

LC/MS/MS による畜水産物中残留動物用医薬品の一斉分析法

橋本貴弘¹, 梶政彦¹, 並河幹夫¹, 米田昌裕¹, 新美達也¹,
吉井克英¹, 森田恵一¹, 川上雅弘¹, 辻由起¹, 川勝剛志¹

Simultaneous Determination of Residual animal Drugs in Livestock Products and Seafoods by LC/MS/MS

Takahiro HASHIMOTO, Masahiko KAJI, Mikio NAMIKAWA, Masahiro KOMEDA, Tatsuya NIIMI,
Katuhide YOSHII, Keiichi MORITA, Masahiro KAWAKAMI, Yoshiki TSUJI, Tsuyoshi KAWAKATSU

Abstract : Residual animal drugs in livestock products and seafoods are simultaneously determined by LC/MS/MS method, following extraction by acetonitrile. In our method, the LC gradient system was performed on CAPCELL PAK C18 (2mm i.d.×150mm) using the mobile phase (0.1% formic acid-acetonitrile containing 0.1% formic acid) at flow rate of 0.2 ml/min. When we noted the matrix effects of animal drugs, we prepared the matrix standards, and measured the samples and matrix standards together. With this procedure, we obtained good recoveries for 11-31 animal drugs (70-120%, RSD ≤ 20%, n=3) from 15 kinds of samples (meat products, fish, shrimp, milk, egg) after adding standard drugs at 0.1 μg/g concentrations.

Key Words : 残留動物用医薬品 residual animal drugs, 一斉分析 simultaneous determination, 畜産食品 livestock products, マトリックス効果 matrix effect, 質量分析装置付き高速液体クロマトグラフィー LC/MS

I はじめに

厚生労働省では、平成15年5月に食品衛生法等の一部を改正する法律（平成15年法律第55号）により、改正した食品衛生法第11条第3項の規定に基づき、食品に残留する農薬、飼料添加物及び動物用医薬品について、いわゆるポジティブリスト制度（農薬、飼料添加物及び動物用医薬品が残留する食品等の販売等を原則禁止する制度）を導入し、平成18年5月29日から同制度が施行されことになった。

同制度への移行に伴い動物用医薬品等（以下「動物薬」と略す。）は、抗菌性物質の規制が拡大され、従来では「食肉、食鳥卵及び魚介類は化学的合成品たる抗菌性物質を含有してはならない」であったが、「化学的合成品たる抗菌性物質は全ての食品について含有してはならない」と変更になった。また、抗生物質・抗菌性物質以外の動物薬のうち、現行基準及び暫定基準が設定されていないものについては「人の健康を損なうおそれのない量として厚生労働大臣が定める一定量（0.01ppm）を超えて残留する食品の流通を禁止する」と定められた。

当所では以前から 年間の監視指導計画に基づき、平成5

年4月1日付け衛乳第79号中の畜水産食品中の残留合成抗菌剤の一斉分析法（改訂法）（以下「従来法」と略す。）を用いて、畜水産物の残留有害物質のモニタリング検査を行ってきた。これらのモニタリング検査に加え、新たなポジティブリスト制に対応するため、当所ではより多くの動物薬について効率的かつ、精度の高い検査が実施できるよう質量分析装置付き高速液体クロマトグラフ（以下「LC/MS」と略す。）を用いた一斉分析法の検討を行ってきた。

動物薬の一斉分析法の文献等の情報収集を行ってきた結果、分析法の検討には、平成17年11月29日付け厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知による、食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について（一部改正）、の同試験法、第2章一斉試験法の部の、HPLCによる動物用医薬品等の一斉試験法I（畜水産物）（以下「通知法」と略す。）を参考とした。

動物薬標準液の単品でLC/MS測定が可能なものについてグループ化を行い、同時に多数を測定できるLC/MS測定条件の検討を行った。さらに15種類の畜水産物を用いて動物薬42種類についての添加回収試験（n=3）を行った。また各種畜水産物抽出液による動物薬のマトリックス効果の

¹ 京都市衛生公害研究所 生活衛生部門

影響及び定量下限値についてデータ収集を行い、これらについての多少の知見が得られたので報告する。

II 方法

1. 試料

添加回収試験等に用いる検体の種類は鶏（筋肉，腎臓，肝臓），牛（筋肉，腎臓，肝臓，脂肪），豚（筋肉，腎臓，肝臓，脂肪），鶏卵，タイ（養殖），エビ（養殖），牛乳の15種類で行った。

2. 標準

動物薬の標準原末を，それぞれの動物薬の溶媒への溶解性に応じて，アセトニトリル，アセトニトリル：水（1：1），メタノール，アセトン（メベンダゾール），プロピレングリコール（イベルメクチン）を用いて溶解し，50～500ppmの標準原液を調製した。

3. 質量分析装置付き高速液体クロマトグラフィー (LC/MS)

1) LC部

装置：Agilent1100 Series (Agilent Technologies)

カラム：CAPCELL PAK C18 5 μ m (2.0 \times 150mm)

(資生堂)

ガードカラム：CAPCELL C18 MGS-5 (2.0 \times 20mm)

(資生堂)

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相：A液 0.1%ギ酸水溶液

B液 0.1%ギ酸アセトニトリル溶液

グラジエント条件 (B液)：1% (35min)～100% (5min)

流速：0.2ml/min

注入量：10 μ l

2) MS部

装置：LCQ DECA (ThermoQuest)

イオン化法：エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法

Spray Voltage：5 kV

Capillary Temp.：300 $^{\circ}$ C

Full Scan MS/MS分析 (一部MS分析のみ)

各動物薬の正負モード，前駆イオン，衝突エネルギー，モニターイオン，リテンションタイムは表1のとおりである。

4. 試験溶液の調製方法

LC/MS測定するための検体の前処理方法として，従来法と通知法を比較すると，従来法では試料のアセトニトリル抽出液をヘキサン脱脂及び無水硫酸ナトリウムで夾雑成分除去後，固相カラムで精製を行い，測定溶液としていたが，通知法では，固相カラムによる精製を省き，測定溶液としている。従来法に比べ，簡易な分析法になった反面，汚れ等が測定器に導入される可能性が考えられたので，測定機器にできるだけ負担をかけないように，当所の前処理方法は，LC/MS測定試験溶液を通知法の2倍量に希釈し，遠心分離 (10000rpm, 5min) を行い，ガードカラムを装着したカラムで LC/MS測定するよう変更を加えた。遠心分離後に，なお汚れがひどい場合には，さらに0.45 μ mフィルターによるろ過を加えた。当所の試験溶液調製方法は図1の手順によるものとした。

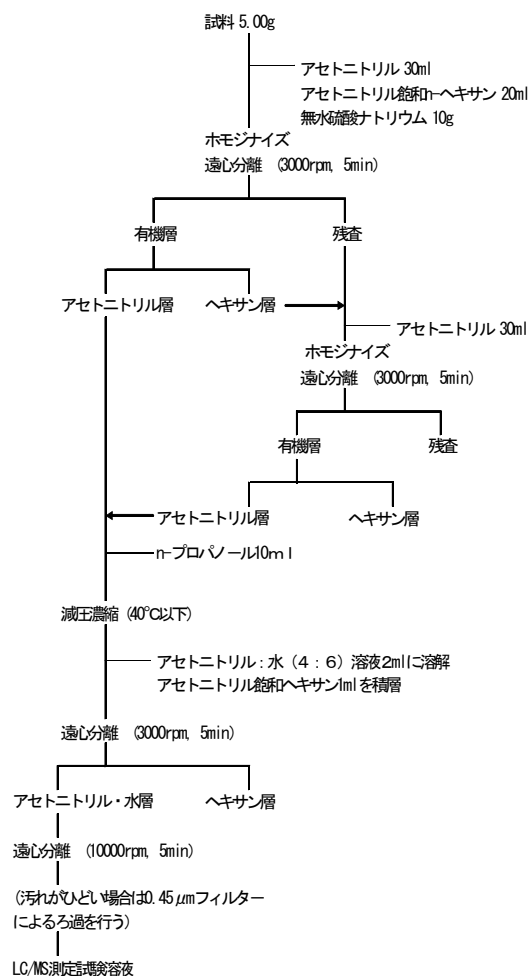


図1 試験溶液調製方法

Ⅲ 結果

1. LC/MS 測定条件の検討

1) イオン化条件

各動物薬の標準原液をアセトニトリルにより希釈を行い、インフュージョン測定により、各動物薬に最適である正負モード、前駆イオン、衝突エネルギーを決定した。なお、スルファドキシム、スルファベンズアミド、プレドニゾロン、デキサメタゾン、ワルファリンでは正負、両モードでの測定は可能であったが、感度のよいモードの方を選択した。前駆イオンについては、基本的にプロトン化又は脱プロトン化した分子イオンを選択したが、これらの分子イオンが見られない場合には、文献等により各動物薬のフラグメントイオンの存在確認を行った。

各畜産物の夾雑物の影響を避けるため、モニターイオンは MS/MS イオンを用い、選択反応検出法 (SRM) により検出を行ったが、安定した MS/MS イオンが得られない場合 (オレアンドマイシン、チアムリン、デキサメタゾン、ナフシリン) のみ、MS イオンをモニターイオンとし、選択イオン検出法 (SIM) により検出を行った。

2) 移動相条件

当所では従来からの畜水産物の合成抗菌剤のモニタリング検査の LC/MS 測定移動相には、(A 液) 0.1% 酢酸水溶液及び (B 液) 0.1% 酢酸メタノール溶液を用いてきた¹⁾。

今回の検討では LC/MS 測定項目数が多く、広範囲の極性幅のグラジェント条件が必要なため、当所の従来の方では、前述のインフュージョンでモニターイオンを得られた全ての動物薬を測定することはできなかった。

LC/MS 測定では MS 部に悪影響を及ぼす揮発性の酸は使用できないので、使用できる酸の種類は限られてくるが、通知法の HPLC 測定条件を参考に、移動相にトリフルオロ酢酸及びギ酸を用いた条件でそれぞれ検討を行った。今回検討に用いた動物薬の組合せでは、ギ酸を用いた方がピーク形状、感度ともに良好であった。なお A 液移動相のギ酸濃度は 0.1% 程度が最もピーク形状がよく、さらに濃度を高めるとピーク形状が悪化するものが増えることが分かった。また、B 液移動相はアセトニトリル単独よりもギ酸を加えた方が、エプリノメクチン、モキシデクチン、イベルメクチン等のリテンションタイムが遅い動物薬のピーク形状が改善した。これらの結果より LC/MS 測定の移動相は (A 液) 0.1% 酢酸水溶液 (B 液) 0.1% 酢酸アセトニトリル溶液に決定した。

3) 混合標準液の繰り返し測定

前述のイオン化条件の設定できた動物薬について LC/MS で標準液の単品測定を行い、各リテンションタイム

のデータを得た。次に、リテンションタイムの時間差が十分に離れている動物薬約 6 物質を組み合わせた標準混合溶液 (0.25 μ g/ml) をそれぞれ調製し、繰り返し測定 ($n=3$) を行った。その結果、リンコマイシン、ダノフロキサシン、オキサシリン、スルファチアゾールの 4 物質が相対標準偏差 (以下「RSD」と略す。) 20% を超えたため、以後の検討から除外した。これら以外の 42 物質は RSD が 20% 以下であったので、これらを添加回収試験等の対象項目に決定した。

4) LC/MS 測定混合標準のグループ化

上述の 42 物質の LC/MS 混合標準溶液測定のためのグループ化の検討を行った。LC/MS 測定のスキャンイベント数は最大 6 個以下に設定し、動物薬のリテンションタイムの時間差を考慮してセグメントの設定を行ったところ、LC/MS 測定グループは A, B, C の 3 種となった。LC/MS 測定グループ及びセグメント・スキャンイベントの設定を表 1、セグメントの LC/MS/MS 測定クロマトグラフ、マススペクトルの一例を図 2 に示す。

5) 直線性

LC/MS 測定混合標準溶液の標準列を 0.005~0.25 μ g/ml の濃度範囲で LC/MS 測定を行った。レバミゾール、オルメトプリム、ジフラゾン、スルファキノキサリン、プレドニゾロン、チアムリン、ナリジクス酸、ノボビオシン、エプリノメクチンは 0.005~0.25 μ g/ml の範囲で $r^2=0.98$ 以上の直線性を示した。また、ほとんどの動物薬は 0.025~0.25 μ g/ml の範囲で $r^2=0.98$ 以上の直線性を示したが、5-ヒドロキシチアベンダゾール、スルファモノメトキシム、ナフシリン、モキシデクチンでは 0.05~0.25 μ g/ml の範囲で $r^2=0.98$ 以上の直線性を示した。

2. LC/MS におけるマトリックス効果

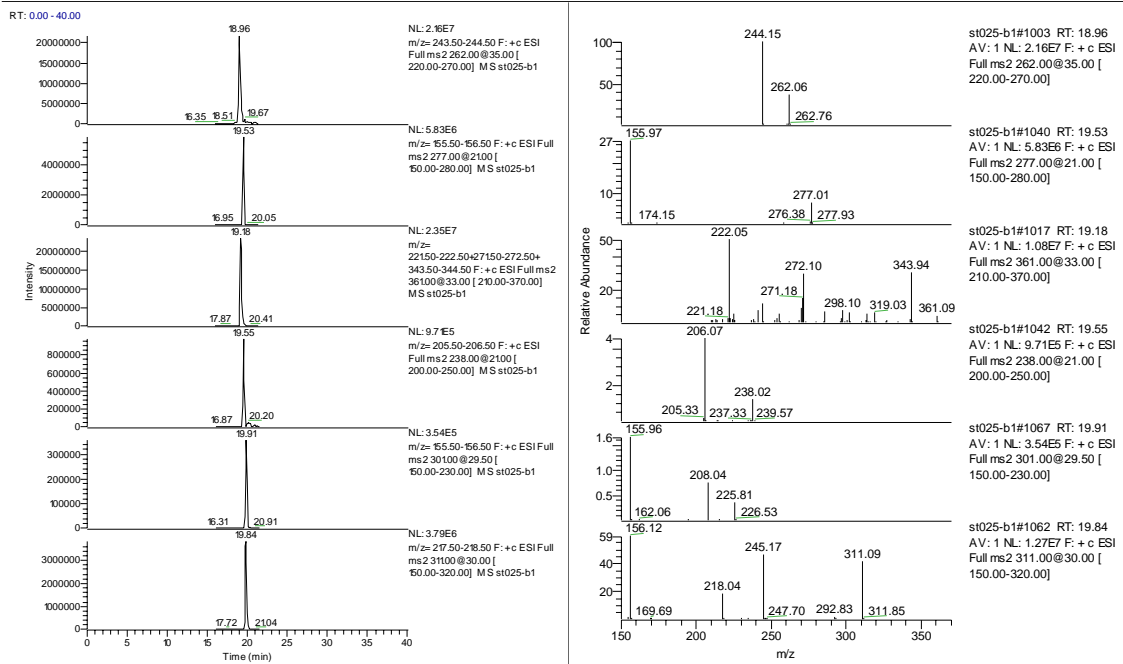
マトリックス効果とは、各試料の抽出成分の影響により測定感度が増加、あるいは減少する現象であり、LC/MS 測定でも感度が減少する例が多く報告されている^{2, 3)}。今回の検討では、各ブランク試料を前処理し、得た試験溶液を乾固し、溶媒で調製した任意濃度の混合標準溶液を加え、溶解した溶液 (以下「マトリックス標準」と略す。) を用いて、各畜水産物でのマトリックス効果について調査した。15 種類の畜水産物を前処理し、得た試験溶液 200 μ l を乾固し、アセトニトリル : 水 (4 : 6) 溶液で調製した 0.25 μ g/ml 混合標準溶液 200 μ l を加え、溶解したマトリックス標準を調製し、アセトニトリル : 水 (4 : 6) 溶液で調製した 0.25 μ g/ml 混合標準溶液と共に LC/MS 測定した。マトリックス標準の測定面積値を、溶媒で調製した標準溶液の測定面積値で除した値をマトリックス効果の値とした。15 種類の畜水産物のマトリックス効果の差異について、

表 1 LC/MS測定グループ及びセグメント・スキャンイベントの設定

測定項目	モード	LC/MS		LC/MS/MS		保持時間 (min)	グループA (min)	グループB (min)	グループC (min)	scan event	
		フラグメントイオン(m/z)	MS/MS条件	フラグメントイオン(m/z)							
5-ヒドロキシテアヘンタゾール	+	218	218.00 @36.0 (1.0)	191	12.04	12.04	segment1 (10-15.5)			MS/MS(1)	
レバミゾール	+	205	205.00 @36.0 (1.0)	178	12.55	12.55					MS/MS(2)
5-プロピルスルホニル-1-H-ベンズイミダゾール-2-アミン	+	240	240.00 @34.0 (1.0)	198	12.72	12.72					MS/MS(3)
スルファジニジン	+	251	251.00 @27.0 (1.0)	156, 174	12.81	12.81					MS/MS(4)
テアヘンタゾール	+	202	202.00 @35.0 (1.0)	175	13.05	13.05					MS/MS(5)
トリプトファン	+	291	291.00 @35.0 (1.0)	230	13.28	13.28		segment1 (11-16)		MS/MS(1)	
ピラントール	+	207	207.00 @36.0 (1.0)	174	13.77	13.77					MS/MS(2)
スルファピリジン	+	250	250.00 @30.0 (1.0)	156, 184	13.90	13.90					MS/MS(3)
オルトプロリン	+	275	275.00 @38.0 (1.0)	260	14.10	14.10					MS/MS(4)
スルファメタゾン	+	265	265.00 @27.0 (1.0)	156, 190	14.16	14.16					MS/MS(5)
エンロフロキサシン	+	360	360.00 @35.0 (1.0)	342	14.27	14.27				MS/MS(6)	
スルファジニジン	+	279	279.00 @28.0 (1.0)	204	15.19	15.19			segment1 (13-18.5)	MS/MS(1)	
スルファメトキシピリダジン	+	281	281.00 @29.0 (1.0)	156	15.54	15.54					MS/MS(2)
スルファモノキシン	+	281	281.00 @30.0 (1.0)	215	16.82	16.82					MS/MS(3)
スルファクロピリダジン	+	285	285.00 @24.0 (1.0)	156	17.03	17.03					MS/MS(4)
オキシテアヘンタゾール	+	250	250.00 @31.0 (1.0)	218	17.51	17.51	segment2 (15.5-19)			MS/MS(1)	
スルファメトキシ	+	311	311.00 @28.0 (1.0)	156	17.76	17.76					MS/MS(2)
オレアントマイシン	+	688			17.76	17.76					MS
スルファメタゾール	+	254	254.00 @28.0 (1.0)	188, 156	17.81	17.81				MS/MS(3)	
オキシリニック酸	+	262	262.00 @35.0 (1.0)	244	19.03	19.03		segment2 (16-21.5)		MS/MS(1)	
スルファベンズアミド	+	277	277.00 @21.0 (1.0)	156	19.26	19.26					MS/MS(2)
ジフラゾン	+	361	361.00 @33.0 (1.0)	222, 272, 344	19.30	19.30					MS/MS(3)
エトパペート	+	238	238.00 @21.0 (1.0)	206	19.37	19.37					MS/MS(4)
スルファキノキサリン	+	301	301.00 @29.5 (1.0)	156	19.59	19.59					MS/MS(5)
フレトニゾロ	-	329	329.00 @30.0 (1.0)	313	19.70	19.70			segment2	MS/MS(1)	
スルファジメトキシ	+	311	311.00 @30.0 (1.0)	218	19.73	19.73		segment2		MS/MS(6)	
テアムリン	+	494			20.02	20.02				MS	
メヘンタゾール	+	296	296.00 @32.0 (1.0)	264	20.38	20.38	segment3 (19-30)			MS/MS(1)	
フルヘンタゾール	+	314	314.00 @31.0 (1.0)	282	21.19	21.19					MS/MS(2)
ナリジクス酸	+	233	233.00 @35.0 (1.0)	215	21.30	21.30					MS/MS(3)
デキサメタゾン	+	393			21.55	21.55					MS
ナフジリン	+	447			21.99	21.99					MS
スルファニトラン	-	334	334.00 @39.0 (1.0)	270	22.12	22.12			segment2	MS/MS(2)	
マラカイトグリーン	+	329	329.00 @50.0 (1.0)	313, 251, 208	22.22	22.22	segment3			MS/MS(4)	
β-トレネホロン	+	271	271.00 @31.0 (1.0)	253	22.75	22.75					MS/MS(5)
α-トレネホロン	+	271	271.00 @31.0 (1.0)	253	23.13	23.13					MS/MS(1)
ワルファリン	+	309	309.00 @23.0 (1.0)	163	25.80	25.80		segment3 (21.5-28)		MS/MS(2)	
ナイカルバジン	-	301	301.00 @20.0 (1.0)	137	26.57	26.57			segment2	MS/MS(3)	
ノボヒオニン	-	611	611.00 @27.0 (1.0)	568	29.08	29.08			segment3 (18.5-33)	MS/MS(4)	
エフリノメチン	+	936	936.00 @33.0 (1.0)	874	33.93	33.93	segment4 (30-40)			MS/MS(1)	
モキシデクチン	+	662	662.00 @30.0 (1.0)	644	35.26	35.26					MS/MS(2)
イベルメクチン	+	897	897.00 @35.0 (1.0)	835	38.96	38.96					MS/MS(3)

C:\Documents and Settings*.st025-b1

2006/04/11 02:36:52



左側上段から、オキシリニック酸、スルファベンズアミド、ジフラゾン、エトパペート、スルファキノキサリン、スルファジメトキシンのLC/MS/MS測定クロマトグラフ、右側はそれぞれの動物薬のマススペクトルを示す

図 2 グループB segment 2のLC/MS/MS測定例(0.25 μg/ml標準混合溶液)

表2 添加回収試験及び下限値の結果(1)

品名	測定項目	*1 用途	*2 国の検討結果(一斉分析法I)				
			下限値(ppm)	添加回収試験(n=3:抜粋)			
				試料	添加濃度	回収率(%)	RSD(%)
チアヘンタゾール	5-ヒドロキシチアヘンタゾール	審	0.01	筋肉・脂肪・肝臓・乳	0.1	64.6-101.6	1.1-9.1
	チアヘンタゾール	審	0.01	筋肉・脂肪・肝臓・乳	0.1	82.7-103.9	0.5-7.2
レバミゾール	レバミゾール	審	0.01	筋肉・肝臓	0.01-0.1	55.5-86.0	2.1-10.2
5-フロピロルホルニル-1-H-ヘンタゾール-2-アミン	5-フロピロルホルニル-1-H-ヘンタゾール-2-アミン	審	0.01	筋肉・脂肪・肝臓・乳	0.1-5	71.2-107.7	0.5-2.7
スルファジアジン	スルファジアジン	合	0.01	筋肉・脂肪・乳	0.07-0.1	81.6-122.5	2.8-5.2
トリメトフリム	トリメトフリム	合	0.01	筋肉・脂肪・肝臓・乳	0.05	58.8-123.1	1.7-2.8
ヒランテル	ヒランテル	審	0.01	筋肉・肝臓	1-10	95.9-97.8	2.2-20.8
スルファピリジン	スルファピリジン	合	0.01	脂肪	0.1	91.4	1.1
オルメトフリム	オルメトフリム	合・審	0.01	筋肉・肝臓	0.05	71.7-73.2	1.2-3.8
スルファミラジン	スルファミラジン	合	0.01	筋肉・脂肪・肝臓	0.1	50.1-90.3	2.4-4.5
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	合	0.005	筋肉・肝臓	0.01	102.2	5
スルファミン	スルファミン	合	0.01	筋肉・肝臓	0.1	68.6-82.6	6.8-12.3
スルファミンヒリタジン	スルファミンヒリタジン	合	0.01	筋肉・脂肪	0.03-0.05	81.9-93.3	4.7-9.2
スルファミノキシン	スルファミノキシン	合	0.01	筋肉・脂肪・肝臓	0.05	60.4-118.4	2.0-6.6
スルファクロルヒリタジン	スルファクロルヒリタジン	合	0.01	筋肉・脂肪・肝臓	0.1	65.5-101.2	1.4-3.2
オキシヘンタゾール	オキシヘンタゾール	審	-	-	-	-	-
スルファトキシ	スルファトキシ	合	0.01	筋肉・脂肪・肝臓・乳	0.06-0.1	71.1-126.6	1.5-16.5
オレアントマイシン	オレアントマイシン	抗	0.02	筋肉・肝臓	0.1	114.4-164.2	10.2-16.5
スルファミキサゾール	スルファミキサゾール	合	0.01	筋肉・脂肪・肝臓	0.1	93.2-137.2	1.7-10.3
オキソリニク酸	オキソリニク酸	合	0.01	筋肉・肝臓	1	97.5-115.5	0.5-1.4
スルファヘンタゾール	スルファヘンタゾール	合	0.01	筋肉・肝臓	0.1	59.8	8.4
シフロキサシン	シフロキサシン	合	-	-	-	-	-
エトハート	エトハート	審・虫	0.01	筋肉	0.04	83.8	1.9
スルファミキサジン	スルファミキサジン	合	0.01	筋肉・肝臓	0.1	52.4-73.7	1.8-3.7
フレトニロン	フレトニロン	ス	0.002	筋肉	0.002	86.6	9.9
スルファミメキシ	スルファミメキシ	合	0.01	筋肉・肝臓	0.2	95.9-96.1	0.4-15.9
チアムリン	チアムリン	抗	0.01	筋肉・肝臓	0.04-0.1	52.0-90.1	2.2-10.4
メヘンタゾール	メヘンタゾール	審	0.01	筋肉・肝臓	0.04-0.2	53.1-75.8	2.4-13.7
フルヘンタゾール	フルヘンタゾール	審	0.01	筋肉・肝臓	0.01	69.5-86.0	1.0-1.5
ナリジク酸	ナリジク酸	合	0.01	筋肉・肝臓	0.003	98.7-143.5	5.3-14.1
テキサメタゾン	テキサメタゾン	ス	0.01	筋肉・肝臓	0.04	52.5-97.3	3.8-9.4
ナフシリン	ナフシリン	抗	0.005	筋肉・肝臓	0.005	71.3	6.5
スルファミトラン	スルファミトラン	合	0.01	筋肉・肝臓	0.1	69.0-96.0	8.7-9.1
マラカイトグリーン	マラカイトグリーン	合	-	-	-	-	-
酢酸トレンホンロン	β-トレンホンロン	ホ	0.001	筋肉・肝臓	0.002-0.01	99	2.4
	α-トレンホンロン	ホ	0.001	筋肉・肝臓	0.002-0.01	57.6-115.9	1.0-2.3
ワルファリン	ワルファリン	血	-	-	-	-	-
ナイカルハジン	ナイカルハジン	合・審	0.01	筋肉・肝臓	0.2	69.7	3.1
ノホヒオシン	ノホヒオシン	抗	-	-	-	-	-
エフリメクチン	エフリメクチン	虫	0.03	筋肉・肝臓	0.1-2	78.4-85.9	5.3-9.9
モキシテカチン	モキシテカチン	審	-	-	-	-	-
イベルメクチン	イベルメクチン	虫	-	-	-	-	-

品名	測定項目	当所での検討結果								
		鶏(筋肉)				牛(筋肉)				
		下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)
チアヘンタゾール	5-ヒドロキシチアヘンタゾール	0.02	x	x	0.02	8.9	26.9	0.02	x	x
	チアヘンタゾール	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	x	x
レバミゾール	レバミゾール	0.01	60	9.8	0.01	9.5	9.6	0.01	x	x
5-フロピロルホルニル-1-H-ヘンタゾール-2-アミン	5-フロピロルホルニル-1-H-ヘンタゾール-2-アミン	0.01	96	4.9	0.01	87	3.0	0.01	94	15.2
スルファジアジン	スルファジアジン	0.01	115	6.7	0.01	97	8.7	0.01	82	18.3
トリメトフリム	トリメトフリム	0.01	58	2.8	0.01	83	8.8	0.01	70	5.2
ヒランテル	ヒランテル	0.01	x	x	0.01	85	1.7	0.01	78	2.5
スルファピリジン	スルファピリジン	0.01	96	3.4	0.01	85	5.1	0.01	76	3.4
オルメトフリム	オルメトフリム	0.01	78	2.9	0.01	81	11.6	0.01	84	8.6
スルファミラジン	スルファミラジン	0.01	88	5.4	0.01	92	3.2	0.01	80	5.1
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	0.01	109	5.8	0.02	58	17.3	0.01	92	6.9
スルファミン	スルファミン	0.01	83	15.1	0.01	69	10.6	0.01	66	15.3
スルファミンヒリタジン	スルファミンヒリタジン	0.01	108	4.8	0.01	83	2.4	0.01	77	4.4
スルファミノキシン	スルファミノキシン	0.02	104	0.8	0.02	86	5.1	0.02	89	1.5
スルファクロルヒリタジン	スルファクロルヒリタジン	0.01	80	32.0	0.01	92	2.3	0.01	88	8.1
オキシヘンタゾール	オキシヘンタゾール	0.01	89	5.8	0.01	79	4.1	0.01	70	11.8
スルファトキシ	スルファトキシ	0.01	73	26.5	0.01	107	7.5	0.01	x	x
オレアントマイシン	オレアントマイシン	0.01	96	32.9	0.01	95	14.1	0.01	99	28.9
スルファミキサゾール	スルファミキサゾール	0.01	113	6.5	0.01	97	14.1	0.01	103	18.4
オキソリニク酸	オキソリニク酸	0.01	88	7.2	0.01	100	3.8	0.01	95	2.4
スルファヘンタゾール	スルファヘンタゾール	0.01	52	5.0	0.01	103	10.9	0.01	73	4.8
シフロキサシン	シフロキサシン	0.01	53	4.2	0.01	83	2.2	0.01	61	7.7
エトハート	エトハート	0.01	56	27.5	0.02	103	20.6	0.01	62	1.7
スルファミキサジン	スルファミキサジン	0.01	x	x	0.01	82	6.3	0.01	53	17.7
フレトニロン	フレトニロン	0.01	88	7.8	0.01	95	2.7	0.01	103	11.3
スルファミメキシ	スルファミメキシ	0.01	91	8.8	0.01	86	2.4	0.01	77	3.4
チアムリン	チアムリン	0.01	113	5.0	0.01	95	8.3	0.01	90	25.3
メヘンタゾール	メヘンタゾール	0.01	98	9.4	0.01	86	0.2	0.01	x	x
フルヘンタゾール	フルヘンタゾール	0.01	105	5.4	0.01	85	2.5	0.01	115	32.0
ナリジク酸	ナリジク酸	0.01	116	5.9	0.01	98	8.5	0.01	83	8.5
テキサメタゾン	テキサメタゾン	0.01	104	5.7	0.01	90	20.4	0.01	100	18.0
ナフシリン	ナフシリン	0.02	x	x	0.02	x	x	0.02	x	x
スルファミトラン	スルファミトラン	0.01	111	3.7	0.01	103	7.6	0.01	100	4.8
マラカイトグリーン	マラカイトグリーン	0.01	91	2.8	0.01	73	7.2	0.01	x	x
酢酸トレンホンロン	β-トレンホンロン	0.01	*3117	*315.7	0.01	113	11.2	0.01	*377	*324.7
	α-トレンホンロン	0.01	*361	*35.2	0.01	89	2.4	0.01	*378	*32.5
ワルファリン	ワルファリン	0.01	53	20.9	0.01	x	x	0.01	84	1.4
ナイカルハジン	ナイカルハジン	0.02	x	x	0.01	x	x	0.01	x	x
ノホヒオシン	ノホヒオシン	0.01	84	8.2	0.01	79	6.8	0.01	75	24.1
エフリメクチン	エフリメクチン	0.01	x	x	0.02	x	x	0.01	x	x
モキシテカチン	モキシテカチン	0.02	x	x	x	x	x	x	x	x
イベルメクチン	イベルメクチン	0.02	x	x	0.02	x	x	0.02	x	x

× (回収率・RSD) : 回収率が50%未満, 150%以上, RSD35%以上, 妨害物等の影響のあるもの

× (下限値) : 定量下限値が0.02ppmを超えるもの

*1 用途 : 抗(抗生物質), 合(合成抗菌剤), 寄(寄生虫駆除剤), ホ(ホルモン剤), 虫(殺虫剤),

ス(ステロイド系消炎剤), 血(血液凝固抑制剤) <参考: 和光純薬標準品カタログの分類名>

*2 国の検討結果(一斉分析法I): 平成18年1月20日厚生労働省主催「食品に残留する農薬等のポジティブリスト制度導入に伴う試験法説明会」での配布資料5に基づく

*3 国の定める不検出試験項目であるが, 参考として当所で行った一斉試験法での回収率・RSDを示した

表3 添加回収試験及び下限値の結果(2)

品名	測定項目	当所での検討結果								
		鶏(腎臓)			牛(腎臓)			豚(腎臓)		
		下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)
チアヘンタゾール	5-ヒドロキシチアヘンタゾール	0.02	115	6.7	0.02	72	12.5	0.02	72	9.9
	チアヘンタゾール	0.01	107	10.0	0.01	86	2.8	0.01	93	1.7
	レバミゾール	0.01	117	20.5	0.01	79	11.3	0.01	101	4.9
5-フロピルホルホル-1-H-ヘンズイミダゾール-2-アミン	5-フロピルホルホル-1-H-ヘンズイミダゾール-2-アミン	0.01	66	34.1	0.01	79	3.4	0.01	87	0.5
スルファジアジン	スルファジアジン	0.01	64	24.3	0.01	72	16.8	0.01	88	4.2
トリメフロム	トリメフロム	0.01	102	16.3	0.01	70	11.1	0.01	91	0.4
ヒランテル	ヒランテル	0.01	117	12.9	0.01	83	15.1	0.01	120	6.7
スルファメトキシニリダジン	スルファメトキシニリダジン	0.01	x	x	0.01	63	15.6	0.01	65	10.9
オルメフロム	オルメフロム	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	84	22.4
スルファメラジン	スルファメラジン	0.01	88	28.1	0.01	82	23.2	0.01	112	1.9
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	0.02	x	x	0.01	93	22.7	0.01	102	10.6
スルファジミジン	スルファジミジン	0.01	x	x	0.01	77	7.4	0.01	88	12.5
スルファメトキシニリダジン	スルファメトキシニリダジン	0.01	92	22.4	0.01	87	1.2	0.01	91	2.2
スルファモノメキシニ	スルファモノメキシニ	0.02	95	19.5	0.02	87	4.9	0.02	99	1.7
スルファクロロヒリダジン	スルファクロロヒリダジン	0.01	x	x	0.01	95	14.5	0.01	78	7.2
オキシヘンタゾール	オキシヘンタゾール	0.01	52	5.7	0.01	55	2.3	0.01	69	3.5
スルファトキシニ	スルファトキシニ	0.01	x	x	0.01	125	10.3	0.01	109	4.5
オレアントマイシン	オレアントマイシン	0.01	108	18.7	0.01	x	x	0.01	75	10.7
スルファメトキサゾール	スルファメトキサゾール	0.01	99	23.1	0.01	x	x	0.01	77	2.6
オキリニク酸	オキリニク酸	0.01	113	8.5	0.01	97	3.9	0.01	104	5.6
スルファヘンズアミド	スルファヘンズアミド	0.01	x	x	0.01	74	20.2	0.01	78	2.4
シフラゾン	シフラゾン	0.01	70	4.7	0.01	76	6.8	0.01	69	7.7
エトハート	エトハート	0.01	x	x	0.01	52	7.3	0.01	100	5.6
スルファキノキサリン	スルファキノキサリン	0.01	64	21.7	0.01	64	4.9	0.01	87	12.7
フレトニゾロン	フレトニゾロン	0.01	x	x	0.01	78	8.8	0.01	x	x
スルファジメトキシニ	スルファジメトキシニ	0.01	93	12.9	0.01	84	3.9	0.01	92	5.7
チアムリン	チアムリン	0.02	84	11.4	0.01	115	18.8	0.01	x	x
メヘンタゾール	メヘンタゾール	0.01	89	8.3	0.01	80	2.1	0.01	90	6.3
フルヘンタゾール	フルヘンタゾール	0.01	89	5.3	0.01	71	3.4	0.01	82	0.6
ナリシクス酸	ナリシクス酸	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	108	3.1
テキサメタゾン	テキサメタゾン	0.02	107	9.2	0.01	90	12.1	0.01	85	24.7
ナフシリン	ナフシリン	x	x	x	0.02	x	x	0.02	x	x
スルファニトラン	スルファニトラン	0.01	105	5.4	0.01	105	4.4	0.01	112	4.8
マラカイトグリーン	マラカイトグリーン	0.01	52	17.9	0.01	70	1.6	0.01	61	4.0
酢酸トレンホロン	β-トレンホロン	0.01	* ³ 97	* ³ 7.8	0.01	89	6.3	0.01	* ³ 84	* ³ 5.5
	α-トレンホロン	0.01	* ³ 82	* ³ 2.2	0.01	76	6.2	0.01	* ³ 81	* ³ 8.9
ワルファリン	ワルファリン	0.01	91	23.5	0.01	59	3.6	0.01	95	7.5
ナイカルバジン	ナイカルバジン	0.02	x	x	0.01	x	x	0.02	x	x
ノホヒオシン	ノホヒオシン	0.01	91	10.1	0.01	72	14.3	0.01	95	10.2
エフリメクチン	エフリメクチン	0.01	x	x	0.01	x	x	0.02	120	15.4
モキシテクチン	モキシテクチン	0.02	x	x	x	x	x	x	x	x
イベルメクチン	イベルメクチン	x	x	x	x	x	x	x	x	x

品名	測定項目	当所での検討結果								
		鶏(肝臓)			牛(肝臓)			豚(肝臓)		
		下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)
チアヘンタゾール	5-ヒドロキシチアヘンタゾール	0.02	x	x	0.02	75	7.3	0.02	73	4.6
	チアヘンタゾール	0.01	x	x	0.01	76	8.4	0.01	92	9.0
	レバミゾール	0.01	96	15.7	0.01	59	11.1	0.01	91	6.9
5-フロピルホルホル-1-H-ヘンズイミダゾール-2-アミン	5-フロピルホルホル-1-H-ヘンズイミダゾール-2-アミン	0.01	91	4.2	0.01	65	6.3	0.01	83	4.1
スルファジアジン	スルファジアジン	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	63	6.2
トリメフロム	トリメフロム	0.01	88	12.4	0.01	55	6.9	0.01	80	10.7
ヒランテル	ヒランテル	0.01	102	30.0	0.01	65	12.5	0.02	85	11.6
スルファメトキシニリダジン	スルファメトキシニリダジン	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	62	11.7
オルメフロム	オルメフロム	0.01	115	7.9	0.01	x	x	0.01	81	13.8
スルファメラジン	スルファメラジン	0.01	67	15.2	0.01	71	5.6	0.01	68	10.4
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	0.01	x	x	0.01	79	13.8	0.02	x	x
スルファジミジン	スルファジミジン	0.01	x	x	0.01	54	19.9	0.01	81	28.2
スルファメトキシニリダジン	スルファメトキシニリダジン	0.01	74	5.6	0.01	77	2.8	0.01	65	11.7
スルファモノメキシニ	スルファモノメキシニ	0.02	83	2.0	0.02	75	1.8	0.02	71	5.7
スルファクロロヒリダジン	スルファクロロヒリダジン	0.01	63	11.4	0.01	65	4.9	0.01	x	x
オキシヘンタゾール	オキシヘンタゾール	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	58	5.2
スルファトキシニ	スルファトキシニ	0.02	x	x	0.01	x	x	0.01	77	31.7
オレアントマイシン	オレアントマイシン	0.01	82	7.7	0.01	65	4.7	0.01	76	33.5
スルファメトキサゾール	スルファメトキサゾール	0.01	107	6.7	0.01	83	2.6	0.01	55	8.3
オキリニク酸	オキリニク酸	0.01	73	10.4	0.01	89	2.6	0.01	115	3.6
スルファヘンズアミド	スルファヘンズアミド	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	x	x
シフラゾン	シフラゾン	0.01	55	13.4	0.01	x	x	0.01	69	11.1
エトハート	エトハート	0.01	x	x	0.01	66	24.3	0.01	57	25.5
スルファキノキサリン	スルファキノキサリン	0.01	x	x	0.01	64	14.8	0.01	122	22.1
フレトニゾロン	フレトニゾロン	0.01	111	27.4	0.01	x	x	0.01	x	x
スルファジメトキシニ	スルファジメトキシニ	0.01	93	6.8	0.01	73	4.2	0.01	76	9.0
チアムリン	チアムリン	0.02	84	6.4	0.01	53	30.0	0.01	x	x
メヘンタゾール	メヘンタゾール	0.01	70	4.7	0.01	x	x	0.01	69	4.7
フルヘンタゾール	フルヘンタゾール	0.01	61	4.3	0.01	x	x	0.01	63	5.0
ナリシクス酸	ナリシクス酸	0.01	x	x	0.01	99	6.5	0.01	135	6.5
テキサメタゾン	テキサメタゾン	0.01	x	x	0.01	90	25.2	0.01	x	x
ナフシリン	ナフシリン	x	x	x	0.02	x	x	0.02	x	x
スルファニトラン	スルファニトラン	0.01	147	21.5	0.01	x	x	0.01	x	x
マラカイトグリーン	マラカイトグリーン	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	66	5.4
酢酸トレンホロン	β-トレンホロン	0.01	* ³ 107	* ³ 13.3	0.01	71	4.6	0.01	* ³ 65	* ³ 17.1
	α-トレンホロン	0.01	* ³ 106	* ³ 6.8	0.01	58	7.8	0.01	* ³ 52	* ³ 10.4
ワルファリン	ワルファリン	0.01	x	x	0.02	x	x	x	x	x
ナイカルバジン	ナイカルバジン	x	x	x	0.01	x	x	x	x	x
ノホヒオシン	ノホヒオシン	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	95	16.8
エフリメクチン	エフリメクチン	0.01	x	x	0.01	x	x	x	104	14.6
モキシテクチン	モキシテクチン	0.02	x	x	x	x	x	x	x	x
イベルメクチン	イベルメクチン	0.02	x	x	x	x	x	x	x	x

× (回収率・RSD) : 回収率が50%未満, 150%以上, RSD35%以上, 妨害物等の影響のあるもの

× (下限値) : 定量下限値が0.02ppmを超えるもの

*3 国の定める不検出試験項目であるが, 参考として当所で行った一斉試験法での回収率・RSDを示した

表4 添加回収試験及び下限値の結果(3)

品名	測定項目	当所での検討結果								
		牛脂			豚脂			鶏卵		
		下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)
チアヘンタゾール	5-ヒドロキシチアヘンタゾール	0.02	108	4.3	0.02	99	17.2	0.02	84	7.9
チアヘンタゾール	チアヘンタゾール	0.01	106	24.1	0.01	x	x	0.01	x	x
レハミゾール	レハミゾール	0.01	108	6.3	0.01	103	17.7	0.01	108	18.0
5-フロピルホルホルニール-1-H-ヘンシイミダゾール-2-アミン	5-フロピルホルホルニール-1-H-ヘンシイミダゾール-2-アミン	0.01	96	4.8	0.01	x	x	0.01	71	17.6
スルファジアジン	スルファジアジン	0.01	80	6.2	0.01	79	11.7	0.01	64	17.3
トリメトフリム	トリメトフリム	0.01	64	8.3	0.01	94	5.0	0.01	89	8.4
ヒランテル	ヒランテル	0.01	x	x	0.01	88	7.1	0.01	x	x
スルファヒリジン	スルファヒリジン	0.01	79	14.0	0.01	97	8.2	0.01	77	10.9
オルメトフリム	オルメトフリム	0.01	72	4.6	0.01	127	12.9	0.01	x	x
スルファミラジン	スルファミラジン	0.01	71	12.1	0.01	99	1.6	0.01	x	x
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	0.01	98	29.6	x	x	x	0.02	x	x
スルファジメシジン	スルファジメシジン	0.01	81	14.7	0.01	94	8.3	0.01	73	3.9
スルファメキシヒリダジン	スルファメキシヒリダジン	0.01	77	19.6	0.01	104	6.2	0.01	59	10.5
スルファモノトキシジン	スルファモノトキシジン	0.02	80	11.2	0.02	x	x	0.02	x	x
スルファクロルヒリダジン	スルファクロルヒリダジン	0.01	79	17.0	0.01	x	x	0.01	x	x
オキシヘンタゾール	オキシヘンタゾール	0.01	62	3.9	0.01	51	20.1	0.01	85	17.4
スルファトキシジン	スルファトキシジン	0.01	90	6.4	0.01	95	15.8	0.01	x	x
オレアントマイシン	オレアントマイシン	0.01	105	8.3	0.01	x	x	0.01	x	x
スルファメキサゾール	スルファメキサゾール	0.01	92	11.9	0.01	x	x	0.01	x	x
オキソリニック酸	オキソリニック酸	0.01	82	3.9	0.01	109	8.4	0.01	87	8.6
スルファヘンシイミダ	スルファヘンシイミダ	0.01	51	4.7	0.01	104	6.0	0.01	x	x
シラソリン	シラソリン	0.01	74	18.5	0.01	101	9.5	0.01	89	12.6
エトハート	エトハート	0.01	103	5.5	0.01	108	22.8	0.01	110	26.3
スルファキキサリン	スルファキキサリン	0.01	67	20.4	0.01	81	12.0	0.01	x	x
フレトニソロン	フレトニソロン	0.01	68	15.1	0.01	77	1.8	0.01	52	24.0
スルファジメトキシジン	スルファジメトキシジン	0.01	74	8.1	0.01	98	3.2	0.01	70	10.7
チアムリン	チアムリン	0.01	110	8.7	0.01	97	25.7	0.01	94	22.2
メヘンタゾール	メヘンタゾール	0.01	83	10.1	0.01	98	22.3	0.01	135	10.9
フルヘンタゾール	フルヘンタゾール	0.01	120	3.9	0.01	104	24.8	0.01	x	x
ナリジク酸	ナリジク酸	0.01	97	12.3	0.01	121	21.2	0.01	138	10.8
デキサメタゾン	デキサメタゾン	0.01	101	3.5	0.01	120	34.5	0.01	* ³ 103	* ³ 11.9
ナフニリン	ナフニリン	0.02	x	x	0.02	x	x	0.02	68	18.5
スルファニトラン	スルファニトラン	0.01	91	17.1	0.01	102	1.2	0.01	54	27.1
マラカイトグリーン	マラカイトグリーン	0.01	86	17.2	0.01	128	21.8	0.01	78	12.8
酢酸トレンホロン	β-トレンホロン	0.01	105	6.5	0.01	* ³ 61	* ³ 20.8	0.01	* ³ x	* ³ x
	α-トレンホロン	0.01	113	0.1	0.01	* ³ 96	* ³ 9.7	0.01	* ³ 99	* ³ 7.4
ウルファリン	ウルファリン	0.01	86	7.7	0.01	110	14.1	0.01	110	7.4
ナイカルバジン	ナイカルバジン	0.01	x	x	0.01	x	x	0.02	x	x
ノボヒオシン	ノボヒオシン	0.01	66	6.6	0.01	61	5.6	0.01	51	14.8
エフリメクチン	エフリメクチン	0.01	x	x	0.02	x	x	0.01	x	x
モキシデクチン	モキシデクチン	x	x	x	x	x	x	x	x	x
イベルメクチン	イベルメクチン	x	x	x	x	x	x	x	x	x

品名	測定項目	当所での検討結果								
		タイ			エビ			牛乳		
		下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	下限値(ppm)	回収率(%)	RSD(%)
チアヘンタゾール	5-ヒドロキシチアヘンタゾール	0.02	83	13.7	0.02	107	20.4	0.02	113	7.3
チアヘンタゾール	チアヘンタゾール	0.02	75	11.7	0.01	x	x	0.01	x	x
レハミゾール	レハミゾール	0.01	52	29.5	0.01	117	13.0	0.01	99	16.5
5-フロピルホルホルニール-1-H-ヘンシイミダゾール-2-アミン	5-フロピルホルホルニール-1-H-ヘンシイミダゾール-2-アミン	0.01	117	24.7	0.01	74	22.1	0.01	x	x
スルファジアジン	スルファジアジン	0.01	93	19.3	0.01	111	9.2	0.01	84	33.4
トリメトフリム	トリメトフリム	0.01	x	x	0.01	77	8.5	0.01	86	10.3
ヒランテル	ヒランテル	x	x	x	0.01	x	x	0.01	107	12.2
スルファヒリジン	スルファヒリジン	0.01	113	7.6	0.01	79	9.8	0.01	56	9.9
オルメトフリム	オルメトフリム	x	x	x	0.01	x	x	0.01	114	7.1
スルファミラジン	スルファミラジン	x	x	x	0.01	x	x	0.01	77	13.0
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	0.01	x	x	0.02	x	x	0.02	89	2.4
スルファジメシジン	スルファジメシジン	0.01	x	x	0.01	80	18.4	0.01	81	3.8
スルファメキシヒリダジン	スルファメキシヒリダジン	0.01	x	x	0.01	88	11.9	0.01	79	8.6
スルファモノトキシジン	スルファモノトキシジン	0.02	108	7.2	0.02	x	x	0.02	78	10.1
スルファクロルヒリダジン	スルファクロルヒリダジン	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	72	5.7
オキシヘンタゾール	オキシヘンタゾール	0.01	83	9.4	0.01	117	24.3	0.01	116	7.5
スルファトキシジン	スルファトキシジン	0.01	x	x	0.01	x	x	0.01	148	8.5
オレアントマイシン	オレアントマイシン	0.01	87	5.9	0.01	x	x	0.01	88	17.3
スルファメキサゾール	スルファメキサゾール	0.01	101	12.3	0.01	x	x	0.01	70	14.4
オキソリニック酸	オキソリニック酸	0.01	59	3.6	0.01	105	0.4	0.01	106	3.6
スルファヘンシイミダ	スルファヘンシイミダ	0.01	x	x	0.01	89	5.8	0.01	71	6.0
シラソリン	シラソリン	0.01	x	x	0.01	83	4.8	0.01	70	30.3
エトハート	エトハート	0.01	x	x	0.01	112	9.5	0.01	103	8.6
スルファキキサリン	スルファキキサリン	0.01	x	x	0.01	57	19.0	0.01	108	20.3
フレトニソロン	フレトニソロン	0.02	x	x	0.01	118	3.9	0.01	89	11.3
スルファジメトキシジン	スルファジメトキシジン	0.01	63	2.4	0.01	61	10.4	0.01	86	8.8
チアムリン	チアムリン	0.02	89	10.8	0.01	65	20.6	0.01	93	14.3
メヘンタゾール	メヘンタゾール	0.01	108	5.9	0.01	107	15.5	0.01	92	7.5
フルヘンタゾール	フルヘンタゾール	0.01	61	3.1	0.01	119	20.8	0.01	89	8.2
ナリジク酸	ナリジク酸	0.01	89	3.1	0.01	110	19.6	0.01	90	6.3
デキサメタゾン	デキサメタゾン	0.02	* ³ 70	* ³ 21.7	0.01	* ³ 91	* ³ 18.1	0.01	81	13.8
ナフニリン	ナフニリン	x	x	x	0.02	105	31.3	0.02	117	32.8
スルファニトラン	スルファニトラン	0.01	85	9.3	0.01	105	12.6	0.01	90	4.1
マラカイトグリーン	マラカイトグリーン	0.01	x	x	0.01	82	16.7	0.01	111	2.3
酢酸トレンホロン	β-トレンホロン	0.01	* ³ 91	* ³ 13.1	0.01	* ³ 125	33.0	0.01	* ³ 101	7.3
	α-トレンホロン	0.01	* ³ 83	* ³ 8.1	0.01	* ³ 94	4.5	0.01	* ³ 98	3.3
ウルファリン	ウルファリン	0.01	x	x	0.01	85	9.0	0.01	102	3.2
ナイカルバジン	ナイカルバジン	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ノボヒオシン	ノボヒオシン	0.01	x	x	0.01	84	10.7	0.01	88	10.1
エフリメクチン	エフリメクチン	0.01	x	x	0.02	x	x	0.01	53	29.9
モキシデクチン	モキシデクチン	x	x	x	x	x	x	x	x	x
イベルメクチン	イベルメクチン	x	x	x	0.02	x	x	0.02	x	x

× (回収率・RSD) : 回収率が50%未満, 150%以上, RSD35%以上, 妨害物等の影響のあるもの

× (下限値) : 定量下限値が0.02ppmを超えるもの

*3 国の定める不検出試験項目であるが, 参考として当所で行った一斉試験法での回収率・RSDを示した

動物薬の一例としてスルファモノメトキシンの例を図3に示した。スルファモノメトキシンの場合、マトリックス効果により最も感度が増加した畜水産物抽出液はタイで約1.2の値を示した。逆に最も感度が低下した抽出液は豚脂で、約0.5の値を示した。

3. 添加回収試験

畜水産物 5 g あたり 0.5 μg の動物薬標準液をそれぞれ加えて添加回収試験 (n=3) を行った。

回収率の算出方法は基本的に、添加回収試験溶液と、100%回収率相当の濃度になるようにアセトニトリル：水（4：6）溶液で希釈した混合標準液を LC/MS で共に測定し、面積値を比較し添加回収率を算出した。マトリックス効果の影響が大きい試料については、マトリックス標準を調製し、添加回収試験溶液と共に LC/MS 測定し、面積値を比較し算出した。各畜水産物の動物薬ごとの回収率は表2～4のとおりである。

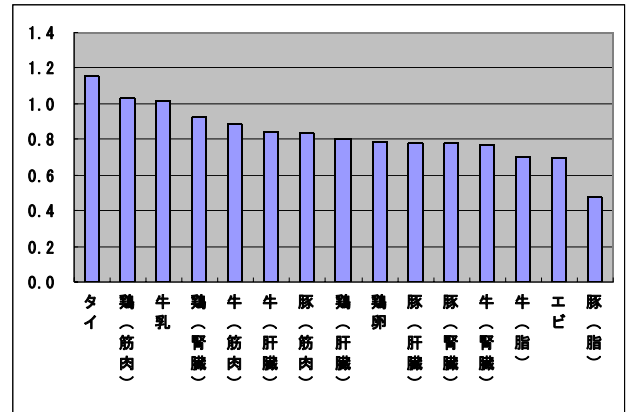
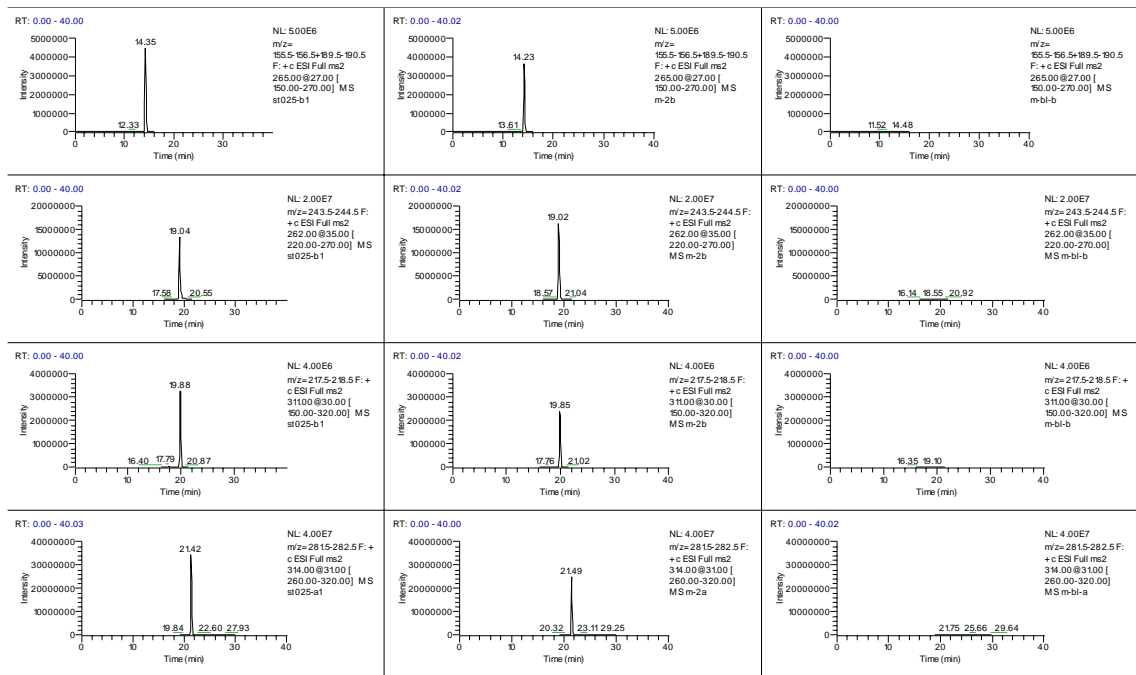


図3 各畜水産抽出液でのマトリックス効果の一例 (スルファモノメトキシン)

c:\documents and settings\%user%\n-bi-a

2006/04/01 14:50:39



左側は混合標準溶液 (0.25 μg/ml)、中央は添加回収試験溶液、右側はブランク試料の抽出液を示す。各測定液を LC/MS/MS 測定条件により測定を行った。上段から、スルファメラジン、オキシリニック酸、スルファジメトキシン、フルベンダゾールを測定した各クロマトグラフを示す。

図4 添加回収試験でのLC/MS/MS測定クロマトグラフの一例 (牛の筋肉)

各畜水産物の添加回収試験の結果において、回収率70～120%かつ RSD20%以下の高い精度で回収できた動物薬の項目数を表5に示した。良好に添加回収できた項目数が多かったものは、畜産物（鶏・牛・豚）の筋肉、脂肪、腎臓、及びエビ、牛乳であり、逆に、畜産物の肝臓及びタイ、鶏卵では良好に添加回収できた項目数が少なかった。

また全ての畜水産物で回収率が70～120%かつ RSD20%以下を満たせなかった動物薬は、ナフシリン、ナイカルバジン、モキシデクチン、イベルメクチンの4物質であった。

表5 各畜水産物の添加回収試験結果の比較

	筋肉	腎臓	肝臓	脂肪	可食部
鶏	22	15	12		
牛	31	25	11	28	
豚	21	28	12	18	
鶏卵					12
タイ					12
エビ					18
牛乳					29

各畜水産物の添加回収試験において、回収率が70～120%かつ RSD20%以下を満たす動物薬項目数を示す。

4. 定量下限値

15種類の畜水産物のブランク試料を前処理し、得た試験溶液と、アセトニトリル：水（4：6）溶液で調製した2種の濃度の標準混合溶液、0.025 μ g/ml、0.05 μ g/ml を用いて、各畜水産物の2種の濃度のマトリックス標準を調製し、LC/MS 測定を行った。各畜水産物に含まれる妨害物の影響で動物薬の定量が阻害される場合もあり、特にピラントール、オルメトプリム、スルファメラジン、エンロフロキサシン、ナフシリン、ワルファリン、ナイカルバジン、エプリノメクチン、モキシデクチン、イベルメクチンの10物質では畜水産物の種類によっては、マトリックス標準0.05 μ g/ml（定量限界値0.02ppm 相当）が定量できない場合が見られた。逆に、マトリックス標準0.025 μ g/ml でも感度が高く、さらに低濃度でも測定できると思われるものも多く見られた。動物薬の各畜水産物ごとの定量下限値を表2～4に示した。なおピーク検出は S/N=10の条件で行った。

IV まとめ

LC/MS を用いた畜水産物中の動物薬の一斉分析法を検討し、日常検査で一斉分析法を実施する上での必要な基礎的データの収集を行うことができた。LC/MS 分析条件の検討では、動物薬42物質の標準溶液について同時に測定することができた。今回の検討での前処理は、簡易な方法のため分析時間を短縮できた。しかし畜水産物や動物薬の種類によっては、定量下限値の測定の際、マトリックス標準の定量が阻害され測定できない場合や、添加回収試験で極端に低い回収率しか得られない場合があり、その理由としては、前処理でのヘキサンのによる脱脂や無水硫酸ナトリウムでの脱水では除けない、アセトニトリルに可溶性の極性の高い夾雑成分が残留し、LC/MS 測定を妨害したおそれと考えられる。LC/MS は選択性が高い測定方法であるが、過度の夾雑成分があるとイオン化の飽和が起こり定量目的とする成分のイオン強度が下がる現象（イオンサプレッション）が生じるといわれている。今回の検討した15種類の畜水産物の添加回収試験において、良好に回収できた畜水産物中の動物薬については、十分に日常検査のスクリーニング法として採用できると思われるが、添加回収試験で良好な結果が得ることのできなかつたものについては、今後、前処理での精製方法の追加等についてバリデーションを進めていく必要があると思われる。さらに、今回の検討項目以外の動物薬のうち、一斉分析法に追加できる項目についての調査、感度の高い動物薬についてはさらに低濃度のマトリックス標準での定量下限値の測定及び検討に用いる動物薬標準液の保存方法についても今後、検討を行っていく予定である。

V 参考文献

- 1) 塩見哲生，他：京都市衛生公害研究所報，68，133-139（2002）
- 2) 伴埜行則，他：京都市衛生公害研究所報，70，123-126（2004）
- 3) 畑野和広：食衛誌，44，No1，1-6（2003）