

Ⅱ. 分担研究報告

3. 課題4:スクリーニング分析法のガイドライン策定 のための基礎的検討

研究分担者 志田(齊藤)静夏

食品中残留農薬等の分析法に関する研究

課題4:スクリーニング分析法のガイドライン策定のための基礎的検討

研究分担者 志田(齊藤)静夏 国立医薬品食品衛生研究所 食品部主任研究官

研究要旨

残留農薬等の検査では、迅速且つ簡便な分析法でスクリーニング分析を行い、基準値超過の疑いがある場合のみ、精確に定量可能な試験法で確定試験を行えば、検査の迅速化・効率化が可能であるが、我が国には残留農薬等のスクリーニング分析に関するガイドラインはない。本研究ではスクリーニング分析法の性能評価方法を確立し、性能基準を設定するため、海外のスクリーニング分析に関するガイドラインを調査し、検討すべき性能評価項目を選択した。また、スクリーニング分析法の性能評価方法及び性能基準を検討するため、新規スクリーニング分析法としてシリカモノリスピンカラム及び LC-TOF-MS を用いた迅速且つ簡便で、精製効果の高い方法を確立した。

A. 研究目的

食品中の農薬等(農薬、飼料添加物及び動物用医薬品)の残留基準は、現在、約 800 品目に設定されている。地方公共団体や検疫所による国産及び輸入食品中残留農薬等の検査(平成 27 年度、約 298 万件)における検出割合は 0.36%(基準値超過の割合は 0.008%)と非常に低く、検出される農薬の種類も 100 前後と言われているが、想定外の農薬等が意図的/非意図的に食品に混入する事件が相次いでおり、検出頻度の高い農薬だけではなく、残留の可能性の低い農薬も対象とした効率の良い検査が望まれている。

食品中残留農薬等の基準値は非常に低いものが多いため、精確な分析値を求めるためには、時間やコストを要する分析法で分析を行う必要がある。迅速且つ簡便な分析法でスクリーニング(基準値超過の可能性のない検体をふるい分け)し、基準値超過の疑いがある検体のみ、精確に定量可能な分析法で確定試験を行えば、検査の迅速化・効

率化が可能である。

海外の残留農薬等分析法のガイドラインでは、スクリーニング分析についての記述があるものが多い。一方、我が国においては、残留農薬等のスクリーニング分析法は公示されておらず、スクリーニング分析に関するガイドラインもない。食品衛生法の検査法として「スクリーニング分析法」が公示されているのは事務連絡「食品中の放射性セシウムスクリーニング法」¹⁾のみである。このため、残留農薬等の検査においてはスクリーニング分析であっても「妥当性評価ガイドライン」²⁾に従って妥当性を確認し、目標値を満たした場合のみ、その分析法を用いることが可能と解釈される場合がある。残留農薬等のスクリーニング分析に関するガイドラインが示され、基準値超過の判定を迅速・簡便な分析法で行うことが可能となれば、検査の迅速化・効率化を図ることができ、検査件数の増加、監視体制の強化が可能となる。

本分担課題では、偽陰性・偽陽性が少なく、効

率の良いスクリーニング分析法とするための性能要件について分析データを基に明らかにし、スクリーニング分析法の性能評価方法及び性能基準を確立することを目的とした。平成 29 年度は海外のスクリーニング分析に関するガイドライン等を調査し、検討すべき性能評価項目を選択した。また、スクリーニング分析の性能評価方法及び性能基準を検討するため、シリカモノリスピンカラム及び LC-TOF-MS を用いた迅速且つ簡便なスクリーニング分析法を確立した。

B. 研究方法

I. スクリーニング分析に関するガイドライン等の調査

EU、コーデックス委員会 (Codex Alimentarius Commission : CAC) の残留農薬部会 (Codex Committee on Pesticide Residues : CCPR) 及び食品残留動物用医薬品部会 (Codex Committee on Residues of Veterinary Drugs in Foods : CCRVDF) において公開している食品中の残留農薬等の分析法に関するガイドライン(1)～(3)について、スクリーニング分析に関する項目を調査し、まとめた。また、米国農務省 (USDA) が公開している畜産物中の農薬のスクリーニング分析法(4)に記載されている性能基準等についてもまとめた。加えて、我が国で唯一、食品衛生法の検査法として「スクリーニング分析法」が示されている事務連絡「食品中の放射性セシウムスクリーニング法」(5)に記載されているスクリーニング分析の性能評価項目等についてもまとめた。

(1) EU

SANTE/11813/2017 「Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed(食品及び飼料中の残留農薬分析法につ

いての精度管理およびバリデーション手順に関するガイダンス文書)」³⁾

(2) CCPR

CAC/GL 90-2017 「Guidelines on performance criteria for methods of analysis for the determination of pesticide residues in food and feed(食品及び飼料中残留農薬の分析法についての性能基準に関するガイドライン)」⁴⁾

(3) CCRVDF

CAC/GL 71-2009 「Guidelines for the design and implementation of national regulatory food safety assurance programme associated with the use of veterinary drugs in food producing animals(食料生産動物における動物用医薬品の使用に関連する国家規制食品安全保証プログラムの設計及び実施に関するガイドライン)」⁵⁾

(4) USDA

CLG-PST5.07 「Screening for Pesticides by LC/MS/MS and GC/MS/MS(LC-MS/MS 及び GC-MS/MS を用いた農薬のスクリーニング分析法)」⁶⁾

(5) 日本

厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課事務連絡「食品中の放射性セシウムスクリーニング法」(平成 23 年 10 月 4 日、平成 24 年 3 月 1 日一部改正)¹⁾

II. スクリーニング分析法の開発

1. 試薬及び試液

(1) 有機溶媒及び試薬

試験溶液の調製及び LC-TOF-MS 測定においては、関東化学製 LC-MS 用アセトニトリル、メタノール及び蒸留水を用いた。硫酸マグネシウム(無水)は関東化学製の特級を用いた。クエン酸三ナトリウム二水和物及び酢酸アンモニウムは和光純薬工業製の特級、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和

物は和光純薬工業製の一級、塩化ナトリウムは、和光純薬工業製の残留農薬試験用試薬を用いた。

リファレンス(ロックマス)用試薬は、ロイシン-エンケファリン酢酸塩水和物(Sigma-Aldrich 製)を水及びメタノール(1:1)混液に溶解したものをを用いた。

(2) 農薬標準品及び標準溶液

検討農薬(130 化合物)を表 1 に示した。各農薬標準品は、林純薬工業、関東化学、和光純薬工業、Sigma-Aldrich、Dr. Ehrenstorfers 及び Riedel-de Haën 及び AccuStandard の残留農薬試験用試薬を用いた。標準原液(1000 mg/L)は、各農薬 10 mg を精秤し、アセトニトリル(アセトニトリルへの溶解性が低い場合はメタノール)10 mL に溶解して調製した。混合標準溶液は、各農薬の標準原液を混合し、メタノールで適宜希釈して調製した。

(3) スピнкаラム

ジーエルサイエンス製の Monospin C18、Monospin C18 FF、Monospin C18-AX 及び Monospin SAX を用いた。

2. 試料

市販のりんご及びほうれんそうを凍結粉碎したものをを用いた。凍結粉碎は以下のように行った。りんごは果梗を除去後、包丁で約 16 等分に切ったものの 250~300 g、ほうれんそうは包丁で約 5 cm 幅に切ったもの 250~300 g に、同量のドライアイス(粉碎したものを)を加えて混合し、3 分間放置後、予めドライアイス約 100 g を粉碎して予冷した粉碎機に入れ、2 分間粉碎した。

3. 装置

LC-TOF-MS は、ACQUITY UPLC I-Class 及び Xevo G2-S QTOF(Waters 製)を使用した。粉碎機は Robot Coupe 製 Robot Coupe BLIXER-3D を用いた。遠心分離機は、50mL 遠心管ではテーブルトップ多本架遠心機 8100(久保田商事製)、スピ

ンカラムでは Centrifuge 5417R (Eppendorf)を使用した。

4. 測定条件

(1) MS 条件

イオン化法 ESI(+); キャピラリー電圧 1000 V; コーン電圧 20 V; ソース温度 120°C; 脱溶媒ガス温度 450°C; 脱溶媒ガス 800 L/h(N₂); コーンガス 50 L/h(N₂); コリジョンガス Ar; コリジョンエネルギー 4 eV(低エネルギー)及び 10-40 eV(高エネルギー); スキャン範囲 m/z 50~1000; リファレンス(ロックマス) ロイシン-エンケファリン; 分解能 >30,000 FWHM、 m/z 556.2766; 定量イオン 表 1 に示した。

(2) LC 条件

カラム Inertsil ODS-4(内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒子径 2 μ m、ジーエルサイエンス社製); カラム温度 40°C; 注入量 3 μ L; 移動相 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液(A 液)及び 5 mmol/L 酢酸アンモニウム・メタノール溶液(B 液); 流速 0.30 mL/min; グラジエント条件 0 分(A:B=95:5)→10 分(A:B=5:95)→13 分(A:B=5:95)→13.01 分(A:B=0:100)→18 分(A:B=0:100)→18.01 分(A:B=95:5); 保持時間 表 1 に示した。

5. 試験溶液の調製

試料 10.0 g をポリプロピレン製遠心管(50 mL)に量り採り、アセトニトリル 10 mL を加え、1 分間振とうした。これに無水硫酸マグネシウム 4 g、塩化ナトリウム 1 g、クエン酸三ナトリウム二水和物 1 g、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5 g を加え、1 分間振とうし、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)した。得られたアセトニトリル層を分取し、アセトニトリルで 10 mL に定容し、抽出液とした。

スピнкаラム(Monospin C18)にアセトニトリル 0.1 mL を加え、遠心分離(毎分 3000 回転、1 分間)し、得られた溶液は捨てた。このスピнкаラムに抽出液

0.2 mL を負荷し、遠心分離(毎分 3000 回転、1 分間)後、アセトニトリル 0.1 mL を加えて再度、遠心分離(毎分 3000 回転、1 分間)した。得られた溶液にアセトニトリルを加えて 0.5 mL にして試験溶液とした(試料 0.4 g/mL)。

6.マトリックス標準溶液の調製

ブランク試験溶液 100 µL をバイアルに採り、窒素を吹き付けて乾固した後、残留物を回収率 100%相当濃度の混合標準溶液 100 µL に溶解した。

C. 研究結果及び考察

I. スクリーニング分析に関するガイドライン等の調査

1. ガイドライン等の調査

SANTE/11813/2017 (EU)³⁾、CAC/GL 90-2017 (CCPR)⁴⁾、CAC/GL 71-2009 (CCRVDF)⁵⁾の各ガイドラインの中でスクリーニング分析に関する部分を以下にまとめた。また、USDA が公開しているスクリーニング分析法 CLG-PST5.07⁶⁾に記載されている性能基準等についてもまとめた。加えて、事務連絡「食品中の放射性セシウムスクリーニング法」¹⁾に記載されているスクリーニング分析法の性能評価項目等についてもまとめた。

(1)EU: SANTE/11813/2017³⁾

G. 分析法バリデーションおよび性能基準

G7 スクリーニング法、特に自動 MS による検出を採用した方法は費用対効果が高く、試料中に存在する可能性の低い分析対象化合物への適用範囲拡大に貢献する。検出頻度の高い分析対象化合物については、妥当性が確認された定量的な一斉分析法により検出および測定を継続すべきである。

G8 スクリーニング法においては、一定の濃度での分析対象化合物の検出信頼性を確立すべきである。これは、定量分析バリデーションで得られた

報告下限(RL)に基づくスクリーニング法または定性分析バリデーションで得られたスクリーニング検出限界(SDL)に基づくスクリーニング法により達成可能である。

G9 スクリーニング法を用いる場合、少なくとも一連の測定の最初と最後に RL または SDL に相当する検量線用標準液を注入し、分析対象化合物が一連の測定の全バッチを通して検出可能であることを保証すべきである。分析対象化合物が検出された場合、暫定報告のみ行うことができる。引き続き妥当性が確認され適切な校正手順を踏んだ定量分析法による確認分析を行ってから、信頼性のある定量結果を報告しなければならない。分析対象化合物が検出されない場合、結果を<SDL mg/kg または<RL mg/kg として報告しなければならない。

G10 SDLに基づくスクリーニング法のバリデーションは検出能力に注目することができる。各個別食品群(付属文書 A 参照)について、基本的なバリデーションは、推定される SDL において 20 試料以上の分析を行うべきである。選択された試料は、同じ食品グループの複数の食品を代表し、各食品について最低 2 種類の試料を用いるべきである。またこれらは試験所が意図する適用範囲を代表すべきである。追加のバリデーションデータは、ルーチン分析における継続 AQC データおよび分析法性能検証から収集することができる。

G11 スクリーニング法を定性分析目的にのみ使用しようとする場合、分析対象化合物の回収率に関する要求事項はない。選択性を評価するには、偽陽性の有無について未添加試料(できれば「ブランク」)を用いて検証すべきである。スクリーニング法によって暫定的に検出された分析対象化合物が同定され、適切な確認方法を用いた試料の二次分析においてこれが確認される限り、偽陽性数

に関する厳格な基準の必要はない。定性スクリーニング法の SDL は、95%以上の試料において(即ち、許容される偽陰性率は 5%)分析対象化合物が検出される最低濃度 (MS 同定基準を満たす必要はない)とする。

G12 初回または継続分析法バリデーションに含まれなかった分析対象化合物については、ある一定の残留濃度での検出の信頼水準は不明となる。結果として、バリデーションの適用範囲にない分析対象化合物は、当該分析法により検出可能であるが SDL については特定できない。

G13 定性スクリーニング法を用いる場合、妥当性が確認された分析対象化合物のみ試験所のルーチン分析適用範囲に追加することができる。

C. 試料分析

ルーチン分析中の継続分析法の性能検証

C46 非常に多くの分析対象化合物を対象とした定性一斉分析法では、各分析バッチですべての分析対象化合物を対象とすることは現実的でないと考えられる。各バッチについての全般的な分析法の性能を検証するには、分析法のすべての重要点を満たす少なくとも 10 以上の代表(指標)分析対象化合物(有効適応範囲内)をマトリックスに添加すべきである。ローリングプログラムにおいて、適応範囲内にあるすべての分析対象化合物に対する性能について以下の表に示す通りに検証すべきである。

表 回収率評価の最低頻度(スクリーニング法性能検証)

	代表(指標)分析対象化合物	その他の分析対象化合物
分析対象化合物数	1 検出系につき分析法に関するすべての重要点を網羅した 10 以上の分析対象化合物	定性分析として適用可能な全分析対象化合物
回収率の確認の最低頻度	各バッチ	最低 12 カ月ごと、可能であれば 6 カ月ごと
濃度	SDL	SDL
基準	全(指標)分析対象化合物が検出可能	全(適用可能)分析対象化合物が検出可能

(2) CCPR: CAC/GL 90-2017⁴⁾

スクリーニング分析法 (Screening Method) は、「最小関心濃度以上で分析対象化合物または分析対象化合物群の有無を判別するよう予め設定した基準に合致する分析法」と定義している。

『スクリーニング分析法の性能許容基準』

32. スクリーニング分析法は一般的に、定性または半定量のいずれかの性質をもち、その目的は閾値以上の農薬等が含まれない(「陰性」)試料を、閾値以上の農薬等を含む(「陽性」)試料と判別することである。よって、そのバリデーション戦略は、その値以上であれば結果が「陽性の可能性」となる閾値濃度の設定、統計学に基づき結果が「偽陽性」または「偽陰性」となる確率の算出、選択性の評価、適切な使用条件の設定に注目することである。スクリーニングの概念は、試料中に残留する可能性が低い農薬等にまで分析の適用範囲を広げるような効率的な方法を試験所に提供することである。検出頻度の高い農薬等については、妥当性が確認さ

れた定量一斉分析法を用いて継続的にモニタリングを行うべきである。定量分析法と同様に、スクリーニング分析法の選択性や感度についても確認すべきである。場合によっては、市販の検査キットが有用となるが、現在の技術は実用面で多成分残留スクリーニングのニーズに費用的に見合うものではない。選択性および分析範囲は、検出前にクロマトグラフィーや他の分離法を用いることにより向上する場合が多い。他のアプローチは、質量分析 (MS) 法を用いたスクリーニング分析法を使用することで、これにより特定の化合物を他の化合物と区別することが可能となる。

33. スクリーニング分析法は適切な選択性を有し、試料中に存在すると考えられる他の物質から分析対象化合物または化合物グループの存在を区別できなくてはならない。スクリーニング分析法の選択性は通常定量分析法の選択性ほど優れていない。スクリーニング分析法は化合物群またはクラスに共通の構造がある場合に利用されることが多く、化合物を明確に同定できない免疫測定や分光光度法の応答に基づく場合がある。

34. スクリーニング検出限界 (Screening Detection Limit, SDL) に基づくスクリーニング分析法のバリデーションは、検出能に注目することができる。それぞれを代表するマトリックスについて、最低限のバリデーションでも推定 SDL でスパイクした 5 試料以上の分析を行うべきである。反復試料の種類や数を増やすことでバリデーションの質は向上する。マトリックスの種類ごとに最低 2 つの異なる試料について、試験所が意図する適用範囲に適合すべきである。追加のバリデーションデータは、継続中の QC データおよび日常分析中の分析法性能評価から収集することができる。定性スクリーニング分析法の SDL は、少なくとも 95% の試料 (許容される偽陰性率は 5%) で農薬等が検出された (必ずし

も MS 同定基準を満たす必要はない) 最低濃度である。

(3) CCRVDF: CAC/GL 71-2009⁵⁾

14. 残留規制のための分析法に関する概論

スクリーニング分析法はその性質上定性または半定量的であり、MRLVD (動物用医薬品の最大残留基準値) または管轄当局により設定された他の規制値を超える残留物を含有する可能性のある、一群の動物またはロットから採取される試料の有無を特定するスクリーニング分析法として用いられる。これらの分析法は存在する濃度の正確な測定や残留物の構造確認を行うものではないが、どの物質についてさらに検査すべきか、またはどれが免除可能かを迅速に判断するために用いられる。これらの分析法はフードチェーンまたは検査施設に入る時点、または試料中に規制値を超える残留物が含まれているかどうかを決定する試験所での試料の受領時に適用される。このような分析法は、通常分析効率を高め、試験所外で実施できる場合があり、規制管理プログラムでの使用においては試験所内で行われる検査よりも低費用と考えられる。スクリーニング分析法を使用することにより、試験所は、本検査により陽性 (疑い) が推測される試料の分析に集中することが可能となる。これらの分析法は、偽陰性率が低いことが明らかで、公的な試料に関する残留規制目的では、MRLVD に適合していない可能性があるとして特定された試料への適用に妥当性が確認された定量分析法や確認分析法がないのであれば、単独で使用すべきではない。

スクリーニング、定量、および確認の 3 つのカテゴリの分析法は、一部の性能特性を共有することがよくある。さらに、カテゴリごとに特定の懸念事項を有する。バランスのとれた残留規制プログラ

ムの開発および実施には、これら3つのカテゴリーの分析法同士の関係を理解することが重要である。残留規制プログラムでは、これら3つのカテゴリーの分析法が続けて用いられる可能性がある。

スクリーニング分析法で「陽性」の試料は疑わしいとみなされ、通常さらに確定的な分析法を用いた試験所検査に供される。これにはスクリーニング分析法による試料の反復検査が含まれる場合があるが、試料が規制値を超えた残留物を含有していることを確定するには、試験所において定量分析法や確認分析法を用いるのが一般的である。このような検査は、最初の検査で検出された分析対象化合物が間違いなく疑わしい物質であり、MRLVD（または当局が設定した他の規制値）を確実に超過していることを確認するために、最初のスクリーニング分析法で用いた試料からの新たな分析試料について実施されるべきである。性能属性または特性は、スクリーニング、定量および確認の各種分析法の分析法バリデーションにおいて決定される必要がある。これについては下記の「食品中の残留動物用医薬品に関する分析法の特性」に記載する

『食品中の残留動物用医薬品に関する分析法の特性』

18.1 スクリーニング分析法の性能特性

通常、スクリーニング分析法はその性質上定性または半定量的であり、閾値以上の検出可能な残留物が含まれていない（「陰性」）試料と閾値以上の残留物を含む（「陽性」）試料を区別する目的を有する。よって、バリデーションの方針は「陽性」結果となる閾値濃度の設定、統計学に基づいた結果の「偽陽性」および「偽陰性」率の決定、選択性に関する検査および適切な使用条件の設定に重点を置く。

スクリーニング分析法の「選択性」とは、陰性応

答を示す試料が真に陰性であることを判定する検査能力をいう。また、検査は、標的化合物または化合物群の存在と試料に存在すると考えられる他の物質とを区別できなくてはならない。スクリーニング分析法は化合物グループまたはクラスに共通の構造的特徴を利用することが多いため、通常、その選択性は定量分析法ほど良好ではない。一般にスクリーニング分析法のカテゴリーに適合するこれらの分析法は、化合物を明確に同定しないような微生物の生育阻害、免疫測定、または発色反応に基づくものが多い。スクリーニング分析法をクロマトグラフィーまたは他の分離手法後の検出系として用いた場合、その選択性は増大する。95%信頼水準で90%以上の選択性（スクリーニング検査に推奨される）を示すため、最低6つの異なるソースからの代表的ブランク試料マトリックスについて30の反復試料分析を実施する。結果はすべて陰性となるべきである。その後、予想される干渉および交差反応について、予想される夾雑成分（動物の処置に用いられる可能性のある他の薬剤、予想される環境汚染物質、薬剤の代謝物、または化学的関連のある化合物など）を添加したブランクマトリックスを検査することにより追加検査を行うことがある。試料中に合理的に存在すると考えられる濃度でこれら化合物が存在するとき、反応結果はやはり陰性となるべきである。

ある化合物の検査のための閾値の「カットオフ値」は一般に、濃度を漸増し、各濃度でスパイク添加した30反復試料（最低6つのソースから採取）を用いた濃度-応答実験により設定する。30反復試料のすべてが陰性応答を示す濃度と陽性応答を示す濃度が確定したならば、ブランクマトリックス物質を用い、「すべて陰性」の濃度と「すべて陽性」の濃度の間の均等な間隔の4濃度でスパイク添加して実験を繰り返す。別のセットを用い「すべて陽性」

の濃度の 20%増で検査を行う。結果の統計解析により、使用者は要求される信頼水準(通常 95%)で確実な検出濃度を設定することが可能となる。

『付録 C: 残留動物用医薬品の多成分一斉分析法(MRM)の性能特性』

C5. スクリーニング分析のための MRM の性能特性

スクリーニング分析のためのMRMは、通常定性的であり、ある範囲の分析対象化合物が閾値またはカットオフ値を上回る濃度の残留物を含まない試料(「陰性/適合」と、その値を上回る濃度の残留物を含む試料(「陽性/推定陽性/疑わしい陽性」)とを判別することを目的としている。

承認された動物用医薬品のスクリーニング分析法は、定義した統計的限界(通常は95%信頼限界)内で対象化合物が確実に検出される最低濃度において95%の信頼水準で90%の選択性を示すべきである。規制目的では、これらのスクリーニング方法で「陽性/推定陽性/疑わしい陽性」試料は、追加の確認および/または定量分析を行い、「疑わしい」残留物の存在を同定、確認及び/または定量しなければならないため、少数の「偽陽性」のみ許容することができる。

(4)USDA: CLG-PST5.07⁶⁾

G. 計算/同定

1. 計算

b. 推定濃度

スクリーンカットオフレベルとの比較により計算した定量的推定濃度。ポジティブコントロールをリファレンスとした1点校正に基づいている。MS装置は、この計算を自動的に行うようにプログラムすることができる。

$$D = E \times A_{\text{sample}} / A_{\text{pos. ctrl.}}$$

D = 試料中の推定濃度 (ppb)

E = ポジティブコントロールの添加濃度 (ppb)

A sample = サンプルの相対感度係数

A pos. ctrl. = ポジティブコントロールの相対感度係数

c. スクリーンカットレベル

この濃度は、試料が陰性/陽性を判定するために使用される。規制値違反を見逃さないように、2つの安全係数が含まれている。

$$F = 0.5 \times G \times H$$

F = スクリーンカットレベル (ppb)

G = 規制値 (ppb)

規制値またはアクションレベルは、各試料/分析対象化合物について参照する必要がある。

ゼロ・トレランスまたは規制値がない場合、試料はポジティブコントロールの添加濃度でスクリーニングされ、 $G = 2 \times E$ 及び $F = E \times H$ とする。

第一の安全係数は規制値の 1/2 でスクリーニングすることである。

H = 回収率の最小値/最大値

(値は CLG-PST5.07⁵⁾ の表 7 および表 8 参照。値は更新されることがある。)

これは、回収率のばらつきによって違反を見逃さないようにするための第 2 の安全係数である。これらの値は、ポジティブコントロールの回収率の最大値と最小値に基づいている。

2. スクリーニング基準

a. 保持時間は、一連の測定開始時に測定したポジティブコントロールまたは標準溶液の保持時間と一致(LC の場合 5%、GC の場合 1%以内)しなければならない。

b. CLG-PST5.07⁵⁾ の表 5 および 6 に示された定量イオン及び少なくとももう 1 つのイオンが存在しなければならない。

c. 選択されたすべてのイオンについて $S/N \geq 3$ でなければならない。これは目視で確認することが

できる。

d. 規制値がポジティブコントロールの添加濃度の 10 倍を超える($G > 10 \times E$)化合物を検出した場合は、スクリーニング陽性かどうかを判定するために希釈および再測定が必要な場合がある。推定濃度がポジティブコントロールの添加濃度の 10 倍を超える場合($D > 10 \times E$)は、ISTDを添加していないブランクマトリックス抽出物でサンプルを 10 倍に希釈し、適切な質量分析計で再測定を行う。

e. 推定濃度がスクリーンカットオフレベルと等しいまたは超える場合($D \geq F$)、試料は陽性である。

f. ブランク中の全ての定量イオンのピーク面積は、一連の測定の開始時に測定したポジティブコントロールの 10%未満でなければならない。

g. 一連の測定の開始時に測定した標準溶液、ポジティブコントロール、及び一連の測定の最後に測定したポジティブコントロールは、分析対象化合物の 95%で b, c の全ての基準を満たさなければならない。関連する QC 試料でスクリーニング基準を満たさない化合物について陽性となった場合、追加試験が必要である。

(5) 日本：食品中の放射性セシウムスクリーニング法^リ

本スクリーニング法では、確認すべき性能評価項目として①バックグラウンド値、②測定下限値、③真度及び④スクリーニングレベル(基準値より確実に低いと判定できるレベル)が挙げられている。スクリーニングレベルの性能要件は、基準値の 1/2 以上で、スクリーニングレベルにおける測定値の 99% 区間上限が基準値レベルで得られる測定値以下であることとしている。具体的なスクリーニングレベルの設定方法としては、①スクリーニングレベルにおける測定を繰り返して、測定値の標準偏差から分布の 99% 上限を求める方法と、②濃度が明

らかな試料を測定し、回帰直線の 99% 予測区間の上限を求める方法が示されている。なお、検査結果については、①測定限界値未満である場合は、測定下限値を示すこと、②測定下限値以上スクリーニングレベル以下である場合は参考値として測定値を、③スクリーニングレベルより大きい場合は確定試験の結果を記載することとしている。

2. 検討すべきスクリーニング分析法の性能評価項目

近年、非常に多くの迅速且つ簡便な分析法が開発され、「スクリーニング分析法」として報告されているが、これらの分析法は食品の規格基準への適否判定におけるスクリーニング分析法として採用できるとは限らない。スクリーニング分析の目的は、基準値超過の可能性がない検体をふるい分けることである。スクリーニング分析では、「分析値の精確さ」よりも「ふるい分けの正確さ」、すなわち、偽陰性(基準値超過の見逃し)がなく、偽陽性が少ないことが重要である。このため、基準値超過の可能性がない検体と、基準値超過の疑いがある検体を判別するための適切な「閾値」の設定が必要である。SANTE/11813/2017 (EU) や CAC/GL 90-2017 (CCPR) では SDL(スクリーニング検出限界、定性スクリーニング)及び RL(報告下限、定量スクリーニング)、CAC/GL 71-2009 (CCRVDF) ではカットオフ値、スクリーニング分析法 CLG-PST5.07 (USDA) ではスクリーンカットオフレベル、事務連絡「食品中の放射性セシウムスクリーニング法」ではスクリーニングレベルの設定を求めている。SANTE/11813/2017 (EU) 及び CAC/GL 90-2017 (CCPR) では、SDLを 95%以上の試料において農薬等が検出される最低濃度と定義し、偽陰性率 5% まで許容している。CAC/GL 71-2009 (CCRVDF) では、各濃度のマトリックス標準溶液を

測定し、要求される信頼水準(通常 95%)で検出可能な濃度を求めることとしている。いずれも回収率は考慮していない。事務連絡「食品中の放射性セシウムスクリーニング法」では、スクリーニングレベルは、基準値の 1/2 以上で、測定値の分布の 99% 区間上限が基準値レベルで得られる測定値以下となる濃度としている。一方、スクリーニング分析法 CLG-PST5.07(USDA)では偽陰性率の許容範囲は設定せず、安全係数として 0.5 及び回収率のばらつきを考慮して回収率の最小値と最大値の比を基準値に乗じた値をスクリーンカットオフレベルとしている。スクリーニング分析においては、測定のばらつきだけでなく、真度や精度、マトリックスの影響が分析値に大きく影響する。このため、「閾値」は、真度、精度及びマトリックスの影響等も考慮して設定する必要があると考えられた。

閾値が低い(基準値超過の可能性がないと判定できる濃度が低い)場合、偽陽性は多くなる。偽陽性があっても確定試験を行えば正しい判定は可能である。しかし、確定試験が必要な化合物/検体が多いと検査の効率は向上しない。このため、閾値は可能な範囲で高く設定した方が良い。なお、偽陽性率の許容範囲については、調査を行ったガイドライン等には記載されていなかった。

SANTE/11813/2017 (EU)、CAC/GL 90-2017 (CCPR)、CAC/GL 71-2009 (CCRVDF) 及びスクリーニング分析法 CLG-PST5.07(USDA)のいずれも確認すべき性能評価項目として「選択性」を挙げている。スクリーニング分析での選択性は、確定試験に用いる定量分析法ほど優れていなくても良いとしている。

以上のことから、真度、精度及びマトリックスの影響を考慮して、偽陽性が少なく、偽陰性のない「閾値」を設定する方法やその評価方法を検討する必要があると考えられた。加えて、選択性の性能評

価方法の確立及び性能基準の設定が必要と考えられた。

SANTE/11813/2017 (EU)では、スクリーニング分析において検出された場合は暫定報告のみ行うことができ、妥当性が確認された分析法での確定試験の結果を報告しなければならないこと、検出されなかった場合は RL または SDL 未満であることを報告する必要があることが記載されている。また、SANTE/11813/2017 (EU) や CAC/GL 90-2017 (CCPR)、スクリーニング分析法 CLG-PST5.07 (USDA)では、分析が適切に行われていることを確認するため、一連の測定の前(及び後)に分析対象化合物が検出できることを確認することを求めている。加えて、SANTE/11813/2017 (EU)においては、日常の精度管理の頻度や方法についても記載がある。このように、性能評価方法や性能基準だけではなく、スクリーニング分析の運用方法等についても検討する必要があると考えられた。

II. スクリーニング分析法の開発

1. 分析法の検討

(1) 測定

平成 26 年度に確立した LC-TOF-MS を用いた残留農薬一斉分析法と同条件で測定を行うこととした。

(2) 試験溶液の調製

抽出は、QuEChERS 法の一つである European Committee for Standardization (CEN) Standard Method EN 15662 と同条件で行うこととした。

QuEChERS 法は定容操作がなく、内標を加えて補正を行う方法を採用しているが、本分析法では抽出液を正確に 10 mL に定容した後、一部を分取し、精製する方法とした。

QuEChERS 法では、精製方法として C18、PSA、グラファイトカーボン等の粉末状の固相を用いた分

散固相抽出を採用している。この方法は、ミニカラム精製と比較して迅速且つ簡便で安価であるものの、精製効果は劣る。そこで本研究では、分散固相抽出と比較して精製効果が高いと考えられたシリカモノリススピンカラムを用いた迅速且つ簡便な精製方法を検討した。シリカモノリスは、3次元網目構造をとっており、貫通孔であるスルーポア(数十 μm 程度)と細孔であるメソポア(数 nm 程度)を有しているため、高い空隙率を維持しながら、大きな表面積を持つ。シリカモノリススピンカラムは従来のミニカラムと比較して①コンディショニング、洗浄、溶出等が遠心分離によってできるため、操作が簡便、②内部に液がほとんど残らないため、少量の溶媒で高回収率が得られる、③充填剤の溶出がない等の利点がある。

まず、4種類のスピンカラム(Monospin C18FF、Monospin C18、Monospin C18-AX、Monospin SAX)について、各農薬の回収率を比較した。スピンカラムにアセトニトリル 100 μL を加え、遠心分離(毎分 3000 回転、1 分間)し、コンディショニングを行った。これに、混合標準溶液(アセトニトリル、1 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 200 μL を負荷し、遠心分離(毎分 3000 回転、1 分間)後、アセトニトリルを加えて遠心分離(毎分 3000 回転、1 分間)し、各農薬の回収率を求めた(表 2 及び 3)。その結果、imazalil、spinosyn A、spinosyn D 及び spiroxamine を除き、いずれのスピンカラムからもアセトニトリル 100 μL で回収率 80%以上が得られた。

次に、ほうれんそうの抽出液を用いて各スピンカラムでの精製効果を比較した。その結果、Monospin C18 や Monospin C18FF では緑色色素が除去されたのに対し、Monospin C18-AX や Monospin SAX では緑色色素の除去効果が低かった。Monospin C18 及び Monospin C18FF では色素の除去効果に大きな差は認められなかった。こ

のため、本研究では Monospin C18 を用いて精製を行うこととした。確立した試験溶液の調製方法を図 1 示した。

2. 添加回収試験

りんご及びほうれんそうを用いて、130 農薬について添加濃度 0.01 ppm で 5 併行の添加回収試験を行った。定量は回収率 100%相当のマトリックス標準溶液(1 点)を用いて行った。真度及び併行精度の結果を表 4 に示した。りんご及びほうれんそうのいずれも fenpropimorph を除き、妨害ピークは認められなかった。真度が 70%未満となった化合物はりんご 3 化合物、ほうれんそう 2 化合物、併行精度 25%以上となった化合物はりんご 4 化合物であった。ほうれんそうでは併行精度 25%以上となった化合物はなかった。

本研究で確立したシリカモノリススピンカラムを用いた方法は、QuEChERS 法に匹敵する迅速且つ簡便な一斉分析法である。H30 年度は本分析法を用いてスクリーニング分析を行い、分析データを基に性能評価方法及び性能基準を設定する予定である。

D. 結論

スクリーニング分析法の性能評価方法を確立し、性能基準を設定するため、海外の残留農薬等分析法のガイドライン等についてスクリーニング分析に関する項目を調査した。真度、精度及びマトリックスの影響を考慮して、偽陽性が少なく、偽陰性のない「閾値」を設定する方法やその評価方法を検討する必要があると考えられた。加えて、選択性の性能評価方法の確立及び性能基準の設定が必要と考えられた。

また、迅速且つ簡便なシリカモノリススピンカラム及び LC-TOF-MS を用いた新規スクリーニング分

析法を確立した。H30 年度は本分析法を用いてスクリーニング分析を行い、分析データを基に性能評価方法及び性能基準を設定する予定である。

E. 参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課事務連絡「食品中の放射性セシウムスクリーニング法について」平成 23 年 10 月 4 日(平成 24 年 3 月 1 日一部改正)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品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について」平成 19 年 11 月 15 日、食安発第 1115001 号(平成 22 年 12 月 24 日一部改正、食安発 1224 第 1 号)
- 3) European Commission, Directorate General for Health and Food Safety, SANTE/11813/2017, Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. 21 – 22 November 2017 rev.0.
- 4) Codex Alimentarius Commission, CAC/GL 90-2017, Guidelines on performance criteria for methods of analysis for the determination of pesticide residues in food and feed. Adopted in 2017.
- 5) Codex Alimentarius Commission, CAC/GL 71-2009, Guidelines for the design and implementation of national regulatory food safety assurance

programme associated with the use of veterinary drugs in food producing animals. Adopted 2009. Revision 2012, 2014.

6) United States Department of Agriculture Food Safety and Inspection Service, Office of Public Health Science. CLG-PST5.07. Screening for Pesticides by LC/MS/MS and GC/MS/MS. Revision: .07. 03/14/2016.

F. 研究発表

1. Saito-Shida S., Sakai T., Nemoto S., Akiyama H. • Quantitative analysis of veterinary drugs in bovine muscle and milk by liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry. • Food Addit. Contam. A • 2017 • 34 (1153-1161)
2. Saito-Shida S., Nemoto S., Teshima R., Akiyama H. • Quantitative analysis of pesticide residues in vegetables and fruits by liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry. • Food Addit. Contam. A • 2016 • 33 (119-127)

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1 検討化合物の保持時間及び定量イオン

	化合物	組成式	保持時間 (分)	イオン	計算精密質量 (<i>m/z</i>)
1	Acetamidiprid	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	5.5	[M + H] ⁺	223.0745
2	Acibenzolar- <i>S</i> -methyl	C ₈ H ₆ N ₂ OS ₂	9.1	[M + H] ⁺	210.9994
3	Acrinathrin	C ₂₆ H ₂₁ F ₆ NO ₅	10.9	[M + NH ₄] ⁺	559.1662
4	Ametryn	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	8.8	[M + H] ⁺	228.1277
5	Anilofos	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS ₂	9.6	[M + H] ⁺	368.0305
6	Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	8.1	[M + H] ⁺	216.1010
7	Azoxystrobin	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	8.6	[M + H] ⁺	404.1241
8	Benalaxyl	C ₂₀ H ₂₃ NO ₃	9.7	[M + H] ⁺	326.1751
9	Benzofenap	C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₃	10.3	[M + H] ⁺	431.0924
10	Bitertanol	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	9.8	[M + H] ⁺	338.1863
11	Bromacil	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	7.1	[M + H] ⁺	261.0233
12	Boscalid	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	8.7	[M + H] ⁺	343.0399
13	Buprofezin	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	10.4	[M + H] ⁺	306.1635
14	Butafenacil	C ₂₀ H ₁₈ ClF ₃ N ₂ O ₆	9.0	[M + NH ₄] ⁺	492.1144
15	Cadusafos	C ₁₀ H ₂₃ O ₂ PS ₂	10.0	[M + H] ⁺	271.0950
16	Carpropamid	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₃ NO	9.6	[M + H] ⁺	334.0527
17	Chlorfenvinphos	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P	9.6, 9.8	[M + H] ⁺	358.9768
18	Chloridazon	C ₁₀ H ₈ ClN ₃ O	5.6	[M + H] ⁺	222.0429
19	Chloroxuron	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	9.0	[M + H] ⁺	291.0895
20	Chlorpyrifos	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	10.7	[M + H] ⁺	349.9336
21	Chromafenozide	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₃	9.1	[M + H] ⁺	395.2329
22	Clomeprop	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂	10.4	[M + H] ⁺	324.0553
23	Cloquintocet mexyl	C ₁₈ H ₂₂ ClNO ₃	10.5	[M + H] ⁺	336.1361
24	Cumyluron	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O	9.0	[M + H] ⁺	303.1259
25	Cyanazine	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	6.9	[M + H] ⁺	241.0963
26	Clothianidin	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S	5.1	[M + H] ⁺	250.0160
27	Cyazofamid	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S	9.3	[M + H] ⁺	325.0521
28	Cycloprothrin	C ₂₆ H ₂₁ Cl ₂ NO ₄	10.8	[M + NH ₄] ⁺	499.1186
29	Cyflufenamid	C ₂₀ H ₁₇ F ₅ N ₂ O ₂	9.7	[M + H] ⁺	413.1283
30	Cyproconazole	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	8.8, 9.0	[M + H] ⁺	292.1211
31	Cyprodinil	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	9.9	[M + H] ⁺	226.1339
32	Daimuron	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	8.9	[M + H] ⁺	269.1648
33	Diazinon	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	9.8	[M + H] ⁺	305.1083
34	Difenoconazole	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	9.9, 10.0	[M + H] ⁺	406.0720
35	Diflubenzuron	C ₁₄ H ₉ ClF ₂ N ₂ O ₂	9.4	[M + H] ⁺	311.0393
36	Diflufenican	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	10.1	[M + H] ⁺	395.0813
37	Dimethirimol	C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O	7.8	[M + H] ⁺	210.1601
38	Dimethoate	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	5.4	[M + H] ⁺	230.0069
39	Dimethomorph	C ₂₁ H ₂₂ ClNO ₄	8.6, 8.8	[M + H] ⁺	388.1310
40	Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	8.1	[M + H] ⁺	233.0243

表 1 (つづき)

	化合物	組成式	保持時間 (分)	イオン	計算精密質量 (<i>m/z</i>)
41	Edifenphos	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂	9.7	[M + H] ⁺	311.0324
42	Epoxiconazole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	9.2	[M + H] ⁺	330.0804
43	Ethion	C ₉ H ₂₂ O ₄ P ₂ S ₄	10.5	[M + H] ⁺	384.9949
44	Ethiprole	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ F ₃ N ₄ OS	8.5	[M + H] ⁺	396.9899
45	Etoxazole	C ₂₁ H ₂₃ F ₂ NO ₂	10.8	[M + H] ⁺	360.1770
46	Etrimfos	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	9.8	[M + H] ⁺	293.0719
47	Fenamidone	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS	8.6	[M + H] ⁺	312.1165
48	Fenarimol	C ₁₇ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	9.2	[M + H] ⁺	331.0399
49	Fenbuconazole	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄	9.2	[M + H] ⁺	337.1215
50	Fenobucarb	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	8.5	[M + H] ⁺	208.1332
51	Fenoxaprop ethyl	C ₁₈ H ₁₆ ClNO ₅	10.2	[M + H] ⁺	362.0790
52	Fenoxycarb	C ₁₇ H ₁₉ NO ₄	9.4	[M + H] ⁺	302.1387
53	Fenpropathrin	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃	10.8	[M + H] ⁺	350.1751
54	Fenpropimorph	C ₂₀ H ₃₃ NO	11.4	[M + H] ⁺	304.2635
55	Flamprop methyl	C ₁₇ H ₁₅ ClFNO ₃	8.9	[M + H] ⁺	336.0797
56	Fludioxonil	C ₁₂ H ₆ F ₂ N ₂ O ₂	8.8	[M + NH ₄] ⁺	266.0736
57	Flufenacet	C ₁₄ H ₁₃ F ₄ N ₃ O ₂ S	9.1	[M + H] ⁺	364.0737
58	Fluquinconazole	C ₁₆ H ₈ Cl ₂ FN ₅ O	9.1	[M + H] ⁺	376.0163
59	Fluridone	C ₁₉ H ₁₄ F ₃ NO	8.6	[M + H] ⁺	330.1100
60	Furametpyr	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O ₂	7.9	[M + H] ⁺	334.1317
61	Hexythiazox	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ S	10.6	[M + H] ⁺	353.1085
62	Imazalil	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	9.6	[M + H] ⁺	297.0556
63	Imibenconazole	C ₁₇ H ₁₃ Cl ₃ N ₄ S	10.4	[M + H] ⁺	410.9999
64	Indanofan	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃	9.3	[M + H] ⁺	341.0939
65	Indoxacarb	C ₂₂ H ₁₇ ClF ₃ N ₃ O ₇	9.9	[M + H] ⁺	528.0780
66	Iprovalicarb	C ₁₈ H ₂₈ N ₂ O ₃	9.0	[M + H] ⁺	321.2173
67	Isoprocab	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	7.9	[M + H] ⁺	194.1176
68	Isoxathion	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS	10.0	[M + H] ⁺	314.0610
69	Lactofen	C ₁₉ H ₁₅ ClF ₃ NO ₇	10.3	[M + NH ₄] ⁺	479.0827
70	Linuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	8.7	[M + H] ⁺	249.0192
71	Malathion	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	8.9	[M + H] ⁺	331.0433
72	Mepanipyrim	C ₁₄ H ₁₃ N ₃	9.5	[M + H] ⁺	224.1182
73	Metalaxyl	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	8.0	[M + H] ⁺	280.1543
74	Methabenzthiazuron	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	8.1	[M + H] ⁺	222.0696
75	Methiocarb	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ S	8.7	[M + H] ⁺	226.0896
76	Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	9.3	[M + H] ⁺	284.1412
77	Monolinuron	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	7.7	[M + H] ⁺	215.0582
78	Myclobutanil	C ₁₅ H ₁₇ ClN ₄	8.8	[M + H] ⁺	289.1215
79	Naproanilide	C ₁₉ H ₁₇ NO ₂	9.5	[M + H] ⁺	292.1332
80	Napropamide	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	9.3	[M + H] ⁺	272.1645

表 1 (つづき)

	化合物	組成式	保持時間 (分)	イオン	計算精密質量 (<i>m/z</i>)
81	Norflurazon	C ₁₂ H ₉ ClF ₃ N ₃ O	8.2	[M + H] ⁺	304.0459
82	Novaluron	C ₁₇ H ₉ ClF ₈ N ₂ O ₄	10.1	[M + H] ⁺	493.0196
83	Oxadixyl	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	6.7	[M + H] ⁺	279.1339
84	Oxaziclofome	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₂	10.2	[M + H] ⁺	376.0866
85	Paclobutrazol	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	8.7	[M + H] ⁺	294.1368
86	Penconazole	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	9.5	[M + H] ⁺	284.0716
87	Pencycuron	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O	9.9	[M + H] ⁺	329.1415
88	Phenthoate	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂	9.6	[M + H] ⁺	321.0379
89	Phosalone	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	9.8	[M + H] ⁺	367.9941
90	Phosphamidon	C ₁₀ H ₁₉ ClNO ₃ P	6.7	[M + H] ⁺	300.0762
91	Piperonyl butoxide	C ₁₉ H ₃₀ O ₅	10.5	[M + NH ₄] ⁺	356.2431
92	Pirimicarb	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O ₂	7.9	[M + H] ⁺	239.1503
93	Pirimiphos methyl	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	10.0	[M + H] ⁺	306.1036
94	Prochloraz	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	9.8	[M + H] ⁺	376.0381
95	Profenofos	C ₁₁ H ₁₅ BrClO ₃ PS	10.3	[M + H] ⁺	372.9424
96	Prometryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	9.3	[M + H] ⁺	242.1434
97	Propachlor	C ₁₁ H ₁₄ ClNO	8.1	[M + H] ⁺	212.0837
98	Propanil	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	8.7	[M + H] ⁺	218.0134
99	Propaquizafop	C ₂₂ H ₂₂ ClN ₃ O ₅	10.4	[M + H] ⁺	444.1321
100	Propargite	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ S	10.7	[M + NH ₄] ⁺	368.1890
101	Propiconazole	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	9.6	[M + H] ⁺	342.0771
102	Propyzamide	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	8.9	[M + H] ⁺	256.0290
103	Pyraclufos	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₂ O ₃ PS	9.8	[M + H] ⁺	361.0537
104	Pyraclostrobin	C ₁₉ H ₁₈ ClN ₃ O ₄	9.9	[M + H] ⁺	388.1059
105	Pyrazophos	C ₁₄ H ₂₀ N ₃ O ₅ PS	10.0	[M + H] ⁺	374.0934
106	Pyrifthalid	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	8.6	[M + H] ⁺	319.0747
107	Pyrimethanil	C ₁₂ H ₁₃ N ₃	9.0	[M + H] ⁺	200.1182
108	Pyriproxyfen	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	10.7	[M + H] ⁺	322.1438
109	Quinalphos	C ₁₂ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS	9.7	[M + H] ⁺	299.0614
110	Quinoxifen	C ₁₅ H ₈ Cl ₂ FNO	10.8	[M + H] ⁺	308.0040
111	Quizalofop ethyl	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	10.3	[M + H] ⁺	373.0950
112	Simazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	7.3	[M + H] ⁺	202.0854
113	Simeconazole	C ₁₄ H ₂₀ FN ₃ OSi	9.0	[M + H] ⁺	294.1432
114	Spinosyn A	C ₄₁ H ₆₅ NO ₁₀	11.4	[M + H] ⁺	732.4681
115	Spinosyn D	C ₄₂ H ₆₇ NO ₁₀	11.6	[M + H] ⁺	746.4838
116	Spiroxamine	C ₁₈ H ₃₅ NO ₂	10.4, 10.5	[M + H] ⁺	298.2741
117	Tebuconazole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	9.5	[M + H] ⁺	308.1524
118	Tebufenpyrad	C ₁₈ H ₂₄ ClN ₃ O	10.3	[M + H] ⁺	334.1681
119	Tebuthiuron	C ₉ H ₁₆ N ₄ OS	7.3	[M + H] ⁺	229.1118
120	Terbutryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	9.4	[M + H] ⁺	242.1434

表 1 (つづき)

	化合物	組成式	保持時間 (分)	イオン	計算精密質量 (<i>m/z</i>)
121	Tetrachlorvinphos	C ₁₀ H ₉ Cl ₄ O ₄ P	9.4	[M + H] ⁺	366.9036
122	Tetraconazole	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	9.1	[M + H] ⁺	372.0288
123	Thiacloprid	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S	6.1	[M + H] ⁺	253.0309
124	Tolfenpyrad	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	10.5	[M + H] ⁺	384.1473
125	Triadimefon	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	8.9	[M + H] ⁺	294.1004
126	Triazophos	C ₁₂ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS	9.1	[M + H] ⁺	314.0723
127	Trifloxystrobin	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	10.1	[M + H] ⁺	409.1370
128	Triflumizole	C ₁₅ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O	10.1	[M + H] ⁺	346.0929
129	Triflumuron	C ₁₅ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ O ₃	9.7	[M + H] ⁺	359.0405
130	Triticonazole	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O	9.0	[M + H] ⁺	318.1368

表2 スピノカラム(C18FF、C18)からの回収率(%)

化合物	C18FF			合計	C18			合計	
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3		Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3		
	負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		
1	Acetamiprid	92	0	0	92	92	0	0	92
2	Acibenzolar-S-methyl	95	0	0	95	88	0	0	88
3	Acrinathrin	96	0	0	96	92	0	0	92
4	Ametryn	94	0	0	95	92	0	0	93
5	Anilofos	97	0	0	98	93	0	0	93
6	Atrazine	93	0	0	94	93	0	0	93
7	Azoxystrobin	97	0	0	97	94	0	0	95
8	Benalaxyl	97	0	0	97	94	0	0	95
9	Benzofenap	97	0	0	97	93	0	0	94
10	Bitertanol	100	0	0	100	93	0	0	93
11	Bromacil	97	0	0	97	94	0	0	94
13	Buprofezin	100	0	0	100	96	0	0	96
14	Butafenacil	98	0	0	98	94	0	0	94
15	Cadusafos	96	0	0	96	94	1	0	94
16	Carpropamid	99	0	0	99	95	0	0	95
17	Chlorfenvinphos	98	0	0	98	95	0	0	95
18	Chloridazon	94	0	0	94	93	0	0	94
19	Chloroxuron	97	0	0	97	95	0	0	96
20	Chlorpyrifos	94	0	0	94	84	0	0	84
21	Chromafenozide	101	0	0	101	92	0	0	92
22	Clomeprop	98	0	0	98	95	0	0	95
23	Cloquintocet mexyl	100	0	0	100	94	0	0	94
25	Cumyluron	96	0	0	96	94	0	0	94
26	Cyanazine	94	0	0	94	93	0	0	93
27	Cyazofamid	97	0	0	98	94	0	0	94
28	Cycloprothrin	96	0	0	96	91	0	0	91
29	Cyflufenamid	98	0	0	98	95	0	0	95
30	Cyproconazole	96	0	0	96	93	0	0	94
31	Cyprodinil	95	0	0	95	94	0	0	94
32	Daimuron	96	0	0	96	94	0	0	94
33	Diazinon	95	0	0	95	91	0	0	92
34	Difenoconazole	97	0	0	97	94	0	0	94
35	Diiflubenzuron	99	0	0	99	95	0	0	95
36	Diiflufenican	99	0	0	99	93	0	0	93
37	Dimethirimol	94	1	0	95	93	1	0	94
38	Dimethoate	94	0	0	94	93	0	0	94
39	Dimethomorph	97	0	0	97	93	0	0	93
40	Diuron	95	0	0	95	96	0	0	96
41	Edifenphos	97	0	0	97	95	0	0	95
42	Epoxiconazole	97	0	0	97	94	0	0	94
43	Ethion	97	0	0	97	91	0	0	91
44	Ethiprole	96	0	0	96	93	0	0	94
45	Etoxazole	97	0	0	98	95	0	0	95
46	Etrimfos	96	0	0	96	86	0	0	86
47	Fenamidone	97	0	0	97	95	0	0	95
48	Fenarimol	96	0	0	96	91	0	0	91
49	Fenbuconazole	97	0	0	97	93	0	0	93
50	Fenobucarb	94	0	0	94	90	0	0	90

表 2 (つづき)

化合物	C18FF				C18				
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	合計	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	合計	
	負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		
51	Fenoxaprop ethyl	97	0	0	98	94	0	0	94
52	Fenoxycarb	98	0	0	98	95	0	0	95
53	Fenpropathrin	93	0	0	93	91	0	0	91
54	Fenpropimorph	114	0	0	114	96	0	0	96
55	Flamprop methyl	97	0	0	97	95	0	0	95
56	Fludioxonil	101	0	0	101	95	0	0	95
57	Flufenacet	97	0	0	97	94	0	0	94
58	Fluquinconazole	97	0	0	97	92	0	0	93
59	Fluridone	96	0	0	96	95	0	0	95
60	Furametypr	96	1	0	97	94	0	0	95
61	Hexythiazox	93	0	0	93	93	0	0	93
62	Imazalil	93	5	2	99	93	2	0	96
63	Imibenconazole	98	0	0	98	92	0	0	92
64	Indanofan	98	0	0	98	94	0	0	94
65	Indoxacarb	99	0	0	99	95	0	0	95
66	Iprovalicarb	98	0	0	98	93	0	0	93
67	Isoproc carb	93	0	0	93	92	0	0	92
68	Isoxathion	97	0	0	97	98	0	0	98
69	Lactofen	97	0	0	97	93	0	0	94
70	Linuron	95	0	0	95	94	0	0	94
71	Malathion	97	0	0	97	94	0	0	94
72	Mepanipyrim	95	0	0	96	94	0	0	94
73	Metalaxyl	95	0	0	95	93	0	0	93
74	Methabenzthiazuron	95	0	0	95	94	0	0	94
75	Methiocarb	98	1	0	99	93	0	0	93
76	Metolachlor	97	0	0	97	94	0	0	94
77	Monolinuron	94	0	0	94	92	0	0	92
78	Myclobutanil	95	0	0	95	93	0	0	93
79	Naproanilide	96	0	0	96	94	0	0	94
80	Napropamide	97	0	0	97	93	0	0	94
81	Norflurazon	96	0	0	96	95	0	0	96
82	Novaluron	99	0	0	99	91	0	0	91
83	Oxadixyl	96	0	0	96	93	0	0	93
84	Oxaziclomefone	97	0	0	97	94	0	0	94
85	Paclobutrazol	96	0	0	96	94	0	0	94
86	Penconazole	96	0	0	96	91	0	0	92
87	Pencycuron	97	0	0	97	95	0	0	95
88	Phenthoate	98	0	0	99	95	0	0	95
89	Phosalone	97	0	0	97	95	0	0	95
90	Phosphamidon	96	0	0	96	92	0	0	92
91	Piperonyl butoxide	100	0	0	100	94	0	0	95
92	Pirimicarb	95	0	0	95	93	0	0	93
93	Pirimiphos methyl	98	0	0	98	93	0	0	93
94	Prochloraz	99	0	0	100	96	0	0	97
95	Profenofos	96	0	0	96	93	0	0	94
96	Prometryn	95	0	0	96	93	0	0	93
97	Propachlor	94	0	0	94	93	0	0	93
98	Propanil	96	0	0	97	95	0	0	95
99	Propaquizafop	99	0	0	99	95	0	0	95
100	Propargite	94	1	0	95	83	0	0	83

表 2 (つづき)

化合物	C18FF				C18				
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	合計	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3	合計	
	負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		
101	Propiconazole	96	0	0	97	94	0	0	94
102	Propyzamide	96	0	0	96	93	0	0	93
103	Pyraclofos	97	0	0	97	95	0	0	95
104	Pyraclostrobin	96	0	0	97	95	0	0	96
105	Pyrazophos	96	0	0	96	93	0	0	94
106	Pyrifthalid	97	0	0	97	95	0	0	95
107	Pyrimethanil	94	0	0	94	92	0	0	92
108	Pyriproxyfen	96	0	0	96	90	0	0	90
109	Quinalphos	95	0	0	95	93	0	0	93
110	Quinoxifen	96	0	0	96	92	0	0	92
111	Quizalofop ethyl	98	0	0	98	95	0	0	95
112	Simazine	92	0	0	93	92	0	0	92
113	Simeconazole	97	0	0	97	95	0	0	95
114	Spinosyn A	86	4	2	92	83	5	1	90
115	Spinosyn D	81	5	1	87	82	5	2	89
116	Spiroxamine	58	10	5	73	59	15	7	81
117	Tebuconazole	97	0	0	97	93	0	0	93
118	Tebufenpyrad	96	0	0	96	93	0	0	93
119	Tebuthiuron	94	0	0	95	92	0	0	92
120	Terbutryn	96	0	0	97	94	0	0	94
121	Tetrachlorvinphos	97	0	0	98	95	0	0	95
122	Tetraconazole	97	0	0	97	93	0	0	93
123	Thiacloprid	95	0	0	95	94	0	0	94
124	Tolfenpyrad	99	0	0	99	94	0	0	94
125	Triadimefon	95	0	0	96	93	0	0	93
126	Triazophos	98	0	0	98	94	0	0	94
127	Trifloxystrobin	98	0	0	98	94	0	0	94
128	Triflumizole	95	0	0	95	89	1	0	90
129	Triflumuron	99	0	0	99	95	0	0	95
130	Triticonazole	97	0	0	97	94	0	0	94

表3 スピンカラム(C18-AX、SAX)からの回収率(%)

化合物	C18-AX			合計	SAX			合計	
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3		Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3		
	負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		
1	Acetamiprid	95	0	0	95	94	0	0	94
2	Acibenzolar-5-methyl	99	0	0	99	90	0	0	90
3	Acrinathrin	96	0	0	96	88	0	0	88
4	Ametryn	98	0	0	98	95	0	0	95
5	Anilofos	98	0	0	98	93	0	0	93
6	Atrazine	97	0	0	97	83	0	0	84
7	Azoxystrobin	98	0	0	98	95	0	0	95
8	Benalaxyl	98	0	0	98	95	0	0	95
9	Benzofenap	97	0	0	97	98	0	0	98
10	Bitertanol	100	0	0	100	85	0	0	85
11	Bromacil	98	0	0	98	85	0	0	85
13	Buprofezin	99	0	0	99	88	0	0	88
14	Butafenacil	98	0	0	98	93	0	0	93
15	Cadusafos	98	0	0	98	86	1	0	87
16	Carpropamid	97	0	0	97	90	0	0	90
17	Chlorfenvinphos	97	0	0	97	96	0	0	96
18	Chloridazon	96	0	0	96	91	1	0	92
19	Chloroxuron	98	0	0	98	95	0	0	96
20	Chlorpyrifos	97	0	0	97	95	0	0	95
21	Chromafenozone	97	0	0	97	85	0	0	85
22	Clomeprop	96	0	0	97	88	0	0	88
23	Cloquintocet mexyl	99	0	0	99	95	0	0	95
25	Cumyluron	97	0	0	97	95	0	0	96
26	Cyanazine	97	0	0	97	83	0	0	83
27	Cyazofamid	98	0	0	98	86	0	0	86
28	Cycloprothrin	97	0	0	97	90	0	0	90
29	Cyflufenamid	98	0	0	98	91	0	0	91
30	Cyproconazole	98	0	0	98	84	0	0	84
31	Cyprodinil	97	0	0	97	96	0	0	96
32	Daimuron	97	0	0	97	90	0	0	91
33	Diazinon	97	0	0	97	99	0	0	99
34	Difenoconazole	97	0	0	97	93	0	0	93
35	Diflubenzuron	97	0	0	97	85	1	0	86
36	Diflufenican	102	0	0	102	87	0	0	87
37	Dimethirimol	98	1	0	99	97	0	0	97
38	Dimethoate	96	0	0	96	93	0	0	93
39	Dimethomorph	98	0	0	98	86	0	0	86
40	Diuron	99	0	0	100	90	1	0	91
41	Edifenphos	98	0	0	98	94	0	0	94
42	Epoxiconazole	97	0	0	97	89	0	0	89
43	Ethion	98	0	0	98	81	0	0	81
44	Ethiprole	97	0	0	97	90	0	0	90
45	Etoxazole	98	0	0	98	96	0	0	96
46	Etrifos	98	0	0	98	102	0	0	102
47	Fenamidone	97	0	0	98	87	0	0	87
48	Fenarimol	98	0	0	98	87	0	0	87
49	Fenbuconazole	98	0	0	98	89	0	0	89
50	Fenobucarb	97	0	0	97	90	0	0	90

表 3(つづき)

化合物	C18-AX			合計	SAX			合計	
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3		Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3		
	負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		
51	Fenoxaprop ethyl	98	0	0	98	93	0	0	93
52	Fenoxycarb	99	0	0	99	90	0	0	90
53	Fenpropathrin	96	0	0	96	81	0	0	81
54	Fenpropimorph	112	0	0	112	111	7	1	119
55	Flamprop methyl	98	0	0	98	90	0	0	91
56	Fludioxonil	102	0	0	102	87	1	0	88
57	Flufenacet	98	0	0	98	92	0	0	92
58	Fluquinconazole	98	0	0	98	91	0	0	91
59	Fluridone	97	0	0	98	96	0	0	96
60	Furametpyr	97	0	0	98	89	0	0	89
61	Hexythiazox	102	0	0	103	84	0	0	84
62	Imazalil	101	1	0	101	99	0	0	99
63	Imibenconazole	95	0	0	95	91	0	0	91
64	Indanofan	97	0	0	97	88	0	0	88
65	Indoxacarb	97	0	0	97	92	0	0	92
66	Iprovalicarb	99	0	0	99	91	0	0	91
67	Isoprocarb	100	0	0	100	92	0	0	92
68	Isoxathion	96	0	0	96	94	0	0	94
69	Lactofen	97	0	0	97	96	0	0	97
70	Linuron	98	0	0	98	90	0	0	91
71	Malathion	98	0	0	98	93	0	0	93
72	Mepanipyrim	98	0	0	98	94	0	0	94
73	Metalaxyl	97	0	0	97	95	0	0	95
74	Methabenzthiazuron	97	0	0	97	92	0	0	93
75	Methiocarb	100	0	0	100	88	0	0	88
76	Metolachlor	98	0	0	98	94	0	0	94
77	Monolinuron	98	0	0	98	92	0	0	92
78	Myclobutanil	97	0	0	97	89	0	0	89
79	Naproanilide	97	0	0	97	93	0	0	93
80	Napropamide	98	0	0	98	94	0	0	94
81	Norflurazon	98	0	0	99	91	0	0	92
82	Novaluron	99	0	0	99	84	0	0	84
83	Oxadixyl	96	0	0	96	94	0	0	94
84	Oxaziclomefone	98	0	0	98	93	0	0	93
85	Paclobutrazol	98	0	0	98	83	0	0	83
86	Penconazole	98	0	0	98	91	0	0	91
87	Pencycuron	98	0	0	98	94	0	0	94
88	Phenthoate	100	0	0	100	89	0	0	89
89	Phosalone	97	0	0	97	93	0	0	93
90	Phosphamidon	96	0	0	96	96	0	0	96
91	Piperonyl butoxide	98	0	0	98	87	0	0	87
92	Pirimicarb	98	0	0	98	97	0	0	97
93	Pirimiphos methyl	99	0	0	99	94	0	0	94
94	Prochloraz	98	0	0	99	89	0	0	89
95	Profenofos	96	0	0	96	97	0	0	97
96	Prometryn	98	0	0	98	99	0	0	99
97	Propachlor	98	0	0	98	97	0	0	97
98	Propanil	103	0	0	103	81	0	0	81
99	Propaquizafop	97	0	0	97	93	0	0	93
100	Propargite	99	0	0	100	82	2	2	86

表 3(つづき)

化合物	C18-AX			合計	SAX			合計	
	Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3		Fr. 1	Fr. 2	Fr. 3		
	負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		負荷液 +0.1 mL	0.1~0.2 mL	0.2~0.3 mL		
101	Propiconazole	97	0	0	97	94	0	0	94
102	Propyzamide	97	0	0	97	90	0	0	90
103	Pyraclufos	98	0	0	98	93	0	0	93
104	Pyraclostrobin	97	0	0	97	96	0	0	96
105	Pyrazophos	98	0	0	98	92	0	0	92
106	Pyrifthalid	97	0	0	98	97	0	0	97
107	Pyrimethanil	97	0	0	97	97	0	0	97
108	Pyriproxyfen	99	0	0	99	91	0	0	91
109	Quinalphos	102	0	0	102	94	0	0	94
110	Quinoxifen	97	0	0	97	87	0	0	87
111	Quizalofop ethyl	98	0	0	98	93	0	0	93
112	Simazine	98	0	0	98	84	0	0	84
113	Simeconazole	98	0	0	98	90	0	0	90
114	Spinosyn A	87	1	0	88	89	0	0	89
115	Spinosyn D	99	1	0	100	97	0	0	97
116	Spiroxamine	83	9	3	95	100	0	0	100
117	Tebuconazole	98	0	0	98	88	0	0	88
118	Tebufenpyrad	96	0	0	96	91	0	0	91
119	Tebuthiuron	98	0	0	98	88	0	0	88
120	Terbutryn	98	0	0	98	95	0	0	95
121	Tetrachlorvinphos	98	0	0	98	95	0	0	95
122	Tetraconazole	98	0	0	98	92	0	0	92
123	Thiacloprid	96	0	0	96	93	0	0	93
124	Tolfenpyrad	98	0	0	98	89	0	0	89
125	Triadimefon	98	0	0	98	92	0	0	92
126	Triazophos	99	0	0	99	92	0	0	92
127	Trifloxystrobin	98	0	0	98	93	0	0	93
128	Triflumizole	98	0	0	99	92	0	0	92
129	Triflumuron	99	0	0	99	87	0	0	87
130	Triticonazole	98	0	0	98	88	0	0	88

秤取

- ↓ 試料 10.0 g
- ↓ アセトニトリル 10 mL を加える
- ↓ 1 分間振とう
- ↓ 無水硫酸マグネシウム 4 g、塩化ナトリウム 1 g、クエン酸三ナトリウム二水和物 1 g、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5 g を加える
- ↓ 1 分間振とう
- ↓ 遠心分離 (毎分 3000 回転、5 分間)
- ↓ アセトニトリルで 10 mL に定容 (抽出液)

Monospin C18 精製

- ↓ アセトニトリル 0.1 mL を加え、遠心分離 (毎分 3000 回転、1 分間)
- ↓ 抽出液 0.2 mL を負荷
- ↓ 遠心分離 (毎分 3000 回転、1 分間)
- ↓ アセトニトリル 0.1 mL を加え、遠心分離 (毎分 3000 回転、1 分間)
- ↓ アセトニトリル 0.5 mL に定容

LC-TOF-MS 測定

図 1 試験溶液の調製方法

表 4 添加回収試験結果

	化合物	りんご		ほうれんそう	
		真度(%)	併行精度 (RSD%)	真度(%)	併行精度 (RSD%)
1	Acetamiprid	97	10	78	3
2	Acibenzolar-S-methyl	97	6	80	8
3	Acrinathrin	87	11	88	2
4	Ametryn	83	3	86	1
5	Anilofos	81	3	85	1
6	Atrazine	77	4	85	1
7	Azoxystrobin	82	3	87	2
8	Benalaxyl	82	5	86	1
9	Benzofenap	80	5	80	1
10	Bitertanol	113	12	86	4
11	Boscalid	106	20	88	1
12	Bromacil	76	11	72	4
13	Buprofezin	81	3	80	1
14	Butafenacil	79	7	89	2
15	Cadusafos	79	5	85	2
16	Carpropamid	91	12	82	2
17	Chlorfenvinphos	86	7	84	1
18	Chloridazon	81	7	74	3
19	Chloroxuron	84	3	88	1
20	Chlorpyrifos	90	8	92	4
21	Chromafenozide	82	8	88	3
22	Clomeprop	84	8	66	2
23	Cloquintocet mexyl	81	5	83	2
24	Clothianidin	89	14	82	2
25	Cumyluron	82	5	88	1
26	Cyanazine	81	7	84	2
27	Cyazofamid	88	7	87	1
28	Cycloprothrin	111	24	84	4
29	Cyflufenamid	75	6	88	1
30	Cyproconazole	81	3	89	3
31	Cyprodinil	88	5	85	1
32	Daimuron	84	6	89	1
33	Diazinon	59	56	83	2
34	Difenoconazole	93	8	83	2
35	Diflubenzuron	92	20	83	3
36	Diflufenican	81	10	84	3
37	Dimethirimol	71	4	81	1
38	Dimethoate	79	5	80	2
39	Dimethomorph	85	3	86	1
40	Diuron	79	5	76	0.5
41	Edifenphos	83	6	86	1
42	Epoxiconazole	94	6	86	2
43	Ethion	84	9	82	1
44	Ethiprole	85	5	87	3
45	Etoxazole	79	2	85	1
46	Etrimfos	76	11	92	7
47	Fenamidone	80	6	88	2
48	Fenarimol	77	18	86	3
49	Fenbuconazole	85	12	85	3
50	Fenobucarb	86	7	89	3

表 4 (つづき)

化合物	りんご		ほうれんそう		
	真度(%)	併行精度 (RSD%)	真度(%)	併行精度 (RSD%)	
51	Fenoxaprop ethyl	78	3	87	1
52	Fenoxycarb	82	7	88	1
53	Fenpropathrin	95	12	82	3
54	Fenpropimorph	_ ^a	_ ^a	_ ^a	_ ^a
55	Flamprop methyl	89	8	89	2
56	Fludioxonil	91	26	99	2
57	Flufenacet	86	8	87	2
58	Fluquinconazole	96	9	86	2
59	Fluridone	84	1	86	0.5
60	Furametpyr	77	3	86	2
61	Hexythiazox	75	14	90	5
62	Imazalil	93	5	84	1
63	Imibenconazole	68	10	58	3
64	Indanofan	84	9	86	5
65	Indoxacarb	86	7	84	2
66	Iprovalicarb	89	4	86	2
67	Isoprocarb	95	5	93	4
68	Isoxathion	84	5	86	2
69	Lactofen	80	2	80	2
70	Linuron	83	9	86	2
71	Malathion	82	8	90	2
72	Mepanipyrim	82	2	87	1
73	Metalaxyl	84	4	85	1
74	Methabenzthiazuron	81	3	80	2
75	Methiocarb	91	13	94	7
76	Metolachlor	81	5	85	1
77	Monolinuron	81	8	84	2
78	Myclobutanil	85	6	88	1
79	Naproanilide	76	6	86	2
80	Napropamide	85	5	86	2
81	Norflurazon	83	2	88	0.4
82	Novaluron	69	9	82	4
83	Oxadixyl	89	10	83	3
84	Oxaziclomefone	79	6	84	1
85	Paclobutrazol	82	5	88	3
86	Penconazole	71	5	86	2
87	Pencycuron	80	3	86	1
88	Phenthoate	83	9	85	3
89	Phosalone	79	9	84	2
90	Phosphamidon	86	4	83	2
91	Piperonyl butoxide	82	10	89	2
92	Pirimicarb	78	3	84	1
93	Pirimiphos methyl	85	7	83	2
94	Prochloraz	76	6	84	1
95	Profenofos	73	4	79	1
96	Prometryn	86	4	86	1
97	Propachlor	87	6	83	1
98	Propanil	105	8	95	2
99	Propaquizafop	79	5	77	1
100	Propargite	95	5	92	3

表 4 (つづき)

化合物	りんご		ほうれんそう		
	真度(%)	併行精度 (RSD%)	真度(%)	併行精度 (RSD%)	
101	Propiconazole	87	10	85	2
102	Propyzamide	84	16	89	1
103	Pyraclufos	84	3	87	1
104	Pyraclostrobin	83	28	87	1
105	Pyrazophos	79	3	86	1
106	Pyrifthalid	83	2	86	1
107	Pyrimethanil	88	8	80	2
108	Pyriproxyfen	83	6	87	1
109	Quinalphos	82	2	86	2
110	Quinoxifen	74	5	83	1
111	Quizalofop ethyl	84	4	84	1
112	Simazine	83	6	83	2
113	Simeconazole	86	3	90	2
114	Spinosyn A	82	3	84	1
115	Spinosyn D	89	8	90	3
116	Spiroxamine	85	4	88	1
117	Tebuconazole	73	12	87	1
118	Tebufenpyrad	82	4	74	1
119	Tebuthiuron	79	4	81	2
120	Terbutryn	81	5	85	1
121	Tetrachlorvinphos	74	6	84	1
122	Tetraconazole	89	7	88	2
123	Thiacloprid	82	6	80	2
124	Tolfenpyrad	78	1	84	1
125	Triadimefon	86	10	87	1
126	Triazophos	81	5	88	1
127	Trifloxystrobin	99	32	87	1
128	Triflumizole	74	3	85	2
129	Triflumuron	76	6	87	3
130	Triticonazole	76	8	89	2

^a 妨害