

GCIRMS及びLCIRMSを利用した農薬類の安定同位体比の 高精度分析方法の確立に関する研究

研究代表者 川島 洋人 公立大学法人秋田県立大学

研究要旨：近年，食品流通が活発になり，食品流通過程での食の安全確保は極めて重要な課題である。特に輸入食品では，平成 24 年度は届出件数が約 220 万件となり，ここ 10 年で届出件数が 50 万件も急増している。さらに，農薬管理のために 2006 年度からポジティブリスト制度により，違反件数は制度前に比べて増加している。さらに，2013 年 12 月 29 日には，アクリフーズ群馬工場で製造された冷凍食品のコロッケやピザから有機リン系殺虫剤の農薬マラチオンが検出される事件が勃発した。会社の給与や待遇の悪さを理由に農薬を混入させたと報道もあり，2008 年に起きた中国産冷凍餃子事件と酷似していることがわかった。

近年，ガスクロマトグラフィーと安定同位体比質量分析計（GC/C/IRMS）の融合・実用化が行われ，応用研究が世界中で活発に行われている。しかし，農薬類を対象とした鑑識学的な応用事例はほとんど行われていないのが現状である。そこで，本研究では農薬中の炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）の測定法の確立を目的とした。まず，各種分析法において高精度分析法の確立を目指した。また，分解性の高い農薬にも対応できるようにクライオフィーカシング技術を用いて，異なる農薬を混合させてひとつのピークとして検出させる試験を行った。さらに，上記で示した農薬混入事件で使用されたと考えられるマラソン乳剤の異同識別を行った。農薬の異同識別を通して，農薬のトレーサビリティを迅速かつ高精度に確保することは，国民の食の安全を保障するうえでは必須である。

各種分析法（EA/IRMS，GC/C/IRMS オンカラム測定，GC/C/IRMS クライオフィーカシング測定）において高精度分析方法を確立することができた。また，分解性の高い農薬にも対応できるよう，クライオフィーカシング技術を用いて分解したものをすべて一つにトラップして検出することが可能となった。実環境では微生物分解や化学反応を伴う分解で大きな同位体分別が生じる可能性があるため，その場合にクライオ技術は有効な手法になる可能性高いと考えられる。

マラソン乳剤の測定では，有効成分マラチオンの原体が同じ場合でも，一緒に含まれている有機溶剤の $\delta^{13}\text{C}$ から商品の異同識別が可能だと示された。今回は，炭素の安定同位体比のみ測定を行ったが，窒素や水素の同位体比を測定することで，更に高確度な識別が可能になると考えられる。また，食品中の残留農薬分析のために，前処理技術などを確立していく必要が考えられる。

A . 研究目的

近年、食品流通が活発になり、食品流通過程での食の安全確保は極めて重要な課題である。特に輸入食品では、平成 24 年度は届出件数が約 220 万件、届出重量は約 3200 万トンとなっている¹⁾。ここ 10 年で届出件数が 50 万件も急増している状況にある。日本では輸入食品の増加に伴い、農薬管理のため、2006 年度からポジティブリスト制度が導入された。これまでは、残留基準がない農薬については農薬等が残留していても基本的に販売禁止等の規制はなかった。しかし、制度の導入により、残留基準がない農薬についても、一定量 (0.01ppm) の農薬が含まれる食品は流通を原則禁止することになった²⁾。輸入食品の増加やポジティブリスト制度等によって、違反件数は増加の一途を辿っており (平成 24 年度は 191 件)、国民の食の安全をどう保障するのかが、我が国にとって最重要な課題である。

また、農薬が事件に使われる事例も起きている。特に、食品に農薬を混入させる事件が近年増加している。2008 年に中国産冷凍餃子による中毒事件が発生した³⁾。JT フーズが輸入し、日本生活協同組合連合会が販売した中国産の冷凍餃子 (天洋食品) を喫食した千葉県千葉市、市川市、兵庫県高砂市の計 10 名が下痢や嘔吐などの中毒症状を訴えた事件である。関係機関の捜査により、当該食品の包材や嘔吐物中の餃子から、有機リン系殺虫剤のメタミドホスが検出された。日本の科学警察研究所では従来の、生成過程などでできた不純物を測定する薬物指紋法により分析を行ったが、この分析方法は、不純物は濃度が薄いため、正確に測定できているか疑わしい、農薬自体を測定対象としていな

いこと、不純物がない場合や後から混入した場合に識別が困難である、などの問題があり、証拠として不十分であるといわざるを得ないと考えられる。

2013 年 12 月 29 日にアクリフーズ群馬工場で製造された冷凍食品のコロケやピザから有機リン系殺虫剤の農薬マラチオンが検出される事件が勃発した。コロケの衣からは 2 万 6 千 ppm という高濃度のマラチオンが検出された⁴⁾。群馬県警は、何者かによる意図的な農薬混入の可能性を視野に入れて捜査を続けていたが、2014 年 1 月 25 日に偽計業務妨害容疑で群馬工場の契約社員を逮捕した (事件の経緯を表 1 に示した)。会社の給与や待遇の悪さを理由に農薬を混入させており、2008 年に起きた中国産冷凍餃子事件と酷似していることがわかった。これらは簡単に入手可能な農薬を使った意図的な食品テロである。今回の事件で使用されたと考えられるマラソン乳剤 (マラチオン 50%含有) は、殺虫剤として広く流通しているもので、事件で使用された乳剤の異同識別を行うことは非常に重要な意味を持つ。今後、農薬混入の具体的な手法や場所等が明らかになると思われる。このような問題は国内外を問わず起こり、国家間の問題にもなりかねない。更に農薬類はテロリストでも入手が容易なため、確実な対応策や、管理体制が必要となってくると考えられる。

近年、ガスクロマトグラフィーと安定同位体比質量分析計 (GC/C/IRMS) の融合・実用化が行われ、応用研究が世界中で活発に行われている。しかし、農薬類を対象とした鑑識学的な応用事例はほとんど行われていないのが現状である。そこで、本研究では農薬中の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) の測定法の確立を目的とした。ま

ず、各種分析法において高精度分析法の確立を目指した。また、分解性の高い農薬にも対応できるようにクライオフィーカシング技術を用いて、異なる農薬を混合させてひとつのピークとして検出させる試験を行った。さらに、上記で示した農薬混入事件で使用されたと考えられるマラソン乳剤の異同識別を行った。農薬の異同識別を通して、農薬のトレーサビリティを迅速かつ高精度に確保することは、国民の食の安全を保障するうえでは必須である。

B．研究方法

対象農薬試薬としては秋田県内で使用量が多く、また輸入時の違反件数が多い成分を考慮し12種(トリフルラリン、プロベナゾール、フサライド、クロルピリホスメチル、シハロホップブチル、DBN、ピリダフェンチオン、ジメトエート、BPMC、ジメピペレート、TPN、ピリプチカルブ)を選定した(表2)。また、マラソン乳剤については、入手可能な乳剤7種類9商品を選定した(表3)。これらは国内で流通しているマラソン乳剤の約97%を占める(表4)。1と2は登録番号が同じだが、容量が違うもの。4と5は同一の商品であるが、ロット番号の違いを見るために用意した。マラソン乳剤の原体は平成18年までは国内で原体生産が行われていたが、それ以降はすべて住友化学がデンマークのケミノバ社から輸入して、国内に流通させている。なお、すべてのマラソン乳剤は原体をマラチオン、有機溶剤としてキシレン、エチルベンゼンを混合させて販売している。

ガスクロマトグラフ(GC: Agilent社製, 7890N)と燃焼炉(Combustion: IsoPrime社製, GC5 Mk1)、同位体比質量分析計(IRMS:

IsoPrime社製 IsoPrime IRMS)が融合した装置を用いて測定を行った。また農薬類は分解しやすく、GC/C/IRMS オンカラムのみの測定では困難である。そこで、GC/C/IRMS にクライオフィーカス装置(Brech Buhler社製, Cold Trap 9000)を接続したものをを用いて測定を行った(図1)。測定は、試料をガスクロマトグラフの注入口に注入し、キャピラリーカラムへと移動し個別化合物に分離される。次に分離された化合物は燃焼炉で、850°Cで燃焼酸化されCO₂となる。CO₂はイオン源内部でイオン化され、質量数44, 45, 46で検出される。その後、 $\delta^{13}\text{C}$ が算出される。本研究ではピーク形状を向上させるために、燃焼酸化された後に液体窒素を使ってクライオフィーカシングした。

C．研究結果・考察

(1) EA/IRMS と GC/C/IRMS の検証

12種の農薬試薬をGC/C/IRMS オンカラム法、クライオ法にて測定を行った。濃度ごとのEA/IRMS とGC/C/IRMS を図2に示した。オンカラム測定500ppm, 1000ppmでは平均標準偏差それぞれ0.23%, 0.13%と高精度で分析することができた。また、EA/IRMSの結果に近い値で測定できており、決定係数がそれぞれ0.86, 0.94となった。オンカラム測定法で農薬を測定した事例は世界的にもほとんどなく、初めての結果である。しかし、濃度が薄い100ppmでは、精度のよい分析は不可能であることがわかった。

(2) クライオフィーカスシステムの導入

燃焼後にCO₂になった農薬類を液体窒素にてフォーカスする技術(クライオフィーカス)を用いた。その結果、テーリングしているクロマトグ

ラムのピーク形状を大幅に改善すること(例として図3上), ピークが二つに分かれてしまったものすべてをトラップすること(図3下)ができた。

クライオ測定 100ppm では平均標準偏差が0.74%, 500ppm では0.25%と500ppmでは高精度に分析することができた。また, EA/IRMSで測定した $\delta^{13}\text{C}$ とそれぞれ比較すると, 100ppm では決定係数が0.43, 500ppmでは0.87となり, 500ppmになるとEA/IRMSの結果に近づき高精度に測定できた(図4)。オンカラム測定とクライオフォーカス測定では結果はほとんど同じであったが, 物質によってクライオフォーカス測定のほうが有効であることがわかった。

(3) クライオフォーカシング技術の応用

二種類の農薬 1000ppm を以下のA~Dの4通りに混合させて, クライオフォーカシング技術ですべてトラップさせて, 一つのピークとして検出させる実験を行った。混合液はそれぞれ1000ppmの溶液を1:1で混ぜ合わせたので, それぞれのEA/IRMSの結果から理論値を求めた。

A: トリフルラリン (-30.32%) とクロルピリホスメチル (-36.19%)

B: クロルピリホスメチル (-36.19%) とTPN (-26.97%)

C: クロルピリホスメチル (-36.19%) とピリダフェンチオン (-25.77%)

D: ジメピペレート (-29.60%) とピリダフェンチオン (-25.77%)

()の中は理論値計算に用いたEA/IRMSの値

クロルピリホスメチルとピリダフェンチオ

ン(パターンC)を混合させた液をオンカラムで測定した時のクロマトを図5に示した。先に, クロルピリホスメチルが検出されて, 続いてピリダフェンチオンが検出されている。この混合液を一つのクロマトとして検出させるために, 二つの農薬が検出される時間帯にクライオフォーカシングを320秒間行った。二つの農薬を一つのピークとして検出することができた。

例えば, クロルピリホスメチル(EA: -36.19%)とTPN(EA: -26.97%)を混ぜた実験の場合, 理論値は-31.58%となる。実際に測定値は-31.74%となり, 理論値とほぼ同じ値が得られた。結果はAパターンの内2つは0.2%以内の差となり高確度な測定が可能だった。農薬は分解性が高いものが多いため, たとえ分解したとしてもクライオフォーカシング技術によってピークが一つに得られ高精度に測定することが可能であることが推察された。

(4) 低濃度域測定に向けた検討項目

以下, 低濃度測定を行うためにいくつかの項目を検討した。以下に示す。

- Turning File を変更することで, どの程度感度が上昇するか比較した。通常使用したTurning File をA, 感度を高くしたものをBとした。まず, 同じリファレンスガス 2psi をIRMSへ導入したところ, Aのファイルでは $3.3\text{E}-09\text{nA}$, Bのファイルでは $16.0\text{E}-09\text{nA}$ となり, リファレンスガスで比較したところ4.8倍以上のエリアが出ることが確認できた。しかし, 感度が良すぎるため, ベースラインが上昇してしまう欠点があることがわかった。またベースラインが上がるため, 精度も悪くなることもわかった。一

概にエリアを上昇させることだけでは、感度の上昇にはつながらないということがわかった。

- クライオフォーカシング時には、ベースとして溶出される溶媒のアセトンを引き出す必要がある。そのため、低濃度域を測定するためには溶媒の量を最小限に抑えることが求められる。そこで通常使用しているアセトン以外のメタノール、アセトニトリル、ジクロロメタン、シクロヘキサン、ヘキサンの各溶媒を検討した。各溶媒のベースラインとしては、ベースが一番低いものはシクロヘキサンとヘキサンであった。12 物質のうちヘキサンに溶解しそうなフサライドとピリプチカルブ（それぞれの溶解度は 0.00946g/L と 335g/L）であった。結果は、フサライドは低濃度域であるため測定出来ず、ピリプチカルブのみではワーキングスタンダードであるフサライドが測定出来ないため、校正出来ないため、同位体比の算出が不可能であった。また、実際にはヘキサンでは、農薬類の溶解が困難なものが多く、ほとんどすべての農薬を溶かすことができるアセトンを使用した分析に適していることがわかった。
- クライオフォーカスする場合、試薬や溶媒であるアセトンを注入しなくても、極微小のピークが出てきてしまう。これらはヘリウム中に含まれる極微量の不純物やキャピラリーカラム内部の液相の溶出だと考えられている。そこで、ヘリウムのラインを GC に入れる前に液体窒素で冷やすことで不純物を取り除き、ピーク（ベースライン）を小さく保

つ実験を行った。その結果、GC に入れる前に液体窒素でヘリウムを冷やしても、ベースの出方が大きく減少することはなかった。よって、ヘリウムのラインを冷やすことはあまり効果がないと考えられた。

- 燃焼効率を上げるため、ガスクロマトグラフに連結してある燃焼炉の furnace を 850°C から 950°C に温度を上げて試験を行った。フサライド 1000ppm を 850°C で測定した場合と 950°C で測定した場合を比較すると、それぞれエリアが 5.7E-08As , 6.4E-08As という結果となり、若干、エリアの上昇が見られた。また、温度を上げて同位体比に変動はなかった。エリアは 10%程上昇したが、燃焼炉の温度を上げて、大きな効果は見込めないことが確認できた。
- 装置の構成上、酸化炉にヘリウムを若干流すことで、安定的な流量を確保している。酸化炉の排気ベントの部分の部分をセプタムで閉じると、希釈を妨げることが可能になると考え、試験を行った。通常、酸化炉の中のヘリウムは 1.6psi の圧力であるが、ガスクロの昇温が上がるとともに、圧力も上昇してガスクロの最高温度の時には 11psi まで上昇することが確認された。ベントを開けた場合は、エリアが 1.7E-08As , ベントを閉じた場合は 7.4E-08As となり、エリアが約 4.4 倍上昇することがわかった。また、酸化炉に流れているヘリウムの圧力を 0 の状態で分析を開始すると、FID と MS との圧力のバランスが崩れて、リファレンスガスを入れた後すぐにアセトンが MS に入ってきてしまう。この時も

ガス口の昇温とともに圧力が10psiまで上がる現象が見られた。炉のベントを閉じるとエリアが上昇することが分かったが、ガス口の昇温と共に炉の中のヘリウムの圧力が変化してしまうため、サンプルにどの程度影響するのか、今後検討していく必要がある。

(5) マラソン乳剤中のマラチオンの測定結果

マラソン乳剤中に含まれるマラチオン(50%)の $\delta^{13}\text{C}$ 測定を行った。9サンプルの $\delta^{13}\text{C}$ は $-30.63\text{‰} \sim -29.54\text{‰}$ とほぼ1‰の幅に収まっており、また分析はそれぞれ3回測定で標準偏差(1SD)が0.1%以内となり、実際に販売している乳剤において高精度に分析することが出来た(表5)。また、商品ごとに有意な差は見られなかった。よって、マラチオンの $\delta^{13}\text{C}$ では商品の異同識別は困難であった。実際に、問い合わせ調査を行ったところ、国内で流通しているすべてのマラソン乳剤中のマラチオン原体は住友化学がデンマークのケミノバ社から輸入しており、その後、国内の各メーカーで製剤化している。そのため、マラチオンの $\delta^{13}\text{C}$ がほぼ同じ値になることは矛盾しない結果となった。

(6) 乳剤中エチルベンゼン、キシレンの結果

(5)のように乳剤に含まれている農薬有効成分の原体が同じだった場合には商品ごとの識別は不可能になってしまう。そこで、乳剤に農薬有効成分と共に含まれている有機溶剤の $\delta^{13}\text{C}$ を測定して、マラソン乳剤の商品識別を行うこととした。マラソン乳剤中には有効成分マラチオン50%のほかに、エチルベンゼンとキシレンが含まれている。今回使用したカラム(Equirty-1, Supelco社製)ではm-キシレン

とp-キシレンのピークを分けることができないため、このキシレンはm-キシレンと、p-キシレンの両方を指している。もし、m-キシレンとp-キシレンを綺麗に分離したい場合には光学異性体を分離することのできるキラルカラムというカラムを使用する必要がある。本研究では便宜的に、異性体の区分はせずに、キシレンと表記することにした。

乳剤中のエチルベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ は $-28.20\text{‰} \sim -20.84\text{‰}$ 、キシレンの $\delta^{13}\text{C}$ は $-28.69 \sim -25.15\text{‰}$ であった(表6)。乳剤の種類によってエチルベンゼンやキシレンの $\delta^{13}\text{C}$ には大きな違いがあることがわかった。それぞれ測定の平均標準偏差は0.16‰、0.13‰であり、高精度に分析することが出来た。

また、エチルベンゼントキシレンが入れられている比にも注目した。1,7はキシレンのほうがエチルベンゼンよりも2倍多く入れられていた。また、6と8はエチルベンゼンがキシレンよりも1.5倍多く入れられていて。他のサンプルについては、エチルベンゼンがキシレンよりも2倍以上多く入れられていた。つまり、エチルベンゼンとキシレンの比率も同位体比と共に重要な指標になりそうだと考えられた。実際に、マラチオンが混入していたミックスピザからはエチルベンゼン(6ppm)、キシレン(3ppm)が検出されている。このような場合に、エチルベンゼンとキシレンの比率を使用すれば、混入された乳剤を絞り込むことが可能だと考えられる。

最終的には、エチルベンゼンは $\delta^{13}\text{C}$ の値からAとB・Cに分けられ、比率からBとCが分けられる。例えばAの3.日産化学工業は乳剤の製造を住友化学に委託しているため、1.の住友化

学 (500mL) と同じに分類になっており、矛盾しない結果となった。

D. 結論

各種分析法 (EA/IRMS, GC/C/IRMS オンカラム測定, GC/C/IRMS クライオフォーカシング測定) において高精度分析方法を確立することができた。また、分解性の高い農薬にも対応できるよう、クライオフォーシング技術を用いて分解したものをすべて一つにトラップして検出することが可能となった。実環境では微生物分解や化学反応を伴う分解で大きな同位体分別が生じる可能性があるため、その場合にクライオ技術は有効な手法になる可能性高いと考えられる。

マラソン乳剤の測定では、有効成分マラチオンの原体が同じ場合でも、一緒に含まれている有機溶剤の $\delta^{13}\text{C}$ から商品の異同識別が可能だと示された。今回は、炭素の安定同位体比のみ測定を行ったが、窒素や水素の同位体比を測定することで、更に高確度な識別が可能になると考えられる。また、食品中の残留農薬分析のために、前処理技術などを確立していく必要が考えられる。

E. 参考文献

- 1) 厚生労働省, 2013, 平成 24 年度輸入食品監視指導計画に基づく監視指導結果
- 2) 厚生労働省, 2006, 食品に残留する農薬等に関する新しい制度 (ポジティブリスト制度) について
- 3) 金子毅, 2010, 中国製冷凍餃子からの毒性物質の検出 (犯罪捜査における化学鑑定役割), 日本法中毒学会, vol. 29, pp. 26-27
- 4) アクリフーズ, 2013, 群馬工場生産品における農薬検出について

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

(1) Hiroto Kawashima, Takuro Kariya (2013.9), Use of stable carbon isotope ratios to determine the source of cypermethrin in so-called natural plant extract formulations used for organic farming, Abstract of 5th FIRMS network conference, Montreal, pp.67-68, Canada

(2) Hiroto Kawashima (2013.6), Stable Carbon Isotope Ratio of Chinese Methamidophos using Cryo-GC/C/IRMS, Abstract of ISOTOPRS 2013, page 79, Sopot, Prand

H. 知的財産権の出願・登録状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

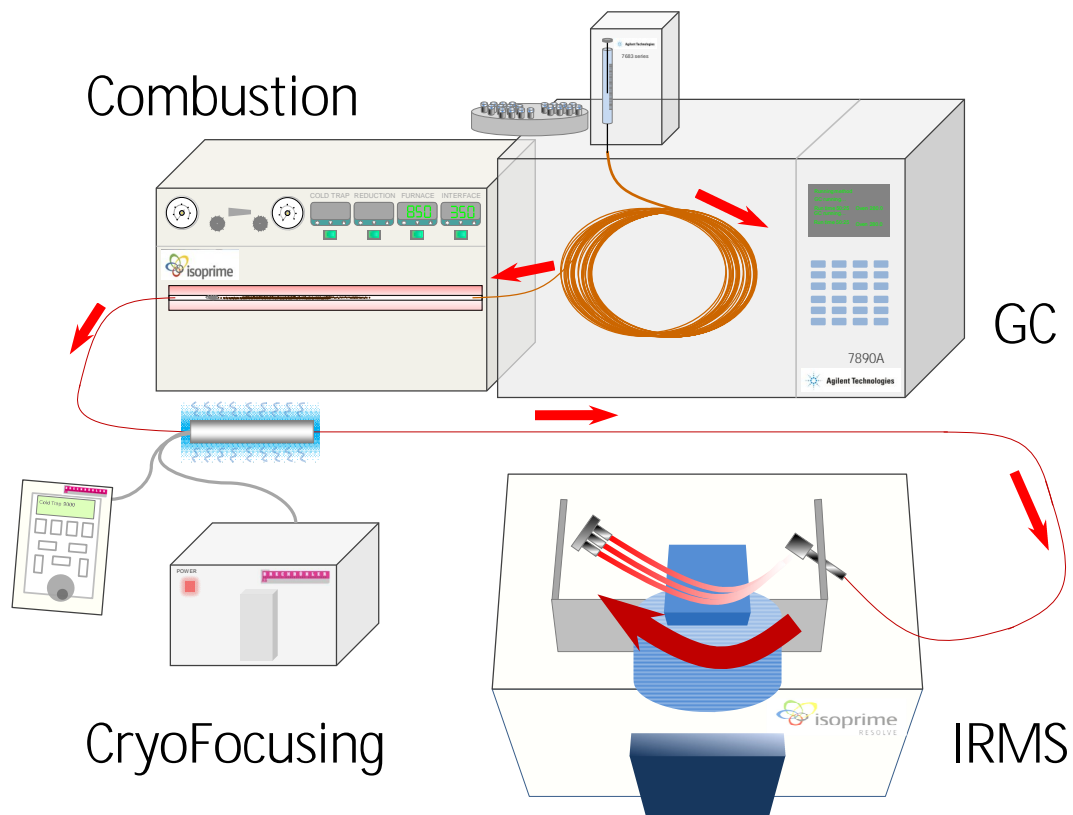


図 1. GC/C/IRMS 全体のフロー

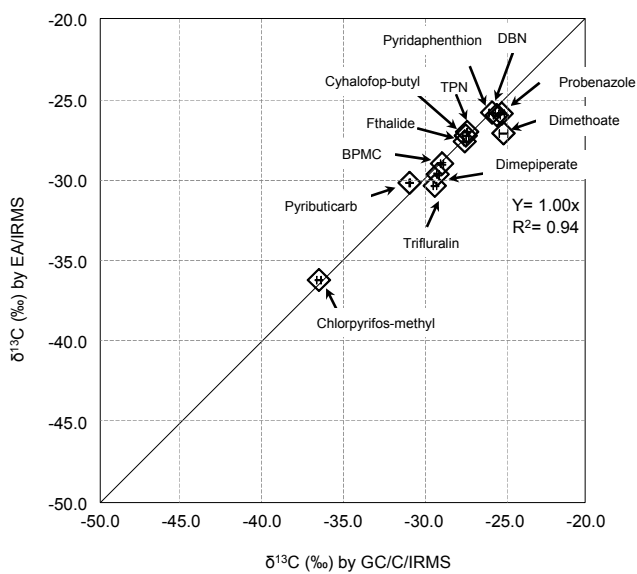
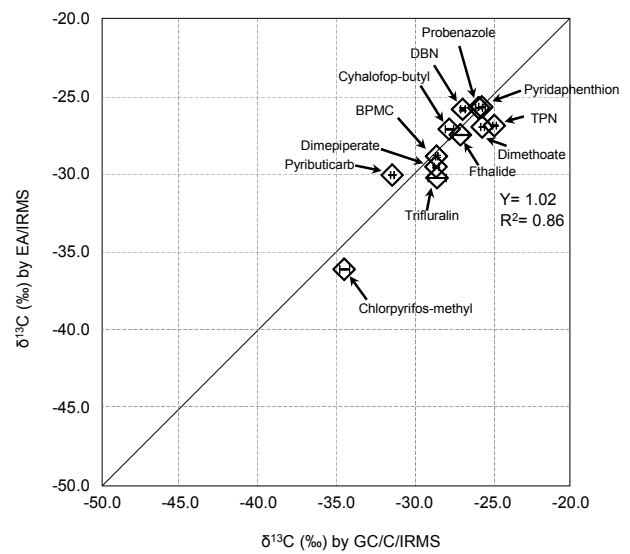
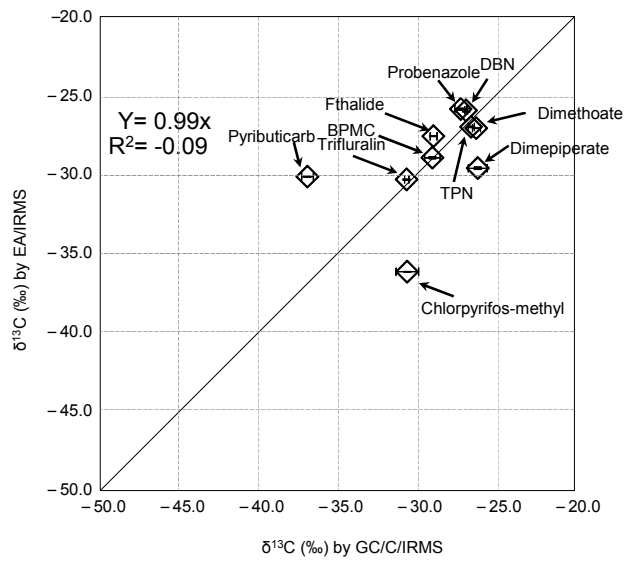


図 2. オンカラム測定結果と EA/IRMS の $\delta^{13}\text{C}$ (左上から 100ppm , 500ppm , 1000ppm)

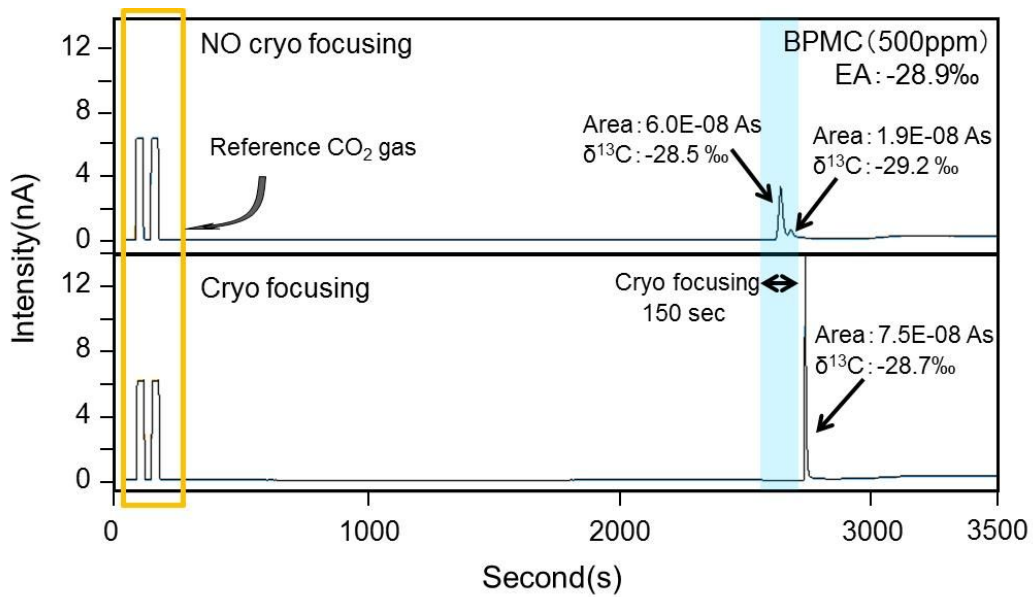
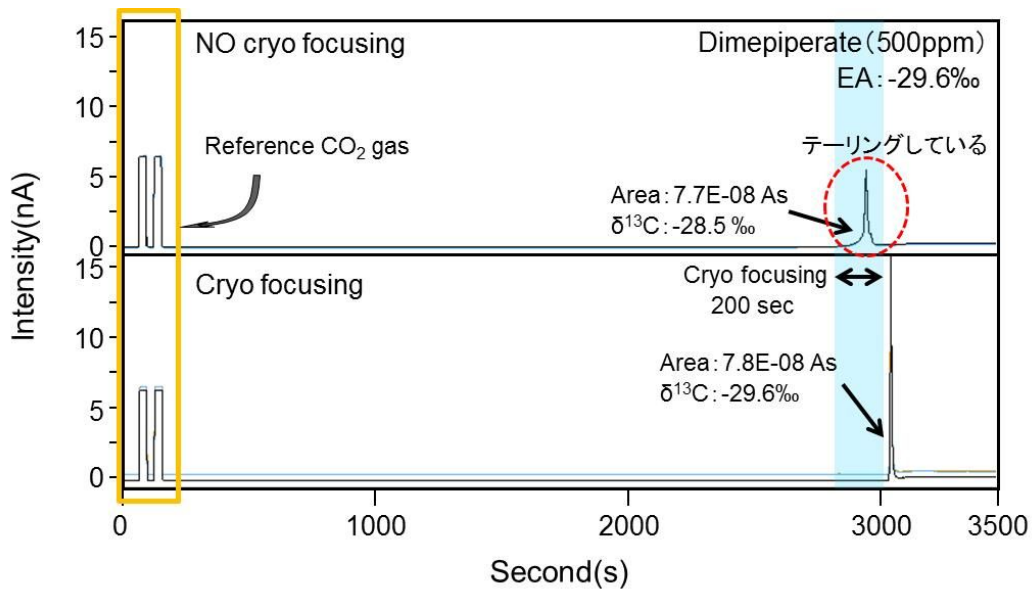


図 3. クライオフォーカシング時のクロマト

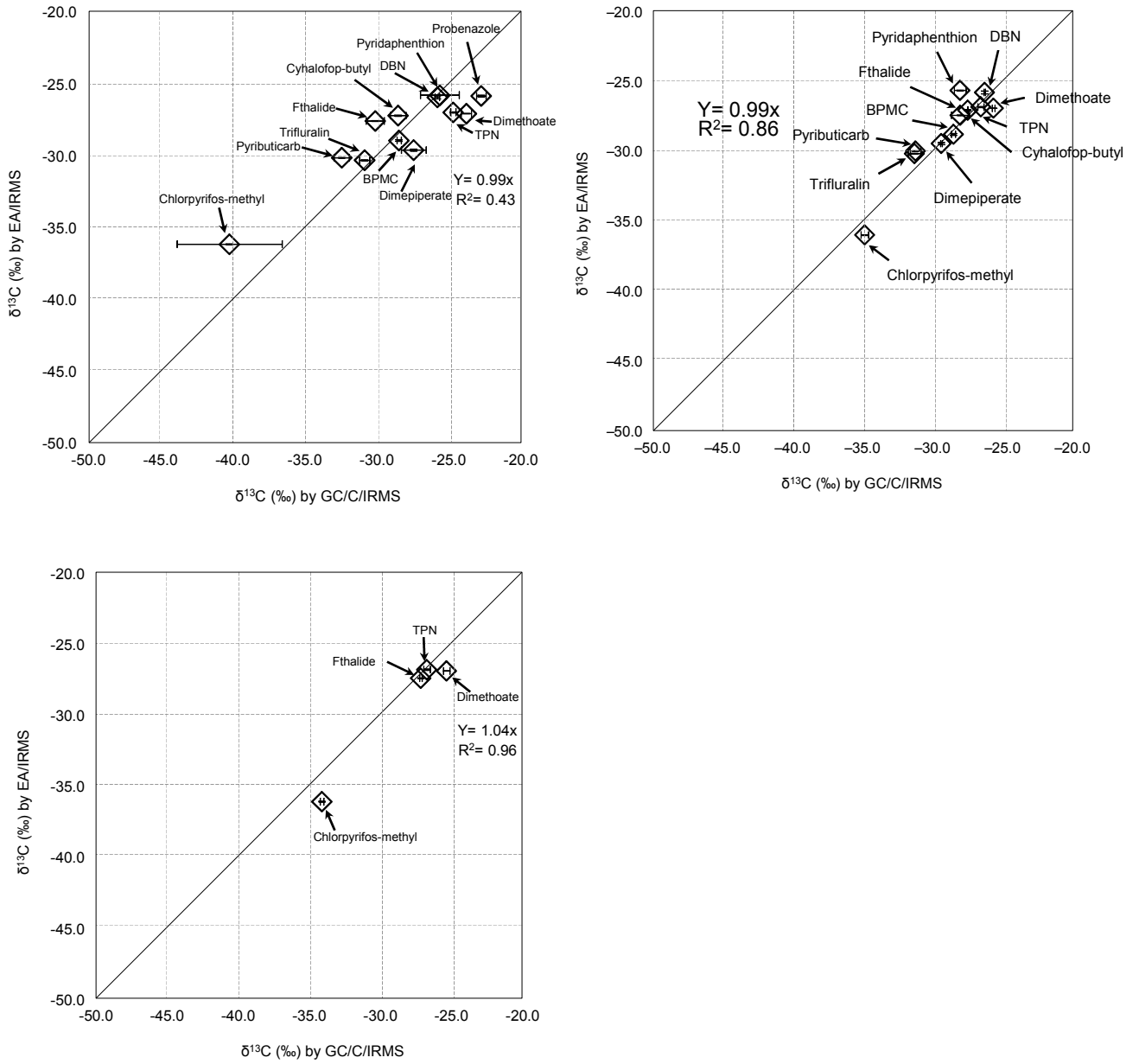


図 4. クライオ測定結果と EA/IRMS の $\delta^{13}\text{C}$ (左上から 100ppm , 500ppm , 1000ppm)

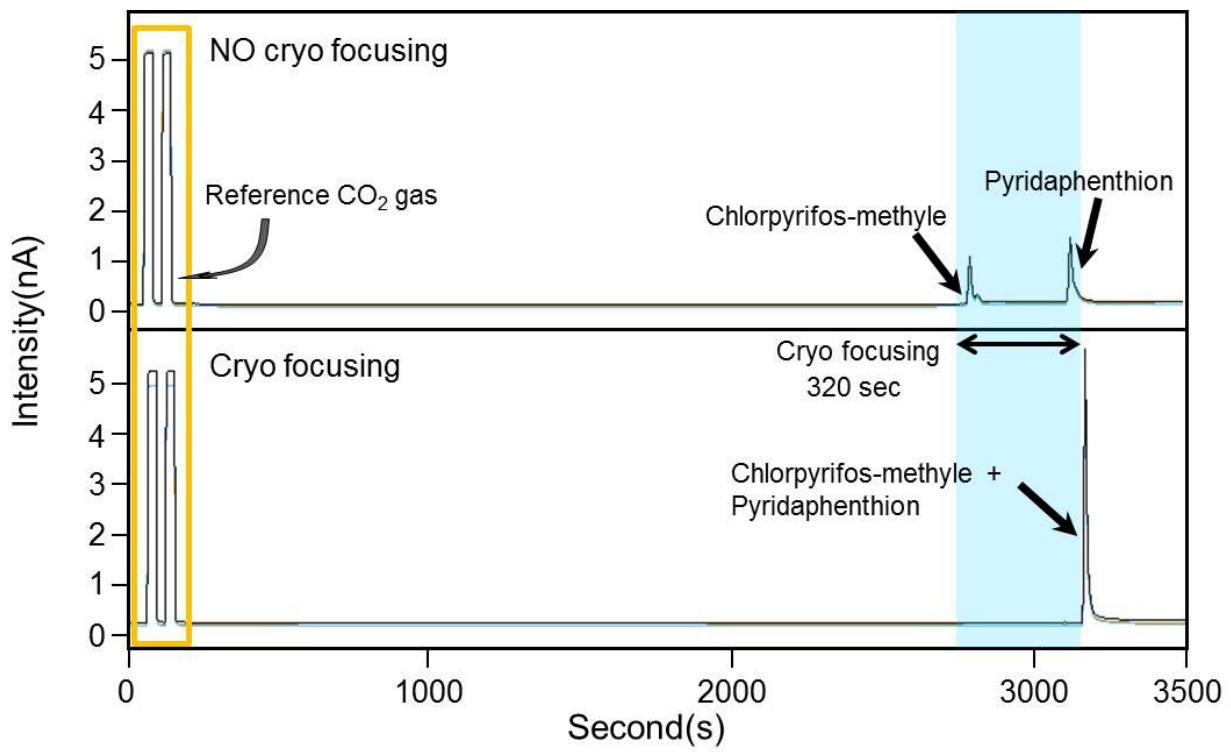


図 5. クロルピリホスメチルとピリダフェンチオンの混合液
 (上) オンカラム測定 , (下) クライオフォーカシング測定

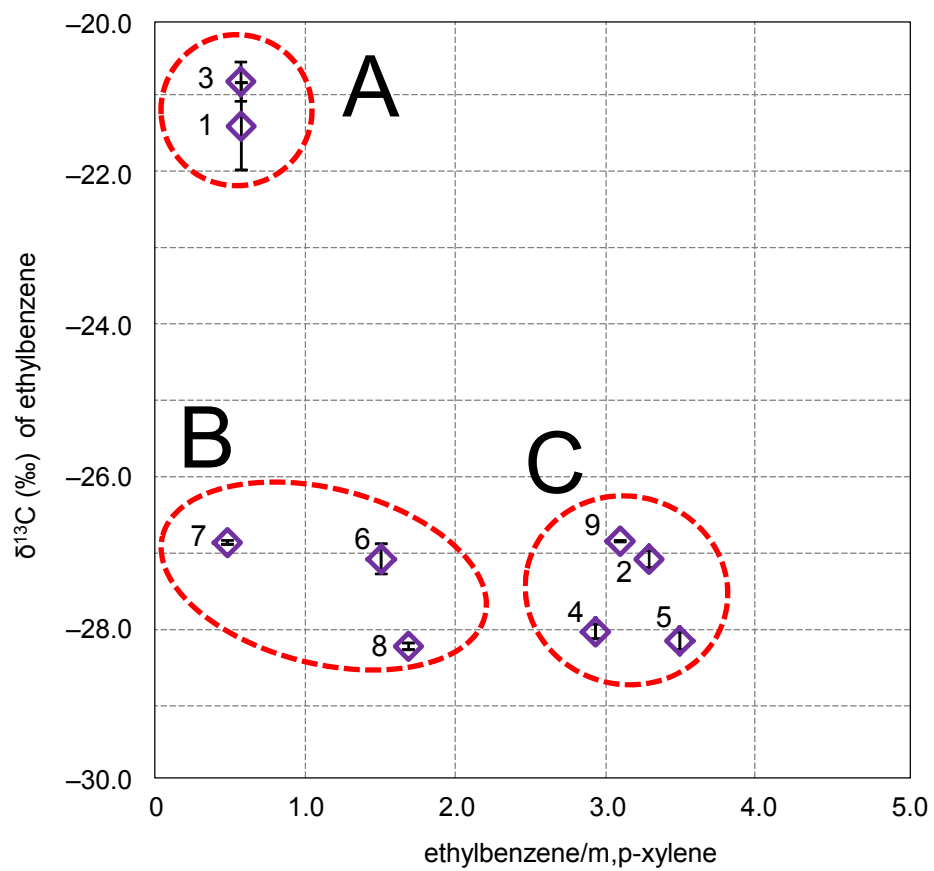


図 6. マラソン乳剤中のエチルベンゼンの $\delta^{13}\text{C}$ (‰) とエチルベンゼン/キシレン比

表 1 冷凍食品農薬混入事件の時系列

| | |
|-------------|--|
| 2013年11月13日 | アクリフーズ群馬工場生産のミックスピザから、石油・機械のような匂いがすると苦情 |
| 12月4日 | 臭気成分の特定を目的として、外部検査機関に臭気分析定性検査を依頼 定性分析の結果「酢酸エチル、エチルベンゼン、キシレン、他3物質」が検出。塗料・農薬等の溶媒に使用されていることを認識 |
| 12月17日 | 農薬付着の可能性否定を目的として、追加の残留農薬検査（150項目）分析を依頼 |
| 12月25日 | 定量分析の結果から、酢酸エチル検出なし、エチルベンゼン（6ppm）、キシレン（3ppm）が検出 |
| 12月27日 | 残留農薬検査からマラチオン 2,200ppm が検出された |
| 12月29日 | アクリフーズが冷凍食品からマラチオンが検出されたことを公表。90商品約640万個を自主回収 |
| 12月30日 | 群馬県が群馬工場に立ち入り調査 |
| 12月31日 | 厚生労働省の指導を受けたマルハニチロが、最高濃度のコロッケについて子供が8分の1個食べると腹痛などを起こす可能性があるとして毒性を訂正 |
| 2014年1月4日 | 群馬工場の従業員への聞き取り調査を開始 |
| 2014年1月7日 | コロッケの衣部分から26,000ppmのマラチオンが検出されていたことが判明 |
| 2014年1月10日 | 農薬混入により業務を妨害されたとして、群馬工場が被害届を提出 |
| 2014年1月25日 | 偽計業務妨害容疑で群馬工場の契約社員阿部利樹（49）容疑者を逮捕 |

表2 測定対象農薬一覧（農薬ハンドブック，2005）

| | 試薬名 | 分子式 | 分子量 | 種類 | 詳細 |
|----|---------------|-------------------------|--------|----|------------|
| 1 | トリフルラリン | $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$ | 335.28 | 除草 | ジニトロアニリン系 |
| 2 | プロベナゾール | $C_{10}H_9NO_3S$ | 223.25 | 殺菌 | その他の合成 |
| 3 | フサライド | $C_8H_2Cl_4O_2$ | 271.91 | 殺菌 | メラニン生合成阻害剤 |
| 4 | クロルピリホスメチル | $C_7H_7Cl_3NO_3PS$ | 322.53 | 殺虫 | 有機リン系 |
| 5 | シハ口ホップブチル | $C_{20}H_{20}FNO_4$ | 357.38 | 除草 | フェノキシ酸系 |
| 6 | DBN（ジクロベニル） | $C_7H_3Cl_2N$ | 172.01 | 除草 | ニトリル系 |
| 7 | ピリダフェンチオン | $C_{14}H_{17}N_2O_4PS$ | 340.34 | 殺虫 | 有機リン系 |
| 8 | ジメトエート | $C_5H_{12}NO_3PS_2$ | 229.26 | 殺虫 | 有機リン系 |
| 9 | BPMC（フェノブカルブ） | $C_{12}H_{17}NO_2$ | 207.27 | 殺虫 | カーバメート系 |
| 10 | ジメピペレート | $C_{15}H_{21}NOS$ | 263.40 | 除草 | チオカーバメート系 |
| 11 | TPN（クロロタロニル） | $C_6Cl_4(CN)_2$ | 265.91 | 殺菌 | その他の合成 |
| 12 | ピリブチカルブ | $C_{18}H_{22}N_2O_2S$ | 330.44 | 除草 | カーバメート系 |

表 3 測定対象マラソン乳剤の一覧（農薬要覧，2013）

| | 乳剤名 | 販売元 | 農薬登録 | 容量 (mL) |
|---|-------------------|--------|-------|-----------|
| 1 | マラソン乳剤 | 住友化学 | 20737 | 500 |
| 2 | マラソン乳剤 | 住友化学 | 20737 | 100 |
| 3 | 日産マラソン乳剤 | 日産化学工業 | 22628 | 500 |
| 4 | 家庭園芸用マラソン乳剤 | 住友化学園芸 | 21940 | 100 |
| 5 | 家庭園芸用マラソン乳剤 | 住友化学園芸 | 21940 | 100 |
| 6 | ホクコーマラソン | 北興化学工業 | 2300 | 500 |
| 7 | 日農マラソン乳剤 | 日本農薬 | 2280 | 500 |
| 8 | 家庭園芸用キングマラソン乳剤 50 | 白元 | 19602 | 100 |
| 9 | サンケイマラソン乳剤 | 琉球産経 | 12266 | 500 |

表 4 マラソン乳剤の生産量，出荷量について（農薬要覧，2013）

| 企業名 | 生産数量(トン) | 出荷数量(トン) |
|-----------|----------|----------|
| 住友化学 | 100.5 | 109.4 |
| 日産化学工業 | 30 | 25 |
| 住友化学園芸 | 27.4 | 30.5 |
| 北興化学工業 | 10.1 | 12.2 |
| 日本農薬 | 8.2 | 7.7 |
| キング化学（白元） | 6.3 | 6 |
| 協友アグリ | 5 | 4.5 |
| 第一農薬 | 2.7 | 2.5 |
| サンケイ化学 | 1.2 | 1.3 |
| 琉球産経 | 0.9 | 1.1 |
| 合計 | 192.3 | 200.2 |

表5 マラソン乳剤中のマラチオンの $\delta^{13}\text{C}$ (‰)

| | 乳剤名 | 販売元 | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) | S.D. (‰) |
|---|-----------------------|--------|---------------------------|----------|
| 1 | マラソン乳剤 | 住友化学 | -29.66 | 0.03 |
| 2 | マラソン乳剤 | 住友化学 | -29.92 | 0.08 |
| 3 | 日産マラソン乳剤 | 日産化学工業 | -29.63 | 0.07 |
| 4 | 家庭園芸用マラソン乳剤 | 住友化学園芸 | -29.89 | 0.08 |
| 5 | 家庭園芸用マラソン乳剤 | 住友化学園芸 | -30.63 | 0.07 |
| 6 | ホクコーマラソン | 北興化学工業 | -29.54 | 0.02 |
| 7 | 日農マラソン乳剤 | 日本農薬 | -29.88 | 0.07 |
| 8 | 家庭園芸用 キングマラソン乳剤 50 | キング化学 | -29.73 | 0.06 |
| 9 | サンケイマラソン乳剤 | 琉球産経 | -30.44 | 0.06 |

表 6 マラソン乳剤中のエチルベンゼンとキシレンの $\delta^{13}\text{C}$ (‰) と Ethyl/Xyl の比率

| | 乳剤名 | 販売元 | Ethylbenzene | Xylene | E/X |
|---|-----------------------|--------|--------------|-------------|------|
| 1 | マラソン乳剤 | 住友化学 | -21.42±0.57 | -25.82±0.11 | 0.61 |
| 2 | マラソン乳剤 | 住友化学 | -27.06±0.11 | -28.42±0.02 | 3.29 |
| 3 | 日産マラソン乳剤 | 日産化学工業 | -20.84±0.26 | -25.15±0.03 | 0.61 |
| 4 | 家庭園芸用マラソン乳剤 | 住友化学園芸 | -28.01±0.10 | -27.71±0.02 | 2.94 |
| 5 | 家庭園芸用マラソン乳剤 | 住友化学園芸 | -28.13±0.11 | -28.60±0.06 | 3.49 |
| 6 | ホクコーマラソン | 北興化学工業 | -27.06±0.20 | -28.69±0.68 | 1.53 |
| 7 | 日農マラソン乳剤 | 日本農薬 | -26.85±0.03 | -26.89±0.03 | 0.52 |
| 8 | 家庭園芸用 キングマラソン乳剤 50 | キング化学 | -28.20±0.04 | -28.26±0.18 | 1.71 |
| 9 | サンケイマラソン乳剤 | 琉球産経 | -26.83±0.01 | -25.36±0.03 | 3.10 |