

## GPCによる食品中残留農薬一斉分析法の検討

山之内公子・川口治彦

Multi-Residue Determination of Pesticides in Foods  
by Gel Permeation Chromatography

Kimiko YAMANOUCHI and Haruhiko KAWAGUCHI

A method is described for the multi-residue determination of pesticides in foods. Residues are extracted from samples with ethyl acetate, and coextractives are removed by gel permeation chromatography. Analysis is performed by GC-ECD, GC-FPD, GC-FTD. The method was evaluated for 105 pesticides by tomato, spinach, and potato.

The method gave acceptable performance for analysis of 105 pesticides.

Key words: pesticide residues, foods, multi-residue determination, gel permeation chromatography

キーワード：残留農薬、食品、一斉分析法、ゲル浸透クロマトグラフィー

## はじめに

旧来、食品中の農薬残留基準は 26 農薬に対し設定されていたが、平成 4 年 10 月に 34 農薬の残留基準が設定されて以来、大幅に増加し、現在では 199 農薬に基準が設定されている。基準設定に伴って示された分析法は、多岐にわたっており、限られた時間、労力で非常に多くの残留農薬の分析を行うことは困難である。

そこで、当所においても平成 5 年から多成分を同時に分析できる一斉分析法の検討を行っているところである。

今回、GPC クリーンアップシステムを導入し、効率化を図ったので報告する。

## 実験方法

分析法の検討にあたっては、平成 9 年 4 月に厚生省より通知された残留農薬迅速分析法<sup>1)</sup>を参考として、図 1 に示す方法で行った。

## 1. 試料

添加回収実験にはトマト、ほうれん草、ばれいしょの市販品を使用した。

## 2. 試薬および標準品

アセトン、酢酸エチル、ヘキサン、ジエチルエ

ーテル、無水硫酸ナトリウムは、残留農薬分析用、シクロヘキサンは HPLC 用を用いた。

標準溶液は原則として 200ppm アセトン溶液を作成し、用時アセトンで希釈して調製した。GPC 添加回収用標準溶液は酢酸エチル：シクロヘキサン (1:4, V/V) で希釈し用いた。

検査対象農薬は、有機リン系農薬 38 種、有機窒素系農薬 38 種、および有機塩素系農薬 29 種とした。(表 1)<sup>2)</sup>

3. GPC クリーンアップシステムの概要  
液体クロマト用ポンプ：

島津(株) LC-10ATVP

カラム：CLNpak EV-2000

(20mm × 300mm)

ガードカラム：EV-G (20mm × 100mm)

メーカー：昭和電工 (Shodex)

移動相：酢酸エチル：シクロヘキサン (1:4)

流速：4 ml/min

## 4. GC 測定条件

GC による測定は、表 2 に示す条件により行った。<sup>2)</sup>

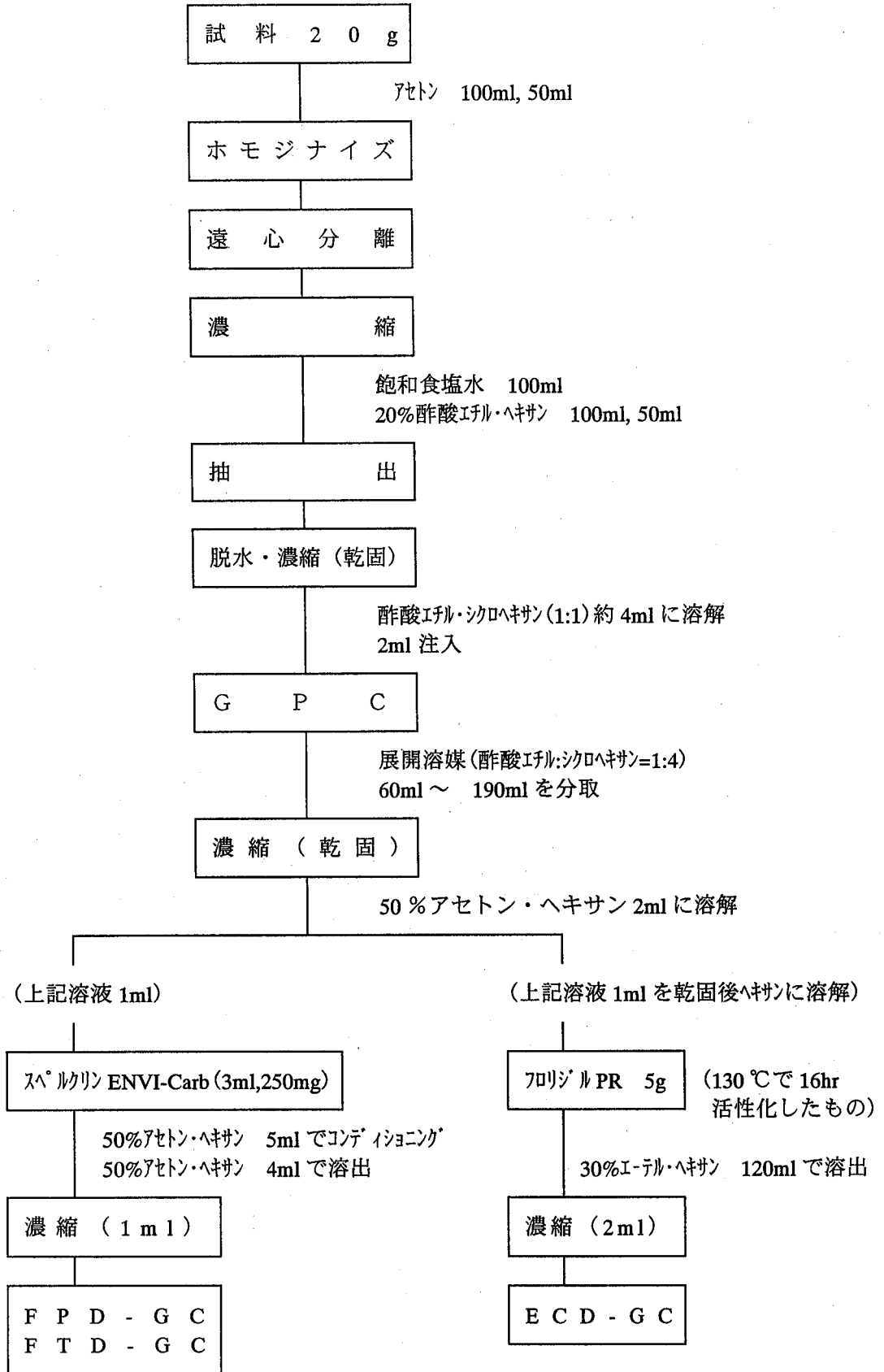


図1. 食品中の残留農薬分析法

表1. 検査対象農薬

有機リン系農薬 (FPD-GC) : 38 種

ジクロルボス, ジメトエト, ダイアジノン, IBP, クロルピリホスメチル, フェントロチオン, クロルピリホス, フェントエト, メチダチオン  
 プロチオホス, イソキサチオン, イチオン, EPN, ホサロン, メタクリホス, エトプロホス, サリチオン, テルブホス, エトリムホス, ホルモチオン  
 ピリミホスメチル, マラソン, ジメチルピリンホス, キナルホス, プロパホス, テトラクロピリンホス, プタミホス, プロフェノホス, トリアゾホス  
 エドイアンホス, ピリダフェンチオン, ナレット, シアノホス, ジクロフェンチオン, フェンチオン, クロルフェンピリンホス, フェンスルホチオン  
 シアノフェンホス

有機窒素系農薬 (FTD-GC) : 38 種

イソプロカルブ, フェノプロカルブ, クロプロプロファミ, ピロキノン, エスプロカルブ, ベンテイメタリン, プレチラクロール, フェンプロパトリン  
 レナシル, ピリダベン, ピンクローリン, ジエトフェンカルブ, トリアジメホス, トリアジメノール, フルトラニル, ミクロプロタニル, メプロニル  
 メフェサセト, ビテルタノール, ベンダイオカルブ, メチオカルブ, プロピコナゾール, キシリカルブ, トリフルリン, シマジン, アラクロール  
 パクロプロトザール, フルシラザール, テニコロール, テアフェンピラト, プロボキサ, プロメトリン, メトラクロール, ジメタメトリン  
 ジメピペレート, プロプロフェジン, オキサジキシル, フェナリル

有機塩素系農薬 (ECD-GC) : 29 種

BHC, DDT, アルドリノ, エントリン, ジクロルアノド, ジコホール, デイルトリン, シハロトリン, シフルトリン, シペルメトリン  
 テフルトリン, デルタメトリン, フェンバレート, フルシトリン, フルハリン, ヘルメトリン, クロルフェンソ, エントスルファン  
 テトラジホ, ヘクタクロル, ヘクタクロルエボキサト, プロシミドン, プロピザミト, クロルフェネトール, クロルプロピレート  
 プロモプロピレート, ジクロベンゾフェン, ハルフェンプロックス, トラロメトリン

表2. 各GCにおける測定条件

(FPD-GC)

カラム: DB-5 (φ 0.32mm × 30m)

カラム温度: 100 °C (2min) → 20 °C/min → 190 °C (10min) → 3 °C/min → 220 °C (0min) → 20 °C/min → 280 °C (10min)

注入口温度: 200 °C

検出器温度: 280 °C

(FTD-GC)

カラム: DB-5 (φ 0.32mm × 30m)

カラム温度: 100 °C (2min) → 20 °C/min → 190 °C (5min) → 5 °C/min → 220 °C (0min) → 20 °C/min → 280 °C (10min)

注入口温度: 200 °C

検出器温度: 280 °C

(ECD-GC)

カラム: OV-17 (φ 3mm × 1.5m, 80 ~ 100 ムッシュ)

カラム温度: 240 °C (25min) → 10 °C/min → 280 °C (10min)

注入口温度: 200 °C

検出器温度: 290 °C

表3. GPC溶出容量及び回収率

農薬名	溶出容量(ml)	(%)			
		GPC	トマト	ほうれん草	ばれいしょ
BHC	110~130	100.0	87.5	86.5	80.0
DDT	80~100	107.2	79.0	76.1	75.0
EPN	90~110	100.6	78.9	78.7	75.7
IBP	110~130	103.0	81.2	106.3	93.0
アラクロール	110~130	75.8	88.5	78.9	73.5
アルドリシ	80~100	101.0	77.8	97.8	87.0
イソキサチオン	100~120	104.1	82.9	96.4	94.1
イソプロカルブ	160~180	94.3	106.5	109.6	89.1
エスプロカルブ	110~130	97.0	98.7	114.6	79.2
エチオン	85~110	103.9	85.1	96.4	84.7
エディフェンホス	100~120	107.1	75.9	83.9	107.4
エトプロホス	110~130	105.4	118.8	106.0	88.0
エトリムホス	110~130	102.0	114.6	123.7	83.9
エンドスルファン	80~100	81.8	69.4	78.0	76.0
エンドスルファン・スルホン	80~100	114.4	112.9	101.0	75.3
エンドリン	90~110	108.8	82.4	103.0	86.3
オキサジキシル	110~130	100.6	75.6	71.8	90.8
キシリカルブ	160~180	82.3	77.9	102.1	94.3
キナルホス	110~130	104.0	118.7	100.8	86.8
クロルピリホス	80~100	107.8	83.9	97.2	85.7
クロルピリホスメチル	100~120	105.6	84.5	98.9	83.7
クロルフェネトール	110~130	100.0	90.4	95.0	86.8
クロルフェンゾン	100~130	113.3	76.0	92.3	97.1
クロルフェンビホス	90~110	106.4	92.1	103.6	81.3
クロルプロピレート	85~100	109.4	106.3	101.0	100.0
クロプロファミ	120~150	116.0	107.0	128.2	102.4
サリチオン	120~150	108.4	131.4	70.1	101.7
シアノフェンホス	100~130	106.7	98.0	117.3	79.4
シアノホス	110~130	106.5	100.3	110.3	84.5
ジエトフェンカルブ	110~130	116.7	91.8	77.1	107.0
ジクロフェンチオン	100~120	96.3	84.3	97.2	72.2
ジクロフルアニド	85~100	97.0	77.7	87.0	96.0
ジクロルボス	120~150	94.8	73.5	78.8	71.0
ジコホール	80~90	101.3	100.0	96.7	95.4
シハロリン	70~80	92.3	99.5	79.1	94.7
シフルトリン	70~90	91.2	78.2	98.6	82.5
シペルメトリン	70~90	98.0	96.6	76.3	97.1
シマジシ	130~160	110.9	96.2	98.4	94.8
ジメタメトリン	110~130	89.5	89.6	73.0	79.3
ジメチルピホス	90~110	105.2	109.8	105.4	93.0
ジメトエート	110~130	101.5	70.0	77.8	54.6
ジメピペレート	110~130	93.4	107.3	88.4	76.1
ダイアジシ	100~130	103.5	83.0	97.9	86.2
ディルドリン	90~110	100.3	97.0	78.0	82.5
テトラクロロピホス	85~100	101.6	109.8	108.2	93.1
テトラジシ	85~100	91.4	78.2	70.4	93.0
テニルクロル	110~120	80.5	103.6	71.2	72.1
テブフェンピラド	90~110	109.5	74.6	85.7	86.3
テフルトリン	70~80	102.0	91.9	73.3	93.6
デルタメトリン	65~80	93.1	81.4	92.0	73.0
テルブホス	110~130	85.7	80.2	85.3	77.0
トラロメトリン	65~80	115.0	109.6	102.2	93.3
トリアジメノール	110~130	98.6	102.2	104.2	106.4
トリアジメホス	110~130	92.2	93.8	75.8	101.6
トリアゾホス	100~120	101.9	75.0	87.2	96.9

表3. GPC溶出容量及び回収率

農薬名	溶出容量(ml)	(%)			
		GPC	トマト	ほうれん草	ばれいしょ
トリフルラリン	80~100	80.1	79.6	73.8	76.4
ナレド	100~120	93.7	107.2	81.8	74.7
パクロブトラゾール	110~130	76.8	74.4	74.8	77.1
ハロフェンブロックス	70~80	102.0	88.3	81.5	98.0
ビテルタノール	80~100	94.8	82.8	93.7	83.3
ピリダフェンチオン	90~120	113.9	80.3	87.5	88.1
ピリダベン	85~100	95.7	104.0	82.5	96.5
ピリミホスメチル	100~130	109.9	108.0	119.4	82.7
ピロキノ	160~180	97.7	90.0	115.0	111.1
ピンクロゾリン	110~130	103.1	77.4	90.5	79.9
フェナリモル	90~110	101.2	97.3	103.6	72.9
フェニトロチオン	110~130	108.4	83.8	98.8	89.8
フェノブカルブ	130~160	85.2	102.9	102.0	84.6
フェンスルホチオン	100~130	106.9	103.3	76.8	92.7
フェンチオン	110~130	91.9	70.2	71.6	75.9
フェントエート	100~120	111.5	87.2	100.7	86.1
フェンバレレート	80~100	104.0	105.6	96.5	85.3
フェンプロパトリン	80~110	91.0	93.5	95.9	103.1
ブタミホス	85~100	98.7	107.5	117.9	80.9
ブプロフェジン	100~130	98.1	106.0	86.4	95.6
フルシトリネート	70~100	99.3	78.6	78.4	94.6
フルシラゾール	100~120	87.0	71.6	80.1	83.4
フルトラニル	85~100	117.6	94.4	101.0	102.9
フルバリネート	65~80	98.4	78.4	78.3	75.7
プレチラクロール	100~120	97.3	68.6	70.6	90.5
プロシミドン	110~130	101.2	115.5	88.1	79.0
プロチオホス	80~100	108.6	83.9	94.6	84.7
プロパホス	100~130	95.4	71.0	85.4	105.3
プロピコナゾール	90~110	99.7	82.6	79.3	103.7
プロピザミド	110~130	95.5	83.1	90.4	85.0
プロフェノホス	90~110	102.7	100.4	104.4	89.4
プロボキサール	130~160	109.4	78.1	107.3	78.3
プロメトリン	120~150	95.0	84.2	82.8	85.0
プロモプロピレート	85~120	115.7	107.5	104.2	94.7
ヘブタクロル	85~100	100.6	87.9	73.3	92.1
ヘブタクロルエポキシド	85~100	99.8	75.4	76.0	76.4
ペルメトリン	85~90	104.9	71.8	100.0	90.0
ベンダイオカルブ	120~150	89.5	93.3	93.4	76.1
ペンディメタリン	110~130	96.0	104.0	107.3	76.7
ホサロン	90~110	89.2	86.3	83.3	80.1
ホルモチオン	110~130	111.4	79.0	89.1	82.3
マラソン	80~100	106.5	106.5	108.6	91.2
ミクロブタニル	110~130	110.1	108.9	106.9	79.3
メタクリホス	110~130	97.5	114.0	101.7	76.6
メチオカルブ	120~150	100.5	78.9	115.1	85.6
メチダチオン	110~130	104.2	75.0	73.6	74.5
メトラクロール	110~130	103.1	86.5	84.4	106.0
メフェナセツト	110~130	97.3	121.6	102.0	102.9
メプロニル	130~160	118.8	94.0	106.3	76.3
レナシル	110~130	97.7	109.2	103.0	115.0

## 結果及び考察

### 1. GPCによる精製

GPCの移動相としては、これまで主としてジクロロメタンとシクロヘキサンの混合溶媒が用いられてきたが、ジクロロメタンは排水基準が設定されるなど、使用が規制されることから排除の方向にある。

また、ハードゲルの充填カラムである CLN pak カラムの場合、酢酸エチルあるいはアセトンとシクロヘキサンとの混合溶媒の使用が可能であり、そのうち酢酸エチル：シクロヘキサン（1：4）が最も精製効果がよいことが報告されている。<sup>3)</sup>そこで、本試験においてもこの比率のものをを用い、次の方法で各農薬の溶出容量の測定を行い、分取範囲を決定した。

#### 1) 溶出容量

供試農薬はそれぞれ表3に示す濃度を用い、溶出液5 ml ずつの画分を分取し検討した。

表3にGPCカラムからの農薬の溶出分画と、カラム回収率を示す。

その結果、分子量の大きい脂質、色素等は、40ml～70ml の間に溶出し、農薬については、分子量の一番大きいトラロメトリンが、65ml から溶出し、分子量の一番小さいピロキノンが 160ml～180ml の間に溶出するので、60ml～190ml を分取することにした。

カラムからの回収率は、すべての農薬について、回収率70%以上であった。

#### 2) 色素の除去

農作物のGPC精製において60ml から分取すると、色素除去は必ずしも十分ではなかったが、次の追加精製に用いる ENVI-Carb カラム及びフロリジルカラムによって、ほぼ無色透明になり、肉眼で観察できる色素はほとんど除去することができた。

### 2. 農産物への添加回収実験

トマト、ほうれん草、ばれいしょを用いて添加回収実験を行った。結果については表3に示すとおりである。すべての農薬について回収率70%以上と良好な回収率を得た。一部回収率の高いものも認められたが、残留モニタリングのスクリーニングとしては有用であると思われる。

### 3. 平成11年度検査結果

平成11年度は県内産農産物（ばれいしょ、ト

マト、アスパラガス、びわ、にんじん、きゅうり、いちご、みかん、はくさい）25検体について検査した結果、表1に示す検査対象農薬の基準値以下であった。

## まとめ

GPCクリーンアップシステムを導入するに当たり、105農薬について溶出容量、カラム回収率を検討した結果、適用できることを確認した。また、3種類の農産物について添加回収実験を行った結果、105農薬についてほぼ70%以上の回収率を得ることができた。

以上のことから、GPCクリーンアップシステムを使って夜間に自動運転することにより残留農薬検査の効率化、迅速化が図れることになった。

今後は、残留基準値が設定されている農薬で、今回検討しなかった農薬についても更に検討を進めていきたい。

## 参考文献

- 1) 厚生省生活衛生局通知，衛化第43号，平成9年4月8日
- 2) 本村秀章，他：長崎県衛生公害研究所報，43，33～37，（1997）
- 3) 起橋雅浩，尾花裕孝，堀 伸二郎：食衛誌，38，16～21（1997）