

加工食品中の残留農薬一斉分析のための C18 固相カラムによる 脱脂条件の検討

松田恵理子 泉谷孝英*¹ 山元志保*² 小林貴司

加工食品中の残留農薬一斉分析のために、C18 固相カラムを用いた迅速・簡便な脱脂方法を検討した。製法の異なる 4 種の C18 固相カラムを用い、有機リン系農薬 41 種、カーバメート系 12 種、有機塩素系 10 種、トリアゾール系 27 種、トリアジン系 10 種、ピレスロイド系 26 種およびその他 168 種の計 294 農薬について分画試験を行った。製法の異なる 4 種の C18 固相カラムでの農薬溶出パターンが異なり、そのうち 1 種の C18 固相カラムでは、検討した全ての農薬がアセトニトリル 5 mL での溶出が可能であった。この C18 固相カラムを用いて、冷凍餃子に一律基準濃度 (10 ng/g) の農薬標準品を添加し、回収試験を行った。その結果、検討した 294 農薬のうち、252 農薬で良好な回収率が得られた。

1. 緒言

中国製冷凍餃子による中毒事件以来、当センターでも冷凍加工食品の分析が課題となっている。緊急時の対応として、厚生労働省から有機リン剤に関する試験法が通知されたが、これは高濃度混入を前提としているため、低濃度残留に関する試験法は別に検討する必要がある。また、加工食品では残留農薬分析を妨害する脂質を多く含むことが多く、脂質成分を除去しなければ、測定機器への負荷が大きく、高い分析精度は望めない。そこで、残留農薬一斉分析のための脱脂方法の検討を行った。脱脂方法としては、アセトニトリル/ヘキサン分配^{1,2)}、C18 固相カラム^{3,4)}、GPC⁵⁾を用いる方法が報告されているが、使用する溶媒量が少なく迅速な方法である C18 固相カラムにより、脱脂条件を検討した。その結果より、最適と考えられた C18 固相カラムによる脱脂を行い、冷凍餃子を対象とした残留農薬一斉分析を行ったので、その結果を報告する。

2. 方法

2.1 対象農薬

検討対象農薬は、表 2 に示した有機リン系 41 種、カーバメート系 12 種、有機塩素系 10 種、トリアゾール系 27 種、トリアジン系 10 種、ピ

レスロイド系 26 種およびその他 168 種の計 294 種である。

2.2 農薬標準溶液

農薬標準品：o,p'-DDT, p,p'-DDT, アルドリッ、エンドリン、ジコホール、スルプロホスおよびディルドリンは、Dr.Ehrenstorfer GmbH 製、イプロジオン代謝物およびインドキサカルブは、林純薬工業製、クロロニトロフェン、ヘプタクロルエポキシドおよびスピロメシフェンは、和光純薬工業製を用いた。

農薬標準原液：上記の各農薬標準品をアセトンに溶解し、10 mg/L に調製した。

農薬混合標準原液：関東化学製の農薬混合標準液 22, 31, 34, 48, 51 を用いた。

農薬混合標準溶液：調製した各農薬標準原液および農薬混合標準原液 22, 31, 34, 48 および 51 を混合し、アセトンで希釈して 500 µg/L および 100 µg/L の農薬混合標準溶液を調製した。ただし、メタミドホスおよびアセタミプリドは、5 倍濃度に調製した。また、異性体の存在する農薬のうち異性体を数字で示したものは、異性体の和が 500 µg/L および 100 µg/L となるように、E 体、Z 体で示したものは異性体ごとに前述の濃度に調製した。検討対象農薬数は、異性体も 1 農薬と数えた。

*¹ 秋田県生活環境部環境整備課、*² (財) 秋田県総合保健事業団

2.3 試薬

アセトニトリル（残留農薬 PCB 試験用・300 倍），アセトン（残留農薬 PCB 試験用・300 倍），ヘキサン（残留農薬 PCB 試験用・300 倍）および 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム（イオンペアクロマトグラフ用，以下 HSX と記載）は和光純薬工業製を用いた。C18 固相カラム（1000 mg）は，GL サイエンス社製の InertSepC18，InertSepC18-B および InertSep C18-C の 3 種類と Varian 社製の BondElutC18 を用いた。グラフアイトカーボン固相カラム（300 mg）および SAX/PSA 固相カラム（500 mg/500 mg）は，GL サイエンス社製を用いた。

2.4 装置

ガスクロマトグラフ-質量分析計：Agilent 社製ガスクロマトグラフ HP6890N および質量分析計 5973

超臨界流体抽出(SFE)装置：ISCO 社製 SFX220

2.5 GC/MS 分析条件

カラム：DB-XLB（30 m×0.25 mm，0.10 μm），カラム温度：80℃（1min）－20℃/min－140℃（0min）－4℃/min－200℃（0min）－8℃/min－300℃（5min），キャリアーガス：He，注入法：パルスドスプリットレス（注入時圧：30psi，1 min），注入口温度：230℃，注入量：4 μL，インターフェース温度：290℃，検出器温度：230℃，検出方法：SIM

2.6 SFE 条件

圧力：2000psi，温度：40℃，リストリクター温度：50℃，スタティック抽出：15 min，ダイナミック抽出：30min，抽出量：70 mL，捕集溶媒：アセトン

2.7 分画試験

調製した 500 μg/L 農薬混合標準溶液 200 μL のアセトンを窒素パージで乾固し，アセトニトリル 2 mL に転溶した。これをアセトニトリル 10 mL でコンディショニングした C18 固相カラムにこの溶液を全量負荷し，アセトニトリル 5 mL ずつ加えて溶出し，10 分画採取した。その後，各画分を窒素パージで乾固し，アセトン 1 mL で定容し，GC/MS で測定した。

2.8 添加回収試験

冷凍餃子を対象に 2 濃度の添加回収試験（添加濃度 10 および 50 ng/g，n=3）を行った。西名らの方法⁶⁾を参考に SFE-GC/MS 法により行った。分析法フローは図-1 に示すとおりである。ホモジナイズした試料 2.0 g を 30 mL ビーカーに量り採り，HSX 0.5 g およびウエットサポート 3.0 g を加え，均一にした。これを SFE 専用カートリッジに詰め，SFE 抽出し，抽出物はアセトンに捕集した。この抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮し，窒素パージで乾固後，アセトニトリル 2 mL に溶解した。あらかじめアセトニトリル 10 mL でコンディショニングした C18 固相カラムに全量負荷し，アセトニトリル 10 mL で溶出した。この溶出液をロータリーエバポレーターで濃縮し，窒素パージで乾固後，アセトン：ヘキサン=3：1 混合溶液 2 mL に溶解した。次に，あらかじめアセトン：ヘキサン=3：1 混合溶液 10 mL でコンディショニングしたグラフアイトカーボン固相カラム（300mg）

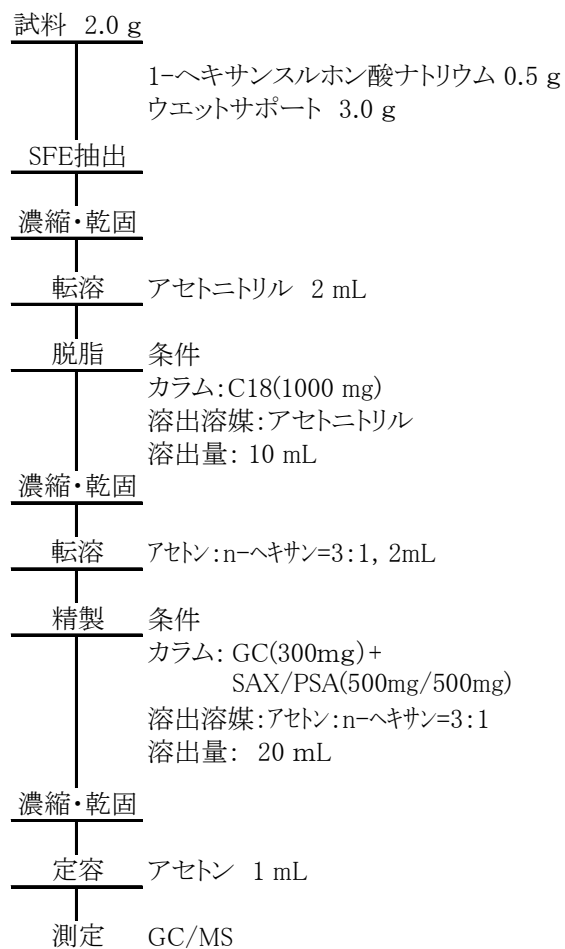


図1 分析法フロー

+SAX/PSA (500 mg/500 mg) に全量負荷し、アセトン：ヘキサン＝3：1 混合溶液 20 mL で溶出した。この溶出液をロータリーエバポレーターで濃縮し、窒素パージで乾固後、アセトン 1 mL で定容したものを試験溶液とした。

2.9 マトリックス添加標準溶液の調製

マトリックス添加標準溶液の調製は、500 µg/L 農薬混合標準溶液を 10, 20, 50, 100 および 200 µL 採取し、それぞれ窒素パージによって乾固した。次に、乾固物に 2.8 の方法で調整したマトリックス溶液を 0.5 mL ずつ加えて、10, 20, 50, 100 および 200 µg/L のマトリックス添

加標準溶液とした。0 µg/L の標準溶液は、マトリックス溶液を用いた。添加回収試験は、マトリックス添加標準液を用いて定量した。

3. 結果および考察

3.1 分画試験

分画試験の結果、検討に用いた 294 農薬のうち 250 農薬は、全ての C18 固相カラムでアセトニトリル 5 mL で溶出した。残りの 44 農薬は、C18 固相カラム毎に吸着やテーリングがみられ、溶出パターンが異なった。これら 44 農薬の溶出パターンについて表 1-1～1-4 に示す。4 種の固相カラムは、製品名は記さず、以後 C18-A, C

表1-1. 溶出に違いがみられた44農薬の溶出パターン(C18-A)

農薬名	溶出量(%)										総溶出量 (%)
	分画-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	
Azaconazole	102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	102
Ametryn	104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104
Imibenconazole	114	0	0	0	0	0	0	0	0	0	114
Imibenconazole-desbenzyl	117	0	0	0	0	0	0	0	0	0	117
Etoazole	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Quinoxifen	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Chlorobenzilate	102	1	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Dicrotophos	113	0	0	0	0	0	0	0	0	0	113
Difenoconazole-1	109	0	0	0	0	0	0	0	0	0	109
Difenoconazole-2	114	0	0	0	0	0	0	0	0	0	114
Cyproconazole-1	91	1	0	0	0	0	0	0	0	0	92
Cyproconazole-2	82	1	0	0	0	0	0	0	0	0	83
Dimethametryn	105	0	0	0	0	0	0	0	0	0	105
Simetryn	106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	106
Spirodiclofen	123	0	0	0	0	0	0	0	0	0	123
Diazinon	110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	110
Tebuconazole	83	1	0	0	0	0	0	0	0	0	84
Terbutryn	101	0	0	0	0	0	0	0	0	0	101
Triadimenol-1	119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	119
Triadimenol-2	122	0	0	0	0	0	0	0	0	0	122
Tricyclazole	109	0	0	0	0	0	0	0	0	0	109
Paclobutrazol	121	0	0	0	0	0	0	0	0	0	121
Bitertanol	115	0	0	0	0	0	0	0	0	0	115
Pyrifenoxy-(E)	111	0	0	0	0	0	0	0	0	0	111
Pyrifenoxy-(Z)	106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	106
Pirimicarb	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Pyrimidifen	109	0	0	0	0	0	0	0	0	0	109
Pirimiphos-methyl	102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	102
Pyrimethanil	104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104
Fenpropimorph	90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	90
Bupirimate	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Buprofezin	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Flusilazole	110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	110
Flutriafol	104	1	0	0	0	0	0	0	0	0	104
Fluridone	108	0	0	0	0	0	0	0	0	0	108
Propiconazole-1	119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	119
Propiconazole-2	110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	110
Prometryn	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Bromopropylate	94	1	0	0	0	0	0	0	0	0	95
Hexaconazole	68	2	1	0	0	0	0	0	0	0	71
Hexazinone	104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104
Penconazole	102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	102
Methamidophos	115	0	0	0	0	0	0	0	0	0	115
Metalaxyl	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103

18-B, C18-C, C18-Dとした。

C18 カラムは、シリカゲルにオクタデシル基を化学結合させたカラムであり、オクタデシル化やエンドキャップ処理の方法が製品ごとに異なる。このため農薬の溶出には、オクタデシル基の量や残存シラノール量、基盤となるシリカゲルに含まれる微量の金属含量および溶出溶媒として何を用いるかなどによって農薬の溶出パターンが異なる。C18 カラムの吸着・溶出に関しては、農薬の水溶解度⁴⁾やLogPow⁷⁾、分子構造⁸⁾が影響するとされている。そこで、一斉分析した時に農薬成分の吸着がない固相カラムを得るために、各 C18 カラムについて、溶出パターンを比較した。

C18-A は、ポリメリック製法で高度に不活性

化処理されたカラムである。農薬 294 農薬全てがアセトニトリル 5 mL でほぼ溶出した(表 1-1)。

C18-B はモノメリック製法で、中程度に不活性化処理されたカラムである。11 農薬の回収率が 70%未満であり、そのうち、5 農薬が吸着し、30%以下であった(表 1-2)。吸着またはテーリングした農薬は、アザコナゾール、クロロベンジレート、ジフェノコナゾール 1、ジフェノコナゾール 2、シプロコナゾール 1、シプロコナゾール 2、テブコナゾール、パクロブトラゾール、ビテルタノール、ピリミジフェン、フェンプロピモルフ、フルトリアホール、プロピコナゾール 1、プロピコナゾール 2、プロモプロピレート、ヘキサコナゾール、ペンコナゾールの 17 農薬であった。このうち、13 農薬が 5 員環に N 原子が

表1-2. 溶出に違いがみられた44農薬の溶出パターン(C18-B)

農薬名	溶出量(%)										総溶出量 (%)
	分画-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	
Azaconazole	56	7	0	0	0	0	0	0	0	0	63
Ametryn	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Imibenconazole	130	0	0	0	0	0	0	0	0	0	130
Imibenconazole-desbenzyl	98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	98
Etoazole	110	0	0	0	0	0	0	0	0	0	110
Quinoxifen	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Chlorobenzilate	80	6	1	1	0	0	0	0	0	0	87
Diclotophos	126	0	0	0	0	0	0	0	0	0	126
Difenoconazole-1	32	26	0	0	0	0	0	0	0	0	58
Difenoconazole-2	33	13	0	0	0	0	0	0	0	0	46
Cyproconazole-1	3	2	0	0	0	0	0	0	0	0	6
Cyproconazole-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dimethametryn	102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	102
Simetryn	105	0	0	0	0	0	0	0	0	0	105
Spirodiclofen	84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	84
Diazinon	105	0	0	0	0	0	0	0	0	0	105
Tebuconazole	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terbutryn	82	0	0	0	0	0	0	0	0	0	82
Triadimenol-1	78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	78
Triadimenol-2	66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	66
Tricyclazole	86	0	0	0	0	0	0	0	0	0	86
Paclobutrazol	35	8	0	0	0	0	0	0	0	0	44
Bitertanol	78	8	0	0	0	0	0	0	0	0	86
Pyrifenoxy-(E)	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Pyrifenoxy-(Z)	108	0	0	0	0	0	0	0	0	0	108
Pirimicarb	107	0	0	0	0	0	0	0	0	0	107
Pyrimidifen	44	37	0	0	0	0	0	0	0	0	81
Pirimiphos-methyl	104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104
Pyrimethanil	102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	102
Fenpropimorph	0	0	20	52	3	0	0	0	0	0	75
Bupirimate	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Buprofezin	104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104
Flusilazole	92	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92
Flutriafol	23	3	0	0	0	0	0	0	0	0	26
Fluridone	114	0	0	0	0	0	0	0	0	0	114
Propiconazole-1	75	7	0	0	0	0	0	0	0	0	82
Propiconazole-2	113	6	0	0	0	0	0	0	0	0	119
Prometryn	101	0	0	0	0	0	0	0	0	0	101
Bromopropylate	68	7	2	1	1	0	0	0	0	0	78
Hexaconazole	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hexazinone	99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99
Penconazole	33	29	0	0	0	0	0	0	0	0	61
Methamidophos	109	4	0	0	0	0	0	0	0	0	113
Metalaxyl	95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	95

組み込まれた1,2,4-トリアゾール環をもつトリアゾール系農薬で、特に構造内にヒドロキシル基をあわせもつ農薬（シプロコナゾール 1, シプロコナゾール 2, テブコナゾール, フルトリアホール, ヘキサコナゾール）が強い吸着性を示し、30%以下の回収率であった。

C18-C は、ポリメリック製法で不活性度が低いカラムである。C18-B で溶出が遅れた 17 農薬のテーリングがさらに強くなり、加えてイミベンコナゾール, イミベンコナゾール脱ベンジル体, ジクロトホス, トリアジメノール 1, トリアジメノール 2, トリシクラゾール, ピリフェノックス E, ピリフェノックス Z, フルシラゾール, メタミドホスおよびメタラキシルの 11

農薬の合計 28 農薬の溶出が遅れた（表 1-3）。テーリングした 28 農薬のうち 19 農薬がトリアゾール系農薬であった。また、固相の不活性度が低いため、構造内に N 原子を含まないが、シリカゲル基材に微量に含まれる金属と配位化合物を形成するクロルベンジレート, ブロモプロピレート, の吸着が C18-B より強く、回収率が低かった。

C18-D は、モノメリック, エンドキャップありのカラムである。このカラムで溶出が遅れた農薬は、ジフェノコナゾール 1, ジフェノコナゾール 2, テブコナゾール, フルシラゾール, ヘキサコナゾール, ペンコナゾール, アメトリン, ジメタメトリン, シメトリン, テルブトリ

表1-3. 溶出に違いがみられた44農薬の溶出パターン(C18-C)

農薬名	溶出量(%)										総溶出量 (%)
	分画-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	
Azaconazole	0	1	6	4	1	0	0	0	0	0	13
Ametryn	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Imibenconazole	12	32	0	0	0	0	0	0	0	0	44
Imibenconazole-desbenzyl	0	0	11	0	0	0	0	0	0	0	11
Etoazole	102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	102
Quinoxifen	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Chlorobenzilate	32	14	4	2	1	1	1	1	0	0	55
Diclotophos	68	6	0	0	0	0	0	0	0	0	74
Difenoconazole-1	0	0	16	14	0	0	0	0	0	0	30
Difenoconazole-2	0	0	8	6	0	0	0	0	0	0	14
Cyproconazole-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cyproconazole-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dimethametryn	101	0	0	0	0	0	0	0	0	0	101
Simetryn	104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104
Spirodiclofen	113	0	0	0	0	0	0	0	0	0	113
Diazinon	106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	106
Tebuconazole	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Terbutryn	86	0	0	0	0	0	0	0	0	0	86
Triadimenol-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Triadimenol-2	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	18
Tricyclazole	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	6
Paclobutrazol	1	6	0	0	0	0	0	0	0	0	7
Bitertanol	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	6
Pyrifenoxy-(E)	3	29	0	0	0	0	0	0	0	0	32
Pyrifenoxy-(Z)	0	44	1	0	0	0	0	0	0	0	45
Pirimicarb	105	0	0	0	0	0	0	0	0	0	105
Pyrimidifen	0	44	8	0	0	0	0	0	0	0	53
Pirimiphos-methyl	101	0	0	0	0	0	0	0	0	0	101
Pyrimethanil	103	0	0	0	0	0	0	0	0	0	103
Fenpropimorph	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bupirimate	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
Buprofezin	101	0	0	0	0	0	0	0	0	0	101
Flusilazole	6	26	1	0	0	0	0	0	0	0	33
Flutriafol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluridone	92	0	0	0	0	0	0	0	0	0	92
Propiconazole-1	0	0	14	3	0	0	0	0	0	0	17
Propiconazole-2	10	18	7	0	0	0	0	0	0	0	35
Prometryn	102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	102
Bromopropylate	16	9	4	2	2	2	1	1	1	0	39
Hexaconazole	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hexazinone	94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	94
Penconazole	0	0	10	9	2	0	0	0	0	0	21
Methamidophos	39	60	1	0	0	0	0	0	0	0	100
Metalaxyl	20	20	2	1	0	0	0	0	0	0	43

ン、プロメトリン、ダイアジノン、ピリミホスメチル、ヘキサジノン、エトキサゾール、キノキシフェン、スピロジクロフェン、ピリフェノックス E、ピリフェノックス Z、ピリミジフェン、ピリメタニル、フェンプロピモルフ、ブピリメート、ブプロフェジン、フルリドンおよびピリミカーブの 26 農薬であった（表 1-4）。このカラムでは、トリアゾール系農薬の吸着はみられなかったが、N 原子が 6 員環に組み込まれた環式アミンに特異的な吸着がみられた。溶出の遅れた 26 農薬のうち構造内に 1,3,5-トリアジン骨格をもつトリアジン系農薬が 6 農薬、構造にピリミジン骨格を持つものが 6 農薬、ピリジ

ン骨格を持つものが 1 農薬であった。吸着が強くほとんど溶出されてこなかったのがジメタメトリン、ピリミジフェン、フェンプロピモルフ、フルシラゾールの 4 農薬だけであったが、溶出時にテーリングし、溶離のために多くの溶離液を必要とする農薬が多かった。

4 種のカラムは、残存シラノール基、シリカゲル基材に微量に含まれる金属などの影響により、それぞれ特徴的な溶出パターンを示したが、最適な C18 固相カラムとして C18-A を選択した。また、最適な溶出液量は、ばらつきも考慮してアセトニトリル 10 mL とした。

表1-4. 溶出に違いがみられた44農薬の溶出パターン(C18-D)

農薬名	溶出量(%)										総溶出量 (%)
	分画-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	-10	
Azaconazole	98	1	0	0	0	0	0	0	0	0	99
Ametryn	0	12	35	11	0	0	0	0	0	0	57
Imibenconazole	109	0	0	0	0	0	0	0	0	0	109
Imibenconazole-desbenzyl	131	0	0	0	0	0	0	0	0	0	131
Etiozazole	0	0	14	22	0	0	0	0	0	0	36
Quinoxifen	0	21	25	1	0	0	0	0	0	0	47
Chlorobenzilate	115	0	0	0	0	0	0	0	0	0	115
Diclotophos	159	0	0	0	0	0	0	0	0	0	159
Difenoconazole-1	98	10	0	0	0	0	0	0	0	0	108
Difenoconazole-2	115	5	0	0	0	0	0	0	0	0	121
Cyproconazole-1	110	3	0	0	0	0	0	0	0	0	112
Cyproconazole-2	90	3	0	0	0	0	0	0	0	0	93
Dimethametryn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Simetryn	0	6	29	11	2	0	0	0	0	0	48
Spiroclufen	0	0	13	23	0	0	0	0	0	0	36
Diazinon	111	6	0	0	0	0	0	0	0	0	117
Tebuconazole	73	13	0	0	0	0	0	0	0	0	86
Terbutryn	0	15	9	6	0	0	0	0	0	0	30
Triadimenol-1	72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	72
Triadimenol-2	73	0	0	0	0	0	0	0	0	0	73
Tricyclazole	106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	106
Paclobutrazol	124	0	0	0	0	0	0	0	0	0	124
Bitertanol	104	0	0	0	0	0	0	0	0	0	104
Pyrifenoxy-(E)	0	0	0	0	0	1	3	5	5	4	17
Pyrifenoxy-(Z)	0	0	0	0	0	1	4	6	5	3	20
Pirimicarb	0	0	0	0	1	10	13	9	4	2	39
Pyrimidifen	0	0	0	0	0	0	0	1	2	4	7
Pirimiphos-methyl	0	0	7	49	9	1	0	0	0	0	66
Pyrimethanil	33	54	1	0	0	0	0	0	0	0	87
Fenpropimorph	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Bupirimate	0	14	22	3	0	0	0	0	0	0	40
Buprofezin	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
Flusilazole	91	8	0	0	0	0	0	0	0	0	98
Flutriafol	116	1	0	0	0	0	0	0	0	0	117
Fluridone	0	1	43	2	0	0	0	0	0	0	46
Propiconazole-1	110	3	0	0	0	0	0	0	0	0	113
Propiconazole-2	118	3	0	0	0	0	0	0	0	0	121
Prometryn	0	18	35	8	0	0	0	0	0	0	61
Bromopropylate	106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	106
Hexaconazole	56	12	0	0	0	0	0	0	0	0	69
Hexazinone	77	12	0	0	0	0	0	0	0	0	88
Penconazole	75	11	0	0	0	0	0	0	0	0	86
Methamidophos	136	1	0	0	0	0	0	0	0	0	138
Metalaxyl	102	0	0	0	0	0	0	0	0	0	102

3.2 添加回収試験

添加回収試験の結果を表2に示す。平成19年11月15日付け、厚生労働省通知食安発第1115001号⁹⁾に従い、平均回収率70～120%、添加濃度により相対標準偏差(RSD)が15%以下(50 ng/g)および25%以下(10 ng/g)を良好な結果と判定した。10 ng/gの添加回収試験では、計252農薬、50 ng/gでは、計261農薬で良好な結果であった。判定基準を満たさなかった農薬は、試料由来の妨害成分によって測定できなかったと考えられた。また、クリーンアップに用いたグラファイトカーボンおよびSAX/PSAによる吸着が考えられたため、これらのクリーンアップカラムについても標準溶液を用いた溶出試験を行った。その結果、グラファイトカーボンでは、イミペンコナゾール、キノクラミン、キノメチオネート、クロルベンサイド、クロロネブ、シニドンエチル、ジフルフェニカン、ピコリナフェン、ピリミジフェン、ピリメタニルおよびフサライドの11農薬が吸着された。また、SAX/PSAでも、キノメチオネートが吸着された。

4. まとめ

C18 固相カラムの分画試験を行った結果、C18-A では、294 農薬全てがアセトニトリル 5 mL で溶出した。一方、C18-B、C18-C および C18-D では、アセトニトリル 50 mL 用いても全く溶出しない農薬があった。

最適と考えられた C18-A を用いて、冷凍餃子を対象に添加回収試験を行った結果、10 ng/g の添加濃度で 252 農薬、50 ng/g では 261 農薬で良好な回収率(70～120%)が得られた。以上の結果から、脂肪を多く含む冷凍餃子においても、C18 固相カラムで脱脂することにより、一律基準(10 ng/g)レベルで迅速かつ高精度の残留農薬一斉分析が可能となった。今後、対象加工食品の種類および分析項目を増やすことが課題である。

参考文献

- 1) 北川陽子, 起橋雅浩, 高取聡, 岡本葉, 福井直樹, 村田弘, 住本建夫, 尾花裕孝: GC/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討, 食品衛生学雑誌, **50**, 5, 2009, 198-207.
- 2) 松本苗緒, 吉川真弓, 江田邦章, 小林あゆみ, 横島真澄, 村上正人, 金来広文: GC/MS および LC/MS/MS による加工食品原材料中 235 農薬分析における簡易前処理法, 食品衛生学雑誌, **49**, 3, 2008, 211-222.
- 3) Kaihara A., Yoshii K., Tsumura Y., Nakamura Y., Ishimitsu S., Tonogai Y.: Multiresidue Analysis of Pesticides in Fresh Fruits and Vegetables by Supercritical Fluid Extraction and HPLC, Journal of Health Science, **46**, 5, 2000, 336-342.
- 4) 厚生労働省通知食安発第 0124001 号: 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について, 平成 17 年 1 月 24 日.
- 5) 中村優美子, 津村ゆかり, 外海泰秀, 柴田正: サラダ油, 玄米及び大豆中のピレスロイド系農薬分析時における脱脂法の検討, 食品衛生学雑誌, **37**, 3, 1996, 151-157.
- 6) 西名武士, 村川弘, 福島孝兵, 飛野敏明: 超臨界流体抽出(SFE)及びGC/MSによる農産物中残留農薬の迅速分析法の検討(第2報), 熊本県保健環境科学研究所報, **33**, 2003, 31-37.
- 7) 奥村為男, 今村清: キャピラリー・GC/MS による農薬の一斉分析について, 水質汚濁研究, **14**, 2, 1991, 109-122.
- 8) 森口泰男, 塩出貞光, 竹中勝信, 福島実, 藤田忠雄, 山口之彦: C18 結合型シリカゲルを用いた固相抽出法による農薬の分析に対する一考察, 水道協会雑誌, **63**, 2, 平成 6 年, 39-48.
- 9) 厚生労働省医薬品食品局食品安全部長通知食安発第 1115001 号: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて, 平成 19 年 11 月 15 日.

表2 冷凍餃子への添加回収試験結果

No.	農薬名	グループ	回収率(%, n=3)				No.	農薬名	グループ	回収率(%, n=3)			
			10 ng/g		50ng/g					10 ng/g		50ng/g	
			平均値	RSD(%)	平均値	RSD(%)				平均値	RSD(%)	平均値	RSD(%)
1	1-Naphthyl acetamide	G	-	-	-	-	81	Deltamethrin	F	95.5	9.5	105.0	3.6
2	Acetamiprid	G	-	-	-	-	82	Demeton-S-Methyl	G	85.4	3.1	88.7	0.8
3	Acetochlor	G	89.3	4.9	96.4	1.5	83	Diallate-1	G	95.9	4.5	95.5	2.6
4	Acrinathrin	F	92.0	6.7	99.1	3.6	84	Diallate-2	G	99.0	5.0	93.9	1.9
5	Alachlor	G	95.7	4.9	99.0	1.9	85	Diazinon	A	93.3	2.2	96.6	2.3
6	Aldrin	C	94.0	6.1	94.6	3.1	86	Dichlofenthion	A	93.1	3.0	97.1	1.8
7	Ametryn	E	119.0	7.7	84.4	1.6	87	Dichlorvos	A	96.7	3.7	76.5	8.1
8	Anilofos	G	87.5	3.1	93.2	1.8	88	Diclocymet-1	G	92.5	1.9	97.6	1.3
9	Aramite-1	G	-	-	108.4	6.9	89	Diclocymet-2	G	95.2	2.2	99.5	1.9
10	Aramite-2	G	-	-	101.3	10.4	90	Diclofop methyl	G	93.1	2.1	96.1	2.0
11	Aramite-3	G	94.3	2.8	98.4	1.2	91	Dichloran	G	84.7	0.8	92.1	0.5
12	Aramite-4	G	96.3	1.0	101.2	1.2	92	Dicofol	G	91.7	0.8	93.4	1.3
13	Atrazine	E	90.4	2.5	95.6	1.7	93	Dicrotophos	G	55.2	1.3	59.4	1.1
14	Azaconazole	D	78.0	2.0	95.8	1.4	94	Dieldrin	C	90.8	4.6	97.6	2.1
15	Azinphos-methyl	G	82.8	3.9	89.5	1.8	95	Diethofencarb	B	94.2	2.3	96.5	1.7
16	Benalaxyl	G	91.3	1.3	96.9	1.4	96	Difenoconazole-1	D	94.5	4.6	89.5	4.9
17	Bendiocarb	B	100.5	9.4	108.0	2.2	97	Difenoconazole-2	D	88.8	2.2	95.2	2.3
18	Benfluralin	G	86.9	4.3	94.7	2.3	98	Diflufenican	G	-	-	-	-
19	Benfuresate	G	96.7	2.9	97.4	1.4	99	Dimepiperate	G	88.3	3.1	97.3	1.8
20	Benoxacor	G	91.7	3.1	95.4	1.9	100	Dimethametryn	E	92.3	2.0	97.2	1.9
21	BHC-(α)	C	98.5	3.9	97.1	2.4	101	Dimethenamid	G	91.2	4.5	96.5	1.8
22	BHC-(β)	C	91.3	1.0	95.0	2.0	102	Dimethipin	G	95.0	3.2	95.2	1.2
23	BHC-(δ)	C	89.5	2.5	92.1	2.4	103	Dimethoate	A	59.5	0.7	60.0	2.6
24	BHC-(γ)	C	93.8	4.2	95.7	2.4	104	Dimethylvinphos	A	90.7	1.8	94.7	1.3
25	Bifenox	G	76.8	4.3	90.5	1.5	105	Dioxathion	G	93.7	2.5	93.4	1.6
26	Bifenthrin	F	91.1	2.3	94.3	1.7	106	Diphenamid	G	90.2	2.0	96.4	1.4
27	Bitertanol	D	68.3	2.4	76.6	3.6	107	Disulfoton	A	85.8	2.6	89.6	0.7
28	Bromacil	G	44.8	2.2	33.7	0.5	108	Disulfoton sulfone	G	-	-	-	-
29	Bromobutide	G	88.5	3.6	97.5	1.5	109	Edifenphos	A	90.4	3.9	94.6	2.1
30	Bromophos-ethyl	G	90.3	2.7	94.3	1.9	110	Endosulfan-(α)	G	94.6	6.1	98.2	2.5
31	Bromophos-methyl	G	92.5	2.8	97.7	1.5	111	Endosulfan-(β)	G	90.6	4.3	96.5	1.9
32	Bromopropylate	G	91.0	2.2	96.5	1.6	112	Endosulfan-sulphate	G	92.3	7.2	94.8	2.4
33	Bupirimate	G	90.2	1.3	94.8	1.2	113	Endrin	G	92.1	2.2	96.9	1.7
34	Buprofezin	G	89.5	7.2	95.1	2.0	114	EPN	A	84.8	3.5	90.7	2.3
35	Butachlor	G	91.1	2.3	96.2	1.8	115	Epoxiconazole	D	85.8	5.8	94.0	2.3
36	Butamifos	G	86.4	3.2	93.1	1.7	116	EPTC	G	137.2	3.7	103.3	3.4
37	Butylate	G	119.8	2.7	97.1	2.1	117	Esprocarb	B	93.0	2.1	96.6	1.4
38	Cadusafos	A	120.1	136.5	68.4	5.3	118	Ethalfuralin	G	89.4	4.3	93.9	2.2
39	Cafenstrole	D	93.4	53.0	83.3	2.8	119	Ethiofencarb	B	88.8	2.4	105.0	1.6
40	Carfentrazone-ethyl	G	90.4	2.4	96.3	1.5	120	Ethion	G	88.4	2.5	95.8	1.5
41	Captan	G	-	-	-	-	121	Ethofumesate	G	92.2	3.4	99.5	0.8
42	Carbaryl	B	99.5	5.8	97.9	1.8	122	Ethoprophos	A	89.7	2.9	92.2	3.2
43	Carbofuran	G	107.3	6.1	109.0	3.2	123	Etiofenprox	F	86.8	1.4	90.4	1.8
44	Carbofuran-3-hydroxy	G	-	-	-	-	124	Etoxazole	G	106.6	1.9	98.3	2.8
45	Carboxin	G	74.9	0.5	87.9	0.7	125	Etrifmos	A	94.5	2.5	97.0	1.9
46	Chinomethionat	G	9.9	14.0	4.2	1.3	126	Fenamidone	G	90.8	1.2	94.9	1.6
47	Chlorbenside	G	89.8	5.9	94.2	1.6	127	Fenamiphos	A	84.8	1.8	94.2	2.3
48	Chlorbufam	G	94.3	1.6	97.0	1.3	128	Fenarimol	G	86.2	2.0	86.9	2.5
49	Chlorethoxyfos	G	95.8	6.5	93.5	3.9	129	Fenbuconazole	D	75.1	2.1	87.4	1.7
50	Chlorfenapyr	G	908.3	153.6	212.3	22.5	130	Fenchlorphos	G	92.2	3.1	94.6	1.4
51	Chlorfenson	G	93.5	1.5	94.6	1.5	131	Fenitrothion	A	86.5	3.5	93.9	1.8
52	Chlorfenvinphos-1	A	88.2	4.9	101.1	2.4	132	Fenobucarb	B	94.3	3.8	93.0	2.3
53	Chlorfenvinphos-2	A	93.2	3.1	98.4	1.7	133	Fenothiocarb	G	76.3	1.9	99.1	2.1
54	Chlornitrofen	G	87.7	5.0	92.4	1.5	134	Fenoxanil	G	87.3	3.7	98.8	1.3
55	Chlorobenzilate	G	80.2	2.6	88.3	1.1	135	Fenpropathrin	F	91.3	2.6	95.4	0.9
56	Chloroneb	G	101.0	5.0	95.5	3.2	136	Fenpropimorph	G	85.9	2.4	89.9	1.3
57	Chlorothalonil	G	94.8	2.0	97.1	1.2	137	Fensulfothion	A	81.5	2.5	93.3	1.8
58	Chlorpropham	B	101.2	4.9	91.8	2.2	138	Fenthion	A	86.8	1.3	93.3	1.1
59	Chlorpyrifos-methyl	A	91.7	3.6	94.6	2.1	139	Fenvalerate-1	F	83.8	0.5	99.1	2.0
60	Chlorpyrifos	A	96.5	2.5	98.1	1.9	140	Fenvalerate-2	F	94.5	1.8	91.4	2.1
61	Chlorthal-dimethyl	G	91.8	2.4	96.5	1.6	141	Fipronil	G	84.6	3.8	95.6	1.6
62	Chlozolinate	G	91.8	0.6	95.0	1.6	142	Flamprop-methyl	G	89.1	2.9	96.8	1.6
63	Cinidon-ethyl	G	51.6	3.2	48.0	2.8	143	Fluacrypyrim	G	94.5	1.9	96.9	1.2
64	Clomazone	G	92.0	2.6	95.0	2.2	144	Flucythrinate-1	F	92.2	2.7	94.0	1.1
65	Cyanazine	E	71.7	4.0	70.4	0.9	145	Flucythrinate-2	F	87.5	2.1	91.4	2.6
66	Cyanophos	A	91.7	2.7	95.1	1.5	146	Flufenpyr-ethyl	G	95.7	3.3	98.5	1.3
67	Cyfluthrin-1	F	81.7	3.1	101.6	3.0	147	Flumiclorac-pentyl	G	88.3	1.8	93.9	1.6
68	Cyfluthrin-2	F	86.3	3.1	104.1	3.9	148	Flumioxazin	G	77.8	3.4	87.3	1.3
69	Cyfluthrin-3	F	96.3	4.7	91.8	4.9	149	Fluquinconazole	D	89.6	5.2	95.7	1.5
70	Cyfluthrin-4	F	85.0	7.1	82.2	1.5	150	Fluridone	G	25.1	0.6	24.6	0.4
71	Cyhalofop-butyl	G	98.5	4.6	94.0	1.6	151	Flusilazole	D	87.5	3.2	95.7	3.0
72	Cyhalothrin-1	F	88.8	6.7	95.2	1.7	152	Fluthiacet methyl	G	85.0	3.3	89.7	1.0
73	Cyhalothrin-2	F	83.8	0.6	90.3	1.4	153	Flutolanil	G	89.3	0.2	96.7	1.7
74	Cypermethrin-1	F	80.3	4.9	92.3	2.1	154	Flutriafol	D	83.2	4.2	91.3	1.6
75	Cypermethrin-2	F	103.8	7.1	95.3	2.8	155	Fluvalinate-1	F	82.8	5.4	92.7	1.3
76	Cypermethrin-3	F	112.5	8.2	101.4	1.6	156	Fluvalinate-2	F	76.0	6.4	92.3	2.3
77	Cypermethrin-4	F	122.5	2.3	97.3	6.9	157	Formothion	G	72.8	7.9	56.9	5.8
78	Cyproconazole-1	D	89.3	5.5	95.3	1.2	158	Fosthiazate-1	A	105.5	5.6	93.8	2.3
79	Cyproconazole-2	D	85.0	1.5	91.2	1.2	159	Fosthiazate-2	A	80.3	10.3	89.9	5.1
80	DEF	G	93.0	2.4	95.4	1.9	160	Fthalide	G	83.3	0.8	84.8	3.2

表2 冷凍餃子への添加回収試験結果(続き)

No.	農薬名	グループ	回収率(%, n=3)				No.	農薬名	グループ	回収率(%, n=3)			
			10 ng/g		50ng/g					10 ng/g		50ng/g	
			平均値	RSD(%)	平均値	RSD(%)				平均値	RSD(%)	平均値	RSD(%)
161	Halfenprox	F	75.2	2.8	86.0	1.7	228	Profenofos	A	90.8	3.0	95.4	1.7
162	Heptachlor epoxide	G	92.3	2.9	96.8	1.7	229	Prohydrojasmon-1	G	99.4	3.4	93.4	1.3
163	Hexaconazole	D	-	-	87.7	1.6	230	Prohydrojasmon-2	G	-	-	100.4	2.2
164	Hexazinone	E	25.5	0.8	24.7	0.4	231	Prometryn	E	91.7	2.1	96.7	3.1
165	Imibenconazole	D	-	-	-	-	232	Propachlor	G	100.9	3.9	90.0	2.5
166	Imibenconazole-desbenzyl	D	-	-	-	-	233	Propanil	G	41.6	1.0	46.4	1.1
167	Indoxacarb	G	118.7	6.7	109.4	6.0	234	Propaphos	A	88.7	1.5	94.9	1.2
168	Iprobenfos	A	91.6	4.5	96.4	1.6	235	Propargite-1	G	78.3	8.0	95.2	0.9
169	Iprodione	G	103.8	12.5	110.3	2.6	236	Propazine	E	93.7	4.4	97.9	1.2
170	Iprodione Metabolite	G	-	-	-	-	237	Propiconazole-1	D	87.8	2.7	94.8	0.9
171	Isazofos	G	102.2	2.6	99.3	2.4	238	Propiconazole-2	D	80.8	20.7	87.8	4.5
172	Isofenphos	G	93.8	6.2	97.1	2.0	239	Propoxur	G	98.8	4.3	101.9	2.3
173	Isofenphos-oxon	G	90.0	2.5	95.1	2.1	240	Propyzamide	G	91.1	7.7	96.0	1.0
174	Isoproc carb	B	87.0	8.1	94.7	2.6	241	Prothiofos	A	90.7	2.5	96.1	1.0
175	Isoprothiolane	G	93.7	1.7	96.9	1.6	242	Pvraclofos	A	90.7	2.3	94.5	1.3
176	Isoxathion	A	79.8	0.1	90.6	2.0	243	Pvrazophos	G	89.0	1.4	91.6	1.5
177	Kresoxim-methyl	G	91.8	4.5	93.6	1.9	244	Pvributicarb	B	84.6	4.9	93.3	1.4
178	Lenacil	G	20.6	0.2	20.6	0.4	245	Pvridaben	G	87.5	2.2	92.4	1.8
179	Malathion	A	89.3	3.5	94.7	1.8	246	Pyridaphenthion	A	85.8	6.2	94.7	4.7
180	Mecarbam	G	89.9	5.3	95.5	2.1	247	Pyrifenox-(E)	G	84.5	3.9	95.2	1.3
181	Mefenacet	G	90.5	2.2	94.3	2.2	248	Pyrifenox-(Z)	G	89.7	0.9	97.3	1.8
182	Mefenpvr-diethyl	G	91.0	2.9	96.2	1.4	249	Pyrimethanil	G	70.2	1.4	74.2	3.7
183	Mepronil	G	92.3	3.5	95.7	1.0	250	Pyrimidifen	G	11.8	2.8	9.3	0.8
184	Metalaxyl	G	93.6	0.2	96.8	2.1	251	Pyriminobac-methyl(E)	G	92.4	2.8	97.5	1.3
185	Methamidophos	A	-	-	-	-	252	Pyriminobac-methyl(Z)	G	92.4	2.4	98.1	1.8
186	Methidathion	A	88.9	1.5	96.0	1.6	253	Pyriproxyfen	G	91.5	2.3	94.4	1.7
187	Methiocarb	B	107.2	4.2	110.7	2.4	254	Pyroquilon	G	77.4	0.8	81.8	3.2
188	Methoprene-1	G	-	-	99.6	5.3	255	Quinalphos	A	94.5	1.9	97.7	1.7
189	Methoxychlor	G	89.1	2.2	96.0	1.9	256	Quinoclamine	G	15.8	1.6	11.4	0.5
190	Metolachlor	G	89.7	2.8	93.3	1.4	257	Quinoxifen	G	73.4	2.2	79.1	2.2
191	Metominostrobin-(E)	G	86.9	2.5	96.1	1.3	258	Quintozene	G	54.2	4.8	52.9	3.3
192	Metominostrobin-(Z)	G	89.2	1.0	95.3	1.3	259	Resmethrin-1	G	0.0	0.0	67.2	0.5
193	Mevinphos	G	87.1	4.0	88.0	3.0	260	Resmethrin-2	G	71.3	7.0	83.5	6.1
194	Monocrotophos	G	26.8	1.1	10.1	0.5	261	Silafluofen	F	90.0	2.2	90.9	1.7
195	Myclobutanil	D	85.2	3.4	94.0	1.4	262	Simazine	E	85.7	1.2	86.5	0.3
196	Napropamide	G	87.7	10.9	96.8	1.8	263	Simetryn	E	86.7	4.2	90.3	1.5
197	Nitrothal-isopropyl	G	80.8	3.6	92.5	1.2	264	Spirodiclofen	G	89.7	12.0	93.7	4.9
198	Norflurazon	G	47.0	1.7	47.7	1.4	265	Spiromesifen	G	90.0	1.5	91.7	2.6
199	o,p'-DDT	C	92.2	1.6	96.1	1.7	266	Sulprofos	G	89.5	3.1	91.0	1.0
200	Oxadiazon	G	92.6	2.5	97.2	1.4	267	TCMTB	G	42.1	2.8	22.2	3.0
201	Oxadixyl	G	35.8	9.0	47.9	2.6	268	Tebuconazole	D	78.7	3.2	89.4	1.3
202	Oxyfluorfen	G	87.5	8.8	90.8	1.2	269	Tebufenpyrad	G	92.5	3.9	98.4	1.2
203	p,p'-DDD	C	90.8	1.7	94.6	1.7	270	Tecnazene	G	107.6	3.8	100.3	2.6
204	p,p'-DDE	C	94.0	2.2	96.1	1.6	271	Tefluthrin	F	93.3	2.7	94.8	1.9
205	p,p'-DDT	C	90.0	1.5	94.7	2.0	272	Terbacil	G	43.7	4.0	46.9	0.8
206	Paclbutrazol	D	84.2	12.2	97.5	2.4	273	Terbufos	A	92.2	3.8	94.7	2.0
207	Parathion	A	85.2	3.3	91.4	1.5	274	Terbutryn	E	82.0	0.6	93.3	0.6
208	Parathion-methyl	A	88.5	2.9	92.6	1.8	275	Tetrachlorvinphos	G	91.2	3.3	93.9	2.2
209	Penconazole	D	89.8	2.2	97.8	1.8	276	Tetraconazole	D	87.8	2.1	96.5	1.4
210	Pendimethalin	G	85.0	3.6	93.0	1.6	277	Tetradifon	G	88.9	0.4	94.7	1.6
211	Permethrin-1	F	89.3	1.5	92.6	1.6	278	Thenylchlor	G	89.8	7.2	95.6	1.6
212	Permethrin-2	F	89.2	2.1	91.4	1.8	279	Thifluzamide	G	87.4	1.6	95.2	1.6
213	Perthane	G	92.7	1.5	95.3	1.5	280	Thiobencarb	B	94.3	1.2	95.0	2.0
214	Phenothrin-1	G	93.5	3.6	95.7	0.5	281	Thiometon	A	88.8	2.5	88.5	1.0
215	Phenothrin-2	G	87.2	1.9	93.6	1.2	282	Tolclofos-methyl	A	93.7	2.5	96.8	1.6
216	Phenthoate	A	87.8	2.8	95.6	1.3	283	Tolfenpyrad	G	85.5	0.5	92.5	1.8
217	Phorate	G	95.5	2.7	93.1	1.6	284	Triadimefon	D	83.0	2.2	90.6	1.4
218	Phosalone	A	80.5	5.7	90.6	1.3	285	Triadimenol-1	D	-	-	106.0	3.3
219	Phosmet	G	86.0	3.7	92.3	1.6	286	Triadimenol-2	D	109.3	1.7	80.9	4.4
220	Phosphamidon	G	93.1	3.9	93.5	1.3	287	Triallate	G	94.2	3.0	95.4	1.9
221	Picolinafen	G	-	-	-	-	288	Triazophos	D	95.0	2.9	97.0	0.7
222	Piperonyl butoxide	G	94.7	2.2	96.3	1.2	289	Tricvclazole	D	-	-	-	-
223	Piperophos	G	86.0	2.3	95.2	1.2	290	Trifloxystrobin	G	87.2	3.5	94.0	1.4
224	Pirimicarb	B	93.3	5.7	91.7	2.6	291	Trifluralin	G	87.4	4.5	94.3	2.0
225	Pirimiphos-methyl	A	94.5	1.5	96.8	1.7	292	Vinclozolin	G	91.4	2.1	96.2	2.1
226	Pretilachlor	G	114.8	6.4	85.1	1.3	293	XMC	G	116.4	6.2	95.5	2.0
227	Procymidone	G	91.3	5.5	97.4	2.1	294	Zoxamide	G	85.5	7.6	87.3	3.6

*グループ

A:有機リン系農薬, B:カーバメイト, C:有機塩素系農薬, D:トリアゾール系農薬, E:トリアジン系農薬, F:ピレスロイド, G:その他