イオントラップGC/MS（化学イオン化法）による 精米中各種農薬の一斉分析法

（平成6年8月17日受理）

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

Simultaneous Determination of Various Pesticides in Rice by Ion-Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometric (Chemical Ionization Method) Analysis

Tomoko MIYOSHI^{*1}, Yoshichika HIRAHARA^{*1}, Mikako NARITA^{*1}, Kouichirou OKAMOTO^{*1},
Masahiro MIYATA^{*1}, Satoshi KOIGUCHI^{*1}, Masumi HASEGAWA^{*1},
Kazumasa KAMAKURA^{*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, Osaka Branch: 1-1-43, Hoenzaka, Chuo-ku, Osaka 540, Japan)

Various pesticides in polished and unpolished rice were simultaneously extracted and determined by ion-trap GC/MS with chemical ionization using isobutane. Among 62 pesticides (25 organonitrogen pesticides, 25 organophosphorus pesticides, 7 organochlorine pesticides and 5 pyrethroid pesticides), almost all, except BHC, endrin and endosulfan, gave several fragment ions in GC/MS (CI method) and the sensitivities were ten times higher than in the EI mode.

Recoveries of the pesticides spiked at 0.1 ppm in rice were more than 50% except for several pesticides, and the detection limit for each was 0.005 ppm by the proposed method.

(Received August 17, 1994)

Key words: 農薬 pesticide; 精米 polished rice; ガスクロマトグラフ-質量分析計 gas chromatograph-mass spectrometer; 化学イオン化法 chemical ionization method; 電子衝撃法 electron impact method

^{*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

緒 言

平成5年の冷夏の影響で国内では米不足となり、外国産米が大量に輸入されている。この輸入米の安全性を確保するためには残留農薬を調査することが重要であり、横浜及び神戸検疫所輸入食品検疫検査センターでは国内で基準が設定されている農薬並びに輸出国で使用される可能性のある農薬についての検査を行っている。

著者らは今まで多種類の農薬を一度に抽出し、各種検出器付き GC で測定する多成分一斉分析法を検討し、実試料に応用してきた^{1)~4)}。今後は残留基準の設定される農薬が更に増えることが予想され、農産物の国際的な流通も増えると思われることから、より効率的な農薬の検査体制を確立する必要がある。その方法としては、超臨界流体抽出法^{5)~7)}、自動化 GPC 装置^{8)~10)} などを用いて試験溶液調製法を簡易化する方法が報告されている。またガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC/MS) の選択イオン検出 (SIM) 法¹¹⁾ を用いた一斉モニタリング法などで測定を簡易化する方法などが種々試みられている。

著者らは精米中の残留農薬の一斉分析法について、既に多成分同時抽出法を用いた GC 法¹²⁾、並びに簡易抽出法を用いた GC 法¹³⁾ を報告した。

今回イオントラップ型 GC/MS 装置を用いて、試験溶液のクリーンアップを省略し、しかも食品由来妨害成分の影響を少なくするため、イソブタンガスによる化学イオン化 (CI) 法を用いたスキャン法による精米及び玄米中の残留農薬の一斉分析法を検討した。

実験方法

1. 試 料

タイ産の精米及び中国産の玄米を用いた。

2. 試薬及び試液

各農薬標準品: EPN, エディフェンホス, エトプロホス, エトリムホス, クロルピリホス, ジクロロホス, ダイアジノン, テルブホス, トリクロロホン, バミドチオン, パラチオン, パラチオンメチル, フェニトロチオン, フェンチオン, フェントエート, マラチオン, キナルホス, クロルピリホスメチル, テトラクロロビンホス, トリアゾホス, ピリミホスメチル, ホノホス, メタクリホス, モノクロトホス, ジメトエート (以上有機リン系), アルジカルブ, イソプロカルブ, エスプロカルブ, オキサミル, カルバリル, キノメチオネート, チオベンカルブ, ピリミカルブ, フルトラニル, プレチラクロール, プロピコナゾール, ベンダイオカルブ, ベンディメタリン, メフェナセット, メプロニル, プロパモカルブ, プロボキスル, カルボスルファン, カルボフラン, フェノブカルブ, メチオカルブ, メトルカルブ, ブプロフェジン, プロパニル, トリシクラゾール (以上有機窒素系), シベルメトリン, デルタメトリン, ピレトリン, ベルメトリン, エトフェンプロックス (以上ピレスロイド系), α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p,p' -DDT, p,p' -DDE,

p,p' -DDD, エンドリン, ディルドリン, ピラゾキシフェン, α -エンドスルファン, β -エンドスルファン, メトキシクロル (以上有機塩素系) は、和光純薬工業(株), 林純薬工業(株)及びリーデル・デ・ヘーン社製の残留農薬試験用標準試薬を用いた。

有機リン系農薬混液: EPN, エディフェンホス, エトプロホス, エトリムホス, クロルピリホス, ジクロロホス, ダイアジノン, テルブホス, トリクロロホン, バミドチオン, パラチオン, パラチオンメチル, フェニトロチオン, フェンチオン, フェントエート, マラチオン, キナルホス, クロルピリホスメチル, テトラクロロビンホス, トリアゾホス, ピリミホスメチル, ホノホス, メタクリホス, モノクロトホス, ジメトエートを各々 5 $\mu\text{g/ml}$ の濃度になるようにアセトンで調製した。

有機窒素系農薬混液: アルジカルブ, イソプロカルブ, エスプロカルブ, オキサミル, カルバリル, キノメチオネート, チオベンカルブ, ピリミカルブ, フルトラニル, プレチラクロール, プロピコナゾール, ベンダイオカルブ, ベンディメタリン, メフェナセット, メプロニル, プロパモカルブ, プロボキスル, カルボスルファン, カルボフラン, フェノブカルブ, メチオカルブ, メトルカルブ, ブプロフェジン, プロパニル, トリシクラゾールを各々 5 $\mu\text{g/ml}$ になるようアセトンで調製した。

ピレスロイド系農薬混液: シベルメトリン, デルタメトリン, ピレトリン, ベルメトリン, エトフェンプロックスを各々 5 $\mu\text{g/ml}$ になるようアセトンで調製した。

有機塩素系農薬混液: α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, p,p' -DDT, p,p' -DDE, p,p' -DDD, エンドリン, ディルドリン, ピラゾキシフェン, α -エンドスルファン, β -エンドスルファン, メトキシクロルを各々 5 $\mu\text{g/ml}$ になるようアセトンで調製した。

各種有機溶媒: アセトン, n -ヘキサン, ジクロロメタン, 酢酸エチルは各々和光純薬工業(株)社製, 残留農薬分析用を用いた。

酢酸亜鉛: 和光純薬工業(株)社製, 試薬特級を用いた。

セライト: 和光純薬工業(株)社製, セライト 545 を用いた。

3. 装 置

ガスクロマトグラフ・質量分析計: ガスクロマトグラフはバリアン社製 3400 型, 質量分析計はフィニガンマット社製トラッカーシステム

4. 分析操作法

1) 試験溶液の調製法

精米: 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, ろ紙でろ過した。残留物にアセトン 100 ml を加え, 同様の操作を繰り返した。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 5 g を加

え、ろ紙を用いて吸引ろ過した。ろ液に 10% 塩化ナトリウム溶液 100 ml 及び酢酸エチル 100 ml を加え 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、減圧濃縮してアセトンで 5 ml とし、試験溶液とした。

玄米：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、ろ紙でろ過した。残留物にアセトン 100 ml を加え、同様の操作を繰り返した。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。これにリン酸 1 ml 及び 5% 酢酸亜鉛溶液 100 ml を加え、ときどき振り混ぜながら 15 分間放置した。セライト 5 g を加えて吸引ろ過し、残留物を水 10 ml で洗い、合わせたろ液に塩化ナトリウム 10 g 及びジクロロメタン 100 ml を加え、5 分間振り混ぜた。静置後有機層を分取し、水層にジクロロメタン 100 ml を加え同様に操作した。両有機溶媒層を合わせ、10% 塩化ナトリウム水溶液 100 ml で洗浄した。

後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、減圧乾固した。残留物をアセトン 5 ml に溶解し、試験溶液とした。

2) 定性・定量

試験溶液 2 μ l をイオントラップ型 GC/MS に注入し、イソブタンガスを用いて CI 法により測定し、各農薬の強度の強いイオン（複数のイオンが検出されるものについてはその和）についてマスキロマトグラムを測定し、定性、定量した。

GC/MS 測定条件

GC カラム：DB-5 ϕ 0.25 mm $\times$ 30 m（膜厚 0.25 μ m）；カラム温度：60 $^{\circ}$ (2 min)–8 $^{\circ}$ /min–235 $^{\circ}$ ；注入口温度：40 $^{\circ}$ –100 $^{\circ}$ /min–240 $^{\circ}$

MS イオン化法：CI；イオン化極性：ポジティブモード；反応ガス：イソブタン；分析計：イオントラップ式；イオン化電圧：70 eV；セパレーター及びイオン化室温度：280 $^{\circ}$

結果及び考察

1. 測定方法の検討

一般に GC は化合物に対して選択的な検出器を用いる

Fig. 1. Mass spectra of isoprocab and vamidothion by ion-trap CI/GC/MS

Fig. 2. Mass spectra of cypermethrin and dieldrin by ion-trap CI/GC/MS

ため検出感度は高いが、保持時間(t_R)による化合物の同定には信頼性に欠ける欠点がある。一方、GC/MSは化合物の同定に信頼性の高いデータを与えてくれるが、感度が低いためにサンプルのクリーンアップや濃縮のような複雑な前処理を行う必要がある。従来、CI法を行うとMS部の減圧度が低下するため感度が低下すると言われていた。しかし、イオントラップ型質量分析装置は四重極型質量分析装置に比し、構造が簡単で、イオンをトラップする能力があり、生成されたイオンが検出器へ到達する効率も良く、高感度であるという特徴がある¹⁶⁾。またCI法の利点はEI法よりフラグメンテーションが少ないので、固有の質量数をモニターすることにより選択的に高感度検出することが可能である¹⁷⁾。従って、食品由来成分の妨害を受け難く、クリーンアップ操作を省略できる可能性があり、検出限界も向上することができる。

米国のFDAではLuke法とイオントラップCI法を使用して250種類の残留農薬を野菜、果実から同時分析し、0.01 ppmレベルの分析が可能になったことを報告している^{14), 15)}。しかし、米についての報告は見られない。

本報では米について国内で使用基準が定められている農薬、またタイ及び中国で使用の可能性のある農薬のうち、同時抽出が可能と思われる有機リン系農薬25種、有機含窒素系農薬25種、ピレスロイド系農薬5種及び有機塩素系農薬7種について検討した。

マススペクトルの開裂パターンの異なる代表例として、Fig. 1 にイソプロカルブ及びバミドチオン、Fig. 2 にシベルメトリン及びディルドリンのCI法によるマススペクトルを示した。

イソプロカルブのようにフラグメンテーションを起こさず親イオン(+1又は-1)が1本出現するものはその

Table 1. Comparison of Fragment Pattern among 62 Pesticides by CI/GC/MS

Organonitrogen (25 kinds)		Organophosphorus (25 kinds)		Organochlorine (7 kinds)	
Pesticides	Target ions	Pesticides	Target ions	Pesticides	Target ions
Aldicarb* ²	100, 115, 144	EPN* ¹	324	BHC* ³	181, 219
Isoprocab* ¹	194	Edifenphos* ¹	311	DDT* ²	235, 319
Esprocarb* ¹	266	Ethoprophos* ¹	243	Endrin* ³	265, 280
Oxamyl* ²	115, 145, 162	Etrimfos* ¹	293	Dieldrin* ²	345
Carbaryl* ²	145, 202	Chlorpyrifos* ²	350, 352	Pyrazoxyfen* ¹	391
Chinomethionat* ¹	235	Dichlorvos* ²	221, 223	Endosulfan* ³	241, 339
Thiobencarb* ¹	258	Diazinon* ¹	305	Methoxychlor* ¹	237
Pirimicarb* ¹	239	Terbufos* ²	103, 233, 289		
Flutoluanil* ¹	324	Trichlorfon* ²	257, 259		
Pretilachlor* ¹	312	Vamidithion* ²	146, 288		
Propiconazole* ¹	342	Parathion* ¹	292		
Bendiocarb* ²	167, 224	Parathion-methyl* ¹	264	Pyrethroid (5 kinds)	
Pendimethalin* ²	212, 264, 282	Fenitrothion* ¹	278	Pesticides	Target ions
Mefenacet* ¹	299	Fenthion* ¹	279	Cypermethrin* ²	191, 416
Mepronil* ¹	270	Phenthoate* ²	247, 275, 321	Deltamethrin* ²	281, 506
Propamocarb* ¹	189	Malathion* ²	285, 331	Pyrethrin* ²	161, 329, 373
Propoxur* ²	168, 210	Quinalphos* ¹	299	Permethrin* ²	183, 355, 356
Carbosulfan* ¹	381	Chlorpyrifos-methyl* ²	322, 324	Ethofenprox* ²	177, 360
Carbofuran* ¹	222	Tetrachlorvinphos* ²	365, 367		
Fenobucarb* ¹	208	Triazophos* ¹	314		
Methiocarb* ²	169, 226	Pirimiphos-methyl* ¹	306		
Metolcarb* ¹	166	Fonofos* ¹	247		
Buprofezin* ²	191, 306	Methacrifos* ²	209, 241		
Propanil* ²	218, 220	Monocrotophos* ¹	224		
Tricyclazole* ¹	190	Dimethoate* ¹	230		

*¹: Less fragmentation

*²: A few fragmentation

*³: More fragmentation

BHC: the sum of α -BHC, β -BHC, γ -BHC and δ -BHC

DDT: the sum of p,p' -DDT, p,p' -DDE and p,p -DDD

Endosulfan: the sum of α -endosulfan and β -endosulfan

イオンについて、バミドチオン、シペルメトリンのように親イオン(+1又は-1)の他にフラグメントイオンが出現するものは、それぞれのイオンの和(最高3個)についてクロマトグラムの解析を行った。この結果、フラグメンテーションを起こしにくいものほど感度よく測定でき、エンドリンのようにフラグメンテーションを起こしやすいものは、低濃度ではマスキングクロマトグラムを測定できなかった。Table 1に62種の農薬のフラグメンテーションの状況及び測定する質量数を示した。

有機リン系及び有機窒素系農薬についてはフラグメンテーションが少なく、CI法で良好に測定できた。農薬標準溶液の検出下限値は0.01 ppmであった。しかし、フラグメンテーションを起こしやすいBHC、エンドリン及びエンドスルファンについては、低レベルではマスキングクロマトグラムを測定できず、ピレスロイド系についても多くのフラグメントイオンが見られた。

2. 試験溶液調製法の検討

精米については前報¹²⁾に従って分配抽出し、玄米については分配抽出後、既報^{3), 18)}に従って酢酸亜鉛を用いて脂肪酸を除去し、試験溶液を調製した。いずれもカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップをすることなく、イオントラップ型GC/MS装置で測定した。Fig. 3には精米及び玄米試験溶液のトータルイオンクロマトグラムを示した。精米の場合も玄米を酢酸亜鉛処理した場合も、まだかなりの妨害ピークが見られた。

有機窒素系農薬を精米及び玄米からの抽出液に0.1 ppm添加した溶液のCI法によるマスキングクロマトグラムをFig. 4及び5に示した。GCでは t_R が同一であるため識別が不可能であったフェノブカルブとプロボキスル、及びプロパニルとカルバリルについても、本法では識別が可能となった。また妨害成分の影響も見られなかった。有機リン系、ピレスロイド系及び有機塩素系農薬につい

Fig. 3. Total ion chromatograms for polished and unpolished rice extracts by ion-trap CI/GC/MS

Fig. 4. Mass chromatograms for polished rice extract spiked with 0.01 ppm organonitrogen pesticides in test sample

Fig. 5. Mass chromatograms for unpolished rice extract spiked with 0.01 ppm organonitrogen pesticides in test sample

でも同様に測定したところ、BHC、エンドリン、エンドスルファンを除いて、今回対象とした農薬の識別が可能であり、従来のようにGCの検出器を選択することなく1回の注入で測定可能であった。

3. 添加回収試験

本法による62種農薬を系統別に各試料に0.1 ppm添加したときの添加回収率を求め、結果をTable 2~4に示した。

Table 2に示したように有機含窒素系農薬25種のうち、プロパモカルブ及びカルボスルファンは全く回収さ

れず、アルジカルブ及びオキサミルの回収率はやや低かったが、その他についてはほぼ50%以上の回収率が得られた。プロパモカルブについては水溶性が高いため溶媒抽出ができなかったと考えられ、カルボスルファンについては測定中にカルボフランに分解したと考えられた。なお、両者についてGCで回収率を測定したところ、CI法と同様の結果となった。

Table 3に示したように有機リン系農薬25種のうち、バミドチオン及びトリクロロホンを除いてほぼ50%以上の回収率が得られた。バミドチオンについて

Table 2. Recoveries of Organonitrogen Pesticides in Rice by CI/GC/MS

Pesticides	Recoveries (%)	
	Polished rice	Unpolished rice
Aldicarb	46.1	43.5
Isoprocarb	82.7	72.9
Esprocarb	73.8	51.2
Oxamyl	33.5	38.1
Carbaryl	69.5	82.4
Chinomethionat	72.9	68.4
Thiobencarb	84.6	106.4
Pirimicarb	101.9	90.4
Flutoluanil	58.4	63.7
Pretilachlor	66.8	58.8
Propiconazole	74.1	52.1
Bendiocarb	95.0	114.1
Pendimethalin	53.5	62.3
Mefenacet	56.8	64.3
Mepronil	73.1	60.4
Propamocarb	0 (0) ¹⁾	0 (0) ¹⁾
Arprocarb	108.5	79.2
Carbosulfan	0 (0) ¹⁾	0 (0) ¹⁾
Carbofuran ²⁾	90.7	99.1
Fenobucarb	98.6	89.3
Methiocarb	107.4	108.7
Metolcarb	64.5	111.3
Buprofezin	45.3	72.2
Propanil	63.5	95.3
Tricyclazole	97.4	86.1

()¹⁾: Recoveries determined by GC²⁾: Carbofuran was individually spiked and recovered.

n=3

Table 3. Recoveries of Organophosphorus Pesticides in Rice by CI/GC/MS

Pesticides	Recoveries (%)	
	Polished rice	Unpolished rice
EPN	76.9	66.9
Edifenphos	71.2	64.3
Ethoprophos	89.5	68.6
Etrinfos	83.7	81.4
Chlorpyrifos	69.1	84.6
Dichlorvos	68.4	70.3
Diazinon	61.8	74.1
Terbufos	56.3	52.3
Trichlorfon	0 (0) ¹⁾	0 (0) ¹⁾
Vamidotion	38.5	31.1
Parathion	85.6	75.6
Parathion-methyl	78.2	68.6
Fenitrothion	87.9	77.3
Fenthion	95.6	72.6
Phenthoate	54.0	56.1
Malathion	53.6	52.3
Quinalphos	86.7	84.6
Chlorpyrifos-methyl	74.5	78.3
Tetrachlorvinphos	75.3	72.4
Triazophos	86.6	86.3
Pirimiphos-methyl	73.9	78.8
Fonofos	107.4	64.1
Methacrifos	89.6	79.8
Monocrotophos	74.1	89.1
Dimethoate	107.7	109.1

()¹⁾: Recoveries determined by GC

n=3

Fig. 6. Mass spectra of chlorpyrifos by ion-trap CI/GC/MS and EI/GC/MS

は本体のみの測定であり、分析操作中に酸化体に変化する¹⁹⁾ため本体の回収率が低下したと考えられた。トリク

Table 4. Recoveries of Pyrethroid and Organochlorine Pesticides in Rice by CI/GC/MS

Pesticides	Recoveries (%)	
	Polished rice	Unpolished rice
Cypermethrin	83.1 (86.5) ¹⁾	62.3 (52.1) ¹⁾
Deltamethrin	78.1 (72.6) ¹⁾	42.6 (68.1) ¹⁾
Pyrethrin	58.3 (84.1) ¹⁾	48.1 (62.4) ¹⁾
Permethrin	67.3 (72.1) ¹⁾	52.7 (58.6) ¹⁾
Ethofenprox	72.1 (68.1) ¹⁾	58.9 (72.1) ¹⁾
BHC	— (77.8) ¹⁾	— (53.1) ¹⁾
DDT	46.1 (66.8) ¹⁾	34.1 (58.7) ¹⁾
Endrin	— (81.3) ¹⁾	— (76.4) ¹⁾
Dieldrin	51.3 (72.4) ¹⁾	31.6 (64.5) ¹⁾
Pyrazoxyfen	108.1 (111.7) ¹⁾	93.3 (96.7) ¹⁾
Endosulfan	— (65.7) ¹⁾	— (61.3) ¹⁾
Methoxychlor	63.9 (58.1) ¹⁾	48.6 (51.4) ¹⁾

()¹⁾: Recoveries determined by GC

—: Impossible to determine

n=3

ロールホンについては測定中にジメチルホスフィドに変化した²⁰⁾と考えられる。

Table 4 に示したように、ピレスロイド系農薬については、精米で 58.3% 以上、玄米で 42.6% 以上の回収率であり、これらの値は GC 法と対応した値を示した。玄米での回収率が若干低い傾向にあったのは、酢酸亜鉛を用いたため一部の農薬は亜鉛と反応して沈殿除去されたと考えられた。

有機塩素系農薬については、DDT 及びディルドリンについて精米、玄米ともに CI 法では 50% 前後の低い回収率であった。特に、フラグメンテーションが起りやすい、BHC、エンドリン、エンドスルファンについては感度が低いためマスキロマトグラムが得られず回収率を算出できなかった。これら 5 種については、GC で測定したところ、約 60% 前後の回収率であることより、CI 法では正確な値が得られず、本法には不適と思われる。なお尾花らは²³⁾負化学イオン化法による GC/MS で有機塩素系及びピレスロイド系農薬について良好な回収率の結果を得たと報告している。

4. 電子衝撃 (EI) 法との比較

GC/MS においてマスキロマトグラムを測定する場合、化合物のフラグメンテーションが起りにくいほど高感度で測定でき、CI 法は EI 法に比しフラグメンテー

Fig. 7. Mass chromatograms of a polished rice extract spiked with chlorpyrifos by ion-trap CI/GC/MS and EI/GC/MS

²³⁾ 尾花裕孝, 堀 伸二郎, 起橋雅浩, 西宗高弘: 日本食品衛生学会第 67 回学術講演会講演要旨集 p. 65 (1994).

ションが起こりにくい傾向にある。

クロルピリホスのCI及びEI法におけるマススペクトルの比較を一例として、Fig. 6に示した。CI法では親イオン(+1又は-1)が数本現れるのに対し、EI法ではフラグメンテーションが起こり、多数のイオンが確認できた。精米にクロルピリホスを0.1及び0.01 ppm添加し、CI法もEI法のマスキンググラムを測定し、Fig. 7に示した。

0.1 ppm添加の場合EI及びCI法ともに測定可能であったが、0.01 ppm添加の場合CI法においては感度よく測定可能であったものの、EI法においては妨害ピークの影響を受けて測定できなかった。

また他の有機リン系及び有機窒素系農薬についてもほぼ同様な結果が得られ、両系農薬について試料中の検出限界は0.005 ppmであった。

結 語

1. イオントラップ型GC/MS装置を用い、イソブタンガスによる化学イオン化法を用いて、精米及び玄米について、使用基準の設定されている農薬及び諸外国で使が予想される62農薬の同時分析法を検討した。

2. 試験溶液の調製法において、玄米は精米に比べ脂肪酸の影響を受けやすいので、酢酸亜鉛により脂肪酸の除去を行う必要があった。いずれの場合にもカラム処理によるクリーンアップは不要であった。

3. 精米及び玄米に62種農薬を0.1 ppm添加したときの回収率は、プロパモカルブ、カルボスルフェン、トリクロルホン、バミドチオン、BHC、DDT、エンドリン、ディルドリン及びエンドスルフェンを除きほぼ50%以上であった。

4. 有機リン系及び有機窒素系農薬ではフラグメンテーションが起こりにくいため、CI法はEI法に比して高感度で測定することができた。有機塩素系及びピレスロイド系農薬についてはフラグメンテーションが起こりやすいため、CI法で測定の際の困難なものが見られた。

文 献

- 1) 外海泰秀, 中村優美子, 長谷川ゆかり, 藤原 守, 伊藤善志男: 衛生化学 **36**, 349~357 (1990).

- 2) 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).
- 3) 外海泰秀, 中村優美子, 長谷川ゆかり, 伊藤善志男: 食衛誌. **33**, 449~457 (1992).
- 4) 宮田昌弘, 鎌倉和政, 平原嘉親, 成田美加子, 岡本浩一郎, 長谷川眞住, 鯉口 智, 山名孝善, 外海泰秀, 伊藤善志男: 同上 **34**, 496~507 (1993).
- 5) Skopec, Z. V., Clark, R., Harvey, R. M. A., Wells, R. J.: J. Chromatogr. Sci. **31**, 445~449 (1993).
- 6) King, J. W., Hopper, M. L., Luchtefeld, R. G., Taylor, S. L., Orton, W. L.: J. AOAC. Int. **76**, 857~864 (1993).
- 7) Snyder, J. M., King, J. W.: *ibid.* **76**, 888~892 (1993).
- 8) 石井康雄, 足立教好, 谷内純一, 坂本 剛: 日本農薬学会誌, **15**, 225~230 (1990).
- 9) 石井康雄, 谷内純一, 坂本 剛: 同上 **15**, 231~236 (1990).
- 10) Armishaw, P., Millar, R. G.: J. AOAC. Int **76**, 1,317~1,322 (1993).
- 11) 川崎 勝, 福原克治, 内山貞夫: 食衛誌. **35**, 479~496 (1994).
- 12) 宮田昌弘, 鎌倉和政, 平原嘉親, 成田美加子, 岡本浩一郎, 長谷川眞住, 鯉口 智, 山名孝善, 外海泰秀: 同上 **35**, 276~286 (1994).
- 13) 平原嘉親, 成田美加子, 岡本浩一郎, 三好智子, 宮田昌弘, 鯉口 智, 長谷川眞住, 鎌倉和政, 山名孝善, 外海泰秀: 同上 **35**, 517~524 (1994).
- 14) Cairns, T., Chiu, K. S., Navarro, D., Siegmund, E. G.: Rapid Communi. in Mass. **7**, 971~988 (1993).
- 15) Cafirns, T., Luke, M. A., Chiu, K. S., Navarro, D., Siegmund, E. G.: *ibid.* **7**, 1,070~1, 076 (1993).
- 16) Cooks, R. G., Glish, G. L., Mcluckey, S. A., Kaiser, R. E.: Chem. Engine. News, **69**, 26~41 (1991).
- 17) 土屋正彦, 大橋 守, 上野民夫: “質量分析法の新展開” p. 243 (1990) 東京化学同人.
- 18) 外海泰秀, 津村ゆかり, 中村優美子, 松木宏晃, 伊藤善志男: 衛生化学 **38**, 270~281 (1992).
- 19) Tsumura, Y., Matsuki, H., Tonogai, Y., Nakamura, Y., Kato, S., Ito, Y.: J. Food Protect. **56**, 437~440 (1993).
- 20) 外海泰秀, 長谷川ゆかり, 中村優美子, 柴田 正, 辻 澄子, 伊藤善志男, 加藤誠哉: 食衛誌. **32**, 328~335 (1991).