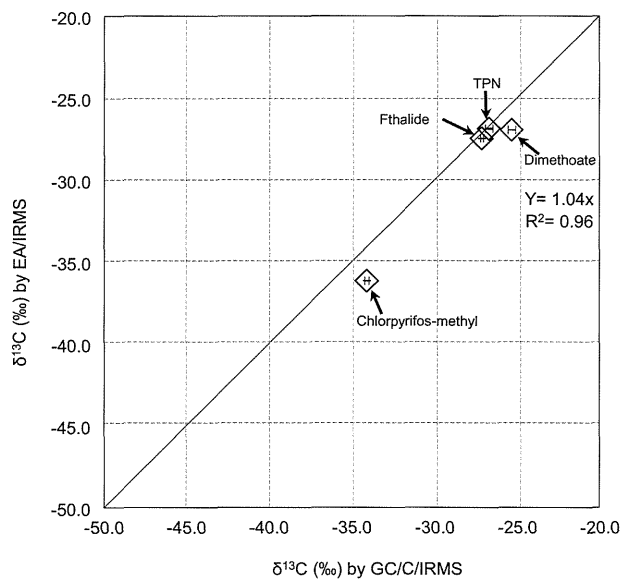
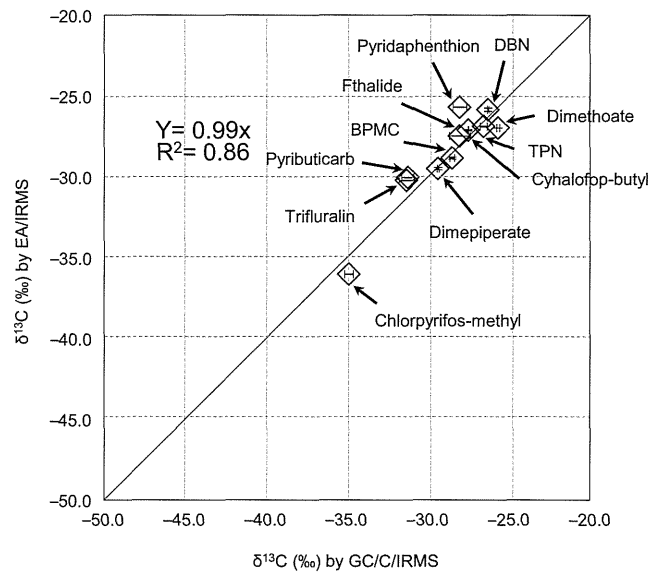
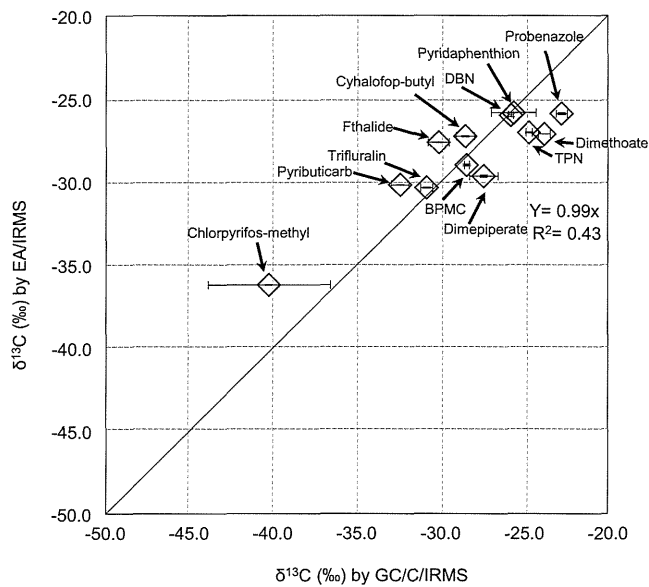


図 9. クライオ測定結果と EA/IRMS の $\delta^{13}\text{C}$ (左上から 100ppm, 500ppm, 1000ppm)

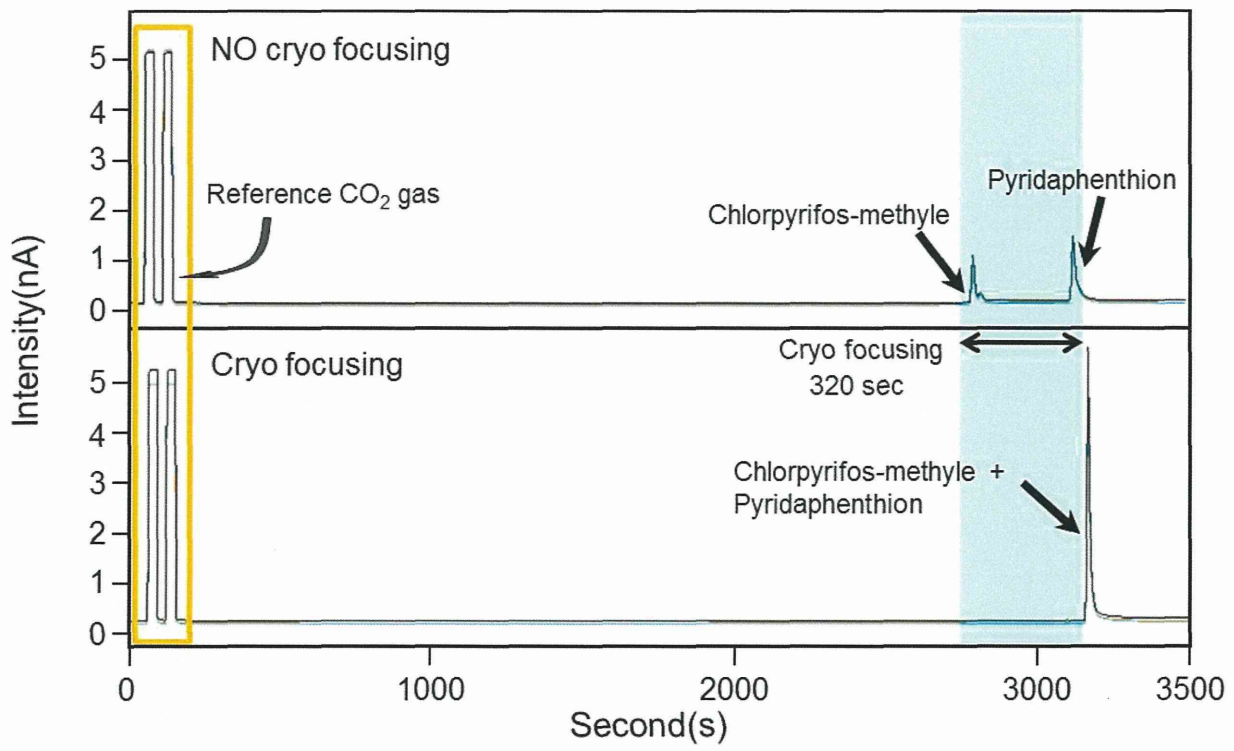


図 10. クロルピリホスメチルとピリダフェンチオンの混合液
 (上) オンカラム測定, (下) クライオフォーカシング測定

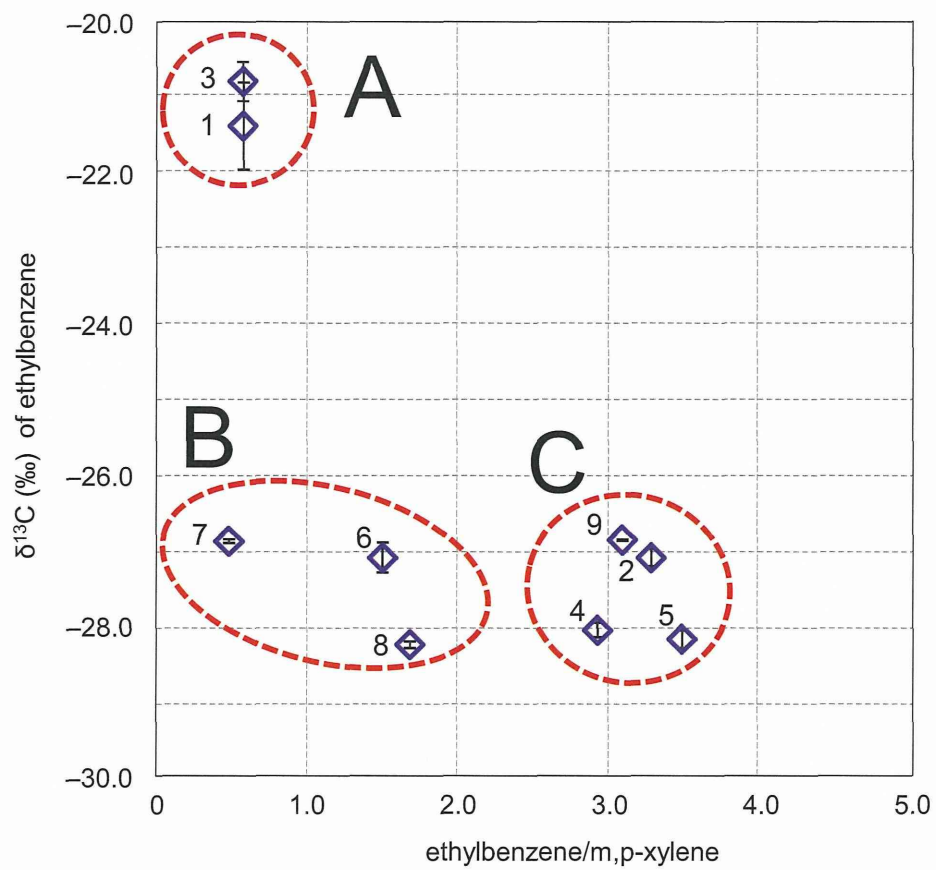


図 11. マラソン乳剤中のエチルベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ (‰) とエチルベンゼン/キシレン比

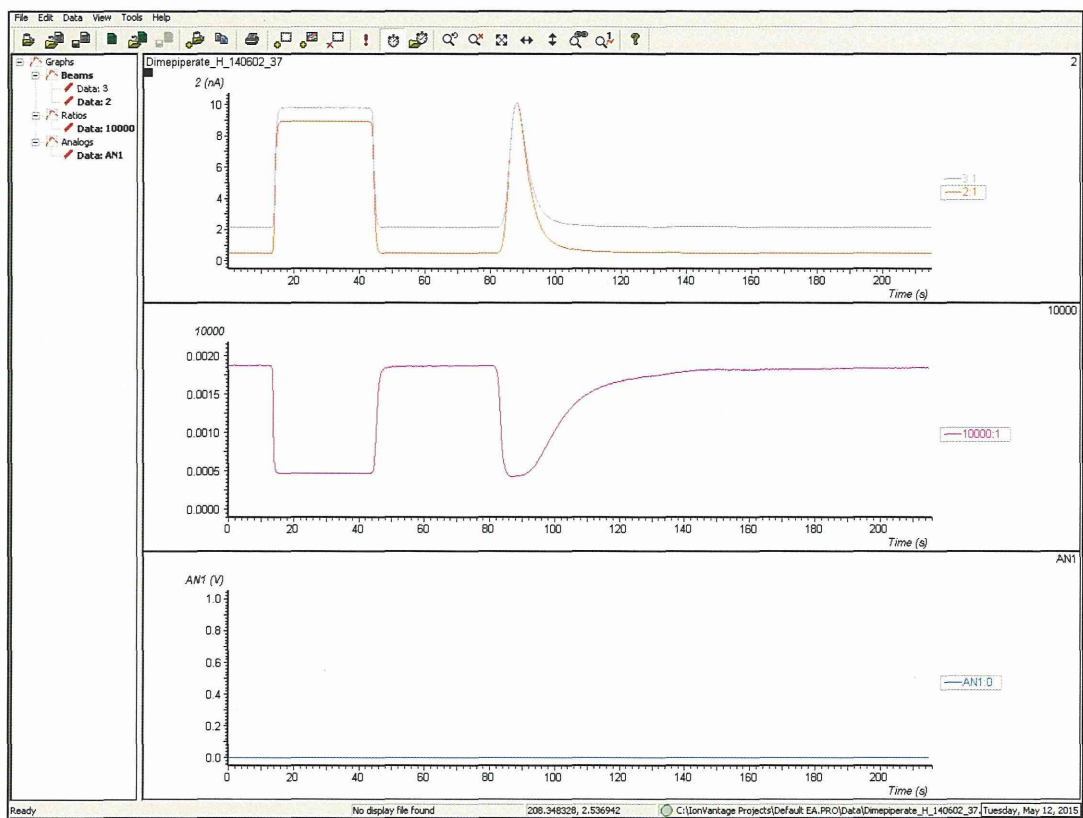


図 12. TCEA/IRMS のクロマト (ジメピペレート)

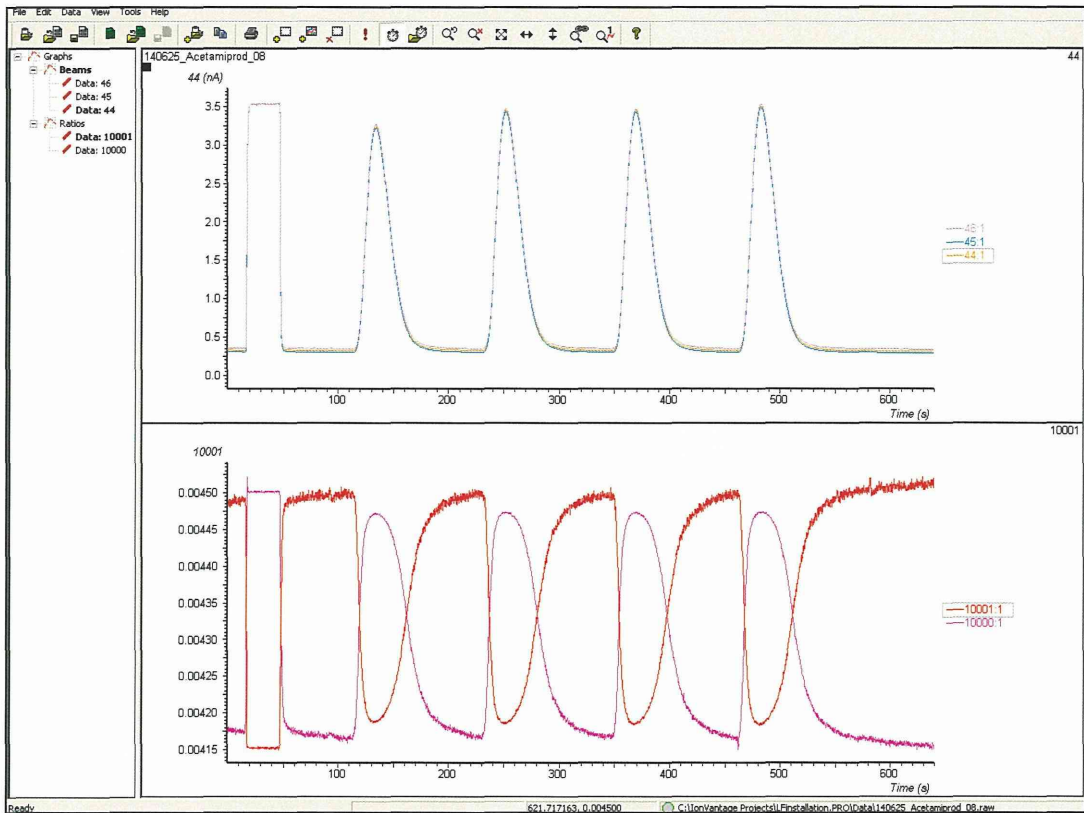


図 13. LC/IRMS のクロマト (アセタミプリド)

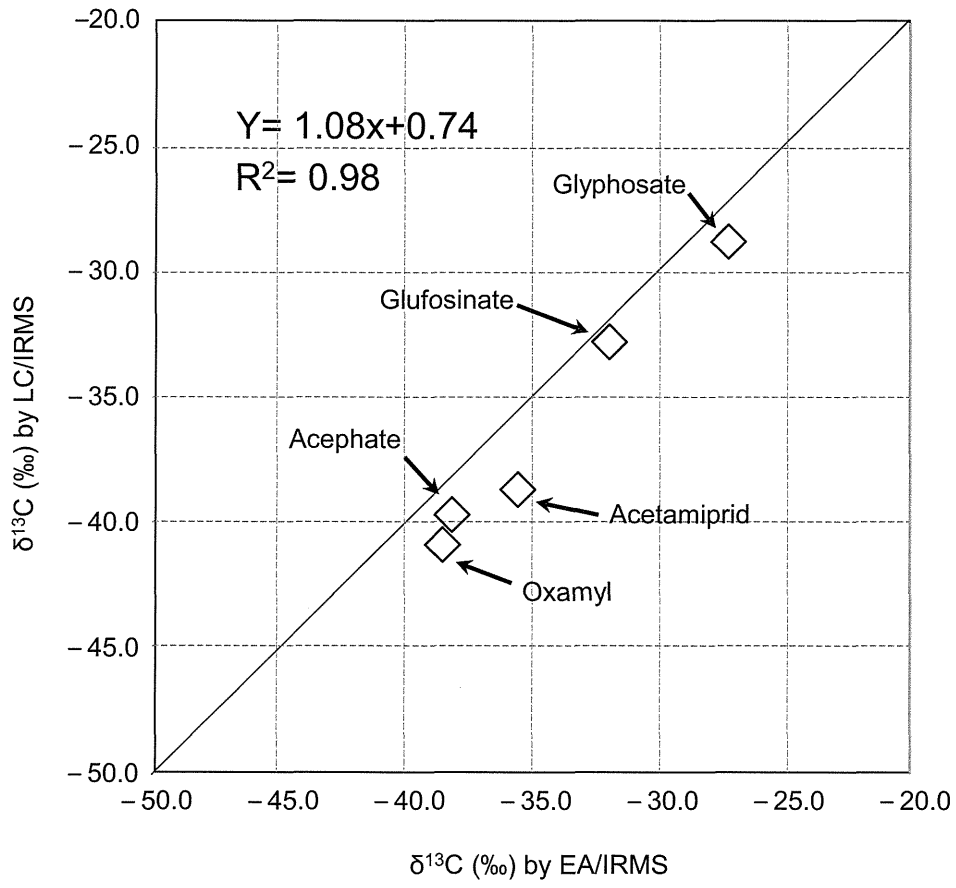


図 14. LC/IRMS と EA/IRMS の比較

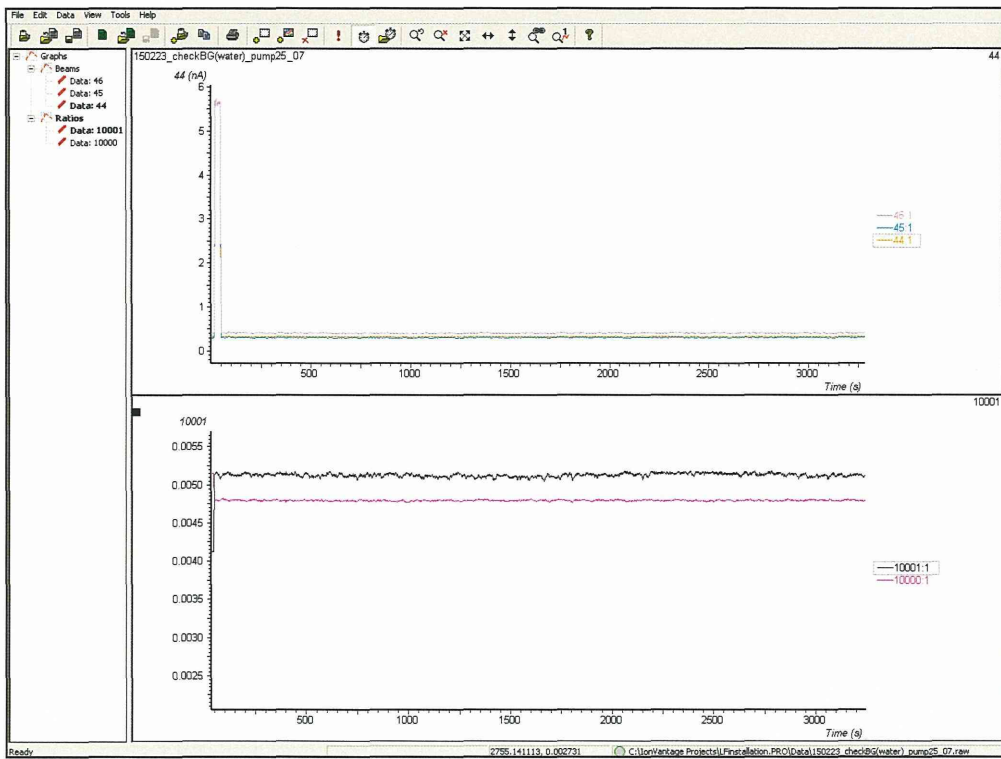
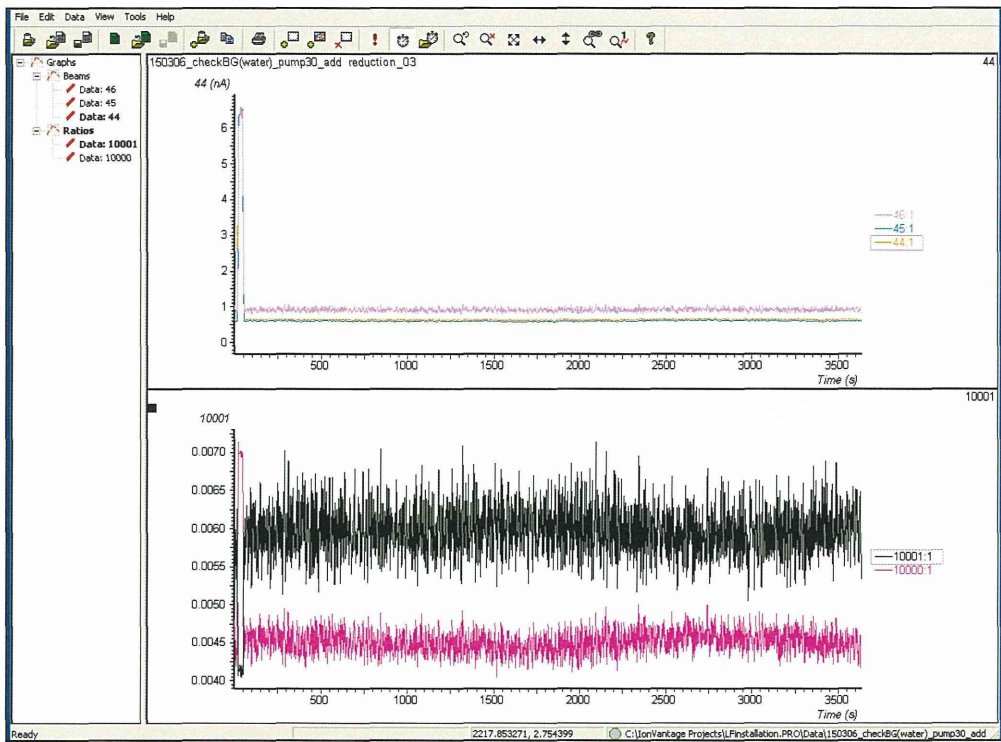


図 15. 不安定なベースライン (上), 冷却後のベースライン (下)

表 1. 冷凍食品農薬混入事件の時系列

2013年11月13日	アクリフーズ群馬工場生産のミックスピザから、石油・機械のような匂いがすると苦情
12月4日	臭気成分の特定を目的として、外部検査機関に臭気分析定性検査を依頼 定性分析の結果「酢酸エチル、エチルベンゼン、キシレン、他3物質」が検出。塗料・農薬等の溶媒に使用されていることを認識
12月17日	農薬付着の可能性否定を目的として、追加の残留農薬検査（150項目）分析を依頼
12月25日	定量分析の結果から、酢酸エチル検出なし、エチルベンゼン（6ppm）、キシレン（3ppm）が検出
12月27日	残留農薬検査からマラチオン 2,200ppm が検出された
12月29日	アクリフーズが冷凍食品からマラチオンが検出されたことを公表。90商品約640万個を自主回収
12月30日	群馬県が群馬工場に立ち入り調査
12月31日	厚生労働省の指導を受けたマルハニチロが、最高濃度のコロッケについて子供が8分の1個食べると腹痛などを起こす可能性があるとして毒性を訂正
2014年1月4日	群馬工場の従業員への聞き取り調査を開始
2014年1月7日	コロッケの衣部分から 26,000ppm のマラチオンが検出されていたことが判明
2014年1月10日	農薬混入により業務を妨害されたとして、群馬工場が被害届を提出
2014年1月25日	偽計業務妨害容疑で群馬工場の契約社員阿部利樹（49）容疑者を逮捕

表2. 測定対象農薬一覧 (農薬ハンドブック, 2005)

試薬名	分子式	分子量	種類	詳細
ジメピペレート	$C_{15}H_{21}NOS$	263.40	除草	チオカーバメート系
BPMC (フェノブカルブ)	$C_{12}H_{17}NO_2$	207.27	殺虫	カーバメート系
ピリブチカルブ	$C_{18}H_{22}N_2O_2S$	330.44	除草	カーバメート系
シハロホップブチル	$C_{20}H_{20}FNO_4$	357.38	除草	フェノキシ酸系
カフェンストロール	$C_{16}H_{22}N_4O_3S$	350.44	除草	トリアゾール系
トリフルラリン	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	335.28	除草	ジニトロアニリン系
プロベナゾール	$C_{10}H_9NO_3S$	223.25	殺菌	その他の合成
ピリダフェンチオン	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	340.34	殺虫	有機リン系
ジメトエート	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	229.26	殺虫	有機リン系
ピラゾキシフェン	$C_{20}H_{16}Cl_3N_2O_3$	438.70	除草	ダイアゾール系
クロルピリホスメチル	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	322.53	殺虫	有機リン系
フサライド	$C_8H_2Cl_4O_2$	271.91	殺菌	メラニン生合成阻害剤
DBN (ジクロベニル)	$C_7H_{12}N_2$	152	除草	ニトリル系
TPN (クロロタロニル)	$C_6Cl_4(CN)_2$	265.91	殺菌	その他の合成

表 3. 測定対象マラソン乳剤の一覧（農薬要覧，2013）

	乳剤名	販売元	農薬登録	容量（mL）
1	マラソン乳剤	住友化学	20737	500
2	マラソン乳剤	住友化学	20737	100
3	日産マラソン乳剤	日産化学工業	22628	500
4	家庭園芸用マラソン乳剤	住友化学園芸	21940	100
5	家庭園芸用マラソン乳剤	住友化学園芸	21940	100
6	ホクコーマラソン	北興化学工業	2300	500
7	日農マラソン乳剤	日本農薬	2280	500
8	家庭園芸用キングマラソン乳剤 50	白元	19602	100
9	サンケイマラソン乳剤	琉球産経	12266	500

表 4. マラソン乳剤の生産量，出荷量について（農薬要覧，2013）

企業名	生産数量（トン）	出荷数量（トン）
住友化学	100.5	109.4
日産化学工業	30	25
住友化学園芸	27.4	30.5
北興化学工業	10.1	12.2
日本農薬	8.2	7.7
キング化学（白元）	6.3	6
協友アグリ	5	4.5
第一農薬	2.7	2.5
サンケイ化学	1.2	1.3
琉球産経	0.9	1.1
合計	192.3	200.2

表 5. LC/IRMS の測定対象農薬一覧（農薬要覧, 2013）

試薬名	分子式	分子量	種類	詳細
アセタミプリド	$C_{10}H_{11}ClN_4$	222.68	殺虫	ネオニコチノイド系
グリホシネート	$C_5H_{15}N_2O_4P$	198.20	除草	アミノ酸系
オキサミル	$C_7H_{13}N_3O_3S$	219.30	殺虫	カーバメート系
アセフェート	$C_4H_{10}NO_3PS$	183.20	殺虫	有機リン系
グリホサート	$C_3H_8NO_5P$	169.10	除草	アミノ酸系

表 6. マラソン乳剤中のマラチオンの $\delta^{13}\text{C}$ (‰)

	乳剤名	販売元	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	S.D. (‰)
1	マラソン乳剤	住友化学	-29.66	0.03
2	マラソン乳剤	住友化学	-29.92	0.08
3	日産マラソン乳剤	日産化学工業	-29.63	0.07
4	家庭園芸用マラソン乳剤	住友化学園芸	-29.89	0.08
5	家庭園芸用マラソン乳剤	住友化学園芸	-30.63	0.07
6	ホクコーマラソン	北興化学工業	-29.54	0.02
7	日農マラソン乳剤	日本農薬	-29.88	0.07
8	家庭園芸用 キングマラソン乳剤 50	キング化学	-29.73	0.06
9	サンケイマラソン乳剤	琉球産経	-30.44	0.06

表 7. マラソン乳剤中のエチルベンゼンとキシレンの $\delta^{13}\text{C}$ (‰) と Ethyl/Xyl の比率

	乳剤名	販売元	Ethylbenzene	Xylene	E/X
1	マラソン乳剤	住友化学	-21.42±0.57	-25.82±0.11	0.61
2	マラソン乳剤	住友化学	-27.06±0.11	-28.42±0.02	3.29
3	日産マラソン乳剤	日産化学工業	-20.84±0.26	-25.15±0.03	0.61
4	家庭園芸用マラソン乳剤	住友化学園芸	-28.01±0.10	-27.71±0.02	2.94
5	家庭園芸用マラソン乳剤	住友化学園芸	-28.13±0.11	-28.60±0.06	3.49
6	ホクコーマラソン	北興化学工業	-27.06±0.20	-28.69±0.68	1.53
7	日農マラソン乳剤	日本農薬	-26.85±0.03	-26.89±0.03	0.52
8	家庭園芸用 キングマラソン乳剤 50	キング化学	-28.20±0.04	-28.26±0.18	1.71
9	サンケイマラソン乳剤	琉球産経	-26.83±0.01	-25.36±0.03	3.10

表 8. 11 種類の農薬類の δD (‰)

試薬名	分子式	δD (‰)	S.D. (‰)
ジメピペレート	$C_{15}H_{21}NOS$	-203.5	1.7
BPMC (フェノブカルブ)	$C_{12}H_{17}NO_2$	-92.7	0.7
ピリブチカルブ	$C_{18}H_{22}N_2O_2S$	-84.8	2.3
シハロホップブチル	$C_{20}H_{20}FNO_4$	-82.5	0.6
カフェンストロール	$C_{16}H_{22}N_4O_3S$	-137.1	1.1
トリフルラリン	$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$	-191.2	1.2
プロベナゾール	$C_{10}H_9NO_3S$	-40.0	0.5
ピリダフェンチオン	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$	-122.1	1.1
ジメトエート	$C_5H_{12}NO_3PS_2$	-142.0	0.2
ピラゾキシフェン	$C_{20}H_{16}Cl_3N_2O_3$	-14.9	1.0
クロルピリホスメチル	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	-156.8	3.8

表 9. LC/IRMS による 5 種類の農薬類の $\delta^{13}\text{C}$ (‰)

試薬名	分子式	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	S.D. (‰)
アセタミプリド	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$	-38.7	0.10
グリホシネート	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$	-32.8	0.07
オキサミル	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	-41.0	0.08
アセフェート	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{PS}$	-39.7	0.21
グリホサート	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$	-28.7	0.11

表 10. EA/IRMS による 5 種類の農薬類の $\delta^{13}\text{C}$ (‰)

試薬名	分子式	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	S.D. (‰)
アセタミプリド	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$	-35.5	0.3
グリホシネート	$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}$	-31.9	0.3
オキサミル	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$	-38.6	0.1
アセフェート	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{PS}$	-38.1	0.2
グリホサート	$\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$	-27.1	0.4

