

3層固相ミニカラムを用いた 加工食品中に高濃度に含まれる農薬の迅速分析法

矢野智也・常松順子・松永美樹・佐藤秀樹

福岡市保健環境研究所保健科学課

Rapid Analysis Method Using 3-Layer Solid Phase Extraction Column of High Concentration Pesticide Contamination in Processed Food

Tomoya YANO, Junko TSUNEMATSU, Miki MATSUNAGA
and Hideki SATO

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

健康危機事案発生時における、迅速かつ簡便な食品中農薬の分析法を目指し、GC-MS/MSによる加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の分析法について検討を行った。抽出操作は、同じ機器を使用した多検体処理時におけるコンタミネーションを回避するため、ディスプレイブル PP チューブを用いた振とう抽出の検討を行った。精製操作は、煩雑なカラム連結操作が不要で溶出溶媒量も 0.5 mL と少ない 3層固相ミニカラムを検討した。市販のレトルトカレーを用いた添加回収試験による性能評価を行った結果、分析対象 283 化合物のうち、90.8%である 257 化合物が性能パラメータの目標値等（選択性、回収率 50~200%, 併行精度 RSD% < 30）を満たした。また、回収率が低く、性能パラメータの目標値等を満たさなかった化合物に関しては、溶出溶媒にアセトンを追加することで回収率が改善した。

Key Words : 3層固相ミニカラム 3-layer solid phase extraction mini column, 農薬 pesticide
ガスクロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計 GC-MS/MS, 迅速分析 rapid analysis

1 はじめに

福岡市保健環境研究所では、健康危機事案発生時の病因物質特定のため、農薬や自然毒に対し危機管理用の分析法で対応しており、農薬は厚生労働省事務連絡「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について」¹⁾（以下、「事務連絡」とする。）の迅速検出法-2 に準じた方法（以下、「従来法」とする。）で分析を行っている。健康危機事案の場合、病因物質として考えられるものは農薬、自然毒等多岐にわたるが、迅速な原因究明のためには、各スクリーニング分析を限られた人数で迅速に行うことが必要である。また、環境分析分野では、工業排水試験方法において規格利用者の利便性の向上のため、省力化、低コスト化及び低環境負荷が図られており²⁾、今後分析法を改良する際にはこれらを意識することも必要と考えられる。さらに技術継承のため

には、簡便性が求められる。

そこで、より迅速かつ簡便な農薬の健康危機事案用分析法を目指し、分析上の妨害となる脂質や香辛料といった様々な食品成分を含むレトルトカレーを用い、抽出操作は事務連絡¹⁾及び QuEChERS 法³⁾を参考とし、精製操作に残留農薬分析法として報告⁴⁾がある 3層タイプの少充填量固相カラム（以下、「3層固相ミニカラム」とする。）を取り入れた方法を検討し、精製工程の迅速化及び使用溶媒の少量化を試みたので報告する。

2 実験方法

2.1 試料

市販のレトルトカレーを購入し、細切均一化したものを用いた。

2.2 標準品・試薬等

混合標準溶液：林純薬工業社製 PL2005 GC/MS Mix I ~VI, 7 及び個別農薬標準溶液を混合し、アセトン及び *n*-ヘキサン (1:1) 混液を用いて 1.0 mg/L に調製した。

検量線用混合標準溶液：バイアル用インサートに 1% (w/v) ポリエチレングリコール/アセトン溶液を 5 µL 入れた後、混合標準溶液をアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1) 混液で希釈し、0.01~0.2 mg/L の範囲で調製したものを 200 µL 加え調製した。

1% (w/v) ポリエチレングリコール/アセトン溶液 (以下、「1% PEG 溶液」とする。)：富士フィルム和光純薬社製ポリエチレングリコール 300 (平均分子量 300：一級品) を 1 g 量り取り、アセトンで溶解し 100 mL とした。

酢酸エチル：富士フィルム和光純薬社製残留農薬・PCB 試験用を用いた。

アセトニトリル：関東化学社製残留農薬・PCB 試験用を用いた。

アセトン：関東化学社製残留農薬・PCB 試験用を用いた。

n-ヘキサン：富士フィルム和光純薬社製残留農薬・PCB 試験用を用いた。

無水硫酸マグネシウム (以下、「無水硫酸 Mg」とする。)：富士フィルム和光純薬社製を用いた。

2.3 装置・器具等

振とう機：タイテック社製 RECIPRO SHAKER SR-2w

遠心機：久保田製作所製 フロア型冷却遠心機 S700FR

吸引マニホールド：ジーエルサイエンス社製 InertSep 吸引マニホールド

3 層固相ミニカラム：ジーエルサイエンス社製 InertSep C18/SAX/PSA (200 mg/100 mg/100 mg/ 1 mL) を用い、あらかじめアセトニトリル 4 mL でコンディショニングした後使用した。

PP チューブ：エッペンドルフ社製コニカルチューブ (50 mL 容)

バイアル：アジレント・テクノロジー社製 2 mL 不活性化ガラス

GC-MS/MS：Thermo Fisher Scientific 社製 TSQ8000Evo

2.4 測定条件

GC-MS/MS の測定条件を以下に示す。

ガスクロマトグラフ：Thermo Fisher Scientific 社製 TRAC E1300

注入口温度：270°C

カラム：DB-5MS+DG(0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm)

カラム温度：50°C (1 min)–25°C/min–125°C–10°C/min–300°C (10 min)–10°C/min–310°C (5 min)

キャリアーガス流量：1 mL/min

注入量：2.0 µL (スプリットレス：1 min)

タンデム型質量分析計：Thermo Fisher Scientific 社製 TSQ8000Evo

イオン化電流：100 µA

イオン化モード(電圧)：EI (70 eV)

イオン源温度：300°C

インターフェース温度：280°C

2.5 試験溶液の調製

2.5.1 試料

試料中の脂質が分離しないよう 40°C 程度に温めながら調製し、サンプル量については、健康危機事案発生時に検体量が十分に確保できない可能性を考慮し、事務連絡¹⁾ の迅速検出法-3 に従い 5 g とした。

2.5.2 抽出操作

試料 5 g を PP チューブに量り取り、酢酸エチル 35 mL を加え、ボルテックスミキサーで 10~15 秒攪拌した後、振とう機にて 1 分間振とう抽出を行った。

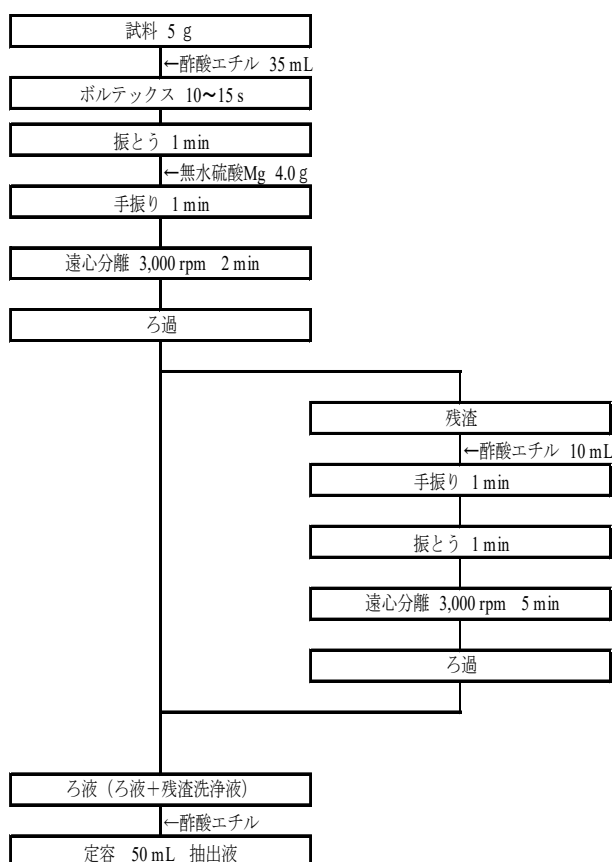


図1 抽出操作のフローチャート

これに無水硫酸 Mg 4.0 g を添加し、手振りにて 1 分間振とうした後、3,000 rpm で 2 分間遠心分離し、上清を 5A ろ紙でろ過し、50 mL 比色管に採取した。残渣に酢酸エチル 10 mL を加え、手振りにて 1 分間振とうした後、振とう機にて 1 分間振とう抽出を行い、3,000 rpm で 5 分間遠心分離し、上清を 5A ろ紙でろ過した。ろ液を合わせ、残渣を酢酸エチルで洗浄し 50 mL に定容した。抽出操作のフローチャートを図 1 に示す。

2.5.3 精製操作

4 mL 分取した抽出液に窒素を吹き付け、溶媒を除去後、*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 1 mL を添加し残留物を溶解した。これにアセトニトリル飽和 *n*-ヘキサン 0.5 mL を添加し 30 秒攪拌後、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、下層のアセトニトリル層を分取したものを粗精製液とした。

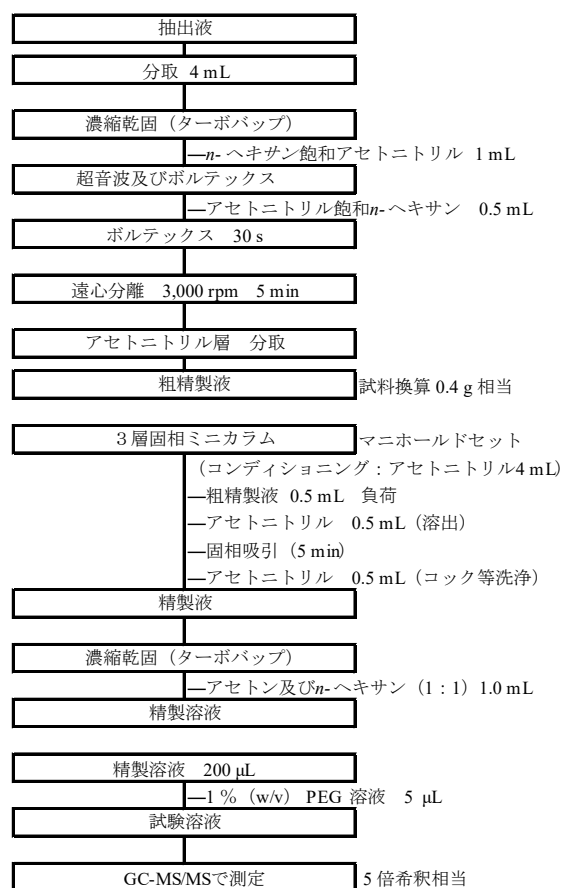


図 2 精製操作のフローチャート

3 層固相ミニカラムに粗精製液 0.5 mL を負荷・通液し、アセトニトリル 0.5 mL で溶出後、固相内に残った溶出液を回収するため 5 分間吸引し、さらにアセトニトリル 0.5 mL でコック等を洗浄したものを合わせ、精製液とした。精製液に窒素を吹き付け、溶媒を除去後残留

物にアセトン及び *n*-ヘキサン (1 : 1) 混液 1.0 mL 添加したものを精製溶液とし、この精製溶液 200 µL に 1% PEG 溶液を 5 µL 加えたものを試験溶液とした。精製操作のフローチャートを図 2 に示す。

2.6 検量線の作成及び定量

検量線用混合標準溶液 2.0 µL を GC-MS/MS に注入し、MRM 法により得られたクロマトグラムのピーク面積を用いて、絶対検量線法により検量線を作成し定量値を算出した。

2.7 添加回収試験

試料に試料換算濃度 0.1 mg/kg になるよう混合標準溶液を添加したものを 2.5.2 及び 2.5.3 に従い調製した操作方法を操作 A、試料を 2.5.2 に従い抽出し、抽出液に試料換算濃度として 0.1 mg/kg になるよう混合標準溶液を添加した試料を 2.5.3 に従い調製した操作方法を操作 B とし、それぞれ繰返し試験を 5 併行で行った。

2.8 性能評価試験

2.7 の操作 A による繰返し試験 ($n=5$) を性能評価試験とし、分析対象 283 化合物に対し、事務連絡¹⁾ に従い選択性、回収率、併行精度を求め、性能パラメータの目標値等 (選択性 (試料を分析した際、測定を妨害するピークがないこと)、回収率 50~200%、併行精度 RSD% < 30。以下「目標値等」とする。) と比較した。

2.9 追加溶出試験

2.8 の結果で回収率の低かった化合物の回収率向上を目指し、2.5.2 及び 2.5.3 で示した方法に従い 3 層固相ミニカラムに粗精製液を 0.5 mL 負荷し、アセトニトリル 0.5 mL で溶出した後、アセトン 0.5 mL で追加溶出した方法及びアセトン 0.25 mL で追加溶出した方法で精製操作を行った。追加溶出以降、試験溶液調製までの操作は 2.5.3 に従った ($n=3$)。

分析対象 283 化合物について、事務連絡¹⁾ に従い回収率、併行精度を求め、目標値等と比較した。

3 結果及び考察

3.1 抽出操作

日本国内において加工食品中から高濃度で検出された農薬の濃度は、2007 年 12 月から 2008 年 1 月に有機リン中毒患者が発生した中国産冷凍餃子を原因とする薬物中毒事案では最高 20,000 ppm⁵⁾、2013 年に発生した食品への意図的なマラチオンの混入事案では最高 15,000

ppm⁶⁾である。

健康被害のおそれがある事案が発生し、病因物質として農薬が考えられる場合、健康被害防止の観点から農薬を迅速に検出する必要がある。

そこで、高濃度汚染試料が含まれる状況で複数検体を迅速に分析することを想定し、高濃度汚染試料の多検体処理時におけるコンタミネーションを回避するため、洗浄に時間を要するホモジナイザーの使用を避け、多検体同時処理が可能な QuEChERS 法の CEN 法³⁾を参考に、市販の PP チューブを使用した振とう抽出を検討した。なお、抽出溶媒は、事務連絡¹⁾に従い酢酸エチルとした。

また、脱水剤を事務連絡¹⁾に従い無水硫酸ナトリウムとすると、添加量が 20 g 以上必要となり、PP チューブでの振とう抽出が困難であるため、QuEChERS 法で使用され、近藤ら⁷⁾が無水硫酸ナトリウムとの併用を報告している無水硫酸 Mg を用いた脱水方法を検討した。

無水硫酸 Mg の添加量について、蒸留水 5 g に酢酸エチル 35 mL を混合後、無水硫酸 Mg を 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 g 添加し、手振り後の沈殿物の脱水状況及び硬さを確認し検討した。3.5 g 以下では十分な脱水ができず、4.0 g 以上の添加で脱水が確認できた。しかし、4.5 g 以上では沈殿物が固くなりすぎ、2 回目の振とう抽出が困難であったため、添加量を脱水及び 2 回の振とう抽出が可能な最低限の量として 4.0 g に設定した。その結果、脱水剤使用量を大幅に減少させることができ、PP チューブを使用した振とう抽出が可能になった。

3.2 精製操作

3 層固相ミニカラムの報告事例³⁾は農産物中の残留農薬分析であるが、事務連絡¹⁾での検討対象食品では脂質を含む加工食品が半数近くを占めており、迅速検出法-2 及び 3¹⁾には脱脂操作が含まれている。そこで、3 層固相ミニカラムに負荷する前にアセトニトリル/ヘキサン分配による脱脂を追加した。さらに、大久保ら⁴⁾の報告によると、3 層固相ミニカラムへの負荷量はほうれんそうで色素除去効果がみられた試料換算 0.5 g 相当量としているが、レトルトカレーなどの加工食品の場合、脂質や香辛料などの分析の妨害になる成分が農産物よりも多いと考え、固相カラムに対する負荷量を試料換算 0.2 g 相当に減らした。

この結果、従来法と比較すると、3 層固相ミニカラムへの変更により複数の固相カラムの使用が不要になり、固相カラムの充填量も少なく小リザーバーサイズであるため溶出溶媒も少量化が可能になった。また、カラムの連結作業やコンディショニング作業が簡素化されたこと

により、操作時間を短縮できた。

3.3 添加回収試験結果

本検討は、抽出方法が事務連絡¹⁾と異なるため、2.7 の試料への添加回収試験である操作 A と試料抽出液への添加回収試験である操作 B の各化合物の回収率 ($n=5$ の平均値) を比較し、抽出操作における損失を確認した。比較対象化合物は、操作 A において、約 9 割の化合物が併行精度 $RSD\% < 10$ となった回収率 70~120% の化合物とした。その結果、表 1 に示すとおり操作 B の回収率が操作 A の回収率よりも 15 ポイント程度高い傾向が認められたが、性能評価試験に用いる操作 A の結果は目標値等を満たしていることから、本検討での抽出法は農薬の危機管理用スクリーニング分析の抽出法として有用であると考えられた。

表 1 操作 A 及び操作 B の各化合物の回収率比較

回収率の範囲	化合物数※	(n=5 の平均値)		
		操作 B の回収率 (%)	操作 A の回収率 (%)	操作 B-操作 A
≥70<80%	26	89.9	75.8	14.1
≥80<90%	70	101.6	86.0	15.6
≥90<100%	62	110.5	95.1	15.4
≥100<110%	58	118.9	104.7	14.2
≥110<120%	12	127.7	113.9	13.8

※操作 A の化合物数

3.4 性能評価試験結果

選択性に問題がなく、併行精度 30% 未満であった 266 化合物の回収率ごとの分布を表 2 に示した。また、目標値等を満たした化合物の結果を表 3 に示した。目標値等を満たした化合物数は 257 化合物で、分析対象化合物の 90.8% であり、うち 228 化合物が回収率 70~120% の範囲内であった。目標値等を満たさなかった化合物の中には、事務連絡¹⁾で検討対象化合物として選択された有機リン系農薬であるアセフェート、ジクロロボス及びメタミドホスが含まれていた。これらの化合物は、事務連絡¹⁾の迅速検出法-2 では目標値等を満たしていたが、 $\text{Log}P_{ow}$ が -0.66~1.47 と低く、親水性化合物であることから、グラファイトカーボン及び PSA カラムからのアセトン溶出により回収されたと考えられる。本検討では 3 層固相ミニカラムからの溶出はアセトニトリルのみであることから回収率が低くなり目標値等を満たさなかったと考えられた。

表 2 性能評価試験における
化合物の回収率ごとの分布

回収率(%)	化合物数
<50	9
50~60	12
60~70	12
70~80	26
80~90	70
90~100	62
100~110	58
110~120	12
120~130	3
130~140	1
140~150	1
150~200	0
>200	0
合計	266 (257)*

※回収率 50~200%の化合物数

3.5 追加溶出試験

選択性に問題がなく、併行精度 RSD% < 30 であった化合物の回収率ごとの分布を表 4 に示した。また、アセトン 0.5 mL で追加溶出したもの及びアセトン 0.25 mL で追加溶出したものについて、目標値等を満たした化合物の結果をそれぞれ表 5 及び表 6 に示した。目標値等を満たした化合物数はいずれのアセトン量でも 268 化合物（分析対象化合物の 94.7%）であり、このうち回収率 70~120%の範囲内であった化合物数は、アセトン 0.25 mL の追加溶出で 239 化合物、アセトン 0.5 mL の追加溶出で 234 化合物であった。これらの結果を 3.4 の性能評価試験結果と比較すると、目標値等を満たした化合物数及び回収率 70~120%の範囲内であった化合物数が増加したことから、アセトン追加溶出はレトルトカレーにおける添加回収試験の精製工程として有効であると考えられた。

また、3.4 において回収率の低かったアセフェート、ジクロロボス及びメタミドホスの回収率を表 7 に示した。アセトン 0.25 mL で追加溶出した結果では、メタミドホスしか目標値等を満たさなかったが、アセトン 0.5 mL で追加溶出した結果では、すべての化合物が目標値等を満たした。

本法は従来法と異なり、3層の積層カラムを使用しており、夾雑物を含んだ C18 カラムを取外すことができ

ないため、アセトンによる追加溶出をすることで、マトリックスの増大が予想された。アセトン 0.5 mL による追加溶出によって、回収率 120%を超える化合物数が増加したが、目標値等を満たす化合物数も増加し、親水性化合物であるアセフェート、ジクロロボス及びメタミドホスの回収率を大きく改善することができたことから、マトリックスの増大については問題ないと判断した。

表 4 追加試験における化合物の回収率ごとの分布

回収率(%)	アセトニトリル 0.5 mL +アセトン 0.5 mL	アセトニトリル 0.5 mL +アセトン 0.25 mL
	化合物数	化合物数
<50	8	10
50~60	7	10
60~70	13	14
70~80	20	29
80~90	46	60
90~100	76	84
100~110	69	62
110~120	23	4
120~130	7	5
130~140	6	0
140~150	0	0
150~200	1	0
>200	0	0
合計	276 (268)*	278 (268)*

※回収率 50~200%の化合物数

表 7 アセトン追加溶出による回収率の比較

化合物名	アセトニトリル 0.5 mL +アセトン 0.5 mL		アセトニトリル 0.5 mL +アセトン 0.25 mL	
	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
Acephate	56.3	18.9	24.3	15.2
Dichlorvos (DDVP)	63.4	8.7	44.0	43.6
Methamidophos	75.3	5.0	60.1	11.1

表3 目標値等を満たした成分の性能評価試験結果 (n=5)

化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)
Acetamidprid	100.7	5.5	Diazinon	69.2	6.1	Hexazinone	106.3	7.1	Prometryn	87.2	7.3
Acetochlor	85.7	8.1	Dichlofenthion	72.7	5.0	Imazamethabenzmethyl	90.6	5.3	Propachlor	89.7	8.2
Acrinathrin	83.1	6.0	Dichloran	110.9	4.4	Imibenconazole	88.3	7.7	Propanil	105.7	5.4
Alachlor	93.7	6.4	Diclofop methyl	89.2	11.2	Imibenconazole desbenzyl	106.9	2.6	Propargite 1,2	79.4	8.5
α -BHC	76.9	5.7	Dicofol	84.8	10.2	Iprobenfos	92.1	7.5	Propazine	104.2	7.5
α -Chlorfenvinphos	104.9	5.7	Dicrotophos	106.1	4.8	Isazophos (Miral)	87.5	5.7	Propiconazole 1,2	91.6	9.5
Ametryn	83.1	7.1	Dicyclomet 1,2	102.8	6.3	Isofenphos	87.5	5.8	Propoxur	91.6	2.3
Anilofos	100.5	6.5	Dieldrin	70.6	7.0	Isofenphos_oxon	120.0	4.6	Propyzamide	88.3	4.2
Aramite 1,2,3,4	97.6	5.8	Diethofencarb	111.5	3.4	Isoprocarb	83.9	4.1	Prothiofos	71.9	8.2
Atrazine	114.0	10.1	Difenoconazole 1,2	101.3	5.3	Isoprothiolane	98.4	5.5	Pyraclfos	83.4	7.6
Azaconazole	101.9	5.6	Disulfenican	95.1	6.5	Isoxadifen_ethyl	99.2	4.9	Pyraflufen ethyl	97.2	7.1
Azinphos methyl	101.8	4.8	Dimepiperate	77.1	9.1	Isoxathion	104.6	6.8	Pyrazophos	99.2	6.9
Benalaxyl	105.2	5.1	Dimethametryn	94.0	9.4	Isoxathion oxon	85.8	7.8	Pyributicarb	71.6	13.2
Bendocarb	97.8	1.6	Dimethenamid	93.8	4.4	Kresoxim methyl	103.1	4.6	Pyridaben	86.5	4.7
Benfluralin	79.5	6.6	Dimethoate	141.3	4.4	Lenacil	95.5	5.8	Pyridaphenthion	98.0	6.2
Benfuresate	99.7	6.4	<i>E,Z</i> -Dimethylvinphos	98.4	6.4	Malathion	102.4	3.4	<i>E</i> -Pyrifnox	97.5	13.9
Benoxacor	86.3	7.9	Dioxathion	98.6	4.5	Mecarbam	97.7	15.5	<i>Z</i> -Pyrifnox	86.6	6.1
β -BHC	106.8	4.1	Diphenamid	117.3	7.4	Mefenacet	105.2	5.8	Pyrimethanil	85.3	4.1
β -Chlorfenvinphos	88.8	12.0	Disulfoton sulfone	87.8	2.2	Mefenpyr diethyl	89.4	6.7	Pyrimidifen	75.8	5.0
Bifenox	107.5	7.5	Edifenphos	83.9	5.7	Mepronil	106.6	6.4	<i>E</i> -Pyriminobac methyl	90.2	6.0
Bifenthrin	74.5	6.1	α -Endosulfan	59.8	18.3	Metalaxyl	106.4	6.3	<i>Z</i> -Pyriminobac methyl	105.5	9.1
Bitertanol 1,2	99.8	6.4	β -Endosulfan	83.0	11.1	Methidathion	96.4	9.1	Pyriproxyfen	89.5	6.3
Boscalid	103.8	4.6	Endrin	75.4	7.8	Methoprene	50.4	9.2	Pyroquilon	92.0	4.6
Bromacil	100.5	6.3	EPN	103.1	7.1	Methoxychlor	93.7	6.7	Quinalphos	88.3	7.5
Bromobutide	104.4	4.9	Epoxiconazole	95.1	6.7	Metolachlor	99.8	3.2	Quinoclamine	100.6	8.6
Bromophos ethyl	60.0	13.0	Esprocarb	77.6	6.7	<i>E</i> -Metominostrobin	104.4	8.3	Quinoxyfen	76.2	3.7
Bromophos methyl	81.4	7.1	Ethalfuralin	80.0	6.7	<i>Z</i> -Metominostrobin	106.8	7.4	Quintozene (PCNB)	55.6	12.2
Bromopropylate	89.3	6.4	Ethion	101.8	3.3	Mevinphos	86.3	6.2	Resmethrin 1,2	56.2	5.6
Bupirimate	90.5	5.5	Ethofumesate	109.4	4.5	Myclobutanil	107.0	6.4	Simazine	116.0	6.6
Buprofezin	89.7	2.9	Ethoprophos	86.3	5.9	1-Naphthylacetamide (NAD)	110.2	6.0	Simetryn	95.2	4.5
Butachlor	82.7	6.1	Etofenprox	84.5	6.0	Napropamide	89.7	7.6	Spiroxamine 1,2	68.1	4.5
Butamifos	92.7	4.6	Etoazole	87.7	7.5	Nitrothal-isopropyl (Nitrothal)	101.0	5.6	TCMTB	84.0	2.1
Cadusafos	93.5	7.6	Etrinfos	77.3	7.9	Norflurazon	99.1	6.5	Tebuconazole	95.3	7.1
Cafenstrole	87.5	4.4	Fenarimol	89.2	5.2	Omethoate	83.7	2.3	Tebuufenpyrad	83.8	8.8
Captan	54.8	8.6	Fenbuconazole	119.3	4.0	<i>op</i> -DDD	84.5	6.3	Tefluthrin	68.0	6.1
Carbofuran	110.1	4.3	Fenchlorfos (Rommel)	75.9	6.9	<i>op</i> -DDE	50.1	7.5	Terbacil	98.7	2.2
Carfentrazone ethyl	103.3	7.8	Fenitrothion	109.2	7.2	<i>op</i> -DDT	69.4	10.1	Terbufos	101.8	3.3
Chlorbutam	112.1	5.1	Fenobucarb	91.9	4.5	Oxadiazon	91.9	4.8	Terbutryn	90.9	4.5
<i>cis</i> -Chlordane	68.2	8.1	Fenothiocarb	88.5	2.8	Oxadixyl	104.0	6.5	Tetrachlorvinphos	85.8	11.7
<i>trans</i> -Chlordane	64.6	7.4	Fenoxamil	98.5	5.7	Oxamyl	135.2	4.2	Tetraconazole	117.0	7.9
Chlorethoxyphos	53.7	16.6	Fenpropathrin	88.3	7.1	Oxyfluorfen	104.1	11.8	Tetraflufen	86.3	10.8
Chlorfenapyr	105.7	21.6	Fensulfthion	107.2	6.7	Paclobutrazol	97.9	7.4	Thenylchlor	92.4	12.5
Chlorfenoson	92.0	6.0	Fenvalerate 1,2	84.1	4.6	Parathion ethyl	101.1	5.4	Thiifluzamide	94.7	5.5
Chlorobenzilate	94.2	6.5	Fipronil	88.0	7.0	Parathion methyl	102.3	8.4	Thioencarb	81.1	6.6
Chloroneb	61.5	12.6	Flamprop methyl	106.3	6.3	Penconazole	89.5	6.5	Tolclofos methyl	78.1	5.0
Chlorpropham	71.5	9.0	Fluacrypyrim	112.2	5.5	Pencycuron	91.8	7.6	Tolfenpyrad	96.7	5.8
Chlorpyrifos	81.9	9.4	Flucythrinate 1,2	92.2	5.7	Pendimethalin	85.6	8.4	<i>trans</i> -Permethrin	80.5	7.0
Chlorpyrifos methyl	72.2	7.2	Fludioxonil	96.9	6.7	Perthane (Ethylan)	81.4	4.9	Triadimefon	100.5	9.0
Chlorthal dimethyl(DCPA)	83.7	2.7	Flufenphyr ethyl	87.3	8.2	Phenothrin 1,2	78.3	7.3	Triadimenol 1,2	99.4	7.5
Chlozolate	63.9	6.7	Flumiclorac pentyl	79.7	5.0	Phenthoate	93.2	7.9	Triallate	50.2	9.6
Cinidon ethyl	65.0	7.1	Flumioxazin	79.3	5.7	Phosalone	107.8	5.5	Triazophos	107.1	9.6
<i>cis</i> -Permethrin	79.4	7.0	Fluquinconazole	87.4	4.0	Phosmet	74.4	6.6	Tribuphos	72.8	2.1
Clomazone	95.8	7.7	Fluridone	97.9	3.8	Phosphamidon	104.4	7.9	Tricyclazole	102.7	4.0
Cyanazine	109.4	6.0	Flusilazole	103.2	13.1	Picolinafen	96.7	4.7	Trifloxystrobin	108.3	10.7
Cyanophos	85.8	5.2	Fluthiacet methyl	62.4	5.6	Piperonyl butoxide (PBO)	86.9	6.5	Triflumizole	85.4	7.4
Cyfluthrin 1,2,3,4	94.1	4.7	Flutolanil	104.9	7.3	Piperophos	92.8	6.3	Triflumizole_metabolite	109.9	5.0
Cyhalofop butyl	106.8	8.3	Flutriafol	95.3	5.4	Pirimicarb	96.6	5.7	Trifluralin	72.8	8.4
Cyhalothrin 1,2	95.4	5.7	Fluvalinate 1,2	87.6	2.7	Pirimiphos methyl	90.5	5.8	Uniconazole_P	104.6	16.6
Cypermethrin 1,2,3,4	89.9	4.0	Fosthiazate 1,2	123.5	5.9	<i>pp</i> -DDD	90.2	6.8	Vinclozolin	80.9	11.4
Cyproconazole	108.5	8.2	Fthalide	86.5	5.7	<i>pp</i> -DDE	53.1	10.9	XMC	89.7	3.6
Cyprodinil	101.9	10.0	Furilazole	92.7	5.7	<i>pp</i> -DDT	69.0	6.1	Zoxamide	84.9	3.1
δ -BHC	79.5	2.2	γ -BHC	81.4	6.5	Pretilachlor	88.4	9.6	Zoxamide_metabolite	116.5	8.1
Deltamethrin	88.3	6.2	Halfenprox	87.0	6.2	Procymidone	107.2	8.1			
Desmedipham	126.1	4.4	Heptachlor epoxide	62.0	5.6	Profenofos	81.6	7.7			
Diallate 1,2	58.1	7.2	Hexaconazole	92.5	5.7	Prohydrojasmon 1,2	57.0	6.6			

表 5 追加溶出試験(アセトン 0.5 mL 追加)で目標値等を満たした成分の性能評価試験結果 (n=3)

化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)
2,4-Dichloroaniline	67.3	9.0	Diallate 1,2	68.4	5.9	Heptachlor epoxide	72.0	18.4	Profenofos	87.4	3.3
Acephate	56.3	18.9	Diazinon	72.0	7.6	Hexaconazole	99.2	3.5	Prohydrojasmon 1,2	83.4	4.7
Acetamidprid	100.0	8.1	Dichlofenthion	71.8	1.8	Hexazinone	97.0	2.8	Prometryn	97.7	3.8
Acetochlor	92.6	4.2	Dichloran	107.0	4.7	Imazamethabenzmethyl	115.5	21.5	Propachlor	84.9	5.8
Acrinathrin	122.0	25.8	Dichlorvos (DDVP)	63.4	8.7	Imibenzconazole	114.0	9.9	Propanil	109.7	3.7
Alachlor	86.5	7.3	Diclofop methyl	87.2	5.1	Imibenzconazole desbenzyl	104.2	6.2	Propaphos	96.3	6.1
α-BHC	85.5	2.6	Dicofol	83.9	5.5	Iprobenfos	97.5	4.7	Propargite 1,2	82.5	6.3
α-Chlorfenvinphos	109.6	2.0	Dicrotophos	101.9	5.1	Isazophos (Miral)	93.5	2.4	Propazine	108.4	6.4
Ametryn	104.4	10.7	Dicyclomet 1,2	97.8	2.9	Isofenphos	87.3	7.6	Propiconazole 1,2	98.7	3.9
Anilofos	110.7	6.2	Diieldrin	70.0	22.6	Isofenphos_oxon	111.0	3.4	Propoxur	99.0	10.9
Aramite 1,2,3,4	100.9	2.1	Diethofencarb	112.7	3.5	Isoprocarb	81.5	4.9	Propyzamide	96.2	8.4
Atrazine	102.3	6.4	Difenoconazole 1,2	107.1	4.8	Isoprothiolane	100.0	1.7	Prothiofos	68.0	8.3
Azaconazole	100.6	4.4	Diiflufenican	96.3	5.8	Isoxadifen_ethyl	104.5	10.1	Pyraclafos	101.6	9.3
Azinphos methyl	125.8	16.2	Dimepiperate	77.1	2.4	Isoxathion	97.4	5.0	Pyraflufen ethyl	96.2	2.5
Benalaxyl	99.6	1.5	Dimethametryn	99.0	4.4	Isoxathion oxon	98.2	5.0	Pyrazophos	110.1	5.1
Bendiocarb	122.4	17.5	Dimethenamid	91.8	2.8	Kresoxim methyl	96.0	3.6	Pyributicarb	95.3	5.9
Benfluralin	82.5	3.1	Dimethoate	131.4	5.8	Lenacil	99.4	1.2	Pyridaben	94.1	3.7
Benfuresate	101.3	2.8	E,Z-Dimethylvinphos	100.1	3.0	Malathion	106.8	4.4	Pyridaphenthion	105.2	5.4
Benoxacor	90.6	3.5	Dioxathion	108.7	2.0	Mefenacet	110.3	3.7	E-Pyrifenox	75.3	10.0
β-BHC	101.6	5.3	Diphenamid	109.3	2.2	Mefenpyr diethyl	91.9	3.2	Z-Pyrifenox	83.2	14.6
β-Chlorfenvinphos	93.3	1.7	Disulfoton	67.5	2.3	Mepronil	105.5	4.4	Pyrimethanil	87.3	5.2
Bifenox	99.0	4.2	Disulfoton sulfone	118.3	20.4	Metaxyl	96.8	8.1	Pyrimidifen	86.7	2.7
Bifenthrin	80.7	4.8	Edifenphos	102.0	7.8	Methamidophos	75.3	5.0	E-Pyriminobac methyl	97.9	0.6
Bitertanol 1,2	110.2	7.4	β-Endosulfan	94.5	13.8	Methidathion	105.2	10.1	Z-Pyriminobac methyl	103.6	4.5
Boscalid	110.4	2.8	Endrin	83.8	7.3	Methoprene	51.7	6.0	Pyriproxyfen	90.9	4.2
Bromacil	123.4	2.0	EPN	104.4	2.8	Methoxychlor	93.1	3.3	Pyroquilon	89.5	6.0
Bromobutide	96.0	5.2	Epoxiconazole	99.7	2.6	Metolachlor	101.8	3.1	Quinalphos	88.4	5.5
Bromophos ethyl	71.5	10.0	Esprocarb	83.6	2.6	E-Metominostrobin	107.5	3.2	Quinoclamine	100.7	4.7
Bromophos methyl	83.6	4.6	Ethalfuralin	76.5	4.9	Z-Metominostrobin	101.1	4.1	Quinoxifen	74.2	2.4
Bromopropylate	87.6	6.0	Ethion	106.4	2.0	Mevinphos	91.7	2.3	Quintozene (PCNB)	63.6	5.6
Bupirimate	105.0	4.2	Ethofumesate	102.5	3.5	Monocrotophos	156.5	6.1	Resmethrin 1,2	72.7	4.0
Buprofezin	93.2	4.9	Ethoprophos	85.8	4.9	Myclobutanil	108.0	2.9	Simazine	115.5	5.0
Butachlor	85.5	1.8	Etofenprox	92.6	2.4	1-Naphthylacetamide (NAD)	107.4	4.8	Simetryn	102.6	6.9
Butamifos	100.5	4.4	Etoxazole	87.7	5.2	Napropamide	88.4	7.7	Spirodiclofen	66.4	13.1
Cadusafos	99.2	2.9	Trimfos	75.3	2.1	Nitrothal-isopropyl (Nitroth)	100.0	4.0	Spiroxamine 1,2	79.5	2.8
Cafenstrole	110.4	15.5	Fenamiphos	93.8	7.9	Norflurazon	99.2	3.7	TCMTB	121.9	27.2
Carbofuran	138.7	16.2	Fenarimol	87.7	1.1	Omethoate	99.8	8.0	Tebuconazole	95.6	7.1
Carboxin	82.9	0.5	Fenbuconazole	131.4	3.0	op-DDD	89.7	3.6	Tebufenpyrad	89.4	4.7
Carfentrazone ethyl	99.5	7.0	Fenchlorfos (Ronnel)	77.3	5.5	op-DDE	57.2	1.8	Tecnazene	54.4	2.4
Chlorbenside	71.4	4.6	Fenitrothion	105.7	2.5	op-DDT	76.7	2.3	Tefluthrin	69.6	3.1
Chlorbufam	108.7	2.7	Fenobucarb	89.2	4.6	Oxadiazon	94.7	5.2	Terbacil	104.1	1.7
cis-Chlordane	68.4	9.5	Fenothiocarb	90.0	6.9	Oxadixyl	108.1	3.2	Terbufos	106.4	2.0
trans-Chlordane	61.0	4.8	Fenoxanil	108.4	1.9	Oxamyl	105.1	2.4	Terbutryn	104.6	4.0
Chlorethoxyphos	66.2	4.2	Fenpropathrin	96.6	4.6	Oxyfluorfen	101.3	3.9	Tetrachlorvinphos	90.9	12.9
Chlorfenapyr	108.3	14.8	Fensulfothion	115.1	2.9	Paclbutrazol	104.2	7.8	Tetraconazole	113.5	6.8
Chlorfenson	93.4	2.0	Fenthion	89.4	2.3	Parathion ethyl	99.7	4.3	Tetradifon	92.7	6.2
Chlorobenzilate	91.9	2.5	Fenvalerate 1,2	117.0	16.9	Parathion methyl	92.1	4.7	Thenylchlor	89.1	8.2
Chloroneb	61.2	3.2	Fipronil	102.9	7.3	Penconazole	94.7	2.5	Thifluzamide	107.7	3.0
Chlorpropham	66.1	3.2	Flamprop methyl	111.0	6.5	Pencycuron	93.4	3.9	Thiobencarb	80.5	4.4
Chlorpyrifos	97.1	6.0	Fluacrypyrim	107.7	5.1	Pendimethalin	93.2	7.4	Thiometon	82.4	5.2
Chlorpyrifos methyl	77.6	2.4	Flucythrinate 1,2	122.5	14.3	Perthane (Ethylan)	82.5	4.3	Tolclofos methyl	80.7	3.9
Chlorthal dimethyl (DCPA)	87.0	4.9	Fludioxonil	103.7	1.3	Phenothrin 1,2	86.2	10.3	Tolfenpyrad	103.3	4.4
Chlozolinate	91.2	6.9	Flufenphyr ethyl	108.3	12.8	Phenthoate	92.9	1.1	trans-Permethrin	88.1	3.9
Cinidon ethyl	108.8	6.4	Flumiclorac pentyl	108.2	8.7	Phorate	81.2	3.5	Triadimefon	92.9	4.8
cis-Permethrin	82.7	4.8	Flumioxazin	102.2	8.9	Phosalone	130.5	7.1	Triadimenol 1,2	98.7	2.5
Clomazone	93.9	4.3	Fluquinconazole	117.3	17.6	Phosmet	118.1	25.4	Triallate	57.6	1.9
Cyanazine	105.3	7.2	Fluridone	99.7	3.6	Phosphamidon	104.3	6.6	Triazophos	108.9	5.2
Cyanophos	90.7	3.2	Flusilazole	102.5	3.2	Picolinafen	98.5	5.0	Tribuphos	84.2	3.2
Cyfluthrin 1,2,3,4	132.5	19.0	Fluthiacet methyl	106.9	16.8	Piperonyl butoxide (PBO)	90.8	2.3	Tricyclazole	106.5	4.3
Cyhalofop butyl	106.0	5.6	Flutolanil	108.5	3.9	Piperophos	97.6	4.4	Trifloxystrobin	112.7	4.0
Cyhalothrin 1,2	122.9	11.0	Flutriafol	95.6	3.2	Pirimicarb	99.3	7.7	Triflumizole	89.8	5.8
Cypermethrin 1,2,3,4	119.8	14.7	Fosthiazate 1,2	116.2	9.1	Pirimiphos methyl	88.6	12.7	Triflumizole_metabolite	111.4	4.8
Cyproconazole	108.6	2.3	Fthalide	91.6	6.2	pp-DDD	95.0	4.5	Trifluralin	78.0	1.0
Cyprodinil	93.7	5.2	Furilazole	97.4	5.6	pp-DDE	55.5	9.1	Uniconazole_P	111.9	11.0
δ-BHC	109.2	21.1	γ-BHC	89.9	5.5	pp-DDT	73.7	5.8	Vincllozolin	95.8	2.9
Demeton-S-methyl (Methyl demeton)	77.8	5.1	Halfenprox	97.4	3.7	Pretilachlor	92.6	3.0	XMC	92.2	6.1
Desmedipham	130.8	10.9	Heptachlor	52.7	2.4	Procymidone	104.6	3.4	Zoxamide metabolite	83.4	13.8

表 6 追加溶出試験(アセトン 0.25 mL 追加)で目標値等を満たした成分の性能評価試験結果 (n=3)

化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)	化合物	回収率 (%)	RSD (%)
Acetamidiprid	98.6	2.5	Diazinon	72.2	5.1	Heptachlor epoxide	66.5	5.8	Profenofos	87.1	5.1
Acetochlor	88.4	3.5	Dichlofenthion	69.1	3.2	Hexaconazole	92.9	3.2	Prohydrojasmon 1,2	76.6	0.7
Acrinathrin	102.9	19.0	Dichloran	106.9	3.5	Hexazinone	93.7	4.6	Prometryn	93.2	8.7
Alachlor	85.5	4.8	Diclofop methyl	87.3	8.4	Imazamethabenzmethyl	101.7	10.7	Propachlor	82.7	3.4
α -BHC	78.6	8.6	Dicofol	81.3	4.7	Imibenconazole	91.3	3.1	Propanil	104.9	7.2
α -Chlorfenvinphos	102.0	4.5	Dicrctophos	94.1	7.0	Imibenconazole desbenzyl	94.9	8.2	Propaphos	93.1	3.8
Ametryn	96.6	2.0	Dicyclomet 1,2	95.3	2.1	Iprobenfos	90.3	4.4	Propargite 1,2	80.9	3.6
Anilofos	103.0	3.0	Dieldrin	67.0	11.8	Isazophos (Miral)	91.5	1.3	Propazine	99.1	3.1
Aramite 1,2,3,4	95.0	4.5	Diethofencarb	108.2	3.5	Isofenphos	86.5	3.9	Propiconazole 1,2	91.7	5.0
Atrazine	100.0	12.9	Difenconazole 1,2	98.8	5.9	Isofenphos_oxon	107.5	4.4	Propoxur	90.1	7.7
Azaconazole	97.5	3.8	Diiflufenican	92.6	2.1	Isoprocarb	75.9	5.9	Propyzamide	94.0	5.8
Azinphos methyl	109.0	6.1	Dimepiperate	74.4	2.3	Isoprothiolane	100.6	2.8	Prothiofos	61.8	4.3
Benalaxyl	101.5	9.6	Dimethametryn	90.8	2.9	Isoxadifen_ethyl	105.6	3.3	Pyraclafos	93.7	4.0
Bendiocarb	110.8	13.9	Dimethenamid	87.4	0.9	Isoxathion	94.6	4.1	Pyraflufen ethyl	92.7	15.1
Benfluralin	77.7	5.7	Dimethoate	127.1	3.2	Isoxathion oxon	90.6	2.7	Pyrazophos	106.3	4.5
Benfuresate	99.5	3.3	<i>E,Z</i> -Dimethylvinphos	95.8	2.3	Kresoxim methyl	88.5	5.1	Pyributicarb	94.4	8.0
Benoxacor	88.2	2.4	Dioxathion	102.4	2.5	Lenacil	92.5	4.5	Pyridaben	91.3	5.1
β -BHC	97.2	2.8	Diphenamid	105.6	3.6	Malathion	103.8	2.2	Pyridaphenthion	100.7	5.3
β -Chlorfenvinphos	95.8	7.5	Disulfoton	63.0	1.2	Mefenacet	107.3	4.7	E-Pyriifenox	77.0	2.9
Bifenox	98.7	6.5	Disulfoton sulfone	102.7	14.1	Mefenpyr diethyl	88.6	12.0	Z-Pyriifenox	73.8	17.9
Bifenthrin	78.1	3.5	Edifenphos	89.4	9.7	Mepronil	100.9	4.7	Pyrimethanil	80.5	4.1
Bitertanol 1,2	102.0	9.2	β -Endosulfan	93.0	3.1	Metalaxyl	90.4	19.8	Pyrimidifen	84.4	4.1
Boscalid	106.8	4.1	Endrin	76.5	4.8	Methamidophos	60.1	11.1	<i>E</i> -Pyriminobac methyl	94.3	3.2
Bromacil	109.6	3.4	EPN	100.2	3.2	Methidathion	97.0	5.8	Z-Pyriminobac methyl	97.8	3.3
Bromobutide	94.2	4.7	Epoxiconazole	94.9	3.8	Methoprene	52.3	4.9	Pyriproxyfen	87.5	9.2
Bromophos ethyl	69.7	11.5	Esprocarb	80.3	1.9	Methoxychlor	89.0	4.3	Pyroquilon	85.8	1.4
Bromophos methyl	79.2	4.6	Ethalfuralin	71.6	1.2	Metolachlor	96.6	1.7	Quinalphos	84.4	2.4
Bromopropylate	84.3	8.3	Ethion	104.3	4.2	<i>E</i> -Metominostrobin	102.2	6.7	Quinoclamine	100.2	5.6
Bupirimate	96.8	3.2	Ethofumesate	99.3	3.9	Z-Metominostrobin	96.6	5.9	Quinoxifen	72.1	5.4
Buprofezin	93.2	1.6	Ethoprophos	80.7	2.8	Mevinphos	85.1	5.5	Quintozene (PCNB)	60.3	9.6
Butachlor	75.1	4.2	Etofenprox	89.2	3.7	Myclobutanil	103.3	3.0	Resmethrin 1,2	73.0	5.6
Butamifos	93.1	12.7	Etoxazole	84.6	2.5	1-Naphthylacetamide (NAD)	102.8	4.0	Simazine	106.2	4.4
Cadusafos	98.3	6.1	Etrifmofos	74.0	2.0	Napropamide	87.4	5.5	Simetryn	97.3	6.0
Cafenstrole	100.8	7.5	Fenamiphos	92.4	7.0	Nitrothal-isopropyl (Nitrothal)	91.6	2.0	Spirodiclofen	62.6	1.9
Carbofuran	124.9	10.8	Fenarimol	81.4	13.1	Norflurazon	97.4	4.1	Spiroxamine 1,2	74.3	3.2
Carboxin	75.7	6.6	Fenbuconazole	126.1	4.4	Omethoate	88.1	5.2	TCMTB	105.4	12.9
Carfentrazone ethyl	106.7	3.5	Fenchlorfos (Rommel)	74.9	3.9	<i>op</i> -DDD	85.9	7.2	Tebuconazole	89.0	7.4
Chlorbenside	65.8	3.2	Fenitrothion	98.7	6.9	<i>op</i> -DDE	53.5	4.6	Tebufenpyrad	83.9	8.2
Chlorbufam	104.3	2.8	Fenobucarb	84.8	5.7	<i>op</i> -DDT	72.3	1.1	Tefluthrin	68.0	2.1
<i>cis</i> -Chlordane	65.9	1.1	Fenothiocarb	84.6	5.4	Oxadiazon	87.2	7.7	Terbacil	99.0	3.2
<i>trans</i> -Chlordane	57.3	2.8	Fenoxanil	103.2	5.7	Oxadixyl	105.1	3.1	Terbufos	104.3	4.2
Chlorethoxyphos	56.8	9.8	Fenpropathrin	93.2	4.5	Oxamyl	105.0	18.5	Terbutryn	94.2	3.4
Chlorfenapyr	92.8	20.0	Fensulfothion	112.2	7.0	Oxaziclomefone	54.3	10.9	Tetrachlorvinphos	85.5	9.2
Chlorfenson	88.8	4.9	Fenthion	84.0	3.1	Oxyfluorfen	98.9	3.9	Tetraconazole	106.6	9.8
Chlorobenzilate	89.8	3.1	Fenvalerate 1,2	101.7	9.3	Paclbutrazol	100.0	5.4	Tetradifon	88.0	3.2
Chloroneb	50.5	19.1	Fipronil	105.6	5.9	Parathion ethyl	99.7	4.8	Thenylchlor	88.8	4.6
Chlorpropham	61.6	1.9	Flamprop methyl	104.1	2.5	Parathion methyl	92.5	4.4	Thifluzamide	100.4	1.5
Chlorpyrifos	90.8	6.2	Fluacrypyrim	105.0	1.9	Penconazole	90.7	5.5	Thiobencarb	77.6	3.7
Chlorpyrifos methyl	76.0	3.4	Flucythrinate 1,2	109.1	9.2	Pencycuron	86.0	3.0	Thiometon	76.9	3.8
Chlorthal dimethyl (DCPA)	87.2	6.0	Fludioxonil	95.8	7.8	Pendimethalin	88.0	5.0	Tolclofos methyl	76.8	1.6
Chlozolinate	92.5	11.2	Flufenphyr ethyl	104.1	6.0	Perthane (Ethylan)	79.4	3.4	Tolfenpyrad	95.7	5.3
Cinidon ethyl	92.2	1.9	Flumiclorac pentyl	97.5	2.6	Phenothrin 1,2	84.0	10.5	trans-Permethrin	89.3	7.8
<i>cis</i> -Permethrin	81.7	6.2	Flumioxazin	93.6	1.3	Phenthoate	83.7	3.7	Triadimefon	88.8	3.7
Clomazone	89.2	0.3	Fluquinconazole	100.6	10.7	Phorate	77.7	2.7	Triadimenol 1,2	93.7	5.3
Cyanazine	100.6	7.3	Fluridone	97.4	2.4	Phosalone	120.2	6.1	Triallate	55.5	0.1
Cyanophos	84.9	3.4	Flusilazole	103.7	4.0	Phosmet	101.6	15.1	Triazophos	104.1	7.8
Cyfluthrin 1,2,3,4	119.0	9.8	Fluthiacet methyl	92.4	10.1	Phosphamidon	97.5	10.1	Tribuphos	80.2	5.0
Cyhalofop butyl	103.0	7.0	Flutolanil	101.8	4.3	Picolinafen	96.2	6.6	Tricyclazole	98.7	4.1
Cyhalothrin 1,2	115.1	5.2	Flutriafol	87.9	6.9	Piperonyl butoxide (PBO)	89.9	1.3	Trifloxystrobin	107.7	5.1
Cypermethrin 1,2,3,4	108.7	7.6	Fluvalinate 1,2	105.3	18.3	Piperophos	92.4	6.9	Triflumizole	89.9	7.4
Cyproconazole	102.3	5.6	Formothion	56.9	4.4	Pirimicarb	96.5	2.1	Triflumizole_metabolite	106.1	3.4
Cyprodinil	97.3	1.7	Fosthiazate 1,2	106.6	3.9	Pirimiphos methyl	89.3	7.2	Trifluralin	76.8	4.0
δ -BHC	97.5	11.7	Fthalide	88.0	2.9	<i>pp</i> -DDD	92.2	3.4	Uniconazole_P	94.6	13.1
Deltamethrin	95.2	11.8	Furilazole	92.1	4.2	<i>pp</i> -DDE	54.7	6.5	Vinclazolin	90.3	1.6
Demeton-S-methyl (Methyldemeton)	74.9	5.0	γ -BHC	83.2	4.1	<i>pp</i> -DDT	70.3	3.3	XMC	86.1	4.3
Desmedipham	120.3	3.3	Halfenprox	96.0	3.7	Pretilachlor	88.5	4.7	Zoxamide	107.5	14.6
Diallate 1,2	63.7	5.0	Heptachlor	51.4	0.4	Procymidone	96.7	4.1	Zoxamide_metabolite	84.0	9.3

4 まとめ

健康危機事案発生時の検査体制強化のため、GC-MS/MSによる加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速分析法を検討した。抽出操作は事務連絡¹⁾及びQuEChERS法³⁾を参考とし、精製操作に3層固相ミニカラムを取り入れた前処理方法を検討し、性能評価試験を行ったところ、従来法と比較し、迅速かつ簡便で使用溶媒量も少ない危機管理用の分析法とすることができた。

分析対象283化合物について、レトルトカレーを用いた性能評価では、目標値等を満たした化合物数は257化合物(分析対象化合物の90.8%)で、うち228化合物が回収率70~120%の範囲内であった。

また、3層固相ミニカラムからのアセトニトリルによる溶出のみでは目標値等を満たさなかった親水性の有機リン系化合物であるアセフェート、ジクロロボス及びメタミドホスの回収率は、アセトニトリル0.5 mLで溶出した後、アセトン0.5 mLで追加溶出を行った結果、マトリックスの増加の傾向はみられるものの、目標値等を満たした。

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課事務連絡：加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について，平成25年3月26日
- 2) 日本規格協会編：JIS K 0102：2019 日本排水試験方法（追補1）
- 3) 永井雄太郎：QuEChERSを見直してみよう，日本農薬学会誌，37（4），362~371，2012
- 4) 大久保祥嗣，他：3層固相ミニカラムを用いたGC-MS/MSによる農産物中残留農薬分析法の検討，食品衛生学雑誌，61（6），239~246，2020
- 5) 山口之彦：中国産冷凍ギョウザへの農薬混入事件がもたらしたもの，生活衛生，52（4），215~220，2008
- 6) 樋口晴彦：アクリフーズ農薬混入事件の事例研究，千葉商大論叢，52（2），157~179，2015
- 7) 近藤貴英，他：分散固相抽出および多機能カラムを用いたGC-MS/MSによる畜産物中の残留農薬一斉分析法，食品衛生学雑誌，53（2），75~84，2012