

厚生労働科学研究費補助金

食品の安全確保推進研究事業

# 食品中残留農薬等の安全性確保に関する研究

平成 26 年度 総括・分担研究報告書

研究代表者 国立医薬品食品衛生研究所 食品部 根本 了

平成 27(2015)年 5 月

# 目 次

. 総括研究報告	
食品中残留農薬等の安全性確保に関する研究 -----	1
根本 了	
. 分担研究報告	
1. 精確な定量法の確立	
安定同位体標識標準品による内標準法を用いた精確な定量法の検討 -----	11
坂井隆敏	
2. 効率的・網羅的な分析法の開発 -----	31
志田(齊藤)静夏	
. 研究成果の刊行に関する一覧表 -----	101
. 研究成果の刊行物・別刷 -----	105

# I. 総括研究報告

食品中残留農薬等の安全性確保に関する研究

研究代表者 根本 了

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)  
平成 26 年度 総括研究報告書

食品中残留農薬等の安全性確保に関する研究

研究代表者 根本 了 国立医薬品食品衛生研究所 食品部第一室長

**研究要旨**

食品に残留する農薬等(農薬、動物用医薬品及び飼料添加物)に関するポジティブリスト制度の導入に伴い、現在約 800 品目の農薬等に基準値が設定されている。食品の安全性確保のためには、これら膨大な数の残留農薬等を分析し、精確かつ効率的に分析値を求める必要がある。しかし、食品マトリックスの影響により精確な分析値を得ることが困難な場合がある。その際には安定同位体標識標準品(「安定同位体」と略す。)を用いた内標準法や標準添加法による定量法が提案されているが、その標準的使用法及び評価基準は示されていない。また、現在汎用されている GC-MS(/MS)や LC-MS(/MS)では設定した化合物しか検出できず、かつ装置の制約により何百もの化合物を同時に測定するのは困難である。一方、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)は、化合物毎の条件設定は不要で、同時測定可能な化合物数に制限はないため網羅的な測定が可能であるが、残留農薬等検査への適用例は非常に少ない。そこで本研究では、残留分析に適した「精確な定量法の確立」及び「効率的・網羅的な分析法の開発」の 2 つの課題について検討を行った。

1. 精確な定量法の確立

安定同位体標識標準品による内標準法を用いた精確な定量法の検討

食品中残留農薬等分析における安定同位体標識標準品を用いた内標準法の標準的使用法及び評価基準を確立することを目的として、牛の肝臓試料を用いて調製したマトリックス添加標準溶液を LC-MS/MS で測定し、絶対検量線法及び内標準法で定量して両者の結果を比較した。得られた結果から、内標準法を用いて測定の際の試料マトリックスの影響を補正する場合に留意すべき条件等について検討及び考察した。

2. 効率的・網羅的な分析法の開発

LC-TOF-MS(液体クロマトグラフ・飛行時間型質量分析計)を用いた残留動物用医薬品及び残留農薬の効率的・網羅的な分析法について検討を行った。残留動物用医薬品分析の検討では、89 化合物を用いて、一斉分析に適した TOF-MS 測定条件、LC 条件及び定量解析条件を確立した。確立した測定条件で、ピーク面積の再現性及び検量線の直線性について評価したところ、検討化合物の 9 割以上で良好な結果が得られた。残留農薬分析の検討では、玄米及び大豆を用いて 151 農薬について添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の妥当性評価試験を行った。感度不足などの農薬を除いた評価可能な農薬(約 145 農薬)のうち 9 割以上で妥当性評価ガイドラインの目標値を満たし、一律基準濃度において、LC-TOF-MS 法を残留農薬一斉分析へ適用可能であることが示された。

## 研究分担者

根本 了(国立医薬品食品衛生研究所  
食品部第一室長)

坂井隆敏(国立医薬品食品衛生研究所  
食品部主任研究官)

志田(齊藤)静夏(国立医薬品食品衛生研究所  
食品部主任研究官)

## A. 研究目的

食品に残留する農薬等(農薬、動物用医薬品及び飼料添加物)に関するポジティブリスト制度の導入に伴い、現在約 800 品目を超える農薬等に基準値が設定されている。食品の安全性確保のためには、膨大な数の残留農薬等を分析し、精確かつ効率的に分析値を求める必要がある。

そこで本研究では、残留分析に適した「精確な定量法の確立」及び「効率的・網羅的な分析法の開発」の 2 つの課題について検討した。

### (1) 精確な定量法の確立

分析する食品は多種多様であり、農薬等の中には測定の際に食品由来の夾雑成分の影響を受け易いものや、分析操作中に分解・揮散するものなどもあり、精確な分析値を求めることが困難な場合がある。このような場合に、時間と手間を要する追加精製や分解等の防止処理などの検討を行うことなく、効率的に精確な分析値を求める手法として、安定同位体標識標準品(安定同位体と略す。)を用いた内標準法や標準添加法による定量法が提案されている。しかしながら、現状ではこれら手法を使用するための標準的な方法や評価基準などは示されておらず、また、どの程度まで精確な分析値が得られるかなどの詳細な情報はほとんど無い。

本研究では、安定同位体による内標準法を用いた精確な定量法について、食品中残留農薬等分析に適用するための標準的使用方法及び

評価方法の確立について検討する。

平成 26 年度は、LC-MS/MS 測定の際の試料マトリックスの影響を内標準法で精確に補正する場合に考慮すべき条件等を明らかにすることを目的として、牛の肝臓試料を用いて調製したマトリックス添加標準溶液を LC-MS/MS で測定し、絶対検量線法及び内標準法で得られた結果を比較・考察した。

### (2) 効率的・網羅的な分析法の開発

食品中の残留農薬等の分析では、高感度かつ高選択的な測定が可能な LC-MS/MS や GC-MS/MS 等の四重極型質量分析計が汎用されているが、化合物ごとに測定イオンや MS パラメーターを設定する必要があり、データポイント数の制約により同時に測定可能な化合物数に制限がある等の問題点がある。これに対して、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)は、化合物毎の条件設定は不要で、同時測定可能な化合物数に制限はないため網羅的な測定が可能であるが、残留農薬等検査への適用例は非常に少ない。

本研究では、TOF-MS を用いた方法を残留分析に適用するため、平成 26 年度は、LC-TOF-MS を用いた残留動物用医薬品及び残留農薬の効率的・網羅的分析について検討を行った。残留動物用医薬品分析の検討では、残留動物用医薬品の一斉分析に適した TOF-MS 測定条件、LC 条件及び定量解析条件を詳細に検討した。一方、残留農薬分析の検討では、玄米及び大豆を用いて添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の妥当性評価試験を行い、LC-TOF-MS 法の一斉分析への適用について検討を行った。

## B. 研究方法

### (1) 精確な定量法の確立

安定同位体による内標準法を用いた精確な定量法

平成 26 年度は、平成 25 年度と同様の検討対象農薬等であるスルファジアジン (SDZ)、スルファメトキサゾール (SMXZ)、チアベンダゾール (TBZ) 及びトリメトプリム (TMP)、並びにこれらの重水素 (d) 標識及び炭素  $^{13}\text{C}$  標識安定同位体である SDZ- $d_4$ 、SDZ- $^{13}\text{C}_6$ 、SMXZ- $d_4$ 、SMXZ- $^{13}\text{C}_6$ 、TBZ- $d_6$ 、TBZ- $^{13}\text{C}_6$ 、TMP- $d_3$ 、TMP- $d_9$  及び TMP- $^{13}\text{C}_3$  を用いた。牛の肝臓試料を用いて調製したマトリックス添加標準溶液を絶対検量線法及び内標準法で定量し、得られた結果を比較することで、測定の際の試料マトリックスの影響を精確に補正するために必要な条件等について考察した。

## (2) 効率的・網羅的な分析法の開発

LC-TOF-MS 法による残留動物用医薬品分析の検討

動物用医薬品 89 化合物を用いて、残留一斉分析に適した LC 条件 (注入溶媒及び注入量)、TOF-MS 測定条件 (キャピラリー電圧、コーン電圧、コリジョンエネルギー、脱溶媒ガス流量、脱溶媒温度) 及び定量解析条件 (抽出質量幅) を詳細に検討した。

TOF-MS 測定条件の検討では、キャピラリー電圧は 500 ~ 3500 V の範囲 (コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー 5 eV) について、コーン電圧は 10 ~ 120 V の範囲 (キャピラリー電圧 1000 V 及びコリジョンエネルギー 5 eV) について、コリジョンエネルギーは 0 ~ 50 eV の範囲 (キャピラリー電圧 1000 V 及びコーン電圧 20 V) について、脱溶媒ガス ( $\text{N}_2$ ) 流量は 700 ~ 1100 L/h の範囲 (キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー 5 eV) について、脱溶媒温度は 350 ~ 550 の範囲 (キャピラリー電圧 1000

V、コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー 5 eV) について検討した。

LC 条件の検討では、注入溶媒についてはアセトニトリルと水の混合比率について、注入量は 1 ~ 3  $\mu\text{L}$  について検討した。

定量解析条件の検討では、溶媒標準溶液 (0.1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) を 5 回繰り返し測定し、抽出質量幅 5、10 及び 20 mDa におけるピーク面積の変動を比較して、最適な抽出質量幅を求めた。

LC-TOF-MS 法による残留農薬一斉分析法の妥当性評価

玄米及び大豆を用いて 151 農薬について添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の妥当性評価試験を行った。試験溶液は、通知一斉試験法「LC/MS による農薬等の一斉試験法 (農産物)」(食安発第 1129002 号平成 17 年 11 月 29 日) の穀類、豆類及び種実類の場合において、以下の点を変更した方法を用いて調製した。

塩析の際、振とう後、遠心分離 (毎分 3000 回転、5 分間) を行った。

ODS ミニカラム精製の溶出溶媒量を 5 mL とした。

グラファイトカーボン/ $\text{NH}_2$  積層ミニカラム精製をグラファイトカーボン/PSA 積層ミニカラム精製に変更した。

(倫理面への配慮)

人、動物を研究対象としていないため特に必要としなかった。

## C. 研究結果

(1) 精確な定量法の確立

安定同位体による内標準法を用いた精確な定量法

### 絶対検量線法による回収率

マトリックス添加標準溶液を絶対検量線法で定量した場合、測定の際に試料マトリックスの影響が無ければ、得られる回収率は 100%の近似値となり、回収率が 100%の近似値とならなければ、測定の際に試料マトリックスの影響を受けていると考えられる。

本研究で調製したマトリックス添加標準溶液を絶対検量線法で定量した場合、検討対象農薬等の種類や測定の際のグラジエント条件によっては、回収率が 100%の近似値とならず、測定の際に試料マトリックスの影響を受けていることが推察された。

### 内標準法による回収率

対応する安定同位体を用いた内標準法により、測定の際の試料マトリックスの影響を精確に補正することが出来れば、マトリックス添加標準溶液を内標準法で定量した場合、得られる回収率は 100%の近似値となることが予想される。

本研究で調製したマトリックス添加標準溶液を内標準法で定量した場合、<sup>13</sup>C 標識安定同位体を使用した際には、各グラジエント条件下、各検討対象農薬等について 100%に近い回収率が得られた。

一方、d 標識安定同位体を使用した際には、用いるグラジエント条件や検討対象農薬等の種類によっては、回収率が 100%の近似値とならない場合があることが確認され、このような場合には精確な定量値が得られない可能性が高いことが示唆された。なお、グラジエントにおけるアセトニトリル濃度の増加勾配を大きくすることにより、回収率は 100%に近い値となる傾向が確認された。

### 保持時間

各グラジエント条件下において、各検討対象農薬等と対応する <sup>13</sup>C 標識安定同位体の保持時

間はほとんど一致していた。

一方、d 標識安定同位体については、数秒程度ではあるものの、対応する各検討対象農薬等よりも早く溶出することが確認された。

## (2)効率的・網羅的な分析法の開発

### LC-TOF-MS 法による残留動物用医薬品分析の検討

TOF-MS 測定では化合物ごとに TOF-MS 条件を設定することは困難であるため、LC-TOF-MS を用いて残留一斉分析を行う際には、幅広い対象化合物に適した代表的な TOF-MS 条件を設定する必要がある。そこで、残留一斉分析に適した測定条件について、動物用医薬品 89 化合物を用いて検討した。

TOF-MS 測定条件の検討から、最適な条件として、キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー 5 eV、脱溶媒ガス(N<sub>2</sub>)流量 800 L/h、脱溶媒温度 450 が得られた。

LC 条件のうち注入溶媒及び注入量について、ピーク形状を指標に検討したところ、最適な注入溶媒としてアセトニトリル/水(20:80)が、注入量として 3 μL が得られた。

定量解析条件の検討では、抽出質量幅について、ピーク面積の再現性を指標に検討した。その結果、再現性は抽出質量幅 5 mDa より 10 mDa 及び 20 mDa の方が良好であり、10 mDa 及び 20 mDa では、大きな差は認められなかったことから、抽出質量幅には、より選択性の高い 10 mDa を選択した。

### LC-TOF-MS 法による残留農薬一斉分析法の妥当性評価

平成 25 年度に求めた残留農薬一斉分析に適した LC-TOF-MS 測定条件を用いて、玄米及び大豆を対象に添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併

行、5 日間の添加回収試験を行った。その結果、検討した 151 農薬のうち、十分な測定感度が得られなかった農薬及び残留が見られた農薬を除いた約 145 農薬のうち、玄米では約 94%、大豆では約 93%の農薬で、妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。また、試料マトリックスの測定への影響(溶媒標準溶液のピーク面積に対するマトリックス添加標準溶液のピーク面積の比)を求めたところ、玄米及び大豆いずれも、検討農薬の9割以上で0.8~1.1となり、大きな影響は認められなかった。なお、用いた玄米試料中に残留が認められた 2 農薬 (ferimzone、tricyclazole)はいずれも基準値未満であった。

## D. 考察

### (1) 精確な定量法の確立

安定同位体による内標準法を用いた精確な定量法

絶対検量線法による回収率

SMXZ については、各グラジエント条件下で 100%に近い回収率が得られたことから、測定の際に試料マトリックスの影響をほとんど受けていないことが示唆された。

SDZ 及び TMP については、使用するグラジエント条件によっては回収率が 80%程度となる場合があり、このような測定条件においては測定の際に試料マトリックスの影響を受け、見かけの回収率が減少していることが示唆された。

TBZ については、使用するグラジエント条件によっては回収率が 70%未満となる場合があり、本研究で用いた検討対象農薬等の中では、測定の際の試料マトリックスの影響が最も大きな化合物であることが推察された。

内標準法による回収率

調製したマトリックス添加標準溶液中の各検討対象農薬等を、各検討対象農薬等に対応す

る安定同位体を用いた内標準法で定量した場合、測定の際の試料マトリックスの影響を精確に補正出来ていれば、得られる回収率は 100%の近似値となることが予想された。

<sup>13</sup>C 標識安定同位体を用いた場合には、各検討対象農薬等について、各グラジエント条件下で、100%に近い回収率が得られたことから、測定の際の試料マトリックスの影響を精確に補正出来ていることが推察された。

一方、d 標識安定同位体を用いた場合には、使用するグラジエント条件によっては回収率が 100%に近い値とならない検討対象農薬等もあり、測定の際の試料マトリックスの影響を精確に補正出来ない場合があることが確認された。このような場合には、実際の検査において内標準法を用いて定量した場合であっても、得られた定量値は実際の濃度とは異なり、偽陰性や疑陽性といった望ましくない結果を与える可能性があると考えられた。

保持時間

各グラジエント条件における各検討対象農薬等及び対応する安定同位体の保持時間を調査した。その結果、各検討対象農薬等と対応する<sup>13</sup>C 標識安定同位体の保持時間はほとんど一致した。一方、d 標識安定同位体は、数秒程度ではあるものの、各検討対象農薬等よりも早く溶出することが確認された。また、グラジエントにおけるアセトニトリル濃度の増加勾配を大きくすることにより、若干ではあるが d 標識安定同位体と各検討対象農薬等の保持時間の差を小さくすることが可能であった。

各グラジエント条件における、絶対検量線法及び内標準法を用いて定量した場合の回収率の違いや、保持時間の差などを基に考察すると、アセトニトリルの濃度勾配が小さい場合には検討対象農薬等と試料マトリックス成分の分離は

良いが、各検討対象農薬等と対応する d 標識安定同位体も分離され、質量分析の際に受ける試料マトリックスの影響の程度に違いが生じ、結果として、内標準法で定量した場合に精確な定量値が得られない原因となることが推察された。

以上のことから、d 標識安定同位体を用いた内標準法により精確な定量値を求めるためには、質量分析における試料マトリックスの影響が大きくなる可能性はあるが、グラジエントにおける溶出溶媒の濃度の増加勾配を出来る限り大きくし、分析対象化合物と対応する安定同位体の保持時間の際が小さい条件で測定する必要があると考えられた。

## (2) 効率的・網羅的な分析法の開発

### ・LC-TOF-MS 法による残留動物用医薬品分析の検討

動物用医薬品で得られた LC-TOF-MS 条件は、平成 25 年度に農薬を用いて得られた条件と、コリジョンエネルギーの値が若干異なる以外は同じであった。コリジョンエネルギーについては、今回の検討では 5 eV を選択したが、農薬を用いた検討では 4 eV を選択しており、ほぼ同じ結果が得られた。動物用医薬品では 4 eV 未満では面積が減少するのに対して、農薬では一部の農薬を除き 0~8 eV でピーク面積が最大となったことから、農薬と動物用医薬品の同時測定を行う場合には、5 eV を用いると良いと推察された。

### ・LC-TOF-MS 法による残留農薬一斉分析法の妥当性評価

玄米及び大豆を用いた妥当性評価試験(添加濃度 0.01 ppm)の結果、検討農薬の 9 割以上で妥当性評価ガイドラインの目標値を満たし、一律基準濃度での評価が可能であることが示されたことから、LC-TOF-MS 法は農産物(穀類・豆

類)の残留農薬一斉分析法として残留農薬検査に活用することが可能であると思われる。また、網羅的な測定ができることから、検討農薬及び農産物を増やして、広範囲の農薬及び農産物に適用できることを確認できれば、検査の効率化・迅速化が期待できる。

## E. 結論

### (1) 精確な定量法の確立

#### 安定同位体による内標準法を用いた精確な定量法

平成 26 年度は、牛の肝臓試料から調製したマトリックス添加標準溶液を 3 つの異なるグラジエント条件下で測定し、絶対検量線法及び内標準法で定量して得られた結果を比較・解析することで、内標準法を用いて精確な分析値を得るために必要な条件等を考察した。

平成 27 年度は、種々の畜水産物を対象として添加回収試験を実施し、内標準法による定量をどの程度まで適用可能であるかを検証する予定である。

### (2) 効率的・網羅的な分析法の開発

#### ・LC-TOF-MS 法による残留動物用医薬品分析の検討

残留動物用医薬品一斉分析に適した、TOF-MS 測定条件(キャピラリー電圧、コーン電圧、コリジョンエネルギー、脱溶媒ガス流量、脱溶媒温度)、LC 条件(注入溶媒及び注入量)及び定量解析条件(抽出質量幅)を確立した。今後、一斉分析への適用性について検討を行う予定である。

#### ・LC-TOF-MS 法による残留農薬一斉分析法の妥当性評価

LC-TOF-MS 法は、一律基準濃度において、

残留農薬一斉分析(農産物:穀類・豆類)へ適用可能であることが示された。

## F. 健康危険情報

なし

## G. 研究発表

### 1. 論文発表

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子:LC-MS/MSを用いた茶中の残留農薬一斉分析法～厚生労働省通知一斉試験法の改良～、日本食品化学学会誌、**21**、27-36(2014)

Saito-Shida, S., Nemoto, S., and Matsuda, R.,  
Multiresidue analysis of pesticides in vegetables

and fruits by supercritical fluid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Hygiene and Safety Science*, **55**, 142-151 (2014).

### 2. 学会発表

志田(齊藤)静夏、根本 了、手島玲子:GC-MS/MSを用いた茶中の残留農薬一斉分析法の検討、日本食品化学学会第20回総会・学術大会(2014.5)

## H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

## . 分担研究報告

### 1. 精確な定量法の確立

安定同位体標識標準品による内標準法を用いた  
精確な定量法の検討

研究分担者 坂井隆敏

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)  
平成 26 年度 分担研究報告書

食品中残留農薬等の安全性確保に関する研究

1. 精確な定量法の確立

安定同位体標識標準品による内標準法を用いた精確な定量法の検討

研究分担者 坂井隆敏 国立医薬品食品衛生研究所 食品部主任研究官

**研究要旨**

食品中残留農薬等分析における安定同位体標識標準品を用いた内標準法の標準的使用法及び評価基準を確立することを目的として、牛の肝臓試料を用いて調製したマトリックス添加標準溶液を LC-MS/MS で測定し、絶対検量線法及び内標準法で定量して両者の結果を比較した。得られた結果から、内標準法を用いて測定の際の試料マトリックスの影響を補正する場合に留意すべき条件等について検討及び考察した。

**A. 研究目的**

食品に残留する農薬等(農薬、動物用医薬品及び飼料添加物)に関するポジティブリスト制度の導入に伴い、現在約 820 品目を超える農薬等に基準値が設定されている。食品の安全性を確保するためには、膨大な数の残留農薬等进行分析し、精確かつ効率的に分析値を求める必要がある。しかしながら、分析する食品は多種多様であり、農薬等の中には測定の際に食品由来の夾雑成分の影響を受け易いものや、分析操作中に分解・揮散するものなどもあり、精確な分析値を求めることが困難な場合がある。

このような場合には、追加精製や分解等の防止処理などの検討を行うが、時間と手間を要する。精製等の操作を追加することなく、効率的に精確な分析値を求める手法として、安定同位体標識標準品(以下、安定同位体と略す。)による内標準法などの使用が提案されているが、これら手法を使用するための標準的な方法や評価基準などは示されておらず、また、どの程度まで精確な分析値が得られるかなどの詳細な情報は

ほとんど無い。

このように、標準的な方法や評価基準などが示されていない中でも、安定同位体による内標準法が使用されている理由としては、分析対象化合物である農薬等と対応する安定同位体は、質量数が異なることを除けば同一の物質であり、安定同位体を使用しさえすれば、どのような場合であっても精確な補正が可能、すなわち、分析対象農薬等の精確な分析値を得ることが可能と考えられているためと思われる。安定同位体による内標準法が使用されている文献等では、添加回収試験において分析対象化合物の補正後の回収率が 100%に近い値となっているものも多く、このような場合には、実際の分析においても内標準法で補正することにより精確な分析値が得られる可能性が高いと考えられる。一方で、添加回収試験における補正回収率が 100%に近い値となっていないものもあり、このような場合には、実際の分析においても精確な分析値が得られない可能性が高いと考えられる。

以上のような理由から、本研究では、安定同

位体による内標準法を食品中残留農薬等分析に適用するに当たり、精確な分析値を得るために必要な標準的使用方法及び評価方法の確立について検討する。

初年度である平成 25 年度は、先ず、検討対象化合物を液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)で測定し、安定同位体の標識同位体の種類や数、測定条件など、内標準法を適用する上で精確な定量に影響を及ぼす可能性がある因子について考察した。

平成 26 年度は、LC-MS/MS 測定の際の試料マトリックスの影響を内標準法で精確に補正する場合に考慮すべき条件等を明らかにすることを目的として、牛の肝臓試料を用いて調製したマトリックス添加標準溶液を LC-MS/MS で測定し、絶対検量線法及び内標準法で得られた結果を比較・考察した。

## B. 研究方法

### 検討対象農薬等及び安定同位体

検討対象農薬等は、平成 25 年度と同様、スルファジミジン、スルファメトキサゾール、チアベンダゾール及びトリメトプリムを用いた。なお、これら農薬等は、以降それぞれ SDZ、SMXZ、TBZ 及び TMP と略して記載した。

また、対応する安定同位体についても、平成 25 年度と同様、重水素(d)標識もしくは炭素<sup>13</sup>C(<sup>13</sup>C)標識された、SDZ-*d*<sub>4</sub>、SDZ-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、SMXZ-*d*<sub>4</sub>、SMXZ-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、TBZ-*d*<sub>6</sub>、TBZ-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>、TMP-*d*<sub>3</sub>、TMP-<sup>13</sup>C<sub>3</sub>、TMP-*d*<sub>9</sub>を選択して用いた(表 1)。

### 標準原液及び標準溶液の調製

選択した検討対象農薬等及び対応する安定同位体について、それぞれ 1 mg/mL の標準原液を調製した。次いで、調製した標準原液を 0.1 vol% ギ酸及び 0.1 vol% ギ酸・アセトニトリル溶液

(1:1)混液を用いて希釈・混合し、必要な濃度の標準溶液もしくは混合標準溶液を調製した。

### タンデム型質量分析条件の設定

調製した標準溶液を用いて、タンデム型質量分析計(MS/MS)における測定条件の最適化を行った。すなわち、各検討対象農薬等及び対応する安定同位体の 100 ng/mL 標準溶液をそれぞれフローインジェクション分析で MS/MS に注入し、プリカーサーイオン及びプロダクトイオン、コーン電圧及びコリジョンエネルギー等の測定パラメーターを最適化した。

### 液体クロマトグラフィー測定条件

液体クロマトグラフ(LC)における測定条件は、平成 25 年度に検討・設定した 3 つの条件を使用した。

### LC-MS/MS 測定

設定した LC-MS/MS 測定条件を用いて溶媒標準溶液及びマトリックス添加標準溶液を測定し、各検討対象農薬等及び対応する安定同位体のピーク面積を求めた。

得られたピーク面積から、絶対検量線法及び内標準法により、調製したマトリックス添加標準溶液中の各検討対象化合物の濃度を求めた。

### マトリックス添加標準溶液の調製

マトリックス添加標準溶液は、以下に示す方法により調製した。

均一化した牛の肝臓試料 10.0 g を採り、*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 50 mL 及び *n*-ヘキサン 50 mL を加えてホモジナイズした。無水硫酸ナトリウム 20 g を加えて再度ホモジナイズした後、毎分 3,000 回転で 5 分間遠心分離した。*n*-ヘキサン層を除去し、アセトニトリル層を採った。残留物に、アセトニトリル 50 mL を加えてホモジナイズ及び遠心分離後、アセトニトリル層を採り、先に得られたアセトニトリル層と合わせ、アセトニトリル

を加えて 100 mL に定容した。この 20 mL (試料 2.00 g 相当量) を採り、40 以下で濃縮し、溶媒を除去した。

得られた残留物に、0.02 mg/L の各検討対象農薬等及び対応する安定同位体を含む標準溶液 1 mL を添加して溶解し、これをマトリクス添加標準溶液とした。

なお、上記の標準溶液の代わりに、0.1 vol% ギ酸及び 0.1 vol% ギ酸・アセトニトリル溶液 (1:1) 混液 1 mL を加えて溶解したものを、ブランク試験溶液とした。

#### 定量

マトリクス添加標準溶液中の各検討対象農薬等の定量は、以下の通り行った。

絶対検量線法による定量においては、各検討対象農薬等について 0.01 mg/L、0.015 mg/L、0.02 mg/L、0.025 mg/L 及び 0.03 mg/L の溶媒標準溶液を調製後、それぞれ LC-MS/MS で測定し、得られたピーク面積値から検量線を作成した。次に、マトリクス添加標準溶液を LC-MS/MS で同様に測定し、各検討対象農薬等のピーク面積値から、溶液中の含有量 (回収率) を求めた。

内標準法による定量においては、上記の絶対検量線法による定量で用いたものと同濃度の溶媒標準溶液に、安定同位体を 0.02 mg/L となるように添加した標準溶液を調製した。それぞれの標準溶液を LC-MS/MS で測定し、各検討対象農薬等のピーク面積値と対応する安定同位体のピーク面積値の比を算出し、検量線を作成した。次に、マトリクス添加標準溶液を測定し、各検討対象農薬等のピーク面積値と対応する安定同位体のピーク面積値の比から、溶液中の含有量 (回収率) を求めた。

#### 装置及び測定条件

以下に、研究で使用した装置及び測定条件

を示した。

#### ・LC

高速液体クロマトグラフ : Acquity UPLC (Waters 製)

分析カラム : L-column2 ODS (内径 3 mm、長さ 150 mm、粒子径 3 µm、化学物質評価研究機構製)

カラム温度 : 40

移動相 : 0.1 vol% ギ酸 (A 液) 及び 0.1 vol% ギ酸・アセトニトリル溶液 (B 液)

グラジエント条件 (t: 時間 (分))

t<sub>0</sub>, B=1%; t<sub>5</sub>, B=1%; t<sub>30</sub>, B=63.5%; t<sub>30.1</sub>, B=99%; t<sub>35</sub>, B=99%; t<sub>35.1</sub>, B=1%; t<sub>45</sub>, B=1%

グラジエント条件 (t: 時間 (分))

t<sub>0</sub>, B=1%; t<sub>5</sub>, B=1%; t<sub>25</sub>, B=67%; t<sub>25.1</sub>, B=99%; t<sub>30</sub>, B=99%; t<sub>30.1</sub>, B=1%; t<sub>40</sub>, B=1%

グラジエント条件 (t: 時間 (分))

t<sub>0</sub>, B=1%; t<sub>5</sub>, B=1%; t<sub>20</sub>, B=61%; t<sub>20.1</sub>, B=99%; t<sub>25</sub>, B=99%; t<sub>25.1</sub>, B=1%; t<sub>35</sub>, B=1%

流速 : 0.4 mL/分

注入量 : 1 µL

#### ・質量分析

MS/MS : Xevo TQ-S (Waters 製)

ソース温度 : 150

脱溶媒温度 : 600

窒素ガス流量 : 1000 L/hr

コーンガス流量 : 150 L/hr

キャピラリー電圧 : 1.5 kV

イオン化法 : エレクトロスプレーイオン化法 (ポジティブイオンモード)

## C. 研究結果

## 検量線

調製した標準溶液を LC-MS/MS で測定し、得られたピーク面積値 (内標準法の場合は、各検討対象農薬等のピーク面積値と対応する安定同位体のピーク面積値の比) から検量線を作成したところ、全ての検討対象農薬等について、全ての LC 条件下で、決定係数は 0.99 以上と良好であった。

### ブランク試験溶液の測定

先ず、ブランク試験溶液を調製して LC-MS/MS で測定した。その結果、検討対象農薬等及び対応する安定同位体に由来するピーク、並びにこれらの定量を妨害するピークは確認されなかった。

### 絶対検量線法による回収率

調製したマトリックス添加標準溶液中の各検討対象農薬等を、絶対検量線法で定量した場合の回収率を表 2 に示した。

マトリックス添加標準溶液においては、調製後の溶液中で検討対象農薬等が安定に存在し、測定の際に試料マトリックスの影響が無ければ、得られる回収率は 100% の近似値となる。

表 2 に示されるように、検討対象農薬等の種類や測定の際の LC 条件によっては、回収率が 100% に近い値とならず、測定の際に試料マトリックスの影響を受けていることが推察された。

### 内標準法による回収率

調製したマトリックス添加標準溶液中の各検討対象農薬等を、対応する安定同位体を用いた内標準法で定量した場合の回収率を表 3 及び表 4 に示した。

対応する安定同位体を用いた内標準法により、測定の際の試料マトリックスの影響を精確に補正することが出来れば、得られる回収率は 100% の近似値となる。

表 3 に示されるように、d 標識した安定同位体を用いた場合には、検討対象農薬等の種類や測定の際の LC 条件によっては、回収率が 100% に近い値とならない場合があることが確認された。一方、表 4 に示されるように、<sup>13</sup>C 標識した安定同位体を用いた場合には、各検討対象農薬等について、各 LC 条件下で、100% に近い回収率が得られた。

### マトリックス添加標準溶液中と溶媒標準溶液中におけるピーク面積

測定の際の試料マトリックスの影響の有無を確認するため、各検討対象農薬等及び対応する安定同位体について、溶媒標準溶液におけるピーク面積値とマトリックス添加標準溶液におけるピーク面積値の比を算出した。

すなわち、マトリックス添加標準溶液を測定して得られたピーク面積値 ( $PA_{Mstd}$ ) を、0.02 mg/L の溶媒標準溶液を測定して得られたピーク面積値 ( $PA_{Std}$ ) で除し、100 を乗じた値 ( $PA_{Mstd}/PA_{Std} \times 100$  値) を算出し、各検討対象農薬等及び対応する安定同位体が測定の際に受ける試料マトリックスの影響の指標とした。

結果を表 5 に示した。

### 保持時間

表 6 に、各 LC 条件下における各検討対象農薬等及び対応する安定同位体の保持時間を示した。

表 6 に示されるように、各 LC 条件下において、各検討対象農薬等と対応する <sup>13</sup>C 標識安定同位体の保持時間はほとんど一致していた。

一方、d 標識体については、数秒程度ではあるものの、対応する各検討対象農薬等よりも早く溶出することが確認された。

## D. 考察

## 検量線

調製した標準溶液を測定して作成した検量線は、絶対検量線法用の検量線及び内標準法用の検量線ともに、全ての検討対象化合物について、全ての LC 条件下で決定係数 0.99 以上と良好であった。このことから、調製したマトリクス添加標準溶液を測定して得られた各検討対象農薬等の定量結果は、概ね信頼性の高い値であると考えられた。

### ブランク試験溶液の測定

ブランク試験溶液を調製して測定した結果、検討対象農薬等及び対応する安定同位体由来するピークは確認されなかった。このことから、本研究で使用した牛の肝臓試料には、検討対象農薬等及び対応する安定同位体は含まれていないことが確認された。また、各検討対象農薬等及び安定同位体のピーク近傍には、これらの定量を妨害するピークは確認されなかった。

以上の結果から、調製したマトリクス添加標準溶液の測定で得られた各検討対象農薬等及び対応する安定同位体のピークは、全て添加した化合物に由来するものと考えられた。

### 絶対検量線法による回収率

絶対検量線法により、調製したマトリクス添加標準溶液中の各検討対象農薬等を定量した結果、表 2 に示される回収率となった。

マトリクス添加標準溶液においては、抽出や精製など、溶液の調製工程における損失が無いため、調製後の溶液中で検討対象農薬等が安定に存在し、且つ測定の際に試料マトリクスの影響が無ければ、得られる回収率は 100% の近似値となる。

SMXZ については、各 LC 条件において 100% に近い回収率となり、測定の際に試料マトリクスの影響をほとんど受けていないことが示

唆された。

SDZ 及び TMP については、グラジエント条件では 100% に近い回収率となり、測定の際に試料マトリクスの影響をほとんど受けていないことが示唆されたものの、グラジエント条件及び では 80% 程度の回収率となり、測定の際に試料マトリクスの影響を受けていることが示唆された。

TBZ については、グラジエント条件及び で回収率 80% 程度、グラジエント条件 で回収率 70% 程度となり、本研究で用いた検討対象農薬等の中では、測定の際に受ける試料マトリクスの影響が最も大きいことが示唆された。なお、調製したマトリクス添加標準溶液中で分解等により濃度が減少している可能性も考えられたが、同一のマトリクス添加標準溶液を、グラジエント条件 の順序で測定しており、回収率がそれぞれ 84% 66% 82% と推移していることから、低回収率が得られた原因は、溶液中での減少によるものではなく、測定の際の試料マトリクスの影響が大きいためと考えられた。

### 内標準法による回収率

一般的な内標準法は、抽出から測定まで、全ての分析工程において分析対象化合物の濃度を精確に補正可能として使用されていると考えられる。本研究では、先ず、測定の際の試料マトリクスの影響を精確に補正可能であるかについて検討することを目的として、マトリクス添加標準溶液を調製、測定した。

内標準法により、調製したマトリクス添加標準溶液中の各検討対象農薬等を定量した結果、表 3 及び表 4 に示される回収率となった。

内標準法により、測定の際の試料マトリクスの影響を精確に補正可能であれば、得られる回収率は 100% の近似値となるが、d 標識安定同

位体を用いた場合には、グラジエント条件 における TMP(TMP- $d_9$  使用時、108%)、グラジエント条件 における SDZ(92%)、TBZ(89%)及び TMP(TMP- $d_3$  使用時、112%)など、検討対象農薬等の種類やグラジエント条件によっては、回収率が100%に近い値とならない場合があることが確認された。

このような場合、実際の検査において内標準法を用いて定量した場合であっても、得られた定量値は実際の濃度と異なり、偽陰性や疑陽性といった望ましくない結果を与える可能性があると考えられた。

マトリックス添加標準溶液中の検討対象農薬等を内標準法で定量した場合、測定の際の試料マトリックスの影響を精確に補正することができれば、すなわち、検討対象農薬等と対応する安定同位体が同等の試料マトリックスの影響を受けていれば、得られる回収率は100%に近い値となる。100%に近い回収率が得られない場合もあったことから、検討対象農薬等と対応する安定同位体が同等の試料マトリックスの影響を受けていない場合もあることが推察された。

一方、表4に示されるように、 $^{13}\text{C}$  標識安定同位体を用いた場合には、各検討対象農薬等について、各グラジエント条件下で、100%に近い回収率が得られた。このことから、 $^{13}\text{C}$  標識安定同位体については、対応する各検討対象農薬等と同等の試料マトリックスの影響を受けていることが推察された。

マトリックス添加標準溶液中と溶媒標準溶液中のピーク面積比

測定の際にどの程度の試料マトリックスの影響を受けているかを確認するために、 $\text{PA}_{\text{Mstd}}/\text{PA}_{\text{Sstd}} \times 100$  値を算出した。

各検討対象農薬等及び対応する安定同位体

の  $\text{PA}_{\text{Mstd}}/\text{PA}_{\text{Sstd}} \times 100$  値は、表5に示されるとおりであった。

各検討対象農薬等の  $\text{PA}_{\text{Mstd}}/\text{PA}_{\text{Sstd}} \times 100$  値については、当然のことではあるが、表2に示された絶対検量線法による各検討対象農薬等の回収率とほとんど同様の値となった。

各検討対象農薬等に対応する d 標識安定同位体については、グラジエント条件 における SDZ- $d_4$  (92%)、TBZ- $d_6$  (73%) 及び TMP- $d_3$  (77%)など、それぞれ対応する各検討対象農薬等の  $\text{PA}_{\text{Mstd}}/\text{PA}_{\text{Sstd}} \times 100$  値 (SDZ:84%、TBZ:67%及び TMP:85%)と異なる値が得られた。これらの検討対象農薬等については、マトリックス添加標準溶液を内標準法で定量した際の回収率が100%に近い値となっていなかった (SDZ:92%、TBZ:89%及び TMP(TMP- $d_3$  使用時):112%)。これらの結果から、グラジエント条件等によっては、内標準法を用いても精確な定量値が得られない場合もあり、精確な定量値を得るためには、分析対象化合物と対応する安定同位体が同程度の試料マトリックスの影響を受ける条件下で測定することが必須であると考えられた。

一方、 $^{13}\text{C}$  標識安定同位体の  $\text{PA}_{\text{Mstd}}/\text{PA}_{\text{Sstd}} \times 100$  値については、グラジエント における TMP- $^{13}\text{C}_3$  を除いて、検討対象農薬等の  $\text{PA}_{\text{Mstd}}/\text{PA}_{\text{Sstd}} \times 100$  値と同様の値であった。これらの結果から、TMP- $^{13}\text{C}_3$  を除く  $^{13}\text{C}$  標識安定同位体については、測定の際、対応する検討対象農薬等と同程度の試料マトリックスの影響を受けており、その結果、内標準法で定量した際には100%に近い回収率が得られたものと推察された。

なお、TMP- $^{13}\text{C}_3$  については、グラジエント条件 において、 $\text{PA}_{\text{Mstd}}/\text{PA}_{\text{Sstd}} \times 100$  値が88%であり、TMPの  $\text{PA}_{\text{Mstd}}/\text{PA}_{\text{Sstd}} \times 100$  値(97%)と同程度

の値が得られなかったものの、マトリックス添加標準溶液を内標準法で定量した場合の回収率は 100%に近い値であった。このような結果が得られた原因としては、測定機器の感度変動や測定間における試料マトリックスの影響の違いなどが考えられたが、TMP-<sup>13</sup>C<sub>3</sub> のピーク面積値と TMP のピーク面積値の減少の程度が同等であったため、内標準法で定量した場合には良好な回収率が得られたものと推察された。

#### 保持時間

各グラジエント条件における各検討対象農薬等及び対応する安定同位体の保持時間を表 6 に示した。また、マトリックス添加標準溶液の測定における各検討対象農薬等及び対応する安定同位体のクロマトグラムを図 1～図 4 に示した。

表 6 及び図 1～図 4 に示されるように、各グラジエント条件において、各検討対象農薬等と対応する <sup>13</sup>C 標識安定同位体の保持時間はほとんど一致していた。これらの結果から、3～6 程度の標識数の <sup>13</sup>C 標識安定同位体は、対応する各検討対象農薬等と同時に分析カラムから溶出していることが確認された。これに伴い、質量分析において試料マトリックスの影響があった場合であっても、検討対象農薬等と安定同位体が同等の影響を受けるため、内標準法で定量した場合には試料マトリックスの影響が補正された精確な定量値が得られる可能性が高いと考えられた。

一方、d 標識安定同位体は、数秒程度ではあるが対応する検討対象農薬等よりも早く溶出することが確認された。これらの結果から、各検討対象農薬等と対応する d 標識安定同位体は分析カラムから同時には溶出せず、試料マトリックス成分の溶出時間や量などによっては、質量分析において検討対象農薬等と対応する安定同

位体が同等の影響を受けず、内標準法で定量した場合であっても精確に試料マトリックスの影響を補正できず、精確な定量値が得られない場合もあることが示唆された。

本検討で得られた結果をグラジエント条件ごとに比較すると、溶出溶媒であるアセトニトリルの濃度の増加の勾配が大きくなる程、質量分析における試料マトリックスの影響は増加し、各検討対象農薬等と対応する d 標識安定同位体の保持時間の差は減少し、内標準法により定量したマトリックス添加標準溶液中の各検討対象農薬等の回収率は 100%に近い値となる傾向が確認された。

アセトニトリル濃度の増加勾配が小さい場合、検討対象農薬等と試料マトリックス成分との分離は良いが、各検討対象農薬等と対応する d 標識安定同位体も分離され、質量分析における試料マトリックスの影響の程度に違いが生じることが、内標準法で定量した際に精確な定量値が得られない原因となることが推察された。

一方、アセトニトリル濃度の増加勾配が大きい場合、検討対象農薬等と試料マトリックス成分との分離が悪く、質量分析における試料マトリックスの影響は大きくなるが、各検討対象農薬等と対応する d 標識安定同位体の分離も悪くなるため、質量分析において受ける試料マトリックスの影響の程度が近くなり、結果として内標準法により定量した場合には精確な定量値を得る可能性が高くなると推察された。

以上のことから、d 標識安定同位体を用いた内標準法により定量する場合には、質量分析における試料マトリックスの影響が大きくなる可能性はあるものの、出来る限り溶出溶媒の濃度の増加勾配を大きくし、分析対象化合物と対応する安定同位体の保持時間の差が小さい条件で

測定することが良いと考えられた。

#### **E. 結論**

研究初年度である平成 25 年度は、検討対象農薬等及び対応する安定同位体を LC-MS/MS で測定し、得られた結果を基に、安定同位体を用いた内標準法を使用した際に、分析結果に影響を及ぼし得る条件や因子等について考察した。本年度は、牛の肝臓試料から調製したマトリックス添加標準溶液を 3 つの異なるグラジエント条件下で測定し、絶対検量線法及び内標準法で定量して得られた結果を比較・解析することで、

内標準法を用いて精確な分析値を得るために必要な条件等を考察した。

平成 27 年度は、種々の畜水産物を対象として添加回収試験を実施し、内標準法による定量をどの程度まで適用可能であるかを検証する。

#### **F. 研究発表**

なし

#### **G. 知的財産権の出願・登録状況**

なし

表 1 本研究で使用した検討対象農薬等及び対応する安定同位体

	分子量	記載純度 (%)	純度算出方法	標識位置	標識位置 (推定)
SDZ	250.3	99.8	HPLC		
SDZ- $d_4$	254.3	99.9	記載無し	記載無し	フェニル基
SDZ- $^{13}C_6$	256.2	99.7	HPLC	フェニル基	
SMXZ	253.3	99.0	HPLC		
SMXZ- $d_4$	257.3	97.4	記載無し	記載無し	フェニル基
SMXZ- $^{13}C_6$	259.2	99.3	HPLC	フェニル基	
TBZ	201.3	99.9	GC		
TBZ- $d_6$	207.3	98.0	HPLC	記載無し	全てのC-H結合
TBZ- $^{13}C_6$	207.3	97.1	記載無し	フェニル基	
TMP	290.3	100.0	HPLC		
TMP- $d_3$	293.3	99.6	atom%D	4-メトキシ基	
TMP- $^{13}C_3$	293.3	99.0	記載無し	記載無し	ピリミジン環 (4つの炭素の内の3つ)
TMP- $d_9$	299.4	99.9	HPLC	3,4,5-トリメトキシ基	

表 2 絶対検量線法によるマトリックス添加標準溶液中の各検討対象農薬等の回収率

	回収率(%)		
	グラジエント条件 (勾配2.5%/分)	グラジエント条件 (勾配3.3%/分)	グラジエント条件 (勾配4.0%/分)
SDZ	95	84	82
SMXZ	96	99	93
TBZ	84	66	82
TMP	96	84	82

表 3 d 標識安定同位体を用いた内標準法によるマトリックス添加標準溶液中の  
各検討対象農薬等の回収率

	回収率 (%)		
	グラジエント条件 (勾配2.5%/分)	グラジエント条件 (勾配3.3%/分)	グラジエント条件 (勾配4.0%/分)
SDZ (SDZ- $d_4$ 使用)	96	92	106
SMXZ (SMXZ- $d_4$ 使用)	100	99	100
TBZ (TBZ- $d_6$ 使用)	97	89	98
TMP (TMP- $d_3$ 使用)	104	112	100
TMP- $d_9$ (TMP- $d_9$ 使用)	108	101	96

表 4  $^{13}\text{C}$  標識安定同位体を用いた内標準法によるマトリックス添加標準溶液中の  
各検討対象農薬等の回収率

	回収率 (%)		
	グラジエント条件 (勾配2.5%/分)	グラジエント条件 (勾配3.3%/分)	グラジエント条件 (勾配4.0%/分)
SDZ (SDZ- $^{13}\text{C}_6$ 使用)	100	102	102
SMXZ (SMXZ- $^{13}\text{C}_6$ 使用)	102	102	101
TBZ (TBZ- $^{13}\text{C}_6$ 使用)	100	100	100
TMP (TMP- $^{13}\text{C}_3$ 使用)	101	100	100

表 5 各検討対象農薬等及び対応する安定同位体の  $PA_{Mstd}/PA_{Sstd} \times 100$  値

	$PA_{Mstd}/PA_{Sstd} \times 100$ 値		
	グラジエント条件 (勾配2.5%/分)	グラジエント条件 (勾配3.3%/分)	グラジエント条件 (勾配4.0%/分)
SDZ	94	84	82
SDZ- $d_4$	100	92	79
SDZ- $^{13}C_6$	91	82	82
SMXZ	97	99	95
SMXZ- $d_4$	96	99	95
SMXZ- $^{13}C_6$	98	98	93
TBZ	84	67	80
TBZ- $d_6$	88	73	82
TBZ- $^{13}C_6$	83	68	80
TMP	96	85	81
TMP- $d_3$	97	77	81
TMP- $d_9$	95	86	88
TMP- $^{13}C_3$	88	84	77

表 6 各検討対象農薬等及び対応する安定同位体の保持時間

	グラジエント条件 (勾配2.5%/分)			グラジエント条件 (勾配3.3%/分)			グラジエント条件 (勾配4.0%/分)		
	保持時間 (分)	差(分)	差(秒)	保持時間 (分)	差(分)	差(秒)	保持時間 (分)	差(分)	差(秒)
SDZ	12.15	/	/	11.47	/	/	11.05	/	/
SDZ- $d_4$	12.09	-0.06	-3.6	11.41	-0.06	-3.6	11.01	-0.04	-2.4
SDZ- $^{13}C_6$	12.15	0	0	11.47	0	0	11.05	0	0
SMXZ	17.94	/	/	16.00	/	/	14.88	/	/
SMXZ- $d_4$	17.89	-0.05	-3.0	15.96	-0.04	-2.4	14.85	-0.03	-1.8
SMXZ- $^{13}C_6$	17.94	0	0	16.00	0	0	14.88	0	0
TBZ	12.18	/	/	11.28	/	/	10.75	/	/
TBZ- $d_6$	12.12	-0.06	-3.6	11.22	-0.06	-3.6	10.69	-0.06	-3.6
TBZ- $^{13}C_6$	12.18	0	0	11.28	0	0	10.75	0	0
TMP	12.71	/	/	11.63	/	/	11.03	/	/
TMP- $d_3$	12.68	-0.03	-1.8	11.61	-0.02	-1.2	11.00	-0.03	-1.8
TMP- $d_9$	12.61	-0.10	-6.0	11.55	-0.08	-4.8	10.95	-0.08	-4.8
TMP- $^{13}C_3$	12.71	0	0	11.63	0	0	11.03	0	0

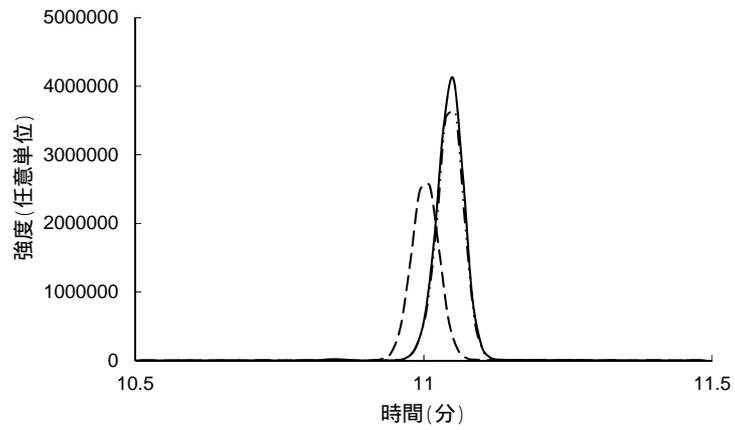
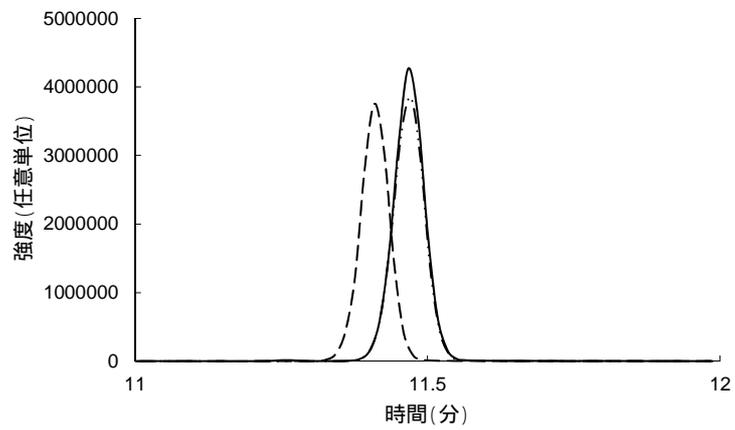
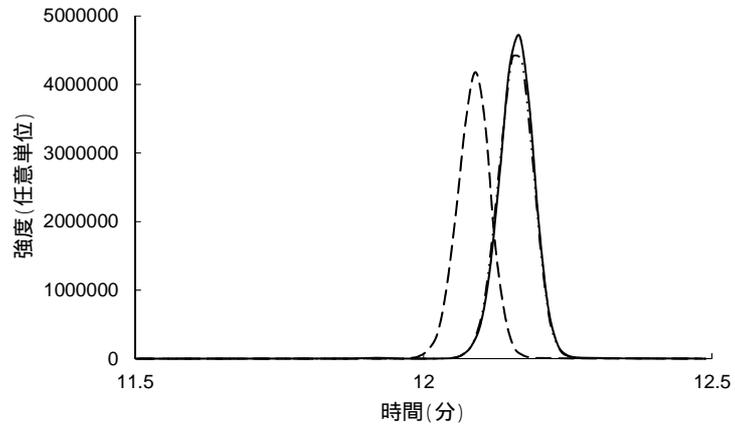


図1 マトリックス添加標準溶液中のSDZ、SDZ- $d_4$ 及びSDZ- $^{13}C_6$ のクロマトグラム  
 — :SDZ、 — — — :SDZ- $d_4$ 、 - · - · - :SDZ- $^{13}C_6$   
 上: グラジエント条件  
 中: グラジエント条件  
 下: グラジエント条件

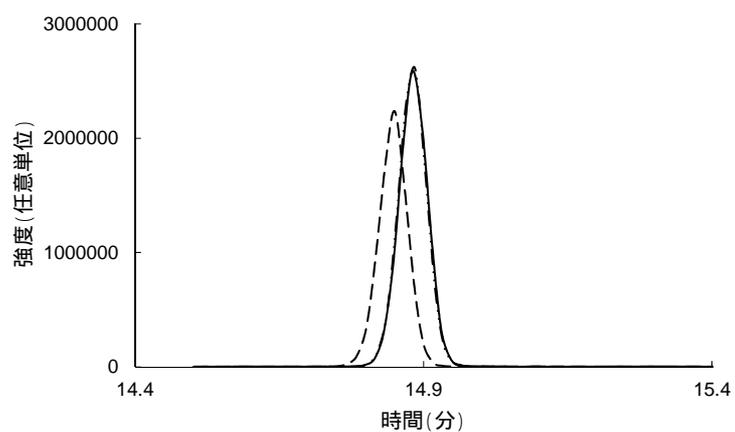
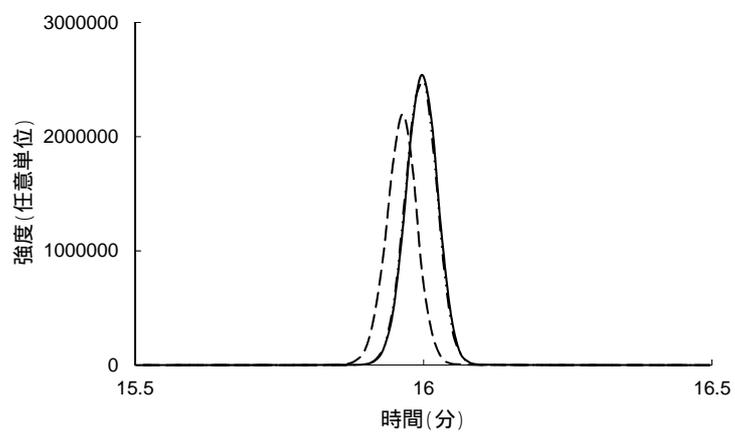
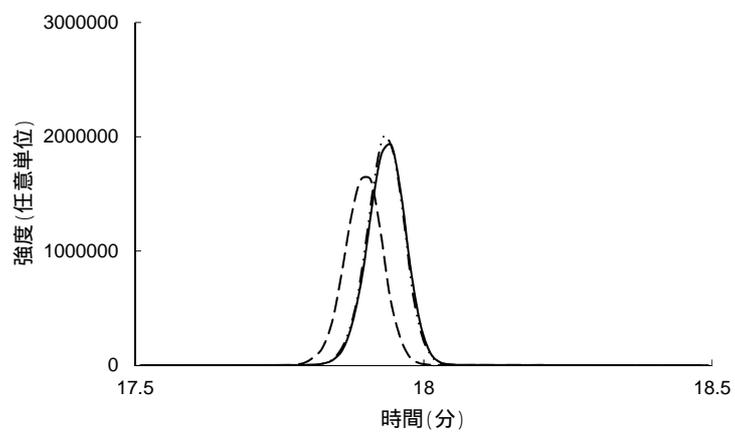


図2 マトリックス添加標準溶液中の SMXZ、SMXZ- $d_4$  及び SMXZ- $^{13}C_6$  のクロマトグラム  
 — : SMXZ、 — — — : SMXZ- $d_4$ 、 - · - · : SMXZ- $^{13}C_6$   
 上: グラジエント条件  
 中: グラジエント条件  
 下: グラジエント条件

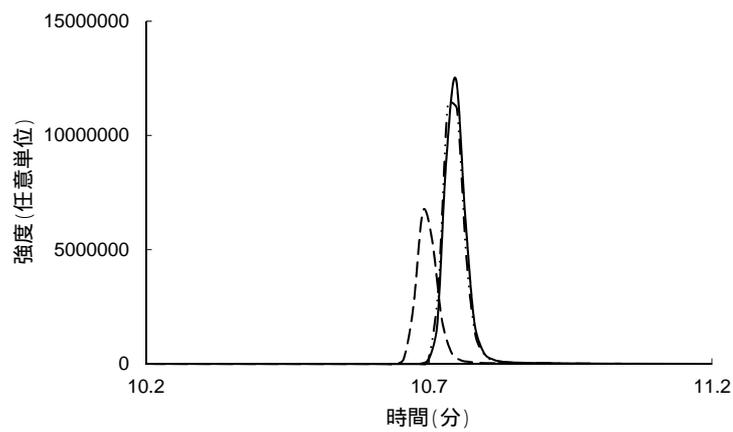
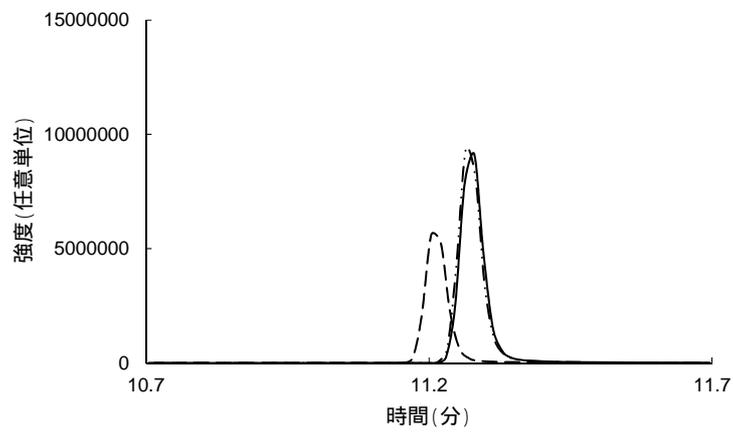
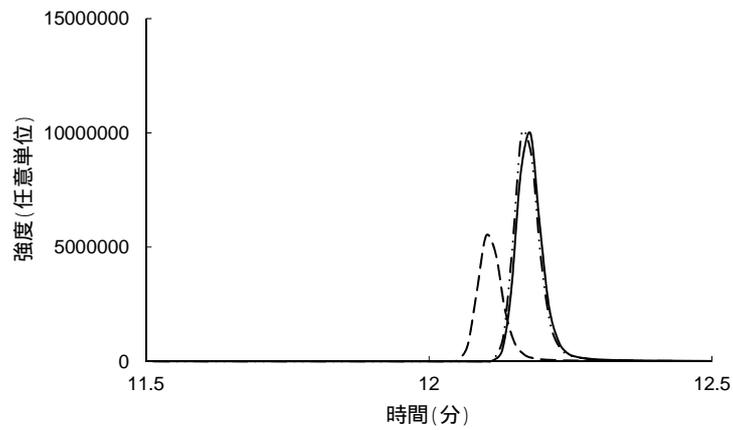


図3 マトリックス添加標準溶液中のTBZ、TBZ- $d_4$ 及びTBZ- $^{13}C_6$ のクロマトグラム

———:TBZ、 ———:TBZ- $d_4$ 、 - - - - -:TBZ- $^{13}C_6$

上:グラジエント条件

中:グラジエント条件

下:グラジエント条件

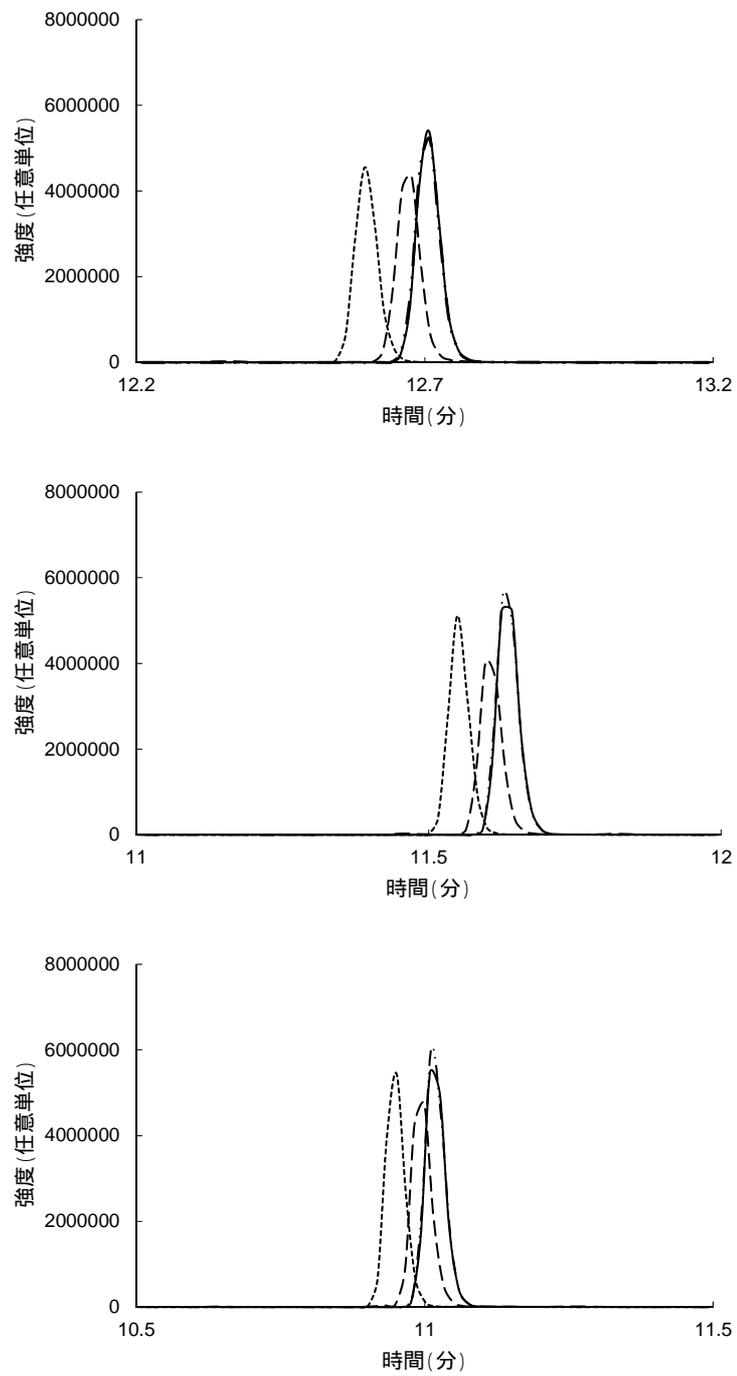


図 4 マトリックス添加標準溶液中の TMP、TMP- $d_3$ 、TMP- $d_9$  及び TMP- $^{13}C_3$  のクロマトグラム  
 ——— : TMP、 - - - - : TMP- $d_3$ 、 - - - - : TMP- $d_9$ 、 - · - · - : TMP- $^{13}C_3$   
 上: グラジエント条件  
 中: グラジエント条件  
 下: グラジエント条件

## . 分担研究報告

### 2 . 効率的・網羅的な分析法の開発

研究分担者 志田(齊籐)静夏

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)  
平成 26 年度分担研究報告書

食品中残留農薬等の安全性確保に関する研究  
2. 効率的・網羅的な分析法の開発

研究分担者 志田(齊藤)静夏 国立医薬品食品衛生研究所 食品部主任研究官

**研究要旨**

LC-TOF-MS(液体クロマトグラフ・飛行時間型質量分析計)を用いた残留動物用医薬品及び残留農薬の効率的・網羅的な分析法について検討を行った。残留動物用医薬品分析の検討では、動物用医薬品 89 化合物を用いて、TOF-MS 測定条件(キャピラリー電圧、コーン電圧、コリジョンエネルギー、脱溶媒ガス流量、脱溶媒温度)、LC 条件(注入溶媒及び注入量)及び定量解析条件(抽出質量幅)を詳細に検討した。確立した測定条件で、ピーク面積の再現性及び検量線の直線性について評価したところ、検討化合物の 9 割以上で良好な結果が得られた。残留農薬分析の検討では、玄米及び大豆を用いて 151 農薬について添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の妥当性評価試験を行った。玄米では感度が得られなかった 5 農薬及び試料中に残留が認められた 2 農薬を除いた 144 農薬のうち 136 農薬で、大豆では感度が得られた 146 農薬のうち 136 農薬で妥当性評価ガイドラインの真度及び精度の目標値(真度 70~120%、併行精度 RSD 25%未満、室内精度 RSD 30%未満)を満たし、いずれも選択性に問題はなかった。これらの結果から、一律基準レベルにおいて、LC-TOF-MS 法を残留農薬一斉分析へ適用可能であることが示された。

**A. 研究目的**

食品に残留する農薬等(農薬、動物用医薬品及び飼料添加物)に関するポジティブリスト制度の導入に伴い、現在約 800 品目に農薬等の基準値が設定されている。このため、食品の安全性確保のためには、膨大な数の品目について検査が必要であり、分析の迅速化・効率化が望まれている。

食品中の残留農薬等の分析では、高感度かつ高選択的な測定が可能な LC-MS/MS や GC-MS/MS 等の四重極型質量分析計が汎用されているが、設定した化合物しか検出できず、データポイント数の制約により同時に測定可能な化合物数に制限がある等の問題点がある。

一方、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)は、化合物毎の条件設定は不要で、同時測定可能な化合物数に制限はないため網羅的な測定が可能である。したがって、LC-TOF-MS 及び

GC-TOF-MS を用いた残留農薬等一斉分析法が確立すれば、検査をより効率的かつ網羅的に行うことが可能となり、検査対象農薬等の拡大や検査に要する時間の短縮が期待されるが、残留農薬等検査への適用例は非常に少ない。

本研究では、LC-TOF-MS を用いた残留動物用医薬品及び残留農薬の効率的・網羅的な分析について検討を行った。残留動物用医薬品分析の検討では、残留動物用医薬品の一斉分析に適した LC-TOF-MS 測定条件を詳細に検討した。一方、残留農薬分析の検討では、玄米及び大豆を用いて添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の妥当性評価試験を行い、LC-TOF-MS 法の一斉分析への適用について検討を行ったので報告する。

**B. 研究方法**

**・LC-TOF-MS 法による残留動物用医薬品分**

## 析の検討

### 1. 試薬及び試液

#### (1) 有機溶媒及び試薬

アセトニトリル及びメタノールは関東化学(株)製の残留農薬試験用試薬を用いた。ギ酸は和光純薬工業(株)製の特級、*N,N*-ジメチルホルムアミドは和光純薬工業(株)製の残留溶媒試験用を用いた。移動相溶媒は、関東化学(株)製の LC-MS 用蒸留水及びアセトニトリルを用いた。

リファレンス(ロックマス)用試薬は、ロイシンエンケファリン酢酸塩水和物(Sigma-Aldrich 社製)を水及びメタノール(1:1)混液に溶解したものをを用いた。

#### (2) 標準品及び標準溶液

検討には表 1 に示した 89 化合物を用いた。各標準品は、林純薬工業(株)、関東化学(株)、和光純薬工業(株)、Sigma-Aldrich 社及び Dr. Ehrenstorfers 社製の標準品を用いた。標準原液(1000 mg/L)は、各化合物 10 mg を精秤し、アセトニトリル(アセトニトリルへの溶解性が低い場合はメタノールまたは *N,N*-ジメチルホルムアミド) 10 mL に溶解して調製した。混合標準溶液は、各化合物の標準原液を混合し、アセトニトリルで適宜希釈して調製した。

### 2. 装置

LC-TOF-MS は、ACQUITY UPLC I-Class 及び Xevo G2-S QTOF(Waters 社製)を使用した。

### 3. 測定条件

#### (1) MS 条件

イオン化法 ESI(+); キャピラリー電圧 1000 V; コーン電圧 20 V; ソース温度 120 ; 脱溶媒ガス温度 450 ; 脱溶媒ガス 800 L/h(N<sub>2</sub>); コーンガス 50 L/h(N<sub>2</sub>); コリジョンガス Ar; コリジョンエネルギー 5 eV; スキャン範囲 *m/z* 50 ~ 1000; リファレンス(ロックマス)ロイシン エンケファリン; 分解能 > 30,000 FWHM (*m/z* 556.2766); 定量イオン 表 1 に示した。

#### (2) LC 条件

カラム Inertsil ODS-4(内径 2.1 mm、長さ 100

mm、粒子径 2 μm、ジーエルサイエンス社製); カラム温度 40 ; 注入量 3 μL; 移動相 0.1 v/v%ギ酸溶液(A 液)及び 0.1 v/v%ギ酸・アセトニトリル溶液(B 液); 流速 0.30 mL/min; グラジエント条件 0 分(A:B = 99:1)→14 分(A:B = 0:100)→20 分(A:B = 0:100)→20.01 分(A:B = 99:1); 保持時間 表 1 に示した。

### 4. 検量線

混合標準溶液(0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 μg/mL)をアセトニトリル/水(20:80)で調製し、それぞれ 3 μL を LC-TOF-MS に注入して、ピーク面積法で検量線を作成した。

## LC-TOF-MS 法による残留農薬一斉分析法の妥当性評価

### 1. 試料

神奈川県内の小売店で購入した玄米及び大豆を遠心粉碎機で粉碎して、425 μm の標準網ふるいに通したものをを用いた。

### 2. 試薬及び試液

#### (1) 有機溶媒及び試薬

試験溶液の調製に用いたアセトニトリル、トルエン及びメタノールは関東化学(株)製の残留農薬試験用試薬、水は超高純度蒸留水精製装置で蒸留したものをを用いた。移動相溶媒は、関東化学(株)製の LC-MS 用蒸留水及びメタノールを用いた。

塩化ナトリウムは、和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用試薬を用いた。酢酸アンモニウム、リン酸水素二カリウム及びリン酸二水素カリウムは、和光純薬工業(株)製の特級を用いた。ろ紙は桐山製作所製 No.5B、ケイソウ土は和光純薬工業(株)製のセライト 545 を用いた。

リファレンス(ロックマス)用試薬は、ロイシンエンケファリン酢酸塩水和物(Sigma-Aldrich 社製)を水及びメタノール(1:1)混液に溶解したものをを用いた。

#### (2) 標準品及び標準溶液

検討には、表 2 に示した 151 農薬を用いた。各標準品は、林純薬工業(株)、関東化学(株)、

和光純薬工業(株)、Sigma-Aldrich 社、Dr. Ehrenstorfers 社、Riedel-de Haën 社及び AccuStandard 社の残留農薬試験用試薬を用いた。標準原液(1000 mg/L)は、各農薬 10 mg を精秤し、アセトニトリル(アセトニトリルへの溶解性が低い場合はメタノール)10 mL に溶解して調製した。アラマイトは、AccuStandard 社製の標準溶液(2 mg/mL)を用いた。添加回収試験用の混合標準溶液は、各農薬の標準原液を混合し、アセトニトリルで適宜希釈して調製した。検量線作成用の混合標準溶液は、添加回収試験用の混合標準溶液をメタノールで適宜希釈して用時調製した。

### (3) 精製ミニカラム

オクタデシルシリル化シリカゲル(ODS)ミニカラムは、Agilent 社製 Mega Bond Elut C18(充てん量 1000 mg)を用いた。グラファイトカーボン/エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲル(PSA)積層ミニカラムは、ジーエルサイエンス社製の InertSep GC/PSA(充てん量 500 mg/500 mg)を用いた。

### (4) 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH7.0)の調製

リン酸水素二カリウム( $K_2HPO_4$ )52.7 g 及びリン酸二水素カリウム( $KH_2PO_4$ )30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウムまたは 1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とした。

## 3. 装置

遠心粉碎機は Retsch 社製 ZM200、ホモジナイザーは Kinematica 社製 Polytron PT 10-35 GT を用いた。LC-TOF-MS は、ACQUITY UPLC I-Class 及び Xevo G2-S QTOF(Waters 社製)を使用した。蒸留水精製装置は、藤原製作所(株)製の超高純度蒸留水精製装置 NZJ-2DSYW を用いた。濃縮装置は東京理化学器械(株)製のロータリーエバポレーター(NVC-2100/DPE-1300/CCA-1111)を使用した。遠心分離機は、(株)久保田製作所製のテーブルトップ多本架遠心機 8100 を用いた。

## 4. 測定条件

### (1) MS 条件

イオン化法 ESI(+); キャピラリー電圧 1000 V; コーン電圧 20 V; ソース温度 120 ; 脱溶媒ガス温度 450 ; 脱溶媒ガス 800 L/h( $N_2$ ); コーンガス 50 L/h( $N_2$ ); コリジョンガス Ar; コリジョンエネルギー 4 eV(低エネルギー)及び 10 - 40 eV(高エネルギー); スキャン範囲  $m/z$  50 ~ 1000; リファレンス(ロックマス) ロイシン エンケファリン; 分解能 > 30,000 FWHM ( $m/z$  556.2766); 定量イオン表 2 に示した。

### (2) LC 条件

カラム Inertsil ODS-4(内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒子径 2  $\mu$ m、ジーエルサイエンス社製); カラム温度 40 ; 注入量 3  $\mu$ L; 移動相 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液(A 液)及び 5 mmol/L 酢酸アンモニウム・メタノール溶液(B 液); 流速 0.30 mL/min; グラジエント条件 0 分(A:B = 95:5)→10 分(A:B = 5:95)→13 分(A:B = 5:95)→13.01 分(A:B = 0:100)→18 分(A:B = 0:100)→18.01 分(A:B = 95:5); 保持時間 表 2 に示した。

## 5. 試験溶液の調製

通知一斉試験法「LC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」(食安発第 1129002 号平成 17 年 11 月 29 日)の穀類、豆類及び種実類の場合において、以下の点を変更した以外は試験法に従って試験溶液を調製した。

塩析の際、振とう後、遠心分離(毎分 3000 回転、5 分間)を行った。

ODS ミニカラム精製の溶出溶媒量を 5 mL とした。

グラファイトカーボン/ $NH_2$  積層ミニカラム精製をグラファイトカーボン/PSA 積層ミニカラム精製に変更した。

### (1) 抽出

試料 10.0 g を量り採り、水 20 mL を加えて 30 分間放置した。これにアセトニトリル 50 mL を加え、約 1 分間ホモジナイズした後、ケイソウ土を約 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いて吸引ろ過し

た。残留物を採り、アセトニトリル 20 mL を加え、上記と同様にホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。

抽出液 20 mL を採り、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0) 20 mL を加えて 10 分間振とう後、遠心分離 (毎分 3000 回転、5 分間) を行った。

ODS ミニカラムにアセトニトリル 10 mL を注入し、流出液は捨てた。このカラムに上記のアセトニトリル層を注入し、さらにアセトニトリル 5 mL を注入した。全溶出液を採り、40 以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、残留物をアセトニトリル/トルエン (3:1) 2 mL に溶解した。

#### (2) 精製

グラファイトカーボン/PSA 積層ミニカラムにアセトニトリル/トルエン (3:1) を 10 mL 注入し、流出液は捨てた。このカラムに (1) で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル/トルエン (3:1) 20 mL (うち 2 mL で 3 回容器を洗浄した) を注入した。全溶出液を採り、40 以下で約 1 mL まで減圧濃縮後、窒素気流により溶媒を除去し、メタノール 4 mL に溶解して試験溶液 (試料 0.5 g/mL) とした。

### 6. 妥当性評価試験

玄米及び大豆について添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の添加回収試験を行った。試験溶液は、添加回収試験用混合標準溶液 (0.1 µg/mL) 1 mL を試料 10.0 g に添加してよく混合し、30 分間放置した後、『5. 試験溶液の調製』に従って調製した。

### 7. 定量

添加回収試験における回収率 25、50、75、100、125 及び 150% 相当濃度の標準溶液をメタノールで調製し、それぞれ 3 µL を LC-TOF-MS に注入して、ピーク面積を用いて検量線を作成した。試験溶液 3 µL を LC-TOF-MS に注入し、検量線から絶対検量線法により濃度を求めた。なお、フェリムゾンの異性体 (*E* 体及び *Z* 体) は合

算して定量を行った。

### 8. マトリックス添加標準溶液の調製

ブランク試験溶液 100 µL をバイアルに採り、窒素気流により溶媒を除去した後、残留物を 0.005 µg/mL の混合標準溶液 100 µL に溶解してマトリックス添加標準溶液とした。溶媒標準溶液とマトリックス添加標準溶液を測定し、溶媒標準溶液のピーク面積に対するマトリックス添加標準溶液のピーク面積の比を求めて試料マトリックスの測定への影響を評価した。

## C. 研究結果及び考察

### LC-TOF-MS 法による残留動物用医薬品分析の検討

#### 1. LC-TOF-MS 測定条件の最適化

動物用医薬品の一斉分析に適した測定条件とするため、キャピラリー電圧、コーン電圧、コリジョンエネルギー、脱溶媒ガス流量、脱溶媒温度、注入溶媒及び注入量について検討した。検討化合物は表 1 に示した 89 化合物を用いた。

##### (1) キャピラリー電圧

まず、キャピラリー電圧について 500 ~ 3500 V の範囲で検討した。図 1 に代表的な 10 化合物の結果を示した。その結果、clostebol 等の一部の化合物では 2000 ~ 3000 V でピーク面積が最大となったものの、検討化合物の約 8 割は 500 ~ 1000 V でピーク面積が最大となり、電圧を高くするとピーク面積が低下した。この結果から 1000 V に設定することとした。なお、得られた条件は、平成 25 年度に農薬を用いて検討したときと同じ結果が得られた。

##### (2) コーン電圧

次に、コーン電圧について 10 ~ 120 V の範囲で検討した。代表的な 10 化合物の結果を図 2 に示した。その結果、10 ~ 80 V では検討化合物のほとんどでピーク面積に大きな差は認められず、100 V 以上では大幅にピーク面積が低下した。一部の化合物では 40 V 以上で若干、ピーク面積が低下したことから、20 V に設定することとした。なお、得られた条件は、平成 25 年度に農

薬について検討したときと同じ結果が得られた。

### (3) コリジョンエネルギー

定量イオン ( $[M+H]^+$  や  $[M+Na]^+$ ) を測定する際の コリジョンエネルギー について 0~50 eV の範囲で検討した (図 3)。その結果、検討化合物の大部分は 4~10 eV でピーク面積が最大となり、12 eV 以上で低下した。フラグメンテーションを起こしやすい化合物は 8 eV 以上で大幅にピーク面積が低下した。また、4 eV 未満にすると、検討した全ての化合物のピーク面積が低下した。これらの結果から、5 eV に設定することとした。平成 25 年度に実施した農薬を用いた検討では、4 eV を選択しており、ほぼ同じ結果が得られた。動物用医薬品では 4 eV 未満では面積が減少するのに対して、農薬では一部の農薬を除き 0~8 eV でピーク面積が最大となったことから、農薬と動物用医薬品の同時測定を行う場合には、5 eV を用いると良いと推察された。

### (4) 脱溶媒ガス流量

脱溶媒ガス ( $N_2$ ) 流量について 700~1100 L/h の範囲で検討した。代表的な 10 化合物の結果を図 4 に示した。その結果、検討した流量範囲では、検討したほとんどの化合物でピーク面積に顕著な差は認められなかったが、cefoperazone 等の一部の化合物では流量を高くするとピーク面積が低下したことから、800 L/h に設定することとした。なお、得られた条件は、平成 25 年度に農薬について検討したときに用いた条件と同じであった。

### (5) 脱溶媒温度

脱溶媒温度について、350~550 の範囲で検討を行った。図 5 に代表的な 10 化合物の結果を示した。温度を高くするとピーク面積が大きくなる化合物が多かったものの、cefoperazone や valnemulin 等の一部の化合物ではピーク面積が低下したことから、450 に設定することとした。なお、得られた条件は、平成 25 年度に農薬について検討したときに用いた条件と同じであった。

### (6) 注入溶媒及び注入量

LC への注入溶媒の有機溶媒比率が高い場

合や注入量が多い場合、高極性化合物のピーク形状が悪くなることがある。そこで、注入溶媒アセトニトリル、アセトニトリル/水 (50:50)、アセトニトリル/水 (40:60)、アセトニトリル/水 (30:70)、アセトニトリル/水 (25:75) 及びアセトニトリル/水 (20:80)、注入量 1、2、3  $\mu$ L での各化合物のピーク形状を比較した。図 6-1 に dicyclanil、図 6-2 に lincomycin、図 6-3 に olaquinox、図 6-4 に sulfaguanidine の抽出イオンクロマトグラム (注入量 3  $\mu$ L) を示した。注入量 3  $\mu$ L の場合、アセトニトリル/水 (50:50) では、検討した 89 化合物のうち 14 化合物 (danofloxacin、diaveridine、dicyclanil、enrofloxacin、5-hydroxythiabendazole、levamisole、lincomycin、ofloxacin、olaquinox、ormetoprim、robenidine、sulfaguanidine、trimethoprim 及び xylazine) のピーク形状が悪かった。アセトニトリル/水 (20:80) では sulfaguanidine でブロードのピークが得られたものの、その他の化合物では良好なピーク形状が得られた。アセトニトリル/水 (25:75) では dicyclanil 及び sulfaguanidine、アセトニトリル/水 (30:70) では dicyclanil、sulfaguanidine 及び olaquinox でピークが割れたものの、その他の化合物については良好なピーク形状が得られた。注入量 2  $\mu$ L においては、アセトニトリル/水 (20:80) 及びアセトニトリル/水 (25:75)、1  $\mu$ L においては、アセトニトリル/水 (20:80)、アセトニトリル/水 (25:75) 及びアセトニトリル/水 (30:70) で検討した全ての化合物で良好なピーク形状が得られた。注入量を減らすと検出感度が低下してしまうことから、本研究では注入溶媒をアセトニトリル/水 (20:80)、注入量を 3  $\mu$ L とすることとした。なお、注入量は、平成 25 年度に農薬について検討したときに用いた条件と同じであった。注入溶媒については、農薬は動物用医薬品と比較してやや極性が低く、水への溶解性が低い化合物が多いため、平成 25 年度の農薬の検討ではメタノールを用いたが、高極性農薬と動物用医薬品を同時に測定する場合はアセトニトリル/水混液を用いるのが良いと考えられた。

## 2. 抽出質量幅の設定及び繰り返し測定におけるピーク面積の再現性

『1. LC-TOF-MS 測定条件の最適化』で確立した条件で、0.1 µg/mL の標準溶液を 5 回繰り返し測定し、抽出質量幅を 5、10、20 mDa に設定した場合のピーク面積の再現性を求めた(図 7)。抽出質量幅 5 mDa では、検討した 89 化合物中 20 化合物(約 22%)で RSD5%以上となった。一方、10 mDa 及び 20 mDa では、RSD5%以上となった化合物はそれぞれ 5 化合物(約 6%)及び 6 化合物(約 7%)であり、10 mDa と 20 mDa ではピーク面積の再現性に大きな差は認められなかった。この結果から、抽出質量幅は 10 mDa に設定することとした。なお、得られた条件は、平成 25 年度に農薬について検討したときと同じ結果が得られた。

## 3. 検量線

標準溶液(0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 µg/mL)を調製し、それぞれ 3 µL を LC-TOF-MS に注入して、ピーク面積法で検量線を作成した。その結果、89 化合物のうち、6 化合物(azaperone、diaveridine、tripeleppamine、mafoprazine、monensin 及び robenidine)を除く、83 化合物が 0.005 ~ 0.2 µg/mL の範囲(cefoperazone、cefuroxime、nicarbazin 及び phenoxymethylpenicillin は 0.01 ~ 0.2 µg/mL、2-acetyl-amino-5-nitrothiazole、allethrin、sulfacetamid 及び thiamphenicol は 0.02 ~ 0.2 µg/mL、nitarsonne は 0.05 ~ 0.2 µg/mL、chlorhexidine は 0.1 ~ 0.2 µg/mL)で  $r$  0.995 となり、良好な直線性が得られた。azaperone、diaveridine、tripeleppamine、mafoprazine、monensin 及び robenidine は 0.2 µg/mL 以上では検出器において飽和し、直線性が低下したものと考えられた。0.005 ~ 0.1 µg/mL の範囲では、azaperone、diaveridine、tripeleppamine、mafoprazine、monensin 及び robenidine についても  $r$  0.995 となり、良好な直線性が得られた。

## . LC-TOF-MS 法による残留農薬一斉分析法の妥当性評価

平成 25 年度に求めた残留農薬一斉分析に適した LC-TOF-MS 測定条件を用いて、玄米及び大豆を対象に添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の添加回収試験を行った。真度及び精度の結果を表 3-1 及び 3-2、代表的なクロマトグラムを図 8-1 及び 8-2 に示した。検討した 151 農薬のうち、玄米及び大豆いずれも 5 農薬(hexaconazole、isoprocarb、methidathion、pentoxazone 及び quizalofop ethyl)で十分な測定感度が得られなかった。玄米では、感度が得られなかった 5 農薬及び試料中に残留が認められた 2 農薬(ferimzone、tricyclazole)を除いた 144 農薬のうち、136 農薬(約 94%)で妥当性評価ガイドラインの真度及び精度の目標値(真度 70~120%、併行精度 RSD 25%未満、室内精度 RSD 30%未満)を満たした。一方、大豆では感度が得られた 146 農薬のうち 136 農薬(約 93%)で真度及び精度の目標値を満たした。また、玄米及び大豆いずれも定量を妨害するピークは認められなかったか、認められても 0.01 ppm(定量限界)に相当するピーク面積の 1/3 未満であり、選択性に問題はなかった。試料マトリックスの測定への影響を表 4-1 及び 4-2 に示した。溶媒標準溶液のピーク面積に対するマトリックス添加標準溶液のピーク面積の比を求めたところ、玄米及び大豆いずれも、検討農薬の 9 割以上で 0.8 ~ 1.1 となり、大きな影響は認められなかった。玄米中の cycloprothrin、epoxiconazole、fenpropathrin、fipronil、fluvalinate 及び spinosyn A、大豆中の fluvalinate は試料マトリックスによるイオン化阻害が真度の低い主な原因と考えられた。

なお、用いた玄米試料中に残留が認められた 2 農薬(ferimzone、tricyclazole)はいずれも基準値未満であった。

## D. 結論

### . LC-TOF-MS 法による残留動物用医薬品分

## 析の検討

動物用医薬品 89 化合物を用いて、TOF-MS 測定条件(キャピラリー電圧、コロン電圧、コリジョンエネルギー、脱溶媒ガス流量、脱溶媒温度)、LC 条件(注入溶媒及び注入量)及び定量解析条件(抽出質量幅)を検討した。確立した測定条件で、ピーク面積の再現性及び検量線の直線性について評価したところ、検討化合物の 9 割以上で良好な結果が得られた。今後、一斉分析への適用性について検討を行う予定である。

### ・LC-TOF-MS 法による残留農薬一斉分析法の妥当性評価

LC-TOF-MS 法の残留農薬一斉分析への適用性について検討するため、玄米及び大豆を用いて添加濃度 0.01 ppm で 1 日 2 併行、5 日間の添加回収試験を行った結果、検討農薬の 9 割以上で妥当性評価ガイドラインの真度及び精度の目標値を満たした。また、いずれも選択性に問題はなかった。これらの結果から、一律基準レベルにおいて、LC-TOF-MS 法を残留農薬一斉分析(農産物:穀類・豆類)へ適用可能であることが示された。今後、基準値濃度においても妥当性が示されれば、LC-TOF-MS 法を基準値判定

にも用いることが可能であると考えられる。

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

齊藤静夏、根本 了、松田りえ子:LC-MS/MS を用いた茶中の残留農薬一斉分析法～厚生労働省通知一斉試験法の改良～、日本食品化学学会誌、**21**、27-36(2014)

Saito-Shida, S., Nemoto, S., and Matsuda, R., Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by supercritical fluid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Hygiene and Safety Science*, **55**, 142-151 (2014).

### 2. 学会発表

志田(齊藤)静夏、根本 了、手島玲子:GC-MS/MS を用いた茶中の残留農薬一斉分析法の検討、日本食品化学学会第 20 回総会・学術大会(2014.5)

## F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1 検討化合物の保持時間及び定量イオン

	化合物	組成式	定量イオン	計算精密質量 (m/z)	保持時間 (分)
1	2-Acetylamino-5-nitrothiazole	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	188.0124	5.5
2	Albendazole	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	266.0958	6.7
3	Allethrin	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	303.1955	12.0
4	Altrenogest	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	311.2006	9.3
5	Azaperone	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	328.1820	4.5
6	Benzocaine	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	166.0863	6.7
7	N,N'-Bis(2-methoxy-4-nitrophenyl)urea	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	303.0724	6.3
8	Bromacil	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	261.0233	6.6
9	Brotizolam	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> BrClN <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	392.9571	7.9
10	Cefoperazone	C <sub>25</sub> H <sub>27</sub> N <sub>9</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	646.1497	5.1
11	Cefuroxime	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S	[M+Na] <sup>+</sup>	447.0581	4.7
12	Chlorhexidine	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	505.2105	5.9
13	Clostebol	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> ClO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	323.1772	9.4
14	Danofloxacin	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	358.1561	4.2
15	Diaveridine	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	261.1346	3.7
16	Dicyclanil	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	191.1040	2.6
17	Difloxacin	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	400.1467	4.8
18	Diflubenzuron	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	311.0393	9.8
19	Emamectin B1a	C <sub>49</sub> H <sub>75</sub> NO <sub>13</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	886.5311	9.8
20	Enrofloxacin	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	360.1718	4.4
21	Eprinomectin B1a	C <sub>50</sub> H <sub>75</sub> NO <sub>14</sub>	[M+Na] <sup>+</sup>	936.5080	12.0
22	Erythromycin A	C <sub>37</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>13</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	734.4685	6.3
23	Ethopabate	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	238.1074	6.2
24	Famphur	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	326.0280	9.0
25	Fenobucarb	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	208.1332	8.9
26	Flubendazole	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	314.0935	7.0
27	Flumequine	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	262.0874	7.2
28	Flunixin	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	297.0845	8.4
29	Halofuginone	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> BrClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	414.0215	5.4
30	Hydrocortisone	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	363.2166	6.3
31	5-Hydroxythiabendazole	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	218.0383	3.3
32	Josamycin	C <sub>42</sub> H <sub>69</sub> NO <sub>15</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	828.4740	7.8
33	Ketoprofen	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	255.1016	8.2
34	Lasalocid A	C <sub>34</sub> H <sub>54</sub> O <sub>8</sub>	[M+Na] <sup>+</sup>	613.3711	13.6
35	Levamisole	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	205.0794	3.6
36	Lincomycin	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	407.2210	3.4
37	Mafoprozine	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	402.2187	5.5
38	Marbofloxacin	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> FN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	363.1463	3.9
39	Mebendazole	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	296.1030	6.7
40	Mecillinum	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	326.1533	4.3
41	Meloxicam	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	352.0420	8.5
42	Menbutone	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	259.0965	7.9
43	Methylprednisolone	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	375.2166	6.9
44	Monensin	C <sub>36</sub> H <sub>62</sub> O <sub>11</sub>	[M+Na] <sup>+</sup>	693.4184	14.3
45	Morantel	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	221.1107	5.0

表 1 (つづき)

	化合物	組成式	定量イオン	計算精密質量 (m/z)	保持時間 (分)
46	Nafcillin	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	415.1322	8.2
47	Nalidixic acid	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	233.0921	7.0
48	Nitarson	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> AsNO <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	247.9535	3.2
49	Ofloxacin	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	362.1511	4.0
50	Olaquinox	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	264.0979	2.8
51	Orbifloxacin	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	396.1530	4.5
52	Ormetoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	275.1503	4.1
53	Oxibendazole	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	250.1186	5.5
54	Oxolinic acid	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	262.0710	5.9
55	Phenoxymethylpenicillin	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	351.1009	7.1
56	Prednisolone	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	361.2010	6.2
57	Pyrantel	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	207.0950	4.2
58	Pyrimethamine	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	249.0902	5.4
59	Rifaximin	C <sub>43</sub> H <sub>51</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	786.3596	9.3
60	Robenidine	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	334.0621	8.1
61	Sarafloxacin	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	386.1311	4.7
62	Sulfabenzamide	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	277.0641	6.2
63	Sulfacetamide	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	215.0485	3.3
64	Sulfachlorpyridazine	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	285.0208	5.2
65	Sulfadiazine	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	251.0597	3.6
66	Sulfadimethoxine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	311.0809	6.3
67	Sulfadimidine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	279.0910	4.6
68	Sulfadoxine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	311.0809	5.5
69	Sulfaethoxypyridazine	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	295.0859	5.5
70	Sulfaguanidine	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	215.0597	2.0
71	Sulfamerazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	265.0754	4.1
72	Sulfamethoxazole	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	254.0594	5.5
73	Sulfamethoxypyridazine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	281.0703	4.6
74	Sulfamonomethoxine	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	281.0703	5.0
75	Sulfapyridine	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	250.0645	3.9
76	Sulfaquinoxaline	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	301.0754	6.3
77	Sulfathiazole	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	256.0209	3.8
78	Temephos	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	466.9970	12.2
79	Thiabendazole	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	202.0433	3.7
80	Thiamphenicol	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>5</sub> S	[M+Na] <sup>+</sup>	377.9940	4.3
81	Tiamulin	C <sub>28</sub> H <sub>47</sub> NO <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	494.3299	7.0
82	Tolfenamic acid	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	262.0629	10.7
83	-Trenbolone	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	271.1693	7.6
84	Trimethoprim	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	291.1452	3.9
85	Tripelennamine	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	256.1808	5.1
86	Tylosin	C <sub>46</sub> H <sub>77</sub> NO <sub>17</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	916.5264	6.6
87	Valnemulin	C <sub>31</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	565.3670	7.4
88	Warfarin	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	309.1121	8.9
89	Xylazine	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	221.1107	4.7

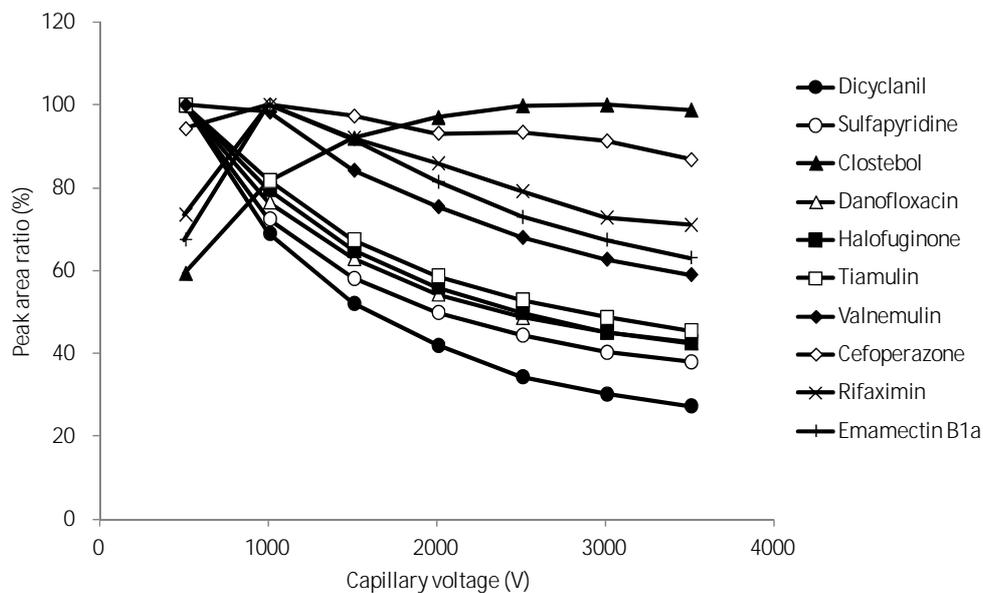


図 1 各化合物のピーク面積に対するキャピラリー電圧の影響

ピーク面積の最大値を 100%として示した。各条件 2 回測定し、平均値を示した。  
 コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー 5 eV

dicyclanil ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  191.1040)、sulfapyridine ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  250.0645)、altrenogest ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  311.2006)、danofloxacin ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  358.1561)、halofuginone ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  414.0215)、tiamulin ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  494.3299)、valnemulin ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  565.3670)、cefoperazone ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  646.1497)、rifaximin ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  786.3596)、emamectin B1a ( $[M+H]^+$ ,  $m/z$  886.5311)

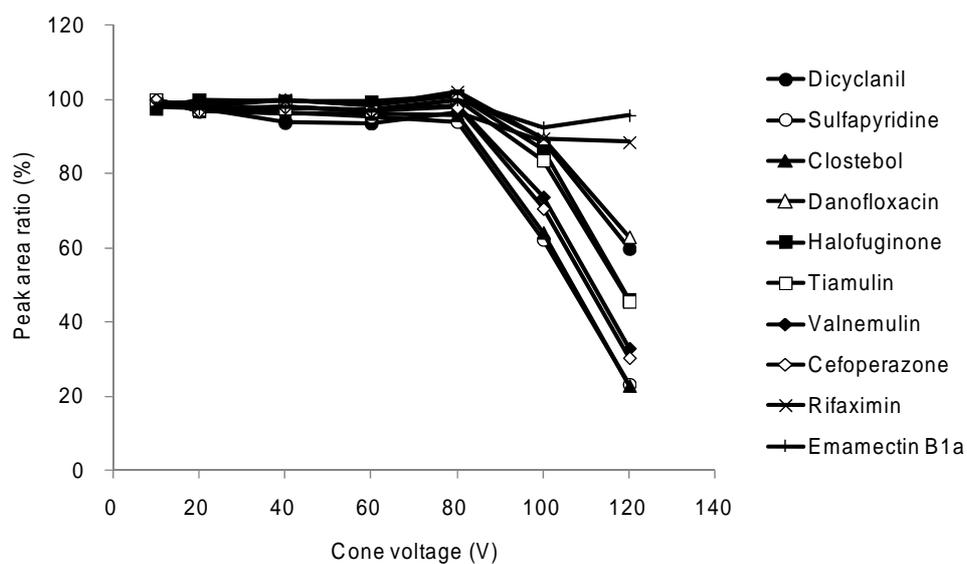


図2 各化合物のピーク面積に対するコーン電圧の影響

ピーク面積の最大値を100%として示した。各条件2回測定し、平均値を示した。  
 キャピラリー電圧 1000 V、コリジョンエネルギー 5 eV

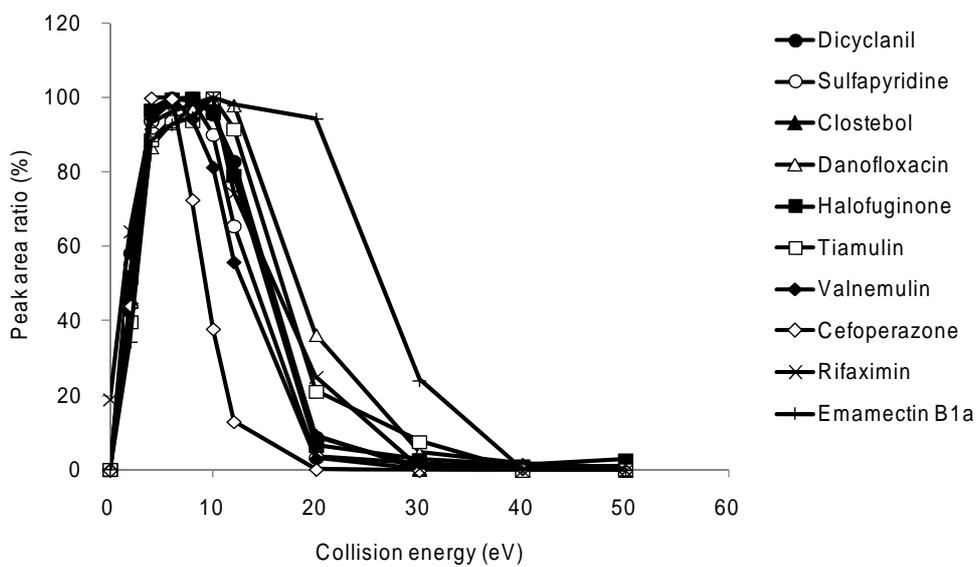


図3 各化合物のピーク面積に対するコリジョンエネルギーの影響

ピーク面積の最大値を100%として示した。各条件2回測定し、平均値を示した。  
キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V

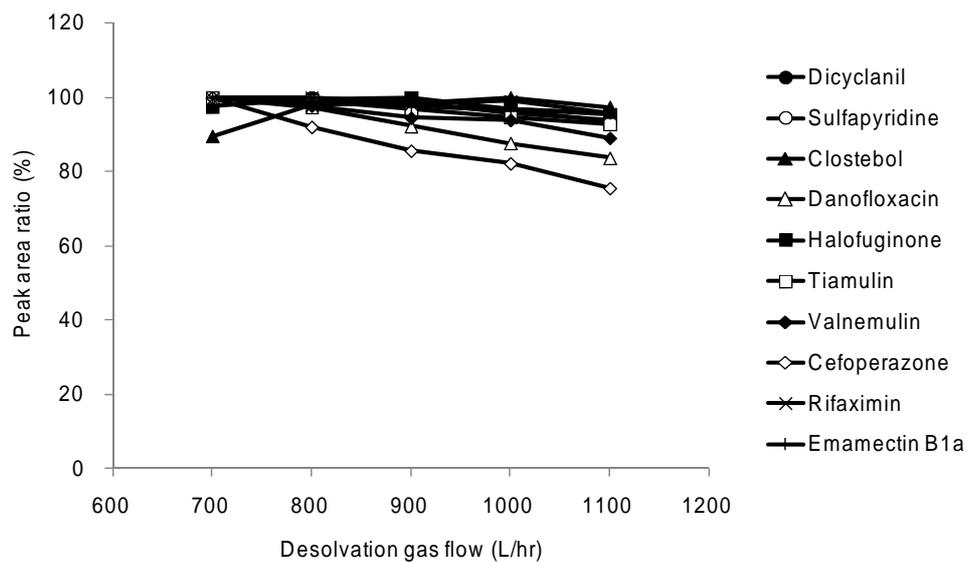


図 4 各化合物のピーク面積に対する脱溶媒ガス流量の影響

ピーク面積の最大値を 100%として示した。各条件 2 回測定し、平均値を示した。  
 キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー 5 eV

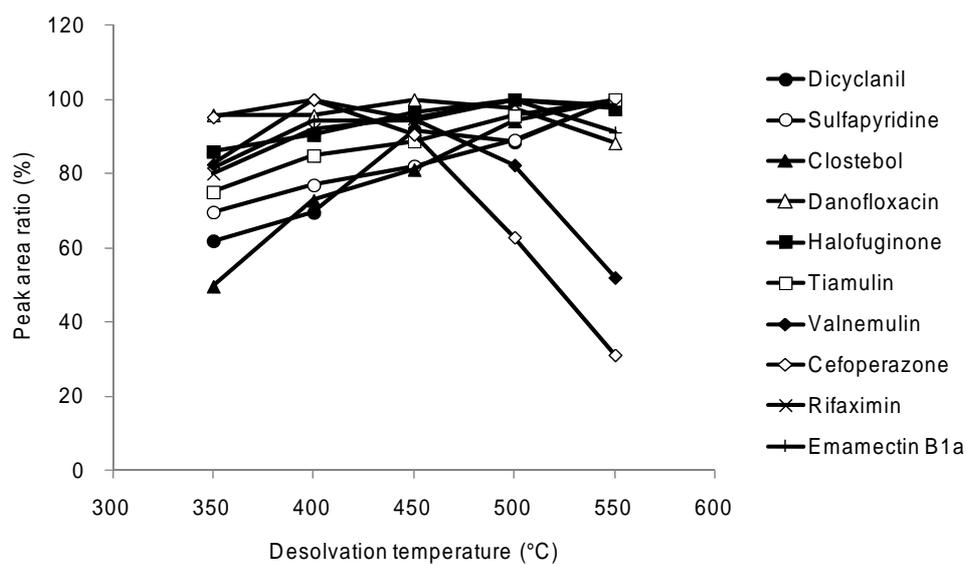


図5 各化合物のピーク面積に対する脱溶媒ガス温度の影響

ピーク面積の最大値を100%として示した。各条件2回測定し、平均値を示した。  
 キャピラリー電圧 1000 V、コーン電圧 20 V、コリジョンエネルギー 5 eV

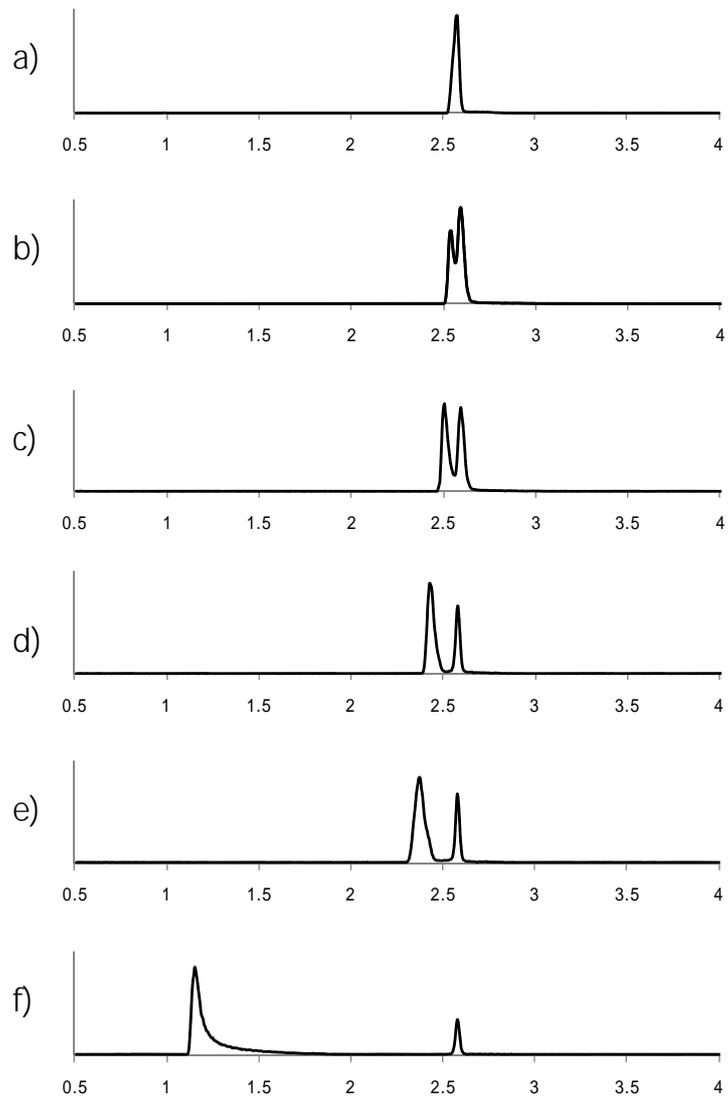


図 6-1 dicyclanil の抽出イオンクロマトグラム

a) アセトニトリル/水 (20:80)

b) アセトニトリル/水 (25:75)

c) アセトニトリル/水 (30:70)

d) アセトニトリル/水 (40:60)

e) アセトニトリル/水 (50:50)

f) アセトニトリル/水 (100:0)

注入量 3  $\mu$ L、mass window 10 mDa

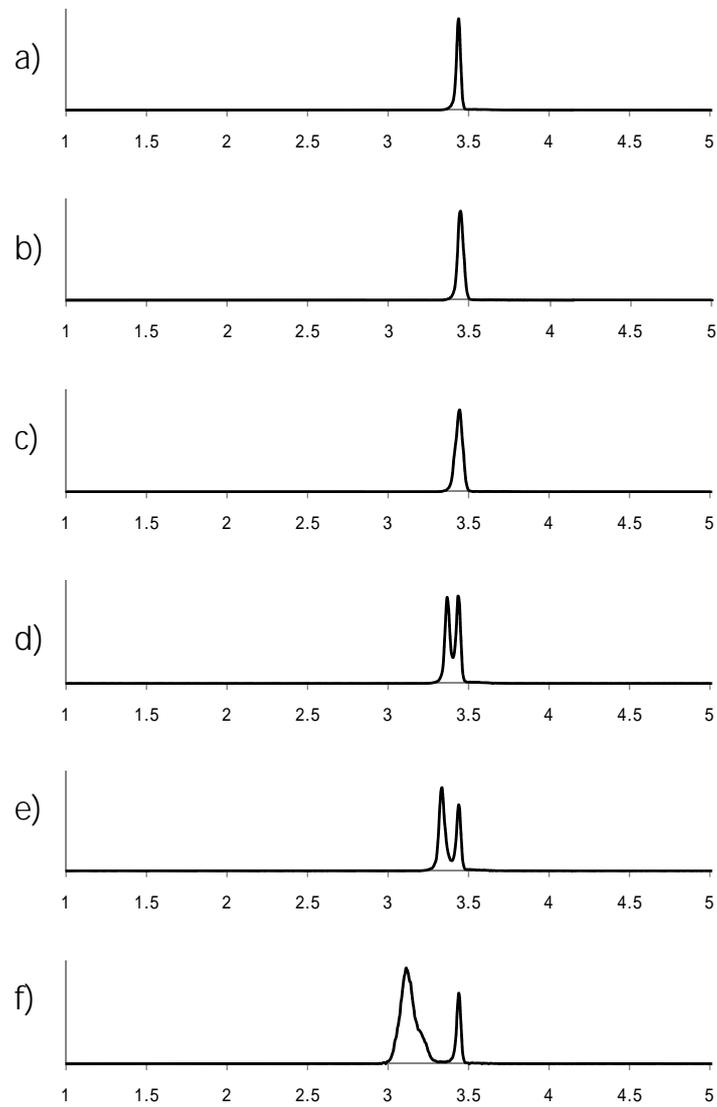


図 6-2 lincomycin の抽出イオンクロマトグラム

- a) アセトニトリル/水 (20:80)
- b) アセトニトリル/水 (25:75)
- c) アセトニトリル/水 (30:70)
- d) アセトニトリル/水 (40:60)
- e) アセトニトリル/水 (50:50)
- f) アセトニトリル/水 (100:0)

注入量 3  $\mu$ L、mass window 10 mDa

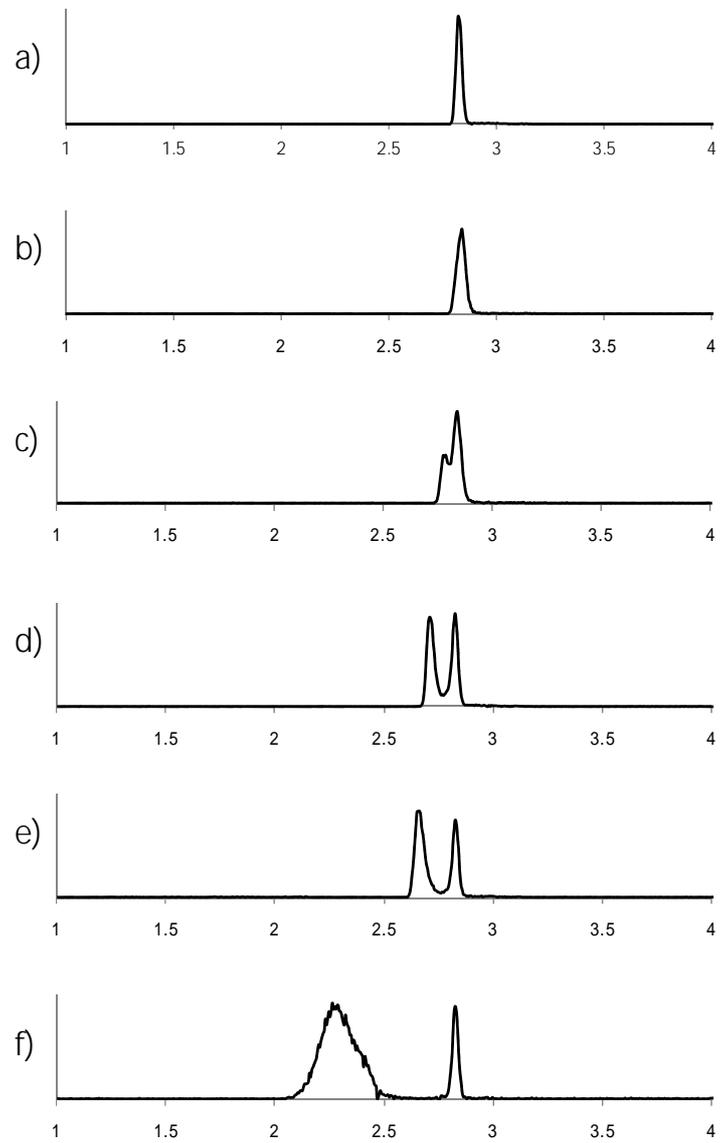


図 6-3 olaquinox の抽出イオンクロマトグラム

- a) アセトニトリル/水 (20:80)
- b) アセトニトリル/水 (25:75)
- c) アセトニトリル/水 (30:70)
- d) アセトニトリル/水 (40:60)
- e) アセトニトリル/水 (50:50)
- f) アセトニトリル/水 (100:0)

注入量 3  $\mu$ L、mass window 10 mDa

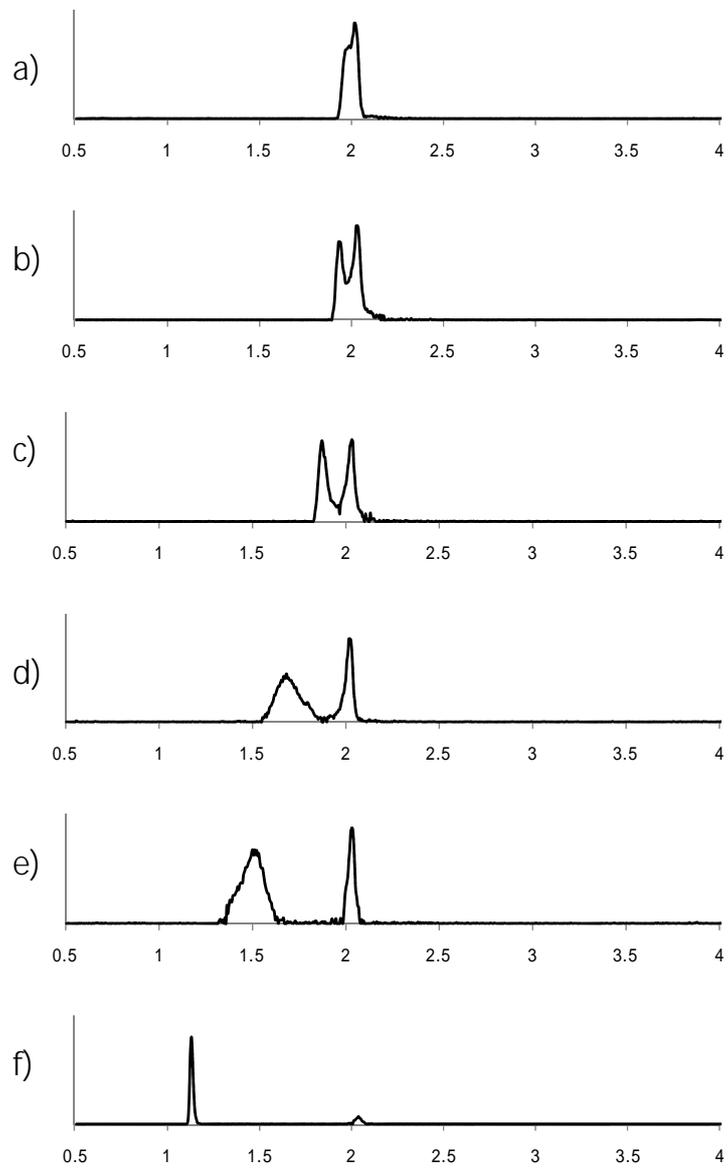


図 6-4 sulfaguanidine の抽出イオンクロマトグラム

- a) アセトニトリル/水 (20:80)
- b) アセトニトリル/水 (25:75)
- c) アセトニトリル/水 (30:70)
- d) アセトニトリル/水 (40:60)
- e) アセトニトリル/水 (50:50)
- f) アセトニトリル/水 (100:0)

注入量 3  $\mu$ L、mass window 10 mDa

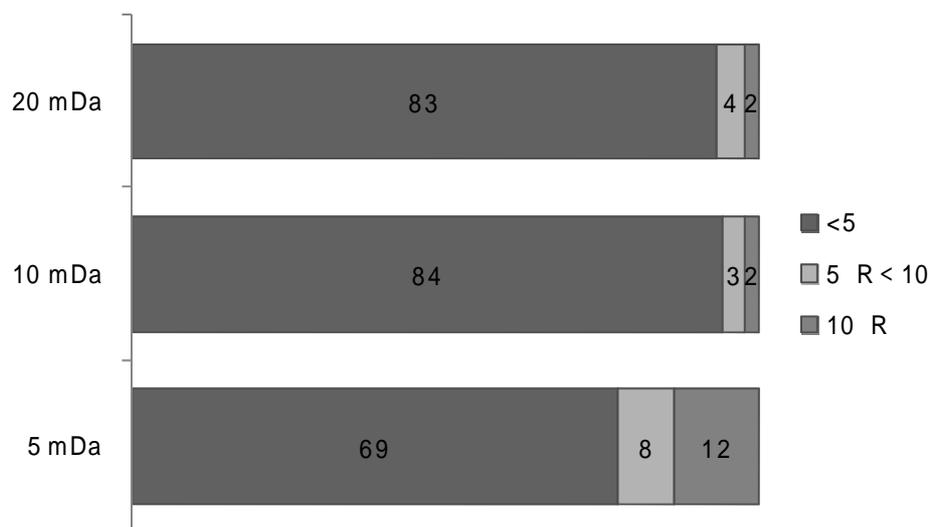


図 7 抽出質量幅 5、10 及び 20 mDa でのピーク面積の再現性  
 R: ピーク面積の再現性 (RSD%)  
 数字は化合物数

表 2 LC-TOF-MS 法の検討農薬の保持時間及び定量イオン

	化合物	組成式	定量イオン	計算精密質量 (m/z)	保持時間 (分)
1	Acetamidiprid	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	223.0745	5.5
2	Acetochlor	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	270.1256	9.3
3	Acibenzolar-S -methyl	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	210.9995	9.1
4	Acrinathrin	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> F <sub>6</sub> NO <sub>5</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	559.1663	10.8, 11.0
5	Ametryn	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	228.1278	8.8
6	Anilofos	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	368.0305	9.6
7	Aramite	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>4</sub> S	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	352.1345	10.4
8	Atrazine	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	216.1011	8.1
9	Azoxystrobin	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	404.1241	8.7
10	Benalaxyl	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	326.1751	9.7
11	Bendiocarb	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	224.0918	7.1
12	Benzofenap	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	431.0924	10.3
13	Bitertanol	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	338.1863	9.8
14	Boscalid	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	343.0400	8.7
15	Bromacil	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	261.0233	7.1
16	Buprofezin	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	306.1635	10.4
17	Butafenacil	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	492.1144	9.1
18	Cadusafos	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	271.0950	10.0
19	Carbaryl	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	202.0863	7.3
20	Carpropamid	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	334.0527	9.6
21	Chlorfenvinphos (E, Z)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	358.9768	9.7, 9.8
22	Chloridazon	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	222.0429	5.6
23	Chloroxuron	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	291.0895	9.0
24	Chlorpyrifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	351.9307	10.7
25	Chlorpyrifos methyl	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	321.9023	10.1
26	Chromafenozide	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	395.2329	9.2
27	Clomeprop	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	324.0553	10.4
28	Cloquintocet mexyl	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	336.1361	10.5
29	Clothianidin	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	250.0160	5.0
30	Cumyluron	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	303.1259	9.0
31	Cyanazine	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	241.0963	6.9
32	Cyazofamid	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	325.0521	9.3
33	Cycloprothrin	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	499.1187	10.9
34	Cyflufenamid	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	413.1283	9.8
35	Cyproconazole	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	292.1211	8.8, 9.0
36	Cyprodinil	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	226.1339	9.9
37	Daimuron	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	269.1649	8.9
38	Deltamethrin	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	523.0052	11.0
39	Diazinon	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	305.1083	9.8
40	Difenoconazole	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	406.0720	10.0
41	Diflubenzuron	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	311.0394	9.3
42	Diflufenican	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	395.0814	10.1
43	Dimethirimol	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	210.1601	7.8
44	Dimethoate	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	230.0069	5.4
45	Dimethomorph (E, Z)	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	388.1310	8.6, 8.8
46	Diuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	233.0243	8.1
47	Edifenphos	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	311.0324	9.7
48	Epoxiconazole	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	330.0804	9.2
49	Ethion	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	384.9949	10.6
50	Ethiprole	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	396.9899	8.5

表2 (つづき)

	化合物	組成式	定量イオン	計算精密質量 (m/z)	保持時間 (分)
51	Etoazole	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	360.1770	10.8
52	Etrimfos	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	293.0720	9.8
53	Fenamidone	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	312.1165	8.7
54	Fenamiphos	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	304.1131	10.8
55	Fenarimol	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	331.0400	9.2
56	Fenbuconazole	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	337.1215	9.2
57	Fenobucarb	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	208.1332	8.5
58	Fenoxaprop ethyl	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	362.0790	10.3
59	Fenoxycarb	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	302.1387	9.5
60	Fenpropathrin	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	350.1751	10.8
61	Fenpropimorph	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	304.2635	11.4
62	Ferimzone (E, Z)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	255.1604	8.9, 9.0
63	Fipronil	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	453.9726	9.3
64	Flamprop methyl	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClFNO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	336.0797	9.0
65	Fludioxonil	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	266.0736	8.8
66	Flufenacet	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	364.0738	9.1
67	Fluquinconazole	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>5</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	376.0163	9.1
68	Fluridone	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	330.1100	8.6
69	Fluvalinate	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	503.1344	11.1
70	Furametpyr	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	334.1317	7.9
71	Hexaconazole	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	314.0822	9.7
72	Hexaflumuron	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	460.9889	10.1
73	Hexythiazox	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	353.1085	10.6
74	Imazalil	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	297.0556	9.6
75	Imibenconazole	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	412.9971	10.4
76	Indanofan	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	341.0939	9.3
77	Indoxacarb	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	528.0780	10.0
78	Iprovalicarb	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	321.2173	9.1
79	Isoproc carb	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	194.1176	7.9
80	Isoxathion	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	314.0611	10.0
81	Kresoxim methyl	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	314.1387	9.6
82	Lactofen	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>7</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	479.0828	10.3
83	Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	249.0192	8.7
84	Lufenuron	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	510.9857	10.5
85	Malathion	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	331.0434	9.0
86	Mepanipyrim	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	224.1182	9.4
87	Metalaxyl	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	280.1544	8.0
88	Methabenzthiazuron	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	222.0696	8.1
89	Methidathion	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	302.9692	8.4
90	Methiocarb	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	226.0896	8.7
91	Metolachlor	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	284.1412	9.4
92	Monolinuron	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	215.0582	7.7
93	Myclobutanil	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	289.1215	8.8
94	Naproanilide	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	292.1332	9.5
95	Napropamide	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	272.1645	9.3
96	Norflurazon	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	304.0459	8.3
97	Novaluron	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	493.0196	10.1
98	Oxadixyl	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	279.1340	6.6
99	Oxaziclomefone	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	376.0866	10.3
100	Paclobutrazol	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	294.1368	8.7

表2 (つづき)

	化合物	組成式	定量イオン	計算精密質量 (m/z)	保持時間 (分)
101	Penconazole	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	284.0716	9.5
102	Pencycuron	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	329.1415	9.9
103	Pentoxazone	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClFNO <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	354.0903	10.3
104	Phenmedipham	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	301.1183	8.3
105	Phenthoate	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	321.0379	9.6
106	Phosalone	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	367.9942	9.8
107	Phosphamidon	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>5</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	300.0762	6.7
108	Piperonyl butoxide	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	356.2432	10.6
109	Pirimicarb	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	239.1503	7.9
110	Pirimiphos methyl	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	306.1036	10.0
111	Prochloraz	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	376.0381	9.8
112	Profenofos	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrClO <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	374.9402	10.3
113	Prometryn	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	242.1434	9.3
114	Propachlor	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO	[M+H] <sup>+</sup>	212.0837	8.1
115	Propanil	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	218.0134	8.6
116	Propaquizafop	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	444.1321	10.4
117	Propargite	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	368.1891	10.7
118	Propiconazole	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	342.0771	9.6
119	Propyzamide	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	256.0291	8.9
120	Pyraclufos	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	361.0537	9.8
121	Pyraclostrobin	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	388.1059	9.9
122	Pyrazophos	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	374.0934	10.1
123	Pyrifthalid	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	319.0747	8.7
124	Pyrimethanil	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	200.1182	8.9
125	Pyriproxyfen	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	322.1438	10.7
126	Quinalphos	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	299.0614	9.7
127	Quinoxifen	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> FNO	[M+H] <sup>+</sup>	308.0040	10.7
128	Quizalofop ethyl	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	373.0950	10.3
129	Simazine	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	202.0854	7.3
130	Simeconazole	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> OSi	[M+H] <sup>+</sup>	294.1433	9.0
131	Spinosyn A	C <sub>41</sub> H <sub>65</sub> NO <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	732.4681	11.4
132	Spinosyn D	C <sub>42</sub> H <sub>67</sub> NO <sub>10</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	746.4838	11.7
133	Spiroxamine	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	298.2741	10.3, 10.4
134	Tebuconazole	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	308.1524	9.5
135	Tebufenpyrad	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	334.1681	10.4
136	Tebuthiuron	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OS	[M+H] <sup>+</sup>	229.1118	7.2
137	Teflubenzuron	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	380.9815	10.4
138	Terbutryn	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	242.1434	9.4
139	Tetrachlorvinphos	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P	[M+H] <sup>+</sup>	366.9037	9.4
140	Tetraconazole	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	372.0288	9.1
141	Thiacloprid	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	253.0309	6.0
142	Tolfenpyrad	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	384.1474	10.5
143	Triadimefon	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	294.1004	8.9
144	Triadimenol	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	296.1161	8.9
145	Triazophos	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	[M+H] <sup>+</sup>	314.0723	9.2
146	Tricyclazole	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	[M+H] <sup>+</sup>	190.0434	6.4
147	Tridemorph	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> NO	[M+H] <sup>+</sup>	298.3105	11.9, 12.3
148	Trifloxystrobin	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	409.1370	10.1
149	Triflumizole	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	346.0929	10.1
150	Triflururon	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[M+H] <sup>+</sup>	359.0405	9.8
151	Triticonazole	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	[M+H] <sup>+</sup>	318.1368	9.1

表 3-1 添加回収試験結果(玄米)

No.	分析対象化合物	回収率(%)										真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	備考
		1日		2日		3日		4日		5日					
		n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2				
1	Acetamidrid	79	106	96	81	86	75	83	72	101	88	87	13	13	
2	Acetochlor	80	80	77	78	79	79	81	78	71	73	77	1	4	
3	Acibenzolar-S-methyl	98	92	79	79	77	80	85	74	81	78	82	5	10	
4	Acrinathrin	74	74	72	74	82	71	72	72	71	55	72	9	9	
5	Ametryn	84	91	89	90	86	84	89	83	83	83	86	4	4	
6	Anilofos	83	85	86	86	84	83	88	81	83	83	84	3	3	
7	Aramite	83	83	80	79	74	78	75	75	84	89	80	3	6	
8	Atrazine	84	91	90	90	87	85	88	84	87	86	87	3	3	
9	Azoxystrobin	85	91	91	88	86	84	93	87	88	87	88	3	3	
10	Benalaxyl	85	92	87	84	86	84	91	86	86	82	86	4	4	
11	Bendiocarb	70	73	92	80	80	77	88	81	85	86	81	6	9	
12	Benzofenap	81	84	81	78	81	82	92	86	86	84	84	3	5	
13	Bitertanol	82	79	58	62	86	91	99	95	91	95	84	3	18	
14	Boscalid	83	86	87	86	87	81	89	87	86	85	86	3	3	
15	Bromacil	80	78	82	80	81	80	85	82	82	84	81	2	2	
16	Buprofezin	77	83	81	76	85	88	84	83	83	81	82	4	5	
17	Butafenacil	82	87	88	85	85	82	86	83	90	87	86	3	3	
18	Cadusafos	82	83	78	76	82	79	85	83	83	80	81	2	3	
19	Carbaryl	85	90	90	91	85	82	90	84	84	80	86	3	5	
20	Carpropamid	80	85	84	82	81	81	85	81	80	83	82	3	3	
21	Chlorfenvinphos (E, Z)	88	89	83	83	87	83	84	84	85	82	85	2	3	
22	Chloridazon	71	79	83	75	78	78	73	74	78	78	77	5	5	
23	Chloroxuron	77	82	87	85	77	73	84	77	79	78	80	4	6	
24	Chlorpyrifos	81	86	77	79	80	86	87	83	87	86	83	3	5	
25	Chlorpyrifos methyl	80	86	72	69	69	68	96	82	77	73	77	7	12	
26	Chromafenozide	75	80	75	76	67	76	73	67	72	70	73	5	6	
27	Clomeprop	85	84	77	68	80	76	80	81	79	78	79	4	6	
28	Cloquintocet mexyl	85	90	92	90	88	86	87	86	88	85	88	2	3	
29	Clothianidin	71	60	78	68	71	70	73	72	72	74	71	7	7	
30	Cumyluron	77	78	76	80	77	75	80	74	74	74	77	3	3	
31	Cyanazine	80	85	90	90	85	82	86	81	83	84	85	3	4	
32	Cyazofamid	68	72	78	76	68	70	74	66	70	70	71	4	5	
33	Cycloprothrin	66	78	52	47	64	59	60	58	67	60	61	8	14	
34	Cyflufenamid	83	85	78	82	80	81	84	81	80	80	81	2	3	
35	Cyproconazole	72	78	78	78	77	75	77	75	74	75	76	3	3	
36	Cyprodinil	83	86	84	86	84	83	86	83	82	82	84	2	2	
37	Daimuron	70	75	80	85	70	79	61	64	66	61	71	6	12	
38	Deltamethrin	92	91	81	84	85	84	93	88	78	75	85	2	8	
39	Diazinon	84	93	81	88	84	83	89	83	90	88	86	5	5	
40	Difenoconazole	70	76	73	74	76	75	76	73	77	76	75	3	3	
41	Diflubenzuron	73	79	74	75	71	63	81	77	74	75	74	5	7	
42	Diflufenican	74	76	78	77	77	73	84	79	81	77	78	3	4	
43	Dimethirimol	77	81	75	65	75	72	71	72	66	66	72	5	8	
44	Dimethoate	78	76	85	81	74	73	77	74	81	76	78	3	5	
45	Dimethomorph (E, Z)	80	85	85	83	83	80	86	80	81	83	83	3	3	
46	Diuron	81	83	84	86	88	86	89	82	82	79	84	3	4	
47	Edifenphos	85	85	86	82	84	82	84	80	83	81	83	3	3	
48	Epoxiconazole	58	62	61	61	62	61	82	71	69	66	65	6	11	
49	Ethion	79	81	81	85	79	80	82	81	79	77	80	2	3	
50	Ethiprole	81	89	83	84	86	83	90	90	84	83	85	3	4	

表 3-1 (つづき)

No.	分析対象化合物	回収率 (%)										真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	備考
		1日		2日		3日		4日		5日					
		n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2				
51	Etozazole	77	51	68	70	63	62	73	68	73	71	68	12	12	
52	Etrimfos	78	85	80	77	81	83	87	86	79	76	81	4	5	
53	Fenamidone	77	83	88	84	85	85	89	82	86	85	84	4	4	
54	Fenamiphos	74	59	67	65	71	67	97	69	81	90	74	14	16	
55	Fenarimol	73	73	73	70	75	74	78	74	77	76	74	2	3	
56	Fenbuconazole	72	73	76	73	73	73	75	70	73	71	73	3	3	
57	Fenobucarb	88	98	74	79	84	87	93	84	88	81	86	6	8	
58	Fenoxaprop ethyl	73	76	79	76	77	78	81	77	79	76	77	3	3	
59	Fenoxycarb	86	88	84	82	80	82	78	77	78	78	81	1	5	
60	Fenpropathrin	64	57	51	60	58	62	67	60	63	66	61	7	8	
61	Fenpropimorph	86	94	88	84	94	95	86	80	87	83	88	4	6	
62	Ferimzone (E, Z)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残留
63	Fipronil	68	65	56	56	71	67	75	67	67	64	66	5	9	
64	Flamprop methyl	75	78	79	79	78	74	76	74	76	77	77	2	3	
65	Fludioxonil	79	89	79	82	76	75	82	79	75	78	79	5	5	
66	Flufenacet	78	81	80	79	82	78	80	75	84	85	80	3	4	
67	Fluquinconazole	96	93	83	79	85	84	87	79	79	78	84	4	8	
68	Fluridone	83	92	93	91	89	86	93	86	86	86	89	4	4	
69	Fluvalinate	67	62	33	24	48	43	40	38	46	44	44	8	30	
70	Furametpyr	81	88	89	87	89	86	87	83	81	84	86	3	3	
71	Hexaconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
72	Hexaflumuron	69	81	68	62	86	70	88	74	86	89	77	10	13	
73	Hexythiazox	81	80	75	74	78	76	79	73	73	73	76	3	4	
74	Imazalil	78	71	81	79	84	79	75	78	75	79	78	4	4	
75	Imibenconazole	67	66	60	53	64	65	71	69	70	70	66	3	9	
76	Indanofan	74	79	74	75	75	68	76	75	80	75	75	4	4	
77	Indoxacarb	85	86	78	78	83	80	88	85	87	86	84	2	5	
78	Iprovalicarb	78	86	88	87	90	83	83	80	82	80	84	4	5	
79	Isoprocarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
80	Isoxathion	85	88	85	86	83	86	89	86	86	83	86	2	2	
81	Kresoxim methyl	73	72	83	76	91	93	84	87	83	85	83	3	9	
82	Lactofen	85	87	72	74	84	82	87	84	83	82	82	2	6	
83	Linuron	82	88	87	84	85	84	88	85	84	81	85	3	3	
84	Lufenuron	78	83	64	66	59	69	77	76	80	75	73	6	11	
85	Malathion	79	77	89	86	72	72	79	74	72	80	78	4	8	
86	Mepanipyrim	81	85	89	89	85	85	83	79	83	80	84	2	4	
87	Metalaxyl	88	94	89	90	92	92	90	84	91	90	90	3	3	
88	Methabenzthiazuron	81	87	89	88	88	83	87	82	81	79	84	4	4	
89	Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
90	Methiocarb	79	86	82	80	86	75	87	82	95	79	83	8	8	
91	Metolachlor	82	83	89	88	86	85	88	83	85	83	85	2	3	
92	Monolinuron	80	86	96	90	82	80	90	82	91	83	86	5	7	
93	Myclobutanil	84	87	86	84	89	91	89	83	82	79	85	3	4	
94	Naproanilide	80	86	86	85	84	83	85	81	81	81	83	3	3	
95	Napropamide	79	88	93	93	85	87	86	85	83	85	86	4	5	
96	Norflurazon	82	89	91	88	88	84	91	87	84	81	86	3	4	
97	Novaluron	72	88	72	70	80	77	88	81	82	76	79	8	8	
98	Oxadixyl	77	81	95	84	98	83	95	97	85	89	88	7	8	
99	Oxaziclomefone	90	89	91	93	85	81	85	83	81	79	86	2	6	
100	Paclobutrazol	81	83	84	85	85	82	86	80	83	80	83	3	3	

表 3-1 (つづき)

No.	分析対象化合物	回収率 (%)										真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	備考
		1日		2日		3日		4日		5日					
		n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2				
101	Penconazole	81	86	79	83	81	79	79	76	81	78	80	3	3	
102	Pencycuron	84	88	87	86	85	82	85	81	82	84	84	3	3	
103	Pentoxazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
104	Phenmedipham	59	63	68	72	75	73	76	71	71	71	70	3	8	
105	Phenthoate	78	84	77	75	83	83	94	95	79	75	82	3	9	
106	Phosalone	83	89	82	80	79	81	79	77	77	82	81	3	4	
107	Phosphamidon	77	87	88	85	84	82	86	84	85	82	84	4	4	
108	Piperonyl butoxide	85	83	87	87	82	84	85	85	83	79	84	2	3	
109	Pirimicarb	81	89	89	88	88	86	90	82	85	82	86	5	5	
110	Pirimiphos methyl	88	91	92	91	87	87	88	83	91	89	89	2	3	
111	Prochloraz	80	81	86	80	78	82	79	78	84	82	81	3	3	
112	Profenofos	85	90	83	86	78	76	86	80	80	85	83	4	5	
113	Prometryn	81	84	88	87	85	83	86	82	86	86	85	2	3	
114	Propachlor	78	82	76	73	79	75	82	81	81	76	78	3	4	
115	Propanil	77	88	78	80	81	79	85	81	83	83	81	5	5	
116	Propaquizafop	85	92	81	83	80	83	85	83	81	80	83	3	4	
117	Propargite	84	89	78	79	73	65	77	73	74	73	77	4	9	
118	Proconazole	83	83	82	78	83	82	84	78	77	81	81	3	3	
119	Propyzamide	81	84	81	83	83	81	87	77	77	74	81	4	5	
120	Pyraclafos	88	92	83	82	84	84	85	85	85	83	85	2	3	
121	Pyraclostrobin	82	86	87	79	90	83	90	87	86	85	85	4	4	
122	Pyrazophos	87	85	87	88	84	81	91	90	90	86	87	2	4	
123	Pyriftalid	82	92	87	87	89	85	89	84	87	85	87	4	4	
124	Pyrimethanil	91	94	103	99	96	93	95	89	94	96	95	3	4	
125	Pyriproxyfen	79	82	80	80	78	77	78	77	78	78	79	1	2	
126	Quinalphos	78	84	88	92	84	79	92	89	85	85	86	3	6	
127	Quinoxifen	71	72	72	72	73	72	74	70	72	71	72	2	2	
128	Quizalofop ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
129	Simazine	85	88	90	89	85	83	88	83	84	80	85	3	4	
130	Simeconazole	76	78	84	83	79	79	78	74	79	78	79	2	4	
131	Spinosyn A	69	70	74	65	62	61	55	55	56	55	62	5	12	
132	Spinosyn D	81	82	75	75	70	71	75	71	76	78	75	2	5	
133	Spiroxamine	78	83	92	94	95	92	65	62	84	82	83	3	15	
134	Tebuconazole	75	80	79	76	80	78	79	74	78	76	78	3	3	
135	Tebufenpyrad	81	85	74	76	80	81	82	79	83	83	80	2	4	
136	Tebuthiuron	77	79	84	79	76	76	80	79	78	78	79	2	3	
137	Teflubenzuron	83	82	64	67	70	60	86	82	71	75	74	6	13	
138	Terbutryn	82	86	89	88	86	83	89	84	85	85	86	3	3	
139	Tetrachlorvinphos	80	81	85	84	84	83	85	81	83	84	83	1	2	
140	Tetraconazole	78	81	83	80	80	77	78	78	79	78	79	2	2	
141	Thiacloprid	75	77	86	80	84	83	84	81	82	82	81	3	4	
142	Tolfenpyrad	82	83	72	73	81	80	80	78	81	80	79	1	5	
143	Triadimefon	84	91	88	87	85	87	95	85	87	82	87	5	5	
144	Triadimenol	74	88	76	81	77	69	82	73	79	85	78	8	8	
145	Triazophos	58	68	83	96	76	74	85	87	85	79	79	7	14	
146	Tricyclazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	残留
147	Tridemorph	62	78	66	79	86	88	65	55	66	64	71	10	16	
148	Trifloxystrobin	87	88	90	88	86	84	91	85	85	83	87	3	3	
149	Triflumizole	85	92	77	75	81	74	87	81	74	75	80	5	8	
150	Triflumuron	70	72	71	72	71	70	75	70	72	75	72	3	3	
151	Triticonazole	81	86	83	80	77	74	81	73	78	76	79	4	5	

表 3-2 添加回收試験結果(大豆)

No.	分析対象化合物	回収率(%)										真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	備考
		1日		2日		3日		4日		5日					
		n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2				
1	Acetamidprid	78	71	81	104	82	88	70	79	61	59	77	11	17	
2	Acetochlor	93	85	88	91	85	85	83	71	79	81	84	5	8	
3	Acibenzolar-S-methyl	84	81	86	87	83	67	87	74	76	76	80	8	8	
4	Acrinathrin	100	101	64	73	82	88	76	69	63	62	78	5	20	
5	Ametryn	90	94	90	90	84	87	88	73	88	86	87	6	6	
6	Anilofos	86	90	88	89	84	85	84	70	81	83	84	5	7	
7	Aramite	98	85	82	85	80	82	84	80	80	75	83	6	7	
8	Atrazine	91	96	89	92	90	92	87	74	89	90	89	5	7	
9	Azoxystrobin	96	98	91	94	89	88	89	79	89	91	90	4	6	
10	Benalaxyl	95	96	91	89	87	88	90	72	85	83	88	7	8	
11	Bendiocarb	104	105	78	84	80	94	78	75	80	77	86	6	14	
12	Benzofenap	84	91	87	90	83	84	79	67	84	81	83	6	9	
13	Bitertanol	102	108	89	84	83	80	55	55	77	71	80	4	23	
14	Boscalid	92	92	88	89	86	87	86	75	86	83	86	4	6	
15	Bromacil	91	91	86	83	81	83	78	74	83	86	83	3	7	
16	Buprofezin	76	87	75	79	79	77	76	57	74	73	75	10	10	
17	Butafenacil	90	94	89	91	95	92	85	76	85	84	88	4	7	
18	Cadusafos	75	79	85	91	78	76	79	65	76	78	78	6	9	
19	Carbaryl	96	97	88	88	91	92	88	79	88	86	89	4	6	
20	Carpropamid	89	91	81	83	83	81	85	66	82	81	82	7	8	
21	Chlorfenvinphos (E, Z)	91	89	89	92	85	88	84	67	82	83	85	6	9	
22	Chloridazon	83	88	81	81	81	81	81	72	79	78	80	4	5	
23	Chloroxuron	90	95	84	85	82	81	83	72	84	84	84	5	7	
24	Chlorpyrifos	76	77	88	77	73	83	76	63	76	81	77	8	9	
25	Chlorpyrifos methyl	86	83	99	91	78	72	86	77	83	79	83	5	10	
26	Chromafenozide	85	87	88	98	81	84	77	73	82	74	83	5	9	
27	Clomeprop	82	79	75	78	76	76	75	62	66	69	74	6	9	
28	Cloquintocet mexyl	89	95	85	91	91	92	81	63	87	86	86	7	11	
29	Clothianidin	82	85	73	79	75	75	75	72	74	76	77	3	5	
30	Cumyluron	92	92	88	91	89	92	84	76	83	86	87	3	6	
31	Cyanazine	87	93	93	92	87	91	85	75	85	82	87	5	7	
32	Cyazofamid	86	82	74	78	78	76	77	71	79	78	78	3	6	
33	Cycloprothrin	61	57	45	41	40	44	48	37	47	51	47	9	17	
34	Cyflufenamid	90	92	81	82	85	87	77	66	79	75	81	5	10	
35	Cyproconazole	88	92	84	85	82	82	81	69	81	79	82	5	8	
36	Cyprodinil	35	19	45	52	30	48	50	61	18	59	42	37	37	
37	Daimuron	88	83	87	93	93	96	95	86	92	95	91	4	5	
38	Deltamethrin	99	95	81	79	88	80	76	65	70	81	81	7	13	
39	Diazinon	87	95	89	88	84	84	88	77	81	85	86	5	6	
40	Difenoconazole	85	90	78	76	76	76	73	64	72	73	76	4	10	
41	Diflubenzuron	83	81	71	71	71	74	72	62	74	74	73	5	8	
42	Diflufenican	80	90	78	76	78	75	74	67	75	76	77	5	8	
43	Dimethirimol	81	87	80	79	81	79	81	71	74	72	79	5	6	
44	Dimethoate	88	90	81	85	83	84	84	76	77	76	82	3	6	
45	Dimethomorph (E, Z)	93	93	94	98	92	93	88	75	88	86	90	5	7	
46	Diuron	90	95	86	88	84	86	84	74	83	84	86	4	7	
47	Edifenphos	85	86	84	83	82	78	83	67	84	83	81	7	7	
48	Epoxiconazole	75	74	73	78	74	76	70	59	66	69	71	6	8	
49	Ethion	83	84	78	78	81	81	75	64	81	83	79	5	8	
50	Ethiprole	92	92	87	86	85	88	86	75	87	85	86	4	5	

表 3-2 (つづき)

No.	分析対象化合物	回収率 (%)										真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	備考
		1日		2日		3日		4日		5日					
		n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2				
51	Etoazole	65	68	72	63	67	66	69	48	66	68	65	11	11	
52	Etrimfos	93	91	78	81	85	87	89	84	77	77	84	2	7	
53	Fenamidone	96	95	89	85	86	84	82	73	87	86	86	4	8	
54	Fenamiphos	85	44	71	73	72	49	63	47	71	65	64	25	25	
55	Fenarimol	81	81	69	70	72	74	66	73	72	72	73	3	7	
56	Fenbuconazole	80	79	73	73	75	76	73	69	74	73	74	2	5	
57	Fenobucarb	77	89	83	92	85	79	91	84	75	77	83	7	8	
58	Fenoxaprop ethyl	85	81	76	73	81	82	76	68	72	78	77	5	7	
59	Fenoxycarb	96	92	79	84	88	91	79	72	83	84	85	4	9	
60	Fenpropathrin	47	40	41	31	37	45	35	29	30	30	36	14	19	
61	Fenpropimorph	78	85	76	79	87	88	79	74	79	81	80	4	6	
62	Ferimzone (E, Z)	90	99	95	92	87	87	88	83	87	87	89	4	5	
63	Fipronil	82	78	75	64	69	73	70	64	59	65	70	7	10	
64	Flamprop methyl	97	93	90	95	93	90	82	73	82	86	88	4	9	
65	Fludioxonil	99	105	85	82	74	85	78	79	81	82	85	5	12	
66	Flufenacet	96	98	82	82	90	91	80	72	75	77	84	3	11	
67	Fluquinconazole	89	89	76	83	75	75	77	77	71	74	79	3	8	
68	Fluridone	95	97	93	91	89	91	91	80	84	81	89	4	7	
69	Fluvalinate	56	69	45	45	47	49	47	54	35	45	49	12	19	
70	Furametpyr	93	95	92	89	87	87	86	74	88	90	88	4	7	
71	Hexaconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
72	Hexaflumuron	84	89	84	94	81	70	78	76	81	91	83	7	9	
73	Hexythiazox	61	67	58	56	58	58	50	40	50	49	55	7	14	
74	Imazalil	84	88	88	77	88	84	76	65	81	82	81	7	9	
75	Imibenconazole	78	74	70	67	65	65	65	50	58	58	65	8	13	
76	Indanofan	73	81	70	69	70	71	69	67	68	69	71	4	6	
77	Indoxacarb	88	92	87	85	89	92	82	72	79	83	85	4	8	
78	Iprovalicarb	99	95	88	82	88	84	89	82	84	83	87	4	7	
79	Isoprocarb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
80	Isoxathion	84	88	85	83	79	81	80	64	78	80	80	7	8	
81	Kresoxim methyl	101	87	88	93	91	93	76	68	72	84	85	8	13	
82	Lactofen	90	83	77	76	78	74	79	66	69	72	76	6	9	
83	Linuron	86	90	91	88	87	86	83	73	86	86	86	4	6	
84	Lufenuron	85	95	82	80	74	82	75	70	83	84	81	5	9	
85	Malathion	99	105	85	91	80	88	80	71	82	85	87	6	12	
86	Mepanipirim	84	85	81	83	83	80	81	68	78	82	80	6	6	
87	Metalaxyl	94	95	90	90	92	92	87	74	91	90	90	4	7	
88	Methabenzthiazuron	90	92	91	89	90	85	90	74	81	85	87	6	6	
89	Methidathion	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
90	Methiocarb	101	94	80	84	86	83	98	89	90	75	88	7	10	
91	Metolachlor	89	90	82	84	82	84	81	68	75	77	81	5	8	
92	Monolinuron	82	89	85	90	93	91	84	78	78	89	86	6	6	
93	Myclobutanil	91	90	91	92	91	88	84	71	90	84	87	5	7	
94	Naproanilide	88	88	83	83	81	84	82	70	77	77	81	5	7	
95	Napropamide	95	95	88	87	83	85	86	76	82	84	86	4	7	
96	Norflurazon	90	93	89	89	87	90	82	77	84	82	86	2	6	
97	Novaluron	86	98	81	74	78	76	77	71	74	74	79	6	10	
98	Oxadixyl	90	95	86	93	90	88	89	83	94	91	90	4	4	
99	Oxaziclomefone	87	93	82	77	84	82	82	62	83	84	82	8	10	
100	Paclobutrazol	89	96	85	85	82	80	81	71	81	83	83	5	8	

表 3-2 (つづき)

No.	分析対象化合物	回収率 (%)										真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	備考
		1日		2日		3日		4日		5日					
		n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2				
101	Penconazole	94	92	84	86	79	80	77	63	78	78	81	6	11	
102	Pencycuron	92	94	84	82	85	84	82	69	79	80	83	5	9	
103	Pentoxazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
104	Phenmedipham	72	72	73	67	70	72	72	75	70	64	71	4	4	
105	Phenthoate	89	85	83	78	79	80	82	67	74	77	79	7	8	
106	Phosalone	91	92	79	79	81	79	80	67	82	82	81	5	9	
107	Phosphamidon	91	94	91	87	90	88	89	80	89	88	89	4	4	
108	Piperonyl butoxide	86	83	82	81	79	79	83	64	78	84	80	8	8	
109	Pirimicarb	88	93	93	87	89	92	96	80	87	87	89	6	6	
110	Pirimiphos methyl	90	88	88	86	88	86	86	70	82	82	85	6	7	
111	Prochloraz	80	85	84	84	89	94	80	68	83	83	83	5	9	
112	Profenofos	88	89	81	83	77	80	80	63	74	76	79	7	10	
113	Prometryn	85	87	84	85	84	86	84	71	79	80	83	5	6	
114	Propachlor	76	78	80	81	81	85	89	76	81	82	81	6	6	
115	Propanil	97	99	86	84	87	80	86	74	78	80	85	5	10	
116	Propaquizafop	89	92	81	85	85	84	79	67	81	78	82	5	9	
117	Propargite	80	76	76	74	76	76	72	63	70	70	73	5	7	
118	Propiconazole	87	87	87	83	86	85	82	67	79	81	82	6	8	
119	Propyzamide	91	92	91	94	89	88	84	74	82	80	86	4	8	
120	Pyraclafos	92	93	87	87	83	83	85	72	85	86	85	5	7	
121	Pyraclostrobin	86	89	89	84	81	86	81	68	83	82	83	6	7	
122	Pyrazophos	84	87	88	90	87	82	88	68	87	84	85	8	8	
123	Pyriftalid	93	94	92	93	87	87	86	76	87	86	88	4	6	
124	Pyrimethanil	88	92	86	88	85	86	89	76	83	82	85	5	5	
125	Pyriproxyfen	77	81	72	70	74	74	71	54	69	71	71	8	10	
126	Quinalphos	82	84	84	78	89	89	88	70	78	74	82	8	8	
127	Quinoxifen	67	68	62	65	60	62	58	41	62	62	61	9	13	
128	Quizalofop ethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	低感度
129	Simazine	88	92	85	84	88	88	88	76	85	85	86	5	5	
130	Simeconazole	85	87	78	83	81	84	86	75	82	82	82	5	5	
131	Spinosyn A	76	78	74	73	74	66	64	65	65	66	70	4	8	
132	Spinosyn D	70	72	73	74	76	69	66	64	71	71	71	4	6	
133	Spiroxamine	62	62	77	79	81	82	75	71	75	74	74	2	10	
134	Tebuconazole	86	90	84	83	81	86	79	67	79	79	81	5	8	
135	Tebufenpyrad	79	81	77	76	75	77	72	56	66	68	73	7	11	
136	Tebuthiuron	88	90	90	90	87	87	84	77	85	82	86	3	5	
137	Teflubenzuron	69	66	62	72	61	72	88	57	81	78	70	15	15	
138	Terbutryn	87	88	86	87	86	88	85	72	81	83	84	5	6	
139	Tetrachlorvinphos	90	89	87	90	89	88	82	73	81	82	85	4	7	
140	Tetraconazole	87	88	84	83	77	78	80	73	79	78	81	3	6	
141	Thiacloprid	86	89	84	86	83	83	88	78	85	84	85	4	4	
142	Tolfenpyrad	85	87	82	85	81	81	77	62	82	81	80	6	9	
143	Triadimefon	84	90	88	91	85	86	85	77	87	83	86	4	5	
144	Triadimenol	104	90	96	96	77	71	89	82	83	97	89	8	12	
145	Triazophos	89	82	101	97	80	82	92	83	76	71	85	5	11	
146	Tricyclazole	82	86	80	79	78	79	81	72	78	77	79	4	5	
147	Tridemorph	65	66	43	41	73	74	70	59	83	79	65	6	23	
148	Trifloxystrobin	94	92	84	81	86	88	83	73	83	88	85	4	7	
149	Triflumizole	82	91	77	79	77	74	75	65	70	70	76	5	10	
150	Triflumuron	83	87	75	80	85	78	84	71	77	68	79	7	8	
151	Triticonazole	82	87	82	78	82	82	84	73	87	89	83	5	6	

表 4-1 マトリックスの測定への影響(玄米)

No.	分析対象化合物	ピーク面積比						備考
		1日	2日	3日	4日	5日	平均	
1	Acetamiprid	1.00	1.28	0.86	1.07	0.75	0.99	
2	Acetochlor	0.90	0.95	0.85	0.88	0.88	0.89	
3	Acibenzolar-S-methyl	1.06	0.99	0.89	0.95	1.02	0.98	
4	Acrinathrin	0.81	0.68	0.64	0.62	0.73	0.70	
5	Ametryn	0.96	0.99	0.98	0.97	1.01	0.98	
6	Anilofos	0.95	0.96	0.93	0.94	0.95	0.94	
7	Aramite	0.99	0.76	0.85	0.78	0.88	0.85	
8	Atrazine	0.98	1.04	0.98	0.98	1.00	1.00	
9	Azoxystrobin	0.98	0.99	0.97	0.99	0.99	0.98	
10	Benalaxyl	0.99	0.94	0.95	0.95	0.94	0.95	
11	Bendiocarb	0.94	1.04	0.98	0.76	0.91	0.92	
12	Benzofenap	0.97	0.90	0.86	0.90	0.92	0.91	
13	Bitertanol	1.08	0.65	0.81	0.96	0.98	0.89	
14	Boscalid	0.95	0.98	0.94	0.95	0.91	0.95	
15	Bromacil	0.85	1.19	0.89	0.91	0.92	0.95	
16	Buprofezin	0.95	0.96	0.97	0.95	0.97	0.96	
17	Butafenacil	0.97	0.91	0.94	0.90	0.96	0.94	
18	Cadusafos	0.90	0.93	0.98	0.94	1.00	0.95	
19	Carbaryl	0.96	1.00	1.00	0.98	1.01	0.99	
20	Carpropamid	0.95	0.93	0.93	0.92	0.96	0.94	
21	Chlorfenvinphos (E, Z)	0.93	0.85	0.95	0.95	0.94	0.92	
22	Chloridazon	0.95	1.05	1.00	0.96	0.98	0.99	
23	Chloroxuron	0.91	0.94	0.89	0.91	0.93	0.91	
24	Chlorpyrifos	1.00	0.89	0.93	1.00	1.00	0.96	
25	Chlorpyrifos methyl	0.86	1.05	1.16	1.02	1.18	1.05	
26	Chromafenozide	0.74	0.83	0.99	0.82	0.87	0.85	
27	Clomeprop	1.00	0.86	0.79	0.87	0.91	0.89	
28	Cloquintocet mexyl	0.97	1.01	0.96	0.92	0.98	0.97	
29	Clothianidin	0.99	1.00	1.02	0.95	0.95	0.98	
30	Cumyluron	0.88	0.91	0.90	0.83	0.93	0.89	
31	Cyanazine	0.95	1.09	0.99	0.96	0.92	0.98	
32	Cyazofamid	0.82	0.81	0.82	0.79	0.75	0.80	
33	Cycloprothrin	0.70	0.57	0.70	0.80	0.78	0.71	
34	Cyflufenamid	0.90	0.90	0.88	0.91	0.92	0.90	
35	Cyproconazole	0.87	0.88	0.86	0.87	0.88	0.87	
36	Cyprodinil	0.96	1.00	1.01	0.99	0.98	0.99	
37	Daimuron	0.73	0.88	0.68	0.83	0.90	0.81	
38	Deltamethrin	0.67	0.57	0.60	0.58	0.72	0.63	
39	Diazinon	1.02	0.96	1.00	0.99	0.99	0.99	
40	Difenoconazole	0.85	0.84	0.87	0.85	0.91	0.86	
41	Diflubenzuron	0.88	0.77	0.85	0.90	0.88	0.86	
42	Diflufenican	0.83	0.81	0.83	0.87	0.84	0.84	
43	Dimethirimol	1.01	1.00	0.99	0.96	1.00	0.99	
44	Dimethoate	0.98	0.99	0.94	0.93	0.99	0.97	
45	Dimethomorph (E, Z)	0.97	0.96	0.96	0.97	0.94	0.96	
46	Diuron	0.95	0.97	0.95	0.93	0.96	0.95	
47	Edifenphos	0.96	0.94	0.93	0.93	0.96	0.94	
48	Epoxiconazole	0.64	0.58	0.79	0.62	0.79	0.69	
49	Ethion	0.93	0.89	0.88	0.84	0.93	0.89	
50	Ethiprole	0.96	0.94	0.95	0.93	1.00	0.96	

表 4-1 (つづき)

No.	分析対象化合物	ピーク面積比						備考
		1日	2日	3日	4日	5日	平均	
51	Etoazole	0.92	0.93	0.86	0.91	0.94	0.91	
52	Etrimfos	0.99	1.02	0.91	1.13	1.00	1.01	
53	Fenamidone	0.92	0.97	0.95	0.94	0.95	0.95	
54	Fenamiphos	0.80	0.55	0.79	1.02	0.90	0.81	
55	Fenarimol	0.85	0.87	0.84	0.83	0.84	0.85	
56	Fenbuconazole	0.79	0.81	0.81	0.77	0.83	0.80	
57	Fenobucarb	1.03	0.99	0.94	0.96	1.03	0.99	
58	Fenoxaprop ethyl	0.88	0.88	0.88	0.88	0.91	0.89	
59	Fenoxycarb	0.93	0.88	0.92	0.89	0.92	0.91	
60	Fenpropathrin	0.70	0.71	0.73	0.75	0.69	0.71	
61	Fenpropimorph	1.08	1.18	1.14	1.01	1.01	1.08	
62	Ferimzone (E, Z)	-	-	-	-	-	-	試料中に残留
63	Fipronil	0.72	0.50	0.74	0.71	0.70	0.67	
64	Flamprop methyl	0.87	0.85	0.83	0.86	0.87	0.85	
65	Fludioxonil	0.81	0.85	0.83	0.92	0.81	0.84	
66	Flufenacet	0.91	0.92	0.90	0.89	0.94	0.91	
67	Fluquinconazole	1.17	1.03	0.84	0.85	0.87	0.95	
68	Fluridone	0.99	1.04	0.98	0.94	1.00	0.99	
69	Fluvalinate	0.80	0.48	0.46	0.35	0.54	0.53	
70	Furametpyr	0.99	1.00	0.98	0.99	1.00	0.99	
71	Hexaconazole	-	-	-	-	-	-	低感度
72	Hexaflumuron	0.85	0.65	0.80	0.89	1.03	0.84	
73	Hexythiazox	0.85	0.77	0.83	0.79	0.81	0.81	
74	Imazalil	0.90	1.05	1.02	0.87	1.05	0.98	
75	Imibenconazole	0.82	0.67	0.77	0.83	0.83	0.79	
76	Indanofan	0.73	0.75	0.82	0.85	0.84	0.80	
77	Indoxacarb	0.96	0.83	0.88	0.90	0.95	0.91	
78	Iprovalicarb	0.90	0.97	0.94	0.90	0.90	0.92	
79	Isoprocarb	-	-	-	-	-	-	低感度
80	Isoxathion	0.89	0.93	0.99	0.86	0.94	0.92	
81	Kresoxim methyl	0.83	1.08	0.89	0.78	0.93	0.90	
82	Lactofen	0.93	0.78	0.86	0.86	0.90	0.86	
83	Linuron	0.95	0.96	0.95	0.94	0.92	0.94	
84	Lufenuron	0.81	0.77	0.78	0.83	0.86	0.81	
85	Malathion	0.89	0.98	0.81	0.78	0.92	0.88	
86	Mepanipyrim	0.94	0.96	0.94	1.00	0.96	0.96	
87	Metalaxyl	1.01	1.04	0.98	1.01	1.02	1.01	
88	Methabenzthiazuron	1.00	0.98	0.98	0.97	0.97	0.98	
89	Methidathion	-	-	-	-	-	-	低感度
90	Methiocarb	1.06	0.85	0.93	0.83	1.05	0.94	
91	Metolachlor	0.95	0.84	0.92	0.92	0.96	0.92	
92	Monolinuron	1.05	1.05	0.99	1.00	1.01	1.02	
93	Myclobutanil	0.98	0.94	0.93	0.93	0.93	0.94	
94	Naproanilide	0.93	0.89	0.90	0.89	0.91	0.90	
95	Napropamide	0.96	0.96	0.96	0.96	0.98	0.96	
96	Norflurazon	0.98	1.01	0.97	0.96	0.96	0.98	
97	Novaluron	0.83	0.77	0.87	0.75	0.90	0.82	
98	Oxadixyl	0.98	1.06	1.03	0.98	0.97	1.00	
99	Oxaziclomefone	0.86	0.81	0.95	0.90	0.92	0.89	
100	Pacllobutrazol	0.89	0.99	0.96	0.91	0.92	0.93	

表 4-1 (つづき)

No.	分析対象化合物	ピーク面積比						備考
		1日	2日	3日	4日	5日	平均	
101	Penconazole	0.94	0.85	0.88	0.94	0.93	0.91	
102	Pencycuron	0.93	1.01	0.95	0.95	0.95	0.96	
103	Pentoxazone	-	-	-	-	-	-	低感度
104	Phenmedipham	1.02	0.97	0.93	0.99	0.96	0.97	
105	Phenthoate	0.90	0.87	0.91	1.09	0.87	0.93	
106	Phosalone	0.90	0.91	0.85	0.85	0.89	0.88	
107	Phosphamidon	0.97	1.05	1.04	1.00	0.97	1.00	
108	Piperonyl butoxide	0.86	0.87	0.85	0.97	0.94	0.90	
109	Pirimicarb	0.99	1.06	1.01	1.00	1.05	1.02	
110	Pirimiphos methyl	0.98	0.98	1.01	0.97	1.00	0.99	
111	Prochloraz	0.83	0.91	0.89	0.84	0.85	0.86	
112	Profenofos	0.96	0.89	0.92	0.89	0.94	0.92	
113	Prometryn	0.99	1.00	0.98	0.96	1.01	0.99	
114	Propachlor	0.97	1.07	0.99	0.99	1.09	1.02	
115	Propanil	0.99	0.84	0.93	0.93	0.91	0.92	
116	Propaquizafop	0.92	0.87	0.92	0.93	0.92	0.91	
117	Propargite	0.81	0.74	0.83	0.85	0.80	0.81	
118	Propiconazole	0.91	0.87	0.90	0.89	0.91	0.90	
119	Propyzamide	0.93	0.95	0.93	0.96	0.92	0.94	
120	Pyraclufos	0.99	0.96	0.94	0.94	0.95	0.95	
121	Pyraclostrobin	0.93	1.02	0.98	0.90	1.00	0.97	
122	Pyrazophos	1.00	0.93	0.99	0.91	0.98	0.96	
123	Pyrifthalid	0.99	1.01	0.98	0.97	1.00	0.99	
124	Pyrimethanil	0.94	1.02	1.05	1.01	1.07	1.02	
125	Pyriproxyfen	0.87	0.88	0.86	0.87	0.94	0.88	
126	Quinalphos	0.85	0.94	1.00	0.91	0.92	0.93	
127	Quinoxifen	0.81	0.81	0.84	0.84	0.87	0.83	
128	Quizalofop ethyl	-	-	-	-	-	-	低感度
129	Simazine	0.93	1.01	0.99	0.99	0.98	0.98	
130	Simeconazole	0.85	0.91	0.85	0.84	0.88	0.87	
131	Spinosyn A	0.77	0.83	0.67	0.64	0.68	0.72	
132	Spinosyn D	0.87	0.91	0.87	0.93	0.92	0.90	
133	Spiroxamine	1.01	1.03	1.15	0.67	0.99	0.97	
134	Tebuconazole	0.88	0.84	0.88	0.88	0.91	0.88	
135	Tebuufenpyrad	0.91	0.85	0.87	0.90	0.88	0.88	
136	Tebuthiuron	0.96	1.04	0.98	0.97	1.02	0.99	
137	Teflubenzuron	0.89	0.62	0.67	0.74	0.95	0.77	
138	Terbutryn	0.98	1.00	0.99	0.97	1.00	0.99	
139	Tetrachlorvinphos	0.95	0.93	0.90	0.91	0.94	0.92	
140	Tetraconazole	0.85	0.86	0.84	0.84	0.90	0.86	
141	Thiacloprid	0.93	1.02	1.00	0.95	0.98	0.98	
142	Tolfenpyrad	0.92	0.79	0.83	0.89	0.92	0.87	
143	Triadimefon	0.92	0.89	0.95	0.92	0.93	0.92	
144	Triadimenol	1.01	0.85	0.92	0.82	0.75	0.87	
145	Triazophos	0.84	0.90	1.06	0.73	0.98	0.90	
146	Tricyclazole	-	-	-	-	-	-	試料中に残留
147	Tridemorph	1.03	1.06	1.17	1.02	0.95	1.05	
148	Trifloxystrobin	0.95	0.96	0.94	0.96	0.97	0.96	
149	Triflumizole	0.85	0.87	0.79	0.88	0.84	0.85	
150	Triflumuron	0.86	0.68	0.82	0.80	0.85	0.80	
151	Triticonazole	0.82	0.95	0.84	0.89	0.88	0.88	

表 4-2 マトリックスの測定への影響(大豆)

No.	分析対象化合物	ピーク面積比						備考
		1日	2日	3日	4日	5日	平均	
1	Acetamiprid	0.85	0.77	1.02	1.02	0.76	0.88	
2	Acetochlor	1.05	0.87	1.00	0.90	0.86	0.94	
3	Acibenzolar-S-methyl	1.04	1.09	0.99	0.98	0.98	1.01	
4	Acrinathrin	0.93	0.57	0.69	0.69	0.73	0.72	
5	Ametryn	1.00	0.95	1.00	0.97	1.00	0.99	
6	Anilofos	0.98	0.96	0.95	0.99	0.93	0.96	
7	Aramite	1.02	0.94	0.86	0.89	0.82	0.91	
8	Atrazine	0.95	0.95	1.01	0.98	0.96	0.97	
9	Azoxystrobin	1.00	0.99	1.00	0.99	0.94	0.98	
10	Benalaxyl	1.02	0.93	1.00	1.00	0.93	0.98	
11	Bendiocarb	0.84	0.82	1.12	1.18	1.08	1.01	
12	Benzofenap	0.95	0.88	1.05	0.97	0.97	0.97	
13	Bitertanol	0.83	1.03	1.07	0.85	0.84	0.93	
14	Boscalid	0.99	0.98	1.00	0.94	0.96	0.97	
15	Bromacil	0.97	0.87	1.01	0.87	0.96	0.94	
16	Buprofezin	1.01	0.92	0.93	0.94	0.91	0.94	
17	Butafenacil	0.98	0.95	0.99	0.98	0.95	0.97	
18	Cadusafos	1.02	0.87	0.91	0.90	0.88	0.92	
19	Carbaryl	1.00	0.89	1.01	0.98	0.97	0.97	
20	Carpropamid	0.96	0.95	1.00	0.91	0.88	0.94	
21	Chlorfenvinphos (E, Z)	0.99	0.90	0.97	0.98	0.96	0.96	
22	Chloridazon	0.96	0.94	0.95	0.99	0.94	0.95	
23	Chloroxuron	1.00	0.93	1.01	1.01	0.93	0.97	
24	Chlorpyrifos	0.92	0.98	0.93	0.89	0.93	0.93	
25	Chlorpyrifos methyl	0.98	0.85	0.86	1.21	0.86	0.95	
26	Chromafenozide	1.05	0.87	0.85	0.91	0.81	0.90	
27	Clomeprop	0.97	0.91	0.89	0.89	0.86	0.91	
28	Cloquintocet mexyl	1.02	0.93	0.95	0.96	0.97	0.96	
29	Clothianidin	0.93	0.80	0.89	0.90	0.86	0.88	
30	Cumyluron	0.93	0.96	0.98	0.95	0.93	0.95	
31	Cyanazine	0.95	0.95	0.97	0.96	0.96	0.96	
32	Cyazofamid	1.00	0.93	0.92	0.98	0.91	0.95	
33	Cycloprothrin	0.74	0.72	0.76	0.87	0.99	0.81	
34	Cyflufenamid	0.96	0.88	0.97	0.88	0.88	0.91	
35	Cyproconazole	0.96	0.89	0.95	0.92	0.93	0.93	
36	Cyprodinil	0.98	0.99	0.98	0.98	0.96	0.98	
37	Daimuron	1.08	0.99	1.05	1.03	1.10	1.05	
38	Deltamethrin	0.79	0.91	0.51	0.51	0.79	0.70	
39	Diazinon	1.00	0.93	0.97	0.98	0.96	0.97	
40	Difenoconazole	0.95	0.82	0.87	0.82	0.85	0.86	
41	Diflubenzuron	0.92	0.90	0.93	0.89	0.83	0.89	
42	Diflufenican	0.92	0.93	0.90	0.92	0.91	0.92	
43	Dimethirimol	0.99	0.96	1.01	0.99	0.99	0.99	
44	Dimethoate	0.94	0.92	0.93	0.95	0.95	0.94	
45	Dimethomorph (E, Z)	1.00	0.92	1.01	0.97	0.94	0.97	
46	Diuron	0.97	0.93	0.99	0.97	0.94	0.96	
47	Edifenphos	1.02	0.95	0.94	0.96	0.92	0.96	
48	Epoxiconazole	0.88	1.01	0.86	0.93	0.87	0.91	
49	Ethion	0.99	0.88	0.94	0.89	0.94	0.93	
50	Ethiprole	0.98	0.90	0.95	0.98	0.92	0.95	

表 4-2 (つづき)

No.	分析対象化合物	ピーク面積比						備考
		1日	2日	3日	4日	5日	平均	
51	Etoazole	0.89	0.92	0.93	0.89	0.89	0.90	
52	Etrimfos	0.97	0.90	0.95	0.94	0.95	0.94	
53	Fenamidone	0.95	0.95	0.94	0.96	0.96	0.95	
54	Fenamiphos	0.91	0.68	0.72	1.12	0.68	0.82	
55	Fenarimol	0.90	0.88	0.88	0.85	0.83	0.87	
56	Fenbuconazole	0.93	0.88	0.92	0.92	0.91	0.91	
57	Fenobucarb	0.89	0.99	0.99	0.96	0.83	0.93	
58	Fenoxaprop ethyl	0.94	0.87	0.91	0.86	0.86	0.89	
59	Fenoxycarb	0.92	0.91	0.95	0.90	0.97	0.93	
60	Fenpropathrin	0.84	0.74	0.66	0.66	0.76	0.73	
61	Fenpropimorph	1.01	0.94	1.01	0.98	0.97	0.98	
62	Ferimzone (E, Z)	1.07	1.01	1.01	1.02	0.99	1.02	
63	Fipronil	0.89	0.90	0.88	0.85	0.81	0.87	
64	Flamprop methyl	1.03	0.94	0.95	0.94	0.97	0.97	
65	Fludioxonil	0.95	0.95	0.93	0.88	0.83	0.91	
66	Flufenacet	0.91	0.90	0.96	0.96	0.91	0.93	
67	Fluquinconazole	0.88	0.83	0.89	0.85	0.90	0.87	
68	Fluridone	1.01	0.98	0.99	1.01	0.97	0.99	
69	Fluvalinate	0.56	0.46	0.54	0.56	0.50	0.52	
70	Furametpyr	0.99	0.93	0.98	0.97	0.96	0.96	
71	Hexaconazole	-	-	-	-	-	-	低感度
72	Hexaflumuron	1.08	0.70	0.74	0.96	1.06	0.91	
73	Hexythiazox	0.81	0.82	0.72	0.65	0.83	0.77	
74	Imazalil	0.93	1.08	1.06	0.92	0.90	0.98	
75	Imibenconazole	0.93	0.84	0.87	0.82	0.77	0.85	
76	Indanofan	0.96	0.89	1.03	0.87	0.96	0.94	
77	Indoxacarb	0.97	0.88	0.94	0.98	0.89	0.93	
78	Iprovalicarb	0.98	0.98	0.94	0.95	0.92	0.95	
79	Isoprocarb	-	-	-	-	-	-	低感度
80	Isoxathion	0.93	0.92	0.94	0.95	0.90	0.93	
81	Kresoxim methyl	0.81	0.87	0.88	0.98	1.01	0.91	
82	Lactofen	1.00	0.91	0.91	0.83	0.90	0.91	
83	Linuron	0.96	0.93	0.99	0.95	0.92	0.95	
84	Lufenuron	1.01	0.81	0.88	0.72	0.96	0.87	
85	Malathion	1.03	0.95	0.94	0.91	0.96	0.96	
86	Mepanipyrim	0.99	0.88	0.98	1.00	0.98	0.97	
87	Metaxalyl	0.98	0.95	1.01	0.96	0.96	0.97	
88	Methabenzthiazuron	0.97	0.97	0.99	0.98	0.98	0.98	
89	Methidathion	-	-	-	-	-	-	低感度
90	Methiocarb	1.05	0.90	0.99	1.02	0.88	0.96	
91	Metolachlor	1.00	0.90	0.96	0.98	0.89	0.95	
92	Monolinuron	1.04	0.89	1.06	1.04	1.01	1.01	
93	Myclobutanil	1.00	0.87	0.98	0.94	0.96	0.95	
94	Naproanilide	0.99	0.92	0.92	0.90	0.90	0.93	
95	Napropamide	1.00	0.97	0.98	1.01	0.99	0.99	
96	Norflurazon	1.00	0.96	0.97	0.97	0.92	0.96	
97	Novaluron	0.92	0.91	0.98	0.94	0.85	0.92	
98	Oxadixyl	1.10	0.92	0.96	1.08	1.00	1.01	
99	Oxaziclomefone	0.89	0.83	1.00	0.91	0.91	0.91	
100	Pacllobutrazol	0.92	0.93	0.96	0.96	0.92	0.94	

表 4-2 (つづき)

No.	分析対象化合物	ピーク面積比						備考
		1日	2日	3日	4日	5日	平均	
101	Penconazole	0.96	0.89	0.90	0.89	0.86	0.90	
102	Pencycuron	0.99	0.90	0.99	0.96	0.94	0.96	
103	Pentoxazone	-	-	-	-	-	-	低感度
104	Phenmedipham	0.92	0.99	0.94	0.97	0.94	0.95	
105	Phenthoate	0.98	0.99	0.93	1.02	0.88	0.96	
106	Phosalone	0.99	0.88	0.97	0.90	0.92	0.93	
107	Phosphamidon	1.00	1.00	1.03	0.99	0.96	1.00	
108	Piperonyl butoxide	0.93	0.97	0.97	0.90	0.98	0.95	
109	Pirimicarb	0.98	0.99	1.07	0.98	0.97	1.00	
110	Pirimiphos methyl	1.05	0.99	1.00	0.99	0.93	0.99	
111	Prochloraz	0.96	0.89	0.96	0.91	0.91	0.92	
112	Profenofos	1.00	0.87	0.95	0.92	0.96	0.94	
113	Prometryn	1.02	0.94	0.99	0.99	0.97	0.98	
114	Propachlor	0.95	0.93	1.02	0.96	0.96	0.96	
115	Propanil	1.01	0.89	0.94	0.98	0.94	0.95	
116	Propaquizafop	1.00	0.94	0.94	0.96	0.98	0.96	
117	Propargite	0.88	0.84	0.83	0.87	0.92	0.87	
118	Propiconazole	1.01	0.93	0.97	0.90	0.88	0.94	
119	Propyzamide	1.03	0.91	0.96	0.98	0.96	0.97	
120	Pyraclifos	1.00	0.93	1.01	0.93	1.00	0.97	
121	Pyraclostrobin	1.03	0.99	1.01	0.93	0.94	0.98	
122	Pyrazophos	0.97	0.91	1.09	0.88	0.96	0.96	
123	Pyrifthalid	0.97	0.99	1.01	0.97	0.93	0.98	
124	Pyrimethanil	0.99	0.98	0.98	0.98	1.00	0.99	
125	Pyriproxyfen	0.98	0.91	0.90	0.90	0.90	0.91	
126	Quinalphos	0.91	0.95	1.01	0.92	0.84	0.93	
127	Quinoxifen	0.85	0.80	0.79	0.79	0.79	0.80	
128	Quizalofop ethyl	-	-	-	-	-	-	低感度
129	Simazine	1.00	0.90	1.01	0.98	0.97	0.97	
130	Simeconazole	0.96	0.88	0.94	0.95	0.91	0.93	
131	Spinosyn A	0.86	0.88	0.85	0.78	0.79	0.83	
132	Spinosyn D	0.96	0.95	0.83	0.81	0.95	0.90	
133	Spiroxamine	0.96	0.96	0.99	0.98	0.94	0.96	
134	Tebuconazole	1.01	0.88	0.92	0.92	0.91	0.93	
135	Tebufenpyrad	0.98	0.89	0.99	0.91	0.91	0.94	
136	Tebuthiuron	1.01	0.98	1.03	0.97	1.00	1.00	
137	Teflubenzuron	1.06	0.79	0.83	0.89	0.99	0.91	
138	Terbutryn	1.00	0.93	1.01	0.98	0.95	0.97	
139	Tetrachlorvinphos	1.04	0.94	1.01	0.91	0.91	0.96	
140	Tetraconazole	0.93	0.88	0.91	0.92	0.91	0.91	
141	Thiacloprid	0.94	0.91	0.95	0.96	0.94	0.94	
142	Tolfenpyrad	0.96	0.93	0.92	0.92	0.99	0.94	
143	Triadimefon	0.99	0.96	0.99	0.98	0.97	0.98	
144	Triadimenol	0.97	0.92	0.88	0.92	0.93	0.92	
145	Triazophos	0.95	0.82	0.95	1.07	0.99	0.96	
146	Tricyclazole	0.97	0.95	1.03	1.02	0.98	0.99	
147	Tridemorph	0.96	0.99	1.02	1.06	1.10	1.03	
148	Trifloxystrobin	0.98	0.98	0.92	0.96	0.93	0.96	
149	Triflumizole	0.98	0.92	0.94	0.86	0.81	0.90	
150	Triflumuron	0.96	0.95	0.87	0.84	0.87	0.90	
151	Triticonazole	1.00	0.95	0.88	0.98	0.76	0.92	

## . 研究成果の刊行に関する一覧表

. 研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
齊藤静夏、根本了、松田りえ子	LC-MS/MS を用いた茶中の残留農薬一斉分析法～厚生労働省通知一斉試験法の改良～	日本食品化学学会誌	21	27-36	2014
Saito-Shida, S., Nemoto, S., and Matsuda, R	Multiresidue analysis of pesticides in vegetables and fruits by supercritical fluid extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry.	Food Hygiene and Safety Science	55	142-151	2014