

MiURA Technical Report

SPEEDIA®

食品中残留農薬・動物用医薬品・カビ毒の迅速前処理法

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所

2026/07/23

SPEEDIA® 膜ろ過カートリッジキットによる 牛筋肉・鶏筋肉・鶏肝臓・鶏卵・ハチミツ中の テトラサイクリン系抗生物質を含む動物用医薬品の多成分一斉分析

【はじめに】

畜産物中の残留動物用医薬品検査は、日々さまざまな食品で行われており、効率的で高精度な分析法が求められています。膜ろ過法（SPEEDIA 法（LC））は、膜ろ過による精製を用いた新しいアプローチにより、マトリックスを効率的に除去し、簡易・迅速に食品中の残留動物用医薬品分析が可能な方法です。

このアプリケーションでは、SPEEDIA 膜ろ過カートリッジキットを用いて、牛筋肉・鶏筋肉・鶏肝臓・鶏卵・ハチミツにおける添加回収試験を $n=5$ で実施し、真度（回収率）と併行精度について評価を行いました。

【試験内容】

- ・ 試料 : 牛筋肉（肩ロース）
鶏筋肉（モモ）
鶏肝臓
鶏卵（全卵）
ハチミツ
- ・ 前処理法 : 抽出 QuEChERS 法を一部改良
精製 膜ろ過法（SPEEDIA 法（LC））
- ・ 併行試験数 : $n=5$
- ・ 添加濃度 : 0.01 ppm
- ・ 検量線 : 6 点 絶対検量線
0.10、0.25、0.50、1.0、10、20 ppb
（混合液中で重複する成分は、この 2 倍）

【試薬】

動物用医薬品標準品

- ・ 市販標準品（粉体・標準液）から混合標準液を調製
対象成分はテトラサイクリン系抗生物質（TCs）を含む計 106 成分（P.3 以降を参照）

試薬

- ・ アセトニトリル（残留農薬・PCB 試験用）
- ・ 塩化ナトリウム（特級）
- ・ 無水硫酸ナトリウム（特級）
- ・ ギ酸（LC-MS 用）
- ・ リン酸水素二ナトリウム（特級）
- ・ くえん酸（一級）
- ・ エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物（特級）
- ・ 0.1 mol/L クエン酸緩衝液（pH 6.0）（武藤化学社製）

【測定装置】

LC-MS/MS 測定条件

LC-MS/MS	LC : Vanquish (Thermo Fisher Scientific) MS : TSQ Quantis (Thermo Fisher Scientific)
分析カラム	InertSustain C18 メタルフリー※1 (GL Sciences) 長さ 150 mm、内径 2.1 mm、粒子径 3 μ m
オープン温度	25°C※2
注入量	2 μ L
溶離液	A 液 0.1%ギ酸, 5 mM ギ酸アンモニウム水溶液 B 液 メタノール
流速	0.25 mL/min (0~23 min, 34~35 min) 0.30 mL/min (23 min~34 min)
移動相条件	B 液 2% (0.1 min)→50% (4.9min)→98% (15 min) →hold 8 min→2% (0.1 min)→hold 6.9 min
イオン化法	H-ESI (Positive) H-ESI (Negative)
スプレー電圧	1000 V (Positive) 500 V (Negative)
測定モード	Timed-SRM モード

【結果】

今回対象とした 106 成分のうち、妥当性評価ガイドライン（食安発第 1115001 号）の目標値である真度（回収率）70~120%、併行精度 25%未満を満たした成分数は、牛筋肉 100/104 成分※3、鶏筋肉 100/104 成分、鶏肝臓 96/104 成分、鶏卵 101/104 成分、ハチミツ 97/104 成分と、いずれの試料においても良好な結果が得られました。これらの結果から、本法は多様な畜産試料に適用可能であることが示されました。

また厚生労働省「動物用医薬品等の一斉試験法 I・II・III（畜水産物）」の対象化合物の多くを、改良 QuEChERS と膜ろ過法を組み合わせた単一の試験法で前処理が可能となります。これにより、前処理時間を大幅に短縮できただけでなく、作業の標準化、分析者間のばらつき低減、さらには技術習得・引継ぎの効率化も期待されます。

※1 TCs やニューキノロンのような金属配位性化合物が、カラムの金属表面に吸着することによるピーク形状不良を避けるため、メタルフリーカラムを使用

※2 TCs のケト・エノール互変異反応によるピーク形状不良を避けるため最適化

※3 分解する化合物、定量下限以下、元の試料に動物用医薬品が検出された化合物を除く

【前処理フロー】

※操作方法の詳細は弊社の HP にて動画を掲載しておりますので以下のリンクからご覧ください。

https://www.miuraz.co.jp/e_science/products/speedia.html

抽出

試料 2 g 秤量

- + 〈鶏肝臓以外の場合〉動物用医薬品混合標準液添加後、30 分間静置
- + 0.01 mol/L EDTA 含有クエン酸緩衝液 5 mL 添加後、15 分間静置
- + 5%ギ酸アセトニトリル 10 mL
- + 〈鶏肝臓の場合〉5%ギ酸アセトニトリル添加後、標準液添加、静置なし

ホモジナイズ 1 分間

- + 塩化ナトリウム 0.5 g
- + 無水硫酸ナトリウム 2.0 g

手で振とう 1 分間

遠心分離 (2,330×g、5 分間)



精製

膜ろ過カートリッジに 0.1 mol/L クエン酸緩衝液 (pH 6.0) 1.0 mL を添加

膜ろ過カートリッジに抽出液 1.0 mL を添加し混合

遠心分離 (1,490×g、10 分間)

LC-MS/MS 測定

(最終試料濃度 0.1 g/mL 相当、動物用医薬品濃度 1 ppb)

◇検量線は 50%アセトニトリル水溶液を使用して各濃度に調製した

《その低回収率、バイアルのせいかも？》

残留農薬や動物用医薬品分析をはじめ、食品中の微量分析では、試験溶液の保存や測定用バイアルにガラス容器が広く使用されています。しかし、動物用医薬品のなかには、テトラサイクリン系やニューキノロン系、一部のマクロライド系化合物など、ガラス表面へ吸着しやすい成分が存在します。

実際に、これらの成分を 50%アセトニトリル溶液で 1 ppb に調製し、ガラスバイアルで 18 時間保存したところ、LC-MS/MS 測定の Area が 50%以上低下する成分も確認されました (右図)。

これらの成分は、構造中に金属配位部位や塩基性官能基、水酸基を有しており、ガラス表面のシラノール基や残存する金属成分と相互作用し、吸着したものと考えられます。この傾向は、低吸着処理が施されたガラスバイアルにおいても同様に確認されました。

一方で、ポリプロピレン (PP) 製バイアルでは、吸着による Area の低下は認められませんでした。

微量分析では、このようなわずかな吸着が測定結果に大きな影響を及ぼします。ガラスへの吸着が懸念される成分では、PP 製バイアルを選択することも、より信頼性の高い分析データを得るための有効な手段です。

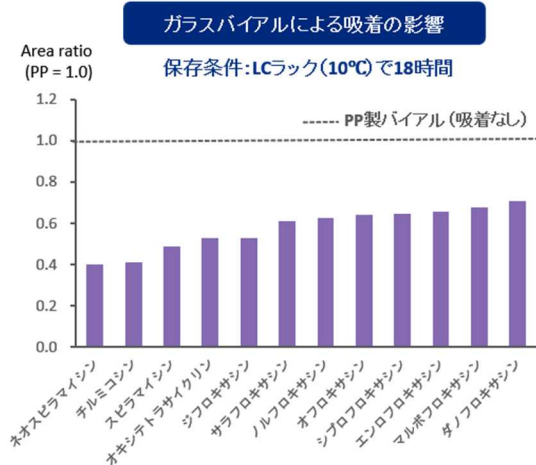


表 1-1 牛筋肉・鶏筋肉・鶏肝臓・鶏卵・ハチミツ 結果一覧 回収率と併行精度 (RSD) (n = 5)

化合物名	牛筋肉		鶏筋肉		鶏肝臓		鶏卵		ハチミツ	
	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
テトラサイクリン系										
オキシテトラサイクリン	110	4.0	106	3.8	115	2.4	88	8.6	97	8.2
テトラサイクリン	103	6.3	75	4.0	75	5.9	75	3.5	80	6.6
クロルテトラサイクリン	85	5.9	88	9.3	77	3.0	85	12.4	80	6.8
ドキシサイクリン	103	4.0	107	3.9	114	9.7	99	1.7	107	3.2
アンフェニコール類										
チアンフェニコール	89	3.7	85	8.3	99	6.3	80	7.4	86	13.0
クロラムフェニコール (Neg)	108	8.3	95	7.2	98	11.9	84	9.7	83	16.1
フロルフェニコール (Neg)	103	2.5	93	10.8	79	22.4	79	11.4	100	6.1
ベンズイミダゾール系										
5-プロピルスルホニル-1H-ベンズイミダゾール-2-アミン	72	4.9	80	3.8	84	3.7	75	6.4	78	5.1
チアベンダゾール	87	2.1	100	4.1	101	1.5	96	2.0	104	2.4
オクスフェンダゾール	98	2.6	101	2.5	98	1.5	94	0.9	104	1.6
オキシベンダゾール	94	2.8	104	0.9	102	1.8	101	1.8	106	1.2
メベンダゾール	99	2.1	99	1.5	98	2.1	98	2.0	102	1.9
フルベンダゾール	98	1.8	100	3.2	97	1.5	99	1.4	100	3.7
アルベンダゾール	96	2.0	97	1.2	93	1.5	98	2.1	101	2.2
フェンベンダゾール	94	1.6	98	1.4	89	1.3	93	1.3	99	2.7
アルベンダゾールスルホン	99	1.8	96	2.2	96	2.4	94	3.7	101	2.6
薬酸代謝拮抗剤										
ジアベリジン	88	5.3	105	3.1	97	2.7	102	2.5	101	1.1
トリメトプリム	91	4.8	95	4.1	101	3.4	95	3.3	96	2.2
オルメトプリム	93	6.2	102	2.9	101	3.3	98	1.9	111	1.4
ピリメタミン	89	3.5	103	2.4	106	2.4	101	1.0	107	1.0
ホルモン剤										
ブレドニゾロン	82	2.4	101	2.8	95	2.8	95	2.6	94	4.5
メチルブレドニゾロン	87	6.4	102	2.0	94	3.8	97	3.8	101	6.5
トレンボロン (α, β)	86	2.7	101	1.4	92	3.1	95	3.5	103	3.6
ゼラノール (Neg)	93	8.3	85	6.6	44 (88)	12.8	79	5.9	56 (107)	3.9
クロステボル	86	2.6	97	1.6	91	1.9	94	1.4	99	3.8
ヒドロコルチゾン (Neg)	100	5.6	96	4.4	99	3.1	90	3.0	101	6.0
デキサメタゾン	88	2.5	103	6.1	101	2.6	95	3.3	102	2.4
マクロライド系										
ネオスピラマイシン	91	9.5	79	13.0	110	8.2	97	12.9	105	7.0
スピラマイシン	93	5.4	93	5.1	103	9.2	123	15.3	153	7.1
テルミコシン	93	4.7	123	4.9	126	10.5	110	2.4	116	1.8
エリスロマイシンA	分解	-	分解	-	分解	-	分解	-	分解	-
タイロシン	99	2.9	108	5.2	108	2.6	110	4.5	115	3.0
チアムリン	96	2.3	112	1.5	111	1.7	109	0.9	110	2.0
ロイコマイシンA5	95	6.5	106	6.2	103	2.5	108	3.6	111	7.1
ミロサマイシン	101	4.3	102	11.1	128	3.8	89	9.8	124	6.0
オレアンドマイシン	94	5.9	114	9.3	108	8.4	119	6.2	119	7.1
ジョサマイシン	89	9.5	116	3.3	113	1.3	116	2.3	117	2.0
モキシデクテン	104	4.3	130	4.1	149	5.1	119	3.9	113	7.2
イベルメクチン B1a	142	4.4	111	7.1	118	1.6	79	4.7	109	2.3
キノロン剤										
マルボフロキサシン	88	7.1	105	9.0	96	7.2	95	4.1	98	5.0
ノルフロキサシン	81	5.8	94	6.9	88	6.3	84	4.9	88	5.6
オフロキサシン	89	3.3	100	2.2	99	5.2	92	3.9	99	5.9
シプロフロキサシン	79	5.4	98	8.4	91	7.8	84	5.5	95	5.3
ダノフロキサシン	90	9.7	99	14.8	98	10.1	74	8.7	96	5.9
エンロフロキサシン	91	3.3	106	3.3	102	2.4	101	2.8	103	5.0
オルビフロキサシン	94	3.8	110	4.8	107	1.7	107	3.8	106	3.1
サラフロキサシン	100	3.3	104	11.4	106	4.0	98	3.4	108	3.5
ジフロキサシン	98	3.2	119	0.9	118	2.7	110	2.5	109	1.3
オキシリン酸	97	3.3	104	4.5	101	3.5	101	3.4	106	2.3
ナリジクス酸	92	1.6	110	2.2	107	1.1	104	2.0	106	2.2
フルメキン	95	2.5	105	1.7	102	1.2	103	1.3	108	2.7
ピロミド酸	96	1.2	101	1.5	95	1.9	97	1.1	103	2.8
ミロキサシン	96	3.4	108	2.0	105	1.1	102	2.3	106	2.5
サルファ剤										
スルファセタミド	83	2.6	93	2.6	83	2.4	91	2.0	86	5.2
スルフィソミジン	90	3.7	86	1.0	86	1.7	89	2.2	79	4.3
スルファジアジン	116	2.5	84	1.7	85	5.9	85	7.7	88	6.0
スルファチアゾール	93	5.8	82	4.2	79	5.2	74	6.5	78	4.5
スルファピリジン	103	3.4	92	7.7	85	5.2	91	6.9	87	3.8
スルファメラジン	106	6.6	83	7.6	86	6.8	83	3.3	90	4.6
スルフィソゾール	94	5.2	93	7.2	107	2.9	95	4.2	94	4.0
スルファメトキシジアジン	105	7.5	105	4.0	85	0.9	91	6.0	95	5.9
スルファジミジン	105	5.4	90	5.5	87	4.5	92	2.8	85	4.9

表 1-2 牛筋肉・鶏筋肉・鶏肝臓・鶏卵・ハチミツ 結果一覧 回収率と併行精度 (RSD) ($n=5$)

化合物名	牛筋肉		鶏筋肉		鶏肝臓		鶏卵		ハチミツ	
	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
サルファ剤										
スルファメトキシピリダジン	103	5.7	91	5.6	98	3.6	96	4.5	91	6.7
スルファモノメトキシ	111	6.5	96	7.0	102	4.1	88	6.1	89	4.3
スルファクロピリダジン	87	3.5	94	1.9	82	5.2	90	5.4	88	4.8
スルファメトキサゾール	105	2.6	96	3.9	97	5.3	93	3.3	107	6.0
スルファドキシ	96	2.6	106	4.4	100	2.1	101	3.3	102	3.8
スルファトロキサゾール	100	4.0	107	6.5	101	2.2	100	4.6	108	2.9
スルファエトキシピリダジン	98	1.6	105	1.9	93	2.6	96	2.3	102	1.5
スルフィソキサゾール	92	4.8	102	2.5	104	5.4	94	3.5	99	5.2
スルファベンズアミド	95	2.4	100	3.6	95	1.4	97	2.3	104	3.9
スルファジメトキシ	108	2.2	97	2.4	98	2.4	97	2.0	102	2.3
スルファキノキサリン	102	2.5	90	2.5	91	2.0	92	2.8	91	2.4
スルファプロモメタジン	97	5.4	98	2.8	91	4.4	93	4.5	106	6.9
スルファニトラン (Neg)	91	13.4	80	11.4	42 (108)	6.0	76	13.1	55 (86)	4.5
スルファグアニジン	63 (75)	2.9	71	1.1	71	2.2	76	3.7	40 (52)	5.3
スルファモイルダブソン	97	5.4	93	11.1	89	7.5	86	6.2	101	2.4
β-ラクタム系										
セファゾリン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ベンジルペニシリン	73	5.5	73	4.8	83	2.0	76	3.5	81	4.7
オキサシリン	94	3.2	94	6.7	110	6.0	102	6.8	93	6.8
フェノキシメチルペニシリン	91	6.5	88	1.6	91	5.3	94	4.9	95	3.6
クロキサシリン	99	2.2	97	4.5	105	3.1	96	4.5	88	2.5
ナフシリン	73	2.6	85	3.8	94	3.0	93	3.1	91	3.6
その他										
レバミソール	82	2.8	96	2.4	97	2.5	95	4.2	103	2.4
リンコマイシン	56 (52)	3.0	57 (50)	2.2	62 (57)	6.7	51 (46)	6.2	58 (48)	5.3
クロピドール	85	8.7	99	9.3	92	4.1	98	5.4	94	3.8
ラクトバミン	101	3.5	113	4.1	111	2.2	106	3.8	105	3.2
キシラジン	88	2.7	109	4.1	105	3.2	106	5.4	112	1.7
クレンプテロール	99	4.4	112	3.4	111	1.4	106	3.2	103	3.5
モランテル	74	7.0	78	1.3	90	2.2	82	4.2	91	2.5
クロルスロン (Neg)	88	13.7	91	4.2	104	8.7	101	3.7	106	10.4
カルバドックス	91	2.5	87	6.7	90	3.9	85	4.2	101	5.6
トリクロルホン (DEP)	96	2.9	108	4.4	99	6.4	90	6.2	112	5.6
2-アセチルアミノ-5-ニトロチアゾール (Neg)	105	2.9	85	3.3	81	5.6	80	6.5	83	3.4
エトバベート	96	1.9	108	2.5	109	0.8	100	1.1	110	1.9
ファムフル	98	2.9	101	1.6	100	2.1	98	4.1	104	3.3
フェノブカルブ (BPMC)	96	0.8	107	1.4	103	0.4	99	1.9	103	3.2
ブラジクアンテル	92	0.9	99	1.8	92	1.0	92	1.2	97	2.5
ナイカルバジン (Neg)	113	3.1	75	3.2	29 (90)	6.8	71	0.5	71	2.6
ジクラズリル (Neg)	116	1.6	75	4.9	74	9.2	75	4.0	75	7.2
フルニキシ	89	1.0	96	1.7	86	0.9	93	2.2	98	2.4
エマメクチンB1a	93	2.1	114	3.0	117	1.8	107	2.1	106	1.2
アレスリン	N/A (I)	-	N/A (I)	-	N/A (I)	-	N/A (I)	-	N/A (I)	-
テメホス	85	2.1	98	2.1	108	2.2	95	3.4	107	3.8
モネンシン	87	3.0	86	3.1	109	1.4	85	2.4	106	2.9
サリノマイシン	71	2.2	88	2.7	101	4.7	82	3.5	87	6.1

- ◇ 回収率横の()内の数値は、マトリックス STD を用いて算出した回収率
- ◇ 化合物名に(Neg)と記載のあるものは LC-MS/MS の ESI (Negative)モードにて測定
- ◇ 分解：ギ酸の添加により速やかに分解
- ◇ ー：測定装置の定量限界以下または検量線の R^2 が 0.990 未満
- ◇ N/A (I)：妨害ピークにより定量不可
- ◇ N/A (D)：元の試料から動医薬と思われるピークが検出された事により定量不可
- ◇ ベンジルペニシリンおよびナフシリンは、調製後、時間経過とともに Area が減少することが確認されています

- 回収率(%) > 150%
- 回収率(%) 120%~150%
- 回収率(%) 50~70%
- 回収率(%) < 50%
- RSD(%) > 30% 室内精度の目標値^{※4}

※4 食安発第1115001号「妥当性評価ガイドライン」より



グリーンテクノロジーを創成する

三浦環境科学研究所

愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430
TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351

三浦工業株式会社

<https://www.miuraz.co.jp>