

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°C 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、全溶出液を取り、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、全溶出液を取り、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) 及びを 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, 昭和电工製)。カラム： CLNpak EV-2000 (20 mm i.d. × 300 mm, 昭和电工製)。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： 不活性化処理フュ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。キャリヤー： 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： 不活性化処理フュ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°C (1.5 min) – 10°C/min – 300°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°C (1.5 min) – 5°C/sec – 250°C。キャリヤー：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°C。イオン源温度：230°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プ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、プ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 (クロゾリネッ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 (Tx)，農薬ピークの直前に溶出する *n*-アルカンの保持時間 (Tz)，農薬ピークの直後に溶出する *n*-アルカンの保持時間 (Tz+1) から、次式により各分析対象成分の保持指標を求めた。

$$\text{保持指標} = 100 \times Z + 100 \times (Tx - Tz) / (Tz+1 - Tz)$$

9.2. 定量測定時の注入順序

各試験溶液は、プランク試料 (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ル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では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できた。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0.03~1mg/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(0.03125~0.125mg/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、夾雜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、解析時に夾雜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、オキシカルボキシン、ジオキサチオン、プロベナゾール及びメタベンズチアズロンの 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、ベンシクロン、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に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できず、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体量が他より少量 (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

不検出であった。

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、装置付属のライプ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、試薬及び装置由來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 成分となつた（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が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、 $1\text{ }\mu\text{L}$ 単位でマトリックス添加標準溶液を調製するため、プ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プランク精製液量は、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）比較的低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に、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是、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雜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0.01mg/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ンの 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 1. 保持時間、保持指標、モニターアイオン、最小検出量

No.	GC/MS SIM グループ	分析対象	保持時間 (分)	保持指標	定量イオン (m/z)	定性イオン (m/z)	最小検出量 (注入量 2 μL), S/N = 3							測定限界 S/N × 10 (ng)
							濃度 (ng/mL)	ピーク高さ (S)	最大値 (E1)	最小値 (E2)	/イソラ	S/N	最小検出量 (ng)	
1	B-43	アイオキシナルオクタノエート	19.8	2641	127	57	10	65	59	47	5	13.5	0.004	0.01
2	A-44	アクリナトリル	19.8	2644	181	289	4	45	112	95	7	6.6	0.004	0.01
3	A-33	アザコナゾール	16.5	2237	217	173	5	26	46	40	2	10.8	0.003	0.009
4	A-16	アセベンゾラル-S・メチル	13.7	1928	182	135	10	52	45	40	2	26.0	0.002	0.008
5	B-15	アセトクロール	13.5	1907	146	223	2	54	64	54	4	13.5	0.002	0.007
6	A-41	アニロホス	19.3	2583	226	125	10	89	60	50	4	22.3	0.003	0.009
7	A-12	イサゾホス	12.9	1843	161	257	5	66	55	45	4	16.5	0.002	0.006
8	A-37	イソキサジフェンエチル	17.4	2337	204	165	2	36	64	54	4	9.0	0.001	0.004
9	B-33	イソキサチオン	16.6	2247	313	105	10	18	59	47	5	3.8	0.02	0.05
10	A-31	イプロバリカルブ (1)	16.3	2210	134	116	10	17	58	51	3	6.1	0.010	0.03
11	A-32	イプロバリカルブ (2)	16.5	2231	134	116	10	18	58	51	3	6.4	0.009	0.03
12	B-12	イプロベンホス	13.0	1860	204	91	5	62	49	40	4	17.2	0.002	0.006
13	B-30	ウニコナゾールP	16.3	2206	234	131	5	48	42	38	2	30.0	0.001	0.003
14	B-05	エタルフルラリン	11.1	1671	276	316	10	44	41	38	1	36.7	0.002	0.005
15	A-24	エチクロゼート	15.2	2080	165	238	50	196	93	56	15	13.2	0.02	0.08
16	A-45	エトエンブロックス	21.6	2892	163	376	5	168	160	95	26	6.5	0.005	0.02
17	B-35	オキサジキシリ	17.2	2307	163	182	20	130	80	60	8	16.3	0.007	0.02
18	A-38	オキシカルボキシン	18.2	2441	175	267	50	100	49	41	3	31.3	0.01	0.03
19	A-25	キナルホス	15.4	2101	146	157	2	13	49	42	3	4.6	0.003	0.009
20	A-22	クロゾリネット	14.8		196	317								
21	A-09	クロマゾン	12.1	1772	204	125	1	27	45	41	2	16.9	0.0004	0.001
22	B-41	クロメブロップ	19.0	2361	288	120	2	17	53	43	4	4.3	0.01	0.05
23	A-04	クロルエトキシホス	10.6		153	97								
24	A-05	クロルプロファム	11.0	1663	213	127	2	30	59	49	4	7.5	0.004	0.01
25	B-19	シアナジン	14.5	2007	225	212	10	18	50	43	3	6.4	0.01	0.03
26	B-10	シアノホス	12.4	1795	243	109	1	8	42	39	1	6.7	0.001	0.003
27	A-10	ジオキサチオン	12.3	1787	270	97	10	11	42	39	1	9.2	0.007	0.02
28	B-04	シクロエート	10.9	1650	154	83	1	47	59	49	4	11.8	0.0005	0.002
29	B-13	ジクロフェンチオン	13.4	1893	279	223	1	20	42	39	1	16.7	0.0004	0.001
30	A-01	ジクロベニル	7.8	1363	171	173	0.2	27.5	52	45	3	9.8	0.0001	0.0004
31	A-08	ジクロラン	11.9	1745	206	176	10	17	51	40	4	3.9	0.02	0.05
32	B-01	ジクロルミド	7.8	1369	172	124	2	20	45	41	2	12.5	0.001	0.003
33	B-17	ジテオビオル	14.0	1958	354	306	0.5	13.0	41	39	1	16.3	0.0002	0.0006
34	B-45	シニドンエチル	24.6	3241	330	358	50	89	107	89	7	12.4	0.02	0.08
35	B-22	ジフェナミド	14.9	2049	167	239	1	21	50	45	2	10.5	0.0006	0.002
36	A-02	ジフェニル	8.1	1394	154	76	2	359	80	62	7	49.9	0.0002	0.0008
37	B-34	シルフルフェナミド	16.7	2252	91	55	5	121	168	148	8	15.1	0.002	0.007
38	B-23	ジメタメリリン	15.1	2074	212	255	1	26	43	40	1	21.7	0.0003	0.0009
39	B-14	ジメテナミド	13.4	1898	230	154	2	111	54	44	4	27.8	0.0002	0.0007
40	A-26	ジメビレート	15.4	2102	119	145	1	22	97	85	5	4.6	0.001	0.004
41	B-38	スルプロホス	17.4	2334	322	156	5	27	44	38	2	11.3	0.003	0.009
42	B-38	ソキサミド	18.3	2447	187	258	4	71	88	73	6	11.8	0.0005	0.002
43	B-11	ターバシル	12.8	1837	161	117	2	28	67	56	4	6.4	0.002	0.006
44	A-19	チアブリル	14.4	2004	327	60	5	30	71	54	7	4.4	0.007	0.02
45	A-42	テトラジホン	19.2	2562	356	159	2	81	150	133	7	11.9	0.003	0.008
46	B-40	テブフェンピラード	18.9	2521	318	333	5	32	48	39	4	8.9	0.003	0.01
47	B-02	デトメ-S・メチル	10.7	1636	142	109	5	8	56	50	2	3.3	0.009	0.03
48	A-17	2-(1-ナフチル)アセタミド	14.0	1958	141	185	50	180	88	52	14	12.5	0.02	0.08
49	A-43	ナブロアニド	19.8	2642	291	171	10	24	42	38	2	15.0	0.004	0.01
50	A-29	ナブロバミド	16.1	2182	271	128	5	16	43	40	1	13.3	0.002	0.008
51	A-20	ニトロタールインプロビル	14.6	2023	236	254	5	28	46	40	2	11.7	0.003	0.009
52	A-28	パクロトライゾール	15.7	2144	236	167	5	21	44	41	1	17.5	0.002	0.006
53	B-44	ハルフェンブロックス	21.3	2858	263	265	10	55	48	41	3	19.6	0.003	0.01
54	A-40	ビペロホス	18.8	2509	320	140	5	16	42	38	2	10.0	0.003	0.01
55	B-37	ビラフルエンエチル	17.8	2384	412	349	5	16	40	38	1	20.0	0.002	0.005
56	A-39	ビリダフェンチオン	18.6	2482	340	199	20	41	47	40	3	14.6	0.008	0.03
57	A-11	ビロキロン	12.5	1805	173	130	2	23	44	40	2	14.4	0.0008	0.003
58	B-39	フェノキシカルブ	18.7	2494	116	88	5	19	59	50	4	5.3	0.006	0.02
59	B-27	フェノチオカルブ	15.7	2142	160	72	2	43	72	60	5	9.0	0.001	0.004
60	B-16	フェンクロルホス	13.8	1942	285	125	1	28	47	40	3	10.0	0.0006	0.002
61	B-25	フェントエート	15.4	2102	274	246	5	45	42	39	1	37.5	0.0008	0.003
62	B-20	フサラド	14.9	2053	243	272	2	48	51	43	3	15.0	0.0008	0.003
63	B-28	ラミホス	16.0	2179	286	200	5	24	42	39	1	20.0	0.002	0.005
64	B-32	ブピメート	16.5	2232	273	208	5	29	42	39	1	24.2	0.001	0.004
65	B-08	フリゾール	12.0	1756	220	262	2	13	43	39	2	8.1	0.007	0.02
66	A-36	フルアクリルビリム	17.3	2329	145	204	5	66	82	66	6	10.3	0.003	0.01
67	A-35	フルエンビルエチル	16.9	2276	408	335	5	13	42	38	2	8.1	0.004	0.01
68	B-09	プロパンジ	12.1	1772	214	229	2	25	42	39	1	20.8	0.0006	0.002
69	B-26	プロトホス	15.6	2131	304	220	5	23	41	39	1	28.8	0.001	0.003
70	B-18	プロペナゾール	14.2	1982	130	103	5	113	60	51	4	31.4	0.001	0.003
71	A-15	プロモブチド	13.4	1900	119	232	2	52	99	86	5	10.0	0.001	0.004
72	B-21	プロモホス	14.9	2048	331	125	2	27	44	39	2	13.5	0.0009	0.003
73	A-27	プロモスエチル	15.6	2136	359	303	2	35	45	41	2	21.9	0.0005	0.002
74	B-29	ヘキサコナゾール	16.1	2185	214	83	4	45	66	49	7	6.6	0.02	0.06
75	A-13	ペキサコール	13.1	1869	120	259	2	26	114	93	8	3.1	0.004	0.01
76	B-02	ペブレート	8.9	1470	128	57	0.5	29	88	74	6	5.2	0.0006	0.002
77	B-07	ベンシクロン	11.5	1711	125	180	2	50	70	50	8	6.3	0.002	0.006
78	B-06	ベンフルラリン	11.3	1692	292	264	0.2	8.0	41	39	1	10.0	0.0001	0.0004
79	B-42	ホサロン	19.3	2583	182	367	10	43	55	40	6	7.2	0.008	0.03
80	A-21	ホスチアゼート (1)	14.9	2052	195	283	10	45	82	64	7	6.3	0.05	0.2
81	A-23	ホスチアゼート (2)	15.0	2063	195	283	10	49	82	64	7	6.8	0.04	0.1
82	A-14	ホスマフミド	12.6	1820	264	127	4	20	46	42	2	12.5	0.02	0.08
83	B-24	メカルバム	15.3	2095	131	159	10	25	54	47	3	8.9	0.007	0.02
84	A-06	メタベンズチアゾン	11.1	1677	164	136	50	104	68	41	11	9.6	0.03	0.1
85	B-31	メタミトロン	16.5	2234	202									

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

GC注入方式 検量線用標準溶液	スプリットレス注入法				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	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
イソゾホス	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
オキサジキシリ	89	5	8	31	42	2	6	13
オキシカルボキン	78	27	32	3	6	26	46	2
キナルホス	133	2	109	4	128	5	104	5
クロゾリネット	No data ^{b)}		106	5	134	6	103	6
クロマゾン	169	4	102	5	110	6	100	5
クロメプロップ	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
クロルプロファム	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
ジクロエート	138	2	100	4	101	1	94	4
ジクロフェンチオノ	135	10	105	3	118	2	102	4
ジクロベニル	79	15	67	3	57	25	68	11
ジクロラン	136	3	103	5	196	22	89	18
ジクロルミド	274	1	77	2	134	13	84	24
ジチオビル	122	3	107	3	113	3	102	6
ジニドンエチル	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
ジメタメリノ	152	5	106	3	111	1	100	5
ジメテナミド	145	7	104	3	114	2	100	4
ジメビペレート	134	1	108	4	140	5	107	5
スルフロホス	172	6	107	3	116	1	103	5
ゾキサミド	193	2	103	4	240	3	95	6
ターバンジル	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-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
ナプロアニリド	217	4	112	6	104	7	103	6
ナプロバミド	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
パクロブトラゾール	125	9	103	3	146	1	99	6
ハルファンブロックス	168	3	105	5	120	3	100	3
ビペロホス	163	1	109	5	122	6	106	5
ビラフルフェンエチル	170	5	105	4	114	2	100	5
ビリダフェンチオノ	162	3	107	5	110	8	97	6
ビロキロン	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
フェンクロルホス	141	3	106	4	152	2	103	5
フェントエート	133	3	109	4	155	3	104	7
フサライト	165	6	100	4	105	3	91	9
ブタミホス	164	5	104	4	487	8	103	10
ブリリメート	120	4	106	4	100	1	100	4
フリラゾール	168	3	102	4	142	5	96	8
フルアクリビリム	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
ホスチアゼート(1)	119	5	74	4	217	11	68	15
ホスチアゼート(2)	107	5	75	4	238	19	65	14
ホスフアミドン	-	-	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
メトミストロビン[E]	135	6	91	4	98	4	85	4
メトミストロビン[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 分析対象	スプリットレス注入法				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	
	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
アクリナトリル	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ൺ	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
オキサジキシリ	280	3	122	5	157	14	116	22
オキシカルボキシン	100	12	116	7	218	8	109	20
キナルホス	123	4	115	4	133	4	108	7
クロゾリネット	No data ^{b)}		114	5	125	5	104	8
クロマゾン	137	4	121	3	116	5	105	7
クロメップ	177	2	124	1	104	5	100	4
クロルエキシホス	No data ^{b)}		114	7	119	6	99	13
クロルプロファム	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ൺ	125	10	114	3	-1214	-3	137	5
シクロエート	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
ジクロペニル	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
ジチオビル	126	7	116	5	109	4	103	7
シニドエチル	95	4	124	4	103	6	99	9
ジフェニミド	101	5	112	4	108	4	98	10
ジフェニル	63	3	64	9	66	16	66	11
シフルフアナミド	137	4	110	4	139	1	121	15
ジメタメトリル	126	4	124	3	109	4	99	8
ジメテナミド	137	3	116	2	204	3	88	43
ジメビペレート	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
チアソビル	102	4	114	2	121	6	109	9
テトラジホン	97	4	110	10	121	4	61	22
テブフェンピラード	106	5	121	2	102	3	99	6
デスト-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
ナブロニアリド	186	3	134	6	123	7	111	12
ナブロバミド	109	7	124	6	127	4	110	11
ニトロタールインプロビル	109	8	129	6	116	6	103	11
パクロブラソール	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
ビペロホス	150	6	143	4	131	4	110	8
ビラフルフェンエチル	137	3	123	3	105	3	104	5
ビリダフエンチオン	162	7	136	5	135	4	108	8
ビロキロン	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
フェンクロルホス	141	4	108	1	110	6	96	8
フェントエート	152	4	127	3	121	5	101	7
フサラライド	143	7	116	3	96	5	91	12
ブタミホス	136	5	123	4	146	5	96	5
ブピリメート	136	3	122	3	105	5	98	5
フリゾキール	132	6	116	2	111	5	96	7
フルアクリビリム	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
ベノキサコール	129	4	125	7	124	6	104	8
ベブレート	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
ホスチアゼット(1)	135	7	138	4	221	7	101	14
ホスチアゼット(2)	123	7	138	14	233	7	112	13
ホスマフミドン	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
メミノストロビン[E]	131	4	131	5	122	7	110	9
メミノストロビン[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

表4-1. 検量線回帰式のパラメータ(全濃度域 ①: 0.03~1 mg/L)

分析対象	① 牛の筋肉			② 牛の脂肪			③ 牛の肝臓			④ 牛の腎臓			⑤ うなぎ		
	傾き	切片	r ²	傾き	切片	r ²	傾き	切片	r ²	傾き	切片	r ²	傾き	切片	r ²
アイオキニルオウツノエート	708769	-2996	0.9983	1201181	47188	0.9881	1258097	114669	0.9999	2168301	-16823	0.9988	1177559	28409	0.9980
アクリルトロン	288038	-942	0.9996	219470	22531	0.9415	334075	6274	0.9983	858303	-6909	0.9999	273228	7580	0.9929
アザコゾール	808132	1090	0.9998	1507920	22137	0.9997	1265036	15203	0.9985	2209685	-22444	0.9991	1168414	39042	0.9907
アシベンジラル-6-メチル	814789	173	0.9998	492910	11472	0.9994	417323	6094	0.9981	877727	-9628	0.9987	379444	16084	0.9847
アセトクロール	170314	-130	0.9993	315524	3561	0.9983	311963	1681	0.9999	528766	-4523	0.9991	300191	171	0.9997
アニコス	265285	547	0.9998	583224	11405	0.9993	410218	8076	0.9978	671875	-1882	0.9994	448500	14038	0.9909
イサゾホス	100399	-266	0.9997	186635	3585	0.9994	165417	2663	0.9979	276544	-3255	0.9990	146385	4882	0.9894
イソキサンジエンエチル	185942	246	0.9997	341276	6561	0.9986	261789	1629	0.9988	600125	-4179	0.9996	267412	11446	0.9893
インキサチオニン	-	-	-	-	-	-	269435	2402	0.9999	323594	5255	0.9910	-	-	-
イブロカリカルブ(1)	213269	1126	0.9991	457935	10700	0.9992	388608	4947	0.9988	587321	-6342	0.9991	340153	9832	0.9934
イブロカリカルブ(2)	232220	1342	0.9998	803220	3594	0.9996	426622	4556	0.9983	640876	-7793	0.9993	364425	16693	0.9916
イブロベニス	432559	175	0.9996	756117	14050	0.9991	832131	6674	0.9999	1438299	-14294	0.9989	767713	4543	0.9999
ウニコナゾール	577089	-1049	0.9987	787629	17307	0.9990	1031410	11094	0.9997	1674808	-7988	0.9991	999875	4837	0.9998
エタルフルツラソ	12904	2041	0.7214	147465	1789	0.9991	168014	-375	0.9999	271487	-4212	0.9988	149283	27	0.9995
エチカゼート	597428	4188	0.9997	860511	50815	0.9947	967547	17021	0.9990	1743234	-14577	0.9998	892903	44196	0.9876
エトフェンプロックス	1604614	8510	0.9996	3076626	126294	0.9982	2888308	40244	0.9990	4481670	-59113	0.9989	3439280	128337	0.9991
オキサジン	188144	1033	0.9999	302739	6829	0.9999	50075	-4869	0.9992	361123	-5178	0.9978	-	-	-
オキシカルボキシン	340023	4877	0.9920	93709	38639	0.6515	676754	21006	0.9976	1546479	-12092	0.9991	691670	35453	0.9787
キナルコス	519931	-281	0.9997	963787	21596	0.9996	864447	10602	0.9989	1428907	-12701	0.9996	764783	29449	0.9893
クロノネット	482860	401	0.9998	869624	11804	0.9997	736147	12269	0.9983	1247552	-4893	0.9996	6404545	20959	0.9910
クロマゾン	668156	1159	0.9999	1665011	19082	0.9995	1197743	18675	0.9985	798115	-15645	0.9990	1005920	36977	0.9879
クロメドップ	194752	-677	0.9985	337894	7439	0.9987	367204	3968	0.9988	564708	-4338	0.9991	397844	1533	0.9998
クロムトスホス	57232	29	0.9992	97135	1031	0.9999	95681	1132	0.9988	164781	-870	0.9995	86080	5109	0.9985
クロルゴブ	173806	816	0.9995	327391	6718	0.9998	313899	4020	0.9986	417672	-4410	0.9993	241128	10206	0.9884
シアナジン	119447	827	0.9998	199540	2088	0.9987	146056	3802	0.9997	307834	82	0.9990	219144	1618	0.9999
シアノス	352809	-1103	0.9991	544823	9756	0.9990	895278	4749	0.9998	1044498	-2735	0.9993	564878	2350	1.0000
ジオキサチオニン	16613	-613	0.9841	72897	-806	0.9999	48059	-489	0.9997	47495	-1782	0.9965	54920	847	0.9973
シクロコート	381614	-1568	0.9990	591893	12638	0.9991	762311	5133	0.9998	1140328	-5893	0.9993	638041	4848	0.9999
ジクロエチオニン	313008	-764	0.9991	495990	7270	0.9994	531404	5718	0.9997	970343	-7679	0.9987	510512	2314	0.9999
ジクロペニル	517990	4526	0.9987	869206	18202	0.9994	808790	10726	0.9985	1634144	-22063	0.9983	748341	24643	0.9794
ジクロソル	107045	-795	0.9998	239923	2831	0.9988	232016	1701	0.9989	419144	-4520	0.9991	187869	6705	0.9854
ジクロモド	78802	-984	0.9987	170194	2331	0.9990	209622	1252	0.9998	293357	-3604	0.9966	167909	54	0.9998
ジオビズル	301818	-920	0.9990	417474	6816	0.9982	546021	6132	0.9996	865312	-5744	0.9983	496247	3884	0.9999
シンドエチル	515035	-3486	0.9988	568783	31422	0.9769	877566	6323	0.9999	1633929	-14660	0.9986	1339063	-2938	0.9989
ジフタミド	736809	971	0.9993	1219605	21727	0.9990	1346028	10759	0.9998	2247283	-6503	0.9994	1307820	6330	0.9998
ジフェニル	1391243	2059	0.9998	2029058	46291	0.9990	812679	-2560	0.9998	1547999	-9859	0.9991	269287	62698	0.9578
シフルフェニド	272281	21238	0.9513	373691	-8214	0.9884	2123237	20803	0.9998	8330402	-25472	0.9990	2250187	834	0.9978
ジメチナセド	1056600	-235	0.9992	428622	26324	0.9994	465168	4064	0.9997	823923	-5850	0.9991	46267	3275	0.9999
ジメチナセド	266134	-813	0.9989	1410140	82350	0.9988	1279693	20935	0.9986	2073794	-12020	0.9998	117480	53637	0.9993
ジメチベレート	772638	780	0.9998	426938	4447	0.9995	462615	4801	0.9997	784074	-5671	0.9990	473135	977	1.0000
スルブロホス	257317	-1340	0.9987	150675	2032	0.9988	770577	17387	0.9998	1394226	-6503	0.9994	1307820	6330	0.9998
ゾキサド	452941	6558	0.9998	20788	30880	0.4231	444650	9418	0.9986	692651	66720	0.8852	584605	8738	0.9947
ターベイブル	116967	1474	1.0000	141234	19708	0.9054	222970	4589	0.9998	423136	-665	0.9993	191076	1025	0.9964
チアブリル	120389	152	0.9996	218789	2862	0.9996	203805	3250	0.9980	807666	-1122	0.9998	189089	6433	0.9815
テトラジホン	114776	4077	0.9991	219129	5986	0.9996	191248	3076	0.9982	833496	15218	0.9984	166726	5028	0.9969
チフランピラード	231417	-1077	0.9984	356948	5434	0.9991	689412	1340557	0.9395	4651535	-6934	0.9986	465275	1311	0.9999
チラム	72345	1721	0.9973	160675	2032	0.9988	528860	11649	0.9998	177387	-1895	0.9991	155841	790	0.9999
2-(1-ナフチル)アセタミド	893280	-7177	0.9997	1558072	6173	0.9994	1400487	6072	0.9990	2477425	-33063	0.9993	1187451	52390	0.9656
ナプロキニド	327796	-200	0.9997	643861	10441	0.9995	625197	8785	0.9986	883283	-9955	0.9991	583379	16848	0.9928
ナプロキド	159138	-44	0.9995	267042	8707	0.9993	292039	4809	0.9983	412335	-7653	0.9969	250598	7165	0.9946
ニトロタールイソプロピル	212976	-3998	0.9982	506521	7919	0.9996	472549	8000	0.9987	686163	-7495	0.9990	440594	14585	0.9915
ノブロホス	489867	5820	0.9982	869412	1340557	0.9395	853899	4980	0.9999	1421230	-11031	0.9991	708100	30851	0.9849
ノブロベニル	405024	-10576	0.9956	546510	16415	0.9956	559580	2987	0.9998	692651	-3136	0.9991	686671	-8377	0.9971
ハルフン	182439	126	0.9998	325822	5715	0.9997	362116	4714	0.9988	487189	-6974	0.9987	32621	10932	0.9887
ピラフエンエチル	159010	-230	0.9992	241088	3683	0.9990	293672	3493	0.9997	478295	-3824	0.9990	279743	1819	0.9999
ピラフエンエチル	261714	144	0.9997	506521	7897	0.9992	472549	8000	0.9987	686163	-7495	0.9990	440594	14585	0.9915
ブタミホス	308334	1293	0.9993	870403	11717	0.9992	450347	21827	0.9999	1003943	-12499	0.9964	638009	34350	0.9642
ブロベニル	129216	-1068	0.9987	43800	239315	0.0340	173851	5520	0.9865	347862	12312	0.9787	-150319	154384	0.2369
ブロモチド	543483	-2277	0.9995	983668	11260	0.9999	937653	11285	0.9990	146714	-15708	0.9992	778884	43917	0.9921
ブロモホス	397898	2713	0.9999	712228	9086	0.9994	662526	7827	0.9996	1215858	261	0.9992	683075	1311	0.9999
ブロモサニユチル	203173	-103	0.9998	372209	5004	0.9998	336152	5530	0.9982	531099	-4522	0.9992	409826	1228	0.9983
ヘキサナゾール	248027	-79	0.9998	365287	12967	0.9968	120755	4556	0.9984	427362	4245	0.9997	304885	4790</	

表 4-2. 検量線回帰式のパラメータ(全濃度域 ②: 0.03~1 mg/L)

分析対象	⑥えび			⑦さけ			⑧牛乳			⑨鶏卵			⑩はちみつ		
	傾き	切片	r^2	傾き	切片	r^2	傾き	切片	r^2	傾き	切片	r^2	傾き	切片	r^2
アイソニルオクタノエート	1278978	826	0.9997	1928349	-15945	0.9980	1134695	23845	0.9986	744322	11175	0.9984	134267	-19451	0.9994
アクリナトリル	213063	18214	0.9635	712831	-8660	0.9998	651288	4242	0.9991	88050	2911	0.9920	646250	-8288	0.9980
アザコナゾール	1184297	15325	0.9988	2083115	-27043	0.9980	1305061	21009	0.9981	1183659	-1949	0.9985	1822609	-35131	0.9935
アレバノブロムメチル	367716	7037	0.9980	850247	-10401	0.9985	484916	8779	0.9973	445053	2818	0.9988	748660	-14185	0.9929
アセトキーロール	275463	1003	0.9998	461673	-4774	0.9982	244923	6681	0.9879	275610	1137	0.9995	329667	-2289	0.9996
アニコホス	436466	7572	0.9985	726260	-8491	0.9977	452499	6696	0.9990	339257	4823	0.9997	564161	-10472	0.9986
イサコホス	148761	2629	0.9987	260209	-3785	0.9973	156906	2481	0.9980	161190	285	0.9998	232499	-4684	0.9938
イソクサリジエンチル	237783	3138	0.9989	490164	34815	0.9986	810867	3722	0.9979	203302	2628	0.9982	414605	-7312	0.9944
イソクサンオノ	16690	264	0.9692	109485	9045	0.9225	68680	10979	0.8475	87736	-248	0.9892	145499	641	0.9837
イプロトリルブ(1)	357824	6738	0.9987	571939	-6876	0.9979	363638	5607	0.9984	840161	-35	0.9987	484824	-8736	0.9839
イプロトリルブ(2)	412364	8315	0.9990	603909	-6005	0.9965	395599	5907	0.9983	78697	1048	0.9987	528235	-9646	0.9933
イプロトリルブ(3)	738887	5063	0.9999	1247081	-13360	0.9981	675725	13538	0.9982	694570	3665	0.9997	892118	-10603	0.9995
イプロトリルホス	24	0.9999	167090	-17130	0.9978	889937	2036	0.9983	790584	-441	0.9996	1114006	-13557	0.9993	
ウニナノール	985092	6087	0.9999	256533	-4424	0.9972	129201	2772	0.9971	145438	-946	0.9998	175640	-3227	0.9985
エタルフルラリーン	141006	254	1.0000	1711316	-19518	0.9987	1010272	14068	0.9985	998685	-9216	0.9980	1470931	-31748	0.9926
エチクロゼオット	920084	16606	0.9986	4678951	-17549	0.9984	2846553	67811	0.9988	3366211	-58726	0.9881	3724758	-65060	0.9942
エトフェンオブロックス	2821977	60595	0.9984	513890	-4643	0.9980	268282	12001	0.9992	307911	212	0.9991	351587	1738	0.9996
オキサジキシル	271849	-789	0.9995	161040	-2353	0.9983	95578	1289	0.9986	-	-	-	487866	-16061	0.9737
オキカルボキシン	66798	27692	0.6791	866253	50803	0.9995	837157	2823	0.9987	842041	-4403	0.9985	1206666	-24840	0.9937
クロノブロッフ	286605	4887	0.9986	466591	-6957	0.9983	267458	5296	0.9973	173997	354	0.9996	242977	-1547	0.9996
シャーレン	204215	1294	0.9999	327769	-3236	0.9980	185277	4424	0.9975	904222	-2782	0.9987	1088892	-20245	0.9939
シアノホス	532063	2048	0.9999	977406	-9411	0.9982	495221	12110	0.9973	501313	2605	0.9995	1467532	-25023	0.9941
ジオキサンオナ	40907	888	0.9984	58194	-818	0.9967	23760	89	0.9997	33583	-1166	0.9688	369623	-2639	0.9997
シクロエニート	691246	3499	1.0000	1038785	-9769	0.9981	528959	14015	0.9976	611323	4461	0.9995	691471	-5077	0.9996
シクロエニオナ	458960	3649	0.9998	827508	-5590	0.9981	446476	9899	0.9980	458026	2843	0.9996	608367	-1724	0.9999
シクロエニオナ	1255045	8483	0.9999	1904656	-13660	0.9983	1036968	24514	0.9978	815563	4837	0.9996	1366814	-21658	0.9949
ジクロベニル	741962	14240	0.9970	1519891	-18301	0.9984	813436	26031	0.9876	238342	-156	0.9995	3565053	-8245	0.9901
ジクロラシ	206918	1914	0.9989	415488	-8640	0.9969	237340	3971	0.9976	194410	-4096	0.9833	204746	-1708	0.9996
ジクロルキド	126373	1422	0.9975	258664	-6891	0.9957	149370	-543	0.9991	434604	8022	0.9996	559788	-4017	0.9997
ジクロビズル	464662	4672	0.9999	773706	-6686	0.9982	426013	8739	0.9983	723108	10759	0.9910	1011170	-11728	0.9995
シニジエニチル	779378	1436	0.9997	1863441	-23176	0.9978	868534	21190	0.9987	1152030	7610	0.9996	1412270	-8085	0.9997
ジフロナド	1255045	8483	0.9999	1904656	-13660	0.9983	1036968	24514	0.9978	9508	1961	0.4989	1021201	-7462	0.9995
ジフニル	1857714	35535	0.9972	2935226	-44436	0.9981	1998236	38528	0.9964	1951677	11094	0.9968	3002726	-41905	0.9952
ジフニユニアミド	690018	-1677	0.9999	1061879	-18633	0.9927	745697	16591	0.9979	739010	21675	0.9997	93790	2606	0.9997
ジメタノリル	1949004	9813	0.9999	2908541	-25123	0.9983	1626584	37149	0.9977	18239688	11878	0.9996	2073883	-14952	0.9998
ジメチナミド	426504	2392	0.9999	708215	-6761	0.9982	887749	26792	0.9977	402903	3193	0.9995	510517	-3449	0.9997
ジメチビズル	1224379	25343	0.9987	1954972	-21586	0.9978	837069	6827	0.9990	1238319	-2667	0.9994	1753112	-33269	0.9942
ジメチビズル	393423	3307	0.9999	725329	-7250	0.9978	884878	6961	0.9986	400675	2028	0.9997	427517	-2746	0.9996
スルブロホス	309423	2540	0.9985	1176711	7414	0.9963	762653	26503	0.9987	9508	1961	0.4989	1021201	-7462	0.9995
ジキサンド	324577	2540	0.9985	2265149	-13551	0.9962	1441811	12842	0.9966	1527308	11892	0.9985	2090147	-41828	0.9922
ターノジル	200182	-1620	0.9998	371520	-8432	0.9988	186822	3442	0.9961	194816	1422	0.9997	264210	-3386	0.9991
テアピズル	180638	3421	0.9987	301063	-3245	0.9979	188813	2901	0.9988	200447	67	0.9991	256299	-4536	0.9952
テトブロキン	177708	3554	0.9984	313632	4931	0.9974	178774	13235	0.9939	168555	-198	0.9960	277514	-5089	0.9978
チブユニブロ	394929	4878	0.9998	651715	-6892	0.9977	837069	6827	0.9990	334205	2217	0.9996	427517	-2746	0.9996
チブユニブロ	150207	-78	0.9999	286319	-8915	0.9979	142563	3320	0.9971	136411	743	0.9988	183232	-2659	0.9991
ヨ-ナ-ナフ-アセタモ	1309875	17826	0.9989	2266149	-13551	0.9962	1441811	12842	0.9966	1527308	11892	0.9985	2090147	-41828	0.9922
ナプロニジル	573938	10099	0.9985	913924	-12625	0.9977	653798	7356	0.9984	617797	-15	0.9992	698520	-13047	0.9944
ナプロバド	270511	4781	0.9998	393394	-3486	0.9988	258491	4110	0.9977	246622	-2984	0.9951	308930	-5729	0.9925
ニトトラル-イソブロ	525450	722	0.9995	802716	-21329	0.9968	589800	1609	0.9993	516645	-9425	0.9970	695529	-20279	0.9862
ハコロウル	769338	12363	0.9989	1282003	-4416	0.9988	755645	30639	0.9981	770309	-4520	0.9940	1045037	-21431	0.9937
ハルフニブロックス	555949	2043	1.0000	1216700	-26689	0.9975	679514	4104	0.9992	845374	-25525	0.9978	845374	-25525	0.9978
ビペロホス	339640	5056	0.9990	508777	-3048	0.9981	303778	4032	0.9993	276392	-160	0.9990	573891	-7346	0.9943
ビラフニブロニンエチル	240962	2735	0.9998	448063	-4603	0.9978	252429	5342	0.9978	220436	1633	0.9992	298188	-2194	0.9996
ビリダフニンエチル	459399	7854	0.9987	760384	-10472	0.9977	445490	5774	0.9991	897986	738	0.9988	565978	-11451	0.9926
ビロキシコン	784830	14545	0.9985	1401798	-19325	0.9980	804955	18240	0.9970	875703	9030	0.9996	1175714	-17692	0.9926
フェニキシカルブ	100763	-2888	0.9990	1899251	-67012	0.9960	846542	82417	0.9985	775521	-1204	0.9992	1040829	-6977	0.9993
フェニオカルブ	530538	4456	0.9972	823449	-8318	0.9980	441584	10854	0.9975	469670	8885	0.9997	576366	-4784	0.9995
フリラジビズル	823677	5327	0.9999	1531739	-13786	0.9983	820229	18921	0.9975	800468	8061	0.9996	1131043	-8353	0.9997
フルフルエチル	277029	5363	0.9984	463000	-5830	0.9960	295615	3869	0.9988	809965	4625	0.9996	416709	-3845	0.9997
フルフルエチル	519048	2772	1.0000	857265	-8424	0.9980	460744	10612	0.9974	646077	-4754	0.9995	457852	-13317	0.9965
ブロバドス	561660	3893	0.9999	684907	-9669	0.9982	521665	7833	0.9994	89972	-2310	0.9998	475792	-3387	0.9995
ブロバドゾーム	125180	1708	0.9914	356440	8896	0.9947	220304								

表 4-3. 検量線回帰式のパラメータ(低濃度域 ①: 0.03~0.25 mg/L)

分析対象	①牛の筋肉			②牛の脂肪			③牛の肝臓			④牛の腎臓			⑤うなぎ			
	傾き	切片	r ²	傾き	切片	r ²	傾き	切片	r ²	傾き	切片	r ²	傾き	切片	r ²	
アイオキシニルオクタノエート	691184	3589	0.9993	1849323	12729	0.7962	-	-	-	2204759	-2964	0.9376	875639	54928	0.7528	
アクリルトリエン	312315	-1386	0.9971	308046	6920	0.9811	309979	5021	0.9852	840018	-8677	0.9995	331013	489	0.9999	
アザコロール	875695	-1383	0.9999	1687056	6443	0.9999	1295820	4388	0.9999	2219584	-12364	0.9984	1407904	6698	0.9993	
アシヘンゾラル-5-メチル	318709	941	0.9998	670482	3745	1.0000	424793	2019	1.0000	860727	-3966	0.9993	484306	2626	0.9999	
アセトクロール	182708	-127	0.9999	323955	534	0.9998	326216	276	0.9977	530971	-1210	0.9966	333893	-1375	0.9990	
アミニホス	284460	1	0.9985	687161	4628	1.0000	438437	2380	1.0000	718878	-3629	0.9972	626903	2753	0.9981	
イナゾキス	105358	-284	0.9976	213093	910	0.9990	170903	1009	1.0000	276496	-1754	0.9991	177013	727	0.9961	
インキジフェンエチル	177490	1545	0.9998	373335	1396	1.0000	217199	-422	0.9992	506805	-2174	0.9985	278517	7526	0.9480	
インキジチラン	196462	-98	0.9932	-	-	-	276794	1596	0.9995	389047	-1887	0.9933	-	-	-	
イプロノリカルブ(1)	227641	1327	0.9999	537260	1778	0.9969	396985	1766	0.9998	591301	-3578	1.0000	406926	1118	0.9829	
イプロノリカルブ(2)	247154	826	0.9974	448661	6754	0.9998	437424	828	0.9993	609650	-2426	0.9995	455051	4354	0.9993	
イプロノリカルブ(3)	451961	890	1.0000	872521	2626	1.0000	851454	3553	0.9984	1400865	-1060	0.9975	827353	1273	0.9999	
ウニコナゾルP	587170	3427	1.0000	956247	2283	0.9982	1100953	3012	0.9989	1727554	-1465	0.9952	1056120	3519	0.9987	
エタルカルサン	11963	853	0.9203	164340	716	0.9998	166294	335	0.9999	255430	-692	0.9986	161511	592	0.9997	
エチオキゼト	648702	1724	0.9975	1172293	16245	0.9917	984777	10917	0.9997	1769161	-11133	0.9992	1086025	16835	0.9998	
エトフェンプロックス	1699015	2451	0.9994	4022059	15511	0.9999	2997486	14913	0.9999	4384011	-25731	0.9993	3785163	93474	1.0000	
オキサザキシン	186763	2856	0.9992	-	-	-	318352	4436	1.0000*	576818	-2767	0.9985	332336	2333	1.0000*	
オキシケルボキン	464974	-7843	0.9961	414683	4014	0.9753	814619	4565	0.9974	1671643	-8269	0.9970	826424	12732	0.9814	
キナリホス	641665	103	0.9998	1037433	12729	0.9996	872809	4725	0.9998	1415943	-8285	0.9995	917998	7600	1.0000	
クロリホート	507102	-13	0.9988	974976	2187	0.9993	766770	4339	1.0000	1306018	-5824	0.9989	762290	4066	0.9996	
クロマリン	693691	361	0.9999	1291872	7232	0.9987	1246873	4773	1.0000	1824635	-9065	0.9993	1245084	6323	0.9995	
クロメソップ	204119	-117	1.0000	396846	1220	0.9992	382581	1873	0.9997	587981	0	0.9976	418233	1194	0.9997	
クロルエキシホス	62587	-183	0.9948	98917	811	0.9999	110617	-191	0.9995	169282	-536	1.0000	61104	6834	0.9865	
クロルエキシホス	196249	-29	0.9978	3831310	8760	0.9985	318869	1799	0.9999	460523	-1506	0.9994	295995	2629	1.0000	
シアナジン	131833	203	0.9981	273856	-3784	1.0000*	165463	1763	0.9986	348751	-1464	0.9977	-	-	-	
シアノホス	363742	82	1.0000	620361	1603	0.9991	809969	2177	0.9994	1110039	-2044	0.9968	593536	975	0.9999	
ジオキサチオオン	11712	163	0.9861	78261	-771	0.9996	45568	-259	0.9942	36643	-491	0.9869	66480	-247	0.9971	
シクロエト	382603	549	1.0000	677616	4276	1.0000	786907	1870	0.9984	1165579	-1328	0.9980	684855	2510	0.9998	
ジクロエフエンチオノン	320000	380	0.9997	565745	1329	0.9985	564297	2054	0.9990	971001	16	0.9965	553280	428	0.9997	
ジクロエニル	624953	-4525	0.9840	1046544	2705	0.9999	823742	3864	0.9998	1671941	-8999	0.9988	1059563	-15068	0.9978	
ジクロロ	106427	-310	0.9798	261097	1605	0.9999	232245	411	1.0000	412224	-2076	0.9988	226193	1386	0.9983	
ジクロロド	83207	-1422	0.8963	194779	-138	0.9995	224748	61	0.9987	350773	-4708	0.9980	186613	452	0.9996	
ジチオビズル	317637	-269	1.0000	473346	1053	0.9998	579490	1961	0.9983	873401	1255	0.9988	532670	1274	0.9991	
シニジエチル	506760	687	1.0000	616025	11241	0.9999	941031	863	1.0000	1655543	-2740	0.9982	1340546	4778	0.9994	
ジメチオキド	780718	1015	0.9997	1411691	1720	0.9979	1415947	3320	0.9989	233417	-1357	0.9979	1349195	5548	0.9990	
ジワニエル	1459579	-1974	1.0000	2589390	-3464	0.9951	1979534	13989	0.9999	3502095	-17251	0.9984	2872777	-12206	0.9981	
シフルエキノド	432619	-398	1.0000	-	-	-	878043	-6086	0.9981	1624725	-6003	0.9937	-	-	-	
ジフルオリリン	1109355	2204	1.0000	2127075	467	0.9977	2249577	7365	0.9985	3222679	-1925	0.9975	2324112	14	0.9900	
ジフルオナム	273188	261	1.0000	468034	1157	0.9989	485111	1147	0.9988	838051	-1407	0.9976	462786	2792	0.9993	
ジビペベレート	805963	927	0.9995	1706245	3413	0.9809	1323358	9511	0.9979	2134197	-11547	0.9994	1248542	31541	0.9911	
スルブリホス	263504	-94	0.9999	480217	-8	0.9991	494898	1267	0.9981	785968	-394	0.9975	484018	728	0.9981	
ゾキサリド	497664	2378	0.9986	32654	24781	0.5159	435568	8666	0.9773	1524985	-17355	0.9981	682919	1680	0.9991	
ターバジル	119211	1460	0.9999	-	-	-	260625	3214	0.9981	532921	-7816	0.9882	-	-	-	
テアラジル	125568	257	0.9999	241945	692	0.9937	221042	626	0.9995	327377	-1789	0.9981	219920	1735	0.9998	
トキナム	105326	5469	0.9996	251511	853	0.9998	209607	141	0.9995	372865	14717	0.9992	181954	2721	0.9991	
トキオキホス	243570	-275	0.9999	392032	1750	0.9988	504107	1353	0.9994	682320	-194	0.9974	481273	342	0.9991	
トマシカル	81330	606	0.9961	181157	-431	0.9978	169810	2142	1.0000	323399	-758	0.9991	168089	225	0.9997	
トマシカル	2-1-(ナフタル)アセタミド	917374	-5825	0.9986	1524748	10127	0.9982	1334635	2484	0.9959	2349018	-14561	0.9987	1671243	1134	0.9913
ナプロニド	341842	-20	0.9992	664542	6098	0.9958	842910	3449	1.0000	874380	-4765	0.9982	694635	2177	0.9998	
ナプロノイド	170368	-221	0.9998	302050	-891	0.9999	3206098	508	0.9990	378666	-1309	0.9988	276690	2857	1.0000	
ニトロタールソブロビリ	188619	-29	0.9986	639198	2923	1.0000	516489	2608	0.9993	766705	-7472	0.9980	515496	2801	0.9998	
ノンロクトールソブロビリ	509127	6087	0.9995	1612886	129734	0.7313	865598	2732	0.9989	1184041	5116	0.9999	168688	62629	0.9999*	
ハルフニンプロックス	337652	-701	0.9999	545758	12418	0.9987	728281	-578	0.9993	1221874	-4444	0.9971	941698	-1301	0.9993	
ビペロキス	196662	-423	0.9990	367719	1776	1.0000	377013	1221	1.0000	486498	-3789	0.9992	362434	4648	0.9964	
ピラフニン	160848	20	0.9993	284512	-683	0.9984	514210	1019	0.9982	464653	419	0.9983	292475	717	1.0000	
ピラフニンエチル	345227	302	0.9999	206353	-57	0.9999	308389	102	0.9992	1042681	-609	0.9986	397719	2719	0.9998	
プロバク	152775	68	0.9999	389054.0	9729.0	0.9971	460400	21522	0.9995	637934.0	-1490	0.9959	368082	-97	0.9986	
プロバク	316689	1484	1.0000	606830	1620	0.9970	673001	1888	0.9984	1009017	-25	0.9986	-	-	-	
プロバク	112722	949	0.9798	309666	3051	0.9840	372729	1114	0.9991	549131	-653	0.9975	369735	813	0.9959	
プロモブチド	547866	69	0.9991	1064265	1405	0.9948	949188	5039	1.0000	1430503	-6018	0.9991	335362	-282	0.9988	
プロモセ	344809	-140	1.0000	789671	1140	0.9985	702126	2672	0.9992	1301543	-2636	0.9980	703920	1227	0.9995	
プロモセエチル	210793	-81	1.0000	414654	1017	0.9995	349461	1842	1.0000	522119	-1315	1.0000	330837	1517	0.9997	
ヘキサコナゾール	243355	1812	0.9996	605058	-466	0.9846	464676	532	1.0000	775799	153	0.9887	443250	2797	1.0000	
ヘキサコナゾール	70032															