

# 農産物中13農薬の一斉分析法の検討

熊野 眞佐代・山之内公子・馬場 強三

## Simultaneous Determination Method on Analysis of 13 Pesticides in Agricultural Products

Masayo KUMANO, Kimiko YAMANOUCI, and Tsuyomi BABA

Keywords : pesticide residues, agricultural products, simultaneous determination method

キーワード : 残留農薬, 農産物, 一斉分析法

### はじめに

平成13年度は,全国的に検出される頻度が高い13種類の農薬について,農産物中の分析法を検討したので,その結果について報告する。

### 調査方法

#### 1 試料

県内保健所より搬入された14種類の農産物29検体で,内訳は県内産農産物25検体,輸入農産物4検体である。

詳細は次のとおりである。

#### (1) 県内産農産物

ばれいしょ4,トマト4,きゅうり2,ピワ2,キャベツ2,イチゴ3,なし1,メロン1,かき1,ぶどう1,みかん4

#### (2) 輸入農産物

中国産: 絹さや1,南アフリカ産: パプリカ1, グレープフルーツ1,アメリカ産: グレープフルーツ

#### 2 検査項目

① DEP ②チオメトン ③パラチオンメチル  
④イソフェンホス ⑤ホスメット ⑥TPN ⑦トリクロホスメチル ⑧フィプロニル ⑨イプロジオン ⑩アジンホスメチル ⑪キャプタン ⑫フォルペット ⑬ビフェントリンの13農薬

#### 1 分析方法

##### (1) 標準溶液による試験

① GPC における標準溶液の溶出フラクションの検討

標準溶液について,溶媒は酢酸エチル:シクロヘキサン(1:4)を用い,4ml/minの流速で,25mlずつ分取し,GPCにおける各fr(fr1~ fr10)毎の溶出率を調べた。

②未活性フロリジル(5g)による標準溶液の溶出フラクションの検討

溶媒の割合を次のように変えて,各fr毎の溶出率を調べた。(溶出液量は50ml)

5%エーテル・ヘキサン,15%エーテル・ヘキサン,50%エーテル・ヘキサン,10%アセトン・ヘキサン,30%アセトン・ヘキサン,50%アセトン・ヘキサン

##### (2) 実試料を用いた添加回収試験

①当所で実施している一斉分析法により回収実験をおこなった。測定機器および検査項目は次のとおりである。(表1に示す)

表1 一斉分析法における測定機器および検査項目

測定機器	検査項目
FPD	DEP,チオメトン,パラチオンメチル,イソフェンホス,ホスメット
ECD	キャプタン,フォルペット,ビフェントリン
FTD	TPN,トリクロホスメチル,フィプロニル,イプロジオン,アジンホスチル

##### ② 測定機器および検査項目の検討

実試料を用いた添加回収試験において,測定機器および検査項目について検討した。(表2に示す)

表2 測定機器および検査項目の検討

測定機器	検査項目
FPD	DEP,チオメトン,パラチオンメチル,イソフェンホス,ホスメット
ECD	TPN,キャプタン,ホルペット,ビフェントリン
FTD	トリクロホスメチル,フィプロニル,アジンホスメチル
HPLC	イプロジオン、その代謝物

## ③ 前処理時におけるリン酸の添加

TPN,キャプタン,ホルペット,ビフェントリンの前処理時にリン酸添加後,同時分析を検討した。

## 結果と考察

## 1 標準溶液による試験

(1) GPCにおける標準溶液の溶出フラクションの検討結果 (表3に示す)

## ① 有機リン系農薬 (5農薬)

fr3~ fr7までに溶出し,それぞれのトータルの溶出率は,DEPは58.7%,パラチオンメチルは57.4%,イソフェンホスは76.4%,ホスメットは117.4%であったが,チオメトンの溶出は0であった。

## ② 含窒素系農薬 (5農薬)

表3 GPCにおける標準農薬の溶出フラクション結果

(単位:%)

農薬名	fr1	fr2	fr3	fr4	fr5	fr6	fr7	fr8	fr9	fr10	total
有機リン系農薬											
DEP	-	-	-	8.6	50.1	-	-	-	-	-	58.7
チオメトン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
パラチオンメチル	-	-	-	43.4	14.0	tr	-	-	-	-	57.4
イソフェンホス	-	-	76.4	-	-	-	-	-	-	-	76.4
ホスメット	-	-	-	-	-	48.0	69.4	-	-	-	117.4
含窒素系農薬											
TPN	-	-	-	-	52.3	23.8	-	-	-	-	76.1
トリクロホスメチル	-	-	-	-	52.2	19.7	-	-	-	-	71.9
フィプロニル	-	-	69.9	-	-	-	-	-	-	-	69.9
イプロジオン	-	-	-	54.8	tr	-	-	-	-	-	54.8
アジンホスメチル	-	-	-	-	7.5	28.3	53.5	-	-	-	89.3
有機塩素系農薬											
キャプタン	-	-	-	-	65.8	-	-	-	-	-	65.8
ホルペット	-	-	-	-	18.5	49.7	-	-	-	-	68.2
ビフェントリン	-	-	99.5	-	-	-	-	-	-	-	99.5

fr3~ fr7までに溶出し,それぞれのトータルの溶出率はTPNは76.1%,トリクロホスは71.9%,フィプロニルは69.9%,イプロジオンは54.8%,アジンホスメチルは89.3%であった。

## ③ 有機塩素系農薬 (3農薬)

fr3~ fr6までに溶出し,それぞれのトータルの溶出率はキャプタンは65.8%,ホルペットは68.2%,ビフェントリンは99.5%であった。

(2) 未活性フロリジル(5g)による標準溶液の溶出フラクションの検討 (表4に示す)

## ① 有機リン系農薬 (5農薬)

fr1~ fr4までに溶出し,それぞれのトータルの溶出率は,DEPは143.0%,チオメトンは溶出0,パラチオンメチルは87.6%,イソフェンホスは97%,ホスメットは68.1%であった。

## ② 含窒素系農薬 (5農薬)

fr1~ fr4までに溶出し,それぞれのトータルの溶出率はTPNは78.2%,トリクロホスは100.5%,フィプロニルは84.1%,イプロジオンは59.0%,アジンホスメチルは70.7%であった。

## ③ 有機塩素系農薬 (3農薬)

fr1~ fr4までに溶出し、それぞれのトータルの溶出率はキャプタンは96.8%,ホルペットは

87.9%, ビフェントリンは105.7%であった。

表4 未活性フロリジルにおける溶出フラクション

農薬名	fr1 5%EH	fr2 15%EH	fr3 50%EH	fr4 10%AH	fr5 30%AH	fr6 50%AH	total
有機リン系農薬							
DEP	143.0	-	-	-	-	-	143.0
チオメトン	-	-	-	-	-	-	-
パラチオンメチル	30.8	56.8	-	-	-	-	87.6
イソフェンホス	85.9	5.8	-	-	-	-	91.7
ホスメット	-	-	-	68.1	-	-	68.1
含窒素系農薬							
TPN	43.4	34.8	-	-	-	-	78.2
トリクロホスメチル	100.5	-	-	-	-	-	100.5
フィプロニル	-	-	84.1	-	-	-	84.1
イプロジオン	-	-	13.7	45.3	-	-	59.0
アジンホスメチル	-	-	-	70.7	-	-	70.7
有機塩素系農薬							
キャプタン	-	-	89.7	7.1	-	-	96.8
ホルペット	-	66.6	11.3	-	-	-	87.9
ビフェントリン	105.7	-	-	-	-	-	105.7

注) E:エーテル、H:ヘキサン、A:アセトン

## 2 実試料を用いた添加回収試験

① 当所で実施している一斉分析法<sup>1)</sup>による回収実験結果は表5にしめすとおりである。また、検討後の回収率を表6に示す。

1) 一斉分析法および表3によるGPC溶出フラクションに基づき、回収実験を実施した結果、それぞれの回収率はDEPが23~ 35%,パラチオンメチル,イソフェンホス,ホスメットは72~ 150%の範囲であった。一方、チオメトンの回収率は0%で、表3に示したようにGPC溶出フラクションの回収率も0%であったことから、アセトニトリルで抽出する「穀類の分析法」<sup>1)</sup>を参考にし、チオメトンと他の農薬のDEP,パラチオンメチル,イソフェンホス,ホスメットの同時分析を検討した。

その結果、表6に示すとおり、チオメトンの回収率は、63%と良好ではなかったが、DEP,パラチオンメチル,イソフェンホス,ホスメットは100%~ 118%の回収率であった。

2) 一斉分析法でのTPNの回収率は0%であった。

TPNは試料の均一化に伴い、酵素により分解したものと考えられ<sup>2)</sup>、試料は磨砕均一化の際、りん酸を添加(pH1~ 2に保ちながら)することにより、分解は阻止されることが報告されている<sup>2)</sup>。

TPNはECDによる測定も可能であることから、りん酸を添加した後、キャプタン,フォルペット,ビフェントリンの同時分析を検討した。また、分析法は根本らの方法<sup>3)</sup>を参考にした。

表6に示すように、TPNの回収率は100%で、また、キャプタン,フォルペット,ビフェントリンも81%~ 94%の回収率であった。

3) イプロジオンはFTDでの回収率は39%~ 49%で、また、その代謝物のピークがブロードであったので、HPLCによる分析<sup>4)</sup>を行った。

表6に示すように、回収率はイプロジオンが94%、その代謝物は80%であった。

4) トリクロホスメチル,フィプロニル,アジンホスメチル

は従来の一斉分析法で,FTDで測定した結果,回収率は70%~ 95%であった。

表5 一斉分析法による回収実験 (単位:%)

農薬名	測定機器	きゅうり	びわ	ばれいしょ	トマト
DEP	FPD	35.4	23.2	-	-
チオトシ	〃	×	×	-	-
パラチオンメチル	〃	75.0	89.7	-	-
イソフェンホス	〃	72.4	90.6	-	-
ホスメット	〃	151.8	85.0	-	-
TPN	FTD	-	-	×	×
トリクロホスメチル	〃	-	-	73.0	70.8
フィプロニル	〃	-	-	75.0	80.0
イプロジオン	〃	-	-	49.0	39.0
アジンホスメチル	〃	-	-	95.0	81.0
キャプタン	ECD	87.9	-	101.9	-
ホルペット	〃	82.3	-	108.0	-
ピフエントリン	〃	70.0	-	101.3	-

× : 回収なし - : 実施していない

表6 検討後の回収率 (単位:%)

農薬名	測定機器	いちご	ばれいしょ	トマト
DEP	FPD	-	110	-
チオトシ	〃	-	63.0	-
パラチオンメチル	〃	-	109	-
イソフェンホス	〃	-	101	-
ホスメット	〃	-	118	-
TPN	ECD	-	100	100
キャプタン	〃	-	94.7	86.7
ホルペット	〃	-	81.4	89.2
ピフエントリン	〃	-	91.9	88.4
イプロジオン	HPLC	94.8	-	-
代謝物	〃	80.7	-	-
トリクロホスメチル	FTD	-	73.0	70.8
フィプロニル	〃	-	75.0	80.0
アジンホスメチル	〃	-	95.0	81.0

- : 実施していない

3. 13農薬について,検討した分析法により,搬入された農産物29検体について検査した結果,13農薬はすべて報告下限値(0.01 μg/g) 未満であった。

### ま と め

1. DEPほか12農薬について,分析法を検討した。  
DEP,チオトシ,パラチオンメチル,イソフェンホス,ホスメットの5農薬はアセトニトリルで抽出し,FPDで分析した結果,回収率は63%から118%であった。
2. TPN,キャプタン,ホルペット,ピフエントリンは抽出時リン酸を添加後,ECDで分析した結果,回収率は81%から100%であった。
3. イプロジオンおよびその代謝物はHPLCで分析した結果,回収率は94%,80%であった。
4. トリクロホスメチル,フィプロニル,アジンホスメチルは従来の一斉分析で分析した結果,回収率は70%から95%であった。
5. 搬入された農産物29検体中の13農薬はいずれも報告下限値未満であった。

### 参考文献

- 1) 本村 秀章,他:長崎県衛生公害研究所報,43, p35,(1997)
- 2) 後籐 真康,他:残留農薬分析法,ソフトサイエンス社,p196
- 3) 根本 了,他:農作物中の17種有機塩素系農薬及び9種ピレスロイド系農薬の同時分析法の検討,国立医薬品食品衛生研究所報,117,115~ 162,(1999)
- 2) 外海 泰秀,他: HPLC による青果物中残留農薬及びその代謝物の一斉分析法,食衛誌,39, No1, 13~ 25,(1998)