

2) 飲料水中農薬迅速分析法の開発

吉田 達雄 飛野 敏明

要 旨

農薬混入事件事故の危機管理のため、飲料水中農薬の迅速分析法の開発を行った。多孔性ケイソウ土カラムを用いる GC/MS 測定及びアセトニトリル希釈を用いる LC/MS/MS 測定を組み合わせることにより、農薬 593 成分について検討を行った結果、561 成分について良好な回収率（70～120%、RSD<15%）が得られた。定量限界は 1 μ g/l である。本法は、農薬混入事件事故における迅速な原因究明に対して非常に有効な手法であることが明らかとなった。

キーワード：GC/MS，LC/MS/MS，農薬，飲料水

はじめに

農薬が飲料水などに混入する事件や事故が全国各地で発生し、これらを摂取することによる健康被害が報告されている¹⁻³⁾。これらの事件事故の原因究明と被害の拡大防止、さらに再発を防止するためには、混入した農薬成分の迅速な特定が重要であり、そのためには、多成分を迅速に分析する方法の確立が求められる。

当研究室では、河川等へ混入した高魚毒性農薬を迅速に分析する方法を開発した^{4),5)}。これは、水分を含む試料中の農薬を多孔性ケイソウ土カラムに水とともに保持させ、それをヘキサンや酢酸エチルなどで溶出させることにより、GC/MS で測定可能な有機溶媒中に移行させる方法である。一方、水溶性が高く、GC/MS で測定困難な難揮発性の農薬成分を LC/MS/MS^{6),7)}を用いて高精度で定量することが可能な分析方法が報告されている。

そこで、これらの知見を基に、飲料水中に含まれる多成分の農薬を簡易迅速に分析する方法の開発を目的として、標準品添加回収試験による検討を行った。分析法は、多孔性ケイソウ土カラムに試料を保持させ、これを溶出し GC/MS を用いて測定する方法及び、GC/MS で測定困難な農薬成分については、試料をアセトニトリルで希釈し、LC/MS/MS を用いて測定する方法を併用する方法とした。

実験方法

1 試料の調製

1.1 GC/MS 測定用試料

GC/MS 分析対象農薬 370 成分の農薬標準混合溶液をこれらの成分が不検出であることを確認したミネラルウォーターに、試料中でそれぞれ 5 μ g/l の濃度となるように添加し、GC/MS 測定用試料とした。

1.2 LC/MS/MS 測定用試料

LC/MS/MS 分析対象農薬 332 成分の農薬標準混合溶液をこれらの成分が不検出であることを確認したミネラルウォーターに、試料中でそれぞれ 5 μ g/l の濃度となるように添加し、LC/MS/MS 測定用試料とした。

なお、GC/MS 及び LC/MS/MS 測定対象農薬は重複する成分が 109 成分含まれるため、測定対象農薬成分数は合計 593 成分となった。農薬標準品は林純薬工業製、関東化学製、和光純薬工業製、Dr. Ehrenstorfer GmbH 製、LKT labs Inc. 製を用いた。

2 GC/MS 測定

2.1 GC/MS 測定用試験溶液調製

1.1 で調製した試料 20ml を多孔性ケイソウ土カラム（InertSep K-solute 20ml、GL Sciences 製）に負荷後、5 分間放置した。これを酢酸エチル 150ml で溶出し、エバポレーターで減圧濃縮後、窒素気流下で乾固し、

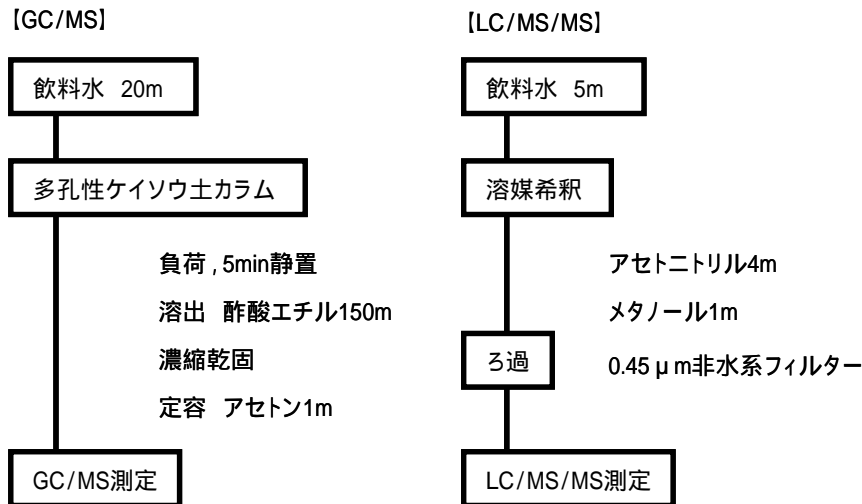


図1 分析方法のフロー

表1 LC/MS/MS グラジエント条件

MRM 1						MRM 2					
時間 (min)	A液 (%)	B液 (%)	C液 (%)	D液 (%)	流速 (ml/min)	時間 (min)	A液 (%)	B液 (%)	C液 (%)	D液 (%)	流速 (ml/min)
0	92	0	0	8	0.2	0	98	0	1	1	0.2
1	92	0	0	8	0.2	1	98	0	1	1	0.2
1.01	38	60	1	1	0.2	1.01	38	60	1	1	0.2
15	0	98	1	1	0.2	9	8	90	1	1	0.2
28	0	98	1	1	0.2	19	8	90	1	1	0.2
28.01	0	100	0	0	0.53	21	0	98	1	1	0.2
33	0	100	0	0	0.53	25	0	98	1	1	0.2
33.01	92	0	0	8	0.53	25.01	98	0	1	1	0.53
55	92	0	0	8	0.53	47	98	0	1	1	0.53

アセトン 1ml を正確に加えて溶解し，GC/MS 測定用試験溶液とした。

2.2 GC/MS 測定条件

GC は，Agilent 社製 Agilent6890，MS は，Agilent 社製 Agilent5973，カラムは Agilent 社製 HP-5MS（長さ 30m，内径 0.25mm，膜厚 0.25μm）を使用した。注入口温度は 250 に設定し，注入方法はパルスドスプリットレス法により行った。オープン温度は 80 で 2 分間保持し，毎分 30 で 180 まで昇温した後，10 分間保持した。さらに毎分 2 で 200 まで昇温し，それから毎分 3 で 280 まで昇温を行い 10 分間保持した。イオン化法は電子衝撃イオン化（EI）法で，イオン源温度は 220，MS 四重極温度は 150 とした。定量は選択イオンモード（selected ion monitoring，SIM）を用

いた。なお，検量線は，無添加試料抽出液を使用してマトリックス一致標準溶液を用いて作成した。

3 LC/MS/MS 測定

3.1 LC/MS/MS 測定用試験溶液調製

1.2 で調製した試料 5ml にアセトニトリル 4ml を加え，混合した。それに，メタノール 1ml を加え，非水系フィルター（GL クロマトディスク 25N 0.45μm，GL Sciences 製）を用いてろ過し，LC/MS/MS 測定用試験溶液とした。

3.2 LC/MS/MS 測定条件

LC : Waters2795(Waters)，MS/MS : Quattro Premier(Waters)，カラム: Symmetry shield4.6 × 100mm，3.5μm(Waters)，移動相: A 液(水)，B 液(メタノール) C 液(500mM 酢酸アンモニウム)，D 液(0.5%ギ酸)，G

ラジエント条件：測定農薬成分が多いため十分なイオンを取り込めるように、注入を表1のとおり2系列とした。カラム温度：40℃，注入量：20μl，イオン化方法：ESI，測定：MRM(Positive・Negative 同時取り込み)，キャピラリー電圧：3.45・-2.5kV，ソース温度：120℃，デゾルベーション温度：350℃，デゾルベーションガス流量：1,000l/h，コーンガス流量：100l/h

結果及び考察

1 GC/MS 測定添加回収試験

GC/MS 測定農薬成分に対する添加回収試験結果を表2に示した。農薬成分の添加回収試験において回収率の許容範囲の目安とされる値は70～120%^{8),9)}とされており、今回GC/MS 測定農薬成分とした370成分中320成分について、この許容範囲を満たし、カーバメイト系、合成ピレスロイド系、有機塩素系、有機リン系など幅広い種類の農薬成分について良好な回収率を示した。

2 LC/MS/MS 測定添加回収試験

LC/MS/MS 測定農薬に対する添加回収試験結果を表2に示した。今回LC/MS/MS 測定農薬332成分において、回収率70～120%を満たしたものは、320成分であり、幅広い種類の農薬成分について良好な回収率を示した。この中でトラロメトリンは、熱に不安定な化合物であり、GC 測定では、注入口での熱分解によりデルタメトリンに変化する¹⁰⁾。そのため、トラロメトリンはGC/MS を用いて定性的に分析することは困難であるが、今回、LC/MS/MS を用いて分析することにより、良好な結果が得られた。アセトニトリル希釈を用いるLC/MS/MS 測定では、濃縮操作がなく、さらに機器測定中の熱負荷が小さい。このことにより、揮発性の高い農薬成分や熱分解性農薬成分など、広範囲の農薬成分について適用が可能であると考えられる。

3 検出限界及び定量限界

本分析法で用いた検量線の最小濃度は、GC/MS 測定で20μg/l，LC/MS/MS 測定で0.5μg/lである。GC/MS 測定の試験溶液は20倍濃縮，LC/MS/MS 測定の試験溶液は2倍希釈を行うため、これらは、水試料中濃度で1μg/lとなる。今回、クロマトグラムにおいてS/N比>3であるものを検出限界とし、検量線最小濃度においてすべての農薬成分についてS/N比>3を満たしたため、このときの試料中濃度1μg/lを定量限界とした。この濃度は、食品衛生法に定められた食品中残留農薬の

一律基準10μg/kgの10分の1である。一律基準は、人の健康を損なうおそれのない量として設定された値であり、これは健康被害を発生する量より十分低い値である。よって本分析法の定量限界である1μg/lは、飲料水中の農薬混入事件等の危機管理における農薬成分の特定を目的とした本分析法の定量限界として、十分な濃度であると考えられる。

まとめ

農薬混入事件事故の危機管理のため、飲料水中農薬の迅速分析法の開発を行った。多孔性ケイソウ土カラムを用いるGC/MS 測定及びアセトニトリル希釈を用いるLC/MS/MS 測定を組み合わせることにより、農薬593成分について検討を行った。その結果、GC/MS 測定農薬370成分において320成分、LC/MS/MS 測定農薬332成分において320成分、合計561成分(重複する成分を除く)について良好な回収率(70～120%，RSD<15%)が得られた。定量限界は1μg/lであった。

また、この分析による操作時間は約1時間と短く、午前中に試料を搬入できれば、当日の夕方に分析結果を導き出すことも可能である。全国各地で、農薬が飲料水などに混入する事件や事故が発生し、これらを摂取することによる健康被害が報告されている。今回、この分析法の確立によって、飲料水中の農薬成分を迅速に分析することが可能となり、農薬混入事件事故の原因究明に大きな役割を果たすと考えられ、再発防止への取り組みに役立つものと期待される。

文献

- 1) 鈴木雄亮，金子毅：分析化学，58，1029-1034(2009).
- 2) 佐藤満，山下敦士，菊地道大，伊藤達朗，本多正夫：法科学技術，14，35-43(2009).
- 3) http://www.city.sendai.jp/shoku/1188659_2482.html
- 4) 吉田達雄，飛野敏明：第33回農薬残留分析研究会講演要旨集，p.90-96(2010).
- 5) 吉田達雄，飛野敏明：分析化学，59，855-862(2010).
- 6) 鈴木 茂：J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.,55,117-125 (2007).
- 7) 小林祐子：分析化学，58，985-997(2009).
- 8) 厚生省：厚生省生活衛生局食品保健課長通知，衛食第117号，平成9年4月。
- 9) 環境省：“化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)”，p.119(2009).
- 10) A. Valverde, A. Aguilera, M. Rodriguez, M. Boulaud: J. Chromatogr. A, 943, 101-111(2002)

表2 添加回收試驗結果-1

	回收率 (%)		測定
	平均	RSD	
2,3,5-Trimethacarb	101	2.1	GC/MS
2,4-Dichloroaniline	53	4.4	GC/MS
2,6-Dichlorobenzamide	99	4.0	GC/MS
24_D	117	2.8	LC/MS/MS
2-Phenylphenol	24	58.7	GC/MS
3,4,5-Trimethacarb	101	2.5	GC/MS
4_CPA	100	4.1	LC/MS/MS
Abamectin B1a	88	4.9	LC/MS/MS
Acephate	21	4.3	GC/MS
Acephate	102	6.3	LC/MS/MS
Acequinocyl	0	-	LC/MS/MS
Acetamidrid	89	4.1	GC/MS
Acetamidrid	104	2.6	LC/MS/MS
Acetochlor	103	5.7	GC/MS
Acibenzolaric-acid	99	1.6	LC/MS/MS
Acibenzolar-S-methyl	96	8.0	LC/MS/MS
Acifluorfen	78	9.6	LC/MS/MS
Acrinathrin 1	96	0.3	GC/MS
Acrinathrin 2	100	1.3	GC/MS
Alachlor	98	6.2	GC/MS
Alanycarb	95	12.6	LC/MS/MS
Aldoxycarb	99	2.3	LC/MS/MS
Aldrin	88	8.7	GC/MS
Allethrin 1	94	5.9	GC/MS
Allethrin 2	92	4.8	GC/MS
Ametryn	99	2.7	GC/MS
Aminocarb 1	92	6.1	GC/MS
Aminocarb 2	54	11.8	GC/MS
Amitraz	81	5.1	GC/MS
Anilazine	93	17.9	LC/MS/MS
Anilofos	99	3.6	GC/MS
Anilofos	97	3.1	LC/MS/MS
Aramite	98	4.9	LC/MS/MS
Ardicarb	95	5.4	LC/MS/MS
Asulam	103	2.2	LC/MS/MS
Atrazine	100	2.3	GC/MS
Azaconazole	100	3.5	GC/MS
Azamethiphos	77	9.5	LC/MS/MS
Azimsulfuron	98	3.5	LC/MS/MS
Azinphos-ethyl	105	3.2	GC/MS
Azinphos-methyl	100	1.9	GC/MS
Azinphos-methyl	97	4.2	LC/MS/MS
Azoxystrobin	99	3.7	GC/MS
Azoxystrobin	100	1.7	LC/MS/MS
Benalaxyl	101	3.4	GC/MS
Bendiocarb	96	1.7	LC/MS/MS
Bendiocarb	103	4.5	GC/MS
Benfluralin	84	3.6	GC/MS
Benfuracarb	51	25.1	GC/MS
Benfuresate	103	2.9	GC/MS
Benoxacor	107	3.3	GC/MS
Bensulfuron-methyl	101	3.4	LC/MS/MS
Benthiavalicarb-isopropyl	106	9.2	LC/MS/MS
Benzobicyclon	103	1.8	LC/MS/MS
Benzofenap	103	4.2	LC/MS/MS
Bifenazate	93	4.5	GC/MS
Bifenox	94	5.0	GC/MS
Bifenthrin	94	1.9	GC/MS
Bioresmethrin	101	2.8	LC/MS/MS
Biphenyl	52	10.1	GC/MS
Bitertanol	103	3.6	LC/MS/MS
Bitertanol 1	0	-	GC/MS
Bitertanol 2	0	-	GC/MS
Boscalid	103	3.6	GC/MS
Boscalid	94	2.3	LC/MS/MS
Bromacil	72	6.3	GC/MS

表2 添加回收試驗結果-2

	回收率 (%)		測定
	平均	RSD	
Bromacil	98	6.2	LC/MS/MS
Bromobutide	102	3.0	GC/MS
Bromobutide-des-bromo	102	5.0	GC/MS
Bromophos	100	3.8	GC/MS
Bromophos-ethyl	91	4.5	GC/MS
Bromopropylate	39	38.5	GC/MS
Bromoxynil	113	14.6	LC/MS/MS
Bupirimate	102	2.1	GC/MS
Buprofezin	101	1.6	LC/MS/MS
Buprofezin	102	2.3	GC/MS
Butachlor	95	2.8	GC/MS
Butafenacil	101	4.2	LC/MS/MS
Butamifos	83	4.4	GC/MS
Butylate	71	8.8	GC/MS
Butylate	96	4.7	LC/MS/MS
Cadusafos	100	0.3	GC/MS
Cafenstrole	104	3.6	GC/MS
Captafol	96	3.1	GC/MS
Captan	91	0.9	GC/MS
Carbaryl	95	8.3	LC/MS/MS
Carbaryl 1	8	16.3	GC/MS
Carbaryl 2	105	1.6	GC/MS
Carbendazim	105	5.9	LC/MS/MS
Carbetamide	110	1.8	GC/MS
Carbofuran	102	3.8	LC/MS/MS
Carbofuran	117	1.0	GC/MS
Carbosulfan	54	19.3	GC/MS
Carboxin	1	6.8	GC/MS
Carfentrazone-ethyl	101	1.7	GC/MS
Carpropamid	103	3.0	GC/MS
Carpropamid	107	7.2	LC/MS/MS
Cartap	108	12.9	LC/MS/MS
Chinomethionat	97	3.2	GC/MS
Chinomethionat	49	35.0	LC/MS/MS
Chlorbufam	108	10.1	LC/MS/MS
Chlorfenapyr	102	2.1	GC/MS
Chlorfluazuron	102	3.3	LC/MS/MS
Chloridazon	92	3.4	GC/MS
Chloridazon	100	1.5	LC/MS/MS
Chlorimuron-ethyl	98	2.8	LC/MS/MS
Chlormequat	99	2.1	LC/MS/MS
Chlormetoxinyl	98	4.2	GC/MS
Chlornitrofen	89	3.6	GC/MS
Chlorobenzilate	48	23.5	GC/MS
Chloroneb	89	6.4	GC/MS
Chlorothalonil	105	2.5	GC/MS
Chloroxuron	98	3.7	LC/MS/MS
Chlorpropham	101	2.7	GC/MS
Chlorpyrifos	103	0.5	GC/MS
Chlorpyrifos-methyl	99	2.5	GC/MS
Chlorsulfuron	101	1.4	LC/MS/MS
Chlorthal-dimethyl	102	3.7	GC/MS
Chromafenozide	98	5.5	LC/MS/MS
Cinmethylin	101	6.6	GC/MS
Cinosulfuron	132	7.2	LC/MS/MS
Clethodime 1	111	13.5	LC/MS/MS
Clethodime 2	101	4.5	LC/MS/MS
Clodinafop-acid	107	4.1	LC/MS/MS
Clodinafop-propagyl	100	2.8	LC/MS/MS
Clofencet	0	-	LC/MS/MS
Clomazone	99	3.6	GC/MS
Clomeprop	101	4.0	LC/MS/MS
Cloprop	97	2.9	LC/MS/MS
Clopyralid	92	9.7	LC/MS/MS
Cloquintocet-mexyl	102	3.2	LC/MS/MS
Cloransulam-methyl	102	2.4	LC/MS/MS

表2 添加回收試驗結果-3

	回收率(%)		測定
	平均	RSD	
Clothianidin	101	2.1	LC/MS/MS
Crofentezine	103	8.3	LC/MS/MS
Cumyluron	79	13.4	GC/MS
Cumyluron	106	12.9	LC/MS/MS
Cyanazine	102	1.2	GC/MS
Cyanazine	97	3.7	LC/MS/MS
Cyanofenphos	99	1.7	GC/MS
Cyanophos	98	3.7	GC/MS
Cyazofamid	93	6.6	LC/MS/MS
Cyclanilide	90	3.4	LC/MS/MS
Cycloate	94	3.0	GC/MS
Cycloate	101	8.0	LC/MS/MS
Cycloprothrin	104	33.6	LC/MS/MS
Cyclosulfamuron	100	6.5	LC/MS/MS
Cycloxydim 1	103	10.5	LC/MS/MS
Cycloxydim 2	101	3.8	LC/MS/MS
Cyflufenamid	97	9.3	LC/MS/MS
Cyflumetofen	89	9.4	LC/MS/MS
Cyflumetofen metabolite B1	101	4.7	LC/MS/MS
Cyfluthrin 1	94	2.1	GC/MS
Cyfluthrin 2	91	5.5	GC/MS
Cyfluthrin 3	96	1.8	GC/MS
Cyfluthrin 4	97	3.3	GC/MS
Cyhalofop-butyl	93	5.2	GC/MS
Cyhalothrin 1	94	3.1	GC/MS
Cyhalothrin 2	97	2.4	GC/MS
Cyhexatin	84	6.2	LC/MS/MS
Cymoxanil	83	8.5	LC/MS/MS
Cypermethrin 1	95	2.8	GC/MS
Cypermethrin 2	93	2.0	GC/MS
Cypermethrin 3	95	2.8	GC/MS
Cypermethrin 4	96	4.8	GC/MS
Cyproconazol 1	89	2.5	LC/MS/MS
Cyproconazol 2	91	2.1	LC/MS/MS
Cyproconazole	56	22.3	GC/MS
Cyprodinil	102	0.6	GC/MS
Cyprodinil	98	1.2	LC/MS/MS
Daimuron	94	7.1	GC/MS
Daimuron	108	5.8	LC/MS/MS
Dbedc	81	7.8	LC/MS/MS
Deltamethrin 1	84	7.9	GC/MS
Deltamethrin 2	94	4.2	GC/MS
Demethons-methyl	98	7.9	LC/MS/MS
Desmedipham	76	17.7	LC/MS/MS
Desmetryne	97	2.6	GC/MS
Diafenthiuron	90	2.2	LC/MS/MS
Diallate	104	5.7	LC/MS/MS
Diazinon	104	5.9	GC/MS
Dichlobenil	69	9.3	GC/MS
Dichlofenthion	90	6.9	GC/MS
Dichlofluanid	97	3.0	GC/MS
Dichloran	96	3.9	GC/MS
Dichlorprop	96	5.7	LC/MS/MS
Dichlorvos	87	9.4	GC/MS
Diclocymet 1	100	2.1	GC/MS
Diclocymet 2	101	2.5	GC/MS
Diclofop-methyl	92	3.8	GC/MS
Diclosulam	100	1.4	LC/MS/MS
Dicofof	68	12.3	GC/MS
Dicrofulanide	94	22.9	LC/MS/MS
Dichlorvos	105	3.3	LC/MS/MS
Dieldrin	94	2.1	GC/MS
Diethofencarb	99	1.3	GC/MS
Diethofencarb	95	2.0	LC/MS/MS
Difenoconazole	102	3.4	LC/MS/MS
Difenoconazole 1	94	3.5	GC/MS

表2 添加回收試驗結果-4

	回收率(%)		測定
	平均	RSD	
Difenoconazole 2	88	5.5	GC/MS
Difenzoquat	0	-	GC/MS
Difenzoquat	105	4.9	LC/MS/MS
Diflubenzuron	88	3.6	GC/MS
Diflubenzuron	103	11.1	LC/MS/MS
Diflufenican	91	5.3	GC/MS
Diflufenican	129	35.9	LC/MS/MS
Dimepiperate	101	0.9	GC/MS
Dimethametryn	94	3.3	GC/MS
Dimethenamid	102	3.3	GC/MS
Dimethipin	92	4.0	GC/MS
Dimethirimol	103	8.2	LC/MS/MS
Dimethoate	95	5.1	GC/MS
Dimethoate	100	2.0	LC/MS/MS
Dimethomorph 1	101	3.9	GC/MS
Dimethomorph 1	99	0.6	LC/MS/MS
Dimethomorph 2	95	4.1	GC/MS
Dimethomorph 2	96	2.3	LC/MS/MS
Dimethylvinphos	102	0.7	GC/MS
Dinotefuran	101	2.3	LC/MS/MS
Dioxacarb 1	47	51.1	GC/MS
Dioxacarb 2	103	3.7	GC/MS
Dioxathion	116	17.8	LC/MS/MS
Diphenamid	103	4.0	GC/MS
Diphenylamine	85	4.4	GC/MS
Disulfoton	3	6.8	GC/MS
Dithiopyr	88	5.4	GC/MS
Edifenphos	98	2.4	GC/MS
Emamectin-89Z B1a	97	2.5	LC/MS/MS
Emamectin-amino B1a	99	1.0	LC/MS/MS
Emamectin-amino B1b	96	3.5	LC/MS/MS
Emamectin-benzoate B1a	97	1.6	LC/MS/MS
Emamectin-benzoate B1b	96	3.2	LC/MS/MS
Emamectin-formylamino B1a	86	6.4	LC/MS/MS
Emamectin-formylamino B1b	95	12.2	LC/MS/MS
Emamectin-Nmethylamino B1a	99	1.9	LC/MS/MS
Emamectin-Nmethylamino B1b	89	1.4	LC/MS/MS
Endosulfan-sulphate	97	1.8	GC/MS
Endrin	83	8.7	GC/MS
EPN	100	3.1	GC/MS
Epoxiconazole	103	4.9	LC/MS/MS
EPTC	61	8.5	GC/MS
EPTC	97	2.9	LC/MS/MS
Esprocarb	97	1.4	GC/MS
Ethametsulfuron-methyl	102	2.6	LC/MS/MS
Ethiofencarb	2	88.6	GC/MS
Ethiofencarb	105	5.4	LC/MS/MS
Ethion	89	4.3	GC/MS
Ethiprole	96	8.2	GC/MS
Ethofumesate	97	8.7	GC/MS
Ethophenprox	98	2.3	LC/MS/MS
Ethoprophos	95	3.8	GC/MS
Ethoxysulfuron	96	6.2	LC/MS/MS
Ethychnozate	90	5.9	GC/MS
Ethychnozate	98	2.4	LC/MS/MS
Etobenzanid	78	8.8	GC/MS
Etobenzanid	95	5.9	LC/MS/MS
Etopenprox	86	5.9	GC/MS
Etoazole	91	5.3	GC/MS
Etridiazole	73	5.0	GC/MS
Etrimfos	98	3.1	GC/MS
Famoxadone	92	2.3	GC/MS
Fenamidone	101	8.3	LC/MS/MS
Fenamiphos	20	6.8	GC/MS
Fenamiphos	103	6.5	LC/MS/MS
Fenarimol	57	25.7	GC/MS

表2 添加回收試驗結果- 5

	回收率 (%)		測定
	平均	RSD	
Fenarimol	93	9.7	LC/MS/MS
Fenbuconazole	104	3.9	LC/MS/MS
Fenbuconazole	94	4.9	GC/MS
Fenbutatin-oxide	95	5.3	LC/MS/MS
Fenchlorphos	93	5.0	GC/MS
Fenhexamid	0	-	GC/MS
Fenhexamid	99	2.3	LC/MS/MS
Fenitrothion	96	3.2	GC/MS
Fenmedipham	77	15.8	LC/MS/MS
Fenobucarb	101	1.2	GC/MS
Fenobucarb	105	10.2	LC/MS/MS
Fenothiocarb	95	2.0	GC/MS
Fenoxanil 1	100	2.2	GC/MS
Fenoxanil 2	103	2.2	GC/MS
Fenoxaprop-ethyl	98	4.9	GC/MS
Fenoxaprop-ethyl	88	42.6	LC/MS/MS
Fenoxycarb	92	10.2	LC/MS/MS
Fenpropathrin	94	0.4	GC/MS
Fenpropimorph	64	3.2	GC/MS
Fenpyroximate	98	1.6	LC/MS/MS
Fensulfothion	106	4.2	GC/MS
Fenthion	35	5.4	GC/MS
Fenthion	106	13.1	LC/MS/MS
Fentrazamide	95	4.0	LC/MS/MS
Fenvalerate 1	89	0.3	GC/MS
Fenvalerate 2	98	3.1	GC/MS
Ferimzone (E Type)	61	13.6	GC/MS
Ferimzone (Z Type)	101	5.1	GC/MS
Ferimzone (E,Z)	101	2.2	LC/MS/MS
Fipronil	103	2.0	GC/MS
Flamprop-methyl	102	3.1	GC/MS
Flamprop-methyl	102	5.2	LC/MS/MS
Flazasulfuron	100	1.7	LC/MS/MS
Flonicamid	103	2.1	LC/MS/MS
Flonicamid metaboliteTFNA	95	5.7	LC/MS/MS
Flonicamid metaboliteTFNG	109	3.5	LC/MS/MS
Florasuram	101	4.1	LC/MS/MS
Fluacrypyrim	104	1.4	GC/MS
Fluazifop	99	6.0	LC/MS/MS
Fluazinam	96	1.8	LC/MS/MS
Flubendiamide	100	24.0	LC/MS/MS
Flucythrinate 1	99	1.3	GC/MS
Flucythrinate 2	99	0.8	GC/MS
Fludioxonil	98	4.6	GC/MS
Fludioxonil	91	3.9	LC/MS/MS
Flufenacet	98	2.6	LC/MS/MS
Flufenoxuron	100	6.2	LC/MS/MS
Flufenpyr-ethyl	96	13.6	LC/MS/MS
Flumetsulam	125	12.9	LC/MS/MS
Flumiclorac-pentyl	88	5.8	GC/MS
Flumioxazin	89	3.4	GC/MS
Fluometuron	104	5.6	LC/MS/MS
Fluquinconazole	105	8.4	LC/MS/MS
Fluridone	108	8.4	LC/MS/MS
Fluroxypyr	91	4.3	LC/MS/MS
Flusilazole	97	3.5	GC/MS
Flusilazole	100	1.1	LC/MS/MS
Flusulfamide	100	3.0	LC/MS/MS
Fluthiacet-methyl	106	0.1	LC/MS/MS
Flutolanil	97	4.5	GC/MS
Flutriafol	39	35.8	GC/MS
Fluvalinate 1	92	0.9	GC/MS
Fluvalinate 2	92	2.3	GC/MS
Folpet	76	5.2	GC/MS
Fomesafen	106	6.2	LC/MS/MS
Fonofos	90	1.5	GC/MS

表2 添加回收試驗結果- 6

	回收率 (%)		測定
	平均	RSD	
Foramsulfuron	103	1.8	LC/MS/MS
Forchlorfenuron	97	5.5	LC/MS/MS
Fosthiazate	99	3.3	LC/MS/MS
Fosthiazate 1	101	1.0	GC/MS
Fosthiazate 2	102	2.0	GC/MS
Fthalide	99	4.4	GC/MS
Furametpyr	106	2.3	GC/MS
Furametpyr	102	5.0	LC/MS/MS
Furathiocarb	100	5.0	GC/MS
Furathiocarb	106	5.1	LC/MS/MS
Furilazole	92	6.3	LC/MS/MS
Gibberellic-acid	103	3.7	LC/MS/MS
Halfenprox	95	1.5	GC/MS
Halosulfuron-methyl	99	3.5	LC/MS/MS
Haloxyfop	103	8.5	LC/MS/MS
Heptachlor	82	5.7	GC/MS
Heptachlor-epoxide	97	1.2	GC/MS
Hexachlorobenzene	77	7.5	GC/MS
Hexaconazole	50	30.5	GC/MS
Hexaconazole	102	6.4	LC/MS/MS
Hexaflumuron	87	12.9	LC/MS/MS
Hexazinone	106	2.2	GC/MS
Hexazinone	100	2.6	LC/MS/MS
Hexythiazox	98	0.9	GC/MS
Hexythiazox	99	3.0	LC/MS/MS
Hymexazol	80	9.5	GC/MS
Hymexazol	96	3.8	LC/MS/MS
Imazalil	7	35.1	GC/MS
Imazalil	102	9.8	LC/MS/MS
Imazamethabenz-methyl-ester	101	0.9	LC/MS/MS
Imazamethabenz-methyl-ester	73	15.7	GC/MS
Imazamox	123	10.5	LC/MS/MS
Imazaquin	99	3.8	LC/MS/MS
Imazosulfuron	102	3.4	LC/MS/MS
Imibenconazole	83	10.8	GC/MS
Imibenconazole	103	5.4	LC/MS/MS
Imibenconazole-des-benzyl	103	3.3	LC/MS/MS
Imibenconazole-des-benzyl	85	5.3	GC/MS
Imidacloprid	100	3.8	LC/MS/MS
Inabenfide	220	27.8	GC/MS
Inabenfide	99	0.8	LC/MS/MS
Indanofan	110	12.9	LC/MS/MS
Indoxacarb	87	4.5	GC/MS
Indoxacarb	101	4.3	LC/MS/MS
Iodosulfuron-methyl	100	1.0	LC/MS/MS
loxynil	96	4.1	LC/MS/MS
lprobenphos	99	4.0	GC/MS
lprodione	108	3.9	GC/MS
lprodione	104	18.2	LC/MS/MS
lprodione-metabolite	136	10.7	GC/MS
lprodione-metabolite	103	14.3	LC/MS/MS
lprovalicarb	103	3.7	LC/MS/MS
Isazophos	99	4.3	GC/MS
Isocarboxiphos	78	8.6	GC/MS
Isofenphos	90	4.5	GC/MS
Isofenphos-oxon	107	1.4	GC/MS
Isoprocab	101	3.1	GC/MS
Isoprocab	105	1.2	LC/MS/MS
Isopropalin	92	7.1	GC/MS
Isoprothiolane	98	1.7	GC/MS
Isouron	105	1.9	LC/MS/MS
Isxadifen-ethyl	72	20.5	LC/MS/MS
Isoxaflutole	91	10.5	LC/MS/MS
Isoxathion	101	3.9	GC/MS
Isoxathion	100	7.7	LC/MS/MS
Isoxathion-oxon	98	2.0	GC/MS

表2 添加回收試驗結果- 7

	回收率 (%)		測定
	平均	RSD	
Kresoxim-methyl	98	4.0	GC/MS
Kresoxim-methyl	82	15.7	LC/MS/MS
Lactofen	101	9.2	LC/MS/MS
Lenacil	100	2.3	GC/MS
Lenacil	100	3.2	LC/MS/MS
Linuron	105	5.3	GC/MS
Linuron	105	2.6	LC/MS/MS
Lufenuron	104	4.5	LC/MS/MS
Malaoxon	106	2.5	GC/MS
Malathion	101	2.5	GC/MS
MCPA	92	3.2	LC/MS/MS
MCPA-ethyl-ester	93	21.3	LC/MS/MS
MCPB	104	4.4	LC/MS/MS
Mecarbam	86	11.7	LC/MS/MS
Mecoprop	106	3.4	LC/MS/MS
Mefenacet	103	4.3	GC/MS
Mefenpyr-diethyl	101	8.3	LC/MS/MS
Mepanipyrim	104	1.7	GC/MS
Mepanipyrim	100	2.5	LC/MS/MS
Mepiquat-chloride	100	2.8	LC/MS/MS
Mepronil	97	2.7	GC/MS
Mesosulfuron-methyl	101	2.5	LC/MS/MS
Metalaxyl	101	2.7	GC/MS
Metaldehyde	25	19.0	GC/MS
Metaldehyde	97	2.2	LC/MS/MS
Metamitron	107	6.8	LC/MS/MS
Metconazol-cis	98	2.1	LC/MS/MS
Metconazol-trans	97	2.1	LC/MS/MS
Methabenzthiazuron	49	36.3	GC/MS
Methabenzthiazuron	100	0.4	LC/MS/MS
Methacrifos	89	4.8	GC/MS
Methamidophos	58	3.6	GC/MS
Methamidophos 1	100	13.6	LC/MS/MS
Methamidophos 2	102	16.2	LC/MS/MS
Methidathion	97	3.1	GC/MS
Methiocarb	89	2.9	GC/MS
Methiocarb	90	9.1	LC/MS/MS
Methomyl	101	2.8	LC/MS/MS
Methomyl-oxime	95	9.1	LC/MS/MS
Methoprene	82	5.7	GC/MS
Methoprotryne	97	3.5	GC/MS
Methoxychlor	97	3.6	GC/MS
Methoxyfenozide	98	5.3	LC/MS/MS
Methyldymron	112	11.4	GC/MS
Metolachlor	103	1.8	GC/MS
Metolcarb	98	3.3	GC/MS
Metominostrobin (E Type)	101	3.7	GC/MS
Metominostrobin (Z Type)	102	1.1	GC/MS
Metosulam	106	3.9	LC/MS/MS
Metribuzin	99	2.4	GC/MS
Metsulfuron-methyl	102	1.4	LC/MS/MS
Mevinphos	102	3.1	GC/MS
Milbemectin A3	118	31.7	LC/MS/MS
Milbemectin A4	96	44.0	LC/MS/MS
Molinate	88	5.7	GC/MS
Molinate	98	2.0	LC/MS/MS
Monocrotophos	84	10.3	GC/MS
Monocrotophos	99	2.1	LC/MS/MS
Monolinuron	95	1.0	LC/MS/MS
MPMC	104	1.1	GC/MS
Myclobutanil	100	2.1	GC/MS
Myclobutanil	100	3.3	LC/MS/MS
Nafusaku	117	5.1	LC/MS/MS
Naled	68	14.1	LC/MS/MS
Naproanilide	100	2.8	GC/MS
Naproanilide	95	1.3	LC/MS/MS

表2 添加回收試驗結果- 8

	回收率 (%)		測定
	平均	RSD	
Napropamide	103	1.6	GC/MS
Naptaram	101	7.6	LC/MS/MS
Nicosulfuron	103	7.6	LC/MS/MS
Nitenpyram	95	2.3	LC/MS/MS
Nitralin	94	5.4	GC/MS
Nitrothal-isopropyl	94	2.8	GC/MS
Norflurazon	104	1.8	GC/MS
Norflurazon	100	1.4	LC/MS/MS
Novaluron	96	8.8	LC/MS/MS
o,p'-DDT	91	4.6	GC/MS
Orysastrobins	104	4.0	LC/MS/MS
Orysastrobins-5Z	105	6.1	LC/MS/MS
Oryzalin	108	25.0	LC/MS/MS
Oxadiazon	96	2.7	GC/MS
Oxadixyl	102	3.5	GC/MS
Oxadixyl	103	1.9	LC/MS/MS
Oxamyl	99	5.4	GC/MS
Oxamyl	93	1.4	LC/MS/MS
Oxaziclomefone	99	2.5	LC/MS/MS
Oxpoconazole	90	33.1	LC/MS/MS
Oxycarboxin	93	0.8	LC/MS/MS
Oxyfluorfen	86	6.7	GC/MS
p,p'-DDD	91	4.2	GC/MS
p,p'-DDE	99	3.2	GC/MS
p,p'-DDT	92	4.1	GC/MS
Paclobutrazol	0	-	GC/MS
Paclobutrazol	98	0.9	LC/MS/MS
Parathion	96	4.7	GC/MS
Parathion-methyl	97	2.3	GC/MS
Penconazole	100	3.4	GC/MS
Penconazole	103	4.5	LC/MS/MS
Pencycuron	45	19.8	GC/MS
Pencycuron	98	4.6	LC/MS/MS
Pendimethalin	90	4.3	GC/MS
Pentoxazone	99	1.8	LC/MS/MS
Permethrin 1	92	6.7	GC/MS
Permethrin 2	90	4.7	GC/MS
Phenothrin 1	87	6.4	GC/MS
Phenothrin 2	87	6.4	GC/MS
Phenthoate	100	1.5	GC/MS
Phorate	27	9.8	GC/MS
Phosalone	100	3.8	GC/MS
Phosmet	99	2.2	GC/MS
Phosmet	31	56.3	LC/MS/MS
Phosphamidon	105	3.8	GC/MS
Picolinafen	102	3.6	LC/MS/MS
Piperonyl-butoxide	94	3.9	GC/MS
Piperophos	98	5.9	GC/MS
Piridafention	97	4.3	LC/MS/MS
Pirifenox (E Type)	102	5.9	LC/MS/MS
Pirifenox (Z Type)	104	10.3	LC/MS/MS
Pirimicarb	99	5.1	GC/MS
Pirimicarb	101	0.9	LC/MS/MS
Pirimiphos-methyl	94	0.7	GC/MS
Pretilachlor	103	3.9	GC/MS
Primsulfuron-methyl	119	11.3	LC/MS/MS
Probenazole 1	98	3.3	GC/MS
Probenazole 2	99	1.0	GC/MS
Prochloraz	64	12.1	GC/MS
Prochloraz	105	8.4	LC/MS/MS
Procymidone	101	2.3	GC/MS
Profenofos	105	1.2	GC/MS
Profenofos	99	5.4	LC/MS/MS
Prohexadione	96	11.2	LC/MS/MS
Prohydrojasmon	95	10.9	LC/MS/MS
Promecarb 1	0	-	GC/MS

表2 添加回收試驗結果- 9

	回收率 (%)		測定
	平均	RSD	
Promecarb 2	103	1.5	GC/MS
Prometon	108	6.4	GC/MS
Prometryn	96	3.9	GC/MS
Propachlor	100	3.7	GC/MS
Propachlor	106	3.6	LC/MS/MS
Propamocarb	65	9.0	GC/MS
Propamocarb	99	1.9	LC/MS/MS
Propanil	100	4.1	GC/MS
Propanil	101	5.8	LC/MS/MS
Propaphos	25	6.2	GC/MS
Propaquizafop	106	6.6	LC/MS/MS
Propargite 1	99	0.9	GC/MS
Propargite 2	97	5.4	GC/MS
Propham	93	3.0	GC/MS
Propiconazole	101	1.0	LC/MS/MS
Propiconazole 1	99	1.9	GC/MS
Propiconazole 2	98	2.3	GC/MS
Propoxur	100	1.5	GC/MS
Propoxur	98	3.6	LC/MS/MS
Propoxycarbazone	93	2.8	LC/MS/MS
Propyzamide	102	2.0	GC/MS
Prosulfuron	100	0.6	LC/MS/MS
Prothiophos	90	5.8	GC/MS
Pymetrozine	102	32.6	LC/MS/MS
Pyraclufos	100	3.7	GC/MS
Pyraclonil	97	5.0	LC/MS/MS
Pyraclostrobin	103	2.1	LC/MS/MS
Pyraflufen-ethyl	96	3.1	GC/MS
Pyrazolynate	96	14.5	LC/MS/MS
Pyrazophos	97	4.6	GC/MS
Pyrazosulfuron-ethyl	99	4.2	LC/MS/MS
Pyrazoxyfen	96	5.5	GC/MS
Pyrethrin 1	104	3.6	LC/MS/MS
Pyrethrin 2	81	9.4	LC/MS/MS
Pyributicarb	61	22.4	GC/MS
Pyridaben	95	4.8	GC/MS
Pyridaben	100	1.0	LC/MS/MS
Pyridafenthion	103	2.1	GC/MS
Pyridalyl	97	1.7	LC/MS/MS
Pyrifenox 1	94	4.3	GC/MS
Pyrifenox 2	90	3.9	GC/MS
Pyriftalid	98	2.6	LC/MS/MS
Pyrimethanil	101	2.8	GC/MS
Pyrimethanil	103	5.0	LC/MS/MS
Pyrimidifen	84	1.4	GC/MS
Pyriminobac-methyl (E Type)	104	1.7	GC/MS
Pyriminobac-methyl (Z Type)	100	2.3	GC/MS
Pyriproxyfen	93	3.8	GC/MS
Pyriproxyfen-sodium	102	2.6	LC/MS/MS
Pyroquilon	103	1.1	GC/MS
Pyroquilon	101	4.7	LC/MS/MS
Quinalphos	99	2.8	GC/MS
Quinoclamine	96	1.2	GC/MS
Quinoclamine	97	1.9	LC/MS/MS
Quinoxifen	99	2.7	GC/MS
Quintozene	88	5.8	GC/MS
Quizalofop-ethyl	97	4.5	LC/MS/MS
Resmethrin 1	78	9.2	GC/MS
Resmethrin 2	83	8.4	GC/MS
Rimsulfuron	100	18.9	LC/MS/MS
Rotenone	94	3.2	LC/MS/MS
Sainepirin 1	97	3.6	GC/MS
Sainepirin 2	102	2.3	GC/MS
Salithion	102	4.3	GC/MS
Secbumeton	102	1.4	GC/MS
Sethoxydim	99	14.1	LC/MS/MS

表2 添加回收試驗結果- 10

	回收率 (%)		測定
	平均	RSD	
Silafluofen	90	6.2	GC/MS
Silafluofen	102	0.7	LC/MS/MS
Simazine	106	1.1	GC/MS
Simeconazole	95	17.3	LC/MS/MS
Simetryn	95	1.9	GC/MS
Spinosyn A	98	2.1	LC/MS/MS
Spinosyn D	93	3.7	LC/MS/MS
Spirodiclofen	103	16.4	LC/MS/MS
Spiromesifen	97	9.2	LC/MS/MS
Spiromesifen-metabolite	102	4.7	LC/MS/MS
Spiroxamine 1	106	8.5	LC/MS/MS
Spiroxamine 2	106	8.6	LC/MS/MS
Sulfentrazone	110	3.6	LC/MS/MS
Sulfosulfuron	94	3.4	LC/MS/MS
Sulprofos	25	5.5	GC/MS
swep	99	2.2	GC/MS
TCMTB	94	0.7	LC/MS/MS
Tebuconazole	64	12.9	GC/MS
Tebuconazole	96	11.8	LC/MS/MS
Tebufenozide	96	3.0	LC/MS/MS
Tebufenpyrad	103	2.0	GC/MS
Tebufenpyrad	102	2.7	LC/MS/MS
Tebuthiuron	101	0.8	LC/MS/MS
Tecloftalam	88	4.3	GC/MS
Tecloftalam	111	4.6	LC/MS/MS
Tecnazene	81	8.4	GC/MS
Teflubenzuron	101	3.9	LC/MS/MS
Tefluthrin	92	0.9	GC/MS
Tepraloxymid 1	117	8.5	LC/MS/MS
Tepraloxymid 2	95	4.5	LC/MS/MS
Terbacil	95	3.7	GC/MS
Terbacil	98	6.2	LC/MS/MS
Terbucarb	100	2.4	GC/MS
Terbufos	30	8.4	GC/MS
Terbumeton	103	3.5	GC/MS
Terbutryn	95	5.1	GC/MS
Tetrachlorvinphos	111	8.7	GC/MS
Tetrachlorvinphos (Z Type)	92	3.1	LC/MS/MS
Tetraconazole	99	2.7	GC/MS
Tetraconazole	95	0.8	LC/MS/MS
Tetradifon	99	3.2	GC/MS
Tetramethrin 1	80	13.8	GC/MS
Tetramethrin 2	93	5.1	GC/MS
Thenylchlor	100	3.1	GC/MS
Thiabendazole	86	7.0	GC/MS
Thiabendazole	105	6.3	LC/MS/MS
Thiacloprid	100	5.1	LC/MS/MS
Thiamethoxam	96	2.4	GC/MS
Thiamethoxam	95	6.7	LC/MS/MS
Thiazopyr	100	6.1	LC/MS/MS
Thidiazuron	104	8.0	LC/MS/MS
Thifensulfuron-methyl	103	3.2	LC/MS/MS
Thifluzamide	96	4.6	GC/MS
Thiobencarb	100	1.6	GC/MS
Thiocyclam	103	9.3	LC/MS/MS
Thiodicarb	104	1.5	LC/MS/MS
Thiometon	0	-	GC/MS
Thiophanate	105	11.7	LC/MS/MS
Thiophanate-methyl	108	1.9	LC/MS/MS
Tiadinil	105	7.4	LC/MS/MS
Tolclofos-methyl	97	3.2	GC/MS
Tolfenpyrad	97	3.1	GC/MS
Tralkoxydim	99	7.0	GC/MS
Tralkoxydim 1	69	27.4	LC/MS/MS
Tralkoxydim 2	94	2.9	LC/MS/MS
Tralometrin 1	90	8.8	LC/MS/MS

表2 添加回收試驗結果-11

	回收率(%)		測定
	平均	RSD	
Tralomethrin 2	94	8.1	LC/MS/MS
Triadimefon	101	0.6	GC/MS
Triadimefon	103	4.4	LC/MS/MS
Triadimenol	112	0.5	LC/MS/MS
Triadimenol 1	0	-	GC/MS
Triadimenol 2	85	5.8	GC/MS
Tri-allate	91	5.7	GC/MS
Triasulfuron	105	1.1	LC/MS/MS
Triazophos	97	3.1	GC/MS
Tribuphos	95	4.7	GC/MS
Trichlamide	95	3.7	LC/MS/MS
Trichlorfon	61	36.0	LC/MS/MS
Triclopyr	135	20.4	LC/MS/MS
Tricyclazole	74	7.1	GC/MS
Tricyclazole	101	1.0	LC/MS/MS
Tridemorph 1	92	11.2	LC/MS/MS
Tridemorph 2	115	12.2	LC/MS/MS
Trifloxystrobin	101	2.2	GC/MS
Trifloxysulfuron	103	1.5	LC/MS/MS
Triflumizole	84	4.8	GC/MS
Triflumizole	100	6.7	LC/MS/MS
Triflumizole-metabolite	82	6.3	GC/MS
Triflumuron	103	1.9	LC/MS/MS
Trifluralin	98	1.1	GC/MS
Triflusulfuron-methyl	105	5.5	LC/MS/MS
Trinexapac	117	2.1	LC/MS/MS
Triticonazole	101	5.7	LC/MS/MS
Uniconazole P	0	-	GC/MS
Vamidothion	17	27.6	GC/MS
Vamidothion	100	1.5	LC/MS/MS
Vamidothion-sulfone	95	4.1	LC/MS/MS
Vinclozolin	100	1.7	GC/MS
XMC	100	2.4	GC/MS
Zoxamide	100	1.9	LC/MS/MS
-BHC	96	4.4	GC/MS
-Chlorfenvinphos	96	5.8	GC/MS
-Endosulfan	98	0.6	GC/MS
-BHC	99	0.1	GC/MS
-Chlorfenvinphos	100	4.3	GC/MS
-Endosulfan	98	3.0	GC/MS
-BHC	98	2.8	GC/MS
-BHC	101	2.3	GC/MS