

剤: pyributicarb、thiobencarb、及びトリアズール系殺菌剤: tetraconazole)を用いて詳細な検討を行った。標準添加法では、定量を妨害するピークが認められる場合は適用できない。そこで、ブランク試験溶液を測定し、妨害ピークの有無を確認したところ、オレンジに残留が認められた chlorpyrifos (約 0.05 ppm、基準値 1 ppm)を除き、妨害ピークは認められなかったか、認められても妨害ピークの面積が評価濃度 (10 ng/mL) の標準溶液のピーク面積の 1%未満であり、標準添加法を検討する上で問題ないと考えられた。なお、オレンジにおいて chlorpyrifos は評価対象外とした。

3. 検量線

標準添加法は、マトリックス検量線が直線であり、且つ、原点付近を通らなければ適用できない。^{2~4)}そこで茶のマトリックス添加標準溶液を用いて検討農薬について、2~100 ng/mL の濃度範囲で検量線を作成し、直線性及び y 切片について確認した (表 4)。その結果、全ての農薬で決定係数 r^2 が 0.998 以上となり、良好な直線性が得られた。y 切片は、評価濃度である 10 ng/mL の標準溶液のピーク面積の -9.9~+7.5%となった。マトリックス検量線の y 切片が評価濃度 (標準添加法での無添加試験溶液の濃度) のピーク面積の $\pm 10\%$ 未満である場合、標準添加法により得られる濃度は約 9~11 ng/mL (10 ng/mL を 100%とすると、約 90~110%) となる。したがって、標準添加法を使用する場合、マトリックス検量線の y 切片が評価濃度のピーク面積の $\pm 10\%$ 未満であることが望ましいと考えられる。今回検討した農薬はすべて $\pm 10\%$ 未満となったため、以降の検討を行うこととした。

4. マトリックスの影響

マトリックスの影響が濃度によって異なる場合、標準添加法を適用すると、精確な分析値が得られない可能性がある。そこで、濃度によってマトリク

スの影響がどの程度異なるのかを検討した。2、5、10、20、50、100 及び 200 ng/mL 濃度の溶媒標準溶液と同濃度のマトリックス添加標準溶液を交互に 3 回測定して、溶媒標準溶液に対するマトリックス添加標準溶液のピーク面積比を求めた (図 1)。その結果、低濃度程、ピーク面積比が大きくなり、マトリックスの影響が大きかった。マトリックスの影響を大きく受けていた phosmet では、10 ng/mL 及びその 10 倍濃度の 100 ng/mL のピーク面積比がそれぞれ 1.66 及び 1.28 となり、大きく異なった。一方、マトリックスの影響をあまり受けていなかった α -BHC は、10 ng/mL 及び 100 ng/mL のピーク面積比がそれぞれ 1.15 及び 1.10 となり、大きな差は認められなかった。これらの結果から、化合物によってはマトリックスの影響が濃度によって大きく異なる場合があることが示唆された。したがって、標準添加法で定量する際は、初期濃度付近の狭い濃度範囲で適用するのがよいと考えられた。

5. 検量点数及び添加濃度の影響

標準添加法では、全濃度域にわたって不確かさが同程度で直線性が良好であれば、範囲が広く、検量点の数が多いほど、推定値の精確さは向上するとされている。しかし、検量点の数を増やすためには、既知濃度の分析対象化合物を添加した試験溶液を複数調製する必要があり、煩雑である。また、残留農薬分析においては最終試験溶液量が 1 mL 程度と少ない場合が多く、多点での標準添加法を行うためには、試験溶液を再度、調製する必要がある。

標準添加法における検量点の数及び添加濃度について、日本工業規格①JIS K 0114「ガスクロマトグラフィー通則」、②JIS K 0114「ガスクロマトグラフィー通則」及び③「JIS K0124:2011 高速液体クロマトグラフィー通則」においては、以下のように記載されている。

①JIS K 0114「ガスクロマトグラフィー通則」²⁾では、「分析種を添加した試料のピーク面積が分析種を添加しなかった試料のピーク面積の 3 倍程度以内となるよう、分析種の添加量を加減する。」としている。また、②JIS K 0123「ガスクロマトグラフィー質量分析通則」³⁾においては、「添加量は、分析種を添加した試料の分析種のピーク面積(又はピーク高さ)が分析種を添加しない試料の分析種のピーク面積(又はピーク高さ)の 2 倍程度以内になるように調製する。」としている。③JIS K0124:2011 高速液体クロマトグラフィー通則⁴⁾においては、添加濃度についての規定はなく、検量点は「3 点以上」としている。

また、EU の残留農薬分析のガイドライン「SANCO/12571/2013」⁵⁾においては、回収率の補正を目的とした標準添加法を行う際は、「試料を 3 個以上に分け、1 個はそのまま、他 2 個以上に既知濃度の化合物を添加する」と記載されており、添加濃度は「推定濃度の 1~5 倍」としている。

このように、規格・ガイドラインによって標準添加法の検量点の数や添加濃度は異なっている。また、食品中の残留農薬分析において標準添加法で定量を行うことにより、どの程度精確な分析値が得られるかや、検量点の数や添加濃度が定量精度にどの程度影響するのかについての報告はほとんどない。そこで、マトリックス添加試験溶液を用いて、検量点の数や添加濃度の分析値への影響について検討した。

①検量点の数

茶のマトリックス添加標準溶液(初期濃度 10 ng/mL)を用いて、検量点の数を 1~6 点とし、初期濃度を推定した。添加濃度は 1 点:10 ng/mL、2 点:10 及び 20 ng/mL、3 点:10、20 及び 40 ng/mL、4 点:10、20、40 及び 80 ng/mL、5 点:5、10、20、40 及び 80 ng/mL、6 点:2.5、5、10、20、40 及び

80 ng/mL とした。推定濃度の結果を図 2 に、関係線を図 3 示した。その結果、1 点では推定濃度が 8.8(SD±1.1)~10.5(SD±1.2) ng/mL となったのに対し、6 点では 10.4(SD±1.6)~13.5(SD±1.4) ng/mL となり、検量点の数が多い程、理論値(10 ng/mL)からのずれが大きくなった。ばらつき(標準偏差、SD)は、検量点の数による大きな違いは認められなかった。標準添加法での関係線は、検討した全ての農薬において、1 点を用いた場合よりも、6 点を用いた場合の方が傾きが小さかった(図 3)。これは、高濃度ではマトリックスの影響を受けにくく、低濃度よりも濃度に対するピーク面積の比が小さいことが原因と考えられた。

一般に、標準添加法では検量点の数が多い程、推定値の精確さが向上するとされているが、本検討の結果、食品中の残留農薬分析においては、検量点の数が増加しても精確さは向上せず、1 点の方が理論値に近くなることが示された。多点での標準添加法を行う際の添加試験溶液の調製の煩雑さや、試験溶液量の制約も考え合わせると、残留農薬検査においては 1 点で標準添加法を行う方がよいと考えられた。

②添加濃度

添加濃度の分析値に対する影響について検討するため、茶のマトリックス添加標準溶液を用いて、添加濃度を初期濃度(10 ng/mL)の 1/4、1/2、1、2、4 及び 8 倍濃度(それぞれ 2.5、5、10、20、40 及び 80 ng/mL)として初期濃度を推定した(図 4)。その結果、添加濃度が初期濃度の 1~4 倍で最も理論値(10 ng/mL)に近く、初期濃度と同濃度では 8.8(SD±1.1)~10.5(SD±1.2) ng/mL、2 倍濃度では 9.7(SD±1.1)~11.7(SD±0.01) ng/mL となった。一方、添加濃度が初期濃度の 1/4 倍濃度の場合、推定濃度が 8.7(SD±2.4)~14.9(SD±5.7) ng/mL となり、理論値からのずれが大きく、ばらつ

きも大きかった。添加濃度が初期濃度の 1/2 倍濃度の場合においても 1~4 倍濃度と比較して理論値からのずれ及びばらつきが若干、大きかった。これは、添加濃度が初期濃度よりも低い(1 倍未満)場合、測定の誤差によって関係線が大きく振れ(図 5)、ばらつきが大きくなったものと考えられた。添加濃度が初期濃度の 8 倍濃度の場合、ばらつきは小さいものの、添加濃度 1~4 倍濃度と比較して推定濃度の理論値からのずれが若干大きく(10.1~12.3 ng/mL)、検討農薬の多くで理論値よりも大きい値となった。これは、「①検量点の数」で述べたように、高濃度ではマトリックスの影響を受けにくく、関係線の傾きが小さくなるのが原因と考えられた(図 3)。

図 6 及び図 7 にオレンジ及び玄米のマトリックス添加標準溶液を用いて検討した結果を示した。茶の場合と同様に、添加濃度が初期濃度の 1~4 倍濃度で良好な結果が得られ、1/4~1/2 倍濃度では理論値からのずれやばらつきが大きかった。

以上のように、添加濃度を初期濃度 1~4 倍程度として 1 点標準添加法を行うことにより精確な分析値が得られた。残留農薬分析においては、濃度によってマトリックスの影響が大きく異なる化合物/食品もあることから、添加濃度は初期濃度の 1~2 倍程度が望ましいと考えられる。

6. 性能評価方法・基準及び使用方法の提案

以上の検討結果を踏まえ、GC-MS(/MS)を用いて 1 点標準添加法で定量を行う際の性能評価方法及び評価基準について以下のように提案する。

(1) 性能評価方法

溶媒標準溶液を用いた絶対検量線法により、妥当性評価試験を実施し、マトリックスの影響によって真度の目標値を満たさなかった化合物について、1 点標準添加法の適用を検討する。

各試料溶液から一定量の溶液を 2 個採取する。

1 個に既知濃度の標準溶液、もう 1 個に同量の溶媒を加え、それぞれ添加試験溶液及び無添加試験溶液とし、GC-MS/MS に注入する。

無添加試験溶液から得られたピーク面積に相当する濃度(C_{sample})を式(1)から求める。

$$C_{\text{sample}} = C_{\text{added}} \times A_{\text{sample}} / (A_{\text{sample+added}} - A_{\text{sample}}) \quad (1)$$

ただし、 C_{added} は添加濃度、 A_{sample} は無添加試験溶液から得られたピーク面積、 $A_{\text{sample+added}}$ は添加試験溶液から得られたピーク面積

添加濃度は、評価濃度の 1~2 倍程度とする。各化合物について、(2)の性能パラメーターを求め、それぞれの評価基準に適合していることを確認する。

(2) 評価基準

① 選択性

ブランク試料を試験法に従って試験し、定量を妨害するピークがないことを確認する。妨害ピークを認める場合は、妨害ピークの面積が評価濃度の標準溶液から得られるピークの面積の 1/100 未満であること。

② 真度、併行精度及び室内精度

妥当性評価ガイドラインの目標値を満たすこと。

③ 定量限界

無添加試験溶液から得られるピークは $S/N \geq 10$ であること。

④ 検量線

マトリックス検量線の決定係数(r^2)が 0.990 以上であり、原点を通るか、y 切片の絶対値が評価濃度のマトリックス添加標準溶液から得られるピークの面積の $\pm 10\%$ 未満であること。

(3) 使用方法

(2)の評価基準を満たした化合物について、絶

対検量線から求めた分析値が基準値(判定濃度)以上であると推定された場合に1点標準添加法を行う。

各試料溶液から一定量の溶液を2個採取する。1個に既知濃度の標準溶液、もう1個に同量の溶媒を加え、それぞれ添加試験溶液及び無添加試験溶液とし、GC-MS/MSに注入し、式(1)を用いて無添加試験溶液から得られたピーク面積に相当する濃度を求める。

添加濃度は、無添加試験溶液中の濃度の1~2倍程度とする。(添加試験溶液から得られるピーク面積が無添加試験溶液から得られるピーク面積の2~3倍程度となる濃度。)

GC-MS/MS測定では、溶媒標準溶液から得られるピーク面積に対するマトリックス添加標準溶液から得られるピーク面積の比が1.00~2.00程度となる場合が多い。このため、標準添加法を行う際の添加濃度は、溶媒標準溶液を用いた絶対検量線法から求めた濃度とすれば、添加試験溶液から得られるピーク面積は無添加試験溶液から得られるピーク面積の2~3倍(無添加試験溶液中の濃度の1~2倍)となる。

なお、得られた濃度の1~2倍が添加濃度とならなかった場合は、得られた濃度を添加して、再度、標準添加法による定量を行い、分析値を求めるのがよいと考えられる。

D. 結論

GC-MS/MSを用いた残留農薬分析に適した標準添加法による簡便且つ高精度な定量法の検討を行った。検量点の数及び添加濃度の定量精度に与える影響について検討した結果、添加濃度を初期濃度の1~4倍として1点標準添加法を行えば、精確な分析値が得られることが示された。また、本検討結果を基に性能評価方法及び基準について提案した。

E. 参考文献

- 1) J. N. Miller, J. C. Miller, 宗森信、佐藤寿邦訳、データのとり方とまとめ方—分析化学のための統計学とケモメトリックス、第2版、共立出版(2004) pp.148—150.
- 2) JIS K 0114:2012「ガスクロマトグラフィー通則」
- 3) JIS K 0123:2006「ガスクロマトグラフィー質量分析通則」
- 4) JIS K 0124:2011「高速液体クロマトグラフィー通則」
- 5) SANCO/12571/2013、Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed.

F. 研究発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1-1 予備検討に用いた農薬の GC-MS/MS 測定条件

Compound	Retention time	Quantitation ion			Confirmation ion		
		Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	collision energy (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	collision energy (eV)
Acetochlor	13.51	223.1	132.1	14	223.1	147.1	14
Aldrin	14.6	262.8	193.0	24	262.8	228.0	20
Atrazine	12.15	200.1	122.1	10	215.1	200.2	10
Azaconazole	16.68	217.0	173.0	20	172.9	145.0	20
Azoxystrobin	23.71	344.1	329.3	18	388.1	360.3	8
γ -BHC	12.96	218.9	183.0	8	181.0	145.0	14
Chlorpyrifos	14.46	314.0	258.0	14	196.9	169.0	14
Cypermethrin	21.51,21.61,21.69,21.73	163.0	127.0	8	181.1	152.0	20
Cyproconazole	16.88	222.1	125.0	20	224.1	127.0	20
<i>p,p'</i> -DDT	17.98	235.0	165.1	20	237.0	165.1	20
EPN	18.89	157.0	110.0	14	169.1	141.0	8
Epoxiconazole	18.49	192.0	138.0	14	192.0	111.0	20
Ethion	17.24	231.0	128.9	20	231.0	175.0	14
Fluvalinate	22.60, 22.68	250.1	200.2	18	252.1	200.2	18
Isoprocarb	9.81	136.1	121.1	10	121.1	103.0	10
Lenacil	17.9	153.1	136.1	14	153.1	110.0	14
Malathion	14.32	173.1	127.0	8	127.1	99.0	8
Myclobutanil	16.53	179.1	125.0	20	288.2	179.1	14
Propoxur	10.61	152.1	110.0	8	110.1	82.0	20
Simeconazole	13.68	195.1	75.0	14	211.1	121.0	14
Thiobencarb	14.52	257.1	100.1	14	100.1	72.0	8
Tri-allate	12.95	268.1	184.0	14	270.1	186.0	20
Trifloxystrobin	17.72	222.1	190.2	8	190.1	130.0	8

表 1-2 GC-MS/MS 測定条件

Compound	Retention time (min)	Quantification			Confirmation		
		Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision energy (eV)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision energy (eV)
Aldrin	14.6	262.8	228.0	20	262.8	193.0	24
α -BHC	11.7	181.0	145.0	14	218.9	183.0	8
Chlorfenvinphos	15.10, 15.31	323.0	267.1	14	267.0	159.0	14
Chlorpyrifos	14.46	314.0	258.0	14	196.9	169.0	14
Coumaphos	20.79	226.0	163.1	18	362.1	226.1	14
Cypermethrin	21.51, 21.61, 21.69, 21.73	163.0	127.0	8	181.1	152.0	20
Diazinon	12.54	199.1	135.1	14	179.1	137.1	20
Dimethoate	12.03	229.0	87.0	8	125.0	79.0	8
Fenitrothion	14.16	277.1	260.2	8	260.0	125.0	14
Isoxathion	16.81	177.1	130.1	14	313.1	177.1	8
Permethrin	20.65, 20.78	163.0	127.0	8	183.1	153.1	14
Phosmet	18.86	160.1	77.0	20	160.1	133.0	14
Pyributicarb	18.56	181.1	108.0	14	165.1	108.0	12
Tetraconazole	14.66	336.1	218.2	14	336.1	204.2	20
Thiobencarb	14.52	257.1	100.1	14	100.1	72.0	8

表 2-1 標準添加法(予備検討)の試験溶液の調製方法

	Vial 1	Vial 2	Vial 3	Vial 4	Vial 5	Vial 6
Volume of sample extract ¹⁾ (μL)	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Added volume of standard solution (200 ng/mL) (μL)	0	25	50	75	100	150
Resulting mass of added pesticide (ng)	0	5	10	15	20	30
Added volume of solvent ²⁾ (μL)	150	125	100	75	50	0
Final volume (μL)	1150	1150	1150	1150	1150	1150

1) Approximate (estimated) residue level: 10 ng/mL

2) Acetone/hexane (1:1)

表 2-2 標準添加法の試験溶液の調製方法

	Initial*	Added					
Ratio of the added concentration to the initial concentration	-	0.25	0.5	1	2	4	8
Volume of sample extract (μL)	100	100	100	100	100	100	100
Added concentration of pesticide standard (ng/mL)	-	25	50	100	200	400	800
Added volume of pesticide standard (μL)	-	10	10	10	10	10	10
Resulting mass of pesticide added (ng)	-	0.25	0.5	1	2	4	8
Added volume of solvent (μL)	10	-	-	-	-	-	-
Final volume (μL)	110	110	110	110	110	110	110
Final concentration (ng/mL)	9	11	14	18	27	45	82

初期濃度*: 10 ng/mL

表3 標準添加法(予備検討)による大豆マトリックス標準溶液(初期濃度 10 ng/mL)の推定濃度 (ng/mL)

	One-point calibration									
	5 ¹⁾		10 ¹⁾		15 ¹⁾		20 ¹⁾		30 ¹⁾	
	Ave.	RSD(%)	Ave.	RSD(%)	Ave.	RSD(%)	Ave.	RSD(%)	Ave.	RSD(%)
Acetochlor	11.5	1.5	9.6	17.3	9.6	2.9	9.1	5.5	8.9	3.7
Aldrin	9.6	11.3	10.1	7.0	9.6	12.3	9.2	2.3	9.1	5.2
Atrazine	11.3	16.8	9.5	17.2	9.6	9.0	9.1	6.5	9.3	8.7
Azaconazole	10.2	11.3	9.2	4.0	8.9	2.6	8.4	3.0	8.4	2.6
Azoxystrobin	11.5	13.5	10.3	7.6	9.4	3.5	8.9	6.2	8.6	0.8
γ-BHC	11.0	11.1	10.5	12.9	9.5	7.7	9.1	7.5	9.2	8.9
Chlorpyrifos	9.7	3.9	9.5	4.3	8.4	5.8	8.5	4.8	8.1	10.4
Cypermethrin	10.0	6.6	9.6	5.1	9.0	4.0	8.7	5.7	8.7	3.8
Cyproconazole	10.3	19.4	9.3	8.3	8.8	2.7	8.5	5.0	8.4	3.6
<i>p,p'</i> -DDT	9.9	4.3	9.8	11.8	8.5	3.1	8.0	6.8	7.8	2.9
EPN	10.7	14.5	9.9	12.5	9.0	7.5	8.7	8.3	8.6	5.0
Epoxiconazole	9.6	10.7	9.1	7.4	8.6	3.7	8.3	5.3	8.3	4.5
Ethion	10.0	12.6	9.3	7.8	8.7	4.9	8.2	6.8	8.1	5.3
Fluvalinate	9.4	6.1	9.3	5.6	8.7	4.6	8.4	3.3	8.4	3.0
Isoprocarb	10.5	4.3	10.3	7.4	9.5	2.4	9.3	6.0	9.3	3.1
Lenacil	10.4	13.9	9.9	11.9	9.3	7.6	8.8	12.4	8.8	7.3
Malathion	9.4	16.2	8.9	10.1	8.4	11.6	8.2	9.7	8.4	6.8
Myclobutanil	10.2	4.4	9.6	5.8	8.9	0.6	8.6	0.8	8.6	3.2
Propour	9.8	7.5	9.8	8.0	8.9	2.2	8.5	5.7	8.3	5.0
Simeconazole	8.8	6.7	8.5	6.7	8.5	8.6	8.3	8.3	8.3	6.0
Thiobencarb	9.8	13.8	9.2	16.1	8.6	2.1	8.2	5.9	8.6	5.3
Triallate	9.7	12.8	9.6	8.1	9.2	5.8	8.9	4.0	8.7	2.7
Trifloxystrobin	10.1	20.4	8.9	7.6	8.4	8.2	8.3	8.3	8.5	5.5

1) 添加量 (ng)

表3 (つづき)

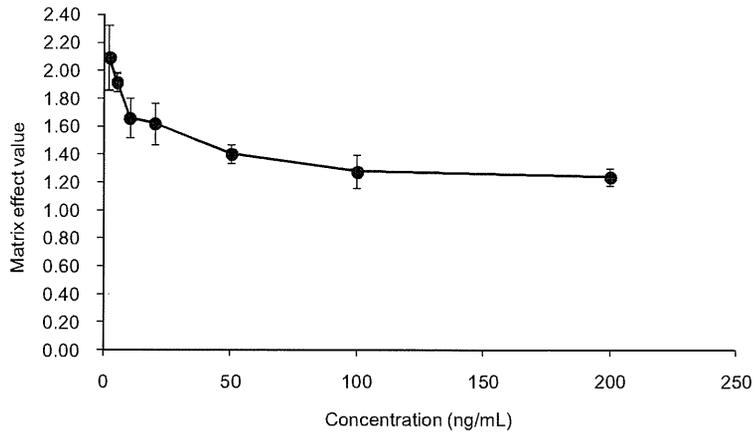
	Two-point calibration				Three-point calibration		Four-point calibration		Five-point calibration	
	5+10 ¹⁾		10+20 ¹⁾		5+10+20 ¹⁾		5+10+20+30 ¹⁾		5+10+15+20+30 ¹⁾	
	Ave.	RSD(%)	Ave.	RSD(%)	Ave.	RSD(%)	Ave.	RSD(%)	Ave.	RSD(%)
Acetochlor	10.9	9.4	8.6	5.8	8.3	7.0	7.8	5.3	7.9	6.8
Aldrin	10.2	7.2	8.9	1.1	9.0	1.9	8.6	7.9	8.7	6.5
Atrazine	9.6	12.2	8.7	5.6	8.5	4.4	8.9	4.0	8.9	4.0
Azaconazole	9.1	3.1	8.1	4.3	7.8	6.4	7.6	4.5	8.1	7.2
Azoxystrobin	10.1	7.0	8.4	10.2	8.1	12.0	7.6	6.9	7.7	3.6
γ-BHC	10.4	14.2	8.7	6.3	8.5	7.4	8.4	8.7	9.1	4.9
Chlorpyrifos	9.5	5.0	8.2	5.9	8.1	7.7	7.3	17.8	7.6	21.0
Cypermethrin	9.5	4.9	8.4	6.4	8.2	6.5	8.1	4.0	8.0	12.6
Cyproconazole	9.2	7.2	8.2	5.4	7.9	7.8	7.7	3.6	7.7	2.4
p,p'-DDT	9.8	13.1	7.3	5.7	7.2	7.5	6.7	3.5	7.0	6.1
EPN	9.7	12.8	8.3	7.6	8.0	6.8	7.8	3.0	8.0	2.2
Epoxiconazole	9.1	7.0	8.0	5.8	7.8	5.2	7.7	5.1	8.0	1.7
Ethion	9.2	7.2	7.9	7.1	7.6	7.2	7.3	6.4	7.6	3.0
Fluvalinate	9.2	5.5	8.1	5.9	8.0	6.9	7.8	1.9	8.0	3.1
Isoprocarb	10.2	7.9	9.0	6.0	8.8	6.7	8.7	4.9	9.0	1.6
Lenacil	9.9	11.7	8.4	13.4	8.2	13.1	8.0	5.5	8.2	5.5
Malathion	8.8	9.1	7.7	9.7	7.5	8.2	7.9	5.0	8.2	1.5
Myclobutanil	9.5	6.1	8.2	2.0	7.9	2.3	7.9	6.5	8.2	0.6
Propour	9.8	8.2	7.9	7.3	7.8	7.5	7.5	6.4	7.7	1.1
Simeconazole	8.4	7.2	8.0	8.6	7.8	10.2	8.1	9.9	8.6	4.1
Thiobencarb	9.1	17.3	7.6	4.7	7.4	7.1	8.1	3.8	8.1	3.7
Triallate	9.6	10.0	8.6	7.4	8.5	6.9	8.2	3.5	8.4	2.2
Trifloxystrobin	8.8	11.5	7.9	11.3	7.6	5.9	8.0	6.4	8.5	3.1

1) 添加量 (ng)

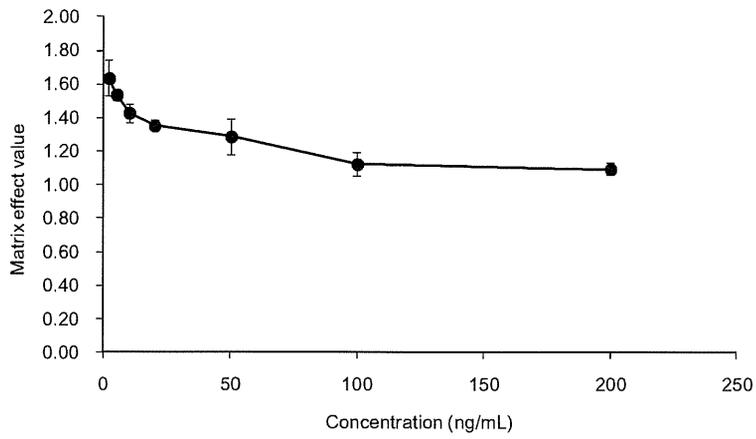
表 4 茶マトリックス添加標準溶液の検量線の傾き、y 切片、決定係数(r^2)、及び 10 ng/mL のピーク面積に対する y 切片の比

	Slope	y-Intercept	r^2	y-Intercept/ Peak area (10 ng/mL) ×100 (%)
Aldrin	9619996	-4124	0.9996	-4.8
α -BHC	80022474	58112	0.9999	7.0
Chlorfenvinphos	49665830	7616	0.9996	1.5
Chlorpyrifos	31292930	-11045	0.9983	-4.1
Coumaphos	18037556	-10395	0.9999	-6.0
Cypermethrin	119715959	86601	0.9999	6.9
Diazinon	37358349	20138	0.9999	5.3
Dimethoate	36137315	-30912	0.9999	-9.9
Fenitrothion	51904582	1887	0.9995	0.4
Isoxathion	66030278	-21447	0.9996	-3.5
Permethrin	102991430	78872	0.9998	7.5
Phosmet	173479973	258	0.9996	0.0
Pyributicarb	649303067	93853	0.9998	1.5
Tetraconazole	7702653	-3345	0.9997	-5.0
Thiobencarb	60529821	38163	1.0000	5.9

(a)



(b)



(c)

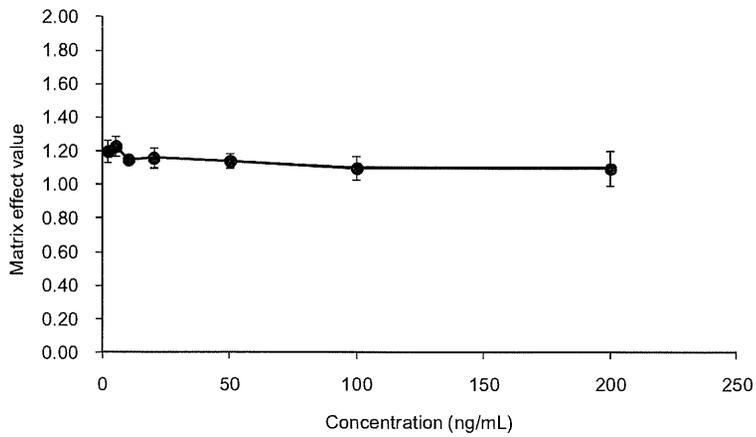


図1 マトリックスの影響と濃度の関係

(a) Phosmet、(b) Pyributicarb、(c) α -BHC

Matrix effect value : マトリックス添加標準溶液のピーク面積/溶媒標準溶液のピーク面積

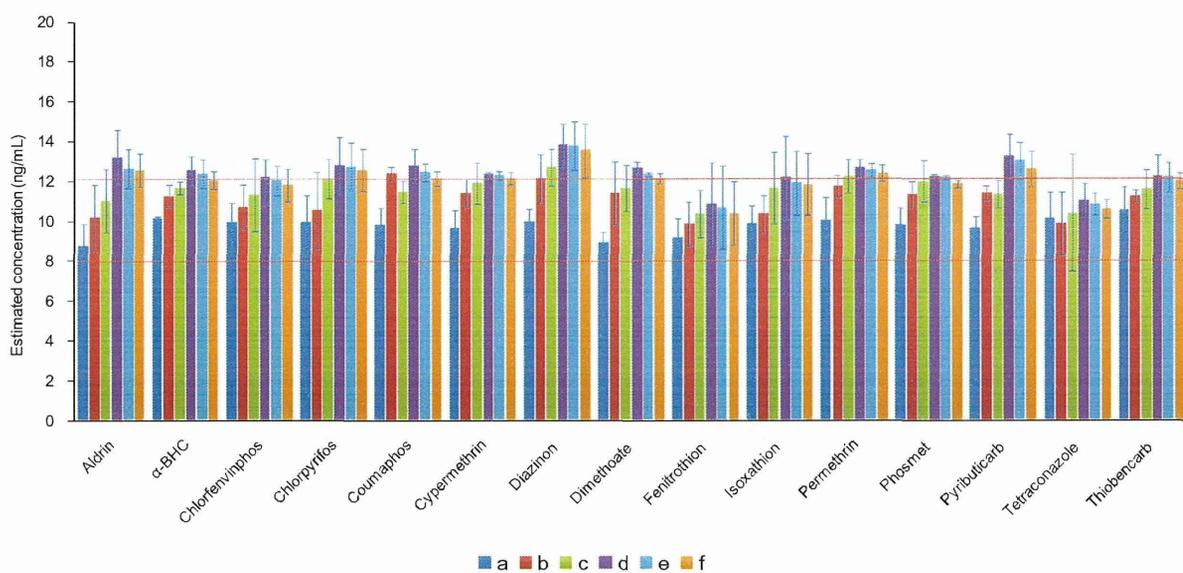
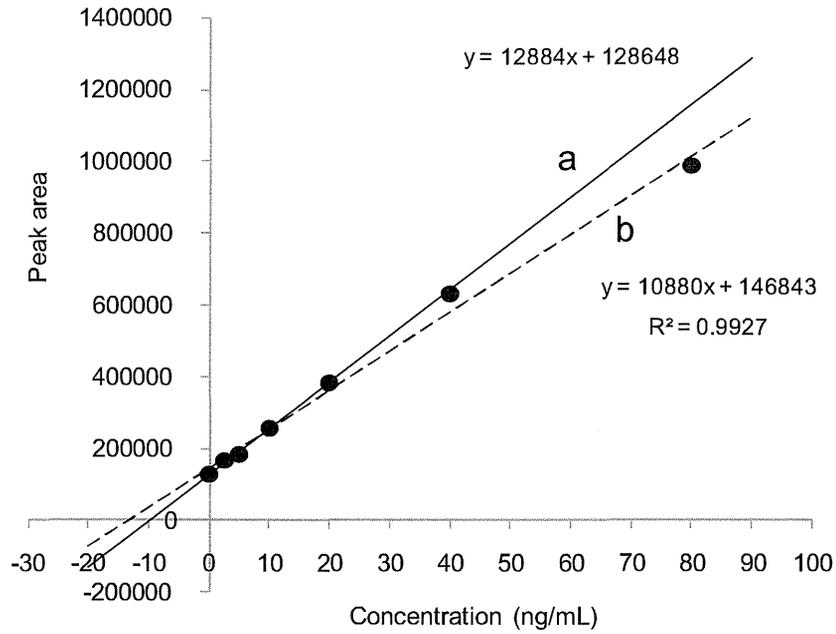


図2 標準添加法(茶マトリックス添加標準溶液、初期濃度 10 ng/mL)による推定濃度

a) 1点: 10 ng/mL、b) 2点: 10 及び 20 ng/mL、c) 3点: 10、20 及び 40 ng/mL、d) 4点: 10、20、40 及び 80 ng/mL、e) 5点: 5、10、20、40 及び 80 ng/mL、f) 6点: 2.5、5、10、20、40 及び 80 ng/mL

a) Aldrin



b) α -BHC

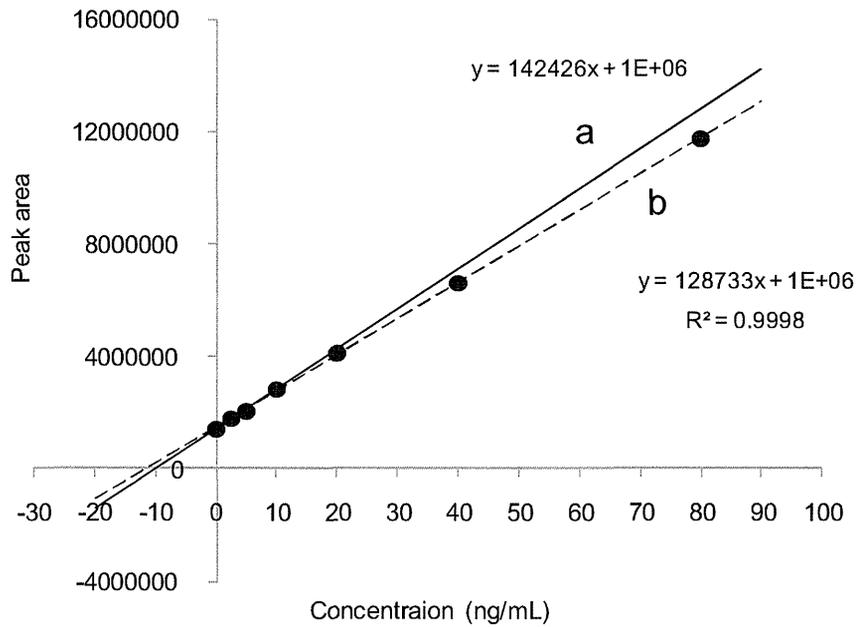
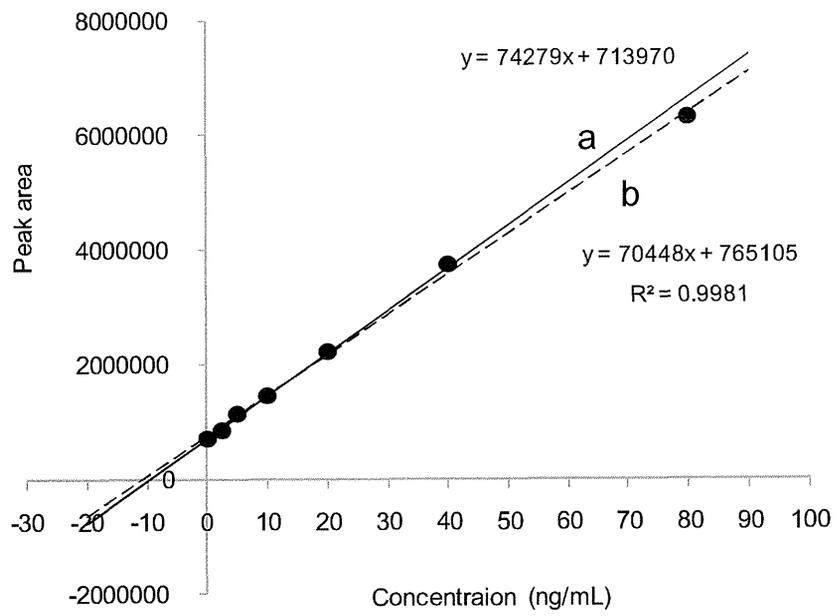


図3 標準添加法での代表的な関係線(初期濃度 10 ng/mL、茶)

添加濃度 a) 1点: 10 ng/mL、b) 6点: 2.5、5、10、20、40 及び 80 ng/mL

c) Chlorfenvinphos



d) Chlorpyrifos

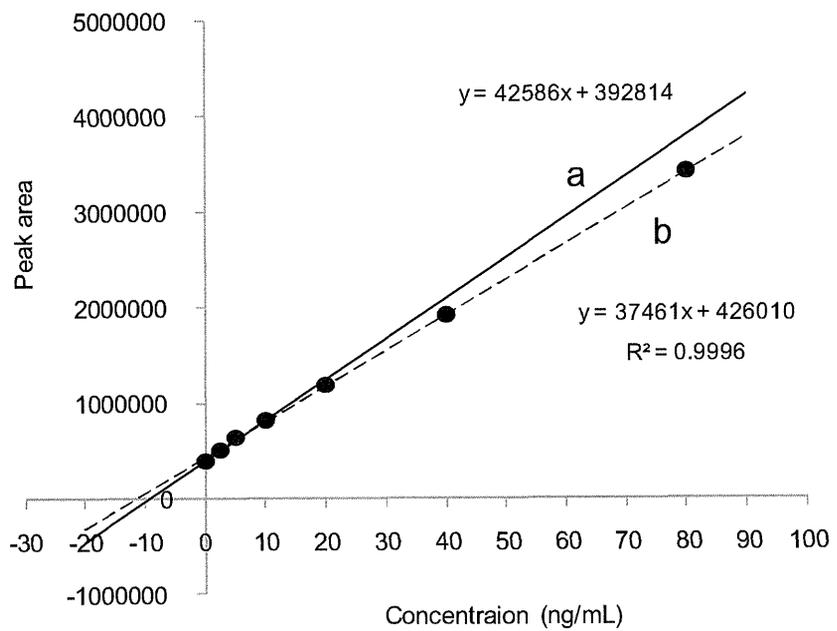
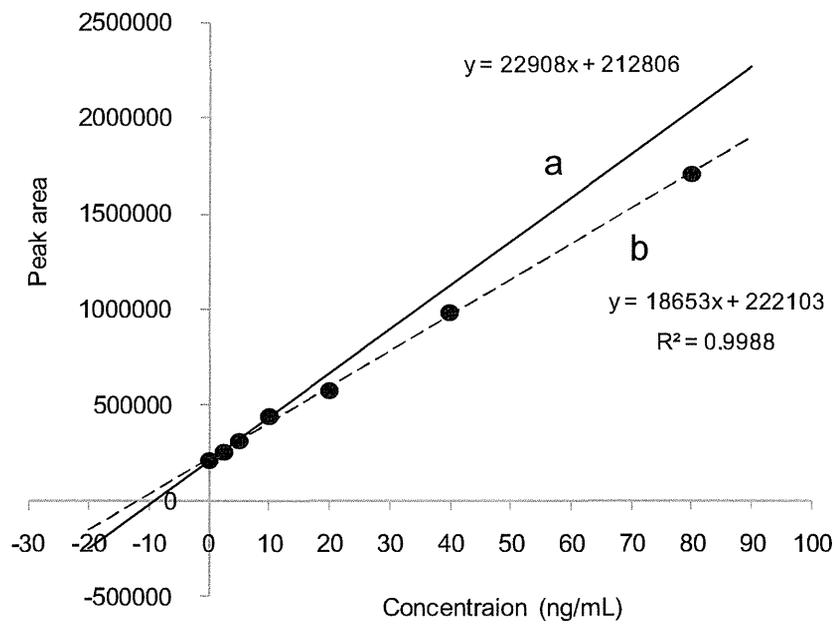


図 3 (つづき)

e) Coumaphos



f) Cypermethrin

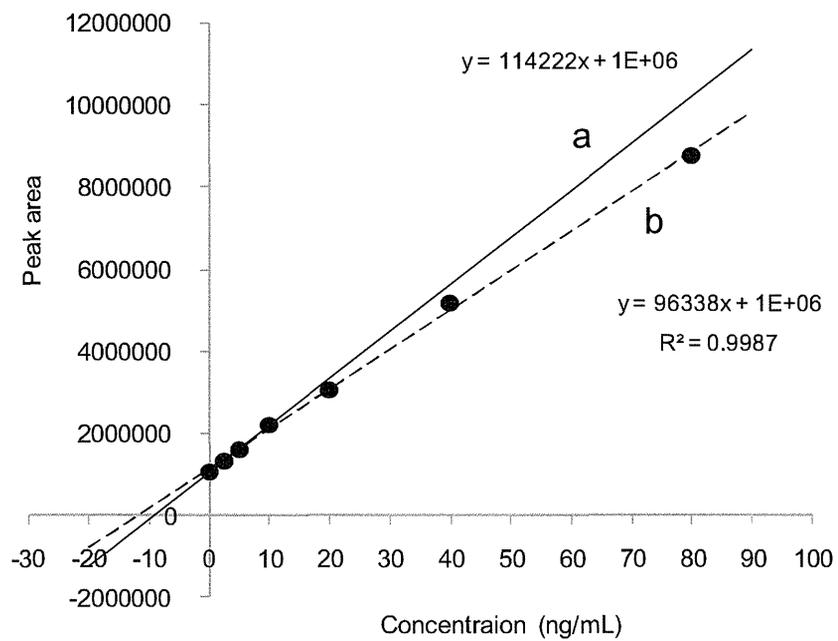
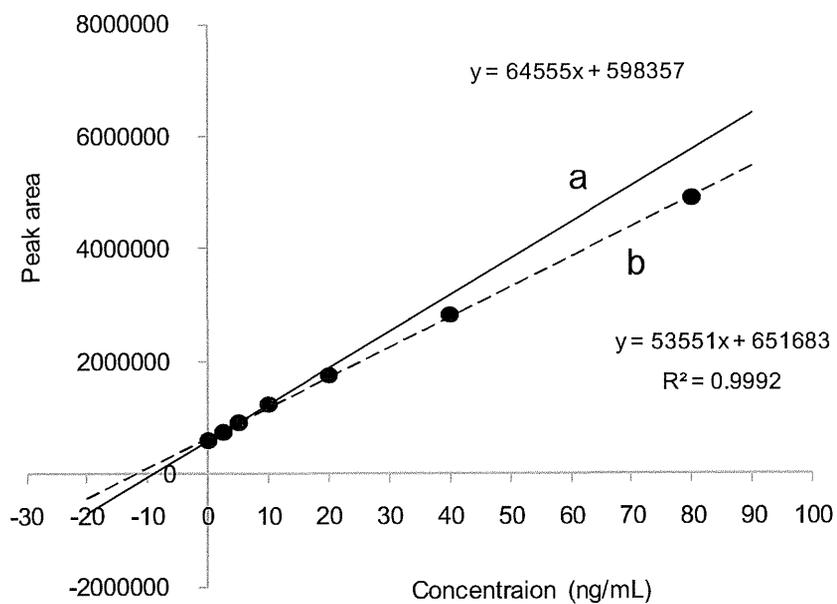


図 3 (つづき)

g) Diazinon



h) Dimethoate

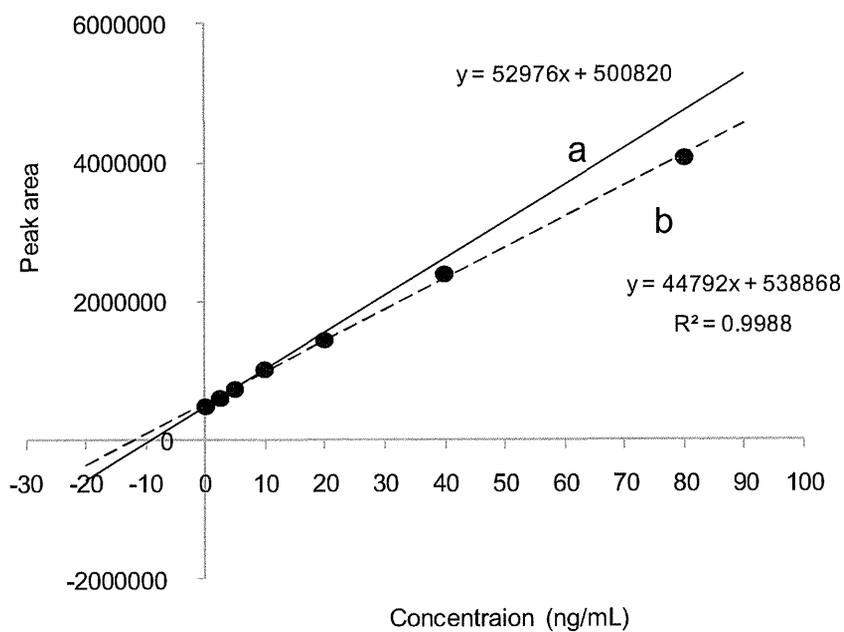
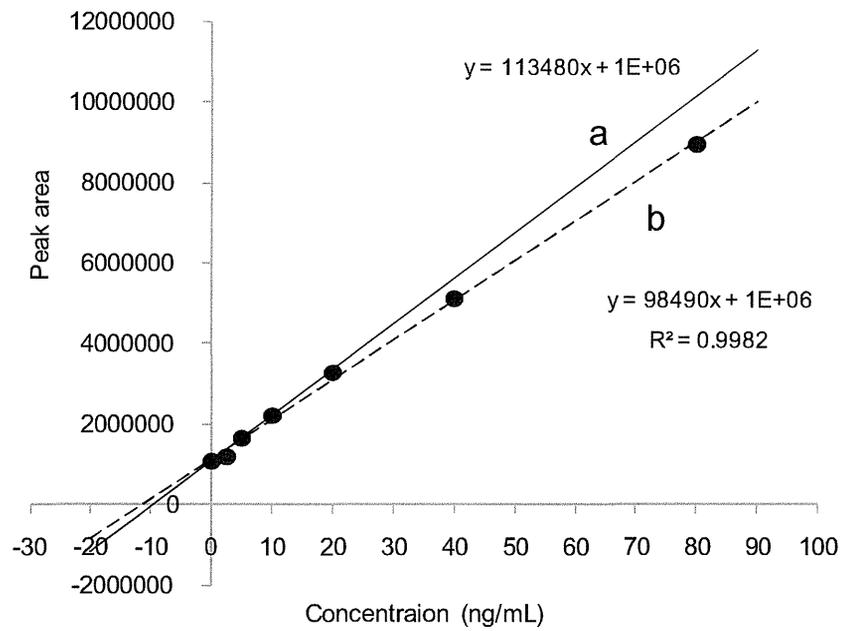


図3 (つづき)

i) Fenitrothion



j) Isoxathion

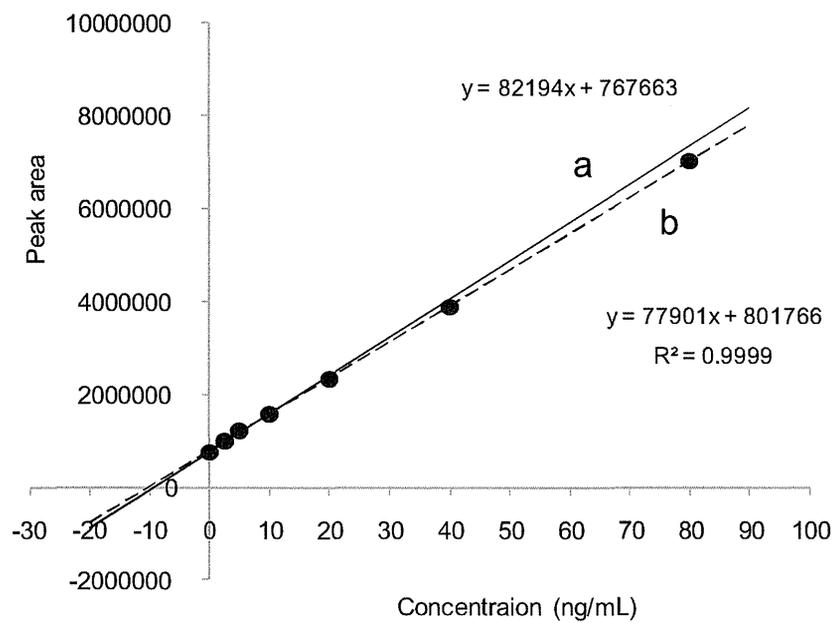
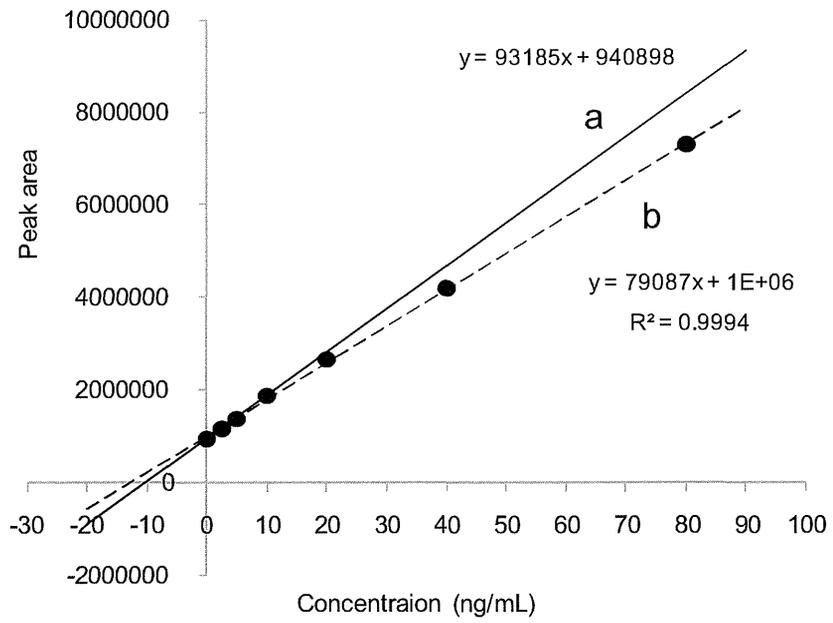


図3 (つづき)

k) Permethrin



l) Phosmet

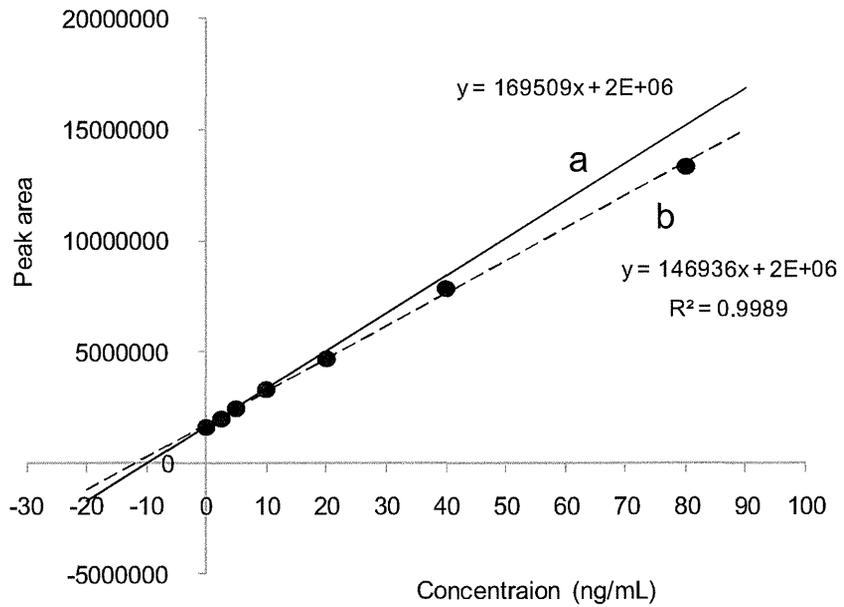
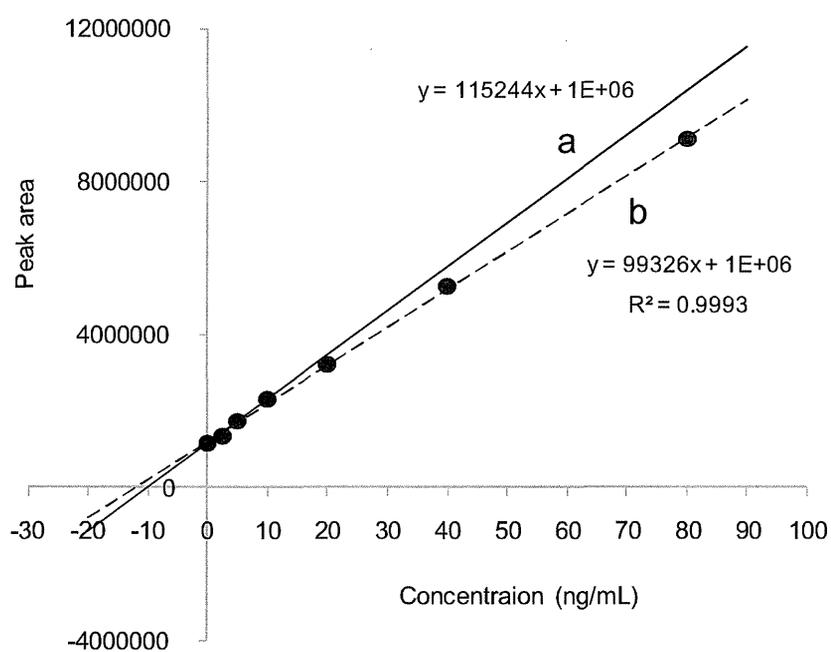


図 3 (つづき)

m) Pyributicarb



n) Tetraconazole

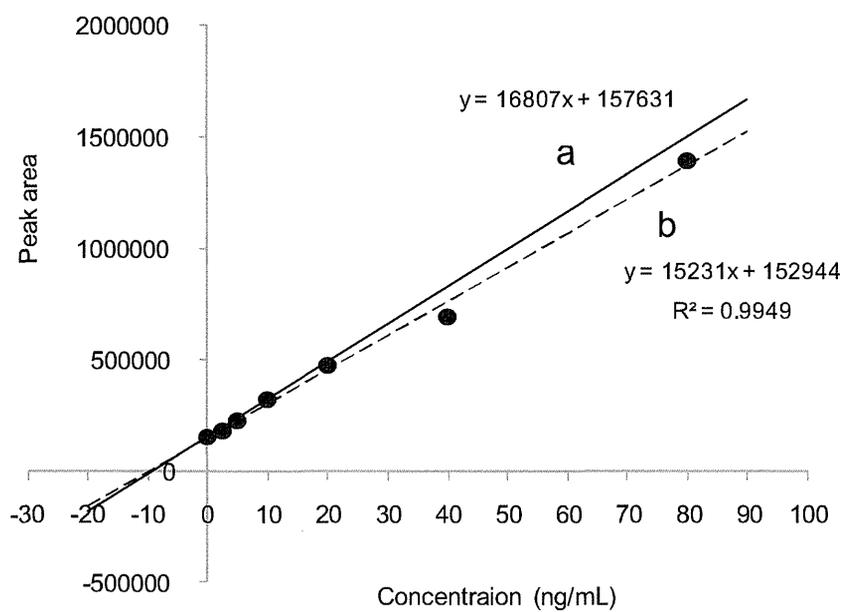


図 3 (つづき)

o) Thiobencarb

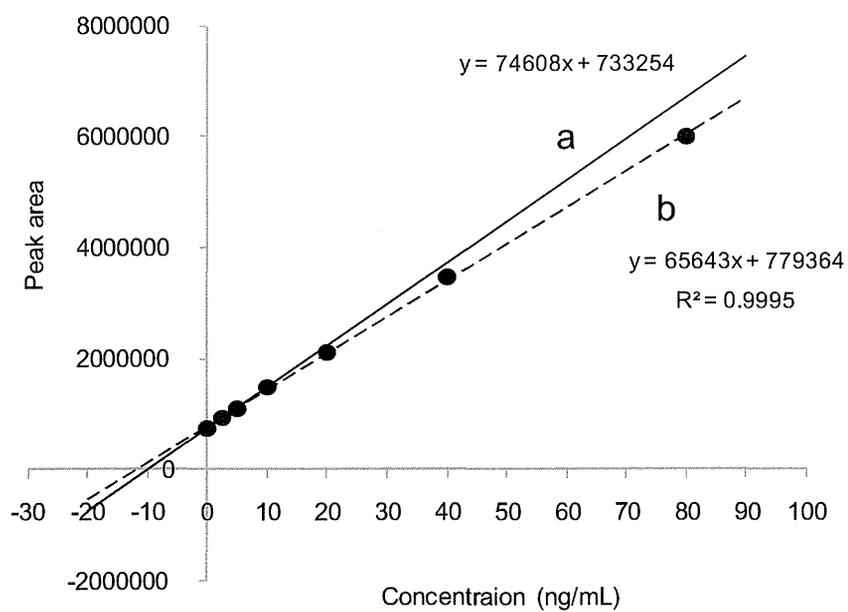


図3 (つづき)