

Agilent G1675AA
日本ポジティブリスト
農薬メソッド向け
デコンボリレーション
レポート作成ソフトウェア
ソリューション

ユーザーガイド



Agilent Technologies

注意

© Agilent Technologies, Inc. 2007

本書または本書の一部は、米国および国際的な著作権に関する法律の定めるとおり、いかなる形式またはいかなる手段によっても（電子的な保管や検索または外国語への翻訳を含めて）、Agilent Technologies, Inc. による事前の契約および書面による同意なしに複製することを禁じられています。

マニュアル製品番号

G1675-96000

版

第 1 版 2007 年 10 月

Printed in USA

Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Boulevard
Santa Clara, CA 95052

商標

Microsoft および Windows は、Microsoft Corporation の米国における登録商標です。

Adobe PostScript は、Adobe Systems Incorporated の登録商標です。

保証

このマニュアルに記載されている内容は「現状のまま」提供されることを前提としており、以後の改定版では通知なしに変更されることがあります。また、適用法が許容する最大限の範囲において、Agilent はこのマニュアルおよびこのマニュアルに記載されているすべての情報に関し、商品性や特定用途への適合性についての黙示保証など、明示または黙示を問わず、一切の保証はいたしません。Agilent は、このマニュアルまたはこのマニュアルに記載されている情報の提供、使用または行使に関連して生じた過失、あるいは付随的損害または間接的損害に対し、責任を負わないものとします。このマニュアルに記載されている要素に関して保証条件付きの書面による合意が Agilent とお客様との間に別途にあり、その内容がここに記載されている条件と矛盾する場合、別途に合意された保証条件が優先されるものとします。

技術ライセンス

本書で扱っているハードウェアおよびソフトウェアは、ライセンスに基づいて提供されており、ライセンスの条件に従う場合のみ使用または複製することができます。

権利の制限に関する説明

ソフトウェアが米国政府の重要な契約または下請け契約の実施に使用される場合、ソフトウェアは、DFAR 252. 227-7014 (1995 年 6 月) に定義された「商業用コンピュータソフトウェア」として、または FAR 2. 101 (a) に定義された「商業用品目」として、あるいは FAR 52. 227-19 (1987 年 6 月) またはこれに匹敵する各機関の規

制や契約条項に定義された「制限されたコンピュータソフトウェア」として提供され、ライセンス付与されます。ソフトウェアの使用、複製、または発表は Agilent Technologies の標準商業ライセンスに従い、米国政府の非 DOD 機関は、FAR 52. 227-19 (c) (1-2) (1987 6 月) に定義された権利の制限以上のものを受けることはありません。政府のユーザーは、すべての技術データに適用される、FAR 52. 227-14 (1987 年 6 月) または DFAR 252. 227-7015 (b) (2) (1995 年 11 月) で定義された権利の制限以上のものを受けることはありません。

安全上の注意

注意

注意は、取り扱い上、危険があることを示します。正しく実行または遵守しないと、この製品が破損したり、重要なデータを損失したりする可能性のある操作手順や操作法などに注意を促すマークです。注意の部分でいったん作業をやめ、記載されている条件を完全に理解し、すべてを満たすまでは、先に進まないでください。

警告

警告は、取り扱い上、危険があることを示します。正しく実行または遵守しないと、怪我または死亡につながる可能性のある操作手順や操作などに注意を促すマークです。警告の部分でいったん作業をやめ、記載されている条件を完全に理解し、すべてを満たすまでは、先に進まないでください。

目次

1	日本ポジティブリスト制度の概要	7
2	デコンボリューションレポート作成ソフトウェア (DRS)	9
	日本ポジティブリスト農薬データベースの内容	10
3	ソフトウェアのインストール	11
	ソフトウェア要件	11
	Agilent GC/MS ChemStation のインストール	12
	NIST05 質量スペクトルライブラリ、NIST 質量スペクトル 検索プログラム、および AMDIS のインストー ル	16
	GC/MS 向け DRS のインストール	21
	日本ポジティブリスト農薬データベース (Japanpest_1.L、 Japanpest_1.msl など) のインストール	23
4	GC/MS メソッドの設定	25
	コンフィグレーションに適したメソッドの選択	26
	日本ポジティブリスト農薬メソッドの読み込み	27
	日本ポジティブリスト農薬ライブラリに付属したメソッド の読み込み	28
	微量イオン検出	34
	メソッドの再ロック	36
	Agilent 提供のメソッドに含まれている校正テーブルに関 する注記	37
	GC/MS パラメータの手動入力	38

5	リテンションタイムロッキング	41
	メソッドの再ロック	51
6	メソッドコンフィグレータの設定	55
7	レポートオプション	61
8	AMDIS 設定	63
9	DRS の実行	71
	ドロップダウンメニュー項目を使用した DRS の実行	72
	各分析の終了時における DRS の自動実行	76
	サンプルファイルに対する DRS の実行	78
10	DRS 結果の解釈	83
	不確実なピークの包含または除外	91
	DRS レポートのバリエーション	94
	複数の立体異性体を持つ化合物を日本ポジティブリスト RTL 農薬データベースに入力するためのメソッド	96
11	4 つの付属メソッド間の違い	97
I	付録 I – 日本ポジティブリスト制度に関するサイト / 資料	101
II	付録 II – QuickSwap をインストールした場合の日本ポジティブリスト 農薬メソッドの実行	105
	QuickSwap の利点	105
	QuickSwap を使用する場合のカラム流量の調整	106
	QuickSwap を使用した GC カラムのバックフラッシュ	108
	バックフラッシュ計算機	109

III	付録 III - 日本ポジティブリスト農薬データベースに含まれる化合物 のリスト	115
-----	---	-----

1

日本ポジティブリスト制度の概要

2005 年 11 月 29 日、厚生労働省によって、残留農薬、飼料添加物、および動物用医薬品を規制するための「ポジティブリスト」制度が告示されました。

この告示では、農薬等 758 品目に対する暫定の最大残留基準値 (MRL) が発表され、65 品目が規制免除の対象として指定されました。人体に影響を及ぼす恐れが高いために食品における残留が一切認められていない農薬等は、15 種類あります。この「ポジティブリスト」制度の下では、リストに含まれている農薬等のみを農産物で使用することが許可され、その残留量が日本政府によって定められた MRL に適合していることが義務付けられています。基準値の記載がない農薬等の MRL は、一律 0.01 ppm です。この新規制は 2006 年 5 月 29 日に施行されました。

実際の MRL 値は、最終的な MRL が反映されたリストと暫定的な MRL が含まれたリストという、2 つのリストに記載されています。2007 年 2 月 5 日、これら両方の MRL リストの改訂版が厚生労働省によって公開されました。改訂版の暫定リストには、67 品目の新しい薬品と農薬が追加されました。

当初の日本ポジティブリストに含まれていた農薬のうち、265 品目が GC/MS による分析対象に指定されましたが、新しく追加された農薬 59 品目の多くも GC/MS 分析の対象に指定することが可能です。

[付録 I](#) には、日本ポジティブリスト制度について詳しく説明した参考資料や Web サイト (英語) へのリンクが掲載されています。



1 日本ポジティブリスト制度の概要

2

デコンボリューションレポート作成 ソフトウェア (DRS)

Agilent のデコンボリューションレポート作成ソフトウェア (DRS) は、質量スペクトルデコンボリューションを従来のライブラリ検索機能および定量機能と組み合わせたソフトウェアです。DRS では、次の 3 種類の GC/MS ソフトウェアパッケージから得られた結果を組み合わせ、レポートが生成されます。1) Agilent GC/MS ChemStation、2) 米国標準技術局 (NIST) の質量スペクトル検索プログラムおよび NIST05 MS ライブラリ、3) NIST の自動質量スペクトルデコンボリューション同定システム (AMDIS) ソフトウェア。

デコンボリューションの原理と Agilent DRS ソフトウェアの機能について説明した資料は多数あります。これらの資料は、DRS ソフトウェアの CD、日本ポジティブリスト農薬ライブラリの CD、および Agilent の Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) にあります。NIST 質量スペクトルライブラリ、DRS ソフトウェア、および農薬ライブラリのインストールに進む前に、上記の場所にある参照資料に目を通して、DRS に慣れ親しんでおく必要があります。

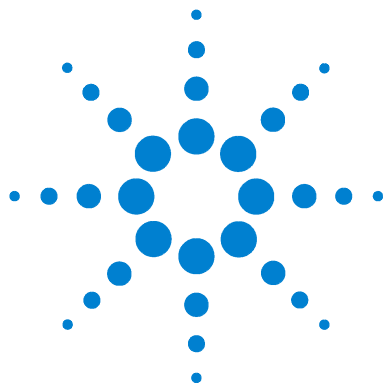


日本ポジティブリスト農薬データベースの内容

日本農薬データベースに含まれている農薬は、3 つの原典から取得されています。まずは、厚生労働省による現行の規制下で GC/MS による分析対象に指定されている農薬です。また、神戸検疫所と横浜検疫所の分析者によって最近報告された農薬も追加されました。3 つ目の原典は、厚生労働省食品案全部の「2006 年度輸入食品監視指導計画」です。この計画では、輸入された食品と農産物が、447 種類の農薬を列記した同文書の「リスト 6 に準拠」したものでなければならないことが定められています。リストの 447 農薬の中には、GC による分析に適したものもあれば、LC による分析に適したものもあります。一部の農薬はいずれの方法で分析することも可能ですが、この文書にはどちらの分析法を用いるべきかに関する規定がありません。そのため、Agilent の日本ポジティブリスト農薬データベースには、リスト 6 の化合物のうち、GC/MS による分析が实际的であると判断されるものがすべて含まれています。参照資料およびその Web リンクは、[付録 I](#) に記載されています。

DRS データベースと質量スペクトルライブラリには、合計 431 種類の化合物（農薬 430 種および内部標準物質 1 種）が含まれています。DRS 農薬ライブラリの CD には、次の項目が収録されています。

- Agilent GC/MS ChemStations で使用する従来の質量スペクトルライブラリ (**Japanpest_1.L**)
- GC/MS ChemStation に統合された Agilent の強力なスクリーナソフトウェアで使用するスクリーナデータベース (**Japanpest_1.scd**)
- Agilent GC/MS ユーザーが各自の実験室で再現できる 430 農薬のロックリテンションタイム
- Agilent の G1716AA (A.03.00) デコンボリューションレポート作成ソフトウェアで使用するファイル (**Japanpest_1.ms1** など)
- 日本ポジティブリストメソッドを使用してデータを取り込むための ChemStation メソッド (**JAPANPest_6890.M**、**JAPANPest_2uLSL.M**、**RG_JAPANPest_2uLSL.M**、および **QS_RG_JAPANPest_2uLSL.M**)。これらのメソッドのパラメータは、[第 4 章](#)「GC/MS メソッドの設定」の [表 1](#) に記載されています。
- サンプルファイル
- アプリケーションメモ



3

ソフトウェアのインストール

ソフトウェア要件

DRS を日本ポジティブリスト農薬データベースと共に実行するには、次のソフトウェア製品を正しい順序でインストールする必要があります。正しいインストール順序は次のとおりです。

- 1 Agilent MSD ChemStation (バージョン E.01.00 以上)
- 2 NIST 質量スペクトルライブラリ (NIST05)、NIST 質量スペクトル検索プログラム、および AMDIS (バージョン 2.64) [3 つのプログラムはすべて NIST05 質量スペクトルライブラリのディスクに収録]
- 3 DRS (バージョン A.03.00 以上)
- 4 日本ポジティブリスト農薬データベース

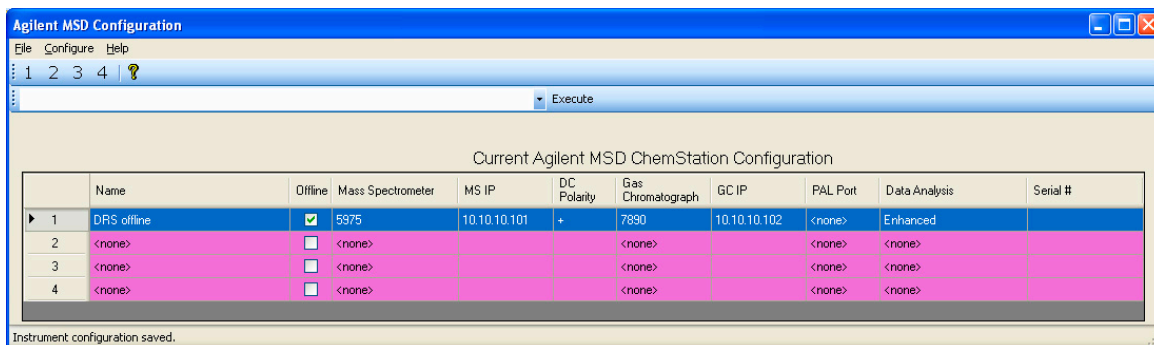


Agilent GC/MS ChemStation のインストール

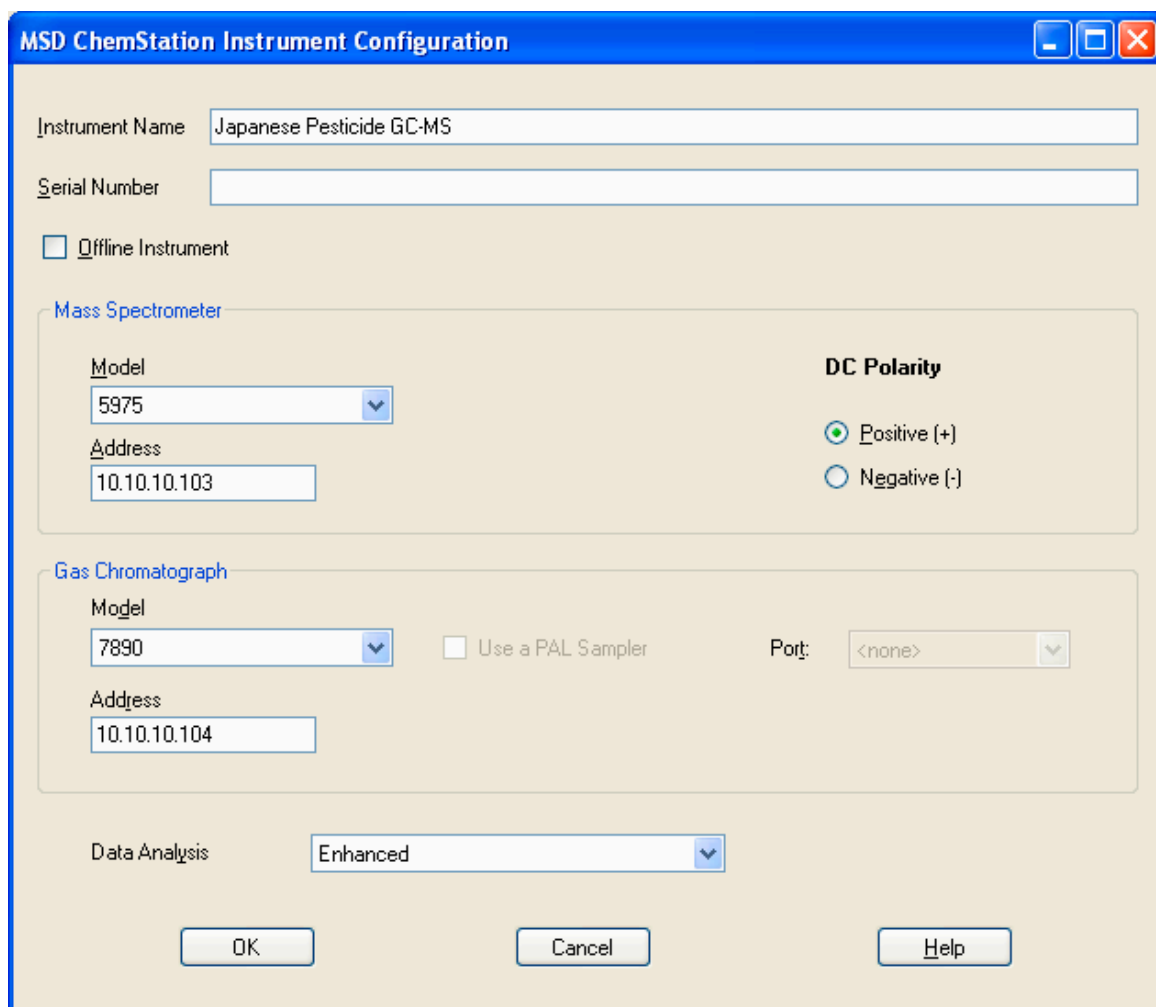
Agilent GC/MS ChemStation バンドルを購入した場合、GC/MS ChemStation は既に PC にインストールされています。その場合は、1 台の機器を拡張モードでコンフィグレーションしてから、NIST 質量スペクトルライブラリ、NIST 質量スペクトル検索プログラム、および AMDIS のインストールに進むことができます。

ChemStation をインストールするには、Agilent GC/MS ChemStation ソフトウェア CD を挿入して、ソフトウェアインストールの指示に従います。ChemStation は、デフォルトで **C:\¥msdchem** にインストールされます。

DRS ソフトウェアは拡張モードの機器としか連動しないので、4 つの機器のうち少なくとも 1 つを拡張モードでコンフィグレーションする必要があります。Windows の [スタート] メニューから **[すべてのプログラム] > [MSD ChemStation] > [Config]** の順に選択して、機器コンフィグレーションプログラムを起動します。



コンフィグレーションする機器をクリックして（この場合は [2]）、機器に関する情報を入力します。データ解析モードとして **[Enhanced]** を選択し、次の図に示す情報ではなく、お使いの GC および MSD の正しい IP アドレスを入力してください。



The image shows a Windows-style dialog box titled "MSD ChemStation Instrument Configuration". It contains several input fields and checkboxes for configuring an instrument. The "Instrument Name" field is filled with "Japanese Pesticide GC-MS". The "Serial Number" field is empty. There is an unchecked checkbox for "Offline Instrument". The "Mass Spectrometer" section has a "Model" dropdown set to "5975", an "Address" field set to "10.10.10.103", and "DC Polarity" radio buttons with "Positive (+)" selected. The "Gas Chromatograph" section has a "Model" dropdown set to "7890", an unchecked checkbox for "Use a PAL Sampler", a "Port" dropdown set to "<none>", and an "Address" field set to "10.10.10.104". At the bottom, the "Data Analysis" dropdown is set to "Enhanced". There are "OK", "Cancel", and "Help" buttons at the bottom right.

MSD ChemStation Instrument Configuration

Instrument Name: Japanese Pesticide GC-MS

Serial Number:

☐ Offline Instrument

Mass Spectrometer

Model: 5975

Address: 10.10.10.103

DC Polarity

☒ Positive (+)

☐ Negative (-)

Gas Chromatograph

Model: 7890

☐ Use a PAL Sampler

Port: <none>

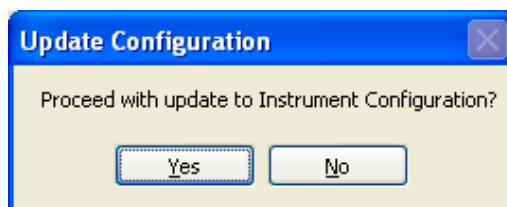
Address: 10.10.10.104

Data Analysis: Enhanced

OK Cancel Help

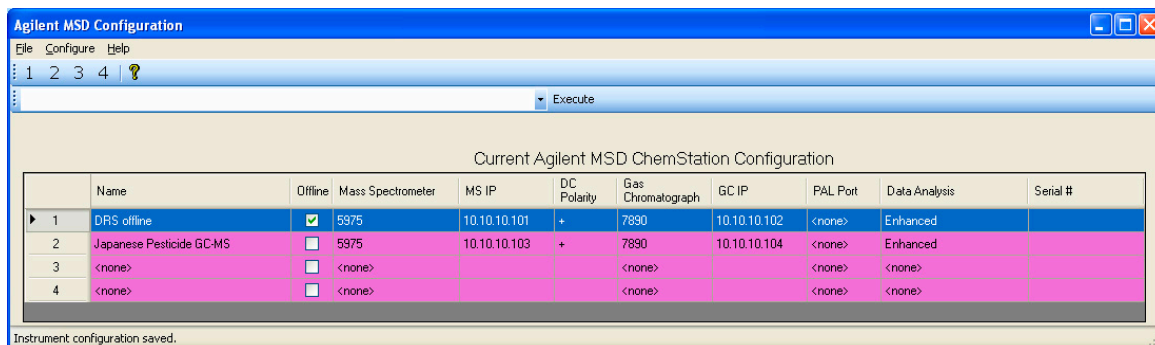
[OK]、[Yes] の順にクリックして、コンフィグレーションを新しい機器で更新します。

3 ソフトウェアのインストール

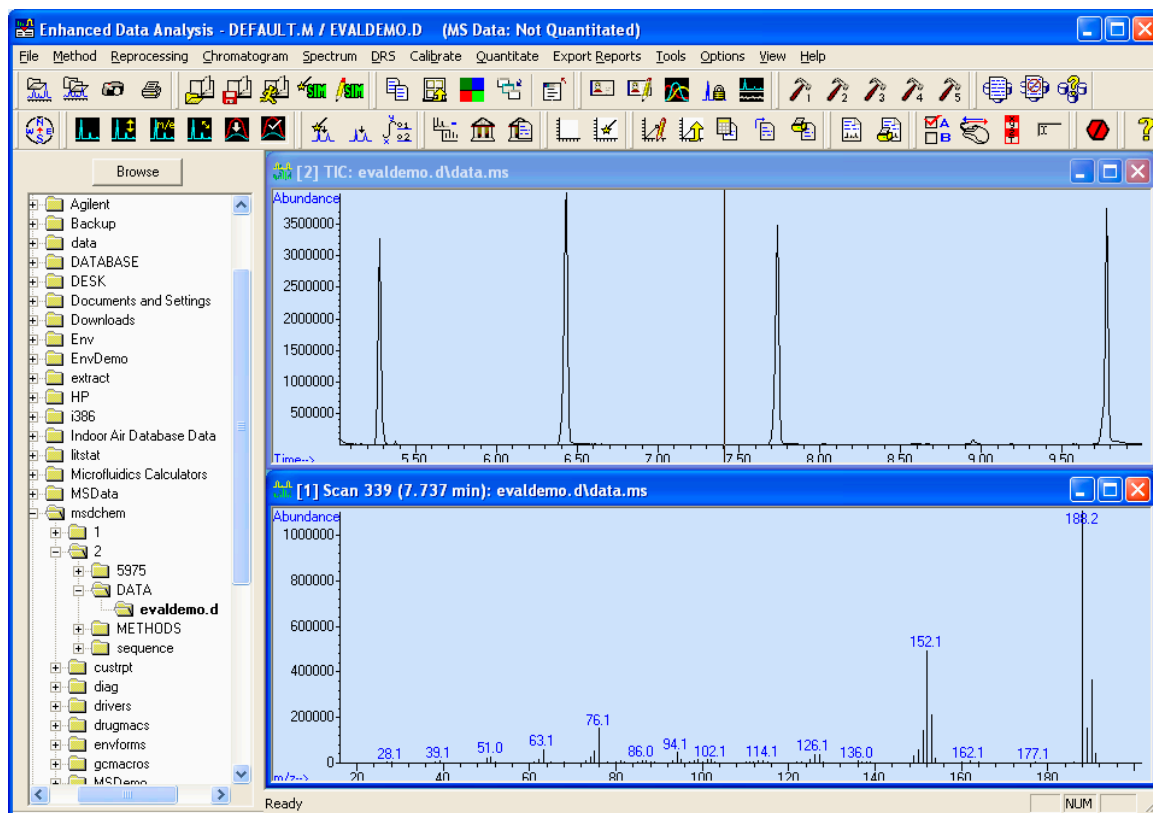


新しい機器（日本農薬 GC-MS）がコンフィグレーション済み機器のリストに追加されます。

Agilent MSD コンフィグレーションソフトウェアを閉じます。



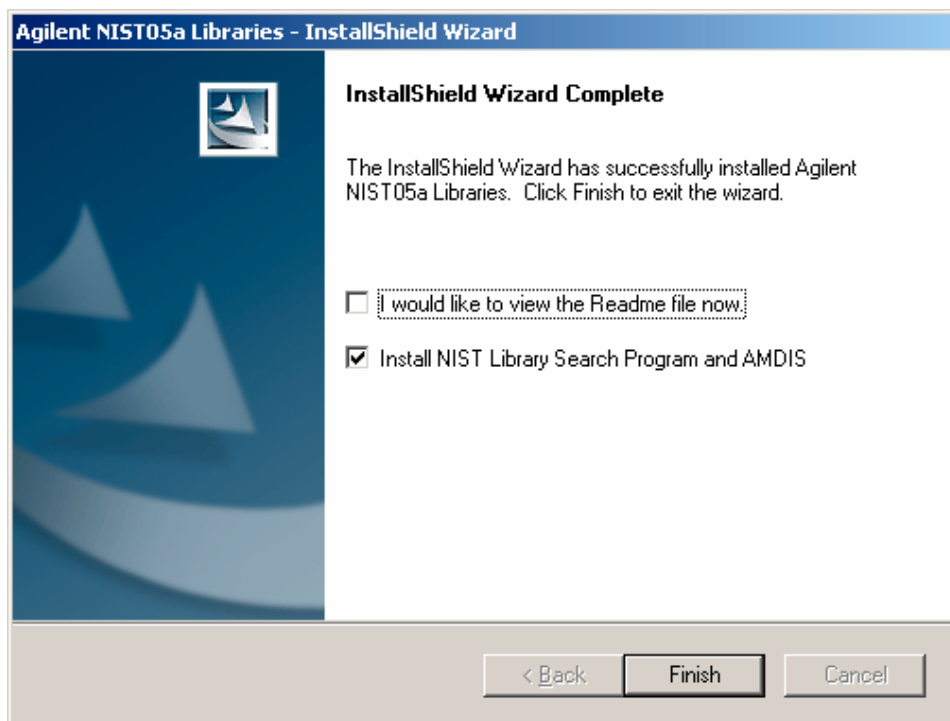
[スタート]>[すべてのプログラム]>[MSD ChemStation]>[Instrument #2]>[Japanese Pesticide GC-MS Data Analysis] の順にクリックして、ChemStation を開きます。データ解析システムが読み込まれ、拡張モードでコンフィグレーションされていることを確認します（注：パス、機器番号、および機器名は図と異なる場合があります）。



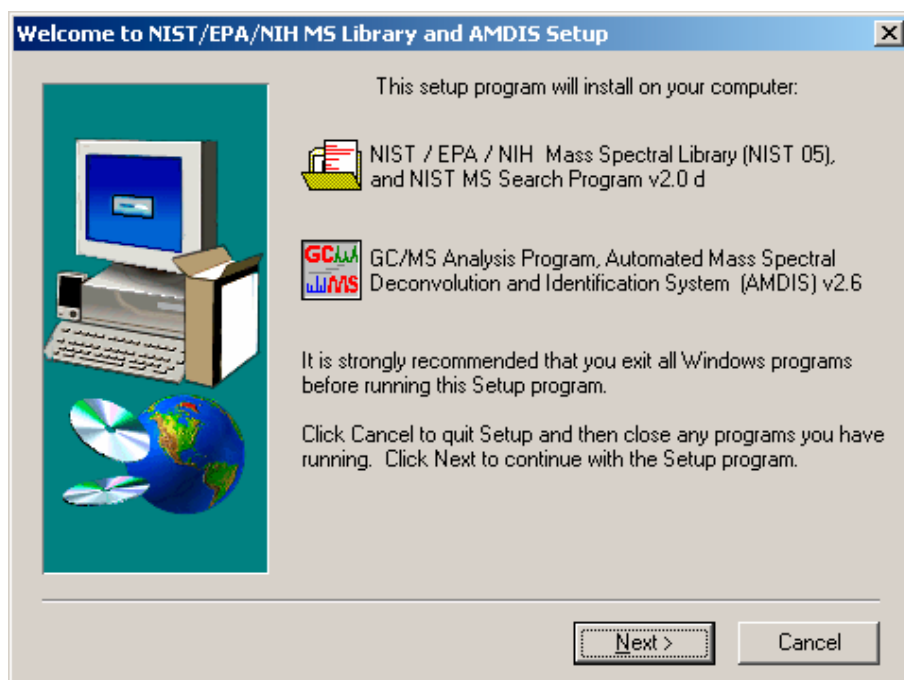
他のソフトウェアをインストールする前に、ChemStation を閉じます。

NIST05 質量スペクトルライブラリ、NIST 質量スペクトル検索プログラム、および AMDIS のインストール

NIST 質量スペクトルライブラリの CD を挿入して、NIST05 質量スペクトルライブラリのインストール手順に従います。初期設定の後で、次の図の画面が表示されます。**[Install NIST Library Search Program and AMDIS]** チェックボックスがオンになっていることを確認します。**[Finish]** をクリックします。

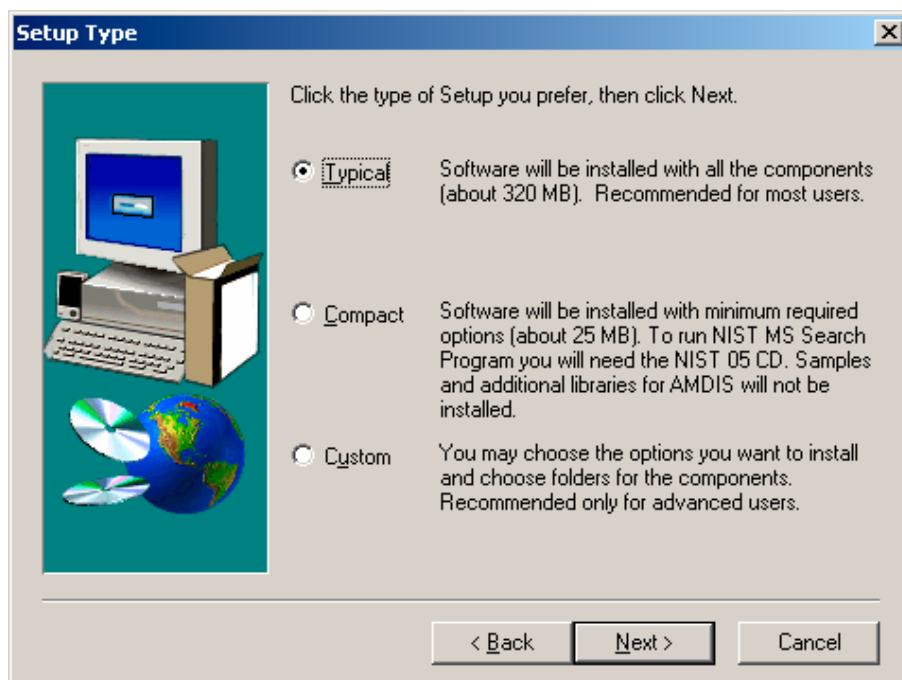


NIST05、NIST ライブラリ検索プログラム、および AMDIS をインストールすることを確認する、次の図の画面が表示されます。他のプログラムを閉じたことを確認して、**[Next]** をクリックします。

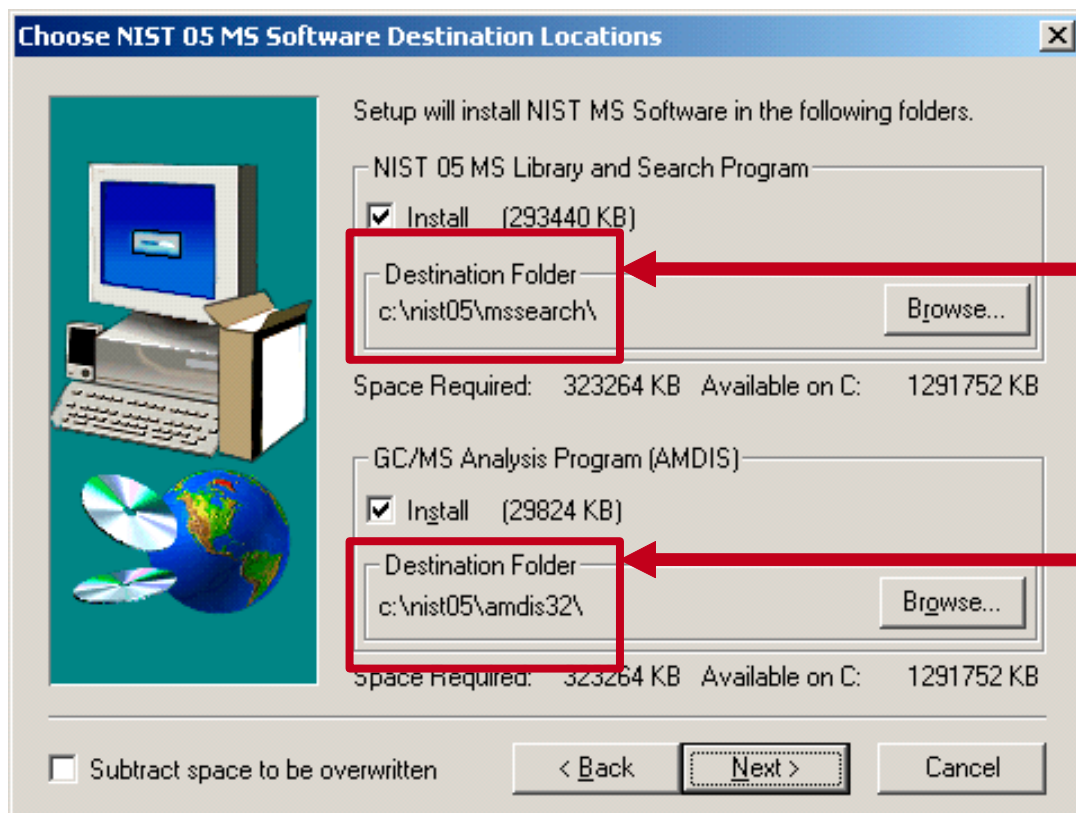


次の図の画面が表示されたら、**[Typical]**、**[Next]** の順にクリックします。

3 ソフトウェアのインストール

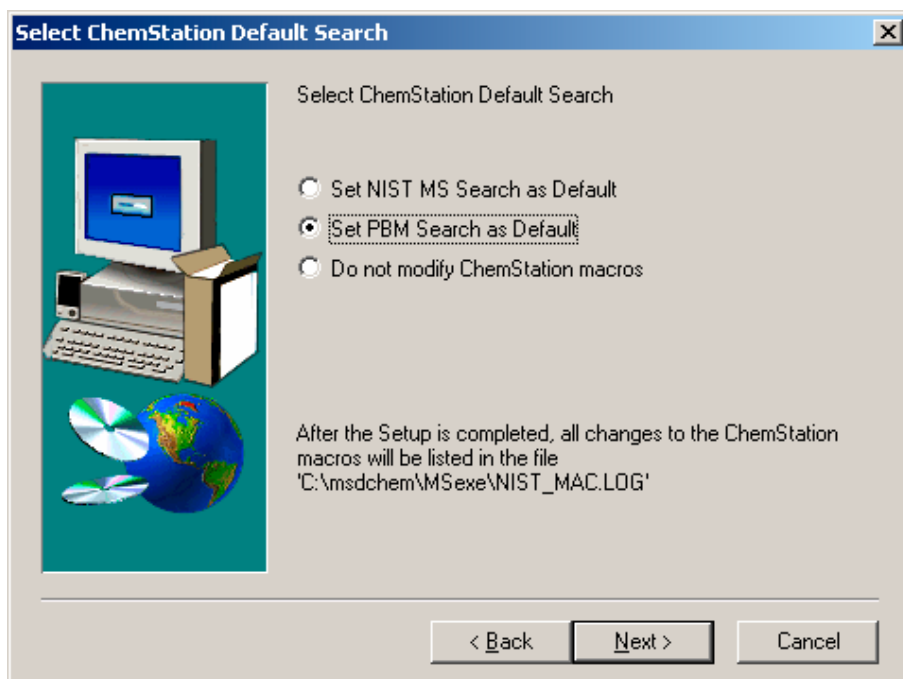


NIST05 MS ライブラリと AMDIS のデフォルトディレクトリが次の画面に表示されます。デフォルトディレクトリを受け入れて、**[Next]** をクリックします。



Agilent GC/MS ChemStation では、NIST ライブラリ検索プログラムと Agilent PBM 検索プログラムのどちらでもデフォルトとして設定できます。ただし、PBM ライブラリ検索の方が高速で、大半の GC/MS ユーザーにとって使い慣れた内容になっています。いずれかのプログラムをデフォルトとして、後でそれを変更することもできます。これを行うには、データ解析システムのドロップダウンメニューで **[Spectrum/Set Default Search Engine]** をクリックします。

3 ソフトウェアのインストール



処理が完了すると、Agilent 形式の NIST ライブラリが **C:\Database\NIST05.L** にインストールされます。次に、NIST 形式の NIST ライブラリと NIST 検索エンジンが **C:\NIST05\MSEARCH** にインストールされ、AMDIS が **C:\NIST05\AMDIS32** にインストールされます。

データ解析システムを開いて、NIST と AMDIS のインストールを確認します。

DRS をインストールする前に、データ解析システムを閉じます。

注意

NIST の Web サイトからダウンロードしたバージョンの AMDIS は、お使いの DRS リビジョンとの互換性がない可能性があるので使用しないでください。

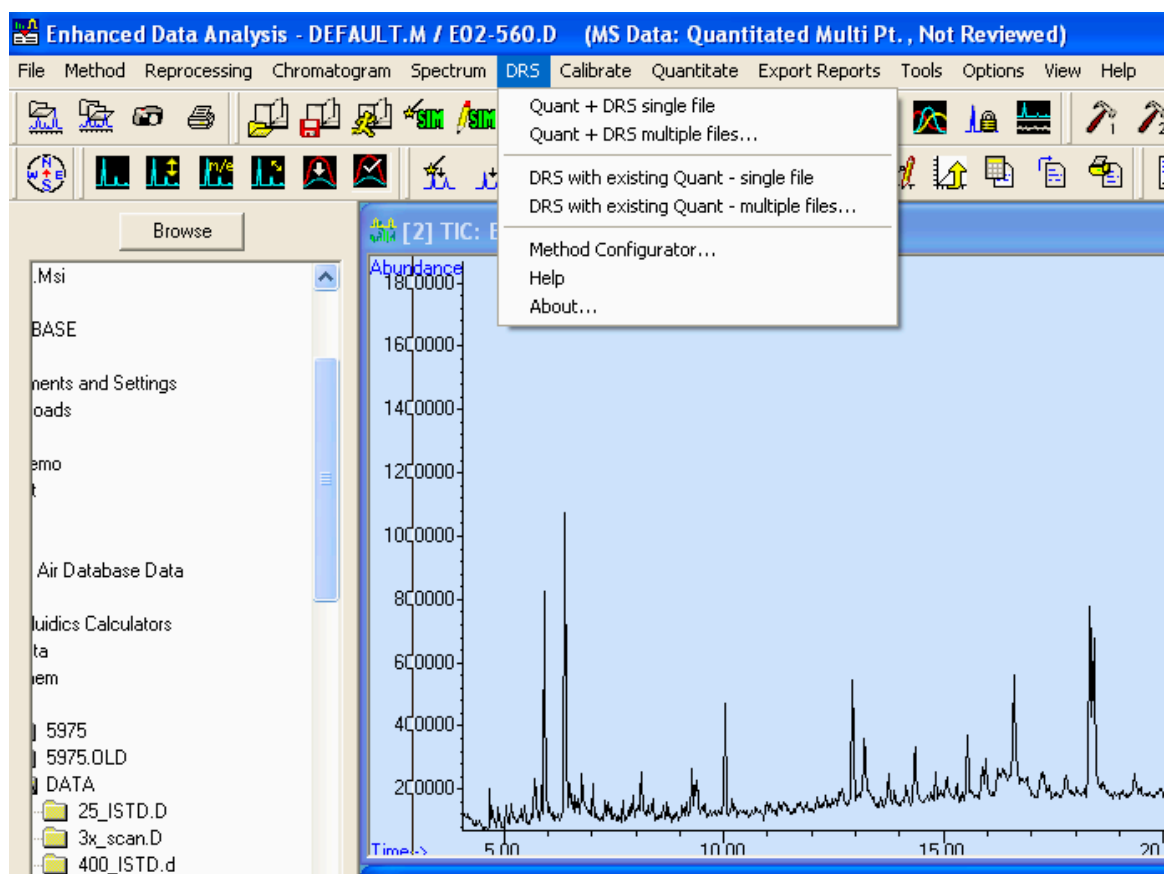
GC/MS 向け DRS のインストール

注記

DRS をインストールする前に、Agilent GC/MS ChemStation、NIST05 質量スペクトルライブラリ、AMDIS、および NIST ライブラリ検索プログラムをインストールしておく必要があります。

ChemStation を含め、すべてのプログラムを閉じます。DRS ソフトウェアが収録された CD を挿入して、指示に従います。インストールが完了したら、GC/MS ChemStation データ解析ソフトウェアを開きます。[DRS] という新しいメニュー項目が表示されます。

3 ソフトウェアのインストール



日本ポジティブリスト農薬データベース（Japanpest_1.L、Japanpest_1.msl など）のインストール

日本ポジティブリスト農薬ライブラリをインストールする前に、Agilent GC/MS ChemStation、NIST05 質量スペクトルライブラリ、AMDIS、NIST 質量スペクトル検索プログラム、およびデコンボリューションレポート作成ソフトウェアが既にインストールされていることを確認します。

日本ポジティブリスト農薬データベースが収録された CD を挿入して、インストール手順に従います。

3 ソフトウェアのインストール

4

GC/MS メソッドの設定

日本ポジティブリストメソッドを使用した農薬分析用の GC/MS メソッドは、2 とおりの方法で設定できます。そのうちの 1 つである、簡単な方の方法は、日本ポジティブリストデータベースと共にインストールされたメソッドのいずれかを使用することです。もう 1 つの方法は、メソッドに関するすべてのパラメータを入力して、リテンションタイムロック用の較正ファイルを独自に取得することです。どちらのアプローチについても以下で説明します。



コンフィグレーションに適したメソッドの選択

お使いの GC/MS のコンフィグレーションに応じて、4 種類のメソッドのいずれかをインストールできます。いずれのメソッドにもリテンションタイムロックデータが割り当てられており、日本ポジティブリスト農薬データベースに含まれている農薬のリテンションタイムを再現できるようになっています。以下に、メソッド名を示し、そのメソッドが指定されている機器コンフィグレーションについて簡潔に説明します。

JAPANPest_6890.M このメソッドは、スプリット / スプリットレス注入口と MSD 間を $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ DB-5MS カラムで接続するようにコンフィグレーションされた Agilent 6890N/5973 GC/MSD システム上で開発されました。このメソッドは、6890 GC を 5973 または 5975 MSD システムと併用する場合に使用します。

JAPANPest_2uLSL.M このメソッドは、スプリット / スプリットレス注入口と MSD 間を $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ DB-5MS カラムで接続するようにコンフィグレーションされた 7890A/5975 GC/MS 向けに開発されました。

RG_JAPANPest_2uLSL.M このメソッドは、 $5\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ のリテンションギャップに $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ DB-5MS カラムを接続するようにコンフィグレーションされた 7890A/5975 GC/MS 向けに開発されました。リテンションギャップは、スプリット / スプリットレス注入口と MSD のカラム終端に取り付けられます。

QS_RG_JAPANPest_2uLSL.M このメソッドは、 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ DB-5MS カラムに QuickSwap と $5\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ リテンションギャップを接続するようにコンフィグレーションされた 7890A/5975 GC/MS 向けに開発されました。リテンションギャップはスプリット / スプリットレス注入口に取り付けられ、カラム終端は QuickSwap に接続されます。付録 II では、このメソッドで QuickSwap を使用することによってもたらされるメリットについて説明します。QuickSwap を取り付けた場合は、感度が多少低下することに注意してください。

日本ポジティブリスト農薬メソッドの読み込み

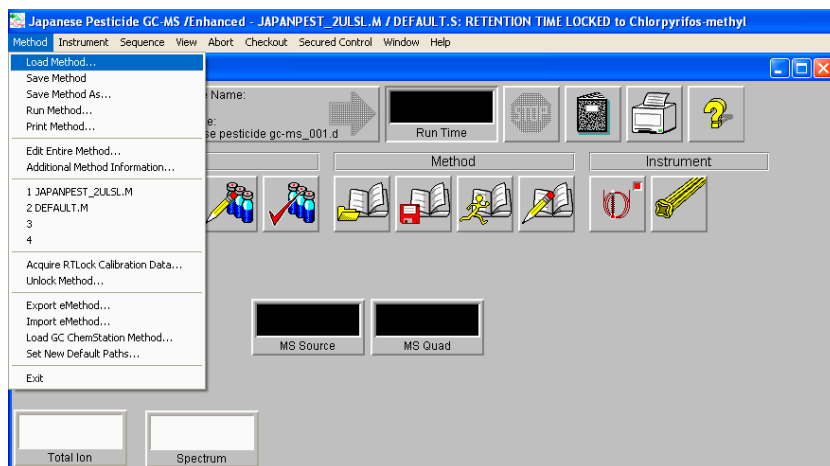
以下の説明では、7890A GC システムが 5973 または 5975 MSD と共に取り付けられていることを前提としています。7890A GC 向けの Agilent GC/MS ChemStation ソフトウェアは、7890A の新機能を反映させるために、6890 向けのソフトウェアと多少異なる内容になっています。6890 ベースの GC/MS システムをお使いの場合、実際の画面に表示される内容は、以下の説明またはスクリーンキャプチャと異なることがあります。

日本ポジティブリスト農薬データベースのインストールでは、4 つのメソッド (JAPANPest_6890.M、JAPANPest_2uLSL.M、RG_JAPANPest_2uLSL.M、および QS_RG_JAPANPest_2uLSL.M) が C:\MSDCHEM\MSDEMO\Pesticide Example Methods フォルダに配置されました。各メソッドはフォルダになっており、これらのフォルダには GC/MS メソッドを構成する多数のファイルが保存されています。

以下の説明では、JAPANPest_2uLSL.M というメソッドを使用するために選択したものと仮定します。このフォルダ (JAPANPest_2uLSL.M) を GC/MS 機器のメソッドフォルダにコピーしてください。たとえば、機器 1 を使用して農薬分析を行う場合は、メソッドフォルダ (JAPANPest_2uLSL.M) を C:\MSDCHEM\1\METHODS に配置します。これは、リテンションタイムロック (RTL) 校正ファイルが既に含まれた、RTL メソッドの 1 つです。メソッドのロックプロセスおよび再ロックプロセスについては、第 5 章「リテンションタイムロッキング」で説明します。

日本ポジティブリスト農薬ライブラリに付属したメソッドの読み込み

ChemStation 機器コントロールソフトウェアを開いて、**[Method] > [Load Method]** の順にクリックし、**JAPANPest_2uLSL.M** というメソッドを選択します。



お使いの機器がこのメソッドの作成に使用した機器と異なるコンフィグレーションになっている場合は、機器コントロールソフトウェアの **[GC Edit Configuration]** および **[GC Edit Parameters]** で、必要に応じて差異を解決する必要があります。

GC Edit Parameters

☒ Oven Temp On

Equilibration Time:

Post Run Time:

Cryo: ☐ On ☐ Quick Cool

Cryo Use Temperature:

☐ Timeout Detection

☐ Fault Detection

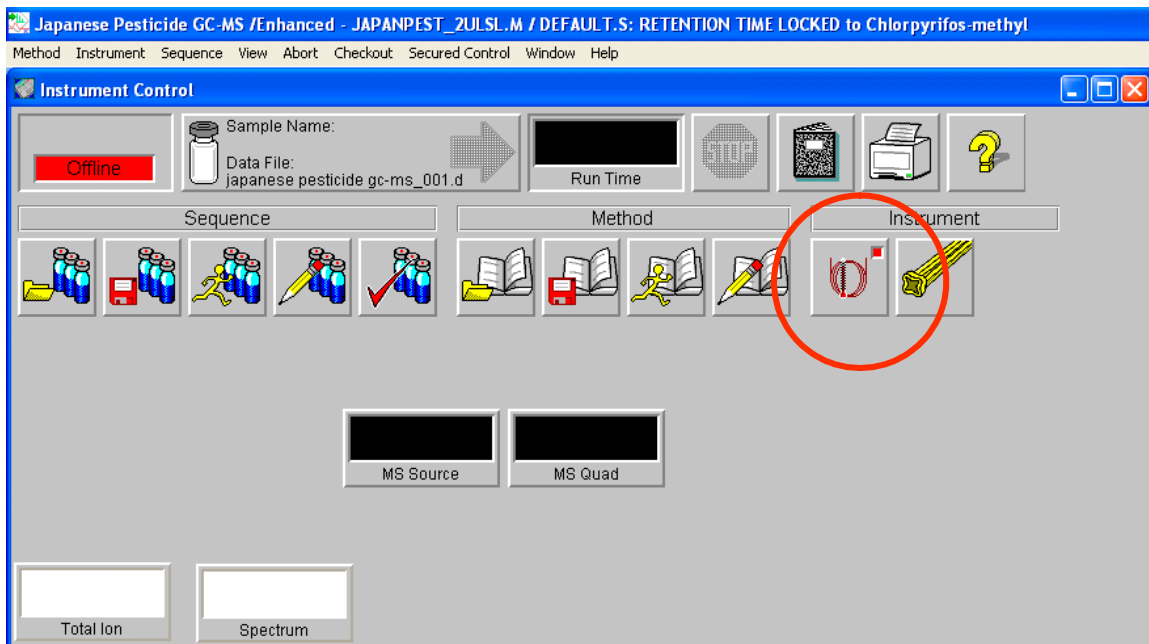
	Rate °C/min	Value °C	Hold Time min	Run Time min
		50	1	1
1	25	125	0	4
2	10	300	10	31.5
▶*	0	300	0	

Post Run:

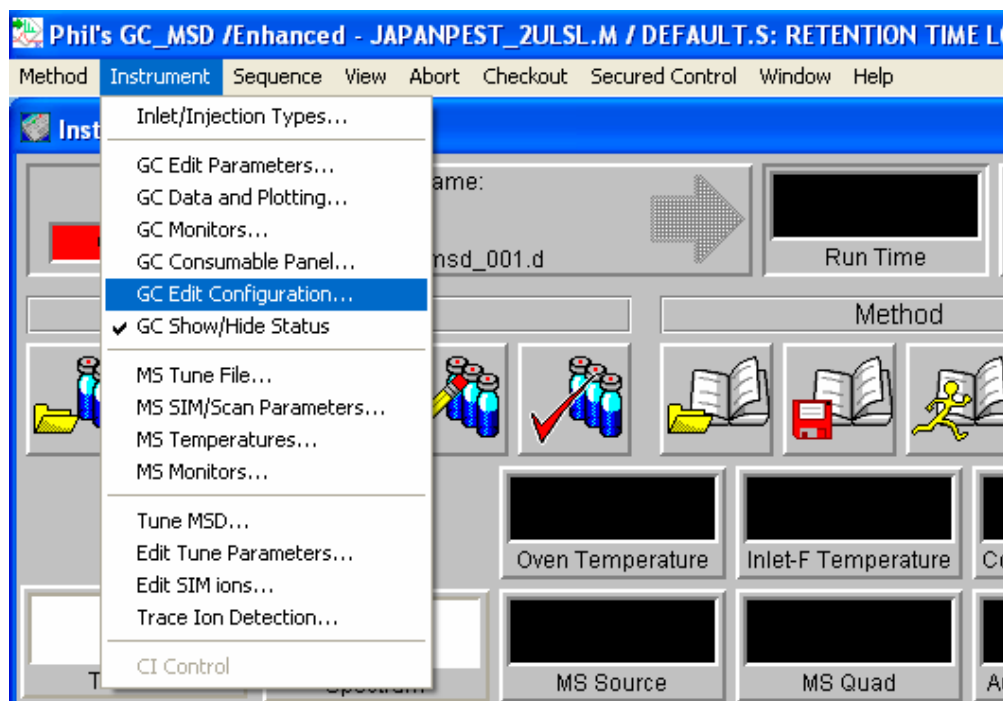
OK Cancel Help

機器のコンフィグレーションに差異があるかどうかにかかわらず、機器パラメータをすべてチェックして、パラメータが表 1 の内容に対応していることを確認する必要があります。JAPANPest_2uLSL. M を読み込んだ後で **[GC Edit Parameters]** ウィンドウが自動的に開かない場合は、次の図に示す **[GC column]** アイコンをクリックします。これによって、前の図のような **[GC Edit Parameters]** ウィンドウが表示されます。

4 GC/MS メソッドの設定



機器のコンフィグレーションをチェックして、機器のコンフィグレーションとメソッドのコンフィグレーションが一致していることを確認します。機器のコンフィグレーションに変更を加えるには、**[Instrument] > [GC Edit Configuration]** の順にクリックします。これにより、カラムの取り付け、シリンジサイズを選択、キャリアガスタイプの設定などを行えるようになります。



次の図のウィンドウは、**GC コンフィグレーションエディタ**の [Columns] タブが表示されています。各タブの設定をチェックして、コンフィグレーションが使用中のメソッドに対して正しいことを確認してください。

4 GC/MS メソッドの設定

Agilent 7890GC

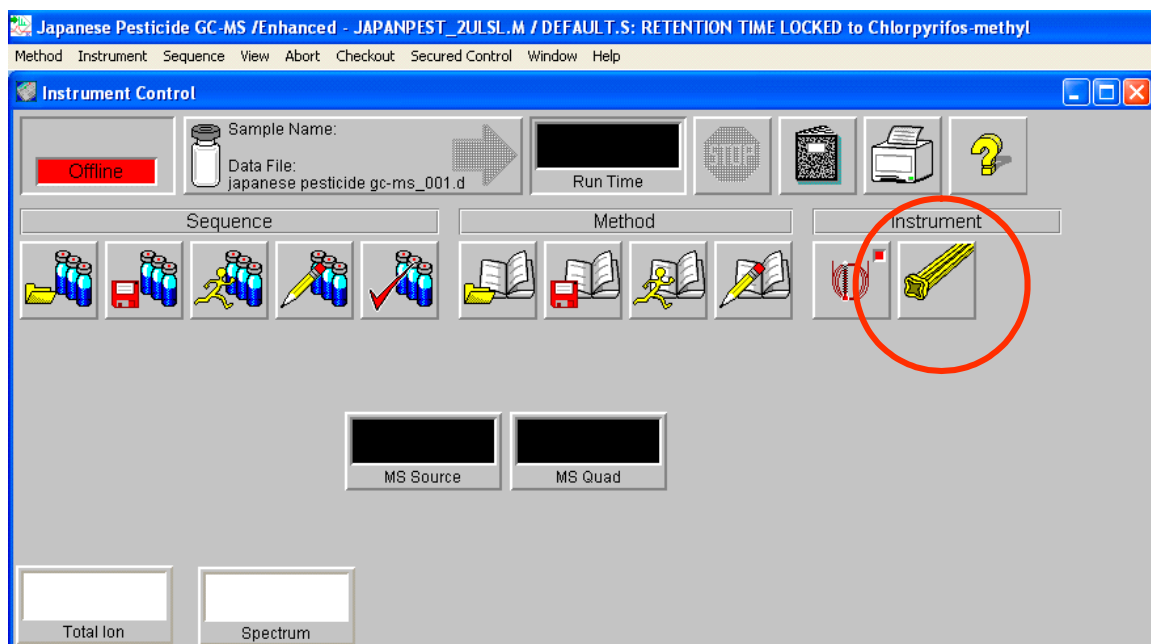
Connection Configuration 192.168.1.102

Miscellaneous Columns Modules ALS

+ / -	Column	!	Calibration Results	Inlet	Outlet	Heated By
↑	J&W 122-5532: 325 °C: 30 m x 250 µm x 0.25 µm DB-5ms: 218.59415		Uncalibrated	Front Inlet	Vacuum	Oven
↓	450 °C: 25 m x 320 µm x 0 µm		Uncalibrated	Back Inlet	Front Detector	Oven
	450 °C: 25 m x 320 µm x 0 µm		Uncalibrated	None	None	Oven
	450 °C: 25 m x 320 µm x 0 µm		Uncalibrated	None	None	Oven
	450 °C: 25 m x 320 µm x 0 µm		Uncalibrated	None	None	Oven
	450 °C: 25 m x 320 µm x 0 µm		Uncalibrated	None	None	Oven

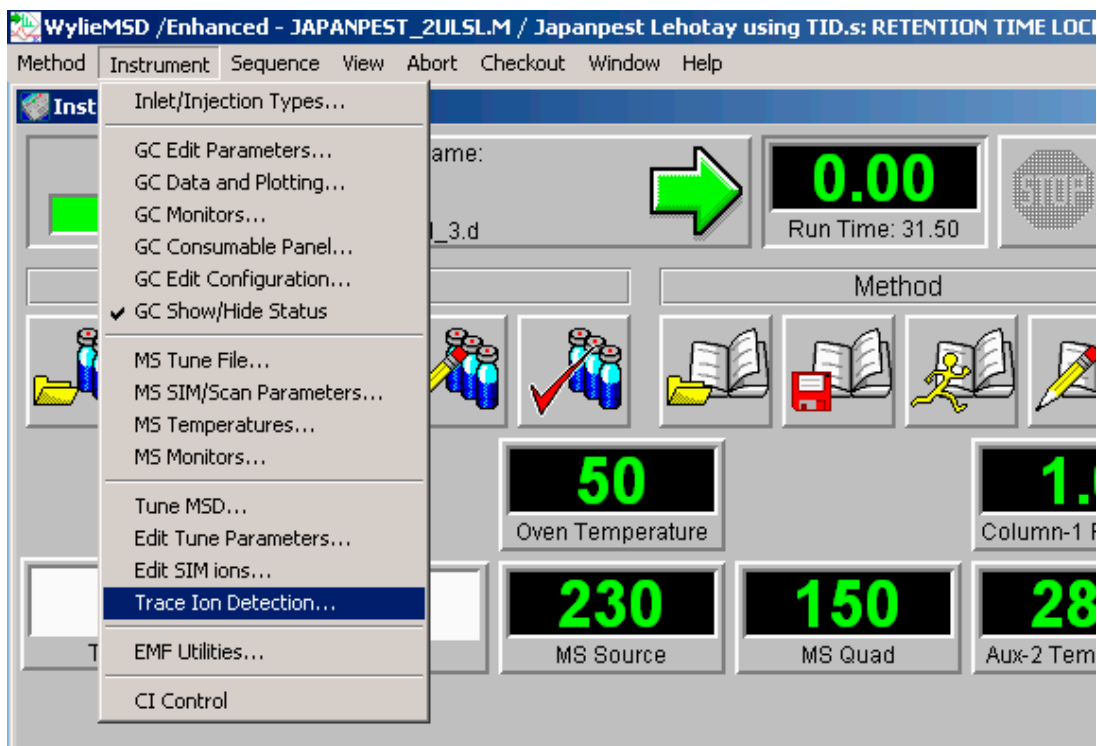
OK Cancel Help

次に、金色の四重極アイコンを左クリックして、MSD パラメータをチェックします。金色の四重極アイコンを右クリックして **[Select MS Tune File]** をクリックし、使用するチューニングファイルを選択します。日本ポジティブリスト農薬ライブラリは、Agilent の自動チューニングファイル Atune.u を使用して生成されています。また、ライブラリに付属のメソッドでも Atune.u が指定されます。



微量イオン検出

微量イオン検出とは、プロプライエタリな質量スペクトルデータフィルタリング技術のことです。この技術を導入すると、バックグラウンドノイズの削減、ピーク形状の改善、質量スペクトルライブラリー一致率の向上、DRS を使用した検出下限の低下などのメリットがもたらされます。微量イオン検出はオプションの機能ですが、有効にしておくことが推奨されます。データ取込システムで、次の図のウィンドウに示すように、**[Instrument] > [Trace Ion Detection...]** の順に選択します。



これによって、**[Activate Trace Ion Detection]** ウィンドウが表示されます。次の図に示すチェックボックスをオンにして、**[OK]** をクリックします。



メソッドの再ロック

ソフトウェアに付属の 4 つのメソッドのうちいずれかをインストールしてある場合は、リテンションタイムロック用の較正ファイルが既に用意されています。クロルピリホスメチルが含まれたサンプルを注入して (5 ng が適量)、リテンションタイムを特定します。カラム流量を微調整して、リテンションタイムがロックリテンションタイムの 0.2 min 内に収まるようにします (13.443 min \pm 0.2 min)。

データ解析システムに移動し、[第 5 章](#)「リテンションタイムロッキング」の説明に従ってメソッドを再ロックします。

Agilent 提供のメソッドに含まれている校正テーブルに関する注記

日本ポジティブリスト農薬データベースに付属の 4 つの各メソッドには、430 種類の農薬および 1 種類の内部標準物質（フェナントレン-d₁₀）に関する校正テーブルが含まれています。平均感度係数は、ターゲット化合物ごとに設定されています。これは、Agilent 応用研究所の GC/MSD システムで取得された約 25 種類の農薬の感度を平均したものです。どの化合物にも同じ平均感度係数が割り当てられています。したがって、この係数を使用して計算された値は推定値にすぎません。

未校正の DRS を使用すると必ず化合物が検出されるので、これらの値は事前に定義されています。新しい化合物が検出されるたびに、「どのぐらいの量が存在するか」という疑問が生じます。これらの感度係数を使用すると、「概算的」に量を見積もることができます。正確な定量のためには、校正標準を注入することによってシステムを校正する必要があります。

GC/MS パラメータの手動入力

次の表は、日本ポジティブリストメソッドをスキャンモードで使用して農薬分析を行う場合の GC/MS 計測器と設定値を示したものです。メソッド作成のための 2 番目の代替方法として、表 1 の設定値を手動で入力することもできます。

表 1 日本ポジティブリスト制度に基づく農薬分析のための計測器および分析条件

ガスクロマトグラフ	Agilent 7890A
カラム	Agilent J&W 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm DB-5MS (パーツ番号 122-5532)
リテンションギャップ (オプション)	5 m × 0.25 mm Siltek 不活性化フューズドシリカチュービング (Restek パーツ番号 10026)
キャリアガス	ヘリウム。リテンションギャップなしの場合の公称流量は 1.0 mL/min。5 m × 0.25 mm のリテンションギャップが GC カラムのヘッドに接続されている場合は約 1.1 mL/min。5 m × 0.25 mm のリテンションギャップが GC カラムのヘッドに接続され、QuickSwap が取り付けられ、圧力 5.2 psi (35.9 kPa) に設定されている場合は約 1.7 mL/min
リテンションタイムロッキング	13.443 分にロックされたクロルピリホスメチル
オープン温度プログラム	50 °C (1 分)、25 °C/min ~ 125 °C (0 分)、10 °C/min ~ 300 °C (10 分)
注入口	スプリット / スプリットレス
注入口温度	250 °C
注入口ライナー	Helix ダブルテーパー不活性化 (パーツ番号 5188-5398)
使用する内部標準物質	フェナントレン-d ₁₀ (5 ng/83 μL)
オートサンプラ	Agilent 7683B シリーズインジェクタおよびトレイ
注入量	2 μL
マススペクトロメータ	Agilent 5975C MSD
取込モード	スキャン
スキャン範囲	45 ~ 550 u

表 1 日本ポジティブリスト制度に基づく農薬分析のための計測器および分析条件 (continued)

しきい値	0 (またはノイズレベルに基づいて設定)
サンプリングレート	n = 2
トランスファライン温度	280 °C
溶媒待ち時間	3.5 分
イオン源温度	230 °C
四重極温度	150 °C
チューニングファイル	Atune. u
微量イオン検出 (TID)	オン
ソフトウェア	
GC/MS 機器コントロール	Agilent G1701EA GC/MS ChemStation (バージョン E.01.00 以上)
デコンボリューションレポート作成ソフトウェア	Agilent パーツ番号 G1716AA (バージョン A.03.00 以上) デコンボリューションレポート作成ソフトウェア
ライブラリ検索ソフトウェア	NIST MS 検索 (バージョン 2.0d 以上) (NIST05 質量スペクトルライブラリ Agilent パーツ番号 G1033A に付属)
デコンボリューションソフトウェア	自動質量スペクトルデコンボリューション / 同定ソフトウェア (AMDIS_32 バージョン 2.64、NIST05 質量スペクトルライブラリ Agilent パーツ番号 G1033A に付属)
MS ライブラリ	NIST05 質量スペクトルライブラリ (Agilent パーツ番号 G1033A) Agilent 日本ポジティブリスト農薬ライブラリ (Agilent 形式および NIST 形式) (パーツ番号 G1675AA)

4 GC/MS メソッドの設定

5

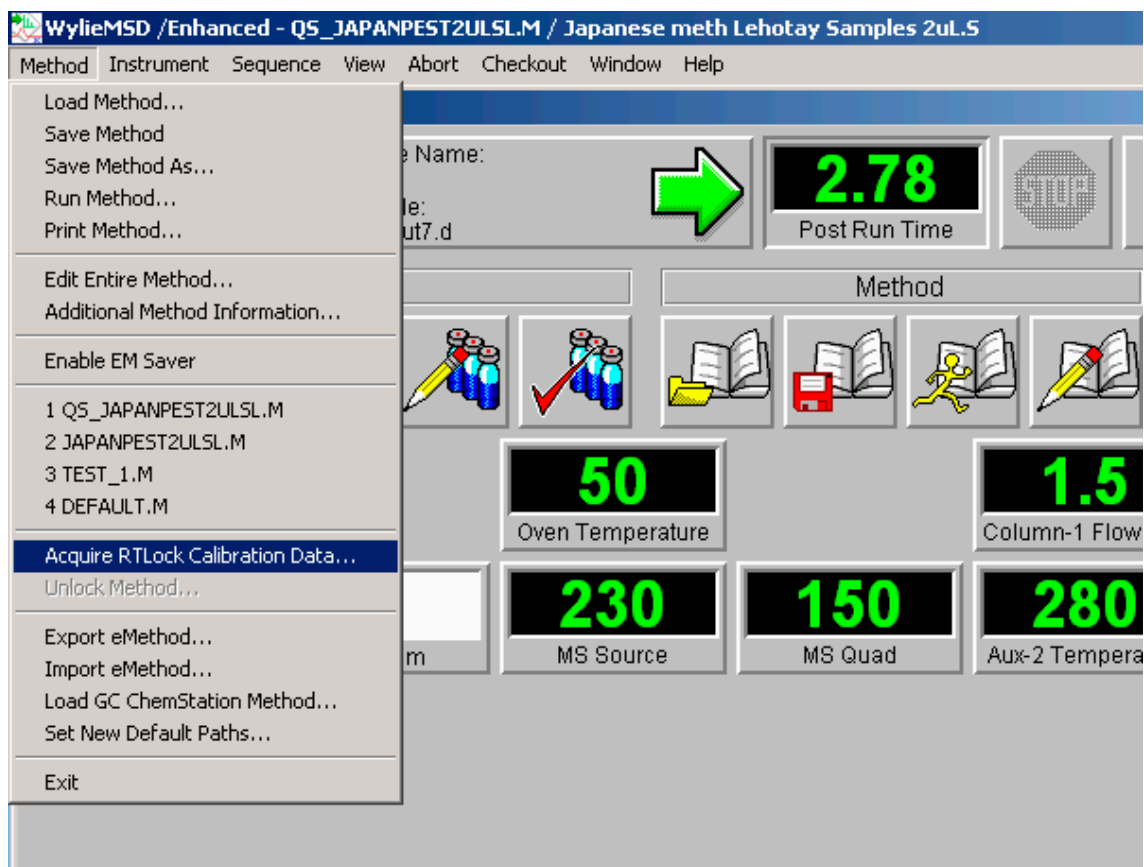
リテンションタイムロッキング

リテンションタイムロッキング (RTL) 機能を使用すると、日本ポジティブリスト農薬データベースでリテンションタイムを再現できます。この機能を使用するには、30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m の DB-5MS カラムを取り付けて、第 4 章「GC/MS メソッドの設定」で説明する条件を設定する必要があります。流量を 1.0 mL/min に設定して (リテンションギャップと QuickSwap を使用しないことを想定)、クロルピリホスメチルが含まれたサンプルを注入します。クロルピリホスメチルのリテンションタイムは、目標値である 13.443 分に近くなるはずです。リテンションギャップや QuickSwap を使用する場合は、流量をこれより高くする必要があります。推奨値は、第 4 章の表 1 に示すとおりです。ロックする RT (13.443 分) の \pm 0.2 分以内に収まったら、次の手順に従ってメソッドをロックする必要があります。

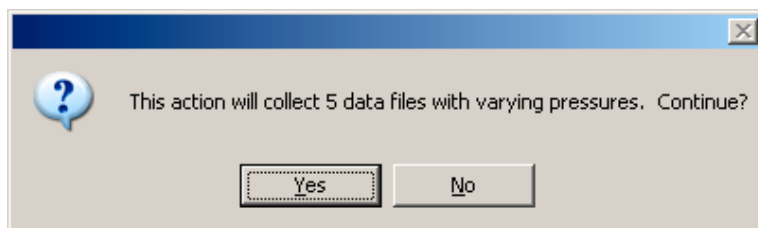
- 1 クロルピリホスメチルが含まれたサンプルを約 5 ng/83 μ L の濃度で作成し、このサンプルが含まれた 2 mL オートサンプルバイアルをオートサンプラのポジション 1 に配置します。
- 2 データ取込システムで、次の図に示すように **[Method] > [Acquire RTLock Calibration Data]** をクリックします。



5 リテンションタイムロッキング

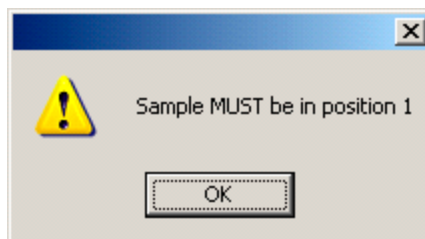
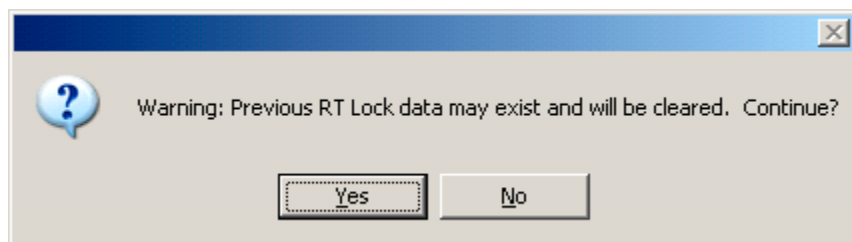


次の図のメッセージが表示されます。



[Yes] をクリックして続行します。

次の図のメッセージが表示されます。[Yes]、[OK] の順にクリックします。クロルピリホスメチルの含まれたサンプルがオートサンプラのポジション 1 に配置されていることを確認します。

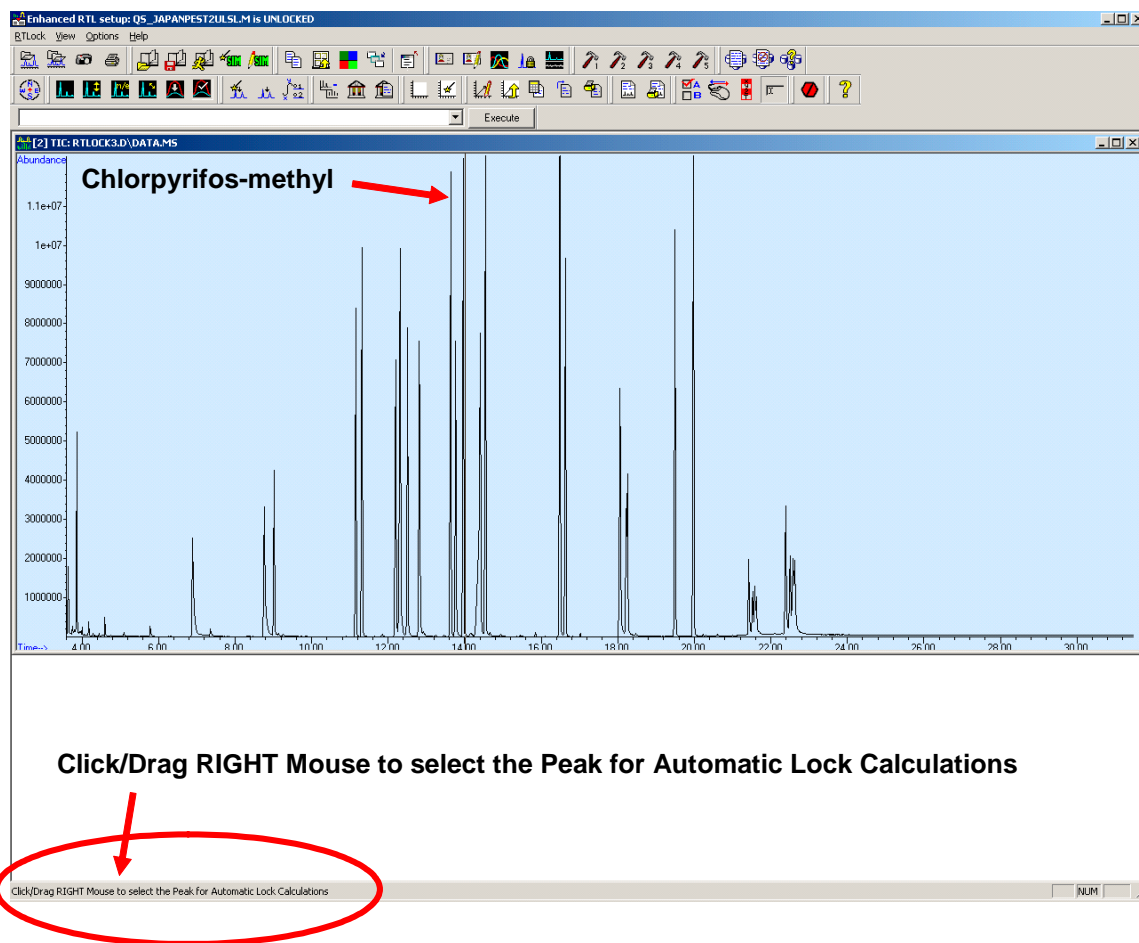


5 リテンションタイムロッキング

- 3** GC/MS によって以下の 6 回の注入が自動的に行われます。
- a** 1 回目 : カラムをクリーニングするため (この分析は保存されません)
 - b** 2 回目 : カラムヘッド圧は公称値 -20%
 - c** 3 回目 : カラムヘッド圧は公称値 -10%
 - d** 4 回目 : カラムヘッド圧は公称値
 - e** 5 回目 : カラムヘッド圧は公称値 +10%
 - f** 6 回目 : カラムヘッド圧は公称値 +20%

定流量モードで作業している場合でも、カラムヘッド圧は RT ロッキングプロシージャによって調整されます。最終的には、RTL ソフトウェアによってカラムヘッド圧の正しい開始値が決定され、クロルピリホスメチルのリテンションタイムを 13.443 分にロックするための正しい定流量が定められます。

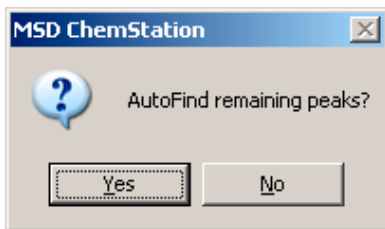
- 4** 6 回の GC/MS 分析が終わると、ChemStation データ解析システムの新しいセッションが開き、(公称カラムヘッド圧で取得された) クロマトグラムが表示されます。ウィンドウの下部に、右マウスボタンをクリックしたままで、メソッドのロックに使用されるピークの下までマウスをドラッグするように求めるメッセージが表示されます。標準サンプルによっては、ピークが 1 つ (クロルピリホスメチル) の場合と、次の図に示すようにクロルピリホスメチル以外にもピークがある場合があります。



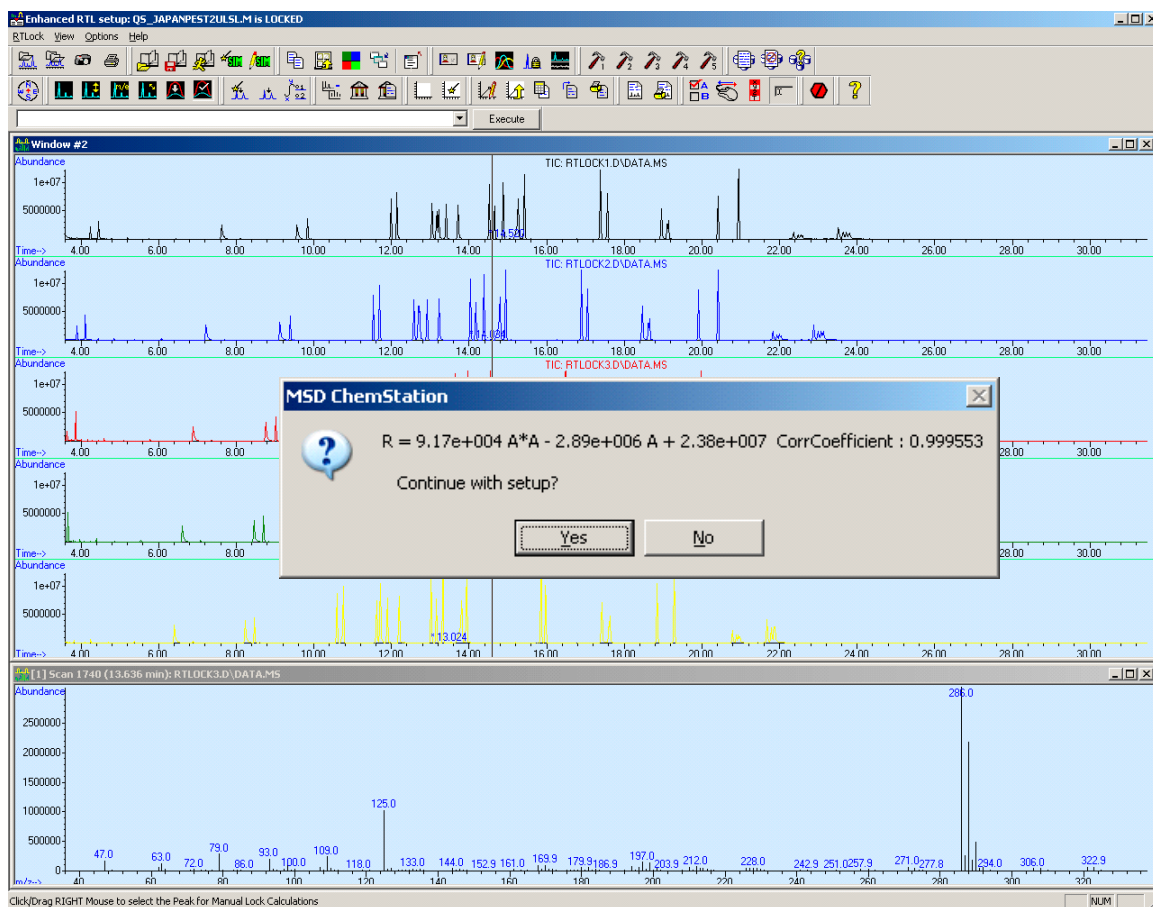
ピークを右マウスボタンでダブルクリックすると、下のウィンドウにスペクトルが表示され、正しいピークが選択されたことを確認できます。左マウスボタンを使用してズームインすることもできます。マウスのポインタをクロルピリホスメチルのピークの片側に置き、右マウスボタンをクリックしたまま、ピークの反対側までマウスをドラッグします。マウスボタンを離します。

5 リテンションタイムロッキング

- 5 他のクロマトグラムのピークを検出するかどうかを問うメッセージが表示されます。**[Yes]** をクリックして続行します。

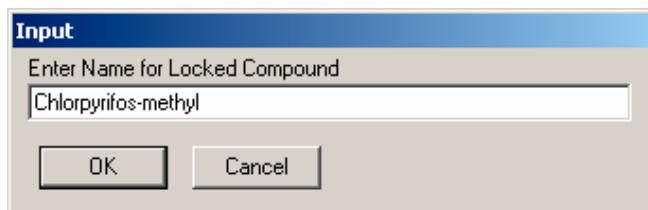


クロルピリホスメチルのピークが残りのクロマトグラムで見つけられ、次の図に示すように、5 つのクロマトグラムすべてがウィンドウに表示されます。クロルピリホスメチルの RT とカラムヘッド圧のグラフに使用する最適な曲線近似が決定されます。曲線近似の等式が相関係数（この場合は 0.999553）と共に表示されます。**[Yes]** をクリックして設定を続行します。

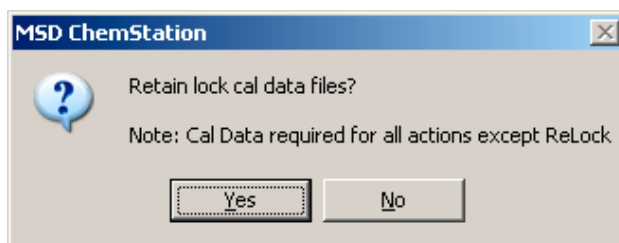


- 6 次の図のウィンドウにロッキング化合物の名前を入力します。
[OK] をクリックして続行します。

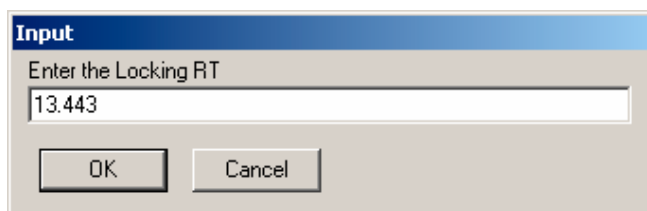
5 リテンションタイムロッキング



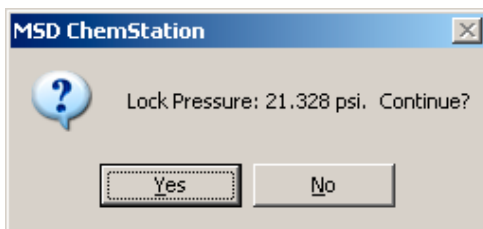
- 7 5 つの GC/MS データファイルをメソッドと共に保存するかどうかを問うメッセージが表示されます。ファイルを保存しなくても、校正曲線は維持されるので、何らかの理由で RT が変化した場合にメソッドを再ロックすることができます。通常、これらのファイルは保存されます。**[Yes]** をクリックして続行してください。



- 8 クロルピリホスメチルのターゲットリテンションタイムを入力します。ターゲットリテンションタイムとは、メソッドをロックしたときにクロルピリホスメチルのリテンションタイムとすべき値です。この場合は 13.443 分にする必要があります。



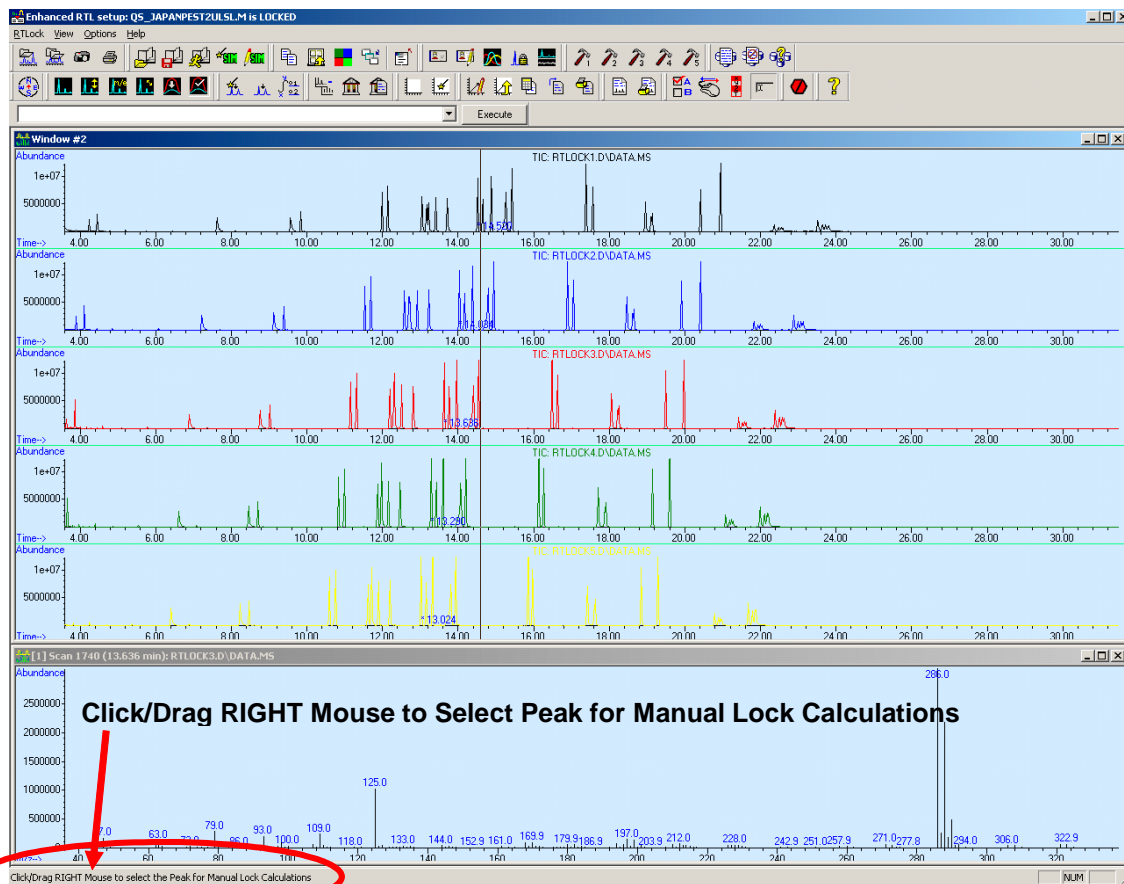
- 9 クロルピリホスメチルの RT を 13.443 分に移動する、正しい初期カラムヘッド圧が決定されます。この新しいカラムヘッド圧によって、目標値 (13.443 分) のプラスマイナス数千分の 1 分の範囲にリテンションタイムが移動します。**[Yes]** をクリックして、この新しい値をメソッドに保存します。メソッドによっては、カラムヘッド圧が次の図の値と大きく異なる場合があります。このメソッドを作成するために使用された機器は、5 m のリテンションギャップと QuickSwap を使用してコンフィグレーションされたものです。



定流量モードが有効になっているため、このカラムヘッド圧を適用することによって、実行中常に一定の流量が生成されます。実行中にオープン温度が上昇すると、定流量を維持するためにカラムヘッド圧も上昇します。

- 10 この自動プロセスが終了すると、次の図のウィンドウは開いたままになります。通常は、ドロップダウンメニューの **[View] > [Return to Data Analysis]** をクリックします。自動アプローチによって選択されたピークを使用しない場合は、5 つの各クロマトグラムで希望のピークを手動で選択し、説明に従って処理を続行することもできます。通常、この操作は必要となりません。

5 リテンションタイムロッキング

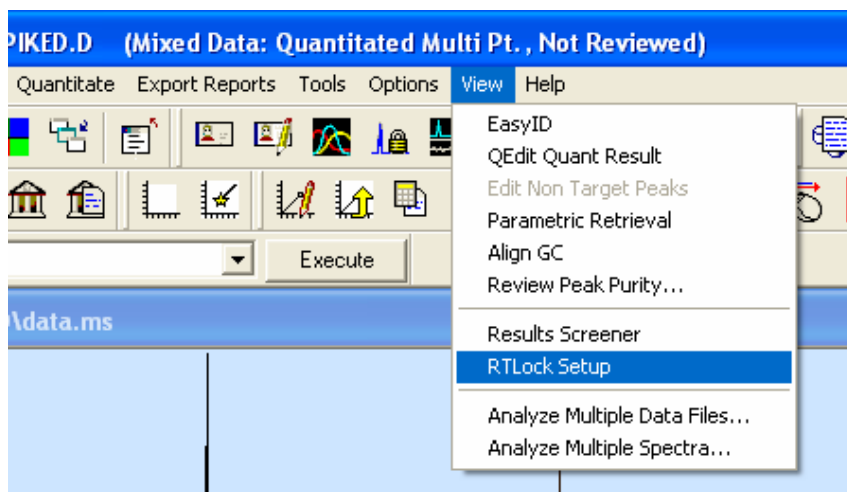


- 11 新しいカラムヘッド圧と流量でメソッドを再読み込みします。次に、クロルピリホスメチル標準サンプルを 1、2 回注入して、クロルピリホスメチルの RT がロッキング値のプラスマイナス 0.03 分以内 (13.443 ± 0.03 分) に収まっていることを確認します。RT がこの範囲にない場合、またはリテンションタイムをターゲット値にさらに近づける必要がある場合は、以下の説明に従ってメソッドを再ロックします。

メソッドの再ロック

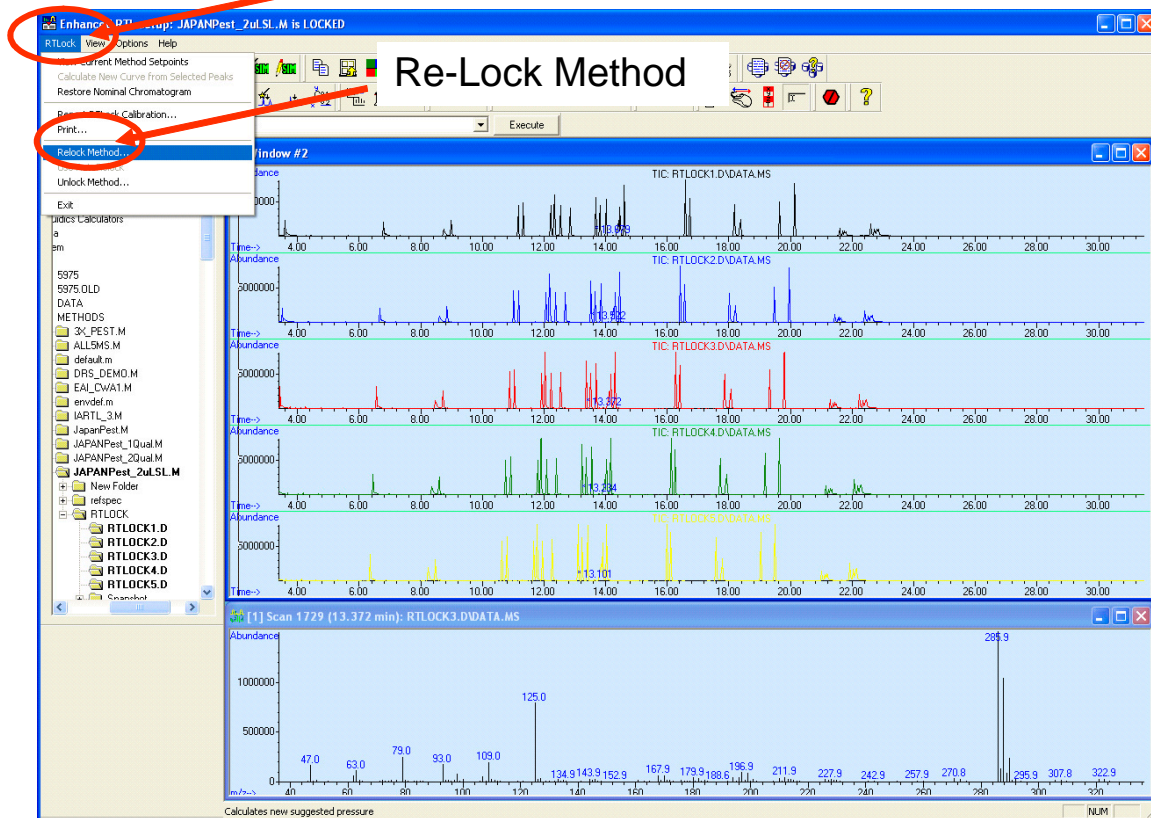
GC/MS メソッドの再ロックが必要となる理由はいくつかあります。たとえば、ChemStation ソフトウェアで Agilent のリテンションタイムロッキング機能を使用して、すべての化合物のリテンションタイムを元の値に戻す場合などがそれに相当します。日本ポジティブリスト農薬ライブラリに付属の 3 つのメソッドのうちいずれかをインストールした場合は、そのメソッドに用意された較正データを使用して、メソッドを再ロックする必要があります。リテンションタイムが移動したり、日常的なメンテナンスの一環として GC カラムを切断したりした場合は、メソッドを再ロックすることによって、ライブラリ値に非常に近い値にリテンションタイムを維持することができます。

データ解析システムで、**[View] > [RTLock Setup]** をクリックします。これによって、リテンションタイムロッキングウィンドウが開き、較正ファイルが表示されます（5 つの異なるカラムヘッド圧で行われた 5 回の注入を反映）。

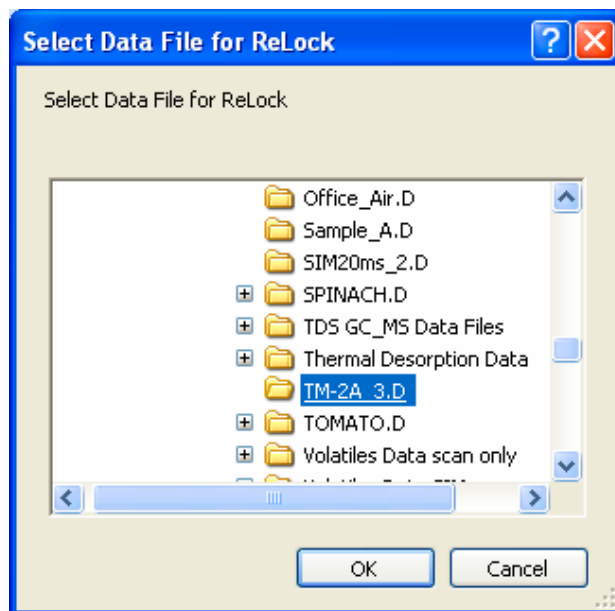


次の図に示すように、**[RTLock] > [Re-Lock Method...]** を選択します。

RTLock

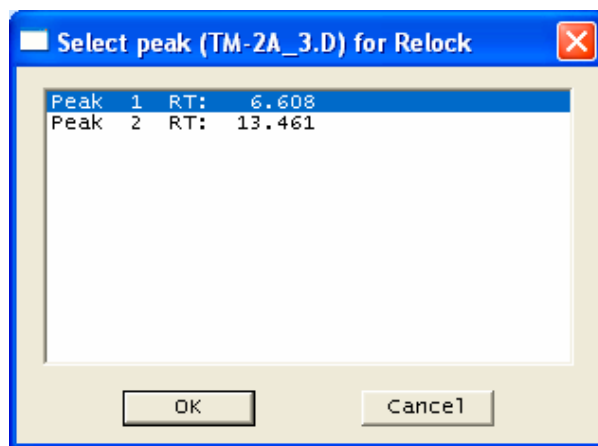


現在の条件で分析するロッキング化合物（クロルピリホスメチル）のデータファイルを選択するように求めるメッセージが表示されます。次の図に示すように、ファイルツリー内を移動して、最近行ったクロルピリホスメチル注入のデータファイルを見つけます。この場合のファイル名は **TM-2A_3.D** です。**[OK]** をクリックします。



クロマトグラムのピークがリテンションタイムと共に一覧で表示されます。クロルピリホスメチルのピーク（次の図の 13.461 分の位置にあるピーク）を選択して、**[OK]** をクリックします。

5 リテンションタイムロッキング

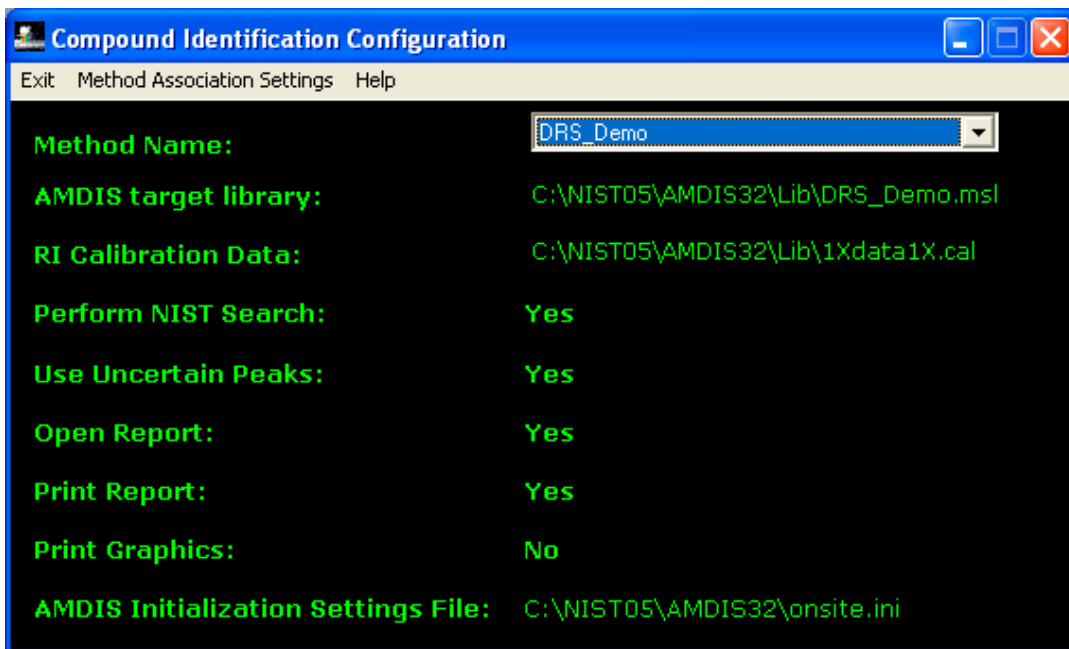


これ以降の手順は、この章の冒頭で説明したステップ 8 ～ 11 とまったく同じです。

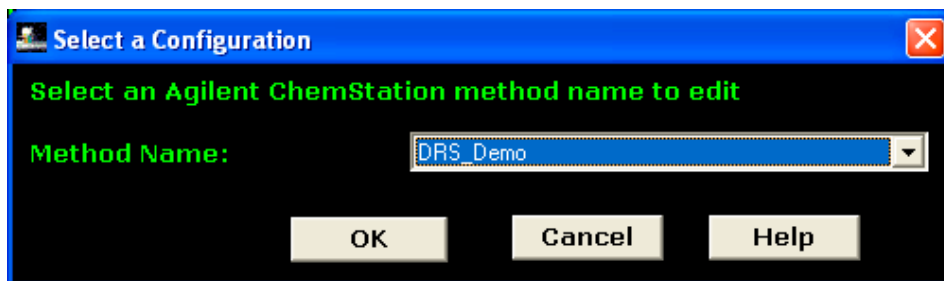
6

メソッドコンフィグレータの設定

ChemStation データ解析ソフトウェアで、[DRS] ドロップダウンメニューの **[Method Configurator]** を選択します。これによって、DRS ソフトウェア内の、各 DRS メソッドに関連した特定のパラメータを指定する画面が表示されます。次の図のウィンドウには、DRS_Demo のメソッドパラメータが表示されています。ポジティブリスト農薬メソッドのパラメータを編集する場合は、**[Method Association Settings] > [Edit Settings]** をクリックします。



6 メソッドコンフィグレータの設定



選択ボックスの下矢印をクリックして、JAPANPest_2uLSL.M というメソッドを選択し、[OK] をクリックします。



表示されたウィンドウでは、メソッドのさまざまなパラメータを編集できます。通常は、表示された AMDIS ターゲットライブラリ、つまり Japanpest_1.msl を使用します。このライブラリが表示されない場合、または別のライブラリに変更する必要がある場合は、選択ボックスの参照ボタンをクリックして、使用するライブラリを選択します。通常、AMDIS ライブラリは、59 ページの図に示すように C:\NIST05\AMDIS32\LIB に保存されています。

RI 校正データファイルは、常に図に示すファイルになります。そのため、他のファイルを指定することはできません。チェックボックスをオンまたはオフにして、このファイルを使用するかどうかを選択する必要があります。図に示すようにチェックボックスをオンにすると、農薬を同定する際にリテンションタイムが必須要件として使用されるようになります。これについては、[第 8 章「AMDIS 設定」](#)で詳しく説明します。

デフォルトの AMDIS 初期化設定ファイルは **Onsite.ini** です。このファイルには、デコンボリューションメソッドによって使用される AMDIS 設定が保存されています。サンプルごとに異なる AMDIS 設定を使用することもできますが、ini ファイルに新しい名前 (User.ini や Bananas.ini など) を付けて保存する場合は注意が必要です。User.ini ファイルは、[Analyze] > [Settings] > [Save As...] を選択し、新しい名前を付けることによって、AMDIS で作成されるファイルです。これらのファイルは通常、マトリクス固有またはサンプル固有の AMDIS 設定で使用されます。user.ini ファイルは、メソッドコンフィグレータで指定され、DRS の実行時に onsite.ini と結合して、それを上書きします。つまり、AMDIS が常に使用する ini ファイルである onsite.ini が変更されたことになります。「すべてのメソッドに特定の user.ini ファイルが割り当てられていない限り、User.ini ファイルをメソッドに指定してはいけない」というルールに従うことが大切です。AMDIS 設定を変更したら、変更後の設定を Onsite.ini ファイルに保存できます。こうすることによって、再び変更を加えない限り、これらの設定が DRS によって引き続き使用されるようになります。

[Open Report] チェックボックスをオンにすると、DRS によって各データファイルの分析が完了するとすぐに、DRS レポートがデスクトップに表示されます。多数のサンプルを連続して実行または再処理する場合を除き、このチェックボックスは通常オンにします。

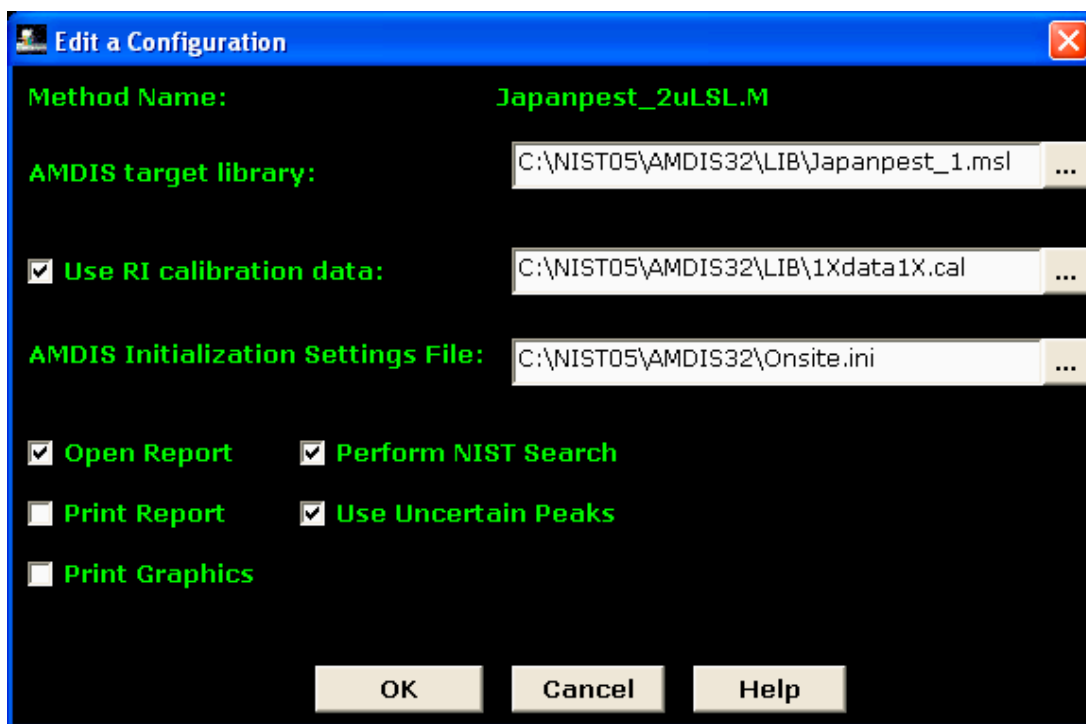
DRS の結果を確認するための **[Perform NIST Search]** チェックボックスをオンにする必要がない状況としては、通常 2 つだけ考えられます。SIN データベースを使用して、それに対応する SIM メソッドを実行している場合、化合物当たりのイオン数は最大 4 個になります。4 イオンスペクトルはフルスキャンスペクトルと一致するとしても、一致の度合いが低い場合、NIST 検索を実行しても意味がありません。通常、NIST ライブラリ検索は、DRS 分析の中でも最も時間のかかる要素の 1 つです。そのため、時間を節約するためには、この機能をオフにする必要があります。

6 メソッドコンフィグレータの設定

す。ただし実際には、DRS の実行が高速なため、このことが考慮事項とならないのが一般的であり、スキャンデータに対する NIST 検索を実行しないラボがほとんどです。

分析の終わりには、DRS レポートのコピーを印刷できます。また、レポートに含めるグラフィックを印刷することもできます。このオプションを選択した場合は、検出された各ターゲット化合物の TIC とグラフィックページが印刷されます。ヒットしたターゲット化合物ごとに、生のスペクトル、デコンボリューションされたスペクトル、およびライブラリー一致スペクトルが表示されます (グラフィックの印刷は AMDIS に基づいて行われますが、NIST にはこの機能に関連した問題があることがわかっています。修正パッチが入手可能かどうかについては、Agilent の Web サイト (www.agilent.com/chem/jp) を参照してください)。

デコンボリューションプロセスでは、スペクトルに所属するかどうかの不確かな m/z 値が AMDIS によって検出されることが珍しくありません。AMDIS では、これらのピークを「**不確実なピーク**」と呼び、NIST05 質量スペクトルライブラリの検索時にこれらのイオンを使用するかどうかを選択することができます。ライブラリとの一致の質は、不確実なピークが含まれているかどうかによって大きく異なる場合があります。SMDIS ライブラリとの一致率が高い化合物が、NIST ライブラリとの一致率が低い場合は、このチェックボックスをオンまたはオフ (最初の分析と反対の選択) にして DRS を再実行することによって、NIST05 ライブラリとの一致率が高くなるかどうかを調べることができます。



適切な設定が選択されたら、**[OK]** をクリックして最上位に戻り、コンフィグレーションに加えた変更を保存して終了するか、保存せずに終了します。

6 メソッドコンフィグレータの設定

7

レポートオプション

レポートの生成に関連した設定は ChemStation で確認できます。これを行うには、データ解析システムで **[Quantitate] > [Report Options]** を選択して、次の図に示す **[Quantitation Report Options]** ウィンドウを表示します。

[Omit Target Compounds that] の **[Are Missed]** チェックボックスと **[Have Qualifiers Out of Range]** チェックボックスが共にオンになっていることを確認します。**[Global Minimum Detection Limit]** チェックボックスをオフにするか、**[Minimum Detection Limit]** を 0 や 0.010 (ng/83μL、[第 4 章](#) で説明したメソッドの場合) などの値に設定してください。**[OK]** をクリックして、データ解析システムに戻ります。



Quantitation Report Options

Graphics for Chromatogram(s)
Pages: 1

YAxis Scale: Minutes/Counts
<100 use largest peak after IIC: 0
>100 use absolute scale Sig 1: 0
Sig 2: 0

☒ Peak Labeling
☐ Landscape Orientation

☒ Global Minimum Detection Limit
Minimum Detection Limit: 0

Apply Sample Multiplier To:
☐ Internal Standards
☒ System Monitoring Compounds/Surrogates
☒ Target Compounds

Summary Report Only
☒ Quantitation Ion
☐ Scan Number

Detailed Report Only
☒ Scan-Style Report
☐ SIM Style Report

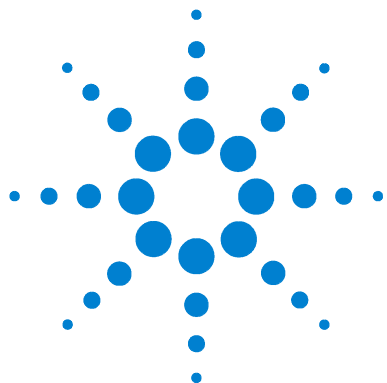
Omit Graphic Reports for:
☒ Internal Standards
☒ System Monitoring/Surrogates

All Reports:
☐ Include Non Target Peaks
☐ Include Secondary Hits

Omit Target Compounds that:
☒ Are Missed
☒ Have Qualifiers Out of Range

Defaults Report OK Cancel Help

Specify the number of pages for each chromatogram



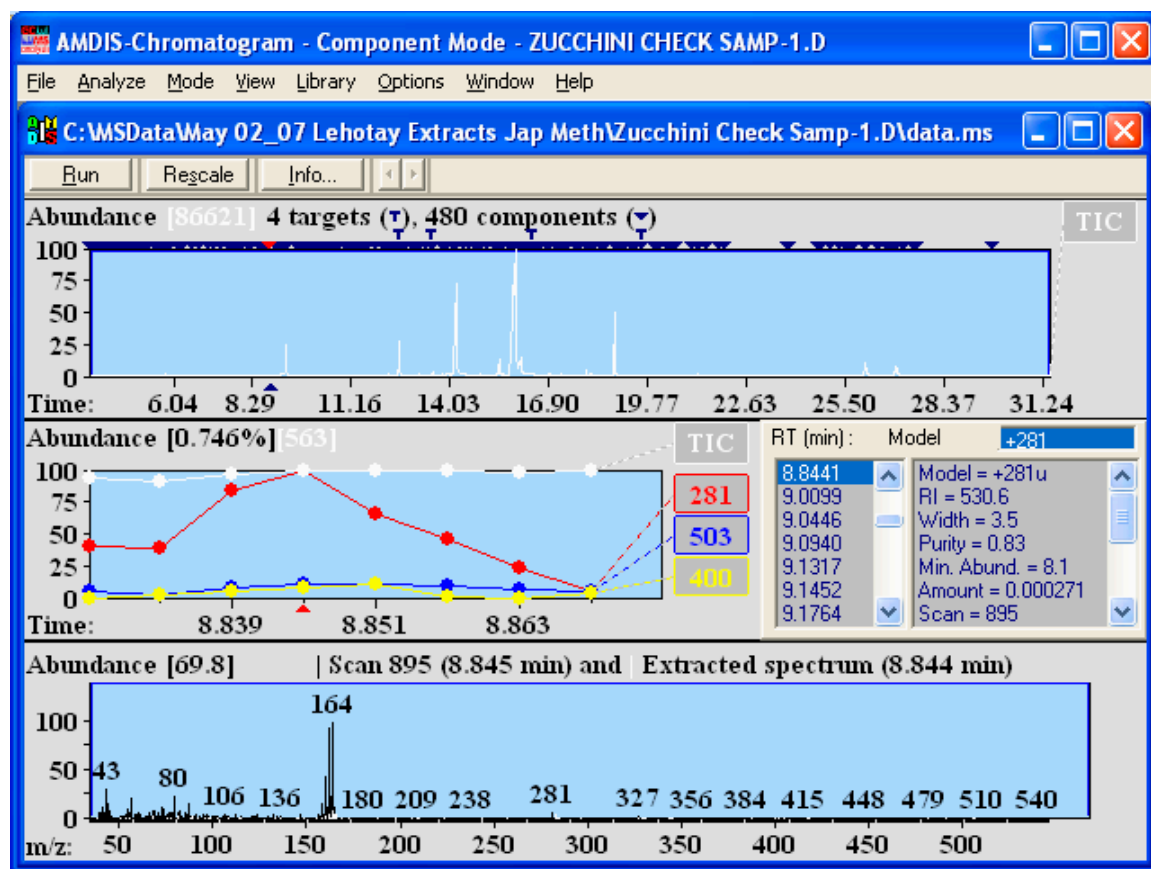
8

AMDIS 設定

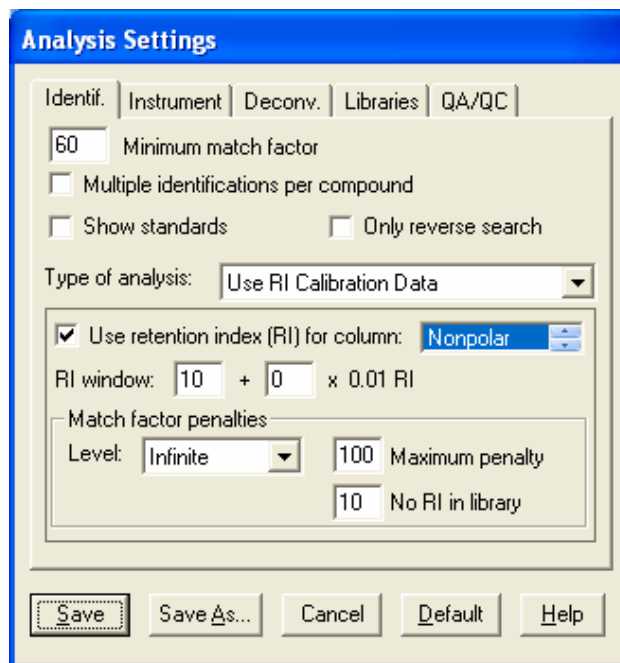
通常、DRS を使用する場合、AMDIS はバックグラウンドで実行されるため、分析者が AMDIS に精通している必要はありません。ただし、AMDIS には、ユーザーによる設定が必要な項目がいくつかあります。

Windows の [スタート] メニューで **[すべてのプログラム] > [NIST Mass Spectral Database] > [AMDIS_32]** を選択して、次の図のようなウィンドウを表示します。





ドロップダウンメニューで **[Analyze] > [Settings]** を選択して、**[Analysis Settings]** ウィンドウ (次の図) を表示します。



[Identif] タブの **[Minimum match factor]** を設定する必要があります。0 ～ 99 の値を指定します。ここで指定した値を下回る一致項目はレポートされず、この値以上の一致項目はレポートされます。一般的な推奨値は 60 です。小さい値を設定するほど誤検出のリスクが高まり、大きい値を設定するほど見逃しのリスクが高まります。

その次の 3 つのチェックボックス (**[Multiple identifications per compound]**、**[Show standards]**、および **[Only reverse search]**) はオフのままにしておく必要があります。

[Type of Analysis] で **[Use RI Calibration Data]** を選択し、**[Use retention index (RI) for column]** チェックボックスをオンにします。カラムの種類 ([Nonpolar] など) には任意の値を指定できます。

Agilent の DRS ソフトウェアでは、化合物の同定にリテンションインデックス (RI) 値ではなくロック済みリテンションタイム

(秒単位) が使用されます。各ターゲット化合物の検出が予想される時間帯を絶対的なリテンションタイムで選択する必要があります。リテンションタイムがこの時間帯に含まれない場合は、ターゲット化合物でないものとみなされ、同定されません。単位は秒であり、各化合物に対応するデータベースリテンションタイムの左右両側にある時間帯として表されます。上の例では、**RI 時間帯が 10 に設定されており**、データベースリテンションタイムの ± 10 秒以内に収まらないピークは同定されません。この設定に指定する値は、GC/MS のコンフィグレーションによって異なります。

日本ポジティブリスト農薬データベースのリテンションタイムは、MHLW のドキュメントで指定されているとおり、 $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ の DB-5MS カラムを使って取り込まれたものです。このメソッドに従って、リテンションギャップや QuickSwap を使用しない場合は、**[RI Window]** に値 **10** を指定できます。リテンションタイムロッキングを定流量モードで実行している場合に、カラムの長さを変更したり、QuickSwap を使用したりすると、リテンションタイムが多少シフトします。シフトの度合いは、クロマトグラムの最初と最後で顕著になります。次の表に、RI 時間帯の推奨設定を GC/MS のコンフィグレーションごとに示します。

GC/MS コンフィグレーション	RI 時間帯の推奨設定 (秒)
カラムのみ	10
カラム + $5\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ リテンションギャップ	10 ～ 15
カラム + $5\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ リテンションギャップ + QuickSwap	20 ～ 30

注入口のメンテナンス時にカラムの大部分を取り除いた場合、早期溶出または遅延溶出した農薬のリテンションタイムはライブラリリテンションタイムから逸脱します。その場合は、AMDIS 設定で RI 時間帯のサイズを大きくするか、新しいカラムを取り付ける必要があります（この状態が起きるのは、メソッドで定流量カラムが使用される場合だけです。定圧カラムを使用して作成されたメソッドは常に再ロックできるため、カラムがどの程度取

り除かれたかにかかわらず、すべてのリテンションタイムがライブラリ値と一致します)。

[Match factor penalties] の各設定は、前の図に示すとおりにする必要があります (**無限、100、および 10**)。

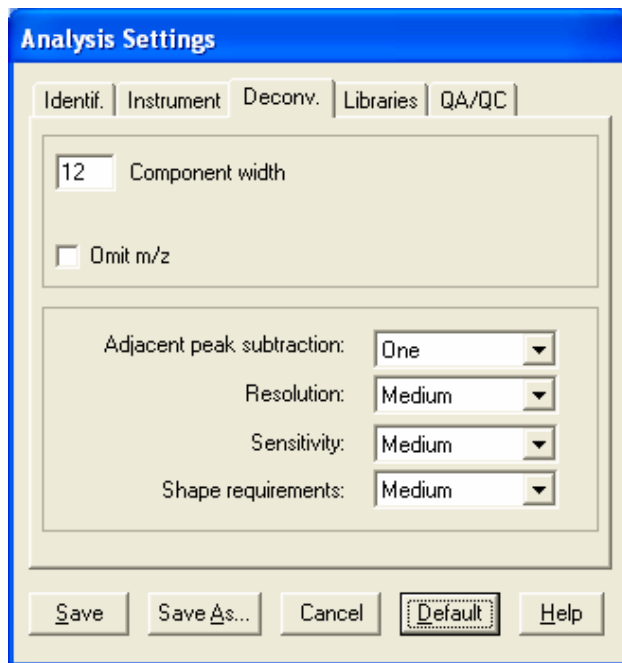
[Instrument] タブをクリックして、次の図に示すウィンドウを表示します。すべてのオプションが次のように設定されていることを確認してください。

The screenshot shows the 'Analysis Settings' dialog box with the 'Instrument' tab selected. The settings are as follows:

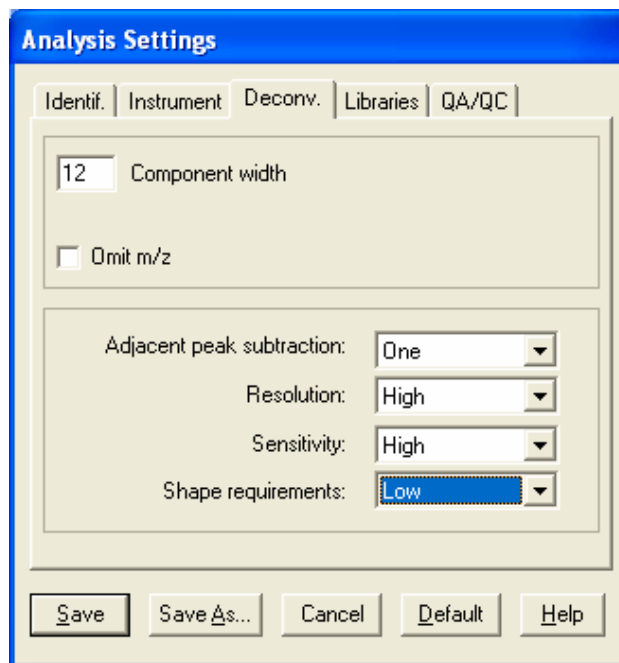
- Identif.** tab: Not visible.
- Instrument** tab: Active.
 - Low m/z: ☒ Auto, value: 40
 - High m/z: ☒ Auto, value: 550
 - Threshold: Off
 - Scan direction: High to Low
 - Data file format: Agilent Files
 - Instrument type: Quadrupole
 - Set Default Instrument... button: Present
- Deconv.** tab: Not visible.
- Libraries** tab: Not visible.
- QA/QC** tab: Not visible.

At the bottom of the dialog are buttons: Save, Save As..., Cancel, Default, and Help.

次に、**[Deconv.]** タブをクリックして **[Default]** をクリックし、次の図に示す設定を取得します。これらの設定は DRS の初期値として適しています。経験のあるユーザーの方は、**[Resolution]**、**[Sensitivity]**、および **[Shape requirements]** の値を調整して、ピークの同定にどのような影響がもたらされるかをチェックすることもできます。各パラメータと AMDIS に対する影響に関する説明を表示するには、**[Help]** をクリックします。

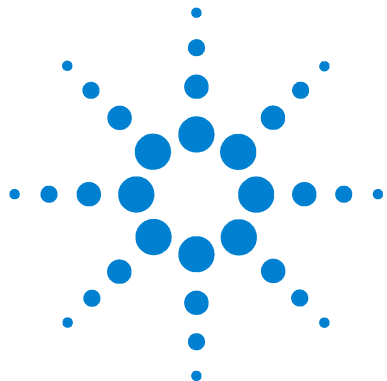


デフォルトパラメータの代わりに次の図の設定値を指定することもできます。これらのパラメータを設定すると、低いながらも誤検出の起こるリスクがあり、AMDIS でのデコンボリューション処理が長時間化します。しかしその一方で、デフォルト設定では見逃す可能性のある農薬を正しく検出できるという利点もあります。



[Analysis Settings] ウィンドウで AMDIS に関するすべての設定を選択したら、**[Save]** をクリックして、**Onsite.ini** というファイルにパラメータを保存します。**[Save As]** を使用すると、希望のファイルにパラメータを保存できます。ただし、そうすることによって **Onsite.ini** パラメータが変更されるので、実行するメソッドごとに **user *.ini** ファイルを作成する必要があることに注意してください。

前述したとおりに AMDIS のすべての設定を選択したら、このプログラムを閉じてください。設定の変更が必要とならない限り、プログラムを再び開く必要はありません。



9

DRS の実行

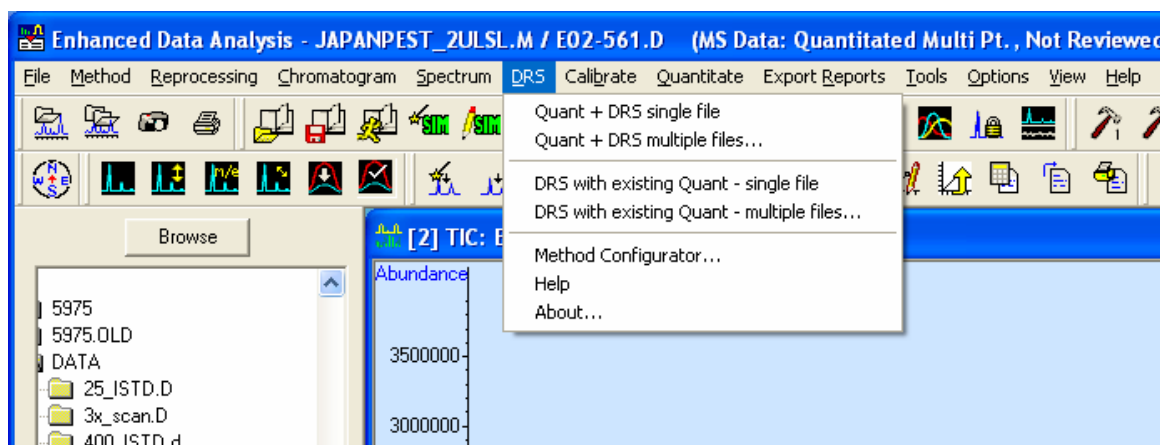
DRS ソフトウェアは、ニーズに応じて次の 4 とおりの方法で実行できます。

- 1 ドロップダウンメニューの使用して、単一のデータファイルに対して DRS を実行します。
- 2 ドロップダウンメニューの使用して、複数のデータファイルに対して DRS を実行します。
- 3 ポストランマクロを使用して、各分析の終了時に DRS を実行します。
- 4 ポストランマクロを使用して、既存のデータファイルを再処理します（注： このアプローチはめったに使われないため、このガイドでは説明していません。詳細については、ChemStation のヘルプファイルを参照してください）。

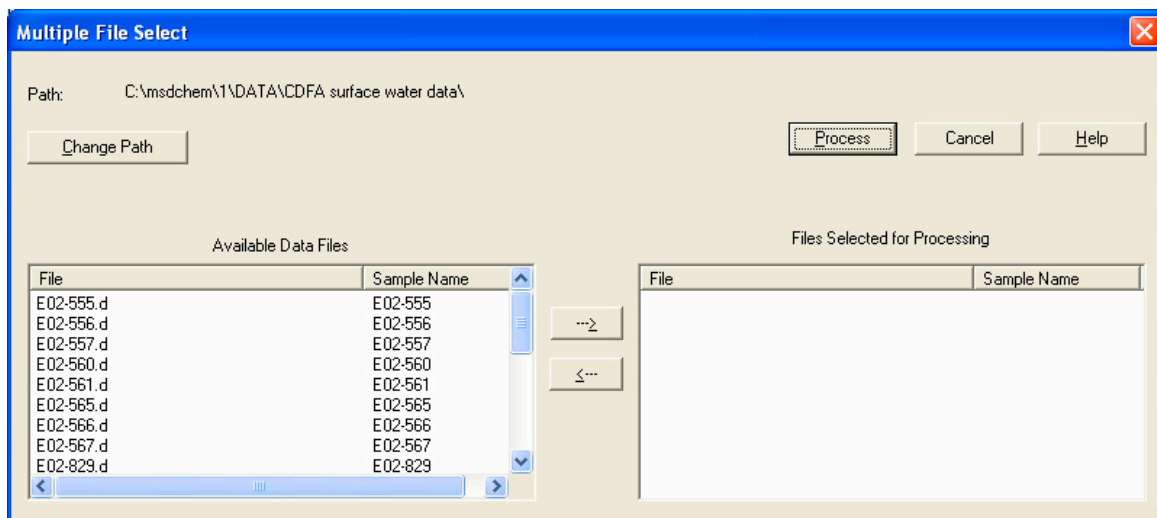


ドロップダウンメニュー項目を使用した DRS の実行

ChemStation データ解析ソフトウェアを開いて、次の図に示すように **[DRS]** ドロップダウンメニューをクリックします。このメニューには、DRS を実行するための 4 つのオプション（単一ファイルを実行するためのオプション 2 つ、複数ファイルを実行するためのオプション 2 つ）が表示されます。

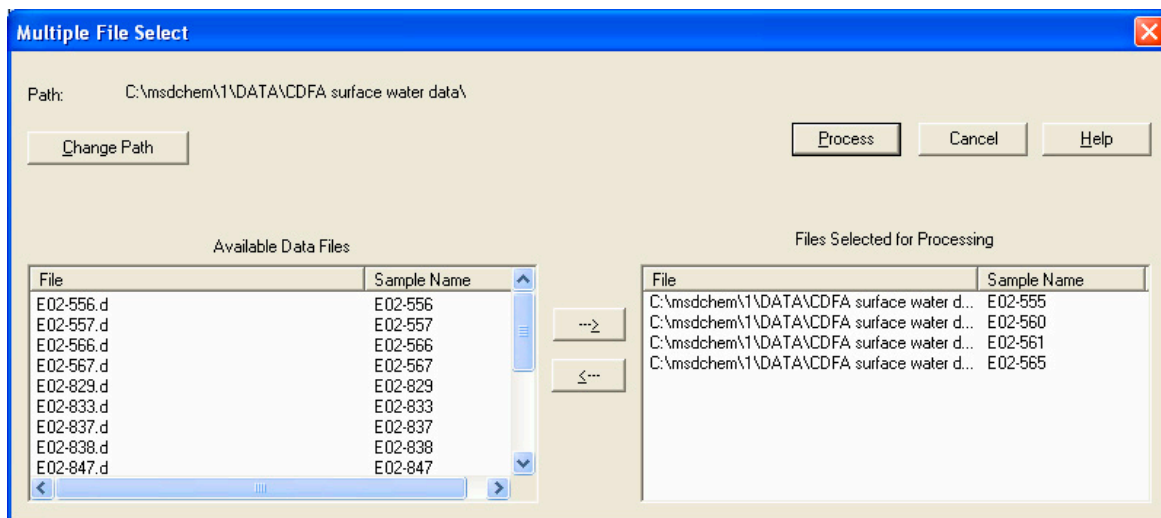
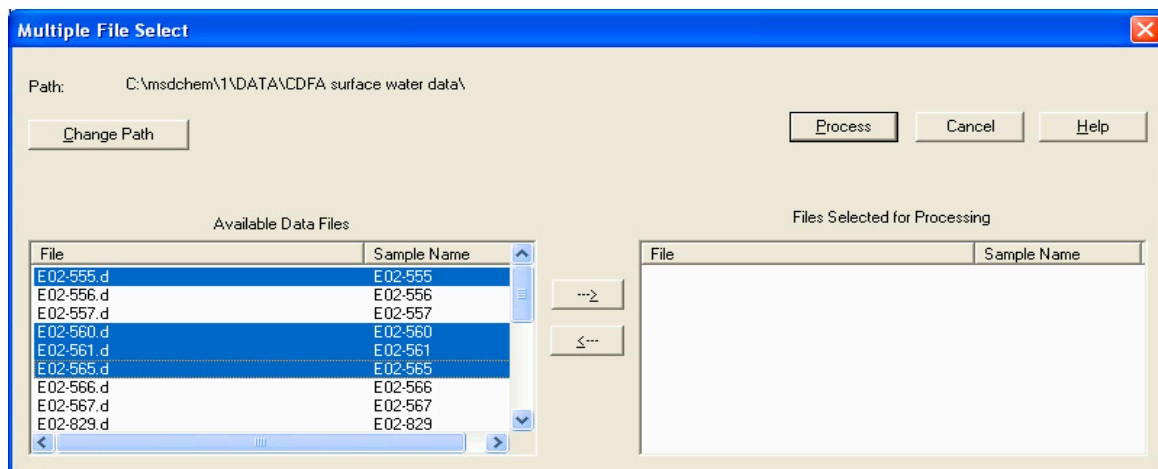


[Quant + DRS single file] または **[Quant + DRS multiple files...]** を選択すると、AMDIS デコンボリューションと NIST ライブラリ検索の前に、指定したファイルに対して定量分析が実行されます。最終的な DRS レポートには、この新しい定量分析の結果が表示されます。DRS を単一ファイルに対して実行することを選択した場合は、データ解析システムに現在読み込まれているファイルが分析されます。複数ファイルに対して DRS を実行することを選択した場合は、次の図のウィンドウが表示され、分析するファイルを選択できるようになります。



分析するデータファイルを検索する必要がある場合は、**[Change Path]** をクリックします。次に、分析するファイルを左側で強調表示し、**→** ボタンをクリックして、次の図のウィンドウに示すようにファイルを選択します。

9 DRS の実行

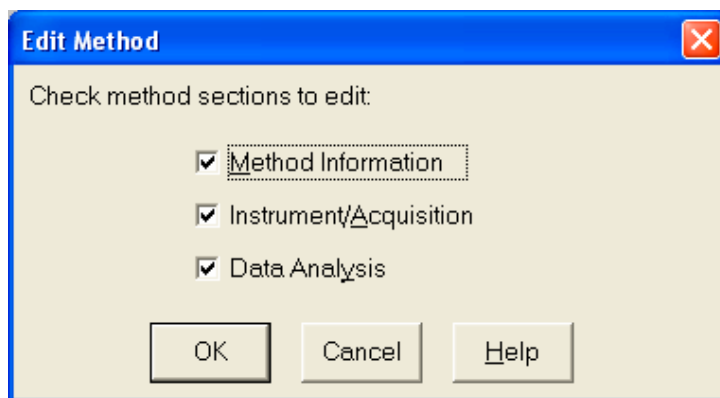


[Process] をクリックして、選択した 4 つのファイルに対して DRS を実行します。

定量分析をファイルに対して以前に実行したことがあり、満足のいく結果が得られている場合は、**[DRS with existing Quant - single file]** または **[DRS with existing Quant - multiple files...]** を選択します。このことは、QEdit で定量結果を確認して、ピーク統合に変更を加えた場合、または DRS によって検出されたが、ChemStation によって当初定量化されなかったピークを統合した場合に特に当てはまります。「既存の定量結果を使用した DRS」オプションを選択すると、ChemStation 定量ルーチンは再実行されず、既存の定量結果を使用してレポートが生成されます。複数ファイルの選択方法は、前述の方法と同じです。

各分析の終了時における DRS の自動実行

GC/MS の実行が終了するたびに DRS を自動的に実行するには、データ解析の一部として DRS マクロコマンドを実行するように DRS で指定する必要があります。**[Instrument Control]** ウィンドウで **[Method] > [Edit Entire Method]** をクリックして、次の図のウィンドウを表示します。



DRS を実行するためのマクロはメソッドのメソッド情報部分で指定されるので、**[Method Information]** チェックボックスをオンにする必要があります。メソッドの他の部分を確認する必要がある場合は、他の 2 つのチェックボックスをオンにします。**[OK]** をクリックすると、次の図に示す **[Method Information]** ウィンドウが表示されます。

Method Information

Method Comments:
Japanese Positive List Method with DRS run automatically after each run.

☐ Save Copy of Method With Data

Method Sections To Run:

☐ Pre-Run Cmd/Macro:

Inst Control: ...

Data Analysis: ...

☒ Data Acquisition

☒ Data Analysis

☒ Post-Run Cmd/Macro:

Inst Control: ...

Data Analysis: ...

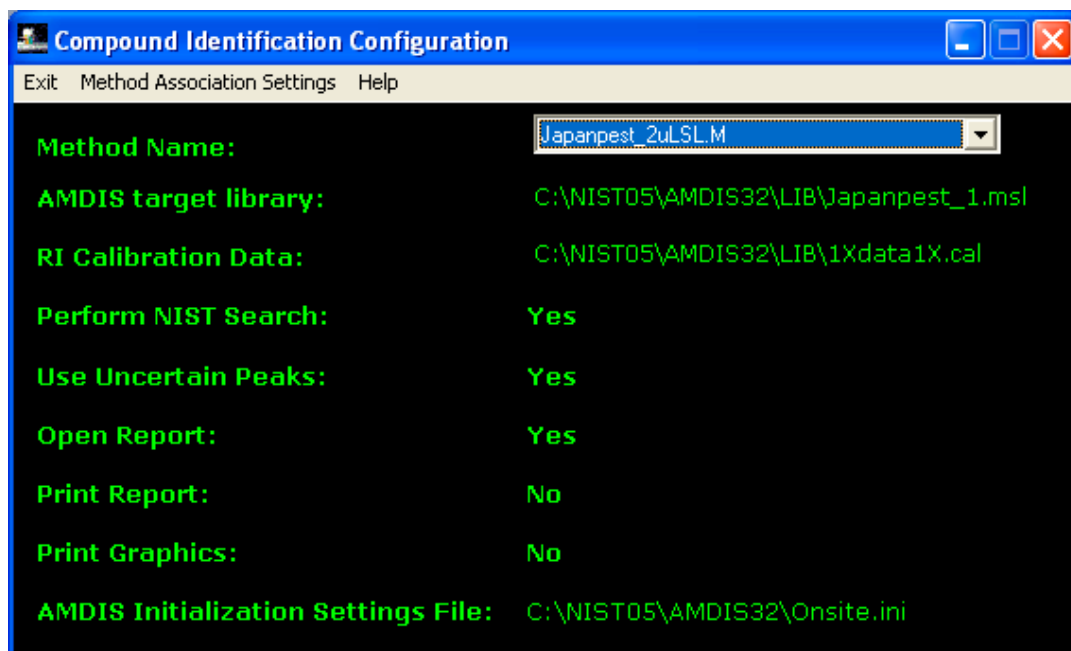
OK Cancel Help

分析が終了するたびに DRS を自動的に実行するには、**[Post-Run Cmd/Macro]** チェックボックスをオンにして、**[Data Analysis]** にマクロのパスを入力するか、参照ボタンを使ってファイルを選択します。マクロは **trifecta.mac** という名前で、通常は **C:\MSDChem\msexex\trifecta.mac** に保存されています。**[OK]** をクリックして、メソッドの他の部分の編集を続けるか、編集を終了します。最後にメソッドを**保存**することを忘れないでください。

サンプルファイルに対する DRS の実行

以下の各ステップの実行手順は、前出のトピックで既に説明したとおりです。不明な点がある場合は、適切なトピックを読み直してください。

- 1 ChemStation データ解析ソフトウェアを開いて、JAPANPest_2uLSL.m というメソッドを読み込みます。
- 2 Strawberry Extract.D というサンプルデータファイルを読み込みます (C:\msdchem\1\DATA\Strawberry Extract.D)。
- 3 **[DRS] > [Method Configurator]** をクリックして、次の図に示すライブラリと設定値がメソッド JAPANPest_2uLSL.M に対して選択されていることを確認します。



- 4 AMDIS を開いて、次の 2 つの図に示すように分析設定を指定します。

Analysis Settings

Identif. | Instrument | Deconv. | Libraries | QA/QC

60 Minimum match factor

☐ Multiple identifications per compound

☐ Show standards ☐ Only reverse search

Type of analysis: Use RI Calibration Data

☒ Use retention index (RI) for column: Nonpolar

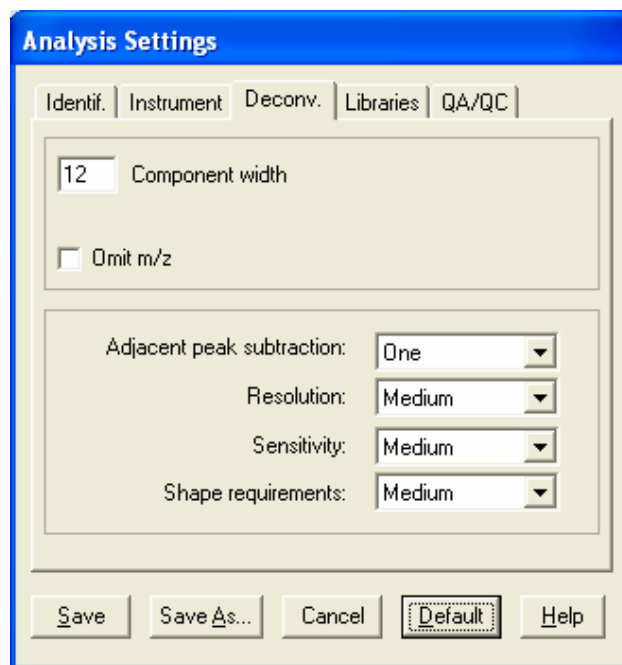
RI window: 10 + 0 x 0.01 RI

Match factor penalties

Level: Infinite 100 Maximum penalty

10 No RI in library

Save Save As... Cancel Default Help



- 5 ChemStation データ解析ソフトウェアで [DRS] > [Quant + DRS single file] を選択します。これによって、ChemStation データ解析に現在読み込まれているファイル (Strawberry Extract.D) に対して DRS が実行されます。次の図に示すようなレポートが生成されます。ChemStation の計算で使用する感度係数は平均値であり、すべての化合物に対して同一です。そのため、レポートの値は推定値にすぎず、通常は、実際の値の ± 0.1 以内に収まります。

MSD Deconvolution Report

Sample Name: Strawberry extract

Data File: C:\msdchem\1\DATA\Strawberry Extract.D

Date/Time: 04:44 PM Thursday, Sep 6 2007

The NIST library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

R.T.	Cas #	Compound Name	Agilent	AMDIS		NIST	
			ChemStation Amount (ng/uL)	Match	R.T. Diff sec.	Reverse Match	Hit Num.
11.4914	298022	Phorate	0.99	95	-0.4	90	1
12.3647	13071799	Terbufos	1.4	97	-0.5	89	1
12.4698	333415	Diazinon	1.09	95	-0.3	80	1
12.5726	1517222	Phenanthrene-d10		98	-0.6	84	1
12.7135	298044	Disulfoton	0.91	87	-0.3	84	1
14.0851	2032657	Methiocarb		85	0.5	81	1
14.4553	55389	Fenthion	2.57	99	-0.3	90	1
16.0453	22224926	Fenamiphos	3.32	96	2.4	88	1
20.630	96489713	Pyridaben	0.04				
12.575		Phenanthrene-d10	5				

10

DRS 結果の解釈

レポート 1 は、以下の AMDIS パラメータを使用してイチゴのサンプルに関して生成されたものです。

最小一致率	60
リテンションタイム時間帯	10 (± 10 秒)
デコンボリューションパラメータ	デフォルト値

DRS レポートは、同定された各農薬に関する 8 列の情報で構成されます。

列 1 クロマトグラムで検出された各化合物について観察されるリテンションタイム。

列 2 ヒットの Chemical Abstracts Service (CAS) 番号。

列 3 農薬名。通常は、農薬について広く使われている一般的な名前になります。

列 4 GC/MS ChemStation によって検出された化合物の量。ChemStation で量をレポートするには、その化合物を較正して、内部標準（フェナントレン-d₁₀）をサンプルに追加する必要があります。この例では、較正が実行されなかったため、検出量はレポートされていません。第 9 章「DRS の実行」の最後の図は、このイチゴ抽出物の別の分析に基づいています。この分析では、真の較正值ではなく平均感度係数が含まれている定量データベースが使用されました。そのためレポートには、ChemStation によって検出された化合物の推定量が示されています。



列 5 AMDIS によって生成される値で、デコンボリューションされたスペクトルの日本ポジティブリスト農薬ライブラリに対する一致の質を表します。指定可能な最大値は 99 です。最小値は、AMDIS の **[Analyze] > [Settings] > [Identification] タブ > [Minimum match factor]** で 60 に設定されています。デコンボリューションされたスペクトルのうち、一致率が最小値を下回るものはレポートされません。

列 6 この分析で取得された化合物のリテンションタイムと日本ポジティブリスト農薬データベース内のリテンションタイムとの差異です。値は秒単位でレポートされます。AMDIS の **[Analyze] > [Settings] > [Identification] タブ > [RI Window]** でこのパラメータを選択してあるので、差異が ± 10 秒を上回る化合物は拒否されます ([Use retention index (RI) for column:] チェックボックスもオンにする必要があります。このチェックボックスをオンにしないと、結果をフィルタするためにリテンションタイムが使用されなくなります)。リテンションタイムロッキング機能を使用すると、RT 時間帯を狭めて、誤検出を大幅に減らすことができます。

列 7 デコンボリューションされたスペクトルを NIST 質量スペクトルライブラリ検索ソフトウェアに送信して、NIST05 質量スペクトルライブラリ全体と比較した結果得られた一致の質です。

列 8 NIST 質量スペクトルライブラリ検索ソフトウェアでは、検索 1 回当たり最大 100 ヒットがレポートされ、一致率が最も高いもの（ヒット 1）から最も低いもの（ヒット 100）までが並べられます。列 8 には、デコンボリューションされたスペクトルを NIST05 質量スペクトルライブラリと比較した後で同定された農薬のヒット番号が示されます。AMDIS によって同定された化合物が NIST05 ライブラリにおける最良のヒットである場合、ヒット番号は 1 になります。ただし、スペクトルが非常に類似している化合物（特に構造異性体）の場合は、必ずしもそうなるとは限りません。通常、スペクトルが特徴的でない場合や化合物に複数の異性体がある場合は、1 より大きな値がレポートされます。一致の質が良好な場合、ヒット番号は 5 より小さくなるのが一般的ですが、そうならない場合もあります。

Analysis Settings

Identif. | Instrument | Deconv. | Libraries | QA/QC

60 Minimum match factor

☐ Multiple identifications per compound

☐ Show standards ☐ Only reverse search

Type of analysis: Use RI Calibration Data

☒ Use retention index (RI) for column: Nonpolar

RI window: 10 + 0 x 0.01 RI

Match factor penalties

Level: Infinite 100 Maximum penalty

10 No RI in library

Save Save As... Cancel Default Help

Document - Microsoft Internet Explorer provided by Agilent Technologies, Inc.

File Edit View Favorites Tools Help

Back Forward Stop Home Search Favorites Print Mail W Yellow Book People

Address C:\MSData\May 02_07 Lehotay Extracts Jap Meth\Strawberry Extract-1.D\Strawberry Extract-1.htm

MSD Deconvolution Report
Sample Name: Strawberry Extract
Data File: C:\MSData\May 02_07 Lehotay Extracts Jap Meth\Strawberry Extract-1.D
Date/Time: 05:06 PM Tuesday, Jun 5 2007

The NIST library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

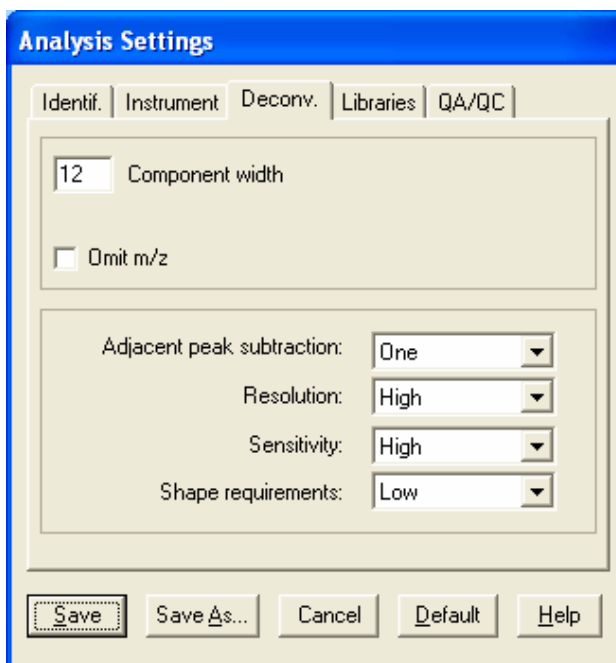
R.T.	Cas #	Compound Name	Agilent ChemStation Amount (ng)	AMDIS Match	R.T. Diff sec.	NIST Reverse Match	Hit Num.
11.4914	298022	Phorate		93	-0.4	89	1
12.3620	13071799	Terbufos		95	-0.6	89	1
12.4632	333415	Diazinon		98	-0.7	91	1
12.5796	1517222	Phenanthrene-d10		99	-0.2	84	2
12.7125	298044	Disulfoton		64	-0.3	69	1
14.0919	2032657	Methiocarb		90	1.0	81	1
14.4542	55389	Fenthion		97	-0.4	89	1
16.0165	22224926	Fenamiphos		92	0.7	82	1
12.582		Phenanthrene-d10	10				

1 2 3 4 5 6 7 8

図 1 レポート 1

前の図のレポート 1 では、AMDIS の一致率が 90 より小さいのはジスルホトンのみです。AMDIS と NIST05 ライブラリでの一致率はそれぞれわずか 64 と 69 ですが、リテンションタイムがデータベース値から 0.3 秒しか離れていないため、NIST05 ライブラリ内の最良のヒットとなっています。

AMDIS のデコンボリューションパラメータを次の図のように設定し、新しい設定値に基づいて DRS をこのサンプルに対して再実行しました。レポート 2 は、変更後の AMDIS 設定に基づいた新しい DRS の結果を示したものです。レポート 1 の結果とレポート 2 の結果の間には、違いがほとんどありません。



Document - Microsoft Internet Explorer provided by Agilent Technologies, Inc.

File Edit View Favorites Tools Help

Back Forward Stop Reload Home Search Favorites Refresh Mail Print Word Pad Find People

Address C:\MSData\May 02_07 Lehotay Extracts Jap Meth\Strawberry Extract-1.D\Strawberry Extract-1.htm

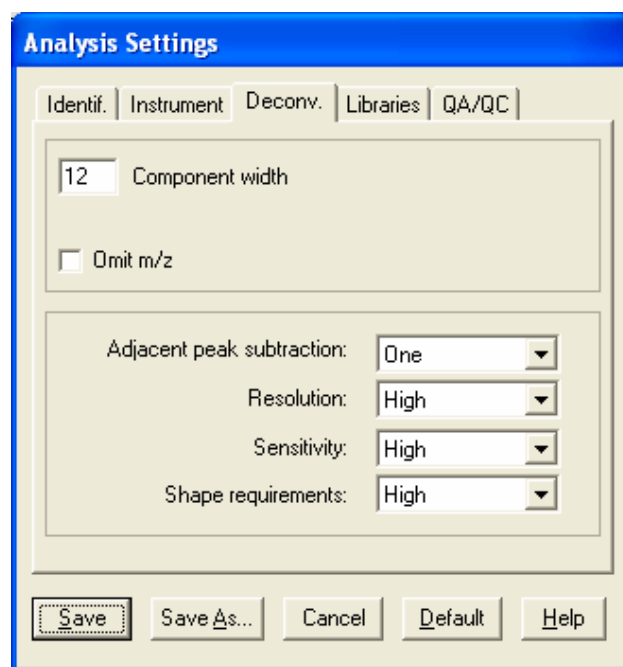
MSD Deconvolution Report
Sample Name: Strawberry Extract
Data File: C:\MSData\May 02_07 Lehotay Extracts Jap Meth\Strawberry Extract-1.D
Date/Time: 05:00 PM Tuesday, Jun 5 2007

The NIST library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

R.T.	Cas #	Compound Name	Agilent	AMDIS		NIST	
			ChemStation Amount (ng)	Match	R.T. Diff sec.	Reverse Match	Hit Num.
11.4920	298022	Phorate		94	-0.3	88	1
12.3579	13071799	Terbufos		96	-0.9	88	1
12.4632	333415	Diazinon		98	-0.7	88	1
12.5749	1517222	Phenanthrene-d10		99	-0.5	85	2
12.7125	298044	Disulfoton		63	-0.3	68	1
14.0919	2032657	Methiocarb		90	1.0	79	1
14.4530	55389	Fenthion		97	-0.5	89	1
16.0264	22224926	Fenamiphos		93	1.3	83	1
12.582		Phenanthrene-d10	10				

図 2 レポート 2

次に、下図に示すように [Shape requirements] を [High] に設定すると、AMDIS におけるジスルホトンの一致率は 77 に改善されましたが、NIST05 ライブラリに対する一致率は低下しています (レポート 3)。



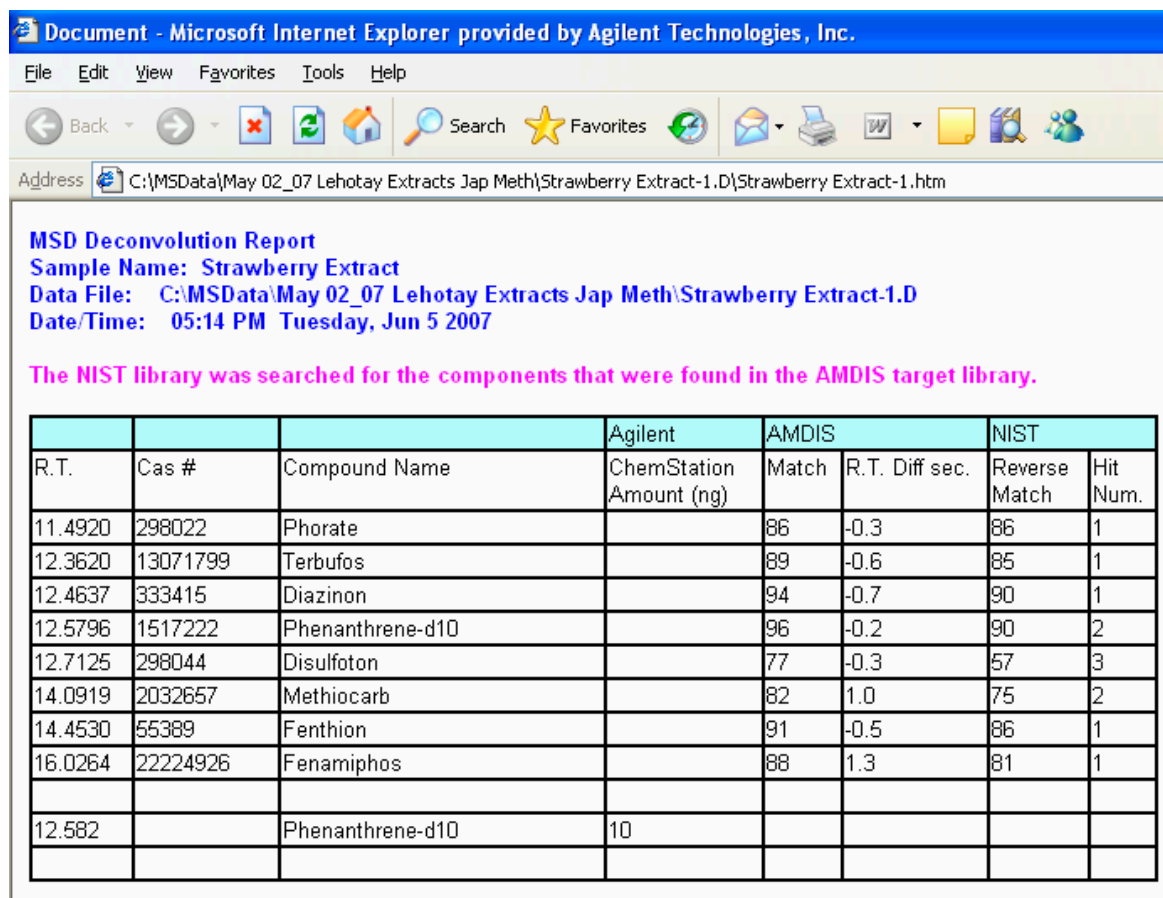
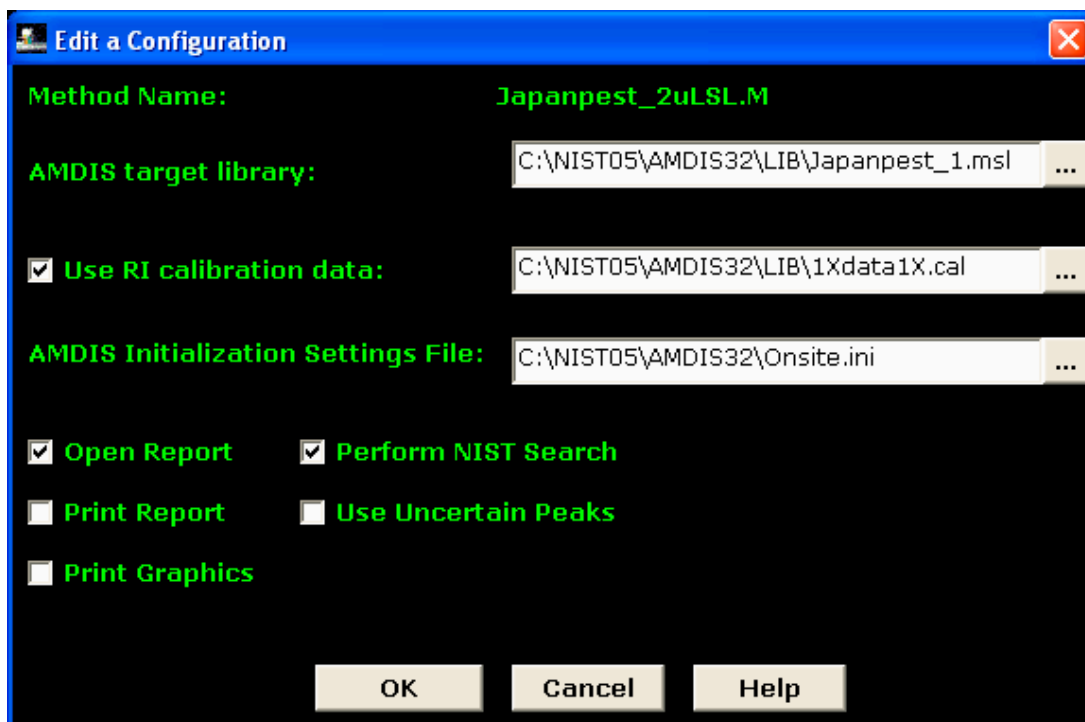


図 3 レポート 3

不確実なピークの包含または除外

クロマトグラム内のすべてのスペクトルをデコンボリューションするプロセスでは、AMDIS によって成分スペクトルに割り当てることができない m/z 値（スペクトルのピーク）が同定されることがあります。AMDIS では、これを「不確実なピーク」と呼び、NIST05 ライブラリ検索の実行時にこれらのピークを含めるか除外するかを選択できます。これを指定するには、**[Method configuration settings]** ウィンドウ（次の図）で **[Use Uncertain Peaks]** チェックボックスをオンまたはオフにします。DRS コンフィグレーションの表示および編集については、[第 6 章「メソッドコンフィグレータの設定」](#)を参照してください。



レポート 3 と 4 は、**[Use Uncertain Peaks]** チェックボックスをレポート 3 でオンにし、レポート 4 でオフにした以外は、同じ AMDIS 設定を使用して生成されました。2 つのレポートの列 1 ～ 6 の出力結果はまったく同じです。不確実なピークが考慮に入れられるのは、NIST ライブラリ検索のみです。NIST ライブラリ検索に関連した列 7 と 8 では、結果が大きく異なっています。不確実なピークを NIST ライブラリ検索から除外したことによって、7 種類の農薬のうち 6 つの農薬のライブラリ一致率が低下していることがわかります (レポート 4)。一致率が上昇したのはジスルホトンだけで、一致率は 57 から 63 に、ヒット番号は 3 から 1 に上昇しました。一方、不確実なピークを使用しないメチオカルブの一致率は、75 から 59 に低下しています。

DRS の実行はきわめて容易で、完全に自動化されているため、不確実なピークを含めた場合と除外した場合の両方で DRS を実行してみると効果的です。このことは、AMDIS での化合物の同定結果に確信が持てない場合に特に当てはまります (一致率が低い場合、RT がライブラリ値から大きく逸脱している場合など)。

Document - Microsoft Internet Explorer provided by Agilent Technologies, Inc.

File Edit View Favorites Tools Help

Back Forward Stop Home Search Favorites Refresh Print Mail New Window

Address C:\MSData\May 02_07 Lehotay Extracts Jap Meth\Strawberry Extract-1.D\Strawberry Extract-1.htm

MSD Deconvolution Report
Sample Name: Strawberry Extract
Data File: C:\MSData\May 02_07 Lehotay Extracts Jap Meth\Strawberry Extract-1.D
Date/Time: 04:59 PM Wednesday, Jun 6 2007

The NIST library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

		Agilent	AMDIS		NIST		
R.T.	Cas #	Compound Name	ChemStation Amount (ng)	Match	R.T. Diff sec.	Reverse Match	Hit Num.
11.4920	298022	Phorate		86	-0.3	65	1
12.3620	13071799	Terbufos		89	-0.6	75	1
12.4637	333415	Diazinon		94	-0.7	75	1
12.5796	1517222	Phenanthrene-d10		96	-0.2	90	2
12.7125	298044	Disulfoton		77	-0.3	63	1
14.0919	2032657	Methiocarb		82	1.0	59	23
14.4530	55389	Fenthion		91	-0.5	76	1
16.0264	22224926	Fenamiphos		88	1.3	54	1
12.582		Phenanthrene-d10	10				

図 4 レポート 4

DRS レポートのバリエーション

次の図に示すレポートセグメントには、テブフェンピラドが AMDIS によって一致率 95 で同定されたことが示されています。ただし、NIST ライブラリ検索に対応する行には何もレポートされていません。この状態は、ターゲット化合物（この場合はテブフェンピラド）が NIST05 質量スペクトルライブラリに含まれていないか、化合物が NIST ライブラリの上位 100 ヒットに含まれていない場合に生じます。AMDIS での一致率が高い化合物が、NIST ライブラリに実際に含まれているにもかかわらず、ライブラリの上位 100 ヒットに含まれていないことはめったにありません。この状態が生じた場合は、NIST ライブラリにおけるこの化合物の最上位ヒットがレポートの次の行に出力されます。この場合、NIST05 ライブラリでの最良の一致は、一致率 56 の 1H-インドール-2-カルボン酸、5-エチル-1-(トリメチルシリル)-、トリメチルシリルでした。農薬がテブフェンピラドであることは明らかですが、この化合物は NIST05 質量スペクトルライブラリに含まれていません。

R.T.	Cas #	Compound Name	Agilent	AMDIS		NIST	
			ChemStation Amount (ng)	Match	R.T. Diff sec.	Reverse Match	Hit Num.
18.9663	119168773	Tebufenpyrad		95	-2.1		
18.9663	74367456	1H-Indole-2-carboxylic acid, 5-ethyl-1-(trimethylsilyl)-, trimethylsilyl ester				56	1
19.1281	65907304	Furathiocarb		68	-2.3	71	1

次のレポートセグメントには、ペルメトリン II が 20.591 分で検出されたことが示されています。この場合もまた、NIST ライブラリの一致項目は同じ行にレポートされていません。さらに、ペルメトリン II の列 2 には CAS 番号が出力されていますが、列 3 では名前の後の中かっこ内に別の番号が出力されます。ペルメトリン II の列 2 に示された CAS 番号は架空の番号であり（以下の説明を参照）、NIST ライブラリにはこの番号の化合物が含まれていません。そのため、ペルメトリン異性体の 1 つである、このスペクトルの最良のヒット（シクロプロパンカルボン酸...）がレポートされています。

R.T.	Cas #	Compound Name	Agilent	AMDIS		NIST	
			ChemStation Amount (ng)	Match	R.T. Diff sec.	Reverse Match	Hit Num.
20.4274	55179312	Bitertanol I		73	-0.8	76	1
20.5915	999046036	Permethrin II {CAS #52645-53-1}		88	-2.3		
20.5915	51877748	Cyclopropanecarboxylic acid, 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethyl-, (3-phenoxyphenyl)methyl ester, (1R-trans)-				85	1

AMDIS ソフトウェアでは、「化学物質同定番号」を使用して化合物が区別されます。最も簡単で一貫性のあるアプローチは、各化合物の CAS 番号を使用することです。AMDIS のデフォルト設定では、GC/MS データファイルを分析する際に、各 CAS 番号を 1 回しか使用できません。この設定は一見論理的ですが、各データベースに異なる CAS 番号を割り当てることが必要となります。AMDIS の **[Analyze] > [Settings] > [Identif]** を選択して、該当するチェックボックスをオンにすると、化合物ごとに複数のヒットを許可できます。ただし、これによって複数のピークに同じ化合物名が割り当てられるため、紛らわしくなる場合もあります。

複数の幾何異性体または立体異性体を持つ農薬は多く、すべての農薬に個別の CAS 番号が割り当てられているわけではありません。さらに、このデータベースでは、農薬異性体の溶出順序がまだ決定されていません。日本ポジティブリスト農薬データベースでは、同じ農薬の複数の異性体を指定するためにローマ数字が使用されます。最初に溶出する異性体にはローマ数字 I (1) が割り当てられ、真正な CAS 番号が付けられます。後続の異性体 (II、III、IV などに指定) には、Agilent によって生成された、一意で架空の CAS 番号が付けられます。化合物の実際の CAS 番号は、化合物名の後の中かっこ内に表示されます。たとえば、シフルトリン異性体は、次の表に示すようにデータベースに入力されます。

複数の立体異性体を持つ化合物を日本ポジティブリスト RTL 農薬データベースに入力するためのメソッド

RT	化合物名*	CAS 番号†
21.029	シフルトリン I	68359-37-5
21.125	シフルトリン II {CAS 番号 68359-37-5}	999028-03-4
21.184	シフルトリン III {CAS 番号 68359-37-5}	999029-03-7
21.224	シフルトリン IV {CAS 番号 68359-37-5}	999030-03-4

* 溶出順序が最も早い異性体は I で識別され、真正な CAS 番号が割り当てられます。2 番目以降の異性体には、一意だが架空の CAS 番号が割り当てられます(次の脚注を参照)。実際の CAS 番号は、化合物名の後の中かっこ内に表示されます。

† シフルトリン I には真正な CAS 番号が割り当てられています。シフルトリン II ~ IV に割り当てられた一意の番号は、最初のハイフンの前に 6 桁があり(合計 9 桁)、先頭に 999 が付いているという点で、実際の CAS 番号と区別できるようになっています。

11

4 つの付属メソッド間の違い

第 4 章「GC/MS メソッドの設定」で説明したとおり、日本ポジティブリスト農薬データベースには 4 種類の GC/MS メソッドが付属しています。そのうちの 1 つの **JAPANPest_6890.M** メソッドは、5973 または 5975 MSD と 30 mm × 0.25 mm × 0.25 μm DB-5MS カラムでコンフィグレーションされた 6890 GC で使用されます。他の 3 つのメソッドは、5973 または 5975 MSD と結合された 7890A GC で使用されます。最初の 7890A メソッド (**JAPANPest_2uLSL.M**) では、農薬分析用に日本 MHLW によって指定されたすべてのパラメータが使用されています。

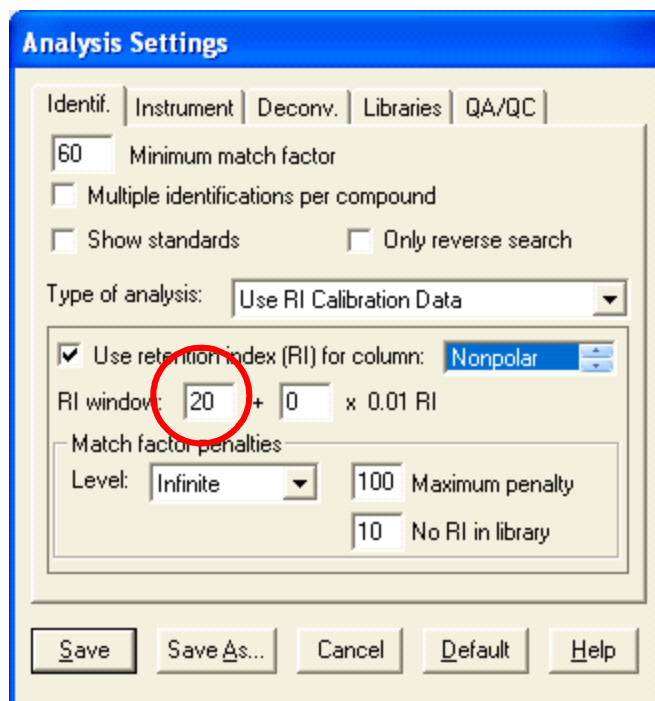
2 番目の 7890A メソッド (**RG_JAPANPest_2uLSL.M**) では、GC カラムヘッドに接続された 5 m × 0.25 mm の液相なし / 不活性化リテンションギャップに対応するため、多少高めのカラム流量が必要です。クロルピリホスメチルのリテンションタイムを 13.443 分にロックするには、流量を高めに設定することが必要となります。

3 番目の 7890A メソッドは、5 m × 0.25 mm のリテンションギャップを含み、Agilent の QuickSwap と共に使用するよう設計されています。QuickSwap を使用すると、MSD をベントせずに、セプタム、ライナー、GC カラムを交換できます。また、分析が終了するたびに GC をバックフラッシュすることも可能です。この処理によって、最後の農薬が排出された後で溶出する高沸点化合物がすべて除去されます。その結果、各注入の後でカラムがクリーニングされ、クロマトグラフィの質と MSD イオン源の清潔さが保たれます。QuickSwap を使用すると、MSD に対する追加流量が発生するので、**感度は多少損なわれます**。ただし通常は、メリットがデメリットを上回り、注入量を増やすことによって感度の低下を相殺することができます。



11 4つの付属メソッド間の違い

QuickSwap を使用すると、GC カラムの出口は真空状態でなくなります。その代わりに、出口圧力は大気圧より多少（通常は 3 ～ 6 psi (20.7 ～ 41.4 kPa)）高めに設定されます。これらの変更の埋め合わせとして、初期の注入口圧力とカラム流量を増やす必要があります。クロルピリホスメチルのリテンションタイムを 13.443 分にロックするのは依然として簡単です。ただし、このコンフィグレーションでは、クロマトグラムの最初と最後で農薬のリテンションタイムが多少シフトします。溶出順序が最も早い農薬と最も遅い農薬のリテンションタイムは、データベース値から最大 0.15 ～ 0.2 分 (9 ～ 12 秒) シフトする可能性があります。この場合に必要となるのは、AMDIS によって使用されるリテンションタイム時間帯のサイズを拡大することだけです。たとえば、次の図に示すように、この時間帯を ± 10 秒から ± 20 秒に広げることができます。このウィンドウの設定については、[第 8 章「AMDIS 設定」](#)で詳しく説明されています。



次の表に、日本ポジティブリストデータベースに付属の 3 つのメソッドを使用した 4 化合物のリテンションタイム、および各メソッドのカラム流量を示します。リテンションギャップを使用すると、リテンションタイムと流量が多少変化することに注意してください。また、QuickSwap を使用すると、ジクロロボスとシペルメトリン I のリテンションタイムが多少シフトします。ただし、前の図で示したようにリテンションタイム時間帯を AMDIS で拡大しない限り、このことがメソッドで問題になることはありません。

	ジクロロボ ス	クロルピリホスメ チル	フェナントレン -d ₁₀	シペルメトリン I	流量
データベース値	6.595	13.443		21.359	
JAPANPest_2uLSL	6.595	13.443	12.584	21.359	1.000
RG_JAPANPest_2uLSL	6.607	13.443	12.576	21.359	1.067
QS_RG_JAPANPest_2uLSL	6.728	13.443	12.585	21.234	1.749

11 4つの付属メソッド間の違い

付録 I – 日本ポジティブリスト制度 に関するサイト / 資料

以下の Web リンクおよび学術記事には、残留農薬の日本ポジティブリスト制度に関する詳細情報が掲載されています。サイト / 資料は、関連トピックごとに次のように分類されます。

1 MHLW メインサイト

- a <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positivelist060228/introduction.html>
 - ・「食品中に残留する農薬等の基準に係るポジティブリスト制度について」厚生労働省、2006 年 6 月
- b <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positivelist060228/index.html>
 - ・「食品中に残留する農薬等の基準に係るポジティブリスト制度」厚生労働省

2 分析方法

- a <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positivelist060228/dl/060526-1a.pdf>
 - ・「分野別施策 [食品中の残留農薬等] (食品中の残留農薬・動物用医薬品・飼料添加物)」厚生労働省
- b [http://www.nlfd.gov.tw/dfiles_click.aspx?mtab=LearnDwl&id=1063&fname=Japan%20methods%20\(English%20version\).pdf](http://www.nlfd.gov.tw/dfiles_click.aspx?mtab=LearnDwl&id=1063&fname=Japan%20methods%20(English%20version).pdf)
 - ・「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質 の試験法について」厚生労働省医薬食品局食品安全部 T. Nagayama



3 農薬リスト

a <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/mrls/final/dl/mrls09.pdf>

- ・ 暫定的な MRL が設定される化学物質のインデックス
 - ・ 農薬と薬品を含む (全 709 化合物)

4 MRL 値

a <http://www.m5.ws001.squarestart.ne.jp/foundation/search.html>

- ・ 「食品に残留する農薬、飼料添加物及び動物用医薬品の限量」 日本食品化学研究振興財団 (検索可能データベース)

b <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positivelist060228/dl/index-1a.pdf>

- ・ MRL リスト (2007 年 2 月 5 日更新)。項目 6 (1) の表、セクション A 「食品に関する一般組成標準」、パート I 「食品 : 食品中に農薬成分として使用される物質の最大残留基準」 (MRL リスト)

c <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/foodsafety/positivelist060228/dl/index-1b.pdf>

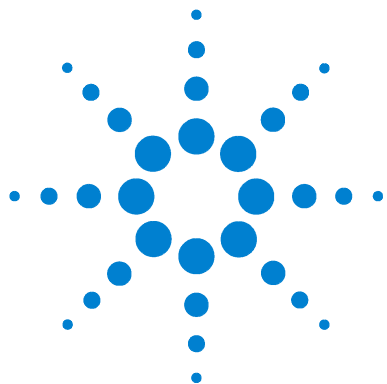
- ・ 暫定的 MRL リスト (2007 年 2 月 5 日更新)

5 検疫所関連の文献 / リスト

a <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/importedfoods/>

- ・ 輸入食品検査局ホームページ
- ・ 「ガスクロマトグラフィ (GC) を使用して 11 農産物で 186 種類の農薬を同定するための 残留農薬一斉スクリーニング方法の検証」 J. Health Science、Y. Hirahara 共著、51 (5) 617-627

- 6** ポジティブリスト制度施行以降の日本における食品の安全にかかわる違反事例の報告書
- a** <http://www.fas.usda.gov/gainfiles/200703/146280598.pdf>
 - ・「2007 年の日本における動植物検疫 / 食品安全性の MRL 違反に関する最新情報」Rachel Nelson & Suguru Sato、米国大使館
 - b** <http://www.mhlw.go.jp/english/topics/importedfoods/>
 - ・ 輸入食品検査局ホームページ
 - ・輸入届出における最近の食品衛生法違反事例 (7) (Flash)
(2006 年 6 月～ 2006 年 9 月)
(2006 年 10 月～ 2006 年 12 月)
(2007 年 1 月～ 2007 年 3 月)



付録 II – QuickSwap をインス トールした場合の日本ポジティブリ スト農薬メソッドの実行

QuickSwap の利点

Agilent の QuickSwap は、GC カラムの出口と MSD トランスファ
ライン間のパージ付きインターフェースです。QuickSwap を使用
すると、分析者は以下を行うことができます。

- 1 MSD をベントせずに注入口ライナーとセプタムを交換する。
- 2 MSD をベントせずに GC カラムのフロントエンドをクリップ
する。
- 3 MSD をベントせずに GC カラムを交換する。
- 4 分析の終わりに GC カラムをバックフラッシュして、高沸点の
共抽出化合物をカラムヘッドから除去する（注： バックフ
ラッシュを効率的に行うには、通常、MSD に標準ターボポンプ
または拡張ターボポンプを装備する必要があります）。

QuickSwap の唯一の欠点は、パージガスが追加された結果、感度
が多少損なわれることです。



QuickSwap を使用する場合のカラム流量の調整

QuickSwap では、MSD トランスファライン内のリストリクタにカラム流出液を押し流すために、GC カラムの終端で小流量のパージガスを生じさせる必要があります。このため、カラム出口は加圧され、真空状態にはなりません。Agilent の GC メソッド変換ソフトウェア（次の図を参照）を使用すると、同じ検体リテンションタイムを維持するために必要な新しいカラムヘッド圧を計算できます。

元の条件は、[Original Method] セクションに表示されます。[Translated Method] は、カラム出口圧力がゼロでなくなり、19.896 psi (137.2 kPa) (絶対値) になった点で異なります（出口圧力は機器によって異なる場合があります。QuickSwap 機器では、メソッドに適した出口圧力を決定できます）。変換後のメソッドでも同じリテンションタイムを維持するには、変換後のメソッドに対して同じホールドアップ時間を設定します。他のパラメータを同じままにすると、新しいカラム流量は 1.9629 mL/min に設定されます。QuickSwap を使用するとき、RTL ソフトウェアを使用してこの流量をメソッドに入力して、新しいリテンションタイムロッキング校正データを取り込みます（第 5 章「リテンションタイムロッキング」を参照してください）。クロロピリホスメチルのリテンションタイムを 13.443 分に設定して、メソッドをロックします。

GC Method Translation - JAPANST.MXD

Criterion: ☐ Translate Only ☐ Best Efficiency ☐ Fast Analysis ☒ None **Speed gain: 1.00000**

	Original Method	Translated Method																														
Column																																
Length, m	30.00	<input type="checkbox"/> 30.00																														
Internal Diameter, μm	250.0	<input checked="" type="checkbox"/> 250.0																														
Film																																
Thickness, μm	0.250	<input type="radio"/> Unlock																														
Phase Ratio	250.0	<input type="radio"/> 0.250																														
		<input checked="" type="radio"/> 250.0																														
Carrier Gas	Helium	Helium																														
Enter one Setpoint																																
Head Pressure, psi	7.843	<input type="radio"/> Unlock																														
Flow Rate, mLn/min	1.0000	<input type="radio"/> 22.627																														
Outlet Velocity, cm/sec	Very large	<input type="radio"/> 1.9629																														
Average Velocity, cm/sec	36.14	<input type="radio"/> 53.57																														
Hold-up Time, min	1.38365	<input type="radio"/> 36.14																														
		<input checked="" type="radio"/> 1.38365																														
Outlet Pressure (absolute), psi	0.000	<input type="checkbox"/> 19.896																														
Ambient Pressure (absolute), psi	14.696	<input checked="" type="checkbox"/> 14.696																														
Oven Temperature 2-ramp Program																																
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ramp Rate</th> <th>Final Temp.</th> <th>Final Time</th> </tr> <tr> <th>$^{\circ}\text{C}/\text{min}$</th> <th>$^{\circ}\text{C}$</th> <th>min</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>50.00</td> <td>1.000</td> </tr> <tr> <td>25.000</td> <td>125.00</td> <td>0.000</td> </tr> <tr> <td>10.000</td> <td>300.00</td> <td>10.000</td> </tr> </tbody> </table>	Ramp Rate	Final Temp.	Final Time	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$^{\circ}\text{C}$	min		50.00	1.000	25.000	125.00	0.000	10.000	300.00	10.000	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ramp Rate</th> <th>Final Temp.</th> <th>Final Time</th> </tr> <tr> <th>$^{\circ}\text{C}/\text{min}$</th> <th>$^{\circ}\text{C}$</th> <th>min</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td>50.00</td> <td>1.000</td> </tr> <tr> <td>25.000</td> <td>125.00</td> <td>0.000</td> </tr> <tr> <td>10.000</td> <td>300.00</td> <td>10.000</td> </tr> </tbody> </table>	Ramp Rate	Final Temp.	Final Time	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$^{\circ}\text{C}$	min		50.00	1.000	25.000	125.00	0.000	10.000	300.00	10.000
Ramp Rate	Final Temp.	Final Time																														
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$^{\circ}\text{C}$	min																														
	50.00	1.000																														
25.000	125.00	0.000																														
10.000	300.00	10.000																														
Ramp Rate	Final Temp.	Final Time																														
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$^{\circ}\text{C}$	min																														
	50.00	1.000																														
25.000	125.00	0.000																														
10.000	300.00	10.000																														
Sample Information None																																

日本ポジティブリスト農薬データベースには、QS_RG_JAPANPest_2uLSL.M というメソッドが用意されています。このメソッドは、30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm DB-5MS GC カラムのヘッドに接続された 5 m の液相なしリテンションギャップを使用して作成されたものです。GC/MSD は QuickSwap を使用してコンフィグレーションされ、QuickSwap の圧力は 5.2 psig (35.88 kPa) に設定されました。このコンフィグレーションをコピーし、メソッドのリテンションタイムロッキングデータを使用して、メソッドを再ロックすることもできます。メソッドを再ロックする場合は、クロルピリホスメチルのリテンションタイムを 13.443 分に設定してください。

QuickSwap を使用した GC カラムのバックフラッシュ

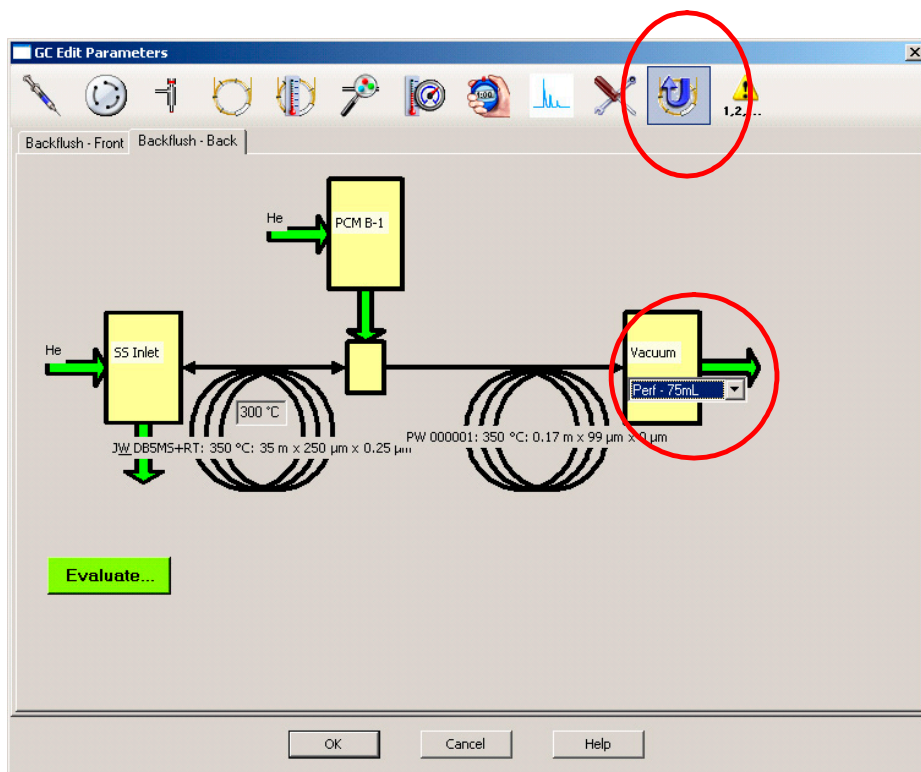
クリーニングを徹底的に行っても、食品抽出物の汚れはしつこく残っている場合があります。高沸点の準揮発性化合物は、カラムヘッドに蓄積する傾向があり、クロマトグラフィの劣化につながります。従来からの解決策は、分析の終了時にカラムの焼き出しを行い、クロマトグラフィの質が許容レベルを下回ったらカラムのフロントエンドをクリップすることでした。

QuickSwap を使用すると、分析の終了時に QuickSwap の圧力を上げ、注入口の圧力を下げることによって、カラムをバックフラッシュできます。これによって、キャリアガスが逆流し、溶出順位の遅い化合物がカラムフロントからスプリットベントに排出されます。

バックフラッシュ計算機

7890A/5975 GC/MS を制御するための Agilent ChemStation (G1701EA バージョン E.01.00 以上) には、バックフラッシュ計算機が備わっており、メソッドに適したバックフラッシュを簡単に設定できます。**[GC Edit Parameters]** で、バックフラッシュアイコン（次の図の丸で囲んだアイコン）をクリックして、各注入口の GC コンフィグレーションを表示します。

コンフィグレーションには MSD が含まれているので、MSD で使用される高真空ポンプの種類（拡張ターボポンプ、標準ターボポンプ、またはディフュージョンポンプ）を指定する必要があります。これらのポンプは、それぞれポンプ容量が異なります。ドロップダウンメニューで適切なオプションを選択してください。



[Evaluate] をクリックして、バックフラッシュ計算機を表示します。計算機には以下の項目が表示されます。

- 1** ポストランオープン温度（選択した場合）または GC ラン終了時の温度。
- 2** GC/MS トランスファライン温度。
- 3** 使用する検出器の種類。この場合は、真空状態の MSD です。
- 4** 一般的に検出器に対して許容されている最大流量。この MSD には拡張ターボポンプが使用されているので、75 mL/min の流量に対応できます。
- 5** 許容圧力は、検出器に対して許容されている最大流量によって決まります。この場合は、バックフラッシュ時の 130.65 psi (900.8 kPa) の圧力によって、MSD に対する拡張ターボポンプの許容最大流量である 75 mL/min が生成されます。この値を下回る圧力であれば許容されます。
- 6** 現在選択されているバックフラッシュ圧力での MSD に対する流量。この流量は許容最大流量を大きく下回ります。
- 7** バックフラッシュ時の GC 出口における圧力。この圧力は、QuickSwap に接続された Aux EPC モジュールまたは空気圧制御モジュール (PCM) によって生成されます。
- 8** バックフラッシュ時の注入口圧力。GC カラムの出口圧力を 80 psi (551.6 kPa)、注入口圧力を 1 psi (6.895 kPa) にすると、カラム内のフローが逆流します。
- 9** 取り付けられたカラムに現在の条件 (バックフラッシュ圧力 = 80 psi (551.6 kPa)、注入口圧力 = 1 psi (6.895 kPa)、バックフラッシュ時間 = 3.4242 分、オープン温度 = 300 °C) を適用すると、バックフラッシュによって 5 Vo でカラム流出液が押し流されます。
- 10** バックフラッシュにかかる期間。バックフラッシュはポストラン時に行われるので、これはポストランタイムになります。

Summary of Backflush Calculations

Oven Temperature **1** Transfer Line Temperature **2**

Detector	Maximum Flow	Allowable Pressure	Flow at Chosen Pressure
Vacuum	3 <input type="text" value="75"/>	4 <input type="text" value="130.65"/>	5 <input type="text" value="31.837"/>

Backflush Pressure **6**

Inlet Pressure during Backflush **7** Backflush Flow to Inlet **8** Void Time

Void Volumes **9** Backflush Time **10**

OK Cancel Help

最適なバックフラッシュ条件は分析対象サンプルの種類によって異なりますが、以下のガイドラインに従うと効果的です。

- 1 通常、カラムをバックフラッシュして、すべての高沸点残留物を完全に取り除くには、少なくとも 5 Vo が必要です。
- 2 ポストランタイムに GC のオープン温度を上昇させると、バックフラッシュが高速化します。オープン温度を分析の最終温度より 10 ~ 15 °C 高くすると効果的です。ただし、カラムの推奨最大温度を上回らないように注意してください。
- 3 MSD に標準ターボポンプが装備されている場合、推奨最大流量は 25 mL/min です。流量をこの値より下げるには、バックフラッシュ圧力を調整する必要があります。

- 4 MSD にディフュージョンポンプが装備されている場合、推奨最大流量はわずか 4 mL/min です。この流量を多少(最大約 8 mL/min) 上回っても問題ありませんが、最大バックフラッシュ圧力が大きく下がるため、バックフラッシュにかかる時間は大幅に長くなります。カラムを効率的にバックフラッシュするには、MSD のターボポンプのいずれかを選択する必要があります。

次の図に、カラムを温度 315 °C、圧力 80 psi (551.6 kPa) で 4 分間バックフラッシュする場合の条件を示します。メソッドと GC/MSD システムの要件を満たすバックフラッシュ条件を選択したら、**[OK]** をクリックします。

Summary of Backflush Calculations

Oven Temperature

315 °C

Transfer Line Temperature

280 °C

Detector	Maximum Flow	Allowable Pressure	Flow at Chosen Pressure
Vacuum	75	130.65	31.837

Backflush Pressure

80 psi

Inlet Pressure during Backflush

1 psi

Backflush Flow to Inlet

5.4726 mL/min

Void Time

0.69697 min

Void Volumes

5.7391

Backflush Time

4 min

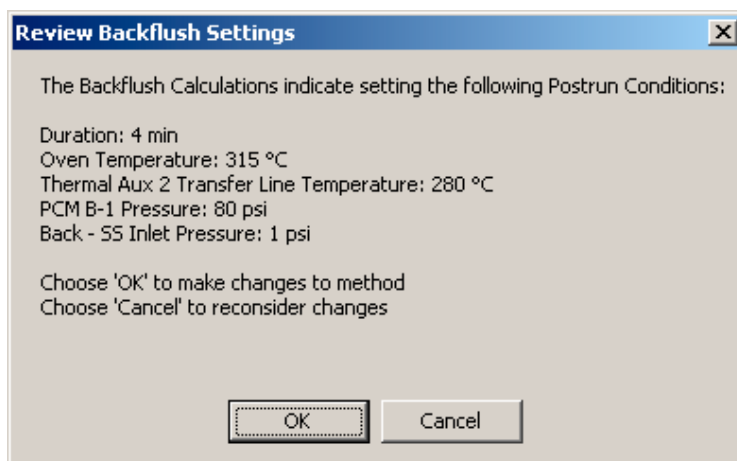
OK

Cancel

Help

付録 II - QuickSwap をインストールした場合の日本ポジティブリスト農薬メソッドの実行

バックフラッシュ条件の要約が表示され、問題のある箇所が強調表示されます。**[OK]** をクリックして続行し、メソッドに必要な変更を加えます。メソッドを保存します。





Agilent G1675AA 日本ポジティブリスト農薬メソッド向けデコン
ポリューションレポート作成ソフトウェアソリューション
ユーザーガイド

付録 III – 日本ポジティブリスト 農薬データベースに含まれる化合物 のリスト



付録 III - 日本ポジティブリスト農薬データベースに含まれる化合物のリスト

1- ナフタレン酢酸	ベナラキシル	ブプロフェジン
2-(1- ナフチル) アセトアミド	ベンダイオカルブ	ブタクロール
2,6- ジクロロベンズアミド	ベスロジン	ブタフェナシル
2,6- ジクロロベンゾニトリル	ベンフレセート	ブタミホス
4,4'-ジクロロベンゾフェノン	ベノキサコール	ブチレート
アセフェート	ベンチオカーブ	カズサホス
アセタミプリド	BHC アルファ異性体	カフェンストロール
アセトクロール	BHC ベータ異性体	カプタホール
アシベンゾラル-S- メチル	BHC デルタ異性体	キャプタン
アクリナトリン	ビフェノックス	カルバリル
アラクロール	ビフェントリン	カルベタミド
アルドリン	ビオレスメトリン (アレスリン 2)	カルボフラン
アリドクロール	ビオレスメトリン	カルボフラン-7- フェノール
アメトリン	ビフェニル	カルボフェノチオン
アミトラズ	ビテルタノール I	カルボスルファン
アミトロール	ビテルタノール II	カルボキシシ
アニロホス	ボスカリド (ニコビフェン)	カルフェントラゾンエチル
アラマイト I	ブロマシル	キノメチオナート
アラマイト II	ブロモブチド	クロルベンシド
アトラジン	ブロモホス	クロルブファム
アザコナゾール	ブロモホスエチル	クロルエトキシホス
アザメチホス	ブロモプロピレート	クロルフェナピル
アジノホスエチル	ブロムコナゾール I	クロルフェンゾン
アジンホスメチル	ブロムコナゾール II	クロルフェンビンホス (E)
アゾキシストロビン	ブピリメート	クロルフェンビンホス (Z)
バーバン		クロリダゾン (ピラゾン)

付録 III - 日本ポジティブリスト農薬データベースに含まれる化合物のリスト

クロルメホス	シフルトリン I	ジクロルミド
クロルニトロフェン	シフルトリン II	ジクロルボス
クロルベンジレート	シフルトリン III	ジクロブトラゾール
クロロネブ	シフルトリン IV	ジクロシメット I
クロロプロピレート	シハロホップブチル	ジクロシメット II
クロロタロニル	シハロトリン (ガンマ)	ジクロホップメチル
クロルプロファム	シハロトリン I (ラムダ)	ジクロラン
クロルピリホス	シモキサニル	ジクロトホス
クロルピリホスメチル	シペルメトリン I	ディルドリン
クロルタールジメチル	シモキサニル II	ジエトフェンカルブ
クロルチオホス	シモキサニル III	ディフェノコナゾール I
クロゾリネート	シモキサニル IV	ディフェノコナゾール II
シニドンエチル	シブロコナゾール	ジフルフェニカン
シンメチリン	シプロジニル	ジメピペレート
cis- クロルデン	シロマジン	ジメタメトリン
クロジナホッププロパギル	デルタメトリン	ジメテナミド
クロマゾン	デメトン-S- メチル	ジメチピン
クロメプロップ	デスメディファム	ジメチリモール
クロキントセットメキシル	ジアリホール	ジメトエート
クマホス	ダイアレート I	ジメトモルフ-(E)
ピリミジン	ダイアレート II	ジメトモルフ-(Z)
シアナジン	ダイアジノン	ジメチルビンホス (E)
シアノフェンホス	ジクロフェンチオン	ジメチルビンホス (Z)
シアノホス	ジクロフルアニド	ジノテルブ
シクロエート	ジクロフルアニド代謝物 (DMSA)	ジオキサベンゾホス (サリチオン)
シフルフェナミド		

付録 III - 日本ポジティブリスト農薬データベースに含まれる化合物のリスト

ジオキサチオン	エトキサゾール	フルシトリネート II
ジフェナミド	エトリジアゾール	フルジオキソニル
ジフェニルアミン	エトリムホス	フルフェナセット
ジスルホトン	フェンアミドン	フルフェンピルエチル
ジスルホトンスルホン	フェナミホス	フルミクロラックペンチル
ジタリムホス	フェナリモル	フルミオキサジン
ジチオピル	フェンブコナゾール	フルオメツロン
ジウロン	フェンクロルホス	フルキンコナゾール
エディフェンホス	フェンヘキサミド	フルリドン
エンドスルフアン (アルファ異性体)	フェニトロチオン	フルシラゾール
エンドスルフアン (ベータ異性体)	フェノブカルブ	フルチアセットメチル
硫酸エンドスルフアン	フェノチオカルブ	フルトラニル
エンドリン	フェノキサニル	フルトリアホール
EPN	フェノキサプロップエチル	フルバリネート -I
エポキシコナゾール	フェノキシカルブ	フルバリネート -II
EPTC	フェンプロパトリン	ホルペット
エスプロカルブ	フェンスルホチオン	ホノホス
エタルフルラリン	フェンチオン	ホルモチオン
エチオン	フェンバレレート I	ホスチアゼート I
エトフェンプロックス	フェンバレレート II	ホスチアゼート II
エトフメセート	フェプロピモルフ	フラメトピル
エトプロホス	フィプロニル	フラチオカルブ
エトキシキン	フラムプロップメチル	フリラゾール
エチクロゼート	フルアクリピリム	ハルフェンプロックス
エトベンザニド	フルアジナム	ヘプタクロル
	フルシトリネート I	

付録 III - 日本ポジティブリスト農薬データベースに含まれる化合物のリスト

ヘプタクロル-エポキシ異性体 B	クレソキシムメチル	メビンホス
ヘキサクロロベンゼン	ラクトフェン	モリネート
ヘキサコナゾール	レナシル	モノクロトホス
ヘキサジノン	レプトホス	モノリニュロン
ヘキシチアゾックス分解生成物	リンデン	ミクロブタニル
イマザリル	リヌロン	ナレド
イマザメタベンズメチル I	マラチオン	ナプロアニリド
イマザメタベンズメチル II	MCPB メチルエステル	ナプロパミド
イミベンコナゾール	メカルバム	ニトラリン
イミベンコナゾール-脱ベンジ ル体	メフェナセツト	ニトロフェン
インダノファン	メフェンピルジエチル	ニトロタールイソプロピル
インドキサカルブ	メパニピリム	ノルフラゾン
イプロベンホス	メプロニル	o, p'-DDT
イプロジオン	メタラキシル	オメトエート
イプロバリカルブ I	メタクリホス	オリザリン
イプロバリカルブ II	メタミドホス	オキサベトリニル
イサゾホス	メチダチオン	オキサジアゾン
イソカルボホス	メチオカルブ	オキサジキシル
イソフェンホス	メトプレン I	オキサミル
イソフェンホスオキソン	メトプレン II	オキシカルボキシ
イソプロカルブ	メトキシクロル	オキシデメトンメチル
イソプロチオラン	メチルパラチオン	オキシフルオルフェン
イソキサジフェンエチル	メトラクロール	p, p'-DDD
イソキサチオン	メトミノストロビン (E)	p, p'-DDE
	メトミノストロビン (Z)	p, p'-DDT
	メトリブジン	p, p'-Dicofol

付録 III - 日本ポジティブリスト農薬データベースに含まれる化合物のリスト

パクロブトラゾール	プロベナゾール	ピリブチカルブ
パラチオン	プロクロラズ	ピリダベン
ペンコナゾール	プロシミドン	ピリダフェンチオン
ペンシクロン分解生成物	プロフェノホス	ピリフェノックス I
ペンジメタリン	プロヒドロジャスモン I	ピリフェノックス II
ペントキサゾン	プロヒドロジャスモン II	ピリフタリド
ペルメトリン I	プロメカルブ	ピリメタニル
ペルメトリン II	プロメトリン	ピリミジフェン
ペルセン	プロパクロル	ピリミノバックメチル (E)
フェナントレン-d ₁₀	プロパニル	ピリミノバックメチル (Z)
フェノトリン I	プロパホス	ピリプロキシフェン
フェノトリン II	プロパキサホップ	ピロキロン
フェントエート	プロパルギット	キナルホス
ホレート	プロパジン	キノクラミン [ACN]
ホサロン	プロファム	キノキシフェン
ホスメット	プロピコナゾール-I	キントゼン (ペンタクロロニトロベンゼン)
ホスファミドン I	プロピコナゾール-II	キサロホップエチル
ホスファミドン II	プロポキスル	レスメトリン
フタリド	プロピザミド	S, S, S- トリブチルトリチオホスフェイト
ピコリナフェン	プロチオホス	シラフルオフェン
ピノキサデン	ピラクロホス	シマジン
ピペロニルブトキシド	ピラフルフェンエチル	シメコナゾール
ピペロホス	ピラゾホス	シメトリン
ピリミカルブ	ピラゾキシフェン	スピロジクロフェン
ピリミホスメチル	ピレトリン I	スピロキサミン I
プレチラクロール	ピレトリン II	

付録 III - 日本ポジティブリスト農薬データベースに含まれる化合物のリスト

スピロキサミン II	テトラメトリン I	トリアゾホス
サルフォテップ	テトラメトリン II	トリクラミド
スルプロホス	テニルクロール	トリクロロホン
スウェップ	チアベンダゾール	トリシクラゾール
TCMTB	チアゾピル	トリデモルフ (4- トリデシル)
テブコナゾール	チフルザミド	トリフロキシストロビン
テブフェンピラド	チオメトン	トリフルミゾール
テブチウロン	トルクロホスメチル	トリフルラリン
テクナゼン	トルフェンピラド	トリチコナゾール
cis- テフルトリン	トリルフルアニド	ユニコナイゾール-P
ターバシル	トリルフルアニド代謝産物 (DMST)	バミドチオン
テルブカルブ	trans- クロルデン	ビンクロゾリン
テルブホス	トリアジメホン	XMC(3, 4- ジメチルフェニル N-メチルカルバメート)
テルブトリン	トリアジメノール I	XMC(3, 5- ジメチルフェニル N-メチルカルバメート)
テトラクロロビンホス	トリアジメノール II	ゾキサミド
テトラコナゾール	トリアレート	ゾキサミド分解生成物
テトラジホン		

