

農薬の迅速分析法への適用性の検討 (第II報)

— 有機リン系農薬 —

遠藤 幸男, 保坂 久義, 宮本 文夫, 佐伯 政信

Application of Rapid Determination of Pesticides (Part II)

— Organophosphorus Pesticides —

Yukio ENDOU, Hisayoshi HOSAKA, Fumio MIYAMOTO
and Masanobu SAEKI

I はじめに

残留農薬迅速分析法 (以下, 迅速分析法) への127種農薬の適用性について有機塩素系及びピレスロイド系農薬は前報¹⁾により報告した。

今回著者らは, 10種類の代表的農作物を用い, 42種の有機リン系農薬 (異性体を含む) についてガスクロマトグラフ質量分析計 (以下GC/MS) -SIM 法を用いて迅速分析法が適用可能か検討したのでその結果を報告する。

II 実験方法

1. 農薬標準品

林純薬(株), 和光純薬(株)及び関東化学(株)製を用いた。

標準溶液は各農薬1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 液を調製し, 分離可能な農薬を混合して各農薬濃度が1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のアセトン溶液を調製した。

分析対象農薬は表1-1~1-3を参照。

2. 試薬

酢酸エチル, シクロヘキサン, アセトン, エチルエーテル及びn-ヘキサンは残留農薬試験用を用いた。ケイソウ土カラムはケムエルトCE1020 (Varian社製, 容量20ml用), ミニカラムはSep-pak-Plus (Waters社製) のシリカゲル (充填剤910mg) を用いた。その他は試薬特級を用いた。

3. 装置

GC/MS: QP-5000 (株島津製作所製), カラム: DB-5 Ms, 0.25mmi. d. \times 30M (J & W社製), 炎光光度型検出器 (リン用干渉フィルター, 波長526nm) 付きガスクロマトグラフ (以下FPD), トリクロロホン測定用: GC-14A (株島津製作所製), カラム: DB-5, 0.53mmi. d. \times 30M (J & W社製), ゲル浸透クロマトグラフィ (以下GPC): 日本分光製フラクションコネクター付, GPCカラム: Envirosep-ABC 21.2mmi. d. \times 350mm, ガードカラム: Envirosep-ABC21.2mmi. d. \times 60mm, ホモジナイザー: ULUTRA-TORRX T-25

4. 操作条件

GPC; 移動相: 酢酸エチル/シクロヘキサン (1:1), 流量: 5 ml/min, 分取分画: 65~145ml

GC/MS; キャリヤーガス: ヘリウム, 流量: 0.8ml/min 気化室温度: 250°C, インターフェース温度: 280°C, カラム昇温: 50°C (2 min) - 20°C/min - 150°C (1 min) - 5°C/min - 250°C (1 min) - 10°C/min - 300°C (6 min), 注入法: スプリットレス, 定量条件: 内部標準法 (アントラセン d10, ビレン d10), SIM法

なお, トリクロロホンについてはGC/MSでは測定できなかったためFPDにより以下の条件で測定した。気化室温度: 260°C, 検出器温度: 280°C, AUX温度: 250°C, カラム昇温: 60°C (2 min) - 20°C/min - 20°C/min - 190°C (1 min) - 20°C/min - 280°C (10min), 注入法: スプリットレス

5. 試験操作

迅速分析法に従い, 有機リン系農薬分析を行った。概要を図1に示す。

農薬標準は3グループに分けた。GC/MS-SIM法での測定イオン及びリテンションタイムを表1-1~1-3に示す。

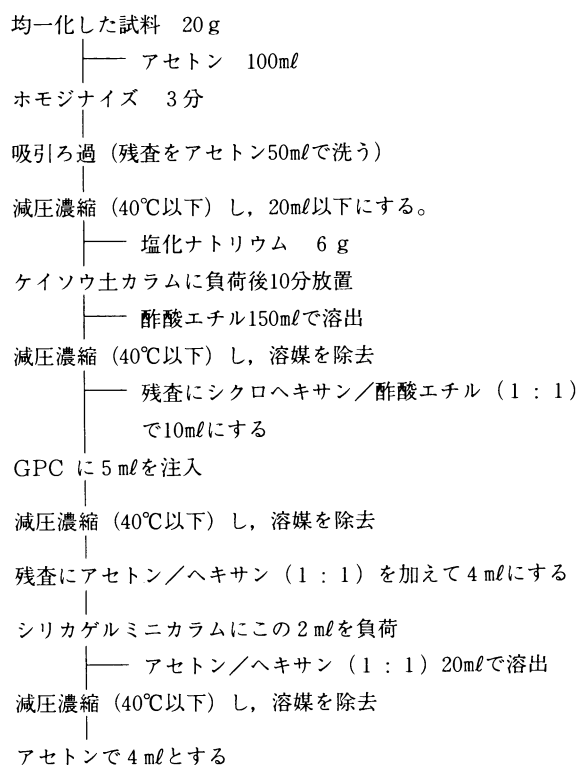


図1 有機リン系農薬フローシート

6. 添加回収試験

千葉県内で流通している玄米、レモン、バナナ、かぶ、はくさい、かんしょ、きゅうり、レタス、トマト、ピーマンの10種類の

農作物で検討農薬が不検出のものを用いた。

各農作物について1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ となるように混合標準液を添加した。それぞれの農作物に対し、3試行で行った。

表1-1 混合-1のGC/MS-SIM法でのリテンションタイム及び測定イオン

農薬名	R. T	M/Z	農薬名	R. T	M/Z
ピレン (IS-1)	16.7	188	フェンチオン	20.3	278, 109
アントラセン (IS-2)	22.8	212	パラチオン	20.4	109, 97, 291
エトプロホス	13.9	158, 98	ホスチアゼート	21.0	97, 195
テルブホス	16.5	57, 231	β -CVP	21.9	267, 323
ジクロフェンチオン	18.3	97, 223, 279	キナルホス	22.0	146, 157
メチルパラチオン	18.6	109, 125, 263	バミドチオン	22.7	87, 145
トルクロホスメチル	18.8	265, 267	フェンスルホチオン	25.1	293, 156
ピリミホスメチル	19.7	290, 276	EPN	28.5	157, 169
E-ジメチルビンホス	19.9	109, 295	ホサロン	29.8	182, 121

表1-2 混合-2のGC/MS-SIM法でのリテンションタイム及び測定イオン

農薬名	R. T	M/Z	農薬名	R. T	M/Z
ピレン (IS-1)	16.7	188	マラチオン	20.1	127, 173
アントラセン (IS-2)	22.8	212	クロロピリホス	20.4	196, 314
ジクロロホス	8.2	109	イソフェンホスオキソン	20.7	201, 229
カズサホス	14.9	159, 158	α -CVP	21.5	267, 323
エトリムホス	17.5	181, 292	ブタミホス	23.3	200, 286
フェニトロチオン	19.6	125, 277	エディフェンホス	23.3	109, 173

表1-3 混合-3のGC/MS-SIM法でのリテンションタイム及び測定イオン

農薬名	R. T	M/Z	農薬名	R. T	M/Z
ピレン (IS-1)	16.7	188	ピリミホスエチル	21.3	318, 333
アントラセン (IS-2)	22.8	212	イソフェンホス	21.9	58, 213
メタミドホス	8.0	94, 141	フェントエート	22.3	121, 274
アセフェート	10.5	136, 94	メチダチオン	22.5	145, 85
チオメトン	15.3	88, 125	プロチオホス	23.6	113, 309
ジメトエート	15.6	87, 125	イソキサチオン	24.5	105, 177
ダイアジノン	17.0	179, 137	エチオン	25.5	231, 97
クロロピリホスメチル	18.6	286, 288	ピラクロホス	31.2	194, 360
Z-ジメチルビンホス	20.4	109, 295			

III 結果及び考察

1. GC/MS-SIM法での各農薬標準の分析について

GC/MS-SIM法での検討対象農薬の分離及び定量性については良好であった。

2. 各操作での検討対象農薬の回収率

各操作での検討対象農薬の回収率を表2に示す。

なお、回収試験に用いた各操作での検討対象農薬濃度は1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ で行った。

1) ケイソウ土カラムからの回収率

ケイソウ土カラムの操作法については前報¹⁾で報告したとおり行った。

減圧濃縮時に酸化しやすいとされるチオメトン²³⁾は回収率が低く、アセフェートはカラムからのマトリックスの影響と考えられ

るが190.8%の回収率となった。メタミドホス、フェンスルホチオンについてもカラムからの影響がプラスに作用していると思われる。その他の農薬は概ね良好な結果であった。

2) GPCの回収率

大部分の農薬において良好な結果であったが、アセフェートについては229.4%の回収率を示した。

3) シリカゲルミニカラムの回収率

ジクロロホス59.6%、チオメトン36.8%と回収率が低かった。その他は良好な結果であった。

3. 添加回収試験

各農作物からの有機リン系農薬の添加回収率及び変動係数を表3-1~3-2に示した。

農作物にみると、玄米でプロチオホスとフェンスルホチオンが妨害により定量不能であったが、その他については特に妨害は認

表2 残留農薬迅速分析法による各行程での回収率

農 薬 名	ケイソウ土 カラム	GPC	シリカゲル ミニカラム	農 薬 名	ケイソウ土 カラム	GPC	シリカゲル ミニカラム
α-CVP	86.8	74.5	101.0	チオメトン	36.8	106.7	56.1
β-CVP	95.2	67.5	99.3	テルブホス	68.8	112.3	71.4
EPN	96.9	105.7	97.2	トリクロロホン	87.5	100.9	111.5
アセフェート	190.8	229.4	115.7	トリクロホスメチル	81.7	108.5	88.5
イソキサチオン	68.4	82.1	96.9	バミドチオン	126.7	60.7	113.8
イソフェンホス	89.6	85.8	95.5	パラチオン	92.9	94.9	93.8
イソフェンホスオキシソ	123.5	99.2	108.9	パラチオンメチル	94.0	83.6	94.5
エチオン	99.0	75.8	94.2	ピラクロホス	106.9	123.7	111.1
エディフェンホス	102.2	100.6	103.9	ピリミホスエチル	96.7	72.0	94.6
エトプロホス	118.9	108.6	83.0	ピリミホスメチル	91.9	75.7	90.6
エトリムホス	86.5	120.8	90.2	フェントロチオン	96.5	92.2	101.8
カズサホス	89.3	90.3	82.4	フェンスルホチオン	143.1	109.3	115.2
キナルホス	94.4	96.5	97.4	フェンチオン	80.2	101.2	94.7
クロロピリホス	86.0	99.7	95.5	フェントエート	95.2	97.2	93.6
クロロピリホスメチル	83.6	109.2	90.6	ブタミホス	97.7	65.2	100.5
ジクロフェンチオン	64.2	96.1	81.4	プロチオホス	90.7	96.7	98.4
ジクロロホス	84.9	104.5	59.6	ホサロン	102.7	115.7	107.7
E-ジメチルビンホス	106.9	100.8	107.7	ホスチアゼート	110.0	99.0	113.5
Z-ジメチルビンホス	111.4	101.8	111.2	マラチオン	99.8	122.9	101.4
ジメトエート	110.9	97.7	107.6	メタミドホス	131.0	109.6	131.6
ダイアジノン	82.4	72.3	95.6	メチダチオン	105.3	72.5	100.6

められなかった。レモンからの回収率は0.0~69.9%の農薬が15種類であった。レモンはpH調整を行わなかった事及び濃縮後の残査を溶媒で溶解する際に不溶成分が多く残った事が原因と考えられる。バナナ、かぶ、はくさい、きゅうりで回収率が120%を超えるものが多かった。

その他の農作物については概ね良好な回収率が得られた。

農薬別では、回収率が悪いものはジクロロホスが10農作物で10~60%であった。シリカゲルミニカラムからの回収率が悪いと推測される。チオメトンについてはバナナ以外の9農作物では0~48%であった。テルブホスも同様に濃縮時の影響等により70%以下が8農作物であった。フェンチオンについても6農作物で18.8~65.2%だった。バミドチオンは玄米、かんしょ、レモンから回収されなかった。

回収率が高い農薬は、ピラクロホスの8農作物で122~197%、ホサロンの7農作物で131~155%、エディフェンホスの6農作物で134~191%、イソキサチオン、イソフェンホスオキシソ、ホスチアゼート、エチオン、メチダチオンが5農作物で120~160%であった。今回、精製操作がシリカゲルミニカラムだけのため農作物由来のマトリックスが多く、影響を受ける農薬があり、そのため高い回収率を示したものがあつたと思われる。

IV まとめ

各操作行程からの回収についてはチオメトンを除き、ほぼ満足のいく結果が得られた。添加回収試験では120%を大きく越える回収率を示す農薬が多かった。有機リン系農薬については、精製法の追加または変更等の検討が必要である。GC/MSを用いた定量については、前報¹⁾同様測定感度を上げる工夫をしないと本分析法では検出限界濃度を定量することが出来ない。今回の結果からは、農作物ではレモン、また農薬ではチオメトン及び一部でジクロロホス、バミドチオンに適用出来ないが、その他については定性スクリーニング分析法として有用である事がわかつた。

V 文献

- 1) 遠藤幸男, 保坂久義, 宮本文夫, 佐伯政信 (1998): 農薬の迅速分析法への適用性の検討 (第I報) -有機塩素系農薬-
- 2) 残留農薬迅速分析法開発検討委員会 (1997): 残留農薬迅速分析法の解説(1), 食品衛生研究, Vol147, No.5
- 3) 残留農薬迅速分析法開発検討委員会 (1997): 残留農薬迅速分析法の解説(2), 食品衛生研究, Vol147, No.6

表3-1 有機リン系農薬の農作物からの回収率 (平均%及びCV%)

(n=3)

農薬名	玄米		レモン		バナナ		かぶ		はくさい	
	平均	CV	平均	CV	平均	CV	平均	CV	平均	CV
α-CVP	82.2	1.7	64.5	32.7	105.3	37.2	139.4	7.1	145.3	13.0
β-CVP	83.4	4.1	70.7	24.2	115.0	1.9	128.1	9.6	105.6	26.7
EPN	93.7	2.4	87.7	21.5	148.7	6.4	133.8	5.6	92.3	24.5
アセフエート	85.0	4.5	0.0	—	90.6	20.1	60.5	8.4	133.4	15.4
イソキサチオン	96.9	0.8	127.8	26.1	91.1	12.7	114.9	12.9	146.9	18.9
イソフェンホス	97.9	0.2	101.4	26.7	86.9	8.7	108.9	14.1	129.5	28.6
イソフェンホスオキソン	74.6	4.0	69.3	53.4	169.4	40.1	168.3	6.6	139.3	29.0
エチオン	101.2	2.4	134.5	25.5	89.7	11.4	96.5	24.0	145.0	28.1
エディフェンホス	82.8	4.6	100.6	45.2	183.3	36.6	191.9	9.5	185.7	15.8
エトプロホス	83.7	5.0	69.9	18.9	100.4	1.0	101.0	8.1	90.5	26.3
エトリムホス	90.6	3.9	71.6	31.7	99.1	41.1	100.4	3.4	107.2	11.9
カズサホス	81.7	5.3	65.1	30.3	91.9	36.9	116.3	4.4	107.2	7.5
キナルホス	88.6	2.8	70.0	19.6	104.5	1.2	121.0	4.1	95.7	27.4
クロロピリホス	77.8	4.4	71.9	16.3	100.9	35.0	95.4	4.8	113.7	12.4
クロロピリホスメチル	95.7	2.9	96.0	23.8	86.4	5.7	89.3	21.7	106.4	18.5
ジクロフェンチオン	82.3	4.5	78.9	22.1	100.4	2.4	93.8	6.2	82.3	26.7
ジクロロホス	57.1	16.0	34.4	81.6	56.5	59.9	10.6	30.1	34.8	61.5
E-ジメチルピンホス	75.9	3.0	77.3	21.4	104.1	7.9	121.0	3.4	92.3	20.2
Z-ジメチルピンホス	89.6	4.0	86.9	31.3	88.3	7.8	126.8	10.7	153.2	18.7
ジメトエート	92.3	2.3	81.3	49.2	84.0	9.3	107.1	9.9	121.7	21.8
ダイアジノン	93.7	1.8	73.2	38.3	83.7	4.6	73.2	16.7	99.1	23.3
チオメトン	23.5	26.4	16.8	38.5	73.4	9.1	8.4	173.2	0.0	—
テルブホス	66.3	1.8	69.6	33.2	89.0	8.4	77.1	15.4	66.4	29.3
トリクロロホン	116.8	16.6	63.7	45.7	71.7	5.5	73.1	12.8	84.0	26.7
トリクロホスメチル	78.6	7.8	66.6	18.9	100.0	2.6	93.0	6.0	80.4	27.0
バミドチオン	*	—	0.0	—	101.3	12.6	126.3	16.4	110.7	9.7
パラチオン	84.2	4.2	87.9	23.0	126.8	1.9	128.8	1.7	94.5	24.5
パラチオンメチル	83.6	5.1	80.0	24.1	117.7	7.6	119.5	4.0	90.9	29.2
ピラクロホス	94.7	1.7	167.5	44.2	98.0	21.6	129.6	8.1	138.4	23.3
ピリミホスエチル	90.1	7.9	77.8	45.9	83.7	10.5	87.3	18.9	155.5	32.5
ピリミホスメチル	81.3	2.7	37.4	41.0	104.3	2.9	117.6	2.8	80.6	23.9
フェントロチオン	92.2	7.1	81.3	39.6	141.6	50.0	122.3	7.9	108.3	14.3
フェンスルホチオン	*	—	61.6	29.7	111.9	5.7	167.5	15.7	87.8	10.4
フェンチオン	56.0	0.6	39.2	13.6	95.2	4.3	97.5	0.8	65.2	28.3
フェントエート	96.3	3.0	79.5	24.1	84.1	6.4	98.2	1.3	90.5	10.6
ブタミホス	72.3	2.4	79.0	20.6	187.0	76.9	87.8	13.3	102.6	15.3
プロチオホス	*	—	94.5	14.5	85.1	11.2	95.0	10.6	147.2	27.6
ホサロン	96.4	1.9	115.6	29.8	159.3	5.4	155.0	10.8	110.0	27.2
ホスチアゼート	85.6	1.7	107.2	32.0	138.1	1.6	154.5	16.3	116.5	17.0
マラチオン	75.9	4.5	75.7	29.3	110.2	25.6	150.2	4.9	129.7	15.6
メタミドホス	96.3	4.9	68.4	13.2	89.4	6.8	72.9	8.3	125.6	13.7
メチダチオン	97.0	5.1	112.8	32.9	83.8	5.9	124.3	9.6	155.8	22.0

*は測定不能

表3-2 有機リン系農薬の農作物からの回収率(平均%及びCV%)

(n=3)

農薬名	かんしょ		きゅうり		レタス		トマト		ピーマン	
	平均	CV	平均	CV	平均	CV	平均	CV	平均	CV
α-CVP	99.3	3.1	90.1	4.4	85.7	5.6	89.9	7.1	88.8	11.1
β-CVP	102.9	2.7	92.6	4.7	99.5	5.0	99.4	5.4	93.6	3.9
EPN	115.7	10.6	115.3	8.2	117.0	8.6	123.0	7.4	118.9	10.0
アセフェート	96.2	1.9	128.7	19.5	0.0	—	123.9	2.4	102.9	10.1
イソキサチオン	111.8	5.9	159.6	13.7	121.0	17.2	94.0	3.5	140.3	3.1
イソフェンホス	101.7	1.4	123.6	16.5	103.1	7.5	95.0	2.9	108.4	6.8
イソフェンホスオキソン	97.9	1.9	125.9	4.0	106.7	7.1	167.9	22.0	112.7	10.5
エチオン	114.6	5.0	144.3	15.8	130.2	10.0	96.3	1.6	138.4	4.4
エディフェンホス	106.5	5.7	139.0	2.6	117.5	4.3	140.1	17.3	134.9	10.8
エトプロホス	90.4	9.0	82.4	3.5	81.4	4.6	87.8	1.8	86.6	9.3
エトリムホス	82.5	11.1	95.1	1.1	77.9	5.9	97.5	12.0	93.3	20.1
カズサホス	89.3	7.6	88.0	3.3	72.3	6.1	99.9	16.7	87.8	14.7
キナルホス	95.7	4.3	100.5	5.5	96.0	4.2	96.7	7.0	90.4	5.9
クロロピリホス	97.6	1.6	92.8	6.8	84.2	1.5	103.2	17.4	91.8	12.4
クロロピリホスメチル	97.2	4.2	107.0	14.5	87.3	5.0	87.9	3.7	101.9	5.0
ジクロフェンチオン	101.9	5.2	86.2	3.3	84.1	0.5	86.9	4.9	89.5	7.8
ジクロルボス	60.5	7.7	19.0	20.1	10.2	59.3	52.8	15.7	46.1	49.9
E-ジメチルピンホス	93.5	2.3	104.7	9.6	100.4	3.5	90.9	3.9	94.8	1.0
Z-ジメチルピンホス	100.1	5.1	119.9	13.3	108.6	8.6	93.9	3.0	116.6	6.8
ジメトエート	90.7	1.6	118.7	16.7	105.6	4.6	103.9	3.1	112.1	4.5
ダイアジノン	88.7	7.9	104.8	14.7	89.1	4.7	90.7	5.0	98.1	4.3
チオメトン	0.0	—	0.0	—	0.0	—	48.2	7.7	0.0	—
テルブホス	48.1	17.9	55.3	15.9	20.2	29.7	62.8	6.2	40.3	17.3
トリクロルホン	95.7	8.6	104.0	15.0	52.4	32.2	91.6	12.3	90.3	2.3
トリクロホスメチル	86.7	3.9	87.2	7.6	83.0	1.5	87.9	4.8	84.2	5.2
バミドチオン	0.0	—	103.6	8.7	106.6	8.6	79.6	10.2	123.8	7.8
バラチオン	107.7	5.3	111.0	4.5	102.9	5.3	112.9	6.9	97.9	9.6
バラチオンメチル	91.2	11.3	90.1	2.4	90.9	6.4	111.6	6.0	87.8	12.5
ピラクロホス	123.2	13.2	196.4	22.4	164.1	4.9	122.1	3.3	197.1	4.2
ピリミホスエチル	99.2	6.7	118.6	12.6	86.4	4.8	87.9	7.3	99.3	12.4
ピリミホスメチル	78.5	8.1	99.2	5.9	87.8	4.0	90.6	4.1	92.6	7.6
フェニトロチオン	87.9	6.0	101.5	4.1	93.5	10.2	104.8	13.8	95.7	18.4
フェンスルホチオン	101.6	10.6	97.7	14.9	106.0	8.5	106.7	14.2	101.7	6.1
フェンチオン	45.2	18.5	76.7	6.3	18.8	44.1	73.0	12.2	42.6	9.5
フェントエート	100.6	5.3	119.5	16.3	105.7	6.6	94.1	1.5	100.6	4.0
ブタミホス	96.9	4.6	103.2	1.3	97.7	4.4	114.3	19.2	102.5	12.6
プロチオホス	103.3	4.6	123.9	12.1	107.6	12.1	89.1	4.4	97.2	5.0
ホサロン	131.4	14.3	143.1	9.4	139.1	11.1	132.3	5.7	141.2	10.8
ホスチアゼート	109.2	10.5	130.1	7.1	126.9	6.3	121.4	6.1	112.6	10.2
馬拉チオン	96.5	8.9	101.1	3.1	94.0	5.9	117.6	16.0	95.9	5.6
メタミドホス	92.2	5.1	99.8	13.4	79.2	5.3	94.9	2.4	77.7	9.1
メチダチオン	102.7	0.8	136.3	14.6	121.3	6.2	100.6	2.3	128.7	5.1