

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）
分担研究年度終了報告書

室内濃度指針値見直しスキーム・曝露情報の収集に資する
室内空气中化学物質測定方法の開発

室内空气中準揮発性有機化合物試験法の開発

研究分担者 上村 仁 神奈川県衛生研究所 理化学部 主任研究員

室内空气中に存在する可能性のある準揮発性有機化合物（SVOC）のうち、防蟻剤・殺虫剤について、昨年度までに測定法を構築した。

本年度は、昨年度までに確立したピレスロイド系殺虫剤及びネオニコチノイド系殺虫剤の測定法について、妥当性評価を実施した。また、これまでに確立したサンプリング方法（石英フィルター、ODS フィルター重層法）と ISO 等で検討されている石英フィルターと PUF フィルターを併用する方法の比較を行った。

妥当性評価は以下のように行った。

各化合物 0.1µg を石英ろ紙上に添加し、これを構築した方法に従って分析した。その結果、いずれの物質についても真度・併行精度・室内精度は目安とした食品や水道の妥当性評価ガイドラインの目標値を満足しており、妥当性を確認することができた。

PUF フィルターを用いる分析法では、概ね良好な回収率を得ることができた。ただし、ODS フィルター法よりも抽出に用いる溶媒量が多くなり、ネオニコチノイド系殺虫剤の分析においては定量下限が上がってしまうため、ODS フィルター法の方がより環境に優しく、高感度の分析法であると考えられる。

A. 研究目的

室内空气中の揮発性有機化合物（VOC）や準揮発性有機化合物（SVOC）についての測定方法は現状では必ずしも十分に整備されている状況ではない。室内濃度指針値の見直し作業を進める上で多くの検体を地方衛生研究所の協力のもと分析することが必要不可欠であるが、統一的な妥当性が検証

された分析法が確立されていない。

そこで、室内空气中の SVOC のうち、殺虫剤（ピレスロイド系及びネオニコチノイド系）について、測定方法を確立することを目的とする。

わが国で汎用されている石英フィルターとオクタデシルシリル固相抽出ディスク（ODS フィルター）を併用する方法を標準

に、ISO 等で検討されているポリウレタン樹脂フォーム（PUF）を用いる方法についても比較を行う。

平成 29 年度は、これまでに構築した分析方法についてその妥当性を確認するとともに、PUF フィルター法との比較を行った。

B. 研究方法

B-1. 対象とする防蟻剤・殺虫剤の選定

家庭用殺虫剤・防蟻剤として汎用されるピレスロイド系殺虫剤、ネオニコチノイド系殺虫剤の中から、本年度は新たに、LC/MS 法で測定可能で、標準物質が入手できた化合物を選定した。表 1 に選定した化合物名を示した。GC/MS 測定対象化合物はアレスリン、ピフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、クロルフェナピル、エトフェンプロックス、シラフルオフェン、LC/MS 測定対象化合物はジノテフラン、ニテンピラム、チアメトキサム、クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルである。内部標準には trans-Permethrin-(phenoxy-d₅)（以下、ペルメトリン-d₅：GC/MS 法用）及びイミダクロプリド-d₄（LC/MS 法用）を使用した。

B-2. 試薬及び捕集剤

試薬

標準物質はいずれも和光純薬工業製のアレスリン、ピフェントリン、フタルスリン、フェノトリン、アクリナトリン、ペルメトリン、トラロメトリン、クロルフェナピル、エトフェンプロックス、シラフルオフェン、ジノテフラン、ニテンピラム、チ

アメトキサム、クロチアニジン、イミダクロプリド、アセタミプリド、チアクロプリド、フィプロニルを使用した。内部標準物質は C/D/N Isotope 社製のイミダクロプリド-d₄ 及びシグマアルドリッチ社製ペルメトリン-d₅ を使用した。アセトンは和光純薬工業製の残留農薬・PCB 試験用(5000 倍)を、アセトニトリルは和光純薬製 LC/MS 用試薬を使用した。

捕集剤

石英フィルター（直径 47mm、粒子保持能 0.3μm：東京ダイレック製 Model 2500 QAT-UP）及びエムポアディスク（直径 47mm：住友 3M 製 C18 以下、ODS ディスクと表記）を用いた。石英フィルターは使用前に電気炉で 450℃、4 時間加熱し、ODS ディスクはアセトン洗浄して汚染を除去し、真空デシケーター中でアセトンを除去した後使用した。

GC/MS 測定対象殺虫剤については、石英フィルター及び ODS ディスクは捕集物質の酸化を防止するため、BHT を含浸させ、乾燥した後、使用した。LC/MS 測定対象殺虫剤については、酸化防止剤は含浸させず、洗浄後そのまま使用した。

PUF フィルター（東京ダイレック製 PUF サンプラー）はアセトン洗浄して汚染を除去し、ピレスロイド系殺虫剤測定の際には BHT を含浸させ、乾燥した後、使用した。

B-3. フィルターへの添加

標準物質をそれぞれアセトンに溶解し、100mg/L の標準原液を調製した。標準原液を混合、希釈し、GC/MS 測定対象殺虫剤、LC/MS 測定対象殺虫剤それぞれ 1mg/L の混合標準液を調製した。それぞれ 0.1mL を

石英ろ紙上に添加し、アセトン除去した。添加量（絶対量）は0.1 μ gとなる。

妥当性評価は、食品検査や水道水検査の妥当性評価ガイドラインに従い、GC/MS測定項目については各回2併行で6回試行し、LC/MS測定項目については各回2併行で5回試行して真度、併行精度、室内精度を求めた。

B-4. 測定用試料の調製

GC/MS測定用の試料の調製方法は以下のとおりである。

石英フィルター及び ODS ディスクをあわせて共栓試験管に入れ、アセトン 7~8mLを加え、10分間超音波抽出を行った。遠心分離（3000 rpm 10分）してアセトンを分取後、再度アセトン 10mLで抽出・遠心分離を行い、アセトンを合わせた。アセトンになお懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター（0.2 μ m 又は 0.45 μ m あらかじめアセトン 20mL 程度で洗浄したもの）でろ過した後、内部標準溶液（ペルメトリン-d5 アセトン溶液、1mg/L）100 μ Lを添加し、ロータリーエバポレーターで3mL程度まで濃縮し、10mL遠沈管に移した。これを窒素吹きつけ又は遠心エバポレーターで1mL以下まで濃縮し、アセトンで1mLとした。この溶液を GC/MS 測定用試料とした。

LC/MS測定用の試料調製方法は以下のとおりである。

石英フィルター及び ODS ディスクをあわせて共栓遠沈管に入れ、アセトニトリル 7~8mLを加え、10分間超音波抽出を行い、遠心分離（3000 rpm 10分）してアセトニトリルを分取した。その後、フィルターを

20%アセトニトリル水溶液 7~8mLで2回、同様の抽出を行い、抽出液をあわせた。あわせた抽出液に内部標準溶液（イミダクロプリド-d4 1mg/L アセトン溶液）2.5mLを添加し、20%アセトニトリル水溶液で50mLとした。懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター（0.2 μ m 又は 0.45 μ m）でろ過し、この溶液を LC/MS 測定用試料とした。

PUF法における抽出法は、基本的に ODS法と同じであるが、以下の点が異なる。

GC/MS測定用試料では石英フィルターと共に100mLビーカーに入れ、アセトン約60mLを加えて10分間超音波抽出を行い、フィルターを絞ってアセトンを分取後、再度アセトン約60mLで超音波抽出を行った。アセトンを合わせ、内部標準液を添加後、ロータリーエバポレーターで3mL程度まで濃縮し、10mL遠沈管に移した。これを窒素吹きつけ又は遠心エバポレーターで1mL以下まで濃縮し、アセトンで1mLとして GC/MS 測定用試料とした。

LC/MS測定用試料では石英フィルターと共に50mLビーカーに入れ、アセトニトリル約30mLを加えて10分間超音波抽出を行い、フィルターを絞ってアセトニトリルを分取後、20%アセトニトリル水溶液約30mLで2回、同様の抽出を行い、抽出液をあわせた。あわせた抽出液に内部標準溶液（イミダクロプリド-d4 1mg/L アセトン溶液）2.5mLを添加し、20%アセトニトリル水溶液で100mLとした。懸濁物が見られる場合はシリンジフィルター（0.2 μ m 又は 0.45 μ m）でろ過し、この溶液を LC/MS 測定用試料とした。

B-5. 分析方法

GC/MS 分析

測定用試料 2 μ L をスプリットレス方式（高圧注入）で GC/MS に注入し、SIM 法を用いて定量を行った。内部標準法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。

装置：Thermo Fisher Scientific
TRACE -1310, TSQ-8000

カラム：アジレント VF-5MS 又は DB-5MS（30m \times 0.25mmID、膜厚 0.25 μ m）

注入方式：スプリットレス（高圧注入）
2 μ L

注入口温度：280

イオン源温度：230

カラム温度：50（2分）（35 /分）
120（6 /分） 310（2分）

内部標準物質：ペルメトリン-d5

キャリアガス：ヘリウム（カラム流量 1.0mL/分 定流量モード）

モニターイオン：表 2 に示した。

LC/MS 分析

測定用試料 5 μ L を LC/MS に注入し、MRM 法で定量を行った。内部標準法によりあらかじめ作成した検量線から試料中の各成分の濃度を算出した。

装置：Waters Aquity UPLC、Xevo TQ MS

カラム：Waters Aquity UPLC HSS T3（2.1mmID \times 100mm、粒径 1.8 μ m）

溶離液：A:5%アセトニトリル B:アセトニトリル

A(100%)（5.5分） A(5%)(1.5分保持)

カラム流量：0.32mL/分

コリジョンガス：アルゴン

脱溶媒ガス：窒素（1000L/時、500）

内部標準物質：イミダクロプリド-d4

モニターイオン等：表 3 に示した。

（倫理面への配慮）

本研究は室内環境質を対象とする調査・研究であり、人あるいは実験動物を対象とするものではない。ただし、試料採取に当たっては研究目的を含む研究の実施内容について説明し、所有者等の同意を得た上で実施する。

C. 結果

C-1. 妥当性評価

GC/MS 法を用いる項目の妥当性評価結果を表 4（まとめ）及び表 5～表 14（各化合物毎）に示した。いずれの化合物の評価項目も食品検査あるいは水道水検査の目標値を満足していた。

LC/MS 法を用いる項目の妥当性評価結果を表 15（まとめ）及び表 16～表 23（各化合物毎）に示した。いずれの化合物の評価項目も食品検査あるいは水道水検査の妥当性評価ガイドラインの目標値を満足していた。

C-2. PUF フィルターからの抽出

各化合物を PUF フィルターから抽出した際の回収率を表 24 に示した。

いずれの化合物も概ね良好な回収率を示した。

D. 考察

平成 27 年度及び平成 28 年度に構築した

GC/MS または LC/MS を用いたピレスロイド系殺虫剤・ネオニコチノイド系殺虫剤の分析方法について妥当性評価を行った。その結果、いずれの項目についても真度、併行精度、室内精度は食品分析や水道水分析における妥当性評価ガイドラインの目標値を満足しており、分析法の妥当性を確認できた。

LC/MS 分析用の内部標準として使用したイミダクロプリド-d4 溶液について、調製から時間が経過したもの(2年以上経過)を使用した際に、イミダクロプリドのピークが検出された。保存中に重水素と水素の交換が起こり、イミダクロプリド-d4 からイミダクロプリドが生成してしまったものと考えられた。測定対象となっている化合物のサロゲート化合物を使用すると、万一 D と H の交換が起きてしまった場合、検出されないはずの化合物が誤検出される恐れがある。サロゲート化合物を使用する場合は、試薬の使用期限を定めるとともに、定期的に試薬の純度に変化がないのかを確認することが必要であると思われる。

捕集材に PUF を用いる方法について、ODS ディスクを用いる方法と比較をした結果、概ね良好な回収率が得られた。しかし、PUF 法では抽出に用いる溶媒量が多く、環境負荷の大きい方法と考えられる。また、抽出後の濃縮操作ができない LC/MS 分析対象項目では定量下限値が上がってしまうことが考えられた。以上のことを考慮すると、ODS ディスク法の方がより好ましい分析方法ではないかと思われた。

E. 結論

GC/MS 分析法、LC/MS 分析法いずれの

方法についても、妥当性を確認することができた。

ODS ディスク捕集法、PUF 捕集法いずれも概ね良好な回収率が得られた。ただし、環境負荷や定量下限の点で ODS ディスク法の方が好ましい方法ではないかと思われた。

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

G. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

H. 参考文献

辻 清美: 空気質中のピレスロイド系殺虫剤、防虫剤の分析法の検討と放散試験に関する研究, 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業 化学物質、特に家庭内の化学物質の曝露評価手法の開発に関する研究 平成 18 - 20 年度 総合研究報告書, 48-68 (2009)

上村 仁: 防蟻剤・殺虫剤による室内環境汚染と曝露評価, 厚生労働科学研究費補助金 化学物質リスク研究事業 室内環境における準揮発性有機化合物の多経路曝露評価に関する研究 平成 24-26 年度総合研究報告書, 54-76(2015)

佐藤学, 上村仁, 小坂浩司, 浅見真理,
鎌田素之: 神奈川県相模川流域
における河川水及び水道水のネオニコ
チノイド系農薬等の実態調査水環境学
会誌, 39(5), 153-162 (2016).

表1 測定対象とした防蟻剤・殺虫剤

| | | | |
|-----------|----------|--------|------------|
| ネオニコチノイド | イミダクロプリド | ピレスロイド | アクリナトリン |
| | クロチアニジン | | アレスリン |
| | ジノテフラン | | トラロメトリン |
| | ニテンピラム | | ビフェントリン |
| | アセタミプリド | | フェノトリン |
| | チアクロプリド | | ペルメトリン |
| | チアメトキサム | | フタルスリン |
| ネオニコチノイド様 | エチプロール | | エトフェンプロックス |
| | フロニカミド | | シラフルオフェン |
| | フィプロニル | | |
| | クロルフェナピル | | |

網掛けなしの項目はLC/MS測定対象、網掛けの項目はGC/MS測定対象項目

表2 GC/MS測定条件(モニターイオン)

| | 保持時間 (分) | 測定イオン (m/z) |
|---------------|-------------|----------------|
| アレスリン | 21.36 | 123, 136 |
| クロルフェナピル | 23.53 | 59, 247 |
| ピフェントリン | 26.94 | 181, 166 |
| フタルスリン | 27.08 | 164, 123 |
| フェナトリン | 27.89 | 123, 183 |
| アクリナトリン | 28.8 | 181, 208 |
| ペルメトリン-d5(内標) | 30.09 | 188, 189 |
| ペルメトリン | 30.12 | 183, 184 |
| エトフェンプロックス | 31.86 | 163, 135 |
| シラフルオフエン | 32.07 | 179, 286 |
| トラロメトリン | 34.01 | 181, 253 |

表3 LC/MS/MS法の測定条件

| | 極性 | 保持時間 (分) | キャピラリー電圧 (kv) | コーン電圧 (v) | プリカーサーイオン (m/z) | プロダクトイオン (m/z) | コリジョンエネルギー (eV) |
|-------------|----------|-------------|------------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| ジノテフラン | positive | 2.62 | 0.5 | 16 | 203.11 | 129.05 | 12 |
| ニテンピラム | positive | 2.98 | 0.5 | 20 | 271.05 | 99.03 | 18 |
| チアメトキサム | positive | 3.22 | 0.5 | 20 | 291.9 | 211 | 12 |
| クロチアニジン | positive | 3.48 | 0.5 | 18 | 249.95 | 168.98 | 14 |
| イミダクロプリド-d4 | positive | 3.59 | 0.5 | 52 | 213.1 | 177.06 | 24 |
| イミダクロプリド | positive | 3.59 | 0.5 | 22 | 256.09 | 209.2 | 16 |
| アセタミプリド | positive | 3.72 | 0.5 | 24 | 223.07 | 125.99 | 22 |
| チアクロプリド | positive | 4.01 | 0.5 | 28 | 252.99 | 126.06 | 20 |
| フィプロニル | negative | 5.92 | 0.5 | 24 | 435.03 | 330.07 | 16 |

表4 GC/MS測定対象化合物の妥当性評価結果

| No. | 検査対象物質 | 添加濃度 | 真度 | 併行精度 | 室内精度 | 備考 |
|-----|---------------|--------|--------|------|------|----|
| | | (mg/L) | (%) | (%) | (%) | |
| 1 | allethrin | 0.1 | 99.3 | 5.6 | 12.8 | |
| 2 | chlorfenapyr | 0.1 | 72.6 | 14.5 | 16.7 | |
| 3 | bifenthrin | 0.1 | 90.3 | 13.1 | 13.1 | |
| 4 | phthalrhtin | 0.1 | 88.6 | 10.2 | 13.9 | |
| 5 | phenothrin | 0.1 | 107.5 | 4.3 | 4.9 | |
| 6 | acrinathrin | 0.1 | 103.1 | 14.3 | 14.3 | |
| 7 | permethrin | 0.1 | 87.8 | 2.2 | 9.6 | |
| 8 | etofenprox | 0.1 | 100.7 | 1.4 | 7.8 | |
| 9 | silafuofen | 0.1 | 87.3 | 5.2 | 13.8 | |
| 10 | tralomethrin | 0.1 | 100.4 | 2.3 | 14.1 | |
| | 目標値(参考:食品) | | 70~120 | 25 | 30 | |
| | 目標値(参考:水道・農薬) | | 70~130 | 30 | 35 | |

表5 妥当性評価結果(アレスリン)

| 検査対象項目 | allethrin | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|-------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 併行測定の結果($\mu\text{g/L}$) | | | | | 分散 |
| | | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | 84.7958 | 76.5874 | | | | 33.68850132 |
| 2017/9/8 | | | 93.2439 | 106.1082 | | | | 82.74446162 |
| 2017/9/12 | | | 93.2631 | 91.5581 | | | | 1.453531272 |
| 2017/9/15 | | | 94.8551 | 102.8161 | | | | 31.68899421 |
| 2017/9/20 | | | 110.8368 | 119.0774 | | | | 33.95379935 |
| 2017/9/22 | | | 109.6032 | 108.7073 | | | | 0.401366916 |
| 併行変動 | 183.9306547 | 併行分散 | 30.65510911 | 併行標準偏差 ² | 30.65510911 | 併行標準偏差 | 5.536705619 | |
| 日間分散 | 1472.724046 | 日間分散 | 294.5448093 | 日間標準偏差 ² | 131.9448501 | 日間標準偏差 | 11.48672495 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度(RSD%) | 室内精度(RSD%) | | | | |
| 99.2877 | 100.0000 | 99.288 | 5.576 | 12.843 | | | | |

表6 妥当性評価結果(クロルフェナピル)

| 検査対象項目 | chlorfenapyr | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|--------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 併行測定の結果($\mu\text{g/L}$) | | | | | 分散 |
| | | | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | 85.3459 | 49.2906 | | | | 649.9934694 |
| 2017/9/8 | | | 88.4249 | 85.7476 | | | | 3.583838806 |
| 2017/9/12 | | | 60.1063 | 61.1513 | | | | 0.546034982 |
| 2017/9/15 | | | 77.1172 | 77.9132 | | | | 0.316765009 |
| 2017/9/20 | | | 65.2360 | 67.7756 | | | | 3.224951238 |
| 2017/9/22 | | | 78.3583 | 74.7879 | | | | 6.373913073 |
| 併行変動 | 664.0389726 | 併行分散 | 110.6731621 | 併行標準偏差 ² | 110.6731621 | 併行標準偏差 | 10.52013128 | |
| 日間分散 | 916.2834316 | 日間分散 | 183.2566863 | 日間標準偏差 ² | 36.29176212 | 日間標準偏差 | 6.024264446 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度(RSD%) | 室内精度(RSD%) | | | | |
| 72.6046 | 100.0000 | 72.605 | 14.490 | 16.697 | | | | |

表7 妥当性評価結果(ピフェントリン)

| 検査対象項目: | bifenthrin | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|-------------|-------------|----------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (µg/L) | 併行測定の結果 (µg/L) | | | | | 分散 |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 572.0389797 |
| 2017/9/8 | | | 94.7937 | 60.9695 | | | | 45.87627654 |
| 2017/9/12 | | | 90.1140 | 99.6927 | | | | 65.33658251 |
| 2017/9/15 | | | 105.1559 | 93.7247 | | | | 145.1554275 |
| 2017/9/20 | | | 104.0095 | 86.9709 | | | | 4.672109246 |
| 2017/9/22 | | | 83.6126 | 86.6694 | | | | 11.12882147 |
| 併行変動 | 844.2081969 | 併行分散 | 140.7013662 | 併行標準偏差 ² | 140.7013662 | 併行標準偏差 | 11.86176067 | |
| 日間分散 | 629.4819006 | 日間分散 | 125.8963801 | 日間標準偏差 ² | 0 | 日間標準偏差 | 0 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | | | | |
| 90.2767 | 100.0000 | 90.277 | 13.139 | 13.139 | | | | |

表8 妥当性評価結果(ファルスリン)

| 検査対象項目: | phthalrhtin | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|-------------|-------------|----------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (µg/L) | 併行測定の結果 (µg/L) | | | | | 分散 |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 356.3884576 |
| 2017/9/8 | | | 85.8544 | 59.1565 | | | | 100.9828277 |
| 2017/9/12 | | | 88.3520 | 102.5635 | | | | 25.47302654 |
| 2017/9/15 | | | 98.8770 | 91.7394 | | | | 0.310347431 |
| 2017/9/20 | | | 86.1730 | 85.3852 | | | | 3.255207245 |
| 2017/9/22 | | | 99.3794 | 101.9309 | | | | 1.747138753 |
| 併行変動 | 488.1570052 | 併行分散 | 81.35950087 | 併行標準偏差 ² | 81.35950087 | 併行標準偏差 | 9.019950159 | |
| 日間分散 | 1101.077847 | 日間分散 | 220.2155693 | 日間標準偏差 ² | 69.42803423 | 日間標準偏差 | 8.332348662 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | | | | |
| 88.5848 | 100.0000 | 88.585 | 10.182 | 13.862 | | | | |

表9 妥当性評価結果(フェントリン)

| 検査対象項目: | phenothrin | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|-------------|-------------|----------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (µg/L) | 併行測定の結果 (µg/L) | | | | | 分散 |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 41.32660906 |
| 2017/9/8 | | | 114.6807 | 105.5894 | | | | 75.01168901 |
| 2017/9/12 | | | 97.6154 | 109.8638 | | | | 0.053168392 |
| 2017/9/15 | | | 107.7837 | 108.1098 | | | | 10.85165194 |
| 2017/9/20 | | | 111.1967 | 115.8554 | | | | 1.560149678 |
| 2017/9/22 | | | 101.7303 | 103.4967 | | | | 1.193911844 |
| 併行変動 | 129.9971799 | 併行分散 | 21.66619665 | 併行標準偏差 ² | 21.66619665 | 併行標準偏差 | 4.654696193 | |
| 日間分散 | 163.5451464 | 日間分散 | 32.70902928 | 日間標準偏差 ² | 5.521416313 | 日間標準偏差 | 2.349769417 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | | | | |
| 107.4856 | 100.0000 | 107.486 | 4.331 | 4.851 | | | | |

表10 妥当性評価結果(アクリナトリン)

| 検査対象項目: | acrinathrin | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|-------------|-------------|----------------|---------------------|------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (µg/L) | 併行測定の結果 (µg/L) | | | | | 分散 |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 309.903202 |
| 2017/9/8 | | | 81.3809 | 106.2768 | | | | 662.8877396 |
| 2017/9/12 | | | 83.1068 | 119.5180 | | | | 83.92672285 |
| 2017/9/15 | | | 94.3970 | 107.3528 | | | | 0.007109252 |
| 2017/9/20 | | | 105.3257 | 105.4449 | | | | 223.6064643 |
| 2017/9/22 | | | 96.3454 | 117.4928 | | | | 13.66955018 |
| 併行変動 | 1294.000788 | 併行分散 | 215.666798 | 併行標準偏差 ² | 215.666798 | 併行標準偏差 | 14.68559832 | |
| 日間分散 | 322.7716659 | 日間分散 | 64.55433318 | 日間標準偏差 ² | 0 | 日間標準偏差 | 0 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | | | | |
| 103.0520 | 100.0000 | 103.052 | 14.251 | 14.251 | | | | |

表11 妥当性評価結果(ペルメトリン)

| 検査対象項目: | permethrin | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|-------------|-------------|----------------|---------------------|------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (µg/L) | 併行測定の結果 (µg/L) | | | | | 分散 |
| | | | # 1 | # 2 | # 3 | # 4 | # 5 | |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | 98.5069 | 93.3490 | | | | 13.30187795 |
| 2017/9/8 | | | 99.6590 | 101.4245 | | | | 1.55857819 |
| 2017/9/12 | | | 82.2761 | 83.6657 | | | | 0.965472611 |
| 2017/9/15 | | | 82.7862 | 84.2405 | | | | 1.05748298 |
| 2017/9/20 | | | 79.1697 | 80.9071 | | | | 1.509121656 |
| 2017/9/22 | | | 85.4506 | 82.4512 | | | | 4.498127935 |
| 併行変動 | 22.89066132 | 併行分散 | 3.81511022 | 併行標準偏差 ² | 3.81511022 | 併行標準偏差 | 1.953230714 | |
| 日間分散 | 690.3311781 | 日間分散 | 138.0662356 | 日間標準偏差 ² | 67.1255627 | 日間標準偏差 | 8.193019144 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | | | | |
| 87.8239 | 100.0000 | 87.824 | 2.224 | 9.590 | | | | |

表12 妥当性評価結果(エトフェンプロックス)

| 検査対象項目: | etofenprox | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|-------------|-------------|----------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (µg/L) | 併行測定の結果 (µg/L) | | | | | 分散 |
| | | | # 1 | # 2 | # 3 | # 4 | # 5 | |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | 97.9240 | 97.0954 | | | | 0.343310386 |
| 2017/9/8 | | | 113.5830 | 117.6602 | | | | 8.311699555 |
| 2017/9/12 | | | 103.4344 | 102.0838 | | | | 0.911986174 |
| 2017/9/15 | | | 95.0283 | 96.0126 | | | | 0.484407853 |
| 2017/9/20 | | | 95.7994 | 93.7831 | | | | 2.032714325 |
| 2017/9/22 | | | 98.1946 | 98.0749 | | | | 0.007163594 |
| 併行変動 | 12.09128189 | 併行分散 | 2.015213648 | 併行標準偏差 ² | 2.015213648 | 併行標準偏差 | 1.419582209 | |
| 日間分散 | 610.7795354 | 日間分散 | 122.1559071 | 日間標準偏差 ² | 60.07034672 | 日間標準偏差 | 7.750506223 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | | | | |
| 100.7228 | 100.0000 | 100.723 | 1.409 | 7.823 | | | | |

表13 妥当性評価結果(シラフルオフェン)

| 検査対象項目: | siaraflofen | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|-------------|-------------|----------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (µg/L) | 併行測定の結果 (µg/L) | | | | | 分散 |
| | | | # 1 | # 2 | # 3 | # 4 | # 5 | |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | 78.3414 | 76.8787 | | | | 1.069778461 |
| 2017/9/8 | | | 101.8582 | 110.8398 | | | | 40.33485139 |
| 2017/9/12 | | | 75.8735 | 74.7242 | | | | 0.660371968 |
| 2017/9/15 | | | 79.0410 | 83.4028 | | | | 9.512561377 |
| 2017/9/20 | | | 94.5778 | 85.9637 | | | | 37.10169307 |
| 2017/9/22 | | | 96.8887 | 88.7457 | | | | 33.1541764 |
| 併行変動 | 121.8334327 | 併行分散 | 20.30557211 | 併行標準偏差 ² | 20.30557211 | 併行標準偏差 | 4.506170449 | |
| 日間分散 | 1353.972263 | 日間分散 | 270.7944525 | 日間標準偏差 ² | 125.2444402 | 日間標準偏差 | 11.19126625 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | | | | |
| 87.2613 | 100.0000 | 87.261 | 5.164 | 13.826 | | | | |

表14 妥当性評価結果(トラロメトリン)

| 検査対象項目: | tralomethrin | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 6 | | | |
|-----------|--------------|-------------|----------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (µg/L) | 併行測定の結果 (µg/L) | | | | | 分散 |
| | | | # 1 | # 2 | # 3 | # 4 | # 5 | |
| 2017/9/7 | 上村 | 100 | 72.9194 | 75.6579 | | | | 3.749754923 |
| 2017/9/8 | | | 112.7509 | 110.3706 | | | | 2.832988124 |
| 2017/9/12 | | | 99.3456 | 100.9586 | | | | 1.300826391 |
| 2017/9/15 | | | 101.3385 | 95.9678 | | | | 14.42211208 |
| 2017/9/20 | | | 105.1482 | 103.5612 | | | | 1.259301148 |
| 2017/9/22 | | | 111.1616 | 115.4444 | | | | 9.171396696 |
| 併行変動 | 32.73637936 | 併行分散 | 5.456063227 | 併行標準偏差 ² | 5.456063227 | 併行標準偏差 | 2.335821746 | |
| 日間分散 | 1983.208151 | 日間分散 | 396.6416303 | 日間標準偏差 ² | 195.5927835 | 日間標準偏差 | 13.98544899 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度 (RSD%) | 室内精度 (RSD%) | | | | |
| 100.3854 | 100.0000 | 100.385 | 2.327 | 14.125 | | | | |

表15 LC/MS測定対象化合物の妥当性評価結果

| No. | 検査対象物質 | 添加濃度 | 真度 | 併行精度 | 室内精度 | 備考 |
|-----|---------------|--------|--------|------|------|----|
| | | (mg/L) | (%) | (%) | (%) | |
| 1 | thiacloprid | 0.002 | 95.2 | 4.2 | 8.9 | |
| 2 | acetamiprid | 0.002 | 95.0 | 2.6 | 7.9 | |
| 3 | dinotefuran | 0.002 | 95.6 | 4.1 | 4.3 | |
| 4 | nitenpyram | 0.002 | 83.8 | 7.1 | 7.5 | |
| 5 | imidacloprid | 0.002 | 94.7 | 4.9 | 9.7 | |
| 6 | clothianidin | 0.002 | 94.0 | 5.7 | 7.2 | |
| 7 | thiamethoxam | 0.002 | 77.0 | 5.8 | 15.1 | |
| 8 | fipronil | 0.002 | 85.6 | 4.8 | 4.8 | |
| | 目標値(参考:食品) | | 70~120 | 25 | 30 | |
| | 目標値(参考:水道・農薬) | | 70~130 | 30 | 35 | |

表16 妥当性評価結果(チアクロプリド)

| 検査対象項目 | thiacloprid | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 5 | | | |
|------------|-------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 併行測定の結果($\mu\text{g/L}$) | | | | | 分散 |
| 2017/12/13 | 上村 | 2 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 0.000566498 |
| 2017/12/14 | | | 1.7198 | 1.7535 | | | | 0.00331868 |
| 2017/12/15 | | | 1.6984 | 1.7799 | | | | 0.001629634 |
| 2017/12/18 | | | 2.0162 | 1.9591 | | | | 0.02567378 |
| 2017/12/20 | | | 1.8484 | 2.0750 | | | | 0.001125277 |
| | | | 2.0745 | 2.1219 | | | | |
| 併行変動 | 0.032313869 | 併行分散 | 0.006462774 | 併行標準偏差 ² | 0.006462774 | 併行標準偏差 | 0.080391379 | |
| 日間分散 | 0.20644532 | 日間分散 | 0.05161133 | 日間標準偏差 ² | 0.022574278 | 日間標準偏差 | 0.15024739 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度(RSD%) | 室内精度(RSD%) | | | | |
| 1.9047 | 2.0000 | 95.235 | 4.221 | 8.946 | | | | |

表17 妥当性評価結果(アセタミプリド)

| 検査対象項目 | acetamiprid | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 5 | | | |
|------------|-------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 併行測定の結果($\mu\text{g/L}$) | | | | | 分散 |
| 2017/12/13 | 上村 | 2 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 0.000137614 |
| 2017/12/14 | | | 1.7242 | 1.7408 | | | | 0.00092407 |
| 2017/12/15 | | | 1.7453 | 1.7883 | | | | 0.00028322 |
| 2017/12/18 | | | 2.0161 | 2.0399 | | | | 0.010164528 |
| 2017/12/20 | | | 1.8470 | 1.9896 | | | | 0.00039228 |
| | | | 2.0680 | 2.0399 | | | | |
| 併行変動 | 0.011901712 | 併行分散 | 0.002380342 | 併行標準偏差 ² | 0.002380342 | 併行標準偏差 | 0.048788754 | |
| 日間分散 | 0.172491426 | 日間分散 | 0.043122856 | 日間標準偏差 ² | 0.020371257 | 日間標準偏差 | 0.142727912 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度(RSD%) | 室内精度(RSD%) | | | | |
| 1.8999 | 2.0000 | 94.995 | 2.568 | 7.939 | | | | |

表18 妥当性評価結果(ジノテフラン)

| 検査対象項目: | dinotefuran | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 5 | | | |
|------------|-------------|-------------|---------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (μg/L) | 併行測定の結果(μg/L) | | | | | 分散 |
| 2017/12/13 | 上村 | 2 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 1.8E-07 |
| 2017/12/14 | | | 1.8455 | 1.8449 | | | | 0.000631546 |
| 2017/12/15 | | | 1.8401 | 1.8757 | | | | 0.016299151 |
| 2017/12/18 | | | 2.0675 | 1.8869 | | | | 0.013312224 |
| 2017/12/20 | | | 1.9983 | 1.8352 | | | | 0.001115809 |
| | | | 1.9418 | 1.9891 | | | | |
| 併行変動 | 0.03135891 | 併行分散 | 0.006271782 | 併行標準偏差 ² | 0.006271782 | 併行標準偏差 | 0.079194584 | |
| 日間分散 | 0.029053062 | 日間分散 | 0.007263266 | 日間標準偏差 ² | 0.000495742 | 日間標準偏差 | 0.022265259 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度(RSD%) | 室内精度(RSD%) | | | | |
| 1.9125 | 2.0000 | 95.625 | 4.141 | 4.301 | | | | |

表19 妥当性評価結果(ニテンピラム)

| 検査対象項目: | nitenpyram | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 5 | | | |
|------------|-------------|-------------|---------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (μg/L) | 併行測定の結果(μg/L) | | | | | 分散 |
| 2017/12/13 | 上村 | 2 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 0.00453152 |
| 2017/12/14 | | | 1.7265 | 1.6313 | | | | 0.00056012 |
| 2017/12/15 | | | 1.6284 | 1.5949 | | | | 0.003984566 |
| 2017/12/18 | | | 1.7845 | 1.6952 | | | | 0.053700199 |
| 2017/12/20 | | | 1.3923 | 1.7200 | | | | 0.00724808 |
| | | | 1.7286 | 1.8490 | | | | |
| 併行変動 | 0.070024486 | 併行分散 | 0.014004897 | 併行標準偏差 ² | 0.014004897 | 併行標準偏差 | 0.118342288 | |
| 日間分散 | 0.070611335 | 日間分散 | 0.017652834 | 日間標準偏差 ² | 0.001823968 | 日間標準偏差 | 0.042707941 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度(RSD%) | 室内精度(RSD%) | | | | |
| 1.6751 | 2.0000 | 83.753 | 7.065 | 7.511 | | | | |

表20 妥当性評価結果(イミダクロプリド)

| 検査対象項目: | imidacloprid | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 5 | | | |
|------------|--------------|-------------|---------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (μg/L) | 併行測定の結果(μg/L) | | | | | 分散 |
| 2017/12/13 | 上村 | 2 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 0.001331796 |
| 2017/12/14 | | | 1.6815 | 1.7331 | | | | 0.00109793 |
| 2017/12/15 | | | 1.6851 | 1.7320 | | | | 0.005296263 |
| 2017/12/18 | | | 1.9966 | 2.0995 | | | | 0.034290567 |
| 2017/12/20 | | | 1.8551 | 2.1170 | | | | 0.001782045 |
| | | | 2.0534 | 1.9937 | | | | |
| 併行変動 | 0.043798601 | 併行分散 | 0.00875972 | 併行標準偏差 ² | 0.00875972 | 併行標準偏差 | 0.093593377 | |
| 日間分散 | 0.236480597 | 日間分散 | 0.059120149 | 日間標準偏差 ² | 0.025180214 | 日間標準偏差 | 0.158682748 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度(RSD%) | 室内精度(RSD%) | | | | |
| 1.8947 | 2.0000 | 94.734 | 4.940 | 9.723 | | | | |

表21 妥当性評価結果(クロチアニジン)

| 検査対象項目: | clothianidin | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 5 | | | |
|------------|--------------|-------------|---------------|---------------------|-------------|--------|-------------|-------------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 (μg/L) | 併行測定の結果(μg/L) | | | | | 分散 |
| 2017/12/13 | 上村 | 2 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 0.007452984 |
| 2017/12/14 | | | 1.7385 | 1.8606 | | | | 0.001508103 |
| 2017/12/15 | | | 1.7281 | 1.7830 | | | | 0.015330005 |
| 2017/12/18 | | | 1.7961 | 1.9712 | | | | 0.032826906 |
| 2017/12/20 | | | 1.7967 | 2.0529 | | | | 0.00017785 |
| | | | 2.0501 | 2.0313 | | | | |
| 併行変動 | 0.057295849 | 併行分散 | 0.01145917 | 併行標準偏差 ² | 0.01145917 | 併行標準偏差 | 0.107047511 | |
| 日間分散 | 0.09959041 | 日間分散 | 0.024897602 | 日間標準偏差 ² | 0.006719216 | 日間標準偏差 | 0.081970826 | |
| 総平均 | 添加濃度 | 真度平均(%) | 併行精度(RSD%) | 室内精度(RSD%) | | | | |
| 1.8809 | 2.0000 | 94.043 | 5.691 | 7.168 | | | | |

表22 妥当性評価結果(チアメトキサム)

| 検査対象項目: | thiamethoxam | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 5 | | | | |
|------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------|-------------|------------|-------------|-------------|--------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 併行測定の結果($\mu\text{g/L}$) | | | | | 分散 | |
| 2017/12/13 | 上村 | 2 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 0.014112 | |
| 2017/12/14 | | | 1.2479 | 1.4159 | | | | 0.00469093 | |
| 2017/12/15 | | | 1.2569 | 1.3537 | | | | 0.000124978 | |
| 2017/12/18 | | | 1.7857 | 1.8016 | | | | 0.018940418 | |
| 2017/12/20 | | | 1.4406 | 1.6353 | | | | 0.002526894 | |
| | | | 1.6983 | 1.7694 | | | | | |
| 併行変動 | 0.04039522 | 併行分散 | 0.008079044 | 併行標準偏差 ² | 0.008079044 | 併行標準偏差 | 0.089883503 | | |
| 日間分散 | 0.40057137 | 日間分散 | 0.100142842 | 日間標準偏差 ² | 0.046031899 | 日間標準偏差 | 0.214550458 | | |
| 総平均 | 1.5405 | 添加濃度 | 2.0000 | 真度平均(%) | 77.026 | 併行精度(RSD%) | 5.835 | 室内精度(RSD%) | 15.100 |

表23 妥当性評価結果(フィプロニル)

| 検査対象項目: | fipronil | 1日の併行回数 | 2 | 実施日数 | 5 | | | | |
|------------|-------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------|
| 実施日 | 実務者 | 添加濃度 ($\mu\text{g/L}$) | 併行測定の結果($\mu\text{g/L}$) | | | | | 分散 | |
| 2017/12/13 | 上村 | 2 | #1 | #2 | #3 | #4 | #5 | 0.002123564 | |
| 2017/12/14 | | | 1.7588 | 1.6937 | | | | 4.56013E-05 | |
| 2017/12/15 | | | 1.6977 | 1.6881 | | | | 0.008588362 | |
| 2017/12/18 | | | 1.8169 | 1.6858 | | | | 0.020885592 | |
| 2017/12/20 | | | 1.8235 | 1.6191 | | | | 0.002369473 | |
| | | | 1.6990 | 1.6302 | | | | | |
| 併行変動 | 0.034012593 | 併行分散 | 0.006802519 | 併行標準偏差 ² | 0.006802519 | 併行標準偏差 | 0.082477382 | | |
| 日間分散 | 0.008891901 | 日間分散 | 0.002222975 | 日間標準偏差 ² | 0 | 日間標準偏差 | 0 | | |
| 総平均 | 1.7113 | 添加濃度 | 2.0000 | 真度平均(%) | 85.564 | 併行精度(RSD%) | 4.820 | 室内精度(RSD%) | 4.820 |

表24 PUFフィルターからの回収率

| 化合物 | 回収率 (%) | 化合物 | 回収率 (%) |
|------------|---------|----------|---------|
| アレスリン | 107.1 | チアクロプリド | 84.5 |
| クロルフェナピル | 78.2 | アセタミプリド | 94.4 |
| ピフェントリン | 92.7 | ジノテフラン | 95.5 |
| フタルスリン | 106.7 | ニテンピラム | 90.2 |
| フェントリン | 102.5 | イミダクロプリド | 84.6 |
| アクリナトリン | 130.5 | クロチアニジン | 84.8 |
| ペルメトリン | 113.2 | チアメトキサム | 72.5 |
| エトフェンプロックス | 92.1 | フィプロニル | 91.5 |
| シラフルオフェン | 77.2 | | |
| トラロメトリン | 111.6 | | |