

# 食用塩中の残留農薬等のポジティブリスト制度に係る分析法について

麻田 拓 矢, 野 田 寧

## 1. 緒 言

2006年に施行された食品衛生法「残留農薬等に対するポジティブリスト制度」に対応するため、当センターでは原料である海水、塩製造工程および塩が多く使用される加工食品中の食材に着目し、これらに関連する116項目の農薬等を選定した<sup>1)</sup>。一方で、施行から10年以上が経過し、農薬等の使用実態の変化、個々の農薬等に関する毒性や分解性などの科学的なデータの追加、更新が行われている状況を踏まえ、調査対象項目を見直し、66項目を再選定した<sup>2)</sup>。

これら農薬等については、食品衛生法で分析法<sup>3)</sup>が示されているが、試料は主要な食品を対象としており、塩にそのまま適用することはできない。そこで、著者らは、前回選定した116項目において、個別分析法を構築した3項目を除いた63項目について、GC/MSおよびLC/MSを用いた一斉分析法を開発し、この一斉分析法に適用できなかった農薬等については4つの個別分析法を開発したので報告する。

## 2. 方 法

### 2.1 対象物質

本研究において対象とした63項目の農薬等を **Table 1** に示す。GC一斉分析法では、63項目のうちGCに適すと考えられた43項目の農薬等を対象とした。LC一斉分析法では、LCに適すと考えられた18項目およびGC一斉分析法に適用できなかった2項目をあわせた20項目の農薬等を対象とした。その他2項目は、揮発性が高いことおよび代謝物が複数あることから一斉分析法への適用は困難であった

ため、個別分析法の開発対象とした。

### 2.2 装置等

固相抽出 (SPE) カラムは、GLサイエンス製 InertSep Slim-J PLS-2 (スチレンジビニルベンゼンポリマーゲル (SDB)) および InertSep Slim-J C18 (C18)、ウォーターズ製 HLB (SDB-N-ビニルピロリドン (HLB))、富士フィルム和光純薬製 PresepC agri (SDB-メタクリレート (SDB-M)) を用いた。

GC/MSは、Bruker製300MSまたは日本電子製TQ4000GCを使用した。LC/MS/MSは、Waters製TQDを用いた。HS-GC/MSは、島津製HS40 QP-2020を使用した。

### 2.3 試薬

有機溶媒 (ジクロロメタン、メタノール、アセトニトリル) は、富士フィルム和光純薬製の残留農薬試験用を用いた。塩化ナトリウムは富士フィルム和光純薬製の残留農薬・PCB試験用を用いた。塩酸は、富士フィルム和光純薬製のPCB測定用を用いた。ギ酸は、富士フィルム和光純薬製のHPLC用を用いた。水酸化ナトリウム、過酸化水素およびチオ硫酸ナトリウムは、富士フィルム和光純薬製の特級を用いた。m-クロロ過安息香酸は富士フィルム和光純薬製を用いた。無水硫酸ナトリウムは、富士フィルム和光純薬製のPCB・フタル酸エステル試験用を用いた。水は、メルク製 Milli-Q 水製造装置残留農薬試験用を用いた。

### 2.4 GC一斉分析法の検討

#### 2.4.1 定量下限の検討

43項目の標準品をジクロロメタンで溶解および段階的に希釈し、標準溶液を調製した。内標準溶液として、20 mg/

Table 1 Agricultural chemicals analyzed

Agricultural chemicals	
Multi residue analysis by GC/MS	BHC, EPN, acetamiprid, isoxathion, isoprothioran, iprobenphos, esprocarb, edifenphos, etofenprox, carbaril, kresoxim-methyl, chlornitrofen, chlorpyrifos, chlorfenapyr, chlorothalonil, dichlofenthion, dichlorvos and naled, cypermethrin, simazine, diazinon, thiobencarb, tebconazole, tricyclazole, triflumizole, tolchlofos-methyl, pymethrodin, pyridafenthion, fenitrothion, fenobucarb, phthlide, butamifos, bprofesin, fluazinam, fluthlanil, prethirachlor, procymidone, prosulfocarb, propizamide, bromobutide, pencycron, pendimethalin, boscalide, morinate
Multi residue analysis by LC/MS	2,4-D, azoxystrobin, iprodione, imidacloprid, oxine-copper, kzsaphos, carbendazim, carbofuran, dinotefuran, simethrin, trichlorphon, noviflumuron, hydramethylnon, probenazol, bensulide, marathion, mefenacet, mepronil
Other	sethoxydim, 1,3-dichloropropene

Lアセナフテン d10, フェナントレン d10, クリセン d12, ペリレン d12混合溶液を標準溶液 1 mL に対して 20  $\mu$ L 加えた。この標準溶液 2  $\mu$ L を GC/MS に注入して測定した。GC/MS の測定条件を Table 2 に示す。定量下限は、シグナル・ノイズ比 (S/N) が10となる濃度とし、塩試料 20 g を測定に供した場合の塩試料中の濃度として算出した。

#### 2.4.2 固相抽出カラムの検討

塩化ナトリウム 20 g を50%メタノール水溶液 200 mL に溶解させ、各 1 mg/L の GC 対象農薬等 1 mL を添加して試料溶液を調製した。試料溶液は、予めコンディショニングした SPE カラムに通過させた。SPE カラムには、SDB, HLB および C18 を用いた。次に、SPE カラムを水でリンスして塩分を除去し、窒素パージにより乾燥させた後、ジクロロメタン 5 mL を通過させて農薬等を溶出させた。溶出液を窒素パージで濃縮し、ジクロロメタンで 1 mL に定容し、内標準溶液 20  $\mu$ L を加え、GC/MS で測定した。

#### 2.4.3 試料溶解液の検討

試料の溶解液を10, 20, 30, 40%メタノール水溶液とし、2.4.2項と同様の試験を実施した。SPE カラムは、SDB を使用した。試料溶解液を SPE カラムへ供した後の容器に付着した農薬等を回収するため、容器の内壁をジクロロメタンで洗浄して回収し、溶出液と同様に GC/MS で測定した。

### 2.5 LC 一斉分析法の検討

#### 2.5.1 定量下限の検討

20項目の標準品をアセトニトリルで溶解および段階的に希釈し、測定溶液は水とアセトニトリルを1:1になるように調製した。標準溶液 5  $\mu$ L を LC/MS/MS に注入して測定した。LC/MS/MS の測定条件を Table 3 に示す。定量下限は、S/N が10となる濃度とし、塩試料 20 g を測定に供した場合の塩試料中の濃度として算出した。

#### 2.5.2 固相抽出カラムの検討

塩化ナトリウム 20 g を水 200 mL に溶解させ、各 2 mg/L の LC/MS/MS 対象農薬等 1 mL を添加して試料溶液を調製した。試料溶液は、予めコンディショニングした SPE カラムに通過させた。SPE カラムには、SDB, HLB, ODS および SDB-M を用いた。次に、SPE カラムを水でリ

ンスして塩分を除去し、乾燥させた後、アセトニトリル 5 mL を通過させて農薬等を溶出させた。溶出液を窒素パージで濃縮して 1 mL とし、水を加えて 2 mL に定容した後、LC/MS/MS で測定した。また、試料溶液の pH を塩酸または水酸化ナトリウムで pH 1~9 に調整し、固相抽出カラムの検討と同様の試験をした。SPE カラムは SDB を用いた。

### 2.6 個別分析法の検討

#### 2.6.1 オキシシン銅およびジノテフラン

塩化ナトリウム 20 g を水 200 mL に溶解させ、2 mg/L のオキシシン銅およびジノテフラン標準液 1 mL を添加し、塩酸で pH 3 に調整した試料溶液を調製した。試料溶液は、予めメタノールおよび水でコンディショニングした HLB カラムに通過させた。次に、SPE カラムを水でリンスして塩分を除去し、乾燥させた後、0.1%ギ酸含有メタノール 5 mL を通過させて農薬等を溶出させた。窒素パージで濃縮した後メタノールで 1 mL にし、水 1 mL を加えて LC/MS/MS で測定した。LC/MS/MS の測定条件は LC 一斉分析法と同様とした。

#### 2.6.2 ヒドラメチルノンおよびノビフルムロン

試料の溶解液によるヒドラメチルノンの保存性を検討するため、アセトニトリル濃度 0, 10, 20, 30 および 40% 水溶液 100 mL に 2 mg/L ヒドラメチルノン標準液 1 mL を加えて混ぜた後、30分放置した。30分後に溶液中のヒドラメチルノンを LC/MS/MS で測定した。

固相抽出の検討では、塩化ナトリウム 10 g を40%アセトニトリル水溶液 100 mL に溶解させ、2 mg/L ヒドラメチルノンおよびノビフルムロン標準液 1 mL を添加して、試料溶液を調製した。試料溶液は、予めアセトニトリルおよび水でコンディショニングした C18カラムに通過させた。次に、SPE カラムを水でリンスして塩分を除去し、乾燥させた後、アセトニトリル 5 mL を通過させて農薬等を溶出させた。窒素パージで濃縮した後、アセトニトリルで 1 mL に定容し、LC/MS/MS で測定した。LC/MS/MS の測定条件は LC 一斉分析法と同様とした。

#### 2.6.3 セトキシジム

塩化ナトリウム 10 g を水 200 mL に溶解させ、1 mg/L

Table 2 GC/MS operating conditions

GC conditions	
Column	Agilent technologies VF-17ms (0.25 mm $\times$ 30 m, film 0.25 $\mu$ m)
Oven temperature	50 $^{\circ}$ C (1 min)-10 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C (5 min)
Injector temperature	250 $^{\circ}$ C
Injection mode	splitless
Carrier Gas flow	He 1.2 mL/min
MS conditions	
Interface temp.	280 $^{\circ}$ C
Ion source temp.	250 $^{\circ}$ C
mode	EI, Scan m/z:50-500/0.3 sec

Table 3 LC/MS/MS operating conditions

LC conditions	
Column	Waters CORTEC C18 (2.1 mm $\times$ 100 mm, 2.7 $\mu$ m)
Injection Volume	5 $\mu$ L
Flow rate	0.35 mL/min
Mobile phase	(A) acetonitrile, (B) 0.1% Formic acid water solution
	(B) 95% (2 min) $\rightarrow$ 95%/8 min $\rightarrow$ 0% (3 min)
MS conditions	
Mode	MRM (see Table 7)

セトキシジム標準液 1 mL を添加して、試料溶液を調製した。試料溶液に0.1%塩酸を加え、pH 3.0以下にした。試料溶液に30%過酸化水素 0.33 mL を加え、95°Cの湯煎に1時間浸漬させ、オキサゾール化反応させた。放冷後、ジクロロメタン 50 mL 加え、分液漏斗で5分間振とうさせ、無水硫酸ナトリウムでろ過しながらジクロロメタンを回収した。これを繰り返し、集めたジクロロメタン溶液をエバポレータで30 mL以下に濃縮した。

次に、m-クロロ過安息香酸 20 mg を加え、30°Cの湯せんに10分間浸漬させ、スルホン化させた。5%チオ硫酸ナトリウム 30 mL を加え、5分間振とうさせ、ジクロロメタンを無水硫酸ナトリウムで脱水しながらろ過することにより、回収した。この操作を繰り返し、あわせたジクロロメタン溶液をエバポレータで乾固させた後、アセトニトリルで1 mLに定容し、反応物であるセトキシジム M2-SO<sub>2</sub> および6OH-M2-SO<sub>2</sub> を LC/MS/MS で測定した。LC/MS/MS の測定条件は LC 一斉分析法と同様とした。検量線についても、標準溶液を同様に処理して作成した。

オキサゾール化反応の塩化ナトリウム濃度および溶解液の影響について検討するため、塩化ナトリウム 0, 2.5, 5 g はかりとり、水 50 mL に溶解し、試料溶液とした。また、溶解液については、塩化ナトリウム 2.5 g に対して、水または50%メタノール水溶液 50 mL で溶解し、試料溶液とした。これに 1 mg/L セトキシジム5OH-M-SO<sub>2</sub> 標準液 1 mL を加えた。上記のオキサゾール化反応を実施した。ジクロロメタン溶液で回収した反応液をエバポレータで乾固させ、アセトニトリル転溶して LC/MS/MS で反応後のセトキシジム6OH-M2-SO<sub>2</sub> を測定した。

#### 2.6.4 1,3-ジクロロプロペン

塩化ナトリウム 3 g を水 10 mL で溶解し、1 mg/L の1,3-ジクロロプロペン標準液 100 μL および 10 mg/L フルオロベンゼン内標準液 100 μL を添加して、HS-GC/MS で測定した。HS-GC/MS の測定条件を Table 4 に示す。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 GC 一斉分析法の検討

##### 3.1.1 定量下限の検討

GC 対象農薬等の標準溶液を GC/MS で測定して得られた質量数/電荷比 (m/z) および定量下限を Table 5 に示す。定量下限は、0.0001~0.01 mg/kg であった。このため、ポジティブリスト制度における一律基準である 0.01 mg/kg の測定に対して十分に適用可能であった。

##### 3.1.2 固相抽出カラムの検討

SPE カラムについて、検討した結果を Fig. 1 に示す。回収率70%以上の農薬等が最も多かった SPE カラムは、SDB であった。また、回収率が70%以下であった農薬等は、比較的親水性が高い傾向であったため、試料の溶解液に50%メタノール水溶液を用いたことにより、SPE カラムへの吸着が弱くなったと考えられた。

Table 4 HS-GC/MS operating conditions

HS conditions	
Oven temperature	70°C
Transfer line temperature	150°C
GC conditions	
Column	Agilent technology DB-624 ms (0.25 mm × 60 m, film 0.25 μm)
Oven temperature	40°C (5 min)-7°C/min-120°C-30°C/ min-190°C (5 min)
Carrier Gas flow	He 2.5 mL/min
MS conditions	
Interface temp.	250°C
Ion source temp.	230°C
Mode	EI, SIM
	1,3-dichloropropene: m/z:75, 77, 110
	fluorobenzene: m/z: 96, 70

#### 3.1.3 試料溶解液の検討

試料の溶解液を検討した結果を Table 6 に示す。試料溶解液は、30%メタノール水溶液にすることにより、回収率が70%以上の農薬等は39項目となった。さらに、試料を溶解したビーカーをジクロロメタンで洗浄し、回収して溶出液とあわせることにより、回収率70%以上の農薬等は、41項目となった。親水性の農薬等は、SPE カラムへの吸着が強くなり、回収率が向上したと考えられた。一方で、疎水性の農薬等は、ビーカー等へ付着する割合が高くなり、SPE カラムへの導入量が減少し、回収率が低下したと考えられたが、ビーカーの洗液を SPE カラムからの溶出液と合わせることで、回収率が70%以上に維持することが可能となった。

以上より、GC/MS 対象農薬等43項目のうち、41項目が一斉分析法に適用可能であった。

#### 3.2 LC 一斉分析法の検討

##### 3.2.1 定量下限の検討

LC 対象農薬等の標準溶液 LC/MS/MS で測定して得られた m/z および定量下限を Table 7 に示す。定量下限は、0.0001~0.01 mg/kg であった。このため、ポジティブリスト制度における一律基準である 0.01 mg/kg の測定が十分に可能であった。

##### 3.2.2 固相抽出カラムの検討

固相抽出カラムを検討した結果を Fig. 2 に示す。回収率70%以上の農薬等が最も多かった SPE カラムは、SDB であった。また、試料溶液を pH 1~9 に調整し、同様の抽出試験をした結果、多くの農薬等は pH 3~9 において同程度の回収率であったが、ピメトロジンは、pH 7 以上でのみ回収率が70%以上であった。

以上より、LC 対象農薬等20項目のうち、16項目が一斉分析法に適用可能であった。一斉分析法が適用できなかったオキシシン銅、ジノテフラン、ヒドラメチルノンおよびノビ

**Table 5** Detection limit and monitor ion for agricultural chemicals by the presented method with GC/MS

Agricultural chemicals	Detection limit [mg/kg]	Monitored ion [m/z]	
BHC	0.0005	181	219
EPN	0.0005	157	169
acetamiprid	0.01	152	126
isoxathion	0.001	105	313
isoprothioran	0.001	118	162
iprobenphos	0.001	91	204
esprocarb	0.001	91	71
edifenphos	0.0005	109	173
etofenprox	0.001	163	107
carbaril	0.001	144	115
kresoxim-methyl	0.0005	116	59
chlornitrofen	0.0005	317	319
chlorpyrifos	0.0005	197	199
chlorfenapyr	0.0005	59	60
chlorothalonil	0.0005	266	264
dichlofenthion	0.0005	223	279
dichlorvos	0.0005	109	79
naled	0.005	109	79
cypermethrin	0.001	163	181
simazine	0.0005	201	186
diazinon	0.0005	137	93
thiobencarb	0.0005	257	125
tebconazole	0.001	125	70
tricyclazole	0.005	189	162
triflumizole	0.005	73	278
tolchlofos-methyl	0.0005	265	267
pymethrodin	0.001	98	113
pyridafenthion	0.001	340	199
fenitrothion	0.0005	125	277
fenobucarb	0.0001	121	91
fthalide	0.001	243	241
butamifos	0.0005	286	200
bprofazin	0.0005	105	57
fluazinam	0.01	418	337
flutolanil	0.005	173	145
pretilachlor	0.001	238	162
procymidone	0.0005	96	67
prosulfocarb	0.0005	251	128
propizamide	0.0005	173	175
bromobutide	0.0005	119	91
pencycron	0.001	125	180
pendimethalin	0.005	252	57
boscalide	0.0005	140	112
morinate	0.0005	126	55

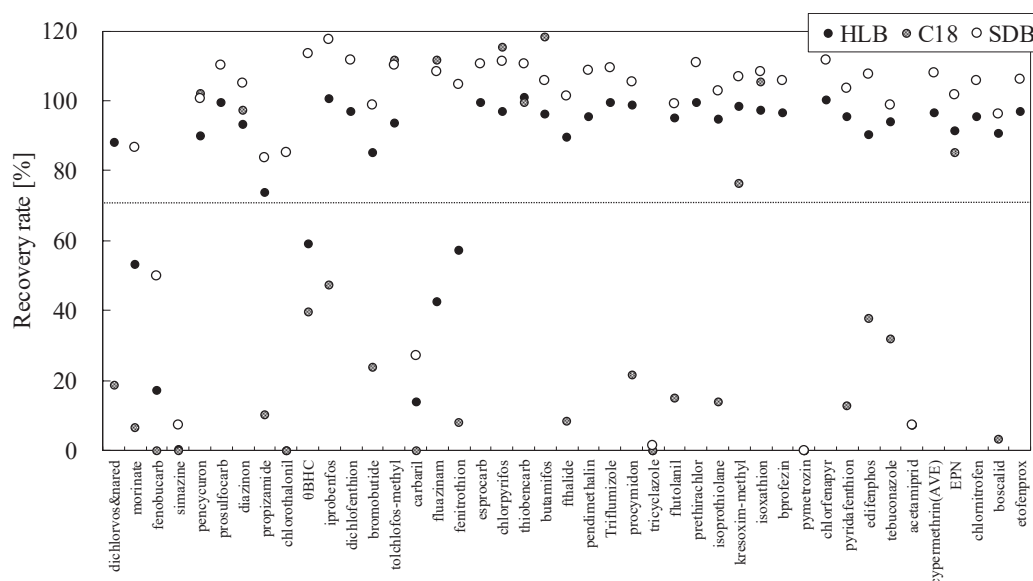


Fig. 1 Recovery rate of agricultural chemicals with SPE cartridges for GC/MS method

Table 6 Recovery rate of agricultural chemicals with 10–40% methanol solutions for GC method

	Concentration of methanol solutions			
	10%	20%	30%	40%
>70% (eluate with SPE)	32	38	39	38
>70% (eluate added solution washed beaker)	39	40	41	38

Table 7 Detection limit and monitored ion for agricultural chemicals by the presented method with LC/MS/MS

Agricultural chemicals	Detection limit [mg/kg]	Monitored ion [m/z]	
pymetrozine	0.0001	218.0 > 78.7	218.0 > 104.5
oxine-copper	0.005	146.0 > 90.9	146.0 > 118.0
dinotefran	0.01	203.4 > 87.0	203.4 > 129.0
carbendazim	0.005	192.4 > 132.1	192.4 > 160.1
EBC	0.001	206.0 > 134.0	206.0 > 178.0
trichlorphon	0.005	257.3 > 79.0	257.3 > 109.0
imidacoprid	0.005	256.4 > 175.1	256.4 > 209.2
acetamiprid	0.0005	222.8 > 56.0	222.8 > 126.0
simethrin	0.0001	214.4 > 68.0	214.4 > 96.0
carbofuran	0.0005	222.4 > 123.1	222.4 > 165.1
probenazol	0.0005	224.4 > 41.0	224.4 > 102.1
2,4-D	0.001	219.2 > 125.0	219.2 > 161.0
azoxystrobine	0.0005	404.6 > 172.1	404.6 > 372.2
mefenacet	0.0005	299.5 > 120.1	299.5 > 148.1
mepuronil	0.0005	270.5 > 91.1	270.5 > 119.0
hydramethylnon	0.0001	495.9 > 151.1	495.9 > 323.3
marathon	0.0005	331.5 > 98.9	331.5 > 127.0
iprodione	0.001	330.5 > 56.0	330.5 > 245.1
kazsaphos	0.0001	271.5 > 96.9	271.5 > 159.0
benslide	0.0001	397.8 > 76.9	397.8 > 157.9
noviflumuron	0.0005	527.6 > 193.1	527.6 > 344.1

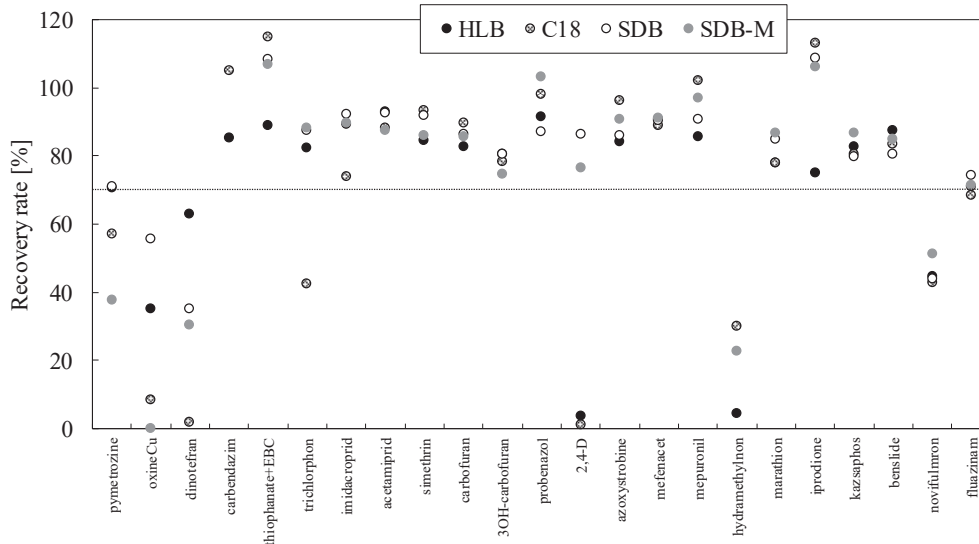


Fig. 2 Recovery rate of agricultural chemicals with SPE cartridges for LC method

フルムロンについては、個別分析法を検討した。

### 3.3 個別分析法の検討

#### 3.3.1 オキシ銅およびジノテフラン

オキシ銅は、一斉分析法において、回収率が30~77%と再現性が低かった。オキシ銅は、銅に8-キノリノールが配位子としてキレートしている構造であり、他の金属とも錯形成しやすいと考えられた。このため、試料溶液を酸性にすることで、配位子を解離させ、これを検出する方法を検討した。また、溶出溶媒にメタノールを用いることにより、ピーク形状の改善を試みた。ジノテフランは、親水性物質であったことおよびアセトニトリル溶液中では、LCにおいてピーク形状が不良であったことにより、一斉分析法に適用できなかった。

そこで、試料および溶出溶媒を酸性にし、溶出溶媒にメタノールを用いて、固相抽出試験を実施した。SPE カラムは、一斉分析法の検討において、オキシ銅およびジノテフランの回収率が比較的高かった HLB カラムを用いた。その結果、オキシ銅の回収率は、87~100%と安定した回収率が得られ、ジノテフランも98%と良好な回収率が得られた。また、ジノテフランのクロマトグラムを Fig. 3 に示す。溶出溶媒をメタノールにしたことにより、ピーク形状が改善された。以上から、本法をこれら2項目の農薬等に適用した。

#### 3.3.2 ヒドラメチルノンおよびノビフルムロン

ヒドラメチルノンは、水溶液中で光分解することが報告されている<sup>4)</sup>ため、溶解液中のアセトニトリル濃度を変化させ、分解を抑制することを試みた。結果を Fig. 4 に示す。アセトニトリル濃度30%以上ではヒドラメチルノンは分解しなかった。試料の溶解液にアセトニトリルを含有させることにより、分解を抑制できたと考えられた。

アセトニトリル濃度40%水溶液を用いて塩化ナトリウムを溶解して固相抽出試験を実施した。SPE カラムは、一斉分析法の検討において、ヒドラメチルノンの回収率が比較

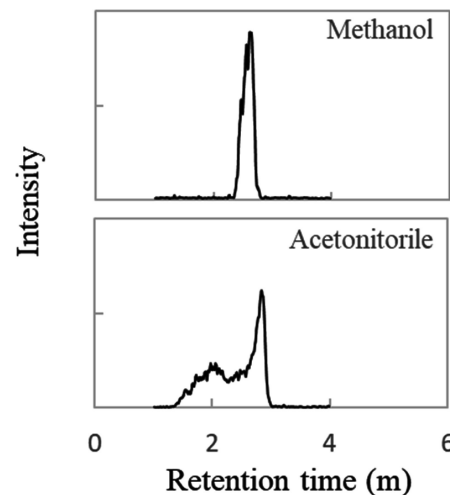


Fig. 3 Mass chromatograms of dinotefuran with methanol or acetonitrile eluent

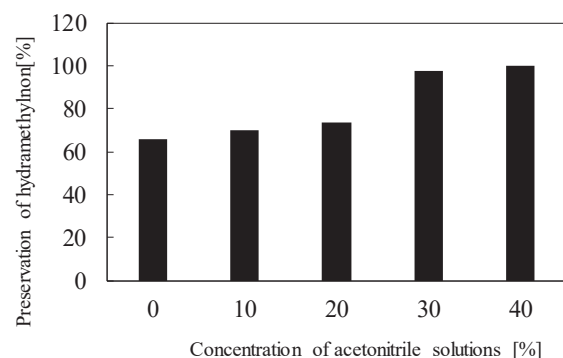


Fig. 4 Preservation of hydramethylon with acetonitrile solutions

的高かった C18カラムを用いた。その結果、ヒドラメチルノンの回収率は85%であり、良好な回収率が得られた。

また、ノビフルムロンについては、LC 対象農薬等の logPow が-0.55~4.9であったのに対して、ノビフルムロ

ンのlogPowは4.9であり、疎水性が最も高い物質であった。このため、一斉分析法において、ビーカーやカラム等へ吸着したことにより、回収率が低かったと考えられたが、本法をノビフルムロンへ適用した結果、ノビフルムロンの回収率は97%であり、良好な回収率が得られた。溶解液にアセトニトリルを含有させることにより、ノビフルムロンのビーカーやカラム等への吸着を予防し、良好な回収率が得られたと考えられた。以上から、本法をこれら2項目の農薬等に適用した。

### 3.3.3 セトキシジム

セトキシジムは、様々な代謝物に分解するため、一斉分析法への適用が困難であった。厚労省が示す食品に残留する農薬等の試験法では、これら代謝物をオキサゾール化およびスルホン化することにより、セトキシジム M2-SO<sub>2</sub> およびセトキシジム 6OH-M2-SO<sub>2</sub> に集約、変換して定量する方法<sup>5,6)</sup>を検討した。オキサゾール化、およびスルホン化反応において、溶液中の塩化ナトリウムの影響について検討した。

オキサゾール化反応の塩化ナトリウム濃度および溶解液の影響を検討した結果を **Table 8** に示す。塩化ナトリウム濃度が高くなるにつれて回収率は低下した。また、溶解液は、メタノール溶液を用いた場合に低下した。このことから、溶解液には水を用い、検量線用標準溶液にも同量の塩化ナトリウムをマトリックスマッチングすることとした。スルホン化においては、塩化ナトリウムの影響は見られなかった。これらの検討により、塩試料において、回収率が101%と良好な結果が得られた。本法をセトキシジムへ適用した。

### 3.3.4 1,3-ジクロロプロペン

1,3-ジクロロプロペンは、揮発性が高いため、一斉分析法の適用が困難であった。一方で人の健康保護に関する環境基準<sup>7)</sup>において、測定が簡便な HS-GC/MS 法が適用されており、本報でも、HS-GC/MS 法を検討した。その結果、1,3-ジクロロプロペンの回収率は、101%であり、塩試料において良好に測定できた。

**Table 8** Recovery rate of sethoxydim with NaCl solutions and solvents

Concentration of NaCl solutions	Solvents	Recover rate
0%	water	76%
2.5%	water	66%
5.0%	water	44%
2.5%	50% methanol solutions	16%

## 4. 結 言

残留農薬等に対するポジティブリスト制度に対応するため、再選定した66項目について、2法の一斉分析法および既報を除く4法の個別分析法を開発した。これら分析法は、塩の安全性を検証する上で有用であると考えられる。

## 引用文献

- 1) 野田寧, 麻田拓矢, 谷井潤郎, 日本海水学会第57年会講演要旨集 (2006)
- 2) 野田寧, 塩事業センター海水総合研究所 研究報告, **18**, 68-73 (2016)
- 3) 厚労省のウェブページ, 食品に残留する農薬等の試験法, ([https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryou/shokuhin/zanryu/zanryu3/index.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryou/shokuhin/zanryu/zanryu3/index.html)) (accessed 2021.8.30)
- 4) 高橋邦彦, 松本隆二, 根本了, 松田えり子, LC-MS/MS による農産物中のヒドロメチルノンの分析, 食衛誌, **52**, 47-50 (2011)
- 5) 厚労省のウェブページ, 食品に残留する農薬等の試験法, (<https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syokusanzen/zanryu3/2-086.html>) (accessed 2021.8.30)
- 6) 五明健, 川上肇, 時枝正則, 杉岡克己, 小林茂, 小野成男, 除草剤セトキシジムおよび代謝物の作物残留分析, 日本農薬学会誌, **12**, 729-737 (1987)
- 7) 環境省, 環境基本法水質汚濁に係る環境基準, 昭和46年環境庁告示第59号 (1971)

## Abstract

### Analysis for Agricultural Chemicals of Positive List in Edible Salts

Takuya ASADA and Yasushi NODA

In compliance with the “Positive List System for Agricultural Chemical Residues in Foods” of the Japanese Food Sanitation Law enacted in 2006, our center focused on seawater as a raw material for salt, the salt-manufacturing process, and ingredients in processed foods which often use a large amount of salt. As a result, 116 agricultural chemicals were selected. However, more than 10 years have passed since this law was enacted, and the actual use of these agricultural chemicals has changed and scientific data, such as toxicity and degradability of individual agricultural chemicals, have been added and updated. In consideration of this situation, the items targeted for survey were reviewed, and 66 agricultural chemicals were reselected.

According to the Food Sanitation Law, the method for simultaneous analysis of agricultural chemicals is specified, but this method mainly focuses on major foods and cannot be directly applied to salt. Consequently, a simultaneous analysis using GC/MS and LC/MS (for 57 items) and four individual analytical methods (for six items), were developed for 63 of the 66 items. Individual analyses for the remaining three items had already been established during the analysis development for the 116 items previously selected.