

# GC-MS/MS の代わりに LC-MS/MS を用いた農作物中残留農薬の代替分析法 ーヘリウム供給不足対策の一環としてー

吉井 要    中村 貴憲    佐藤 眞耶    鳥居 潤    宇野 玲子

Alternative Analytical Method for Pesticide Residues  
in Agricultural Products using LC-MS/MS instead of GC-MS/MS  
ーAs a part of Measures against the Helium Gas Shortageー

Kaname YOSHII    Takanori NAKAMURA    Maya SATO    Jun TORII    Reiko UNO

## 要 旨

ヘリウム供給不足対策の一環として、高純度ヘリウムガスを使用しない高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を用いて、ガスクロマトグラフタンデム質量分析計 (GC-MS/MS) 分析対象化合物を含む残留農薬の一斉分析を検討した。LC-MS/MS のイオン化法はエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) を用い、分析カラムはオクタデシル (ODS) カラムを使用し、定量は絶対検量線法で行った。測定を検討した化合物数は 307 で、そのうち、242 化合物について測定メソッドが設定できた。測定メソッドの設定ができなかった農薬は、有機塩素系農薬や一部の低極性農薬であり、これらは本検討の条件ではイオン化が困難であったものと考えられる。試料溶液の調製方法は、厚生労働省通知法「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I」を一部変更した方法で行い、標準品添加回収試験は、キャベツ及びみず菜の葉菜類を用いて、試料に対して一律に 0.01 µg/g の農薬標準品を添加し、5 併行で実施した。標準品添加回収試験結果の評価は、検量線の相関係数 0.99 以上、回収率 70 ~ 120%、併行精度 25% 以内を目標値とし、この目標値を定量イオン及び確認イオンの両方で満たす化合物を測定可能と判定することとした。標準品添加回収試験の結果、242 化合物中キャベツで 196 化合物、みず菜で 203 化合物を測定可能と判定した。GC-MS/MS でなければ分析できない農薬が一定数あるものの、多くの GC-MS/MS 分析対象農薬が LC-MS/MS による代替分析が可能であり、本法は、ヘリウム供給不足対策の一つとして有効である。

キーワード：残留農薬、葉菜類、一斉分析、添加回収試験

Keywords: Pesticide Residues, Leafy Vegetables, Simultaneous Determination, Recovery Test

## はじめに

ガスクロマトグラフタンデム質量分析計 (GC-MS/MS) のキャリアガスに使用するヘリウムは、限りある希少な資源であり供給不足問題が課題となっている<sup>1)</sup>。近年、当所においても高純度ヘリウムガスの納品の遅れや価格上昇に直面している。当所では、農作物等の残留農薬検査を GC-MS/MS 及び高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を併用して実施しており、農作物の種類により増減はあるが、GC-MS/MS で約 200 種類、LC-MS/MS で約 50 種類の農薬について妥当性を確認している<sup>2,3)</sup>。今後、ヘリウム供給不足がさらに深刻化した場合においても、残留農薬検査の体制を維持するための対策が求められている。

ヘリウム供給不足への対策の一つとして、キャリアガスをヘリウムから水素に変更する方法が挙げられる<sup>1,4)</sup>。しかし、水素ガスの使用には、水素発生装置や安全性確保のための水素漏洩センサー及び排気設備等、様々な設備投資が求められ、予算等の問題から直ちに対応するのは困難であると考えられる。一方で、高純度ヘリウムガスを使用しない LC-MS/MS

を用いて GC-MS/MS 分析対象農薬を分析する検討も報告されており<sup>5,6)</sup>、この方法は、新たな設備投資を必要としないため、ヘリウム供給不足の急な深刻化にも対応しやすい。そこで当所でも、既報<sup>2,3)</sup>の GC-MS/MS 及び LC-MS/MS 分析対象化合物の両方を LC-MS/MS 単独で分析する方法を検討した。試料には、キャベツ及びみず菜を使用し、試料の前処理は厚生労働省通知 (平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号) の「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I」(以下、「LC/MS 試験法 I」という。)を一部変更した方法で行い、5 併行の標準品添加回収試験の結果から各農薬について測定可否を判定した。

## 材料および方法

### 1. 試 料

試料のキャベツ及びみず菜は、京都府内の食品スーパー等から収去したものうち、収去時の残留農薬検査で農薬が検出されなかったものを使用した。試料は、ミキサーで均一化した後、凍結及び解凍を繰り返さないように小分けにして冷凍保存したものを使用した。

(令和 6 年 12 月 23 日受理)

## 2. 標準品及び試薬等

農薬混合標準液は富士フィルム和光純薬のポジティブリスト制度一斉試験法対応混合標準液 PL-1-2、2-1、3-3、4-2、5-1、6-3、7-2、9-2、10-1、11-2、14-2、15-1 を使用した。個別の農薬標準品として、クロロタロニル、フルジオキシニル、トリフルミゾール及びトリフルミゾール代謝物、ミルベメクチンは富士フィルム和光純薬製、エマメクチン安息香酸塩は Sigma-Aldrich 社製、メタミドホスは LGC Standards 社製の標準品を使用した。これらの混合標準溶液及び個別標準品の中から、307 化合物について測定を検討した。

個別の標準品の標準原液は、各農薬の極性に応じてアセトニトリル又はトルエンに溶解して 1 mg/mL の溶液を調製した。標準原液をそれぞれ 20 µg/mL に希釈し、先述の PL 混合標準液（各 20 µg/mL）と混合し、アセトニトリルで定容して 1 µg/mL の添加回収試験用混合標準溶液を調製した。検量線用標準溶液は、添加回収試験用混合標準溶液をアセトニトリルで適当な濃度に希釈して調製した。

アセトニトリル、トルエンは富士フィルム和光純薬製の残留農薬試験用を使用した。水は水道水をメルクミリポア社製 Milli-Q Direct16 により精製して使用した。塩化ナトリウムは富士フィルム和光純薬製の特級を 550℃ の電気炉で 5 時間加熱し、冷却後使用した。リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウムは富士フィルム和光純薬製の特級を使用した。0.5 mol/L リン酸緩衝液は、リン酸水素二カリウム 52.7 g 及びリン酸二水素カリウム 30.2 g を量り採り、約 500 mL の水に溶解し、水酸化ナトリウム溶液を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1000 mL とした。精製用カラムは、グラファイトカーボン /NH<sub>2</sub> (500 mg/500 mg) (ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub>, Supelco 製) を使用した。

## 3. 機器および測定条件

高速液体クロマトグラフは島津製作所製 Nexera X2、タンデム質量分析計は AB Sciex 社製 QTRAP4500 を使用した。

表 1. LC-MS/MS の測定条件

| LCのパラメータ    | 設定値等                                                                |
|-------------|---------------------------------------------------------------------|
| カラム         | 関東化学(株)製 Mightysil RP-18<br>(3.0 µm, 2.0 × 150 mm)                  |
| 流量          | 0.25 mL/分                                                           |
| 注入量         | 5 µL                                                                |
| カラム温度       | 40 °C                                                               |
| 移動相         | A液: 0.1%ギ酸水溶液<br>B液: アセトニトリル                                        |
| グラジエント条件    | 0分 (A:B=10:90) →5分 (A:B=10:90)<br>→18分 (A:B=90:10) →35分 (A:B=90:10) |
| MS/MSのパラメータ | 設定値等                                                                |
| イオン化法       | ESI positive (測定メソッド1及び2)<br>ESI negative (測定メソッド3)                 |
| 測定モード       | MRM (Multiple Reaction Monitoring)                                  |
| ターボガス温度     | 350 °C                                                              |
| ターボスプレー圧力   | 40 psi                                                              |
| ネブライザーガス圧力  | 70 psi                                                              |
| カーテンガス流量    | 25 mL/分                                                             |
| コリジョン反応ガス流量 | 9 mL/分                                                              |
| イオンスプレー電圧   | 5500 V (ESI positive)<br>-4500 V (ESI negative)                     |
| エントランス電圧    | 10 V                                                                |

測定機器の条件設定は表 1 に示した。移動相の B 液すなわち有機溶媒相は、LC/MS 試験法 I ではメタノールが使用されているが、本検討の測定条件においては、メタノールを使用した場合に保持時間 20 分以降でベースラインの上昇がみられたため、アセトニトリルに変更した。アセトニトリルではベースラインの上昇は見られなかった。この変更に伴い、後述の試験溶液の調製に用いる溶媒も通知試験法のメタノールからアセトニトリルに変更した。選択反応モニタリング (MRM) のトランジションは、原則として AB Sciex 社からのリストを参考に設定し、当該リストに無い農薬及び本検討の測定条件において感度が低かった化合物については、インフュージョン分析により適切なトランジション情報の取得を試みた。

LC-MS/MS 測定メソッドは、表 2 から 4 に示したとおり 3 種類に分けて合計 242 化合物を設定することができた。測定イオンは、各化合物に定量イオンと確認イオンを設定した。測定メソッド 1 及び 2 は、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) ポジティブモードで設定し、1 ピークあたりのデータポイントを 10 点以上確保するため二つのメソッドに振り分けた。測定メソッド 1 には、PL-1-2、2-1、3-3、4-2、5-1 の 125 化合物を含み、測定メソッド 2 には、PL-6-3、7-2、9-2、10-1、14-2、15-1 及び個別の標準品の 117 化合物を含む。ESI ネガティブモードで設定した測定メソッド 3 には、ESI ネガティブモードによるイオン化に適した 4 化合物を設定した。

## 4. 試験溶液の調製方法

試験溶液の調製方法は、LC/MS 試験法 I を一部変更した方法で行った。すなわち、試料 20.0 g にアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 20 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。この溶液から正確に 20 mL を分取し、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液 (pH 7.0) 20 mL を加え、10 分間振とうした。静置した後、分離した水層を捨て、アセトニトリル層を 40℃ 以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物にアセトニトリル及びトルエン (3:1) 混液 2 mL を加えて溶解した。アセトニトリル及びトルエン (3:1) 混液でコンディショニングしたグラファイトカーボン /NH<sub>2</sub> カラムに、試料溶液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン (3:1) 混液 20 mL を注入し、全溶出液を 40℃ 以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物をアセトニトリルに溶かし、正確に 4 mL としたものを試験溶液とした。

## 5. 標準品添加回収試験の方法

試料に一律基準値相当の 0.01 µg/g となるように添加回収試験用混合標準溶液を添加し、30 分以上放置した試料を使用した。前述の方法により試験溶液を調製し、5 併行で標準品添加回収試験を実施した。検量線は添加回収試験用混合標準溶液をアセトニトリルで適宜希釈した検量線用標準溶液

表2. LC-MS/MS の測定メソッド 1 に設定した分析対象化合物のイオン条件

| 化合物                        | 定量イオン                   |                       | 確認イオン                   |                       | 化合物                        | 定量イオン                   |                       | 確認イオン                   |                       |
|----------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
|                            | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) |                            | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) |
| 1 Acetamidrid              | 225.2                   | 128.0                 | 225.2                   | 56.0                  | 64 Kresoxim-Methyl         | 314.0                   | 206.0                 | 314.1                   | 115.9                 |
| 2 Acetochlor               | 270.1                   | 148.1                 | 287.1                   | 224.0                 | 65 Lenacil                 | 235.1                   | 153.1                 | 235.1                   | 136.0                 |
| 3 Alachlor                 | 270.0                   | 238.0                 | 270.0                   | 162.0                 | 66 Malathion               | 331.0                   | 99.0                  | 331.0                   | 285.0                 |
| 4 Allethrin                | 303.2                   | 135.1                 | 303.2                   | 91.1                  | 67 Mefenacet               | 299.0                   | 120.1                 | 299.1                   | 148.1                 |
| 5 Ametryn                  | 228.0                   | 186.1                 | 228.0                   | 96.1                  | 68 Mepronil                | 270.1                   | 119.0                 | 270.2                   | 228.1                 |
| 6 Anilofos                 | 368.0                   | 125.0                 | 368.0                   | 199.0                 | 69 Methidathion            | 302.9                   | 145.1                 | 302.9                   | 85.2                  |
| 7 Atrazine                 | 216.1                   | 174.0                 | 216.1                   | 104.1                 | 70 Metolachlor             | 284.1                   | 251.9                 | 284.1                   | 176.2                 |
| 8 Azaconazole              | 300.0                   | 158.9                 | 300.0                   | 231.0                 | 71 Mevinphos (E,Z)         | 225.0                   | 127.1                 | 225.0                   | 193.1                 |
| 9 Azinphos-Methyl          | 318.0                   | 132.1                 | 318.0                   | 261.0                 | 72 Monocrotophos           | 224.1                   | 127.0                 | 224.0                   | 98.0                  |
| 10 Benalaxyl               | 326.2                   | 148.2                 | 326.2                   | 91.1                  | 73 Myclobutanil            | 289.0                   | 70.0                  | 289.0                   | 125.0                 |
| 11 Benfuresate             | 257.0                   | 187.0                 | 257.0                   | 186.6                 | 74 Norflurazon             | 304.0                   | 284.0                 | 304.0                   | 160.0                 |
| 12 Bitertanol              | 338.2                   | 70.0                  | 338.2                   | 99.2                  | 75 Omethoate               | 214.0                   | 124.9                 | 214.1                   | 109.0                 |
| 13 Bupirimate              | 317.1                   | 166.1                 | 317.1                   | 108.0                 | 76 Oxadiazon               | 345.1                   | 303.0                 | 362.1                   | 220.0                 |
| 14 Buprofezin              | 306.2                   | 201.1                 | 306.2                   | 116.2                 | 77 Penconazole             | 284.0                   | 159.0                 | 284.0                   | 70.0                  |
| 15 Butachlor               | 312.2                   | 238.1                 | 312.2                   | 162.1                 | 78 Pendimethalin           | 282.2                   | 212.1                 | 282.2                   | 194.2                 |
| 16 Cadusafos               | 271.0                   | 159.0                 | 271.0                   | 131.0                 | 79 Phenothoate             | 321.0                   | 79.0                  | 321.0                   | 163.1                 |
| 17 Chlorfenvinphos (E,Z)   | 358.9                   | 155.1                 | 358.9                   | 99.0                  | 80 Phosalone               | 367.9                   | 182.0                 | 368.0                   | 111.0                 |
| 18 Chlorobenzilate         | 325.0                   | 242.9                 | 325.0                   | 262.9                 | 81 Phosmet                 | 318.0                   | 160.0                 | 318.0                   | 133.1                 |
| 19 Chloropropham           | 214.1                   | 172.1                 | 214.1                   | 153.9                 | 82 Phosphamidon            | 300.0                   | 174.0                 | 300.0                   | 127.1                 |
| 20 Chlorpyrifos            | 350.0                   | 96.9                  | 350.0                   | 198.0                 | 83 Pirimiphos-Methyl       | 306.1                   | 164.1                 | 306.1                   | 108.0                 |
| 21 Chlorpyrifos-Methyl     | 324.0                   | 125.1                 | 324.0                   | 292.0                 | 84 Pretilachlor            | 312.2                   | 252.1                 | 312.2                   | 176.1                 |
| 22 Cyproconazole           | 292.0                   | 70.1                  | 292.0                   | 125.0                 | 85 Procymidone             | 284.0                   | 256.0                 | 286.0                   | 258.0                 |
| 23 Diazinon                | 305.1                   | 169.1                 | 305.1                   | 153.3                 | 86 Profenofos              | 373.0                   | 303.0                 | 373.0                   | 97.0                  |
| 24 Diethofencarb           | 268.1                   | 226.1                 | 268.1                   | 124.0                 | 87 Prometryn               | 242.1                   | 158.1                 | 242.1                   | 200.1                 |
| 25 Difenoconazole          | 406.0                   | 251.0                 | 406.0                   | 337.0                 | 88 Propachlor              | 212.0                   | 170.0                 | 212.0                   | 94.0                  |
| 26 Diflufenican            | 395.1                   | 265.8                 | 395.0                   | 246.0                 | 89 Propanil                | 218.1                   | 162.1                 | 218.1                   | 127.1                 |
| 27 Dimepiperate            | 264.1                   | 145.9                 | 264.1                   | 119.0                 | 90 Propargite              | 368.1                   | 231.2                 | 368.1                   | 175.1                 |
| 28 Dimethametryn           | 256.2                   | 186.1                 | 256.2                   | 68.0                  | 91 Propiconazole           | 342.1                   | 159.0                 | 342.1                   | 69.1                  |
| 29 Dimethenamid            | 276.1                   | 244.1                 | 276.1                   | 168.3                 | 92 Propoxur                | 210.1                   | 111.1                 | 210.1                   | 168.1                 |
| 30 Dimethoate              | 230.0                   | 124.9                 | 230.0                   | 198.9                 | 93 Propyzamide             | 256.0                   | 190.0                 | 256.0                   | 173.1                 |
| 31 Dimethylvinphos         | 331.0                   | 127.0                 | 331.0                   | 170.0                 | 94 Prothiofos              | 344.9                   | 240.9                 | 345.0                   | 133.0                 |
| 32 EPN                     | 324.0                   | 156.9                 | 324.0                   | 296.0                 | 95 Pyraclofos              | 361.0                   | 257.0                 | 361.1                   | 138.1                 |
| 33 Esprocarb               | 266.1                   | 91.0                  | 266.1                   | 65.0                  | 96 Pyraflufen-Ethyl        | 413.0                   | 339.0                 | 415.0                   | 341.0                 |
| 34 Ethion                  | 385.1                   | 199.1                 | 385.1                   | 143.1                 | 97 Pyrethrin 1             | 329.2                   | 161.1                 | 329.2                   | 133.0                 |
| 35 Ethoprophos             | 243.1                   | 131.0                 | 243.1                   | 97.0                  | 98 Pyrethrin 2             | 373.2                   | 161.1                 | 373.2                   | 133.0                 |
| 36 Etofenprox              | 394.1                   | 135.0                 | 394.0                   | 107.0                 | 99 Pyridaben               | 365.0                   | 147.0                 | 365.1                   | 309.1                 |
| 37 Etoxazole               | 360.2                   | 141.0                 | 360.1                   | 57.2                  | 100 Pyridaphenthion        | 341.0                   | 188.9                 | 341.0                   | 204.8                 |
| 38 Fenamiphos              | 304.2                   | 217.1                 | 304.2                   | 202.1                 | 101 Pyrifenox (E)          | 295.0                   | 93.0                  | 295.0                   | 92.0                  |
| 39 Fenarimol               | 331.0                   | 268.0                 | 331.0                   | 81.0                  | 102 Pyrimethanil           | 200.1                   | 107.0                 | 200.1                   | 168.1                 |
| 40 Fenbuconazole           | 337.1                   | 125.1                 | 337.1                   | 70.0                  | 103 Pyriminobac-Methyl (E) | 362.1                   | 330.1                 | 362.1                   | 284.1                 |
| 41 Fenothiocarb            | 254.1                   | 72.1                  | 254.1                   | 160.2                 | 104 Pyriminobac-Methyl (Z) | 362.0                   | 330.0                 | 362.0                   | 284.0                 |
| 42 Fenpropathrin           | 350.0                   | 97.0                  | 350.2                   | 125.1                 | 105 Pyriproxyfen           | 322.1                   | 96.2                  | 322.0                   | 185.0                 |
| 43 Fenpropimorph           | 304.3                   | 147.1                 | 304.0                   | 117.0                 | 106 Pyroquilon             | 174.1                   | 117.1                 | 174.1                   | 90.1                  |
| 44 Fensulfothion           | 309.0                   | 281.0                 | 309.0                   | 157.0                 | 107 Quinoxifen             | 307.9                   | 162.0                 | 308.0                   | 162.0                 |
| 45 Fenthion                | 279.0                   | 169.0                 | 279.0                   | 246.7                 | 108 Simazine               | 202.1                   | 132.1                 | 202.1                   | 124.3                 |
| 46 Fluacrypyrim            | 427.2                   | 205.1                 | 427.2                   | 145.0                 | 109 Simetryne              | 214.1                   | 124.2                 | 214.0                   | 144.0                 |
| 47 Flumiclorac-Pentyl      | 441.2                   | 308.1                 | 443.2                   | 310.1                 | 110 Spiroxamine            | 298.3                   | 144.2                 | 298.3                   | 100.2                 |
| 48 Fluquinconazole         | 376.0                   | 349.0                 | 376.0                   | 307.0                 | 111 Tebuconazole           | 308.1                   | 70.1                  | 308.1                   | 125.0                 |
| 49 Fluridone               | 330.1                   | 310.2                 | 330.0                   | 259.0                 | 112 Terbufos               | 289.0                   | 103.0                 | 289.0                   | 57.0                  |
| 50 Fluthiacet-Methyl       | 404.0                   | 343.9                 | 404.0                   | 215.0                 | 113 Tetraclorvinphos       | 366.9                   | 127.1                 | 368.9                   | 127.0                 |
| 51 Flutolanil              | 324.1                   | 262.1                 | 324.1                   | 242.2                 | 114 Tetraconazole          | 372.0                   | 159.0                 | 372.0                   | 70.0                  |
| 52 Fluvalinate             | 503.1                   | 208.1                 | 503.1                   | 181.1                 | 115 Thenylchlor            | 324.0                   | 127.0                 | 324.0                   | 97.0                  |
| 53 Fosthiazate             | 284.0                   | 104.0                 | 284.0                   | 228.0                 | 116 Thiobencarb            | 258.1                   | 125.0                 | 258.1                   | 89.0                  |
| 54 Hexazinone              | 253.2                   | 171.2                 | 253.2                   | 71.1                  | 117 Tolclofos-Methyl       | 301.0                   | 268.9                 | 301.0                   | 269.0                 |
| 55 Imazamethabenz-Methyl   | 289.1                   | 144.0                 | 289.1                   | 229.1                 | 118 Triadimefon            | 294.0                   | 197.2                 | 294.0                   | 225.0                 |
| 56 Imibenconazole          | 410.9                   | 125.0                 | 412.9                   | 124.9                 | 119 Triadimenol            | 296.1                   | 70.1                  | 296.0                   | 227.0                 |
| 57 Imibenconazole-Debenzyl | 271.0                   | 174.0                 | 271.0                   | 167.0                 | 120 Tri-Allate             | 304.0                   | 142.9                 | 304.0                   | 86.1                  |
| 58 Iprobenfos              | 289.1                   | 91.2                  | 289.1                   | 205.0                 | 121 Triazophos             | 314.0                   | 162.0                 | 314.0                   | 119.1                 |
| 59 Isofenphos              | 346.0                   | 245.0                 | 346.1                   | 217.0                 | 122 Tribufos               | 315.1                   | 169.0                 | 317.1                   | 171.0                 |
| 60 Isofenphos-Oxon         | 330.1                   | 229.1                 | 330.1                   | 201.0                 | 123 Tricyclazole           | 190.0                   | 163.1                 | 190.0                   | 136.0                 |
| 61 Isoprocarb              | 194.2                   | 137.2                 | 211.3                   | 95.0                  | 124 Uniconazole            | 292.1                   | 70.1                  | 292.1                   | 125.0                 |
| 62 Isoprothiolane          | 291.1                   | 189.0                 | 291.1                   | 231.0                 | 125 Zoxamide               | 336.0                   | 186.9                 | 336.0                   | 158.9                 |
| 63 Isoxathion              | 314.1                   | 105.0                 | 314.0                   | 170.0                 |                            |                         |                       |                         |                       |

表3. LC-MS/MS の測定メソッド2 に設定した分析対象化合物のイオン条件

| 化合物                    | 定量イオン                   |                       | 確認イオン                   |                       |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
|                        | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) |
| 1 Abamectin            | 890.5                   | 305.3                 | 890.5                   | 567.3                 |
| 2 Acephate             | 184.0                   | 49.0                  | 184.0                   | 94.9                  |
| 3 Acibenzolar-S-Methyl | 211.0                   | 135.8                 | 211.0                   | 91.3                  |
| 4 Aldicarb             | 208.1                   | 116.1                 | 208.1                   | 89.1                  |
| 5 Aldoxycarb           | 223.0                   | 147.9                 | 223.0                   | 85.9                  |
| 6 Azamethiphos         | 325.0                   | 183.0                 | 325.0                   | 139.0                 |
| 7 Azoxystrobin         | 404.1                   | 371.9                 | 404.1                   | 343.8                 |
| 8 Bendiocarb           | 224.1                   | 166.9                 | 224.1                   | 81.1                  |
| 9 Benoxacor            | 259.9                   | 149.0                 | 259.9                   | 133.9                 |
| 10 Benzofenap          | 431.1                   | 105.2                 | 431.1                   | 119.2                 |
| 11 Boscalid            | 342.9                   | 307.0                 | 342.9                   | 140.0                 |
| 12 Bromacil            | 261.0                   | 205.0                 | 261.0                   | 188.0                 |
| 13 Bromobutide         | 313.9                   | 195.9                 | 312.0                   | 119.2                 |
| 14 Butafenacil         | 492.2                   | 330.9                 | 492.2                   | 179.9                 |
| 15 Butamifos           | 333.1                   | 180.1                 | 335.1                   | 182.1                 |
| 16 Cafenstrole         | 351.2                   | 100.1                 | 351.2                   | 72.0                  |
| 17 Carbaryl            | 219.1                   | 202.1                 | 219.1                   | 145.1                 |
| 18 Carpropamid         | 336.1                   | 139.0                 | 336.1                   | 103.1                 |
| 19 Chloridazon         | 222.0                   | 77.1                  | 222.0                   | 104.0                 |
| 20 Chloroxuron         | 291.1                   | 72.0                  | 291.0                   | 218.0                 |
| 21 Chromafenozide      | 395.3                   | 175.1                 | 395.3                   | 339.3                 |
| 22 Clofentezine        | 303.1                   | 102.1                 | 303.0                   | 138.0                 |
| 23 Cloquintocet-Mexyl  | 336.2                   | 238.0                 | 336.2                   | 179.1                 |
| 24 Clothianidin        | 250.0                   | 168.9                 | 250.0                   | 132.0                 |
| 25 Cumyluron           | 303.1                   | 184.9                 | 303.1                   | 125.1                 |
| 26 Cyanazine           | 241.0                   | 214.1                 | 241.0                   | 104.1                 |
| 27 Cyazofamid          | 325.0                   | 108.0                 | 325.0                   | 261.1                 |
| 28 Cycloate            | 216.0                   | 154.0                 | 216.0                   | 83.0                  |
| 29 Cyflufenamid        | 413.2                   | 295.1                 | 413.2                   | 241.0                 |
| 30 Cyprodinil          | 226.2                   | 108.0                 | 226.2                   | 93.4                  |
| 31 Daimuron            | 269.0                   | 151.0                 | 269.0                   | 119.2                 |
| 32 Dichlofenthion      | 315.0                   | 164.9                 | 315.0                   | 107.9                 |
| 33 Diflubenzuron       | 311.0                   | 158.0                 | 311.0                   | 141.2                 |
| 34 Dimethirimol        | 210.1                   | 71.2                  | 210.1                   | 140.3                 |
| 35 Dimethomorph (E,Z)  | 388.2                   | 301.2                 | 388.2                   | 165.0                 |
| 36 Diphenamid          | 240.0                   | 134.0                 | 240.0                   | 165.0                 |
| 37 Diuron              | 233.0                   | 72.0                  | 233.0                   | 160.2                 |
| 38 Edifenphos          | 311.0                   | 109.1                 | 311.0                   | 111.1                 |
| 39 Epoxiconazole       | 330.1                   | 121.1                 | 330.1                   | 101.0                 |
| 40 EPTC                | 208.1                   | 94.9                  | 208.1                   | 151.9                 |
| 41 Famphur             | 326.0                   | 216.9                 | 326.0                   | 280.7                 |
| 42 Fenamidone          | 312.1                   | 92.2                  | 312.1                   | 65.0                  |
| 43 Fenobucarb          | 208.0                   | 94.9                  | 208.0                   | 152.0                 |
| 44 Fenoxanil           | 329.1                   | 302.0                 | 329.1                   | 86.2                  |
| 45 Fenoxaprop-Ethyl    | 362.0                   | 288.0                 | 362.0                   | 243.7                 |
| 46 Fenoxycarb          | 302.1                   | 116.2                 | 302.1                   | 88.1                  |
| 47 Fenpyroximate (E,Z) | 422.3                   | 366.0                 | 422.3                   | 214.0                 |
| 48 Ferimzone (E,Z)     | 255.2                   | 132.0                 | 255.2                   | 91.3                  |
| 49 Flamprop-Methyl     | 336.1                   | 105.0                 | 336.1                   | 77.0                  |
| 50 Flufenacet          | 364.1                   | 152.2                 | 364.1                   | 194.2                 |
| 51 Flufennoxuron       | 489.1                   | 141.0                 | 489.1                   | 157.9                 |
| 52 Flumioxazin         | 355.1                   | 170.8                 | 355.1                   | 255.8                 |
| 53 Flusilazole         | 316.1                   | 246.8                 | 316.1                   | 164.9                 |
| 54 Furametpyr          | 334.1                   | 157.1                 | 334.1                   | 290.1                 |
| 55 Furathiocarb        | 383.2                   | 195.0                 | 383.2                   | 252.2                 |
| 56 Hexaconazole        | 314.1                   | 70.0                  | 314.1                   | 159.1                 |
| 57 Hexaflumuron        | 461.1                   | 158.2                 | 461.1                   | 141.1                 |
| 58 Hexythiazox         | 353.1                   | 228.1                 | 353.1                   | 168.0                 |
| 59 Imazalil            | 297.0                   | 158.9                 | 297.0                   | 255.0                 |

| 化合物                         | 定量イオン                   |                       | 確認イオン                   |                       |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
|                             | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) |
| 60 Imidacloprid             | 256.2                   | 209.0                 | 256.2                   | 175.1                 |
| 61 Indanofan                | 341.2                   | 175.1                 | 341.2                   | 186.8                 |
| 62 Indoxacarb               | 528.2                   | 203.1                 | 528.2                   | 150.0                 |
| 63 Iprodione                | 330.1                   | 244.8                 | 330.1                   | 287.8                 |
| 64 Iprovalicarb             | 321.2                   | 203.2                 | 321.2                   | 119.0                 |
| 65 Linuron                  | 249.0                   | 159.9                 | 249.0                   | 182.1                 |
| 66 Lufenuron                | 511.0                   | 158.0                 | 511.0                   | 140.9                 |
| 67 Mepanipyrim              | 224.0                   | 106.1                 | 224.0                   | 77.1                  |
| 68 Metalaxyl                | 280.1                   | 192.1                 | 280.1                   | 160.0                 |
| 69 Methabenzthiazuron       | 222.1                   | 150.3                 | 221.9                   | 150.1                 |
| 70 Methamidophos            | 141.9                   | 125.1                 | 141.9                   | 94.3                  |
| 71 Methiocarb               | 226.0                   | 169.0                 | 226.0                   | 121.2                 |
| 72 Methomyl                 | 162.9                   | 88.2                  | 162.9                   | 106.0                 |
| 73 Methoxyfenozide          | 369.2                   | 149.1                 | 369.2                   | 313.2                 |
| 74 Metribuzin               | 215.0                   | 187.0                 | 215.0                   | 171.0                 |
| 75 Monolinuron              | 215.1                   | 125.9                 | 215.1                   | 99.0                  |
| 76 Naproanilide             | 292.1                   | 171.2                 | 292.1                   | 120.1                 |
| 77 Napropamide              | 272.1                   | 129.3                 | 272.0                   | 171.0                 |
| 78 Nitrothal-Isopropyl      | 296.1                   | 278.8                 | 296.1                   | 218.8                 |
| 79 Novaluron                | 493.0                   | 158.1                 | 493.0                   | 141.1                 |
| 80 Oryzalin                 | 347.1                   | 305.2                 | 347.1                   | 288.0                 |
| 81 Oxadixyl                 | 279.0                   | 219.0                 | 279.0                   | 133.0                 |
| 82 Oxaziclomefone           | 376.1                   | 190.1                 | 376.1                   | 161.1                 |
| 83 Oxycarboxin              | 268.0                   | 175.1                 | 268.0                   | 147.0                 |
| 84 Paclobutrazol            | 294.1                   | 124.9                 | 294.1                   | 165.0                 |
| 85 Pencycuron               | 329.2                   | 125.3                 | 329.2                   | 217.9                 |
| 86 Phenothrin               | 351.0                   | 183.0                 | 351.0                   | 128.2                 |
| 87 Piperophos               | 354.1                   | 171.1                 | 354.1                   | 255.0                 |
| 88 Pirimicarb               | 239.3                   | 182.2                 | 239.3                   | 72.4                  |
| 89 Prohydrojasmon           | 255.2                   | 153.3                 | 255.2                   | 135.1                 |
| 90 Propaquizafop            | 444.1                   | 100.0                 | 444.1                   | 163.1                 |
| 91 Propazine                | 230.1                   | 146.0                 | 230.2                   | 188.3                 |
| 92 Propetamphos             | 299.0                   | 137.9                 | 299.0                   | 155.9                 |
| 93 Pyrazophos               | 374.1                   | 222.1                 | 374.0                   | 194.0                 |
| 94 Pyributicarb             | 331.1                   | 181.1                 | 331.1                   | 108.0                 |
| 95 PyrifenoX (Z)            | 295.0                   | 93.0                  | 295.0                   | 67.1                  |
| 96 Pyrifitalide             | 319.0                   | 139.1                 | 319.0                   | 157.0                 |
| 97 Quinalphos               | 299.0                   | 163.0                 | 299.1                   | 97.1                  |
| 98 Quinoclamine             | 208.0                   | 172.0                 | 208.0                   | 128.0                 |
| 99 Quizalofop-Ethyl         | 373.1                   | 298.9                 | 373.1                   | 91.2                  |
| 100 Simeconazole            | 294.1                   | 135.1                 | 294.1                   | 134.9                 |
| 101 Spinosyn (A)            | 732.6                   | 142.0                 | 732.6                   | 98.4                  |
| 102 Spinosyn (D)            | 746.6                   | 142.1                 | 746.4                   | 98.2                  |
| 103 Tebufenozide            | 353.2                   | 296.8                 | 353.2                   | 133.0                 |
| 104 Tebufenpyrad            | 334.2                   | 117.0                 | 334.0                   | 145.0                 |
| 105 Tebuthiuron             | 229.1                   | 172.2                 | 229.2                   | 116.1                 |
| 106 Teflubenzuron           | 381.2                   | 141.2                 | 381.2                   | 158.2                 |
| 107 Thiabendazole           | 202.0                   | 175.1                 | 202.0                   | 131.1                 |
| 108 Thiacloprid             | 253.0                   | 126.0                 | 253.0                   | 90.3                  |
| 109 Thiamethoxam            | 292.1                   | 210.9                 | 292.1                   | 131.8                 |
| 110 Thiodicarb              | 355.0                   | 88.2                  | 355.0                   | 107.9                 |
| 111 Tolfenpyrad             | 384.2                   | 197.1                 | 384.2                   | 145.1                 |
| 112 Trifloxystrobin         | 409.1                   | 186.1                 | 409.0                   | 206.0                 |
| 113 Triflumizole            | 346.1                   | 277.9                 | 346.1                   | 73.2                  |
| 114 Triflumizole-Metabolite | 295.0                   | 277.8                 | 295.0                   | 214.8                 |
| 115 Triflumuron             | 359.1                   | 156.2                 | 359.1                   | 139.0                 |
| 116 Triticonazole           | 318.1                   | 70.2                  | 318.1                   | 124.9                 |
| 117 XMC                     | 180.1                   | 123.0                 | 180.1                   | 108.1                 |

をLC-MS/MSに注入し、得られたピーク面積から絶対検量線法で作成した。標準品添加回収試験の結果の評価は、検量線の相関係数0.99以上、標準品添加回収率70～120%、併行精度25%以内を目標値とし、これらの目標を定量イオン、確認イオンともに満たす化合物を、暫定的に測定可能と判定した。なお、標準品添加回収試験は、測定メソッドを設定した242化合物について実施した。

表4. LC-MS/MS の測定メソッド3 に設定した分析対象化合物のイオン条件

| 化合物            | 定量イオン                   |                       | 確認イオン                   |                       |
|----------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
|                | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) | プリカー<br>サーイオ<br>ン (m/z) | プロダク<br>トイオン<br>(m/z) |
| 1 Chlorfenapyr | 348.8                   | 81.0                  | 348.8                   | 131.0                 |
| 2 Fipronil     | 434.9                   | 329.9                 | 434.9                   | 249.8                 |
| 3 Fludioxonil  | 246.9                   | 179.8                 | 246.9                   | 125.8                 |
| 4 Oryzalin     | 345.1                   | 281.1                 | 345.1                   | 78.0                  |

## 結果および考察

## 1. LC-MS/MS 測定条件の設定について

測定メソッド1のクロロフェンビンホス、トリアジメノール及びメビンホスは、いずれもそれぞれの異性体ピークに近い保持時間で観測され、妨害ピークもなかったことから、異性体ピークを併せて積分した。測定メソッド2のフェノトリ

ン、フェリムゾン、ジメトモルフ、フェンピロキシメート及びトリフルミゾール代謝物についても、測定メソッド1と同様に異性体ピークを併せて積分した。

なお、クロロタロニル及びPL-11に包含されているエンドリン、デイルドリン等の有機塩素系農薬は、低極性であり、今回用いた装置及び条件ではイオン化が困難であったため、測定メソッドに組み込むことができなかった。また、同じく

表5. キャベツ及びみず菜を用いた5併行の標準品添加回収試験の結果（測定メソッド1）

| 化合物                        | 定量イオン    |             |              |          |              | 確認イオン    |             |              |              |              | 測定可否判定 |     |
|----------------------------|----------|-------------|--------------|----------|--------------|----------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------|-----|
|                            | キャベツ     |             |              | みず菜      |              | キャベツ     |             |              | みず菜          |              | キャベツ   | みず菜 |
|                            | 検量線<br>R | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>% | 併行精度<br>RSD% | 検量線<br>R | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>%     | 併行精度<br>RSD% |        |     |
| 1 Acetamidiprid            | 0.9993   | <b>59.6</b> | 4.0          | 82.0     | 4.0          | 0.9988   | <b>62.5</b> | 4.7          | 82.1         | 4.5          | ×      | ○   |
| 2 Acetochlor               | 0.9989   | 88.8        | 15.6         | 85.2     | 10.7         | 0.9968   | 75.3        | <b>25.2</b>  | <b>60.4</b>  | 11.6         | ×      | ×   |
| 3 Alachlor                 | 0.9997   | 79.2        | 8.0          | 83.3     | 4.1          | 0.9972   | 86.1        | 6.9          | 89.4         | 12.6         | ○      | ○   |
| 4 Allethrin                | 0.9975   | 101.5       | 5.3          | 101.8    | 3.7          | 0.9956   | 103.3       | 11.0         | 108.4        | 6.4          | ○      | ○   |
| 5 Ametryn                  | 0.9983   | 85.5        | 4.2          | 85.0     | 3.7          | 0.9996   | 83.5        | 3.4          | 85.1         | 4.4          | ○      | ○   |
| 6 Anilofos                 | 0.9938   | 85.7        | 5.5          | 97.4     | 7.3          | 0.9987   | 82.8        | 9.1          | 95.3         | 11.3         | ○      | ○   |
| 7 Atrazine                 | 0.9993   | 85.5        | 3.5          | 84.8     | 4.6          | 0.9993   | 85.6        | 2.6          | 85.6         | 4.0          | ○      | ○   |
| 8 Azaconazole              | 0.9997   | 85.2        | 4.3          | 86.5     | 4.5          | 0.9971   | 78.4        | 4.9          | 78.5         | 4.7          | ○      | ○   |
| 9 Azinphos-Methyl          | 0.9970   | 86.6        | 4.3          | 85.0     | 3.6          | 0.9951   | 81.6        | 3.5          | 83.9         | 2.8          | ○      | ○   |
| 10 Benalaxyl               | 0.9962   | 95.3        | 2.6          | 98.9     | 4.7          | 0.9937   | 95.0        | 6.5          | 93.2         | 6.9          | ○      | ○   |
| 11 Benfuresate             | 0.9982   | 88.5        | 3.9          | 95.8     | 5.1          | 0.9927   | 85.6        | 5.6          | 93.7         | 3.6          | ○      | ○   |
| 12 Bitertanol              | 0.9917   | 88.7        | 6.5          | 86.1     | 7.4          | 0.9905   | 87.7        | 7.3          | 90.8         | 7.0          | ○      | ○   |
| 13 Bupirimate              | 0.9963   | 89.3        | 5.4          | 86.8     | 3.0          | 0.9965   | 80.2        | 5.6          | 81.4         | 6.7          | ○      | ○   |
| 14 Buprofezin              | 0.9977   | 82.7        | 7.5          | 85.1     | 7.3          | 0.9965   | 87.2        | 5.2          | 90.3         | 7.8          | ○      | ○   |
| 15 Butachlor               | 0.9994   | 84.8        | 6.6          | 89.7     | 5.2          | 0.9994   | 89.0        | 3.7          | 92.2         | 2.4          | ○      | ○   |
| 16 Cadusafos               | 0.9971   | 74.8        | 8.0          | 78.2     | 6.1          | 0.9953   | 83.9        | 12.0         | 86.8         | 5.8          | ○      | ○   |
| 17 Chlorfenvinphos (E,Z)   | 0.9987   | 89.7        | 5.9          | 92.2     | 7.8          | 0.9958   | 79.0        | 7.9          | 85.4         | 8.8          | ○      | ○   |
| 18 Chlorobenzilate         | 0.9971   | 83.4        | 3.9          | 80.4     | 6.3          | 0.9994   | 84.3        | 2.3          | 84.6         | 2.7          | ○      | ○   |
| 19 Chloropropham           | 0.9970   | 75.2        | 7.6          | 83.9     | 5.1          | 0.9975   | 77.2        | 5.7          | 86.8         | 7.8          | ○      | ○   |
| 20 Chlorpyrifos            | 0.9975   | 86.6        | 3.9          | 84.2     | 5.6          | 0.9994   | 89.0        | 4.0          | 88.8         | 5.5          | ○      | ○   |
| 21 Chlorpyrifos-Methyl     | 0.9982   | 88.1        | 2.3          | 90.0     | 5.5          | 0.9972   | 80.2        | 5.4          | 93.3         | 4.8          | ○      | ○   |
| 22 Cyproconazole           | 0.9984   | 87.4        | 1.9          | 86.5     | 5.6          | 0.9993   | 84.1        | 4.0          | 83.7         | 4.6          | ○      | ○   |
| 23 Diazinon                | 0.9989   | 80.6        | 3.5          | 104.6    | 4.7          | 0.9988   | 79.4        | 4.7          | 102.6        | 4.0          | ○      | ○   |
| 24 Diethofencarb           | 0.9972   | 82.4        | 8.0          | 83.3     | 6.3          | 0.9976   | 92.6        | 3.8          | 90.0         | 8.3          | ○      | ○   |
| 25 Difenoconazole          | 0.9947   | 87.2        | 5.8          | 93.0     | 5.9          | 0.9992   | 92.4        | 4.3          | 93.2         | 8.8          | ○      | ○   |
| 26 Diflufenican            | 0.9978   | 90.7        | 4.3          | 90.6     | 5.2          | 0.9922   | 88.3        | 8.3          | 87.8         | 5.2          | ○      | ○   |
| 27 Dimepiperate            | 0.9958   | 83.4        | 4.0          | 87.8     | 4.1          | 0.9984   | 88.0        | 5.2          | 90.8         | 2.7          | ○      | ○   |
| 28 Dimethametryn           | 0.9978   | 80.9        | 3.7          | 82.8     | 3.5          | 0.9997   | 84.5        | 3.2          | 85.1         | 5.7          | ○      | ○   |
| 29 Dimethenamid            | 0.9938   | 85.7        | 4.6          | 88.7     | 4.7          | 0.9992   | 84.5        | 10.4         | 88.5         | 6.8          | ○      | ○   |
| 30 Dimethoate              | 0.9981   | <b>64.6</b> | 3.7          | 70.8     | 3.5          | 0.9994   | <b>65.3</b> | 2.2          | 72.1         | 3.3          | ×      | ○   |
| 31 Dimethylvinphos         | 0.9963   | 86.3        | 7.1          | 87.3     | 5.2          | 1.0000   | 89.0        | 5.5          | 91.9         | 6.7          | ○      | ○   |
| 32 EPN                     | 0.9941   | 91.0        | 7.9          | 86.5     | 18.2         | 0.9918   | 78.9        | 13.5         | 76.6         | 4.7          | ○      | ○   |
| 33 Esprocarb               | 0.9974   | 86.0        | 4.7          | 88.8     | 3.9          | 0.9993   | 90.8        | 4.5          | 93.4         | 5.2          | ○      | ○   |
| 34 Ethion                  | 0.9985   | 82.7        | 5.7          | 78.0     | 6.4          | 0.9987   | 78.2        | 5.4          | 82.0         | 4.1          | ○      | ○   |
| 35 Ethoprophos             | 0.9965   | 77.4        | 9.1          | 80.7     | 4.7          | 0.9970   | <b>68.8</b> | 10.7         | 75.7         | 9.8          | ×      | ○   |
| 36 Etofenprox              | 0.9989   | 85.9        | 15.3         | 78.7     | 10.2         | 0.9939   | 84.4        | 6.5          | <b>64.7</b>  | 11.4         | ○      | ×   |
| 37 Etoxazole               | 0.9992   | 85.1        | 3.4          | 84.6     | 4.4          | 0.9997   | 87.3        | 3.3          | 88.0         | 5.2          | ○      | ○   |
| 38 Fenamiphos              | 0.9975   | 87.4        | 4.9          | 86.7     | 4.3          | 0.9951   | 82.7        | 3.6          | 83.2         | 5.0          | ○      | ○   |
| 39 Fenarimol               | 0.9979   | 86.8        | 3.4          | 86.0     | 8.5          | 0.9958   | 98.2        | 12.6         | 97.0         | 5.7          | ○      | ○   |
| 40 Fenbuconazole           | 0.9986   | 91.8        | 12.8         | 92.0     | 12.2         | 0.9980   | 87.5        | 5.3          | 97.6         | 6.8          | ○      | ○   |
| 41 Fenothiocarb            | 0.9965   | 94.1        | 3.3          | 97.0     | 7.4          | 0.9907   | 76.9        | 9.5          | 73.4         | 8.8          | ○      | ○   |
| 42 Fenpropathrin           | 0.9950   | 86.8        | 4.4          | 82.8     | 5.7          | 0.9921   | 81.3        | 8.4          | 85.5         | 6.5          | ○      | ○   |
| 43 Fenpropimorph           | 0.9992   | 81.5        | 3.3          | 83.4     | 4.3          | 0.9985   | 81.7        | 3.2          | 82.9         | 1.9          | ○      | ○   |
| 44 Fensulfothion           | 0.9983   | 80.0        | 2.4          | 83.5     | 7.4          | 0.9967   | 84.9        | 3.0          | 90.6         | 2.4          | ○      | ○   |
| 45 Fenthion                | 0.9946   | 84.5        | 8.3          | 96.6     | 11.1         | 1.0000   | 92.1        | 7.7          | <b>153.3</b> | 7.8          | ○      | ×   |
| 46 Flucrypyrim             | 0.9992   | 88.6        | 2.0          | 92.1     | 8.5          | 0.9996   | 89.8        | 6.4          | 86.2         | 10.8         | ○      | ○   |
| 47 Flumiclorac-Pentyl      | 0.9979   | <b>69.7</b> | 2.4          | 84.4     | 5.1          | 0.9944   | 70.9        | 12.1         | 83.5         | 5.0          | ×      | ○   |
| 48 Fluquinconazole         | 0.9944   | 79.5        | 10.0         | 89.0     | 9.0          | 0.9983   | 80.3        | 4.8          | 85.6         | 7.5          | ○      | ○   |
| 49 Fluridone               | 0.9968   | 90.1        | 6.2          | 81.5     | 3.9          | 0.9981   | 84.3        | 5.0          | 87.7         | 6.0          | ○      | ○   |
| 50 Fluthiacet-Methyl       | 0.9959   | 80.7        | 5.9          | 85.2     | 8.7          | 0.9905   | <b>65.9</b> | 15.9         | 81.5         | 9.2          | ×      | ○   |
| 51 Flutolanil              | 0.9974   | 80.0        | 13.1         | 80.0     | 11.1         | 0.9920   | 90.2        | 7.4          | 92.6         | 10.0         | ○      | ○   |
| 52 Fluvinate               | 0.9990   | 91.1        | 4.2          | 89.6     | 6.3          | 0.9977   | 92.2        | 2.8          | 89.1         | 4.0          | ○      | ○   |
| 53 Fosthiazate             | 0.9997   | 86.4        | 4.0          | 88.2     | 1.8          | 0.9996   | 85.9        | 2.8          | 88.5         | 4.5          | ○      | ○   |
| 54 Hexazinone              | 0.9968   | 82.0        | 5.0          | 91.6     | 5.6          | 0.9988   | 77.1        | 4.4          | 86.9         | 4.3          | ○      | ○   |
| 55 Imazamethabenz-Methyl   | 0.9996   | 71.3        | 4.8          | 72.0     | 5.1          | 0.9990   | 78.1        | 3.2          | 80.5         | 5.2          | ○      | ○   |
| 56 Imibenconazole          | 0.9948   | 105.0       | 11.2         | 99.4     | 9.3          | 0.9904   | 98.4        | 10.6         | 97.5         | 12.1         | ○      | ○   |
| 57 Imibenconazole-Debenzyl | 0.9998   | 86.9        | 3.3          | 86.8     | 5.1          | 0.9982   | 84.3        | 5.9          | 82.4         | 3.8          | ○      | ○   |
| 58 Iprobenfos              | 0.9943   | 90.8        | 3.9          | 94.0     | 6.0          | 0.9978   | 85.7        | 4.5          | 88.5         | 7.5          | ○      | ○   |
| 59 Isofenphos              | 0.9936   | 91.5        | 3.3          | 94.2     | 4.6          | 0.9969   | 90.4        | 5.0          | 94.2         | 10.6         | ○      | ○   |
| 60 Isofenphos-Oxon         | 0.9980   | 91.3        | 4.8          | 98.3     | 3.3          | 0.9958   | 89.3        | 5.2          | 92.7         | 6.5          | ○      | ○   |
| 61 Isoprocarb              | 0.9978   | 75.9        | 4.1          | 79.4     | 3.2          | 0.9971   | <b>49.4</b> | 22.2         | <b>53.1</b>  | 17.9         | ×      | ×   |
| 62 Isoprothiolane          | 0.9993   | 98.0        | 7.5          | 92.5     | 9.1          | 0.9973   | 88.7        | 3.3          | 90.3         | 6.0          | ○      | ○   |
| 63 Isoxathion              | 0.9945   | 90.7        | 4.2          | 92.6     | 3.3          | 0.9946   | 84.0        | 4.3          | 87.7         | 5.4          | ○      | ○   |
| 64 Kresoxim-Methyl         | 0.9978   | 102.6       | 4.6          | 95.8     | 3.2          | 0.9983   | 78.4        | 7.6          | 86.0         | 2.1          | ○      | ○   |
| 65 Lenacil                 | 0.9997   | 82.1        | 4.6          | 84.4     | 4.7          | 0.9999   | 93.4        | 4.0          | 86.6         | 3.5          | ○      | ○   |

低極性農薬であるピレスロイド系農薬や有機リン系農薬も ESI でのイオン化がされにくく、分析感度が低い化合物が多い傾向にあった。これらの低極性農薬の分析は、ESI よりも低極性化合物のイオン化が可能とされる大気圧化学イオン化法 (APCI) や大気圧光イオン化法 (APPI) を用いた検討が必要である。しかし、有機塩素系農薬に関しては、APCI や APPI での分析例<sup>7)</sup>はあるものの、同報告にも記述のとおり、十分な分析感度を確保できるとは言えないため、LC 分析よりも GC 分析に適性が高いと考えられる。

## 2. 標準品添加回収試験の結果

表5から7に、前述の測定メソッド1から3によるキャベツ及びみず菜を試料とした標準品添加回収試験の結果を示した。3種類の測定メソッドによる測定可能化合物数は、測定メソッド1でキャベツ 111 化合物、みず菜 116 化合物、測定メソッド2でキャベツ 82 化合物、みず菜 85 化合物、測定メソッド3でキャベツ 3 化合物、みず菜 2 化合物であった。これらを合計してキャベツで 196 化合物、みず菜で 203 化合物を測定可能と判定した。GC-MS/MS と LC-MS/MS を併用し

表5. キャベツ及びみず菜を用いた 5 併行の標準品添加回収試験の結果 (測定メソッド1) (続き)

| 化合物                        | 定量イオン    |             |              |             |              | 確認イオン         |             |              |             |              | 測定可否判定 |     |
|----------------------------|----------|-------------|--------------|-------------|--------------|---------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------|-----|
|                            | キャベツ     |             |              | みず菜         |              | キャベツ          |             |              | みず菜         |              | キャベツ   | みず菜 |
|                            | 検量線<br>R | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% | 検量線<br>R      | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% |        |     |
| 66 Malathion               | 0.9973   | 86.2        | 7.8          | 90.7        | 12.4         | 0.9998        | 94.2        | 4.2          | 92.8        | 5.5          | ○      | ○   |
| 67 Mefenacet               | 0.9975   | 77.5        | 6.8          | 82.4        | 6.8          | 0.9958        | 95.7        | 3.6          | 94.6        | 4.6          | ○      | ○   |
| 68 Mepronil                | 0.9987   | 86.7        | 5.4          | 91.5        | 3.1          | 0.9960        | 84.4        | 6.3          | 85.5        | 8.6          | ○      | ○   |
| 69 Methidathion            | 0.9982   | 86.3        | 2.9          | 88.9        | 6.5          | 0.9981        | 78.1        | 5.0          | 78.0        | 5.6          | ○      | ○   |
| 70 Metolachlor             | 0.9916   | 85.2        | 6.6          | 85.6        | 3.9          | 0.9968        | 86.2        | 3.6          | 89.8        | 6.5          | ○      | ○   |
| 71 Mevinphos (E,Z)         | 0.9990   | <b>52.6</b> | 13.2         | <b>56.8</b> | 11.4         | 0.9988        | <b>54.9</b> | 7.1          | <b>55.4</b> | 11.4         | ×      | ×   |
| 72 Monocrotophos           | 0.9956   | <b>64.0</b> | 4.3          | 73.6        | 6.7          | 0.9967        | <b>66.6</b> | 4.6          | 74.0        | 5.9          | ×      | ○   |
| 73 Myclobutanil            | 0.9950   | 90.6        | 11.5         | 84.8        | 7.1          | 0.9952        | 92.9        | 7.8          | 92.8        | 5.9          | ○      | ○   |
| 74 Norflurazon             | 0.9982   | 74.8        | 2.9          | 89.4        | 5.1          | 0.9954        | 73.2        | 4.1          | 83.3        | 5.5          | ○      | ○   |
| 75 Omethoate               | 0.9981   | <b>11.4</b> | 6.1          | <b>22.6</b> | 5.6          | 0.9984        | <b>11.3</b> | 6.5          | <b>22.8</b> | 5.1          | ×      | ×   |
| 76 Oxadiazon               | 0.9911   | 75.8        | 3.9          | 70.8        | 12.5         | 0.9937        | <b>52.7</b> | 19.3         | <b>38.2</b> | <b>50.9</b>  | ×      | ×   |
| 77 Penconazole             | 0.9980   | 82.0        | 7.6          | 78.3        | 5.0          | 0.9938        | 86.7        | 10.2         | 89.1        | 9.3          | ○      | ○   |
| 78 Pendimethalin           | 0.9993   | 88.0        | 5.0          | 88.3        | 2.8          | 0.9987        | 85.1        | 4.2          | 82.9        | 1.2          | ○      | ○   |
| 79 Phenthoate              | 0.9932   | 94.2        | 4.0          | 97.5        | 5.5          | 0.9955        | 70.8        | 10.2         | 79.8        | 10.1         | ○      | ○   |
| 80 Phosalone               | 0.9935   | 85.7        | 2.5          | 92.6        | 5.8          | 0.9998        | 81.2        | 3.3          | 86.6        | 5.3          | ○      | ○   |
| 81 Phosmet                 | 0.9988   | 90.2        | 4.7          | 88.2        | 2.7          | 0.9989        | 86.2        | 4.9          | 85.3        | 7.8          | ○      | ○   |
| 82 Phosphamidon            | 0.9994   | 84.7        | 3.9          | 85.2        | 2.4          | 0.9984        | 80.0        | 3.8          | 80.9        | 4.1          | ○      | ○   |
| 83 Pirimiphos-Methyl       | 0.9956   | 77.8        | 8.0          | 78.9        | 3.9          | 0.9983        | 80.5        | 7.3          | 84.3        | 5.2          | ○      | ○   |
| 84 Pretlathlor             | 0.9994   | 94.3        | 5.7          | 99.7        | 6.2          | 0.9993        | 89.7        | 6.9          | 94.5        | 4.2          | ○      | ○   |
| 85 Procymidone             | 0.9974   | 88.5        | 18.9         | 101.2       | 10.9         | <b>0.9610</b> | 102.6       | 13.1         | 104.9       | 16.8         | ×      | ×   |
| 86 Profenofos              | 0.9985   | 71.4        | 9.3          | 76.7        | 4.7          | 0.9957        | 95.8        | 10.0         | 103.6       | 7.8          | ○      | ○   |
| 87 Prometryn               | 0.9982   | 89.1        | 1.8          | 88.9        | 4.5          | 0.9981        | 84.3        | 4.1          | 87.8        | 4.6          | ○      | ○   |
| 88 Propachlor              | 0.9974   | <b>64.1</b> | 8.2          | <b>58.5</b> | 6.6          | 0.9983        | <b>60.1</b> | 7.6          | <b>56.5</b> | 6.8          | ×      | ×   |
| 89 Propanil                | 0.9990   | 86.7        | 6.5          | 89.1        | 3.3          | 0.9977        | 86.3        | 2.8          | 90.7        | 5.6          | ○      | ○   |
| 90 Propargite              | 0.9989   | <b>67.2</b> | 5.8          | 76.8        | 7.9          | 0.9983        | 70.5        | 7.5          | 76.6        | 9.9          | ×      | ○   |
| 91 Propiconazole           | 0.9989   | 96.9        | 4.9          | 93.5        | 9.2          | 0.9992        | 94.3        | 7.1          | 101.2       | 5.5          | ○      | ○   |
| 92 Propoxur                | 0.9987   | 77.9        | 5.1          | 74.9        | 4.1          | 0.9992        | 79.8        | 3.8          | 77.3        | 5.9          | ○      | ○   |
| 93 Propyzamide             | 0.9924   | 83.6        | 2.4          | 84.8        | 7.0          | 0.9959        | 86.5        | 7.3          | 90.0        | 7.7          | ○      | ○   |
| 94 Prothiofos              | 0.9929   | 76.3        | 12.3         | 76.3        | 7.1          | 0.9989        | 79.5        | 13.3         | 74.5        | 6.8          | ○      | ○   |
| 95 Pyraclofos              | 0.9911   | 88.1        | 5.7          | 97.5        | 8.8          | 0.9986        | 86.0        | 8.7          | 89.6        | 6.7          | ○      | ○   |
| 96 Pyraflufen-Ethyl        | 0.9980   | 78.1        | 5.1          | 90.9        | 7.9          | 0.9912        | 71.9        | 8.8          | 78.7        | 6.5          | ○      | ○   |
| 97 Pyrethrin 1             | 0.9988   | 75.4        | 7.2          | 87.2        | 6.2          | 0.9992        | 84.3        | 8.3          | 91.3        | 8.1          | ○      | ○   |
| 98 Pyrethrin 2             | 0.9956   | 83.3        | 2.6          | 93.5        | 5.3          | 0.9954        | 71.3        | 8.1          | 80.1        | 8.1          | ○      | ○   |
| 99 Pyridaben               | 0.9994   | 85.6        | 2.0          | 79.5        | 2.0          | 0.9992        | 86.8        | 4.2          | 80.0        | 3.6          | ○      | ○   |
| 100 Pyridaphenthion        | 0.9991   | 86.3        | 8.0          | 83.5        | 4.8          | 0.9954        | 87.8        | 5.7          | 87.5        | 3.8          | ○      | ○   |
| 101 Pyrifeno (E)           | 0.9982   | 77.5        | 4.6          | 74.6        | 7.2          | 0.9976        | 79.4        | 4.4          | 80.2        | 6.0          | ○      | ○   |
| 102 Pyrimethanil           | 0.9984   | 79.2        | 4.2          | 79.6        | 6.4          | 0.9996        | 82.5        | 2.8          | 83.7        | 7.1          | ○      | ○   |
| 103 Pyriminobac-Methyl (E) | 0.9954   | 87.4        | 8.1          | 84.1        | 3.3          | 0.9991        | 88.0        | 5.7          | 84.5        | 5.5          | ○      | ○   |
| 104 Pyriminobac-Methyl (Z) | 0.9911   | 88.8        | 7.0          | 90.3        | 6.8          | 0.9979        | 89.9        | 7.7          | 88.4        | 3.6          | ○      | ○   |
| 105 Pyriproxyfen           | 0.9982   | 85.7        | 3.2          | 88.7        | 3.3          | 0.9992        | 87.2        | 4.7          | 86.4        | 5.6          | ○      | ○   |
| 106 Pyroquilon             | 0.9981   | 78.6        | 5.6          | 78.6        | 2.1          | 0.9949        | 79.0        | 3.2          | 77.3        | 9.1          | ○      | ○   |
| 107 Quinoxifen             | 0.9952   | 83.8        | 4.2          | 88.9        | 6.7          | 0.9995        | 80.2        | 4.7          | 80.5        | 5.3          | ○      | ○   |
| 108 Simazine               | 0.9981   | 82.3        | 4.6          | 81.1        | 4.6          | 0.9993        | 80.4        | 6.1          | 81.8        | 5.8          | ○      | ○   |
| 109 Simetryne              | 0.9989   | 82.1        | 3.3          | 80.8        | 4.1          | 0.9986        | 81.4        | 3.8          | 82.5        | 3.6          | ○      | ○   |
| 110 Spiroamine             | 0.9979   | 86.6        | 3.7          | 87.0        | 3.1          | 0.9997        | 87.0        | 3.8          | 88.4        | 3.6          | ○      | ○   |
| 111 Tebuconazole           | 0.9974   | 93.2        | 5.6          | 94.7        | 11.6         | 0.9964        | 78.3        | 7.5          | 91.6        | 4.5          | ○      | ○   |
| 112 Terbufos               | 0.9977   | 76.3        | 8.0          | 75.1        | 6.8          | 0.9990        | 73.2        | 6.8          | 72.7        | 3.2          | ○      | ○   |
| 113 Tetrachlorvinphos      | 0.9957   | 92.6        | 12.7         | 91.6        | 11.6         | 0.9951        | 87.3        | 6.7          | 89.1        | 6.8          | ○      | ○   |
| 114 Tetraconazole          | 0.9940   | 94.5        | 4.3          | 89.4        | 8.3          | 0.9968        | 89.5        | 7.6          | 89.4        | 8.6          | ○      | ○   |
| 115 Thienylchlor           | 0.9984   | 84.0        | 8.7          | 86.3        | 8.4          | 0.9923        | 91.3        | 3.0          | 91.3        | 4.3          | ○      | ○   |
| 116 Thiobencarb            | 0.9958   | 87.0        | 3.9          | 87.9        | 8.0          | 0.9992        | 87.8        | 8.3          | 90.9        | 4.7          | ○      | ○   |
| 117 Tolclofos-Methyl       | 0.9991   | 81.0        | 7.7          | 82.2        | 8.6          | 0.9982        | 75.5        | 5.7          | 79.8        | 14.2         | ○      | ○   |
| 118 Triadimefon            | 0.9933   | 85.0        | 5.8          | 93.1        | 6.1          | 0.9919        | 96.6        | 9.9          | 91.2        | 4.5          | ○      | ○   |
| 119 Triadimenol            | 0.9991   | 82.4        | 3.0          | 86.9        | 4.3          | 0.9990        | 88.0        | 9.7          | 86.8        | 8.5          | ○      | ○   |
| 120 Tri-Allate             | 0.9993   | 73.4        | 4.3          | 74.3        | 7.0          | 0.9977        | 75.9        | 4.3          | 77.4        | 6.8          | ○      | ○   |
| 121 Triazophos             | 0.9993   | 96.5        | 10.1         | 96.8        | 7.6          | 0.9958        | 91.1        | 8.8          | 95.3        | 3.9          | ○      | ○   |
| 122 Tribufos               | 0.9996   | 82.5        | 3.5          | 78.7        | 6.7          | 0.9997        | 85.3        | 4.1          | 79.7        | 5.0          | ○      | ○   |
| 123 Tricyclazole           | 0.9987   | 72.0        | 3.1          | 79.4        | 4.6          | 0.9998        | 72.7        | 2.8          | 80.0        | 3.7          | ○      | ○   |
| 124 Uniconazole            | 0.9915   | 90.0        | 2.4          | 93.2        | 5.9          | 0.9940        | 81.8        | 6.9          | 71.5        | 10.5         | ○      | ○   |
| 125 Zoxamide               | 0.9910   | 91.0        | 7.8          | 91.6        | 4.8          | 0.9984        | 90.2        | 2.7          | 96.1        | 11.3         | ○      | ○   |

1) 検量線のR値、回収率、併行精度が目標値を満たさなかった項目は斜体で示す。

2) 測定可否判定欄の「○」は評価項目全て適合、「×」は評価項目に不適合の項目があったことを示す。

表6. キャベツ及びみず菜を用いた5併行の標準品添加回収試験の結果(測定メソッド2)

| 化合物                    | 定量イオン         |             |              |              |              | 確認イオン         |             |              |              |              | 測定可否判定 |     |
|------------------------|---------------|-------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------|-----|
|                        | 検量線<br>R      | キャベツ        |              | みず菜          |              | 検量線<br>R      | キャベツ        |              | みず菜          |              | キャベツ   | みず菜 |
|                        |               | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>%     | 併行精度<br>RSD% |               | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>%     | 併行精度<br>RSD% |        |     |
| 1 Abamectin            | 0.9945        | 82.8        | 4.4          | <b>67.0</b>  | 6.6          | 0.9934        | 76.8        | 7.5          | <b>69.0</b>  | 11.0         | ○      | ×   |
| 2 Acephate             | 0.9985        | <b>6.1</b>  | 24.6         | <b>14.6</b>  | 14.8         | 0.9988        | <b>7.5</b>  | 18.3         | <b>17.5</b>  | 13.6         | ×      | ×   |
| 3 Acibenzolar-S-Methyl | 0.9952        | 77.6        | 3.6          | 86.6         | 2.7          | 0.9984        | 91.4        | 18.5         | <b>329.3</b> | 9.6          | ○      | ×   |
| 4 Aldicarb             | 0.9946        | <b>61.4</b> | 6.2          | <b>60.1</b>  | 6.9          | 0.9958        | <b>66.1</b> | 7.2          | <b>56.2</b>  | 3.8          | ×      | ×   |
| 5 Aldoxycarb           | 0.9992        | <b>66.7</b> | 2.4          | <b>66.4</b>  | 5.0          | 0.9990        | 71.3        | 4.6          | 70.9         | 4.2          | ×      | ×   |
| 6 Azamethiphos         | 0.9980        | <b>60.5</b> | 10.3         | <b>66.5</b>  | 4.0          | 0.9977        | <b>67.3</b> | 9.6          | 70.3         | 4.1          | ×      | ×   |
| 7 Azoxystrobin         | 0.9912        | 91.8        | 5.6          | 97.3         | 5.2          | 0.9918        | 99.3        | 11.4         | 93.5         | 9.9          | ○      | ○   |
| 8 Bendiocarb           | 0.9998        | 81.6        | 3.4          | 83.2         | 5.3          | 0.9984        | 82.1        | 4.3          | 83.7         | 5.5          | ○      | ○   |
| 9 Benoxacor            | 0.9968        | 89.4        | 10.6         | 89.4         | 6.9          | 0.9983        | 99.0        | 5.7          | 82.6         | 9.1          | ○      | ○   |
| 10 Benzofenap          | 0.9977        | 84.6        | 9.5          | 90.7         | 7.5          | 0.9972        | 92.1        | 8.1          | 98.4         | 9.2          | ○      | ○   |
| 11 Boscalid            | <b>0.9666</b> | 76.0        | 6.6          | 70.8         | 18.2         | 0.9919        | 96.4        | 4.6          | 97.7         | 11.6         | ×      | ×   |
| 12 Bromacil            | 0.9990        | 80.9        | 4.5          | 81.7         | 1.8          | 0.9963        | 85.4        | 8.4          | 92.2         | 6.0          | ○      | ○   |
| 13 Bromobutide         | 0.9925        | 80.6        | 9.5          | 80.4         | 11.2         | 0.9907        | 94.6        | 9.6          | 99.3         | 2.2          | ○      | ○   |
| 14 Butafenacil         | 0.9919        | 83.5        | 6.5          | 75.1         | 12.5         | <b>0.9709</b> | 99.0        | 5.7          | 98.9         | 14.2         | ×      | ×   |
| 15 Butamifos           | 0.9994        | 79.3        | 3.2          | 85.1         | 3.6          | 0.9964        | 85.0        | 5.2          | 84.3         | 8.0          | ○      | ○   |
| 16 Cafenstrole         | 0.9974        | 83.3        | 6.7          | 87.5         | 13.9         | 0.9962        | 80.9        | 5.7          | 98.5         | 7.2          | ○      | ○   |
| 17 Carbaryl            | 0.9953        | <b>57.0</b> | 4.5          | 92.8         | 9.8          | 0.9940        | <b>54.1</b> | 5.0          | <b>64.0</b>  | 12.3         | ×      | ×   |
| 18 Carpropamid         | 0.9961        | 78.0        | 11.7         | 94.8         | 4.2          | 0.9946        | 89.7        | 3.6          | 95.7         | 6.4          | ○      | ○   |
| 19 Chloridazon         | 0.9986        | <b>41.7</b> | 9.9          | 76.3         | 5.8          | 0.9977        | <b>32.7</b> | 3.9          | 73.1         | 6.1          | ×      | ○   |
| 20 Chloroxuron         | 0.9935        | 83.8        | 10.0         | 86.5         | 3.5          | 0.9977        | 94.1        | 8.5          | 78.6         | 8.2          | ○      | ○   |
| 21 Chromafenozide      | 0.9975        | 95.7        | 11.6         | 101.1        | 9.3          | 0.9959        | 87.8        | 6.1          | 96.2         | 4.2          | ○      | ○   |
| 22 Clofentezine        | 0.9920        | <b>59.2</b> | 9.7          | <b>39.9</b>  | 19.7         | 0.9955        | <b>68.2</b> | 10.2         | <b>60.5</b>  | 21.7         | ×      | ×   |
| 23 Cloquintocet-Mexyl  | 0.9975        | 90.0        | 2.5          | 96.0         | 3.5          | 0.9921        | 89.8        | 5.6          | 88.8         | 3.9          | ○      | ○   |
| 24 Clothianidin        | 0.9996        | <b>51.8</b> | 1.5          | 80.3         | 5.3          | 0.9985        | <b>47.2</b> | 3.6          | 79.1         | 5.0          | ×      | ○   |
| 25 Cumyluron           | 0.9978        | 95.3        | 5.1          | 104.7        | 7.5          | 0.9958        | 95.6        | 4.3          | 103.2        | 6.4          | ○      | ○   |
| 26 Cyanazine           | 0.9976        | 85.1        | 3.0          | 86.2         | 4.1          | 0.9946        | 84.3        | 3.5          | 87.5         | 5.8          | ○      | ○   |
| 27 Cyazofamid          | 0.9962        | 99.3        | 7.1          | 96.9         | 7.9          | 0.9921        | 101.4       | 8.1          | 89.1         | 17.5         | ○      | ○   |
| 28 Cycloate            | 0.9953        | <b>42.6</b> | <b>27.5</b>  | <b>46.3</b>  | <b>25.1</b>  | 0.9976        | <b>53.8</b> | 18.4         | <b>61.6</b>  | 11.2         | ×      | ×   |
| 29 Cyflufenamid        | 0.9966        | 85.3        | 9.2          | 85.0         | 3.8          | 0.9982        | 83.7        | 4.3          | 88.8         | 5.3          | ○      | ○   |
| 30 Cyprodinil          | 0.9981        | 90.6        | 7.0          | 82.1         | 11.4         | 0.9949        | 90.4        | 6.6          | 84.6         | 10.2         | ○      | ○   |
| 31 Daimuron            | 0.9980        | 99.7        | 8.0          | 104.5        | 9.6          | 0.9973        | 93.9        | 3.4          | 98.7         | 7.3          | ○      | ○   |
| 32 Dichlofenthion      | 0.9940        | 71.9        | 9.8          | <b>65.5</b>  | 13.4         | 0.9961        | 72.6        | 11.0         | 82.8         | 9.7          | ○      | ×   |
| 33 Diflubenzuron       | 0.9973        | 82.4        | 5.3          | 81.2         | 8.9          | <b>0.9867</b> | 84.8        | 11.0         | 80.3         | 13.9         | ×      | ×   |
| 34 Dimethirimol        | 0.9991        | <b>40.0</b> | 4.0          | <b>63.8</b>  | 8.3          | 0.9992        | <b>45.1</b> | 4.3          | <b>67.2</b>  | 7.4          | ×      | ×   |
| 35 Dimethomorph (E,Z)  | 0.9985        | 84.6        | 6.5          | 93.0         | 9.1          | 0.9917        | 81.9        | 4.4          | 88.5         | 8.4          | ○      | ○   |
| 36 Diphenamid          | 0.9911        | 86.5        | 4.7          | 97.5         | 6.9          | 0.9931        | 90.8        | 7.9          | 97.4         | 7.5          | ○      | ○   |
| 37 Diuron              | 0.9916        | 75.4        | 7.9          | 84.0         | 7.1          | 0.9975        | 92.3        | 12.0         | 100.4        | 9.9          | ○      | ○   |
| 38 Edifenphos          | 0.9955        | 87.8        | 6.8          | 92.0         | 4.1          | 0.9959        | 97.7        | 5.8          | 94.3         | 4.5          | ○      | ○   |
| 39 Epoxiconazole       | 0.9937        | 97.0        | 7.0          | 101.3        | 3.5          | 0.9920        | 96.9        | 3.6          | 90.9         | 7.3          | ○      | ○   |
| 40 EPTC                | 0.9944        | 78.4        | 7.0          | 75.9         | 4.8          | 0.9981        | 79.5        | 10.3         | 75.2         | 8.8          | ○      | ○   |
| 41 Famphur             | 0.9973        | 84.7        | 5.6          | 84.0         | 3.3          | 0.9991        | 84.2        | 2.5          | 83.3         | 3.6          | ○      | ○   |
| 42 Fenamidone          | 0.9960        | 84.1        | 10.0         | 97.8         | 7.7          | 0.9918        | 83.2        | 10.5         | 83.0         | 12.7         | ○      | ○   |
| 43 Fenobucarb          | 0.9991        | 79.1        | 3.8          | 76.7         | 3.9          | 0.9981        | 82.8        | 5.3          | 80.3         | 3.4          | ○      | ○   |
| 44 Fenoxanil           | 0.9909        | 80.3        | 7.0          | 83.2         | 4.7          | 0.9920        | 74.1        | 19.3         | 74.5         | 5.8          | ○      | ○   |
| 45 Fenoxaprop-Ethyl    | 0.9975        | 77.5        | 4.7          | 82.7         | 3.4          | 0.9991        | 93.5        | 4.4          | 97.9         | 8.3          | ○      | ○   |
| 46 Fenoxycarb          | 0.9904        | 83.3        | 8.5          | 100.9        | 15.2         | 0.9937        | 95.2        | 4.5          | 104.3        | 2.2          | ○      | ○   |
| 47 Fenpyroximate (E,Z) | 0.9995        | 91.7        | 5.5          | 94.3         | 8.6          | 0.9991        | 92.5        | 3.3          | 94.0         | 4.7          | ○      | ○   |
| 48 Ferimzone (E,Z)     | 0.9985        | 84.8        | 5.4          | 82.8         | 5.6          | 0.9993        | 85.5        | 3.6          | 82.7         | 5.8          | ○      | ○   |
| 49 Flamprop-Methyl     | 0.9916        | 83.3        | 6.8          | 86.0         | 13.0         | 0.9967        | 97.5        | 9.2          | 109.9        | 4.7          | ○      | ○   |
| 50 Flufenacet          | 0.9956        | 91.6        | 19.9         | 84.9         | 11.0         | 0.9963        | 80.6        | 13.7         | 76.2         | 6.1          | ○      | ○   |
| 51 Flufennoxuron       | 0.9912        | 82.1        | 3.5          | 71.1         | 4.2          | 0.9970        | 87.5        | 4.4          | 75.9         | 3.5          | ○      | ○   |
| 52 Flumioxazin         | <b>0.9727</b> | 79.8        | 24.3         | 82.1         | 13.4         | <b>0.9875</b> | 84.6        | 8.4          | 96.1         | 7.4          | ×      | ×   |
| 53 Flusilazole         | 0.9970        | 95.2        | 6.1          | 102.0        | 5.3          | 0.9958        | 74.4        | 9.1          | 77.2         | 18.9         | ○      | ○   |
| 54 Furametpyr          | 0.9931        | <b>67.2</b> | 3.8          | 84.2         | 7.0          | 0.9961        | 70.3        | 4.4          | 81.1         | 6.1          | ×      | ○   |
| 55 Furathiocarb        | 0.9971        | 108.5       | 8.5          | <b>125.1</b> | 5.0          | 0.9974        | 119.3       | 9.8          | <b>138.2</b> | 3.1          | ○      | ×   |
| 56 Hexaconazole        | 0.9983        | 88.0        | 12.2         | 82.2         | 9.9          | 0.9964        | 102.3       | 4.2          | 97.3         | 6.6          | ○      | ○   |
| 57 Hexaflumuron        | 0.9961        | 92.6        | 4.6          | 76.5         | 9.8          | <b>0.9733</b> | 91.1        | 7.7          | 74.0         | 2.9          | ×      | ×   |
| 58 Hexythiazox         | 0.9978        | 78.1        | 5.9          | <b>66.8</b>  | 4.4          | 0.9981        | 84.6        | 5.9          | 70.9         | 4.9          | ○      | ×   |
| 59 Imazalil            | 0.9996        | <b>56.5</b> | 3.4          | <b>60.4</b>  | 6.7          | 0.9978        | <b>52.7</b> | 5.2          | <b>55.9</b>  | 4.1          | ×      | ×   |
| 60 Imidacloprid        | 0.9993        | <b>62.8</b> | 4.3          | 83.6         | 4.1          | 0.9994        | <b>62.3</b> | 4.6          | 82.1         | 6.3          | ×      | ○   |
| 61 Indanofan           | <b>0.8987</b> | 77.1        | <b>25.8</b>  | 95.0         | <b>26.6</b>  | <b>0.9626</b> | 79.8        | 7.4          | 100.7        | 22.7         | ×      | ×   |
| 62 Indoxacarb          | 0.9959        | 70.2        | 13.0         | 80.0         | 7.2          | 0.9940        | 104.0       | 6.5          | 99.1         | 9.4          | ○      | ○   |
| 63 Iprodione           | 0.9980        | 95.2        | 7.0          | 92.8         | 8.7          | 0.9962        | 99.9        | 6.5          | 93.9         | 10.3         | ○      | ○   |
| 64 Iprovalicarb        | 0.9935        | 93.0        | 3.6          | 91.5         | 9.2          | 0.9922        | 76.9        | 7.6          | 77.4         | 6.3          | ○      | ○   |

表6. キャベツ及びみず菜を用いた5併行の標準品添加回収試験の結果(測定メソッド2)(続き)

| 化合物                         | 定量イオン         |              |              |              |              | 確認イオン         |             |              |              |              | 測定可否判定 |     |
|-----------------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------|-----|
|                             | キャベツ          |              |              | みず菜          |              | キャベツ          |             |              | みず菜          |              | キャベツ   | みず菜 |
|                             | 検量線<br>R      | 回収率<br>%     | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>%     | 併行精度<br>RSD% | 検量線<br>R      | 回収率<br>%    | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>%     | 併行精度<br>RSD% |        |     |
| 65 Linuron                  | 0.9904        | 84.9         | 3.8          | 91.2         | 7.7          | 0.9948        | 97.5        | 7.2          | 97.9         | 7.6          | ○      | ○   |
| 66 Lufenuron                | 0.9942        | 90.2         | 5.4          | 95.3         | 8.0          | <b>0.9827</b> | 83.8        | 8.8          | 87.1         | 5.8          | ×      | ○   |
| 67 Mepanipyrim              | 0.9926        | 82.2         | 6.9          | 88.7         | 4.3          | 0.9968        | 89.1        | 6.2          | 88.0         | 5.7          | ○      | ○   |
| 68 Metalaxyl                | 0.9994        | 82.5         | 6.9          | 85.3         | 4.9          | 0.9976        | 83.3        | 4.5          | 84.9         | 4.4          | ○      | ○   |
| 69 Methabenzthiazuron       | 0.9945        | 86.4         | 7.1          | 89.5         | 6.9          | 0.9993        | 82.2        | 4.1          | 84.3         | 4.4          | ○      | ○   |
| 70 Methamidophos            | 0.9976        | <b>0.6</b>   | 8.6          | <b>10.4</b>  | 10.1         | 0.9994        | <b>1.9</b>  | <b>34.3</b>  | <b>12.3</b>  | 15.2         | ×      | ×   |
| 71 Methiocarb               | 0.9957        | 91.2         | 6.3          | 93.1         | 5.1          | 0.9972        | 91.0        | 7.9          | 92.9         | 3.5          | ○      | ○   |
| 72 Methomyl                 | 0.9936        | <b>64.7</b>  | 6.2          | <b>46.4</b>  | 6.5          | 0.9952        | <b>62.5</b> | 8.6          | <b>45.3</b>  | 6.8          | ×      | ×   |
| 73 Methoxyfenozide          | 0.9973        | <b>66.1</b>  | 13.1         | 71.9         | 9.0          | <b>0.9661</b> | <b>61.5</b> | 18.9         | 76.2         | 6.0          | ×      | ○   |
| 74 Metribuzin               | 0.9967        | 81.6         | 5.0          | 79.4         | 3.0          | 0.9983        | 80.8        | 6.2          | 80.5         | 3.4          | ○      | ○   |
| 75 Monolinuron              | 0.9956        | 79.7         | 6.3          | 84.1         | 11.5         | 0.9946        | 86.8        | 6.3          | 90.1         | 8.8          | ○      | ○   |
| 76 Naproanilide             | 0.9961        | 82.1         | 14.6         | 79.8         | 6.9          | <b>0.9860</b> | 90.0        | 10.7         | 91.3         | 12.1         | ×      | ×   |
| 77 Napropamide              | 0.9965        | 92.3         | 11.1         | 99.7         | 8.1          | 0.9974        | 85.3        | 7.9          | 89.6         | 9.4          | ○      | ○   |
| 78 Nitrothal-Isopropyl      | 0.9974        | 88.9         | 5.0          | 88.2         | 3.8          | 0.9960        | 81.9        | 3.9          | 78.8         | 4.0          | ○      | ○   |
| 79 Novaluron                | 0.9926        | 86.3         | 16.2         | 96.6         | 5.8          | 0.9974        | 83.5        | 12.0         | 89.2         | 7.4          | ○      | ○   |
| 80 Oryzalin                 | <b>0.9809</b> | 81.2         | 13.1         | 110.5        | 9.7          | 0.9932        | 90.0        | 6.7          | 98.0         | 15.0         | ×      | ×   |
| 81 Oxadixyl                 | 0.9926        | 84.3         | 8.8          | 86.3         | 7.1          | 0.9978        | 89.2        | 5.9          | 91.9         | 7.5          | ○      | ○   |
| 82 Oxaziclonefone           | 0.9974        | 86.9         | 1.8          | 94.3         | 6.3          | 0.9983        | 90.3        | 4.1          | 95.6         | 3.6          | ○      | ○   |
| 83 Oxycarboxin              | 0.9952        | <b>50.2</b>  | 6.8          | <b>55.9</b>  | 4.6          | 0.9936        | <b>59.8</b> | 11.5         | 70.2         | 7.1          | ×      | ×   |
| 84 Paclobutrazol            | 0.9915        | 93.8         | 10.1         | 101.2        | 9.2          | 0.9930        | 100.7       | 5.9          | 99.1         | 11.5         | ○      | ○   |
| 85 Pencycuron               | 0.9918        | 85.9         | 6.7          | 84.6         | 9.1          | 0.9913        | 91.9        | 7.9          | 89.0         | 10.1         | ○      | ○   |
| 86 Phenothrin               | 0.9987        | 82.8         | 3.9          | 87.9         | 7.7          | 0.9979        | 86.4        | 10.1         | 83.5         | 12.8         | ○      | ○   |
| 87 Piperophos               | 0.9962        | 87.0         | 4.0          | 91.1         | 5.5          | 0.9968        | 90.8        | 7.9          | 91.2         | 7.5          | ○      | ○   |
| 88 Pirimicarb               | 0.9991        | 74.0         | 3.6          | 77.0         | 4.0          | 0.9975        | 72.9        | 4.9          | 76.3         | 3.4          | ○      | ○   |
| 89 Prohydrojasmon           | 0.9930        | 79.5         | 3.7          | 84.4         | 7.2          | 0.9942        | 72.8        | 7.9          | 76.9         | 9.4          | ○      | ○   |
| 90 Propaquizafop            | 0.9926        | 78.2         | 7.2          | 79.3         | 10.3         | 0.9924        | 86.2        | 5.3          | 91.9         | 6.6          | ○      | ○   |
| 91 Propazine                | 0.9970        | 88.7         | 5.5          | 90.7         | 5.6          | 0.9962        | 92.3        | 7.0          | 90.9         | 1.7          | ○      | ○   |
| 92 Propetamphos             | 0.9966        | 74.9         | 8.9          | 76.9         | 9.6          | 0.9914        | <b>67.9</b> | 10.3         | <b>69.9</b>  | 22.8         | ×      | ×   |
| 93 Pyrazophos               | 0.9939        | 80.2         | 8.6          | 87.0         | 7.2          | 0.9954        | 86.6        | 7.3          | 89.2         | 9.3          | ○      | ○   |
| 94 Pyributicarb             | 0.9971        | 89.9         | 1.0          | 90.6         | 4.1          | 0.9980        | 87.0        | 2.9          | 86.5         | 5.7          | ○      | ○   |
| 95 PyrifenoX (Z)            | 0.9936        | 79.7         | 6.0          | 81.8         | 5.8          | 0.9958        | 70.3        | 7.7          | 71.7         | 8.4          | ○      | ○   |
| 96 Pyrifthalide             | 0.9983        | 90.6         | 7.5          | 95.1         | 7.8          | 0.9965        | 87.4        | 7.0          | 89.6         | 9.3          | ○      | ○   |
| 97 Quinalphos               | 0.9970        | 79.3         | 5.2          | 85.0         | 2.8          | <b>0.9837</b> | 71.2        | 9.0          | 78.1         | 10.6         | ×      | ×   |
| 98 Quinoclamine             | 0.9985        | 77.2         | 4.6          | 78.5         | 6.5          | 0.9990        | 90.0        | 4.5          | 89.2         | 6.6          | ○      | ○   |
| 99 Quizalofop-Ethyl         | 0.9973        | 77.3         | 6.5          | 82.7         | 3.2          | 0.9962        | 102.1       | 3.9          | 101.9        | 9.1          | ○      | ○   |
| 100 Simeconazole            | 0.9930        | 89.8         | 5.5          | 91.3         | 6.9          | 0.9959        | 86.1        | 8.5          | 96.8         | 9.9          | ○      | ○   |
| 101 Spinosyn (A)            | <b>0.9893</b> | 78.3         | 7.8          | 83.6         | 7.5          | <b>0.9783</b> | 91.2        | 8.7          | 76.7         | 14.2         | ×      | ×   |
| 102 Spinosyn (D)            | <b>0.9389</b> | 89.3         | 4.0          | 91.7         | 19.0         | <b>0.9772</b> | 81.8        | 7.7          | 91.6         | 10.0         | ×      | ×   |
| 103 Tebufenozide            | 0.9924        | 98.5         | 6.3          | 92.4         | 1.9          | 0.9945        | 99.9        | 6.5          | 98.6         | 7.3          | ○      | ○   |
| 104 Tebufenpyrad            | 0.9969        | 86.2         | 3.1          | 89.9         | 6.1          | 0.9950        | 87.3        | 7.1          | 90.1         | 6.0          | ○      | ○   |
| 105 Tebuthiuron             | 0.9968        | 84.1         | 4.6          | 86.6         | 3.8          | 0.9970        | 83.4        | 4.4          | 87.4         | 4.7          | ○      | ○   |
| 106 Teflubenzuron           | 0.9949        | <b>128.8</b> | 8.0          | <b>150.0</b> | 13.5         | 0.9996        | 112.4       | 4.3          | 114.7        | 9.1          | ×      | ×   |
| 107 Thiabendazole           | 0.9986        | <b>42.1</b>  | 4.0          | <b>55.6</b>  | 6.2          | 0.9988        | <b>46.2</b> | 2.8          | <b>59.7</b>  | 5.8          | ×      | ×   |
| 108 Thiacloprid             | 0.9984        | 71.1         | 4.2          | 82.1         | 3.6          | 0.9931        | <b>64.8</b> | 9.7          | 72.4         | 7.1          | ×      | ○   |
| 109 Thiamethoxam            | 0.9998        | <b>66.4</b>  | 3.8          | 78.9         | 3.6          | 0.9994        | <b>61.9</b> | 2.4          | 76.2         | 6.3          | ×      | ○   |
| 110 Thiodicarb              | 0.9921        | <b>131.5</b> | 17.2         | <b>183.9</b> | 13.4         | 0.9967        | 118.1       | 16.4         | <b>184.8</b> | 13.6         | ×      | ×   |
| 111 Tolfenpyrad             | 0.9939        | 89.2         | 4.0          | 91.1         | 3.5          | 0.9986        | 86.5        | 6.4          | 94.8         | 4.6          | ○      | ○   |
| 112 Trifloxystrobin         | 0.9945        | 82.8         | 4.2          | 83.3         | 7.0          | 0.9988        | 84.4        | 7.1          | 85.0         | 6.8          | ○      | ○   |
| 113 Triflumizole            | 0.9965        | 76.5         | 8.7          | 92.4         | 10.0         | 0.9971        | 85.4        | 9.9          | 92.7         | 3.8          | ○      | ○   |
| 114 Triflumizole-Metabolite | 0.9996        | 79.4         | 4.3          | 84.5         | 7.1          | 0.9997        | 81.0        | 2.1          | 82.9         | 4.7          | ○      | ○   |
| 115 Triflumuron             | 0.9947        | 83.6         | 13.9         | 89.7         | 6.1          | 0.9990        | 82.3        | 6.9          | 86.7         | 6.6          | ○      | ○   |
| 116 Triticonazole           | 0.9938        | 91.2         | 4.6          | 102.4        | 6.1          | 0.9985        | 92.3        | 5.9          | 97.2         | 9.8          | ○      | ○   |
| 117 XMC                     | 0.9977        | 80.3         | 6.0          | 77.0         | 4.5          | 0.9989        | 79.8        | 4.5          | 77.5         | 5.7          | ○      | ○   |

1) 検量線のR値、回収率、併行精度が目標値を満たさなかった項目は斜体で示す。

2) 測定可否判定欄の「○」は評価項目全て適合、「×」は評価項目に不適合の項目があったことを示す。

表7. キャベツ及びみず菜を用いた5併行の標準品添加回収試験の結果(測定メソッド3)

| 化合物            | 定量イオン    |          |              |              |              | 確認イオン         |          |              |          |              | 測定可否判定 |     |
|----------------|----------|----------|--------------|--------------|--------------|---------------|----------|--------------|----------|--------------|--------|-----|
|                | キャベツ     |          |              | みず菜          |              | キャベツ          |          |              | みず菜      |              | キャベツ   | みず菜 |
|                | 検量線<br>R | 回収率<br>% | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>%     | 併行精度<br>RSD% | 検量線<br>R      | 回収率<br>% | 併行精度<br>RSD% | 回収率<br>% | 併行精度<br>RSD% |        |     |
| 1 Chlorfenapyr | 0.9907   | 84.8     | 17.2         | 77.7         | 15.4         | <b>0.9874</b> | 102.8    | 5.9          | 105.6    | 8.0          | ×      | ×   |
| 2 Fipronil     | 0.9948   | 113.0    | 8.8          | <b>123.8</b> | 6.2          | 0.9938        | 98.0     | 16.7         | 102.2    | 6.5          | ○      | ×   |
| 3 Fludioxonil  | 0.9958   | 94.0     | 5.8          | 107.4        | 5.4          | 0.9966        | 111.2    | 4.7          | 115.4    | 8.9          | ○      | ○   |
| 4 Oryzalin     | 0.9916   | 107.7    | 3.9          | 106.2        | 7.6          | 0.9944        | 99.4     | 18.9         | 94.1     | 24.8         | ○      | ○   |

1) 検量線の相関係数R、回収率、併行精度が目標値を満たさなかった項目は斜体で示す。

2) 測定可否判定欄の「○」は評価項目全て適合、「×」は評価項目に不適合の項目があったことを示す。

ている既報<sup>2,3)</sup>において妥当性評価基準を満たした化合物数は、キャベツで245化合物、みず菜で248化合物のため、今回検討したLC-MS/MS単独の分析方法では既報<sup>2,3)</sup>で妥当性を確認している化合物数の約8割程度の残留農薬検査が可能であることが示唆された。この結果から、通知法上のGC-MS/MS分析対象化合物の多くが、LC-MS/MSでも分析可能であることがわかり、GC-MS/MSでなければ分析できない農薬が一定数あるものの、本法はヘリウム供給のさらなる逼迫や供給停止などによりGC-MS/MSが使用できない場合の代替測定法として用いることが可能であり、ヘリウム供給不足対策の一つとして有効であると考えられる。今後の課題は、食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン（厚生労働省通知，平成22年12月24日，食安発1224第1号）に基づき、妥当性評価試験を行い、結果の再現性や信頼性について確認することである。

## 引用文献

- 1) 奥田昌弘，生方正章，土屋文彦，北野理基. 2023. ヘリウム供給問題とGC-MSのキャリアガス. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn, 71, 81-82.
- 2) 濱田幸子，富田陽子，河嶋淳平，藤永祐介，樋口泰則，渡邊真弓，中西理恵，浅井紀夫. 2016. 農作物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価について（2）. 京都府保健環境研究所年報, 61, 29-37.
- 3) 大藤升美，濱田幸子，中西理恵，棟久美佐子，藤永祐介，樋口泰則，小林哲，大脇成義，辻真里奈，茶谷祐行. 2014. 農作物中の残留農薬一斉分析法の妥当性評価について. 京都府保健環境研究所年報, 59, 23-41.
- 4) 平松良朗. 2021. 代替ガスを用いた分析技術の紹介ーガスクロマトグラフ質量分析計ー. 低温工学, 56, 125-129.
- 5) 菊地博之，坂井隆敏，大倉知子，根本了，穂山浩. 2020. ヘリウムガス供給不足に対応した農作物中の残留農薬等のLC-MS/MSを用いる一斉試験法の適用検討. 日本食品化学学会誌, 27, 184-189.
- 6) 菅谷京子，齋藤仁美，小篠智江，徳田侑子，市本範子. 2021. LC-MS/MSによる農作物中残留農薬測定項目拡大の検討. 栃木県保健環境センター年報, 27, 26-30.
- 7) 森脇洋. 2007. 液体クロマトグラフィー質量分析による残留性有機汚染物質類の分析. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn, 55, 183-191.