

# LC-MS/MS による畜水産物中の動物用医薬品等の一斉試験法 (V)

内山賢二・中村正規

福岡市保健環境研究所保健科学課

## Rapid Simultaneous Analysis of Residual Veterinary Drugs in Livestock Products and Seafoods Using Liquid Chromatography Coupled with Tandem Mass Spectrometry(V)

Kenji UCHIYAMA and Masanori NAKAMURA

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### 要約

動物用医薬品等152物質についてLC-MS/MSを用いた簡易試験法を検討した。試験溶液は、試料に少量の蒸留水を加え混合後、10%メタノール含有アセトニトリルとn-ヘキサンを加えてホモジナイズし、メタノール/アセトニトリル層を一部分取り溶媒除去後、アセトニトリルおよび水(1:9)混液に溶解して調製した。試験法の評価は、厚生労働省通知「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」に基づき、うなぎ、牛肉、乳および鶏の卵において添加濃度0.01ppmで試験を行った。152物質中、良好な検量線が得られた132物質について選択性・真度・精度および定量限界を求めたところ、うなぎ97物質、牛肉106物質、乳109物質および鶏の卵103物質がガイドラインで示された性能パラメーターの目標値に適合した。この結果より、本法は畜水産物中の動物用医薬品等の一斉試験法として有用であると考えられた。

**Key Words :** 液体クロマトグラフータンデム型質量分析装置 LC-MS/MS, 一斉試験 simultaneous analysis, 動物用医薬品 veterinary drug, 畜産食品 livestock products, 水産物 seafoods, 飼料添加物 feed additive

### 1 はじめに

動物用医薬品や飼料添加物（以下、動医薬等）は、病気の予防や治療、飼料の品質保持等の目的で畜水産物に使用され、安定した食料の供給に寄与している。その一方で、食品中への残留による人体への影響が危惧される中、平成18年5月に食品中に残留する農薬等にポジティブリスト制度が導入された。これにより食品衛生法で規格基準が定められた動医薬等の数も大幅に増加し、近年、多成分を迅速に試験することが求められている。そこで当所では、LC-MS/MS を用いた動医薬等の一斉試験法について検討してきた<sup>2)~5)</sup>。今回は前報<sup>5)</sup>で未検討であった4物質（アルベンダゾール、カルバドックス、カルプロフェン、クロルヘキシジン）を加えた152物質について抽出溶媒の

検討を行った。

一方、平成22年12月に「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について」が改正され<sup>6)</sup>（以下、ガイドライン），食品の規格に適合していることの判定を行う試験に適用されることとなった。そこで、検討した試験法について、ガイドラインに従って一律基準濃度（0.01ppm）で妥当性評価を行ったので合わせて報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 試料

うなぎ、牛肉、牛乳および鶏の卵を用いた。

## 2.2 試薬等

標準品：食品分析用、残留物質試験用または生化学用を使用した。

標準原液：メタノールで濃度 100～1000mg/L を調製した。溶解しにくいものは、少量の N,N-ジメチルホルムアミドに溶解後、メタノールで希釈した。デコキネートは、クロロホルム：アセトニトリル：メタノール (2:1:1) に溶解し 100mg/L を調製した。またハロフジノンは標準品が 100 mg/L のアセトニトリル溶液であったため、アセトニトリルで 10 mg/L とし、これを標準原液とした。

混合標準溶液：標準原液を一定量分取し混合後、アセトニトリルおよび水(1:9)混液で適宜希釈し調製した。

0.2μm フィルター：アドバンテック東洋(株)製 DISMIC-25HP を使用した。

ろ紙：アドバンテック東洋(株)製 ろ紙 5A を使用した。

ネガティブモード測定用不活性処理済み褐色ガラス製バイアル：GL サイエンス社製 Target DP バイアル 不活性処理済 Silanized vials 2mL ラベル付褐色を使用した。

ポジティブモード測定用褐色ポリプロピレン製バイアル：GL サイエンス社製 1.5mL スクリューバイアル PP 褐色を使用した。

その他の試薬：HPLC 用または残留農薬試験用を使用した。

## 2.3 装置

液体クロマトグラフ：Agilent 社製 Agilent 1260 Infinity バイナリポンプシステムを使用した。

質量分析装置 (MS/MS)：AB SCIEX 社製 TQ5500 を使用した。

ホモジナイザー：Kinematica 社製 PT10-35 を使用した。

超音波装置：アイワ医科工業（株）製 AU-308CB を使用した。

遠心機：（株）久保田製作所ユニバーサル冷却遠心機 KUBOTA5930 を使用した。

## 2.4 測定条件

前報<sup>5)</sup>に示した方法に準じて行った。

### 2.4.1 液体クロマトグラフ

分析カラム：Waters 社製 Xterra MS C18

2.1mm i.d. × 50mm, 3.5μm

移動相：A 液：0.1%ギ酸、B 液：アセトニトリル

グラジェント条件：表 1 および表 2 に示した。

カラム温度：40°C

注入量：5μL

### 2.4.2 質量分析計

前報<sup>5)</sup>から条件を変更する物質および新規に検討した物質について表 3 に示した。表 3 に示す物質以外については前報<sup>5)</sup>のとおりとした。

表1 グラジェント条件(ポジティブモード)

| 時間(min) | A液(%) | B液(%) | 流速(mL/min) |
|---------|-------|-------|------------|
| 0       | 95    | 5     | 0.2        |
| 3       | 95    | 5     | 0.2        |
| 15      | 5     | 95    | 0.2        |
| 20      | 5     | 95    | 0.2        |
| 20.1    | 95    | 5     | 0.5        |
| 27      | 95    | 5     | 0.5        |
| 27.1    | 95    | 5     | 0.2        |
| 30      | 95    | 5     | 0.2        |

表2 グラジェント条件(ネガティブモード)

| 時間(min) | A液(%) | B液(%) | 流速(mL/min) |
|---------|-------|-------|------------|
| 0       | 95    | 5     | 0.2        |
| 3       | 95    | 5     | 0.2        |
| 15      | 10    | 90    | 0.2        |
| 25      | 10    | 90    | 0.2        |
| 25.1    | 95    | 5     | 0.5        |
| 32      | 95    | 5     | 0.5        |
| 32.1    | 95    | 5     | 0.2        |
| 35      | 95    | 5     | 0.2        |

表3 MS/MS 測定条件

| 物質名        | イオン化 | M.W. | 測定条件    |         |       |       |
|------------|------|------|---------|---------|-------|-------|
|            |      |      | Q1(m/z) | Q3(m/z) | DP(V) | CE(V) |
| アクロミド      | +    | 200  | 201.0   | 155.0   | 71    | 27    |
| アルトレノゲスト   | +    | 310  | 311.0   | 269.0   | 96    | 21    |
| アルベンダゾール   | +    | 265  | 266.0   | 234.1   | 71    | 29    |
| オクフェンダゾール  | +    | 315  | 316.2   | 159.5   | 66    | 47    |
| カルバドックス    | +    | 262  | 262.9   | 231.1   | 61    | 19    |
| カルプロフェン    | +    | 273  | 273.9   | 193.0   | 76    | 45    |
| クロルヘキシジン   | +    | 504  | 504.8   | 336.0   | 111   | 27    |
| シプロフロキサシン  | +    | 331  | 332.0   | 244.8   | 126   | 31    |
| スルファグアニジン  | +    | 214  | 215.0   | 156.0   | 51    | 21    |
| スルフクロビリダジン | +    | 284  | 284.8   | 108.1   | 116   | 33    |
| スルフアメラジン   | +    | 264  | 264.9   | 92.2    | 66    | 45    |
| フェンベンダゾール  | +    | 299  | 300.2   | 268.2   | 76    | 29    |
| メンブトン      | +    | 258  | 259.2   | 114.1   | 51    | 75    |

※1 M.W.：單一同位体における分子量

※2 DP : Declustering potential

※3 CE : Collision Energy

## 2.5 試験溶液の調製

試験溶液調製のフローチャートを図 1 に示した。前報<sup>5)</sup>では抽出溶媒にアセトニトリルを使用したが、10%メタノール含有アセトニトリルを用いた。

## 2.6 妥当性評価試験

うなぎ、牛肉、牛乳および鶏の卵において添加濃度 0.01ppm での添加回収試験を実施者 1 名で 2 併行 5 日間を行い、ガイドラインに従い選択性・真度(回収率)・精度(併行精度・室内精度)および定量限界を評価した。

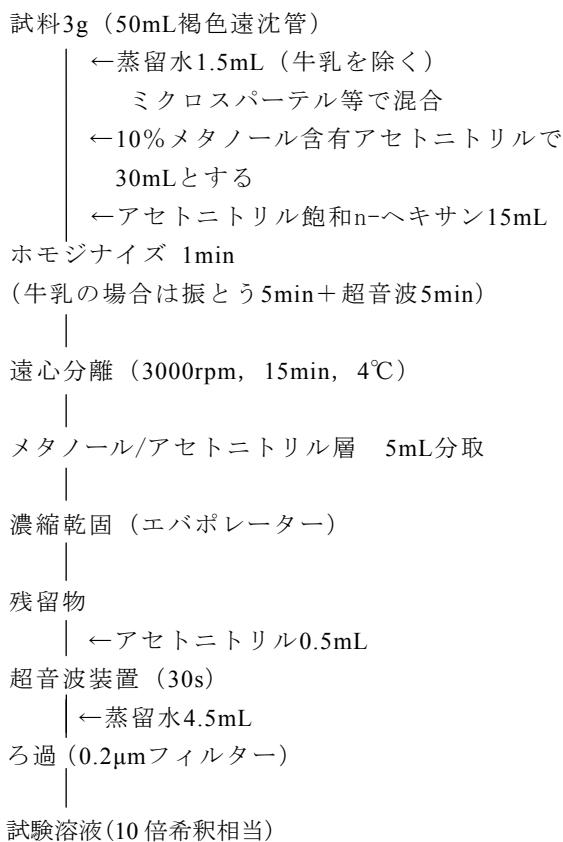


図1 試験溶液調製のフローチャート

### 3 結果および考察

#### 3.1 抽出溶媒の検討

前報<sup>5)</sup>で抽出溶媒として使用したアセトニトリルでは一部の物質で回収率が悪かったため、アセトニトリルより水に親和性が高いメタノールを混合し、回収率の向上を検討した。

アセトニトリルにメタノールを10%, 20%および30%含有させ、牛の筋肉で動医薬等152物質の添加回収試験を実施したところ、最も多くの物質で回収率の目標値である70~120%に適合した、10%メタノール含有アセトニトリルを抽出溶媒として用いることとした。

#### 3.2 測定イオン

抽出溶媒の変更に伴い、アクロミド、アルトレノゲスト、オクスフェンダゾール、シプロフロキサシン、スルファグアニジン、スルファクロルピリダジン、スルファメラジン、メンブトンは前報<sup>5)</sup>の測定イオンでは妨害ピークがみられたため、表3で示す測定イオンに変更した。またフェンベンダゾールおよびこれまで未検討であった4物質（アルベンダゾール、カルバドックス、カルプロフェン、クロル

ヘキシン）の条件についても表3に示した。

#### 3.3 妥当性評価試験

0.5~10ng/mLの標準溶液で作成した検量線の相関係数が5日間とも0.985以上と良好な結果が得られたのは152物質中132物質であった（表4）。これら132物質について以下の評価を行った。

ガイドラインでは一斉試験法の添加濃度については「各農薬等の基準値に近い一定の濃度」および「一律基準濃度」の2濃度としてもよいと示されている。しかし、基準値に近い一定濃度の設定が困難であり、原則は基準値で行う必要があるため、評価の一環階目として、一律基準濃度(0.01ppm)で評価試験を行った。

##### 3.3.1 選択性

うなぎ、牛肉、牛乳および鶏の卵のプランク試料を2.5試験溶液の調整に従って試験し、選択性の評価を行ったところ、牛肉においてニタルソンの定量を妨害するピークが見られ選択性の目標値に適合しなかったが、これを除き4食品において定量を妨害するようなピークは見られず、選択性の目標値に適合するものであった。

##### 3.3.2 真度（回収率）・精度および定量限界

結果を表4に示す。真度・精度において目標値（真度：70~120%，併行精度：RSD%<25，室内精度：RSD%<30）に適合したものはうなぎ97物質、牛肉106物質、乳109物質および鶏の卵103物質であった。

また定量限界は0.01ppmの添加回収試験のクロマトグラムからS/N比を求めたところ、オキシテトラサイクリン、テトラサイクリン、クロルテトラサイクリンおよびトリクロロホンは、鶏の卵での添加回収試験において全く回収されなかつたためS/N比<10となった。

アレスリン、イソメタミジウム、ジフラゾン、スルファグアニジン、ニタルソン、プレドニゾロンおよびメチルプレドニゾロンは、いずれかの食品で目標値（S/N比≥10）に適合しなかつたが、その他の物質は4食品において目標値に適合した。S/N比≥10に満たなかつた原因として、標準品の感度が悪く食品由来成分によるノイズの上昇により、S/N比が低下したためと考えられた。

#### 4 まとめ

前報<sup>5)</sup>では未検討であった4物質（アルベンダゾール、カルバドックス、カルプロフェン、クロルヘキシン）を加えた動医薬等152物質について抽出溶媒の検討を行い、結果が良好であった10%メタノール含有アセトニトリルを抽出溶媒として用いることとした。この試験法で152物

表4 各食品での真度・併行精度・室内精度

| No | 物質名                             | うなぎ    |        |       | 牛肉     |        |      | 乳      |        |     | 鶏の卵    |        |    |
|----|---------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|------|--------|--------|-----|--------|--------|----|
|    |                                 | 真度 (%) | 精度 (%) | 評価    | 真度 (%) | 精度 (%) | 評価   | 真度 (%) | 精度 (%) | 評価  | 真度 (%) | 精度 (%) | 評価 |
|    |                                 | 併行     | 室内     |       | 併行     | 室内     |      | 併行     | 室内     |     | 併行     | 室内     |    |
| 1  | 2-アセチルアミノ-5-ニトロチアゾール            | 109    | 4.4    | 11.0  | ◎      | 107    | 5.8  | 8.0    | ◎      | 93  | 3.9    | 7.1    | ◎  |
| 2  | 5-ヒドロキシチアベンダゾール                 | 101    | 1.8    | 5.3   | ◎      | 99     | 3.6  | 6.8    | ◎      | 99  | 2.8    | 9.2    | ◎  |
| 3  | 5-7'ビ'ルヌホニ-1H-ベンズ'イミダ'ゾール-2-アミン | 98     | 2.1    | 4.6   | ◎      | 96     | 3.1  | 4.5    | ◎      | 99  | 2.4    | 4.6    | ◎  |
| 4  | α-トレノボロン                        | 115    | 11.5   | 18.9  | ◎      | 98     | 6.4  | 14.6   | ◎      | 106 | 9.3    | 10.7   | ◎  |
| 5  | β-トレノボロン                        | 121    | 5.3    | 11.4  | ×      | 107    | 8.6  | 18.3   | ◎      | 123 | 8.0    | 11.7   | ×  |
| 6  | アクロミド                           | 107    | 3.3    | 6.6   | ◎      | 107    | 9.0  | 8.4    | ◎      | 98  | 11.9   | 11.9   | ◎  |
| 7  | アザベロン                           | 91     | 4.5    | 11.3  | ◎      | 97     | 8.6  | 13.4   | ◎      | 99  | 7.6    | 17.6   | ◎  |
| 8  | アルトレノゲスト                        | 93     | 3.8    | 9.6   | ◎      | 90     | 2.9  | 12.4   | ◎      | 97  | 3.4    | 10.4   | ◎  |
| 9  | アルベンダゾール                        | 71     | 7.5    | 14.0  | ◎      | 85     | 4.0  | 13.4   | ◎      | 96  | 5.3    | 11.1   | ◎  |
| 10 | アレスクリン                          | 36     | 13.2   | 38.2  | ×      | -      | -    | -      | ×      | 45  | 16.1   | 24.0   | ×  |
| 11 | アンビシリソ                          | 94     | 4.4    | 6.9   | ◎      | 80     | 6.4  | 10.9   | ◎      | 94  | 5.2    | 7.2    | ◎  |
| 12 | アンブロニウム                         | 35     | 0.4    | 21.4  | ×      | 36     | 0.3  | 22.0   | ×      | 38  | 1.5    | 20.5   | ×  |
| 13 | イソメタミジウム                        | -      | -      | -     | ×      | 143    | 13.9 | 32.7   | ×      | -   | -      | -      | ×  |
| 14 | エトバペート                          | 105    | 3.0    | 6.3   | ◎      | 104    | 3.8  | 6.9    | ◎      | 100 | 5.2    | 9.0    | ◎  |
| 15 | エリスロマイシン                        | 123    | 8.8    | 17.3  | ×      | 98     | 9.8  | 20.3   | ◎      | 108 | 12.1   | 23.6   | ◎  |
| 16 | エンロフロキサシン                       | 136    | 5.2    | 15.1  | ×      | 157    | 10.5 | 11.7   | ×      | 131 | 6.2    | 13.4   | ×  |
| 17 | オキサリソ                           | 97     | 5.6    | 5.6   | ◎      | 94     | 8.4  | 8.4    | ◎      | 95  | 7.8    | 10.7   | ◎  |
| 18 | オキシテトラサイクリン                     | 57     | 10.0   | 12.9  | ×      | 51     | 4.0  | 14.5   | ×      | 54  | 5.0    | 13.8   | ×  |
| 19 | オキシベンダゾール                       | 92     | 4.3    | 9.0   | ◎      | 94     | 6.1  | 9.7    | ◎      | 98  | 6.0    | 6.0    | ◎  |
| 20 | オキソリニック酸                        | 109    | 7.5    | 8.5   | ◎      | 95     | 10.7 | 12.3   | ◎      | 98  | 7.3    | 11.9   | ◎  |
| 21 | オクスフェンダゾール                      | 100    | 12.1   | 12.9  | ◎      | 97     | 11.3 | 13.6   | ◎      | 89  | 5.4    | 15.8   | ◎  |
| 22 | オクスフェンダゾールスルホン                  | 102    | 3.1    | 6.3   | ◎      | 101    | 5.8  | 6.9    | ◎      | 102 | 5.2    | 11.0   | ◎  |
| 23 | オフロキサシン                         | 140    | 3.3    | 9.7   | ×      | 136    | 7.6  | 8.3    | ×      | 130 | 6.8    | 9.1    | ×  |
| 24 | オラキンドックス                        | 96     | 5.3    | 6.9   | ◎      | 67     | 2.3  | 11.6   | ×      | 89  | 3.0    | 13.2   | ◎  |
| 25 | オルビプロキサシン                       | 105    | 5.6    | 7.6   | ◎      | 105    | 3.9  | 5.9    | ◎      | 100 | 3.8    | 8.4    | ◎  |
| 26 | オルメトプリム                         | 91     | 5.8    | 11.8  | ◎      | 89     | 4.1  | 11.6   | ◎      | 96  | 3.5    | 8.5    | ◎  |
| 27 | カラゾロール                          | 60     | 8.4    | 15.6  | ×      | 90     | 5.2  | 13.2   | ◎      | 86  | 6.4    | 15.1   | ◎  |
| 28 | カルパドックス                         | 72     | 12.0   | 22.3  | ◎      | 68     | 3.0  | 20.2   | ×      | 78  | 6.6    | 28.2   | ◎  |
| 29 | カルプロフェン                         | 60     | 27.4   | 27.4  | ×      | 25     | 6.8  | 72.3   | ×      | 96  | 8.7    | 10.9   | ◎  |
| 30 | キシラジン                           | 83     | 4.2    | 4.6   | ◎      | 87     | 2.8  | 4.8    | ◎      | 91  | 2.7    | 4.2    | ◎  |
| 31 | キノキサリン-2-カルボン酸                  | 98     | 3.3    | 8.1   | ◎      | 89     | 12.0 | 14.1   | ◎      | 100 | 4.3    | 8.4    | ◎  |
| 32 | クロキサリン                          | 87     | 5.7    | 7.2   | ◎      | 96     | 4.7  | 7.0    | ◎      | 97  | 6.1    | 6.1    | ◎  |
| 33 | クロステボル                          | 84     | 4.9    | 11.8  | ◎      | 82     | 2.5  | 13.1   | ◎      | 94  | 5.3    | 15.3   | ◎  |
| 34 | クロビドール                          | 102    | 4.1    | 4.6   | ◎      | 92     | 3.6  | 9.3    | ◎      | 99  | 3.6    | 3.6    | ◎  |
| 35 | クロラムフェニコール                      | 120    | 5.3    | 5.3   | ◎      | 110    | 6.4  | 9.6    | ◎      | 105 | 4.5    | 10.1   | ◎  |
| 36 | クロスロス                           | 100    | 5.6    | 8.2   | ◎      | 103    | 8.2  | 10.0   | ◎      | 101 | 3.7    | 10.4   | ◎  |
| 37 | クロロテトラサイクリン                     | 69     | 11.9   | 22.8  | ×      | 69     | 5.9  | 14.4   | ×      | 59  | 13.0   | 21.5   | ×  |
| 38 | クロロマジノン                         | 87     | 11.1   | 16.3  | ◎      | 84     | 10.6 | 18.4   | ◎      | 93  | 13.7   | 16.9   | ◎  |
| 39 | ケトプロフェン                         | 101    | 3.4    | 3.4   | ◎      | 96     | 4.3  | 4.5    | ◎      | 97  | 3.4    | 5.0    | ◎  |
| 40 | 酢酸メレンゲステロール                     | 84     | 3.5    | 19.3  | ◎      | 80     | 8.2  | 11.6   | ◎      | 93  | 9.2    | 15.6   | ◎  |
| 41 | サラフロキサシン                        | 113    | 10.0   | 20.0  | ◎      | 131    | 7.4  | 18.0   | ×      | 125 | 7.3    | 19.5   | ×  |
| 42 | ジアベリジン                          | 102    | 2.7    | 4.8   | ◎      | 76     | 2.1  | 6.5    | ◎      | 98  | 3.1    | 8.3    | ◎  |
| 43 | ジクラズリル                          | 58     | 8.1    | 20.6  | ×      | 79     | 8.2  | 17.7   | ◎      | 81  | 10.7   | 15.1   | ◎  |
| 44 | ジクロキサリン                         | 79     | 15.4   | 15.4  | ◎      | 93     | 16.8 | 16.8   | ◎      | 89  | 5.5    | 7.8    | ◎  |
| 45 | ジシクランニル                         | 109    | 7.1    | 16.2  | ◎      | 98     | 4.3  | 17.6   | ◎      | 112 | 13.4   | 13.6   | ◎  |
| 46 | ジニトリミド(ゾーリン)                    | 101    | 5.0    | 5.0   | ◎      | 103    | 7.1  | 7.1    | ◎      | 96  | 3.2    | 5.8    | ◎  |
| 47 | ジフラゾン                           | -      | -      | -     | ×      | 80     | 12.9 | 25.2   | ◎      | 98  | 7.3    | 22.8   | ◎  |
| 48 | ジフルベンズロン                        | 57     | 2.5    | 13.0  | ×      | 58     | 3.1  | 14.8   | ×      | 85  | 3.7    | 10.8   | ◎  |
| 49 | ジフロキサシン                         | 135    | 4.3    | 19.8  | ×      | 140    | 15.4 | 18.2   | ×      | 134 | 5.5    | 17.8   | ×  |
| 50 | シプロフロキサシン                       | 135    | 12.3   | 17.5  | ×      | 136    | 18.5 | 13.6   | ×      | 124 | 9.6    | 15.9   | ×  |
| 51 | スルファエトキシピリダジン                   | 109    | 4.0    | 4.9   | ◎      | 103    | 9.6  | 10.0   | ◎      | 96  | 3.0    | 7.2    | ◎  |
| 52 | スルファキノキサリン                      | 104    | 8.5    | 11.4  | ◎      | 101    | 7.5  | 9.4    | ◎      | 98  | 7.8    | 9.0    | ◎  |
| 53 | スルファグアニジン                       | 10     | 17.8   | 123.2 | ×      | -      | -    | -      | ×      | 41  | 14.3   | 46.8   | ×  |
| 54 | スルファクロロピリダジン                    | 111    | 6.8    | 12.3  | ◎      | 104    | 6.4  | 10.2   | ◎      | 106 | 4.4    | 7.0    | ◎  |
| 55 | スルファジアジン                        | 99     | 2.8    | 2.9   | ◎      | 88     | 2.7  | 5.2    | ◎      | 91  | 4.2    | 7.5    | ◎  |
| 56 | スルファジミジン                        | 88     | 4.6    | 16.5  | ◎      | 88     | 8.5  | 13.6   | ◎      | 79  | 6.9    | 14.7   | ◎  |
| 57 | スルファジメトキシン                      | 108    | 5.8    | 5.8   | ◎      | 111    | 5.7  | 7.2    | ◎      | 101 | 4.6    | 8.2    | ◎  |
| 58 | スルファセタミド                        | 105    | 2.9    | 6.4   | ◎      | 97     | 3.1  | 7.9    | ◎      | 95  | 3.1    | 7.5    | ◎  |
| 59 | スルファチアゾール                       | 99     | 2.4    | 6.0   | ◎      | 84     | 2.1  | 9.7    | ◎      | 89  | 4.0    | 6.1    | ◎  |
| 60 | スルファドキシン                        | 105    | 4.2    | 4.6   | ◎      | 100    | 8.1  | 8.6    | ◎      | 97  | 3.3    | 7.0    | ◎  |
| 61 | スルファトロキサゾール                     | 102    | 6.4    | 8.6   | ◎      | 100    | 6.6  | 7.2    | ◎      | 92  | 4.2    | 8.4    | ◎  |
| 62 | スルファニトラン                        | 111    | 16.5   | 16.5  | ◎      | 105    | 11.2 | 10.7   | ◎      | 107 | 4.8    | 8.7    | ◎  |
| 63 | スルファピリジン                        | 98     | 2.3    | 4.7   | ◎      | 81     | 1.8  | 15.4   | ◎      | 84  | 4.1    | 11.4   | ◎  |
| 64 | スルファプロモメタジンナトリウム                | 102    | 6.2    | 11.3  | ◎      | 96     | 4.6  | 10.6   | ◎      | 105 | 11.8   | 11.8   | ◎  |
| 65 | スルファベンダゾーム                      | 104    | 6.6    | 7.0   | ◎      | 95     | 3.6  | 6.1    | ◎      | 94  | 6.3    | 10.9   | ◎  |
| 66 | スルファメトキサゾール                     | 107    | 14.1   | 14.1  | ◎      | 100    | 4.8  | 9.4    | ◎      | 99  | 7.7    | 12.3   | ◎  |
| 67 | スルファメトキシピリダジン                   | 100    | 7.0    | 7.0   | ◎      | 78     | 7.1  | 10.8   | ◎      | 93  | 9.7    | 12.0   | ◎  |

※1 添加回収試験のクロマトグラムからS/N比を求め、定量限界の評価基準(S/N比≥10)に満たなかったものを - と記載した。

※2 評価は全てのパラメーターの目標値を満足したものを◎、いずれかのパラメーターで目標値を満足しなかったものを×とした。

※3 添加濃度0.01ppmにおける真度の目標値70~120%、併行精度の目標値RSD%&lt;25、室内精度の目標値RSD%&lt;30

(表4のつづき)

| No  | 物質名            | うなぎ       |           |      | 牛肉        |           |      | 乳         |           |     | 鶏の卵       |           |    |
|-----|----------------|-----------|-----------|------|-----------|-----------|------|-----------|-----------|-----|-----------|-----------|----|
|     |                | 真度<br>(%) | 精度<br>(%) | 評価   | 真度<br>(%) | 精度<br>(%) | 評価   | 真度<br>(%) | 精度<br>(%) | 評価  | 真度<br>(%) | 精度<br>(%) | 評価 |
| 併行  | 室内             |           | 併行        | 室内   |           | 併行        | 室内   |           | 併行        | 室内  |           | 併行        | 室内 |
| 68  | スルファメラジン       | 94        | 2.4       | 7.6  | ◎         | 84        | 2.5  | 7.8       | ◎         | 86  | 3.8       | 10.5      | ◎  |
| 69  | スルファモノメトキシン    | 98        | 7.3       | 8.8  | ◎         | 98        | 9.9  | 10.2      | ◎         | 93  | 7.1       | 7.1       | ◎  |
| 70  | スルフィソミジン       | 98        | 2.3       | 4.3  | ◎         | 70        | 3.1  | 6.1       | ◎         | 93  | 4.1       | 5.8       | ◎  |
| 71  | セファゾリン         | 105       | 8.5       | 11.1 | ◎         | 94        | 5.4  | 12.8      | ◎         | 106 | 7.9       | 7.9       | ◎  |
| 72  | セファビリン         | 79        | 24.4      | 24.4 | ◎         | 89        | 10.2 | 29.7      | ◎         | 95  | 21.4      | 33.5      | ×  |
| 73  | セフロキシム         | 93        | 7.6       | 9.5  | ◎         | 93        | 6.0  | 11.3      | ◎         | 93  | 4.9       | 7.0       | ◎  |
| 74  | ゼラノール          | 99        | 5.3       | 5.5  | ◎         | 99        | 6.2  | 8.1       | ◎         | 109 | 3.5       | 7.6       | ◎  |
| 75  | タイロシン          | 183       | 3.6       | 11.9 | ×         | 109       | 8.7  | 9.1       | ◎         | 144 | 7.3       | 15.4      | ×  |
| 76  | チアベンダゾール       | 105       | 2.2       | 5.6  | ◎         | 93        | 2.5  | 5.5       | ◎         | 100 | 2.9       | 7.2       | ◎  |
| 77  | チアムリン          | 90        | 5.7       | 8.6  | ◎         | 104       | 11.5 | 11.3      | ◎         | 96  | 8.6       | 12.0      | ◎  |
| 78  | チアンフェニコール      | 114       | 5.7       | 5.7  | ◎         | 107       | 7.9  | 9.4       | ◎         | 106 | 5.0       | 9.2       | ◎  |
| 79  | テトラサイクリン       | 76        | 8.3       | 16.3 | ◎         | 69        | 6.5  | 9.8       | ×         | 63  | 6.9       | 16.8      | ×  |
| 80  | トリクラベンドゾール代謝物  | 59        | 9.6       | 33.5 | ×         | 94        | 7.6  | 25.6      | ◎         | 72  | 19.9      | 39.6      | ×  |
| 81  | トリクラベンドゾール     | 55        | 12.0      | 22.9 | ×         | 73        | 7.8  | 14.6      | ◎         | 73  | 11.7      | 18.9      | ◎  |
| 82  | トリクロロホン        | 103       | 4.3       | 4.3  | ◎         | 110       | 4.1  | 11.0      | ◎         | 93  | 4.4       | 11.0      | ◎  |
| 83  | トリペレナミン        | 94        | 6.4       | 11.6 | ◎         | 98        | 3.8  | 13.8      | ◎         | 97  | 6.6       | 14.2      | ◎  |
| 84  | トリメトブリム        | 105       | 1.6       | 6.8  | ◎         | 95        | 3.8  | 10.8      | ◎         | 105 | 3.3       | 4.9       | ◎  |
| 85  | トルフェナム酸        | 54        | 8.8       | 11.3 | ×         | 23        | 4.4  | 34.2      | ×         | 87  | 7.1       | 10.9      | ◎  |
| 86  | ナイカルバジン        | 58        | 7.2       | 14.9 | ×         | 75        | 8.6  | 12.4      | ◎         | 80  | 6.4       | 8.8       | ◎  |
| 87  | ナフシリン          | 96        | 6.8       | 7.3  | ◎         | 96        | 7.1  | 11.1      | ◎         | 99  | 3.3       | 5.7       | ◎  |
| 88  | ナリジクス酸         | 93        | 5.3       | 5.9  | ◎         | 95        | 9.5  | 10.1      | ◎         | 93  | 6.2       | 6.2       | ◎  |
| 89  | ニタルゾン          | 135       | 6.2       | 11.4 | ×         | 240       | 42.3 | 20.6      | ×         | 130 | 15.2      | 16.3      | ×  |
| 90  | ニトロキシニル        | 85        | 3.4       | 9.5  | ◎         | 92        | 6.5  | 9.2       | ◎         | 82  | 5.6       | 9.6       | ◎  |
| 91  | ニトロフラゾン        | 104       | 1.2       | 12.6 | ◎         | 98        | 6.5  | 9.6       | ◎         | 91  | 7.7       | 11.9      | ◎  |
| 92  | ニフルスチレン酸ナトリウム  | 83        | 18.3      | 18.3 | ◎         | 99        | 13.5 | 16.9      | ◎         | 99  | 15.6      | 26.0      | ◎  |
| 93  | ネオスピラマイシン      | 150       | 4.3       | 13.3 | ×         | 111       | 7.2  | 18.0      | ◎         | 144 | 8.7       | 11.8      | ×  |
| 94  | ノボピオシン         | 87        | 3.4       | 15.2 | ◎         | 46        | 2.6  | 17.9      | ×         | 102 | 6.5       | 11.6      | ◎  |
| 95  | ノルジェストメット      | 104       | 9.2       | 14.4 | ◎         | 92        | 6.4  | 23.3      | ◎         | 108 | 8.5       | 18.8      | ◎  |
| 96  | ノルフロキサシン       | 130       | 3.0       | 11.4 | ×         | 136       | 11.5 | 12.2      | ×         | 126 | 5.0       | 11.6      | ×  |
| 97  | ハロフジノン         | 62        | 17.4      | 25.6 | ×         | 87        | 5.9  | 18.3      | ◎         | 89  | 9.1       | 9.1       | ◎  |
| 98  | ヒドロコルチゾン       | 156       | 11.0      | 11.0 | ×         | 125       | 16.1 | 17.2      | ×         | 107 | 13.4      | 13.4      | ◎  |
| 99  | ピランテル          | 102       | 2.8       | 4.9  | ◎         | 99        | 4.0  | 6.8       | ◎         | 93  | 3.1       | 5.5       | ◎  |
| 100 | ピリメタミン         | 56        | 7.8       | 18.0 | ×         | 79        | 7.8  | 9.9       | ◎         | 87  | 9.2       | 10.8      | ◎  |
| 101 | ピロミド酸          | 81        | 6.8       | 15.8 | ◎         | 90        | 9.0  | 14.5      | ◎         | 95  | 4.7       | 10.0      | ◎  |
| 102 | ファムブール         | 104       | 5.2       | 6.1  | ◎         | 101       | 2.7  | 6.7       | ◎         | 102 | 3.6       | 6.7       | ◎  |
| 103 | フェネチシリソ        | 102       | 4.7       | 4.9  | ◎         | 94        | 7.6  | 11.4      | ◎         | 101 | 3.0       | 5.9       | ◎  |
| 104 | フェノキシメチルペニシリソ  | 107       | 3.2       | 4.3  | ◎         | 98        | 7.9  | 9.1       | ◎         | 104 | 4.2       | 5.3       | ◎  |
| 105 | フェノブカルブ (BPMC) | 99        | 8.3       | 10.3 | ◎         | 95        | 3.1  | 7.5       | ◎         | 87  | 6.4       | 8.8       | ◎  |
| 106 | フェパンテル         | 99        | 3.6       | 14.2 | ◎         | 105       | 2.8  | 15.9      | ◎         | 108 | 7.9       | 20.0      | ◎  |
| 107 | フェンベンダゾール      | 38        | 10.7      | 27.1 | ×         | 50        | 2.6  | 21.4      | ×         | 73  | 13.5      | 24.3      | ◎  |
| 108 | ブライカアンテル       | 104       | 4.2       | 7.5  | ◎         | 102       | 5.6  | 9.3       | ◎         | 97  | 3.8       | 7.7       | ◎  |
| 109 | ブリフィニウム        | 84        | 3.7       | 15.7 | ◎         | 102       | 5.1  | 13.8      | ◎         | 97  | 11.0      | 16.6      | ◎  |
| 110 | フルニキシン         | 105       | 3.5       | 7.1  | ◎         | 95        | 3.4  | 8.4       | ◎         | 103 | 2.9       | 9.6       | ◎  |
| 111 | フルベンダゾール       | 86        | 4.3       | 9.0  | ◎         | 92        | 2.6  | 11.0      | ◎         | 96  | 3.7       | 10.2      | ◎  |
| 112 | フルメキン          | 99        | 4.7       | 5.7  | ◎         | 95        | 10.5 | 11.0      | ◎         | 100 | 4.1       | 4.6       | ◎  |
| 113 | プレドニゾロン        | -         | -         | -    | ×         | -         | -    | -         | ×         | 94  | 25.9      | 32.4      | ×  |
| 114 | プロチゾラム         | 103       | 0.9       | 5.4  | ◎         | 99        | 4.2  | 10.0      | ◎         | 102 | 4.5       | 6.5       | ◎  |
| 115 | プロマシル          | 98        | 6.2       | 10.9 | ◎         | 101       | 7.5  | 11.6      | ◎         | 98  | 4.5       | 13.3      | ◎  |
| 116 | フロルフェニコール      | 119       | 4.1       | 7.5  | ◎         | 115       | 6.7  | 10.1      | ◎         | 106 | 3.6       | 8.7       | ◎  |
| 117 | ベンジルペニシリソ      | 98        | 2.8       | 7.7  | ◎         | 91        | 7.0  | 8.0       | ◎         | 98  | 5.4       | 7.7       | ◎  |
| 118 | ベンゾカイン         | 98        | 4.9       | 6.5  | ◎         | 98        | 3.7  | 3.8       | ◎         | 87  | 4.9       | 10.3      | ◎  |
| 119 | マホブラジン         | 102       | 10.8      | 19.8 | ◎         | 107       | 13.0 | 20.5      | ◎         | 100 | 7.0       | 11.9      | ◎  |
| 120 | マルボフロキサシン      | 130       | 6.1       | 10.7 | ×         | 132       | 14.0 | 11.7      | ×         | 120 | 7.3       | 12.6      | ×  |
| 121 | ミロキサシン         | 88        | 6.4       | 9.8  | ◎         | 88        | 8.6  | 20.1      | ◎         | 81  | 6.2       | 13.0      | ◎  |
| 122 | メチルプレドニゾロン     | -         | -         | -    | ×         | 108       | 14.5 | 16.1      | ◎         | 99  | 8.5       | 18.7      | ◎  |
| 123 | メベンダゾール        | 93        | 4.9       | 8.2  | ◎         | 98        | 4.1  | 8.9       | ◎         | 100 | 4.4       | 9.0       | ◎  |
| 124 | メロキシカム         | 113       | 4.2       | 5.4  | ◎         | 103       | 4.8  | 4.7       | ◎         | 107 | 2.3       | 3.2       | ◎  |
| 125 | メンブトン          | 103       | 2.8       | 8.7  | ◎         | 88        | 7.6  | 13.9      | ◎         | 103 | 4.2       | 6.3       | ◎  |
| 126 | モネンシン          | 72        | 3.7       | 5.4  | ◎         | 85        | 17.1 | 17.1      | ◎         | 77  | 12.5      | 19.0      | ◎  |
| 127 | モランテル          | 90        | 3.0       | 8.0  | ◎         | 83        | 7.9  | 12.1      | ◎         | 85  | 5.1       | 7.9       | ◎  |
| 128 | リファキシミン        | 258       | 11.2      | 31.6 | ×         | 164       | 13.9 | 25.4      | ×         | 235 | 23.7      | 37.9      | ×  |
| 129 | リンコマイシン        | 119       | 4.3       | 7.8  | ◎         | 95        | 2.5  | 15.1      | ◎         | 115 | 2.1       | 9.2       | ◎  |
| 130 | レバミゾール         | 101       | 2.8       | 5.1  | ◎         | 93        | 2.8  | 4.7       | ◎         | 99  | 4.9       | 5.7       | ◎  |
| 131 | ロメフロキサシン       | 121       | 8.1       | 11.5 | ×         | 122       | 8.9  | 8.0       | ×         | 120 | 5.4       | 10.5      | ×  |
| 132 | ワルファリン         | 129       | 2.2       | 6.7  | ×         | 109       | 3.7  | 5.1       | ◎         | 109 | 2.1       | 3.1       | ◎  |

※1 添加回収試験のクロマトグラムからS/N比を求め、定量限界の評価基準(S/N比≥10)に満たなかったものを-と記載した。

※2 評価は全てのパラメーターの目標値を満足したものを◎、いずれかのパラメーターで目標値を満足しなかったものを×とした。

※3 添加濃度0.01ppmにおける真度の目標値70~120%、併行精度の目標値RSD%&lt;25、室内精度の目標値RSD%&lt;30

質中 132 物質の妥当性評価試験を実施した結果、うなぎ 97 物質、牛肉 106 物質、乳 109 物質および鶏の卵 103 物質でガイドラインにおける性能パラメーターの目標値に適合したため、本試験法は畜水産物中の動医薬等の一斉試験法として有用であると考えられた。

しかし一部の物質については十分な回収率が得られていないため、更に検討を進め、より迅速で簡易な試験法を確立し、市民の食の安全・安心の確保に寄与していきたい。

## 文 献

- 1)厚生労働省通知食安発第 0124001 号：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、平成 17 年 1 月 24 日
- 2)中尾朱美：LC/MS/MS による畜水産食品の残留動物用医薬品及び合成抗菌剤の迅速一斉分析、福岡市保健環境研究所報、29, 80～85, 2004
- 3)中尾朱美、畠野和広：LC/MS/MS による畜水産食品の残留動物用医薬品および合成抗菌剤の迅速一斉分析(Ⅱ)、福岡市保健環境研究所報、30, 167～169, 2005
- 4)久保記久子、中村正規：LC-MS/MS による畜水産食品の残留動物用医薬品および合成抗菌剤の迅速一斉分析(Ⅲ)、福岡市保健環境研究所報、35, 110～115, 2010
- 5)久保記久子、中村正規：LC-MS/MS による畜水産食品の残留動物用医薬品および合成抗菌剤の迅速一斉分析(Ⅳ)、福岡市保健環境研究所報、36, 118～125, 2011
- 6)厚生労働省通知食安発第 1224 第 1 号：食品中に残留する農薬等に関する妥当性評価ガイドラインの一部改正について、平成 22 年 12 月 24 日