

厚生科学研究費補助金（特別研究事業）  
生薬中の農薬分析に関する研究  
（分担研究報告書）  
生薬中の有機塩素系農薬等の分析と実態調査研究

分担研究者 合田幸広（国立医薬品食品衛生研究所 生薬部長）  
生薬中の有機リン系農薬の分析と実態調査

生薬 11 品目 121 検体について有機リン系農薬の残留調査を行った。その結果、5 品目 31 検体から 8 種類の有機リン系殺虫剤が検出された。農薬の検出率を部位別に見ると、果皮を含む果実及び葉部（共に 45%）、根皮を含む根部（11%）の順に高く、主に栽培時に使用されていた農薬が検出されたと推察された。今回分析した有機リン系農薬は脂溶性が高い農薬である。従って、水での抽出効率等を考えると、人が摂取する量は、生薬中の残存量より、低いものと推定される。よって、実際の煎液への移行率、残存率について、さらに検討を図る必要が考えられた。

協力研究者

姉帯正樹（北海道立衛生研究所食品薬品部薬用資源科長）

佐藤正幸（北海道立衛生研究所食品薬品部薬用資源科研究職員）

A. 研究目的

生薬及び生薬を用いて調製される漢方処方の安全性を確保する目的で行われる。生薬は、天然物であり、野生のものを収穫する限り、収穫までの段階で通常農薬が用いられることはない。しかし、現在では、主な輸入国である中国でも、6割程度は栽培品となり、栽培が行われた土壌の汚染に由来する農薬や、栽培時に用いられた農薬が、収穫された植物に残留する。さらに、植物から生薬への調製時、虫害を防ぐ目的等で農薬が使用される可能性もあり、生薬の安全性確保のため、生薬中の農薬について、実態を確認する必要がある。

本研究では、生薬 11 品目について、22 種の有機リン系農薬について、GC/FPD 及び

GC/MS（確認試験用）による分析法を検討するとともに、北海道、東京、富山、名古屋、大阪、広島、鹿児島全国の 7 都市で入手した各 11 製品について各農薬に関し、残留農薬の実態調査を行った。なお、これまで文献等の調査では、ソヨウ（東京都他）、チンピ（東京都他）、サンシュユ（日本漢方生薬製剤協会：日漢協他）について有機リン系農薬が検出された報告がある。

B. 研究方法

試料：カンゾウ、サンシュユ、ソヨウ、チンピ、タイソウ、ビワヨウ、オウギ、オンジ、ケイヒ、サイシン、ボタンピ（各 11 検体）

試薬：表 1 に示した有機リン系農薬 22 種類の標準品として、フェンチオン（MPP）は関東化学株式会社製、他の 21 農薬は和光純薬工業株式会社製を用いた。有機溶媒として、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン及び n-ヘキサンは和光純薬工業株式会社製残留農薬試験用、メタノールは和光純

薬工業株式会社製特級品を用いた。その他の試薬として、塩化ナトリウム（特級）、無水硫酸ナトリウム（残留農薬試験用）は和光純薬工業株式会社製を用いた。水は蒸留脱イオン水を用いた。Sep-Pak Vac 20 cc (5 g) tC18 カートリッジ（ウォーターズ社製、以下 C18 カートリッジ）は、予めアセトン 30 mL、水 10 mL で順次洗浄後、使用した。再使用時には、アセトン 60 mL、水 10 mL で順次洗浄後、使用した。ENVI-Carb LC-NH2 6 mL (500 mg/500 mg) カートリッジ（スペルコ製）：予め、トルエン／酢酸エチル(1：4) 10 mL でコンディショニングし、使用した。

**農薬混合標準溶液**：500  $\mu$ g/mL となるようにそれぞれの農薬をアセトンに溶解後、GC において保持時間の近い農薬のピークが重ならないように、以下の A、B、C の 3 グループに分けて、各 2  $\mu$ g/mL となるようアセトンで希釈し調製した。

有機リン系 A：エトプロホス、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、クロルフェンビンホス E 型 ( $\alpha$ -CVP)、クロルフェンビンホス Z 型 ( $\beta$ -CVP)、ジクロロボス (DDVP)、ダイアジノン、フェニトロチオン (MEP)、マラチオン、メチダチオン (DMTP)

有機リン系 B：エチオン、キナルホス、パラチオン、パラチオンメチル、ピリミホスメチル、ホスメット (PMP)

有機リン系 C：EPN、エディフェンホス (EDDP)、トルクロホスメチル、フェンチオン (MPP)、フェントエート (PAP)、ホサロン

#### 装置及び測定条件

##### 1) GC-FPD

（株島津製作所製 FPD 検出器付 GC-14A に、

DB-1 (J & W社製、カラム 1、定量用、0.25 mm i.d.  $\times$  30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m、)を用い、カラム温度を 50 $^{\circ}$ C (2 min)  $\rightarrow$  10 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  260 $^{\circ}$ C (5 min)、または Hicap CBP-10 (株島津製作所製、カラム 2、定量及び確認用、0.22 mm i.d.  $\times$  25 m、膜厚 0.25  $\mu$ m)を用い、カラム温度を 50 $^{\circ}$ C (2 min)  $\rightarrow$  10 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  260 $^{\circ}$ C (12 min)とした。注入口温度 260 $^{\circ}$ C、検出器温度 280 $^{\circ}$ Cとし、ガス流量は、キャリアーガス（ヘリウム）1.5 kg/cm<sup>2</sup>、メイクアップガス（ヘリウム）0.8 kg/cm<sup>2</sup>、水素 1.2 kg/cm<sup>2</sup>、空気 0.7 kg/cm<sup>2</sup>とした。注入量は 1  $\mu$ L (スプリットレス)とした。

##### 2) GC/MS

（株島津製作所製 GCMS-QP5050 に、DB-1 (J & W社製、0.25 mm i.d.  $\times$  30 m、膜厚 0.25  $\mu$ m)を用い、カラム温度を 50 $^{\circ}$ C (2 min)  $\rightarrow$  10 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  280 $^{\circ}$ C (5 min)、注入口温度 260 $^{\circ}$ C、インターフェース温度 280 $^{\circ}$ Cとした。キャリアーガス（ヘリウム）100 kpa とし、以下のマスイオンをモニターした。

キナルホス：m/z 298、157、156、146

クロルピリホス：m/z 316、314、199、197

ジクロロボス：m/z 220、185、145、109

パラチオン：m/z 291、235

パラチオンメチル：m/z 263、125、109

フェニトロチオン：m/z 277、260、125

マラチオン：m/z 173、158、127、125

メチダチオン：m/z 302、145

**試料調製**：カンゾウ、オウギ、オンジ、ケイヒ及びボタンビについては超遠心粉砕機（株レッチェ製 ZM100、メッシュスクリーン孔径 1.0 mm）、サンシュユについてはオスターブレンダー（OSTER CORPORATION 社製）で粉砕し、粉砕後直ちにチャック付ポリ袋（ユニバック G-4、（株）セイニチ生産日本社製、原料樹脂ポリエチレン）、さらに遮光するた

め、コンテナ（ポリテナー、(株)矢崎化工製、材質ポリプロピレン）に入れ、分析用試料として分析直前まで冷蔵庫（4℃）中で保存した。他の生薬についてはそのまま分析用試料としてコンテナに入れ、ソヨウ及びチンピについては分析直前まで冷蔵庫中、タイソウ、ビワヨウ及びサイシンについては室温で保存した。

農薬の添加回収試験は、試料 5.0 g に予め農薬混合標準溶液（各 2 μg/mL）1.0 mL を添加し、30 分間風乾後、抽出操作を開始した。試行数は実試料については 1 回、添加回収試験試料については 3 回とした。

#### 1) カンゾウ（図 1）

試料 5.0 g に水 20 mL を加え、1 時間膨潤後、アセトン 50 mL を加え、5 分間ホモジナイズ（(株)日本精機製作所製 Ace HOMOGENIZER、 $5 \times 10^3$  rpm）した。吸引ろ過後、ろ紙上の残留物にアセトン/水（7：3）50 mL を加え、上記と同様にホモジナイズ操作し、ろ液を合わせた。1/4 量を C18 カートリッジに注入し、さらにアセトン/水（7：3）50 mL を注入した。C18 カートリッジから溶出した液を合わせ、40℃以下でアセトン臭がほとんどなくなるまで減圧濃縮後、濃縮液を塩化ナトリウム 5 g を加えた分液漏斗に移した。減圧濃縮器中の粘稠性不溶物をメタノール 3 mL に溶解し、分液漏斗に移した。ヘキサン 50 mL を加え、5 分間振とう後、ヘキサン層を分取した。分液漏斗中の不溶物をメタノール 3 mL に溶解後、水層にヘキサン 50 mL を加え、上記と同様の操作を繰り返した。ヘキサン層を合わせ、水 50 mL で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。約 2 mL に減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、アセトン 5.0 mL に溶解し、試験溶液とした。

#### 2) 他の生薬（図 2）

試料 5.0 g に水 20 mL を加え、1 時間膨潤後、アセトニトリル 80 mL を加え、5 分間ホモジナイズ（ $5 \times 10^3$  rpm）した。吸引ろ過後、ろ紙上の残留物にアセトニトリル/水（8：2）50 mL を加え、上記と同様にホモジナイズ操作し、ろ液を合わせた。1/4 量を C18 カートリッジに注入し、さらにアセトニトリル/水（8：2）50 mL を注入した。C18 カートリッジから溶出した液を合わせ、40℃以下でアセトニトリルを減圧除去した。濃縮液を塩化ナトリウム 5 g を加えた分液漏斗に移し、ヘキサン 50 mL を加え、5 分間振とう後、ヘキサン層を分取した。エマルジョンが発生した場合には、少量のメタノールを添加し 2 層に分離した。水層にヘキサン 50 mL を加え、上記と同様の操作を繰り返した。ヘキサン層を合わせ、水 50 mL で洗浄後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。約 2 mL に減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、アセトン 5.0 mL に溶解し、試験溶液とした。

オンジ及びケイヒを分析する場合には、さらにこの液 1.0 mL を正確に量り、窒素気流下で乾固後、トルエン/酢酸エチル（1：4）1 mL に溶解し、ENVI-Carb+LC-NH2 カートリッジに注入した。トルエン/酢酸エチル（1：4）25 mL を注入し、カートリッジから溶出した液を合わせた。40℃以下で約 2 mL に減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、アセトン 1.0 mL に溶解し、試験溶液とした。

GC-FPD 分析する際には、感度を安定化させるため、予め起爆注入<sup>1)</sup>として試験溶液を 3～5 回注入した。オンジ中のバラチオン及びマラチオン、チンピ中のフェントロチオン及びメチダチオンについては標準添加法、他の農薬については外部標準法により定量した。

検出限界及び定量限界は、標準溶液のピーク高さ及びノイズ幅を測定し、S/N=3 及び 10 を使用し算出した。農薬が検出された場合には、GC/MS (SIM) により確認した。

### C. 結果

2003 年に国内で入手した生菓 11 品目 121 検体について有機リン系農薬の残留調査を行った結果、5 品目 31 検体から 8 種類の有機リン系殺虫剤が検出された (検出率 26%)。残留農薬結果を表 2 に示した。カンゾウ 1 検体からフェニトロチオンが 0.60 ppm、別の 1 検体からジクロロボスが痕跡量検出された。サンシュユ 5 検体からパラチオンが最高 0.19 ppm 検出された (検出率 45%)。ソヨウ 9 検体からパラチオンメチルが最高 1.7 ppm (検出率 82%)、4 検体からパラチオンが最高 0.17 ppm (検出率 36%) 検出された。チンビ 8 検体からメチダチオンが最高 1.1 ppm (検出率 73%)、6 検体からフェニトロチオンが最高 0.92 ppm (検出率 55%)、4 検体からキナルホス及びクロルピリホスが各々最高 0.31 ppm 及び 0.15 ppm (検出率 各 36%)、3 検体からパラチオンメチル及び馬拉チオンが各々最高 0.23 ppm 及び 0.09 ppm (検出率 各 27%) 検出された。オレンジ 3 検体から馬拉チオンが最高 0.14 ppm (検出率 27%)、1 検体からパラチオンが 0.05 ppm 検出された。メチダチオンは輸入柑橘類<sup>4, 5)</sup>、パラチオンは台湾産レイシ<sup>4)</sup>、クロルピリホスは高頻度で輸入柑橘類<sup>4, 5)</sup>及び中国産冷凍野菜<sup>6)</sup>から検出された例が報告されている。

なお、チンビ 4 検体から 2 種類、オレンジ 5 検体から 1 種類の今回対象としなかった農薬と思われるピークが検出された。チンビについてはイソフェンホスの検出例<sup>7)</sup>があるが、

ガスクロマトグラム上において何れの検体からもイソフェンホスは検出されなかった。今回、イソフェンホスについては添加回収試験を実施しなかったため、対象農薬には加えなかった。

### D. 考察

#### 1. 農薬の添加回収試験

有機リン系農薬の添加回収試験結果を表 1 に示した。有機リン系農薬の分析において、試験溶液中のマトリックスの影響により、ガスクロマトグラム上における農薬保持時間が標準溶液と大きく異なる場合、ピーク形状が標準溶液と異なり、面積計算定量値と高さ計算定量値が大きく異なる場合がある<sup>2, 3)</sup>ことから、保持時間のズレ、ピーク面積及びピーク高さ計算による回収率を算出した。

標準溶液と試験溶液中の農薬保持時間を比較したところ、DB-1 カラムを用いた場合、カンゾウ、サンシュユ及びボタンビ中のエトプロホス、カンゾウ中のジクロロボスにおいて若干の差が認められたが、0.1 分以上異なる農薬はなかった。

回収率が 70~120%の範囲外または CV が 20%以上の農薬を表中太字で示した。メチダチオン、ホスメット、エディフェンホス及びホサロンについては、大部分の生菓において回収率が 120%を上回った。オレンジ及びケイヒについては、多数の農薬の回収率が 120%を上回った。農薬無添加の試験溶液に農薬を添加した場合にも同様の増感効果が認められることから、これらは何れもマトリックスの影響によるものと考えられた。回収率が 120%を超える農薬が検出された場合には、外部標準法ではなく、標準添加法により定量を行うこととした。

回収率が70%を下回った農薬は、DB-1 カラムにおいてはソヨウ（面積計算値）、オンジ（面積計算値及び高さ計算値）、ケイヒ（面積計算値及び高さ計算値）、サイシン（高さ計算値）及びボタンビ（高さ計算値）中のジクロロボス、CBP-10 カラムにおいてはオンジ（面積計算値及び高さ計算値）及びケイヒ（面積計算値）中のジクロロボスであった。ジクロロボスは揮発性が高く、オンジ及びケイヒにおいてCVが20%以上であることから、濃縮時におけるロスによるものと考えられた。

CBP-10 カラムにおいて、チンビ中のメチダチオンのCVは20%を上回った。今回添加回収試験に用いたチンビ（N-A-4）中には、メチダチオンが0.6 ppm 残留していたことから、残留量の試料によるバラツキによるものと考えられた。

## 2. 生薬中の残留農薬

今回分析対象とした生薬を部位別に分類すると、根皮を含む根部5種（カンゾウ、オウギ、オンジ、サイシン、ボタンビ）、果皮を含む果実3種（サンシュユ、チンビ、タイソウ）、葉部2種（ソヨウ、ビワヨウ）、樹皮1種（ケイヒ）であった。これらのうち、チンビ、サンシュユ、タイソウは果実として、ソヨウは野菜としても流通している。カンゾウの煎汁は、料理の際の甘味付けにも使用される。農薬の検出率を部位別に見ると、果皮を含む果実及び葉部（共に45%）、根皮を含む根部（11%）の順に高く、主に栽培時に使用されていた農薬が検出されたと推察された。

## 3. 分析方法の検討

厚生省から通知された残留農薬迅速分析法<sup>8)</sup>（以下、通知法と略記）では穀類、豆類等については10g、野菜、果実等については20g、抹茶については5gを採取し、穀類、

豆類、抹茶については水20 mLを加え、2時間放置することとなっている。今回対象とした試料は何れも乾燥品であること、玄米においては長時間水を加え膨潤することにより農薬が分解する可能性がある<sup>9)</sup>ことから、5gを採取し、水20 mLを加え1時間放置後、抽出を開始することにした。

また、通知法ではゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により脱脂及び色素等の除去を行っているが、有機溶媒を多く使用し、試料数が多い場合にはGPC装置が必要となる。有機リン系農薬の分析法として、GPCを用いず、アセトン抽出後、C18カートリッジによるクリーンアップを行い、ヘキサン転溶する方法<sup>10)</sup>が報告されている。そこで今回この方法に準じ、農薬の添加回収試験を行うことにした。なお、農薬をヘキサン転溶することから、低極性農薬22種類を対象農薬とした。

添加回収試験の結果、カンゾウにおいてはジクロロボスを除き全ての農薬で、回収率が25%を下回った。回収率低下の原因として、試料膨潤時における農薬の分解、抽出効率の低下等が考えられることから、試料に水を添加後直ちにアセトン抽出する方法、ホモジナイズより抽出効率が高いと考えられる超音波による抽出法についても検討したが、良好な結果は得られなかった。そこで、C18カートリッジによるクリーンアップ後、濃縮し、濃縮液をヘキサン分配する際、何れの場合も褐色の粘稠性不溶物が析出することに着目し、この不溶物に農薬が吸着していると考え、この物質を溶媒に溶解後、ヘキサン抽出することにした。溶解性を考慮し、溶媒にはメタノールを用いた。また、GC分析におけるマトリックスの影響を少なくするため、アセトン

抽出後、抽出液の 1.4 量を C18 カートリッジに注入することにした。その結果、エトプロホス及びジクロロポスについては回収率が 120% (面積計算値) を超えたが、他の農薬については 79~104% (面積計算値) と良好な結果が得られた。

ソヨウにおいては、ガスクロマトグラム上ジクロロポス付近にマイナスピークが出現したため、ジクロロポスの定量は困難であった。妨害ピークを除去するため、抽出効率はアセトンより落ちるが、夾雑物質が少ないと考えられるアセトニトリル抽出を行ったところ、マイナスピークが消失し、ジクロロポスの定量が可能となった。回収率についてはジクロロポスで 67%とやや低かったが、一部の農薬を除き 79~118%と良好な結果が得られた。そこでカンゾウ以外の生薬については、全て抽出溶媒にアセトニトリルを用いることにした。

ケイヒの場合、ソヨウと同様の抽出操作を行ったが、ジクロロポス付近にマイナスピークが出現し、ジクロロポスの定量は困難であった。そこで妨害ピークを除去するため、ミニカラムによるクリーンアップを行うことにした。通知法において使用可能な Sep-Pak Plus Silica カートリッジ (ウォーターズ社製)、タンニン等の除去に塩基性アルミナカラムが有効<sup>11)</sup>であることから、Sep-Pak Vac 20cc(5g) Alumina B カートリッジ (ウォーターズ社製)、芳香環に対して特異的吸着能を有する ENVI-Carb カートリッジ (スベルコ製)<sup>12,14)</sup>について検討したが、何れも妨害ピークを除去することはできなかった。しかし、ENVI-Carb-LC-NH<sub>2</sub> カートリッジ<sup>15)</sup>を用いた場合、妨害ピークが消失し、ジクロロポスの定量が可能となった。そこで今回、ENVI-Carb LC-

NH<sub>2</sub> カートリッジによるクリーンアップを行うことにした。

オンジの場合、ガスクロマトグラム上におけるピーク形状が標準溶液と大きく異なり、ブロードとなる農薬、妨害ピークのため定量困難な農薬があった。そこでマトリックスの影響を少なくするため、ケイヒと同様に ENVI-Carb-LC-NH<sub>2</sub> カートリッジによるクリーンアップを行ったところ、何れの農薬においてもシャープな 1 ピークが得られ、定量可能となった。

他の生薬については、ソヨウと同様の抽出操作を用いることにより、全農薬について定量可能であった。

今回、生薬と農薬の組み合わせにより、回収率が 120%を超える農薬があったが、何れもマトリックスの影響によるものと考えられるため、さらにクリーンアップ操作が必要と思われた。

今回分析を行った有機リン系農薬は、低極性の農薬である。本研究では食品分析と同様、抽出効率を上げるため、水で膨潤させたのち、有機溶媒を加えて抽出を行った。他方、漢方処方では水のみを加え煎じて利用され、エキス製剤においても、抽出溶媒は水が用いられる。従って、実際に医薬品として使用される煎液やエキス製剤中の有機リン系農薬の含量は本研究結果で得られたものより、低いものと推定される。

日漢協の予備的な検討では、有機リン系農薬を加えた水を自動煎じ器で漢方薬の標準的な煎時間 40 分間沸騰させると、水中での残存は最大でも 29% (EPN) という。従って、生薬からの抽出効率も考えると、実際の煎液での有機リン系農薬の残存率は、さらに低くなるものと考えられる。しかしながら、これ

まで、このような検討が系統だっで行われた例はなく、今後検討が必要と考えられる。

#### E. 結論

1. 生薬 11 品目 121 検体について有機リン系農薬の残留調査を行った結果、5 品目 31 検体から 8 種類の有機リン系殺虫剤が検出された。
2. 農薬の検出率を部位別に見ると、果皮を含む果実及び葉部（共に 45%）、根皮を含む根部（11%）の順に高く、主に栽培時に使用されていた農薬が検出されたと推察された。
3. カンゾウについては、濃縮液をヘキサン分配する際、褐色の粘稠性不溶物が析出するが、これをメタノールに溶解後、ヘキサン抽出することにより良好な回収率がえられた。
4. ソヨウについては、抽出溶媒にアセトニトリルを用いることにより妨害ピークの除去が可能であった。
5. ケイヒ及びオンジについては ENVI-Carb LC-NH<sub>2</sub> カートリッジによるクリーンアップを行うことにより妨害ピーク等の除去が可能であった。
6. 生薬と農薬の組み合わせにより、回収率が 120%を超える農薬があったが、何れもマトリックスの影響によるものと考えられるため、さらにクリーンアップ操作が必要と思われた。
7. 今回分析した有機リン系農薬は脂溶性が高い。従って、水での抽出効率等を考えると、人が摂取する量は、生薬中の残存量より、低いものと推定される。従って、実際の煎液への移行率、残存率について、さらに検討を図る必要が考えられた。

#### 参考文献

- 1) 根本 了,佐々木久美子,豊田正武：第 35

回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 56(1998)

- 2) 佐藤正幸,藤原 修,武内伸治,内山康裕,新山和人：道衛研所報,50,32 (2000)
- 3) 佐藤正幸,内山康裕,宇野豊子,新山和人：道衛研所報,52,1 (2002)
- 4) 佐藤正幸,長南隆夫,橋本 諭,堀 義宏,高橋哲夫：道衛研所報,46,25 (1996)
- 5) 富澤早苗,永山敏廣,高野伊知郎,小林麻紀,田村康宏,立石恭也,木村奈穂子,北山恭子,齊藤和夫：東京衛研年報,53,119 (2002)
- 6) 阿部圭子,西田政司：福岡市保健研報,28,133 (2003)
- 7) 中間報告会 (H15.12.16) で配布された資料に引用された文献
- 8) 厚生省生活衛生局長通知,残留農薬迅速分析法の利用について,衛化第 43 号,平成 9 年 4 月 8 日
- 9) 坂 真智子,飯島和昭,粕 由紀子,藤田真弘,小田中芳次,加藤保博：第 24 回農薬残留分析研究会講演要旨集,131 (2001)
- 10) 長南隆夫：道衛研所報,41,5 (1991)
- 11) 長南隆夫：食衛誌,42(4),249 (2001)
- 12) 高野伊知郎,永山敏廣,小林麻紀,伊藤正子,田村康宏,高田千恵子,木村奈穂子,北山恭子,安田和男：日本食品衛生学会第 77 回学術講演会講演要旨集, 56 (1999)
- 13) 実森公枝,阿部勇治,増田直子,田中伸明,稲葉正治,岩本修一：第 34 回全国衛生化学技術協議会年会講演集,38 (1997)
- 14) 平井佐紀子,陰地義樹,佐々木美智子：食衛誌,36(5),635 (1995)
- 15) 柿本芳久,大谷有二,船木紀夫,條 照雄：食衛誌,44(5),253 (2003)

#### F. 健康危機情報

なし。

G. 研究発表

1. 論文発表

なし。

2. 学会発表等

- 1) 合田幸広 大阪生薬協会研修会「生薬に関する最近の話題」 2003年9月.
- 2) 合田幸広 奈良県製薬薬剤師会研修会「生薬に関する最近の話題」 2003年9

月.

- 3) 合田幸広 第15回生薬漢方製剤の微生物および異物対策ならびに品質管理に関するシンポジウム 日本防菌防黴学会「生薬・漢方製剤に関する最近の話題」 2003年12月

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし。



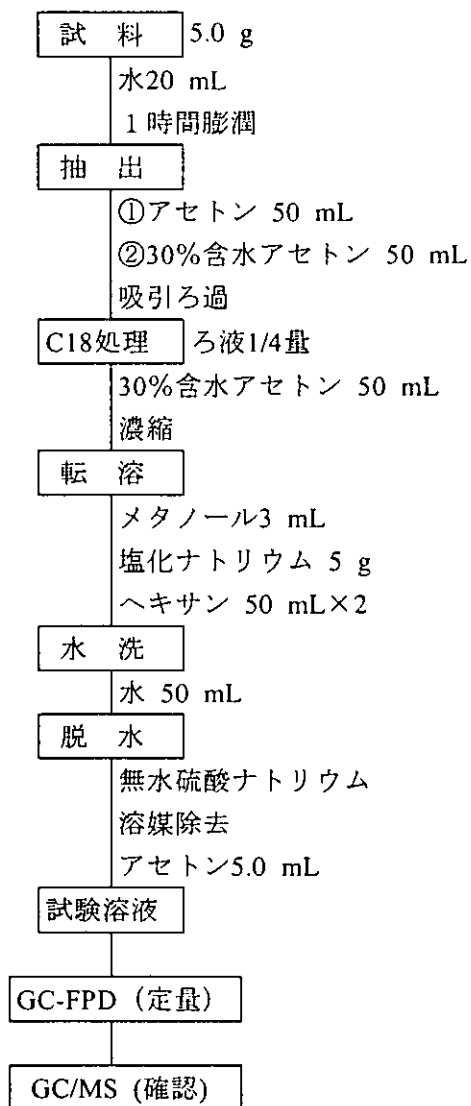


図1 有機リン系農薬分析法フローチャート（カンゾウ）

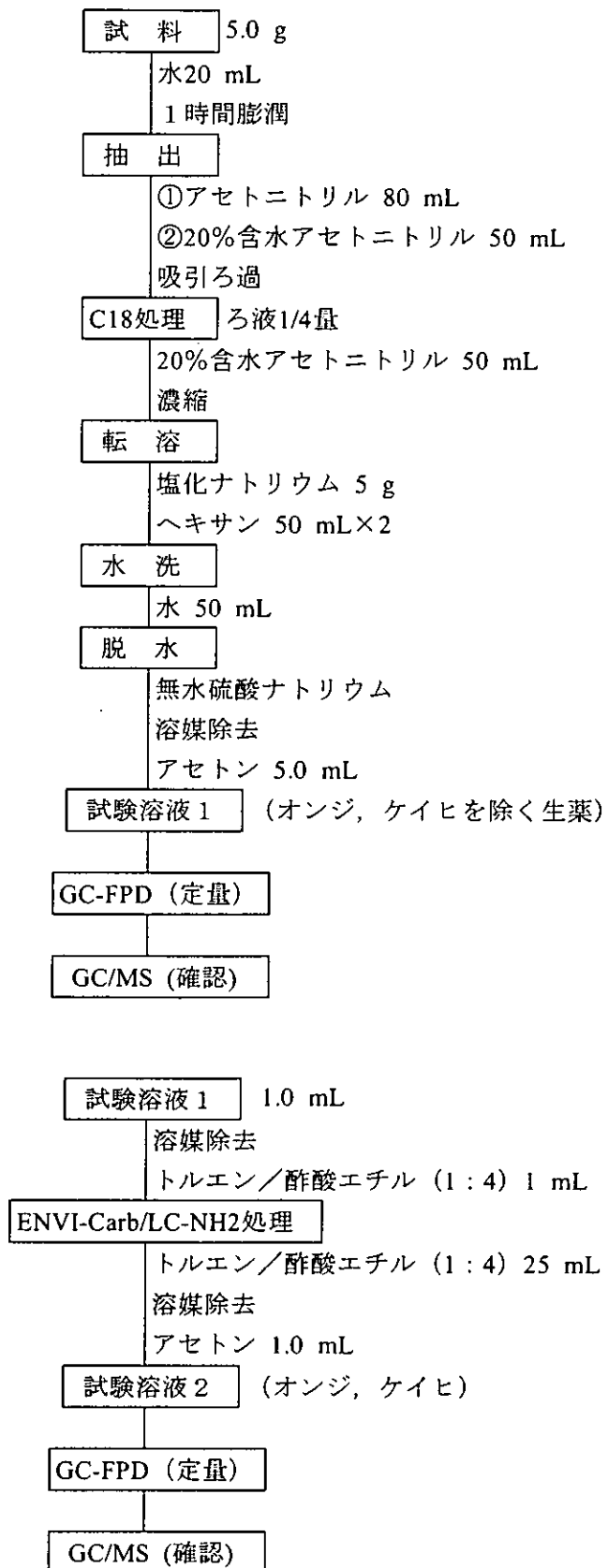


図2 有機リン系農薬分析法フローチャート (カンゾウ以外)

表1-1 カンゾウの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム：DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.063	121	4.9	113	4.0	0.02
クロルピリホス	-0.026	95	5.3	94	3.2	0.02
クロルピリホスメチル	-0.031	93	4.1	112	5.2	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	-0.041	82	11.3	92	10.4	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.047	82	11.4	89	10.2	0.05
ジクロロボス (DDVP)	-0.056	160	6.9	136	3.1	0.1
ダイアジノン	-0.029	98	5.7	98	6.0	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.031	104	13.1	144	7.3	0.02
マラチオン	-0.030	83	2.3	91	4.6	0.02
メチダチオン (DMTP)	-0.034	93	5.0	120	8.7	0.1
エチオン	-0.003	92	3.9	102	0.2	0.02
キナルホス	-0.007	90	2.6	120	3.9	0.03
パラチオン	-0.009	93	4.5	137	4.7	0.03
パラチオンメチル	-0.015	93	7.2	156	3.0	0.04
ピリミホスメチル	-0.001	97	3.1	105	5.4	0.02
ホスメット (PMP)	-0.021	104	5.5	145	5.9	0.2
EPN	-0.002	102	8.8	118	9.1	0.04
エディフェンホス (EDDP)	-0.012	89	7.2	118	7.9	0.09
トルクロホスメチル	-0.008	100	8.5	136	6.4	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.011	99	8.7	147	6.3	0.03
フェントエート (PAP)	-0.008	79	15.7	95	11.3	0.09
ホサロン	-0.012	99	10.9	121	10.6	0.1

\*：(試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字：回収率が70~120%の範囲外の農薬

GCカラム：CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.017	98	3.4	96	4.8	0.02
クロルピリホス	-0.009	102	2.5	102	0.7	0.03
クロルピリホスメチル	-0.015	106	3.9	100	1.2	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	-0.002	96	3.2	100	1.2	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.002	89	0.1	95	4.3	0.05
ジクロロボス (DDVP)	-0.009	87	2.4	86	2.7	0.2
ダイアジノン	-0.011	100	1.0	101	0.8	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.009	91	1.9	90	13.8	0.08
マラチオン	-0.008	96	7.3	97	4.8	0.06
メチダチオン (DMTP)	-0.005	105	5.5	98	4.1	0.4
エチオン	-0.012	92	6.0	92	4.1	0.03
キナルホス	-0.015	90	5.1	91	7.3	0.03
パラチオン	-0.015	87	5.7	91	6.6	0.03
パラチオンメチル	-0.018	87	6.9	90	5.9	0.1
ピリミホスメチル	-0.013	90	3.7	91	5.1	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	-0.003	94	9.9	95	7.7	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	-0.004	94	9.3	96	9.4	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.003	96	7.4	94	9.3	0.05
フェントエート (PAP)	0.000	82	9.9	77	10.5	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\*：(試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-：不検出または定量限界未満の農薬

表1-2 サンシュユの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム：DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	C V	平均値	C V	
エトプロホス	0.047	103	2.7	113	2.4	0.02
クロルピリホス	0.009	101	3.4	103	2.3	0.02
クロルピリホスメチル	0.009	97	3.9	103	0.3	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.032	103	4.7	117	3.6	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.039	101	7.6	116	3.9	0.05
ジクロルボス (DDVP)	0.042	95	9.6	106	7.6	0.1
ダイアジノン	0.012	82	1.6	88	1.3	0.02
フェントロチオン (MEP)	0.009	111	3.0	118	3.0	0.02
マラチオン	0.013	107	4.9	114	2.5	0.02
メチダチオン (DMTP)	0.011	<b>125</b>	5.7	<b>137</b>	4.2	0.1
エチオン	0.015	108	6.4	117	7.4	0.02
キナルホス	0.012	111	4.6	<b>131</b>	5.4	0.03
パラチオン	0.013	98	7.3	<b>120</b>	4.8	0.03
パラチオンメチル	0.009	114	2.9	<b>156</b>	7.8	0.04
ピリミホスメチル	0.012	98	7.2	103	7.2	0.02
ホスメット (PMP)	0.006	117	1.2	<b>180</b>	7.0	0.2
EPN	0.000	105	8.9	<b>126</b>	8.4	0.04
エディフェンホス (EDDP)	0.004	118	10.3	<b>175</b>	10.8	0.09
トルクロホスメチル	0.001	100	8.3	<b>110</b>	11.1	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.001	108	10.0	<b>143</b>	8.9	0.03
フェントエート (PAP)	0.003	99	3.8	105	1.0	0.09
ホサロン	0.000	116	10.6	<b>131</b>	12.4	0.1

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 回収率が70~120%の範囲外の農薬

GCカラム：CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	C V	平均値	C V	
エトプロホス	-0.007	111	4.2	110	3.6	0.02
クロルピリホス	-0.025	99	0.5	101	1.3	0.03
クロルピリホスメチル	-0.031	98	2.7	100	5.1	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	-0.013	115	1.7	110	2.0	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.011	104	2.1	112	4.2	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.019	87	5.1	116	1.9	0.2
ダイアジノン	-0.024	94	2.4	98	1.2	0.02
フェントロチオン (MEP)	-0.027	108	4.5	<b>121</b>	1.3	0.08
マラチオン	-0.021	115	3.9	112	1.6	0.06
メチダチオン (DMTP)	-0.028	117	9.0	<b>127</b>	4.3	0.4
エチオン	-0.009	107	4.4	117	2.9	0.03
キナルホス	-0.010	101	3.2	115	2.7	0.03
パラチオン	-0.011	105	3.7	113	4.6	0.03
パラチオンメチル	-0.011	105	4.4	<b>121</b>	0.5	0.1
ピリミホスメチル	-0.007	102	4.4	105	6.6	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	-0.012	<b>121</b>	4.5	<b>131</b>	5.2	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	-0.004	104	5.5	116	5.0	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.004	<b>130</b>	7.1	<b>145</b>	7.7	0.05
フェントエート (PAP)	-0.003	106	3.6	116	7.6	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満の農薬

太字: 回収率が70~120%の範囲外の農薬

表 1-3 ソヨウの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム：DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	0.014	80	6.9	92	11.8	0.02
クロルピリホス	0.024	88	1.9	87	1.1	0.02
クロルピリホスメチル	0.004	118	14.7	103	2.5	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.005	95	3.5	100	4.4	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.008	95	3.6	100	4.9	0.05
ジクロルボス (DDVP)	0.004	<b>67</b>	12.3	73	15.2	0.1
ダイアジノン	0.012	85	3.8	93	8.1	0.02
フェニトロチオン (MEP)	0.000	99	4.3	113	2.7	0.02
馬拉チオン	0.000	94	4.1	102	2.8	0.02
メチダチオン (DMTP)	-0.002	<b>126</b>	3.1	<b>135</b>	1.3	0.1
エチオン	0.015	79	5.2	85	5.3	0.02
キナルホス	0.005	83	3.3	96	3.4	0.03
パラチオン	0.005	91	4.5	96	5.9	0.03
パラチオンメチル	0.008	88	7.8	108	5.8	0.04
ピリミホスメチル	0.006	84	5.1	91	4.5	0.02
ホスメット (PMP)	0.064	<b>132</b>	3.3	<b>138</b>	1.1	0.2
EPN	0.050	88	5.2	89	4.4	0.04
エディフェンホス (EDDP)	0.037	<b>162</b>	5.9	<b>156</b>	6.3	0.09
トルクロホスメチル	0.013	89	3.9	96	3.0	0.03
フェンチオン (MPP)	0.007	110	1.0	111	2.7	0.03
フェントエート (PAP)	0.008	85	3.5	92	5.3	0.09
ホサロン	0.048	108	9.9	119	6.1	0.1

\*：(試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字：回収率が70~120%の範囲外の農薬

GCカラム：CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.006	89	3.1	101	6.0	0.02
クロルピリホス	-0.006	93	3.5	97	3.5	0.03
クロルピリホスメチル	-0.010	115	3.1	119	4.4	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.000	107	5.5	113	1.6	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.004	106	4.7	116	5.6	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.029	73	4.6	104	3.0	0.2
ダイアジノン	0.038	91	5.4	104	5.7	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.011	117	4.3	<b>128</b>	3.7	0.08
馬拉チオン	-0.004	116	3.8	120	2.2	0.06
メチダチオン (DMTP)	0.003	<b>152</b>	4.2	<b>157</b>	5.3	0.4
エチオン	0.024	92	2.4	92	0.6	0.03
キナルホス	-0.001	99	4.6	103	0.8	0.03
パラチオン	-0.001	95	2.4	103	1.1	0.03
パラチオンメチル	-0.004	107	3.1	117	4.0	0.1
ピリミホスメチル	0.003	87	0.3	94	1.6	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	0.020	103	3.1	109	2.7	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	-0.004	92	3.7	97	3.4	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.003	<b>123</b>	3.9	<b>141</b>	3.5	0.05
フェントエート (PAP)	0.000	100	6.6	110	6.6	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\*：(試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-：不検出または定量限界未満の農薬

太字：回収率が70~120%の範囲外の農薬

表1-4 チンピの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム : DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.004	97	2.1	<b>127</b>	1.1	0.02
クロルピリホス	-0.001	91	5.1	94	3.9	0.02
クロルピリホスメチル	-0.005	116	3.9	<b>125</b>	3.1	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.001	109	1.2	114	2.5	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.010	109	5.1	<b>122</b>	3.4	0.05
ジクロルボス (DDVP)	0.004	81	6.4	110	2.1	0.1
ダイアジノン	-0.003	99	2.2	104	1.9	0.02
フェントロチオン (MEP)	-0.006	<b>132</b>	10.1	<b>146</b>	11.0	0.02
マラチオン	-0.003	114	3.7	<b>126</b>	4.0	0.02
メチダチオン (DMTP)	-0.005	<b>158</b>	19.0	<b>166</b>	17.0	0.1
エチオン	0.001	84	9.2	91	10.4	0.02
キナルホス	-0.001	99	1.4	111	2.4	0.03
パラチオン	0.000	97	1.3	105	3.1	0.03
パラチオンメチル	-0.001	107	1.3	<b>121</b>	1.8	0.04
ピリミホスメチル	0.002	95	2.5	94	2.3	0.02
ホスメット (PMP)	-0.006	<b>160</b>	1.5	<b>188</b>	3.9	0.2
EPN	0.000	100	4.4	112	3.2	0.04
エディフェンホス (EDDP)	-0.004	<b>215</b>	3.4	<b>258</b>	3.8	0.09
トルクロホスメチル	0.003	108	0.3	110	3.0	0.03
フェンチオン (MPP)	0.000	<b>165</b>	2.3	<b>195</b>	1.1	0.03
フェントエート (PAP)	0.002	<b>124</b>	4.9	118	0.4	0.09
ホサロン	0.000	<b>135</b>	3.4	<b>153</b>	1.6	0.1

\* : (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字 : 回収率が70~120%の範囲外の農薬

GCカラム : CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.019	93	2.9	115	3.5	0.02
クロルピリホス	-0.012	92	2.9	99	2.7	0.03
クロルピリホスメチル	-0.017	118	4.5	<b>129</b>	0.1	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	-0.014	110	2.7	<b>122</b>	3.1	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.018	118	3.6	<b>130</b>	2.8	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.046	86	5.3	<b>138</b>	4.8	0.2
ダイアジノン	-0.014	101	1.5	108	3.5	0.02
フェントロチオン (MEP)	-0.021	<b>143</b>	12.7	<b>154</b>	10.3	0.08
マラチオン	-0.014	117	1.4	<b>127</b>	0.9	0.06
メチダチオン (DMTP)	-0.026	<b>147</b>	<b>31.0</b>	<b>178</b>	<b>21.4</b>	0.4
エチオン	-0.005	89	9.6	92	9.2	0.03
キナルホス	-0.010	107	1.5	117	1.8	0.03
パラチオン	-0.007	98	2.3	108	2.6	0.03
パラチオンメチル	-0.011	108	2.5	<b>121</b>	4.5	0.1
ピリミホスメチル	-0.003	97	1.7	99	2.1	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	-0.054	<b>124</b>	0.8	<b>143</b>	3.0	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	-0.016	106	2.3	117	2.2	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.019	<b>192</b>	0.3	<b>236</b>	2.7	0.05
フェントエート (PAP)	-0.016	<b>140</b>	3.2	<b>144</b>	2.2	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\* : (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

- : 不検出または定量限界未満の農薬

太字 : 回収率が70~120%の範囲外またはCVが20%以上の農薬

表1-5 タイソウの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム : DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.005	100	1.3	105	1.0	0.02
クロルピリホス	-0.005	90	2.0	94	5.2	0.02
クロルピリホスメチル	-0.006	120	1.9	118	4.0	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.002	108	1.6	114	1.7	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.003	108	2.6	118	3.9	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.011	93	10.9	107	3.9	0.1
ダイアジノン	-0.004	102	1.0	106	3.0	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.007	<b>125</b>	0.8	<b>138</b>	2.4	0.02
マラチオン	-0.004	<b>121</b>	5.1	<b>126</b>	2.0	0.02
メチダチオン (DMTP)	-0.006	<b>146</b>	4.7	<b>169</b>	1.6	0.1
エチオン	0.002	95	5.2	101	4.5	0.02
キナルホス	-0.007	105	2.8	107	3.7	0.03
パラチオン	-0.015	95	2.7	104	6.2	0.03
パラチオンメチル	-0.013	109	4.8	<b>131</b>	5.7	0.04
ピリミホスメチル	-0.009	98	3.6	97	3.3	0.02
ホスメット (PMP)	-0.004	<b>201</b>	11.8	<b>242</b>	11.5	0.2
EPN	0.002	105	1.1	113	2.7	0.04
エディフェンホス (EDDP)	0.011	<b>168</b>	3.6	<b>198</b>	3.5	0.09
トルクロホスメチル	-0.002	94	0.4	99	1.2	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.002	98	3.2	108	1.8	0.03
フェントエート (PAP)	0.000	100	3.2	94	2.9	0.09
ホサロン	-0.005	<b>151</b>	2.0	<b>165</b>	5.5	0.1

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 回収率が70~120%の範囲外の農薬

GCカラム : CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.015	96	3.5	<b>124</b>	4.0	0.02
クロルピリホス	-0.012	93	5.7	99	4.9	0.03
クロルピリホスメチル	-0.021	99	2.4	112	4.1	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	-0.012	112	3.2	<b>125</b>	3.2	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.014	108	5.2	<b>130</b>	6.1	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.020	88	7.7	<b>124</b>	8.7	0.2
ダイアジノン	-0.011	96	4.7	100	3.2	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.021	107	10.0	<b>134</b>	6.6	0.08
マラチオン	-0.011	104	6.7	<b>122</b>	3.6	0.06
メチダチオン (DMTP)	-0.038	<b>157</b>	8.9	<b>165</b>	6.0	0.4
エチオン	-0.022	108	5.5	120	7.3	0.03
キナルホス	-0.033	117	3.9	<b>139</b>	5.9	0.03
パラチオン	-0.028	116	4.6	<b>129</b>	3.4	0.03
パラチオンメチル	-0.030	<b>126</b>	8.2	<b>156</b>	8.0	0.1
ピリミホスメチル	-0.018	106	3.3	109	4.7	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	-0.040	<b>126</b>	7.6	<b>135</b>	6.9	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	-0.017	100	3.5	112	1.8	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.017	108	2.8	<b>137</b>	3.7	0.05
フェントエート (PAP)	-0.015	115	5.2	<b>127</b>	3.3	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満の農薬

太字: 回収率が70~120%の範囲外の農薬

表 1-6 ビワヨウの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム : DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	C V	平均値	C V	
エトプロホス	0.002	97	2.9	111	7.7	0.02
クロルピリホス	0.001	92	6.3	94	0.8	0.02
クロルピリホスメチル	0.000	101	8.0	104	7.3	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.003	101	3.3	102	5.7	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.003	101	0.7	108	6.0	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.007	116	1.5	<b>178</b>	1.8	0.1
ダイアジノン	0.003	91	1.5	89	4.0	0.02
フェニトロチオン (MEP)	0.000	108	5.6	118	4.2	0.02
マラチオン	0.002	100	8.9	107	4.3	0.02
メチダチオン (DMTP)	-0.001	<b>134</b>	10.6	<b>149</b>	12.2	0.1
エチオン	0.007	96	5.4	98	4.7	0.02
キナルホス	0.004	97	3.7	108	4.3	0.03
パラチオン	0.005	93	3.7	104	1.6	0.03
パラチオンメチル	0.003	105	5.6	<b>126</b>	3.0	0.04
ピリミホスメチル	0.005	92	2.1	96	4.2	0.02
ホスメット (PMP)	0.004	<b>234</b>	4.7	<b>316</b>	6.1	0.2
EPN	-0.001	104	3.8	113	3.4	0.04
エディフェンホス (EDDP)	-0.006	<b>161</b>	4.3	<b>166</b>	6.2	0.09
トルクロホスメチル	-0.006	95	4.8	100	4.6	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.007	96	3.0	102	4.4	0.03
フェントエート (PAP)	-0.009	91	5.7	93	6.4	0.09
ホサロン	-0.004	<b>146</b>	4.2	<b>165</b>	3.8	0.1

\* : (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字 : 回収率が70~120%の範囲外の農薬

GCカラム : CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	C V	平均値	C V	
エトプロホス	-0.002	94	5.2	103	0.5	0.02
クロルピリホス	-0.005	91	0.8	95	3.9	0.03
クロルピリホスメチル	-0.009	107	2.2	107	0.3	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.003	100	2.8	102	1.5	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.002	105	2.3	101	5.8	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.029	90	5.4	<b>133</b>	6.7	0.2
ダイアジノン	-0.002	92	0.8	92	2.7	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.006	115	12.5	118	2.7	0.08
マラチオン	-0.001	99	2.4	107	5.0	0.06
メチダチオン (DMTP)	-0.004	<b>148</b>	<b>23.5</b>	<b>149</b>	14.6	0.4
エチオン	0.005	100	2.0	104	1.5	0.03
キナルホス	-0.004	106	2.4	109	1.9	0.03
パラチオン	-0.005	98	2.5	101	3.3	0.03
パラチオンメチル	-0.010	109	7.0	110	3.7	0.1
ピリミホスメチル	-0.007	96	3.2	98	1.5	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	-0.006	97	1.1	103	3.0	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	-0.003	95	0.5	96	2.1	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.003	98	2.2	105	1.3	0.05
フェントエート (PAP)	-0.003	99	1.1	99	0.4	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\* : (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

- : 不検出または定量限界未満の農薬

太字 : 回収率が70~120%の範囲外またはCVが20%以上の農薬



表1-7 オウギの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム : DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	C V	平均値	C V	
エトプロホス	0.017	98	3.5	98	9.3	0.02
クロルピリホス	0.002	102	1.9	100	4.8	0.02
クロルピリホスメチル	-0.001	107	3.1	104	7.1	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.021	110	3.3	109	3.3	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.023	106	5.0	107	2.5	0.05
ジクロルボス (DDVP)	0.023	78	1.5	82	3.0	0.1
ダイアジノン	0.003	106	1.5	98	6.3	0.02
フェントロチオン (MEP)	0.002	109	2.7	118	4.0	0.02
マラチオン	0.005	111	3.3	110	1.0	0.02
メチダチオン (DMTP)	0.008	<b>142</b>	6.9	<b>146</b>	9.4	0.1
エチオン	0.019	91	12.9	94	12.6	0.02
キナルホス	0.006	103	2.9	100	6.5	0.03
パラチオン	0.002	103	3.0	101	3.5	0.03
パラチオンメチル	0.001	110	1.9	106	4.7	0.04
ピリミホスメチル	0.001	101	6.3	102	5.9	0.02
ホスメット (PMP)	0.030	<b>176</b>	13.4	<b>172</b>	9.6	0.2
EPN	0.017	105	1.6	103	3.3	0.04
エディフェンホス (EDDP)	0.029	<b>129</b>	6.2	<b>124</b>	3.6	0.09
トルクロホスメチル	0.000	100	1.2	96	3.2	0.03
フェンチオン (MPP)	0.004	111	1.6	108	3.9	0.03
フェントエート (PAP)	0.008	96	0.2	91	2.2	0.09
ホサロン	0.026	<b>140</b>	2.0	<b>141</b>	3.9	0.1

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 回収率が70~120%の範囲外の農薬

GCカラム : CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	C V	平均値	C V	
エトプロホス	0.004	105	5.2	113	5.3	0.02
クロルピリホス	0.005	102	6.0	106	4.0	0.03
クロルピリホスメチル	0.003	114	6.9	120	7.2	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.012	<b>121</b>	7.0	<b>127</b>	6.3	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.011	<b>122</b>	4.2	<b>125</b>	5.1	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.011	98	3.7	<b>128</b>	0.4	0.2
ダイアジノン	0.007	102	8.1	105	5.6	0.02
フェントロチオン (MEP)	0.003	117	4.5	<b>134</b>	4.7	0.08
マラチオン	0.008	118	6.7	<b>127</b>	5.3	0.06
メチダチオン (DMTP)	0.010	<b>162</b>	4.8	<b>179</b>	8.3	0.4
エチオン	0.010	96	14.0	97	15.2	0.03
キナルホス	-0.003	111	4.3	116	5.6	0.03
パラチオン	-0.003	115	4.8	117	4.7	0.03
パラチオンメチル	-0.006	<b>132</b>	5.4	<b>136</b>	4.9	0.1
ピリミホスメチル	-0.001	104	6.8	112	7.6	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	0.024	114	2.9	<b>122</b>	6.3	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	0.000	107	4.9	110	4.3	0.03
フェンチオン (MPP)	0.000	108	4.6	115	7.4	0.05
フェントエート (PAP)	0.001	106	3.8	101	5.0	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満の農薬

太字: 回収率が70~120%の範囲外の農薬

表1-8 オンジの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム : DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu$ g/g)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.005	118	8.5	112	16.4	0.02
クロルピリホス	-0.008	120	12.7	118	14.2	0.02
クロルピリホスメチル	-0.011	122	11.7	129	12.3	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	-0.008	128	9.7	133	13.3	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.007	135	9.1	127	8.9	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.004	53	38.5	45	35.8	0.1
ダイアジノン	-0.009	114	15.7	110	16.7	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.009	129	10.7	130	10.3	0.02
マラチオン	-0.008	138	12.3	138	11.8	0.02
メチダチオン (DMTP)	-0.009	171	4.0	164	7.3	0.1
エチオン	-0.005	137	5.7	128	5.3	0.02
キナルホス	-0.006	140	5.9	134	5.0	0.03
パラチオン	-0.004	136	5.1	132	7.6	0.03
パラチオンメチル	-0.007	142	4.6	141	6.1	0.04
ピリミホスメチル	-0.006	131	4.5	132	5.3	0.02
ホスメット (PMP)	-0.013	235	7.7	223	7.0	0.2
EPN	0.008	126	5.4	123	2.4	0.04
エディフェンホス (EDDP)	0.006	150	9.1	156	9.2	0.09
トルクロホスメチル	0.001	113	4.2	116	5.1	0.03
フェンチオン (MPP)	0.003	116	3.1	121	4.9	0.03
フェントエート (PAP)	0.001	108	3.3	111	5.6	0.09
ホサロン	0.021	180	5.0	185	3.6	0.1

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 回収率が70~120%の範囲外またはCVが20%以上の農薬

GCカラム : CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				n=3 定量限界 ( $\mu$ g/g)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.007	119	9.1	120	4.0	0.02
クロルピリホス	-0.003	122	0.9	127	1.7	0.03
クロルピリホスメチル	-0.006	131	8.2	143	5.9	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	-0.002	133	4.9	137	4.8	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.002	133	4.1	141	0.9	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.011	48	30.4	54	30.8	0.2
ダイアジノン	-0.005	123	4.5	119	3.0	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.004	146	3.8	149	3.5	0.08
マラチオン	-0.003	147	3.5	141	5.4	0.06
メチダチオン (DMTP)	0.002	175	7.4	202	4.8	0.4
エチオン	0.002	132	3.4	136	3.4	0.03
キナルホス	-0.002	139	2.4	139	2.7	0.03
パラチオン	-0.001	135	3.9	132	3.3	0.03
パラチオンメチル	-0.006	151	3.8	151	1.8	0.1
ピリミホスメチル	-0.002	117	2.0	118	3.3	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	0.001	146	9.6	150	8.6	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	-0.003	132	7.1	132	10.1	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.001	139	10.2	145	8.1	0.05
フェントエート (PAP)	-0.002	131	7.7	135	10.5	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満の農薬

太字: 回収率が70~120%の範囲外またはCVが20%以上の農薬

表1-9 ケイヒの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム : DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ( $\mu$ g/g)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	0.018	106	2.4	106	1.7	0.02
クロルピリホス	0.005	106	4.8	104	5.6	0.02
クロルピリホスメチル	0.003	117	1.3	115	4.8	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.006	120	1.7	115	5.8	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.006	125	1.3	118	3.1	0.05
ジクロルボス (DDVP)	0.015	46	22.4	47	16.6	0.1
ダイアジノン	0.007	102	2.0	108	1.8	0.02
フェニトロチオン (MEP)	0.005	128	3.3	129	0.2	0.02
マラチオン	0.007	137	5.3	134	3.2	0.02
メチダチオン (DMTP)	0.003	159	2.3	157	5.1	0.1
エチオン	0.008	128	7.2	128	7.5	0.02
キナルホス	0.009	139	7.6	133	9.1	0.03
パラチオン	0.009	126	8.0	128	7.6	0.03
パラチオンメチル	0.010	145	9.6	149	8.1	0.04
ピリミホスメチル	0.009	119	6.8	120	6.9	0.02
ホスメット (PMP)	0.001	286	16.5	280	15.9	0.2
EPN	0.003	129	5.1	131	2.0	0.04
エディフェンホス (EDDP)	-0.001	164	8.6	175	8.1	0.09
トルクロホスメチル	0.003	110	0.8	112	1.2	0.03
フェンチオン (MPP)	0.012	108	4.3	120	4.5	0.03
フェントエート (PAP)	0.000	116	3.3	116	2.5	0.09
ホサロン	0.001	202	7.7	198	8.0	0.1

\* : (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字 : 回収率が70~120%の範囲外またはCVが20%以上の農薬

GCカラム : CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ( $\mu$ g/g)
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	-0.011	106	4.8	113	3.2	0.02
クロルピリホス	-0.006	106	3.7	106	1.8	0.03
クロルピリホスメチル	-0.009	121	1.5	131	2.4	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	-0.006	124	2.1	125	0.3	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	-0.006	127	0.9	136	2.4	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.022	49	15.5	77	20.7	0.2
ダイアジノン	-0.006	106	1.2	107	2.7	0.02
フェニトロチオン (MEP)	-0.009	141	2.4	141	3.2	0.08
マラチオン	-0.009	132	2.3	140	2.3	0.06
メチダチオン (DMTP)	-0.016	168	4.3	191	2.5	0.4
エチオン	0.003	123	4.2	127	4.3	0.03
キナルホス	-0.002	128	3.1	136	3.1	0.03
パラチオン	0.000	121	5.5	123	6.9	0.03
パラチオンメチル	-0.004	149	8.2	152	5.5	0.1
ピリミホスメチル	0.003	114	5.1	116	3.1	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	-0.003	144	3.7	144	1.3	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	-0.006	126	2.7	123	2.4	0.03
フェンチオン (MPP)	-0.005	123	0.9	124	0.9	0.05
フェントエート (PAP)	-0.003	138	1.2	133	3.4	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\* : (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

- : 不検出または定量限界未満の農薬

太字 : 回収率が70~120%の範囲外またはCVが20%以上の農薬

表1-10 サイシンの有機リン系農薬添加回収試験結果

GCカラム: DB-1

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	0.028	87	3.9	94	4.0	0.02
クロルピリホス	0.003	76	6.6	76	10.7	0.02
クロルピリホスメチル	0.002	85	4.0	87	3.1	0.02
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.004	94	3.4	92	6.3	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.005	98	5.4	94	4.1	0.05
ジクロルボス (DDVP)	0.010	73	1.2	<b>56</b>	1.7	0.1
ダイアジノン	0.004	78	4.1	82	3.5	0.02
フェントロチオン (MEP)	0.004	93	6.3	94	3.3	0.02
マラチオン	0.004	89	3.5	98	2.8	0.02
メチダチオン (DMTP)	0.003	<b>124</b>	1.8	<b>129</b>	3.6	0.1
エチオン	0.007	77	16.0	76	14.9	0.02
キナルホス	0.001	89	0.9	88	2.1	0.03
パラチオン	0.004	85	2.5	85	1.9	0.03
パラチオンメチル	0.003	97	2.9	96	4.9	0.04
ピリミホスメチル	0.004	81	2.7	80	1.9	0.02
ホスメット (PMP)	0.013	<b>193</b>	13.4	<b>199</b>	13.0	0.2
EPN	0.017	89	5.0	89	6.9	0.04
エディフェンホス (EDDP)	0.021	<b>153</b>	4.4	<b>148</b>	2.2	0.09
トルクロホスメチル	0.010	83	1.5	84	1.1	0.03
フェンチオン (MPP)	0.011	91	1.2	90	3.0	0.03
フェントエート (PAP)	0.007	77	3.4	79	2.7	0.09
ホサロン	0.019	<b>147</b>	4.7	<b>150</b>	3.6	0.1

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

太字: 回収率が70~120%の範囲外の農薬

GCカラム: CBP-10

農薬名	保持時間のズレ 平均値 (分)	回収率 (%)				定量限界 ( $\mu\text{g/g}$ )
		面積計算		高さ計算		
		平均値	CV	平均値	CV	
エトプロホス	0.003	84	1.9	87	4.3	0.02
クロルピリホス	0.001	75	6.3	73	6.0	0.03
クロルピリホスメチル	-0.004	92	3.7	97	1.5	0.06
クロルフェンビンホスE型 ( $\alpha$ -CVP)	0.002	91	3.3	92	5.1	0.05
クロルフェンビンホスZ型 ( $\beta$ -CVP)	0.000	97	4.2	95	4.0	0.05
ジクロルボス (DDVP)	-0.016	73	8.5	90	1.0	0.2
ダイアジノン	0.001	77	3.3	81	2.8	0.02
フェントロチオン (MEP)	-0.004	101	5.2	100	4.7	0.08
マラチオン	0.001	93	5.7	98	7.2	0.06
メチダチオン (DMTP)	0.003	<b>131</b>	8.0	<b>146</b>	6.8	0.4
エチオン	0.009	80	17.0	78	13.0	0.03
キナルホス	-0.001	89	1.5	94	3.8	0.03
パラチオン	-0.002	86	5.9	90	3.4	0.03
パラチオンメチル	-0.005	108	5.8	112	3.9	0.1
ピリミホスメチル	0.000	84	5.4	84	5.1	0.02
ホスメット (PMP)	-	-	-	-	-	-
EPN	0.003	104	2.2	103	2.0	0.1
エディフェンホス (EDDP)	-	-	-	-	-	-
トルクロホスメチル	0.002	89	3.8	93	1.3	0.03
フェンチオン (MPP)	0.003	98	1.7	97	1.4	0.05
フェントエート (PAP)	0.006	93	6.7	94	5.7	0.1
ホサロン	-	-	-	-	-	-

\*: (試験溶液中の農薬保持時間) - (標準溶液中の農薬保持時間)

-: 不検出または定量限界未満の農薬

太字: 回収率が70~120%の範囲外の農薬