

## 平成 28 年度厚生労働科学研究費補助金

### (健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書

#### 水道水質の評価及び管理に関する総合研究

##### - 水質分析法に関する研究 -

研究分担者	小林憲弘 高木総吉 宮脇 崇	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 地独)大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 福岡県保健環境研究所 水質課
研究協力者	五十嵐良明 内野 正 土屋裕子 吉田 仁 安達史恵 鈴木俊也 木下輝昭 小杉有希 小田智子 渡邊喜美代 門上希和夫 大窪かおり 上村 仁 仲野富美 辻 清美 古川浩司 中村弘揮 川元達彦 井上 亘 谷畑智也 宮本紫織 柴田智弘 齋藤賢知 佐田麻紀 野村あづみ 林 幸範 粕谷智浩	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 地独)大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 地独)大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 北九州市立大学 環境技術研究所 佐賀県衛生薬業センター 神奈川県衛生研究所 理化学部 神奈川県衛生研究所 理化学部 神奈川県衛生研究所 理化学部 一財)三重県環境保全事業団 調査部 一財)岐阜県公衆衛生検査センター 検査分析部 兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学部 兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学部 兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学部 愛媛県立衛生環境研究所 衛生研究課 埼玉県水質管理センター 調査担当 埼玉県水質管理センター 検査担当 川崎市上下水道局 水管理センター 水道水質課 川崎市上下水道局 水管理センター 水道水質課 横須賀市上下水道局 技術部 浄水課 一財)千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部

## 研究要旨

水質分析法に関する研究として、水質分析をより簡便・迅速かつ高精度に分析できる新規分析法を開発するとともに、平常時および異常発生時の簡便かつ網羅的な水質スクリーニングを行うことができる分析手法について検討した。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業体および地方衛生・環境研究所、保健所に普及させることで、水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的とした。

今年度は、水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを DNPH で誘導体化した試料を LC/UV あるいは LC/MS/MS により測定する方法および水道水中の臭素酸を LC/MS/MS により測定する方法の妥当性評価を実施した。また、標準物質を用いずにデータベースに登録された物質のスクリーニング分析を行うための GC/MS 用データベースの構築および LC/MS/MS 用データベースの対象物質の選定を行った。

水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの LC/UV あるいは LC/MS/MS 法の検討の結果、水道水に塩化アンモニウムを加えて残留塩素を除去した後、リン酸と DNPH を加えて誘導体化した試料を測定した。いずれの測定機器を用いた場合も両誘導体のピークは短時間で良好に分離し、ホルムアルデヒドの基準値の 1/10 の濃度 (0.008 mg/L) まで高精度に分析できた。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、15 機関において水道水を用いた添加回収試験を行った結果、いずれの測定機器を用いた場合も両物質について「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たした。以上のことから、本分析法は水道水の標準検査法として利用可能と考えられる。

水道水中の臭素酸を LC/MS/MS 法の検討の結果、臭素酸と水道水中の他の陰イオンを良好に分離可能な LC/MS/MS 分析条件を設定することができた。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水に適用できるかどうかを検証するために、23 機関において水道水を用いた添加回収試験を行った結果、いずれの機関においても厚生労働省が示している「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たしことから、本分析法は水道水の臭素酸を基準値の 1/10 (0.001 mg/L) まで高精度に分析可能であると評価した。

スクリーニング分析用データベースの構築に関しては、対象農薬リスト掲載農薬類 (分析対象 143 種)、要検討農薬類 (分析対象 16 種)、その他農薬類 (分析対象 84 種) および除外農薬類 (分析対象 16 種) を併せた合計 259 種農薬のうち、GC/MS データベースについては、既に 153 種 (全体の 59%) を登録できた。今後は、さらに 17 種の農薬を登録し、170 種 (全体の 66%) の農薬をスクリーニング分析可能なデータベースの構築を目指す。一方、LC/MS/MS データベースに関しては、204 種 (全体の 79%) の農薬の登録を目指す。これらのデータベースを用いたスクリーニング分析の適用により、水道水質の安全性確保に貢献できると考えられる。

## A．研究目的

水質分析法に関する研究として、水質分析をより簡便・迅速かつ高精度に分析できる新規分析法を開発するとともに、平常時および異常発生時の簡便かつ網羅的な水質スクリーニングを行うことができる分析手法について検討した。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業者および地方衛生・環境研究所、保健所に普及させることで、水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的とした。

今年度は、水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを DNPH で誘導体化した試料を LC/UV あるいは LC/MS/MS により測定する方法および水道水中の臭素酸を LC/MS/MS により測定する方法の妥当性評価を実施した。

また、標準物質を用いずにデータベースに登録された物質のスクリーニング分析を行うための GC/MS 用データベースの構築および LC/MS/MS 用データベースの対象物質の選定を行った。

ホルムアルデヒドは水質基準項目に該当し、水道法に基づき水道事業者等に定期的な水質検査が義務付けられている<sup>1)</sup>。検水が水道水質基準に適合しているかどうかを判断するためには、厚生労働省から告示されている検査方法（以下、告示法）にしたがって検査を行う必要があるが、ホルムアルデヒドの告示法である別表第 19「溶媒抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析（GC/MS）法」<sup>2)</sup>は、試料の前処理が煩雑かつペンタフルオロベンジルヒドロキシルアミン（PFBOA）による誘導体化の反応時間に 2 時間を要する。そのため、検査結果を得るまでに長時間かかり、平成 24 年に利根川水系で発生したホルムアルデヒド水質汚染事故<sup>3), 4)</sup>のような突発的事故の際には、告示法による検査では迅速な対応が困難である。また、GC/MS 法はヘリウムをキャリアーガスに使用するが、過去にヘリ

ウムガスの供給が全国的に不足したため水道水質検査に支障が生じたことがあることから、GC/MS による検査法のみしか示されていない現状では、今後も同様の問題が発生する可能性がある。

以上のことから、水道水中のホルムアルデヒドをより迅速・簡便に、かつ GC/MS を使用せずに分析できる方法が開発できれば、水質基準の適合評価時および水質汚染事故発生時の水道水質検査に非常に有用と考えられる。

告示法以外のホルムアルデヒドの分析法としては、3-メチル-2-ベンゾチアゾリノンヒドラゾン（MBTH）、アセチルアセトン、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール（AHMT）、O-(4-シアノ-2-エトキシベンジル)ヒドロキシルアミン（CEBHA）および 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）等の試薬によりホルムアルデヒドを誘導体化し、比色法による定量や GC または液体クロマトグラフ（LC）による分離後に紫外検出器（UV）あるいは質量分析計（MS）で定量する方法が知られている<sup>5)~11)</sup>。

これらの方法は、いずれも水道水に適用可能と考えられるが、ホルムアルデヒドの水道水質基準値よりも低濃度において信頼性の高い定量値を得ることができるかどうかについては十分に評価されていない。本研究では、前処理の迅速性だけでなく、水道水中のホルムアルデヒドを高精度に分析できる方法を開発することを目的とし、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）で誘導体化を行った後に LC により分離・定量する方法を水道水に適用できるように分析条件の最適化を行った。検出器は UV の他に、より選択性の高いタンデム質量分析計（MS/MS）の 2 種類を用いて測定条件を検討した。また、ホルムアルデヒドだけでなく、水道水中の要検討項目に該当するアセトアルデヒドとの同時分析を行うための分析条件を検討した。

さらに、確立した分析法が全国の水道水質

検査に適用できるかどうかを検証するために、15 機関において水道水を用いた添加回収試験を行い、得られた結果について解析・評価した。

臭素酸 ( $\text{BrO}_3^-$ ) は水質基準項目に該当し、水道法に基づき水道事業者等に定期的な水質検査が義務付けられている<sup>1)</sup>。検水が水道水質基準に適合しているかどうかを判断するためには、厚生労働省から告示されている検査方法(以下、告示法)にしたがって検査を行う必要があり、これまで臭素酸の告示法は別表第 18「イオンクロマトグラフ ポストカラム吸光光度法」<sup>2)</sup>が規定されていた。しかし、この方法は検出感度が良好とは言えず、汎用的な装置では臭素酸の基準値の 1/10 である 0.001 mg/L の測定が限界である。また、イオンクロマトグラフによる測定であるため選択性が低く、臭素酸と夾雑物のピークが分離できなかった場合、分析精度が確保できない。さらに、告示法で規定されている分析条件は、高濃度 (1 mol/L) の硫酸を移動相として使用するため、作業性やメンテナンス性が悪く、装置を実質的に専用機として使用しなければならないといった問題点がある。

以上のことから、水道水中の臭素酸をより高精度かつ迅速・簡便に分析できる方法が水道水質検査に適用できれば非常に有用と考えられる。近年、水道水や環境水中の臭素酸を液体クロマトグラフィー質量分析 (LCMS) あるいはタンデム型質量分析 (LCMS/MS) により測定した例が報告されている<sup>24)-30)</sup>。これらの研究において、LCMS あるいは LCMS/MS によって水中の臭素酸を高感度に分析できることが示されているが、水道水には硝酸、塩化物、硫酸イオンといった陰イオンが臭素酸と比べ高濃度に含まれている場合があるため、臭素酸とこれらの陰イオンが分離できないとイオン化阻害により臭素酸を精度よく測定できない可能性がある。そこで本研究では上記の既存研究を参考に、陰イオン

交換と逆相の両方の機能を有するミックスモードカラムを用いて、水道水中の臭素酸と他の陰イオンを分離できる LCMS/MS 分析条件について検討した。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、水道事業者等の 23 機関において水道水を用いた添加回収試験を行い、得られた結果について解析・評価した。

世界で使用されている化学物質の数は 70,000 ~ 100,000 物質に登ると推定されているが、水道水および環境水中の濃度が測定されている物質は非常に限られている。日本では水質基準項目が 51 項目、環境基準項目と要監視項目がわずか 53 項目のみであり、これらの項目がモニタリングされているだけであり、環境や水道水の安全性評価、特に汚染事故や災害時の 2 次被害などの防止には不十分である。このような事態に対応するには、可能な限り多数の物質をできる限り早く分析することが求められる。しかし、従来の個別分析法でこれらに対応しようとするれば、多数の分析法を用いる必要があり、長時間、高コスト、大量の資源の使用と廃棄物の発生等の問題がある。この問題を解決する手段として、迅速かつ網羅的に濃度把握が可能な高効率なスクリーニング分析が、非常に有効な手法である。

このような背景の元、我々はスクリーニング分析用に GC/MS 向け自動同定定量データベースシステムを構築してきた。今回は、水質管理目標設定項目に含まれる農薬類を対象に、GC/MS 用データベースの拡充と、LCMS/MS 用データベースの構築にあたって、データベースに登録する物質を選定した。

## B. 研究方法

### 1. 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

#### 1.1 対象物質

本研究では、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの2物質を対象とした。

ホルムアルデヒドは、接着剤、塗料、防腐剤等の成分であり、安価なため建材に広く用いられている。また、水道原水中のアミン類等の有機物質（ホルムアルデヒド前駆物質）と塩素・オゾン等の消毒剤が反応することによって生成する。一例として、平成24年に利根川水系で発生したホルムアルデヒド水質汚染事故では、河川に流入したヘキサメチレンテトラミンが、浄水過程で塩素と反応してホルムアルデヒドが大量に生成した<sup>3,4)</sup>。ホルムアルデヒドは、粘膜への刺激性を中心とした急性毒性があり、国際がん研究機関（IARC）による発がん性評価ではグループ1（ヒトに発がん性あり）に分類されている<sup>12)</sup>。前述したように水質基準項目に該当し、水道水質基準が0.08 mg/Lに設定されている。

アセトアルデヒドは、合成樹脂、合成ゴム等の化学製品の合成原料として用いられている。皮膚や粘膜（目、鼻、気道）に強い刺激を与えることから、厚生労働省の室内濃度指針値が定められている（ $48 \mu\text{g m}^{-3}$ ）。水道水の要検討項目にも該当しているが、目標値は定められていない。

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの概要と各種物性を表1に示す。

## 1.2 分析法開発

### 1.2.1 試薬

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの標準品は、いずれも市販の標準液（1000 mg/L メタノール溶液、水質試験用、和光純薬工業）を使用した。これらの標準液のそれぞれ100  $\mu\text{L}$  を同じ10 mL メスフラスコに採り、アセトニトリルを加えて定容した混合標準液（10 mg/L）を調製し、アセトニトリルで段階的に適宜希釈して試験に用いた。ただし、LCによる分析条件の検討には、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドのDNPH誘導体

の混合標準液（2種アルデヒド-DNPH混合標準液、各100 mg/Lアセトニトリル溶液、大気汚染物質測定（HPLC）用、和光純薬工業）を使用した。

リン酸、DNPHおよび塩化アンモニウムは特級（和光純薬工業）を、アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用（和光純薬工業）を、精製水はMilli-Q Advantage A10（メルク）により水道水を精製したものをを使用した。リン酸および塩化アンモニウムは、それぞれ20%（v/v）および1%（w/v）溶液を調製して試験に用いた。DNPH（水分含量約50%）は、0.2 gをアセトニトリルに溶かして100 mLとした約0.1%（w/v）DNPH溶液を調製し、使用時まで褐色瓶に入れて冷暗所に保存した。

### 1.2.2 測定条件の最適化

LCカラムはODS（オクタデシルシリル基で表面修飾したシリカゲル）の逆相カラム、移動相は水-アセトニトリルを用いて、ホルムアルデヒド-DNPH誘導体およびアセトアルデヒド-DNPH誘導体の測定条件を検討した。

検出器はUVおよびMS/MSの2種類を用いて測定条件を検討し、LC/MS/MSにおいては選択イオンモニタリング（SIM）と選択反応モニタリング（SRM）の両方における最適条件を検討した。

UVによる測定条件検討においては、フォトダイオードアレイ（PDA、SPD-M20A、島津製作所）検出器を用いて測定波長を200～800 nmの範囲でスキャンし、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH誘導体のピーク高さが最大となる測定波長を検索した。

MS/MS（SIMおよびSRM）による測定条件検討においては、最初にスキャン測定により、各物質のエレクトロスプレーイオン化（ESI）法によるマススペクトルを測定し、最も強度の強いイオンをSIMにおけるモニターイオンおよびSRMにおけるプリカーサイオンとして選択した。次に、選択したプリカ

ーサイオンをコリジョンセルで開裂させて得られるプロダクトイオンのスキャンを行い、強度の強いイオンを定量イオンおよび確認（定性）イオンとして選択した。

各 DNPH 誘導体の測定波長およびモニターイオンを決定後、両物質のピーク分離や形状が良好となるように、カラムや移動相条件等を最適化した。

### 1.2.3 前処理方法の検討および最適化

アルデヒド類の DNPH 誘導体化反応は pH の影響を受けることが知られているため<sup>9)</sup>、最初に、検水中の DNPH 誘導体の生成率が最大となるリン酸の添加量を調べた。次に、添加する DNPH 溶液の量および反応時間について最適化を行った。

また、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドは消毒副生成物であることから、採水から分析開始までの間の濃度増加を防ぐために、採水時に残留塩素を除去する必要がある。そこで、代表的な残留塩素除去剤として、水道水質検査で最も多く用いられているアスコルビン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドの告示法で用いられているチオ硫酸ナトリウム、U.S.EPA の方法<sup>10)</sup>で用いられている塩化アンモニウムに加え、亜硫酸水素ナトリウムの 4 種類を用いて、本分析法への影響を調べた。

さらに、調製した DNPH 溶液の保存性および誘導体化反応後のホルムアルデヒド-およびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の安定性について確認した。

### 1.3 妥当性評価

上記の検討によって最適化した分析法が、全国の水道水質検査に適用できるかどうかを評価するために、国立医薬品食品衛生研究所、東京都健康安全研究センター、広島市水道局、八戸圏域水道企業団、千葉県水道局、福山市上下水道局、大阪市水道局、東京都水道局、三重県環境保全事業団、岐阜県公衆衛生検査

センター、千葉県薬剤師会検査センター、島津製作所、アジレント・テクノロジー、ジエールサイエンスおよび日本ウォーターズの合計 15 機関において、本分析法により水道水を用いた添加回収試験を行った。

各機関は、それぞれの所在地で水道水を採取し、残留塩素を除去した後、各物質をホルムアルデヒドの基準値 (0.08 mg/L) およびその 1/10 (0.008 mg/L) となるように添加した試料を 5 つずつ調製し、本分析法により前処理を行った。また、空試験用の試料として混合標準液未添加の脱塩素処理済み水道水を 5 つ用意し、添加試料と同様に前処理を行った。前処理後の添加試料および空試験試料の一定量を LC に注入し、本検討結果を参考に各機関で最適化した測定条件を用いて、UV あるいは MS/MS (SIM あるいは SRM) により各物質のピーク面積を求めた。以下に記す方法によって作成した検量線を用いて試料中の各物質の濃度を定量し、添加濃度に対する定量濃度の割合を回収率として求めるとともに、繰り返し試験における併行精度を求めた。

定量に用いる検量線は 5 点 (0.005, 0.01, 0.02, 0.05 および 0.1 mg/L) で作成し、添加試料中の各物質濃度 (0.08 および 0.008 mg/L) が検量線の濃度範囲内に収まるように濃度範囲を設定した。ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの混合標準液を添加しない検量線標準試料 (ブランク試料) も調製した。各検量線標準試料および検量線ブランク試料は添加試料と同様の前処理および測定を行った。各検量線標準試料は繰り返し測定 ( $n=3\sim 5$ ) を行い、直線性 (決定係数  $r^2$ ) および再現性 (相対標準偏差, RSD) を評価した。

## 2. 液体クロマトグラフィー-タンデム質量分析による水道水中の臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

### 2.1 対象物質

本研究で分析対象とした臭素酸イオンは、

通常は水中には存在しないが、オゾン処理時および消毒剤としての次亜塩素酸生成時に不純物の臭素が酸化されることで生成する<sup>31)</sup>。遺伝毒性を示す発がん性物質であると考えられており、国際がん研究機関(IARC)による発がん性評価ではグループ2B(ヒトに発がん性の可能性あり)に分類されている<sup>32)</sup>。臭素酸イオンは、一旦生成すると除去が困難であり、利用可能な分析法や処理法が限られていることから、世界保健機関(WHO)では処理技術の観点から踏まえ暫定ガイドライン値として0.01 mg/L が設定されている<sup>33)</sup>。我が国では、WHO の評価値を超過している例も見られること、10%を超過する例も多いことから、水質基準項目に設定されており、その基準値は0.01 mg/L に設定されている<sup>1)</sup>。

## 2.2 分析条件の検討

最初に、水道水中の臭素酸をLC/MS/MSにより精度よく測定可能な分析条件を検討した。

検討に用いた臭素酸の標準品は、臭素酸イオン標準液(2000 mg/L 水溶液、イオンクロマトグラフ用、和光純薬工業)を使用し、精製水で段階的に適宜希釈して試験に用いた。

酢酸および酢酸アンモニウムは特級(和光純薬工業)を、アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用(和光純薬工業)を、精製水はMilli-Q Advantage A10(メルク)により水道水を精製したものを使用した。

LC/MS/MSによる選択反応モニタリング(SRM)における測定条件検討においては、最初にスキャン測定により、エレクトロスプレーイオン化(ESI)法による臭素酸標準液のマススペクトルを測定し、最も強度の強いイオンをプリカーサイオンとして選択した。次に、選択したプリカーサイオンをコリジョンセルで開裂させて得られるプロダクトイオンのスキャンを行い、強度の強いイオンを定量イオンおよび確認(定性)イオンとして選択した。

臭素酸のモニターイオンを決定後LCカラムとして逆相と陰イオン交換の両方の機能を有するミックスモード(マルチモード)カラム、移動相として200 mM 酢酸アンモニウム/0.5%酢酸溶液とアセトニトリルを用いて、臭素酸のLC/MS/MS分析条件を検討した。検討にあたっては、臭素酸と水道水中に含まれる塩素酸( $\text{ClO}_3^-$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、臭化物イオン( $\text{Br}^-$ )、塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )および硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )とがクロマトグラム上で分離できること、これらの陰イオンがカラム内に残留して蓄積してカラムが破瓜することがないように、主要な陰イオンが全て溶出できる条件を設定した。なおLCカラムはAcclaim Trinity P1(3.0×100 mm、粒径3 μm、Thermo Scientific)とRspak JJ-50 2D(2.0×150 mm 5 μm、Shodex)の2種類を検討した。

## 2.3 妥当性評価

次に、上記の検討によって最適化した分析法が、全国の水道水質検査に適用できるかどうかを評価するために、国立医薬品食品衛生研究所、国立保健医療科学院、東京都健康安全研究センター、大阪健康安全基盤研究所、三重県環境保全事業団、岐阜県公衆衛生検査センター、岩手県薬剤師会検査センター、千葉県薬剤師会検査センター、東京都水道局、埼玉県企業局、福岡地区水道企業団、広島市水道局、仙台市水道局、横浜市水道局、福山市上下水道局、八戸圏域水道企業団、千葉県水道局、大阪市水道局、島津製作所、日本ウォーターズ株式会社、アジレント・テクノロジー、ジーエルサイエンスおよびサーモフィッシャーサイエンティフィックの合計23機関において、本分析法を用いて水道水への添加回収試験を行った。

各機関は、それぞれの実験室で水道水を採取し、臭素酸標準液を基準値(0.01 mg/L)およびその1/10(0.001 mg/L)となるように添加した試料をそれぞれ5つつ調製した。また、

空試験用の試料として臭素酸標準液を添加しない水道水を5つ用意した。各機関は本検討結果を参考に各機関で最適化したLC/MS/MS測定条件を用いて各濃度の添加試料および空試験試料を測定し、以下の方法で作成した検量線を用いて試料中の臭素酸の濃度を定量した。添加濃度に対する定量濃度の割合の平均値を真度（回収率）として求めるとともに、繰り返し試験における併行精度（相対標準偏差，RSD）を求めた。

検量線は6点(0.0005, 0.001, 0.002, 0.005, 0.01 および 0.02 mg/L) で作成し、臭素酸標準液を添加しない標準試料（ブランク試料）も調製して添加試料と同様に LC/MS/MS により測定した。各検量線用標準試料は繰り返し測定（n=3~5）を行い、各検量点の真度および併行精度を求めた。

### 3. GC/MS および LC/MS スクリーニング分析用データベースの構築

データベースに登録する物質は、水質管理目標設定項目に該当する農薬類とした。水質管理目標設定項目は、水質基準項目に準じた検査が要請されているものの、検査の義務や検査回数について具体的な定めがない。また、検査項目に関しても、厚労省から対象農薬リストが公表されており、リストには120物質が登録されているものの、基本的には検出のおそれのある農薬を各検査機関が判断して測定することとなっており、「検出のおそれのある農薬を判断する」ことが困難な場合もある。

そこで、対象農薬リスト掲載農薬類（分析対象143種）要検討農薬類（分析対象16種）、その他農薬類（分析対象84種）および除外農薬類（分析対象16種）を併せた合計259種農薬を対象に、昨年度までに構築したGC/MS測定条件を用いてGC/MS分析用データベースに農薬を追加した。

また、今後構築するLC/MS/MS分析用データベースに追加可能と考えられる物質を、既

存のLC/MS/MS一斉分析法の検討結果および農薬の物性値に基づいて選定した。

## C. 結果と考察

### 1. 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

#### 1.1 分析法開発

##### 1.1.1 測定条件の最適化

LC/UVによる分析条件検討においては、測定波長360nmにおいて、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH誘導体のピーク高さが最大となった。

また、LC/MS/MS（SIMおよびSRM）による測定条件検討では、ESI正イオン測定モードよりESI負イオン測定モードの方が多くのイオンが検出され、SIMのモニターイオンおよびSRMのプリカーサイオン（m/z）としてホルムアルデヒド-DNPH誘導体は209、アセトアルデヒド-DNPH誘導体は223のイオン強度が特に高かった。SRMのプロダクトイオン（m/z）として、ホルムアルデヒド-DNPH誘導体は151, 119, 163が、アセトアルデヒド-DNPH誘導体は163, 151, 122のイオン強度が特に高かった。

最適化した測定条件を表2に示す。また、表2の条件で測定したホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH誘導体の混合標準液のクロマトグラムを図1に示す。UVとMS/MSいずれの検出器においても、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH誘導体のピークはそれぞれ約7分および9分に溶出し、両誘導体は短時間で良好に分離した。

これらの誘導体は、検出器としてMS/MS（SIMあるいはSRM）を用いる方が、UVを用いるよりも高感度に検出できた。しかし、後述するように多くの妥当性評価実施機関において、ホルムアルデヒドのブランク値が数 $\mu\text{g/L}$ のオーダーで検出されたことから、実



試料の分析における定量下限はブランク値に依存し、検出器の性能の違いによる差は出にくいと考えられる。

なお、LC/MS/MS では、未反応の DNPH が大量に導入されることで、連続測定後にイオン化室内部が黄色く変色するとともにイオン取入口が詰まり感度が徐々に低下する現象がみられた。そこで、LC/MS/MS を用いる場合は注入量を必要最小限にするとともに、LC のスイッチングバルブを用いて、DNPH のピークが溶出する時間（～6 分）は移動相をイオン化室に導入しないように測定したところ、連続測定による感度低下を防ぐことができた。

### 1.1.2 前処理方法の検討および最適化

ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドともに pH3 以下で DNPH 誘導体の生成率が高く、検水 10 mL に対して 20%リン酸の添加量が 0.05 mL 以上で DNPH 誘導体の生成量がほぼ一定になった。元々の検水の pH によって必要なリン酸の添加量は若干異なると考えられることから、必要十分量を確保するため、検水 10 mL に対して 20%リン酸を 0.2 mL 添加することとした。

DNPH の添加量については、約 0.1%DNPH 溶液を調製し、ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド標準液を添加した検水 10 mL に 0.1%DNPH 溶液を 0.25, 0.5, 0.75, 1 あるいは 1.25 mL 添加して試験した結果を比較したところ、0.25 mL から 0.5 mL の範囲ではクロマトグラムに差異が見られなかったが、1 mL 以上添加するとベースラインが上昇し、ピーク形状が悪化した。DNPH 溶液を大量に添加しても、誘導体の生成率は変わらず、むしろクロマトグラムに悪影響がみられることが分かったことから、水道水 10 mL に対し 0.1%DNPH 溶液を 0.5 mL 添加することとした。なお、誘導体化の反応時間については、室温 10 分で、ホルムアルデヒド・アセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピーク面積値が一定

に達したことから、室温で 20 分に設定した。

また、脱塩素処理剤の影響については、塩化アンモニウムは 100 mg/L まで添加してもホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの DNPH 誘導体化に影響を及ぼさなかった。次いで影響が少なかったのはチオ硫酸ナトリウムであったが、U.S. EPA の Method 554( DNPH による誘導体化後に HPLC によりホルムアルデヒドを含むカルボニル化合物を測定する方法)<sup>10)</sup>では、チオ硫酸ナトリウムの添加により硫黄が生成し、分析に影響を与えることから使用が推奨されていない。アスコルビン酸ナトリウムおよび亜硫酸水素ナトリウムはホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの DNPH 誘導体化に影響を及ぼし、正確な測定ができなかった。以上のことから、本研究では脱塩素処理剤として塩化アンモニウムを用い、1%塩化アンモニウム溶液を検水 10 mL あたり 50  $\mu$ L 加えることとした。

上記の結果に基づいて最適化した分析フローチャートを図 2 に示す。

調製した DNPH 溶液の保存性については、調製直後と、調製後に 4 月の冷蔵庫で 1 ヶ月保管した溶液を用いてそれぞれ空試験を行ったところ、ブランク値に違いはみられなかったことから、密閉条件下で 1 ヶ月程度は保存可能と判断した。しかし、3 ヶ月保管した溶液を用いて同様の試験をしたところ、0.005 mg/L を超える高濃度のブランク値が検出された。また、この状態の DNPH を使用した場合、濃度依存的に DNPH 誘導体が生成されず、検量線の直線性が保たれなかった。冷蔵庫内の保管中にも大気中のホルムアルデヒドと DNPH が徐々に反応すると考えられる。ホルムアルデヒド分析について、日本規格協会 (JIS) の方法<sup>9)</sup>では、市販の DNPH をアセトニトリル-水系の溶媒から再結晶により精製したものを使用することとされている。しかし、水道水中のホルムアルデヒドの水質基準は 0.08 mg/L で、多くの水質検査機関におい

ではその 1/10 を定量下限としていることから、市販の DNPH をそのまま使用しても問題はないと言える。ただし、市販の DNPH 由来の空試験値が定量下限の 1/3 を超えるようになった場合には、新しいものに交換、または再結晶により精製したものを使用する必要があると考えられる。

また、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の安定性については、遮光下 4 で静置して継続的な濃度変化を調べた。その結果、ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体は反応直後と比較して 24 時間後にそれぞれ 100% および 88%、72 時間後に 80% および 76% であり、いずれも濃度が徐々に減少したことから、誘導体化反応後には速やかに測定することが望ましいと考えられる。

## 1.2 妥当性評価

### 1.2.1 各機関の測定条件

試験実施機関の測定条件を表 3 にまとめた。

13 機関が LC/UV による測定を行い、LC カラムは Inertsil ODS-3 (ジーエルサイエンス) 等の ODS カラムを使用した。移動相は、12 機関が検討時と同じ水とアセトニトリルの混合比 1:1 のアイソクラティック条件を使用し、1 機関 (機関 B) がホルムアルデヒドのピークと DNPH 由来のピークをより確実に分離するために、精製水とアセトニトリルのグラジエント条件を使用した。UV の測定波長は 9 機関が 360 nm、4 機関が 365 nm と大きな差はなかった。

5 機関が LC/MS/MS による SIM、12 機関が LC/MS/MS による SRM を行い、LC カラムは全機関が Shim-Pack FC-ODS (島津製作所)、InertSustain C18 (ジーエルサイエンス) 等の ODS カラムを使用した。移動相は、11 機関が検討時と同じ精製水とアセトニトリルの混合比 1:1 のアイソクラティック条件を使用し、1 機関 (機関 B) が精製水ではなく 0.5 mM 酢

酸アンモニウム水溶液 (0.1% 酢酸含有) を使用した。イオン化方法については全機関とも ESI 法の負イオン測定モードを用い、モニターイオンについてもほぼ同じであった。

### 1.2.2 検量線の評価

各機関が添加試料の定量に用いた検量線の直線性や繰返し測定による精度について評価した。

検量線の直線性を表す指標として、決定係数 ( $r^2$ ) が一般に用いられている。LC/UV による測定では、各機関が定量に用いた検量線の  $r^2$  は 0.995 以上の値であった。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの検量線で  $r^2$  に違いはみられなかった。諸外国における分析方法の妥当性評価に関するガイドライン<sup>15)-19)</sup> では、検量線の相関係数 ( $r$ ) が 0.99 (すなわち  $r^2$  が 0.98) 以上であることが望ましいとされているが、LC/UV による測定では全ての機関の検量線が上記の値以上であった。LC/MS/MS (SIM) では検量線の  $r^2$  は 0.986 以上、LC/MS/MS (SRM 測定) では検量線の  $r^2$  は 0.943 以上と良好な結果が得られたが、LC/UV と比べるとやや低い値であり、LC/UVの方が直線性がよいことが分かった。

決定係数は検量線の直線性を表す一定の目安になるものの、検量線と各検量点との一致の程度についての情報を得ることはできない。そこで次に、各検量点の真度 (各検量点の定量値と調製濃度との一致の程度) を評価した。LC/UV による測定では、各機関の全ての検量点の真度は 84 ~ 115% と概ね良好な結果であった (表 4)。一方、LC/MS/MS (SIM および SRM) による測定では、検量線の下限濃度 (0.005 mg/L) の検量点の真度が機関によって -35 ~ 131% と非常に大きな幅があった (表 5 および表 6)。このことは、0.005 mg/L 付近の濃度に対応する応答が得られた試料の定量値が非常に不正確になってしまう可能性があることを意味しており、正確な定量値を

得るためには、検量線の濃度範囲を見直すか、内標準物質を用いて定量値を補正する等の措置が必要である。そこで、既存のガイドライン<sup>20),21)</sup>の評価基準を参考に、検量線の下限の検量点の真度が80~120%の範囲に収まらなかった場合は、上限濃度(0.1 mg/L)の検量点を外して4点で検量線を再度作成したところ、全ての検量点の真度が83~113%と良好な結果となった。上記の場合において添加濃度0.008 mg/Lの試料を定量する際には、0.1 mg/Lの検量点を外して4点で作成した検量線を用いて定量することとした。

LC/UV, LC/MS/MS (SIM) および LC/MS/MS (SRM) による各機関の検量点の併行精度(RSD%)をそれぞれ表7,表8および表9に示す。

検出器によらず、ほとんどの機関において、全ての検量点のRSDは1桁以内であったことから、いずれの検出器においても測定の実現性は高いと考えられる。検量線の下限濃度(0.005 mg/L)においては、RSDは最大で28%とやや値が大きい傾向がみられたが、上述のように検量線の上限濃度(0.1 mg/L)の検量点を外して4点で作成した検量線を用いて定量した場合は、RSDは14%と改善された。

多くの機関において、検量線ブランク試料からホルムアルデヒド-DNPH誘導体のピークが検出され、そのピーク面積は最大で検量線の下限濃度に対応するピーク面積の1/3程度と、定量に影響を与える濃度であった。この主な原因として、精製水やDNPHにホルムアルデヒドが含まれていたためであると考えられる。そこで、機関Gにおいては、検量線標準液を精製水ではなく、市販のミネラルウォーター(Volvic, キリンビバレッジ株式会社)を用いて調製したところ、ブランク値を検量線の下限濃度の1/10程度まで低減することができた。

### 1.2.3 添加試料の定量値および選択性

### の評価

LC/UV, LC/MS/MS (SIM) および LC/MS/MS (SRM) による各機関の5回の繰り返し試験における添加試料の定量値をそれぞれ表10,表11および表12に示す。測定機器によらず、全ての機関においてホルムアルデヒド-DNPH誘導体とアセトアルデヒド-DNPH誘導体のピーク分離は良好であり、0.008 mg/Lの添加濃度においてもSN比10以上の十分なピーク強度が得られた。また、各機関ともクロマトグラム上に大きな妨害ピークは認められなかったことから本分析法は、いずれの測定機器を用いた場合もホルムアルデヒドの基準値の1/10まで定量可能と評価できる。

多くの機関においては、空試験の試料からホルムアルデヒド-DNPH誘導体のピークが検出された。これは、水道水やDNPHに元々含まれていたホルムアルデヒドや、前処理操作中に検水が吸収した大気中のホルムアルデヒドが反応したものである。空試験の試料中のホルムアルデヒド-DNPH誘導体のピーク面積は、最大で添加試料中のピーク面積の1/3程度であったため、このような場合には添加試料と空試験のホルムアルデヒドの定量値の差から真度を算出した。

一方、空試験の試料からアセトアルデヒド-DNPH誘導体のピークが検出された機関はほとんどなく、また、検出された場合も空試験の試料中のアセトアルデヒド-DNPH誘導体のピーク面積は、最大でも添加試料のピーク面積の1/10程度と僅かであったため、真度の算出時に空試験の定量値を差し引くことはしなかった。

### 1.2.4 添加試料の真度の評価

LC/UV, LC/MS/MS (SIM) および LC/MS/MS (SRM) による各機関における添加試料の真度をそれぞれ図3,図4および図5に示す。

厚生労働省による「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(以下、ガイドライン)<sup>22)</sup>では、添加回収試験による妥当性評価における真度の目標として、70～120%の範囲が示されている。本研究における各機関のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量値の真度は、LC/UVでは78～111%および74～112%、LC/MS/MS(SIM)では86～109%および76～104%、LC/MS/MS(SRM)では83～116%および73～119%であり、いずれの検出器を用いた場合も全機関においてガイドラインの目標を満たす良好な結果が得られた。なお、検出器の違いや、対象物質の違いによる真度の差はみられなかった。

#### 1.2.5 添加試料の併行精度および室間精度の評価

LC/UV、LC/MS/MS(SIM)およびLC/MS/MS(SRM)による各機関の5回の繰り返し試験における併行精度と室間精度をそれぞれ表13、表14および表15に示す。

前述のガイドライン<sup>22)</sup>における併行精度の目標は分析対象物質の添加濃度によって異なり、添加濃度が水道水質基準値等の1/10超1倍以下では<15%、1/100超1/10以下では<25%となっている。なお、水道水中のアセトアルデヒドは目標値が設定されていないが、ホルムアルデヒドの基準値を用いて評価を行った。

各機関における添加濃度0.08 mg/Lの試料中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量値の併行精度は、LC/UVでは0.23～2.1%および0.24～3.2%、LC/MS/MS(SIM)では0.67～3.3%および0.67～4.7%、LC/MS/MS(SRM)では0.99～11%および0.24～14%であり、全ての検出器においてガイドラインの目標(<15%)を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度0.008 mg/Lにおける併行精度は、LC/UVでは0.84～9.3%および0.88～6.5%、LC/MS/MS(SIM)では1.5～4.7%および1.2～12%、LC/MS/MS(SRM)では1.5～12%お

び1.3～22%であり、添加濃度0.08 mg/Lの試料と同様、全ての検出器においてガイドラインの目標(<25%)を満たす良好な結果が得られた。

ガイドライン<sup>22)</sup>では、室間精度に関する目標は定められていないが、室内精度の目標は、併行精度と同様に分析対象物質の添加濃度によって異なり、添加濃度が水道水質基準値等の1/10超1倍以下では<20%、1/100超1/10以下では<30%となっている。

理化学実験においては、一般に室間精度の方が室内精度よりも値のばらつきが大きくなることが知られているため、厚生労働省の「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関する質疑応答集(Q&A)」<sup>23)</sup>では、室間精度が室内精度の目標を満たせば、室内精度も目標を満たすと判断してよいとされている。上記はあくまで一般的な傾向であり、室間精度が目標を満たしても、特定の機関の室内精度が目標を満たさない可能性があるが、本研究は各機関の分析精度ではなく、開発した分析法の精度を求めることが目的であるため、全機関の試験結果から室間精度を算出し、ガイドラインの室内精度の目標と比較した。

添加濃度0.08 mg/Lの試料中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの定量値の室間精度は、LC/UVでは4.1%および5.6%、LC/MS/MS(SIM)では6.9%および5.6%、LC/MS/MS(SRM)では5.3%および8.3%であり、全ての検出器において、ガイドラインの室内精度目標(<20%)を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度0.008 mg/Lにおける室間精度は、LC/UVでは8.3%および11%、LC/MS/MS(SIM)では7.3%および8.2%、LC/MS/MS(SRM)では9.0%および13%であり、添加濃度0.08 mg/Lの試料と同様、全ての検出器においてガイドラインの室内精度の目標(<30%)を満たす良好な結果が得られた。

以上のことから、本分析法の精度は検出器

によらず良好と考えられる。

## 2. 液体クロマトグラフィータンデム質量分析による水道水中の臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

### 2.1 分析条件の検討

LC/MS/MS 分析条件の検討では、負イオン測定モードにより  $m/z$  127 と 129 の 2 つのイオンが検出された。これら 2 つのイオン強度は同程度であり、臭素酸イオン ( $\text{BrO}_3^-$ ) の臭素の同位体 ( $^{79}\text{Br}$  および  $^{81}\text{Br}$ ) と考えられた。これら 2 つのイオンをプリカーサイオンとして、プロダクトイオンスキャンを行った結果、 $m/z$  127 のプリカーサイオンに対しては  $m/z$  111 と 95 のプロダクトイオンが、 $m/z$  129 のプリカーサイオンに対しては  $m/z$  113 と 97 のプロダクトイオンが、特に強度が高く検出され、これら 4 つのプロダクトイオンの強度はいずれも同程度であった。

そこで、これらのイオンをモニターし、移動相としてアセトニトリルを 90%、200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液を 10% の割合に設定し、0.4 mL/min の流量で東京都世田谷区の水道水を測定したところ、LC カラムに Acclaim Trinity P1 を用いた場合、臭素酸イオンが約 6 分で溶出した。また、この移動相条件において、臭素酸と硫酸以外の陰イオンのピークはいずれも分離でき、塩素酸イオン、硝酸イオン、臭素酸イオン、臭化物イオン、塩化物イオンの順番で溶出した。しかし、この移動相条件では硫酸イオンが溶出せず、カラムへの蓄積が懸念されたため、塩化物イオンの溶出後 (10 分) に 200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液を 95%、アセトニトリルを 5% の割合に設定したところ、その約 9 分後に硫酸イオンが溶出した (図 6)。LC カラムとして Rspak JJ-50 2D を用いた場合も、臭素酸を含む各陰イオンはほぼ同様の時間に溶出した。ただし、Rspak JJ-50 2D の場合は Acclaim Trinity P1 よりも硫酸イオンの保持が弱く、よ

り低い酢酸アンモニウムの塩濃度 (200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液とアセトニトリルをそれぞれ 50% の割合に設定) で、硫酸イオンが溶出した。

両カラムを検討に用いて最適化した LC/MS/MS 測定条件を表 16 に示す。

### 2.2 妥当性評価

#### 2.2.1 各機関の LC/MS/MS 測定条件

添加回収試験を実施した 23 機関の LC/MS/MS 測定条件を表 17 にまとめた。

移動相については機関 H、機関 R および機関 O を除く 20 機関が 200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液とアセトニトリルのグラジエントを用いた。これらの機関において、カラムは機関 U を除いて Acclaim Trinity P1 (サーモサイエンティフィック) あるいは RSpak JJ-50 2D (Shodex) のいずれかを分析に用いた。RSpak JJ-50 2D は Acclaim Trinity P1 と同じ逆相と陰イオン交換の機能を併せ持つ、第 4 級アンモニウム基を導入したミックスモードカラムである。機関 U は Acclaim HAA (サーモサイエンティフィック) を用いた。

機関 H および機関 R は移動相中の酢酸アンモニウムの濃度が上記と異なり、それぞれ 150 mM および 25 mM であった。特に機関 R では酢酸アンモニウムの濃度が 25 mM と低濃度であったが、使用したカラム (SYPRON AX-1, ジーエルサイエンス) は、親水性ポリマーに四級アンモニウム基を導入した陰イオン交換カラムであり、低い塩濃度での硫酸イオンが 10 分程度で溶出した。

機関 O は 50 mM 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルのグラジエントを用い、カラムは XBridge BEH Amide を使用した。XBridge BEH Amide は HILIC モードのカラムであり、試料をアセトニトリルで 5 倍希釈したものを注入した。

イオン化方法については各機関とも ESI 法の負イオン測定モードを用い、モニターイオ

ンについても各機関とも表2に示したもののいずれかを選択した。

## 2.2.2 検量線の評価

各機関が水道水添加試料の定量に用いた検量線の直線性、真度および繰返し測定による精度について評価した。

検量線の直線性を表す指標として、決定係数( $r^2$ )が一般に用いられている。諸外国における分析方法の妥当性評価に関するガイドライン<sup>15)~19)</sup>では、検量線の相関係数( $r$ )は0.99(すなわち $r^2$ が0.98)以上が望ましいとされているが、今回の試験では、各機関の検量線の $r^2$ は全て0.98以上と良好な結果が得られた。なお、機関G、H、I、Tの4機関は、0.0005~0.02 mg/Lの40倍の範囲で検量線の直線性が確保することが難しかったため、最高濃度(0.02 mg/L)の検量点を外して0.0005~0.01 mg/Lの20倍の範囲で検量線を作成した。

決定係数は検量線の直線性を表す一定の目安になるものの、検量線と各検量点との一致の程度についての情報を得ることはできない。そこで次に、各検量点の真度(各検量点の定量値と調製濃度との一致の程度)を評価した。

試験実施機関の全ての検量点の真度は72~120%の範囲にあった(表18)。既存のガイドライン<sup>20), 21)</sup>では、「回帰式から求められた検量線用標準試料の各濃度の真度は、定量下限において理論値の $\pm 20\%$ 以内(定量下限以外においては理論値の $\pm 15\%$ 以内)と評価基準が定められている。本研究では、検量線の下限濃度以外では、真度は85~120%の範囲にあり、上記の基準を満たす良好な結果が得られた。機関Hと機関Tの2機関においては、検量線の下限濃度(0.0005 mg/L)における真度がそれぞれ77%、72%と低い値であった。これらの2機関において、検量線の濃度範囲を0.0005~0.005 mg/Lの10倍の範囲に縮小した場合、下限濃度0.0005 mg/Lの真度

はいずれも90%以上に向上したことから、検量線の直線性が確保できる範囲を確認した上で、場合によっては試料の定量に用いる検量線を2本に分けて測定する等の措置が必要と考えられる。ただし、これらの2機関においても、添加試料と同じ0.001 mg/Lの検量点における真度はいずれも94%を良好な値であったため、今回の添加試料の定量に問題はないと判断し、上記の検量線をそのまま使用した。

各機関の検量点の繰返し測定における併行精度(RSD%)を表19に示す。検量線の下限濃度(0.0005 mg/L)を除くと、23機関中19機関は、全ての検量点のRSDは1桁以内と良好な再現性が得られた。検量線の下限濃度(0.0005 mg/L)においては、6機関が10%を超えるRSDとなり、最大で21%とやや大きな値となった。

既存のガイドライン<sup>20), 21)</sup>では、「各濃度における定量値の精度は、15%以下(ただし、定量下限では20%以下)でなければならない」と定められている。本研究では、機関M、S、Tを除く20機関が上記の基準を満たした。

なお、検量線ブランク試料(精製水)から臭素酸が検出された機関はなかった。

## 2.2.3 添加試料の定量値および選択性の評価

各機関の5回の繰返し試験における添加試料および空試験の試料(水道水)の定量値を表20に示す。いずれの機関も、臭素酸の基準値の1/10である0.001 mg/Lの添加試料の分析においても、臭素酸のピークのSN比は10以上と十分な強度が得られた。また、各機関ともSRMクロマトグラム上に大きな妨害ピークは認められず、選択性も良好であったことから本分析法は臭素酸の基準値の1/10まで制定・定量が可能と評価できる。

多くの機関(23機関中19機関)においては、空試験の試料から臭素酸のピークが検出され、機関A、機関J、機関O、機関Pおよ

び機関 W の 5 機関においては、空試験試料中の臭素酸の定量値は、0.001 mg/L の添加試料中の臭素酸の定量値の半分よりも高い値であった。これらの機関においては、試験に用いた水道水中に 0.001 mg/L よりも高濃度の臭素酸が含まれていたことを意味している。そこで、空試験の試料から臭素酸のピークが検出された場合は、添加試料の定量値から空試験試料の定量値を差し引いて真度を算出することとした。

#### 2.2.4 添加試料の真度の評価

各機関における添加試料の真度を図 7 に示す。厚生労働省による「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン（以下、ガイドライン）<sup>22)</sup>では、添加回収試験による妥当性評価における真度の目標として、70～120%の範囲が示されている。本研究における各機関の臭素酸の定量値の真度は、添加濃度 0.01 mg/L では 76～118%、添加濃度 0.001 mg/L では 73～116%であり、いずれの添加濃度においても全機関ともガイドラインの目標を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度の違いによる真度の差はみられなかった。

#### 2.2.5 添加試料の併行精度および室間精度の評価

各機関の 5 回の繰り返し試験における併行精度と室間精度を表 21 に示す。

前述のガイドライン<sup>22)</sup>における併行精度の目標は分析対象物質の添加濃度によって異なり、添加濃度が水道水質基準値等の 1/10 超 1 倍以下では<15%、1/100 超 1/10 以下では<25%と設定されている。各機関における添加濃度 0.01 mg/L の試料中の臭素酸分析の併行精度は 0.46～14%の範囲にあり、ガイドラインの目標 (<15%) を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度 0.001 mg/L における併行精度は 1.6～14%の範囲にあり、添加濃度 0.01 mg/L の試料と同様、ガイドラインの目標 (<25%)

を満たす良好な結果が得られた。

なお、臭素酸の告示法である別表第 18「イオンクロマトグラフ ポストカラム吸光光度法」では、通知「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」<sup>34)</sup>において併行精度が 10% 以下となることが求められているが、本試験結果は、23 機関中 21 機関が上記の基準を満たす良好な結果であった。

ガイドライン<sup>22)</sup>では、室間精度に関する目標は定められていないが、室内精度の目標は、併行精度と同様に分析対象物質の添加濃度によって異なり、添加濃度が水道水質基準値等の 1/10 超 1 倍以下では<20%、1/100 超 1/10 以下では<30%となっている。

理化学実験においては、一般に室間精度の方が室内精度よりも値のばらつきが大きくなることが知られているため、厚生労働省の「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関する質疑応答集 (Q&A)」<sup>23)</sup>では、室間精度が室内精度の目標を満たせば、室内精度も目標を満たすと判断してよいとされている。上記はあくまで全体的な傾向であり、室間精度が目標を満たしても、特定の機関の室内精度が目標を満たさない可能性があるが、本研究は各機関の分析精度ではなく、開発した分析法の精度を求めることが目的であるため、全機関の試験結果から室間精度を算出し、ガイドラインの室内精度の目標と比較した。

添加濃度 0.01 mg/L の試料中の臭素酸分析の室間精度は 9.0% であり、ガイドラインの室内精度の目標 (<20%) を満たす良好な結果が得られた。また、添加濃度 0.001 mg/L の試料の分析の室間精度は 10% であり、添加濃度 0.01 mg/L の試料と同様、ガイドラインの室内精度の目標 (<30%) を満たす良好な結果が得られた。

以上のことから、本分析法の精度は良好と考えられる。

### 3. GCMS および LCMS スクリーニング分析用データベースの構築

スクリーニング分析用データベースの開発状況について、対象農薬リスト掲載農薬類（旧1群農薬）、対象農薬リスト掲載農薬（新規追加）、要検討農薬類、その他農薬類（分析対象 84 種）および除外農薬類（分析対象 16 種）をそれぞれ表 22~26 に示す。また、開発状況についてまとめたものを表 27 に示す。

対象とした母集団の合計 259 種農薬のうち、GCMS データベースについては、既に 153 種（全体の 59%）を登録できた。今後は、さらに 17 種の農薬を登録し、170 種（全体の 66%）の農薬をスクリーニング分析可能なデータベースの構築を目指す。一方、LCMS/MS データベースに関しては、204 種（全体の 79%）の農薬の登録を目指す。

#### D. 結論

##### 1. 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時分析法の開発と妥当性評価

水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドを迅速・簡便に分析するために、DNPH で誘導体化した試料を LC/UV あるいは LC/MS/MS により測定する方法を検討した。

前処理方法の検討の結果、水道水 10 mL に対して 1%塩化アンモニウム溶液 50  $\mu$ L を加えて残留塩素を除去した後、20%リン酸 0.2 mL と 0.1%DNPH 溶液 0.5 mL を加えて混合し、室温で 20 分間静置して誘導体化した試料を試験溶液として測定した。UV と MS/MS（SIM および SRM）いずれの検出器を用いた場合もホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体のピークは短時間で良好に分離し、ホルムアルデヒドの基準値の 1/10 の濃度（0.008 mg/L）まで高精度に分析できた。さらに、本研究で確立した分析法が全国の水

道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、15 機関において水道水を用いた添加回収試験を行った。その結果、UV と MS/MS（SIM および SRM）いずれの検出器を用いた場合も、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドについて「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の真度、併行精度および室内精度の目標を満たした。以上のことから、本分析法は水道水の標準検査法として利用可能と考えられる。

##### 2. 液体クロマトグラフィー-タンデム質量分析による水道水中の臭素酸分析条件の検討と妥当性評価

水道水中の臭素酸を既存の告示法よりも高精度かつ迅速・簡便に分析するために、陰イオン交換と逆相の両方の機能を有するミックスモードカラムを用いて、水道水中の臭素酸と他の陰イオンを分離できる LC/MS/MS 分析条件について検討した。

さらに、本研究で確立した分析法が全国の水道水質検査に適用できるかどうかを検証するために、水道事業体等の 23 機関において水道水を用いた添加回収試験を行い、得られた結果について解析・評価した。

その結果、機関の試験の真度は 73~118% の範囲にあり、いずれの機関においても厚生労働省の「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」の目標（70~120%）を満たす良好な結果が得られた。また、各機関の併行精度は 0.43~14% の範囲にあり、ほとんどの機関で 10% 未満であった。さらに、各添加濃度における室内精度は、添加濃度 0.01 mg/L で 9.1%、添加濃度 0.001 mg/L で 10% であり、上記の妥当性評価ガイドラインの室内精度の目標（基準値の 1/10 において <30%、基準値において <20%）を満たした。以上のことから、本分析法は水道水中の臭素酸を基準値の 1/10 まで精度よく分析可能な方法であると評価できる。



なお、本分析法は塩素酸についても分析が可能であり、現在、別表第 16 の 2 (イオンクロマトグラフ法) のみが規定されている塩素酸についても、より高精度に分析が可能であると考えられることから、今後は、本分析法を用いて塩素酸の分析精度についても検証する予定である。

### 3. GC/MS および LC/MS スクリーニング分析用データベースの構築

対象農薬リスト掲載農薬類 (分析対象 143 種)、要検討農薬類 (分析対象 16 種)、その他農薬類 (分析対象 84 種) および除外農薬類 (分析対象 16 種) を併せた合計 259 種農薬のうち、GC/MS データベースについては、既に 153 種 (全体の 59%) を登録できた。今後は、さらに 17 種の農薬を登録し、170 種 (全体の 66%) の農薬をスクリーニング分析可能なデータベースの構築を目指す。一方、LC/MS/MS データベースに関しては、204 種 (全体の 79%) の農薬の登録を目指す。

これらのデータベースを用いたスクリーニング分析の適用により、水道水質の安全性確保に貢献できると考えられる。

## E. 健康危機情報

なし

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) 小林憲弘, 鈴木俊也, 小杉有希, 菱木麻佑, 加登優樹, 金田智, 植田紘行, 河相暢幸, 北本靖子, 土屋かおり, 木村慎一, 古川浩司, 岩間紀知, 中村弘揮, 粕谷智浩, 堀池秀樹, 京野完, 高原玲華, 馬場紀幸, 佐藤信武, 久保田領志, 五十嵐良明: 液体クロマトグラフィーによる水道水中のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド同時

分析法の開発と妥当性評価. 水環境学会誌, 39(6), 211-224 (2016).

### 2. 学会発表

- 1) 榎本剛司, 奥野美帆, 秋山由華, 小林憲弘: 塩化スズ ( ) を用いたジチオカルバメート系農薬の分析法の検討 第 25 回環境化学討論会 (2016.6.8 新潟県新潟市).
- 2) 小林憲弘, 塚本多矩, 堀池秀樹, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水の検査対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析法の検討 第 25 回環境化学討論会 (2016.6.10 新潟県新潟市).
- 3) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Reiji Kubota, Yoshiaki Ikarashi: Formation of prothiofos-oxon by chlorination of prothiofos in tap water. Water and Environment Technology Conference 2016 (WET2016) (2016.8.28 東京都文京区).
- 4) 小松原由美, 江里口知己, 小林憲弘: 化学物質運命予測モデルを用いた環境水中農薬の動態予測. 海洋理工学会 平成 28 年度秋季大会 (2016.10.28 京都府京都市).
- 5) 小杉有希, 渡邊喜美代, 鈴木俊也, 保坂三継, 都内専用水道における深井戸掘削に伴う非イオン界面活性剤の検出事例. 日本水道協会、平成 28 年度全国会議 (2016.11 京都府京都市)
- 6) 木下輝昭, 小杉有希, 鈴木俊也, 保坂三継, LC/MS による水道水中の八口オキソ酸の一斉分析法. 日本水道協会、平成 28 年度全国会議 (2016.11 京都府京都市)
- 7) 小田智子, 木下輝昭, 鈴木俊也, 保坂三継, 水道水中におけるアミトラズの加水分解挙動. 日本水道協会、平成 28 年度全国会議 (2016.11 京都府京都市)
- 8) 渡邊喜美代, 小杉有希, 木下輝昭, 鈴木俊也, 保坂三継, HS-GC/MS 法による水

- 道水中のダゾメット、メタムおよび MITC の分析法、日本水道協会、平成 28 年度全国会議(2016.11 京都府京都市)
- 9) Norihiro Kobayashi, Taku Tsukamoto, Hideki Horiike, Reiji Kubota, Yoshiaki Ikarashi: Development of a simultaneous analytical method for agricultural chemicals in tap water using LC/MS/MS. 7th SETAC World Congress/37th SETAC North America Annual Meeting (2016. 11. 7 Orlando, FL, USA).
  - 10) 小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水の検査対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析法の開発と妥当性評価. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).
  - 11) 土屋裕子, 小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水中プロチオホスの塩素処理によるオキソン体の生成. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).
  - 12) 川元達彦, 谷畑智也, 井上亘, 吉田昌史, 鈴木俊也, 小杉有希, 吉田仁, 高木総吉, 安達史恵: 水道法規制・未規制金属類の多成分一斉分析法の妥当性評価試験結果-異なる多原子イオン抑制法を適用した ICP/MS 法を中心として-. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).
  - 13) 木下輝昭, 小田智子, 鈴木俊也, 保坂三継, 水道水中のアミトラスの分解挙動, 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).
  - 14) 小林憲弘, 小松原由美, 江里口知己, 五十嵐良明: 環境水中農薬の動態予測モデルの構築と適用. 第 51 回日本水環境学会年会 (2017.3.17 熊本県熊本市).

#### G .知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

1. 特許取得  
なし
2. 実用新案特許  
なし
3. その他  
なし

#### H .参考文献

- 1) 厚生労働省, 2015 . 水質基準項目と基準値 (51 項目).  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>
- 2) 厚生労働省, 2015 . 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法. 平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号 (最終改正平成 27 年 3 月 12 日厚生労働省告示第 56 号).  
<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000045850.pdf>
- 3) 小林憲弘, 杉本直樹, 久保田領志, 野本雅彦, 五十嵐良明, 2012 . 利根川水系の浄水場におけるホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定. 水道協会雑誌 81(7), 63-68 .
- 4) 小林憲弘, 杉本直樹, 久保田領志, 野本雅彦, 五十嵐良明, 2013 . ホルムアルデヒド水質汚染の原因物質の特定に至る経緯と水道水中の未規制物質の管理における今後の課題. 日本リスク研究学会誌 23(2), 65-70 .
- 5) 日本工業規格, 2012, 排ガス中のホルムアルデヒド分析方法. JIS0303  
<http://kikakurui.com/k0/K0303-2012-01.html>
- 6) 環境庁, 1976, 化学物質環境調査分析方法 (昭和 50 年度).

- 7) 環境庁, 1995, 化学物質分析法開発調査報告書 (平成 6 年度).
- 8) 環境省, 2004, 化学物質分析法開発調査報告書 (平成 15 年度).
- 9) 日本薬学会, 2015, 衛生試験法・注解 2015 .
- 10) U.S.EPA, 1992. Method 554 Determination of carbonyl compounds in drinking water by dinitrophenylhydrazine derivatization and high performance liquid chromatography.
- 11) Richardson, S.D., Caughrana, T.V., Poigera, T., Guoa, Y., Crumleya F.G., 2000. Application of DNPH Derivatization with LC/MS to the Identification of Polar Carbonyl Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Ozone: Science & Engineering* 22(6), 653–675.
- 12) IARC, 2012, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 100F: Chemical Agents and Related Occupations  
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F.pdf> (2016 年 5 月時点)
- 13) 国立環境研究所, 2016, 化学物質データベース WebKis-Plus .  
<http://w-chemdb.nies.go.jp> (2016 年 5 月時点)
- 14) 神奈川県環境科学センター, 2016, 化学物質安全情報提供システム (kis-net).  
<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/kisnet/> (2016 年 5 月時点)
- 15) AOAC International (2002) AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. 2002-12-19.  
[http://www.aoac.org/imis15\\_prod/AOAC\\_Docs/StandardsDevelopment/SLV\\_Guidelines\\_Dietary\\_Supplements.pdf](http://www.aoac.org/imis15_prod/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/SLV_Guidelines_Dietary_Supplements.pdf) (2016 年 5 月時点)
- 16) APVMA (2004) Guidelines for the validation of analytical methods for active constituent, agricultural and veterinary chemical products. October 2004.  
<http://apvma.gov.au/sites/default/files/docs/guideline-69-analytical-methods.pdf> (2016 年 5 月時点)
- 17) CIPAC (2013) Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations, 28 July, 2013.  
<http://www.cipac.org/document/guidance%20documents/validat.pdf> (2016 年 5 月時点)
- 18) HSE (2004) Guidelines for validation of analytical methods for non-agricultural pesticide active ingredients and products. 2004.  
<http://www.hse.gov.uk/biocides/copr/pdfs/validation.pdf> (2016 年 5 月時点)
- 19) IAEA (2009) Quality Control of Pesticide Products. Joint FAO/IAEA Division of Nuclear Techniques in Food and Agriculture, July 2009.  
[http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te\\_1612\\_web.pdf](http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1612_web.pdf) (2016 年 5 月時点)
- 20) FDA (2001) Guidance for Industry Bioanalytical Method Validation. U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Center for Drug Evaluation and Research (CDER), Center for Veterinary Medicine (CVM), May 2001.  
<http://www.fda.gov/downloads/Drugs/.../Guidances/ucm070107.pdf> (2016 年 5 月時点)
- 21) 厚生労働省 (2013) 医薬品開発における生体試料中薬物濃度分析法のバリデーションに関するガイドライン 平成 25 年 7 月 11 日、薬食審査発 0711 第 1 号、厚生労働省医薬食品局審査管理課長 .

- [http://www.nihs.go.jp/drug/BMV/250711\\_BMV-GL.pdf](http://www.nihs.go.jp/drug/BMV/250711_BMV-GL.pdf) (2016年5月時点)
- 22) 厚生労働省 (2012) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて . 厚生労働省水道課長、健水発 0906 第 1 号、平成 24 年 9 月 6 日 .  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/120906-1.pdf> (2016年5月時点)
- 23) 厚生労働省 (2011) 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関する質疑応答集(Q&A)について . 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課長、食安基発 1208 第 1 号、平成 23 年 12 月 8 日 .  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu3/dl/111208-1.pdf>(2016年5月時点)
- 24) Snyder, A.S., Vanderford, B.J. and Rexing, D.J., 2005. Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters. *Environmental Science and Technology*, 39(12), 4586–4593.
- 25) 浅見真理, 小坂浩司, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 2007 . IC/MS/MS 法を用いた環境水及び水道水中のハロゲン酸分析法と過塩素酸の検出 . *環境化学*, 17(3), 363–375 .
- 26) Zaffiro, A.D., Zimmerman, M., Pepich, B.V., Slingsby, R.W., Jack, R.F., Pohl, C.A. and Munch, D.J., 2009. Method 557: Determination of Haloacetic Acids, Bromate, and Dalapon in Drinking Water by Ion Chromatography Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry (IC–ESI–MS/MS) (EPA 815-B-09-012). US EPA, Cincinnati, OH.
- 27) Kosaka, K., Asami, M., Takei, K. and Akiba, M., 2011. Analysis of bromate in drinking water using liquid chromatography–tandem mass spectrometry without sample pretreatment. *Analytical Sciences*, 27(11), 1091–1095.
- 28) 古川浩司, 2015 . LC/MS/MS 法による水道水中の臭素酸分析の検討 . 平成 27 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 552–553 .
- 29) 木下輝明, 小杉有希, 鈴木俊也, 保坂三継, 2016 . LC/MS による水道水中のハロオキソ酸の一斉分析法 . 平成 28 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 722–723 .
- 30) 小坂浩司, 浅見真理, 大久保慶子, 秋葉道宏, 2017 . ミックスモードカラムを用いた液体クロマトグラフタンデム質量分析計による水道水中の臭素酸イオンとハロ酢酸類の一斉分析法の検討 . *水道協会雑誌* 86(2), 2–12 .
- 31) 厚生労働省 (2003) 水質基準の見直しにおける検討概要 . 平成 15 年 4 月 厚生科学審議会 生活環境水道部会 水質管理専門委員会 .  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/k21.pdf>(2017年4月時点)
- 32) IARC (1999) Some chemicals that cause tumours of the kidney or urinary bladder in rodents and some other substances. Lyon, 1999: 481–496 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 73).  
<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol73/mono73-22.pdf> (2017年4月時点)
- 33) 国立保健医療科学院 (2012) WHO 飲料水水質ガイドライン第四版 (日本語版) . p. 338. ISBN: 978-4-903997-06-3.  
[https://www.niph.go.jp/soshiki/suido/pdf/h24whogdwq/WHOGdwq4thJPweb\\_all\\_20130423.pdf](https://www.niph.go.jp/soshiki/suido/pdf/h24whogdwq/WHOGdwq4thJPweb_all_20130423.pdf)
- 34) 厚生労働省 (2017) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改

正等並びに水道水質管理における留意事項について 別添 5 水質基準項目の測定精度 . 平成 15 年 10 月 10 日健水発第 1010001 号 (最終改正 平成 29 年 3 月 28 日生食水発 0328 第 1 号).

[http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/suidouhou/tuuchi/dl/1010001\\_5.pdf](http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/suidouhou/tuuchi/dl/1010001_5.pdf) (2017 年 4 月時点)

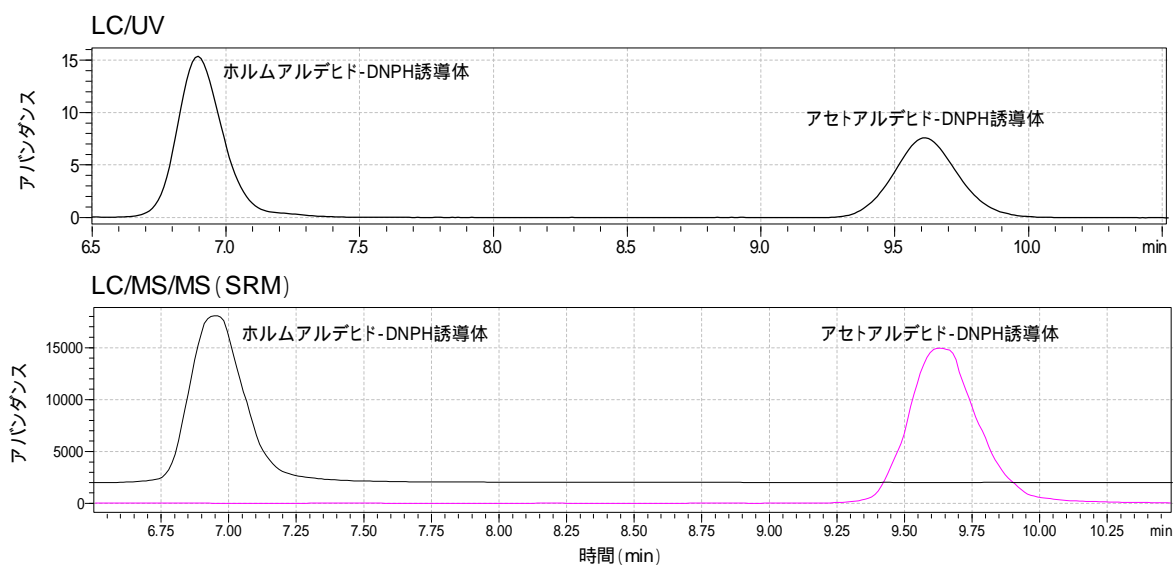


図1 LC/UVおよびLC/MS/MS (SRM) によるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH

誘導体のクロマトグラム

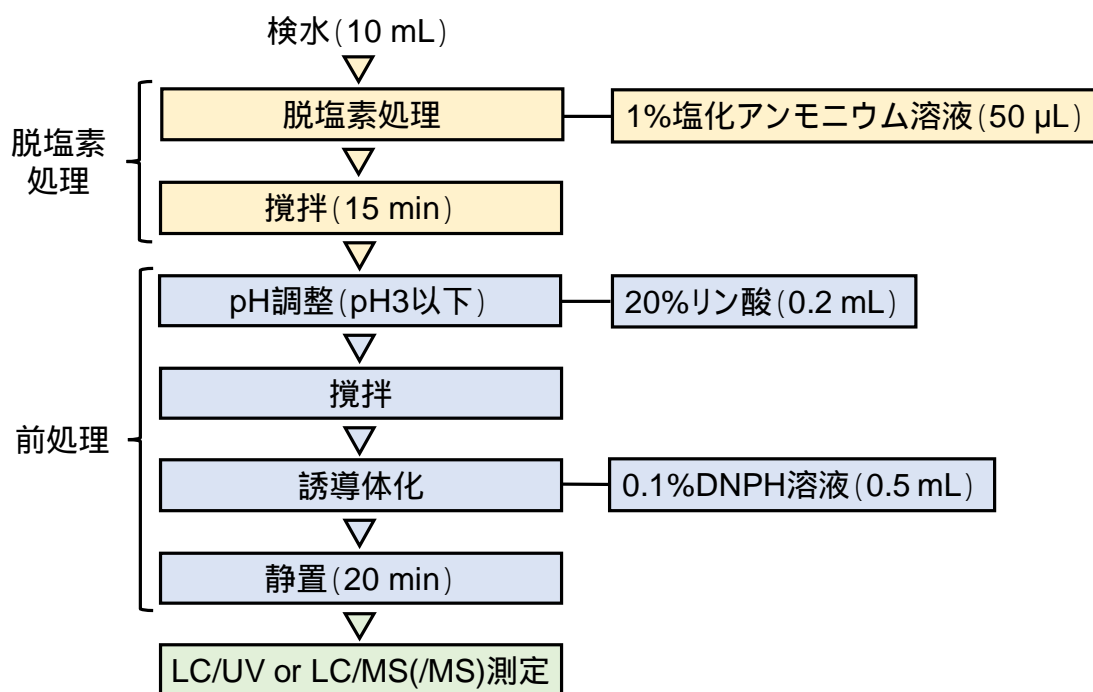


図2 最適化した分析フロー

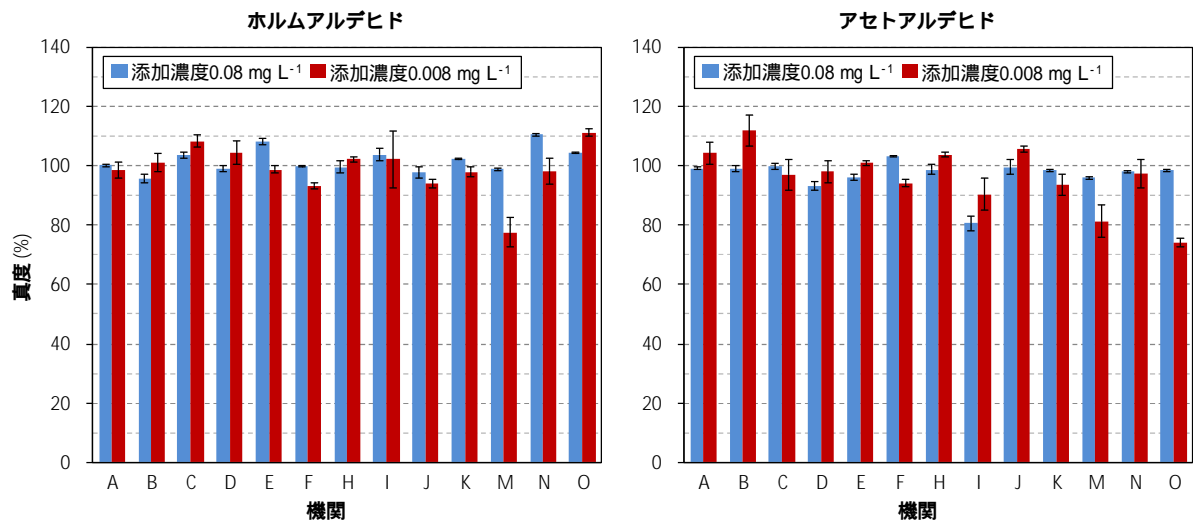


図3 LC/UVによる各機関の試験の真度(平均±S.D.)

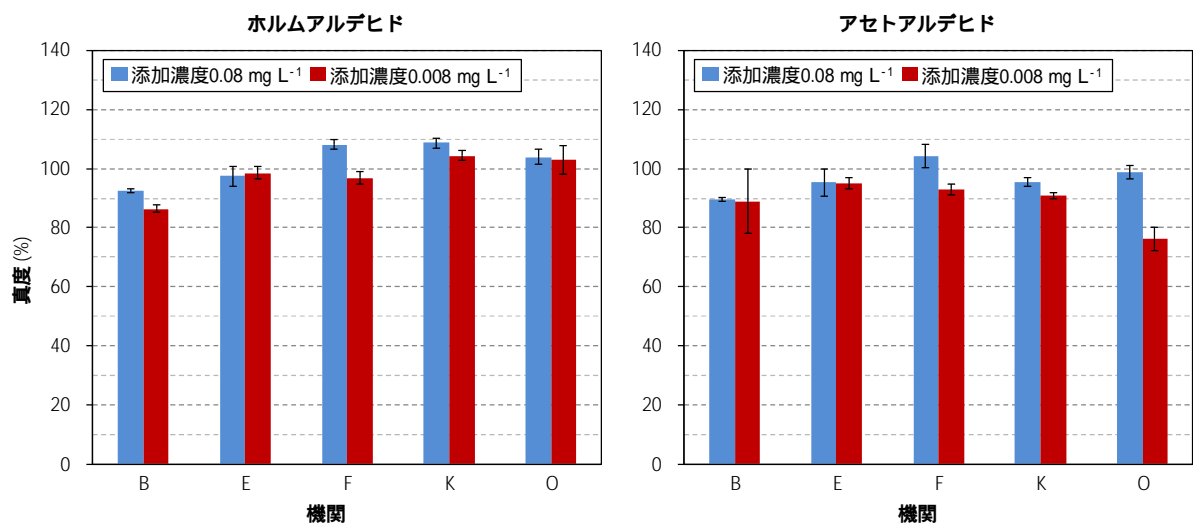


図4 LC/MS/MS (SIM)による各機関の試験の真度(平均±S.D.)

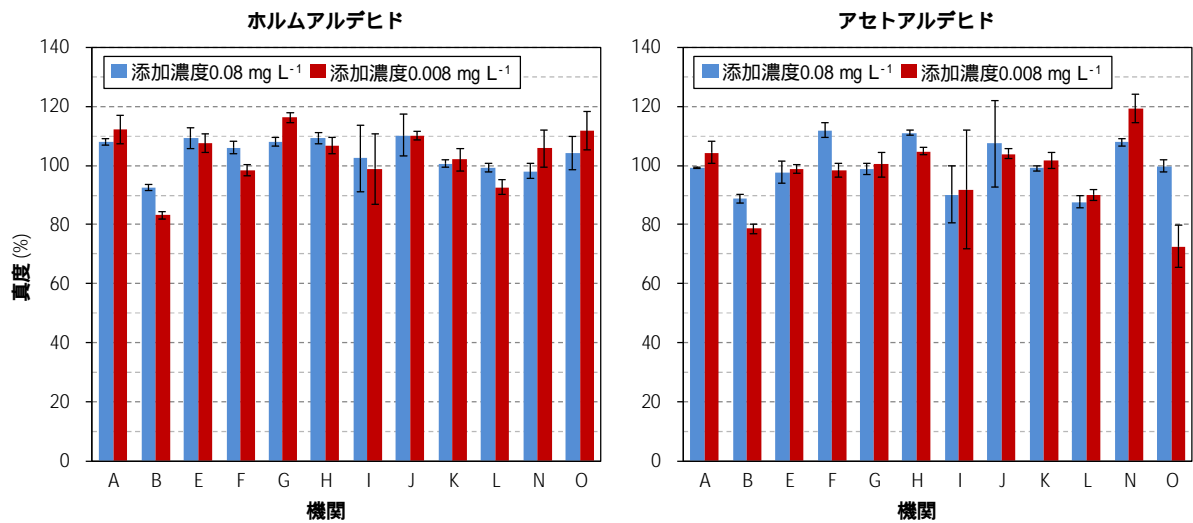


図5 LC/MS/MS (SRM) による各機関の試験の真度 (平均 ± S.D.)

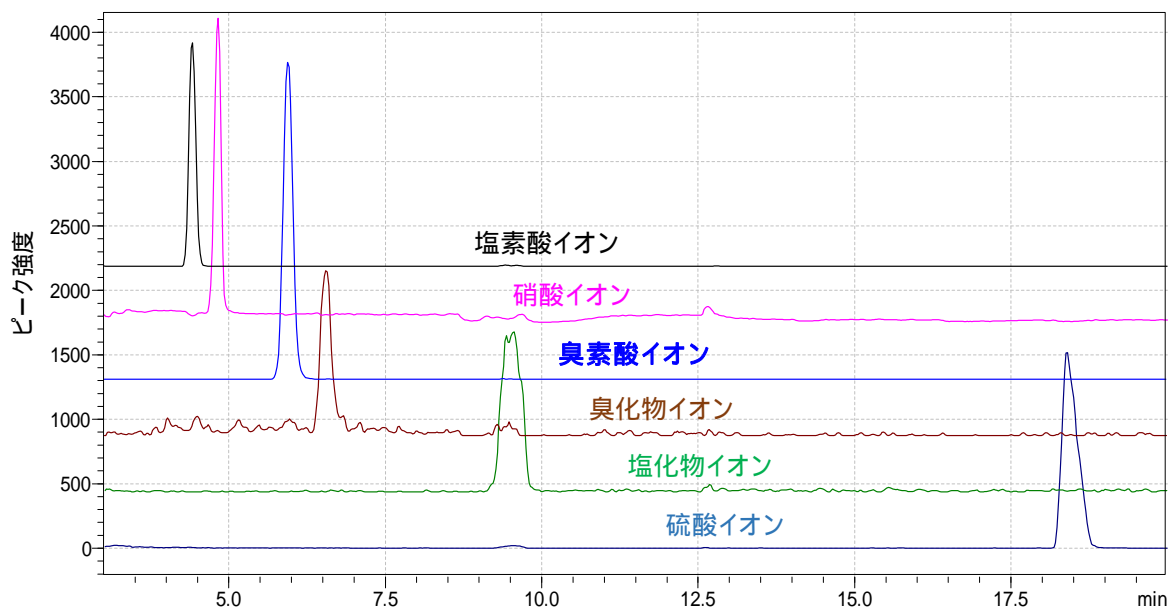


図6 臭素酸および水道水に含まれる他の陰イオンのSRMクロマトグラム

(東京都世田谷区の水道水を測定)



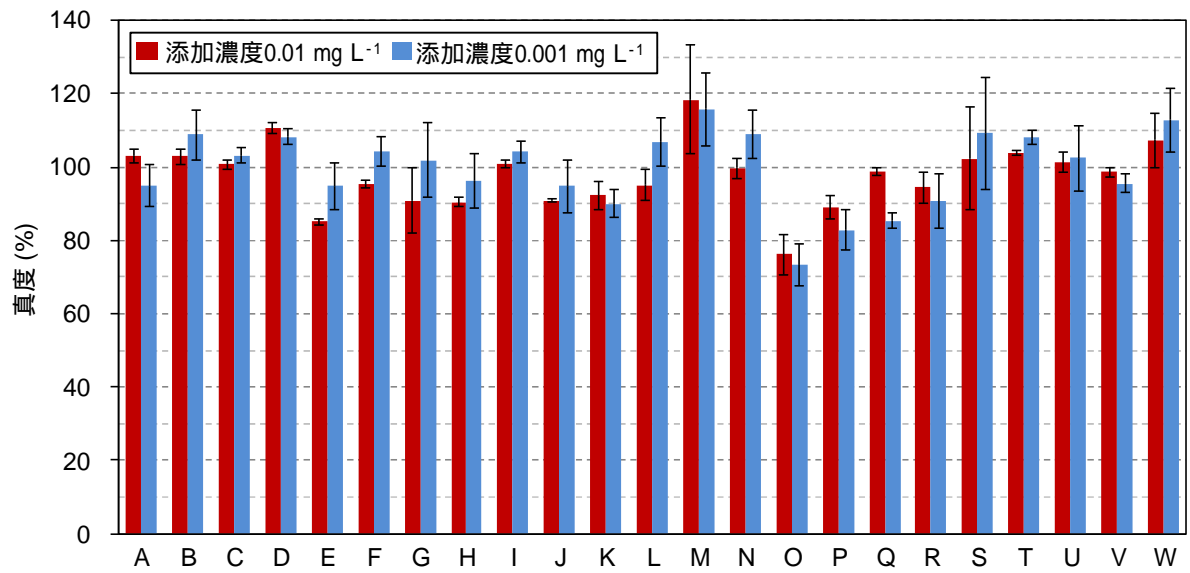


図7 各臓器の試験の真度 (平均 ± S.D.)

表1 対象物質の概要と各種物性

	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド
CAS 番号	50-00-0	75-07-0
分子式	CH <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
分子量	30.03	44.05
外観	気体又は液体，無色透明	無色の液体，発煙性
臭気	刺激臭（窒息性）	刺激臭，果物風の香り
比重	0.81 ~ 1.06	0.78 ~ 0.79
溶解性	水に易溶	水に任意の割合で溶解
融点（ ）	-118 ~ -92	-123.5 ~ -123.3
沸点（ ）	-21 ~ -19.2	20.8 ~ 21

出典：国立環境研究所<sup>13)</sup>，神奈川県環境科学センター<sup>14)</sup>

表2 最適化した測定条件

機器	項目	設定値
LC	機種	Prominence UFLC (島津製作所)
	カラム	Shim-Pack FC-ODS (2.0 mm×150 mm, 3 μm, 島津製作所)
	カラム温度	30
	移動相	水：アセトニトリル = 50：50
	移動相流量	0.2 mL min <sup>-1</sup>
	注入量	20 μL (UV), 10 μL (MS/MS)
UV	機種	SPD-M20A (島津製作所)
	測定波長	360 nm
MS/MS	機種	LCMS 8030 plus (島津製作所)
	イオン化法	ESI (負イオン測定モード)
	SIM のモニターイオン ( <i>m/z</i> )	ホルムアルデヒド-DNPH 誘導体：209 アセトアルデヒド-DNPH 誘導体：223
	SRM のモニターイオン ( <i>m/z</i> )	ホルムアルデヒド-DNPH 誘導体：209 > 151 アセトアルデヒド-DNPH 誘導体：223 > 163

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表3 各機関の測定条件(1/3)

方法	機器・項目	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	
LC/UV LC	メーカー	島津製作所	アジレント	島津製作所	島津製作所	ウォーターズ	
	型式	Prominence UFLC	1200	LC-10A	Prominence	ACQUITY UPLC	
	移動相 A	精製水	精製水	精製水	精製水	精製水	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B:50%	B: 30%(0min) 30% (8min) 90%(25min)	B:50%	B:50%	B:50%	
	流速	0.2 mL min <sup>-1</sup>	1.0 mL min <sup>-1</sup>	0.8 mL min <sup>-1</sup>	1.0 mL min <sup>-1</sup>	0.3 mL min <sup>-1</sup>	
	カラム温度	30	40	30	40	50	
	サンプル温度	5	10	5	4	8	
	注入量	10 µL	30 µL	10 µL	50 µL	50 µL	
	カラム	メーカー	島津製作所	サーモフィッシャー	ウォーターズ	ジーエルサイエンス	ウォーターズ
型式		Shim-Pack FC-ODS	ODS HYPERSIL	XBridge C18	Inertsustain C18	ACQUITY UPLC HSS T3	
長さ		150 mm	200 mm	250 mm	150 mm	100 mm	
内径		2.0 mm	4.6 mm	4.6 mm	4.6 mm	2.1 mm	
粒径		3 µm	5 µm	3.5 µm	5 µm	1.8 µm	
UV		メーカー	島津製作所	アジレント	島津製作所	島津製作所	ウォーターズ
	型式	SPD-M20A	G1315D	SPD-M10A	SPD-M20A	ACQUITY UPLC PDA	
	測定波長	360 nm	360 nm	365 nm	360 nm	360 nm	
溶出時間	ホルムアルデヒド	6.89 min	15.67 min	8.64 min	6.28 min	2.96 min	
	アセトアルデヒド	9.61 min	17.86 min	11.40 min	8.54 min	3.95 min	
LC/MS/ LC	メーカー	島津製作所	アジレント	-	-	ジーエルサイエンス	
MS	型式	Prominence UFLC	1200	-	-	LC800	
	移動相 A	精製水	0.1% 辛酸-0.5 mM 酢 酸アンモニウム水溶液	-	-	精製水	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	-	-	アセトニトリル	
	移動相条件	B:50%	B:50%	-	-	B:50%	
	流速	0.2 mL min <sup>-1</sup>	0.2 mL min <sup>-1</sup>	-	-	0.3 mL min <sup>-1</sup>	
	カラム温度	30	40	-	-	40	
	サンプル温度	5	10	-	-	5	
	注入量	10 µL	10 µL	-	-	2 µL	
	カラム	メーカー	島津製作所	ジーエルサイエンス	-	-	Phenomenex
		型式	Shim-Pack FC-ODS	InertSustain C18	-	-	Kinetex XB-C18

	長さ	150 mm	150 mm	-	-	50 mm
	内径	2.0 mm	2.1 mm	-	-	2.1 mm
	粒径	3 μm	3 μm	-	-	2.6 μm
MS/MS	メーカー	島津製作所	アジレント	-	-	エービーサイエックス
	型式	LCMS-8030 plus	6460	-	-	QTRAP 5500
	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	-	-	ESI (-)
SIM モニター イオン(m/z)	ホルムアルデヒド	-	209	-	-	209
	アセトアルデヒド	-	223	-	-	223
SRM モニター イオン(m/z)	ホルムアルデヒド	209 > 151	209 > 46	-	-	209 > 163
	アセトアルデヒド	223 > 163	223 > 46	-	-	223 > 163
溶出時間	ホルムアルデヒド	6.95 min	6.56 min	-	-	0.99 min
	アセトアルデヒド	9.63 min	8.71 min	-	-	1.30 min

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表3 各機関の測定条件(2/3)

機器	機器・項目	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J
LC/UV LC	メーカー	島津製作所	-	島津製作所	アジレント	アジレント
	型式	LC-10A	-	Prominence UFLC	1200 series	1260 Infinity LC
	移動相 A	精製水	-	精製水	精製水	精製水
	移動相 B	アセトニトリル	-	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル
	移動相条件	B:50%	-	B:50%	B:50%	B:50%
	流速	1.0 mL min <sup>-1</sup>	-	1.0 mL min <sup>-1</sup>	1.0 mL min <sup>-1</sup>	1.0 mL min <sup>-1</sup>
	カラム温度	40	-	50	40	60
	サンプル温度	5	-	5	20	5
	注入量	100 µL	-	50 µL	50 µL	100 µL
カラム	メーカー	ジーエルサイエンス	-	ジーエルサイエンス	ウォータース	ジーエルサイエンス
	型式	Inertsil ODS-3	-	Inertsil ODS-3	Symmetry C18	Inertsil ODS-3
	長さ	150 mm	-	250 mm	150 mm	250 mm
	内径	4.6 mm	-	4.6 mm	3.9 mm	4.6 mm
	粒径	5 µm	-	5 µm	5 µm	3 µm
UV	メーカー	島津製作所	-	島津製作所	アジレント	アジレント
	型式	SPD-M20A	-	SPD-20AV	1200 series	G4212B
	測定波長	360 nm	-	360 nm	365 nm	360 nm
溶出時間	ホルムアルデヒド	6.83 min	-	9.90 min	3.12 min	8.92 min
	アセトアルデヒド	9.43 min	-	13.70 min	4.16 min	12.13 min
LC/MS/ LC	メーカー	島津製作所	ウォータース	島津製作所	島津製作所	アジレント
MS	型式	Prominence UFLC	ACQUITY UPLC H-Class	Prominence UFLC	Prominence	1260 Infinity LC
	移動相 A	精製水	精製水	精製水	精製水	精製水
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル
	移動相条件	B:50%	B:50%	B:50%	B:50%	B:50%
	流速	0.2 mL min <sup>-1</sup>	0.2 mL min <sup>-1</sup>	0.2 mL min <sup>-1</sup>	0.2 mL min <sup>-1</sup>	0.2 mL min <sup>-1</sup>
	カラム温度	40	30	30	40	40
	サンプル温度	5	5	5	15	5
	注入量	10 µL	10 µL	10 µL	10 µL	1 µL
カラム	メーカー	資生堂	島津製作所	島津製作所	島津製作所	アジレント
	型式	CAPCELL PAK C18 MG II	Shim-Pack FC-ODS	Shim-Pack FC-ODS	Shim-Pack FC-ODS	ZORBAX Eclipse Plus C18
	長さ	150 mm	150 mm	150 mm	150 mm	150 mm

	内径	2.0 mm	2.0 mm	2.0 mm	2.0 mm	2.1 mm
	粒径	3 μm	3 μm	3 μm	3 μm	3.5 μm
MS/MS	メーカー	AB-SCIEX	ウォータース	島津製作所	AB SCIEX	アジレント
	型式	API4000	Xevo TQ	LCMS-8050	API 3000	6460 TripleQuad LC/MS
	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
SIM モニター	ホルムアルデヒド	209	-	-	-	-
イオン(m/z)	アセトアルデヒド	223	-	-	-	-
SRM モニター	ホルムアルデヒド	209 > 151	209 > 151	209 > 151	209 > 163	209 > 163
イオン(m/z)	アセトアルデヒド	223 > 163	223 > 151	223 > 163	223 > 151	223 > 163
溶出時間	ホルムアルデヒド	5.07 min	6.39 min	5.9 min	5.71 min	5.45 min
	アセトアルデヒド	6.44 min	8.95 min	8.0 min	7.96 min	7.47 min

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表3 各機関の測定条件(3/3)

機器	機器・項目	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O
LC/UV LC	メーカー	ジーエルサイエンス	-	日本分光	ウォータース	アジレント
	型式	GL7700	-	2000 シリーズ	Acquity UPLC H-class	1260 Infinity LC
	移動相 A	精製水	-	精製水	精製水	精製水
	移動相 B	アセトニトリル	-	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル
	移動相条件	B:50%	-	B:55%	B:50%	B:50%
	流速	1.0 mL min <sup>-1</sup>	-	1.0 mL min <sup>-1</sup>	1.0 mL min <sup>-1</sup>	1.0 mL min <sup>-1</sup>
	カラム温度	60	-	40	40	60
	サンプル温度	25	-	5	5	10
注入量	50 µL	-	100 µL	50 µL	100 µL	
カラム	メーカー	ジーエルサイエンス	-	東ソー	ウォータース	ジーエルサイエンス
	型式	Inertsil ODS-3	-	TSK-GEL ODS 120T	XBridge C18 3.5mm	Inertsil ODS-3
	長さ	250 mm	-	250 mm	150 mm	250 mm
	内径	4.6 mm	-	4.6 mm	4.6 mm	4.6 mm
	粒径	5 µm	-	5 µm	3.5 µm	5 µm
UV	メーカー	ジーエルサイエンス	-	日本分光	ウォータース	アジレント
	型式	PD7752	-	UV-2070 plus	Acquity UPLC PDA	1260DAD G4212B
	測定波長	360 nm	-	365 nm	360 nm	365 nm
溶出時間	ホルムアルデヒド	9.16 min	-	8.09 min	4.22 min	9.10 min
	アセトアルデヒド	12.47 min	-	10.25 min	5.64 min	12.40 min
LC/MS/ LC	メーカー	ジーエルサイエンス	サーモフィッシャー	-	ウォータース	島津製作所
MS	型式	LC800	Accela	-	Acquity UPLC H-class	NexeraX2
	移動相 A	精製水	精製水	-	精製水	精製水
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	-	アセトニトリル	アセトニトリル
	移動相条件	B:50%	B:50%	-	B:50%	B:50%
	流速	0.2 mL min <sup>-1</sup>	0.2 mL min <sup>-1</sup>	-	0.2 mL min <sup>-1</sup>	0.2 mL min <sup>-1</sup>
	カラム温度	40	35	-	40	40
	サンプル温度	10	5	-	5	-
	注入量	5 µL	5 µL	-	4 µL	1 µL
カラム	メーカー	ジーエルサイエンス	ウォータース	-	ウォータース	島津製作所
	型式	InertSustain C18	ACQUITY UPLC HSS T3	-	XBridge C18	Shim-Pack FC-ODS



	長さ	150 mm	150 mm	-	150 mm	150 mm
	内径	2.1 mm	2.1 mm	-	2.1 mm	2.0 mm
	粒径	3 μm	1.8 μm	-	3.5 μm	3 μm
MS/MS	メーカー	ABSciex	サーモフィッシャー	-	ウォータース	島津製作所
	型式	4000 Qtrap	TSQ Vantage	-	Xevo TQD	LCMS-8050
	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	-	ESI (-)	ESI (-)
SIM モニター	ホルムアルデヒド	209	-	-	-	209
	アセトアルデヒド	223	-	-	-	223
SRM モニター	ホルムアルデヒド	209 > 163	209 > 151	-	209 > 151	209 > 151
	アセトアルデヒド	223 > 151	223 > 163	-	223 > 163	223 > 151
溶出時間	ホルムアルデヒド	7.14 min	4.79 min	-	4.58 min	5.60 min
	アセトアルデヒド	9.84 min	6.17 min	-	6.09 min	7.70 min

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 4 LC/UV による各機関の検量点の真度

測定物質	濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	真度 (%)												
		機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 M	機関 N	機関 O
ホルム	0.005	94	94	106	100	106	92	102	102	105	110	103	115	105
アルデヒド	0.01	98	96	102	101	103	102	103	100	106	100	100	105	109
	0.02	101	101	98	99	99	100	101	99	95	96	100	99	98
	0.05	101	102	100	101	99	101	98	100	100	100	100	96	97
	0.1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	101	101
アセト	0.005	103	87	100	103	108	84	103	101	105	111	102	99	111
アルデヒド	0.01	102	98	101	102	101	107	104	105	106	99	103	101	111
	0.02	99	101	99	96	101	101	101	98	95	98	98	100	96
	0.05	99	102	100	101	97	100	97	99	100	100	100	100	96
	0.1	100	99	100	100	101	100	101	100	100	100	100	100	101

表 5 LC/MS/MS (SIM) による各機関の検量点の真度

測定物質	濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	真度 (%)				
		機関 B	機関 E	機関 F	機関 K	機関 O
ホルム	0.005	104	87	83	64	96
アルデヒド	0.01	101	99	95	95	109
	0.02	99	107	102	106	99
	0.05	100	98	104	105	98
	0.1	100	100	99	99	100
アセト	0.005	97	89	79	79	116
アルデヒド	0.01	102	94	93	102	108
	0.02	99	105	105	102	95
	0.05	101	101	103	102	97
	0.1	100	100	99	99	101

表 6 LC/MS/MS (SRM) による各機関の検量点の真度

測定物質	濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	真度 (%)											
		機関 A	機関 B	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 N	機関 O
ホルム	0.005	-27	125	88	71	-35	23	62	78	100	67	73	95
アルデヒド	0.01	81	104	103	91	79	90	84	95	99	100	110	106
	0.02	118	96	104	116	120	113	97	103	99	105	104	100
	0.05	119	96	99	99	121	110	115	104	101	103	99	99
	0.1	95	101	100	100	95	97	97	99	100	99	100	100
アセト	0.005	103	131	98	59	18	32	75	82	99	86	79	105
アルデヒド	0.01	102	104	103	99	86	92	85	95	98	92	97	102
	0.02	99	95	101	114	108	111	97	102	100	99	106	99
	0.05	99	96	98	99	116	109	112	104	101	106	101	99
	0.1	100	101	100	100	96	98	97	99	100	99	100	100

表 7 LC/UV による各機関の検量点の併行精度

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)												
		機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 M	機関 N	機関 O
ホルム	0.005	3.7	6.7	2.9	2.8	1.2	3.8	1.2	8.7	2.9	2.2	2.0	1.4	1.9
アルデヒド	0.01	0.55	2.1	6.0	3.0	0.80	2.2	0.25	3.4	0.96	1.7	0.62	0.99	1.8
	0.02	4.7	2.3	1.9	4.5	0.83	3.1	0.37	1.6	1.8	2.8	0.34	1.3	5.9
	0.05	0.73	0.83	1.0	3.1	0.22	0.78	0.13	1.5	0.34	0.75	0.38	0.65	4.1
	0.1	0.32	1.1	0.26	3.0	0.35	1.8	0.23	1.3	0.73	0.17	0.27	0.53	2.0
アセト	0.005	4.1	4.0	1.2	18	3.1	1.8	1.4	11	2.8	1.3	2.4	1.9	3.8
アルデヒド	0.01	2.8	2.1	6.6	3.7	1.3	0.56	0.64	5.7	0.47	2.9	1.9	2.3	2.7
	0.02	2.0	0.81	1.1	2.8	1.3	3.7	0.48	3.2	1.4	0.67	2.3	0.78	7.2
	0.05	0.18	0.76	2.1	4.3	0.21	6.0	0.21	1.3	0.29	0.45	0.88	0.73	6.7
	0.1	0.37	0.77	1.8	4.3	0.17	5.0	0.09	0.72	0.73	0.34	0.56	0.16	3.6

表 8 LC/MS/MS (SIM) による各機関の検量点の併行精度

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)				
		機関 B	機関 E	機関 F	機関 K	機関 O
ホルム	0.005	2.0	1.8	8.6	26	7.8
アルデヒド	0.01	0.23	3.1	7.4	13	6.3
	0.02	0.61	1.6	3.0	9.5	4.2
	0.05	0.22	1.9	4.0	8.7	1.1
	0.1	0.05	1.6	4.4	8.4	1.3
アセト	0.005	4.6	2.8	9.4	16	3.8
アルデヒド	0.01	0.88	1.3	3.4	11	14
	0.02	0.45	0.72	7.7	10	2.6
	0.05	0.28	2.3	5.5	8.1	1.3
	0.1	0.16	1.5	4.9	9.0	2.6

表 9 LC/MS/MS (SRM) による各機関の検量点の併行精度

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)											
		機関 A	機関 B	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 N	機関 O
ホルム	0.005	16	3.6	2.3	3.5	9.3	7.2	28	3.1	3.6	6.0	6.6	13
アルデヒド	0.01	13	1.2	2.8	3.1	2.2	1.7	27	2.0	1.4	2.2	3.6	11
	0.02	3.1	1.7	5.5	3.1	0.69	0.92	5.0	1.5	1.0	3.1	2.9	6.9
	0.05	3.2	2.9	1.5	3.3	0.45	1.2	15	1.1	0.9	2.2	0.65	3.0
	0.1	1.8	1.9	2.2	4.7	1.5	1.2	18	1.0	1.4	2.3	2.9	2.7
アセト	0.005	4.1	0.12	4.1	3.2	9.3	2.7	12	1.9	1.4	4.1	8.1	12
アルデヒド	0.01	2.8	1.6	2.0	6.6	2.1	1.6	17	0.62	1.3	1.7	4.0	6.1
	0.02	2.0	1.8	6.1	7.3	0.71	1.2	4.8	0.37	0.4	2.5	0.86	3.0
	0.05	0.18	1.7	2.0	6.2	1.6	0.85	13	0.62	0.63	1.0	1.2	3.6
	0.1	0.37	1.2	1.1	8.7	1.1	0.82	18	0.92	1.9	1.1	1.6	2.0

表 10 LC/UV による各機関の試験の定量値

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	#	定量値 (mg L <sup>-1</sup> )												
			機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 M	機関 N	機関 O
ホルム アルデヒド	0.08	1	0.080	0.080	0.085	0.081	0.087	0.080	0.080	0.088	0.080	0.084	0.082	0.089	0.083
		2	0.080	0.079	0.084	0.081	0.088	0.080	0.081	0.088	0.081	0.083	0.082	0.089	0.084
		3	0.080	0.078	0.085	0.080	0.089	0.080	0.077	0.088	0.079	0.083	0.082	0.088	0.084
		4	0.080	0.077	0.082	0.081	0.088	0.080	0.081	0.084	0.079	0.084	0.081	0.088	0.084
		5	0.080	0.079	0.084	0.079	0.087	0.079	0.081	0.088	0.077	0.084	0.082	0.088	0.083
		平均	0.080	0.079	0.084	0.080	0.088	0.080	0.080	0.087	0.079	0.084	0.082	0.088	0.083
		0.008	1	0.0081	0.011	0.010	0.0093	0.0091	0.0074	0.0084	0.014	0.0086	0.010	0.0085	0.0076
2	0.0081	0.010	0.0094	0.010	0.0092	0.0074	0.0086	0.012	0.0085	0.010	0.0094	0.0078	0.0090		
3	0.0077	0.010	0.010	0.010	0.0093	0.0075	0.0085	0.012	0.0086	0.010	0.0083	0.0085	0.0088		
4	0.0079	0.010	0.010	0.0092	0.0093	0.0076	0.0085	0.012	0.0084	0.010	0.0089	0.0078	0.0089		
5	0.0077	0.011	0.0094	0.0093	0.0092	0.0075	0.0086	0.012	0.0087	0.010	0.0088	0.0076	0.0090		
平均	0.0079	0.011	0.010	0.0095	0.0092	0.0075	0.0085	0.012	0.0086	0.010	0.0088	0.0079	0.0089		
アセト アルデヒド	0.08	1	0.080	0.081	0.080	0.075	0.076	0.082	0.080	0.062	0.081	0.080	0.078	0.078	0.079
		2	0.079	0.081	0.081	0.076	0.077	0.083	0.079	0.065	0.082	0.080	0.078	0.079	0.079
		3	0.079	0.080	0.079	0.074	0.078	0.083	0.077	0.064	0.079	0.081	0.079	0.079	0.079
		4	0.079	0.079	0.079	0.075	0.077	0.083	0.079	0.068	0.080	0.081	0.078	0.078	0.078
		5	0.079	0.080	0.079	0.073	0.076	0.082	0.080	0.064	0.076	0.080	0.079	0.078	0.078
		平均	0.079	0.080	0.080	0.074	0.077	0.083	0.079	0.064	0.080	0.080	0.079	0.078	0.079
		0.008	1	0.0082	0.010	0.0076	0.0080	0.0080	0.0076	0.0084	0.0068	0.0085	0.0088	0.0082	0.0077
2	0.0087	0.0095	0.0080	0.0078	0.0081	0.0075	0.0083	0.0076	0.0085	0.0087	0.0090	0.0077	0.0058		
3	0.0081	0.010	0.0075	0.0082	0.0081	0.0074	0.0083	0.0073	0.0085	0.0091	0.0080	0.0084	0.0061		
4	0.0087	0.0094	0.0084	0.0079	0.0080	0.0076	0.0082	0.0068	0.0083	0.0091	0.0081	0.0074	0.0059		
5	0.0080	0.010	0.0073	0.0073	0.0082	0.0076	0.0084	0.0076	0.0085	0.0094	0.0079	0.0077	0.0060		
平均	0.0083	0.010	0.0078	0.0078	0.0081	0.0075	0.0083	0.0072	0.0085	0.0090	0.0082	0.0078	0.0059		

表 11 LC/MS/MS (SIM) による各機関の試験の定量値

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	#	定量値 (mg L <sup>-1</sup> )				
			機関B	機関E	機関F	機関K	機関O
ホルム アルデヒド	0.08	1	0.075	0.075	0.086	0.088	0.080
		2	0.076	0.077	0.087	0.089	0.083
		3	0.075	0.077	0.086	0.090	0.085
		4	0.076	0.078	0.088	0.089	0.085
		5	0.076	0.082	0.086	0.086	0.083
		平均	0.076	0.078	0.087	0.088	0.083
アセト アルデヒド	0.008	1	0.0086	0.0077	0.0079	0.010	0.0077
		2	0.0087	0.0079	0.0077	0.010	0.0082
		3	0.0086	0.0080	0.0075	0.010	0.0082
		4	0.0084	0.0077	0.0079	0.010	0.0088
		5	0.0086	0.0081	0.0078	0.010	0.0082
		平均	0.0086	0.0079	0.0077	0.010	0.0082
ホルム アルデヒド	0.008	1	0.0080	0.0076	0.0073	0.0075	0.0059
		2	0.0080	0.0074	0.0073	0.0077	0.0060
		3	0.0079	0.0075	0.0076	0.0074	0.0059
		4	0.0078	0.0076	0.0076	0.0075	0.0066
		5	0.0098	0.0078	0.0075	0.0075	0.0062
		平均	0.0083	0.0076	0.0074	0.0075	0.0061

表 12 LC/MS/MS (SRM) による各機関の試験の定量値

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	#	定量値 (mg L <sup>-1</sup> )											
			機関 A	機関 B	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 N	機関 O
ホルム アルデヒド	0.08	1	0.085	0.075	0.091	0.083	0.088	0.085	0.096	0.086	0.082	0.079	0.079	0.081
		2	0.087	0.074	0.085	0.087	0.090	0.087	0.089	0.099	0.081	0.079	0.081	0.083
		3	0.087	0.075	0.090	0.084	0.091	0.088	0.081	0.086	0.083	0.081	0.080	0.077
		4	0.087	0.076	0.085	0.084	0.089	0.088	0.086	0.086	0.084	0.078	0.083	0.088
		5	0.086	0.076	0.086	0.085	0.091	0.088	0.072	0.087	0.083	0.078	0.078	0.088
		平均	0.087	0.075	0.087	0.085	0.090	0.087	0.085	0.089	0.082	0.079	0.080	0.083
ホルム アルデヒド	0.008	1	0.0090	0.0078	0.0084	0.0078	0.013	0.0088	0.016	0.0093	0.010	0.0074	0.010	0.0084
		2	0.0088	0.0076	0.0086	0.0081	0.013	0.0082	0.0107	0.0093	0.011	0.0072	0.010	0.0091
		3	0.0084	0.0079	0.0083	0.0077	0.013	0.0085	0.0120	0.0093	0.010	0.0076	0.011	0.0084
		4	0.0092	0.0079	0.0090	0.0078	0.013	0.0086	0.0101	0.0091	0.010	0.0076	0.011	0.0092
		5	0.0095	0.0078	0.0087	0.0079	0.013	0.0087	0.015	0.0095	0.010	0.0073	0.010	0.0095
		平均	0.0090	0.0078	0.0086	0.0079	0.013	0.0085	0.013	0.0093	0.010	0.0074	0.010	0.0089
アセト アルデヒド	0.08	1	0.080	0.071	0.080	0.088	0.078	0.088	0.083	0.080	0.080	0.071	0.087	0.079
		2	0.079	0.071	0.075	0.090	0.081	0.089	0.077	0.11	0.080	0.072	0.086	0.080
		3	0.079	0.073	0.077	0.089	0.080	0.089	0.071	0.080	0.080	0.070	0.085	0.078
		4	0.079	0.072	0.076	0.092	0.078	0.089	0.075	0.080	0.081	0.069	0.087	0.083
		5	0.079	0.073	0.082	0.088	0.078	0.089	0.062	0.083	0.080	0.068	0.087	0.079
		平均	0.079	0.072	0.078	0.090	0.079	0.089	0.074	0.086	0.080	0.070	0.086	0.080
アセト アルデヒド	0.008	1	0.0082	0.0078	0.0079	0.0078	0.0085	0.0082	0.0099	0.0081	0.0087	0.0073	0.0093	0.0059
		2	0.0087	0.0077	0.0079	0.0080	0.0083	0.0083	0.0075	0.0085	0.0092	0.0073	0.0091	0.0054
		3	0.0081	0.0074	0.0078	0.0077	0.0078	0.0085	0.0085	0.0083	0.0087	0.0070	0.0097	0.0056
		4	0.0087	0.0076	0.0081	0.0081	0.0079	0.0085	0.0076	0.0083	0.0090	0.0071	0.010	0.0054
		5	0.0080	0.0076	0.0079	0.0077	0.0077	0.0084	0.0112	0.0083	0.0087	0.0073	0.0096	0.0068
		平均	0.0083	0.0076	0.0079	0.0079	0.0080	0.0084	0.0089	0.0083	0.0088	0.0072	0.0095	0.0058

表 13 LC/UV による各試験の併行精度 (RSD<sub>r</sub>) と室間精度 (RSD<sub>R</sub>)

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	RSD <sub>r</sub> (%)													RSD <sub>R</sub> (%)
		機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 M	機関 N	機関 O	
ホルム	0.08	0.23	1.5	1.1	1.0	0.88	0.27	2.1	2.0	2.0	0.32	0.38	0.26	0.26	4.1
アルデヒド	0.008	2.6	3.2	1.8	3.8	1.3	1.0	0.84	9.3	1.5	1.7	6.5	4.5	1.2	8.3
アセト	0.08	0.24	1.1	1.1	1.5	0.95	0.29	1.7	3.2	2.6	0.49	0.54	0.32	0.50	5.6
アルデヒド	0.008	3.6	4.6	5.4	3.9	0.89	1.4	0.88	5.8	0.99	3.8	6.5	5.0	1.9	11

表 14 LC/MS/MS (SIM) による各試験の併行精度 (RSD<sub>r</sub>) と室間精度 (RSD<sub>R</sub>)

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	RSD <sub>r</sub> (%)					RSD <sub>R</sub> (%)
		機関 B	機関 E	機関 F	機関 K	機関 O	
ホルム	0.08	0.67	3.3	1.4	1.6	2.3	6.9
アルデヒド	0.008	1.5	2.1	2.1	1.6	4.7	7.3
アセト	0.08	0.67	4.7	3.8	1.5	2.2	5.6
アルデヒド	0.008	12	2.0	2.1	1.2	5.1	8.2

表 15 LC/MS/MS (SRM) による各試験の併行精度 (RSD<sub>r</sub>) と室間精度 (RSD<sub>R</sub>)

測定物質	添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	RSD <sub>r</sub> (%)												RSD <sub>R</sub> (%)
		機関 A	機関 B	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 N	機関 O	
ホルム	0.08	0.99	1.1	3.2	1.9	1.4	1.7	11	6.5	1.2	1.4	2.6	5.4	5.3
アルデヒド	0.008	4.4	1.5	3.0	2.0	1.5	2.5	12	1.5	3.8	2.7	5.9	5.8	9.0
アセト	0.08	0.24	1.5	3.9	2.1	1.9	0.72	11	14	0.75	2.4	1.3	2.1	8.3
アルデヒド	0.008	3.6	2.2	1.4	2.3	4.4	1.3	22	1.6	2.7	2.1	4.1	9.8	13



表16 臭素酸のLC/MS/MS分析

機器	項目	設定値	
LC	カラム	Acclaim Trinity P1 (3.0×100 mm, 3 μm, Thermo Scientific) RSpak JJ-50 2D ( 2.0×150 mm , 5 μm , Shodex )	
	カラム温度	35□ 40□	
	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム/0.5%酢酸溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	
	グラジエント条件	B: 90% (0–10 min) 5% (10.5–19.5 min) 90% (20–25 min) ( 20 min以降はカラム平衡化 ) B: 85% (0–9 min) 50% (13–21 min) 85% (26–32 min) ( 26 min以降はカラム平衡化 )	
	移動相流量	0.4 mL min <sup>-1</sup> 0.3 mL min <sup>-1</sup>	
	注入量	10–30 μL	
	MS/MS	イオン化法	ESI ( 負イオン測定モード )
		モニターイオン(m/z)*	127>111, 127>95, 129>113, 129>97

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 17 各機関の LC/MS/MS 測定条件 (1/4)

項目	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F		
採水	採水場所	東京都世田谷区	東京都品川区	三重県津市河芸町	岐阜県岐阜市	岩手県盛岡市上堂	千葉県千葉市中央区	
	採水日	2016/6/23	2016/4/28	2016/6/20	2016/6/23	2016/6/24	2016/6/20	
LC	メーカー	島津製作所	Waters	Agilent	資生堂	島津製作所	島津製作所	
	型式	Prominence UFLC	Acquity UPLC	1260	NASCA2	NexeraXR	LC-20A	
LC カラム	メーカー	Thermo Scientific	Thermo Scientific	Shodex	Thermo Scientific	Shodex	Shodex	
	型式	Acclaim Trinity P1	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	Rspak JJ-50 2D	
	長さ	100 mm	100 mm	150 mm	100 mm	150 mm	150 mm	
	内径	3.0 mm	2.1 mm	2.0 mm	2.1 mm	2.0 mm	2.0 mm	
	粒径	3 μm	3 μm	5 μm	3 μm	5 μm	5 μm	
LC 条件	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウ ム/0.5%酢酸溶液	
	移動相 B	アセトニトリル B:90%(0-10 min) 5%	アセトニトリル B:95%(0-12.5 min) 5%	アセトニトリル B:85%(0-9 min) 50%	アセトニトリル B:95%(0-12.5 min) 5%	アセトニトリル B:85%(0-9 min) 50%	アセトニトリル B:85%(0-9 min) 50%	
	移動相条件	(10.5-19.5 min) 90% (20-25 min)	(13-22 min) 95% (22.5-27 min)	(13-21 min) 85%(26-32 min)	(13-22 min) 95%(22.5- 27 min)	(13-21 min) 85%(26-32 min)	(13-21 min) 85% (26- 32 min)	
	流速	0.4 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3mL/min.	0.3 mL/min	
	カラム温度	35°C	35°C	40°C	40°C	40°C	40°C	
	サンプル温度	5°C	10°C	10°C	10°C	10°C	5°C	
	注入量	30 μL	30 μL	10 μL	10 μL	10 μL	20 μL	
	MS/MS	メーカー	島津製作所	Waters	Agilent	AB SCIEX	AB SCIEX	AB SCIEX
		型式	LCMS-8050	Acquity TQD	6460	API4000	6500	API4500
	MS/MS 条件	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
定量イオン(m/z)		129>113	129>113	127>111	127>111	129>113	129>113	
確認イオン(m/z)		127>111	127>111	127>95	127>95	129>97	-	
溶出時間	5.79 min	6.2 min	6.46 min	6.83 min	6.47 min	6.15 min		

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 17 各機関の LC/MS/MS 測定条件 (2/4)

項目	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L		
採水	採水場所	東京都文京区	埼玉県行田市小針	福岡県大野城市	東京都新宿区	神奈川県秦野市	広島市安佐北区	
	採水日	2016/7/5	2016/7/14	2016/8/2	2016/8/16	2016/9/14	2016/9/15	
LC	メーカー	島津製作所	Waters	島津製作所	Waters	島津製作所	島津製作所	
	型式	NexeraX2	e2695	UFLC XR	Acquity UPLC	Nexera X2	Prominence UFLC	
LC カラム	メーカー	Thermo Scientific	Thermo Scientific	Thermo Scientific	Shodex	Imtakt	Thermo Scientific	
	型式	Acclaim Trinity P1	Acclaim Trinity P1	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	Scherzo SS-C18	Acclaim Trinity P1	
	長さ	100 mm	100 mm	100 mm	150 mm	150 mm	100 mm	
	内径	2.1 mm	2.1 mm	2.1 mm	2.0 mm	2.0 mm	2.1 mm	
	粒径	3 μm	3 μm	3 μm	5 μm	3 μm	3 μm	
LC 条件	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	150 mM 酢酸アンモニウム /0.38% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5% 酢酸溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B : 95% (0-12.5 min) 5% (13-22 min) 95% (22.5-27 min)	B : 95% (0-12.5 min) 5% (13-22 min) 95% (22.5-27 min)	B : 95% (0-12.5 min) 5% (13-22 min) 95% (22.5-27 min)	B : 85% (0-9 min) 50% (13-21 min) 85% (26- 32 min)	B : 90% (0-7 min)→5% (7.01-12 min)→95% (12.01-17 min)	B : 90% (0-10 min)→5% (10.5-19.5 min)→90% (20-25 min)	
	流速	0.3 mL/min	0.2 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.2 mL/min	
	カラム温度	40°C	35°C	35°C	40°C	40°C	35°C	
	サンプル温度	4°C	10°C	20°C	10°C	5°C	10°C	
	注入量	30 μL	50 μL	30 μL	30 μL	10 μL	50 μL	
	MS/MS	メーカー	島津製作所	Waters	AB SCIEX	Waters	島津製作所	島津製作所
		型式	LCMS-8050	Quattro micro API	API3200QTRAP	Xevo TQMS	LCMS-8050	LCMS-8040
	MS/MS 条件	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
定量イオン(m/z)		127>111	127>111	129>113	129>113	127>111	127>111	
確認イオン(m/z)		127>95	-	129>97	127>111	-	129>113	
溶出時間	6.7 min	5.05 min	6.55 min	6.52 min	3.02 min	3.82 min		

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 17 各機関の LC/MS/MS 測定条件 (3/4)

項目	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R		
採水	採水場所	宮城県仙台市太白区	神奈川県横浜市保土ヶ谷区	大阪市淀川区	大阪府大阪市	東京都小平市	埼玉県入間市	
	採水日	2016/9/23	2016/9/20	2016/9/21	2016/9/27	2016/9/28	2016/10/12	
LC	メーカー	Waters	Waters	Waters	Waters	Agilent	ジーエルサイエンス	
	型式	ACQUITY UPLC H-Class	ACQUITY UPLC H-Class	Acquity H class	H-Class	1260 Infinity series	LC800	
LC カラム	メーカー	Shodex	Shodex	Waters	Thermo Scientific	Shodex	ジーエルサイエンス	
	型式	Rspak JJ-50 2D	Rspak JJ-50 2D	XBridge BEH Amide	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	SYPRON AX-1	
	長さ	150 mm	150 mm	100 mm	50 mm	150 mm	100 mm	
	内径	2.0 mm	2.0 mm	2.1 mm	3.0 mm	2.0 mm	2.1 mm	
	粒径	5 μm	5 μm	2.5 μm	3 μm	5 μm	5 μm	
LC 条件	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	50 mM ギ酸アンモニウム 水溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム /0.5%酢酸溶液	25 mM 酢酸アンモニウム 水溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B: 85% (0-9 min) → 50% (13-21 min) → 85% (26-32 min)	B: 75% (0-9 min) → 50% (13-21 min) → 75% (26-32 min)	B: 90% (0-0.3 min) → 70% (2.0-8.5 min) → 90% (8.6- 11 min)	B: 95% (0-10 min) 95% (25-30 min)	B: 85% (0-9 min) 50% (13-21 min) 85% (26- 32 min)	B: 40%	
	流速	0.3 mL/min	0.2 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.2 mL/min	
	カラム温度	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	40°C	
	サンプル温度	10°C	10°C	7°C	10°C	5°C	10°C	
	注入量	10 μL	50 μL	20 μL	10 μL	2 μL	10 μL	
	MS/MS	メーカー	Waters	Waters	Waters	Waters	Agilent	AB SCIEX
		型式	Xevo TQ	Xevo TQD	Xevo TQD	TQS-micro	G6470A	API4000QTrap
	MS/MS 条件	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
定量イオン(m/z)		127>111	127>111	129>113	127>111	127>111	129>113	
確認イオン(m/z)		129>113	129>113	127>111	127>95	129>113	-	
溶出時間	5.7 min	6.58 min	2.70 min	3.8 min	6.34 min	3.0 min		

プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 17 各機関の LC/MS/MS 測定条件 (4/4)

項目	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W		
採水	採水場所	福山市御幸町	青森県八戸市	千葉県千葉市美浜区	神奈川県横浜市神奈川区	大阪市東淀川区	
	採水日	2016/10/7	2016/8/24	2016/10/17	2016/11/15	2016/12/8	
LC	メーカー	島津製作所	Waters	Waters	Thermo Scientific	Thermo Scientific	
	型式	Prominence	Aquity UPLC I-CLASS	ACQuity UPLC	UltiMate3000	Surveyor	
LC カラム	メーカー	Thermo Scientific	Thermo Scientific	Shodex	Thermo Scientific	Thermo Scientific	
	型式	Acclaim Trinity P1	Acclaim Trinity P1	Rspak JJ-50 2D	Acclaim HAA	Acclaim Trinity P1	
	長さ	100 mm	100 mm	150 mm	50 mm	100 mm	
	内径	2.1 mm	3.0 mm	2.0 mm	2.1 mm	3.0 mm	
	粒径	3 μm	3 μm	5 μm	3 μm	3 μm	
LC 条件	移動相 A	200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム/0.5% 酢酸溶液	
	移動相 B	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	アセトニトリル	
	移動相条件	B : 95% ( 0-12.5 min ) 5% ( 13-22 min ) 95% ( 22.5-27 min )	B : 90% ( 0-10 min ) 5% ( 10.5-19.5 min ) 90% ( 20-25 min )	B : 60% ( 0-9 min ) 50% ( 13-21 min ) 60% ( 25-40 min )	B : 95% ( 0-4.5 min ) 95% ( 5-9.5 min ) ( 10-16 min )	B : 97% ( 0-12.5 min ) 5% ( 13-22 min ) 97% ( 22.5-27 min )	
	流速	0.3 mL/min	0.3 mL/min	0.15 mL/min	0.3 mL/min	0.3 mL/min	
	カラム温度	35°C	35°C	40°C	35°C	35°C	
	サンプル温度	5°C	5°C	4°C	5°C	10°C	
	注入量	30 μL	30 μL	15 μL	3 μL	10 μL	
	MS/MS	メーカー	AB SCIEX	Waters	Waters	Thermo Scientific	Thermo Scientific
		型式	API3000	Xevo TQ-S	Xevo TQ	TSQ Endura	TSQ Quantum Ultra
	MS/MS 条件	イオン化法	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)	ESI (-)
定量イオン(m/z)		127>111	129>113	127>111	127>111	129>113	
確認イオン(m/z)		-	127>111	127>95	129>113	127>111	
溶出時間	6.53 min	6.27 min	7.09 min	3.00 min	7.75 min		



プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に表示

表 18 各機関の検量点の真度

濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	真度 (%)																						
	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W
0.0005	100	93	86	92	117	102	80	77	93	82	87	92	109	81	103	97	98	118	84	72	82	104	101
0.001	102	98	97	97	107	99	100	94	97	88	96	100	109	89	101	104	99	104	85	94	96	101	111
0.002	99	101	97	97	100	100	102	106	102	93	100	92	100	101	91	101	102	107	99	120	99	97	116
0.005	101	100	102	104	98	95	103	103	101	93	98	100	95	104	98	100	100	102	106	95	102	99	95
0.01	100	101	102	100	98	103	99	99	100	112	104	103	101	100	104	99	100	94	100	101	101	101	95
0.02	100	100	100	100	100	99	-	-	-	98	99	99	-	100	99	100	100	101	100	-	100	100	101

表 19 各機関の検量点の併行精度 (RSD)

濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)																						
	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W
0.0005	3.7	10	3.5	1.9	5.6	6.0	6.7	8.3	2.8	7.4	7.8	11	5.2	8.8	11	11	3.8	11	3.2	21	9.1	2.8	4.3
0.001	4.6	8.2	1.8	2.9	4.2	5.7	4.7	8.8	3.0	7.8	3.7	8.0	11	15	9.0	7.4	1.4	7.0	15	16	7.9	3.1	13
0.002	2.6	3.5	4.3	1.4	4.7	1.4	5.9	2.3	3.9	8.3	2.2	5.5	15	11	5.7	4.0	1.6	8.8	20	20	4.5	2.9	7.9
0.005	4.4	2.2	2.2	2.0	5.8	1.8	2.5	3.0	3.1	8.2	3.8	8.1	16	14	3.6	5.1	0.6	9.2	15	9	1.2	1.7	7.9
0.01	4.1	2.3	2.1	2.0	4.8	1.8	3.5	4.3	3.2	5.1	2.7	2.2	9.5	11	3.0	2.5	0.9	4.1	9.8	11	1.4	3.0	4.0
0.02	4.5	1.6	2.3	2.7	5.8	2.3	-	-	-	3.7	1.6	5.6	-	9.6	0.8	4.2	0.9	6.2	12	-	2.4	2.6	6.6

表 20 各機関の定量値

添加濃度		定量値 (mg L <sup>-1</sup> )																						
(mg L <sup>-1</sup> )	#	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W
0.01	1	0.012	0.011	0.011	0.011	0.009	0.010	0.011	0.009	0.011	0.012	0.009	0.010	0.013	0.010	0.008	0.011	0.010	0.010	0.012	0.010	0.010	0.010	0.012
	2	0.012	0.011	0.010	0.011	0.008	0.010	0.012	0.009	0.011	0.012	0.010	0.009	0.014	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.012	0.010	0.011	0.010	0.013
	3	0.012	0.011	0.010	0.011	0.008	0.010	0.010	0.009	0.011	0.012	0.009	0.009	0.013	0.010	0.008	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.011	0.010	0.013
	4	0.011	0.011	0.010	0.011	0.008	0.010	0.010	0.009	0.011	0.012	0.009	0.010	0.011	0.010	0.009	0.010	0.010	0.009	0.009	0.010	0.010	0.010	0.012
	5	0.012	0.011	0.010	0.011	0.009	0.010	0.012	0.009	0.011	0.012	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.011
	平均	0.012	0.011	0.010	0.011	0.009	0.010	0.011	0.009	0.011	0.012	0.009	0.010	0.012	0.010	0.009	0.010	0.010	0.010	0.011	0.010	0.010	0.010	0.012
0.001	1	0.0023	0.0019	0.0013	0.0011	0.0009	0.0013	0.0029	0.0009	0.0017	0.0042	0.0009	0.0011	0.0016	0.0012	0.0016	0.0021	0.0012	0.0010	0.0017	0.0013	0.0013	0.0011	0.0026
	2	0.0024	0.0020	0.0013	0.0011	0.0009	0.0012	0.0029	0.0010	0.0017	0.0043	0.0009	0.0011	0.0016	0.0013	0.0017	0.0021	0.0012	0.0010	0.0019	0.0013	0.0012	0.0011	0.0026
	3	0.0023	0.0020	0.0013	0.0011	0.0010	0.0013	0.0028	0.0010	0.0017	0.0044	0.0009	0.0010	0.0014	0.0013	0.0017	0.0022	0.0012	0.0010	0.0016	0.0013	0.0014	0.0011	0.0025
	4	0.0022	0.0021	0.0013	0.0011	0.0009	0.0013	0.0027	0.0011	0.0017	0.0043	0.0009	0.0010	0.0015	0.0013	0.0016	0.0021	0.0012	0.0012	0.0015	0.0013	0.0013	0.0011	0.0026
	5	0.0023	0.0020	0.0013	0.0011	0.0011	0.0013	0.0030	0.0009	0.0017	0.0043	0.0009	0.0011	0.0014	0.0012	0.0017	0.0020	0.0012	0.0011	0.0016	0.0013	0.0013	0.0011	0.0027
	平均	0.0023	0.0020	0.0013	0.0011	0.0009	0.0013	0.0029	0.0010	0.0017	0.0043	0.0009	0.0011	0.0015	0.0012	0.0017	0.0021	0.0012	0.0011	0.0016	0.0013	0.0013	0.0011	0.0026
0 (空試験)	1	0.0014	0.0010	0.0003	0.0000	N.D.	0.0002	0.0018	N.D.	0.0007	0.0034	N.D.	N.D.	0.0004	0.0001	0.0010	0.0014	0.0003	0.0001	0.0006	0.0003	0.0003	0.0002	0.0016
	2	0.0014	0.0010	0.0003	0.0000	N.D.	0.0003	0.0018	N.D.	0.0007	0.0033	N.D.	N.D.	0.0004	0.0002	0.0008	0.0013	0.0003	0.0002	0.0006	0.0003	0.0002	0.0002	0.0015
	3	0.0013	0.0009	0.0003	0.0000	N.D.	0.0003	0.0019	N.D.	0.0007	0.0034	N.D.	N.D.	0.0003	0.0002	0.0009	0.0013	0.0003	0.0002	0.0006	0.0003	0.0003	0.0002	0.0015
	4	0.0014	0.0009	0.0003	0.0000	N.D.	0.0003	0.0020	N.D.	0.0007	0.0034	N.D.	N.D.	0.0004	0.0001	0.0009	0.0012	0.0004	0.0002	0.0005	0.0003	0.0002	0.0002	0.0013
	5	0.0013	0.0009	0.0002	0.0000	N.D.	0.0003	0.0018	N.D.	0.0007	0.0034	N.D.	N.D.	0.0003	0.0001	0.0010	0.0013	0.0003	0.0002	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.0013
	平均	0.0013	0.0009	0.0003	0.0000	N.D.	0.0003	0.0019	N.D.	0.0007	0.0033	N.D.	N.D.	0.0003	0.0001	0.0009	0.0013	0.0003	0.0002	0.0005	0.0003	0.0003	0.0002	0.0015

N.D.: 不検出

表 21 各試験の併行精度 (RSD<sub>r</sub>) と室間精度 (RSD<sub>R</sub>)

添加濃度 (mg L <sup>-1</sup> )	RSD <sub>r</sub> (%)																							RSD <sub>R</sub> (%)
	機関 A	機関 B	機関 C	機関 D	機関 E	機関 F	機関 G	機関 H	機関 I	機関 J	機関 K	機関 L	機関 M	機関 N	機関 O	機関 P	機関 Q	機関 R	機関 S	機関 T	機関 U	機関 V	機関 W	
0.01	1.8	2.1	1.4	1.2	0.83	1.2	9.8	1.4	1.0	0.46	4.0	4.5	13	2.9	7.2	3.6	1.2	4.4	14	0.68	2.6	1.3	7.0	9.0
0.001	6.1	6.2	2.1	1.9	6.6	3.8	10	7.5	2.9	7.6	4.1	6.1	8.6	6.0	7.8	6.7	2.5	8.2	14	1.6	8.7	2.6	7.7	10

表 22 対象農薬リスト掲載農薬類（旧 1 群農薬）のデータベース開発状況

新#	日本語名	CASRN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
対 1	1,3-ジクロロプロベン (D-D)	542-75-6	C3H4Cl2	110.97	0.05	cis, trans 異性体をそれぞれ測定		予定	
対 2	ダラボン (2,2-DPA)	75-99-0	C3H4Cl2O2	142.97	0.08				予定
対 3	2,4-D (2,4-PA)	94-75-7	C8H6Cl2O3	221.04	0.03				予定
対 4	EPN	2104-64-5	C14H14NO4PS	323.31	0.004	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	EPN オキソン								予定
対 6	アシュラム	3337-71-1	C8H10N2O4S	230.24	0.2				予定
対 7	アセフェート	30560-19-1	C4H10NO3PS	183.16	0.006				予定
対 8	アトラジン	1912-24-9	C8H14ClN5	215.69	0.01				予定
対 9	アニロホス	64249-01-0	C13H19ClNO3PS2	367.85	0.003				予定
対 11	アラクロール	15972-60-8	C14H20ClNO2	269.77	0.03		予定		予定
対 12	イソキサチオン	18854-01-8	C13H16NO4PS	313.31	0.008	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	イソキサチオンオキソン								予定
対 13	イソフェンホス	25311-71-1	C15H24NO4PS	345.4	0.001	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	イソフェンホスオキソン								予定
対 14	イソプロカルブ (MIPC)	2631-40-5	C11H15NO2	193.25	0.01				予定
対 15	イソプロチオラン (IPT)	50512-35-1	C12H18O4S2	290.39	0.3				予定
対 16	イプロベンホス (IBP)	26087-47-8	C13H21O3PS	288.34	0.09				予定
対 17	イミノクタジン	57520-17-9	C24H53N7O6	355.57	0.006				
対 19	エスプロカルブ	85785-20-2	C15H23NOS	265.42	0.03				予定
対 20	エディフェンホス (EDDP)	17109-49-8	C14H15O2PS2	310.37	0.006				予定
対 21	エトフェンプロックス	80844-07-1	C25H28O3	376.5	0.08				予定
対 22	エトリジアゾール (エクロメゾール)	2593-15-9	C5H5Cl3N2OS	247.53	0.004				
対 23	エンドスルファン (ベンゾエピン)	115-29-7	C9H6Cl6O3S	406.92	0.01	$\alpha$ , $\beta$ -エンドスルファン, 代謝物エンドスルフェート (ベンゾエピンスルフェート) の濃度を合計			
	エンドスルフェート (ベンゾエピンスルフェート)								予定
対 25	オキシ銅 (有機銅)	10380-28-6	C18H12CuN2O2	351.85	0.03				予定

対 28	カフェンストール	125306-83-4	C16H22N4O3S	350.44	0.008				予定
対 30	カルバリル (NAC)	63-25-2	C12H11NO2	201.23	0.05				予定
対 31	カルプロバミド	104030-54-8	C15H18Cl3NO	334.68	0.04				予定
対 32	カルボフラン	1563-66-2	C12H15NO3	221.26	0.005	カルボスルファンを含む			予定
対 34	キャプタン	133-06-2	C9H8Cl3NO2S	300.59	0.3				
対 36	グリホサート	1071-83-6	C3H8NO5P	169.07	2	代謝物アミノメチルリン酸 (AMPA) の濃度を原体に換算して合計			
	アミノメチルリン酸 (AMPA)								
対 39	クロルニトロフェン (CNP)	1836-77-7	C12H6Cl3NO3	318.55	0.0001	CNP アミノ体の濃度を合計して CNP としての濃度を算定			
	CNP-アミノ体								
対 40	クロルピリホス	2921-88-2	C9H11Cl3NO3PS	350.59	0.003	オキソン体の濃度を原体に換算して合計			予定
	クロルピリホスオキソン						予定		予定
対 41	クロロタロニル (TPN)	1897-45-6	C8Cl4N2	265.91	0.05				
対 44	ジウロン (DCMU)	330-54-1	C9H10Cl2N2O	233.1	0.02				予定
対 45	ジクロベニル (DBN)	1194-65-6	C7H3Cl2N	172.01	0.01				
対 46	ジクロルボス (DDVP)	62-73-7	C4H7Cl2O4P	220.98	0.008				予定
対 47	ジクワット	2764-72-9	C12H12N2	184.24	0.005				
対 48	ジスルホトン (エチルチオメトン)	298-04-4	C8H19O2PS3	274.39	0.004				
対 50	ジチオカルバメート系農薬				0.005	ジネブ, ジラム, チウラム, プロピネブ, ポリカーバメート, マンゼブ, マンネブの総称			
対 51	ジチオピル	97886-45-8	C15H16F5NO2S2	401.41	0.009				予定
対 53	シマジン (CAT)	122-34-9	C7H12ClN5	201.66	0.003				予定
対 54	ジメタメトリン	22936-75-0	C11H21N5S	255.38	0.02				予定
対 55	ジメトエート	60-51-5	C5H12NO3PS2	229.25	0.05				予定
対 56	シメトリン	1014-70-6	C8H15N5S	213.3	0.03				予定
対 57	ジメピベレート				0.003				予定
対 58	ダイアジノン	333-41-5	C12H21N2O3PS	304.35	0.005	オキソン体の濃度を原体に換算して合計			予定
	ダイアジノンオキソン								予定

対 59	ダイムロン	42609-52-9	C17H20N2O	268.36	0.8				予定
対 62	チウラム	137-26-8	C6H12N2S4	240.42	0.02				予定
対 63	チオジカルブ	59669-26-0	C10H18N4O4S3	354.46	0.08				予定
対 64	チオファネートメチル	23564-05-8	C12H14N4O4S2	342.39	0.3				
対 65	チオベンカルブ	28249-77-6	C12H16ClNOS	257.78	0.02				予定
対 66	テルブカルブ (MBPMC)	1918-11-2	C17H27NO2	277.41	0.02				予定
対 67	トリクロピル	55335-06-3	C7H4Cl3NO3	256.47	0.006				予定
対 68	トリクロルホン (DEP)	52-68-6	C4H8Cl3O4P	257.44	0.03				予定
対 69	トリシクラゾール	41814-78-2	C9H7N3S	189.24	0.08				予定
対 70	トリフルラリン	1582-09-8	C13H16F3N3O4	335.29	0.06				予定
対 71	ナプロパミド	15299-99-7	C17H21NO2	271.36	0.03				予定
対 73	ビペロホス	24151-93-7	C14H28NO3PS2	353.48	0.0009				予定
対 77	ピリダフェンチオン	119-12-0	C14H17N2O4PS	340.34	0.002				予定
対 78	ピリブチカルブ	88678-67-5	C18H22N2O2S	330.45	0.02				予定
対 79	ピロキロン	57369-32-1	C11H11NO	173.22	0.05				予定
対 80	フィプロニル	120068-37-3	C12H4Cl2F6N4OS	437.15	0.0005				予定
対 81	フェニトロチオン (MEP)	122-14-5	C9H12NO5PS	277.23	0.003	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	フェニトロチオンオキソン								予定
対 82	フェノブカルブ (BPMC)	3766-81-2	C12H17NO2	207.27	0.03				予定
対 84	フェンチオン (MPP)	55-38-9	C10H15O3PS2	278.32	0.006	酸化物それぞれの濃度を原体に換算して合計			予定
	MPP スルホキシド						予定		予定
	MPP スルホン						予定		予定
	MPP オキソン						予定		予定
	MPP オキソンスルホキシド						予定		予定
	MPP オキソンスルホン						予定		予定
対 85	フェントエート (PAP)	2597-03-7	C12H17O4PS2	320.36	0.007				予定
対 87	フサライド	27355-22-2	C8H2Cl4O2	271.92	0.1				予定
対 89	ブタミホス	36335-67-8	C13H21N2O4PS	332.36	0.02	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	ブタミホスオキソン						予定		予定

対 90	ブプロフェジン	69327-76-0	C16H23N3OS	305.44	0.02				予定
対 92	ブレチラクロール	51218-49-6	C17H26ClNO2	311.86	0.05				予定
対 93	プロシモドン	32809-16-8	C13H11Cl2NO2	284.14	0.09				予定
対 95	プロピコナゾール	60207-90-1	C15H17Cl2N3O2	342.23	0.05				予定
対 96	プロピザミド	23950-58-5	C12H11Cl2NO	256.13	0.05				予定
対 97	プロベナゾール	27605-76-1	C10H9NO3S	223.25	0.05				予定
対 98	プロモブチド	74712-19-9	C15H22BrNO	312.25	0.1				予定
対 99	ベノミル	17804-35-2	C14H18N4O3	290.32	0.02	MBC として測定			予定
対 100	ペンシクロン	66063-05-6	C19H21ClN2O	328.84	0.1				予定
対 103	ベントゾン	25057-89-0	C10H12N2O3S	240.28	0.2				予定
対 104	ベンディメタリン	40487-42-1	C13H19N3O4	281.31	0.3				予定
対 105	ベンフラカルブ	82560-54-1	C20H30N2O5S	410.53	0.04				予定
対 106	ベンフルラリン (バスロジン)	1861-40-1	C13H16F3N3O4	335.29	0.01				予定
対 109	マラチオン (マラソン)	121-75-5	C10H19O6PS2	330.35	0.05				予定
	マラオキソン							予定	予定
対 110	メコプロップ (MCP)	7085-19-0	C10H11ClO3	214.65	0.005				予定
対 111	メソミル	16752-77-5	C5H10N2O2S	162.21	0.03				予定
対 113	メタラキシル	57837-19-1	C15H21NO4	279.34	0.06				予定
対 114	メチダチオン (DMTP)	950-37-8	C6H11N2O4PS3	302.32	0.004				予定
対	メチルダイムロン	42609-73-4	C17H20N2O	268.36	0.03				予定



115									
対 118	メフェナセット	73250-68-7	C16H14N2O2S	298.36	0.02				予定
対 119	メプロニル	55814-41-0	C17H19NO2	269.35	0.1				予定
対 120	モリネート	2212-67-1	C9H17NOS	187.3	0.005				予定

表 23 対象農薬リスト掲載農薬類（H25 に新規予定された農薬）のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
対 6	MCPA	94-74-6	C9H9ClO3	200.62	0.005				予定
対 10	アミトラス	33089-61-1	C19H23N3	293.42	0.006	加水分解			予定
	アミトラス代謝産物					検査法を検討中			予定
対 18	インダノファン	133220-30-1	C20H17ClO3	340.81	0.009				予定
対 24	オキサジクロメホン	153197-14-9	C20H19Cl2NO2	376.28	0.02	GC/MS では回収率高くなる	予定		予定
対 26	オリサストロピン	248593-16-0 248583-16-1	C18H25N5O5	391.4	0.1				予定
対 27	カズサホス	95465-99-9	C10H23PS2O2	270.4	0.0006				予定
対 29	カルタップ	15263-53-3	C7H15N3O2S2	237.34	0.3	ネライストキシンとして分析			予定
対 33	キノクラミン（ACN）	2797-51-5	C10H6ClNO2	207.61	0.005				予定
対 35	クミルロン	99485-76-4	C17H19ClN2O	302.8	0.03		予定		予定
対 37	グルホシネート	51276-47-2	C5H12NO4P	181.12	0.02				
対 38	クロメブロップ	84496-56-0	C16H15Cl2NO2	324.21	0.02				予定
対 42	シアナジン	21725-46-2	C9H13ClN6	240.7	0.004				予定
対 43	シアノホス（CYAP）	2636-26-2	C9H10NO3PS	243.22	0.003				予定
対 49	ジチアノン	3347-22-6	C14H4N2O2S2	296.32	0.03	加水分解			予定
対 52	シハロホップブチル	122008-85-9	C20H20FNO4	357.38	0.006				
対 60	ダゾメット	533-74-4	C5H10N2S2	162.28	0.01	MITC として分析			
対 61	チアジニル	223580-51-6	C11H10ClN3OS	267.73	0.1				予定
対 72	パラコート	1910-42-5	C12H14Cl2N2	257.16	0.005				
対 74	ピラクロニル	158353-15-2	C15H15ClN6	314.78	0.01				予定
対 75	ピラゾキシフェン	71561-11-0	C20H16Cl2N2O3	403.27	0.004				予定
対 76	ピラゾリネート（ピラゾレート）	58011-68-0	C19H16Cl2N2O4S	439.32	0.02	DTP に加水分解			予定
対 83	フェリムゾン	89269-64-7	C15H18N4	254.3	0.05	アスコルビン酸で分解			予定
対 86	フェントラザミド	158237-07-1	C16H20ClN5O2	349.82	0.01				予定
対 88	ブタクロール	23184-66-9	C17H26ClNO2	311.86	0.03				予定
対 91	フルアジナム	79622-59-6	C13H4Cl2F6N4O4	465.1	0.03				予定

対 94	プロチオホス	34643-46-4	C11H15Cl2O2PS2	345.24	0.004	固相抽出の回収率低い			
対 101	ベンゾピシクロン	156963-66-5	C22H20ClO2S	446.97	0.09	分解			予定
対 102	ベンゾフェナップ	82692-44-2	C22H20Cl2N2O3	431.32	0.005				予定
対 107	ベンフレゼート	68505-69-1	C12H16O4S	256.32	0.07				予定
対 108	ホスチアゼート	98886-44-3	C9H18NO3PS2	283.34	0.003				予定
対 112	メタム (カーバム)	137-42-8	C2H4NNaS2	129.17	0.01	MITC として分析			
対 116	メトミノストロピン	133408-50-1	C16H16N2O3	284.32	0.04	E 体のみ測定対象 (食品分野でも同じ)	予定		予定
対 117	メトリブジン	21087-64-9	C8H14N4OS	214.29	0.03				予定

表 24 要検討農薬類のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
要 1	アセタミプリド	135410-20-7	C10H11ClN4	222.67	0.2				予定
要 2	イミダクロプリド	138261-41-3	C9H10ClN5O2	255.67	0.1				予定
要 3	エチプロール				0.01				予定
要 4	クロルピクリン	76-06-2	CCl3NO2	164.38	-				
要 5	テブコナゾール	107534-96-3	C16H22ClN3O	307.82	0.07				予定
要 6	テフリルトリオン				0.002				予定
要 7	パラチオンメチル	298-00-0	C8H10NO5PS	263.21	0.04	特定毒物			
要 8	ヒドロキシイソキサゾール	10004-44-1	C4H5NO2	99.09	0.1				
要 9	ピラクロホス	77458-01-6	C14H18ClN2O3PS	360.8	-	食品衛生研究（農薬残留基準策定）(1996)から推定される目標値は0.003			予定
要 10	フルスルファミド	106917-52-6	C13H7Cl2F3N2O4S	415.17	-	食品衛生研究（農薬残留基準策定）(1996)から推定される目標値は0.003			予定
要 11	プロマシル	314-40-9	C9H13O2N2Br	261.12	0.05				予定
要 12	ベントキサゾン	110956-75-7	C17H17ClFNO4	353.78	0.6	LC/MS の感度悪い			予定
要 13	ホサロン	2310-17-0	C12H15ClNO4PS2	367.81	0.005				予定
要 14	メタアルデヒド				0.06		予定		
要 15	メチルイソチオシアネート (MITC)	556-61-6	C2H3NS	73.12	0.01	ダゾメット，メタム（カーバム）の反応生成物		予定	
要 16	メトラクロール	51218-45-2	C15H22ClNO2	283.8	0.2				予定

表 25 その他農薬類のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
他 1	2-クロロプロピオン酸メチル (MCPM)	2312-35-8	C19H26O4S	350.48	-				
他 2	2,4-DB	94-82-6	C10H10Cl2O3	249.1	-				
他 3	DBEDC	61607-82-7	C40H74CuN4O6S2	834.7	-	ピークが複数現れる			予定
他 4	MCPB エチル	10443-70-6	C13H17ClO3	256.73	0.08				
他 5	アシベンゾラル S メチル	135158-54-2	C8H6N2O5S	210.27	0.1	アシベンゾラル酸に分解			予定
他 6	アジムスルフロン	120162-55-2	C13H16N10O5S	424.4	0.2	回収率低い			予定
他 7	アミトロール	61-82-5	C2H4N4	84.08	0.003	回収率低い			予定
他 8	アメトリン	834-12-8	C9H17N5S	227.33	0.2				予定
他 9	イナベンフィド	82211-24-3	C19H15ClN2O2	338.8	0.3				予定
他 10	イマゾスルフロン	122548-33-8	C14H13ClN6O5S	412.81	0.2	回収率低い			予定
他 11	ウニコナゾール P	83657-17-4	C15H18ClN3O	291.78	0.04				予定
他 12	エトキシスルフロン	126801-58-9	C15H18N4O7S	398.39	0.1				予定
他 13	エトベンザニド	79540-50-4	C16H15Cl2NO3	340.21	0.1				予定
他 14	エンドタール	145-73-3	C8H10O5	186.17	-				
他 15	オキサジアルギル	39807-15-3	C15H14N2O3Cl2	341.2	0.02				予定
他 16	オキサミル	23135-22-0	C7H13N3O3S	219.26	0.05				予定
他 17	オキシリニック酸	14698-29-4	C13H11NO5	261.24	0.05				
他 18	キザロホップエチル	76578-14-8	C19H17ClN2O4	372.81	0.02	回収率高い			予定
他 19	クロチアニジン	210880-92-5	C6H8ClN5O2S	249.68	0.2				予定
他 20	クロマフェノジド	143807-66-3	C24H30N2O3	394.51	0.7				予定
他 21	クロルタルジメチル (TCTP)	1861-32-1	C10H6Cl4O4	331.97	-				
他 22	クロルピリホスメチル	5598-13-0	C7H7Cl3NO3PS	322.53	0.03				予定
他 23	シクロスルファムロン	136849-15-5	C17H19N5O6S	421.43	0.08	回収率低い			予定
他 24	ジクロフェンチオン (ECP)	97-17-6	C10H13Cl2O3PS	315.15	0.006				予定
他 25	シクロプロトリン	63935-38-6	C26H21Cl2NO4	482.37	0.008	LC/MS の感度悪い			
他 26	ジクロメジン	62865-36-5	C11H8Cl2N2O	255.1	0.05				予定

他 27	ジクロロプロップ	120-36-5	C9H8Cl2O3	235.07	0.06			予定
他 28	ジコホル(ケルセン)	115-32-2	C14H9Cl5O	370.49	0.06	第一種特定化学物質		
他 29	シノスルフロン	94593-91-6	C15H19N5O7S	413.41	0.2	回収率低い		予定
他 30	ジノテフラン	165252-70-0	C7H14N4O3	202.21	0.6			予定
他 31	ジフェノコナゾール	119446-68-3	C19H17Cl2N3O3	406.26	0.02			予定
他 32	シフルトリン	68359-37-5	C22H18Cl2FNO3	434.3	0.05	4本のピーク, 固相抽出の回収率低い		
他 33	ジフルベンズロン	35367-38-5	C14H9ClF2N2O2	310.69	0.03			予定
他 34	シプロコナゾール	113096-99-4 94361-06-5	C15H18ClN3O	291.77	0.02	2本のピーク面積を合計		予定
他 35	シプロジニル	121552-61-2	C14H15N3	225.29	0.07			予定
他 36	シベルメトリン	52315-07-8	C22H19Cl2NO3	416.31	0.1	4本のピーク, 固相抽出の回収率低い		予定
他 37	シメコナゾール	149508-90-7	C14H20FN3OSi	293.41	0.02			予定
他 38	ジメチルピンホス	2274-67-1	C10H10Cl3O4P	331.52	0.01	E体とZ体の両方を測定		予定
他 39	シラフルオフェン	105024-66-6	C25H29FO2Si	408.59	0.3	固相抽出の回収率低い		予定
他 40	シンメチリン	87818-31-3	C18H26O2	274.41	0.1			予定
他 41	スピノサド	168316-95-8	C42H71N1O9	734.04	0.06	加水分解		
他 42	セトキシジム	74051-80-2	C17H29NO3S	327.49	0.4			
他 43	チアクロブリド	111988-49-9	C10H9ClN4S	252.72	-			予定
他 44	チアメトキサム	153719-23-4	C8H10ClN5O3S	291.71	0.05		予定	予定
他 45	チオシクラム	31895-21-3	C5H11NS3	181.33	0.03			
他 46	チフルザミド	130000-40-7	C13H6Br2F6N2O2S	528.06	0.04			予定
他 47	テクロフタラム	76280-91-6	C14H5Cl6NO3	447.92	0.1			
他 48	テトラクロロルピンホス(CVMP)	22248-79-9	C10H9Cl4O4P	365.97	0.01			予定
他 49	テトラコナゾール	112281-77-3	C13H11Cl2F4N3O	372.1	-			予定
他 50	テブフェノジド	112410-23-8	C22H28N2O2	352.48	0.04			予定
他 51	トリネキサパックエチル	95266-40-3	C13H16O5	252.27	0.01			予定
他 52	トリフルミゾール	99387-89-0 68694-11-1	C15H15ClF3N3O	345.75	0.04	加水分解		予定
他 53	トルフェンピラド	129558-76-5	C21H22ClN3O2	383.87	0.01	固相抽出の回収率低い		予定

他 54	ナプロアニリド	52570-16-8	C19H17NO2	291.35	0.02			予定
他 55	ニテンピラム	150824-47-8	C11H15CIN4O2	270.72	1.3			予定
他 56	パクロブトラゾール	76738-62-0	C15H20CIN3O	293.8	0.05			予定
他 57	バリダマイシン	37248-47-8	C20H35NO13	497.5	-			
他 58	ビスピリバック	125401-92-5	C19H17N4NaO8	452.36	0.03	ビスピリバックナトリウム塩として測定		
他 59	ピメトロジン	123312-89-0	C10H11N5O	217.23	0.03			予定
他 60	ピラソスルフロエチル	93697-74-6	C14H18N6O7S	414.4	0.1	回収率低い		予定
他 61	ピリミノバックメチル	136191-64-5	C17H19N3O6	361.36	0.05	E 体と Z 体の両方を測定		予定
他 62	ピリモホスメチル	29232-93-7	C11H20N3O3PS	305.33	0.06			予定
他 63	ピレトリン	121-21-1, 121-29-9	C21H28O3	328.46	0.1			
他 64	フェノキサニル				0.02			予定
他 65	フェンバレレート	51630-58-1	C25H22ClNO3	419.91	0.04	固相抽出の回収率低い		
他 66	フラチオカルブ	65907-30-4	C18H26N2O5S	382.48	0.008	カルボフランに加水分解		
他 67	フラメトピル	123572-88-3	C17H20CIN3O2	333.81	0.02			予定
他 68	フルアジホップ P	83066-88-0	C15H12F3NO4	327.26	0.03			予定
他 69	プロバニル (DCPA)	709-98-8	C9H9Cl2NO	218.08	0.04			予定
他 70	プロバホス	7292-16-2	C13H21O4PS	304.34	0.001			予定
他 71	プロパルギット (BPPS)	2312-35-8	C19H26O4S	350.48	0.02	アスコルビン酸で分解		予定
他 72	プロヘキサジオン	127277-53-6	C10H10CaO5	250.27	0.5	プロヘキサジオンカルシウム塩として測定		
他 73	プロボキスル (PHC)	114-26-1	C11H15NO3	209.25	0.2			予定
他 74	プロメトリン	7287-19-6	C10H19N5S	241.36	0.06			予定
他 75	ペルメトリン	52645-53-1	C21H20Cl2O3	391.3	0.1	cis, trans 異性体をそれぞれ測定, 固相抽出の回収率低い		予定
他 76	ベンスルタップ	17606-31-4	C17H21NO4S4	431.6	0.09			
他 77	ベンダイオカルブ	22781-23-3	C11H13NO4	223.23	0.009	加水分解		予定
他 78	ホキシム	14816-18-3	C12H15N2O3PS	298.3	0.003			予定
他 79	ボスカリド	188425-85-6	C18H12Cl2N2O	343.21	0.1			予定
他 80	ミルネブ (チアジアジン)	3773-49-7	C12H22N4S4	350.58	-			
他 81	メタミドホス	10265-92-6	C2H8NO2PS	141.13	0.002	固相抽出の回収率低い		予定

他 82	メチルイソシアネート	624-83-9	C2H3NO	57.05	0.006			
他 83	モノクロトホス	6923-22-4	C7H14NO5P	223.17	0.002	固相抽出の回収率低い	予定	予定
他 84	リニュロン	330-55-2	C9H10Cl2N2O2	249.1	0.02			予定



表 26 除外農薬類のデータベース開発状況

新#	日本語名	CAS RN	分子式	分子量	目標値	備考	GC	PT	LC
除 1	アゾキシストロピン	131860-33-8	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	403.4	0.5				予定
除 2	イプロジオン	36734-19-7	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	330.17	0.3				予定
	イプロジオン代謝産物					国立衛研で現在検討中			予定
除 3	クロロネブ	2675-77-6	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	207.06	0.05				
除 4	シデュロン	1982-49-6	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	232.33	0.3				予定
除 5	テニルクロール	96491-05-3	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	323.84	0.2				予定
除 6	トルクロホスメチル	57018-04-9	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	301.13	0.2	オキソソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	トルクロホスメチルオキソン						予定		予定
除 7	ハロスルフロメチル	100784-20-1	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub> S	434.81	0.3				予定
除 8	ピフェノックス	42576-02-3	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	342.14	0.2				予定
除 9	ピリプロキシフェン	95737-68-1	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	321.38	0.3		予定		予定
除 10	フラザスルフロ	104040-78-0	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S	407.33	0.03				予定
除 11	フルトラニル	66332-96-5	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	323.32	0.2				予定
除 12	ベンスリド (SAP)	741-58-2	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	397.51	0.1				予定
除 13	ベンスルフロメチル	83055-99-6	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	410.4	0.5				予定
除 14	ホセチル	15845-66-6	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub> P	110.05	2				予定

表 27 農薬類のデータベース開発状況まとめ

分類	GC	PT	LC
農薬 DB に既に登録済みの物質数 ( )	153	0	0
農薬 DB にこれから登録予定の物質数 ( )	17	2	204
完成版の農薬 DB の合計物質数 ( + )	170	2	204
現在の農薬 DB のリスト掲載全農薬のカバー率	59%	0%	0%
完成版の農薬 DB のリスト掲載全農薬のカバー率	66%	1%	79%