

資料 2 - 1

平成 26 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① プロピネブ

1. 分析対象物質

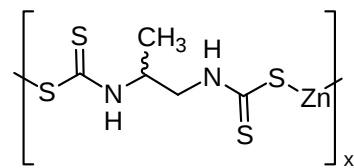
プロピネブ

化学名： polymeric zinc 1,2-propylenebis(dithiocarbamate)

分子式： $(C_5H_8N_2S_4Zn)_x$

分子量： 289.8 (モノマー)

構造式：



性 状： 独特な匂いがわずかにある白色粉末

融 点： 150℃以上で分解

蒸気圧： $< 1.6 \times 10^{-7}$ mPa (20℃)分配係数： $\log P_{ow} = -0.26$ (propylenethiourea, 主代謝物) (20℃)溶解性： 水 < 0.01 g/L (20℃)トルエン, キシレン, ジクロロメタン < 0.1 g/L安定性： 乾燥時安定, 酸性及びアルカリ性溶媒中の水分で分解
半減期 (20℃) 1 日 (pH 4), 1 日 (pH 7), 2-5 日 (pH 9)

出 典： The Pesticide Manual (16th Edition)

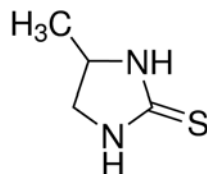
プロピレンチオウレア

化学名： 4-Methyl-2-imidazolidinethione

分子式： $C_4H_8N_2S$

分子量： 116.18

構造式：



出 典： Sigma-Aldrich 標準品試験成績書より抜粋

2. 標準品及び試薬

プロピネブ標準品：純度 70.9% (Dr.Ehrenstorfer GmbH)
二硫化炭素標準溶液：2.0 mg/mL メタノール溶液 (和光純薬工業製)
プロピレンチオウレア標準品：純度 99.9% (Sigma-Aldrich 製)
メタノール：高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業製)
ジクロロメタン：残留農薬試験用 (関東化学製)
エタノール，アセトン，メタノール，ヘキサン，硫酸，塩酸，塩化すず(II)二水和物，
水酸化ナトリウム，アンモニア水，L-システイン塩酸塩：試薬特級 (和光純薬工業製)
フッ化カリウム：特級試薬 (関東化学製)
多孔性ケイソウ土カラム：エキストレール NT20 充填剤 (メルクミリポア製)

3. 装置及び機器

蒸留装置：図-1 参照
化学天秤：島津製作所製 AUW220
上皿天秤：メトラー・トレド製 PB8001-S/FACT
上皿天秤：メトラー・トレド製 MS6001S/02
上皿天秤：エー・アンド・ディ製 EK-1200i
ミキサー：ワーリング製 CB-15T
＜プロピネブ (二硫化炭素) ＞
ガスクロマトグラフ：アジレント・テクノロジー製 6890N
データ処理装置：アジレント・テクノロジー製 Open LAB
＜プロピレンチオウレア＞
液体クロマトグラフ・質量分析計システム (LC-MS)：アジレント・テクノロジー製 6120
データ処理装置：アジレント・テクノロジー製 Open LAB

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＜プロピネブ (二硫化炭素) ＞

検出器：	FPD-S
カラム：	Porapak P 50~80 mesh (Waters 製)， 2 mm，長さ 6 フィート，ガラス管
温度：	カラム温度 120 °C (12 分) 検出器 250 °C 注入口 250 °C
ガス流速：	キャリアガス He 30 mL/min. 水素 75 mL/min. 空気 100 mL/min.
試料注入量：	4 µL
保持時間：	約 2.5 min.

4.2. 液体クロマトグラフ・質量分析計の操作条件<プロピレンチオウレア>

4.2.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム：	Inertsil Ph-3 (ジーエルサイエンス製), 内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 μ m
溶離液：	メタノール/水 (2:98, v/v)
流速：	0.2 mL/min.
カラム温度：	40 $^{\circ}$ C
試料注入量：	1 μ L
保持時間：	約 9.7 min.

4.2.2. 質量分析計

イオン化法：	エレクトロスプレー(ESI), 正イオンモード
乾燥ガス温度：	350 $^{\circ}$ C
乾燥ガス流量：	13L/min.
ネプライザー圧力：	35psi
フラグメンター電圧：	80 V
キャピラリー電圧：	3000 V
採取イオン：	SIM m/z 117.0

5. 検量線の作成

5.1. プロピネブ

市販の二硫化炭素 2.0mg/mL 標準原液 (アンプル封入) 0.5mL を 100mL 容メスフラスコに分取し、エタノールを加えて 10 mg/L の標準溶液を調製した。この溶液をエタノールで希釈して 1 mg/L の標準溶液を調製した。さらにこの溶液をエタノールで希釈して 0.03, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 mg/L の標準溶液を調製した。この 4 μ L 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二硫化炭素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平方根をとって検量線を作成した。

5.2. プロピレンチオウレア

プロピレンチオウレア標準品 20.0 mg (純度換算相当量) を精秤し、200mL 容メスフラスコに移した。メタノールを加えて溶解し、100 mg/L の標準原液を調製した。この原液をメタノール/水 (2:98, v/v) 混液で希釈して 10 mg/L の標準溶液を調製した。さらにこの溶液を同混液で希釈して 0.0025, 0.005, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 mg/L の標準溶液を調製した。この 1 μ L 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プロピレンチオウレア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. 分析法

6.1. 試料の前処理

試料は各々を縦に 8 分割し、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。又、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 組の全量を細切し、プロピネブ分析用試料とした。又、細切試料の一部を取り、採取量の 10% の重量比で L-システイン塩酸塩を加え、ミキサーで均一化したものをプロピレンチオウレア分析用試料とした。果肉分析用試料についても果実と同様に各調製試料を作製した。各分析用試料は 2 組作製し、その 1 組を分析に供した。残りの各分析用試料は密封して冷凍保存（ -20°C 以下）した。

6.2. プロピネブ

6.2.1. 蒸留

装置の第一吸収管に 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 20 mL，第二吸収管に濃硫酸 20mL を入れ、次に第三吸収管にエタノール 5mL を正確に入れてドライアイス-アセトンを用いて冷却した。細切試料 50 g を分解フラスコにはかりとり、塩化すず(II)二水和物 5g を加えて分解蒸留装置にセットした。次にアスピレーターを用いて吸引しながら、沸騰直前まで加熱し、1.6mol/L 塩酸溶液 250mL を吸気孔から静かに加え、マントルヒーター（印加電圧 80V）で分解フラスコを加熱した。沸騰開始後 50 分間加熱分解し、発生した二硫化炭素を蒸留してエタノールに捕集した。

6.2.2. 定量

蒸留終了後、第三吸収管を取り外し、密栓して室温に戻し測定溶液とした。測定溶液は必要に応じてエタノールで希釈した。この溶液を前記条件のガスクロマトグラフに注入し、ピーク面積の平方根を求め、検量線より二硫化炭素の重量を求め、換算係数 1.90* を乗じ、試料中のプロピネブ残留濃度を算出した。

*換算係数 1.90（プロピネブ分子量 289.8／二硫化炭素 2 分子量 152.2）

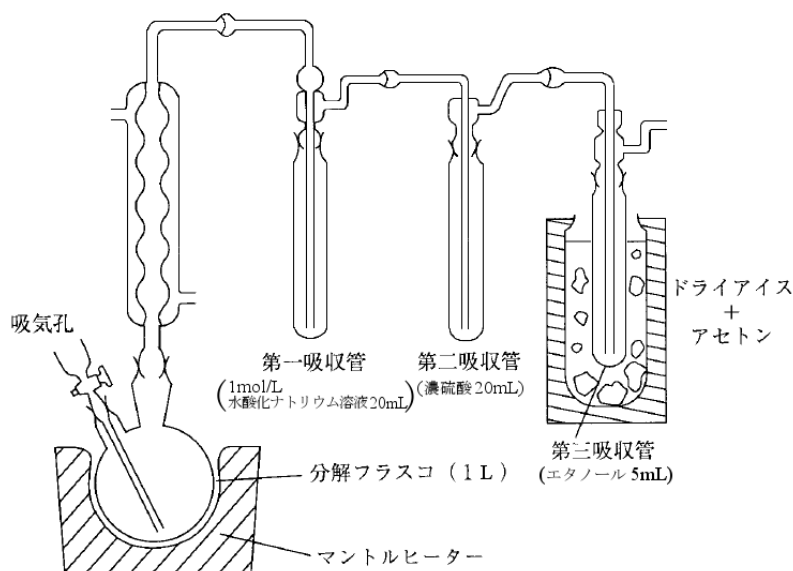


図-1 蒸留装置

6.3. プロピレンチオウレア

6.3.1. 抽出

均一化した試料 22 g (試料 20 g 相当量) を分液ロートに量りとり、フッ化カリウム 15 g 及びメタノール/水 (75/25, v/v) 混液 100 mL を加えて 30 分間振とう抽出した。抽出物をろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し、残渣を同混液 50 mL で 2 回洗浄し、同様にろ過した。ろ液を合わせ同混液で 250 mL に定容し、その 50 mL (試料 4g 相当量) を分取し、40℃以下の水浴中で約 10 mL まで減圧濃縮した。

6.3.2. ヘキサン洗浄

前項の濃縮液を水 20mL で分液ロートに移し、ヘキサン 50mL を加え 5 分間振とうした。静置分離後、水層を 40℃以下の水浴中で約 10 mL まで減圧濃縮し、濃縮液にアンモニア水 1 mL を加えた後、水を加えて約 20 mL とした。

6.3.3. 多孔性ケイソウ土カラムによる精製

エキストレルート NT20 充填剤 1 包を乾式法でクロマト管*に充填し、前項の濃縮液をクロマト管に移した。10 分間放置後、ジクロロメタン 150 mL を流速 5~10 mL/分で流下し、溶出液を取り 40℃以下の水浴中で約 2mL まで減圧濃縮後、窒素気流下で溶媒を留去した。

* 内径 1.5 cm, 長さ 30cm, ガラス製コック付き

6.3.4. 定量

残留物を適量のメタノール/水 (2/98, v/v) 混液に溶解した。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測定し、検量線よりプロピレンチオウレアの重量を求め、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)

7.1. プロピネブ

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)
0.2	50	5	4	0.005

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)
0.12	50	5	4	0.003

*二硫化炭素としての値

7.2. プロピレンチオウレア

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)
0.005	4	8	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)
0.0025	4	8	1	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、市販品*の果肉及び果実を用いて、定量限界相当（プロピネブ 0.009 mg/kg, プロピレンチオウレア 0.01 mg/kg), 0.25 mg 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、試料（市販品）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 2013 年 6 月 11 日に購入した茨城県産すいか

8.1. 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
<u>プロピネブ</u>								
市販品	5	107	105	103	102	100	103	2.6
市販品	0.25	103	94	94	91	91	95	5.2
市販品	0.009	100	97	92	91	87	93	5.5
<u>プロピレンチオウレア</u>								
市販品	5	91	91	91	89	84	89	3.4
市販品	0.25	94	93	93	90	87	91	3.2
市販品	0.01	90	89	88	82	81	86	4.9

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
<u>プロピネブ</u>								
市販品	5	107	104	104	104	102	104	1.7
市販品	0.25	106	96	95	93	91	96	6.0
市販品	0.009	118	112	104	103	97	107	7.7
<u>プロピレンチオウレア</u>								
市販品	5	90	90	90	89	88	89	1.0
市販品	0.25	97	90	90	89	84	90	5.2
市販品	0.01	74	73	71	71	69	72	2.7

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プロピネブ 0.09 mg/kg, プロピレンチオウレア 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、2013 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)
<u>プロピネブ</u>			
2014/7/16	茨城	100	<0.005
2014/7/18	茨城	90	<0.005
2014/7/22	茨城	104	<0.005
2014/6/28	高知	102	<0.005
2014/7/2	高知	92	<0.005
2014/7/4	高知	103	<0.005
2014/7/9	高知	90	<0.005
2014/11/19	宮崎	100	<0.005
2014/11/21	宮崎	100	<0.005
2014/11/25	宮崎	98	<0.005
<u>プロピレンチオウレア</u>			
2014/7/16	茨城	92	<0.01
2014/7/18	茨城	86	<0.01
2014/7/22	茨城	88	<0.01
2014/6/28	高知	87	<0.01
2014/7/2	高知	84	<0.01
2014/7/4	高知	96	<0.01
2014/7/9	高知	94	<0.01
2014/11/19	宮崎	96	<0.01
2014/11/21	宮崎	95	<0.01
2014/11/25	宮崎	96	<0.01

回収試料の添加濃度：プロピネブ 0.09 mg/kg, プロピレンチオウレア 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)
<u>プロピネブ</u>			
2014/7/16	茨城	104	<0.005
2014/7/18	茨城	102	<0.005
2014/7/22	茨城	106	<0.005
2014/6/28	高知	101	<0.005
2014/7/2	高知	89	<0.005
2014/7/4	高知	100	<0.005
2014/7/9	高知	92	<0.005
2014/11/19	宮崎	105	<0.005
2014/11/21	宮崎	99	<0.005
2014/11/25	宮崎	96	<0.005
<u>プロピレンチオウレア</u>			
2014/7/16	茨城	94	<0.01
2014/7/18	茨城	93	<0.01
2014/7/22	茨城	85	<0.01
2014/6/28	高知	87	<0.01
2014/7/2	高知	89	<0.01
2014/7/4	高知	83	<0.01
2014/7/9	高知	94	<0.01
2014/11/19	宮崎	98	<0.01
2014/11/21	宮崎	96	<0.01
2014/11/25	宮崎	93	<0.01

回収試料の添加濃度：プロピネブ 0.09 mg/kg, プロピレンチオウレア 0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性試験

試料到着後直ちに分析を行ったため、保存安定性試験は実施しなかった。

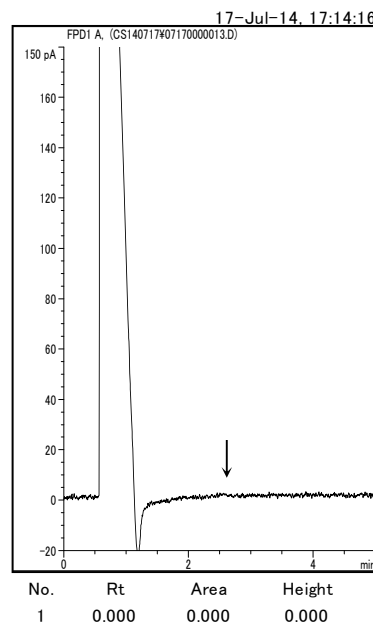
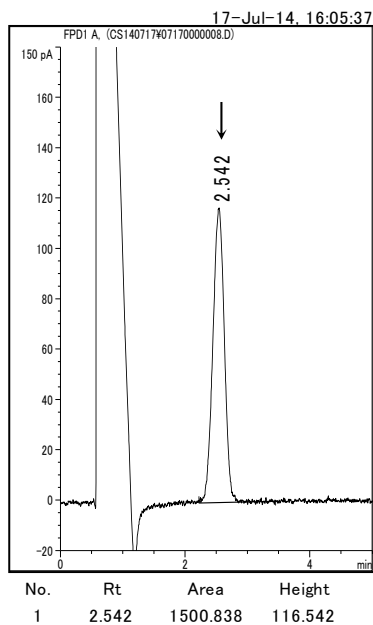
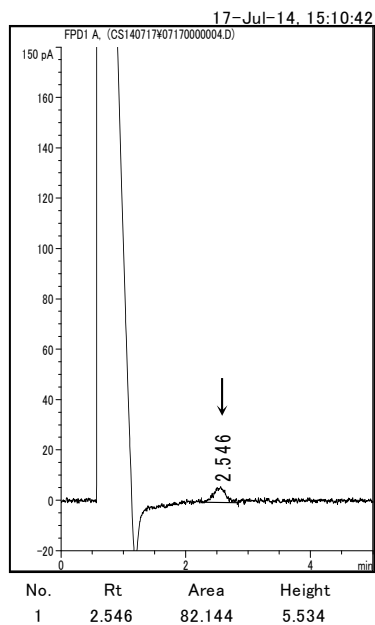
付図-1. 二硫化炭素のクロマトグラム (代表例)

付図-1-1. 果肉

標準品 0.2ng

標準品 1.0ng

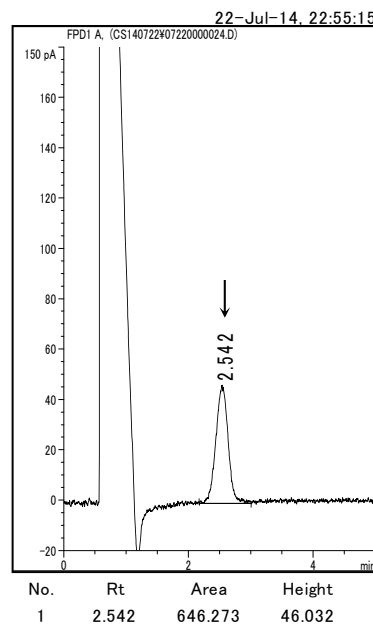
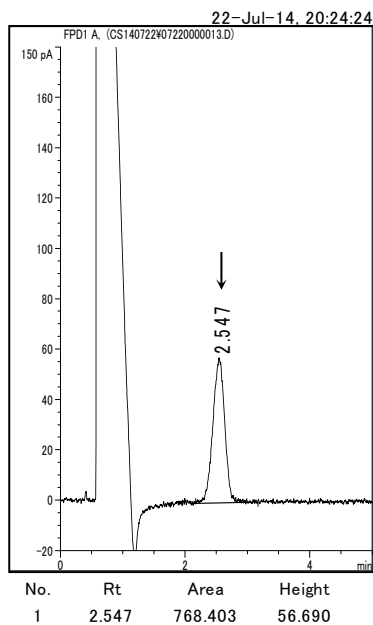
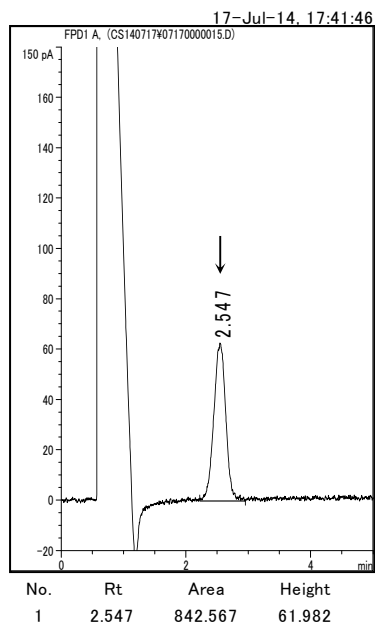
茨城 無処理
5mL/4 μ L/50g



茨城 4 回処理 1 日後
15mL/4 μ L/50g

茨城 4 回処理 3 日後
5mL/4 μ L/50g

茨城 4 回処理 7 日後
10mL/4 μ L/50g

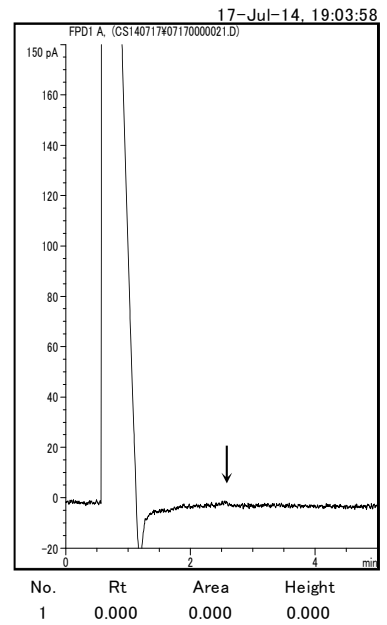
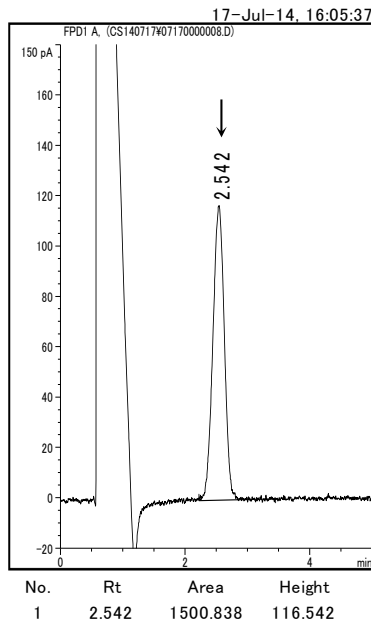
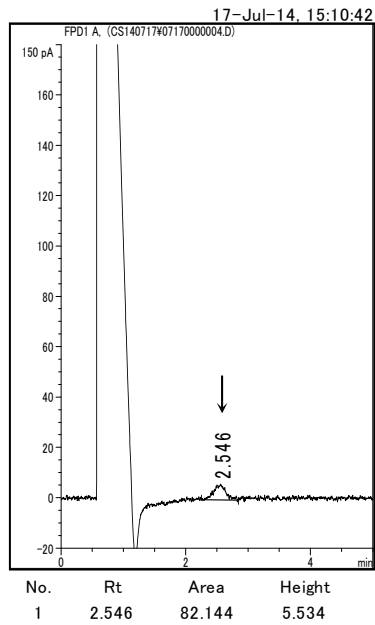


付図-1-2. 果実

標準品 0.2ng

標準品 1.0ng

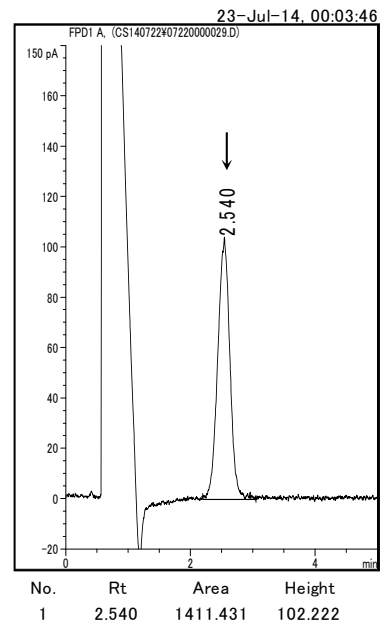
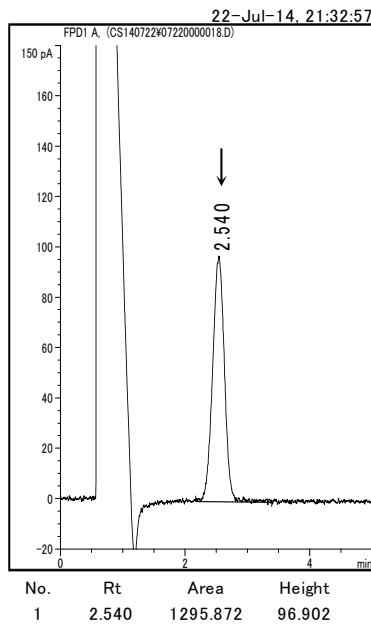
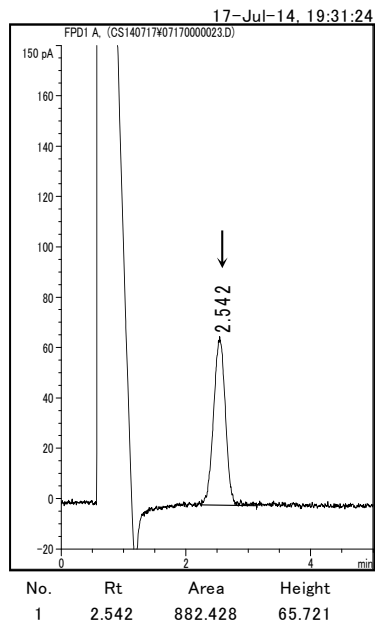
茨城 無処理
5mL/4μL/50g



茨城 4回処理 1日後
70mL/4μL/50g

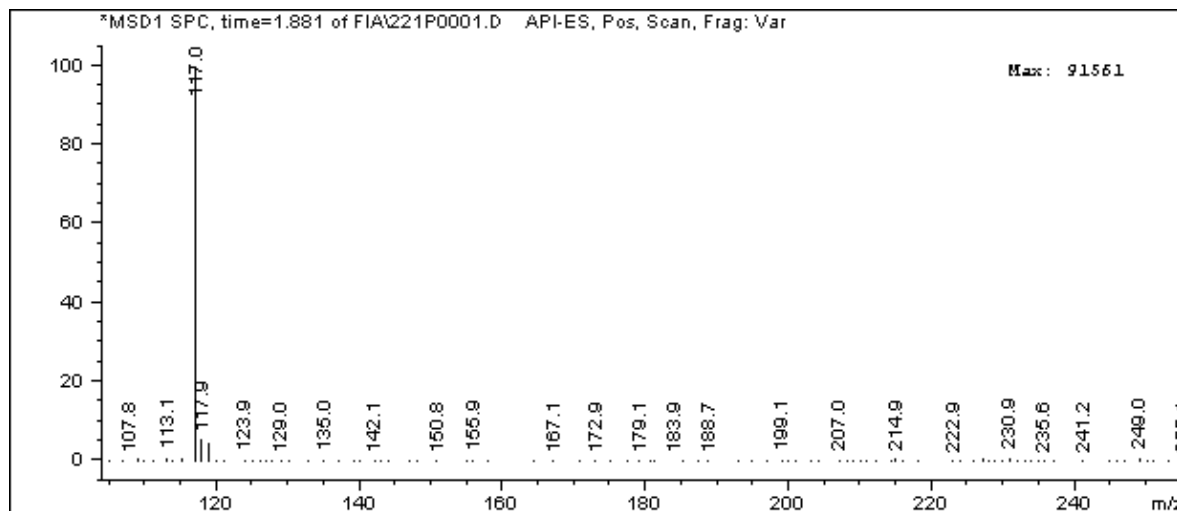
茨城 4回処理 3日後
50mL/4μL/50g

茨城 4回処理 7日後
30mL/4μL/50g



付図-2. マススペクトル

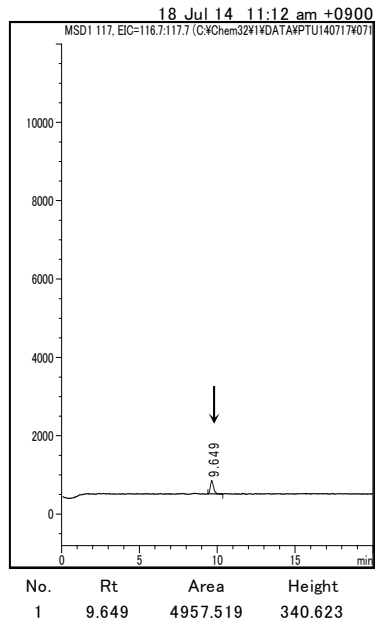
プロピレンチオウレアのマススペクトル一例 (正イオンモード)



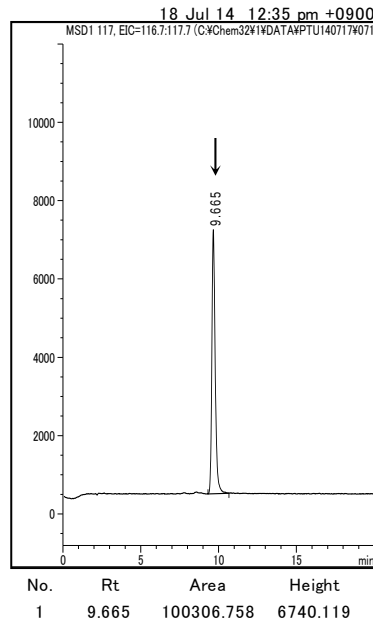
付図-3. プロピレンチオウレアのクロマトグラム (代表例)

付図-3-1. 果肉

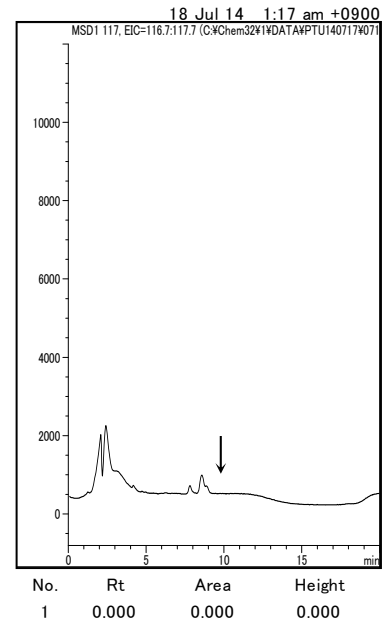
標準品 0.005ng



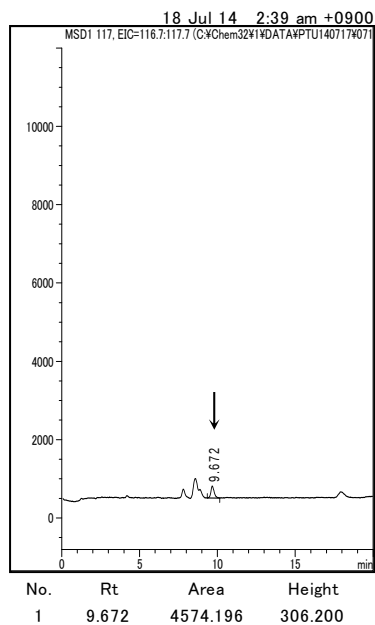
標準品 0.1ng



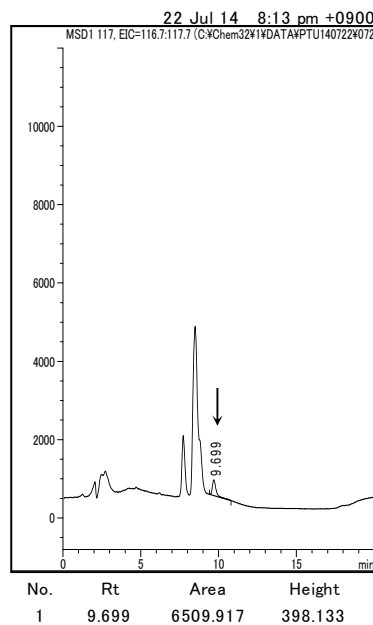
茨城 無処理
8mL/1μL/4g



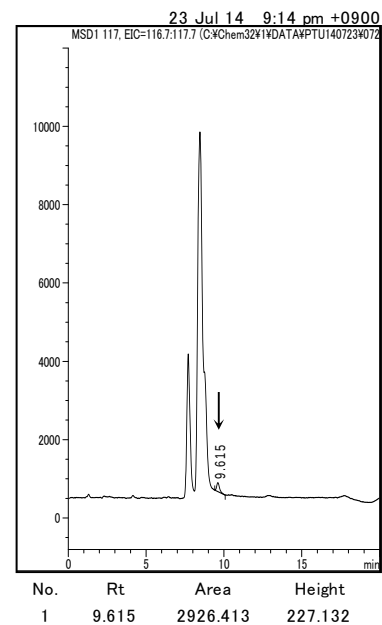
茨城 4 回処理 1 日後
8mL/1μL/4g



茨城 4 回処理 3 日後
8mL/1μL/4g

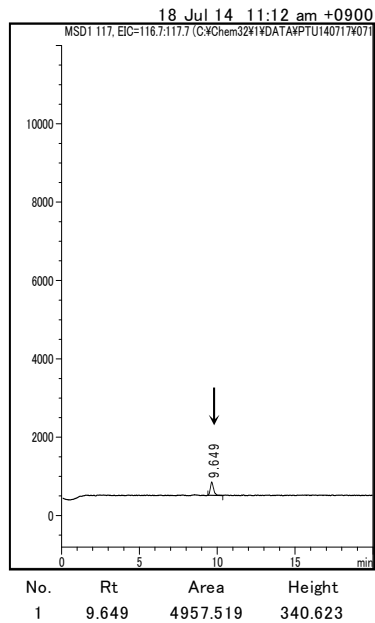


茨城 4 回処理 7 日後
8mL/1μL/4g

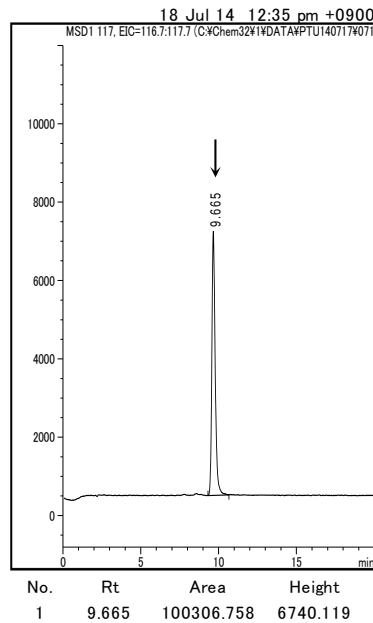


付図-3-2. 果実

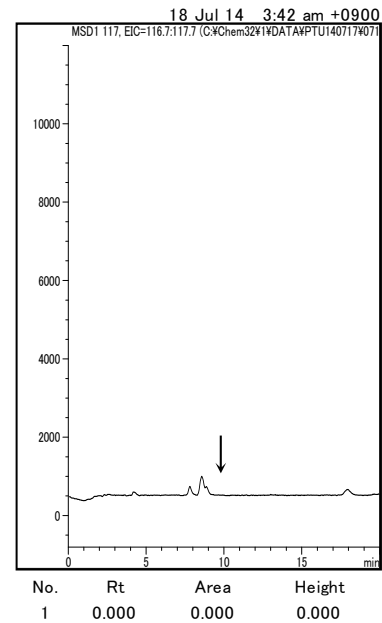
標準品 0.005ng



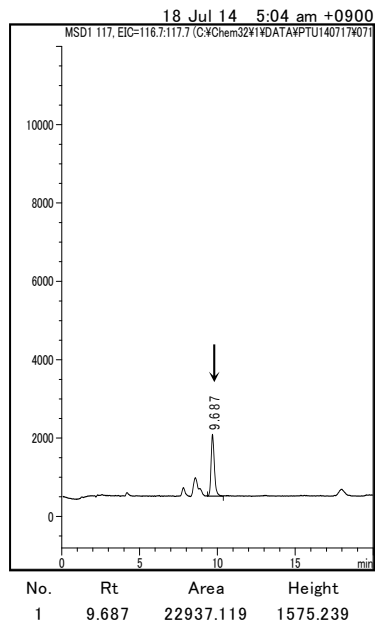
標準品 0.1ng



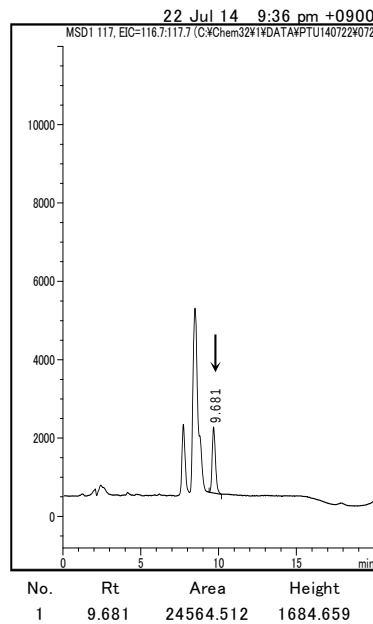
茨城 無処理
8mL/1μL/4g



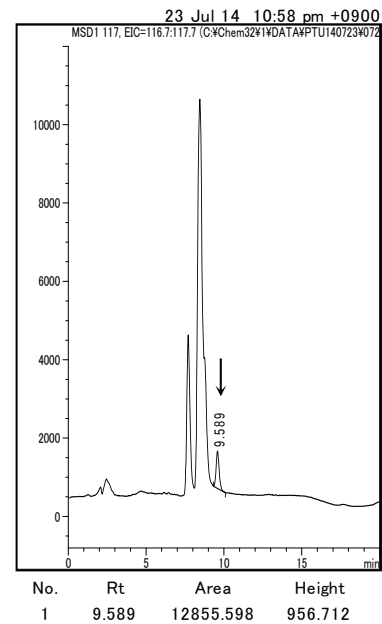
茨城 4回処理 1日後
8mL/1μL/4g



茨城 4回処理 3日後
8mL/1μL/4g



茨城 4回処理 7日後
8mL/1μL/4g



平成 26 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② **BPMC**

1. 分析対象物質

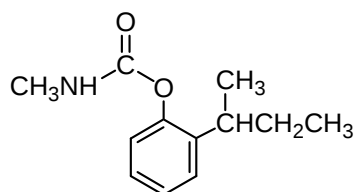
BPMC (フェノブカルブ)

化学名 : 2-sec-butylphenyl methylcarbamate

分子式 : $C_{12}H_{17}NO_2$

分子量 : 207.3

構造式 :



性 状 : 無色結晶

融 点 : 31.4℃

蒸気圧 : 9.9 mPa (20℃)

分配係数 : $\log Pow = 2.67$ (25℃)

溶解性 : 水 420 mg/L (20℃) , 610 mg/L (30℃)

アセトン 930, *n*-ヘキサン 74, トルエン 880, ジクロロメタン 890
酢酸 890 (以上 g/L, 25℃)

安定性 : 通常の保存条件で安定, 150℃まで熱に安定

強アルカリ性で加水分解

半減期 7.8 日 (pH9, 25 °C)

出 典 : The Pesticide Manual (16th Edition)

2. 標準品及び試薬

フェノブカルブ標準品 : 純度 97.0 % (Sigma-Aldrich 製)

アセトン : 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 : 試薬特級 (和光純薬工業製)

ENVI-Carb/ LC-NH₂/ LC-SI 3 層ミニカラム

: ENVI-Carb/ LC-NH₂/ LC-SI, 500mg/400mg/600mg/20mL
(Sigma-Aldrich 製)

3. 装置及び機器

化学天秤 : 島津製作所製 AUW220

上皿天秤 : メトラー・トレド製 PB8001-S/FACT

上皿天秤 : メトラー・トレド製 MS6001S/02

上皿天秤 : エー・アンド・ディ製 GF-2000

ミキサー：ワーリング製 CB-15T

ガスクロマトグラフ：アジレント・テクノロジー製 7890A

データ処理装置：アジレント・テクノロジー製 Chem Station

4. ガスクロマトグラフの操作条件の操作条件

検出器：NPD
カラム：HP-35 (ヒューレット・パッカー製),
内径 0.53 mm, 長さ 15m, 膜厚 1.0 μ m
温度：カラム温度 160 $^{\circ}$ C (15 分)
検出器 300 $^{\circ}$ C
注入口 280 $^{\circ}$ C
ガス流速：キャリアガス He 6.0 mL/min.
水素 3 mL/min.
空気 60 mL/min.
試料注入量：1 μ L
保持時間：約 3.9 min.

5. 検量線の作成

フェノブカルブ標準品 20.0 mg (純度換算相当量) を精秤し, 100mL 容メスフラスコに移した。アセトンを加えて溶解して 200 mg/L の標準原液を調製した。この原液をアセトンで希釈して 10 mg/L の標準溶液を調製した。さらにこの溶液をアセトンで希釈して 0.025, 0.05, 0.25, 0.5, 0.75, 1 mg/L の標準溶液を調製した。この 1 μ L 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フェノブカルブ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. 分析法

6.1. 試料の前処理

試料は各々を縦に 8 分割し, 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。又, 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° C 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 を分液ロートにはかりとり, アセトン 100 mL を加えて 30 分間振とう抽出した。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 回洗浄し, 同様にろ過した。ろ液を合わせ, 40° C 以下の水浴中で減圧濃縮し, アセトンを留去した。

6.3. ヘキサン転溶

前項の濃縮液に 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 80mL 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 5mL まで減圧濃縮した。

6.4. ENVI-Carb/ LC-NH₂/ LC-SI 3 層ミニカラムによる精製

ENVI-Carb/ LC-NH₂/ LC-SI 3 層ミニカラムにヘキサン 10 mL を流下して前処理した。前項の濃縮液を 3 層ミニカラムに移した。さらにヘキサン 10 mL を流下し、これらの流出液を捨てた。次にアセトン/ヘキサン (10:90, v/v) 混液 20 mL を流下し、溶出液を取り、40℃以下の水浴中で約 2mL まで減圧濃縮し、窒素気流下で溶媒を留去した。

6.5. 定量

残留物を適量のアセトンに溶解した。この溶液を前記条件のガスクロマトグラフに注入してピーク高さを測定し、検量線よりフェノブカルブの重量を求め、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)
0.05	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)
0.025	20	4	1	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、宮崎試料の果肉無処理試料*及び果実無処理試料*を用いて、定量限界相当 (0.01 mg/kg), 0.25 mg/kg 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、無処理試料は 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。

*平成 25 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の試料を使用

8.1. 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
<u>フェノブカルブ</u>								
宮崎	5	90	90	90	89	89	90	0.6
宮崎	0.25	97	95	95	94	91	94	2.3
宮崎	0.01	116	104	102	102	99	105	6.3

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)		回収率 (%)				平均回収率 (%)	RSDr
<u>フェノブカルブ</u>								
宮崎	5	89	87	86	85	83	86	2.6
宮崎	0.25	93	92	91	90	89	91	1.7
宮崎	0.01	96	93	92	91	89	92	2.8

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。

また、2013 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)
2014/9/29	茨城	104	<0.01
2014/10/7	茨城	97	<0.01
2014/9/29	高知	107	<0.01
2014/10/7	高知	96	<0.01
2014/11/25	宮崎	106	<0.01
2014/12/11	宮崎	98	<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)
2014/9/29	茨城	102	<0.01
2014/10/7	茨城	93	<0.01
2014/9/29	高知	105	<0.01
2014/10/7	高知	96	<0.01
2014/11/25	宮崎	92	<0.01
2014/12/11	宮崎	102	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性試験

均一化した各無処理試料にフェノブカルブを添加し、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。保存安定性試験の結果を示す。

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	83 (14/7/16 - 14/10/7)	95	94
高知	0.5	102 (14/6/27 - 14/10/7)	93	92
宮崎	0.5	22 (14/11/19 - 14/12/11)	99	95

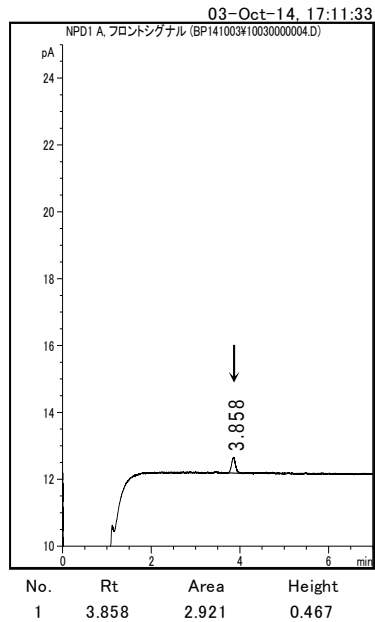
10.2. 果実

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	83 (14/7/16 - 14/10/7)	93	93
高知	0.5	102 (14/6/27 - 14/10/7)	95	94
宮崎	0.5	22 (14/11/19 - 14/12/11)	96	92

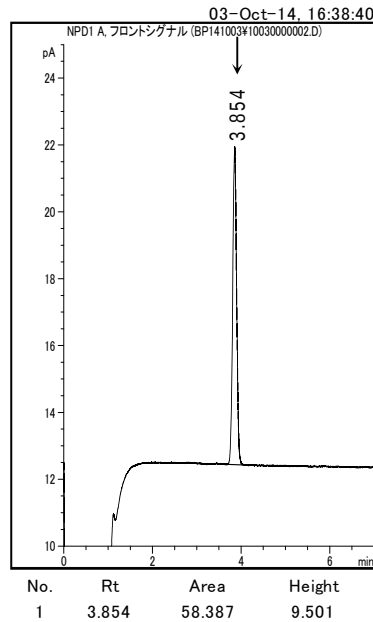
付図-1. フェノブカルブのクロマトグラム (代表例)

付図-1-1. 果肉

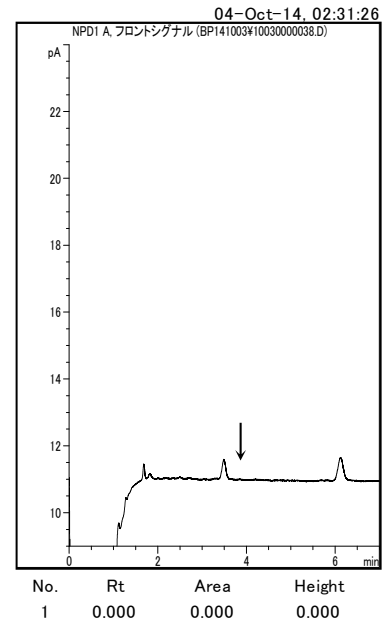
標準品 0.05ng



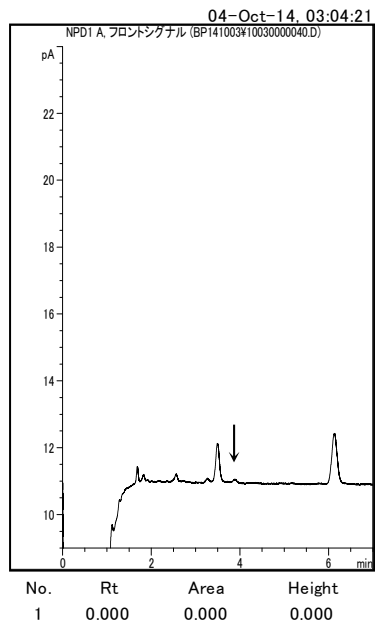
標準品 1.0ng



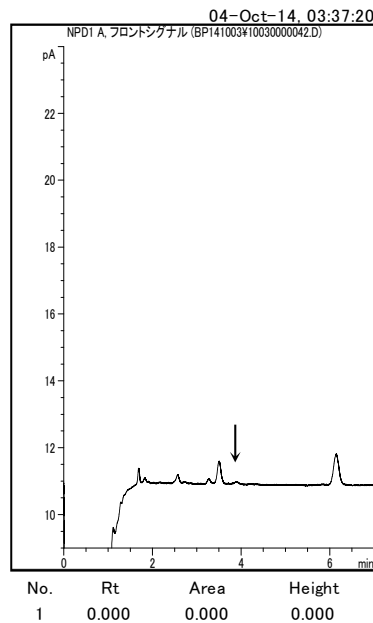
高知 無処理
4mL/1μL/20g



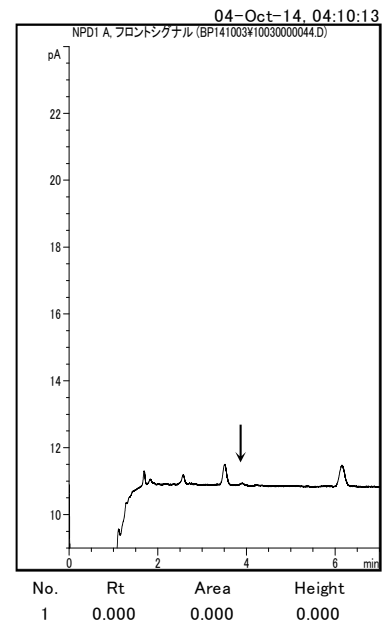
高知 3 回処理 1 日後
4mL/1μL/20g



高知 3 回処理 3 日後
4mL/1μL/20g



高知 3 回処理 8 日後
4mL/1μL/20g

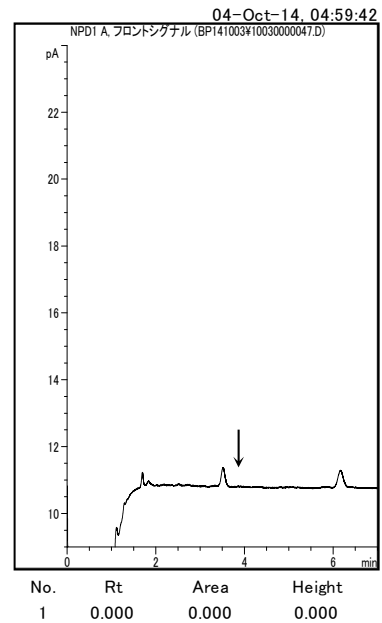
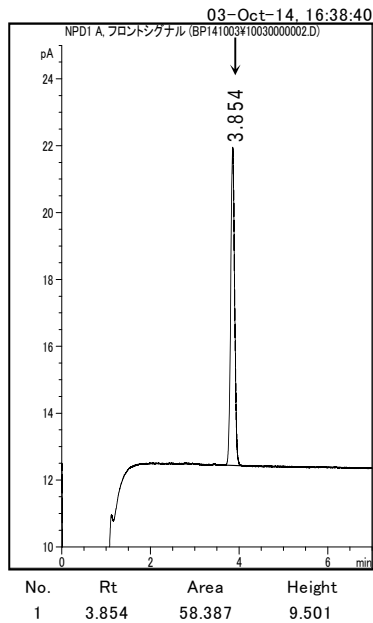
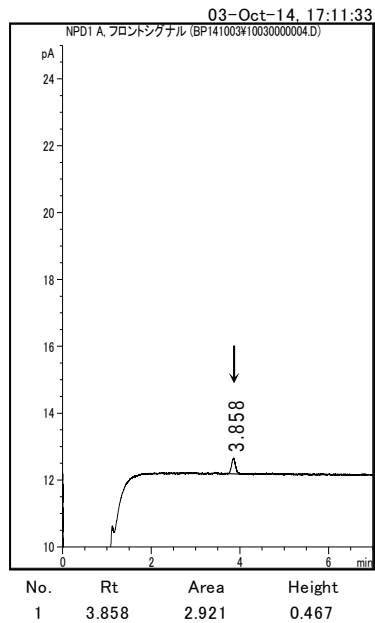


付図-1-2. 果実

標準品 0.05ng

標準品 1.0ng

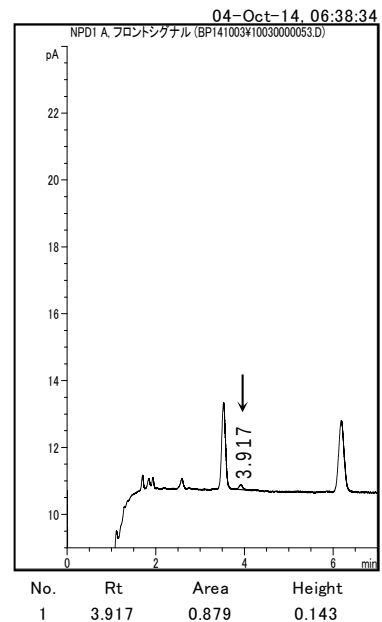
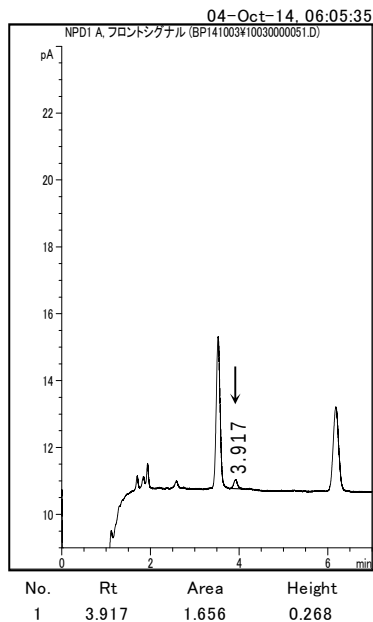
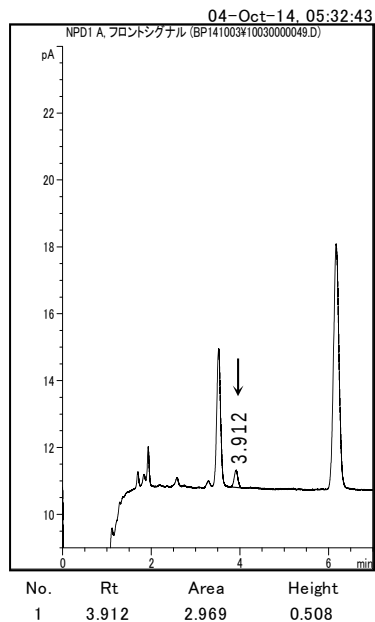
高知 無処理
4mL/1 μ L/20g



高知 3回処理 1日後
4mL/1 μ L/20g

高知 3回処理 3日後
4mL/1 μ L/20g

高知 3回処理 8日後
4mL/1 μ L/20g



平成 26 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③ クロチアニジン

1. 分析対象物質

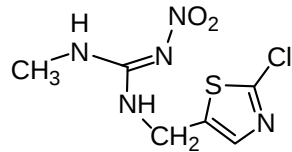
クロチアニジン

化学名： (E)-1-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidine

分子式： $C_6H_8ClN_5O_2S$

分子量： 249.7

構造式：



性 状： 無色無臭粉末

融 点： 176.8℃

蒸気圧： 3.8×10^{-8} mPa (20℃) (EU Rev Rep.)
 1.3×10^{-7} mPa (25℃) (25℃, EEC A4)

分配係数： log Pow = 0.7 (25℃)

溶解性： 水 0.304 (pH4), 0.340 (pH10) (以上 g/L, 20℃)
ヘプタン <0.00104, キシレン 0.0128, ジクロロメタン 1.32,
メタノール 6.26, オクタノール 0.938, アセトン 15.2, 酢酸 2.03
(以上 g/L, 25℃)

安定性： pH5 から 7 (50℃) の酸性で安定
半減期 1401 日 (pH9, 20 °C) (EU Rev Rep.)
水中光分解半減期 3.3h (pH7, 25℃) (EU Rev Rep.)

出 典： The Pesticide Manual (16th Edition)

2. 標準品及び試薬

クロチアニジン標準品：純度 99.6 % (和光純薬工業製)

アセトニトリル：高速液体クロマトグラフィー用 (関東化学製)

アセトン, ヘキサン, 酢酸エチル, メタノール, ギ酸, 塩化ナトリウム

無水硫酸ナトリウム：試薬特級 (和光純薬工業製)

陽イオン交換ミニカラム：Bond Elute JR-SCX, 1000mg (アジレント製)

グラファイトカーボンミニカラム：InertSep Slim GC, 400mg (ジーエルサイエンス製)

3. 装置及び機器

化学天秤：島津製作所製 AUW220

上皿天秤：メトラー・トレド製 PB8001-S/FACT

上皿天秤：メトラー・トレド製 MS6001S/02

上皿天秤：エー・アンド・ディ製 GF-2000

ミキサー：ワーリング製 CB-15T

液体クロマトグラフ・質量分析計システム (LC-MS)：アジレント・テクノロジー製 6120

データ処理装置：アジレント・テクノロジー製 Open LAB

4. 液体クロマトグラフ・質量分析計の操作条件

4.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム：Inertsil ODS-3 (ジエールサイエンス製)，
内径 2.1 mm，長さ 100 mm，粒径 4 μ m
溶離液：0.1%ギ酸溶液/アセトニトリル (75:25, v/v)
流速：0.2 mL/min.
カラム温度：40 $^{\circ}$ C
試料注入量：2 μ L
保持時間：約 4.1 min.

4.2. 質量分析計

イオン化法：エレクトロスプレー(ESI)，正イオンモード
乾燥ガス温度：350 $^{\circ}$ C
乾燥ガス流量：12L/min.
ネプライザー圧力：35psi
フラグメンター電圧：60 V
キャピラリー電圧：3000 V
採取イオン：SIM m/z 250.0

5. 検量線の作成

クロチアニジン標準品 20.0 mg (純度換算相当量) を精秤し，100mL 容メスフラスコに移した。アセトニトリルを加えて溶解して 200 mg/L の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 の標準溶液を調製した。さらにこの標準溶液をアセトニトリル/水 (50:50, v/v) 混液で希釈して 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 mg/L の標準溶液を調製した。この 2 μ L 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クロチアニ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とって検量線を作成した。

6. 分析法

6.1. 試料の前処理

試料は各々を縦に 8 分割し，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。又，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°C 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 を分液ロートにはかりとり、アセトン 100 mL を加えて 30 分間振とう抽出した。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 回洗浄し、同様にろ過した。ろ液を合わせ、 40°C 以下の水浴中で減圧濃縮し、アセトンを留去した。

6.3. ヘキサン洗浄及び酢酸エチル転溶

前項の濃縮液に 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、水層を分取し、さらにヘキサン 80 mL を加え、前記操作をくり返した。水層に酢酸エチル 100mL を加え 5 分間振とうし、静置分離後、酢酸エチル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。水層に酢酸エチル 100mL を加え、前記操作をくり返した後、全ての酢酸エチル層を合わせ、 40°C 以下の水浴中で約 5mL まで減圧濃縮し、酢酸エチルで 25mL に定容した。

6.4. 陽イオン交換ミニカラム及びグラファイトカーボンミニカラムの

連結カラムによる精製

陽イオン交換ミニカラムにメタノール 5 mL 及び酢酸エチル 10 mL を流下して前処理した。グラファイトカーボンミニカラムにメタノール 10 mL を流下して前処理した。前項の定容液 5mL（試料 4 g 相当量）を陽イオン交換ミニカラムに移して流下した。さらに酢酸エチル 10 mL を流下した後、アセトン 5 mL を流下し、これらの流出液を捨てた。次に、グラファイトカーボンミニカラムを陽イオン交換ミニカラムの下に連結し、メタノール 20 mL を流下し、溶出液を取り 40°C 以下の水浴中で約 2mL まで減圧濃縮し、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/水（50:50, v/v）混液に溶解した。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、ピーク高さを測定し、検量線よりクロチアニジンの重量を求め、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)
0.02	4	4	2	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)
0.01	4	4	2	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、宮崎試料の果肉無処理試料*及び果実無処理試料*を用いて、定量限界相当 (0.01 mg/kg)、0.25 mg/kg 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、無処理試料は 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。

*平成 25 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の試料を使用

8.1. 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
<u>クロチアニジン</u>								
宮崎	5	86	85	85	85	84	85	0.8
宮崎	0.25	88	88	88	87	87	88	0.6
宮崎	0.01	81	78	77	75	72	77	4.4

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
<u>クロチアニジン</u>								
宮崎	5	89	89	89	88	87	88	1.0
宮崎	0.25	90	90	89	88	88	89	1.1
宮崎	0.01	78	75	75	72	72	74	3.4

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 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。

また、2013 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)
2014/9/29	茨城	92	<0.01
2014/10/7	茨城	97	<0.01
2014/9/29	高知	90	<0.01
2014/10/7	高知	89	<0.01
2014/11/25	宮崎	98	<0.01
2014/12/11	宮崎	107	<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)
2014/9/29	茨城	91	<0.01
2014/10/7	茨城	84	<0.01
2014/9/29	高知	90	<0.01
2014/10/7	高知	75	<0.01
2014/11/25	宮崎	95	<0.01
2014/12/11	宮崎	96	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性試験

均一化した各無処理試料にクロチアニジンを添加し、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。保存安定性試験の結果を示す。

10.1. 果肉

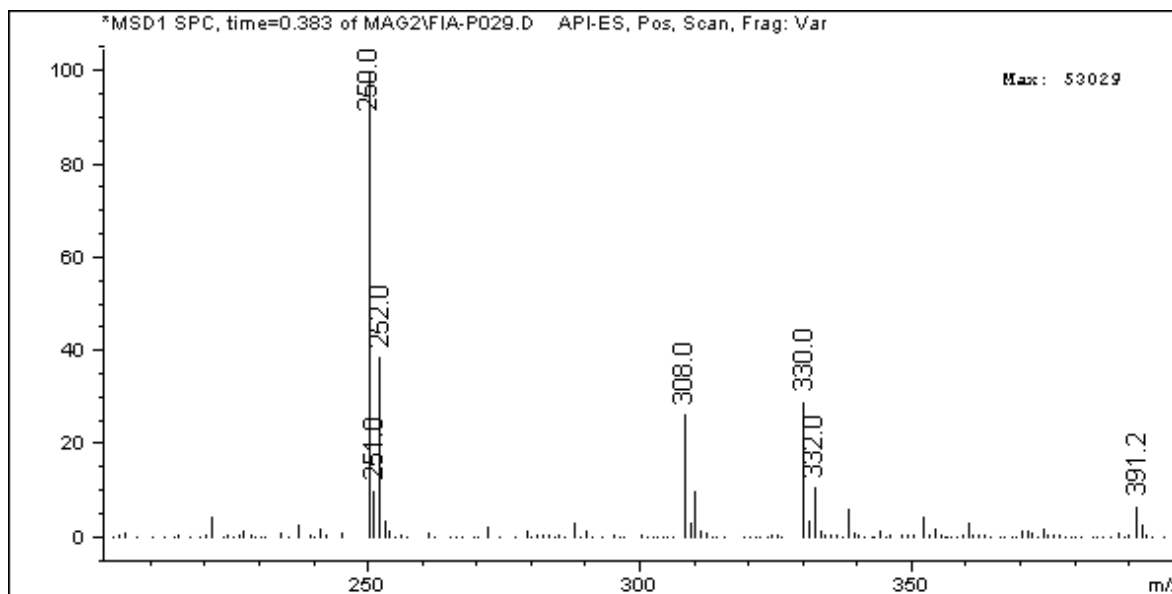
圃場名	添加濃度 (mg/kg)	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均回収率 (%)
茨城	0.5	83 (14/7/16 - 14/10/7)	89	87
高知	0.5	102 (14/6/27 - 14/10/7)	84	83
宮崎	0.5	22 (14/11/19 - 14/12/11)	106	97

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	83 (14/7/16 - 14/10/7)	86	83
高知	0.5	102 (14/6/27 - 14/10/7)	88	87
宮崎	0.5	22 (14/11/19 - 14/12/11)	96	94

付図-1. マススペクトル

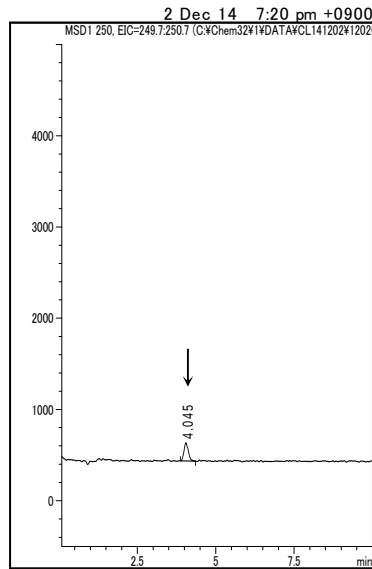
クロチアニジンのマススペクトルの一例 (正イオンモード)



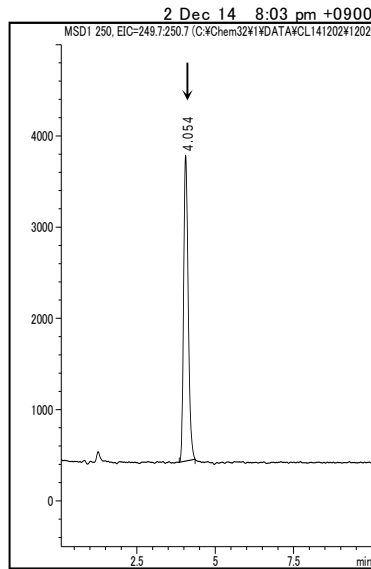
付図-2. クロチアニジンのクロマトグラム (代表例)

付図-2-1. 果肉

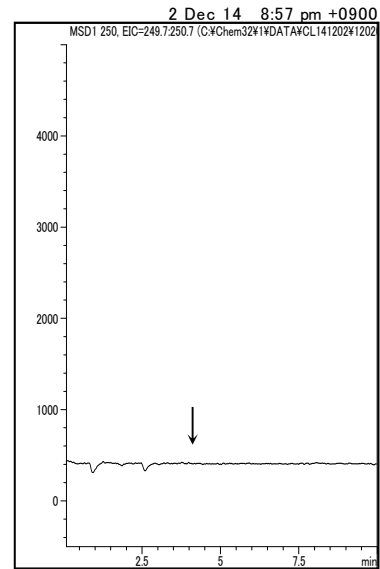
標準品 0.02ng



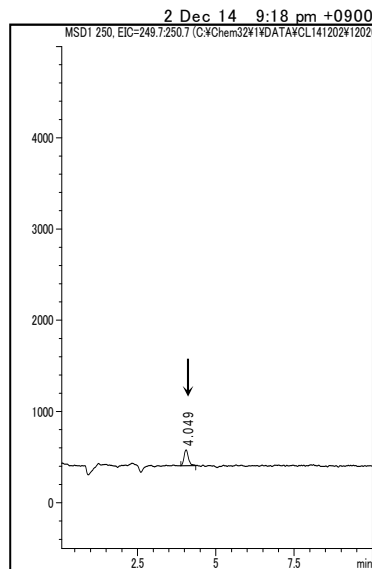
標準品 0.4ng



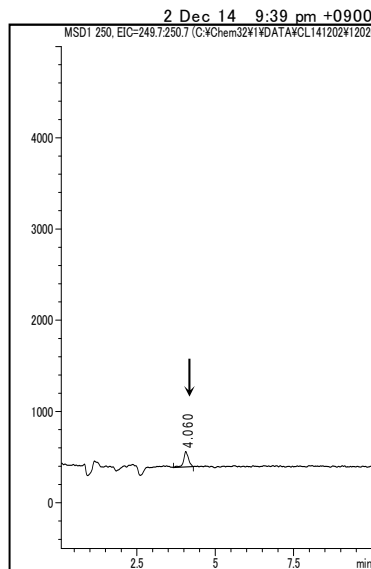
宮崎 無処理
4mL/2μL/4g



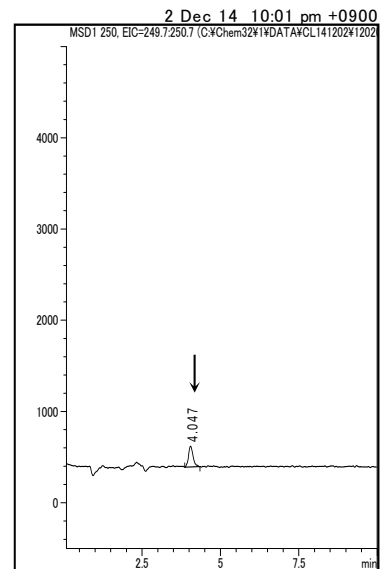
宮崎 3回処理 1日後
4mL/2μL/4g



宮崎 3回処理 3日後
4mL/2μL/4g

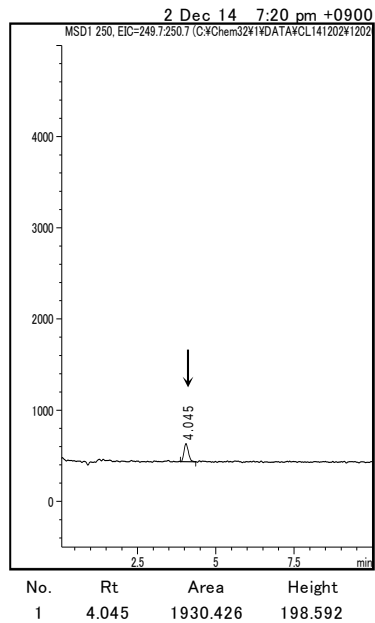


宮崎 3回処理 7日後
4mL/2μL/4g

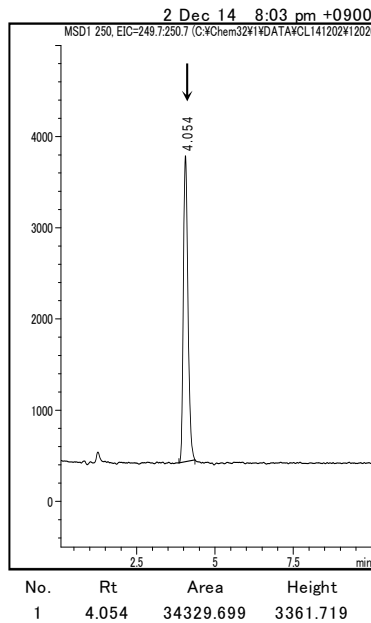


付図-2-2. 果実

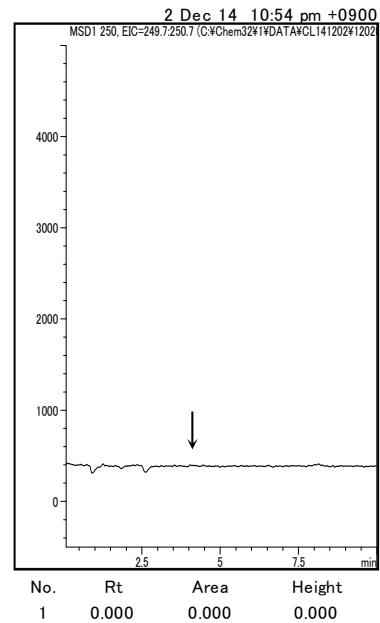
標準品 0.02ng



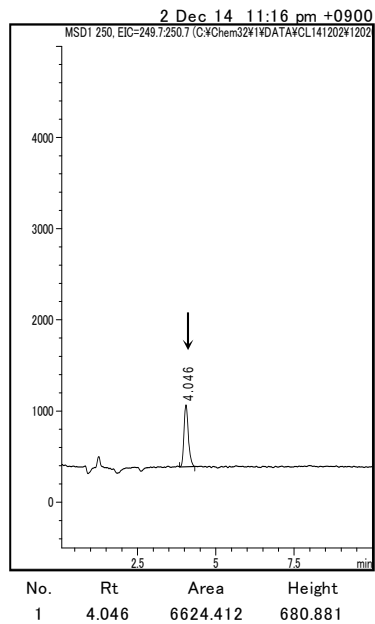
標準品 0.4ng



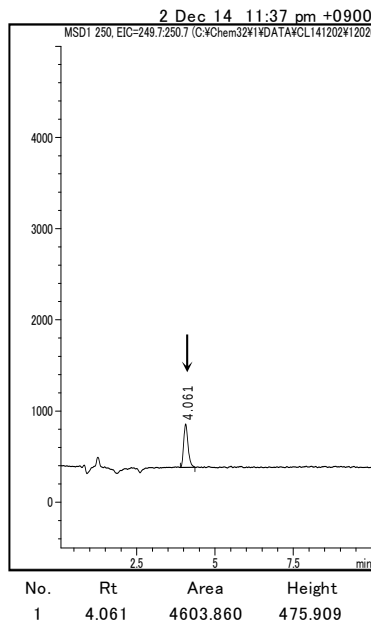
宮崎 無処理
4mL/2μL/4g



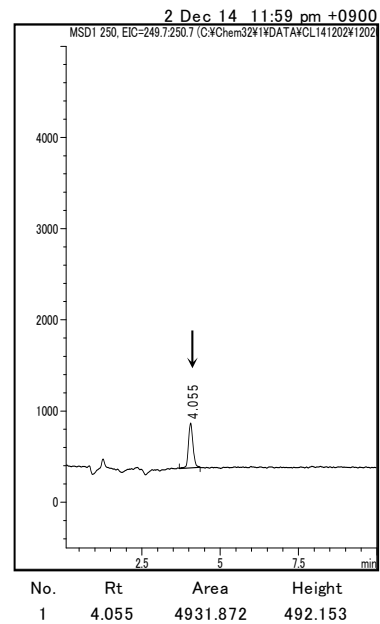
宮崎 3回処理 1日後
4mL/2μL/4g



宮崎 3回処理 3日後
4mL/2μL/4g



宮崎 3回処理 7日後
4mL/2μL/4g



平成 26 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④ 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	(kg/個)	(kg/個)	(kg)	(kg)	果肉	果皮	(mm)
茨城	0	—	1.73	1.83	20.7	12.2	87	13	4.2
	A	1	1.66		8.32		88	12	3.4
	A	3	1.95		9.76		88	12	4.3
	A	7	1.97		9.87		88	12	4.0
							平均 88:12		平均 4.0
高知	0	—	1.75	2.63	26.3	18.3	85	15	4.5
	A	1	2.76		13.8		87	13	5.1
	A	3	2.72		13.6		88	12	4.1
	A	8	3.27		19.6		88	12	4.6
							平均 87:13		平均 4.6
宮崎	0	—	1.42	1.41	25.6	12.7	84	16	4.4
	A	1	1.42		8.49		83	17	4.7
	A	3	1.42		8.53		84	16	4.5
	A	7	1.38		8.28		85	15	4.3
							平均 84:16		平均 4.5
3ほ場の総平均重量					3ほ場の総重量の平均				
1.96 kg/個					14.4 kg				

A: プロピネブは4回処理

BPMC(フェノブカルブ), クロチアニジンは3回処理

注) 高知 7日後の試料は, 5個のうち2個が割れていたため, 分析試料として用いず, 8日後試料を分析試料とした。

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. 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 8 日後

2.3. 宮崎



宮崎 無処理



宮崎 処理 1 日後



宮崎 処理 3 日後



宮崎 処理 7 日後

資料 2 - 2

平成 26 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① MEP・PAP

1. 分析対象物質

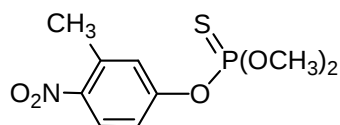
MEP (フェニトロチオン)

化学名：O,O-dimethyl O-4-nitro-m-tolyl phosphorothioate

分子式：C₉H₁₂NO₅PS

分子量：277.2

構造式：



性 状：かすかに独特な匂いがある黄褐色の液体

融 点：0.3℃

蒸気圧：1.57 mPa (25℃)

分配係数：log P_{OW} = 3.43 (20℃)

溶解性：水 19 mg/L (20℃)

アルコール類，エステル類，ケトン類，芳香族炭化水素類及び塩素化炭化水素類に可溶

ヘキサン 25，イソプロパノール 146 (以上 g/L, 20℃)

安定性：通常の条件下での加水分解に対して安定

半減期 62 日 (pH 4.5), 57 日 (pH 7), 18 日 (pH 9) (39℃)

出 典：The Pesticide Manual (16th Edition)

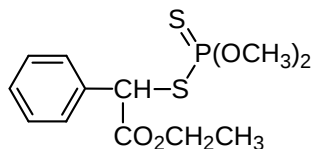
PAP (フェントエート)

化学名：S-α-ethoxycarbonylbenzyl O,O-dimethyl phosphorodithioate

分子式：C₁₂H₁₇O₄PS₂

分子量：320.4

構造式：



性 状：無色結晶

融 点：17-18℃

蒸気圧：5.3 mPa (40℃)

分配係数：log P_{OW} = 3.69

溶解性： 水 10 mg/L (25℃)
メタノール，エタノール，アセトン，ヘキサン，キシレン，ベンゼン
二硫化炭素，ジクロロメタン，アセトニトリル及びテトラヒドロフラン
に可溶
n-ヘキサン 116，ケロシン 340 (以上 g/L, 25℃)
安定性： 180℃で分解，中性から酸性条件下で安定
出典： The Pesticide Manual (16th Edition)

2. 標準品及び試薬

フェニトロチオン標準品：純度 98.0% (Dr.Ehrenstorfer GmbH)
フェントエート標準溶液：純度 98.0% (Dr.Ehrenstorfer GmbH)
トルエン，アセトン：残留農薬試験用 (和光純薬工業製)
アセトン，アセトニトリル，ヘキサン，塩化ナトリウム，
無水硫酸ナトリウム：試薬特級 (和光純薬工業製)
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

化学天秤：島津製作所製 AUW220
上皿天秤：メトラー・トレド製 PB8001-S/FACT
上皿天秤：メトラー・トレド製 MS6001S/02
上皿天秤：エー・アンド・ディ製 GF-2000
ミキサー：ワーリング製 CB-15T
ガスクロマトグラフ：アジレント・テクノロジー製 7890A
データ処理装置：アジレント・テクノロジー製 Open LAB

4. ガスクロマトグラフの操作条件

検出器： FPD-P
カラム： Rtx-5 Amine (Restek 製),
内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.0 µm
温度： 温度 210 °C (7.6 分) – 120°C/min. – 270 °C (10 分)
検出器 250 °C
注入口 280 °C
ガス流速： キャリアガス He 7.0 mL/min.
水素 75 mL/min.
空気 100 mL/min.
試料注入量： 2 µL
保持時間： 約 4.2 min. (MEP)
約 6.0 min. (PAP)

5. 検量線の作成

MEP 及び PAP 標準品 20.0 mg (各純度換算相当量) を精秤し、各々 100 mL 容メスフラスコに移した。アセトンを加えて溶解して 200 mg/L の標準原液を調製した。この原液をアセトンで希釈して 10 mg/L の標準溶液を調製した。さらにこの標準溶液を等量ずつ混合し、アセトンで希釈して 0.4 mg/L の混合標準溶液を調製した。この溶液をアセトンで希釈して 0.01, 0.02, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mg/L の混合標準溶液を調製した。この 2 μ L 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 MEP 及び PAP 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各検量線を作成した。

6. 分析操作

6.1. 試料の前処理

試料は各々を縦に 4 分割し、対角の 2 つを取り合わせた。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。又、果実、果肉及び果皮の各部位の全重量を測定した。

各分析用試料をミキサーで均一化し、調製試料を 4 組作製した。各調製試料は、それぞれ密封して冷凍保存 (-20°C 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 を分液ロートに量りとり、アセトン 100 mL を加えて 30 分間振とう抽出した。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 50 mL で 2 回洗浄し、同様にろ過した。ろ液を合わせアセトンで 250 mL に定容した。

6.3. ヘキサン転溶

前項の定容液から 100 mL (試料 8g 相当量) を分取し、 40°C 以下の水浴中で減圧濃縮し、アセトンを留去した。濃縮液に 10% 塩化ナトリウム溶液 80 mL 及びヘキサン 80 mL を加えて 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、ヘキサン層を合わせ 40°C 以下の水浴中で約 2 mL まで減圧濃縮後、通風で乾固した。残留物はトルエン/アセトニトリル (25:75, v/v) 混液 5 mL に溶解した。

6.4. GC/SAX/PSA 3 層ミニカラムによる精製

GC/SAX/PSA 3 層ミニカラムにトルエン/アセトニトリル (25:75, v/v) 混液 10 mL を流下し前処理した。前項の溶解液を 3 層ミニカラムに移して流下した。さらに同混液 20 mL を流下し、全溶出液を取り、 40°C 以下の水浴中で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流下で溶媒を留去した。

6.5. 定量

残留物を適量のアセトンに溶解した。この溶液を前記条件のガスクロマトグラフに注入してピーク高さを測定し、検量線より MEP 及び PAP の重量を求め、試料中の各残留濃度を算出した。

7. 定量限界値 (LOQ) 及び検出限界値 (LOD)

MEP, PAP

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)
0.04	8	4	2	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)
0.02	8	4	2	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、宮崎試料の果肉無処理試料*及び果実無処理試料*を用いて、定量限界相当 (0.01mg/kg)、0.25mg/kg 及び 5mg/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、無処理試料は 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。

*平成 25 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の試料を使用

8.1 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)		回収率 (%)			平均回収率 (%)		RSDr
MEP								
宮崎	5	101	100	98	98	98	99	1.4
宮崎	0.25	108	105	104	103	101	104	2.5
宮崎	0.01	118	117	115	115	113	116	1.7
PAP								
宮崎	5	94	93	92	91	91	92	1.4
宮崎	0.25	100	97	97	96	94	97	2.2
宮崎	0.01	110	107	106	105	105	107	1.9

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
MEP								
宮崎	5	101	101	101	101	98	100	1.3
宮崎	0.25	108	107	106	103	102	105	2.5
宮崎	0.01	117	115	115	112	111	114	2.1
PAP								
宮崎	5	93	93	93	92	88	92	2.4
宮崎	0.25	98	95	94	93	91	94	2.8
宮崎	0.01	99	98	96	96	91	96	3.2

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 0.1mg/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。

また、2013 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)
MEP			
2014/8/19	茨城	102	<0.01
2014/9/5	茨城	98	<0.01
2014/8/19	高知	104	<0.01
2014/9/5	高知	99	<0.01
2014/12/3	宮崎	93	<0.01
2014/12/12	宮崎	102	<0.01
PAP			
2014/8/19	茨城	101	<0.01
2014/9/5	茨城	97	<0.01
2014/8/19	高知	103	<0.01
2014/9/5	高知	95	<0.01
2014/12/3	宮崎	88	<0.01
2014/12/12	宮崎	105	<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)
<u>MEP</u>			
2014/8/19	茨城	106	<0.01
2014/9/5	茨城	97	<0.01
2014/8/19	高知	103	<0.01
2014/9/5	高知	102	<0.01
2014/12/3	宮崎	93	<0.01
2014/12/12	宮崎	101	<0.01
<u>PAP</u>			
2014/8/19	茨城	94	<0.01
2014/9/5	茨城	95	<0.01
2014/8/19	高知	108	<0.01
2014/9/5	高知	95	<0.01
2014/12/3	宮崎	94	<0.01
2014/12/12	宮崎	119	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性試験

均一化した各無処理試料に MEP 及び PAP 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 (%)
MEP	茨城	0.5	51 (14/7/16 - 14/9/5)	100	99
	高知	0.5	70 (14/6/27 - 14/9/5)	99	98
	宮崎	0.5	23 (14/11/19 - 14/12/12)	98	97
PAP	茨城	0.5	51 (14/7/16 - 14/9/5)	100	99
	高知	0.5	70 (14/6/27 - 14/9/5)	99	98
	宮崎	0.5	23 (14/11/19 - 14/12/12)	100	97

10.2. 果実

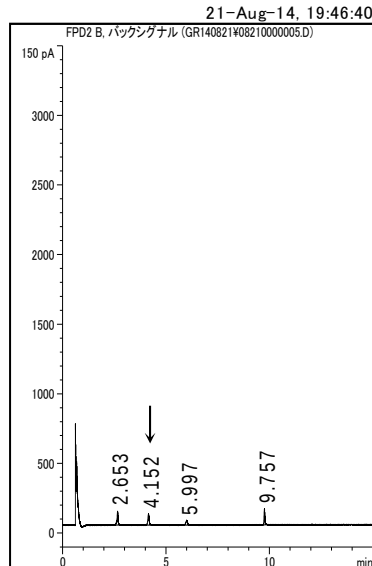
	圃場名	添加濃度 (mg/kg)	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均回収率 (%)
MEP	茨城	0.5	51 (14/7/16 - 14/9/5)	99	99
	高知	0.5	70 (14/6/27 - 14/9/5)	100	99
	宮崎	0.5	23 (14/11/19 - 14/12/12)	97	96
PAP	茨城	0.5	51 (14/7/16 - 14/9/5)	98	97
	高知	0.5	70 (14/6/27 - 14/9/5)	99	98
	宮崎	0.5	23 (14/11/19 - 14/12/12)	98	97

付図-1. MEP のクロマトグラム (代表例)

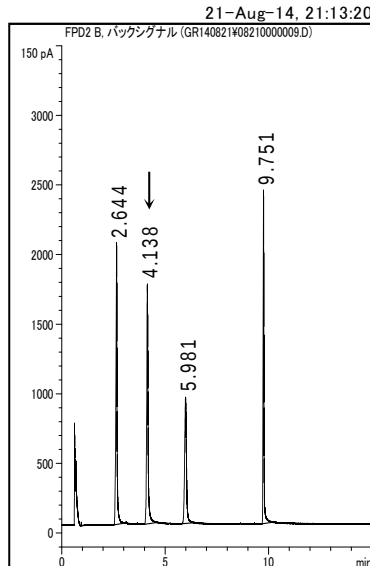
付図-1-1. 果肉

標準品 0.04ng

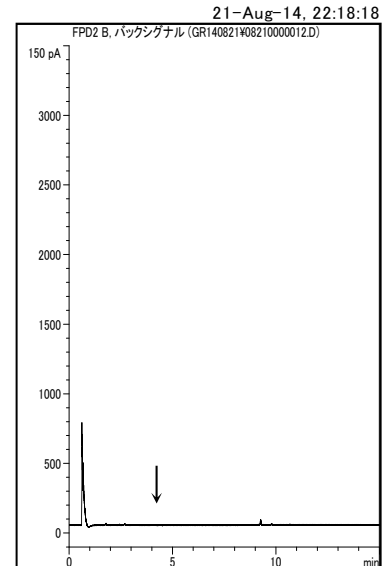
標準品 0.8ng

茨城 無処理
4mL/2 μ L/8g

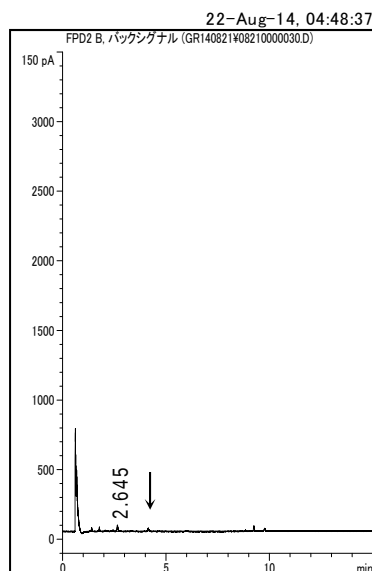
No.	Rt	Area	Height
1	2.653	361.371	97.932
2	4.152	379.930	77.979
3	5.997	200.450	32.794
4	9.757	338.981	113.936



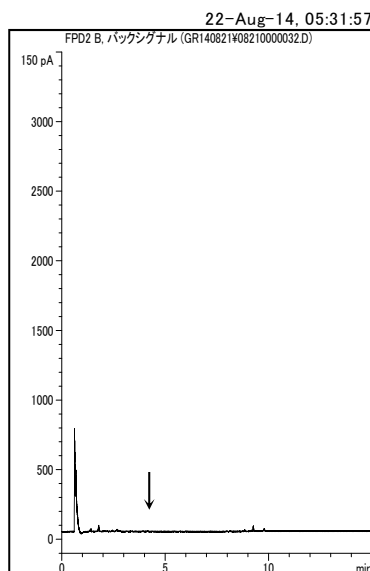
No.	Rt	Area	Height
1	2.644	7751.678	2013.653
2	4.138	8339.328	1719.023
3	5.981	5764.231	904.723
4	9.751	7362.627	2391.848



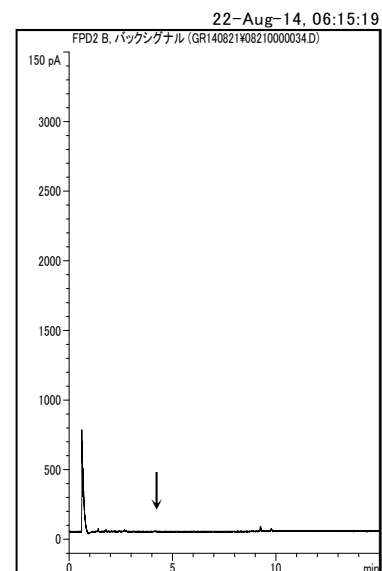
No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

茨城 6 回処理 3 日後
4mL/2 μ L/8g茨城 6 回処理 7 日後
4mL/2 μ L/8g茨城 6 回処理 14 日後
4mL/2 μ L/8g

No.	Rt	Area	Height
1	2.645	176.846	43.741
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000



No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

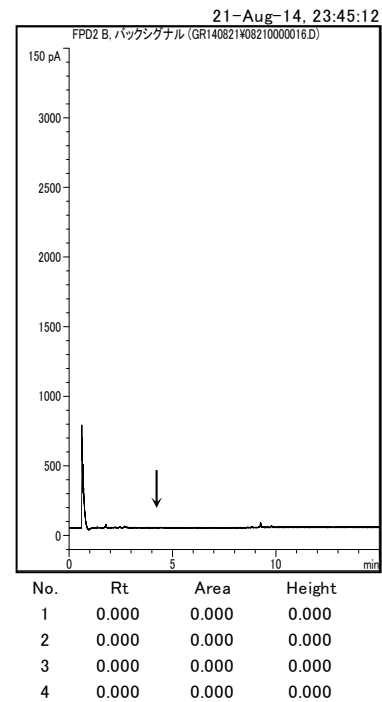
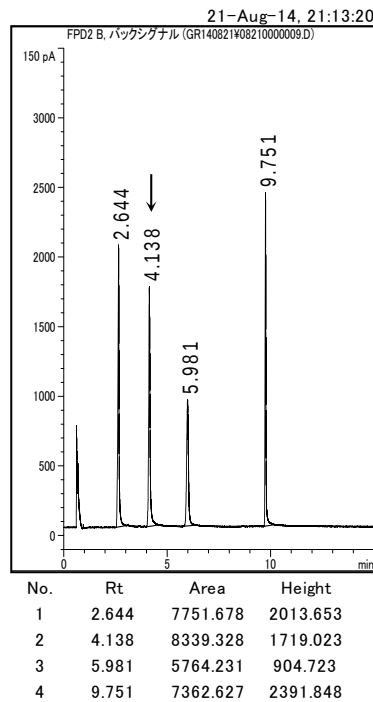
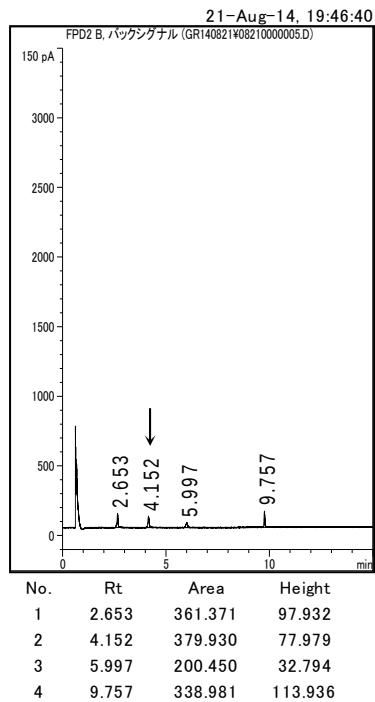
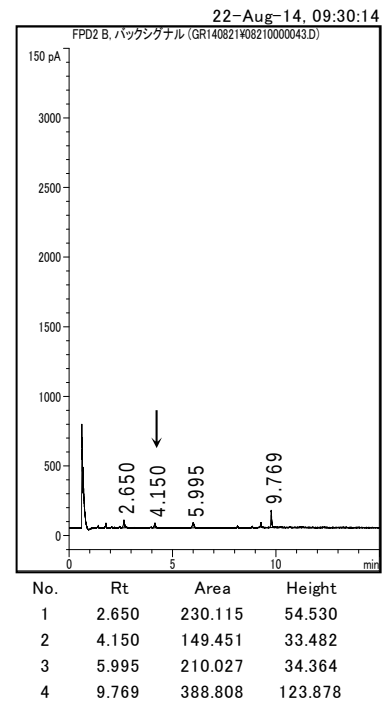
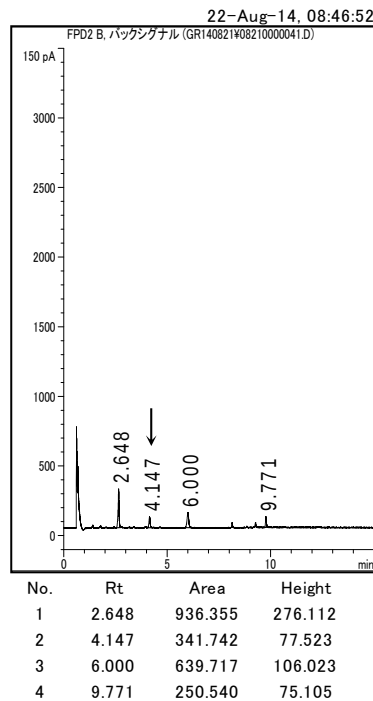
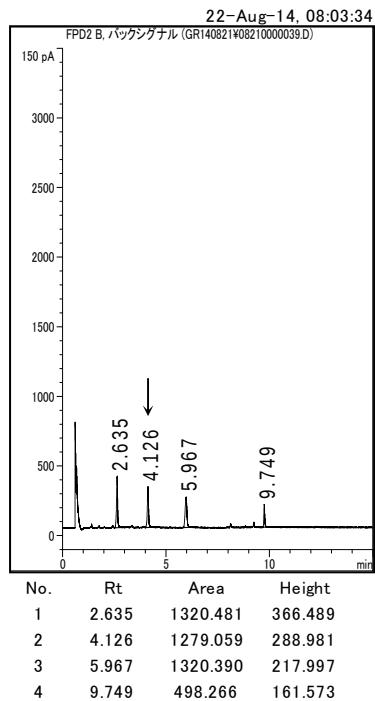


No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

付図-1-2. 果実

標準品 0.04ng

標準品 0.8ng

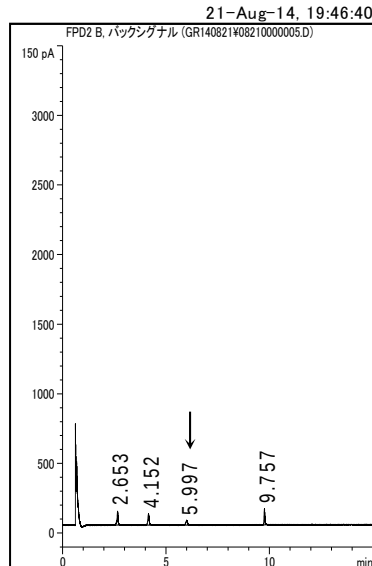
茨城 無処理
4mL/2 μ L/8g茨城 6 回処理 3 日後
4mL/2 μ L/8g茨城 6 回処理 7 日後
4mL/2 μ L/8g茨城 6 回処理 14 日後
4mL/2 μ L/8g

付図-2. PAP のクロマトグラム (代表例)

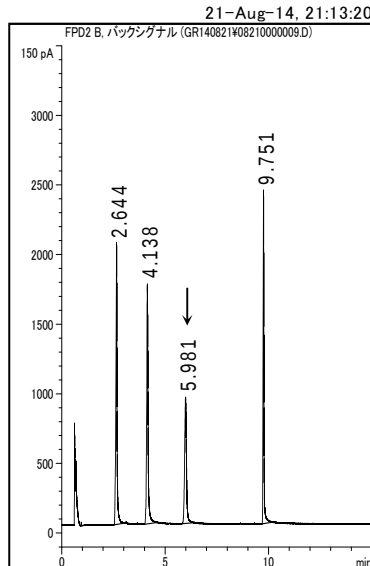
付図-2-1. 果肉

標準品 0.04ng

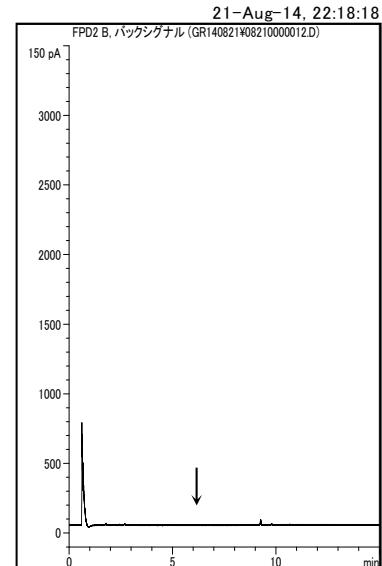
標準品 0.8ng

茨城 無処理
4mL/2 μ L/8g

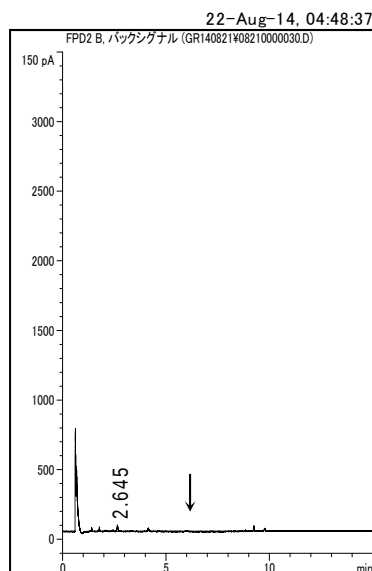
No.	Rt	Area	Height
1	2.653	361.371	97.932
2	4.152	379.930	77.979
3	5.997	200.450	32.794
4	9.757	338.981	113.936



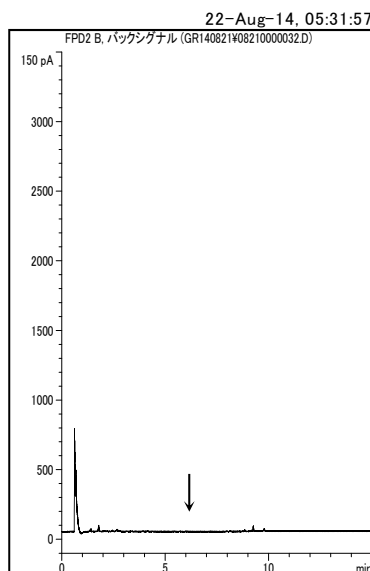
No.	Rt	Area	Height
1	2.644	7751.678	2013.653
2	4.138	8339.328	1719.023
3	5.981	5764.231	904.723
4	9.751	7362.627	2391.848



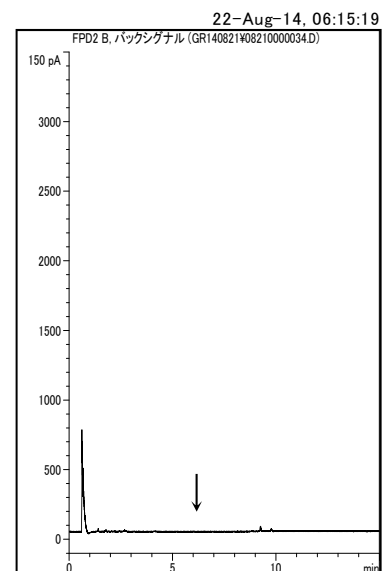
No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

茨城 3回処理 3日後
4mL/2 μ L/8g茨城 3回処理 7日後
4mL/2 μ L/8g茨城 3回処理 14日後
4mL/2 μ L/8g

No.	Rt	Area	Height
1	2.645	176.846	43.741
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000



No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

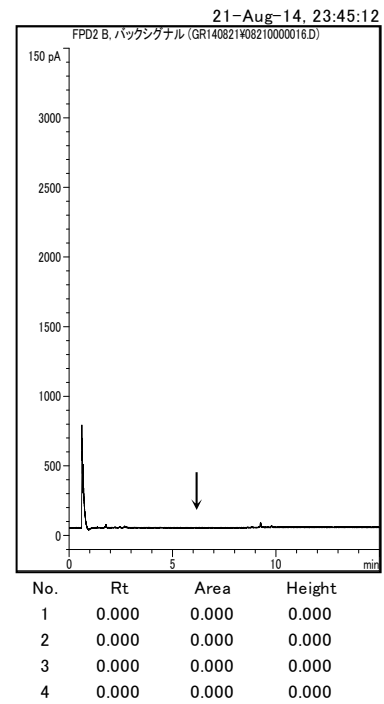
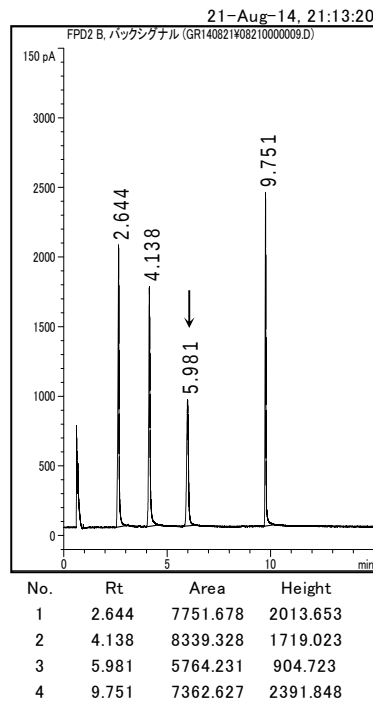
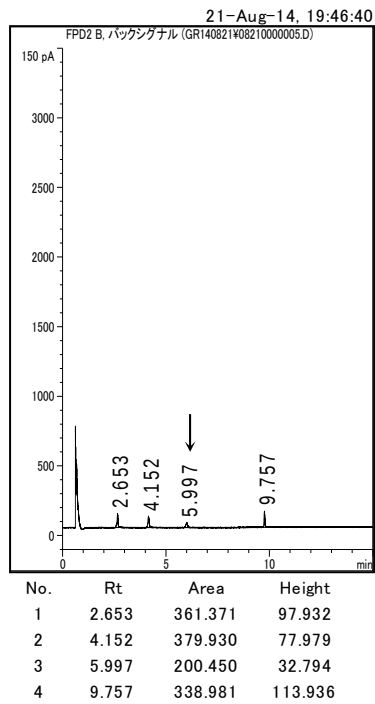
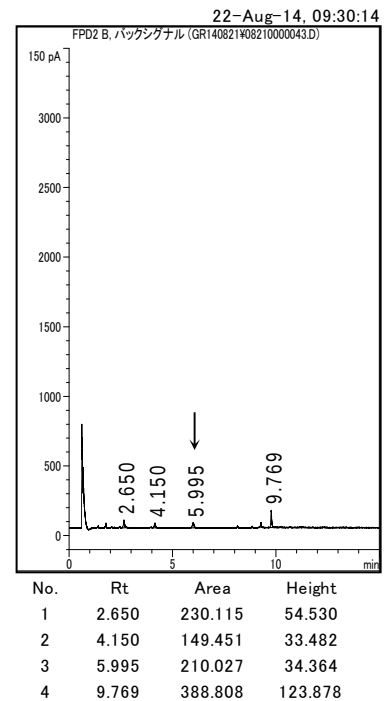
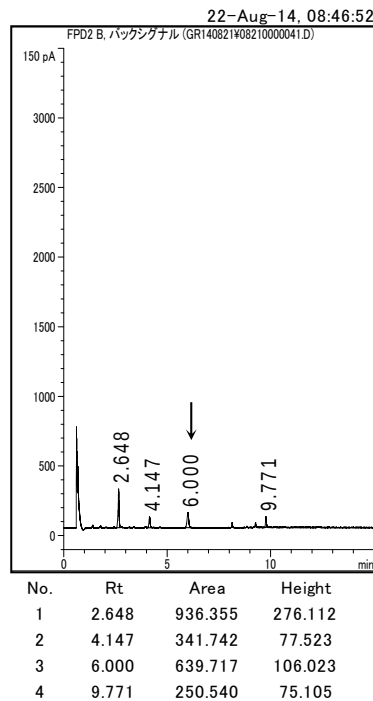
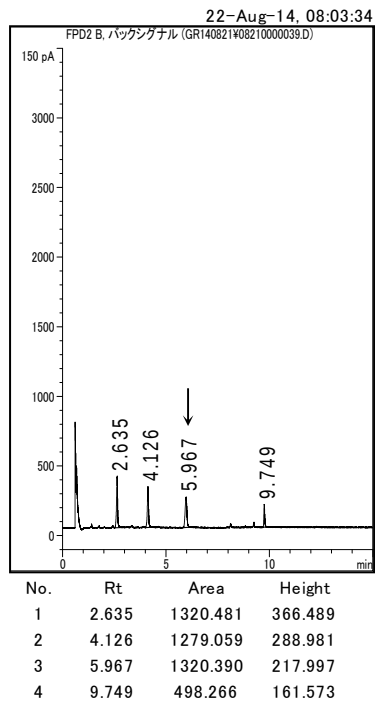


No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

付図-2-2. 果実

標準品 0.04ng

標準品 0.8ng

茨城 無処理
4mL/2 μ L/8g茨城 3回処理 3日後
4mL/2 μ L/8g茨城 3回処理 7日後
4mL/2 μ L/8g茨城 3回処理 14日後
4mL/2 μ L/8g

平成26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② 試料重量, 作物写真

1. 試料重量等

試料重量等-Bグループ

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	(kg/個)	(kg/個)	(kg)	(kg)	果肉	果皮	(mm)
茨城	0	—	1.73	1.77	20.7	11.8	87	13	4.2
	B	3	1.43		7.15		88	12	3.9
	B	7	1.82		9.10		87	13	3.8
	B	14	2.08		10.4		89	11	4.1
							平均 88:12		平均 4.0
高知	0	—	1.75	2.01	26.3	14.4	85	15	4.5
	B	3	2.06		10.3		88	12	4.2
	B	7	2.12		10.6		89	11	3.6
	B	14	2.10		10.5		87	13	4.5
							平均 87:13		平均 4.2
宮崎	0	—	1.42	1.48	25.6	13.2	84	16	4.4
	B	3	1.45		8.70		83	17	4.8
	B	7	1.39		8.33		84	16	4.3
	B	14	1.67		10.0		83	17	4.8
							平均 84:16		平均 4.6
3ほ場の総平均重量					3ほ場の総重量の平均				
1.75 kg/個					13.1 kg				

B:MEPは6回処理

PAPは3回処理

2. 作物写真

2.1 茨城



茨城 無処理



茨城 処理 3 日後



茨城 処理 7 日後



茨城 処理 14 日後

2.2 高知



高知 無処理



高知 処理 3 日後



高知 処理 7 日後



高知 処理 14 日後

2.3 宮崎



宮崎 無処理



宮崎 処理 3 日後



宮崎 処理 7 日後



宮崎 処理 14 日後

資料 2 - 3

平成 26 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① EPN・ダイアジノン

1. 分析対象物質

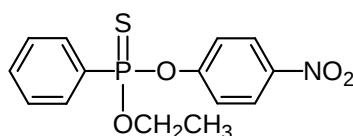
EPN

化学名： O-ethyl O-4-nitrophenyl phenylphosphonothioate

分子式： $C_{14}H_{14}NO_4PS$

分子量： 323.3

構造式：



性 状： 黄色結晶

融 点： 34.5 °C

蒸気圧： $< 4.1 \times 10^{-2}$ mPa (23°C)分配係数： $\log P_{ow} = 5.02$

溶解性： 水 0.92 ppm (24°C)

ベンゼン，トルエン，キシレン，アセトン，イソプロピルアルコール，メタノールのような多くの有機溶媒に可溶

安定性： 中性～酸性溶液中で安定，塩基性下では加水分解し，*p*-ニトロフェノールを遊離する

半減期 70 日 (pH 4), 22 日 (pH 7), 3.5 日 (アルカリ性)

出 典： The Pesticide Manual (16th Edition)

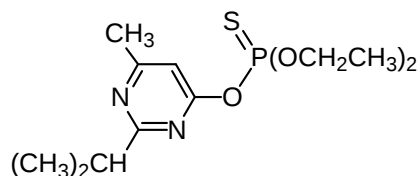
ダイアジノン

化学名： O,O-diethyl O-2-isopropyl-6-methylpyrimidin-4-yl phosphorothioate

分子式： $C_{12}H_{21}N_2O_3PS$

分子量： 304.3

構造式：



性 状： 無色透明の液体

蒸気圧： 1.2×10^1 mPa (25°C)分配係数： $\log P_{ow} = 3.30$

溶解性： 水 60 mg/L (20℃)
エーテル類，アルコール類，ベンゼン，トルエン，ヘキサン，シクロヘキサン，アセトン，石油などの一般的な有機溶媒に完全に混和する。

安定性： 100℃以上で酸化されやすい。
中性溶液中では安定であるが，塩基性下では緩やかに加水分解し，酸性下では速やかに加水分解する。
半減期 (20℃) 11.77 時間 (pH 3.1), 185 日 (pH 7.4), 6.0 日 (pH 10.4)

出典： The Pesticide Manual (16th Edition)

2. 標準品及び試薬

EPN 標準品：純度 99.8% (和光純薬工業製)

ダイアジノン標準品：純度 99.6% (和光純薬工業製)

トルエン，アセトン：残留農薬試験用 (和光純薬工業製)

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

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

化学天秤：島津製作所製 AUW220

上皿天秤：メトラー・トレド製 PB8001-S/FACT

上皿天秤：メトラー・トレド製 MS6001S/02

上皿天秤：エー・アンド・ディ製 GF-2000

ミキサー：ワーリング製 CB-15T

ガスクロマトグラフ：アジレント・テクノロジー製 7890A

データ処理装置：アジレント・テクノロジー製 Open LAB

4. ガスクロマトグラフの操作条件

検出器： FPD-P

カラム： Rtx-5 Amine (Restek 製),
内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.0 μm

温度： 温度 210 °C (7.6 分) - 120°C/min. - 270 °C (10 分)
検出器 250 °C
注入口 280 °C

ガス流速： キャリアガス He 7.0 mL/min.
水素 75 mL/min.
空気 100 mL/min.

試料注入量： 2 μL

保持時間： 約 2.7 min. (ダイアジノン)
約 9.8 min. (EPN)

5. 検量線の作成

EPN 及びダイアジノン標準品 20.0 mg (各純度換算相当量) を精秤し、各々 100 mL 容メスフラスコに移した。アセトンを加えて溶解して 200 mg/L の標準原液を調製した。この原液をアセトンで希釈して 10 mg/L の標準溶液を調製した。さらにこの標準溶液を等量ずつ混合し、アセトンで希釈して 0.4 mg/L 混合標準溶液を調製した。この溶液をアセトンで希釈して 0.01, 0.02, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mg/L の混合標準溶液を調製した。この 2 μ L 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 EPN 及びダイアジノ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各検量線を作成した。

6. 分析操作

6.1. 試料の前処理

試料は各々を縦に 4 分割し、対角の 2 つを取り合わせた。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。又、果実、果肉及び果皮の各部位の全重量を測定した。

各分析用試料をミキサーで均一化し、調製試料を 4 組作製した。各調製試料は、それぞれ密封して冷凍保存 (-20°C 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 を分液ロートに量りとり、アセトン 100 mL を加えて 30 分間振とう抽出した。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 50 mL で 2 回洗浄し、同様にろ過した。ろ液を合わせアセトンで 250 mL に定容した。

6.3. ヘキサン転溶

前項の定容液から 100 mL (試料 8g 相当量) を分取し、 40°C 以下の水浴中で減圧濃縮し、アセトンを留去した。濃縮液に 10% 塩化ナトリウム溶液 80 mL 及びヘキサン 80 mL を加えて 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。水層にヘキサン 80 mL を加え、前記操作をくり返した後、ヘキサン層を合わせ、 40°C 以下の水浴中で約 2 mL まで減圧濃縮後、通風で乾固した。残留物はトルエン/アセトニトリル (25:75, v/v) 混液 5 mL に溶解した。

6.4. GC/SAX/PSA 3 層ミニカラムによる精製

GC/SAX/PSA 3 層ミニカラムにトルエン/アセトニトリル (25:75, v/v) 混液 10 mL を流下し前処理した。前項の溶解液を 3 層ミニカラムに移して流下した。さらに同混液 20 mL を流下し、全溶出液を取り、 40°C 以下の水浴中で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流下で溶媒を留去した。

6.5. 定量

残留物を適量のアセトンに溶解した。この溶液を前記条件のガスクロマトグラフに注入してピーク高さを求め、検量線より EPN 及びダイアジノンの重量を求め、試料中の各残留濃度を算出した。

7. 定量限界値 (LOQ) 及び検出限界値 (LOD)

EPN, ダイアジノン

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)
0.04	8	4	2	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)
0.02	8	4	2	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、宮崎試料の果肉無処理試料*及び果実無処理試料*を用いて、定量限界相当 (0.01mg/kg)、0.25mg/kg 及び 5mg/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、無処理試料は 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。

*平成 25 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の試料を使用

8.1 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
<u>EPN</u>								
宮崎	5	94	94	93	93	91	93	1.3
宮崎	0.25	98	96	95	94	92	95	2.4
宮崎	0.01	102	101	101	101	100	101	0.7
<u>ダイアジノン</u>								
宮崎	5	102	101	99	99	98	100	1.6
宮崎	0.25	114	111	109	107	105	109	3.2
宮崎	0.01	119	119	119	118	118	119	0.5

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
EPN								
宮崎	5	96	95	95	94	93	95	1.2
宮崎	0.25	100	97	96	95	91	96	3.4
宮崎	0.01	102	100	100	98	98	100	1.7
ダイアジノン								
宮崎	5	103	102	101	100	96	100	2.7
宮崎	0.25	112	111	110	108	108	110	1.6
宮崎	0.01	123	119	119	119	118	120	1.6

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 0.1mg/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。

また、2013 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)
<u>EPN</u>			
2014/8/19	茨城	96	<0.01
2014/9/5	茨城	95	<0.01
2014/8/19	高知	98	<0.01
2014/9/5	高知	95	<0.01
2014/12/3	宮崎	87	<0.01
2014/12/12	宮崎	94	<0.01
<u>ダイアジノン</u>			
2014/8/19	茨城	107	<0.01
2014/9/5	茨城	102	<0.01
2014/8/19	高知	105	<0.01
2014/9/5	高知	101	<0.01
2014/12/3	宮崎	102	<0.01
2014/12/12	宮崎	111	<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)
<u>EPN</u>			
2014/8/19	茨城	98	<0.01
2014/9/5	茨城	94	<0.01
2014/8/19	高知	98	<0.01
2014/9/5	高知	98	<0.01
2014/12/3	宮崎	85	<0.01
2014/12/12	宮崎	94	<0.01
<u>ダイアジノン</u>			
2014/8/19	茨城	111	<0.01
2014/9/5	茨城	101	<0.01
2014/8/19	高知	103	<0.01
2014/9/5	高知	106	<0.01
2014/12/3	宮崎	98	<0.01
2014/12/12	宮崎	109	<0.01

回収試料の添加濃度 : 0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性試験

均一化した各無処理試料に EPN 及びダイアジノンを添加し、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 (%)
EPN	茨城	0.5	51 (14/7/16 - 14/9/5)	96	95	96
	高知	0.5	70 (14/6/27 - 14/9/5)	96	95	96
	宮崎	0.5	23 (14/11/19 - 14/12/12)	96	94	95
ダイアジノン	茨城	0.5	51 (14/7/16 - 14/9/5)	103	101	102
	高知	0.5	70 (14/6/27 - 14/9/5)	102	99	100
	宮崎	0.5	23 (14/11/19 - 14/12/12)	102	100	101

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 (%)
EPN	茨城	0.5	51 (14/7/16 - 14/9/5)	96	95	96
	高知	0.5	70 (14/6/27 - 14/9/5)	97	96	96
	宮崎	0.5	23 (14/11/19 - 14/12/12)	95	94	94
ダイアジノン	茨城	0.5	51 (14/7/16 - 14/9/5)	101	100	100
	高知	0.5	70 (14/6/27 - 14/9/5)	102	101	102
	宮崎	0.5	23 (14/11/19 - 14/12/12)	103	101	102

すいか 処理区 B・C (EPN・ダイアジノン)

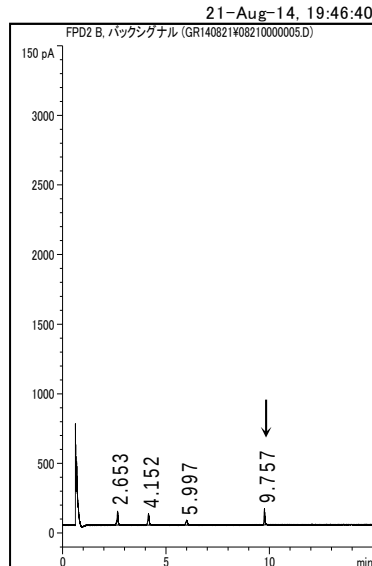
付図-1. EPN のクロマトグラム (代表例)

付図-1-1. 果肉

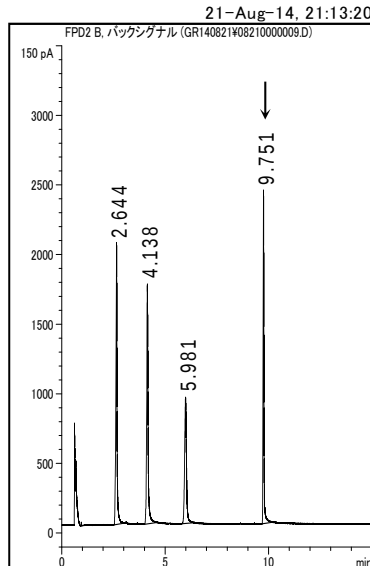
標準品 0.04ng

標準品 0.8ng

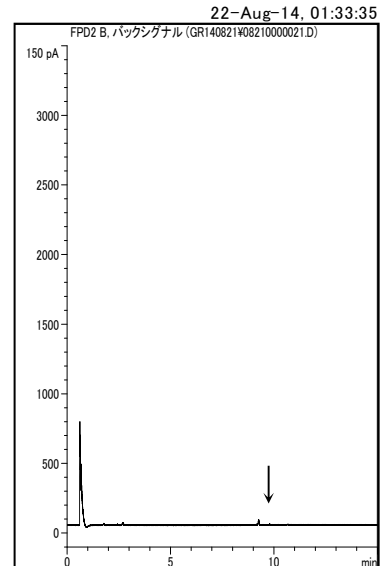
高知 無処理
4mL/2 μ L/8g



No.	Rt	Area	Height
1	2.653	361.371	97.932
2	4.152	379.930	77.979
3	5.997	200.450	32.794
4	9.757	338.981	113.936



No.	Rt	Area	Height
1	2.644	7751.678	2013.653
2	4.138	8339.328	1719.023
3	5.981	5764.231	904.723
4	9.751	7362.627	2391.848

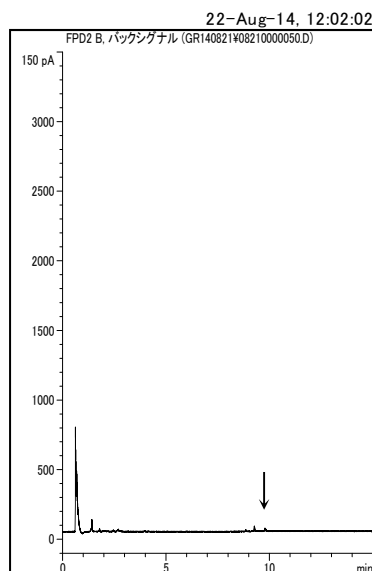


No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

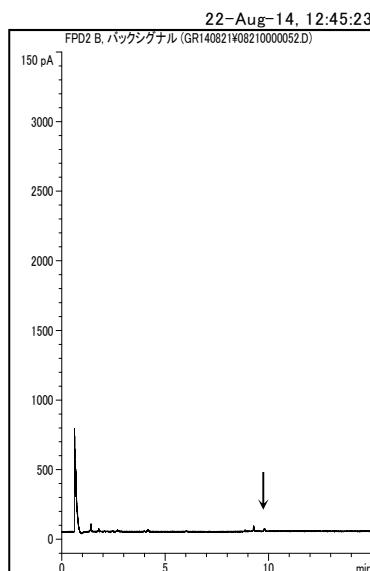
高知 4 回処理 25 日後
4mL/2 μ L/8g

高知 4 回処理 32 日後
4mL/2 μ L/8g

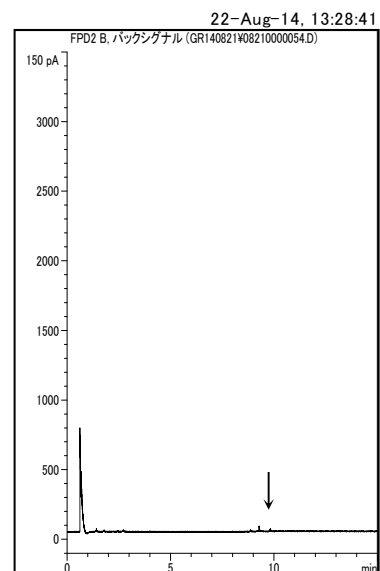
高知 4 回処理 37 日後
4mL/2 μ L/8g



No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000



No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000



No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

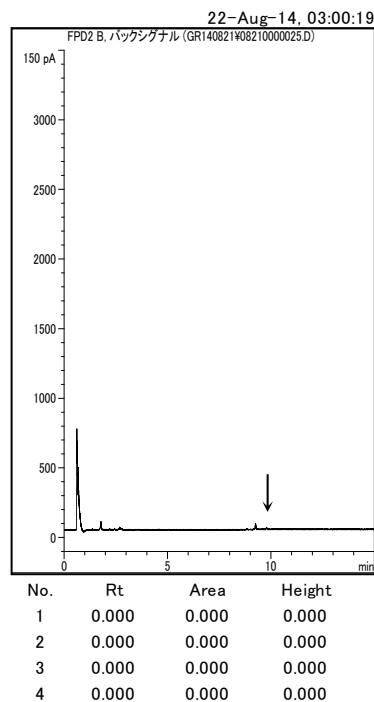
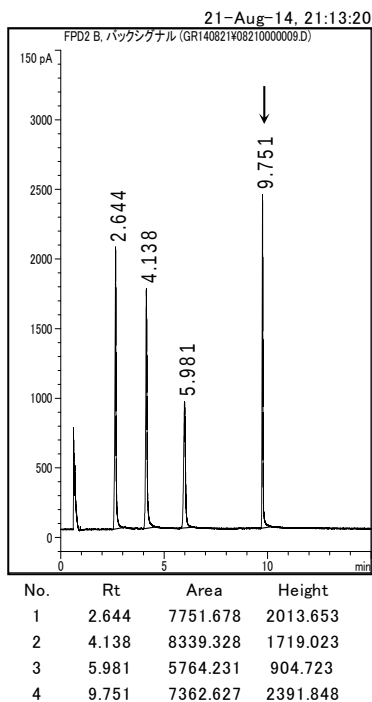
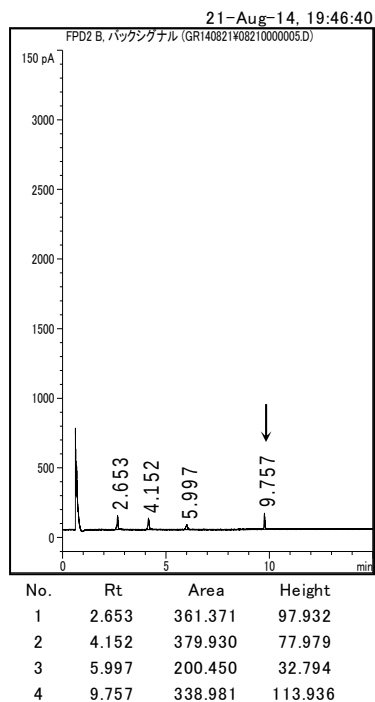
すいか 処理区 B・C (EPN・ダイアジノン)

付図-1-2. 果実

標準品 0.04ng

標準品 0.8ng

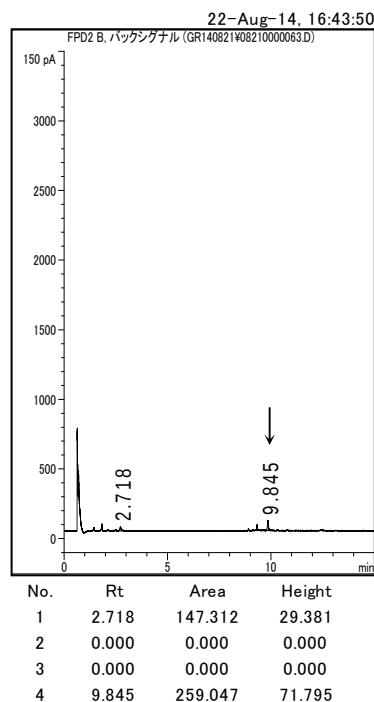
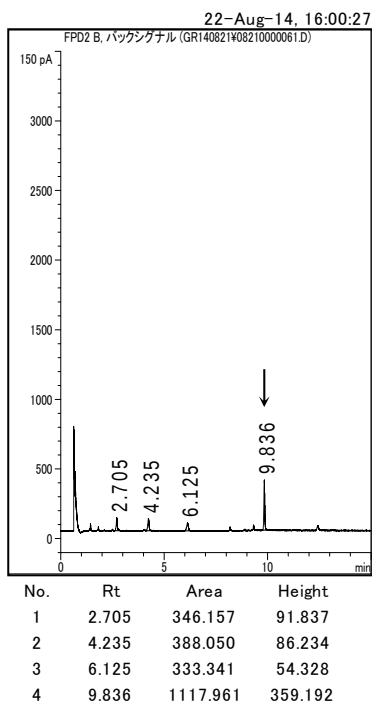
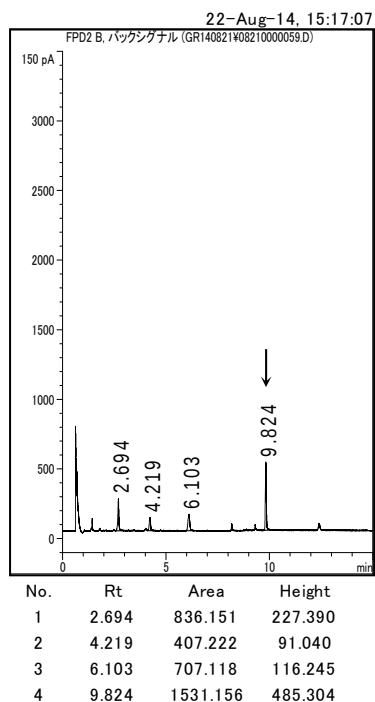
高知 無処理
4mL/2 μ L/8g



高知 4 回処理 25 日後
4mL/2 μ L/8g

高知 4 回処理 32 日後
4mL/2 μ L/8g

高知 4 回処理 37 日後
4mL/2 μ L/8g



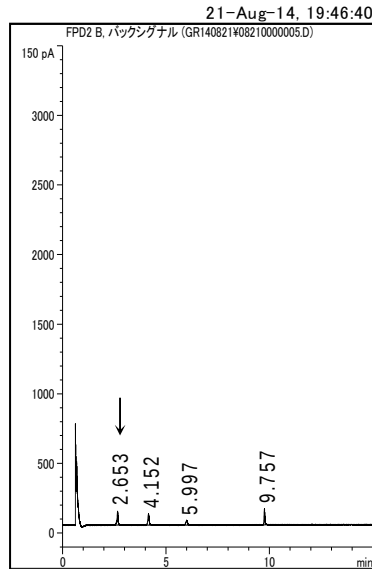
付図-2. ダイアジノンのクロマトグラム (代表例)

付図-2-1. 果肉

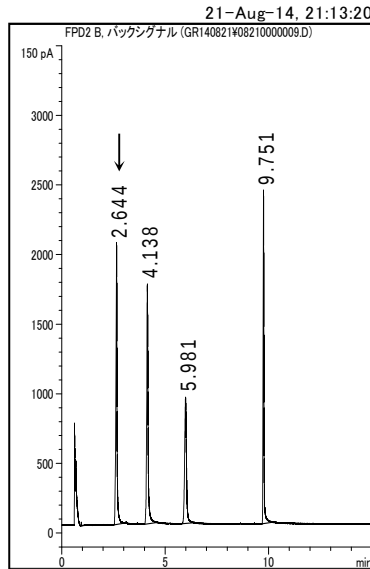
標準品 0.04ng

標準品 0.8ng

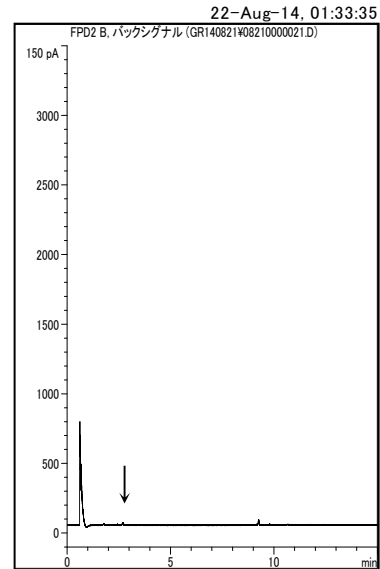
高知 無処理
4mL/2 μ L/8g



No.	Rt	Area	Height
1	2.653	361.371	97.932
2	4.152	379.930	77.979
3	5.997	200.450	32.794
4	9.757	338.981	113.936



No.	Rt	Area	Height
1	2.644	7751.678	2013.653
2	4.138	8339.328	1719.023
3	5.981	5764.231	904.723
4	9.751	7362.627	2391.848

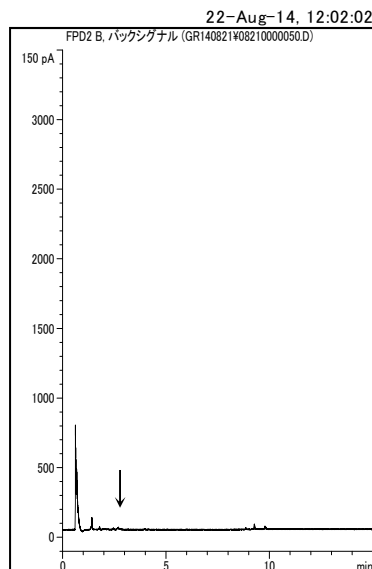


No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

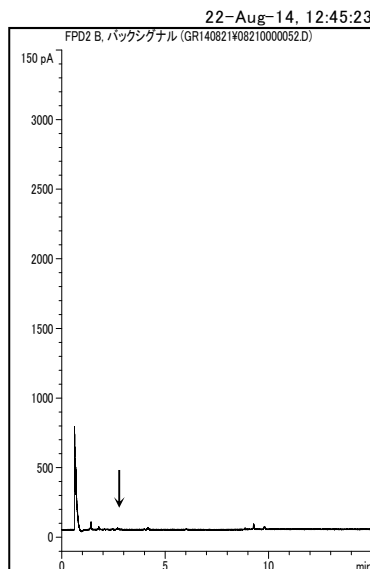
高知 4 回処理 7 日後
4mL/2 μ L/8g

高知 4 回処理 14 日後
4mL/2 μ L/8g

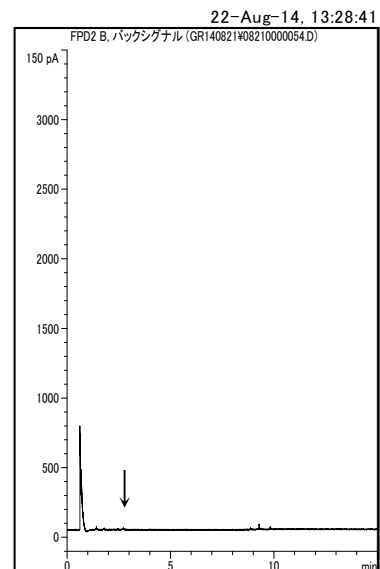
高知 4 回処理 21 日後
4mL/2 μ L/8g



No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000



No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000



No.	Rt	Area	Height
1	0.000	0.000	0.000
2	0.000	0.000	0.000
3	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000

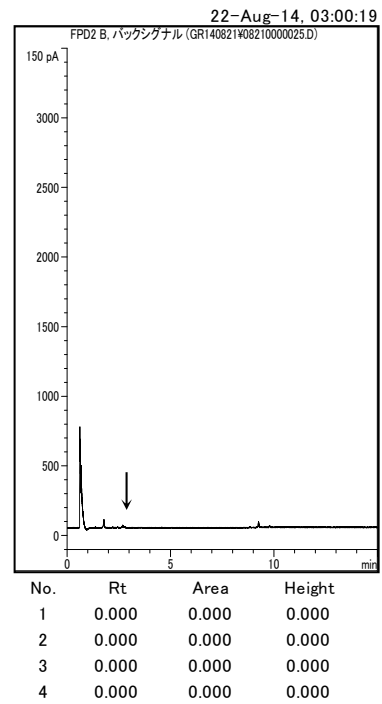
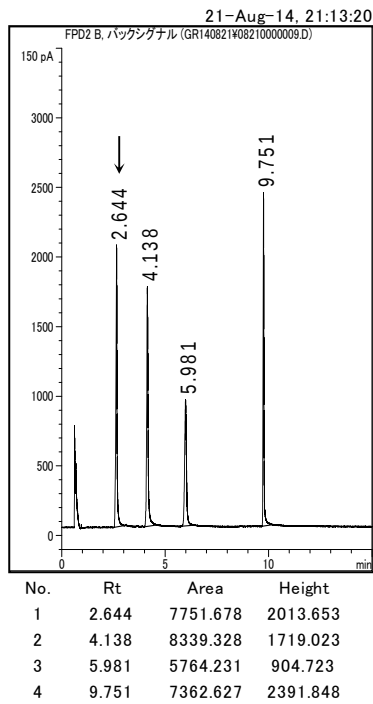
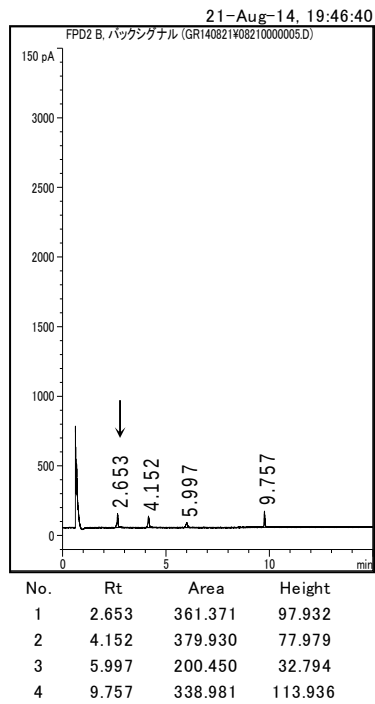
すいか 処理区 B・C (EPN・ダイアジノン)

付図-2-2. 果実

標準品 0.04ng

標準品 0.8ng

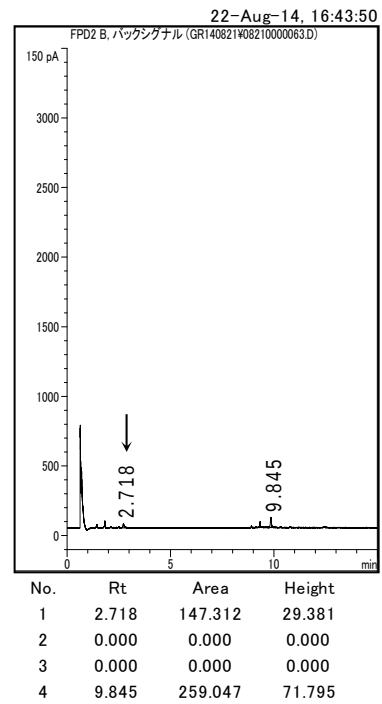
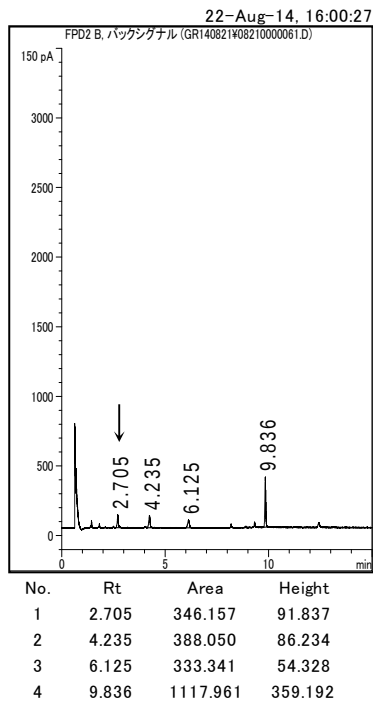
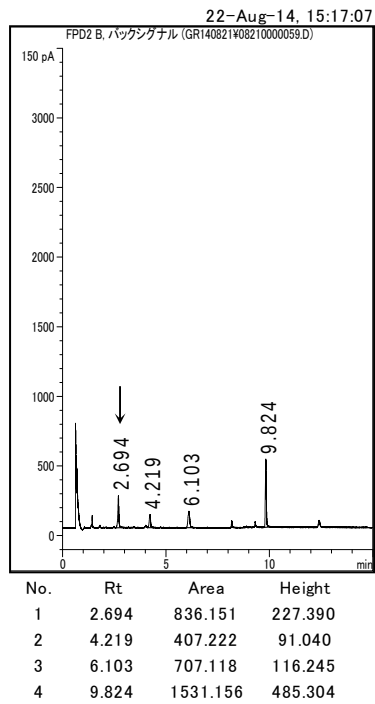
高知 無処理
4mL/2μL/8g



高知 4 回処理 7 日後
4mL/2μL/8g

高知 4 回処理 14 日後
4mL/2μL/8g

高知 4 回処理 21 日後
4mL/2μL/8g



平成26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② 試料重量, 作物写真

1. 試料重量等

試料重量等-B・Cグループ

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	(kg/個)	(kg/個)	(kg)	(kg)	果肉	果皮	(mm)
茨城	0	—	1.73	1.93	20.7	12.7	87	13	4.2
	B・C	7(21)	1.82		9.10		87	13	3.8
	B・C	14(28)	2.08		10.4		89	11	4.1
	B・C	21(42)	2.10		10.5		88	12	3.9
							平均 88:12		平均 4.0
高知	0	—	1.75	2.11	26.3	15.0	85	15	4.5
	B・C	7(25)	2.12		10.6		89	11	3.6
	B・C	14(32)	2.10		10.5		87	13	4.5
	B・C	21(37)	2.48		12.4		89	11	4.1
							平均 88:12		平均 4.2
宮崎	0	—	1.42	1.49	25.6	13.2	84	16	4.4
	B・C	7(24)	1.39		8.33		84	16	4.3
	B・C	14(31)	1.67		10.0		83	17	4.8
	B・C	21(37)	1.46		8.75		82	18	4.9
							平均 83:17		平均 4.6
3ほ場の総平均重量					3ほ場の総重量の平均				
1.84 kg/個					13.6 kg				

B・C: EPN, ダイアジノン4回処理

()内はEPNの経過日数

2. 作物写真の一例

2.1 茨城



茨城 無処理



茨城 処理 7 日後 (21 日後)



茨城 処理 14 日後 (28 日後)



茨城 処理 21 日後 (42 日後)

()内は EPN の経過日数

2.2 高知



高知 無処理



高知 処理 7 日後 (25 日後)



高知 処理 14 日後 (32 日後)



高知 処理 21 日後 (37 日後)

()内は EPN の経過日数

2.3 宮崎



宮崎 無処理



宮崎 処理 7 日後 (24 日後)



宮崎 処理 14 日後 (31 日後)



宮崎 処理 21 日後 (37 日後)

()内は EPN の経過日数

資料 2 - 4

平成 26 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① アセタミプリド

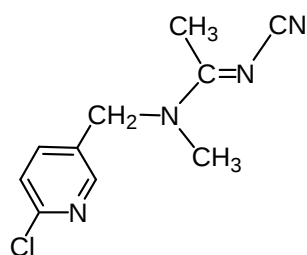
1. 分析対象物質

アセタミプリド

化学名： (E)-N¹-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N²-cyano-N¹-methylacetamidine分子式： C₁₀H₁₁ClN₄

分子量： 222.7

構造式：



性 状： 白色結晶

融 点： 98.9 °C

蒸気圧： $< 1 \times 10^{-3}$ mPa (25°C)分配係数： $\log P_{OW} = 0.80$ (25°C)

溶解性： 水 4250 mg/L (25°C)

アセトン, メタノール, エタノール, ジクロロメタン, クロロホルム,
アセトニトリル, テトラヒドロフランに可溶

安定性： pH 4,5,7 の緩衝溶液中で安定

pH 9 で 45°C の緩衝溶液中で緩やかに分解

太陽光下で安定

出 典： The Pesticide Manual (16th Edition)

2. 標準品及び試薬

アセタミプリド標準品：純度 100% (関東化学製)

トルエン：残留農薬試験用 (和光純薬工業製)

アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業製)

アセトン, ヘキサン, 酢酸エチル, 塩化ナトリウム, 無水硫酸ナトリウム

：試薬特級 (和光純薬工業製)

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)

フロジリルミニカラム：Bond Elut JR-FL, 1000mg (アジレント製)

3. 装置及び機器

化学天秤：島津製作所製 AUW220

上皿天秤：メトラー・トレド製 PB8001-S/FACT

上皿天秤：メトラー・トレド製 MS6001S/02

上皿天秤：エー・アンド・ディ製 FX-1200i

ミキサー：ワーリング製 CB-15T

液体クロマトグラフ・質量分析計システム (LC-MS)：

アジレント・テクノロジー製 HP-1100

データ処理装置：アジレント・テクノロジー製 Chem Station

4. 液体クロマトグラフ・質量分析計の測定条件

4.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム：Inertsil ODS-3 (ジエールサイエンス製),
内径 2.1 mm, 長さ 100 mm, 粒径 4 μ m
溶離液：0.1%ギ酸溶液/アセトニトリル (75:25, v/v)
流速：0.2 mL/min.
カラム温度：40 $^{\circ}$ C
試料注入量：2 μ L
保持時間：約 5.8 min.

4.2. 質量分析計

イオン化法：エレクトロスプレー(ESI), 正イオンモード
乾燥ガス温度：350 $^{\circ}$ C
乾燥ガス流量：12 L/min.
ネプライザー圧力：35 psi
フラグメンター電圧：80 V
キャピラリー電圧：3000 V
採取イオン：SIM m/z 223.1

5. 検量線の作成

アセタミプリド標準品 20.0 mg を精秤し, 100mL 容メスフラスコに移した。アセトニトリルを加えて溶解して 200 mg/L の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 の標準溶液を調製した。さらにこの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, 0.04 mg/L の標準溶液を調製した。この 2 μ L 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アセタミプリド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

試料は各々を縦に 4 分割し, 対角の 2 つを取り合わせた。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。又, 果実, 果肉及び果皮の各部位の全重量を測定した。

各分析用試料をミキサーで均一化し、調製試料を 4 組作製した。各調製試料は、それぞれ密封して冷凍保存（ -20°C 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 を分液ロートに量りとり、アセトン 100 mL を加えて 30 分間振とう抽出した。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 回洗浄し、同様にろ過した。ろ液を合わせアセトンで 200 mL に定容した。

6.3. 酢酸エチル転溶

前項の定容液から 100 mL（試料 10g 相当量）を分取し、 40°C 以下の水浴中で減圧濃縮し、アセトンを留去した。濃縮液に 10%塩化ナトリウム溶液 80 mL 及び酢酸エチル 80 mL を加えて 5 分間振とうした。静置分離後、酢酸エチル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。水層には酢酸エチル 80 mL を加え、前記操作をくり返した後、酢酸エチル層を取り合わせた。酢酸エチル層は、 40°C 以下の水浴中で約 5 mL まで減圧濃縮した後、酢酸エチルで 20 mL に定容した。この定容液から 4 mL（試料 2g 相当量）を分取し、 40°C 以下の水浴中で減圧濃縮し、酢酸エチルを留去した。残留物はトルエン/アセトニトリル（25:75, v/v）混液 5 mL に溶解した。

6.4. GC/SAX/PSA 3 層ミニカラムによる精製

GC/SAX/PSA 3 層ミニカラムにトルエン/アセトニトリル（25:75, v/v）混液 20 mL を流下して前処理した。前項の溶解液を 3 層ミニカラムに移して流下した。さらに同混液 20 mL を流下し、全溶出液を取り、 40°C 以下の水浴中で約 2 mL まで減圧濃縮し、通風で乾固した後、ヘキサン 5 mL に溶解した。

6.5. フロリジルミニカラムによる精製

フロリジルミニカラムにヘキサン 10 mL を流下して前処理した。前項の溶解液をフロリジルミニカラムに移して流下した後、ヘキサン 10 mL 及びアセトン/ヘキサン（10:90, v/v）混液 20 mL を順次流下し、これらの流出液を捨てた。次にアセトン/ヘキサン（40:60, v/v）混液 20 mL を流下し、溶出液を取り、 40°C 以下の水浴中で約 2 mL まで減圧濃縮後、通風で乾固した。

6.6. 定量

残留物を適量のアセトニトリル 10 mL に溶解し、必要に応じてアセトニトリルで希釈した。この溶液の 2 μL 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測定し、検量線よりアセタミプリドの重量を求め、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)
0.004	2	10	2	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)
0.002	2	10	2	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、宮崎試料の果肉無処理試料*及び果実無処理試料*を用いて、定量限界相当 (0.01mg/kg)、0.25mg/kg 及び 5mg/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、無処理試料は 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。

*平成 25 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の試料を使用

8.1 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
宮崎	5	96	95	94	94	93	94	1.2
宮崎	0.25	97	97	95	92	90	94	3.3
宮崎	0.01	94	90	86	84	82	87	5.5

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
宮崎	5	95	93	93	92	91	93	1.6
宮崎	0.25	94	93	92	91	90	92	1.7
宮崎	0.01	95	90	89	84	83	88	5.5

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 0.1mg/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。

また、2013 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)
2014/11/28	茨城	90	<0.01
2014/12/20	高知	98	<0.01
2014/12/12	宮崎	98	<0.01
2015/1/6	宮崎	87	<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)
2014/11/28	茨城	85	<0.01
2014/12/20	高知	81	<0.01
2014/12/12	宮崎	93	<0.01
2015/1/6	宮崎	91	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性試験

均一化した各無処理試料にアセタミプリドを添加し、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

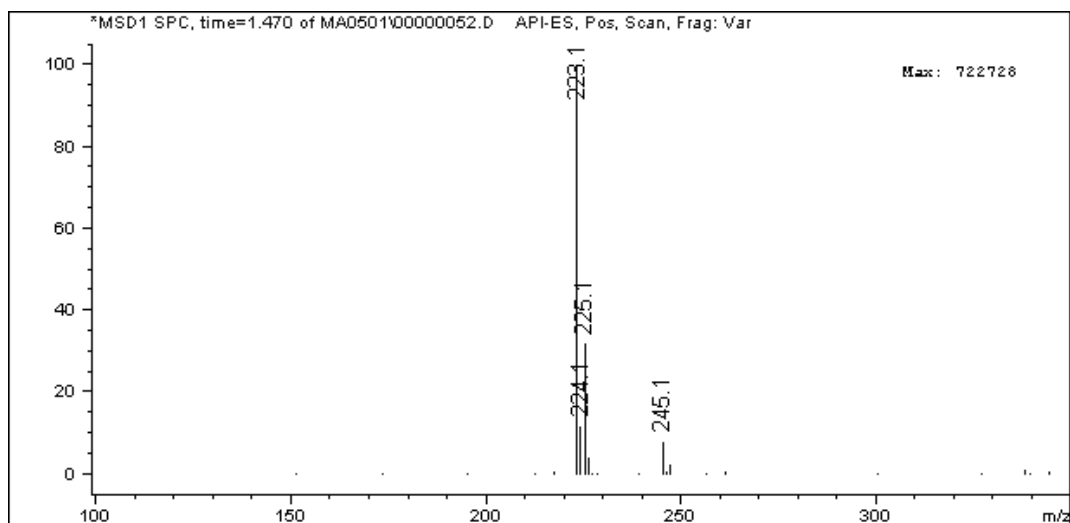
圃場名	添加濃度 (mg/kg)	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均回収率 (%)
茨城	0.5	174 (14/7/16 - 15/1/6)	92	84
高知	0.5	39 (14/11/28 - 15/1/6)	94	89
宮崎	0.5	48 (14/11/19 - 15/1/6)	94	92

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	174 (14/7/16 - 15/1/6)	90	90
高知	0.5	39 (14/11/28 - 15/1/6)	92	91
宮崎	0.5	48 (14/11/19 - 15/1/6)	93	88

付図-1. マススペクトル

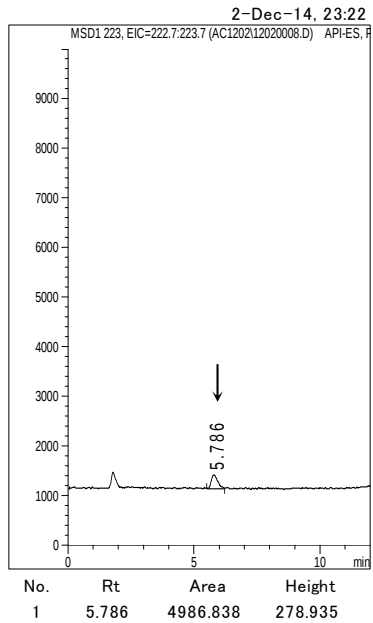
アセタミプリドのマススペクトルの一例 (正イオンモード)



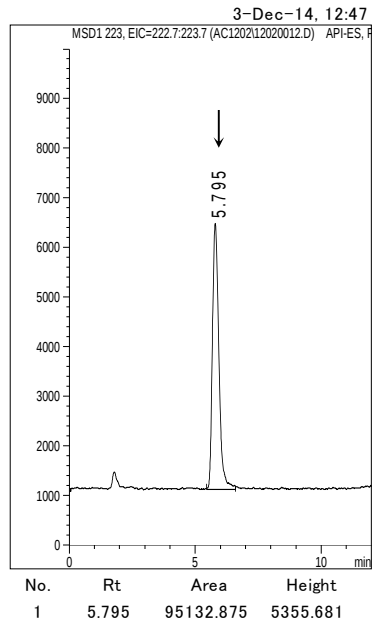
付図-2. アセタミプリドのクロマトグラム (代表例)

付図-2-1. 果肉

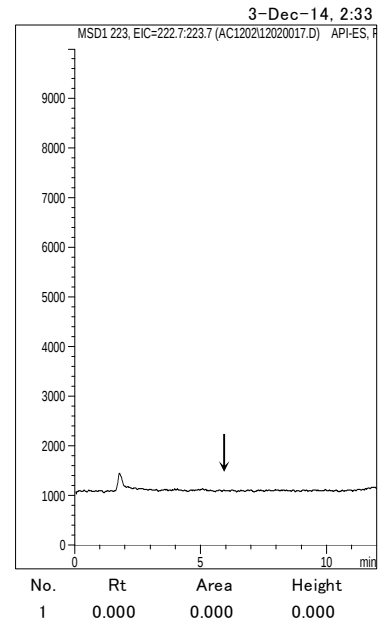
標準品 0.004ng



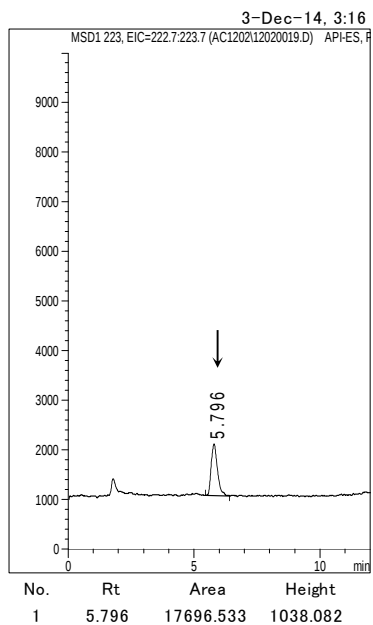
標準品 0.08ng



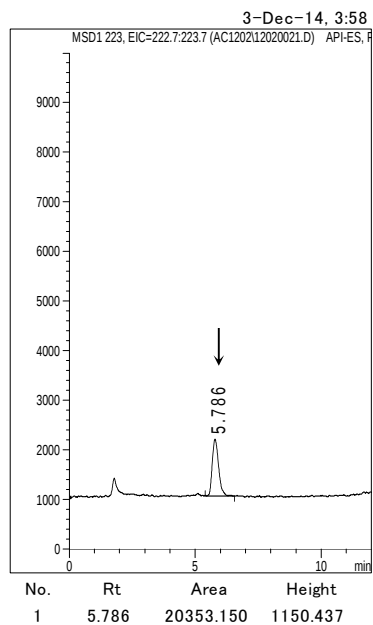
茨城 無処理
10mL/2μL/2g



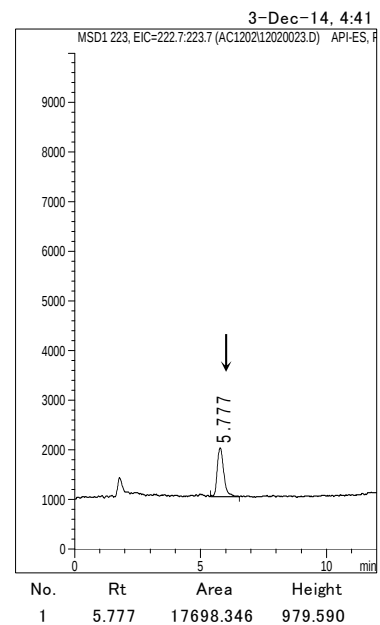
茨城 3回処理 3日後
10mL/2μL/2g



茨城 3回処理 7日後
10mL/2μL/2g



茨城 3回処理 14日後
10mL/2μL/2g



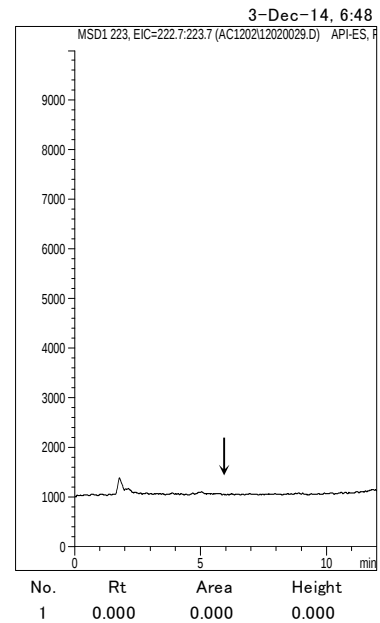
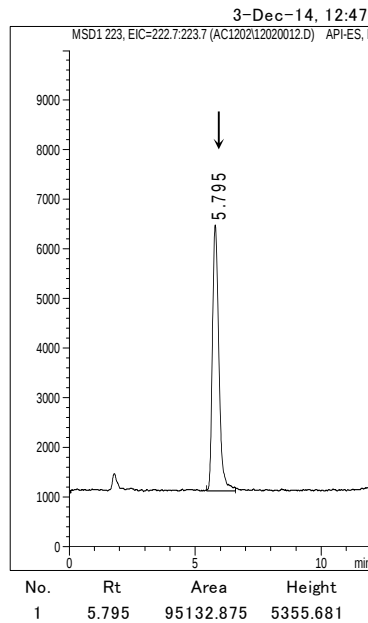
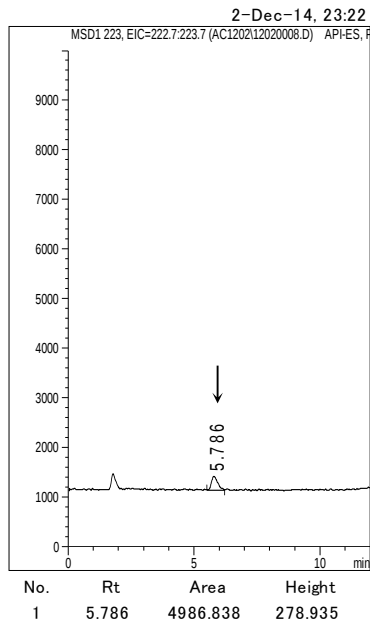
すいか 処理区 D (アセタミプリド)

付図-2-2. 果実

標準品 0.004ng

標準品 0.08ng

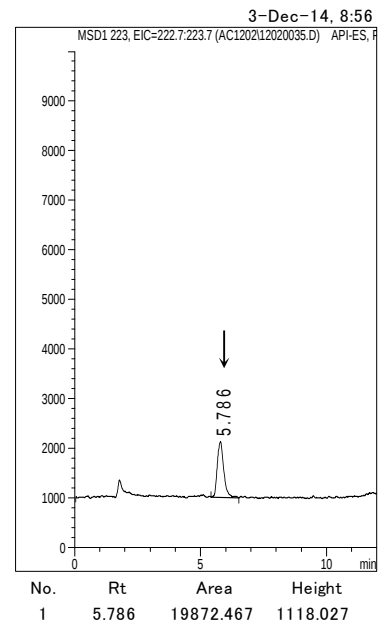
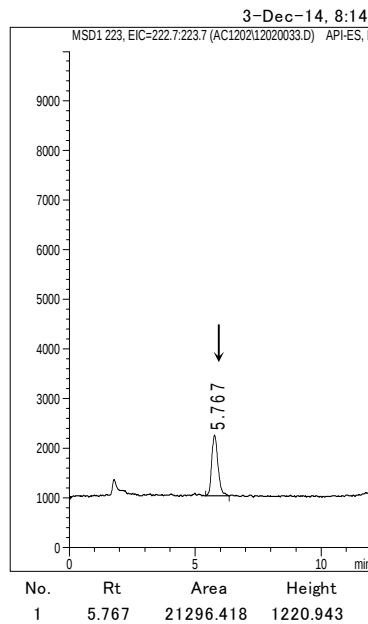
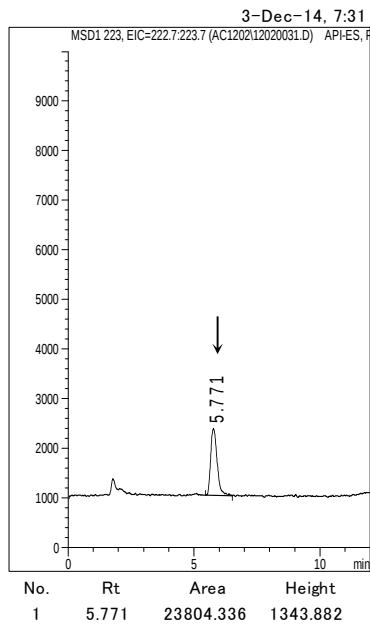
茨城 無処理
10mL/2μL/2g



茨城 3回処理 3日後
10mL/2μL/2g

茨城 3回処理 7日後
10mL/2μL/2g

茨城 3回処理 14日後
10mL/2μL/2g



平成 26 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② エトフェンプロックス

1. 分析対象物質

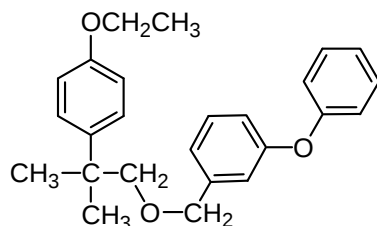
エトフェンプロックス

化学名： 2-(4-ethoxyphenyl)-2-methylpropyl 3-phenoxybenzyl ether

分子式： $C_{25}H_{28}O_3$

分子量： 376.5

構造式：



性 状： 白色結晶

融 点： 37.4 ± 0.1 °C

蒸気圧： 8.13×10^{-4} mPa (25°C)

分配係数： $\log Pow = 6.9$ (20°C)

溶解性： 水 22.5 µg/L (20°C)

ヘキサン 667, ヘプタン 621, キシレン 856, トルエン 862,
ジクロロメタン 924, アセトン 877, メタノール 49, エタノール 98
酢酸エチル, 837 (以上 g/L, 20°C)

安定性： 150°Cで安定

加水分解性半減期： >1 年 (pH4,7,9)

光分解性半減期： 2 日 (25°C) (滅菌/自然水)

出 典： The Pesticide Manual (16th Edition)

2. 標準品及び試薬

エトフェンプロックス標準品：純度 99.2 % (和光純薬工業製)

メタノール：高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業製)

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, 酢酸アンモニウム
：試薬特級 (和光純薬工業製)

フロリジル, 60~100 mesh：130°C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

化学天秤：島津製作所製 AUW220

上皿天秤：メトラー・トレド製 PB8001-S/FACT

上皿天秤：エー・アンド・ディ製 FX-1200i

ミキサー：ワーリング製 CB-15T

液体クロマトグラフ・質量分析計システム (LC-MS)：

ヒューレット・パッカー製 HP-1100

データ処理装置：ヒューレット・パッカー製 Chem Station

4. 液体クロマトグラフ・質量分析計の操作条件

4.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム： TSKgel ODS-100V (東ソー製),
内径 2.0 mm, 長さ 75 mm, 粒径 3 μ m
溶離液： 0.05mol/L 酢酸アンモニウム溶液/メタノール (15 : 85, v/v)
流速： 0.2 mL/min.
カラム温度： 40 °C
試料注入量： 1 μ L
保持時間： 約 4.7 min.

4.2. 質量分析計

イオン化法： エレクトロスプレー(ESI), 正イオンモード
乾燥ガス温度： 350 °C
乾燥ガス流量： 10 L/min.
ネプライザー圧力： 35 psi
フラグメンター電圧： 60 V
キャピラリー電圧： 4000 V
採取イオン： SIM m/z 394.2

5. 検量線の作成

エトフェンプロックス標準品 20.0 mg (純度換算相当量) を精秤し, 100mL 容メスフラスコに移した。メタノールを加えて溶解して 200 mg/L の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 の標準溶液を調製した。さらにこの溶液をメタノールで希釈して 0.005, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mg/L の標準溶液を調製した。この 1 μ L 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エトフェンプロックス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. 分析法

6.1. 試料の前処理

試料は各々を縦に 4 分割し, 対角の 2 つを取り合わせた。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。又, 果実, 果肉及び果皮の各部位の全重量を測定した。

各分析用試料をミキサーで均一化し, 調製試料を 4 組作製した。各調製試料は, それぞれ密封して冷凍保存 (−20°C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 を分液ロートに量りとり、アセトン 100 mL を加えて 30 分間振とう抽出した。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 回洗浄し、同様にろ過した。ろ液を合わせアセトンで 200 mL に定容した。

6.3. ヘキサン転溶

前項の定容液から 100 mL (試料 10g 相当量) を分取し、40℃以下の水浴中で減圧濃縮し、アセトンを留去した。濃縮液に 10%塩化ナトリウム溶液 80 mL 及びヘキサン 80 mL を加えて 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。水層にヘキサン 80 mL を加え、前記操作をくり返した後、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、ヘキサンの 20 mL に定容した。

6.4. フロリジ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*の底部に無水硫酸ナトリウム約 5g を敷いた後、フロリジル 5g をヘキサンを用いて湿式充填した。その上に無水硫酸ナトリウム約 5g を積層した。前項の定容液から 10mL (試料 5g 相当量) をクロマト管に移し入れ、流速 2~3 mL/min で充填剤の上端まで流下させた後、ヘキサン 50mL を同様に流下し、これらの流出液を捨てた。次にジエチルエーテル/ヘキサン (5 : 95, v/v) 50mL を流下し、溶出液を取り、40℃以下の水浴中で約 2mL まで減圧濃縮後、通風で乾固した。

* 内径 1.5 cm, 長さ 30cm, ガラス製コック付き

6.5. 定量

残留物を適量のメタノールに溶解した。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測定し、検量線よりエトフェンプロックスの重量を求め、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	5	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)
0.005	5	5	1	0.005

8. 回収率

分析法確認のため、宮崎試料の果肉無処理試料*及び果実無処理試料*を用いて、定量限界相当 (0.01 mg/kg), 0.25 mg/kg 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、無処理試料は 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。

*平成 25 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の試料を使用

8.1. 果肉

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
宮崎	5	84	82	82	80	78	81	2.8
宮崎	0.25	96	91	90	90	87	91	3.6
宮崎	0.01	104	101	99	98	98	100	2.5

8.2. 果実

試料	添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)					平均回収率 (%)	RSDr
宮崎	5	90	89	87	86	85	87	2.4
宮崎	0.25	96	95	91	91	91	93	2.7
宮崎	0.01	101	101	98	98	97	99	1.9

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 0.1mg/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。

また、2013 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)
2014/11/28	茨城	94	<0.01
2014/12/20	高知	97	<0.01
2014/12/12	宮崎	86	<0.01
2015/1/6	宮崎	96	<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)
2014/11/28	茨城	93	<0.01
2014/12/20	高知	100	<0.01
2014/12/12	宮崎	99	<0.01
2015/1/6	宮崎	104	<0.01

回収試料の添加濃度：0.1 mg/kg

*抽出日を記載

10. 保存安定性試験

均一化した各無処理試料にエトフェンプロックスを添加し、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。保存安定性試験の結果を示す。

10.1. 果肉

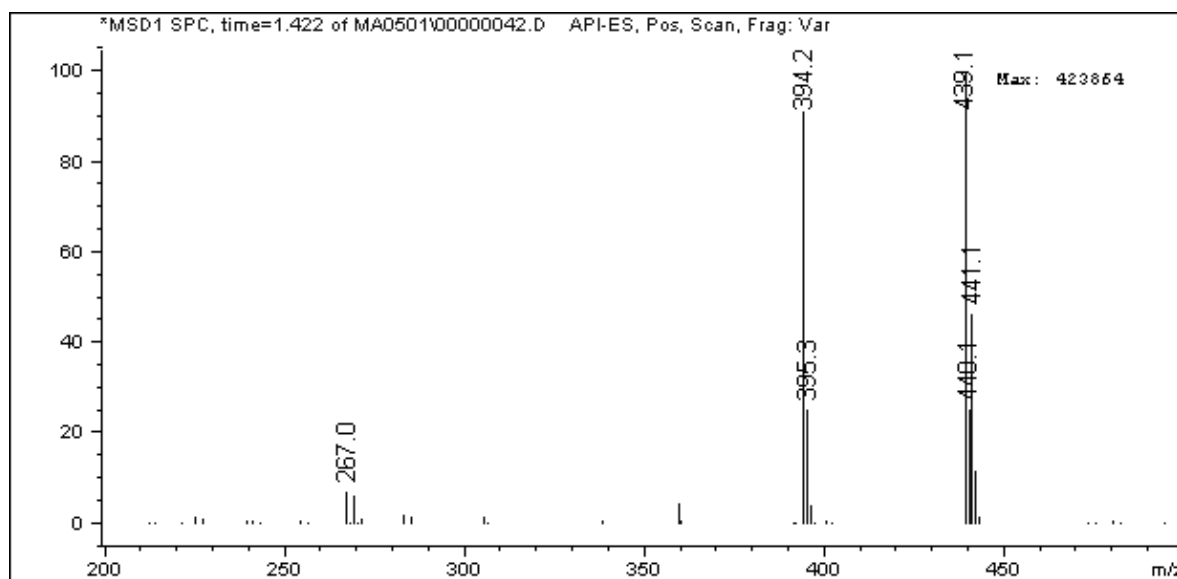
圃場名	添加濃度 (mg/kg)	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	
茨城	0.5	174 (14/7/16 - 15/1/6)	90	82	86
高知	0.5	39 (14/11/28 - 15/1/6)	91	91	91
宮崎	0.5	48 (14/11/19 - 15/1/6)	95	94	94

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	174 (14/7/16 - 15/1/6)	90	88	89
高知	0.5	39 (14/11/28 - 15/1/6)	96	93	94
宮崎	0.5	48 (14/11/19 - 15/1/6)	96	91	94

付図-1. マススペクトル

エトフェンプロックスのマススペクトルの一例 (正イオンモード)

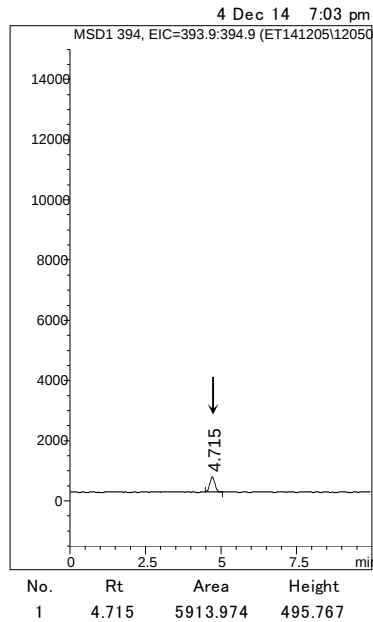


すいか 処理区 D (エトフェンプロックス)

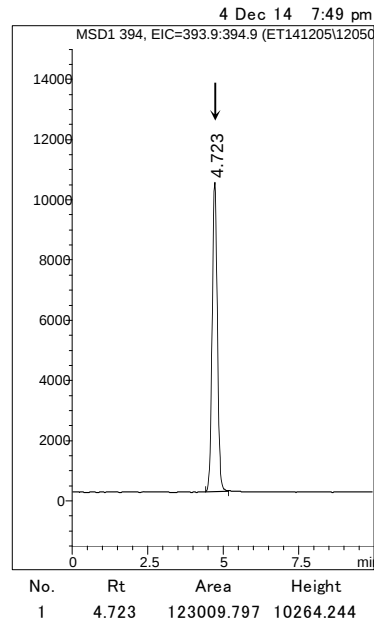
付図-2. エトフェンプロックスのクロマトグラム (代表例)

付図-2-1. 果肉

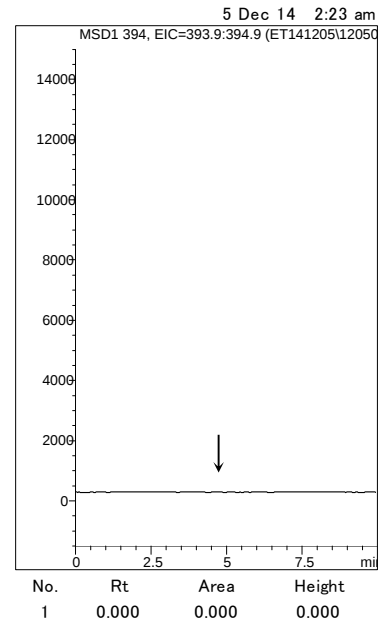
標準品 0.01ng



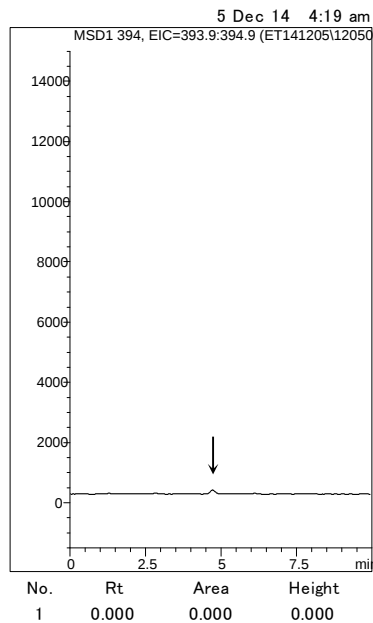
標準品 0.2ng



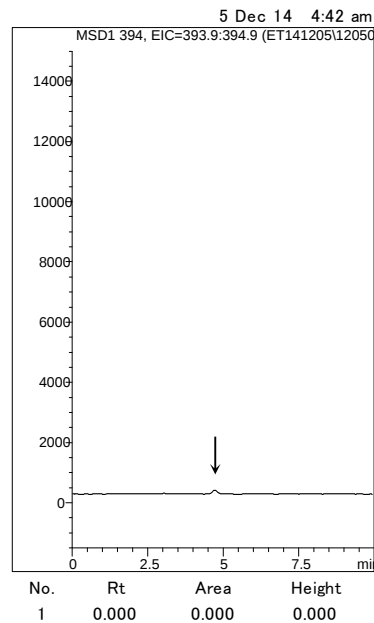
茨城 無処理
5mL/1μL/5g



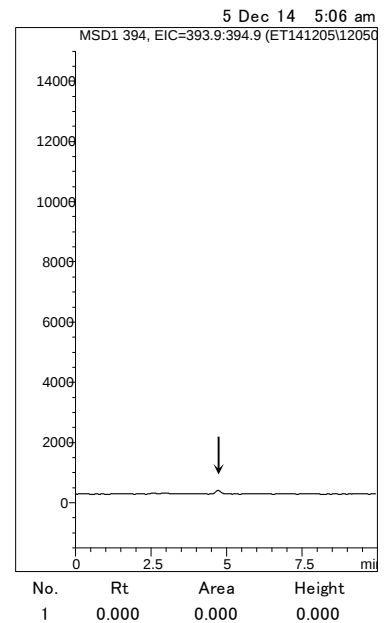
茨城 3回処理 3日後
5mL/1μL/5g



茨城 3回処理 7日後
5mL/1μL/5g



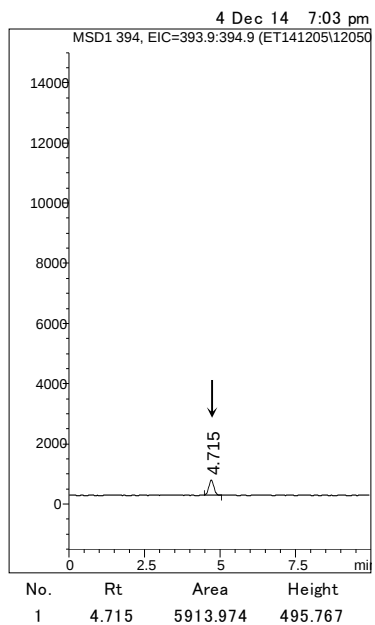
茨城 3回処理 14日後
5mL/1μL/5g



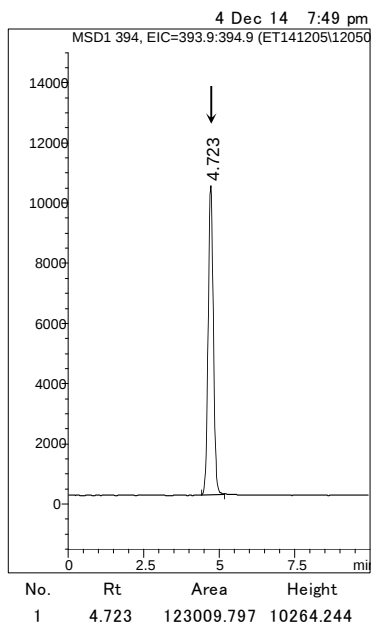
すいか 処理区 D (エトフェンプロックス)

付図-2-2.果実

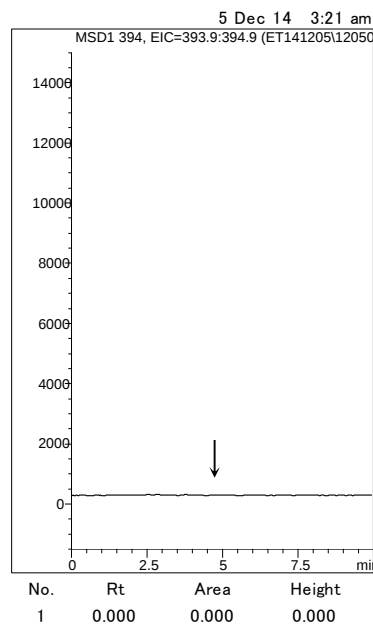
標準品 0.01ng



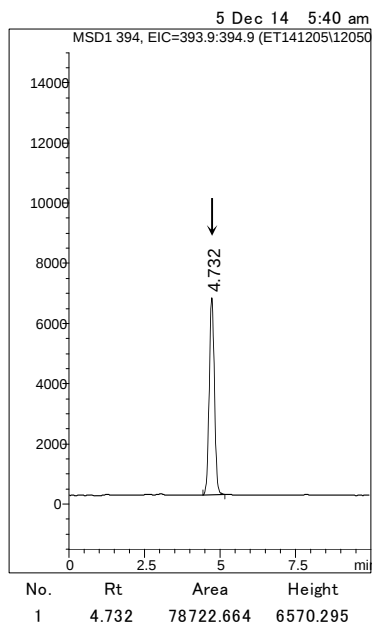
標準品 0.2ng



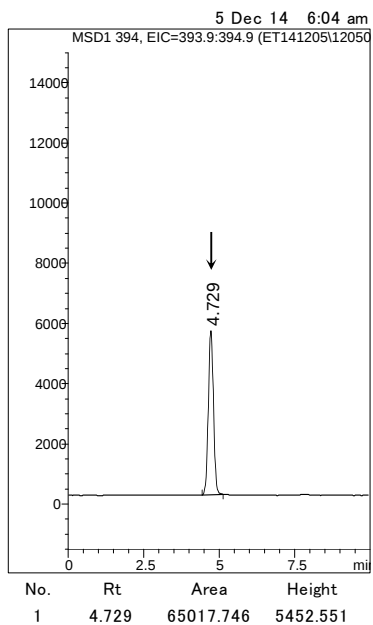
茨城 無処理
5mL/1μL/5g



茨城 3回処理 3日後
5mL/1μL/5g



茨城 3回処理 7日後
5mL/1μL/5g



茨城 3回処理 14日後
5mL/1μL/5g

