

令和 4-5 年度 厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）
 令和 6 年度 食品衛生基準科学研究費補助金（食品安全科学研究事業）
 食品中残留農薬等の試験法開発における課題の解決に向けた研究
 （総合）分担研究報告書

課題 2. 公示試験法の精製操作の簡便化・迅速化及び自動化に向けた検討
 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・第三室長）

研究要旨

残留農薬等検査において使用頻度が高い公示試験法（通知一斉試験法）の精製操作について、ミニカラムの充填剤量や使用溶媒量等の少量化、濃縮操作の省略等を検討し、簡便化を図るとともに、確立した方法の自動化を検討した。

〔1〕 LC-MS/MS による残留農薬等一斉分析法

LC-MS/MS を用いた食品中の残留農薬等の一斉試験法（通知一斉試験法）として「LC/MS による農薬等の一斉試験法Ⅰ（農産物）」等が公示されているが、溶媒や試薬の使用量が多く、操作時間も長い。ため、試験法の簡便化・迅速化が望まれている。本研究では、通知一斉試験法「LC/MS による農薬等の一斉試験法Ⅰ（農産物）」の精製方法を改良することにより、規格基準への適否判定に用いることができる簡便な一斉分析法を検討した。確立した方法は通知一斉試験法の抽出方法で得られた抽出液の一部をそのまま ODS ミニカラム（50 mg）及び PSA ミニカラム（30 mg）を連結したカラムで精製し、LC-MS/MS で測定する方法である。添加回収試験を行った結果、大豆及びほうれんそうではマトリックスの影響により検討農薬の 2 割以上で真度の目標値を満たさなかった。一方、玄米、りんご及びキャベツでは検討農薬の 9 割以上で目標値を満たし、食品によっては改良法の方が通知一斉試験法よりも適用できる農薬が多いことが示された。本分析法は通知一斉試験法と抽出条件が同一であり、抽出効率に起因する分析値の差異は生じないことから、目標値を満たさなかった一部の農薬/食品を除き、規格基準への適否判定に用いることができる方法と考えられた。

〔2〕 GC-MS/MS による残留農薬等一斉分析法

GC-MS/MS を用いた食品中の残留農薬一斉試験法（通知一斉試験法）として「GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」が公示されているが、溶媒や試薬の使用量が多く、操作時間も長い。ため、試験法の簡便化が望まれている。本研究では、通知一斉試験法の抽出方法は変更せず、精製方法のみを改良することにより、通知一斉試験法と同等の分析値が得られ、規格基準への適否判定に用いることができる簡便・迅速な一斉分析法を検討した。本分析法は①C₁₈ ミニカラムで低極性夾雑成分を除去後、②溶出液を食塩水で希釈して別の C₁₈ ミニカラムで精製することにより、高極性夾雑成分を除去し、③PSA ミニカラムで酸性夾雑成分や色素を除去した後、GC-MS/MS で測定する方法である。一連の精製操作は自動前処理装置を用いて行った。玄米、大豆、キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、りんご、オレンジ及び茶を用いて、151 化合物を対象に添加濃度 0.01 ppm で妥当性評価試験を行った結果、大豆では検討農薬の 87%、その他の食品では 93%以上で妥当性評価ガイドラインの選択性、真度及び精度の目標値を満たした。確立した分析法は通知一斉試験法と抽出条件が同一であり、抽出効率に起因する分析値の差異は生じないため、規格基準への適否判定に用いることができる方法である。また、通知一斉試験法と比べて精製における溶媒・試薬の使用量が少なく、操作時間も短いため、

検査の効率化が期待できる方法と考えられた。

[3] LC-MS/MS による残留動物用医薬品等一斉分析法

通知一斉試験法「LC/MS による動物用医薬品等の一斉試験法I (畜水産物)」の精製方法を簡便化し、より夾雑成分の除去効果の高い方法へ改良した。本分析法は、通知一斉試験法の抽出方法に従って調製した抽出液を、自動前処理装置を用いて C₁₈ ミニカラム (充填量 50 mg) による 2 段階精製を行った後、LC-MS/MS で測定する方法である。牛筋肉、牛肝臓、牛脂肪及び牛乳を用いて、52 化合物を対象に添加濃度 0.01 ppm で妥当性評価を行った結果、約 8 割以上の化合物において妥当性評価ガイドラインの選択性、真度及び精度の目標値を満たした。確立した分析法は通知一斉試験法と抽出条件が同一であるため、抽出効率に起因する分析値の差異は生じず、規格基準への適否判定に用いることができる方法である。また、通知一斉試験法と比べ、精製に用いる試薬や溶媒の使用量を大幅に削減でき、さらに自動化によって、分析担当者の熟練度に起因するばらつきを抑制し、操作時間の短縮と分析の効率化が期待できる方法である。

3 年目は、ほうれんそうを対象として、LC-MS/MS を用いたネオニコチノイド系農薬 17 成分を一斉分析する方法を開発し、実試料への適用を試みた。アセタミプリド、イミダクロプリド、チアメトキサム、チアメトキサム代謝物(クロチアニジン)、ジノテフラン、チアクロプリド、チアクロプリド代謝物(チアクロプリドアミド)、ニテンピラム、ニテンピラム代謝物(CPMA、CPMF)、フロニカミド、フロニカミド代謝物(TFNG、TFNA)、フィプロニル、エチプロール、フルピラジフロロン、スルホキサフロルの 17 成分を測定物質とした。凍結粉碎したほうれんそう 10 g に対し、QuEChERS 抽出法と固相抽出法(SPE)を組み合わせた方法で抽出・精製を行った。Smart-SPE PBX および PSA を連結して使用し、夾雑成分を除去して得られた溶出液を LC-MS/MS で測定した。添加回収試験は試料中の各農薬が MRL または一律基準値(0.01 ppm)になるよう添加した。各成分の MRM は検討した移動相条件で最適化を行った。ほうれんそう中の夾雑成分を効率よく除去すべく、PBX と PSA を組み合わせた SPE による精製方法を確立した。妥当性評価試験を実験者 2 人、1 日 2 併行、3 日間で実施した。基準値が設定されている農薬については、いずれも良好な選択性と直線性が得られ、真度、併行精度、室内再現精度ともに概ね目標値に収まる良好な結果が得られた。本法を市販ほうれんそう 9 試料に適用し分析を行ったところ、イミダクロプリド、ジノテフラン、フロニカミドとその代謝物 2 成分、スルホキサフロル、フィプロニル、クロチアニジン、フルピラジフロロン等の農薬成分が各基準値内の濃度で検出された。本法は、ほうれんそう中のネオニコチノイド系農薬の分析法として適用可能であると示唆された。オンライン化は今後検討する予定である。

研究協力者

齋藤真希 (国立医薬品食品衛生研究所 食品部)
望月龍 (国立医薬品食品衛生研究所 食品部)

研究協力機関

株式会社アイスティサイエンス

A. 研究目的

我が国では食品中の残留農薬等の一斉試験法 (通知一斉試験法) として「LC/MS による農薬等

の一斉試験法 I (農産物)」や「GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)」等が公示されている。これらの一斉試験法はホモジナイズ抽出後、ミニカラム等を用いて精製する方法であり、精製度が比較的高いため、夾雑成分の影響を受けにくく、測定装置への負担も少ない。その一方、溶媒や試薬の使用量が多く、操作時間も長いため、試験法の簡便化・迅速化が望まれている。

海外では QuEChERS 法と呼ばれる一斉分析法が残留農薬等検査で汎用されている。本分析法は

振とう抽出後、固相分散法で精製する方法であり、我が国の通知一斉試験法と比べ操作時間が短く、簡便である。しかしその反面、精製が不十分であり、夾雑成分の影響を受けやすく、装置への負担も大きい。加えて、試料に対する抽出溶媒量が少なく、且つ、振とう抽出であるため、脂質の多い食品中の低極性農薬など、食品と農薬等の組み合わせによっては通知一斉試験法と比べて抽出効率が低いことが指摘されている。このため、通知一斉試験法と QuEChERS 法では分析値に差異が生じる恐れがある。

本研究では、通知一斉試験法の抽出方法は変更せず、精製方法のみを改良することにより、規格基準への適否判定に用いることができる簡便・迅速な一斉分析法を確立することを目的とした。試薬や溶媒を少量化するとともに、一連の精製操作の自動化を図ることとした。1年目は通知一斉試験法「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I（農産物）」、2年目は「GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」、3年目は「LC/MS による動物用医薬品等の一斉試験法 I（畜水産物）」の精製操作を改良し、確立した分析法の性能を評価した。

B. 研究方法

[1] LC-MS/MS による残留農薬等一斉分析法

1. 試料

りんご、キャベツ及びほうれんそうは東京都内の小売店で購入した。大豆及び玄米はインターネットを介して購入した。大豆及び玄米は、425 μm の標準網ふるいに通るように遠心粉碎機で粉碎したものをを用いた。りんご、キャベツ及びほうれんそうは磨砕装置を用いて細切均一化したものをを用いた。

2. 試薬及び試液

(1) 有機溶媒及び試薬

アセトニトリルは関東化学製の残留農薬試験用、LC-MS/MS 測定用の水及びメタノールは関東化学製の LC/MS 用を用いた。試験溶液調製用の水は超高純度蒸留水精製装置で蒸留したものを

用いた。酢酸アンモニウム、リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは富士フィルム和光純薬製の特級を用いた。ろ紙はアドバンテック製の定量ろ紙 No.5A、ケイソウ土は富士フィルム和光純薬製のセライト 545 を用いた。

(2) 農薬標準溶液

農薬標準溶液は林純薬工業製の PL2005 農薬 LC/MS Mix 4~7, 11, 12 及び STQ 法用農薬混合標準溶液を用いた。

(3) 精製ミニカラム

精製ミニカラムは、オクタデシルシリル化シリカゲル (ODS) ミニカラム (Smart-SPE C18-50 ; 50 mg)、エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲル (PSA) ミニカラム (Smart-SPE PSA-30 ; 30 mg)、トリメチルアミノプロピルシリル化シリカゲル (SAX) ミニカラム (Smart-SPE SAX-30 ; 30 mg) 及びグラファイトカーボンミニカラム (Smart-SPE GCK-20 ; 20 mg) (いずれもアイスティサイエンス製) を用いた。

(4) 0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH7.0)

リン酸水素二カリウム (K_2HPO_4) 52.7 g 及びリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) 30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液または 1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とした。

3. 装置

遠心粉碎機は ZM200 (Verder Scientific 製)、磨砕装置は Grindomix GM200 (Verder Scientific 製) を用いた。ホモジナイザーは Polytron PT 10-35 GT (Kinematica 製) を用いた。振とう機は SR-2DW (タイテック製)、遠心分離機はフロア型冷却遠心機 S700FR (久保田商事製) を使用した。自動前処理装置は残留農薬分析用自動前処理装置 ST-L400 (アイスティサイエンス製) を使用した。

LC-MS/MS は Nexera X3 (島津製作所製) 及び Triple Quad 7500 (Sciex 製) を使用した。データ解析は Sciex OS (Sciex 製) を用いて行った。

4. 測定条件

(1) MS 条件

イオン化法 ESI (+) 及び ESI (-) ; イオン
スプレー電圧 2500 V ; ヒーター温度 350°C ; カ
ーテングス N₂, 35 psi ; ネブライザーガス ド
ライエアー, 70 psi ; ターボガス ドライエアー,
70 psi ; コリジョンガス N₂, 7

(2) LC 条件

カラム Inertsustain C18 (内径 2.1 mm, 長さ 100
mm, 粒子径 2 µm, ジーエルサイエンス製) ; カ
ラム温度 40°C ; 注入量 2 µL ; 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 0.3 mL/min ; グラジエント条件 0
分 (A : B=98 : 2) →10 分 (A : B=5 : 95) →15
分 (A : B=5 : 95) →15.1 分 (A : B=1 : 99) →20
分 (A : B=1 : 99) →20.1 分 (A : B=98 : 2)

5. 試料調製

(1) 果実・野菜の場合

試料 20.0 g にアセトニトリル 50 mL を加え, 約
1 分間ホモジナイズした後, ケイソウ土を約 1 cm
の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した. 残留
物を採り, アセトニトリル 20 mL を加え, 上記と
同様にホモジナイズした後, 吸引ろ過した. 得ら
れたろ液を合わせ, アセトニトリルを加えて正確
に 100 mL (抽出液) とした.

抽出液約 2 mL をバイアルに入れ, 自動前処理
装置にセットし, 一連の精製操作を自動で行った
(「(3) 自動前処理」参照). 得られた溶液に水を
加えて 2 mL に定容し, 試験溶液とした.

(2) 穀類・豆類の場合

試料 10.0 g に水 20 mL を加え, 30 分間放置し
た. これにアセトニトリル 50 mL を加え, 約 1 分
間ホモジナイズした後, ケイソウ土を約 1 cm の
厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した. 残留物
を採り, アセトニトリル 20 mL を加え, 上記と同
様にホモジナイズした後, 吸引ろ過した. 得られ
たろ液を合わせ, アセトニトリルを加えて正確に
100 mL (抽出液) とした.

抽出液約 2 mL をバイアルに入れ, 自動前処理
装置にセットし, 一連の精製操作を自動で行った

(「(3) 自動前処理」参照). 得られた溶液に水を
加えて 2 mL に定容し, 試験溶液とした.

(3) 自動前処理

ODS (50 mg) ミニカラムの下に PSA (30 mg)
ミニカラムを連結し, アセトニトリル及びアセト
ニトリル/水 (4 : 1) で順次コンディショニングし
た. これに抽出液 1 mL を負荷した後, アセトニ
トリル/水 (9 : 1) 0.5 mL で溶出した

[2] GC-MS/MS による残留農薬等一斉分析法

1. 試料

キャベツ, ほうれんそう, ばれいしょ, りんご
及びオレンジは東京都内の小売店で購入した. 玄
米, 大豆及び茶はインターネットを介して購入し
た. 玄米, 大豆及び茶は, 425 µm の標準網ふるい
に通るように遠心粉碎機で粉碎したものをを用い
た. キャベツ, ほうれんそう, ばれいしょ, りん
ご及びオレンジは磨砕装置を用いて細切均一化
したものをを用いた.

2. 試薬及び試液

(1) 有機溶媒及び試薬

アセトニトリル, アセトン及びヘキサンは関東
化学製の残留農薬試験用, 試験溶液調製用の水は
超高純度蒸留水精製装置で蒸留したものをを用い
た. 塩化ナトリウムは富士フイルム和光純薬製の
残留農薬試験用試薬を用いた. ろ紙はアドバンテ
ック製の定量ろ紙 No.5A, ケイソウ土は富士フイ
ルム和光純薬製のセライト 545 を用いた.

(2) 農薬標準溶液

林純薬工業, 関東化学, 富士フイルム和光純薬,
Chem Service, LGC standards, Honeywell Riedel-de-
Haen 及び Merck 製の残留農薬試験用試薬を用い
た.

(3) 精製ミニカラム

精製ミニカラムは, オクタデシルシリル化シリ
カゲル (ODS) ミニカラム (30 mg 及び 50 mg ;
それぞれ Smart-SPE C18-30 及び Smart-SPE C18-
50), エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリ
カゲル (PSA) ミニカラム (Smart-SPE PSA-30 ; 30

mg) (いずれもアイスティサイエンス製) を用いた。

3. 装置

遠心粉碎機は ZM200 (Verder Scientific 製), 磨砕装置は Grindomix GM200 (Verder Scientific 製) を用いた。ホモジナイザーは Polytron PT 10-35 GT (Kinematica 製) を用いた。振とう機は SR-2DW (タイテック製), 遠心分離機はフロア型冷却遠心機 S700FR (久保田商事製) を使用した。自動前処理装置は残留農薬分析用自動前処理装置 ST-L400 (アイスティサイエンス製) を使用した。

GC-MS/MS はガスクロマトグラフ 7890 (Agilent Technologies 製) 及び質量分析計 Xevo TQ-XS (Waters 製) を使用した。

4. 測定条件

カラム DB-5ms (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m : Agilent Technologies 製)

ガードカラム Rxi ガードカラム (フューズドシリカチューブ, 内径 0.25 mm, 長さ 2 m : Restek 社製)

ライナー Topaz (シングルテーパー付, ウール入り : Restek 製)

カラム温度 50°C (1 min) $-25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -125°C (0 min) $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ -300°C (10 min)

キャリアーガス 窒素

キャリアーガス流量 1.5 mL/min

注入方式 パルスドスプリットレス

注入量 2 μ L

注入口温度 260°C

トランスファーライン温度 300°C

イオン源温度 150°C

イオン化モード APCI (+)

コロナ電流 2 μ A

コーンガス流量 270 L/h

AUX ガス流量 300 L/h

メイクアップガス流量 300 mL/min

コリジョンガス アルゴン

測定モード 選択反応モニタリング (SRM)

5. 試験溶液の調製

試験溶液の調製方法の概要を図 2-1 に示した。

(1) 果実・野菜の場合

試料 20.0 g にアセトニトリル 50 mL を加え, 約 1 分間ホモジナイズした後, ケイソウ土を約 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した。残留物を採り, アセトニトリル 20 mL を加え, 上記と同様にホモジナイズした後, 吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ, アセトニトリルを加えて正確に 100 mL (抽出液) とした。抽出液をバイアルに入れ, 自動前処理装置にセットした。

(2) 穀類・豆類の場合

試料 10.0 g に水 20 mL を加え, 30 分間放置した。これにアセトニトリル 50 mL を加え, 約 1 分間ホモジナイズした後, ケイソウ土を約 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した。残留物を採り, アセトニトリル 20 mL を加え, 上記と同様にホモジナイズした後, 吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ, アセトニトリルを加えて正確に 100 mL (抽出液) とした。抽出液をバイアルに入れ, 自動前処理装置にセットした。

(3) 茶の場合

試料 5.00 g に水 20 mL を加え, 30 分間放置した。これにアセトニトリル 50 mL を加え, 約 1 分間ホモジナイズした後, ケイソウ土を約 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過した。残留物を採り, アセトニトリル 20 mL を加え, 上記と同様にホモジナイズした後, 吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ, アセトニトリルを加えて正確に 100 mL (抽出液) とした。抽出液をバイアルに入れ, 自動前処理装置にセットした。

(4) 自動前処理

以下の精製は自動前処理装置を用いて行った (図 2-1 及び図 2-2)。

C₁₈ (30 mg : 一段目) ミニカラムの下にノズル及び C₁₈ (50 mg : 二段目) ミニカラムを連結し, アセトン及びアセトニトリル/水 (9 : 1) 各 1 mL で順次コンディショニングした。これに抽出液 1 mL を負荷した後, アセトニトリル/水 (9 : 1) 0.6 mL を注入した。この溶出液 (負荷液を含む) を, ノズルから注入した 10 w/v%塩化ナトリウム溶液 25 mL で希釈しながら C₁₈ (50 mg) に負荷し, 溶

出液は捨てた。ノズルからさらに水 1 mL を注入し、C₁₈ (50 mg) ミニカラムを洗浄した。C₁₈ (30 mg) ミニカラムを取り外した後、C₁₈ (50 mg) ミニカラムを窒素気流下で 2 分間乾燥させた。

PSA (30 mg) ミニカラムをアセトン及びアセトン/ヘキサン (15 : 85) 各 1 mL でコンディショニングし、前述の C₁₈ (50 mg) ミニカラムの下部に連結した。この連結カラムにアセトン/ヘキサン (15 : 85) 1 mL を注入し、溶出液を得た。果実・野菜の場合は、得られた溶液にアセトン/ヘキサン (15 : 85) を加えて 1 mL に定容し、試験溶液とした。穀類、豆類及び茶の場合は得られた溶液を窒素乾固し、アセトン/ヘキサン (15 : 85) 0.5 mL (茶の場合は 0.25 mL) を加えて溶解し、試験溶液とした。

[3] LC-MS/MS による動物用医薬品等一斉分析法

1. 試料

牛筋肉 (モモ肉)、牛肝臓、牛脂肪及び牛乳はインターネットを介して購入した。牛筋肉、牛肝臓及び牛脂肪は磨砕装置を用いて細切均一化したものを用いた。

2. 試薬及び試液

(1) 有機溶媒及び試薬

試験溶液調製用の水は超高純度蒸留水精製装置で蒸留したもの、アセトニトリル及びヘキサンは関東化学製の残留農薬・PCB 試験用を用いた。LC-MS/MS 測定用の水及びアセトニトリルは関東化学製の LC/MS 用を用いた。無水硫酸ナトリウムは富士フイルム和光純薬製の残留農薬・PCB 試験用、酢酸は富士フイルム和光純薬製の精密分析用、ギ酸は富士フイルム和光純薬製の LC/MS 用を用いた。

(2) 動物用医薬品標準溶液

動物用医薬品標準溶液は林純薬工業製の PL 動物薬 LC/MS Mix 1 及び Mix 2、富士フイルム和光純薬製の動物用医薬品混合標準液 (マクロライド) 並びに動物用医薬品混合標準液 (ホルモン剤) を用いた。

(3) 精製ミニカラム

精製ミニカラムは、オクタデシルシリル化シリカゲル (ODS) ミニカラム (Smart-SPE C18-50; 50 mg 及び Smart-SPE C18-30; 30 mg)、スチレン・ジビニルベンゼン親水性/疎水性ポリマー (PBX) ミニカラム (Smart-SPE PBX-20; 20 mg)、N 含有メタクリレート・スチレン・ジビニルベンゼンポリマー (PLS-3) ミニカラム (Smart-SPE PLS3-20; 20 mg)、ポリスチレン・ジビニルベンゼンミックスモード強陰イオン交換 (AXi) ミニカラム (Smart-SPE AXi3-20; 20 mg) 及びエチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル (PSA) ミニカラム (Smart-SPE PSA-30; 30 mg) (いずれもアイスティサイエンス製) を用いた。

3. 装置

磨砕装置は Grindomix GM200 (Verder Scientific 製) を用いた。ホモジナイザーは Polytron PT 10-35 GT (Kinematica 製) を用いた。振とう機は SR-2DW (タイテック製)、遠心分離機はフロア型冷却遠心機 S700FR (久保田商事製) を使用した。自動前処理装置は残留農薬分析用自動前処理装置 ST-L400 (アイスティサイエンス製) を使用した。

LC-MS/MS は Nexera X3 (島津製作所製) 及び Triple Quad 7500 (Sciex 製) を使用した。データ解析は Sciex OS (Sciex 製) を用いて行った。

4. 測定条件

(1) LC 条件

カラム : InertSustain AQ-C18 (内径 2.1 mm, 長さ 100 mm, 粒子径 2 µm, ジーエルサイエンス製)

カラム温度 : 40°C

注入量 : 3 µL (分析法検討時は 2 µL)

移動相 : (A) 0.1 vol% ギ酸及び (B) 0.1 vol% ギ酸・アセトニトリル溶液

流速 : 0.3 mL/min

グラジエント条件 :

0 分 (A:B = 98:2) → 15 分 (A:B = 30:70) → 15.01 分 (A:B = 5:95) → 20 分 (A:B = 5:95) → 20.01 分 (A:B = 98:2)

(2) MS 条件

イオン化法 : ESI (+) 及び ESI (-)

イオンスプレー電圧：2,000 V

ヒーター温度：450℃

カーテンガス：N₂, 35 psi

ネブライザーガス：ドライエアー，70 psi

ターボガス：ドライエアー，80 psi

コリジョンガス：N₂, 7 a.u..

5. 試験溶液調製方法

試験溶液調製方法の概要を図 3-1 に示す。

(1) 抽出

抽出は通知一斉試験法「LC/MS による動物用医薬品等の一斉試験法I（畜水産物）」に従って行った。試料 10.0 g に *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 50 mL，*n*-ヘキサン 50 mL 及び酢酸 1 mL を加え，約 1 分間ホモジナイズした後，無水硫酸ナトリウム 20 g を加えてさらに約 1 分間ホモジナイズした。毎分 3,000 回転 (1,932 x g) で 5 分間遠心分離した後 *n*-ヘキサン層を捨て，アセトニトリル層を採った。残留物にアセトニトリル 50 mL を加えて約 1 分間ホモジナイズし，上記と同様に遠心分離した。アセトニトリル層を採り，先のアセトニトリル層と合わせ，アセトニトリルを加えて正確に 100 mL（抽出液）とした。

(2) 精製

次の操作を，自動前処理装置を用いて行った（図 3-1）。C18-50 ミニカラム 2 個をノズルを挟んで連結した。これにアセトニトリル 1 mL を負荷し，コンディショニングした後，ノズルから水 0.2 mL を注入しながら，アセトニトリル/水（9/1）1 mL を負荷し，コンディショニングした。続いてノズルから水 0.4 mL を注入しながら，抽出液 2 mL を負荷した後，ノズルから水 0.2 mL を注入しながら，アセトニトリル/水（9/1）0.5 mL を負荷し，溶出した。

得られた溶出液を 0.1 vol%ギ酸で 4 mL に定容し，試験溶液とした。

C. 研究結果及び考察

[1] LC-MS/MS による残留農薬等一斉分析法

1. 試験溶液調製方法の検討

(1) 抽出

本検討では簡便且つ規格基準への適否判定に用いることができる一斉分析法の開発を目的とした。このため，抽出は通知一斉試験法「LC/MS による農薬等の一斉試験法I（農産物）」に従って行い，果実・野菜（試料 20.0 g）ではアセトニトリル（1 回目 50 mL，2 回目 20 mL）で 2 回ホモジナイズ，穀類・豆類（試料 10.0 g）では水（20 mL）を加えて膨潤した後，アセトニトリル（1 回目 50 mL，2 回目 20 mL）で 2 回ホモジナイズして抽出することとした。

(2) 塩析

通知一斉試験法は，抽出後，抽出液の一部を塩析し，果実・野菜の場合はグラファイトカーボン及び陰イオン交換ミニカラム（NH₂ または PSA）で精製，穀類・豆類の場合は ODS ミニカラムで精製後，グラファイトカーボン及び陰イオン交換ミニカラムで精製する方法である。この操作のうち，塩析では抽出液中の水及び高極性夾雑成分を除去することができる。しかし，本操作を行うと高極性の農薬も水層に移行する可能性がある。そこで，通知一斉試験法と同様の方法で塩析を行い，各農薬の回収率を求めた。その結果，検討農薬の 1 割弱で回収率が 80%未満となり，極性が比較的高い農薬は水層に移行し，回収率が低下することが確認された。塩析は一部の農薬が低回収率になることに加え，振とうやアセトニトリル層の採取等に時間を要し，やや煩雑であることから，塩析を行わない方法を検討することとした。

(3) ミニカラムによる精製

塩析を行わずに抽出液の一部をそのまま，または溶媒を置換後，ミニカラムに負荷して精製する方法を検討した。ミニカラムは通知一斉試験法で用いられている ODS，グラファイトカーボン及び陰イオン交換ミニカラムを検討した。なお，通知一斉試験法では陰イオン交換カラムとしてアミノプロピル基を有する NH₂ またはエチレンジアミン-*N*-プロピル基を有する PSA が用いられるが，回収率に大きな差がないこと及び一般に精製効果は PSA の方が高いと考えられていることから，PSA を用いて検討することとした。また，通知一

斉試験法では用いられていないが、トリメチルアミノプロピル基を有し、PSA より強い陰イオン交換ミニカラムである SAX も検討することとした。通知一斉試験法では、抽出液 20 mL (果実・野菜の場合は試料 4 g 相当、穀類・豆類の場合は試料 2 g 相当) を精製に供し、ODS ミニカラムは充填剤量 1 g, グラファイトカーボン及び陰イオン交換ミニカラムはそれぞれ 500 mg を用いることとなっている。一方、本検討では抽出液 1 mL (通知一斉試験法の 1/20 量; 果実・野菜の場合は試料 0.2 g 相当、穀類・豆類の場合は試料 0.1 g 相当) をミニカラムに負荷することとしたため、ODS ミニカラムの充填剤量は 50 mg, グラファイトカーボン及び陰イオン交換ミニカラムは 25 mg とすれば充填剤量当たりの負荷量が通知一斉試験法と同じになる。このため、本検討では ODS ミニカラムは充填剤量 50 mg, グラファイトカーボン及び陰イオン交換ミニカラムは 20~30 mg のものを用いて検討することとした。

抽出液中のアセトニトリル/水の比率は食品に含まれる水分及び抽出前の膨潤の有無によって異なるが、いずれの食品も (8:2) ~ (9:1) 程度と考えられる。逆相系のミニカラムで精製する場合、アセトニトリルの比率が低いと溶出されにくいいため、抽出液をそのままミニカラムに負荷する方法を検討する場合は、抽出液のアセトニトリル/水の比率が (8:2) と想定してミニカラムからの溶出状況を確認することとした。まず、ODS ミニカラムを用いてアセトニトリル/水 (8:2) 1 mL で負荷し、アセトニトリル/水 (8:2), アセトニトリル/水 (9:1), アセトニトリル/水 (19:1) またはアセトニトリル 0.5 mL で溶出する方法を検討した。その結果、silafuofen は溶出溶媒アセトニトリル/水 (8:2) 及びアセトニトリル/水 (9:1) でそれぞれ 20 及び 57% と低値となったが、アセトニトリル/水 (19:1) 及びアセトニトリルでは 92% 以上の良好な回収率が得られた。いずれの溶媒を用いても emamectin B1a, propamocarb, spinosyn A, spinosyn D, spiroxamine 及び tridemorph の回収率は 50% 以下となり、アセトニトリル比率を上げて

も回収率は向上しなかった。これらの農薬はいずれも比較的低極性であり、特にマトリックス非存在下では溶出しにくいものと考えられた。その他の農薬は溶媒によらず 80% 以上の良好な回収率が得られた。

陰イオン交換カラムである PSA からの回収率を確認した。ODS と同様、アセトニトリル/水 (8:2) 1 mL で負荷し、アセトニトリル/水 (8:2), アセトニトリル/水 (9:1), アセトニトリル/水 (19:1) またはアセトニトリル 0.5 mL で溶出した。その結果、アセトニトリル/水 (8:2) を溶出溶媒として用いたとき、tridemorph で 78% となったが、その他の溶媒ではいずれの農薬も 80% 以上の良好な回収率が得られた。また、SAX を用いた場合も、アセトニトリル/水 (8:2) 1 mL で負荷し、アセトニトリル/水 (9:1) 0.5 mL で溶出することによっていずれの農薬も 80% 以上の良好な回収率が得られた。

ODS-PSA の連結カラムからの回収率を確認した。アセトニトリル/水 (8:2) 1 mL で負荷し、アセトニトリル/水 (9:1) 0.5 mL で溶出した結果、ODS で低回収率となった silafuofen, emamectin B1a, propamocarb, spinosyn A, spinosyn D, spiroxamine 及び tridemorph を除き、いずれの農薬も 80% 以上の良好な回収率が得られた。

これらの結果から、ODS, PSA, SAX 及び ODS-PSA を用いる場合はいずれもアセトニトリル/水 (8:2) 1 mL で負荷し、アセトニトリル/水 (9:1) 0.5 mL で溶出することとした。

グラファイトカーボンミニカラムを用いてアセトニトリル/水 (8:2) 1 mL で負荷し、アセトニトリル/水 (9:1) またはアセトニトリル 0.5 mL で溶出して、各農薬の回収率を確認した。その結果、いずれも検討農薬の 3 割以上で回収率 70% 未満となり、特に平面構造を有する農薬で溶出されにくい傾向が確認された。そこで、アセトニトリル/水 (8:2) 1 mL またはアセトニトリル/トルエン (3:1) 1 mL で負荷し、アセトニトリル/トルエン (3:1) 1 mL で溶出した結果、9 割以上の農薬で 70% 以上の回収率が得られた。

通知一斉試験法と同様に、グラファイトカーボンの下に PSA を連結し、回収率を確認した。負荷溶媒はアセトニトリル/水 (8 : 2) 1 mL またはアセトニトリル/トルエン (3 : 1) 1 mL、溶出溶媒はアセトニトリル/トルエン (3 : 1) 1 mL とした。その結果、9 割以上の農薬で 70% 以上の回収率が得られた。アセトニトリル/トルエン (3 : 1) 1 mL で負荷した方が若干、回収率 80% 以上の農薬が多かった。

(4) 色素の除去効果

クロロフィル等の色素が多いほうれんそうを用いてグラファイトカーボン-PSA での色素除去効果を確認した。①ほうれんそう抽出液 1 mL を負荷し、アセトニトリル/トルエン (3 : 1) 1 mL で溶出する方法と、②ほうれんそう抽出液 (1 mL) の溶媒をアセトニトリル/トルエン (3 : 1) に置換後、負荷し、アセトニトリル/トルエン (3 : 1) 1 mL で溶出する方法を検討した。その結果、①及び②のいずれも緑色色素は除去され、溶出液は黄色となり、負荷溶媒による差は認められなかった (図 1-1 (a))。

グラファイトカーボンミニカラム精製はクロロフィル等の色素の除去に有効であるが、ODS や陰イオン交換 (PSA 及び SAX) ミニカラムによる精製でも用いる溶媒によっては色素を除去することが可能である。そこで、ほうれんそうの抽出液 (1 mL) を用いて、ODS、PSA 及び SAX の各カラム、ODS-PSA 及び ODS-PSA-SAX の各連結カラムに負荷し、アセトニトリル/水 (9 : 1) で溶出して色素の除去効果を確認した。その結果、PSA や SAX では溶出液が緑色となり、用いた負荷・溶出溶媒では色素除去効果は低いことが示唆された。一方、ODS や ODS-PSA、ODS-PSA-SAX では黄色となり (図 1-1 (b))、グラファイトカーボン-PSA からの溶出液 (図 1-1 (a)) とほぼ同じ色の溶液が得られた。クロロフィル等の緑色色素は極性が低いものが多いため、アセトニトリル/水 (9 : 1) を溶出溶媒として用いると ODS から溶出せず、グラファイトカーボンと同程度の色素除去効果を示したものと考えられた。グラファイトカーボ

ンミニカラムから農薬を溶出するためにはトルエンを用いる必要があるが、ODS-PSA ではトルエンは不要であるため、ODS-PSA で精製を行うこととした。

(5) マトリックスの影響の比較

大豆を ODS、PSA 及び SAX の各ミニカラム、ODS-PSA 及び ODS-PSA-SAX の各連結カラムを用いて精製し、マトリックスの影響を比較した。なお、マトリックスの影響は溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比を求めて評価した。その結果、ODS よりも PSA や SAX の方が <0.8 または >1.2 となった化合物数が少なく、精製効果が高いことが示された (図 1-2)。また、PSA や SAX ミニカラムを単独で使用した場合と ODS-PSA または ODS-PSA-SAX の連結カラムでは <0.8 または >1.2 となった化合物数に大きな差は見られなかった。これらの結果から、大豆においてマトリックスの影響を低減するためには PSA または SAX を使用するのが良いと考えられた。

(6) 塩析の精製効果の検証

ODS 及び PSA の連結カラムを用いて精製 [アセトニトリル/水 (8 : 2) で負荷、アセトニトリル/水 (9 : 1) で溶出] を行う場合、抽出液に含まれる酸性夾雑成分及び比較的低極性の夾雑成分は除去できると考えられるが、中性～塩基性の高極性夾雑成分は除去できない。高極性夾雑成分の大部分は通知一斉試験法で採用されている塩析を行えば除去可能と考えられる。そこで、塩析で高極性夾雑成分を除去することによってマトリックスの影響が低減できるか検討を行った。図 1-3 に溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比が <0.8 または >1.2 となる化合物数を示した。玄米では、塩析の有無で <0.8 または >1.2 となる化合物数に大きな差は見られなかった。一方、大豆やほうれんそうでは塩析を行うことによって <0.8 または >1.2 となる化合物数が減少し、高極性夾雑成分の除去がマトリックスの影響の低減に効果があることが示唆された。図 1-4 に回収率への影響 (溶媒標準溶液を用いて定量)

を示した。大豆では塩析を行うことにより回収率 80%以上の化合物数が増加した。これに対し、ほうれんそうでは塩析を行うと高極性農薬の回収率が低下したため、回収率 80%以上の化合物数が減少した。これらの結果から、塩析を行うことにより、食品によってはマトリックスの影響が低減するものの、一部の農薬では回収率が低下すること及び前述したように時間を要し、操作が煩雑であることから塩析は行わないこととした。

以上の検討結果から、通知一斉試験法と同じ方法で抽出した後、抽出液の一部 (1 mL) を ODS 及び PSA の連結カラムで精製する方法を確立した。本精製操作は非常に簡便であり、手作業でも迅速に行うことができるが、より簡便化を図るため、一連の精製操作を自動前処理装置で行うこととした。自動前処理装置では 1 検体 7 分 (ノズル洗浄を含む) で精製操作を行うことができ、終夜運転も可能であるため、検査の効率化が可能である。

2. 添加回収試験

確立した分析法を用いて、玄米、大豆、りんご、キャベツ及びほうれんそうについて添加濃度 0.01 ppm で 5 併行の添加回収試験を行った。玄米中の dinotefuran (残留濃度 0.01 ppm, 基準値 2 ppm), りんご中の carbendazim (残留濃度 0.01 ppm, 基準値 3 ppm), cyprodinil (残留濃度 0.04 ppm, 基準値 5 ppm) 及び thiacloprid (残留濃度 0.008 ppm, 基準値 2 ppm), ほうれんそう中の mandipropamid (残留濃度 0.04 ppm, 基準値 25 ppm) の残留が認められたため、評価対象外とした。なお、いずれも基準値未満であった。添加回収試験結果を表 1-1 及び図 1-5 に示した。玄米中の quinalphos で妨害ピークが認められた以外はいずれの食品/農薬等においても選択性の目標値を満たした。玄米、りんご及びキャベツでは検討農薬の 9 割以上で真度及び精度の目標値を満たした。一方、大豆及びほうれんそうでは検討農薬の 2 割以上で真度の目標値を満たさなかった。添加回収試験で真度の目標値を満たさなかった農薬の多くがマトリックスの影響が原因と考えられた (図 1-6)。

比較のため、通知一斉試験法でマトリックスの影響及び回収率を求めた。その結果、いずれの食品も検討農薬の 9 割以上で溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比が 0.8~1.2 となり、大豆やほうれんそうでは改良法よりもマトリックスの影響が小さかった (図 1-7)。また、大豆及びほうれんそうでは通知一斉試験法の方が改良法よりも回収率 70~120%の範囲の化合物数が多かった (図 1-8)。通知一斉試験法は、塩析及びグラファイトカーボンミニカラム精製があるため、改良法と比べて高極性夾雑成分や平面構造を有する夾雑成分の精製効果が高いものと考えられた。しかしながら、通知一斉試験法では塩析操作があるため高極性農薬の回収率が低く、玄米、りんご及びキャベツのような夾雑成分が比較的少ない食品では回収率 70~120% (溶媒標準溶液による定量) の範囲の化合物数が改良法と比べて少なかった。これらの結果から、食品によっては改良法の方が通知一斉試験法よりも適用できる農薬が多いことが示された。

[2] GC-MS/MS による残留農薬等一斉分析法

1. 測定条件

本検討では GC-MS/MS で測定可能な農薬を対象とした。測定は高感度な測定が可能な APCI 法を用いて行った。EI 法では通常、キャリアーガスとしてヘリウムを用いるが、APCI 法ではヘリウムの代わりに窒素を用いても大きな感度低下は見られないため、窒素を用いた。最終試験溶液は、試料中濃度が 0.01 ppm のとき、0.002 µg/mL となるように試験溶液の調製方法を検討した。

2. 試験溶液調製方法の検討

(1) 抽出

本検討では簡便且つ規格基準への適否判定に用いることができる一斉分析法を開発することを目的とした。このため、抽出は通知一斉試験法「GC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)」に従って行い、果実・野菜 (試料 20.0 g) ではアセトニトリル (1 回目 50 mL, 2 回目 20 mL) で 2 回ホモジナイズ、穀類・豆類 (試料 10.0 g) では

水 (20 mL) を加えて膨潤した後、アセトニトリル (1 回目 50 mL, 2 回目 20 mL) で 2 回ホモジナイズ、茶 (試料 5.00 g) では水 (20 mL) を加えて膨潤した後、アセトニトリル (1 回目 50 mL, 2 回目 20 mL) で 2 回ホモジナイズを行い、抽出することとした。

(2) 精製

GC-MS/MS を用いて食品中の残留農薬を測定する際、マトリックスの影響を受けずに定量するためには測定前に脂質等の低極性夾雑成分や、高極性夾雑成分、酸性夾雑成分、色素等を除去する必要がある。通知一斉試験法は塩析により高極性夾雑成分を除去した後、ODS ミニカラムで低極性夾雑成分を除去し (穀類, 豆類, 茶の場合), PSA 及びグラファイトカーボンで酸性夾雑成分及び色素を除く方法であり、海外で広く用いられている QuEChERS 法よりも精製効果が高いと考えられる。しかしながら、通知一斉試験法は精製に供する抽出液量が多いため、充填剤量が 500~1000 mg のミニカラムを用いており、使用する溶媒量も多い。また、塩析や、沸点が比較的高い水やトルエンを濃縮・乾固する操作があるため、時間を要する。そこで、溶媒や試薬の使用量を削減するとともに、操作時間の短縮を図ることとした。また、一連の精製操作を自動前処理装置を用いて行うことができるよう検討した。

①低極性夾雑成分の除去方法の検討

低極性夾雑成分を除去するため、C₁₈ ミニカラム精製を検討した。操作時間を短縮するため、濃縮は行わず、抽出液をそのままミニカラムに負荷することとした。また、精製に用いるミニカラムの充填剤量を削減するため、精製に供する抽出液量を 1 mL (通知一斉試験法の 1/20) とし、C₁₈ ミニカラムは充填剤量 30 mg (通知一斉試験法の約 1/33) のものを用いることとした。通知一斉試験法では塩析後のアセトニトリル層を C₁₈ ミニカラムに負荷し、アセトニトリルで溶出する。しかし、本条件では農薬とともに多くの低極性夾雑成分も溶出してしまう可能性が高い。そこで、C₁₈ ミニカラム精製における溶出溶媒/溶媒量の農薬回収

率及び精製効果への影響について検討した。溶出溶媒としてアセトニトリル/水 (8 : 2), (9 : 1),

(19 : 1) 及びアセトニトリルを用いて溶出溶媒量 0.1~1 mL で農薬の回収率を確認した。図 2-3 に極性が低い silafluofen ($\log P_{ow}$ 8.2) の回収率を示した。アセトニトリル/水 (8 : 2) 0.6 mL では低回収率 (約 70%) であったが、アセトニトリル/水 (9 : 1), (19 : 1) 及びアセトニトリルでは 0.5 mL 以上で良好な回収率 ($\geq 95\%$) が得られた。C₁₈ ミニカラムからの溶出溶媒としてアセトニトリル/水 (9 : 1), アセトニトリル/水 (19 : 1) 及びアセトニトリル (いずれも 0.6 mL) を用いて、図 2-1 に従って (C₁₈ ミニカラム (一段目) からの溶出溶媒/溶媒量を除く) 大豆のブランク試験溶液を調製し、GC- (EI) MS でスキャン測定して TIC クロマトグラムを比較した。その結果、アセトニトリル/水 (9 : 1) 及び (19 : 1) の方がアセトニトリルよりも精製効果が高いことが示された (図 2-4)。アセトニトリル/水 (9 : 1) 及び (19 : 1) では TIC クロマトグラムに大きな違いは認められなかった。溶出に用いるアセトニトリル量が多いと、後述する二段目の C₁₈ ミニカラム精製での洗浄の際に農薬が保持されず、溶出されやすくなってしまうことから、アセトニトリル/水 (9 : 1) 0.6 mL で溶出することとした。なお、本条件で低回収率 (<80%, マトリックス存在下) となったのは fenpropimorph (75%) のみであった。

②高極性夾雑成分の除去方法の検討

通知一斉試験法では塩析により、高極性夾雑成分を除去する方法を採用しているが、操作がやや煩雑である。そこで、①で得られた溶出液を水または塩化ナトリウム溶液で希釈しながら、C₁₈ ミニカラム (二段目) に負荷することで、農薬は保持させ、高極性夾雑成分のみ溶出して除去し、その後、保持した農薬を低極性溶媒で溶出する方法を検討した。なお、C₁₈ ミニカラム (二段目) への負荷・洗浄の際、充填剤量が多いカラムを用いた方が農薬をカラムに保持させやすいと考えられたため、C₁₈ ミニカラムは充填剤量 50 mg のものを用いた。溶出液を希釈する際は、水よりも塩化

ナトリウム溶液を用いた方が、塩析効果により農薬が C₁₈ ミニカラム（二段目）に保持されやすくなるものと推測された。そこで、希釈溶媒として水、5 w/v%塩化ナトリウム溶液及び 10 w/v%塩化ナトリウム溶液を検討した。C₁₈ ミニカラム（二段目）からの溶出にはアセトン/ヘキサン（15 : 85）1 mL を用いた。

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、C₁₈ ミニカラム（一段目）に負荷した。溶出液に 10 w/v%塩化ナトリウム溶液 25 mL を加えて希釈しながら、C₁₈ ミニカラム（二段目）に負荷し、水で洗浄後、アセトン/ヘキサン（15 : 85）1 mL で溶出した。その結果、cyanazine, dimethoate, lenacil, fenpropimorph, oxadixyl, phosphamidon 及び propoxur で回収率 70%未満となったが（図 2-5-1）、その他の農薬では良好な回収率が得られた。低回収率の農薬のうち、fenpropimorph は①で述べたように C₁₈ ミニカラム（一段目）から十分溶出されないことが主な原因と考えられた。一方、cyanazine, dimethoate, lenacil, oxadixyl, phosphamidon 及び propoxur は比較的極性の高い農薬（log P_{ow} ≤ 2.1）であるため、C₁₈ ミニカラム（二段目）での負荷・洗浄の際に一部溶出してしまふことが原因と考えられた。これらの農薬は希釈溶媒として水を用いると回収率が 1~26%低下したことから（図 2-5-1）、希釈溶媒として 10 w/v%塩化ナトリウム溶液を用いると塩析効果によって若干回収率が向上することが確認された。また、ピレスロイド系農薬（fluvalinate, permethrin 等）や有機塩素系農薬（DDT, DDE 等）は、希釈する溶媒を 10 w/v%塩化ナトリウム溶液から水に変更すると回収率が低下した（図 2-5-2）。これらの農薬は低極性であるため、水のみで希釈するとミニカラムの内壁または充填剤に吸着し、アセトン/ヘキサン（15 : 85）を加えても溶出されにくくなることが示唆された。

以上の結果から、C₁₈ ミニカラム（一段目）からの溶出液を 10 w/v%塩化ナトリウム溶液で希釈しながら、C₁₈ ミニカラム（二段目）に負荷し、水で洗浄後、低極性溶媒で農薬を溶出することとした。

なお、本条件で低回収率となる農薬（fenpropimorph を除く）は、昨年度確立した LC-MS/MS を用いた一斉分析法で分析が可能であった。

③酸性夾雑成分及び色素の除去方法の検討

酸性夾雑成分を除去するため、②で得られた C₁₈ ミニカラム（50 mg ; 二段目）の下に PSA ミニカラム（30 mg）を接続し、農薬を C₁₈ ミニカラムから溶出するとともに、PSA ミニカラムで精製する方法を検討した。まず、C₁₈ ミニカラム（50 mg）の下に PSA ミニカラム（30 mg）を接続し、アセトン/ヘキサン（15 : 85）で負荷・溶出したところ（負荷及び溶出溶媒量 1 mL）、比較的極性が高い dimethoate（42%）及び oxadixyl（63%）を除き、良好な回収率が得られた。次に、ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 2-1 に従って（PSA の溶出溶媒/溶媒量を除く）試験溶液を調製し、PSA の溶出溶媒及び溶媒量による回収率への影響を検討した。溶出溶媒/溶媒量はアセトン/ヘキサン（15 : 85）、（20 : 80）、（25 : 75）及び（30 : 70）0.6~1 mL を検討した。図 2-6 に各溶媒での azoxystrobin の回収率を示した。アセトン/ヘキサン（15 : 85）及び（20 : 80）では 1 mL で溶出することにより 90%以上の回収率が得られた。また、アセトン/ヘキサン（25 : 75）では 0.8 mL 以上、アセトン/ヘキサン（30 : 70）では 0.7 mL 以上で溶出することにより、90%以上の回収率が得られた。

C₁₈ ミニカラム（30 mg ; 一段目）からの回収率が低い農薬や C₁₈ ミニカラム（50 mg ; 二段目）への負荷及び洗浄の際に溶出してしまう高極性農薬を除き、アセトン/ヘキサン（15 : 85）1 mL を溶出溶媒として用いた場合に PSA ミニカラムから十分溶出せず、低回収率となるのは fludioxonil のみであった。fludioxonil はアセトン/ヘキサン（20 : 80）では 1 mL、アセトン/ヘキサン（25 : 75）では 0.9 mL 以上、アセトン/ヘキサン（30 : 70）では 0.7 mL 以上で溶出した場合、80%以上の回収率が得られた（図 2-7）。

図 2-8 に各溶出溶媒を用いて得られたほうれんそうのブランク試験溶液の写真を示した。溶出溶媒のアセトン濃度を高くするほど、試験溶液の色が濃くなり、色素が溶出することが示された。

これらの結果から、fludioxonil を除き高い回収率が得られ、精製効果も高いアセトン/ヘキサン (15 : 85) 1 mL で溶出することとした。なお、本溶出条件では、茶においても試験溶液は薄い黄色であったことから、グラファイトカーボンによる追加精製は不要と考えられた。

確立した試験溶液の調製方法を図 2-1 に示した。グラファイトカーボンを精製に用いる場合、平面構造を有する農薬を溶出させるため、トルエンを溶出溶媒として用いる必要があり、濃縮操作に時間がかかるが、本方法はグラファイトカーボン精製を行わない方法であるため、操作時間を短縮することができた。

2. 妥当性評価試験

玄米、大豆、キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、りんご、オレンジ及び茶について添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の妥当性評価試験を行った。キャベツ中の etofenprox (残留濃度 0.01 ppm, 基準値 0.9 ppm), tolclofos methyl (残留濃度 0.006 ppm, 基準値 2 ppm), りんご中の acrinathrin (残留濃度 0.004 ppm, 基準値 0.7 ppm), cypermethrin (残留濃度 0.006 ppm, 基準値 2 ppm) 及び tebufenpyrad (残留濃度 0.006 ppm, 基準値 1 ppm), オレンジ中の fludioxonil (残留濃度 0.2 ppm, 基準値 10 ppm), pyrimethanil (残留濃度 0.4 ppm, 基準値 10 ppm), 茶中の etoxazole (残留濃度 0.004 ppm, 基準値 15 ppm) の残留が認められたため、評価対象外とした。なお、いずれも基準値未満であった。妥当性評価試験結果を表 2-1 及び図 2-9 に示した。大豆中の triadimenol 及び茶中の isoprocarb で妨害ピークが認められた以外はいずれの食品/農薬の組み合わせにおいても妥当性評価ガイドラインの選択性の目標値を満たした。真度、併行精度、室内精度及び選択性の目標値を満たしたのは、玄米 151 中 142 化合物 (94%), 大豆 151 中 132 化合物 (87%), キャベツ 149 中 140 化

合物 (94%), ほうれんそう 151 中 143 化合物 (95%), ばれいしょ 151 中 141 化合物 (93%), りんご 148 中 140 化合物 (95%), オレンジ 149 中 142 化合物 (95%), 茶 150 中 139 化合物 (93%) であった。いずれの食品/農薬の組み合わせも真度は 120% 以下であった。

マトリックスの測定への影響を表 2-2 及び図 2-10 に示した。茶において一部の農薬でマトリックスの影響が大きかったものの、その他の食品/農薬では大きな影響はなく、本方法は精製効果が高いことが示された。茶の deltamethrin を除き、溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比は 0.8 以上であった。したがって、茶の deltamethrin (真度 62%) を除き、真度が <70% となり、妥当性評価ガイドラインの目標値を満たさなかった化合物はいずれもマトリックスの影響が原因ではないと考えられた。

全ての食品で真度が低かった農薬を表 2-3 に示した。fludioxonil は PSA ミニカラムから十分溶出されないことが原因と考えられた。一方、fludioxonil 以外の農薬は極性が比較的高いことから ($\log P_{ow}$ が 2.1 以下)、二段目の C_{18} への負荷及び洗浄の際に溶出することが原因と考えられた。なお、 $\log P_{ow}$ が 2.1 未満であっても dimethenamid ($\log P_{ow}$ 1.9), fosthiazate ($\log P_{ow}$ 1.7), metalaxyl ($\log P_{ow}$ 1.8) は良好な回収率が得られたことから、 $\log P_{ow}$ 1~2 程度の農薬が二段目の C_{18} に保持されるか否かは $\log P_{ow}$ の情報のみでは判別できないと考えられた。

大豆では、これらの農薬に加えて $\log P_{ow}$ が 5.4 以上の低極性の農薬の回収率が低かった (2-4)。これらの農薬を大豆抽出液に添加して回収率を求めたところ、いずれの農薬も良好な回収率が得られたことから、アセトニトリル (1 回目 50 mL, 2 回目 20 mL) を抽出溶媒として用いると大豆のような脂質の多い試料から十分に回収できないものと考えられた。これらの低極性農薬を抽出する場合は、アセトニトリル量を多くするか、アセトンなどの溶媒を用いる必要があると考えられた。

[3] LC-MS/MS による残留動物用医薬品等一斉分析法

1. 試験溶液調製方法の検討

(1) ミニカラムの検討

本検討ではキノロン剤、サルファ剤、ホルモン剤、マクロライド系抗生物質等の 54 化合物を対象とした。抽出は通知一斉試験法「LC/MS による動物用医薬品等の一斉試験法I (畜水産物)」に従って行った。本試験法の抽出方法はヘキサン及びアセトニトリルの混液を用いてホモジナイズ抽出し、ヘキサン層を除去してアセトニトリル層を採取する方法であるため、大部分の脂質は抽出時に除去される。しかしながら、抽出液中にも低極性夾雑成分が多く含まれていることから、通知一斉試験法と同様に、C₁₈ ミニカラムを用いて低極性夾雑成分を除去することとした。使用する有機溶媒量を削減するため、精製に供する抽出液量は 2 mL (試料 0.2 g 相当) とし、充填剤量 50 mg の C₁₈ ミニカラム (C18-50) を用いることとした。C₁₈ ミニカラムで精製する場合、負荷液の極性を高めることで精製効果が向上するが、脂質が多い試料に水等を加えて極性を上げると、夾雑成分が不溶化し、ミニカラムが目詰まりする恐れがある。通知一斉試験法ではミニカラムへの負荷前に溶媒を除去し極性の高い溶媒に置換するが、操作の簡便化の観点から、そのような操作は行わない方が望ましい。また、負荷液中の夾雑成分に対して充填剤量が不足すると過負荷となり、精製効果が低下する恐れがある。このため、ミニカラムを 2 個用いた 2 段精製を検討した。すなわち、抽出液 (アセトニトリル溶液) を希釈や濃縮をせずにそのまま 1 段目の C18-50 ミニカラムに負荷することで析出の恐れがある脂質成分を概ね除去し、2 段目のカラムでノズルから水系溶媒を加えることにより溶媒の極性を上げて様々な夾雑成分を除去することとした。2 段目のミニカラムには C18-30, C18-50, PBX, PLS-3, AXi 及び PSA を検討した。牛の筋肉での回収率及びマトリックス効果を表 3-1 に示す。検討した精製方法の概要を図 3-2 に

示した。予備検討として、牛筋肉のブランク抽出液に混合標準溶液を 0.01 µg/mL (0.1ppm 相当) となるように添加し、種々のミニカラムでの回収率及びマトリックスの影響を求めた (表 3-1)。その結果、2 段目にも C₁₈ ミニカラム (C18-30 又は C18-50) を用いた場合、ほとんどの化合物において良好な回収率が得られた。陰イオン交換ミニカラムである AXi 及び PSA を用いた場合は、マトリックスの影響を補正した回収率は良好であったものの、C₁₈ ミニカラム (C18-30 及び C18-50) と比べてエリスロマイシン A, ロイコマイシン A5 及びネオスピラマイシン I 等でマトリックスの影響が大きかった。ポリマー系ミニカラムである PBX 及び PLS-3 を用いた場合も、マトリックスの影響を補正した回収率は概ね良好であったが、半数以上の化合物がマトリックスの影響を大きく受けていたことから、これらのミニカラムでは夾雑成分を十分に除去できないことが示唆された。以上の結果から、牛筋肉で良好な結果が得られた C18-30, C18-50, AXi 及び PSA ミニカラムについて牛肝臓、牛脂肪及び牛乳での回収率及びマトリックスの影響を確認した。その結果、マトリックスの影響を補正した回収率はいずれのミニカラムを用いた場合も概ね良好であった (表 3-2~3-4)。マトリックスの影響は、牛肝臓では AXi, 牛脂肪及び牛乳では C18-50 で小さく、精製効果が高いことが示唆された。これらの結果から、本研究では 1 段目と 2 段目の両方に C18-50 を用いることとした。

(2) ノズルから加える水の量の検討

①抽出液負荷時の水量

「(1) ミニカラムの検討」では、1 段目の C18-50 ミニカラムに抽出液を負荷する際、ノズルから水を 0.4 mL を加え、1 段目のミニカラムからの溶出液を希釈して 2 段目の C18-50 ミニカラムに負荷した。この時、ノズルから加える水の量を増加させれば精製効果が向上する可能性があると考え、水量を 0.8 mL に増加させた場合の回収率および精製効果を検討した (表 3-5)。その結果、水量を増加させても回収率の低下は認められなかつ

た。しかし、マトリックスの影響については、水 0.4 mL を用いた場合と比較して改善がみられず、抽出液負荷時にノズルから加える水の量を増加させても精製効果の向上は期待できないことが示唆された。これらの結果から、抽出液負荷時にノズルから加える水の量は 0.4 mL とした。

②アセトニトリル/水 (9/1) での溶出時の水量

「(1) ミニカラムの検討」では、1 段目の C18-50 ミニカラムに抽出液を負荷した後、アセトニトリル/水 (9/1) 0.5 mL で溶出する際に、ノズルから水 0.2 mL を加え、1 段目のミニカラムからの溶出液を希釈して 2 段目の C18-50 ミニカラムに負荷した。この時も、ノズルから加える水の量を増加させることで、精製効果が向上する可能性があると考え、水量を 0.4 mL に増加させた場合の回収率及び精製効果を検討した (表 3-6)。その結果、水 0.2 mL を加えた場合と比べて特段の改善がみられなかった。このため、1 段目の C18-50 ミニカラムからアセトニトリル/水 (9/1) で溶出する際にノズルから加える水の量は 0.2 mL とした。

(3) 確立した精製方法

確立した精製方法を図 3-1 に示す。1 段目の C18-50 ミニカラムに抽出液 (アセトニトリル溶液) をそのまま負荷し、アセトニトリル/水 (9/1) で溶出することにより、低極性夾雑成分が多く含まれる牛脂肪のような試料においても目詰まりを防ぎ、低極性夾雑成分を効果的に除去することができた。また、2 段目のミニカラムへの過負荷を防ぎ、精製効果の低下を抑制できたと考えられる。さらに、1 段目と 2 段目の C₁₈ ミニカラムの間にノズルを配置し、ノズルから水を注入して溶出液を希釈し、極性を高めた溶液を 2 段目のミニカラムに負荷する方法としたことにより、2 段目のミニカラムでの精製効果が向上したものと考えられた。

2. 妥当性評価

本研究で確立した自動前処理装置を用いた動物用医薬品一斉分析法の妥当性評価を、「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 (食安発 1224 第 1 号, 平成 22 年 12 月 24 日)」に従い実施した。牛筋肉、牛肝臓、牛

脂肪及び牛乳を用い、添加濃度 0.01 ppm, 1 名が 1 日 1 回 2 併行の試験を 5 日間実施する試験計画とした。なお、「(1) ミニカラムの検討」で用いた 54 化合物のうちスルファニルアミドはピーク形状の不良により定量が困難であった。また、ゼラノールは感度が低く、ピーク面積の再現性が得られなかった。このため、上記の 2 化合物を除いた 52 化合物を評価対象とした。真度、併行精度、室内精度及びマトリックス効果を表 3-7 に示す。評価対象化合物のいずれにおいても、ブランク試料におけるピーク面積は添加試料におけるピーク面積の 1/10 未満であり、選択性に問題はなかった。真度及び精度の目標値 (真度 70~120%, 併行精度 25%未満, 室内精度 30%未満) を満たす化合物数 (全化合物数に対する割合) は、牛筋肉で 45 (87%), 牛肝臓で 41 (79%), 牛脂肪で 48 (92%), 牛乳で 47 (90%) であり、本分析法により約 8 割以上の化合物を精確に定量できることが分かった。ダノフロキサシンは全ての食品で真度が 120%を超過していた。キノロン系抗菌薬は金属とキレートを形成することが知られており、ダノフロキサシンが分析カラムに吸着した影響も考えられた。すなわち、ダノフロキサシンがカラム内部の金属面に結合する度合いが、夾雑成分が存在する添加試料やマトリックス標準溶液では夾雑成分の存在しない溶媒標準溶液と比べて抑えられるために、同じ濃度でも前者のピーク面積が後者のピーク面積よりも大きくなったことが原因であると考えられた。マルボフロキサシンでは牛筋肉及び牛乳、オフロキサシンでは牛の肝臓及び牛乳において真度が 120%以上となり、マトリックス効果も比較的大きかったが、これらも同様の理由であると考えられた。エリスロマイシン A については、真度が目標値を下回り、かつ精度の不良傾向がみられた。エリスロマイシン A は酸性溶液中での分解が報告されており¹⁾、ギ酸を含む試験溶液調製後、LC-MS/MS に注入するまでに分解したことが低真度やばらつきの原因であると考えられた。牛肝臓においてロイコマイシン A5, ネオスピラマイシン I, スピラマイシン I, スルファ

キノキサリン及びタイロシンの真度が極端に低かった。いずれもマトリックスの影響は小さく、イオン化抑制が原因ではないと考えられた。また、牛肝臓抽出液に添加した場合の回収率（マトリックスの影響を補正した回収率）は良好であったことから（表 3-2）、試料に標準溶液を添加後の放置時間中または抽出操作中に分解等により減少したのと考えられた。スピラマイシン I については豚肝臓中でシステインと反応してチアゾリジン誘導体に変換されることが報告されており、その機構は、マクロラクトン環に結合しているアルデヒド基とシステインが反応することによる²⁾。ネオスピラマイシン I、ロイコマイシン A5 及びタイロシンも同様のアルデヒド基を有することから、スピラマイシン I と同様のチアゾリジン誘導体への変換反応が推察された。大きな室内精度は、その変換の程度が試験日によって変動したことが原因であると考えられた。スルファキノキサリンについては詳細な原因が不明であるが、熱変性させた牛肝臓においては真度が良好という報告から、肝臓における代謝機構の関与が示唆されている³⁾。

クロステボルも牛肝臓において真度がやや低かった。また、ロイコマイシン A5、ネオスピラマイシン I、スピラマイシン I 及びタイロシンについては牛筋肉及び牛脂肪においても真度が 56～76%とやや低い値となった。これらもマトリックスの影響は小さく、抽出液に添加した場合の回収率（マトリックスの影響を補正した回収率）は良好であったことから（表 3-1～3-3）、試料に標準溶液を添加後の放置時間中または抽出操作中に減少したのと考えられた。

チルミコシンに関しては真度が目標値を超過していたが、マトリックスの影響は小さいことから、原因は不明でありさらなる検討が必要である。

参考文献

- 1) Kim, Y. H., Heinze, T. M., Beger, R., Pothuluri, J. V., Cerniglia, C. E. A kinetic study on the degradation of erythromycin A in aqueous solution. *Int. J. Pharm.*, 2004, **271**, 63–76.
- 2) Mourier, P., Brun, A. Study of the metabolism of spiramycin in pig liver. *J. Chromatogr. B*, 1997, **704**, 197–205.
- 3) 大木翔平, 小林浩. LC-MS/MS 法による畜産物中の動物用医薬品一斉試験法の検討. 山梨衛環研年報, 2015, **59**, 32–39.

D. 結論

本課題では残留農薬等検査において使用頻度が高い通知一斉試験法の精製操作について、簡便化を図るとともに、確立した方法の自動化を検討した。

[1] LC-MS/MS による残留農薬等一斉分析法

通知一斉試験法「LC/MS による農薬等の一斉試験法I（農産物）」の精製操作を改良し、簡便化・迅速化した。確立した方法は通知一斉試験法の抽出方法で得られた抽出液の一部をそのまま ODS ミニカラム (50 mg) 及び PSA ミニカラム (30 mg) を連結したカラムで精製し、LC-MS/MS で測定する方法である。確立した精製方法は、通知一斉試験法で採用されている塩析や濃縮操作を省略し、ミニカラムの充填剤量を約 1/20 にした。これにより、操作時間が大幅に短縮しただけではなく、溶媒・試薬の使用量や分析にかかるコストを削減することができた。本分析法は、通知一斉試験法と抽出条件が同一であり、抽出効率に起因する分析値の差異は生じないため、規格基準の適否判定に用いることができる方法である。また、本精製操作は自動前処理装置で行うことができるため、検査担当者の熟練度等による個人差が生じにくく、検査の効率化が期待できる方法である。

[2] GC-MS/MS による残留農薬等一斉分析法

通知一斉試験法「GC/MS による農薬等の一斉試験法（農産物）」の精製操作を改良し、簡便化・迅速化した。使用する溶媒量を削減するため、精製に供する抽出液量を通知一斉試験法の 1/20 にした。抽出液をそのまま C₁₈ ミニカラムに負荷し、アセトニトリル/水 (9 : 1) で溶出することで、低極性夾雑成分を除去することができた。また、一

段目の C₁₈ (30 mg) ミニカラムからの溶出液に塩化ナトリウム溶液を混合後、二段目の C₁₈ (50 mg) ミニカラムで精製することで、高極性夾雑成分を除去することができたため、塩析を省略することができた。さらに、PSA ミニカラム精製を行うことで、酸性夾雑成分や C₁₈ ミニカラム精製では除くことができなかった色素を除去することができ、茶のように色素が多い食品においてもグラフアイトカーボンミニカラムによる精製は不要であった。濃縮は、GC-MS/MS 装置の感度に応じ、最終試験溶液の濃縮倍率を変更する場合のみ行うこととした。一連の精製操作は自動前処理装置を用いて行った。以上により、操作時間が大幅に短縮しただけではなく、精製における溶媒・試薬の使用量を削減することができた。

玄米、大豆、キャベツ、ほうれんそう、ばれいしょ、りんご、オレンジ及び茶を用いて、151 化合物を対象に添加濃度 0.01 ppm で妥当性評価試験を行った。その結果、大豆では検討農薬の 87%、その他の食品では 93%以上で妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。なお、極性が比較的高い農薬は、二段目の C₁₈ ミニカラムでの負荷・洗浄の際に溶出し、真度が低くなる傾向が見られたが、これらの農薬は昨年度確立した LC-MS/MS を用いた一斉分析法で分析が可能である。本分析法は、通知一斉試験法と抽出条件が同一であり、抽出効率に起因する分析値の差異は生じないため、規格基準の適否判定に用いることができる方法である。加えて、本精製操作は自動前処理装置で行うことができるため、検査担当者の熟練度等による個人差が生じにくく、検査の効率化が期待できる方法と考えられた。

[3] LC-MS/MS による残留動物用医薬品等一斉分析法

通知一斉試験法「LC/MS による動物用医薬品等の一斉試験法I(畜水産物)」の精製操作を改良し、

簡便かつ迅速な分析法を確立した。本分析法は通知一斉試験法に従って調製した抽出液を、自動前処理装置を用いて C₁₈ ミニカラム(充填剤量 50 mg) で 2 段階精製し、夾雑成分を除去した後、LC-MS/MS で測定する方法である。牛筋肉、牛肝臓、牛脂肪及び牛乳を用いて、52 化合物を対象に添加濃度 0.01 ppm で妥当性評価を行った結果、約 8 割以上の化合物で妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。本分析法は通知一斉試験法と抽出条件が同一であり、抽出効率に起因する分析値の差異は生じないため、規格基準への適否判定に用いることができる。また、一連の精製操作は通知一斉試験法に比べ小スケールであり、使用する試薬及び溶媒の使用量を大幅に削減することができた。さらに、自動前処理装置を用いることで、操作時間を短縮でき、分析担当者の熟練度に依存しない精度の高い分析が可能であることから、分析の効率化が期待できる方法である。

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

志田(齊藤)静夏, 齋藤真希, 古宮友恵, 田口貴章, 堤智昭: GC-MS/MS を用いた残留農薬一斉試験法の簡便化の検討～通知一斉試験法の精製方法の改良～, 日本食品衛生学会第 119 回学術講演会 (2023.10.12)

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1-1 添加回収試験結果

	玄米		大豆		りんご		キャベツ		ほうれんそう	
	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)
2-(1-Naphthyl)acetamide	88	3.9	75	3.2	93	5.6	93	3.5	87	3.5
3-Hydroxycarbofuran	91	1.9	89	7.9	90	5.7	94	4.4	93	4.2
Abamectin	75	10.3	72	11.2	82	9.6	74	8.4	89	7.9
Acephate	95	2.6	82	3.1	91	6.2	93	2.3	78	2.4
Acetamiprid	93	2.1	63	3.2	85	7.0	93	2.0	85	2.9
Aldicarb	102	7.9	74	8.7	77	5.5	86	9.4	81	9.6
Aldicarb sulfoxide	91	2.6	85	2.0	91	3.1	94	4.2	89	4.3
Aldoxycarb	89	6.5	84	9.0	95	6.3	98	3.3	87	4.5
Ametryn	90	4.5	90	8.3	85	7.1	99	2.4	84	5.3
Anilofos	82	5.0	80	7.2	86	12.1	93	5.5	87	9.2
Atrazine	98	4.6	81	2.3	86	6.8	98	4.5	94	7.3
Azamethiphos	89	6.2	58	5.1	92	7.2	95	2.7	86	2.8
Azinphos methyl	94	3.9	50	2.9	88	2.0	67	3.2	86	6.2
Azoxystrobin	83	4.0	71	3.8	85	8.5	89	5.1	77	5.5
Bendiocarb	94	4.4	102	1.8	88	5.8	102	2.2	82	3.9
Benzofenap	89	2.4	85	15.7	83	6.7	94	4.4	68	6.6
Bitertanol	88	6.6	68	5.0	77	8.1	81	8.4	58	5.4
Boscalid	86	2.1	39	7.8	85	10.6	77	5.5	79	6.9
Bromacil	92	4.9	46	1.4	80	2.5	59	1.9	74	3.5
Butafenacil	87	5.1	77	9.6	85	14.9	88	3.2	80	8.3
Butamifos	88	6.9	87	4.2	81	4.7	85	2.6	74	5.3
Cafenstrole	81	6.4	71	5.9	84	8.1	82	2.7	70	6.2
Carbaryl	90	7.5	100	6.1	97	2.5	99	2.1	85	4.0
Carbendazim	91	3.1	73	8.8	—	—	82	4.9	83	5.7
Carbofuran	112	5.2	88	7.6	87	5.6	98	5.0	120	6.1
Carboxin	83	6.0	71	3.1	78	4.5	60	4.0	54	6.5
Carpropamid	99	3.1	66	6.7	83	12.3	87	2.1	78	7.4
Chlorfluazuron	83	8.1	46	8.1	75	9.4	75	6.5	57	6.5
Chloridazon	92	2.5	74	5.9	101	3.8	92	4.8	89	3.0
Chloroxuron	93	7.5	77	8.7	86	10.7	93	3.0	79	6.7
Chromafenozide	87	4.2	76	6.9	83	3.8	86	4.7	82	5.8
Clofencet	41	6.7	61	2.3	65	9.6	76	7.1	74	7.2
Clofentezine	90	5.9	81	8.6	80	5.7	83	6.4	71	6.8
Clomeprop	90	9.4	76	12.5	81	13.7	85	3.6	59	4.2
Cloquintocet mexyl	86	9.1	87	14.7	98	13.9	92	6.7	83	7.9
Clothianidin	94	2.9	35	5.3	92	1.4	61	2.9	75	5.4
Coumaphos	87	1.8	85	6.1	79	10.5	88	6.4	82	9.8
Cumyluron	85	6.7	73	7.0	86	8.2	86	4.9	72	4.7
Cyanazine	88	7.2	18	5.7	88	5.7	87	3.5	79	7.1
Cyazofamid	91	5.2	57	4.7	84	4.7	80	4.1	78	4.6
Cyflufenamid	84	3.9	83	12.2	85	4.6	89	4.9	79	4.1
Cymoxanil	93	5.4	64	4.1	89	7.5	87	5.3	55	5.7
Cyproconazole	80	5.0	35	3.3	86	5.5	75	5.0	64	2.7
Cyprodinil	89	5.3	84	8.8	—	—	87	4.0	83	10.8
Daimuron	86	5.1	75	10.2	89	10.8	90	5.0	83	5.3
Demeton-S-methyl sulfoxide	97	3.9	89	9.6	91	9.7	100	4.7	96	3.1
Dicrotophos	90	3.6	101	13.6	107	7.5	100	8.1	99	10.3
Difenoconazole	92	5.2	71	6.2	85	5.5	86	2.9	53	6.7
Diflubenzuron	84	7.9	46	12.9	83	6.0	72	1.2	72	5.0
Dimethirimol	89	5.8	65	2.3	77	8.5	77	6.5	81	9.2
Dimethoate	99	2.6	81	6.7	87	4.7	90	4.7	90	2.2
Dimethomorph (E, Z)	87	3.6	74	7.2	89	4.9	84	3.1	78	6.9
Dinotefuran	—	—	82	2.7	89	7.6	92	2.3	84	1.8
Diuron	77	4.2	87	6.8	100	5.6	92	5.1	92	5.7
Emamectin B1a	30	14.7	52	13.5	74	13.6	76	18.1	87	8.4
Epoxiconazole	90	7.7	86	3.6	93	14.4	93	4.9	88	8.3
Ethiofencarb	85	7.3	74	3.1	83	5.3	74	4.5	70	2.0
Ethiprole	94	14.5	51	21.3	89	19.9	84	9.3	90	8.7
Etobenzanid	86	5.5	62	8.2	77	13.6	78	4.9	64	4.0
Etoxazole	93	4.6	82	7.7	91	6.8	99	5.8	90	3.9
Fenamidone	85	9.7	49	7.2	88	4.6	85	3.0	85	9.1
Fenamiphos	89	7.1	82	7.5	94	8.8	87	5.8	81	3.4
Fenbuconazole	88	5.3	54	7.6	81	5.8	81	2.7	74	6.9
Fenobucarb	91	4.5	87	7.1	89	6.6	96	4.5	86	3.2
Fenoxaprop ethyl	94	7.3	94	8.5	80	9.9	88	3.8	73	5.4

表 1-1 (つづき)

	玄米		大豆		りんご		キャベツ		ほうれんそう	
	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)
Fenoxycarb	87	4.8	53	7.5	82	9.8	90	7.1	76	6.6
Fenpyroximate E	92	2.9	71	3.2	79	5.6	81	7.3	66	6.3
Fenpyroximate Z	84	3.6	60	4.2	83	4.4	80	4.6	74	3.1
Fensulfothion	84	4.7	70	2.6	84	9.9	84	4.4	78	7.6
Ferimzone E	89	7.7	75	9.0	86	5.3	88	4.9	84	4.8
Fipronil	61	10.1	168	11.8	97	9.9	101	10.5	120	12.0
Flonicamid	93	4.1	77	7.0	95	6.5	40	3.4	85	2.6
Fluacrypyrim	84	7.0	92	5.8	86	5.9	92	2.6	68	6.4
Fluazifop-butyl	102	4.6	81	4.0	88	6.2	76	6.5	78	7.8
Fluazinam	89	21.5	218	12.8	104	8.6	31	5.4	146	22.2
Fludioxonil	94	13.3	74	11.7	85	8.4	88	3.4	73	11.7
Flufenacet	89	6.7	71	8.7	87	7.9	86	4.5	78	4.4
Fluridone	91	3.4	67	10.5	87	6.7	91	2.9	85	3.0
Flusilazole	91	6.6	54	7.4	96	6.9	70	2.6	72	4.0
Flutolanil	84	6.5	71	4.7	93	10.3	82	2.6	79	5.0
Fosthiazate	87	4.1	76	10.0	91	4.8	98	6.4	83	6.5
Furametpyr	88	6.8	71	1.5	87	9.0	83	4.6	81	6.9
Furathiocarb	56	6.9	65	18.7	83	16.2	75	5.2	22	15.4
Hexaconazole	89	4.9	43	9.3	71	4.2	79	2.7	61	7.4
Hexazinone	90	4.3	76	3.8	84	3.8	88	3.3	83	3.9
Hexythiazox	93	5.1	56	13.4	71	8.5	70	2.4	48	3.8
Imazalil	108	4.8	82	11.1	84	9.5	65	7.7	60	10.2
Imazamethabenz methyl	92	5.6	74	1.9	80	8.5	88	4.4	83	1.9
Imibenconazole	80	7.3	77	6.7	86	13.4	84	2.4	44	9.9
Imidacloprid	89	2.6	49	3.3	103	3.7	98	4.8	93	5.3
Indanofan	84	9.6	54	9.4	86	5.0	85	9.6	82	7.4
Indoxacarb	87	3.5	71	6.3	90	9.4	83	9.9	70	6.2
Iprobenfos	97	6.6	103	6.6	92	8.7	104	2.4	86	2.9
Iprovalicarb	90	8.9	78	5.1	88	11.3	88	5.0	82	4.8
Isoproc carb	87	4.6	104	10.3	89	8.9	100	3.0	94	12.1
Isoprothiolane	90	7.6	85	12.5	86	6.7	86	2.7	85	6.7
Isoxaflutole	71	3.4	64	7.5	83	5.2	87	5.3	75	5.6
Isoxathion oxon	34	21.4	36	17.2	79	10.5	66	10.4	48	8.3
Lactofen	83	5.0	73	11.5	87	12.7	76	3.8	52	8.5
Lenacil	84	5.5	26	6.1	78	5.8	75	4.0	68	3.3
Linuron	92	5.3	73	4.8	82	6.5	85	4.0	83	4.6
Lufenuron	84	14.8	46	18.0	67	22.4	65	16.9	72	30.2
Mandipropamid	93	10.3	88	0.7	76	7.4	93	9.5	—	—
Mefenacet	91	5.4	74	10.9	79	6.0	83	5.3	83	4.8
Mepanipyrim	91	6.8	82	11.1	89	7.5	91	7.6	84	5.5
Metalaxyl	93	4.7	73	6.7	91	8.0	87	3.9	80	4.0
Metconazole	83	4.3	58	8.6	79	8.8	86	3.5	64	4.8
Methabenzthiazuron	91	4.6	62	7.2	87	3.0	87	2.6	79	6.8
Methamidophos	94	2.8	74	2.4	94	2.7	63	2.4	73	1.2
Methidathion	85	3.0	71	12.8	81	9.9	88	6.6	86	9.8
Methiocarb	86	8.0	65	9.8	82	6.5	83	3.4	73	6.3
Methoxyfenozide	85	8.5	60	4.5	83	9.1	85	4.2	78	2.9
Methyl demeton	101	5.0	59	5.8	89	2.9	84	5.1	78	11.4
Mevinphos	98	2.7	89	7.9	100	5.0	93	5.3	100	6.3
Monocrotophos	94	7.9	91	8.2	109	18.6	92	5.9	108	8.2
Monolinuron	87	5.4	81	4.8	87	6.7	88	3.4	83	1.9
Myclobutanil	89	2.9	45	6.9	80	9.5	77	5.3	85	8.2
Naproanilide	89	7.0	44	7.0	87	5.3	86	5.5	73	4.4
Napropamide	86	3.3	81	8.7	90	12.9	92	5.2	83	4.7
Nitenpyram	95	6.1	87	7.7	95	4.5	87	2.4	86	5.7
Norflurazon	87	5.6	69	10.3	83	3.4	80	6.4	80	2.8
Novaluron	96	6.3	79	7.9	89	7.4	85	5.6	74	5.2
Omethoate	92	2.4	82	2.9	91	4.5	93	2.5	83	3.0
Oryzalin	92	28.1	56	17.4	93	14.0	78	8.9	72	14.4
Oxadixyl	93	3.5	86	3.7	91	5.3	93	6.5	99	5.0
Oxamyl	92	5.7	81	2.1	91	4.6	90	3.7	92	3.9
Oxaziclonefone	95	5.0	88	8.0	82	10.0	95	4.0	76	5.3
Paclobutrazol	86	5.6	46	7.3	83	4.6	78	3.6	78	3.6
Penconazole	84	5.6	38	4.5	81	7.1	86	4.6	85	5.5
Pencycuron	89	4.5	83	4.8	84	5.5	88	6.9	74	3.9

表 1-1 (つづき)

	玄米		大豆		りんご		キャベツ		ほうれんそう	
	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)	真度	併行精度 (RSD%)
Pentoxazone	75	9.0	85	30.5	86	8.7	99	12.3	74	11.5
Phenmedipham	89	3.8	55	4.9	81	7.9	82	3.3	53	4.4
Phosphamidon	90	3.9	75	3.6	85	7.8	99	3.6	90	5.3
Phoxim	83	6.1	89	8.9	85	4.8	81	3.1	76	5.9
Pirimicarb	87	5.6	80	13.9	85	9.5	83	1.9	77	4.0
Pretilachlor	92	7.4	86	5.6	88	4.8	99	4.4	85	9.8
Prochloraz	85	3.6	83	3.7	75	12.4	88	4.0	75	8.1
Profenofos	97	3.5	82	2.9	77	8.2	98	2.5	56	6.9
Prometryn	92	1.9	89	6.0	90	4.1	85	8.7	88	4.1
Propamocarb	78	4.7	71	7.9	94	4.3	90	3.2	91	5.5
Propaquizafop	57	6.7	91	6.3	85	7.0	81	6.9	65	3.7
Propetamphos	92	14.1	77	12.0	84	11.7	88	5.3	86	13.4
Propiconazole	81	8.6	60	5.1	80	9.9	85	5.8	80	5.9
Propoxur	90	7.5	72	4.5	87	4.9	73	4.4	83	2.9
Pyraclonil	86	9.2	71	7.3	90	3.9	83	5.3	83	5.4
Pyraclostrobin	89	8.3	91	5.9	97	5.7	93	3.0	78	3.2
Pyrazolynate	86	8.6	79	7.1	94	5.8	79	10.3	54	6.7
Pyridaben	75	2.4	61	5.4	88	13.6	86	3.3	78	6.7
Pyriftalid	91	4.3	71	6.2	85	8.2	79	6.5	86	6.6
Pyrimethanil	86	8.2	134	18.5	91	4.5	94	4.2	98	7.6
Pyroquilon	91	5.7	95	5.4	102	8.6	98	4.6	83	4.6
Quinalphos	96*	11.0	84	7.3	89	7.6	87	4.3	82	6.1
Quinoclamine	87	3.2	35	7.7	85	2.7	73	3.6	44	1.5
Quizalofop ethyl	81	4.8	80	3.5	91	2.9	84	4.4	65	2.1
Sethoxydim 1	90	4.1	38	12.9	58	8.4	64	4.3	62	7.1
Sethoxydim 2	71	6.5	63	5.7	86	5.5	67	3.3	70	5.9
Silafluofen	56	3.2	43	10.3	64	7.2	63	6.7	37	4.7
Simazine	91	2.0	88	4.2	85	7.7	97	4.3	93	8.3
Simeconazole	88	7.1	55	6.5	87	8.5	88	4.2	84	9.7
Simetryn	89	5.8	69	4.2	87	8.0	83	5.5	79	7.5
Spinosyn A	41	7.3	46	4.3	84	3.6	67	3.4	69	6.5
Spinosyn D	26	14.2	34	7.2	79	5.7	58	3.3	65	6.7
Spirodiclofen	64	7.8	75	8.6	82	17.3	85	4.4	67	4.4
Spiroxamine	14	12.4	27	9.1	90	5.9	57	5.7	71	6.3
TCMTB	11	27.1	20	15.9	89	6.9	64	3.8	0	-
Tebuconazole	82	6.4	44	4.4	83	5.1	81	5.5	70	9.0
Tebufenozide	82	5.0	69	2.3	89	7.3	71	5.0	74	6.6
Tebuthiuron	88	6.9	71	4.4	95	3.8	88	2.9	83	6.3
Teflubenzuron	86	4.5	71	12.5	88	10.0	82	5.4	73	7.8
Tetrachlorvinphos	94	9.7	72	16.1	82	18.0	83	5.3	74	12.7
Tetraconazole	83	6.6	51	8.4	93	4.5	84	5.5	72	10.9
Thiabendazole	94	4.4	67	7.2	87	7.6	91	3.2	87	3.0
Thiacloprid	94	7.4	77	7.0	—	—	84	4.8	88	2.8
Thiamethoxam	96	5.8	96	2.2	101	9.2	73	4.4	99	4.6
Thifluzamide	87	12.1	57	18.2	89	12.8	92	8.4	82	7.1
Thiobencarb	90	7.6	92	5.3	87	4.1	89	3.2	91	2.1
Tolfenpyrad	66	5.9	68	2.5	84	12.0	80	4.5	57	5.2
Tralkoxydim	95	7.5	36	6.9	59	4.4	83	8.0	74	3.1
Triadimefon	84	6.3	46	1.9	81	11.1	78	4.1	74	1.9
Triadimenol	79	5.1	45	6.7	80	4.0	76	3.1	64	2.8
Triazophos	85	9.2	89	6.7	89	3.3	86	7.7	84	6.1
Trichlorfon	81	5.6	39	9.9	90	6.3	78	3.8	15	9.2
Tricyclazole	91	7.3	74	8.4	87	9.9	93	5.2	86	5.6
Tridemorph	0	—	0	—	70	4.2	15	10.7	22	9.8
Trifloxystrobin	88	9.8	91	10.3	80	4.3	94	4.8	76	9.8
Triflumizole	87	7.4	84	8.6	76	6.1	85	2.3	70	4.8
Triflumizole Metabolite FA-1-1	87	1.3	73	11.0	82	6.1	91	6.9	82	4.7
Triflumuron	85	2.9	58	24.5	79	16.0	92	6.4	74	14.3
Triticonazole	95	6.4	58	8.2	81	4.2	88	1.4	79	8.5
Vamidothion	102	5.5	87	5.2	98	6.9	92	3.6	96	8.2
XMC	88	4.8	94	5.6	90	6.0	98	3.4	92	3.6

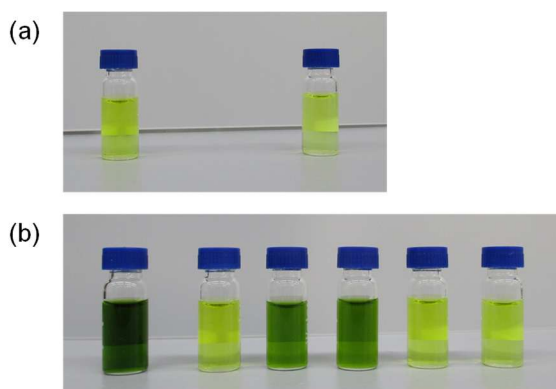


図 1-1 ミニカラム精製によるほうれんそうの色素除去効果

(a) グラファイトカーボン/PSA ミニカラム精製

負荷溶媒： 左から アセトニトリル/水 (8 : 2)、アセトニトリル/トルエン (3 : 1)

溶出溶媒： アセトニトリル/トルエン (3 : 1)

(b) ODS、PSA、SAX、ODS-PSA 及び ODS-PSA-SAX の各ミニカラムによる精製

左から ①抽出液、②ODS 精製、③PSA 精製、④SAX 精製、⑤ODS-PSA 精製、⑥ODS-PSA-SAX

精製

負荷溶媒 アセトニトリル/水 (8 : 2)

溶出溶媒 アセトニトリル/水 (9 : 1)

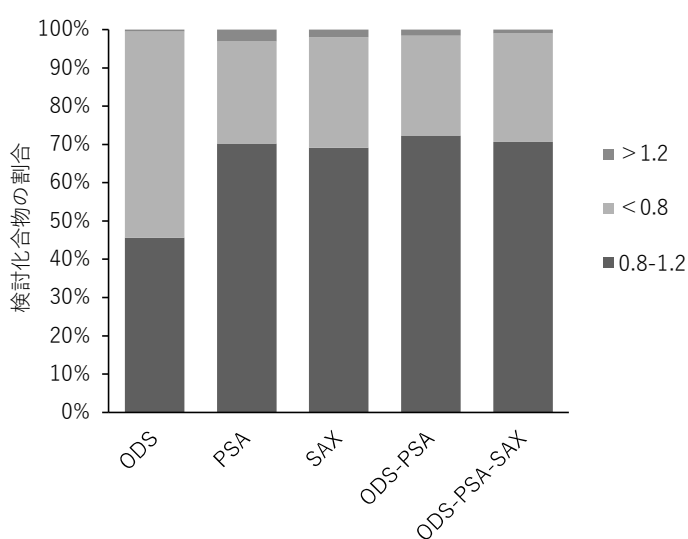


図 1-2 精製ミニカラムとマトリックスの影響 (大豆) *

*溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比

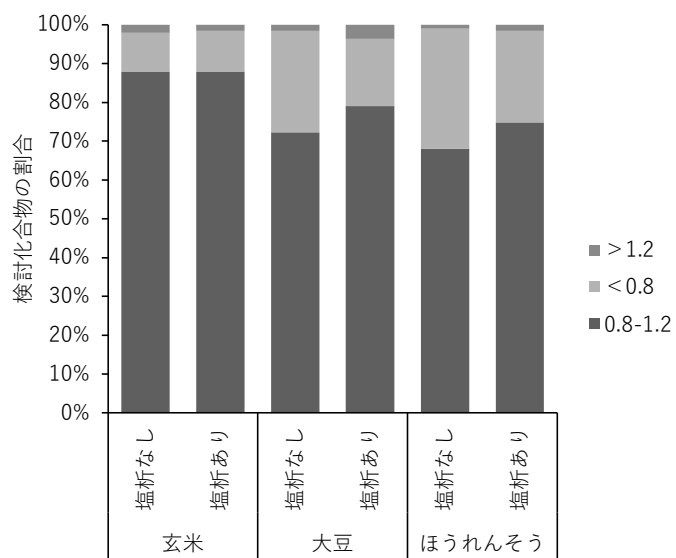


図 1-3 塩析の有無でのマトリックスの影響*

*溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比

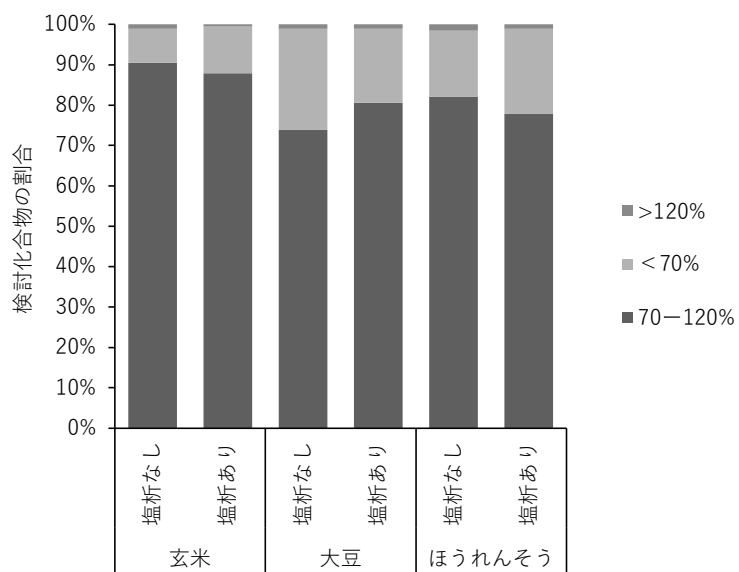


図 1-4 塩析の有無での回収率への影響

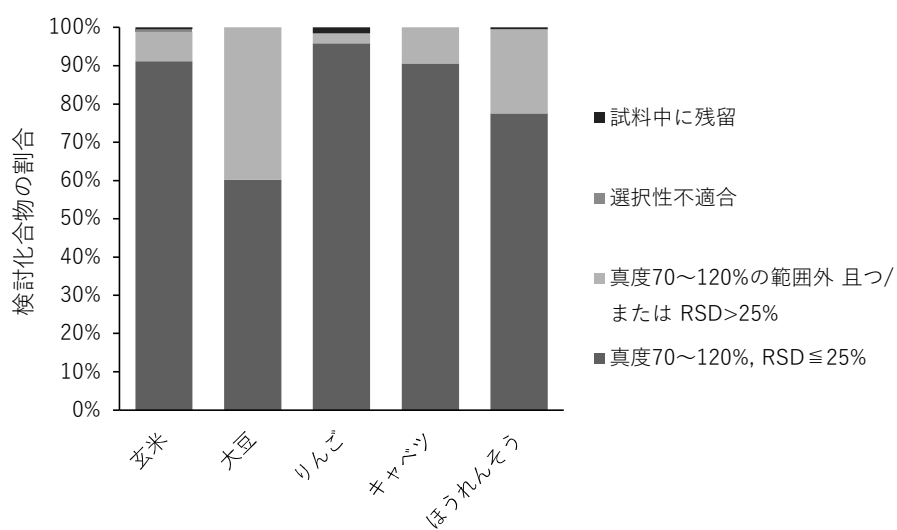


図 1-5 添加回収試験結果

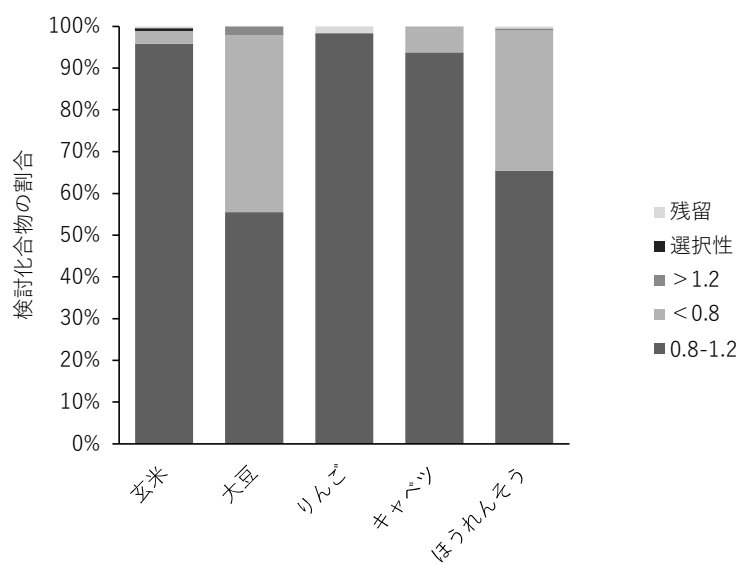


図 1-6 マトリックスの影響*

*溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比

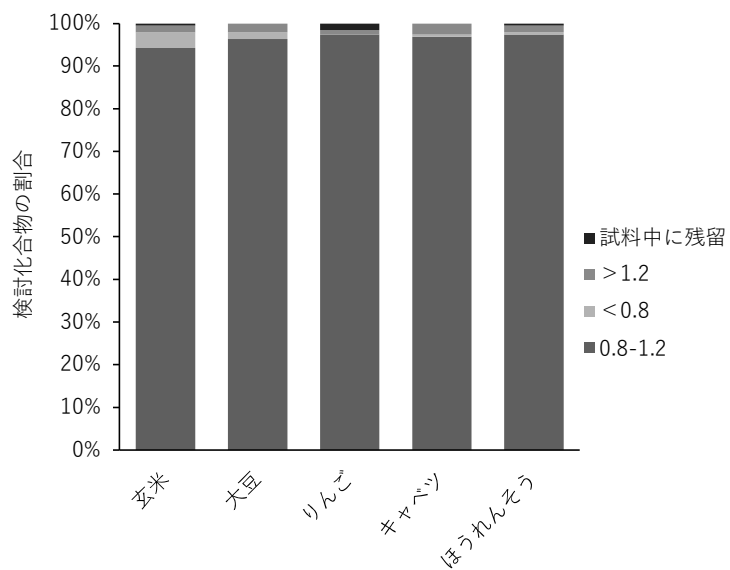


図 1-7 通知一斉試験法でのマトリックスの影響*

*溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比

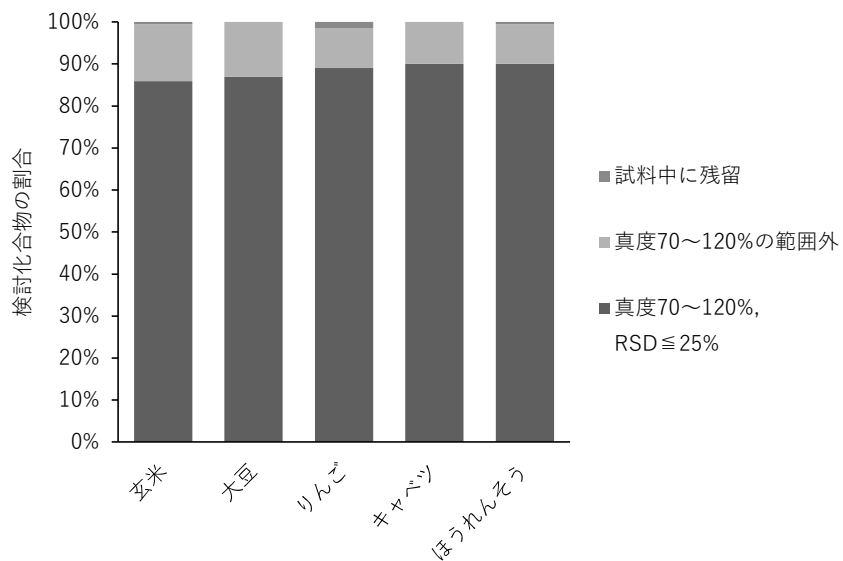


図 1-8 通知一斉試験法での添加回収試験結果

表 2-1-1 妥当性評価試験結果（玄米、大豆、キャベツ、ほうれんそう）

	玄米			大豆			キャベツ			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Acetochlor	91	5	6	91	6	6	86	3	4	88	3	6
Acrinathrin	94	4	5	80	6	7	89	4	5	90	3	9
Alachlor	91	4	5	92	6	6	85	3	6	85	8	8
Aldrin	86	4	5	57	10	13	83	4	5	83	5	8
Ametryn	72	6	6	73	6	6	68	5	6	71	6	10
Atrazine	79	8	10	77	6	9	70	4	6	70	8	11
Azinphos methyl	104	3	5	104	5	8	91	6	6	93	7	7
Azoxystrobin	86	3	4	82	5	5	83	4	4	82	3	3
α -BHC	87	5	5	84	5	7	86	3	6	88	2	7
β -BHC	89	4	4	84	5	6	84	4	5	85	5	8
γ -BHC	90	3	7	88	6	8	86	5	6	91	3	10
δ -BHC	93	7	7	89	6	7	87	5	5	90	3	7
Benalaxyl	92	5	6	92	5	5	88	3	3	89	6	8
Benfluralin	91	4	6	81	4	7	86	2	4	87	4	6
Benfuresate	90	5	5	89	6	6	84	4	5	87	4	9
Benoxacor	90	7	7	92	7	7	85	4	5	87	7	8
Bifenox	99	8	8	95	4	7	86	4	5	90	4	10
Bifenthrin	90	3	5	66	8	11	86	6	6	84	4	5
Bromobutide	90	3	4	92	6	7	84	4	5	85	6	8
Bromopropylate	92	3	5	86	5	9	84	6	6	89	8	10
Bupirimate	84	5	5	80	4	5	77	3	5	79	7	9
Buprofezin	86	5	5	76	7	7	81	5	5	82	4	8
Butachlor	90	2	3	85	4	6	86	3	4	87	8	8
Butamifos	96	5	5	89	5	5	87	4	4	89	4	8
Cadusafos	93	5	5	93	7	7	89	4	4	92	6	9
Cafenstrole	69	4	5	98	4	5	88	5	5	91	7	8
Chlordane (<i>cis</i>)	90	5	5	68	5	9	84	4	5	88	5	6
Chlordane (<i>trans</i>)	91	5	5	68	7	10	84	4	5	89	3	6
Chlorfenapyr	91	5	7	90	8	8	85	4	5	89	7	12
Chlorfenvinphos	94	3	3	94	3	4	86	3	5	90	3	8
Chlorpropham	95	3	5	93	6	7	91	4	6	92	3	7
Chlorpyrifos	93	5	5	85	4	6	86	5	5	91	3	9
Chlorpyrifos methyl	96	7	7	91	8	8	89	2	5	89	5	8
Chlorthal dimethyl	93	3	5	91	5	6	87	6	6	93	4	10
Clomazone	89	6	6	89	8	8	84	3	7	89	5	8
Cyanazine	47	10	12	46	11	11	50	5	6	40	9	14
Cyfluthrin	95	5	5	84	6	7	88	4	4	90	3	7
Cyhalothrin	90	6	6	80	6	7	88	3	3	87	5	8
Cypermethrin	94	4	4	80	5	7	87	3	3	86	2	3
Cyprodinil	83	3	4	79	5	6	76	4	4	79	3	7
<i>p,p'</i> -DDD	93	4	4	76	6	6	85	5	5	90	3	6
<i>p,p'</i> -DDE	87	4	5	57	8	12	87	2	3	89	4	7
<i>o,p'</i> -DDT	87	7	7	56	4	8	83	4	8	84	4	8
<i>p,p'</i> -DDT	93	5	5	66	5	8	84	5	5	86	5	6
Deltamethrin	90	6	9	78	4	6	83	5	5	80	3	10
Diazinon	89	4	5	86	6	6	85	4	4	87	5	7
Dichloran	89	6	7	88	6	6	84	6	7	86	5	10
Dieldrin	87	8	8	81	9	13	91	11	16	93	5	8
Diiflufenican	94	5	5	90	4	6	85	2	2	91	4	6
Dimethametryn	84	1	5	80	6	6	79	4	4	78	4	6

表 2-1-1 (つづき)

	玄米			大豆			キャベツ			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Dimethenamid	88	6	6	92	6	8	85	3	4	85	8	8
Dimethoate	2	18	144	4	6	44	7	5	71	4	4	57
Dimethylvinphos (E)	93	4	4	92	3	4	86	6	6	88	4	6
Dimethylvinphos (Z)	94	4	4	94	5	7	87	4	5	92	5	7
Disulfoton	90	4	4	84	7	7	82	3	5	87	3	8
EPN	99	5	6	91	7	7	87	7	7	84	6	8
Edifenphos	98	5	6	86	5	7	89	6	6	95	3	10
α -Endosulfan	93	7	7	80	7	9	88	4	5	90	6	9
β -Endosulfan	91	4	4	83	6	6	86	2	5	90	4	11
Endrin	92	4	4	77	4	8	84	6	6	89	3	7
Esprocarb	92	6	6	89	9	9	89	5	5	90	6	8
Ethion	93	3	3	84	7	7	87	4	4	88	2	8
Ethoprophos	93	4	4	91	6	7	88	4	5	91	6	6
Etofenprox	92	5	6	72	8	12	—*	—*	—*	88	5	10
Etoxazole	92	5	6	83	7	8	86	6	6	87	6	6
Fenarimol	78	4	6	76	6	6	77	4	4	77	6	7
Fenitrothion	96	2	3	96	6	6	89	4	5	90	4	6
Fenoxanil	95	3	4	91	4	6	87	5	5	92	3	7
Fenpropathrin	91	7	7	82	7	7	87	5	5	86	5	5
Fenpropimorph	41	6	6	37	8	8	48	4	8	50	6	10
Fenvalerate	94	4	4	80	7	9	87	3	3	87	2	8
Fipronil	92	3	3	91	4	4	89	6	6	92	7	12
Flamprop methyl	91	3	3	91	7	7	86	5	5	90	8	9
Flucythrinate	96	4	4	86	6	7	87	4	4	89	2	8
Fludioxonil	37	6	6	32	15	15	36	8	10	44	28	28
Fluquinconazole	87	3	4	89	4	6	85	5	5	84	7	7
Flutolanil	90	4	4	86	5	5	86	4	4	87	2	8
Fluvalinate	94	5	6	77	7	9	89	3	3	88	3	7
Fosthiazate	83	9	9	82	8	8	80	8	8	79	10	12
Fthalide	98	4	5	97	4	6	88	4	6	94	7	11
Heptachlor	87	5	5	66	5	7	85	4	5	86	7	7
Heptachlor epoxide A	92	3	3	81	8	8	85	3	4	86	2	7
Heptachlor epoxide B	91	4	4	81	7	8	84	5	5	87	6	8
Hexachlorobenzene	76	4	5	50	11	13	82	5	6	85	5	8
Indoxacarb	96	4	4	96	4	7	93	5	5	87	4	5
Iprobenfos	93	5	5	95	7	7	89	3	5	90	3	5
Isofenphos	92	5	7	92	7	7	87	6	6	92	3	9
Isofenphos oxon	91	3	3	89	5	5	87	7	7	91	8	8
Isoprocarb	90	10	10	93	12	13	79	7	11	85	4	8
Isoprothiolane	91	5	5	88	5	6	88	4	6	90	5	8
Isoxathion	97	5	6	93	5	8	89	6	7	94	3	7
Kresoxim methyl	92	6	8	91	6	7	89	6	6	88	6	11
Lenacil	50	9	12	49	16	16	53	7	7	49	14	14
Malathion	86	6	6	94	5	6	90	4	4	91	8	8
Mefenacet	97	3	3	98	5	5	92	8	8	96	9	10
Mefenpyr diethyl	94	3	5	91	4	5	88	3	4	90	6	8
Mepronil	94	3	5	92	5	5	86	4	5	90	4	7
Metalaxyl	84	10	10	85	8	8	78	4	6	82	7	11
Methidathion	97	3	3	99	6	6	91	6	6	91	11	11
Methoxychlor	97	3	3	88	6	8	86	3	4	88	5	10

表 2-1-1 (つづき)

	玄米			大豆			キャベツ			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Metolachlor	91	4	4	94	5	6	87	5	5	88	8	8
Oxadiazon	93	4	4	85	4	6	86	2	4	87	5	8
Oxadixyl	36	15	15	40	13	15	44	3	8	33	7	11
Paclobutrazol	83	5	5	73	9	9	80	5	5	83	8	8
Parathion	94	5	5	92	6	7	87	4	6	90	5	7
Parathion methyl	95	6	7	97	6	6	88	6	7	92	2	7
Penconazole	86	2	4	83	4	4	82	4	5	82	5	6
Pendimethalin	95	3	5	84	5	6	85	5	5	90	4	7
Permethrin	92	7	7	73	7	10	87	4	4	90	3	4
Phenothrin	90	6	6	70	5	10	87	5	5	85	4	7
Phenthoate	109	6	8	110	7	9	93	5	7	98	8	9
Phosalone	100	4	4	98	6	6	88	6	6	96	2	6
Phosmet	94	4	5	97	7	9	89	4	4	91	10	10
Phosphamidon	53	14	15	52	10	13	56	8	8	48	7	11
Piperonyl butoxide	95	3	4	92	5	5	91	6	6	93	3	8
Pirimiphos methyl	88	5	5	83	5	5	81	2	4	85	6	9
Procymidone	91	4	6	77	6	6	85	6	6	88	5	5
Profenofos	96	5	5	92	6	6	89	6	6	91	7	7
Prometryn	79	3	5	78	4	4	75	4	5	76	5	6
Propiconazole	92	3	4	87	4	4	84	5	5	87	5	6
Propoxur	62	10	13	58	12	12	57	11	11	53	10	14
Propyzamide	90	7	7	93	8	8	87	5	6	88	10	13
Prothiofos	94	5	5	74	6	9	86	4	6	89	4	8
Pyraclofos	107	4	4	106	5	8	93	6	6	96	3	5
Pyraflufen ethyl	89	3	4	91	8	8	80	5	5	90	5	5
Pyributicarb	93	7	7	84	7	7	86	3	4	88	5	6
Pyridaben	91	2	2	80	5	7	86	4	4	86	4	9
Pyrimethanil	80	4	6	78	4	4	73	4	8	72	3	7
Pyriminobac methyl (E)	90	3	5	90	6	6	87	5	5	87	3	6
Pyriminobac methyl (Z)	90	5	6	88	4	4	85	5	5	87	6	12
Pyriproxyfen	93	4	4	84	8	10	88	4	4	89	10	10
Quinalphos	96	3	3	93	6	6	87	4	5	92	3	8
Quinoxifen	90	3	4	78	4	7	84	3	3	86	2	8
Quintozene	86	6	6	74	6	9	86	2	5	90	2	6
Silafluofen	89	6	6	57	10	12	85	4	4	83	4	6
Tebufenpyrad	91	4	4	87	5	6	88	5	5	92	5	9
Tefluthrin	90	6	6	76	5	9	86	4	6	89	6	6
Terbufos	90	4	4	84	6	8	87	4	6	89	5	10
Tetrachlorvinphos	97	3	3	95	4	4	89	6	6	93	7	8
Tetradifon	94	3	4	84	4	7	86	3	5	89	3	6
Thenylchlor	94	5	6	93	6	6	86	3	3	87	6	6
Thiobencarb	94	5	5	93	5	6	88	4	5	91	5	8
Tolclofos methyl	95	5	5	94	8	8	—*	—*	—*	92	7	9
Triadimefon	92	5	5	90	6	8	85	6	6	88	6	12
Triadimenol	78	1	3	—**	—**	—**	74	3	3	80	8	8
Triallate	87	6	6	79	7	7	87	5	5	88	8	9
Triazophos	103	5	5	97	4	6	91	3	6	94	5	6
Tribuphos	95	6	7	85	8	10	88	5	5	89	8	8
Trifloxystrobin	92	7	7	95	8	9	90	5	5	90	9	10
Trifluralin	90	5	5	82	6	6	85	3	5	85	6	7
Vinclozolin	91	4	5	90	5	6	87	4	5	88	5	8

*試料中に残留

**妨害

表 2-1-2 妥当性評価試験結果（ばれいしょ、りんご、オレンジ、茶）

	ばれいしょ			りんご			オレンジ			茶		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Acetochlor	87	6	6	89	3	5	83	4	4	89	2	5
Acrinathrin	87	5	5	—*	—*	—*	93	5	6	87	4	7
Alachlor	87	5	8	88	4	6	84	4	4	87	3	5
Aldrin	84	5	9	86	7	9	79	6	7	67	8	8
Ametryn	69	3	4	68	5	12	66	4	11	71	6	6
Atrazine	73	5	5	79	5	11	74	4	9	81	4	5
Azinphos methyl	86	5	6	92	3	8	96	5	5	107	4	10
Azoxystrobin	86	3	5	89	3	10	91	3	3	80	6	6
α -BHC	87	3	7	87	3	7	84	4	4	93	4	5
β -BHC	86	3	7	86	5	7	85	5	6	95	6	6
γ -BHC	86	3	8	87	5	6	83	5	5	97	4	6
δ -BHC	87	3	4	88	4	7	87	4	5	100	3	4
Benalaxyl	88	2	7	92	3	7	89	3	4	92	3	4
Benfluralin	85	3	7	89	4	9	82	5	5	87	5	5
Benfuresate	85	6	6	88	7	8	83	6	6	90	4	7
Benoxacor	87	3	6	88	4	7	82	5	5	81	5	7
Bifenox	85	4	7	89	5	8	85	5	7	96	6	7
Bifenthrin	90	5	7	92	5	9	87	8	8	76	5	5
Bromobutide	85	5	7	86	6	9	82	6	6	90	6	6
Bromopropylate	87	5	6	87	6	8	88	7	7	87	5	6
Bupirimate	81	3	5	82	3	10	80	3	5	81	4	5
Buprofezin	79	6	6	81	3	4	79	5	5	77	6	6
Butachlor	86	6	6	89	6	9	84	7	7	86	9	9
Butamifos	86	3	5	89	2	5	86	6	6	89	2	7
Cadusafos	90	5	7	94	5	9	90	5	7	99	5	5
Cafenstrole	90	5	5	95	2	9	98	6	6	103	3	7
Chlordane (<i>cis</i>)	83	4	5	86	5	5	81	5	5	78	6	6
Chlordane (<i>trans</i>)	85	4	6	88	4	4	82	5	5	78	5	6
Chlorfenapyr	94	4	8	91	9	12	86	8	13	89	11	12
Chlorfenvinphos	90	5	6	92	4	11	90	5	7	92	4	5
Chlorpropham	89	1	8	92	3	8	90	3	3	100	4	4
Chlorpyrifos	87	5	9	91	4	7	85	5	5	84	1	5
Chlorpyrifos methyl	88	4	8	89	5	5	89	6	7	92	6	7
Chlorthal dimethyl	87	5	8	88	3	7	85	5	5	88	10	10
Clomazone	88	2	5	90	4	6	81	6	7	92	6	7
Cyanazine	47	3	7	45	4	35	46	7	8	45	10	10
Cyfluthrin	86	3	4	91	3	7	91	2	5	87	5	7
Cyhalothrin	89	4	6	98	7	14	88	3	5	84	6	7
Cypermethrin	85	4	6	—*	—*	—*	89	4	4	85	4	7
Cyprodinil	78	5	7	80	6	10	77	3	4	79	5	7
<i>p,p'</i> -DDD	86	6	9	87	2	11	85	5	5	87	7	7
<i>p,p'</i> -DDE	86	3	4	87	2	8	81	5	5	72	8	8
<i>o,p'</i> -DDT	83	3	7	87	3	6	78	7	7	70	7	8
<i>p,p'</i> -DDT	88	2	7	89	5	6	82	4	4	78	7	8
Deltamethrin	84	3	6	90	3	6	88	3	4	62	5	9
Diazinon	84	5	7	87	4	9	82	4	5	89	9	9
Dichloran	84	3	6	87	4	8	83	6	6	100	5	5
Dieldrin	85	11	11	89	11	17	84	4	9	82	10	14
Diflufenican	87	2	5	90	3	8	91	4	4	93	4	4
Dimethametryn	79	5	7	81	5	8	79	6	6	79	7	7

表 2-1-2 (つづき)

	ばれいしょ			りんご			オレンジ			茶		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Dimethenamid	88	3	8	91	3	8	83	5	5	91	4	7
Dimethoate	6	7	23	4	9	58	4	7	76	4	4	53
Dimethylvinphos (E)	87	3	6	90	2	7	87	4	4	93	3	6
Dimethylvinphos (Z)	89	6	7	91	4	10	89	5	5	93	5	7
Disulfoton	72	4	9	90	5	9	89	3	5	83	5	5
EPN	85	5	8	89	6	7	84	6	6	89	8	8
Edifenphos	88	2	6	89	3	6	95	5	7	97	6	7
α -Endosulfan	84	4	7	87	4	8	85	6	7	83	7	7
β -Endosulfan	86	3	6	89	2	6	83	5	5	88	6	6
Endrin	83	5	8	87	4	4	84	4	4	83	6	10
Esprocarb	90	6	9	91	7	9	93	4	6	88	7	9
Ethion	85	4	6	89	4	6	84	4	4	80	4	5
Ethoprophos	90	2	5	93	5	10	86	4	6	102	4	4
Etofenprox	88	4	7	89	5	7	87	3	6	81	5	7
Etoxazole	88	8	8	89	6	8	88	6	7	—*	—*	—*
Fenarimol	78	5	6	80	3	6	80	5	6	79	3	4
Fenitrothion	87	4	8	89	3	9	85	4	4	97	3	6
Fenoxanil	91	2	4	91	2	6	88	4	4	90	3	4
Fenpropathrin	85	3	6	91	3	8	87	5	5	84	5	5
Fenpropimorph	46	7	7	72	6	10	73	3	3	36	6	9
Fenvalerate	88	3	5	90	3	7	91	4	4	87	3	7
Fipronil	92	5	6	93	8	12	92	7	7	91	5	6
Flamprop methyl	87	4	5	89	4	8	84	3	4	91	4	4
Flucythrinate	89	5	6	94	4	5	94	3	4	88	3	7
Fludioxonil	36	5	9	40	12	14	—*	—*	—*	34	11	13
Fluquinconazole	84	4	6	89	3	6	86	4	4	88	3	6
Flutolanil	87	3	5	90	3	6	86	7	7	87	6	6
Fluvalinate	89	2	5	93	3	5	94	5	5	85	4	8
Fosthiazate	77	3	6	85	6	12	88	5	8	83	5	8
Fthalide	88	1	5	89	3	7	88	5	5	100	4	5
Heptachlor	84	6	7	88	4	7	84	5	8	73	3	5
Heptachlor epoxide A	86	4	9	86	4	7	81	4	5	80	6	6
Heptachlor epoxide B	87	5	9	87	6	9	80	7	7	83	7	7
Hexachlorobenzene	86	3	7	85	4	5	80	4	4	70	4	4
Indoxacarb	91	3	5	98	3	8	106	3	6	94	4	10
Iprobenfos	88	3	4	91	3	9	92	4	4	101	5	6
Isofenphos	88	5	7	92	4	8	86	6	6	88	3	6
Isofenphos oxon	86	5	7	92	3	11	91	5	6	86	6	6
Isoproc carb	88	8	10	90	4	16	78	9	13	—**	—**	—**
Isoprothiolane	87	5	9	90	5	9	85	5	5	91	6	6
Isoxathion	88	4	7	92	3	7	93	5	5	98	6	10
Kresoxim methyl	87	8	8	89	5	5	83	4	4	90	6	6
Lenacil	50	7	7	58	6	11	51	7	14	50	9	9
Malathion	90	5	8	93	5	9	88	6	6	93	6	8
Mefenacet	87	5	5	94	3	5	93	4	4	104	5	5
Mefenpyr diethyl	85	3	7	90	5	6	90	4	5	91	6	6
Mepronil	87	5	5	91	4	7	93	4	5	98	4	4
Metalaxyl	79	6	8	86	4	13	81	6	8	84	4	6
Methidathion	88	5	6	92	5	8	88	6	6	103	5	7
Methoxychlor	84	6	6	90	3	5	85	6	6	86	3	3

表 2-1-2 (つづき)

	ばれいしょ			りんご			オレンジ			茶		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
Metolachlor	87	5	8	90	7	9	85	6	7	93	3	6
Oxadiazon	83	3	9	88	2	6	85	3	4	84	8	8
Oxadixyl	39	6	7	43	5	7	39	7	13	31	9	10
Paclobutrazol	78	2	5	85	5	7	83	3	4	80	4	4
Parathion	86	5	7	89	4	7	86	6	6	93	5	7
Parathion methyl	89	3	8	92	3	8	86	6	7	96	6	7
Penconazole	83	3	7	83	6	7	87	5	5	85	3	3
Pendimethalin	85	4	5	89	3	8	80	4	4	84	7	7
Permethrin	88	3	5	92	5	9	88	3	3	84	5	7
Phenothrin	87	4	8	92	3	8	87	7	7	73	8	8
Phenthoate	86	7	7	90	2	9	86	5	7	98	5	15
Phosalone	88	6	6	90	5	8	91	5	5	95	5	7
Phosmet	88	5	5	91	6	9	92	7	7	102	7	7
Phosphamidon	51	4	8	55	4	10	55	6	7	57	10	27
Piperonyl butoxide	89	6	8	94	3	7	92	4	6	91	6	7
Pirimiphos methyl	80	2	8	83	4	10	78	3	3	81	5	6
Procymidone	86	4	5	87	3	7	83	3	5	91	3	5
Profenofos	87	4	6	90	2	9	88	4	4	93	5	6
Prometryn	78	3	5	78	3	8	73	6	6	76	6	7
Propiconazole	86	5	5	88	4	6	90	4	5	85	4	5
Propoxur	55	5	5	59	7	10	50	6	8	61	7	15
Propyzamide	87	4	7	90	7	11	84	5	5	99	5	5
Prothiofos	83	8	11	92	6	12	86	7	7	79	8	8
Pyraclofos	92	5	6	97	3	5	107	4	7	110	3	9
Pyraflufen ethyl	61	9	12	91	4	5	90	5	7	91	6	6
Pyributicarb	87	2	4	91	4	7	85	3	3	85	6	6
Pyridaben	85	4	7	91	2	8	86	4	5	83	5	8
Pyrimethanil	74	2	4	73	2	8	—*	—*	—*	85	3	5
Pyriminobac methyl (E)	90	4	7	89	4	6	90	5	5	86	6	6
Pyriminobac methyl (Z)	88	3	5	90	4	4	85	5	5	86	7	7
Pyriproxyfen	87	3	6	93	6	9	86	6	6	90	5	7
Quinalphos	87	3	6	89	5	7	86	5	5	91	7	7
Quinoxifen	82	3	6	84	4	7	83	4	4	84	4	5
Quintozene	84	3	8	86	6	8	84	4	4	87	5	5
Silafluofen	87	5	7	88	5	5	87	6	6	78	5	8
Tebufenpyrad	89	6	7	—*	—*	—*	87	4	4	87	6	6
Tefluthrin	86	5	6	89	5	8	85	5	5	81	6	6
Terbufos	82	5	8	90	6	11	85	4	6	87	5	6
Tetrachlorvinphos	87	7	10	92	5	10	92	4	5	98	4	6
Tetradifon	87	3	5	88	5	7	83	7	7	88	8	8
Thenylchlor	88	4	5	89	3	7	86	3	3	93	8	8
Thiobencarb	90	5	5	91	4	9	87	5	5	92	6	8
Tolclofos methyl	86	8	10	92	6	10	85	5	6	94	7	9
Triadimefon	85	6	7	87	6	10	86	3	5	91	6	8
Triadimenol	76	3	3	80	2	10	81	5	5	72	9	9
Triallate	85	3	8	89	7	9	84	4	5	87	5	6
Triazophos	89	4	6	93	1	8	99	5	6	102	3	7
Tribuphos	89	5	8	91	4	9	85	6	6	86	7	9
Trifloxystrobin	89	8	8	94	6	8	91	6	7	93	9	9
Trifluralin	85	3	7	89	3	8	81	5	5	83	6	6
Vinclozolin	88	4	7	88	5	10	83	4	4	88	6	8

*試料中に残留

**妨害

表 2-2 試料マトリックスの測定への影響 (溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比)

	玄米	大豆	キャベツ	ほうれんそう	ばれいしょ	りんご	オレンジ	茶
Acetochlor	1.06	1.08	0.99	1.06	1.05	1.03	1.00	1.03
Acrinathrin	1.04	1.05	1.03	1.08	1.02	—*	1.08	1.05
Alachlor	1.07	1.07	1.02	1.07	1.01	1.02	1.02	1.03
Aldrin	1.06	1.02	1.01	1.04	1.06	1.03	0.99	0.99
Ametryn	1.07	1.03	1.01	1.11	1.04	1.03	1.04	1.07
Atrazine	1.16	1.11	1.02	1.08	1.11	1.09	1.08	1.14
Azinphos methyl	1.20	1.18	1.15	1.17	1.09	1.09	1.18	1.26
Azoxystrobin	1.10	1.08	1.04	1.10	1.07	1.04	1.18	1.10
α -BHC	1.03	1.02	1.01	1.05	1.08	1.04	1.01	1.15
β -BHC	1.05	1.08	1.02	1.06	1.07	1.02	1.02	1.17
γ -BHC	1.04	1.01	1.00	1.11	1.06	1.01	1.04	1.15
δ -BHC	1.05	1.07	0.99	1.09	1.08	1.03	1.02	1.16
Benalaxyl	1.09	1.02	1.01	0.98	1.06	1.07	1.04	1.03
Benfluralin	1.06	1.02	1.00	1.05	1.10	1.04	1.01	1.12
Benfuresate	1.03	1.04	1.02	1.07	1.07	1.06	1.04	1.06
Benoxacor	1.07	1.04	1.01	1.05	1.05	1.01	1.01	1.02
Bifenox	1.14	1.10	1.06	1.11	1.06	1.08	1.07	1.15
Bifenthrin	1.03	1.01	1.00	1.05	1.05	1.01	1.00	1.02
Bromobutide	1.07	1.05	1.00	1.11	1.07	1.01	1.04	1.06
Bromopropylate	1.12	1.05	0.99	1.02	1.08	1.04	1.00	1.11
Bupirimate	1.08	1.03	0.96	1.09	1.03	1.01	1.04	1.10
Buprofezin	1.06	1.03	1.00	1.04	1.10	1.01	1.00	1.03
Butachlor	1.03	0.99	1.03	1.02	1.06	1.04	1.02	1.01
Butamifos	1.09	1.02	1.06	1.06	1.02	1.00	1.06	1.00
Cadusafos	1.10	1.07	1.00	1.06	1.07	1.04	1.04	1.15
Cafenstrole	1.14	1.11	1.08	1.12	1.12	1.13	1.16	1.17
Chlordane (<i>cis</i>)	1.03	1.01	0.98	1.04	1.06	1.03	1.01	0.99
Chlordane (<i>trans</i>)	1.05	1.01	1.00	1.07	1.06	1.05	1.00	1.05
Chlorfenapyr	1.05	1.06	1.00	1.05	1.04	1.08	1.06	1.01
Chlorfenvinphos	1.08	1.04	1.04	1.07	1.10	1.04	1.06	1.09
Chlorpropham	1.11	1.08	1.09	1.13	1.09	1.11	1.11	1.21
Chlorpyrifos	1.09	1.04	1.01	1.05	1.08	1.06	1.04	1.11
Chlorpyrifos methyl	1.05	1.08	1.01	1.09	1.08	1.05	1.07	1.08
Chlorthal dimethyl	1.06	1.06	1.00	1.09	1.08	1.03	1.02	1.06
Clomazone	1.05	1.05	1.03	1.08	1.07	1.02	1.03	1.07
Cyanazine	1.10	1.08	1.00	1.04	1.09	1.06	1.09	1.12
Cyfluthrin	1.09	1.04	1.04	1.04	1.08	1.05	1.06	1.06
Cyhalothrin	1.06	1.03	1.01	1.03	1.07	1.05	1.05	1.00
Cypermethrin	1.07	1.08	1.03	1.07	1.07	—*	1.08	1.04
Cyprodinil	1.05	1.03	1.01	1.06	1.11	1.05	1.05	1.07
<i>p,p'</i> -DDD	1.10	1.04	1.07	1.09	1.14	1.03	1.03	1.09
<i>p,p'</i> -DDE	1.04	1.01	1.02	1.06	1.06	1.07	1.05	1.02
<i>o,p'</i> -DDT	1.04	0.94	0.98	1.04	1.04	1.02	1.00	0.95
<i>p,p'</i> -DDT	1.03	1.04	1.05	1.06	1.04	1.08	1.00	1.07
Deltamethrin	1.01	1.04	0.99	0.92	1.05	1.03	1.08	0.72
Diazinon	1.06	1.02	1.02	1.09	1.09	1.04	1.03	1.08
Dichloran	1.10	1.12	1.07	1.12	1.10	1.09	1.08	1.33
Dieldrin	1.04	1.07	0.99	1.06	1.03	1.01	0.91	1.07
Diflufenican	1.12	1.06	1.05	1.08	1.10	1.05	1.10	1.10
Dimethametryn	1.12	1.06	1.01	1.07	1.08	1.01	1.02	1.08

表 2-2 (つづき)

	玄米	大豆	キャベツ	ほうれんそう	ばれいしょ	りんご	オレンジ	茶
Dimethenamid	1.08	1.10	1.00	1.04	1.06	1.01	1.00	1.09
Dimethoate	1.11	1.11	1.08	1.11	1.08	1.08	1.06	1.22
Dimethylvinphos (E)	1.08	1.09	1.02	1.14	1.08	1.05	1.09	1.05
Dimethylvinphos (Z)	1.10	1.12	1.02	1.09	1.09	1.05	1.05	1.11
Disulfoton	1.04	1.06	1.02	1.06	1.13	1.07	1.07	1.14
EPN	1.09	1.03	1.07	1.01	1.05	1.02	0.98	1.07
Edifenphos	1.14	1.13	1.05	1.10	1.12	1.04	1.12	1.10
α -Endosulfan	1.10	1.03	0.95	1.02	1.07	1.03	1.02	1.09
β -Endosulfan	1.03	1.00	1.00	1.07	1.08	1.02	1.00	1.04
Endrin	1.05	1.01	1.03	1.04	1.04	1.00	1.06	1.06
Esprocarb	1.10	1.10	1.00	1.09	1.06	1.03	1.07	1.06
Ethion	1.08	1.01	1.01	1.08	1.08	1.08	1.01	1.05
Ethoprophos	1.09	1.06	1.00	1.07	1.10	1.04	1.03	1.18
Etofenprox	1.07	1.03	—*	1.06	1.09	1.04	1.07	1.06
Etoxazole	1.08	1.03	0.99	1.11	1.10	1.08	1.06	1.10
Fenarimol	1.07	1.02	1.02	1.05	1.08	1.02	1.07	1.07
Fenitrothion	1.10	1.09	1.03	1.10	1.08	1.07	1.08	1.14
Fenoxanil	1.07	1.07	1.02	1.07	1.07	1.07	1.05	1.07
Fenpropathrin	1.08	1.04	1.03	1.05	1.04	1.06	1.02	1.03
Fenpropimorph	1.02	0.99	1.01	1.01	1.08	1.02	1.00	1.05
Fenvalerate	1.10	1.07	1.05	1.06	1.08	1.03	1.09	1.05
Fipronil	1.08	1.07	0.99	1.09	1.10	1.04	1.06	1.10
Flamprop methyl	1.05	1.01	1.00	1.05	1.06	1.04	1.02	1.02
Flucythrinate	1.10	1.06	1.01	1.08	1.06	1.08	1.13	1.08
Fludioxonil	1.14	1.12	1.07	1.11	1.09	1.07	—*	1.15
Fluquinconazole	1.04	1.07	1.01	1.04	1.07	1.05	1.10	1.07
Flutolanil	1.09	1.02	1.02	1.10	1.07	1.04	1.06	1.09
Fluvalinate	1.10	1.08	1.04	1.06	1.10	1.07	1.09	1.05
Fosthiazate	1.20	1.16	1.09	1.15	1.10	1.08	1.19	1.16
Fthalide	1.11	1.10	1.06	1.09	1.06	1.06	1.04	1.15
Heptachlor	1.05	1.01	1.01	1.05	1.10	1.02	1.02	1.06
Heptachlor epoxide A	1.06	1.00	0.99	1.07	1.06	1.06	1.04	1.05
Heptachlor epoxide B	1.03	1.02	1.03	1.03	1.05	1.02	1.00	1.04
Hexachlorobenzene	1.09	1.05	1.03	1.09	1.04	1.05	1.04	1.13
Indoxacarb	1.15	1.11	1.11	1.06	1.10	1.11	1.19	1.14
Iprobenfos	1.09	1.08	1.06	1.12	1.09	1.07	1.05	1.21
Isofenphos	1.05	1.06	1.03	1.06	1.04	1.08	1.04	1.05
Isofenphos oxon	1.13	1.15	1.04	1.11	1.10	1.03	1.07	1.10
Isoprocarb	1.18	1.15	0.98	1.02	1.09	1.03	0.96	—**
Isoprothiolane	1.06	1.03	1.04	1.07	1.07	1.02	1.03	1.05
Isoxathion	1.14	1.10	1.09	1.12	1.10	1.07	1.18	1.19
Kresoxim methyl	1.10	0.98	1.00	1.04	1.01	1.02	1.03	1.02
Lenacil	1.11	1.09	1.06	1.12	1.11	1.08	1.09	1.14
Malathion	1.14	1.06	1.02	1.07	1.07	1.06	1.03	1.06
Mefenacet	1.18	1.11	1.06	1.11	1.10	1.11	1.09	1.22
Mefenpyr diethyl	1.05	1.03	1.04	1.08	1.08	1.09	1.08	1.02
Mepronil	1.12	1.09	1.01	1.11	1.10	1.08	1.13	1.15
Metalaxyl	1.10	1.06	0.99	1.08	1.08	1.06	1.01	1.11
Methidathion	1.14	1.11	1.08	1.14	1.08	1.07	1.08	1.16
Methoxychlor	1.11	1.06	1.01	1.04	1.07	1.08	1.02	1.09

表 2-2 (つづき)

	玄米	大豆	キャベツ	ほうれんそう	ばれいしょ	りんご	オレンジ	茶
Metolachlor	1.07	1.06	1.00	1.04	1.07	1.04	0.97	1.08
Oxadiazon	1.07	1.01	1.03	1.03	1.03	1.03	1.08	0.99
Oxadixyl	1.08	1.13	0.99	1.07	1.07	1.02	1.04	1.06
Paclobutrazol	1.10	1.07	1.03	1.03	1.08	1.03	1.04	1.07
Parathion	1.05	1.00	1.04	1.09	1.07	1.02	1.02	1.02
Parathion methyl	1.14	1.10	1.05	1.08	1.10	1.07	1.08	1.11
Penconazole	1.09	1.02	0.99	1.04	1.07	1.04	1.08	1.06
Pendimethalin	1.09	1.03	1.06	1.08	1.05	1.00	1.02	1.06
Permethrin	1.09	1.06	1.02	1.08	1.10	1.05	1.09	1.14
Phenothrin	1.07	1.01	1.03	1.06	1.08	1.08	1.05	0.94
Phenthoate	1.25	1.19	1.05	1.12	1.11	1.04	1.07	1.11
Phosalone	1.10	1.09	1.05	1.08	1.08	1.05	1.12	1.14
Phosmet	1.18	1.05	1.07	1.08	1.10	1.09	1.14	1.16
Phosphamidon	1.13	1.15	1.06	1.11	1.07	1.06	1.13	1.14
Piperonyl butoxide	1.12	1.10	1.08	1.13	1.09	1.04	1.08	1.10
Pirimiphos methyl	1.06	1.06	1.02	1.08	1.07	1.04	1.02	0.99
Procymidone	1.04	0.88	1.01	1.09	1.04	1.00	1.05	1.09
Profenofos	1.12	1.06	1.02	1.09	1.06	1.03	1.06	1.09
Prometryn	1.09	1.02	1.01	1.12	1.07	0.99	1.07	0.98
Propiconazole	1.09	1.06	1.01	1.09	1.07	1.05	1.07	1.09
Propoxur	1.19	1.18	1.06	1.16	1.12	1.09	1.06	1.32
Propyzamide	1.12	1.12	1.02	1.10	1.07	1.06	1.03	1.17
Prothiofos	1.13	1.06	0.98	1.01	1.09	1.07	1.03	1.07
Pyraclufos	1.20	1.19	1.11	1.19	1.09	1.14	1.18	1.30
Pyraflufen ethyl	1.12	1.07	1.03	1.14	1.08	1.08	1.08	1.06
Pyributicarb	1.03	1.05	1.02	1.03	1.07	1.05	1.07	1.07
Pyridaben	1.06	1.04	1.00	1.00	1.05	1.03	1.04	0.99
Pyrimethanil	1.13	1.14	1.07	1.14	1.12	1.07	—*	1.24
Pyriminobac methyl (E)	1.06	1.02	1.03	1.07	1.07	1.05	1.07	1.05
Pyriminobac methyl (Z)	1.06	1.01	1.00	1.05	1.08	1.05	1.05	1.02
Pyriproxyfen	1.10	1.06	1.02	1.07	1.11	1.06	1.04	1.11
Quinalphos	1.08	1.08	1.04	1.08	1.08	1.06	1.06	1.07
Quinoxifen	1.08	1.02	1.06	1.07	1.06	1.03	1.08	1.09
Quintozene	1.05	1.04	1.03	1.08	1.09	1.04	1.03	1.14
Silafluofen	1.08	1.02	1.03	1.05	1.11	1.02	1.07	1.07
Tebufenpyrad	1.07	0.98	1.06	1.14	1.07	—*	1.06	1.04
Tefluthrin	1.01	0.99	1.00	1.07	1.04	1.01	1.03	1.09
Terbufos	1.06	1.04	1.01	1.08	1.08	1.04	1.07	1.07
Tetrachlorvinphos	1.17	1.08	1.03	1.10	1.09	1.08	1.06	1.14
Tetradifon	1.04	1.01	1.01	1.03	1.04	1.04	1.04	1.11
Thenylchlor	1.07	1.06	1.03	1.03	1.06	1.03	1.04	1.04
Thiobencarb	1.05	1.07	1.05	1.13	1.13	1.06	1.06	1.07
Tolclofos methyl	1.13	1.06	—*	1.05	1.08	1.04	1.01	1.15
Triadimefon	1.12	1.05	1.01	1.08	1.07	1.04	1.03	1.10
Triadimenol	1.11	—**	1.04	1.10	1.10	1.09	1.10	1.05
Triallate	1.05	1.06	0.99	1.01	1.09	1.03	1.03	1.10
Triazophos	1.19	1.12	1.10	1.16	1.09	1.08	1.18	1.24
Tribuphos	1.06	1.11	1.01	1.09	1.09	1.08	1.05	1.11
Trifloxystrobin	1.10	1.04	0.99	1.07	1.06	1.07	1.05	1.11
Trifluralin	1.06	1.02	1.00	1.04	1.06	1.01	0.99	1.11
Vinclozolin	1.06	1.06	0.99	1.09	1.08	1.04	1.05	1.03

*試料中に残留

**妨害

表 2-3 妥当性評価試験において検討した全ての食品で真度が低かった農薬とその logP_{ow}

農薬	log P _{ow}
Oxadixyl	0.7
Dimethoate	0.8
Phosphamidon	0.8
Propoxur	1.6
Lenacil	1.7
Cyanazine	2.1
Fludioxonil	4.1

表 2-4 妥当性評価試験において大豆のみ真度が低かった農薬とその logP_{ow}

農薬	①	②	log P _{ow}
Heptachlor	66	89	5.4
Hexachlorobenzene	50	82	5.7
Chlordane (<i>trans</i>)	68	94	5.9
Chlordane (<i>cis</i>)	68	94	6.2
Bifenthrin	66	100	>6.0
<i>o,p'</i> -DDT	56	92	6.8
<i>p,p'</i> -DDT	66	89	6.9
<i>p,p'</i> -DDE	57	95	7.0
Silafluofen	57	89	8.2

①妥当性評価試験における真度 (%)

②抽出液に添加した場合の回収率 (%)

試料秤取	試料20.0 gを量り採る 穀類・豆類は10.0 g、茶は5.00 gを量り採り、水20 mLを加えて30分放置
抽出	アセトニトリル (1回目50 mL、2回目20 mL) を加えてホモジナイズ後、吸引ろ過 アセトニトリルを加えて100 mLに定容 (抽出液)
C18 (30 mg) 精製	(a) C18 (30 mg)の下にノズル及びC18 (50 mg)を連結 ¹⁾ (b) 抽出液1 mLを負荷後、アセトニトリル/水 (9:1) 0.6 mLで溶出 (c) ノズルから10 w/v%塩化ナトリウム溶液25 mLを注入 ((b)の溶出液を希釈し、C18 (50 mg)に負荷) (d) ノズルから水1 mLを注入し、C18 (50 mg)を洗浄 (e) C18 (30 mg)を取り外す (f) C18 (50 mg)を窒素気流下で乾燥
C18 (50 mg) 精製	
PSA (30 mg) 精製	(g) C18 (50 mg)の下にPSA (30 mg) ¹⁾ を連結 (h) アセトン/ヘキサン (15:85) 1 mLで溶出
GC-MS/MS測定 ³⁾	(i) アセトン/ヘキサン (15:85)で1 mLに定容 ²⁾

1)使用溶媒でコンディショニング

2)茶及び穀類・豆類では窒素乾固後、それぞれアセトン/ヘキサン (15:85) 0.25及び0.5 mLに溶解

3)APCI法(キャリアーガス: 窒素)

図 2-1 精製方法の概要

精製は自動前処理装置を用いて行った.

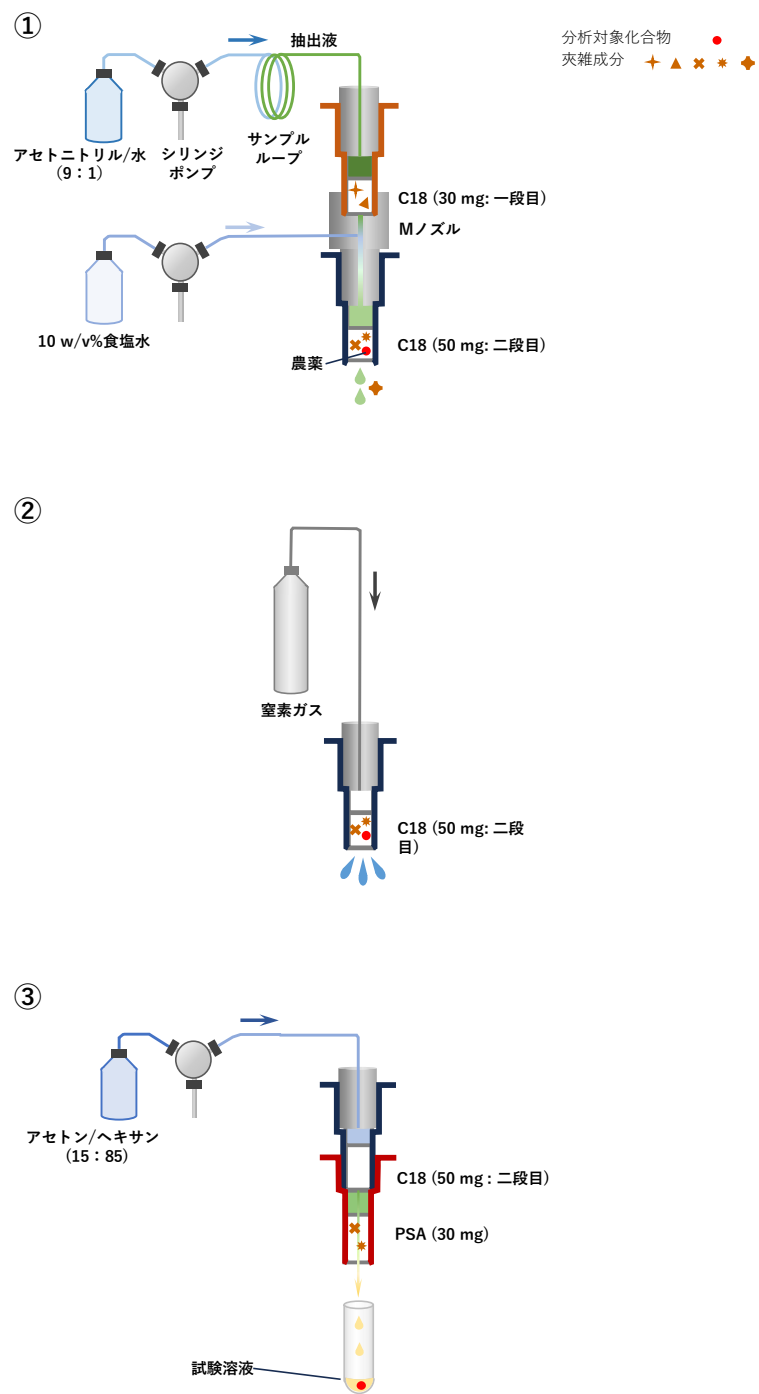


図 2-2 自動前処理装置による精製

- ① : 図 1 (a) ~ (d)
- ② : 図 1 (e) ~ (f)
- ③ : 図 1 (g) ~ (i)

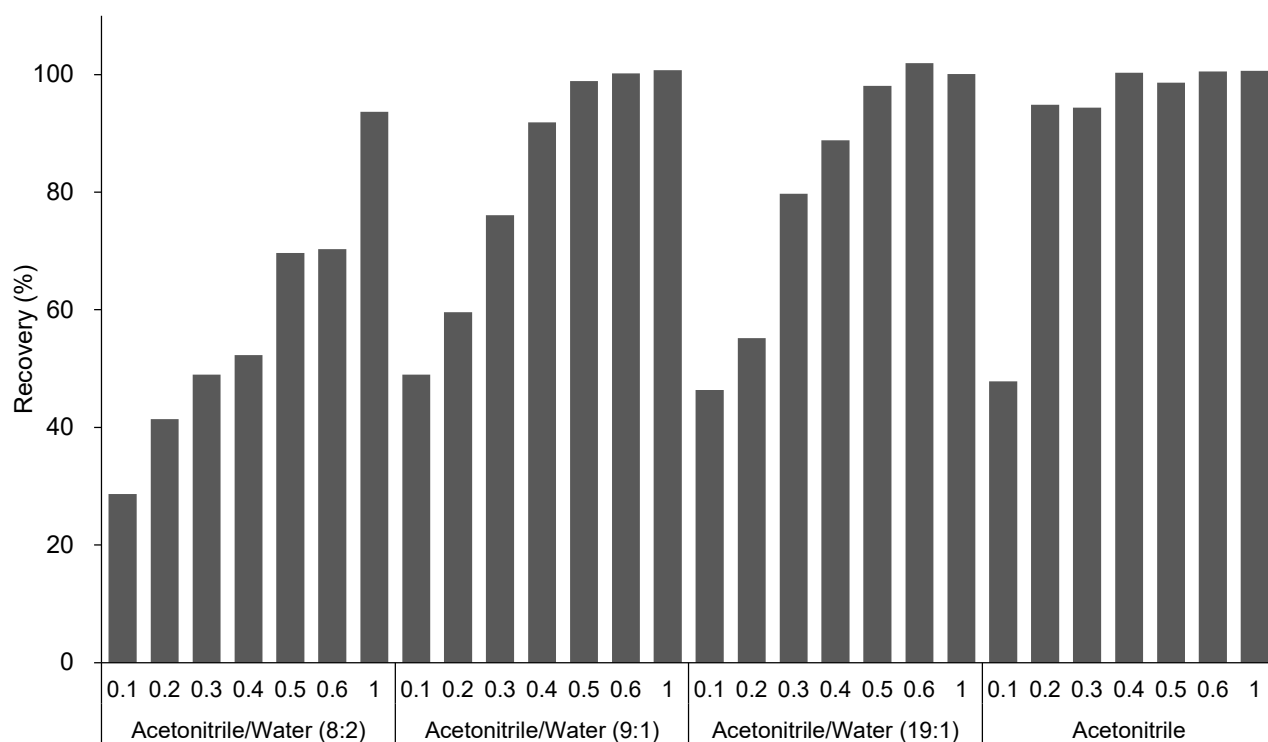


図 2-3 ODS ミニカラムからの溶出溶媒/溶媒量と silafluofen の回収率* (%)

*マトリックス非存在下での回収率

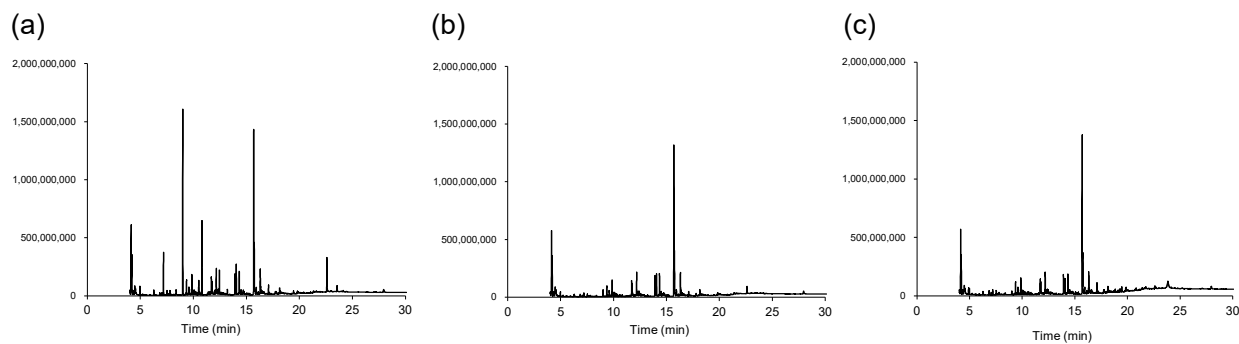


図 2-4 大豆のブランク試験溶液の TIC クロマトグラム*

大豆抽出液に農薬を添加し、図 1 (C₁₈ ミニカラム (一段目) からの溶出溶媒及び溶媒量を除く) に従って試験溶液を調製した。

C₁₈ ミニカラム (一段目) からの溶出溶媒及び溶媒量 (a) アセトニトリル 0.6 mL、(b) アセトニトリル/水 (19 : 1) 0.6 mL、(c) アセトニトリル/水 (9 : 1) 0.6 mL

*GC- (EI) MS、スキャン範囲 m/z 40-500

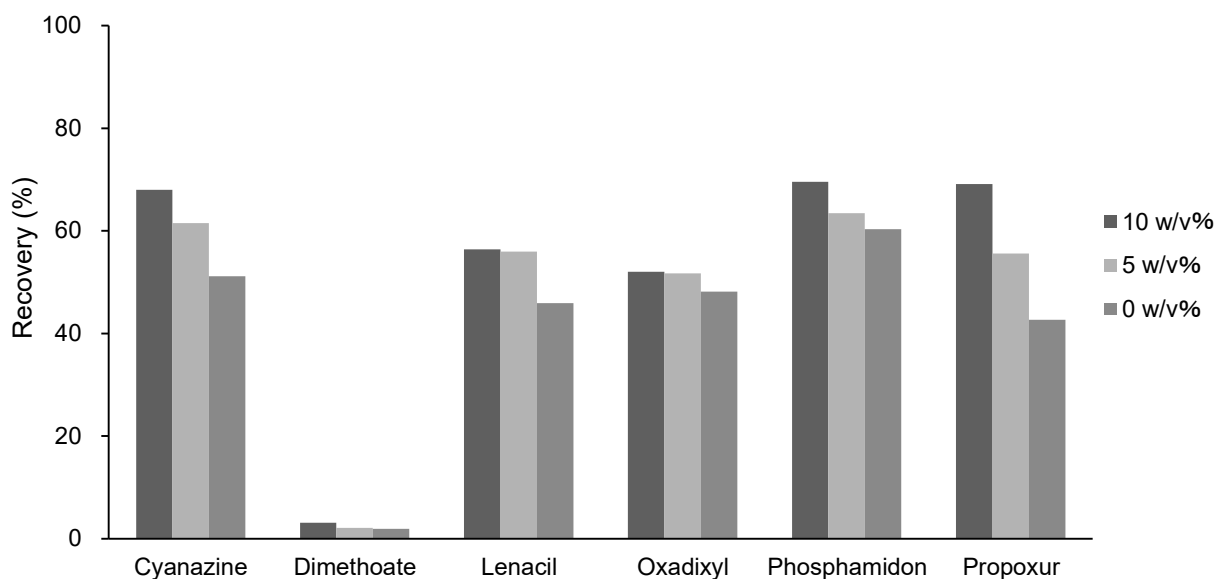


図 2-5-1 C₁₈ (50 mg) からの溶出液の希釈に用いる塩化ナトリウム溶液濃度 (0 w/v%、5 w/v%、10 w/v%) と農薬の回収率 (%)

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 に従って試験溶液を調製した。ただし、塩化ナトリウム溶液の濃度は 0 w/v%、5 w/v% 及び 10 w/v% とし、PSA ミニラカムによる精製は省略した。

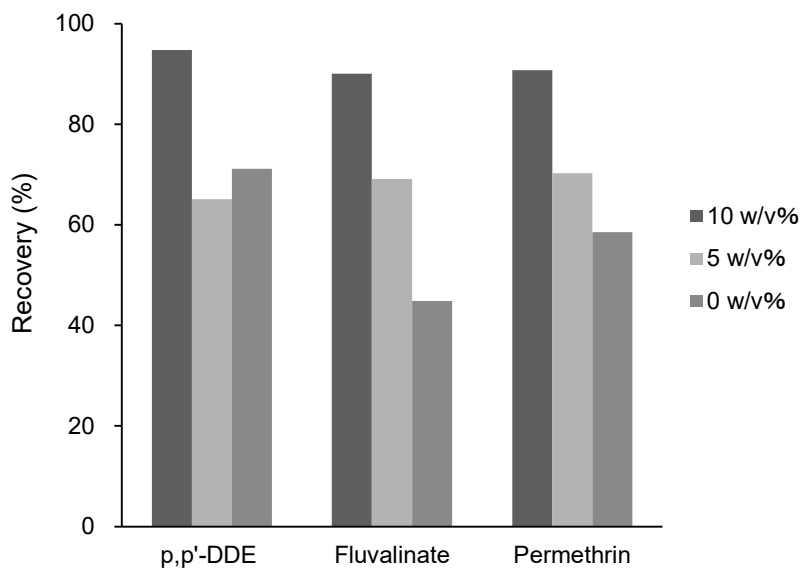


図 2-5-2 C₁₈ (50 mg) からの溶出液の希釈に用いる塩化ナトリウム溶液濃度 (0 w/v%、5 w/v%、10 w/v%) と農薬の回収率 (%)

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 に従って試験溶液を調製した。ただし、塩化ナトリウム溶液の濃度は 0 w/v%、5 w/v% 及び 10 w/v% とし、PSA ミニラカムによる精製は省略した。

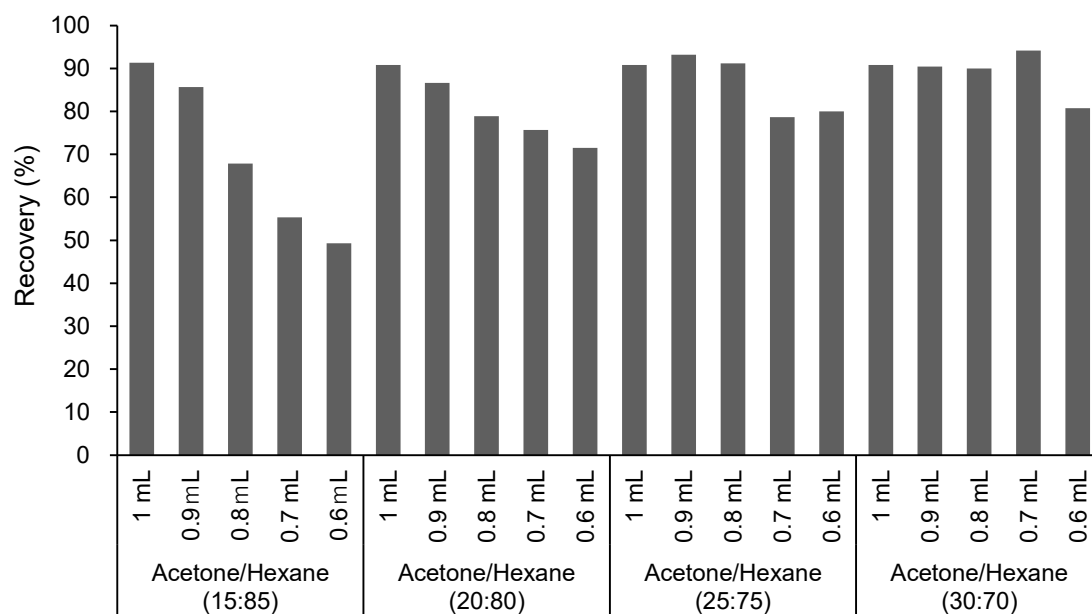


図 2-6 PSA ミニカラムからの溶出溶媒/溶媒量と azoxystrobin の回収率 (%)

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 (PSA ミニカラムからの溶出溶媒及び溶媒量を除く) に従って試験溶液を調製した。

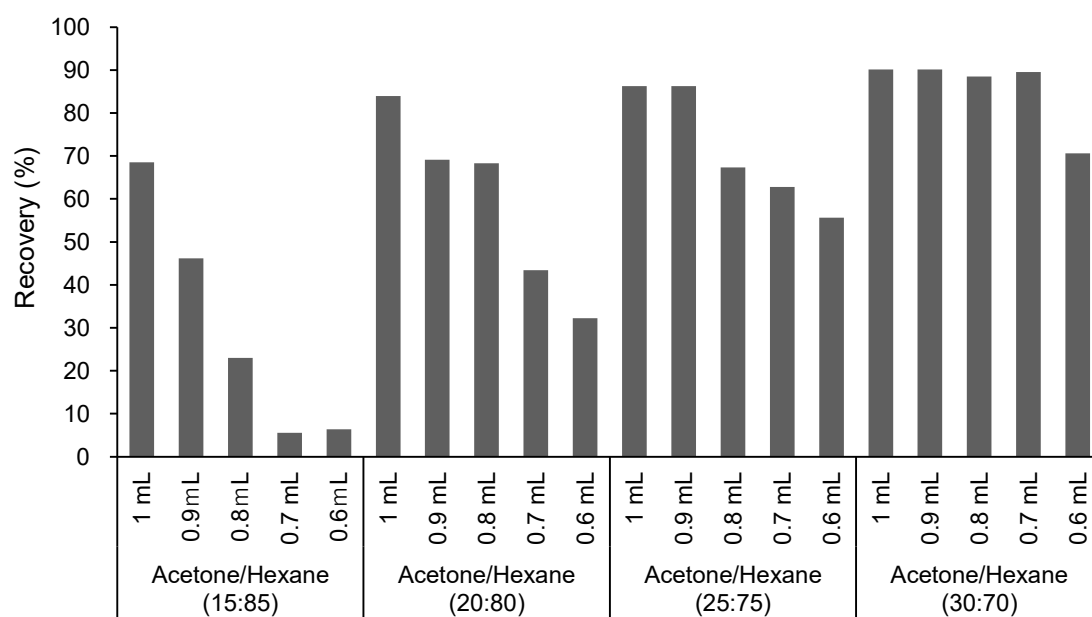


図 2-7 PSA ミニカラムからの溶出溶媒/溶媒量と fludioxonil の回収率 (%)

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 (PSA ミニカラムからの溶出溶媒及び溶媒量を除く) に従って試験溶液を調製した。

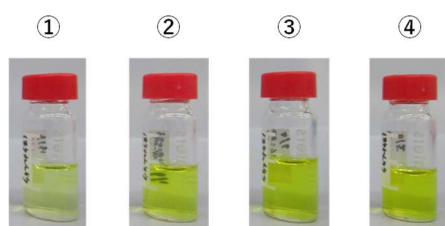


図 2-8 ほうれんそうのブランク試験溶液

ほうれんそう抽出液に農薬を添加し、図 1 に従って試験溶液を調製した。ただし、PSA ミニカラムからの溶出には①アセトン/ヘキサン (15:85)、②アセトン/ヘキサン (20:80)、③アセトン/ヘキサン (25:75)、④アセトン/ヘキサン (30:70) 各 1 mL を用いた。

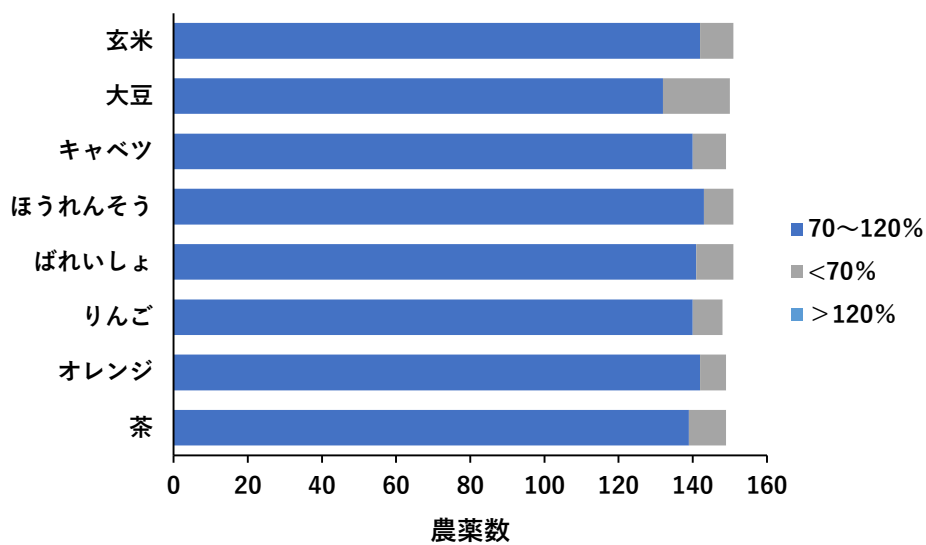


図 2-9-1 妥当性評価試験結果（真度）

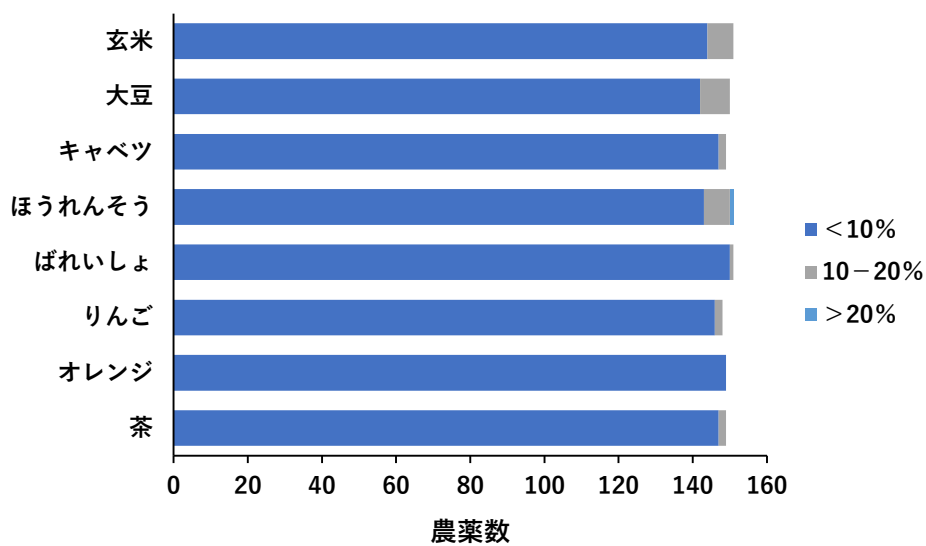


図 2-9-2 妥当性評価試験結果（併行精度）

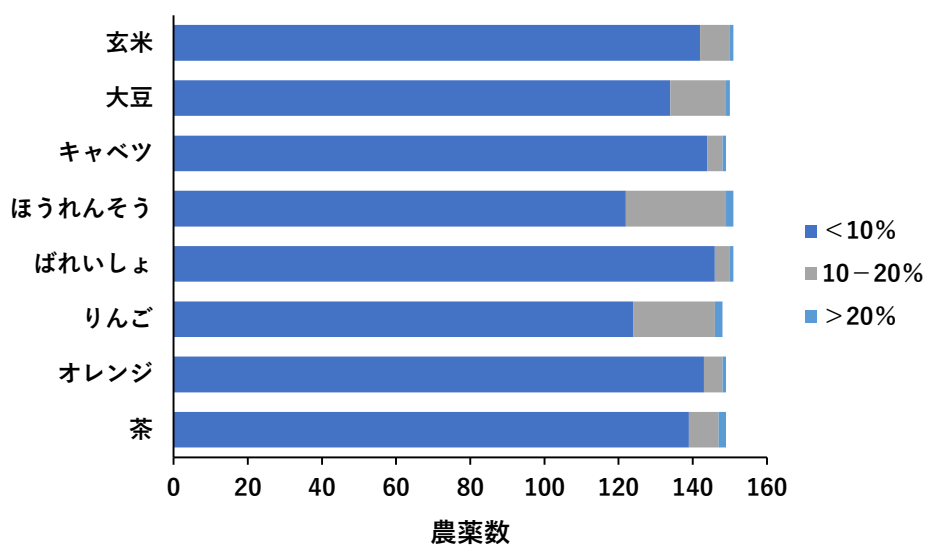


図 2-9-3 妥当性評価試験結果（室内精度）

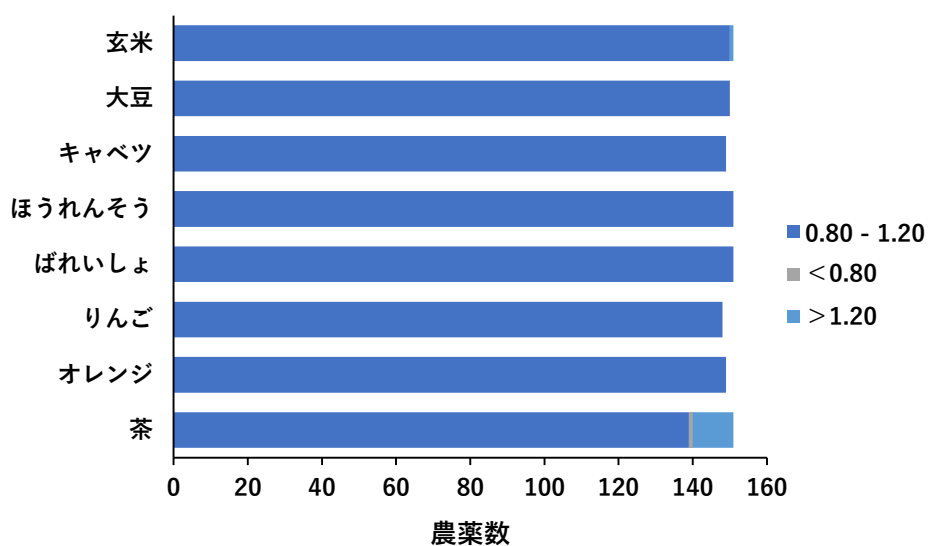
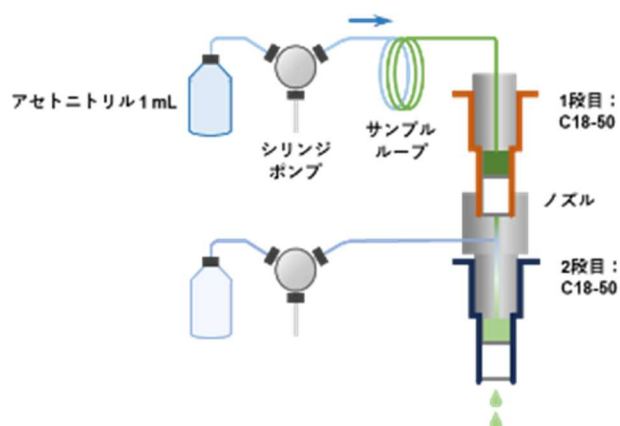


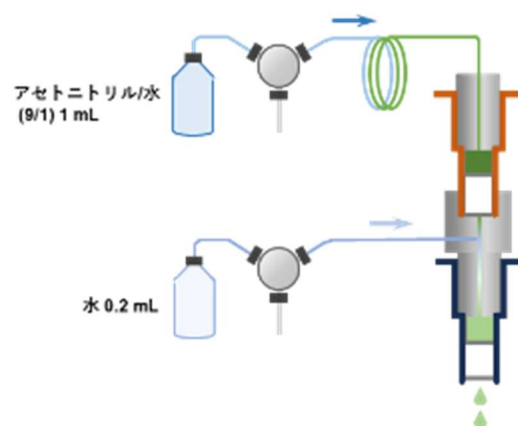
図 2-10 試料マトリックスの測定への影響

*溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比

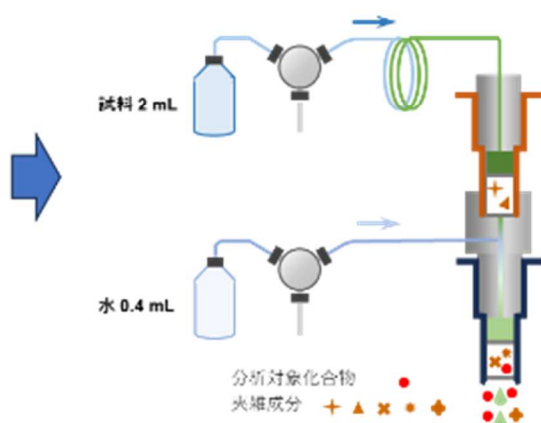
(1) コンディショニング1



(2) コンディショニング2



(3) 試料負荷



(4) 溶出

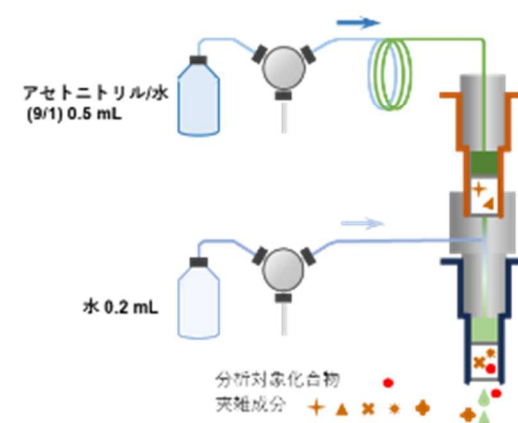


図 3-1 確立した精製方法の概要

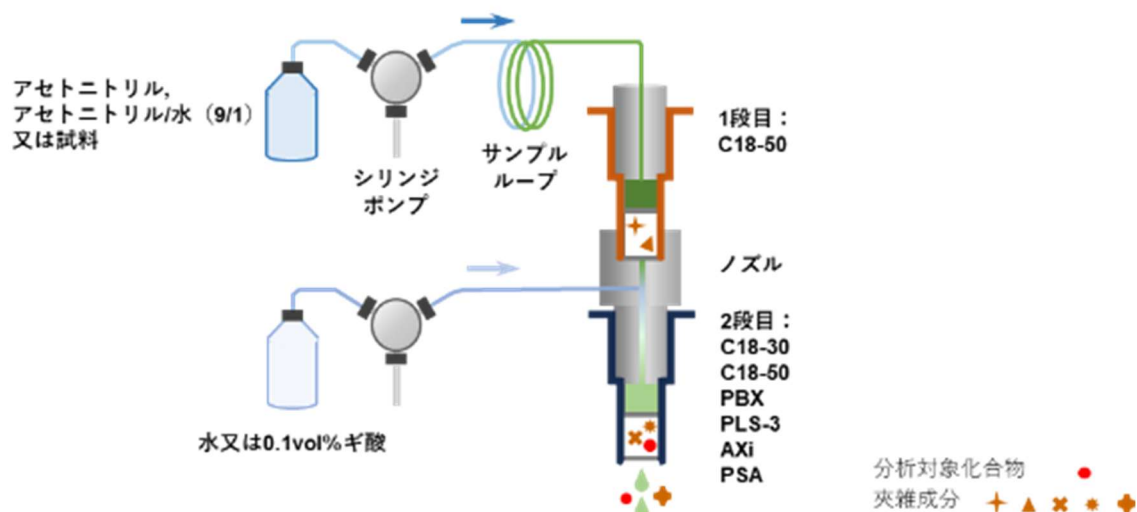


図 3-2 検討した精製方法の概要. ノズルから 2 段目のカラムに流す溶媒は、C18-30、C18-50、PBS 又は PLS-3 の場合は水、AXi 又は PSA の場合は 0.1vol%ギ酸とした.

表 3-1 ミニカラム検討結果（牛筋肉、%）．網掛け部分は目標値（回収率：70～120%、マトリックス効果：-20～+20%）から外れたものを示す（ $n=1$ ）．SSTD:

溶媒標準溶液、MSTD: マトリックス標準溶液、ME: マトリックス効果

	C18-50+C18-30			C18-50+C18-50			C18-50+PBX			C18-50+PLS-3			C18-50+AXI			C18-50+PSA		
	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME
Ciprofloxacin	98.2	95.9	+2.4	86.3	87.9	-1.8	72.4	98.6	-23.6	72.8	91.2	-22.9	91.6	92.4	-0.8	93.4	88.5	+5.5
Clostebol	92.5	94.9	-2.5	90.1	96.4	-6.5	129.7	102.0	+22.5	100.8	73.5	+81.0	89.9	93.0	-3.3	90.5	91.3	-0.9
Danofloxacin	98.9	91.5	+8.1	85.7	89.8	-4.6	83.7	103.9	-25.7	79.8	99.6	-10.3	93.7	95.4	-1.8	96.1	88.1	+9.0
Diaveridine	95.8	98.9	-3.1	88.4	97.5	-9.3	73.0	96.1	-24.2	68.7	87.8	-20.4	85.8	89.4	-4.1	89.4	89.6	-0.2
Diffloxacin	101.4	94.9	+6.9	87.3	96.7	-9.6	90.2	101.1	-13.4	82.0	92.6	-9.8	93.6	91.5	+2.3	97.7	90.7	+7.8
Enrofloxacin	98.2	93.7	+4.8	85.2	89.5	-4.8	68.5	95.6	-28.7	63.9	82.7	-21.4	87.5	83.7	+4.5	95.3	89.7	+6.2
Erythromycin A	101.0	93.4	+8.2	91.4	89.5	+2.1	70.1	97.2	-20.4	59.2	78.8	-12.7	142.1	86.7	+64.0	168.4	85.1	+97.8
Flumequine	96.7	96.3	+0.4	94.2	94.5	-0.3	128.9	100.1	+20.2	95.3	75.8	+47.2	97.6	95.8	+1.9	98.5	97.2	+1.4
Leucomycin A5	109.7	112.2	-2.3	101.6	106.4	-4.5	67.1	112.7	-40.6	47.5	74.5	-36.9	66.5	110.4	-39.8	66.8	105.5	-36.6
Marbofloxacin	103.5	94.7	+9.2	89.1	90.1	-1.1	74.2	98.3	-23.3	72.1	84.0	-10.8	93.0	89.7	+3.7	97.9	92.4	+5.9
Methylprednisolone	95.8	89.1	+7.6	94.9	97.5	-2.7	89.0	88.9	-4.9	90.8	88.5	-1.3	81.4	86.3	-5.7	89.2	89.6	-0.5
Miloxacin	101.4	99.7	+1.8	90.4	95.6	-5.4	129.4	109.2	+9.7	97.6	82.7	+32.1	95.5	92.8	+2.9	101.7	97.6	+4.2
Nalidixic acid	100.0	101.4	-1.4	94.0	98.6	-4.6	130.7	111.5	+13.0	104.0	82.5	+49.1	98.0	95.2	+2.9	100.4	99.4	+1.0
Neospiramycin I	102.3	99.2	+3.1	95.4	104.0	-8.3	85.7	93.5	-13.4	78.1	84.4	-10.2	71.0	97.0	-26.8	72.0	99.1	-27.4
Norfloxacin	86.6	89.2	-2.9	77.8	87.3	-10.9	73.6	91.3	-21.4	75.9	87.6	-16.7	80.8	86.7	-6.8	83.4	87.5	-4.7
Ofloxacin	96.5	94.7	+1.9	84.7	94.4	-10.3	76.2	100.6	-26.0	72.7	89.8	-18.2	88.4	85.4	+3.6	94.7	90.1	+5.1
Orbifloxacin	94.8	88.9	+6.6	90.7	95.8	-5.3	75.5	103.9	-29.5	63.3	85.2	-22.3	87.8	87.8	-0.0	91.8	93.4	-1.8
Ormetoprim	97.7	96.9	+0.8	89.1	94.8	-6.0	73.9	97.2	-24.2	69.3	87.1	-20.8	87.4	85.0	+2.8	94.9	89.8	+5.7
Oxolinic acid	99.2	95.7	+3.7	86.3	97.0	-11.0	139.8	112.0	+13.4	97.0	78.0	+36.4	94.5	85.1	+11.0	105.5	96.4	+9.5
Piromidic acid	96.7	99.8	-3.1	94.3	96.5	-2.3	131.4	110.5	+13.9	96.7	79.6	+37.0	101.1	97.3	+3.9	99.0	97.8	+1.2
Prednisolone	89.9	87.9	+2.2	83.5	94.4	-11.6	84.7	102.1	-18.6	67.4	83.6	-13.3	102.2	103.8	-1.5	108.4	98.4	+10.2
Pyrimethamine	93.1	94.9	-1.9	86.6	92.0	-5.9	79.7	96.2	-16.6	75.5	86.9	-12.1	89.1	86.5	+3.0	98.0	93.6	+4.7
Sarafloxacin	105.9	94.7	+11.8	88.4	92.1	-4.1	80.5	98.3	-18.7	76.6	92.5	-10.7	83.3	81.9	+1.7	93.6	88.8	+5.5
Spiramycin I	107.9	101.2	+6.7	97.5	99.6	-2.1	74.5	90.5	-20.0	71.9	84.1	-16.1	75.1	108.1	-30.6	76.1	93.9	-19.0
Sulfabenzamide	97.2	98.0	-0.8	89.7	94.3	-4.9	144.4	107.3	+12.3	100.7	75.6	+78.4	89.6	88.5	+1.3	97.9	93.2	+5.0
Sulfabromomethazine	97.0	96.0	+1.0	88.3	93.3	-5.4	144.9	105.5	+11.1	90.8	69.0	+76.5	91.1	92.3	-1.3	92.1	90.3	+2.0
Sulfachloropyridazine	98.8	102.3	-3.4	87.4	93.9	-6.9	142.7	101.8	+26.7	101.9	73.2	+66.9	87.6	86.3	+1.6	96.1	92.4	+3.9
Sulfadiazine	98.2	97.8	+0.4	89.1	93.0	-4.2	132.1	107.4	+15.5	107.1	88.1	+35.8	91.2	92.3	-1.2	93.0	92.3	+0.8
Sulfadimethoxine	97.1	97.1	+0.0	92.2	98.3	-6.1	148.2	108.9	+20.8	97.6	69.8	+66.5	95.2	94.0	+1.3	97.2	96.0	+1.3
Sulfadimidine	97.9	95.7	+2.3	90.0	91.9	-2.1	102.2	98.0	+3.3	90.6	85.5	+10.3	88.4	89.5	-1.2	93.6	93.7	-0.1
Sulfadoxine	100.2	100.8	-0.6	93.5	96.5	-3.2	126.2	105.2	+12.6	104.7	86.4	+40.5	95.3	93.7	+1.7	96.9	95.4	+1.5
Sulfaethoxyipyridazine	103.1	101.6	+1.5	93.2	94.5	-1.3	127.1	104.4	+13.1	105.4	85.3	+43.0	93.0	94.9	-2.0	93.2	91.3	+2.1
Sulfaguanidine	74.1	102.8	-27.9	68.2	83.6	-18.5	21.7	43.3	-49.5	38.2	102.5	-61.5	75.2	80.5	-6.6	73.1	78.1	-6.4
Sulfamerazine	91.1	97.0	-6.1	90.6	96.5	-6.1	124.6	102.3	+12.1	101.3	91.2	+23.6	91.6	92.5	-1.0	90.4	85.6	+5.7
Sulfamethoxazole	98.8	100.0	-1.2	91.2	99.3	-8.2	151.1	111.0	+18.7	104.5	78.0	+69.8	89.8	91.4	-1.7	93.7	88.2	+6.1
Sulfamethoxyipyridazine	92.0	96.9	-5.0	83.4	99.4	-16.1	134.3	106.5	+13.1	109.8	86.5	+46.3	86.9	94.4	-7.9	87.9	88.7	-0.9
Sulfamonomethoxine	95.2	94.9	+0.3	90.1	98.9	-8.9	130.4	106.3	+25.3	116.7	86.6	+53.2	91.8	91.1	+0.8	97.2	92.8	+4.6
Sulfanilamide	63.6	86.9	-26.9	68.1	107.3	-36.6	73.8	98.8	-37.3	53.3	90.4	-36.9	65.4	91.1	-28.3	73.4	99.6	-26.2
Sulfapyridine	97.4	98.5	-1.1	90.9	96.1	-5.5	117.6	110.9	-5.5	96.4	87.4	+25.1	93.4	93.8	-0.5	93.8	90.4	+3.8
Sulfaquinoxaline	97.9	98.5	-0.6	91.3	93.5	-2.4	145.9	110.0	+15.2	106.1	79.3	+68.8	90.0	87.9	+2.3	91.8	88.0	+4.3
Sulfathiazole	97.7	97.3	+0.4	88.8	92.8	-4.4	116.8	104.8	+10.6	100.2	84.6	+28.2	90.9	94.8	-4.0	92.3	90.2	+2.3
Sulfatroxazole	97.2	98.0	-0.9	91.2	97.4	-6.4	141.2	104.0	+23.5	104.4	78.5	+67.6	91.2	96.8	-5.8	93.7	95.0	-1.4
Sulfisomidine	95.7	95.8	-0.2	90.3	97.9	-7.8	78.2	101.5	-24.8	69.3	89.7	-20.4	89.0	98.6	-9.7	88.1	90.5	-2.7
Sulfisoxazole	101.6	100.1	+1.5	90.5	96.7	-6.4	145.5	103.3	+17.6	103.6	78.8	+62.6	88.7	89.5	-0.9	96.1	88.9	+8.1
Sulfisozole	93.6	89.7	+4.4	87.5	92.2	-5.1	149.6	100.9	+33.2	116.9	78.1	+69.4	88.8	96.1	-7.6	94.5	97.2	-2.8
Sulfacetamide	105.9	98.4	+7.5	96.1	96.7	-0.6	79.5	99.1	-32.4	57.9	84.5	-17.6	85.4	98.5	-13.3	97.2	101.5	-4.2
Tiamulin	99.9	102.6	-2.6	94.1	96.6	-2.6	90.0	98.5	-10.0	75.3	83.1	-4.9	97.9	95.8	+2.2	98.9	98.6	+0.3
Tilmicosin	100.1	89.0	+12.5	88.2	91.0	-3.0	68.6	82.5	-21.2	63.8	81.9	-20.3	90.3	90.4	-0.1	91.3	84.0	+8.7
Trimethoprim	97.1	91.3	+6.4	91.8	96.9	-5.2	74.8	97.8	-22.2	71.4	91.5	-20.1	89.2	90.5	-1.5	93.3	94.7	-1.5
Tylosin	102.3	103.1	-0.7	89.3	96.0	-7.0	63.6	93.5	-34.7	54.1	81.7	-32.4	80.7	99.1	-18.6	76.9	91.5	-16.0
α -Trenbolone	93.4	94.7	-1.4	85.4	93.1	-8.2	116.8	106.0	+8.7	96.9	84.1	+22.5	91.0	92.6	-1.8	87.1	88.9	-2.0
β -Trenbolone	96.8	93.5	+3.6	86.3	93.2	-7.4	121.0	107.7	+5.9	95.4	82.6	+28.4	90.1	91.9	-1.9	96.4	94.7	+1.8
Sulfanitran	97.6	90.5	+7.9	83.4	93.8	-11.0	144.7	111.3	-16.7	61.6	53.9	+78.7	90.2	84.8	+6.3	103.8	101.9	+1.9
Zeranol	90.1	99.2	-9.1	73.6	87.0	-15.5	292.5	203.2	+15.7	105.0	73.5	-0.4	101.1	91.8	+10.1	95.9	93.1	+3.1

表 3-2 ミニカラム検討結果（牛肝臓、%）。網掛け部分は目標値（回収率：70～120%、マトリックス効果：-20～+20%）から外れたものを示す（ $n=1$ ）。SSTD: 溶媒標準溶液、MSTD: マトリックス標準溶液、ME: マトリックス効果

	C18-30			C18-50			AXi			PSA		
	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME
Ciprofloxacin	98.6	97.1	+1.6	74.4	99.4	-25.1	86.7	90.8	-4.5	105.2	87.9	+19.6
Clostebol	87.3	94.3	-7.5	83.6	93.6	-10.6	95.4	98.0	-2.7	94.2	90.3	+4.3
Danofloxacin	96.5	86.8	+11.1	63.3	93.0	-31.9	103.3	91.8	+12.5	126.8	107.1	+18.4
Diaveridine	91.0	90.6	+0.4	89.7	98.1	-8.5	88.0	93.7	-6.1	96.0	97.5	-1.6
Difloxacin	88.7	90.6	-2.1	73.8	97.1	-24.0	94.8	97.8	-3.1	102.5	90.9	+12.8
Enrofloxacin	95.9	90.8	+5.6	74.5	96.2	-22.5	94.4	96.6	-2.3	111.4	93.2	+19.5
Erythromycin A	91.6	91.1	+0.7	86.0	91.7	-6.3	80.8	86.7	-6.8	84.5	94.6	-10.6
Flumequine	94.4	97.3	-3.0	82.8	99.0	-16.4	96.9	98.4	-1.5	106.1	94.8	+11.9
Leucomycin A5	182.2	155.5	+17.2	121.5	112.7	+7.8	126.0	119.3	+5.6	195.6	114.4	+70.9
Marbofloxacin	89.6	91.2	-1.8	70.9	97.2	-27.1	92.7	89.5	+3.6	98.4	92.4	+6.4
Methylprednisolone	93.3	100.8	-7.4	81.2	95.6	-15.0	96.8	97.4	-0.7	100.0	84.2	+18.7
Miloxacin	93.9	96.7	-2.9	78.6	98.1	-19.9	92.4	100.7	-8.2	106.3	94.0	+13.0
Nalidixic acid	89.6	92.0	-2.7	88.2	98.5	-10.5	94.8	99.0	-4.2	102.9	98.5	+4.5
Neospiramycin I	123.9	115.8	+7.0	84.9	96.7	-12.2	105.4	99.3	+6.2	139.1	110.0	+26.5
Norfloxacin	98.3	99.2	-0.9	66.2	100.9	-34.4	79.8	85.2	-6.3	124.2	92.7	+34.1
Ofloxacin	85.8	88.5	-3.1	70.2	95.3	-26.3	92.0	95.9	-4.0	104.5	95.9	+9.0
Orbifloxacin	89.0	91.3	-2.6	83.5	97.2	-14.0	95.3	94.9	+0.4	91.8	93.5	-1.8
Ormetoprim	95.1	97.8	-2.8	91.4	98.7	-7.3	88.3	94.1	-6.1	94.8	93.3	+1.6
Oxolinic acid	89.2	93.1	-4.1	69.6	92.7	-25.0	88.8	96.7	-8.2	109.9	90.4	+21.6
Piromidic acid	92.0	97.0	-5.1	87.9	98.9	-11.0	95.6	102.7	-7.0	94.4	98.1	-3.8
Prednisolone	90.4	96.7	-6.5	79.3	99.9	-20.7	88.0	95.9	-8.3	104.2	97.5	+6.9
Pyrimethamine	95.0	99.1	-4.2	92.2	93.6	-1.4	89.3	93.8	-4.8	99.1	98.7	+0.4
Sarafloxacin	94.2	93.1	+1.1	76.1	94.9	-19.8	90.5	90.1	+0.4	97.8	98.3	-0.4
Spiramycin I	135.3	115.9	+16.8	88.9	95.8	-7.2	95.4	93.5	+2.0	140.3	105.9	+32.5
Sulfabenzamide	91.4	94.8	-3.6	91.1	93.6	-2.7	88.6	91.1	-2.7	89.1	95.2	-6.4
Sulfabromomethazine	98.4	97.1	+1.4	91.7	97.4	-5.9	94.2	88.4	+6.5	126.8	102.0	+24.2
Sulfachloropyridazine	91.6	95.3	-3.8	83.5	98.2	-14.9	97.8	96.3	+1.5	106.2	87.9	+20.8
Sulfadiazine	91.1	99.0	-8.0	85.3	96.0	-11.2	93.2	93.6	-0.4	100.2	93.5	+7.1
Sulfadimethoxine	99.1	99.9	-0.8	90.8	97.0	-6.4	97.4	101.3	-3.9	96.1	91.5	+5.1
Sulfadimidine	100.9	98.3	+2.6	98.0	102.0	-3.9	93.3	96.1	-2.9	105.5	93.5	+12.8
Sulfadoxine	96.4	98.7	-2.3	93.7	99.1	-5.4	94.5	97.3	-2.9	100.6	93.3	+7.8
Sulfaethoxypyridazine	97.7	98.4	-0.7	86.9	104.3	-16.7	92.9	94.1	-1.3	99.2	93.4	+6.2
Sulfaguanidine	74.5	96.0	-22.4	84.2	91.8	-8.2	71.4	95.5	-25.2	88.8	94.7	-6.3
Sulfamerazine	100.0	98.0	+2.0	89.3	104.2	-14.3	85.3	85.5	-0.2	109.0	94.8	+15.0
Sulfamethoxazole	94.3	93.9	+0.4	85.3	96.4	-11.5	89.2	95.8	-6.9	89.5	90.9	-1.5
Sulfamethoxypyridazine	94.6	97.0	-2.5	95.3	101.5	-6.1	102.5	100.0	+2.5	111.1	88.4	+25.8
Sulfamonomethoxine	105.3	93.9	+12.2	85.3	86.9	-1.9	91.6	97.4	-6.0	105.1	95.5	+10.0
Sulfanilamide	96.1	101.8	-5.6	79.6	97.7	-18.5	85.3	95.0	-10.1	90.5	90.9	-0.4
Sulfapyridine	94.8	96.7	-2.0	91.4	98.6	-7.3	96.3	96.0	+0.3	103.4	91.0	+13.7
Sulfaquinoxaline	93.9	92.1	+2.0	85.1	90.1	-5.6	92.4	99.9	-7.5	99.6	99.3	+0.4
Sulfathiazole	98.0	87.4	+12.1	91.0	98.6	-7.6	93.9	98.1	-4.2	103.9	90.1	+15.3
Sulfatroxazole	93.9	95.3	-1.4	82.8	96.0	-13.7	89.0	93.5	-4.8	102.8	92.1	+11.6
Sulfisomdine	92.5	95.0	-2.7	93.3	99.2	-5.9	95.3	97.5	-2.2	94.2	96.3	-2.2
Sulfisoxazole	94.7	97.2	-2.6	84.1	93.2	-9.8	96.5	98.2	-1.7	101.4	89.6	+13.2
Sulfisozole	97.8	98.0	-0.1	90.5	93.0	-2.7	94.3	97.2	-3.1	93.9	98.2	-4.4
Sulfacetamide	92.1	95.6	-3.7	86.4	95.1	-9.2	89.3	97.6	-8.5	88.6	93.2	-5.0
Tiamulin	96.7	100.2	-3.5	100.3	98.3	+2.0	97.4	100.7	-3.3	96.9	98.9	-1.9
Tilmicosin	101.5	92.8	+9.4	87.9	96.4	-8.8	94.1	91.0	+3.4	99.5	89.8	+10.8
Trimethoprim	89.3	89.4	-0.1	91.5	91.6	-0.2	89.8	94.8	-5.3	98.6	95.5	+3.3
Tylosin	118.0	115.7	+1.9	87.9	96.9	-9.3	108.6	101.1	+7.5	124.8	105.1	+18.8
α -Trenbolone	85.0	92.7	-8.3	78.6	99.6	-21.1	90.7	91.0	-0.4	102.7	94.2	+9.0
β -Trenbolone	86.3	95.1	-9.2	72.2	94.4	-23.5	84.0	92.3	-9.0	98.7	94.8	+4.1
Sulfanitran	113.3	104.4	+8.6	111.0	101.4	+9.5	98.6	92.2	+7.0	93.7	75.2	+24.6
Zeranol	86.7	101.0	-14.1	86.1	97.6	-11.8	78.8	96.2	-18.0	81.5	92.6	-12.0

表 3-3 ミニカラム検討結果 (牛脂肪、%)。網掛け部分は目標値 (回収率：70～120%、マトリックス効果：-20～+20%) から外れたものを示す ($n=1$)。SSTD: 溶媒標準溶液、MSTD: マトリックス標準溶液、ME: マトリックス効果

	C18-30			C18-50			AXi			PSA		
	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME
Ciprofloxacin	95.9	97.3	-1.4	86.0	82.3	+4.5	77.6	88.2	-12.1	84.2	94.4	-10.8
Clostebol	91.1	93.5	-2.5	94.7	92.3	+2.6	77.1	91.2	-15.4	77.4	92.8	-16.6
Danofloxacin	95.2	94.8	+0.4	104.3	94.3	+10.6	77.1	98.9	-22.0	73.3	88.1	-16.9
Diaveridine	97.7	99.6	-2.0	94.3	88.5	+6.5	86.5	90.1	-4.0	87.9	95.8	-8.3
Difloxacin	89.5	97.0	-7.7	94.8	89.3	+6.2	86.9	89.2	-2.5	83.7	88.5	-5.4
Enrofloxacin	93.2	92.6	+0.6	95.6	89.3	+7.1	75.8	87.1	-12.9	81.4	94.4	-13.8
Erythromycin A	71.0	86.1	-17.6	71.4	81.4	-12.3	38.2	71.2	-46.3	65.7	87.4	-24.8
Flumequine	93.8	101.7	-7.8	93.1	92.5	+0.7	80.3	90.1	-11.0	81.8	95.0	-13.9
Leucomycin A5	172.1	146.4	+17.6	110.1	99.7	+10.4	150.6	96.3	+56.4	146.3	95.4	+53.4
Marbofloxacin	92.5	94.2	-1.9	96.4	93.5	+3.1	79.5	91.5	-13.0	81.5	92.6	-12.0
Methylprednisolone	97.7	106.1	-7.9	94.7	90.7	+4.4	83.5	87.5	-4.6	86.2	89.5	-3.6
Miloxacin	94.6	99.6	-5.0	92.7	91.9	+0.9	74.4	87.1	-14.6	75.8	88.4	-14.2
Nalidixic acid	92.6	99.3	-6.7	92.5	95.8	-3.4	79.1	89.9	-12.1	82.3	96.1	-14.4
Neospiramycin I	124.3	119.7	+3.9	92.2	80.5	+14.5	92.6	87.0	+6.4	91.9	86.5	+6.3
Norfloracin	91.1	96.5	-5.6	88.5	83.4	+6.2	93.3	90.2	+3.5	85.4	87.9	-2.8
Ofloxacin	85.7	87.1	-1.7	96.7	90.2	+7.2	79.4	85.9	-7.7	85.6	94.5	-9.4
Orbifloxacin	91.7	98.0	-6.5	93.2	90.9	+2.5	76.3	83.5	-8.6	80.9	95.2	-15.0
Ormetoprim	95.3	95.3	-0.0	91.6	88.0	+4.1	91.8	91.8	+0.0	93.4	98.3	-5.0
Oxolinic acid	91.4	99.3	-7.9	90.6	90.8	-0.2	72.2	79.5	-9.2	80.1	95.7	-16.4
Piromidic acid	92.9	98.8	-6.0	95.7	97.2	-1.5	89.0	95.8	-7.1	85.3	94.5	-9.8
Prednisolone	95.1	105.2	-9.6	98.7	93.3	+5.9	76.5	81.6	-6.2	79.0	92.0	-14.2
Pyrimethamine	95.0	95.8	-0.9	90.2	87.2	+3.4	87.1	87.9	-0.9	90.8	99.5	-8.7
Sarafloxacin	90.5	93.9	-3.6	92.3	89.2	+3.4	89.7	81.2	+10.5	87.0	88.7	-1.9
Spiramycin I	123.4	107.6	+14.7	88.9	81.1	+9.6	92.6	83.9	+10.4	89.9	81.0	+10.9
Sulfabenzamide	92.6	99.3	-6.8	91.2	93.7	-2.6	83.1	88.8	-6.4	87.6	94.6	-7.4
Sulfabromomethazine	92.9	104.7	-11.3	94.3	97.3	-3.1	75.7	86.2	-12.2	81.5	93.0	-12.4
Sulfachloropyridazine	94.4	103.0	-8.3	99.1	92.3	+7.4	88.2	91.6	-3.7	90.9	91.4	-0.5
Sulfadiazine	87.1	101.2	-13.9	91.5	92.8	-1.4	79.9	95.9	-16.6	81.4	89.3	-8.9
Sulfadimethoxine	96.6	98.7	-2.1	97.1	97.0	+0.1	84.0	88.6	-5.1	84.1	95.1	-11.6
Sulfadimidine	104.0	105.0	-1.0	99.1	95.4	+3.8	88.4	93.9	-5.8	88.7	94.2	-5.9
Sulfadoxine	95.8	98.8	-3.0	92.5	95.0	-2.6	91.4	92.7	-1.3	92.3	101.1	-8.7
Sulfaethoxypyridazine	92.6	90.2	+2.7	91.8	91.1	+0.8	84.4	88.5	-4.6	87.0	96.9	-10.2
Sulfaguanidine	110.2	102.1	+7.9	103.1	92.1	+12.0	103.9	93.4	+11.2	108.0	100.2	+7.8
Sulfamerazine	93.6	93.8	-0.2	104.0	93.2	+11.6	90.3	85.2	+6.0	89.5	93.2	-3.9
Sulfamethoxazole	93.5	98.7	-5.2	94.7	96.7	-2.1	75.3	83.7	-10.0	77.6	95.2	-18.5
Sulfamethoxypyridazine	94.3	99.5	-5.2	90.6	92.8	-2.4	95.5	92.6	+3.1	95.9	91.7	+4.6
Sulfamonomethoxine	104.5	97.6	+7.1	93.0	93.5	-0.6	84.5	86.6	-2.4	87.4	86.3	+1.3
Sulfanilamide	112.9	101.6	+11.2	97.0	89.7	+8.1	80.0	97.5	-17.9	87.2	103.2	-15.5
Sulfapyridine	90.2	104.2	-13.4	97.8	93.6	+4.4	91.3	94.4	-3.3	91.2	92.3	-1.1
Sulfaquinoxaline	95.2	100.4	-5.2	95.3	91.1	+4.6	76.4	94.7	-19.4	72.0	84.6	-14.9
Sulfathiazole	101.4	99.9	+1.5	101.3	92.9	+9.0	87.6	91.4	-4.1	85.9	87.7	-2.1
Sulfatroxazole	94.2	104.4	-9.8	98.2	91.8	+7.0	82.4	91.0	-9.5	79.0	89.2	-11.4
Sulfisomidine	95.2	100.5	-5.3	92.9	94.2	-1.4	84.3	99.2	-15.0	87.2	105.8	-17.6
Sulfisoxazole	96.8	103.6	-6.6	100.5	94.5	+6.3	84.8	88.3	-4.0	89.9	97.6	-7.9
Sulfisozole	96.8	94.6	+2.3	94.7	90.4	+4.7	79.7	92.5	-13.8	83.4	92.5	-9.8
Sulfacetamide	102.3	103.8	-1.5	97.7	93.2	+4.8	75.4	97.0	-22.3	78.1	97.9	-20.2
Tiamulin	95.1	96.7	-1.6	94.8	96.9	-2.1	91.8	92.6	-0.9	93.0	95.8	-2.9
Tilmicosin	103.1	91.7	+12.5	81.5	76.2	+6.8	70.7	73.4	-3.7	82.1	83.1	-1.2
Trimethoprim	94.5	97.2	-2.8	93.6	90.9	+3.0	88.7	95.1	-6.7	90.7	94.2	-3.7
Tylosin	114.7	110.0	+4.3	98.8	92.8	+6.4	99.4	89.6	+11.0	100.1	97.8	+2.3
α -Trenbolone	90.9	105.7	-13.9	95.1	98.1	-3.1	80.1	88.2	-9.2	77.7	95.3	-18.4
β -Trenbolone	92.0	100.7	-8.6	91.7	91.1	+0.7	76.4	85.9	-11.1	81.5	105.4	-22.7
Sulfanitran	123.8	107.2	+15.5	78.9	86.6	-8.8	85.7	79.4	+7.9	99.0	88.9	+11.5
Zeranol	96.0	104.7	-8.2	84.8	98.7	-14.1	79.4	90.0	-11.8	93.7	103.7	-9.6

表 3-4 ミニカラム検討結果 (牛乳、%)。網掛け部分は目標値 (回収率：70~120%、マトリックス効果：-20~+20%) から外れたものを示す ($n=1$)。SSTD: 溶媒標準溶液、MSTD: マトリックス標準溶液、ME: マトリックス効果

	C18-30			C18-50			AXi			PSA		
	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME
Ciprofloxacin	94.1	97.8	-3.9	90.4	89.6	+1.0	103.2	90.7	+13.7	93.8	93.9	-0.1
Clostebol	94.3	103.9	-9.3	94.5	96.1	-1.7	79.6	91.0	-12.6	80.5	100.9	-20.3
Danofloxacin	103.0	100.6	+2.3	100.4	85.0	+18.1	98.2	92.0	+6.7	89.8	90.3	-0.5
Diaveridine	91.8	96.9	-5.2	93.7	92.5	+1.4	90.9	93.5	-2.8	91.4	98.0	-6.7
Difloxacin	92.0	95.9	-4.0	102.8	96.8	+6.2	99.3	95.8	+3.7	89.4	94.7	-5.6
Enrofloxacin	95.0	93.8	+1.2	99.8	92.0	+8.5	91.0	92.7	-1.8	87.9	93.8	-6.3
Erythromycin A	90.3	93.3	-3.2	96.7	95.0	+1.7	51.1	74.4	-31.3	83.0	98.2	-15.5
Flumequine	95.3	100.9	-5.5	102.9	100.1	+2.8	96.8	95.6	+1.2	87.5	97.9	-10.6
Leucomycin A5	194.0	166.7	+16.4	129.6	120.1	+7.9	195.2	115.4	+69.2	186.9	112.5	+66.1
Marbofloxacin	104.2	92.1	+13.2	111.7	88.7	+25.9	96.0	87.3	+9.9	95.0	101.3	-6.2
Methylprednisolone	97.4	103.5	-5.9	97.5	92.5	+5.4	91.9	96.0	-4.3	86.7	104.6	-17.2
Miloxacin	93.8	98.8	-5.1	104.9	95.6	+9.7	90.5	95.5	-5.2	85.1	101.4	-16.1
Nalidixic acid	91.9	98.7	-6.9	96.1	96.8	-0.7	94.3	96.2	-2.0	86.2	96.0	-10.3
Neospiramycin I	146.3	137.5	+6.4	114.2	106.8	+6.9	118.1	94.4	+25.1	104.3	93.4	+11.8
Norfloxacin	95.7	102.2	-6.4	107.5	95.3	+12.7	119.9	90.8	+32.0	100.1	91.9	+9.0
Ofloxacin	92.6	100.2	-7.6	103.0	93.3	+10.4	90.0	93.8	-4.1	87.5	97.2	-10.0
Orbifloxacin	90.7	94.7	-4.2	92.8	93.2	-0.5	87.2	88.8	-1.9	88.0	105.0	-16.2
Ormetoprim	92.0	96.5	-4.6	94.3	104.5	-9.7	92.9	92.9	+0.1	91.3	92.8	-1.6
Oxolinic acid	89.6	98.4	-8.9	103.1	96.8	+6.5	89.4	87.4	+2.2	84.5	98.0	-13.7
Piromidic acid	92.2	96.7	-4.6	94.2	99.0	-4.8	94.0	97.0	-3.1	90.2	99.0	-8.9
Prednisolone	88.9	98.4	-9.7	97.5	92.9	+4.9	83.5	91.7	-9.0	78.3	102.4	-23.5
Pyrimethamine	90.9	92.8	-2.1	92.7	90.7	+2.2	93.8	92.0	+2.0	95.8	100.5	-4.6
Sarafloxacin	101.0	104.5	-3.3	94.8	92.2	+2.8	115.8	98.3	+17.9	106.4	92.2	+15.5
Spiramycin I	143.8	129.2	+11.3	104.3	100.6	+3.7	127.9	104.7	+22.2	111.1	107.0	+3.8
Sulfabenzamide	91.5	101.9	-10.2	93.8	103.7	-9.6	82.1	88.7	-7.4	78.0	91.1	-14.4
Sulfabromomethazine	88.8	100.1	-11.3	95.7	98.1	-2.4	97.0	99.0	-2.0	88.7	101.1	-12.3
Sulfachloropyridazine	91.6	99.4	-7.8	98.6	99.0	-0.4	95.0	92.6	+2.6	95.7	112.1	-14.7
Sulfadiazine	88.0	92.7	-5.1	95.4	92.2	+3.5	87.2	93.3	-6.5	89.6	99.2	-9.7
Sulfadimethoxine	98.9	102.3	-3.3	94.9	97.8	-3.0	95.0	101.0	-5.9	89.7	98.9	-9.3
Sulfadimidine	98.8	100.6	-1.8	96.3	96.1	+0.2	93.4	104.9	-11.0	85.8	96.1	-10.7
Sulfadoxine	94.8	99.0	-4.3	94.9	97.7	-2.9	101.8	100.5	+1.3	96.0	99.4	-3.4
Sulfaethoxypyridazine	94.7	98.9	-4.2	93.3	91.3	+2.3	90.2	93.9	-3.9	90.2	97.0	-7.1
Sulfaguanidine	96.7	96.0	+0.8	102.3	126.2	-19.0	92.9	108.2	-14.2	90.7	101.0	-10.2
Sulfamerazine	93.3	100.3	-7.0	97.7	88.7	+10.2	95.4	88.6	+7.7	96.2	102.3	-6.0
Sulfamethoxazole	88.6	96.2	-7.9	91.9	99.2	-7.3	87.1	95.6	-8.8	82.8	100.7	-17.8
Sulfamethoxypyridazine	86.3	91.2	-5.3	88.3	90.1	-2.0	107.6	114.8	-6.2	104.1	106.0	-1.8
Sulfamonomethoxine	105.6	105.0	+0.5	97.0	99.7	-2.7	87.1	86.9	+0.2	88.1	102.2	-13.8
Sulfanilamide	93.5	94.1	-0.7	91.3	90.6	+0.8	62.8	84.8	-26.0	69.1	124.3	-44.4
Sulfapyridine	91.0	99.3	-8.4	105.2	88.1	+19.4	108.0	94.6	+14.1	101.9	103.1	-1.2
Sulfaquinoxaline	89.9	97.0	-7.3	95.3	92.6	+2.9	89.6	102.5	-12.6	83.5	107.8	-22.5
Sulfathiazole	97.4	92.8	+4.9	97.0	92.3	+5.1	93.4	90.9	+2.7	89.1	103.6	-14.0
Sulfatroxazole	95.6	103.3	-7.5	100.6	98.1	+2.5	91.5	93.7	-2.4	88.7	98.5	-10.0
Sulfisomidine	93.7	95.7	-2.1	94.9	95.6	-0.7	82.7	95.3	-13.2	84.9	105.0	-19.2
Sulfisoxazole	101.7	110.9	-8.3	101.6	93.8	+8.3	86.6	85.6	+1.2	87.7	52.9	+65.8
Sulfisozole	97.9	101.9	-3.9	88.3	94.7	-6.8	83.2	93.2	-10.7	84.3	101.2	-16.7
Sulfacetamide	97.7	100.6	-2.9	96.3	94.9	+1.5	64.4	91.0	-29.2	68.2	114.0	-40.2
Tiamulin	97.0	100.0	-3.0	95.5	97.3	-1.8	94.5	98.3	-3.9	95.1	100.3	-5.3
Tilmicosin	110.3	104.9	+5.1	94.1	85.9	+9.6	82.8	94.8	-12.7	86.1	96.9	-11.2
Trimethoprim	91.7	99.6	-8.0	93.3	90.9	+2.6	92.4	92.1	+0.4	93.4	99.5	-6.2
Tylosin	116.8	113.8	+2.6	104.5	99.7	+4.8	116.9	99.7	+17.3	105.1	96.0	+9.6
α -Trenbolone	85.2	94.9	-10.2	90.4	94.0	-3.8	96.0	95.4	+0.7	85.0	96.7	-12.1
β -Trenbolone	92.7	98.2	-5.6	99.3	102.4	-3.0	87.4	91.5	-4.5	80.3	96.7	-17.0
Sulfanitran	113.5	114.1	-0.5	91.3	101.8	-10.3	105.8	104.5	+1.3	95.8	95.0	+0.9
Zeranol	93.9	100.8	-6.8	84.6	89.7	-5.7	89.5	108.0	-17.1	91.2	90.9	+0.3

表 3-5 負荷時に加える水の量の検討結果（牛筋肉、%）。網掛け部分は目標値（回収率：70～120%、マトリックス効果：-20～+20%）から外れたものを示す（ $n=1$ ）。SSTD: 溶媒標準溶液、MSTD: マトリックス標準溶液、ME: マトリックス効果。水 0.4 mL の結果は表 1 の C18-50+C18-50 を引用

	水0.4 mL			水0.8 mL		
	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME
Ciprofloxacin	86.3	87.9	-1.8	106.3	105.6	+0.7
Clostebol	90.1	96.4	-6.5	97.1	96.4	+0.7
Danofloxacin	85.7	89.8	-4.6	104.0	94.2	+10.4
Diaveridine	88.4	97.5	-9.3	97.9	101.7	-3.7
Difloxacin	87.3	96.7	-9.6	100.2	91.0	+10.1
Enrofloxacin	85.2	89.5	-4.8	104.2	95.9	+8.6
Erythromycin A	91.4	89.5	+2.1	167.9	96.7	+73.7
Flumequine	94.2	94.5	-0.3	107.1	95.9	+11.7
Leucomycin A5	101.6	106.4	-4.5	97.6	97.6	-0.0
Marbofloxacin	89.1	90.1	-1.1	102.7	97.3	+5.5
Methylprednisolone	94.9	97.5	-2.7	95.5	96.3	-0.9
Miloxacin	90.4	95.6	-5.4	123.6	99.5	+24.2
Nalidixic acid	94.0	98.6	-4.6	104.4	101.4	+3.0
Neospiramycin I	95.4	104.0	-8.3	92.7	103.3	-10.3
Norfloxacin	77.8	87.3	-10.9	105.1	105.8	-0.7
Ofloxacin	84.7	94.4	-10.3	98.8	96.7	+2.1
Orbifloxacin	90.7	95.8	-5.3	103.1	98.7	+4.5
Ormetoprim	89.1	94.8	-6.0	100.7	100.2	+0.4
Oxolinic acid	86.3	97.0	-11.0	121.3	92.8	+30.6
Piromidic acid	94.3	96.5	-2.3	92.2	101.1	-8.9
Prednisolone	83.5	94.4	-11.6	83.8	97.2	-13.8
Pyrimethamine	86.6	92.0	-5.9	95.9	98.5	-2.6
Sarafloxacin	88.4	92.1	-4.1	101.6	92.6	+9.7
Spiramycin I	97.5	99.6	-2.1	109.6	105.5	+3.9
Sulfabenzamide	89.7	94.3	-4.9	101.7	106.9	-4.9
Sulfabromomethazine	88.3	93.3	-5.4	98.8	99.5	-0.7
Sulfachloropyridazine	87.4	93.9	-6.9	96.0	100.3	-4.3
Sulfadiazine	89.1	93.0	-4.2	94.6	101.5	-6.8
Sulfadimethoxine	92.2	98.3	-6.1	101.4	102.4	-0.9
Sulfadimidine	90.0	91.9	-2.1	98.2	104.4	-5.9
Sulfadoxine	93.5	96.5	-3.2	97.2	101.2	-4.0
Sulfaethoxypyridazine	93.2	94.5	-1.3	100.5	105.2	-4.5
Sulfaguanidine	68.2	83.6	-18.5	85.9	118.7	-27.6
Sulfamerazine	90.6	96.5	-6.1	96.6	96.0	+0.7
Sulfamethoxazole	91.2	99.3	-8.2	99.9	102.1	-2.1
Sulfamethoxypyridazine	83.4	99.4	-16.1	93.9	98.7	-4.8
Sulfamonomethoxine	90.1	98.9	-8.9	97.9	99.1	-1.2
Sulfanilamide	68.1	107.3	-36.6	66.4	96.0	-30.8
Sulfapyridine	90.9	96.1	-5.5	95.3	99.0	-3.7
Sulfaquinoxaline	91.3	93.5	-2.4	97.7	98.7	-1.0
Sulfathiazole	88.8	92.8	-4.4	99.4	102.7	-3.3
Sulfatroxazole	91.2	97.4	-6.4	96.0	98.8	-2.8
Sulfisomdine	90.3	97.9	-7.8	97.9	102.8	-4.8
Sulfisoxazole	90.5	96.7	-6.4	101.2	103.1	-1.9
Sulfisozole	87.5	92.2	-5.1	91.4	95.5	-4.3
Sulfacetamide	96.1	96.7	-0.6	77.1	98.9	-22.1
Tiamulin	94.1	96.6	-2.6	97.5	97.3	+0.2
Tilmicosin	88.2	91.0	-3.0	103.9	100.6	+3.3
Trimethoprim	91.8	96.9	-5.2	97.8	97.4	+0.4
Tylosin	89.3	96.0	-7.0	103.0	104.5	-1.4
α -Trenbolone	85.4	93.1	-8.2	94.4	99.2	-4.8
β -Trenbolone	86.3	93.2	-7.4	102.4	100.3	+2.1
Sulfanitran	83.4	93.8	-11.0	108.0	117.6	-8.2
Zeranol	73.6	87.0	-15.5	95.3	97.1	-1.9

表 3-6 負荷時に加える水の量の検討結果（牛筋肉、%）。網掛け部分は目標値（回収率：70～120%、マトリックス効果：-20～+20%）から外れたものを示す（ $n=1$ ）。SSTD: 溶媒標準溶液、MSTD: マトリックス標準溶液、ME: マトリックス効果。水 0.2 mL の結果は表 1 の C18-50+C18-50 を引用

	水0.2 mL			水0.4 mL		
	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME	recovery (vs. SSTD)	recovery (vs. MSTD)	ME
Ciprofloxacin	86.3	87.9	-1.8	95.0	89.7	+6.0
Clostebol	90.1	96.4	-6.5	91.2	86.7	+5.2
Danofloxacin	85.7	89.8	-4.6	94.7	80.6	+17.5
Diaveridine	88.4	97.5	-9.3	95.0	93.6	+1.5
Difloxacin	87.3	96.7	-9.6	103.3	95.6	+8.0
Enrofloxacin	85.2	89.5	-4.8	95.2	89.7	+6.1
Erythromycin A	91.4	89.5	+2.1	154.4	78.5	+96.9
Flumequine	94.2	94.5	-0.3	108.3	97.2	+11.5
Leucomycin A5	101.6	106.4	-4.5	84.3	97.9	-13.9
Marbofloxacin	89.1	90.1	-1.1	103.4	90.0	+14.8
Methylprednisolone	94.9	97.5	-2.7	93.0	91.3	+1.9
Miloxacin	90.4	95.6	-5.4	111.0	93.6	+18.6
Nalidixic acid	94.0	98.6	-4.6	101.6	96.0	+5.8
Neospiramycin I	95.4	104.0	-8.3	85.2	97.4	-12.5
Norfloxacin	77.8	87.3	-10.9	93.3	85.3	+9.4
Ofloxacin	84.7	94.4	-10.3	96.7	89.8	+7.8
Orbifloxacin	90.7	95.8	-5.3	98.5	89.0	+10.8
Ormetoprim	89.1	94.8	-6.0	91.0	98.7	-7.8
Oxolinic acid	86.3	97.0	-11.0	119.7	93.9	+27.5
Piromidic acid	94.3	96.5	-2.3	89.6	95.9	-6.6
Prednisolone	83.5	94.4	-11.6	86.8	96.3	-9.8
Pyrimethamine	86.6	92.0	-5.9	88.9	89.3	-0.5
Sarafloxacin	88.4	92.1	-4.1	100.5	93.4	+7.6
Spiramycin I	97.5	99.6	-2.1	81.7	93.6	-12.7
Sulfabenzamide	89.7	94.3	-4.9	93.9	92.4	+1.6
Sulfabromomethazine	88.3	93.3	-5.4	98.8	93.8	+5.3
Sulfachloropyridazine	87.4	93.9	-6.9	93.1	89.5	+4.0
Sulfadiazine	89.1	93.0	-4.2	96.6	94.3	+2.5
Sulfadimethoxine	92.2	98.3	-6.1	98.6	95.9	+2.8
Sulfadimidine	90.0	91.9	-2.1	100.8	94.7	+6.4
Sulfadoxine	93.5	96.5	-3.2	98.2	95.5	+2.8
Sulfaethoxypyridazine	93.2	94.5	-1.3	97.7	91.7	+6.6
Sulfaguanidine	68.2	83.6	-18.5	71.8	96.4	-25.5
Sulfamerazine	90.6	96.5	-6.1	100.1	97.4	+2.7
Sulfamethoxazole	91.2	99.3	-8.2	99.3	93.9	+5.8
Sulfamethoxypyridazine	83.4	99.4	-16.1	91.6	95.5	-4.1
Sulfamonomethoxine	90.1	98.9	-8.9	96.6	90.4	+6.8
Sulfanilamide	68.1	107.3	-36.6	72.0	103.7	-30.6
Sulfapyridine	90.9	96.1	-5.5	102.0	94.7	+7.7
Sulfaquinoxaline	91.3	93.5	-2.4	96.2	94.9	+1.4
Sulfathiazole	88.8	92.8	-4.4	90.1	89.6	+0.6
Sulfatroxazole	91.2	97.4	-6.4	97.2	95.6	+1.7
Sulfisomdine	90.3	97.9	-7.8	95.8	93.8	+2.1
Sulfisoxazole	90.5	96.7	-6.4	102.3	93.4	+9.5
Sulfisozole	87.5	92.2	-5.1	96.4	96.1	+0.3
Sulfacetamide	96.1	96.7	-0.6	85.3	101.4	-15.9
Tiamulin	94.1	96.6	-2.6	96.5	95.3	+1.3
Tilmicosin	88.2	91.0	-3.0	89.0	81.1	+9.8
Trimethoprim	91.8	96.9	-5.2	98.2	93.2	+5.4
Tylosin	89.3	96.0	-7.0	90.5	89.1	+1.6
α -Trenbolone	85.4	93.1	-8.2	92.4	90.3	+2.3
β -Trenbolone	86.3	93.2	-7.4	98.9	95.1	+3.9
Sulfanitran	83.4	93.8	-11.0	86.5	88.0	-1.7
Zeranol	73.6	87.0	-15.5	81.9	81.4	+0.5

表 3-7 妥当性評価結果（%）．網掛け部分は目標値（真度：70～120%、併行精度：25%未満、室内精度：30%未満、マトリックス効果：-20～+20%）から外れたものを示す．ME: マトリックス効果

	牛筋肉				牛肝臓				牛脂肪				牛乳			
	真度	併行精度	室内精度	ME	真度	併行精度	室内精度	ME	真度	併行精度	室内精度	ME	真度	併行精度	室内精度	ME
Ciprofloxacin	88.1	7.0	7.6	15.9	80.7	4.5	6.3	-15.8	74.5	7.6	10.0	5.4	105.6	3.8	4.3	16.2
Clostebol	89.8	3.7	4.0	0.3	60.5	2.2	11.9	-7.0	83.8	3.2	6.2	1.6	89.2	2.5	2.7	3.3
Danofloxacin	136.4	3.1	5.5	32.3	146.8	5.6	15.6	13.4	120.6	5.5	5.5	13.6	148.3	7.4	7.8	26.8
Diaveridine	82.1	2.8	3.1	3.8	79.8	2.0	2.0	-8.9	85.5	2.7	4.7	1.7	89.7	2.6	2.8	1.7
Difloxacin	105.6	6.3	8.0	0.8	104.8	3.7	5.6	-8.6	101.0	3.7	7.8	1.7	107.4	4.3	4.4	9.2
Enrofloxacin	106.6	3.6	4.8	7.9	110.9	2.2	6.1	-2.8	104.0	5.5	6.6	0.3	109.7	3.2	3.2	8.2
Erythromycin A	92.1	6.7	18.5	12.3	63.4	4.6	51.9	-6.7	71.8	5.1	24.7	-7.4	64.6	31.1	32.9	4.9
Flumequine	101.8	3.9	8.0	5.8	103.5	3.1	10.2	-8.4	97.4	4.9	10.4	-3.7	105.0	6.1	6.4	3.4
Leucomycin A5	62.5	2.9	8.3	-1.1	14.5	4.6	41.3	-10.1	76.1	2.8	15.1	0.3	79.9	4.8	5.1	2.9
Marbofloxacin	123.2	3.9	5.1	17.8	112.7	4.2	5.7	6.4	110.6	2.8	6.8	10.0	141.8	4.9	5.1	25.6
Methylprednisolone	91.0	6.5	6.5	6.8	80.6	4.7	4.7	-2.5	89.2	4.1	7.3	-4.9	90.8	3.8	3.8	-6.6
Miloxacin	101.6	3.7	11.0	1.0	94.8	3.3	16.1	-10.0	97.5	3.9	9.6	-9.8	109.8	8.8	9.3	3.8
Nalidixic acid	104.0	2.7	9.8	4.5	105.2	2.2	8.2	-7.3	95.3	4.5	9.9	-3.5	106.7	6.9	7.3	2.3
Neospiramycin I	63.3	1.3	7.9	9.2	6.9	8.4	103.8	3.1	60.5	5.1	11.2	7.0	105.8	9.8	10.4	-2.9
Norfloxacin	86.3	4.0	5.6	16.7	78.8	2.9	7.6	-13.6	79.4	5.2	12.8	5.8	103.8	4.7	4.8	5.1
Ofloxacin	113.6	3.8	3.8	15.6	114.8	1.1	1.9	-3.0	110.6	4.1	7.3	7.9	123.5	3.9	4.1	5.0
Orbifloxacin	99.7	3.9	4.9	4.9	95.4	4.5	4.5	-11.5	96.8	3.2	7.0	-2.2	101.7	3.2	3.3	-1.9
Ormetoprim	86.0	3.6	3.7	1.3	79.9	3.0	3.0	-5.9	85.3	3.0	5.1	-1.7	87.2	3.1	3.2	-3.2
Oxolinic acid	98.5	2.7	12.9	0.5	100.8	2.3	11.5	-12.8	97.2	5.4	12.5	-5.8	108.9	9.9	10.4	4.4
Piromidic acid	104.4	5.3	8.0	5.5	106.4	3.0	7.2	-9.3	97.0	4.9	9.7	-1.5	106.4	6.4	6.8	2.1
Prednisolone	90.2	3.4	3.4	5.0	79.3	5.5	5.5	-11.6	88.4	2.3	8.0	1.6	90.0	5.4	5.7	6.3
Pyrimethamine	80.7	2.0	3.7	1.1	75.7	4.1	5.1	-11.7	84.3	2.8	5.8	4.3	87.3	1.9	1.9	-0.3
Sarafloxacin	98.2	5.9	11.5	12.8	88.7	5.8	8.8	-2.6	83.1	3.5	7.1	-0.7	104.4	5.1	5.2	2.3
Spiramycin I	63.6	5.9	7.1	5.9	9.7	5.9	60.4	-6.1	60.3	3.8	11.7	5.4	92.3	3.8	4.0	2.9
Sulfabenzamide	88.6	3.1	4.6	3.1	87.8	3.1	5.5	-6.7	89.2	4.0	7.2	0.8	90.5	2.3	2.5	1.4
Sulfabromomethazine	88.7	2.0	3.6	-1.5	102.5	2.5	13.7	3.9	87.6	3.5	6.1	1.4	89.0	2.9	2.9	-6.1
Sulfachloropyridazine	89.8	5.2	5.2	5.5	88.8	3.1	3.9	-9.9	88.6	3.8	6.3	1.8	87.6	3.2	3.2	2.3
Sulfadiazine	89.9	3.5	4.8	4.0	91.5	3.5	3.5	-6.7	91.3	3.7	7.5	1.2	97.6	1.8	1.8	13.2
Sulfadimethoxine	89.9	3.3	5.1	0.4	89.4	4.2	4.2	-7.3	90.2	4.1	8.3	-0.7	88.4	2.4	2.5	2.6
Sulfadimidine	88.0	2.7	5.9	0.2	92.9	2.8	5.5	-8.2	90.4	0.5	7.0	7.0	90.1	5.1	5.1	5.1
Sulfadoxine	90.0	2.5	4.0	0.5	90.0	2.3	3.2	-7.3	90.1	2.6	7.3	-2.0	88.3	3.2	3.4	0.9
Sulfaethoxypyridazine	90.8	2.6	5.1	6.5	89.1	2.6	3.5	-7.1	89.9	2.8	6.2	3.0	86.6	3.1	3.2	-2.9
Sulfaguanidine	88.6	10.1	12.8	10.3	106.6	8.3	16.7	29.3	90.6	8.4	8.4	0.2	87.7	9.2	9.7	-16.3
Sulfamerazine	91.5	4.5	5.2	2.5	88.3	1.8	3.7	-5.7	91.1	3.3	6.1	5.6	89.1	2.6	2.6	-3.1
Sulfamethoxazole	90.3	4.5	6.9	4.0	87.3	2.7	4.2	-8.5	90.7	4.0	6.5	-1.1	88.0	3.7	3.8	-5.8
Sulfamethoxypyridazine	74.0	2.3	10.7	-9.4	91.2	3.2	3.2	-10.3	91.1	2.6	6.6	2.1	88.7	4.3	4.5	3.3
Sulfamonomethoxine	90.2	2.3	5.4	1.3	89.4	3.7	4.7	-10.3	89.7	3.0	5.9	-2.0	89.4	3.8	3.9	4.8
Sulfapyridine	89.8	2.7	4.4	2.2	91.1	3.4	3.4	-7.9	88.7	5.3	7.6	-0.4	104.4	5.9	6.2	4.8
Sulfaquinolaxaline	88.2	2.9	4.8	1.0	10.3	5.8	42.6	-6.6	88.3	4.4	7.7	-1.1	85.3	3.7	3.8	-0.2
Sulfathiazole	88.2	2.6	4.1	2.5	91.7	3.6	4.3	-3.8	89.6	4.2	6.2	-1.2	90.5	3.5	3.7	0.7
Sulfatroxazole	90.4	2.8	4.7	0.3	90.0	2.9	4.7	-8.6	90.6	2.5	7.0	-0.4	88.1	2.6	3.0	5.1
Sulfisomdine	89.7	2.4	4.0	0.2	94.4	3.0	3.0	-7.1	90.5	2.3	6.4	1.5	93.5	3.2	3.2	5.3
Sulfisoxazole	88.2	2.7	5.1	-1.0	84.3	2.6	4.9	-10.9	89.9	4.1	7.6	-3.5	88.2	2.6	2.7	0.5
Sulfisozole	89.8	5.1	5.6	-4.7	85.5	3.7	4.9	-11.9	90.9	2.6	4.1	7.5	89.0	4.5	4.6	-5.8
Sulfacetamide	88.6	4.8	6.6	-0.8	77.6	1.8	4.6	-10.0	89.4	4.2	7.9	-1.1	91.2	3.5	3.6	5.9
Tiamulin	89.1	3.4	3.8	1.3	82.2	2.0	5.9	-8.6	86.7	2.7	6.1	0.8	88.0	1.4	1.4	-1.1
Tilmicosin	124.1	6.2	14.9	32.8	129.7	3.2	24.2	-4.4	89.5	2.8	9.3	10.5	128.6	22.5	23.8	-4.5
Trimethoprim	85.5	3.7	4.0	4.3	85.2	3.8	4.3	0.6	87.2	1.3	6.2	0.1	97.6	5.5	5.7	0.8
Tylosin	56.3	3.5	8.9	-1.2	13.0	7.0	61.7	29.7	65.7	2.3	16.2	-0.2	80.3	8.4	8.8	3.4
α -Trenbolone	85.8	5.7	5.7	-0.1	84.0	8.1	10.0	-15.1	85.0	4.1	6.8	5.0	88.0	2.4	2.4	-0.4
β -Trenbolone	84.3	3.6	3.9	-6.0	70.5	4.9	14.4	-22.2	84.1	2.8	5.9	-1.7	88.5	3.5	3.6	0.9
Sulfanitran	89.0	13.3	17.2	13.5	79.7	10.0	18.8	4.9	88.0	10.3	25.1	17.6	85.3	14.6	15.4	13.5