衛生化学
EISEI KAGAKU
33 (3) 206-215 (1987)

ガスクロマトグラフィーによる食品中のカーバメイト系、
尿素系、酸アミド系等12種農薬の同時分析法

外海泰秀, 中村優美子, 辻 澄子, 伊藤誉志男
国立衛生試験所大阪支所

Simultaneous Determination of Twelve Kinds of Carbamate, Urea and
Acid-amide Pesticides in Foods by Gas Chromatography

YASUhide TONOGAI, YUMIKO NAKAMURA,
SUMIKO TSUJI and YOSHIO ITO
National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch
1-1-43, Hoenzaka, Higashi-ku, Osaka 540, Japan

(Received February 23, 1987)

Simultaneous determination of various kinds of pesticides (carbamate, urea and acid-amide derivatives) was described. The pesticides were extracted from sample with acetonitrile or acetone, diluted with 10 % NaCl solution, and re-extracted with dichloromethane. The organic layer was concentrated, purified with Sep-pak Florisil[®], derivatized to the corresponding methyl or trifluoroacetyl derivatives, and then determined by gas chromatograph with a flame thermionic or electron capture detector.

Recoveries of 12 pesticides (swep, chlorpropham, diuron, linuron, propanil, propyzamide, propoxur, isoprocab, BPMC : *o*-sec-butylphenyl methylcarbamate, XMC : 3,5-xylyl methylcarbamate, MTMC : *m*-tolyl methylcarbamate, MPMC : 3,4-xylyl methylcarbamate) added to orange and unpolished-rice at 0.1 ppm, were within the range of 90.5—95.1 %.

Keywords—pesticide; carbamate; Sep-pak Florisil[®]; methylation; trifluoroacetylation; GC; flame thermionic detector; electron capture detector

緒 言

カーバメイト剤は有機リン剤と共に主要農薬として広く使用されている。有機リン剤では農作物について残留基準の定められているものが多いが、カーバメイト剤ではカルバリルのみが米、野菜、果実等に 1 ppm と定められているにすぎない。しかし、実際にはかなり多種類のカーバメイト剤が広範囲の作物に使用されており、国内で登録保留基準の定められているものも多い。

また有機リン剤については、その一斉分析法が種々報告されている¹⁻³⁾のに対して、カーバメイト剤についての報告は比較的少なく、実用上において十分な分析法が確立されているとは言えない。厚生省法 (Draft)⁴⁾や米国の AOAC 法⁵⁾ではカーバメイト剤を加水分解後、それぞれクロロアセチル化またはジニトロフェニルエーテル化してガスクロマトグラフィー (GC) 分析している。また直接高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で、あ

るいは加水分解物にケイ光試薬を反応させ HPLC で測定した報告⁶⁻⁸⁾もみられる。

しかし、直接 GC 法では熱分解性または充てん剤吸着性を示すものがあり、⁹⁾加水分解物を誘導体化する GC や HPLC 法では各農薬の同定が困難と考えられ、直接 HPLC 法では各農薬の相互分離が不十分と考えられた。

したがって本報では厚生省法 (Draft) 及び米国 AOAC 法を参考にしながら、性質の異なるカーバメイト系等12種農薬を加水分解することなく誘導体化して GC 測定する同時残留分析法を作成することを目的とした。

本報で取り上げた農薬の名称と化学構造式を Fig. 1 に示した。

No. 1, 2, 7, 8, 9, 10, 11, 12 はカーバメイト系, No. 3, 4 は尿素系, No. 5, 6 は酸アミド系である。用途別に分類すると No. 1—6 は除草剤, No. 7—12 は殺

Fig. 1. Chemical Structures of the 12 Pesticides used for the Experiment

虫剤であり, No. 1—10 については登録保留基準が設定されている。

なお残留基準のあるカルバリルについては既に種々の分析法が設定されており, 酸アミド系除草剤には Fig. 1 以外にアラクロール, ブタクロール, ジフェナミド, ペンタクロールもあるが, 本報では使用量が比較的多く, しかも統一分析法の設定されていない構造類似農薬を中心に選定した。また FTD-GC で測定できる尿素系についても同時に行なった。

実験方法

1. 試料 市販の玄米及びオレンジを用いた。

2. 試薬・装置 各農薬標準品: スエップ, クロロプロファムは日産化学工業, ジウロン, リニユロンはデュボン・ジャパン社, プロパニル, プロピザミドはローム&ハース社, プロボクスルは日本特殊農薬製造, イソプロカルブ, BPMC は三菱化成工業, XMC は保土谷化学工業, MTMC, MPMC は住友化学工業製を使用した。

各農薬標準原液: 各農薬標準品 100 mg を酢酸エチル 1000 ml に溶解した (100 μ g/ml)。

各農薬標準溶液: 試験の目的及び農薬の GC 感度に応

じて標準原液を適宜アセトニトリル, アセトン又は酢酸エチルで希釈して調製した。

無水トリフルオロ酢酸: 東京化成工業製。

水素化ナトリウム: 石津製薬製。

各種有機溶媒: すべて残留農薬分析用。

Sep-pak Silica[®], Sep-pak Florisil[®]: Waters Associates。

無水硫酸ナトリウムカラム: 内径 2 cm のクロマト管に無水硫酸ナトリウム 35 g を充てんした。

3. 装置 減圧濃縮器: Kuderna-Danish 濃縮装置。

ガスクロマトグラフ: 島津製作所製 GC-7AG 型熱イオン化検出器付 (FTD-GC), 柳本製作所製 Yanaco G-80 型電子捕獲型検出器付 (ECD-GC)。

4. 分析操作法 4-1. 試料への農薬の添加方法——1 cm³ 以下に細切したオレンジ又は粉碎機で 100 mesh 以下に粉碎した玄米に各種農薬標準溶液 1 ml を添加し, 一夜放置したものを試料とした。

4-2. 試料溶液の調製法——A) 玄米: 粉碎した試料 20 g をブレンダーカップにとり, アセトニトリル 80 ml を加え 3 分間ホモジナイズした。内容物を吸引ろ過した

後、残渣にアセトニトリル 80 ml を加え同様に操作し、合わせたろ液を 25 ml に減圧濃縮した。濃縮液をヘキサン 20 ml で 3 回洗浄した後、10% 塩化ナトリウム溶液 200 ml 及びジクロロメタン 100 ml を加え、5 分間振り混ぜた。二層に分離後、上層にジクロロメタン 100 ml を加え同様に処理した。ジクロロメタン層を合わせ無水硫酸ナトリウムカラムで脱水後、40°C の水浴中で減圧乾固した。内容物を 5% エーテル含有ヘキサン 5 ml に溶解し、試料溶液とした。

B) オレンジ：細切した試料 20 g をブレンダーカップにとり、アセトン 80 ml を加え 3 分間ホモジナイズした。内容物を吸引ろ過した後、残渣にアセトン 80 ml を加え同様に操作し、合わせたろ液を 25 ml に減圧濃縮した。濃縮液に 10% 塩化ナトリウム溶液 200 ml 及びジクロロメタン 100 ml を加え、5 分間振り混ぜた。二層に分離後上層にジクロロメタン 100 ml を加え、同様に処理した。ジクロロメタン層を合わせ無水硫酸ナトリウムカラムで脱水後、40°C の水浴中で減圧乾固した。内容物を 5% エーテル含有ヘキサン 5 ml に溶解し、試料溶液とした。

4-3. 試料溶液の精製法——試料溶液を Sep-pak Florisil® カートリッジに吸着させ、5% エーテル含有ヘキサン 10 ml でカラムを洗浄した後、エーテル 20 ml を流し、溶出液を 40°C の水浴中で減圧乾固した。内容物を酢酸エチル 1 ml に溶解し、試験溶液 I とした。

4-4. GC 用誘導体の作成法——a) メチル誘導体：試験溶液 I の 0.5 ml をとり、窒素気流下に蒸発乾固した後、ジメチルスルホキシド 0.5 ml 及びベンゼン 0.5 ml を加えて溶解し、ヨウ化メチル 0.5 ml 及び水素化ナトリウム約 50 mg を加えた。40°C で 10 分間反応させた後、エーテル 5 ml を加えて振り混ぜ、ついで水 10 ml を加えガスの発生が止った後 3 分間激しく振り混ぜた。水層を分取し、エーテル 5 ml で同様に処理してエーテル層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後窒素気流下に溶媒を留去し、酢酸エチル 1 ml に再溶解し試験溶液 II とした。

b) TFA 誘導体：試験溶液 I の 0.5 ml をとり、無水トリフルオロ酢酸 0.5 ml を加え 50°C の水浴中で 30 分間加温した後、窒素気流下に蒸発乾固した。内容物を酢酸エチル 1 ml に再溶解し、試験溶液 III とした。

4-5. ガスクロマトグラフィー——試験溶液 I, II または III の 5 μ l をガスクロマトグラフに注入し、FTD-GC または ECD-GC で測定した。

[FTD-GC 条件] カラム；5% OV-17/クロモソルブ W (80—100 mesh AW-DMCS), 3 mm i.d. $\times$ 1.6 m, カ

ラム温度；180°C または 200°C, 注入口及び検出器温度；230°C, 窒素流量；50 ml/min.

[ECD-GC 条件] カラム；5% OV-17/クロモソルブ W (80—100 mesh AW-DMCS) (3 mm i.d. $\times$ 1.6 m), カラム温度；160°C または 200°C, 注入口及び検出器温度；230°C, 窒素流量；50 ml/min.

4-6. 検量線の作成——FTD-GC においては、No. 1—12 (Fig. 1) の遊離体は 2—10 μ g/ml, メチル化体は 1—5 μ g/ml を、また ECD-GC においては、No. 6—12 (Fig. 1) の TFA 誘導体の 0.01—0.05 μ l/ml 溶液をそれぞれ 4-4. に従って調製し、その 5 μ l をガスクロマトグラフに注入した。縦軸にピーク高さまたはピーク面積をとり、横軸に各農薬濃度をとり検量線を作成した。

結果と考察

1. GC 条件の検討

カラムとして 5% シリコン OV-17/クロモソルブ W を用い、FTD-GC と ECD-GC で分析条件を設定した。

FTD-GC において、同一温度で 12 種類を同時に測定することは困難であったので、カラム温度は 2 段階に分けて測定した。

Fig. 2-A には No. 1—6 のクロマトグラム (カラム温度 200°C) を、Fig. 2-B には No. 6—12 のクロマトグラム (カラム温度 180°C) を示した。

No. 3 と 4 は熱分解のため測定不能であったが、その他については良好に測定できた。また Fig. 2-C に No. 1—6 のメチル化体のクロマトグラムを示した。No. 7—12 については後述する方法でのメチル化体生成率が小さかったため図示しなかったが、遊離体では熱分解した No. 3 と 4 もメチル化体とすることにより良好に測定可能となった。

一方、ECD-GC において No. 1—6 は遊離体として測定したところ、No. 1 と 2 の感度は低く、No. 3 と 4 は熱分解したため測定不能であった。また No. 7—12 は分子内にハロゲン元素を持たないので、直接測定することはできなかった。

No. 1—12 について TFA 誘導体とした後 ECD-GC で測定し、そのクロマトグラムを Fig. 2-D に示した。No. 1—5 については TFA 体の生成が困難なためか測定できなかったが、No. 6—12 については高感度に測定できた。

本 GC 条件下におけるそれぞれの検量線を Fig. 3 に示した。FTD-GC においては 1—5 または 2—10 μ g/ml, ECD-GC においては 0.01—0.05 μ g/ml で、いずれも良好な直線性が得られた。なおこれらの農薬については 5% OV-1/クロモソルブ W のカラムでも測定可能

Fig. 2. Gas Chromatograms of the 12 Pesticides by FTD-GC and ECD-GC

Fig. 3. Calibration Curves of the 12 Pesticides by FTD-GC and ECD-GC

であり、同様な傾向がみられた。

2. FTD-及びECD-GCによる測定感度の比較

12種農薬の遊離または誘導体について、FTD-及びECD-GCで測定したときの各農薬の保持時間及び検出

限界 ($S/N=2$) を Table I に示した。

遊離体について、No. 3 と 4 は尿素系であるためか GC 上で熱分解し、FTD 及び ECD とともに測定不能であった。ECD において遊離体での No. 1 と 2 の感度は低

TABLE I. Retention Times and Detection Limits of the 12 Pesticides by FTD- and ECD-GC

No.	Pesticide	FTD-GC		FTD-GC (Me derivative)		ECD-GC		ECD-GC (TFA derivative)	
		t_R (min)	Detection limit (ng)	t_R (min)	Detection limit (ng)	t_R (min)	Detection limit (ng)	t_R (min)	Detection limit (ng)
1	Swep	7.0	4.5	5.3	0.60	6.7	0.72	-	-
2	Chloropropham	4.0	0.5	2.7	0.20	3.8	0.90	-	-
3	Diuron	-	-	9.8	0.50	-	-	-	-
4	Linuron	-	-	8.9	0.60	-	-	-	-
5	Propanil	12.2	6.7	6.6	0.50	11.8	0.06	-	-
6	Propyzamide	6.3	3.4	7.9	1.26	6.1	0.05	12.6	0.016
7	Propoxur	4.4	1.6	6.4	4.71	-	-	10.6	0.027
8	Isoprocab	2.8	0.3	3.7	1.07	-	-	6.0	0.006
9	BPMC	3.8	0.8	4.8	2.32	-	-	8.3	0.019
10	XMC	3.4	0.3	4.5	1.52	-	-	7.1	0.009
11	MTMC	2.4	0.3	3.1	1.63	-	-	4.5	0.008
12	MPMC	4.0	0.5	5.7	1.32	-	-	9.1	0.021

FTD-GC conditions) Column: 5% OV-17/chromosorb W, column temp.: 200°C (free) and 190°C (Me derivative), injection port temp.: 230°C, nitrogen flow rate: 50 ml/min.

ECD-GC conditions) Column: 5% OV-17/chromosorb W, column temp.: 200°C (free) and 160°C (TFA derivative), injection port temp.: 230°C, nitrogen flow rate: 50 ml/min.

TABLE II. Recoveries of the 10 Pesticides Added to Unpolished-Rice by CH₃CN Extraction Method

No.	Pesticide	Recovery ^{a)}	No.	Pesticide	Recovery ^{a)}
1	Swep	97.5	7	Propoxur	98.4
2	Chloropropham	96.8	8	Isoprocab	98.9
3	Diuron	- ^{b)}	9	BPMC	98.0
4	Linuron	- ^{b)}	10	XMC	98.5
5	Propanil	98.0	11	MTMC	99.0
6	Propyzamide	98.2	12	MPMC	98.2

a) Recoveries of the pesticides from unpolished-rice fortified at 1 ppm were directly determined by FTD-GC.

Mean value of three trials.

b) It is impossible to determine No. 3 and 4 by FTD-GC directly.

く, No. 7—12 は測定できなかった。

メチル誘導体について, No. 1—5 は高感度に測定できたが No. 6 の感度はやや低く, No. 7—12 はメチル化体の生成率が小さく遊離体よりもかえって検出限界が大きくなった。

TFA 化体について, No. 1—5 は TFA 化体の生成困難なためか測定できなかったが, No. 6—12 については極めて高感度に測定できた。

一般的にみて FTD では表には示さなかったが水素炎イオン化検出器 (FID) よりも遊離体で約 20—100 倍, メチル化体で約 35—200 倍, また ECD では FTD よりも更に遊離体で約 1—100 倍, TFA 化体で約 40—200 倍高感度に測定できた。なお炎光光度型検出器 (FPD) 付

き GC では, いずれの農薬についても検出感度は極めて低かった。

3. 抽出行程の検討

試料には穀類の代表として玄米, 野菜・果実の代表としてオレンジを用い, 12種農薬の一斉抽出条件を検討した。

厚生省公定法¹⁰⁾ ではジクロロメタン抽出し, 抽出液を減圧乾固した後ヘキサン-アセトン (9:1) 混液に溶解し, アルミナ及び活性炭カラムクロマトグラフィーで精製している。また厚生省法 (Draft)⁴⁾ ではアセトン抽出液からジクロロメタンへ再抽出し, 凝固法による精製を行なった後, 更にシリカゲル薄層クロマトグラフィーで分取, 精製している。

TABLE III. Elution Patterns of the 12 Pesticides in Sep-pak Silica gel® or Florisil® Column Chromatography

Kind of Sep-pak	Pesticide No.	Standard 5% E/H (5 ml)	Solvent used for elution of pesticide					Total recovery (%) ^{a)}
			5% E/H (10 ml)	15% E/H (10 ml)	50% E/H (10 ml)	Ethyl ether (10 ml)	Ethyl acetate (10 ml)	
Silica gel	1	0	0	93.5	0	0	0	93.5
	2	0	80.0	14.5	0	0	0	94.5
	3	0	0	2.0	84.2	9.5	0	95.7
	4	0	0	2.8	84.0	8.2	0	95.0
	5	0	0	3.0	92.9	0	0	95.9
	6	0	88.0	6.0	0	0	0	94.0
	7	0	0	13.0	79.0	2.5	0	94.5
	8	0	0	24.2	69.6	0	0	93.8
	9	0	5.0	27.6	60.9	0	0	93.5
	10	0	2.6	22.3	69.0	0	0	93.9
	11	0	2.0	17.9	75.0	0	0	94.9
	12	0	2.8	14.3	79.4	0	0	96.5
Florisil	1	0	0	3.5	91.1	0	0	94.6
	2	0	0	84.0	10.4	0	0	94.4
	3	0	0	0	7.6	84.6	3.6	95.8
	4	0	0	0	8.8	84.0	2.7	95.5
	5	0	0	0	41.0	52.9	0	93.9
	6	0	0	3.0	90.8	0	0	93.8
	7	0	0	0	0	81.0	12.5	93.5
	8	0	0	0	2.4	93.3	0	95.7
	9	0	0	0	6.3	88.5	0	94.8
	10	0	0	0	3.5	94.1	0	97.6
	11	0	0	0	2.6	94.5	0	97.1
	12	0	0	0	0	96.8	0	96.8

a) 1 µg of each pesticide was added to the extract from unpolished-rice 20 g. E/H: Ether/Hexane.

従来、玄米のように脂肪を多く含む食品の場合、一般にはアセトン抽出液からヘキサンへ再抽出し、ついでアセトニトリル分配を行ない脂肪の除去を行なうのが通例であった。本報では簡易化の目的で、試料からカーバメイト剤等を直接アセトニトリルで抽出し、ついでヘキサン洗浄し脱脂することを検討した。

12種類の農薬を玄米に 1 ppm 添加し、アセトニトリル 80 ml で 2 回ホモジナイズ抽出し、25 ml に濃縮後ヘキサン 20 ml で 3 回洗浄し、FTD-GC で測定したときの回収率を求め Table II に示した。

抽出行程のみの検討を行ないたいので、精製行程を省略するために農薬を多量添加し、FTD-GC で直接測定したため No. 3 と 4 の値は得られなかった。抽出行程の回収率はいずれも 96.8% 以上であった。

またヘキサン洗浄液について GC 測定したところ農薬は移行しておらず、試料由来の脂肪が多く検出された。ゆえに、従来法に比して本法では抽出行程を 2 段階省略することができ、しかも精製度もよく分析操作を簡易化

することができた。

4. 精製行程の検討

従来のフロリジルまたはシリカゲルカラムを用いる精製法では実験スケールが大きくなるため多量の溶媒を必要とし、溶出液の濃縮にも多大な時間を要する。

近年、農薬の精製にもスケールが小さく、しかも精製効率のよい Sep-pak^{11,12)} 等のミニカラムが少しずつ用いられるようになった。そこで著者らは Sep-pak Silica[®] 及び Florisil[®] を用い、玄米及びオレンジからの抽出液の精製方法について検討した。

12種類の農薬を玄米に添加し、両カートリッジで精製したときの各画分における溶出パターンを Table III に回収率で示した。

シリカゲルでは全般的に農薬の溶出は早く、5% エーテル/ヘキサンでも溶出するものがみられた。一方、フロリジルではカーバメイト系農薬の保持力が強く 5% エーテル/ヘキサンでは溶出せず、50% エーテル/ヘキサン又はエーテルでほとんどが溶出した。また妨害物質はカ

TABLE IV. Comparison for Recorder Responses of the 10 Pesticides before and after Methylation

No.	Pesticide	Response ratio ^{a)}	No.	Pesticide	Response ratio ^{a)}
1	Swep	3.10	7	Propoxur	0.33
2	Chloroprotham	1.41	8	Isoprocarb	0.28
3	Diuron	- ^{b)}	9	BPMC	0.34
4	Linuron	- ^{b)}	10	XMC	0.20
5	Propanil	2.05	11	MTMC	0.18
6	Propyzamide	2.74	12	MPMC	0.37

a) 10 $\mu\text{g/ml}$ solution of each pesticide was used for methylation, and response ratios were estimated by the following formula.

(Methyl product peak area/parent compound peak area).

Mean value of three trials.

b) Estimation of response ratio was impossible because of no parent compound peak on GC.

A. preparation of test solutions

Fig. 4. Schematic Diagrams for the Preparation of Test Solution and Three Methods for Gas Chromatographic Determination

B. three methods for gas chromatographic determination

Fig. 4. (continued)

a) Trifluoroacetic acid

ラムに留まり溶出しなかった。

この理由としては、シリカゲルカートリッジの pH が 7.0 であるのに対して、フロリジルカートリッジは 8.5 と元来ややアルカリ性となっているため、カーバメイト剤がより吸着され易いものと考えられた。

ミニカラムによる回収率は、いずれの場合にも 93.5% 以上であり、No. 3, 4, 7 のフロリジルカラムからの溶出はエーテル 20 ml を用いれば酢酸エチル画分も溶出した。したがって、抽出液の精製には Sep-pak Florisil® を用い、溶出液にはエーテル 20 ml を用いればよいと考えられた。

5. 誘導体化条件の検討

遊離体を直接測定する方法では No. 3, 4 のように熱分解するものがあり、また FTD-GC では測定感度の不十分なものもあるので、各種農薬を誘導体化する方法について検討した。

カーバメイト剤等の GC 用誘導体化法には直接にメチ

ル化¹³⁾ やトリフルオロアセチル化¹⁴⁾ する方法、また加水分解後にクロロアセチル化¹⁵⁾ やジニトロフェニルエーテル化¹⁶⁾ する方法などが報告されている。しかし、加水分解後の誘導体化法では多成分分析の際に構造類似した各農薬を同定できない欠点がある。

そこで、各農薬を直接 TFA 誘導体とし、ECD-GC で高感度に測定する方法について検討した。また TFA 化が困難な農薬についてはメチル化し、FTD-GC で測定する方法について検討した。

a) トリフルオロアセチル化法 衛生試験法¹⁷⁾ では標品の酢酸エチル溶液にピリジン及び TFA 試薬を加え、室温で 1 時間放置後ヘキサン・エーテル混液で抽出、水洗している。この方法では微量に残存するトリフルオロ酢酸が GC 上溶媒ピーク近くに多く現われ測定妨害となることがある。

著者らは標品の酢酸エチル溶液に TFA 試薬を加え、50℃水浴中で 30 分間反応させた後内容物を窒素気流中で

蒸発乾固させ、少量の酢酸エチルに再溶解して試験溶液とした。

本法では TFA 試薬の妨害ピークもなく、少容量にメスアップするので高感度に測定できる利点があり、No. 6 及び *N*-メチルカーバメイト系の No. 7—12 については良好な結果を得た。しかし、*N*-アリールカーバメイト系、尿素系等 No. 1—5 については TFA 化体の生成が困難なためか良い結果は得られなかったが、それ以上の検討は行なわなかった。

b) メチル化法 著者らが既にリニユロン (No. 4)、プロパニル (No. 5) について報告している¹⁸⁾ メチル化法について検討した。この原報は Hakomori 法¹⁹⁾ と呼ばれる強力メチル化剤を用いる方法であり、著者らは既報においてこの原法をより定量的に改良し、効率のよいメチル化法とした。

No. 1—12 について本法を適用し、GC 上における (メチル体のピーク面積/遊離体のピーク面積) のレスポンス比を調べ Table IV に示した。

遊離体で熱分解した No. 3 と 4 についてはレスポンス比を算出できなかったが、メチル化体では良好なピークを得た。また No. 1, 2, 5, 6 については、メチル化することにより 1.4—3.1 倍の感度上昇を得た。一方、*N*-メチルカーバメイト剤である No. 7—12 については、レスポンス比が 0.18—0.37 といずれも小さく、本条件下ではメチル化が十分行なわれなかったものと考えられた。

6. 全行程における添加回収実験

最終的な分析操作法を Fig. 4 に示した。

試験溶液の調製法(A)において、野菜・果実等の中で妨害物質の少ない試料については Sep-pak カートリッジによる精製行程を省略することができると考えられた。

また GC による分析法(B)において、試料中の農薬含量が多いときには No. 3, 4 を除き遊離体として直接測定し、農薬含量が少なく高い測定感度が要求されるときには No. 1—5 はメチル化体として、また No. 6—12 は TFA 化体として測定すればよいと考えられた。

各農薬をオレンジ及び玄米に 0.1 ppm 添加し、本法で測定したときの回収率を Table V に示した。

いずれも 90.5% 以上の回収率を得、測定の変動係数も 4.2% 以下と良好であった。

TABLE V. Recoveries of 12 Pesticides in Foods by the Proposed Method

No.	Pesticide ^{a)}	Recovery $\pm$ c.v. ^{b)} (%)	
		Orange	Unpolished-rice
1	Swep	93.6 $\pm$ 4.0	92.2 $\pm$ 3.9
2	Chloroprotham	93.2 $\pm$ 3.3	91.9 $\pm$ 3.8
3	Diuron	92.5 $\pm$ 2.6	93.0 $\pm$ 3.4
4	Linuron	92.1 $\pm$ 3.8	92.7 $\pm$ 4.1
5	Propanyl	91.9 $\pm$ 4.0	90.5 $\pm$ 3.7
6	Propyzamide	92.8 $\pm$ 2.6	92.0 $\pm$ 3.2
7	Propoxur	92.4 $\pm$ 4.2	91.6 $\pm$ 3.5
8	Isoproc carb	95.1 $\pm$ 3.5	92.5 $\pm$ 2.1
9	BPMC	91.7 $\pm$ 3.9	90.8 $\pm$ 4.1
10	XMC	94.0 $\pm$ 2.1	92.3 $\pm$ 3.0
11	MTMC	94.6 $\pm$ 1.9	93.0 $\pm$ 2.5
12	MPMC	93.8 $\pm$ 2.8	92.7 $\pm$ 3.3

- a) 0.1 ppm of each pesticide was added to samples.
No. 1—5 were determined as methyl derivatives and No. 6—12 were determined as TFA derivatives.
b) c.v. is coefficient of variation for five trials.

結 語

1. 試料からの抽出溶剤にアセトニトリルを用い、抽出液をヘキサン洗浄して脱脂することにより脂肪分の多い試料についての分析操作を簡易化することができた。

2. 抽出液の精製にカートリッジカラムの適用を試みた結果、Sep-pak Florisil® を用い、エーテル 20 ml で溶出することにより 12 種農薬を 93.5% 以上回収でき、容易に精製することが可能であった。

3. 農薬の誘導体化法としてメチル化及び TFA 化を検討した。*N*-アリールカーバメイト系、尿素系及び酸アミド系農薬はメチル化して FTD-GC で、また *N*-メチルカーバメイト系農薬は TFA 化して ECD-GC で測定することにより高感度に分析できた。

4. FTD-及び ECD-GC による 12 種農薬の測定感度を比較したところ、全般的にみて FTD では FID よりも遊離体で約 20—100 倍、メチル化体で約 35—200 倍高感度に測定できた。また ECD では FTD よりも更に遊離体で約 1—100 倍、TFA 化体で約 40—200 倍高感度に測定できた。

5. 12 種農薬を玄米及びオレンジに 0.1 ppm 添加した時の本法による回収率は、いずれも 90.5% 以上であり、測定の変動係数は 4.2% 以下であった。

引 用 文 献

- 1) 河村葉子, 武田明治, 内山 充, 食衛誌, **19**, 511 (1978).
- 2) 松本正義, 食衛誌, **25**, 410 (1984).
- 3) 角田紀子, 衛生化学, **32**, 91 (1986).

- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課編, “残留農薬分析法 (Draft),” 日本食品衛生協会, 東京, 1986, pp.29—34.
- 5) S. Williams (ed), “Official Method of Analysis of the A.O.A.C.,” Assoc. Offic. Anal. Chem., Inc., New York, 1984, pp.548—549.
- 6) C.M. Sparacino, J.W. Hines, *J. Chromatogr. Sci.*, **14**, 549 (1976).
- 7) E. Grou, V. Radulescu, *J. Chromatogr.*, **260**, 502 (1983).
- 8) R.T. Krause, *J. Chromatogr.*, **185**, 615 (1979).
- 9) 後藤真康, 加藤誠哉, “残留農薬分析法,” ソフトサイエンス社, 東京, 1980, pp.112—125.
- 10) 厚生省生活衛生局編集, “食品衛生関係法規集,” 中央法規出版, 東京, 1978, p.1177.
- 11) 石坂 孝, 関田 寛, 鈴木 隆, 斉藤行生, 食衛誌, **27**, 288 (1986).
- 12) 玉川勝美, 大金由夫, 加藤 恵, 三島靖子, 関 敏彦, 角田 行, 衛生化学, **32**, 153 (1986).
- 13) J.F. Lawrence, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 1061 (1976).
- 14) B.L. Worobey, G.R. Webster, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **60**, 213 (1976).
- 15) 加藤誠哉, ぶんせき, **3**, 145 (1979).
- 16) J. Miyamoto, Y. Taimoto, J. Ohnishi, *J. Pesticide Sci.*, **3**, 119 (1978).
- 17) 日本薬学会編, “衛生試験法・注解,” 金原出版, 東京, 1980, pp.75—77.
- 18) Y. Ito, H. Suzuki, S. Ogawa, M. Iwaida, *J. Food Protec.*, **48**, 320 (1985).
- 19) S. Hakomori, *J. Biochem. (Tokyo)*, **55**, 205 (1964).