

ザー：ポリトロン（Kinematica 製）。遠心分離機：KUBOTA 7930（株式会社久保田製作所製）。ゲル浸透クロマトグラフ（以降、GPC と略）精製装置（島津製作所製、SCL-10APvp コントローラー、SIL-10AP オートサンプラー、LC-6AD ポンプ、CTO-10Avp カラムオーブン、SPD-10AVvp UV-VIS 検出器、FRC-10A フラクションコレクター、Class VP ワークステーション）。6890 GC-MSD システム（Agilent Technologies 製、6890 ガスクロマトグラフ、7683 オートインジェクター、5973 inert 四重極型質量分析計、ChemStation ワークステーション）。PTV-GC-MSD システム（Agilent Technologies 製、6890N ガスクロマトグラフ、5973 inert 四重極型質量分析計、ChemStation ワークステーション及び ATAS GL 製、Focus オートインジェクター、Optic 3 試料導入装置）。

7. 標準溶液の調製

表 1 に示した各標準品 50 mg 相当量を、それぞれ別々の 50 mL 容のメスフラスコに量り取り、アセトンに溶解して定容とし、1000 mg/L の各標準原液を調製した（溶液として入手した標準品を除く、別表 1 参照）。これらの標準原液の一定量を 50 mL 容のメスフラスコに量り取り、アセトンで希釈して各分析対象成分 20 mg/L 濃度の混合標準溶液を調製した。

8. 分析操作

分析操作は、本年度の検討結果に基づくマトリックス添加標準溶液及び PTV 注入法を適用した以外は、「GC/MS による農薬の一斉試験法（畜水産物）」に従った。分析

操作全体の概要を付図 1 に、分析対象試料及び分析工程別の概要を付図 2～6 に示す。分析操作の詳細を以降に記す。

8.1. 添加回収用試料の調製

第 7 項で調製した混合標準溶液をアセトンで希釈して、0.2 mg/L 濃度の添加用混合溶液を調製した。均質化した試料 20.0 g（脂肪の場合は 5.0 g）をガラス製遠沈管に量り取った。添加用混合標準溶液 1.0 mL（脂肪の場合は 0.25 mL）を添加して 30 分間放置し、添加濃度 0.01 mg/kg の添加回収用試料とした。

8.2. 抽出

8.2.1. 筋肉、脂肪、肝臓、腎臓、うなぎ、さけ及びえび

試料 20.0 g（脂肪は 5.0 g）に水 20 mL を加え、ホモジナイズした後、アセトン及び *n*-ヘキサン（1:2, v/v）混液 100 mL を加え、さらにホモジナイズした後、1000×*g*（2500 rpm）で 5 分間遠心分離し、有機層を分取した。残留物に *n*-ヘキサン 50 mL を加え、ホモジナイズした後、1000×*g* で 5 分間遠心分離した。得られた有機層を合わせ、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した。ろ液を 40℃以下で濃縮し、溶媒を除去した後、残留物の重量を測定し、抽出脂肪重量を求めた。

筋肉、肝臓、腎臓、さけ及びえびの場合は、残留物をアセトン及びシクロヘキサン（1:4, v/v）混液 20 mL に溶解した。脂肪の場合は残留物を同混液 50 mL に、うなぎの場合は残留物を同混液 60 mL に、それぞれ溶解した。

8.2.2. 乳、卵及びはちみつ

試料 20.0 g を量り採り、はちみつの場合

は水 20 mL を加え溶解した。アセトニトリル 100 mL を加えて、ホモジナイズした後、 $1000 \times g$ で 5 分間遠心分離し、有機層を分取した。残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、 $1000 \times g$ で 5 分間遠心分離した。得られた有機層を合わせ、塩化ナトリウム 10 g を加えて振とうした。必要に応じて静置した後、分離した水層を捨てた。アセトニトリル層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムをろ別した後、ろ液を 40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。乳及び卵の場合は残留物をアセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液 20 mL に、はちみつの場合はアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 10 mL に、それぞれ溶解した。

8.3. 精製

8.3.1. 筋肉、さけ、えび、乳及び卵

8.3.1.1. GPC 精製

第 8.2 項で得た抽出液を $1400 \times g$ (3000 rpm) で 5 分間遠心分離し、上澄液 5 mL (試料 5 g 相当) を GPC 精製装置に注入し、アセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液で溶出した。GPC 溶出液の 58.5 ~ 165 mL の画分を分取し、 40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物にアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 2 mL を加えて溶解した。

8.3.1.2. PSA ミニカラム精製

PSA ミニカラムにアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 10 mL を注入し、流出液を捨てた。このミニカラムに第 8.3.1.1 項で得た精製液を流下し、さらに、アセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 18 mL を流下して、全溶出液を採り、 40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物をアセト

ン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 (PTV 注入法の場合はアセトン) 1 mL に溶解して試験溶液とした。

8.3.2. 脂肪及びうなぎ

8.3.2.1. GPC 精製

第 8.2 項で得た抽出液を $1400 \times g$ (3000 rpm) で 5 分間遠心分離した。脂肪抽出液は上澄液 20 mL (試料 2 g 相当) を、5 mL ずつ 4 回に分けて、うなぎ抽出液は上澄液 15 mL (試料 5 g 相当) を、5 mL ずつ 3 回に分けて、それぞれ GPC 精製装置に注入し、アセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液で溶出した。GPC 溶出液の 58.5 ~ 165 mL 画分を分取した。脂肪の場合は 4 回分、うなぎの場合は 3 回分の溶出液をそれぞれ合わせて、 40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物にアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 2 mL を加えて溶解した。

8.3.2.2. PSA ミニカラム精製

PSA ミニカラムにアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 10 mL を注入し、流出液を捨てた。このミニカラムに第 8.3.2.1 項で得た精製液を流下し、さらに、アセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 18 mL を流下して、全溶出液を採り、 40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物を、うなぎの場合はアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 (PTV 注入法の場合はアセトン) 1 mL に、脂肪の場合は同混液 0.5 mL に溶解して試験溶液とした。

8.3.3. 肝臓及び腎臓

8.3.3.1. GPC 精製

第 8.2 項で得た抽出液を $1400 \times g$ で 5 分間遠心分離し、その上澄液 5 mL を GPC 精製装置に注入し、アセトン及びシクロヘ

キサン (1:4, v/v) 混液で溶出した。GPC 溶出液の 58.5~65 mL の画分 (画分 I) 及び 65~165 mL の画分 (画分 II) を別々に分取した。

8.3.3.2. PSA ミニカラム精製

PSA ミニカラムにアセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液 10 mL を流下し、流出液を捨てた。このカラムに画分 I を注入し、さらに、アセトン及びシクロヘキサン (1:4, v/v) 混液 5 mL を流下して、全溶出液を採り、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物を *n*-ヘキサン 1 mL に溶解した。

8.3.3.3. シリカゲルミニカラム精製

予め、*n*-ヘキサン 10 mL で予洗いしたシリカゲルミニカラムに第 8.3.3.2 項で得た精製液を流下し、さらに、*n*-ヘキサン 10 mL を流下し、それらの流出液を捨てた。次いで、カラムにジエチルエーテル及び *n*-ヘキサン (1:19, v/v) 混液 15 mL を流下し、その溶出液を第 8.3.3.1 項で得た画分 II に合わせ、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物をアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 (PTV 注入法の場合はアセトン) 1 mL に溶解し、試験溶液とした。

8.3.4. はちみつ

PSA ミニカラムにアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 10 mL を注入し、流出液を捨てた。このミニカラムに第 8.2.2 項で得た精製液 2.5 mL (試料 5 g 相当) を流下し、さらに、アセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 20 mL を流下して、全溶出液を採り、40°C 以下で濃縮し、溶媒を除去した。残留物をアセトン及び *n*-ヘキサン (1:1, v/v) 混液 (PTV 注入法の場合はアセトン) 1 mL に溶解して試験溶液とし

た。

8.4. GPC 精製装置の操作条件

ガードカラム： CLNpak EV-G (20 mm i.d.×100 mm, 昭和電工製)。カラム： CLNpak EV-2000 (20 mm i.d.×300 mm, 昭和電工製)。移動相： アセトン/シクロヘキサン (1:4, v/v)。流速： 5 mL/min。カラム温度： 40°C。注入量： 5 mL。分取範囲： 肝臓及び腎臓以外 58.5~165 mL (計 106.5 mL), 肝臓及び腎臓；画分 I 58.5~65 mL (計 6.5 mL), 画分 II 65~165 mL (計 100 mL)

8.5. GC/MS の操作条件

8.5.1. スプリットレス注入/ガスクロマトグラフ

プレカラム： 不活性化処理フェーズドシリカカラム, 30-cm×0.53-mm i.d. (GLサイエンス製)。カラム： HP-5ms (Agilent Technologies 製), 内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 µm。カラム昇温条件： 50°C (1 min) - 25°C/min - 125°C (0 min) - 10°C/min - 300°C (6.5 min)。注入方式： パルスド・スプリットレス (パルス時間 0.5 min, スプリットレス時間 1 min)。注入量： 2 µL。注入口温度： 250°C。キャリアー： 高純度ヘリウム, 1 mL/min 定流量。

8.5.2. PTV 注入/ガスクロマトグラフ

本研究において使用した PTV-GC/MS 測定装置の主要なパラメータである注入口温度, GC オープン温度, スプリット (排気) 流量及びキャリアガス流量のプログラム条件を図 9 に示す。

プレカラム： 不活性化処理フェーズドシリカカラム, 30-cm×0.53-mm i.d. (GLサイエンス製)。カラム： HP-5ms (Agilent Technologies 製), 内径 0.25 mm, 長さ 30 m,

膜厚 0.25 μm 。カラム昇温条件：70 $^{\circ}\text{C}$ (1.5 min) – 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – 300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)。注入方式：アトカラム注入法(溶媒排気時間 1.5 min)。注入量(別表 3 参照)：2 μL (1 μL + 1 μL)。注入口温度：66 $^{\circ}\text{C}$ (1.5 min) – 5 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ – 250 $^{\circ}\text{C}$ 。キャリアー：高純度ヘリウム, 1 mL/min 定流量。

8.5.3. 質量分析計

イオン化方式：電子衝撃法 (EI)。加速電圧：70 eV。インターフェース温度：300 $^{\circ}\text{C}$ 。イオン源温度：230 $^{\circ}\text{C}$ 。SCAN 測定時の走査範囲：50~550 amu。定量測定モード：選択イオン検出法 (SIM, 各農薬成分の定量及び参照用のモニタリングイオンは表 1 を参照)

8.6. 検量線の作成

各混合標準溶液を、アセトン及び n -ヘキサン (1:1, v/v) 混液 (PTV 注入法の場合にはアセトン) で希釈して各分析成分濃度が 0.03, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5 及び 1 mg/L の検量線用の混合標準溶液を調製した。その混合標準溶液を第 8.5 項の操作条件の GC/MS に注入し、各分析対象成分の定量イオンの SIM クロマトグラムを解析してピーク面積値を求めた。なお、マトリックス添加標準溶液は、オートインジェクターによりブランク試験溶液及び前述の溶媒調整標準溶液を順次各 1 μL ずつを連続して注入して GC 注入口内で混合して調製した (別表 3 参照)。各分析対象成分の重量を横軸に、同ピーク面積値を縦軸にとり、絶対検量線法により各検量線を作成した。また、検量線は全濃度域 (0.03~1 ng) と低濃度域 (0.03~0.125 ng) の 2 パターンで作成した。

8.7. 回収率の算出

試料溶液を、第 8.5 項の操作条件の GC/MS に注入して、ピーク面積を測定し、各農薬成分の添加濃度に対する回収率を算出した。なお、ブランク試料において妨害ピークが確認された場合には、その値を差し引いて回収率を算出した。

9. GC/MS 測定

9.1. マススペクトルの確認

分析対象成分として本年度追加した 2 種農薬成分 (クロゾリネート及びクロルエトキシホス) の個別標準溶液 (10 mg/L) を調製し、第 8.5 項の操作条件の GC/MS に注入して、SCAN 測定による各分析対象成分のマススペクトルを得た。そして、GC/MS 測定装置付属プログラムによるライブラリ検索を行なった。また、炭化水素標準溶液の測定を行ない、農薬ピークの直前に溶出する n -アルカンの炭素数 (Z)、農薬ピークの保持時間 (T_X)、農薬ピークの直前に溶出する n -アルカンの保持時間 (T_Z)、農薬ピークの直後に溶出する n -アルカンの保持時間 (T_{Z+1}) から、次式により各分析対象成分の保持指標を求めた。

$$\text{保持指標} = 100 \times Z + 100 \times (T_X - T_Z) / (T_{Z+1} - T_Z)$$

9.2. 定量測定時の注入順序

各試験溶液は、ブランク試料 (BL)、検量線用マトリックス添加標準溶液 (STD) 及び添加回収試料 (R) を、次の順序で注入した。また、同時にマトリックス効果検証用の溶媒調製標準溶液 (溶媒調製-STD) 及びマトリックス添加標準溶液 (マトリックス-STD) も測定した。

注入順序： BL-1 → BL-2 → BL-3 → BL-4 → STD-0.03 → R-1 → STD-0.0625 → R-2 → STD-0.125 → R-3 → STD-0.25 → R-4 → STD-0.5 → R-5 → STD-1 → マトリックス・STD・a → 溶媒調製・STD-0.25・a → マトリックス・STD・溶媒調製・STD-0.25・b → STD-0.25・b

9.2.1. ブランク試料

各ブランク試料は、BL-1 及び BL-2 を GC・MS 装置を安定させるための起爆注入用、BL-3 は SCAN 測定によるバックグラウンド解析用、そして BL-4 を定量限界評価用とした。

9.2.2. マトリックス効果の算出

0.25 mg/L 濃度のマトリックス添加標準溶液の 2 回測定（マトリックス・STD・a, b）の平均値と、同濃度の溶媒調製標準溶液の 2 回測定（STD-0.25・a, b）との比を求めた。なお、マトリックス添加標準溶液は、オートインジェクターによりブランク試験溶液及び 0.25 mg/L 濃度の検量線用標準溶液を順次各 1 µL ずつを連続して注入して GC 注入口内で混合して調製した（別表 3 参照）。

C. 研究結果

1. 追加分析対象成分

分析対象成分に新たに追加したクロゾリネート及びクロロエトキシホスのマススペクトル及び検量線の一例を図 1 に示す。

2. GC/MS 測定

各農薬成分のグループ分け、保持時間、保持指標、モニターイオン、最小検出量の GC・MS 測定情報は表 1 にまとめた。最小検出量評価用を含む各農薬成分ごとの標準

溶液及び添加回収試料の SIM クロマトグラムを図 2 に示す。なお、SIM 測定は、保持時間順に 2 つのグループに分けて定量した（図 5）。

3. マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入法の検討

① 通知一斉試験法に従った標準操作を適用した場合（溶媒調製標準溶液で検量線を作成し、スプリット注入法を適用した平成 18 年度の結果）、② マトリックス添加標準溶液により検量線を作成した場合、③ PTV 注入による GC/MS 測定を適用した場合、④ 両改善法を併用した場合の 4 条件での筋肉及び乳試料における添加回収率の算出結果を表 2 及び表 3 にそれぞれ示す。

筋肉試料において、マトリックス添加標準溶液のみを適用した場合に平均回収率（n=3）が評価基準（70～120%）の許容範囲内であった分析対象数は 78 成分であった。また、PTV 注入法のみを適用した場合に平均回収率が評価基準の許容範囲内であった分析対象数は 41 成分であった。また、マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入法を併用した場合に平均回収率が評価基準の許容範囲内であった分析対象数は 76 成分であった。これらの結果は、いずれも標準操作条件で適用可能と評価された分析対象成分数 13 よりも多く、明らかな改善効果が確認された。

筋肉試料では、マトリックス添加標準溶液により検量線を作成することで、十分な改善効果が認められた。具体的には、アニロホス及びヤゾキサミドの筋肉試料での平均回収率は、マトリックス添加標準溶液により検量線を作成した場合には 108%及び

103%と良好であったが、PTV 注入法のみを適用した場合には 161%及び 240%と高めの回収率であった。

乳試料においてマトリックス添加標準溶液の適用した場合に平均回収率 (n=3) が評価基準 (70~120%) の許容範囲内であった分析対象数は 38 成分であった。PTV 注入法を適用した場合に平均回収率が評価基準の許容範囲内であった分析対象数は 42 成分であった。マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入法を併用した場合に平均回収率が評価基準の許容範囲内であった分析対象は 78 成分であった。これらの結果は、いずれも溶媒調製標準溶液及びスプリットレス注入法において適用可能と評価された分析対象 26 成分よりも多く、明らかな改善効果が確認された。

2 種試料での結果を比較すると、筋肉試料ではマトリックス添加標準溶液単独でも十分な改善効果が認められたのに対し、乳試料では、マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入の両法を併用した方が明らかに多数の分析対象成分で回収率の正確度を向上させることが可能であった。これらの検討結果から、マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入両法の併用が最良と判断し、以降の実試料において当該改良法の検証を行なった。

4. 分析対象成分の GC/MS 測定状況

4.1. 検量線の直線性

10 種分析対象試料の測定時に作成した 0.03~1 mg/L の全濃度域でのマトリックス検量線の回帰式 (n=6) の傾き、切片及び相関係数 (r^2) を表 4-1 及び表 4-2 に示す。また、各分析対象成分の検量線の一例

を図 1 に示す。回帰式の相関係数 (r^2) は、全 10 種試料の測定で 0.9950 以上が 28 成分、9 種試料の測定で 0.9950 以上が 13 成分、8 種試料の測定で 0.9950 以上が 31 成分、7 種試料の測定で 0.9950 以上が 9 成分、6 種試料の測定で 0.9950 以上が 4 成分、4 種試料の測定で 0.9950 以上が 1 成分、3 種試料の測定で 0.9950 以上が 3 成分、1 種試料の測定で 0.9950 以上が 1 成分であった (表 5-1)。

回収試料検液の理論値付近の低濃度域 (0.03125~0.125 mg/L, n=3) でのマトリックス検量線の回帰式の傾き、切片及び相関係数 (r^2) を表 4-3 及び表 4-4 に示す。回帰式の相関係数 (r^2) は、全 10 種試料の測定で 0.9950 以上が 38 成分、9 種試料の測定で 0.9950 以上が 17 成分、8 種試料の測定で 0.9950 以上が 15 成分、7 種試料の測定で 0.9950 以上が 8 成分、6 種試料の測定で 0.9950 以上が 6 成分、5 種試料の測定で 0.9950 以上が 3 成分、4 種試料の測定で 0.9950 以上が 2 成分、2 種試料の測定で 0.9950 以上が 1 成分であった (表 5-2)。

全濃度域と低濃度域での結果を比較した場合、後者の検量線の方が良好な相関性を示した。また、一律基準値相当試料の測定時には妨害成分等のバックグラウンドの影響を受け易いことから、本研究においては低濃度域の標準溶液で作成した検量線で添加回収率の算出を行なった。

実測定 10 例の内、5 例以上で低濃度域における検量線の直線性に問題 ($r^2 < 0.9950$) が認められた分析対象成分は、イソキサチオン、オキシカルボキシシン、ジオキサチオン、ターバシル、プロベナゾール及びメタ

ベンズチアズロンの6成分であった。これらを除く他の分析対象成分については、全濃度域及び低濃度域のいずれで検量線を作成した場合においても、全体として良好な直線性が確認された。

4.2. 最小検出濃度の検出状況

実測定10例の内の3例で、最小濃度(0.03 mg/L)の検量線標準溶液の測定結果が不検出または解析困難であった分析対象成分は、オキサジキシル及びターバシルの2成分であった。これらの分析対象成分は、測定感度が弱い、測定感度の変動が大きい、または、夾雑成分の影響を受け易いものと推定されることから、GC/MS測定条件に留意する必要が認められた。具体的には、これらの分析対象成分の測定時には、同時モニタリングのイオン数を少なくして測定感度の向上を図ることや、解析時に夾雑成分由来の妨害の影響に注意する必要があると考えられた。

4.3. GC/MS測定に問題の認められた分析対象成分

検量線の直線性(第4.1項参照)及び最小検出濃度の検出状況(第4.2項参照)のいずれにおいても問題が認められたターバシルは、定量的なGC/MS測定が困難と判断した。また、検量線の直線性、及び最小検出濃度の検出状況のいずれかで問題が認められたイソキサチオン、オキサジキシル、オキシカルボキシシン、ジオキサチオン、プロベナゾール及びメタバズチアズロンの6成分については、その旨の注釈を妥当性評価結果(表10)の備考欄に記載した。これらを除く他の分析対象成分については、概ね良好なGC/MS測定状況が確認された。

4.4. マトリックス効果

マトリックス添加標準溶液(A)と0.25 µg/mL濃度の溶媒調製標準溶液(B)の測定感度の比較結果を表6に示す。分析対象試料別に溶媒調製標準溶液に対するマトリックス添加標準溶液の比率(A/B)をみると、39(はちみつ)~82成分(腎臓)で良好な範囲内(0.90~1.10)であった(表7)。逆に、1(腎臓)~23成分(はちみつ)については、その比率が1.5以上もしくは0.5未満(不検出もしくは妨害成分の影響で評価不能を含む)と著しく不良であった。

溶媒調製標準溶液に対するマトリックス添加標準溶液の比率(A/B)の評価基準を0.90~1.10とした場合には、8種試料以上で良好が49成分であった(表8の上段)。溶媒調製標準溶液に対するマトリックス添加標準溶液の比率(A/B)の評価基準を0.80~1.20とした場合には、8種試料以上で良好が64成分であった(表8の中段)。そして、溶媒調製標準溶液に対するマトリックス添加標準溶液の比率(A/B)の評価基準をさらに拡大し、0.50~1.50とした場合には、8種試料以上で良好が78成分であった(表8の下段)。

本検討結果においてマトリックス効果の影響が比較的大きく、測定時に留意が必要と想定される分析対象成分(前述したGC/MS測定に問題の認められた分析対象成分を除く)は、エチクロゼート、シフルフェナミド、ゾキサミド、フェノキシカルブ、ペンシクロン、ホスチアゼート(1)、メタミトロン及びモノクロトホスの8成分であった(表8の下段)。

5. 添加回収実験

最適化したGC/MS注入条件(マトリッ

クス添加標準溶液及び PTV 注入法の併用法)の適用性は、最新の妥当性評価ガイドラインに準じて検証した。即ち、分析対象試料は、H18 年度で検討した 7 種試料(筋肉、脂肪、肝臓、うなぎ、えび、乳及び卵)に腎臓、さけ及びはちみつの 3 種を加えた計 10 種の畜水産物とした。添加回収濃度は、分析対象成分の基準値相当濃度である 0.01 mg/kg のみで評価した。また、各試料における回収率の算出は 5 連で行い、それらの平均回収率の中央値について正確度(真度)の評価をおこなった。10 種試料別の回収率の算出結果を、それぞれ表 9・1~9・10 にそれぞれ示す。

5.1. 乳、卵及びはちみつに適応可能な分析対象成分

オキサジキシル、2-(1-ナフチル)アセタミド、ホスファミドン及びモノクロトホスの 4 成分では、乳、卵及びはちみつ試料においてのみ良好な平均回収率(85~116%)が得られ、その他の試料での平均回収率は全て 68%以下と不良であった。これらの 4 成分は、全分析対象成分の中で比較的水溶解度が高く(0.539~1000 g/L)及び log Pow が小さい成分(-1.3~1.7)であった。従って、これらの 4 成分は、乳、卵及びはちみつ試料に対する分析法におけるアセトニトリル抽出では良好な回収が得られるが、その他の試料でのヘキサン転溶抽出では抽出効率が低いものと推察された。

5.2. 回収率の中央値評価

10 種分析対象試料の平均回収率から求めた総平均値、最小値、25 パーセンタイル値(25p%)、中央値、75 パーセンタイル値(75p%)及び最大値などの統計解析値を表 10 に示す。総平均値と中央値の差は、

概ね±10%の範囲内であった。また、回収率の中央値による総合評価のまとめを表 11 に示す。

分析対象 90 成分の内、GC/MS 測定が困難と判断した 1 成分(第 4.3 項参照)、そして、乳、卵及びはちみつのみ適用可能と判断した 4 成分(第 5.1 項参照、表 10 中での判定結果は(a)と標記)は、回収率の中央値評価の対象から除外した。

平均回収率の中央値が 70~120%(A)の範囲で良好な正確度が確認された分析対象は 76 成分であった。平均回収率の中央値が 50~69%(B・2)の範囲で回収が低く問題が認められた分析対象はシアナジン、ジクロベニル、ジフェニル、デメトン-Sメチル、ピロキロン及びホスチアゼート(1, 2)の 7 成分であった。また、オキシカルボキシシン及びメカルバムの 2 成分については、いずれも 6 種分析対象試料でしか回収率を求めることが出来ず、明らかな問題が認められたことから、当該分析法の適用は困難であると判断した。なお、これらの分析対象成分が低回収率であった要因としては、抽出・精製工程での分解や、GC/MS 測定上の問題などが推定された。

5.3. 回収率の試料別評価

平均回収率の評価結果を分析対象試料別に表 12 にまとめた。筋肉、さけ、乳、卵及びはちみつの 5 種分析対象試料は、平均回収率が 70~120%の分析対象が 70 成分以上であり、前項で述べた中央値による全体評価と同等の結果であった。他 5 種分析対象試料については、平均回収率が 70~120%の分析対象が 22(脂肪)~58(肝臓)成分であり、前項での中央値による全体評価よりも不良であった。

脂肪試料については、平均回収率が 121～200%である分析対象が 44 成分であり、回収率が高めに算出される傾向が認められた。逆に、腎臓及びえび試料については、平均回収率が 50～69%である分析対象が 28 成分と、回収率が低めに算出される傾向が認められた。

5.4. 回収率の変動の試料別評価

分析対象試料別の回収率の標準偏差パーセント (RSD) の算出結果を表 13 にまとめて示す。回収率の変動は、66 (脂肪)～88 成分 (乳) が 30%以下の許容範囲内であった。第 5.2 項で分析可能と判断した 76 成分は、ほぼ当該規程範囲内の変動であることが確認された。

脂肪試料については、回収率の変動が許容範囲内 (RSD: $\leq 30\%$) であっても比較的大きい (RSD: 21～30%) 分析対象が 31 成分であり、許容範囲外 (RSD: $>30\%$) であった分析対象も 9 成分であった。従って、脂肪試料については、他試料と比較して特に測定値の変動に留意する必要があると認められた。なお、脂肪試料での回収率の変動が大きくなる要因としては、最終検液中の夾雑成分が他試料よりも多いことや最終検液量が他より少量 (0.5 mL) であることなどが推察された。

5.5. 特異的に低回収な分析対象成分について

ジクロルミド、ピラフルフェンエチル、フェントエート及びフルフェンピルエチルの 4 成分は、肝臓試料において不検出であった。アイオキシニルオクタノエート及びイソキサジフェンエチルは、脂肪及び肝臓試料において不検出であった。パクロブト

ラゾールは、脂肪及びうなぎ試料において

6. ブランク試料の妨害状況

GPC クロマトグラフィーにおけるアクリナトリン及びトリシクラゾールの両基準物質及び各ブランク試料 (GPC 精製が適用されないはちみつを除く 9 種畜水産物) の UV 吸収クロマトグラムの例 (254 nm) を図 3 及び図 4 にそれぞれ示す。各ブランク試料のクロマトグラムの比較では、肝臓、脂肪、うなぎ及びさけ試料抽出液の夾雑成分が多く、逆に、乳及び卵での夾雑成分が少ないことが推察された。

SIM 測定グループ別の各種分析対象成分の混合標準溶液 (10 mg/L)、及び 10 種の畜水産物の各ブランク試料のトータルイオンクロマトグラムの例を図 5 及び図 6 にそれぞれ示す。はちみつ試料を除く 9 種のブランク試料のトータルイオンクロマトグラムにおける保持時間 25 分付近には、主にコレステロール類に由来する妨害ピークが認められた。当該妨害ピークの強度は、うなぎ及び卵試料が比較的強かった。

各ブランク試料の SCAN 測定で検出されたその他の未知ピークについては、装置付属のライブラリ検索ソフトで解析したが、いずれも分析対象成分以外の脂肪酸などの試料由来の夾雑成分や、試薬及び装置由来のフタル酸エステル類であり、既存の標準品データとの同一性は認められなかった。従って、当該試料の GC-MS において検出された未知ピークは、いずれも妨害ピーク由来と推察され、他分析法による確認等は実施しなかった。

D. 考察

1. 平成 18 年度データの再評価

1.1. 濃度別の全体評価

妥当性評価ガイドラインにおいて、添加回収率の正確度の評価基準が「基準値相当濃度添加で 70～120%の範囲」と推奨されたことを受け、平成 18 年度の試験成績を再評価した（図 7）。昨年度の分析法の適用性は、7 種試料（筋肉、脂肪、肝臓、えび、うなぎ、乳、卵）における 2 濃度（0.1 mg/kg 及び 0.01 mg/kg）での平均回収率（例数 14）の中央値で評価した。平均回収率の中央値が 50～200%の範囲内で、当該分析法の適用が可能と判断された分析対象数は 83 成分であった。しかしながら、許容基準を 70～120%とした場合には、72 成分が分析可能と評価された（図 7 の上段）。さらに、0.01 mg/kg 添加のみで評価した場合（例数 7）には、平均回収率の中央値が 70～120%であった分析対象農薬は 21 成分に減少し、高めの平均回収率（121～200%）であった分析対象農薬が 68 成分となった（図 7 の下段）。

1.2. 試料別の再評価

昨年度の平均回収率を、分析対象試料ごとに 0.1 及び 0.01 mg/kg の添加濃度別に円グラフとして図 8 に示す。7 種の分析対象試料の内、0.1 mg/kg 添加時と 0.01 mg/kg 添加時での良好な平均回収率が得られた分析対象成分数の差が比較的大きかったのは乳（63 成分）及び筋肉試料（52 成分）であった。そのため、GC/MS 測定条件の分析対象試料には、筋肉及び乳試料を選択した。

2. GC/MS 測定

GC/MS 測定による多成分一斉分析では、

一部の農薬成分は試料由来の夾雑成分などの影響を受けて感度の変動することが知られ、通知一斉試験法においては「正確な測定値を得るためには、マトリックス添加標準溶液又は標準添加法を用いることが必要な場合がある」との留意事項が記載されている。しかしながら、マトリックス添加標準溶液の調製には、分析対象試料ごとに同一組成のブランク精製液を多量に用意する必要がある。また、マトリックス添加標準溶液においては、検査対象成分の安定性にも配慮しなければならぬなどの難点もある。

GC/MS 測定における感度変動の要因としては、試料マトリックスの影響の他にも、試料夾雑成分の蓄積や不活性化処理の劣化などによる GC 注入口内の活性点の増加も感度に影響を及ぼす。最も汎用されている瞬間気化注入法であるスプリットレス注入法よりも、低い温度条件で分析成分を注入口へ導入できる PTV 注入法の活用は、GC/MS 測定における感度変動を抑制する手法として有用だと考えられる。

そこで、GC/MS 注入時の感度変動を抑制する手法として、複数の試料を連続注入可能な多機能オートサンプラーと PTV 注入法の組み合わせに着目し、ブランク精製液と溶媒調製標準溶液を連続注入してインサート管内でマトリックス添加標準溶液を自動的に調製（混和）する手法を検討した。なお、PTV 注入法では、試料導入後に、通常の GC 分離（排気・昇温）工程を行うため、注入直後の試料は溶液状態で存在している。

この注入時自動調製法は、マトリックス添加標準溶液による試料夾雑成分由来の感度変動の抑制と、PTV 注入法による分析対

象成分の熱的損失の抑制効果が期待される。さらに、次のような従来には無い利点を有する。第1の利点は、用時調製であるため、マトリックス添加標準溶液中での分析成分の安定性への配慮が不要であること。第2の利点は、1 μ L 単位でマトリックス添加標準溶液を調製するため、ブランク精製液の必要量が少量で済むことである。測定試料数にもよるが、マトリックス添加標準溶液を調製するためのブランク精製液量は、バイアル1本の分注量で必要十分量な場合が多く、別途に調製する必要性は少なくなる。

市販されている PTV 注入装置には複数存在するが、本研究においては既往の研究成果に基づき^{3,4)}、インサート管を直接プレカラムを介して分離カラム（キャピラリカラム）と接続するアトカラム注入法^{5, 6)}を検討した。

3. 回収率の総合評価

3.1. 回収率評価の再現性確認

前述した平均回収率の分析対象試料別評価において（C. 研究結果，第 5.3 項参照）比較的lowめの回収率が得られた肝臓及びえびの2種試料について、回収実験を繰り返した結果を表 14-1 及び表 14-2 にそれぞれ示す。そして、評価基準範囲の平均回収率（n=5）が得られた分析対象成分数を、各試料の第1試行と第2試行（再現性確認）別に表 15 にまとめた。その結果、肝臓試料での平均回収率が 70～120%の分析対象数は、第1試行及び第2試行でそれぞれ 58 及び 52 成分であった。えび試料での平均回収率が 70～120%の分析対象数は、第1試行及び第2試行でそれぞれ 43 及び 22 成分であった。両試料での再現性を比較し

た場合、肝臓試料ではほぼ同等の結果であったが、えび試料では再実験結果の方が不良であった。回収率が低下する原因については不明であるが、抽出効率の低下や分解などが疑われ、えび試料については、抽出時に残渣が塊状になり易いことや、凍結試料の解凍による組成変化などが当該低回収の一因と考えられた。

3.2. 肝臓試料における抽出条件の検討

イソキサジフェンエチル、フェントエート、ピラフルフェンエチル及びフルフェンピルエチルの4成分が肝臓試料において特異的に低回収率である現象（C. 研究結果，第 5.5 項参照）は、昨年度の評価においても同様であった。この特異的な低回収率現象に関する知見を得るため、酸性条件での添加回収実験を追加した。その際の実験条件は、0.1 mg/kg の添加回収試料の調製時に 0.5 mol/L リン酸 20 mL を加えて直ちに抽出操作を行った以外は、昨年度の分析操作と同様に行なった（通常は分析対象成分を添加した後に 30 分放置して分析）。その結果、酸性条件で抽出した場合のイソキサジフェンエチル、フェントエート、ピラフルフェンエチル及びフルフェンピルエチルの4成分の平均回収率は 71～81%の範囲であった（表 16）。従って、これらの4種分析対象成分が肝臓試料において低回収となる原因は、肝臓成分固有の酵素等の存在に由来する特異な分解などが推察された。

3.3. 試料別の回収率

昨年度の試験成績について、試料別の平均回収率が 70～120%範囲の分析対象数を多い順に並べると、うなぎ > 肝臓 > 脂肪 > えび > 乳 > 卵 > 筋肉の順であった（D. 考察，第 1.2 項，図 8 参照）。一

方、本年度の試験成績を、試料別の平均回収率が70～120%範囲の分析対象数を多い順に並べると、はちみつ > 卵 > 乳 > 筋肉 > さけ > 肝臓 > うなぎ > 腎臓 > えび > 脂肪の順であった（C. 研究結果、第5.3項、表12参照）。両年の試料別の試験結果は、昨年度は比較的不良であった筋肉及び乳試料の回収率の算出状況が、本年度は比較的良好であるなど相反する結果であった。このような試験結果が得られた正確な理由は不明であるが、回収率の正確度には分析対象試料よりも、注入口やイオン源への夾雑成分の蓄積などに由来するGC/MS測定装置の状態の方が大きく影響することが推察された。なお、本研究においては分析毎に、インサート管、プレカラム及びセプタムの交換を行なったが、専門業者によるオーバーホールは年次当初のみであり、その後は、分析者によるイオン源クリーニングを約半年後に実施した。

4. 分析法の適用が困難な農薬成分

測定状況を、検量線の直線性及び最小検出濃度の検出状況から評価した結果、GC/MS測定において注意が必要と思われる農薬成分については、表10の備考欄にその旨の注釈を記した。その内、ターバシルについては、定量的なGC/MS測定は困難と判断した。

各試料別に算出した添加回収率を評価した結果、特定試料での回収率に注意が必要と思われる農薬成分については、表10の備考欄にその旨の注釈を記した。その内、オキシカルボキシン及びメカルバムについては、4種類以上の分析対象試料で回収率の算出が困難であったため、本分析法の適

用が困難と判断した。

分析対象とした90成分の内、最終的に本分析法の適用が明らかに困難と判断したこれらの3種農薬成分は、その理由とともに表17にまとめた。

E. 結論

低濃度域での定量性を改善する手法として、マトリックス添加標準溶液による検量線の作成及びPTV注入法の適用を検討した。それらの適用性を筋肉及び乳試料での0.01 mg/L相当添加の平均回収率により評価した結果、両改善法を併用することにより良好な回収率を得た。

測定条件を一部改良した通知一斉試験法による10種畜水産物試料における妥当性評価において、平均回収率の中央値が70～120%の範囲内で、当該分析法の適用が可能と判断された分析対象は76成分であった。これに、乳、卵及びはちみつについてのみ分析可能な4成分を加えると、総計80成分について本分析法の適用が可能と判断した。

F. 参考文献

- 1) 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（平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知）
- 2) 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（平成19年11月15日付け食安発第1115001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知）
- 3) 「充填剤を用いない溶媒排出型昇温注入法による多成分農薬のGC分析の検討」飯

島和昭, 小田中芳次, 加藤保博: 日本農薬学会 第 24 回大会 (1999 年).

4) "Thermal Stress on Pesticides during GC-MS Injection Process: Comparative Investigation of the Programmed Temperature Vaporizing and Split-Splitless Injection Techniques", K. Iijima, M. Saka and Y. Kato: 15th California Pesticide Residue Workshop, Sacramento, USA (2005).

5) "Application of on-line solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry to the determination of endocrine disruptors in water samples" R. Sasano, T. Hamada, M. Kurano and M. Furuno: *J. Chromatogr. A*, 896, 41 (2000).

6) "AT-column, a novel concentrating technique for large-volume injections in gas chromatography", S. de Koning, M. Kurano, H-G. Janssen and U.A. Th. Brinkman: *J. Chromatogr. A*, 1023, 165 (2004).

G. 健康危険情報

なし

H. 研究発表

1) "Multiresidue Method for Agricultural Chemicals in Animal and Fishery Products by GC/MS", K. Iijima, T. Yajima, M. Saka, Y. Odanaka, K. Sato and, Y. Kato: 44th Florida Pesticide Residue Workshop, St. Pete Beach, USA (July, 2007).

2) 「PTV-GC/MS を用いたマトリクス標準

溶液の注入時自動調製法に関する検討」, 矢島智成, 根岸直子, 飯島和昭, 坂真智子, 小田中芳次, 佐藤清, 加藤保博: 第 30 回農薬残留分析研究会, 盛岡市 (2007 年 10 月).

I. 知的財産権の出願・登録状況

なし

図表の一覧

- 表 1. 保持時間, 保持指標, モニターイオン, 最小検出量
- 表 2. GC 注入方式と標準溶液組成が筋肉試料の回収率に及ぼす影響
- 表 3. GC 注入方式と標準溶液組成が乳試料の回収率に及ぼす影響
- 表 4. 検量線回帰式のパラメータ
- 表 5. マトリックス検量線の直線性評価
- 表 6. マトリックス効果の算出
- 表 7. マトリックス効果の試料別評価
- 表 8. マトリックス効果の総合評価
- 表 9. 添加回収率の算出結果 (試料別)
- 表 10. 平均回収率の統計解析
- 表 11. 平均回収率の中央値による総合評価
- 表 12. 平均回収率の試料別評価
- 表 13. 回収率の変動の試料別評価
- 表 14. 添加回収率の再現性確認結果 (肝臓, えび)
- 表 15. 平均回収率の再現性確認評価
- 表 16. 肝臓試料における抽出条件の比較
- 表 17. 分析法の適用が困難と判断した分析対象成分

別表 1. 畜水産物に暫定基準を設定しない農薬一覧

別表 2. 分析対象試料情報

別表 3. PTV 注入法における連続注入試料

別表 4. 分析対象成分の物理化学的特性値

- 図 1. マススペクトル及び検量線
- 図 2. 標準品, 回収試料の SIM クロマトグラム
- 図 3. アクリナトリン及びトリシクラゾールの GPC クロマトグラム
- 図 4. ブランク試料の GPC クロマトグラム
- 図 5. 混合標準溶液のトータルイオンクロマトグラムの例
- 図 6. ブランク試料のトータルイオンクロマトグラムの例
- 図 7. 平成 18 年度の添加濃度別再評価: 平均回収率の中央値別の農薬成分数
- 図 8. 平成 18 年度の添加濃度別再評価: 平均回収率の試料別の農薬成分数
- 図 9. PTV-GC/MS の温度及びガス制御プログラム

付図 1. GC/MS による通知一斉分析法 (畜水産品) の全体概要

付図 2. 筋肉, 脂肪, 肝臓, 腎臓及び魚介類の抽出工程の概要

付図 3. 乳, 卵及びはちみつの抽出工程の概要

付図 4. 精製及び定量工程の概要 (肝臓, 腎臓及びはちみつを除く)

付図 5. はちみつの精製及び定量工程の概要

付図 6. 肝臓及び腎臓の精製及び定量工程の概要

表 2. GC注入方式と標準溶液組成が筋肉試料の回収率に及ぼす影響

分析対象	GC注入方式		スプリットレス注入法		PTV注入法			
	検量線用標準溶液	溶媒調製 ^{a)}	マトリックス調製	溶媒調製	マトリックス調製	平均回収率(%)	RSD (%)	平均回収率(%)
アイオキシニルオクタノエート	145	5	105	5	125	1	102	6
アクリナトリン	147	5	72	4	72	6	79	13
アザコナゾール	93	19	77	3	71	2	69	4
アシベンゾラル-S-メチル	140	1	107	4	117	6	102	9
アセトクロール	147	4	107	5	118	1	102	3
アニロホス	159	2	108	5	161	6	103	6
イサソホス	129	2	105	5	118	4	105	5
イソキサジフェンエチル	128	3	100	4	121	7	102	7
イソキサチオン	147	3	100	9	-	-	86	1
イプロバリカルブ (1)	147	7	109	4	129	3	97	8
イプロバリカルブ (2)	134	5	106	4	121	1	98	7
イプロベンホス	136	4	103	3	151	3	98	5
ウニコナゾールP	203	6	101	3	126	4	100	10
エタルフルラリン	135	1	104	4	-	-	73	50
エチクロゼート	134	0	91	3	162	7	80	6
エトフェンブロックス	138	2	108	6	104	6	103	5
オキサジキシル	89	5	8	31	42	2	6	13
オキシカルボキシシン	78	27	32	3	6	26	46	2
キナルホス	133	2	109	4	128	5	104	5
クロゾリネート	No data ^{b)}		106	5	134	6	103	6
クロマゾン	169	4	102	5	110	6	100	5
クロメブロップ	164	1	105	5	107	3	103	5
クロルエトキシホス	No data ^{b)}		98	5	120	16	92	13
クロルプロファミ	135	5	106	4	119	11	102	10
シアナジン	130	2	62	1	88	4	56	5
シアノホス	156	6	102	4	116	2	97	6
ジオキサチオン	155	33	102	5	26	14	139	12
シクロエート	138	2	100	4	101	1	94	4
シクロフェンチオン	135	10	105	3	118	2	102	4
シクロベニル	79	15	67	3	57	25	68	11
シクロラン	136	3	103	5	196	22	89	18
シクロルミド	274	1	77	2	134	13	84	24
ジチオビル	122	3	107	3	113	3	102	6
シニドニエチル	176	5	104	8	114	3	100	5
ジフェナミド	113	4	95	5	101	2	87	5
ジフェニル	77	16	71	3	81	5	71	6
シフルフェナミド	149	1	100	4	378	13	113	17
ジメタメリン	152	5	106	3	111	1	100	5
ジメテナミド	145	7	104	3	114	2	100	4
ジメビベレート	134	1	108	4	140	5	107	5
スルプロホス	172	6	107	3	116	1	103	5
ソキサミド	193	2	103	4	240	3	95	6
ターバシル	130	12	74	8	168	6	68	18
チアソビル	132	3	109	5	114	6	105	6
テトラジホン	127	5	109	4	49	80	73	66
テブフェンピラド	143	1	108	4	108	3	103	5
デメトン-S-メチル	127	16	65	2	104	3	59	11
2-(1-ナフチル)アセタミド	55	5	28	2	10	31	25	11
ナブリアニド	217	4	112	6	104	7	103	6
ナブリアミド	133	4	108	4	112	6	105	8
ニトロタールイソプロピル	137	3	102	4	255	19	85	15
バクプロトランゾール	125	9	103	3	146	1	99	6
ハルフェンブロックス	168	3	105	5	120	3	100	3
ビベロホス	163	1	109	5	122	6	106	5
ピラフルフェンエチル	170	5	105	4	114	2	100	5
ピリダフェンチオン	162	3	107	5	110	8	97	6
ピロキロン	69	10	51	2	49	4	46	8
フェノキシカルブ	182	4	95	6	159	4	100	5
フェノチオカルブ	147	5	107	3	120	2	100	6
フェンクローホス	141	3	106	4	152	2	103	5
フェントエート	133	3	109	4	155	3	104	7
フサライド	165	6	100	4	105	3	91	9
ブタミホス	164	5	104	4	487	8	103	10
ブピリメート	120	4	106	4	100	1	100	4
フリラゾール	168	3	102	4	142	5	96	8
フルアクリピリム	148	3	109	5	122	6	104	6
フルフェンビルエチル	149	3	106	4	112	9	102	7
プロバジン	121	3	106	4	107	1	97	6
プロバホス	141	4	106	4	129	3	97	3
プロベナゾール	90	9	69	8	90	7	93	57
プロモブチド	121	1	108	4	108	6	102	6
プロモホス	162	4	107	3	163	2	103	8
プロモホスエチル	127	3	104	4	117	6	103	5
ヘキサコナゾール	145	11	105	2	117	4	96	5
ペノキサコール	134	6	106	5	166	11	98	8
ペブレート	107	12	89	2	108	8	97	17
ベンシクロン	114	7	107	12	187	4	107	5
ベンフルラリン	143	4	105	4	268	16	81	36
ホサロン	219	9	107	5	139	2	102	5
ホステアゼート (1)	119	5	74	4	217	11	68	15
ホステアゼート (2)	107	5	75	4	238	19	65	14
ホスファミン	-	-	29	2	29	12	16	9
メカルバム	132	3	106	3	144	1	104	2
メタベンズチアズロン	118	8	157	15	59	7	102	14
メタミトロン	-	-	-	-	534	4	94	5
メチオカルブ	156	3	105	4	376	8	101	10
メミノストロピン [E]	135	6	91	4	98	4	85	4
メミノストロピン [Z]	137	9	81	3	168	10	73	8
モノクロトホス	127	5	61	3	66	13	17	34
XMC	173	7	91	3	115	7	89	7

^{a)} 平成18年度検討結果を引用

^{b)} 平成19年度検討より追加されたため、該当データなし

表 3. GC注入方式と標準溶液組成が乳試料の回収率に及ぼす影響

検量線用標準溶液	GC注入方式				PTV注入法			
	溶媒調製 ^{a)}		マトリックス調製		溶媒調製		マトリックス調製	
分析対象	平均回収率(%)	RSD (%)	平均回収率(%)	RSD (%)	平均回収率(%)	RSD (%)	平均回収率(%)	RSD (%)
アイオキシニルオクタノエート	81	10	116	2	107	5	98	4
アクリナトリン	81	4	76	6	110	5	82	25
アザコナゾール	121	7	140	5	121	5	110	8
アシベンゾラル-S-メチル	112	5	125	4	119	6	97	8
アセトクロール	123	6	120	4	105	6	97	6
アニロホス	118	3	138	5	164	4	111	10
イキサゾホス	99	4	122	3	124	2	107	7
イソキサジフェンエチル	107	7	126	3	120	8	111	12
イソキサチオン	107	20	-	-	82	29	64	25
イプロバリカルブ (1)	174	35	115	15	150	8	121	13
イプロバリカルブ (2)	131	10	139	5	146	7	116	14
イプロベンホス	149	5	124	3	120	5	100	5
ウニコナゾールP	149	3	124	5	114	5	97	4
エタルフルラリン	143	4	119	2	111	7	81	17
エチクロゼート	147	4	152	11	133	5	111	4
エトフェンブロックス	121	14	126	4	118	4	104	8
オキサジキシル	280	3	122	5	157	14	116	22
オキシカルボキシシン	100	12	116	7	218	8	109	20
キナルホス	123	4	115	4	133	4	108	7
クロソリネート	No data ^{b)}		114	5	125	5	104	8
クロマゾン	137	4	121	3	116	5	105	7
クロメブロップ	177	2	124	1	104	5	100	4
クロルエトキシホス	No data ^{b)}		114	7	119	6	99	13
クロルプロファミン	141	3	119	4	118	4	104	5
シアナジン	135	3	116	1	108	5	98	9
シアノホス	172	4	117	2	107	6	98	7
ジオキサチオン	125	10	114	3	-1214	-3	137	5
ジクロエート	122	4	108	3	93	4	88	4
ジクロフェンチオン	120	6	110	2	107	5	98	8
ジクロベニル	68	4	66	8	69	14	68	10
ジクロラン	133	7	127	4	123	9	98	7
ジクロルミド	173	4	82	8	87	7	80	22
ジチオピリ	126	7	116	5	109	4	103	7
シニドンエチル	95	4	124	4	103	6	99	9
ジフェナミド	101	5	112	4	108	4	98	10
ジフェニル	63	3	64	9	66	16	66	11
シフルフェナミド	137	4	110	4	139	1	121	15
ジメタメトリン	126	4	124	3	109	4	99	8
ジメテナミド	137	3	116	2	204	3	88	43
ジメピベレート	128	5	124	12	197	6	122	15
スルプロホス	134	6	120	2	99	4	98	4
ゾキサミド	178	2	120	4	150	11	103	10
ターバシル	167	4	117	10	126	6	99	24
チアノピリ	102	4	114	2	121	6	109	9
テトラジホス	97	4	110	10	121	4	61	22
テブフェンピラド	106	5	121	2	102	3	99	6
デメトン-S-メチル	222	4	113	3	104	11	86	8
2-(1-ナフチル)アセタミド	151	4	141	6	105	14	106	11
ナプロアニリド	186	3	134	6	123	7	111	12
ナプロバミド	109	7	124	6	127	4	110	11
ニトロタールイソプロピル	109	8	129	6	116	6	103	11
バクロブトラゾール	150	3	121	6	144	4	91	9
ハルフェンブロックス	156	4	116	1	108	2	100	2
ピペロホス	150	6	143	4	131	4	110	8
ピラフルフェンエチル	137	3	123	3	105	3	104	5
ピリダフェンチオン	162	7	136	5	135	4	108	8
ピロキロン	118	6	124	2	107	8	98	7
フェノキシカルブ	94	12	133	6	153	6	96	11
フェノチオカルブ	112	12	121	2	120	5	101	8
フェンクローホス	141	4	108	1	110	6	96	8
フェントエート	152	4	127	3	121	5	101	7
フサライド	143	7	116	3	96	5	91	12
プタミホス	136	5	123	4	146	5	96	5
プピリメート	136	3	122	3	105	5	98	5
フリラゾール	132	6	116	2	111	5	96	7
フルアクリピリム	103	6	135	3	139	8	112	14
フルフェンビルエチル	96	6	129	4	121	6	110	9
プロバジン	99	6	118	3	103	4	100	7
プロバホス	162	3	125	4	122	5	99	6
プロベナゾール	115	10	116	2	95	14	160	69
プロモブチド	108	6	124	2	205	8	127	18
プロモホス	126	4	104	5	112	4	95	9
プロモホスエチル	135	5	112	3	120	5	107	8
ヘキサコナゾール	114	7	126	5	131	5	99	8
ペノキサコール	129	4	125	7	124	6	104	8
ペブレート	90	3	92	5	112	9	83	11
ベンシクロン	212	9	119	7	177	3	105	10
ベンフルラリン	127	3	120	1	115	7	84	15
ホサロン	253	8	122	2	163	3	107	8
ホスチアゼート (1)	135	7	138	4	221	7	101	14
ホスチアゼート (2)	123	7	138	14	233	7	112	13
ホスファミド	165	3	124	5	207	3	112	10
メカルバム	286	2	106	14	1223	6	194	20
メタベンズチアズロン	151	5	-	-	133	11	205	6
メタミトロン	153	6	-	-	146	4	97	10
メチオカルブ	184	3	121	4	220	3	107	9
メミノストロピン [E]	131	4	131	5	122	7	110	9
メミノストロピン [Z]	180	2	137	7	140	7	108	11
モノクロトホス	318	8	132	4	259	11	96	25
XMC	263	12	121	6	143	6	102	7

