

平成 28-30 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 古閑 豊和 鈴木 俊也 小西 浩之 木下 輝昭 山崎 貴子 門上 希和夫 大窪 かおり 山田 早紀 上村 仁 仲野 富美 辻 清美 寺中 郁夫 齋藤 賢知 柿沼 良介 野村 あづみ 林 幸範 平林 達也 古川 浩司 中村 弘揮 岩間 紀知 粕谷 智浩 浴口 典幸	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 福岡県保健環境研究所 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 理化学課 佐賀県衛生薬業センター 理化学課 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 埼玉県企業局 水質管理センター 埼玉県企業局 水質管理センター 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 計画課 大阪市水道局 工務部水質試験所 (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 (一財)岐阜県公衆衛生検査センター 検査分析部 (一財)千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部 (一財)千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部

横山 結子	千葉県衛生研究所	生活環境研究室
豊崎 緑	千葉県衛生研究所	生活環境研究室
坂田 脩	埼玉県衛生研究所	水・食品担当
渡邊 弘樹	埼玉県衛生研究所	水・食品担当
大家 寿彦	横須賀市健康安全科学センター	理化学検査係

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。

平成 28～30 年度の 3 年間で、以下の研究課題を実施した。

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。

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 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。

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

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。

4. GC/MS スクリーニング分析における精度の検証

スクリーニング分析用データベースの構築として, 厚生労働省がリストアップしている農薬のうち GC-MS で測定可能と考えられる農薬 173 種, 農薬の代謝産物 2 種および構造異性体 1 種の計 176 種を対象とした。複数機関, 複数の GC-MS を使用してデータベースを構築し, そのデータベースの精度の検証を行った。その結果, 装置や測定機関に関係なく, 多くの農薬で定量イオンや相対保持時間が一致することがわかった。また, 定量値の誤差も少ないことがわかった。しかし, 一部の結果で定量値が大きく異なる場合が認められたことから, 今後はこの原因を検討するとともに, 得られた情報のデータベースを用いて実試料へのスクリーニング分析法の適用を進める。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

スクリーニング分析では, 多成分の化合物測定を行うため, 装置性能を適切に評価し, 良好な状態に維持しておくことが重要になる。そこで, 前述の農薬の中から, 幅広い物性値をもつ 23 種を装置性能評価用の候補物質として選び, 検討試験を行った。本試験では, 水質マトリックスとして河川水の抽出液を注入し, マトリックス負荷による装置性能評価物質にどのような影響が生じるのかを調べた。その結果, マトリックスの注入回数に伴い, キャプタンやペンシクロン等の一部の農薬について, 定量値やピーク形状に影響を及ぼすことが明らかになった。ただし, GC 部のインサートライナー交換やキャピラリーカラム切断等のメンテナンスを実施した後は, これらの影響はほぼ改善され, 初期状態に近い装置性能に戻っていることが確認された。また, 本試験で選定した装置性能評価物質は, 市販の GC-MS 装置性能評価物質と比べ, 早い段階でピーク形状に影響が現れることがわかった。これらのことは, 水道水質の検査スクリーニング分析におけるメンテナンスの時期を判断する上で有用な知見になると考えられる。

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。

実施した各課題の研究目的について以下に記載する。

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

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¹⁾。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」²⁾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^{3), 4)}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^{5)~11)}。

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。

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

臭素酸 (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¹⁾。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 ポストカラム吸光度法」²⁾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²⁴⁾⁻³⁰⁾。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障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。

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

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に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。

4. GC/MSスクリーニング分析における精度の検証

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(厚生労働省, 2015), 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ガスクロマトグラフ-質量分析計 (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。化学物質を GC-MS で分析した場合、各化合物に特有なマススペクトルが得られる。また、各化合物の保持時間情報と、面積比を用いて検量線を作成してデータベース化しておくことにより、実試料における未知ピークのマススペクトルと相対保持時間情報から化合物の同定、内部標準物質 (IS) とのピーク強度比から定量することができる (門上, 2004; Kadokami, 2005)。したがって、従来のターゲット分析とは異なり、標準品の準備、標準液の調製・測定および検量線の作成を行わずに、データベースに登録されている化学物質を網羅的に同定・定量ができ、分析にかかる時間やコストを減少させることが可能である。

今回は、水質管理目標設定項目に含まれる農薬類を中心に、GC-MS 用データベースを複数機関、複数の GC-MS を使用して構築し、そのデータベースの精度の検証を行った。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

現在、国内では人口減少に伴い、水需要の減少と水道施設の老朽化に伴う設備費用が増加している。このように水道事業が深刻化する一方、水質管理の人員や予算が削減されるという別の問題も抱えている。そのような状況下において、水道水の安全性を確保し続けるためには、より迅速で簡便な水質検査方法が必要になる。しかし、従来の個別分析法では、多数の分析法を用いる必要があり、時間、労力、コストの面で負担が大きくなる。これらの問題を解決するためにも、迅速かつ網羅的に計測する新たなスクリーニング分析法の開発が急務となる。

そこで、我々は水道水質スクリーニング分析法として、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) 用の自動同定定量データベースシステムの開発に取り組んできた。厚生労働省がリストアップしている農薬のうち、GC-MS で測定可能な 173 種、代謝産物 2 種および構造異性体 1 種の計 176 種を対象とし、複数機関の GC-MS を使用してデータベースを構築した。昨年度は、そのデータベースの精度の検証した結果、一部の物質を除いた場合、装置や測定機関に関係なく、多くの農薬で定量イオンや相対保持時間が一致することがわかった。また、定量値の誤差も少なかったことから、実試料への適用が可能であると考えられた。今後、実用化に向けた検討を行うが、その 1 つに GC-MS 装置性能評価がある。

GC-MS 測定は、試料中のマトリックス成分による汚れや劣化等により、装置性能が低下することが知られている (門上ら 2004)。具体的には、検出ピーク面積値の減少やのテーリングなどがあげられるが、この場合、ターゲット化合物の同定・定量精度に大きな影響を及ぼすことになる。その要因としてあげられるのが、GC 部インサートライナーやキャ

ピラリーカラムの汚れ，イオン源の汚れ，試料中のマトリックス成分の影響などがある。特に，インサートライナーやキャピラリーカラムの汚れによる影響については，これまでに多くの報告例があり（奥村 1995，津村ら 1998），注意を要するポイントである。

GC-MS スクリーニング分析法で信頼できる定量値を得るためには，装置の状態を可能な限りデータベース構築時の性能に近づけることである。特に，本スクリーニング法は，多成分の化合物測定を行うことから，装置性能を適切に評価し，良好な状態に維持しておくことが分析精度を確保する上で必須となる。そこで，本試験では 176 種の農薬の中から 23 種を装置性能評価用の候補物質として選び，水道水質の連続測定によって生じる装置性能の変化について，GC 部を対象に評価基準に関する試験を行った。

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^{3),4)}。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¹²⁾。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 μL 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⁹⁾, 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¹⁰⁾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, ジーエ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³¹⁾。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³²⁾。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³³⁾。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¹⁾。

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 (ClO_3^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、臭化物イオン (Br^-)、塩化物イオン (Cl^-) および硫酸イオン (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つずつ調製した。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。

4. GC/MSスクリーニング分析における精度の検証

4.1 対象物質

本研究では、厚生労働省がリストアップしている農薬のうちGC-MSで測定可能と考えられる農薬173種、農薬の代謝産物2種および構造異性体1種の計176種を対象とした。

176種のうち殺菌剤が60種、殺虫剤が40種、除草剤が56種および植物成長調整剤が1種であり、残りは代謝産物や構造異性体であった。対象とした農薬の概要を表28に示す。

4.2 分析法

4.2.1 試薬

農薬の標準品は和光純薬工業製を使用した。標準品 10 mg をメスフラスコに採り、ジクロロメタンで 10 mL にしたものを標準原液とした(1000 mg/L)。10 農薬 1 グループとし、各農薬標準原液 100 μ L をメスフラスコに採り、ジクロロメタンで 10 mL に調製した(濃度:10 mg/L)(農薬混合標準溶液 A)。この農薬混合標準溶液 A 100 μ L をバイアルに採り、ジクロロメタン 900 μ L を添加し攪拌したものを農薬混合標準溶液 B (濃度:1 mg/L)とし、農薬混合標準溶液 B 100 μ L をバイアルに採り、ジクロロメタン 900 μ L を添加し攪拌したものを農薬混合標準溶液 C (濃度:0.1 mg/L)とした。農薬混合標準溶液 B および C は用時調製とした。

3 種混合内部標準液(100 μ g/mL ジクロロメタン溶液)は和光純薬工業または関東化学の水質試験用を使用した。3 種混合内部標準原液 100 μ L をメスフラスコに採り、10 mL に調製したものを 3 種混合内部標準液(濃度:1 mg/L)とし、この 3 種混合内部標準液は用時調製とした。

4.2.2 分析条件

使用する IS は入手が容易で、高価ではなく、水質分析にすでに使用されているアントラセン-d₁₀、9-プロモアントラセンおよびクリセン-d₁₂ を使用することとした。また、前処理条件を別添方法 5 と 5 の 2 に合わせるため検量線作成用標準液はジクロロメタンを用いて調製することにした。

IS との相対保持時間を常に一致させるためには使用するカラムと GC 条件を揃える必要がある。そこで、カラムは汎用性の高い DB-5MS (30 m \times 0.25 mm i.d., 0.25 μ m) (Agilent Technologies 製) を選択した。

MS での測定はオートチューニングを行い、Scan モードで m/z 40~500 の範囲でスキャン

することとした。GC-MS 条件を表 29 に示す。

4.2.3 データベースの構築

データベース構築のために必要な情報として、各農薬の主要なフラグメントイオン、保持時間、検量線について 5 機関 6 台の GC-MS を使用してデータ収集を行った。使用した GC-MS は日本電子製の JMS-Q1050 が 2 台(機関 A および機関 B)、島津製作所製の QP-2010 Plus が 2 台(機関 C および機関 D)、Agilent Technologies 製の 5975 (機関 E) および 5977 (機関 F) がそれぞれ 1 台であった。

データベース構築用の標準溶液は農薬混合標準溶液 A、B、C および 3 種混合内部標準液を表 30 に従って混合し、0.01 mg/L ~ 5 mg/L の範囲で 9 点調製した。

調製した標準系列を表 29 に示した GC-MS 条件で 3 回以上測定した。フラグメントイオンとして強度の強い順に 5 つ選択肢し、最も強度の強いイオンを定量イオンとして、各農薬のピークと IS のピーク面積比を求めた。なお、フラグメントイオンの強度は 1 mg/L 以上の標準溶液では検出器が振り切れてしまう恐れがあったことから、0.1 mg/L 付近の標準溶液の測定結果を用いることとした。得られた各農薬のピークと IS のピーク面積比と調製濃度から検量線を作成した。

4.3 機種間差および分析機関差の検証

5 機関 6 台の GC-MS で作成されたデータベース用のマススペクトル、相対保持時間および定量値について機種間差および分析機関差の検証を行い、スクリーニング分析の精度を評価した。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

5.1 対象物質

本研究では測定対象とした 176 種農薬の中から、水道水や水道原水において検出頻度

が高い物質，GC-MS測定による検出感度が低い極性物質，装置性能評価物質として報告例がある物質（陣矢，2011），計23種をGCMSスクリーニング分析用の装置性能評価の候補物質として選定した（アセフェート，アトラジン，ベンタゾン，プロモブチド，キャプタン，クロロタロニル，ジクロロメジン，フェニトロチオン，フルアジナム，フルスルファミド，ホスチアゼート-1，ホスチアゼート-2，イソフェンホスオキソン，イソキサチオン，モリネート，オリサストロビン，ペンシクロン，ピロキロン，キノクラミン，シマジン，テニルクロール，チアクロプリド，トリクロルホン）。また，市販クライテリアに含まれる物質のうち，GC部の注入口の汚れに敏感なキャプタホールを比較用として追加した（計24物質 水道クライテリアと略す）。物質の極性を表すLogPowや水溶解度の範囲はそれぞれ-0.85～4.82，0.3～818,000 mg/Lであり，親水性物質を含む幅広い化合物で構成されている。対象物質の詳細を表33に示す。

また，比較対照として，市販のGCMS装置性能評価物質（NAGINATA用クライテリアサンプル，林純薬工業株式会社）計18物質（2,4-ジクロロアニリン，2,4-ジニトロアニリン，2,6-ジクロロフェノール，2,6-ジメチルアニリン，2,6-ジメチルフェノール，ベンゾチアゾール，フタル酸ブチルベンジル，キャプタホール，クロルピリホス，クロルピリホスメチル，フタル酸ジエチル，フェニトロチオン，イソキサチオン，オクタノール，ペンタクロロフェノール，シマジン，リン酸トリブチル，リン酸トリス（2-クロロエチル））を評価対象とした（以下，市販クライテリアと略す）。その詳細を表34に示す。

5.2 分析法

5.2.1 試薬

農薬の標準品は和光純薬工業製を使用した。各標準品5 mgをメスフラスコに入れ，

ジクロロメタンで50 mLに調製したものを標準液とした（100 mg/L）。内標準物質は，RESTEK社製のCustom Internal Standardを用い，多環芳香族炭素水素を主体とするの重水素標識化合物8種（4-クロロトルエン-d₄，1,4-ジクロロベンゼン-d₄，ナフタレン-d₈，アセナフテン-d₁₀，フェナントレン-d₁₀，フルオランテン-d₁₀，クリセン-d₁₂，ペリレン-d₁₂）をジクロロメタンで100 mg/Lに調製したものを内標準液とした。各農薬標準液および内標準液500 μLをメスフラスコに入れ，ジクロロメタンで50 mLに混合調製（各濃度：1 mg/L）したものを試験用試料（水道クライテリア）とした。

なお，比較用の市販クライテリアは，同内標準物質を含有し，各物質が1 mg/Lに調製されているため，そのまま試験用試料として測定に供試した。

5.2.2 試験試料

GC-MSの装置性能を調べるためには，実試料を注入し，GC部のインサートライナーやキャピラリーカラム等を劣化させる必要がある。そのため，本試験では，水質試料の中でも比較的マトリックスを含有する河川水を用いることにした。本研究の協力機関であるいくつかの水道事業体から，前処理済の河川水のジクロロメタン抽出液を提供してもらった。本試験では，これをマトリックス負荷用の試験用試料（以下，マトリックス試料と略す）とした。

5.2.3 分析条件

本試験で使用したGC-MSはAgilent製の6890/5973Nである。装置性能評価を行うため，本研究では2つGC-MS条件を使用した。

1つは水道水質検査用のスクリーニング分析法で採用した条件（小林ら，2017），もう1つは門上らが考案した条件（門上ら，2004）である。前者はマトリックス試料を測定する

際使用し、後者は水道および市販クライテリアを測定する際に使用した。これにより、マトリックス負荷による装置性能の状態変化を段階的に評価できると考えた。各 GC-MS 条件の詳細を表 35 および 36 に示す。

なお、本試験では、水道および市販クライテリアの測定データの同定および定量は、自動同定定量ソフトウェア NAGINATA2 (西川計測株式会社) を使用した。

5.2.4 装置性能評価試験

GC-MS の装置性能評価試験は以下の手順で実施した。オートチューニング後、評価試験に使用する GC-MS の性能状態を調べるため、市販クライテリアを用いてシステムパフォーマンスチェックを行った。ピーク形状や保持時間等に影響する注入口やキャピラリーカラムについて、NAGINATA で判定する基準内(西川計測株式会社)であることを確認し、装置性能が良好であることを事前に確認した。

初めに、実試料注入前の装置の初期状態を把握するため、水道および市販クライテリアを 1 回ずつ測定した (Inj0)。次に、マトリックス試料を 20 回連続測定した後、水道および市販クライテリアを 1 回ずつ測定した。以降、これら一連の測定操作を繰り返し (Inj20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260)、マトリックス試料の測定は計 260 回、水道および市販クライテリアの測定はそれぞれ 14 回であった。

その後、メンテナンスとして GC 部のインサートライナーの交換、キャピラリーカラム注入口側を 50 cm 切断した。再度オートチューニングをした後、水道および市販クライテリアを 1 回ずつ測定した。さらに、GC-MS の検出感度の安定性を確認するため、マトリックス試料を 20 回連続測定した後、水道および市販クライテリアを 1 回ずつ測定した。

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 360 nm 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込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)¹⁰⁾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 μ 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⁵⁾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てはその 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 で静置して継時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%ギ酸含有) 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^{15)~19)} 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^{20),21)}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)²²⁾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²²⁾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%および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²²⁾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)」²³⁾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 (BrO_3^-) の臭素の同位体 (^{79}Br および ^{81}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 ギ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^{15)~19)}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^{20), 21)}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^{20), 21)}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）²²⁾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²²⁾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」³⁴⁾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²²⁾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）」²³⁾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. 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

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、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。

4. GC/MS スクリーニング分析における精度の検証

4.1 マススペクトルの検証

検出されたイオンはすべての装置で類似した m/z を検出した。また、一番強度の強いイオンを定量イオンとした場合、126 種類の農薬で選択したイオンの m/z が一致した。しかし、残りの農薬では装置間で定量イオンが異なっていた。これは一番目と二番目のイオンの強度が近く、バックグラウンドの引き具合や、マススペクトルのデータを取得した位置のわずかな違いにより異なる結果が得られたものと考えられた。また、イオン源の汚れ具合などにも影響を受けたと推測された。

トリクロピル、ベンスリド、ヒドロキシイソキサゾールなどは感度が悪く、一部の装置ではマススペクトルが確認できなかった。最終的には、1~2 台だけが異なる m/z の場合は他の装置で選択した m/z に、それ以外については一番大きな m/z のイオンをモニターイオンとすることとし全ての装置で統一した（表 31）。

4.2 相対保持時間の検証

各装置での保持時間は完全には一致しなかった。また、対象とした農薬の数が多かったことから、保持時間が近く、完全に分離できない農薬もあった（図 8）。しかし、適切なマススペクトルを選択することにより、農薬の区別は可能であった。

各 IS に対する相対保持時間を求めたところ、各装置で非常によく一致し、多くの農薬で相対保持時間の相対標準偏差 (RSD) は 1% 未満となった（図 9）。RSD が 1% を超えたのはメタルデヒドだけであり、保持時間が 4.82~5.12 分と非常に短く、IS によっても補正しきれなかったことが原因であった。このような保持時間が短い農薬は限られており、装置や測定機関が異なっても同条件で測定を行った場合、ほとんどの農薬で相対保持時間は定性用の有用な情報として十分使用できることがわかった。

4.3 定量値の検証

定量精度を確認するために、6 台の中で最も低濃度まで検出可能であった機関 C の QP-2010 Plus で作成した検量線を使用し、その他の装置の結果を定量して、調製濃度に対する真度を調べた。検量線の濃度範囲はピークとして認識できた最小濃度から 1 mg/L とした。測定した標準系列の最高濃度は 5 mg/L であったが、多くの農薬で検出器が振り切れてしまったため、上限は 1 mg/L とし、クミルロン、クロルピリホスオキソンおよびフルアジナムについては GC-MS での感度が非常に悪かったため上限は 2 mg/L とし、トリクロルホンについては上限を 5 mg/L とした。トリクロピルは感度が非常に悪く、今回の検量線範囲では 2 および 5 mg/L の 2 点しかとることができなかった。

また、アミトラズ、アミトラズ代謝産物、パラチオンメチルおよびジコホルについては 1 機関のみの報告であったため、定量値の評価からは除外した。

多くの農薬で検量線は2次曲線になる傾向があったため、フィッティングは全ての農薬で2次曲線とし、検量線範囲で低濃度、中濃度および高濃度において定量を行い、調製濃度に対する真度を評価した。また、作成した検量線で機関CのQP-2010 Plusの測定結果を定量し、真度が70~120%に入らなかった場合は低濃度用および高濃度用の2本の検量線を作成し、評価を行った。

その結果、多くの農薬類で真度50~200%となり、装置間および機種間で定量値に大きな誤差がないと判断した(表32)。このことから他機関が他機種で構築したデータベースを用いても、大きな誤差のない定量結果が得られることが明らかとなった。

しかし、一部の結果では真度が大きく異なる場合も認められ、引き続きこの原因を調べることを検討課題とし、評価を継続する。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

5.1 マトリックス負荷によるGC/MS装置性能への影響(水道クライテリア)

2.1.1 定量値の変化について

水道クライテリアを用いて、マトリックス負荷による定量値への影響について評価した。なお、各測定データは、初回測定時(Inj0)の定量値を100%とした場合の比率として表し、測定回数に伴う定量値の変化を調べた。その結果を表37に示す。マトリックス試料の測定回数が160回(Inj160)までは、各物質の定量比率は概ね80~120%の範囲であり、大きな差異はみられなかった。しかし、Inj160以降ではキャプタホール、キャプタン、フルスルファミド、ペンシクロンの比率が徐々に低下して、Inj260では50~60%まで低下していた。以上の結果から、これらの物質はマトリックスの負荷によって、定量値が低下することが示された。キャプタホールは、GC部注入口の性能評価用として使用されているが

(陣矢,2011)本試験の結果からキャプタン、フルスルファミド、ペンシクロンについても同様の挙動を示すことがわかった。

一方、GC部のメンテナンス(インサートライナーの交換およびカラム注入口側50cm切断)後に実施した測定では、多くの物質で定量比率が向上し、80~120%の範囲内であった。この結果から、メンテナンスを実施することで初回測定時の状態に近い装置性能に戻ることが確認された。しかし、一部の物質では120%を超え、アセフェートでは142%、キャプタホールでは146%、トリクロルホンについては194%を示した。これら回収率の異常値の原因について現段階では不明であるが、新品インサートライナー或いはキャピラリーカラムが影響した可能性が考えられた。奥村は、マトリックスの負荷がない状態において、農薬のオキソン体などの極性物質の回収率が異常に高くなることを報告している(奥村,1995)。また、陣矢らは、インサートライナーやキャピラリーカラムに活性点がある場合、内標準物質と対象物質によって相対感度に差があることを指摘している(陣矢ら,2011)。本試験においても、メンテナンスの前後で内標準物質の面積値に大きな差異はなかったが、アセフェート、キャプタホール、トリクロルホンの面積値については変動がみられた。

なお、その後にマトリックス試料を20回注入して水道クライテリアを測定したところ、アセフェート、キャプタホール、トリクロルホンはそれぞれ121%、94%、132%まで低下していた。この結果から、インサートライナーやキャピラリーカラムの活性点がコーティングされて改善した可能性も考えられたが、その詳細については今後の検討課題としたい。

5.1.2 保持時間の変化について

マトリックス負荷による保持時間への影響について調べた。保持時間の変化については、初回測定時(Inj0)の保持時間を基準と

し、各測定で得られた保持時間との差(RT, 秒)を算出し、これらを比較することで評価した。その結果を表 38 に示す。

Inj200 までは、RT が概ね 1 秒以内でほぼ変化はなかったが、Inj220 以降でチアクロプリドの保持時間が遅くなる傾向がみられ、Inj260 では RT が 4.91 秒であった。ただし、メンテナンス直後の測定では、すべての物質の RT が 1 秒以内に収まり、メンテナンスによって保持時間のズレが改善されたことがわかった。

5.1.3 ピーク形状について

マトリックス負荷によるピーク形状への影響について調べた。水道クライテリアは、幅広い物性値をもつ物質で構成されている。ここでは、水道水および水道原水から検出頻度が高い物質としてプロモブチドとモリネートを、装置性能に敏感な反応を示した物質として、ペンシクロンとアセフェートを例とし、各クロマトグラムの変化を図 10~13 に示す。

プロモブチドとモリネートについては、Inj0~Inj260 およびメンテナンス直後の測定において、各ピーク形状に変化がみられなかった。一方、ペンシクロンについては、マトリックス試料の注入回数に伴う顕著な変化がみられた。Inj0~Inj100 まではピーク形状に大きな変化はなかったが、Inj180 ではピークのテーリングが確認された(図 12)。さらに Inj260 では、より大きなテーリングを示した。また、アセフェートもペンシクロンほど顕著ではなかったが、同様にマトリックス負荷に伴うピークテーリングが確認された(図 13)。ただし、両物質ともメンテナンス後には、初回測定時に近いピーク形状に戻っていることが確認された。

5.2 マトリックス負荷による GC-MS 装置性能への影響(市販クライテリア)

5.2.1 定量値の変化について

市販クライテリアを用いて、マトリックス負荷による定量値の変化を調べた。その結果を表 7 に示す。マトリックス試料の測定回数が 160 回(Inj160)までは、各物質の定量比率は概ね 80~120%の範囲内であり、大きな差異はみられなかった。しかし、Inj160 以降はキャプタホールの比率が漸次的に低下して、Inj260 では 50%を下回った。キャプタホールは市販クライテリアにおいて GC 部注入口の性能評価として使用されている。本試験においても、Inj160 以降の測定においてマトリックスの負荷によって吸着や分解等が起こり、定量値が低下したのではないかと推察された。

一方、GC 部のメンテナンスをした後は、キャプタホールの定量比率が 45%から 135%に向上した。これは、前述した水道クライテリアと同じ傾向であるが、市販クライテリアではキャプタホールの定量比率が最も高く、他の物質については概ね 80~120%の範囲内であった。さらに、メンテナンス後にマトリックス試料を 20 回注入して市販クライテリアを測定したところ、すべての物質で 90~110%の範囲内であった(表 39)。

5.2.2 保持時間の変化について

マトリックス負荷による保持時間への影響について調べた。その結果を表 40 に示す。Inj220 までは、RT が 1 秒以内でほぼ変化がなかったが、Inj240 以降で 2,4-ジニトロアニリンの保持時間が遅くなる傾向がみられた。ただし、メンテナンス直後の測定では、2,4-ジニトロアニリンの RT が 1 秒以内に収まっていた。この結果から、水道クライテリアと同様に、メンテナンスの実施によりマトリックスの影響を改善することができた。

5.2.3 ピーク形状について

マトリックス負荷によるピーク形状への影響について調べた。市販クライテリアでは、定量値への影響がみられたキャプタホールと

水道クライテリアの中にも含まれるシマジンのほか、極性基を有するペンタクロロフェノールおよび 2,6-ジメチルアニリンを例とし、各クロマトグラムの変化を図 14~17 に示す。

キャプタホールは、マトリックス試料の注入回数に伴い、定量比率が減少したが、ピーク形状には変化がみられなかった(図 14)。また、シマジンについても同様にピーク形状に変化がなかった(図 15)。一方、ペンタクロロフェノールはインサートライナーやキャピラリーカラムがマトリックスによって汚れた場合にピーク形状等に影響することが知られているが(陣矢ら 2011)、本試験では Inj260 において軽微なテーリングがあった程度で大きな変化はみられなかった(図 16)。同様にピークテーリングの指標として用いられる 2,6-ジメチルアニリンも大きな変化は認められなかった(図 17)。この原因については、装置性能評価に使用するマトリックス試料が異なるためだと考えられた。すなわち、陣矢らが使用したのは食品試料のマトリックスであり、本試験では河川水試料をマトリックスとした。一般的に、水質試料は食品試料よりも夾雑成分が少ないことから、本試験で使用したマトリックス試料では、ペンタクロロフェノールや 2,6-ジメチルアニリンのピーク形状に影響が現れにくかったと考えられた。

5.3 水道および市販クライテリアによる装置性能評価試験結果の比較

本試験では、水道および市販クライテリアを用いて、マトリックス負荷に伴う GC-MS 装置性能の変化について調べた。それぞれの評価項目(定量値・保持時間・ピーク形状)について比較した結果を以下にまとめる。

定量値への影響：両方のクライテリアに含まれていたキャプタホールが Inj160 以降に定量比率が 80% を下回り、マトリックスの影響を受けやすいことがわかった。また、水道クライテリアのキャプタン、

フルスルファミド、ペンシクロンもキャプタホールと同様の挙動を示すことが明らかになった。

保持時間への影響：水道クライテリアでは Inj220 以降でチアクロプリドの保持時間が遅くなり、市販クライテリアでは Inj240 以降で 2,4-ジニトロアニリンの保持時間が遅くなる傾向がみられた。

ピーク形状への影響：水道および市販クライテリアの間で、ピーク形状に影響が生じるタイミングに差がみられた。市販クライテリアでは Inj260 でペンタクロロフェノールのピークに軽微なテーリングがあったのに対し、水道クライテリアでは、ペンシクロンが Inj180 の段階でテーリングが確認された。

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 μ 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。

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間精度は、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。

4. GC/MS スクリーニング分析における精度の検証

GC-MS データベースについては、農薬類を対象とした GC-MS を用いたスクリーニング分析の検討を行った結果、装置や測定機関に関係なく、多くの農薬で定量イオンや相対保持時間が一致することがわかった。また、定量値の誤差も少ないことがわかった。

しかし、一部の結果で定量値が大きく異なる場合が認められたことから、今後はこの原因を検討するとともに、得られた情報のデータベースを用いて実試料へのスクリーニング分析法の適用を進める。

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。

5. GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価

GC/MS スクリーニング分析における装置性能を調べるため、水道クライテリア(24種)と市販クライテリア(18種)を用いて評価試験を行った。その結果、マトリックス負荷による定量値や保持時間への影響に関しては、両クライテリアの間で大きな差はなかったが、ピーク形状への影響のタイミングについては明らかな差が認められた。

このことは、本スクリーニング法を水道水質の検査に適用する上で重要な知見となる。すなわち、早い段階でピーク形状への影響が現れるペンシクロン等(水道クライテリア)を基準にメンテナンス時期を判断した方が、分析精度を確保する上で望ましいと考えられる。本試験の成果は、水道水質の検査スクリーニング分析法を実用化する上で有用な情報になると期待される。

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) 高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘, 水道水中テフリルトリオンの液体クロマトグラフィー-質量分析法の検討と妥当性評価. 大阪健康安全基盤研究所研究年報, 1, 67-72 (2017).

- 3) 小林憲弘, 小坂浩司, 浅見真理, 中川慎也, 木下輝昭, 高木総吉, 中島孝江, 古川浩司, 中村弘揮, 工藤清悠, 粕谷智浩, 土屋かおり, 寺中郁夫, 若月紀代子, 加登優樹, 小関栄一郎, 井上智, 村上真一, 金田智, 関桂子, 北本靖子, 堀池秀樹, 米久保淳, 清水尚登, 高原玲華, 齊藤香織, 五十嵐良明: 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. 水環境学会誌, 2017, 40(6), 223-233 (2017).
- 4) 小杉有希, 渡邊喜美代, 鈴木俊也, 小西浩之, 守安貴子: 専用水道の水道水中の非イオン界面活性剤の偽陽性事例. 水道協会雑誌, 87(7), 17-21 (2018).
- 5) 小林憲弘, 土屋裕子, 堀池秀樹, 増田潤一, 五十嵐良明: 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141農薬の一斉分析法の開発. 水環境学会誌, 42(1), 13-25 (2019).
- 6) 木下輝昭, 山崎貴子, 中川慎也, 小田智子, 小西浩之, 守安貴子: アミトラズおよびその分解物の LC-MS/MS による同時分析および消毒剤による分解挙動. 水環境学会誌, 42(2), 73-78 (2019).

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 LCMS/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 による水道水中のハロ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ズの分解挙動. 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).
 - 15) 高木総吉: 浄水処理対応困難物質の分析法開発と実態調査. 第 26 回環境化学討論会自由集会 (2017.6.7 静岡県静岡市).
 - 16) 小林憲弘, 小坂浩司, 浅見真理, 中川慎也, 木下輝昭, 高木総吉, 中島孝江, 古川浩司, 中村弘揮, 工藤清悠, 粕谷智浩, 土屋かおり, 寺中郁夫, 若月紀代子, 加登優樹, 小関栄一郎, 井上智, 村上真一, 金田智, 関桂子, 北本靖子, 堀池秀樹, 米久保淳, 清水尚登, 高原玲華, 齊藤香織, 五十嵐良明: LC/MS/MS による水道水中の臭素酸の分析条件検討と妥当性評価. 第 26 回環境化学討論会 (2017.6.7 静岡県静岡市).
 - 17) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Yoshiaki Ikarashi: Transformation to a degradation product by hydrolysis of iprodione. Water and Environment

- Technology Conference 2017 (WET2017) (2017.7.23 北海道札幌市).
- 18) 小林憲弘, 小松原由美, 江里口知己, 五十嵐良明: 化学物質運命予測モデルを用いた水道水の検査対象農薬の選定. 環境科学会 2017 年会 (2017.9.14 福岡県北九州市).
 - 19) 高木総吉: 水道における質量分析計を用いた検査法の現状とこれからについて. 分析技術勉強会 (2017.9.26 鳥取県鳥取市).
 - 20) 高木総吉, 吉田仁, 安達史恵, 宮脇崇, 小林憲弘: 水道水質検査におけるスクリーニング分析適用に向けた挑戦. 平成 29 年度地方衛生研究所全国協議会近畿支部理化学部会研修会 (2017.11.2 大阪府堺市).
 - 21) Norihiro Kobayashi, Yumi Komatsubara, Tomomi Eriguchi, Yoshiaki Ikarashi: Development and application of an agricultural chemicals fate prediction model in Japanese water environment. SETAC North America 38th Annual Meeting (2017. 11. 13 Minneapolis, MN, USA).
 - 22) 川元達彦, 井上亘, 谷畑智也, 鈴木雅和, 野村素行, 小林憲弘: 水中揮発性有機化合物 61 成分の多成分一斉分析法に関する研究. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 23) 土屋裕子, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水中におけるイプロジオン代謝産物の生成挙動とその検査法の検討. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 24) 高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘: 液体クロマトグラフ-質量分析計による水道水中テフリルトリオンの分析法検討と妥当性評価. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 25) 内野正, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水道水中のホルムアデヒド簡易測定法の妥当性評価. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 26) 小林憲弘, 久保田領志, 内野正, 五十嵐良明: 平成 28 年度厚生労働省水道水質検査精度管理のための統一試料調査の結果. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).
 - 27) Norihiro Kobayashi, Yumi Komatsubara, Tomomi Eriguchi, Yoshiaki Ikarashi: Application of a 3-D chemical fate prediction model for risk assessment of agricultural chemicals in Japanese river water. Society for Risk Analysis 2017 Annual Meeting (2017.12.11 Arlington, VA, USA).
 - 28) Norihiro Kobayashi, Ryota Tanaka, Yoshiaki Ikarashi, Akihiko Hirose: Developmental toxicity assessment of four different preparations of multi-wall carbon nanotubes in mice after repeated intratracheal instillation. 57th Annual Meeting of the Society of Toxicology (SOT 2018) (2018.3.14 San Antonio, TX, USA).
 - 29) 内野正, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水道水中のホルムアルデヒド簡易測定法の定量精度について. 第 52 回日本水環境学会年会 (2018.3.15 北海道札幌市).
 - 30) 高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 木下輝昭, 小林憲弘: 液体クロマトグラフ-質量分析計を用いた水道水中 140 種農薬の分析法検討と妥当性評価. 日本薬学会第 138 年会 (2018.3.26 石川県金沢市).
 - 31) 小林憲弘: 水質検査の現状の課題と最新の検討状況. 第 27 回環境化学討論会 自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).
 - 32) 高木総吉: GC/MS スクリーニング分析法に用いる検量線の比較. 第 27 回環境

- 化学討論会自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).
- 33) 宮脇崇: GC/MS スクリーニング分析における装置性能評価. 第 27 回環境化学討論会自由集会「水質検査の将来のあり方について考える(その2)」(2018.5.23 沖縄県那覇市).
- 34) 安達史恵, 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 中島孝江, 北村雅世, 鳥居将士, 吉田直志, 小林憲弘: 水道原水および浄水中における農薬類代謝物の分析方法の検討および実態調査. 第 27 回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).
- 35) 高木総吉, 小林憲弘, 宮脇崇, 安達史恵, 吉田仁, 木下輝昭, 中川慎也, 梅津萌子, 仲野富美, 辻清美, 上村仁, 大窪かおり, 門上希和夫: ガスクロマトグラフ-質量分析計を用いた水道水中農薬類のスクリーニング分析法の検討. 第 27 回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).
- 36) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: GC/MS スクリーニング分析法を用いた水道原水・水道水中農薬の実態調査. 第 27 回環境化学討論会(2018.5.24 沖縄県那覇市).
- 37) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 水道水中農薬の GC/MS スクリーニング分析法の開発と実試料への適用. 第 21 回日本水環境学会シンポジウム(2018.9.4 島根県松江市).
- 38) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: GC/MS スクリーニング分析による水道原水・水道水中の 176 農薬の実態調査. 環境科学会 2018 年会(2018.9.10 東京都北区).
- 39) 小林憲弘: 水道水質検査のためのスクリーニング分析法の開発と適用. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニ
- ング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 40) 高木総吉: GC/MS を用いた農薬類のスクリーニング分析における定性・定量精度評価. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 41) 宮脇崇: GC/MS スクリーニング分析における装置性能の評価. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 42) 木下輝昭: 環境水中でのアミトラズおよびその分解物の挙動. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 43) 吉田仁: 農薬類代謝物の分析法検討及び浄水場における検出状況. 環境科学 2018 年会シンポジウム「スクリーニング分析法を用いた水道水質検査」(2018.9.11 東京都北区).
- 44) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Takashi Miyawaki, Kiwao Kadokami, Yoshiaki Ikarashi: Monitoring of 176 agricultural chemicals in raw water and tap water by GC/MS screening analytical method. SETAC North America 39th Annual Meeting (2018. 11. 5 Sacramento, CA, USA).
- 45) Sokichi Takagi, Norihiro Kobayashi, Takashi Miyawaki, Fumie Adachi, Jin Yoshida, Yuko Tsuchiya, Kiwao Kadokami: Development of an analytical screening method for agricultural chemicals in drinking water using GC-MS. SETAC North America 39th Annual Meeting (2018. 11. 5 Sacramento, CA, USA).
- 46) 小池真生子, 長谷川有紀, 安達史恵, 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 中島孝江,

北村雅世, 鳥居将士, 吉田直志, 小林憲弘: 大阪府内河川および浄水場における農薬代謝物の検出状況と浄水処理評価. 平成 30 年度地方衛生研究所全国協議会近畿支部理化学部会研修会 (2018.11.22 大阪府東大阪市).

- 47) 小池真生子, 長谷川有紀, 安達史恵, 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 中島孝江, 北村雅世, 鳥居将士, 吉田直志, 小林憲弘: 水環境中における農薬代謝物の検出状況と浄水処理評価. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11.29 神奈川県横浜市).
- 48) 長谷川有紀, 小池真生子, 高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘: 水環境中における除外農薬類の検出特性. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11.29 神奈川県横浜市).
- 49) 土屋裕子, 小林憲弘, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明: 水道原水・水道水中の 176 農薬の GC/MS スクリーニング分析による実態調査. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11.29 神奈川県横浜市).
- 50) 高木総吉, 小林憲弘, 宮脇崇, 安達史恵, 吉田仁, 土屋裕子, 木下輝昭, 中川慎也, 梅津萌子, 仲野富美, 辻清美, 上村仁, 大窪かおり, 門上希和夫: 176 種農薬を対象とした GC-MS によるスクリーニング分析法の定量精度について. 第 55 回全国衛生化学技術協議会年会 (2018.11.30 神奈川県横浜市).
- 51) 高木総吉: 質量分析計を用いた水質分析におけるターゲットスクリーニング分析法の適用について. 平成 30 年度市町村水道水質共同検査水質講演会 (2018.12.5 大阪府大阪市).

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 (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 (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 (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ト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
- 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 (2017年4月時点)
- 35) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博, 2004. 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発, 分析化学, 53, 581-588.
- 36) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K. and Nakagawa, K., 2005. Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. J. Chromatogr. A, 1089, 219-226.
- 37) 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>
- 38) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 宮脇崇, 門上希和夫, 五十嵐良明, 2017. 水道水中農薬のGC/MSターゲットスクリーニング分析法の開発と実試料への適用, 第21回日本水環境学会シンポジウム講演要旨集, 144-145.
- 39) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博, 2004. 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発, 分析化学, 53, 581-588.
- 40) 奥村為男, 1995. キャピラリー・GC/MSによる水中の農薬及びその酸化生成物の定量 標準液のPEG共注入法, 環境化学, 5, 575-583.
- 41) 津村ゆかり, 中村優美子, 外海泰秀, 柴田正, 玄米中の殺菌剤テクロフタラム及びその代謝物テクロフタラムイミドの分析, 食品衛生学会雑誌, 39, 2, 142-147.
- 42) 陣矢大介, 岩村幸美, 門上希和夫, 宮川治彦, 中川勝博, 近藤友明, 楠田哲也, 2011. 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ四重極型質量分析計の性能評価物質, 分析化学, 60, 965-975.
- 43) 西川計測株式会社: GC/MS 精度管理・相対定量ソフトウェア NAGINATA, <<http://www.nskw.co.jp/analytical/product/chemplus/naginata.php>>, (accessed 2019-4-2).

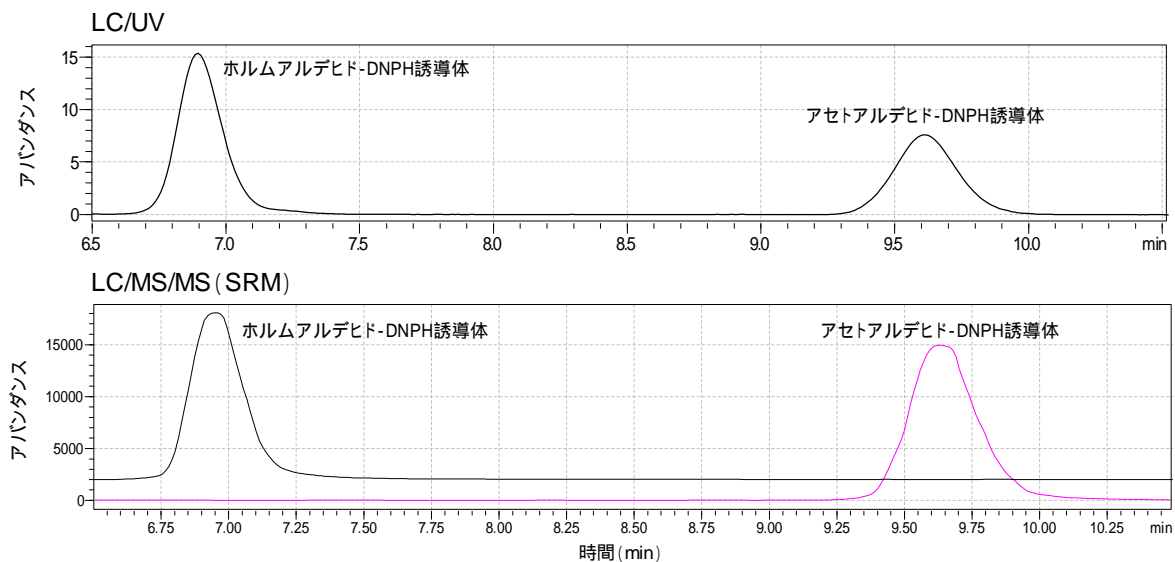


図1 LC/UVおよびLC/MS/MS (SRM)によるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH

誘導体のクロマトグラム

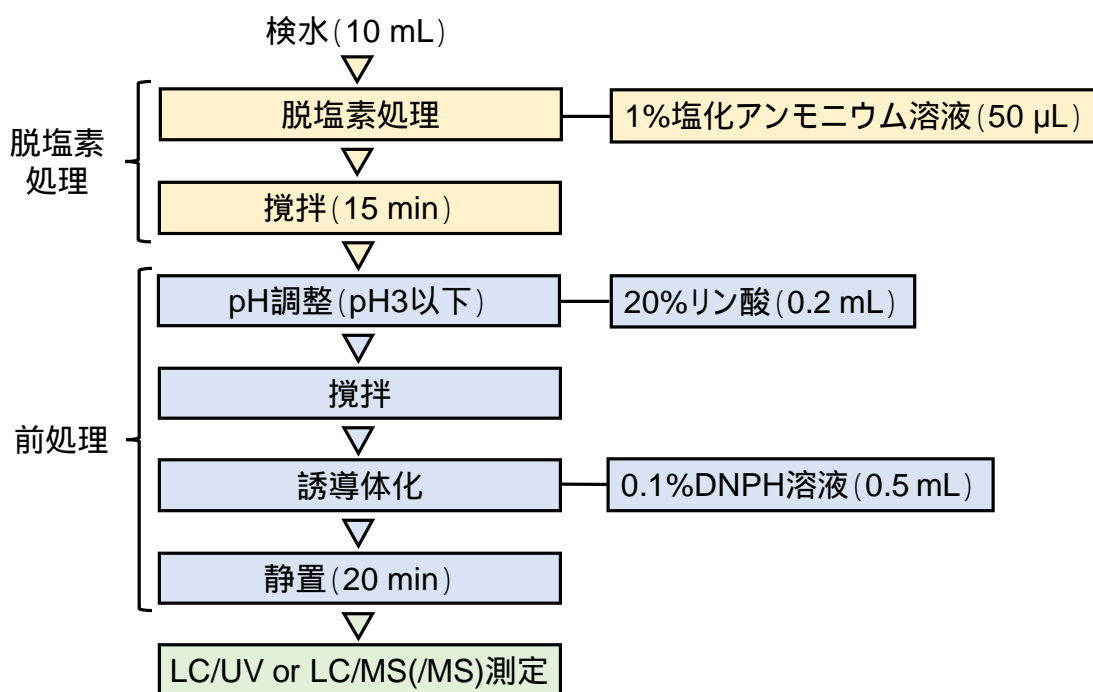


図2 最適化した分析フロー

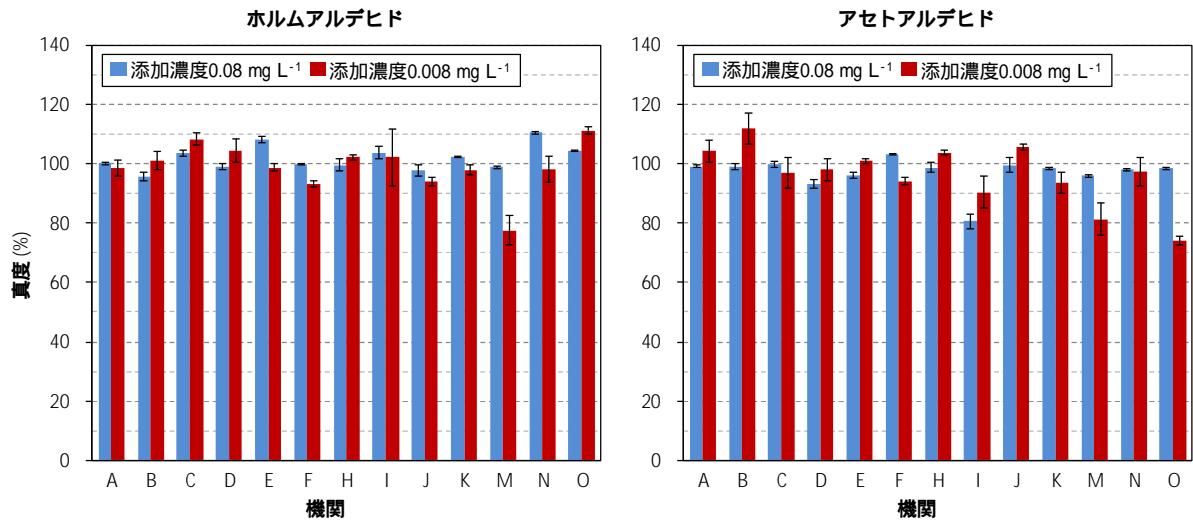


図3 LC/UVによる各機関の試験の真度(平均±S.D.)

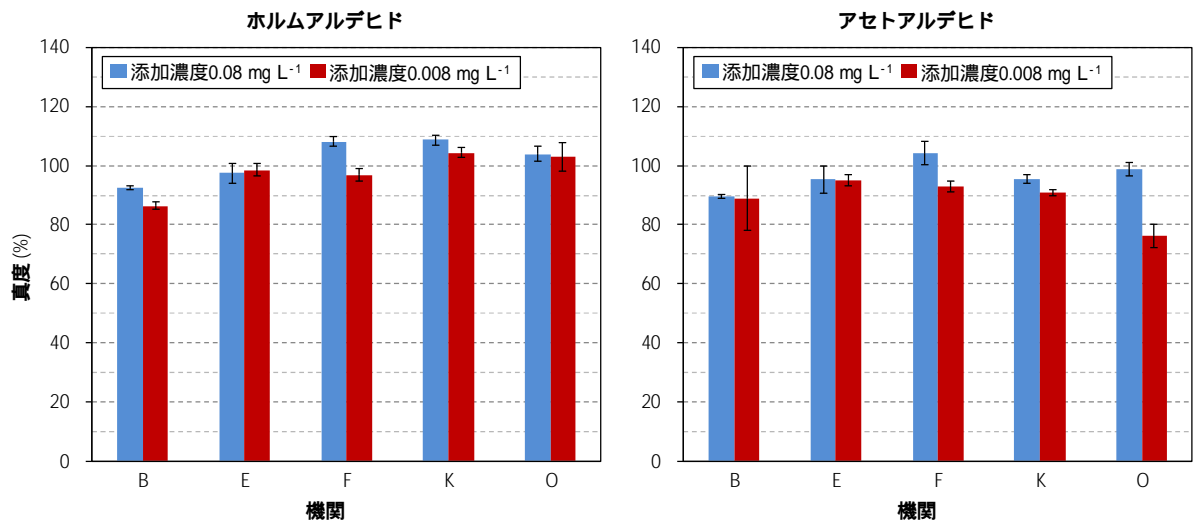


図4 LC/MS/MS (SIM)による各機関の試験の真度(平均±S.D.)

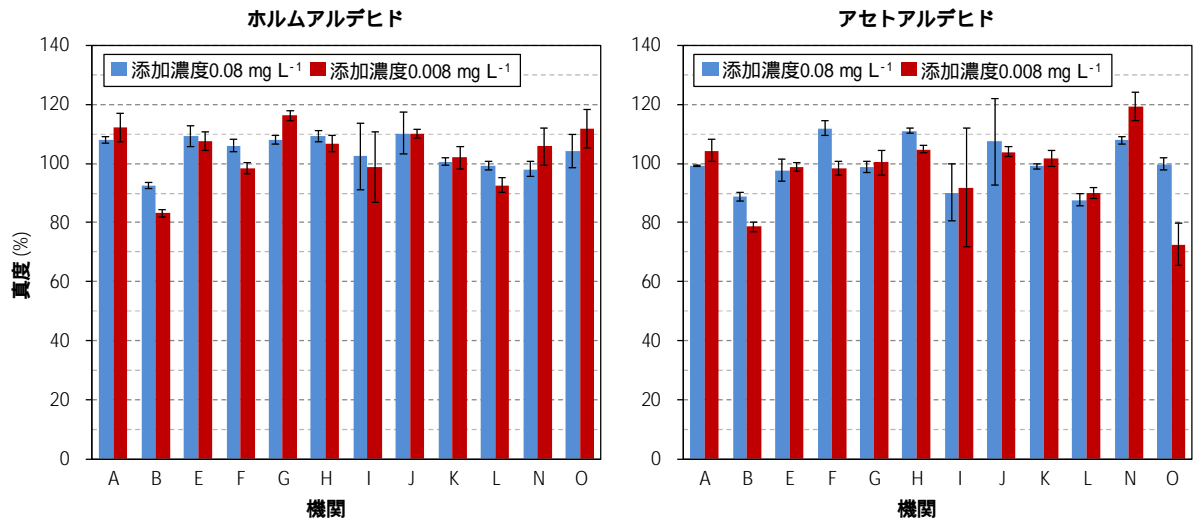


図5 LC/MS/MS (SRM) による各機関の試験の真度 (平均 ± S.D.)

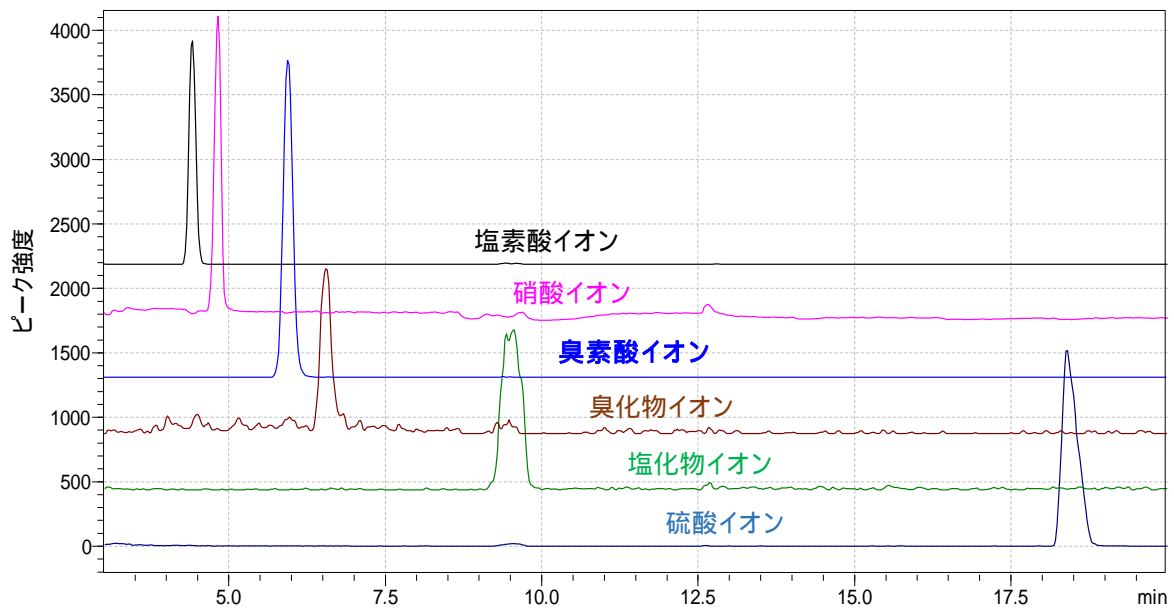


図6 臭素酸および水道水に含まれる他の陰イオンのSRMクロマトグラム

(東京都世田谷区の水道水を測定)

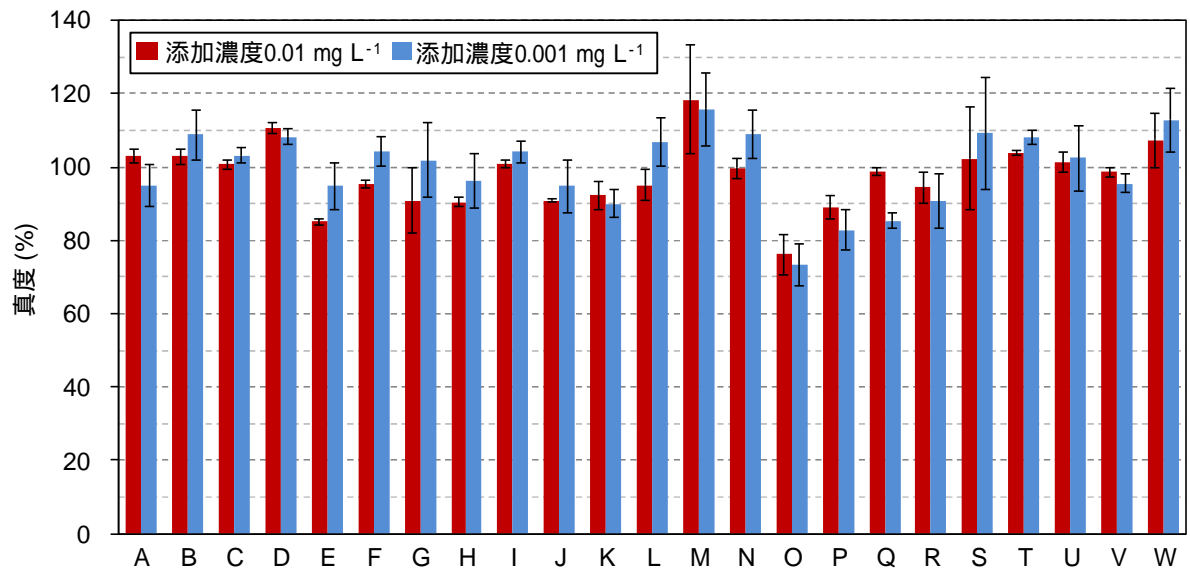


図7 各臓器の試験の真度 (平均 ± S.D.)

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 ₂ O	C ₂ H ₄ 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¹³⁾，神奈川県環境科学センター¹⁴⁾

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 ⁻¹
	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 ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	0.8 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	0.3 mL min ⁻¹	
	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% ギ酸-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 ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	-	-	0.3 mL min ⁻¹	
	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 ⁻¹	-	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹
	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 ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹
	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
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 ⁻¹	-	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹	1.0 mL min ⁻¹
	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 ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹	-	0.2 mL min ⁻¹	0.2 mL min ⁻¹
	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
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 ⁻¹)	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 ⁻¹)	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 ⁻¹)	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 ⁻¹)	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 ⁻¹)	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 ⁻¹)	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 ⁻¹)	#	定量値 (mg L ⁻¹)												
			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 ⁻¹)	#	定量値 (mg L ⁻¹)				
			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 ⁻¹)	#	定量値 (mg L ⁻¹)											
			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_r) と室間精度 (RSD_R)

測定物質	添加濃度 (mg L^{-1})	RSD_r (%)													RSD_R (%)
		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_r) と室間精度 (RSD_R)

測定物質	添加濃度 (mg L^{-1})	RSD_r (%)					RSD_R (%)
		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_r) と室間精度 (RSD_R)

測定物質	添加濃度 (mg L^{-1})	RSD_r (%)												RSD_R (%)
		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 ⁻¹ 0.3 mL min ⁻¹	
	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	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: 90%(0-10 min) 5% (10.5-19.5 min) 90% (20-25 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: 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: 85% (0-9 min) 50% (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	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	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
	MS/MS 条件	型式	LCMS-8050	Quattro micro API	API3200QTRAP	Xevo TQMS	LCMS-8050	LCMS-8040
	イオン化法	ESI (-)	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) 50% (11-25 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 Δ/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/0.5% 酢酸溶液	200 mM 酢酸アンモニウム Δ/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) 5% (5-9.5 min) 95% (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 ⁻¹)	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 ⁻¹)	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 (mg L ⁻¹)	#	定量値 (mg L ⁻¹)																						
		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	0.012	
	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_r) と室間精度 (RSD_R)

添加濃度 (mg L ⁻¹)	RSD _r (%)																							RSD _R (%)
	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	CAS RN	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	α , β -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	オキシソ銅 (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	オキシソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	クロルピリホスオキシソン						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	ジチオビル	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	オキシソンの濃度を原体に換算して合計			予定
	ダイアジノンオキシソン								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	C12H16CINOS	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	ピペロホス	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	ピリプチカルブ	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	オキソン体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 オキシンスルホキシド						予定		予定
	MPP オキシンスルホン						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	オキソン体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	プレチラクロール	51218-49-6	C17H26ClNO2	311.86	0.05				予定
対93	プロシミドン	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	プロビザミド	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	ベンタゾン	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(ベスロジン)	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(MCPP)	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115	メチルダイムロン	42609-73-4	C17H20N2O	268.36	0.03				予定
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	シハ口ホップブチル	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	C10H11CIN4	222.67	0.2				予定
要 2	イミダクロプリド	138261-41-3	C9H10CIN5O2	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	C16H22CIN3O	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	C14H18CIN2O3PS	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	C12H15CINO4PS2	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	C15H22CINO2	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	アジムスルフロソ	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	イマゾスルフロソ	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	エトキシスルフロソ	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	オキサリニック酸	14698-29-4	C13H11NO5	261.24	0.05				
他 18	キサロホップエチル	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	シクロスルファミロン	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	シクロプロトリソ	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	プロパニル (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	ベルメトリン	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 ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.4	0.5				予定
除 2	イプロジオン	36734-19-7	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	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 ₈ H ₈ Cl ₂ O ₂	207.06	0.05				
除 4	シデュロン	1982-49-6	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O	232.33	0.3				予定
除 5	テニルクロール	96491-05-3	C ₁₆ H ₁₈ ClNO ₂ S	323.84	0.2				予定
除 6	トルクロホスメチル	57018-04-9	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O ₃ 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 ₁₃ H ₁₅ ClN ₆ O ₇ S	434.81	0.3				予定
除 8	ピフェノックス	42576-02-3	C ₁₄ H ₉ Cl ₂ NO ₅	342.14	0.2				予定
除 9	ピリプロキシフェン	95737-68-1	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	321.38	0.3		予定		予定
除 10	フラザスルフロ	104040-78-0	C ₁₃ H ₁₂ F ₃ N ₅ O ₅ S	407.33	0.03				予定
除 11	フルトラニル	66332-96-5	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ NO ₂	323.32	0.2				予定
除 12	ベンスリド (SAP)	741-58-2	C ₁₄ H ₂₄ NO ₄ PS ₃	397.51	0.1				予定
除 13	ベンスルフロメチル	83055-99-6	C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₇ S	410.4	0.5				予定
除 14	ホセチル	15845-66-6	C ₂ H ₇ O ₃ 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%

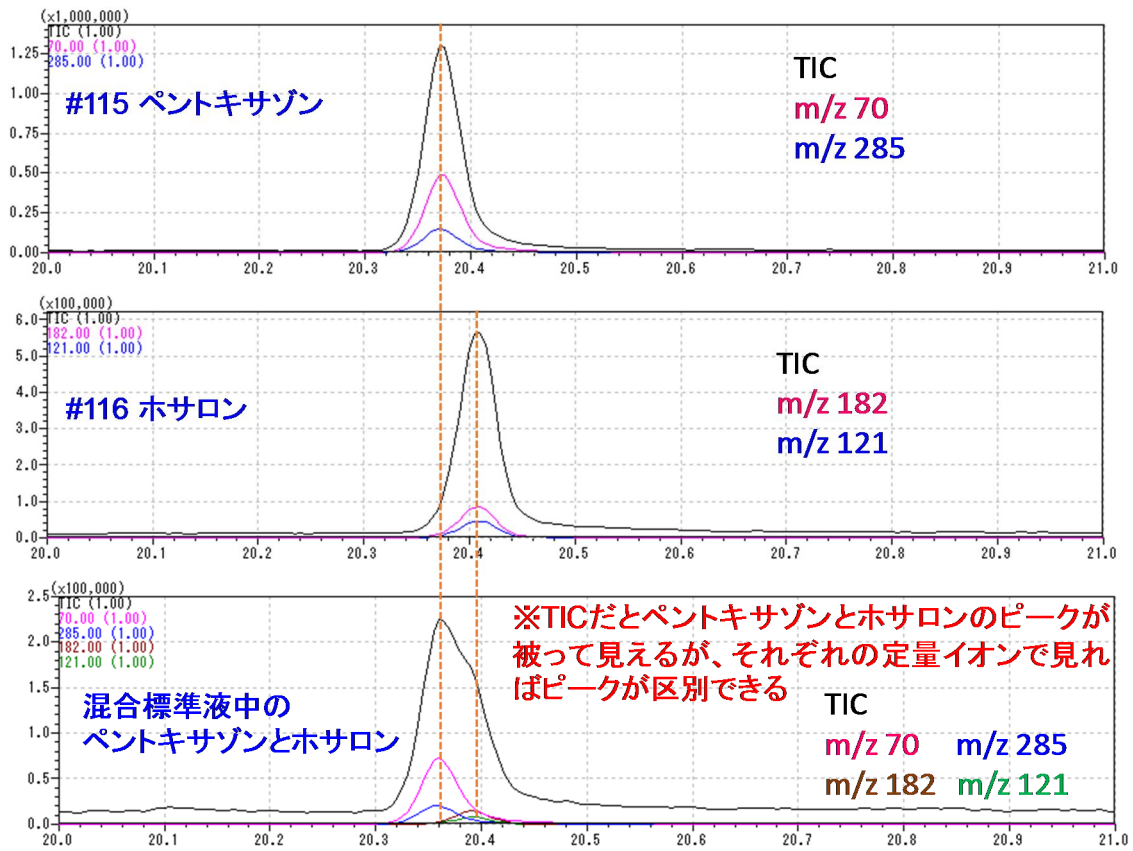


図8 保持時間が近かった農薬の代表的なクロマトグラム

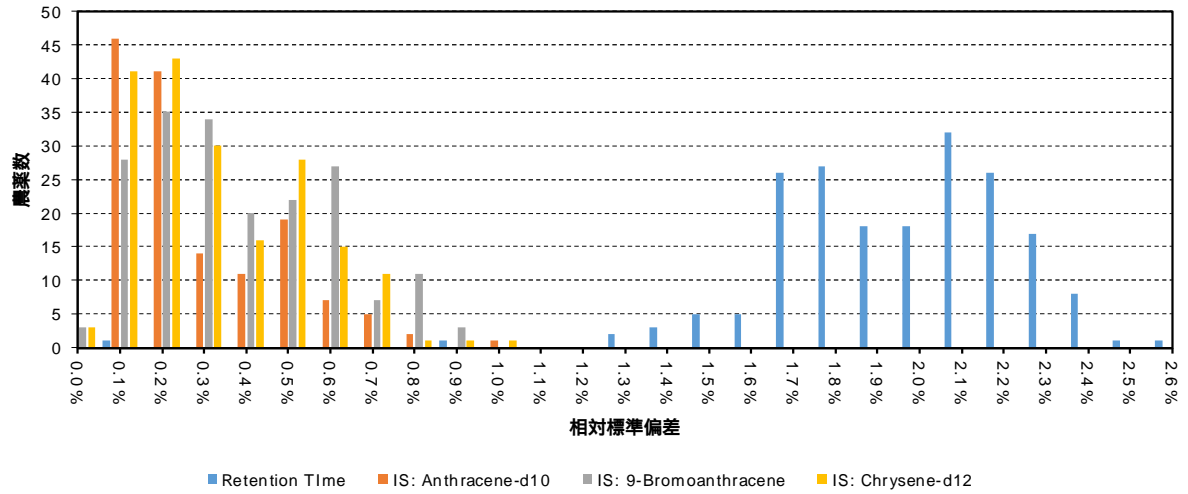


図9 各機関での保持時間と保持保持時間の比較

表28 GC-MSスクリーニング分析対象農薬類の概要

	化合物名	CAS No.	分子式	分子量
対4	EPN	2104-64-5	C ₁₄ H ₁₄ NO ₄ PS	323.31
	EPNオキソン	2012-00-2	C ₁₄ H ₁₄ NO ₅ P	307.24
対7	アセフェート	30560-19-1	C ₄ H ₁₀ NO ₃ PS	183.16
対8	アトラジン	1912-24-9	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.69
対9	アニロホス	64249-01-0	C ₁₃ H ₁₉ ClNO ₃ PS ₂	367.85
対10	アミトラス	33089-61-1	C ₁₉ H ₂₃ N ₃	293.42
	アミトラス代謝産物	51550-40-4	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	198.69
対11	アラクロール	15972-60-8	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.77
対12	イソキサチオン	18854-01-8	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS	313.31
	イソキサチオンオキソン	32306-29-9	C ₁₃ H ₁₆ NO ₅ P	297.24
対13	イソフェンホス	25311-71-1	C ₁₅ H ₂₄ NO ₄ PS	345.4
	イソフェンホスオキソン	31120-85-1	C ₁₅ H ₂₄ NO ₅ P	329.33
対14	イソプロカルブ (MIPC)	2631-40-5	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	193.25
対15	イソプロチオラン (IPT)	50512-35-1	C ₁₂ H ₁₈ O ₄ S ₂	290.39
対16	イプロベンホス (IBP)	26087-47-8	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS	288.34
対18	インダノファン-1	133220-30-1	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃	340.81
対18	インダノファン-2	133220-30-1	C ₂₀ H ₁₇ ClO ₃	340.81
対19	エスプロカルブ	85785-20-2	C ₁₅ H ₂₃ NOS	265.42
対20	エディフェンホス (EDDP)	17109-49-8	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ PS ₂	310.37
対21	エトフェンブロックス	80844-07-1	C ₂₅ H ₂₈ O ₃	376.5
対22	エトリジアゾール (エクロメゾール)	2593-15-9	C ₅ H ₅ Cl ₃ N ₂ OS	247.53
対23	α-エンドスルファン (α-ベンゾエピン)	959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.92
対23	β-エンドスルファン (β-ベンゾエピン)	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406.92
対23	エンドスルフェート (ベンゾエピンスルフェート)	1031-07-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422.92
対24	オキサジクロメホン	153197-14-9	C ₂₀ H ₁₉ Cl ₂ NO ₂	376.28
対26	オリサストロピン	248593-16-0	C ₁₈ H ₂₅ N ₅ O ₅	391.4
	(5Z)-オリサストロピン	-	C ₁₈ H ₂₅ N ₅ O ₅	391.4
対27	カズサホス	95465-99-9	C ₁₀ H ₂₃ PS ₂ O ₂	270.4
対28	カフェンストロール	125306-83-4	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	350.44
対30	カルバリル (NAC)	63-25-2	C ₁₂ H ₁₁ NO ₂	201.23
対32	カルボフラン	1563-66-2	C ₁₂ H ₁₅ NO ₃	221.26
対33	キノクラミン (ACN)	2797-51-5	C ₁₀ H ₆ ClNO ₂	207.61

対34	キャプタン	133-06-2	C ₉ H ₅ Cl ₃ NO ₂ S	300.59
対35	クミルロン	99485-76-4	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O	302.8
対38	クロメプロップ	84496-56-0	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO ₂	324.21
対39	クロルニトロフェン (CNP)	1836-77-7	C ₁₂ H ₆ Cl ₃ NO ₃	318.55
	CNP-アミノ体	26306-61-6	C ₁₂ H ₈ Cl ₃ NO	288.56
対40	クロルピリホス	2921-88-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	350.59
	クロルピリホスオキシソ	5598-15-2	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₄ P	334.52
対41	クロロタロニル (TPN)	1897-45-6	C ₅ Cl ₄ N ₂	265.91
対42	シアナジン	21725-46-2	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	240.7
対43	シアノホス (CYAP)	2636-26-2	C ₉ H ₁₀ NO ₃ PS	243.22
対45	ジクロベニル (DBN)	1194-65-6	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	172.01
対46	ジクロルボス (DDVP)	62-73-7	C ₄ H ₇ Cl ₂ O ₄ P	220.98
対48	ジスルホトン (エチルチオメトン)	298-04-4	C ₈ H ₁₀ O ₂ PS ₃	274.39
対51	ジチオビル	97886-45-8	C ₁₅ H ₁₆ F ₅ NO ₂ S ₂	401.41
対52	シハロホップブチル	122008-85-9	C ₂₀ H ₂₀ FNO ₄	357.38
対53	シマジン (CAT)	122-34-9	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.66
対54	ジメタメトリン	22936-75-0	C ₁₁ H ₂₁ N ₅ S	255.38
対55	ジメトエート	60-51-5	C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂	229.25
対56	シメトリン	1014-70-6	C ₈ H ₁₅ N ₅ S	213.3
対57	ジメビレート	61432-55-1	C ₁₅ H ₂₁ NOS	263.40
対58	ダイアジノン	333-41-5	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	304.35
	ダイアジノンオキシソ	962-58-3	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₄ P	288.28
対65	チオベンカルブ	28249-77-6	C ₁₂ H ₁₆ ClNOS	257.78
対66	テルブカルブ (MBPMC)	1918-11-2	C ₁₇ H ₂₇ NO ₂	277.41
対67	トリクロビル	55335-06-3	C ₇ H ₄ Cl ₃ NO ₃	256.47
対68	トリクロルホソ (DEP)	52-68-6	C ₄ H ₅ Cl ₃ O ₄ P	257.44
対69	トリシクラゾール	41814-78-2	C ₉ H ₇ N ₃ S	189.24
対70	トリフルラリン	1582-09-8	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335.29
対71	ナプロバミド	15299-99-7	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	271.36
対73	ピペロホス	24151-93-7	C ₁₄ H ₂₈ NO ₃ PS ₂	353.48
対75	ピラゾキシフェン	71561-11-0	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₃	403.27
対77	ピリダフェンチオン	119-12-0	C ₁₄ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS	340.34
対78	ピリプチカルブ	88678-67-5	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	330.45
対79	ピロキロン	57369-32-1	C ₁₁ H ₁₁ NO	173.22
対80	フィプロニル	120068-37-3	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	437.15
対81	フェントロチオン (MEP)	122-14-5	C ₉ H ₁₂ NO ₃ PS	277.23

	フェニトロチオンオキソン	2255-17-6	C ₉ H ₁₂ NO ₆ P	261.17
対82	フェノブカルブ (BPMC)	3766-81-2	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	207.27
対83	(E)-フェリムゾン	89269-64-7	C ₁₅ H ₁₈ N ₄	254.3
対83	(Z)-フェリムゾン	89269-64-7	C ₁₅ H ₁₈ N ₄	254.3
対84	フェンチオン (MPP)	55-38-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278.32
	MPPスルホキシド	3761-41-9	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS ₂	294.33
	MPPスルホン	3761-42-0	C ₁₀ H ₁₅ O ₅ PS ₂	310.33
	MPPオキソン	6552-12-1	C ₁₀ H ₁₅ O ₄ PS	262.26
	MPPオキシンスルホキシド	6552-13-2	C ₁₀ H ₁₅ O ₅ PS	278.26
	MPPオキシンスルホン	14086-35-2	C ₁₀ H ₁₅ O ₆ PS	294.26
対85	フェントエート (PAP)	2597-03-7	C ₁₂ H ₁₇ O ₄ PS ₂	320.36
対87	フサライド	27355-22-2	C ₈ H ₂ Cl ₄ O ₂	271.92
対88	ブタクロール	23184-66-9	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311.86
対89	ブタミホス	36335-67-8	C ₁₃ H ₂₁ N ₂ O ₄ PS	332.36
	ブタミホスオキソン	56362-05-1	C ₁₃ H ₂₁ N ₂ O ₅ P	316.29
対90	プロロフェジン	69327-76-0	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ OS	305.44
対91	フルアジナム	79622-59-6	C ₁₃ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ O ₄	465.1
対92	ブレチラクロール	51218-49-6	C ₁₇ H ₂₆ ClNO ₂	311.86
対93	プロシミドン	32809-16-8	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	284.14
対94	プロチオホス	34643-46-4	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₂ PS ₂	345.24
	プロチオホスオキソン	38527-91-2	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₂ O ₃ PS	329.18
対95	プロビコナゾール	60207-90-1	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342.23
対96	プロピザミド	23950-58-5	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	256.13
対97	プロベナゾール	27605-76-1	C ₁₀ H ₉ NO ₃ S	223.25
対98	プロモブチド	74712-19-9	C ₁₅ H ₂₂ BrNO	312.25
対100	ベンシクロン	66063-05-6	C ₁₉ H ₂₁ ClN ₂ O	328.84
対103	ベントソン	25057-89-0	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	240.28
対104	ベンディメタリン	40487-42-1	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	281.31
対106	ベンフルラリン (ベスロジン)	1861-40-1	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335.29
対107	ベンフレゼート	68505-69-1	C ₁₂ H ₁₆ O ₄ S	256.32
対108	ホスチアゼート-1	98886-44-3	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	283.34
対108	ホスチアゼート-2	98886-44-3	C ₉ H ₁₈ NO ₃ PS ₂	283.34
対109	マラチオン (マラソン)	121-75-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330.35
	マラオキソン	1634-78-2	C ₁₀ H ₁₉ O ₇ PS	314.29
対113	メトラキシル	57837-19-1	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279.34
対114	メチダチオン (DMIP)	950-37-8	C ₆ H ₁₁ N ₂ O ₄ PS ₃	302.32

対115	メチルダイムロン	42609-73-4	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O	268.36
対116	メトミノストロピン	133408-50-1	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	284.32
対117	メトリブジン	21087-64-9	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214.29
対118	メフェナセット	73250-68-7	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	298.36
対119	メプロニル	55814-41-0	C ₁₇ H ₁₉ NO ₂	269.35
対120	モリネート	2212-67-1	C ₉ H ₁₇ NOS	187.3
要1	アセタミプリド	135410-20-7	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222.67
要5	テブコナゾール	107534-96-3	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307.82
要7	パラチオンメチル	298-00-0	C ₈ H ₁₀ NO ₃ PS	263.21
要8	ヒドロキシイソキサゾール	10004-44-1	C ₄ H ₅ NO ₂	99.09
要9	ピラクロホス	77458-01-6	C ₁₄ H ₁₈ ClN ₂ O ₃ PS	360.8
要10	フルスルファミド	106917-52-6	C ₁₃ H ₇ Cl ₂ F ₃ N ₂ O ₄ S	415.17
要11	プロマシル	314-40-9	C ₉ H ₁₃ O ₂ N ₂ Br	261.12
要12	ペントキサゾン	110956-75-7	C ₁₇ H ₁₇ ClFNO ₄	353.78
要13	ホサロン	2310-17-0	C ₁₂ H ₁₅ ClNO ₄ PS ₂	367.81
要14	メタアルデヒド	108-62-3	C ₈ H ₁₆ O ₄	176.21
要16	メトラクロール	51218-45-2	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.8
他4	MCPBエチル	10443-70-6	C ₁₃ H ₁₇ ClO ₃	256.73
他8	アメトリン	834-12-8	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	227.33
他11	ウニコナゾールP	83657-17-4	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291.78
他13	エトベンザニド	79540-50-4	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₂ NO ₃	340.21
他18	キザロホップエチル	76578-14-8	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₂ O ₄	372.81
他21	クロルタルジメチル (TCIP)	1861-32-1	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O ₄	331.97
他22	クロルピリホスメチル	5598-13-0	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS	322.53
他24	ジクロフェンチオン (ECP)	97-17-6	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ O ₃ PS	315.15
他26	ジクロメジン	62865-36-5	C ₁₁ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	255.1
他28	ジコホル (ケルセン)	115-32-2	C ₁₄ H ₆ Cl ₅ O	370.49
他31	ジフェノコナゾール	119446-68-3	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	406.26
他32	シフルトリン	68359-37-5	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ FNO ₃	434.3
他34	シプロコナゾール	94361-06-5	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291.77
他35	シプロジニル	121552-61-2	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225.29
他36	シベルメトリン	52315-07-8	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416.31
他37	シメコナゾール	149508-90-7	C ₁₄ H ₂₀ FN ₃ OSi	293.41
他38	(E)-ジメチルピンホス	71363-52-5	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ O ₄ P	331.52
他38	(Z)-ジメチルピンホス	67628-93-7	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₃ O ₄ P	331.52
他39	シラフルオフェン	105024-66-6	C ₂₅ H ₂₉ FO ₂ Si	408.59

他40	シンメチリン	87818-31-3	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	274.41
他43	チアクロプリド	111988-49-9	C ₁₀ H ₆ ClN ₄ S	252.72
他44	チアメトキサム	153719-23-4	C ₈ H ₁₀ ClN ₅ O ₃ S	291.71
他45	チオシクラム	31895-21-3	C ₅ H ₁₁ NS ₃	181.33
他46	チフルザミド	130000-40-7	C ₁₃ H ₆ Br ₂ F ₆ N ₂ O ₂₈	528.06
他48	テトラクロロリンホス (CVMP)	22248-79-9	C ₁₀ H ₆ Cl ₄ O ₄ P	365.97
他49	テトラコナゾール	112281-77-3	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	372.1
他52	トリフルミゾール	68694-11-1	C ₁₅ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O	345.75
他53	トルフェンピラド	129558-76-5	C ₂₁ H ₂₂ ClN ₃ O ₂	383.87
他56	バクロブトラゾール	76738-62-0	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₃ O	293.8
他61	(E)-ピリミノバックメチル	136191-64-5	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₆	361.36
他61	(Z)-ピリミノバックメチル	136191-64-5	C ₁₇ H ₁₉ N ₃ O ₆	361.36
他62	ピリミホスメチル	29232-93-7	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS	305.33
他63	ピレトリン I	121-21-1	C ₂₁ H ₂₈ O ₃	328.46
他63	ピレトリン II	121-29-9	C ₂₂ H ₂₈ O ₅	372.45
他63	シネリン I	25402-06-6	C ₂₀ H ₂₈ O ₃	316.43
他63	シネリン II	121-20-2	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	360.44
他63	ジャスモリン I	4466-14-2	C ₂₁ H ₃₀ O ₃	330.46
他63	ジャスモリン II	1172-63-0	C ₂₂ H ₃₀ O ₅	374.47
他64	フェノキサニル	115852-48-7	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₂	329.22
他65	フェンバレレート-1	51630-58-1	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	419.91
他65	フェンバレレート-2	51630-58-1	C ₂₅ H ₂₂ ClNO ₃	419.91
他67	フラメトビル	123572-88-3	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ O ₂	333.81
他69	プロバニル (DCPA)	709-98-8	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	218.08
他70	プロバホス	7292-16-2	C ₁₃ H ₂₁ O ₄ PS	304.34
他71	プロバルギット (BPPS)	2312-35-8	C ₁₉ H ₂₆ O ₄ S	350.48
他73	プロボキスル (PHC)	114-26-1	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	209.25
他74	プロメトリン	7287-19-6	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241.36
他75	cis-ベルメトリン	61949-76-6	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	391.29
他75	trans-ベルメトリン	61949-77-7	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃	391.29
他77	ベンダイオカルブ	22781-23-3	C ₁₁ H ₁₃ NO ₄	223.23
他79	ボスカリド	188425-85-6	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	343.21
他81	メタミドホス	10265-92-6	C ₂ H ₈ NO ₂ PS	141.13
他83	モノクロトホス	6923-22-4	C ₇ H ₁₄ NO ₃ P	223.17
除1	アゾキシストロピン	131860-33-8	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.4
除2	イプロジオン	36734-19-7	C ₁₃ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₃	330.17

	イブロジオン代謝産物	63637-89-8	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330.17
除3	クロロネブ	2675-77-6	$C_8H_8Cl_2O_2$	207.06
除5	テニルクロール	96491-05-3	$C_{16}H_{18}ClNO_2S$	323.84
除6	トルクロホスメチル	57018-04-9	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	301.13
	トルクロホスメチルオキソン	97483-08-4	$C_9H_{11}Cl_2O_4P$	285.06
除8	ピフェノックス	42576-02-3	$C_{14}H_9Cl_2NO_5$	342.14
除9	ピリプロキシフェン	95737-68-1	$C_{20}H_{19}NO_3$	321.38
除11	フルトラニル	66332-96-5	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	323.32
除12	ベンスリド (SAP)	741-58-2	$C_{14}H_{24}NO_4PS_3$	397.51

表29 GC-MS測定条件

機 器	項 目	設 定
GC	カラム	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d, 0.25 μm)
	カラム温度	50°C (1 min) - 20 °C/min - 200 °C (0 min) - 5 °C/min - 300 °C (1 min)
	カラム流量	40 cm/s (流量一定 or 流速一定) 内径2.5 mmのカラムの場合は1.2 mL/minに相当する
	注入口温度	250°C
	注入法	スプリットレス (パージオフ時間1 min)
	注入量	2 μL
MS	測定モード	Scanモード m/z 40 ~ 500の範囲でスキャンする
	インターフェイス温度	280°C
	イオン源温度	250°C

表 30 各農薬の検量線用標準溶液の調製方法

名 称	各農薬濃度 (mg/L)	添 加 量 (μL)				
		農薬標準液 A (10 mg/L)	農薬標準液 B (1 mg/L)	農薬標準液 C (0.1 mg/L)	3 種混合 内部標準液 (1 mg/L)	ジクロロ メタン
STD0	0	-	-	-	100	900
STD1	0.01	-	-	100	100	800
STD2	0.02	-	-	200	100	700
STD3	0.05	-	-	500	100	400
STD4	0.1	-	100	-	100	800
STD5	0.2	-	200	-	100	700
STD6	0.5	-	500	-	100	400
STD7	1	100	-	-	100	800
STD8	2	200	-	-	100	700
STD9	5	500	-	-	100	400

表 31 各機関で統一したモニターイオン

化合物名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
EPN	157	169
EPN オキシソ	141	77
アセフェート	136	94
アトラジン	200	58
アニロホス	125	226
アミトラズ	121	162
アミトラズ代謝産物	162	132
アラクロール	160	188
イソキサチオン	105	77
イソキサチオンオキシソ	105	161
イソフェンホス	58	121
イソフェンホスオキシソ	229	201
イソプロカルブ (MIPC)	121	136
イソプロチオラン (IPT)	118	162
イプロベンホス (IBP)	91	204
インダノファン-1	159	174
インダノファン-2	174	159
エスプロカルブ	91	71
エディフェンホス (EDDP)	109	173
エトフェンプロックス	163	135
エトリジアゾール	211	183
α-エンドスルファン	241	239
β-エンドスルファン	195	241
エンドスルフェート	272	274
オキサジクロメホン	187	274
オリサストロピン	116	58
(S)-オリサストロピン	116	58
カズサホス	159	158
カフェンストロール	100	72
カルバリル (NAC)	144	115
カルボフラン	164	149
キノクラミン (ACN)	207	172

化合物名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
キャプタン	79	80
クミルロン	120	118
クロメブロップ	120	288
クロルニトロフェン (CNP)	317	319
CNP-アミノ体	108	287
クロルピリホス	97	197
クロルピリホスオキシソ	109	242
クロロタロニル (TPN)	266	264
シアナジン	212	68
シアノホス (CYAP)	109	243
ジクロベニル (DBN)	171	173
ジクロルボス (DDVP)	109	79
ジスルホトン	88	89
ジチオビル	354	306
シハロホップブチル	256	229
シマジ	201	68
ジメタメトリン	212	213
ジメトエート	87	93
シメトリン	213	170
ジメビベレート	119	118
ダイアジノン	137	179
ダイアジノンオキシソ	137	273
チオベンカルブ	100	72
テルブカルブ (MBPMC)	205	220
トリクロビル	210	212
トリクロルホ	109	79
トリシクラゾール	189	162
トリフルラリン	264	43
ナプロバミド	72	128
ピペロホス	122	140
ピラソキシフェン	105	91
ピリダフェンチオン	97	340
ピリプチカルブ	165	108
ピロキロン	173	130

化合物名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
フィプロニル	367	369
フェニトロチオン (MEP)	125	109
フェニトロチオンオキソン	109	244
フェノブカルブ (BPMC)	121	150
(E)-フェリムゾン	239	132
(Z)-フェリムゾン	239	132
フェンチオン (MPP)	278	125
MPP スルホキシド	278	125
MPP スルホン	125	310
MPP オキソン	262	109
MPP オキシンスルホキシド	109	262
MPP オキシンスルホン	109	215
フェントエート (PAP)	91	274
フサライド	243	241
ブタクロール	176	160
ブタミホス	286	96
ブタミホスオキソン	244	216
ブプロフェジン	105	57
フルアジナム	387	417
ブレチラクロール	162	176
プロシミドン	96	67
プロチオホス	113	162
プロチオホスオキソン	162	97
プロピコナゾール-1	173	69
プロピコナゾール-2	173	69
プロピザミド	173	175
プロベナゾール	130	103
プロモブチド	119	120
ベンシクロン	125	180
ベнтаゾン	119	198
ベンディメタリン	252	57
ベンフルラリン	292	264
ベンフレセート	163	121
ホスチアゼート-1	195	97

化 合 物 名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
ホスチアゼート-2	195	41
マラチオン	127	93
マラオキソン	127	99
メタラキシル	206	45
メチダチオン (DMIP)	145	85
メチルダイムロン	107	106
メトミノストロピン	191	77
メトリブジン	198	41
メフェナセツト	192	77
メプロニル	119	91
モリネート	126	55
アセタミプリド	56	152
テブコナゾール	125	70
パラチオンメチル	109	125
ヒドロキシイソキサゾール	99	43
ピラクロホス	194	139
フルスルファミド	179	243
プロマシル	207	205
ベントキサゾン	70	285
ホサロン	182	121
メタアルデヒド	89	87
メトラクロール	162	238
MCPB エチル	87	115
アメトリン	227	212
ウニコナゾールP	234	70
エトベンザニド	179	59
キザロホップエチル	299	372
クロルタルジメチル (TCIP)	301	299
クロルピリホスメチル	286	125
ジクロフェンチオン (ECP)	223	279
ジクロメジン	254	256
ジコホル	139	141
ジフェノコナゾール-1	265	323
ジフェノコナゾール-2	265	323

化合物名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
シフルトリン-1	163	206
シフルトリン-2	163	206
シフルトリン-3	163	206
シフルトリン-4	163	206
シプロコナゾール-1	222	139
シプロコナゾール-2	222	139
シプロジニル	224	225
シベルメトリン-1	163	181
シベルメトリン-2	163	181
シベルメトリン-3	163	181
シベルメトリン-4	163	181
シメコナゾール	121	73
(E)-ジメチルピンホス	295	109
(Z)-ジメチルピンホス	295	109
シラフルオフェン	179	286
シンメチリン	105	43
チアクロプリド	101	126
チアメトキサム	212	132
チオシクラム	71	135
チフルザミド	194	166
テトラクロルピンホス	109	331
テトラコナゾール	336	338
トリフルミゾール	73	43
トルフェンピラド	171	197
バクロブトラゾール	236	125
(E)-ピリミノバックメチル	302	256
(Z)-ピリミノバックメチル	302	256
ピリミホスメチル	290	276
ピレトリン-1	133	123
ピレトリン-2	133	161
シネリン-1	123	81
シネリン-2	107	93
ジャスマリン-1	123	91
ジャスマリン-2	107	93

フェノキサニル	189	139
フェンバレレート-1	125	167
フェンバレレート-2	125	167
フラメトビル	157	159
プロパニル (DCPA)	161	163
プロバホス	220	140
プロバルギット (BPPS)-1	135	64
プロバルギット (BPPS)-2	135	107
プロボキスル (PHC)	110	152
プロメトリン	241	184
cis-ベルメトリン	183	163
trans-ベルメトリン	183	163
ベンダイオカルブ	151	126
ボスカリド	140	112
メタミドホス	94	95
モノクロトホス	127	67
アゾキシストロビン	344	75
イプロジオン	314	56
イプロジオン代謝産物	187	127
クロロネブ	191	193
テニルクロール	127	288
トルクロホスメチル	265	93
トリクロホスメチルオキシソ	249	251
ピフェノックス	341	75
ピリプロキシフェン	136	77
フルトラニル	173	145
ベンスリド (SAP)	77	141

表 32 真度と農薬数

	低濃度 (0.01 ~ 0.5 mg/L)		中濃度 (0.1 ~ 2.0 mg/L)		高濃度 (1.0 ~ 5.0 mg/L)	
	*1	×*2		×		×
アントラセン-d ₁₀	66	99	64	108	103	68
9-プロモアントラセン	70	97	69	103	97	75
クリセン-d ₁₂	58	109	69	103	84	88

*1:すべての機関で真度が 50 ~ 200%

*2: 1 機関でも真度が 50%未満または 200%超

表33 GC/MSスクリーニング分析用の装置性能評価候補物質（水道クライテリア）

化合物名	Log P_{ow}	水溶解度 (mg/L)	化合物名	Log P_{ow}	水溶解度 (mg/L)
アセフェート	-0.85	818000	テニルクロール	3.53	11
アトラジン	2.61	34.7	トリクロルホン	0.51	120000
イソキサチオン	3.73	1.9	ピロキロン	1.57	4000
イソフェンホスオキソン	-	-	フェニトロチオン	3.3	38
オリサストロピン	-	-	フルアジナム	3.56	1.76
キノクラミン	2.12	6300	フルスルファミド	-	2.9
キャプタホール	3.8	1.4	プロモブチド	3.47	3.54
キャプタン	2.8	5.1	ベンシクロン	4.82	0.3
クロロタロニル	3.05	0.6	ベンタゾン	2.34	500
ジクロメジン	3.55	0.74	ホスチアゼート-1	1.68	9850
シマジン	2.18	6.2	ホスチアゼート-2	1.68	9850
チアクロプリド	1.26	185	モリネート	3.21	970

表34 市販のGC/MS装置性能評価物質（市販クライテリア）

化合物名	Log P_{ow}	水溶解度 (mg/L)	化合物名	Log P_{ow}	水溶解度 (mg/L)
2,4-ジクロロアニリン	2.78	620	クロルピリホスメチル	4.31	4.76
2,4-ジニトロアニリン	1.84	1440	シマジン	2.18	6.2
2,6-ジクロロフェノール	2.75	1900	フェニトロチオン	3.3	38
2,6-ジメチルアニリン	1.84	8240	フタル酸ジエチル	2.42	1080
2,6-ジメチルフェノール	2.36	6050	フタル酸ブチルベンジル	4.73	2.69
イソキサチオン	3.73	1.9	ベンゾチアゾール	2.01	4300
オクタノール	3.0	540	ペンタクロロフェノール	5.12	14
キャプタホール	3.8	1.4	リン酸トリス(2-クロロエチル)	1.44	7000
クロルピリホス	4.96	1.12	リン酸トリブチル	4.0	280

表35 GC-MS測定条件（マトリックス試料測定用）

機 器	項 目	設 定
GC	カラム	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d, 0.25 μm Film thickness)
	カラム温度	50°C (1 min) - 20 °C/min - 200 °C (0 min) - 5 °C/min - 300 °C (1 min)
	カラム流量	1.2 mL/min (コンスタントフロー)
	注入口温度	250 °C
	注入法	スプリットレス (パージオフ時間 1 min)
	注入量	2 μL
MS	測定モード	Scanモード (スキャンレンジ m/z 40 ~ 500)
	イオン化法	EI (70 eV)
	チューニング法	オートチューニング
	インターフェイス温度	280 °C
	イオン源温度	250 °C

表 36 GC-MS 測定条件（水道および市販クライテリア測定用）

機 器	項 目	設 定
GC	カラム	DB-5MS (30 m × 0.25 mm i.d, 0.25 μm Film thickness)
	カラム温度	40 °C (2 min) - 8 °C/min - 310 °C (5 min)
	カラム流量	1.2 mL/min (コンスタントフロー)
	注入口温度	250 °C
	注入法	スプリットレス (パージオフ時間 1 min)
	注入量	1 μL
MS	測定モード	Scanモード (スキャンレンジ m/z 40 ~ 600)
	イオン化法	EI (70 eV)
	チューニング法	オートチューニング
	インターフェイス温度	280 °C
	イオン源温度	250 °C

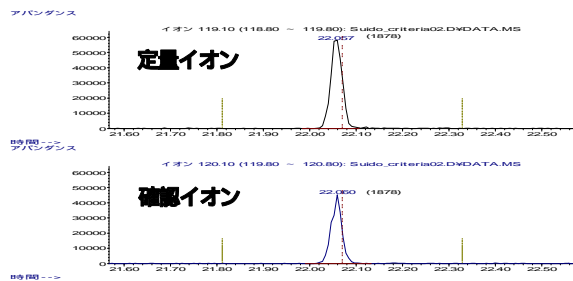
表37 マトリックス負荷による水道クライテリアの定量比率の変化(%)

	Inj0	Inj20	Inj40	Inj60	Inj80	Inj100	Inj120	Inj140	Inj160	Inj180	Inj200	Inj220	Inj240	Inj260	メンテ直後	Inj20
アセフェート	100	99	113	113	100	78	115	108	109	104	116	88	95	83	142	121
アトラジン	100	100	103	97	100	102	100	101	103	104	99	95	98	94	98	103
イソキサチオン	100	110	111	109	108	95	110	102	104	105	110	109	105	97	124	117
イソフェンホスオキソン	100	108	103	97	109	97	95	100	100	111	106	111	109	107	91	112
オリサストロピン	100	104	101	97	105	103	99	102	103	97	101	101	102	102	112	120
キノクラミン	100	99	97	100	86	91	103	95	94	81	87	81	83	82	91	89
キャプタホール	100	108	109	100	104	108	101	93	83	71	68	70	64	59	146	94
キャプタン	100	105	104	104	94	99	95	97	93	79	79	75	71	62	130	93
クロロタロニル	100	105	102	96	103	104	102	102	100	94	94	89	90	86	82	84
ジクロメジン	100	103	102	104	99	101	103	95	100	104	106	102	95	96	97	97
シマジン	100	106	107	114	115	105	112	115	111	112	114	110	118	113	101	104
チアクロプリド	100	101	100	99	97	95	113	98	99	101	96	89	80	72	116	103
テニルクロール	100	107	102	93	107	102	96	101	108	96	94	97	96	96	108	117
トリクロルホン	100	103	127	133	91	89	125	120	125	116	126	108	117	117	194	132
ピロキロン	100	103	98	93	102	98	100	96	101	97	97	95	97	96	97	103
フェニトロチオン	100	110	112	108	114	109	105	108	108	112	111	110	105	107	96	102
フルアジナム	100	103	119	106	125	109	116	109	111	113	110	111	112	116	82	90
フルスルファミド	100	102	96	104	112	85	84	82	91	81	75	79	51	50	113	105
プロモブチド	100	103	100	91	100	97	97	97	101	93	94	94	92	92	95	109
ペンシクロン	100	103	109	103	108	100	106	104	108	83	79	71	69	59	108	86
ベンタゾン	100	100	122	128	107	99	116	115	102	101	100	94	96	87	110	100
ホスチアゼート-1	100	112	107	106	114	98	106	110	107	101	101	110	103	101	109	108
ホスチアゼート-2	100	121	112	114	125	103	106	103	116	119	110	109	112	114	115	119
モリネート	100	102	101	102	102	101	105	101	104	100	100	98	98	100	110	111

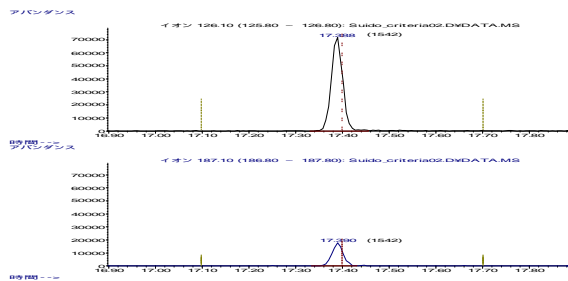
表38 マトリックス負荷による水道クライテリアの保持時間差の変化(秒)

	Inj0	Inj20	Inj40	Inj60	Inj80	Inj100	Inj120	Inj140	Inj160	Inj180	Inj200	Inj220	Inj240	Inj260	メンテ直後	Inj20
アセフェート	0.00	0.04	0.41	0.42	0.41	0.41	0.80	0.80	0.80	0.41	0.80	0.42	0.80	0.41	0.68	0.89
アトラジン	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	0.37	0.36	0.49	0.28
イソキサチオン	0.00	0.00	-0.01	-0.38	-0.40	-0.39	-0.39	-0.38	-0.76	-0.77	-0.38	-0.38	-0.76	-0.77	-0.16	-0.49
イソフェンホスオキソン	0.00	0.00	-0.38	-0.38	-0.39	-0.38	-0.38	-0.38	-0.38	-0.77	-0.37	-0.38	-0.75	-0.76	0.35	0.09
オリサストロピン	0.00	0.00	-0.38	-0.76	-0.39	-0.25	-0.76	-0.76	-0.75	-1.14	-0.75	-1.14	-1.13	-1.14	0.18	0.17
キノクラミン	0.00	0.02	0.01	0.02	0.38	0.39	0.02	0.02	0.02	0.01	0.40	0.01	0.78	0.39	-0.30	-0.25
キャプタホール	0.00	0.03	-0.35	-0.35	-0.36	-0.35	-0.35	-0.73	-0.34	0.02	-0.72	-0.35	-0.72	-0.73	-0.71	-0.19
キャプタン	0.00	-0.02	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.38	-0.01	-0.38	-0.39	-0.38	-0.38	-0.38	-0.01	-0.52	-0.07
クロロタロニル	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.38	-0.38	-0.38	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.23	0.29
ジクロメジン	0.00	0.02	-0.36	-0.35	0.01	0.02	-0.36	0.02	-0.35	-0.37	0.03	0.02	0.02	0.40	0.04	-0.20
シマジン	0.00	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03	0.91	1.09
チアクロプリド	0.00	0.38	0.02	-0.38	-0.01	-0.38	0.00	-0.38	1.14	1.13	1.14	2.27	3.78	4.91	-0.42	0.75
テニルクロール	0.00	0.02	0.01	-0.36	0.01	-0.37	-0.37	-0.37	-0.36	-0.37	-0.36	-0.74	-0.74	-0.74	-0.32	-0.56
トリクロルホン	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.39	-0.38	0.00	0.00	-0.37	0.37	0.39	0.38	0.76	0.38	0.06	0.67
ピロキロン	0.00	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.40	0.39	0.17	0.32
フェニトロチオン	0.00	0.02	0.01	-0.36	0.01	-0.36	0.02	0.01	-0.36	-0.37	-0.35	-0.36	-0.36	-0.36	0.14	-0.23
フルアジナム	0.00	0.02	-0.37	-0.36	-0.75	-0.75	-0.36	-0.74	-0.36	-0.38	-0.36	-0.74	-0.74	-0.75	-0.07	0.41
フルスルファミド	0.00	0.02	0.01	-0.36	0.01	0.01	0.02	0.40	-0.35	0.01	0.02	0.02	0.78	0.39	0.20	-0.19
プロモブチド	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	-0.38	-0.37	-0.39	-0.37	-0.38	-0.38	-0.38	0.23	0.19
ペンシクロン	0.00	0.00	-0.01	-0.38	-0.39	-0.01	-0.38	-0.01	-0.38	0.36	0.76	0.75	1.13	1.13	0.07	0.66
ベンタゾン	0.00	-0.37	0.00	0.00	-0.01	-0.38	-0.38	-0.38	-0.37	-0.39	-0.37	0.00	-0.37	0.38	-0.06	0.06
ホスチアゼート-1	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	-0.39	-0.39	-0.38	-0.02	0.00	-0.39	-0.38	-0.01	-0.08	-0.34
ホスチアゼート-2	0.00	0.02	0.02	0.02	0.38	0.39	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	-0.36	-0.36	0.01	-0.06	0.06
モリネート	0.00	0.00	-0.39	-0.38	-0.01	-0.39	-0.38	-0.38	-0.37	-0.39	-0.37	-0.38	-0.38	-0.39	-0.32	-0.10

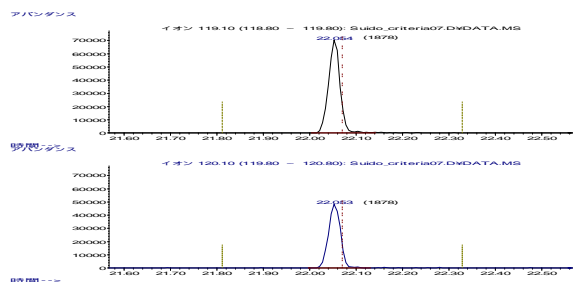
Inj0(初回測定時)



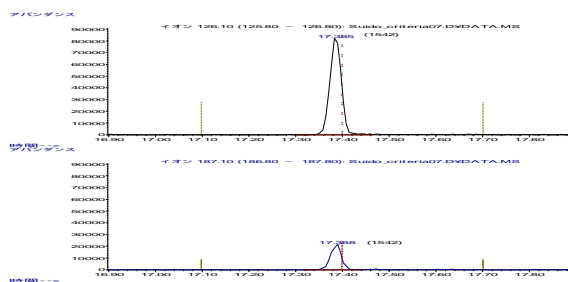
Inj0(初回測定時)



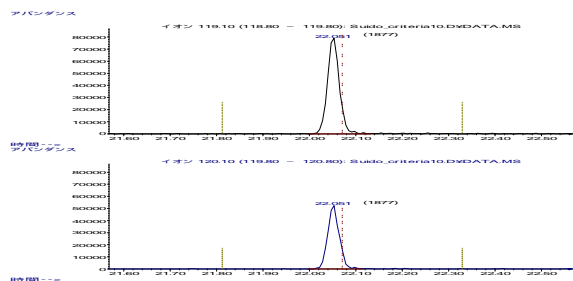
Inj100



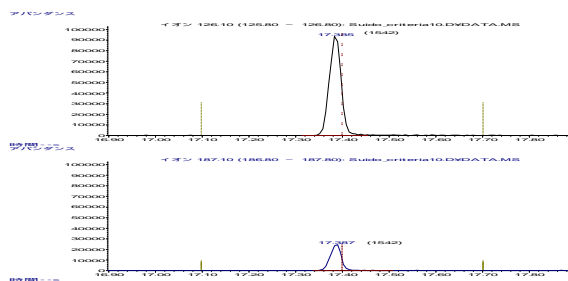
Inj100



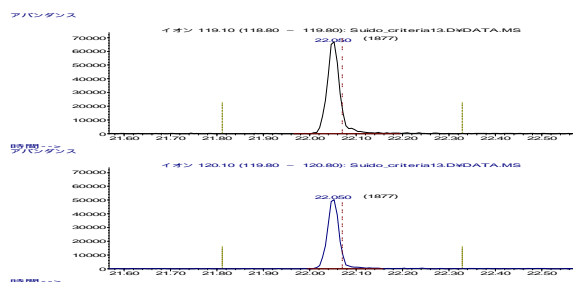
Inj180



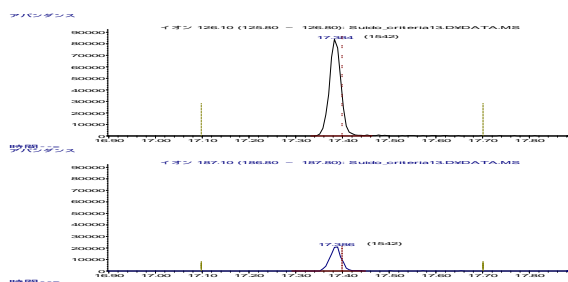
Inj180



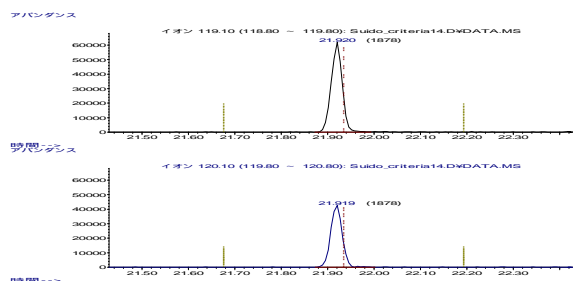
Inj260



Inj260



メンテナンス直後



メンテナンス直後

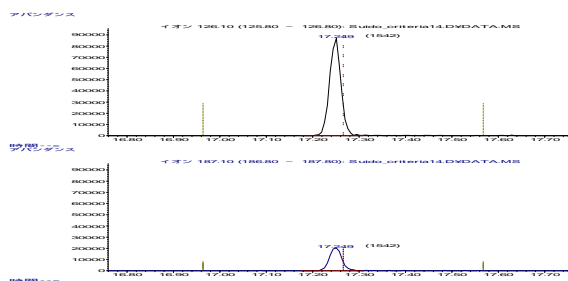
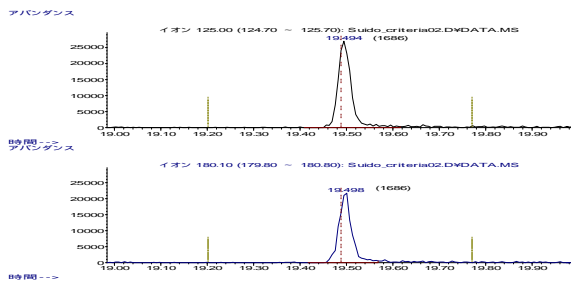


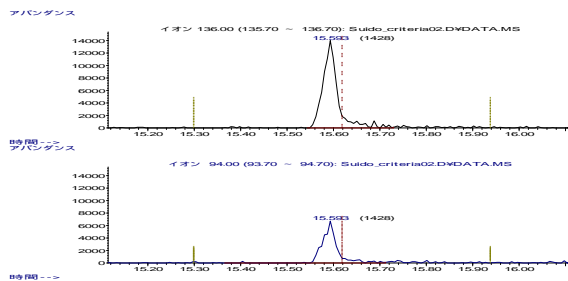
図10 マトリックス負荷によるプロモブチド (水道クライテリア) の定量値の変化

図11 マトリックス負荷によるモリネート (水道クライテリア) の定量値の変化

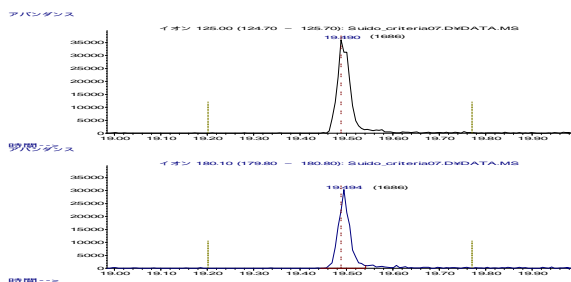
Inj0(初回測定時)



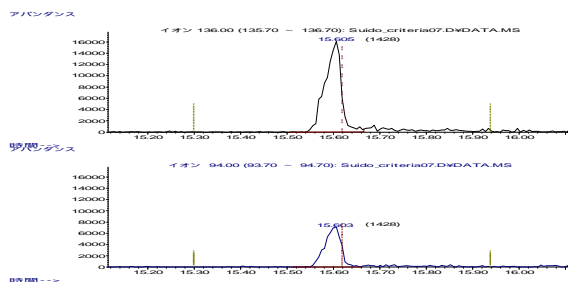
Inj0(初回測定時)



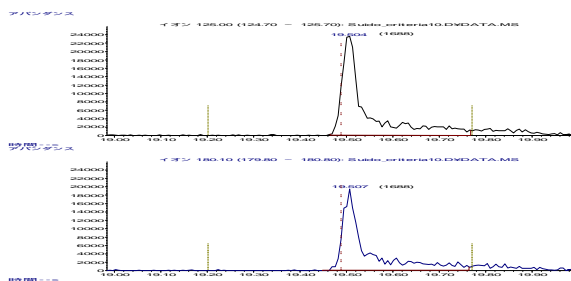
Inj100



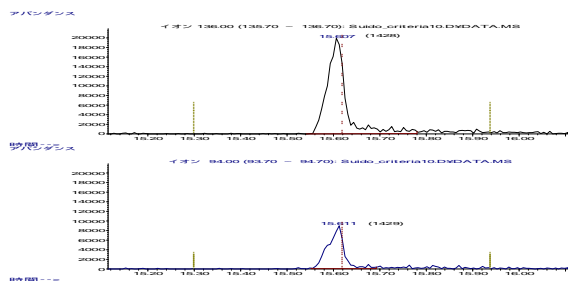
Inj100



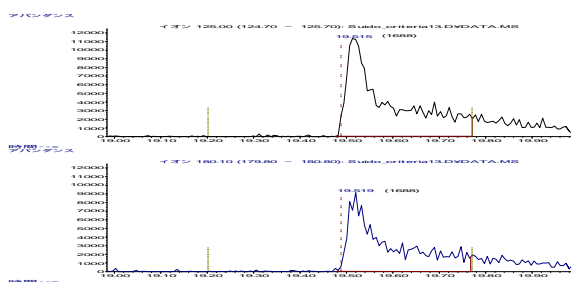
Inj180



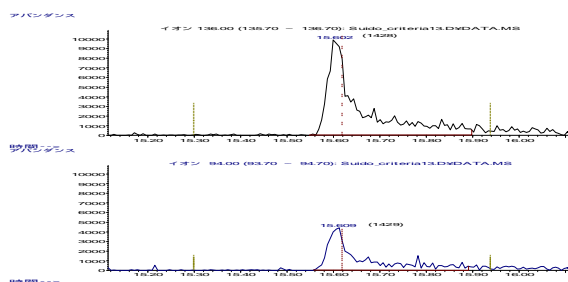
Inj180



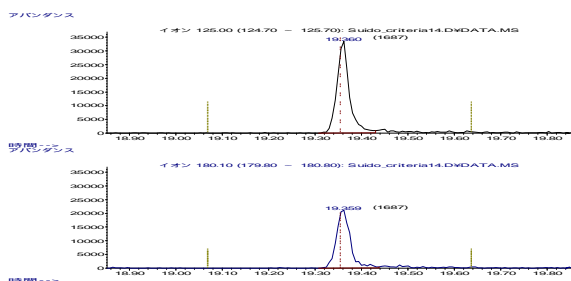
Inj260



Inj260



メンテナンス直後



メンテナンス直後

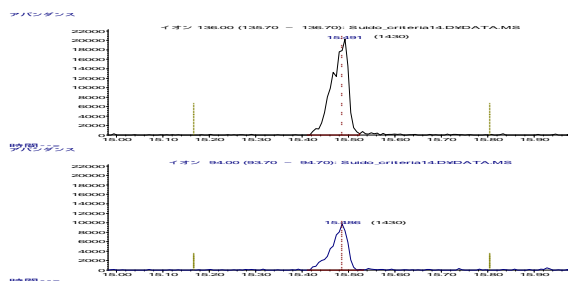


図12 マトリックス負荷によるベンシクロン (水道クライテリア) の定量値の変化

図13 マトリックス負荷によるアセフェート (水道クライテリア) の定量値の変化

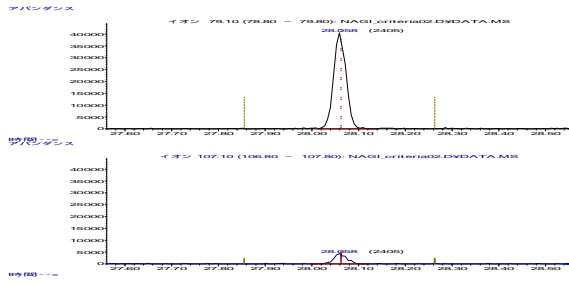
表 39 マトリックス負荷による市販クライテリアの定量比率の変化 (%)

	Inj0	Inj20	Inj40	Inj60	Inj80	Inj100	Inj120	Inj140	Inj160	Inj180	Inj200	Inj220	Inj240	Inj260	メンテ直後	Inj20
2,4-ジクロロアニリン	100	106	102	100	101	109	102	106	103	106	105	100	101	99	101	106
2,4-ジニトロアニリン	100	106	100	98	99	99	104	106	107	96	102	91	95	77	102	100
2,6-ジクロロフェノール	100	107	104	105	107	109	108	101	108	112	105	107	113	106	100	101
2,6-ジメチルアニリン	100	98	99	100	101	98	98	96	102	103	99	98	98	97	103	102
2,6-ジメチルフェノール	100	93	102	99	99	95	101	104	100	99	102	101	100	100	109	95
イソキサチオン	100	102	103	109	116	99	95	100	100	102	105	101	97	94	117	109
オクタノール	100	91	95	91	92	82	97	94	90	88	98	96	94	94	110	104
キャプタホール	100	112	108	105	102	99	94	87	84	65	63	55	52	45	135	95
クロルピリホス	100	91	104	105	103	99	100	104	101	100	101	107	101	112	123	108
クロルピリホスメチル	100	105	113	119	116	103	106	112	109	112	115	115	116	119	94	104
シマジン	100	113	107	106	113	111	115	119	118	117	118	113	122	114	88	103
フェニトロチオン	100	107	113	114	110	104	111	117	112	111	111	111	110	109	108	106
フタル酸ジエチル	100	104	104	107	103	104	104	108	105	102	104	102	105	104	100	102
フタル酸ブチルベンジル	100	106	112	110	107	100	102	115	108	100	97	109	103	114	121	109
ベンゾチアゾール	100	106	98	100	104	102	106	104	111	108	106	106	111	108	99	102
ペンタクロロフェノール	100	123	120	124	122	110	125	122	122	120	112	115	115	106	96	102
リン酸トリス(2-クロロエチル)	100	99	107	107	105	105	104	109	104	97	101	97	97	100	101	96
リン酸トリブチル	100	105	106	107	104	96	107	110	110	106	104	102	108	108	97	109

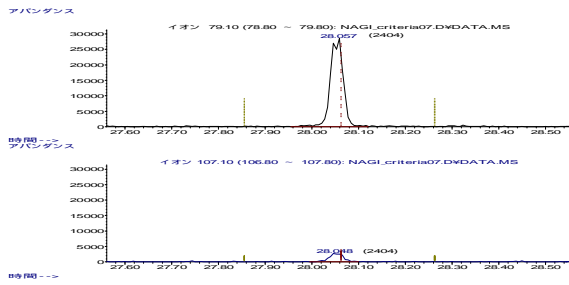
表 40 マトリックス負荷による市販クライテリアの保持時間差の変化(秒)

	Inj0	Inj20	Inj40	Inj60	Inj80	Inj100	Inj120	Inj140	Inj160	Inj180	Inj200	Inj220	Inj240	Inj260	メンテ直後	Inj20
2,4-ジクロロアニリン	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.04	-0.14
2,4-ジニトロアニリン	0.00	-0.38	-0.37	-0.38	0.01	0.01	-0.38	0.00	0.01	0.38	0.38	0.77	1.51	1.90	0.12	0.12
2,6-ジクロロフェノール	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.39	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.40	0.44	0.37
2,6-ジメチルアニリン	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.37	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.37	-0.01	0.31
2,6-ジメチルフェノール	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.24	0.58
イソキサチオン	0.00	-0.37	0.01	-0.37	-0.36	0.01	-0.37	-0.75	-0.36	-0.75	-0.75	-0.36	-0.37	-0.36	-0.14	-0.08
オクタノール	0.00	0.38	0.39	0.00	0.39	0.39	0.00	0.00	0.39	0.00	0.37	0.00	0.38	0.02	0.55	0.50
キャプタホール	0.00	0.00	-0.37	-0.38	0.01	-0.37	-0.38	-0.38	-0.75	-0.76	-0.38	-0.36	-0.76	-0.74	-0.35	-0.59
クロルピリホス	0.00	-0.01	-0.01	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.39	-0.38	-0.77	-0.76	0.40	0.10
クロルピリホスメチル	0.00	-0.01	0.00	-0.39	0.00	0.00	-0.39	-0.39	-0.38	-0.39	-0.39	-0.38	-0.39	-0.38	0.22	0.19
シマジン	0.00	0.00	-0.37	-0.37	0.01	0.01	-0.37	-0.38	-0.37	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.36	0.51	0.31
フェニトロチオン	0.00	-0.38	-0.38	-0.38	-0.37	-0.75	-0.75	-0.38	-0.38	-0.76	-0.38	-0.75	-0.38	-0.75	0.13	-0.24
フタル酸ジエチル	0.00	-0.08	-0.07	-0.08	-0.07	-0.07	-0.08	-0.08	-0.07	-0.08	-0.08	-0.06	-0.08	-0.07	0.31	0.18
フタル酸ブチルベンジル	0.00	0.05	-0.38	0.05	-0.37	-0.37	-0.75	-0.76	-0.75	-0.76	-0.76	-0.75	-0.76	-0.75	0.09	-0.16
ベンゾチアゾール	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	-0.32	-0.05
ペンタクロロフェノール	0.00	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.41	-0.22	-0.05
リン酸トリス(2-クロロエチル)	0.00	0.01	-0.36	-0.37	-0.36	-0.36	-0.37	-0.37	-0.36	-0.37	-0.37	-0.36	0.01	0.01	0.14	0.69
リン酸トリブチル	0.00	0.00	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37	-0.38	-0.38	-0.37	-0.37	-0.37	0.42	0.65

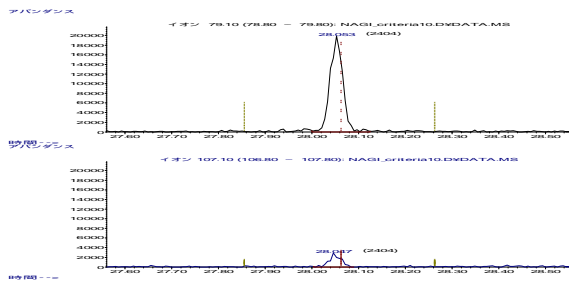
Inj0(初回測定時)



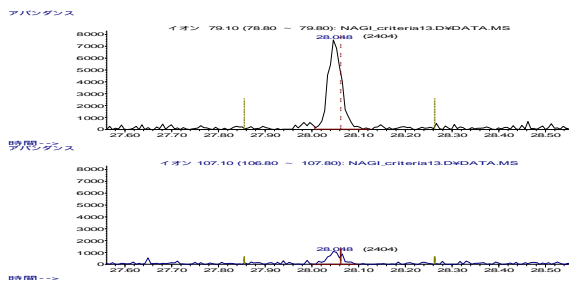
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

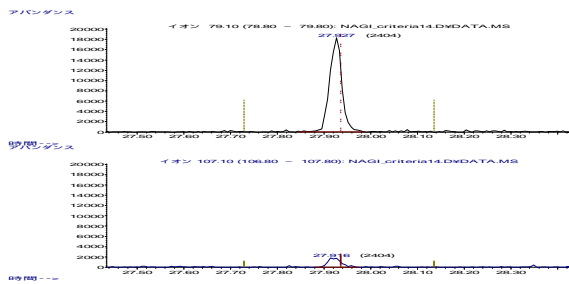
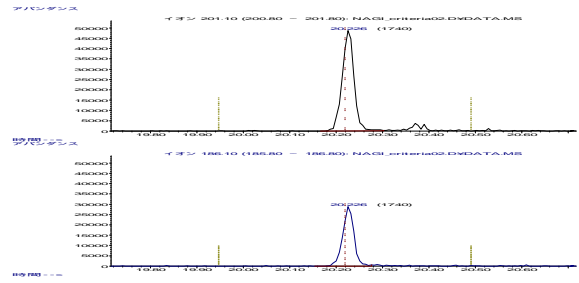
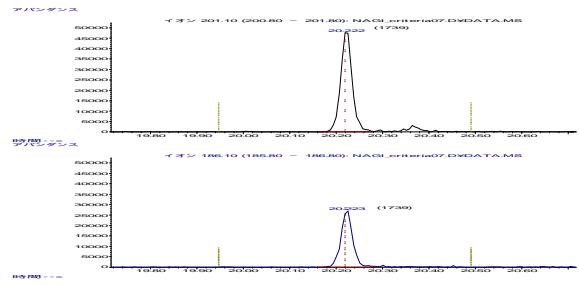


図14 マトリックス負荷によるキャプタホール(市販クライテリア)の定量値の変化

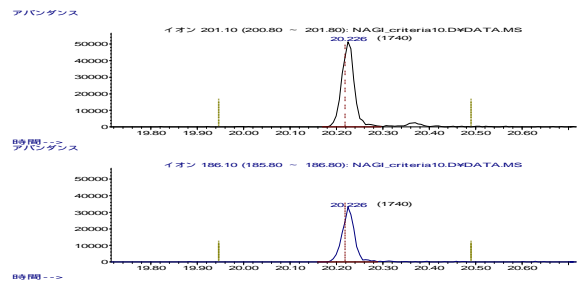
Inj0(初回測定時)



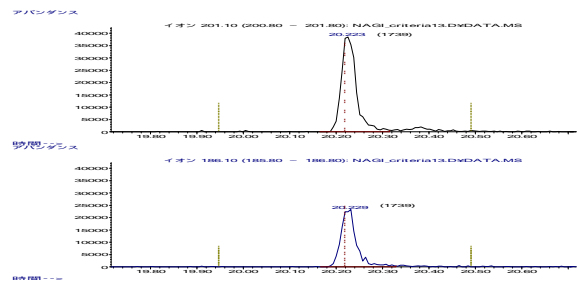
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

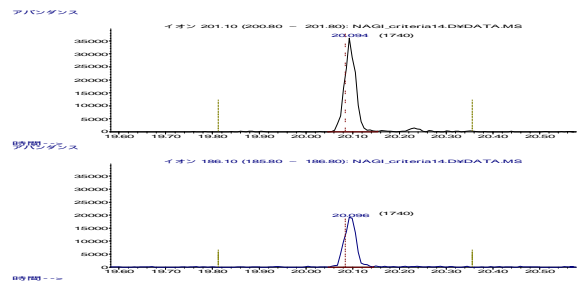
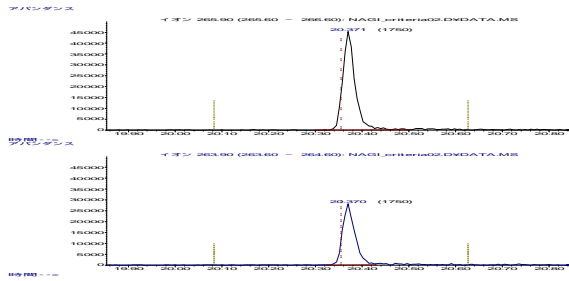
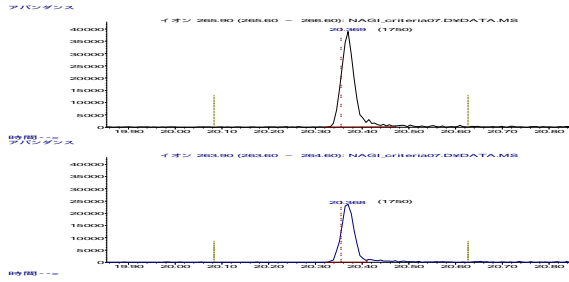


図15 マトリックス負荷によるシマジン(市販クライテリア)の定量値の変化

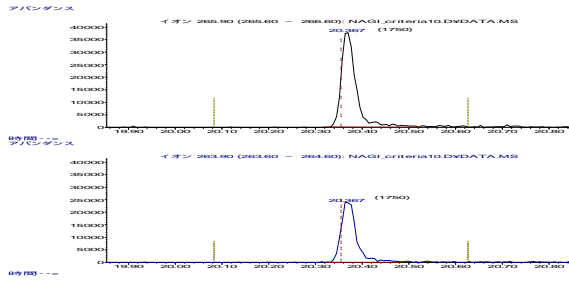
Inj0(初回測定時)



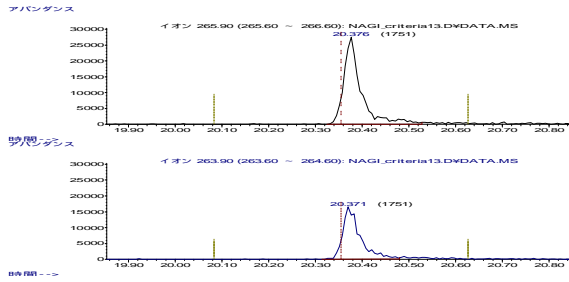
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

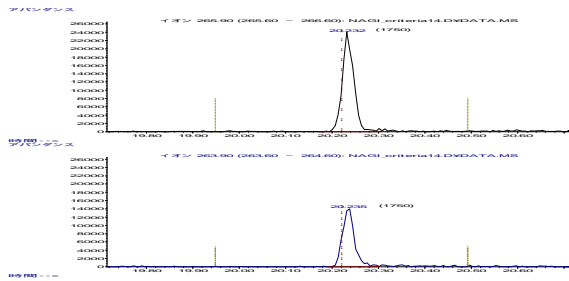
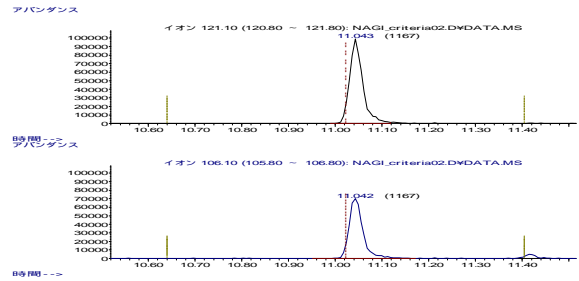
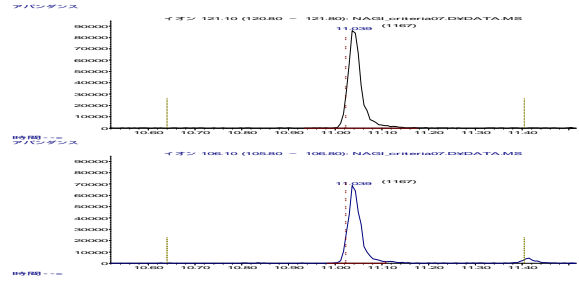


図16 マトリックス負荷によるペンタクロロフェノール(市販クライテリア)の定量値の変化

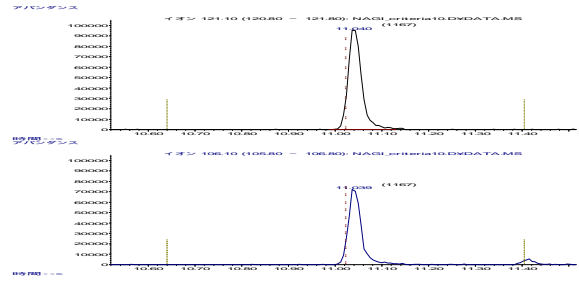
Inj0(初回測定時)



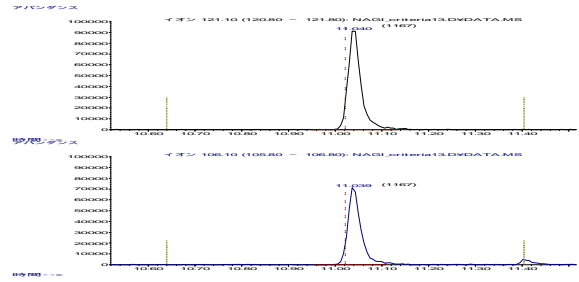
Inj100



Inj180



Inj260



メンテナンス直後

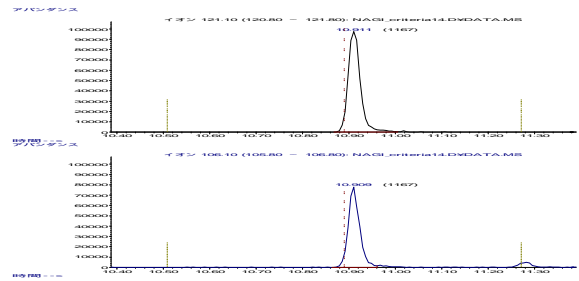


図17 マトリックス負荷による2,6-ジメチルアニリン(市販クライテリア)の定量値の変化

