

3) 多孔性ケイソウ土カラム-GC/MS による飲料中農薬迅速分析法の検討

吉田 達雄 村川 弘

要 旨

農薬混入事件事故の危機管理のため、飲料（日本茶、スポーツドリンク及びアルコール飲料）中農薬の迅速分析法の開発を行った。多孔性ケイソウ土カラム-GC/MS により分析を行い、精製操作として日本茶は GC ミニカラム、スポーツドリンクは SAX/PSA ミニカラム、アルコール飲料は GC/SAX/PSA ミニカラムを適用した。農薬 369 成分について各飲料への添加回収試験を行った結果、317~348 成分について良好な回収率（70~120%、RSD<15%）が得られた。本法は、農薬混入事件事故における迅速な原因究明に対して非常に有効な手法であることが明らかとなった。

キーワード：多孔性ケイソウ土カラム、GC/MS、農薬、飲料

はじめに

農薬は身近に入手できる化学物質であり、これが飲料などに混入する事件や事故が全国各地で発生し、これらを摂取したことによる健康被害が報告されている^{1~3)}。これらの事件事故の原因究明と被害の拡大防止、さらに再発を防止するためには、混入した農薬成分の迅速な特定が重要であり、そのためには、多成分を迅速に分析する方法の確立が求められる。

当研究室では、公共用水や飲料水中へ混入した農薬を迅速に分析する方法を開発した^{4),5)}。これは、水分を含む試料中の農薬を多孔性ケイソウ土カラムに水とともに保持させ、それをヘキサンや酢酸エチルなどで溶出させることにより、GC/MS で測定可能な有機溶媒中に移行させる方法である。

一方、飲料へ農薬が混入する事件や事故は、公共用水や飲料水に限らず、多様な種類の飲料に及んでいる。そこで、これまで得られた知見を基に、多様な種類の飲料に対する本分析法の適用拡大を目的として、日本茶、スポーツドリンク及びアルコール飲料中に含まれる多成分の農薬を簡易迅速に分析する方法の開発を行った。分析法は、多孔性ケイソウ土カラムに試料を保

持させ、これを溶出し GC/MS を用いて測定する方法とした。また、飲料中には多量の夾雑成分が含有しており、これらは、機器分析に大きな障害となる。そこで、試料中夾雑成分を除去するため、各試料に適したミニカラム精製操作を追加した。検討方法は、標準品添加回収試験により行った。一方、アルコール飲料については、そのエタノール濃度増加に伴い農薬成分回収率が減少するという報告がある⁶⁾。そのため、アルコール飲料分析については、試料中エタノール濃度が農薬成分回収率に及ぼす影響を調べる必要がある。そこで、今回検討を行った分析法においても、エタノール濃度の異なる試料を複数調製し、これらを用いて分析を行い、試料中エタノール濃度が農薬成分回収率に与える影響について併せて調べた。

実験方法

1 試料の調製

農薬標準品は林純薬工業製、関東化学製、和光純薬工業製、Dr. Ehrenstorfer GmbH 製、LKT labs Inc 製を用いた。エタノール濃度による農薬成分回収率検討試料については、蒸留水にエタノールを加え、5、20 及び

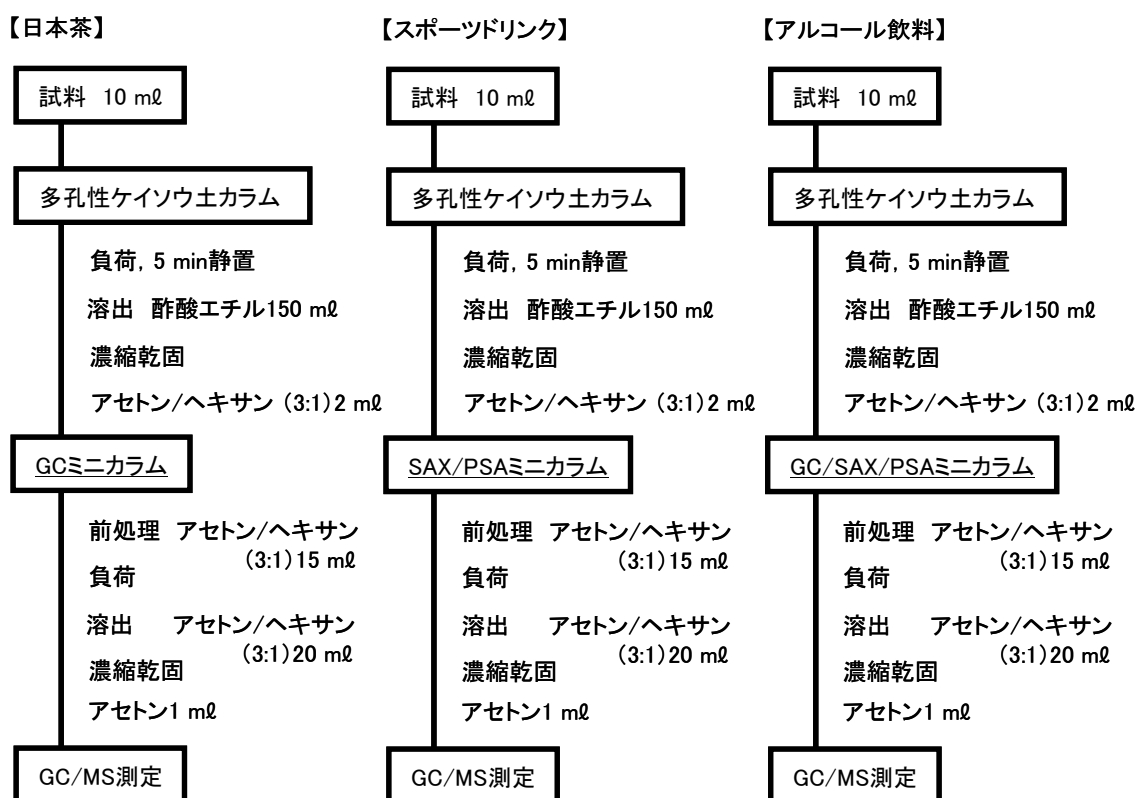


図1 日本茶, スポーツドリンク及びアルコール飲料中農薬の分析方法

40%のエタノール含有試料を作成した。これに系統の異なる5種の農薬〔クロルフェナピル(有機塩素系), シベルメトリン1(合成ピレスロイド系), ダイアジノン(有機リン系), フェノブカルブ(カーバメイト系), トリフルラリン(ジニトロアニリン系)]を試料中でそれぞれ $10 \mu\text{g l}^{-1}$ の濃度となるように添加し, 試料調製を行った。添加回収試験用試料は, GC/MS分析対象農薬369成分の農薬標準混合溶液をこれらの成分が不検出であることを確認した日本茶(ペットボトル), スポーツドリンク及び焼酎(エタノール濃度:25%)に, 試料中でそれぞれ $10 \mu\text{g l}^{-1}$ の濃度となるように添加し, 試料調製を行った。

2 GC/MS測定

2.1 試料中エタノール濃度検討試験溶液調製

1によりエタノール濃度5~40%に調製した試料10 mlを多孔性ケイソウ土カラム(InertSep K-solute, 20 ml, GL Sciences製)に負荷し, 5分間静置した後, 酢酸エチル150 mlで溶出した。これを濃縮乾固し, アセトン1 mlで定容して, 試験溶液とした。

2.2 添加回収試験溶液調製

図1に従って, それぞれの試料について試験溶液調

製を行った。精製カラムについては, 日本茶は色素除去を目的としてGCミニカラム〔GL-Pak CARBOGRAPH(500 mg, GL Sciences製)], スポーツドリンクは極性夾雑物除去を目的としてSAX/PSAミニカラム〔InertSep SAX/PSA(500 mg/500 mg, GL Sciences製)], アルコール飲料は色素及び極性夾雑物除去を目的としてGC/SAX/PSAミニカラム〔InertSep GC/SAX/PSA(500 mg/500 mg/500 mg, GL Sciences製)]を用いた。

2.2 測定条件

GCは, Agilent社製Agilent7890, MSは, Agilent社製Agilent5975, カラムはAgilent社製HP-5MS(長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚0.25 μm)を使用した。注入口温度は250°Cに設定し, 注入方法はパルスドスプリットレス法により行った。オープン温度は80°Cで2分間保持し, 毎分30°Cで180°Cまで昇温した後, 10分間保持した。さらに毎分2°Cで200°Cまで昇温し, それから毎分3°Cで280°Cまで昇温を行い10分間保持した。イオン化法は電子衝撃イオン化(EI)法で, イオン源温度は230°C, MS四重極温度は150°Cとした。定量は選択イオンモード(selected ion monitoring, SIM)を用いた。なお, 検量線は, 無添加試料抽出液を使用してマトリックス一致標準溶液を用いて作成した。

表 1 試料中エタノール濃度の違いによる農薬成分添加回収率 ($n = 3$)

農薬成分名	系統	エタノール (5%)		エタノール (20%)		エタノール (40%)	
		回収率,	RSD,	回収率,	RSD,	回収率,	RSD,
		%	%	%	%	%	%
クロルフェナピル	有機塩素系	103	4.4	104	0.2	103	3.2
シベルメトリン1	合成ピレスロイド系	90	3.8	96	0.3	96	3.5
ダイアジノン	有機リン系	92	0.8	95	4.1	92	3.1
フェノブカルブ	カーバメイト系	83	4.2	92	0.0	89	1.4
トリフルラリン	ジニトロアニリン系	78	4.6	88	1.7	82	2.6

結果及び考察

1 試料中エタノール濃度が回収率に与える影響

エタノール濃度が異なる試料に対する農薬成分添加回収試験結果について、農薬系統別回収率を表 1 に示した。系統の異なるクロルフェナピル（有機塩素系）、シベルメトリン 1（合成ピレスロイド系）、ダイアジノン（有機リン系）、フェノブカルブ（カーバメイト系）及びトリフルラリン（ジニトロアニリン系）のどの系統についても試料中エタノール濃度の違いによる回収率の大きな変化は見られなかった。今回、検討したケイソウ土カラムによる分析法においては、農薬成分回収率に与える試料中エタノール濃度の影響は小さく、この分析法は、エタノール濃度の異なる多くのアルコール飲料に適用可能であると考えられる。

2 添加回収試験

日本茶、スポーツドリンク及びアルコール飲料に対する添加回収試験結果を表 2 に示した。農薬成分の添加回収試験において回収率の許容範囲の目安とされる 70~120%、相対標準偏差 15%未満を満たしたものは、農薬成分 369 成分について日本茶：334 成分、スポーツドリンク：348 成分、アルコール飲料：317 成分であった。農薬の系統別についても、有機塩素系、合成ピレスロイド系、有機リン系、カーバメイト系など幅広い系統の農薬成分について良好な回収率を示した。試料の種類については、スポーツドリンクに比べ日本茶及びアルコール飲料は、回収率が良好な農薬成分が少なかった。これらは、クロマトグラムのピーク低減や消失などの現象が原因で、日本茶中カフェインやアルコール飲料中の夾雑成分によるイオン化阻害などのマトリックス効果によって引き起こされたものと考えられる。

3 検出限界及び定量限界

本分析法で用いた検量線の最小濃度は、GC/MS 測定で $10\mu\text{g l}^{-1}$ である。試験溶液は 10 倍濃縮を行うため、これらは、試料中濃度でそれぞれ $1\mu\text{g l}^{-1}$ となる。今回、クロマトグラムにおいて S/N 比 >3 であるものを検出限界とし、検量線最小濃度においてすべての農薬成分について S/N 比 >3 を満たしたため、このときの試料中濃度 $1\mu\text{g l}^{-1}$ を定量限界とした。この濃度は、食品衛生法に定められた食品中残留農薬の一律基準 $10\mu\text{g kg}^{-1}$ の 10 分の 1 である。一律基準は、人の健康を損なうおそれのない量として設定された値であり、これは健康被害を発生する量より十分低い値である。よって定量限界である $1\mu\text{g l}^{-1}$ は、飲料中の農薬混入事件等の危機管理における農薬成分の特定を目的とした本分析法の定量限界として、十分な濃度であると考えられる。

まとめ

農薬混入事件事故の危機管理のため、日本茶、スポーツドリンク及びアルコール飲料中農薬の迅速分析法の開発を行った。多孔性ケイソウ土カラムを用いる GC/MS 測定にミニカラム精製を加え、農薬 369 成分について検討を行った。その結果、日本茶：334 成分、スポーツドリンク：348 成分、アルコール飲料：317 成分について良好な回収率（70~120%、RSD<15%）が得られた。定量限界は $1\mu\text{g l}^{-1}$ であった。

また、この分析による操作時間は約 2 時間と短く、午前中に試料を搬入できれば、当日の夕方に分析結果を導き出すことも可能である。全国各地で、農薬が飲料などに混入する事件や事故が発生し、これらを摂取することによる健康被害が報告されている。今回、この分析法の確立によって、飲料中の農薬成分を迅速に

分析することが可能となり，農薬混入事件事故の原因究明に大きな役割を果たすと考えられ，再発防止への取り組みに役立つものと期待される。

文 献

- 1) 鈴木雄亮，金子毅：分析化学，**58**，1029-1034(2009).
- 2) 佐藤満，山下敦士，菊地道大，伊藤達朗，本多正夫：法科学技術，**14**，35-43(2009).
- 3) http://www.city.sendai.jp/shoku/1188659_2482.html
- 4) 吉田達雄，飛野敏明：第33回農薬残留分析研究会講演要旨集，p.90-96(2010).
- 5) 吉田達雄，飛野敏明：分析化学，**59**，855-862(2010).
- 6) 福井直樹，高取聡，北川陽子，起橋雅浩，中辻直人，小阪田正和，柿本幸子，尾花裕孝：全国衛生化学技術協議会年会講演集，p.48-49(2010).

表2 添加回収試験結果(n=3)-1

	日本茶		スポーツドリンクアルコール飲料			
	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
2,3,5-Trimethacarb	102	2.6	87	2.0	112	5.0
2,4-Dichloroaniline	102	3.4	72	0.3	85	1.8
2,6-Dichlorobenzamide	85	5.1	98	4.7	105	1.1
2-Phenylphenol	95	1.2	91	2.0	113	13.6
3,4,5-Trimethacarb	98	0.6	77	4.5	107	4.5
Acephate	<10	-	<10	-	<10	-
Acetamiprid	92	8.0	101	2.9	97	2.7
Acetochlor	102	1.7	92	3.4	106	9.1
Acrinathrin 1	96	4.2	87	2.4	91	6.7
Acrinathrin 2	72	1.3	73	3.9	80	12.8
Alachlor	98	0.9	94	5.5	108	2.7
Aldrin	73	1.4	80	1.0	99	0.7
Allethrin 1	92	0.8	92	3.8	102	0.8
Allethrin 2	92	0.7	92	2.9	99	3.9
Ametryn	98	2.2	94	2.1	112	9.1
Aminocarb	100	3.6	80	0.9	103	2.4
Amitraz	81	3.7	83	2.2	<10	-
Anilofos	95	1.6	90	4.0	79	18.7
Atrazine	92	1.0	93	3.4	103	7.0
Azaconazole	104	3.2	95	1.9	100	4.6
Azinphos-ethyl	103	0.4	94	5.5	88	7.5
Azinphos-methyl	91	10.5	91	3.5	89	10.6
Azoxystrobin	91	3.2	95	0.7	93	1.6
Benalaxyl	103	2.6	95	1.1	101	4.3
Bendiocarb	79	2.8	71	1.3	98	3.2
Benfluralin	73	1.0	84	2.1	98	11.4
Benfuracarb	<10	-	35	4.6	63	19.6
Benfuresate	97	4.8	98	2.6	105	3.2
Benoxacor	106	2.9	98	1.9	103	5.7
Bifenazate	85	12.9	82	3.0	67	9.6
Bifenox	88	0.4	83	2.8	72	1.8
Bifenthrin	72	2.2	86	2.3	101	9.0
Biphenyl	89	3.2	61	3.2	78	3.4
Bitertanol 1	107	3.2	100	2.5	106	3.4
Bitertanol 2	103	3.3	97	2.4	98	5.6
Boscalid	89	2.5	98	1.8	49	6.1
Bromacil	97	2.6	97	3.4	102	3.5
Bromobutide	99	0.6	96	2.6	103	7.7
Bromobutide-des-bromo	99	2.4	93	1.1	101	5.5
Bromophos	92	2.6	85	2.5	103	5.4
Bromophos-ethyl	81	0.5	90	3.9	101	6.0
Bromopropylate	89	1.6	84	3.1	101	4.2
Bupirimate	92	0.7	97	2.3	96	3.6
Buprofezin	97	0.8	92	3.3	99	5.5
Butachlor	92	0.9	92	3.0	104	3.7
Butamifos	90	2.2	90	3.0	91	15.8
Butylate	87	3.1	64	3.4	83	10.0
Cadusafos	97	4.3	87	2.7	104	5.7
Cafenstrole	74	26.4	89	11.3	97	5.5
Captafol	<10	-	<10	-	<10	-
Captan	83	5.5	85	7.4	<10	-
Carbaryl 1	113	2.6	95	2.3	109	10.7
Carbaryl 2	85	4.9	71	4.6	100	5.4
Carbetamide	96	2.6	93	1.2	96	8.4
Carbofuran	78	4.3	98	7.5	98	1.7
Carbosulfan	<10	-	<10	-	<10	-
Carboxin	26	6.3	75	1.8	60	4.7
Carfentrazone-ethyl	96	1.5	86	2.9	96	3.8
Carpropamid	98	1.6	88	3.1	91	1.8
Chinomethionat	<10	-	40	4.4	<10	-
Chlorfenapyr	83	2.2	81	1.2	104	1.6
Chloridazon	85	5.4	97	2.3	97	2.2
Chlormetoxinyl	87	2.4	83	2.1	103	5.9
Chlornitrofen	84	2.5	87	0.9	85	7.7
Chlorobenzilate	94	1.4	89	3.1	104	1.5
Chloroneb	93	3.1	86	1.8	107	1.6
Chlorothalonil	90	3.8	93	4.7	103	6.6
Chlorpropham	100	3.5	95	4.3	110	6.5
Chlorpyrifos	84	1.4	91	5.9	101	3.2
Chlorpyrifos-methyl	94	3.2	90	0.2	102	2.9
Chlorthal-dimethyl	91	2.6	92	2.9	105	4.2

表2 添加回収試験結果(n=3)-2

	日本茶		スポーツドリンクアルコール飲料			
	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Cinmethylin	101	3.3	93	1.0	103	1.7
Clomazone	100	0.7	96	1.7	110	7.9
Cumyluron	102	1.7	102	1.8	76	4.6
Cyanazine	102	0.7	98	4.9	105	1.1
Cyanofenphos	91	0.7	89	1.1	100	5.0
Cyanophos	101	2.1	93	5.4	99	3.6
Cycloate	101	1.8	79	2.5	99	7.1
Cyfluthrin 1	91	6.5	89	7.1	91	4.3
Cyfluthrin 2	78	4.3	85	1.1	94	6.9
Cyfluthrin 3	82	1.5	86	2.0	99	6.0
Cyfluthrin 4	89	0.6	93	2.4	93	7.0
Cyhalofop-butyl	86	1.1	87	1.5	97	4.6
Cyhalothrin 1	67	5.9	85	2.8	93	6.3
Cyhalothrin 2	80	8.8	96	6.2	93	6.7
Cypermethrin 1	93	5.7	94	3.9	101	1.6
Cypermethrin 2	93	7.2	86	4.2	93	2.8
Cypermethrin 3	94	8.8	93	5.4	101	7.3
Cypermethrin 4	97	6.6	93	2.1	102	3.2
Cyproconazole	105	4.3	95	1.5	101	1.4
Cyprodinil	89	4.8	97	3.7	<10	-
Daimuron	<10	-	<10	-	102	4.8
Deltamethrin 1	89	3.0	91	1.9	83	4.7
Deltamethrin 2	78	2.1	87	5.1	78	5.2
Desmetryne	80	5.7	98	3.7	63	11.5
Diazinon	95	2.5	96	2.9	104	11.0
Dichlobenil	92	1.1	68	2.1	61	2.8
Dichlofenthion	85	2.0	86	0.7	105	9.5
Dichlofluanid	83	2.3	75	7.5	106	7.9
Dichloran	101	1.4	97	1.4	99	8.3
Dichlorvos	95	5.8	68	5.1	83	6.3
Diclocymet 1	98	1.5	91	2.1	93	2.0
Diclocymet 2	98	0.2	91	2.4	96	9.7
Diclofop-methyl	92	0.3	85	4.4	102	6.1
Dicofol	78	1.6	87	1.8	105	5.2
Dieldrin	89	1.1	88	2.9	100	5.8
Diethofencarb	101	1.9	96	1.9	104	10.0
Difenoconazole 1	91	4.8	95	1.2	99	3.7
Difenoconazole 2	104	3.1	97	2.5	91	1.3
Difenzoquat	<10	-	<10	-	<10	-
Diflubenzuron	74	1.3	93	4.6	<10	-
Diflufenican	14	2.9	91	2.2	<10	-
Dimepiperate	108	1.9	95	7.4	100	4.1
Dimethametryn	108	0.8	95	1.7	105	6.3
Dimethenamid	100	2.5	97	0.8	102	3.0
Dimethipin	99	1.0	100	3.0	<10	-
Dimethoate	97	3.0	96	3.6	75	5.6
Dimethomorph 1	90	4.9	93	6.2	98	3.2
Dimethomorph 2	93	3.0	91	8.0	98	4.0
Dimethylvinphos	98	2.7	96	0.8	107	0.6
Dioxacarb 1	95	9.2	95	4.1	105	14.8
Dioxacarb 2	78	3.2	73	0.4	94	5.4
Diphenamid	101	1.5	93	4.5	81	5.1
Diphenylamine	95	2.0	87	3.4	105	2.9
Disulfoton	26	7.6	77	0.8	63	5.2
Dithiopyr	82	1.9	88	2.3	103	4.2
Edifenphos	93	2.7	89	2.5	102	6.4
Endosulfan sulphate	92	6.9	91	3.1	94	14.4
Endrin	92	1.9	90	3.3	103	4.9
EPN	90	0.9	84	3.6	81	1.2
EPTC	93	2.1	64	2.0	52	3.4
Esprocarb	92	0.6	90	2.2	103	6.9
Ethiofencarb	<10	-	<10	-	<10	-
Ethion	85	3.2	87	1.2	99	7.2
Ethiprole	98	3.2	92	5.3	94	4.9
Ethofumesate	97	1.1	92	1.4	103	1.1
Ethoprophos	101	3.2	89	1.5	109	2.0
Ethychlozate	102	0.5	75	3.1	101	2.8
Etobenzanid	<10	-	97	4.3	<10	-
Etofenprox	73	1.0	87	1.4	95	1.3
Etoxazole	84	1.6	90	2.3	99	6.0
Etridiazole	86	3.6	75	2.0	84	7.1

表2 添加回収試験結果(n=3)-3

	日本茶		スポーツドリンクアルコール飲料			
	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Etrinfos	100	2.2	91	4.6	102	4.0
Famoxadone	88	3.0	84	1.1	86	3.9
Fenamiphos	74	4.4	96	1.1	93	4.3
Fenarimol	107	1.6	92	1.0	100	3.5
Fenbuconazole	100	4.6	95	1.6	99	4.0
Fenchlorphos	90	0.5	85	3.0	105	8.7
Fenhexamid	<10	-	<10	-	<10	-
Fenitrothion	99	0.6	94	3.3	102	8.8
Fenobucarb	101	1.8	77	1.5	106	4.9
Fenothiocarb	99	1.1	97	2.7	95	15.8
Fenoxanil 1	101	1.9	90	4.6	101	1.4
Fenoxanil 2	98	0.9	89	1.5	100	1.6
Fenoxaprop-ethyl	82	2.8	93	3.2	<10	-
Fenpropathrin	76	1.5	82	2.5	100	7.2
Fenpropimorph	84	1.9	95	2.4	109	8.9
Fensulfothion	105	0.9	102	1.6	89	3.7
Fenthion	76	4.1	91	2.2	102	9.0
Fenvalerate 1	79	1.4	89	3.9	87	2.4
Fenvalerate 2	84	10.5	92	5.9	85	1.0
Ferimzone (E type)	81	2.2	86	5.5	101	3.5
Ferimzone (Z type)	101	2.5	98	1.3	86	2.9
Fipronil	97	3.0	83	3.4	99	5.2
Flamprop-methyl	100	2.4	91	3.7	98	6.1
Fluacrypyrim	89	2.7	89	1.2	93	8.9
Flucythrinate 1	69	1.5	71	3.6	89	2.6
Flucythrinate 2	69	0.9	75	2.8	80	3.4
Fludioxonil	99	2.0	98	3.5	104	2.1
Flumiclorac-Pentyl	78	2.1	90	1.7	86	4.7
Flumioxazin	89	4.7	99	1.9	72	6.0
Flusilazole	104	3.1	94	1.0	97	0.8
Flutolanil	98	1.5	90	2.8	102	6.1
Flutriafol	107	3.2	95	2.4	88	4.8
Fluvalinate 1	50	4.8	57	3.3	80	8.8
Fluvalinate 2	44	7.1	57	2.4	77	9.3
Folpet	87	4.3	75	3.6	89	4.4
Fonofos	94	1.7	89	3.2	105	7.4
Fosthiazate 1	95	1.2	95	2.6	89	7.1
Fosthiazate 2	92	2.2	101	3.3	92	7.7
Fthalide	100	2.8	94	1.4	53	9.9
Furametpyr	106	1.4	94	0.6	97	1.2
Furathiocarb	65	12.9	89	3.5	74	32.1
Halfenprox	63	0.6	89	2.1	70	0.5
Heptachlor	79	7.1	83	4.2	102	11.0
Heptachlor epoxide	89	0.9	94	3.5	107	6.8
Hexachlorobenzene	81	2.0	72	2.7	<10	-
Hexaconazole	107	1.2	94	1.0	98	6.9
Hexazinone	93	1.3	97	3.9	102	0.8
Hexythiazox	96	2.2	96	3.9	82	3.4
Hymexazol	96	8.6	84	1.3	<10	-
Imazalil	<10	-	101	1.2	68	5.4
Imazamethabenz methyl ester	103	5.2	90	2.6	100	4.5
Imibenconazole	90	7.2	90	6.0	<10	-
Imibenconazole-des-benzyl	101	3.5	97	2.2	100	1.9
Inabenfide	<10	-	107	2.0	<10	-
Indoxacarb	58	5.5	79	1.4	83	6.1
Iprobenphos	103	2.8	99	1.7	99	2.1
Iprodione	98	2.3	91	1.8	81	20.4
Iprodione metabolite	92	2.8	89	7.9	83	28.5
Isazophos	98	4.7	97	3.6	98	1.3
Isocarbophos	94	3.4	93	0.5	80	3.8
Isufenphos	94	0.8	91	2.1	102	3.7
Isufenphos oxon	92	5.2	95	2.4	86	7.0
Isoprocarb	99	2.6	81	1.8	69	27.0
Isopropalin	73	1.4	87	1.1	93	12.5
Isoprothiolane	104	0.7	93	3.0	101	5.2
Isoxathion	95	1.5	98	0.6	95	10.3
Isoxathion oxon	94	3.5	97	2.6	100	7.4
Kresoxim-methyl	99	2.4	92	4.0	105	3.1
Lenacil	103	0.5	100	3.0	101	6.7
Linuron	98	6.5	97	2.1	97	3.5
Malaonxon	<10	-	93	3.5	<10	-

表2 添加回収試験結果(n=3)-4

	日本茶		スポーツドリンクアルコール飲料			
	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Malathion	99	2.4	95	3.1	102	1.7
Mefenacet	99	2.4	91	1.9	99	2.1
Mepanipyrim	31	5.8	93	2.9	<10	-
Mepronil	100	2.8	96	3.9	104	3.5
Metalaxyl	99	1.4	95	2.4	86	9.8
Metaldehyde	101	4.6	55	1.2	90	6.5
Methabenzthiazuron	73	2.5	99	4.4	110	9.6
Methacrifos	99	0.5	83	1.8	106	10.5
Methamidophos	49	3.5	77	2.2	<10	-
Methidathion	107	3.9	99	2.5	55	15.7
Methiocarb	89	3.7	70	6.1	<10	-
Methoprene	84	1.5	90	4.4	103	6.3
Methoprotryne	105	1.0	98	2.8	99	2.2
Methoxychlor	81	0.9	87	2.4	99	3.2
Methylidymron	111	4.9	100	4.0	101	7.7
Metolachlor	101	1.2	97	4.3	107	2.5
Metolcarb	95	1.7	79	2.9	<10	-
Metominostrobin (E type)	100	1.4	95	2.2	100	2.7
Metominostrobin (Z type)	103	2.5	94	3.3	101	2.0
Metribuzin	109	0.4	92	3.5	95	13.5
Mevinphos	100	3.6	87	2.1	112	11.1
Molinate	94	6.8	74	1.6	94	11.1
Monocrotophos	103	5.1	100	7.2	<10	-
MPMC	108	1.3	88	3.1	108	7.6
Myclobutanil	100	1.6	96	2.1	103	0.9
Naproanilide	64	3.4	96	4.4	<10	-
Napropamide	101	1.9	97	2.7	96	7.6
Nitralin	76	7.2	83	4.5	65	10.1
Nitrothal-isopropyl	92	1.2	95	3.5	80	6.9
Norflurazon	101	1.5	96	1.7	104	1.4
o,p'-DDT	79	2.6	89	1.4	96	3.1
Oxadiazon	89	0.7	86	3.2	103	2.9
Oxadixyl	105	5.9	96	2.4	104	3.6
Oxamyl	<10	-	<10	-	<10	-
Oxyfluorfen	77	2.3	83	2.0	87	12.8
p,p'-DDD	93	6.6	86	5.2	100	3.8
p,p'-DDE	74	1.8	89	5.6	105	1.3
p,p'-DDT	71	0.8	87	4.9	101	8.1
Paclobutrazol	108	1.2	95	2.5	97	2.1
Parathion	97	1.6	90	1.7	100	7.5
Parathion-methyl	98	2.9	92	2.2	93	7.2
Penconazole	107	2.4	95	2.7	70	7.9
Pencycuron	82	2.7	85	13.4	100	7.3
Pendimethalin	86	0.6	87	2.7	96	14.0
Permethrin 1	73	0.9	87	2.0	103	2.5
Permethrin 2	71	0.5	87	3.4	107	2.3
Phenothrin 1	79	4.7	89	2.4	101	6.6
Phenothrin 2	74	1.2	90	1.6	101	6.5
Phenthoate	97	3.3	93	3.0	103	8.6
Phorate	74	5.3	86	1.5	91	4.6
Phosalone	95	2.7	85	3.7	75	10.5
Phosmet	97	1.4	95	4.0	65	36.0
Phosphamidon	92	4.3	95	2.1	79	18.9
Piperonyl Butoxide	92	1.9	96	1.0	97	2.9
Piperophos	98	2.1	92	1.6	99	2.3
Pirimicarb	100	0.2	96	2.8	106	3.8
Pirimiphos-methyl	102	1.4	89	1.8	105	2.1
Pretilachlor	100	0.8	88	2.7	97	1.4
Probenazole 1	99	1.2	91	1.6	105	3.3
Probenazole 2	95	2.5	94	4.6	100	5.2
Prochloraz	78	1.9	98	1.3	80	2.2
Procymidone	99	2.8	92	5.5	108	5.4
Profenofos	88	0.8	88	2.3	92	10.3
Promecarb 1	<10	-	<10	-	<10	-
Promecarb 2	96	1.4	75	3.1	109	5.3
Prometon	103	2.8	97	3.8	107	6.6
Prometryn	105	0.9	94	3.1	107	7.3
Propachlor	98	1.0	91	1.9	110	10.1
Propamocarb	85	5.8	67	1.2	69	8.2
Propanil	102	2.2	90	1.1	91	9.0
Propaphos	72	4.5	94	0.9	89	9.3

表2 添加回収試験結果(n=3)-5

	日本茶		スポーツドリンクアルコール飲料			
	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Propargite 1	78	2.9	92	2.5	80	6.2
Propargite 2	73	1.0	87	2.5	79	6.3
Propham	98	2.6	88	0.7	107	9.1
Propiconazole 1	103	2.4	94	2.1	99	2.9
Propiconazole 2	105	2.3	95	2.3	101	1.7
Propoxur	92	9.4	70	4.8	106	6.7
Propyzamide	96	1.3	99	4.0	105	5.8
Prothiofos	77	0.3	86	2.2	103	3.9
Pyraclufos	91	3.6	94	3.4	65	11.5
Pyraflufen-ethyl	89	1.4	88	3.1	101	5.2
Pyrazophos	104	1.1	91	2.3	48	2.2
Pyrazoxyfen	101	6.8	88	2.7	84	4.1
Pyributicarb	80	3.1	90	5.7	102	6.7
Pyridaben	80	0.8	87	1.5	101	3.6
Pyridafenthion	102	1.1	93	2.3	87	6.1
Pyrifenox 1	104	0.5	101	0.9	108	3.3
Pyrifenox 2	105	1.5	99	1.5	86	10.4
Pyrimethanil	95	1.4	97	3.7	40	13.4
Pyrimidifen	44	3.7	100	1.9	<10	-
Pyriminobac-methyl (E type)	102	3.7	99	2.8	100	4.9
Pyriminobac-methyl (Z type)	102	1.0	92	2.4	104	1.4
Pyriproxyfen	86	1.7	89	3.3	100	2.6
Pyroquilon	98	3.4	98	3.0	84	1.6
Quinalphos	98	0.9	93	0.7	103	4.8
Quinoclamine	94	3.0	96	1.8	<10	-
Quinoxifen	85	0.8	89	2.2	34	4.6
Quintozene	95	6.1	73	1.5	89	5.3
Resmethrin 1	76	4.9	89	1.8	102	5.3
Resmethrin 2	76	2.1	88	2.8	100	5.3
Sainepirin 1	95	4.0	92	4.3	106	8.0
Sainepirin 2	100	2.5	94	6.4	103	4.7
Salithion	94	3.0	91	0.6	110	5.0
Secbumeton	110	2.8	97	2.4	104	4.4
Silafluofen	64	1.8	87	4.0	91	2.9
Simazine	87	1.2	97	4.6	102	6.7
Simetryn	91	4.1	97	3.4	104	8.8
Sulprofos	64	3.9	86	2.2	98	8.1
swep	98	4.4	99	2.8	102	3.3
Tebuconazole	104	2.2	95	2.6	100	1.0
Tebufenpyrad	91	1.5	87	2.3	99	4.1
Tecloftalam	27	0.4	71	2.7	<10	-
Tecnazene	93	3.6	75	2.5	93	9.7
Tefluthrin	74	1.7	87	3.7	99	2.7
Terbacil	97	2.0	99	2.7	103	7.0
Terbucarb	97	1.7	90	3.7	105	7.7
Terbufos	76	4.9	87	0.9	96	3.4
Terbumeton	115	0.7	92	2.7	109	4.6
Terbutryn	101	0.9	99	6.6	109	10.2
Tetrachlorvinphos	85	0.7	90	6.8	87	11.5
Tetraconazole	109	3.7	92	1.2	80	4.8
Tetradifon	93	3.1	87	5.6	102	4.4
Tetramethrin 1	90	0.8	98	4.8	102	2.1
Tetramethrin 2	86	1.1	91	2.0	99	2.6
Thenylchlor	97	1.1	92	3.2	103	0.7
Thiabendazole	<10	-	98	2.1	<10	-
Thiamethoxam	97	2.3	97	2.9	106	2.8
Thifluzamide	93	1.6	92	1.5	97	9.7
Thiobencarb	99	0.4	92	2.2	106	1.1
Thiometon	35	7.1	79	2.4	78	2.5
Tolclofos-methyl	91	0.8	91	3.1	105	6.0
Tolfenpyrad	85	2.1	88	3.0	87	1.9
Tralkoxydim	102	1.9	86	3.8	105	0.3
Triadimefon	106	2.7	94	2.4	105	3.8
Triadimenol 1	102	2.4	93	9.0	99	4.9
Triadimenol 2	107	2.6	94	5.3	98	1.5
Tri-allate	87	2.6	85	1.8	99	9.7
Triazophos	105	0.6	95	2.1	99	5.5
Tribuphos	89	1.2	99	4.7	98	5.4
Tricyclazole	90	3.6	92	5.6	82	2.3
Trifloxystrobin	87	1.6	84	2.9	105	0.8
Triflumizole	97	6.6	97	1.0	92	11.7

表2 添加回収試験結果(n=3)-6

	日本茶		スポーツドリンクアルコール飲料			
	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Triflumizole metabolite	101	0.4	99	1.6	104	2.8
Trifluralin	74	3.7	89	2.4	93	11.2
Uniconazole P	104	3.6	92	4.0	99	2.7
Vamidothion	95	3.3	96	6.1	104	4.1
Vinclozolin	98	1.7	95	2.4	106	2.7
XMC	99	1.4	78	2.6	103	3.0
α -BHC	95	2.3	85	2.9	102	9.5
α -Chlorfenvinphos	100	0.9	97	2.7	112	5.0
α -Endosulfan	91	1.5	89	3.3	102	6.5
β -BHC	94	3.2	91	8.0	109	6.1
β -Chlorfenvinphos	98	1.7	91	3.2	112	4.4
β -Endosulfan	89	2.1	89	2.6	97	2.5
γ -BHC	98	3.5	89	4.0	93	8.5
δ -BHC	96	2.2	88	5.7	95	11.2