

令和2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）

食品衛生検査施設等の検査の信頼性確保に関する研究

研究分担報告書

外部精度管理調査プログラム用適正試料の改善と開発に関する研究

—スプレードライヤを用いた残留農薬用試料の開発(1)—

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、玄米粉中の残留農薬については、100%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、スプレードライヤの噴霧温度（入口温度）を120℃、100℃、80℃で比較検討した結果、回収率は5%～25%と非常に低かったことから、回収率を改善するために、水を加え、80%アセトニトリル溶液に各農薬を添加し、作製検討した。100%アセトニトリルに比べ、回収率は格段に改善した。噴霧温度が下がるほど各農薬の回収率は高くなった。また、回収率は農薬の沸点にも依存していた。つぎに、水の比率を増やし、40%アセトニトリル溶液を用いて検討した。80%アセトニトリルに比べいずれの農薬でも回収率は高くなった。回収率は噴霧温度が80℃のときクロルピリホスは60%以上と良好となった。マラチオンおよびフェニトロチオンも50%以上となった。回収率は各農薬の沸点の高さの順となった。

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、両者を満たされ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。通常は液体原料に適用された技術であるが、我々は、玄米粉を用い、カドミウム溶液に懸濁させて作製条件の検討を行い、技能試験用試料として用いることができることを示した。今年度は、同一の玄米粉を用い、残留農薬用試料作製に応用し、基礎的検討を行った。

B. 方法

1. 試料基材および試薬

試料基材として自家製玄米粉（宮城ひとめぼれを粉砕した）を用いた。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、富士フィルム和光純薬）、トルエン（富士フィルム和光純薬）、ヘキサン（残留農薬用、富士フィルム

和光純薬）、アセトン（残留農薬用、富士フィルム和光純薬）および水（HPLC 用、富士フィルム和光純薬）を用いた。

2. 使用機器および測定条件

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°C

気化室温度: 250°C

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°C (1 分) ⇒ 125°C (25°C/分) ⇒ 300°C (10°C/分) 10 分

3. 標準溶液の調製

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

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

残留農薬用試料は自家製玄米粉を用い、玄米粉 1 kg をアセトニトリルまたはアセトニトリル/水 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 2 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。回転数は 20000 rpm に設定した。また、入り口温度は 120°C、100°C、80°C で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、得られた玄米粉はガスクロマトグラフ質量分析計で 4 種の農薬を測定した。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

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1に示すように試料作製した。図2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。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。そこで、今年度は水を添加することで回収率が改善するか検討した。

最初に、水 20%を添加した 80%アセトニトリル懸濁液に 4 種農薬（ダイアジノン、フェニトロチオン、マラチオン、クロルピリホス）を添加し、昨年度作製した条件で行った。すなわち、アトマイザの回転数：20000rpm、処理量 2kg/h、噴霧温度（入口温度）を 120℃、100℃、80℃で検討した。表 1~4 に各農薬の回収率の変化を示す。また、図 3 に噴霧温度と玄米粉中農薬の回収率を示す。今回は水を加えたために、大きな粒子の玄米粉の沈降が少なかった。また、各噴霧温度においても 100%アセトニトリルを用いた時と比べて回収率は高くなり改善した。農薬の回収率は噴霧温度が下がるほど高くなった。これは、温度により農薬が分解または気散している可能性が示唆された。ダイアジノンは沸点が 120℃で添加農薬の中で一番沸点が低

く、回収率も一番低かった。噴霧温度が120℃のとき回収率は8.9%となり、80℃では26%と回収率は改善した。一方、他の3農薬の回収率の挙動は、沸点がいずれも140℃以上であることからほぼ同じとなった。噴霧温度が80℃のとき回収率は35%~40%程になり、最も回収率が良好であった。図4には自家製玄米粉の粒度分布と顕微鏡写真を示す。図5~7には噴霧温度を120℃から80℃まで変化させたときの粒度分布と顕微鏡写真を示す。噴霧温度が下がるにつれて平均粒子径が小さくなった。アセトニトリルが80%であり、まだ有機溶媒濃度が高いことから、懸濁液中の玄米粉が凝集して沈降する傾向が高った。そこでホモキサーを用いて凝集を抑えた。

次に、農薬の回収率をさらに高くするために水の比率を高くした。すなわち40%アセトニトリルとした。これにより玄米粉中への農薬の浸透度が高くなると考えられる。表5~8に各農薬の回収率を、図8に噴霧温度と玄米粉中農薬の回収率を示す。また、図9には自家製玄米粉の粒度分布と顕微鏡写真を図10~12には各温度で噴霧したときの粒度分布と顕微鏡写真を示す。80%アセトニトリルに比べいずれの農薬でも回収率は高くなった。回収率は噴霧温度が80℃のときクロルピリホスは60%以上と良好となった。マラチオンおよびフェニトロチオンも50%以上となった。回収率は各農薬の沸点の高さの順となった。80%アセトニトリルに比べ噴霧温度による回収率の変化は小さかった。これは農薬の玄米粉中への浸透が増したためと考えられ

た。すなわち、噴霧温度による農薬の分解が少なくなったためと思われる。80%アセトニトリルのときと同様、噴霧温度が下がるにつれて平均粒子径が小さくなった。

以上より、作製溶媒の水の比率が大きくなると回収率も高くなり、また、噴霧温度を下げることで、さらに回収率が高くなることが分かった。さらに水の比率を高くすることは農薬の溶解性によるので、本条件が適正であると思われる。今後は本条件での再現性を確認する必要がある。

E. 研究発表

1. 論文発表

1) 竹林 純, 高坂典子, 鈴木一平, 中阪聡亮, 平林尚之, 石見桂子, 梅垣敬三, 千葉 剛, 渡辺卓穂: 食品中の栄養成分検査の技能試験 (2017-2018), 食品衛生学雑誌, 61, 63-71 (2020)

2. 学会発表

1) 池田真希, 久保田佳子, 八木真美, 佐藤夏岐, 西垣嘉人, 平林尚之, 高坂典子, 渡辺卓穂: 玄米試料を用いた重金属試験プログラムのパイロットスタディ, 日本食品衛生学会創立60周年記念第116回学術講演会 (web開催) (東京) 2020

2) 若栗忍, 佐藤夏岐, 渡辺卓穂: アレルギー物質 (小麦タンパク質) を含む特定原材料検査のための技能試験プログラムのパイロットスタディ, 日本食品衛生学会創立60周年記念第116回学術講演会 (web開催) (東京) 2020

表1 噴霧温度によるダイアジノンの回収率の変化 (80%アセトニトリル)

Lot 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	$g = a*f*e/d*c/b/1000$ (μg/g)	
1 (120°C)	1-1	20.11374	10.021	100	20	2	2	0.040143179	0.0401
	1-2	17.89556	10.033	100	20	2	2	0.035673398	0.0357
	1-3	15.42506	10.014	100	20	2	2	0.03080699	0.0308
	SD (μg/g)								0.0046522
									0.00465
	RSD (%)								13.098592
									13.1
2 (100°C)	2-1	33.38089	10.002	100	20	2	2	0.06674843	0.0667
	2-2	32.25566	10.005	100	20	2	2	0.06447908	0.0645
	2-3	35.19501	10.012	100	20	2	2	0.070305653	0.0703
	SD (μg/g)								0.002928
									0.00293
	RSD (%)								4.360119
									4.4
3 (80°C)	3-1	53.56182	10.012	100	20	2	2	0.106995246	0.107
	3-2	49.24045	10.002	100	20	2	2	0.098461208	0.0985
	3-3	52.77093	10.036	100	20	2	2	0.105163272	0.105
	SD (μg/g)								0.0044441
									0.00444
	RSD (%)								4.2692308
									4.3

表2 噴霧温度によるフェニトロチオンの回収率の変化 (80%アセトニトリル)

Lot 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	$g = a*f*e/d*c/b/1000$ ($\mu\text{g/g}$)	
1 (120°C)	1-1	17.84996	10.021	100	20	2	2	0.035625107	0.0356
	1-2	15.97670	10.033	100	20	2	2	0.031848301	0.0318
	1-3	14.71462	10.014	100	20	2	2	0.029388097	0.0294
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0031262
									0.00313
	RSD (%)								9.6904025
									9.7
2 (100°C)	2-1	29.63505	10.002	100	20	2	2	0.059258248	0.0593
	2-2	27.71468	10.005	100	20	2	2	0.055401659	0.0554
	2-3	30.11551	10.012	100	20	2	2	0.060158829	0.0602
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0025515
									0.00255
	RSD (%)								4.373928
									4.4
3 (80°C)	3-1	41.06729	10.012	100	20	2	2	0.082036137	0.0820
	3-2	39.84995	10.002	100	20	2	2	0.079683963	0.0797
	3-3	40.40916	10.036	100	20	2	2	0.080528418	0.0805
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0011676
									0.00117
	RSD (%)								1.4498141
									1.4

表3 噴霧温度によるマラチオンの回収率の変化 (80%アセトニトリル)

Lot 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	$g = a*f*e/d*c/b/1000$ ($\mu\text{g/g}$)	
1 (120°C)	1-1	18.96328	10.021	100	20	2	2	0.037847081	0.0378
	1-2	16.62438	10.033	100	20	2	2	0.0331394	0.0331
	1-3	15.85099	10.014	100	20	2	2	0.031657659	0.0317
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0031953
									0.00320
	RSD (%)								9.3567251
									9.4
2 (100°C)	2-1	31.69252	10.002	100	20	2	2	0.063372366	0.0634
	2-2	29.66383	10.005	100	20	2	2	0.059298011	0.0593
	2-3	32.37027	10.012	100	20	2	2	0.064662944	0.0647
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0028184
									0.00282
	RSD (%)								4.512
									4.5
3 (80°C)	3-1	42.00477	10.012	100	20	2	2	0.083908849	0.0839
	3-2	41.15865	10.002	100	20	2	2	0.08230084	0.0823
	3-3	41.20257	10.036	100	20	2	2	0.082109546	0.0821
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0009866
									0.000987
	RSD (%)								1.192029
									1.2

表4 噴霧温度によるクロルピリホスの回収率の変化 (80%アセトニトリル)

Lot No.	試料溶液 番号 (Lot No.)	<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	$g = a*f*e/d*c/b/1000$ ($\mu\text{g/g}$)	
1 (120°C)	1-1	7.94248	10.021	100	20	2	2	0.015851671	0.0159
	1-2	6.92563	10.033	100	20	2	2	0.013805701	0.0138
	1-3	6.72056	10.014	100	20	2	2	0.013422329	0.0134
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0013429
	RSD (%)								0.00134
									9.3055556
									9.3
2 (100°C)	2-1	13.38017	10.002	100	20	2	2	0.026754989	0.0268
	2-2	12.15070	10.005	100	20	2	2	0.024289255	0.0243
	2-3	13.52056	10.012	100	20	2	2	0.02700871	0.0270
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0015044
	RSD (%)								0.00150
									5.7692308
									5.8
3 (80°C)	3-1	17.59603	10.012	100	20	2	2	0.03514988	0.0351
	3-2	17.29695	10.002	100	20	2	2	0.034586983	0.0346
	3-3	17.66105	10.036	100	20	2	2	0.035195397	0.0352
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0003215
	RSD (%)								0.000321
									0.9171429
									0.9

表5 噴霧温度によるダイアジノンの回収率の変化 (40%アセトニトリル)

Lot 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	$g = a*f*e/d*c/b/1000$ (μg/g)	
1 (120°C)	1-1	59.94977	10.044	100	20	2	2	0.119374293	0.119
	1-2	54.40785	10.034	100	20	2	2	0.10844698	0.108
	1-3	55.66380	10.034	100	20	2	2	0.110950369	0.111
	SD (μg/g)								0.0056862
									0.00569
	RSD (%)								5.0353982
									5.0
2 (100°C)	2-1	62.17425	10.023	100	20	2	2	0.124063155	0.124
	2-2	63.96700	10.004	100	20	2	2	0.127882847	0.128
	2-3	57.77365	10.020	100	20	2	2	0.115316667	0.115
	SD (μg/g)								0.0066583
									0.00666
	RSD (%)								5.4590164
									5.5
3 (80°C)	3-1	82.14760	10.040	100	20	2	2	0.163640637	0.164
	3-2	85.73503	10.013	100	20	2	2	0.171247438	0.171
	3-3	73.12518	10.021	100	20	2	2	0.145943878	0.146
	SD (μg/g)								0.012897
									0.0129
	RSD (%)								8.0625
									8.1

表6 噴霧温度によるフェニトロチオンの回収率の変化 (40%アセトニトリル)

Lot 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	$g = a*f*e/d*c/b/1000$ (μg/g)	
1 (120°C)	1-1	47.39707	10.044	100	20	2	2	0.094378873	0.0944
	1-2	43.41596	10.034	100	20	2	2	0.086537692	0.0865
	1-3	44.80001	10.034	100	20	2	2	0.089296412	0.0893
	SD (μg/g)								0.0040054
									0.00401
	RSD (%)								4.4506104
									4.5
2 (100°C)	2-1	44.17473	10.023	100	20	2	2	0.088146723	0.0881
	2-2	45.60503	10.004	100	20	2	2	0.091173591	0.0912
	2-3	41.33300	10.020	100	20	2	2	0.082500998	0.0825
	SD (μg/g)								0.0044095
									0.00441
	RSD (%)								5.0515464
									5.1
3 (80°C)	3-1	53.17614	10.040	100	20	2	2	0.105928566	0.106
	3-2	55.10999	10.013	100	20	2	2	0.11007688	0.110
	3-3	52.94890	10.021	100	20	2	2	0.105675881	0.106
	SD (μg/g)								0.0023094
									0.00231
	RSD (%)								2.1588785
									2.2

表7 噴霧温度によるマラチオンの回収率の変化 (40%アセトニトリル)

Lot 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	$g = a*f*e/d*c/b/1000$ (μg/g)	
1 (120°C)	1-1	44.86233	10.044	100	20	2	2	0.089331601	0.0893
	1-2	41.76039	10.034	100	20	2	2	0.083237772	0.0832
	1-3	42.84426	10.034	100	20	2	2	0.085398166	0.0854
	SD (μg/g)								0.0030892
									0.00309
	RSD (%)								3.5930233
									3.6
2 (100°C)	2-1	40.56989	10.023	100	20	2	2	0.080953587	0.0810
	2-2	42.83499	10.004	100	20	2	2	0.085635726	0.0856
	2-3	37.92357	10.020	100	20	2	2	0.075695749	0.0757
	SD (μg/g)								0.0049541
									0.00495
	RSD (%)								6.1262376
									6.1
3 (80°C)	3-1	51.11512	10.040	100	20	2	2	0.101822948	0.102
	3-2	51.71420	10.013	100	20	2	2	0.103294118	0.103
	3-3	52.01384	10.021	100	20	2	2	0.10380968	0.104
	SD (μg/g)								0.001
									0.00100
	RSD (%)								0.9708738
									1.0

表8 噴霧温度によるクロルピリホスの回収率の変化 (40%アセトニトリル)

Lot No.	試料溶液 番号 (Lot No.)	<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	$g = a*f*e/d*c/b/1000$ ($\mu\text{g/g}$)	
1 (120°C)	1-1	27.16440	10.044	100	20	2	2	0.0540908	0.0541
	1-2	27.08007	10.034	100	20	2	2	0.053976619	0.0540
	1-3	26.43986	10.034	100	20	2	2	0.052700538	0.0527
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.000781
									0.000781
	RSD (%)								1.4570896
									1.5
2 (100°C)	2-1	28.06268	10.023	100	20	2	2	0.055996568	0.0560
	2-2	28.87181	10.004	100	20	2	2	0.057720532	0.0577
	2-3	25.81674	10.020	100	20	2	2	0.051530419	0.0515
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0032036
									0.00320
	RSD (%)								5.8076225
									5.8
3 (80°C)	3-1	31.71639	10.040	100	20	2	2	0.06318006	0.0632
	3-2	31.69426	10.013	100	20	2	2	0.063306222	0.0633
	3-3	30.62227	10.021	100	20	2	2	0.061116196	0.0611
	SD ($\mu\text{g/g}$)								0.0012423
									0.00124
	RSD (%)								1.984
									2.0

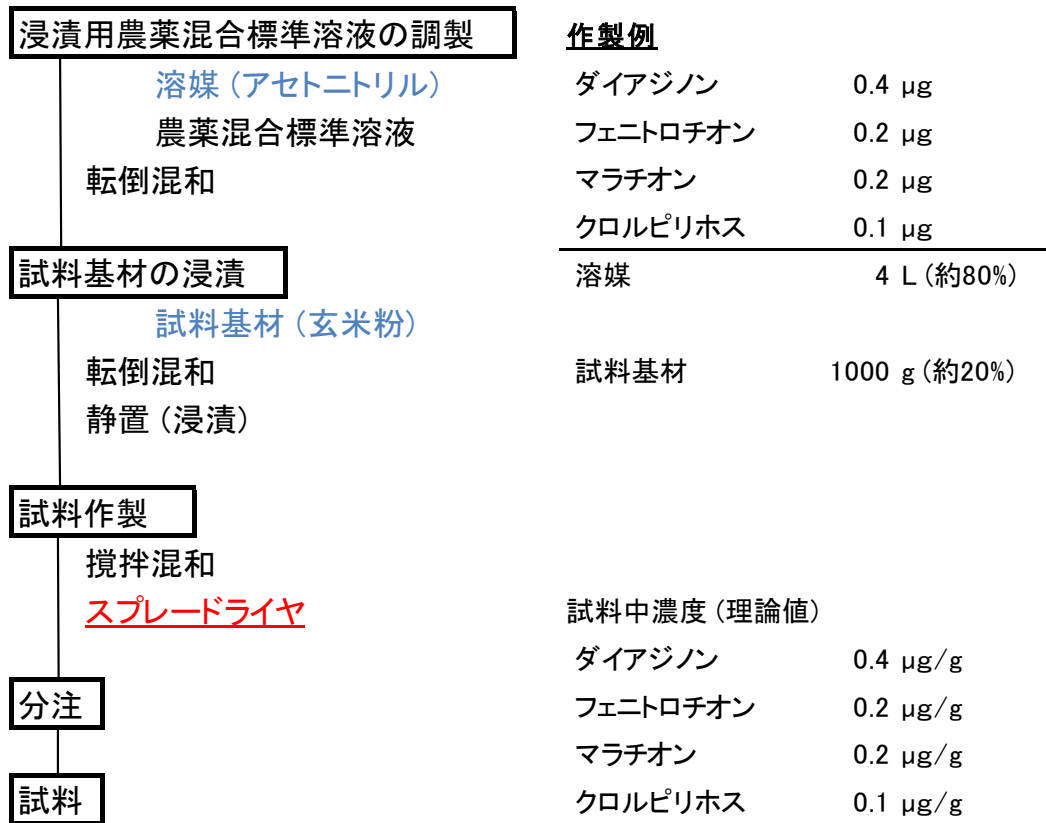


図1 スプレードライヤによる技能試験用残留農薬検査試料作製スキーム



図2 窒素ガス密閉循環型スプレードライヤCL-8iの外観

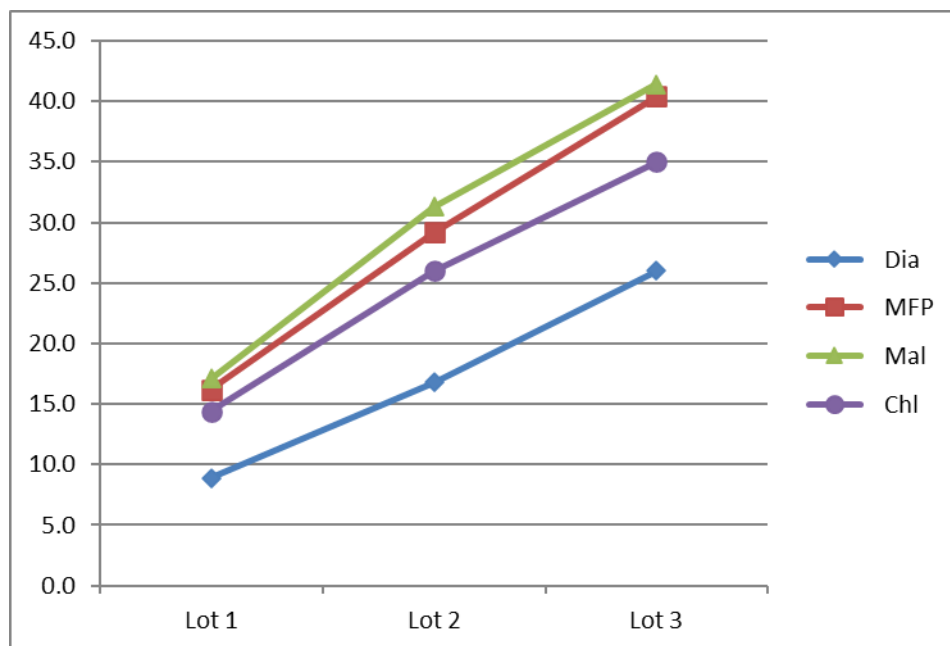


図3 噴霧温度と玄米粉中農薬の回収率の比較 (80%アセトニトリル)

Lot1:120°C、Lot2:100°C、Lot3:80°C

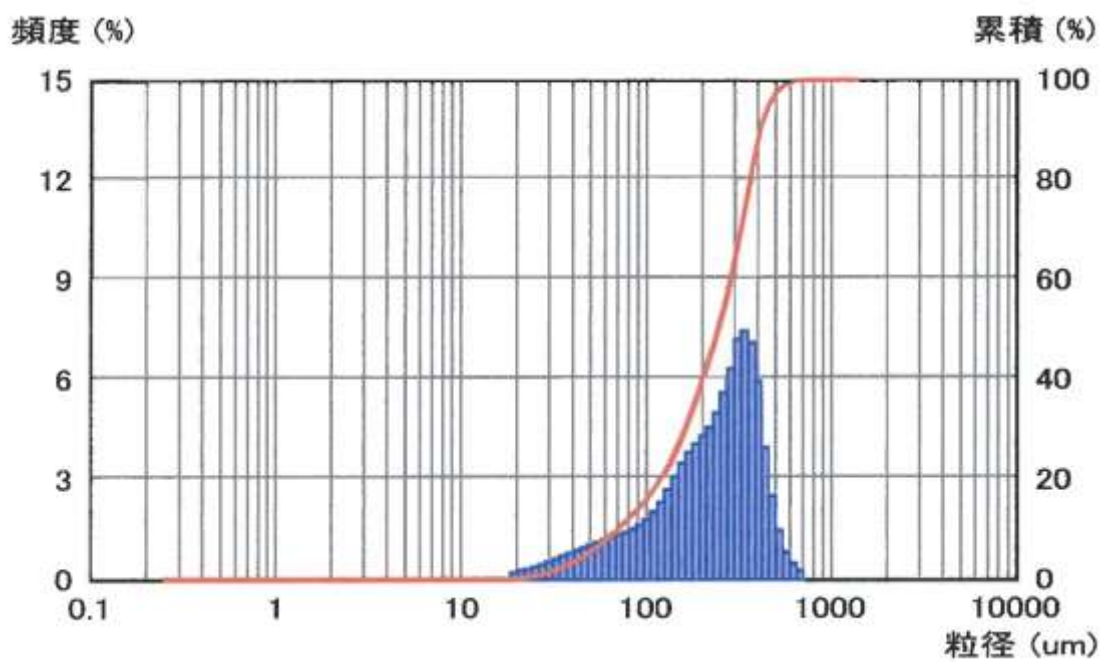
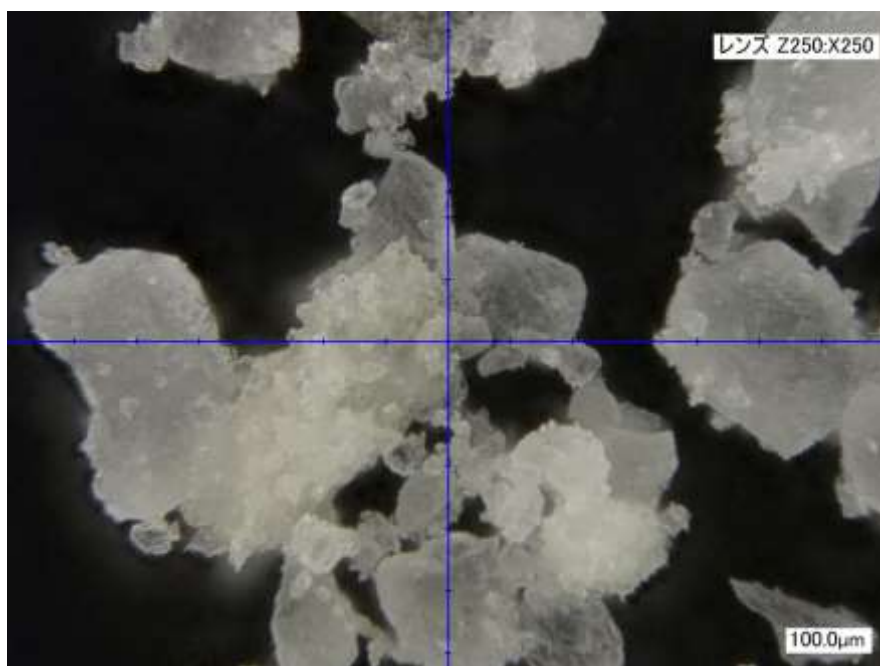


図4 自家製玄米粉の粒度分布と顕微鏡写真

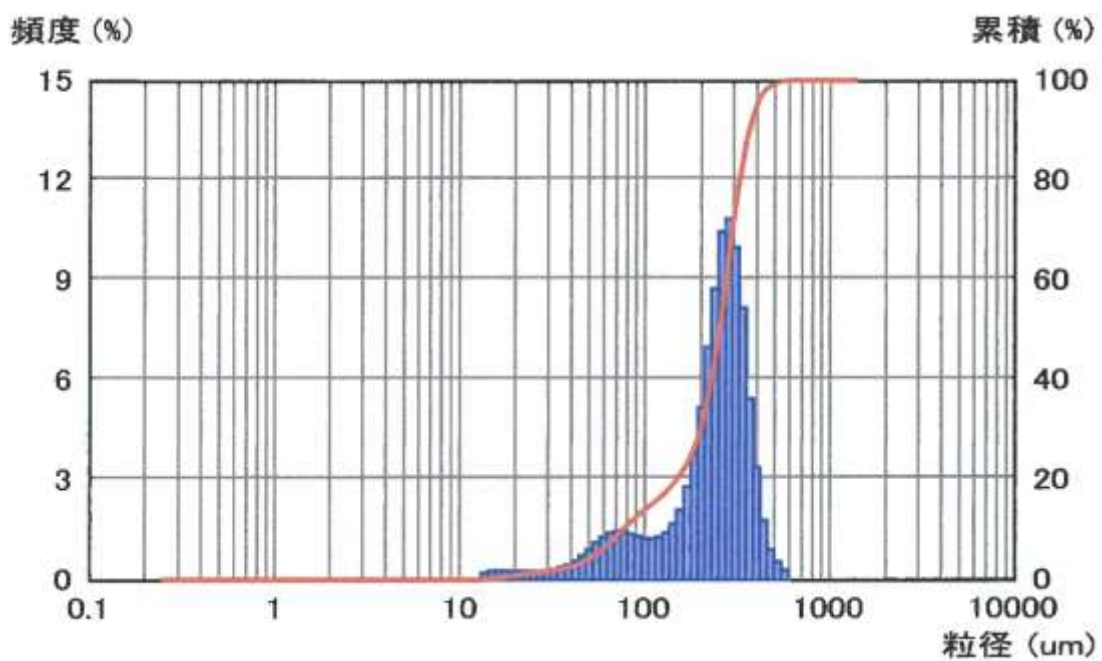
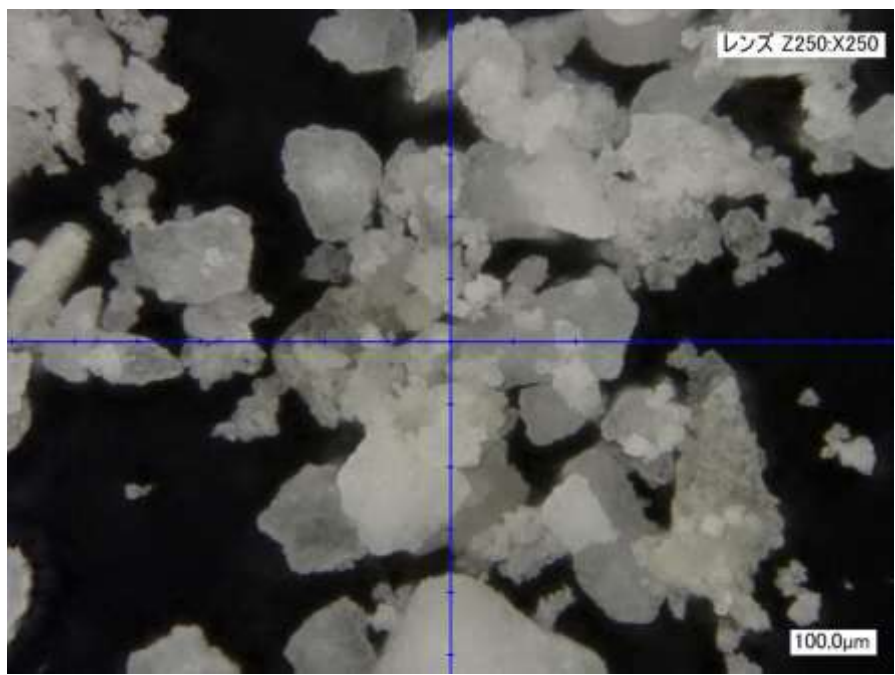


図5 120°Cで噴霧したときの粒度分布と顕微鏡写真

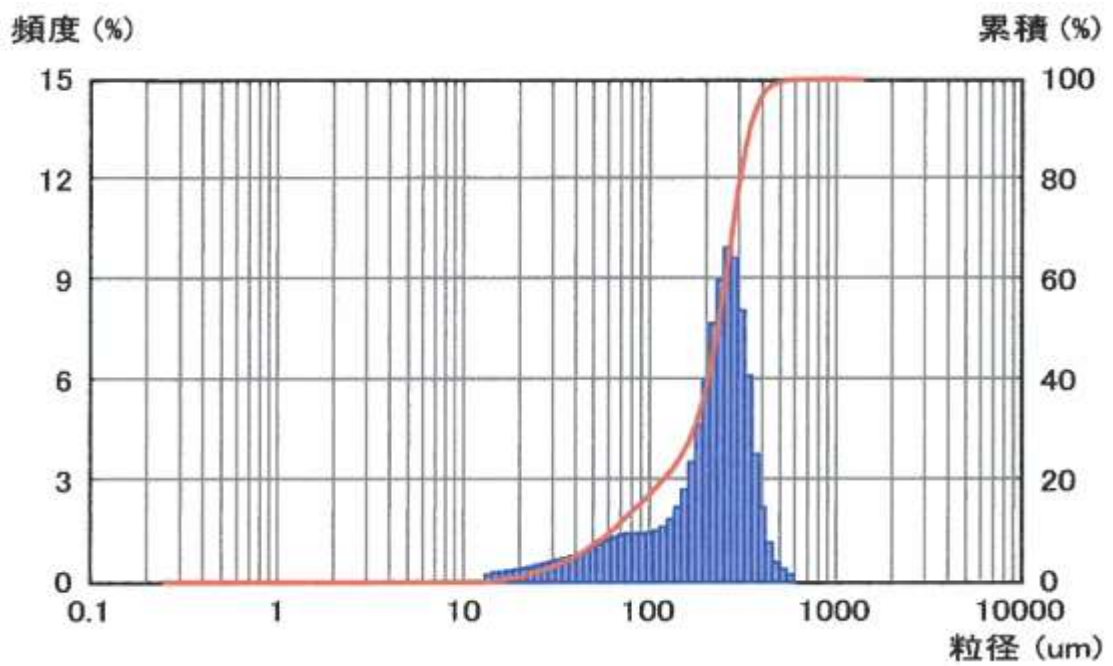
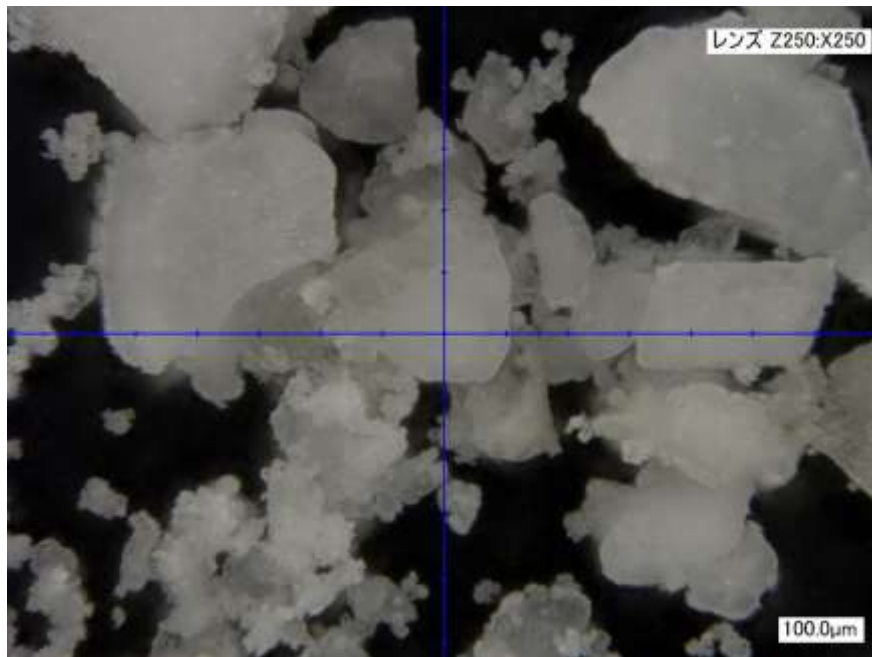


図6 100°Cで噴霧したときの粒度分布と顕微鏡写真

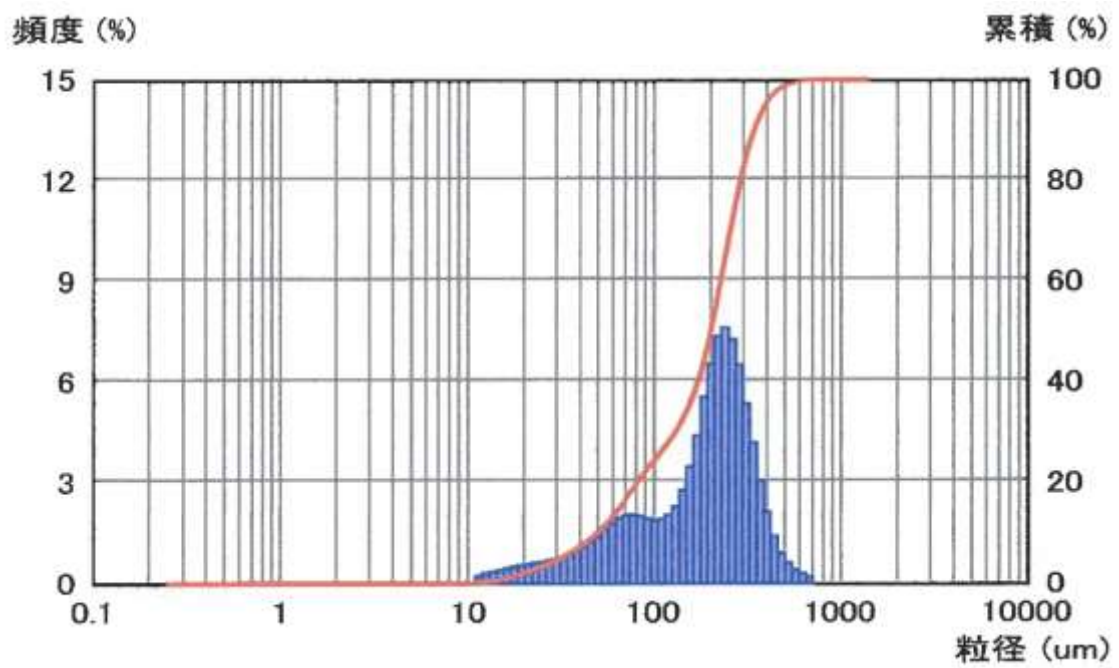
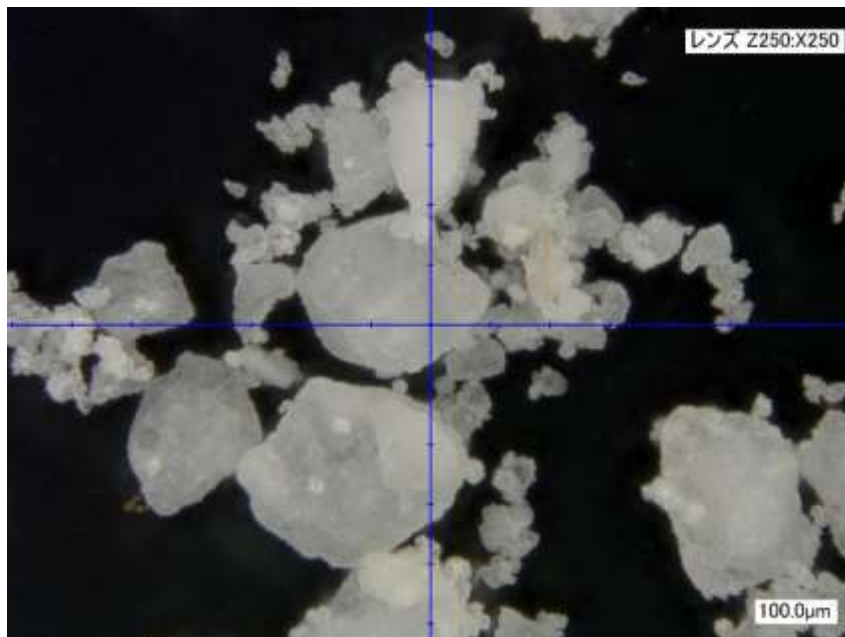


図7 80°Cで噴霧したときの粒度分布と顕微鏡写真

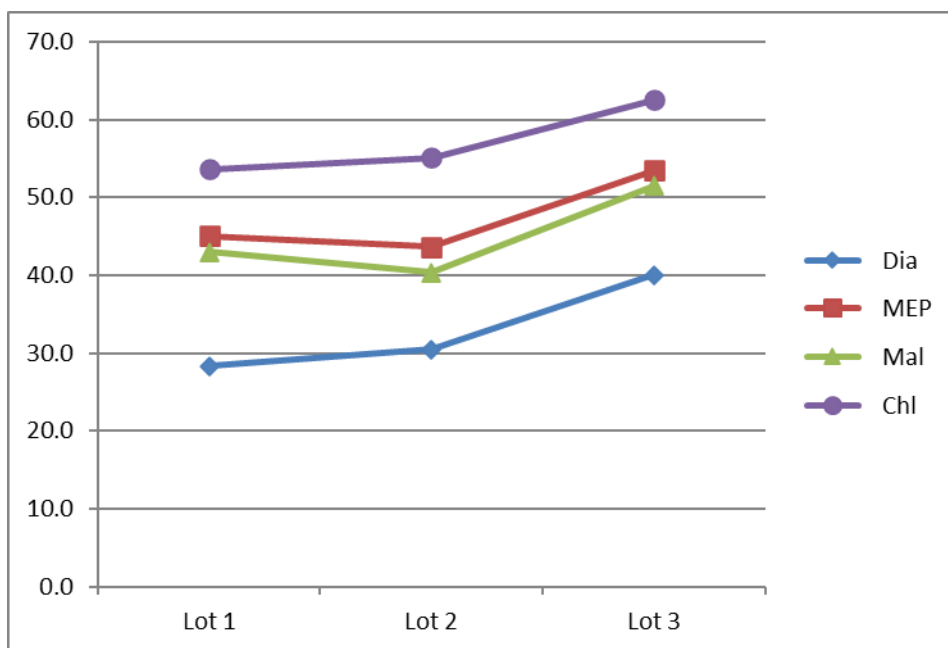


図8 噴霧温度と玄米粉中農薬の回収率の比較 (40%アセトニトリル)

Lot1:120°C、Lot2:100°C、Lot3:80°C

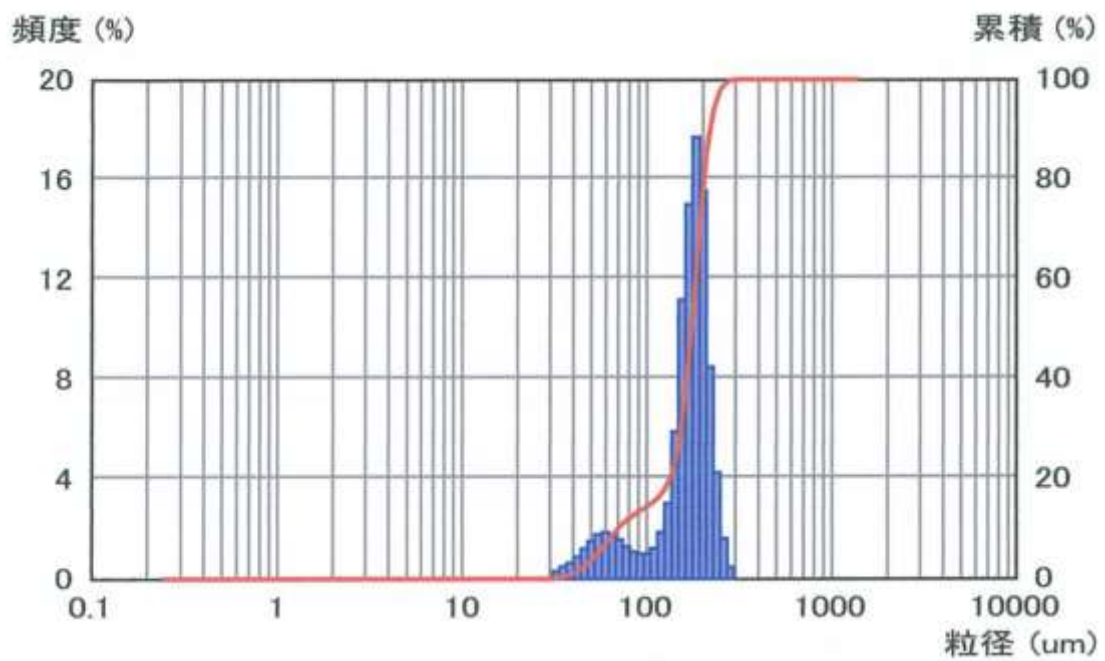
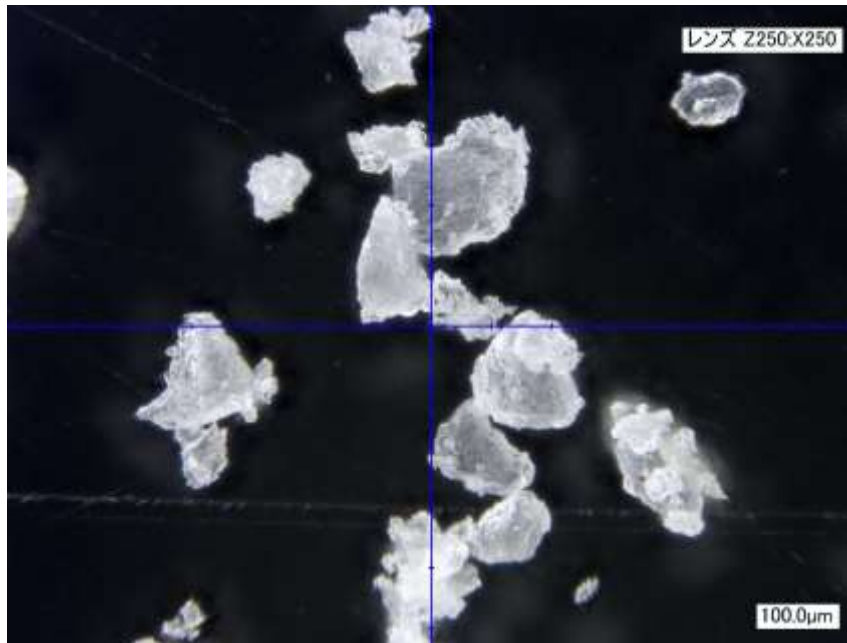


図9 自家製玄米粉の粒度分布と顕微鏡写真

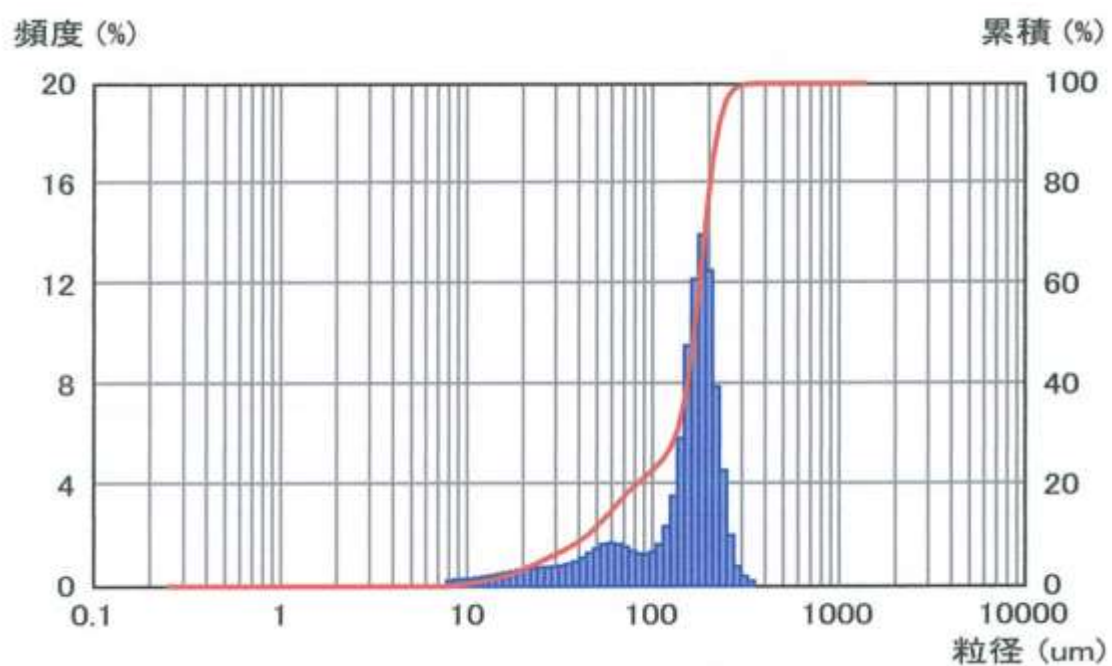
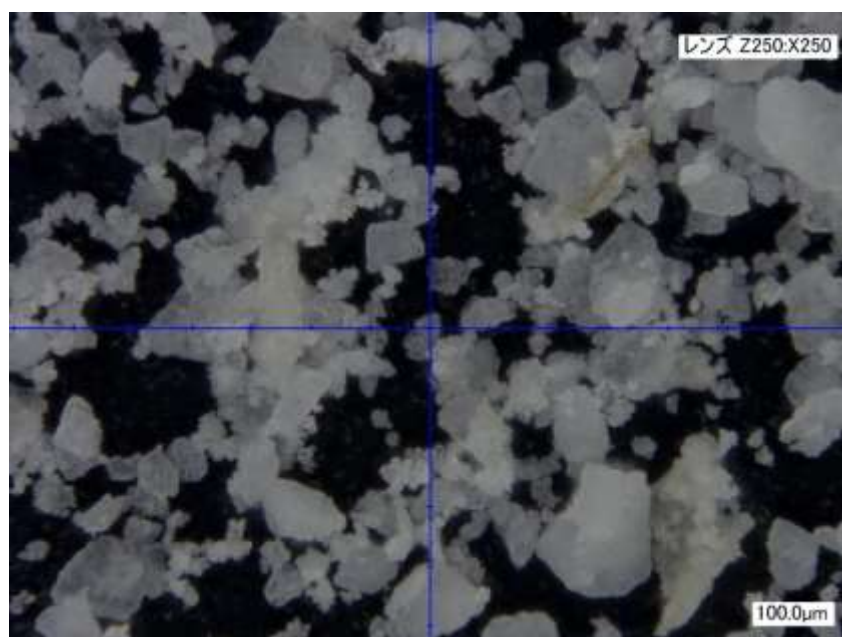


図10 120℃で噴霧したときの粒度分布と顕微鏡写真

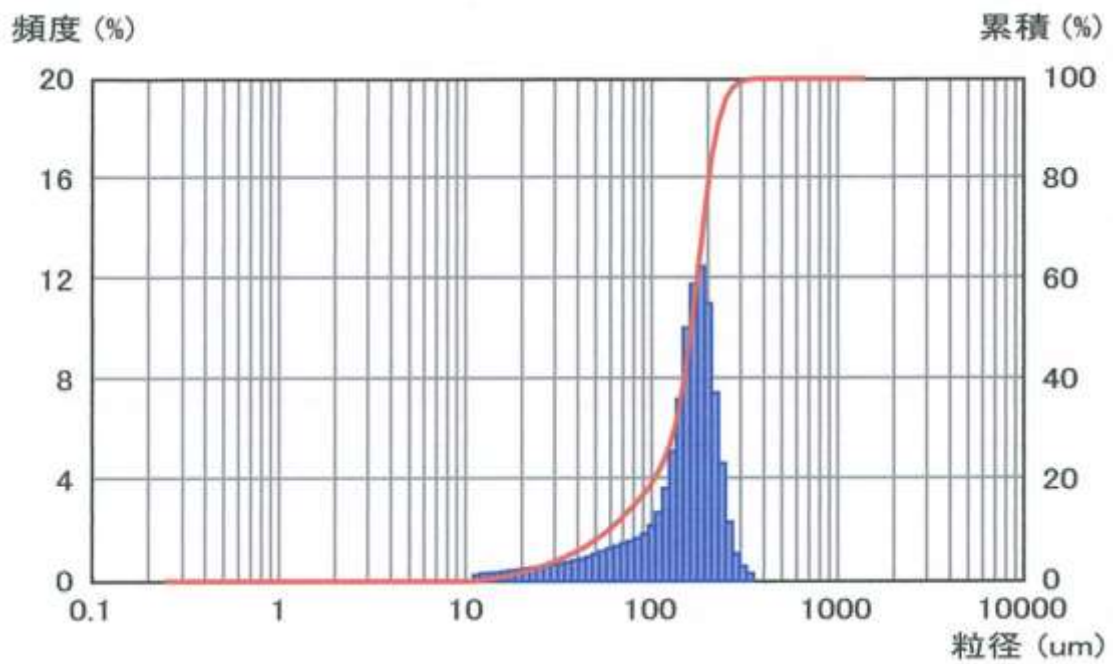
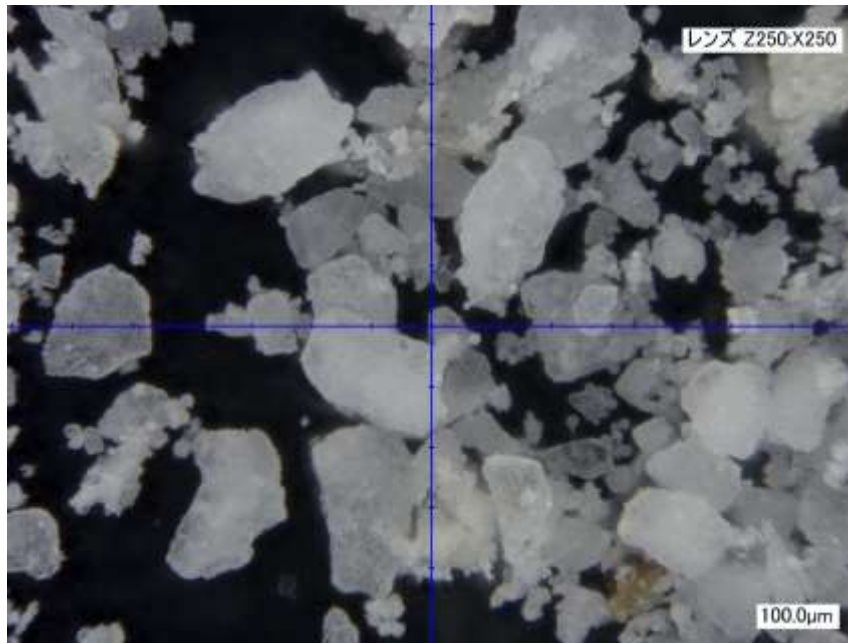


図11 100°Cで噴霧したときの粒度分布と顕微鏡写真

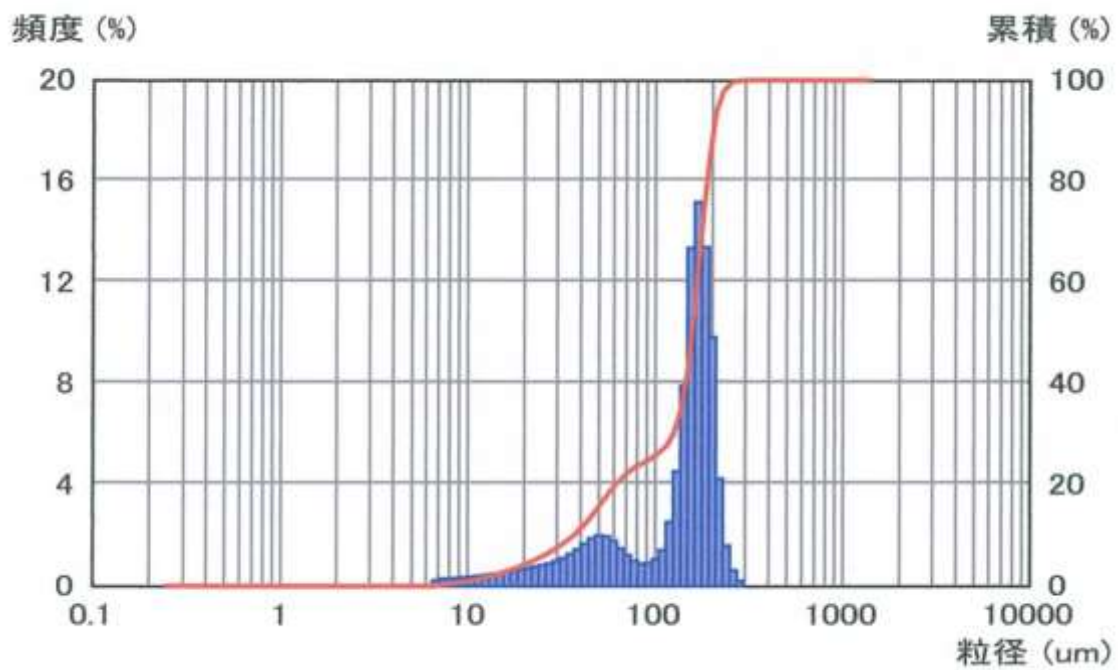
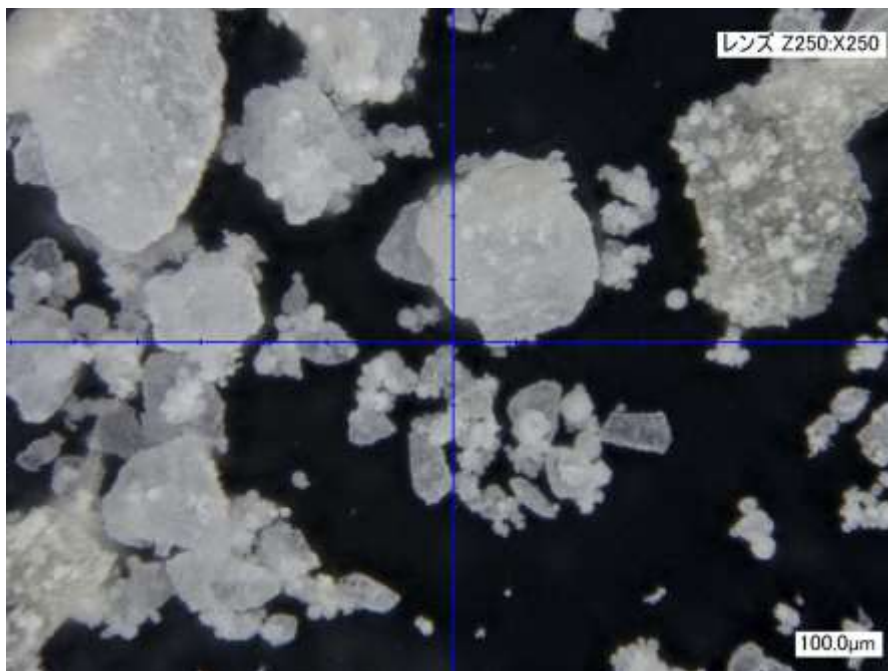


図12 80°Cで噴霧したときの粒度分布と顕微鏡写真