

標準添加法を用いた加工食品中の有機リン系農薬一斉分析法の検討

佐々木珠生 森山 友絵 林 貴寛* 松木 司
常政 典貴 石村 勝之 末田 義博 吉岡 嘉暁

標準添加法を用いた加工食品中の有機リン系農薬の一斉分析法を検討した。有機リン系農薬 57 成分中 56 成分が回収率 70~120%の範囲に入り、マトリックスの影響や前処理段階でのロスを補正することができた。

変動解析による標準添加法の公式により求めた最適推定値の相対標準偏差 ($RSD=(95\% \text{信頼限界の } 1/2)/\text{最適推定値} \times 100$) は 57 成分中 51 成分が 15%未満であり、推定値の信頼性を確認することができた。

前処理方法の比較を行った結果、アセトニトリル/ヘキサン分配に C18 ミニカラムを追加することにより、測定値のばらつきが小さくなることがわかった。

本法は、厚労省事務連絡の方法に、脱脂操作(アセトニトリル/ヘキサン分配・C18 ミニカラム)・精製操作(GC/PSA 積層ミニカラム)を追加することにより機器への負荷が軽減しており、有用な方法であると思われる。

キーワード： 標準添加法，加工食品，有機リン系農薬，一斉分析法，最適推定値，S/N 比

は じ め に

平成 20 年 1 月、中国産冷凍餃子から高濃度のメタミドホスが発出され、健康被害の発生した事件が発覚した。この事件を機に、加工食品中の農薬に対する消費者の不安が増大し、加工食品に対する残留農薬分析の必要性が高まっている。

しかし、加工食品といってもその種類は多様であり、正確な測定値を得るためにはマトリックス効果の影響を補正することが必要な場合がある。マトリックス効果の解決法の主なものとしては、安定同位体を用いる方法やマトリックス添加標準溶液を用いる方法などがある。しかしながら、安定同位体は非常に高価で、更に、全ての測定対象物に対して安定同位体入手することはできない。また、マトリックス添加標準溶液を用いる方法では、標準溶液に添加するマトリックスとして類似の食品を入手する必要があるが、複数の原料から構成されるような高度の加工食品では、同じような食品であっても、マトリックスの影響は大きく異なることが予想される。

標準添加法を用いた定量法は、1 検体ごとに複数の試料を調製する必要があるため、手間がかかるが、安定同位体のない農薬についても、抽出・

脱脂・精製といった前処理段階でのロスも補正することができるため、優れた方法である。

そこで、今回、標準添加法を用いることにより、マトリックスの影響を補正し、一定の真度が得られることを検証するとともに、前処理方法の改良および分析成分の拡充について検討したので報告する。

方 法

1 試料

冷凍餃子及び冷凍かにクリームコロッケ

2 試薬

農薬混合標準液：林純薬工業(株)製 PL2005 農薬 GC/MS Mix I (各 $20 \mu\text{g/ml}$, アセトン溶液, 混合成分 52)を用いた。

アセフェート, メタミドホス, イソキサチオン, チオメトン, ホスメット：和光純薬工業(株)製及び林純薬工業(株)製を用いた。

グラファイトカーボン/エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム (GC/PSA 積層ミニカラム)：Supelco 社製 ENVI-Carb II/PSA(500/500mg, 6ml)は、あらかじめアセトニトリル・トルエン(3:1)混液 10ml でコンデ

イショニングして用いた。

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム

*：現 環境局産業廃棄物指導課

(C18 ミニカラム) : Waters 社製 Sep-Pak Vac C18(1g, 6ml), VARIAN 社製 MEGA BE i-C18(1g, 6ml) 及び ジーエルサイエンス社製 Inertsep C18 (1g, 6ml)は, あらかじめアセトニトリル 10ml でコンディショニングして用いた。

アセトニトリル, トルエン, アセトン, ヘキサン及び酢酸エチル: 残留農薬試験用を用いた。

無水硫酸マグネシウム: 特級を用いた。

3 装置

GC/MS/MS: Waters 社製 Quattro micro GC

GC: Agilent 社製 7890A

大量注入装置: アイスティサイエンス社製 LVI-S200

4 測定条件

(1) GC 条件

注入量: 25 μ l (アセトン・ヘキサン (1:1))

注入方法: PTV

注入口温度: 70°C (0.2min)-120°C/min-240°C -50°C/min-280°C (42min) (Total 44.2min)

カラム: (株)J&W 社製 DB-5MS (0.25mmi. d. $\times$ 30m, 0.25 μ m)

キャリアーガス: ヘリウム

オープン昇温: 70°C (4min)-25°C/min-125°C-5°C/min-300°C (9min) (Total 50.2min)

カラム流量: 1ml/min

(2) MS/MS 条件

イオン化モード: EI

測定モード: MRM

イオン源温度: 250°C

インターフェイス温度: 250°C

コリジョンガス: アルゴン

検出器電圧: 500V

5 試験溶液の調製

フードプロセッサーで細切均一化した試料 5g をガラス製ネジロ沈殿管に採取し, 酢酸エチル 20ml を加えて混和後, 無水硫酸マグネシウム 6g を加えて, 10 分間振とうした。2800rpm で 5 分間遠心分離した後, 上層 8ml (試料 2.0g 相当) をなす形フラスコに分取し, 濃縮後, 窒素気流下で溶媒を除去した。残渣をヘキサン 10ml で分液ロートに洗いこみ, ヘキサン飽和アセトニトリル 20ml を加え, 5 分間浸透した後, アセトニトリル層をなす形フラスコに移した。残ったヘキサン層に再びヘキサン飽和アセトニトリル 20ml を加えて同じ操作を行い, アセトニトリル層を同じなすフラスコに移した。これを 40°C で, 2ml 程度になるまで減

圧濃縮した。濃縮液を固相カラム (C18 ミニカラムの下に GC/PSA 積層ミニカラムを連結) に負荷し, さらに, アセトニトリル 5ml を注入した。C18 ミニカラムを取りはずしてから, アセトニトリル・トルエン (3:1) 混液 30ml で溶出した。負荷した際の通過液及び溶出液を 40°C で 1ml 以下に減圧濃縮した。これに, アセトン 10ml を加え, 再度, 40°C で 1ml 以下に減圧濃縮後, 窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をアセトン・ヘキサン (1:1) 混液 20ml に溶解したものを試験溶液 (試料相当 0.1g/ml) とした。

分析方法のフローチャートを図に示した。

6 標準溶液の調製

(1) 検量線用混合標準溶液の調製

アセトン・ヘキサン (1:1) 混液で 10, 20 及び 30ng/ml の混合標準液を調製した。

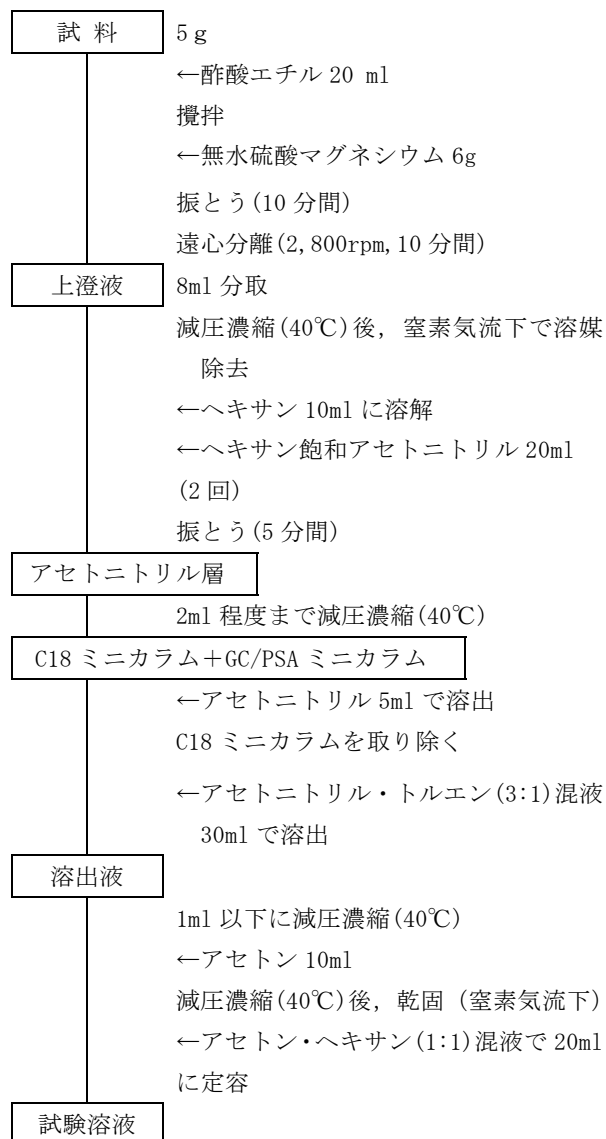


図 分析法のフローチャート

(2) マトリックス添加標準溶液の調製

試料(冷凍餃子及びかにクリームコロッケ) 5g を, 「5 試験溶液の調製」に従って抽出, 精製し, アセトン・ヘキサン(1:1)混液 10ml に溶解し, ブランク試験溶液(試料相当 0.2g/ml)を調製した。各検量線用混合標準溶液 0.5ml に, ブランク試験溶液 0.5ml を添加して, マトリックス添加標準溶液(試料相当 0.1g/ml)とした。

(3) 添加用標準溶液の調製

アセトンで 10 μ g/ml の混合標準液を調製した。

7 標準添加試験溶液の調製

試料 5g に, 添加用標準溶液(10 μ g/ml)を, 50 μ l, 75 μ l, 100 μ l 及び 125 μ l 添加(試料中 0.1ppm, 0.15 ppm, 0.20 ppm, 0.25 ppm 相当)し, 30 分間放置後, 「5 試験溶液の調製」に従って抽出, 精製し, アセトン・ヘキサン(1:1)混液 20ml に溶解し, 標準添加試験溶液(試料相当 0.1g/ml)とした。

試料中濃度 0.1ppm を未知量とし, 試料中濃度 0.05 ppm, 0.10 ppm, 0.15 ppm 相当の標準溶液を添加したものとして, 計算を行った。

結果と考察

1 前処理方法の比較

加工食品中の残留農薬試験法については, 平成 20 年 3 月付けで事務連絡¹⁾されているが, この方法は, 緊急時の迅速性・簡便性を優先した方法であり, 脱脂操作や精製操作がなく, 分析機器が汚れやすく, 安定した測定を連続して行うことができないという問題がある。

当所は, 平成 20 年度より, 厚生労働科学研究費補助金研究の「検査機関の信頼性確保に関する研究」分担研究「食品に含まれる微量農薬の分析法と精度管理体制の構築に関する研究」に参加している。本研究では加工食品の外部精度管理調査を行っており, 例示分析法では, 脱脂方法として, アセトニトリル／ヘキサン分配法を採用し, 精製には GC/PSA 積層ミニカラムを用いている。そこで, 例示分析法を基にして, 前処理方法の検討を行った。

脱脂方法として, アセトニトリル／ヘキサン分配だけの方法と, アセトニトリル／ヘキサン分配と C18 ミニカラムを組み合わせた方法について比較した。C18 ミニカラムは, メーカーの製造方法により性能が異なることから, 3 社の C18 ミニカラムについて比較した。

評価方法として, 品質工学講座 3「品質評価の

ための S N 比」²⁾に記載されている S N 比関係基本公式を用いた。

制御因子：脱脂方法 A

A₁：アセトニトリル／ヘキサン分配のみ

A₂：A₁に B 社製 C18 ミニカラムを追加

A₃：A₁に C 社製 C18 ミニカラムを追加

A₄：A₁に D 社製 C18 ミニカラムを追加

信号因子：農薬の含有量(ppm) M

M₁：0.1

M₂：0.1+0.05

M₃：0.1+0.10

M₄：0.1+0.15

誤差因子：試料 R

R₁：冷凍餃子

R₂：冷凍かにクリームコロッケ

k：信号因子の水準数 = 4

r₀：水準毎の反復が等しい場合の反復数 = 2

h：信号因子が等間隔である場合の間隔 = 0.05

y₁, ..., y_k：信号因子の水準別の測定値
(ピーク面積)の合計

r：有効除数

$$= 5 r_0 h^2$$

S_T：全変動

$$= \text{データの全 2 乗和} - (\text{合計})^2 / \text{データ数} \\ (\text{自由度 } f_T = \text{データ数} - 1 = 8 - 1 = 7)$$

S _{β} ：信号因子の 1 次効果の変動

$$= (-3 y_1 - y_2 + y_3 + 3 y_4)^2 / 20 r_0 \\ (\text{自由度 } f_\beta = 1)$$

S_e：誤差変動

$$= S_T - S_\beta \\ (\text{自由度 } f_e = f_T - 1 = 7 - 1 = 6)$$

V_e：誤差分散

$$= S_e / (S_e \text{ の自由度 } f_e)$$

η ：S N 比 (真数)

$$= (1 / r) \times (S_\beta - V_e) / V_e$$

S N 比 (デシベル(db)単位)

$$= 10 \log \eta \text{ (db)}$$

計算結果を表 1 に示した。S N 比(db)の平均値を比較したところ, アセトニトリル／ヘキサン分配だけの方法(A₁)と比べ C 社及び D 社製の C18 ミニカラムを追加した場合(A₃, A₄)にはより良い結果が得られた。D 社製の C18 ミニカラムを追加すること(A₄)により S N 比(db)が改善した農薬は 57 成分中 37 成分, 内 3db 以上改善したものは 25 成分であった。

表 1 脱脂方法と S N 比

No.	農薬名	S N 比 (db)			
		C18 無処理(A 1)	B 社製 C18(A 2)	C 社製 C18(A 3)	D 社製 C18(A 4)
1	Methamidophos	28.2	24.9	32.1	33.7
2	Dichlorvos	1.0	—	18.1	20.8
3	Mevinphos	30.3	26.0	41.4	38.4
4	Acephate	31.1	29.8	30.6	35.4
5	Methacrifos	23.1	23.8	31.4	26.0
6	Ethoprophos	32.9	29.9	45.3	45.3
7	Salithion	34.3	33.9	40.8	36.6
8	Cadusafos	31.4	29.7	36.2	38.4
9	Phorate	27.5	21.7	37.3	38.3
10	Thiometon	23.6	22.2	43.8	39.2
11	Dimethoate	40.2	31.2	34.4	38.5
12	Cyanophos	48.4	48.6	45.8	44.6
13	Terbufos	30.6	27.3	43.8	44.1
14	Fonofos	35.2	33.2	43.8	42.9
15	Phosphamidon_1	36.9	30.6	37.1	32.9
16	Diazinon	43.9	40.7	45.3	44.5
17	Isazophos	36.1	34.5	42.6	39.5
18	Etrimfos	37.1	32.6	42.1	39.5
19	Phosphamidon_2	34.3	28.1	33.3	33.4
20	Dichlofenthion	39.0	36.0	46.4	43.8
21	Chlorpyrifos-methyl	37.8	34.4	40.7	43.4
22	Parathion-methyl	35.2	34.3	33.7	35.2
23	Tolclofos-methyl	41.1	37.6	49.5	46.3
24	Pirimifos-methyl	37.1	32.6	42.1	37.0
25	Fenitrothion	33.1	29.4	34.6	35.8
26	Dimethylvinphos (E)	45.9	38.2	38.2	38.9
27	Malathion	35.2	31.9	36.7	35.6
28	Chlorpyrifos	37.3	35.0	41.9	41.5
29	Dimethylvinphos (Z)	43.3	36.9	37.2	38.3
30	Fenthion	38.4	36.7	41.2	38.4
31	Parathion	32.6	29.2	33.9	34.0
32	Fosthiazate	38.8	30.2	35.8	35.2
33	a-Chlorfenvinphos (E)	37.7	32.6	39.5	37.5
34	Isophenphos	39.0	34.4	40.6	37.8
35	b-Chlorfenvinphos (Z)	48.5	37.3	38.4	37.2
36	Phenthoate	36.8	32.9	36.8	36.6
37	Quinalphos	37.6	34.0	41.0	38.2
38	Methidathion	35.1	32.1	36.3	36.5
39	Propaphos	34.3	31.7	36.7	34.2
40	Tetrachlorvinphos	50.9	38.2	38.9	40.6
41	Butamifos	29.9	27.6	31.7	33.0
42	Fenamiphos	27.5	25.7	31.3	31.1
43	Prothiofos	46.0	38.6	44.7	42.3
44	Profenofos	41.5	33.5	37.0	38.3
45	Isoxathion	43.8	43.7	49.0	41.8
46	Fensulfothion	28.0	25.9	28.4	32.2
47	Ethion	35.5	32.9	36.0	40.1
48	Triazophos	33.8	35.9	36.5	46.9
49	Edifenphos	47.4	41.3	45.0	54.0
50	Pyridaphenthion	31.4	31.3	36.4	44.8
51	Phosmet	39.9	35.2	42.8	47.5
52	EPN	32.7	30.6	32.0	35.9
53	Piperophos	30.6	30.9	37.2	51.7
54	Anilofos	41.6	37.2	37.9	41.7
55	Phosalone	39.6	32.1	34.0	35.4
56	Azinphos-methyl	30.5	27.3	29.8	32.2
57	Pyraclofos	45.9	31.9	40.3	35.3
平 均		35.9	32.6	38.2	38.6

2 添加回収試験結果

S N比(db)の平均値で比較した結果、最も良いD社のC18 ミニカラムを追加した方法とアセトニトリル／ヘキサン分配だけの方法の2方法について、各農薬の最適推定値及び相対誤差を求めた。

未知量xの最適推定値mは下記の公式³⁾より求めた。

$$m = \frac{\{(r_1 h_1 + \dots + r_{k-1} h_{k-1}) \times (h_1 y_1 + \dots + h_{k-1} y_{k-1}) - (y_0 + \dots + y_{k-1}) \times (r_1 h_1^2 + \dots + r_{k-1} h_{k-1}^2)\}}{\{(y_0 + y_1 + \dots + y_{k-1}) \times (r_1 h_1 + \dots + r_{k-1} h_{k-1}) - (h_1 y_1 + \dots + h_{k-1} y_{k-1}) \times (r_0 + \dots + r_{k-1})\}}$$

k : 信号因子の水準数 = 4

$h_1, \dots, h_{k-1}$: 信号因子の水準値 (濃度)

$\{M_1, \dots, M_k\} = \{x, x + h_1, \dots, x + h_{k-1}\}$ における各 h_i

$r_0, \dots, r_{k-1}$: 各 r_i は水準 M_{i+1} での繰返し測定数 = 1

$y_0, \dots, y_{k-1}$: 上記の信号因子の水準毎の繰返し測定値 (ピーク面積) の和

水準	測定値データ	左記の和
$M_1 = x$	r_0 個のデータ	y_0
$M_2 = x + h_1$	r_1 個のデータ	y_1
:	:	:
$M_k = x + h_{k-1}$	r_{k-1} 個のデータ	y_{k-1}

次に、最適推定値mに対応したS N比 $\eta(m)$ を既法³⁾の公式より求め、最適推定値mに対応した相対誤差H(m)を下記の公式³⁾より求めた。

$$H(m) \doteq \{3/\sqrt{\eta(m)}\} / m$$

なお、ここでは、推定値mの相対誤差H(m)を、

95%信頼限界／最適推定値

の意味で使用している。相対標準偏差(RSD)はほぼこの1/2と考えて計算した。

溶媒標準溶液による回収率、マトリックス添加標準溶液による回収率、標準添加法による回収率及び相対標準偏差を表2及び表3に示した。標準添加法による回収率は、溶媒標準溶液やマトリックス添加標準溶液による回収率に比べ、良好な結果であった。ジクロロボスはいずれの方法でも良い結果が得られなかった。濃縮過程が3回あるため、濃縮時にロスしたものと考えられた。

溶媒標準溶液による A_1 の回収率はマトリックス効果により、冷凍餃子、冷凍かにクリームコロ

ックともに57成分中29成分が回収率120%を超えた。適正範囲外の成分を表に網かけで示した。

マトリックス添加標準溶液による回収率は、メタミドホス、アセフェート、メタクリホス、ホレートおよびチオメトンで70%未満であった。

標準添加法による回収率は、冷凍餃子については、アセトニトリル／ヘキサン分配だけの方法(A_1)では57成分中55成分が、C18 ミニカラムを追加した方法(A_4)では56成分が回収率70～120%の範囲に入り、冷凍かにクリームコロッケについては、2方法(A_1, A_4)とも56成分が回収率70～120%の範囲に入った。標準添加法では、GC/MS/MS測定時のマトリックス効果や、前処理過程でのロスも補正されたものと考えられる。

また、前記公式による推定値と、標準添加法の一般的な推定方法(検量線の濃度切片から求める方法)による定量値は、ほぼ一致した。

相対標準偏差は、冷凍餃子については2方法(A_1, A_4)とも57成分中54成分が、冷凍かにクリームコロッケについては、アセトニトリル／ヘキサン分配だけの方法(A_1)では53成分が、C18 ミニカラムを追加した方法(A_4)では51成分が15%未満であった。

回収率、相対標準偏差がともに適正であったものは、冷凍餃子については2方法(A_1, A_4)とも57成分中54成分、冷凍かにクリームコロッケについては、アセトニトリル／ヘキサン分配だけの方法(A_1)では53成分、C18 ミニカラムを追加した方法(A_4)では51成分であり、良好な結果であった。

以上の結果から、本法は加工食品の分析方法として有用であると考えられる。

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:食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法について、平成20年3月7日
- 2) 田口玄一 他:品質工学講座3「品質評価のためのSN比」、日本規格協会(1988)
- 3) 吉岡嘉暁 他:線形測定システムにおける最適値の推定と誤差評価、広島市衛研年報、28, 33～36(2009)
- 4) 吉岡嘉暁:標準添加(付加)法における比例式による未知の値xおよびSN比の推定、第17回品質工学研究発表大会論文集(2009)

表 2 添加回収試験結果 (冷凍餃子)

No.	農薬名	回収率(%)							
		C18 無処理 (A 1)				D 社製 C18 (A 4)			
		溶媒標準	マトリックス標準	標準添加(RSD)		溶媒標準	マトリックス標準	標準添加(RSD)	
1	Methamidophos	174.8	53.3	86.4	(7.8)	197.2	62.8	79.3	(16.4)
2	Dichlorvos	180.9	34.2	1322.4	(106.9)	267.2	48.8	53.4	(56.9)
3	Mevinphos	318.8	89.5	94.5	(5.2)	344.6	99.4	100.6	(5.4)
4	Acephate	99.4	54.9	88.8	(10.8)	89.9	55.0	80.4	(15.7)
5	Methacrifos	278.0	69.7	168.8	(33.7)	308.5	88.4	87.3	(7.5)
6	Ethoprophos	301.7	87.1	107.3	(4.6)	289.5	97.7	92.2	(8.3)
7	Salithion	200.6	84.4	103.6	(8.7)	217.4	97.0	94.4	(5.0)
8	Cadusafos	288.6	82.3	105.1	(2.9)	265.2	90.6	96.4	(6.4)
9	Phorate	234.7	72.3	105.5	(4.3)	224.4	82.9	86.1	(2.4)
10	Thiometon	143.4	53.9	74.6	(15.8)	142.5	62.0	90.9	(11.7)
11	Dimethoate	117.7	75.3	77.5	(6.2)	115.4	79.9	96.9	(5.7)
12	Cyanophos	167.0	89.3	95.6	(2.2)	166.6	97.9	99.4	(8.4)
13	Terbufos	246.9	80.1	99.6	(4.1)	218.6	89.3	91.5	(5.6)
14	Fonofos	231.2	81.6	102.6	(5.0)	209.9	90.6	95.4	(3.8)
15	Phosphamidon_1	100.3	80.0	82.5	(8.7)	103.0	84.1	86.8	(4.9)
16	Diazinon	220.9	86.5	98.6	(3.3)	189.9	93.4	104.0	(7.0)
17	Isazophos	213.3	94.4	96.9	(2.4)	171.5	94.0	86.3	(1.6)
18	Etrimfos	222.1	101.4	89.8	(0.8)	212.8	110.1	98.0	(8.0)
19	Phosphamidon_2	103.6	78.1	78.5	(5.1)	102.2	82.1	84.3	(7.2)
20	Dichlofenthion	164.3	81.4	96.2	(3.6)	144.1	84.5	95.4	(4.2)
21	Chlorpyrifos-methyl	160.9	82.9	87.8	(2.3)	158.7	90.0	95.2	(4.6)
22	Parathion-methyl	147.3	86.7	87.4	(3.4)	145.4	93.2	85.6	(5.6)
23	Tolclofos-methyl	165.3	85.7	97.9	(2.8)	144.4	88.4	94.6	(3.9)
24	Pirimifos-methyl	155.1	87.3	93.1	(2.7)	132.8	90.3	95.1	(7.0)
25	Fenitrothion	129.0	83.3	79.7	(5.2)	120.6	84.2	81.0	(3.4)
26	Dimethylvinphos (E)	108.1	82.2	88.4	(5.1)	114.4	90.2	99.6	(3.1)
27	Malathion	122.4	83.4	85.3	(4.3)	113.3	87.3	94.0	(4.3)
28	Chlorpyrifos	136.8	86.7	95.5	(0.6)	128.7	91.5	97.1	(4.7)
29	Dimethylvinphos (Z)	120.1	88.6	92.4	(1.9)	122.8	94.6	102.4	(1.4)
30	Fenthion	133.2	91.0	95.6	(4.7)	125.3	91.8	99.6	(2.9)
31	Parathion	116.9	84.5	75.7	(6.8)	116.5	88.4	85.4	(5.9)
32	Fosthiazate	99.7	81.8	81.8	(4.7)	102.2	87.0	97.2	(7.4)
33	a-Chlorfenvinphos (E)	99.3	83.9	88.8	(2.1)	96.6	83.6	92.6	(3.4)
34	Isophenphos	109.4	86.6	89.3	(0.8)	104.1	87.4	96.9	(3.9)
35	b-Chlorfenvinphos (Z)	97.3	81.4	86.4	(1.6)	84.2	76.1	94.2	(0.9)
36	Phenthoate	115.8	87.5	82.5	(4.8)	107.9	91.1	87.1	(4.1)
37	Quinalphos	113.7	88.2	91.6	(1.1)	104.2	85.8	92.5	(4.3)
38	Methidathion	108.7	80.5	89.3	(1.1)	107.7	81.9	91.4	(3.0)
39	Propaphos	87.2	77.3	79.3	(6.0)	86.8	78.1	88.2	(1.4)
40	Tetrachlorvinphos	107.6	86.3	92.4	(0.5)	110.4	90.9	93.8	(1.5)
41	Butamifos	99.9	79.5	76.1	(4.4)	88.3	78.4	74.4	(7.2)
42	Fenamiphos	80.9	70.8	71.9	(6.1)	76.3	70.0	71.0	(9.9)
43	Prothiofos	102.5	80.0	91.1	(1.5)	98.1	83.5	98.5	(1.8)
44	Profenofos	102.1	83.2	89.5	(2.5)	104.9	87.7	94.8	(2.9)
45	Isoxathion	99.0	76.5	73.7	(3.9)	111.2	89.2	74.0	(5.3)
46	Fensulfothion	88.6	76.4	71.4	(4.1)	113.2	88.6	81.7	(6.0)
47	Ethion	95.0	85.1	85.5	(1.6)	112.5	88.1	97.5	(3.1)
48	Triazophos	95.4	81.9	87.0	(0.6)	113.7	90.8	88.5	(1.5)
49	Edifenphos	108.3	84.6	87.7	(0.6)	122.7	91.6	89.9	(0.8)
50	Pyridaphenthion	100.1	82.8	104.9	(5.6)	117.8	98.4	92.4	(6.9)
51	Phosmet	108.6	74.8	86.5	(3.5)	137.3	93.4	87.0	(4.1)
52	EPN	87.3	79.8	84.8	(1.2)	97.4	92.1	86.5	(4.8)
53	Piperophos	95.8	86.8	101.6	(6.6)	107.4	99.3	89.4	(4.0)
54	Anilofos	103.4	84.4	92.0	(2.6)	102.2	86.3	86.3	(2.7)
55	Phosalone	107.1	87.2	92.0	(2.6)	111.5	87.9	86.3	(2.7)
56	Azinphos-methyl	166.1	87.3	82.7	(2.8)	185.7	89.6	79.8	(2.2)
57	Pyraclofos	128.1	85.3	84.2	(6.3)	136.3	84.6	86.8	(0.9)

表 3 添加回収試験結果（冷凍かにクリームコロッケ）

No.	農薬名	回収率(%)							
		C18 無処理 (A 1)				D 社製 C18 (A 4)			
		溶媒標準	マトリックス標準	標準添加(RSD)		溶媒標準	マトリックス標準	標準添加(RSD)	
1	Methamidophos	136.3	58.1	78.7	(11.9)	180.4	58.2	79.3	(16.4)
2	Dichlorvos	145.7	61.6	87.5	(41.2)	459.3	52.4	126.7	(191.2)
3	Mevinphos	190.7	93.6	94.4	(6.3)	360.9	92.2	112.4	(17.4)
4	Acephate	89.7	59.5	83.6	(68.5)	93.0	54.8	115.1	(6.2)
5	Methacrifos	175.0	88.8	91.8	(13.2)	319.0	77.1	116.3	(81.3)
6	Ethoprophos	156.4	82.9	91.6	(8.6)	282.7	85.1	104.3	(4.5)
7	Salithion	151.2	90.0	94.0	(8.3)	196.2	86.9	105.5	(18.1)
8	Cadusafos	144.3	80.2	89.2	(9.3)	263.9	82.8	102.0	(7.8)
9	Phorate	155.1	80.9	95.2	(10.9)	180.0	63.9	74.0	(21.3)
10	Thiometon	152.0	79.7	115.9	(7.7)	148.8	57.6	70.6	(14.1)
11	Dimethoate	105.2	85.3	87.9	(5.9)	136.3	89.4	106.1	(6.7)
12	Cyanophos	126.2	94.1	91.8	(7.9)	160.0	98.5	105.4	(4.8)
13	Terbufos	138.3	83.7	90.7	(5.8)	197.9	75.5	88.9	(13.5)
14	Fonofos	140.4	88.4	97.1	(6.3)	209.7	84.8	97.5	(14.4)
15	Phosphamidon_1	98.7	97.2	93.3	(4.2)	122.8	98.9	99.1	(1.8)
16	Diazinon	127.2	90.4	99.1	(7.7)	182.0	89.5	100.9	(1.3)
17	Isazophos	125.4	96.8	88.4	(11.7)	167.4	95.4	90.3	(6.1)
18	Etrinfos	147.5	110.8	96.0	(7.2)	203.1	106.4	101.0	(3.1)
19	Phosphamidon_2	97.2	89.2	87.3	(10.7)	115.0	93.2	91.9	(5.9)
20	Dichlofenthion	113.7	82.6	94.0	(8.2)	140.8	82.2	99.0	(6.3)
21	Chlorpyrifos-methyl	121.3	85.0	97.2	(6.9)	145.1	84.6	91.9	(6.1)
22	Parathion-methyl	110.4	88.3	76.2	(8.0)	143.6	93.7	91.9	(4.7)
23	Tolclofos-methyl	115.4	87.3	92.9	(6.4)	141.8	87.6	98.0	(4.9)
24	Pirimifos-methyl	107.5	87.3	92.6	(6.1)	135.3	88.4	98.9	(5.4)
25	Fenitrothion	99.4	82.7	77.2	(8.1)	118.2	82.5	86.7	(4.8)
26	Dimethylvinphos (E)	94.5	85.3	88.3	(7.9)	113.7	88.6	102.2	(0.7)
27	Malathion	103.2	88.1	92.1	(8.8)	118.3	88.5	95.3	(4.0)
28	Chlorpyrifos	105.9	86.5	89.4	(10.7)	127.5	90.0	98.0	(2.9)
29	Dimethylvinphos (Z)	101.0	88.7	90.2	(7.9)	124.3	95.8	107.4	(2.1)
30	Fenthion	107.8	91.5	94.1	(5.8)	124.0	92.3	103.5	(1.1)
31	Parathion	98.1	82.9	79.7	(5.5)	116.1	90.7	95.7	(3.0)
32	Fosthiazate	86.2	83.8	89.8	(6.1)	105.1	85.8	91.6	(2.4)
33	a-Chlorfenvinphos (E)	90.0	86.6	92.5	(6.4)	97.6	86.7	95.3	(2.0)
34	Isophenphos	91.3	84.5	93.4	(8.5)	101.4	87.9	98.2	(1.7)
35	b-Chlorfenvinphos (Z)	78.3	74.8	90.0	(5.7)	88.5	79.4	100.0	(4.7)
36	Phenthoate	85.0	78.4	76.7	(4.6)	112.4	92.2	97.3	(3.2)
37	Quinalphos	90.3	83.7	94.4	(6.7)	104.4	87.8	96.5	(2.9)
38	Methidathion	89.2	78.6	89.2	(7.4)	112.8	86.1	95.1	(5.8)
39	Propaphos	89.7	83.7	94.0	(8.4)	96.2	84.5	90.0	(6.3)
40	Tetrachlorvinphos	97.0	86.3	94.2	(5.3)	118.1	92.8	100.8	(1.8)
41	Butamifos	91.1	77.9	77.4	(9.9)	95.4	81.7	85.1	(6.3)
42	Fenamiphos	91.0	80.9	91.2	(9.9)	87.8	80.1	83.2	(6.7)
43	Prothiofos	92.2	81.9	98.6	(6.8)	98.1	80.6	97.7	(5.2)
44	Profenofos	90.6	86.0	92.8	(10.2)	106.3	85.9	94.2	(3.9)
45	Isoxathion	80.3	80.8	71.8	(12.6)	103.3	83.8	82.9	(5.2)
46	Fensulfothion	83.0	79.8	65.4	(16.9)	101.5	86.1	83.3	(3.0)
47	Ethion	87.9	85.3	90.2	(6.1)	104.8	86.9	97.6	(2.4)
48	Triazophos	91.3	84.1	92.8	(5.6)	103.9	86.6	96.1	(2.1)
49	Edifenphos	97.8	88.4	93.3	(8.8)	124.9	89.9	98.0	(1.3)
50	Pyridaphenthion	91.7	80.9	85.8	(6.0)	101.4	80.8	94.9	(1.3)
51	Phosmet	81.1	79.7	81.5	(17.4)	118.6	87.5	92.6	(6.3)
52	EPN	85.1	77.3	82.6	(7.7)	96.5	84.2	90.0	(3.0)
53	Piperophos	91.1	83.2	83.9	(8.2)	91.9	85.5	96.0	(3.0)
54	Anilofos	91.9	82.4	90.4	(7.1)	105.0	84.8	93.2	(3.1)
55	Phosalone	88.9	89.1	90.4	(7.1)	122.2	90.0	93.2	(3.1)
56	Azinphos-methyl	137.4	90.8	85.4	(6.9)	212.5	92.6	87.5	(6.4)
57	Pyraclofos	103.8	90.7	93.6	(9.4)	166.1	103.3	98.5	(4.1)

