

# 施設果菜類に使用される農薬の多成分同時分析法

島本文子・市原勝・大崎佳徳

Multi-residue Analytical method of Pesticides for Greenhouse Fruit Vegetables

Fumiko SHIMAMOTO, Masaru ICHIHARA and Yoshinori OHSAKI

高知県農業技術センター研究報告 第13号 別刷 (2004.3)

平成 16 年 3 月

*Reprinted from* BULLETIN OF THE  
KOCHI AGRICULTURAL RESEARCH CENTER  
(NANKOKU, KOCHI, JAPAN)



## 施設果菜類に使用される農薬の多成分同時分析法

島本文子\*・市原勝\*・大崎佳徳\*

Multi-residue Analytical method of Pesticides for Greenhouse Fruit Vegetables

Fumiko SHIMAMOTO, Masaru ICHIHARA and Yoshinori OHSAKI

### 要 約

本県のナス、キュウリおよびピーマンの施設栽培において使用頻度の高い農薬および今後使用が増加すると予想される農薬の中から 32 成分を選択し、アセトン抽出、多孔性ケイソウ土カラムおよびシリカゲルミニカラムを用いた精製とガスクロマトグラフ (GC) による定量およびガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC-MS) による成分確認または高速液体クロマトグラフ (HPLC) による定量を組み合わせた多成分同時分析法について検討した。GC による定量ではカラム温度を 150℃, 200℃, 260℃とすることで、HPLC による定量ではアセトニトリル／水系の溶離液を用いることで対象成分を分離・検出することが可能であった。多孔性ケイソウ土カラムによる精製では酢酸エチル、シリカゲルミニカラムによる精製ではアセトン／ヘキサン混液 (3:7, v/v) が溶出に適していた。これらを組み合わせた手順によって、ナス、キュウリおよびピーマンの果実から 31 成分の多成分同時分析が可能となった。

キーワード：多孔性ケイソウ土カラム、シリカゲルミニカラム、GC、GC-MS、HPLC、  
多成分同時分析

### はじめに

2002 年 7 月以降、国内の一部業者による無登録農薬の輸入・販売や輸入野菜からの残留農薬の検出など、食品（農産物）をめぐる農薬問題が続々と起こっている。このような事態を受けて、国は 2003 年 3 月に農薬取締法を改正し、農薬の輸入、販売、使用に関する取り締まりの強化などを図って対応している。また、消費者・生産者の残留農薬に対する意識も益々高まっており、より安全な農産物の供給をめざして残留農薬分析の重要性が高くなっている。

通常、作物の残留分析は厚生労働省または環境省の定めた公定試験法<sup>11)</sup>により、各成分ごとに感度や精度が十分に確保できる単成分分析で実施される。しかし、農作物の栽培期間中には病虫害防除のために複数の農薬が使用されているため、単成分

析法では農薬数と同じ回数の分析が必要となり、現実的ではない。そのため、作物に残留する農薬のモニタリングを目的として、簡便かつ迅速に複数の農薬を分析できる多成分同時分析法の開発が求められている。

これまでもゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) や多孔性ケイソウ土カラム、カートリッジカラム等の固相抽出法を利用した効率的な残留農薬分析に関する研究が様々な角度から行われてきた<sup>4～9,12,13,15～17,19)</sup>。しかし、これらは高性能なガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC-MS) 等の機器が使用されており、限られた機関でしか実施することができない。また、ナスやピーマンなど本県の主要果菜類については検討事例が少なく、これら果菜類を対象とした分析に適した条件は明らかにされていない。そこで本研究では、高知県の主要農産物であるナス、

\*高知県農業技術センター 農薬管理科

2003 年 7 月 30 日受理

キュウリおよびピーマンを対象とした多成分同時分析法について検討し、ガスクロマトグラフ (GC) と高速液体クロマトグラフ (HPLC) で実施可能な手法を開発したので報告する。

本研究の実施に当たっては、各農業改良普及センターの方々等、多大なご協力をいただいた関係各位に深く感謝する。

## 材料および方法

### 1. 分析対象成分の選択

分析対象農薬を選定するために、平成12年7月から12月にかけて高知県内のナス、キュウリ、ピーマンの施設栽培農家317戸を対象に農薬使用実態のアンケート調査を実施した。アンケートの内容は、各作物に登録のある全薬剤を対象に、栽培期間中の使用状況を、①使わない、②時々使う、③よく使う、のいずれかに分類する方法で、農家による直接記入、もしくは改良普及員の聞き取りによる代理記入で回答を得た。

### 2. 分析法の検討

#### 1) 農薬標準品および試薬類

農薬標準品は、和光純薬工業社または林純薬工業社より購入し、市販されていないものは原体メーカーより入手した。アセトンおよびn-ヘキサン(以下ヘキサン、和光純薬社製)は、試薬特級をガラス製蒸留装置で精製したものを使用した。酢酸エチルおよびジクロロメタンは残留農薬試験用(和光純薬社製)、アセトニトリルはHPLC用(和光純薬社製)を用いた。多孔性ケイソウ土カラムはCHEM ELUT CE2050 (Varian社製)、シリカゲルミニカラムはSep Pak Plus Silica (Waters社製)、メンブレンフィルターはオムニポア(孔径0.45  $\mu\text{m}$ , MILLIPORE社製)を用いた。

#### 2) 定量および同定

##### (1) ガスクロマトグラフ (GC) による定量

島津 GC-7AG (記録装置：島津 R111) を用いた。検出器は、多くの農薬成分のうち有機りんや有機窒素化合物を選択的に検出できるアルカリ熱イオン型検出器 (FTD) を用い、カラムは汎用性の高い微極性カラム (TC-5, 内径0.53 mm, 長さ15 m, 膜厚1.5  $\mu\text{m}$ , GL Sciences社製) を使用した。注入口および検出器温度は300℃、キャリアーガスはヘリウム

(20ml/min)、パワーコントローラーは6.8、レンジは1、アテネーションは256とした。分析対象成分の農薬標準溶液 (2 mg/  $\ell$  アセトン液) を GC に 2  $\mu\ell$  注入し、保持時間および検出感度を調べた。カラム温度は、150℃, 200℃, 260℃のそれぞれ恒温条件で行った。

##### (2) ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC-MS) による同定

島津 GCMS-QP 2000GF (データ処理装置：GC-MSPAC200S) で実施した。カラムはDB-5 (内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25  $\mu\text{m}$ , J&W社製) を用いた。分析条件は、注入口温度250℃, Massインターフェース温度280℃, イオン源温度250℃とし、キャリアーガスはヘリウム (0.5 kg/cm<sup>3</sup>) を用いた。GC分析対象成分の農薬標準溶液 (10 または 20mg/  $\ell$  アセトン液) を GC-MS に 2  $\mu\ell$  注入して、農薬成分を同定するためのモニタリングイオンを選定し、各成分のデータライブラリーを構築した。なお、分析条件は分離が効率よく行える1サイクル約60分の昇温プログラム [100℃ (1min) - 10℃/min - 250℃ (14min) - 20℃/min - 280℃ (10min)] を用いた。

(3) 高速液体クロマトグラフ (HPLC) による定量  
JASCO GULLIVER 900SERIES (ポンプ；PU-980, 検出器；UV-970, カラムオープン；CO-965, オートサンプラー；AS-950, ミキサー；MX-2080-32, 日本分光社製) で実施した。カラムはCrestPak C18T-5 (粒径5  $\mu\text{m}$ , 内径4.6 mm, 長さ250 mm, 日本分光社製)、ガードカラムはSUMIPAX Filter PG-ODS (住化分析センター社製) を使用した。分析条件は、カラムオープン温度40℃, 各成分の最適波長 (230 ~ 270nm), 流速1.0ml/minとした。HPLC分析対象成分の農薬標準溶液 (2 mg/  $\ell$  アセトニトリル液) を HPLC に 20  $\mu\ell$  注入し、3種類の溶離液 (水/アセトニトリル系) における保持時間および検出感度を調べた。なお、試験に使用した溶離液は、水/アセトニトリル (2:8, v/v), 同混液 (4:6, v/v), 同混液 (8:2, v/v) である。

また、この結果を踏まえて、水/アセトニトリル (8:2, v/v) 15min - 同混液 (6:4, v/v) 35min - 同混液 (2:8, v/v) 10min, 流速1.0ml/min, 測定波長250nmのグラジエント条件を設定し、分析対象成

分の一斉分析を試みた。

### 3) 精製

#### (1) 多孔性ケイソウ土カラムによる精製

300ml 容ナス型フラスコに水 30ml を入れ、農薬標準溶液 (2 mg/ℓ) をそれぞれ 4 ml 加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて 40℃ 以下で約 30ml まで減圧濃縮した。残液を多孔性ケイソウ土カラムに注ぎ込み 10 分間放置した後、200ml のヘキサンで溶出し、この溶出液をヘキサン画分とした。次いで、酢酸エチル 200ml、ジクロロメタン 200ml を順次流下し、それぞれ酢酸エチル画分、ジクロロメタン画分とした。各画分の溶媒をロータリーエバポレーターで留去後、残留物をアセトン 4 ml に溶解して GC で、またはアセトニトリル 4 ml に溶解した後メンブレンフィルターでろ過して HPLC で定量し、多孔性ケイソウ土カラムからの各画分の回収率 (各画分に溶出した成分量/添加量 × 100) を求めた。なお、試験はすべて 2 連で行った。

#### (2) シリカゲルミニカラムによる精製

100ml 容ナス型フラスコに農薬標準溶液 (2 mg/ℓ) をそれぞれ 4 ml 入れ、ロータリーエバポレーターを用いて 40℃ 以下で約 1 ml まで濃縮した。残液を室温で窒素ガスを通じて乾固し、残留物をヘキサン 5 ml に溶解した。ブランジャーを抜いた注射筒の筒先にシリカゲルミニカラムを接続し、ヘキサン 10ml でコンディショニングした後、残留物を溶解したヘキサン溶液を負荷した。ヘキサン 15ml (5 ml × 3 回) でナス型フラスコ内を洗い込み、全溶出液をヘキサン画分とした。次に、アセトン/ヘキサン混液 (1:19, v/v)、同混液 (3:17, v/v)、同混液 (3:7, v/v) およびアセトンで順次洗い込み、溶出液をそれぞれ 5% 画分、15% 画分、30% 画分、アセトン画分とした。各画分の溶媒をロータリーエバポレーターで留去後、アセトンまたはアセトニトリルに溶解し、以下多孔性ケイソウ土カラムの場合と同様の操作を行って各画分の回収率を求めた。

### 3. 添加回収試験による多成分同時分析法の評価

ナス (竜馬)、キュウリ (シャープ 1)、ピーマン (トサヒメ) を用いた。各作物は、農業技術センター内のビニールハウスにおいて、9 月定植の慣行栽培とし、農薬の使用は最小限とした。ナスはへたを、

ピーマンはへたおよび種子を、キュウリはつるをそれぞれ取り除いた後、等量の水を加えてフードプロセッサーでホモジナイズした。この均一化試料 40 g (検体 20 g 相当) を 300ml 容共栓三角フラスコへ量り取り、各農薬標準溶液 (2 mg/ℓ) を 4 ml 添加した後 (0.4ppm 相当)、アセトン 100ml を加え、振とう機を用いて 30 分間激しく振とうし、ろ紙を敷いた桐山ロートにて抽出液を吸引ろ過した。ろ紙上の残留物および三角フラスコ内を約 50ml のアセトンで洗浄して同様にろ過し、全ろ液をロータリーエバポレーターを用いて 40℃ 以下で約 30ml まで減圧濃縮した。この抽出試料を多孔性ケイソウ土カラムとシリカゲルミニカラムで精製し、GC または HPLC で定量してそれぞれの回収率を算出した。なお、試験は全て 2 連で行い、定量は一点検量線法で行った。また、農薬標準溶液を添加せずに同様の操作を行い、植物成分および栽培中に使用した農薬による分析妨害の有無を確認した。

## 結 果

### 1. 分析対象農薬の選択

農薬使用実態のアンケート調査より、②および③の「使う」と回答のあった農薬の上位 20 位を第 1 表に示した。ナス、キュウリおよびピーマンによく使用されている農薬には 42 農薬 (43 成分) あり、これに今後使用が増加すると予想されるアタプロン、フェスティバル、ブリザード、マトリック、ラリーの 5 薬剤 (6 成分) を加えた全 49 成分について、公定分析法を参考に、抽出過程でのアセトン使用の可否、精製過程での多孔性ケイソウ土カラムおよびシリカゲルミニカラム使用の可否により多成分分析の可能性を検討した (第 2 表)。その結果、GC で測定可能な TPN など 19 成分および HPLC で測定可能なアセタミプリドなど 13 成分、合計 32 成分 (代謝物 3 成分含む) について、アセトン抽出と多孔性ケイソウ土カラムおよびシリカゲルミニカラム精製による多成分同時分析が可能であると考えられた (第 2 表)。

### 2. 分析法の検討

#### 1) 定量および同定

##### (1) ガスクロマトグラフ (GC) による定量

検討した 19 成分のうち、カラム温度 150℃ では、アセフェートのみが検出でき保持時間は 1.70 分で

第1表 施設果菜類における農薬使用率ランキング

| ナス |         |    |                      | キュウリ |         |    |                      | ピーマン |         |    |                      |
|----|---------|----|----------------------|------|---------|----|----------------------|------|---------|----|----------------------|
| 順位 | 使用農薬    | 分類 | 使用率(%) <sup>Z)</sup> | 順位   | 使用農薬    | 分類 | 使用率(%) <sup>Z)</sup> | 順位   | 使用農薬    | 分類 | 使用率(%) <sup>Z)</sup> |
| 1  | アドマイヤー  | 虫  | 80.7                 | 1    | ダコニール   | 菌  | 89.9                 | 1    | アドマイヤー  | 虫  | 89.9                 |
| 2  | アフファーム  | 虫  | 77.1                 | 2    | アドマイヤー  | 虫  | 87.9                 | 2    | コテツ     | 虫  | 88.1                 |
| 2  | コテツ     | 虫  | 77.1                 | 3    | コテツ     | 虫  | 85.9                 | 3    | DDVP    | 虫  | 67.0                 |
| 4  | スピノエース  | 虫  | 74.3                 | 4    | ポリバリン   | 菌  | 79.8                 | 4    | トリフミン   | 菌  | 55.0                 |
| 5  | ダコニール   | 菌  | 70.6                 | 5    | アフファーム  | 虫  | 77.8                 | 5    | スミレックス  | 菌  | 51.4                 |
| 6  | スミブレンド  | 菌  | 67.9                 | 6    | スミブレンド  | 菌  | 70.7                 | 5    | モスビラン   | 虫  | 51.4                 |
| 6  | トリフミン   | 菌  | 67.9                 | 7    | ジマンダイセン | 菌  | 60.6                 | 7    | バイレトン   | 菌  | 45.0                 |
| 8  | フルピカ    | 菌  | 67.0                 | 7    | ベンレート   | 菌  | 60.6                 | 8    | アグロスリン  | 虫  | 44.0                 |
| 9  | ポリオキシシン | 菌  | 56.9                 | 9    | リドミル    | 菌  | 54.5                 | 9    | ポリオキシシン | 菌  | 40.4                 |
| 10 | ベンレート   | 菌  | 55.0                 | 9    | ロブラール   | 菌  | 54.5                 | 10   | ストロビー   | 菌  | 39.4                 |
| 11 | アミスター   | 菌  | 52.3                 | 11   | トリフミン   | 菌  | 52.5                 | 10   | モレスタン   | 菌  | 39.4                 |
| 12 | ゲッター    | 菌  | 50.5                 | 12   | スミレックス  | 菌  | 50.5                 | 12   | チェス     | 虫  | 33.9                 |
| 13 | カスケード   | 虫  | 47.7                 | 13   | トップジンM  | 菌  | 49.5                 | 13   | アーデント   | 虫  | 33.0                 |
| 14 | セイビアー   | 菌  | 47.7                 | 14   | アグロスリン  | 虫  | 48.5                 | 14   | ボルスター   | 虫  | 32.1                 |
| 15 | ロブラール   | 菌  | 44.0                 | 15   | アミスター   | 菌  | 46.5                 | 15   | トップジンM  | 菌  | 30.3                 |
| 16 | オサダン    | 虫  | 40.4                 | 16   | アリエッティ  | 菌  | 44.4                 | 16   | ノーモルト   | 虫  | 29.4                 |
| 17 | カルホス    | 虫  | 39.4                 | 17   | トレボン    | 虫  | 41.4                 | 17   | オルトラン   | 虫  | 24.8                 |
| 17 | スミレックス  | 菌  | 39.4                 | 18   | モレスタン   | 菌  | 39.8                 | 17   | トレボン    | 虫  | 24.8                 |
| 17 | ピラニカ    | 虫  | 39.4                 | 19   | セイビアー   | 菌  | 38.4                 | 19   | ベストガード  | 虫  | 22.9                 |
| 20 | モスビラン   | 虫  | 37.6                 | 20   | フルピカ    | 菌  | 37.4                 | 19   | ルビゲン    | 菌  | 22.9                 |

注1) アンケート対象薬剤数：ナス 69、キュウリ 83、ピーマン：50

Z) 虫：殺虫剤、菌：殺菌剤

Y) 使用率は、回答数を調査戸数で除したもの。

第2表 多成分同時分析対象成分の選択

| 分析対象成分名     | 薬剤名     | 薬剤使用作物 |      |      | 抽出溶媒 <sup>Z)</sup> | 精製 <sup>Y)</sup> | 測定機器 | 判定 <sup>X)</sup> |
|-------------|---------|--------|------|------|--------------------|------------------|------|------------------|
|             |         | ナス     | キュウリ | ピーマン |                    |                  |      |                  |
| T P N       | ダコニール   | ○      | ○    |      | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| アクリナトリン     | アーデント   |        |      | ○    | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| アセフェート      | オルトラン   |        |      | ○    | A                  | □                | GC   | ○                |
| イソキサチオン     | カルホス    | ○      |      |      | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| イプロジオン      | ロブラール   | ○      | ○    |      | A                  | ○                | GC   | ○                |
| キノメチオネート    | モレスタン   |        |      | ○    | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| クレソキシムメチル   | ストロビー   |        |      | ○    | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| クロルフェナピル    | コテツ     | ○      | ○    | ○    | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| シベルメトリン     | アグロスリン  |        | ○    | ○    | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| ジエトフェンカルブ   | スミブレンド  | ○      | ○    |      | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| スルプロホス      | ボルスター   |        |      | ○    | A                  | □                | GC   | ○                |
| テブフェンピラド    | ピラニカ    | ○      |      |      | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| トリアジメホン     | バイレトン   |        |      | ○    | A                  | ×                | GC   | ○                |
| トリアジメノール    | バイレトン   |        |      | ○    | A                  | ×                | GC   | ○                |
| フェナリモル      | ルビゲン    |        |      | ○    | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| フルジオキソニル    | セイビアー   | ○      | ○    |      | A                  | ○                | GC   | ○                |
| プロシミドン      | スミレックス  | ○      | ○    |      | A                  | ◎                | GC   | ○                |
| ミクロブタニル     | ラリー     |        |      |      | A                  | ×                | GC   | ○                |
| メトラキシル      | リドミル    |        | ○    |      | A                  | □                | GC   | ○                |
| DDVP        | DDVP    |        |      | ○    | A                  | ◎                | GC   | △                |
| イミノクタジン酢酸塩  | ポリバリン   |        | ○    |      | —                  | ×                | GC   | ×                |
| ホセチル        | アリエッティ  |        | ○    |      | —                  | ×                | GC   | ×                |
| アセタミプリド     | モスビラン   | ○      | ○    | ○    | A                  | □                | HPLC | ○                |
| アゾキシストロビン   | アミスター   | ○      | ○    |      | A                  | ○                | HPLC | ○                |
| イミダクロプリド    | アドマイヤー  | ○      | ○    | ○    | A                  | □                | HPLC | ○                |
| エトフェンブロックス  | トレボン    |        | ○    | ○    | A                  | ◎                | HPLC | ○                |
| クロマフェノジド    | マトリック   |        |      |      | AN                 | ○                | HPLC | ○                |
| クロルフルアズロン   | アタブロン   |        |      |      | A                  | ○                | HPLC | ○                |
| ジメトモルフE、Z体  | フェスティバル |        |      |      | A                  | ◎                | HPLC | ○                |
| シモキサニル      | ブリザード   |        |      |      | A                  | ◎                | HPLC | ○                |
| テフルベンズロン    | ノーモルト   |        |      | ○    | A                  | □                | HPLC | ○                |
| トリフルミゾール    | トリフミン   | ○      | ○    | ○    | Met                | ◎                | HPLC | ○                |
| トリフルミゾール代謝物 | トリフミン   | ○      | ○    | ○    | Met                | ◎                | HPLC | ○                |
| フルフェノクスロン   | カスケード   | ○      |      |      | A                  | ×                | HPLC | ○                |
| エマメクチン安息香酸塩 | アフファーム  | ○      |      |      | Met                | ×                | HPLC | ×                |
| スピノサド       | スピノエース  | ○      |      |      | AN                 | ×                | HPLC | ×                |
| チオファネートメチル  | トップジンM  |        | ○    | ○    | Met                | ×                | HPLC | ×                |
| チオファネートメチル  | ゲッター    | ○      |      |      | Met                | ×                | HPLC | ×                |
| ニテンピラム      | ベストガード  |        |      | ○    | A                  | □                | HPLC | ×                |
| ピメトロジン      | チェス     |        |      | ○    | Met                | ×                | HPLC | ×                |
| ベノミル        | ベンレート   | ○      | ○    |      | Met                | ×                | HPLC | ×                |
| マンゼブ        | ジマンダイセン |        | ○    |      | —                  | ×                | HPLC | ×                |
| メバニピリム      | フルピカ    | ○      | ○    |      | A                  | ×                | HPLC | ×                |
| 酸化フェンブタズ    | オサダン    | ○      |      |      | —                  | ×                | 原子吸光 | ×                |
| ポリオキシシン     | ポリオキシシン | ○      |      | ○    | ×                  | ×                | ×    | ×                |

Z) A：アセトン Met：メタノール AN：アセトニトリル —：その他特殊溶媒

Y) 多孔性ケイソウ土カラムからの抽出溶媒 ◎：ヘキサン ○：酢酸エチル □：ジクロロメタン ×：利用不可

X) ○：多成分同時分析の可能性あり △：不明 ×：多成分同時分析の可能性なし

あった。200℃では、TPN からクロルフェナピルまでの 12 成分が 1.45 ～ 5.65 分で、260℃ではスルプロホスからシベルメトリンまでの 6 成分が 0.95 ～ 3.45 分でそれぞれ検出可能であった（第 3 表）。各成分の分析感度には差があり、200℃で検出できる 15 成分を比較すると、最も高かった TPN と最も低かったクレソキシムメチルでは 10 倍以上の感度差があったが、それぞれのピーク形状は全て良好であった。

## (2) ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC-MS) による同定

本分析条件では、保持時間 13.2 ～ 27.4 分の間に GC 対象成分のうちアセフェートを除く 18 成分が検出され、成分を確認するための 3 つ以上のモニタリングイオンを選定することができた（第 4 表）。なお、アセフェートは保持時間が短く、本分析条件では測定できなかった。

## (3) 高速液体クロマトグラフ (HPLC) による定量

HPLC 対象の 13 成分のうちイミダクロプリド、アセタミプリド、シモキサニルは溶離液として水／アセトニトリル混液 (8:2, v/v) で、フルフェノク

スロン、クロルフルアズロン、エトフェンブロックスは同混液 (2:8, v/v) で、またその他の 7 成分は同混液 (4:6, v/v) で検出でき、CrestPak C18T-5 (逆相カラム) を使用した場合の保持時間を確認した（第 5 表）。

また、上記の結果を踏まえてグラジエント条件を設定して分析した結果、保持時間 9.77 ～ 59.14 の間で 13 成分全てを分離・検出することができた（第 6 表）。各成分の検出感度は、トリフルミゾール代謝物およびエトフェンブロックスで低かったが、他の 11 成分は良好であった（第 5, 6 表）。

## 2) 精製方法

### (1) 多孔性ケイソウ土カラムによる精製

分析法としての可否の基準とした 60% 以上の回収率が得られたのは、ヘキサニル画分では TPN など 15 成分、酢酸エチル画分ではフルジオキシニルなど 11 成分であった。クロルフルアズロン、テフルベンズロン、トリフルミゾールの 3 成分では、ヘキサニルおよび酢酸エチル画分の含量が 60% 以上であったが、アセフェート、イプロジオン、シモキサニルについてはいずれの画分からも十分な回収率が得られなかった（第 7 表）。

第 3 表 微極性カラム (TC-5) における各成分の最適カラム温度と保持時間の関係

| 成分名       | カラム温度 (℃) |      |      | 感度 <sup>2)</sup> |
|-----------|-----------|------|------|------------------|
|           | 150       | 200  | 260  |                  |
| アセフェート    | 1.70      |      |      | ◎                |
| TPN       |           | 1.45 |      | ◎                |
| メタラキシル    |           | 1.90 |      | △                |
| ジエトフェンカルブ |           | 2.30 |      | △                |
| トリアジメホン   |           | 2.50 |      | ○                |
| キノメチオネート  |           | 3.45 |      | ○                |
| プロシミドン    |           | 3.45 |      | △                |
| トリアジメノール  |           | 3.50 |      | ○                |
| フルジオキシニル  |           | 4.30 |      | △                |
| ミクロブタニル   |           | 4.50 |      | ◎                |
| クレソキシムメチル |           | 5.20 |      | △                |
| イソキサチオン   |           | 5.40 |      | ○                |
| クロルフェナピル  |           | 5.65 |      | △                |
| スルプロホス    |           |      | 0.95 | ◎                |
| イプロジオン    |           |      | 1.30 | ○                |
| テブフェンピラド  |           |      | 1.45 | △                |
| フェナリモル    |           |      | 1.80 | ○                |
| アクリナトリン   |           |      | 1.95 | △                |
| シベルメトリン   |           |      | 3.45 | △                |

2) 2mg/1農薬標準溶液のピーク高: ◎; >10cm, ○; >5cm, △; <5cm

第 4 表 GC-MS 分析で選択した各成分の質量数のモニタリングイオン一覧

| 成分名       | 分子量   | 保持時間 (min) | モニタリングイオン (m/z) |     |     |
|-----------|-------|------------|-----------------|-----|-----|
| アセフェート    | 183.2 | —          | —               | —   | —   |
| TPN       | 265.9 | 13.2       | 109             | 229 | 266 |
| メタラキシル    | 279.3 | 13.4       | 160             | 206 | 249 |
| ジエトフェンカルブ | 267.3 | 14.0       | 168             | 225 | 267 |
| トリアジメホン   | 293.8 | 14.3       | 110             | 126 | 208 |
| キノメチオネート  | 284.1 | 15.3       | 67              | 96  | 283 |
| プロシミドン    | 234.3 | 15.5       | 116             | 206 | 234 |
| トリアジメノール  | 295.8 | 15.5       | 112             | 128 | 168 |
| フルジオキシニル  | 313.3 | 16.3       | 116             | 132 | 206 |
| ミクロブタニル   | 288.8 | 16.4       | 150             | 179 | 288 |
| クレソキシムメチル | 313.3 | 16.6       | 105             | 177 | 313 |
| イソキサチオン   | 407.6 | 16.7       | 102             | 137 | 247 |
| クロルフェナピル  | 248.2 | 16.8       | 127             | 154 | 248 |
| スルプロホス    | 322.4 | 17.4       | 140             | 156 | 322 |
| イプロジオン    | 330.2 | 19.3       | 70              | 187 | 314 |
| テブフェンピラド  | 333.9 | 19.9       | 171             | 276 | 318 |
| フェナリモル    | 541.4 | 22.1       | 181             | 208 | 289 |
| アクリナトリン   | 331.2 | 22.4       | 139             | 219 | 251 |
| シベルメトリン   | 416.3 | 27.4       | 163             | 181 | 209 |

第5表 HPLCにおける各成分の溶離液組成と保持時間の関係

| 成分名         | 測定波長<br>(nm) | 溶離液組成(W/AN) <sup>Z)</sup> |       |       | 感度 <sup>Y)</sup> |
|-------------|--------------|---------------------------|-------|-------|------------------|
|             |              | 2:8                       | 4:6   | 8:2   |                  |
| イミダクロプリド    | 270          | —                         | —     | 10.52 | ○                |
| アセタミプリド     | 246          | —                         | —     | 13.16 | ◎                |
| シモキサニル      | 243          | —                         | —     | 16.02 | ○                |
| ジメトモルフE体    | 250          | —                         | 5.80  | —     | ○                |
| ジメトモルフZ体    | 250          | —                         | 6.25  | —     | ◎                |
| アゾキシストロビン   | 235          | —                         | 7.13  | —     | ○                |
| クロマフェノジド    | 250          | —                         | 9.54  | —     | ○                |
| トリフルミゾール代謝物 | 238          | —                         | 10.64 | —     | △                |
| トリフルミゾール    | 238          | —                         | 17.02 | —     | ○                |
| テフルベンズロン    | 254          | —                         | 18.03 | —     | △                |
| フルフェノクスロン   | 257          | 7.83                      | —     | —     | ○                |
| クロルフルアズロン   | 260          | 9.07                      | —     | —     | ○                |
| エトフェンブロックス  | 230          | 18.72                     | —     | —     | △                |

Z) W: ろ過したイオン交換水 AN: アセトニトリル  
Y) ◎: ピーク高10,000 μV以上 ○: 5,000~10,000 μV △: 5,000 μV以下

第6表 HPLCのグラジエント分析による各成分の保持時間とピーク高の一例

| 成分名         | 保持時間(min) | 感度 (ピーク高, μV) |
|-------------|-----------|---------------|
| イミダクロプリド    | 9.77      | 4,937         |
| アセタミプリド     | 11.15     | 14,164        |
| シモキサニル      | 12.78     | 7,447         |
| ジメトモルフE体    | 26.78     | 9,643         |
| ジメトモルフZ体    | 27.89     | 11,489        |
| アゾキシストロビン   | 30.91     | 6,936         |
| クロマフェノジド    | 34.67     | 4,696         |
| トリフルミゾール代謝物 | 39.67     | 481           |
| トリフルミゾール    | 41.56     | 5,348         |
| テフルベンズロン    | 42.23     | 4,891         |
| フルフェノクスロン   | 48.70     | 5,190         |
| クロルフルアズロン   | 50.62     | 5,845         |
| エトフェンブロックス  | 59.14     | 522           |

第7表 多孔性ケイソウ土カラムからの溶出パターンと回収率<sup>Z)</sup>

| 分析機器 | 成分名         | 溶出溶媒 |       |         | 合計  | 判定 <sup>Y)</sup> |
|------|-------------|------|-------|---------|-----|------------------|
|      |             | ヘキサン | 酢酸エチル | ジクロロメタン |     |                  |
| GC   | TPN         | 92   | —     | —       | 92  | ○                |
|      | アクリナトリン     | 87   | —     | —       | 87  | ○                |
|      | イソキサチオン     | 105  | 5     | —       | 110 | ○                |
|      | キノメチオネート    | 84   | —     | —       | 84  | ○                |
|      | クレソキシムメチル   | 84   | —     | —       | 84  | ○                |
|      | クロルフェナビル    | 83   | —     | —       | 83  | ○                |
|      | シペルメトリン     | 107  | —     | —       | 107 | ○                |
|      | ジエトフェンカルブ   | 92   | —     | —       | 92  | ○                |
|      | スルプロホス      | 93   | 4     | 1       | 98  | ○                |
|      | テブフェンビラド    | 89   | 10    | —       | 99  | ○                |
|      | トリアジメノール    | 3    | 87    | 13      | 103 | ○                |
|      | トリアジメホソ     | 72   | 25    | 2       | 99  | ○                |
|      | フェナリモル      | 66   | 33    | —       | 99  | ○                |
|      | フルジオキソニル    | 3    | 91    | —       | 94  | ○                |
|      | プロシミドン      | 71   | 8     | —       | 79  | ○                |
|      | ミクロブタニル     | —    | 88    | 13      | 101 | ○                |
|      | メタラキシル      | —    | 83    | 14      | 97  | ○                |
|      | アセフェート      | —    | 17    | 34      | 51  | ×                |
|      | イブプロジオン     | —    | 16    | —       | 16  | ×                |
| HPLC | アセタミプリド     | —    | 82    | 15      | 97  | ○                |
|      | アゾキシストロビン   | —    | 91    | 9       | 100 | ○                |
|      | イミダクロプリド    | —    | 83    | 15      | 98  | ○                |
|      | エトフェンブロックス  | 75   | 18    | 2       | 95  | ○                |
|      | クロマフェノジド    | 29   | 67    | 6       | 102 | ○                |
|      | クロルフルアズロン   | 52   | 51    | —       | 103 | ○                |
|      | ジメトモルフE体    | —    | 93    | 8       | 101 | ○                |
|      | ジメトモルフZ体    | —    | 93    | 9       | 102 | ○                |
|      | テフルベンズロン    | 30   | 53    | 6       | 89  | ○                |
|      | トリフルミゾール    | 49   | 44    | 5       | 98  | ○                |
|      | トリフルミゾール代謝物 | 93   | 3     | —       | 96  | ○                |
|      | フルフェノクスロン   | 8    | 71    | 13      | 92  | ○                |
|      | シモキサニル      | —    | 26    | —       | 26  | ×                |

Z) 回収率 各画分に溶出した成分量/添加量×100

Y) ○: 回収率60%以上 ×: 回収率60%以下

第8表 シリカゲルミニカラムからの溶出パターンと回収率<sup>Z)</sup>

| 分析機器 | 成分名         | 溶出溶媒 |     |     |     |      | 合計  | 判定 <sup>Y)</sup> |
|------|-------------|------|-----|-----|-----|------|-----|------------------|
|      |             | ヘキサン | 5%  | 15% | 30% | アセトン |     |                  |
| GC   | TPN         | —    | 103 | —   | —   | —    | 103 | ○                |
|      | アクリナトリン     | —    | 97  | —   | —   | —    | 97  | ○                |
|      | イソキサチオン     | —    | 91  | —   | —   | —    | 91  | ○                |
|      | イブプロジオン     | —    | 68  | 29  | —   | —    | 97  | ○                |
|      | キノメチオネート    | —    | 91  | —   | —   | —    | 91  | ○                |
|      | クレソキシムメチル   | —    | 94  | —   | —   | —    | 94  | ○                |
|      | クロルフェナビル    | —    | 96  | —   | —   | —    | 96  | ○                |
|      | シペルメトリン     | —    | 108 | —   | —   | —    | 108 | ○                |
|      | ジエトフェンカルブ   | —    | 102 | —   | —   | —    | 102 | ○                |
|      | スルプロホス      | —    | 19  | 51  | 5   | —    | 76  | ○                |
|      | テブフェンビラド    | —    | 90  | —   | —   | —    | 90  | ○                |
|      | トリアジメノール    | —    | —   | 91  | —   | —    | 91  | ○                |
|      | トリアジメホソ     | —    | 75  | 15  | —   | —    | 90  | ○                |
|      | フェナリモル      | —    | 6   | 94  | —   | —    | 100 | ○                |
|      | フルジオキソニル    | —    | —   | 102 | —   | —    | 102 | ○                |
|      | プロシミドン      | —    | 103 | —   | —   | —    | 103 | ○                |
|      | ミクロブタニル     | —    | —   | 67  | 18  | —    | 85  | ○                |
|      | メタラキシル      | —    | 9   | 84  | —   | —    | 93  | ○                |
|      | アセフェート      | —    | —   | —   | 55  | —    | 55  | ×                |
| HPLC | アセタミプリド     | —    | —   | —   | 91  | —    | 91  | ○                |
|      | アゾキシストロビン   | —    | 94  | —   | —   | —    | 94  | ○                |
|      | イミダクロプリド    | —    | —   | —   | 89  | —    | 89  | ○                |
|      | エトフェンブロックス  | —    | 94  | —   | —   | —    | 94  | ○                |
|      | クロマフェノジド    | —    | 2   | 96  | —   | —    | 100 | ○                |
|      | クロルフルアズロン   | —    | 56  | 51  | —   | —    | 107 | ○                |
|      | ジメトモルフE体    | —    | —   | 9   | 93  | —    | 102 | ○                |
|      | ジメトモルフZ体    | —    | —   | 9   | 93  | —    | 102 | ○                |
|      | シモキサニル      | —    | —   | 94  | —   | —    | 94  | ○                |
|      | テフルベンズロン    | —    | 83  | 5   | —   | —    | 87  | ○                |
|      | トリフルミゾール代謝物 | —    | 84  | 2   | —   | —    | 86  | ○                |
|      | トリフルミゾール    | —    | —   | 96  | —   | —    | 96  | ○                |
|      | フルフェノクスロン   | —    | 6   | 88  | —   | —    | 94  | ○                |

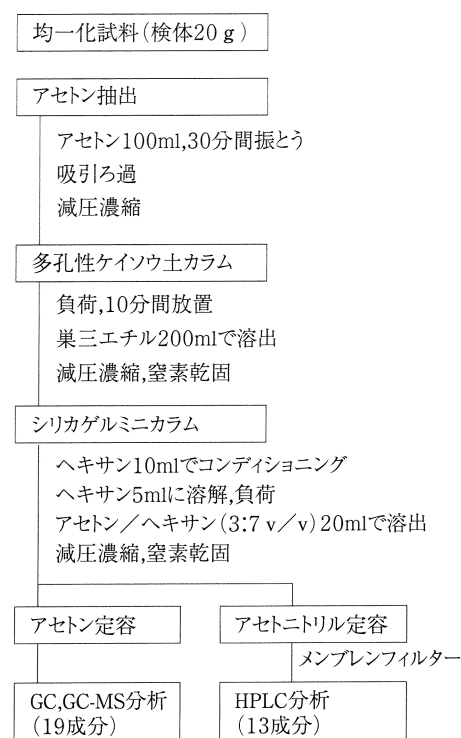
Z) 回収率=各画分に溶出した成分量/添加量×100

Y) ○: 回収率60%以上 ×: 回収率60%以下

## (2) シリカゲルミニカラムによる精製

5画分のうち、ヘキサンおよびアセトン画分からはいずれの成分も溶出しなかった。各画分で60%以上の回収率が得られたのは、5%画分ではTPN

など16成分、15%画分ではフルジオキソニルなど9成分、30%画分ではアセタミプリドなど4成分であった。スルプロホスおよびクロルフルアズロンでは5%および15%画分の合量で60%以上の回収率



第1図 多成分同時分析法チャート

が得られたが、アセフェートはいずれの画分からも十分な回収率が得られなかった(第8表)。

### 3. 添加回収試験による多成分同時分析法の評価

検体から農薬成分をアセトンで抽出した後、精製操作の結果より、多孔性ケイソウ土カラムから酢酸エチルで溶出し、次いでシリカゲルミニカラムからアセトン/ヘキサン混液(3:7, v/v)で溶出して濃縮乾固した後、最終溶液(GC:アセトン, HPLC:アセトニトリル)で定容したものをGCまたはHPLCで定量する一連の分析フローチャートを作成した(第1図)。このフローチャートに従って、各作物における添加回収試験を実施した。その結果、いずれの作物においても、植物成分の影響を受けることなく60%以上の回収率が得られたのは、アクリナトリンなど22成分であった。また、TPNなど8成分は、ナスおよびピーマンでは60%以上の回収率が得られたが、キュウリでは若干低回収率であった。また、アセフェートは、キュウリでは60%以上の回収率が得られたが、ナスおよびピーマンでは60%以下であった。スルプロホスについては、すべての作物において十分な回収率が得られなかった(第9表)。

第9表 ナス, キュウリ, ピーマンにおける32成分の添加回収試験

(単位:%)

| 測定機器 | 成分名         | ナス  | キュウリ | ピーマン | 判定 <sup>Z)</sup> |
|------|-------------|-----|------|------|------------------|
| GC   | アクリナトリン     | 102 | 66   | 73   | ◎                |
|      | イソキサチオン     | 102 | 76   | 91   | ◎                |
|      | イプロジオン      | 92  | 83   | 99   | ◎                |
|      | キノメチオネート    | 97  | 89   | 101  | ◎                |
|      | クレソキシムメチル   | 95  | 72   | 95   | ◎                |
|      | クロルフェナビル    | 100 | 60   | 104  | ◎                |
|      | ジエトフェンカルブ   | 79  | 98   | 93   | ◎                |
|      | テブフェンピラド    | 104 | 69   | 102  | ◎                |
|      | トリアジメノール    | 67  | 93   | 88   | ◎                |
|      | トリアジメホン     | 103 | 85   | 100  | ◎                |
|      | フェナリモル      | 97  | 91   | 110  | ◎                |
|      | フルジオキソニル    | 85  | 85   | 85   | ◎                |
|      | プロシミドン      | 88  | 90   | 86   | ◎                |
|      | ミクロブタニル     | 86  | 97   | 97   | ◎                |
|      | メタラキシル      | 79  | 98   | 95   | ◎                |
|      | TPN         | 89  | 52   | 82   | ○                |
|      | シベルメトリン     | 93  | 48   | 89   | ○                |
| HPLC | アセフェート      | 33  | 74   | 44   | △                |
|      | スルプロホス      | 6   | 38   | 34   | ×                |
|      | アセタミプリド     | 82  | 108  | 83   | ◎                |
|      | アゾキシストロビン   | 102 | 91   | 84   | ◎                |
|      | イミダクロプリド    | 84  | 99   | 80   | ◎                |
|      | クロマフェノジド    | 92  | 75   | 84   | ◎                |
|      | クロルフルアズロン   | 89  | 74   | 79   | ◎                |
|      | テフルベンズロン    | 101 | 60   | 102  | ◎                |
|      | トリフルミゾール代謝物 | 70  | 89   | 77   | ◎                |
|      | エトフェンプロックス  | 98  | 49   | 70   | ○                |
|      | ジメトモルフE体    | 91  | 51   | 87   | ○                |
|      | ジメトモルフZ体    | 79  | 53   | 85   | ○                |
|      | トリフルミゾール    | 71  | 55   | 69   | ○                |
|      | フルフェノクスロン   | 90  | 57   | 87   | ○                |
|      | シモキサニル      | 84  | 29   | 78   | △                |

Z) ◎:良好(いずれの作物においても回収率60%以上) ○:良(いずれかの作物が回収率60%以下)

△:やや良(場合によっては溶出溶媒の変更が必要) ×:不良(いずれの作物においても回収率60%以下)

## 考 察

農薬の残留分析は極性溶媒で抽出し、液々分配や固相抽出法により有機溶媒層へ分配させ、カートリッジカラム等を用いて精製し妨害物を除去したのち、機器分析で定量するのが基本的な流れである<sup>2),11),14)</sup>。試料中から農薬を抽出する方法として、アセトン、アセトニトリル、メタノールなどの有機溶媒がよく利用されるが、本研究では、抽出溶媒に大部分の農薬をよく溶かし、抽出時のろ過や濃縮が容易であるなど使用上の利点が多いアセトンを使用し、精製には試料抽出液に含まれる水分を容易に除去することが可能な多孔性ケイソウ土カラムとロット間のばらつきが少ないシリカゲルミニカラムを使用して簡便かつ迅速な多成分分析法の開発を試みた。

分析対象成分を選定するために実施したアンケート調査の結果、高知県の主要果菜類であるナス、キュウリ、ピーマンでは42農薬がよく使用されていることが示された。これらの薬剤に加え、現在使用頻度は低いものの、近年の病害虫発生動向からみ

て、今後使用量が増加すると考えられた 5 薬剤（6 成分）について、分析対象とする必要があると考えられた。このうち、公定分析法<sup>11)</sup>から今回の手法では分析不可能と判断された薬剤を除いた 29 農薬 32 成分について、分析に適した条件を調べた。

GC 分析では、150℃、200℃、260℃の 3 段階のカラム温度で 19 成分を定量できたが、キノメチオネート、プロシミドン、トリアジメノールのように保持時間が近接する成分については、本条件では分離に限界があった。これらを分離するためには、カラム温度の設定に工夫が必要であり、含有成分を確実に特定するために GC-MS による成分確認が必須であると考えられた。また、HPLC 分析については、移動相に水とアセトニトリルの混合割合を変えた 3 種類の溶離液を用いることで分析対象とした 13 成分を分離することができたが、さらに送液ポンプ 2 台を用いて同混液のグラジエントを行うことにより、13 成分すべてを一度に分析することが可能となった。

多孔性ケイソウ土カラムに吸着させた各成分をヘキサン、酢酸エチルおよびジクロロメタンで順に溶出させた結果、大部分がヘキサン画分か酢酸エチル画分またはその両画分の合計で 60%以上回収された。ヘキサン画分のみから回収された TPN などについて、酢酸エチルによる回収率は直接調べていないが、溶媒の溶出力<sup>2)</sup>から、これらの成分は酢酸エチルでも 60%以上回収できる可能性が高いと考えられた。また、ヘキサンと酢酸エチルで十分に回収されなかった成分については、ジクロロメタン用いても回収率が 60%に達することはなかった。これらのことから、多孔性ケイソウ土カラムからの溶出溶媒には、ジクロロメタンよりも分析妨害物の抽出が少ないと思われる酢酸エチルを用いることが適当と考えられた。また、シリカゲルミニカラムからの溶出についてヘキサンに混合するアセトンの混合比別に調べた結果、アセトン含量が 5%または 15%で溶出されなかった成分でも 30%とすることで高率に溶出された。この結果から、溶出溶媒にはアセトン／ヘキサン混液（3:7, v/v）が最も適していると判断した。

作成した多成分同時分析法のフローチャートに従って、ナス、キュウリ、ピーマンからの添加回収試験を行い、その実用性について検討した。その結果、分析対象とした 32 成分のうち、22 成分はいず

れの作物からも 60%以上の回収率が得られた。残り 10 成分のうち 9 成分については、作物によって 60%を下回る場合もあったが、モニタリングには十分活用できると考えられた。イプロジオンは、植物成分が加わることにより標準品を用いた場合よりも回収率が高くなったが、これは植物成分が加わったことにより、固相の保持能力が弱まったためと推察された。また、アセフェート、シモキサニルでは、作物により回収率にばらつきがみられ、特に安定した回収率を必要とする場合には溶出力の強いジクロロメタンを用いる方が良いと思われた。逆に、スルプロホスは、植物成分が加わることにより回収率が低下し、本法による一斉分析には適合しないと判断した。

このように、本分析法で使用した多孔性ケイソウ土カラムやシリカゲルミニカラムなどの固相抽出法は、精製操作が簡便で短時間に多くの試料を処理でき、有機溶媒の使用量が少量でよいことなど多くのメリットがある。その一方で、固相・分離目的物質（農薬成分）・植物成分との相互作用によりカラムの保持能力が異なること<sup>1,16)</sup>、製造ロットにより溶出に差がみられること<sup>18)</sup>、夾雑物の多い試料では精製効果や回収率が低下すること<sup>20)</sup>、多孔性ケイソウ土カラムでは非極性化合物の回収率に問題があること<sup>4,6)</sup>など様々なデメリットも報告されている。本試験でも作物により回収率に差の見られる成分があったが、これは多孔性ケイソウ土カラムのロットの違いによる保持能力の差が一番の要因ではないかと推察され、使用の際にはあらかじめ保持能力を確認するなどの注意が必要である。

このような固相抽出法の特徴を理解してうまく利用することにより、28 農薬 31 成分を同時に抽出・精製することが可能となり、特殊な分析機器を使用しない多成分同時分析法を確立できた。これにより、これまで分析対象成分ごとに分析法を確認し、個々に対応していた従来の手法と比較すると、大幅に時間が短縮でき、簡易に多くの農薬を定量的にモニタリングすることが可能となった。

最近では GC-MS や LC-MS の普及により、一斉分析がさらに効率よく実施できるようになったとの報告もある<sup>3,6,10,21)</sup>。今後は、本研究の成果を応用し、高感度・高性能な分析機器を用いることにより、さらに多成分分析が効率よく実施できるようになることが期待される。

## 引用文献

- 1) ジーエルサイエンス株式会社 (1996). 最新固相抽出法ガイドブック. 東京. ジーエルサイエンス株式会社. 42-47.
- 2) 後藤真康・加藤誠哉 (S55). 残留農薬分析法. 東京. ソフトサイエンス社.
- 3) 後藤尚子・佐藤 太・岩田 仁・野村孝一・小松一祐 (2003). LC/MS による農薬多成分分析の試み. 農薬残留分析研究会講要. 25: 118-129.
- 4) 飯島和昭・梶山 新・坂真智子・小田中芳次・加藤保博 (1997). 多成分残留分析における多孔性ケイソウ土カラムからの溶出改善と不活性化アルミナミニカラムの利用. 農薬残留分析研究会講要. 20: 143-151.
- 5) 飯島和昭・坂真智子・永吉営子・小林裕子・小田中芳次・俣野修身 (1996). GC 法による作物中残留農薬の簡易同時分析法. 日本農薬学会講要. 21: 141.
- 6) Iijama,K. Saka,M. Odanaka,Y and Matano,O (1997). Multiresidue analytical method of pesticides by GC-MS:Application of macroporous diatomaceous earth column and silica gel cartridge. J. Pesticide Sci. 22: 17-26.
- 7) 石井康雄 (1988). ゲル浸透及び液-液分配クロマトグラフィーによる農薬残留分析のための精製方法. 農薬検査所報告. 28: 18-25.
- 8) 石井康雄 (1991). 効率的な残留農薬分析法の開発に関する研究. 農薬検査所報告. 31: 19-134.
- 9) 石井康雄 (1994). 残留農薬の一斉分析のための精製法. 農薬残留分析研究会講要. 17: 10-27.
- 10) 岩曾根佳樹・飯島和昭・坂真智子・小田中芳次・加藤保博 (1998). HPLC (PDA および MS) による多成分同時分析法に関する検討. 農薬残留分析研究会講要. 21: 76-81.
- 11) 今月の農業編集室 (1998). 改訂 3 版 農薬登録保留基準ハンドブック 作物・水質残留基準と試験法. 東京. 化学工業日報社.
- 12) 西島 修 (1982). 活性炭, セツパック@カートリッジカラムを用いた迅速・簡易マルチ残留分析法の検討. 農薬検査所報告. 22: 36-40.
- 13) 農林水産省農産園芸局植物防疫課 (1996). 農薬安全使用推進・啓発事業 簡易同時分析技術確立事業報告書 (平成 4 ~ 6 年度).
- 14) 農薬残留分析法研究班 (1995). 最新農薬の残留分析法. 東京. 中央法規出版.
- 15) Odanaka,Y. Tomiyama,N. Koma,Y. Matano,O and Goto,S (1991). The use of solid phase extraction for pesticide residue analysis of crops: An alternative to liquid-liquid partitioning. J. Pesticide Sci. 16: 247-255.
- 16) 佐藤元昭 (2002). 農薬残留分析における固相抽出技術. 農薬誌. 27: 444-446.
- 17) 柴田吉有・小山真由美・佐藤ひとみ, 中尾和子, 園田正則・田中文隆 (1997). HPLC による残留農薬分析のための同時精製法. 農薬残留分析研究会講要. 20: 44-49.
- 18) 杉本佐和子・島村祐二・小林裕子・加藤保博 (1998). シリカゲルミニカラムの前処理効果. 農薬残留分析研究会講要. 21: 67-75.
- 19) 谷川元一・石井康雄 (1995). ケイソウ土カラムおよび活性炭-フロリジルミニカラムを用いた野菜の多成分残留分析法. 日本農薬学会講要. 20: 173.
- 20) 藪崎 隆 (2002). 農薬残留分析におけるカートリッジカラムの利用. 植物防疫. 56. 2: 32-36.
- 21) 米久保淳・一木真喜子・鈴木 茂 (2000). LC/MS による農薬の分析. 農薬残留分析研究会講要. 23: 54-59.

### Summary

32 analytical pesticide compounds were selected from those which are used extensively at present and those which will increase in use for the eggplant, cucumber and green pepper of greenhouse cultivation in Kochi prefecture, and the methods of multi-residue analysis were investigated. In this study, samples were extracted with acetone, and cleaned up with macroporous diatomaceous earth column and silica-gel cartridge column. Quantitative determination was done by gas chromatography (GC) or liquid chromatograph (HPLC). Qualitative determination was done by gas chromatograph - mass spectrometers (GC-MS). In the quantitative analysis by GC, these compounds were separated each other and quantitatively detected by setting the column temperatures at 150°C, 200°C and 260°C, and in the quantitative analysis by HPLC, the use of mixed solvents of acetonitrile/water was suitable as mobile phase. In the clean-up of solid-phase extraction, the eluted solution was made use of ethyl acetate with macroporous diatomaceous earth column and a mixed solvent of acetone/hexane (3:7, v/v) with silica gel cartridge column. By combining the appropriate procedures described above, multi-residue analytical method of 31 pesticide compounds residue in plants such as eggplant, cucumber and green pepper was established.

Key words : macroporous diatomaceous earth column, silica-gel cartridge column, GC, GC-MS, HPLC, multi-residue analytical method.