

平成 30 年度厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品衛生検査を実施する試験所における品質保証システムに関する研究

研究分担報告書

既存技能試験プログラムの改善及び新規技能試験プログラムの導入に関する研究（3）

スプレードライヤを用いた新規技能試験用試料の作製検討

研究代表者	渡辺 卓穂	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 部長
研究協力者	高坂 典子	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 室長補佐
	平林 尚之	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 研究員
	八木 真美	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 研究員
	久保田佳子	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 研究員
	池田 真季	（一財）食品薬品安全センター秦野研究所 研究員

研究要旨

前年度、技能試験プログラム用試料作製に、食品の乾燥に用いられているスプレードライヤを用いることを試み、モデルとして米粉を用い、分解のないカドミウムおよび鉛の溶液に米粉を懸濁させて創生条件を検討した。今年度は、実情に即したラージスケールでの玄米粉を用いた検討を行うと共に、玄米粉中の残留農薬について基礎検討を行った。市販の玄米粉10 kg又は自家製玄米粉10 kgを1.25 mg/Lカドミウムおよび鉛溶液40 Lに懸濁させ（米粉の理論作製濃度：0.5 µg/g）、これをスプレードライヤに供した。米粉懸濁溶液は事前に攪拌し、均一な懸濁溶液とし、原液タンクに移し、攪拌しながらペリスタポンプでアトマイザに34.6 kg/hで送液した。アトマイザにはロータリー式を用い、ディスクはMC-50型を使用した。回転数（18,000 rpm）、入り口温度（180℃）、出口温度（100℃）で作製し、得られた玄米粉の平均粒子径を測定した。また、得られた米粉は原子吸光光度計でカドミウムおよび鉛含量を測定した。その結果、理論値に近い回収率が得られ、スモールスケールで検討した結果と一致し、実用化できる可能性が示唆された。さらに、玄米粉中の残留農薬については、アセトニトリルにダイアジノン、フェニトロチオン、マラチオン及びクロルピリホスを溶解させ、玄米粉を加え懸濁攪拌させた。今回はスプレードライヤの入り口温度を120℃、100℃、80℃で比較検討した結果、回収率は5%～25%と非常に低く、農薬の沸点が回収率に関与していることが推察された。

A. 研究目的

これまで技能試験プログラム用試料は実試料に近い湿試料を開発し作成していた。湿試料の場合、長時間にわたる安定性を維持することは非常に困難であった。野菜ペースト中の残留農薬や豚肉ペースト中の残留動物用医薬品などはその基材由来の成分や酵素などにより分解を受け易く、安定性を担保することが課題である。これら技能試験プログラム用試料は、安定性ばかりではなく、均質性も求められ、両者を満たさなければ試料として用いることができない。一方、湿試料に比べ乾試料は安定性が良いことは知られており、安定性を期待する試料として紛体の乾試料を用いて技能試験も行われている。そこで、紛体の技能試験プログラム用試料の開発を目的とした。

乾燥した紛体の作製には、試料の分解を考慮すると凍結乾燥法が有力であるが、多量の試料を作製するためには向かない。また、紛体と紛体を混合しても、粒子径が同じでなければ均質なものはできない。そこで、液体原料を熱風中に噴霧して液滴の比表面積を増加させ短時間で水分を蒸発させる乾燥法であるスプレードライヤ（噴霧乾燥法）をこの技能試験プログラム用試料作製に応用できないか検討した。スプレードライヤは 20 世紀初めに脱脂粉乳の乾燥に用いられ発達した技術であり、種々の食品に応用されている。前年度、モデルとして白米粉を用い、分解のないカドミウム、鉛の溶液に白米粉を懸濁させて作製条件の検討を行なった。今年度は玄米粉を用い、作製をスケールアップさせ、実際の作製スケ-

ルにあわせた量の作製の検討を行った。また、同じ玄米粉を基材として用い、残留農薬用試料作製の基礎検討を行った。

B. 研究方法

1. 試料基材および試薬

試料基材として市販の米粉(日本製粉)市販の玄米粉(まるだけ)および自家製玄米粉(宮城ひとめぼれを粉碎した)を用いた。標準品としてカドミウム標準溶液(1000 mg/L 溶液、化学分析用、関東化学)および鉛標準溶液(1000 mg/L、化学分析用、関東化学)を用いた。また、試料調製には注射用蒸留水(日本薬局方、以下、水、光製薬)を使用した。米粉の分解には、硝酸 1.38(有害金属測定用、以下、硝酸、関東化学)および硝酸 1.42(Ultrapur-100、以下、高純度硝酸、関東化学)を用いた。また、農薬(ダイアジノン標準品、フェニトロチオン標準品、マラチオン標準品、クロルピリホス標準品)はいずれも Dr.Ehrenstorfer 製を用いた。また、溶解、抽出にアセトニトリル(HPLC 用、富士フイルム和光純薬)、トルエン(富士フイルム和光純薬)、ヘキサン(残留農薬用、富士フイルム和光純薬)、アセトン(残留農薬用、富士フイルム和光純薬)および水(HPLC 用、富士フイルム和光純薬)を用いた。

2. 使用機器および測定条件

玄米粉の秤量にはメトラート社製電子天秤(PR803)を、分解には電子レンジ(RE-T2、シャープ)およびホットプレート(NP-6 型、柴田科学)を用いた。玄米粉中のカドミウムおよび鉛は島津製作所製原子吸光光度計(島津

AA6800) を使用した。

原子吸光光度法測定条件を以下に示す。

(1) フレーム方式

使用ガス：可燃性ガス（アセチレン）

：支燃性ガス（空気）

ランプ：Cd；カドミウム中空陰極ランプ

Pb；鉛中空陰極ランプ

波長：Cd；228.8 nm

Pb；283.3 nm

点灯モード：BGC-D₂法

スリット幅：2.0 nm

残留農薬標準品の秤量にはザルトリウス社製電子天秤 (MSA225S100DI) を用いた。農薬の測定には島津製作所社製 GC/MS-QP2010 を使用した。カラムは DB-5MS (Agilent J&W) を用い、以下の測定条件で行った。

GC/MS 測定条件

カラムオープン温度：50

気化室温度：250

注入モード：スプリットレス

サンプリング時間：1.5 分

線速度：47.2 cm/秒

スプリット比：15:1

温度プログラム：50（1分） 125
（25 /分） 300（10 /分） 10分

3. 標準溶液の調製

原子吸光光度計では検量線作成用として、カドミウム標準溶液は 0.05 ~ 0.4 μg/mL の範囲で、鉛標準溶液はフレーム方式で 0.5 ~ 4 μg/mL、電気加熱方式は 5 ~ 40 ng/mL で調製した。

一方、農薬の標準原液は、ダイアジノン、フェニトロチオン、マラチオンおよびクロルピリホスについて、それぞれの農薬標準原液を調製した。すなわち、各

標準品を当該成績書の純度に基づき換算し、100.0 mg となるよう精密に量りとり、これにアセトンを加えて溶かし、正確に 100 mL として各農薬の標準原液（1000 μg/mL）とした。

4. 試料溶液の調製

1) 鉛およびカドミウム 0.5 μg/g 添加試料

試料を精密に量り取り、硝酸を用いた湿式分解法により分解を行った。分解後、0.1 mol/L 硝酸溶液を加えて残留物を溶解し、更に 0.1 mol/L 硝酸溶液を加えて全量を一定容量とし試料溶液とした。なお、各元素の添加濃度により、適宜 0.1 mol/L 硝酸溶液で希釈した。これを原子吸光光度計測定用試料とした。

2) GC/MS 用試料

試料 10.0 g に水 20 mL 加え、15 分間放置し、アセトニトリル 40 mL 添加し、3 分間ホモジナイズした。ホモジナイザー (GLH-115) のシャフトを少量のアセトニトリルで洗い、ホモジナイズした試料と合わせ、ホモジナイズした試料を吸引ろ過した (受器：100 mL 容メスフラスコ、桐山ロート、No.5A ろ紙)。残渣をろ紙ごと回収 (スパーテル、ピンセット等を用いて抽出容器に戻した) し、アセトニトリル 20 mL を添加、攪拌後、再度 3 分間ホモジナイズした。シャフトを少量のアセトニトリルで洗い、ホモジナイズした試料と合わせ、吸引ろ過し、抽出容器内及び残渣をアセトニトリルで洗い込み、ろ液を全て合わせ、アセトニトリルで正確に 100 mL とした。分液ロートに抽出液 20 mL を正確にとり、振とう機で 10 分間振とうした。30 分以上静置

した後、分離した下層（水）を除去し、予めC18ミニカラムをアセトニトリル10 mLでコンディショニングした。このカラムを吸引マニホールドにセットし、分離したアセトニトリル層を注入した。さらに、アセトニトリル2 mLを注入し、全溶出液を回収した。脱水後（15分間放置、この間3回程度振り混ぜた）、無水硫酸ナトリウムを綿栓ろ過によりろ別した（受器：100 mL容ナス型フラスコ）。得られたろ液を40°C以下（設定35°C）で濃縮乾固した。残留物にアセトニトリル及びトルエン（3：1）混液2 mLに溶解後、超音波処理した。精製には、予めGC/NH₂ミニカラムをアセトニトリル及びトルエン（3：1）混液10 mLでコンディショニングした。抽出液全量（約2 mL）をGC/NH₂カラムに負荷し（受器：50 mL容ナス型フラスコ）、ナス型フラスコ内をアセトニトリル及びトルエン（3：1）混液10 mLで洗い、この液をGC/NH₂カラムに負荷することを2回繰り返した（10 mL×2回）。次に溶出液を40°C以下（35°C設定）で1 mL以下に濃縮し、これにアセトン10 mLを加えて40°C以下（35°C設定）で1 mL以下に濃縮、再度アセトン5 mLを加えて濃縮した溶媒を除去した。残留物にA/H混液2 mLを正確に加えて溶解後、超音波処理して試験溶液及び空試験溶液とし（試料基材1 g/mL相当）し、試料溶液及び空試料溶液は共栓試験管（10 mL容）に移し、測定日まで冷蔵庫で保管した。

5. 試料の作製

試料基材には市販の玄米粉（まるだけ）及び自家製玄米粉（宮城ひとめぼれを粉碎した）を用い、20%懸濁溶液を作製した。すなわち、玄米粉10 kgを0.125 mg/Lカドミウムおよび0.125 mg/L鉛溶液40 Lに懸濁させた（米粉の理論作製濃度：0.5 µg/g）。また、予備検討用として玄米粉（まるだけ）の10%懸濁溶液（理論作製濃度1.0 µg/g）も調製した。これをスプレードライヤに供した。

一方、残留農薬用試料は自家製玄米粉を用い、玄米粉1 kgをアセトニトリル4 Lに懸濁させ、スプレードライヤに供した。

5. スプレードライヤによる玄米粉試料作製条件

作製検討に用いたスプレードライヤは大川原化工機株式会社製研究開発用スプレードライヤL-8i、スケールアップにはODA-30及び残留農薬用試料作製のためには窒素ガス密閉循環型スプレードライヤCL-8iを用いた。玄米粉懸濁溶液は事前に攪拌し、均一な懸濁溶液とし、原液タンクに移し、攪拌しながらペリスタポンプでアトマイザに送液した。L-8i及びCL-8iでは2 kg/h、ODA-30では30 kg/hで送液した。アトマイザにはロータリー式を用い、ディスクはMC-50型あるいはMC-125型を使用した。回転数はL-8i及びCL-8iでは20000 rpm、ODA-30では18000 rpmに設定した。また、入り口温度は180、出口温度は100とした。残留農薬試料作製では作製温度を検討した。得られた玄米粉はマイクロトラックベル社製マイクロトラックMT3200を用い平均粒子径を測定した。また、得られた玄米

粉は原子吸光光度計でカドミウムを測定し、その玄米粉中の金属の分布の物性を検討した。また、作製した玄米粉は顕微鏡下で粒子の観察を行った。

(倫理面への配慮)

食品の安全に関する研究であり、倫理面への配慮をする必要はなかった。

C. D. 研究結果および考察

1. スプレードライヤによる玄米粉試料作製検討

昨年度、カドミウムを含む 20%米粉懸濁液（最終作製理論濃度：0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ ）5L を試料とし、スプレードライヤ（機種 L-8i：大川原化工機株式会社）を用い作製検討した。その結果、ディスクの回転数と入り口温度は 20,000 rpm および 180 のとき最も回収率が高かった。そこで、以降の検討はこの条件を用いた。これまで、白米粉での検討を行ってきたが、玄米粉について今年度は検討を行った。玄米粉は白米粉に比べ粘性が高いことから 10%懸濁液とした。同条件下で、白米粉及び玄米粉を用い、カドミウムの最終作製濃度をそれぞれ 0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ および 1.0 $\mu\text{g}/\text{g}$ で作製した。図 1 にスプレードライヤで作製した時の白米粉と玄米粉の粒度分布の比較を示す。白米の平均粒子径は 51.30 μm であり、玄米は白米よりやや粒子径が小さく 46.15 μm であったが、いずれも球状と不定形が混在した粉体であった。実際、白米粉および玄米粉共に原粉は平均粒子径が約 200 μm と大きな粒子も多数混在しているので、造粒した粒子と大きな不定径の粒子

が混在しているものと考えられた。作製した白米粉と玄米粉のカドミウム濃度を表 1 に示す。いずれも作製理論濃度に近い粉体が作製できることが確認された。玄米粉の作製理論濃度は白米粉の 2 倍としたが、白米粉と同様の真度、精度が得られたことから、白米粉と同様の条件で作製することが可能であることが推察された。以後の玄米粉を用いた作製では 20%懸濁液を用いることとした。

予備検討の結果、玄米粉を白米粉と同条件で作製できることが確認された。つぎに、実際の作製量にスケールアップすることを試みた。予備検討では米粉 1 kg の作製であったが、10 倍の 10 kg の作製検討を行った。それに伴い、スケールアップのために用いた大型のスプレードライヤ ODA-30 の外観を図 2 に示す。ODA-30 はこれまで検討用に用いた L-8i に比べ、直径が約 4 倍であり、試料の処理量は格段と多くなる。実際に作製する量に匹敵する量として 10 kg を作製検討した。すなわち、20%玄米粉懸濁液（最終作製理論濃度：0.5 $\mu\text{g}/\text{g}$ ）50 L を試料とした。試料懸濁液は、スプレードライヤに供する前にさらに均一にするために十分に攪拌した（図 3）。今回の検討に用いた玄米粉は、予備検討で使用したものと同様の市販の玄米粉を用いた。予備検討の条件を参考に原液処理量は装置の性能から 35kg/h とし、ディスクは MC-125 を、その回転数は、18000rpm を、入口温度、出口温度はそれぞれ 180 および 99 とした。スプレードライヤで作製した市販玄米粉は図 4 に示すように平均粒子径 184 μm と大きな粒子

径の紛体ができた。これは、原粉と比べ平均粒子径はほとんど変わらないものの粒子径の小さいものは消失した。次に、市販玄米粉中のカドミウム濃度（作製理論濃度：0.5 µg/g）を測定した結果、表2に示すようにカドミウム濃度は袋番号1、2で0.532および0.534 µg/gとほぼ同濃度であったが、袋番号3では、濃度の上昇がみられた。これは、袋番号の順にスプレードライヤで作製した試料を採取しており、袋番号3においては沈降している固形物が多く、溶液濃度が異なっていることから、作製濃度が高くなったと考えられた。従って、スプレードライヤでの作製において最初のコンディショニングを除けば、懸濁液からスプレードライヤへの導入は攪拌しながら均質の懸濁液を導入することで安定した紛体の作製が可能であると考えられた。つぎに、市販の玄米粉は安定供給品ではないことから、今後、販売されない可能性もあり、自家製玄米粉を用いた検討を行った。市販の玄米（宮城ひとめぼれ）をスクリーンサイズ1.0 mmで遠心粉碎し、自家製玄米粉とした。スプレードライヤの作製は市販玄米粉と同様の条件で行った。作製理論濃度も同様の0.5 µg/gとした。図5にスプレードライヤで作製した自家製玄米粉の粒子径とその顕微鏡写真を示す。玄米粉は2.5 kgずつ4袋にサンプリングした。その2袋目と最後の4袋目を図5で比較した結果、終了時の方が平均粒子径はやや大きくなったが、市販玄米粉を用いて作製した時と比べ、はるかに小さい粒子径となった。市販玄米粉のときと比べ、自家製玄米粉は、プ

レ攪拌（羽根攪拌）（10分）ホモミキサーを用いた本攪拌（30分、5000rpm）およびスプレードライヤに導入する前にプレ攪拌と同様羽根攪拌を1時間行った。これにより、原液は細かい粒子へと分散していることが確認された。よって、スプレードライヤへ導入する前の攪拌により、粒子径は小さくなることから、攪拌条件をコントロールする必要があると考えられた。作製された自家製玄米粉中のカドミウム濃度を測定した結果を表3に示す。袋番号1は濃度がやや低いもののそれ以外はほぼ理論値濃度であることが確認された（カドミウムの濃度は水分換算した）。これらの結果より、スプレードライヤを用いることで自家製玄米粉を基材とし技能試験用重金属検査試料が作成できることが確認された。次年度は、均質性を確認し、パイロットスタディを実施し、使用の可能性を検証する。

つぎに、技能試験用試料として残留農薬検について検討した。残留農薬は水溶性のものは少なく、有機溶媒を用いた作製の検討となった。これまで用いたスプレードライヤはいずれも水溶液用であり、有機溶媒を用いる場合は、窒素ガス密閉循環型スプレードライヤがその作製には有効の装置である。本装置CL-8iは予備検討に使用したL-8iの密閉系の装置であり、難水溶性物質の乾燥。造粒が可能であり、窒素循環させていることから酸化防止にもなり、残留農薬検査用試料作製には適した装置であると考えられた。基材としては重金属と同様の自家製玄米粉を用い、4種の農薬を図6に示す

ように試料作製した。図7には用いたスプレードライヤ CL-8i の外観を示す。本装置を使用することで、溶媒も回収でき、溶媒の沸点が低いので入口温度は低く設定できる。農薬は沸点の低いものもあり、どこまで回収できるかは不明である。そこで、アトマイザーの回転数は20000rpmとし、重金属の条件を参考にして処理量は2kg/hに設定し、入口温度を120、100、80の3条件で検討を行った。今回用いた溶媒はアセトニトリルであり、玄米粉と懸濁させたとき玄米粉の沈降速度が速くペリスタポンプで上方へ送液中に玄米粉粒子が沈降するスピードが速く、微細な粒子が先に導入されて、大きな粒子が遅れて導入されることがわかった。また、吸い込み口を下げると、大きな粒子も導入されるため、回収量が多くなることも確認された。よって、攪拌や導入口の位置など検討する必要があることがわかった。熱風入口温度を変えた時の粒子径を比較した顕微鏡写真を図8に示す。温度が下がるに従い平均粒子径は大きくなった。表4～表7に各温度で作製した農薬の回収率を示す。Lot 1、Lot 2 および Lot 3 はそれぞれ120、100、80のときの回収率を示している。これらの結果をまとめたものを図9に示す。Lot2はいずれの農薬も回収率が低く、おそらく送液および攪拌方法を変更したことから回収率が変化したものと考えられたが、詳細は不明である。いずれの農薬も Lot1 (120) よりも Lot3 (80) の方が回収率は高くなった。また、低沸点の農薬程回収率が低くなった。これは沸点の低い農薬は容易

に揮散することが推察された。これらの結果から、重金属の作製においては水を溶媒として用いたのに対して、農薬は有機溶媒を使用していることから玄米粉への溶媒の浸透度の違いがあり、農薬は玄米粉中への浸透は少なく、回収率が低くなったと考えられた。次年度は、水を添加することで回収率が改善するか検討する予定である。今後さらなる検討が必要である。

E. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

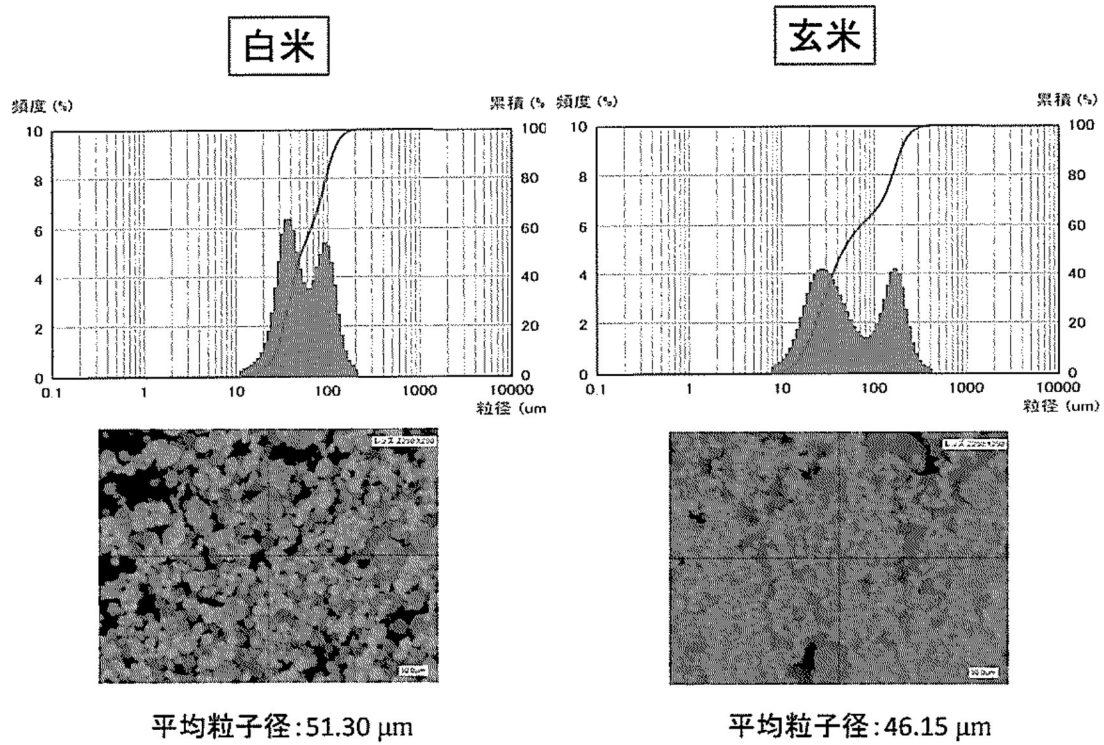
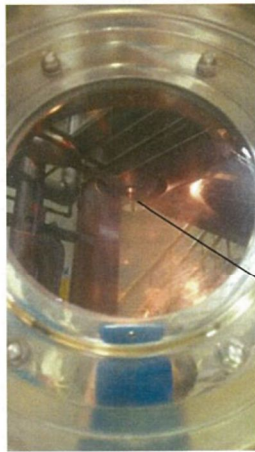


図1 スプレードライヤで作製した白米粉と玄米粉の粒度分布の比較



ローター



ODA-30の外観



操作パネル

図2 スケールアップのために用いたスプレードライヤODA-30型の外観

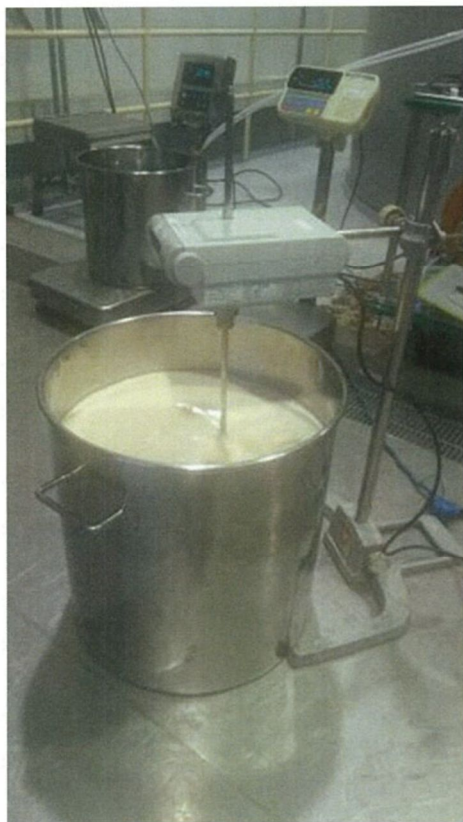
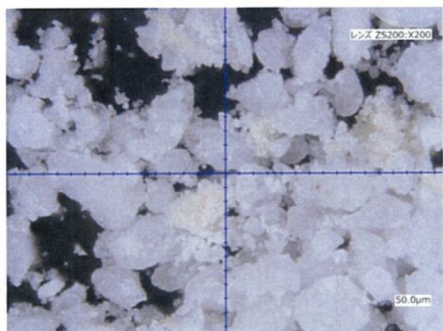


図3 スプレードライヤに供する前の攪拌操作

スプレードライヤで作製した市販玄米粉



市販玄米粉原粉

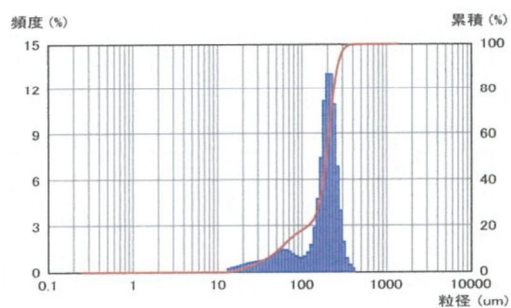
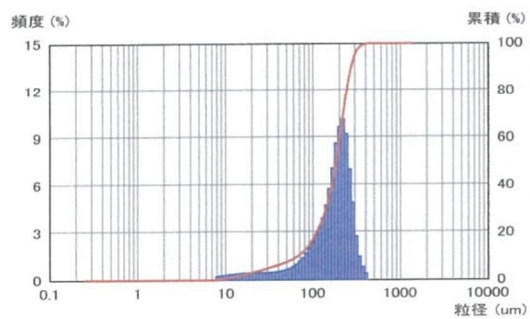
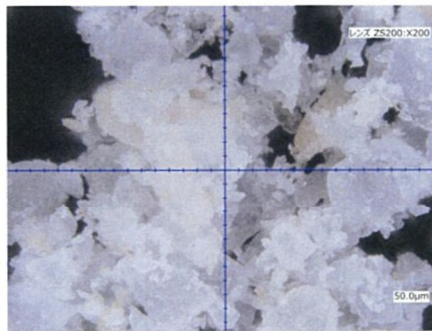
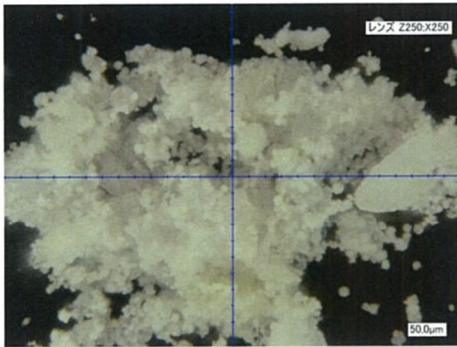


図4 スプレードライヤで作製した市販玄米粉の粒子径と顕微鏡写真

開始時 No.2



終了時 No.4

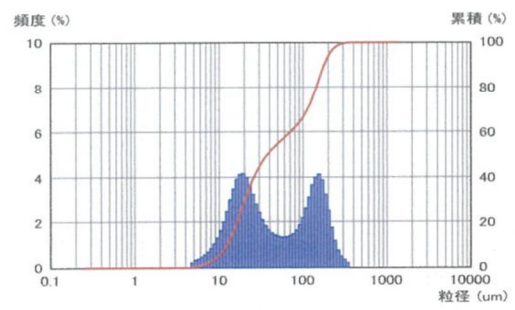
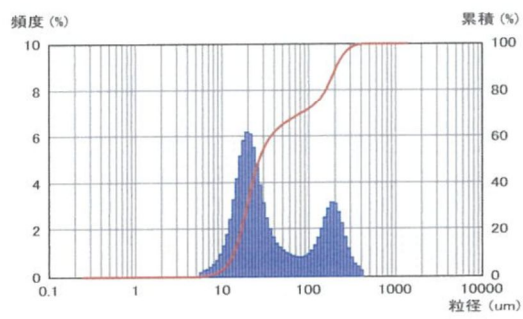
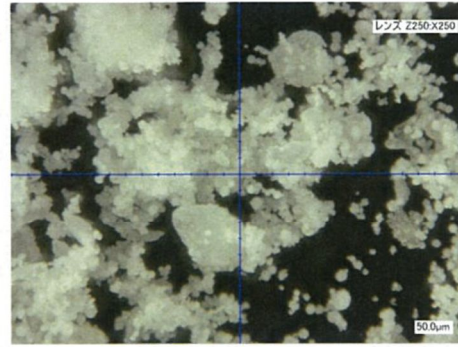


図5 スプレードライヤで作製した自家製玄米粉の粒子径と顕微鏡写真

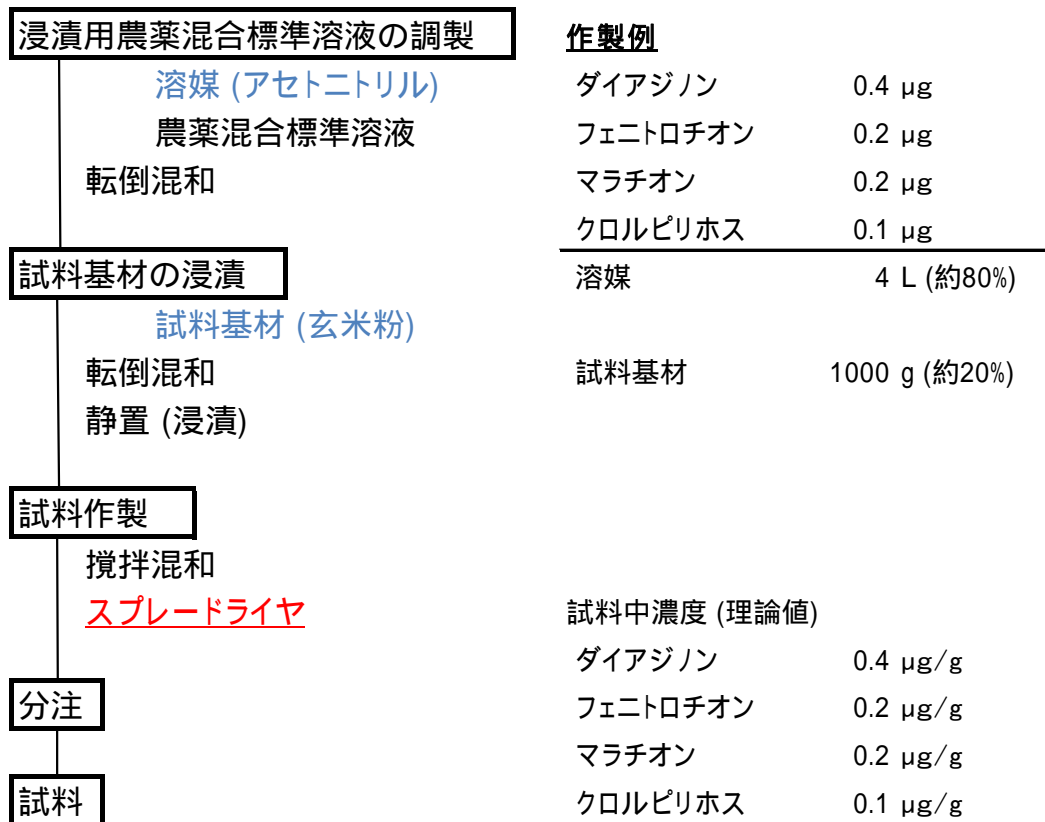


図6 スプレードライヤによる技能試験用残留農薬検査試料作製スキーム



図7 窒素ガス密閉循環型プレートドライヤCL-8iの外観

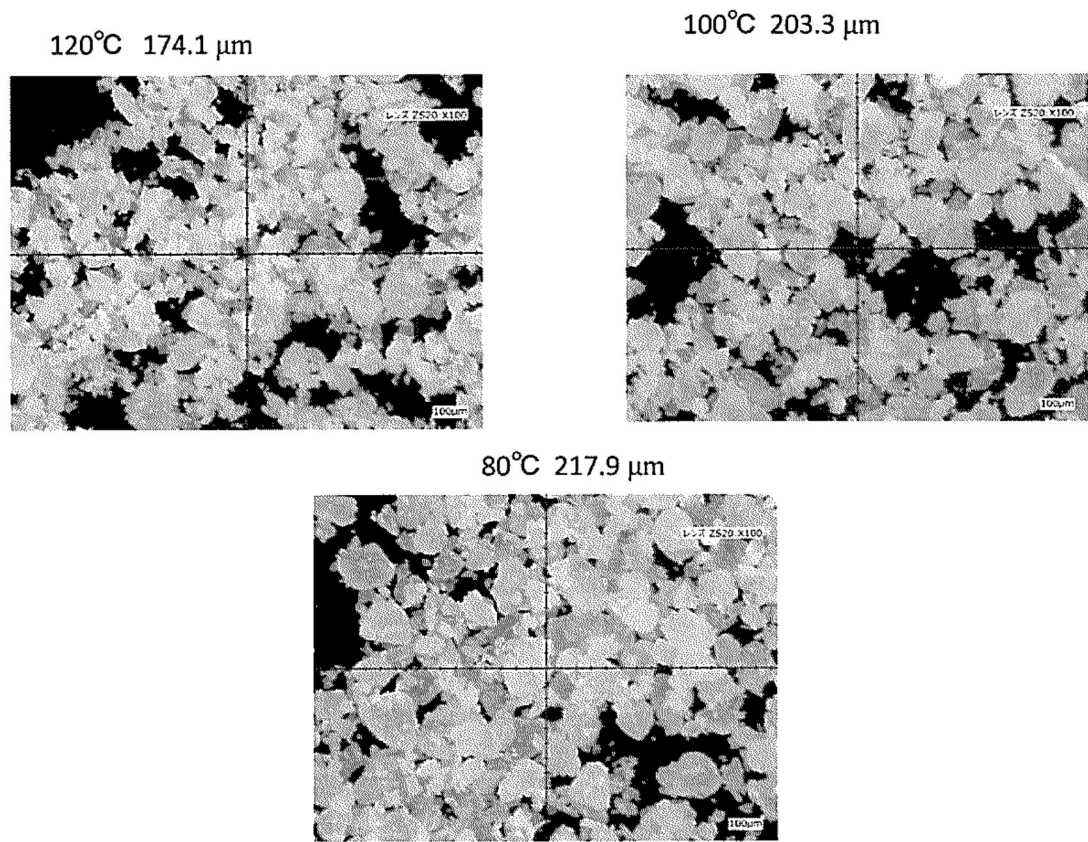


図8 熱風入口温度を変えた時の粒子径の顕微鏡写真

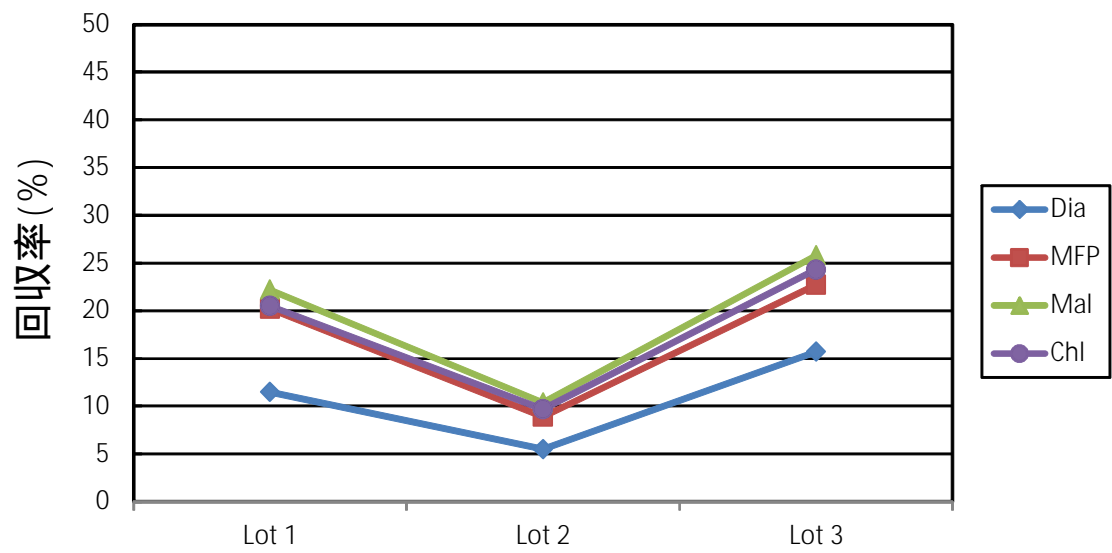


図9 スプレードライヤにより作製した玄米粉中農薬の回収率の比較

Lot1:120 、 Lot2:100 、 Lot3:80

表1 スプレードライヤで作製した白米粉と玄米粉中のカドミウム濃度

白米粉

作製理論濃度: 0.5 µg/g

(µg/g)

測定濃度	平均	SD	RSD (%)
0.532			
0.514			
0.503	0.522	0.0149	2.9
0.522			
0.541			

20%溶液

玄米粉

作製理論濃度: 1.0 µg/g

(µg/g)

測定濃度	平均	SD	RSD (%)
1.055			
1.035			
1.006	1.044	0.0253	2.4
1.073			
1.052			

10%溶液

表2 スケールアップした時の市販玄米粉試料中のカドミウム濃度

袋番号	試料溶液 番号	a	b	c	f=(a*b)/c		平均値 標準偏差 CV%
		試験溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	試料溶液定容量 (mL)	試料採取量 (g)	試料中濃度 ($\mu\text{g/g}$)		
1	1	0.1054	10.0	2.003	0.5262	0.526	
	2	0.1068	10.0	2.004	0.5329	0.532	
	3	0.1099	10.0	2.001	0.5492	0.549	0.532
	4	0.1062	10.0	2.000	0.5310	0.531	0.0101
	5	0.1049	10.0	2.002	0.5239	0.523	1.9
2	1	0.1022	10.0	2.004	0.5099	0.509	
	2	0.1050	10.0	2.001	0.5247	0.524	
	3	0.1083	10.0	2.004	0.5404	0.540	0.534
	4	0.1111	10.0	2.000	0.5555	0.555	0.0179
	5	0.1088	10.0	2.001	0.5437	0.543	3.4
3	1	0.1369	10.0	2.003	0.6834	0.683	
	2	0.1368	10.0	2.002	0.6833	0.683	
	3	0.1427	10.0	2.002	0.7127	0.712	0.680
	4	0.1321	10.0	2.001	0.6601	0.660	0.0215
	5	0.1322	10.0	2.002	0.6603	0.660	3.2

作製理論濃度: 0.5 $\mu\text{g/g}$

20%溶液

表3 スケールアップした時の市販玄米粉試料中のカドミウム濃度

袋番号	試料溶液 番号	a	d	e	f=(a*d)/(e)		水分換算 (mg/kg)	ブランク差引 (mg/kg)	平均値
		試験溶液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	試料溶液定容量 (mL)	試料採取量 (g)	調査試料中濃度 (mg/kg)				RSD (%)
1	1-1	0.4935	10.0	10.001	0.4934	0.493	0.526	0.410	
	1-2	0.4896	10.0	10.002	0.4895	0.489	0.522	0.406	0.410
	1-3	0.4880	10.0	10.004	0.4878	0.487	0.520	0.404	0.00576
	1-4	0.5019	10.0	10.003	0.5017	0.501	0.535	0.419	1.40
	1-5	0.4935	10.0	10.002	0.4934	0.493	0.526	0.410	82.0
2	2-1	0.5712	10.0	10.002	0.5710	0.571	0.604	0.488	
	2-2	0.5754	10.0	10.002	0.5752	0.575	0.609	0.493	0.488
	2-3	0.5694	10.0	10.004	0.5691	0.569	0.602	0.486	0.00286
	2-4	0.5720	10.0	10.002	0.5718	0.571	0.604	0.488	0.59
	2-5	0.5684	10.0	10.004	0.5681	0.568	0.602	0.486	97.6
3	3-1	0.5730	10.0	10.002	0.5728	0.572	0.606	0.490	
	3-2	0.5786	10.0	10.001	0.5785	0.578	0.612	0.496	0.491
	3-3	0.5760	10.0	10.004	0.5757	0.575	0.609	0.493	0.00374
	3-4	0.5683	10.0	10.002	0.5681	0.568	0.602	0.486	0.76
	3-5	0.5726	10.0	10.001	0.5725	0.572	0.606	0.490	98.2
4	4-1	0.6014	10.0	10.002	0.6012	0.601	0.634	0.518	
	4-2	0.5980	10.0	10.004	0.5977	0.597	0.630	0.514	0.516
	4-3	0.5971	10.0	10.002	0.5969	0.596	0.629	0.513	0.00339
	4-4	0.6043	10.0	10.003	0.6041	0.604	0.637	0.521	0.66
	4-5	0.5980	10.0	10.003	0.5978	0.597	0.630	0.514	103.2

表4 スプレードライヤにより作製した玄米粉中のクロルピリホスの回収率

容器 No.	試料溶液 番号	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	調査試料中濃度 (g^{-1})	
		試験溶液中濃度 (ng/mL)	試料採取量 (g)	試料溶液定容量 (mL)	試料溶液採取量 (mL)	最終試験溶液量 (mL)	希釈率	$g = a * f * e / d * c / b / 1000$	
Lot 1-	1-1	10.67096	10.006	100	20	2	2	0.021329123	0.0213
	1-2	9.74059	10.024	100	20	2	2	0.019434537	0.0194
	1-3	10.49834	10.006	100	20	2	2	0.02098409	0.0209
	Mean							0.020533333	0.0205
	SD							0.001001665	0.00100
	RSD (%)							4.87804878	4.9
	Recovery (%)							20.5	20.5
Lot 2-	2-1	4.74058	10.040	100	20	2	2	0.009443386	0.00944
	2-2	4.89639	10.005	100	20	2	2	0.009787886	0.00978
	2-3	4.92681	10.007	100	20	2	2	0.009846727	0.00984
	Mean							0.009686667	0.00969
	SD							0.000215716	0.000216
	RSD (%)							2.229102167	2.2
	Recovery (%)							9.69	9.7
Lot 3-	3-1	12.28380	10.027	100	20	2	2	0.024501446	0.0245
	3-2	11.40209	10.038	100	20	2	2	0.022717852	0.0227
	3-3	12.88956	10.007	100	20	2	2	0.025761087	0.0257
	Mean							0.0243	0.0243
	SD							0.001509967	0.00151
	RSD (%)							6.21399177	6.2
	Recovery (%)							24.3	24.3

表5 スプレードライヤにより作製した玄米粉中のマラチオンの回収率

容器 No.	試料溶液 番号	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	調査試料中濃度 (g^{-1})	
		試験溶液中濃度 (ng/mL)	試料採取量 (g)	試料溶液定容量 (mL)	試料溶液採取量 (mL)	最終試験溶液量 (mL)	希釈率	$g = a * f * e / d * c / b / 1000$	
Lot 1-	1-1	23.02711	10.006	100	20	2	2	0.046026604	0.0460
	1-2	20.73501	10.024	100	20	2	2	0.04137073	0.0413
	1-3	23.04779	10.006	100	20	2	2	0.046067939	0.0460
	Mean							0.044433333	0.0444
	SD							0.002713546	0.00271
	RSD (%)							6.103603604	6.1
	Recovery (%)							22.2	22.2
Lot 2-	2-1	10.49447	10.040	100	20	2	2	0.020905319	0.0209
	2-2	10.46807	10.005	100	20	2	2	0.020925677	0.0209
	2-3	10.13202	10.007	100	20	2	2	0.020249865	0.0202
	Mean							0.020666667	0.0207
	SD							0.000404145	0.000404
	RSD (%)							1.951690821	2.0
	Recovery (%)							10.35	10.4
Lot 3-	3-1	26.94140	10.027	100	20	2	2	0.053737708	0.0537
	3-2	23.66189	10.038	100	20	2	2	0.04714463	0.0471
	3-3	27.10523	10.007	100	20	2	2	0.054172539	0.0541
	Mean							0.051633333	0.0516
	SD							0.003931073	0.00393
	RSD (%)							7.61627907	7.6
	Recovery (%)							25.8	25.8

表6 スプレードライヤにより作製した玄米粉中のフェニトロチオンの回収率

容器 No.	試料溶液 番号	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	調査試料中濃度 (g^{-1})	
		試験溶液中濃度 (ng/mL)	試料採取量 (g)	試料溶液定容量 (mL)	試料溶液採取量 (mL)	最終試験溶液量 (mL)	希釈率	$g = a * f * e / d * c / b / 1000$	($\mu g/g$)
Lot 1-	1-1	20.74131	10.006	100	20	2	2	0.041457745	0.0414
	1-2	19.25388	10.024	100	20	2	2	0.038415563	0.0384
	1-3	20.74984	10.006	100	20	2	2	0.041474795	0.0414
	Mean							0.0404	0.0404
	SD							0.001732051	0.00173
	RSD (%)							4.282178218	4.3
	Recovery (%)							20.2	20.2
Lot 2-	2-1	9.03353	10.040	100	20	2	2	0.01799508	0.0179
	2-2	9.02143	10.005	100	20	2	2	0.018033843	0.0180
	2-3	8.76516	10.007	100	20	2	2	0.017518057	0.0175
	Mean							0.0178	0.0178
	SD							0.000264575	0.000265
	RSD (%)							1.488764045	1.5
	Recovery (%)							8.9	8.9
Lot 3-	3-1	23.32933	10.027	100	20	2	2	0.046533021	0.0465
	3-2	20.92426	10.038	100	20	2	2	0.041690098	0.0416
	3-3	24.15481	10.007	100	20	2	2	0.048275827	0.0482
	Mean							0.045433333	0.0454
	SD							0.003426855	0.00343
	RSD (%)							7.55066079	7.6
	Recovery (%)							22.7	22.7

表7 スプレードライヤにより作製した玄米粉中のダイアジノンの回収率

容器 No.	試料溶液 番号	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	調査試料中濃度 (g^{-1})	
		試験溶液中濃度 (ng/mL)	試料採取量 (g)	試料溶液定容量 (mL)	試料溶液採取量 (mL)	最終試験溶液量 (mL)	希釈率	$g = a * f * e / d * c / b / 1000$	($\mu g/g$)
Lot 1-	1-1	22.64000	10.006	100	20	2	2	0.045252848	0.0452
	1-2	22.50853	10.024	100	20	2	2	0.044909278	0.0449
	1-3	24.14283	10.006	100	20	2	2	0.048256706	0.0482
	Mean							0.0461	0.0461
	SD							0.001824829	0.00182
	RSD (%)							3.947939262	3.9
	Recovery (%)							11.525	11.5
Lot 2-	2-1	11.09523	10.040	100	20	2	2	0.022102052	0.0221
	2-2	10.64191	10.005	100	20	2	2	0.021273183	0.0212
	2-3	11.16097	10.007	100	20	2	2	0.022306326	0.0223
	Mean							0.021866667	0.0219
	SD							0.000585947	0.000586
	RSD (%)							2.675799087	2.7
	Recovery (%)							5.475	5.5
Lot 3-	3-1	32.05634	10.027	100	20	2	2	0.063940042	0.0639
	3-2	29.31570	10.038	100	20	2	2	0.058409444	0.0584
	3-3	33.05882	10.007	100	20	2	2	0.06607139	0.0660
	Mean							0.062766667	0.0628
	SD							0.003924708	0.00392
	RSD (%)							6.242038217	6.2
	Recovery (%)							15.7	15.7