

## 令和3年度厚生労働科学研究費補助金

### (健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書

#### 化学物質等の検出状況を踏まえた水道水質管理のための総合研究

##### －水質分析法に関する研究－

研究分担者	小林憲弘	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
	高木総吉	地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部
研究協力者	五十嵐良明	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
	土屋裕子	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
	吉田 仁	地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部
	安達史恵	地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部
	小池真生子	地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部
	鈴木俊也	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	木下輝昭	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	栗田 翔	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	小田智子	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	今井浩一	埼玉県衛生研究所
	清野弘孝	埼玉県衛生研究所
	橋本博之	千葉県衛生研究所
	神力絢子	千葉県衛生研究所
	上村 仁	神奈川県衛生研究所 理化学部
	仲野富美	神奈川県衛生研究所 理化学部
	大窪かおり	佐賀県衛生薬業センター
	坂本晃子	佐賀県衛生薬業センター
	北原健一	佐賀県衛生薬業センター
	門上希和夫	北九州市立大学 環境技術研究所
	小嶋 隼	埼玉県水質管理センター
	代 龍之介	埼玉県水質管理センター
	野村あづみ	川崎市上下水道局
	古口健太郎	川崎市上下水道局
	林 幸範	横須賀市上下水道局
	平林達也	大阪市水道局
	粕谷智浩	一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部
	松澤 悠	一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部
	山口 和彦	一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部
	中村弘揮	一財) 岐阜県公衆衛生検査センター 検査分析部

## 研究要旨

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

今年度は、液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 (LC-Q/TOFMS) を用いたスクリーニング分析法のデータベースを再構築し、実試料による定量精度の評価を行った。その結果、スクリーニング分析法で実試料から同定された 74 種の農薬類の約 86% が 0.50 以上～2.00 以内の濃度比で分析可能であることがわかった。このことより、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) を用いたスクリーニング分析法と同様に、LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法は検査法として簡便に農薬類を測定する手段として有用であることが明らかになった。ただし、濃度比が大きかった農薬類も存在したことから、これらの農薬類については引き続きの改良とその結果の取り扱いに注意が必要である。

また、水質検査の対象農薬としてリストアップされている 172 農薬を対象として、GC/MS ターゲットスクリーニング分析用の検量線データベースをメーカーが異なる 2 台の装置で合計 7 回作成し、各農薬の検量線の傾きや、それらの検量線から得られる定量値を相互に比較した。各農薬の検量線の傾きを比較した結果、いずれの装置でも各農薬と保持時間が最も近い内標を用いて作成した検量線が、複数回の測定で最も再現性が良かった。また、装置の移設前後および移設後に繰り返し測定して作成した検量線を比較した結果、移設後に繰り返し測定して作成した検量線の方が良好な再現性が得られたことから、検出感度等の装置状態を一定に保つことで、良好な定量精度が得られることが分かった。各農薬の検量線の定量下限における定量値を比較した結果、同一の装置で作成した検量線データベースを用いた場合は、ほとんどの農薬が 5 倍以内の定量誤差で測定できることが分かった。これらの結果から、水道水に含まれる農薬を広く検索し、検出農薬の目標値の超過を評価するための手法として、GC/MS ターゲットスクリーニング分析法は有用と考えられた。定量誤差の要因として装置感度の変化が考えられたことから、ターゲットスクリーニング分析法を水道水試料に適用する際には、検量線データベース作成時と同様に良好な装置感度を保つことが重要であると考えられた。

さらに、揮発性有機化合物 (VOC) 25 成分を対象に、ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた揮発性有機化合物の分析条件について検討した結果、ヘリウムガスと比べて全体的に数倍の感度低下が見られたものの、水質基準項目に含まれる VOC については、水質基準の 1/10 の定量下限を確保し、妥当性評価ガイドラインに示されている真度・併行精度の目標を満たした。

## A. 研究目的

世界で使用されている化学物質の数は70,000~100,000物質に上ると推定されているが、水道水および環境水中の濃度が測定されている物質は非常に限られている。日本では水質基準項目が51項目、環境基準項目と要監視項目がわずかに53項目のみがモニタリングされているだけであり(厚生労働省, 2015)、環境や水道水の安全性評価、特に汚染事故や災害時の2次被害などの防止には不十分である。このような事態に対応するには、可能な限り多数の物質をできる限り早く分析することが求められる。しかし、従来の個別分析法でこれらに対応しようとするならば、多数の分析法を用いる必要があり、長時間、高コスト、大量の資源の使用と廃棄物の発生等の問題がある。

また、水道水の標準検査方法である告示法や通知法は検査に時間が掛かるものが多く、水質管理の人員・予算の削減や、年々増加する突発的な水質汚染事故に対応して、将来にわたって安全な水道水を供給していくためには、より迅速・簡便な水質検査方法が必要である。

特に農薬の水質検査には多大な労力を要する。農薬は水道水中での検出の可能性がある等水質管理上留意すべき項目(水質管理目標設定項目)に位置付けられており、水道事業体等の水質検査機関は浄水から検出される可能性がある農薬を自ら選定し、原則として各農薬の目標値の1/100まで測定することが求められている。厚生労働省によって測定対象農薬の優先順位を示したリストが公表されているものの、リストアップされている農薬は合計200種以上あるため、全農薬を検査するには多くの通知法を適用する必要がある。

これらの問題を解決する手段として、迅速かつ網羅的に濃度把握が可能な高効率なスクリーニング分析が、非常に有効な手法である。

この様な背景の元、昨年度に我々はスクリ

ーニング分析用に液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計(LC-Q/TOFMS)を用いたスクリーニング分析法を開発するため、データベースの構築を行い、実試料への適用を行った(水質分析法分科会, 2020)。その結果、TOFの特性として検量線の直線性が得られる濃度範囲が四重極型質量分析計に比べて狭いことがわかった。そこで、LC-Q/TOFMSの定量精度を向上させるためにデータベースに登録された検量点の公比を変更し、再構築を実施した。また、再構築したデータベースを用いて農薬類スクリーニング法の定量精度を実試料により検証した。

また、我々はこれまで、ガスクロマトグラフ-質量分析(GC/MS)における保持時間、マススペクトル、検量線の情報を予めデータベースに登録し、検査時には標準品を測定せずに、データベースに登録された情報を用いて定性・定量を行う「GC/MSターゲットスクリーニング分析法」について検討してきた。ターゲットスクリーニング分析法は、日本では門上らがいち早く開発に着手し、農薬、工業薬品、医薬品等を対象に、本手法を用いた河川水のモニタリング調査が行われている。しかし、水道水質検査にターゲットスクリーニング分析法が適用された事例はまだ限られている。

これまで我々は、水質検査の対象としてリストアップされている農薬のうち172農薬を対象として、GC/MSターゲットスクリーニング分析用のデータベースをメーカーが異なる2台の装置でそれぞれ構築し、装置による違いを比較した。さらに、これらのデータベースを用いて水道水・水道原水等を分析し、標準検査方法による分析結果と比較することで、標準検査方法との定性・定量結果の違いについて考察した。ただし、本手法を水道水質検査に適用するに当たって、測定値の再現性や装置状態の確認等の課題が残されていたため、本報では引き続きGC/MSスクリーニング分

析法に関する検討を行った。

ターゲットスクリーニング分析では、データベース登録に用いた装置と試料の分析に用いる装置が異なる場合、分析対象物質と内部標準物質（内標）との感度比の違い等によって定量誤差が生じる。また、同一装置であっても使用に伴う汚れの蓄積等による装置状態の変化によってマススペクトルや検量線の傾きが変化することから、データベース登録時と分析時の装置状態の違いによって定量誤差が生じる可能性がある。そこで本報では、前報と同じ 2 台の装置で同一の標準品および GC/MS 分析条件を用いて、2017 年から 2021 年にかけて検量線データベースを何回か作成し、検量線の傾きや定量値にどの程度の差が見られるかを評価した。これらの結果から、同一あるいは異なるメーカーの装置で作成した検量線データベースを用いてターゲットスクリーニング分析を行う場合の定量誤差について一定の知見を得ることができたので報告する。

また、近年、GC/MS のキャリアーガスおよびページ・トラップ (PT) のページガスに用いるヘリウムガスの供給不足による価格の高騰や出荷の制限が続いており、入手が困難になっている。従来、GC/MS のキャリアーガスとしてはヘリウムが最適であると言われていることから、ヘリウムガスの使用が一般的であったが、上記の理由によりヘリウムの使用量削減のニーズが高まっている。水質基準項目の中で、揮発性有機化合物 (VOC) 14 成分と、カビ臭物質 (ジェオスミンおよび 2-MIB) については、GC/MS による検査方法のみが告示法として示されているため、特にこれらの 2 項目に関しては、ヘリウムガスの使用量を削減して GC/MS により検査を行うことが求められている。以上の背景から、ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた揮発性有機化合物の分析条件について検討した。

## B. 研究方法

### 1. LC-QTOFMS による農薬類スクリーニング分析法のデータベースの再構築

#### 1. 1 対象物質

LC-Q/TOFMS で測定可能であった対象農薬リスト掲載農薬類 86 種、要検討農薬類 11 種、その他農薬類 69 種、除外農薬類 10 種、農薬類の代謝産物 22 種、構造異性体 1 種および水道水質分野において厚生労働省がリストアップしていない農薬類 18 種の計 217 物質を測定対象物質とした。その内訳は、殺虫剤 74 種、殺菌剤 37 種、除草剤 77 種、植物成長調整剤 6 種、代謝産物 22 種および異性体 1 種であった。測定対象物質の概要を表 1 に示した。

#### 1. 2 分析法

##### 1. 2. 1 試薬

農薬類の混合標準液として、富士フィルム和光純薬製 66 種農薬混合標準液水質-1-2、15 種農薬混合標準液水質-2、28 種農薬混合標準液水質-3、63 種農薬混合標準液水質-4、48 種農薬混合標準液水質-5、農薬混合標準液水質-6、29 種農薬混合標準液水質-9 を使用した。また標準品は、富士フィルム和光純薬、関東化学、林純薬、シグマアルドリッチ、Accu Standard、CHEM SERVICE および Toront Research Chemicals 社製を使用した。標準品をアセトニトリルもしくはメタノールで 500～1000 mg/L に調製したものを標準原液とした。

内部標準物質 (IS) として Methamidophos-d<sub>6</sub> (CDN Isotopoe Inc.)、Methomyl-d<sub>3</sub> (林純薬)、Carbendazim-d<sub>4</sub> (CDN Isotopoe Inc.)、Primicarb-d<sub>6</sub> (シグマアルドリッチ)、Imazalil-d<sub>5</sub> (林純薬) および Ethofenprox-d<sub>5</sub> (林純薬) を使用した。標準品をメタノールで 250～1000 mg/L に調製したものを内部標準原液とし、各内部標準原液を混合してメタノールで 4 mg/L に調製したものを混合内部標準液とした。

ガラスフィルター (GF) は Whatman GF/C (Cytiva) を、シリンジフィルターは Millex LG (Merck) を使用した。

### 1. 2. 2 標準溶液調製方法

データベース再構築用の標準溶液として、混合標準液、標準原液および混合内部標準液をメタノールに混合し、0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 µg/L に調製したものを使用した。

### 1. 2. 3 分析条件

LC-Q/TOFMS は Sciex 社の X500R を使用した。移動相は 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液と 5 mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液とし、カラムは Inertsil ODS-4 HP (3 µm, 2.1×150 mm) (ジールサイエンス) を使用した。イオン化法は ESI-ポジティブ、測定モードは Sequential Window Acquisition of All Theoretical Fragment Ion Spectra (SWATH) とした。走査範囲は TOF-MS は 50~1000 Da, TOF-MS/MS は 50~1000 Da を 20 分割した。プロダクトイオン生成のためのコリジョンエネルギーは 20~50 の範囲で掃引した。分析条件を表 2 に示した。

### 1. 2. 4 データベースにおける検量線情報の再構築

スクリーニング法の定量精度向上を目的に、データベースにおける検量線情報の再構築を行った。

機器分析用試料中の量として 0.1, 1, 10, 100, 1000 ng と公比 10 で作成していた検量線作成用の標準液を 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 ng と公比 2~2.5 に変更して再測定を実施した。

次に、各成分においてピークが検出された最小濃度から 1 次式で整理し、各標準液を検量線により定量した量が調製量の 80~120% 以内に収まる範囲で検量線を作成した。各成

分の直線性範囲により複数の検量線を作成し、検量線情報をデータベースに再登録した。

本分析法における定量下限値は、検量線の最小量から濃縮倍率を除いて算出した。

## 2. 実試料を用いた LC-Q/TOFMS による農薬類スクリーニングの定量精度の評価

### 2. 1 試料

実試料として、2021 年 6 月から 9 月にかけて、川崎市上下水道局、横須賀市上下水道局、大阪市水道局、千葉県薬剤師会検査センター、三重県環境保全事業団、岐阜県公衆衛生検査センター、熊本県立大学、東京都健康安全研究センター、佐賀県衛生薬業センター、神奈川県衛生研究所、千葉県衛生研究所、埼玉県衛生研究所および大阪健康安全基盤研究所、の計 13 機関により採水された河川水試料 106 検体を本研究に使用した。試料はガラス製容器に採水し、冷蔵して大阪健康安全基盤研究所に送付した。

### 2. 2 前処理方法

試料の前処理方法は Kadokami らの方法に従った (Kadokami, 2021)。試料量は 500 mL とし、GF で浮遊物をろ過した後、リン酸緩衝液を 0.5 mL 添加した。固相は Oasis HLB Plus Short (HLB) (Waters) および Sep-Pac AC-2 Plus (AC-2) (Waters) をジクロロメタン 5 mL、メタノール 5 mL および精製水 10 mL でコンディショニングし、HLB と AC-2 を連結させた。HLB 側から流速 10 mL/min で試料を通水し、固相を精製水 10 mL で洗浄後、窒素ガスを 2 L/min で 30 分通気させて脱水を行った。脱水後、AC-2 側からメタノール 5 mL およびジクロロメタン 3 mL で溶出し、溶出液に窒素ガスを吹き付けて 0.4 mL 以下まで濃縮した。内部混合標準液 0.05 mL およびメタノールを添加して 0.5 mL にして、フィルターでろ過したものを測定用試料とした。

## 2. 3 ターゲットスクリーニング分析法の評価

はじめに、標準溶液 (0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 ng), 測定用試料の順番で LC-Q/TOFMS により測定した。

次に、再構築したデータベースを用いて実試料における農薬類 217 種の同定および定量を実施した。定量の際は、検出された量が検量線の範囲内に収まるようにデータベース内の検量線を選択した。ただし、定量値がデータベース内の検量線の上限を超過した場合は、外挿にて算出した。

さらにデータベースにより同定された農薬類においては、測定用試料と同時に測定した標準溶液により作成した検量線を用いて再定量を行った。標準溶液による再定量の際、検出された量が検量線の範囲に収まるように 4 点以上の検量点で作成した検量線を用いて定量した。ただし、定量値が標準溶液の上限を超過した場合は、定量値を外挿にて算出した。

データベースを用いたスクリーニング分析法による定量値 ( $C_{DB}$ ) の定量精度の検証を以下の様に実施した。実試料 106 地点のうち、2 地点以上から検出された農薬類においては、横軸に検量線による定量値 ( $C_{CC}$ ), 縦軸に  $C_{DB}$  にプロットした散布図を作成し、最小二乗法により傾き (回帰係数) を求め、 $C_{DB}$  の  $C_{CC}$  に対する定量精度を評価した。回帰係数の値は、 $C_{CC}$  が 1 増加したときに  $C_{DB}$  がどれだけの割合で変化するかを示す。すなわち、回帰係数は濃度比とすることができ、回帰係数が 1 に近いほど  $C_{DB}$  は  $C_{CC}$  に類似した値を示すと評価した。1 地点から検出された農薬類においては、 $C_{CC}$  に対する  $C_{DB}$  の比を算出した。この比が 1 に近いほど  $C_{DB}$  が  $C_{CC}$  に対して類似した結果であったことを示すと評価した。

## 3. GC/MS ターゲットスクリーニング分析

## 法による水道水中農薬の定量精度の評価

### 3. 1 対象物質

これまでと同様に、水道水質検査の対象としてリストアップされている対象農薬リスト掲載農薬類 (114 種)、要検討農薬類 (17 種)、その他農薬類 (86 種) および除外農薬類 (19 種) に加え、これらの農薬の異性体・オキソニン体等 23 種を加えた合計 259 農薬のうち、GC/MS でイオン化でき、標準品が入手可能であった 172 農薬を本研究の対象とした (表 5)。また、内標として、前報と同様にアントラセン-d10, 9-ブロモアントラセン, クリセン-d12 の 3 物質を用いた。これら 3 種類の内標は、厚生労働省から通知されている農薬の GC/MS 一斉分析法である別添方法 5 に使用が記載されているため、通知法にしたがって前処理を行なった試料に GC/MS スクリーニング分析法が適用できるようにした。

### 3. 2 標準物質・試薬

各農薬の標準品は残留農薬試験用 (富士フィルム和光純薬) を用い、内標の標準品は水質試験用の 3 種混合内部標準液 (各 100  $\mu\text{g/mL}$  ジクロロメタン溶液, 富士フィルム和光純薬) を用いた。ジクロロメタンは残留農薬・PCB 試験用 (富士フィルム和光純薬) を、精製水はミリ-Q SP standard (Merck) で水道水を精製したものを使用した。

### 3. 3 検量線標準試料の調製

各農薬の標準品 10 mg を秤量して別々の 10 mL メスフラスコに採り、ジクロロメタンで定容して各農薬の標準原液 (1000 mg/L) を調製した。この 100  $\mu\text{L}$  を同一の 10 mL メスフラスコに採り、ジクロロメタンで定容して農薬混合標準液 (各農薬 10 mg/L) を調製した。この一定量を GC/MS 測定用バイアルに段階的に採り、内標とジクロロメタンを添加して各農薬濃度が 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 mg/L の 8 段階、各内標濃度

がいずれも 0.1 mg/L の検量線標準試料を調製した。

### 3. 4 検量線データベースの作成

検量線標準試料の GC/MS 分析にあたっては、前年度で確立した分析条件（表 6）を使用した。この条件は門上らの研究を参考として各温度条件等を設定したものであり、GC カラムは水質検査で汎用的に使用されている DB-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm, Agilent) を用い、カラムオープンの昇温は、著者らのこれまでの農薬分析例を基に、分析時間を 30 分以内に抑えつつ、分析対象とした農薬のピーク形状が概ね良好で、各ピークが適度に分離できる条件を設定した。

上記の分析条件を用いて、GCMS-QP2010 Plus (島津製作所) および JMS-Q1050GC (日本電子) の 2 台の装置でそれぞれ検量線標準試料を分析し、各農薬の検量線データベースを構築した。分析の直前にそれぞれの装置でオートチューニングを行い、低濃度の検量線標準試料から順番に分析した。1 回の検量線データベースの作成につき、各濃度の検量線標準試料は 3 回繰り返し分析した。定量イオンは前年度に決定したものを、各農薬の定量イオンのピーク面積と 3 種類の内部標準物質それぞれの定量イオンのピーク面積との比の平均値を用いた内部標準法により検量線を作成した。各農薬の検量線の濃度範囲は、測定した検量線標準試料のうち十分な SN 比でピークが確認された最低濃度を検量線の下限とし、各検量点の真度が 50%～200% の範囲内に収まる最高濃度を検量線の上限として設定した。

前年度と同様に、異性体が存在する農薬については下記のように検量線を作成した。標準品が異性体混合物であるため各異性体の濃度が明確ではない、あるいは異性体のピークが完全には分離しなかったインダノファン、フェリムゾン、プロピコナゾール、ホス

チアゼート、ジフェノコナゾール、シフルトリン、シプロコナゾール、シペルメトリン、ピレトリン、フェンバレレート、プロパルギット (BPPS) は、各異性体のピーク面積を合計して各農薬で 1 本の検量線を作成した。一方、各異性体の濃度が明確な標準品を使用し、ピークが分離した  $\alpha$ -エンドスルファン、 $\beta$ -エンドスルファン、オリサストロビン、(5Z)-オリサストロビン、(E)-ジメチルビンホス、(Z)-ジメチルビンホス、(E)-ピリミノバックメチル、(Z)-ピリミノバックメチル、*cis*-ペルメトリン、*trans*-ペルメトリンは、異性体毎に検量線を作成した。

検量線は 2017 年にそれぞれの装置で作成し、GCMS-QP2010Plus では 2018 年に 1 回、JMS-Q1050GC では 2018 年に 2 回と 2019 年と 2021 年にそれぞれ 1 回、同一の手法により検量線データベースを作成した (表 7)。なお、2018 年に研究所の移転に伴う装置の移設があり、2018 年以降に作成した検量線データベースは装置の移設後に分析したものである。移設時には装置の保守 (オーバーホール) を行い、イオン源やレンズ系の洗浄を行った。また、JMS-Q1050GC では 2019 年のデータベース作成前にも同様の保守を行った。GC の注入ロライナーは吸着に最も影響する部分であるため、両装置とも不活性処理されたガラス製のウール入り注入ロライナーを使用し、毎回、新品に交換して分析を行った。なお、検量線データベースの作成期間を通じて、両装置データベース作成以外には水道原水・水道水試料 (年間で最大約 200 試料) の分析のみに使用し、マトリックスの多い試料や高濃度の農薬試料の分析等には使用していない。

作成した検量線データの解析にあたっては、全農薬について 3 種類いずれかの 1 つの内標を用いて検量線を作成した場合、農薬毎に保持時間あるいは  $m/z$  が最も近い内標で検量線を作成した場合の 5 通りの検量線を比較し

た。

### 3. 5 解析方法

作成した検量線データベースの定量誤差を評価するために、以下の2種類の解析を適用した。最初に、各農薬の検量線の傾きをデータベース間で相互に比較した。試料のクロマトグラムから得られた各農薬のピーク面積比が検量線の切片と比べて十分に大きな値であれば、検量線の傾きによって定量値が決まるため、検量線の傾きを比較することで、その検量線から得られる定量値を比較できると考えられる。一方、得られたピーク面積比が小さい場合は、検量線の切片の値も定量値に影響を与えるため、検量線の傾きを比較するだけでは定量精度の評価として不十分である。そこで次に、各農薬について、比較する検量線の下限濃度の最大値に相当するピーク面積比が得られた場合に、各検量線から得られる定量値を相互に比較した(図4)。

## 4 ヘリウム代替キャリアーガスを用いた揮発性有機化合物の分析条件の検討

### 4. 1 対象物質

以下の25種類のVOCを本研究における対象物質とした。

1,1-ジクロロエチレン, ジクロロメタン, trans-1,2-ジクロロエチレン, t-ブチルメチルエーテル (MTBE), cis-1,2-ジクロロエチレン, クロロホルム, 1,1,1-トリクロロエタン, 四塩化炭素(テトラクロロメタン), ベンゼン, 1,2-ジクロロエタン, トリクロロエチレン, 1,2-ジクロロプロパン, ブロモジクロロメタン, cis-1,3-ジクロロプロペン, トルエン, trans-1,3-ジクロロプロペン, テトラクロロエチレン, ジブromokロロメタン, o-キシレン, トリブromomメタン(ブromohホルム), 1,4-ジクロロベンゼン(p-ジクロロベンゼン), 1,4-ジオキサン, p-キシレン, m-キシレン, 1,1,2-トリクロロエタン

また、内部標準物質として、告示法に記載されているフルオロベンゼン, 4-ブロモフルオロベンゼン, 1,4-ジオキサン-d8の3種類全てを用いて検討した。

### 4. 2 試薬

VOCの標準品は富士フィルム和光純薬製の揮発性有機化合物25種混合標準液(メタノール溶液, JCSSグレード)を使用した。内部標準物質の標準品は富士フィルム和光純薬製のp-ブロモフルオロベンゼン-フルオロベンゼン混合標準液(各1mg/mLメタノール溶液, 水質試験用)および1,4-ジオキサン-d8標準液(1mg/mLメタノール溶液, 水質試験用)を使用した。器具洗浄や希釈に用いたアセトンおよびメタノールは富士フィルム和光純薬製の残留農薬・PCB試験用を使用した。

### 4. 3 分析条件の検討

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)にGCMS-QP2020NX(島津製作所)を用い、P&T装置にPT7000(ジーエルサイエンス)を用いて、分析条件の検討を行なった。

P&T装置のパージガスにもこれまでヘリウムを使用することが一般的であり、国立医薬品食品衛生研究所においてもヘリウムガスを使用していたため、最初に、パージガスを窒素に代替して分析ができるかどうかを検討した。GC-MSのキャリアーガス流量は一般的には10~15mL/minであるのに対し、P&T装置のパージガス流量は分析中40~80mL/minとGC-MSと比べて大量にキャリアーガスを消費することから、P&T装置のパージガスを窒素に変更することで、ヘリウムの消費量を10%程度に削減することができる。

次にGCのキャリアーガスも窒素に変更して、対象物質の一斉分析条件の検討を行なった。キャリアーガスによって、カラムの分離性能を示す理論段高さHETP(height equivalent of one theoretical plate)が異なることが知られ

ており、平均線速度に応じて HETP の値が変化する。カラムの分離性能を引き出すためには HETP になるべく小さくなる平均線速度で分析することが重要であるが、キャリアーガスによって平均線速度と HETP の関係が異なるため、最適な分離が得られる条件を検討した。

#### 4. 4 妥当性評価

確立した分析条件を用いて、精製水および水道水を用いた添加回収試験を行い、分析方法の妥当性を評価した。厚生労働省の妥当性評価ガイドラインによれば、分析方法の妥当性評価は定量下限を含む 1 種類以上の添加濃度で行う必要があるが、本研究で対象としている VOC は水道水に微量に含まれているため、定量下限において水道水を用いた添加回収試験を行なった場合は、水道水に含まれる濃度によって妥当性が確認できない可能性がある。上述の妥当性評価ガイドラインでは、検査対象物が水道水の常在成分である場合等には、以下に示すいずれかの方法により評価を行えばよいことになっている。

① 添加試料の試験結果から添加前の試料の試験結果を差し引いて評価する。この場合、併行条件下とみなせる範囲において、それぞれ 1 個以上のデータを取得し、その試験結果の平均値を差し引く。

② 定量下限における評価は精製水又はミネラルウォーター等を用いる。ただし、この場合でも、水道水を用いて常在成分の影響がないとみなせる濃度で妥当性を評価する必要がある。

そこで、本研究では、定量下限においては精製水を、高濃度の添加試料においては水道水を用いた評価を行うこととした(上記②の方法)。また、高濃度の添加試料においても常

在成分の影響によって妥当性が確保できない場合もあるため、必要に応じて未添加の水道水試料中に含まれる濃度を差し引いて評価を行うこととした(上記①の方法)。

精製水の添加濃度は 0.1 および 0.2 $\mu\text{g/L}$ 、水道水の添加濃度は 1 および 5 $\mu\text{g/L}$  とし、それぞれ各濃度につき 5 試料ずつ調製して PT-GC/MS により分析し、0.1~10 $\mu\text{g/L}$  の範囲で作成した検量線を用いて定量した。

### C. 結果と考察

#### 1. LC-QTOFMS による農薬類スクリーニング分析法のデータベースの再構築

再構築した農薬類 217 種の検量線情報の概要を表 3 に示した。検量線の上限を検証したところ、203 種の農薬類の上限値は 1000 ng であったが、EPN オキソン、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジクロプロップ、(E)-ジメチルビンホス、シラフルオフェン、ダイアジノンオキソン、チアメトキサム、トリネキサバックエチル、ニテンピラム、ピメトロジン、ピラゾリネート、(E)-ピリミノバックメチル、(Z)-ピリミノバックメチルおよびフェンチオン(MPP) オキソンスルホンは上限値を 1000 ng にした場合において直線性が低下したため、上限値を 100~500 ng に設定した。

217 種の農薬類の検量線の範囲の最小量は 0.05~100 ng であったため、試料量を 500 mL とした本分析法の定量下限値は、0.1~200 ng/L となった。定量下限値の分布を検証したところ、定量下限値が 1.0 ng/L 以下、1.0 ng/L 超~10 ng/L 以下、10 ng/L 超~100 ng/L 以下および 100 ng/L 超の農薬類はそれぞれ、117, 76, 21 および 3 物質となり、約 89% の農薬類の定量下限値が 10 ng/L 以下となった。

#### 2. 実試料を用いた LC-Q/TOFMS による農薬類スクリーニング分析法の定量精度の評価

実試料 106 検体を LC-QTOFMS で測定し、

データベースを用いて農薬類の同定を実施した結果、74種の農薬類が1地点以上から検出された。検出された農薬類の概要を表4に示した。

検出された農薬類74種について、 $C_{CC}$ に対する $C_{DB}$ の濃度比を求め、定量精度の評価を行った。その結果、1地点から検出された農薬類12種における $C_{DB}/C_{CC}$ の範囲は、0.51~2.98であり、約83%の農薬類が濃度比0.50~2.00の範囲に収まった(図1)。

2地点以上から検出された農薬類62種の回帰係数の分布を図2に、代表的な散布図を図3に示した。回帰係数が0.80~1.20の農薬類は21種となり、2地点以上から検出された農薬類の約34%に相当した。また、回帰係数、すなわち濃度比が0.50~2.00の農薬類は54種となり、検出された農薬類の約87%に相当した。

検出率が高かった上位3種の農薬類はプロマシル、アゾキシストロビンおよびプロモブチドであった。また、検出された農薬類74種の内訳は、対象農薬リスト掲載農薬類が39種、要検討農薬類等リスト外の農薬類が26種、代謝産物が4種、異性体が1種、および厚生労働省が水道水質分野でリストアップしていない農薬類が4種となった。本研究により対象農薬リスト掲載農薬類以外にも多種の農薬類が水道原水や河川水中に存在することが明らかになった。

以上の結果より、本研究により再構築したデータベースを用いたLC-QTOF/MSによるスクリーニング分析法は簡便に多種類の農薬類を一斉分析する手法として有用であることが分かった。また、対象とした農薬類の約86%が濃度比0.50~2.00の範囲であり、スクリーニング法としても十分な精度で定量できることがわかった。したがって、LC-QTOF/MSを用いたスクリーニング分析法は検査対象とする農薬の選定や検出オーダーの把握に非常に役立つことがわかった。ただし、

濃度比が大きかった農薬類についてはその原因を引き続き検討し、改良するとともに、結果の取り扱いについて注意が必要である。

### 3. GC/MS ターゲットスクリーニング分析法による水道水中農薬の定量精度の評価

#### 3.1 各測定における定量下限

両装置での検量線標準試料の測定における定量下限(ピークが検出できた最低濃度)の農薬数を表8に示す。全体的に、GCMS-QP2010 PlusよりもJMS-Q1050GCの方が低濃度まで測定できた農薬数が多く、高感度であった。また、いずれの装置も測定毎に感度変動が見られており、2017年と2018年の装置の移設前後で比較した場合、両装置とも移設前よりも移設後の方が高感度であった。この理由として、両装置はいずれも購入から数年が経過しており(表7)、その間の継続的な使用による装置性能の劣化があったが、移設時にイオン源・レンズ系の洗浄等の大規模な保守を行ったことにより、装置性能が回復したと考えられた。さらに、JMS-Q1050GCでは、2019年にも同様の保守を行ったことにより感度はさらに上昇し、2019年と2021年の測定においては、ほとんどの農薬が0.05 mg/L以下まで測定できた。

GCMS-QP2010 Plusではトリクロピル(2017)およびピレトリン(2018)が2 mg/L以上でしか検出されなかったため、これら2農薬を除いた170農薬の検量線を比較対象とした。JMS-Q1050GCではトリクロピル、ヒドロキシイソキサゾール、ベンスリド(SAP)の3農薬が複数回の測定で2 mg/L以上の濃度でしか検出されなかったため、これら3農薬を除いた169農薬の検量線を比較対象とした。

各農薬の検量線の定量下限から、固相抽出による500倍濃縮を考慮して検水中の定量下限を算出し、それぞれの農薬の目標値を比較した場合、2017年のGCMS-QP2010 Plusによる

測定では 136 農薬、同年の JMS-Q1050GC による測定では 129 農薬が目標値の 1/100 以下まで測定できることになる<sup>10)</sup>。2018 年以降、両装置の感度はさらに向上しており、最も感度が良かった 2019 年の JMS-Q1050GC による測定では、156 農薬が目標値の 1/100 まで測定できる。以上のことから、いずれの測定においても、大部分の農薬に関してはターゲットスクリーニング分析を行うのに十分な感度が得られたと考えられる。

### 3. 2 検量線の傾きの比較

GCMS-QP2010 Plus と JMS-Q1050GC の各装置で 2017 年と 2018 年の移設前後に作成した検量線の傾きを比較した (図 5 および図 6)。両年の検量線の傾きが等しい農薬は各図において  $y=x$  の線上にプロットされるため、両年の検量線の傾きが近い農薬が多いほど、プロットの傾きは 1 に近く、相関係数 ( $r$ ) あるいは決定係数 ( $r^2$ ) が高くなる。

GCMS-QP2010 Plus では、9-プロモアントラセン、各農薬と保持時間が最も近い内標、または各農薬と  $m/z$  が最も近い内標を用いた場合の方が、アントラセン- $d_{10}$  あるいはクリセン- $d_{12}$  を内標に用いた場合に比べて、プロットの傾きが 1 に近く、高い相関 (決定係数) が見られた (図 5)。

一方、JMS-Q1050GC では、アントラセン- $d_{10}$ 、各農薬と保持時間が最も近い内標、または各農薬と  $m/z$  が最も近い内標を用いた場合の方が、9-プロモアントラセンあるいはクリセン- $d_{12}$  を内標に用いた場合に比べて、プロットの傾きが 1 に近く、高い相関 (決定係数) が見られた (図 6)。

各装置で 2017 年と 2018 年の移設前後に作成した各農薬の検量線の傾きの差 (倍率) を図 7 および図 8 に示す。GCMS-QP2010 Plus では、いずれの内標を用いた場合も、122~144 農薬 (全体の 72~85%) は検量線の傾きの差が 2 倍以内であり、167~169 農

薬は 5 倍以内であった (図 7)。保持時間が最も近い内標を用いた場合、傾きの差が大きい農薬数が少なく、5 倍以上 10 倍未満の農薬はオキサジクロメホンのみであり、傾きの差が 10 倍を超えた農薬はなかった。JMS-Q1050GC では、いずれの内標を用いた場合も、122~141 農薬が検量線の傾きの差が 2 倍以内であり、160~168 農薬は 5 倍以内と GCMS-QP2010 Plus での比較と同様の結果であった (図 8)。測定対象農薬と保持時間が最も近い内標を用いた場合、傾きの差が 5 倍以上の農薬が 2 農薬のみと少なく、10 倍を超えた農薬はトリクロロホン (DEP) のみであった。各農薬と  $m/z$  が最も近い内標を用いた場合よりも、保持時間が近い内標を用いた方が、傾きの差が小さい農薬が多かった原因として、今回測定対象とした農薬の定量イオンの  $m/z$  の範囲は 56 (アセタミプリド) から 417 (フルアジナム) まで差があるのに対し、使用した 3 つの内標の定量イオンの  $m/z$  は 188 (アントラセン- $d_{10}$ ) から 256 (9-プロモアントラセン) までの狭い範囲であったため、チューニング時の測定質量数の違いによる感度の差を補正する効果はあまりなかったと考えられる。一方、測定対象とした農薬の保持時間は 5.23 min (メタアルデヒド) から 28.09 min (トルフェンピラド) の範囲であるのに対して、内標の保持時間はアントラセン- $d_{10}$  が 11.23 min、9-プロモアントラセンが 14.94 min、クリセン- $d_{12}$  が 19.44 min と約 5 分間隔でほぼ均等に溶出しており、試料測定中の感度変動を最もよく補正できるために再現性が高い結果となったものと考えられる。

2017 年に GCMS-QP2010 Plus と JMS-Q1050GC で作成した検量線を比較した結果、傾きの差が 2 倍以内の農薬数は 115~131 農薬であり、5 倍以内の農薬数は 164~165 農薬であった。傾きの差が 2 倍以内となる農薬数は、同一装置で 2017 年と 2018 年に

作成した検量線を比較した場合の方が多くことから、異なる装置で作成した検量線よりも、装置の移設前後であっても、同一装置で作成した検量線の方が定量精度は高いと考えられる。

また、両装置において、検量線の傾きの差が大きかったオキサジクロメホンやトリクロルホン (DEP) は GC の注入口で熱分解しやすい物質であるため、測定値の再現性が悪かったものと考えられる。

両装置に共通して、各農薬と保持時間が最も近い内標に用いた検量線が、最も再現性がよい傾向が見られたことから、各農薬と保持時間が最も近い内標を用いた検量線について、装置移設後の 2018 年から 2021 年までに JMS-Q1050GC で 4 回作成した検量線の傾きを、前年 (前回) に作成した検量線の傾きと比較した (図 9)。装置の移設前後である 2017 年と 2018 年 (1 回目) と比較した図 3 の結果と比べて、いずれのプロットも傾きは 1 に近く、決定係数も 0.97 以上と非常に良好な相関関係が見られた。146~165 農薬とほとんどの農薬は傾きの差が 1.5 倍以内であり、2019 年と 2021 年の検量線の比較では、傾きの差が 3 倍を超えた農薬はなかった (図 7)。2017 年と 2018 年の移設前後のような装置状態の大きな変化がなく、適切なメンテナンスを行い定量下限等の装置状態が維持できていれば、検量線データベースを用いて定量しても概ね良好な定量精度が得られることが分かった。

ターゲットスクリーニング分析法は、同一装置でもデータベース登録時と使用時の装置状態の違いによって定量誤差が生じる可能性があるが、本研究で得られた結果は、同一の装置で異なる時期や装置状態において作成した検量線データベースを使用した場合の定量誤差の目安になると考えられる。

### 3. 3 定量値の比較

各農薬と保持時間が最も近い内標を用いた検量線において、各農薬の下限濃度に相当するピーク面積比が得られた場合に、各検量線から得られる定量値を相互に比較した結果を図 11 に示す。

GCMS-QP2010Plus では、2017 年と 2018 年の検量線から得られる定量値の差が 1.5 倍以内となる農薬が 100 農薬あり、図 7 に示した同装置による検量線の傾きの比較と同様の結果であった。また、評価対象とした 170 農薬のうち 168 農薬は定量値の差が 3 倍以内となり、これを超えたのはオキサジクロメホン (6.9 倍) とベンスリド (SAP, 5.3 倍) のみであった。

JMS-Q1050GC では、2017~2021 年に作成した検量線から得られる定量値の差 (最大値) が 1.5 倍以内となる農薬は 42 農薬あり、図 8 および図 10 に示した同装置による結果と比べて差が大きい結果となった。この理由として、JMS-Q1050GC では 2018 年の装置の移設に加えて、2019 年の検量線作成の前に装置の保守を行っており、データベースの測定期間内に装置の感度が大きく向上したことが挙げられる (表 7)。評価対象とした 169 農薬のうち、163 農薬は定量値の差 (最大値) が 5 倍以下と大半を占め、定量値の差が 10 倍を越えたのはトリクロルホン (DEP, 12.0 倍) のみであった。

GCMS-QP2010Plus と JMS-Q1050GC で 2017~2021 年に作成した全ての検量線から得られる定量値の差 (最大値) は、それぞれの装置間で比較した結果と比べて大きく、差が 1.5 倍以下となった農薬は 3 農薬だけであり、2 倍越 3 倍以下の階級が 79 農薬と最も多かった。評価対象とした 168 農薬のうち、160 農薬は定量値の差 (最大値) が 5 倍以内と大半を占め、定量値の差が 10 倍を越えたのはトリクロルホン (DEP, 12.0 倍) のみであった。

これらの結果から、同一装置で作成した

検量線データベースを用いた場合は、最も定量誤差が大きいと考えられる定量下限付近でも、分析対象としたほとんどの農薬について5倍以内の定量誤差で測定できることが分かった。他の装置で作成した検量線データベースを用いた場合、同一装置で作成した検量線データベースを用いる場合と比べて定量誤差は大きくなるものの、ほとんどの農薬について10倍以内の定量誤差で測定できることが分かった。本研究で得られた定量誤差に関する結果は、水道水質検査へのターゲットスクリーニング分析法の適用を検討する上で有用な知見であると考えられる。例えば、ある農薬について目標値の1/100付近の定量値が得られた場合、定量誤差が5倍あるいは10倍以内であれば、目標値を超過していないと評価できる。標準検査方法と同等の精度の定量値を得るためではなく、水道水に含まれる農薬を広く検索した上で目標値の超過を大まかに評価する場合には、ターゲットスクリーニング分析法は有用と考えられる。

ただし、オキサジクロメホンやトリクロロホン (DEP) 等の GC の注入口で熱分解しやすい物質や、ベンズリド (SAP) 等の感度が悪い物質は、検量線データベースを用いるターゲットスクリーニング分析法では他の物質と比べて定量精度が劣ることから、定量を目的とした GC/MS ターゲットスクリーニング分析にはあまり適していないと考えられる。

また、定量誤差の要因として装置感度の変化が考えられたことから、検量線データベースの作成にあたっては、事前に装置の状態を十分に確認して感度が良好な状態で測定を行うとともに、ターゲットスクリーニング分析を用いて実試料を測定する際にも、検量線データベース作成時と同様の装置感度を保つことが重要と考えられる。

#### 4 ヘリウム代替キャリアーガスを用いた

### 揮発性有機化合物の分析条件の検討

#### 4.1 分析条件の検討

検討により確立した PT-GC/MS の一斉分析条件を表9に示す。PT のパージガスを窒素に変更しても、これまでと同じメソッドが使用可能であり、感度や分析精度はヘリウムの場合とほとんど変わらず、問題なく分析が可能であった。したがって、パージガスに窒素を用いることで、システム全体のヘリウム消費量の大幅な削減が可能であることが分かった。

一方、キャリアーガスを窒素に変えた場合、最適な平均線速度は 18.1 cm/sec であり、これはヘリウムガスを用いた場合の最適な平均線速度 40.0 cm/sec と比べて小さな値であった。また、この条件においてピーク分離に大きな違いは見られなかった(ヘリウムガスと同様、m,p-キシレンのピークは分離しなかった)が、相対的な感度はヘリウムガスと比べて数倍低下する傾向が見られた。マスキロマトグラムはヘリウムガスの場合と大差は見られず、これまで使用していたモニターイオンを用いて定量が可能であった。

#### 4.2 妥当性評価

精製水を用いた妥当性評価の結果を表10に示す。上述したようにヘリウムガスを用いた場合と比べて全体的に感度の低下が見られたが、多くの対象物質は真度 (70~130%) と併行精度 ( $\leq 20\%$ ) の目標を満たした。1, 4-ジオキサンにおいてはこれまで定量下限に設定していた 0.1 $\mu\text{g/L}$  の定量は不可能であったが、1, 4-ジオキサンの水質基準は 50 $\mu\text{g/L}$  であるため、水質基準の 1/10 の定量下限を確保することは可能であった。

水道水を用いた妥当性評価の結果を表11に示す。未添加の水道水から幾つかの VOC が検出されたが、クロロホルム以外は未添加の水道水試料中の対象物質濃度を差し引くことで真度および併行精度の目標を満たすことができた。クロロホルムは、未添加試料からも

1 $\mu$ g/L の添加試料と同等の大きさのピークが検出されたため、1 $\mu$ g/L の添加濃度においては差し引きを行なっても真度および併行精度の妥当性を目標を満たさなかったが、1 $\mu$ g/L の添加濃度においては目標を満たした。

#### D. 結論

LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法のデータベースを再構築し、実試料による定量精度の評価を行った。その結果、実試料から同定された 74 種の農薬類の約 86% が 0.50~2.00 の濃度比で分析可能であることがわかった。LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法は検査法として簡便に農薬類を測定する手段として有用であることが明らかになった。

水道水質検査への GC/MS ターゲットスクリーニング分析法の適用において、データベース作成時と試料測定時の装置状態の違いによる定量誤差について検証するため、水質検査の対象農薬としてリストアップされている 172 農薬を対象に、メーカーが異なる 2 台の装置（GCMS-QP2010Plus および JMS-Q1050GC）を用いて GC/MS ターゲットスクリーニング分析用の検量線データベースを異なる時期に合計 7 回作成した。

各農薬の検量線の傾きを比較した結果、いずれの装置でも各農薬と保持時間が最も近い内標を用いて作成した検量線が、複数回の測定で最も再現性がよい結果となった。また、JMS-Q1050GC において、装置の移設前後（2017 と 2018-1）および移設後（2018-2, 2019, 2021）に合計 5 回測定して作成した検量線を比較した場合、移設後に繰り返し測定して作成した検量線の方が良好な再現性が得られたことから、検出感度等の装置状態を一定に保つことが、良好な定量精度を得るために重要であることが分かった。

各農薬の検量線の定量下限における定量値を比較した結果、同一の装置で作成した検

量線データベースを用いた場合は、ほとんどの農薬が 5 倍以内の定量誤差で測定できることが分かった。これらの結果から、水道水に含まれる農薬を広く検索した上で検出農薬の目標値の超過を評価するための手法として、GC/MS ターゲットスクリーニング分析法は有用と考えられた。

定量誤差の要因として装置感度の変化が考えられたことから、ターゲットスクリーニング分析法を水道水試料に適用する際には、検量線データベース作成時と同様に良好な装置感度を保つことが重要である。そのため、ターゲットスクリーニング分析時の装置状態の評価方法の確立が今後の課題と考えられる。

近年、GC/MS のキャリアーガスおよびパージ・トラップ (PT) のパージガスに用いるヘリウムガスの供給不足による価格の高騰や出荷の制限が続いており、入手が困難になっていることから、揮発性有機化合物 (VOC) 25 成分を対象に、ヘリウム代替キャリアーガスとして窒素を用いた揮発性有機化合物の分析条件について検討した。

その結果、分析条件を最適化してもヘリウムガスと比べて全体的に数倍の感度低下が見られたものの、水質基準項目に含まれる VOC については、水質基準の 1/10 の定量下限を確保し、妥当性評価ガイドラインに示されている真度・併行精度の目標を満たした。

本研究で検討した窒素以外に、水素をキャリアーガスとして用いた場合の分析条件の検討や、ヘッドスペース (HS) -GC/MS を用いた検討、カビ臭物質や水質管理目標設定項目を対象とした検討等も必要な研究であり、今後の検討課題であると考えられる。

#### E. 健康危機情報

なし

#### F. 研究発表

##### 1. 論文発表

- 1) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明: イブ  
ロジオンの中での分解性と検査法の  
検討. 水道協会雑誌, 90(11), 11-22 (2021).
- 2) 小林憲弘, 高木総吉, 木下輝昭, 仲野富  
美, 古川浩司, 粕谷智浩, 松巾宗平, 寺  
中郁夫, 山本剛, 米久保淳, 田中誠也,  
丹羽宏之, 会田祐司, 高原玲華, 齊藤香  
織, 五十嵐良明: 液体クロマトグラフ  
イー質量分析による水道水中の陰イオン  
一斉分析法の検討と妥当性評価. 水環境  
学会誌, 45(2), 51-66 (2022).
- 3) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明, 2022.  
GC/MS ターゲットスクリーニング分析  
法による水道水中農薬の定量精度の評  
価, 環境科学誌, 35(2) 88-102.
- 4) 高木総吉, 長谷川有紀, 小池真生子, 吉  
田 仁, 安達史恵, 2022. GC/MS ターゲッ  
トスクリーニング分析法の水道原水お  
よび浄水への適用, 環境科学誌, 35(2) 78-  
87.
- 5) 長谷川有紀, 小池真生子, 高木総吉, 吉  
田 仁, 安達史恵, 小泉義彦, 中島孝江,  
竹中凜代, 山口進康, 2022. 大阪府内浄水  
場の水道原水および浄水中におけるイ  
ブフェンカルバゾンの存在実態, 環境科  
学誌, 35(2) 70-77.
- 6) 古川浩司, 橋本 真, 小林珠美, 滝埜昌彦,  
2022. トリガーMRM 法を用いた四重極  
LC-MS/MS による水道水中の農薬スク  
リーニング分析法の検討, 境科学  
誌, 35(2) 34-49.
- 7) 木下輝昭, 小田智子, 山崎貴子, 栗田 翔,  
鈴木俊也, 中嶋順一, 守安貴子, 2022. 固  
相抽出-LC/MS 法による水道水中界面活  
性剤の一斉分析法の検討及び妥当性評  
価, 環境科学誌, 35(2) 59-69.
- 8) 岩間紀知, 窪田吉洋, 中村弘揮, 2022. ダ  
ンシルクロリド誘導体化-液体クロマト  
グラフィー/エレクトロスプレーイ  
オン化タンデム質量分析法による水道水

中フェノール類の測定, 環境科学  
誌, 35(2) 50-58.

## 2. 学会発表

- 1) Sokichi Takagi, Jin Yoshida, Fumie Adachi,  
Yuki Hasegawa, Yoshihiko Koizumi, Takae  
Nakajima, Tadao Taniguchi, Nobuyasu  
Yamaguchi, Wide Distribution of Per- and  
Polyfluoroalkyl Substances in Raw and  
Drinking Water in Osaka, Japan, SETAC  
North America 42nd Annual Meeting  
(2021.11.15 WEB 開催)
- 2) 高木総吉, 鈴木俊也, 川元達彦, 小林  
浩, 西村哲治, 森田久男, 石橋融子, 川崎  
直人, 北村壽朗, 環境試験法, 水質試験  
法, ペルフルオロアルキルおよびポリフ  
ルオロアルキル化合物 (PFAS), 日本薬  
学会第 142 年会 (2022.3.26 WEB 開催)

## G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案特許

なし

### 3. その他

なし

## H. 参考文献

- 1) Kadokami, K., Miyawaki, T., Iwabuchi, K.,  
Takagi, S., Adachi F., Iida H., Watanabe, K.,  
Kosugi Y., Suzuki T., Nagahora S., Tahara R.,  
Orihara T. and Eguchi A. 2021. Inflow and  
outflow loads of 484 daily-use chemicals in  
wastewater treatment plants across Japan.  
EMCR, 1, 1-16.
- 2) 厚生労働省, 2015. 水質基準項目と基準  
値 (51 項目).  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bu>

[nya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html](https://www.ncha.go.jp/nyu/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html)

- 3) 水質分析法分科会, 2020. 令和元年度厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危

機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書 水道水質の評価及び管理に関する総合研究－水質分析法に関する研究－

表 1 LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法における測定対象物質の概要

農薬名	分類	主な用途	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン 1 (m/z)	プロダクトイオン 2 (m/z)
EPN	対象	殺虫剤	324.045	156.988	296.014
EPN オキシソン	代謝産物	代謝産物	308.068	280.036	140.034
アシベンズラル S メチル	その他	殺菌剤	210.999	136.009	139.976
アシュラム	対象	除草剤	231.043	92.050	156.011
アセタミプリド	要検討	殺虫剤	223.075	126.011	72.984
アセフェート	対象	殺虫剤	184.019	142.993	94.990
アゾキシストロビン	除外	殺菌剤	404.124	372.096	344.102
アトラジン	対象	除草剤	216.101	174.054	104.001
アニロホス	対象	除草剤	368.031	124.982	170.969
アミトラズ	対象	殺虫剤	294.197	163.123	122.966
アミトラズ 代謝産物 (DMPF)	代謝産物	代謝産物	163.123	107.073	-
アメトリン	その他	除草剤	228.128	186.080	96.055
アラクロール	対象	除草剤	270.126	162.128	147.104
イソキサチオン	対象	殺虫剤	314.061	105.033	96.951
イソキサチオンオキシソン	代謝産物	代謝産物	298.084	242.020	162.054
イソフェンホス	対象	殺虫剤	346.124	216.971	245.003
イソフェンホスオキシソン	代謝産物	代謝産物	330.147	200.994	229.025
イソプロカルブ (MIPC)	対象	殺虫剤	194.118	95.049	77.039
イソプロチオラン (IPT)	対象	殺菌剤	291.072	188.967	144.977
イナベンフィド	その他	植物成長調整剤	339.090	321.078	214.042
イブフェンカルバゾン	対象	除草剤	427.054	156.026	128.031
イブロジオン	要検討	殺菌剤	330.041	244.989	59.060
イブロジオン代謝物	代謝産物	代謝産物	330.041	101.035	187.966
イプロベンホス (IBP)	対象	殺菌剤	289.102	91.054	205.009
イマズスルフロン	その他	除草剤	413.043	156.077	257.974
イミシアホス	分類外	殺虫剤	305.120	201.053	139.098
イミダクロプリド	要検討	殺虫剤	256.060	209.059	175.098
インダノファン	対象	除草剤	341.094	175.075	187.075
ウニコナゾール P	その他	植物成長調整剤	292.121	70.040	125.015
エスプロカルブ	対象	除草剤	266.157	91.054	-
エチプロロール	要検討	殺虫剤	396.990	350.947	254.969
エディフェンホス (EDDP)	除外	殺菌剤	311.032	109.010	111.026
エトキシスルフロン	その他	除草剤	399.097	218.022	261.028
エトフェンプロックス	対象	殺虫剤	394.238	177.127	135.080
エトベンザニド	その他	除草剤	340.050	149.060	179.070
エンドタール	その他	除草剤	187.060	127.012	89.038
オキサジアゾン	分類外	除草剤	345.077	307.064	271.087
オキサジアルギル	その他	除草剤	341.045	151.019	221.995

オキサジクロメホン	対象	除草剤	376.087	190.086	161.060
オリサストロビン	対象	殺菌剤	392.193	205.097	116.049
(5Z)-オリサストロビン	代謝産物	代謝産物	392.193	205.097	116.049
カズサホス	対象	殺虫剤	271.095	130.938	158.970
カフェンストロール	対象	除草剤	351.149	100.076	72.045
カルバリル (NAC)	対象	殺虫剤	202.086	127.054	145.065
カルプロパミド	除外	殺菌剤	334.053	139.031	103.054
カルボスルファン	分類外	殺虫剤	381.221	118.068	160.115
カルボフラン	対象	殺虫剤	222.113	123.044	165.091
キザロホップエチル	その他	除草剤	373.095	299.057	271.063
キノクラミン (ACN)	対象	除草剤	208.016	172.039	105.034
キャプタン	対象	殺菌剤	316.968	260.911	164.968
クミルロン	対象	除草剤	303.126	125.015	185.047
クロチアニジン	その他	殺虫剤	250.016	131.967	169.055
クロマフェノジド	その他	殺虫剤	395.233	175.074	147.044
クロメプロップ	対象	除草剤	324.055	120.081	203.003
クロラントラニリプロール	分類外	殺虫剤	481.978	283.922	450.936
クロルタールジメチル	その他	除草剤	330.909	127.016	169.969
クロルニトロフェン (CNP)-アミノ	対象	除草剤	287.974	93.057	287.975
クロルピリホス	対象	殺虫剤	349.934	197.928	96.951
クロルピリホス-オキソン	代謝産物	代謝産物	333.956	197.927	277.893
クロルピリホスメチル	その他	殺虫剤	321.902	124.983	289.876
シアナジン	対象	除草剤	241.096	214.086	132.033
シアノホス (CYAP)	対象	殺虫剤	244.019	211.994	179.968
シアントラニリプロール	分類外	殺虫剤	473.012	283.923	441.971
ジクロフェンチオン (ECP)	その他	殺虫剤	314.977	258.915	240.904
シクロプロトリン	その他	殺虫剤	482.092	223.064	283.050
ジクロメジン	その他	殺菌剤	255.009	158.977	141.034
ジクロルプロップ	その他	植物成長調整剤	252.019	133.964	169.054
ジクロルボス (DDVP)	対象	殺虫剤	220.953	109.005	78.994
ジチオピル	対象	除草剤	402.062	354.058	271.998
シデュロン	除外	除草剤	233.165	94.065	137.071
シノスルフロン	その他	除草剤	414.108	183.051	157.072
ジノテフラン	その他	殺虫剤	203.114	129.090	114.103
シハロホップブチル	対象	除草剤	358.145	256.077	120.057
ジフェノコナゾール	その他	殺菌剤	406.072	251.002	337.039
シフルトリン	その他	殺虫剤	451.099	191.003	127.031
ジフルベンズロン	その他	殺虫剤	311.039	141.014	158.041
シプロコナゾール	その他	殺菌剤	292.121	70.040	125.015
シプロジニル	その他	殺菌剤	226.134	93.057	210.103
シペルメトリン	その他	殺虫剤	433.108	191.003	127.031
シマジン (CAT)	対象	除草剤	202.085	132.032	124.087
シメコナゾール	その他	殺菌剤	294.143	70.040	135.061

ジメタメトリン	対象	除草剤	256.159	186.080	158.050
(E)-ジメチルビンホス	その他	殺虫剤	330.946	127.016	169.969
(Z)-ジメチルビンホス	その他	殺虫剤	330.946	127.016	169.969
ジメテナミド	分類外	除草剤	276.082	168.084	244.055
ジメトエート	対象	殺虫剤	230.007	124.982	170.970
シメトリン	対象	除草剤	214.112	124.087	68.024
ジメピペレート	分類外	除草剤	264.142	146.063	119.086
シラフルオフェン	その他	殺虫剤	409.199	59.060	284.050
シンメチリン	その他	除草剤	275.201	105.070	153.128
スピネトラム J	分類外	殺虫剤	748.499	142.123	203.130
スピネトラム L	分類外	殺虫剤	760.499	142.123	203.130
スルホキサフロル	分類外	殺虫剤	295.084	174.053	154.047
セトキシジム	その他	除草剤	328.194	98.984	178.086
ダイアジノン	対象	殺虫剤	305.108	169.079	153.102
ダイアジノンオキソン	代謝産物	代謝産物	289.131	153.102	233.067
ダイムロン	対象	除草剤	269.165	151.086	91.054
チアクロプリド	その他	殺虫剤	253.031	126.010	90.034
チアジニル	対象	殺菌剤	268.031	101.017	-
チアメトキサム	その他	殺虫剤	292.027	181.054	131.967
チウラム	対象	殺菌剤	240.996	88.022	119.994
チオジカルブ	対象	殺虫剤	355.056	88.022	107.994
チオシクラム	分類外	殺虫剤	182.013	136.955	73.011
チオベンカルブ (ベンチオカーブ)	対象	除草剤	258.071	125.015	-
チフルザミド	その他	殺菌剤	526.849	148.003	486.838
テトラクロルビンホス (CVMP)	その他	殺虫剤	364.907	127.016	203.930
テトラコナゾール	その他	殺菌剤	372.029	158.976	70.040
テニルクロール	除外	除草剤	324.082	127.021	58.995
テブコナゾール	要検討	殺菌剤	308.152	70.040	125.015
テブフェノジド	その他	殺虫剤	353.222	133.065	105.070
テフリルトリオン	対象	除草剤	443.093	341.026	262.039
テルブカルブ (MBPMC)	対象	除草剤	295.238	166.086	109.064
トリクロルホン (DEP)	対象	殺虫剤	256.930	109.005	78.995
トリシクラゾール	対象	殺菌剤	190.043	136.022	163.033
トリネキサパックエチル	その他	植物成長調整剤	253.107	69.034	165.018
トリフルミゾール	その他	殺菌剤	346.093	278.056	73.065
トリフルラリン	対象	除草剤	336.117	159.013	292.103
トルクロホスメチル	除外	殺菌剤	300.962	174.972	124.984
トルクロホスメチルオキソン	代謝産物	代謝産物	284.985	109.005	237.935
トルフェンピラド	その他	殺虫剤	384.147	197.096	171.032
ナプロアニリド	その他	除草剤	292.133	171.080	120.080
ナプロパミド	対象	除草剤	272.165	171.080	129.115
ニテンピラム	その他	殺虫剤	271.096	126.011	237.090
バクプロトラゾール	その他	植物成長調整剤	294.137	70.040	125.015

バリダマイシン A	その他	殺菌剤	498.218	178.108	336.166
ビスピリバックナトリウム	その他	除草剤	453.102	275.065	413.108
ヒドロキシイソキサゾール (ヒメキサゾール)	要検討	殺菌剤	100.039	100.040	54.031
ピフェノックス	除外	除草剤	359.020	309.967	188.950
ピペロホス	対象	除草剤	354.132	170.933	142.939
ピメトロジン	その他	殺虫剤	218.104	105.044	78.034
ピラクロニル	対象	除草剤	315.112	169.052	241.119
ピラクロホス	要検討	殺虫剤	361.054	256.989	140.026
ピラゾキシフェン	対象	除草剤	403.061	91.054	139.050
ピラズルスフロリエチル	その他	除草剤	415.103	182.056	139.050
ピラズリネート (ピラズレート)	対象	除草剤	439.028	172.956	155.016
ピリダフェンチオン	対象	殺虫剤	341.072	189.065	205.043
ピリプチカルブ	対象	除草剤	331.148	181.042	108.044
ピリフルキナゾン	分類外	殺虫剤	465.116	423.104	107.060
ピリプロキシフェン	除外	殺虫剤	322.144	96.044	185.059
(E)-ピリミノバックメチル	その他	除草剤	362.135	330.107	244.084
(Z)-ピリミノバックメチル	その他	除草剤	362.135	330.107	284.066
ピロミホスメチル	その他	殺虫剤	306.104	164.118	108.056
ピロキロン	対象	殺菌剤	174.091	132.081	117.057
フィプロニル-スルフィド	代謝産物	代謝産物	420.951	316.987	319.986
フィプロニル-スルホン	代謝産物	代謝産物	469.967	452.941	319.985
フィプロニル-デスルフィニル	代謝産物	代謝産物	388.979	207.032	281.050
フェントロチオン (MEP)	対象	殺虫剤	278.025	124.982	245.998
MEP オキシソン	代謝産物	代謝産物	262.048	216.054	104.062
フェノキサスルホン	分類外	除草剤	366.033	174.972	203.003
フェノキサニル	その他	殺菌剤	329.082	188.987	302.071
フェノブカルブ (BPMC)	対象	殺虫剤	208.133	95.049	77.039
(E)-フェリムゾン	対象	殺菌剤	255.160	132.081	124.087
(Z)-フェリムゾン	異性体	異性体	255.160	132.081	124.087
フェンチオン (MPP)	対象	殺虫剤	279.027	169.014	247.001
MPP オキシソン	代謝産物	代謝産物	263.050	231.023	216.000
MPP オキシソンスルホキシド	代謝産物	代謝産物	279.045	264.021	216.054
MPP オキシソンスルホン	代謝産物	代謝産物	295.040	217.062	104.062
MPP スルホキシド	代謝産物	代謝産物	295.022	279.998	109.005
MPP スルホン	代謝産物	代謝産物	328.044	311.017	124.982
フェントエート (PAP)	対象	殺虫剤	321.038	124.982	135.044
フェントラザミド	対象	除草剤	350.138	83.086	154.123
ブタクロール	対象	除草剤	312.173	162.128	238.100
ブタミホス	対象	除草剤	333.103	95.966	152.029
ブタミホス-オキシソン	代謝産物	代謝産物	317.126	216.005	136.039
ブプロフェジン	対象	殺虫剤	306.164	106.065	201.105
フラメトピル	その他	殺菌剤	334.132	157.016	290.104

フルアジホップ	その他	除草剤	328.079	282.073	254.042
フルピラジフロン	分類外	殺虫剤	289.055	126.010	90.034
フルベンジアミド	分類外	殺虫剤	683.031	273.936	407.977
プレチラクロール	対象	除草剤	312.173	252.114	176.144
プロパニル (DCPA)	その他	除草剤	218.013	127.019	161.988
プロバホス	その他	殺虫剤	305.097	221.003	141.037
プロパルギット (BPPS)	その他	殺虫剤	351.163	231.175	57.070
プロピコナゾール	対象	殺菌剤	342.077	158.976	69.070
プロピザミド	対象	除草剤	256.029	172.956	189.982
プロピリスルフロン	分類外	除草剤	456.085	196.063	218.023
プロヘキサジオン	その他	植物成長調整剤	213.076	95.050	139.039
プロベナゾール	対象	殺菌剤	241.064	107.060	199.018
プロボキスル (PHC)	その他	殺虫剤	210.113	93.034	111.044
プロマシル	要検討	除草剤	261.023	204.961	187.935
プロメトリン	その他	除草剤	242.143	158.049	200.096
プロモブチド	対象	除草剤	312.096	194.017	137.955
プロモブチド-デブプロモ	代謝産物	代謝産物	234.185	91.054	119.086
cis-ペルメトリン	その他	殺虫剤	408.113	183.080	168.058
trans-ペルメトリン	その他	殺虫剤	408.113	183.080	168.058
ペンシクロン	対象	殺菌剤	329.142	125.015	218.074
ベンスリド (SAP)	除外	除草剤	398.068	158.027	141.001
ベンスルタップ	その他	殺虫剤	449.069	199.077	449.035
ベンゾピシクロン	対象	除草剤	447.049	257.062	411.071
ベンゾフェナップ	対象	除草剤	431.092	139.050	105.070
ベンダイオカルブ	その他	殺虫剤	224.092	109.028	81.034
ペンチオピラド	分類外	殺菌剤	360.135	177.027	236.028
ペンディメタリン	対象	除草剤	282.145	212.066	194.056
ペントキサゾン	要検討	除草剤	354.090	286.029	186.012
ペンフルフェン	分類外	殺菌剤	318.198	141.045	234.103
ペンフルラリン (ベスロジン)	対象	除草剤	336.117	159.014	292.103
ベンフレセート	対象	除草剤	274.111	163.076	-
ホキシム	その他	殺虫剤	299.061	77.039	129.045
ホサロン	要検討	殺虫剤	367.994	182.000	111.000
ボスカリド	その他	殺菌剤	343.040	307.063	271.087
ホスチアゼート	対象	殺虫剤	284.054	104.016	227.991
マラオキソン	代謝産物	代謝産物	315.066	99.007	127.039
マラチオン (マラソン)	対象	殺虫剤	331.043	99.007	124.982
メソミル	対象	殺虫剤	163.054	72.998	88.022
メタミドホス	その他	殺虫剤	142.009	94.006	124.982
メタラキシル	対象	殺菌剤	280.154	160.112	192.138
メチダチオン (DMTP)	対象	殺虫剤	302.969	85.040	145.007
DMTP オキソン	代謝産物	代謝産物	286.992	85.040	145.007
メチルダイムロン	除外	除草剤	269.165	134.060	151.086
(E)-メトミノストロピン	対象	殺菌剤	285.123	194.060	166.065

メトラクロール	要検討	除草剤	284.141	252.114	176.143
メトリブジン	対象	除草剤	215.096	187.101	84.081
メフェナセツト	対象	除草剤	299.085	120.081	148.075
メプロニル	対象	殺菌剤	270.149	119.049	228.101
モノクロトホス	その他	殺虫剤	224.068	127.016	58.029
モリネート	対象	除草剤	188.110	126.092	55.055
リニュロン	その他	除草剤	249.019	159.972	182.024

表 2 LC-Q/TOFMS 測定条件

機 器	項 目	設 定
HPLC	装置	Exion LC (Sciex)
	カラム	Inertsil ODS-4 HP (3 μm, 2.1 × 150 mm) (ジーエルサイエンス)
	移動相 A	5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液
	移動相 B	5 mmol/L 酢酸アンモニウム-メタノール溶液
	グラジエント	A:B = 95:5 (0 min) - A:B = 5:95 (30 - 40 min)
	注入量	2 μL
MS	装置	X500R (Sciex)
	イオン化方法	ESI-Positive
	測定モード	IDAおよびSWATH
	TOF-MS	50~1000 Da, 0.1s
	TOF-MS/MS	50~1000 Da×22, 0.07s
	コリジョンエネルギー	20~50 V (Ramp)

表3 再構築した農薬類 217 種の検量線情報の概要

農薬名	定量下限 値(ng/L)	検量線範囲 (ng)
EPN	2.0	1.0～20, 20～200, 100～1000
EPN オキソン	0.2	0.1～1.0, 1.0～20, 20～200
アシベンゾラル S メチル	4.0	2.0～50, 50～1000
アシュラム	10	5.0～1000
アセタミブリド	10	5.0～100, 100～1000
アセフェート	2.0	1.0～20, 10～100, 100～1000
アゾキシストロビン	0.1	0.05～20, 20～200, 100～1000
アトラジン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
アニロホス	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
アミトラズ	0.4	0.2～200, 50～1000
アミトラズ代謝産物 (DMPF)	2.0	1.0～20, 20～500, 100～1000
アメトリン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
アラクロール	2.0	1.0～20, 10～100, 100～1000
イソキサチオン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
イソキサチオンオキソン	4.0	2.0～50, 20～200, 100～1000
イソフェンホス	4.0	2.0～50, 50～1000
イソフェンホスオキソン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
イソプロカルブ (MIPC)	10	5.0～100, 100～1000
イソプロチオラン (IPT)	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
イナベンフィド	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
イプフェンカルバゾン	4.0	2.0～1000
イプロジオン	200	100～1000
イプロジオン代謝物	10	5.0～200, 100～1000
イプロベンホス (IBP)	10	5.0～100, 100～1000
イマズスルフロン	4.0	2.0～200, 100～1000
イミシアホス	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
イミダクロプリド	1.0	0.5～10, 10～200, 50～500
インダノファン	10	5.0～100, 100～1000
ウニコナゾール P	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
エスプロカルブ	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
エチプロール	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
エディフェンホス (EDDP)	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
エトキシスルフロン	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
エトフェンプロックス	0.2	0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000
エトベンザニド	1.0	0.5～10, 5.0～100, 100～1000
エンドタール	20	10～200, 100～1000
オキサジアゾン	40	20～1000
オキサジアルギル	10	5.0～100, 100～1000
オキサジクロメホン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
オリサストロビン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
(5Z)-オリサストロビン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000

カズサホス	0.4	0.2～5.0, 5.0～1000
カフェンストロール	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
カルバリル (NAC)	4.0	2.0～50, 50～1000
カルプロバミド	1.0	0.5～50, 50～500, 100～1000
カルボスルフアン	0.4	0.2～100, 100～1000
カルボフラン	1.0	0.5～50, 20～200, 100～1000
キザロホップエチル	10	5.0～100, 100～1000
キノクラミン (ACN)	10	5.0～100, 50～500, 100～1000
キャプタン	20	10～200, 100～1000
クミルロン	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
クロチアニジン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～500
クロマフェノジド	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
クロメプロップ	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
クロラントラニリプロール	2.0	1.0～20, 10～200, 100～1000
クロルタールジメチル	100	50～1000
クロルニトロフェン (CNP) -アミノ	2.0	1.0～500, 100～1000
クロルピリホス	2.0	1.0～20, 20～1000
クロルピリホス-オキソン	0.2	0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000
クロルピリホスメチル	10	5.0～50, 50～1000
シアナジン	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
シアンホス (CYAP)	100	50～500, 100～1000
シアントラニリプロール	2.0	1.0～20, 10～200, 100～1000
ジクロフェンチオン (ECP)	100	50～500, 100～1000
シクロプロトリン	200	100～1000
ジクロメジン	4.0	2.0～20, 10～100, 100～1000
ジクロルプロップ	10	5.0～100, 20～200
ジクロルボス (DDVP)	10	5.0～100, 100～1000
ジチオピル	4.0	2.0～50, 50～1000
シデュロン	1.0	0.5～200, 100～1000
シノスルフロン	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
ジノテフラン	4.0	2.0～50, 50～500, 100～1000
シハロホップブチル	0.1	0.05～1000
ジフェノコナゾール	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
シフルトリン	100	50～1000
ジフルベンズロン	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
シプロコナゾール	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
シプロジニル	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
シペルメトリン	10	5.0～100, 100～1000
シマジン (CAT)	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
シメコナゾール	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ジメタメトリン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
(E) -ジメチルピンホス	1.0	0.5～10, 10～100, 50～500
(Z) -ジメチルピンホス	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
ジメテナミド	0.4	0.2～5.0, 2.0～50, 50～1000
ジメトエート	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000

シメトリン	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
ジメピペレート	2.0	1.0～20, 20～500, 100～1000
シラフルオフェン	4.0	2.0～50, 10～100
シンメチリン	100	50～500, 100～1000
スピネトラム J	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
スピネトラム L	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
スルホキサフロル	2.0	1.0～20, 20～500, 100～1000
セトキシジム	1.0	0.5～50, 50～1000
ダイアジノン	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
ダイアジノンオキソン	0.4	0.2～5.0, 5.0～50, 50～500
ダイムロン	1.0	0.5～100, 50～500, 100～1000
チアクロプリド	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
チアジニル	4.0	2.0～20, 10～100, 100～1000
チアメトキサム	1.0	0.5～10, 10～200, 50～500
チウラム	10	5.0～200, 100～1000
チオジカルブ	2.0	1.0～200, 100～1000
チオシクラム	40	20～1000
チオベンカルブ (ベンチオカーブ)	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
チフルザミド	4.0	2.0～50, 50～1000
テトラクロルビンホス (CVMP)	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
テトラコナゾール	0.4	0.2～5.0, 5.0～50, 50～1000
テニルクロール	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
テブコナゾール	2.0	1.0～20, 10～100, 100～1000
テブフェノジド	2.0	1.0～10, 10～100, 100～1000
テフリルトリオン	2.0	1.0～20, 20～500, 100～1000
テルブカルブ (MBPMC)	4.0	2.0～20, 20～200, 100～1000
トリクロルホン (DEP)	40	20～500, 100～1000
トリシクラゾール	0.4	0.2～20, 10～200, 100～1000
トリネキサパックエチル	4.0	2.0～50, 50～500
トリフルミゾール	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
トリフルラリン	2.0	1.0～20, 20～200, 100～1000
トルクロホスメチル	4.0	2.0～50, 50～1000
トルクロホスメチルオキソン	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
トルフェンピラド	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ナプロアニリド	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
ナプロバミド	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ニテンピラム	1.0	0.5～5.0, 5.0～100, 50～500
パクロブトラゾール	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
バリダマイシン A	10	5.0～1000
ビスピリバックナトリウム	10	5.0～100, 50～1000
ヒドロキシイソキサゾール (ヒメキサゾール)	40	20～1000
ビフェノックス	4.0	2.0～50, 50～1000
ピペロホス	0.2	0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000
ピメトロジン	2.0	1.0～20, 20～200, 50～500
ピラクロニル	1.0	0.5～10, 10～1000, 100～1000

ピラクロホス	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ピラゾキシフェン	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
ピラゾスルフロンエチル	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
ピラゾリネート (ピラゾレート)	1.0	0.5～10, 5.0～50, 20～200
ピリダフェンチオン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ピリブチカルブ	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ピリフルキナゾン	4.0	2.0～50, 20～500, 100～1000
ピリプロキシフェン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
(E)-ピリミノバックメチル	0.4	0.2～2.0, 2.0～50, 20～200
(Z)-ピリミノバックメチル	0.4	0.2～2.0, 2.0～50, 20～200
ピリミホスメチル	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
ピロキロン	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
フィプロニル-スルフィド	4.0	2.0～200, 100～1000
フィプロニル-スルホン	4.0	2.0～200, 100～1000
フィプロニル-デスルフィニル	20	10～1000
フェニトロチオン (MEP)	100	50～500, 100～1000
MEP オキソン	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
フェノキサスルホン	20	10～200, 50～1000
フェノキサニル	4.0	2.0～50, 50～1000
フェノブカルブ (BPMC)	20	10～100, 100～1000
(E)-フェリムゾン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
(Z)-フェリムゾン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
フェンチオン (MPP)	4.0	2.0～50, 50～1000
MPP オキソン	2.0	1.0～20, 20～200, 100～1000
MPP オキシンスルホキシド	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
MPP オキシンスルホン	1.0	0.5～10, 10～200, 50～500
MPP スルホキシド	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
MPP スルホン	2.0	1.0～20, 20～200, 100～1000
フェントエート (PAP)	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
フェントラザミド	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
ブタクロール	4.0	2.0～50, 50～1000
ブタミホス	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ブタミホス-オキソン	0.2	0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000
ブプロフェジン	0.4	0.2～5.0, 5.0～50, 50～1000
フラメトピル	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
フルアジホップ	2.0	1.0～20, 20～200, 100～1000
フルピラジフロン	2.0	1.0～20, 20～500, 100～1000
フルベンジアミド	10	5.0～100, 20～200, 100～1000
プレチラクロール	2.0	1.0～20, 20～200, 100～1000
プロパニル (DCPA)	4.0	2.0～50, 20～200, 100～1000
プロパホス	2.0	1.0～20, 10～100, 100～1000
プロパルギット (BPPS)	40	20～1000
プロピコナゾール	2.0	1.0～20, 10～100, 100～1000
プロピザミド	1.0	0.5～10, 10～200, 100～1000
プロピリスルフロン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000

プロヘキサジオン	100	50～1000
プロベナゾール	20	10～1000
プロポキスル (PHC)	2.0	1.0～20, 20～500, 100～1000
プロマシル	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
プロメトリン	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
プロモブチド	1.0	0.5～5.0, 5.0～100, 100～1000
プロモブチド-デプロモ	1.0	0.5～10, 10～200, 50～1000
<i>cis</i> -ペルメトリン	4.0	2.0～50, 50～1000
<i>trans</i> -ペルメトリン	10	5.0～100, 50～1000
ペンシクロン	0.2	0.1～2.0, 2.0～50, 50～1000
ベンスリド (SAP)	1.0	0.5～200, 100～1000
ベンスルタップ	200	100～1000
ベンゾビシクロン	1.0	0.5～10, 5.0～100, 100～1000
ベンゾフェナップ	1.0	0.5～10, 5.0～100, 100～1000
ベンダイオカルブ	4.0	2.0～50, 5.0～100, 100～1000
ペンチオピラド	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ペンディメタリン	20	10～100, 100～1000
ペントキサゾン	10	5.0～100, 100～1000
ペンフルフェン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
ペンフルラリン (ベスロジン)	4.0	2.0～50, 20～200, 100～1000
ベンフレセート	20	10～200, 100～1000
ホキシム	4.0	2.0～20, 20～200, 100～1000
ホサロン	2.0	1.0～20, 20～200, 100～1000
ボスカリド	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
ホスチアゼート	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
マラオキソン	0.4	0.2～5.0, 5.0～50, 50～1000
マラチオン (マラソン)	10	5.0～100, 100～1000
メソミル	100	50～1000
メタミドホス	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
メタラキシル	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
メチダチオン (DMTP)	1.0	0.5～10, 10～200, 200～1000
DMTP オキソン	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
メチルダイムロン	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
( <i>E</i> )-メトミノストロビン	0.4	0.2～2.0, 2.0～100, 100～1000
メトラクロール	1.0	0.5～10, 10～100, 100～1000
メトリブジン	2.0	1.0～20, 20～500, 100～1000
メフェナセット	4.0	2.0～20, 5.0～50, 50～1000
メプロニル	0.4	0.2～5.0, 5.0～100, 100～1000
モノクロトホス	4.0	2.0～50, 50～500, 100～1000
モリネート	10	5.0～100, 100～1000
リニューロン	0.4	0.2～2.0, 2.0～50, 100～1000

表 4 LC-Q/TOFMS を用いたスクリーニング分析法により検出された農薬類の概要

農薬名	検出数	検出率	中央値* (ng/L)	最大濃度 (ng/L)	最小濃度 (ng/L)	回帰係数
ブロマシル	86	81%	56	1302	2.5	2.12
アゾキシストロビン	50	47%	2.6	1181	0.5	0.97
ブロモブチド	48	45%	52	1407	1.9	0.99
クロチアニジン	46	43%	6.1	102	0.9	1.20
ジノテフラン	46	43%	57	2869	9.8	1.43
イソプロチオラン (IPT)	42	40%	22	1766	0.6	1.34
ピラクロニル	41	39%	17	188	1.8	0.73
ダイムロン	36	34%	37	754	3.9	1.18
ピロキロン	36	34%	27	293	3.7	0.94
ペンフルフェン	35	33%	4.0	151	0.5	0.84
テフリルトリオン	33	31%	113	2897	12	2.55
チアメトキサム	32	30%	6.1	259	1.0	1.31
オリサストロビン	31	29%	16	179	2.2	1.72
イマズスルフロン	29	27%	43	663	5.3	13.02
(E)-メトミノストロ ビン	29	27%	18	712	1.5	0.93
フラメトピル	28	26%	9.3	414	2.3	0.86
ブロモブチド-デブromo シメトリン	27	25%	32	600	5.3	1.07
シメトリン	26	25%	8.8	72	2.4	1.32
トリシクラゾール	26	25%	5.2	142	1.1	0.97
(Z)-ピリミノバックメ チル	25	24%	2.8	29	0.5	1.34
クロラントラニリプロ ール	23	22%	8.1	171	2.2	1.01
(E)-ピリミノバック メチル	23	22%	5.1	31	0.8	1.60
アメトリン	21	20%	7.4	202	1.1	1.40
イミダクロプリド	20	19%	5.2	60	1.2	1.10
エチプロール	20	19%	18	126	1.3	0.73
プロピリスルフロン	18	17%	12	644	1.4	1.38
ペンフルラリン (バス ロジン)	16	15%	16	645	6.9	2.19
ジメタメトリン	15	14%	5.8	30	1.6	1.48
テブコナゾール	15	14%	23	39	9.5	1.45
トリフルラリン	15	14%	16	653	5.9	1.98
(5Z)-オリサストロビ ン	14	13%	4.0	55	0.7	1.85
イプフェンカルバズン	13	12%	33	150	7.6	1.23
(Z)-フェリムズン	13	12%	6.5	89	0.5	1.82
プロベナゾール	13	12%	251	422	76	0.72
(E)-フェリムズン	12	11%	10	115	5.2	2.79
メトラクロール	12	11%	4.8	78	2.2	1.76
シメコナゾール	11	10%	9.1	40	0.6	1.40
チフルザミド	10	9%	18	54	4.2	0.43
フェンチオン (MPP) ス ルホキシド	10	9%	5.4	61	1.3	1.15
ペンシクロン	10	9%	1.5	6.3	0.6	0.64
ピラズスルフロンエチル	9	8%	2.0	15	0.5	1.38
フェノブカルブ	9	8%	46	199	33	0.59

(BPMC)						
オキサジクロメホン	8	8%	1.9	12	0.4	0.84
プロメトリン	8	8%	4.4	110	1.1	1.16
ジクロルプロップ	7	7%	24	84	14	1.56
メプロニル	7	7%	28	254	1.6	0.92
メタラキシル	6	6%	4.6	6.7	2.4	0.56
イプロベンホス (IBP)	5	5%	15	74	12	0.87
ブプロフェジン	5	5%	5.1	162	1.7	0.52
シアナジン	4	4%	3.6	7.3	0.6	0.74
シプロコナゾール	4	4%	3.2	4.6	2.0	0.90
シマジン (CAT)	4	4%	4.7	18	2.1	1.07
フェントラザミド	4	4%	4.2	26	2.4	0.89
アセフェート	3	3%	2.8	4.4	2.3	0.48
アトラジン	3	3%	3.1	20	2.0	1.00
クミルロン	3	3%	6.1	9.2	6.0	1.35
プレチラクロール	3	3%	8.5	62	2.7	0.90
ウニコナゾール P	2	2%	4.1	4.6	3.5	1.81
エスプロカルブ	2	2%	57	79	35	1.74
カルボフラン	2	2%	4.9	5.3	4.4	1.37
メチダチオン (DMTP)	2	2%	5.9	7.4	4.5	0.47
リニューロン	2	2%	15	24	5.4	0.57
アラクロール	1	1%	263	—	—	1.29**
イソキサチオン	1	1%	1.0	—	—	0.51**
エトキシスルフロロン	1	1%	4.3	—	—	2.98**
カフェンストロール	1	1%	3.4	—	—	0.70**
ジメテナミド	1	1%	2.6	—	—	0.85**
トリフルミゾール	1	1%	8.6	—	—	0.76**
パクロブトラゾール	1	1%	5.3	—	—	0.60**
フェンチオン (MPP) オ キソンスルホキシド	1	1%	12	—	—	2.78**
プロピザミド	1	1%	1.4	—	—	1.03**
プロボキスル (PHC)	1	1%	59	—	—	0.82**
ベンフレセート	1	1%	26	—	—	1.83**
メフェナセット	1	1%	22	—	—	1.76**

\* 定量下限値未満は欠測値とした

\*\* 検出数が1試料なので  $C_{DB}/C_{CC}$

表 5. GC/MS スクリーニング分析の対象農薬

#	分類 ※1	農薬名	CAS RN	分子式	分子量	保持時間 (min)	定量イオン (m/z)	内標 1 ※2	内標 2 ※3
1	対	EPN	2104-64-5	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> PS	323.31	19.35	157	3	1
2	対	EPN オキシゾン	2012-00-2	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub> P	307.24	17.94	141	3	1
3	対	アセフェート	30560-19-1	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> PS	183.16	8.20	136	1	1
4	対	アトラジン	1912-24-9	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215.69	10.56	200	1	1
5	対	アニコホス	64249-01-0	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	367.85	19.85	226	3	3
6	対	アラクロール	15972-60-8	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	269.77	11.99	160	1	1
7	対	イソキサチオン	18854-01-8	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS	313.31	15.99	105	2	1
8	対	イソキサチオンオキシゾン	32306-29-9	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> P	297.24	15.25	161	2	1
9	対	イソフェンホス	25311-71-1	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> PS	345.40	13.84	58	2	1
10	対	イソフェンホスオキシゾン	31120-85-1	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>3</sub> P	329.33	13.02	229	1	3
11	対	イソプロカルブ (MIPC)	2631-40-5	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	193.25	8.93	121	1	1
12	対	イソプロチオラン (IPT)	50512-35-1	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	290.39	15.23	118	2	1
13	対	イプロベンホス (IBP)	26087-47-8	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> PS	288.34	11.40	91	1	1
14	対	インダノフェン	133220-30-1	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	340.81	19.81 19.92	174	3	1
15	対	エスプロカルブ	85785-20-2	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NOS	265.42	12.69	91	1	1
16	対	エトフェンプロックス	80844-07-1	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	376.49	24.80	163	3	1
17	対	α-エンドスルファン	959-98-8	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	406.92	14.90	241	2	3
18	対	β-エンドスルファン	33213-65-9			16.54	195	2	1
19	対	エンドスルフェート	1031-07-8	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	422.92	17.67	272	3	2
20	対	オキサジクロメホン	153197-14-9	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	376.28	8.65	187	1	1
21	対	オリサストロビン	248593-16-0,	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	391.42	19.69	116	3	1
22	対	(5Z)-オリサストロビン	248583-16-1			20.00	116	3	1
23	対	カズサホス	95465-99-9	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> PS <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	270.39	10.04	159	1	1
24	対	カフェンストロール	125306-83-4	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	350.44	23.32	100	3	1
25	対	カルバリル (NAC)	63-25-2	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	201.23	12.11	144	1	1
26	対	カルボフラン	1563-66-2	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	221.26	10.45	164	1	1
27	対	キノクラミン (ACN)	2797-51-5	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub>	207.61	12.83	207	1	1
28	対	キャプタン	133-06-2	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	300.59	14.16	79	2	1
29	対	クミルロン	99485-76-4	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O	302.80	19.49	120	3	1
30	対	クロメプロップ	84496-56-0	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	324.21	20.00	120	3	1
31	対	クロルニトロフェン (CNP)	1836-77-7	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	318.55	17.38	317	3	2
32	対	CNP-アミノ体	26306-61-6	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO	288.56	15.67	108	2	1
33	対	クロルピリホス	2921-88-2	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	350.59	12.86	97	1	1
34	対	クロルピリホスオキシゾン	5598-15-2	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> P	334.52	12.68	109	1	1
35	対	クロタロニル (TPN)	1897-45-6	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	265.91	11.07	266	1	2
36	対	シアナジン	21725-46-2	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>6</sub>	240.70	12.89	68	1	1
37	対	シアノホス (CYAP)	2636-26-2	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> PS	243.22	10.83	109	1	1
38	対	ジクロベニル (DBN)	1194-65-6	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N	172.01	7.66	171	1	1
39	対	ジクロロボス (DDVP)	62-73-7	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	220.98	6.86	109	1	1
40	対	ジスルホトン	298-04-4	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	274.39	11.13	88	1	1
41	対	ジチオビル	97886-45-8	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	401.41	12.16	354	1	2
42	対	シハロホップチル	122008-85-9	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> FNO <sub>4</sub>	357.38	20.84	256	3	2
43	対	シマジン (CAT)	122-34-9	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	201.66	10.49	201	1	1
44	対	ジメタメトリン	22936-75-0	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> S	255.38	13.76	212	2	1
45	対	ジメトエート	60-51-5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	229.25	10.41	87	1	1
46	対	シメトリン	1014-70-6	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S	213.30	12.04	213	1	1
47	対	ダイアジノン	333-41-5	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	304.35	10.85	137	1	1
48	対	ダイアジノンオキシゾン	962-58-3	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	288.28	10.60	137	1	1
49	対	チオベンカルブ	28249-77-6	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClNOS	257.78	12.90	100	1	1
50	対	テルブカルブ (MBPMC)	1918-11-2	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	277.41	11.70	205	1	1
51	対	トリクロビル	55335-06-3	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	256.47	11.03	182	1	1
52	対	トリクロロホン (DEP)	52-68-6	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	257.44	8.43	79	1	1
53	対	トリシクラゾール	41814-78-2	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	189.24	15.34	189	2	1
54	対	トリフルラリン	1582-09-8	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	335.29	9.75	264	1	2
55	対	ナプロバミド	15299-99-7	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	271.36	15.02	72	2	1
56	対	ピベロホス	24151-93-7	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	353.48	19.38	140	3	1
57	対	ピラゾキシフェン	71561-11-0	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	403.27	26.82	105	3	1

58	対	ピリダフェンチオン	119-12-0	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS	340.34	18.96	97	3	1
59	対	ピリプチカルブ	88678-67-5	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	330.45	18.80	165	3	1
60	対	ピロキロン	57369-32-1	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO	173.22	11.01	173	1	1
61	対	フィブロニル	120068-37-3	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS	437.15	13.63	367	2	2
62	対	フェニトロチオン (MEP)	122-14-5	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS	277.23	12.47	125	1	1
63	対	フェニトロチオンオキソン	2255-17-6	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>6</sub> P	261.17	11.66	244	1	3
64	対	フェノブカルブ (BPMC)	3766-81-2	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	207.27	9.40	121	1	1
65	対	(E)-フェリムゾン	89269-64-7	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	254.30	14.23	239	2	3
		(Z)-フェリムゾン				14.24	239		
66	対	フェンチオン (MPP)	55-38-9	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	278.32	12.96	278	1	2
67	対	MPP スルホキシド	3761-41-9	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	294.33	16.44	278	2	2
68	対	MPP スルホン	3761-42-0	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	310.33	16.57	125	2	1
69	対	MPP オキソン	6552-12-1	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS	262.26	12.22	262	1	2
70	対	MPP オキソンスルホキシド	6552-13-2	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> PS	278.26	15.50	263	2	2
71	対	MPP オキソンスルホン	14086-35-2	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> PS	294.26	15.57	294	2	2
72	対	フェントエート (PAP)	2597-03-7	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	320.36	14.02	121	2	1
73	対	フサライド	27355-22-2	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O	271.92	13.33	243	2	3
74	対	ブタクロール	23184-66-9	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	311.86	14.64	176	2	1
75	対	ブタミホス	36335-67-8	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS	332.36	14.90	286	2	2
76	対	ブタミホスオキソン	56362-05-1	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> P	316.29	14.20	244	2	3
77	対	ブプロフェジン	69327-76-0	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS	305.44	15.62	105	2	1
78	対	フルアジナム	79622-59-6	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	465.09	16.70	417	2	2
79	対	プレチラクロール	51218-49-6	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	311.86	15.19	162	2	1
80	対	プロシミドン	32809-16-8	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	284.14	14.12	96	2	1
81	対	プロチオホス	34643-46-4	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	345.24	15.21	267	2	2
82	対	プロチオホスオキソン	38527-91-2	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	329.18	13.99	162	2	1
83	対	プロピコナゾール	60207-90-1	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	342.23	17.52	173	3	1
						17.70			
84	対	プロピザミド	23950-58-5	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO	256.13	10.85	173	1	1
85	対	プロベナゾール	27605-76-1	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> S	223.25	12.60	130	1	1
86	対	プロモブチド	74712-19-9	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BrNO	312.25	11.84	119	1	1
87	対	ペンシクロン	66063-05-6	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	328.84	10.11	125	1	1
88	対	ペンタゾン	25057-89-0	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	240.28	13.30	119	2	1
89	対	ペンディメタリン	40487-42-1	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	281.31	13.61	252	2	2
90	対	ベンフルラリン	1861-40-1	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	335.29	9.79	292	1	2
91	対	ベンフレセート	68505-69-1	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S	256.32	11.68	163	1	1
92	対	ホスチアゼート	98886-44-3	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	283.34	13.43	195	2	1
						13.48			
93	対	マラチオン	121-75-5	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	330.35	12.67	125	1	1
94	対	マラオキソン	1634-78-2	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub> PS	314.29	11.85	127	1	1
95	対	メタラキシル	57837-19-1	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	279.34	12.11	206	1	1
96	対	メチダチオン (DMTP)	950-37-8	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	302.32	14.43	145	2	1
97	対	メトミノストロビン	133408-50-1	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	284.32	15.15	191	2	1
98	対	メトリブジン	21087-64-9	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> OS	214.29	11.83	198	1	1
99	対	メフェナセツト	73250-68-7	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	298.36	20.83	192	3	1
100	対	メブロニル	55814-41-0	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	269.35	17.01	119	2	1
101	対	モリネート	2212-67-1	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NOS	187.30	9.03	126	1	1
102	要	アセタミプリド	135410-20-7	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub>	222.67	19.03	56	3	1
103	要	イブロジオン	36734-19-7	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	330.17	18.98	314	3	2
104	要	イブロジオン代謝物	63637-89-8	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	330.17	20.14	127	3	1
105	要	テブコナゾール	107534-96-3	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O	307.82	18.19	125	3	1
106	要	ヒドロキシイソキサゾール	10004-44-1	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	99.09	6.47	99	1	1
107	要	ピラクロホス	77458-01-6	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	360.80	21.90	138	3	1
108	要	フルスルファミド	106917-52-6	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	415.17	19.54	179	3	1
109	要	プロマシル	314-40-9	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Br	261.12	12.50	205	1	1
110	要	ペントキサゾン	110956-75-7	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> ClFNO <sub>4</sub>	353.78	20.34	70	3	1
111	要	ホサロン	2310-17-0	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	367.81	20.41	182	3	1
112	要	メタアルデヒド	9002-91-9, 108-62-3	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	176.21	5.23	89	1	1
113	要	メトラクロール	51218-45-2	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	283.79	12.79	162	1	1
114	他	MCPB エチル	10443-70-6	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>3</sub>	256.73	11.50	87	1	1
115	他	アメトリン	834-12-8	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> S	227.33	12.10	227	1	3

116	他	ウニコナゾール P	83657-17-4	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	291.78	15.43	234	2	3
117	他	エトベンザニド	79540-50-4	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	340.21	23.29	179	3	1
118	他	キザロホップエチル	76578-14-8	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	372.81	24.47	299	3	2
119	他	クロルタルジメチル (TCTP)	1861-32-1	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	331.97	12.95	301	1	2
120	他	クロルピリホスメチル	5598-13-0	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	322.53	11.84	286	1	2
121	他	ジクロフェンチオン (ECP)	97-17-6	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	315.15	11.70	223	1	3
122	他	ジクロメジン	62865-36-5	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	255.10	18.39	254	3	2
123	他	ジフェノコナゾール	119446-68-3	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	406.26	26.69 26.81	265	3	2
124	他	シフルトリン	68359-37-5	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>3</sub>	434.29	23.57 23.76 23.86 23.95	163	3	1
125	他	シプロコナゾール	113096-99-4, 94361-06-5	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O	291.77	16.02 16.07	222	2	3
126	他	シプロジニル	121552-61-2	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	225.29	13.66	224	2	3
127	他	シペルメトリン	52315-07-8	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	416.31	24.16 24.54 24.47 24.56	181	3	1
128	他	シメコナゾール	149508-90-7	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> FN <sub>3</sub> OSi	293.41	11.97	121	1	1
129	他	(E)-ジメチルビンホス	2274-67-1, 71363-52-5	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	331.52	12.53	295	1	2
130	他	(Z)-ジメチルビンホス	67628-93-7			12.85	295	1	2
131	他	ジメピペレート	61432-55-1	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NOS	263.40	14.20	119	2	1
132	他	シラフルオフェン	105024-66-6	C <sub>25</sub> H <sub>29</sub> FO <sub>2</sub> Si	408.59	25.06	179	3	1
133	他	シンメチリン	87818-31-3	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	274.41	12.17	105	1	1
134	他	チアクロブリド	111988-49-9	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> S	252.72	25.26	101	3	1
135	他	チアメトキサム	153719-23-4	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S	291.71	13.59	132	2	1
136	他	チオシクラム	31895-21-3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>3</sub>	181.33	8.80	71	1	1
137	他	チフルザミド	130000-40-7	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	528.06	15.37	194	2	1
138	他	テトラクロルビンホス (CVMP)	22248-79-9	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P	365.97	14.53	109	2	1
139	他	テトラコナゾール	112281-77-3	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	372.15	13.01	336	1	2
140	他	トリフルミゾール	99387-89-0, 68694-11-1	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	345.75	14.12	73	2	1
141	他	トルフェンピラド	129558-76-5	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	383.87	28.09	171	3	1
142	他	バクロブトラゾール	76738-62-0	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	293.8	14.63	236	2	3
143	他	(E)-ピリミノバックメチル	136191-64-5	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	361.36	17.59	302	3	2
144	他	(Z)-ピリミノバックメチル				16.27	302	2	2
145	他	ピリホスメチル	29232-93-7	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	305.33	12.36	290	1	2
146	他	ピレトリン I	121-21-1	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	328.46	18.77	133	3	1
	他	ピレトリン II	121-29-9	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>	372.45	23.60	133		
	他	シネリン I	25402-06-6	C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	316.43	16.71	123		
	他	シネリン II	121-20-2	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub>	360.44	20.42	107		
	他	ジャスモリン I	4466-14-2	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	330.46	17.12	123		
	他	ジャスモリン II	1172-63-0	C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	374.47	21.53	107		
147	他	フェノキサニル	115852-48-7	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	329.22	16.06	189	2	1
148	他	フェンバレレート	51630-58-1	C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>3</sub>	419.91	25.83 26.23	125	3	1
149	他	フラメトビル	123572-88-3	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	333.81	20.00	157	3	1
150	他	プロバニル (DCPA)	709-98-8	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO	218.08	11.71	161	1	1
151	他	プロパホス	7292-16-2	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> PS	304.34	14.44	220	2	3
152	他	プロパルギット (BPPS)	2312-35-8	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S	350.48	18.24 18.29	135	3	1
153	他	プロポキスル (PHC)	114-26-1	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	209.25	9.41	110	1	1
154	他	プロメトリン	7287-19-6	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> S	241.36	12.14	241	1	3
155	他	cis-ペルメトリン	61949-76-6	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	391.29	22.51	183	3	1
156	他	trans-ペルメトリン	61949-77-7			22.76	183	3	1
157	他	ベンダイオカルブ	22781-23-3	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	223.23	9.87	151	1	1
158	他	ボスカリド	188425-85-6	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	343.21	24.20	140	3	1
159	他	メタミドホス	10265-92-6	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> PS	141.13	6.73	94	1	1
160	他	モノクロトホス	6923-22-4	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub> P	223.17	9.94	127	1	1
161	除	アゾキシストロビン	131860-33-8	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	403.4	27.57	344	3	2

162	除	エディフェンホス (EDDP)	17109-49-8	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	310.37	17.54	109	3	1
163	除	エトリジアゾール	2593-15-9	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> OS	247.53	8.37	211	1	1
164	除	クロロネブ	2675-77-6	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	207.06	8.71	191	1	1
165	除	テニクロール	96491-05-3	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S	323.84	18.03	127	3	1
166	除	トルクロホスメチル	57018-04-9	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	301.13	11.99	265	1	2
167	除	トルクロホスメチルオキソン	97483-08-4	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	285.06	11.65	249	1	2
168	除	ピフェノックス	42576-02-3	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	342.14	19.85	341	3	2
169	除	ピリプロキシフェン	95737-68-1	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	321.38	20.81	136	3	1
170	除	フルトラニル	66332-96-5	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	323.32	15.01	173	2	1
171	除	ベンスリド (SAP)	741-58-2	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	397.51	12.25	77	1	1
172	除	メチルダイムロン	42609-73-4	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	268.36	13.88	107	2	1
1	内標	アントラセン-d <sub>10</sub>	1719-06-8	C <sub>14</sub> D <sub>10</sub>	188.29	11.23	188	-	-
2	内標	9-ブロモアントラセン	1564-64-3	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Br	257.13	14.94	256	-	-
3	内標	クリゼン-d <sub>12</sub>	1719-03-5	C <sub>18</sub> D <sub>12</sub>	240.36	19.44	240	-	-

\*1 対：対象農薬リスト掲載農薬類，要：要検討農薬類，他：その他農薬類，除：除外農薬類

\*2 保持時間が最も近い内標の番号

\*3 定量イオン (m/z) が最も近い内標の番号

表 6. GC/MS 分析条件

装置	項目	設定
GC	注入口ライナー	GCMS-QP2010 Plus : Topaz ライナー (Restek) JMS-Q1050GC : ウルトライナートライナー (Agilent)
	試料注入法	スプリットレス (ページオフ時間 : 1 min)
	試料注入量	2 μL
	注入口温度	250°C
	カラム	DB-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm, Agilent)
	カラム温度	50°C (1 min) - 20°C/min - 200°C (0 min) - 5°C/min - 300°C (1min)
	キャリアガス	He
	キャリアガス流量	40 cm/s (1.2 mL/min)
MS	イオン化法	EI
	イオン化電圧	70 eV
	測定モード	全イオンモニタリング (TIM, m/z 範囲 : 40 - 500)
	インターフェイス温度	280°C
	イオン源温度	250°C

表 7. 検量線データベースの作成に用いた装置と測定時期

機種	購入年月	#	測定年月	表記	備考
GCMS-QP2010 Plus (島津製作所)	2010年4月	1	2017年8月	2017	
		2	2018年6月	2018	装置移設後の分析
JMS-Q1050GC (日本電子)	2013年2月	1	2017年8月	2017	
		2	2018年6月	2018-1	装置移設後の分析
		3	2018年9月	2018-2	
		4	2019年11月	2019	装置保守後の分析
		5	2021年3月	2021	

表 8. 検量線標準試料の測定における定量下限の農薬数

定量下限	GCMS-QP2010 Plus		JMS-Q1050GC				
	2017	2018	2017	2018-1	2018-2	2019	2021
0.01 mg/L	63	71	93	99	103	162	157
0.02 mg/L	62	60	23	38	43	6	10
0.05 mg/L	32	28	23	18	12	2	2
0.1 mg/L	11	9	7	5	4	0	0
0.2 mg/L	2	0	8	3	7	0	0
0.5 mg/L	1	2	9	7	1	0	0
1 mg/L	0	1	5	0	0	0	0
≥ 2 mg/L	1	1	4	2	2	2	3
合計	172	172	172	172	172	172	172

表 9. PT-GC/MS の分析条件

	パラメータ	設定値
PT	ページ時間	6 min
	ページ流量	40 mL/min
	サンプルヒータ	ON (60 °C)
	ドライページ時間	1 min
	デゾーブ温度	220 °C
	デゾーブ時間	2 min
	トラップ管	AQUA TRAP 1
	サンプル量	5 mL
GC	カラム	InertCap AQUATIC (0.25 mm I.D. × 60 m, df = 1.00 μm, ジーエルサイエンス)
	カラムオープン温度	40 °C(1 min) - 5 °C/min - 100 °C - 10 °C/min - 200 °C(10 min)
	気化室温度	150 °C
	注入モード	スプリット(1:3)
	ページ流量	3.5 mL/min
	キャリアーガス	N <sub>2</sub>
	キャリアーガス流量	18.1 cm/sec
MS	イオン化法	EI
	測定モード	SIM
	インターフェイス温度	200 °C
	エミッション電流	60 μA
	イオン源温度	200 °C
	モニターイオン	1,1-ジクロロエチレン: 61, 96, 98, ジクロロメタン: 49, 84, 86, MTBE: 73, 57, trans-1,2-ジクロロエチレン: 61, 96, 98, cis-1,2-ジクロロエチレン: 61, 96, 98, クロロホルム: 83, 85, 47, 1,1,1-トリクロロエタン; 97, 99, 61, 四塩化炭素; 117, 119, 121, 1,2-ジクロロエタン; 62, 49, 64, ベンゼン; 77, 78, 52, トリクロロエチレン; 130, 132, 95, 1,2-ジクロロプロパン; 63, 62, ブロモジクロロメタン; 83, 85, 47, 1,4-ジオキサン; 88, 58, cis-1,3-ジクロロプロペン, 75, 77, 49, トルエン; 92, 91, trans-1,3-ジクロロプロペン; 75, 77, 49, 1,1,2-トリクロロエタン; 97, 83, 85 テトラクロロエチレン; 166, 164, 129, ジブロモクロロメタン; 129, 127, 131, p-キシレン, m-キシレン; 105, 106, 91, o-キシレン; 106, 91, 105, ブロモホルム; 173, 171, 175, p-ジクロロベンゼン: 148, 146, 111, フルオロベンゼン: 96, 70, 4-ブロモフルオロベンゼン: 96, 64, 1,4-ジオキサン-d8: 95, 174, 176

表 10. 精製水を用いた妥当性評価の結果

	対象物質	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	真度	併行精度 (RSD)
1	1,1-ジクロロエチレン	0.1	93%	9%
		0.2	99%	8%
2	ジクロロメタン	0.1	102%	12%
		0.2	88%	5%
3	MTBE	0.1	76%	3%
		0.2	80%	3%
4	トランス-1,2-ジクロロエチレン	0.1	92%	4%
		0.2	94%	3%
5	シス-1,2-ジクロロエチレン	0.1	103%	3%
		0.2	101%	1%
6	クロロホルム	0.1	91%	3%
		0.2	97%	2%
7	1,1,1-トリクロロエタン	0.1	123%	6%
		0.2	111%	5%
8	テトラクロロメタン	0.1	99%	9%
		0.2	101%	7%
9	1,2-ジクロロエタン	0.1	97%	3%
		0.2	102%	1%
10	ベンゼン	0.1	120%	2%
		0.2	106%	2%
11	トリクロロエチレン	0.1	71%	8%
		0.2	89%	5%
12	1,2-ジクロロプロパン	0.1	108%	2%
		0.2	103%	2%
13	ブromoジクロロメタン	0.1	97%	2%
		0.2	99%	2%
14	1,4-ジオキサン	0.1	N.D.	N.D.
		0.2	109%	6%
15	シス-1,3-ジクロロプロペン	0.1	74%	2%
		0.2	78%	2%
16	トルエン	0.1	81%	4%
		0.2	85%	2%
17	トランス-1,3-ジクロロプロペン	0.1	72%	1%
		0.2	77%	3%
18	1,1,2-トリクロロエタン	0.1	103%	2%
		0.2	101%	2%
19	テトラクロロエチレン	0.1	76%	10%
		0.2	85%	7%
20	ジブromoクロロメタン	0.1	94%	4%
		0.2	95%	4%
21	m,p-キシレン	0.1	71%	4%
		0.2	78%	3%
22	o-キシレン	0.1	72%	4%
		0.2	80%	2%
23	ブromoホルム	0.1	87%	8%
		0.2	86%	2%
24	1,4-ジクロロベンゼン	0.1	72%	5%
		0.2	82%	3%

表 11. 水道水を用いた妥当性評価の結果

	対象物質	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	真度	併行精度 (RSD)
1	1,1-ジクロロエチレン	1	97%	7%
		5	115%	6%
2	ジクロロメタン	1	83%	3%
		5	106%	5%
3	MTBE	1	97%	2%
		5	111%	2%
4	トランス-1,2-ジクロロエチレン	1	97%	4%
		5	111%	5%
5	シス-1,2-ジクロロエチレン	1	101%	2%
		5	110%	4%
6	クロロホルム	1	26%	58%
		5	94%	15%
7	1,1,1-トリクロロエタン	1	102%	5%
		5	116%	5%
8	テトラクロロメタン	1	105%	6%
		5	118%	5%
9	1,2-ジクロロエタン	1	103%	1%
		5	111%	3%
10	ベンゼン	1	100%	3%
		5	110%	4%
11	トリクロロエチレン	1	100%	3%
		5	107%	5%
12	1,2-ジクロロプロパン	1	101%	1%
		5	109%	4%
13	ブromoジクロロメタン	1	85%	4%
		5	106%	6%
14	1,4-ジオキサン	1	77%	9%
		5	107%	4%
15	シス-1,3-ジクロロプロペン	1	87%	1%
		5	106%	3%
16	トルエン	1	97%	2%
		5	109%	5%
17	トランス-1,3-ジクロロプロペン	1	77%	1%
		5	104%	2%
18	1,1,2-トリクロロエタン	1	100%	2%
		5	107%	3%
19	テトラクロロエチレン	1	95%	4%
		5	104%	6%
20	ジブromokロロメタン	1	93%	7%
		5	105%	5%
21	m,p-キシレン	1	94%	2%
		5	107%	4%
22	o-キシレン	1	94%	1%
		5	106%	4%
23	ブromoホルム	1	84%	5%
		5	101%	5%
24	1,4-ジクロロベンゼン	1	86%	4%
		5	99%	6%

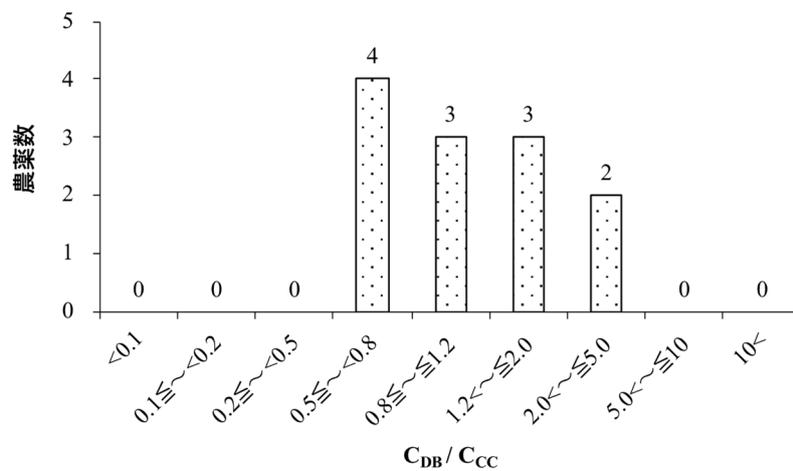


図 1 1 地点から検出された農薬類の  $C_{DB}$ (データベースによる定量値)/ $C_{CC}$ (検量線による定量値)の分布

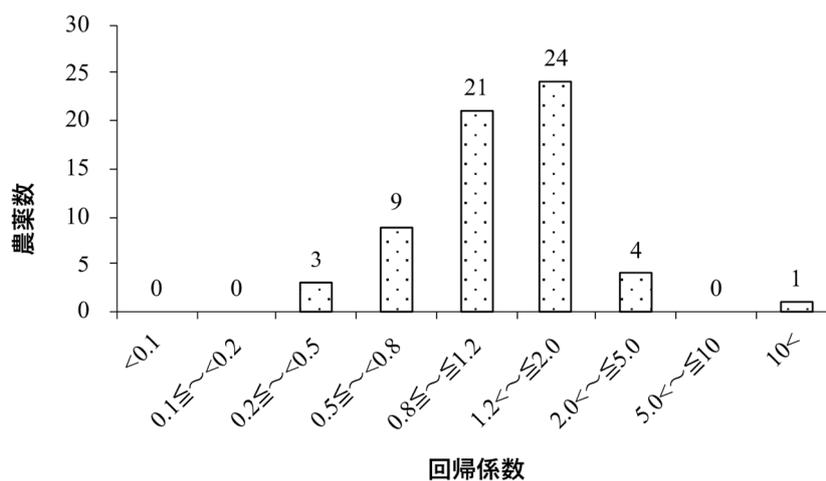


図 2 2 地点以上から検出された農薬類の回帰係数の分布

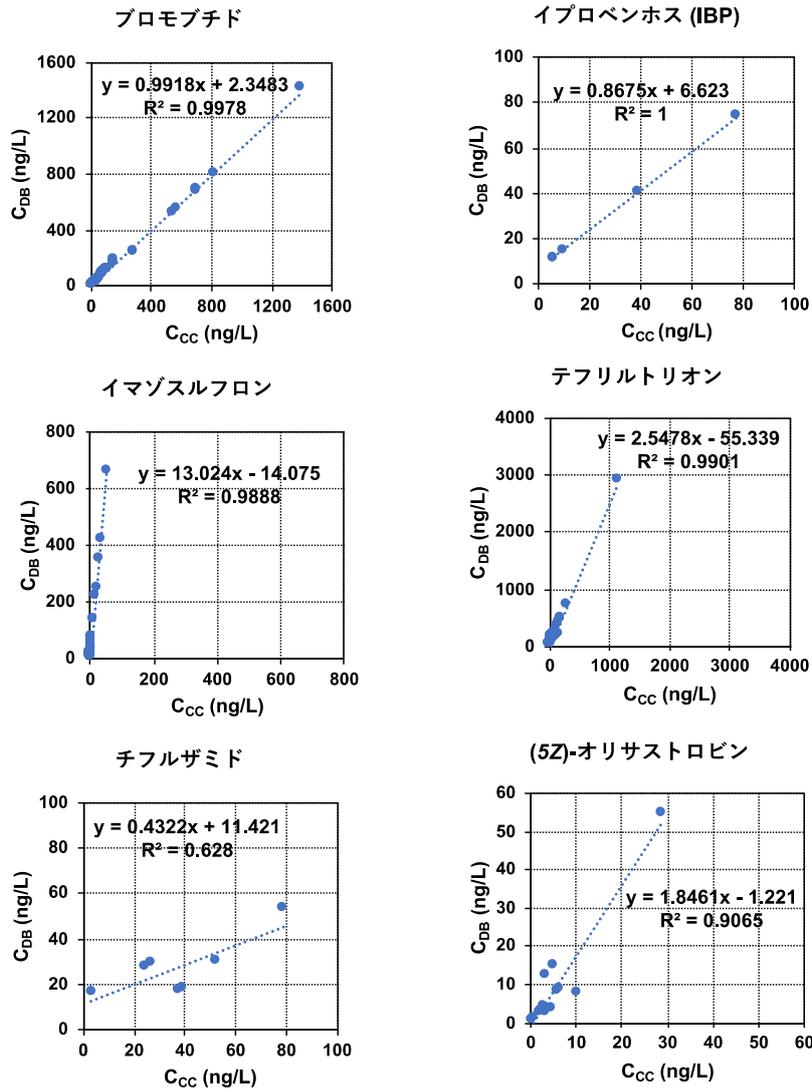


図3 農薬類の  $C_{CC}$  (狭量線による定量値) と  $C_{DB}$  (データベースによる定量値) の関係の例 (上段; 回帰係数が 0.80~1.20 であった農薬の例, 中段; 回帰係数が大きかった農薬の例, 下段; 回帰係数が小さい, あるいは回帰関係が良好でなかった農薬の例)

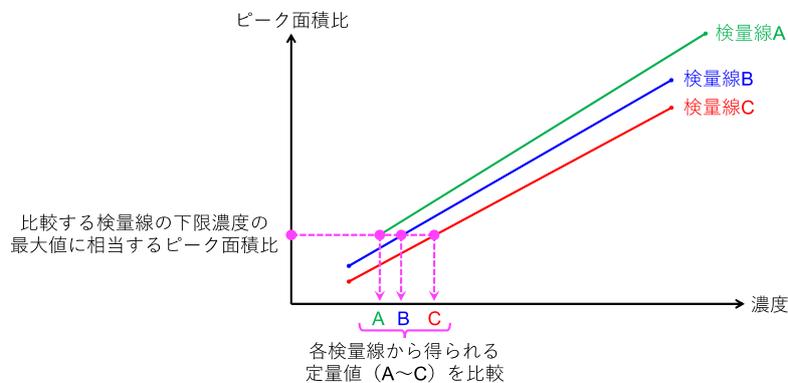


図4. 検量線の下限濃度における定量値の比較方法の概念図

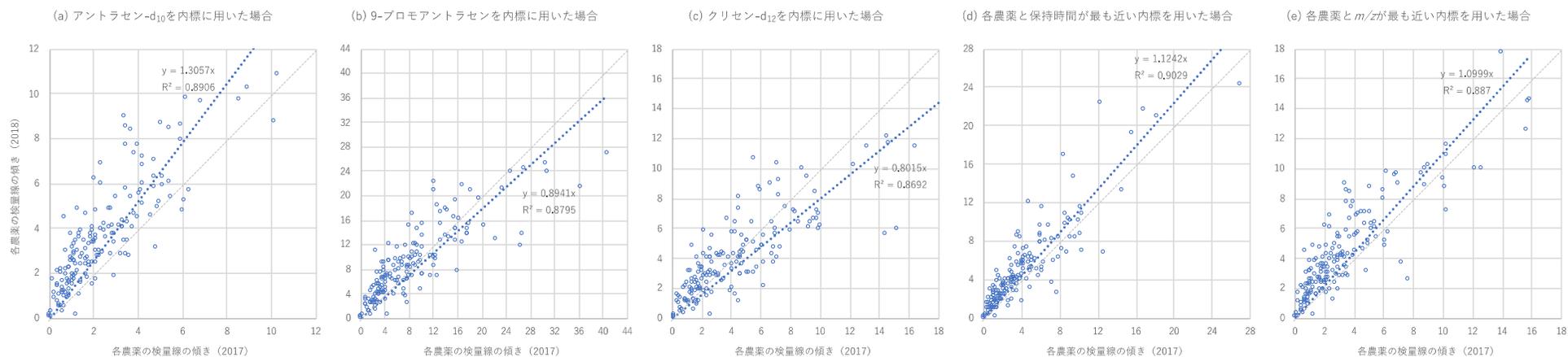


図 5. GCMS-QP2010Plus で移設前後（2017 と 2018）に作成した各農薬の検量線の傾きの比較

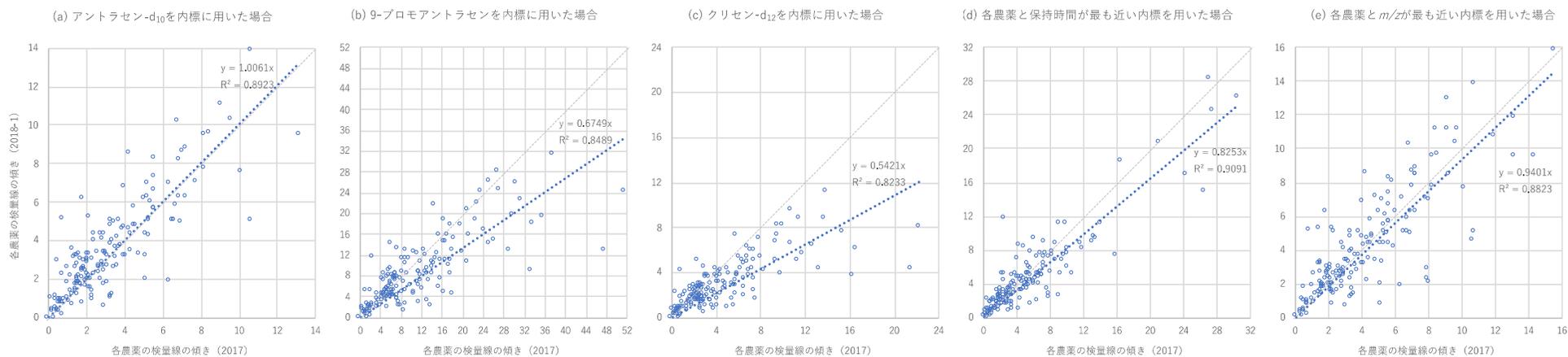


図 6. JMS-Q1050GC で移設前後（2017 と 2018-1）に作成した各農薬の検量線の傾きの比較

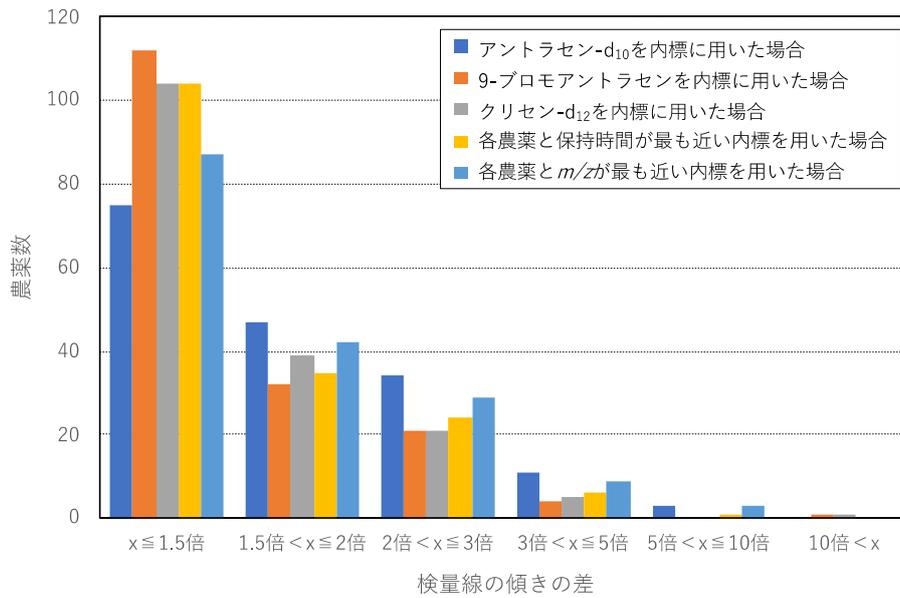


図 7. GCMS-QP2010Plus で移設前後 (2017 と 2018) に作成した各農薬の検量線の傾きの差  
2017 と 2018 の各農薬の検量線の傾きが大きい方を低い方で割った値

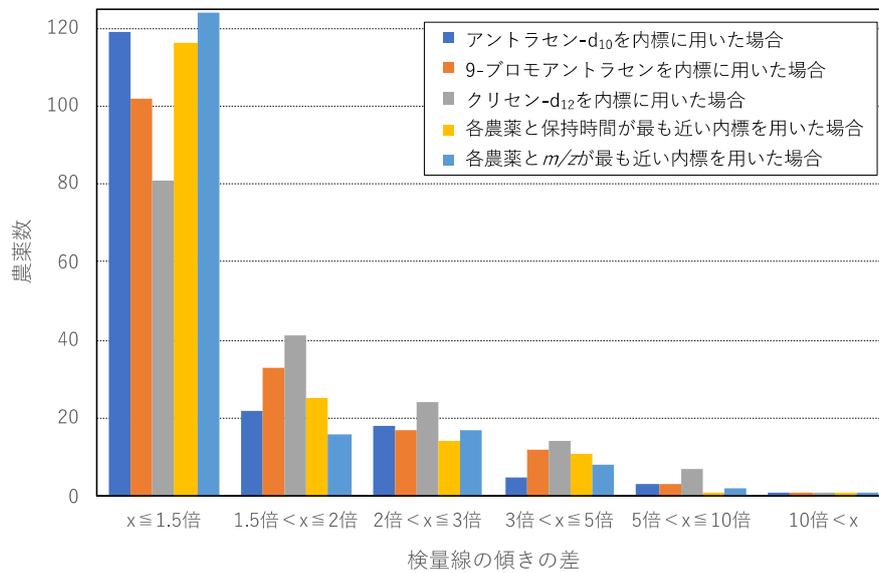


図 8. JMS-Q1050GC で移設前後 (2017 と 2018-1) に作成した各農薬の検量線の傾きの差  
2017 と 2018-1 の各農薬の検量線の傾きが大きい方を低い方で割った値

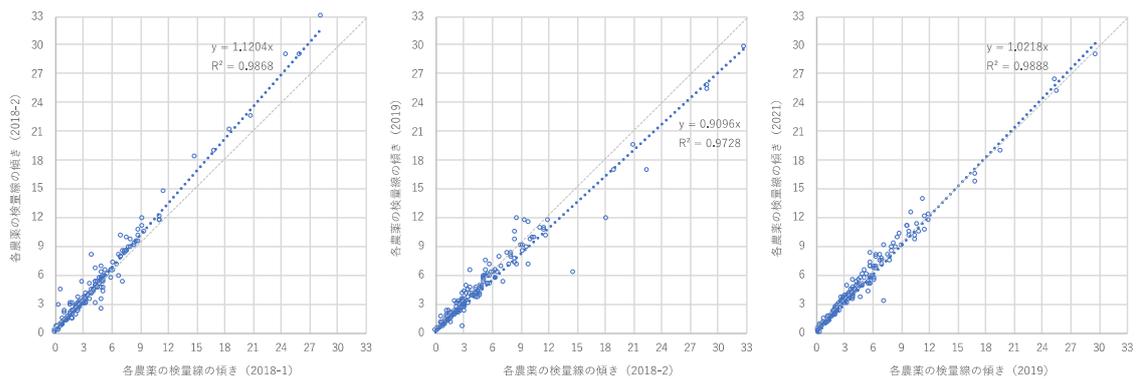


図 9. JMS-Q1050GC で移設後（2018-1～2021）に作成した各検量線の傾きの比較

保持時間が最も近い内標を用いた各農薬の検量線の傾きについて、前回に作成した検量線の傾きと比較

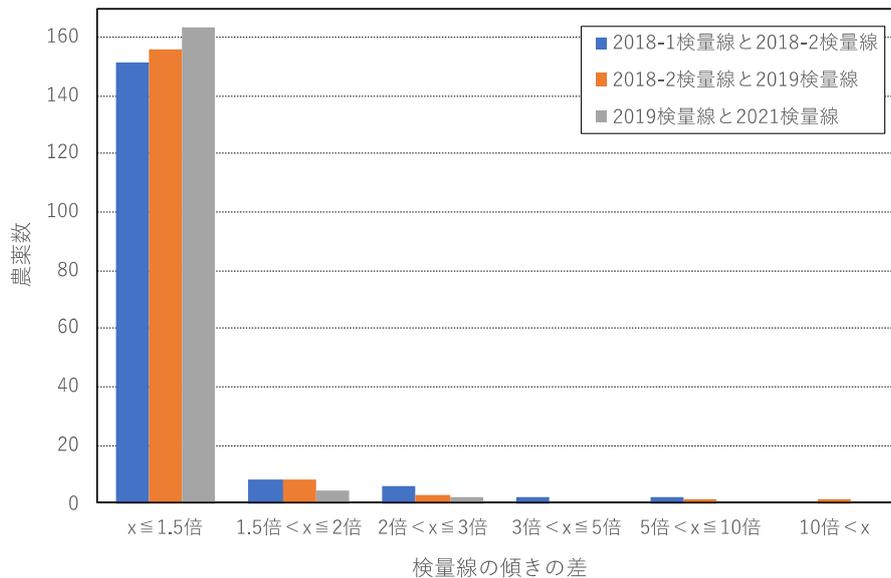
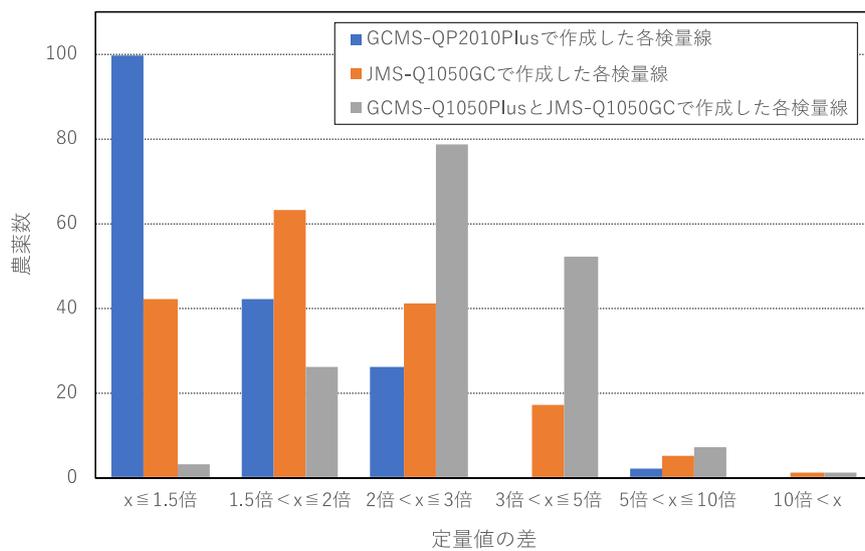


図 10. JMS-Q1050GC で移設後（2018-1～2021）に作成した各農薬の検量線の傾きの差

保持時間が最も近い内標を用いた各農薬の検量線について、前回に作成した検量線と比較して傾きが大きい値を小さい値で割った値



**図 11. 各農薬の検量線の下限濃度における定量値の差**  
 各農薬の検量線の下限濃度に相当するピーク面積比を基に算出した各検量線から得られる定量値の差の最大値