

[調査研究]

質量スペクトルキャリブレーションソフトウェアによる

水質中農薬の高精度検索

理化学課 大窪かおり, 山田早紀, 吉村博文

キーワード : MassWorks GC/MS 農薬 精密質量

1 はじめに

これまで GC/MS を測定機器として使用するような揮発性～中揮発性の未知物質については, SCAN データのデコンボリューション解析と既存スペクトルライブラリの検索により分析を行ってきた. GC/MS の EI モードではフラグメントパターンによるライブラリの一致度で評価しており, 特に分子量が大きくなると分子イオンピークが確認できないことが多い.

一方, LC/MS の場合は LC/TOF-MS や LC/Q-TOF で精密質量の測定が可能であり, これまで緊急時のスクリーニングに役立ってきたが, GC で測定可能でも LC で測定困難な物質があることが判っている.

四重極型質量分析計ではユニットマス以上の精密質量の測定は原理上不可能とされてきたが, 新しく開発された質量スペクトルキャリブレーションソフトウェア (GESTEL MassWorks) を利用することにより, GC/MS のプロファイルモードで測定したデータを精密質量スペクトルに変換することが可能となった.¹⁾

本研究では MassWorks で得られた精密質量スペクトルを評価し, GC/MS で得られた未知の化合物の組成をより正確に把握することを目的とし, 最終的に事故や苦情事例発生時の原因物質究明等に役立てることを目指した.

2 方法

① 試料の調製

68 種農薬混合標準液 水質-1, 15 種農薬混合標準液 水質-2, (以上和光純薬製, 各 20 μ g/mL アセトン溶液) を残留農薬試験用アセトン (関東化学製) で希釈して 83 物質混合標準液 (1 μ g/mL) を調製した.

試料水はミリ Q 水, 湖沼水, 河川水, 最終処分場浸透水, 水道水を用い, 各 500mL に対し 83 物質混合標準液 1mL を添加し, 水質管理目標設定項目の検査方法別添方法 5 に従って固相抽出 (GL サイエンス製 InertSep PLS-3) により前処理した. この試料液 1mL に対して NAGINATA 用内部標準液 Mix II (林純薬, 各 500 μ g/mL アセトン溶液) 2 μ L を添加したものを測定用試料とした.

② 測定

GC/MS 測定条件を表 1 に示す.

最初に GC/MS 精度管理・相対定量ソフトウェア NAGINATA2 (西川計測) による測定を実施し, リテンションタイム及び推定濃度等の試料情報を得た. これは, MassWorks で解析する際に標準液に含まれる農薬情報をあらかじめ得ておくことで, 解析を容易にするためである.

次に同じ測定条件を用いて, プロファイルモードで測定し, 全成分のピークが出現した後, タイム

[調査研究]

プログラムにより質量キャリブレーションのための PFTBA を導入することとした。

表 1 GC/MS 測定条件

GC	Agilent7890
カラム	Agilent HP-5ms (0.25mmx30m, 0.25 μm)
キャリアガス	He, 定圧 (20.4psi) リテンションタイムロッキング使用
温度	70℃ (2min)-25℃/min-150℃-3℃/min-200℃-8℃/min-280℃ (10min)-20℃/min-300℃ (0min)
注入	温度：250℃, モード：スプリットレス, 注入量：2 μL
MS	Agilent5977
イオン源	EI (エクストラクタ EI イオン源), 温度：230℃
測定タイプ	SCAN モードおよびプロファイルモード
質量範囲	35～550 (m/z)
タイムイベント	プロファイルモード測定時のみ：キャリブレーションバルブ開閉 (38 分 ON, 42 分 OFF)

③ 解析方法

添加農薬及び登録物質の RT 及び定量値は NAGINATA2(ver. 2.1) の相対定量実行により確定した。その結果を付表 1 に示す。

MassWorks (ver. 4.0.0.0) による解析フローを図 1 に示す。最初に質量キャリブレーションを実行して PFTBA による補正関数の作成後、TIC クロマトグラム上の任意の範囲を指定してバックグラウンドスペクトルを決定する。この測定においては、最初のピークの直前をバックグラウンドに指定した。次に、先に得られた RT 情報を基に各物質の TIC クロマトグラムからマススペクトルを抽出し、その分子イオンピークまたはベースピークをターゲットとして、CLIPS (Calibrated Lineshape Isotope Profile Search) を実行した。その結果から分子量関連イオンまたはフラグメントイオンの組成を推定し、各物質の理論値との誤差及び Spectral Accuracy (スペクトルの一致度) を比較考察した。

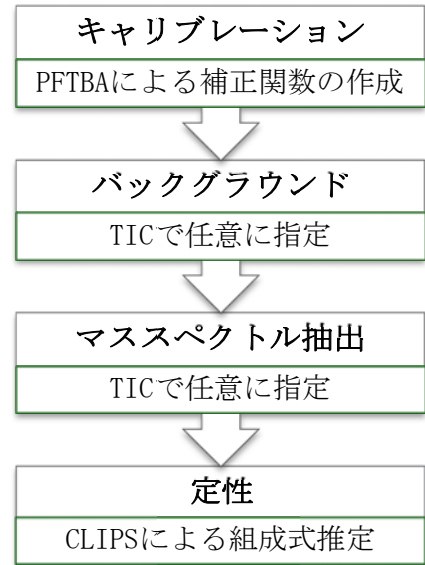


図 1 MassWorks 解析フロー

3 結果と考察

分子イオンピークとベースピークが異なる 59 物質については、分子イオンピークで解析する場合にピーク強度が小さく、バックグラウンドや他の物質の影響を受ける可能性があった。これに対応するため、標準液の測定結果を用いて、より強度の大きいベースピークで解析した場合と比較した結果 (表 2)、ベースピークを用いて解析することでより正確な精密質量が得られた物質が 51 物質と 8 割以上を占めたことから、誤差が改善した物質についてはベースピークで解析を実施した。これらの結果は付表 2～4 に示す。

[調査研究]

これらをまとめると、内部標準を含む 88 物質について、全試料における質量誤差の範囲は-28.3~25.0mDa、絶対値の平均は 4.0mDa であった。また、誤差率の範囲は-430ppm~+190ppm、絶対値の平均は 26ppm となった。Spectral Accuracy の範囲は 30.0730~99.9998 で、平均値は 93.96、中央値は 98.1000 であった。

表 2 ベースピーク解析による改善結果

内容	項目数
Spectral Accuracy と誤差の両方が改善	24
Spectral Accuracy と誤差のいずれかが改善	27
誤差が改善	14
Spectral Accuracy が改善	13
いずれも改善しなかった	8
総数	59

各試料の質量誤差分布 (図 2) に関して、浸透水では 3 物質で回収不良により検出できなかったが、これを除外するといずれの試料でも 90%以上の物質が 10mDa 以内の誤差範囲で、小数点以下 2 位までの質量精度を満たした。Spectral Accuracy 分布 (図 3) に関しては物質ごとのばらつきはあるものの試料ごとの差はいずれも小さく、一致度 90 以上の物質が全体の約 85%を占めた。

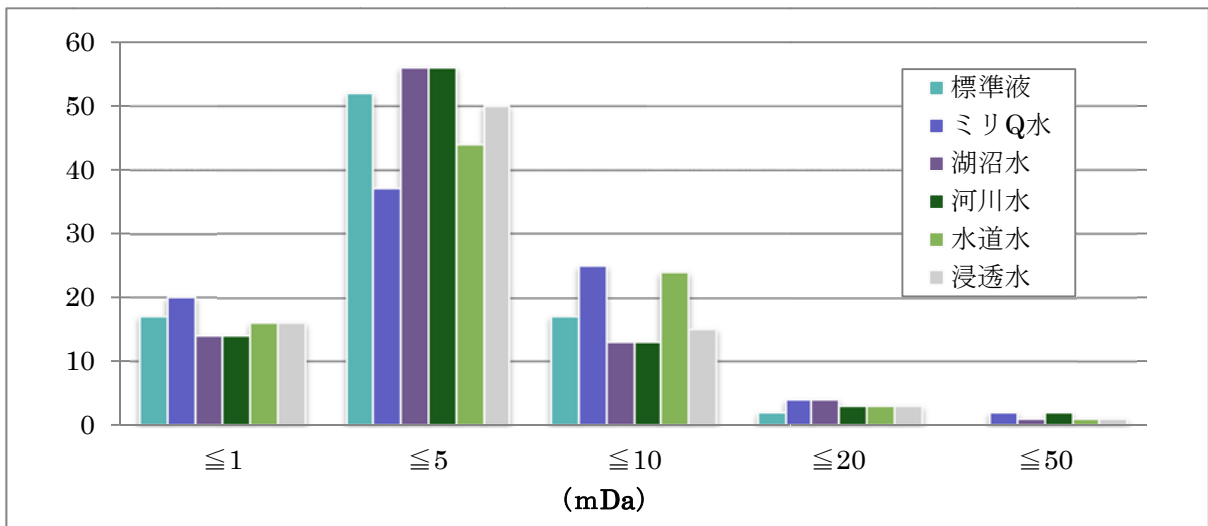


図 2 各試料の質量誤差分布

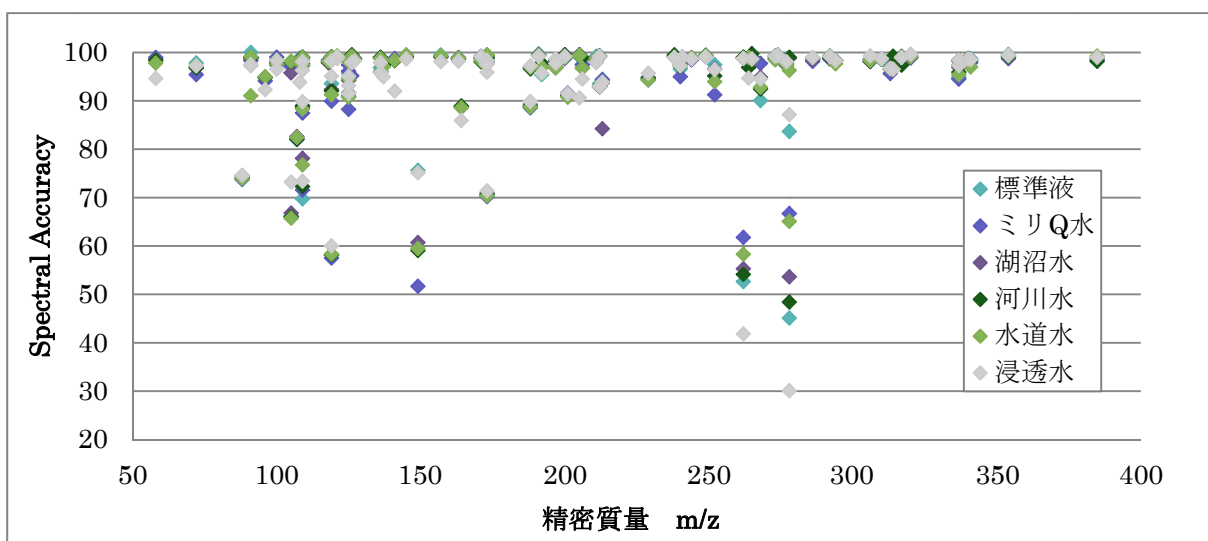


図 3 Spectral Accuracy 分布

[調査研究]

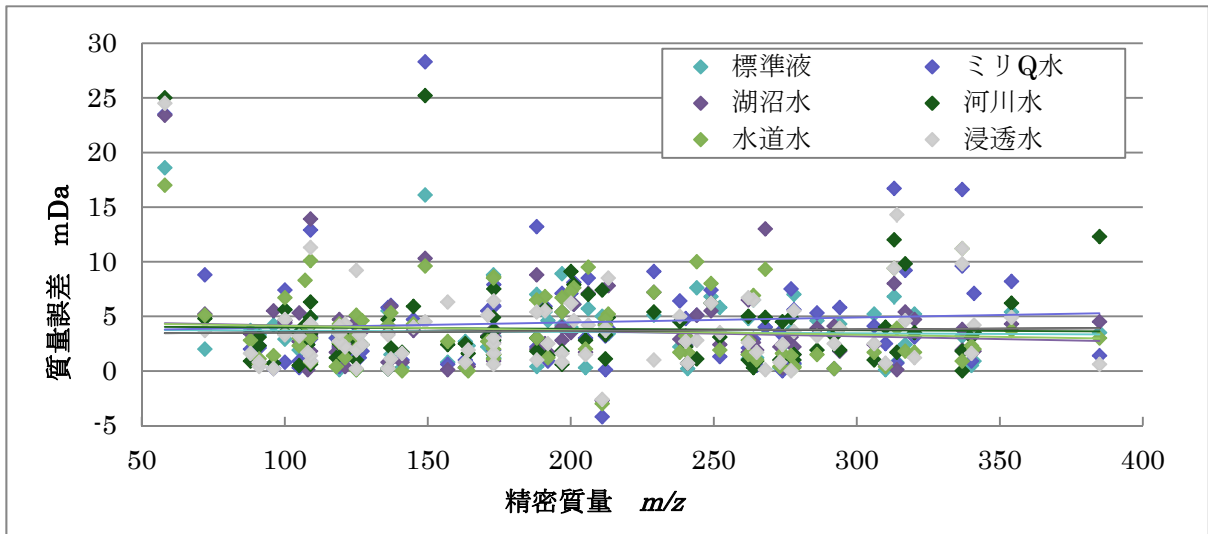


図 4 精密質量－質量誤差の相関

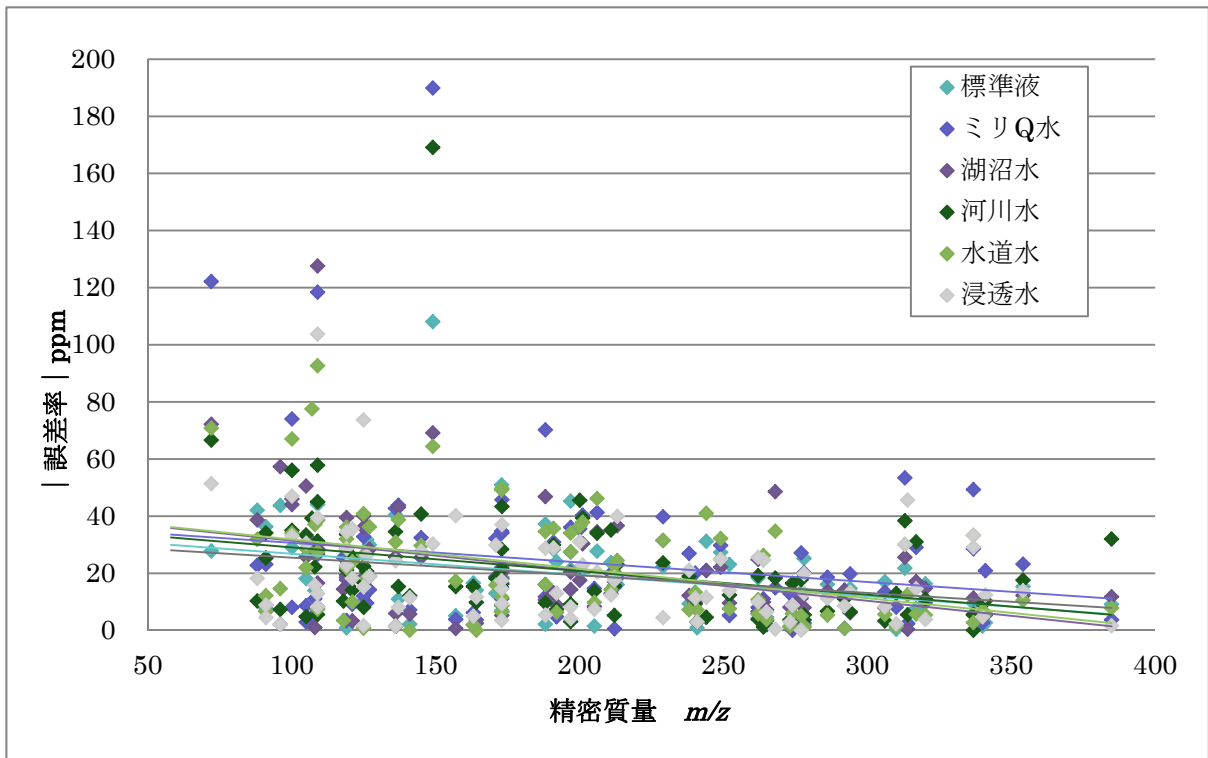


図 5 精密質量－誤差率分布の相関

一方、 m/z に対する質量誤差絶対値の相関を調べたが、相関は見られず誤差分布は質量に依存しないことが判った(図 4)。質量誤差は試料の種類によらず、 $\pm 10\text{mDa}$ 程度になる物質が多くを占めたが、百万分率に換算した誤差率は質量依存傾向を示した(図 5)。当所の LC/TOF MS (Agilent G6540) で測定した場合は、逆に質量誤差は質量依存傾向があり誤差率が一定となることから、この現象は質量補正のアルゴリズムの違いによるものと推測する。

Spectral Accuracy の一致度の分布も質量依存傾向はなく、個々の物質の強度やバックグラウンドに左右された。顕著な一例を挙げると、クロマトグラムでピークの重なりが多くスペクトル強度の小

[調査研究]

さかったキャプタンでは一致度が著しく低下したことから、できるだけ分離可能な条件を選択することが望ましい。

相対定量値は物質ごとに大きくばらついたが、質量誤差や Spectral Accuracy との相関は見られなかった。今回の試料に関しては、スペクトル解析においてそれぞれの試料由来のマトリクスが大きな影響を及ぼさなかったことを示唆している。

添加農薬以外では、NAGINATA2 による相対定量時に浸出水からビスフェノール A が $16 \mu\text{g/mL}$ 検出されたことから、その構造推定を試みた。

生成したフラグメントイオン ($m/z=213.0914$) をターゲットとして CLIPS により得られた構造式 (表 3) から、

Row	Formula	Mono Isotope	Mass Error (mDa)	Mass Error (PPM)	Spectral Accuracy
1	C14H13O2	213.091	0.3939	1.8486	99.0672
2	C10H13O5	213.0758	15.6501	73.4429	96.4803
3	C14H13S	213.0732	18.1525	85.1863	96.2872

表 3 $m/z=213.0914$ の CLIPS 結果

ら、生成したフラグメントの構造を帰属した (図 6)。以上のように、相対定量やデコンボリューション解析によるスクリーニングで検出された物質に対して別のアプローチから同定することが可能となり、スクリーニング結果の精度向上が期待できる。

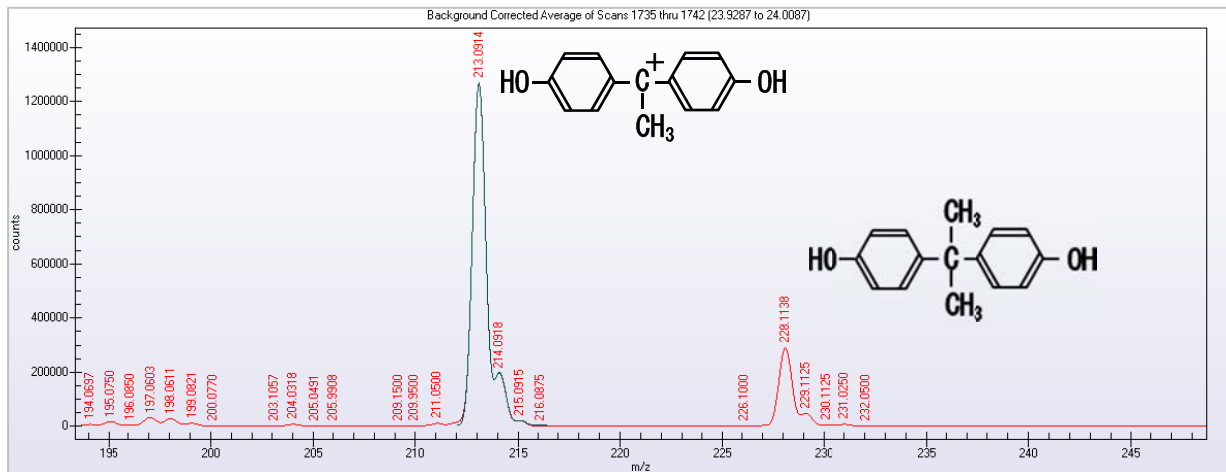


図 6 ビスフェノール A のマススペクトルとフラグメントの構造推定

3 まとめ

四重極型 GC/MS による精密質量解析をシミュレーションする MassWorks の評価を行った。

この結果、四重極型 GC/MS のデータから $\pm 10\text{mDa}$ まで推定可能なスペクトルを得ることができた。また、フラグメントイオンの組成式から構造推定が可能な場合があり、様々な水質における農薬等の化学物質のスクリーニング分析において、より精密な検索手法として活用が期待できる。

4 文献

- 1) JASIS 2014 配布資料

[調査研究]

付表 1 相対定量による測定値 (単位: $\mu\text{g/mL}$)

No.	化合物名	RT	stdlppm	ミリQ水	湖沼水	河川水	水道水	浸透水
1	ジクロロボス	5.81	0.748	0.237	0.384	0.272	0.373	0.363
2	ジクロベニル	6.74	0.916	0.33	0.489	0.361	0.460	0.415
3	エトリジアゾール	7.95	0.639	0.237	0.406	0.308	0.360	0.405
4	トリクロロホン	8.00	0.864	0.077	0.329	0.625	0.096	1.984
5	クロロネブ	8.66	1.191	0.388	0.577	0.459	0.501	0.499
6	モリネート	9.09	1.750	0.661	1.005	0.768	0.936	0.971
7	イソプロカルブ	9.10	1.657	0.804	1.152	0.982	1.020	1.290
8	フェノブカルブ	10.27	1.749	0.868	1.274	1.109	1.165	1.505
9	ペンシクロン	11.64	1.949	1.647	2.158	1.851	1.808	2.340
10	トリフルラリン	11.65	0.626	0.188	0.329	0.269	0.291	0.372
11	ベンフルラリン	11.74	0.395	0.087	0.164	0.123	0.130	0.181
12	ジメトエート	12.66	1.618	1.180	1.493	1.496	1.475	1.765
13	シマジン	12.9	1.029	0.84	0.913	0.88	0.896	1.018
14	アトラジン	13.16	1.103	0.732	0.924	0.886	0.924	0.959
15	ピロキロン	13.78	1.100	0.538	0.869	0.852	0.888	1.140
16	ダイアジノンオキソン	13.86	0.354	0.151	0.296	0.293	0.272	0.417
17	プロピザミド	13.95	1.496	0.570	0.483	0.509	1.212	1.371
18	ダイアジノン	14.48	1.375	0.671	0.938	0.810	0.992	1.020
19	ジスルホトン	14.55	2.517	1.057	1.609	1.313	1.603	1.638
20	クロロタロニル (TPN)	14.78	0.420	0.285	0.202	0.272	0.316	0.265
21	イプロベンホス	15.35	0.999	0.514	0.862	0.83	0.824	1.163
22	トルクロホスメチルオキソン	16.02	0.658	0.325	0.524	0.516	0.488	0.633
23	フェニトロチオンオキソン	16.2	0.540	0.313	0.485	0.498	0.444	0.708
24	ブロモブチド	16.27	2.050	1.384	1.756	3.084	1.783	1.819
25	テルブカルブ	16.71	1.017	0.648	0.817	0.786	0.852	0.925
26	トルクロホスメチル	16.82	0.584	0.263	0.368	0.326	0.373	0.382
27	シメトリン	16.85	0.946	0.691	0.864	0.85	0.83	0.943
28	マラチオンオキソン	16.92	1.682	1.115	1.581	1.592	1.334	2.056
29	アラクロール	17.05	1.265	0.729	0.983	0.911	0.975	1.086
30	メタラキシル	17.37	0.711	0.453	0.688	0.651	0.608	0.829
31	フェンチオンオキソン	17.46	0.786	0.462	0.674	0.668	0.616	0.791
32	フェニトロチオン	18.09	0.870	0.530	0.707	0.684	0.684	0.816
33	ジチオピル	18.12	2.984	1.560	1.872	1.789	1.941	1.898
34	エスプロカルブ	18.26	1.288	0.549	0.786	0.679	0.025	0.815
35	チオベンカルブ	18.61	3.868	1.822	2.484	2.268	2.59	3.033
36	マラチオン	18.84	1.684	1.212	1.466	1.422	1.416	1.531

[調査研究]

37	クロルピリホスオキソン	19.03	1.117	0.659	0.900	0.945	0.805	1.234
38	フェンチオン	19.14	0.662	0.341	0.453	0.429	0.463	0.464
39	クロルピリホス	19.26	1.620	0.688	0.920	0.816	0.870	0.756
40	フサライド	19.77	0.935	0.639	0.765	0.726	0.781	0.769
41	イソフェンホスオキソン	19.79	0.708	0.445	0.767	0.802	0.571	1.045
42	ペンディメタリン	21.02	0.850	0.347	0.550	0.513	0.481	0.648
43	ジメタメトリン	21.12	1.425	0.976	1.246	1.249	1.147	1.319
44	キャプタン	21.25	1.942	1.131	1.397	1.355	1.345	1.485
45	メチルダイムロン	21.38	2.425	1.834	2.058	2.119	2.139	0.175
46	ジメピペレート	21.53	1.945	1.200	1.650	1.535	1.556	1.886
47	イソフェンホス	21.64	1.201	0.871	1.005	1.001	0.976	1.034
48	フェントエート	21.75	0.712	0.482	0.588	0.583	0.583	0.592
49	プロシミドン	21.98	0.533	0.371	0.431	0.427	0.428	0.428
50	ブタミホス オキソン	22.32	0.700	0.478	0.710	0.719	0.573	0.993
51	メチダチオン	22.32	2.214	1.724	2.017	2.017	1.964	2.106
52	α -エンドスルファン	22.65	0.73	0.31	0.404	0.369	0.411	0.411
53	ナプロパミド	23.47	2.099	1.615	2.01	1.986	1.843	2.13
54	ブタミホス	23.58	0.708	0.505	0.627	0.619	0.583	0.689
55	フルトラニル	23.84	1.831	1.563	1.787	1.753	1.655	1.873
56	イソキサチオンオキソン	23.90	1.124	0.775	1.147	1.247	0.988	1.429
57	イソプロチオラン	23.90	1.994	1.529	1.906	1.897	1.727	2.965
58	プレチラクロール	24.15	1.811	1.397	1.602	1.614	1.562	1.528
59	フェンチオンオキソンスルホキシド	24.29	0.534	0.342	0.558	0.437	0.405	0.434
60	フェンチオンオキソンスルホン	24.53	0.655	0.410	0.597	0.605	0.48	0.543
61	ブプロフェジン	24.57	1.690	1.129	1.348	1.363	1.287	1.413
62	イソキサチオン	24.97	1.481	1.024	1.412	1.390	1.240	1.747
63	β -エンドスルファン	25.16	1.465	0.947	1.084	1.053	1.118	1.039
64	フェンチオンスルホキシド	25.57	0.510	0.415	0.518	0.518	0.456	0.396
65	フェンチオンスルホン	25.8	0.869	0.688	0.79	0.018	0.766	0.792
66	メプロニル	26.29	2.798	2.299	2.662	2.623	2.448	2.77
67	クロロニトロフェン (CNP)	26.51	1.185	0.648	0.841	0.838	0.710	0.891
68	エディフェンホス	26.76	3.174	2.080	2.768	2.720	2.349	3.021
69	エンドスルファンスルファート	26.77	0.720	0.532	0.592	0.592	0.609	0.516
70	プロピコナゾール②	27.13	0.683	0.559	0.761	0.757	0.700	0.862
71	E P N オキソン	27.21	2.315	1.562	2.057	2.117	1.751	2.445
72	テニルクロール	27.47	2.611	1.959	2.359	2.633	2.194	2.339
73	ピリブチカルブ	28.33	2.062	1.391	1.688	1.673	1.496	1.664
74	イブロジオン	28.41	1.074	0.891	0.992	1.018	0.938	1.108

[調査研究]

75	ピリダフェンチオン	28.53	1.315	1.108	1.487	1.391	1.253	1.667
76	EPN	28.66	2.803	1.953	2.316	2.329	2.083	2.448
77	ピペロホス	28.86	0.94	0.74	0.938	0.946	0.805	1.051
78	ビフェノックス	29.18	1.813	1.284	1.546	1.557	1.382	1.704
79	アニロホス	29.25	1.231	0.947	1.145	1.161	1.042	1.154
80	ピリプロキシフェン	29.87	2.487	1.527	1.888	1.882	1.594	1.972
81	メフェナセット	29.97	1.527	1.247	1.541	1.566	1.334	1.756
82	カフェンストロール	32.17	0.01	1.806	2.593	2.655	0.033	0.025
83	エトフェンプロックス	33.19	2.488	1.143	1.351	1.393	1.194	1.435
	最大値		3.868	2.299	2.768	3.084	2.59	3.033
	最小値		0.01	0.077	0.164	0.018	0.025	0.025

付表 2 実測値の質量誤差 (単位 : mDa)

ID	化合物名	理論値	標準液	ミリQ水	湖沼水	河川水	水道水	浸透水
1	ジクロロボス	109.0049	4.8	2.9	3.3	-0.6	4.2	4.3
2	ジクロベニル	170.9637	-2.2	-5.5	-3.2	-3.1	-2.7	-5.1
3	エトリジアゾール	210.9494	5.0	-4.2	-2.7	7.4	-3.0	-2.6
4	トリクロロホン	109.0049	0.8	-12.9	13.9	-6.3	-10.1	11.3
5	クロロネブ	190.9661	-5.4	-5.9	-2.5	-5.7	-6.8	-5.5
6	モリネート	126.0913	4.0	-1.2	4.6	-2.6	2.3	3.3
7	イソプロカルブ	121.0648	3.0	1.1	0.4	1.7	2.9	4.3
8	フェノブカルブ	121.0648	2.2	1.7	3.0	3.1	1.2	2.2
9	ペンシクロン	125.0153	-1.3	-4.1	-5.0	-1.0	-3.3	1.9
10	トリフルラリン	306.0696	5.2	-4.1	2.4	1.0	-1.7	2.5
11	ベンフルラリン	292.054	3.5	0.2	4.1	3.2	-0.2	2.5
12	ジメトエート	124.9821	2.2	1.5	4.5	2.8	-5.1	9.2
13	シマジン	201.0776	-6.1	-8.1	-6.1	-7.9	-7.6	-4.6
14	アトラジン	200.0698	-4.0	-7.1	-3.5	-9.1	-7.3	-6.2
15	ピロキロン	173.0835	-1.1	-5.9	-3.5	-3.7	-1.5	-1.6
16	ダイアジノンオキソン	273.0999	0.3	-3.5	-2.2	-1.0	-0.4	0.8
17	プロピザミド	172.9555	-3.5	-6.0	-2.6	-4.9	-1.1	-0.6
18	ダイアジノン	137.0709	-1.5	-6.0	-5.9	-2.1	-5.3	-1.1
19	ジスルホトン	88.0341	3.7	-2.0	3.4	0.9	2.8	1.6
20	クロロタロニル(TPN)	263.881	6.5	2.9	-2.6	0.3	-6.9	6.5
21	イプロベンホス	91.0542	3.3	-2.1	0.8	3.1	-0.6	0.4
22	トルクロホスメチルオキソン	249.0078	-6.8	-7.4	-5.5	-6.2	-8.0	-6.2
23	フェニトロチオンオキソン	109.0049	-4.9	-0.9	-1.8	-4.9	-3.0	0.9

[調査研究]

24	ブロモブチド	119.0855	0.4	2.1	4.7	4.0	4.3	2.7
25	テルブカルブ	205.1587	0.3	-3.0	-1.7	-2.8	-2.0	-1.5
26	トルクロホスメチル	264.985	1.2	-0.5	1.9	0.9	1.0	1.7
27	シメトリン	213.1043	-3.4	-3.9	-7.8	-4.9	-5.2	-8.5
28	マラチオンオキソン	268.0165	-4.0	-4.0	-13.0	-4.9	-9.3	0.1
29	アラクロール	188.107	-7.0	-13.2	-8.8	-3.0	-6.5	-5.4
30	メタラキシル	206.1176	-5.7	-8.5	-7.1	-7.0	-9.5	-4.2
31	フェンチオンオキソン	262.0423	1.1	2.1	-1.7	1.0	1.5	2.6
32	フェニトロチオン	277.0168	-3.7	-7.5	-3.1	-4.9	-1.4	0.0
33	ジチオピル	354.0582	5.4	8.2	4.3	6.2	3.7	4.9
34	エスプロカルブ	91.0542	0.7	-2.3	0.6	-2.3	1.1	0.8
35	チオベンカルブ	100.0757	5.6	7.4	4.4	5.6	6.7	4.7
36	マラチオン	173.0808	-3.2	-7.9	-3.1	-7.5	-8.6	-6.4
37	クロルピリホスオキソン	196.9196	-8.9	5.4	4.0	1.8	-6.7	1.6
38	フェンチオン	278.0195	0.6	0.7	1.5	1.0	0.4	3.6
39	クロルピリホス	196.9196	-4.2	-7.1	-2.8	0.6	-5.4	-0.8
40	フサライド	240.8776	-0.2	-0.7	-0.7	-0.7	1.7	0.7
41	イソフェンホスオキソン	229.026	-5.1	-9.1	-7.2	-5.4	-7.2	-1.0
42	ペンディメタリン	252.0979	-5.8	1.3	-2.4	-3.1	-1.9	-3.5
43	ジメタメトリン	212.0964	-4.2	-3.2	-4.3	-1.1	-4.8	-3.9
44	キャプタン	149.0471	-16.1	-28.3	-10.3	-25.2	-9.6	4.5
45	メチルダイムロン	107.073	3.2	-0.5	3.3	4.2	8.3	-
46	ジメピペレート	119.0855	3.3	-0.4	2.3	3.4	3.8	4.1
47	イソフェンホス	58.0651	18.6	23.5	23.4	25.0	17.0	24.5
48	フェントエート	273.9882	2.3	0.0	0.3	4.5	1.6	2.4
49	プロシミドン	96.057	4.2	-0.2	5.5	-0.7	1.4	-0.2
50	ブタミホス オキソン	244.0369	-7.6	-5.1	-5.1	-1.1	-10.0	-2.8
51	メチダチオン	145.0066	4.0	4.7	3.7	5.9	4.3	4.0
52	α -エンドスルファン	336.8576	3.2	-16.6	1.9	1.8	11.2	11.2
53	ナプロパミド	72.0808	-2.0	-8.8	-5.2	-4.8	-5.1	-3.7
54	ブタミホス	286.1025	4.6	5.3	3.9	1.9	1.5	3.2
55	フルトラニル	173.0209	1.2	1.9	0.9	2.8	2.0	2.5
56	イソキサチオンオキソン	105.0135	-1.9	0.9	5.3	3.5	-2.3	-
57	イソプロチオラン	117.9905	-3.0	-3.0	1.7	-1.2	0.4	-
58	プレチラクロール	238.0993	-2.2	-6.4	-2.9	-4.5	-1.7	-5.0
59	フェンチオンオキシンスルホキシド	262.0423	-4.8	-1.5	-6.5	-5.0	-2.8	6.7
60	フェンチオンオキシンスルホン	294.0321	-4.3	-5.8	-1.8	-1.9	-3.9	-3.9
61	ブプロフェジン	105.0573	2.7	-0.3	2.7	-0.5	-3.0	3.2

[調査研究]

62	イソキサチオン	313.0532	-6.8	-16.7	-8.0	-12.0	-9.4	-9.4
63	β -エンドスルファン	336.8576	3.2	9.6	3.8	0.0	0.9	9.8
64	フェンチオンスルホキシド	278.0195	-7.0	-5.6	-2.2	-1.5	-0.3	5.5
65	フェンチオンスルホン	310.0093	-0.1	-2.5	-0.6	4.0	-0.4	0.7
66	メプロニル	119.0491	0.1	2.2	2.7	2.5	2.6	3.4
67	クロロニトロフェン(CNP)	316.9408	-2.4	-9.2	-5.4	-9.8	-1.8	-4.6
68	エディフェンホス	109.0106	-3.1	-4.2	-3.1	-3.4	0.8	1.4
69	エンドスルファンスルファート	384.8424	3.5	1.4	4.5	12.3	3.0	-0.6
70	プロピコナゾール @2	172.9555	-8.8	-2.9	-3.8	-1.5	-8.5	3.0
71	EPN オキサゾン	141.01	-0.3	1.0	0.8	-1.7	0.0	1.6
72	テニルクロール	127.0212	-3.8	-1.8	-3.6	-2.4	-4.6	-2.4
73	ピリプチカルブ	108.0444	1.5	1.2	0.1	2.4	4.0	1.7
74	イプロジオン	314.0094	0.8	0.7	0.1	1.7	-3.9	14.3
75	ピリダフェンチオン	340.0641	-0.5	-0.9	-3.4	-3.1	-2.3	-1.6
76	EPN	156.9871	-0.8	0.6	-0.1	2.4	2.7	6.3
77	ピペロホス	320.1444	-5.2	3.1	-4.7	-3.5	-1.7	-1.2
78	ビフェノックス	340.9852	0.9	7.1	1.8	3.5	2.0	4.2
79	アニコホス	124.9821	0.1	2.8	2.3	2.1	-0.1	0.2
80	ピリプロキシフェン	136.0827	-5.5	-5.8	-3.5	-4.7	-4.2	-3.3
81	メフェナセット	192.0068	4.6	0.9	1.7	-1.4	-1.2	-2.5
82	カフェンストロール	100.0757	2.9	0.8	4.6	3.5	3.4	3.3
83	エトフェンプロックス	163.1117	2.7	-1.0	0.3	2.5	-0.3	0.8
IS1	(IS)ナフタレン-d8	136.1123	0.2	0.2	-0.8	0.2	0.2	0.2
IS2	(IS)アセナフテン-d10	164.1405	2.3	-0.6	0.4	1.6	0.0	1.9
IS3	(IS)フェナントレン-d10	188.1405	-0.4	-2.2	-2.0	-1.8	-3.0	-1.0
IS4	(IS)フルオランテン-d10	212.1405	4.2	0.1	3.6	3.3	4.2	3.7
IS5	(IS)クリセン-d12	240.1687	-2.4	-4.8	-2.3	-2.2	-3.2	-2.7
	最大値		18.6	23.5	23.4	25.0	17.0	24.5
	最小値		-16.1	-28.3	-13	-25.2	-10.1	-9.4

付表 3 実測値の質量誤差率 (単位: ppm)

ID	化合物名	標準液	ミリQ水	湖沼水	河川水	水道水	浸透水
1	ジクロロボス	-44.0	-26.6	-30.3	5.5	-38.5	-39.4
2	ジクロベニル	12.9	32.2	18.7	18.1	15.8	29.8
3	エトリジアゾール	-23.7	19.9	12.8	-35.1	14.2	12.3
4	トリクロロホン	-7.3	118.3	-127.5	57.8	92.7	-103.7
5	クロロネブ	28.3	30.9	13.1	29.8	35.6	28.8
6	モリネート	-31.7	9.5	-36.5	20.6	-18.2	-26.2

[調査研究]

7	イソプロカルブ	-24.8	-9.1	-3.3	-14.0	-24.0	-35.5
8	フェノブカルブ	-18.2	-14.0	-24.8	-25.6	-9.9	-18.2
9	ペンシクロン	10.4	32.8	40.0	8.0	26.4	-15.2
10	トリフルラリン	-17.0	13.4	-7.8	-3.3	5.6	-8.2
11	ベンフルラリン	-12.0	-0.7	-14.0	-11.0	0.7	-8.6
12	ジメトエート	-17.6	-12.0	-36.0	-22.4	40.8	-73.6
13	シマジン	30.3	40.3	30.3	39.3	37.8	22.9
14	アトラジン	20.0	35.5	17.5	45.5	36.5	31.0
15	ピロキロン	6.4	34.1	20.2	21.4	8.7	9.2
16	ダイアジノンオキソン	-1.1	12.8	8.1	3.7	1.5	-2.9
17	プロピザミド	20.2	34.7	15.0	28.3	6.4	3.5
18	ダイアジノン	10.9	43.8	43.0	15.3	38.7	8.0
19	ジスルホトン	-42.0	22.7	-38.6	-10.2	-31.8	-18.2
20	クロロタロニル(TPN)	-24.6	-11.0	9.9	-1.1	26.1	-24.6
21	イプロベンホス	-36.2	23.1	-8.8	-34.0	6.6	-4.4
22	トルクロホスメチルオキソン	27.3	29.7	22.1	24.9	32.1	24.9
23	フェニトロチオンオキソン	45.0	8.3	16.5	45.0	27.5	-8.3
24	ブロモブチド	-3.4	-17.6	-39.5	-33.6	-36.1	-22.7
25	テルブカルブ	-1.5	14.6	8.3	13.6	9.7	7.3
26	トルクロホスメチル	-4.5	1.9	-7.2	-3.4	-3.8	-6.4
27	シメトリン	16.0	18.3	36.6	23.0	24.4	39.9
28	マラチオンオキソン	14.9	14.9	48.5	18.3	34.7	-0.4
29	アラクロール	37.2	70.2	46.8	15.9	34.6	28.7
30	メタラキシル	27.7	41.2	34.4	34.0	46.1	20.4
31	フェンチオンオキソン	-4.2	-8.0	6.5	-3.8	-5.7	-9.9
32	フェニトロチオン	13.4	27.1	11.2	17.7	5.1	0.0
33	ジチオピル	-15.3	-23.2	-12.1	-17.5	-10.5	-13.8
34	エスプロカルブ	-7.7	25.3	-6.6	25.3	-12.1	-8.8
35	チオベンカルブ	-56.0	-73.9	-44.0	-56.0	-66.9	-47.0
36	マラチオン	18.5	45.6	17.9	43.3	49.7	37.0
37	クロルピリホスオキソン	45.2	-27.4	-20.3	-9.1	34.0	-8.1
38	フェンチオン	-2.2	-2.5	-5.4	-3.6	-1.4	-12.9
39	クロルピリホス	21.3	36.1	14.2	-3.0	27.4	4.1
40	フサライド	0.8	2.9	2.9	2.9	-7.1	-2.9
41	イソフェンホスオキソン	22.3	39.7	31.4	23.6	31.4	4.4
42	ペンディメタリン	23.0	-5.2	9.5	12.3	7.5	13.9
43	ジメタメトリン	19.8	15.1	20.3	5.2	22.6	18.4
44	キャプタン	108.0	189.9	69.1	169.1	64.4	-30.2

[調査研究]

45	メチルダイムロン	-29.9	4.7	-30.8	-39.2	-77.5	-
46	ジメピペレート	-27.7	3.4	-19.3	-28.6	-31.9	-34.4
47	イソフェンホス	-320.3	-404.7	-403.0	-430.6	-292.8	-421.9
48	フェントエート	-8.4	0.0	-1.1	-16.4	-5.8	-8.8
49	プロシミドン	-43.7	2.1	-57.3	7.3	-14.6	2.1
50	ブタミホス オキシソ	31.1	20.9	20.9	4.5	41.0	11.5
51	メチダチオン	-27.6	-32.4	-25.5	-40.7	-29.7	-27.6
52	α -エンドスルファン	-9.5	49.3	-5.6	-5.3	-33.2	-33.2
53	ナプロパミド	27.7	122.1	72.1	66.6	70.8	51.3
54	ブタミホス	-16.1	-18.5	-13.6	-6.6	-5.2	-11.2
55	フルトラニル	-6.9	-11.0	-5.2	-16.2	-11.6	-14.4
56	イソキサチオンオキシソ	18.1	-8.6	-50.5	-33.3	21.9	-
57	イソプロチオラン	25.4	25.4	-14.4	10.2	-3.4	-
58	プレチラクロール	9.2	26.9	12.2	18.9	7.1	21.0
59	フェンチオンオキシソ	18.3	5.7	24.8	19.1	10.7	-25.6
60	フェンチオンオキシソ	14.6	19.7	6.1	6.5	13.3	13.3
61	ブプロフェジン	-25.7	2.9	-25.7	4.8	28.6	-30.5
62	イソキサチオン	21.7	53.3	25.6	38.3	30.0	30.0
63	β -エンドスルファン	-9.5	-28.5	-11.3	0.0	-2.7	-29.1
64	フェンチオン	25.2	20.1	7.9	5.4	1.1	-19.8
65	フェンチオン	0.3	8.1	1.9	-12.9	1.3	-2.3
66	メプロニル	-0.8	-18.5	-22.7	-21.0	-21.8	-28.6
67	クロロニトロフェン(CNP)	7.6	29.0	17.0	30.9	5.7	14.5
68	エディフェンホス	28.4	38.5	28.4	31.2	-7.3	-12.8
69	エンドスルファン	-9.1	-3.6	-11.7	-32.0	-7.8	1.6
70	プロピコナゾール @2	50.9	16.8	22.0	8.7	49.1	-17.3
71	EPN オキシソ	2.1	-7.1	-5.7	12.1	0.0	-11.3
72	テニルクロール	29.9	14.2	28.3	18.9	36.2	18.9
73	ピリブチカルブ	-13.9	-11.1	-0.9	-22.2	-37.0	-15.7
74	イプロジオン	-2.5	-2.2	-0.3	-5.4	12.4	-45.5
75	ピリダフェンチオン	1.5	2.6	10.0	9.1	6.8	4.7
76	EPN	5.1	-3.8	0.6	-15.3	-17.2	-40.1
77	ピペロホス	16.2	-9.7	14.7	10.9	5.3	3.7
78	ビフェノックス	-2.6	-20.8	-5.3	-10.3	-5.9	-12.3
79	アニロホス	-0.8	-22.4	-18.4	-16.8	0.8	-1.6
80	ピリプロキシフェン	40.4	42.6	25.7	34.5	30.9	24.2
81	メフェナセット	-24.0	-4.7	-8.9	7.3	6.2	13.0
82	カフェンストロール	-29.0	-8.0	-46.0	-35.0	-34.0	-33.0

[調査研究]

83	エトフェンプロックス	-16.6	6.1	-1.8	-15.3	1.8	-4.9
IS1	(IS)ナフタレン-d8	-1.5	-1.5	5.9	-1.5	-1.5	-1.5
IS2	(IS)アセナフテン-d10	-14.0	3.7	-2.4	-9.7	0.0	-11.6
IS3	(IS)フェナントレン-d10	2.1	11.7	10.6	9.6	15.9	5.3
IS4	(IS)フルオランテン-d10	-19.8	-0.5	-17.0	-15.6	-19.8	-17.4
IS5	(IS)クリセン-d12	10.0	20.0	9.6	9.2	13.3	11.2
	最大値	108.0	189.9	72.1	169.1	92.7	51.3
	最小値	-320.3	-404.7	-403.0	-430.6	-292.8	-421.9

付表 4 実測スペクトルの Spectral Accuracy

ID	化合物名	std1	ミリQ水	湖沼水	河川水	水道水	浸透水
1	ジクロロボス	98.9687	98.8937	98.8101	99.0318	98.9465	98.1323
2	ジクロベニル	98.9586	99.1925	98.7879	98.0517	98.3004	99.1152
3	エトリジアゾール	99.1996	98.0871	97.9712	98.3975	98.7555	97.9749
4	トリクロロホン	69.7365	71.5567	78.1152	72.2776	76.7511	73.3714
5	クロロネブ	99.6883	99.5449	99.507	99.2674	99.4463	99.1846
6	モリネート	99.2631	95.1852	99.3915	99.5032	99.2378	97.9269
7	イソプロカルブ	98.9491	98.8085	99.0437	98.934	98.9738	98.7449
8	フェノブカルブ	99.0982	99.0702	99.1878	99.0099	99.2802	99.1194
9	ペンシクロン	95.6876	97.4148	98.112	98.3263	98.0959	95.0777
10	トリフルラリン	98.6487	98.3262	98.0892	98.1465	98.3201	99.283
11	ベンフルラリン	99.2794	98.6134	98.8828	98.8773	99.2338	99.1384
12	ジメトエート	90.8683	88.2202	90.9096	91.6203	90.7448	91.5498
13	シマジン	91.3326	91.6145	90.797	91.215	90.7814	91.476
14	アトラジン	99.4017	98.721	99.5216	99.4586	98.8977	99.2236
15	ピロキロン	70.5453	70.1799	70.9442	70.606	70.3817	71.3989
16	ダイアジノンオキソン	99.3039	99.1016	99.1854	98.7231	98.4529	99.193
17	プロピザミド	98.1829	97.7391	98.136	97.5973	98.0887	98.3495
18	ダイアジノン	98.0087	97.6185	97.385	97.3908	97.0326	94.9359
19	ジスルホトン	73.8147	73.7457	74.5352	74.0895	73.926	74.6166
20	クロロタロニル(TPN)	98.9496	98.1306	98.4378	96.9067	98.9461	94.6844
21	イプロベンホス	98.7708	98.3063	98.7842	98.9887	91.0542	97.214
22	トルクロホスメチルオキソン	99.4272	99.121	99.1818	99.3816	99.2942	99.0872
23	フェニトロチオンオキソン	98.3271	97.2685	97.6282	97.5835	97.3979	96.2981
24	ブロモブチド	58.1493	57.5083	58.2678	58.1316	58.3291	60.0306
25	テルブカルブ	99.1095	99.5314	99.4618	99.3874	99.3632	90.6044
26	トルクロホスメチル	99.1032	98.4669	98.9664	99.7507	98.5519	98.6633
27	シメトリン	94.4416	94.2973	84.2148	93.7335	93.8451	93.8329

[調査研究]

28	マラチオンオキソン	90.0328	97.7331	94.878	92.4256	92.8025	94.5009
29	アラクロール	89.3628	88.5167	88.9938	88.8686	88.7168	89.8405
30	メタラキシル	97.5693	97.3807	96.7933	98.8893	96.7422	94.4835
31	フェンチオンオキソン	98.9641	98.7977	98.8049	98.998	98.7781	98.7591
32	フェニトロチオン	98.6493	97.2727	98.0032	97.6555	97.5658	98.081
33	ジチオピル	99.5732	98.6966	99.2078	99.1115	99.2429	99.4371
34	エスプロカルブ	99.9998	98.8255	98.8713	98.9321	99.0882	97.4946
35	チオベンカルブ	98.3051	99.0152	98.2955	98.3557	98.4523	98.303
36	マラチオン	99.2385	99.4313	98.8894	99.211	99.4742	95.8998
37	クロルピリホスオキソン	98.3412	98.0204	97.6649	98.5228	96.8211	98.614
38	フェンチオン	83.6488	98.8647	98.853	98.9765	96.2899	87.1454
39	クロルピリホス	96.8187	96.966	96.8605	96.9528	96.9624	97.7558
40	フサライド	98.5307	99.0487	98.0548	98.7694	98.8255	99.0119
41	イソフェンホスオキソン	94.8074	94.3161	94.8108	94.5904	94.2977	95.6966
42	ペンディメタリン	97.4604	91.2265	96.5831	95.1476	93.95	96.4389
43	ジメタメトリン	99.2197	99.2478	99.2248	99.2284	99.0636	99.1691
44	キャプタン	75.616	51.6806	60.7123	59.0595	59.4721	75.1094
45	メチルダイムロン	82.1311	81.9675	82.614	82.0894	82.4545	-
46	ジメピペレート	93.5676	89.9103	92.3269	92.0773	91.2786	95.075
47	イソフェンホス	98.8047	98.9291	98.4642	98.3402	97.7706	94.6065
48	フェントエート	99.3882	99.4498	98.8733	99.2913	99.4251	99.3587
49	プロシミドン	94.8708	94.1152	94.8704	94.7946	94.9828	92.3054
50	ブタミホス オキソン	98.6913	98.4356	98.9287	98.6953	98.9196	98.6542
51	メチダチオン	99.0649	98.9736	99.437	99.2107	99.4248	98.6469
52	α -エンドスルファン	94.8249	94.476	98.2001	95.9102	95.4084	97.2857
53	ナプロパミド	97.8064	95.4121	96.9825	96.7532	97.277	97.2374
54	ブタミホス	98.6642	98.1629	98.5332	98.8607	98.8842	98.9318
55	フルトラニル	99.3971	99.3783	99.357	99.4041	99.5075	97.592
56	イソキサチオンオキソン	97.0733	97.2214	95.7605	98.0424	98.1821	-
57	イソプロチオラン	98.1018	98.4295	97.8471	98.0203	98.1338	-
58	プレチラクロール	99.0896	99.1681	99.2287	99.499	99.0584	98.9132
59	フェンチオンオキソンスルホキシド	52.649	61.754	55.2964	54.1266	58.2859	41.8212
60	フェンチオンオキソンスルホン	98.3793	98.2137	98.3511	98.3438	97.6447	98.3121
61	ブプロフェジン	66.2097	66.1126	66.7956	65.9913	65.7358	73.2062
62	イソキサチオン	97.053	95.6406	96.5306	96.6731	96.5742	96.6934
63	β -エンドスルファン	94.8191	97.2553	96.8764	98.4048	97.3861	98.4297
64	フェンチオンスルホキシド	45.0971	66.6966	53.6431	48.4138	65.0797	30.077
65	フェンチオンスルホン	98.6682	98.6473	98.6301	98.5715	98.5783	98.7128

[調査研究]

66	メプロニル	98.9835	98.9635	99.0551	99.1016	99.0537	98.2459
67	クロロニトロフェン(CNP)	98.6269	98.5047	99.2133	97.3594	99.061	98.9141
68	エディフェンホス	88.988	87.4502	88.6537	88.9412	88.2834	89.8162
69	エンドスルファンスルファート	98.1565	98.4354	98.8155	98.187	99.2261	98.9672
70	プロピコナゾール @2	98.6365	98.742	98.3357	98.6948	99.4365	97.4611
71	EPN オキシソ	98.4484	98.742	98.4153	98.2881	98.3951	91.9829
72	テニルクロール	98.4767	98.8064	98.5305	98.5979	98.5561	98.2012
73	ピリブチカルブ	98.8086	98.1938	98.5969	98.3819	98.0064	93.8614
74	イプロジオン	98.8789	98.4733	98.8852	99.197	96.5989	96.5041
75	ピリダフェンチオン	98.3656	98.6972	98.7121	98.7883	97.886	98.6688
76	EPN	99.4719	99.0325	99.0811	99.1458	99.2854	98.0664
77	ピペロホス	99.5854	98.8502	98.8932	99.2502	99.0935	99.5924
78	ビフェノックス	98.7578	97.9299	98.5071	98.2952	96.9905	98.5289
79	アニロホス	94.5313	96.1159	94.2036	94.4527	94.506	93.1177
80	ピリプロキシフェン	96.8728	98.8941	98.8347	98.9809	98.7536	97.8909
81	メフェナセット	95.4133	97.0259	97.7282	97.7283	96.9965	95.6924
82	カフェンストロール	97.9682	97.3702	97.6654	97.6925	97.518	96.5144
83	エトフェンプロックス	98.8717	98.9387	98.7425	98.6919	98.8516	98.1918
IS1	(IS)ナフタレン-d8	95.8574	95.9752	95.9832	95.9667	95.9169	95.847
IS2	(IS)アセナフテン-d10	88.8856	88.7489	88.7683	88.937	88.5558	85.9076
IS3	(IS)フェナントレン-d10	96.8391	96.8226	97.0125	96.5787	96.9381	97.2065
IS4	(IS)フルオランテン-d10	93.5473	92.9683	92.868	92.9493	93.0756	92.9313
IS5	(IS)クリセン-d12	96.5586	94.9717	97.5186	97.1261	97.28	97.2284
	最大値	99.9998	99.5449	99.5216	99.7507	99.5075	99.5924
	最小値	45.0971	51.6806	53.6431	48.4138	58.2859	30.0770
	平均値	94.0367	94.0489	94.1855	94.1015	94.1504	93.4019
	中央値	98.3534	98.1468	98.2478	98.3108	97.9462	97.4611