〈論 文〉

水中に残留する化学物質の分析法に関する研究 —frit/FAB-LC/MS による農薬分析について—

大 倉 敏 裕* 武 智 拓 郎** 森 喜 一***
井 上 博 雄*** 相 澤 貴 子° 眞 柄 泰 基°

Studies on an Analytical Method of Chemicals in Water —Analysis of Pesticide Residues in Water by frit/FAB-LC/MS—

Toshihiro OHKURA*, Takuro TAKECHI**, Yoshikazu MORI***,
Hiroo INOUE***, Takako AIZAWA° and Yasumoto MAGARA°

* Ehime Prefecture Saijo Central Public Health Center (ex. Ehime Prefectural Institute of Public Health), 150-1, Kanbairi, Saijo 793 Japan

** Public Health and Environment Department, Ehime Prefecture (ex. Ehime Prefectural Institute of Public Health), 4-4-2, Ichiban-cho, Matsuyama 790-70 Japan

*** Ehime Prefectural Institute of Public Health, 8-234, Sanban-cho, Matsuyama 790 Japan

° National Institute of Public Health, 4-6-1, Shirokanedai, Minato-ku, Tokyo 108 Japan

Abstract

The analytical method using frit/fast atom bombardment (FAB)-liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) was developed for the quantitative determination of nonvolatile and thermolabile pesticides in water. A sample water was passed through a polystyrene solid phase extraction (SPE) cartridge to extract pesticides. The reextraction of the pesticides was performed by back-flushing the cartridge with acetonitrile. The eluate with an addition of 2-phenoxybutyric acid as internal standard was analyzed by frit/FAB-LC/MS-selected ion monitoring (SIM) method without any derivatization procedure as a pretreatment.

The recovery ratio of 11 pesticides (2,4-D, bensultap, MCPA, MCPB, MCPP, mefenacet, methomyl, NAC, thiuram, tricyclazole and pyrazolate) spiked into ground water, river water and tap water were shown a figure such as 70% or more except bensultap for the routine analysis of them. In addition, their coefficient of variation (relative standard deviation) except bensultap ranged from 2.6 to 23.3% at detection limit level. Therefore, we have concluded this analytical method has an advantage to reduce the pretreatment of sample such as derivatization of nonvolatile and thermolabile pesticides.

However, some pesticides such as bensultap, methomyl and thiuram showed less quantitative accuracy, and so it needs further studies such as developing more efficient extraction procedure.

Key words: LC/MS, FAB, solid phase extraction, pesticide

1. はじめに

化学物質の分析には従来からガスクロマトグラフ法 (GC) が利用されているが, 特に精度の高い方法としてガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS) が利用され, 水道法による検査方法においても採用されている。

一方, 難揮発性化合物や, 熱分解性化合物は GC や GC/MS による測定が困難であり, 高速液体クロマトグラフ法 (HPLC) や誘導体化した後 GC/MS 等により測定されている。

しかし, これらの方法は誘導体化操作が煩雑であったり, HPLC の検出器の選択性の低さや, クロマト分離能

* (現)愛媛県西条中央保健所 (前 愛媛県立衛生研究所) 〒793 愛媛県西条市神拝甲150-1

** (現)愛媛県保健環境部 (前 愛媛県立衛生研究所) 〒790-70 愛媛県松山市一番町4-4-2

*** 愛媛県立衛生研究所 〒790 愛媛県松山市三番町8-234

° 国立公衆衛生院 〒108 東京都港区白金台4-6-1

の低さから、精度の良い結果が得られ難い等の問題点がある。

このため、これら GC/MS による測定が困難な化合物を対象とし、誘導体化操作を行うことなく、直接分析を行う HPLC と選択性の高い質量分析法を組み合わせた、液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS) を開発することは有用であると考えられるが、LC/MS の報告例^{1~12)}の中に定量分析に関するものは少なく、また、検査方法として公定化されていない。

LC/MS におけるイオン化法には frit-FAB、大気圧化学イオン化法 (APCI)、エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) が現在よく用いられている。frit-FAB、APCI は低極性から高極性物質に、ESI は中極性から特にイオン性物質に有効な方法であり、また、定量性では frit-FAB、APCI が優れている。さらに、frit-FAB は構造上加熱部位を持たないため、試料を加熱することなくイオン化ができ、熱分解性化合物の定量分析には frit-FAB が有効と考えられる。

また、水試料の前処理については、水中の化学物質は一般に微量であることから、機器分析の可能な濃度まで濃縮する必要がある。このため、従来から溶媒抽出法が用いられているが、近年、操作が簡便で、かつ、多量の有機溶媒を使用しない固相抽出法が作業環境上優れた方法として広く使用され、水道法に基づく検査方法においても採用されている。

これらのことから、難揮発性化合物や、熱分解性化合物を対象とし、操作が簡便で精度の高い分析法を開発することを目的に、固相抽出による前処理の後、誘導体化を行うことなく frit-FAB-LC/MS による多成分同時測定法を検討した。

環境中で使用されている化学物質の内、代表的なものとして農薬が挙げられ、その多くは GC/MS で測定されているが、その中には難揮発性化合物や熱分解性化合物等の GC/MS で測定され難いものがある。筆者らは既に、GC/MS で測定され難い農薬の内、除草剤 6 種について frit-FAB-LC/MS-SIM による同時分析法⁹⁾を報告しているが、さらに汎用性を高めるために、今回は農薬の内、使用量の多いものを対象農薬として検討した。また、前処理には適用化合物の範囲が広いポリマー系固相抽出カートリッジを用い検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 対象農薬

平成 5 年に国内で使用された農薬のうち、生産量、輸入量の比較的多い農薬について、水溶解度が大きい農薬、GC/MS により測定されていない農薬、水田に使用されている農薬を選定し、Table 1 に示す 11 農薬を検討対象とした^{13~17)}。

2.2 試薬

2,4-D, bensultap, MCP, methomyl, NAC, thiuram, pyrazolate, tricyclazole; 和光純薬工業製農薬標準品, MCPA, MCPB, mefenacet; Riedel-de Haën 製農薬標準品, benzoic-d₅ acid, phthalic-3,4,5,6-d₄ acid; ISOTEC 社製, 3-phenoxybenzoic acid, 3-phenoxypropionic acid; Aldrich 社製, 2-phenoxybutyric acid, メタノール, グリセロール, 塩酸, 酢酸; 和光純薬工業製, トリフルオロ酢酸 (TFA); Pierce 社製, アセトニトリル; Merck 社製

2.3 装置, 器具

質量分析計; 日本電子製 AX-505WA 型, 高速液体ク

Fig. 1 Analytical procedure for pesticides

Table 1 List of the pesticides in this work

Compound	Production and imports (t,kl) *1	Aqueous solubility (mg·l ⁻¹)	Type	Uses	Published analytical method
2,4-D	146	620	herbicide	paddy	derivatization-GC
bensultap	324	0.8	insecticide	paddy, field	derivatization-GC
MCPA	195	825	herbicide	paddy, field	derivatization-GC/MS
MCPB	36	44	herbicide	paddy	derivatization-GC/MS
MCP	160	620	herbicide	grass	derivatization-GC/MS
mefenacet	1418	5	herbicide	paddy	GC(tend to adsorption)
methomyl	463	58000	insecticide	paddy, field	derivatization-GC/LC
NAC	640	40	insecticide	paddy, field	derivatization-LC
pyrazolate	359	0.056	herbicide	paddy	GC(thermal decomposition)
thiuram	439	30	insecticide	paddy, field	LC
tricyclazole	271	700	insecticide	paddy	GC(tend to adsorption)

*1: 1992.10.1 ~ 1993.9.30, in Japan

Table 2 Analytical conditions of frit/FAB-LC/MS

HPLC Column	CAPCELLPAK C18 2.0mm i.d. × 150mm
Mobil Phase	methanol/water=7/3, 5.8mM-TFA, 0.25%-glycerol
Flow Rate	0.2ml·min ⁻¹
Column Temp.	25°C
Split Pressure	3.0kg·cm ⁻²
LC/MS Interface	frit/FAB
Bombardment Particle	Xe (6keV)
FAB Emission Current	0.25mA
Ion Chamber Temp.	50°C
Mass Resolution	1500
SIM Monitoring Ion	2,4-D;m/z 219.969 [M ⁺] bensultap;m/z 432.043 [MH ⁺] MCPA;m/z 200.024 [M ⁺] MCPB;m/z 228.055 [M ⁺] MCPB;m/z 214.040 [M ⁺] mefenacet;m/z 299.085 [MH ⁺] methomyl;m/z 255.101 [(M+93) ⁺] NAC;m/z 202.087 [MH ⁺] pyrazolate;m/z 439.029 [MH ⁺] thiuram;m/z 194.000 [(M-46) ⁺] tricyclazole;m/z 190.044 [MH ⁺] 2-phenoxybutyric acid;m/z 180.079 [M ⁺]
Switching Mode	Magnetic Field
Switching Rate	100msec
Lock Mass	m/z 167.0540, 241.1287, 461.2445 (glycerol)
Ion Multi. Voltage	2.0kV

ロマトグラフ装置；Waters社製 LC-モジュール 1，HPLC カラム；資生堂製 CAPCELL PAK C18 (2.0mm i.d.×150mm)，固相抽出カートリッジ；Waters社製 Sep-Pak PS-2

2.4 分析方法

Fig. 1 に示したように、試料500ml を希硝酸で pH 3 に調整し、あらかじめアセトニトリル、精製水で調整した固相抽出カートリッジ Sep-Pak PS-2 へ約 5 ml·min⁻¹ で吸引しながら通した後、窒素気流によりカートリッジを乾燥した。目盛り付き容器にあらかじめ内標準物質 5 μg (100 μg·ml⁻¹ : 50 μl) を添加した後、試料を通した方向と逆方向にアセトニトリルで 1 ml まで溶出し、frit-FAB-LC/MS-SIM 測定に 5 μl 供した。なお、LC/MS 測定条件は **Table 2** に示した。

3. 結果および考察

3.1 各物質の FAB/MS スペクトル

今回分析対象とした農薬の構造式および FAB マススペクトルを **Fig. 2** に示した。なお、FAB マトリックスにはグリセロールを用いて測定し、グリセロール由来のバックグラウンドピークは差し引き補正した。

FAB/MS のイオン化においては、試料分子とそれを取巻く溶媒や FAB マトリックス分子との相互作用により、プロトンの移動や内部エネルギーの増加によりイオ

Fig. 2 FAB mass spectra of pesticides

ン化が進み, FAB マトリックスや試料化合物のプロトン親和力に応じて MH^+ および M^+ が競争的に生成すると考えられている^{18,19)}。

2,4-D, MCPA, MCPB, MCPP では M^+ が, bensultap, mefenacet, methomyl, NAC, pyrazolate, tricyclazole では MH^+ の相対強度が高く, MCPB, mefenacet を除いて M^+ , MH^+ が基準ピークとなっている。thiuram は MH^+ が現れたがその相対強度は低く, $(M-46)^+$ が基準ピークとなっている。また, これらの化合物の相対強度は低いがグリセロール付加イオン $(M+93)^+$ も現れ, 良好なスペクトルが得られた。

SIM モニターイオンは thiuram, methomyl を除き各々 M^+ , MH^+ とし, thiuram は基準ピークである $(M-46)^+$ を, methomyl は MH^+ において tricyclazole のフラグメントイオンによる妨害ピークが現れるため $(M+93)^+$ を選定した。

Table 3 Relationship between HPLC mobile phase and detection limits ($\mu g \cdot l^{-1}$, S/N=3)

Mobil phase	1	2	3	4	5	6	7
2,4-D	775	490	368	1525	1435	938	1320
bensultap	100	100	100	100	200	100	100
MCPA	60	64	66	65	103	55	106
MCPB	45	50	665	1700	24	35	53
MCPP	65	66	35	41	133	70	72
mefenacet	57	85	55	66	23	48	30
methomyl	163	551	143	2730	481	126	108
NAC	108	116	77	134	65	123	130
pyrazolate	50	50	59	96	50	35	71
thiuram	58	500	580	6800	1000	64	172
tricyclazole	4	53	39	120	32	4	6

Detection limit values are shown as concentration of injected solution to LC/MS.

Mobil phase number :

- 1 methanol/water=7/3, 5.8mM-TFA, 0.25%-Glycerol, $0.2ml \cdot min^{-1}$
- 2 methanol/water=7/3, 6.0mM-HCl, 0.25%-Glycerol, $0.2ml \cdot min^{-1}$
- 3 acetonitrile/water=6/4, 5.8mM-TFA, 0.25%-Glycerol, $0.2ml \cdot min^{-1}$
- 4 acetonitrile/water=6/4, 6.0mM-HCl, 0.25%-Glycerol, $0.2ml \cdot min^{-1}$
- 5 methanol/water=7/3, 0.1%-acetic acid, 0.25%-Glycerol, $0.2ml \cdot min^{-1}$
- 6 methanol/water=7/3, 2.9mM-TFA, 0.25%-Glycerol, $0.2ml \cdot min^{-1}$
- 7 methanol/water=7/3, 8.8mM-TFA, 0.25%-Glycerol, $0.2ml \cdot min^{-1}$

3.2 HPLC 条件

HPLC 条件の内, 分析カラムは逆相系の充填剤を選択し, 汎用カラムよりも感度の高いセミマイクロカラムについて検討した結果, CAPCELLPAK C18 (2.0mm i.d.×150mm) において本 HPLC 装置を使用した場合に良好なクロマトグラムが得られた。

対象農薬に酸性物質を含むため, HPLC 移動相には pH 値を下げる目的で酸を添加する必要がある。そこで HPLC 移動相を水, メタノール, アセトニトリル, トリフルオロ酢酸(TFA), 塩酸, 酢酸を用いて検討した。各移動相において標準液を LC/MS-SIM 測定し, S/N=3 に相当する測定時濃度を検出限界値として算出し, その結果を **Table 3** に示した。なお, 移動相には FAB マトリックスとしてグリセロールを 0.25% 添加して測定した。

その結果, メタノールをアセトニトリルに置き換えることにより, MCPB, thiuram, tricyclazole の感度が低下した。また, TFA を塩酸に置き換えることにより methomyl, thiuram, tricyclazole で感度が低下し, 酢酸においては, 2,4-D, MCPA, MCPP, methomyl, thiuram, tricyclazole の感度が低下した。frit-FAB-LC/MS においてそのイオン化は, 試料分子とそれを取巻く溶媒や FAB マトリックス分子との相互作用により進むことから, HPLC 移動相の組成は試料化合物のイオン化効率を大きく左右する事が予想され, クロマト分離能と共に S/N に影響を及ぼすと考えられる。この場合においても, 各物質のイオン化効率, バックグラウンドレベルが影響を受け S/N が変化したものと考えられる。

そこで, 移動相は全体的に感度の良いメタノール/水に TFA を添加することとし, さらに TFA の添加量について検討した。**Table 3** に示すように TFA 2.9mM~8.8 mM まで大きな感度の変化は見られなかったが, 測定対象農薬の内, 感度の低い 2,4-D が最も高かったのは 5.8 mM 添加した場合であった。

以上のことから HPLC 移動相は, メタノール/水 (7/3)・5.8mM-TFA・0.25%グリセロールとした。

Fig. 3 FAB mass spectra of internal standards

Fig. 4 Relationship between pH value of sample solution and recovery ratio of pesticides from solid phase extraction cartridge

3.3 内標準物質

frit-FAB-LC/MS では GC/MS に比較し再現性に劣るため、定量精度を確保するための内標準物質を安定同位体標識化合物および構造類似化合物について検討した。

検討対象とした化合物の構造式および FAB マススペクトルを Fig. 3 に示した。なお、FAB マトリックスにはグリセロールを用いて測定し、グリセロール由来のバックグラウンドピークは差し引き補正した。

benzoic- d_5 acid, phthalic-3,4,5,6- d_4 acid, 3-phenoxybenzoic acid では MH^+ が、3-phenoxypropionic acid, 2-phenoxybutyric acid では M^+ の相対強度が高く、また、グリセロール付加イオン ($M+93$) $^+$, ($M+185$) $^+$ も現れ、良好なスペクトルが得られた。

SIM モニターイオンを、phthalic-3,4,5,6- d_4 acid ; m/z 171.060 [MH^+], benzoic- d_5 acid ; m/z 220.123 [$(M+93)^+$], 3-phenoxypropionic acid ; m/z 166.063 [M^+], 2-phenoxybutyric acid ; m/z 180.079 [M^+], 3-phenoxybenzoic acid ; m/z 215.071 [MH^+] として LC/MS 測定した。

その結果、phthalic-3,4,5,6- d_4 acid ではテーリングが見られ、ピーク形状も大きく変動した。3-phenoxybenzoic acid では MCPB, MCPB のクロマトグラムに妨害ピークとして現れた。3-phenoxypropionic acid では他の化合物に妨害ピークは現れなかったが、グリセロール由来のバックグラウンドレベルが高く変動が大きかった。benzoic- d_5 acid, 2-phenoxybutyric acid においては他の化合物に妨害ピークは現れず、良好なクロマトグラムが得られたが、benzoic- d_5 acid のピーク強度は低かった。

以上のことから、内標準物質は 2-phenoxybutyric acid を用いることとし、その濃度は $5.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ とした。

3.4 検量線

X 軸に各農薬の測定時濃度、Y 軸に内標準物質 5.0

$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に対するピーク面積比をプロットした。各農薬の濃度を、tricyclazole ; $10 \sim 200 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, MCPA, MCPB, MCPB, mefenacet, pyrazolate ; $50 \sim 1000 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, bensultap, NAC, thiuram ; $100 \sim 2000 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, methomyl ; $200 \sim 4000 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, 2,4-D ; $1 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲で検量線を作成した。その結果、bensultap はピーク割れが生じたが各農薬とも良好な直線性を示し、その相関係数は $0.997 \sim 0.999$ であった。

3.5 固相抽出条件

試料から各農薬を抽出する方法として、操作が簡便な固相抽出法について検討した。固相抽出カートリッジはシリカ系に比べ汎用性の高いポリマー系である Sep-Pak PS-2 を使い、また、溶出溶媒にはアセトニトリルを用い、各農薬の測定は LC/MS-SIM により行った。

精製水 500 ml に各農薬 $10 \mu\text{g}$ を添加し、希硝酸で pH 3 に調製した後、固相抽出カートリッジに通した。固相抽出カートリッジを窒素気流で乾燥後、試料通水方向と逆方向にアセトニトリルで溶出し、その状況を検討した。

その結果、各農薬とも総溶出量のほぼ 100% が 0.8 ml までに溶出し、その回収率は bensultap を除いて 80% 以上であった。

次に、試料の pH 値が回収率に及ぼす影響について検討するため、精製水 500 ml に各農薬 $10 \mu\text{g}$ を添加し、希硝酸で pH 値を $2 \sim 7$ に調製した後、固相抽出カートリッジに通した。固相抽出カートリッジを窒素気流で乾燥後、試料通水方向と逆方向にアセトニトリルで 1.0 ml 溶出し各農薬を測定した。

その結果、Fig. 4 に示すように 2,4-D, MCPA, MCPB は pH 値の低下と共に回収率は増加し、pH 3 で最も高い値を示した。bensultap も pH 値の低下と共に回収率は増加したが、回収率の最高値は pH 2 における 45% であった。他の農薬は pH 値に関わらず 80% 以上の回収率を示した。

以上のことから固相抽出方法は、試料を pH 3 に調整した後 Sep-Pak PS-2 へ通し、窒素気流で乾燥後、内標準物質 $5 \mu\text{g}$ ($100 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} : 50 \mu\text{l}$) をあらかじめ添加した容器へ試料通水方向と逆方向にアセトニトリルで 0.95 ml 溶出することとした。

3.6 実試料への添加試験

河川水、地下水、水道水を用いて実試料への添加回収実験を行った際の、回収率を Table 4 に、LC/MS クロマトグラムを Fig. 5 に示した。

地下水 $1,000 \text{ ml}$ に標準品 11 種を各々 $10 \mu\text{g}$ 添加し、Fig. 1 の方法で測定した結果、回収率は methomyl を除いて 80% 以上を示したが、methomyl は 40% と低い値であった。これは通水量が多いために固相カートリッジから漏出したものと考えられる。そこで、以降の実験は試料量を 500 ml とし、標準品 11 種を各々 $5.0 \mu\text{g}$, $0.5 \mu\text{g}$ (2,4-D ; $1.0 \mu\text{g}$) 添加して行った。

その結果、bensultap はピーク割れを生じ、標準液ではさらに大きくピークが割れるため標準物質と試料のピーク形状が異なり定量値が一定しなかった。bensultap の紫外外部吸収によるクロマトグラムはピーク割れが生じていないことから、LC/MS インターフェース中で何らかの影響を受け生じたものと考えられるが詳細は不明である。methomyl では地下水、河川水に添加した場合の回収

Fig. 5 LC/MS-SIM chromatograms of spiked river water

率は73～85%を示したが、水道水に添加した場合は回収されなかった。そこで、methomylの水溶液 $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ に残留塩素が25ppmとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加し、15分後にLC/MS測定したところmethomylのピークが消失し、塩素により分解したものと推定された。thiuramにおいても水道水に添加した場合、水道水中の残留塩素により分解され回収されなかった。その他の農薬は、地下水、河川水、水道水に添加した場合いずれも80%以上の回収率を示した。

試料中での各農薬の検出限界値 ($S/N=3$) は、標準液を測定した結果から算定した場合、 $0.01 \sim 1.5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。そこで、この検出限界値に近似した濃度となるよう地下水、河川水に添加し、Fig. 1に示す方法で測定した。その結果、各農薬の検出限界値 ($S/N=3$) はTable 5に示すとおり、 $0.03 \sim 1.5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ で、回収率はTable 4に示すようにbensultapを除き70%以上を示した。bensultapはピーク形状が標準液と試料で異なる事や、固相抽出の回収率が低い事、また、水中で不安定な物質である事¹⁵⁾等から回収率が低いものと考えられる。

また、検出限界値付近の測定精度は $CV=2.6 \sim 23.3\%$ であった。

4. ま と め

地下水、河川水、水道水中の農薬の分析法を検討したところ、次の結果が得られた。

1) 農薬11種を誘導体化することなく逆相カラムにより分離し、frit-FAB-LC/MS-SIMで測定した結果、bensultapを除き分析が可能となった。

2) 内標準物質として2-phenoxybutyric acidを用い内標準法により検量線を作成した結果、各物質とも良好な直線性を示した。

3) 固相抽出カートリッジにSep-Pak PS-2を用いることにより、効率よく簡便にbensultapを除く農薬10種を試料から抽出することが可能となった。

4) bensultapを除く各農薬の検出限界値 ($S/N=3$) は、試料中で $0.03 \sim 1.5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、基準値等が設定されているものについては、その1/10以下であった。また、検出限界値付近の測定精度は $CV=2.6 \sim 23.3\%$ であった。

5) 実試料への添加試験を行った結果、地下水、河川水ではbensultapを除き回収率は70%以上を示し、また、水道水では、bensultap, methomyl, thiuramを除き80%

Table 4 Recovery ratio of pesticides from ground water, river water and tap water

Compound	Added (μg)	Sample Volume (ml)	Recovery (%)		
			Ground Water	River Water	Tap Water
2,4-D	10	1000	*1	85.7 $\pm$ 4.3	
	5.0	500			
	1.0	500			
bensultap	10	1000	*1	91.9 $\pm$ 2.4	90.3 $\pm$ 2.4
	5.0	500			
	0.5	500	*2	104.0 $\pm$ 12.7	84.0 $\pm$ 6.3
	0.1	500			
MCPA	10	1000	*1	62.9 $\pm$ 6.9	33.2 $\pm$ 9.8
	5.0	500			
	0.5	500	*2	122.1 $\pm$ 5.6	154.0 $\pm$ 22.5
	0.1	500			
MCPB	10	1000	*1	91.6 $\pm$ 1.9	107.0 $\pm$ 5.1
	5.0	500			
	0.5	500	*2	89.9 $\pm$ 6.5	92.0 $\pm$ 2.3
	0.1	500			
MCPB	10	1000	*1	90.9 $\pm$ 3.7	91.3 $\pm$ 11.0
	5.0	500			
	0.5	500	*2	96.8 $\pm$ 3.9	99.6 $\pm$ 3.8
	0.1	500			
MCPB	10	1000	*1	93.7 $\pm$ 3.3	95.1 $\pm$ 5.9
	5.0	500			
	0.5	500	*2	88.7 $\pm$ 4.8	96.6 $\pm$ 1.4
	0.1	500			
mefenacet	10	1000	*1	90.7 $\pm$ 2.8	96.2 $\pm$ 2.6
	5.0	500			
	0.5	500	*2	84.8 $\pm$ 7.1	101.9 $\pm$ 5.9
	0.05	500			
methomyl	10	1000	*1	40.4 $\pm$ 2.2	94.2 $\pm$ 3.4
	5.0	500			
	0.5	500	*2	73.2 $\pm$ 3.5	95.5 $\pm$ 7.6
NAC	10	1000	*1	94.8 $\pm$ 4.5	80.8 $\pm$ 7.7
	5.0	500			
	0.5	500	*2	95.1 $\pm$ 4.4	85.0 $\pm$ 9.9
	0.2	500			
pyrazolate	10	1000	*1	80.9 $\pm$ 3.4	99.9 $\pm$ 6.4
	5.0	500			
	0.5	500	*2	73.8 $\pm$ 3.2	87.7 $\pm$ 5.0
	0.1	500			
thiuram	10	1000	*1	95.1 $\pm$ 10.9	100.1 $\pm$ 3.5
	5.0	500			
	0.5	500	*2	69.3 $\pm$ 12.0	85.7 $\pm$ 4.7
	0.2	500			
tricyclazole	10	1000	*1	84.9 $\pm$ 1.9	97.5 $\pm$ 3.9
	5.0	500			
	0.5	500	*2	93.4 $\pm$ 5.4	69.0 $\pm$ 1.8
	0.02	500			

mean $\pm$ standard deviation, n=5, *1; n=4, *2; n=3

以上を示し、良好な結果が得られた。

(原稿受付 1996年10月28日)

(原稿受理 1997年 2 月17日)

Table 5 Detection limits of pesticides in water ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

Compound	Detection limits by the proposed method (S/N=3)	Detection limits by published method	Standard value or Guideline value
2,4-D	1.5	0.1 a)	30 d)
bensultap	—	0.4 b)	
MCPA	0.2	0.05 c)	2 d)
MCPB	0.2	0.05 c)	
MCPB	0.15	0.05 c)	5 e)
mefenacet	0.1	0.1 b)	
methomyl	0.8	0.5 b)	
NAC	0.5	0.2 a)	
pyrazolate	0.15	0.1 b)	
thiuram	0.35	0.5 c)	6 f)
tricyclazole	0.03	0.1 b)	

- a) : reference number 16
b) : reference number 15
c) : reference number 17
d) : World Health Organization Guidelines for Drinking-Water Quality (1993)
e) : Water Quality Guidelines for Pesticides Used in Golf Links
f) : Water Quality Standards of the Water Works Law

引用文献

- 1) Barceló, D., Maris, F.A., Geerdink, R.B., Frei, R.W. De Jong, G.J. and Brinkman, U.A. Th. (1987) Comparison between positive, negative and chloride-enhanced negative chemical ionization of organophosphorus pesticides in on-line liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography*, **394**, 65-76.
2) Mattern, G.C., Liu, C.H., Louis, J.B. and Rosen, J.D. (1991) GC/MS and LC/MS determination of 20 pesticides for which dietary oncogenic risk has been estimated, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **39**, 700-704.
3) Reiser, R.W., Barefoot, A.C., Dietrich, R.F., Fogiel, A.J., Johnson, W.R. and Scott, M.T. (1991) Application of micro-column liquid chromatography-continuous-flow fast atom bombardment mass spectrometry in environmental studies of sulfonylurea herbicides, *Journal of Chromatography*, **554**, 91-101.
4) Durand, G., De Bertrand, N. and Barceló, D. (1991) Application of thermospray liquid chromatography-mass spectrometry in photochemical studies of pesticides in water,

- Journal of Chromatography*, **554**, 233-250.
- 5) Schröder, H.Fr. (1991) Polar, hydrophilic compounds in drinking water produced from surface water determination by liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography*, **554**, 251-266.
- 6) 大倉敏裕, 武智拓郎, 出口修一, 石丸尚志, 真木強, 井上博雄 (1994) フリット/高速原子衝突-液体クロマトグラフィー/質量分析法 (FRIT/FAB-LC/MS) による水中の除草剤の同時分析, *衛生化学*, **40**, 266-273.
- 7) Wilson, S.B. and Rontree, J. (1994) Analysis of Pesticides by electrospray LC-MS: A sensitive, specific, routine and robust analysis technique, *Foods and Food Ingredients Journal of Japan*, **162**, 81-86.
- 8) Volmer, D. and Levsen, K. (1994) Thermospray liquid chromatographic-mass spectrometric multi-residue determination of 128 polar pesticides in aqueous environmental samples, *Journal of Chromatography A*, **660**, 231-248.
- 9) Oka, H., Ikai, Y., Hayakawa, J., Harada, K., Asukabe, H., Suzuki, M., Himei, R., Horie, M., Nakazawa, H. and MacNeil, J.D. (1994) Improvement of chemical analysis of antibiotics. 22. Identification of tetracyclines in honey by frit FAB/LC/MS using a volatile mobile phase, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42**, 2215-2219.
- 10) Ioerger, B.P. and Smith, J.S. (1994) Determination and confirmation of organophosphate pesticides and their metabolites in beef tissue using thermospray/LC-MS, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42**, 2619-2624.
- 11) Dietrich, R.F., Reiser, R.W. and Stieglitz, B. (1995) Identification of microbial and rat metabolites of trifluralin methyl, a new sugar beet herbicide, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **43**, 531-536.
- 12) Crescenzi, C., Di Corcia, A., Marchese, S. and Samperi, R. (1995) Determination of acidic pesticides in water by a benchtop electrospray liquid chromatography mass spectrometer, *Analytical Chemistry*, **67**, 1968-1975.
- 13) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修 (1995) 農薬要覧1994年版 (平成5 農薬年度), 日本植物防疫協会, 東京.
- 14) 富澤長次郎, 上路雅子, 腰岡政二 (1989) 最新農薬データブック, ソフトサイエンス社, 東京.
- 15) 後藤真康, 加藤誠哉 (1987) 増補残留農薬分析法, ソフトサイエンス社, 東京.
- 16) 後藤真康, 加藤誠哉 (1980) 残留農薬分析法, ソフトサイエンス社, 東京.
- 17) 厚生省生活衛生局水道環境部監修 (1993) 上水試験方法1993年版, 財団法人水道協会, 東京.
- 18) Takayama, M. (1994) Fast atom bombardment mass spectrometry: Matrix effects on ion formation and fragmentation, *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, **42**, 249-275.
- 19) 土屋正彦, 大橋守, 上野民夫 (1988) 質量分析法の新展開, pp. 24-38, 東京化学同人, 東京.