

表4 SFE法による玄米及び茶における添加回収試験結果

		玄米				茶			
		真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面 積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面 積比*	補正真度 (%)
1	acephate	56	12	0.97	58	63	7	0.93	68
2	acetamiprid	36	11	1.00	36	34	16	0.92	37
3	acibenzolarSmethyl	180	13	1.67	108	94	18	0.80	117
4	acrinathrin	139	12	1.18	119	78	5	0.95	82
5	aldoxycarb	66	18	0.97	68	74	7	0.98	75
6	anilofos	77	11	0.89	87	74	11	1.02	72
7	aramite	93	10	0.98	96	80	13	0.86	94
8	atrazine	89	9	0.97	92	86	8	1.02	84
9	avermectinB1a	38	30	1.64	23	51	29	1.12	46
10	azinphos_methyl	76	10	0.99	77	76	6	0.99	77
11	azoxystrobin	75	10	0.97	77	68	3	0.96	71
12	bendiocarb	76	7	0.97	78	95	6	1.16	82
13	benzofenap	88	12	0.97	91	87	11	0.96	91
14	boscalid	75	9	0.99	76	75	13	1.02	74
15	buprofezin	89	9	0.91	98	76	6	0.91	83
16	butafenacil	85	9	0.96	89	72	6	1.03	70
17	carbaryl	82	11	1.06	78	76	4	1.01	75
18	carbofuran	87	6	0.93	93	90	3	1.00	90
19	carpropamid	73	8	0.77	95	69	7	0.94	74
20	chlorfluazuron	77	8	0.76	101	54	12	0.53	101
21	chloridazon	2	86	0.91	3	10	63	0.80	12
22	chloroxuron	77	8	0.91	85	81	8	0.95	86
23	chlorpyrifos	120	10	1.01	119	95	14	1.20	79
24	chlorpyrifos-methyl	104	17	1.00	105	85	8	0.80	106
25	chromafenozide	68	11	1.06	64	70	11	0.96	73
26	clofentezine	65	12	0.60	107	65	8	0.97	67
27	clomeprop	87	9	1.09	80	82	5	0.80	103
28	cloquitocet_mexyl	86	9	0.96	89	86	3	0.93	92
29	clothianidin	0	-	1.05	0	0	-	0.80	0
30	cumyluron	84	12	1.07	79	70	6	1.00	70
31	cyazofamid	77	9	0.88	88	74	4	0.85	87
32	cyflufenamid	56	9	0.56	100	75	13	0.80	94
33	cyprodinil	82	10	1.10	75	70	15	0.98	72
34	daimuron	73	11	1.02	72	79	5	1.07	74
35	diazinon	88	10	1.02	86	80	12	0.91	88
36	difenoconazol	74	8	0.88	84	70	8	0.83	84
37	diflubenzuron	79	11	0.82	97	75	16	0.81	93
38	dimethirimol	38	31	1.07	36	38	15	1.10	34
39	dimethomorph_EZ	71	10	0.94	76	70	9	0.90	78
40	diuron	75	5	0.97	77	73	4	0.87	85
41	epoxiconazole	78	12	0.85	92	66	9	0.93	71
42	ethion	84	8	0.89	95	95	2	0.98	97
43	ethofenprox	86	8	0.86	99	101	3	0.93	109
44	etoxazole	82	9	0.89	93	81	1	0.92	89
45	fenamidone	78	12	0.92	85	67	10	0.86	78
46	fenbuconazole	69	7	0.81	85	65	5	0.88	74
47	fenobucarb	93	5	1.07	87	84	16	0.84	100
48	fenoxaprop_ethyl	95	16	0.95	99	75	5	0.82	91
49	fenoxycarb	65	18	0.80	81	77	9	1.00	77
50	fenpropathrin	78	7	0.81	97	87	2	0.84	104
51	fenpyroximate_E	79	9	0.85	93	83	6	0.87	95
52	fenpyroximate_Z	86	8	0.93	92	85	3	0.94	91
53	ferimzone_EZ	39	54	0.94	41	65	11	1.06	61
54	flufenacet	86	8	0.87	98	70	6	0.84	84
55	flufenoxuron	86	14	0.92	94	58	8	1.08	54
56	fluridone	52	11	1.01	51	46	7	1.11	42
57	furametpyr	83	9	0.98	85	73	7	0.96	76
58	furathiocarb	73	14	1.00	73	77	13	1.10	70
59	halfenprox	83	8	0.82	102	95	6	0.88	109
60	hexythiazox	85	10	0.84	101	74	20	0.95	78
61	imazalil	0	-	1.14	0	17	26	0.89	19
62	imidacloprid	6	36	0.89	6	13	8	0.99	13
63	indoxacarb	76	11	0.93	81	81	14	0.80	101
64	iprovalicarb	78	8	1.07	73	83	7	0.95	87
65	isoxathion	90	9	0.96	93	81	4	0.86	94

表4 (つづき)

		玄米				茶			
		真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面 積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面 積比*	補正真度 (%)
66	kresoxim-methyl	92	13	1.03	89	96	14	0.99	97
67	lactofen	101	9	1.00	101	86	13	0.85	101
68	linuron	90	13	0.88	102	73	3	0.97	75
69	malathion	77	9	0.91	85	81	10	0.94	86
70	mepanipyrim	101	10	0.94	107	68	8	0.93	73
71	methabenzthiazuron	84	8	0.92	92	80	7	0.96	83
72	methamidophos	42	16	1.01	41	49	9	0.70	71
73	methidathion (DMTP) pe mix	88	8	0.92	96	82	5	0.93	87
74	methiocarb	84	11	1.04	81	77	13	1.00	77
75	methomyl	85	8	0.98	87	40	15	0.51	78
76	methoxyfenozide	81	19	0.81	100	59	8	0.91	65
77	monocrotophos	69	10	0.89	78	63	11	0.80	78
78	monolinuron	85	10	1.05	81	93	6	0.80	116
79	myclobutanil	76	11	0.87	87	72	7	0.84	86
80	nitenpyram	0	-	0.87	0	0	-	0.97	0
81	naproanilide	57	8	0.62	92	13	0	0.89	15
82	novaluron	66	7	0.70	94	79	5	0.87	92
83	oxamyl	63	23	1.08	59	52	11	1.06	49
84	oxaziclomefone	82	12	0.96	85	68	12	1.19	57
85	oxycarboxine	72	8	0.95	75	73	5	0.98	75
86	pencycuron	88	10	0.97	90	82	3	1.10	74
87	phemedipham	78	13	1.07	72	75	15	1.04	72
88	phosalone	59	5	0.62	95	76	11	0.95	80
89	pirimicarb	78	10	1.06	74	81	9	0.89	91
90	prochloraz	67	9	0.91	74	69	8	0.88	79
91	profenofos	71	10	1.00	71	81	11	0.95	85
92	propaquizafop	89	9	1.05	85	78	7	0.93	83
93	propargite (BPPS)	81	7	0.84	96	88	9	0.92	96
94	propiconazole	68	12	0.80	85	72	9	0.94	76
95	propoxur	79	8	0.92	86	90	8	0.97	93
96	pyraclostrobin	78	9	0.94	83	78	6	0.91	86
97	pyrazophos	86	13	0.99	86	85	7	0.92	93
98	pyridaben	69	12	0.71	97	81	5	0.81	100
99	pyrifthalid	78	6	0.98	80	82	4	0.90	91
100	pyrimidifen	84	12	0.95	89	82	2	0.96	85
101	pyriproxyfen	84	9	0.88	96	89	3	0.87	103
102	quinalphos	79	9	0.99	79	89	11	0.91	98
103	quizalofop_ethyl	87	8	0.92	95	82	13	0.92	89
104	simeconazole	70	11	1.00	70	75	10	0.86	87
105	spinosyn_A	0	6	0.89	0	3	0	1.01	3
106	spinosyn_D	1	-	0.98	1	0	-	0.99	0
107	spiromesifen	79	9	0.90	87	84	4	0.92	91
108	tebuconazole	47	11	0.53	90	40	12	0.96	42
109	tebufenozide	78	11	1.04	74	63	8	0.87	72
110	tebuthiuron	74	8	1.05	71	77	4	0.98	79
111	teflubenzuron	84	10	0.80	104	78	19	1.00	78
112	tetrachlorovinphos	65	11	0.83	78	78	9	0.83	95
113	tetraconazole	80	6	0.92	88	67	2	0.87	77
114	thiabendazole	0	-	1.02	0	38	9	1.02	37
115	thiacloprid	4	26	0.96	4	0	-	0.90	0
116	thiamethoxam	0	-	1.01	0	13	19	0.80	16
117	triadimefon	86	6	0.89	97	90	8	1.09	83
118	triadimenol	72	9	0.81	89	64	11	0.67	96
119	tridemorph	1	15	0.93	1	2	0	1.19	2
120	trifloxystrobin	80	9	0.84	95	77	6	0.90	86
121	triflumuron	49	11	0.61	81	70	10	0.83	85
122	triticonazole	71	7	0.99	71	66	2	0.86	77
123	xmc	89	8	0.98	91	97	3	0.94	103

* マトリックス標準溶液/溶媒標準溶液

表 5 溶媒抽出法による果実・野菜における添加回収試験結果

		トマト				レモン				きゅうり			
		真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面 積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面 積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面 積比*	補正真度 (%)
1	acephate	0	-	1.10	0	28	28	1.00	28	18	13	0.95	19
2	acetamiprid	83	3	1.15	72	77	2	1.03	75	91	5	1.01	91
3	acibenzolarSmethyl	66	13	1.18	56	104	8	0.92	113	93	17	0.80	116
4	acrinathrin	54	24	0.80	68	78	11	0.82	96	68	10	0.70	98
5	aldoxycarb	82	12	1.04	79	74	6	0.98	75	72	9	1.00	72
6	anilofos	93	6	1.19	78	91	3	0.92	99	89	7	0.96	92
7	aramite	77	7	1.00	77	90	5	0.90	99	92	8	0.83	110
8	atrazine	89	7	1.18	75	83	5	0.94	88	93	4	0.93	100
9	avermectinB1a	99	10	1.00	99	81	19	0.88	93	76	16	0.94	81
10	azinphos_methyl	83	4	1.04	80	90	5	0.87	103	88	6	1.02	86
11	azoxystrobin	83	6	1.09	76	95	4	1.16	82	91	5	0.98	93
12	bendiocarb	89	2	1.14	78	79	1	0.87	90	90	5	0.98	92
13	benzofenap	85	5	1.12	76	96	5	1.00	96	90	6	0.90	101
14	boscalid	97	8	1.09	89	80	4	0.91	88	94	10	0.85	111
15	buprofezin	73	9	1.00	73	81	5	1.04	78	90	4	0.95	95
16	butafenacil	70	15	0.99	70	91	5	0.89	102	92	8	0.98	93
17	carbaryl	90	7	1.19	76	37	21	0.33	112	75	9	0.84	88
18	carbofuran	94	3	1.08	87	83	5	0.86	96	93	4	0.96	98
19	carpropamid	88	7	1.12	78	89	6	0.89	100	86	12	0.87	99
20	chlorfluazuron	37	9	1.05	36	28	12	0.89	32	24	12	0.61	39
21	chloridazon	85	4	1.14	75	96	8	0.96	100	85	8	0.95	89
22	chloroxuron	95	4	1.12	85	91	8	0.94	97	87	8	0.94	92
23	chlorpyrifos	79	8	1.00	79	90	5	0.95	95	83	5	1.03	80
24	chlorpyrifos-methyl	93	13	1.10	85	97	17	1.16	83	86	14	1.17	74
25	chromafenozide	83	3	1.00	83	89	6	1.09	81	92	8	0.99	93
26	clofentezine	15	33	1.20	12	78	11	0.85	91	77	11	1.07	72
27	clomeprop	91	9	1.03	89	92	5	0.96	96	89	8	0.97	92
28	cloquitocet_mexyl	90	5	1.12	81	95	2	1.05	90	91	6	0.94	96
29	clothianidin	64	4	1.14	56	63	5	0.94	67	78	10	0.99	79
30	cumyluron	107	5	1.17	92	93	10	1.13	82	94	4	1.05	89
31	cyazofamid	96	3	1.15	84	87	4	0.95	91	89	7	0.92	97
32	cyflufenamid	84	7	1.19	71	87	4	0.92	95	85	10	0.92	93
33	cyprodinil	97	8	1.19	82	87	9	1.14	76	85	9	0.94	90
34	daimuron	97	5	1.06	92	95	6	1.03	92	91	8	0.95	96
35	diazinon	89	5	1.19	74	85	6	0.89	96	95	5	1.00	96
36	difenoconazol	89	5	1.07	83	89	4	1.04	86	90	5	0.94	96
37	diffubenzuron	79	9	0.95	83	78	6	0.99	79	84	8	0.94	89
38	dimethirimol	85	8	1.03	83	64	13	0.73	87	66	8	0.98	67
39	dimethomorph_EZ	87	4	1.11	78	90	7	1.02	88	92	5	0.92	100
40	diuron	87	4	1.03	84	87	6	0.92	94	91	6	0.93	98
41	epoxiconazole	91	3	1.00	92	94	5	1.07	87	81	4	0.94	86
42	ethion	90	3	1.11	81	57	4	0.70	82	89	4	0.96	93
43	ethofenprox	91	4	1.13	80	93	3	1.07	87	93	6	0.97	95
44	etoxazole	89	4	1.12	80	83	3	1.04	80	92	3	0.99	93
45	fenamidone	89	7	1.06	84	83	5	1.16	72	87	10	0.94	93
46	fenbuconazole	85	2	1.07	80	82	5	0.96	85	89	4	0.95	94
47	fenobucarb	88	4	1.08	81	93	8	1.03	90	87	6	0.96	91
48	fenoxaprop_ethyl	83	5	0.99	85	88	7	0.87	101	86	9	0.93	92
49	fenoxycarb	88	5	1.05	84	80	7	1.00	81	93	2	0.95	99
50	fenpropathrin	90	3	1.15	78	77	4	1.00	77	77	2	0.91	84
51	fenpyroximate_E	81	6	1.04	78	84	3	0.97	86	81	6	0.90	90
52	fenpyroximate_Z	84	4	0.98	86	67	5	0.80	84	86	8	0.93	93
53	ferimzone_EZ	88	3	1.05	84	89	2	0.99	91	90	8	0.96	93
54	flufenacet	93	2	1.01	92	94	7	0.92	102	87	7	0.93	93
55	flufenoxuron	78	5	1.02	76	62	7	0.75	83	83	9	0.91	91
56	fluridone	91	5	0.97	94	94	6	0.97	97	87	2	1.04	84
57	furametpyr	88	6	1.03	85	87	7	1.05	83	84	12	1.08	78
58	furathiocarb	89	6	1.01	88	88	5	1.03	85	87	11	0.96	91
59	halfenprox	94	8	1.18	79	88	3	1.03	86	89	4	0.95	93
60	hexythiazox	64	7	0.89	72	49	7	0.65	75	83	3	0.96	87
61	imazall	87	8	1.05	82	-	-	-	-	66	11	1.08	61
62	imidacloprid	83	6	1.02	82	94	4	0.99	94	83	5	0.94	88
63	indoxacarb	79	12	0.91	87	93	16	1.05	88	98	13	0.92	107
64	iprovalicarb	89	6	1.01	89	93	7	1.03	90	93	7	0.99	94
65	isoxathion	94	5	1.09	87	86	6	1.08	80	91	1	0.98	93

表5 (つづき)

		トマト				レモン				きゅうり			
		真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)	真度 (%)	併行精度 (RSD, %)	ピーク面積比*	補正真度 (%)
66	kresoxim-methyl	92	7	1.12	82	80	11	1.04	77	95	11	0.93	102
67	lactofen	82	6	1.09	75	89	6	0.99	90	98	4	0.93	106
68	linuron	88	7	1.01	87	71	5	0.75	95	88	8	1.00	89
69	malathion	86	5	1.12	77	89	5	0.97	93	90	5	1.04	86
70	mepanipyrim	89	7	1.04	85	96	8	0.92	104	106	12	0.97	110
71	methabenzthiazuron	93	7	1.04	89	66	5	0.75	88	89	5	0.93	95
72	methamidophos	30	6	1.05	29	35	6	0.96	36	34	10	1.01	33
73	methidathion (DMTP) pe mix	85	7	1.14	75	86	6	0.98	87	91	5	1.02	89
74	methiocarb	88	12	1.08	81	77	17	0.87	88	101	8	0.98	103
75	methomyl	98	6	1.07	92	97	4	0.95	101	103	6	0.90	115
76	methoxyfenozide	75	8	0.97	78	87	8	1.01	86	91	7	0.96	95
77	monocrotophos	74	6	1.00	74	75	3	1.00	75	76	4	0.89	85
78	monolinuron	82	11	1.05	78	93	12	1.07	87	87	12	0.99	87
79	myclobutanil	94	8	1.18	80	79	7	0.95	84	94	4	1.01	93
80	naproanilide	90	4	1.07	84	84	6	0.95	88	89	8	0.92	97
81	nitfenpyram	43	12	1.01	43	53	9	1.05	51	50	10	0.97	52
82	novaluron	91	4	1.01	90	96	13	0.93	103	90	8	0.93	97
83	oxamyl	78	6	0.87	90	80	5	0.96	84	80	8	0.92	87
84	oxaziclorfene	89	4	1.16	77	93	7	0.96	96	90	3	0.95	94
85	oxycarboxine	33	14	1.02	32	65	14	1.00	65	59	11	1.02	58
86	pencycuron	92	6	1.08	86	86	5	0.95	91	89	7	0.97	92
87	phemedipham	74	3	1.00	74	87	7	1.06	82	83	11	0.94	89
88	phosalone	87	3	1.17	74	81	3	1.03	79	94	1	0.94	100
8	pirimicarb	93	5	1.12	83	87	5	1.06	81	89	8	1.00	90
90	prochloraz	89	4	1.10	81	92	5	0.97	94	90	7	0.99	91
91	profenofos	85	6	1.10	78	90	5	1.00	90	96	1	0.97	99
92	propaquizafop	89	5	1.13	79	88	6	0.95	93	86	7	0.99	87
93	propargite (BPPS)	86	5	1.00	86	86	3	0.91	95	96	8	0.85	113
94	propiconazole	91	7	1.11	82	89	6	0.99	90	90	5	0.95	95
95	propoxur	85	5	1.13	75	86	2	0.96	90	90	4	0.97	94
96	pyraclostrobin	91	6	1.07	85	94	7	1.00	94	87	6	1.07	81
97	pyrazophos	89	7	1.18	76	96	3	1.01	96	94	3	0.97	96
98	pyridaben	80	3	1.05	76	82	5	1.00	82	84	5	0.92	92
99	pyrifthalid	86	7	1.12	77	87	2	0.98	89	91	7	0.93	98
100	pyrimidifen	32	13	1.08	30	28	13	0.96	30	40	14	1.05	38
101	pyriproxyfen	92	5	1.10	84	83	2	1.06	78	94	4	0.95	99
102	quinalphos	92	4	1.19	77	85	5	1.08	79	88	9	1.02	87
103	quizalofop_ethyl	92	6	1.07	85	83	8	0.98	85	88	6	0.97	90
104	simeconazole	89	4	1.12	79	82	4	0.95	87	83	8	0.92	90
105	spinosyn_A	85	3	1.12	76	94	5	1.03	92	82	6	0.92	90
106	spinosyn_D	84	3	1.14	74	88	4	1.00	87	78	3	1.01	78
107	spiromesifen	77	7	1.02	75	76	4	0.94	81	84	4	0.97	87
108	tebuconazole	89	4	1.09	81	78	6	1.00	78	88	6	0.97	91
109	tebufenozide	74	6	1.00	74	79	7	0.94	84	87	7	1.07	81
110	tebuthiuron	87	3	1.07	82	67	2	0.72	93	91	7	0.94	97
111	teflubenzuron	88	24	1.05	84	58	21	1.02	57	117	16	1.01	116
112	tetrachlorovinphos	91	5	1.08	84	84	7	1.02	83	84	9	0.86	97
113	tetraconazole	93	4	1.13	83	82	3	1.00	82	88	3	0.93	95
114	thiabendazole	9	36	1.04	9	-	-	-	-	24	15	1.11	21
115	thiacloprid	75	3	1.00	75	49	3	0.63	78	88	5	0.94	94
116	thiamethoxam	76	3	1.08	70	70	4	0.94	74	80	5	0.83	97
117	triadimefon	94	6	1.12	84	91	7	1.07	85	93	5	1.03	90
118	triadimenol	84	7	1.13	74	75	4	1.03	73	91	6	0.94	97
119	tridemorph	37	3	1.11	34	92	2	1.10	84	80	6	0.97	83
120	trifloxystrobin	95	5	1.19	80	92	5	1.04	88	91	3	0.95	95
121	triflumuron	94	5	1.03	91	91	13	0.89	103	90	10	0.90	100
122	triticonazole	90	4	0.99	90	93	5	0.98	94	82	6	0.87	95
123	xmc	90	3	1.17	77	93	1	1.13	82	95	8	0.96	99

* マトリックス標準溶液/溶媒標準溶液

表 6 果実・野菜における SFE 法と溶媒抽出法の分析値の比較

No.	Sample	Pesticide	Concentration (mg/kg), n=3				Ratio*	MRL (ppm)
			SFE		Solvent Extraction			
			Ave.	RSD	Ave.	RSD		
1	Tomato	Cyazofamid	0.017	5	0.018	4	0.98	2
		Buprofezin	0.038	11	0.036	9	1.04	1
		Boscalid	0.031	11	0.034	10	0.92	5
2	Tomato	Thiacloprid	0.007	7	0.008	2	0.84	1
		Mepanipyrim	0.020	5	0.019	12	1.05	5
3	Lemon	Chlorpyrifos	0.022	10	0.024	7	0.92	1
4	Cabbage	Thiamethoxam	0.001	15	0.004	3	0.29	2
5	Spinach	Cyazofamid	0.61	4	0.79	1	0.77	25
		Flufenoxuron	0.010	6	0.014	3	0.70	10

* SFE 法による分析値/溶媒抽出法による分析値

表 7 穀類における SFE 法と溶媒抽出法の分析値の比較

No.	Sample	Pesticide	Concentration (mg/kg), n=3				Ratio*	MRL (ppm)
			SFE		Solvent Extraction			
			Ave.	RSD	Ave.	RSD		
1	Wheat	Chlorpyrifos methyl	0.15	0.3	0.14	4	1.07	10
2	Wheat	Chlorpyrifos methyl	0.27	3	0.26	6	1.03	10
		Malathion	0.52	4	0.53	5	0.98	8
3	Barley	Chlorpyrifos methyl	0.15	4	0.16	3	0.90	6

* SFE 法による分析値/溶媒抽出法による分析値

表 8 茶における SFE 法と溶媒抽出法の分析値の比較

No.	Sample	Pesticide	Concentration (mg/kg), n=3				Ratio*	MRL (ppm)
			SFE		Solvent Extraction			
			Ave.	RSD	Ave.	RSD		
1	Green tea	Buprofezin	0.066	4	0.074	3	0.89	20
		Difenoconazole	0.029	8	0.045	2	0.64	10
		Etoxazole	0.13	1	0.13	2	1.00	10
		Fenbuconazole	0.062	9	0.12	2	0.52	10
		Spiromesifen	0.029	5	0.027	2	1.07	30
		Tebuconazole	1.6	5	2.5	3	0.64	25
2	Green tea	Acetamiprid	0.0025	3	0.075	3	0.03	30
		Buprofezin	0.020	3	0.034	2	0.59	20
		Pyridaben	0.0073	4	0.0067	6	1.09	10
3	Green tea	Acetamiprid	0.0039	1	0.10	3	0.04	30
		Difenoconazole	0.062	7	0.11	1	0.56	10
		Fenbuconazole	0.070	4	0.15	1	0.47	10
		Pyriproxyfen	0.027	7	0.037	2	0.73	15
		Tebuconazole	0.94	5	1.8	1	0.52	25
		Trifloxystrobin	0.0061	10	0.0079	15	0.77	5
	XMC	0.011	11	0.014	15	0.79	10	

* SFE 法による分析値/溶媒抽出法による分析値

Ⅱ．分担研究報告

2. 畜水産物中残留動物用医薬品及び農薬の 包括的スクリーニング分析法の開発

研究分担者 坂井隆敏

畜水産物中残留動物用医薬品及び農薬の包括的スクリーニング分析法の開発

研究分担者 坂井 隆敏 国立医薬品食品衛生研究所 食品部主任研究官

研究要旨

検査機関におけるより効率的な検査体制の確立を目的として、畜水産物に基準値が設定されている動物用医薬品及び農薬(農薬等)の包括的スクリーニング分析法の開発を試みた。

平成 23 年度は、畜水産物を対象とした効果的な精製方法を確立するため、種々の畜水産物試料中の測定の妨害となる夾雑成分のミニカラムを用いた除去方法について、農薬等約 160 化合物を用いて検討を行った。その結果グラファイトカーボンミニカラム精製により、多くの検討対象化合物に適用可能かつ色素等夾雑物を効果的に除去可能な精製法を確立した。また、シリカゲルミニカラム精製により、比較的多くの検討対象化合物に適用可能であり、高極性夾雑物の除去効果を有した精製法を確立した。また、豚肝臓を用いた検討の過程で、試料に農薬等を添加後、室温で放置すると回収率が大幅に減少する農薬等が確認された。これらの農薬等は試料調製中に減少し、正しい分析値を与えないことが考えられることから、試料調製中の減少を防止する方法についても追加検討し、試料調製中の農薬等の減少を防止する方法を確立した。

A. 研究目的

平成 18 年 5 月 29 日、食品に残留する農薬、飼料添加物及び動物用医薬品(農薬等)に関するポジティブリスト制度が施行された。本制度の導入に伴い、農薬、動物用医薬品それぞれに対する一斉試験法の研究・開発がなされ、今日までに動物用医薬品について 3 種類、農薬について 5 種類の一斉試験法が通知されている。現在、各検査機関においては、これら通知試験法に準拠した分析法を用いて食品中の残留農薬等の検査が実施されている。これら通知試験法の分析対象化合物は、当然ではあるが、動物用医薬品一斉試験法であれば動物用医薬品、農薬一斉試験法であれば農薬であり、動物用医薬品一斉試験法で農薬が、また農薬一斉試験法で動物用医薬品が分析可能であるかについては、ほとんど検討がなされていない。

一方、動物用医薬品はもとより、農薬の中にも畜水産物に基準値が設定されているものがあるため(約 300 農薬)、畜水産物については動物用医薬品及び農薬の両方を分析する必要がある。しかしながら、上述のように、現行の一斉試験法は動物用医薬品もしくは農薬のどちらか一方のみが分析対象であるため、畜水産物を検査する場合、現状では動物用医薬品一斉試験法及び農薬一斉試験法を用いて 2 度の分析を行う必要がある。

動物用医薬品と農薬は、使用対象や使用方法・目的などは当然異なるが、食品中に残留した場合には、どちらも人の健康を損なうおそれのある化学物質である。従って、分析対象となる食品が同じであれば、同一の方法で動物用医薬品と農薬とを分析することが可能であると考えられる。動物用医薬品及び農薬を同時に分析でき

る方法が開発されれば、現在それぞれの試験法で行われている検査を一回の検査に短縮できる為、より効率的な食品の検査が可能になると考えられる。

本研究では、検査機関におけるより効率的な検査体制の確立を目的として、畜水産物に基準値が設定されている動物用医薬品及び農薬を対象として、これらの包括的一斉スクリーニング分析法の開発を試みた。

平成23年度は、可能な限り多くの農薬等に適用可能であり、かつ種々の畜水産物中の測定の妨害となる試料マトリックス成分を効果的に除去可能な、ミニカラム精製条件の確立を中心に検討を行った。

B. 研究方法

種々の畜水産物中の残留農薬等を効率的に分析するためには、様々な物性の農薬等を試料から効率的に抽出し、複雑な試料マトリックスを効果的に除去する方法の開発が必要である。初年度である平成22年度は、種々の畜水産物試料から、可能な限り多くの農薬等を効率的に抽出可能な抽出方法、並びにアセトニトリル/ヘキサン分配及びC18ミニカラムを用いた脱脂精製法について検討した。平成23年度は、種々の畜水産物中の複雑な試料マトリックスを効果的に除去可能な精製方法について検討した。

①検討対象化合物

平成22年度と同様に、畜水産物に基準値が設定されている農薬等から、log Pow 値等を指標として、低極性から高極性まで偏りなく動物用医薬品61化合物、農薬86化合物及び農薬兼動物用医薬品17化合物、合計164化合物を選択して用いた。

②グラファイトカーボンミニカラム精製条件の検

討

グラファイトカーボンミニカラム (Supelclean ENVI-Carb SPE Tubes、250 mg、SUPELCO 製) を用いて、各検討対象化合物の溶出条件の検討及び精製効果の確認を行った。

すなわち、予め各溶出液20 mLを通液して平衡化したグラファイトカーボンミニカラムに、各検討対象化合物2 ng/mL溶液(各溶出液)を5 mL注入後、更に各溶出液20 mLを注入した。全溶出液を採り、40°C以下で溶媒を除去した後、残留物をアセトニトリル及び20 mmol/L酢酸アンモニウム溶液(pH 4.5)(1:1)混液に溶解して2 mLとした。これをLC-MS/MSに注入し、溶出液中の各検討対象化合物の回収率を求めた。

また、畜水産物中の色素等の試料マトリックスの除去効果の確認は、以下の通り行った。畜水産物の中でも色素等の夾雑物が多いと考えられる鶏卵、サケ及びしじみを用い、各試料10.0 gを量り採り、2 vol%酢酸溶液10 mLを加えて攪拌した後、アセトン100 mLを加えてホモジナイズし、毎分3,000回転で5分間遠心分離した。上澄液を採り、残留物にアセトン50 mLを加えてホモジナイズし、上記と同様に遠心分離した。上澄液を採り、先に得られた上澄液と合わせ、アセトンを加えて正確に200 mLとし、この10 mLを採った。これにアセトニトリル飽和 *n*-ヘキサン及び *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル各30 mLずつを加えて振とうし静置後、アセトニトリル層を採った。*n*-ヘキサン層に *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加えて振とうし静置後、アセトニトリル層を採り、先に得られたアセトニトリル層と合わせ、40°C以下で約1 mLまで濃縮した。これを予めアセトニトリル及び20 mmol/L酢酸アンモニウム溶液(pH 4.5)(9:1)混液10 mLを通液して平衡化したC18ミニカラム(InertSep C18、1,000 mg、GL

Sciences 製)に注入し、更に同混液 10 mL を注入した。全溶出液を採り、40°C以下で溶媒を除去した後、残留物に各溶出液 5 mL を加えて溶解した。これを予め各溶出液 20 mL を通液して平衡化したグラファイトカーボンミニカラムに注入し、更に各溶出液 20 mL を注入した。全溶出液を採り、40°C以下で溶媒を除去した後、残留物にアセトニトリル及び 20 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.5) (1:1) 混液 1 mL を加えて溶解した。

③シリカゲルミニカラム精製条件の検討

シリカゲルミニカラム (InertSep SI, 500 mg, GL Sciences 製) を用いて、各検討対象化合物の溶出条件の検討及び精製効果の確認を行った。

すなわち、予め各溶出液 10 mL を通液して平衡化したシリカゲルミニカラムに、各検討対象化合物 2 ng/mL 溶液 (各溶出液) を 5 mL 注入後、更に各溶出液 20 mL を注入した。全溶出液を採り、40°C以下で溶媒を除去した後、残留物をアセトニトリル及び 20 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.5) (1:1) 混液に溶解して 2 mL とした。これを LC-MS/MS に注入し、溶出液中の各検討対象化合物の回収率を求めた。

また、試料マトリックスの除去効果は、牛の肝臓試料を用いた添加回収試験結果から考察した。

④添加回収試験

試料は牛の脂肪、筋肉及び肝臓を用い、各検討対象化合物が試料中濃度 0.01 mg/kg となるように添加し、3 併行の添加回収試験を実施した。

牛の脂肪は、均一化後 10.0 g を量り採り、40°C で加温して融解した後、各検討対象化合物 1 µg/mL 標準溶液を 100 µL 添加し、攪拌後 30°C で 30 分間放置して再固化させた。これに、エタノール及び酢酸 (9:1) 混液 10.0 g を添加し、

攪拌後室温で 30 分間放置した。牛の筋肉及び肝臓については、適量を量り採り、等量のエタノール及び酢酸 (9:1) 混液を加えて均一化後、各検討対象化合物 1 µg/mL 標準溶液を 100 µL 添加後攪拌し、室温で 30 分間放置した。放置後の試料にアセトン 100 mL を加えてホモジナイズし、毎分 3,000 回転で 5 分間遠心分離した。上澄液を採り、残留物にアセトン 50 mL を加えてホモジナイズし、上記と同様に遠心分離した。上澄液を採り、先に得られた上澄液と合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL とし、この 10 mL を採った。これにアセトニトリル飽和 *n*-ヘキサン及び *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル各 30 mL ずつを加えて振とうし静置後、アセトニトリル層を採った。*n*-ヘキサン層に *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 mL を加えて振とうし静置後、アセトニトリル層を採り、先に得られたアセトニトリル層と合わせ、40°C以下で約 1 mL まで濃縮した。これを予めアセトニトリル及び 20 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.5) (9:1) 混液 10 mL を通液して平衡化した C18 ミニカラムに注入し、更に同混液 10 mL を注入した。全溶出液を採り 40°C以下で溶媒を除去した後、残留物に酢酸エチル、トルエン及びメタノール (8:1:1) 混液 5 mL を加えて溶解した。これを、予め同混液 20 mL を通液して平衡化したグラファイトカーボンミニカラムに注入し、更に同混液 20 mL を注入した。全溶出液を採り 40°C以下で溶媒を除去した後、残留物に酢酸エチル、*n*-ヘキサン及びメタノール (2:2:1) 混液 5 mL を加えて溶解した。これを予め同混液 10 mL を通液して平衡化したシリカゲルミニカラムに注入し、更に同混液 20 mL を注入した。全溶出液を採り、40°C以下で溶媒を除去した後、残留物にアセトニトリル及び 20 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.5) (1:1) 混液 1 mL を加えて溶

解したものを試験溶液とした。

なお、試験溶液中の各検討対象化合物の回収率(%)は以下のように求めた。各濃度の溶媒標準溶液それぞれ 5 μ L を LC-MS/MS に注入し、ピーク面積から各検討対象化合物の検量線を作成した。次いで、試験溶液 5 μ L を LC-MS/MS に注入し、得られたピーク面積から絶対検量線法により各検討対象化合物の試験溶液中濃度を算出した。得られた試験溶液中濃度と添加濃度の比から各検討対象化合物の回収率(%)を求めた。

⑤装置及び測定条件

⑤-1 HPLC

- ・高速液体クロマトグラフ:Acquity UPLC (Waters 製)
- ・分析カラム:Inertsil ODS-4 HP (内径 3 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 μ m, GL Sciences 製)
- ・カラム温度:40°C
- ・移動相:20 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 (pH 4.5) (A 液) 及びアセトニトリル (B 液)
- ・グラジエント条件 (t:時間(分)):t0, B=1%;t5, B=1%;t35, B=100%;t40, B=100%;t40.1, B=1%;t50, B=1%
- ・流速:0.4 mL/min
- ・注入量:5 μ L

⑤-2 質量分析

- ・質量分析計:Acquity TQ Detector (Waters 製)
- ・ソース温度:150°C
- ・脱溶媒温度:400°C
- ・窒素ガス流量:800 L/hr
- ・コーンガス流量:50 L/hr
- ・キャピラリー電圧:1.5 kV
- ・イオン化法:エレクトロスプレーイオン化法

本研究で用いた各検討対象化合物の測定条件等を表 1 に示した。

(倫理面への配慮)

人及び動物を用いた実験は含まれていない為、特に倫理面への配慮は必要としなかった。

C. 研究結果

①LC-MS/MS 測定について

選択した 164 検討対象化合物のうち、5 ng/mL の溶媒標準溶液(試験溶液中 10 ng/mL 相当)を測定した際に、S/N \geq 10 の測定感度が得られた化合物数は 154(検討対象化合物の 94%)であった。本研究で用いた検討対象化合物及び各化合物の測定条件等を表 1 に示した。

②グラファイトカーボンミニカラム精製について

種々の溶出溶媒を用いて、グラファイトカーボンミニカラムからの各検討対象化合物の溶出挙動を調査した。その結果、アセトン及び *n*-ヘキサン(1:1)混液では 110 化合物について良好な回収率(70%~120%)が得られた。トルエンを加えた溶出液であるアセトン、トルエン及び *n*-ヘキサン(10:1:9)混液では 125 化合物、アセトン及びトルエン(9:1)混液では 135 化合物について良好な回収率が得られた。また、メタノールを加えた溶出液であるアセトン、トルエン及びメタノール(8:1:1)混液では 145 化合物、酢酸エチル、トルエン及びメタノール(8:1:1)混液では 144 化合物について良好な回収率が得られた(表 2)。

また、鶏卵、サケ及びしじみについて、グラファイトカーボンミニカラム精製による色素等夾雑物の除去効果を視覚的に確認した。各試料についてアセトン抽出、アセトニトリル/ヘキサン分配及び C18 ミニカラム精製を行った際に得られた溶液の色は、鶏卵、サケ及びしじみでそれぞれ淡黄色、淡橙色及び淡黄色であった。一方、グラファイトカーボンミニカラム精製を追加して得られた溶液は、鶏卵、サケ及びしじみともにほとんど

無色透明であった。

③シリカゲルミニカラム精製について

種々の溶出溶媒を用いて、シリカゲルミニカラムからの各検討対象化合物の溶出挙動を調査した。その結果、アセトンを用いた場合には 118 化合物、アセトニトリルの場合は 106 化合物、メタノールの場合は 142 化合物について良好な回収率(70%~120%)が得られた。また、アセトン、*n*-ヘキサン及びメタノール(1:3:1)混液では 138 化合物、酢酸エチル、*n*-ヘキサン及びメタノール(2:2:1)混液では 137 化合物について良好な回収率が得られた(表 3)。

また、牛の肝臓試料を用いた添加回収試験を行い、シリカゲルミニカラム精製の効果を確認した。その結果、アセトン、*n*-ヘキサン及びメタノール(1:3:1)混液、もしくは酢酸エチル、*n*-ヘキサン及びメタノール(2:2:1)混液を用いることにより、比較的良好的なカラム回収率及び精製効果が得られた。

④添加回収試験

牛の脂肪、筋肉及び肝臓を対象として添加回収試験を実施した。

その結果、5 ng/mL の溶媒標準溶液(試験溶液中 10 ng/mL 相当)を測定した際に S/N \geq 10 の測定感度が得られた 154 化合物のうち、牛の脂肪については 92 化合物において 70%~120%の回収率が得られ、回収率 70%以下の化合物数は 42、回収率 120%以上の化合物数は 20 であった。牛の筋肉については 100 化合物において 70%~120%の回収率が得られ、回収率 70%以下の化合物数は 36、回収率 120%以上の化合物数は 18 であった。また、牛の肝臓については 90 化合物において 70%~120%の回収率が得られ、回収率 70%以下の化合物数は 37、回収率 120%以上の化合物数は 27 であった(表

4)。なお、検討した 3 試料全てで 70%~120%の回収率が得られた化合物数は 77 であった。

D. 考察

①LC-MS/MS 測定における検討対象化合物の測定感度等について

本研究で用いた 164 検討対象化合物のうち、LC-MS/MS で 5 ng/mL 標準溶液を測定した際に S/N \geq 10 の測定感度が得られた化合物数は 154 であった。このことから、検討対象化合物の 94%については、分析法の濃縮倍率が 0.5 倍(0.5 g 試料/mL 試験溶液)以上であれば、一律基準濃度レベル(0.01 ppm)での定量が可能であることが推察された。

②グラファイトカーボンミニカラム精製について

種々の畜水産物中の農薬等を効率的且つ高精度に分析するためには、試験溶液中の畜水産物由来の夾雑成分を効果的に除去する必要がある。しかしながら、平成 22 年度に検討した脱脂精製法(アセトニトリル/ヘキサン分配及び C18 ミニカラム精製)だけでは、鶏卵、サケ及びしじみ等の試料で得られる試験溶液は有色であり、色素等の夾雑成分の除去効果が低いことが確認された。そこで本年度は、色素等夾雑成分の除去を目的としたグラファイトカーボン精製の追加について検討した。

まず、種々の溶出溶媒を用いた際の各検討対象化合物のグラファイトカーボンミニカラムからの回収率を調査した。グラファイトカーボンミニカラムの溶出溶媒として一般的に用いられているアセトンと *n*-ヘキサンの混液(アセトン及び *n*-ヘキサン(1:1)混液)を用いて各検討対象化合物の回収率を調査したところ、70%以上の回収率が得られた化合物数は 110 であり、5 ng/mL 標準溶液の測定で S/N \geq 10 の測定感度が得られた

化合物の約 7 割の検討対象化合物に対して適用可能であることが確認された(表 2)。グラファイトカーボンミニカラムからの回収が悪い化合物については、溶出液にトルエンを追加することにより回収が改善される場合があることから、トルエンを追加した溶出液(アセトン、トルエン及び *n*-ヘキサン(10:1:9)混液)を用いた際の回収率を確認した。その結果、良好な回収率が得られる化合物数は 125(5 ng/mL 標準溶液の測定で S/N ≥ 10 の測定感度が得られた化合物の約 8 割)となり、グラファイトカーボンミニカラムからの溶出が改善されたことが示された。なお、溶出液中のトルエンの比率については、20%程度のトルエン比率の溶出液を用いた場合、ミニカラムからの溶出は余り改善されず、また、溶出液中のトルエンの除去に長時間を要した。検討の結果、各化合物のミニカラムからの回収率及び溶媒除去に要する時間を考慮すると、溶出液中のトルエン比率は 1 割程度が適切であり、アセトン及びトルエン(9:1)混液を溶出液として用いた場合、良好な回収率が得られる化合物数は 135 であった(表 2)。しかしながら、グラファイトカーボンミニカラムからの回収率について、各検討対象化合物の保持時間に対して回収率をプロットした場合、農薬についてはほとんど全ての化合物で良好な回収率が得られているのに対し(図 1)、動物用医薬品では保持時間の短い化合物、すなわち高極性化合物の一部の回収率が低いことが示された(図 2)。これら高極性化合物の溶解性等を考慮し、高極性溶媒であるメタノールを追加した溶出液[アセトン、トルエン及びメタノール(8:1:1)混液]を用いた場合には、保持時間の短い動物用医薬品の溶出が改善され(図 2)、良好な回収率が得られる検討対象化合物数も増加した(表 2)。

グラファイトカーボンミニカラム精製による色素等夾雑物の除去効果については、鶏卵、サケ及びしじみを用いて試験溶液を調製し、得られた試験溶液の色から視覚的に確認した。各試料についてアセトン抽出、アセトニトリル/ヘキサン分配及び C18 ミニカラム精製を行って得られた試験溶液は淡橙色(サケ)や淡黄色(鶏卵及びしじみ)であったが、グラファイトカーボンミニカラム精製を追加することにより、得られる試験溶液はほとんど無色透明となったことから、本精製操作により色素等の夾雑物を効果的に除去可能であった。

なお、以後の牛の脂肪、筋肉及び肝臓試料を用いた添加回収試験においては、上記のアセトン、トルエン及びメタノール(8:1:1)混液よりは若干少ないものの、多くの検討対象化合物において良好な回収率が得られたこと(表 2 及び図 3)、また、以降のシリカゲルミニカラム精製を考慮すると、高極性の夾雑物を溶解し難い溶出液を使用することが望ましいと考えられたことから、酢酸エチル、トルエン及びメタノール(8:1:1)混液を用いた。

③シリカゲルミニカラム精製について

上記のグラファイトカーボンミニカラム精製により、色素等の夾雑物を効果的に除去することが可能であった。しかしながら、牛の肝臓試料を用いて添加回収試験を行い、得られた試験溶液を LC-MS/MS で測定したところ、70%~120%の回収率が得られた検討対象化合物は少なく、脂肪類や色素等以外の夾雑成分も、測定の際に検討対象化合物のイオン化等に大きく影響を与えていることが推察された。特に、保持時間が短い高極性化合物について回収率 120%を超えるものが多かったことから、高極性夾雑物の除去を目的としてシリカゲルミニカラム精製の追加につ

いて検討した。

まず、種々の溶出溶媒を用いた際の各検討対象化合物のシリカゲルミニカラムからの回収率を調査した。アセトン及びアセトニトリルを用いて各検討対象化合物の回収率を調査したところ、70%以上の回収率が得られた化合物数はそれぞれ 118 及び 106 であり、約 7 割 (5 ng/mL 標準溶液の測定で $S/N \geq 10$ の測定感度が得られた化合物) の検討対象化合物に対して適用可能であることが確認された (表 3)。シリカゲルミニカラムからの回収率について、各検討対象化合物の保持時間に対して回収率をプロットした場合、農薬については多くの化合物で良好な回収率が得られているのに対し (図 4)、動物用医薬品では多くの化合物がミニカラムからほとんど溶出されていないことが確認された (図 5)。溶出溶媒としてメタノールを用いた場合には、動物用医薬品の溶出が改善され (図 5)、良好な回収率が得られる検討対象化合物数は増加したものの (表 3)、牛の肝臓試料における回収率はほとんど改善されなかったことから、検討対象化合物の測定に影響を与える夾雑物も同時に溶出され、これら夾雑物の精製効果は低いことが推察された。

これら夾雑物の除去効果を高めるためには極性の低い溶媒を溶出液として使用することが効果的であるが、当然ながら用いる溶出液の極性を低下させることによりシリカゲルミニカラムから良好に溶出される検討対象化合物数も減少することが予想された。種々の溶媒の組合せ及び混合比率について検討した結果、アセトン、*n*-ヘキサン及びメタノール (1:3:1) 混液、もしくは酢酸エチル、*n*-ヘキサン及びメタノール (2:2:1) 混液を用いることにより、比較的多くの検討対象化合物に適用可能であり (表 3、図 6)、かつ牛の肝

臓試料由来の夾雑物を比較的良好に除去可能であることが確認された。

なお、以後の牛の脂肪、筋肉及び肝臓試料を用いた添加回収試験においては、上記 2 つの溶出液のうち、混液の極性がより低いと考えられる酢酸エチル、*n*-ヘキサン及びメタノール (2:2:1) 混液を選択して用いた。

④ 添加回収試験

昨年度 (平成 22 年度) に検討した抽出法及び脱脂精製法に、本年度 (平成 23 年度) 検討したグラファイトカーボンミニカラム精製及びシリカゲルミニカラム精製を追加し、牛の脂肪、筋肉及び肝臓を対象として添加回収試験を実施した。なお、牛の肝臓を用いた添加回収試験において、添加から抽出の間に分解する検討対象化合物が確認されたことから、分解を抑制するために試料にエタノール及び酢酸 (9:1) 混液を等量加える操作を追加した。また、アセトニトリル/*n*-ヘキサン分配は、試料マトリックスが混在した場合でも速やかな層分離が可能であったことからアセトニトリル飽和 *n*-ヘキサン及び *n*-ヘキサン飽和アセトニトリルの組合せに変更し、C18 ミニカラムからの溶出液についても、より多くの検討対象化合物に適用可能であり、かつ脱脂効果も高かったアセトニトリル及び 20 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 4.5) (9:1) 混液に変更した。

その結果、5 ng/mL の溶媒標準溶液 (試験溶液中 10 ng/mL 相当) を測定した際に $S/N \geq 10$ の測定感度が得られた 154 化合物のうち、牛の脂肪では 92 化合物、牛の筋肉では 100 化合物、牛の肝臓では 90 化合物において、回収率 70%~120% の結果が得られた (表 4、図 7、図 8、図 9)。また、検討した 3 試料全てで 70%~120% の回収率が得られた化合物数は 77 であった。

各検討対象化合物の基準値は、各食品との組合せにより様々であるが、本研究においては、一律基準値(0.01 ppm)を考慮して添加回収試験における添加濃度を各検討対象化合物 10 ng/gとして実施した。実際に設定されている各畜水産物における各検討対象化合物の基準値は、0.01 ppm よりも高いものも多く、その場合には得られた試験溶液を希釈することにより、夾雑成分による測定への影響も低減され、適用可能な化合物数は増加することが予想された。

一方、上述の通り、本検討における添加回収試験においては、牛の肝臓試料で 70%~120%の回収率が得られた化合物数は 90であったが、シリカゲルミニカラム精製における溶出液の検討などの際には、n=1の結果ではあるものの 100~110化合物について 70%~120%の回収率が得られる場合があることも確認された。このように異なる結果が得られる原因を究明し、改善することにより、より多くの検討対象化合物に対して安定かつ良好な結果が得られる分析法の確立が可能であると推察された。

E. 結論

検査機関におけるより効率的な検査体制の確立を目的として、畜水産物に基準値が設定されている動物用医薬品及び農薬を対象として、これらの包括的一斉スクリーニング分析法の開発を試みた。

平成 23 年度は、初年度に検討したアセトン抽出法及び脱脂精製法に対して、色素等夾雑物及び高極性夾雑物の除去を目的としたミニカラム精製法の追加を検討した。

グラファイトカーボンミニカラムの溶出液を検討することにより、多くの検討対象化合物に適用可能、かつ色素等夾雑物を効果的に除去可能

な精製法を確立した。また、改良の余地は残るものの、シリカゲルミニカラムの溶出液を検討することにより、多くの検討対象化合物に対して適用可能であり、高極性夾雑物の除去効果を有した精製法の確立が可能であった。

次年度は、本年度検討した分析法のその他の畜水産物への適用性を検証しながら、精製条件等の改良を行い、種々の畜水産物中の多くの農薬等を効率的かつ高精度に分析可能な分析法の確立を試みる。

F. 研究発表

1. 論文発表

齊藤静夏、坂井隆敏、根本 了、松田りえ子：
LC-MS/MS による畜水産物およびはちみつ中の 4-ヒドロキシクマリン系殺鼠剤分析法、食品衛生学雑誌、52(4)、244-250(2011)

齊藤静夏、坂井隆敏、根本 了、松田りえ子：
LC-MS/MS による畜水産物およびはちみつ中のピンドン分析法、食品衛生学雑誌、52(5)、294-298(2011)

2. 学会発表

齊藤静夏、坂井隆敏、根本 了、松田りえ子：
農産物中のピンドン試験法の開発、第 101 回日本食品衛生学会学術講演会(2011.5)

坂井隆敏、坂井英里、齊藤静夏、根本 了、松田りえ子：畜水産物中のヒドロコルチゾン分析法の開発、第 102 回日本食品衛生学会学術講演会(2011.9)

坂井隆敏、齊藤静夏、根本 了、松田りえ子：
加工食品中に高濃度に残留する農薬等試験法の検討-III、第 48 回全国衛生化学技術協議会年会(2011.11)

齊藤静夏、坂井隆敏、根本 了、松田りえ子：
畜水産物中のブロディファコウム及びワルファリ

ン試験法の開発、第 48 回全国衛生化学技術協
議会年会 (2011.11)

G. 知的財産権の出願・登録状況
なし

表1 検討対象化合物の測定条件等

No.	化合物名	保持時間 (分)	分子量	イオン化 モード*1	プリカーサー イオン	コーン電圧 (V)	プロダクトイオン (定量)	CE*2 (定量, eV)	プロダクトイオン (定性)	CE*2 (定性, eV)
1	アザペロン	18.2	327.4	+	328	30	165	20	123	40
2	アシフルオルフェン	20.3	361.7	-	360	10	316	10	195	40
3	アセタミプリド	17.4	222.7	+	223	30	126	20	99	40
4	アゾキシストロビン	25.8	403.4	+	404	20	372	10	329	30
5	アベルメクチン-B1a (E体)	32.4	873.1	+	891	20	305	30	145	50
6	アミトラズ代謝物	14.4	162.2	+	163	30	107	20	77	40
7	アメトリン	24.4	227.3	+	228	40	186	20	96	30
8	アルドキシカルブ	13.3	222.3	+	223	20	148	10	86	30
9	アンピシリン	11.2	349.4	+	350	30	106	20	160	10
10	イソキサフルトール	25.7	359.3	-	358	20	79	20	64	50
11	イソフェンホス	30.2	345.4	+	346	20	245	10	217	20
12	イソフェンホスオキソン	24.8	329.3	+	330	20	229	10	201	20
13	イソプロチオラン	27.1	290.4	+	291	20	189	20	145	30
14	イベルメクチン	35.2	875.1	+	893	50	307	30	569	20
15	イマザリル	24.2	297.2	+	297	40	159	20	123	60
16	インドキサカルブ	29.9	527.8	+	528	30	203	50	150	30
17	エトキサゾール	32.7	359.4	+	360	30	141	30	113	60
18	エトキシスルフロ	22.8	398.4	+	399	30	261	20	304	20
19	エトパベート	18.7	237.3	-	236	40	192	20	132	30
20	エプリノメクチン	30.7	914.0	+	915	20	186	20	154	40
21	エマメクチンB1a (8,9-Z異性体)	27.7	1008.3	+	887	40	158	30	82	60
22	エマメクチンB1a (E体)	26.8	1008.3	+	887	40	158	30	82	60
23	エマメクチンB1b (8,9-Z異性体)	27.8	994.2	+	873	30	158	40	144	30
24	エマメクチンB1b (E体)	26.0	994.2	+	873	50	158	30	82	50
25	エリスロマイシン	18.6	733.9	+	735	30	158	30	576	20

*1 +;ESI ポジティブ、-;ESI ネガティブ

*2 CE;コリジョンエネルギー

表 1 検討対象化合物の測定条件等(続き)

No.	化合物名	保持時間 (分)	分子量	イオン化 モード*1	プリカーサー イオン	コーン電圧 (V)	プロダクトイオン (定量)	CE*2 (定量, eV)	プロダクトイオン (定性)	CE*2 (定性, eV)
26	オキサミル	13.4	219.3	+	237	20	72	10	218	30
27	オキシクロザニド	26.6	401.5	-	400	30	176	30	364	20
28	オキシデメトンメチル	12.9	246.3	+	247	30	169	10	109	30
29	オキシベンダゾール	20.6	249.3	+	250	30	218	20	176	30
30	オルメトプリム	14.5	274.3	+	275	40	123	20	259	30
31	オレアンドマイシン	18.0	686.9	+	689	30	158	30	544	20
32	カラゾロール	17.5	298.4	+	299	40	116	20	167	50
33	カルバリル	22.2	201.2	+	202	20	145	10	127	30
34	カルフェントラゾンエチル	28.0	412.2	+	412	40	346	20	280	30
35	カルベンダジム	16.3	191.2	+	192	40	160	20	105	40
36	カルボスルファン	35.2	380.6	+	381	30	118	20	160	20
37	キシラジン	15.7	220.3	+	221	40	90	20	164	20
38	キノキシフェン	31.5	308.1	+	308	50	162	50	197	30
39	クマホス	29.3	362.8	+	363	40	227	30	307	20
40	クレンプテロール	15.8	277.2	+	277	20	203	20	132	30
41	クロキサシリン	19.0	434.9	+	468	30	160	20	178	30
42	クロキントセットメキシル	30.7	335.8	+	336	30	238	20	192	30
43	クロサンテル	30.2	663.1	-	661	60	127	50	315	30
44	クロルスロン	19.0	380.7	-	380	40	344	10	242	30
45	ジアベリジン	13.4	260.3	+	261	40	245	30	123	20
46	ジクロキサシリン	20.3	469.3	+	502	30	160	20	212	30
47	ジスルホトンスルホン体	24.5	306.4	+	307	20	153	10	97	30
48	ジニトルミド	17.3	225.2	-	224	20	181	10	77	30
49	ジノセブ	23.9	240.2	-	239	40	194	20	134	50
50	ジノテルブ	24.7	240.2	-	239	40	207	20	207	20

*1 +;ESI ポジティブ、-;ESI ネガティブ

*2 CE;コリジョンエネルギー

表 1 検討対象化合物の測定条件等(続き)

No.	化合物名	保持時間 (分)	分子量	イオン化 モード*1	プリカーサー イオン	コーン電圧 (V)	プロダクトイオン (定量)	CE*2 (定量, eV)	プロダクトイオン (定性)	CE*2 (定性, eV)
51	シプロジニル	28.2	225.3	+	226	30	93	30	108	30
52	シマジン	20.2	201.7	+	202	30	132	20	104	30
53	ジメトエート	17.1	229.3	+	230	20	125	20	79	30
54	ジョサマイシン	22.9	828.0	+	829	40	174	40	109	50
55	スルファジミジン	15.5	278.3	+	279	30	186	20	124	20
56	スルファジメトキシ	19.2	310.3	+	311	40	156	20	92	30
57	スルファドキシ	17.4	310.3	+	311	30	156	20	92	30
58	スルファニトラン	21.2	335.3	-	334	50	136	30	107	40
59	スルファベンズアミド	17.3	276.3	+	277	40	156	10	92	30
60	スルファメトキシピリダジン	15.6	280.3	+	281	30	156	20	92	30
61	スルファモイルダブソン	16.5	327.0	+	328	40	311	10	108	20
62	スルファモノメトキシ	16.4	280.3	+	281	30	156	20	92	30
63	セトキシジム	31.2	327.5	+	328	20	178	20	107	40
64	センデュラマイシン	32.1	873.1	+	891	30	629	30	393	30
65	ダイアジノン	29.4	304.4	+	305	30	169	20	97	30
66	チアクロプリド	19.0	252.7	+	253	40	126	20	90	40
67	チアベンダゾール	17.8	201.3	+	202	50	131	30	175	20
68	5-ヒドロキシチアベンダゾール	14.2	217.3	+	218	50	191	20	147	30
69	チアムリン	20.7	493.7	+	494	30	192	20	119	40
70	チアメトキサム	14.9	291.7	+	292	20	211	10	181	20
71	チオジカルブ	20.9	354.5	+	355	30	88	10	108	20
72	チオファネート	23.8	370.5	+	371	30	151	20	93	50
73	チオファネートメチル	20.8	342.4	+	343	30	151	20	93	50
74	チオベンカルブ	29.5	257.8	+	258	30	125	20	89	60
75	デコキネート	30.8	417.5	-	416	50	275	20	200	40

*1 +;ESI ポジティブ、-;ESI ネガティブ

*2 CE;コリジョンエネルギー

表1 検討対象化合物の測定条件等(続き)

No.	化合物名	保持時間 (分)	分子量	イオン化 モード*1	プリカーサー イオン	コーン電圧 (V)	プロダクトイオン (定量)	CE*2 (定量, eV)	プロダクトイオン (定性)	CE*2 (定性, eV)
76	テトラクロロピンホス	27.0	366.0	+	367	30	127	10	206	50
77	テブフェノジド	27.7	352.5	+	353	30	133	20	105	50
78	テフルベンズロン	29.7	381.1	-	379	20	339	10	196	20
79	ドラメクチン	33.8	899.1	+	917	20	331	20	145	40
80	トリアジメノール	24.2	295.8	+	296	20	70	10	57	50
81	トリアジメホン	25.9	293.8	+	294	30	69	20	57	50
82	トリアゾホス	27.2	313.3	+	314	30	162	20	119	40
83	トリクラベンダゾール	28.3	359.7	+	361	50	346	30	274	40
84	トリブホス	33.9	314.5	+	315	30	169	20	113	20
85	トリフルミゾール	29.1	345.8	+	346	20	278	10	179	50
86	トリフロキシストロビン	30.2	408.4	+	409	20	186	20	145	50
87	トリフロキシスルフロン	22.1	436.3	+	438	30	182	20	139	40
88	トリペレナミン	18.5	291.8	+	256	20	211	10	119	30
89	トリメトプリム	13.9	290.3	+	291	40	230	20	123	30
90	トルフェナム酸	26.0	261.7	-	260	30	216	10	-	-
91	ナイカルバジン	25.5	302.3	-	301	20	137	10	107	30
92	ナフシリン	18.4	414.5	+	415	20	199	10	171	40
93	ノルフルラゾン	23.2	303.7	+	304	50	284	20	160	30
94	ビペロニルプトキシド	31.0	338.4	+	356	20	177	10	119	40
95	ピメトロジン	12.8	217.2	+	218	30	105	20	78	40
96	ピラクロストロビン	29.2	387.8	+	388	20	194	10	163	30
97	ピラクロホス	28.7	360.8	+	361	40	257	20	138	40
98	ピラゾホス	29.1	373.4	+	374	40	222	20	194	30
99	ピラントル	14.5	206.3	+	207	60	150	30	136	30
100	ピリダベン	33.5	364.9	+	365	20	147	30	309	10

*1 +;ESI ポジティブ、-;ESI ネガティブ

*2 CE;コリジョンエネルギー