

## GC/MSによる農産物中の残留農薬一斉分析法の検討

葛岡修二 伊勢香織 鈴木恵子  
坪井弘 宮下妙子 藤田晃三

### 要 旨

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いた多種農薬の一斉分析法について、8種の農産物を用いて添加回収試験を行った。アセトニトリルによる抽出後、塩析による水分除去、オクタデシルミニカラムおよびSAX/PSAミニカラムを用いた精製などにより試験溶液を調製した。添加回収試験の結果、161農薬中101農薬 (63%) の回収率が50%から120%の範囲にあり、この一斉分析法によりスクリーニング分析が可能と考えられた。

### 1. 緒 言

食品衛生法の改正により、2006年5月29日から、法に定められていない農薬・動物用医薬品などの食品中への残留を原則禁止するポジティブリスト制度が実施され、規制の対象となる農薬等が799種と改正前に比べ大幅に増加した。このため、残留農薬分析においては、多種の農薬を効率的に分析する必要性がより高まった。

当所ではガスクロマトグラフ (GC) を用いた系統分析法<sup>1,2)</sup>により農産物中の残留農薬分析を行ってきたが、GCでは試料の注入からカラムを通過するのに要する時間 (リテンションタイム) で物質の同定を行うため、リテンションタイムが重なる物質がある場合には同時分析が困難であり、系統分析法ではリテンションタイムの重ならない農薬を組み合わせ、有機リン系3種 (36農薬、20農薬、12農薬)、有機窒素系2種 (29農薬、18農薬)、有機塩素・ピレスロイド系3種 (28農薬、23農薬、16農薬) の分析条件を作成し、試料を複数回GCに供することで分析を行ってきた。

一方、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

では、リテンションタイムに加え、質量数の情報が得られることにより、リテンションタイムが重なる物質でも質量数の情報により同定が可能である。このため、GCのように幾種もの分析条件を用いる必要がなく、検査効率の向上が期待されることから、GC/MSを用いた一斉分析法の開発が進められてきた。

そこで、当所の系統分析法で分析が可能であった農薬の中から、有機リン系61種、有機窒素系44種、有機塩素・ピレスロイド系56種の計161種の農薬について、GC/MSによる一斉分析が可能か検討を行った。

### 2. 方 法

#### 2-1 試料と添加回収試験

8種の農産物 (玄米、大豆、トウモロコシ、パレイショ、ハウレンソウ、キャベツ、リンゴ、オレンジ) を用いて添加回収試験を行った。添加回収試験は秤量した試料 (25g) について 0.04 µg/g となるよう混合標準溶液を添加し、30分間放置した後、抽出操作を行った。回収率の計算は絶対検量

線法によって行った。GC/MS 注入後に異性体を生じ、クロマトグラム上に複数のピークが検出された農薬については、リテンションタイムの早いものから順に 1~4 の番号を付け (表 1)、それぞれについて解析した。

## 2-2 試薬

特に標記のない試薬については残留農薬分析用を用いた。

オクタデシル (ODS) ミニカラムは、Bond Elute MEGA BE-C18 (1000mg; VARIAN社製) を使用する直前にアセトニトリル10mlでコンディショニングしたものをを用いた。

トリメチルアミノプロピル/1、2級アミン (SAX/PSA) 二層ミニカラムは、Bond Elute MEGA BE-SAX/PSA (500mg/500mg VARIAN社製) を使用する直前に30%アセトン/ヘキサン溶液10mlでコンディショニングしたものをを用いた。

## 2-3 試験溶液の調製法および装置条件

試験溶液の調製方法を図 1 に示した。抽出溶媒としてアセトニトリルを用い、塩析により水分を除去した後、脂質などの夾雑物の除去を目的として ODSミニカラムによる精製を行ない、その後、脂肪酸などの酸性夾雑物および色素類などの除去を目的としてSAX/PSA二層ミニカラムを用いて精製を行った<sup>3,4,5)</sup>。

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) の仕様および操作条件を表 2 に示した。

## 3. 結果及び考察

### 3-1 ミニカラム溶出条件の検討

混合標準溶液を用いてODSミニカラムおよびSAX/PSA二層ミニカラムからの溶出条件の検討を行った。

#### (1) ODSミニカラムからの溶出条件

ODSミニカラムをアセトニトリル10mlでコンディショニングした後、0.2 μg/mlの混合標準溶液1ml (アセトニトリル溶液) を添加したアセトニトリル20mlをミニカラムに負荷し、負荷時の流出液を分取した後、アセトニトリルで5mlずつ25mlまで溶出させて溶出パターンを調べた。

検討に用いた農薬のうち153種の農薬については、ODSミニカラム負荷時の流出液中に負荷量の90%以上が回収され、その後アセトニトリル5mlで溶出することにより0~10%が回収される溶出パターンを示した。ピリミホスメチル、クロルフェンビンホス、シプロコナゾール、ペンコナゾールは、他の農薬に比べ負荷時の流出液に回収される割合が低く、負荷後のアセトニトリル溶出により回収される割合が高かった (表 3)。ミニカラムからの回収に最も多くのアセトニトリル溶出を必要としたのはピリミホスメチルであり、15mlのアセトニトリル溶出によりほぼ全量が回収された。以上の結果より、試験溶液の調製においては、完全に溶出させるため、試料負荷後20mlのアセトニトリルで溶出し、これを試料負荷時の流出液に合わせることにした。

表 1 GC/MS によるクロマトグラムで複数のピークが検出された農薬

農薬名 (ピーク No.)
アレスリン (1~4)、シハロトリン (1,2)、ジフェノコナゾール (1,2)、シフルトリン (1~4)、シペルメトリン (1~4)、テトラメスリン (1,2)、ピテルタノール (1,2)、フルバリネート (1,2)、プロピコナゾール (1,2)、ベルメトリン (1,2)、ホスチアゼート (1,2)、ホスファミドン (1,2)

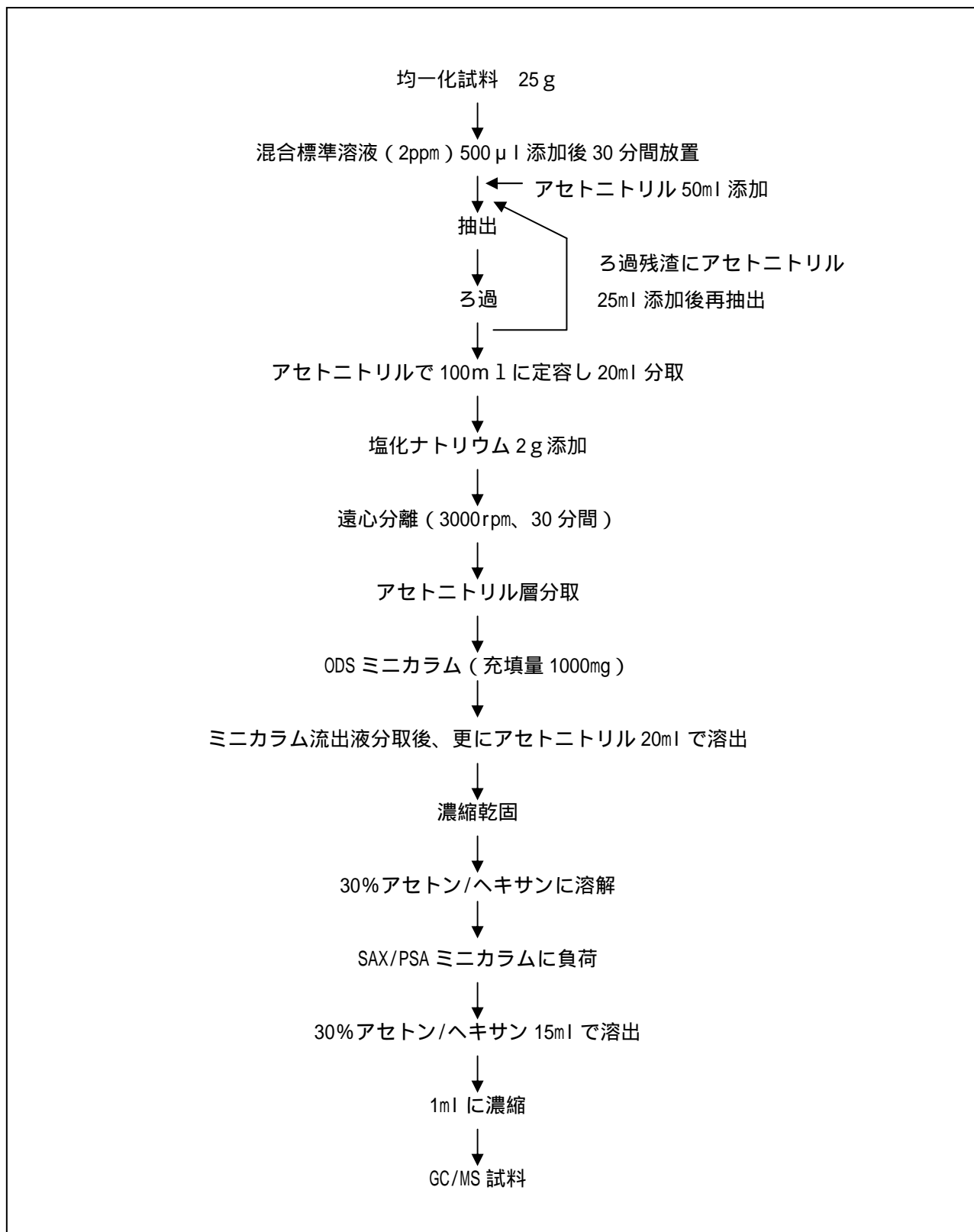


図 1 試験溶液の調製法

**表2 ガスクロマトグラフ質量分析計 (MSD) 装置と操作条件**

装置:	Agilent Technologies N6890	検出器:	Agilent Technologies 5793N	キャリアガス:	ヘリウム
注入口温度:	250	検出器温度:	280	イオン源温度:	230
注入量:	2 µl		20.0psi	四重極温度:	150
カラム:	DB-5MS (30m × 0.25 µm id × 0.25 µm)				
オープン温度:	60 (2分) - 15.0 /分 - 180 (2分) - 5.0 /分 - 280 (12分)				
コンスタントプレッシャーモードでリテンションタイムロッキング機能を使用					
リテンションロック対象物質: クロルピリホス (16.15分)					

**表3 ODS ミニカラムからの溶出パターン (カラム負荷量に対する回収率%)**

成分名	溶出量 (ml)			
	負荷時流出液	0-5ml	5-10ml	10-15ml
E クロルフェンピホス	63.6	1.2	-	-
Z クロルフェンピホス	56.1	23.8	-	-
シプロコナゾール	61.6	10.4	-	-
ピリミホスメチル	40.3	24.1	18.4	15.2
ペンコナゾール	89.2	14.9	-	-
モノクロトホス	64.5	-	-	-

(2) SAX/PSAミニカラムからの溶出条件

SAX/PSA二層ミニカラムを30%アセトン/ヘキサン溶液でコンディショニングした後、0.2 µg/mlの混合標準溶液1ml (30%アセトン/ヘキサン溶液)をミニカラムに負荷し、30%アセトン/ヘキサン溶液で5mlずつ20mlまで溶出させて溶出パターンを調べた。

表4に示した農薬については、ミニカラムからの回収に、より多くの溶出液を必要とするものが含まれるが、最も多いものにおいても10mlの溶出液までには回収され、10ml以降の溶出液には回収されなかった。表4に示した12種以外の農薬については標準溶液のカラム負荷後の30%アセトン/ヘキサン溶出における5mlまでの溶出液中に回収され、5ml以降の溶出液には回収されなかった。以上の結果より、試験溶液の調製においては、完全に溶出させるため、試料の負荷後30%アセトン/ヘキサン溶液15mlで溶出することとした。

3-2 添加回収試験結果

添加回収試験 (n=3) の結果を表5および表6に示した。検討に用いた農産物の全てにおいて回収率が50%から150%の範囲にあったものは、161農薬中101農薬(63%)であった。アミトラズは全ての農産物で、トリアゾホスは大豆を除く農産物で回収率が50%に満たなかった。ジクロフルアニド、エトリムホス、モノクロトホス、オメトエート、トリクロルホンの回収率は農産物種間のばらつきが大きかった。また、カプタホル、キャプタン、TPN(クロロタロニル)についても同様の傾向が見られたが、これらについては試験溶液調製時のpHによる影響が考えられ、試験溶液調製時にリン酸緩衝液などを添加することにより回収率が改善される可能性がある。

農産物の特徴として、玄米、トウモロコシではクロマトグラム上の妨害ピークにより回収率が計

表4 SAX/PSA ミニカラムからの溶出パターン（カラム負荷量に対する回収率％）

成分名	溶出量（ml）			
	0-5ml	5-10ml	10-15ml	15-20ml
ジメトエート	-	61.6	-	-
ジクロトホス	62.5	43.3	-	-
モノクロトホス	58.7	44.9	-	-
クロルプロファム	89.9	42.3	-	-
カルバリル	92.1	12.0	-	-
ヘキサコナゾール	61.3	76.6	-	-
シプロコナゾール	48.8	57.6	-	-
フェナリモル	82.2	40.4	-	-
ピテルタノール	35.0	62.1	-	-
トリアジメノール	87.3	30.8	-	-
フルジオキシニル	67.6	85.6	-	-
レナシル	29.2	38.5	-	-

算できないものが多く、試験溶液の調製において脂肪酸などの夾雑物の除去が不十分であった可能性がある。この要因のひとつとして、ミニカラムの充填剤量に対し、夾雑物質の負荷量が多すぎることを考えられ、ミニカラムの充填量を増加することなどによる精製効果の向上が可能か今後検討したい。

また、オレンジでは、各農薬の3重測定相対標準偏差が他の農産物より大きい傾向があり、現時点では原因を特定しにくい。ため、試験溶液調製時のpHによる影響およびミニカラムの充填量などの要因について検討していきたい。

#### 4. 結 語

GC/MSを用いた残留農薬一斉分析法について、161種の農薬を対象に検討を行ったところ、101種（63%）について安定して良好な回収率が得られたことから、本法は発展性のある方法と考えられた。今後、試験溶液調製の際のpH緩衝液の有無や精製におけるミニカラムの充填量による回収率への影響などについて検討を重ね、分析可能な農薬数を拡大していきたい。

#### 5. 文 献

- 1) 阿部敦子, 鈴木恵子, 川島清輝他: 平成9年度の札幌市における残留農薬の検出状況について. 札幌市衛生研究所年報, 25: 43-51, 1998
- 2) 阿部敦子, 久保下誠, 相澤博 他: 平成12年度, 13年度の札幌市における残留農薬の検出状況について. 札幌市衛生研究所年報, 29: 90-106, 2002
- 3) 氏家愛子, 佐藤信俊: GC/MS及びLC/MC/MCを使用した残留農薬同時一斉分析における精製法の検討, 第42回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 56-57, 2005
- 4) 秋山由美, 吉岡直樹, 松岡智郁: ポジティブリスト制施行に向けた分析対象農薬の拡大(その2). 第42回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 44-45, 2005
- 5) 秋山由美, 矢野美穂, 三橋隆夫他: 固相抽出法を用いた農産物中残留農薬のGC/MSによる多成分一斉分析. 食品衛生学雑誌, 37, 351-362, 1996

表5-1 添加回収試験 (n=3) による回収率 (%) と相対標準偏差

成分名	玄米		大豆		トウモロコシ		パレイショ	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
CNA	95.9	11.9	99.6	13.7	92.0	11.4	100.4	5.4
CNP	117.7	15.3	93.4	18.4	100.6	14.7	107.1	5.6
c-クロルデン	82.7	11.3	112.8	6.4	0.6	23.7	91.7	7.3
c-ノナクロル	87.4	10.5	67.5	16.6	-	-	96.1	6.2
DCBP	107.7	14.3	90.0	17.7	108.7	11.2	105.6	6.8
DDVP	43.7	33.7	63.2	8.5	38.8	6.3	61.2	29.3
EPN	122.3	15.5	118.2	12.6	91.9	11.0	120.3	8.8
εクロルフェンビンホス	82.7	10.5	-	-	2.4	12.1	77.3	10.6
IBP	101.1	11.4	102.1	11.5	96.6	11.3	102.8	7.3
NIP	141.3	12.4	113.3	15.5	107.9	13.2	116.8	5.7
op'-DDT	81.3	16.8	64.1	16.7	59.7	8.6	95.6	7.0
PCA	90.8	9.7	76.2	13.8	91.8	10.5	102.3	5.7
PCTA	78.1	10.0	55.4	16.7	80.9	10.7	95.2	4.6
pp'-DDD	96.0	10.0	83.2	15.0	106.2	11.9	108.8	5.6
pp'-DDE	88.0	10.7	64.9	17.8	92.3	9.3	102.8	6.0
pp'-DDT	91.8	18.5	76.3	16.3	69.1	10.7	103.8	6.9
TPN	59.1	3.1	51.5	11.0	3.6	99.0	84.7	4.8
t-クロルデン	88.0	10.9	78.4	16.2	1.4	4.7	102.6	4.4
t-ノナクロル	86.1	10.4	69.5	15.0	88.4	10.3	99.8	6.2
Σクロルフェンビンホス	84.5	9.5	58.4	13.1	25.1	4.3	103.2	8.8
-BHC	82.3	8.2	80.3	11.6	90.3	10.0	91.9	7.2
-エンドスルファ	*1	*1	57.7	11.9	*1	*1	102.5	5.3
-エンドスルファ	98.4	13.4	83.2	12.6	126.1	8.6	101.6	5.4
-BHC	94.9	10.6	89.6	11.7	79.9	12.8	99.7	4.6
アクリナトリン	110.8	11.9	106.4	13.6	83.4	11.6	108.1	4.6
アジンホスメチル	200.6	6.2	158.7	17.4	401.8	8.0	196.4	10.6
アミトラズ	13.3	56.8	35.3	21.7	-	-	18.9	43.5
アルドリ	82.9	9.6	63.6	15.3	85.4	9.8	95.7	6.2
アレスリン1	44.4	43.7	73.7	22.8	295.9	12.5	36.6	10.2
アレスリン2	87.4	30.6	102.3	11.6	288.3	12.7	105.6	10.1
アレスリン3	80.5	5.1	120.8	19.6	96.2	10.7	71.2	23.9
アレスリン4	91.9	13.9	101.0	14.3	95.3	10.7	114.8	6.1
イソキサチオン	41.2	42.3	114.7	11.6	74.8	9.6	107.1	6.2
イソフェンホス	91.6	11.7	90.1	11.5	96.6	11.1	100.0	6.6
イプロジオン	128.6	14.3	117.0	13.3	94.5	13.6	122.8	5.6
イプロジオン代謝物	97.2	15.6	99.4	13.9	94.7	11.3	107.1	4.3
イミベンコナゾール	119.0	22.5	159.5	12.6	106.0	12.4	135.0	8.4
エクロメゾール	61.1	20.7	76.7	13.4	36.5	5.3	97.2	3.7
エスプロカルブ	87.2	10.5	85.1	12.6	95.4	9.2	99.1	6.4
エチオン	101.4	11.7	96.5	12.7	97.2	11.2	107.4	6.1
エディフェンホス	151.1	18.4	104.9	7.8	108.2	8.5	118.0	4.4
エトプロホス	98.0	9.3	96.4	10.8	93.6	10.7	105.3	6.8
エトリムホス	-	-	-	-	7.2	0.0	-	-
エンドスルファンスルフェート	99.1	12.5	93.3	9.8	90.1	11.6	107.6	4.5
オキサジアゾン	95.1	11.0	92.2	12.7	96.9	10.5	104.5	5.7
オキシクロルデン	118.3	9.3	108.0	11.1	71.1	0.6	113.3	4.6
オメトエート	50.4	6.2	*1	*1	-	-	56.8	11.8
カズサホス	93.8	10.1	101.2	10.0	97.2	10.7	102.7	7.0
カフェンストロール	95.9	14.4	94.3	14.3	72.1	17.6	124.4	6.0
カプタホール	*1	*1	15.3	18.3	4.3	2.1	123.1	7.2
カルバリル	139.6	12.1	132.3	10.4	126.2	13.5	105.5	24.0

表5 - 2 添加回収試験 (n=3) による回収率 (%) と相対標準偏差

成分名	玄米		大豆		トウモロコシ		バレイショ	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
キナルホス	93.5	11.1	87.3	11.9	46.4	21.5	98.9	6.0
キノメチオネート	43.9	11.3	13.6	47.3	42.9	111.2	49.9	8.9
キャプタン	9.8	102.9	88.6	46.9	-	-	305.9	24.8
クレソキシムメチル	94.1	11.0	94.2	10.8	96.4	11.0	104.4	6.0
クロルピリホス	98.8	10.0	98.3	11.8	98.7	10.5	107.0	6.0
クロルピリホスメチル	92.1	9.7	87.4	12.0	91.0	11.5	102.9	5.6
クロルプロファム	110.7	11.7	16.5	19.0	131.2	7.9	81.7	8.4
サリチオン	103.4	8.6	98.8	10.5	94.0	9.5	112.0	5.2
シアノフェンホス	111.8	10.8	96.3	11.4	99.4	11.0	110.9	4.7
シアノホス	76.5	15.2	50.0	21.1	83.0	13.3	109.1	6.3
ジアリール	57.1	30.9	72.7	21.1	*1	*1	71.8	8.6
ジエトフェンカルブ	101.9	11.0	102.2	10.9	100.4	10.1	105.2	6.2
ジクロトホス	67.6	12.8	45.3	23.5	92.9	8.9	64.9	6.7
ジクロフェンチオン	88.4	10.2	83.3	12.9	91.3	11.1	100.0	6.8
ジクロフルアニド	64.3	12.3	13.4	26.3	8.2	72.3	74.3	11.3
ジコホール	181.4	39.0	90.9	29.3	-	-	86.7	9.7
ジスルホトン	82.2	9.1	43.3	13.1	85.7	9.8	85.9	7.2
シハロトリン1	156.4	12.4	134.0	20.6	86.2	12.5	130.8	9.3
シハロトリン2	102.6	12.9	99.3	13.9	86.4	12.5	106.8	4.8
ジフェノコナゾール1	188.1	15.0	161.7	13.6	127.4	12.6	136.8	6.9
ジフェノコナゾール2	150.0	16.9	135.4	13.6	96.6	18.0	120.8	8.5
シフルトリン1	31.3	73.8	129.6	17.1	53.8	10.8	121.0	5.3
シフルトリン2	53.8	36.8	165.8	20.3	128.1	6.6	138.2	3.6
シフルトリン3	*1	*1	138.2	16.4	79.5	11.3	127.1	5.8
シフルトリン4	*1	*1	127.9	14.7	93.5	32.5	119.8	6.6
ジフルフェニカン	107.0	12.7	101.9	12.7	99.6	11.6	113.5	4.2
シプロコナゾール	32.9	73.6	98.3	10.0	121.7	11.1	64.4	6.5
シペルメトリン1	74.2	27.4	85.9	23.1	57.1	53.2	121.2	3.4
シペルメトリン2	88.6	63.5	80.4	33.6	69.4	42.2	91.4	5.6
シペルメトリン3	157.1	12.5	58.3	18.8	120.5	42.3	131.4	3.4
シペルメトリン4	156.9	15.1	189.0	3.9	132.9	30.3	95.6	2.6
ジメチルピンホス	82.6	11.1	67.0	14.0	36.9	3.1	96.0	5.9
ジメトエート	112.9	13.5	117.3	11.5	104.4	7.0	109.4	5.1
スルプロホス	98.9	11.4	64.6	9.7	95.0	10.7	103.1	5.4
ダイアジノン	94.6	14.8	84.1	9.0	94.4	7.2	100.4	6.3
チオベンカルブ	96.8	10.5	92.6	12.6	98.7	9.9	103.3	5.9
ディルドリン	40.0	21.5	47.0	22.8	95.5	13.6	101.7	6.3
テトラクロルピンホス	97.7	11.4	97.7	10.7	89.5	11.7	101.4	5.9
テトラコナゾール	93.8	11.0	92.3	10.2	96.0	11.2	97.7	5.6
テトラジホン	50.8	167.2	202.8	17.4	*1	*1	240.6	3.8
テトラメスリン1	33.4	33.3	107.5	11.6	106.5	10.8	118.0	4.1
テトラメスリン2	*1	*1	82.0	14.2	112.3	10.3	104.1	6.7
テニルクロール	101.1	12.0	97.5	11.1	97.5	11.4	109.7	5.2
テブコナゾール	146.1	23.8	165.6	15.5	108.2	23.7	101.4	33.9
テブフェンピラド	108.7	13.4	100.0	13.1	101.0	11.7	110.2	3.9
テフルトリン	86.9	10.3	85.4	13.2	95.5	10.3	101.0	6.5
デルタメトリン・トラロメトリン	119.1	15.5	80.6	20.1	62.9	17.3	113.3	6.0
テルブホス	90.3	9.5	85.3	11.0	89.0	10.6	100.4	6.9
トリアジメノール	65.7	15.0	112.3	12.5	29.2	30.7	97.2	4.0
トリアジメホン	107.1	10.1	101.8	6.1	106.6	9.1	111.9	5.6
トリアゾホス	*1	*1	58.7	21.1	*1	*1	*1	*1
トリクロホスメチル	87.5	10.3	85.2	12.2	91.5	11.2	99.1	6.3
トリクロルホン	*1	*1	38.6	7.7	16.4	95.7	25.8	8.4

表5 - 3 添加回収試験 (n=3) による回収率 (%) と相対標準偏差

成分名	玄米		大豆		トウモロコシ		パレイショ	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
トリフルミゾール	95.5	11.6	84.2	10.0	89.0	10.9	87.4	6.3
トリフルラリン	95.7	11.4	93.6	13.7	90.0	12.0	100.4	6.5
ニトラリン	102.7	16.8	101.7	12.5	81.3	16.1	96.9	5.3
パクロブトラゾール	107.0	10.9	63.6	13.5	92.9	10.3	92.9	5.4
パラチオン	96.6	12.7	87.9	13.6	91.1	12.8	98.4	6.1
ハルフェンブロックス	120.0	16.7	85.5	20.3	110.0	11.2	112.8	4.5
ピテルタノール1	106.1	15.1	136.7	14.2	16.4	145.0	111.8	6.2
ピテルタノール2	*1	*1	206.1	3.0	*1	*1	80.3	8.5
ピフェノックス	143.5	14.4	96.3	20.5	82.9	15.1	99.6	6.8
ピフェントリン	95.1	11.5	84.0	15.0	99.2	9.7	108.1	5.2
ピペロホス	115.4	11.8	101.2	11.1	97.4	11.5	109.5	4.4
ピラクロホス	154.9	14.4	141.5	13.6	115.6	12.0	131.3	6.8
ピリダフェンチオン	127.6	13.2	111.7	10.6	103.7	11.4	116.9	4.6
ピリプチカルブ	97.2	15.6	99.4	13.9	94.7	11.3	107.1	4.3
ピリプロキシフェン	124.5	14.9	108.6	15.9	99.2	12.0	118.4	6.8
ピリミカルブ	103.2	10.4	97.2	8.7	107.8	12.5	110.4	6.5
ピリミジフェン	151.5	15.6	122.7	15.8	115.7	11.5	127.9	6.3
ピリミノバックメチルE	95.0	11.7	95.3	9.0	98.2	11.4	102.9	5.7
ピリミノバックメチルZ	100.2	13.0	99.1	9.8	96.7	11.2	105.3	6.1
ピリミホスメチル	91.3	10.2	90.6	11.9	94.8	11.1	104.2	6.5
フェナミホス	114.6	12.7	97.1	9.6	70.9	9.0	96.6	4.6
フェナリモル	123.9	11.8	113.7	10.0	108.9	1.9	105.8	5.8
フェンクロルホス	90.7	9.9	83.3	13.0	88.3	11.1	104.6	5.3
フェンスルホチオン	144.7	13.7	128.7	12.1	103.0	13.4	114.1	6.8
フェンチオン	115.8	9.8	67.9	6.2	121.3	14.9	117.8	8.8
フェントエート	100.7	11.5	93.7	11.9	92.8	14.2	105.5	5.7
フェンバレレート	140.4	15.7	105.5	18.3	138.6	10.0	116.0	4.9
フェンプロパトリン	86.9	15.1	122.9	16.5	120.7	4.3	117.7	5.5
フサライド	76.2	17.8	91.7	13.1	91.5	12.0	105.5	1.4
ブタクロール	90.8	10.1	90.3	13.7	83.9	9.6	99.2	6.7
ブタミホス	101.3	12.2	94.9	14.2	93.3	12.4	94.4	6.7
フルジオキシニル	142.4	13.5	129.4	12.6	102.9	7.9	110.5	11.6
フルシトリネート	131.3	13.5	82.2	20.2	105.1	11.2	118.9	4.6
フルバリネート1	137.8	14.8	117.8	15.3	87.9	15.6	118.0	5.1
フルバリネート2	109.8	16.2	105.2	15.1	77.1	15.9	99.2	6.2
プレチラクロール	90.3	10.6	84.1	12.3	54.3	63.9	100.6	6.1
プロシミドン	97.7	28.7	115.6	18.3	131.8	62.0	199.9	29.5
プロチオホス	88.1	10.5	61.9	17.4	95.3	11.1	96.4	6.4
プロパニル	122.8	13.2	107.0	20.8	34.3	3.8	91.7	5.8
プロパホス	98.8	11.2	72.4	9.3	93.8	11.9	100.8	5.7
プロピコナゾール1	106.8	15.0	99.0	17.8	83.8	13.0	107.1	6.3
プロピコナゾール2	94.2	14.0	94.0	11.9	86.0	12.9	104.5	3.7
プロピザミド	95.1	10.4	94.9	11.2	98.0	11.0	102.7	6.1
プロフェノホス	31.4	54.5	82.7	13.8	307.0	8.2	143.2	7.4
プロムプロピレート	103.0	11.8	89.0	14.1	100.8	12.4	108.8	4.8
プロモホスエチル	92.5	9.6	80.4	13.5	93.5	10.6	103.1	6.7
プロモホスメチル	91.9	10.1	84.3	13.8	87.5	11.2	104.8	5.4
ヘキサコナゾール	98.9	10.6	95.3	9.6	106.1	10.9	104.8	5.6
ヘブタクロール	84.0	10.2	71.0	13.9	85.0	10.0	102.5	6.8
ヘブタクロールエポキシド	85.2	9.8	78.8	13.5	92.7	11.0	98.2	5.7
ペルメトリン1	69.7	48.3	107.3	16.4	*1	*1	110.2	0.8
ペルメトリン2	*1	*1	94.0	19.5	284.9	38.1	109.9	3.7



表5 - 4 添加回収試験 (n=3) による回収率 (%) と相対標準偏差

成分名	玄米		大豆		トウモロコシ		パレイショ	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
ペンコナゾール	95.3	11.3	89.9	10.3	97.4	10.4	96.1	3.6
ペンディメタリン	90.4	13.1	82.5	15.7	90.5	14.1	95.0	8.2
ペンフルラリン	86.7	12.4	82.4	14.9	85.8	12.8	92.1	7.1
ホサロン	130.3	15.1	116.4	14.0	85.6	14.6	119.8	3.0
ホスファミドンE	96.3	10.5	78.1	15.9	40.1	66.1	105.9	7.0
ホスファミドンZ	30.2	49.5	139.9	21.6	166.9	18.9	134.9	10.8
ホスメット	122.3	15.5	118.2	12.5	91.9	11.0	120.3	8.8
ホノホス	75.0	13.7	88.2	11.6	97.9	5.7	111.1	7.1
ホルモチオン	*1	*1	85.1	13.1	125.0	11.6	92.9	5.7
ホレート	84.8	8.4	64.6	9.8	82.8	9.3	94.0	6.7
マラチオン	94.2	10.3	95.5	10.1	96.6	10.5	101.6	6.0
メタクリホス	89.6	5.0	97.1	9.7	70.5	6.4	112.4	6.7
メチダチオン	47.3	26.5	98.4	11.8	87.6	10.3	108.2	4.5
メキシクロル	51.9	35.3	85.9	15.7	*1	*1	102.3	8.3
メトラクロール	90.0	10.3	88.9	9.7	95.8	11.0	101.2	6.3
メピンホス	66.8	7.1	60.8	21.0	78.5	8.0	77.2	7.5
メフェナセット	144.8	14.4	130.1	12.2	111.0	10.0	126.8	7.4
メプロニル	109.7	16.4	111.3	12.1	107.8	7.8	116.4	4.6
モノクロトホス	*1	*1	333.3	0.0	303.3	0.0	*1	*1
モリネート	72.0	6.3	77.2	13.2	69.2	6.1	93.2	7.1
レナシル	132.7	22.0	109.4	16.5	128.5	9.4	128.9	15.9
レプトホス	46.0	28.8	72.1	18.5	*1	*1	112.6	3.4

\*1: 妨害ピークのため回収率の計算が不能であった。

表6-1 添加回収試験 (n=3) による回収率 (%) と相対標準偏差

成分名	ホレソウ		キャベツ		リンゴ		レソ	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
CNA	103.0	3.9	135.7	7.1	71.4	13.1	24.7	49.1
CNP	93.9	7.8	112.2	10.4	108.8	5.0	76.5	23.8
c-クロルデン	0.4	31.7	128.1	5.3	120.5	16.5	29.9	140.1
c-ノナクロル	-	-	102.6	7.8	96.7	2.9	90.7	0.0
DCBP	95.7	4.7	116.5	8.6	113.1	7.7	87.8	22.1
DDVP	29.3	24.8	86.7	12.3	70.0	10.2	*1	*1
EPN	86.0	7.8	123.2	3.6	115.0	10.0	80.2	25.0
Eクロルフェンピホス	3.3	38.8	464.6	0.0	213.9	96.3	290.7	5.7
IBP	96.1	1.7	115.4	8.3	104.4	6.0	67.3	23.2
NIP	102.6	6.1	135.2	9.1	125.1	10.0	86.1	26.0
op'-DDT	77.5	42.6	93.2	4.0	94.2	3.6	60.2	26.5
PCA	79.1	4.5	111.8	9.0	98.0	4.4	76.0	20.4
PCTA	83.5	3.9	95.6	9.6	89.1	3.0	70.5	20.0
pp'-DDD	98.0	6.0	108.9	10.6	103.2	2.4	81.2	20.0
pp'-DDE	92.8	4.5	105.8	8.6	99.6	1.8	76.9	20.0
pp'-DDT	63.0	9.8	99.7	2.4	100.7	6.0	69.3	21.9
TPN	38.7	12.6	25.4	13.0	78.9	6.9	48.0	24.8
t-クロルデン	1.3	3.5	104.6	8.8	95.8	4.4	30.0	136.1
t-ノナクロル	85.3	4.0	101.4	8.1	97.8	1.8	74.7	20.6
Zクロルフェンピホス	21.3	6.2	77.1	19.9	66.5	4.2	51.9	25.0
-BHC	*1	*1	102.1	9.2	85.5	4.4	51.8	25.1
-エンドスルファン	68.1	7.4	106.5	10.2	117.2	7.9	65.1	31.2
-エンドスルファン	122.3	4.5	103.8	10.3	98.6	7.1	86.7	11.9
-BHC	83.8	5.2	106.1	7.9	72.7	2.7	58.6	25.6
アクリナトリン	92.1	6.5	114.2	7.3	111.6	4.6	77.0	23.9
アジンホスメチル	179.4	17.9	201.7	19.4	160.8	46.1	62.0	35.3
アミトラズ	19.2	10.5	0.5	23.5	15.0	62.1	4.0	43.2
アルドリン	83.9	3.3	95.8	9.0	89.5	2.4	3.3	429.5
アレスリン1	310.5	4.8	75.3	38.9	99.9	58.7	*1	*1
アレスリン2	310.3	4.7	108.3	13.9	127.0	14.5	*1	*1
アレスリン3	103.0	4.0	113.8	9.2	111.9	42.2	27.6	32.3
アレスリン4	103.0	4.0	110.6	3.3	107.2	5.6	43.9	42.9
イソキサチオン	72.6	8.9	112.5	3.2	109.3	10.9	63.3	26.1
イソフェンホス	89.4	4.1	106.1	8.4	101.9	2.5	75.5	21.7
イブロジオン	97.0	6.4	125.5	6.1	119.3	8.6	82.0	24.1
イブロジオン代謝物	87.7	5.6	115.3	8.6	104.1	5.2	75.1	21.5
イミベンコナゾール	104.4	8.7	129.3	5.3	127.9	21.8	113.3	33.8
エクロメゾール	45.8	10.3	93.6	16.0	73.6	13.0	61.0	12.2
エスプロカルブ	89.5	3.8	105.3	8.7	98.2	2.6	74.6	19.5
エチオン	92.6	5.0	108.7	8.2	106.5	2.9	78.2	20.5
エディフェンホス	102.1	21.4	117.3	13.8	190.1	55.9	74.7	22.5
エトプロホス	90.1	4.2	109.6	9.6	102.0	7.6	71.5	19.7
エトリムホス	-	-	-	-	91.2	0.0	91.0	0.0
エンドスルファンスルフェート	83.3	6.1	105.3	5.7	100.4	1.7	72.6	22.0
オキサジアゾン	94.5	4.7	106.8	8.3	104.7	0.7	78.1	20.1
オキシクロルデン	77.8	5.9	134.8	5.8	131.5	2.6	47.7	33.4
オメート	*1	*1	*1	*1	192.7	5.4	442.4	90.0
カズサホス	87.2	4.1	107.1	8.6	106.0	15.5	*1	*1
カフェンストロール	73.6	7.9	127.4	4.6	101.7	10.7	73.7	26.2
カプタホール	134.8	26.5	46.2	14.3	4.7	417.0	28.7	93.0
カルバリル	77.4	22.4	121.8	6.4	132.5	5.8	86.8	20.9

\*1: 妨害ピークのため回収率の計算が不能であった。

表6-2 添加回収試験 (n=3) による回収率 (%) と相対標準偏差

成分名	ホリソウ		キャベツ		リンゴ		オレンジ	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
キナルホス	68.2	6.5	106.8	7.7	100.4	3.1	70.9	21.8
キノチオネート	65.6	5.4	29.4	9.1	*1	*1	21.0	36.7
キャプタン	-	-	13.0	482.4	163.9	6.9	51.2	17.4
クレソキシムメチル	88.4	4.3	110.6	8.1	104.0	2.4	74.7	21.1
クロルピリホス	96.6	4.2	116.8	7.9	108.1	5.5	78.2	20.5
クロルピリホスメチル	87.8	3.8	106.2	8.0	97.3	3.4	73.2	21.6
クロルプロファミ	116.5	28.6	35.0	65.4	58.8	59.1	34.0	54.1
サリチオン	89.9	4.1	130.7	9.1	109.7	8.7	85.0	20.4
シアノフェンホス	93.6	5.8	111.7	7.6	75.2	3.0	80.4	21.4
シアノホス	12.5	32.3	65.5	12.4	99.1	8.8	87.7	19.1
ジアリホール	42.9	15.0	55.0	10.9	104.5	6.4	36.4	57.2
ジエトフェンカルブ	95.4	4.4	117.4	8.5	108.7	5.5	77.8	21.0
ジクロトホス	88.4	11.0	58.3	15.4	83.9	18.3	48.6	39.6
ジクロフェンチオン	88.1	3.6	104.0	8.8	96.6	2.4	74.6	21.0
ジクロフルアニド	7.0	55.1	21.4	11.6	91.4	8.0	77.2	19.4
ジコホール	44.3	98.7	94.7	4.1	56.7	21.2	100.6	39.3
ジスルホトン	29.6	13.4	28.2	25.4	88.3	1.6	70.9	20.1
シハロリン1	64.0	57.5	139.0	10.7	136.5	9.0	85.6	21.0
シハロリン2	90.4	6.3	110.7	7.2	106.5	2.0	79.4	23.2
ジフェノコナゾール1	119.8	8.0	136.3	4.5	142.3	15.0	95.9	28.6
ジフェノコナゾール2	103.9	7.9	121.6	4.9	126.2	11.6	86.8	28.9
シフルリン1	102.6	5.7	79.6	11.4	132.4	6.1	94.3	23.5
シフルリン2	136.9	12.3	92.4	10.4	136.1	8.8	112.4	21.0
シフルリン3	44.4	13.3	12.2	65.9	124.6	8.9	80.7	19.3
シフルリン4	52.1	17.8	47.5	15.0	123.6	11.0	79.4	24.8
ジフルフェニカン	93.0	5.5	113.6	8.5	109.6	3.1	82.2	22.4
シプロコナゾール	37.1	6.5	110.7	7.6	28.2	19.0	15.4	24.7
シペルメリン1	41.5	9.5	94.5	11.8	123.3	6.7	90.0	23.2
シペルメリン2	53.3	15.4	93.3	17.8	88.6	18.3	78.6	25.1
シペルメリン3	78.9	8.9	138.7	32.9	176.5	15.1	73.6	28.7
シペルメリン4	58.2	16.2	26.9	24.1	164.7	26.1	84.3	23.5
ジメチルピンホス	36.8	9.6	112.7	9.8	99.0	9.1	74.1	16.8
ジメトエート	72.7	10.0	131.0	7.2	99.0	7.0	70.9	27.7
スルプロホス	69.6	8.6	105.3	9.8	105.4	1.8	78.2	21.3
ダイアジノン	83.2	24.4	107.4	8.7	100.5	2.1	73.8	20.6
チオベンカルブ	93.0	4.2	109.2	8.2	105.9	5.6	72.3	20.5
ディルドリン	65.1	24.4	104.8	7.1	93.5	2.2	47.6	31.5
テトラクロルピンホス	90.9	5.2	111.6	7.6	104.8	2.7	77.9	21.1
テトラコナゾール	91.0	4.5	107.8	8.1	101.7	2.5	71.8	23.3
テトラジホン	125.0	13.1	179.6	3.5	347.9	18.9	44.9	129.5
テトラメスリン1	93.0	5.7	113.4	8.9	109.4	4.4	77.1	22.2
テトラメスリン2	96.2	5.5	100.6	12.8	104.8	3.7	82.8	19.7
テニルクロール	90.9	5.6	112.7	6.8	109.4	4.5	79.9	22.7
テブコナゾール	146.8	11.5	119.9	26.0	123.4	10.2	80.3	32.5
テブフェンピラド	94.7	5.8	112.8	8.8	109.9	3.5	81.5	23.2
テフルリン	90.0	3.7	104.9	8.4	99.1	2.5	74.8	20.3
デルタメトリン・トラロメトリン	93.6	7.2	113.7	5.6	115.4	8.0	73.0	27.3
テルブホス	78.8	4.5	107.4	8.9	98.1	5.2	74.6	19.6
トリアジメノール	67.5	6.7	122.1	7.7	107.2	8.2	75.6	22.7
トリアジメホン	106.7	4.0	117.9	12.1	114.1	3.7	83.3	22.5
トリアゾホス	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1	*1
トリクロホスメチル	83.1	4.1	103.7	8.2	96.4	2.6	74.1	21.5
トリクロルホン	52.1	2.1	55.0	2.8	36.0	40.3	369.5	2.1

\*1: 妨害ピークのため回収率の計算が不能であった。

表6-3 添加回収試験 (n=3) による回収率 (%) と相対標準偏差

成分名	ホウソウ		キャベツ		リンゴ		オレンジ	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
トリフルミゾール	73.6	5.3	40.5	6.6	95.8	2.2	61.2	25.5
トリフルラリン	88.4	3.5	113.3	10.9	98.6	7.9	68.7	18.4
ニトラリン	79.4	7.4	105.5	8.0	109.0	5.4	69.9	27.7
パクロボトラゾール	92.0	5.2	105.6	8.9	104.3	2.7	72.1	24.8
パラチオン	87.5	4.4	108.2	9.9	99.6	6.3	68.5	23.2
ハルフェンブロックス	91.4	7.3	114.0	8.5	104.2	6.4	77.9	26.3
ピテルタノール1	102.0	9.7	118.3	6.5	124.3	7.3	88.3	30.6
ピテルタノール2	58.2	72.8	199.1	0.4	163.8	31.7	63.6	30.6
ピフェノックス	80.4	8.0	111.3	9.0	114.0	8.9	86.5	27.9
ピフェントリン	94.0	5.4	109.5	8.6	105.3	2.4	79.7	19.3
ピペロホス	101.9	5.5	110.7	8.5	108.8	3.8	66.3	23.4
ピラクロホス	108.2	7.2	141.5	5.2	131.5	11.9	93.7	26.8
ピリダフェンチオン	95.7	6.5	118.5	6.9	118.4	6.9	78.9	25.4
ピリプチカルブ	87.7	5.6	115.3	8.6	104.1	5.2	75.1	21.5
ピリプロキシフェン	94.0	7.0	121.8	8.4	113.9	6.5	78.3	24.7
ピリミカルブ	100.3	4.0	123.1	9.8	105.3	3.9	52.1	29.5
ピリミジフェン	106.3	6.9	134.4	8.1	133.5	12.6	63.0	32.3
ピリミノバックメチルE	91.2	4.8	109.3	8.4	107.6	2.5	79.4	21.8
ピリミノバックメチルZ	90.4	6.3	110.3	9.1	109.2	2.9	79.1	22.6
ピリミホスメチル	90.5	4.0	108.7	8.8	102.9	2.4	71.6	23.7
フェナミホス	65.5	7.2	115.7	11.5	115.1	6.4	74.5	25.6
フェナリモル	101.0	7.0	120.0	4.2	116.5	4.0	78.3	27.7
フェンクロルホス	85.5	4.3	103.7	7.9	95.5	2.4	72.1	21.7
フェンスルホチオン	106.4	6.4	128.7	9.7	126.5	11.6	83.5	26.7
フェンチオン	93.8	6.6	106.5	8.3	109.2	3.1	81.9	19.6
フェントエート	92.8	5.2	111.3	8.1	103.7	3.8	71.6	20.5
フェンバレレート	56.0	14.5	104.4	8.5	92.8	5.5	84.3	23.8
フェンプロパトリン	107.2	26.1	115.7	9.4	96.6	13.1	109.6	17.8
フサライド	95.6	7.6	107.6	8.1	102.0	7.3	75.3	20.7
ブタクロール	80.4	4.7	106.9	10.9	103.4	2.5	75.5	22.3
ブタミホス	87.7	5.2	109.1	10.7	107.0	5.1	74.8	23.2
フルジオキシソニル	91.7	10.9	131.7	8.4	122.1	10.1	79.7	32.6
フルシトリネート	98.6	6.7	99.7	8.7	129.5	13.1	81.9	23.6
フルバリネート1	93.9	7.2	119.0	6.9	121.7	9.0	76.6	24.9
フルバリネート2	91.3	7.0	109.5	7.2	115.9	4.8	77.7	25.3
プレチラクロール	88.5	4.4	103.9	8.1	100.5	1.3	76.9	20.7
プロシミドン	179.7	41.5	119.4	7.9	109.1	16.6	78.7	17.1
プロチオホス	69.9	6.5	101.1	8.8	105.3	2.7	74.3	21.7
プロパニル	36.0	10.3	170.2	8.9	110.6	7.8	133.7	18.3
プロパホス	71.1	7.0	111.1	9.9	104.2	3.3	77.7	21.8
プロピコナゾール1	84.4	7.0	114.3	7.0	122.1	7.2	69.5	31.0
プロピコナゾール2	85.8	6.2	106.5	7.5	79.8	3.7	75.0	23.0
プロピザミド	95.3	4.0	112.0	8.6	103.3	4.0	77.0	21.0
プロフェノホス	165.2	6.2	15.4	35.6	120.8	9.9	81.7	18.7
プロムプロビレート	96.3	5.2	106.9	7.7	104.1	2.6	79.5	21.2
プロモホスエチル	95.7	3.0	109.0	8.9	101.0	2.6	75.8	20.9
プロモホスメチル	84.3	4.4	107.4	7.6	98.3	3.3	72.1	22.0
ヘキサコナゾール	108.6	4.9	117.2	11.8	105.9	0.9	81.1	23.6
ヘブタクロル	74.5	5.5	97.0	7.7	88.5	4.1	58.2	22.8
ヘブタクロルエポキシド	88.1	4.2	100.0	8.6	94.5	2.0	74.7	20.5
ペルメトリン1	48.9	15.1	118.8	7.5	111.7	5.9	111.0	32.6
ペルメトリン2	76.2	7.7	112.8	6.9	109.6	3.6	88.4	24.1

\*1: 妨害ピークのため回収率の計算が不能であった。

表6-4 添加回収試験 (n=3) による回収率 (%) と相対標準偏差

成分名	ホウレンソウ		キャベツ		リンゴ		オレンジ	
	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD	平均	RSD
ペンコナゾール	90.2	7.1	105.0	8.9	100.7	1.0	72.8	23.0
ペンディメタリン	87.7	5.3	101.2	10.2	97.3	4.3	62.0	25.4
ペンフルラリン	83.2	3.6	100.6	11.1	90.7	4.7	66.0	20.1
ホサロン	96.5	6.9	118.5	3.5	115.3	8.3	74.7	22.0
ホスファミドンE	54.3	6.3	-	-	159.7	32.6	230.5	0.2
ホスファミドンZ	107.6	34.9	29.7	47.4	131.0	55.8	148.8	42.7
ホスメット	86.0	7.8	123.2	3.6	115.0	10.0	80.2	25.0
ホノホス	56.5	5.4	90.7	9.1	104.5	6.4	75.2	18.8
ホルモチオン	46.3	10.2	101.1	6.7	98.3	8.2	45.9	36.6
ホレート	59.8	5.5	92.9	12.8	90.1	4.6	63.5	15.1
マラチオン	92.0	4.2	111.9	7.8	104.5	4.3	66.0	22.5
メタクリホス	75.1	2.2	115.9	11.3	101.6	8.7	82.0	17.4
メチダチオン	48.2	10.1	119.8	6.4	70.2	6.4	80.3	17.9
メトキシクロル	47.1	10.9	100.2	1.7	101.5	7.5	65.6	26.6
メトラクロール	89.4	4.0	106.0	8.2	99.7	2.5	61.1	25.2
メピンホス	62.5	4.5	79.3	13.2	95.5	0.8	80.9	18.8
メフェナセット	106.5	7.0	134.7	5.8	125.2	10.7	88.9	24.4
メプロニル	91.8	4.5	119.8	8.4	118.3	6.7	79.9	25.8
モノクロトホス	260.9	22.7	296.9	12.7	19.0	123.9	*1	*1
モリネート	68.2	2.5	99.0	12.7	92.6	11.9	70.8	15.2
レナシル	110.9	18.2	120.4	11.3	121.6	4.6	83.9	24.1
レプトホス	65.3	7.3	114.6	6.9	103.4	3.5	70.1	24.9

## Studies on Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Agricultural Products by GC/MS

Shuji Kuzuoka , Kaori Ise , Keiko Suzuki ,  
Hiroshi Tsuboi , Taeko Miyashita and Kozo Fujita

A method was developed for simultaneous determination of pesticide residues in agricultural products. The pesticides were extracted with acetonitrile from the products and dehydrated by salting out. The extract was cleaned up with ODS and SAX/PSA minicolumn. An amount of 0.04  $\mu$ g/g of each pesticide was added into eight agricultural products and analysed by gas chromatography with mass spectrometry. Out of 166 pesticides, recovery rates of 101 ones were between 50 to 120 percent. Our method would be acceptable for screening of a lot of various pesticides.