

# LC/MS/MS を用いた食品中の化学物質の一斉分析法の検討 及び検索システムの構築

【食品衛生室】

岩永千歳・森田晃祥\*・山根一城（\*現 水・大気環境課）

Study of LC/MS/MS simultaneous analysis methods for chemicals in food and the construction of a search mechanism

Chitose IWANAGA, Akiyoshi MORITA, Kazuki YAMANE

Abstract

The MS/MS spectral library that uses LC/MS/MS was made to establish a system that would be able to act promptly for a particular corresponding causative agent in the event of a health-related crisis case. We acquired the MS/MS spectrum, consisting of 406 materials with a focus on pesticides and veterinary drugs. We examined the QuEChERS pretreatment method and confirmed that it can be used in practical applications when targeting pesticides.

## 1 はじめに

近年、中国産冷凍餃子を原因とする中毒事案や工業原料であるメラミンが原料乳に混ぜられた問題のように、食の安全を脅かし、消費者の食への安心を損なうような、食品に混入した化学物質を原因とする健康被害事案が発生している。

このような事案が生じたとき自治体の地方衛生研究所は、被害の拡大を防止し、食の安全性に対する不安を解消するため、原因となった化学物質を迅速かつ正確に特定する役割を担っている。

原因化学物質を特定するには、化学分析の手法を用いた定性分析により化合物が示す特徴的なデータを基に同定を行うこととなる。定性分析において、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) や液体クロマトグラフ質量分析計 (LC-MS) は、1 回の測定において、物質の構造情報とクロマトグラフィーによる情報の 2 種の定性情報が得られるため、非常に有用な手法であるとされている。<sup>1)</sup>

GC-MS は、農薬等の有害化学物質の分析に最もよく利用されており、食品分析の現場では汎用されている手法である。GC-MS による定性分析において、GC により得られる相対保持指標や電子イオン化法 (EI) によるスペクトルデータは再現性が高く、これらのデ

ータを集積したデータベースは市販されているものやインターネットで閲覧可能なものがあり、化合物同定には欠かせない手法となっている。<sup>2) 3)</sup> しかし、GC の原理上から難揮発性物質、熱分解性物質を測定する場合は、揮発性、熱安定性物質に誘導体化したうえで分析する必要があることから前処理操作が煩雑となり迅速性を欠く場合がある。

一方、LC-MS は、難揮発性物質、熱分解性物質の GC-MS では測定が困難な物質も測定可能であり、GC-MS に比べて測定可能物質が多いという点では、健康被害の原因となった物質を幅広くスクリーニングするうえでは、非常に有用な装置であるといえる。しかし、LC-MS は、化合物によっては機種間により得られるマススペクトルが異なる場合があり<sup>4)</sup>、GC-MS のようなスペクトルデータベースが普及していないのが現状である。

また、食品中の化合物を GC-MS、LC-MS で測定するためには、事前にマトリックスを除去するための前処理を行わなければならない。一般的に、食品中の農薬等の分析においての前処理方法は、溶媒による食品からの目的物質の抽出工程とその抽出液からマトリックスを除去するための精製工程を行うこととなる。代表的な食品中の農薬分析法として厚生労働省通知によ

る「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」があげられるが、この試験法は基準の適否を判断するための微量の定量分析を念頭においたものであるため、迅速性が要求される健康被害等の事案における原因物質特定のための定性分析には適していないといえる。

近年、これまで前処理に時間を要していたが、迅速性をもつ方法として農薬の一斉分析に使われることが多い QuEChERS 法<sup>5) 6)</sup>が注目されている。QuEChERS 法は、溶媒抽出時に、通常カラムによる精製に用いる固相を液中に分散させることで抽出と精製を同時に行い、前処理工程内に濃縮操作がないため、早い(Quick)、簡単(Easy)、安い(Cheap)、効率的(Effective)、堅牢(Rugged)、安全(Safe)という特徴を有している。

今回、われわれは、食品を介した健康被害を想定し、迅速な物質同定に活用可能な農薬、動物用医薬品等の MS/MS スペクトルライブラリデータベースの構築を同一メーカーの機種を有する岡山県、広島県、山口県と連携して行った。また、QuEChERS 法を用いた LC/MS/MS 分析法に関して添加回収試験による測定精度の評価と未知物質のスクリーニング法として活用するための基礎的な検討をおこなったので報告する。

## 2 方法

すべての分析において、以下の装置を用いた。

HPLC : Agilent1100 series

(Agilent Technologies, Inc)

質量分析計 : API3000™ LC/MS/MS system

(Applied Biosystems Corp.)

### 1) プロダクトイオンスキャンによる MS/MS スペクトルの測定

#### (1) 測定対象物質

測定対象物質は、食品の生産段階で使用される農薬、動物用医薬品とした。

#### (2) MS/MS スペクトル測定に用いた標準溶液

各標準品をアセトニトリル/メタノール(1:1)溶液で希釈し調製した。測定する際の濃度は、確実にピークが検出されるよう 10 ppm 溶液を用いた。

### (3) プロダクトイオンスキャン測定条件

プロダクトイオンスキャンによる MS/MS スペクトルの測定条件を表 1 に示す。

## 2) 前処理法の検討

### (1) 測定対象項目及び模擬試料

近年、有機リン系農薬を原因とする健康危機事案がみられることから表 2 に示した有機リン系農薬 24 項目を対象項目とした。

### (2) 模擬試料の調製

検討に用いた模擬試料は、淡色野菜(キャベツ、きのこ、海藻等)を混合した試料と果実(いちご、みかん、バナナ、りんご等)を混合した試料に有機リン系農薬標準溶液を添加したものをを用いた。

試料 10 g に有機リン系農薬標準液(アセトン溶液)を添加し、30 分放置した試料を添加回収試験に供した。模擬試料中濃度は、MRM による定量分析用は試料中濃度 20 ppb、Q1 Multiple Ions による定性分析用は、試料中濃度 1 ppm とした。

### (3) 試薬等

QuEChERS 法による試料溶液の調製には、SUPELCO 製の Citrate Extraction Tube 及び PSA SPE Clean Up Tube 1 を用いた。内部標準は、トリフェニルリン酸溶液(20 ppm)を用いた。

### (4) 試験操作

QuEChERS 法の操作は、Anastassiades らの方法<sup>5)</sup>に準拠して行った。

有機リン系農薬添加試料 10 g にアセトニトリル 10 ml と内部標準 0.1 ml を加え、1 分間振り混ぜた後、Citrate Extraction Tube の中身を加え、さらに 1 分間振り混ぜた。3000 rpm で 5 分間遠心分離し、アセトニトリル層を 6 ml 採取し、PSA SPE Clean Up Tube 1 に加えた。1 分間振り混ぜた後、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。アセトニトリル層を分取し、LC/MS/MS 分析に供した。

(5) LC/MS/MS 測定条件

添加回収試験での LC/MS/MS による MRM 測定条件は表 2、表 3 に、Q1 Multiple Ions 測定条件は表 4 に示す。

Q1 Multiple Ions 測定では、モニターイオンの設定を m/z100 ~ 199、200 ~ 299、300 ~ 399 の 3 条件により測定を行った。

表 1 プロダクトイオンスキャンによる MS/MS スペクトル測定条件

| HPLC条件                     |  |
|----------------------------|--|
| カラム                        | phenomenex Mercury MS Luna C18 (10 mm × 2.0mm i.d.3 μ m)             |
| 移動相                        | A) 5 mmol/L 酢酸アンモニウム/水<br>B) 5 mmol/L 酢酸アンモニウム/ (メタノール/アセトニトリル(1:1)) |
| グラジエント条件                   | 0分(80:20) 5分(5:95) 7分(5:95) 7.01分(80:20) 10分(80:20)                  |
| 流速                         | 0.2ml/分  |
| カラム温度                      | 40   |
| 注入量                        | 1 μ L  |
| MS/MS条件                    |  |
| イオン化方式                     | ESI +, ESI -   |
| スキャンタイプ                    | プロダクトイオンスキャン   |
| Ionspray voltage           | 4500(+), 5500(-)   |
| Collision energy           | 20, 35, 50 eV(+), -20, -35, -50 eV(-)                                |
| Declustering Potential(DP) | 30 V(+), -30 V(-)  |
| Focusing Potential(FP)     | 200 V(+), -200V(-)   |
| Ion source temp            | 400  |
| Dwell time                 | 1sec   |

表 2 QuEChERS 法添加回収試験における MRM 測定条件

| Pesticides   | R.T. (min) | Precursor ion(m/z) | Product ion(m/z) | DP | CE |
|--------------|------------|--------------------|------------------|----|----|
| 1 アジンホスエチル   | 7.93       | 346                | 132              | 36 | 23 |
| 2 イソフェンホス    | 8.53       | 346                | 287              | 31 | 9  |
| 3 エチオン       | 9.13       | 385                | 199              | 36 | 15 |
| 4 エディフェンホス   | 8.16       | 311                | 111              | 46 | 31 |
| 5 オメトエート     | 0.82       | 214                | 183              | 36 | 17 |
| 6 カズサホス      | 8.53       | 271                | 159              | 31 | 21 |
| 7 キナルホス      | 8.14       | 299                | 163              | 41 | 33 |
| 8 クマホス       | 8.33       | 363                | 227              | 76 | 35 |
| 9 シアノフェンホス   | 7.88       | 304                | 276              | 56 | 19 |
| 10 シアノホス     | 7.25       | 244                | 125              | 41 | 23 |
| 11 スルプロホス    | 9.22       | 323                | 219              | 51 | 23 |
| 12 ダイアジノン    | 8.34       | 305                | 169              | 46 | 33 |
| 13 トリアゾホス    | 7.84       | 314                | 162              | 31 | 25 |
| 14 パラチオン     | 8.15       | 292                | 236              | 51 | 21 |
| 15 ピリダフェンチオン | 7.75       | 341                | 189              | 56 | 31 |
| 16 フェナミホス    | 7.88       | 304                | 217              | 76 | 29 |
| 17 フェンチオン    | 8.18       | 279                | 247              | 41 | 19 |
| 18 プロパホス     | 8.13       | 305                | 221              | 51 | 19 |
| 19 プロフェノホス   | 8.79       | 373                | 303              | 56 | 25 |
| 20 ホサロン      | 8.43       | 368                | 182              | 36 | 21 |
| 21 ホスファミドン   | 6.09       | 300                | 174              | 46 | 19 |
| 22 ホルモチオン    | 6.23       | 258                | 199              | 36 | 11 |
| 23 ホレート      | 8.40       | 261                | 75               | 26 | 19 |
| 24 メタミドホス    | 0.81       | 142                | 94               | 36 | 21 |
| IS トリフェニルリン酸 | 8.31       | 327                | 215              | 71 | 35 |

表3 QuEChERS 法添加回収試験における MRM 測定条件

|                  |  |
|------------------|--|
| HPLC条件           |  |
| カラム              | Xterra MS C18 (50 mm × 2.1mm i.d.3 μ m, Waters製)                                 |
| 移動相              | A) 5 mmol/L 酢酸アンモニウム/水<br>B) 5 mmol/L 酢酸アンモニウム/ (メタノール/アセトニトリル(1:1))             |
| グラジエント条件         | 0分(A/B 80:20) 1分(80:20) 5分(20:80) 10分(5:95) 12分(5:95)<br>12.1分(80:20) 20分(80:20) |
| 流速               | 0.2ml/分  |
| カラム温度            | 40   |
| 注入量              | 5 μ L  |
| MS条件             |  |
| イオン化方式           | ESI +  |
| ionspray voltage | 5500(+)  |
| ion source temp  | 400  |
| Dwell time       | 0.02 sec   |

表4 スクリーニング法における Q1 Multiple Ions 測定条件

|                            |  |
|----------------------------|--|
| HPLC条件                     |  |
| カラム                        | Xterra MS C18 (50 mm × 2.1mm i.d.3 μ m, Waters製)                                 |
| 移動相                        | A) 5 mmol/L 酢酸アンモニウム/水<br>B) 5 mmol/L 酢酸アンモニウム/ (メタノール/アセトニトリル(1:1))             |
| グラジエント条件                   | 0分(A/B 80:20) 1分(80:20) 5分(20:80) 10分(5:95) 12分(5:95)<br>12.1分(80:20) 20分(80:20) |
| 流速                         | 0.2ml/分  |
| カラム温度                      | 40   |
| 注入量                        | 1 μ L  |
| MS条件                       |  |
| イオン化方式                     | ESI +  |
| 測定モード                      | Q1 Multiple Ions Scan  |
| ionspray voltage           | 5500(+)  |
| Declustering Potential(DP) | 20 V(+)  |
| Focusing Potential(FP)     | 200 V(+)   |
| ion source temp            | 400  |
| Monitor Ions               | 1回の測定を100 uの範囲で2 u間隔で設定  |
| Dwell time                 | 0.02 sec   |

### 3 結果及び考察

#### 1) プロダクトイオンスキャンによる MS/MS スペクトルの測定

農薬、動物用医薬品等の 406 物質について、プロダクトイオンスキャンで測定し MS/MS スペクトルを取得した。

スペクトル測定では、移動相等に由来するバックグラウンドの影響を排除したスペクトルを得るためにカラムを使用しての測定とした。また、移動相の条件は、厚生労働省通知の残留農薬一斉分析法をもとにし、有機溶媒系は、アセトニトリルとメタノールの混合液を用いた。これは、健康被害事案において LC-MS を用いたスクリーニング法としての使用を想定し、多成分を一斉に分析することを目的としているため、農薬や動物用医薬品を中心に幅広く検出することを考慮した上でこの組成とした。

LC/MS/MS によるスペクトル測定では、イオン化法は低分子有機化合物の測定によく用いられるエレクトロスプレーイオン化法 (ESI) とした。ESI では、GC-MS で汎用される電子イオン化法 (EI) に比べ、分子量関連イオンのみ検出され化合物を同定

するために必要なフラグメントイオンの生成が乏しいため、タンデム質量分析計により必要な化合物の構造情報を示すフラグメントイオンを得るプロダクトイオンスキャンによりスペクトルデータを測定することとした。

さらに3種類の Collision Energy (CE)条件で測定することで3パターンのスペクトルデータを測定することとした。また、ポジティブ及びネガティブイオンの両モードで測定可能な化合物は正イオン、負イオンのスペクトルを測定した。

得られたスペクトルデータの例として農薬のイソフェンホス (MW345) のスペクトルを図 1 に示す。

今回、スペクトルデータの測定を同一メーカーの装置 (四重極 MS/MS 3 台、四重極 - イオントラップ MS/MS 1 台) を所有する 4 機関 (岡山県、広島県、山口県、鳥取県の公設研究機関) でおこなった。事前に、アセフェート、ピテルタノール、ピリダフェンチオン、ペンシクロン及びメプロニルの 5 農薬について、装置間での MS/MS スペクトルの再現性を確認したところ、いずれの物質においても同一条件でほぼ一致したスペクトルが得られていた。<sup>8)</sup>

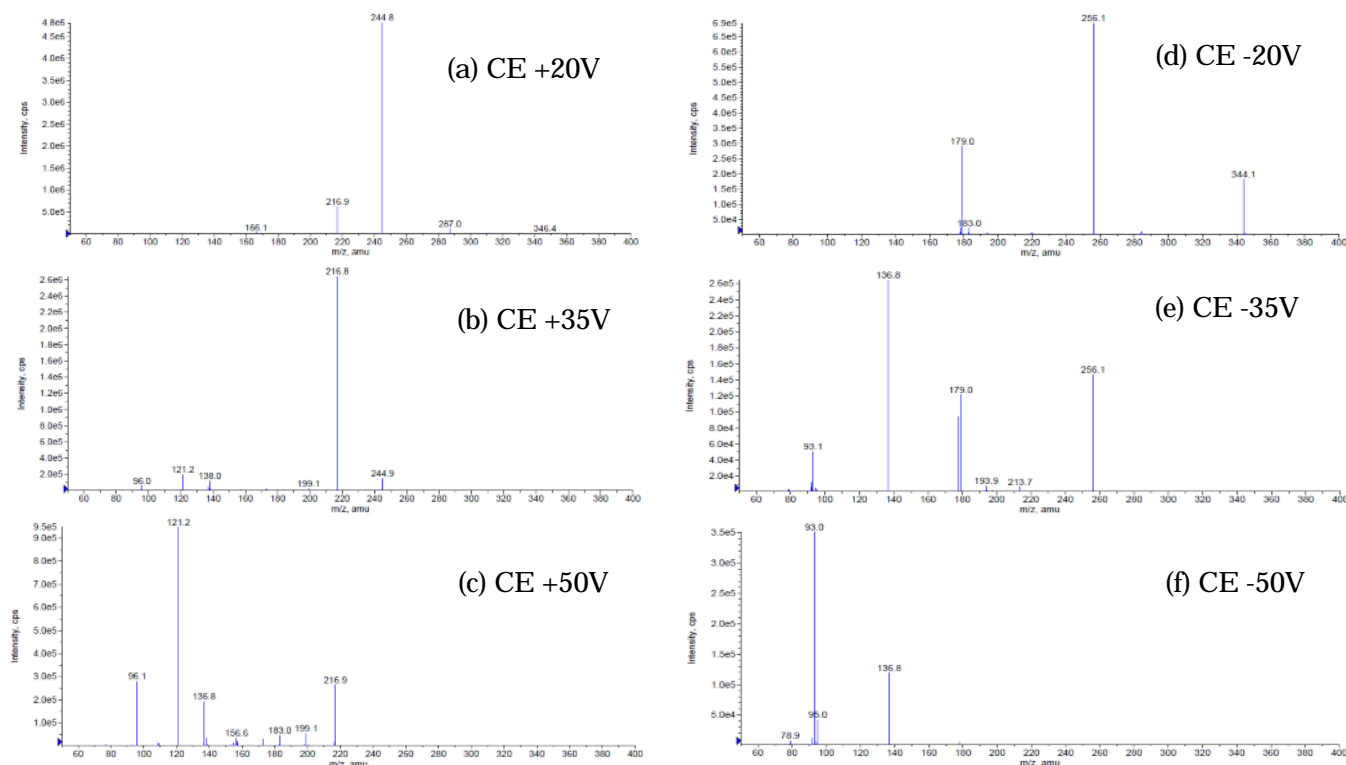


図 1 イソフェンホスのプロダクトイオンスキャンスペクトル

(a) ~ (c) はポジティブイオンモード、プレカーサイオン m/z346 によるスペクトル  
(d) ~ (f) はネガティブイオンモード、プレカーサイオン m/z344 によるスペクトル

## 2) 前処理法の検討

実際の健康被害事案を想定した場合、食品や症例由来の尿、血清等が分析対象試料となることが多い。この中で、食品は最も複雑なマトリックスを含み、前処理法による LC-MS 測定用試験溶液の精製度合いによって、検出濃度レベルへの影響や結果の誤判定の要因となることが考えられるため、前処理操作によりマトリックスの除去が必要となる。

今回、この前処理法として迅速性をもつ前処理法として農薬の一斉分析に使われている QuEChERS 法の検討を行った。検討は、淡色野菜混合試料、果実混合試料を模擬試料とした添加回収試験を行い、MRM 測定による回収率及び変動係数の評価を行うことで前処理法として適用性を確認した。

有機リン系農薬の添加回収試験結果を表 5 に示す。淡色野菜を用いた試験による回収率では、オメトエートが 42.4%、スルプロホスが 45.5%と低い結果となり、変動係数ではシアノホスが 35.9%とばらつき大きい結果であった。果実を用いた試験による回収率は、オメトエートが 44.2%、メタミドホスが

47.4%と低い結果であった。添加回収試験に供した模擬試料中の農薬濃度は 20ppb と低濃度でおこなったが、すべての化合物で回収率 40%以上であり、高濃度試料が対象となる健康被害事案における定性分析において十分に適用可能であると考えられた。しかしながら、極性化合物であるオメトエート、メタミドホスについては回収率が低い傾向がみられた。また、今回の LC 条件は厚生労働省通知残留農薬一斉試験法を基にして ODS カラムを用いた逆相クロマトグラフィーの条件で実施したことから、メタミドホスやオメトエートの極性化合物は保持時間が、それぞれ 0.81 分、0.83 分となりカラムに十分に保持されていなかった。極性化合物は、GC-MS による測定が困難な化合物群であり、LC-MS の測定可能物質が広いという特徴が活用できる部分であるため、幅広い化合物に対してスクリーニング法として定性分析に用いるためには、極性化合物群に対応するための前処理法と LC 条件の検討が今後の課題であると考えられた。

表 5 QuEChERS 法による添加回収試験結果

| 農薬名          | 淡色野菜    |          | 果実      |          |
|--------------|---------|----------|---------|----------|
|              | 回収率 (%) | 変動係数 (%) | 回収率 (%) | 変動係数 (%) |
| 1 アジンホスエチル   | 99.1    | 3.5      | 99.6    | 1.2      |
| 2 イソフェンホス    | 103.3   | 6.7      | 98.1    | 1.0      |
| 3 エチオン       | 105.9   | 7.3      | 105.3   | 0.5      |
| 4 エディフェンホス   | 100.4   | 2.4      | 98.4    | 0.5      |
| 5 オメトエート     | 42.4    | 12.4     | 44.2    | 2.2      |
| 6 カズサホス      | 97.6    | 0.1      | 97.3    | 0.2      |
| 7 キナルホス      | 114.5   | 15.0     | 100.2   | 1.7      |
| 8 クマホス       | 99.8    | 7.7      | 98.4    | 0.7      |
| 9 シアノフェンホス   | 102.0   | 6.5      | 98.4    | 0.6      |
| 10 シアノホス     | 201.0   | 35.9     | 163.2   | 6.2      |
| 11 スルプロホス    | 45.5    | 21.0     | 102.2   | 9.9      |
| 12 ダイアジノン    | 103.2   | 3.8      | 95.9    | 0.5      |
| 13 トリアゾホス    | 99.6    | 2.9      | 98.0    | 0.2      |
| 14 パラチオン     | 108.6   | 8.9      | 132.2   | 0.2      |
| 15 ピリダフェンチオン | 102.9   | 6.9      | 97.8    | 1.1      |
| 16 フェナミホス    | 104.9   | 8.1      | 104.8   | 1.3      |
| 17 フェンチオン    | 102.1   | 15.8     | 69.0    | 4.4      |
| 18 プロパホス     | 96.5    | 2.8      | 96.0    | 0.4      |
| 19 プロフェノホス   | 105.4   | 0.5      | 105.2   | 0.7      |
| 20 ホサロン      | 109.9   | 8.3      | 98.3    | 0.8      |
| 21 ホスファミドン   | 101.0   | 4.0      | 92.5    | 0.3      |
| 22 ホルモチオン    | 102.2   | 13.3     | 86.9    | 5.9      |
| 23 ホレート      | 109.8   | 21.8     | 58.7    | 16.2     |
| 24 メタミドホス    | 68.5    | 17.4     | 47.4    | 5.8      |

各農薬の試料中添加濃度は 20 μg/kg  
回収率は n=3 の平均

### 3) Q1 Multiple Ions 測定によるスクリーニング法の検討

今回、測定を行った MS/MS スペクトルは、プロトン付加イオンまたはプロトン脱離イオンをプレカーサイオンとしたプロダクトイオンのスペクトルである。このデータを集積したデータベースを活用し、未知物質を対象としたスクリーニング法として LC/MS/MS による測定を行う場合、まず、MS/MS におけるプレカーサイオンを検出しておく必要がある。

プレカーサイオンを検出する方法としては、Q1scan と Q1 Multiple Ions による測定条件が考えられる。ここでは、前処理から結果を得るまでの時間を短縮するため、精製をなるべく簡単な手法で行い、LC-MS での分離能を活用した測定法とするため、Q1 Multiple Ions による測定条件を選択した。モニターイオンを 2 u ごとに 100 u の範囲で測定することでプレカーサイオンの検出を行った。

標準溶液と淡色野菜から QuEChERS 法により抽出した試験溶液のモニターイオン  $m/z346$  のクロマトグラムを図 2 に示す。7.96 分はアジンホスエチル、8.53 分はイソフェンホスのピークである。QuEChERS 法抽出液では試料中添加濃度 0.02ppm において、夾雑物の妨害のない S/N 比 10 以上のピークとして検出された。迅速化された QuEChERS

法による前処理操作で得られた試験溶液による Q1 multiple Ions での測定は、夾雑物による著しい影響を受けることなくプリカーサイオンの検出に活用できる可能性が示された。

しかしながら、保持時間 5 分から 6 分の間に試験品由来の夾雑ピークが検出されており、未知物質のスクリーニングであった場合、この後、検出ピークに対してプロダクトイオンスキャンによる測定を行うこととなるため、その作業量が増えることとなる。

今回は、食品試料のなかでも測定において夾雑物の影響が少ないと想定される淡色野菜の混合試料でおこなったが、しばしば、食品中の農薬分析において問題となる油脂や色素の含有率が高い食品等の場合については、夾雑ピーク検出の影響がより顕著になることが考えられる。

Q1 multiple Ions による測定段階で検出ピークの絞込みを行う方法として、クロマトグラフィーにより得られる保持時間の活用が考えられる。GC-MS では、カラム液相の種類ごとに n-アルカンを指標物質とした相対保持指標が未知物質の定性分析に活用されている。LC-MS による相対保持指標については、一定の測定条件におけるメソミル、アニリン等を指標物質とした報告<sup>4)</sup>等があり、未知物質の定性分析において相対保持指標を整備することでより迅速な定性分析が可能になると考えられる。

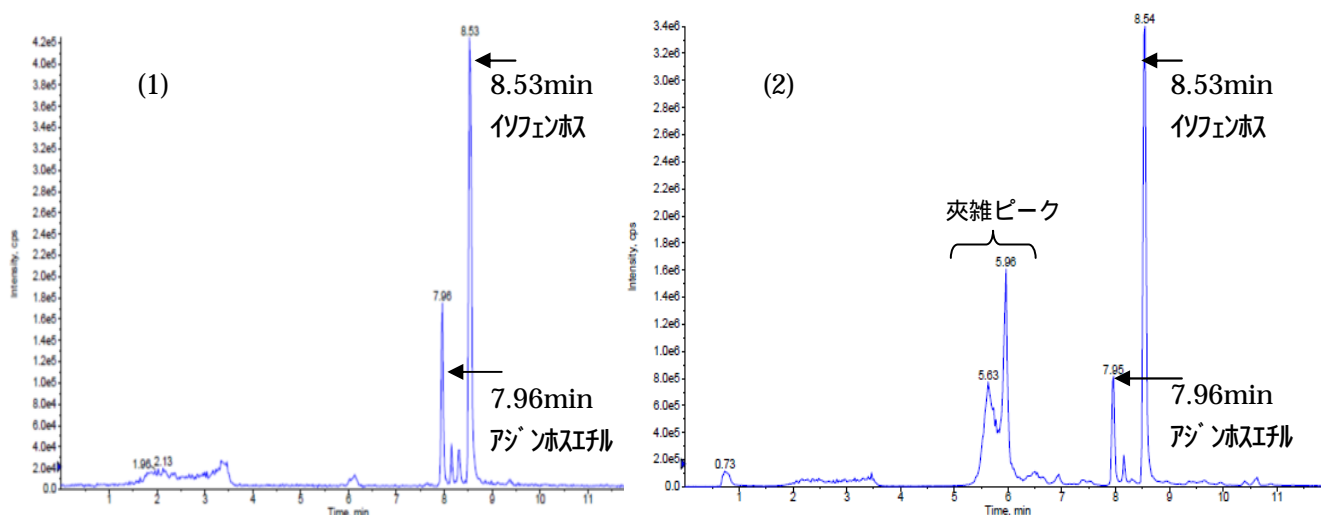


図 2 Q1 Multiple Ions により測定した  $m/z346$  のクロマトグラム  
(1)は標準溶液のクロマトグラム、(2)は QuEChERS 法による淡色野菜試験溶液

## 4 まとめ

農薬、動物用医薬品等 406 物質について、LC-MS-MS を用いた CE 3 条件のプロダクトイオンスキャンによる MS/MS スペクトルを取得した。

MS/MS スペクトルデータベースを健康被害事案発生時の未知物質のスクリーニング法に活用するための農薬を対象とした場合の前処理法として、迅速性、測定精度から QuEChERS 法は利用可能であると考えられたが、極性化合物群に対しては、さらなる検討が必要であるといえた。

MS/MS スペクトル測定の前段として行うプレカークーライオンの検出法として、Q1 Multiple Ions による測定法を検討したところ、クロマトグラフィーによる相対保持指標による未知物質の絞り込みも迅速な未知物質の検出のためには必要であると考えられた。さらに、分析に大きく影響を及ぼすとされている油脂や色素等を多く含有する加工食品を用いての検討を行うことも今後の課題である。

## 5 共同研究機関

岡山県環境保健センター

広島県立総合技術研究所保健環境センター

山口県環境保健センター

## 6 参考文献

- 1) 太田彦人, 犯罪捜査における農薬分析 : ぶんせき No.3, 146-148, (2009)
- 2) 安達美和, 質量分析の法化学への応用 : Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan, 52(3), 93-101 (2004)
- 3) 早水紀久子, スペクトルデータベースの現状について : 日本化学会情報化学部会誌, 21(1), 16-19 (2003)
- 4) 上堀美知子, 石井善昭, 長谷川敦子, 吉田寧子, 鈴木茂, 今村清, 化学物質検索のための液体クロマトグラフィー/質量分析法で得られたマススペクトルデータベースに関する研究 : 分析化学, 54(3), 211-219 (2005)
- 5) Anastassiades et al, Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of

Pesticide Residues in Produce : Journal of AOAC International, 86(2), (2003)

- 6) Lehotay, Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate: Collaborative Study : Journal of AOAC International, 90(2), (2007)
- 7) 豊田ら, 相互利用可能な LC/MS/MS スペクトルライブラリー作成のための研究 (第 1 報) - プロダクトイオンスキャンによる MS/MS スペクトル取得条件の検討 - : 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告, 16, 1-4, (2008)
- 8) 杉村ら, 相互利用可能な LC/MS/MS スペクトルライブラリー作成のための研究 ( ): 第 98 回食品衛生学会学術講演会要旨集