

平成27年度農薬登録における作物のグループ化の検討のための試験委託事業
残留分析詳細 I ブプロフェジン

1. 分析対象物質

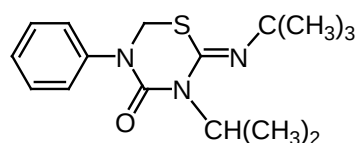
ブプロフェジン

化学名： (Z)-2-*tert*-butylimino-3-isopropyl-5-phenyl-1,3,5-thiadiazinan-4-one

分子式： $C_{16}H_{23}N_3OS$

分子量： 305.4

構造式：



性 状： 白色結晶性固体

融 点： 104.6－105.6℃

蒸気圧： 4.2×10^{-2} mPa (20℃)

分配係数： $\log P_{OW} = 4.93$ (pH 7)

溶解性： 水 0.387 mg/L (20℃) ; 0.46 mg/L (pH 7, 25℃)

アセトン 253.4, ジクロロメタン 586.9, トルエン 336.2,
メタノール 86.6, *n*-ヘプタン 17.9, 酢酸エチル 240.8,
n-オクタノール 25.1 (以上 g/L, 20℃)

安定性： 酸性及びアルカリ性で安定

熱及び光に対して安定

出 典： The Pesticide Manual 16th Edition.

2. 標準品及び試薬

ブプロフェジン標準品：純度 99.8% (和光純薬工業製)

アセトン，トルエン：残留農薬試験用 (和光純薬工業製)

アセトン，ヘキサン，アセトニトリル，塩化ナトリウム，無水硫酸ナトリウム，ギ酸
：特級 (和光純薬工業製)

アセトニトリル：HPLC 用 (和光純薬工業製)

水：Analytic, PRA-0015-0V0 で精製された水 (オルガノ製)

GC/SAX/PSA 3 層ミニカラム：InertSep GC/SAX/PSA 500mg/500mg/500mg/12mL
(ジーエルサイエンス製)

3. 装置及び機器

ミキサー：テンペストブレンダー HBH650 (ハミルトンビーチ製)

化学天秤：AUW220 (島津製作所製)

上皿天秤：PB8001-S/FACT (メトラー・トレド製)

上皿天秤：ML1502E/02 (メトラー・トレド製)

高速液体クロマトグラフ・質量分析計：HP1100+G2734A
(アジレント・テクノロジー製)

データ処理装置：ChemStation (アジレント・テクノロジー製)

4. 測定機器の操作条件

4.1. 高速液体クロマトグラフの操作条件

カラム：TSKgel ODS-100Z (東ソー製)
内径 2.0 mm，長さ 150 mm，粒径 5 μ m
移動相：アセトニトリル／0.1 %ギ酸溶液 (80:20, v/v)
流速：0.2 mL/min
カラム温度：40°C
注入量：1 μ L
保持時間：約 5.8 min

4.2. 質量分析計の操作条件

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)
正モード
乾燥ガス温度：350°C
乾燥ガス流量：12 L/min
ネブライザー圧力：35 psi
イオン導入電圧：4000 V

フラグメンター電圧： 80 V
イオン検出法： SIM 法
モニタリングイオン： m/z 306.2

5. 検量線の作成

ブプロフェジン標準品 20.0 mg (純度換算相当量) を 100 mL 容メスフラスコに精秤し、アセトニトリルに溶解して 200 mg/L 標準原液を調製した。この原液をアセトニトリルで希釈して 10 mg/L 標準溶液を調製し、さらにこの標準溶液をアセトニトリルで希釈して 0.001, 0.002, 0.01, 0.02, 0.03 及び 0.04 mg/L の標準溶液を調製した。この溶液を前記条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入し、データ処理装置を用いてブプロフェジンのピーク高さを測定し、横軸に重量 (ng)、縦軸にピーク高さをもって検量線を作成した。

6. 分析操作

6.1. 試料の前処理

試料は果梗部を除去した後、各々を縦に 8 分割し、それぞれの対角の 2 つを取り合わせた (2 組作製)。その 1 組を果実分析用試料とし、残りの 1 組を果肉分析用試料とした。果肉分析用試料は、果肉と果皮に分け、果皮の厚さを測定した。また、果実、果肉及び果皮の各部位の全重量を測定した。

果実分析用試料の全量をミキサーで均一化した。果肉分析用試料についても果実と同様に調製試料を作製した。各調製試料は 2 組作製し、それぞれ密封して冷凍保存 (−20℃以下) した。分析時にその 1 組を取り、分析に供した。

6.2. 抽出

均一化した試料 20 g をはかりとり、アセトン 100 mL を加え、30 分間振とうした。抽出物をろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し、残渣をアセトン 30 mL で 2 回洗い、同様にろ過した。ろ液を合わせ、アセトンで 200 mL 定容とし、その 10 mL (試料 1 g 相当量) を分取した。

6.3. ヘキサン転溶

分取した抽出液を分液ロートに取り、10%塩化ナトリウム溶液 80 mL 及びヘキサン 80 mL を加え 5 分間振とうした。静置分離後、ヘキサン層は無水硫酸ナトリウムをのせたらろ紙 (No.5A) を通過させ脱水した。さらにヘキサン 80 mL を加え、前記操作をくり返した後、全てのヘキサン層を合わせ、40℃以下の水浴中で約 2 mL まで減圧濃縮し、通風で乾固した。残留物はアセトニトリル／トルエン (75:25, v/v) 混液 5 mL に溶解した。

6.4. GC/SAX/PSA 3 積層ミニカラムによる精製

GC/SAX/PSA 3 積層ミニカラムにアセトニトリル／トルエン (75:25, v/v) 混液 10 mL を流下し前処理した。溶解液を GC/SAX/PSA 3 積層ミニカラムに流下した。さらにアセトニトリル／トルエン (75:25, v/v) 混液 10 mL で容器内を洗浄後、これを GC/SAX/PSA 3 積層

ミニカラムに移して流下し、これらの溶出液を取り、40℃以下の水浴中で減圧濃縮し、通風で乾固した。

6.5. 定量

残留物を適量のアセトニトリルに溶解した。この溶液を前記条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入してピーク高さを求め、検量線よりブプロフェジンの重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。

7. 定量限界値(LOQ)及び検出限界値(LOD)

定量限界相当量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	定量限界 (mg/kg)
0.002	1 (20)	5	1	0.01

最小検出量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	検出限界 (mg/kg)
0.001	1 (20)	5	1	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、市販試料*を用いて、0.01 mg/kg (定量限界相当)、0.2 及び 5 mg/kg 添加濃度における回収試験を各 5 連分析で実施した。尚、無添加試料は 2 連分析し、全て定量限界未満であった。回収率の算出結果を示す。

*東京都板橋区の小売店で 2015 年 8 月 4 日に購入したニュージーランド産のキウイフルーツ (10.9 kg/90 個)

8.1. 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
市販試料	5	93, 89,	93, 88	90,	91	2.5
市販試料	0.2	95, 92,	94, 88	92,	92	2.9
市販試料	0.01	98, 92,	95, 91	94,	94	2.9

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
市販試料	5	90, 88,	90, 85	88,	88	2.3
市販試料	0.2	92, 88,	90, 87	90,	89	2.2
市販試料	0.01	95, 88,	93, 81	93,	90	6.3

9. 精度管理

「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成 9 年 4 月 1 日付け衛食第 117 号厚生省生活衛生局食品保健課長通知）に基づき，内部精度管理を行った。

管理基準：20 検体を超えるごとに，各 1 検体の無処理試料及び 0.1 mg/kg 添加試料（クオリティーコントロール試料）を分析した。その結果，下表に示すように問題は認められなかった。

又，2014 年 10 月実施の食品衛生精度管理比較調査（一般財団法人食品薬品安全センター）における Z スコアは全て $Z < 2$ であった。

9.1. 果肉

分析日*	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値 (mg/kg)
2015/11/30	茨城	89	<0.01
2015/11/30	山梨	91	<0.01
2015/11/30	高知	93	<0.01
2015/12/10	茨城	97	<0.01
2015/12/10	山梨	89	<0.01
2015/12/10	高知	95	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

9.2.果実

分析日*	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値 (mg/kg)
2015/12/ 1	茨城	93	<0.01
2015/12/ 1	山梨	91	<0.01
2015/12/ 1	高知	92	<0.01
2015/12/10	茨城	95	<0.01
2015/12/10	山梨	98	<0.01
2015/12/10	高知	96	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性確認

均一化した各無処理試料にブプロフェジンを添加し、冷凍暗所（－20℃以下）に凍結保存した。一定期間保存した後、同様に分析して回収率を求め、保存中の安定性を確認した。保存安定性の結果を示す。

10.1. 果肉

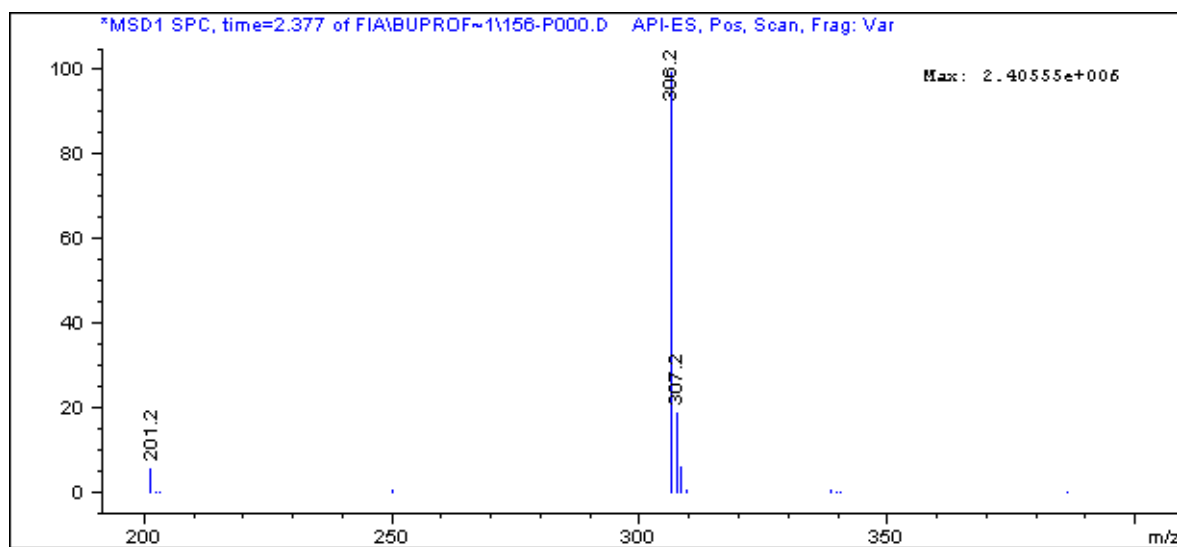
圃場名	添加濃度 (mg/kg)	保存期間 (日)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
茨城	0.5	47 (2015/10/24-12/10)	93,	88	90
山梨	0.5	49 (2015/10/22-12/10)	97,	93	95
高知	0.5	28 (2015/11/12-12/10)	99,	96	98

10.2. 果実

圃場名	添加濃度 (mg/kg)	保存期間 (日)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
茨城	0.5	47 (2015/10/24-12/10)	96,	91	94
山梨	0.5	49 (2015/10/22-12/10)	95,	92	94
高知	0.5	28 (2015/11/12-12/10)	97,	93	95

付図-1. マススペクトル

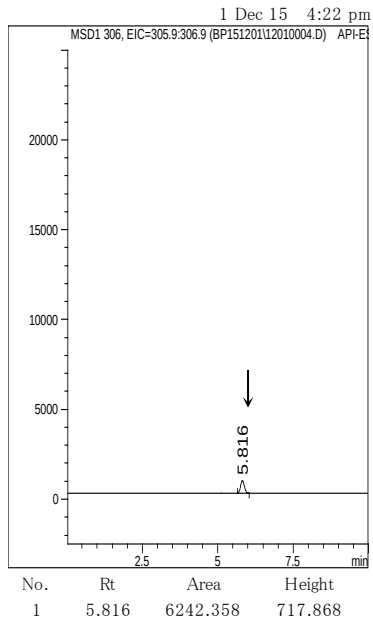
ブプロフェジンのマススペクトルの一例 (正モード)



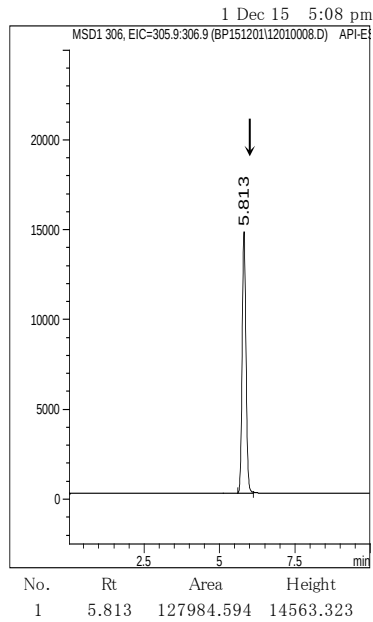
付図-2.ブプロフェジンのクロマトグラム (代表例)

付図-2-1. 果肉

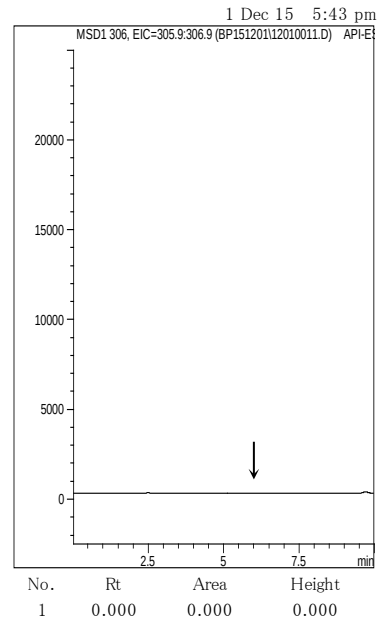
標準品 0.002 ng



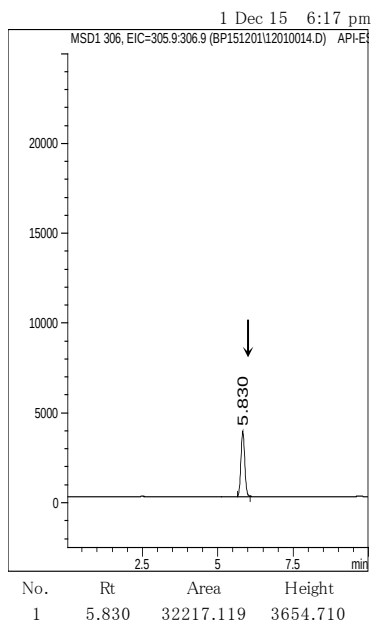
標準品 0.04 ng



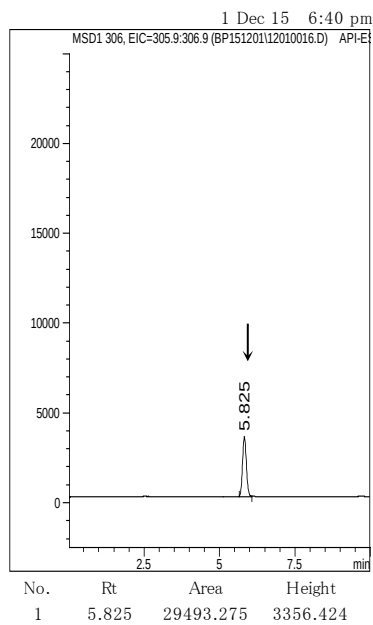
茨城 無処理
5 mL/1 µL/1 g



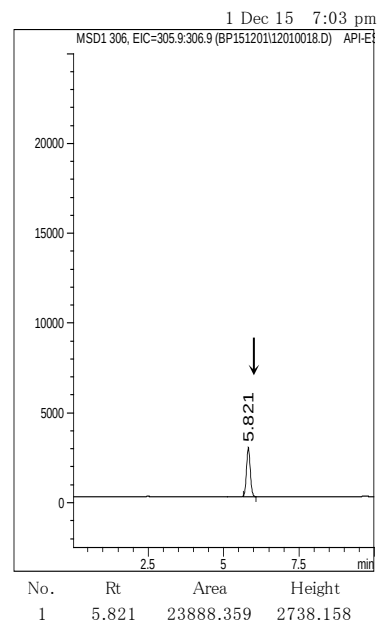
茨城 2 回処理 1 日後
5 mL/1 µL/1 g



茨城 2 回処理 3 日後
5 mL/1 µL/1 g



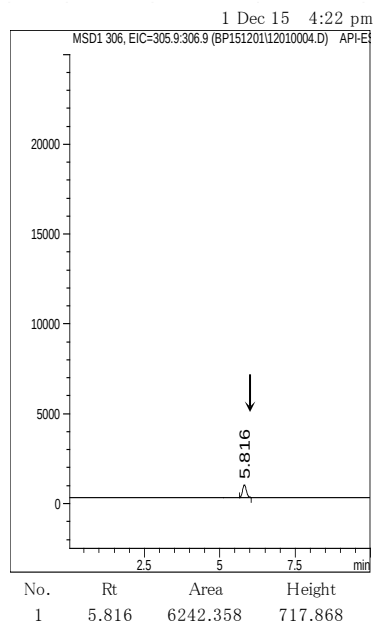
茨城 2 回処理 7 日後
5 mL/1 µL/1 g



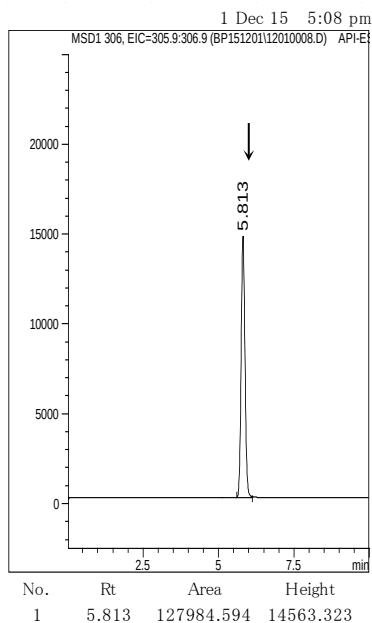
キウイフルーツ 処理区A (ブプロフェジン)

付図-2-2. 果実

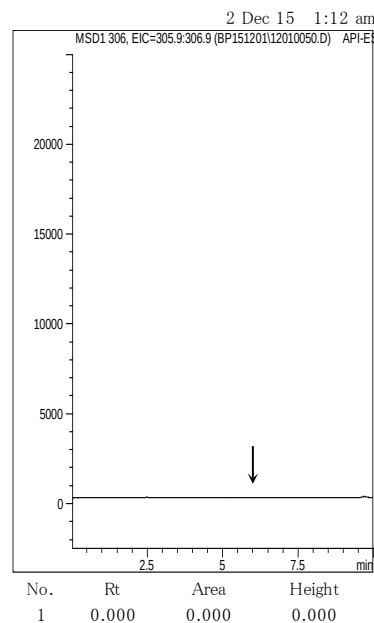
標準品 0.002ng



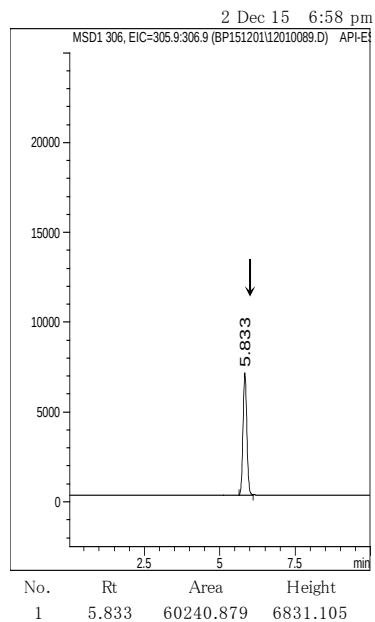
標準品 0.04ng



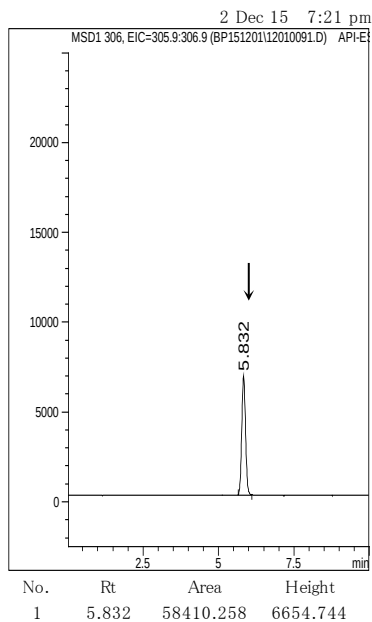
茨城 無処理
5 mL/1 μ L/1 g



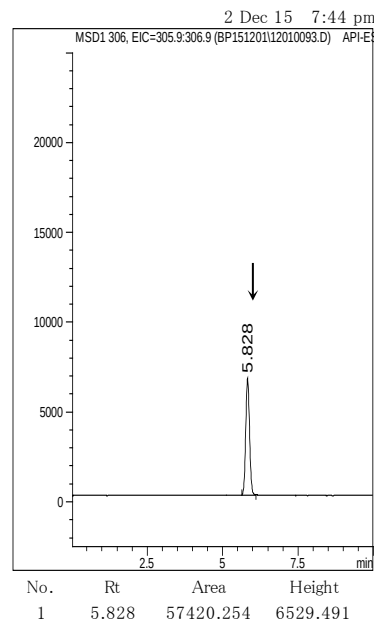
茨城 2 回処理 1 日後
90 mL/1 μ L/1 g



茨城 2 回処理 3 日後
90 mL/1 μ L/1 g



茨城 2 回処理 7 日後
75 mL/1 μ L/1 g



平成27年度農薬登録における作物のグループ化の検討のための試験委託事業
残留分析詳細 I 試料重量，作物写真

1.試料重量等

試料	処理	経過	平均重量	総平均重量	総重量	総重量の平均	重量比(%)		果皮の厚さ
	回数	日数	(g/個)	(g/個)	(kg)	(kg)	果肉	果皮	(mm)
茨城	0	—	153	158	5.04	5.20	82	18	2.0
	2	1	159		5.25		81	19	1.8
	2	3	158		5.21		86	14	2.0
	2	7	160		5.29		84	16	1.9
							平均 83:17		平均 1.9
山梨	0	—	107	105	3.22	3.16	80	20	1.9
	2	1	106		3.17		82	18	1.4
	2	3	96.3		2.89		82	18	2.1
	2	7	112		3.36		79	21	2.1
							平均 81:19		平均 1.9
高知	0	—	86.6	103	2.77	3.30	75	25	2.1
	2	1	104		3.34		86	14	1.9
	2	3	110		3.53		86	14	1.9
	2	7	111		3.55		76	24	1.9
							平均 81:19		平均 2.0
3 ほ場の総平均重量					3 ほ場の総重量の平均				
122 g/個					3.89 kg				

2.作物写真

2.1.茨城



茨城 無処理



茨城 処理 1 日後



茨城 処理 3 日後



茨城 処理 7 日後

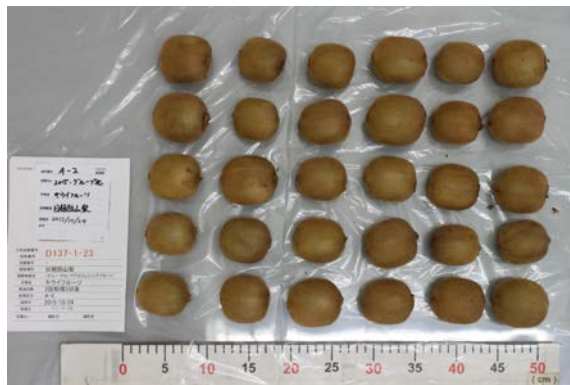
2.2.山梨



山梨 無処理



山梨 処理 1 日後



山梨 処理 3 日後



山梨 処理 7 日後

2.3.高知



高知 無処理



高知 処理 1 日後



高知 処理 3 日後



高知 処理 7 日後

資料 2-2

平成27年度農薬登録における作物のグループ化の検討のための試験委託事業
残留分析詳細Ⅱ-1 シペルメトリン

1. 分析対象物質

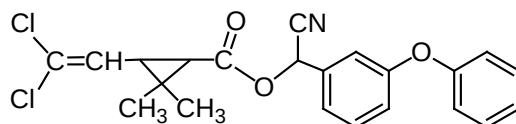
シペルメトリン

化学名： (RS)- α -cyano-3-phenoxybenzyl(1RS,3RS;1RS,3SR)-3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate

分子式： $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

分子量： 416.3

構造式：



性 状： 無臭の結晶

融 点： 61－83℃（異性体比に応じて）

蒸気圧： 2.0×10^{-4} mPa (20℃)

分配係数： $\log P_{ow} = 6.6$

溶解性： 水 0.004 mg/L (pH 7)

アセトン，クロロホルム，シクロヘキサノン，キシレン > 450
エタノール 337，ヘキサン 103（以上 g/L，20℃）

安定性： pH 4で安定であり，中性及び弱酸性で比較的安定

アルカリ性での加水分解半減期；1.8 日（pH9，25℃）

；pH 5～pH7（20℃）で安定

熱及び光に対して安定

出 典： The Pesticide Manual 16th Edition.

2. 標準品及び試薬

シペルメトリン標準品：純度 97.2%（和光純薬工業製）

アセトン，ヘキサン，ジエチルエーテル：残留農薬試験用（和光純薬工業製）

アセトン，ヘキサン，塩化ナトリウム，無水硫酸ナトリウム，ギ酸

：特級（和光純薬工業製）

水：Analytic, PRA-0015-0V0 で精製した水（オルガノ製）

シリカゲル：ワコーゲル C-100（130℃で 15 時間活性化したもの）（和光純薬工業製）

3. 装置及び機器

ミキサー：テンペストブレンダー HBH650（ハミルトンビーチ社製）

化学天秤：AUW220（島津製作所製）

上皿天秤：PB8001-S/FACT（メトラー・トレド製）

上皿天秤：ML1502E/02（メトラー・トレド製）

ガスクロマトグラフ（ μ -ECD）：7890A（アジレント・テクノロジー製）

データ処理装置：ChemStation（アジレント・テクノロジー製）

4. 測定機器の操作条件

4.1. ガスクロマトグラフの操作条件

カラム：Rtx-1（Restek 製）

内径 0.53 mm，長さ 30 m，膜厚 1.0 μ m

温度：カラム 240℃，注入口 280℃，検出器 320℃

ガス流量：キャリアーガス（He）12 mL/min

メイクアップガス（N₂）60 mL/min

注入量：1 μ L

保持時間：約 9.6 min，約 9.9 min，約 10.3 min

5. 検量線の作成

シペルメトリン標準品 20.0 mg（純度換算相当量）を 100 mL 容メスフラスコに精秤し，アセトンに溶解して 200 mg/L 標準原液を調製した。この原液をヘキサンで希釈して 10 mg/L 標準溶液を調製し，さらにこの標準溶液をヘキサンで希釈して 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15 及び 0.2 mg/L の標準溶液を調製した。この溶液を前記条件のガスクロマトグラフに注入し，データ処理装置を用いてシペルメトリンのピーク面積を測定し，横軸に重量（ng），縦軸にピーク面積の総和をとって検量線を作成した。

6. 分析操作

6.1. 試料の前処理

試料は果梗部を除去した後、各々を縦に 8 分割し、それぞれの対角の 2 つを取り合わせた（4 組作製）。その 2 組を果実分析用試料とし、残りの 2 組を果肉分析用試料とした。果肉分析用試料は、果肉と果皮に分け、果皮の厚さを測定した。また、果実、果肉及び果皮の各部位の全重量を測定した。

2 組の果実分析用試料のうち、1 組をシペルメトリン及びホセチル分析用試料とし、全量をミキサーで均一化した。果肉分析用試料についても果実と同様に調製試料を作製した。各調製試料はシペルメトリン分析用に 2 組作製し、それぞれ密封して冷凍保存（-20℃以下）した。分析時にその 1 組を取り、分析に供した。

6.2. 抽出

均一化した試料 20 g をはかりとり、アセトン 100 mL を加え、30 分間振とうした。抽出物をろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し、残渣をアセトン 30 mL で 2 回洗い、同様にろ過した。ろ液を合わせ、アセトンで 200 mL 定容とし、その 40 mL（試料 4 g 相当量）を分取した。

6.3. ヘキサン転溶

分取した抽出液をナス型フラスコに取り、40℃以下の水浴中で約 5 mL まで減圧濃縮し、アセトンを留去した。濃縮液を少量の水を用いて分液ロートに移し、10 % 塩化ナトリウム溶液 80 mL 及びヘキサン 80 mL を加え 5 分間振とうした。静置分離後、ヘキサン層は無水硫酸ナトリウムをのせたろ紙（No.5A）を通過させ脱水した。さらにヘキサン 80 mL を加え、前記操作をくり返した後、全てのヘキサン層を合わせ、40℃以下の水浴中で約 5 mL まで減圧濃縮した。

6.4. シリカゲルカラムによる精製

少量のヘキサンを入れたクロマト管（内径 15mm, 長さ 30cm）の底部に無水硫酸ナトリウム約 5g を敷いた後、シリカゲル 5g を、ヘキサンを用いて湿式充填した。さらにその上に無水硫酸ナトリウム約 5g を積層した。濃縮液をヘキサン 20mL で容器内を洗いながらシリカゲルカラムに移し入れ、流速 2~3 mL/min で流下した。さらにヘキサン 40mL を流下し、これらの溶出液は捨てた。次にヘキサン／ジエチルエーテル（95:5, v/v）混液 60 mL を流下し、溶出液を取り、40℃以下の水浴中で約 2 mL まで減圧濃縮後、通風で乾固した。

6.5. 定量

残留物を適量のヘキサンに溶解した。この溶液を前記条件のガスクロマトグラフ（ μ -ECD）に注入してピーク面積の総和を求め、検量線よりシペルメトリンの重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。

7. 定量限界値(LOQ)及び検出限界値(LOD)

定量限界相当量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	定量限界 (mg/kg)
0.01	4 (20)	4	1	0.01

最小検出量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	検出限界 (mg/kg)
0.005	4 (20)	4	1	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、市販試料*を用いて、0.01 mg/kg（定量限界相当）、0.2 及び 5 mg/kg 添加濃度における回収試験を各 5 連分析で実施した。尚、無添加試料は 2 連分析し、全て定量限界未満であった。回収率の算出結果を示す。

*東京都板橋区の小売店で 2015 年 8 月 4 日に購入したニュージーランド産のキウイフルーツ（10.9 kg/90 個）

8.1. 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
市販試料	5	91, 85,	89, 85	87,	87	3.0
市販試料	0.2	92, 87,	88, 80	88,	87	5.0
市販試料	0.01	89, 81,	87, 81	82,	84	4.5

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
市販試料	5	86, 79,	85, 79	85,	83	4.2
市販試料	0.2	100, 79,	87, 78	82,	85	10.6
市販試料	0.01	76, 72,	75, 63	72,	72	7.1

9. 精度管理

「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成 9 年 4 月 1 日付け衛食第 117 号厚生省生活衛生局食品保健課長通知）に基づき、内部精度管理を行った。

管理基準：20 検体を超えるごとに、各 1 検体の無処理試料及び 0.1 mg/kg 添加試料（クオリティーコントロール試料）を分析した。その結果、下表に示すように問題は認められなかった。

又、2014 年 10 月実施の食品衛生精度管理比較調査（一般財団法人食品薬品安全センター）における Z スコアは全て $Z < 2$ であった。

9.1. 果肉

分析日*	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値 (mg/kg)
2015/12/ 4	茨城	87	<0.01
2015/12/ 4	山梨	89	<0.01
2015/12/ 4	高知	85	<0.01
2015/12/10	茨城	96	<0.01
2015/12/10	山梨	97	<0.01
2015/12/10	高知	94	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

9.2.果実

分析日*	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の実分析値 (mg/kg)
2015/12/ 7	茨城	78	<0.01
2015/12/ 7	山梨	75	<0.01
2015/12/ 7	高知	98	<0.01
2015/12/10	茨城	101	<0.01
2015/12/10	山梨	96	<0.01
2015/12/10	高知	90	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性確認

均一化した各無処理試料にシペルメトリンを添加し、冷凍暗所（－20℃以下）に凍結保存した。一定期間保存した後、同様に分析して回収率を求め、保存中の安定性を確認した。保存安定性の結果を示す。

10.1.果肉

圃場名	添加濃度 (mg/kg)	保存期間 (日)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
茨城	0.5	47 (2015/10/24-12/10)	92,	92	92
山梨	0.5	49 (2015/10/22-12/10)	93,	93	93
高知	0.5	28 (2015/11/12-12/10)	98,	93	96

10.2.果実

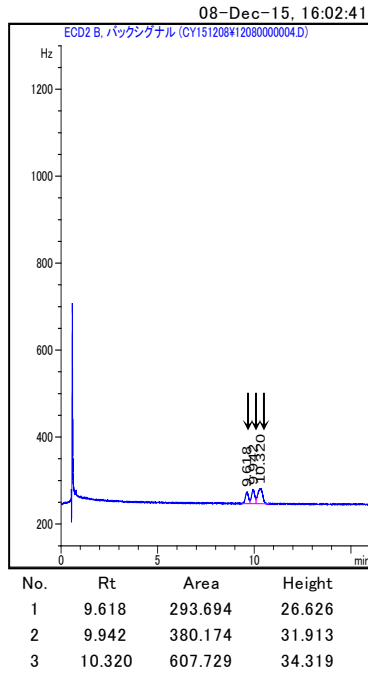
圃場名	添加濃度 (mg/kg)	保存期間 (日)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
茨城	0.5	47 (2015/10/24-12/10)	89,	86	88
山梨	0.5	49 (2015/10/22-12/10)	90,	85	88
高知	0.5	28 (2015/11/12-12/10)	95,	92	94

キウイフルーツ試験区B（シペルメトリン）

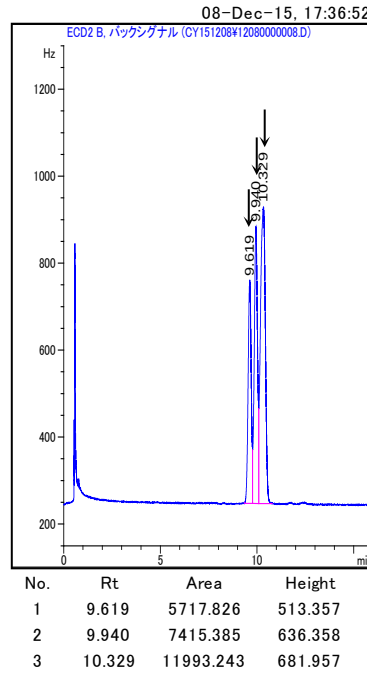
付図-1.シペルメトリンのクロマトグラム（代表例）

付図-1-1. 果肉

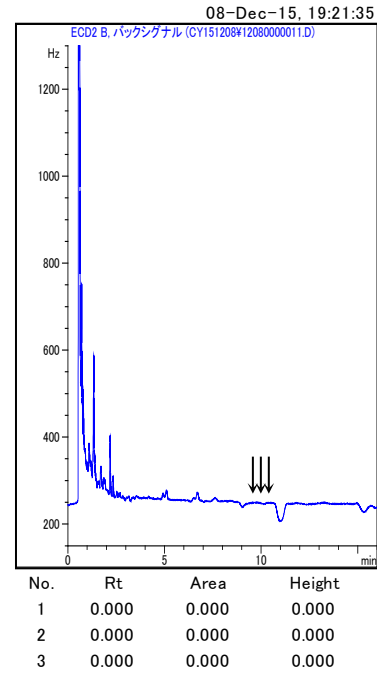
標準品 0.01ng



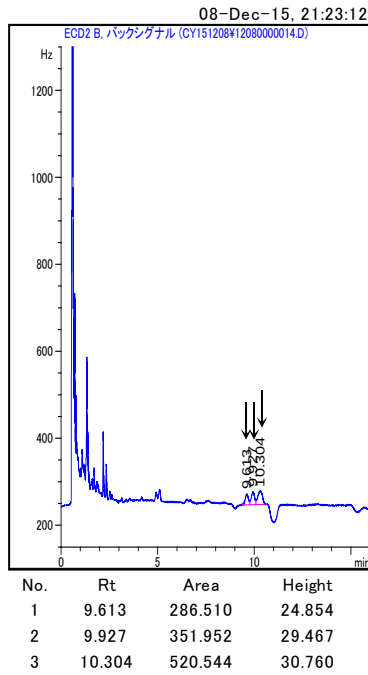
標準品 0.2ng



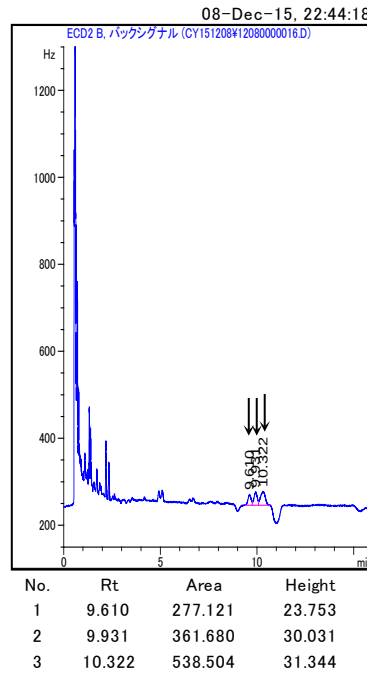
茨城 無処理
4 mL/1 μ L/4 g



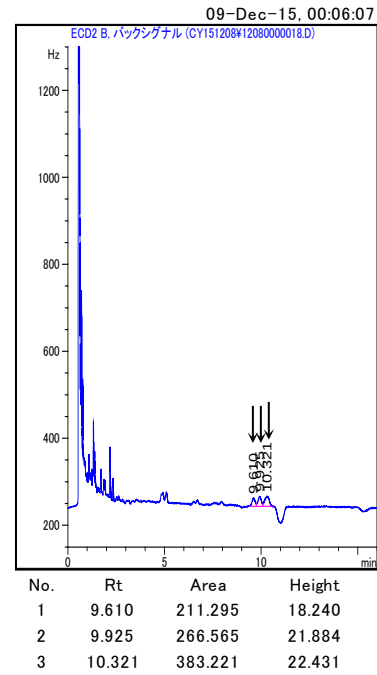
茨城 3回処理 7日後
4 mL/1 μ L/4 g



茨城 3回処理 14日後
4 mL/1 μ L/4 g



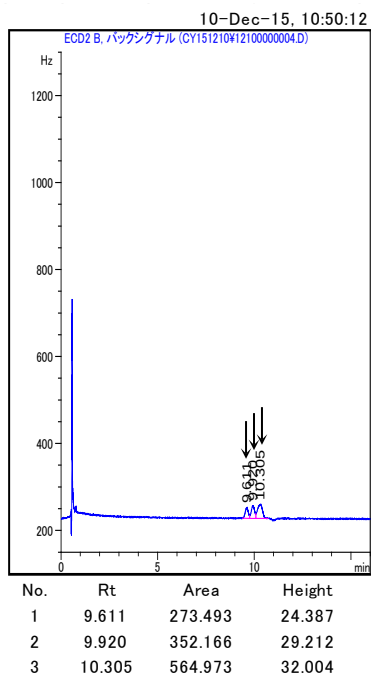
茨城 3回処理 21日後
4 mL/1 μ L/4 g



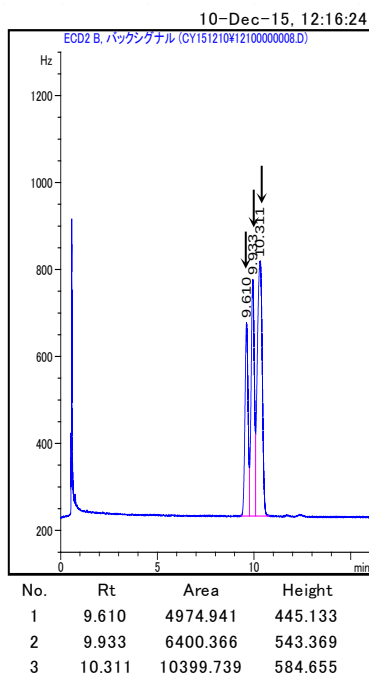
キウイフルーツ試験区B（シペルメトリン）

付図-1-2. 果実

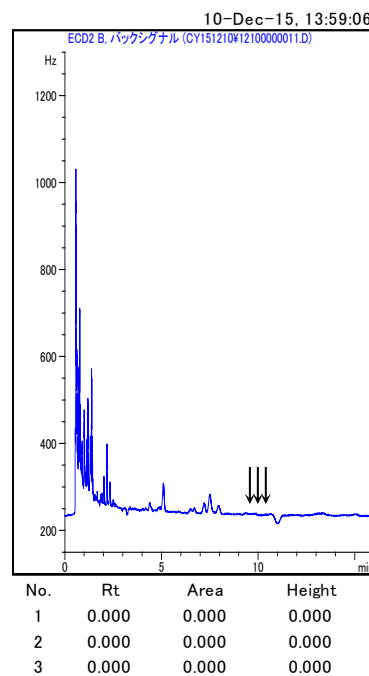
標準品 0.01ng



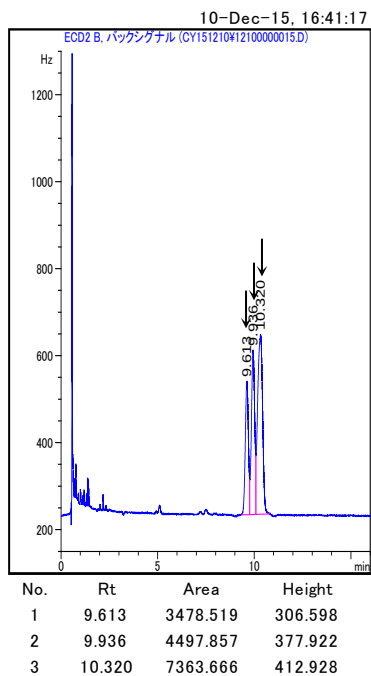
標準品 0.2ng



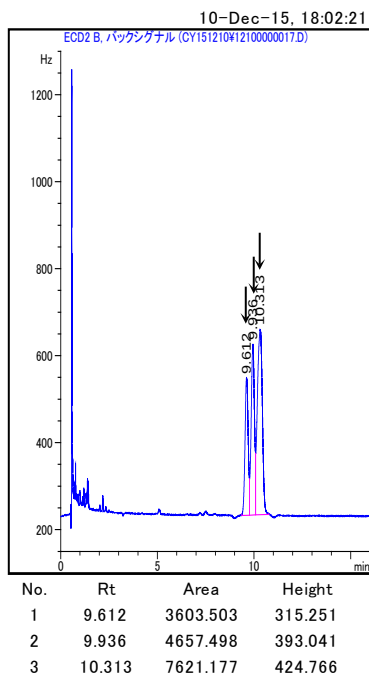
茨城 無処理
4 mL/1 μ L/4 g



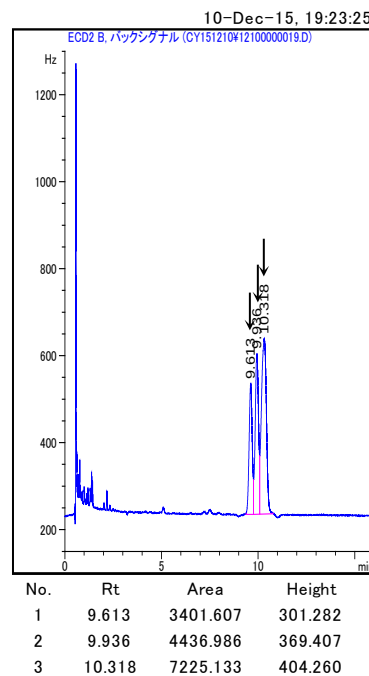
茨城 3 回処理 7 日後
24 mL/1 μ L/4 g



茨城 3 回処理 14 日後
24 mL/1 μ L/4 g



茨城 3 回処理 21 日後
20 mL/1 μ L/4 g



平成27年度農薬登録における作物のグループ化の検討のための試験委託事業
残留分析詳細Ⅱ-2 カルタップ

1. 分析対象物質

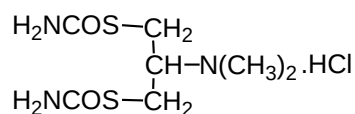
カルタップ塩酸塩

化学名： S,S' -(2-dimethylaminotrimethylene) bis(thiocarbamate)hydrochloride *

分子式： $C_7H_{16}ClN_3O_2S_2$

分子量： 273.8

構造式：



性 状： 白色結晶

融 点： $179^\circ\text{C}-181^\circ\text{C}$

溶解性： 水 200 g/L (25°C)
メタノール，エタノールには難溶
アセトン，ジエチルエーテル，酢酸エチル，クロロホルム，
ベンゼン，ヘキサンに不溶

安定性： 酸性条件下で安定
中性又はアルカリ溶液中で加水分解

出 典： The Pesticide Manual 16th Edition.

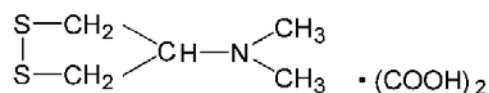
： *農薬ハンドブック 2016年版

ネライストキシンシュウ酸塩

化学名： 4- N,N -Dimethylamino-1,2-dithiolane Oxalate

分子量： 239.3

構造式：



性 状： 黄色結晶粉末

出 典： 標準品添付資料

2. 標準品及び試薬

カルタップ塩酸塩標準品：純度 99.9%（和光純薬工業製）

ネライストキシシンシュウ酸塩標準品：純度 99.7%（和光純薬工業製）

L-システイン塩酸塩一水和物，塩酸，塩化ニッケル，アンモニア水
：特級（和光純薬工業製）

メタノール：HPLC 用（和光純薬工業製）

イオンペアー試薬：LC-MS 用 IPC-PFFA-4，以下 IPC と略す（東京化成工業製）

水：Analytic, PRA-0015-0V0 で精製した水（オルガノ製）

PLS-3 ミニカラム：InertSep PLS-3 200 mg/6 mL（ジーエルサイエンス製）

PSA ミニカラム：Bond Elut JR-PSA 500mg（アジレント製）

3. 装置及び機器

ミキサー：テンペストブレンダー HBH650（ハミルトンビーチ製）

化学天秤：AUW220（島津製作所製）

上皿天秤：PB8001-S/FACT（メトラー・トレド製）

上皿天秤：ML1502E/02（メトラー・トレド製）

遠心分離器：H-700FR（コクサン製）

高速液体クロマトグラフ・質量分析計：HP1100+G1946D
（アジレント・テクノロジー製）

データ処理装置：ChemStation（アジレント・テクノロジー製）

4. 測定機器の操作条件

4.1. 高速液体クロマトグラフの操作条件

カラム：	Inertsil ODS-SP（ジーエルサイエンス製） 内径 2.1 mm，長さ 150 mm，粒径 3 μ m
移動相：	5 mmol IPC 溶液／アセトニトリル (75:25, v/v)
流速：	0.15 mL/min
カラム温度：	40°C
注入量：	1 μ L
保持時間：	約 4.6 min

4.2. 質量分析計の操作条件

イオン化法：	エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) 正モード
乾燥ガス温度：	350°C
乾燥ガス流量：	12 L/min

ネブライザー圧力：	35 psi
イオン導入電圧：	4000 V
フラグメンター電圧：	80 V
イオン検出法：	SIM 法
モニタリングイオン：	m/z 150.0

5. 検量線の作成

ネライストキシシンシュウ酸塩標準品 20.0 mg（純度換算相当量）を 100 mL 容メスフラスコに精秤し、メタノールに溶解して 200 mg/L 標準原液を調製した。この原液をメタノールで希釈して 10 mg/L 標準溶液を調製し、さらにこの標準溶液をメタノールで希釈して 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15 及び 0.2 mg/L の標準溶液を調製した。この溶液を前記条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入し、データ処理装置を用いてネライストキシシンシュウ酸塩のピーク高さを測定し、横軸に重量 (ng), 縦軸にピーク高さをもって検量線を作成した。

6. 分析操作

6.1. 試料の前処理

試料は果梗部を除去した後、各々を縦に 8 分割し、それぞれの対角の 2 つを取り合わせた（4 組作製）。その 2 組を果実分析用試料とし、残りの 2 組を果肉分析用試料とした。果肉分析用試料は、果肉と果皮に分け、果皮の厚さを測定した。また、果実、果肉及び果皮の各部位の全重量を測定した。

2 組の果実分析用試料のうち、1 組をカルタップ分析用試料として 1%L-システイン塩酸塩含有 0.1 mol/L 塩酸溶液を重量比 1 : 1 の割合になるよう加えてミキサーで均一化した。果肉分析用試料についても果実と同様に調製試料を作製した。各調製試料は 2 組作製し、調製試料のうち各 1 組は分析用試料とし当日に使用した。残りの調製試料は密封して冷凍保存（-20℃以下）した。

6.2. 抽出

均一化した試料 40 g（試料 20 g 相当量）をはかりとり、1%L-システイン塩酸塩含有 0.1 mol/L 塩酸溶液 100 mL を加え、30 分間振とう後、3000 回転/分で 5 分間遠心分離し、ろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過した。残渣を 1%L-システイン塩酸塩含有 0.1 mol/L 塩酸溶液 20 mL で 2 回洗い、同様にろ過した。ろ液を合わせ、1%L-システイン塩酸塩含有 0.1 mol/L 塩酸溶液で 200 mL 定容とし、その 50 mL（試料 5 g 相当量）を分取した。

6.3. 加水分解及び酸化

分取した抽出液をナス型フラスコに取り、4 %塩化ニッケル溶液 2 mL 及びアンモニア水 10 mL を加え 5 分間振とうし、カルタップの加水分解及び酸化を行いネライストキシシンに変換した。

6.4. PLS-3 ミニカラム及び PSA ミニカラムによる精製

PLS-3 ミニカラムにメタノール 5 mL 及び水 10 mL を順次流下し前処理した。反応溶液を前処理した PLS-3 ミニカラムに流下した。さらに水 20 mL を流下し、これらの流出液を捨てた。次に、メタノール 10 mL を流下し前処理した PSA ミニカラムを PLS-3 ミニカラムの下部に連結し、メタノールを正確に 4 mL 流下し、溶出液をとり測定溶液とした。

6.5. 定量

測定溶液は必要に応じメタノールで希釈した。この溶液を前記条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入してピーク高さを求め、検量線よりネライストキシシンシュウ酸塩の重量を求め、換算係数 1.14* を乗じ、試料中のカルタップ塩酸塩の残留濃度を算出した。

*換算係数 1.14（カルタップ塩酸塩分子量 273.8／ネライストキシシンシュウ酸塩分子量 239.3）

7. 定量限界値 (LOQ) 及び検出限界値 (LOD)

7.1. ネライストキシシンシュウ酸塩

定量限界相当量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	定量限界 (mg/kg)
0.01	5 (20)	4	1	0.008

最小検出量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	検出限界 (mg/kg)
0.005	5 (20)	4	1	0.004

7.2. カルタップ塩酸塩

定量限界相当量* (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	換算係数	定量限界 (mg/kg)
0.01	5 (20)	4	1	1.14	0.01

最小検出量* (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	換算係数	検出限界 (mg/kg)
0.005	5 (20)	4	1	1.14	0.005

*ネライストキシシンシュウ酸塩としての値

8. 回収率

分析法確認のため、市販試料*を用いて、カルタップ塩酸塩は0.01 mg/kg(定量限界相当)、0.2 及び 5 mg/kg を、ネライストキシンシュウ酸塩は 0.008 mg/kg（定量限界相当）、0.16 及び 4 mg/kg 添加濃度における回収試験を各 5 連分析で実施した。尚、無添加試料は 2 連分析し、全て定量限界未満であった。回収率の算出結果を示す。

*東京都板橋区の小売店で 2015 年 8 月 4 日に購入したニュージーランド産のキウイフルーツ（10.9 kg/90 個）

8.1. 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
<u>カルタップ塩酸塩</u>						
市販試料	5	94, 91,	94, 91	93,	93	1.6
市販試料	0.2	88, 86,	87, 80	86,	85	3.7
市販試料	0.01	79, 70,	74, 65	74,	72	7.3
<u>ネライストキシンシュウ酸塩</u>						
市販試料	4	98, 97,	98, 97	98,	98	0.6
市販試料	0.16	86, 84,	85, 83	84,	84	1.4
市販試料	0.008	76, 67,	71, 67	70,	70	5.3

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
<u>カルタップ塩酸塩</u>						
市販試料	5	89, 85,	86, 85	86,	86	1.9
市販試料	0.2	86, 85,	86, 84	86,	85	1.1
市販試料	0.01	75, 69,	73, 63	70,	70	6.5
<u>ネライストキシンシュウ酸塩</u>						
市販試料	4	96, 88,	93, 84	91,	90	5.1
市販試料	0.16	87, 84,	86, 84	85,	85	1.5
市販試料	0.008	87, 81,	85, 70	82,	81	8.1

9. 精度管理

「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成 9 年 4 月 1 日付け衛食第 117 号厚生省生活衛生局食品保健課長通知）に基づき，内部精度管理を行った。

管理基準：20 検体を超えるごとに，各 1 検体の無処理試料及びカルタップ塩酸塩 0.1 mg/kg，ネライストキシンシュウ酸塩 0.08 mg/kg 添加試料（クオリティーコントロール試料）を分析した。その結果，下表に示すように問題は認められなかった。

又，2014 年 10 月実施の食品衛生精度管理比較調査（一般財団法人食品薬品安全センター）における Z スコアは全て $Z < 2$ であった。

9.1.果肉

成分名	分析日*	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値 (mg/kg)
<u>カルタップ塩酸塩</u>	2015/10/22	市販試料**	88	<0.01
	2015/10/24	茨城	83	<0.01
	2015/10/29	市販試料**	90	<0.01
	2015/10/31	茨城	106	<0.01
	2015/11/ 5	市販試料**	107	<0.01
	2015/11/ 7	茨城	101	<0.01
	2015/11/12	高知	108	<0.01
	2015/11/19	高知	86	<0.01
	2015/11/26	高知	78	<0.01
<u>ネライストキシンシ ュウ酸塩</u>	2015/10/22	市販試料**	90	<0.008
	2015/10/24	茨城	83	<0.008
	2015/10/29	市販試料**	90	<0.008
	2015/10/31	茨城	93	<0.008
	2015/11/ 5	市販試料**	96	<0.008
	2015/11/ 7	茨城	101	<0.008
	2015/11/12	高知	94	<0.008
	2015/11/19	高知	85	<0.008
	2015/11/26	高知	83	<0.008

回収試料の添加濃度: カルタップ塩酸塩 0.1 mg/kg, ネライストキシンシュウ酸塩 0.08 mg/kg

*抽出日を記載

**山梨の無処理試料からネライストキシンシュウ酸塩が検出されたため、妥当性確認で使
用した市販試料を用いた。

9.2.果実

成分名	分析日*	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値 (mg/kg)
<u>カルタップ塩酸塩</u>	2015/10/22	市販試料**	87	<0.01
	2015/10/24	茨城	76	<0.01
	2015/10/29	市販試料**	89	<0.01
	2015/10/31	茨城	87	<0.01
	2015/11/ 5	市販試料**	94	<0.01
	2015/11/ 7	茨城	106	<0.01
	2015/11/12	高知	90	<0.01
	2015/11/19	高知	83	<0.01
	2015/11/26	高知	80	<0.01
<u>ネライストキシンシ ュウ酸塩</u>	2015/10/22	市販試料**	90	<0.008
	2015/10/24	茨城	78	<0.008
	2015/10/29	市販試料**	91	<0.008
	2015/10/31	茨城	87	<0.008
	2015/11/ 5	市販試料**	93	<0.008
	2015/11/ 7	茨城	107	<0.008
	2015/11/12	高知	88	<0.008
	2015/11/19	高知	78	<0.008
	2015/11/26	高知	82	<0.008

回収試料の添加濃度: カルタップ塩酸塩 0.1 mg/kg, ネライストキシンシュウ酸塩 0.08 mg/kg

*抽出日を記載

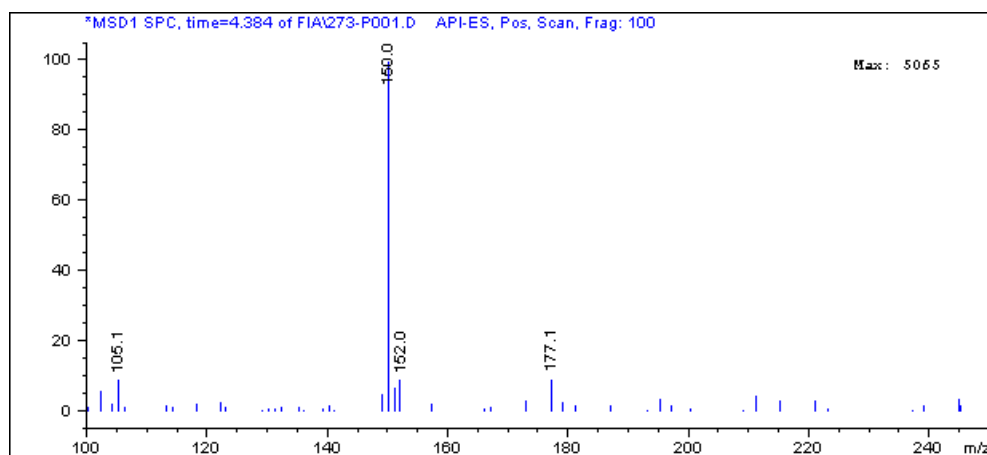
**山梨の無処理試料からネライストキシンシュウ酸塩が検出されたため、妥当性確認で使
用した市販試料を用いた。

10. 保存安定性確認

試料到着後直ちに分析したため、保存中の安定性確認は実施しなかった。

付図-1. マススペクトル

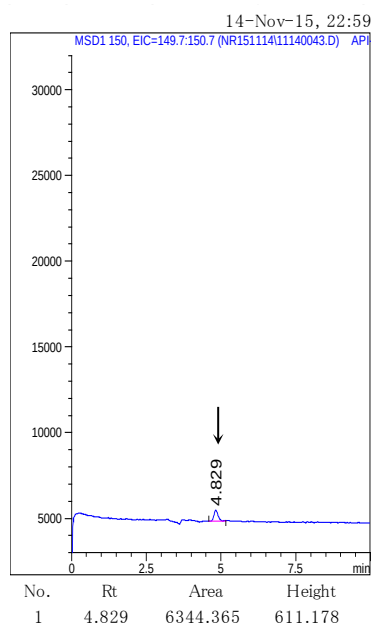
ネライストキシنشユ酸塩のマススペクトルの一例 (正モード)



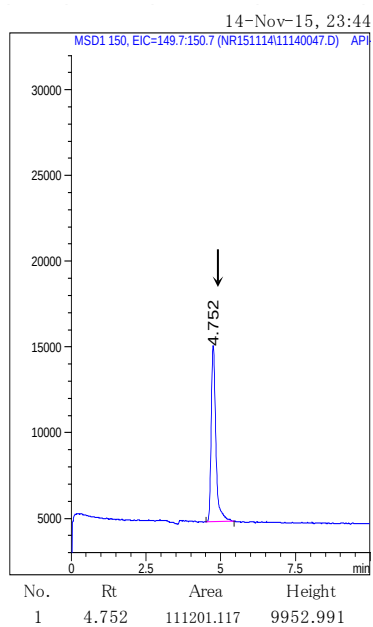
付図-2. ネライストキシنشウ酸塩のクロマトグラム（代表例）

付図-2-1. 果肉

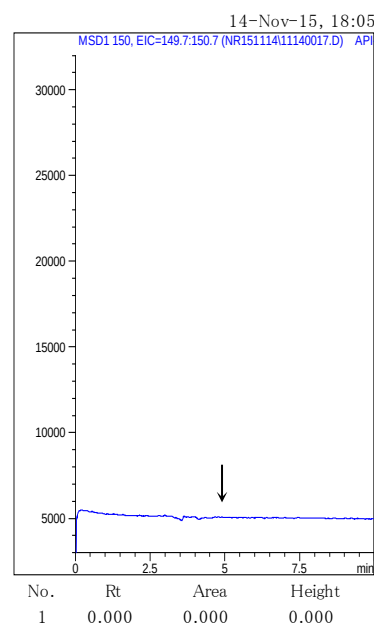
標準品 0.01ng



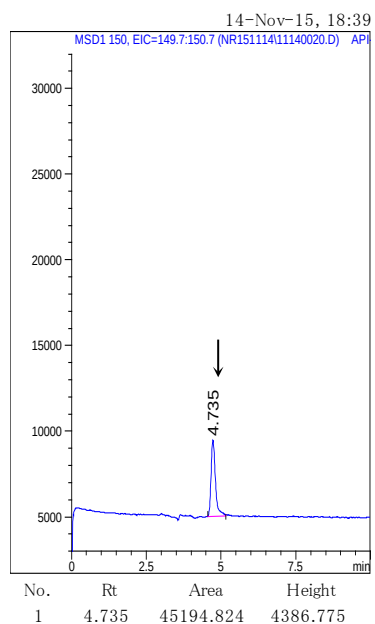
標準品 0.2ng



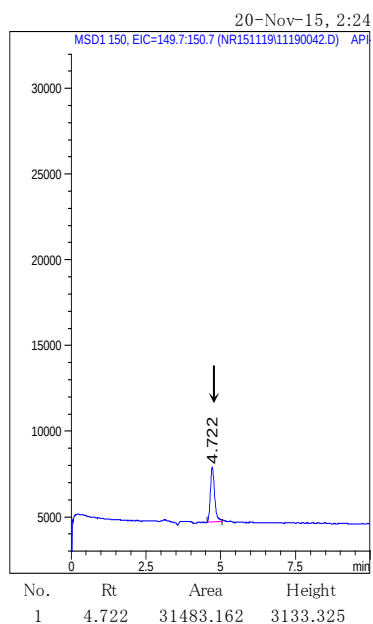
高知 無処理
4 mL/1 μ L/5 g



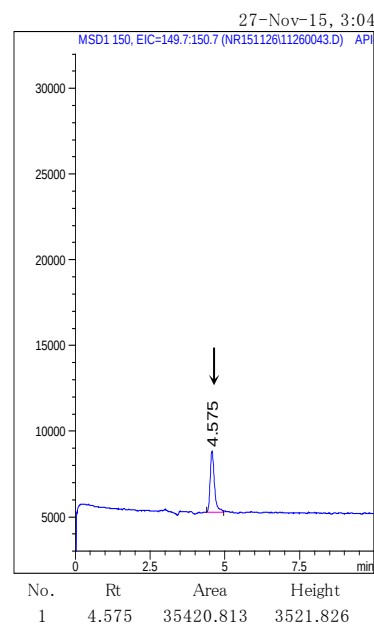
高知 3 回処理 29 日後
4 mL/1 μ L/5 g



高知 3 回処理 36 日後
4 mL/1 μ L/5 g



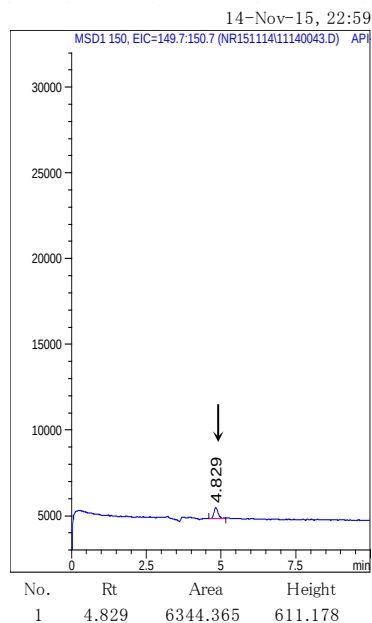
高知 3 回処理 43 日後
4 mL/1 μ L/5 g



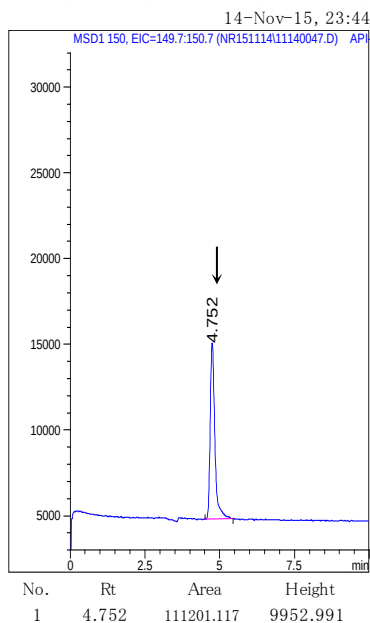
キウイフルーツ試験区B（カルタップ）

付図-2-2. 果実

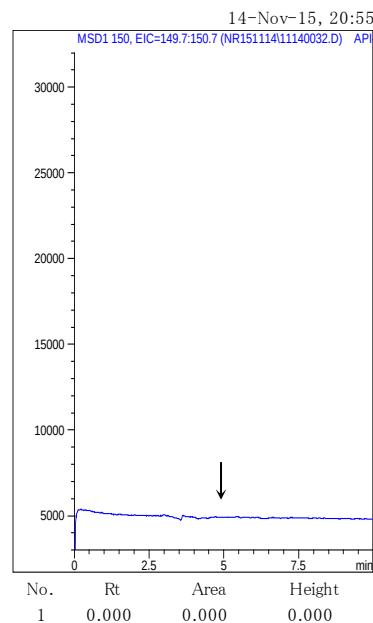
標準品 0.01ng



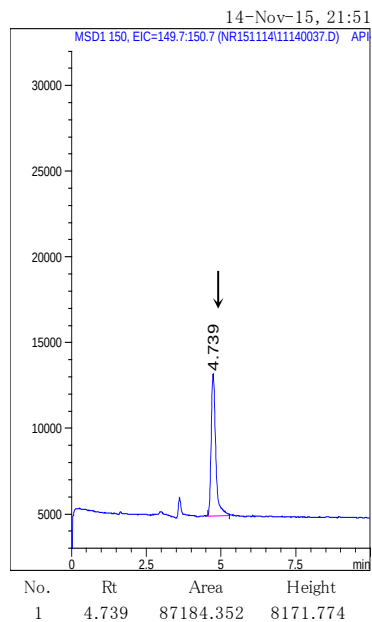
標準品 0.2ng



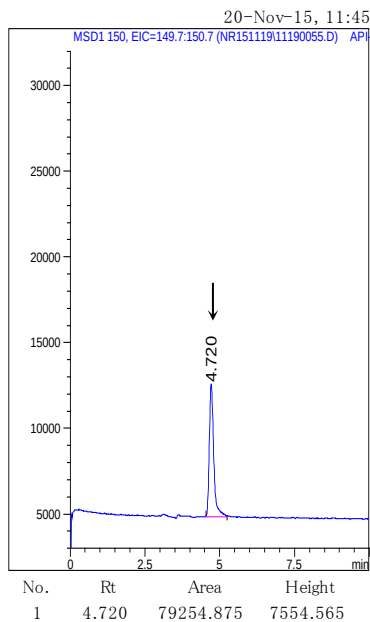
高知 無処理
4 mL/1 μ L/5 g



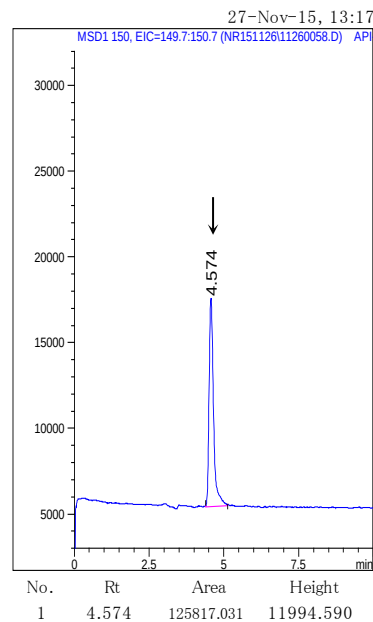
高知 3 回処理 29 日後
60 mL/1 μ L/5 g



高知 3 回処理 36 日後
40 mL/1 μ L/5 g



高知 3 回処理 43 日後
20 mL/1 μ L/5 g



平成27年度農薬登録における作物のグループ化の検討のための試験委託事業
残留分析詳細Ⅱ-3 ホセチル

1. 分析対象物質

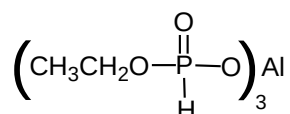
ホセチル

化学名： aluminium tris-*O*-ethylphosphonate

分子式： $C_6H_{18}AlO_9P_3$

分子量： 354.1

構造式：



性 状： 無色粉末

融 点： 215℃

分配係数： $\log P_{OW} = -2.1 \sim -2.7$ (23℃)

溶解性： 水 111.3 g/L (pH 6, 20℃)

メタノール 807, アセトン 6, 酢酸エチル <1 (以上 mg/L, 20℃)

安定性： 加水分解半減期；5日 (pH 3), 13.4日 (pH 13)

強酸性又は強アルカリ性溶液中で加水分解

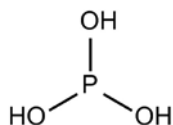
出 典：The Pesticide Manual 16th Edition.

亜リン酸

化学名： Phosphorous acid

分子量： 82.0

構造式：



性 状： 白，結晶又は塊

出 典：試薬メーカー提供資料

2. 標準品及び試薬

ホセチル標準品：純度 90.0% (Dr.Ehrenstorfer 製)

亜リン酸標準品：純度 98.9% (関東化学製)

塩酸，水酸化ナトリウム，水酸化カリウム：特級 (和光純薬工業製)

シュウ酸二水和物，2-(2-エトキシエトキシ)エタノール：特級 (関東化学製)

ジエチルエーテル：残留農薬試験用（和光純薬工業製）

2-プロパノール：HPLC 用（和光純薬工業製）

N-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミド：（東京化成製）

水：Analytic, PRA-0015-0V0 で精製した水（オルガノ製）

透析用チューブ：セルロースチューブ（透析膜）36/32（VISKASE SALES 製）

強酸性陽イオン交換樹脂：ダウエックス 50W×8 200～400 mesh（ワコーケミカル製）

【ジアゾメタン・ジエチルエーテル溶液の調製】

メチル化装置のエーテル槽にジエチルエーテル 10 mL を、ジアゾメタン発生槽に 2-(2-エトキシエトキシ) エタノール 8 mL 及び 10 mol/L 水酸化カリウム溶液 4 mL を入れ、反応槽にジエチルエーテル 100 mL を入れ氷冷した。メチル化装置のジアゾメタン発生槽に N-メチル-N-ニトロソ-p-トルエンスルホンアミド 4 g をジエチルエーテル 10 mL に溶かしたものを加えながら窒素を5分間緩やかに通じて反応させ反応槽の溶液を採取した。この溶液は用時調製し使用した。

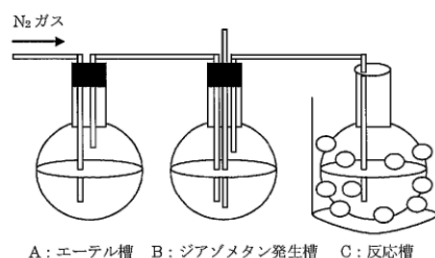


図1 メチル化装置

【陽イオン交換樹脂の調整】

強酸性陽イオン交換樹脂 500 mL を、水を用いて再生用クロマト管に移し、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 5 L、水 3 L、3 mol/L 塩酸溶液 5 L 及び水 3 L を順次流下して樹脂を再生し水中に保存した。

3. 装置及び機器

メチル化装置：図1 参照

ミキサー：テンペストブレンダー HBH650（ハミルトンビーチ製）

化学天秤：AUW220（島津製作所製）

上皿天秤：PB8001-S/FACT（メトラー・トレド製）

上皿天秤：GF-2000（エー・アンド・デイ製）

ガスクロマトグラフ（FPD-P）：7890A（アジレント・テクノロジー製）

データ処理装置：Open LAB（アジレント・テクノロジー製）

4. 測定機器の操作条件

4.1. ガスクロマトグラフの操作条件

カラム：	Stabilwax（島津製作所製） 内径 0.53 mm，長さ 30 m，膜厚 1.0 μ m
温度：	カラム 100℃，注入口 280℃，検出器 250℃
ガス流量：	キャリアーガス（He）10 mL/min 水素 75 mL/min，空気 100 mL/min
注入量：	1 μ L
保持時間：	ホセチル 約 4.9 min， 亜リン酸 約 4.2 min

5. 検量線の作成

ホセチル及び亜リン酸標準品 50.0 mg（純度換算相当量）を各々100 mL 容メスフラスコに精秤し，水に溶解して 500 mg/L 標準原液を調製した。この原液を 50 mL 容メスフラスコに 1 mL ずつ分取し，0.1 mol/L シュウ酸溶液 25 mL を加え，水で定容して 10 mg/L 混合標準溶液を調製した。この混合標準溶液の 1 mL をナス型フラスコに取り，2-プロパノール 5 mL を加え混合し，ジアゾメタン・ジエチルエーテル溶液をフラスコ内の溶液が淡黄色を呈するまで加え，時々振り混ぜながら室温で 30 分間放置した。放置後，反応液の色により過剰のジアゾメタンを確認した後，窒素気流下でジエチルエーテル及び過剰のジアゾメタンを留去した。濃縮液を 2-プロパノールを用いて 50 mL 定容とし，0.2 mg/L の混合標準溶液を調製した。この混合標準溶液を 2-プロパノールを用いて希釈して 0.005，0.01，0.05，0.1，0.15 及び 0.2 mg/L の混合標準溶液を調製した。この溶液を前記条件のガスクロマトグラフに注入し，データ処理装置を用いてホセチル及び亜リン酸のピーク高さを測定し，横軸に重量（ng），縦軸にピーク高さをとって検量線を作成した。

6. 分析操作

6.1. 試料の前処理

試料は果梗部を除去した後，各々を縦に 8 分割し，それぞれの対角の 2 つを取り合わせた（4 組作製）。その 2 組を果実分析用試料とし，残りの 2 組を果肉分析用試料とした。果肉分析用試料は，果肉と果皮に分け，果皮の厚さを測定した。また，果実，果肉及び果皮の各部位の全重量を測定した。

2 組の果実分析用試料のうち，1 組をホセチル及びシベルメトリン分析試料とし，全量をミキサーで均一化した。果肉分析用試料についても果実と同様に調製試料を作製した。各調製試料はホセチル分析用に 2 組作製し，調製試料のうち各 1 組は分析用試料とし当日に使用した。残りの調製試料は密封して冷凍保存（-20℃以下）した。

6.2. 抽出

均一化した試料 25 g を透析膜チューブにはかりとり、0.1 mol/L シュウ酸溶液 20 mL を加え、開口部を閉じ、あらかじめ水 200mL を入れた 250 mL 容褐色ビンに入れ、低温恒温振とう水層（25℃）を用いて軽く振り混ぜながら 24 時間抽出した。24 時間抽出後の溶液を別容器に移し、再び 250 mL 容褐色ビンに水 200 mL を加え、同様の操作を繰り返した。抽出溶液は最初の抽出液と共に水で 500 mL に定容した。定容液から 200 mL（試料 10 g 相当量）をナス型フラスコに分取し、0.1 mol/L シュウ酸溶液 5 mL を加え、40℃以下の水浴中で約 5 mL まで減圧濃縮した。

6.3. 陽イオン交換樹脂による精製

クロマト管（内径 15 mm，長さ 30 cm）にあらかじめ調製した強酸性陽イオン交換樹脂 2 mL を、水を用いて充填した。上端にガラスウールをのせ、水 20 mL で洗浄した。濃縮液をカラムに移し入れ、流速 0.5 mL/分でカラムの上端まで流下し、さらに水 12 mL を流下し、これらの溶出液を取った。溶出液は水を用いて 20 mL 定容とした。

6.4. メチル化

定容液から 1 mL（試料 0.5 g 相当量）をナス型フラスコに分取し、2-プロパノール 5 mL を加え混合し、ジアゾメタン・ジエチルエーテル溶液をフラスコ内の溶液が淡黄色を呈するまで加え、時々振り混ぜながら室温で 30 分間放置した。放置後、反応液の色により過剰のジアゾメタンを確認した後、窒素気流下でジエチルエーテル及び過剰のジアゾメタンを留去した。

6.5. 定量

残留物を適量の 2-プロパノールで溶解した。この溶液を前記条件のガスクロマトグラフに注入してピーク高さを求め、検量線よりホセチル及び亜リン酸の重量を求め、残留濃度を算出した。また、亜リン酸の残留濃度に換算係数 1.44* を乗じ、ホセチルの残留濃度に換算した。

*換算係数 1.44（ホセチル分子量 354.1／亜リン酸分子量 82.0×3）

7. 定量限界値(LOQ)及び検出限界値(LOD)

7.1.ホセチル

定量限界相当量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	定量限界 (mg/kg)
0.01	0.5 (25)	10	1	0.2

最小検出量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	検出限界 (mg/kg)
0.005	0.5 (25)	10	1	0.1

7.2. 亜リン酸

定量限界相当量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	定量限界 (mg/kg)	換算係数	定量限界*	(mg/kg)
0.01	0.5 (25)	10	1	0.2	1.44	0.3	

最小検出量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	検出限界 (mg/kg)	換算係数	検出限界*	(mg/kg)
0.005	0.5 (25)	10	1	0.1	1.44	0.2	

* ホセチル換算値

8. 回収率

分析法確認のため、市販試料*を用いて、ホセチルは 0.2 mg/kg (定量限界相当), 1.0 及び 20 mg/kg, 亜リン酸は 0.2 mg/kg (定量限界相当), 1.0 及び 20 mg/kg 添加濃度における回収試験を各 5 連分析で実施した。尚、無添加試料は 2 連分析し、全て定量限界未満であった。回収率の算出結果を示す。

果肉及び果実の実試料の亜リン酸残留値が 20 mg/kg を超えたため、追加で市販試料*を用いて、50 mg/kg 添加濃度における回収試験を各 5 連分析で実施した。

*東京都板橋区の小売店で 2015 年 8 月 4 日に購入したニュージーランド産のキウイフルーツ (10.9 kg/90 個)

8.1. 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
<u>ホセチル</u>						
市販試料	20	80, 77,	79, 76	78,	78	2.0
市販試料	1.0	87, 78,	82, 77	78,	80	5.2
市販試料	0.2	91, 90,	90, 81	90,	88	4.7
<u>亜リン酸</u>						
市販試料	50	79, 74,	76, 72	75,	75	3.5
市販試料	20	86, 83,	86, 83	85,	85	1.8
市販試料	1.0	96, 86,	92, 85	87,	89	5.2
市販試料	0.2	113, 108,	111, 106	110,	110	2.5

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)		平均回収率 (%)		RSDr (%)
<u>ホセチル</u>						
市販試料	20	95, 92,	95, 88	92,	92	3.1
市販試料	1.0	90, 80,	90, 78	89,	85	6.9
市販試料	0.2	99, 94,	99, 90	98,	96	4.1
<u>亜リン酸</u>						
市販試料	50	83, 75,	83, 75	76,	78	5.4
市販試料	20	95, 91,	95, 88	92,	92	3.2
市販試料	1.0	95, 83,	92, 79	92,	88	7.8
市販試料	0.2	117, 106,	108, 105	107,	109	4.4

9. 精度管理

「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成 9 年 4 月 1 日付け衛食第 117 号厚生省生活衛生局食品保健課長通知）に基づき、内部精度管理を行った。

管理基準：20 検体を超えるごとに、各 1 検体の無処理試料及びホセチル及び亜リン酸、各 2 mg/kg 添加試料（クオリティーコントロール試料）を分析した。その結果、下表に示すように問題は認められなかった。

又、2014 年 10 月実施の食品衛生精度管理比較調査（一般財団法人食品薬品安全センター）における Z スコアは全て $Z < 2$ であった。

9.1.果肉

成分名	分析日*	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値 (mg/kg)
<u>ホセチル</u>	2015/10/22	山梨	92	<0.2
	2015/10/24	茨城	95	<0.2
	2015/10/29	山梨	92	<0.2
	2015/10/31	茨城	95	<0.2
	2015/11/ 5	山梨	99	<0.2
	2015/11/ 7	茨城	101	<0.2
	2015/11/12	高知	97	<0.2
	2015/11/19	高知	100	<0.2
	2015/11/26	高知	104	<0.2
<u>亜リン酸</u>	2015/10/22	山梨	84	<0.2
	2015/10/24	茨城	90	<0.2
	2015/10/29	山梨	85	<0.2
	2015/10/31	茨城	89	<0.2
	2015/11/ 5	山梨	87	<0.2
	2015/11/ 7	茨城	88	<0.2
	2015/11/12	高知	81	<0.2
	2015/11/19	高知	84	<0.2
	2015/11/26	高知	87	<0.2

回収試料の添加濃度：ホセチル及び亜リン酸 2 mg/kg

*抽出日を記載

9.2.果実

成分名	分析日*	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値 (mg/kg)
<u>ホセチル</u>	2015/10/22	山梨	93	<0.2
	2015/10/24	茨城	91	<0.2
	2015/10/29	山梨	87	<0.2
	2015/10/31	茨城	83	<0.2
	2015/11/ 5	山梨	100	<0.2
	2015/11/ 7	茨城	101	<0.2
	2015/11/12	高知	101	<0.2
	2015/11/19	高知	96	<0.2
	2015/11/26	高知	105	<0.2
<u>亜リン酸</u>	2015/10/22	山梨	86	<0.2
	2015/10/24	茨城	87	<0.2
	2015/10/29	山梨	81	<0.2
	2015/10/31	茨城	78	<0.2
	2015/11/ 5	山梨	87	<0.2
	2015/11/ 7	茨城	91	<0.2
	2015/11/12	高知	86	<0.2
	2015/11/19	高知	81	<0.2
	2015/11/26	高知	88	<0.2

回収試料の添加濃度：ホセチル及び亜リン酸 2 mg/kg

*抽出日を記載

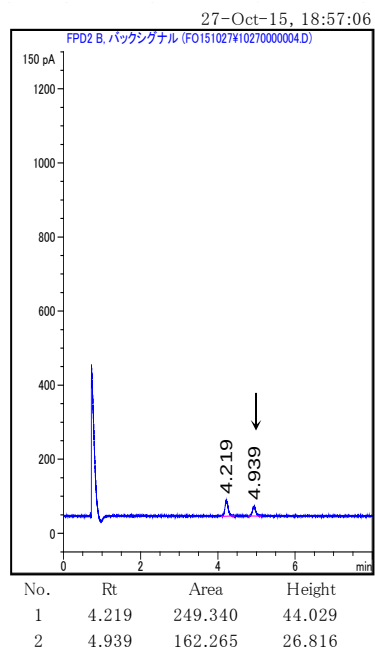
10. 保存安定性確認

試料到着後直ちに分析したため、保存中の安定性確認は実施しなかった。

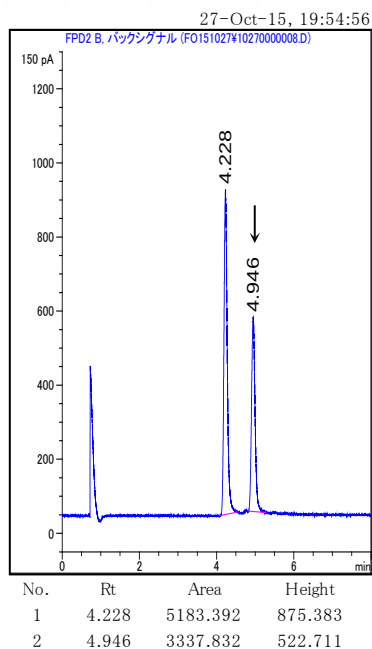
付図-1. ホセチルのクロマトグラム (代表例)

付図-1-1. 果肉

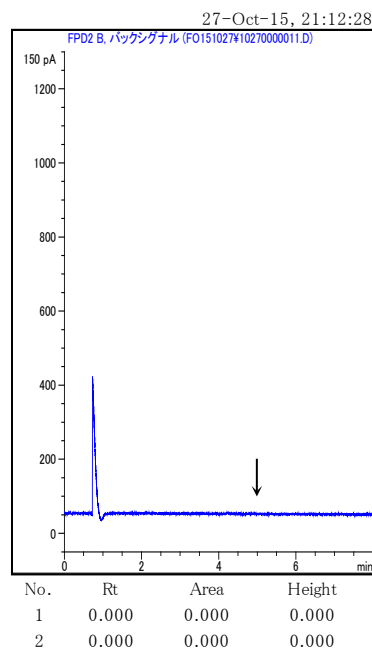
標準品 0.01ng



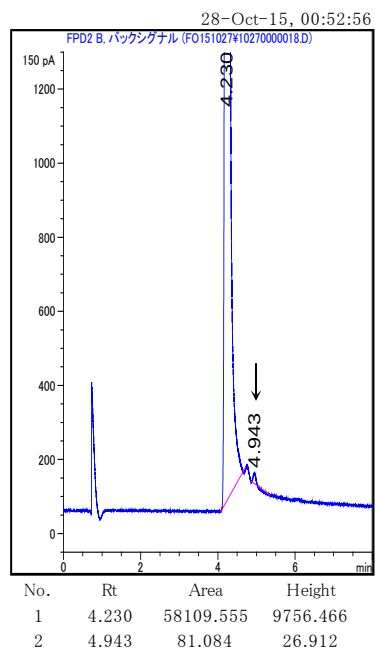
標準品 0.2ng



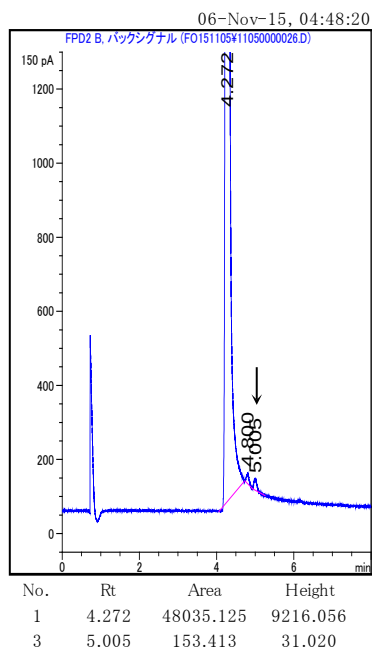
山梨 無処理
10 mL/1 μ L/0.5 g



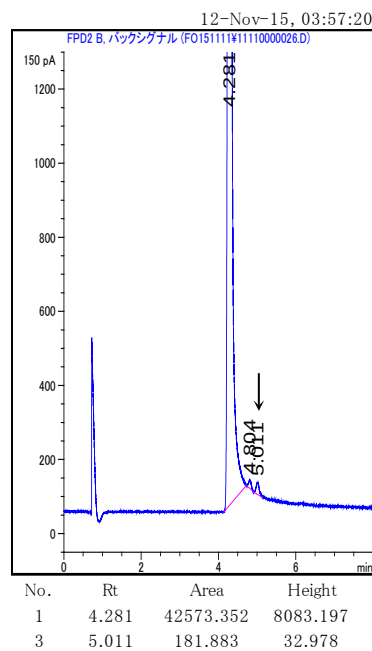
山梨 2 回処理 120 日後
10 mL/1 μ L/0.5 g



山梨 2 回処理 127 日後
10 mL/1 μ L/0.5 g

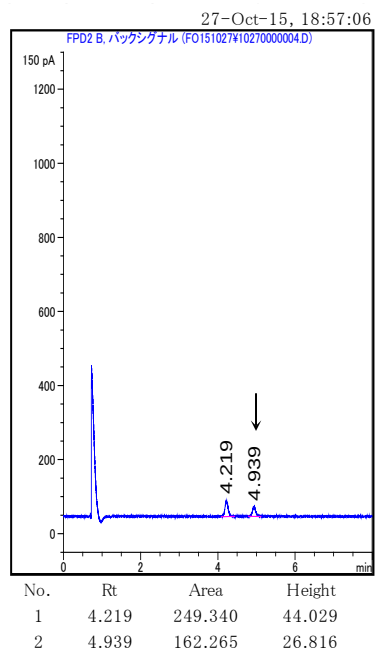


山梨 2 回処理 134 日後
10 mL/1 μ L/0.5 g

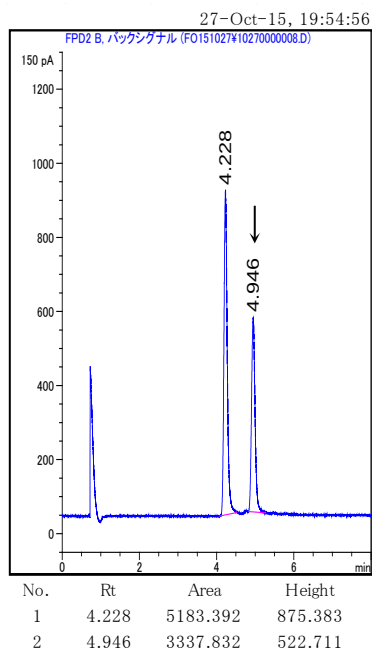


付図-1-2. 果実

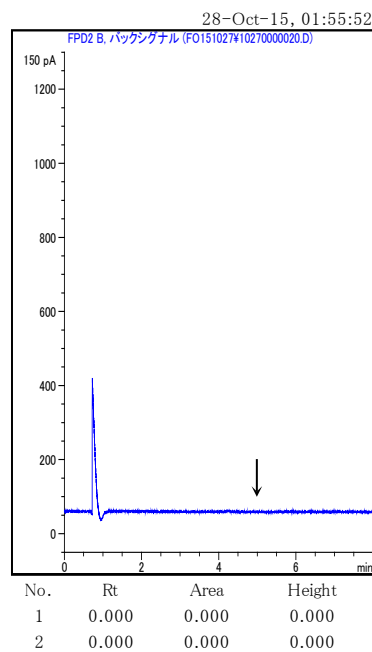
標準品 0.01ng



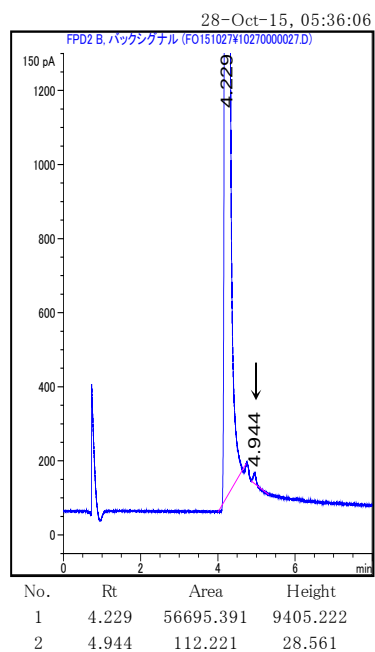
標準品 0.2ng



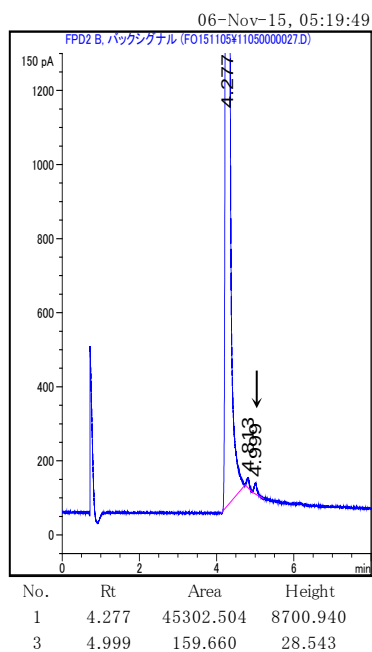
山梨 無処理
10 mL/1 μ L/0.5 g



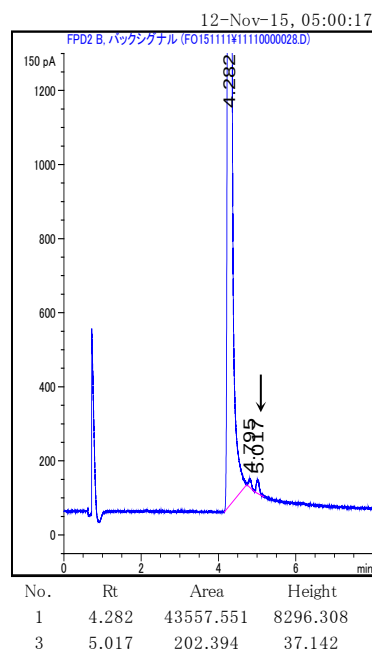
山梨 2 回処理 120 日後
10 mL/1 μ L/0.5 g



山梨 2 回処理 127 日後
10 mL/1 μ L/0.5 g



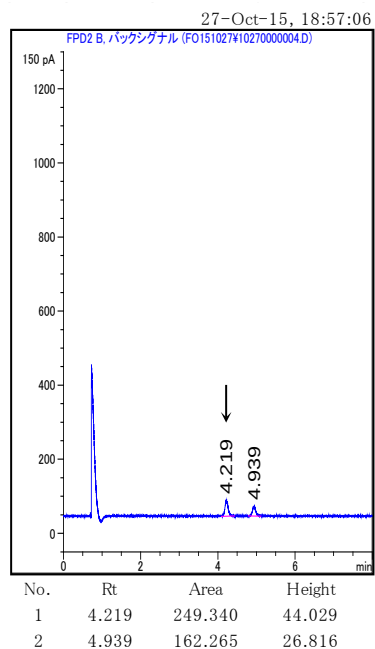
山梨 2 回処理 134 日後
10 mL/1 μ L/0.5 g



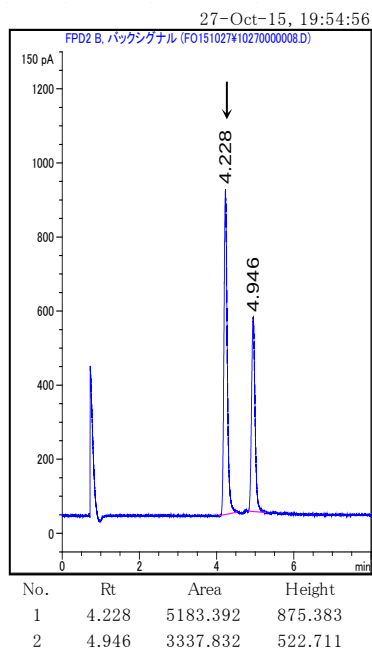
付図-2. 亜リン酸のクロマトグラム (代表例)

付図-2-1. 果肉

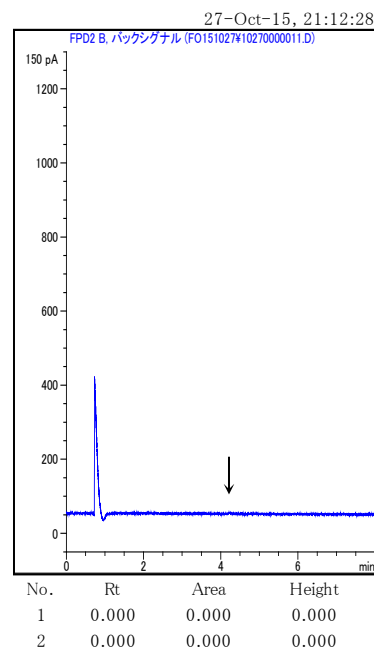
標準品 0.01ng



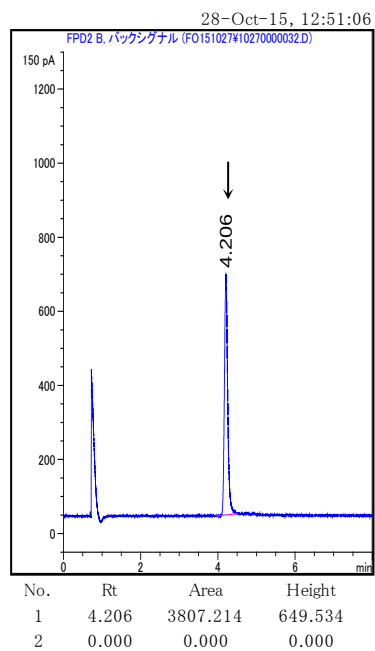
標準品 0.2ng



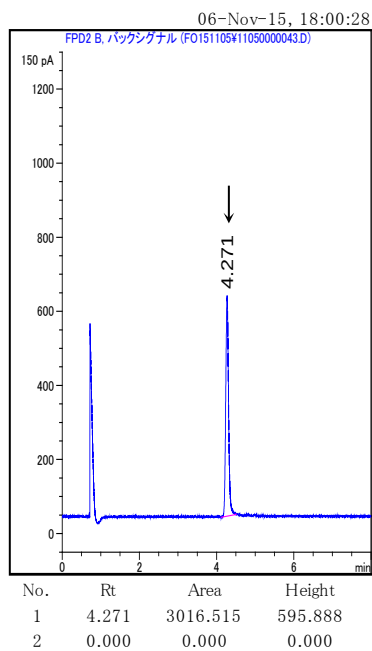
山梨 無処理
10 mL/1 μ L/0.5 g



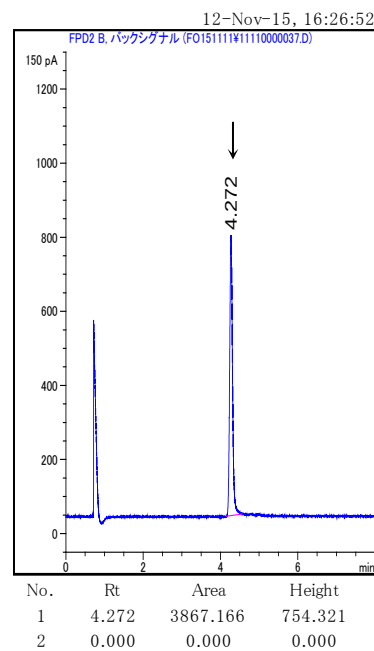
山梨 2 回処理 120 日後
150 mL/1 μ L/0.5 g



山梨 2 回処理 127 日後
150 mL/1 μ L/0.5 g

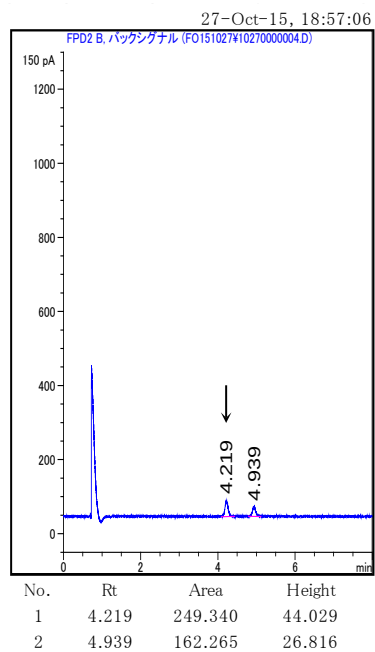


山梨 2 回処理 134 日後
100 mL/1 μ L/0.5 g

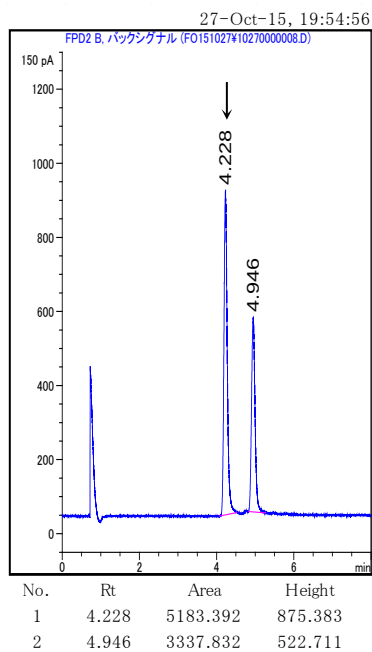


付図-2-2. 果実

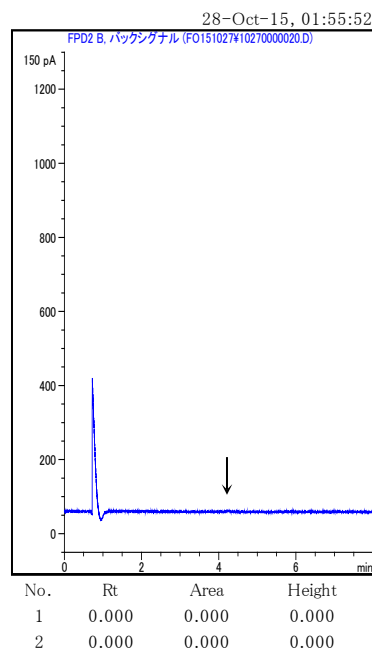
標準品 0.01ng



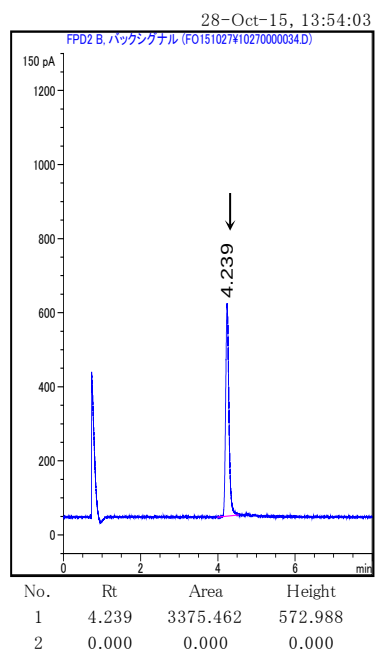
標準品 0.2ng



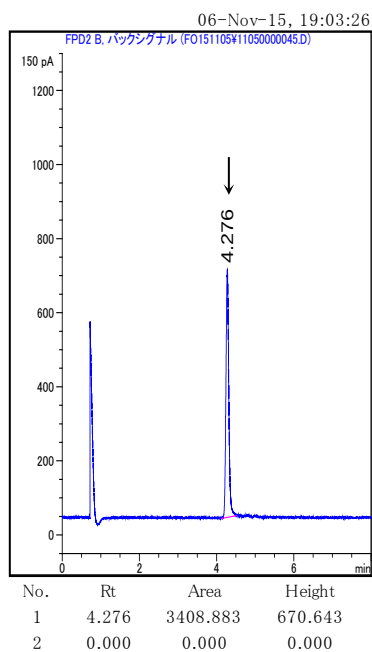
山梨 無処理
10 mL/1 µL/0.5 g



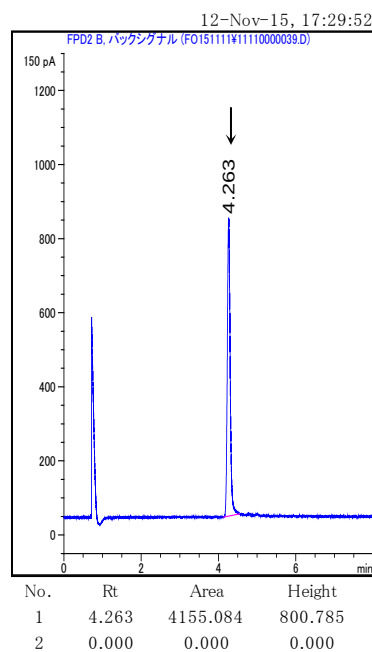
山梨 2 回処理 120 日後
150 mL/1 µL/0.5 g



山梨 2 回処理 127 日後
120 mL/1 µL/0.5 g



山梨 2 回処理 134 日後
100 mL/1 µL/0.5 g



平成27年度農薬登録における作物のグループ化の検討のための試験委託事業
残留分析詳細Ⅱ 試料重量，作物写真

1.試料重量等

試料	処理	経過	平均重量	総平均重量	総重量	総重量の平均	重量比 (%)		果皮の厚さ
	回数	日数	(g/個)	(g/個)	(kg)	(kg)	果肉	果皮	(mm)
茨城	0	—	153	156	5.04	5.14	82	18	2.0
	B	B-1	158		5.22		81	19	2.1
	B	B-2	158		5.22		85	15	2.0
	B	B-3	154		5.07		85	15	2.0
								平均 83:17	平均 2.0
山梨	0	—	107	110	3.22	3.31	80	20	1.9
	B	B-1	117		3.52		81	19	2.0
	B	B-2	109		3.26		80	20	1.9
	B	B-3	107		3.22		82	18	2.0
								平均 81:19	平均 2.0
高知	0	—	86.6	99.3	2.77	3.18	75	25	2.1
	B	B-4	99.7		3.19		76	24	2.0
	B	B-5	106		3.39		77	23	1.9
	B	B-6	105		3.36		78	22	1.9
								平均 76:24	平均 2.0
3 ほ場の総平均重量					3 ほ場の総重量の平均				
122 g/個					3.88 kg				

B：シペルメトリン，カルタップは3回処理

ホセチルは2回処理

B-1 シペルメトリンは7日後，カルタップは30日後，ホセチルは120日後

B-2 シペルメトリンは14日後，カルタップは37日後，ホセチルは127日後

B-3 シペルメトリンは21日後，カルタップは44日後，ホセチルは134日後

B-4 シペルメトリンは7日後，カルタップは29日後，ホセチルは119日後

B-5 シペルメトリンは14日後，カルタップは36日後，ホセチルは126日後

B-6 シペルメトリンは21日後，カルタップは43日後，ホセチルは133日後

2.作物写真

2.1.茨城



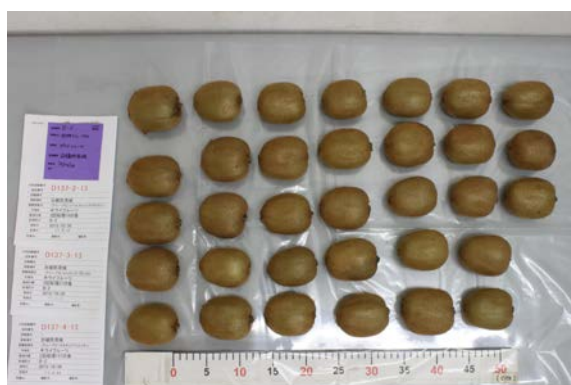
茨城 無処理



茨城 シペルメトリン：処理 7 日後

カルタップ：処理 30 日後

ホセチル：処理 120 日後



茨城 シペルメトリン：処理 14 日後

カルタップ：処理 37 日後

ホセチル：処理 127 日後



茨城 処理 21 日後

カルタップ：処理 44 日後

ホセチル：処理 134 日後

2.2.山梨



山梨 無処理



山梨 シペルメトリン : 処理7日後
カルタップ : 処理30日後
ホセチル : 処理120日後



山梨 シペルメトリン : 処理14日後
カルタップ : 処理37日後
ホセチル : 処理127日後



山梨 シペルメトリン : 処理21日後
カルタップ : 処理44日後
ホセチル : 処理134日後

2.3.高知



高知 無処理



高知 シペルメトリン：処理7日後
カルタップ：処理39日後
ホセチル：処理119日後



高知 シペルメトリン：処理14日後
カルタップ：処理36日後
ホセチル：処理126日後



高知 シペルメトリン：処理21日後
カルタップ：処理43日後
ホセチル：処理133日後