

表20 サロゲート物質による補正

δ-BHC-¹³C6による補正

	δ-BHC- ¹³ C6 M/Z=219 面積値	クロルピリホスメチル		ジクロホップメチル		フェンブコナゾール		プロモホス		クロルピリホス		ダイアジノン	
		補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後
1	70700	0.0245	0.0296	0.0160	0.0194	0.0177	0.0214	0.00673	0.00814	0.00614	0.00743	0.00753	0.00911
2	106000	0.0388	0.0313	0.0245	0.0198	0.0255	0.0206	0.0105	0.00847	0.00977	0.00788	0.0123	0.00993
3	88800	0.0336	0.0324	0.0209	0.0201	0.0229	0.0221	0.00915	0.00881	0.00853	0.00822	0.0110	0.0106
4	79300	0.0295	0.0318	0.0184	0.0198	0.0207	0.0223	0.00804	0.00867	0.00743	0.00801	0.00916	0.00988
5	82900	0.0301	0.0311	0.0194	0.0200	0.0220	0.0227	0.00822	0.00848	0.00755	0.00779	0.00951	0.00981
平均(μg/g)	85540.0	0.03130	0.03124	0.01984	0.01983	0.02176	0.02182	0.008528	0.008517	0.007884	0.007867	0.009900	0.009865
標準偏差(μg/g)	13185.0	0.00530	0.00102	0.00316	0.00030	0.00287	0.00084	0.001400	0.000253	0.001354	0.000293	0.001823	0.000527
RSD(%)	15.41	16.94	3.28	15.91	1.50	13.19	3.83	16.42	2.97	17.17	3.72	18.41	5.34

クロルピリホス-d10による補正

	クロルピリホス-d10 M/Z=324 面積値	クロルピリホスメチル		ジクロホップメチル		フェンブコナゾール		プロモホス		クロルピリホス		ダイアジノン	
		補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後
1	87100	0.0245	0.0323	0.0160	0.0211	0.0177	0.0233	0.00673	0.00887	0.00614	0.00809	0.00753	0.00993
2	145000	0.0388	0.0307	0.0245	0.0194	0.0255	0.0202	0.0105	0.00831	0.00977	0.00774	0.0123	0.00974
3	124000	0.0336	0.0311	0.0209	0.0194	0.0229	0.0212	0.00915	0.00847	0.00853	0.00790	0.0110	0.0102
4	107000	0.0295	0.0317	0.0184	0.0197	0.0207	0.0222	0.00804	0.00863	0.00743	0.00797	0.00916	0.00983
5	111000	0.0301	0.0311	0.0194	0.0201	0.0220	0.0228	0.00822	0.00850	0.00755	0.00781	0.00951	0.00984
平均(μg/g)	114820.0	0.03130	0.03139	0.01984	0.01993	0.02176	0.02194	0.00853	0.008558	0.00788	0.00790	0.00990	0.00990
標準偏差(μg/g)	21443.2	0.00530	0.00061	0.00316	0.00071	0.00287	0.00125	0.00140	0.000208	0.00135	0.00014	0.00182	0.00017
RSD(%)	18.68	16.94	1.94	15.91	3.56	13.19	5.71	16.42	2.43	17.17	1.77	18.41	1.73

ダイアジノン-d10による補正

	ダイアジノン-d10 M/Z=314 面積値	クロルピリホスメチル		ジクロホップメチル		フェンブコナゾール		プロモホス		クロルピリホス		ダイアジノン	
		補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後	補正前	補正後
1	34600	0.0245	0.0317	0.0160	0.0207	0.0177	0.0229	0.00673	0.00870	0.00614	0.00794	0.00753	0.00974
2	56000	0.0388	0.0310	0.0245	0.0196	0.0255	0.0204	0.0105	0.00839	0.00977	0.00781	0.0123	0.00983
3	48900	0.0336	0.0307	0.0209	0.0191	0.0229	0.0210	0.00915	0.00837	0.00853	0.00780	0.0110	0.0101
4	41400	0.0295	0.0319	0.0184	0.0199	0.0207	0.0224	0.00804	0.00869	0.00743	0.00803	0.00916	0.00990
5	42800	0.0301	0.0315	0.0194	0.0203	0.0220	0.0230	0.00822	0.00859	0.00755	0.00789	0.00951	0.00994
平均(μg/g)	44740.0	0.03130	0.03135	0.01984	0.01991	0.02176	0.02192	0.008528	0.008549	0.007884	0.007894	0.009900	0.009894
標準偏差(μg/g)	8090.6	0.00530	0.00047	0.00316	0.00061	0.00287	0.00119	0.001400	0.000160	0.001354	0.000095	0.001823	0.000123
RSD(%)	18.08	16.94	1.51	15.91	3.05	13.19	5.41	16.42	1.87	17.17	1.21	18.41	1.24

表21 農薬データベース等を搭載したGC/MS解析法

スプリットレス測定結果

sample A

測定機関	設定値	S		A		N	
		定量値	スクリーニング	定量値	スクリーニング	定量値	スクリーニング
γ-BHC	0.015	0.032	+++	0.018	+++	0.020	+++
クロルピリホス	0.007	0.022	+++	0.006	+++	0.012	+++
クロルピリホスメチル	0.030	0.063	+++	0.036	+++	0.045	++++
ジクロホップメチル	0.017	0.033	+++	0.017	+++	0.016	+
ダイアジノン	0.010	0.030	+++	0.011	+++	0.021	+++
フェンブコナゾール	0.010	0.068	+++	0.027	+++	0.040	+++
プロモホス	0.008	0.017	+	0.007	+++	0.007	+

sample B

測定機関	設定値	S		A		N	
		定量値	スクリーニング	定量値	スクリーニング	定量値	スクリーニング
γ-BHC	0.015	0.028	+++	0.015	+++	0.013	+++
クロルピリホス	0.007	0.034	+	0.012	+++	0.011	+++
クロルピリホスメチル	0.030	0.078	++++	0.037	+++++	0.043	+++++
ジクロホップメチル	0.017	0.028	+++	0.017	+++++	0.014	+
ダイアジノン	0.010	0.034	+++	0.015	+++	0.025	+++
フェンブコナゾール	0.010	0.057	+++	0.033	+++	0.045	+++
プロモホス	0.008	0.019	+++	0.005	+++	0.012	+++

大容量注入(20ul注入)測定結果

sample A

測定機関	設定値	S		A		N	
		定量値	スクリーニング	定量値	スクリーニング	定量値	スクリーニング
γ-BHC	0.015	0.012	+++	0.011	+++++	0.013	+++
クロルピリホス	0.007	0.008	+++	0.009	+++	0.008	+++
クロルピリホスメチル	0.030	0.044	+++++	0.042	+++++	0.049	+++++
ジクロホップメチル	0.017	0.019	+++++	0.014	+++++	0.019	+++++
ダイアジノン	0.010	0.017	+++++	0.018	+++++	0.017	+++++
フェンブコナゾール	0.010	0.025	++++	0.026	+++++	0.021	++++
プロモホス	0.008	0.010	+++++	0.009	+++	0.012	+++

sample B

測定機関	設定値	S		A		N	
		定量値	スクリーニング	定量値	スクリーニング	定量値	スクリーニング
γ-BHC	0.015	0.012	++++	0.011	+++++	0.014	+++
クロルピリホス	0.007	0.009	+++	0.008	+++	0.009	+++
クロルピリホスメチル	0.030	0.045	+++++	0.042	+++++	0.047	+++++
ジクロホップメチル	0.017	0.019	+++++	0.013	+++++	0.019	+++++
ダイアジノン	0.010	0.019	+++++	0.016	+++++	0.016	+++++
フェンブコナゾール	0.010	0.024	++++	0.024	++++	0.016	+++
プロモホス	0.008	0.011	++++	0.010	+++	0.012	++++

表22 データベース検索結果

Compound Name	PL7-1(1ng/ml)	PL7-1(2ng/ml)	PL7-1(10ng/ml)	PL7-1(20ng/ml)	PL7-1(100ng/ml)	Matrix Blank	SpikedS1	Spiked S2
1 Thiabendazole	O	O	O	O	O	X	X	X
2 Thiamethoxam	X	X	O	O	O	X	X	X
3 Clothianidin	X	X	O	O	O	X	X	X
4 Chloridazon	O	O	O	O	O	X	X	X
5 Dimethirimol	X	X	O	O	O	X	X	X
6 Thiocloprid	O	O	O	O	O	X	X	X
7 Azamethiphos	O	O	O	O	O	X	X	X
8 Ferimzone (Z)	X	X	O	O	O	X	X	X
9 Ferimzone (E)	X	X	O	O	O	X	X	X
10 Azinphos-methyl	X	X	O	O	O	X	X	X
11 Simeconazole	X	O	O	O	O	X	O	O
12 Isoxaflutole	X	X	X	O	O	X	X	X
13 Iprovalicarb	O	O	O	O	O	X	X	X
14 Pyrifthalid	O	O	O	O	O	X	X	X
15 Methoxyfenozide	O	O	O	O	O	X	O	O
16 Chromafenozide	O	O	O	O	O	X	X	X
17 Fenoxycarb	X	X	O	O	O	X	X	X
18 Naproanilide	X	O	O	O	O	X	X	X
19 Butafenacil	O	O	O	O	O	X	X	X
20 Cyazofamide	X	O	O	O	O	X	X	X
21 Anilofos	O	O	O	O	O	X	X	X
22 Pyrazolate	O	O	O	O	O	X	X	X
23 Benzofenap	O	O	O	O	O	X	X	X
24 Cyflufenamid	O	O	O	O	O	X	O	O
25 Indoxacarb	X	X	O	O	O	X	X	X
26 Cloquintocet-mexyl	O	O	O	O	O	X	X	X
27 Furathiocarb	O	O	O	O	O	X	X	X
28 Milbemectin A3	X	X	O	O	O	X	X	X
29 Abamectin	X	X	O	O	O	X	X	X

O: hit, X: non

表23 ピークのS/N及びS/N 3の検出下限値(DL)

	Compound Name	Formula	Mw	MH+	Polarity	S/N ¹⁾	DL ¹⁾ ng/ml
1	Thiabendazole	C10H7N3S	201.0361	202.0433	Positive	81.8	0.37
2	Thiamethoxam	C8H10ClN5O3S	291.0193	292.0266	Positive	10.7	2.80
3	Clothianidin	C6H8ClN5O2S	249.0087	250.016	Positive	35.3	0.85
4	Chloridazon	C10H8ClN3O	221.0356	222.0429	Positive	132.7	0.23
5	Dimethirimol	C11H19N3O	209.1528	210.1601	Positive	15.9	1.89
6	Thiacloprid	C10H9ClN4S	252.0236	253.0309	Positive	27.1	1.11
7	Azamethiphos	C9H10ClN2O5PS	323.9737	324.9809	Positive	132.2	0.23
8	Ferimzone (Z)	C15H18N4	254.1531	255.1604	Positive	24.5	1.22
9	Ferimzone (E)	C15H18N4	254.1531	255.1604	Positive	22.2	1.35
10	Azinphos-methyl	C10H12N3O3PS2	317.0058	318.0131	Positive	76.2	0.39
11	Simeconazole	C14H20FN3OSi	293.136	294.1432	Positive	23.6	1.27
12	Isoxaflutole	C15H12F3NO4S	359.0439	360.0512	Positive	2.8	10.71
13	Iprovalicarb	C18H28N2O3	320.21	321.2173	Positive	73.5	0.41
14	Pyrifthalid	C15H14N2O4S	318.0674	319.0747	Positive	172.1	0.17
15	Methoxyfenozide	C22H28N2O3	368.21	369.2173	Positive	87.3	0.34
16	Chromafenozide	C24H30N2O3	394.2256	395.2329	Positive	118.9	0.25
17	Fenoxycarb	C17H19NO4	301.1314	302.1387	Positive	23.6	1.27
18	Naproanilide	C19H17NO2	291.1259	292.1332	Positive	59.9	0.50
19	Butafenacil	C20H18ClF3N2O6	474.0805	475.0878	Positive	147.4	0.20
20	Cyazofamide	C13H13ClN4O2S	324.0448	325.0521	Positive	61.7	0.49
21	Anilofos	C13H19ClNO3PS2	367.0233	368.0305	Positive	269.5	0.11
22	Pyrazolate	C19H16Cl2N2O4S	438.0208	439.0281	Positive	83.9	0.36
23	Benzofenap	C22H20Cl2N2O3	430.0851	431.0924	Positive	15.3	1.96
24	Cyflufenamid	C20H17F5N2O2	412.121	413.1283	Positive	133.6	0.22
25	Indoxacarb	C22H17ClF3N3O7	527.0707	528.078	Positive	99.9	0.30
26	Cloquintocet-mexyl	C18H22ClNO3	335.1288	336.1361	Positive	232	0.13
27	Furathiocarb	C18H26N2O5S	382.1562	383.1635	Positive	196.1	0.15
28	Milbemectin A3	C31H44O7	528.3087	529.316	Positive	11.3	2.65
29	Abamectin	C48H72O14	872.4922	890.526	Positive	15.9	1.89

1) S/N and Detection Limit(DL) were calculated from 10ng/ml mass chromatograms as S/N=3

表25 インサートライナーの調査

	A	B	C	D	E
メーカー	RESTEK Custom Shimadzu Liners	RESTEK Custom Liner 3.5mm x 5.0 x 95 for Shimadzu GCs	Agilent	Agilent Liner 4mm ID tap GW	Varian Split Frit 3.4mm
型式	Catalog# 550733	Catalog# 550733	part number 5183-4695	Part# 5062-3587	Prat Number 392611946
材質	石英	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス
形状	片側テーパー	片側テーパー	片側テーパー	片側テーパー	片側テーパー
ウール	あり(石英)	あり(ガラス)	あり	あり(ガラス)	なし
不活性	あり	あり	なし	あり	あり
注入量	1ul	2ul	2ul	2ul	40ul
注入法	スプリットレス	パルスドスプリットレス	スプリットレス	パルスドスプリットレス	PVT

	F	G	H	I
メーカー	RESTEK Siletek® 4mm Splitless)	Agilent Liner 4mm ID tap	Agilent Technologies	RESTEK Custom Liner
型式	Catalog# 53859	Part# 5183-4695	部品番号 5181-3316	Catalog# 550733
材質	ガラス	石英	ボロシリケート ガラス	ガラス
形状	両側ストレート	片側テーパー	片側テーパー	片側テーパー
ウール	あり(ガラス)	なし	あり(SUPPELCO製Pesticide Grade Glass Woolを少量詰める)	あり(ガラス)
不活性	あり	あり	あり	不活性処理済み
注入量	2ul	2ul	2µl	1ul
注入法	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス	パルスドスプリットレス

表26 クライテリアサンプル結果

	物質	M/Z	1回目		2回目		3回目	
			RT(min)	面積値	RT(min)	面積値	RT(min)	面積値
A	クロルピリホスメチル	286	12.716	295378	12.714	350010	12.717	316424
	カプタホール	79	17.351	22354	17.353	23451	17.352	14896
	イソキサチオン	105	15.798	243330	15.791	274716	15.796	243302
	2,4-ジニトロアニリン	183	13.652	62158	13.553	51813	13.649	55474
	ペンタクロロフェノール	266	11.421	183530	11.409	195084	11.412	210271
	シマジン	201	11.165	144804	11.152	148256	11.159	144544
	フェントロチオン	277	13.264	136918	13.257	181288	13.260	154143
B	クロルピリホスメチル	286	17.780	155905	17.785	144844	17.738	168722
	カプタホール	79	36.677	54446	36.684	52471	36.621	23701
	イソキサチオン	105	30.451	62853	30.455	55063	30.389	60806
	2,4-ジニトロアニリン	183	19.926	40050	19.934	36868	19.880	45738
	ペンタクロロフェノール	266	14.001	20654	14.011	21300	13.968	32132
	シマジン	201	13.761	112692	13.765	111223	13.724	113725
	フェントロチオン	277	19.925	49513	19.933	42791	19.879	54377
C	クロルピリホスメチル	286	13.63	1545667	13.62	1477256	13.63	1485643
	カプタホール	79	18.49	403580	18.48	368532	18.48	84138
	イソキサチオン	105	16.88	631774	16.87	582498	16.87	671452
	2,4-ジニトロアニリン	183	14.35	197408	14.34	180734	14.34	200439
	ペンタクロロフェノール	266	12.35	520937	12.35	573123	12.35	502533
	シマジン	201	12.18	550661	12.18	564883	12.18	584693
	フェントロチオン	277	14.25	640098	14.25	619733	14.25	639976
D	クロルピリホスメチル	286	13.398	2457414	13.389	2121793	13.392	2608143
	カプタホール	79	18.000	749319	17.991	891650	17.991	672760
	イソキサチオン	105	16.471	1482890	16.462	1134007	16.464	1580410
	2,4-ジニトロアニリン	183	14.013	941228	14.005	828628	14.009	1106343
	ペンタクロロフェノール	266	12.067	133925	12.059	64673	12.063	36747
	シマジン	201	11.795	1160644	11.787	932815	11.788	1110956
	フェントロチオン	277	13.927	1296499	13.919	926134	13.921	1259806
E	クロルピリホスメチル	286	16.026	263201	16.017	332896	15.999	307605
	カプタホール	79	27.409	151595	27.404	115457	27.382	26944
	イソキサチオン	105	24.159	142257	24.146	154695	24.117	104868
	2,4-ジニトロアニリン	183	17.54	95156	17.535	102755	17.507	47950
	ペンタクロロフェノール	266	13.683	50523	13.678	42736	13.677	3323
	シマジン	201	13.431	152605	13.425	167745	13.414	151553
	フェントロチオン	277	17.387	155245	17.379	171892	17.358	133176
F	クロルピリホスメチル	286	17.711	131875	17.718	147501	17.700	132606
	カプタホール	79	24.415	23925	24.405	13022	24.475	12273
	イソキサチオン	105	22.302	270923	22.298	226378	22.278	199481
	2,4-ジニトロアニリン	183	18.749	58384	18.765	48889	18.740	58149
	ペンタクロロフェノール	266	15.925	11030	15.927	15981	15.911	19667
	シマジン	201	15.820	70143	15.749	89948	15.740	80883
	フェントロチオン	277	18.602	51195	18.608	45850	18.590	53872
G	クロルピリホスメチル	286	15.99	2100000	15.98	2400000	15.99	2290000
	カプタホール	79	26.79	316000	26.78	593000	26.79	333000
	イソキサチオン	105	24.19	454000	24.18	814821	24.19	627000
	2,4-ジニトロアニリン	183	17.52	383000	17.53	631000	17.57	499000
	ペンタクロロフェノール	266	12.89	630344	12.88	1000000	13.07	573000
	シマジン	201	12.51	1150000	12.51	1320000	12.52	1280000
	フェントロチオン	277	17.40	738000	17.39	1040000	17.40	941000
H	クロルピリホスメチル	286	13.45	3.78E+06	13.45	3.10E+06	13.45	4.17E+06
	カプタホール	79	18.39	2.10E+06	18.39	1.46E+06	18.39	2.22E+06
	イソキサチオン	105	17.01	3.78E+06	17.01	3.45E+06	17.01	4.32E+06
	2,4-ジニトロアニリン	183	14.28	1.94E+06	14.28	1.75E+06	14.28	2.39E+06
	ペンタクロロフェノール	266	12.29	6.07E+05	12.29	4.91E+05	12.29	1.07E+06
	シマジン	201	12.18	3.78E+06	12.18	3.23E+06	12.18	4.21E+06
	フェントロチオン	277	14.23	2.04E+06	14.23	1.84E+06	14.23	2.68E+06
I	クロルピリホスメチル	286	12.65	1830598	12.647	1888745	12.653	1746319
	カプタホール	79	17.261	1096743	17.26	1233658	17.264	929636
	イソキサチオン	105	15.72	1247935	15.719	1330524	15.722	1469706
	2,4-ジニトロアニリン	183	13.291	745301	13.29	778915	13.296	910333
	ペンタクロロフェノール	266	11.315	1072239	11.315	888075	11.318	852304
	シマジン	201	11.06	1018240	11.059	1013831	11.065	1014701
	フェントロチオン	277	13.186	722644	13.185	759247	13.189	874957

厚生労働科学研究課題名
「検査機関の信頼性確保に関する研究」

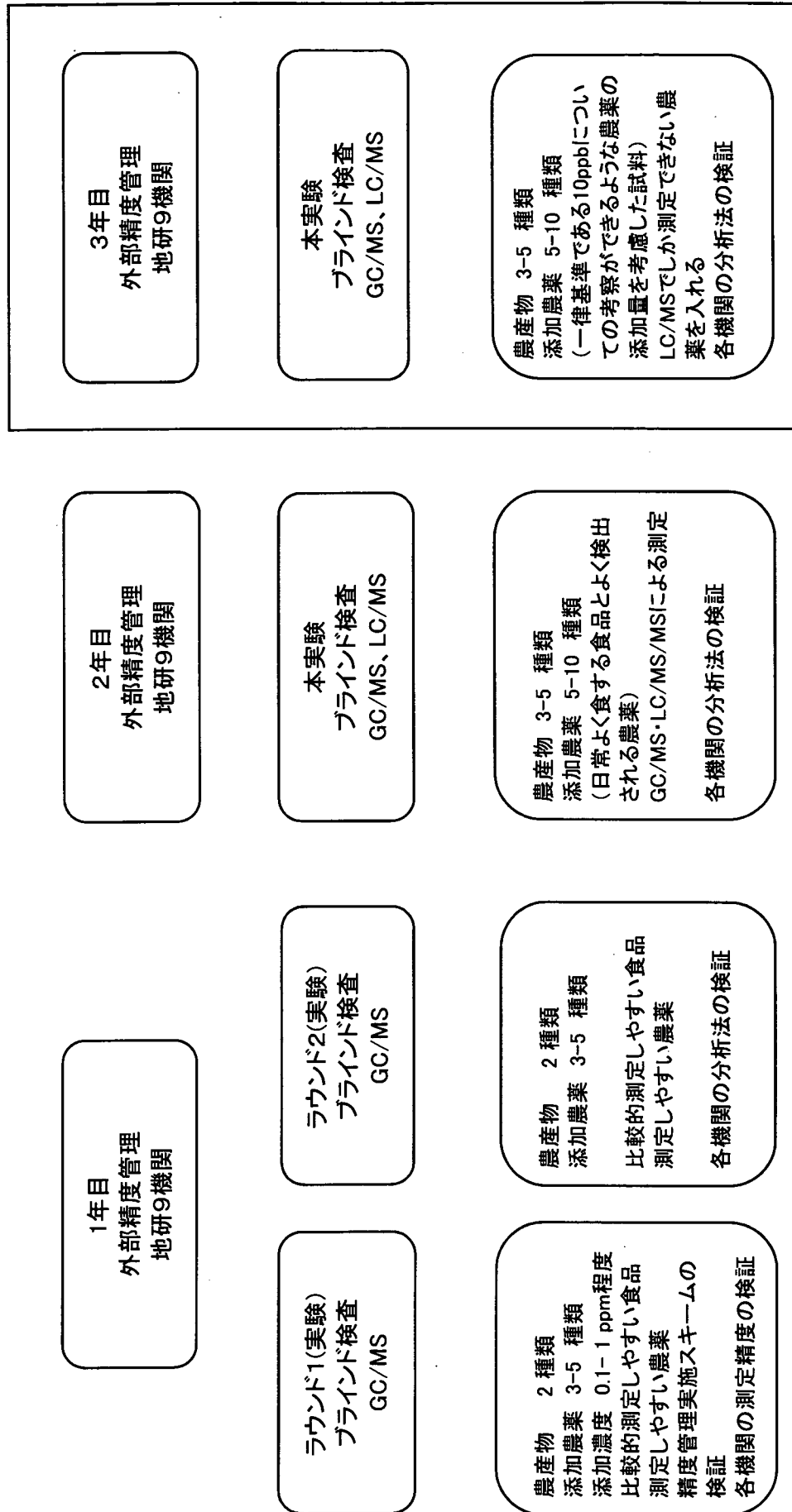


図1 研究実施概要

図2 ほうれんそう(クロルピリホスメチル) GC/MS

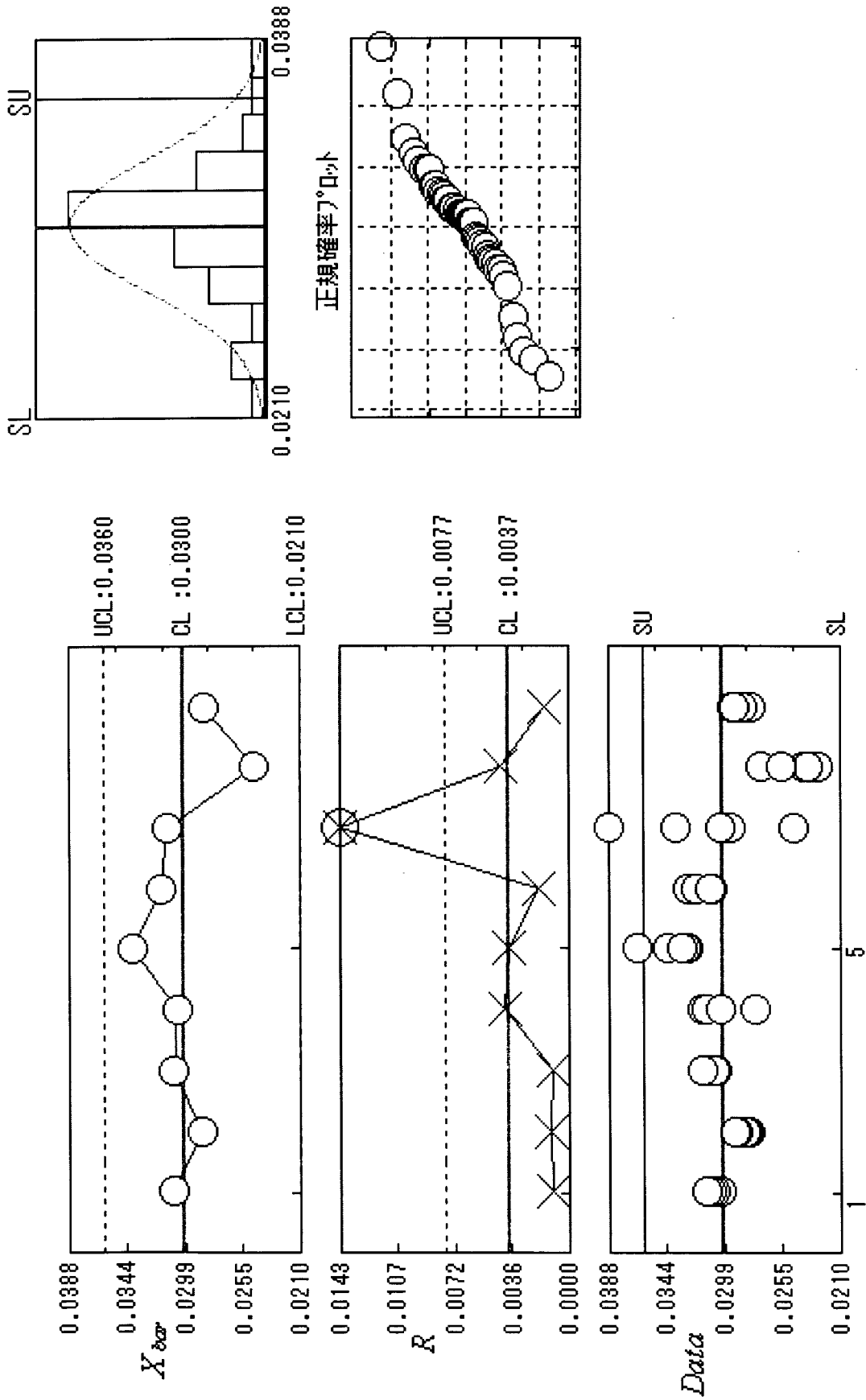


図3 ほうれんそう(ジクロホップメチル) GC/MS

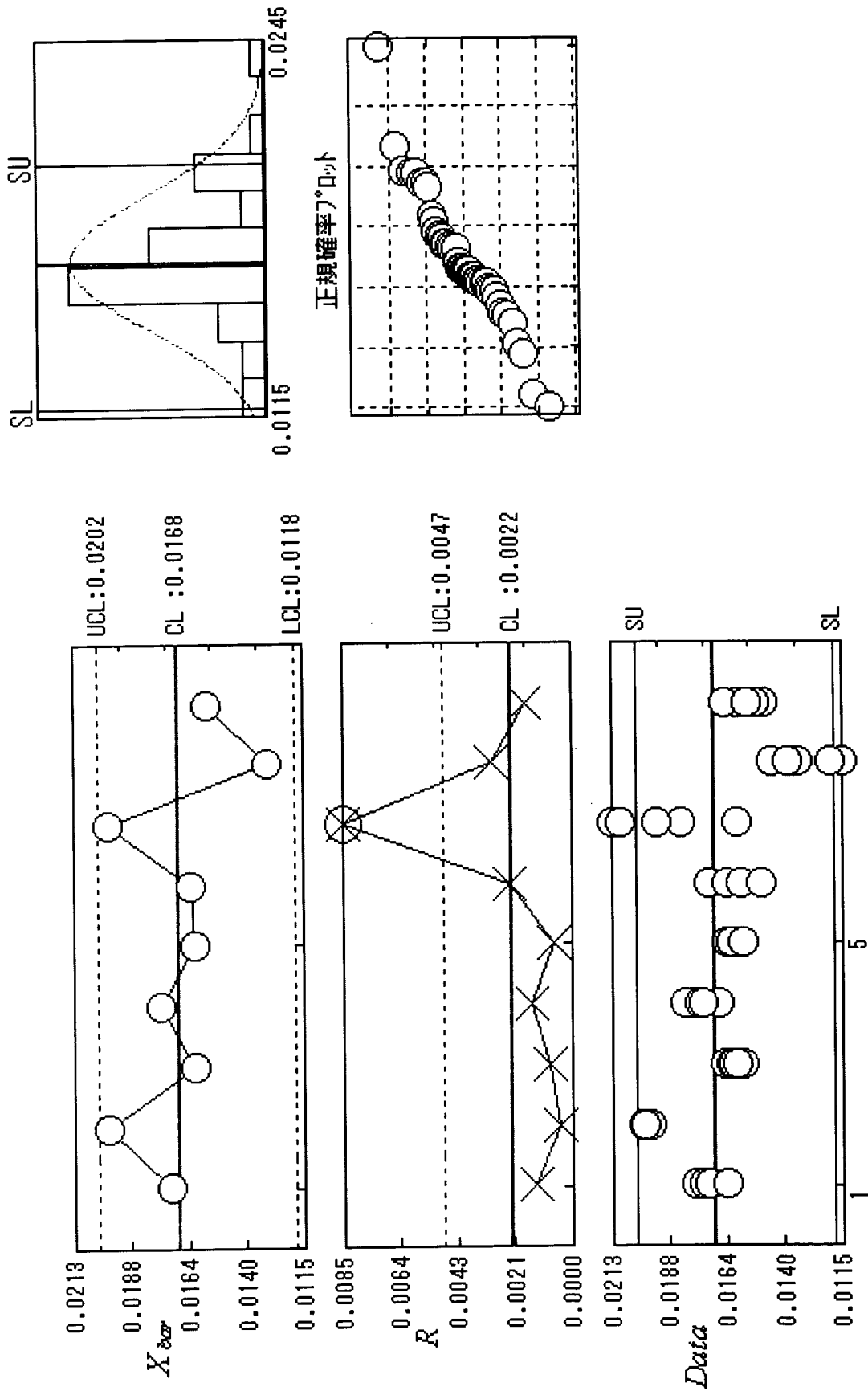


図4 ほうれんそう(フェンブコナゾール) GC/MS

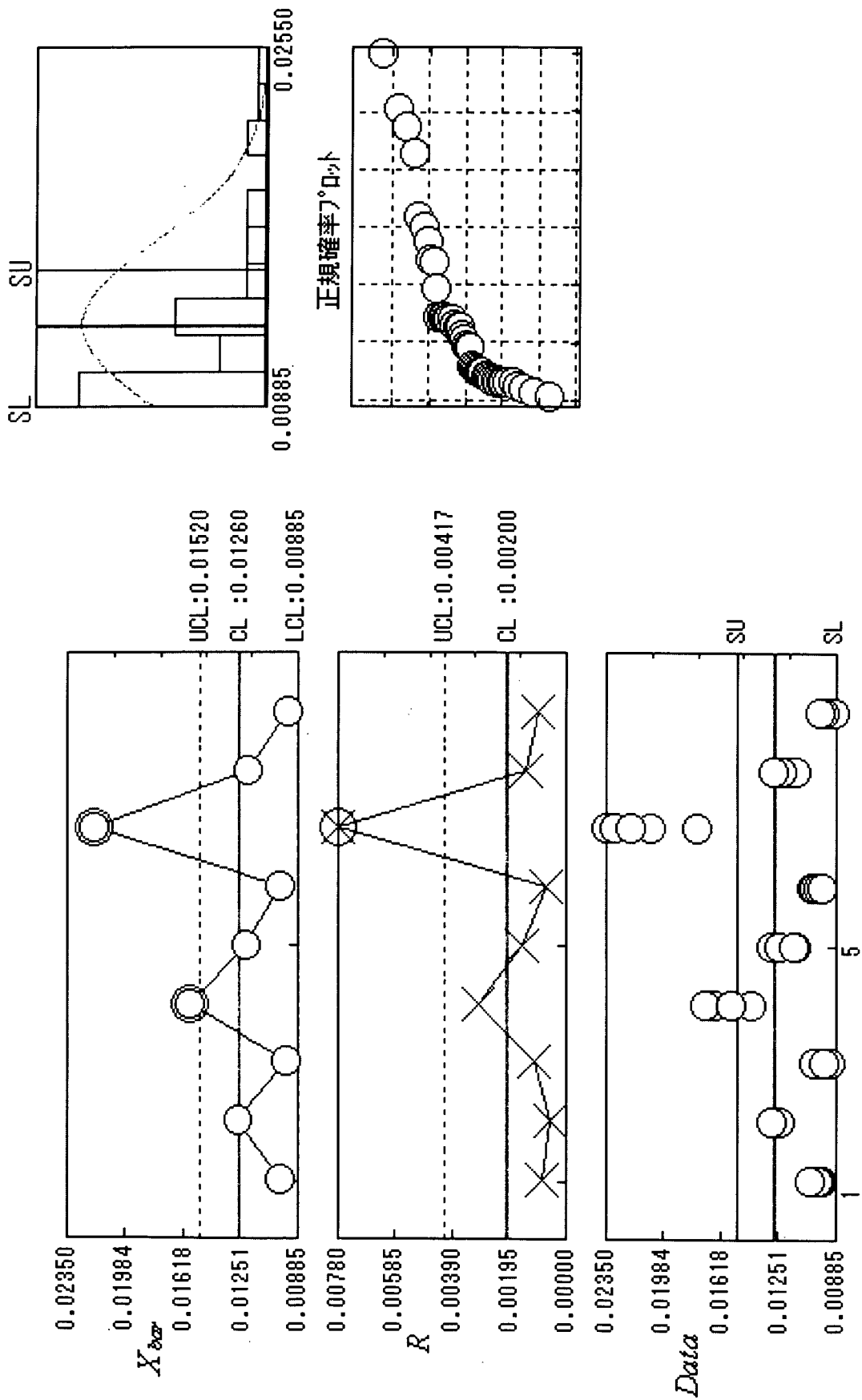


図5 ほうれんそう(プロモホス) GC/MS

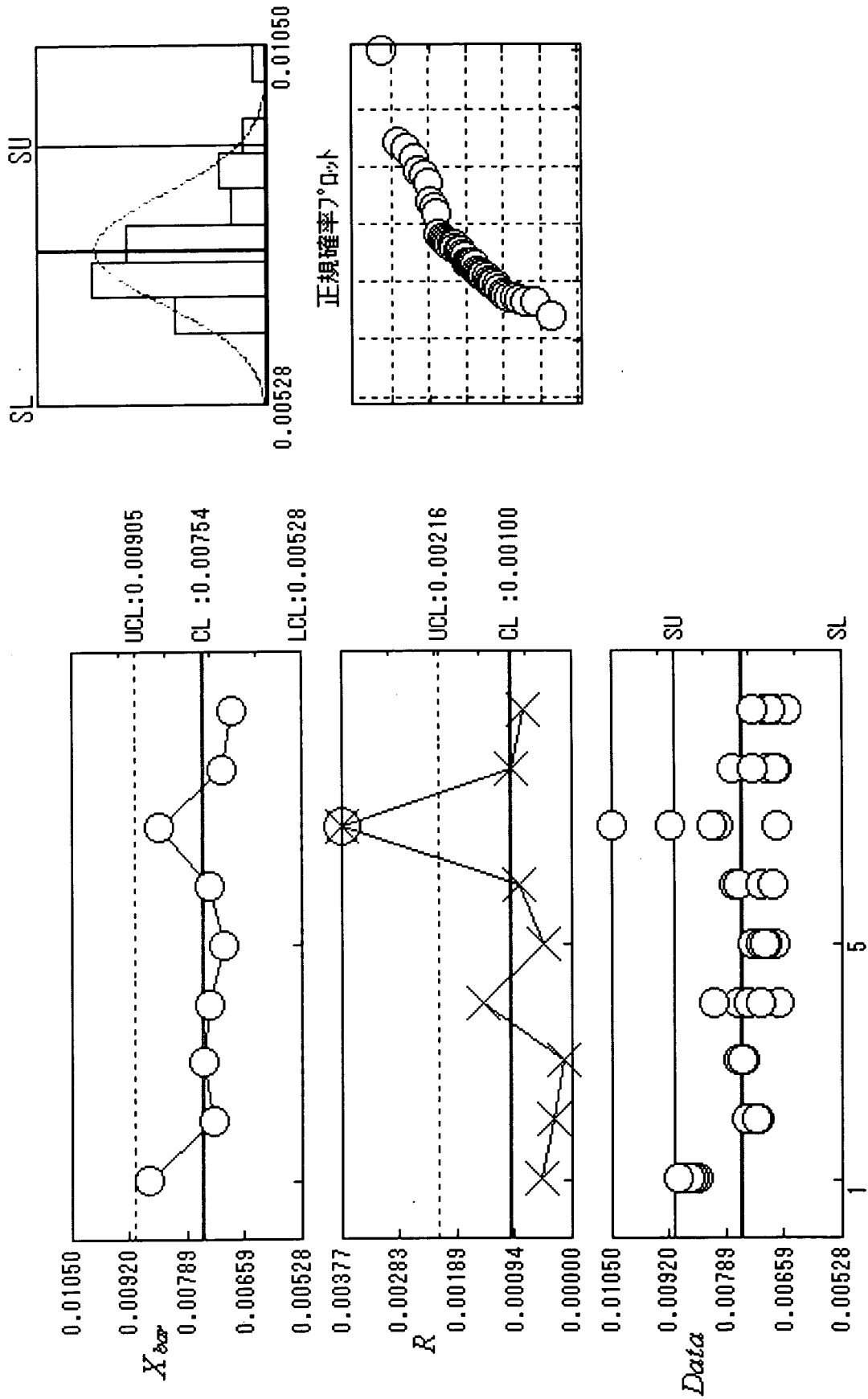


図6 ほうれんそう (Y-BHC) GC/MS

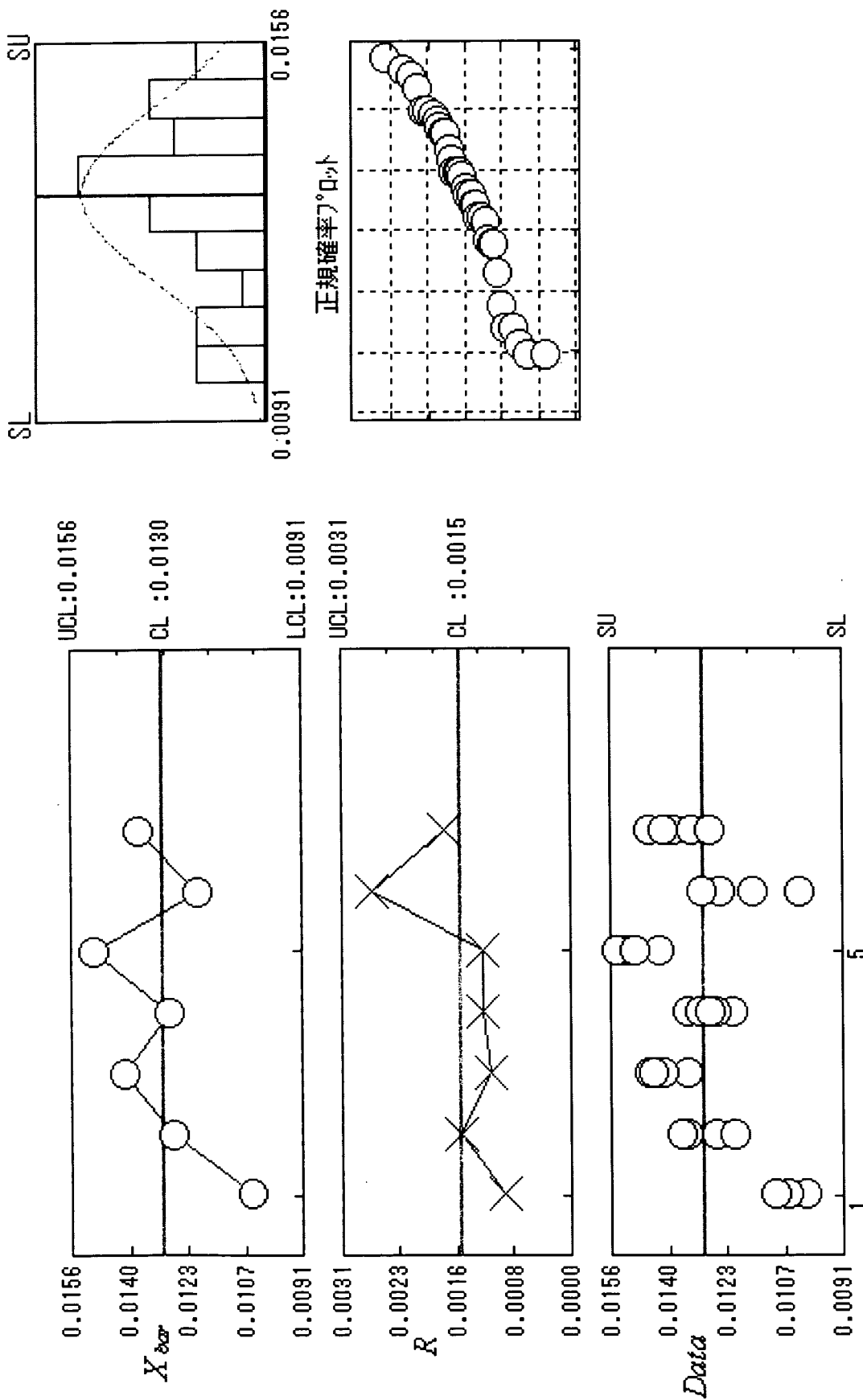


図7 ほうれんそう(クロルピリホス) GC/MS

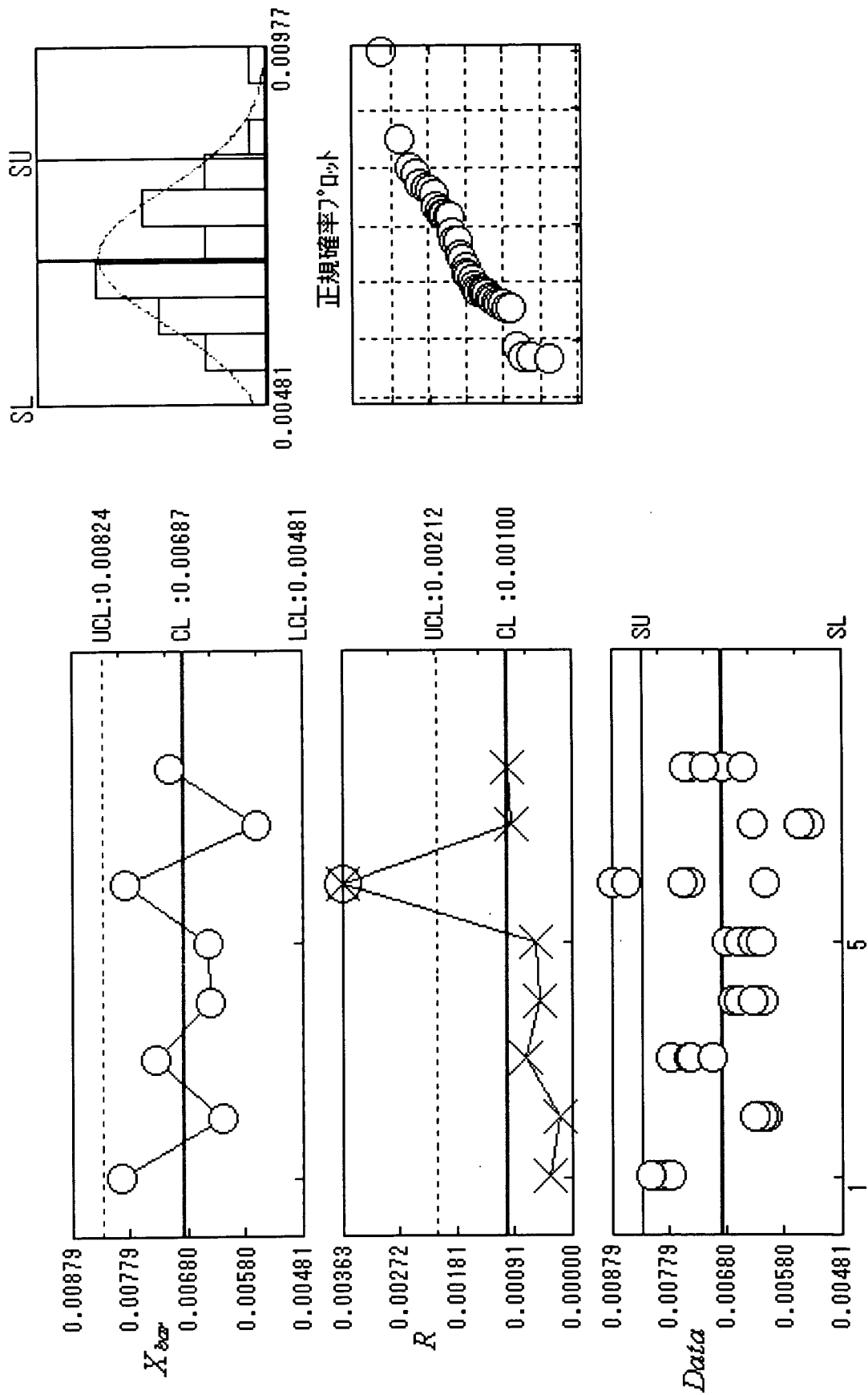


図8 ほうれんそう(ダイアジノン) GC/MS

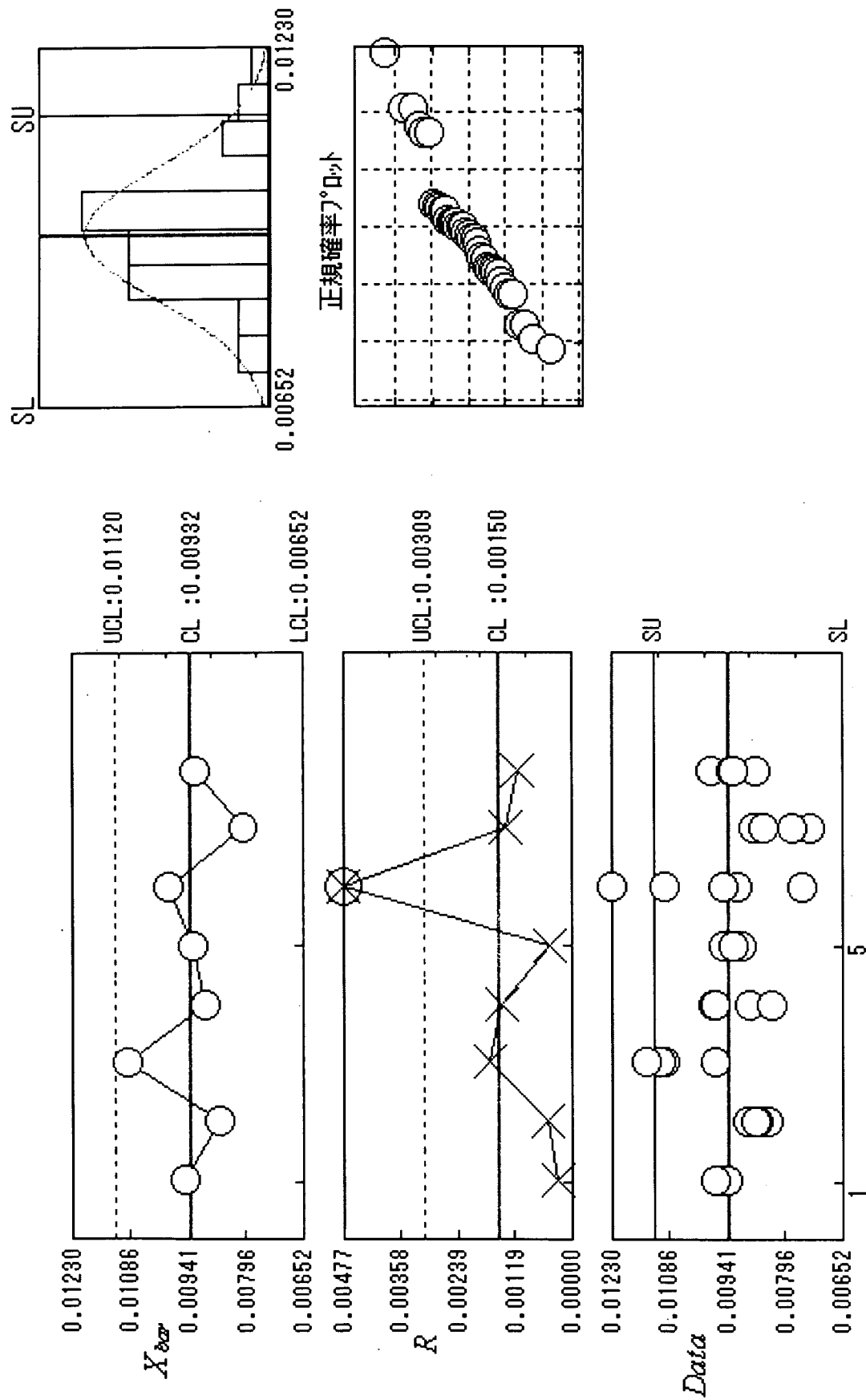


図9 とうもろこし(シフルフェナミド) LC/MS/MS

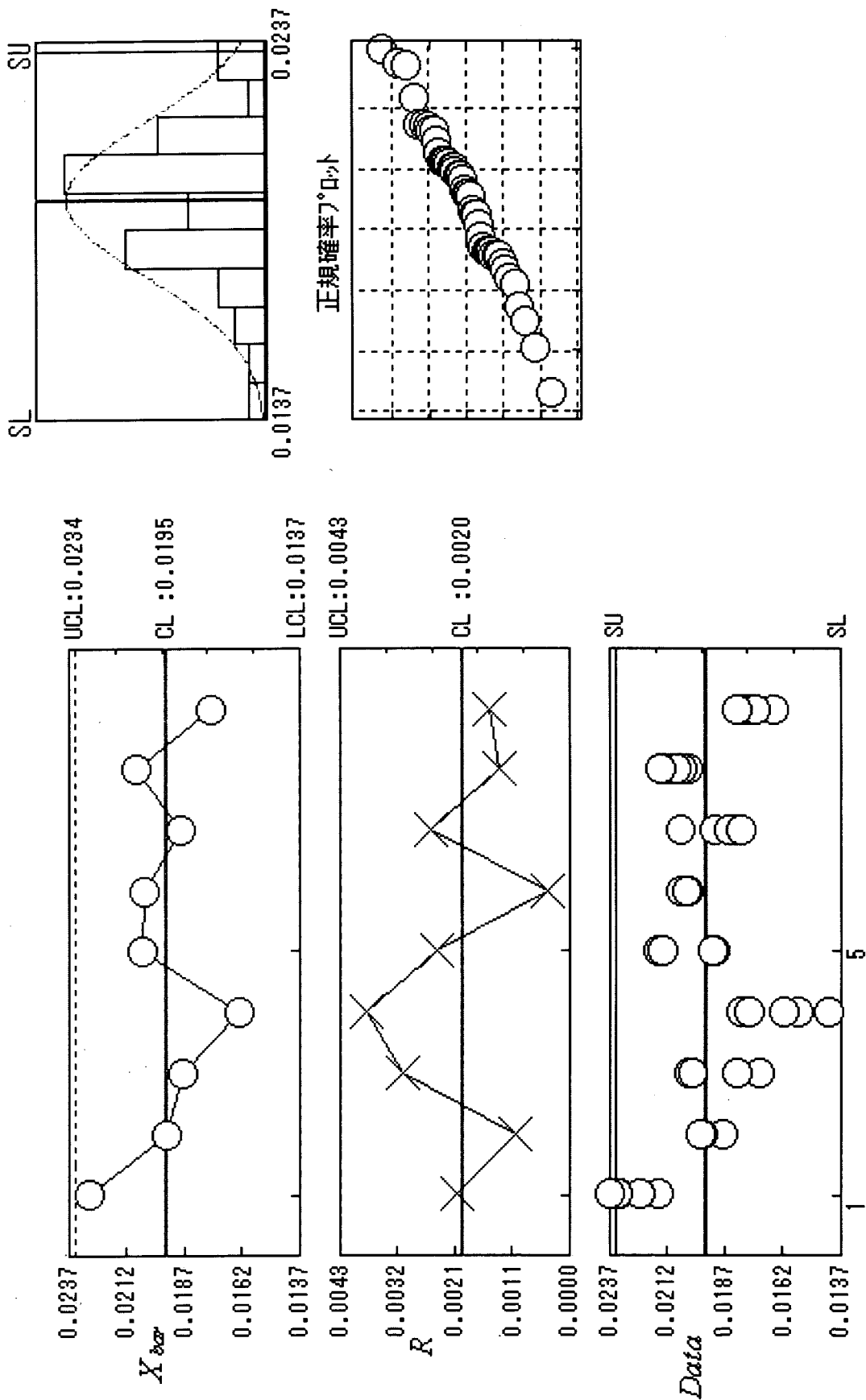


図10 とうもろこし(シメコナゾール) LC/MS/MS

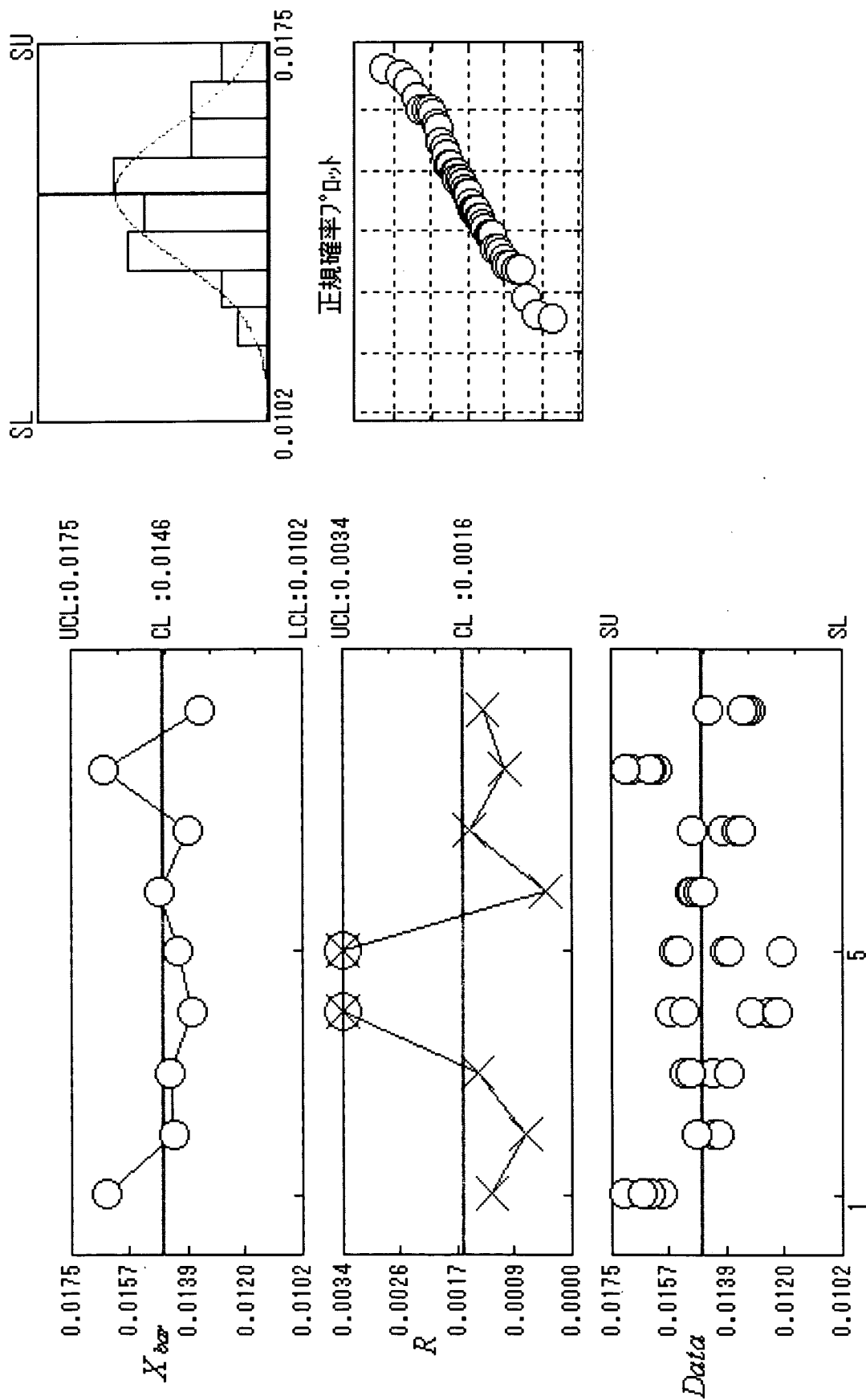


図11 とうもろこし(メトキシフェノジド) LC/MS/MS

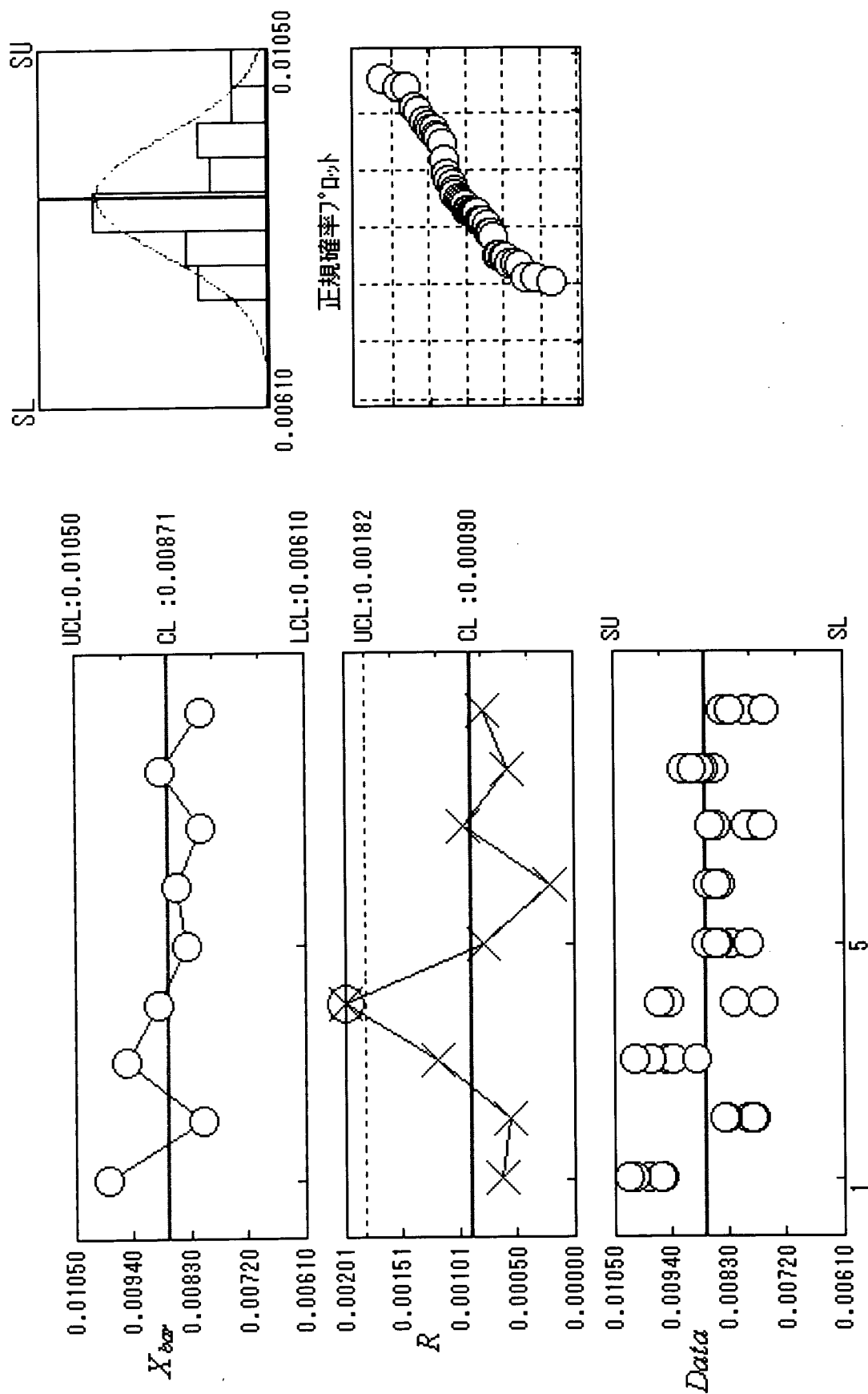


図12 測定回数毎の添加農薬及びサロゲート物質の挙動

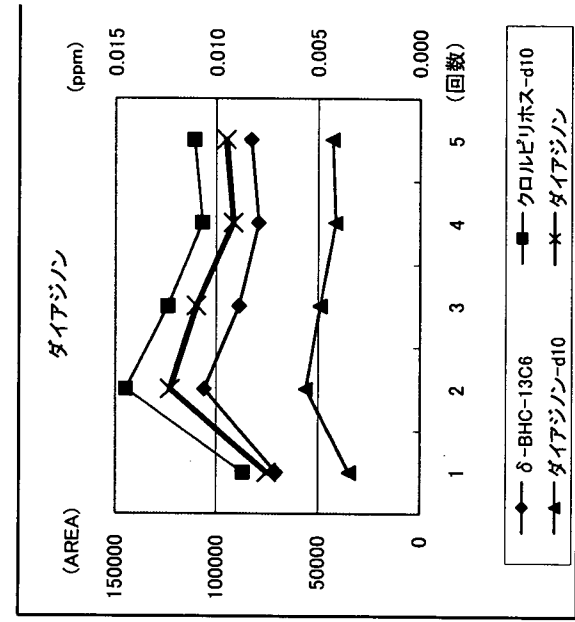
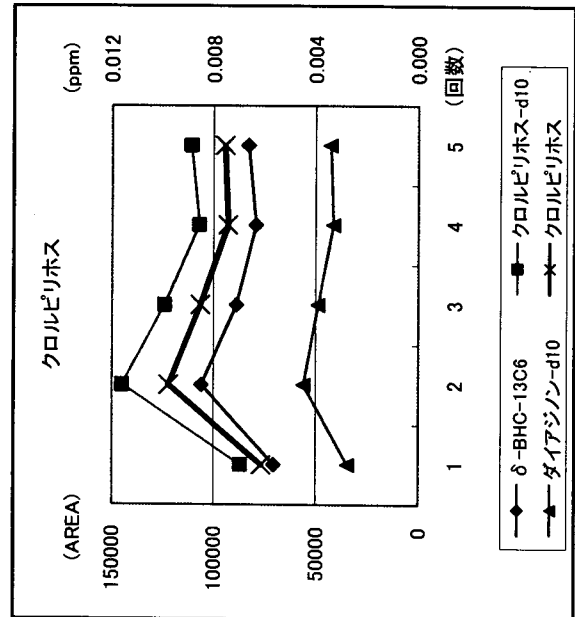
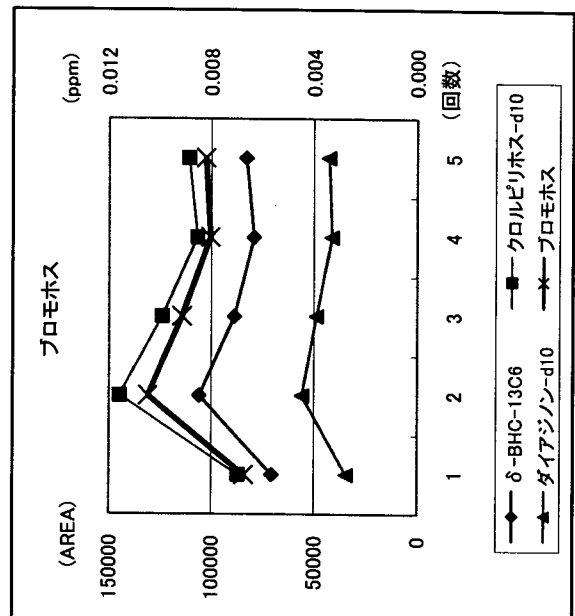
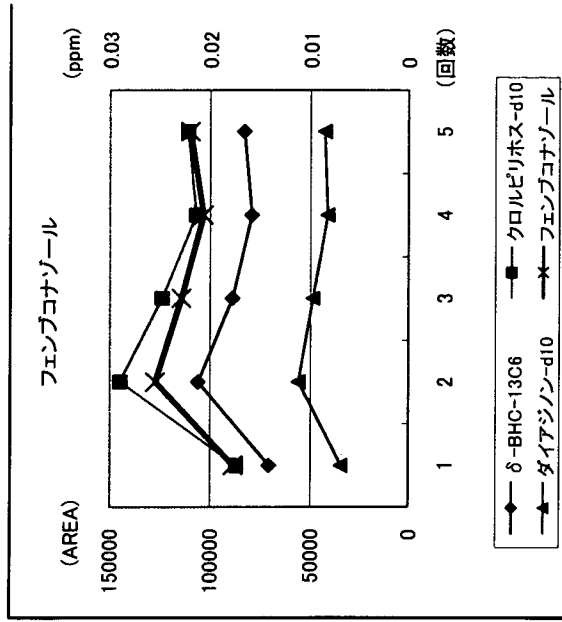
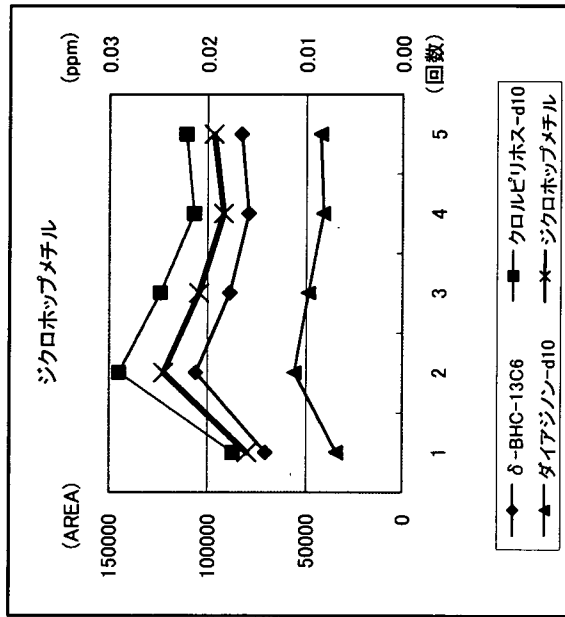
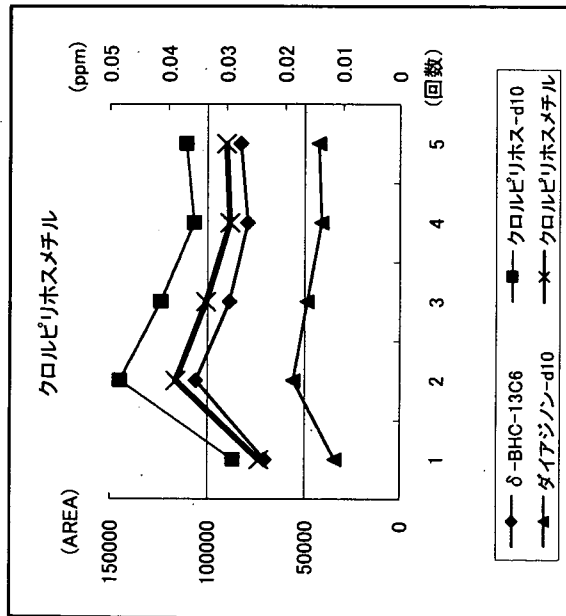
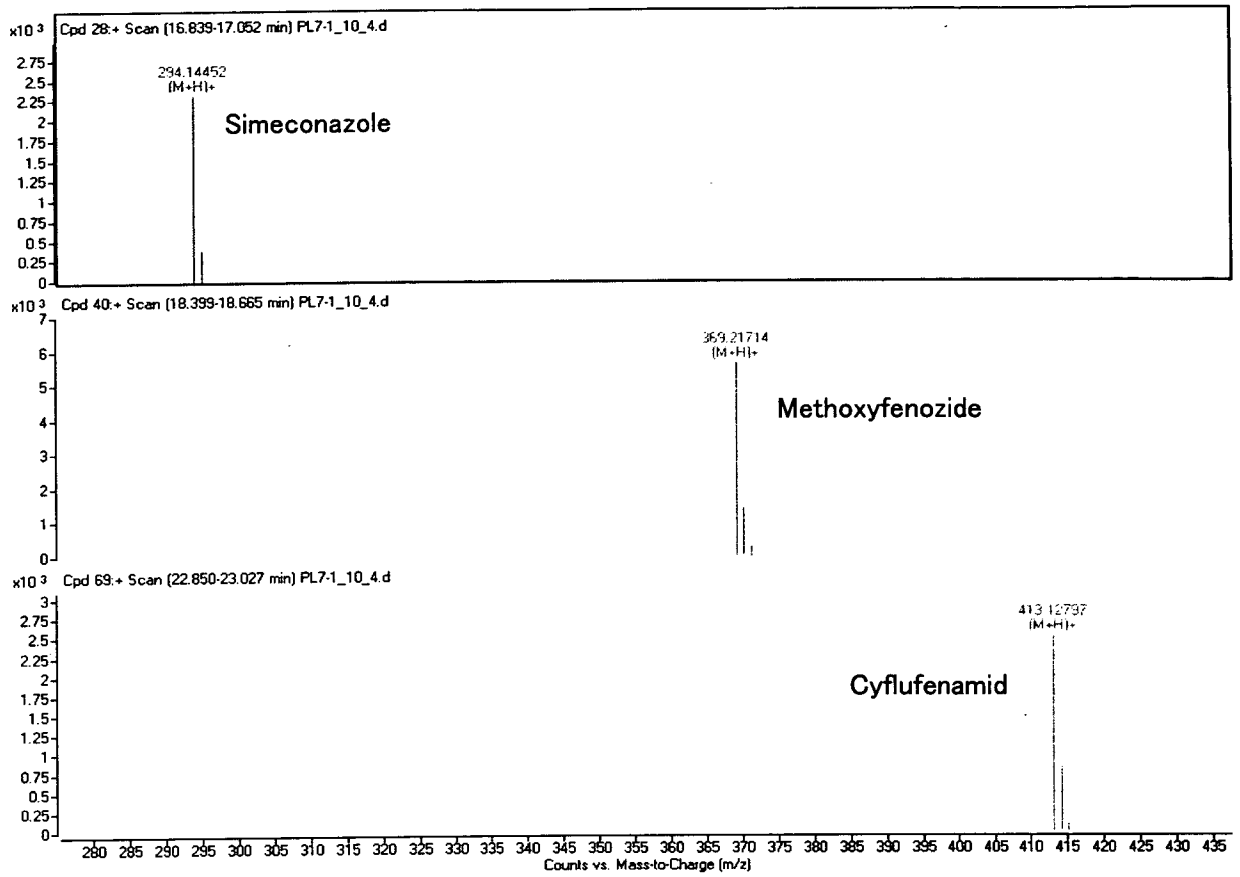
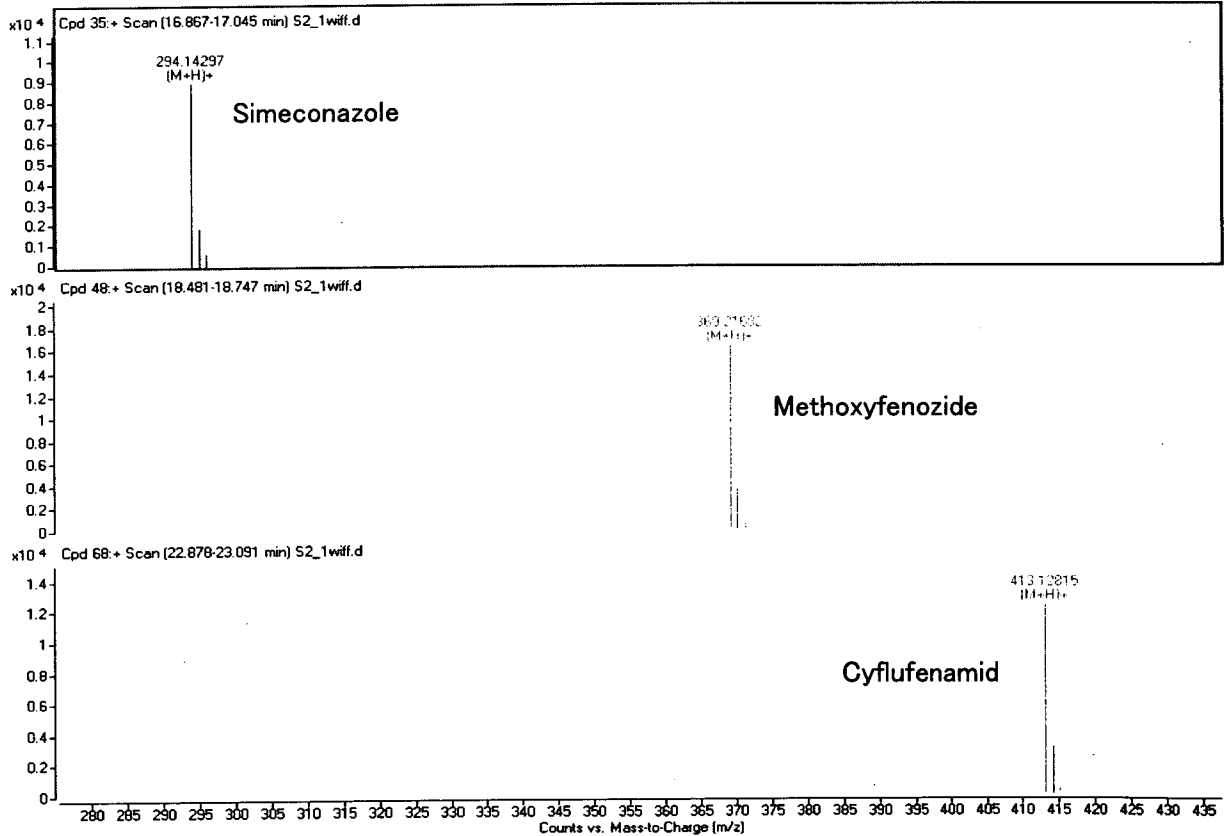


図13 標準品及び検出農薬のマススペクトルの比較



Mass Spectra of Simeconazole, Methoxyfenozide, Cyflufenamid (Positive, 10ng/ml)



Mass Spectra of Database hit compounds in spiked sample (Positive)