

令和5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
 水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の
 向上に資する研究
 ー水質分析法に関する研究ー

研究分担者	小林憲弘 高木総吉	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部
研究協力者	内山奈穂子 土屋裕子 吉田 仁 安達史恵 小池真生子 赤木 航 鈴木俊也 木下輝昭 栗田 翔 山崎貴子 上村 仁 仲野富美 神力絢子 小倉裕子 大西健太 峯岸俊貴 大窪かおり 山本 梓 金子丈志 北原健一 森口知彦 竹内謙太郎 金井正和 川崎光一 中嶋京介 平林達也 山本 剛 粕谷智浩 松澤 悠 山口和彦 中村弘揮	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 神奈川県衛生研究所 理化学部 神奈川県衛生研究所 理化学部 千葉県衛生研究所 千葉県衛生研究所 埼玉県衛生研究所 埼玉県衛生研究所 佐賀県衛生薬業センター 佐賀県衛生薬業センター 佐賀県衛生薬業センター 佐賀県衛生薬業センター 埼玉県水質管理センター 埼玉県水質管理センター 川崎市上下水道局 川崎市上下水道局 横須賀市上下水道局 大阪市水道局 米子市水道局 一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部 一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部 一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部 一財) 岐阜県公衆衛生検査センター

岩間紀知 一財) 岐阜県公衆衛生検査センター 検査分析部
古川浩司 一財) 三重県環境保全事業団 科学分析部
門上希和夫 北九州市立大学

研究要旨

水質分析法に関する研究として、水質分析をより簡便・迅速かつ高精度に分析できる新規分析法を開発するとともに、平常時および異常発生時の簡便かつ網羅的な水質スクリーニングを行うことができる分析手法について検討した。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業体、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、非常に大きな関心となっている PFAS を対象に広く普及している高速液体クロマトグラフ-トリプル四重極型質量分析計 (LC-MS/MS) を用いたスクリーニング分析法の定量精度について検討を行った。その結果、装置間で検量線の傾きに違いが認められたことから、スクリーニング分析を実施する際には、装置状態の把握が重要であることがわかった。また、標準液と実試料について通常分析法であるターゲット分析法とスクリーニング分析法のより得られた定量値を比較した。その結果、その誤差は 0.51~1.41 と小さく、スクリーニング分析として活用するには十分な定量精度であった。

また、液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 (LC-QTOFMS) を用いたスクリーニング分析法における負イオン化モードのデータベースの構築を試みた。内部標準物質 (IS) として 5 種類の農薬類を選定し、マススペクトルと保持時間を確定した。対象とした 29 種の農薬類のうち、25 種についてマススペクトル、保持時間および IS で補正した検量線情報を登録してデータベースを構築した。各農薬類の検量線の直線性および測定感度を評価した結果、すべての検量線の直線性は $R^2 = 0.99$ 以上と良好であった。前処理による濃縮倍率 (1000 倍) を考慮した定量下限値は、0.2~200 ng/L となり、トリクロピルを除く 24 種の農薬類の定量下限値は目標値の 1/100 より低値となり、検査法としての活用に十分な感度を有することがわかった。構築したデータベースを用いて河川水試料を定量した結果、9 種の農薬類がいずれの河川水試料から検出され、実試料にも適用できることがわかった。

これらを踏まえ、農薬 GC/MS スクリーニング分析法の実運用案とガイドライン案を策定した。

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れば、多数の分析法を用いる必要があり、長時間、高コスト、大量の資源の使用と廃棄物の発生等の問題があ

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

昨年度は、非常に大きな関心となっている PFAS について多くの検査機関が保有している高速液体クロマトグラフ-トリプル四重極型質量分析計 (LC-MS/MS) を用いたスクリーニング分析法のデータベースの構築を行った (水質分析法分科会, 2023)。今年度はこの LC-MS/MS を用いた PFAS スクリーニング分析法の定量精度について評価を実施した。

また、昨年度までに液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 (LC-QTOFMS) を用いたスクリーニング分析法として、農薬類を対象に正イオン化モードで測定できるについて開発してきた (水質分析法分科会, 2023)。しかし、農薬類の中には正イオン化モードではイオン化されず、負イオン化モードでしか測定できない農薬類も存在する。そこで、今年度は、負イオン化モードで測定可能な農薬類についてデータベースの構築を行った。

これらを踏まえ、農薬 GC/MS スクリーニング分析法の実運用案を策定した。

さらに、有害試薬であるジクロロメタンを用いない固相抽出-GC/MS 一斉分析法についても検討した。

B. 研究方法

1. PFAS スクリーニング分析法の定量精度の評価

1. 1 対象物質

対象物質はアメリカ合衆国環境保護庁 (USEPA) や欧州共同体 (EU) が取り上げている PFAS を中心に、21 種の PFAS を対象とした (表 1)。

1. 2 試薬

PFAS の混合標準液として、Wellington Laboratories の PFAC-MXC を使用した。また混合内部標準溶液は、Wellington Laboratories の MPFAC-C-ES を使用した。

メタノールは富士フィルム和光純薬の LC/MS 用、超純水は富士フィルム和光純薬の

PFOS・PFOA 分析用を使用した。

1. 3 測定条件

LC-MS/MS は Xevo TQ-S micro (Waters) を使用した。LC カラムはジューエルサイエンスの InertSustain AQ-C18 HP (3 μ m, 2.1 \times 150 mm), Delay カラムは Delay Column for PFAS (3.0 \times 50 mm) を使った。その他の測定条件は昨年度に確立した条件を使用した (水質分析法分科会, 2023)。

1. 4 定量精度の評価

1. 4. 1 装置間の比較

装置間での誤差を評価するために、同型の LC-MS/MS 2 台でそれぞれ検量線を作成し、検量線の比較を行った。

1. 4. 2 ターゲット分析との比較

スクリーニング分析による定量値の誤差を評価するため、標準液、河川水試料 6 試料および水道水試料 5 試料を用いてスクリーニング分析による定量値とターゲット分析による定量値について比較を行った。

2. 農薬類スクリーニング分析法の負イオン化モード用データベースの構築

2. 1 対象物質

データベース構築の対象農薬類として、通知法にネガティブモードの分析条件が記載された農薬類 29 種を選定した (表 2)。

2. 2 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, 28 種農薬混合標準液水質-3, 63 種農薬混合標準液水質-4, 29 種農薬混合標準液水質-9 を使用した。

内部標準物質 (IS) として 2,4-D-d₅ (C/D/N Isotopes inc.), MCPA-d₃ (Dr.Ehrenstorfer), フィプロニル-¹³C₄ (MERCK), ベンタゾン-d₇ (林純薬工業), メコプロップ (MCP) -d₆ (MERCK) を使用した。標準品をメタノールで 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。

2. 2 測定条件

LC-QTOFMS は Sciex 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 μ m, 2.1 \times 150 mm) (ジーエルサイエンス) を使用した。イオン化法は ESI-ネガティブ、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 22 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 3 に示した。

2. 3 データベースの構築

2. 3. 1 内部標準物質の選定

スクリーニング分析法は、データベースに登録された IS で補正した検量線情報を用いて定量を行う。そのため、分析時間内で保持時間が適度に分散した複数の IS を用いる必要がある。そこで市販品として入手可能な 2,4-D-d₅, MCPA-d₃, フィプロニル-¹³C₄, ベンタゾン-d₇ およびメコプロップ (MCP) -d₆ について、IS としての有用性を検討した。

2. 2. 2 データベースの構築

負イオン化モード用のデータベースの構築は、まず各農薬類を Information Dependent Acquisition (IDA) モードで測定し、同定情報として必要な保持時間、プリカーサーイオンおよびプロダクトイオンを決定した。プロダクトイオンは強度の強いイオンを 2 つ選定した。次に各農薬類について 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 μ g/L に調製した検量線作成用標準液を SWATH モードで測定し、保持時間が近い IS で補正した検量線情報をデータベースに登録した。

構築したデータベースについては各農薬

類の測定感度および検量線の直線性について評価を行った。

3. 農薬 GC/MS スクリーニング分析法の実運用案の策定

農薬スクリーニング分析には、以下のメリットとデメリットが存在すると考えられる。

まず、メリットとしては、以下の 4 点が考えられる。

- 標準品を用いずに定性・定量が可能であることから、水道水中に含まれる多くの農薬を迅速に分析できる。
- 標準品の入手・調製が困難な農薬も分析対象に加えることができる。
- 測定時にマススペクトルの Scan データを取得することから、同一分析条件で分析可能な農薬であれば、分析後に解析対象に加えることができる (レトロスペクティブ分析)。
- 試料 (検水や抽出液) の保存が困難な農薬にも適用できる。

一方、デメリットとして、以下の 4 点が考えられる。

- 分析経験の浅い検査員では誤同定や見逃しが起こる可能性が高く、結果の信頼性が低い。
- データベースの登録農薬数が多いほど、誤同定のリスクが高くなる。
- 装置感度の変動等により定量誤差が生じることから、告示法や通知法と同等の精度で検査できない (同一装置での検証では多くの農薬は誤差 3~5 倍以内だが、誤差が大きい農薬も存在)。
- 装置状態が一定に保たれていないと、定量誤差はさらに大きくなる。

これらのメリット、デメリットを踏まえて水道水質検査・管理に適用する必要があると考えられるため、本研究では水道水質管理へ

のスクリーニング分析法の適用方法（案）を検討した。

4. ジクロロメタンを用いない固相抽出-GC/MS 一斉分析法の検討

有害試薬であるジクロロメタンを使用しない前処理方法について検討した。具体的には、ジクロロメタンの代わりにヘキサン・アセトン混合液を用いた固相抽出カラムからの溶出について検討した。既に幾つかの検査機関で実用されている方法ではあるが、ヘキサン・アセトンの混合比、溶出量、溶出液の濃縮量などに違いがあることから、通知法に記載する最適な前処理方法について検討した。

C. 結果と考察

1. PFAS スクリーニング分析法の定量精度の評価

1. 1 装置間の誤差

2台のLC-MS/MSで作成した検量線を比較した結果、傾きに違いが確認された（図1）。装置Bの方が装置Aより傾きの大きい検量線であった。このことから、装置Aで作成した検量線情報を用いて、装置Bでスクリーニング分析を実施した場合、定量値は大きくなることがわかった。

装置Aは使用期間が1年未満であり、装置Bは約7年使用していた。それぞれの装置で取得したマススペクトルを比較すると、装置Bの方が多くのイオンが確認できた（図2）。本スクリーニング分析法では全イオンクロマトグラム（TIC）で得られた面積値を用いているため、装置Bでは汚れ等からのイオンが余分に加算されたことが検量線の傾きの違いの原因であると推察された。このことから、本スクリーニング分析法は装置の使用状況などの状態が定量値に影響を与える可能性が考えられた。

1. 2 ターゲット分析法との誤差

ターゲット分析により得られた定量値（ C_{tag} ）に対するスクリーニング分析により得られた定量値（ C_{scr} ）の比を求め、誤差を評価した。

その結果、誤差は0.51~1.41であり（表4）、農薬類のスクリーニング分析法の定量精度と同等の定量精度であった（高木、2022）。

実試料中のPFASには分岐鎖が含まれている（高木、2021）。また、定量に使用するイオンによって定量値が異なってくる事が知られている（国立医薬品食品衛生研究所生活衛生化学部、2020）。ターゲット分析はモニターイオンを固定したSRMで得られた面積値、スクリーニング分析はモニターイオンに幅のあるTICから得られた面積値を使用しているため、分岐鎖PFASの定量値には必ず誤差が含まれると考えられた。しかしながら、その誤差を考慮しても、誤差は0.51~1.41とスクリーニング分析法として使用するには問題ない定量精度であった。

2. 農薬類スクリーニング分析法の負イオン化モード用データベースの構築

2. 1 データベースの構築

負イオン化モードのIS候補5物質のクロマトグラムを図3に示した。2,4-D- d_5 とMCPA- d_3 の保持時間が近かったが、それ以外は適度に分散したことから、ISとして有用と判断した。

IDA測定により確認された各農薬類のプリカーサーイオンおよびプロダクトイオンを表5に示した。イナベンフィドについては、プロダクトイオンを確認することができなかった。また、カルプロパミド、クロロタロニル（TPN）、シアノホス（CYAP）およびプロシミドンはプリカーサーイオンが確認できなかった。その結果、対象とした29種の農薬類のうち、25種の農薬類の分析条件を構築することができた。

各農薬類の検量線作成用標準液をSWATHモードで測定し、各農薬類の保持時間と近い保持時間のISを用いて検量線を作成した。その結果、いずれの検量線も $R^2=0.99$ 以上の良好な直線性を示した（図4）。

定量下限値は実試料の濃縮倍率を考慮して、検量線の最小濃度から算出した。農薬類スクリーニング分析法の濃縮倍率は1000倍

としているため(水質分科会, 2022), 25種の農薬類の定量下限値の範囲は0.2~200 ng/Lとなった(表6)。最も定量下限値が小さかった農薬類はフィプロニルであり, 定量下限値が最も高かった農薬類はトリクロピルであった。水道水質における農薬類検査では, 目標値の1/100を定量することが求められているため, 算出した定量下限値と目標値の1/100の比較を行った。その結果, トリクロピルを除く24種の農薬類の定量下限値は目標値の1/100より小さい値であった。また, トリクロピルの定量下限値も目標値の3.3%であったため, 本法は, 検査法へ活用するのに十分な感度を有していることがわかった。

2. 2 負イオン化モードデータベースの実試料への適用

本法により実試料4検体を測定した結果, 対象とした25種の農薬類のうち, 実試料から6~9種の農薬類が検出された。ベンタゾン, ジウロン(DCMU), ダイムロン, フィプロニル, ハロスルフロメチルおよびチフルザミドは, すべての試料から検出された(図5)。検出された9種の農薬類のうち, もっとも平均検出濃度が高かった農薬類はベンタゾンで214 ng/Lであった(図6)。

検出された9種の農薬類の最大検出濃度と目標値を比較した。その結果, いずれの農薬類の最大検出濃度は目標値の1/100より低値であった。最大検出濃度と目標値の1/100の比が最も高い農薬類は, ベンタゾンの22%であった(図7)。

これらのことから, 構築したデータベースを用いたスクリーニング分析法は実試料にも適用可能であることが示唆された。これまで構築してきた正イオン化モード用のスクリーニング法と併用することにより, 検査対象とする農薬類の選定や検出オーダーの網羅的な把握に非常に役立つと考えられた。

3. 農薬GC/MSスクリーニング分析法の実運用案の策定

3. 1 水質管理へのスクリーニング分析法

の適用方法(案)

農薬GC/MSスクリーニング分析法の具体的な適用方法として, 以下の3つの方法が考えられる。

(1) 対象農薬リストの作成

国立衛研等の公立研究機関が全国調査を実施して高頻度・高濃度で検出される農薬を検索し, その結果を基に検査対象農薬リストを作成する。これにより, より実態に即した対象農薬リストを作成でき, かつ定期的な見直しが可能となる。

(2) 検査対象農薬の絞込み

水道事業者が測定を行う農薬は, 各事業者がその地域の状況を勘案して適切に選定することが基本だが, 多種多様な農薬を対象とした選定作業は困難であるため, その地域におけるターゲットスクリーニング分析の結果を活用する。これにより, より簡便に検出される可能性の高い農薬を選定することが可能となる。

(3) 目標値の適合評価

ターゲットスクリーニング分析の定量誤差を考慮しても, 検出値が目標値を大きく下回る, あるいは Σ 値(検出値と目標値の比の和)が1を大きく下回る場合は, ターゲットスクリーニング分析の結果を目標値あるいは Σ 値の超過を評価に活用する。これによって, より迅速に水道水の安全性を評価することが可能となる。

上記のいずれの場合も, ターゲットスクリーニング分析の適用にあたっては, 装置状態の維持および定期的な確認が必要となる。すなわち, 熟練した検査員が, 事前の検証試験を行った上で実施する必要がある。そこで次に, スクリーニング分析法の使用ガイドライン案を策定した。

3. 2 スクリーニング分析法の使用ガイドライン(案)

スクリーニング分析法の使用要件、ピーク同定方法、適合判定の3つの観点で、スクリーニング分析法の使用ガイドライン(案)を策定した。以下に、その内容を記載する。

<使用要件>

- ・ 使用するデータベースが、装置に適したものであるか事前に確認する
- ・ データベース作成時と同一条件(カラム、GC条件、MS条件)で測定し、毎回、装置状態を確認する
- ・ 運用前に必ず実試料で検証する

<ピーク同定方法>

- ・ RIにより保持時間を補正する。
- ・ RI, QT比, マススペクトルの一致度(検証済みイオン数と共溶出スコア)に基づいて総合的に判断する。
- ・ マススペクトルの類似度は、バックグラウンド減算, リバースサーチ, デコンボリューションを活用する。
- ・ ソフトウェアのピーク自動同定機能を用いた場合も、解析者が確認する。

<適合判定>

- ・ 目標値の1/100未満で不検出であれば、不検出と評価してよい
- ・ 検出農薬は Σ 値の算出に用い、スクリーニング分析による定量値は5倍して Σ 値を算出し、1未満であることを確認
- ・ 通常分析の結果と組み合わせて評価してもよい(例えば、検出頻度・濃度の高い農薬は通知法により分析する)。

上記のガイドライン(案)は現段階で得られた情報に基づく検討結果であり、今後、更なる検討を経て、実運用化を目指すことを考えている。

4. ジクロロメタンを用いない固相抽出-GC/MS一斉分析法の検討

検討対象は、「別添方法5」および「別添方

法5の2」の対象農薬およびGC/MS検査法未設定の農薬とし、これらの農薬のフラグメントイオンを決定した(表7)。

また、内部標準物質は、「別添方法5」に記載のアントラセン-d10, 9-ブロモアントラセン, クリセン-d12の3物質を用い、各検討対象農薬と保持時間あるいはフラグメントイオンが近い内標を用いて解析を行った。

前処理方法は、基本的には「別添方法5の2」の方法にしたがい、ヘキサン:アセトン(1:1)3mLバックフラッシュで溶出し、窒素ガスで0.8mLまで濃縮後、内部標準液3種混合(各10mg/L)を10 μ L添加し、ヘキサン:アセトン(1:1)で1mLにメスアップした。

水道水を用いた添加回収試験の結果、89物質が、妥当性評価ガイドラインの目標である真度70~130%かつ併行精度30%以下の目標を満たしたことから、ジクロロメタンの代替としてヘキサン・アセトン混合液を用いた固相抽出は有用であることが分かった。今後は複数機関によるバリデーション試験を実施する予定である。

D. 結論

1. PFASスクリーニング分析法の定量精度の評価

LC-MS/MSを用いたPFASのスクリーニング分析法について定量精度を評価した。その結果、装置間で検量線の傾きに違いが認められた。これはPFASをTICでモニターしているため、汚れ等のPFAS由来ではないイオンが加算されることが原因と推察された。したがって、スクリーニング分析を実施する際には、装置状態の把握が重要であることがわかった。

また、標準液と実試料について通常分析法であるターゲット分析法とスクリーニング分析法のより得られた定量値を比較した。その結果、その誤差は小さく、スクリーニング分析として活用するには十分な定量精度であった。

2. 農薬類スクリーニング分析法の負イオン化モード用データベースの構築

LC-QTOFMSを用いたスクリーニング分析

法におけるネガティブモードデータベースの構築を試みた。その結果、選定した IS 候補 5 物質は、適度に保持時間が分散されたため、IS として有用と判断した。次に通知法に記載されたネガティブモードの農薬類 29 種についてプリカーサーイオンおよびプロダクトイオンの検出を試みた。その結果、25 種の農薬類のイオン化条件を決定することができた。そして、保持時間の近い IS で補正した検量線を作成した結果、いずれの検量線の直線性は良好であった。農薬類の定量下限値を目標値と比較したところ、トリクロピルを除く 24 種の農薬類は目標値の 1/100 を下回った。

構築した LC-QTOFMS を用いたスクリーニング分析法を用いて、実試料へ適用について検証した。その結果、25 種の農薬類のうち、9 種の農薬類が河川水試料 4 検体から検出され、その実態を明らかにすることができた。以上の結果より、本法は、これまで構築してきたポジティブモード農薬類に加えて、ネガティブモードのスクリーニング法として十分な感度で定量できることがわかった。また、LC-QTOFMS を用いたスクリーニング分析法は検査対象とする農薬類の選定や検出オーダーの把握に非常に役立つと考えられた。

3. 農薬 GC/MS スクリーニング分析法の実運用案の策定

スクリーニング分析法の実運用化に向けては、以下の 3 ステップに従って進めていくことを考えている。

<レベル1 (部分利用) >

- ・ 標準品が入手困難・高価な異性体・分解物のみに適用する。
- ・ 定性はデータベース登録情報、定量は原体の標準品で作成した検量線を利用する。
(メチダチオン⇔メチダチオンオキソン、フェントエート⇔フェントエートオキソン等)

<レベル2 (過去結果の利用) >

- ・ 運用する検査機関自らが同一装置・同一分析条件で過去に測定した結果を基に適用する。
- ・ 定性は過去に測定した結果の RI, マススペクトル等に基づいて判断し、定量も過去に作成した検量線を用いる。

<レベル3 (DB 利用) >

- ・ 同一メーカー・同一分析条件で作成した結果をデータベース (DB) として活用
- ・ 定性は DB 登録の RI, マススペクトル等に基づいて判断し、定量は DB 登録した検量線を用いる。
- ・ 定量精度が悪い農薬、検出頻度・濃度が高い農薬は、都度検量線を作成してもよい。

今後は、上記のステップに従い、レベル 1 (部分利用) の実運用化に向けた検討と提案を行う予定である。

4. ジクロロメタンを用いない固相抽出-GC/MS 一斉分析法の検討

有害試薬であるジクロロメタンの代わりにヘキサン・アセトン混合液を用いた固相抽出カラムからの溶出について検討した結果、多くの物質について良好な検査精度が得られたことから、ジクロロメタンの代替としてヘキサン・アセトン混合液を用いた固相抽出法の有用性が確認できた。今後は複数機関によるバリデーション試験を実施する予定である。

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, 木下輝昭, 高木総吉, 中嶋京介, 広木孝行, 平林達也, 藤井裕美, 栗原正憲, 関川慎也, 奥村学, 古口健太郎, 樋口雄一, 大瀧翔吾, 代龍之介, 古川浩司, 松巾宗平, 松澤悠, 高

- 原玲華, 五十嵐良明. 液体クロマトグラフ質量分析計による水道水中のメチダチオンオキシソンの分析法の検討と妥当性評価. 水道協会雑誌, 92(7), 5-17, 2023.
- 2) 小林憲弘: 水質事故迅速モニタリング手法の開発と普及に関する研究. 地球環境, 28(2), 171-178, 2023.
 - 3) 小林憲弘, 土屋裕子, 石井一行, 馬場紀幸, 林田寛司: パージ・トラップ-ガスクロマトグラフィー質量分析による水道水中の揮発性有機化合物の分析精度に影響を与える要因の解析. 環境化学, 34, 1-8, 2024.
<https://doi.org/10.5985/jec.34.1>
 - 4) 木下輝昭, 小田智子, 栗田翔, 山崎貴子, 猪又明子, 佐久井徳広, 野原健太, 中村李, 土屋裕子, 小林憲弘: 水道水中農薬の GC/MS スクリーニング分析データベースの構築と定性・定量精度の検証. 環境科学会誌, 37(2), 53-63, 2024.
<https://doi.org/10.11353/sesj.37.53>
- ## 2. 学会発表
- 1) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明. 水環境におけるヒト用医薬品 111 種の存在実態の調査. 第 31 回環境化学討論会 (第 2 回環境化学物質 3 学会合同大会), 徳島県徳島市, 2023/5/30-6/2.
 - 2) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Yoshiaki Ikarashi. Occurrence of 111 human pharmaceuticals in Japanese water environment. Water and Environment Technology Conference 2023 (WET2023-online), Online, 2023/7/8.
 - 3) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明. 水道水中農薬の GC/MS スクリーニング分析のバリデーション試験. 環境科学会 2023 年会, 兵庫県神戸市, 2023/9/7-8.
 - 4) 高木総吉, 吉田仁, 安達史恵, 小池真生子, 赤木航. スクリーニング分析法の適用における 衛生研究所としての役割と課題, 環境科学会 2023 年会, 兵庫県神戸市, 2023/9/7-8.
 - 5) 小林憲弘, 土屋裕子, 内山奈穂子. PFOS・PFOA 分岐異性体の定量方法に関する検討. 第 26 回日本水環境学会シンポジウム, 大阪府吹田市, 2023/9/20-21.
 - 6) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 五十嵐良明. 水道水中の有機フッ素化合物 (PFAS) 80 種の LC/MS/MS 一斉分析法の検討と検出実態調査. 令和 5 年度日本水道協会全国会議 (水道研究発表会), 東京都江東区, 2023/10/18-20.
 - 7) Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Sokichi Takagi, Yoshiaki Ikarashi. Development of an analytical method for simultaneous determination of PFAS in Japanese drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). SETAC North America 44th Annual Meeting, Louisville, KY, USA, 2023/11/12-16.
 - 8) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 五十嵐良明. GC/MS スクリーニング分析法を用いた全国の河川・水道水中農薬の実態調査. 第 58 回日本水環境学会年会, 福岡県福岡市, 2024/3/6-8.
 - 9) 山崎貴子, 栗田翔, 木下輝昭, 猪又明子, 野原健太, 中村李, 小林憲弘. GC/MS スクリーニング分析による河川水中農薬類の実態調査. 第 58 回日本水環境学会年会, 福岡県福岡市, 2024/3/6-8.
 - 10) 高木総吉, 吉田仁, 安達史恵, 小池真生子, 長谷川有紀, 赤木航, 小林憲弘. LC-QTOFMS スクリーニング分析法を用いた水道原水および水道水中農薬の実態調査, 第 58 回日本水環境学会年会, 福岡県福岡市, 2024/3/6-8.
 - 11) 吉田仁, 高木総吉, 安達史恵, 小池真生子, 赤木航, 小林憲弘. LC-QTOFMS を用いたスクリーニング分析における負イオン化モードデータベースの構築, 第 58 回日本水環境学会年会福岡県福岡市, 2024/3/6-8.
 - 12) 高木総吉, 吉田仁, 安達史恵, 小池真生子, 赤木航, 小林憲弘. 液体クロマトグラフ-トリプル四重極質量分析計を用い

たターゲットスクリーニング分析法検討, 日本薬学会第 144 年会, 神奈川県横浜市, 2024/3/29-31.

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) 環境省, 2024. 水道水質基準について. https://www.env.go.jp/water/water_supply/ki jun/index.html (令和 6 年 4 月 12 日現在)
- 2) 国立医薬品食衛生研究所生活衛生化学部, 2020. 目標 31 PFOS 及び PFOA 固相

抽出—液体クロマトグラフ—質量分析法 質疑応答集 (Q&A)

- 3) 水質分析法分科会, 2023. 令和 4 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—.
- 4) 高木総吉, 吉田仁, 2021. 水道水中におけるペルフルオロおよびポリフルオロアルキル化合物の分析法検討. 水道協会雑誌, 90 (6), 2-15.
- 5) 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.

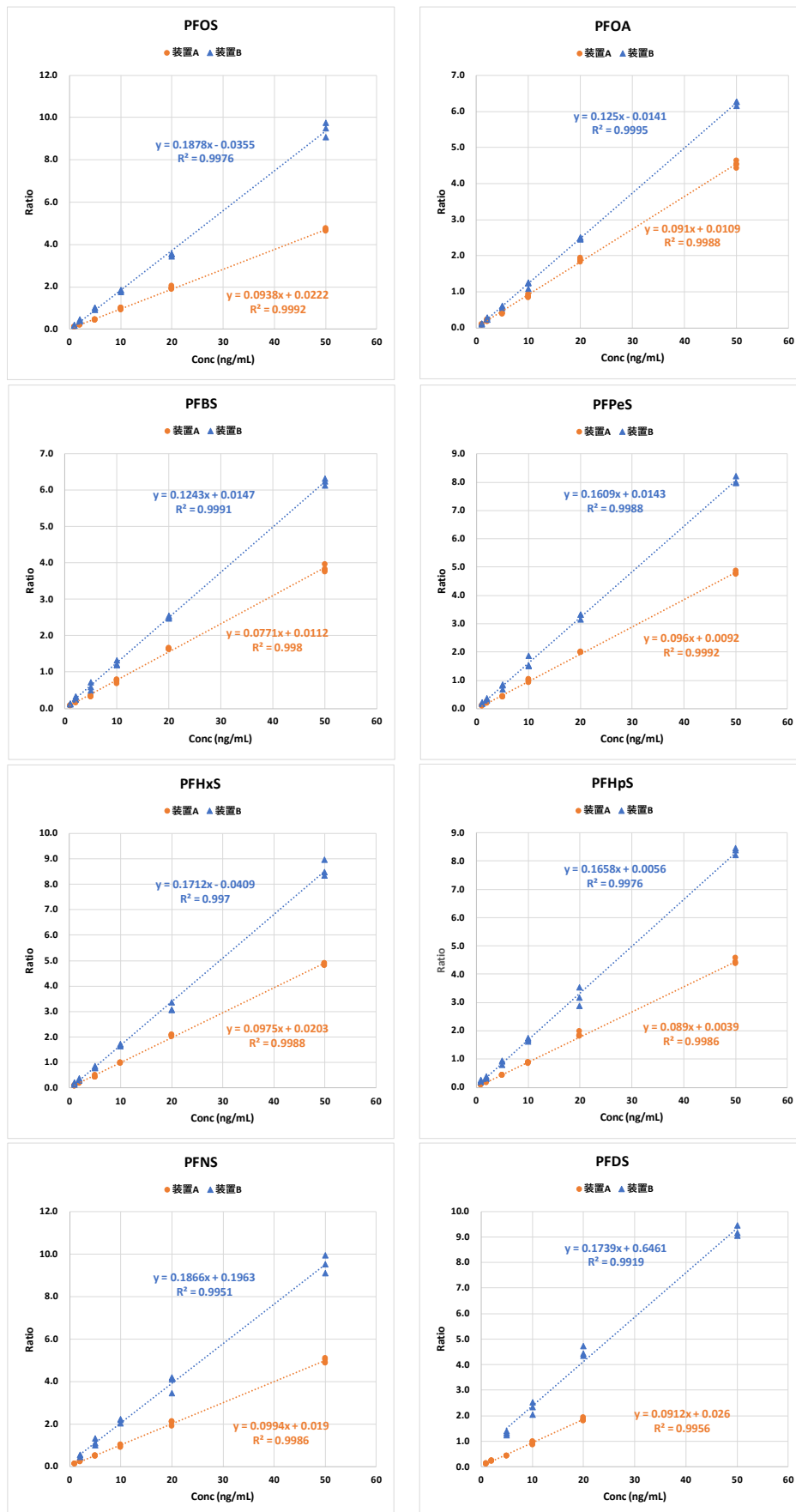


図1 装置間による検量線の違い (1/3)

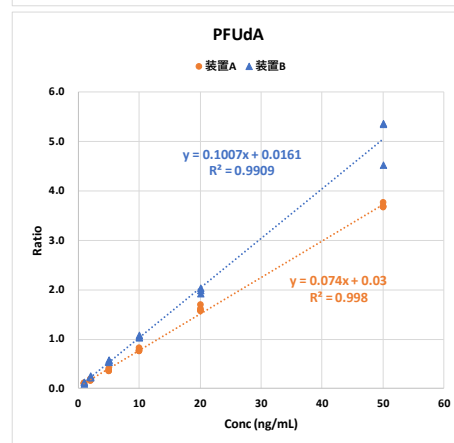
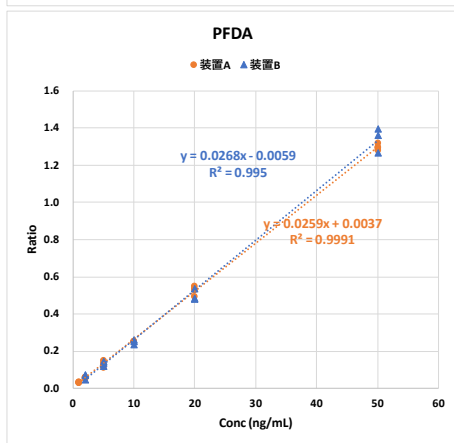
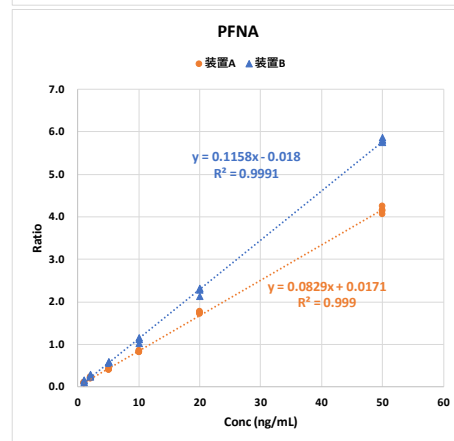
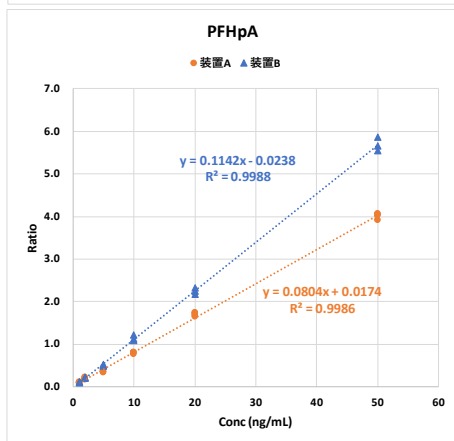
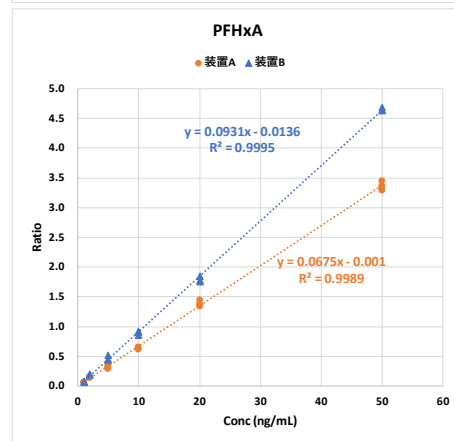
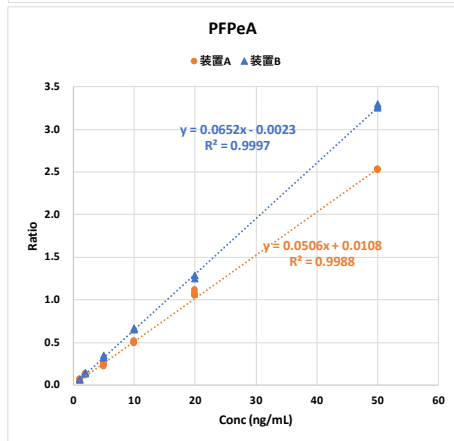
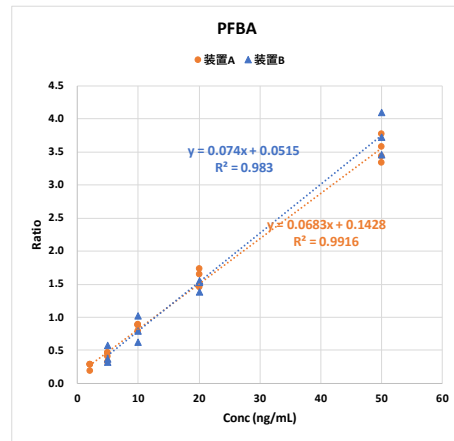
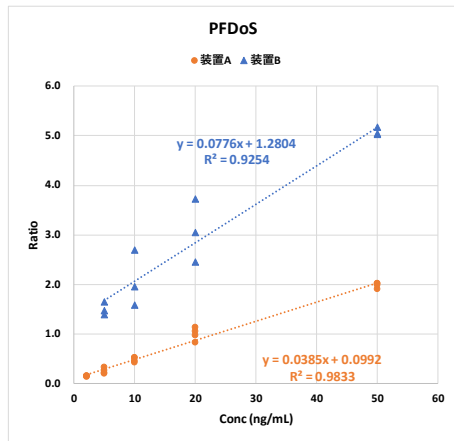


図1 装置間による検量線の違い (2/3)

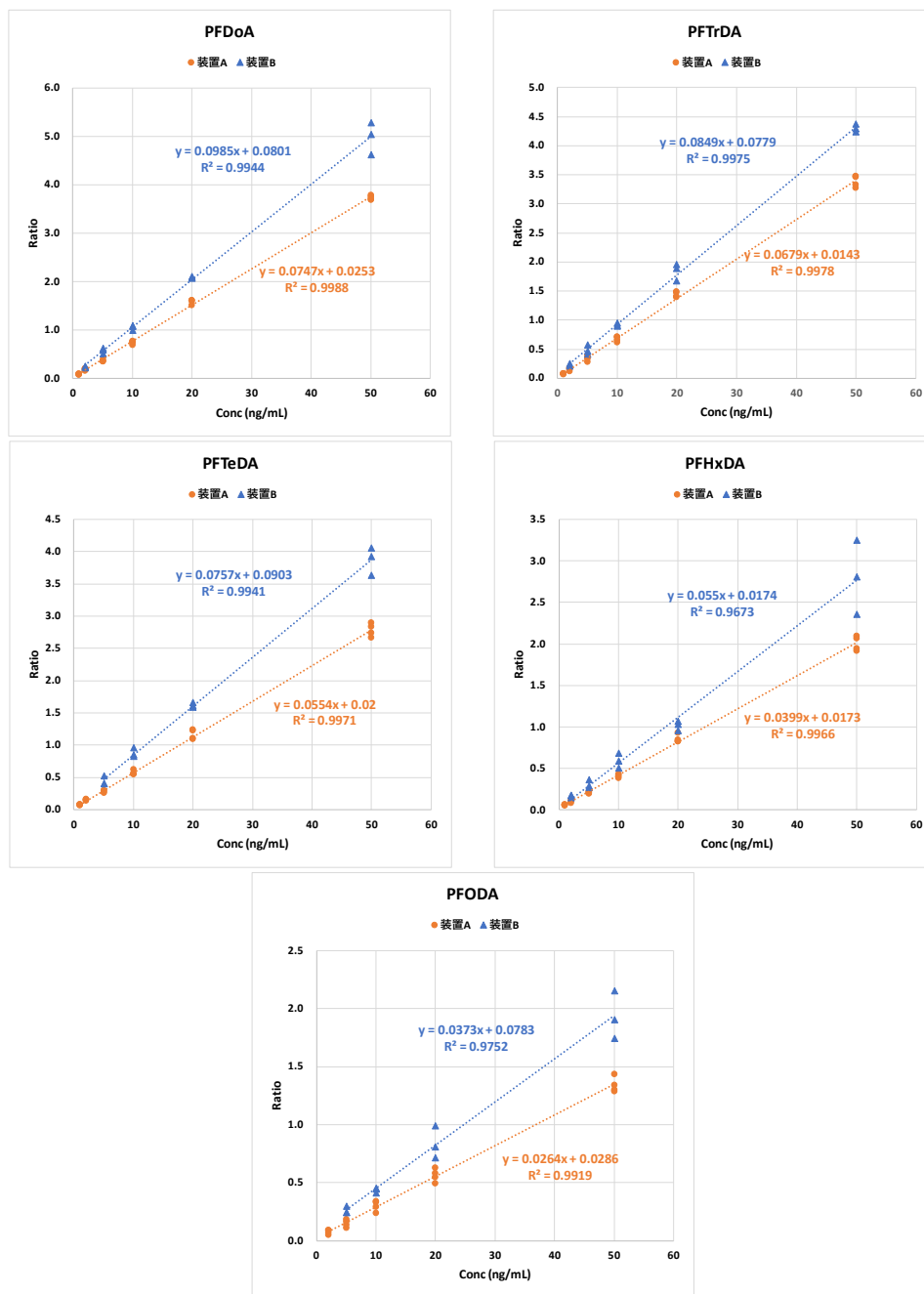


図1 装置間による検量線の違い (3/3)

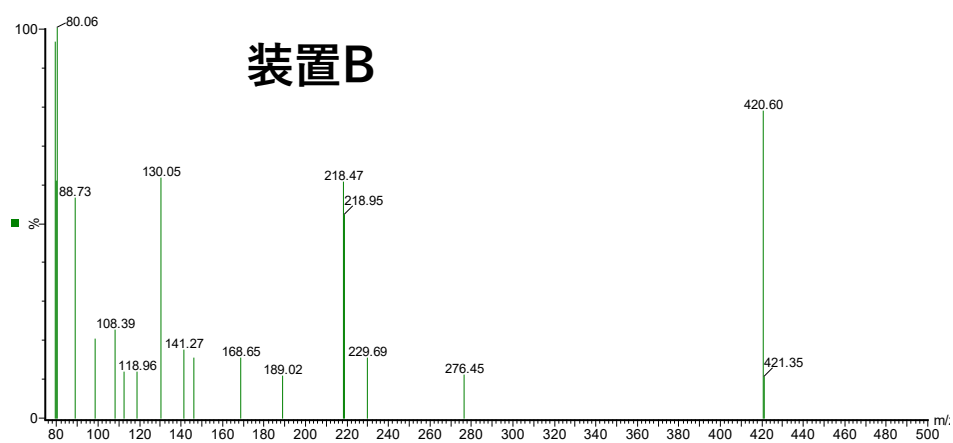
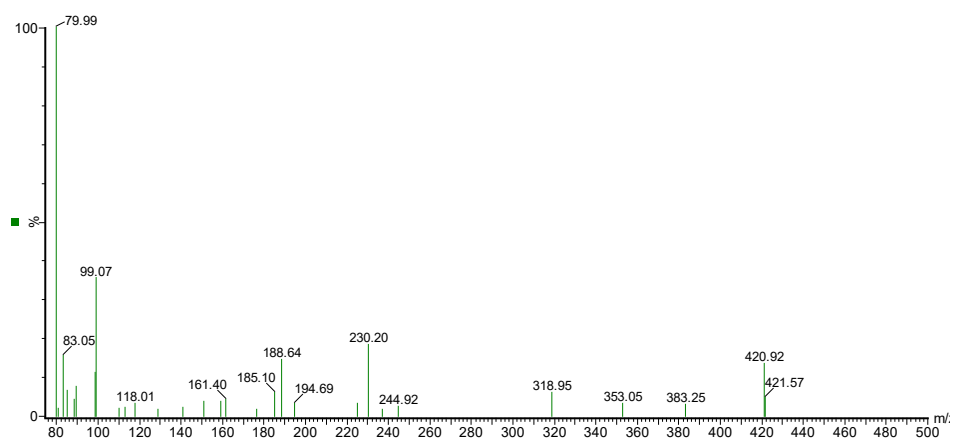


図2 装置間によるマススペクトルの違い (標準液 1.0 ng/mL)

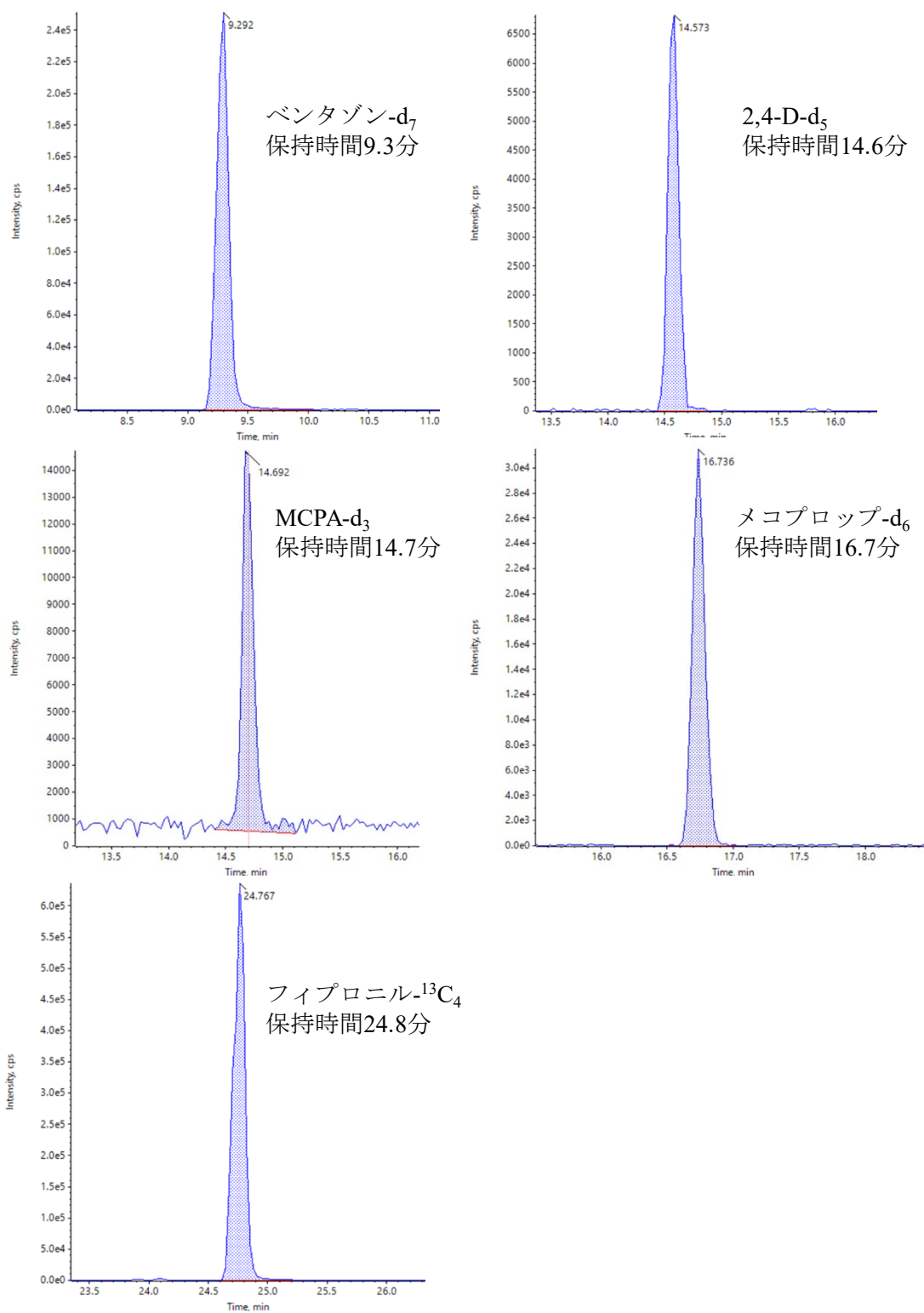
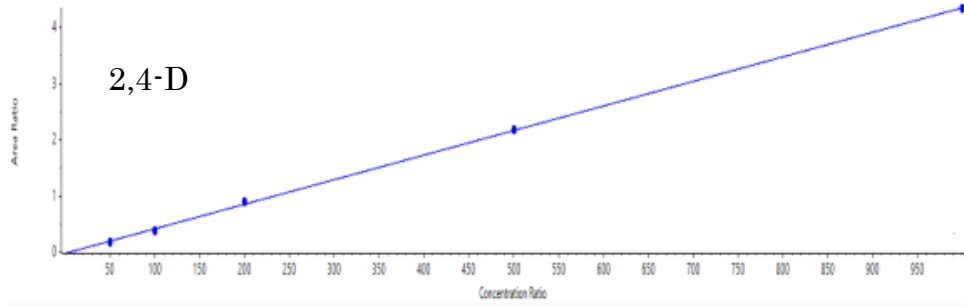
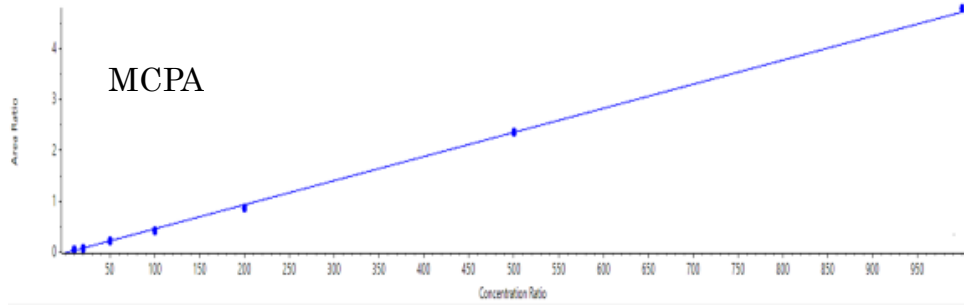


図3 負イオン化モードのIS候補物質のクロマトグラム

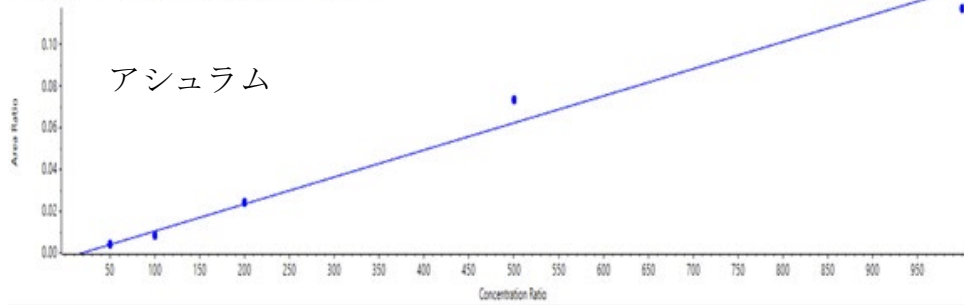
External Calibration for 2,4-D: $y = 0.00437x + 0.01897$ ($r = 0.99999$, $r^2 = 0.99977$) (weighting: None)



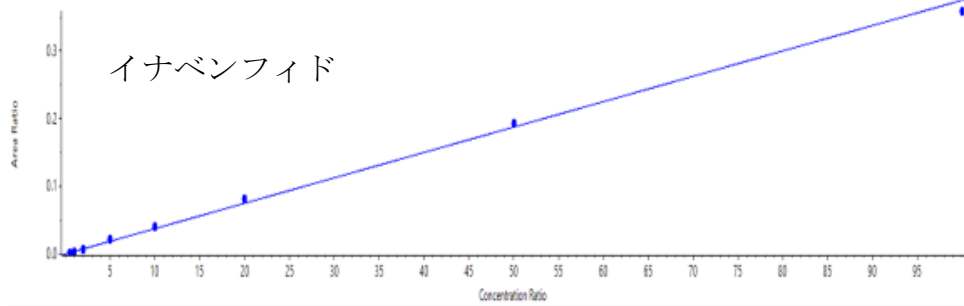
External Calibration for MCPA: $y = 0.00473x + 0.01259$ ($r = 0.99951$, $r^2 = 0.99902$) (weighting: $1/x$)



External Calibration for Asulam: $y = 1.29559e-4x + 0.00240$ ($r = 0.99064$, $r^2 = 0.98137$) (weighting: $1/x$)



External Calibration for Inabensifid: $y = 0.00374x + 6.20555e-4$ ($r = 0.99813$, $r^2 = 0.99626$) (weighting: $1/x$)



External Calibration for Ethiprole: $y = 0.00138x + 1.23867e-4$ ($r = 0.99802$, $r^2 = 0.99635$) (weighting: $1/x$)

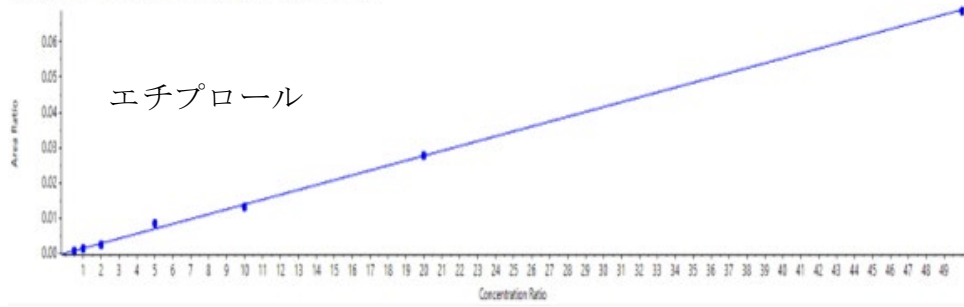


図4 LC-QTOFMS スクリーニング分析法による負イオン化モード農薬 25 種の検量線 (1/5)

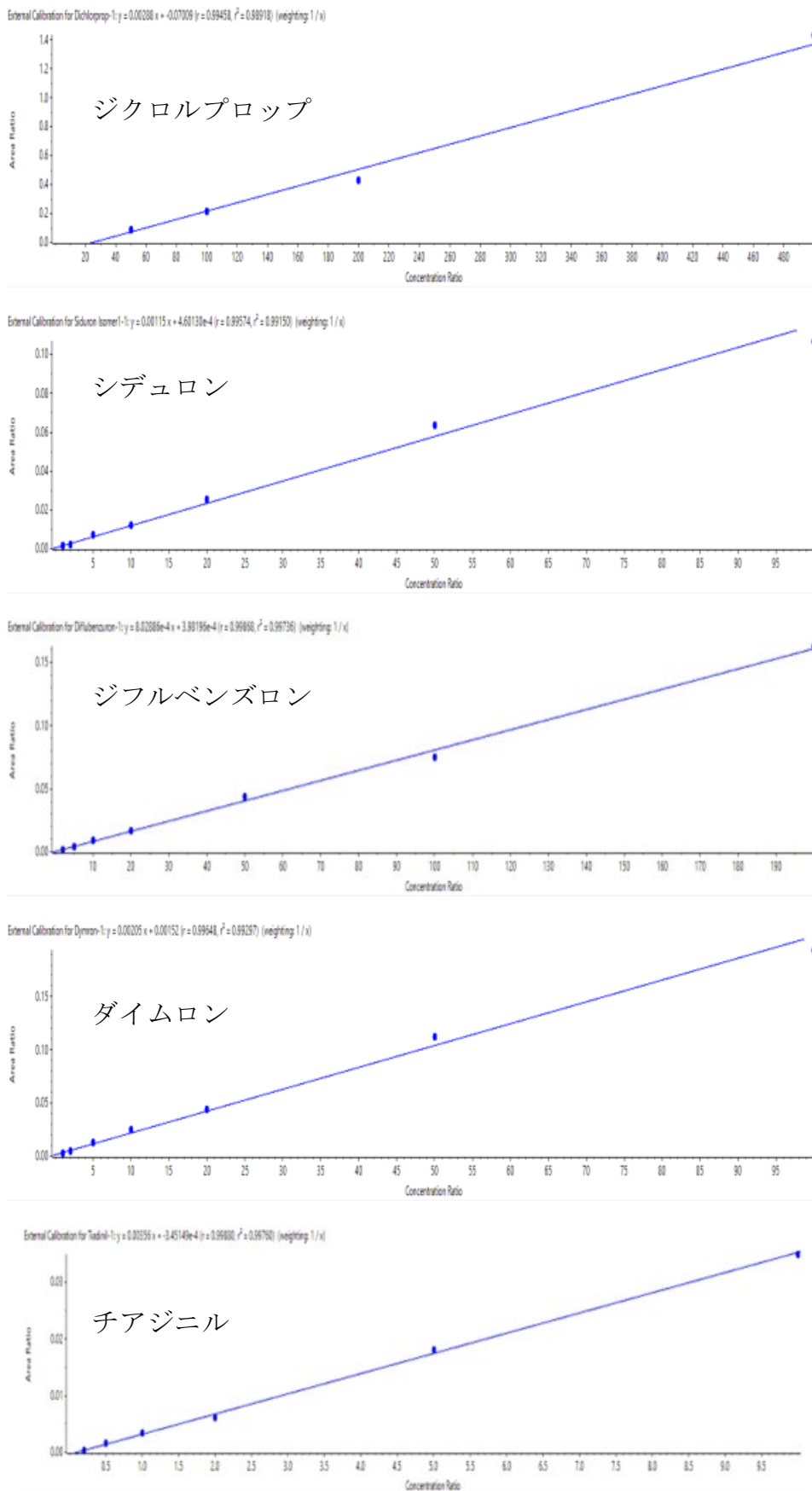


図4 LC-QTOFMS スクリーニング分析法による負イオン化モード農薬25種の検量線 (2/5)

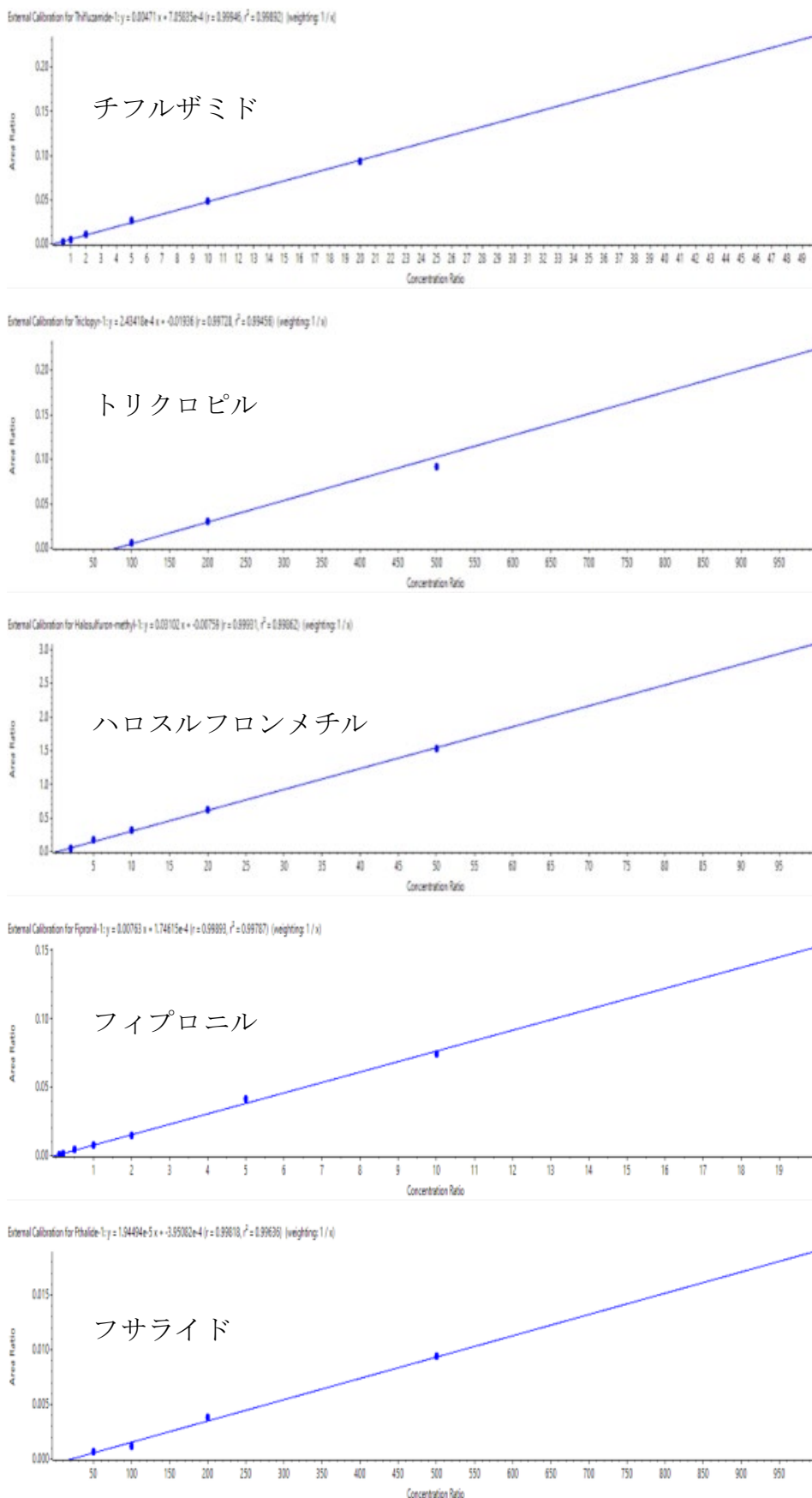


図4 LC-QTOFMS スクリーニング分析法による負イオン化モード農薬25種の検量線 (3/5)

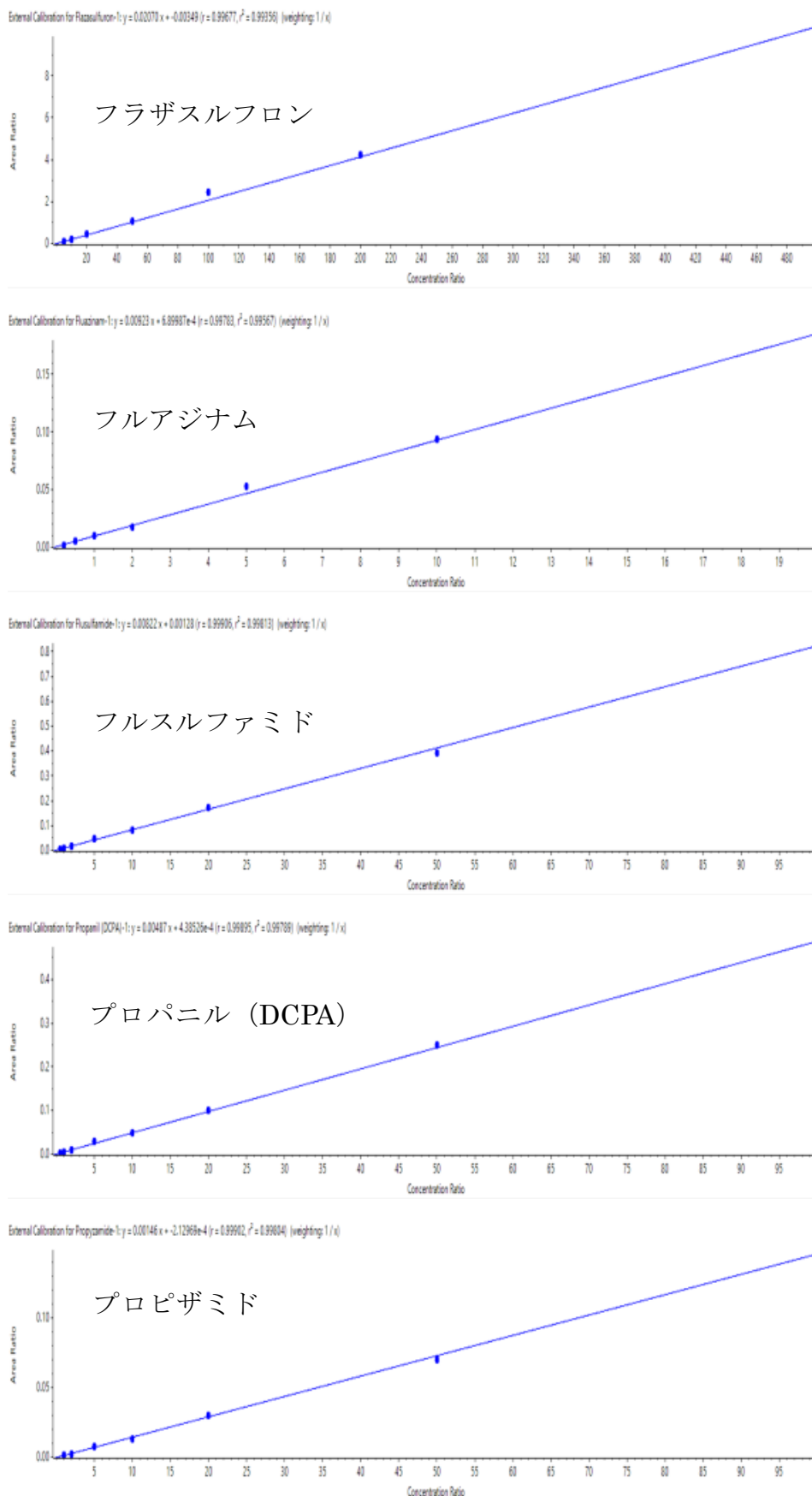


図4 LC-QTOFMS スクリーニング分析法による負イオン化モード農薬 25 種の検量線 (4/5)

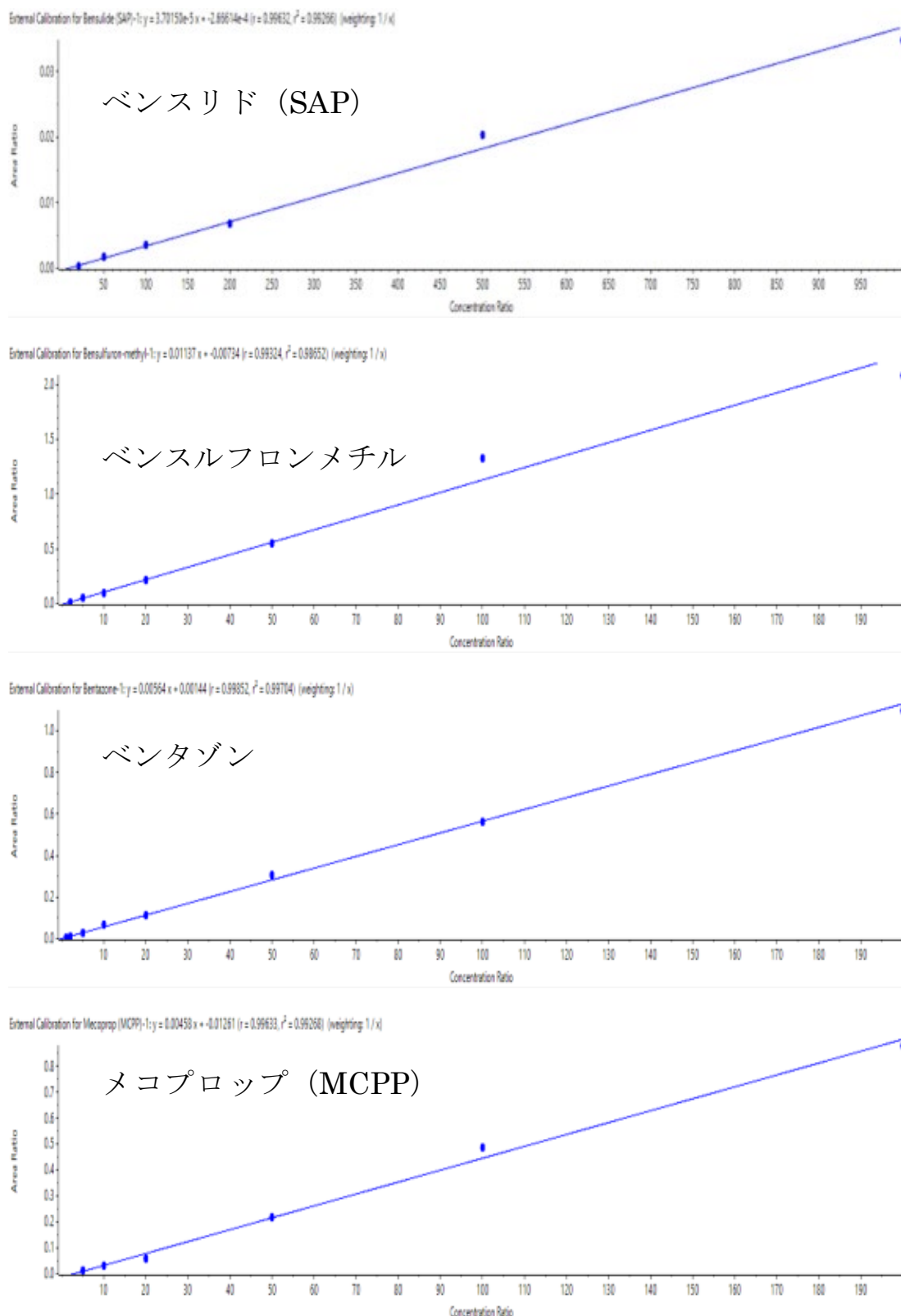


図4 LC-QTOFMS スクリーニング分析法による負イオン化モード農薬 25 種の検量線 (5/5)

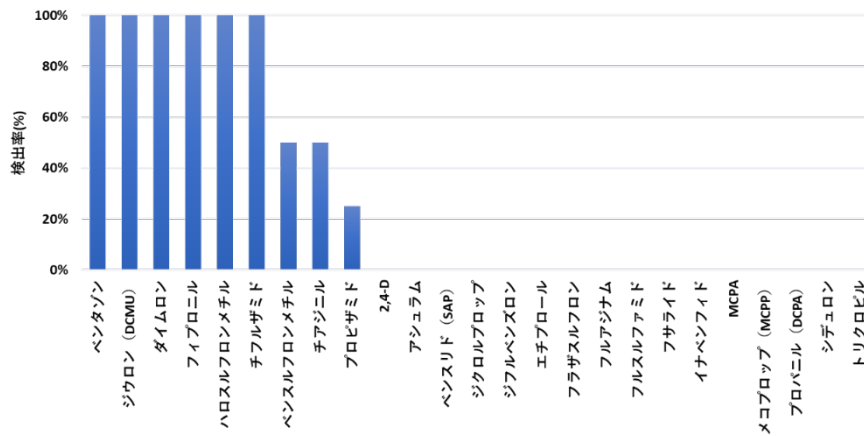


図5 負イオン化モードを用いたスクリーニング分析法による農薬類の検出率

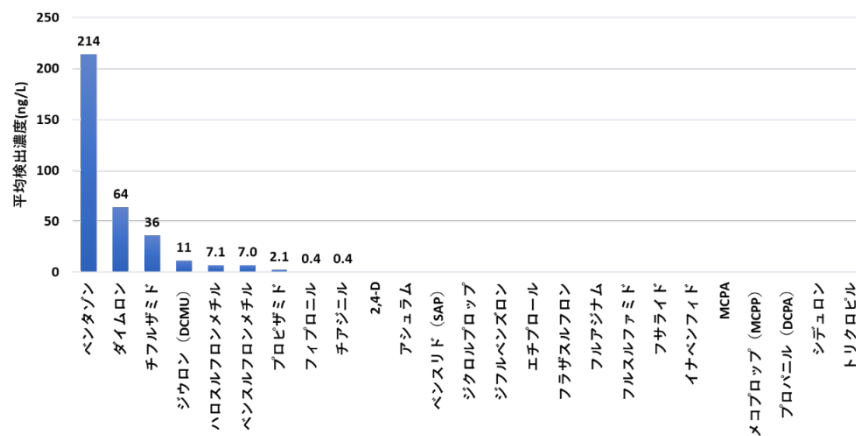


図6 負イオン化モードを用いたスクリーニング分析法による農薬類の平均検出濃度

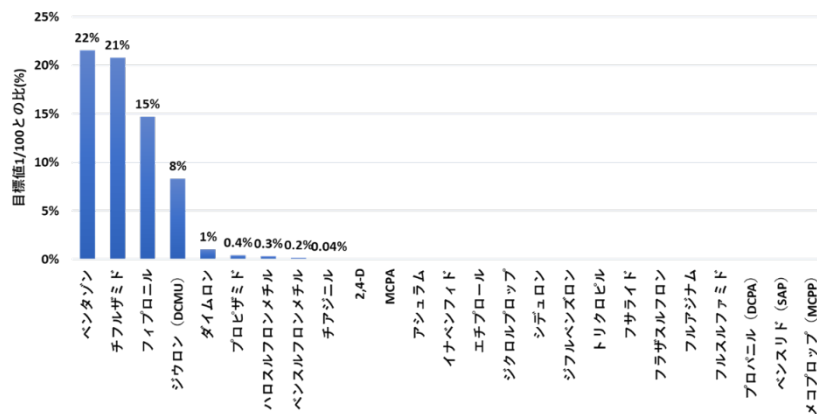


図7 負イオン化モードを用いたスクリーニング分析法による農薬類の最大検出濃度と目標値の1/100との比較

表1 スクリーニング分析対象 PFAS

番号	化合物名
1	ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)
2	ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)
3	ペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS)
4	ペルフルオロペンタンスルホン酸 (PFPeS)
5	ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)
6	ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS)
7	ペルフルオロノナンスルホン酸 (PFNS)
8	ペルフルオロデカンスルホン酸 (PFDS)
9	ペルフルオロドデカンスルホン酸 (PFDoS)
10	ペルフルオロブタン酸 (PFBA)
11	ペルフルオロペンタン酸 (PFPeA)
12	ペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA)
13	ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA)
14	ペルフルオロノナン酸 (PFNA)
15	ペルフルオロデカン酸 (PFDA)
16	ペルフルオロウンデカン酸 (PFUdA)
17	ペルフルオロドデカン酸 (PFDoA)
18	ペルフルオロトリデカン酸 (PFTrDA)
19	ペルフルオロテトラデカン酸 (FTrDA)
20	ペルフルオロヘキサデカン酸 (PFHxDA)
21	ペルフルオロオクタデカン酸 (PFODA)

表2 スクリーニング分析対象農薬類

番号	化合物名	番号	化合物名
1	2,4-D (2,4-PA)	16	トリクロピル
2	MCPA	17	ハロスルフロンメチル
3	アシュラム	18	フィプロニル
4	イナベンフィド	19	フサライド
5	エチプロール	20	フラザスルフロン
6	カルプロパミド	21	フルアジナム
7	クロロタロニル (TPN)	22	フルスルファミド
8	シアノホス (CYAP)	23	プロシミドン
9	ジウロン (DCMU)	24	プロパニル (DCPA)
10	ジクロルプロップ	25	プロピザミド
11	シデュロン	26	ベンスリド (SAP)
12	ジフルベンズロン	27	ベンスルフロンメチル
13	ダイムロン	28	ベントゾン
14	チアジニル	29	メコプロップ (MCPP)
15	チフルザミド		

表3 LC-QTOFMS 測定条件

機器	項目	設定
HPLC	装置	Exion LC (Sciex)
	カラム	Inertsil ODS-4 HP (3 μ m, 2.1 \times 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 μ L
MS	装置	X500R (Sciex)
	イオン化方法	ESI-Negative
	測定モード	IDAおよびSWATH
	TOF-MS	50~1000 Da, 0.1s
	TOF-MS/MS	50~1000 Da \times 22, 0.07s
	コリジョンエネルギー	20~50 V (Ramp)

表4 ターゲット分析との比較

C_{scr}/C_{tag}						
	標準液	実試料		標準液	実試料	
PFBS	0.99		0.60	PFBA	0.98	1.38
PFPeS	1.04			PFPeA	1.07	1.14
PFHxS	1.00		0.51	PFHxA	1.09	1.38
PFHpA	1.14			PFHpA	1.10	0.60
PFOS	1.06	1.41		PFOA	1.06	1.00
PFNS	1.27			PFNA	1.15	1.13
PFDS	0.98			PFDA	1.08	0.95
PFDoS	1.27			PFUdA	1.28	
				PFDoA	1.09	
				PFTrDA	0.97	
				PFTeDA	1.14	
				PFHxDA	0.80	
				PFODA	0.59	

Ctag: ターゲット分析法における定量値, Cscr: スクリーニング分析法における定量値

表5 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における負イオン化モード農薬類のプリカーサーイオンおよびプロダクトイオン

農薬名	プリカーサーイオン	プロダクトイオン1	プロダクトイオン2
2,4-D	218.9753	162.9730	161.9697
MCPA	199.0299	141.0115	143.0082
アシュラム	229.0466	197.0013	133.0402
イナベンフィド	369.0556	—	—
エチプロール	394.9794	249.9597	277.9544
ジウロン (DCMU)	231.0138	185.9523	149.9755
ジクロルプロップ	232.9910	160.9566	124.9799
シデュロン	231.1543	92.0508	223.0277
ジフルベンズロン	309.0334	113.0211	151.0071
ダイムロン	267.1543	70.9963	106.0655
チアジニル	266.0201	70.9965	238.0087
チフルザミド	524.8434	165.9949	124.9683
トリクロピル	253.9316	195.9121	197.9096
ハロスルフロンメチル	433.0654	251.9867	154.0623
フィプロニル	434.9355	249.9597	277.9537
フサライド	268.8822	240.8774	122.0377
フラザスルフロン	406.0662	154.0623	161.0333
フルアジナム	462.9619	415.9448	397.9785
フルスルファミド	412.9560	412.9400	170.9967
プロパニル (DCPA)	216.0029	159.9736	215.9969
プロピザミド	254.0185	144.9621	277.9991
ベンスリド (SAP)	396.0710	213.0178	170.9706
ベンスルフロンメチル	409.1138	154.0620	196.0069
ベンタゾン	239.0628	197.0027	175.0878
メコプロップ (MCP)	213.0456	141.0113	143.0083
2,4-D-d ₆	223.9935	163.9759	165.9728
MPCA-d ₃	202.0356	144.0304	146.0276
フィプロニル- ¹³ C ₄	438.9448	250.9622	279.9576
ベンタゾン-d ₇	246.0935	198.0008	182.1323
メコプロップ-d ₆	219.0701	147.0492	149.046

表 6 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における負イオン化モード農薬類の定量下限値

農薬名	定量下限値 (ng/L) *	目標値 1/100 (ng/L)	定量下限値の目標値に対する比
2,4-D	100	200	50.0%
MCPA	20	50	40.0%
アシュラム	100	9000	1.1%
イナベンフィド	1.0	3000	0.0%
エチプロール	1.0	100	1.0%
ジウロン (DCMU)	1.0	200	0.5%
ジクロロプロップ	100	900	11.1%
シデュロン	2.0	3000	0.1%
ジフルベンズロン	4.0	500	0.8%
ダイムロン	2.0	8000	0.03%
チアジニル	0.4	1000	0.04%
チフルザミド	1.0	400	0.3%
トリクロピル	200	60	333.3%
ハロスルフロロンメチル	4.0	3000	0.1%
フィプロニル	0.2	5	4.0%
フサライド	100	1000	10.0%
フラザスルフロロン	10	300	3.3%
フルアジナム	0.4	300	0.1%
フルスルファミド**	1.0	25	4.0%
プロパニル (DCPA)	1.0	400	0.3%
プロピザミド	2.0	500	0.4%
ベンスリド (SAP)	40	1000	4.0%
ベンスルフロロンメチル	4.0	5000	0.1%
ベンタゾン	2.0	2000	0.1%
メコプロップ (MCP)	10	500	2.0%

*500 mL の試料水を前処理したときの濃縮倍率 (1000 倍) から算出

**ADI (0.001 mg/L/day) から体重 50 kg, 1 日飲用量 (2 L/day), 寄与率 10%として仮の目標値を算出

表 7. 検討対象物質とフラグメントイオン

#	分類	農薬名	GC/MS 検査法					目標値 (mg/L)	保持時間				フラグメントイオン (m/z)					使用内標	
			5	5-2	25	他	無		1	2	3	4	1	2	3	4	5	RT	m/z
1	対	EPN	△					0.004	18.74				157	169	141	77		3	1
2	(対)	EPN オキソン	△					0.004	17.37				141	77	169	306		3	1
3	他	MCPB エチル					○	0.08	11.20				87	115	43	77		1	1
	要	アセタミプリド		○				0.2	18.43				56	152	42	126		3	1
4	対	アセフェート					○	0.006	8.06				136	94	73	95		1	1
5	除	アゾキシストロビン					○	0.5	26.90				344	75	102	345		3	2
6	対	アトラジン	○					0.01	10.29				200	58	215	68		1	1
7	対	アニロホス	△					0.003	19.23				125	226	93	184		3	3
	対	アミトラズ		×				0.006											
		N-2,4-ジメチルフェニル-N'-メチルホルムアミジン					△	0.006											
	他	アメトリン		○				0.2	11.78				227	212	43	68		1	3
8	対	アラクロール	○					0.03	11.63				160	188	77	146		1	1
9	対	イソキサチオン	○					0.008	15.47				105	77	177	97		2	1
10	(対)	イソキサチオンオキソン	○					0.008	14.77				161	105	77	81		2	1
11	対	イソフェンホス	△					0.001	13.40				58	213	121	96		2	1
12	(対)	イソフェンホスオキソン	△					0.001	12.64				229	201	58	120		1	3
13	対	イソプロカルブ (MIPC)	○					0.01	8.74				121	136	91	77		1	1
14	対	イソプロチオラン (IPT)	○					0.3	14.76				118	162	189	145		2	1
15	対	イプフェンカルバゾン					○	0.002											
16	要	イプロジオン	○					0.3	18.45				56	70	314	43		3	2

17	(要)	イプロジオン代謝物	○				0.3	19.58				127	187	142	99		3	1
18	対	イプロベンホス (IBP)	○				0.09	11.09				91	204	123	122		1	1
19	他	イマゾスルフロン				○												
	対	インダノファン		○			0.009	19.20	19.28			174	159	125	76		3	1
	他	ウニコナゾール P		○			0.04	14.97				234	70	57	236		2	3
20	対	エスプロカルブ	○				0.03	12.32				91	71	222	56		1	1
21	対	エディフェンホス (EDDP)	○				0.006	17.00				109	173	65	110		3	1
22	対	エトフェンプロックス	○				0.08	24.14				163	135	107	164		3	1
	他	エトベンザニド		○			0.1	22.67				179	59	121	149		3	1
23	対	エトリジアゾール(エクロメゾール)	○				0.004	8.21				211	183	213	185		1	1
24	対	α-エンドスルファン(α-ベンゾエピン)	○				0.01	14.42				237	170	239	241		2	3
25	対	β-エンドスルファン(β-ベンゾエピン)	○				0.01	16.01				195	237	207	170		2	1
26	対	エンドスルフェート(ベンゾエピンスルフェート)	○				0.01	17.11				272	274	237	239		3	2
	対	オリサストロピン		○			0.1	19.14				116	58	205	132		3	1
	(対)	(5Z)-オリサストロピン		○			0.1	19.45				116	58	205	132		3	1
	対	カズサホス		○			0.0006	9.80				159	57	158	97		1	1
27	対	カフェンストロール	○				0.008	22.69				100	72	188	44		3	1
28	対	カルバリル (NAC)				○	0.05	11.77				144	115	116	145		1	1
29	対	カルボフラン				○	0.005	10.20				164	149	131	122		1	1
30	他	キザロホップエチル				○	0.02	23.84				299	163	372	136		3	2
	対	キノクラミン (ACN)		○			0.005	12.44				207	172	209	76		1	1
31	対	キャプタン	○				0.3	13.73				79	77	149	80		2	1
	対	クミルロン		○			0.03	18.87				120	91	267	77		3	1

32	対	クロメプロップ				○	0.02	19.42				120	288	148	93		3	1
	他	クロルタルジメチル (TCTP)		○			-	12.56				301	299	303	142		1	2
33	対	クロルニトロフェン (CNP)	△				0.0001	16.83				317	319	236	287		3	2
24	(対)	CNP-アミノ体	△				0.0001	15.18				108	287	289	65		2	1
35	対	クロルピリホス	△				0.003	12.45				97	197	199	314		1	1
36	(対)	クロルピリホスオキソン	△				0.003	12.30				109	81	197	199		1	1
	他	クロルピリホスメチル		○			0.03	11.50				125	286	288	47		1	2
37	対	クロロタロニル (TPN)	○				0.05	10.77				266	264	268	109		1	2
38	除	クロロネブ	○				0.05	8.55				191	193	206	53		1	1
	対	シアナジン		○			0.004	12.53				68	225	172	198		1	1
	対	シアノホス (CYAP)		○			0.003	10.54				109	125	243	79		1	1
	他	ジクロフェンチオン (ECP)		○			0.006	11.36				97	223	279	162		1	3
39	対	ジクロベニル (DBN)	○				0.01	7.49				171	173	100	136		1	1
40	他	ジクロメジン				○	0.05	17.83				254	197	256	163		3	2
41	対	ジクロルボス (DDVP)	○				0.008	6.72				109	185	79	187		1	1
42	他	ジコホル(ケルセン)				○	0.06											
43	対	ジスルホトン(エチルチオメトン)	○				0.004	10.83				88	89	97	61		1	1
44	対	ジチオピル	○				0.009	11.82				286	354	306	237		1	2
	対	シハロホップブチル		○			0.006	20.24				256	229	357	120		3	2
	他	ジフェノコナゾール		○			0.02	25.99	26.11			265	323	267	325		3	2
	他	シフルトリン		×			0.05	22.93	23.13	23.22	23.32	163	206	77	165		3	1
	他	シプロコナゾール		○			0.02	15.51	15.55			222	139	125	41		2	3
	他	シプロジニル		○			0.07	13.24				224	225	77	65		2	3

	他	シペルメトリン		×			0.1	23.53	23.74	23.83	23.92	163	181	165	91		3	1
45	対	シマジン (CAT)	○				0.003	10.23				201	68	186	173		1	1
	他	シメコナゾール		○			0.02	11.63				121	73	75	83		1	1
46	対	ジメタメトリン	○				0.02	13.35				212	213	69	68		2	1
	他	(E)-ジメチルビンホス		○			0.01	12.20				109	295	297	79		1	2
	他	(Z)-ジメチルビンホス		○			0.01	12.50				109	295	297	79		1	2
47	対	ジメトエート	○				0.05	10.16				87	93	125	58		1	1
48	対	シメトリン	○				0.03	11.71				213	68	43	155		1	1
49	対	ジメピペレート	○				0.003	13.75				119	91	41	145		2	1
	他	シラフルオフェン		×			0.3	24.42				179	286	151	258		3	1
	他	シンメチリン		○			0.1	11.84				105	43	123	107		1	1
50	対	ダイアジノン	○				0.005	10.57				137	179	152	199		1	1
51	(対)	ダイアジノンオキソン	○				0.005	10.34				137	273	151	81		1	1
	他	チアクロプリド		○			-	24.59				101	126	207	73		3	1
52		チアジニル				○												
	他	チアメキサム		○			0.05	13.14				132	182	212	58		2	1
53	他	チオシクラム				○	0.03	8.62				71	135	42	56		1	1
54	対	チオベンカルブ	○				0.02	12.51				100	72	125	44		1	1
	他	チフルザミド		○			0.04	14.93				194	166	125	69		2	1
55	他	テクロフタラム				○												
	他	テトラクロルビンホス (CVMP)		○			0.01	14.11				109	329	331	333		2	1
	他	テトラコナゾール		○			-	12.65				336	101	338	159		1	2
56	除	テニルクロール	○				0.2	17.49				127	141	288	77		3	1

	要	テブコナゾール		○			0.07	17.64				125	70	250	83		3	1
57	対	テルブカルブ (MBPMC)	○				0.02	11.38				205	57	220	41		1	1
58	対	トリクロピル				○	0.006	10.95				-						
59	対	トリクロルホン (DEP)	○				0.03	8.28				79	47	82	109		1	1
60	対	トリシクラゾール				○	0.08	14.86				189	162	161	135		2	1
	他	トリフルミゾール		△			0.04	13.70				43	73	278	41		2	1
61	対	トリフルラリン	○				0.06	9.53				43	264	306	41		1	2
62	除	トルクロホスメチル	○				0.2	11.65				265	125	267	93		1	2
63	(除)	トルクロホスメチルオキソン	○				0.2	11.30				249	109	251	111		1	2
	他	トルフェンピラド		×			0.01	27.41				171	197	91	383		3	1
64	対	ナプロパミド	○				0.03	14.57				72	128	100	115		2	1
	他	パクロブトラゾール		○			0.05	14.20				236	125	57	82		2	3
65	要	ヒドロキシイソキサゾール				○	0.1	6.26				99	43	54	71	44	1	1
66	除	ビフェノックス	○				0.2	19.28				75	341	63	173		3	2
67	対	ピペロホス	△				0.0009	18.82				140	122	41	97		3	1
	要	ピラクロホス		○			0.003	21.30				138	111	139	194		3	1
	対	ピラゾキシフェン		○			0.004	26.15				105	91	77	173		3	1
68	対	ピリダフェンチオン	△				0.002	18.42				97	77	188	199		3	1
69	対	ピリブチカルブ	○				0.02	18.24				165	108	181	93		3	1
70	除	ピリプロキシフェン	○				0.3	20.15				136	78	77	96		3	1
	他	(E)-ピリミノバックメチル		○			0.05	17.08				302	256	303	330		3	2
	他	(Z)-ピリミノバックメチル		○			0.05	15.81				302	256	303	230		2	2
	他	ピリミホスメチル		○			0.06	12.02				290	276	125	305		1	2

	他	ピレトリン I		×			0.1				123	41	55	81	93		1
	他	ピレトリン II		×			0.1				123	91	41	81	105		1
	他	シネリン I		×			0.1				133	123	161	41	91		1
	他	シネリン II		×			0.1				107	121	93	91	77		1
	他	ジャスモリン I		×			0.1				107	93	135	91	163		1
	他	ジャスモリン II		×			0.1				133	161	91	105	107		1
71	対	ピロキロン	○				0.05	10.71			173	130	172	144		1	1
72	対	フィプロニル				○	0.0005	13.25			367	213	369	215		2	2
73		フィプロニルデスルフィニル				○											
74		フィプロニルスルフィド				○											
75		フィプロニルスルホン				○											
76	対	フェニトロチオン (MEP)	○				0.003	12.13			125	109	277	79		1	1
77	(対)	MEP オキソン	○				0.003	11.36			109	244	79	127		1	3
78	他	フェノキサニル				○	0.02	15.57			189	139	191	125		2	1
79	対	フェノブカルブ (BPMC)	○				0.03	9.20			121	150	91	57		1	1
80	対	(E)-フェリムゾン				○	0.05	13.81			239	132	123	137		2	3
81	対	(Z)-フェリムゾン				○	0.05	13.81			239	132	123	137		2	3
82	対	フェンチオン (MPP)	○				0.006	12.55			278	125	109	93		1	2
83	(対)	MPP スルホキシド	○				0.006	15.90			125	279	109	79		2	2
84	(対)	MPP スルホン	○				0.006	16.04			125	109	310	69		2	1
85	(対)	MPP オキソン	○				0.006	11.86			262	109	79	247		1	2
86	(対)	MPP オキシンスルホキシド	○				0.006	14.99			109	263	79	127		2	2
87	(対)	MPP オキシンスルホン	○				0.006	15.07			109	215	294	104		2	2

88	対	フェントエート (PAP)	○				0.007	13.59				121	125	93	274		2	1
	他	フェンバレレート		×			0.04	25.18	25.57			125	167	152	181		3	1
89	対	フサライド	○				0.1	12.92				243	241	245	272		2	3
	対	ブタクロール		○			0.03	14.18				57	176	160	188		2	1
90	対	ブタミホス	○				0.02	14.40				286	96	200	202		2	2
91	(対)	ブタミホスオキソン	○				0.02	13.75				244	216	136	65		2	3
92	対	ブプロフェジン	○				0.02	15.13				105	57	41	106		2	1
	他	フラメピル		○			0.02	19.43				157	159	298	291		3	1
93		フラメピルヒドロキシ				○												
94	対	フルアジナム				○	0.03	16.19				417	387	371	389		2	2
95	他	フルアジホップ				○												
96	要	フルスルファミド				○	-	18.98				179	243	181	63		3	1
97	除	フルトラニル	○				0.2	14.59				173	145	281	174		2	1
98	対	プレチラクロール	○				0.05	14.73				162	176	238	202		2	1
99	対	プロシミドン	○				0.09	13.69				96	67	68	283		2	1
	対	プロチオホス			○		0.004	14.71				43	267	162	113		2	2
	(対)	プロチオホスオキソン			○		0.004	13.55				162	97	139	43		2	1
	他	プロパニル (DCPA)		○			0.04	11.42				161	163	57	217		1	1
	他	プロパホス		△			0.001	14.03				220	140	304	43		2	3
	他	プロパルギット (BPPS)		×			0.02	17.70	17.75			135	173	57	81		3	1
100	対	プロピコナゾール	○				0.05	17.00	17.17			69	173	259	41		3	1
101	対	プロピザミド	○				0.05	10.57				173	175	145	147		1	1
102	対	プロベナゾール				○	0.05	12.42				130	103	76	41		1	1

	他	プロポキシル (PHC)		○			0.2	9.22				110	152	81	58		1	1
	要	プロマシル		○			0.05	12.20				205	207	42	70		1	1
	他	プロメリン		○			0.06	11.82				241	184	58	43		1	3
103	対	ブロモブチド	○				0.1	11.51				119	120	118	91		1	1
104		ブロモブチドデブロモ				○												
	他	cis-ペルメリン		×			0.1	21.91				183	163	165	77		3	1
	他	trans-ペルメリン		×			0.1	22.16				183	163	165	77		3	1
105	対	ペンシクロン	○				0.1	9.87				125	180	127	89		1	1
106	除	ベンスリド (SAP)				○	0.1	12.43				-					1	2
	他	ベンダイオカルブ		×			0.009	9.66				151	126	166	51		1	1
	対	ベンタゾン		×			0.2	12.93				119	198	92	161		2	1
107	対	ペンディメタリン	○				0.3	13.20				252	43	57	41		2	2
108	要	ペントキサゾン				○	0.6	19.79				70	41	285	42		3	1
109	対	ベンフルラリン(ベスロジン)	○				0.01	9.58				292	264	41	43		1	2
	対	ベンフレセート		○			0.07	11.36				163	91	121	256		1	1
	要	ホサロン		○			0.005	19.80				182	121	184	97		3	1
	他	ボスカリド		○			0.1	23.56				140	112	142	342		3	1
	対	ホスチアゼート		○			0.003	13.02	13.08			41	97	195	104		2	1
110	対	マラチオン(マラソン)	○				0.05	12.28				125	93	127	173		1	1
111	(対)	マラオキソン	○				0.05	11.50				127	99	109	55		1	1
112	要	メタアルデヒド				○	0.06	5.09				89	87	117	90		1	1
	他	メタミドホス		×			0.002	6.60				94	95	47	141		1	1
113	対	メタラキシル	○				0.06	11.77				45	206	132	160		1	1

114	対	メチダチオン (DMTP)	○				0.004	13.99				145	85	93	125		2	1
115	(対)	DMTP オキソン				○												
116	対	メチルダイムロン	○				0.03	13.47				107	77	106	91		2	1
	対	メミノストロビン		○			0.04	14.66				191	77	196	58		2	1
	要	メラクロール		○			0.2	12.42				162	238	45	146		1	1
	対	メトリブジン		○			0.03	11.51				198	41	57	74		1	1
117	対	メフェナセット	○				0.02	20.23				192	77	120	136		3	1
118	対	メプロニル	○				0.1	16.52				119	91	65	269		2	1
	他	モノクロトホス		×			0.002	9.71				127	67	58	109		1	1
119	対	モリネート	○				0.005	8.84				126	55	41	42		1	1
1	内標	アントラセン-d ₁₀					0.3	10.89				188	187	189	94		74	127
2	内標	9-ブロモアントラセン					0.2	14.42				256	258	176	88		49	34
3	内標	クリセン-d ₁₂					0.1	18.78				240	236	241	118		48	16

○:分析可能な農薬

△:参考扱いの農薬

×:分析不可の農薬

