

自動前処理装置を用いた オリーブオイル中の残留農薬迅速一斉分析法の検討

○佐々野僚一、土居恵子、小西賢治、栢木春奈
株式会社アイスティサイエンス

【目的】オリーブオイルはオレイン酸を多く含む脂肪酸であり、その残留農薬分析は前処理において抽出及び精製が課題とされている。本研究では、アセトニトリル溶媒による抽出と遠心分離および自動前処理装置を用いた固相抽出による脂肪酸の除去を目的とし、迅速な残留農薬一斉分析法の検討を行った。

【方法】固相ミニカラム：Smart-SPE、自動前処理装置：ST-L300、GC大量注入口装置：LVI-S200（AiSTI製）。GC/MS：Q1000GC（JEOL製）。試料：ヴァージン・オリーブオイル。

対象農薬：354成分混合標準溶液（林純薬製）。添加濃度：0.01ppm, 0.05ppm。

【結果と考察】抽出：オリーブオイルは液体状の油であることから、抽出溶媒にはアセトニトリルを選定した。¹⁾ 試料から農薬の抽出率を上げるために試料量を2gに少量化した。サンプリング誤差を防ぐため、十分に攪拌してから試料を採取した。また、大量注入法50 μ L注入によりその感度を補った。

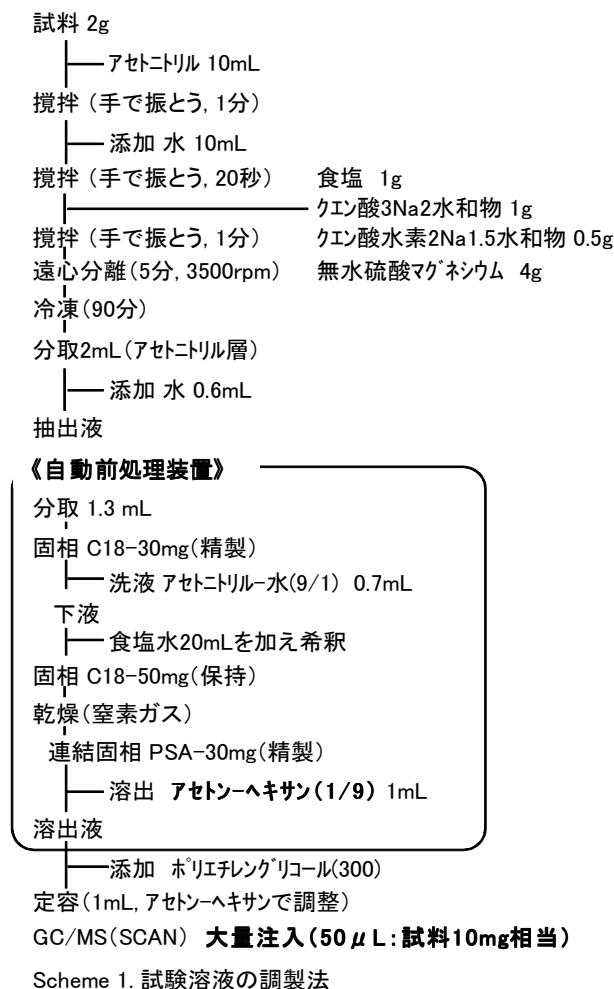
遠心分離による精製効果：遠心分離によりアセトニトリル層の下に脂肪層が分離され、冷凍することでその脂肪層を固形化させた。この工程で大部分の脂肪を取り除いた。

固相抽出による精製効果：アセトニトリル層に溶け込んでいるオレイン酸は固相ミニカラムPSAと溶出液アセトン-ヘキサン（15/85）の組み合わせで除去できたが、モノオレインが除去できなかった。そこで溶出液をアセトン-ヘキサン（1/9）にしたところ、モノオレインを除去することができた。アセトンの比率を下げることで、モノオレインとPSAの極性相互作用が強まったためと考えられる。

添加回収試験：溶出液アセトン-ヘキサン（1/9）により一部の極性農薬で回収率低下があったが、想定していた農薬においては良好な回収率を得られた。

本法は、抽出操作が簡易であり、手のかかる固相抽出操作が自動化のため、冷凍時間を除けば、迅速で有効な分析法であった。

1) 根本, 食衛誌, Vol.51, No.6, p349-359 (2010)





自動前処理装置を用いた オリーブオイル中の残留農薬迅速一斉分析法の検討

- 佐々野僚一 土居恵子 小西賢治 栢木春奈
株式会社アイスティサイエンス

目的

■ 抽出効率向上を目的とした試料量の少量化

- ① 試料量の少量化による抽出効率の評価
- ② 試料量の少量化による感度不足を大量注入法にて補う

■ 自動前処理装置を用いた前処理の効率化

- ① 固相ミニカラムと溶出溶媒による農薬の回収率について
- ② 固相ミニカラムと溶出溶媒による夾雑成分の除去効果について
 - C18ミニカラムとアセトニトリル-水(各比率)
 - PSAミニカラムとアセトン-ヘキサン(各比率)



液液分配における試料量と抽出効率の理論

試料 10g

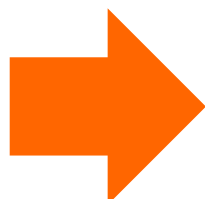
抽出効率 **50%**



50ng/10mL

50ng/油12mL

分配係数 = 1.2



試料 2g

抽出効率 **83%**



83.3ng/10mL

16.7ng/油2.4mL

分配係数 = 1.2

【仮定条件】

- ・ 農薬100ng添加
- ・ 水への溶解は無

$$\text{分配係数} = \frac{\text{濃度 in ACN}}{\text{濃度 in 油}} = \text{一定}$$



対象農薬

ポジティブリスト制 GC/MS対象農薬

製品名	農薬数
農薬混合標準液 MIX I	
農薬混合標準液 MIX II	
農薬混合標準液 MIX III	
農薬混合標準液 MIX IV	合計 354種
農薬混合標準液 MIX V	
農薬混合標準液 MIX VI	
農薬混合標準液 MIX VII	

*いずれも林純薬社製

前処理フロー

試料 2g

— アセトニトリル 10mL
 手で振とう
 — 水 10mL
 手で振とう
 — NaCl (食塩) 1g
 クエン酸3Na2水和物 1g
 クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g
 MgSO₄ (無水硫酸マグネシウム) 4g
 手で振とう : 1分間
 遠心分離 (3500rpm 5分間)
 冷凍 : 90分
 アセトニトリル層
 分取2mL
 — 水 0.6mL
 抽出液

《 自動前処理装置 》

分取 1.3mL (試料 : 0.2g相当)

Smart-SPE C18-30 mg : 精製

— 洗液 アセトニトリル-水 (85/15) 0.7mL

下液

— 10%食塩水 20mL

Smart-SPE C18-50mg : 保持

乾燥 (窒素ガス 2分)

連結 Smart-SPE PSA-30mg : 精製

— 溶出 アセトン-メタノール (1/9) 1mL

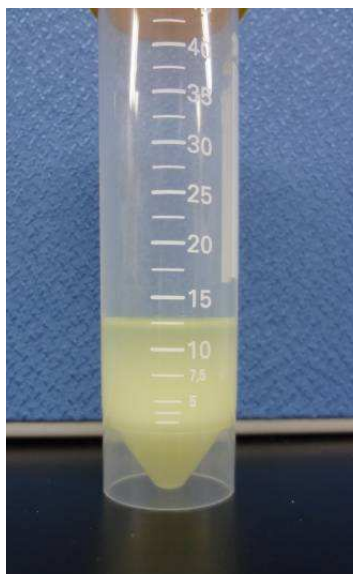
溶出液

— フェナシリンd体 + 0.1%PEG(300)/アセトン 10uL

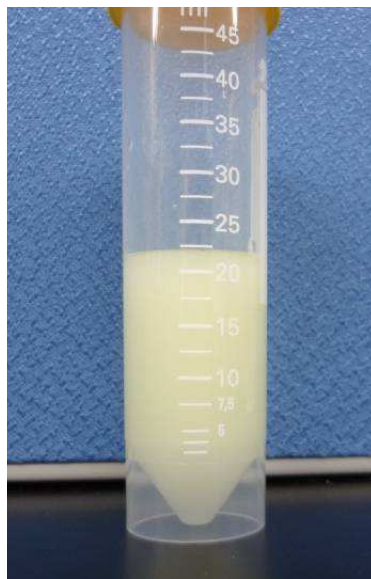
定容 (1 mL, アセトン-メタノールで調製)

GC/MS (大量注入50 uL, 試料 : 10mg相当)

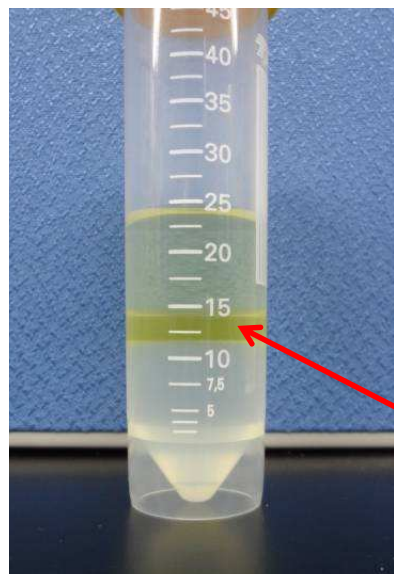
遠心分離による油の分離



試料2g
+アセトニトリル

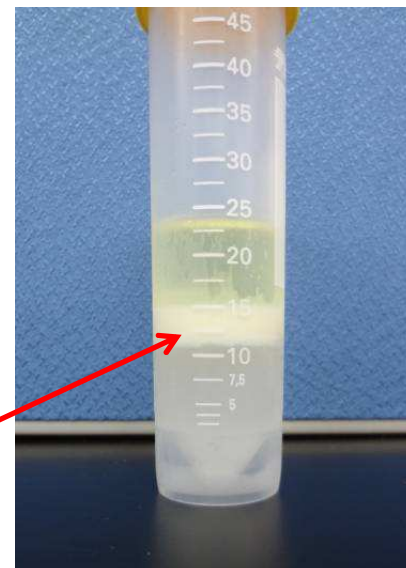


試料2g
+アセトニトリル
+水



遠心分離後

油層



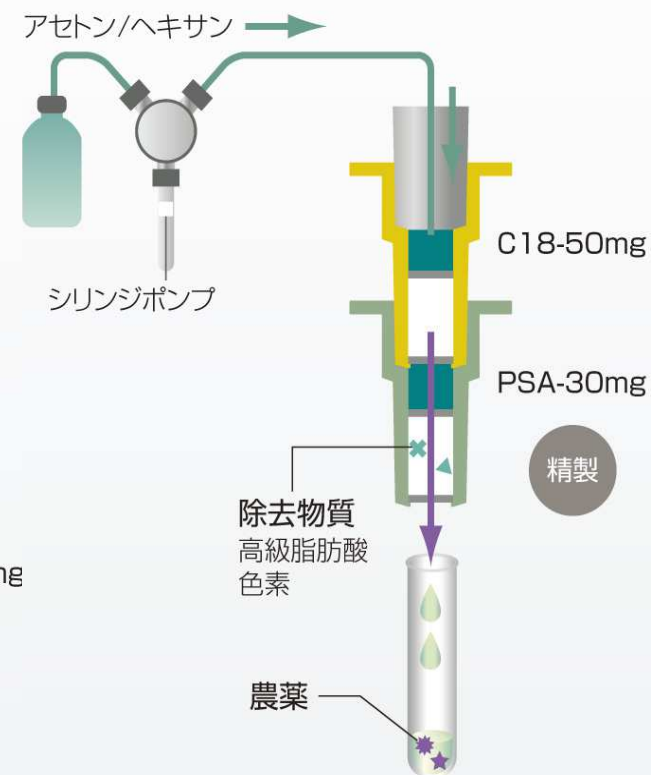
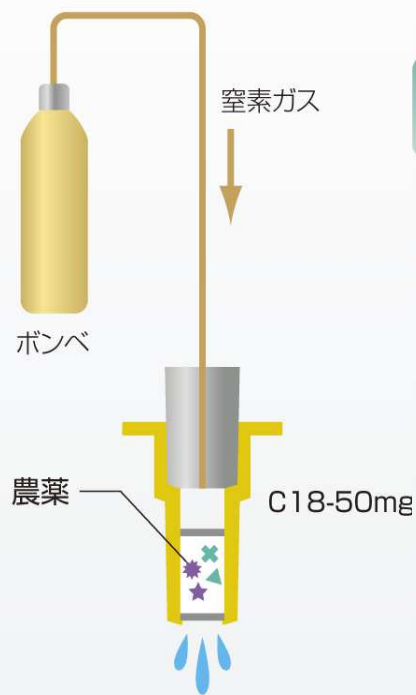
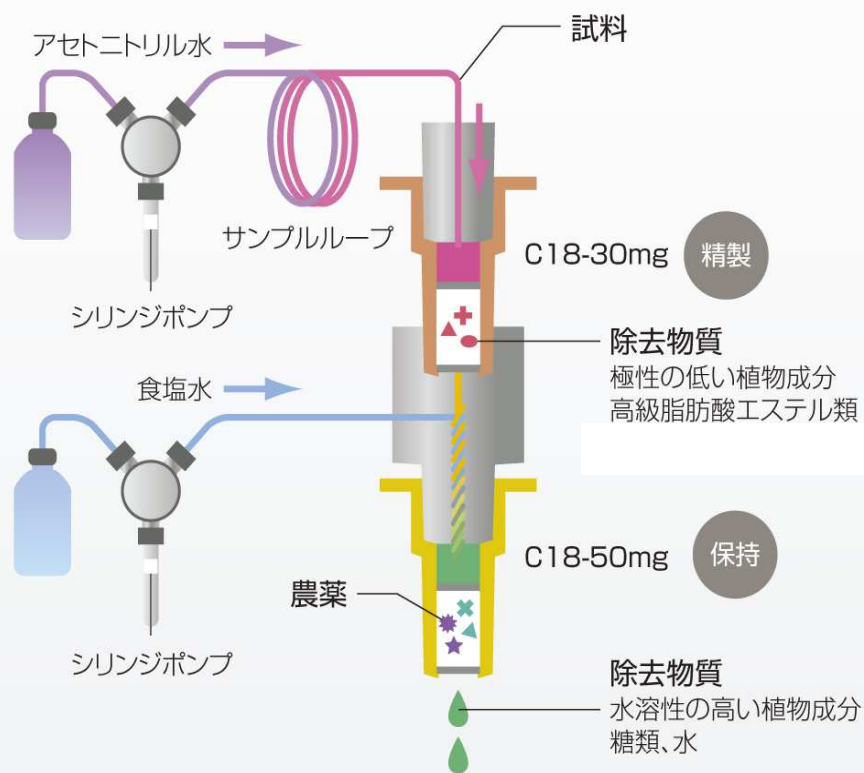
冷凍後

自動前処理工程

Step. 1 精製・保持

Step. 2 乾燥

Step. 3 連結精製



GC/MS測定条件

自動前処理装置

使用溶媒

ST-L300 (AiSTI Science)

アセトン

アセトン-ヘキサン (1/9)

アセトニトリル-水 (85/15)

水

食塩水(10%)

窒素 (圧力 0.6MPa)

乾燥ガス



GC/MS

PTV Injector

LVI-S200 (AiSTI Science) ; Spiral Insert

Injector Temp.

70°C (0.5)-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C (45min)

Solvent Purge Time

0.52 min

Auto Samplor

CombiPAL; 100 µL Syringe (AMR)

Injection Volume

50 µL (1 injection)

GC

Agilent 6890N

Column

BPX5, 0.25mm i.d. × 30m, df; 0.25mm

Column Oven Temp.

60°C (4min)-20°C/min-160°C-3°C/min-235°C-6°C/min-310°C (8min)

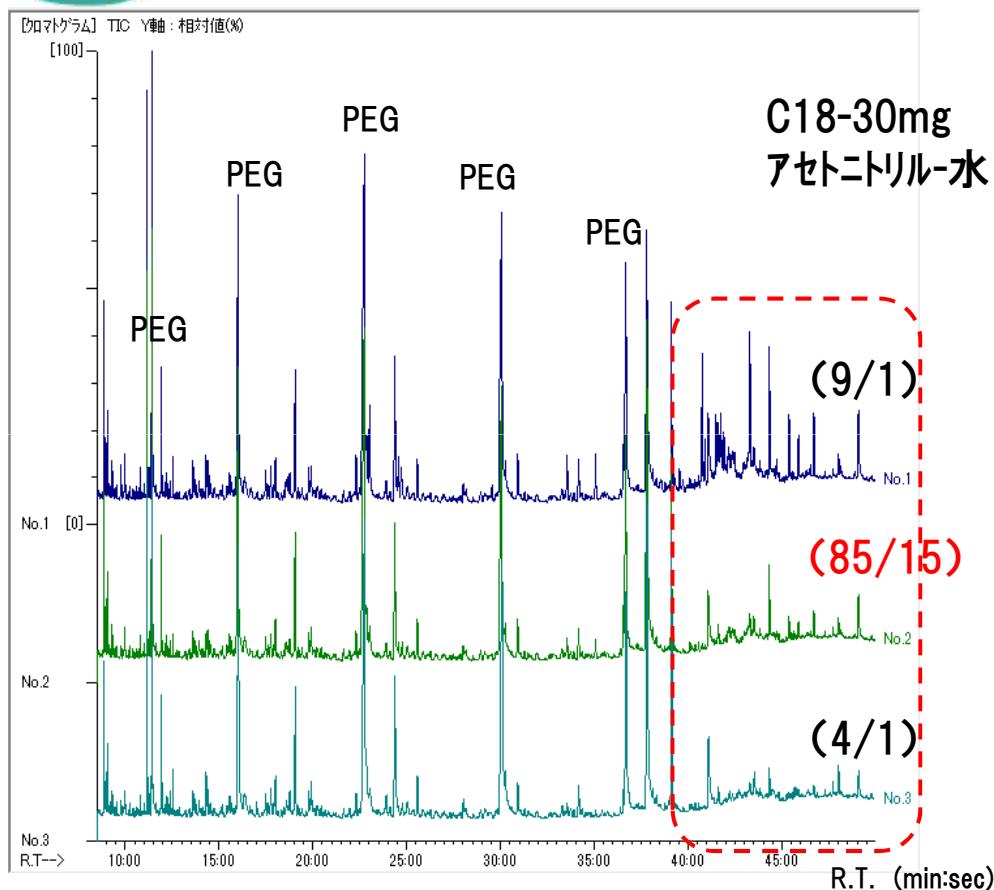
MS

JMS-Q1000GC (JEOL)

MS Method

SCAN; 70 - 420 m/z

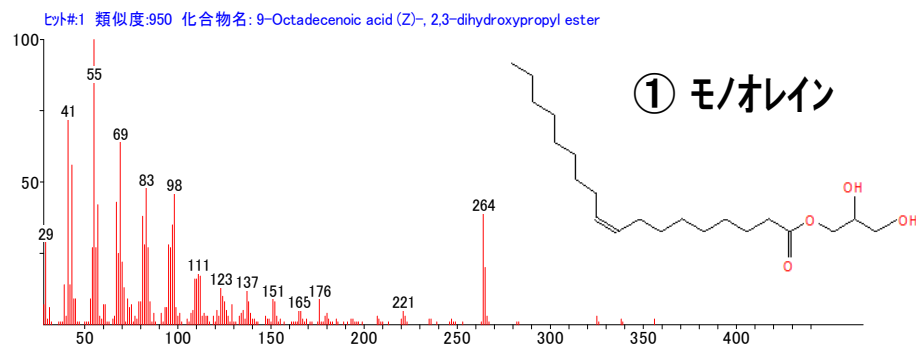
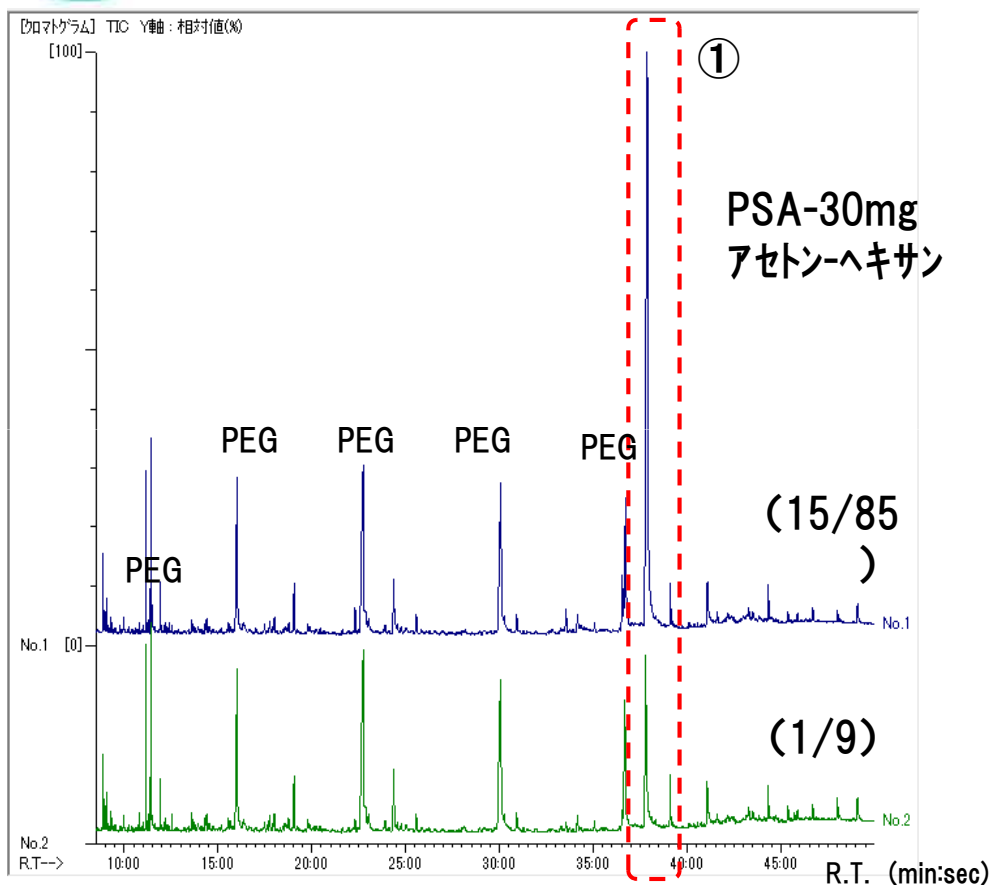
C18ミニカラムと溶出溶媒比率による精製効果



- 水の比率を下げるとC18による精製効果が弱まり、夾雑物が増加する。
- 水の比率を上げるとC18による精製効果が高まるが、疎水性の農薬（シラフルオフェン）の回収率が下がる。
- アセトニトリル-水 (85/15)を最適とする。

図1. オリーブオイルにおけるC18ミニカラムと溶出溶媒アセトニトリル-水比率によるSCANT-タリオンクロマトグラム比較

PSAミニカラムと溶出溶媒による精製効果

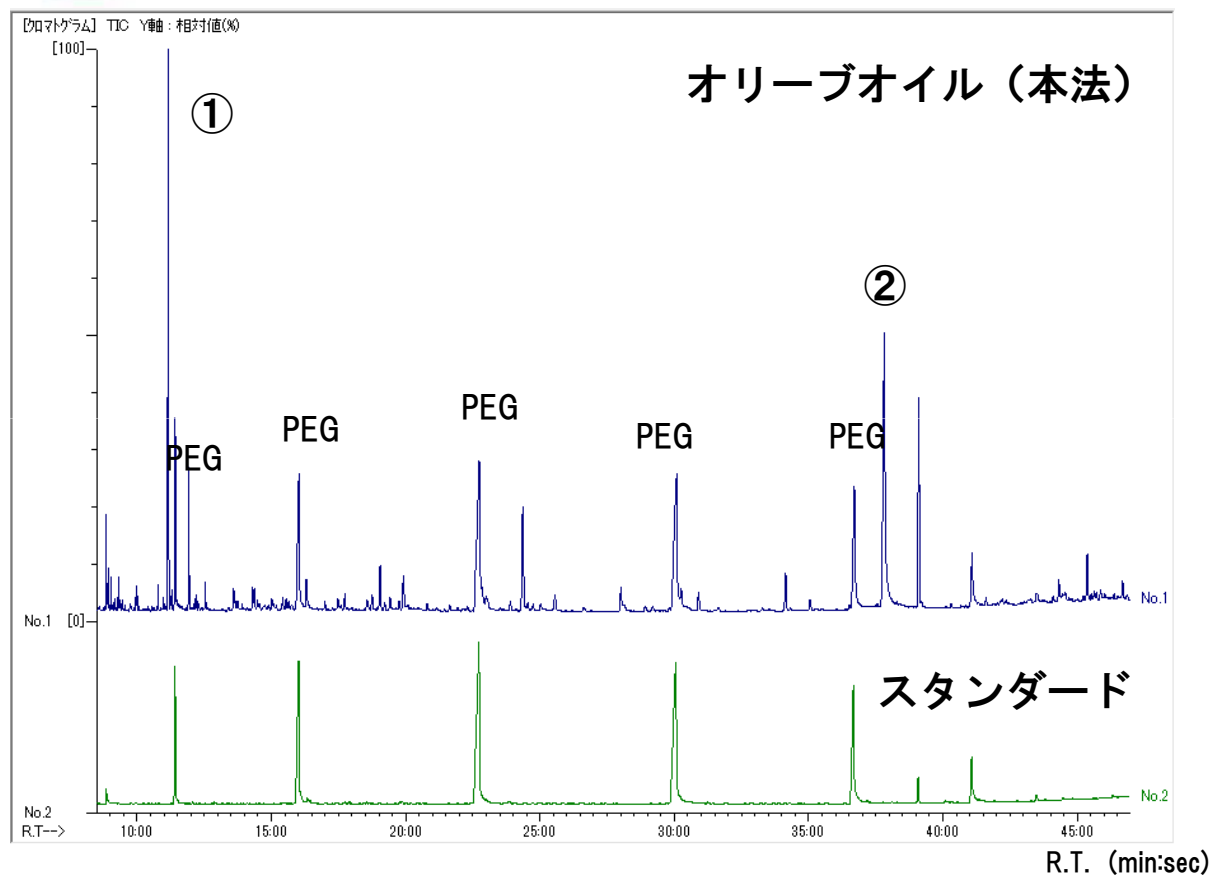


PSA
 $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
 N-プロピルエチレンジアミン
 一次相互作用：極性・陰イオン交換

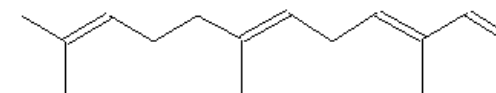
- アセトンの比率を下げるとPSAによるモノオレインの除去効果が高くなる
- アセトン-ヘキサン (1/9)を最適とする

図2. オリーブオイルにおけるPSAミニカラムと溶出溶媒アセトン-ヘキサン比率によるSCANT-トリイオンクロマトグラム比較

本法における精製効果



① ファルネセン



② モノオレイン

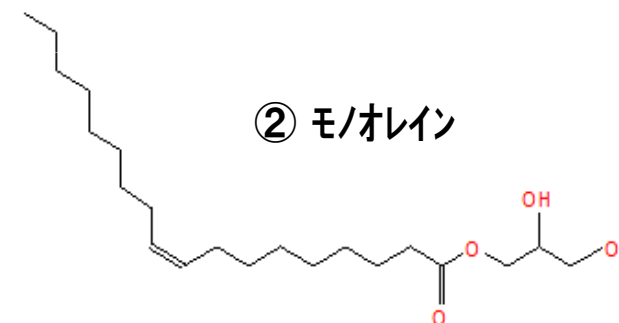


図3. 本法を用いたオリーブオイルのSCANT-トリオンクロマトグラム比較

添加回収試験による回収率分布

表. 回収率分布

試料量	2g	2g	10g
添加濃度	0.01ppm	0.05ppm	0.01ppm
GC注入量	50uL	25uL	25uL
添加位置	前処理前	前処理前	前処理前
%以上 - %未満			
120 -			3
70 - 120	245	228	103
50 - 70	52	71	102
30 - 50	10	21	77

単位: 成分

検出農薬

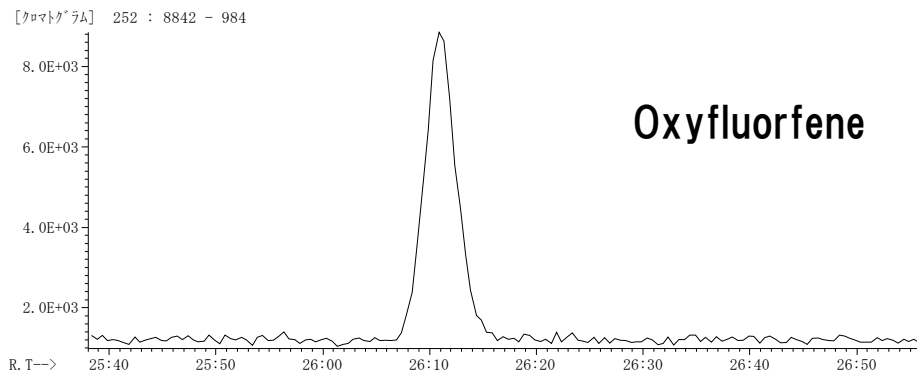


図3. 検出されたOxyfluorfenのイオンクロマトグラム

検量線: 2次曲線
 面積(比率)=396.57885*Q²+11082.5104*Q-6747.41315
 相関係数=0.9997179

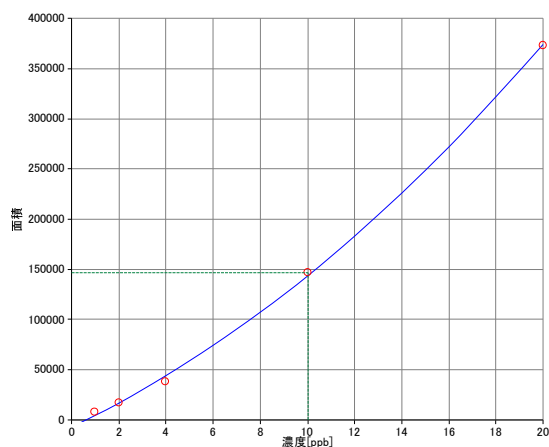
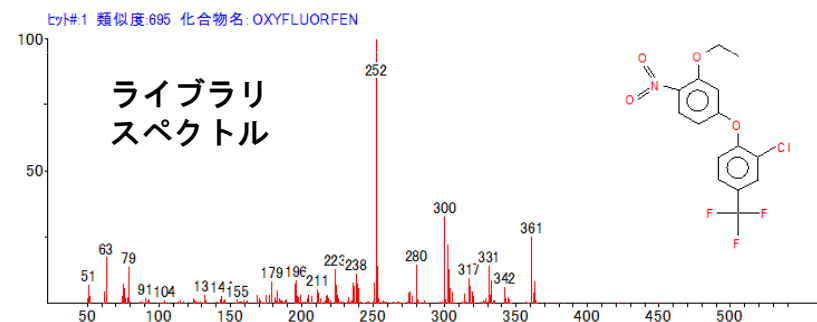
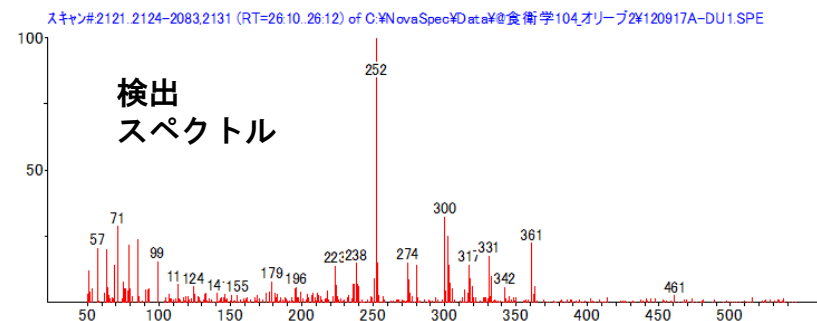


図. Oxyfluorfenの5点検量線



定量結果 : 26ppb

まとめ

前処理の抽出および精製が課題とされているオリーブオイル中の残留農薬分析において下記の知見が得られた。

- 試料を少量化することで、抽出効率を上げることができた。
- 遠心分離によりアセトニトリル層の下に脂肪層が分離され、冷凍し脂肪を固形化させることで、容易に大部分の脂肪をとり除くことができた。
- アセトニトリル層に溶解込んでいる遊離オレイン酸とモノオレインは固相ミニカラムPSAと溶出液アセトン-ヘキサン(1/9)の組み合わせにより除去することができた。
- 試料を少量化したことによる感度不足は大量注入により補うことができた。
- 本法は、抽出操作が簡易であり、手のかかる固相抽出操作が自動のため、冷凍時間を除けば、迅速で有効な分析法であることが分かった。

表. 添加回收試驗結果

單位:%

No.	農藥名	2g		2g		10g		
		試料量	0.01ppm	0.05ppm	抽出效率	0.01ppm	抽出效率	
		添加濃度	50uL	25uL	(前處理前)	25uL	(前處理前)	
		GC注入量	前處理前	前處理前	抽出後	抽出後	/(抽出後)	
添加位置	前處理前	前處理前	抽出後	/(抽出後)	前處理前	抽出後	/(抽出後)	
1	Dichlorphos	-	-	-	-	-	-	-
2	Nereistoxin oxalate	-	-	-	-	-	-	-
3	Allidochlor	-	-	-	-	-	-	-
4	EPTC	70.8	75.7	85.6	88	39.9	96.6	41.3
5	Dichlobenil	66.4	61.6	56.7	109	30.4	82.6	36.8
6	Biphenyl	85.5	70.3	92.1	76	36.4	105.5	34.5
7	Butylate	62.5	65.5	81.5	80	29.6	94.8	31.2
8	Mevinphos	-	-	-	-	-	-	-
9	Chlormephos	78.2	83.5	87.5	95	51.9	97.3	53.3
10	Etridiazole	66.8	74.0	91.2	81	34.7	97.4	35.7
11	Methacrifos	90.6	84.7	85.1	99	64.6	91.1	70.9
12	Chloroneb	68.4	75.4	85.5	88	42.1	91.0	46.3
13	Thiocyclam	-	-	-	-	-	-	-
14	Crimidine	-	-	-	-	-	-	-
15	Orthophenylphenol(OPP)	63.4	51.4	34.8	148	28.7	61.5	46.7
16	Isoprocarbe	-	-	-	-	-	-	-
17	Molinate	72.9	76.7	89.6	86	37.5	96.6	38.8
18	XMC	35.2	25.6	11.8	218	12.3	31.4	39.3
19	Tecnazene	54.8	47.0	75.8	62	24.1	74.8	32.2
20	Chlorethoxyphos	60.6	66.5	81.3	82	34.3	94.9	36.2
21	Omethoate	-	-	-	-	-	-	-
22	Xylylcarb	-	-	-	-	-	-	-
23	Propachlor	65.1	57.2	43.0	133	33.8	69.7	48.5
24	Propoxur	-	-	-	-	-	-	-
25	Demeton-S-methyl	-	-	-	-	-	-	-
26	Ethalfuralin	56.1	69.3	79.2	88	47.2	92.7	50.9
27	Ethoprophos	87.8	89.2	89.5	100	71.8	99.4	72.3
28	Diphenylamine	94.2	83.7	90.4	93	55.7	106.8	52.1
29	Trifluralin	74.2	67.8	78.3	87	44.1	94.7	46.6
30	Benfluralin	72.3	68.1	77.0	88	43.3	94.9	45.6
31	Naled	-	90.7	84.4	108	138.4	158.7	87.2
32	Sulfotep	90.0	92.0	90.0	102	79.5	100.3	79.2
33	Chlorpropham	86.8	81.2	87.5	93	60.2	103.8	58.0
34	Dicrotophos	-	89.5	96.3	93	68.0	121.1	56.1
35	CADUSAFOS	84.0	87.6	91.1	96	66.3	105.6	62.8
36	Flusilazole metabolite	91.4	103.4	91.3	113	96.3	122.2	78.8
37	Dichlofluanid metabolite	-	-	-	-	-	-	-
38	Phenmedipham(degradation p	-	-	-	-	-	-	-
39	Salithion	85.5	80.3	78.8	102	62.7	96.7	64.9
40	Diallate-1	87.3	66.2	81.5	81	37.2	96.9	38.3
41	Phorate	74.9	78.0	85.4	91	51.6	96.8	53.4
42	2,6-Dichlorobenzamide	-	-	-	-	-	-	-
43	Monocrotophos	-	-	-	-	-	-	-
44	Diallate-2	68.6	71.2	86.4	82	37.5	95.5	39.3
45	BHC-alpha	77.2	70.8	84.6	84	38.6	96.0	40.2
46	Thiometon	94.1	88.6	90.8	98	70.6	103.8	68.0
47	Furilazole	68.1	56.5	32.1	176	31.9	65.7	48.5
48	Dimethoate	-	-	-	-	-	-	-
49	Dicloran	-	35.4	23.7	150	17.8	57.5	30.9
50	Carbofuran	-	-	-	-	-	-	-
51	Simazine	-	-	-	-	-	-	-
52	Desmedipham	-	25.5	25.4	100	20.8	39.0	53.5
53	Clomazone	84.2	79.7	77.3	103	58.1	93.1	62.4
54	Atrazin	52.7	44.9	36.4	123	28.4	56.1	50.7
55	Quintozene	52.6	44.9	74.9	60	19.0	90.0	21.2
56	Propazine	72.4	67.9	71.7	95	44.7	85.7	52.1
57	Chlorbufam(BIPC)	63.8	72.9	73.0	100	55.9	83.4	67.0
58	Terbufos	78.9	73.3	84.7	87	38.6	96.1	40.1
59	Swep	65.8	73.6	76.3	96	35.1	80.9	43.4
60	Dioxothion(degradation produ	-	-	-	-	-	-	-

单位:%

No.	農薬名	試料量		2g		10g		
		添加濃度 GC注入量 添加位置	0.01ppm	0.05ppm		0.01ppm		
			50uL	25uL	抽出後	抽出後	抽出後	
			前処理前	前処理前	抽出後	抽出後	抽出後	
				抽出効率 (前処理前) /(抽出後)		抽出効率 (前処理前) /(抽出後)		
61	BHC-beta	71.2	70.8	85.0	83	38.7	91.5	42.3
62	Diazinone	85.8	90.5	92.3	98	59.0	96.0	61.4
63	Fonofos	66.3	72.0	81.4	88	40.5	88.8	45.6
64	Tolylfluanid metabolite	-	-	-	-	-	-	-
65	Propyzamide	67.9	71.3	68.4	104	48.2	80.5	59.9
66	BHC-gamma	71.9	70.6	79.5	89	39.6	83.0	47.6
67	Cyanophos	76.9	76.7	69.7	110	59.7	90.2	66.2
68	Dimethipin	-	-	-	-	-	-	-
69	Phosphamidone-1	-	-	-	-	-	-	-
70	Tefluthrine	67.9	62.9	75.7	83	36.9	91.3	40.4
71	Prohydrojasmon-1	77.9	79.0	83.4	95	55.4	92.1	60.2
72	Pyroquilon	6.7	6.0	4.7	128	4.2	8.6	48.3
73	Pyrimethanil	74.7	70.0	81.1	86	43.0	89.4	48.1
74	Disulfoton	77.6	76.1	82.8	92	50.0	91.9	54.4
75	Isazophos	91.1	84.3	84.1	100	74.4	92.2	80.6
76	Etrimphos	79.1	78.1	84.2	93	54.6	91.6	59.6
77	Triallate	50.1	51.6	75.5	68	22.3	88.7	25.1
78	Tebupirimfos	71.9	67.1	78.5	86	40.4	92.3	43.8
79	Chlorothalonil	-	77.6	77.0	101	61.4	96.7	63.5
80	Phenothiol	70.1	63.8	80.2	80	31.4	93.6	33.5
81	Prohydrojasmon-2	-	-	-	-	-	-	-
82	Iprobenfos	92.6	92.4	90.4	102	83.5	98.2	85.0
83	Terbacil	-	-	-	-	-	-	-
84	Oxabetrinil	82.8	77.2	76.3	101	65.8	93.4	70.4
85	Benoxacor	76.8	74.5	69.7	107	52.6	90.8	57.9
86	MCPB-ethyl	76.7	72.8	85.9	85	40.7	95.8	42.5
87	BHC-delta	82.9	73.4	88.4	83	46.0	95.6	48.1
88	MCPB	-	-	-	-	-	-	-
89	Dichlofenthion	71.6	63.6	79.1	80	34.4	93.7	36.7
90	Phosphamidone-2	-	-	-	-	-	-	-
91	Terbucarb	87.3	84.5	84.7	100	68.1	94.1	72.4
92	Dimethenamid	88.6	83.5	80.9	103	62.8	93.8	66.9
93	Formothion	-	-	-	-	-	-	-
94	BROMOBUTIDE	84.4	84.3	83.6	101	69.5	89.7	77.4
95	Spiroxamine-1	77.7	79.4	67.0	119	84.7	67.5	125.5
96	Benfuresate	84.5	81.9	73.1	112	64.3	88.5	72.7
97	Acetochlor	81.7	82.6	82.5	100	66.9	94.7	70.6
98	Chlorpyrifos methyl	76.9	70.4	80.3	88	43.2	92.1	46.9
99	Vinclozoline	83.3	81.6	84.3	97	63.5	91.5	69.4
100	Alachlor	86.3	86.9	87.5	99	68.6	97.2	70.5
101	Simeconazole	94.8	87.4	84.9	103	86.1	93.1	92.5
102	Tolclofos-methyl	78.2	73.3	81.2	90	48.2	93.8	51.4
103	Propanil	-	70.3	73.9	95	38.9	69.7	55.8
104	Metribuzin	-	-	-	-	-	-	-
105	Parathion methyl	78.9	80.6	80.4	100	66.1	94.2	70.2
106	Cinmethylin	42.2	53.6	68.5	78	19.6	76.0	25.8
107	DITHIOPYR	86.4	81.6	80.7	101	73.8	95.3	77.4
108	Metalaxyl	58.7	51.5	24.4	211	28.9	46.9	61.7
109	Fenchlorfos	67.4	62.0	79.3	78	33.6	92.7	36.3
110	Simetryn	60.3	45.9	47.7	96	33.7	59.3	56.9
111	Ametryn	88.5	76.7	79.5	97	60.9	91.1	66.8
112	Prometryn	90.0	80.7	84.2	96	60.2	93.4	64.5
113	Spiroxamine-2	-	-	-	-	-	-	-
114	Pirimiphos methyl	79.5	76.5	81.7	94	54.2	95.5	56.8
115	Terbutryn	85.0	80.2	85.5	94	57.6	92.9	62.0
116	Phenitrothion	96.2	87.5	85.7	102	78.7	97.0	81.2
117	Ethofumesate	92.7	90.7	83.9	108	82.3	93.4	88.0
118	DIMETHYLVINPHOS-E	98.5	88.9	89.2	100	83.4	96.0	86.9
119	Esprocarb	79.1	70.5	82.4	86	49.7	94.8	52.4
120	Dichlofluanid	88.3	91.7	92.1	100	82.1	101.0	81.3

单位:%

No.	試料量 添加濃度 GC注入量 添加位置	單位:%						
		2g		2g		10g		
		0.01ppm	0.05ppm	抽出効率	0.01ppm	抽出効率		
		50uL	25uL	(前處理前) /(抽出後)	25uL	(前處理前) /(抽出後)		
	前處理前	前處理前	抽出後	前處理前	抽出後	/(抽出後)		
121	2-(1-Naphthyl)acetamide	-	-	-	-	-	-	
122	Malathion	87.3	91.5	86.5	106	82.8	88.7	93.3
123	Metolachlor	92.1	87.4	87.2	100	68.4	95.5	71.6
124	Fenpropimorph	90.4	91.3	86.0	106	95.2	89.9	105.8
125	Chlorpyrifos	75.6	65.3	79.6	82	38.5	95.5	40.3
126	Thiobencarbe	80.9	73.4	86.7	85	44.5	98.6	45.2
127	Chlorthal-dimethyl	79.2	73.1	81.7	90	46.3	91.1	50.8
128	DIMETHYLVINPHOS-Z	99.2	89.8	87.4	103	86.5	98.7	87.6
129	Diethofencarb	91.2	82.1	75.8	108	70.2	90.8	77.3
130	Bromacil	1.7	0.4	0.5	66	0.7	1.8	36.1
131	Fenthion	93.7	80.1	85.2	94	61.4	91.6	67.0
132	Quinoclamine(ACN)	-	-	-	-	-	-	-
133	Isofenphos oxon	101.4	89.0	84.8	105	95.0	95.3	99.7
134	Parathion	91.1	84.0	82.0	102	70.6	93.9	75.2
135	Triadimefon	94.7	83.7	82.8	101	77.1	92.4	83.4
136	Nitrothal-isopropyl	81.3	77.2	81.3	95	55.9	93.3	60.0
137	Tetraconazole	96.9	90.7	87.6	104	94.7	96.2	98.5
138	Isocarboxiphenos	76.6	75.1	51.0	147	50.2	81.1	61.9
139	Cyanazine	-	-	-	-	-	-	-
140	Bromophos	64.3	57.1	74.5	77	29.0	89.7	32.4
141	Diphenamid	87.5	76.6	66.5	115	63.2	87.4	72.3
142	Carbetamide	-	-	-	-	-	-	-
143	Methoprene-1	-	121.3	138.1	88	-	-	-
144	FOSTHIAZATE-1	56.3	37.7	23.3	162	23.8	41.4	57.5
145	Phthalide	83.7	81.1	87.7	93	52.8	99.3	53.2
146	FOSTHIAZATE-2	-	-	-	-	-	-	-
147	Pendimethalin	74.0	62.4	77.0	81	35.9	95.1	37.7
148	Chlorfenvinphos-E	94.7	86.8	86.6	100	78.7	100.6	78.3
149	Cyprodinil	80.4	69.4	83.7	83	40.6	97.5	41.6
150	Isofenphos	90.5	82.8	84.4	98	74.6	97.0	76.9
151	Allethrin-1	-	-	-	-	-	-	-
152	Allethrin-2	-	-	-	-	-	-	-
153	Penconazole	90.8	85.8	88.5	97	70.9	96.0	73.8
154	Chlozolinate	90.5	84.6	84.7	100	77.5	93.5	82.9
155	Tolyfluanid	84.4	84.9	85.3	100	71.5	99.3	72.0
156	Dimethametryn	81.3	77.6	81.8	95	55.6	92.5	60.1
157	PYRIFENOX-1	81.0	82.5	84.1	98	66.0	89.8	73.5
158	Chlorfenvinphos-Z	91.8	87.0	86.7	100	79.6	96.6	82.4
159	Allethrin-3	77.8	75.6	79.8	95	51.7	82.8	62.4
160	FIPRONIL	83.8	81.3	78.7	103	86.7	84.0	103.2
161	Allethrin-4	79.2	77.6	83.2	93	65.0	104.7	62.1
162	Mecarbam	60.4	73.3	76.3	96	64.1	72.3	88.6
163	Phenthoate	78.1	81.6	83.2	98	67.2	87.2	77.1
164	Quinalphos	65.6	75.9	82.7	92	52.9	83.1	63.7
165	Diclocymet-1	78.9	79.3	74.8	106	74.0	81.8	90.4
166	Methoprene-2	-	79.1	89.4	88	90.3	155.7	58.0
167	Dimepiperate	-	76.7	89.0	86	54.4	110.8	49.1
168	Zoxamide(degradation product)	43.2	64.0	65.9	97	46.8	71.0	65.9
169	Procymidone	80.6	77.5	80.2	97	61.0	88.0	69.3
170	Triadimenol-1	78.4	71.7	67.3	107	63.1	75.4	83.6
171	Captan	66.4	63.3	49.9	127	39.4	73.1	53.9
172	Etychlozate	-	-	-	-	-	-	-
173	Bromophos-ethyl	51.6	45.2	72.1	63	20.2	87.1	23.2
174	Thiabendazole	-	-	-	-	-	-	-
175	Folpet	87.1	77.1	82.6	93	57.3	84.2	68.0
176	Triadimenol-2	65.9	64.2	59.7	108	59.7	66.9	89.2
177	Ferimzone-E	-	68.1	63.4	107	58.7	65.1	90.1
178	Chlorbenside	55.8	39.2	74.2	53	14.8	79.1	18.7
179	Diclocymet-2	89.6	80.2	73.8	109	75.6	83.3	90.8
180	Methidathion	81.8	73.9	67.5	109	52.1	86.8	60.1

単位:%

No.	農薬名	2g		2g		10g		
		0.01ppm	0.05ppm		0.01ppm			
		50uL	25uL	抽出後	抽出効率	25uL	抽出後	
		前処理前	前処理前	抽出後	/(抽出後)	前処理前	抽出後	/(抽出後)
181	Trichlamide	-	-	-	-	-	-	-
182	PROPAPHOS	84.1	82.7	82.3	101	75.9	88.1	86.1
183	PYRIFENOX-2	83.9	78.3	82.2	95	64.7	87.9	73.6
184	Butachlor	78.1	69.0	76.3	90	49.7	90.9	54.7
185	Quinomethionate	-	33.2	63.4	52	5.4	72.6	7.4
186	Tetrachlorvinphos	88.5	84.5	83.3	101	75.5	91.4	82.6
187	Paclobutrazole	84.5	73.9	74.1	100	65.6	82.5	79.6
188	Endosulfan-alpha	55.3	39.5	72.4	55	13.3	85.0	15.7
189	Fenothiocarb	90.9	85.5	90.6	94	67.6	104.5	64.7
190	Disulfoton sulfone	73.2	68.4	39.3	174	43.7	73.8	59.2
191	BUTAMIFOS	90.3	77.0	77.3	100	66.8	90.4	73.9
192	Ditalimfos	86.7	75.5	74.8	101	64.8	84.3	76.8
193	Napropamide	96.0	90.4	91.9	98	77.8	98.7	78.8
194	Flutriafol	43.2	34.2	21.8	157	22.5	36.3	62.0
195	Fenamiphos	95.0	85.9	82.8	104	86.9	92.9	93.6
196	Prothiofos	49.1	45.0	71.2	63	19.5	89.0	21.9
197	Pretilachlor	87.2	79.5	82.8	96	60.3	93.6	64.4
198	Hexaconazole	84.7	81.6	84.4	97	69.3	91.0	76.1
199	Flutolanil	91.9	87.1	80.4	108	88.0	91.1	96.5
200	Chlorfenson	77.4	72.1	81.0	89	45.5	91.6	49.7
201	Metominostrobin-E	92.3	74.7	60.3	124	62.0	81.6	76.0
202	Profenofos	79.0	73.4	77.4	95	50.2	89.9	55.8
203	TCMTB	-	81.5	86.9	94	65.3	104.0	62.8
204	Oxadiazon	76.6	71.2	77.5	92	51.9	89.7	57.9
205	Isoprothiolane	102.3	86.4	87.2	99	77.0	97.2	79.2
206	Tribufos(DEF)	73.5	62.0	82.6	75	33.0	99.3	33.3
207	THIFLUZAMIDE	29.5	21.6	18.9	114	29.8	31.6	94.4
208	Flamprop-methyl	90.9	85.5	82.5	104	82.8	92.0	90.0
209	Uniconazole P	82.4	75.2	73.5	102	71.7	87.9	81.6
210	Buprofezin	69.7	65.1	78.6	83	41.7	92.7	44.9
211	Tricyclazole	-	-	-	-	-	-	-
212	Diclobutrazole	90.8	81.7	81.9	100	75.2	95.7	78.6
213	Bupirimate	87.8	82.8	82.3	101	75.9	89.9	84.5
214	Flusilazole	93.7	85.8	85.3	101	84.5	91.4	92.5
215	Oxyfluorfen (検出)	300.8	112.5	114.1	99	192.6	221.1	87.1
216	Myclobutanil	83.5	81.9	79.0	104	75.0	80.4	93.3
217	Kresoxim-methyl	94.8	85.7	84.2	102	82.3	96.3	85.5
218	Metominostrobin-Z	59.1	50.9	25.6	199	33.2	55.0	60.4
219	Fludioxonil	-	-	-	-	-	-	-
220	Carboxin	-	-	-	-	-	-	-
221	Azaconazole	71.3	62.5	54.7	114	50.2	67.0	74.9
222	CYFLUFENAMID	90.0	81.4	73.2	111	79.5	90.0	88.3
223	Chlorfenapyr	-	73.2	76.2	96	57.6	88.2	65.4
224	Imazamethabenz methyl-1	-	-	-	-	-	-	-
225	Chlorthiophos II	-	-	-	-	-	-	-
226	Imibenconazole-des-benzyl	-	-	-	-	-	-	-
227	Isoxathion	81.4	80.0	81.2	98	65.8	95.6	68.9
228	Cyproconazole-1	86.3	82.8	79.5	104	69.6	84.2	82.6
229	Cyproconazole-2	87.4	74.4	73.8	101	65.6	80.0	82.1
230	Perthane	59.9	51.8	72.0	72	26.7	87.4	30.5
231	Imazamethabenz methyl-2	-	-	-	-	-	-	-
232	Fenoxanil-1	95.5	85.5	80.1	107	80.1	89.2	89.8
233	Fenoxanil-2	80.0	82.4	81.9	101	72.6	81.1	89.4
234	Nitrofen	-	60.3	69.5	87	30.1	89.7	33.5
235	Chlorpropylate	74.7	66.5	76.5	87	45.2	93.6	48.3
236	Chlorthiophos III	-	-	-	-	-	-	-
237	Chlorobenzilate	79.2	72.6	80.8	90	51.1	94.1	54.3
238	Pyriminobac methyl-Z	89.8	81.3	75.6	107	79.5	90.7	87.6
239	Ferimzone-Z	-	-	-	-	-	-	-
240	Flufenpyr-ethyl	99.0	90.0	82.1	110	93.8	96.3	97.4

单位:%

No.	農薬名	試料量		2g		10g		
		添加濃度 GC注入量 添加位置	0.01ppm	0.05ppm		0.01ppm		
			50uL	25uL	抽出後	抽出後	抽出後	
			前処理前	前処理前	抽出後	抽出後	抽出後	
				抽出効率 (前処理前) /(抽出後)		抽出効率 (前処理前) /(抽出後)		
241	Endosulfan-beta	74.1	54.3	70.0	78	40.2	94.3	42.7
242	Diniconazole	86.7	75.5	77.0	98	66.8	91.5	73.0
243	Fensulfothion	91.3	79.8	72.0	111	71.4	84.5	84.5
244	Ethion	83.3	73.0	79.8	91	57.7	92.9	62.1
245	Chlorthiophos-1	76.1	64.5	80.7	80	39.1	100.9	38.7
246	Oxadixyl	-	-	-	-	-	-	-
247	Fluacrypyrim	91.7	87.3	84.9	103	91.9	99.1	92.8
248	Sulprophos	76.8	63.3	79.1	80	39.8	94.9	41.9
249	Mepronil	97.7	89.4	87.7	102	78.7	100.1	78.6
250	Benalaxyl	95.7	88.5	88.1	101	82.3	97.7	84.2
251	Triazophos	93.8	85.9	86.1	100	86.3	99.6	86.6
252	Carfentrazone ethyl	95.4	87.1	85.7	102	86.6	96.9	89.4
253	Carbofenotion	69.0	62.9	79.5	79	37.4	92.8	40.4
254	CNP(Chlornitrofen)	58.3	56.1	77.9	72	28.2	88.3	31.9
255	Isoxadifen-ethyl	87.1	80.0	82.3	97	72.1	94.2	76.5
256	Azamethiphos	-	-	-	-	-	-	-
257	Edifenfos	95.1	88.6	88.8	100	79.9	102.4	78.1
258	Trifloxystrobin	93.3	78.1	81.4	96	66.5	94.3	70.5
259	Propiconazole-1	92.7	83.9	86.6	97	71.2	92.5	77.0
260	Cyanophenphos	88.5	80.7	82.0	98	68.6	94.0	72.9
261	Quinoxifen	54.6	49.7	78.0	64	22.2	93.3	23.8
262	Endosulfan sulfate	77.1	76.1	80.0	95	68.7	93.4	73.6
263	Pyriminobac methyl-E	84.3	83.8	78.9	106	83.7	88.3	94.8
264	Propiconazole-2	81.9	80.1	84.0	95	64.1	88.2	72.7
265	Norflurazon	50.3	40.2	18.9	212	23.2	37.5	61.8
266	Pyraflufen-ethyl	86.1	81.7	77.7	105	81.2	87.6	92.7
267	Thenylchlor	85.0	83.9	83.5	101	74.2	91.9	80.7
268	Lenacil	-	-	-	-	-	-	-
269	Hexazinone	-	-	-	-	-	-	-
270	Propargite-1	83.0	69.3	75.6	92	53.9	92.8	58.0
271	Tebuconazole	90.7	83.3	83.4	100	76.1	92.1	82.6
272	Propargite-2	70.3	67.3	74.2	91	44.9	85.2	52.7
273	Diclofop-methyl	70.8	66.6	75.1	89	45.8	87.5	52.3
274	Resmethrin-1	49.0	52.6	73.0	72	24.3	80.3	30.3
275	Chloridazon	-	-	-	-	49.8	50.3	99.0
276	Diflufenican	96.8	76.3	80.2	95	72.7	105.0	69.2
277	Piperonyl butoxide	71.3	69.7	76.1	92	50.3	89.1	56.5
278	Resmethrin-2	59.7	53.4	73.5	73	29.0	86.3	33.6
279	Bioresmethrin	57.9	53.5	73.2	73	29.3	86.4	33.9
280	Captafol	-	98.2	96.7	102	136.7	154.0	88.8
281	Nitralin	82.9	76.5	73.2	105	66.2	75.1	88.2
282	Epoxiconazole	92.7	86.1	85.8	100	83.1	93.6	88.8
283	Zoxamide	107.4	88.1	86.5	102	80.5	100.8	79.8
284	Mefenpyr-diethyl	85.3	81.5	81.9	99	71.7	93.4	76.9
285	Pyributicarb	69.7	64.5	74.2	87	42.3	90.6	46.6
286	PYRIDAFENTHION	90.1	85.3	81.4	105	88.7	94.9	93.4
287	Chlormethoxynil	55.8	69.4	79.8	87	47.1	83.6	56.3
288	Bifenthrin	52.7	47.9	71.7	67	22.5	89.2	25.2
289	Tetramethrin-1	83.6	81.3	80.4	101	70.3	100.6	69.8
290	Bromoconazole-1	84.8	82.1	86.1	95	67.6	95.0	71.1
291	Iprodione	106.9	84.2	82.9	102	78.8	96.7	81.4
292	Bromopropylate	69.8	62.0	76.9	81	37.8	94.8	39.9
293	Piperophos	90.4	83.5	81.5	102	75.5	97.0	77.9
294	EPN	76.2	70.7	74.5	95	54.2	88.4	61.3
295	Phosmet	117.1	89.7	85.8	105	91.5	110.8	82.6
296	Picolinafen	82.0	70.4	78.5	90	57.9	96.0	60.3
297	Etoazole	69.6	63.9	77.3	83	41.5	89.6	46.3
298	Tetramethrin-2	80.3	75.6	79.8	95	60.0	93.5	64.1
299	Methoxychlor	72.0	66.0	77.2	85	46.0	93.3	49.3
300	Fenpropathrin	75.5	66.1	76.3	87	48.5	97.0	50.0

单位:%

No.	農薬名	試料量		2g		10g		
		添加濃度 GC注入量 添加位置	2g	2g		10g		
			0.01ppm	0.05ppm	抽出効率 (前処理前) /(抽出後)	0.01ppm	抽出効率 (前処理前) /(抽出後)	
			50uL	25uL		25uL		
前処理前	前処理前	抽出後	前処理前	抽出後				
301	Acetamipride	-	-	-	-	-	-	
302	Fenoxycarb	95.8	80.1	79.4	101	78.0	95.1	82.0
303	Bifenazate	83.3	68.5	60.8	113	63.6	76.0	83.8
304	Tebufenpyrad	74.5	65.5	75.6	87	45.3	95.7	47.3
305	Indanofan	88.2	78.7	81.4	97	65.2	97.7	66.7
306	Fenamidone	90.8	81.8	77.8	105	77.6	91.8	84.5
307	Anilofos	93.4	89.4	86.5	103	85.1	102.8	82.8
308	Etoazole metabolite	-	-	-	-	-	-	-
309	Bromoconazole-2	91.2	81.8	85.7	95	76.7	101.2	75.8
310	Bifenox	79.6	73.4	75.9	97	59.8	97.2	61.5
311	Phenothrin-1	49.8	55.4	79.7	69	23.4	96.2	24.3
312	CLOMEPROP	74.8	66.2	78.5	84	43.5	99.2	43.9
313	Furametpyr	88.5	68.5	53.8	127	56.0	85.1	65.8
314	Phenothrin-2	62.1	48.6	75.9	64	26.1	101.4	25.7
315	Tetradifon	62.5	55.3	76.2	73	28.3	92.4	30.6
316	Iprodione metabolite	88.7	77.5	85.6	91	59.2	102.7	57.7
317	Leptophos	55.5	42.9	76.5	56	19.0	101.5	18.7
318	Pentoxazone	84.6	73.6	79.0	93	60.3	98.9	60.9
319	Phosalone	93.9	83.1	86.6	96	77.2	107.3	72.0
320	Azinphos-methyl	107.4	92.8	88.8	104	95.2	122.3	77.8
321	Cyhalothrin-1	92.4	77.8	81.9	95	65.1	108.0	60.3
322	Pyriproxyfen	71.7	61.0	78.8	77	37.3	97.2	38.3
323	CYHALOFOP-BUTYL	92.4	83.4	82.7	101	81.4	101.3	80.4
324	Mefenacet	100.3	86.2	87.3	99	81.7	102.5	79.8
325	Furametpyr metabolite	-	-	-	-	-	-	-
326	Amitraz	-	-	-	-	-	-	-
327	Cyhalothrin-2	81.8	74.5	81.0	92	64.6	102.2	63.2
328	ACRINATHRIN	118.6	82.7	85.1	97	84.6	104.8	80.7
329	Pyrazophos	102.6	88.1	87.9	100	83.6	106.9	78.2
330	Fenarimol	88.1	80.6	84.2	96	67.7	97.5	69.5
331	Azinphos-ethyl	88.6	86.0	87.8	98	77.2	97.1	79.4
332	Dialifos	84.1	79.9	81.8	98	66.4	91.3	72.8
333	Pyraclufos	88.8	82.7	82.6	100	71.0	97.8	72.6
334	Spirodiclofen	70.1	60.9	70.8	86	42.3	87.4	48.3
335	Fenoxaprop-ethyl	82.0	74.1	76.6	97	60.1	94.1	63.9
336	Bitertanol-1	91.8	85.4	79.6	107	67.6	74.6	90.6
337	Permethrin-cis	-	76.4	100.3	76	-	58.4	-
338	Bitertanol-2	49.7	70.3	67.2	105	-	-	-
339	Permethrin-trans	64.5	54.8	81.0	68	26.2	98.2	26.6
340	Pyridaben	71.4	62.6	86.6	72	33.2	102.8	32.3
341	Dioxathion	101.3	94.6	96.8	98	92.9	114.8	81.0
342	FLUQUINCONAZOLE	103.2	91.2	92.0	99	79.7	101.7	78.3
343	Oryzalin	-	-	-	-	-	-	-
344	Butafenacil	105.2	99.3	90.0	110	107.6	102.4	105.1
345	Etobenzanide	92.4	77.3	87.3	89	54.4	105.9	51.3
346	CAFENSTROLE	81.2	88.5	83.1	107	89.1	94.4	94.4
347	Cyfluthrin-1	-	-	-	-	-	-	-
348	Fenbuconazole	93.6	85.0	80.7	105	86.8	89.4	97.0
349	Cyfluthrin-2	80.9	73.6	81.4	91	53.0	97.2	54.6
350	Cyfluthrin-3	73.1	72.8	79.0	92	56.3	95.3	59.0
351	Cyfluthrin-4	86.7	75.9	80.6	94	62.2	103.3	60.2
352	HALFENPROX	53.3	46.2	77.4	60	22.3	100.0	22.3
353	Cypermethrin-1	73.3	59.7	77.3	77	38.9	104.3	37.3
354	Cypermethrin-2	92.1	72.9	85.5	85	52.7	109.5	48.2
355	Cypermethrin-3	110.9	66.6	92.4	72	48.7	136.3	35.7
356	Flucythrinate-1	90.9	79.6	81.5	98	80.7	102.1	79.1
357	Quinalofop-ethyl	83.1	75.7	81.5	93	56.9	98.4	57.9
358	Cypermethrin-4	80.5	73.4	81.9	90	51.3	97.8	52.4
359	Ethofenprox	54.6	48.6	74.4	65	23.4	92.4	25.3
360	Flucythrinate-2	90.7	83.3	81.8	102	82.7	104.6	79.1

単位:%

No.	農薬名	2g		抽出効率		10g		抽出効率	
		試料量	2g	0.05ppm	抽出後 /(抽出後)	0.01ppm	抽出後 /(抽出後)	抽出後 /(抽出後)	抽出後 /(抽出後)
		添加濃度	0.01ppm	25uL		25uL			
		GC注入量	50uL	前処理前	前処理前	前処理前	前処理前		
添加位置	前処理前	前処理前	抽出後	抽出後	抽出後	抽出後			
361	Silafluofen	41.2	34.3	61.9	55	15.0	87.5	17.1	
362	Pyrimidifen	73.1	66.0	78.2	84	48.1	107.5	44.7	
363	Fluridone	44.4	31.8	21.0	151	31.2	38.0	82.1	
364	Fenvalerate-1	57.0	61.2	75.9	81	37.2	87.9	42.3	
365	Fluvalinate-1	88.7	72.5	80.6	90	54.9	99.1	55.4	
366	Fluvalinate-2	88.7	72.5	78.7	92	55.8	96.8	57.7	
367	Flumioxazin	86.8	81.6	64.1	127	73.9	93.0	79.4	
368	Esfenvalerate	77.0	68.0	77.6	88	49.2	97.1	50.7	
369	Fenvalerate-2	76.6	68.0	77.6	88	49.2	97.1	50.7	
370	Pyraclostrobin	97.6	85.9	85.3	101	81.1	102.8	78.9	
371	Difenoconazole-1	89.3	90.2	91.1	99	79.7	102.0	78.1	
372	Difenoconazole-2	89.3	88.3	89.8	98	78.8	101.2	77.8	
373	Pyrazoxyfen	91.8	93.0	96.0	97	83.5	109.9	75.9	
374	Indoxacarb MP	100.0	93.9	88.0	107	100.2	101.3	98.9	
375	Deltamethrin-1	77.5	68.8	81.0	85	48.5	97.0	50.1	
376	Flumiclorac-pentyl	93.8	88.6	86.1	103	82.2	104.4	78.8	
377	Azoxystrobin	100.5	91.6	82.7	111	97.9	98.1	99.8	
378	Dimethomorph-E	92.0	85.0	81.8	104	84.3	93.0	90.7	
379	Tolfenpyrad	77.0	70.6	81.8	86	47.7	102.1	46.7	
380	Famoxadone	93.3	78.2	70.0	112	88.1	90.6	97.2	
381	Dimethomorph-Z	91.7	82.8	77.2	107	82.5	91.4	90.2	
382	Imibenconazole	86.0	89.6	95.3	94	73.7	110.7	66.6	
383	Cinidon-ethyl	80.7	76.2	80.9	94	56.8	98.2	57.9	
384	Fluthiacet-methyl	98.6	90.3	85.1	106	87.1	105.3	82.7	

- * 検量線: PEG共注入標準溶液を用いた絶対検量線法
- * —: 定量下限値以下、または夾雑物と重なり、定量不能