

# ゲル浸透クロマトグラフィーを用いた農作物中残留農薬の一斉分析法 ——有機リン系及びカーバメイト系農薬分析への応用——

山本 優\* 佐藤 稔 大谷 崇 菊地由生子

## 要 旨

有機リン系 20 種類及びカーバメイト系 13 種類の計 33 種類の農薬を分析対象とした。

これら農薬の分析において抽出からクリーンアップまでの操作を共通化し、さらに、クリーンアップ法としてゲル浸透クロマトグラフィー（以下、GPC）を用いた自動前処理装置を新たに開発して、操作を自動化することにより、簡易で迅速な実用性のある一斉分析法を検討した。

本報による FPD 検出器を用いた有機リン系農薬の分析では妨害ピークもなく、回収率はジクロロポスを除き 70%以上と良好であった。

また、FTD 検出器を用いたカーバメイト系農薬分析では一部の農作物で共存物質による妨害が見られたが、オキサミル、ジクロフルアニドを除いて 60%以上の回収率が得られた。

## 緒 言

輸入食品におけるポストハーベスト農薬等による健康被害への懸念や国民の残留農薬への関心の高まり等から、食品衛生法農薬残留基準が一部改正され、その結果残留農薬基準が従来の 26 農薬から 76 農薬へと増大し、対象農産物も大幅に拡大された。

このような中で、現在示されている分析法<sup>1)2)3)4)5)</sup>は精度及び感度の面では十分な水準に達しているにもかかわらず、分析に多大の時間を要し、迅速な食品衛生行政を遂行する上で支障をきたしている。

食品中の残留農薬分析を煩雑にしている主な原因は複雑な物質組成を持つ食品から測定上妨害となる成分を除去し、測定対象の農薬成分を分離するクリーンアップ法にある。

現在、一般的なクリーンアップ法としては抽出、液液分配後、シリカゲル等の吸着型カラムクロマトグラフィーによる精製法が多用されているが、極めて操作が煩雑であることから分析の迅速化、省力化の最大の障害になっている。

近年これまでのような吸着型のカラムクロマトグラフィーを用いた前処理法とは分離モードを異にする分子サイズの差を利用し、油脂、色素等の定量妨害物質と農薬を分離する GPC を用いた前処理法の有効性が報告<sup>6)7)</sup>されている。

この方法の最大の利点は、前処理で使用する充填剤

の再生操作を必要とせず繰り返しカラムを連続使用することが可能なことから、この操作を自動化することにより分析時間の大幅な短縮、分析操作の省力化が期待される点であり、著者等は有機塩素系農薬等への応用について、既に報告したところである<sup>8)9)</sup>。

今回、著者等は従来農薬の系統毎に行われていた抽出等の操作を共通化するとともに、新たに開発した GPC 装置を用いて精製操作を自動化することにより残留農薬分析の迅速化、省力化を検討した。

その結果、新たに残留基準の設定された 11 種類の農薬を含む有機リン系農薬 20 種類、カーバメイト系農薬 11 種類の他、キノメチオネート、ジクロフルアニド（以下カーバメイト系と略す）の計 33 種類を対象とする簡易で迅速な一斉分析法を確立したので報告する。

## 実験方法

### 1. 試 料

小麦、大豆、じゃがいも、アスパラガス、ほうれん草、トマト、オレンジ、りんご、いちごの 9 種類を用いた。これらの試料は製粉工場より入手した小麦を除いて、すべて市販品である。

### 2. 試 薬

農薬標準品：ジクロロポス、サリチオン、マラチオン、フェニトロチオン、フェンスルホチオン、ダイア

\*札幌市西保健所

ジノン, ジクロフェンチオン, パラチオン, メチダチオン, EPN, ホサロン, シアノホス(CYAP), クロルピリホスメチル, エチオン, ビリミホスメチル, クロルピリホス, メトルカルブ (MTMC), イソプロカルブ (MIPC), キシリルカルブ (MPMC), プロボクスル(PHC), エディフェンフォス, カルバリル, クロルプロファムは和光純薬(株)製を, アルディカルブ, オキサミル, ビリミカルブ, キノメチオネート, ジクロフルアニド, ベンダイオカルブ, エトリムホス, キナルホス, カルボフラン, フェンスルホチオンは林純薬(株)製を用いた。

農業標準溶液: 各農薬の1,000 µg/ml アセトン溶液を作製し, これらを原液とした。

分析用標準液は有機リン系農薬 (20種類) は0.1~1 µg/ml, カーバメート系農薬 (13種類) は2~10 µg/mlの濃度範囲になるように, 上記原液をアセトンで希釈して調製した。

内部標準溶液: HNU Nordion 社製のガスクロマトグラフィー用内部標準物質Mシリーズの中から, 有機リン系分析用には, M 10, カーバメート系分析用には M 16 を n-ヘキサンで100倍に希釈して用いた。

コーンオイル: 市販品を用いた。

クロロフィル: 和光純薬工業(株)のクロロフィルオイルを GPC 溶出液で希釈して用いた。

ろ過助剤: 和光純薬工業(株)のハイフろスーパーセルを n-ヘキサンで洗浄後, 風乾して用いた。

各種有機溶媒: 残留農薬分析用を使用した。

### 3. 装置

3-1 ガスクロマトグラフ: 株式会社島津製作所製, GC-15 A (FPD, FTD 検出器付)

データ処理装置: 株式会社島津製作所製, C-R 4 A

### 3-2 GPC 装置

制御装置: 株式会社島津製作所製 SCL-10 A

送液ポンプ: 株式会社島津製作所製 LC-10 AS

自動注入装置: 株式会社島津製作所製 SIL-10 A

自動分取装置: 株式会社島津製作所製 FRC-10 A

UV 検出器: 株式会社島津製作所製 SPD-10 A

充填剤: バイオラッド社製 Bio Beads SX-3 をシクロヘキサン及び酢酸エチル混合溶液 (1 : 1, V/V) で膨潤させた後, 内径 10.7 mm, 長さ 500 mm 及び内径 20 mm, 長さ 500 mm のステンレス製カラム管に充填した。

脱気装置: 株式会社島津製作所製 DGU-2 A ヘリウムガスによる密閉バージ方式

上記装置を Fig 1 に示すとおり組み合わせ制御装置で集中制御した。

## 4. 試験溶液の調製法

### 4-1 抽出操作

均一化した試料 20 g を正確にとりアセトン 100 ml を加えホモジナイザーで3分間高速攪拌抽出し, ろ過助剤 2 g を積層したロートで吸引ろ過し, 残留物に30%含水アセトン 50 ml を加え同様に処理した後, ろ液を合わせてクーデルナーグニッシュ装置で減圧濃縮した。

濃縮液に5%塩化ナトリウム溶液 200 ml 及び酢酸エチル 80 ml を加え, 5分間振とうした。

酢酸エチル層を分取後, 水層に酢酸エチル 80 ml を加えて同様に処理し, 有機層を合わせ, 無水硫酸ナトリウム 35 g を酢酸エチルで湿式充填したカラムで脱水した後, クーデルナーグニッシュ装置で2 ml まで減圧濃縮し, シクロヘキサンを加えて4 ml とした。

なお, 大豆については, 試料量を10 g とし抽出溶媒は30%含水アセトン 100 ml, 50 ml を用いた。

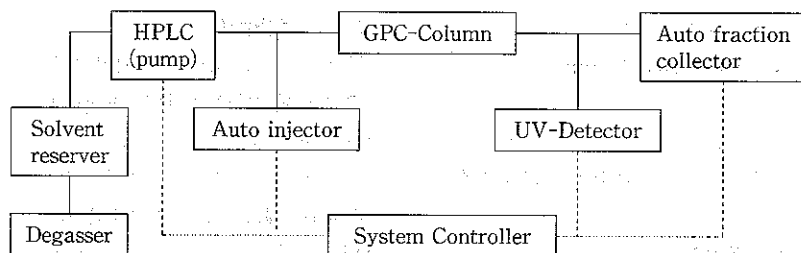


Fig. 1 Schematic diagram of clean up system by GPC

また、小麦及び小麦粉の抽出溶媒として、10%含水アセトン 100 ml、アセトン 50 ml を用いた。

#### 4-2 GPC 装置によるクリーンアップ

溶出溶媒はシクロヘキサン・酢酸エチル (1:1, V/V) 混合溶液としその流量は内径 10.7 mm カラムを使用するときは 2 ml/min、内径 20 mm のカラムを使用するときは 5 ml/min とし時間指定モードで分画を行った。

カラム径については GPC 装置への注入試料中の油脂、色素等の総量が 150 mg を越える大豆等の油脂を多く含む農作物及びほうれん草等の色素を多く含む濃緑色野菜では内径 20 mm のカラムを用い、それ以外の農作物 (大部分の野菜、果実) は内径 10.7 mm のカラムを用いることとした。

試料の注入操作は濃縮液 4 ml を孔径 1  $\mu$ m のメンブランフィルターでろ過後、1 ml を自動注入装置で注入した。

農薬画分の分取位置は内径 10.7 mm カラムでは 26 ml ~ 50 ml、内径 20 mm のカラムで 85 ml ~ 180 ml とした。

これらの分取された溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して 1 ml とした。

なお、農薬の分取位置は各農薬の 100  $\mu$ g/ml 溶液を GPC 装置に注入して、UV 検出器 (測定波長 250 nm) で分析したクロマトグラムから求めた。

## 5. GC の測定条件

### 5-1 有機リン系農薬

検出器・FPD 検出器

カラム・DB-1701 (0.262 mm i.d.  $\times$  30 m, 膜厚 0.25  $\mu$ m) J&W Scientific 社製

カラム温度・60°C で 2 分間保持し、150°C/分で 210°C まで昇温後さらに 3°C/分で 250°C まで昇温した。

注入口及び検出器温度・260°C

キャリアーガス・ヘリウム 1.2 kg/cm<sup>2</sup>

メイクアップガス・窒素 20 ml/min

注入量・2  $\mu$ l

注入方式・スプリットレス法

内部標準として内部標準溶液 (M 10) を試験溶液に 0.1 ml 加えて 1 ml とした。

### 5-2 カーバメイト系農薬

検出器・FTD 検出器

カラム・DB-210 (0.262 mm i.d.  $\times$  30 m, 膜厚 0.25  $\mu$ m) J&W Scientific 社製

カラム温度・60°C で 2 分間保持し、15°C/分で 210°C まで昇温後さらに 3°C/分で 250°C まで昇温した。

注入口及び検出器温度・260°C

キャリアーガス・ヘリウム 1.2 kg/cm<sup>2</sup>

メイクアップガス・窒素 20 ml/min

注入量・2  $\mu$ l

注入方式・スプリットレス法

内部標準として内部標準溶液 (M 16) を試験溶液に 0.1 ml 加えて 1 ml とした。

## 実験結果及び考察

### 1. GC 条件の検討

有機リン系農薬用の検出器としては FPD, FTD のいずれでも測定可能であったが、FTD では比較的妨害が多いことから FPD を用い、カーバメイト系農薬では FTD を用いた。

有機リン系農薬分析の分離カラムとして中極性の DB-1701 キャピラリーカラムを用いたところ Fig 2 (A) に示すように良好に分離された。

カーバメイト系農薬分析では液相にシアノ基を含む DB-1701 等のカラムでは昇温に伴いベースラインの上昇が見られたので、これらを含まない DB-210 キャピラリーカラムを用いたところ Fig 3 (A) に示すように 13 種類が良好に分離された。

スプリットレス法による測定は分析値の変動が大きいことから内部標準法を採用し、内部標準物質として分子内に F, N, P, S 元素を有し、全ての検出器で測定可能な n-Alkyl bis (trifluoromethyl) phosphine sulfides を用いたところ、変動が少なく、検量線も両対数方眼紙で良好な直線性を示した。

### 2. 試料調製法の検討

#### 2-1 抽出操作

野菜、果実試料からの抽出にはアセトンを用い、大豆等の穀物試料では抽出率を高めるため 30% 含水アセトンを使用した。

特に小麦及び小麦粉の場合、30% の含水率では液液分配操作の際、小麦蛋白によるエマルジョンが生成し、分析に支障をきたしたことから根本等の方法<sup>9)</sup>に基づき蛋白抽出率の低い 10% 含水アセトンを用いたところ

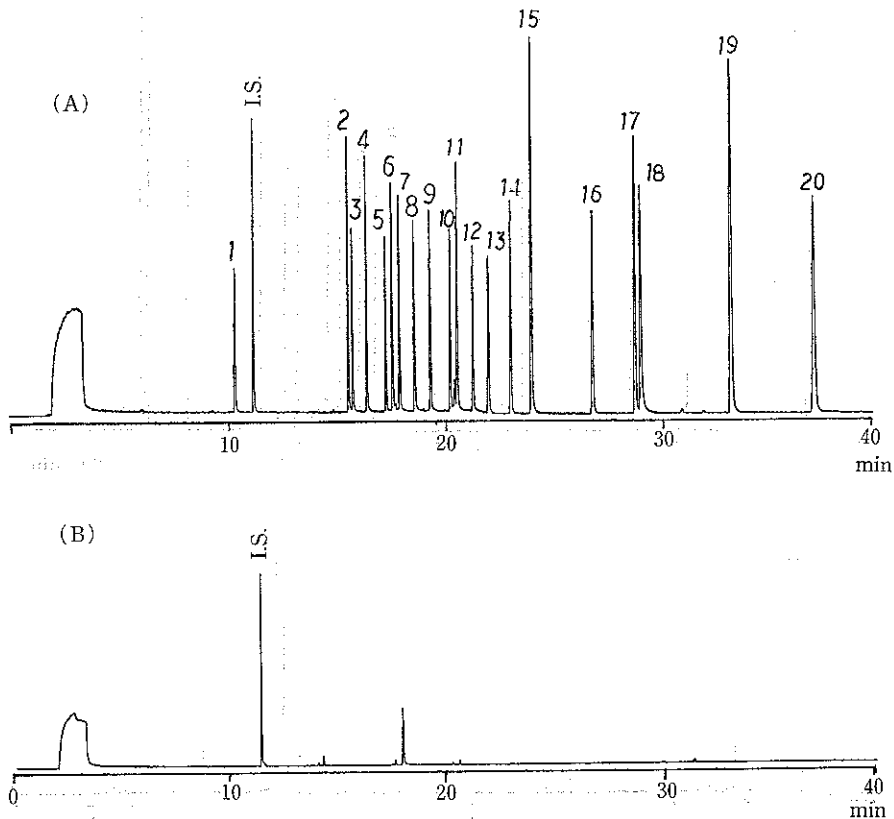


Fig. 2 FPD/GC chromatograms of (A) 20 organophosphorous pesticides and (B) wheat cleaned up by GPC

1: Dichlorvos, 2: Salithion, 3: Diazinon, 4: Quinalphos, 5: Dichlofenthion, 6: Cyanophos, 7: Chlorpyrifos-methyl, 8: Pirimiphos-methyl, 9: Chlorpyrifos, 10: Malathion, 11: Fenitrothion, 12: Parathion, 13: Etrimfos, 14: Prothiofos, 15: Methidathion, 16: Ethion, 17: Edifenphos, 18: Fensulfuthion, 19: EPN, 20: Phosalone, I.S. Internal standard

ろエマルジョンの生成は見られなかった。

さらに試料のクリーンアップ効果を高めるため GPC 操作に先立ち液液分配法によるクリーンアップ操作を加えることを検討した。

液液分配時の抽出溶媒としてジクロロメタン、酢酸エチルについて抽出率を比較したところ両者とも有機リン系およびカーバメイト系のいずれの農薬に対しても十分な回収率が得られた。

そこで毒性が少なく次の GPC 操作の溶出溶媒と共通しており他の溶媒への転溶操作の必要のない酢酸エチルを用いることとした。

## 2-2 GPC による精製操作

### (1) GPC 装置の構成

GPC 装置としては専用機が市販されているものの高価であり、他用途への転用が困難であることから市販の HPLC 装置、分取装置、自動注入装置等を Fig 1 に示すように組み合わせ、制御装置で一体化し自動運転が可能な構成とした。

### (2) GPC の操作条件の検討

GPC 装置の他の報告例<sup>6),7)</sup>では内径 20 mm のカラムを用いている例が多いが、この方法では多量の溶媒を必要とすることから、溶媒使用量の低減を図るため、内径 10.7 mm のカラムの使用について検討した。

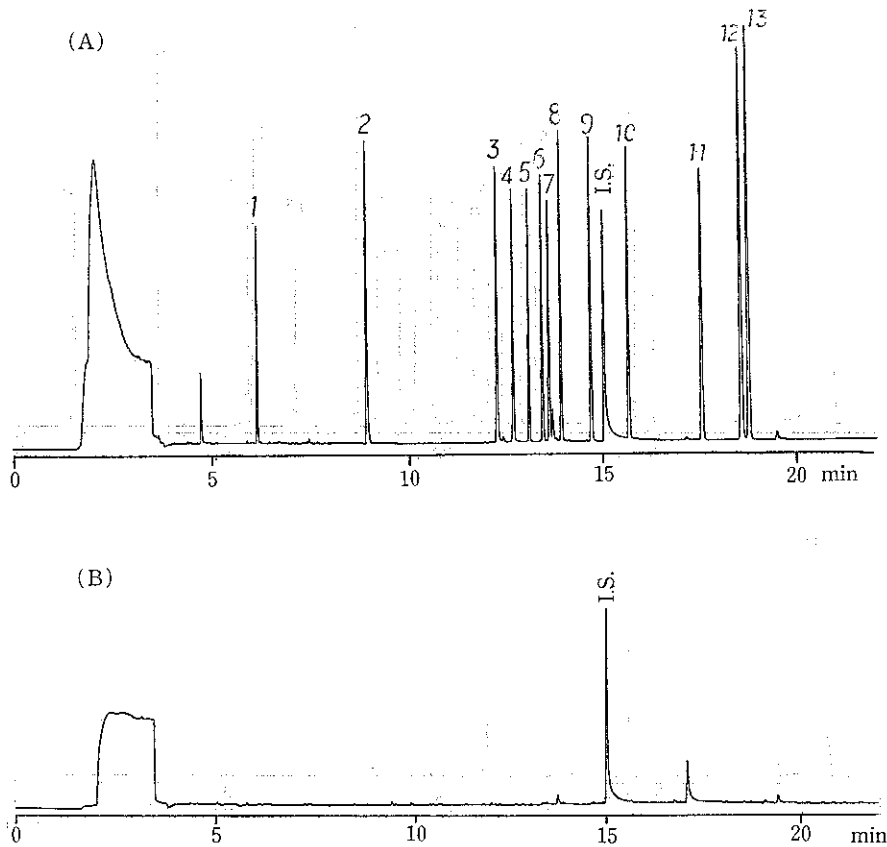


Fig 3 FTD/GC chromatograms of (A) 13 carbamate pesticides and (B) wheat extract cleaned up by GPC  
 1: Aldicarb, 2: Oxammyl, 3: Metolcarb, 4: Isoproc carb, 5: Chlorpropham, 6: Bendiocarb, 7: Xylylcarb, 8: Propoxur, 9: Carbofuran, 10: Pirimicarb, 11: Quinomethionat, 12: Carbaryl, 13: Dichlofluanid, I.S. Internal standard

このため、カラムに対する試料負荷量の限界を検討した。植物油であるコーンオイルを用いて注入量を変え、カラムの劣化、農薬成分との相互分離等を検討したところ、注入量が150 mgを越えると充填剤が収縮し、カラム上端に空隙が出現するとともに油脂分が農薬画分へ混入することが認められた。

しかし、一部のものを除いて大半の野菜果実は注入試料中の油脂、色素の総量が150 mgを越えることはなく、内径10.7 mmのカラムで十分な除去効果が得られた。

この結果、内径10.7 mmカラムの溶媒使用量は内径20 mmのカラムに比較し、ほぼ1/4程度に低減した。

なお、油脂、色素を多量に含有する大豆等の油脂性

作物、ほうれん草等濃緑色野菜については内径20 mmのカラムを用いた。

各農薬がGPCカラムから溶出する位置はTable 1に示すように内径10.7 mmのカラムでは26 ml~50 ml、内径20 mmのカラムでは85 ml~165 mlの範囲であったことから、これらの画分を分取した。

次に、除去対象物質である植物油脂(コーンオイル)、色素(クロロフィル)と農薬(ダイアジノン、キノメチオネート)の分離の状況をUV検出器を用いて検討したところ、Fig 4のUVクロマトグラムに示すように植物油脂、色素は各農薬より前に溶出して分離されており妨害物質の除去は可能であった。

Table 1 Elution profile of pesticides from GPC column

Pesticide	Elution range (ml)	
	Column (10.7mm i.d.)	Column (20mm i.d.)
Dichlorvos	32-44	105-135
Salithion	32-44	110-140
Diazinon	26-38	90-120
Quinalphos	26-38	85-125
Dichlofenthion	32-44	110-140
Cyanophos	30-42	95-130
Chlorpyrifos-methyl	30-42	105-135
Pirimiphos-methyl	28-38	95-130
Chlorpyrifos	26-38	85-125
Malathion	28-38	90-120
Fenitrothion	30-40	100-135
Parathion	28-38	95-125
Etrimfos	30-38	100-135
Prothiofos	28-40	95-125
Methidathion	32-42	105-145
Ethion	30-42	105-145
Edifenphos	30-44	105-145
Fensulfothion	30-42	100-135
EPN	28-40	100-135
Phosalone	28-40	95-125
Aldicarb	28-40	95-125
Oxamyl	30-42	105-130
Metolcarb	28-40	95-125
Isoprocarb	26-38	90-120
Chloroprotham	26-38	85-110
Bendiocarb	28-40	95-125
Xylcarb	28-40	95-125
Propoxur	26-38	90-120
Carbofran	28-40	95-125
Pirimicarb	32-44	110-135
Quinomethionat	36-50	135-165
Carbaryl	30-42	105-130
Dichlofluaniid	28-40	100-125

1) Elution range was obtained from UV/GPC/ chromatograms of pesticides.

### 2-3 クリーンアップ効果

試料の項で示した9種類の農作物を対象とし、本法の試料調製法に基づきGC分析を行い、クロマトグラム上の妨害の有無を検討した。

有機リン系農薬分析用のFPD検出器を用いた場合はFig 2(B)に示す小麦のクロマトグラムのようにいずれの作物においても定量の妨害となるようなピークは出現せず、十分なクリーンアップ効果が得られた。

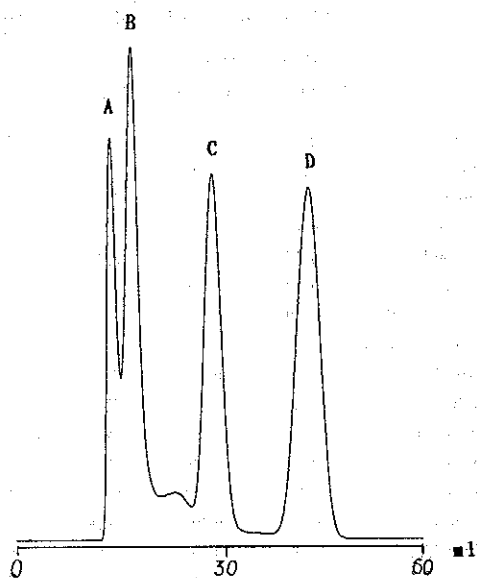


Fig. 4 GPC column elution profile of (A) corn oil, (B) chlorphyll, (C) Diazinon and (D) Quinomethionat  
UV Wavelength: 250 nm

一方、カーバメイト系農薬分析用のFTD検出器を用いた場合はFig 3(B)に示す小麦等では妨害ピークは現れなかった。

しかし、大豆、ほうれん草、オレンジでは共存物質による妨害ピークが出現し、分離不能となったため、これらについてはDB-5等の極性の異なるカラムを2種類以上用いた再分析を必要とした。

### 3. 添加回収試験

9種類の農作物を対象とし、有機リン系農薬を0.1 μg/g~1.0 μg/g、カーバメイト系農薬を0.4 μg/g~1.6 μg/gの範囲で添加し、回収率を求めたところTable 2に示す結果が得られた。

有機リン系農薬では揮発性の高いジクロロボスの回収率が60%~70%となり若干低い値を示したが、それ以外はいずれも70%以上と良好な結果が得られ、日常検査法として満足すべき結果が得られた。

カーバメイト系農薬では妨害ピークにより測定不能になる場合もあり、また全般的に回収率も低い傾向にあった。

なかでも、ジクロフルアニドはアスパラガス等一部の農作物で回収率が低かったが、これは後藤等<sup>4)</sup>が指

Table 2 Recoveries of 33 pesticides fortified to crops and detection limit

Pesticide	fortified level ( $\mu\text{g/g}$ )	Detection limit ( $\mu\text{g/g}$ )	Recovery (%)								
			Wheat	Soy bean	Potato	Asparagus	Spinach	Tomato	Orange	Apple	Strawberry
Dichlorvos	0.15	0.005	62.7	63.1	68.6	69.5	62.0	65.7	73.3	65.7	61.0
Salithion	0.10	0.003	79.0	85.6	76.5	81.3	89.8	81.3	88.9	77.1	77.5
Diazinon	0.15	0.005	72.6	73.1	75.9	77.5	85.7	85.2	77.0	73.5	71.1
Quinalphos	0.20	0.008	75.5	87.1	75.2	78.9	87.1	83.5	85.0	77.6	75.7
Dichlofenthion	0.15	0.005	82.8	77.0	76.9	76.7	81.8	83.2	82.7	81.0	75.2
Cyanophos	0.20	0.008	77.1	85.6	75.8	81.6	91.0	90.3	90.2	85.5	81.6
Chlorpyrifos-methyl	0.20	0.008	80.6	78.5	76.3	81.5	96.5	87.8	90.0	82.8	79.5
Pirimiphos-methyl	0.20	0.008	81.5	81.3	77.5	80.2	89.5	86.2	83.0	79.1	75.7
Chlorpyrifos	0.20	0.008	80.8	78.3	75.6	78.5	89.6	86.6	85.5	85.2	76.0
Malathion	0.30	0.01	85.6	79.5	83.5	88.5	99.0	97.0	92.8	95.7	85.7
Fenitrothion	0.30	0.01	82.8	81.0	75.7	82.6	95.2	90.0	87.2	86.0	83.5
Parathion	0.20	0.008	83.5	92.0	79.0	80.5	91.2	90.2	83.1	85.0	78.0
Ethirimfos	0.20	0.008	82.0	75.1	76.0	81.5	95.8	93.2	86.8	87.8	78.1
Prothiofos	0.30	0.01	89.8	82.0	77.7	76.9	93.1	87.2	78.5	85.6	73.5
Methidathion	0.60	0.01	73.6	92.0	99.8	102.5	96.6	96.0	85.0	98.0	75.1
Ethion	0.20	0.008	88.8	82.8	75.3	76.2	97.9	90.1	82.5	88.0	72.3
Edifenphos	0.80	0.02	77.0	78.1	100.3	98.5	107.0	76.8	105.5	72.5	71.6
Fensulfothion	0.60	0.01	75.6	86.0	75.1	91.3	109.5	70.3	103.1	75.9	77.1
EPN	0.80	0.02	87.6	75.6	75.2	70.5	100.1	92.7	77.9	92.2	70.0
Phosalone	1.00	0.02	89.3	87.6	85.5	95.9	102.9	97.0	85.0	87.0	72.0
Aldicarb	0.50	0.01	66.8	81.5	69.9	81.5	77.2	63.5	68.1	79.9	65.0
Oxamyl	0.50	0.01	65.5	52.8	57.6	62.1	55.5	32.6	30.2	37.9	35.2
Metolcarb	0.50	0.01	77.1	78.5	72.1	91.5	81.5	75.3	81.2	82.8	85.6
Isoprocab	0.50	0.01	75.0	81.0	70.3	85.8	90.5	69.0	77.2	78.0	78.2
Chloroprotham	0.80	0.02	68.7	83.5	67.9	81.3	79.5	60.0	67.5	65.0	85.1
Bendiocarb	0.60	0.01	97.2	79.5	89.7	85.0	88.3	86.0	79.5	92.8	85.0
Xylycarb	0.50	0.01	71.5	75.6	89.1	85.9	85.9	75.0	81.5	78.1	71.0
Propoxur	0.60	0.02	83.2	85.9	80.5	99.6	81.1	90.3	87.2	100.2	89.0
Carbofran	0.80	0.02	90.9	85.6	86.3	87.2	92.6	86.9	81.3	97.1	76.3
Pirimicarb	0.30	0.005	78.5	89.1	77.5	81.3	101.5	75.5	75.2	76.0	78.5
Quinomethionat	1.00	0.03	78.6	80.2	78.0	85.6	98.9	80.2	85.8	82.0	85.6
Carbaryl	1.60	0.05	103.3	86.2	98.5	80.8	96.0	78.8	87.2	89.0	85.8
Dichlofluand	0.80	0.02	71.3	87.8	83.7	8.5	38.2	13.5	77.8	70.1	23.0

1) Mean of 3 determinations

摘するように試料磨碎時に試料成分との反応により分解消失したものと考えられた。

また、ジクロロボス同様、揮散しやすいオキサミルは各農作物に共通して回収率が低い傾向にあったがこれらを除けば60%以上の回収率が得られた。

検出限界は Table 2 に示すようにカーバメイト系で 0.005  $\mu\text{g/g}$  から 0.04  $\mu\text{g/g}$  まで有機リン系で 0.003  $\mu\text{g/g}$  から 0.02  $\mu\text{g/g}$  までと今回設定された残留基準値の範囲内にあり、十分実用可能な日常検査法であると考えられた。

#### 4. 実態調査

市販の輸入農作物 6 種類 39 検体について本法により残留実態を調査したところ、Table 3 に示すように小麦、小麦粉の全検体及び柑橘類からは有機リン系農薬が冷凍ポテトからはクロロプロファムが検出されたが、いずれも残留基準値内であった。

#### 結 語

新たに食品衛生法の残留基準が告示された農薬 11 種類を含む有機リン系、カーバメイト系農薬計 33 種類

Table 3 Analytical Results of Pesticides in Crops

Crops	No. of samples	No of positive	Pesticide	Residue ( $\mu\text{g/g}$ )
Wheat 1	1	1	Malathion	0.280
		1	Chlorpyrifos-methyl	0.090
Wheat 2	1	1	Fenitrothion	0.010
Flour	12	12	Malathion	0.013~0.090
		12	Chlorpyrifos-methyl	0.005~0.043
Orange	6	2	Chlorpyrifos	0.098, 0.108
Grapefruits	5	2	Ethion	0.080, 0.058
Lemon	4	2	Chlorpyrifos	0.013, 0.022
Freezed potato	10	3	Chlorpropham	0.37, 0.14, 0.58

を対象として、抽出等の前処理操作の共通化と新たに開発したGPC前処理装置によるクリーンアップの自動化を検討したところ、従来法に比べ分析所要時間はほぼ1/2となり大幅に短縮された。

また、カラム径、溶出溶媒の組成等についてGPC装置の操作条件に改良を加えることにより、溶媒使用量をほぼ1/4に低減し、さらに溶出溶媒として酢酸エチルを用いることにより操作の短縮化が可能となった。

以上の方法を用いて9種類の農作物を対象に添加回収試験を行ったところFPD検出器を用いた有機リン系農薬ではほとんど妨害もなく、ジクロロポスを除いて回収率も70%以上と良好であった。

FTD検出器を用いたカーバメイト系農薬では一部の農作物で妨害ピークが出現したもののほぼクリーンアップが達成され、回収率もオキサミル、ジクロフルアニドを除けば60%以上を示した。

#### 参考文献

1) 厚生省告示・食品、添加物規格基準の一部改正、

平成4年10月27日、第239号、1992。

2) 厚生省告示・食品、添加物規格基準の一部改正、平成5年3月4日、第68号、1993。

3) 厚生省生活衛生局食品化学課編・残留農薬分析法、社団法人日本食品衛生協会、東京、1986。

4) 後藤真康、加藤誠哉・残留農薬分析法、ソフトサイエンス社、東京、1981。

5) 後藤真康、加藤誠哉・増補残留農薬分析法、ソフトサイエンス社、東京、1987。

6) 石井康夫、足立教好、谷内純一・農薬誌、15、225-236、1990。

7) 渡部正敏、他・名古屋市公害研究所報、19、45-52、1989。

8) 山本 優、他・札幌市衛生研究所年報、18、129-135、1991。

9) 山本 優、他・第29回全国衛生化学技術協議会年会講演集、72-73、1992。

10) 根本 了、他・衛生試験所報告、108、25-29、1990。



# Simultaneous Analysis of Residual Pesticides in Agricultural Products Using Gel Permeation Chromatography — An Application to Organophosphorous and Carbamate Pesticides —

Masaru Yamamoto\*, Minoru Sato, Takashi Otani and Yuko Kikuchi

Simultaneous analysis of 20 kinds of organophosphorus and 13 kinds of carbamate were studied.

After extraction of pesticides by organic solvent, gel permeation chromatography (GPC) was performed to clean up.

The extract was applied to a stainless column filled with SX-3. Mixture of cyclohexane and ethyl acetate (1:1) was used as mobile phase.

GPC pretreatment reduced analyzing time by half, and only 1/4 volume of organic solvent was needed to analyze compared with previous method.

Recoveries of organophosphorus pesticides were more than 70% except dichlorvos. There was no interfering peak on chromatogram of FPD detector.

On the other hand, recoveries of carbamate pesticides were more than 60% except oxamyl and dichlofluanid. There were some interfering peaks on chromatogram of FTD detector

---

\*Sapporo City Nishi Health Center