

茶中の残留農薬一斉分析法の検討

山田 豊 北野 隆一 中村 昌子 塩崎 秀彰

Studies on Simultaneous Determination of Pesticide Residues in Tea

Yutaka YAMADA, Ryuichi KITANO, Masako NAKAMURA and Hideaki SHIOZAKI

キーワード：茶、一斉分析、残留農薬、GC/MS、LC/MS/MS、カテキン類、カフェイン、Sep-Pack、シリカ
 key words : tea, simultaneous determination, pesticide residues, GC/MS, LC/MS/MS, catechin group, caffeine, Sep-Pak Silica

はじめに

平成18年5月29日に食品に残留する農薬等についてポジティブリスト制度が導入された。これに伴い厚生労働省は、農産物等についての残留農薬一斉分析法等を通知した。

今回、茶葉についての残留農薬のスクリーニング法として、厚生労働省通知¹⁾に準拠したGC/MS及びLC/MS/MSによる残留農薬一斉分析法（以下、「通知法」とする。）の検討を行った。

その結果、通知法による精製操作では、カテキン類やカフェイン等の除去操作を行っていないため、分析時における著しい妨害等がみられるとともに、GC/MSやLC/MS/MS等の測定装置への負荷も大きいと考えられた。

そこでこれらの妨害物質を除去するための検討を行い、若干の知見を得たので、報告する。

実験方法

1. 試料

市販の茶葉を用いた。

2. 標準溶液

市販の標準品を使用して、GC/MS及びLC/MS/MS測定項目のすべてを混合したものを作製した。

3. 試薬

Sep-Pakシリカ Vac(12cc(2g)) (以下シリカカラム) : Waters社製

その他は既報²⁾³⁾のものをを使用した。

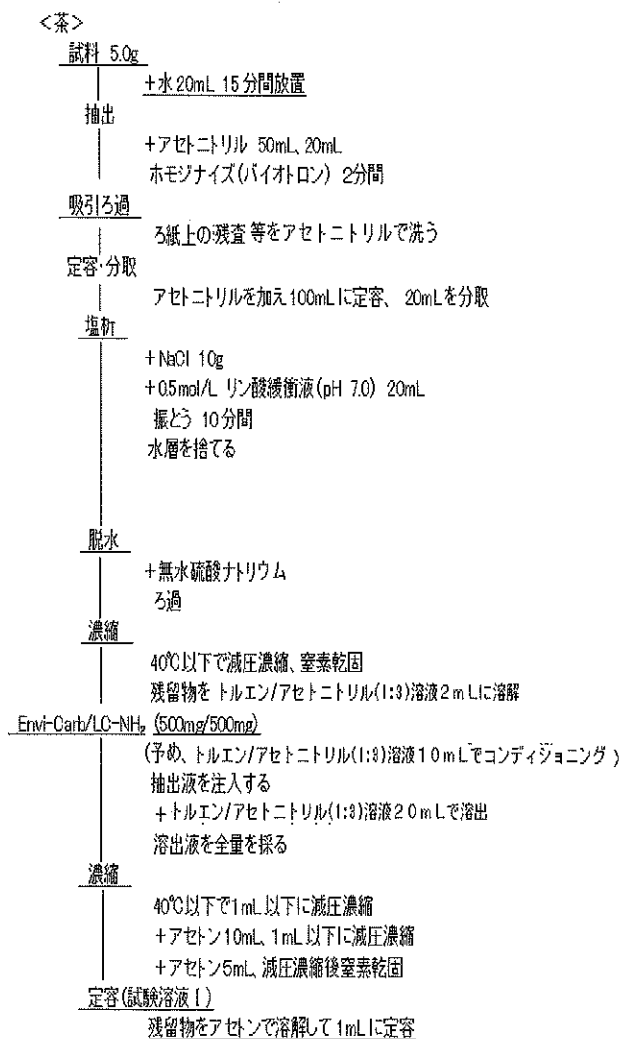


図1 通知法による前処理法

4. 装置及び測定条件

LC/MS/MSは既報²⁾³⁾の、GC/MSは厚生労働省通知¹⁾に準拠した測定条件を用いた。

5. 試験溶液の調製

5.1 通知法による前処理操作

前処理操作のフローチャートを図1に示した。

(平成19年8月1日受理)

本報の一部は、第44回全国衛生化学協議会年会（平成19年11月16日、三重県で発表した。）

茶葉の粉碎試料5gを精秤し、水20mLを加えて、15分間放置した。

これにアセトニトリル50mLを加えて2分間ホモジナイズした後、No.5Cろ紙で吸引ろ過しろ液を採取した。ろ紙上の残渣について同様にアセトニトリル20mLを加え、2分間ホモジナイズした後吸引ろ過し、ろ液を先のろ液と合わせてアセトニトリルで100mLに定容した。この液20mLを採り、分液ロートに移して、塩化ナトリウム10g及び0.5mol/Lリン酸緩衝液20mLを加え、10分間振とうし、静置後有機層を分取した。これに無水硫酸ナトリウムを加えて脱水、ろ過後、ろ液を40℃以下で減圧濃縮し、窒素気流下で溶媒を除去し、残留物をトルエン/アセトニトリル (1:3) 溶液2mLに溶解した。この液を予めトルエン/アセトニトリル (1:3) 溶液10mLでコンディショニングした固相抽出管Envi-Carb/LC-NH₂に負荷し、同溶液20mLで溶出した。

溶出液を40℃以下で1mL以下に減圧濃縮して、アセトン10mLを加えて再び1mL以下に減圧濃縮し、さらにアセトン5mLを加えて減圧濃縮後、窒素気流で乾固させ、残留物をアセトンに溶解させて1mLに定容した。(試験溶液I)

5.2 シリカカラムによる精製法

茶の浸出液を用いて行った既報⁹⁾に準じ、シリカカラムによるカフェイン除去の検討を行った。

操作のフローチャートを図2に示した。

5.1の試験溶液Iの1mLにヘキサン2mLを加えて混合し、予め、アセトン/ヘキサン (1:2) 混合溶液10mLでコンディショニングしたシリカカラムに注入した。これをアセトン/ヘキサン (1:2) 混合溶液17mLで溶出した後、40℃以下で減圧濃縮し、窒素気流下で溶媒を除去した。残留物をアセトンで溶解し2mLに定容した。(試験溶液II)

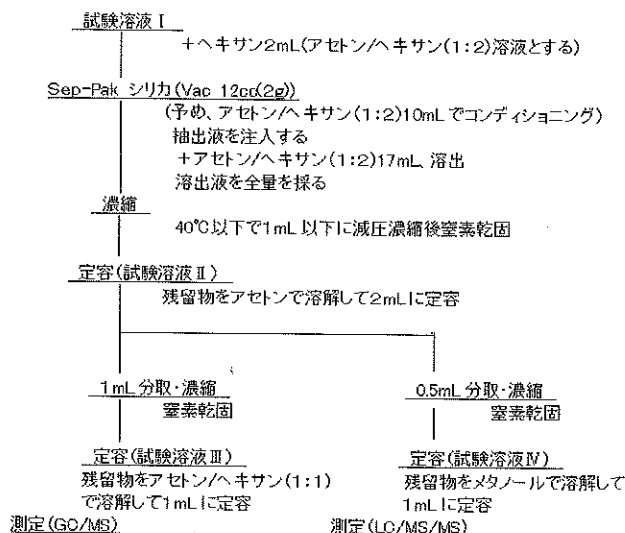


図2 シリカカラム精製法

II)

試験溶液IIから1mLを分取して窒素気流で乾固後、残留物をアセトン/ヘキサン (1:1) 混合溶液で1mLに定容した。(試験溶液III; GC/MS測定用)

また、試験溶液IIから0.5mLを分取して窒素気流で乾固後、残留物をメタノールで溶解して1mLに定容した。(試験溶液IV; LC/MS/MS測定用)

結果及び考察

1. 精製法の検討

分析可能な224農薬成分について以下の検討を行った。

1.1 GC/MS測定農薬成分

(1)通知法のEnvi-Carb/LC-NH₂カラムによる精製

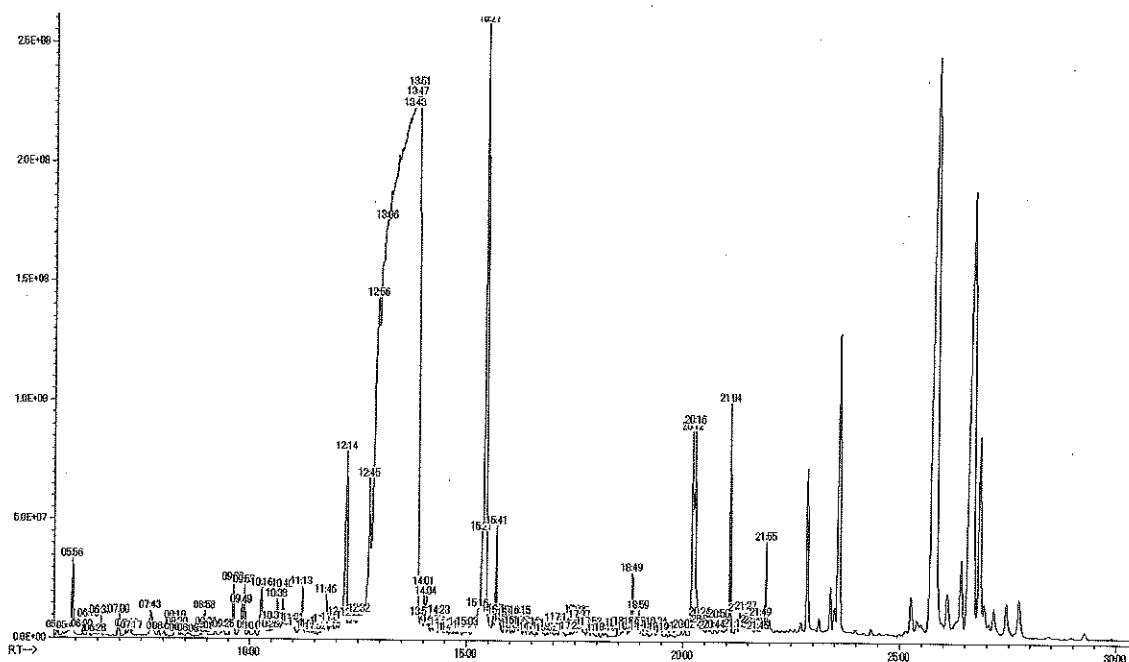


図3 通知法の精製によるGC/MSトータルイオンクロマトグラム

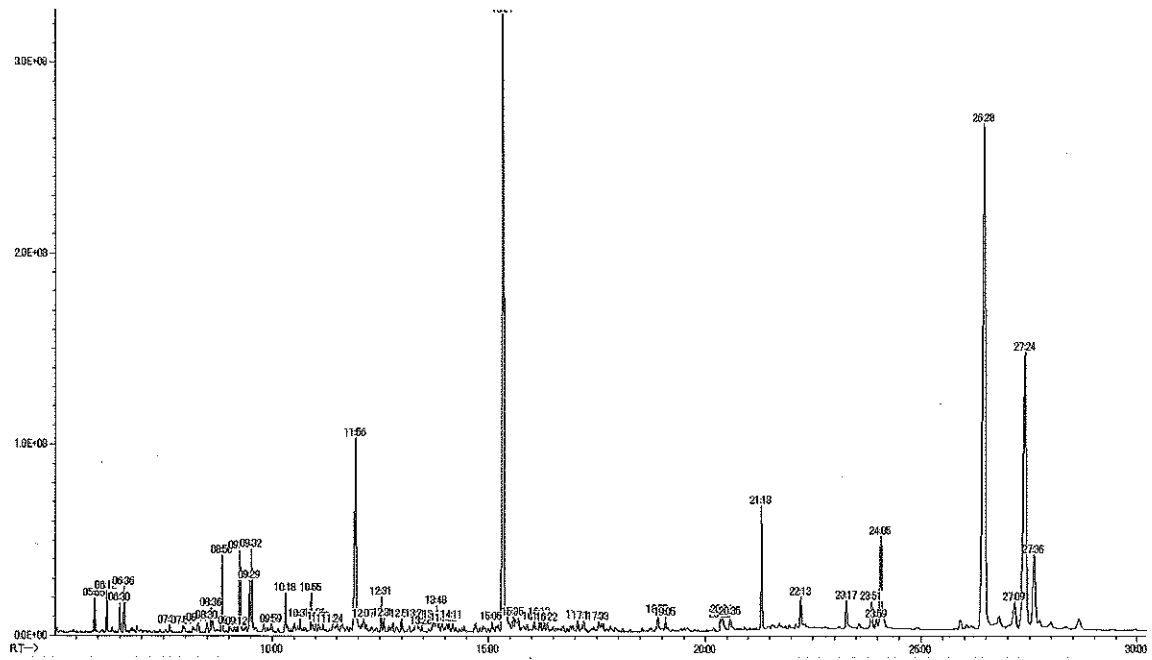


図4 シリカカラム精製を追加したGC/MSトータルイオンクロマトグラム

茶葉をカラム精製前まで処理した溶液に各農薬成分の濃度が0.2 μ g/mLの標準溶液を2mL加えて、Envi-Carb/LC-NH₂カラムによる精製を行った。

Envi-Carb/LC-NH₂カラムにおける妨害物質の溶出は、図3に示したトータルイオンクロマトグラム (TIC) のとおり、通知法で指定されているトルエン/アセトニトリル(1:3)による溶出量(22mL)の範囲内である第1溶出分(0~12mL:E1とする。以下E2~E5(いずれも溶出量10mL))、シリカカラムについてのS1~S5(いずれも溶出量10mL)も同様のE1及びE2(12~22mL)では、保持時間12~14分に大きな妨害ピークがみられ、この範囲内の農薬成分の定量が困難となっているとともに、GC/MSのカラムや検出器等に大きな負荷がかかると考えられた。

(2)シリカカラムによる精製

茶葉を通知法で処理した試験溶液 (I) に各農薬成分の濃度が、0.2 μ g/mLの標準溶液を2mL加えた溶液について図2に示すとおりアセトン/ヘキサン(1:2)溶液を溶出液として用い、シリカカラムによる精製操作を行った。

図4に示したとおり第1溶出分のS1(0~10mL)、第2溶出分のS2(10~20mL)ともE1やE2におけるような妨害ピークはみられなかった。しかし第3溶出分のS3(20~30mL)以降では、同様の妨害ピークがみられた。

1.2 LC/MS/MS測定農薬成分

(1)通知法のEnvi-Carb/LC-NH₂カラムによる精製

通知法ではE1のマススペクトルは、0.2ppm標準溶液でほぼ同様であり、E2でも顕著な妨害ピーク等はみられず、測定自体には大きな影響はないように思われた。

一方、紫外吸収スペクトル (UV; 250nm) の測定では、溶出分E1及びE2でカフェインの強い吸収ピークが認められるとともに、カテキン類についてもガロカテキンガレート等の溶出がみられた。図5にはE2の例を示した。

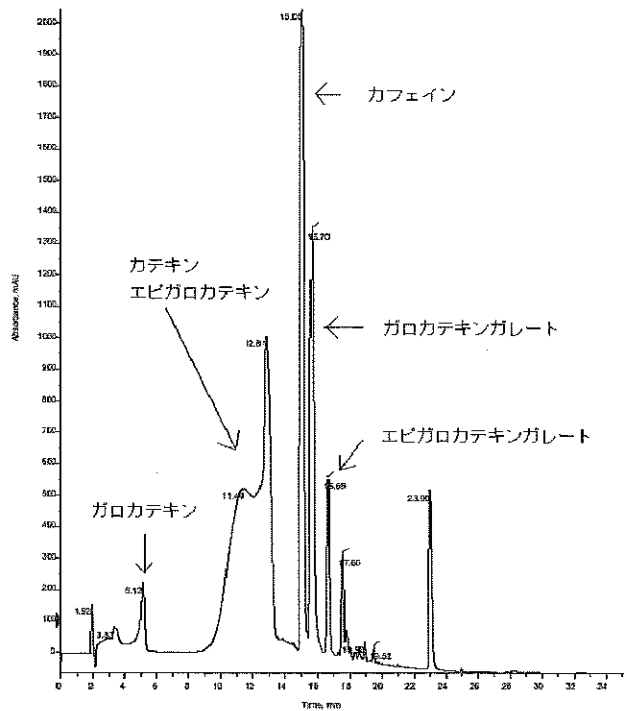


図5 E2 (通知法第2溶出分) のUVスペクトル

そしてE3~E5へと徐々にカテキン類の溶出は減少した。このように通知法では指定された溶出量範囲であるE1、E2でクロロフィル等色素の除去は可能であるが、カテキン類及びカフェインが溶出しており、さらに精製操作が必要であることが分かった。

(2)シリカカラムを用いた精製

次にシリカカラムによるカフェインやカテキン類の除去について検討を行った。

各分画液についてUVの測定を行った結果、S1、S2の

溶出分ではカフェインやカテキン類の溶出はみられなかった。

更にS3の溶出分になるとカフェインのピークがみられるようになったが、カテキン類の溶出はみられなかった。

S4 (30~40mL) の溶出分になるとカテキン類 (ガロカテキンガレーキ) の小さなピークが認められた。このように20mLの溶出量では、カフェインのみならずカテキン類も除去できることが分かった。

2. 溶出量と農薬成分溶出率の関係

表1及び表2に通知法及びシリカカラム精製法における各農薬成分の定量下限値、農薬成分溶出率及び添加回収試験結果を示した。

表1に示したGC/MS測定成分では、通知法、シリカカラム精製法とも検査に使用する第2溶出量までに、GC/MS測定成分である135成分中の約95%に当たる129の農薬成分について、各農薬成分溶出全量の90%以上を占めていた。

一方表2に示したLC/MS/MS測定成分では、89農薬成分について溶出率90%以上の農薬成分割合が、第1溶出分では通知法に比べ約25%程度低い約67%の60農薬成分であったが、第2溶出分まで含めると、通知法と同程度の約90%の高い農薬成分割合を示した。

全体としては、検査に使用する第2溶出分までの溶出液では通知法においては約95%の212農薬成分が、シリカカラム精製法においては約93%の208農薬成分が各農薬成分溶出全量の90%以上であった。

この結果からシリカカラムによる精製は、アセトン/ヘキサン(1:2)で20mL溶出させた溶液を添加回収試験に用いることとした。

3. 添加回収試験

実験方法に従って各農薬濃度1 μ g/mLの溶液1mLを添加して、通知法及びシリカカラム精製法各々について、5回繰り返しによる全過程を通した添加回収試験を行った。

表1に示したとおり、GC/MSでは、シリカカラム精製法についての添加回収試験を行った。

GC/MS測定成分では、良好な回収率と考えられる70~120%の範囲には135測定成分中の約80%に当たる109農薬成分が、また当所におけるSOPの採用範囲である回収率60~140%の範囲に約85%の115農薬成分が該当し、良好な結果であった。

一方、茶葉を処理した測定前の液に0.2ppmとなるように標準液を添加した溶液について測定した2回の平均値 (マトリクス回収率とする。) では、回収率60~140%の範囲に約90%の農薬成分が該当しており、添加回収試験よりも若干高い結果であった。

なお、通知法ではエトリムホス、シンメチリン、ダイ

アジノン、パクロブトラゾール、パラチオン及びピリミホスメチルは妨害ピークにより定量不能であったが、シリカカラム精製法を追加した結果、いずれも定量が可能となり、パクロブトラゾールを除いて70~120%の良好な平均回収率であった。

一方、LC/MS/MSでは、回収率70~120%の範囲に89農薬成分中の約58%に当たる52農薬成分が、回収率60~140%の範囲には約64%に当たる57農薬成分が該当し、GC/MS及びマトリクス回収率に比べると約20%程度低い結果であり、シリカカラム精製時における損失が考えられる。

全体では回収率70~120%の範囲に入る農薬成分が224成分中の約72%に当たる161農薬成分が、回収率60~140%の範囲には約77%に当たる172農薬成分が該当していた。

まとめ

1. 厚生労働省通知一斉分析法に準じた方法により残留農薬成分の測定を行ったところ、GC/MSによる分析では大きな妨害ピークがみられ、測定の困難な農薬成分があった。
2. LC/MS/MSでは、他の農薬成分を妨害するようなピークの存在はみられなかったが、250nmの紫外線吸光度を測定したところ、カフェインや数種のカテキン類の存在が認められ、分析装置への影響が懸念された。そこで、シリカカラムによる精製操作を追加して、検討を行ったところ、カフェインやカテキン類を除去することができた。
3. シリカカラム精製法による溶出量と農薬成分溶出率との関係を見ると、検査に採用する第2溶出分までの溶出量において、GC/MS測定項目では129成分が、LC/MS/MS測定項目では80成分が全溶出量の90%以上であった。
4. 通知法では妨害ピークにより6つの農薬成分が定量不能であったが、シリカカラム精製法を追加した結果、いずれも定量が可能となり、添加回収試験では5農薬成分が70~120%の良好な平均回収率であった。
5. 添加回収試験では、GC/MS測定項目では115農薬成分、LC/MS/MS測定項目では57農薬成分、合計172農薬成分について添加回収試験の平均回収率が当所のSOPでの許容範囲である60~140%の添加回収率であった。

参考文献

- 1) 食安発第0124001号、平成17年1月24日
- 2) 茶谷祐行ほか：本誌，49，15(2004)
- 3) 中村昌子ほか：本誌，49，22(2004)
- 4) 大藤升美ほか：本誌，43，16(1998)

表1 GC/MS測定成分における定量下限値、溶出率及び添加回収試験結果

項目	定量下限 値(ppm) 検体中			溶出率(%)			添加回収試験		
	第1溶出分 0~12mL	第2溶出分 12~22mL	合計	第1溶出分 0~10mL	第2溶出分 10~20mL	合計	回収率 (%)	変動係数 (%)	回収率 (%)
BPPS	0.02	100	100	0	97	3	100	42.4	43.1
GNP	0.04	100	100	0	98	2	100	95.2	10.3
EPN	0.02	100	100	0	97	3	100	95.0	8.9
EPTC	0.02	100	100	0	100	0	100	119.0	10.8
9p-DDT	0.003	100	100	0	100	0	100	92.6	10.6
p,p'-DDE	0.006	100	100	0	91	9	100	92.4	6.6
p,p'-DDD	0.002	100	100	0	99	1	100	7.4	92.5
p,p'-DDT	0.001	100	100	0	99	1	100	76.8	11.5
PCNB	0.02	100	100	0	100	0	100	24.8	31.7
α-HCH	0.007	100	100	0	99	1	100	103.6	11.1
β-HCH	0.009	100	100	0	98	2	100	102.6	10.1
γ-HCH	0.007	100	100	0	98	2	100	96.2	6.1
δ-HCH	0.01	100	100	0	99	1	100	101.2	13.2
γ-PDHP	0.01	99	100	0	99	1	100	101.2	7.2
γ-PDHP-1	0.009	100	100	0	96	4	99	95.2	5.3
γ-PDHP-2	0.02	100	100	0	95	5	100	97.4	5.9
γ-PDHP-3	0.007	100	100	0	88	2	100	86.2	2.8
γ-PDHP-4	0.007	100	100	0	78	7	86	91.6	8.8
γ-PDHP-5	0.001	100	100	0	91	9	100	88.2	5.5
γ-PDHP-6	0.007	100	100	0	95	5	100	7.0	233.6
γ-PDHP-7	0.002	100	100	0	98	2	100	91.8	3.8
γ-PDHP-8	0.003	100	100	0	98	2	100	86.0	5.9
γ-PDHP-9	0.06	100	100	0	100	0	100	72.8	12.5
γ-PDHP-10	0.005	100	100	0	99	1	100	123.2	5.3
γ-PDHP-11	0.002	100	100	0	93	6	99	140.8	13.2
γ-PDHP-12	0.05	100	100	0	92	2	94	92.4	18.2
γ-PDHP-13	0.05	100	100	0	92	2	100	85.8	11.6
γ-PDHP-14	0.03	100	100	0	98	2	100	99.2	27.9
γ-PDHP-15	0.03	100	100	0	95	3	98	99.2	5.5
γ-PDHP-16	0.06	100	100	0	100	0	100	26.2	137.0
γ-PDHP-17	0.007	100	100	0	92	7	99	114.8	8.4
γ-PDHP-18	0.009	100	100	0	98	2	100	91.4	7.2
γ-PDHP-19	0.008	100	100	0	99	1	100	99.0	11.1
γ-PDHP-20	0.007	100	100	0	100	0	100	81.4	15.8
γ-PDHP-21	0.005	100	100	0	95	3	99	93.8	7.1
γ-PDHP-22	0.002	100	100	0	96	2	100	92.2	4.3
γ-PDHP-23	0.004	100	100	0	96	4	100	100.6	7.2
γ-PDHP-24	0.006	100	100	0	91	9	100	92.0	5.9
γ-PDHP-25	0.009	100	100	0	96	4	100	91.8	1.4
γ-PDHP-26	0.009	100	100	0	96	4	100	99.0	4.3
γ-PDHP-27	0.007	100	100	0	97	3	100	88.8	3.1
γ-PDHP-28	0.004	100	100	0	92	8	100	117.2	8.0
γ-PDHP-29	0.008	100	100	0	90	10	100	89.0	5.1
γ-PDHP-30	0.007	100	100	0	97	3	100	15.2	93.3
γ-PDHP-31	0.01	100	100	0	81	16	97	57.6	74.6
γ-PDHP-32	0.007	100	100	0	100	0	100	105.0	10.5
γ-PDHP-33	0.005	100	100	0	98	4	100	111.6	8.2
γ-PDHP-34	0.003	100	100	0	94	6	100	106.6	5.3
γ-PDHP-35	0.008	100	100	0	89	11	100	105.2	4.3
γ-PDHP-36	0.003	100	100	0	90	10	100	111.4	4.6
γ-PDHP-37	0.003	100	100	0	86	13	98	83.0	2.4
γ-PDHP-38	0.003	100	100	0	94	6	100	95.8	4.7
γ-PDHP-39	0.004	100	100	0	84	16	100	86.6	7.0
γ-PDHP-40	0.01	100	100	0	98	2	100	69.6	6.8
γ-PDHP-41	0.02	100	100	0	100	0	100	86.0	6.4
γ-PDHP-42	0.07	100	100	0	100	0	100	72.6	13.8
γ-PDHP-43	0.07	100	100	0	99	1	100	9.0	83.0
γ-PDHP-44	0.002	100	100	0	99	1	100	98.8	4.8
γ-PDHP-45	0.02	100	100	0	89	10	100	89.8	11.8
γ-PDHP-46	0.006	100	100	0	81	7	88	75.6	5.7
γ-PDHP-47	0.01	100	100	0	96	4	100	102.6	10.4
γ-PDHP-48	0.03	100	100	0	91	6	95	75.4	11.3
γ-PDHP-49	0.005	100	100	0	92	6	98	67.0	6.4
γ-PDHP-50	0.003	100	100	0	99	1	100	102.2	6.4
γ-PDHP-51	0.05	99	100	0	98	2	100	118.0	13.4

表2 LC/MS/MS測定成分における定量下限値、溶出率及び添加回収試験結果

項目	定量下限値(ppm)検体中	通知法(ENVI-Carb/LC-NH2)精製溶出率(%)			シリカラム精製溶出率(%)			添加回収試験					
		第1溶出分 0~12mL	第2溶出分 12~22mL	合計	第1溶出分 0~10mL	第2溶出分 10~20mL	合計	通知法(ENVI-Carb/LC-NH2)精製 (n=5)		シリカラム精製 (n=5)			
								回収率(%)	変動係数(%)	マトリクス回収率(%, n=2)	回収率(%)	変動係数(%)	マトリクス回収率(%, n=2)
アセトフェン	0.009	99	1	100	100	0	100	76.9	10.9	92.9	101.0	19.6	116.8
アセフェン	0.005	100	0	100	6	94	100	83.5	5.6	97.3	71.8	17.2	80.4
アセメチル	0.006	5	2	7	0	0	0	16.2	10.9	98.2	0.0	—	68.9
アセメチル	0.002	100	0	100	98	2	100	94.1	1.8	104.6	78.1	9.8	65.6
アセメチル	0.005	100	0	100	0	0	0	44.1	6.8	96.9	0.0	—	82.6
アセメチル	0.001	100	0	100	41	59	100	84.6	6.0	94.4	81.4	14.2	83.0
アセメチル	0.001	100	0	100	100	0	100	80.6	6.2	94.4	77.0	18.3	77.0
アセメチル	0.01	100	0	100	0	69	69	70.8	19.0	95.0	28.8	17.3	69.6
アセメチル	0.003	100	0	100	100	0	100	78.2	7.0	78.8	76.9	13.4	77.0
アセメチル	0.004	100	0	100	96	4	100	84.9	6.6	105.8	60.2	33.3	67.1
アセメチル	0.03	100	0	100	0	90	90	80.5	14.4	90.1	43.6	12.9	77.7
アセメチル	0.001	100	0	100	99	1	100	86.8	10.5	82.2	119.0	24.1	131.1
アセメチル	0.06	49	23	72	2	90	93	56.2	13.5	86.1	19.3	38.5	90.7
アセメチル	0.06	100	0	100	100	0	100	95.0	8.3	108.9	58.6	18.3	60.5
アセメチル	0.001	100	0	100	100	0	100	83.5	5.2	96.6	82.7	13.6	85.6
アセメチル	0.002	100	0	100	63	38	100	3.8	5.2	104.1	8.1	3.5	60.3
アセメチル	0.005	93	7	100	0	0	0	52.4	17.9	100.4	0.0	—	76.3
アセメチル	0.01	100	0	100	0	19	19	92.0	8.5	110.5	21.2	163.0	81.1
アセメチル	0.002	100	0	100	99	0	99	83.1	8.2	85.5	76.0	17.7	80.0
アセメチル	0.001	100	0	100	99	1	100	78.9	8.7	93.5	78.8	14.5	75.5
アセメチル	0.009	99	1	100	100	0	100	44.1	12.2	81.3	38.0	19.3	74.1
アセメチル	0.06	100	0	100	100	0	100	39.3	11.6	90.1	33.1	57.4	40.0
アセメチル	0.007	100	0	100	100	0	100	75.9	3.5	82.6	80.6	14.0	84.3
アセメチル	0.001	100	0	100	3	97	100	84.9	5.0	94.1	75.8	11.7	78.0
アセメチル	0.003	28	41	69	0	0	0	47.3	12.1	81.5	0.0	—	62.3
アセメチル	0.05	100	0	100	0	54	54	79.5	10.0	97.5	12.1	22.3	80.6
アセメチル	0.004	100	0	100	98	2	100	84.5	5.7	93.1	75.6	12.6	79.1
アセメチル	0.03	100	0	100	100	0	100	86.4	8.8	95.0	80.4	12.7	78.2
アセメチル	0.004	100	0	100	97	3	100	92.9	3.9	96.0	83.4	13.8	86.0
アセメチル	0.001	100	0	100	100	0	100	79.1	5.4	82.3	78.5	14.7	76.5
アセメチル	0.003	100	0	100	100	0	100	87.4	8.7	92.8	85.0	13.9	86.0
アセメチル	0.002	92	2	94	97	3	100	33.5	16.9	87.1	25.4	23.6	68.1
アセメチル	0.002	99	1	100	98	2	100	78.7	3.8	86.6	76.6	13.4	80.4
アセメチル	0.009	100	0	100	66	34	100	85.6	2.4	101.3	17.5	16.4	77.7
アセメチル	0.002	100	0	100	100	0	100	76.0	14.1	91.2	95.4	16.0	100.9
アセメチル	0.001	100	0	100	100	0	100	56.5	8.9	82.7	50.5	15.2	72.3
アセメチル	0.001	100	0	100	99	1	100	81.4	6.6	87.0	80.7	15.5	83.1
アセメチル	0.003	100	0	100	100	0	100	79.9	4.6	85.3	74.6	12.7	82.9
アセメチル	0.06	100	0	100	8	92	100	89.0	12.1	129.7	86.3	9.7	81.2
アセメチル	0.1	100	0	100	100	0	100	119.2	10.0	114.7	101.5	13.7	89.4
アセメチル	0.001	100	0	100	43	69	112	86.6	3.9	97.9	82.0	15.0	46.3
アセメチル	0.0004	100	0	100	99	1	100	78.3	8.5	89.2	83.2	14.0	84.8
アセメチル	0.04	100	0	100	99	1	100	82.9	10.3	116.7	75.5	9.5	75.4
アセメチル	0.002	99	1	99	120	15	134	68.3	5.0	78.5	55.9	19.5	71.6
アセメチル	0.004	100	0	100	92	0	92	38.0	28.1	135.0	100.9	26.8	0.0
アセメチル	0.02	94	3	97	98	2	100	19.0	31.6	79.3	22.4	26.4	73.8
アセメチル	0.008	100	0	100	94	6	100	23.7	78.3	86.9	157.7	7.8	89.6
アセメチル	0.02	100	0	100	100	0	100	81.4	8.0	93.7	76.6	17.9	81.5
アセメチル	0.001	100	0	100	100	0	100	81.5	7.4	89.9	77.8	14.3	76.6
アセメチル	0.003	99	1	100	99	1	100	79.6	6.4	93.4	70.5	9.9	76.3
アセメチル	0.002	100	0	100	63	37	100	83.0	6.9	95.4	77.7	13.0	81.3
アセメチル	0.003	98	2	100	100	0	100	78.8	7.6	91.7	83.9	14.1	77.6
アセメチル	0.02	76	23	99	0	2	2	86.5	7.2	130.8	0.0	—	78.0
アセメチル	0.001	100	0	100	0	69	69	79.0	4.7	90.1	19.5	10.2	80.6
アセメチル	0.001	86	14	100	7	90	97	75.6	4.9	91.4	46.1	13.5	75.9
アセメチル	0.001	87	13	100	11	89	100	71.5	9.9	93.8	47.8	14.0	72.4
アセメチル	0.005	100	0	100	100	0	100	80.6	7.7	99.6	77.7	19.0	86.8
アセメチル	0.003	100	0	100	100	0	100	79.8	10.4	91.0	82.6	15.3	82.9
アセメチル	0.003	100	0	100	100	0	100	78.2	6.0	89.4	78.5	11.8	74.7
アセメチル	0.03	100	0	100	100	0	100	71.4	22.2	87.3	64.2	13.3	76.2
アセメチル	0.006	100	0	100	37	63	100	61.8	11.1	89.1	56.5	18.1	85.9
アセメチル	0.01	100	0	100	100	0	100	87.9	6.1	98.9	49.7	16.7	77.9
アセメチル	0.003	100	0	100	100	0	100	9.0	31.8	31.3	41.6	37.8	403.0
アセメチル	0.001	100	0	100	99	1	100	79.5	5.7	92.3	77.8	15.3	79.3
アセメチル	0.005	100	0	100	100	0	100	76.5	6.4	84.9	76.5	14.0	70.6
アセメチル	0.0004	96	4	100	81	18	100	29.7	75.6	86.9	8.2	158.2	63.6
アセメチル	0.003	100	0	100	100	0	100	72.2	6.2	89.6	71.2	13.8	72.9
アセメチル	0.001	87	13	100	69	26	95	79.0	10.3	89.8	52.9	10.2	82.4
アセメチル	0.001	100	0	100	99	1	100	79.0	4.4	86.2	81.6	12.8	80.9
アセメチル	0.006	100	0	100	100	0	100	68.8	14.9	86.9	37.8	40.3	12.2
アセメチル	0.001	100	0	100	100	0	100	70.5	22.0	85.5	50.2	53.8	80.0
アセメチル	0.004	100	0	100	63	37	100	85.0	4.7	89.1	79.0	12.5	77.0
アセメチル	0.002	100	0	100	100	0	100	78.9	4.7	86.4	77.7	15.4	76.3
アセメチル	0.0004	99	1	100	11	88	99	96.0	1.9	105.2	83.2	11.0	87.1
アセメチル	0.01	100	0	100	99	1	100	72.8	12.2	73.1	69.6	22.5	66.8
アセメチル	0.008	100	0	100	2	98	99	64.9	7.2	96.1	45.5	20.6	83.0
アセメチル	0.001	100	0	100	99	1	100	106.3	2.8	111.2	83.6	14.0	83.1
アセメチル	0.001	100	0	100	100	0	100	68.5	4.7	76.1	73.5	13.2	74.1
アセメチル	0.06	100	0	100	87	13	100	95.8	8.3	106.9	91.7	8.0	80.0
アセメチル	0.001	100	0	100	100	0	100	80.3	5.6	83.5	69.9	11.9	75.8
アセメチル	0.002	100	0	100	99	1	100	86.3	10.1	91.7	79.1	16.7	78.6
アセメチル	0.001	100	0	100	98	2	100	78.0	4.7	86.7	74.4	15.8	73.9
アセメチル	0.01	100	0	100	100	0	100	78.8	8.4	90.4	60.0	18.5	70.2
アセメチル	0.2	100	0	100	9	91	100	85.8	7.9	105.9	77.0	9.3	81.5
アセメチル	0.02	100	0	100	99	1	100	92.9	3.9	96.0	83.6	13.9	86.3
アセメチル	0.004	100	0	100	100	0	100	79.7	9.8	92.5	80.7	14.3	80.3
アセメチル	0.04	98	2	100	100	0	100	74.0	10.3	79.2	74.9	16.7	82.7
アセメチル	0.007	100	0	100	100	0	100	72.4	6.1	83.8	49.3	22.6	38.4
アセメチル	0.002	100	0	100	99	1	100	108.2	4.6	114.4	98.0	11.4	80.9