

1 食品テロ対策のための LC-MS/MS による血液・尿等人体試料中の有機リン系農薬の一斉分  
2 析法の検討

3

4 田口貴章 <sup>a)</sup>、山下涼香 <sup>a)</sup>、成島純平 <sup>a)</sup>、岸美紀 <sup>b)</sup>、赤星千絵 <sup>b)</sup>、岡部信彦 <sup>b)</sup>、穠山浩 <sup>a)</sup>

5 a) 国立医薬品食品衛生研究所食品部

6 b) 川崎市健康安全研究所

7

8 Simultaneous analytical method for the organophosphorus pesticides in human blood or urine using  
9 LC-MS/MS in anti-food-terrorism measures.

10

11 Takaaki Taguchi <sup>a)</sup>, Suzuka Yamashita <sup>a)</sup>, Jumpei Narushima <sup>a)</sup>, Miki Kishi <sup>b)</sup>, Chie Akaboshi <sup>b)</sup>,  
12 Nobuhiko Okabe <sup>b)</sup>, Hiroshi Akiyama <sup>a)</sup>

13 a) Division of Foods, National Institute of Health Sciences

14 b) Kawasaki City Institute for Public Health

15

16

17

18 連絡先：〒210-9501 神奈川県川崎市川崎区殿町 3-25-26 国立医薬品食品衛生研究所食品部  
19 田口貴章

20 Corresponding Author: Takaaki Taguchi, Division of Food, National Institute of Health Sciences

21 3-25-26, Tonomachi, Kawasaki-ku, Kawasaki City, Kanagawa, 210-9501, Japan

22

23

24

25 注. この論文は、日本食品化学学会誌に 2020 年 3 月 26 日に受理され、Vol. 27(1), 33-37 (2020)

26 に掲載されたものである。その最終原稿を、日本食品化学学会誌編集委員会の許諾を受  
27 けてここに掲載する。

28

1 Abstract

2 The use of LC-MS/MS as a simultaneous analytical method for the determination of  
3 organophosphorus pesticides in human blood or urine in anti-food-terrorism measures was examined.  
4 Sample preparation required approximately 25 min, consisting of the addition of two volumes of  
5 methanol to blood or urine, vigorous shaking, cooling down, centrifugation and ultrafiltration. The  
6 simple reversed-phase LC-MS/MS condition required only 15 min per injection, being able to detect  
7 47 pesticides in the blood and 46 pesticides in the urine. The average recoveries (n = 5) from the blood  
8 or the urine spiked at 50 ng/mL were 44.2-163.0% or 55.6-110.4%, respectively. The analytical method  
9 presented in this report is simple and could be applicable for any public health institution in anti-food-  
10 terrorism measures.

11

12

1 I 緒言

2 従業員や生産システムの「悪意のない間違い（エラー）」を防止しようとする食品衛生対  
3 策に対し、「悪意をもって意図的に毒物等を食品に混入すること」を防ぐ対策を食品防御と  
4 いう\*1。市販の農薬、洗剤、消毒薬には毒性の高いものも多いが、爆発物や銃器と比較して  
5 容易に入手可能であることから、犯罪やテロに用いられるリスクがある。2013 年には、我  
6 が国において契約社員による冷凍食品への有機リン系農薬マラチオン混入事件が発生し、  
7 食品防御の重要性を喚起することとなった。また、大規模イベントはテロの標的となり易く、  
8 大規模な意図的毒物混入、即ち食品テロの発生リスクが高まるが、食品衛生上の問題で発生  
9 する食中毒と異なり、何がどれだけ、どこに混入されたかを速やかに特定することが困難で  
10 あり、平時以上の食品防御の取組が必要である。

11 食品テロが発生した場合、地方衛生研究所（地衛研）は保健所等の関係部局との緊密な連  
12 携の下、原因解明のため食品のみならず被害者の血液、尿等人体試料の検査も迅速に行うこ  
13 とが必要である。しかしながら、微生物検査目的以外で地衛研に人体試料の検査が依頼され  
14 ることはまれであるため体系的な取扱い方法が確立されておらず、バイオセーフティの知  
15 識や人体試料の取扱いは機関ごとに様々で、対応に苦慮していた。この状況に対して著者ら  
16 は、全国の地衛研の検査員及び周辺環境等にとって安全な人体試料の取扱い方法を検討し、  
17 標準化に取り組んできている<sup>1)</sup>。

18 一方、人体試料中の毒物分析法として、有機リン系農薬検出キット（関東化学）及び gas  
19 chromatography - mass spectrometry (GC-MS)による血液及び尿中有機リン系農薬 7 種の分析  
20 法\*2、high performance liquid chromatography (HPLC)による血液中農薬（有機リン系 11 種、  
21 カーバメート系 8 種他）の分析法\*3、GC - flame photometric detector (FPD)による尿中の  
22 dimethylphosphate (DMP)等有機リン系農薬代謝物の分析法<sup>2)</sup>、固相抽出と GC-MS によるヒ  
23 ト全血からの有機リン系農薬の検出法<sup>3-5)</sup>、GC-MS による尿中の DMP 等有機リン系農薬代  
24 謝物の分析法<sup>6)</sup>、liquid chromatography - tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)による尿中又  
25 は血中有機リン系農薬分析法が報告されているが<sup>7,8)</sup>、迅速性や簡便性において問題点があ  
26 ると考えられる。

27 食品テロ発生の際には、より迅速かつ簡便な試料調製が重要である。また、通常の実験業  
28 務を中断して人体試料分析を開始する必要が想定されるが、農薬、重金属等、使用された毒  
29 =====

30 \*1 FOOD DEFENCE 大規模イベント向け食品防御ガイドライン 調理・提供編、公立大  
31 学法人奈良県立医科大学公衆衛生学講座監修、2019 年 3 月（非売品）。

32 \*2 一般社団法人日本中毒学会 ホームページ ([http://jsct-  
33 web.umin.jp/shiryou/archive2/no6/](http://jsct-web.umin.jp/shiryou/archive2/no6/))

34 \*3 日本法医学学会 法医中毒学ワーキンググループ  
35 (<http://www.jslm.jp/ftwg/manual/method/pesticide/organoP-010.html>)

物によって適切な分析法が異なることから、比色法等による一次スクリーニングで毒物の種類を大別した後 GC-MS、LC-MS/MS 等による原因物質特定のための分析法を組み合わせ、Fig. 1 に示すような体系的な毒物検査手法を開発し標準化することが必要である。加えて、原因物質の特定には、DMP のような代謝物より農薬そのものを検出対象にすることが望ましい。過去の混入事件では有機リン系農薬の使用頻度が高いことから、本研究では LC-MS/MS による血液及び尿中の有機リン系農薬検出のための前処理法と分析条件を検討した。

Fig. 1

## II 実験方法

### 1. 試料

血液試料は、国立医薬品食品衛生研究所研究倫理審査委員会の承認を得て、ヒト全血 A 型（コスモ・バイオ（株）品番 12081445）を購入、使用した。尿試料は、「JIS T 3214:2011 ぼうこう留置用カテーテル」に記載の人工尿組成（尿素:25 g、塩化ナトリウム:9.0 g、リン酸水素二ナトリウム（無水）:2.5 g、塩化アンモニウム:3.0 g、リン酸二水素カリウム:2.5 g、クレアチニン:2.0 g、亜硫酸ナトリウム（無水）:1.5 g、蒸留水:1.0 L）の通りに調製したものをを用いた。

### 2. 試薬

有機リン系農薬は、「有機りん農薬混合標準液」FA-1 (24 成分、各 20 µg/mL)、FA-2 (22 成分、各 20 µg/mL)、FA-3 (10 成分、各 20 µg/mL アセトン溶液) (いずれも FUJIFILM Wako 製) を用いた。メタノールは試薬特級を、LC-MS/MS 用超純水、アセトニトリル、ギ酸は LC/MS 用を用いた。

### 3. LC-MS/MS 装置条件

#### 1) LC 条件

装置: Acquity UPLC H-Class (Waters 社)、カラム: Acquity UPLC BEH C18 (1.7 µm), 2.1 x 100 mm (Waters 社)、温度: 40 °C、移動相 A 液: 0.1% ギ酸水溶液、移動相 B 液: 0.1% ギ酸含有アセトニトリル溶液、グラジエント溶出 (0 min: 5%B, 9 min: 95%B, 12 min: 95%B, 13 min: 5%B, 15 min: 5%B)、流速: 0.3 mL/min、注入量: 1.5 µL。

#### 2) MS/MS 条件

装置: Xevo TQ-S micro (Waters)、イオン化: ESI (+)、Acquisition: Multiple Reaction Monitoring (MRM)モード、Capillary voltage: 0.75 kV、Source temperature: 150 °C、Desolvation temperature: 600 °C、Cone gas flow: 50 L/hr、Desolvation gas flow: 1,000 L/hr、Cone voltage (CV) and Collision energy (CE): Quanpedia (Waters 社)に登録の条件、又は IntelliStart (Waters 社)で最適化した条件を使用。プリカーサーイオン及び定量イオンの  $m/z$  は Table 1 に示した。

Table 1

1 4. 溶媒標準溶液の調製

2 「有機りん農薬混合標準液」FA-1,2,3 をそれぞれメタノールで 10 倍希釈したものを等量  
3 ずつ混合し、さらにメタノールで希釈して各 50 ng/mL とし溶媒標準溶液とした。

5 5. 前処理法

6 血液試料又は人工尿試料は、使用直前に 40 °C の水浴で 10 分間加温してから用いた。血  
7 液又は人工尿 250 µL をマイクロチューブにとり、2 倍量のメタノール (500 µL) を加えヴ  
8 オルテックスミキサーで 20 秒間攪拌した後、冷蔵庫 (4 °C) で 10 分間静置した。12,000 ×  
9 g, 4 °C で 10 分間遠心分離し、上清の一部をコスモスピンフィルターH (ナカライテスク社  
10 製) にて限外ろ過して得られたろ液を試料溶液として LC-MS/MS 分析に供した。

12 6. マトリックス標準溶液

13 血液試料又は人工尿試料に農薬を加えず前処理したものをブランク試料とし、ブランク  
14 試料に「有機りん農薬混合標準液」FA-1,2,3 を必要量加え農薬各 50 ng/mL としたものをマ  
15 トリックス標準溶液とした。分析は、並行 2 日間、各日 5 回行い、ピーク面積値の平均値を  
16 使用した。

18 7. 添加回収試験

19 血液試料又は人工尿試料に、「有機りん農薬混合標準液」FA-1,2,3 を必要量加え、農薬各  
20 50 ng/mL 又は各 10 ng/mL の人体試料とした。これを上記方法で前処理し、試料溶液 (農薬  
21 各 16.7 ng/mL 又は 3.3 ng/mL) とした。添加回収試験実施日に、並行してブランク試料及び  
22 マトリックス標準溶液を再調製した。各農薬の回収率は、試料溶液から得られたピーク面積  
23 値 (分析 5 回の平均値) を 3 倍又は 15 倍した値をマトリックス標準溶液中のピーク面積値  
24 と比較して算出した。

27 III 結果と考察

28 1. LC-MS/MS 分析条件の検討

29 有機リン系農薬を一斉分析するための LC-MS/MS 分析条件を検討した。「有機りん農薬混  
30 合標準液」FA-1, 2, 3 は、GC-FPD 又は GC-MS 分析であれば 56 成分検出可能と考えられる  
31 が、LC-MS/MS では 56 成分中 52 成分が分析可能であり、chlorpyrifos-methyl、dichlofenthion、  
32 thiometon、fenitrothion は不検出とされている\*4。本研究の検討条件での分析に溶媒標準溶液

34 \*4 富士フィルム 和光純薬株式会社 ( [https://labchem-](https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/category/00371.html)  
35 [wako.fujifilm.com/jp/category/00371.html](https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/category/00371.html) )

1 (各 50 ng/mL)を供したところ、chlorpyrifos-methylは検出されたが、dichlofenthion、thiometon、  
2 fenitrothion に加え disulfoton、formothion、propaphos、cyanophos、salithion、bromophos-ethyl  
3 の計 9 成分が不検出であり、56 成分中 47 成分が検出可能であった (Fig. 2、Table 1)。

Fig. 2

## 4 5 2. 血液中農薬の分析

### 6 2.1. 前処理方法の検討

7 血液試料の迅速な前処理方法を検討した。日本法医学会の情報\*3 に従いアセトニトリル  
8 による除タンパクを試みたが、液体が 2 層分離したため、メタノールによる除タンパクを検  
9 討した。血液試料に等量のメタノールを加えて攪拌後、遠心分離しても試料溶液が清澄とな  
10 らなかったうえ、30 分程度の時間経過に伴い沈殿が生じた。そのため、血液試料に 2 倍量  
11 のメタノールを加えて同様の処理をすると、室温で 30 分程度時間をおいても沈殿物は生じ  
12 ないことが判明した。冬の寒い時期での分析でも適用可能とするため、及び溶解度の低い成  
13 分を十分に析出させるため、血液に 2 倍量のメタノールを加えて攪拌後に冷蔵庫 (4℃) で  
14 10 分間静置してから遠心分離した。さらに限外濾過により不溶物を除去することで清澄な  
15 試料溶液を得ることができた。本処理方法に要する時間は約 25 分であった。

### 16 17 2.2. マトリックス効果の検証

18 血液試料におけるマトリックス効果を検証した。日間変動の検証のため、同じ操作を 2 日  
19 行った。両日とも、血液マトリックス標準溶液 (農薬各 50 ng/mL) からは、溶媒標準溶液と  
20 同様 56 成分中 47 成分が良好なピーク形状で検出可能であった (Table 2)。各農薬の溶媒標  
21 準溶液中のピーク面積値に対するマトリックス標準溶液中のピーク面積値を算出すると、  
22 概ね 90~130%の値となったが、acephate、phosmet、isofenphos における溶媒標準溶液中の  
23 ピーク面積値に対するマトリックス標準溶液中のピーク面積値の値が 70%未満と低く、イ  
24 オン化が抑制されるようであった (Table 2)。本条件で保持時間が最も遅い prothiofos は特  
25 に、1 日目 240.2%、2 日目 93.1%と日間変動が大きいことから定性分析は可能だが定量には  
26 適さないと判断し、添加回収試験の回収率算出対象外とした。

Table 2

### 27 28 2.3. 添加回収試験

29 農薬各 50 ng/mL 又は 10 ng/mL となるよう添加した血液試料から添加回収試験を行い、マ  
30 トリックス標準溶液中のピーク面積値と比較して回収率を算出した。農薬各 50 ng/mL の試  
31 料からは、マトリックス標準溶液と同様に 47 成分が検出できた。ただし、prothiofos は上述  
32 のマトリックス効果の検証結果から回収率の計算対象外とした。46 成分の回収率は 44.2 -  
33 163.0%であり、phosmet、chlorpyrifos、sulprofos の回収率が 70%未満と低かった (Table 2)。  
34 既報において検出された血中有機リン系農薬は 22 種<sup>5)</sup>又は 29 種<sup>4)</sup>であるので、本法により  
35 多くの農薬を検出可能となった。農薬各 10 ng/mL の試料からは acephate、O-ethyl O-4-

1 nitrophenyl phenylphosphonothioate (EPN)、prothiofos が不検出となり、44 成分が検出できた。  
2 回収率は 45.6 - 155.7%であり、azinphos-methyl 等 10 成分の回収率が 70%以下となった。こ  
3 れら農薬の回収率が低下した原因として、アルブミン等血漿中タンパクへの吸着等相互作用  
4 の可能性が考えられる。血漿中タンパクの量は生活習慣や既往歴により個人差が大きく、  
5 また食品テロ発生直前に喫食したものによっては、血糖値や中性脂肪量も大きく変動し、抽  
6 出効率、回収率に影響を及ぼす可能性が高い。本研究で用いた血液試料は市販の全血試料 1  
7 種類のみであり、添加回収試験は 1 日、1 機関でのデータのみである。今後、由来の異なる  
8 血液試料についても添加回収試験を実施しデータを収集し、必要に応じて抽出法の改良を  
9 検討する。

10 通常、日本人成人の血液量は、性別の違いなどによる個人差はあるものの、平均的には体  
11 重 1 kg につき約 80 mL あると言われており\*5、体重 60 kg なら約 4.8 L と概算される。ある  
12 農薬の経口摂取時の吸収率が 1%、さらに 90%が代謝され残り 10%が親化合物として血中に  
13 残存すると仮定すると、その農薬が血中濃度 50 ng/mL で検出された場合、下式により 240  
14 mg を経口摂取したと概算できる。

$$15 \quad 50 \text{ [ng/mL]} \times 4.8 \text{ [L]} \div 10 \text{ [%]} \div 1 \text{ [%]} = 240 \text{ [mg]}$$

16  
17  
18 実際には、分布・代謝や時間的要因も加わるためより複雑な計算が必要であり、血中濃度  
19 から摂取量推定は困難であるが、一人当たり 240 mg 以上の農薬を食事と共に摂取するよう  
20 な混入であるならば、十分検出可能と考えられる。

### 21 22 3. 人工尿中農薬の分析

#### 23 3.1. 前処理方法の検討

24 人工尿試料に対して血液試料の前処理方法と同様の方法を検討したところ、清澄の試料  
25 を得ることができた。血液試料、人工尿試料の前処理方法を共通のものとすることで、緊急  
26 時に作業を間違えるリスクを低減できると考えられる。

#### 27 28 3.2. マトリックス効果の検証

29 人工尿試料におけるマトリックス効果を検証した。日間変動の検証のため、同じ操作を 2  
30 日行った。両日とも、人工尿マトリックス標準溶液（農薬各 50 ng/mL）から、溶媒標準溶液  
31 と同様 56 成分中 47 成分が検出可能であった（Table 2）。溶媒標準溶液中のピーク面積値に  
32 対するマトリックス標準溶液中のピーク面積値を算出すると、概ね 95%以上であり血液マ  
33 トリックスよりもイオン化促進効果が高い傾向があったが、血液と同じく phosmet の値が低  
34

---

35 \*5 一般社団法人日本血液製剤協会 ([http://www.ketsukyo.or.jp/blood/blo\\_01.html](http://www.ketsukyo.or.jp/blood/blo_01.html))

1 かった。Prothiofos は日間変動が大きかったため添加回収試験の回収率算出対象外とした。

### 3 3.3. 添加回収試験

4 農薬各 50 ng/mL 又は 10 ng/mL となるよう添加した人工尿試料から添加回収試験を行い、  
5 マトリックス標準溶液中のピーク面積値と比較して回収率を算出した。血液と同様に、  
6 prothiofos は回収率の計算対象外とした。農薬各 50 ng/mL の試料からは、血液試料では検出  
7 された phosmet が不検出であったが、prothiofos を含む 46 成分は検出できた。Prothiofos を  
8 除く 45 成分の回収率は 55.6–110.4%であり、cyanofenphos より保持時間の遅い 11 成分の回  
9 収率が 70%未満となった。(Table 2)。農薬各 10 ng/mL の試料からは、phosmet に加え tolclofos-  
10 methyl、EPN、prothiofos が不検出であり 43 成分が検出でき、回収率は 32.2–113.4%であっ  
11 た。農薬各 50 ng/mL の試料と同様に cyanofenphos より保持時間の遅い成分と chlorfenvinphos  
12 (β)、pyraclofos を加えた 11 成分の回収率が 70%以下となった。一方、血液試料からの回収  
13 率が低かった acephate の回収率は両濃度ともに 100%前後だった。また、血液試料と比較し  
14 て、保持時間の遅い農薬の回収率が低下する傾向が顕著であった。

## 17 IV 結論

18 食品テロ発生の際の対応を想定し、血液・尿等人体試料中の有機リン系農薬を迅速に検出  
19 するための抽出法及びLC-MS/MS分析法を検討し確立した。本法における前処理は約 25 分、  
20 LC-MS/MS 分析時間は注入 1 回あたり 15 分であった。血液試料は、農薬各 50 ng/mL の試料  
21 から 47 成分検出、回収率は 44.2 - 163.0%であり、農薬各 10 ng/mL の試料からは 44 成分検  
22 出、回収率は 45.6 - 155.7%であった。人工尿試料は、農薬各 50 ng/mL の試料から 46 成分  
23 検出、回収率は 55.6 - 110.4%であり、農薬各 10 ng/mL の試料からは 43 成分検出、回収率は  
24 32.2–113.4%であった。マトリックス効果の日間変動が大きい農薬があり、また、保持時間  
25 の遅い農薬の回収率が低下する傾向が認められた。血液や尿に含まれるタンパクの量は生  
26 活習慣や既往歴により個人差が大きい。加えて、食品テロ発生直前に喫食したものによっ  
27 ては、抽出効率、回収率に影響がでる可能性が高いことから、今後、由来の異なる血液試料や  
28 尿試料を用いて回収率のデータを収集する。また複数の機関による妥当性検証等を行い、本  
29 法の標準化を行う必要がある。併せて、カーバメート系農薬や重金属等、他にも毒物として  
30 使われるリスクが高いものについても分析法の検討を行うことが期待される。

## 33 V 謝辞

34 本研究は厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）(H30-食品-一般-007)  
35 の支援を受けて行った。



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33

VI 引用文献

1) 厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）「行政機関や食品企業における食品防御の具体的な対策に関する研究」研究代表者：奈良県立医科大学今村知明、平成 27 年度～29 年度.

2) Aprea, C., Sciarra, G., Lunghini, L.: Analytical method for the determination of urinary alkylphosphates in subjects occupationally exposed to organophosphorus pesticides and in the general population. *J. Anal. Toxic.*, **20**, 559-563 (1996).

3) Lacassie, E., Dreyfuss, M.-F., Gaulier, J. M., Marquet, P., Daguet, J. L., Lachâtre, G.: Multiresidue determination method for organophosphorus pesticides in serum and whole blood by gas chromatography–mass-selective detection. *J. Chromatogr. B*, **759**, 109-116 (2001).

4) Hernández, F., Pitarch, E., Beltran, J., López, F. J.: Headspace solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and tandem mass spectrometry for the determination of organochlorine and organophosphorus pesticides in whole human blood. *J. Chromatogr. B*, **769**, 65-77 (2002).

5) Musshoff, F., Junker, H., Madea, B.: Simple determination of 22 organophosphorous pesticides in human blood using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. Sci.*, **40**, 29-34 (2002).

6) Ueyama, J., Saito, I., Kamijima, M., Nakajima, T., Gotoh, M., Suzuki, T., Shibata, E., Kondo, T., Takagi, K., Miyamoto, K., Takamatsu, J., Hasegawa, T., Takagi, K.: Simultaneous determination of urinary dialkylphosphate metabolites of organophosphorus pesticides using gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. B*, **832**, 58-66 (2006).

7) Montesano, M. A., Olsson, A. O., Kuklenyik, P., Needham, L. L., Bradman, A., Barr, D. B.: Method for determination of acephate, methamidophos, omethoate, dimethoate, ethylenethiourea and propylenethiourea in human urine using high-performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, **17**, 321–330 (2007).

8) Salma, P., Taylor, P. J., Roberts, D., de Silva, J.: Liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the simultaneous quantitative determination of the organophosphorus pesticides dimethoate, fenthion, diazinon and chlorpyrifos in human blood. *J. Chromatogr. B*, **877**, 568-574 (2009).

1 Figure Legends

2 Fig. 1

3 食品テロ等毒物混入事件発生時の原因毒物特定の作業フローチャート案。ICP-MS は  
4 Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry の略。

5

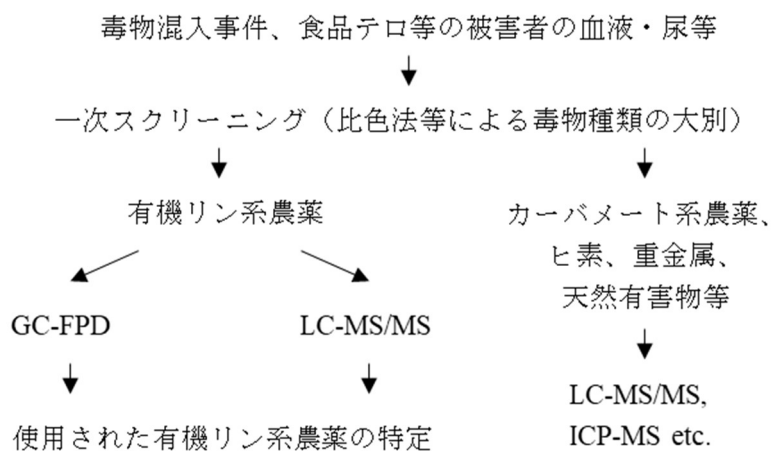
6 Fig. 2

7 検出された 47 成分のクロマトグラム。各ピーク上の数値は保持時間を示す。

8

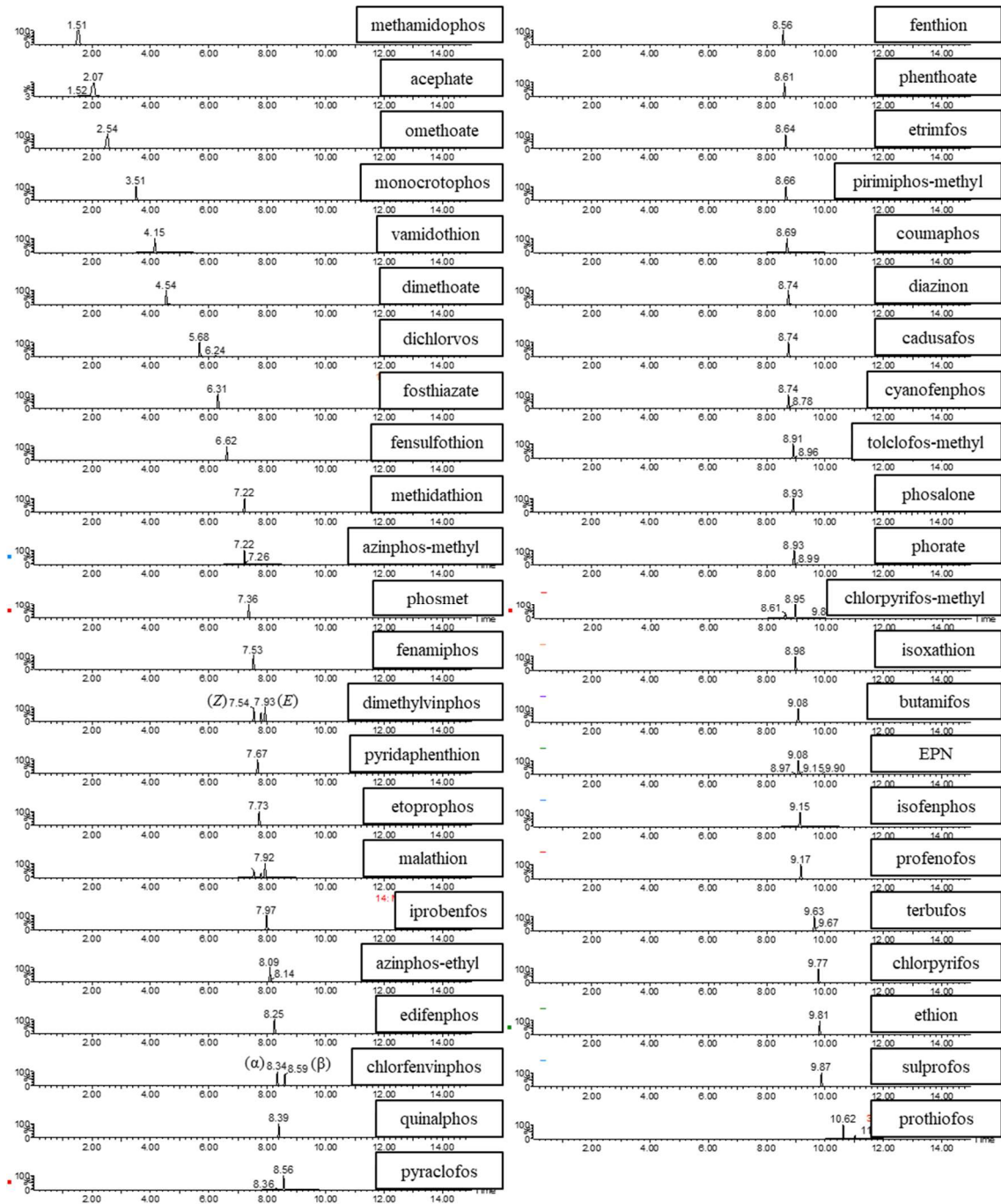
9

1 Fig. 1



2  
3  
4

1 Fig. 2



2  
3  
4

Table 1. 検出された有機リン系農薬47種のMS/MS分析条件

	定量イオン				定性イオン			
	Precursor ( <i>m/z</i> )	Product ( <i>m/z</i> )	CV <sup>a</sup> (V)	CE <sup>b</sup> (V)	Precursor ( <i>m/z</i> )	Product ( <i>m/z</i> )	CV <sup>a</sup> (V)	CE <sup>b</sup> (V)
methamidophos	141.9	93.9	30	12	141.9	124.8	30	14
acephate	183.9	142.8	20	10	183.9	94.6	20	25
omethoate	214.0	182.8	25	10	214.0	124.8	25	22
monocrotophos	224.1	127.1	30	15	224.1	109.0	30	10
vamidithion	288.0	146.0	25	10	288.0	118.0	25	25
dimethoate	230.0	198.8	20	10	230.0	124.8	20	22
dichlorvos	221.0	109.0	23	22	221.0	79.0	23	34
fosthiazate	284.0	104.0	19	22	284.0	228.0	19	10
fensulfothion	309.0	157.1	36	25	309.0	173.1	36	22
methidathion	303.0	84.9	30	20	303.0	144.8	30	10
azinphos-methyl	318.1	132.0	8	20	318.1	160.1	8	8
phosmet	318.0	160.0	28	22	318.0	77.0	28	46
fenamiphos	304.1	217.1	27	24	304.1	202.1	27	36
dimethylvinphos ( <i>Z</i> )	331.0	127.1	30	19	331.0	170.1	30	47
dimethylvinphos ( <i>E</i> )	331.0	127.1	30	19	331.0	170.1	30	47
pyridaphenthion	341.0	189.0	31	22	341.0	92.0	31	34
etoprofos	243.0	131.0	18	20	243.0	97.0	18	31
malathion	331.0	126.9	30	12	331.0	98.9	30	25
iprobenfos	289.0	91.0	9	20	289.0	205.0	9	10
azinphos-ethyl	346.0	77.1	16	36	346.0	132.0	16	16
edifenphos	311.0	109.0	23	32	311.0	111.0	23	26
chlorfenvinphos ( $\alpha$ )	358.9	155.0	28	12	358.9	99.0	28	30
chlorfenvinphos ( $\beta$ )	358.9	155.0	28	12	358.9	99.0	28	30
quinalphos	299.0	162.9	15	24	299.0	96.9	15	30
pyraclofos	361.1	111.1	30	85	361.1	138.1	30	55
fenthion	279.0	168.9	25	18	279.0	104.9	25	25
phenthoate	321.0	79.1	9	40	321.0	135.0	9	20
etrimfos	293.1	125.0	29	26	293.1	265.1	29	16
pirimiphos-methyl	306.1	107.9	30	30	306.1	67.1	30	40
coumaphos	363.0	307.0	32	16	363.0	289.0	32	24
diazinon	305.1	169.0	20	22	305.1	96.9	20	35
cadusafos	271.1	159.0	16	16	271.1	131.0	16	22
cyanofenphos	304.0	276.0	34	12	304.0	157.0	34	22
tolclofos-methyl	300.9	124.9	30	16	300.9	268.9	30	16
phosalone	367.9	181.9	12	14	367.9	110.9	12	42
phorate	261.0	75.1	15	12	261.0	97.1	15	25
chlorpyrifos-methyl	321.8	125.0	34	20	321.8	289.9	34	16
isoxathion	314.1	104.9	31	14	314.1	96.9	31	35
butamifos	333.1	180.0	2	10	333.1	95.9	2	34
EPN <sup>c</sup>	324.0	157.0	22	25	324.0	296.0	22	14
isofenphos	346.1	245.1	16	12	346.1	217.0	16	22
profenofos	372.9	302.6	30	20	372.9	127.9	30	40
terbufos	289.0	103.0	18	8	289.0	57.2	18	22
chlorpyrifos	350.1	97.0	25	33	350.1	197.9	25	19
ethion	385.0	199.0	30	10	385.0	142.9	30	25
sulprofos	323.1	219.0	10	14	323.1	247.0	10	10
prothiofos	345.1	240.9	2	18	345.1	268.9	2	10
a: Cone Voltage,								
b: Collision Energy,								
c: <i>O</i> -ethyl <i>O</i> -4-nitrophenyl phenylphosphonothioateの略称								

1  
2  
3

Table 2. 血液試料及び人工尿試料のマトリックス効果並びに添加回収試験における回収率

	マトリックス効果 (%) <sup>a</sup>				回収率 (%) <sup>b</sup>			
	血液		人工尿		血液		人工尿	
	Day 1	Day 2	Day 1	Day 2	50 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>	50 <sup>c</sup>	10 <sup>c</sup>
methamidophos	130.4	119.7	132.0	95.7	112.4	101.8	102.7	99.4
acephate	44.1	35.3	105.8	83.4	87.9	N.D. <sup>c</sup>	105.4	107.0
omethoate	116.0	138.8	102.3	100.2	136.4	126.0	110.0	111.2
monocrotophos	136.6	171.1	109.2	121.7	142.0	133.0	109.1	111.9
vamidothion	125.8	143.9	107.6	111.1	132.6	123.9	110.4	112.4
dimethoate	114.7	150.2	124.4	130.2	125.3	112.4	109.8	113.4
dichlorvos	119.5	146.9	121.7	138.6	101.7	87.9	102.2	103.1
fosthiazate	126.8	137.2	137.9	135.4	104.5	99.4	108.7	108.3
fensulfothion	125.2	104.6	126.2	114.1	107.2	98.3	107.0	101.6
methidathion	102.4	105.3	124.3	105.4	91.9	80.5	109.5	99.4
azinphos-methyl	94.2	109.8	99.2	99.2	77.8	49.5	101.2	70.9
phosmet	95.5	65.9	50.6	9.5	44.2	45.6	N.D. <sup>c</sup>	N.D. <sup>c</sup>
fenamiphos	116.8	124.1	113.5	122.7	108.6	103.6	103.3	101.3
dimethylvinphos (Z)	110.8	107.0	120.5	114.0	83.8	79.9	95.0	90.8
dimethylvinphos (E)	123.2	105.9	133.1	110.9	83.9	78.1	94.0	88.0
pyridaphenthion	104.2	113.1	111.8	118.0	86.7	85.1	97.6	91.3
etoprophos	148.0	155.5	161.7	169.7	116.9	106.0	106.8	108.8
malathion	106.2	108.6	119.0	107.6	88.0	88.6	96.6	92.7
iprobefos	117.4	145.4	138.5	149.4	104.2	94.7	100.5	98.8
azinphos-ethyl	78.8	108.4	100.3	102.6	85.0	77.1	100.4	84.5
edifenphos	113.2	121.7	124.7	125.3	89.0	84.8	88.4	86.9
chlorfenvinphos (α)	118.4	119.7	128.3	124.8	87.5	83.5	84.9	78.5
chlorfenvinphos (β)	113.3	120.9	128.9	124.9	83.7	78.9	75.9	69.3
quinalphos	110.5	77.2	124.3	131.0	163.0	155.7	84.4	90.8
pyraclofos	133.4	138.4	126.4	125.6	86.1	85.3	74.6	66.3
fenthion	107.2	119.0	155.8	137.3	82.9	68.1	77.8	76.2
phenthoate	114.4	106.1	126.0	110.5	89.4	79.2	83.5	85.0
etrimfos	121.2	129.0	137.1	139.6	99.3	88.9	94.3	94.1
pirimifos-methyl	105.9	127.7	122.5	131.2	91.2	84.2	74.5	75.6
coumaphos	101.9	120.2	112.7	124.3	85.3	72.9	79.7	77.7
diazinon	110.5	129.5	127.9	134.1	97.7	90.3	84.9	85.3
cadusafos	124.3	159.1	154.0	162.0	103.4	96.4	93.8	95.1
cyanofenphos	119.6	120.0	130.0	125.5	84.0	61.3	69.9	65.7
tolclofos-methyl	139.1	107.7	160.2	121.4	97.7	69.2	60.9	N.D. <sup>c</sup>
phosalone	96.2	116.3	128.1	129.4	75.4	71.0	68.2	64.6
phorate	124.4	134.2	170.1	148.5	100.0	73.4	68.2	64.6
chlorpyrifos-methyl	99.5	113.3	131.9	113.4	74.4	59.9	59.6	47.4
isoxathion	99.1	117.2	102.0	116.4	93.2	91.7	72.2	73.0
butamifos	92.7	105.0	114.2	117.2	85.8	80.2	75.2	74.3
EPN	112.4	86.4	146.1	104.2	79.9	N.D. <sup>c</sup>	66.1	N.D. <sup>c</sup>
isofenphos	25.1	35.5	129.2	123.1	85.4	71.3	97.4	90.7
profenofos	101.4	93.3	125.3	129.8	82.5	66.4	65.8	64.8
terbufos	114.5	108.5	168.7	122.1	88.7	61.2	70.7	58.6
chlorpyrifos	135.4	116.8	159.7	117.2	68.1	65.1	60.1	32.2
ethion	96.5	141.1	134.5	145.2	82.9	77.0	55.6	58.7
sulprofos	93.1	106.6	116.3	112.3	66.5	65.8	58.2	57.8
prothiofos	240.2	93.1	273.8	78.5	— <sup>e</sup>	N.D. <sup>c</sup>	— <sup>e</sup>	N.D. <sup>c</sup>

a: マトリックス標準溶液中のピーク面積値 / 溶媒標準溶液中のピーク面積値.

b: 試料溶液中のピーク面積値 / マトリックス標準溶液中のピーク面積値.

c: 血液、尿等人体試料中濃度 [ng/mL].

d: N. D. = not detected.

e: prothiofosは回収率の算出対象外.