GC による精米中の有機リン系, カーバメイト系, 有機塩素系 及びピレスロイド系農薬の系統的分析法の検討

(平成 5 年 12 月 14 日受理)

宮田 昌弘^{*1} 鎌倉 和政^{*1} 成田美加子^{*1}
 平原 嘉親^{*1} 岡本浩一郎^{*1} 長谷川眞住^{*1}
 鯉 口 智^{*1} 三好 智子^{*1}
 山名 孝善^{*1} 外海 泰秀^{*2}

Studies on Systematic Determination of Organophosphorus, Carbamate, Organochlorine and Pyrethroid Pesticides in Polished Rice by Gas Chromatography

Masahiro MIYATA^{*1}, Kazumasa KAMAKURA^{*1}, Mikako NARITA^{*1}, Yoshichika HIRAHARA^{*1},
 Kouichirou OKAMOTO^{*1}, Masumi HASEGAWA^{*1}, Satoshi KOIGUCHI^{*1}, Tomoko MIYOSHI^{*1},
 Takayoshi YAMANA^{*1} and Yasuhide TONOGAI^{*2}

(^{*1}Kobe Quarantine Station, Center for Inspection of Imported Foods and Infectious
 Diseases: 1-1, Toyahama-cho, Hyogo-ku, Kobe 652, Japan; ^{*2}National Institute
 of Health Sciences: 1-1-43, Hoenzaka, Chuoh-ku, Osaka 540, Japan)

A method for systematic determination of organophosphorus, carbamate, organochlorine and pyrethroid pesticides in polished rice by GC was developed. The pesticides were extracted from the sample with acetone-water (7:3) mixture, and re-extracted into ethyl acetate. Organophosphorus pesticides in the extract were directly determined without purification. On the other hand, half of the extract was purified over a Florisil column and used for determination of organochlorine and pyrethroid pesticides. The other half of the extract was purified on a silica gel column and used for determination of carbamate pesticides. No pesticide was found in 56 samples of polished rice from Thailand. The detection limit of the proposed method was 0.001 ppm for organophosphorus and organochlorine pesticides and 0.01 ppm for carbamate and pyrethroid pesticides.

(Received December 14, 1993)

Key words: 有機リン系農薬 organophosphorus pesticide; 有機塩素系農薬 organochlorine pesticide; カーバメイト系農薬 carbamate pesticide; ピレスロイド系農薬 pyrethroid pesticide; ガスクロマトグラフィー gas chromatography; フロリジル Florisil; シリカゲル silica gel; 米 rice

はじめに

平成 5 年は冷夏, 長雨, 台風などの天候不順のため, コメが大凶作となり, タイよりモチ米 3.3 万トン, うるち米 15 万トンを緊急輸入することとなった。一方, 輸

入食品中の収穫後使用 (ポストハーベスト) 農薬問題に対する消費者の関心は高く, 今回の緊急輸入米に対しても残留農薬を厳しく調査することが必要である。

厚生省の輸入米に対する農薬検査体制は, 横浜及び神戸検疫所輸入食品, 検疫検査センターを中心とし, タイで輸入米を船に積み込んだ時点でまずサンプリング (以下先行サンプルとする) して空輸し, 本船到着前までに検査結果を出し予備調査を行う。更に本船到着時に本来

*1 神戸検疫所輸入食品・検疫検査センター: 〒652 神戸市兵庫区遠矢浜町 1-1

*2 国立衛生試験所大阪支所: 〒540 大阪市中央区法円坂 1-1-43

Fig. 1. Gas chromatograms of organophosphorus pesticides A and B mixture by FPD-CG

Fig. 2. Gas chromatograms of carbamate pesticides A and B mixture by NPD-CG

Fig. 3. Gas chromatograms of organochlorine pesticides A and B mixture by ECD-CG

Fig. 4. Gas chromatograms of pyrethroid pesticides A and B mixture by ECD-CG

Table 1. Comparison for Recoveries of Organophosphorus Pesticides among Three Organic Solvents used for Extraction

Pesticide	Recovery (%) [*] (n=3)		
	20% CH ₂ Cl ₂ -H	CH ₂ Cl ₂	Ethyl acetate
Organophosphorus A			
DDVP	80	68	79
Diazinon	54	77	49
Acephate	20	23	21
Fenthion	70	60	10
Quinalphos	85	69	83
Malathion	88	75	80
Parathion methyl	76	38	66
Fenitrothion	76	29	67
Parathion	65	15	53
Vomidothion	75	54	10
Fensulfothion	44	23	30
EPN	54	15	51
Phosalone	86	44	92
Organophosphorus B			
Methamidophos	10	14	16
Ethoprophos	80	84	78
Terbufos	70	80	10
Etrimfos	49	83	63
Chlorpyrifos	62	76	30
Dimethoate	62	93	95
Phenthoate	80	74	30
Prothiofos	47	72	22
α -CVP	79	80	80
β -CVP	82	79	94
EDDP	73	74	71

^{*} 0.05 ppm of each pesticide was added to the sample, and re-extracted with the three organic solvents, respectively.

H: Hexane

の輸入手続としてサンプリング（以下本サンプルとする）し、再び両センターで行政検査を行うこととなった。

日本の食品衛生法による米についての農薬残留基準は平成5年度現在42種類あり、平成6年度告示予定のものを含めると50種類になる。更に、厚生省はタイで使用される農薬リスト（25種）を入手し、合計75種類について残留調査をするよう指示した。

厚生省告示法による農薬の分析は個別法が主体をなしているが、米の場合には検査対象となる農薬数も多く、検査期間もごく短く制限されるため、なるべく多くの農薬を一度に検査できる方法が望ましい。

著者らは各種農薬の多成分一斉または系統的分析法を検討して来た^{1)~6), *3}が、今回は有機リン系、有機含窒素（カーバメイト）系、有機塩素系及びピレスロイド系農薬

のガスクロマトグラフィー（GC）による系統的分析法を検討し、残留基準のある50種類と米に使用される可能性のある農薬合わせて75種類について短期間に分析できる方法を検討した。

しかし、米に残留基準はあるが水溶性、分解性などによりGCでは一斉分析できない農薬もあり、グリホサート、グルホシネート、ダミノジット、メトブレン、イナベンフィド、イマザリル、ベンタゾン、トリクロルホン、カルバリル、ピラゾキシフェン及び残留臭素については今回の検討対象から除外した。

実験方法

1. 試料

タイから輸入される精米（モチ米、うるち米）の先行サンプル及び本サンプルを用いた。

2. 試薬

各農薬標準品：DDVP、ダイアジノン、アセフェート、フェンチオン、キナルホス、マラチオン、メチルパラチ

^{*} 成田美加子，平原嘉親，岡本浩一郎，宮田昌弘，長谷川眞住，鯉口 智，鎌倉和政，山名孝善，海外泰秀，伊藤善志男：日本食品衛生学会第66回学術講演会要旨集，p. 51 (1993)。

Table 2. Comparison for Recoveries of Carbamate Pesticides among Three Organic Solvents used for Extraction

Pesticide	Recovery (%)* (n=3)		
	20% CH ₂ Cl ₂ -H	CH ₂ Cl ₂	Ethyl acetate
Carbamate A			
Propamocarb	0	0	0
Chlorpropham	87	130	91
Esprocarb	92	115	88
Metribuzin	69	74	51
Pyrifenox	63	67	71
Diethofencarb	105	115	144
Pendimethalin	84	101	96
Pretilachlor	94	83	60
Flutoluanil	95	110	126
Mepronil	66	111	147
Amitraz	0	0	23
Bitertanol	76	87	74
Carbamate B			
Aldicarb	30	40	20
Oxamyl	106	141	130
Aldicarb-sulfone	54	147	99
Isoprocarb	181	135	135
Bendiocarb	—	150	112
Thiobencarb	—	110	105
Pirimicarb	—	131	98
Ethiofencarb	0	0	0
Chinomethionat	—	—	101
Triadimenol	—	130	157
Propiconazole	—	60	48
Clofentezine	0	103	0
Mefenacet	—	138	97

* 0.25 ppm of each pesticide was added to the sample, and re-extracted with the three organic solvents, respectively.

—: Interferings were overlapped on the pesticide peak.

H: Hexane

オン, フェニトロチオン, パラチオン, バミドチオン, フェンスルホチオン, EPN, ホサロン, メタミドホス, エトプロホス, テルブホス, エトリムホス, クロルピリホス, ジメトエート, フェントエート, プロチオホス, α -CVP, β -CVP, EDDP (以上有機リン系), プロパモカルブ, クロルプロファム, エスプロカルブ, メトリブジン, ビリフェノックス, ジエトフェンカルブ, ベンディメタリン, プレチラクロール, フルトラニル, メプロニル, アミトラズ, ビテルタノール, アルジカルブ, オキサミル, アルジカルブスルホン, イソプロカルブ, ベンダイオカルブ, チオベンカルブ, ピリミカーブ, エチオフェンカルブ, キノメチオネート, トリアジメノール, プロピコナゾール, クロフェンテジン, メフェナセツト (以上有機含窒素系), α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, ヘプタクロル, アルドリン, ヘプタクロルエポキシド, デ

ィルドリン, クロルベンジレート, ジコホール, ジクロフルアニド, pp' -DDE, pp' -DDD, pp' -DDT (以上有機塩素系), ビレトリン, ベルメトリン, シベルメトリン, トラロメトリン, シハロトリン, フルシトリネート, デルタメトリン, フルバリネート (以上ピレスロイド系) は, 和光純薬工業(株), 林純薬工業(株)及びブリーデル・デ・ヘーン社製の残留農薬試験用標準試薬を用いた。

有機リン系農薬 A 混液: DDVP, ダイアジノン, アセフェート, フェンチオン, キナルホス, マラチオン, メチルパラチオン, フェニトロチオン, パラチオン, バミドチオン, フェンスルホチオン, EPN, ホサロンを各々 0.2 μ g/ml の濃度になるようにアセトンで調製した。

有機リン系農薬 B 混合液: メタミドホス, エトプロホス, テルブホス, エトリムホス, クロルピリホス, ジメトエート, フェントエート, プロチオホス, α -CVP,

Table 3. Comparison for Recoveries of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides among Three Organic Solvents Used for Extraction

Pesticide	Recovery (%)* (<i>n</i> = 3)		
	20% CH ₂ Cl ₂ -H	CH ₂ Cl ₂	Ethyl acetate
Organochlorine A			
α-BHC	14	11	16
γ-BHC	17	14	19
Heptachlor	6	5	12
Aldrin	6	7	10
Heptachlorepoxyde	5	5	9
Dieldrin	11	9	20
Chlorobenzilate	0	0	0
Organochlorine B			
β-BHC	22	34	29
δ-BHC	25	48	38
Dicofol	40	52	45
Dichlofluanide	20	42	44
<i>pp</i> '-DDE	21	38	26
<i>pp</i> '-DDD	13	28	20
<i>pp</i> '-DDT	11	26	13
Pyrethroid A			
Pyrethrins	19	15	17
Permethrin	4	4	10
Flucythrinate	2	2	6
Deltamethrin	2	2	5
Pyrethroid B			
Cyhalothrin	7	5	14
Cypermethrin	4	4	2
Fluvalinate	5	3	3
Tralomethrin	4	3	1

* 0.25 ppm of each pesticide were added to the sample, and re-extracted with the three solvents, respectively

H: Hexane

β-CVP, EDDP を各々0.2 μg/ml になるようアセトンで調製した。

カーバメイト系農薬 A 混液: プロパモカルブ, クロルプロファム, エスプロカルブ, メトリブジン, ピリフェノックス, ジェトフェンカルブ, ペンディメタリン, プレチラクロール, フルトラニル, メブロニル, アミトラズ, ビテルタノールを各々1.0 μg/ml の濃度になるようアセトンで調製した。

カーバメイト系農薬 B 混液: アルジカルブ, オキサミル, アルジカルブスルホン, イソプロカルブ, ベンダイオカルブ, チオベンカルブ, ビリミカーブ, エチオフェンカルブ, キノメチオネート, トリアジメソール, プロピコナゾール, クロフェンテジン, メフェナセツを各々1.0 μg/ml の濃度になるようアセトンで調製した。

有機塩素系農薬 A 混液: α-BHC, γ-BHC, ヘプタクロル, アルドリン, ヘプタクロルエポキシド, ディルドリン, クロルベンジレート各々1.0 μg/ml の濃度になる

ように *n*-ヘキサンで調製した。

有機塩素系農薬 B 混液: γ-BHC, δ-BHC, ジコホール, ジクロフルアニド, *pp*'-DDE, *pp*'-DDD, *pp*'-DDT を各々1.0 μg/ml の濃度になるよう *n*-ヘキサンで調製した。

ピレスロイド系農薬 A 混液: ビレトリン, ペルメトリン, フルシトリネート, デルタメトリンを各々1.0 μg/ml の濃度になるよう *n*-ヘキサンで調製した。

ピレスロイド系農薬 B 混液: シハロトリン, シペルメトリン, フルバリネート, トラロメトリンを各々1.0 μg/ml の濃度になるよう *n*-ヘキサンで調製した。

各種有機溶媒: アセトン, *n*-ヘキサン, ジクロロメタン, アセトニトリル, 酢酸エチルは各々和光純薬工業(株)製 試薬特級を用いた。

セライト: 和光純薬工業(株)製, セライト 545

フロリジル PR: 和光純薬工業(株)製, 残留農薬分析用を 130°で 1 夜活性化して用いた。

シリカゲル: メルク社製 Kiesel gel 60 (70~230

Fig. 5. Gas chromatograms for organophosphorus and carbamate pesticides in polished rice

mesh ASTM)を開封後、デシケータに保存して用いた。

3. 装 置

フロリジルカラム: フロリジル PR 10 g を内径 1.5 cm, 長さ 30 cm のコック付きガラスカラムに *n*-ヘキサンで湿式充てんし, 無水硫酸ナトリウム 8 g を積層した。

シリカゲルカラム: シリカゲル 10 g を内径 1.5 cm, 長さ 30 cm のコック付きガラスカラムに *n*-ヘキサンで湿式充てんし, 無水硫酸ナトリウム 8 g を積層した。

ガスクロマトグラフ: ヒューレットパッカード社製 5890II (FPD, NPD 及び ECD-GC) オートサンプラー 7673, ケミステーションデータ処理装置

ガスクロマトグラフ/質量分析計: ヒューレットパッカード社製, 島津製作所 GC14A 及び QP-2000

4. 分析操作法

(1) 試料からの抽出

粉碎して均一化した試料 20 g をブレンダーカップにとり, 30% 含水アセトン 100 ml を加え, 1 時間放置した後, 3 分間ホモジナイズし, ろ紙 (No. 5C) でろ過した。残留物にアセトン 100 ml を加え, 同様の操作を再度繰り返した。両アセトン抽出液を合わせ, 減圧濃縮した後, アセトンで全量 50 ml とした。これにセライトを 5 g 加えろ紙 (No. 5C) を用いて吸引ろ過した。ろ液に 10% 塩

化ナトリウム水溶液 100 ml を加え, 更に酢酸エチルを 100 ml 加え 5 分間振とうした後, 酢酸エチル層を分取した。水層に酢酸エチル 100 ml を加え, 同様の操作を再度繰り返した。両有機層を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水後, 減圧濃縮して酢酸エチルで 5 ml とし, その 1 ml を分取し, FPD-GC 用試験溶液とした。

(2) フロリジルカラムによるクリーンアップ

(1) で調製した抽出液の 2 ml を分取し, 溶媒を留去した後, 5 ml の 30% 酢酸エチル含有ヘキサンを用いフロリジルカラムに負荷した。ついで 30% 酢酸エチル含有ヘキサン (EA/H) 100 ml で溶出した。溶出液を減圧濃縮して, *n*-ヘキサンで 1 ml とし, ECD-GC 用の試験溶液とした。

(3) シリカゲルカラムによるクリーンアップ

(1) で調製した抽出液の 2 ml を分取し, 溶媒を留去した後, 5 ml の 30% アセトン含有ヘキサンを用いシリカゲルカラムに負荷した。ついで 30% アセトン含有ヘキサン 100 ml で溶出した。溶出液を減圧濃縮してアセトンで 1 ml とし, NPD-GC 用の試験溶液とした。

(4) 定性及び定量

(1), (2) または (3) で調製した試験溶液 2 μ l を FPD-GC, NPD-GC, ECD-GC または GC/MS に注入し各

Fig. 6. Gas chromatograms for organochlorine and pyrethroid pesticides in polished rice

Table 4. Comparison among Three Solvents for Extraction of Organochlorine Pesticides from Polished Rice

Pesticide	Recovery (%) [*] (n=3)					
	① Acetone		② Acetonitrile		③ Water	
	1 night	1 hour	1 night	1 hour	1 night	1 hour
α -BHC	49.0	48.7	63.1	39.4	13.3	12.4
γ -BHC	52.1	50.0	65.5	40.7	15.4	14.7
Heptachlor	55.8	51.1	68.6	40.5	7.1	3.8
Aldrin	50.4	46.9	61.0	37.3	6.6	4.3
Heptachlorepoxide	49.4	45.3	61.1	36.8	5.9	3.7
Dieldrin	51.8	48.3	67.2	40.4	6.0	4.1

* 30 ml of each solvent was added to 20 g of polished rice spiked with 0.25 ppm of the pesticides and stood for overnight or one hour. Then ① 30 ml of water and 40 ml of acetone, ② 30 ml of water and 40 ml of acetonitrile, or ③ 70 ml of acetone were added to the sample, and the pesticides were extracted.

種農薬を定性、定量した。GC 及び GC/MS の条件は下記のとおりである。

GC 条件

FPD-GC, NPD-GC カラム: DB-210 内径 0.25 mm, 長さ 30 m (膜厚 0.25 μ m); カラム温度: 60°(2 min)-8°/min-235°; 注入口及び検出器温度: 240°; 注入量: 2 μ l (スプリットレス)

ECD-GC カラム: DB-1 内径 0.25 mm, 長さ 30 m (膜厚 0.25 μ m); カラム温度: 60°(2 min)-8°/min-235°; 注入口及び検出器温度: 240°; 注入量: 2 μ l (スプリットレス)

GC/MS 条件

カラム, カラム温度及び注入口温度: GC と同様; セパレーター温度: 250°, イオン化室温度: 250°; イオン化

Table 5. Recoveries of Organophosphorus Pesticides before and after Silica Gel Column

Pesticide	Recovery (%)* (n=3)	
	Before column	After column
Organophosphorus A		
DDVP	91.1	70.6
Diazinon	53.9	56.6
Acephate	29.2	0
Fenthion	0	8
Quinalphos	55.3	59.2
Malathion	78.4	84.7
Parathion methyl	75.4	79.2
Fenitrothion	75.4	71.9
Parathion	42.9	48.3
Vomidothion	0	0
Fensulfothion	55.1	46.6
EPN	55.8	51.1
Phosalone	52.2	50.2
Organophosphorus B		
Methamidophos	0	0
Ethoprophos	81.7	84.9
Terbufos	0	0
Etrifos	42.4	42.0
Chlorpyrifos	27.8	28.1
Dimethoate	87.1	85.6
Phenthoate	26.1	27.0
Prothiofos	46.3	46.5
α -CVP	80.5	80.0
β -CVP	78.2	75.6
EDDP	60.4	65.7

* The sample was spiked at 0.05 ppm of each pesticide, extracted with ethyl acetate and purified by silica gel column.

電圧: 70 eV; イオン化方法: EI; スキャン範囲: 40~700 m/z

5. 農薬の添加方法

粉碎して均一化した試料 20 g に各農薬混液 1 ml を添加し, 1 時間放置した後添加回収実験に使用した。

結果及び考察

1. GC 条件の検討

キャピラリーカラムを用いて各種の有機リン系, カーバメイト系, 有機塩素系及びピレスロイド系農薬を一斉に測定する条件を設定した。ただし, 各系の中でも保持時間 (t_R) が一致するものがあるので, それぞれ A グループと B グループに分けて分離条件を検討した。それぞれのガスクロマトグラムを Fig. 1~4 に示した。

有機リン系農薬については Fig. 1 に示したとおり FPD-GC で測定し, フェンスルホチオンと EPN の t_R が近かったが, 他は感度, 相互分離とも良好であった。カ

ーバメイト系農薬については Fig. 2 に示したとおり NPD-GC で測定し, オキサミルとビリフェノックスでは GC 測定時に分解した 2 本のピークが, ビテルタノールとプロピコナゾールは異性体の 2 本のピークが出現することを GC/MS で確認し, 定量性にも問題がないので, いずれもそれぞれの総和をもって定量値とした。

有機塩素系農薬については Fig. 3 に示したとおり ECD-GC で測定し, クロルベンジレートがややテーリングした他は感度, 分離度とも良好に測定できた。ピレスロイド系農薬については Fig. 4 に示したとおり ECD-GC で測定し, 本農薬には異性体や同族体を含むものが多く数本のピークが出現するため, いずれもその総和をもって定量値とした。なお, 添加回収率を算出するために t_R の重なる農薬を A 混液, B 混液として分けたが, 実際の試料から同一 t_R を持つピークが検出された場合には, GC/MS でピークを確認することとした。

2. 試験溶液の調製法の検討

2.1 再抽出溶媒及び抽出条件の比較

1) 再抽出溶媒: 精米は玄米に比して米ぬかがないため脂肪分が少なく, 告示法の野菜, 果実と同様の抽出操作法で分析できると思われた。そこで, 有機リン系は 0.05 ppm, カーバメイト系, 有機塩素系及びピレスロイド系は 0.25 ppm 添加した米から, 30% 含水アセトンを用いて抽出し, ついで有機溶媒への再抽出に 20% ジクロロメタン含有ヘキサン, ジクロロメタンまたは酢酸エチルの 3 種の有機溶媒を用いて再抽出した。これらをカラムでクリーンアップすることなく GC で測定してそれぞれの回収率を算出した。これらの結果を Table 1~3 に示した。またカラム処理前の酢酸エチルによる精米抽出液について, FPD 及び NPD 検出器のガスクロマトグラムを Fig. 5 に, ECD 検出器のガスクロマトグラムを Fig. 6 に示した。

有機リン系農薬では Fig. 5 に示したように, 妨害ピークもなく測定できたが, Table 1 に示したようにアセフェート, メタミドホス, フェンスルホチオンの回収率は低かった。他の農薬の回収率についてはジクロロメタンや酢酸エチルの場合よりは, 20% ジクロロメタン含有ヘキサンを用いたときの方がやや高い傾向を示した。

カーバメイト系農薬については Fig. 5 に示したように, 妨害ピークのために測定できない農薬もあり, Table 2 に示したように, 回収率が 100% を越えたものについても妨害ピークが影響していると思われた。従って, 正確な測定をするためにはカラムによるクリーンアップが必要であった。プロパモカルブ, アミトラズ, エチオフェンカルブの回収率が極めて低かったのもこれらについては個別分析法にする必要があった。他の農薬については 3 種の有機溶媒間に大差は認められなかった。

有機塩素系では Fig. 6 に示したように妨害ピークもなく測定できたが, ピレスロイド系では t_R 30 分以内に

Table 6. Recoveries of Carbamate Pesticides before and after Silica Gel Column

Pesticide	Recovery (%)* (n=3)	
	Before column	After column
Carbamate A		
Propamocarb	0	0
Chlorpropham	66	66
Esprocarb	54	37
Metribuzin	110	90
Pyrifeno	41	47
Diethofencarb	102	83
Pendimethalin	51	34
Pretilachlor	70	65
Flutoluanil	76	80
Mepronil	68	50
Amitraz	22	23
Bitertanol	119	86
Carbamate B		
Aldicarb	40.0	6.7
Oxamyl	64.0	0
Aldicarb sulfone	78.0	0
Isoprocarb	130.1	87.6
Bendiocarb	81.4	83.2
Thiobencarb	68.5	70.1
Pirimicarb	76.7	84.0
Ethiofencarb	0	0
Chinomethionate	47.7	42.6
Triadimenol	88.8	84.5
Propiconazol	49.6	54.6
Clofentezin	0	0
Mefenacet	81.7	80.0

* 0.25 ppm of each pesticide was added to the sample, extracted with ethyl acetate and purified by silica gel column.

Table 7. Recoveries of Organochlorine and Pyrethroid Pesticides before and after Silica Gel Column

Pesticide	Recovery (%)* (n=3)	
	Before column	After column
Organochlorine A		
α -BHC	108.3	91.5
γ -BHC	128.2	101.7
Heptachlor	168.9	90.0
Aldrin	87.2	84.6
Heptachlorepo	116.1	94.8
Dieldrin	162.1	96.0
Chlorobenzilate	155.2	49.4
Organochlorine B		
β -BHC	103.5	90.2
δ -BHC	116.2	92.5
Dicofol	83.7	71.9
Dichlofluanide	121.1	88.8
<i>p,p</i> -DDE	87.5	79.3
<i>p,p</i> -DDD	114.0	84.1
<i>p,p</i> -DDT	194.6	105.5
Pyrethroid A		
Pyrethrin	150.0	103.8
Permethrin	99.6	95.0
Flucythrinate	85.9	90.4
Deltamethrin	74.5	73.7
Pyrethroid B		
Cyhalothrin	70.2	52.5
Cypermethrin	69.2	53.5
Fluvalinate	72.2	53.2
Tralomethrin	52.0	31.4

* 0.25 ppm of each pesticide was added to the sample, extracted with ethyl acetate and purified by florisil column.

妨害ピークが見られた。いずれの抽出溶媒についても Table 3 に示したように、有機塩素系及びピレスロイド系農薬の回収率は低かった。この原因はこれらの農薬の極性が低い米に吸着され、30% 含水アセトンへの抽出率が低いのではないかと推察される。

2) 抽出条件: 米からの抽出条件を検討するため、米 20 g に①アセトン、②アセトニトリルまたは③水それぞれ 30 ml を用い、1 時間または 1 夜放置した後、①は水 30 ml + アセトン 40 ml、②は水 30 ml + アセトニトリル 40 ml、③はアセトン 70 ml を加えて振とう抽出した。それぞれの回収率を Table 4 に示した。

浸漬時間が 1 夜ではアセトニトリル > アセトン > 水の順に抽出率は高かったが、浸漬時間が 1 時間ではアセトン > アセトニトリル > 水の順であり、特に水では抽出率が低かった。しかし、アセトニトリルは沸点、値段も

高く、取扱いやすい点を考慮して抽出溶媒にはアセトンを用い、抽出効率を上げるため 1 時間浸漬することとした。

2.2 カラムによるクリーンアップ

1) カラム条件: 農薬無添加の米について各農薬を FPD, NPD 及び ECD-GC で測定したところ、前述したように、有機リン系、有機塩素系農薬については妨害なく測定できたが、カーバメイト系、ピレスロイド系農薬については妨害ピークが見られ、抽出液をクリーンアップする必要があった。また、前者についても GC の測定感度を上げたとき試料由来の妨害ピークが出現する可能性がある。四系列の農薬についてそれぞれフロリジルまたはシリカゲルカラムクロマトグラフィーの条件を検討した。有機塩素系及びピレスロイド系農薬については、フロリジルを用いることとし、農薬を負荷した後

5% エーテル含有ヘキサン 50 ml で洗浄後, 30% 酢酸エチル含有ヘキサン 100 ml で溶出したが, この条件では洗浄時に BHC, DDT, アルドリン, ヘプタクロルが溶出した。従って, 試料負荷後のカラム洗浄は行わず, 溶出には著者らが既報で検討した³⁾ 30% 酢酸エチル含有ヘキサンを用いることとした。

有機リン系及びカーバメイト系農薬については, カラムへの吸着性が強いと考えられたので, 著者らが有機リン系農薬で検討した²⁾ ように活性化しないシリカゲルカラムを用いた。1% アセトン含有ヘキサン 50 ml で洗浄後, 30% アセトン含有ヘキサン 100 ml で溶出したが, この条件ではクロルピリホス, ペンディメタリン及びキノメチオネートが洗浄時に溶出した。従って, 試料負荷後のカラム洗浄は行わず, 溶出には既報で検討した⁷⁾ 30% アセトン含有ヘキサンを用いることとした。

2) カラムによる回収率: 四系列の農薬のカラムクロマトグラフィーによる回収率を Table 5, 6, 7 に示した。

有機リン系農薬については通常カラムクロマトグラフィーで精製する必要はないが, カラムクロマトグラフィーを行っても回収率の低下は Table 5 に示したように認められなかった。アセフェート, フェンチオン, パミドチオン, メタミドホス, テルブホス, クロルピリホス及びフェントエートについては, 抽出時の回収率が低かった。これらの中でフェンチオン, パミドチオン, テルブホス, クロルピリホス及びフェントエートについては Table 1 で示したように, 再抽出溶媒を 20% ジクロロメタン含有ヘキサンにすることにより回収率が向上すると考えられた。アセフェートとメタミドホスについては個別分析法にする必要があった。

カーバメイト系農薬についてはカラムクロマトグラフィーにより妨害ピークを除去することができたが, 特にアルジカルブ, オキサミル及びアルジカルブスルホンについては, Table 6 に示したようにカラム精製による損失が大きかった。またプロパモカルブ, アミトラズ, エチオフェンカルブ及びクロフェンテジンについては, 抽出時の回収率が低かった。

ECD-GC による有機塩素系農薬の感度は, ピレスロイド系農薬に比して約 10 倍高いため, 試料由来の妨害ピークは見られなかった。しかしカラム未処理の場合, Table 7 に示したように回収率が 100% を越えることが多く, 何らかの試料共存物質の影響があると思われ, クリーンアップを行う必要があった。一方, ピレスロイド系農薬の感度は低いため GC の感度を上げる必要があり, Fig. 6 に示したように妨害ピークが見られ, クリーンアップを行う必要があった。

Table 7 に示したように, 抽出前に 30% 含水アセトンで 1 時間浸漬することにより, 両系列農薬とも回収率は Table 3 に示したよりも著しく向上した。カラムクロマトグラフィーによる回収率の低下は, クロルベンジレ

ートでやや見られた以外には全く認められなかった。なお, いずれの農薬の添加回収実験においてもモチ米とうるち米の間に, 操作性や回収率またガスクロマトグラムにおいて差は認められなかった。

3. 残留実態調査

タイから輸入される精米の先行及び本サンプルであるモチ米 12 検体, うるち米 44 検体からはいずれの農薬も検出されなかった。なお, 本法による各農薬の検出限界は有機リン系及び有機塩素系農薬については 0.001 ppm, カーバメイト系及びピレスロイド系農薬については 0.01 ppm であった。

要 約

1. 精米中の有機リン系, カーバメイト系, 有機塩素系及びピレスロイド系農薬の GC による一斉分析法を作成した。

2. 有機塩素系及びピレスロイド系農薬については, 試料から 30% 含水アセトンで抽出する際に 1 時間以上浸漬する必要があった。

3. 水層からの農薬の抽出溶媒としては, 総合的には 20% ジクロロメタン含有ヘキサンが適していた。

4. 有機リン系農薬はカラム処理することなく測定し, 有機塩素系及びピレスロイド系農薬はフロリジルカラム, カーバメイト系農薬はシリカゲルカラムでクリーンアップした後測定した。

5. タイから輸入される精米(モチ米, うるち米)のサンプル 56 検体からは, 検査対象とするいずれの農薬も検出されなかった。なお, 本法による検出限界は, 有機リン系, 有機塩素系は 0.001 ppm, カーバメイト系, ピレスロイド系は 0.01 ppm であった。

謝 辞

本研究は平成 5 年度厚生科学研究, 輸入食品の安全性確保に関する研究の一環として行った。また本研究を行うに際し種々御協力いただいた厚生省生活衛生局食品保健課 輸入食品企画指導官森田邦雄氏, 横浜検疫所 輸入食品, 検疫検査センター渡辺芳則, 伊藤澄夫氏並びに武庫川女子大学伊藤善志男教授に深謝します。

文 献

- 1) 中村優美子, 長谷川ゆかり, 外海泰秀, 伊藤善志男: 衛生化学 36, 466~475 (1989).
- 2) 外海泰秀, 中村優美子, 長谷川ゆかり, 藤原 守, 伊藤善志男: 同上 36, 349~357 (1990).
- 3) 中村優美子, 長谷川ゆかり, 外海泰秀, 伊藤善志男: 同上 36, 525~537 (1990).
- 4) 外海泰秀, 津村ゆかり, 中村優美子, 藤原信也, 藤井康孝, 伊藤善志男: 同上 37, 480~488 (1991).
- 5) 外海泰秀, 津村ゆかり, 中村優美子, 伊藤善志男: 食衛誌, 33, 449~457 (1992).
- 6) 宮田昌弘, 鎌倉和政, 平原嘉親, 成田美加子, 岡本浩一郎, 長谷川真住, 鯉口 智, 山名孝善, 外海泰秀, 伊藤善志男: 同上 34, 496~507 (1993).