

報 文

液体クロマトグラフィー/エレクトロスプレーイオン化質量分析法
による河川水中農薬類の一斉分析滝埜 昌彦^{®*}, 代島 茂樹^{**}, 山口 憲治^{**}, 中原 武利^{***}Simultaneous determination of pesticides in river water by
LC/electrospray ionization MSMasahiko TAKINO^{*}, Shigeki DAISHIMA, Kenji YAMAGUCHI^{**} and Taketoshi NAKAHARA^{***}^{*}Yokogawa Analytical Systems Inc., Kansai branch office, 3-3-11, Niitaka, Yodogawa-ku, Osaka 532-0033^{**}Yokogawa Analytical Systems Inc., Application center, 2-11-13, Nakamachi, Musashino-shi, Tokyo 103-0006^{***}Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8531

(Received 18 December 2000, Accepted 4 April 2001)

An analytical method for the determination of twelve pesticides in river water with liquid chromatography/mass spectrometry (LC/MS) has been developed. Under reversed-phase liquid-chromatographic conditions, twelve pesticides were analyzed using electrospray ionization (ESI) with a simultaneous acquisition of positive ions and negative ions. The effects of the liquid-chromatographic mobile phase on the separation of pesticides, the fragmentor voltage and the capillary voltage with ESI on the sensitivity of pesticides were examined. The maximum sensitivities for all pesticides in simultaneous acquisition were accomplished by setting the capillary voltage at 2500 V. Large volumes of river-water samples were directly injected into the precolumn, and then twelve pesticides were separated by an analytical column with a column-switching technique. The limit of detection (LOD) of these pesticides ranged from 0.7 to 2.1 pg/ml. The overall recoveries of pesticides were from 83.4 to 109.4% {RSD($n=5$) were from 1.1 to 7.2%} for drinking water.

Keywords : LC/electrospray ionization MS; column switching; pesticides; large volume injection; simultaneous acquisition.

1 緒 言

近年, 農耕地やゴルフ場で使用される農薬の環境汚染が指摘されており, 環境基準¹⁾やゴルフ場使用農薬^{2)~4)}など 50 種以上の農薬の残留基準値等が設定されている. 更に平成 11 年には水道水に関する水質基準を補完する項目の一部改定⁵⁾により, 要監視項目としてベンタゾン, カルボ

フラン, 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸及びトリクロピルが追加されたことから, 環境水においてもこれら農薬の追加が予想されている. これら農薬類の分析手法はほとんど個別分析法であったが, 分析をより容易にする目的で多成分同時分析法も採用されるに至っている⁴⁾. この多成分同時分析法の多くは, ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) による選択イオンモニタリング (SIM) モードが使用され, 高感度・高選択的分析が可能である. 一方, 熱に不安定的な農薬や難揮発性農薬については, 誘導体化や液体クロマトグラフィー (LC) が使用されている. しかし LC 法では蛍光検出器による選択的測定も可能であるが, その選択性は必ずしも十分ではなく, また構造情報も

^{*} 横河アナリティカルシステムズ(株)関西支店: 532-0033
大阪府大阪市淀川区新高 3-3-11 金陵ビル

^{**} 横河アナリティカルシステムズ(株): 103-0006 東京都武蔵野市中町 2-11-13 三鷹ビル

^{***} 大阪府立大学大学院工学研究科応用化学教室: 599-8531
大阪府堺市学園町 1-1

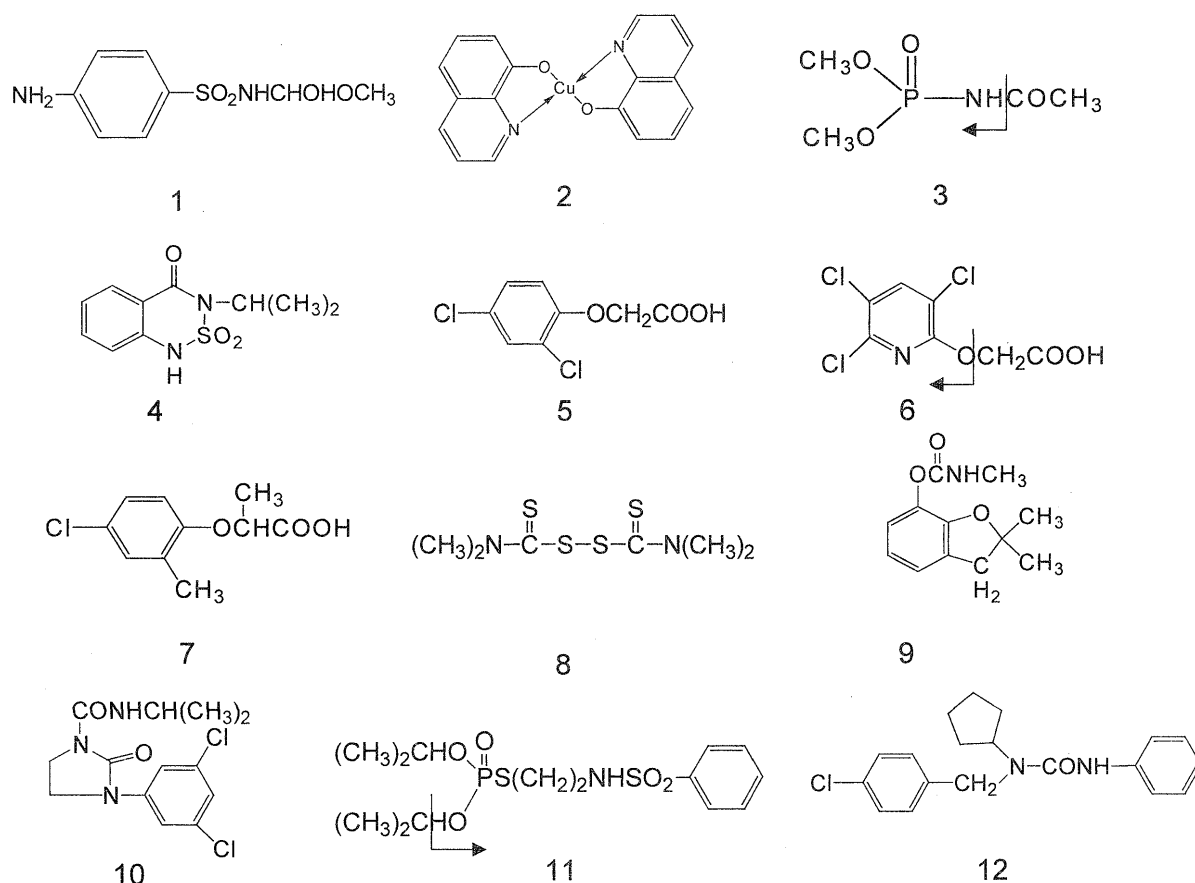


Fig. 1 Structure of pesticides

1: asulam; 2: oxine-copper; 3: acephate; 4: bentazone; 5: 2,4-D; 6: triclopyr; 7: mecoprop; 8: thiram; 9: carbofuran; 10: iprodione; 11: bensulide; 12: pencycuron

得ることができない。一方、LC/MS法はLCから溶出した化合物の質量スペクトルによる構造情報が得られ、またそれらの高感度・高選択的検出が可能なることから、環境中の汚染物質の同定及び定量に極めて有効な方法として注目され、カルバメート系農薬^{6)~9)}等の熱不安定農薬や、塩化フェノキシ酢酸系除草剤^{10)~13)}等の難揮発性農薬の分析法が報告されている。特に大気圧イオン化法である大気圧化学イオン化 (APCI) とエレクトロスプレーイオン化 (ESI) は、大気圧中でのイオン化法である特徴から多くの利点を有し、LC/MSの主流となってきている⁷⁾⁸⁾¹²⁾¹³⁾。しかしこれら分析法は特定の農薬に限定された一斉分析法であり、多種類の農薬の多成分同時分析法の報告は非常に少ない¹⁴⁾。報告の少ない要因は、LC/MSの場合、GC/MSと異なり農薬により正イオンや負イオンが観察され、多成分同時測定を行うには、正、負イオンの同時測定が必要であることによると考えられる。しかし近年、様々な測定条件での同時測定が可能な装置が市販され、正、負イオンの同時測定は可能となっている。そこで本報では、正、負イオンの同時測定が可能なLC/MS装置を用いて、GC/MSで直接分析が困難な12農薬について、ESI法による多成分

同時測定の検討を行った。また、試料の濃縮にはプレカラムによるオンライン濃縮法の検討を行い、試料前処理も含めた迅速分析法を確立したので報告する。

2 実験

2.1 試薬

実験に使用した農薬標準品は、オキシシン銅、アセフェート、アシュラム、チウラム、2,4-D、トリクロピル、メコプロップ、ベンタゾン、カルボフラン、イプロジオン、ペンシリド及びペンシクロンの12種 (いずれも林純薬製) で、Fig. 1に各農薬の構造式を示した。これら12種の物質をそれぞれメタノールに溶解して1.0 mg/mlの一次標準液を調製し、この標準液を更にメタノールに溶解混合し、各農薬類の濃度が10 µg/mlの二次標準混合溶液を調製した。

その他の試薬はすべて試薬特級のメタノール、アセトニトリル、酢酸アンモニウム、ギ酸及び酢酸 (いずれも和光純薬製) を用いた。ESI用乾燥ガス及びネブライザーガスには窒素発生装置 (Agilent Technologies 製) から発生させた窒素ガスを使用した。

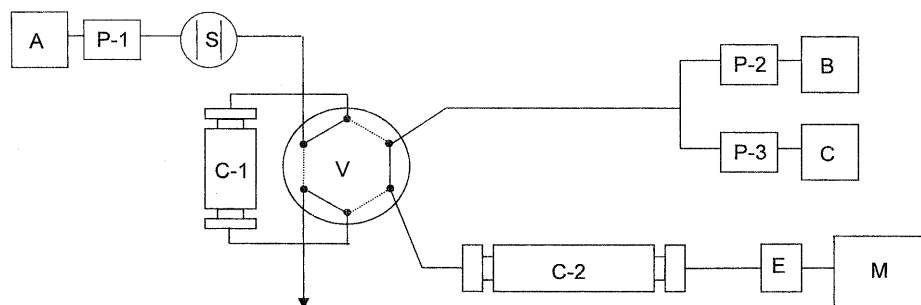


Fig 2 Flow system of analysis of pesticides

Pump: P-1, high pressure pump; P-2 and P-3, binary high pressure pump; Mobile phase: A and B, 0.1% acetic acid; C, CH₃CN; S: sample injector; Column: C-1, Inertsil ODS3 column (10 × 2.1 mm i.d.); C-2, Inertsil ODS3 column (150 × 2.1 mm i.d.); V: six-port switching valve; E: photodiode array detector; M: 1100MSD

2.2 装置及び分析条件

Fig. 2 に本研究で使用した LC/MS システムの流路図を示す. LC には高圧バイナリーポンプ, オートサンプラー, Rheodyne 製自動六方高圧バルブ内蔵カラム恒温槽, ホトダイオードアレイ検出器から構成される Agilent1100 (Agilent Technologies 製) を用いた. 分離カラムには Inertsil ODS3 (150 mm × 2.1 mm i.d.) を, ガードカラムには Inertsil ODS3 (10 mm × 2.1 mm i.d., いずれもジェエルサイエンス製) を用いた. 移動相として, 溶離液 A: 0.1% 酢酸水溶液, B: 0.1% 酢酸水溶液, C: アセトニトリルを用い, 流量は 0.2 ml/min とした. カラム温度は 40℃ とした. Fig. 2 においてプレカラムを分析用カラムに接続しない状態 (カラムスイッチングバルブの流路が実線の状態) で, 試料を 900 µl 注入して溶離液 A を 2 分間送液し, 試料中の水溶性有機物及び無機イオンを除去する. その間分析カラムは溶離液 B/C: 20/80 で平衡状態にしておく. その後濃縮カラムを分析カラムと接続し (カラムスイッチングバルブの流路が点線の状態), 溶離液 B/C: 20/80 から 85/15 への直線グラジエント法 (40 分間) により, プレカラムに保持された農薬類は分析カラムに導入され, 分析カラムで分離させた. 質量分析装置には直交型ネブライザー付き ESI イオン源を装着した卓上四重極質量分析計 LC1100 MSD SL (Agilent Technologies 製) を用いた.

ESI 法での乾燥ガス温度及び流量をそれぞれ 350℃ 及び 10 l/min とし, ネブライザーガス圧力は 50 psi とした. キャピラリー電圧は 2500 V, フラグメンター電圧は 100 V とした. 測定には正, 負イオン同時測定モードを使用した. 質量スペクトルの測定では全イオンモニタリング (TIM) モード (測定質量範囲; m/z = 100 ~ 500, 走査速度; 1.0 scan/s) で測定を行った. 定量には絶対検量線法を用いたが, 測定は農薬標準混合溶液 (10 µg/ml) を適宜希釈して装置に注入し, SIM モード (ホールド時間; 150 ms) で

フラグメンター電圧を 100 V で測定を行った. 河川水への添加実験は, 各農薬類が検出されない神崎川 (大阪市) で採取した河川水 10 ml に, 標準混合溶液 (10 ng/ml) を 10 µl 及び 100 µl (100 pg 及び 1000 pg 含有) 添加して行った.

3 結果と考察

3.1 TIM モードでの検討

3.1.1 移動相緩衝液の検討 農薬分析においては, 通常逆相分配系の ODS カラムが使用される. しかし LC/MS において使用できる移動相は揮発性緩衝液に限定され, 通常の LC で使用されるリン酸緩衝液は使用できない. そこで揮発性緩衝液として 10 mM 酢酸アンモニウム及び 0.1% ギ酸を使用したアセトニトリルとのリニアグラジエント条件で, TIM モードの正, 負イオン同時測定により, 10 µg/ml の二次標準混合液を用いて分離条件の検討を行った. 結果のトータルイオンクロマトグラム (TIC) を Fig. 3 に示したが, 10 mM 酢酸アンモニウムを使用した移動相では, 今回検討した農薬の中でオキシシン銅は全く検出できなかった. この原因は, オキシシン銅は分子中に銅が配位した構造を持っていることから, カラムの充填剤に微量に存在する金属イオンと配位吸着するためであると考えられる. 一方, ギ酸を使用した移動相では, オキシシン銅は酸性条件下で配位した銅イオンがはずれ, 2-オキシキノリンに分解する性質を持つことから, カラム内で簡単に 2-オキシキノリンに分解し測定することが可能であった. しかし 2-オキシキノリンの保持は弱く, 塩基性農薬のアセフェートとの分離は不可能であった. その他の農薬に関しては, ベンタゾン及び塩化フェノキシ酢酸系除草剤である 2,4-D, トリクロピル及びメコプロップの酸性農薬に関しては, ギ酸を使用することで解離が抑制され保持は大きく変動したが, ギ酸条件でこれら 4 農薬の分離が可能であった. 逆に塩基性農薬であるアセフェートは解

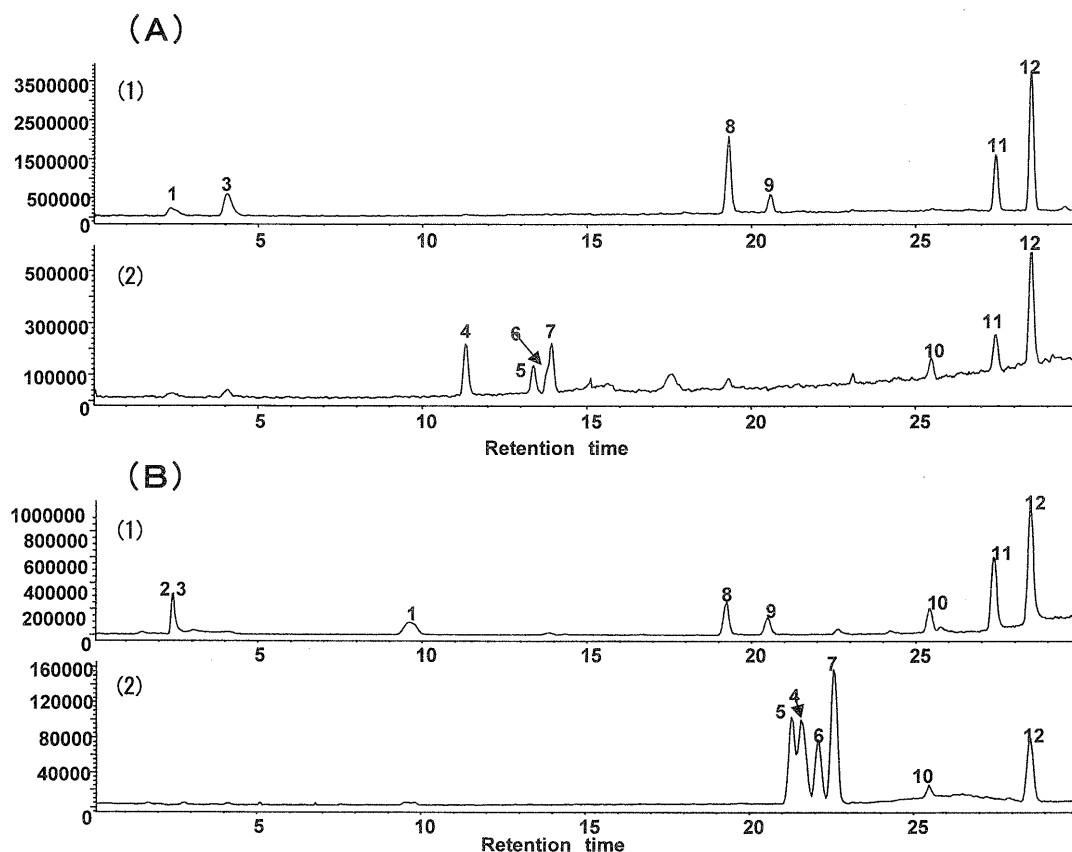


Fig. 3 Total ion chromatogram of twelve pesticides standard mixture

Peak: 1, asulam; 2, 2-oxoquinolin; 3, acephate; 4, bentazone; 5, 2,4-D; 6, triclopyr; 7, mecoprop; 8, thiram; 9, carbofuran; 10, iprodione; 11, bensulide; 12, penicuron.

(A) 10 mM ammonium acetate, (B) 0.1% formic acid, (1) positive ion, (2) negative ion.

A portion (10 μ l) of standard mixture solution of twelve pesticides (10 μ g/ml, respectively) was applied to the LC/ESI-MS.

離が促進され、保持が弱くなり保持時間は早くなったが、アシュラムに関しては一級アミノ基を持っているため、ギ酸を使用することでイオン対を形成し、保持は逆に強くなり保持時間が遅くなった。一方、各農薬が検出されたイオンは、塩基性農薬である2-オキソキノリン、アセフェート、アシュラム、カルボフラン及びチウラムは正イオンのみが観察され、酸性農薬であるベンタゾン、2,4-D、トリクロピル及びメコプロップは負イオンのみが観察された。その他の中性農薬であるベンスリド、イプロジオン及びペンシクロンに関しては、ベンスリドとイプロジオンは移動相の違いにより、どちらか一方のイオンが観察されたり両イオン共観察されたりしたが、ペンシクロンは移動相に関係なく正、負両イオンが観察された。

3.1.2 質量スペクトル測定条件の検討 ESI法で観察される質量スペクトルは、プロトンが付加あるいは脱離した擬分子イオンが基準ピークとして観察される場合が多く、フラグメントイオンはあまり観察されない。したがって構造情報を得る目的に、大気圧であるスプレーチャンバ

ーと高真空部分であるイオン収束用スキマー間に装着された金属コーティングのガラスキャピラリーの出口電圧を高くし、その付近でのイオンを加速させ、大量に存在する窒素分子と衝突させることによりイオンを開裂させる方法が用いられ、この手法により化合物の構造情報を得ることが可能である¹⁵⁾。そこで今回もキャピラリー出口電圧であるフラグメンター電圧を60～200 Vで測定を行った。結果は全農薬において60～100 Vまで質量スペクトルの変化はなく、120 V以上でフラグメントイオンの強度が増大した。そして200 Vではフラグメントイオンが多く観察され、複雑な質量スペクトルを示した農薬もあった。感度に関しては、フラグメンテーションが生じる領域での加速効果により、安定な化合物と不安定な化合物で最大感度を示す最適値が異なると報告されている¹⁶⁾。しかし今回使用した装置に関しては、フラグメンテーション領域の間隔が非常に狭く、加速効果を受けにくいので、すべての農薬でフラグメンター電圧が100 Vで最大強度を示した。したがって本研究では100 Vに設定した。Fig. 4には各農薬の正、

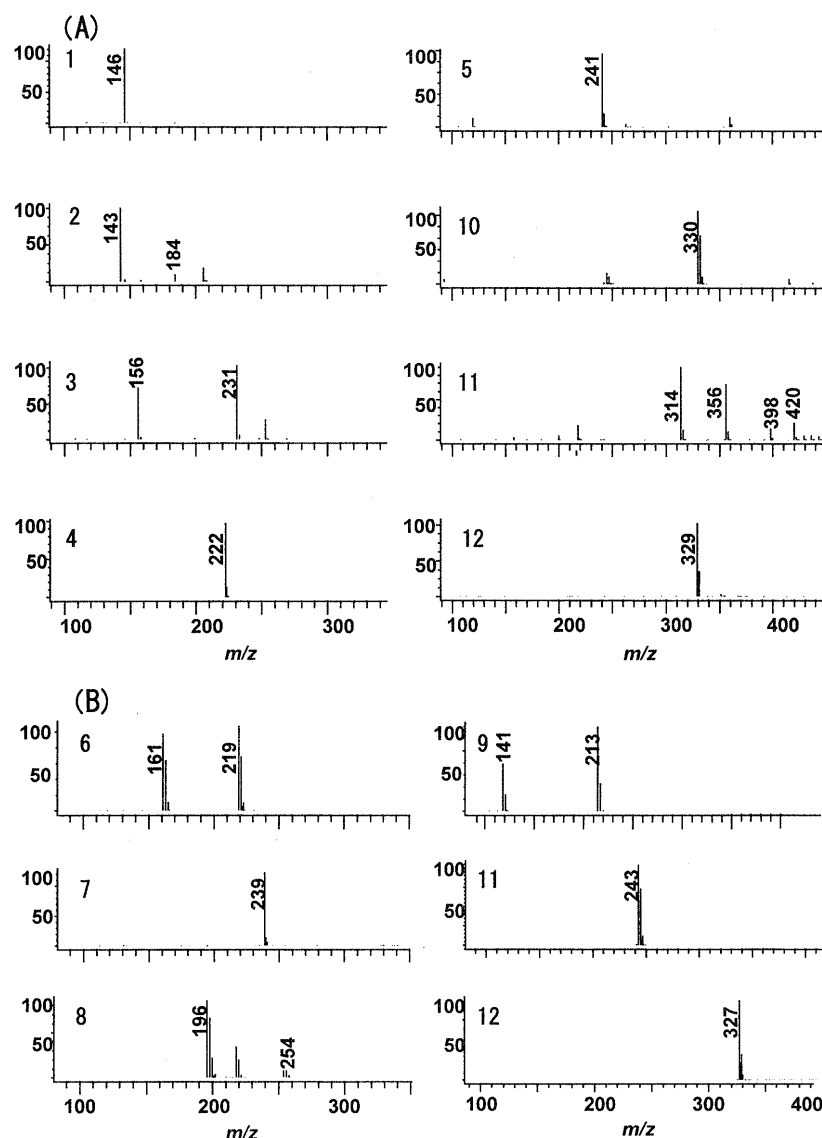


Fig. 4 Mass spectra of twelve pesticides with ESI

A: positive ion; B: negative ion; 1: 2-oxoquinolin; 2: acephate; 3: asulam; 4: carbofuran; 5: thiram; 6: 2,4-D; 7: bentazone; 8: triclopyr; 9: mecoprop; 10: iprodione; 11: bensulide; 12: pendimethalin. 146, 184, 231, 222, 241, 330, 398, 329: $(M+H)^+$; 219, 239, 254, 213, 327: $(M-H)^-$

負イオンでの質量スペクトルを示した。正イオンが観察された農薬は8農薬であったが、その中でプロトンが付加した擬分子イオンが基準ピークで観察された農薬は6農薬で、アセフェート及びベンスリドは擬分子イオンの強度は低く、フラグメントイオンが基準ピークで観察された。一方、負イオンで観察された6農薬は、ベンスリド以外の農薬でプロトンが脱離した擬分子イオンが観察されたが、塩化フェノキシ酢酸系農薬については、負電荷による β 解裂で脂肪酸部分が脱離したフラグメントイオンが強く観察され、特にトリクロピルの擬分子イオンの強度は非常に低かった。これらフラグメントイオンが基準ピークで観察された農薬類については、そのイオンの推定解裂部位を

Fig. 1 に示した。以上今回測定したすべての農薬で正又は負イオンで擬分子イオンが観察され、分子量の同じ農薬がないことから、このイオンにより確認が容易に可能であった。

3.1.3 正、負イオン同時測定条件の検討 本研究の目的が多種類にわたる農薬の一斉分析の検討であったため、正、負イオンの同時測定が不可欠である。その際影響を与えるパラメーターとしては、キャピラリー入り口に印加する電圧が考えられる。このキャピラリー電圧は通常4000 V 程度の電圧を印加することで、イオン化チャンバー内で生成したイオンをキャピラリー内に引き込む役割をしている。しかし正、負イオンを瞬時に切り替えながら同

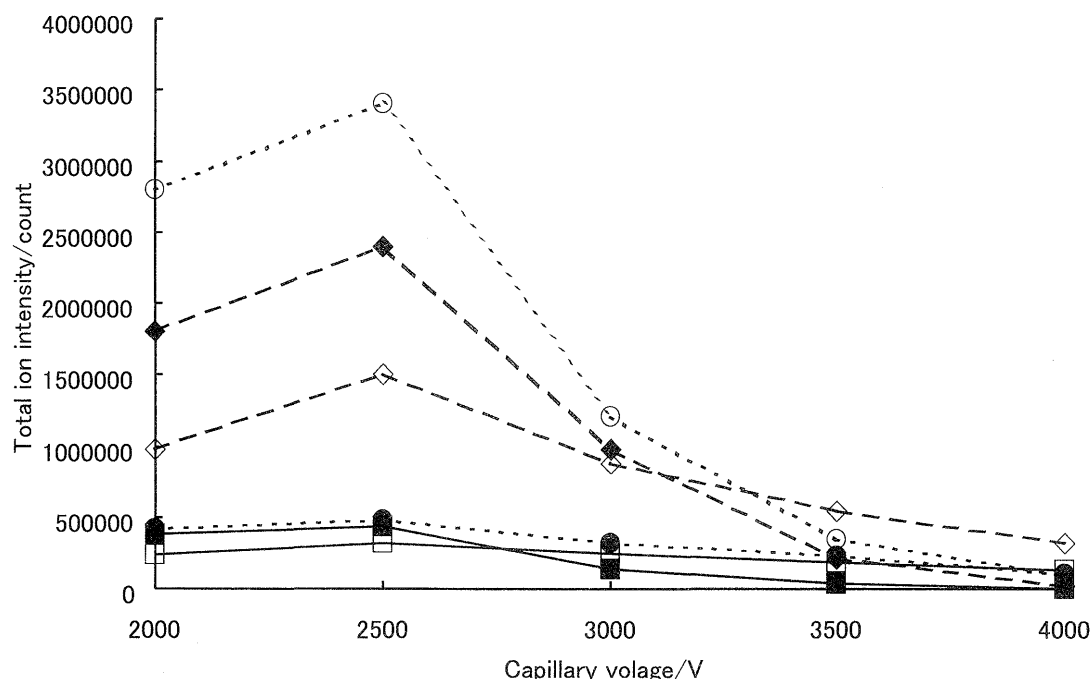


Fig. 5 Effect of capillary voltage on the total ion intensity of pesticides

■: asulam; ◆: carbofuran; ●: thiram; □: mecoprop; ◇: bensulide; ○: pencycuron

時測定した場合、この電圧が高いほど効率良く正、負イオンを取り込むことが困難になることが考えられる。そこで二次標準混合液を用いて、キャピラリー電圧を2000～4000 Vで測定を行い、各農薬のトータルイオン強度を比較した。代表的な農薬の結果をFig. 5に示したが、本研究で対象としたすべての農薬において2500 Vで最大値を示した。同時測定ではなく正又は負イオンのみの測定を行った場合には、キャピラリー電圧は4000 Vで最大値を示したが、推定どおり同時測定においては2500 V以上ではトータルイオン強度は急激に低下し、アシュラム及びアセフェートの塩基性農薬は全く検出されなかった。したがってキャピラリー電圧は2500 Vに設定した。この値では正、負イオンの単独測定での強度と比較してほとんど低下はなく、単独測定での最大強度が得られる4000 Vの場合と比較して75～87%であった。

3.2 SIM法での検討

定量分析においては高感度・高選択的測定が要求されることから、SIM法による検討を行った。SIM法でのモニターイオンはすべて基準ピークイオンを用いた。TIM法においては正、負イオンの同時測定を行ったが、前項で示したとおり単独で測定した場合と比較してキャピラリー電圧を低く設定するため、感度は10%以上低下する。しかしSIM法においてはあらかじめ測定対象化合物が決まっており、保持時間から化合物ごとに測定時間を設定し、正、負イオンを単独で測定することが可能である。したがって

通常可能な限り各化合物を分離させる必要がある。特に本研究では正、負イオンの同時測定を避けるために使用した移動相の場合、チウラムとベンタゾン及び2,4Dの分離が最も重要である。そこで濃度の異なった酢酸及びギ酸水溶液とアセトニトリルのリニアグラジエント溶出により、これら農薬の分離検討を行った。その結果、4種類の酸性農薬の解離を抑制し、保持時間をチウラムより遅らせるには0.5%ギ酸が必要であった。しかし高濃度のギ酸を使用した場合、酸性農薬の解離が抑制されるため、ESI法での感度が低下する。本研究で使用した酸性農薬においても同様であり、3種類の塩化フェノキシ酢酸系農薬は0.5%ギ酸水溶液を用いた場合、0.1%酢酸水溶液と比較して感度が53～62%に低下した。したがって、移動相には0.1%酢酸水溶液を用いて、チウラム、2,4D及びベンタゾンは正、負イオンの同時測定とした。

3.3 カラムスイッチングによる大量注入法の検討

一般に河川水など環境水中の農薬分析においては存在量が非常に微量なため、なんらかの方法で濃縮及びクリーンアップが行われている。最近、市販の逆相系充填剤を詰めたミニカラムや、ディスク型を使用した固相抽出法(SPE)^{17)～20)}が広く使用され、LC/MSとオンラインで接続させた報告もされている²¹⁾。しかし装置が高価であり複雑なため、より簡便な分析法が求められている。特に近年分析に使用される装置の高感度化から、目的感度を得るための試料濃縮も10倍程度で可能となっており、固相抽

出法等の試料濃縮を使用せず, 試料を大量に LC/MS 等に注入する手法も可能である. 河川水などの水試料の大量注入においては, 簡単な試料の汙過のみで直接分析カラムに大量注入してカラム先端で目的物質を濃縮する方法と, プレカラムを使用したカラムスイッチング法が広く使用されている. しかし直接注入法では, 保持の弱い化合物は試料中に存在する無機イオン類や水溶性化合物と同時にイオン源に入ることから, 質量スペクトルやイオン化効率に影響を与えることが懸念される. 一方, カラムスイッチング法はプレカラムに目的化合物を保持させている間に, 水溶性成分を分析カラムに注入せずに除去することが可能である. 著者らもこれまでに *N*-メチルカルバメート系農薬の LC/MS による分析で, カラムスイッチング法を用いた大量注入法を報告している²²⁾. そこで本研究においても, 分析カラムと同じ充填剤の濃縮カラムを用いたカラムスイッチング法による検討を行った. 本研究では実験の項で示した方法で試料をプレカラムに注入し, その中で水溶性成分

を除去した. その後プレカラム中の農薬はカラムスイッチングにより分析カラムに導入し, 通常のグラジエント溶出で農薬の分離を行った. この条件にて 1 ppb 標準混合溶液を使用して, 試料注入量を変えながら SIM 法で測定を行った. その結果, すべての農薬のピーク強度は 100~900 μ l で良好な直線性が得られ, 各農薬のピーク形状も良好であった. したがって本研究で使用したカラムスイッチングシステムによる直接注入法で, 900 μ l まで注入が可能であることが確認された. この分析法において, 10~0.01 ng/ml の範囲内での検量線の相関係数は 0.998 以上であった. また, 0.01 ng/ml の標準液を繰り返し 5 回注入したときの相対標準偏差 (RSD, %) は 2.1~7.1% であった. これらの結果は Table 1 に示した.

3.4 河川水での添加実験

添加回収実験として, 河川水 10 ml に標準試料を 1000 及び 100 pg 添加して 0.2 μ m フィルターで汙過後, 本システムで 900 μ l 注入による分析を行い, 同一濃度の標準混合液での結果と比較し, 回収率及び繰り返しの再現性を測定した. 結果は Table 2 に示し, Fig. 6 に標準試料を 100 pg 添加した場合の SIM 法でのクロマトグラムを示した. 回収率は 83.4~109.4% であった. また, 繰り返しの再現性 ($n=5$) は RSD で 1.3~7.1% であった. 保持が弱く溶出の早い 2-オキシキノリンやアセフェートの回収率は 90% 以下と, プレカラムで除去できなかった水溶性成分の影響が若干認められたが, 無機イオン等との付加イオンの形成による極端な感度低下は認められず, プレカラムを用いたカラムスイッチング法が, 試料の直接大量注入による水溶性成分の除去に有効なことが確認できた. 但し, 回収率が 100% を超えた農薬が認められ, 試料中マトリックスによるマトリックス効果が生じていることも考えられ, 今後更に原因を追求する必要がある. 今回確立した方法で

Table 1 Correlation coefficient of calibration curve and repeatability of pesticides

Pesticides	Correlation coefficient	RSD($n=5$) ^{a)}
2-Oxoquinoline	0.999	7.2
Acephate	0.999	5.6
Asulam	0.999	3.7
Carbofuran	0.999	2.1
Thiram	0.998	6.3
2,4-D	0.999	2.7
Bentazone	0.999	3.1
Triclopyr	0.998	2.2
Mecoprop	0.999	4.3
Iprodione	0.999	2.9
Bensulide	0.998	3.8
Pencycuron	0.999	2.5

a) Concentration: 10 pg/ml

Table 2 Recovery(%) of pesticides in river water and detection limit by the proposed method

Pesticides	Monitoring ion m/z	Recovery Means %(RSD, %) ^{a)}		Sensitivity ^{b)} IDL/pg ml ⁻¹
		100 pg/ml	10 pg/ml	
2-Oxoquinoline	146	89.3 (4.2)	88.2 (7.1)	2.1
Acephate	143	83.4 (2.5)	85.2 (4.4)	1.2
Asulam	231	96.9 (1.3)	97.5 (2.8)	0.9
Carbofuran	222	93.2 (2.5)	99.1 (3.8)	1.1
Thiram	241	90.5 (3.2)	96.2 (6.3)	1.8
2,4-D	219	104.4 (2.1)	109.4 (2.3)	0.7
Bentazone	239	94.4 (2.3)	92.1 (2.9)	0.9
Triclopyr	196	92.3 (1.6)	89.4 (3.2)	0.9
Mecoprop	223	88.1 (1.9)	93.7 (2.6)	0.8
Iprodione	330	94.2 (2.7)	91.7 (5.2)	1.5
Bensulide	356	97.1 (2.6)	93.8 (3.4)	1.0
Pencycuron	329	105.7 (1.9)	98.2 (4.1)	1.2

a) Recovery was calculated by analysing five river water samples spiked with 100 and 10 pg/ml. b) Instrumental detection limit(IDL) was defined as 3 standard deviation for five replicates of the river water sample spiked with 5 pg/ml.

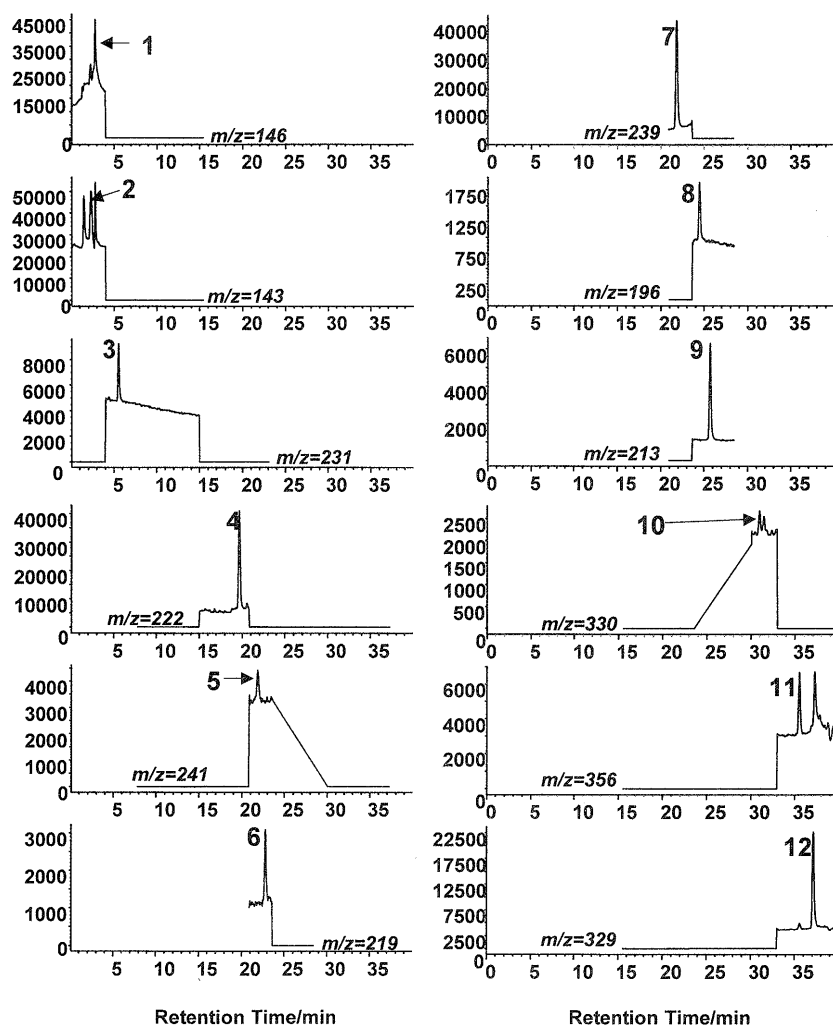


Fig. 6 SIM chromatograms of twelve pesticide standards in a river water by LC/MS

Concentration: 10 ppt. 1: 2-oxoquinolin; 2: acephate; 3: asulam; 4: carbofuran; 5: thiram; 6: 2,4-D; 7: bentazone; 8: triclopyr; 9: mecoprop; 10: iprodione; 11: bensulide; 12: pencycuron

の、検出限界は河川水 10 ml に 50 pg を添加した試料を 5 回繰り返し測定した際の標準偏差の 3 倍で定義し、Table 2 に示したが、0.7~2.1 pg/ml であった。また、今回確立したカラムスイッチング法で使用したプレカラムは、河川水を 50 回程度の測定では分析に影響はなかったが、今回のシステムではプレカラムの洗浄工程がないことから、河川水中の脂溶性化合物による汚染が考えられるため、50 回程度でアセトニトリルによる洗浄を行った。イオン源に関しては今回使用した ESI 法が大気圧イオン化法であることから、イオン化室の洗浄は容易で、毎日測定終了後にメタノールにより汚れをふき取ることで、安定した測定が可能であった。

以上、本研究において正、負イオン同時測定法の検討を行い、最適条件を確立することで LC/ESI-MS を用いた 12 種農薬類の一斉分析法を可能にした。更にプレカラムを用

いたカラムスイッチング法は、カラムへの直接大量注入で問題となる水溶性成分の効率的な除去が可能となり、河川水を汭過するだけで 900 μ l の注入を可能とした。したがって本研究で確立した分析手法は、従来の煩雑な試料濃縮等の前処理を必要としない、迅速な環境水中の微量農薬類の分析法として有効であると考えられる。

文 献

- 1) 環境庁, 環境庁告示第 16 号 (1993 年 3 月 8 日).
- 2) 環境庁水質保全局長通知, 環水土第 77 号 (1990 年 5 月 24 日).
- 3) 環境庁水質保全局長通知, 環水土第 109 号 (1991 年 7 月 30 日).
- 4) 環境庁水質保全局長通知, 環水土第 100 号 (1997 年 4 月 24 日).
- 5) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知, 生衛発第 960 号 (1999 年 6 月 29 日).

- 6) J. Saar, A. Salomon: *Org. Mass Spectrom.*, **25**, 209 (1991).
- 7) G. Durand, N. de Bertrand, D. Barcelo: *J. Chromatogr.*, **562**, 507 (1991).
- 8) M. Horning, D. Barcelo, L. M. van Baar, R. T. Ghijssen, A. T. Brinkman: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **5**, 913 (1994).
- 9) M. Yamashita, J. B. Fenn: *J. Phys. Chem.*, **88**, 4451 (1984).
- 10) D. Barcelo: *Org. Mass Spectrom.*, **24**, 898 (1989).
- 11) T. L. Jones, L. D. Betowski, B. Lesnik, T. C. Chiang, J. E. Teberg: *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1880 (1991).
- 12) S. Chiron, S. Papilloud, W. Haerdi, D. Barcelo: *Anal. Chem.*, **67**, 1637 (1995).
- 13) I. Ferrer, E. M. Thuman, D. Barcelo: *Anal. Chem.*, **69**, 4547 (1997).
- 14) C. Crescenzi, A. D. Corcia, E. Guerriero, R. Samperi: *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 479 (1997).
- 15) 滝埜昌彦, 代島茂樹, 山口憲治: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 563 (1999).
- 16) M. Takino, S. Daishima, K. Yamaguchi: *Analyst* (Chembridge), **125**, 1097 (2000).
- 17) 藤本千鶴, 吉澤 正: 環境化学, **9**, 11 (1999).
- 18) A. Tanabe, H. Mitobe, K. Kawata, M. Sakai: *J. Chromatogr. A*, **754**, 159 (1996).
- 19) 栗山清治, 柏原督弘: 環境化学, **5**, 807 (1995).
- 20) 田辺顕子, 茨木 剛, 家合浩明, 川田邦明, 坂井正昭: 環境化学, **9**, 607 (1999).
- 21) E. Baltussen, H. Snijders, H. G. Janssen, P. Sandra, C. A. Cramers: *J. Chromatogr. A*, **802**, 285 (1998).
- 22) 滝埜昌彦, 山上 仰, 代島茂樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 555 (1997).

要 旨

河川水中, 農薬類の一斉分析法として液体クロマトグラフィー/大気圧イオン化-質量分析 (LC/MS) 法を検討し, 高選択的高感度検出のための最適条件を見出した. ODS カラムを用いた逆相分配系の LC 条件で 1) LC/MS で使用可能な移動相条件, 2) 正, 負イオン同時測定条件, 3) カラムスイッチング法等の検討を行った. その結果, エレクトロスプレー (ESI) 法を用い, 移動相に 0.1% 酢酸水溶液を用いた正, 負イオン同時測定法により, オキシシン銅は 2-オキシキノリンに変換して測定したが, この化合物を含めて 12 種類の農薬の一斉分析法を開発した. 試料はカラムスイッチング法を使用することにより直接濃縮用カラムに注入し, 試料中の妨害物質を除去後, 目的の農薬類を分析用カラムで分離し ESI 法で検出を行った. 河川水 10 ml に各農薬類を 100 及び 1000 pg 添加し得られた回収率は 83.4~109.4% で, 繰り返しの再現性 ($n=5$) は相対標準偏差で 1.3~7.1% であった. また, 標準添加試料の標準偏差の 3 倍で定義した検出限界は 0.7~2.1 pg/ml であった. 以上のことから本法が微量の農薬類の分析に煩雑な試料前処理を必要としない極めて簡便で有用性の高い方法であることを実証することができた.