

※本報告書は、試験法開発における検討結果をまとめたものであり、試験法の実施に際して参考として下さい。なお、報告書の内容と通知または告示試験法との間に齟齬がある場合には、通知または告示試験法が優先することをご留意ください。

平成 19 年度

残留農薬等に関するポジティブリスト制度
導入に係る分析法開発

(残留農薬個別試験法開発 ジチオカルバメート他 1 品目) 一式

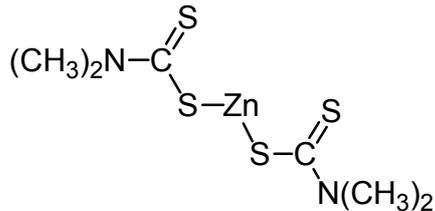
ジチオカルバメート及びミルネブに関する試験法の検討結果

[緒言]

1 構造式等

1) 分析操作中にジメチルジチオカルバミン酸メチル（以下、DMDCという。）に変換するもの

・ジラム



化学式：C₆H₁₂N₂S₄Zn

分子量：305.8

化学名（IUPAC）：zinc bis(dimethyldithiocarbamate)

外 観：無色粉末

融 点：246°C

蒸気圧：<1×10⁻³ mPa

溶解性：水 1.58-18.3 mg/L (20°C)

アセトン 2.88、メタノール 0.22、トルエン 2.33、*n*-ヘキサン 0.07

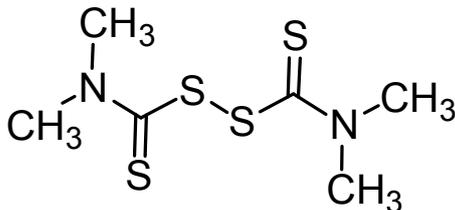
(以上 g/L、20°C)

1-オクタノール/水分配係数：log P=1.23 (20°C)

安定性：加水分解半減期；18 時間 (pH7)

(出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記)

・チラム（種類名：チウラム）



化学式：C₆H₁₂N₂S₄

分子量：240.4

化学名（IUPAC）：tetramethylthiuram disulfide

外 観：無色結晶

融 点：155-156°C

蒸気圧：2.3 mPa (25°C)

溶解性：水 18 mg/L (室温)

エタノール <10、アセトン 80、クロロホルム 230 (以上 g/L、室温)

ヘキサン 0.04、ジクロロメタン 170、トルエン 18、イソプロパノール 0.7
(以上 g/L、20°C)

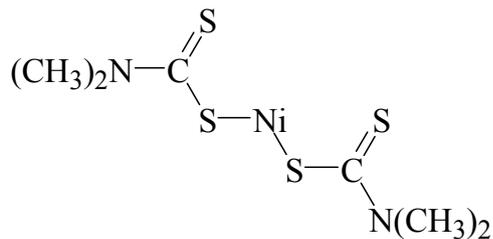
1-オクタノール/水分配係数：log P=1.73

安定性：酸性溶液中で分解。熱、空気及び水分に長時間暴露すると分解。

半減期 (22°C) ; 128 日 (pH4)、18 日 (pH7) 9 時間 (pH9)

(出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記)

・ニッケルビス (ジチオカーバメート)



化学式：C₆H₁₂N₂NiS₄

分子量：299.1

化学名 (IUPAC)：nickel bis (dimethyldithiocarbamate)

外 観：緑色無定形粉末

融 点：250°C (分解)

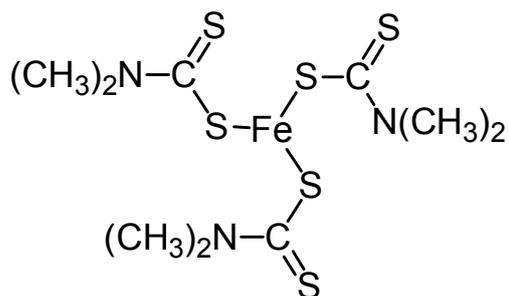
溶解性：水に不溶

クロロホルム 287、DMF 560、テトラヒドロフラン 475 (以上 mg/L、20°C)

安定性：酸及びアルカリ性溶液中で安定 (室温)

(出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記)

・フェルバム



化学式：C₉H₁₈FeN₃S₆

分子量：416.5

化学名 (IUPAC)：iron tris(dimethyldithiocarbamate)

外 観：黒色粉末

融 点：180°C (分解)

蒸気圧：極低 (20°C)

溶解性：水 130 mg/L (室温)

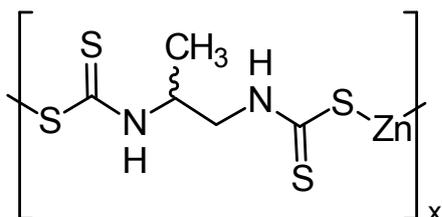
1-オクタノール/水分配係数：log P=-1.6

安定性：熱、湿度に不安定

(出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記)

2) 分析操作中にプロピレンビスジチオカルバメートジメチル (以下、PBDC という。) に変換するもの

・プロピネブ



化学式：(C₅H₈N₂S₄Zn)_x

分子量：289.8

化学名 (IUPAC)：polymeric zinc 1,2-propylenebis(dithiocarbamate)

外 観：白色粉末、わずかな特異臭

融 点：150°C (分解)

蒸気圧：<1.6×10⁻⁷ mPa (20°C)

溶解性：水 <0.01 g/L (20°C)

トルエン、ヘキサン、ジクロロメタン <0.1 g/L

ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド >200 g/L

1-オクタノール/水分配係数：log P=-0.26

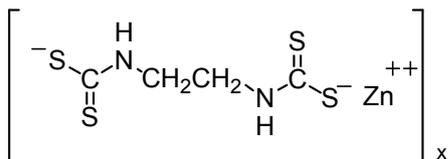
安定性：乾燥に安定。酸及びアルカリ溶液中で分解。

半減期 (22°C)；1日 (pH4)、1日 (pH7)、2-5日 (pH9)

(出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記)

3) 分析操作中にエチレンビスジチオカルバミン酸ジメチル (以下、EBDC という。) に変換するもの

・ジネブ



化学名 (IUPAC)：zinc ethylenebis(dithiocarbamate)(polymeric)

化学式：C₄H₆N₂S₄Zn

分子量：275.8

外 観：淡黄色粉末

融 点：157°C（分解）

蒸気圧：<0.01 mPa（20°C）

溶解性：水 10 mg/L（室温）

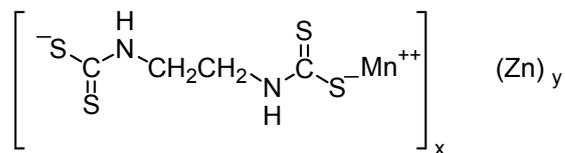
一般的な有機溶媒に不溶、ピリジンに僅溶

1-オクタノール/水分配係数：log P≤1.3（20°C）

安定性：光、湿度、熱に不安定

（出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記）

・マンコゼブ（種類名：マンゼブ）



x:y = 1:0.091

化学名（IUPAC）：manganese ethylenebis(dithiocarbamate) (polymeric)complex with zinc salt

化学式：[C₄H₆MnN₂S₄]_xZn_y

分子量：271.2

外 観：灰黄色粉末

融 点：172°C（分解）

蒸気圧：<1.33×10⁻² mPa（20°C）

溶解性：水 6.2 ppm（pH7.5、25°C）

ほとんどの有機溶媒に不溶

1-オクタノール/水分配係数：log P=0.26

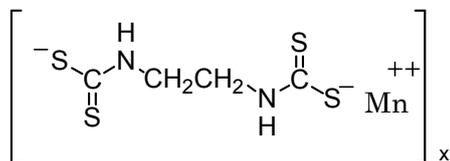
安定性：通常の乾燥した保存状態では安定

熱、湿気により徐々に分解

加水分解半減期；20 時間（pH5）、21 時間（pH7）、27 時間（pH9）（以上 25°C）

（出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記）

・マンネブ



化学名（IUPAC）：manganese ethylenebis (dithiocarbamate)(polymeric)

化学式：C₄H₆MnN₂S₄

分子量：265.3

外 観：黄色結晶性粉末

融 点：192-204°C（分解）

蒸気圧：極低（20°C）

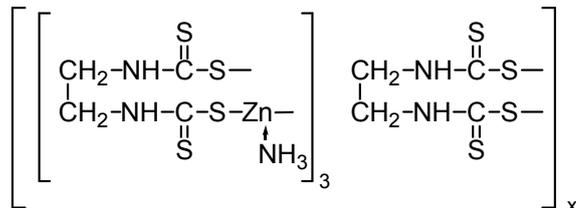
溶解性：水及び一般的な有機溶媒に不溶

安定性：光に安定。空気あるいは湿度に長時間暴露すると分解。

加水分解半減期；<24 時間 (pH5、7、9)

(出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記)

・メチラム



化学名 (IUPAC)：zinc ammoniate ethylenebis(dithiocarbamate)-poly(ethylenethiuram disulfide)

化学式：[C₁₆H₃₃N₁₁S₁₆Zn₃]_x

分子量：(1088.6)x

外 観：黄色粉末

融 点：156°C (分解)

蒸気圧：<0.010 mPa (20°C)

溶解性：水に不溶

エタノール、アセトン、ベンゼンなどの有機溶媒に不溶

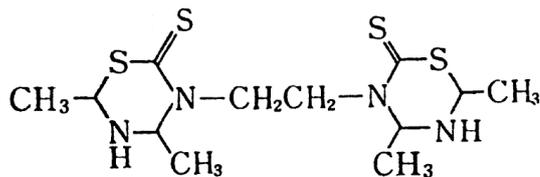
1-オクタノール/水分配係数：log P=0.3 (pH7)

安定性：30°Cで安定。光により徐々に分解。

加水分解半減期；17.4 時間 (pH7)

(出典：The e-Pesticide Manual 14th ed.,ver.4.2 より転記)

・ミルネブ (種類名：チアジアジン)



化学名 (IUPAC)：4,4',6,6'-tetramethyl-3,3'-ethylenedi-1,3,5-thiadiazinane-2-thione

化学式：C₁₂H₂₂N₄S₄

分子量：350.6

外 観：微黄色結晶粉末

融 点：137.2~138.5°Cで分解

溶解性：水、多くの有機溶媒に不溶

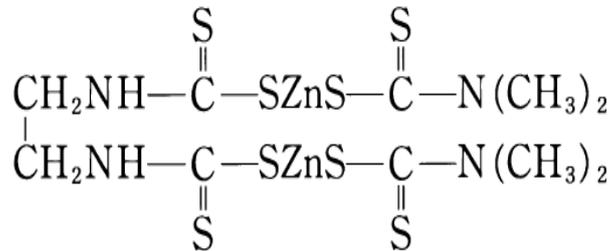
安定性：100.1°Cまで安定

水分により徐々に分解

(出典：農薬ハンドブック 2005 より転記)

4) DMDCとEBDCが重合したもの

・ポリカーバメート



化学式：C₁₀H₁₈N₄S₈Zn₂

分子量：581.5

化学名（IUPAC）：dizinc bis(dimethyldithiocarbamate) ethylenebis(dithiocarbamate)

外 観：類白色粉末

融 点：185℃（分解）

溶解性：水 5.05 mg/L（20℃）

メタノール 53.6、アセトン 141.3、ジクロロメタン46.9、キシレン 38.8、
n-ヘキサン 0.98（以上 mg/L、20℃）

1-オクタノール/水分配係数：log Pow=1.52（pH6.9、22℃）

安定性：水中加水分解半減期；240日（pH5、25℃）、42日（pH7、25℃）、6日（pH9、25℃）

水中光分解半減期；約11日（pH7.5、25℃）

（出典：農薬ハンドブック 2005 より転記）

2 基準値（暫定）

ジチオカルバメート

農産物：0.02 ppm（カカオ豆）～30 ppm（ホップ）

畜産物：0.03～0.1 ppm

ジネブを二硫化炭素含量に換算したもの、ジラムを二硫化炭素含量に換算したもの、チラムを二硫化炭素含量に換算したもの、ニッケルビス（ジチオカーバメート）を二硫化炭素含量に換算したもの、フェルバムを二硫化炭素含量に換算したもの、プロピネブを二硫化炭素含量に換算したもの、ポリカーバメートを二硫化炭素含量に換算したもの、マンコゼブを二硫化炭素含量に換算したもの、マンネブを二硫化炭素含量に換算したものと及びメチラムを二硫化炭素含量に換算したものの総和をいう。

ミルネブ

農産物：0.6 ppm

3 分析対象成分

ジネブ、ジラム、チラム、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ、マンネブ、メチラム及びミルネブ

4 試験法の組み立て

ジチオカルバメート系農薬の分析法として、酸による加水分解により生成する二硫化炭素をGCにより分析する方法があるが、この方法は化合物の判別がつかないことや、試料によっては試料由来成分より二硫化炭素が生成してしまうなどの問題点がある。ジチオカルバメート系農薬の有機構造部分を破壊することなくメチル化し、HPLCで測定する方法がGustafssonらにより報告され、木船らにより改良された方法が報告されている¹⁾。また、横矢らによりGC-MSによる測定する方法が報告されている³⁾。これらの方法を参考に、ジチオカルバメート系農薬をナトリウム塩として抽出、ヨウ化メチルでメチル化後、GC-MSで測定する方法を検討した。

5 試験法（案）の分析操作

概要：本分析法は、ジチオカルバメート及びミルネブを試料からシステイン-エチレンジアミン四酢酸溶液（以下、「システイン-EDTA溶液」という。）で抽出すると同時にジクロロメタンで洗浄し精製する。抽出液を多孔性ケイソウ土カラムに負荷した後、メチル化溶液を流下して、カラム中でジラム、チラム、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム及びポリカーバメートをDMDCに、プロピネブをPBDCに、ジネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ、マンネブ及びミルネブをEBDCにそれぞれ変換。中性アルミナミニカラムで精製した後、GC-MSで定量、確認する。

[実験方法]

1 試料

1) 購入先

うなぎは愛知県の業者にて、その他の試料については都内のスーパーにて購入した。

2) 試料の採取方法

- ①玄米は425 μm の標準網ふるいを通るように粉砕し均一化した。
- ②大豆は425 μm の標準網ふるいを通るように粉砕し均一化した。
- ③カカオ豆は425 μm の標準網ふるいを通るように粉砕し均一化した。
- ④ほうれんそうはひげ根及び変質葉を除き、細切均一化した。
- ⑤キャベツは外側変質葉及びしんを除き、細切均一化した。
- ⑥ばれいしょは泥を水で軽く洗い落とし、細切均一化した。
- ⑦オレンジは細切均一化した。
- ⑧りんごは花おち、しん及び果梗の基部を除き、細切均一化した。
- ⑨茶（直接抽出法用）は425 μm の標準網ふるいを通るように粉砕し均一化した。
- ⑩かぼちゃはつるを除き、細切均一化した。
- ⑪牛の筋肉は脂肪層を除き、細切均一化した。
- ⑫牛の脂肪は筋肉部を除き、細切均一化した。
- ⑬牛の肝臓は、全体を細切均一化した。
- ⑭さけは可食部（皮を含む）を細切均一化した。
- ⑮うなぎは、活鰻を使用し、頭部を除いた可食部（内臓、骨及び皮を含む）を細切均一化した。
- ⑯しじみは、貝殻を除き細切均一化した。

- ⑰牛乳は全体をよく混合して均一化した。
⑱鶏卵は、殻を除き卵白と卵黄を合わせてよく混合し均一化した。
⑲はちみつは百花蜜を使用し、加温（40℃以下）してから、よく混合して均一化した。
⑳えびは尾部を除き、細切均一化した。

2 試薬・試液

アセトン、ジクロロメタン、*n*-ヘキサン；残留農薬試験用（関東化学製）

ジエチレングリコール；特級、以下「DEG」と略記（関東化学製）

ジメチルスルホキシド；特級、以下「DMSO」と略記（関東化学製）

塩化ナトリウム；特級（関東化学製）

塩酸；精密分析用（和光純薬工業製）

L-システイン塩酸塩一水和物、水酸化ナトリウム；試薬特級（和光純薬工業製）

ヨウ化メチル；特級（東京化成工業製）

エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物；特級、以下「EDTA-2Na」と略記（関東化学製）

硫酸水素テトラブチルアンモニウム；特級、以下「TBA-HS」と略記（和光純薬工業製）

ジラム標準品（和光純薬工業製、純度 97.7%）

チラム標準品（関東化学製、純度 99.9%）

ニッケルビス（ジチオカーバメート）標準品（林純薬工業製、純度 97.9%）

フェルバム標準品（和光純薬工業製、純度 99.3%）

ポリカーバメート標準品（関東化学製、純度 98.2%）

プロピネブ標準品（Sigma-Aldrich 製、純度 100.0%）

ジネブ標準品（和光純薬工業製、純度 80.5%）

マンコゼブ標準品（和光純薬工業製、純度 91.0%）

マンネブ標準品（和光純薬工業製、純度 90.2%）

メチラム標準品（Riedel-de Haën 製、純度 100.0%）

ミルネブ標準品（林純薬工業製、純度 94.0%）

ジメチルジチオカルバミン酸メチル標準品（林純薬工業製、純度 99.9%）

プロピレンビスジチオカルバメートジメチル標準品（林純薬工業製、純度 99.8%）

エチレンビスジチオカルバミン酸ジメチル標準品（林純薬工業製、純度 98.7%）

多孔性ケイソウ土カラム（Varian 製、ケムエルート 20 mL 用）

中性アルミナミニカラム（Waters 製、Sep-Pak Plus Alumina N、充てん量 1,710 mg）

キーパー溶液（アセトン及びジエチレングリコール（99：1）混液）

システイン-EDTA 溶液 水 1,000 mL に L-システイン塩酸塩一水和物 50 g 及び EDTA-2Na 50 g を加えた後、12 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を加えて pH9.6～10.0 に調整する（用時調製）。

メチル化溶液 *n*-ヘキサン 792 mL 及びアセトン 108 mL の混液にヨウ化メチル 6 mL を加える。

0.4 mol/L TBA-HS 溶液 TBA-HS 27.16 g を水に溶解し 200 mL とする。

3 装置

ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC-MS) ; 6890/5973N (Agilent Technologies 社製)

4 測定条件

1) 定量用

カラム : DB-17MS (50%フェニル-メチルシリコン) ; Agilent Technologies 社製
内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度 : 70°C (2分) $-20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ -280°C

注入口温度 : 240°C

キャリアーガス : ヘリウム

イオン化モード (イオン化エネルギー) : EI (70 eV)

主なイオン (m/z) : DMDC 88、135、PBDC 158、EBDC 144

注入量 : 2 μ L

保持時間 : DMDC 7.9 分

PBDC 8.7 分

EBDC 9.0 分

2) 確認用

① DMDC、EBDC の場合

カラム : DB-1MS (メチルシリコン) ; Agilent Technologies 社製
内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度 : 60°C (2分) $-20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ -120°C $-10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ -160°C $-20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ -280°C

注入口温度 : 240°C

キャリアーガス : ヘリウム

イオン化モード (電圧) : EI (70 eV)

主なイオン (m/z) : DMDC 88、EBDC 144

注入量 : 2 μ L

保持時間 : DMDC 7.6 分

EBDC 8.7 分

② PBDC の場合

カラム : DB-5MS (5%フェニル-メチルシリコン) ; Agilent Technologies 社製
内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m

カラム温度 : 60°C (3分) $-20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ -120°C $-10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ -160°C $-20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ -280°C

注入口温度 : 240°C

キャリアーガス : ヘリウム

イオン化モード (イオン化エネルギー) : EI (70 eV)

主なイオン (m/z) : PBDC 158

注入量 : 2 μ L

保持時間 : PBDC 10.7 分

5 検量線の作成

ジラム、プロピネブ及びマンネブ標準品各 5 mg (二硫化炭素として) を正確に量り採り、それぞれシステイン-EDTA 溶液に溶解して正確に 50 mL としたものを標準原液 (100 mg/L) とする。システイン-EDTA 溶液 150 mL に各標準原液 1 mL 及び 0.4 mol/L TBA-HS 溶液 10 mL を加え、6 mol/L 塩酸で pH7.5~7.7 に調整し、水を加えて正確に 200 mL とする。この溶液の 20 mL を採り、塩化ナトリウム 4 g を加え溶解する。この溶液を多孔性ケイソウ土カラム (20 mL 保持用) に負荷し 10 分間放置した後、カラム先端にコックを付け、メチル化溶液 20 mL をカラムに注入する。次いでメチル化溶液 40 mL を注入し、1 mL/分の流速で流下する。溶出液にキーパー溶液 0.5 mL を加え、40°C 以下で約 2 mL に濃縮し、溶媒を除去する。得られた残留物をアセトンに溶解し 20 mL とする。これをアセトンで希釈して各農薬の 0.005~0.05 mg/L 混合溶液 (アセトン) を数点調製する。それぞれ 2 µL を GC-MS に注入し、ピーク面積法で検量線を作成する。

6 定量

試験溶液 2 µL を GC-MS に注入し、5 の検量線でそれぞれ二硫化炭素としての含量を求める。

7 試験溶液の調製法

1) 分析法フローシート

① 穀類、豆類、種実類及び畜水産物の場合

秤取

- | しじみ：試料にシステイン-EDTA 溶液を重量比で等量加え磨砕したもの
- | 20.0 g (試料 10.0 g 相当)
- ↓ しじみ以外：試料 10.0 g (畜水産物の場合は包丁で細切したもの)

システイン-EDTA 溶液抽出及びジクロロメタン洗浄

- | システイン-EDTA 溶液 100 mL (しじみは 90 mL)、ジクロロメタン 50 mL
- | 1 分間混合破碎、遠心分離、システイン-EDTA 層分取
- | 残留物にシステイン-EDTA 溶液 50 mL を加え 5 分間振とう
- ↓ 遠心分離、システイン-EDTA 層分取

多孔性ケイソウ土カラム精製及びメチル化 (ケムエリート 20 mL 用)

- | 0.4 mol/L TBA-HS 溶液 10 mL を加え 6 mol/L 塩酸約 10 mL で pH7.5~7.7 に調整
- | 水で 200 mL 定容、20 mL (試料 1 g 相当) 分取
- | 塩化ナトリウム 4 g を加えて溶解、多孔性ケイソウ土カラムに負荷、10 分間放置
- | メチル化溶液 60 mL でメチル化及び溶出
- | キーパー溶液 0.5 mL
- ↓ 約 2 mL まで減圧濃縮 (40°C 以下) し、アセトン 5 mL 添加

中性アルミナミニカラム精製 (Sep-Pak Plus Alumina N (1,710 mg))

- | ミニカラム (アセトン 5 mL で洗浄済) に注入
- | アセトン 20 mL で溶出

- | キーパー溶液0.5 mL
- ↓ 約2 mLまで減圧濃縮 (40°C以下), 窒素乾固

GC-MS定量

アセトンで正確に2 mLとし、試験溶液とする

② 果実、野菜の場合

前処理

- ↓ 試料にシステイン-EDTA溶液を重量比で等量加え磨砕

秤 取

- ↓ 40.0 g (試料20.0 g相当)

システイン-EDTA溶液抽出及びジクロロメタン洗浄

- | システイン-EDTA溶液80 mL、ジクロロメタン50 mL
- | 1分間混合破砕、遠心分離、システイン-EDTA層分取
- | 残留物にシステイン-EDTA溶液50 mLを加え5分間振とう
- ↓ 遠心分離、システイン-EDTA層分取

多孔性ケイソウ土カラム精製及びメチル化 (ケムエルート20 mL用)

- | 0.4 mol/L TBA-HS溶液10 mLを加え6 mol/L塩酸約10 mLでpH7.5~7.7に調整
- | 水で200 mL定容、20 mL (試料2 g相当) 分取
- | 塩化ナトリウム4 gを加えて溶解, 多孔性ケイソウ土カラムに負荷、10分間放置
- | メチル化溶液60 mLでメチル化及び溶出
- | キーパー溶液0.5 mL
- ↓ 約2 mLまで減圧濃縮 (40°C以下) し、アセトン5 mL添加

中性アルミナミニカラム精製 (Sep-Pak Plus Alumina N (1,710 mg))

- | ミニカラム (アセトン5 mLで洗浄済) に注入
- | アセトン20 mLで溶出
- | キーパー溶液0.5 mL
- ↓ 約2 mLまで減圧濃縮 (40°C以下), 窒素乾固

GC-MS定量

アセトンで正確に4 mLとし、試験溶液とする

③ 茶の場合

秤 取

- ↓ 試料5.00 g

システイン-EDTA溶液抽出及びジクロロメタン洗浄

- | システイン-EDTA溶液100 mL、ジクロロメタン50 mL
- | 1分間混合破砕、遠心分離、システイン-EDTA層分取
- | 残留物にシステイン-EDTA溶液50 mLを加え5分間振とう
- | 遠心分離、システイン-EDTA層分取
- | システイン-EDTA溶液で200 mL定容、40 mL (試料1 g相当)分取

↓ システイン-EDTA溶液110 mLを加える

多孔性ケイソウ土カラム精製及びメチル化 (ケムエルト20 mL用)

| 0.4 mol/L TBA-HS溶液10 mLを加え6 mol/L塩酸約10 mLでpH7.5~7.7に調整

| 水で200 mL定容、20 mL (試料0.1 g相当) 分取

| 塩化ナトリウム4 gを加えて溶解、多孔性ケイソウ土カラムに負荷、10分間放置

| メチル化溶液60 mLでメチル化及び溶出

| キーパー溶液0.5 mL

↓ 約2 mLまで減圧濃縮 (40°C以下) し、アセトン5 mL添加

中性アルミナミニカラム精製 (Sep-Pak Plus Alumina N (1,710 mg))

| ミニカラム (アセトン5 mLで洗浄済) に注入

| アセトン20 mLで溶出

| キーパー溶液0.5 mL

↓ 約2 mLまで減圧濃縮 (40°C以下), 窒素乾固

GC-MS定量

アセトンで正確に2 mLとし、試験溶液とする

④ 茶浸出液の場合

浸出液の調製

↓ 試料9.00 gを100°Cの水540 mLに浸し、室温で5分間放置後、ろ過

秤 取

↓ 浸出液60 mL (試料1 g相当)

抽 出

| L-システイン一水和物3 g、EDTA-2Na 3 g

| 12 mol/L水酸化ナトリウム溶液でpH9.6に調整

↓ 15分間放置

多孔性ケイソウ土カラム精製及びメチル化 (ケムエルト20 mL用)

| 0.4 mol/L TBA-HS溶液5 mLを加え6 mol/L塩酸約5 mLでpH7.5~7.7に調整

| 水で100 mL定容、20 mL (試料0.2 g相当) 分取

| 塩化ナトリウム4 gを加えて溶解、多孔性ケイソウ土カラムに負荷、10分間放置

| メチル化溶液60 mLでメチル化及び溶出

| キーパー溶液0.5 mL

↓ 約2 mLまで減圧濃縮 (40°C以下) し、アセトン5 mL添加

中性アルミナミニカラム精製 (Sep-Pak Plus Alumina N (1,710 mg))

| ミニカラム (アセトン5 mLで洗浄済) に注入

| アセトン20 mLで溶出

| キーパー溶液0.5 mL

↓ 約2 mLまで減圧濃縮 (40°C以下), 窒素乾固

GC-MS定量

アセトンで正確に4 mLとし、試験溶液とする

2) 定量限界

[残留基準値 0.02~30 ppm]

ジネブ、ジラム、チラム、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム、
プロピネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ、マンネブ及びミルネブ
果実、野菜

各 0.01 mg/kg（二硫化炭素として） [（4 mL/2 g） × （0.01 ng/2 μL）]

穀類、豆類、種実類及び畜水産物

各 0.01 mg/kg（二硫化炭素として） [（2 mL/1 g） × （0.01 ng/2 μL）]

茶

各 0.1 mg/kg（二硫化炭素として） [（2 mL/0.1 g） × （0.01 ng/2 μL）]

茶浸出液

各 0.1 mg/kg（二硫化炭素として） [（4 mL/0.2 g） × （0.01 ng/2 μL）]

8 マトリックス添加標準溶液の調製法

7で調製した無添加試料の試験溶液 1 mL をバイアルにとり、40℃以下で減圧濃縮し、窒素を吹き付けて溶媒を除いた後、残留物に DMDC、PBDC 及び EBDC 各 0.05 mg/L（二硫化炭素として）を含む標準溶液を 1 mL 加えて溶解し、マトリックス添加標準溶液（DMDC、PBDC 及び EBDC 各 0.05 mg/L 相当（二硫化炭素として））とする。

[検討、結果及び考察]

1 測定条件の検討

ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC-MS)

1) MS スペクトル (図 2、14、19)

DMDC で $m/z=135$ 、88、PBDC で $m/z=158$ 、86、EBDC で $m/z=144$ 、72 がピークとして検出された。DMDC はいずれのイオンでも測定が可能であったが、より妨害ピークの少ない $m/z=88$ を採用した。しかしキャベツ試料においては $m/z=88$ で妨害ピークが認められたため、 $m/z=135$ で測定を行った。PBDC の $m/z=86$ 及び EBDC の $m/z=72$ では、妨害ピークが多かったため採用しなかった。

2) 測定条件

① 定量用

機種 : GC 部 ; 6890 (Agilent Technologies 製)

検出器 : MS 部 ; 5973 (Agilent Technologies 製)

カラム : DB-17MS (50%フェニル-メチルシリコン) ; Agilent Technologies 社製

内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm

カラム温度 : 70°C (2 分) - 20°C/分 - 280°C

注入口温度 : 240°C

キャリアーガス : ヘリウム

イオン化モード (イオン化エネルギー) : EI (70 eV)

主なイオン (m/z) : DMDC 88、135、PBDC 158、EBDC 144

注入量 : 2 μL

保持時間 DMDC 7.9 分

PBDC 8.7 分

EBDC 9.0 分

② 確認用

a. DMDC、EBDC の場合

機種 : GC 部 ; 6890 (Agilent Technologies 製)

検出器 : MS 部 ; 5973 (Agilent Technologies 製)

カラム : DB-1MS (メチルシリコン) ; Agilent Technologies 社製

内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm

カラム温度 : 60°C (2 分) - 20°C/分 - 120°C - 10°C/分 - 160°C - 20°C/分 - 280°C

注入口温度 : 240°C

キャリアーガス : ヘリウム

イオン化モード (イオン化エネルギー) : EI (70 eV)

主なイオン (m/z) : DMDC 88、EBDC 144

注入量 : 2 μL

保持時間 : DMDC 7.6 分

EBDC 8.7 分

b. PBDC の場合

機種：GC 部；6890（Agilent Technologies 製）
検出器：MS 部；5973（Agilent Technologies 製）
カラム：DB-5MS（5%フェニル-メチルシリコン）；Agilent Technologies 社製
内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m
カラム温度：60 $^{\circ}$ C（3 分）-20 $^{\circ}$ C/分-120 $^{\circ}$ C-10 $^{\circ}$ C/分-160 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/分-280 $^{\circ}$ C
注入口温度：240 $^{\circ}$ C
キャリアーガス：ヘリウム
イオン化モード（イオン化エネルギー）：EI（70 eV）
主なイオン（ m/z ）：PBDC 158
注入量：2 μ L
保持時間：PBDC 10.7 分

3) 検量線の直線性

以下の濃度範囲で 5 段階に調製した 3 種の標準溶液を注入し、作成した検量線を図 3、11、15、20、28、36、40 に示した。この濃度範囲で良好な直線性を確認した。

二硫化炭素として各 0.0025 mg/L（0.005 ng）～0.05 mg/L（0.1 ng）

4) 検出感度

GC-MS の検出感度から定量限界相当の検出量を DMDC、PBDC、EBDC それぞれ二硫化炭素として 0.01 ng に設定した。そのクロマトグラムを図 4、12、16、21、29、37、41 に示した。

定量限界相当の検出量：

DMDC、PBDC、EBDC 各 0.01 ng（二硫化炭素として）（0.005 mg/L \times 2 μ L）

5) 定量限界

DMDC、PBDC 及び EBDC 各 0.01 ng（二硫化炭素として）のクロマトグラム及び無添加試料の各クロマトグラム（図 4、5、12、13、16、17、21、22）から判断し、定量限界相当量に試料の濃縮率を乗じた定量限界は茶以外でジネブ、ジラム、チラム、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ、マンネブ及びミルネブそれぞれ 0.01 mg/kg、茶でそれぞれ 0.1 mg/kg であった。

ジネブ、ジラム、チラム、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ、マンネブ及びミルネブ

果実、野菜

各 0.01 mg/kg（二硫化炭素として）[（4 mL/2 g） \times （0.01 ng/2 μ L）]

穀類、豆類、種実類及び畜水産物

各 0.01 mg/kg（二硫化炭素として）[（2 mL/1 g） \times （0.01 ng/2 μ L）]

茶

各 0.1 mg/kg（二硫化炭素として）[（2 mL/0.1 g） \times （0.01 ng/2 μ L）]

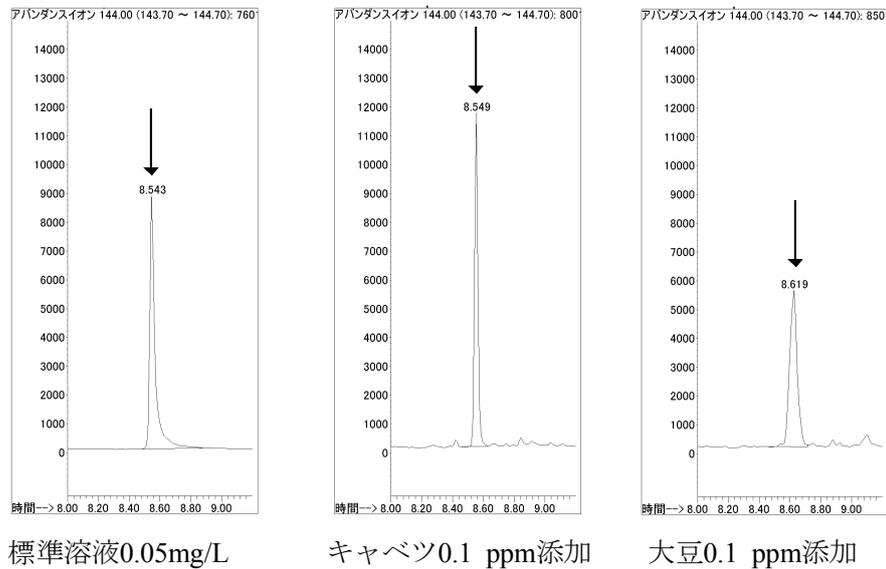
茶浸出液

各 0.1 mg/kg（二硫化炭素として）[（4 mL/0.2 g） \times （0.01 ng/2 μ L）]

6) ピーク形状について

EBDC の確認用条件において、試料共存下でピーク形状に変化が見られた。
クロマトグラムを図 1 に示した。

図1 EBDC確認用条件でのクロマトグラム一例



2 試験溶液調製法の検討

1) 前処理について

石塚らの方法²⁾を参考に前処理の方法について検討を行った。ジチオカルバメート系の農薬は野菜や果実の表面に付着し残留する性質があり、試料の均一性を向上させるためには十分な磨砕が必要である。ただし、水分が多い試料との接触により、特にマンネブは分解もしてしまうため、磨砕時にシステイン-EDTA 溶液を添加することとした。システイン-EDTA 溶液を添加することにより、マンネブはナトリウム塩を形成し、安定性が向上することが確認された。一方で、果実、野菜及びじじみ以外の水分が比較的少ない試料においては前処理時でのシステイン-EDTA 溶液の添加は実施せずでも問題はなかった。

2) 洗浄溶媒の検討

システイン-EDTA 溶液のみの抽出では、畜水産物の固体試料において抽出溶媒と試料が十分に混和されない可能性があるため、ヘキサン及び酢酸エチルを同時に加えて抽出し、洗浄を行う検討を行った。その結果、ヘキサン及び酢酸エチルを加えることにより試料溶液がゲル状になり遠心分離後においても、各層に分かれることなく、抽出操作が困難であった。そこで、ジクロロメタンを用いることで、遠心分離後の状態は上層に水層、中層に抽出残留物、下層がジクロロメタン層と各層に分かれ、操作性が非常に向上したため、ジクロロメタンを採用した。

3) メチル化条件の検討

① メチル化において、クロロホルム-ヘキサン、ジクロロメタン-ヘキサン、酢酸エチル-ヘキサン等、種々の溶媒を使用した報告例がある。横矢ら³⁾は、メチル化物をGC-MSで測定するにあたり、ヘキサン-アセトンの混液を用いている。そこでヘキサン-アセトンの混合比率を検討した。メチル化率をTable 1に示した。なお、メチル化率はDMDC、EBDC及びPBDCの各標準品より調製した標準溶液を100%として算出した。

Table 1 メチル化率 (%)

展開溶媒	0.1 mol/L ヨウ化メチル含有ヘキサン-アセトン					
	98 : 2	95 : 5	93 : 7	90 : 10	88 : 12	85 : 15
ジラム	94	96	98	104	103	107
プロピネブ	58	73	73	76	81	81
マンネブ	25	79	82	87	91	93

ジラム、プロピネブ及びマンネブ添加量：各 10 µg (二硫化炭素として)
各混合比率の液量は 60 mL

上記結果より、ヘキサン-アセトン (88 : 12) の混液を用いることとした。

② ヨウ化メチルの濃度がメチル化率に与える影響を検討した。ヨウ化メチル濃度0.1 mol/Lを100%とした場合のメチル化率をTable 2に示した。

Table 2 メチル化率 (%)

展開溶媒	ヨウ化メチル濃度 (mol/L)				
	0.01	0.05	0.1	0.2	0.5
ジラム	67	97	100	102	99
プロピネブ	68	98	100	91	78
マンネブ	59	95	100	90	72

ジラム、プロピネブ及びマンネブ添加量：各 10 µg (二硫化炭素として)

上記結果より、ヨウ化メチルの濃度は 0.1 mol/L とした。

③ 上記①及び②で決定した条件にて、ケムエルートに負荷した後の放置時間についての検討、さらには放置後の溶出における溶出速度について検討を実施した。

まず、放置時間については、5分、10分及び20分と検討を行ったが、まったく差が見られなかった。また、溶出速度に関しても、1秒に1滴、2秒に1滴及び3秒に1滴と変化させたが、こちらにおいてもまったく差がないことが確認された。

④分析対象化合物11種について0.1 mol/Lヨウ化メチル含有ヘキサン-アセトン (88 : 12) を用いてメチル化を行った際のメチル化率をTable 3に示した。

Table 3 メチル化率 (%)

添加成分	測定化合物	メチル化率
ジラム	DMDC	94
チラム	DMDC	90
ニッケルピス (ジチオカーバメート)	DMDC	87
フェルバム	DMDC	93

プロピネブ	PBDC	78
ジネブ	EBDC	89
マンコゼブ	EBDC	87
マンネブ	EBDC	89
メチラム	EBDC	0
ミルネブ	EBDC	71
ポリカーバメート	DMDC+EBDC	87

添加量：各 10 μg (二硫化炭素として)

メチラムは今回検討したメチル化条件ではメチル化物のピークが得られなかった。メチラム標準溶液の添加量(添加濃度)を10倍に増やしてメチル化を行ったところ、メチル化率は1%未満であった。Scanモードによる測定でも、メチラム由来のピークは確認できなかった。EDTA-2Na以外のキレート剤としてトロポロンや18-クラウン-6を用いてメチル化を行ったが、メチル化率は1%未満であり、今回検討した反応条件ではメチラムのメチル化率は向上しなかった。また、システイン-EDTA溶液をpH12に調整しメチル化を行ったがメチル化率は向上しなかった。

以上の結果より、今回検討した試験法においてメチラムを分析対象とすることは困難であった。

3) 精製方法の検討

中性アルミナミニカラムからの溶出状況を Table 4 に示した。

Table 4 中性アルミナミニカラムからの溶出状況 (%)

展開溶媒	アセトン			合計
	0-15 mL	15-20 mL	20-25 mL	
DMDC	76	7	0	83
PBDC	81	27	5	113
EBDC	87	18	0	105

Sep-Pak Plus Alumina N (1,710 mg) 使用

アセトン 5 mL で予備洗浄、展開溶媒は連続して流下

DMDC、PBDC 及び EBDC 添加量：各 0.5 μg (二硫化炭素として)

4) キーパー溶液について

減圧濃縮及び窒素乾固において DMDC、PBDC 及び EBDC の回収率の低下が見られたため、キーパー溶液としてアセトン及びジエチレングリコール (99 : 1) 混液 0.5 mL を添加した。

3 添加回収試験

1) 添加の方法

ジラム、チラム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ及びマンネブ標準品はそれぞれシステイン-EDTA 溶液に溶解して添加した。ジネブ、ニッケルビス (ジチオカーバメート)、フェルバム及びミルネブ標準品はシステイン-EDTA 溶液への溶解性が低いため、DMSO を定容量の 10% 加えて溶解した後、システイン-EDTA 溶液を加えて添加した。なお、

二硫化炭素としての濃度相当になるように各成分を添加した。

2) 結果

①GC-MS による添加回収試験結果

添加回収試験実施の際、ジメチルジチオカルバミン酸メチル標準品、プロピレンビスジチオカルバメートジメチル標準品及びエチレンビスジチオカルバミン酸ジメチル標準品の測定用標準品への適用可否について合わせて検討した。

ジラム標準品、プロピネブ標準品及びマンネブ標準品をそれぞれメチル化して作成した検量線で測定したジネブ、ジラム、チラム、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ、マンネブ及びミルネブの回収試験の結果を Table 5、7、9、11、13、15、17、19、21、23 に、クロマトグラムを図 6～10、13、18、23～27 に示した。

ジメチルジチオカルバミン酸メチル標準品、プロピレンビスジチオカルバメートジメチル標準品及びエチレンビスジチオカルバミン酸ジメチル標準品で作成した検量線で測定した結果を Table 6、8、10、12、14、16、18、20、22、24 に示した。

なお、ミルネブについてはメチル化率が約 70%であったため、ミルネブ標準品をメチル化して作成した検量線でも回収率を求め、結果を Table 25 に示した。

ジメチルジチオカルバミン酸メチル標準品、プロピレンビスジチオカルバメートジメチル標準品及びエチレンビスジチオカルバミン酸ジメチル標準品を用いた測定では一部の対象物質又は一部の試料で回収率が 70%未満となったが、ジラム標準品、プロピネブ標準品及びマンネブ標準品をメチル化して測定した 21 品目における回収試験の結果は良好であった。また、ミルネブはマンネブ及びミルネブいずれの標準品をメチル化して作成した検量線を用いて測定しても回収率に大きな差は認められなかった。

以上の結果より、検量線はジラム、プロピネブ及びマンネブ標準品をメチル化して作成することとした。

Table 5 メチル化したマンネブ標準品でのジネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	111、110、109、100、100	106	5.2
大豆	3	0.1 ppm	95、94、94、92、89	93	2.6
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	124、123、119、117、117	120	2.8
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	123、123、119、117、112	119	3.9
キャベツ	5	0.1 ppm	95、88、77、76、75	82	10.8
りんご	5	0.1 ppm	120、110、107、100、94	106	9.3
オレンジ	2	0.1 ppm	120、116、116、115、114	116	2.0
茶	5	0.2 ppm	106、101、100、97、95	100	4.2
茶浸出液	5	0.2 ppm	121、121、116、113、112	117	3.7
かぼちゃ	1	0.1 ppm	120、120、115、113、108	115	4.4
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	125、120、119、111、107	116	6.3
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	105、100、99、94、88	97	6.7
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	113、108、107、99、99	105	5.8
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	82、81、79、77、68	77	7.3
サケ	0.01	0.02 ppm	122、106、102、102、94	105	9.9
うなぎ	0.01	0.02 ppm	109、106、102、96、94	101	6.3
しじみ	0.01	0.02 ppm	115、109、107、94、79	101	14.3
牛乳	0.05	0.05 ppm	106、103、100、97、93	100	5.1
鶏卵	0.05	0.05 ppm	96、95、93、87、85	91	5.4
はちみつ	0.01	0.02 ppm	122、121、120、119、116	120	1.9
えび	0.01	0.02 ppm	105、104、94、89、87	96	8.7

※二硫化炭素として

Table 6 EBDC 標準品でのジネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	85、85、84、82、82	84	1.8
大豆	3	0.1 ppm	84、83、83、82、79	82	2.3
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	99、97、96、93、89	95	4.1
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	120、120、97、97、97	106	11.9
キャベツ	5	0.1 ppm	81、75、67、66、64	71	10.1
りんご	5	0.1 ppm	121、96、94、93、83	97	14.6
オレンジ	2	0.1 ppm	121、117、116、100、100	111	9.0
茶	5	0.2 ppm	98、94、87、85、82	89	7.4
茶浸出液	5	0.2 ppm	119、119、114、111、110	115	3.7
かぼちゃ	1	0.1 ppm	96、96、94、93、86	93	4.4
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	112、108、107、99、96	104	6.4
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	91、88、87、82、77	85	6.5
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	96、91、91、84、84	89	5.8
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	71、70、68、67、59	67	7.1
サケ	0.01	0.02 ppm	104、91、87、87、81	90	9.6
うなぎ	0.01	0.02 ppm	98、98、96、87、85	93	6.8
しじみ	0.01	0.02 ppm	98、93、91、80、68	86	14.0
牛乳	0.05	0.05 ppm	92、90、88、85、82	87	4.6
鶏卵	0.05	0.05 ppm	82、81、79、74、72	78	5.6
はちみつ	0.01	0.02 ppm	103、103、102、101、98	101	2.1
えび	0.01	0.02 ppm	90、89、81、77、75	82	8.3

※二硫化炭素として

Table 7 メチル化したジラム標準品でのジラム添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	95、94、93、92、90	93	2.1
大豆	3	0.1 ppm	99、97、91、89、87	93	5.6
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	94、94、89、89、85	90	4.3
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	94、92、88、85、77	87	7.7
キャベツ	5	0.1 ppm	90、88、87、85、84	87	2.7
りんご	5	0.1 ppm	90、90、90、88、84	88	3.0
オレンジ	2	0.1 ppm	89、89、88、87、87	88	1.1
茶	5	0.2 ppm	102、94、94、93、88	94	5.3
茶浸出液	5	0.2 ppm	121、112、108、106、103	110	6.3
かぼちゃ	1	0.1 ppm	91、89、85、83、82	86	4.5
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	95、93、92、90、87	91	3.4
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	107、104、104、100、99	103	3.2
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	104、100、99、99、93	99	4.0
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	92、91、89、88、84	89	3.5
サケ	0.01	0.02 ppm	91、90、89、89、79	88	5.5
うなぎ	0.01	0.02 ppm	102、96、96、92、91	95	4.6
しじみ	0.01	0.02 ppm	116、92、91、88、87	95	12.7
牛乳	0.05	0.05 ppm	99、98、92、92、90	94	4.3
鶏卵	0.05	0.05 ppm	87、82、81、77、74	80	6.2
はちみつ	0.01	0.02 ppm	109、103、101、101、101	103	3.4
えび	0.01	0.02 ppm	91、89、88、87、85	88	2.5

※二硫化炭素として

Table 8 DMDC 標準品でのジラム添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	88、 88、 87、 85、 84	86	2.1
大豆	3	0.1 ppm	89、 87、 81、 79、 78	83	5.9
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	85、 85、 80、 80、 77	81	4.3
ほうれんそ う	0.2	0.1 ppm	93、 91、 87、 83、 76	86	7.9
キャベツ	5	0.1 ppm	83、 81、 81、 79、 78	80	2.4
りんご	5	0.1 ppm	82、 81、 81、 80、 76	80	2.9
オレンジ	2	0.1 ppm	88、 88、 87、 85、 85	87	1.7
茶	5	0.2 ppm	93、 85、 85、 85、 80	86	5.4
茶浸出液	5	0.2 ppm	118、 109、 105、 103、 100	107	6.5
かぼちゃ	1	0.1 ppm	84、 83、 79、 77、 76	80	4.5
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	86、 84、 83、 82、 79	83	3.1
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	93、 91、 91、 88、 86	90	3.1
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	94、 90、 90、 89、 83	89	4.5
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	86、 85、 83、 82、 78	83	3.8
サケ	0.01	0.02 ppm	89、 88、 87、 87、 77	86	5.7
うなぎ	0.01	0.02 ppm	95、 90、 90、 86、 85	89	4.5
しじみ	0.01	0.02 ppm	105、 90、 89、 86、 85	91	8.9
牛乳	0.05	0.05 ppm	96、 93、 87、 87、 85	90	5.2
鶏卵	0.05	0.05 ppm	86、 82、 80、 76、 73	79	6.4
はちみつ	0.01	0.02 ppm	95、 89、 88、 88、 88	90	3.4
えび	0.01	0.02 ppm	89、 87、 86、 85、 83	86	2.6

※二硫化炭素として

Table 9 メチル化したジラム標準品でのチラム添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	108、101、98、97、96	100	4.8
大豆	3	0.1 ppm	91、88、84、82、80	85	5.3
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	94、92、92、92、88	92	2.4
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	98、96、95、94、92	95	2.4
キャベツ	5	0.1 ppm	95、92、91、91、84	91	4.4
りんご	5	0.1 ppm	87、87、85、85、78	84	4.4
オレンジ	2	0.1 ppm	89、87、84、83、82	85	3.4
茶	5	0.2 ppm	100、98、93、90、90	94	4.9
茶浸出液	5	0.2 ppm	118、112、111、108、106	111	4.1
かぼちゃ	1	0.1 ppm	97、96、94、92、71	90	12.0
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	118、102、102、102、96	104	7.9
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	93、86、86、83、77	85	6.8
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	108、107、107、106、102	106	2.2
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	86、84、83、81、79	83	3.3
サケ	0.01	0.02 ppm	115、103、101、100、86	101	10.2
うなぎ	0.01	0.02 ppm	97、94、87、87、85	90	5.8
しじみ	0.01	0.02 ppm	109、105、102、100、96	102	4.8
牛乳	0.05	0.05 ppm	101、97、94、90、87	94	5.9
鶏卵	0.05	0.05 ppm	99、94、94、93、87	93	4.6
はちみつ	0.01	0.02 ppm	114、107、107、107、91	105	8.1
えび	0.01	0.02 ppm	107、97、96、91、86	95	8.2

※二硫化炭素として

Table 10 DMDC 標準品でのチラム添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	94、92、89、89、87	90	3.1
大豆	3	0.1 ppm	84、82、77、76、74	79	5.3
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	88、86、86、85、82	85	2.6
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	91、89、88、87、86	88	2.2
キャベツ	5	0.1 ppm	88、85、84、84、78	84	4.3
りんご	5	0.1 ppm	81、81、79、78、72	78	4.7
オレンジ	2	0.1 ppm	82、80、78、77、76	79	3.0
茶	5	0.2 ppm	91、89、85、82、82	86	4.8
茶浸出液	5	0.2 ppm	116、109、108、105、103	108	4.6
かぼちゃ	1	0.1 ppm	90、89、87、86、65	83	12.5
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	104、90、89、89、84	91	8.3
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	82、76、76、73、68	75	6.8
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	93、92、92、91、87	91	2.6
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	76、74、73、71、70	73	3.3
サケ	0.01	0.02 ppm	101、91、89、87、74	88	11.0
うなぎ	0.01	0.02 ppm	87、84、78、78、76	81	5.8
しじみ	0.01	0.02 ppm	94、91、88、87、82	88	5.1
牛乳	0.05	0.05 ppm	89、86、83、80、77	83	5.7
鶏卵	0.05	0.05 ppm	85、81、81、80、75	80	4.5
はちみつ	0.01	0.02 ppm	99、92、92、92、79	91	8.0
えび	0.01	0.02 ppm	93、85、83、79、74	83	8.5

※二硫化炭素として

Table 11 メチル化したジラム標準品でのニッケルビス (ジチオカーバメート)

添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	101、100、99、98、98	99	1.3
大豆	3	0.1 ppm	94、87、86、85、85	87	4.3
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	104、102、97、87、77	93	12.1
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	107、104、100、98、83	98	9.5
キャベツ	5	0.1 ppm	103、98、95、94、92	96	4.5
りんご	5	0.1 ppm	106、95、91、87、85	93	8.9
オレンジ	2	0.1 ppm	91、89、85、77、70	82	10.7
茶	5	0.2 ppm	114、108、106、101、97	105	6.2
茶浸出液	5	0.2 ppm	113、110、109、108、107	109	2.1
かぼちゃ	1	0.1 ppm	99、96、96、82、78	90	10.6
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	96、92、87、78、78	86	9.5
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	98、90、88、88、80	89	7.2
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	86、83、80、75、74	80	6.4
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	96、86、85、76、76	84	9.9
サケ	0.01	0.02 ppm	112、105、104、101、101	105	4.3
うなぎ	0.01	0.02 ppm	120、115、109、107、91	108	10.2
しじみ	0.01	0.02 ppm	89、87、86、75、64	80	13.2
牛乳	0.05	0.05 ppm	100、99、99、87、86	94	7.5
鶏卵	0.05	0.05 ppm	85、80、72、67、65	74	11.5
はちみつ	0.01	0.02 ppm	115、114、110、110、106	111	3.2
えび	0.01	0.02 ppm	107、103、98、98、97	101	4.2

*二硫化炭素として

Table 12 DMDC 標準品でのニッケルビス (ジチオカーバメート)
 添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	94、94、93、91、91	93	1.6
大豆	3	0.1 ppm	89、82、81、80、77	82	5.4
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	96、94、93、85、76	89	9.3
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	100、98、94、92、79	93	8.9
キャベツ	5	0.1 ppm	94、93、92、92、89	92	2.0
りんご	5	0.1 ppm	98、90、86、79、77	86	9.9
オレンジ	2	0.1 ppm	82、81、76、70、63	74	10.8
茶	5	0.2 ppm	104、99、97、92、88	96	6.5
茶浸出液	5	0.2 ppm	108、105、104、103、102	104	2.2
かぼちゃ	1	0.1 ppm	96、96、93、76、73	87	13.0
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	89、85、81、71、70	79	10.7
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	96、87、86、85、78	86	7.5
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	79、77、73、70、68	73	6.3
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	87、78、77、73、68	77	9.1
サケ	0.01	0.02 ppm	102、96、95、92、92	95	4.3
うなぎ	0.01	0.02 ppm	109、104、104、102、86	101	8.7
しじみ	0.01	0.02 ppm	80、79、78、68、57	72	13.7
牛乳	0.05	0.05 ppm	98、98、97、84、84	92	8.1
鶏卵	0.05	0.05 ppm	78、74、67、61、59	68	12.0
はちみつ	0.01	0.02 ppm	109、105、103、99、95	102	5.3
えび	0.01	0.02 ppm	97、94、89、89、89	92	4.0

※二硫化炭素として

Table 13 メチル化したジラム標準品でのフェルバム添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	97、 91、 85、 85、 76	87	9.0
大豆	3	0.1 ppm	96、 86、 83、 82、 80	85	7.4
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	96、 96、 91、 86、 79	90	8.0
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	110、 109、 99、 98、 93	102	7.3
キャベツ	5	0.1 ppm	88、 88、 86、 85、 83	86	2.5
りんご	5	0.1 ppm	99、 93、 88、 78、 77	87	10.9
オレンジ	2	0.1 ppm	98、 95、 94、 94、 93	95	2.0
茶	5	0.2 ppm	108、 104、 104、 104、 104	105	1.7
茶浸出液	5	0.2 ppm	127、 119、 118、 117、 113	119	4.3
かぼちゃ	1	0.1 ppm	99、 97、 96、 95、 83	94	6.7
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	97、 95、 94、 91、 75	90	9.9
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	93、 93、 91、 90、 80	89	6.1
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	100、 99、 90、 87、 81	91	8.9
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	119、 111、 110、 109、 98	109	6.9
サケ	0.01	0.02 ppm	99、 99、 98、 95、 94	97	2.4
うなぎ	0.01	0.02 ppm	96、 96、 93、 90、 90	93	3.2
しじみ	0.01	0.02 ppm	92、 91、 91、 88、 85	89	3.2
牛乳	0.05	0.05 ppm	87、 75、 70、 69、 65	73	11.6
鶏卵	0.05	0.05 ppm	90、 81、 79、 79、 68	79	9.9
はちみつ	0.01	0.02 ppm	102、 99、 99、 98、 93	98	3.3
えび	0.01	0.02 ppm	80、 75、 74、 74、 68	74	5.8

※二硫化炭素として

Table 14 DMDC 標準品でのフェルバム添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	86、80、75、75、66	76	9.7
大豆	3	0.1 ppm	87、79、76、75、73	78	7.0
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	86、86、81、77、71	80	8.0
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	92、91、88、88、83	88	4.0
キャベツ	5	0.1 ppm	78、78、77、75、74	76	2.4
りんご	5	0.1 ppm	90、85、80、71、70	79	11.0
オレンジ	2	0.1 ppm	89、87、86、86、85	87	1.7
茶	5	0.2 ppm	95、91、91、91、91	92	1.9
茶浸出液	5	0.2 ppm	113、110、109、106、105	109	2.9
かぼちゃ	1	0.1 ppm	88、87、86、85、74	84	6.8
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	86、84、83、80、65	80	10.6
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	87、86、84、84、75	83	5.7
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	96、96、86、83、78	88	9.1
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	90、88、83、83、80	85	4.8
サケ	0.01	0.02 ppm	87、86、85、83、82	85	2.4
うなぎ	0.01	0.02 ppm	88、88、86、83、83	86	2.9
しじみ	0.01	0.02 ppm	86、86、86、82、79	84	3.8
牛乳	0.05	0.05 ppm	81、70、65、64、60	68	11.9
鶏卵	0.05	0.05 ppm	81、78、76、76、65	75	8.1
はちみつ	0.01	0.02 ppm	97、94、94、92、88	93	3.6
えび	0.01	0.02 ppm	70、65、64、64、59	64	6.1

※二硫化炭素として

Table 15 メチル化したプロピネブ標準品でのプロピネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	99、99、94、90、90	94	4.8
大豆	3	0.1 ppm	90、87、79、79、68	81	10.6
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	97、97、96、94、86	94	4.9
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	86、83、80、80、80	82	3.3
キャベツ	5	0.1 ppm	75、74、72、71、69	72	3.3
りんご	5	0.1 ppm	88、87、86、84、83	86	2.4
オレンジ	2	0.1 ppm	89、87、87、75、75	83	8.4
茶	5	0.2 ppm	89、87、84、81、74	83	7.1
茶浸出液	5	0.2 ppm	100、100、99、98、96	99	1.7
かぼちゃ	1	0.1 ppm	110、108、106、100、96	104	5.6
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	98、91、91、86、84	90	6.0
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	97、97、96、94、84	94	5.9
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	101、95、92、89、78	91	9.4
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	94、93、87、85、80	88	6.6
サケ	0.01	0.02 ppm	125、115、113、107、106	113	6.8
うなぎ	0.01	0.02 ppm	93、91、91、90、89	91	1.6
しじみ	0.01	0.02 ppm	113、112、110、108、104	109	3.3
牛乳	0.05	0.05 ppm	98、95、91、91、85	92	5.3
鶏卵	0.05	0.05 ppm	87、83、82、79、79	82	4.0
はちみつ	0.01	0.02 ppm	115、107、106、94、93	103	9.1
えび	0.01	0.02 ppm	83、81、79、75、71	78	6.2

※二硫化炭素として

Table 16 PBDC 標準品でのプロピネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	74、73、70、67、67	70	4.7
大豆	3	0.1 ppm	54、52、48、48、41	49	10.2
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	71、68、68、67、66	68	2.8
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	75、75、75、71、69	73	3.9
キャベツ	5	0.1 ppm	56、55、54、53、51	54	3.6
りんご	5	0.1 ppm	71、70、69、68、67	69	2.3
オレンジ	2	0.1 ppm	80、79、78、75、73	77	3.8
茶	5	0.2 ppm	71、70、67、65、60	67	6.6
茶浸出液	5	0.2 ppm	82、81、80、80、78	80	1.9
かぼちゃ	1	0.1 ppm	76、76、75、74、71	74	2.8
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	76、74、71、67、66	71	6.1
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	72、72、71、70、63	70	5.4
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	72、67、65、63、56	65	9.0
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	70、69、65、63、59	65	6.9
サケ	0.01	0.02 ppm	96、89、88、83、83	88	6.1
うなぎ	0.01	0.02 ppm	74、73、73、72、71	73	1.6
しじみ	0.01	0.02 ppm	88、87、85、84、81	85	3.2
牛乳	0.05	0.05 ppm	75、70、70、70、66	70	4.6
鶏卵	0.05	0.05 ppm	70、68、68、65、62	67	4.7
はちみつ	0.01	0.02 ppm	76、71、71、64、63	69	7.9
えび	0.01	0.02 ppm	64、62、61、59、56	60	5.1

※二硫化炭素として

Table 17 メチル化したジラム及びマンネブ標準品でのポリカーバメート添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	89、88、86、86、83	86	2.7
大豆	3	0.1 ppm	83、81、81、77、77	80	3.4
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	114、110、110、108、108	110	2.2
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	98、96、93、93、93	95	2.4
キャベツ	5	0.1 ppm	104、100、96、96、95	98	3.8
りんご	5	0.1 ppm	95、95、92、92、86	92	4.0
オレンジ	2	0.1 ppm	102、102、102、100、100	101	1.1
茶	5	0.2 ppm	122、122、118、109、107	116	6.2
茶浸出液	5	0.2 ppm	123、120、119、117、113	118	3.1
かぼちゃ	1	0.1 ppm	108、105、104、102、94	103	5.1
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	94、91、89、87、86	89	3.6
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	104、104、102、101、92	101	5.0
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	112、98、96、96、90	98	8.3
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	82、75、74、74、72	75	5.1
サケ	0.01	0.02 ppm	129、118、112、110、105	115	8.0
うなぎ	0.01	0.02 ppm	118、116、113、109、107	113	4.1
しじみ	0.01	0.02 ppm	112、93、88、87、86	93	11.6
牛乳	0.05	0.05 ppm	108、103、102、98、92	101	5.9
鶏卵	0.05	0.05 ppm	90、86、84、83、80	85	4.4
はちみつ	0.01	0.02 ppm	113、111、110、107、105	109	2.9
えび	0.01	0.02 ppm	120、113、107、103、101	109	7.1

※二硫化炭素として

Table 18 DMDC 及び EBDC 標準品でのポリカーバメート添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	79、79、77、77、75	77	2.2
大豆	3	0.1 ppm	76、73、73、70、70	72	3.5
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	104、101、100、99、99	101	2.1
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	90、87、85、85、85	86	2.5
キャベツ	5	0.1 ppm	94、90、88、88、87	89	3.1
りんご	5	0.1 ppm	90、90、87、87、82	87	3.8
オレンジ	2	0.1 ppm	97、97、97、95、95	96	1.1
茶	5	0.2 ppm	114、114、112、102、100	108	6.3
茶浸出液	5	0.2 ppm	121、118、117、115、110	116	3.5
かぼちゃ	1	0.1 ppm	98、96、94、93、85	93	5.3
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	89、86、84、82、82	85	3.5
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	90、90、88、88、80	87	4.8
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	106、92、90、90、84	92	8.8
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	71、66、65、65、63	66	4.5
サケ	0.01	0.02 ppm	103、99、89、85、85	92	9.0
うなぎ	0.01	0.02 ppm	99、98、95、91、90	95	4.3
しじみ	0.01	0.02 ppm	103、84、79、77、77	84	13.1
牛乳	0.05	0.05 ppm	94、89、88、86、79	87	6.2
鶏卵	0.05	0.05 ppm	85、81、78、77、74	79	5.3
はちみつ	0.01	0.02 ppm	103、101、101、98、95	100	3.1
えび	0.01	0.02 ppm	95、87、81、77、76	83	9.5

※二硫化炭素として

Table 19 メチル化したマンネブ標準品でのマンコゼブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	88、86、84、83、81	84	3.2
大豆	3	0.1 ppm	77、76、76、75、70	75	3.7
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	123、119、115、115、114	117	3.2
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	115、109、109、107、104	109	3.7
キャベツ	5	0.1 ppm	106、103、100、100、88	99	6.9
りんご	5	0.1 ppm	97、97、96、95、81	93	7.4
オレンジ	2	0.1 ppm	99、97、94、93、92	95	3.1
茶	5	0.2 ppm	102、99、98、92、88	96	5.9
茶浸出液	5	0.2 ppm	113、111、108、104、103	108	4.0
かぼちゃ	1	0.1 ppm	117、115、114、90、89	105	13.5
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	119、112、111、109、98	110	6.9
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	106、88、88、84、83	90	10.4
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	98、98、95、94、93	96	2.4
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	90、89、87、87、86	88	1.9
サケ	0.01	0.02 ppm	98、94、93、91、89	93	3.6
うなぎ	0.01	0.02 ppm	92、89、86、85、81	87	4.8
しじみ	0.01	0.02 ppm	97、91、84、82、79	87	8.4
牛乳	0.05	0.05 ppm	89、88、86、84、69	83	9.8
鶏卵	0.05	0.05 ppm	91、89、84、82、69	83	10.4
はちみつ	0.01	0.02 ppm	95、94、93、87、76	89	8.9
えび	0.01	0.02 ppm	96、94、89、87、83	90	5.8

※二硫化炭素として

Table 20 EBDC 標準品でのマンコゼブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	83、 82、 80、 79、 77	80	3.0
大豆	3	0.1 ppm	72、 71、 70、 70、 61	69	6.4
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	101、 100、 98、 98、 96	99	2.0
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	89、 83、 81、 80、 79	82	4.8
キャベツ	5	0.1 ppm	99、 96、 94、 86、 82	91	7.8
りんご	5	0.1 ppm	84、 84、 83、 82、 70	81	7.4
オレンジ	2	0.1 ppm	85、 84、 81、 81、 80	82	2.6
茶	5	0.2 ppm	96、 96、 95、 90、 85	92	5.2
茶浸出液	5	0.2 ppm	102、 101、 98、 94、 93	98	4.1
かぼちゃ	1	0.1 ppm	88、 85、 85、 71、 70	80	10.7
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	112、 103、 101、 100、 89	101	8.1
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	89、 88、 85、 84、 84	86	2.7
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	94、 93、 90、 90、 89	91	2.4
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	83、 83、 81、 81、 80	82	1.6
サケ	0.01	0.02 ppm	95、 91、 90、 89、 87	90	3.3
うなぎ	0.01	0.02 ppm	93、 91、 88、 86、 83	88	4.5
しじみ	0.01	0.02 ppm	93、 87、 80、 79、 76	83	8.3
牛乳	0.05	0.05 ppm	89、 88、 86、 84、 69	83	9.8
鶏卵	0.05	0.05 ppm	86、 85、 80、 79、 66	79	10.1
はちみつ	0.01	0.02 ppm	91、 90、 90、 84、 73	86	8.8
えび	0.01	0.02 ppm	93、 92、 87、 85、 81	88	5.7

※二硫化炭素として

Table 21 メチル化したマンネブ標準品でのマンネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	99、96、93、87、85	92	6.4
大豆	3	0.1 ppm	87、86、86、85、84	86	1.3
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	100、97、97、96、88	96	4.7
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	91、87、87、86、86	87	2.4
キャベツ	5	0.1 ppm	90、89、85、85、83	86	3.4
りんご	5	0.1 ppm	98、98、96、95、92	96	2.6
オレンジ	2	0.1 ppm	97、95、95、84、83	91	7.4
茶	5	0.2 ppm	101、96、95、94、85	94	6.2
茶浸出液	5	0.2 ppm	115、114、113、107、105	111	4.0
かぼちゃ	1	0.1 ppm	114、111、110、108、100	109	4.8
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	125、111、108、103、97	109	9.6
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	106、91、90、88、81	91	10.1
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	99、96、91、91、80	91	7.9
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	89、88、83、81、79	84	5.2
サケ	0.01	0.02 ppm	115、115、114、110、105	112	3.9
うなぎ	0.01	0.02 ppm	94、89、89、86、86	89	3.7
しじみ	0.01	0.02 ppm	111、94、94、87、83	94	11.4
牛乳	0.05	0.05 ppm	105、102、88、85、80	92	11.9
鶏卵	0.05	0.05 ppm	93、88、87、85、83	87	4.3
はちみつ	0.01	0.02 ppm	127、113、112、112、102	113	7.9
えび	0.01	0.02 ppm	94、93、92、91、88	92	2.5

※二硫化炭素として

Table 22 EBDC 標準品でのマンネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	84、 82、 79、 74、 72	78	6.6
大豆	3	0.1 ppm	81、 80、 79、 79、 78	79	1.4
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	85、 83、 80、 80、 79	81	3.1
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	92、 92、 92、 88、 85	90	3.5
キャベツ	5	0.1 ppm	77、 75、 72、 72、 70	73	3.8
りんご	5	0.1 ppm	87、 87、 85、 84、 82	85	2.5
オレンジ	2	0.1 ppm	100、 99、 98、 95、 90	96	4.2
茶	5	0.2 ppm	95、 94、 91、 88、 81	90	6.3
茶浸出液	5	0.2 ppm	104、 103、 102、 97、 95	100	4.0
かぼちゃ	1	0.1 ppm	95、 94、 93、 89、 88	92	3.4
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	116、 103、 100、 97、 91	101	9.2
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	92、 79、 79、 77、 71	80	9.6
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	83、 81、 77、 76、 67	77	8.0
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	76、 75、 70、 69、 67	71	5.5
サケ	0.01	0.02 ppm	99、 99、 98、 95、 91	96	3.6
うなぎ	0.01	0.02 ppm	88、 84、 84、 81、 81	84	3.4
しじみ	0.01	0.02 ppm	101、 87、 86、 81、 78	87	10.2
牛乳	0.05	0.05 ppm	92、 90、 79、 77、 72	82	10.5
鶏卵	0.05	0.05 ppm	87、 82、 80、 78、 78	81	4.6
はちみつ	0.01	0.02 ppm	92、 83、 83、 83、 77	84	6.4
えび	0.01	0.02 ppm	83、 82、 81、 80、 78	81	2.4

※二硫化炭素として

Table 23 メチル化したマンネブ標準品でのミルネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	81、76、74、70、67	74	7.3
大豆	3	0.1 ppm	87、79、76、74、71	77	7.9
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	84、84、82、80、75	81	4.6
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	86、86、85、85、82	85	1.9
キャベツ	5	0.1 ppm	79、77、75、75、73	76	3.0
りんご	5	0.1 ppm	86、80、76、73、68	77	8.9
オレンジ	2	0.1 ppm	94、92、91、83、82	88	6.3
茶	5	0.2 ppm	85、83、82、80、76	81	4.2
茶浸出液	5	0.2 ppm	112、100、100、99、97	102	5.8
かぼちゃ	1	0.1 ppm	90、86、85、83、72	83	8.1
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	114、114、107、104、87	105	10.5
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	105、86、86、80、75	86	13.2
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	100、97、93、89、83	92	7.3
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	80、71、69、68、65	71	8.0
サケ	0.01	0.02 ppm	120、117、107、103、94	108	9.8
うなぎ	0.01	0.02 ppm	102、97、97、94、90	96	4.6
しじみ	0.01	0.02 ppm	99、90、90、89、82	90	6.7
牛乳	0.05	0.05 ppm	102、101、92、91、81	93	9.2
鶏卵	0.05	0.05 ppm	100、92、90、86、84	90	6.9
はちみつ	0.01	0.02 ppm	118、103、102、100、99	104	7.5
えび	0.01	0.02 ppm	126、113、106、106、94	109	10.7

※二硫化炭素として

Table 24 EBDC 標準品でのミルネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	71、 66、 65、 62、 59	65	6.9
大豆	3	0.1 ppm	76、 69、 66、 64、 61	67	8.5
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	74、 73、 72、 70、 66	71	4.5
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	75、 75、 75、 74、 72	74	1.8
キャベツ	5	0.1 ppm	70、 67、 66、 66、 64	67	3.3
りんご	5	0.1 ppm	75、 70、 66、 64、 59	67	9.0
オレンジ	2	0.1 ppm	81、 79、 79、 72、 71	76	6.0
茶	5	0.2 ppm	76、 74、 73、 71、 68	72	4.2
茶浸出液	5	0.2 ppm	101、 91、 90、 89、 88	92	5.7
かぼちゃ	1	0.1 ppm	79、 75、 74、 73、 63	73	8.1
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	109、 109、 103、 100、 85	101	9.8
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	84、 80、 69、 65、 60	72	14.0
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	81、 79、 76、 73、 67	75	7.3
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	84、 65、 63、 63、 60	67	14.4
サケ	0.01	0.02 ppm	107、 104、 96、 93、 84	97	9.4
うなぎ	0.01	0.02 ppm	86、 82、 82、 80、 77	81	4.1
しじみ	0.01	0.02 ppm	84、 77、 77、 76、 71	77	6.0
牛乳	0.05	0.05 ppm	94、 93、 86、 84、 76	87	8.4
鶏卵	0.05	0.05 ppm	81、 75、 73、 70、 69	74	6.5
はちみつ	0.01	0.02 ppm	99、 87、 87、 85、 84	88	6.9
えび	0.01	0.02 ppm	113、 101、 95、 95、 85	98	10.5

※二硫化炭素として

Table 25 メチル化したミルネブ標準品でのミルネブ添加回収結果

試料	基準値 (ppm)	添加濃度*	回収率 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)
玄米	0.3	0.1 ppm	84、79、77、73、69	76	7.5
大豆	3	0.1 ppm	92、84、80、78、75	82	8.0
ばれいしょ	0.2	0.1 ppm	98、97、96、93、87	94	4.7
ほうれんそう	0.2	0.1 ppm	100、100、99、98、95	98	2.1
キャベツ	5	0.1 ppm	92、89、88、87、84	88	3.3
りんご	5	0.1 ppm	91、85、80、77、72	81	9.0
オレンジ	2	0.1 ppm	99、97、96、88、86	93	6.2
茶	5	0.2 ppm	87、85、84、82、78	83	4.1
茶浸出液	5	0.2 ppm	138、123、122、121、118	124	6.3
かぼちゃ	1	0.1 ppm	100、100、99、97、83	96	7.6
カカオ豆	0.02	0.02 ppm	131、125、117、114、98	117	10.7
牛の筋肉	0.05	0.05 ppm	110、96、90、84、78	92	13.3
牛の脂肪	0.05	0.05 ppm	103、101、97、92、86	96	7.2
牛の肝臓	0.1	0.1 ppm	100、80、78、77、74	82	12.7
サケ	0.01	0.02 ppm	120、117、106、102、92	107	10.6
うなぎ	0.01	0.02 ppm	108、103、102、99、95	101	4.8
しじみ	0.01	0.02 ppm	103、94、94、93、86	94	6.4
牛乳	0.05	0.05 ppm	115、114、104、102、91	105	9.4
鶏卵	0.05	0.05 ppm	103、95、93、89、87	93	6.7
はちみつ	0.01	0.02 ppm	123、107、106、104、103	109	7.5
えび	0.01	0.02 ppm	126、113、105、105、93	108	11.3

※二硫化炭素として

②GC-MS 確認条件による添加回収試験結果

メチル化したジラム、マンネブ、プロピネブで作成した検量線から求めたジネブ、ジラム、チラム、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ、マンネブ及びミルネブの回収試験の結果を Table 26、27 に、クロマトグラムを図 31～35、39、43～47 に示した。

Table 26 添加回収結果（単位：％）確認用

試料	添加濃度※	添加成分				
		ジラム	チラム	フェルバム	ニッケルビス (ジチオカー バメート)	プロピネブ
玄米	0.1 ppm	100	96	94	89	99
大豆	0.1 ppm	83	90	87	88	79
ばれいしょ	0.1 ppm	92	84	92	79	118
ほうれんそう	0.1 ppm	109	85	93	93	106
キャベツ	0.1 ppm	95	81	88	94	115
りんご	0.1 ppm	87	81	81	80	109
オレンジ	0.1 ppm	101	82	95	82	117
茶	0.2 ppm	96	85	103	83	101
茶浸出液	0.2 ppm	94	92	104	98	113
かぼちゃ	0.1 ppm	88	86	95	73	108
カカオ豆	0.02 ppm	95	87	97	90	118
牛の筋肉	0.05 ppm	109	82	94	72	82
牛の脂肪	0.05 ppm	105	85	108	78	101
牛の肝臓	0.1 ppm	91	71	86	83	82
サケ	0.02 ppm	92	83	93	85	102
うなぎ	0.02 ppm	96	81	93	73	108
しじみ	0.02 ppm	119	81	96	71	101
牛乳	0.05 ppm	92	85	88	77	95
鶏卵	0.05 ppm	79	80	85	73	92
はちみつ	0.02 ppm	91	76	107	108	113
えび	0.02 ppm	88	77	71	87	118

※二硫化炭素として

Table 27 添加回収結果（単位：％）確認用

試料	添加濃度※	添加成分				
		マンネブ	ミルネブ	ジネブ	マンコゼブ	ポリカーバ メート
玄米	0.1 ppm	70	72	98	70	79
大豆	0.1 ppm	70	118	90	75	75
ばれいしょ	0.1 ppm	85	77	101	84	93
ほうれんそう	0.1 ppm	96	70	107	81	91
キャベツ	0.1 ppm	95	108	107	79	79
りんご	0.1 ppm	84	77	97	82	87
オレンジ	0.1 ppm	104	84	104	79	86
茶	0.2 ppm	82	77	80	115	70
茶浸出液	0.2 ppm	120	90	114	94	97
かぼちゃ	0.1 ppm	107	73	110	81	100
カカオ豆	0.02 ppm	89	79	96	73	98
牛の筋肉	0.05 ppm	74	72	90	86	90
牛の脂肪	0.05 ppm	92	87	104	81	78
牛の肝臓	0.1 ppm	72	81	72	84	80
サケ	0.02 ppm	114	85	86	83	102
うなぎ	0.02 ppm	87	80	89	80	98
しじみ	0.02 ppm	71	90	94	108	108
牛乳	0.05 ppm	71	85	86	89	90
鶏卵	0.05 ppm	72	79	88	82	80
はちみつ	0.02 ppm	86	94	100	73	100
えび	0.02 ppm	108	76	89	99	103

※二硫化炭素として

2) 無添加試料の妨害状況

今回使用した 21 品目の無添加試料のうち、GC-MS の測定において PBDC 及び EBDC の妨害ピークは認められなかった。DMDC はキャベツ試料において $m/z=88$ で妨害ピークが認められたため、 $m/z=135$ で測定を行った。GC-MS のクロマトグラムを図 5、13、17、22、30、38、42 に示した。

4 マトリックスによる測定値への影響

試料由来の夾雑物によるイオン化抑制等の影響を把握するために、[実験方法] 8 に示した方法でマトリックス添加標準溶液（二硫化炭素として各 0.05 mg/L 相当）を調製し、各測定条件で標準品のみの標準溶液と比較した。結果を Table 28 に示した。

Table 28 マトリックスによる測定値への影響

試料	DMDC	PBDC	EBDC
玄米	112	110	99
大豆	108	104	100
ばれいしょ	118	114	107
ほうれんそう	119	110	100
キャベツ	110	107	116
りんご	114	114	120
オレンジ	120	106	108
茶	107	101	98
茶浸出液	107	93	82
かぼちゃ	116	112	109
カカオ豆	109	109	105
牛の筋肉	102	96	93
牛の脂肪	101	98	97
牛の肝臓	106	88	82
サケ	111	96	91
うなぎ	111	104	98
しじみ	111	104	100
牛乳	97	94	91
鶏卵	104	105	97
はちみつ	108	98	90
えび	99	89	85

数値：(マトリックス添加標準溶液のレスポンス/標準溶液のレスポンス) ×100

5 考察

本試験法は、玄米、大豆、ばれいしょ、ほうれんそう、キャベツ、りんご、オレンジ、茶、茶浸出液、かぼちゃ、カカオ豆、牛の筋肉、牛の脂肪、牛の肝臓、サケ、うなぎ、しじみ、牛乳、鶏卵、はちみつ及びえびの 21 品目の試料に適用可能であることが確認された。

[結論]

ジチオカルバメート及びミルネブ試験法として、試料をシステイン-EDTA溶液で抽出と同時にジクロロメタンで分配し精製する。抽出液を多孔性ケイソウ土カラムに負荷し、カラムにメチル化溶液を流下して、カラム中でジラム、チラム、ニッケルビス（ジチオカーバメート）、フェルバム及びポリカーバメートをDMDCに、プロピネブをPBDCに、ジネブ、ポリカーバメート、マンコゼブ、マンネブ及びミルネブをEBDCにそれぞれ変換。中性アルミナミニカラムで精製した後、GC-MSで定量、確認する方法を提案する。

この試験法を玄米、大豆、ばれいしょ、ほうれんそう、キャベツ、りんご、オレンジ、茶、茶浸出液、かぼちゃ、カカオ豆、牛の筋肉、牛の脂肪、牛の肝臓、サケ、うなぎ、しじみ、牛乳、鶏卵、はちみつ及びえびの 21 品目の試料に適用した場合、真度はジネブで 77~120%、ジ

ラムで 80～110%、チラムで 83～111%、ニッケルビス（ジチオカーバメート）で 74～111%、フェルバムで 73～119%、プロピネブで 72～113%、ポリカーバメートで 75～118%、マンコゼブで 75～117%、マンネブで 84～113%、ミルネブで 71～109%であり、定量限界は二硫化炭素として各 0.01 mg/kg、茶においては二硫化炭素として各 0.1 mg/kg が可能であることが確認された。

[参考文献]

- 1) 木船信行ら、食品衛生学雑誌、**36**、p.244-251（1995）
- 2) 石塚訓子ら、第 29 回農薬残留分析研究会講演（2006）資料集、p.168-171
- 3) 横矢友ら、日本食品衛生学会第 83 回学術講演会講演要旨集、p.66（2002）