

平成 27 年度厚生労働科学研究費補助金  
(健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書

水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究  
- 水質分析法に関する研究 -

研究分担者	小林憲弘	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
	川元達彦	兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学部
	門上希和夫	北九州市立大学 国際環境工学部
研究協力者	五十嵐良明	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
	久保田領志	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部
	鈴木俊也	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	小杉有希	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	木下輝昭	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	渡邊喜美代	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	小田智子	東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部
	井上亘	兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学部
	谷畑智也	兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学部
	阿部晃文	川崎市上下水道局 水管理センター 水道水質課
	柏木勉	川崎市上下水道局 水管理センター 水道水質課
	境泰史	公財)北九州生活科学センター
	大窪かおり	佐賀県衛生薬業センター
	宮脇崇	福岡県保健環境研究所 計測技術課
	高木総吉	大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部
	吉田仁	大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部
	安達史恵	大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部

## 研究要旨

水質分析法に関する研究として、水質分析に有用かつ必要性の高い新規分析法を開発するとともに、平常時および異常発生時の簡便かつ網羅的な水質スクリーニング手法についての検討を継続して実施した。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業体および地方衛生・環境研究所、保健所に普及させることで、水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的とした。

平成 27 年度は、農薬類をより迅速かつ簡便に測定することができる一斉分析法を開発した。また、昨年に引き続き、質量分析計を用いたフローインジェクション分析法による水試料中の非イオン界面活性剤の同定手法の検討と、LC-高分解能 MS を用いたターゲットスクリーニング手法の検討も併せて行った。

水道水の検査対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析法の検討では、対象農薬リスト掲載農薬類 (120 物質)、要検討農薬類 (16 物質)、その他農薬類 (84 物質)、除外農薬類 (14 物質) のうち、現在の標準検査法では、固相抽出による前処理後に GC/MS や LC/MS で分析している農薬および標準検査法のない農薬 (合計 140 農薬) を対象に、前処理を行わずに LC/MS/MS に直接注入して一斉分析できるかどうかを検討した。アスコルビン酸ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムいずれの脱塩素処理剤を用いて処理した水道水を試験した場合も、全体として良好な回収率および併行精度が得られ、目標値の各農薬の目標値の 1/100 超 1/10 以下の濃度では 114 ~ 117 物質が、目標値の 1/100 以下の濃度においても 105 物質が妥当性評価ガイドラインの真度 (70 ~ 120%) および併行精度 (25% あるいは 30%) の目標を満たした。ただし、一部の農薬については、脱塩素処理剤との反応によって分解あるいはイオン化阻害を受けたことが示唆されたことから、本法を用いて一斉分析を行う場合は、測定対象とする農薬によって脱塩素処理剤を使い分ける必要があると考えられる。

質量分析計を用いたフローインジェクション分析法による水試料中の非イオン界面活性剤の同定手法の検討では、今年度は、PRTR 法の対象となっている界面活性剤の中で、26 年度に検討した非イオン界面活性剤を除く、13 物質について FIA-MS 法により ESI スペクトルを測定した。その結果、対象とした 13 種類全ての界面活性剤に特有のマススペクトルを得ることができた。それらの検出下限値はいずれも 1mg/L 程度で、その濃度レベルの汚染事故であれば、本分析法が適用可能である。しかし、水環境中の濃度レベルを測定するためには、濃縮法の検討が必要である。

LC-高分解能 MS を用いたターゲットスクリーニング手法の検討では、開発した固相抽出-LC-TOF/MS スクリーニング分析法を実試料に適用した結果、開発法が LOCs のスクリーニングに有効である事が確認された。開発法を用いることにより、短時間、低コスト、省力に多数物質を分析でき、さらに有害な廃棄物量も減らすことが可能である。本開発法は、1) 環境水や水道水のスクリーニング分析。2) 対象物質の標準試薬が入手できない時の分析、3) 環境汚染事故や地震などの緊急時の安全性評価や原因物質の特定などに有効な手法である。また、本法ではマススペクトルが得られるため、測定データを用いて後日ノンターゲット分析やレトロスペクティブ分析を実施することも可能である。

## A. 研究目的

水質分析法に関する研究では、水質分析に有用かつ必要性の高い新規分析法を開発するとともに、平常時および異常発生時の簡便かつ網羅的な水質スクリーニング手法についての検討を継続している。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業体および地方衛生・環境研究所、保健所に普及させることで、水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的としている。

平成 27 年度は、農薬類をより迅速かつ簡便に測定することができる一斉分析法を開発した。また、昨年に引き続き、質量分析計を用いたフローインジェクション分析法による水試料中の非イオン界面活性剤の同定手法の検討と、LC-高分解能 MS を用いたターゲットスクリーニング手法の検討も併せて行った。

水道水中の農薬類は、毒性評価結果が暫定的な物質や、検出レベルは高くないものの水質管理上注意喚起すべき物質が多いことから、「水質管理目標設定項目」に設定されている。ここで、検査対象とする農薬は、基本的には各水道事業者がその地域の状況を勘案して適切に選択することになっているが、500 を超える登録農薬の中から検出可能性のある農薬を選定することは非常に困難である。そこで、近年の国内推定出荷量、上水および原水における検出状況、一日許容摂取量 (ADI) 等のデータに基づいて、水道原水から検出される可能性が高いと考えられる農薬類のリストが厚生労働省から通知されており、同リストは随時改定されている。

その最新のリスト<sup>1)</sup>では、農薬類を 水質基準農薬類 (0 物質)、対象農薬リスト掲載農薬類 (120 物質)、要検討農薬類 (16 物質)、

その他農薬類 (84 物質)、除外農薬類 (14 物質) の 5 つに区分し、測定の優先順位が付けられている。これらの農薬の標準検査法は、固相抽出による前処理後に GC/MS や LC/MS

で分析する方法が大部分であるが、前処理が煩雑で検査に大きな労力が掛かる。水道事業体では通常、これらのリストを参考に、非常に多くの物質を分析対象とする場合が多いことから、検査に要する労力をできるだけ軽減するため、多物質の一斉分析法が有用と考えられる。

そこで本研究では、固相抽出による前処理後に GC/MS や LC/MS で分析している農薬を中心に、前処理を行わずに LC/MS/MS に直接注入して一斉分析できるかどうかを検討した。我々は過去に農薬 76 物質を対象に、水道水試料を LC/MS/MS により直接導入する一斉分析法を新たに開発し<sup>2)3)</sup> 開発した分析法は後に水道水の標準検査法 (別添方法 20) となった。今回の検討では、別添方法 20 の対象農薬と同時に分析を行うための条件を確立することとした。

また、平成 25 年 10 月から「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」が適用されたことにより<sup>4)</sup>、機器分析による全ての水道水質検査において、分析精度がガイドラインの目標を満たすかどうかを確認する必要がある。そこで、本研究においても、同ガイドラインに従った妥当性評価を実施した。

界面活性剤は、分子中に疎水基と親水基を併せ持つ化合物で、液相と固相、液相と液相等の 2 相が接する部分の界面張力の調整等に用いられている。界面活性剤は、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および両性界面活性剤の大きく 4 種類に分類される。それらの中には PRTR 制度の第一種指定化学物質に指定され (表 4)、年間出荷量は 100 トンを超えるものもある。界面活性剤のヒトに対する毒性は一般的に低いものの、水道においては、発泡等を起こし、場合によっては利用上の障害を来す等の問題がある。界面活性剤を含む製品は家庭用品をはじめ工業用にも使用されるなど汎用されていることから、これまでにいくつかの河川水

等の水道原水の汚染事故が発生しており、現在、水道の水道水質基準項目に生産量が比較的多い陰イオン界面活性剤や非イオン界面活性剤が含まれている。

水道の水質基準の陰イオン界面活性剤の分析法については、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の別表第二十四（以下、LC-Flu 法）により測定することと定められている。この方法では、水道水中の陰イオン界面活性剤 炭素数 10 から 14 の直鎖アルキルベンゼン（以下、LAS）、を固相抽出により抽出・濃縮した後、蛍光検出器を備えた高速液体クロマトグラフで分析しており、5 種類の LAS を個別に分離定量することが可能である。しかし、陰イオン界面活性剤には、LAS の他にアルキル硫酸塩（以下、AS）やポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩（以下、AES）等があるが、LC-Flu 法では、それらを測定することができない。

一方、非イオン界面活性剤の分析法については、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法の別表第二十八の一（以下、PAR-UV 法）または、十八の二（以下、PAR-LC-UV 法）により測定することと定められている。PAR-UV 法では、水試料中の非イオン界面活性剤を固相抽出により抽出後、トルエンで溶出し、トルエン層でコバルトイオンと非イオン界面活性剤の錯体を形成させ、PAR 試薬でコバルトイオンを水層に逆抽出し、水層のコバルト-PAR 錯体を比色法により定量することを原理としている。また、PAR-LC-UV 法は、試験溶液の調製は基本的に PAR 法と同じで、検出感度を高めるために、コバルト-PAR 錯体を LC で分離し、UV で定量する改良法である。PAR-UV 法および PAR-LC-UV 法ともに、コバルトイオンと錯体を形成する化学物質を網羅的に捕えることが可能であり、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（以下、AE）の他に、ノニルフェノールエトキシレート（以下、NPE）やオクチ

ルフェノールエトキシレート（以下、OPE）等の非イオン界面活性剤も同時に検出されるが、それらを分別定量することは不可能である。また、比色法であることから、非イオン界面活性剤以外の化学物質が誤検出される可能性もある。

上記の 2 つの基準項目の測定法における問題点を解決するための一つの方法として、フローインジェクション分析（以下、FIA）法が挙げられる。FIA 法は、比較的新しい自動分析手法の一つであり、試料を直接または反応試薬を細管に通して混合・反応させ、下流部に設置した検出器で定量する方法である。FIA 法は、分離カラムを使用せずに、試験溶液中の化学物質を定性・定量することが可能であることから、迅速かつ簡便で高精度な分析手法と言える。FIA 法を水道における発泡汚染事故等の危機管理時の原因物質の迅速な同定に適用するため、平成 26 年度には、非イオン界面活性剤と水溶性ポリマーを分析対象とし、検出器に選択性や感度の高い質量分析計を用いたフローインジェクション分析（FIA/MS）法について検討した。その結果、試験溶液を PAR-UV 法に準じて調製することにより、非イオン界面活性剤を FIA-MS 法により比較的短時間で定性できることがわかった。

今年度は、PRTR 制度の第一種指定化学物質に指定されている界面活性剤で、前年度に対象としなかったものを分析対象とし、FIA/MS 法の適用について検討することを目的とした。

世界で使用されている化学物質の数は 70,000 ~ 100,000 物質に登ると推定されている<sup>8)</sup>が、環境濃度が測定されている物質は非常に限られている。日本ではわずか 53 物質が、環境基準項目と要監視項目としてモニタリングされているだけであり、環境や水道水の安全性評価、特に汚染事故や災害時の 2 次被害などの防止には不十分である。この様な事態

に対応するには、可能な限り多数の物質をできる限り早く分析することが求められる。しかし、従来の個別分析法でこれらに対応しようとするれば、多数の分析法を用いる必要があり、長時間、高コスト、大量の資源の使用と廃棄物の発生等の問題がある。この問題を解決する手段として、迅速かつ網羅的に濃度把握が可能な高効率なスクリーニング分析が、非常に有効な手法である。

このような背景の元、我々はスクリーニング分析用に GC/MS 向け自動同定定量データベースシステム(AIQS)を開発<sup>9,10)</sup>し、AIQS の性能を活かした水質試料の前処理法を開発した<sup>11, 12)</sup>。本分析法では、半揮発性化学物質を 1 時間に約 1000 種分析することが可能であり、環境水の分析に適用してその有効性を確認している<sup>13,14)</sup>。

さらに、平成 24 年度には LC-TOF-MS を用いて GC/MS 分析に適していない約 300 種の化学物質 (LC 適用物質, LOCs) を一斉に測定する LC-TOF/MS 用 AIQS を開発した。今年度は開発した LC-TOF/MS 用 AIQS の性能を最大限に活かせる水質試料用のスクリーニング分析法 (試料前処理法) の開発を目的として研究を実施した。

GC/MS および LC-TOF/MS の 2 種のスクリーニング分析を用いれば、水中に存在する約 1200 物質を ppt レベルで検出することができ、環境水や水道水の安全性評価に非常に有効である。

## B. 研究方法

### 1. 水道水の検査対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析法の検討

#### 1.1. 対象物質

本研究では、対象農薬リスト掲載農薬類 (120 物質)、要検討農薬類 (16 物質)、その他農薬類 (84 物質)、除外農薬類 (14 物質) のうち、現在の標準検査法では、固相抽出による前処理後に GC/MS や LC/MS で分析して

いる農薬および標準検査法のない農薬 (合計 140 農薬) を対象とした (表 1)。

## 1.2. 標準品・試薬

### (1) 精製水

ミリ-Q SP standard (Millipore 製) により精製して得られたものを使用した。

### (2) メタノール

関東化学(株)製の高速液体クロマトグラフ用を使用した。

### (3) 酢酸アンモニウム

和光純薬工業(株)製の特級品を使用した。

### (4) アスコルビン酸ナトリウム

和光純薬工業(株)製の特級品を使用した。

### (5) チオ硫酸ナトリウム

和光純薬工業(株)製の特級品を使用した。

### (6) 農薬混合標準原液

各農薬の標準品は、和光純薬工業(株)の残留農薬分析用の規格品を使用した。

## 1.3. 標準液の調製

各農薬の標準品 10 mg を秤量してメスフラスコに採り、メタノールで 10 mL に定容して標準原液を調製した (各 1000 mg/L)。また、各標準原液の 100  $\mu$ L をメスフラスコに採り、10 mL に定容して各農薬の標準液を調製した (各 10 mg/L)。これを必要に応じて適宜希釈して試験に用いた。

## 1.4. 分析条件の最適化

調製した各農薬の標準液および混合標準液を用いて LC/MS/MS (Shimadzu Prominence UFLC-LCMS 8050, 島津製作所) の分析条件の検討を行った。最初に、各農薬の個別標準液を用いて、スキャンモードにより各農薬の

ESI ポジティブイオンおよびネガティブイオンモードのマスペクトルを測定し、最も強度の強いイオンをMRMモードにおけるプリカーサイオンとして選択した。次に、選択したプリカーサイオンから得られるプロダクトイオンのスキャンを行い、最も強度の強いイオンを定量イオンとして、2番目に強度の強いイオンを確認（定性）イオンとして選択した。スキャンモードによる分析で、最も強度の強いイオンが一つに絞れなかった場合は、複数のプリカーサイオンでプロダクトイオンスキャンを行い、最も強度の強いプロダクトイオンを定量イオンとして選択した。

各農薬のモニターイオンを決定後、混合標準溶液を用いてLC/MS/MS一斉分析条件を検討した。別添方法20の対象農薬との一斉分析を可能とするため、過去に別添方法20の対象農薬の分析法を検討した際の分析条件<sup>2,3)</sup>と同条件で分析を行ったが、グラジエント条件のみ若干の変更を行った。

## 1.5. 分析法の妥当性評価

### 1.5.1. 検査試料水の調製

我が国の水道水質管理において、目標値の1/10を超えて検出される物質については、原則として個別に水質基準が設定されるため、目標値の1/10を超えるかどうかを正確に判定できる分析法が必要である。すなわち、水道水質検査法として、目標値の1/10以下の定量下限が求められる。さらに、農薬類については、原則として目標値の1/100の濃度まで分析を行うこととされている（厚生労働省、2003）。そこで、各農薬について目標値の1/10の濃度および1/100の濃度の2濃度となるように混合標準液を添加した水道水を調製した。

洗浄済みのガラス瓶に水道水500 mLを採取し、脱塩素処理剤を20 mg添加した後、よく攪拌した。脱塩素処理剤による分解等の影響について知見を得るため、脱塩素処理剤はアスコルビン酸ナトリウムとチオ硫酸ナトリ

ウムそれぞれを使用し、試験結果を比較した。農薬混合標準液をアスコルビン酸ナトリウム脱塩水道水およびチオ硫酸ナトリウム脱塩水道水に上記の濃度となるように添加し、検査試料水を調製した。また、空試験用の試料水として、農薬混合標準液未添加の脱塩素処理水道水を用意した。各濃度の添加試料および空試験の検査試料は5つずつ調製し、よく攪拌した後で、それぞれ1回ずつ（合計5回）分析操作を行った。

表1に、各農薬の目標値と検査試料水中の各農薬の添加濃度を示した。

### 1.5.2. LC/MS/MS分析

最適化した分析条件を用いて、検査試料水（高濃度および低濃度）および空試験用試料水の100 μLをLC/MS/MSに注入し、各農薬のピーク面積およびS/N比を求めた。各農薬の添加試料中のモニターイオンのピーク面積から、必要に応じて空試験試料中のピーク面積を差し引いた後、作成した検量線を用いて添加試料中の各農薬の濃度を求めた。

### 1.5.3. 検量線の作成

農薬混合標準溶液を精製水に添加し、各農薬につき5つの検量線用の標準液を調製した。また、検量線のブランクとして、農薬混合標準溶液未添加の精製水を用意した。検量線用標準液および検量線ブランクは、検査試料水と同様にLC/MS/MS分析を行い、各農薬の検量線用標準液中のフラグメントイオンのピーク面積から検量線ブランク中のピーク面積を必要に応じて差し引いた後、検量線を作成した。検量線用標準液は5回の繰り返し測定を行い、再現性および直線性を確認した。

## 2. 質量分析計を用いたフローインジェクション分析法による水試料中の非イオン界面活性剤の同定手法の検討

### 2.1 試薬・器具

非イオン界面活性剤として、ノニルフェノールエトキシレート (NPE, EO= 1-15), オクチルフェノールエトキシレート (OPE, EO= 1-10), ドデシルアルコールエトキシレート (AE1-20, EO= 1-20) は林純薬工業製, 水溶性ポリマーとして, ポリエチレングリコール (以下, PEG) -300, PEG-700, PEG-1000, ポリプロピレングリコール (以下, PPG) -400, PPG-600 および PPG-1000, ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド (以下, HDTMAC), N,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド (以下, AO), ドデシル硫酸ナトリウム, テトラデシル硫酸ナトリウム, ヘキサデシル硫酸ナトリウム, 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩溶液は和光純薬工業製の混合標準液を用いた。エマール 170J (ポリオキシエチレン(1) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム), エマール 270J (ポリオキシエチレン(2) ラウリルエーテル硫酸ナトリウム), エマール 20C (ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム) は花王(株)から提供を受けた。市販の家庭用洗剤は, ドラッグストアから購入した。

## 2.2 試験溶液の調製

各標準物質は, メタノールに溶解し, これを試験溶液とした。

## 2.3 FIA/MS 分析

FIA/MS 法の分析条件は, つぎのとおりであった。

【FIA】HARVARD Apparatus PumpII:50  $\mu$ L/min

【MS】ZMD (ウォーターズ) または Xevo TQD (ウォーターズ), イオン化法: ESI, キャピラリー: 2~3 kV, コーン電圧: 25~50 V, イオン源温度: 120, 脱溶媒温度: 350

## 3. LC-高分解能MSを用いたターゲットスクリーニング手法の検討

### 3.1 試薬

分析用農薬は関東化学株式会社および林純薬工業株式会社の農薬混合標準溶液を用いた。分析用医薬品は, 関東化学株式会社, 東京化成工業株式会社, 和光純薬工業株式会社, フナコシ株式会社, Dr. Ehrenstorfer GmbH, Fluka, LKT laboratories, Sigma-Aldrich, Santa Cruz Biotechnology から購入した。各標準品をメタノール又はアセトニトリルに溶解して標準原液 (1000  $\mu$ g/mL) を調製し, -20 で保存した。標準原液をメタノールで希釈し, 実験用の混合標準液を調製した。サロゲートまたは内標準物質として使用した重水素ラベル化合物は, 関東化学株式会社, 林純薬工業株式会社, Wellington Laboratories, Cambridge Isotope Laboratories, Sigma-Aldrich から購入し, 対象物質と同様に混合標準液を調製した。LC / MS 用メタノールとアセトニトリル, および残留農薬試験・PCB 試験用ジクロロメタンは, 関東化学株式会社製を用いた。HPLC用 1mol/l 酢酸アンモニウム溶液は, 和光純薬工業株式会社製を用いた。固相は Waters Sep-Pak PS-2, Oasis HLB Plus および Sep-Pak AC2 (全て Nihon Waters) を使用した。Whatman GMF-150 ガラス繊維ろ紙 (47 mm) は, GE Healthcare Japan から購入した。固相抽出装置 (GL-SPE vacuum manifold system) は, GL サイエンスから購入した。HPLC 用精製水は, 水道水を Milli-Q-Plus 超純水システム (Millipore) で精製して使用した。LC-TOF/MS は, アジレント製 (Agilent 1200 HPLC, 6220 MSD) を用いた。全てのガラス器具およびプラスチック器具は, 洗剤と精製水で洗浄後, 使用前にメタノールで洗浄して使用した。

### 3.2 モデル化合物

本研究の対象物質である AIQS 登録 LOCs は 表 7 に示した LC-TOF/MS 条件および ESI ポジティブモードで測定可能な物質である。AIQS 登録 LOCs の中から, Log Pow -2.20 から 8.53 の極性から構成される 257 物質をモデ

ル化合物(表8)として用いて分析法を検討した。なお、抽出固相の選定では128種の農薬(log Pow -2.20 ~5.03)を使用した。

### 3.3 抽出固相の検討

検討した5種の固相を表9に示す。それらは使用する前にジクロロメタン10 mL, メタノール10 mL および精製水20 mL を通水してコンディショニングした。

### 3.4 固相抽出

水試料(200 mL)にリン酸緩衝液(1 M, pH 7.0)とサロゲート物質を加えた後、ガラス繊維ろ紙(47 mm, GF/C)でろ過した。ろ紙はメタノール3 mL で2回超音波抽出した。ろ液は上に Sep-Pak PS2 (または Oasis HLB Plus), 下に Sep-Pak AC2 を直列に接続した固相に毎分10 mL の速度で吸引通水した。通水後、窒素ガスを40分流して脱水し、AC2側からメタノール5 mL, 続いてジクロロメタン3 mL を流して溶出した。溶出液をろ紙抽出液と併せ、窒素気流で200 µL まで濃縮した。濃縮液に内標準溶液を加え(40 µL, 表8), 続いてメタノールを加えて400 µL とした後、シリンジフィルター(Millipore Milliex LG, Merck Millipore)でろ過して最終試料液とした。

### 3.5 LC-TOF/MS 測定 (同定と定量)

LC-TOF/MS 測定条件を表1に示す。試料はフラグメント電圧を変えて(100 V および100, 150, 200, 250 V の4電圧)2回測定した。100V の測定結果は同定と定量に用い、4電圧での測定データは、100V で検出された物質のフラグメントイオンを確認することで確実な同定に用いた。

モデル化合物とサロゲート物質の定量は、内標準法で行った。検量線は9段階の濃度(0, 0.004, 0.010, 0.020, 0.040, 0.10, 0.20, 0.40, 1.0 µg mL<sup>-1</sup>)を調製し、内標準(methomyl-d3, pirimicarb-d6 および imazalil-d5)を各0.20 µg

/mL になるよう添加し、LCには2 µL を注入した。

## C. 結果と考察

### 1. 水道水の検査対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析法の検討

#### 1.1. 分析条件の最適化

最適化により決定した全農薬共通の LC/MS/MS 一斉分析条件および各農薬の個別の LC/MS/MS 一斉分析条件を表1および表2に示す。また、140農薬を10 µg/L に調製した混合標準液を LC/MS/MS に100 µg/L 注入して得られたMRMクロマトグラムを図1に示す。溶出時間が早い数農薬についてはピーク形状が良好ではなかったが、その他の農薬については概ね良好なピーク形状と分離が得られた。

#### 1.2. 分析法の妥当性評価

アスコルビン酸ナトリウム脱塩素水道水およびチオ硫酸ナトリウム脱塩素水道水における140農薬の添加回収試験結果をそれぞれ図2および図3に示す。また、試験結果をまとめたものを表3に示す。

いずれの脱塩素処理剤を用いた場合も、全体として良好な回収率および併行精度が得られた。

アスコルビン酸ナトリウムで脱塩素処理した水道水を用いた場合は、目標値の1/100超1/10以下の濃度では117物質が、目標値の1/100以下の濃度においても105物質が妥当性評価ガイドラインの真度(70~120%)および併行精度(25%あるいは30%)の目標を満たした。

チオ硫酸ナトリウムで脱塩素処理した水道水を用いた場合は、目標値の1/100超1/10以下の濃度では114物質が、目標値の1/100以下の濃度においても105物質が妥当性評価ガイドラインの真度および併行精度の目標を満たした。

いずれの脱塩素処理剤を用いた場合も、ガ



イドラインの目標を満たす回収率が得られなかった農薬が6~9物質、測定中に徐々に感度低下がみられ定量が困難であった物質が7物質、定量下限値未満となった物質が10~22物質あり、これらの物質数は脱塩素処理剤の違いによらず、ほぼ同じであった。

ただし、一部の農薬については、脱塩素処理剤の違いにより異なる結果となった。アスコルビン酸ナトリウムを用いた場合は、エトフェンブロックスおよびフラザスルフロンの回収率が低く、またカルバリル(NAC)が、測定中の感度低下により定量が困難であった。

一方、チオ硫酸ナトリウムを用いた場合は、チオジカルブおよびメタミドホスの回収率が低く、ベンフラカルブが測定中の感度低下により定量が困難であった。

上記の6農薬は、脱塩素処理剤との反応によって分解あるいはイオン化阻害を受けたことが考えられるが、その原因については明らかにすることはできなかった。

本法を用いて一斉分析を行う場合は、測定対象とする農薬によって脱塩素処理剤を使い分ける必要があると考えられる。

## 2. 質量分析計を用いたフローインジェクション分析法による水試料中の非イオン界面活性剤の同定手法の検討

平成26年度に、非イオン界面活性剤のFIA-MSについて検討し、AE、NPE、OPEなどの他に、水溶性ポリマーのポリエチレングリコール(以下、PPG)とポリプロピレングリコール(以下、PEG)のスペクトルパターンのデータベースを作成した(表5)。また、東京都内の専用水道(病院)において、地下水を飲用水等の生活用水に利用する目的で、井戸を掘削し、水道法に基づく水質検査を実施したところ、PAR-UV法による非イオン界面活性剤が基準値を超えて検出された事例について、FIA-MSを適用し、汚染原因物質がPPGであることを特定することができた。今

年度は、昨年度に対象としなかった非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤等(表4)について、ZMDを用いてFIA-MS法を検討した。

HDTMACは、ESI<sup>-</sup>ではマススペクトルが得られず、ESI<sup>+</sup>で測定可能であった(図4)。HDMACは塩化物塩であり、検出されたイオンはm/z284であることから、塩化物イオンが外れた4級のアンモニウムイオンの形で検出されることがわかった。

AOは、分子量が229であり、ESI<sup>+</sup>ではm/z230とm/z252にスペクトルが検出され、それぞれプロトンが負荷した[M+H]<sup>+</sup>イオンおよび[M+Na]<sup>+</sup>イオンであると推察される(図4)。また、m/z460およびm/z482のスペクトルは、それぞれ二量体[2M+H]<sup>+</sup>および[2M+Na]<sup>+</sup>と考えられる。

ASについては、炭素数12、14および16の分子量が、それぞれ288、316および344で、いずれもナトリウム塩である。ESI<sup>-</sup>では各ASともナトリウムイオンが外れた形で検出された(図5)。

AESについては、ポリオキシエチレン基が1から3までのものをESI<sup>-</sup>で測定した結果を示す。いずれもm/z265のイオンが最も強度が高く、オキシエチレン基の重合数が増えるごとにm/z44増加したスペクトルが観察された(図6)。

LASについては、河川水に混合標準液を添加し、FIA-MS法により測定した(図7)。その結果、河川水AおよびBにLASを添加した場合、添加濃度1mg/Lにおいては十分に検出可能であることがわかった。しかし、水道におけるLASの基準値は0.2mg/L以下であることから、定量下限値をその1/10とすると、FIA-MS法では、100倍ほどの濃縮が必要であると考えられる。

以上のZMDにおける測定結果を、表6に示す。スペクトルパターンの機種依存性に関して、AOの場合、Xevo TQDでFIA-MS分

析したところ、ZMD で観察された  $m/z460$  のイオンは非常に小さかった。したがって、MS の装置により、検出されるイオンは変わらないが、各物質のスペクトルパターンは若干異なることが予想される。

FIA-MS 法の市販の家庭用洗剤への適用について検討した。市販の家庭用洗剤 10 mg/L メタノール溶液を調製し、Xevo TQD を用いて FIA-MS 法で分析した(図 8)。当該洗剤の成分表の表示は界面活性剤 31%(AO, AES, AE, AS)であった。ESI<sup>-</sup> では  $m/z265, 309, 353$  および  $397$  のイオンが認められ、標準物質の AES とスペクトルパターンが良く一致していることがわかった。また、ESI<sup>+</sup> では、 $m/z230$  イオンが観察され、これは標準物質の AO のスペクトルパターンと一致した。

以上より、今回対象とした界面活性剤については、水中の濃度が 1 mg/L 程度であれば、前処理をすることなく検出が可能であることが示唆された。ただし、河川水等では、浮遊物質などが含まれる場合があることから、遠心分離等の前処理をする必要があると考えられる。また、日本の河川水中の界面活性剤のモニタリングによれば、検出濃度は最高でも 100  $\mu\text{g/L}$  を超えていないことから、そのレベルでの分析をするためには、今後、前処理法の検討が必要である。

### 3. LC-高分解能 MS を用いたターゲットスクリーニング手法の検討

今年度の目的は、広範な物理化学的性質から構成される AIQS に登録した 300 種の LOCs のスクリーニング分析法を開発することである。そこで、目標回収率を 50%、また目標検出限界は使用した LC-TOF/MS の装置検出限界およびヨーロッパでの医薬品の環境リスク評価<sup>8)</sup>で求められる濃度から、 $0.01 \mu\text{g/L}$  とした。

#### 3.1 固相選択

スクリーニング分析法に適した固相を探し出すために市販の 5 種類のカートリッジ型の固相(表 9)を検討した。検討は 128 種の農薬を精製水 200mL に  $0.5 \mu\text{g/L}$  になるよう添加し、「2.4. 固相抽出」に従って操作した。その結果、固相間で回収率に明確な違いが認められた。C18 カートリッジでは、 $\log \text{Pow} 2$  以下の農薬の回収率が低かったが、PS2, HLB および PLS-3 では  $\log \text{Pow} 0 \sim 4$  での回収率はほぼ同じであった。以上から、これら 3 カートリッジは広範囲の極性の物質を定量的に抽出できることが確認された。一方、AC2 カートリッジは他の 4 種のカートリッジが抽出できなかった農薬に高い回収率を示した。AC2 は 20 農薬の回収率が他の 4 カートリッジより良かった。以上の結果から、対象 LOCs の抽出に最も適しているのは、AC2 と他の 3 固相の組み合わせであることが確認された。

#### 3.2 固相抽出装置とシリンジフィルターの選択

固相抽出においては、抽出装置やシリンジフィルターの素材などに関心が払われることは少ない。しかし、本研究では広範囲の極性から構成される多くの LOCs を対象としているため、それらが回収率に及ぼす影響を調べた。

固相抽出では吸引型と加圧型の 2 種の抽出装置が一般的に使用される。加圧型では試料水を送液にフルオロカーボン樹脂製のチューブが使用されるため、一部の物質が吸着する可能性がある。また、LC 測定前に試料液のろ過に用いられるシリンジフィルターにも種々の素材があり、素材によっては対象 LOCs が吸着する可能性がある。

加圧型および吸引型の装置(AQUALoader III, GL science and GL-SPE manifold system)を用いて、「3.1. 固相選択」と同様の添加回収試験を行い、両者の回収率を比較した。その結果、加圧型では  $\log \text{Pow}$  が 4 以上の農薬の

回収率が吸引型と比べて低かった。疎水性の高い物質が流路などに吸着するためと考えられる。

シリンジフィルターの検討では、素材の異なる3種(Millex LG, Nihon Waters, Millex GS, Nihon Waters および 13CP020AS, Advantec)を検討した。128種の農薬を添加した20%メタノール水溶液をフィルターでろ過して吸着の有無を調べた。その結果、Millex GS と 13CP020AS において log Pow 4 以上の物質の吸着が認められた。また、吸着の程度はメタノール濃度が高くなるに伴い低下したが、50%メタノール溶液でも一部が吸着した。以上から、固相抽出では吸引型の装置、シリンジフィルターには Millex LG を使用することとした。

### 3.3 精製水を用いた添加回収試験結果

固相選択で選んだ2種の固相の組み合わせ(HLB + AC2 および PS2 + AC2)を用いて、添加回収試験を行った。添加した257種のモデル化合物の極性は、log Pow -2.20 ~ 8.53 であり、添加濃度は0.05 および 0.2 µg/L である。前処理は「3.4. 固相抽出」に従い、回収率は式(1)で求めた。

$$\text{回収率 (\%)} = 100 \times (A - B) / C \quad (1)$$

ここで、A = 検出濃度, µg/L; B = ブランク値, µg/L; C = 添加濃度, µg/L である。

結果を表8に示す。濃度0.2 µg/L で50%以上の回収率が得られた物質は、HLB + AC2 が245物質、PS2 + AC2 が240物質であった。また、それらの平均回収率は、80.1%と79.4%であった。この結果から、開発スクリーニング法は広範なLOCsを定量的に分析できることが確認された。なお、回収率が低い物質は、水溶性が大きく固相に捕集されない物質、または疎水性が大きく分析操作中に器具などに

吸着し易い物質のいずれかであった。これらを精確に分析するには個別分析法を開発する必要がある。

検量線の最低濃度と分析操作から計算したモデル化合物の検出限界値は、0.004 ~ 0.40 (平均 0.039) µg/L であり、過半数の検出限界が目標とする0.01 µg/L 以下であった。

### 3.4 下水道放流水を用いた添加回収試験結果

開発したスクリーニング分析法の実試料での分析性能を評価するため、多量の夾雑物を含み分析が比較的難しい下水処理場放流水を用いて添加回収試験を行った。北九州市内の5下水処理場の放流水に190種のモデル化合物を0.20 µg/L になるよう添加し、「3.4. 固相抽出」に従って操作した。また、無添加試料も同様に処理して式(2)から回収率を求めた。

$$\text{回収率 (\%)} = 100 \times (A - B) / C \quad (2)$$

ここで、A = 添加試料の検出濃度, µg/L; B = 無添加試料の検出濃度, µg/L; C = 添加濃度, µg/L である。

結果を表8に示す。添加した190物質の内、25物質が無添加試料からも検出された。特に、sulpiride は添加濃度の約5倍0.79 ~ 1.24 µg/L が無添加試料から検出され、100%を超える回収率の原因となっている。Sulpiride を除く、174物質(logPow -2.2 ~ 8.53)の回収率は50%以上であった。幾つかの物質の回収率が低かったものの、実環境試料においても開発スクリーニング法が対象LOCsを一斉に分析できることが確認された。

### 3.5 サロゲート物質とマトリックスの影響

サロゲート物質分析は、個々の試料の分析の妥当性を評価するのに有用な手法である。本研究でも表8に示すサロゲート物質を固相

抽出前に試料に添加して回収率を求めた。使用したサロゲート物質は、スクリーニング対象物質全体の物理化学的性質をカバーしているわけではないが、回収率から個々の試料の分析評価とマトリックスの影響が把握できる。

抽出固相として PS2 と AC2 を使用した時の精製水と下水処理場放流水の添加回収試験でのサロゲート物質の平均回収率および相対標準偏差は、それぞれ 72.5 と 60.9 %、21.1 と 16.2 %であった(表 8)。下水処理場放流水の回収率が精製水に比べて低い原因は、マトリックスの影響(イオン化抑制<sup>16)</sup>)と思われる。マトリックスによるイオン化抑制は、LC/MS を用いた定量の課題の 1 つである。これを解決するには、試料精製によるマトリックス除去が有効であるが、広範な極性の LOCs を一斉分析するスクリーニング分析では、精製操作により対象物質が除去される可能性がため精製を採用できない。また、重水素や<sup>13</sup>C ラベル化体を用いた同位体希釈法もマトリックスの影響補正に有効な手法であるが、全対象物質のラベル化体の入手が困難であり、分析が非常に高コストとなるため実用的ではない。

精製水と放流水の添加回収試験の結果を比較したところ、添加 190 物質の内、放流水の 72 物質の回収率が精製水に比べて 10%以上低かった。また、その 72 物質の内、42 物質の保持時間は 20 分未満であり、保持時間 20 分未満の物質の 66%を占めていた。一方、保持時間 20 分以上の 119 物質では、25 物質(21%)のみが放流水において低回収率であった。また、6 種のラベル化物(表 8)を精製水と放流水の最終試料液に添加してマトリックス効果を調べるたが、モデル化合物と同様に放流水の保持時間 20 分未満の 5 物質の検出濃度が、精製水と比べて 10%以上低かった。これらの結果から、マトリックスの影響は保持時間 20 分以下で主に見られた。ただ、検出濃度の低下は平均 23%であり、精製操作を行

わないスクリーニング分析としては許容できるレベルと考えられる。

### 3.6 フラグメントイオンを用いた検出確認

本研究で使用した LC-TOF/MS は 10000 程度の質量分解能を有し、精密質量分析が可能である。そのため、ピーク保持時間情報と併せることで、同定の確実さは相当に高い。しかし、LC のピーク分離能と保持時間の再現性は、キャピラリーGC と比較して低く、また ESI で生成するイオンは通常分子量関連イオンのみであるため、高分解といえども誤同定が生じる可能性がある。実際に下水処理場流入水から除草剤の siduron が誤検出された。このことから、確実な同定には追加情報が必要である。本研究では昨年度、複数のフラグメンター電圧(100, 150, 200, 250 V)で生成するインソースフラグメントイオンを用いてより確実な同定ができることを示した。誤同定の Siduron の場合、定量用の測定(フラグメンター電圧 100 V)で siduron が検出されたと思なされる試料を、複数のフラグメンター電圧を用いて再測定し、フラグメントイオンの有無を標準物質のフラグメントイオンと比較した。その結果、標準物質で得られたフラグメントイオン(図 9A)が試料(図 9B)からは見つからなかったため、siduron は誤検出であることが確認された。一方、血糖降下薬の metformin 場合は、標準品(図 10A)と同様のインソースフラグメントイオンが試料(図 10B)からも検出されたため、試料中に metformin が確実に存在することが確認された。

厚生労働省の残留農薬分析法(135 農薬)が採用している LC-MS/MS-SRM のプロダクトイオンと本研究で得られたインソースフラグメントイオンを比べたところ、両者は一致していたことから、インソースフラグメントイオンはプロダクトイオンと同じであることが確認された。しかし、インソースフラグメントイオンのイオン強度は SRM のプロダクト

イオンと比較して小さいため、試料中の対象物質濃度が低い時はインソースフラグメントイオンが検出できない可能性がある。

### 3.7 下水処理場入流水と放流水への適用結果

開発スクリーニング法の有効性を確認するため、北九州市内の5カ所の下水処理場の放流水を分析した。下水処理場の水質を選んだのは、マトリックスが多く分析が難しいからである。検出物質と濃度を図11に示すが、1回以上検出された物質は29種であった。それらは全てインソースフラグメントイオンを生成するため、複数電圧で測定して検出を確認した。検出物質の多くは国内の下水処理場からの検出が報告されている<sup>17-19)</sup>。しかし、最高濃度で検出された血糖降下薬のmetforminに関しては、国内での報告はない。サロゲート物質の回収率は46~106% (平均67%)であり、精製水の添加回収実験の結果に比べて若干低かった。原因はマトリックスによるイオン化抑制の可能性もある。また、二重分析での2つの分析値の差は、平均値の0~62.6% (平均11.6%)であった。以上の結果から、分析の精確さおよび再現性は共に、スクリーニング分析としては十分な性能であることが確認された。さらに、300物質の測定から汚染の全体像が把握でき、また予期しないmetforminや農薬を検出できたことから、開発スクリーニング法の有効性が確認された。

## D. 結論

### 1. 水道水の検査対象農薬のLC/MS/MS一斉分析法の検討

本研究では、対象農薬リスト掲載農薬類(120物質)、要検討農薬類(16物質)、その他農薬類(84物質)、除外農薬類(14物質)のうち、現在の標準検査法では、固相抽出による前処理後にGC/MSやLC/MSで分析している農薬および標準検査法のない農薬(合計140農薬)を対象に、前処理を行わずに

LC/MS/MSに直接注入して一斉分析できるかどうかを検討した。

アスコルビン酸ナトリウムおよびチオ硫酸ナトリウムいずれの脱塩素処理剤を用いて処理した水道水を試験した場合も、全体として良好な回収率および併行精度が得られ、目標値の各農薬の目標値の1/100超1/10以下の濃度では114~117物質が、目標値の1/100以下の濃度においても105物質が妥当性評価ガイドラインの真度(70~120%)および併行精度(25%あるいは30%)の目標を満たした。

ただし、一部の農薬については、脱塩素処理剤との反応によって分解あるいはイオン化阻害を受けたことが示唆されたことから、本法を用いて一斉分析を行う場合は、測定対象とする農薬によって脱塩素処理剤を使い分ける必要があると考えられる。

### 2. 質量分析計を用いたフローインジェクション分析法による水試料中の非イオン界面活性剤の同定手法の検討

今年度は、PRTR法の対象となっている界面活性剤の中で、26年度に検討した非イオン界面活性剤を除く、13物質についてFIA-MS法によりESIスペクトルを測定した。その結果対象とした13種類全ての界面活性剤に特有のマスマスペクトルを得ることができた。それらの検出下限値はいずれも1mg/L程度で、その濃度レベルの汚染事故であれば、本分析法が適用可能である。しかし、水環境中の濃度レベルを測定するためには、濃縮法の検討が必要である。

### 3. LC-高分解能MSを用いたターゲットスクリーニング手法の検討

開発した固相抽出-LC-TOF/MSスクリーニング分析法を実試料に適用した結果、開発法がLOCsのスクリーニングに有効である事が確認された。開発法を用いることにより、短

時間、低コスト、省力に多数物質を分析でき、さらに有害な廃棄物量も減らすことが可能である。

本開発法は、1) 環境水や水道水のスクリーニング分析。2) 対象物質の標準試薬が入手できない時の分析、3) 環境汚染事故や地震などの緊急時の安全性評価や原因物質の特定などに有効な手法である。また、本法ではマススペクトルが得られるため、測定データを用いて後日ノンターゲット分析やレトロスペクティブ分析を実施することも可能である。

## E. 健康危機情報

なし

## F. 研究発表

### 1. 論文発表

- 1) Combining Passive Sampling with a GC-MS-Database Screening Tool to Assess Trace Organic Contamination of Rivers: a Pilot Study in Melbourne, Australia, Graeme Allinson, Mayumi Allinson and Kiwao Kadokami, *Water Air Soil Pollut*, pp 226-230, 2015. DOI 10.1007/s11270-015-2423-5
- 2) Occurrence of 1153 organic micropollutants in the aquatic environment of Vietnam, H. T. C. Chau, K. Kadokami, H. T. Duong, L. Kong, T. T. Nguyen, T. Q. Nguyen and Y. Ito, *Environ Sci Pollut Res*, pp1-13, 2015. DOI 10.1007/s11356-015-5060-z
- 3) Groundwater screening for 940 organic micro-pollutants in Hanoi and Ho Chi Minh City, Vietnam, Hanh Thi Duong, Kiwao Kadokami, Hong Thi Cam Chau, Trung Quang Nguyen, Thao Thanh Nguyen, Lingxiao Kong, *Environ Sci Pollut Res*, 22 (24), 19835-19847, 2015. DOI 10.1007/s11356-015-5180-5.

### 2. 学会発表

- 1) 久保田領志, 小林憲弘, 五十嵐良明: 固相抽出-LC/MS による八口アセトアミド類の分析法の開発及び水道水中の存在実態. 第 24 回環境化学討論会(2015.6.24 北海道札幌市).
- 2) 小林憲弘, 久保田領志, 菱木麻佑, 小杉有希, 鈴木俊也, 五十嵐良明: LC/MS/MS を用いた水道水中ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの同時分析. 第 24 回環境化学討論会(2015.6.24 北海道札幌市).
- 3) 小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水中の GC/MS 分析対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析方法の検討. 環境科学学会 2015 年会(2015.9.7 大阪府吹田市).
- 4) 小林憲弘, 久保田領志, 菱木麻佑, 小杉有希, 鈴木俊也, 五十嵐良明: LC/UV および LC/MS/MS による水道水中ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの同時分析法の検討. 日本水道協会 平成 27 年度全国会議(水道研究発表会)(2015.10.21 埼玉県さいたま市).
- 5) 久保田領志, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水道水中八口アセトアミド類の分析法の開発およびその存在実態. 第 52 回全国衛生化学技術協議会年会(2015.12.3 静岡県静岡市).
- 6) 小林憲弘, 久保田領志, 菱木麻佑, 小杉有希, 鈴木俊也, 五十嵐良明: HPLC/UV および LC/MS/MS による水道水中ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの同時分析. 第 52 回全国衛生化学技術協議会年会(2015.12.3 静岡県静岡市).
- 7) 小林憲弘, 矢代和史, 久保田領志, 五十嵐良明: 塩素処理による水道水中プロチオホスの分解物の生成. 第 50 回日本水環境学会年会(2016.3.18 徳島県徳島市).

- 8) 鈴木俊也, 小杉有希, FIA/MS による非イオン界面活性剤の同定手法, 第 52 回全国衛生化学技術協議会年会 (静岡市)
- 9) Grand Designs for Wastewater Recycling in Antarctica - Challenge of Micro-contaminant Assessment, Mayumi Allinson, Kiwao Kadokami, Daisuke Nakajima, Peter Scales, Graeme Allinson, Adrian Knight, Jianhua Zhang, Michael Packer, Kathy Northcott, Vincent Pettigrove, Stephen Gray, SETAC Europe 25th Annual Meeting, 2015. May 3-7, 2015, Barcelona, Spain. (2015.5.3-7, スペイン バルセロナ)
- 10) Screening analysis of 1170 organic micro-pollutants in sewage treatment plants in Kitakyushu, Japan, Kiwao Kadokami, Masashi Yanagida, Keita Mochinaga, 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection-EnviroChem 2015, June 9-12, 2015, Palic, Serbia. (2015.6.9-12, セルビア パリツク)
- 11) Screening of 1170 organic micro-pollutants in sewage treatment plants in Kitakyushu, Japan, Kiwao Kadokami, Masashi Yanagita, Keita Mochinaga, SETAC North America 36th Annual Meeting, November 1-5, 2015, Salt Lake City, UT, USA. (2015.11.1-5, 米国 ソルトレークシティ)
- 12) Comprehensive analytical method for polar-organic compounds in water samples by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry, H.T. Chau, K. Kadokami, SETAC North America 36th Annual Meeting, November 1-5, 2015, Salt Lake City, UT, USA. (2015.11.1-5, 米国 ソルトレークシティ)
- 13) Monitoring on 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin and Jinan, Northern China, L. Kong, K. Kadokami, S. Wang, T. Duong, H.T. Chau, SETAC North America 36th Annual Meeting, November 1-5, 2015, Salt Lake City, UT, USA. (2015.11.1-5, 米国 ソルトレークシティ)
- 14) 北九州市内の下水処理場における 1170 種の微量有機汚染物質のスクリーニング分析 - 化学物質排出源単位の推計 - , 門上希和夫, 柳田真志, 持永啓汰, 第 24 回環境化学討論会 (2015.6.24-26, 札幌市)
- 15) Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, Northern China, Lingxiao Kong, Kiwao Kadokami, Shaopo Wang, Hanh Thi Duong, Hong Thi Cam Chau, 第 24 回環境化学討論会 (2015.6.24-26, 札幌市)
- 16) Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in groundwaters in Hanoi and Hochiminh City, Vietnam, Duong Thi Hanh, Kiwao Kadokami, Katayama Shinsuke, Trung Quang Nguyen, 第 24 回環境化学討論会 (2015.6.24-26, 札幌市)
- 17) Development of a comprehensive analytical method of polar organic pollutants in water samples by liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry, Chau Thi Cam Hong, Kiwao Kadokami, 第 24 回環境化学討論会 (2015.6.24-26, 札幌市)
- 18) Assessment of Trace Organic Contaminants Removal by an Advanced Wastewater Treatment Plant for Antarctica, Mayumi Allinson, Graeme Allinson, Kiwao Kadokami, Daisuke Nakajima, Peter Scales, Adrian Knight, Jianhua Zhang, Michael Packer, Kathy Northcott, Stephen Gray, 第 24 回環境化学討論会 (2015.6.24-26, 札幌市)
- 19) 東日本大震災の被災地における化学物質環境実態追跡調査結果(平成 23 ~ 25 年度調査総括: その 2), 高橋厚, 森大樹,

- 松村徹, 門上希和夫, 柴田康行, 第 24 回環境化学討論会 (2015.6.24-26, 札幌市)
- 20) 下水処理場における半揮発性化学物質の挙動, 加来菜美, 門上希和夫, 日本水環境学会九州支部発表会 (2015.2.27, 佐賀市)
- 21) 下水処理場における極性化学物質の挙動, 藤村健二, 佐野拓哉, 門上希和夫, 日本水環境学会九州支部発表会 (2015.2.27, 佐賀市)
- 4) 厚生労働省 (2012) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて. 厚生労働省水道課長通知, 健水発 0906 第 1 号, 平成 24 年 9 月 6 日 (2012).  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/120906-1.pdf>
- 5) 真柄泰基ら, 平成 10 年度から 12 年度, 界面活性剤の水道水源水域及び利水過程における挙動と適正管理に関する研究.
- 6) 佐野守宏: ポリプロピレングリコールの掘削泥水添加剤への応用, 石油化学, 1997, 40(6), 534-538.
- 7) 日本石鹼洗剤工業会調査資料, 界面活性剤の環境モニタリングとリスク評価の最新結果 (2014)  
[http://jsda.org/w/02\\_anzen/3kankyo\\_15\\_2014.html](http://jsda.org/w/02_anzen/3kankyo_15_2014.html)
- 8) UNEP, UNEP News Release, February, 2006 (2006).
- 9) 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発, 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博, 分析化学, 53, pp581-588, 2004.
- 10) Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, Kiwao Kadokami, Kyoko Tanada, Katsuyuki Taneda, Katsyhiro Nakagawa, J. Chromatogr A, 1089 pp219-226, 2005.
- 11) 固相抽出法と GC-MS 自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発, 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也, 環境化学, Vol. 21, pp.35-48, 2011.
- 12) Comprehensive Analytical Method for Semi-volatile Organic Compounds in Water Samples by Combination of Disk-type Solid-phase Extraction and Gas

## G. 知的財産権の出願・登録状況(予定を含む)

### 1. 特許取得

なし

### 2. 実用新案特許

なし

### 3. その他

なし

## H. 参考文献

- 1) 厚生労働省 (2013) 農薬類の分類の見直しについて. 厚生労働省健康局水道課長通知 平成 25 年 3 月 28 日付健水発 0328 第 4~7 号.  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/130328-3.pdf>
- 2) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 杉本直樹, 塚本多矩, 五十嵐良明 (2014) 水道水中の農薬類の LC/MS/MS 一斉分析法の開発. 環境科学会誌, 27(1), 3-19.
- 3) 小林憲弘, 久保田領志, 高玲華, 安藤正典, 五十嵐良明 (2014) 液体クロマトグラフィータンデム質量分析(LC/MS/MS)による水道水中農薬類の一斉分析法の妥当性評価. 水道協会雑誌, 83(4), 3-14 (2014).



- Chromatography-Mass Spectrometry Database System, Daisuke Jinya, Tomomi Iwamura, and Kiwao Kadokami, *Anal. Sci.*, 29 (4), pp483-486, 2013.
- 13) Survey on 882 Organic Micro-Pollutants in Rivers throughout Japan by Automated Identification and Quantification System with a Gas Chromatography – Mass Spectrometry Database, Kiwao Kadokami, Daisuke Jinya, and Tomomi Iwamura, *J. Environ. Chem.*, 19, pp351-360, 2009.
  - 14) Screening analysis of a thousand micro-pollutants in Vietnamese rivers, D. T. Hanh, K. Kadokami, N. Matsuura and N. Q. Trung, *Southeast Asian Water Environment* 5, pp195-202, 2013.
  - 15) European Medicines Evaluation Agency. 2006. Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use. EMEA CHMP/SWP/4447/00. Committee for Medicinal Products for Human Use (CHMP), London, England.
  - 16) Minimization of ion suppression in LC–MS/MS analysis through the application of strong cation exchange solid-phase extraction (SCX-SPE), Jim X. et al., *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 37, pp359-367, 2005.
  - 17) 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動, 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀ら, *環境工学研究論文集*, 第 46 巻, 2009 .
  - 18) 多摩川流域の下水処理場における医薬品の存在実態, 鈴木俊也, 小杉有希, 保坂三継, 矢口久美子, 小縣昭夫, 西村哲治, 中江大, *東京健安研七年報*, 61, pp333-339, 2010.
  - 19) Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, Kiri K, Takada H, *Water Res.*, 40, pp3297-3303, 2006.

**表 1. LC/MS/MS 一斉分析条件**

項目	設定値	
カラム	Shim-pack FC-ODS ( 2.0 mm I.D. ×150 mm, 粒径 3 $\mu$ m , 島津製作所 )	
移動相 A	5 mM 酢酸アンモニウム水溶液	
移動相 B	5 mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液	
グラジエント条件	B5% (0 min) – B45% (4 min) – B75% (24–27 min) – B5% (27.1–40 min)	
LC	流速	0.20 mL/min
	カラム温度	40°C
	サンプルクーラー温度	5°C
	注入量	100 $\mu$ L
	イオン化法	ESI 法( ポジティブイオンモード / ネガティブイオンモード )
	プローブ電圧	+4.5 kV (ESI ポジティブ) / -3.5 kV (ESI ネガティブ)
	ネブライザーガス流量	1.5 L/min
MS	量	
	ドラインガス流量	10 L/min
	脱溶媒部(DL)温度	250°C
	ヒートブロック温度	400°C

表 2. 各農薬の分析条件

#	ID	農薬名	分子式	分子量	RT (min)	イオン 化	モニターイオン (m/z)			目標値 1/100 (µg/L)	添加濃度 (µg/L)	
							定量イオン	確認イオン			低	高
1	対002	ダラボン (2,2-DPA)	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	143.0	4.72	ESI-	141 > 35	143 > 99	0.8	0.3	3	
2	対003	2, 4-D (2, 4-PA)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	221.0	14.22	ESI-	219 > 125	219 > 161	0.3	0.3	3	
3	対004	EPN	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> PS	323.3	39.63	ESI+	324 > 296	324 > 157	0.04	0.03	0.3	
4		EPNオキソン	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>5</sub> P	307.2	24.76	ESI+	308 > 280	308 > 94		0.03	0.3	
5	対006	アシュラム	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	230.2	2.75	ESI-	229 > 197	229 > 106	9	3	30	
6	対007	アセフェート	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> PS	183.2	5.42	ESI+	184 > 143	184 > 49	0.06	0.03	0.3	
7	対008	アトラジン	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215.7	19.93	ESI+	216 > 174	216 > 96	0.1	0.1	1	
8	対009	アニコホス	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> ClNO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	367.9	35.06	ESI+	368 > 199	368 > 125	0.03	0.03	0.3	
9	対011	アラクロール	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub>	269.8	30.81	ESI+	270 > 238	270 > 162	0.3	0.3	3	
10	対012	イソキサチオン	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS	313.3	37.42	ESI+	314 > 105	314 > 97	0.08	0.03	0.3	
11		イソキサチオンオキソン	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>5</sub> P	297.2	26.54	ESI+	298 > 242	298 > 270	0.08	0.03	0.3	
12	対013	イソフェンホス	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>4</sub> PS	345.4	37.55	ESI+	368 > 267	368 > 326	0.01	0.01	0.1	
13		イソフェンホスオキソン	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>5</sub> P	329.3	29.66	ESI+	330 > 201	330 > 229	0.01	0.01	0.1	
14	対014	イソプロカルブ (MIPC)	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	193.3	20.07	ESI+	194 > 95	194 > 77	0.1	0.1	1	
15	対015	イソプロチオラン (IPT)	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	290.4	27.64	ESI+	291 > 231	291 > 189	3	3	30	
16	対016	イプロベンホス (IBP)	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> PS	288.3	33.71	ESI+	289 > 91	289 > 205	0.9	0.3	3	
17	対019	エスプロカルブ	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NOS	265.4	42.72	ESI+	266 > 91	266 > 71	0.3	0.3	3	
18	対020	エディフェンホス (エジフェン ホス, EDDP)	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	310.4	34.60	ESI+	311 > 283	311 > 109	0.06	0.03	0.3	
19	対021	エトフェンブロックス	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	376.5	49.87	ESI+	394 > 177	394 > 359	0.8	0.3	3	
20	対022	エトリジアゾール (エクロメゾ ール)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> OS	247.5	32.85	ESI+	247 > 219	247 > 183	0.04	0.03	0.3	
21	対023	エンドスルフアン (α-ベンゾエ ピン)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	406.9	34.54	ESI-	419 > 287	419 > 359	0.1	0.1	1	
22		エンドスルフアン (β-ベンゾエ ピン)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	406.9	37.22	ESI-	419 > 287	419 > 359		0.1	1	
23		エンドスルフェート (ベンゾエ ピンスルフェート)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	422.9	36.05	ESI-	421 > 97	423 > 97	0.1	0.1	1	
24	対026	オリサストロピン	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	391.4	28.22	ESI+	392 > 205	392 > 116	1	1	10	
25		(5Z)-オリサストロピン	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub>	391.4	30.04	ESI+	392 > 205	392 > 116		1	10	
26	対027	カズサホス	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> PS <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	270.4	38.53	ESI+	271 > 159	271 > 131	0.006	0	0.03	
27	対028	カフェンストロール	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	350.4	28.84	ESI+	351 > 100	351 > 72	0.08	0.03	0.3	
28	対030	カルバリル (NAC)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	201.2	17.01	ESI+	202 > 145	202 > 127	0.5	0.3	3	
29	対031	カルプロパミド	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>3</sub> NO	334.7	34.92	ESI+	334 > 139	336 > 139	0.4	0.3	3	
30	対032	カルボフラン	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	221.3	15.69	ESI+	222 > 165	222 > 123	0.05	0.03	0.3	
31	対033	キノクラミン (ACN)	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub>	207.6	14.31	ESI+	208 > 105	208 > 77	0.05	0.03	0.3	

32	対039 クロルニトロフェン(CNP)	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	318.6	36.62	ESI+	320 > 288	319 > 93	0.001	0	0.01
33	CNP-アミノ体	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> NO	288.6	36.52	ESI+	288 > 93	290 > 93	0.001	0	0.01
34	対040 クロルピリホス	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	350.6	45.43	ESI+	350 > 198	352 > 200	0.03	0.03	0.3
35	クロルピリホスオキシソ	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>4</sub> P	334.5	32.21	ESI+	334 > 278	336 > 280	0.03	0.03	0.3
36	対041 クロロタロニル (TPN)	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	265.9	27.90	ESI-	245 > 182	245 > 175	0.5	0.3	3
37	対043 シアノホス(CYAP)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub> PS	243.2	20.60	ESI-	228 > 118	228 > 90	0.03	0.03	0.3
38	対044 ジウロン (DCMU)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	233.1	21.08	ESI+	233 > 72	233 > 46	0.2	0.1	1
39	対046 ジクロルボス (DDVP)	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	221.0	15.19	ESI+	221 > 109	223 > 109	0.08	0.03	0.3
40	対048 ジスルホトン(エチルチオメ ン)	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	274.4	37.92	ESI+	275 > 89	275 > 61	0.04	0.03	0.3
41	対051 ジチオピル	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	401.4	41.17	ESI+	402 > 354	402 > 224	0.09	0.03	0.3
42	対053 シマジソ (CAT)	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	201.7	15.51	ESI+	202 > 68	202 > 124	0.03	0.03	0.3
43	対054 ジメタメトリン	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> S	255.4	33.45	ESI+	256 > 186	256 > 68	0.2	0.1	1
44	対055 ジメトエート	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	229.3	10.74	ESI+	230 > 199	230 > 125	0.5	0.3	3
45	対056 シメトリン	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S	213.3	19.87	ESI+	214 > 68	214 > 124	0.3	0.3	3
46	対057 ジメピベレート	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NOS	263.4	39.14	ESI+	286 > 168	146 > 69	0.03	0.03	0.3
47	対058 ダイアジソ	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	304.4	35.70	ESI+	305 > 169	305 > 153	0.03	0.03	0.3
48	ダイアジソオキシソ	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	288.3	23.20	ESI+	289 > 153	289 > 84	0.03	0.03	0.3
49	対059 ダイムロン	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	268.4	27.97	ESI+	269 > 151	269 > 91	8	3	30
50	対062 チウラム	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	240.4	15.02	ESI+	241 > 88	241 > 120	0.2	0.1	1
51	対063 チオジカルブ	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	354.5	18.05	ESI+	355 > 88	377 > 64	0.8	0.3	3
52	対064 チオファネートメチル	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	342.4	15.16	ESI+	343 > 151	365 > 248	3	3	30
53	対065 チオベンカルブ	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClNOS	257.8	37.75	ESI+	258 > 125	258 > 89	0.2	0.1	1
54	対066 テルブカルブ (MBPMC)	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	277.4	39.42	ESI+	295 > 222	295 > 109	0.2	0.1	1
55	対067 トリクロピル	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	256.5	15.64	ESI-	254 > 196	256 > 198	0.06	0.03	0.3
56	対068 トリクロルホソ (DEP)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P	257.4	10.80	ESI+	257 > 109	259 > 109	0.05	0.03	0.3
57	対069 トリシクラゾール	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	189.2	12.28	ESI+	190 > 163	190 > 136	1	1	10
58	対070 トリフルラリン	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	335.3	46.82	ESI+	336 > 236	336 > 252	0.6	0.3	3
59	対071 ナプロパミド	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	271.4	30.92	ESI+	272 > 129	272 > 171	0.3	0.3	3
60	対073 ピベロホソ	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	353.5	39.29	ESI+	354 > 171	354 > 255	0.009	0	0.03
61	対075 ピラゾキシフェン	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	403.3	35.13	ESI+	403 > 91	405 > 91	0.04	0.03	0.3
62	対077 ピリダフェンチオン	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS	340.3	28.91	ESI+	341 > 189	341 > 205	0.02	0.01	0.1
63	対078 ピリブチカルブ	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	330.5	44.73	ESI+	331 > 181	331 > 108	0.2	0.1	1
64	対079 ピロキロン	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO	173.2	14.65	ESI+	174 > 132	174 > 117	0.5	0.3	3
65	対080 フィプロニル	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> OS	437.2	33.76	ESI-	435 > 330	435 > 250	0.005	0	0.03
66	対081 フェニトロチオン (MEP)	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>5</sub> PS	277.2	27.43	ESI+	278 > 125	278 > 246	0.1	0.1	1
67	MEPオキシソ	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>6</sub> P	261.2	16.28	ESI+	262 > 104	262 > 216		0.1	1
68	対082 フェノカルブ (BPMC)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	207.3	24.56	ESI+	208 > 95	208 > 152	0.3	0.3	3
69	対084 フェンチオン (MPP)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	278.3	35.14	ESI+	279 > 247	279 > 169	0.06	0.06	0.6
70	MPPオキシソ	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS	262.3	23.21	ESI+	263 > 231	263 > 216		0.03	0.3

71	MPPオキシソンスルホキシド	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> PS	278.3	10.72	ESI+	279 > 264	279 > 104	0.03	0.3
72	MPPオキシソンスルホン	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub> PS	294.3	11.08	ESI+	312 > 295	312 > 217	0.03	0.3
73	MPPスルホキシド	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	294.3	16.62	ESI+	295 > 280	295 > 109	0.03	0.3
74	MPPスルホン	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> PS <sub>2</sub>	301.3	17.78	ESI+	328 > 311	328 > 125	0.03	0.3
75	対085 フェントエート (PAP)	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	320.4	33.92	ESI+	321 > 247	321 > 275	0.07	0.03 0.3
76	対087 フサライド	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	271.9	29.67	ESI-	271 > 243	269 > 241	1	1 10
77	対088 ブタクロール	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	311.9	43.77	ESI+	312 > 238	312 > 57	0.3	0.3 3
78	対089 ブタミホス	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS	332.4	37.48	ESI+	333 > 96	333 > 180	0.2	0.1 1
79	ブタミホスオキシソ	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> P	316.3	28.57	ESI+	317 > 244	317 > 216	0.1	1
80	対090 ブプロフェジン	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS	305.4	43.35	ESI+	306 > 201	306 > 57	0.2	0.1 1
81	対092 プレチラクロール	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	311.9	39.97	ESI+	312 > 252	312 > 147	0.5	0.3 3
82	対093 プロシミドン	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	284.1	29.02	ESI-	314 > 282	316 > 284	0.9	0.3 3
83	対095 プロピコナゾール	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	342.2	35.40	ESI+	342 > 159	342 > 69	0.5	0.3 3
84	対096 プロピザミド	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO	256.1	27.25	ESI-	254 > 228	256 > 230	0.5	0.3 3
85	対097 プロベナゾール	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> S	223.3	10.45	ESI+	215 > 198	215 > 102	0.5	0.3 3
86	対098 プロモブチド	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> BrNO	312.3	30.54	ESI+	312 > 194	314 > 196	1	1 10
87	対099 2-ベンズイミダゾールカルバ	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	191.2	11.77	ESI+	192 > 160	192 > 132	0.2	0.1 1
	ミン酸メチル (MBC)								
88	対100 ベンシクロン	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O	328.8	38.04	ESI+	329 > 125	329 > 218	1	1 10
89	対103 ベンタゾン	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	240.3	9.36	ESI-	239 > 132	239 > 197	2	1 10
90	対104 ベンディメタリン	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	281.3	45.77	ESI+	282 > 212	282 > 194	3	3 30
91	対105 ベンフラカルブ	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	410.5	41.83	ESI+	411 > 195	433 > 186	0.4	0.3 3
92	対106 ベンフルラリン(ベスロジン)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	335.3	46.30	ESI+	336 > 236	336 > 220	0.1	0.1 1
93	対107 ベンフレセート	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S	256.3	21.89	ESI+	274 > 18	274 > 163	0.7	0.3 3
94	対108 ホスチアゼート	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	283.3	18.33	ESI+	284 > 104	306 > 204	0.03	0.03 0.3
95	対109 マラチオン(マラソン)	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>6</sub> PS <sub>2</sub>	330.4	27.71	ESI+	348 > 331	348 > 99	7	3 30
96	マラオキシソ	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>7</sub> PS	314.3	16.07	ESI+	315 > 99	315 > 127	3	30
97	対110 メコブロップ (MCP)	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	214.7	16.91	ESI-	213 > 141	213 > 35	0.5	0.3 3
98	対111 メソミル	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	162.2	8.17	ESI+	163 > 88	163 > 106	3	3 30
99	対113 メタラキシル	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	279.3	20.72	ESI+	280 > 220	280 > 192	0.6	0.3 3
100	対114 メチダチオン (DMTP)	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	302.3	22.13	ESI+	320 > 145	320 > 303	0.04	0.03 0.3
101	対115 メチルダイムロン	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	268.4	29.28	ESI+	269 > 151	269 > 91	0.3	0.3 3
102	対118 メフェナセツト	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	298.4	28.88	ESI+	299 > 148	299 > 120	0.2	0.1 1
103	対119 メプロニル	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	298.4	27.61	ESI+	270 > 119	270 > 228	1	1 10
104	対120 モリネート	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NOS	187.3	27.58	ESI+	188 > 55	188 > 126	0.05	0.03 0.3
105	要03 エチプロール	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>4</sub> OS	397.2	26.58	ESI-	395 > 330	395 > 331	0.1	0.1 1
106	要06 テフリルトリオン	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>7</sub> S	442.9	11.12	ESI+	465 > 429	465 > 305	0.02	0.01 0.1
107	テフリルトリオン代謝物B		348.8	9.14	ESI+	366 > 349	366 > 85	0.02	0.01 0.1
108	要09 ビラクロホス	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	360.8	37.28	ESI+	361 > 257	361 > 138	0.03	0.03 0.3
109	要13 ホサロン	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	367.8	37.33	ESI+	368 > 182	368 > 111	0.05	0.03 0.3

110	要16	メトラクロール	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	283.8	31.22	ESI+	284 > 252	284 > 176	2	1	10
111	他11	ウニコナゾールP	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	291.8	28.83	ESI+	292 > 70	292 > 125	0.4	0.3	3
112	他22	クロルピリホスメチル	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	322.5	39.03	ESI+	322 > 125	324 > 125	0.3	0.3	3
113	他24	ジクロフェンチオン (ECP)	$C_{10}H_{13}Cl_2O_3PS$	315.2	44.79	ESI+	315 > 259	317 > 261	0.1	0.1	1
114	他36	シベルメトリン	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416.3	48.15	ESI+	433 > 191	433 > 416	1	1	10
115	他38	ジメチルピンホス	$C_{10}H_{10}Cl_3O_4P$	331.5	27.80	ESI+	331 > 127	333 > 127	0.1	0.1	1
116	他40	シンメチリン	$C_{18}H_{26}O_2$	274.4	42.78	ESI+	257 > 239	257 > 105	1	1	10
117	他53	トルフェンピラド	$C_{21}H_{22}ClN_3O_2$	383.9	44.10	ESI+	384 > 197	384 > 154	0.1	0.1	1
118	他56	バクロブトラゾール	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	293.8	27.33	ESI+	294 > 70	294 > 125	0.5	0.3	3
119	他64	フェノキサニル	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_2$	329.2	33.83	ESI+	329 > 302	329 > 86	0.2	0.1	1
120	他70	プロパホス	$C_{13}H_{21}O_4PS$	304.3	34.89	ESI+	305 > 221	305 > 141	0.01	0.01	0.1
121	他71	プロパルギット (BPPS)	$C_{19}H_{26}O_4S$	350.5	46.77	ESI+	368 > 231	368 > 175	0.2	0.1	1
122	他73	プロボキスル (PHC)	$C_{11}H_{15}NO_3$	209.3	15.45	ESI+	210 > 111	210 > 93	2	1	10
123	他75	cis-ベルメトリン	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	391.3	48.93	ESI+	408 > 183	351 > 319	1	0.5	5
124	他75	trans-ベルメトリン	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	391.3	49.41	ESI+	408 > 183	351 > 319		0.5	5
125	他81	メタミドホス	$C_2H_8NO_2PS$	141.1	4.47	ESI+	142 > 94	142 > 125	0.02	0.01	0.1
126	除01	アゾキシストロピン	$C_{22}H_{17}N_3O_5$	403.4	25.24	ESI+	404 > 372	404 > 344	5	3	30
127	除02	イブロジオン	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330.2	39.79	ESI-	328 > 141	330 > 141	3	2	20
128	除04	シデュロン	$C_{14}H_{20}N_2O$	232.3	25.42	ESI+	233 > 94	233 > 137	3	3	30
129	除05	テニルクロール	$C_{16}H_{18}ClNO_2S$	323.8	30.51	ESI+	324 > 127	324 > 59	2	1	10
130	除06	トルクロホスメチル	$C_9H_{11}Cl_2O_3PS$	301.1	37.66	ESI+	301 > 269	301 > 125	2	1	10
131		トルクロホスメチルオキシソ	$C_9H_{11}Cl_2O_4P$	285.1	25.27	ESI+	287 > 109	287 > 255		1	10
132	除07	ハロスルフロメチル	$C_{13}H_{15}ClN_6O_7S$	434.8	13.41	ESI+	435 > 182	457 > 178	3	3	30
133	除08	ピフェノックス	$C_{14}H_9Cl_2NO_5$	342.1	38.60	ESI+	359 > 310	359 > 342	2	1	10
134	除09	ピリプロキシフェン	$C_{20}H_{19}NO_3$	321.4	45.16	ESI+	322 > 96	322 > 78	3	3	30
135	除10	フラザスルフロ	$C_{13}H_{12}F_3N_5O_5S$	407.3	11.16	ESI+	408 > 182	452 > 200	0.3	0.3	3
136	除11	フルトラニル	$C_{17}H_{16}F_3NO_2$	323.3	27.87	ESI+	324 > 262	324 > 242	2	1	10
137	除12	ベンスリド (SAP)	$C_{14}H_{24}NO_4PS_3$	397.5	33.68	ESI+	398 > 158	398 > 314	1	1	10
138	除13	ベンスルフロメチル	$C_{16}H_{18}N_4O_7S$	410.4	17.82	ESI+	411 > 149	411 > 182	5	3	30
139	除14	ホセチル	$C_6H_{18}AlO_9P_3$	354.1	2.81	ESI-	109 > 81	109 > 63	20	10	30
140		アミトラス代謝物 (N-2,4-ジメチルフェニル-N'-メチルホルムアミジン)	$C_{10}H_{14}N_2$	162.0	9.83	ESI+	163 > 107	163 > 106	0.06	0.03	0.3

プリカーサイオン>フラグメントイオンの順に記載

表 3 . 水道水添加回収試験結果のまとめ

	アスコルビン酸ナトリウム脱塩素処理		チオ硫酸ナトリウム脱塩素処理	
添加濃度	目標値の 1/100 超 1/10 以下	目標値の 1/100 以下	目標値の 1/100 超 1/10 以下	目標値の 1/100 以下
妥当性確保	117 物質 (下記以外の物質)	105 物質 (下記以外の物質)	114 物質 (下記以外の物質)	105 物質 (下記以外の物質)
妥当性確保 できず	8 物質 (アシュラム, <b>エトフェンブロックス</b> , -ベンゾエピン, シベルメトリン, cis-ペルメトリン, trans-ペルメトリン, <b>フラザスルフロン</b> , ホセチル)	6 物質 ( <b>エトフェンブロックス</b> , シベルメトリン, cis-ペルメトリン, <b>フラザスルフロン</b> , ベンスルフロンメチル, ホセチル)	9 物質 (アシュラム, -ベンゾエピン, <b>チオジカルブ</b> , ベンフレセート, シベルメトリン, cis-ペルメトリン, trans-ペルメトリン, <b>メタミドホス</b> , ホセチル)	8 物質 (ダラポン, アシュラム, CYAP, <b>チオジカルブ</b> , シベルメトリン, cis-ペルメトリン, trans-ペルメトリン, ホセチル)
測定中に 感度低下	7 物質 (EDDP, <b>NAC</b> , チオファネートメチル, DEP, フサライド, プロベナゾール, アミトラス代謝物)	7 物質 (EDDP, <b>NAC</b> , チオファネートメチル, DEP, フサライド, プロベナゾール, アミトラス代謝物)	7 物質 (EDDP, チオファネートメチル, DEP, フサライド, プロベナゾール, <b>ベンフラカルブ</b> , アミトラス代謝物)	7 物質 (EDDP, チオファネートメチル, DEP, フサライド, プロベナゾール, <b>ベンフラカルブ</b> , アミトラス代謝物)
定量下限値 未満	8 物質 (エトリジアゾール, -ベンゾエピン, CNP, CNP-アミノ体, DDVP, ジスルホトン, チウラム, MEP)	22 物質 (ダラポン, アシュラム, イソフェンホス, エトリジアゾール, -ベンゾエピン, -ベンゾエピン, カズサホス, カフェンストロール, ACN, CNP, CNP-アミノ体, TPN, CYAP, DDVP, ジスルホトン, チウラム, トリフルラリン, MEP, プロシミドン, ベンフルラリン, ベンフレセート, モリネート)	10 物質 (エトリジアゾール, -ベンゾエピン, カズサホス, CNP, CNP-アミノ体, TPN, DDVP, ジスルホトン, チウラム, MEP)	20 物質 (イソフェンホス, エトリジアゾール, -ベンゾエピン, -ベンゾエピン, カズサホス, カフェンストロール, ACN, CNP, CNP-アミノ体, TPN, DDVP, ジスルホトン, チウラム, トリフルラリン, MEP, プロシミドン, ベンフルラリン, ベンフレセート, モリネート, <b>メタミドホス</b> )

**表 4 . 対象の界面活性剤および水溶性ポリマー**

界面活性剤の名称	略名	分類	号番号	年度
1. PRTR制度対象化学物質の第一種指定化学物質に該当する界面活性剤				
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	LAS	陰イオン系	30	27
N,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキド	AO	両性イオン系	224	27
ドデシル硫酸ナトリウム	AS	陰イオン系	275	27
ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=クロリド	HDTMAC	陽イオン系	389	27
ポリ(オキシエチレン)=アルキルエーテル	AE	非イオン系	407	26
ポリ(オキシエチレン)=オクチルフェニルエーテル	OPE	非イオン系	408	26
ポリ(オキシエチレン)=ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム	AES	陰イオン系	409	27
ポリ(オキシエチレン)=ノニルフェニルエーテル	NPE	非イオン系	410	26
2. ポリマー (非イオン界面活性剤の告示法で陽性となるもの)				
ポリエチレングリコール	PEG	非イオン系	-	26
ポリプロピレングリコール	PPG	非イオン系	-	26
ポリブチレングリコール	PBG	非イオン系	-	26
分析法分科会で検討した年度				

**表 5 . 非イオン界面活性剤、水溶性ポリマーの FIA/MS スペクトル**

ポリマー部 (n数)	マススペクトル* (m/z)				
	AE1-20	NPE	OPE	PEG	PPG
	[M+23] <sup>+</sup>	[M+23] <sup>+</sup>	[M+23] <sup>+</sup>	[M+23] <sup>+</sup>	[M+23] <sup>+</sup>
0	165	243	229	85	99
1	209	310	273	129	157
2	253	331	317	173	215
3	297	375	361	217	273
4	341	419	405	261	331
5	385	463	449	305	389
6	429	507	538	349	447
7	473	552	582	393	505
8	518	596	626	437	564
9	562	640	670	481	622
10	606	684	714	525	680
11	650	728	-	570	738
12	694	772	-	614	796
13	738	816	-	658	854
14	782	860	-	702	912
15	826	904	-	746	970
16	870	-	-	790	1028
17	914	-	-	834	1086
18	958	-	-	878	1144
19	1002	-	-	922	1202
20	1046	-	-	966	1260
21	1090	-	-	1010	1318
22	-	-	-	1054	1376
23	-	-	-	1098	1434
24	-	-	-	1142	1492

\*: Na+負荷体として検出



**表 6. 陽・陰イオン界面活性剤の FIA/MS スペクトル**

マスペクトル (m/z)				
HDTMAC	AO	AS	AES	LAS
ESI+	ESI+	ESI-	ESI-	ESI-
284	230	265	265	297
285	460	293	309	311
		321	353	325
			397	339
			441	353
			485	

**表 7 本研究で用いた LC-TOF-MS 測定条件**

LC : Agilent 1200	
Column	GL Sciences Inertsil ODS-4 (2.1×150mm, 3μm)
Mobile phase	A : 5 mmol CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> O B : 5 mmol CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> in CH <sub>3</sub> OH
Gradient profile	A 95:B 5 (0 min) – A 5:B 95 (30 min-50min)
Column temp	40
Injection volume	2 μL
Flow rate	0.3 mL/min
MS : Agilent 6220 MSD	
Ionization	ESI-Positive
Measurement mode	Scan
Fragmentor Voltage	100 V and 100, 150, 200, 250 V
VCap voltage	3500 V
Scan range (m/z)	50-1000

表 8 検討に用いたモデル化合物および添加回収試験結果

No.	Class	Compound	LOD, ng L <sup>-1</sup>	RT, min	Log Pow	Reagent water, 200 mL								Effluent, 200mL	
						200 ng L <sup>-1</sup>				50 ng L <sup>-1</sup>				200 ng L <sup>-1</sup>	
						HLB+AC2		PS2+AC2		HLB+AC2		PS2+AC2		PS2+AC2	
						Avg, % (n=7)	RSD, %	Avg, % (n=7)	RSD, %	Avg, % (n=7)	RSD, %	Avg, % (n=7)	RSD, %	Avg, % (n=5 <sup>b</sup> )	RSD, %
1	Pest	Asulam	8	2.03	-0.11	62.3	10.0	19.4	12.9	67.3	19.3	24.3	63.1	NT	
2	PP	Sulfanilamide	40	3.65	-0.62	49.3	29.6	19.7	95.7	45.6	16.2	38.9	40.1	NT	
3	Pest	Methamidophos	8	4.35	-0.8	64.2	28.7	80.1	16.6	94.2	12.1	87.2	11.6	NT	
4	Pest	Acephate	20	6.51	-0.89	74.2	14.7	79.0	14.6	106.9	7.3	89.6	10.8	NT	
5	PP	Sulfadiazine	20	8.05	-0.09	79.6	11.6	81.7	10.4	98.1	11.9	99.9	7.3	24.8	20.8
6	PP	Acetaminophen <sup>a</sup>	20	8.31	0.46	77.9	8.9	45.7	10.9	93.2	4.4	47.3	12.4	44.0	28.7
7	Pest	Butocarboxim sulfoxide	8	8.87		90.0	5.9	117.8	12.2	131.5	11.4	115.2	9.4	NT	
8	PP	Terbutaline	8	8.97	0.9	87.6	5.7	81.5	10.2	94.0	4.3	101.7	4.9	52.3	18.0
9	PP	Sulfamethizole	8	9.03	0.54	84.5	9.7	85.3	9.2	89.0	15.4	90.8	6.3	28.1	6.0
10	PP	Sotalol	8	9.08	0.24	91.6	6.1	82.3	10.1	116.7	4.1	94.4	25.9	118.2	11.3
11	PP	Salbutamol	80	9.30	0.01	90.0	6.0	85.3	11.6	ND	ND	ND	ND	71.2	18.4
12	PP	Atenolol <sup>a</sup>	8	9.80	0.16	90.2	5.9	89.1	8.2	110.2	3.4	104.5	5.0	62.7	34.7
13	Pest	Dinotefuran	8	9.89	-0.64	83.5	4.6	65.7	9.7	106.9	3.9	70.5	21.5	NT	
14	PP	Sulfamethoxazole <sup>a</sup>	20	10.40	0.89	87.9	7.3	82.9	11.0	100.3	9.1	101.8	7.2	87.9	38.9
15	Pest	Aldicarb sulfone	8	10.56	-0.57	86.3	8.8	85.8	14.6	120.6	27.7	78.0	6.1	NT	
16	PP	Sulfathiazole	20	10.62	0.05	80.5	12.9	86.1	17.8	93.6	21.4	100.1	7.6	49.8	33.0

17	Pest	Nitenpyram	8	10.89	-0.66	72.8	13.6	79.7	12.1	87.7	15.7	87.8	11.1	56.4	22.2
18	PP	Sulfapyridine <sup>a</sup>	8	11.41	0.35	88.0	8.7	84.8	11.1	100.7	13.3	99.0	6.7	80.8	28.6
19	Pest	Oxamyl	8	11.50	-0.44	86.3	5.8	86.7	11.2	111.7	5.7	94.9	5.7	NT	
20	Pest	Propamocarb	8	11.51	0.84	78.4	18.1	89.6	9.3	111.7	7.9	93.1	5.7	NT	
21	PP	Sulfamerazine	8	11.55	0.14	90.1	8.6	84.9	11.6	101.5	11.5	99.2	6.6	53.5	20.6
22	Pest	Flumetsulam	8	11.64	-0.68	84.8	7.5	93.6	7.5	108.3	2.4	97.6	6.1	62.8	17.4
23	PP	Sulfamonomethoxine	8	11.78	-0.04	89.4	7.7	84.4	9.4	103.1	10.1	99.9	6.7	76.6	23.1
24	Pest	Benzobicyclon metabolite	8	12.20	3.06	81.9	15.6	98.2	14.9	110.3	11.8	124.5	14.1	NT	
25	PP	Sulpiride <sup>a</sup>	20	12.21	0.57	92.9	5.3	93.3	4.7	112.6	3.5	105.4	4.8	353.8	31.8
26	PP	Cotinine <sup>a</sup>	8	12.21	-0.23	82.4	15.4	80.0	17.6	111.5	15.7	98.1	3.7	60.9	11.8
27	Pest	Methomyl	8	12.22	0.093	70.7	20.5	71.4	23.7	106.1	15.8	91.2	9.6	NT	
28	PP	Ranitidine	20	12.52	0.27	46.1	27.7	39.3	11.5	38.4	29.4	48.9	13.7	67.8	12.9
29	Pest	Thiamethoxam	8	12.76	-0.13	86.8	5.5	85.2	10.9	107.7	4.1	93.5	5.3	NT	
30	Pest	Pymetrozin	8	12.98	-0.18	78.3	7.7	84.5	9.4	92.9	20.4	88.4	8.4	55.5	21.6
31	PP	Cimetidine	8	13.34	0.4	57.3	18.3	13.1	29.3	34.0	43.9	25.1	52.6	113.9	47.6
32	Pest	Thifensulfuron-methyl	80	13.88	0.02	83.7	4.8	95.0	8.8	ND	ND	ND	ND	69.0	13.6
33	Pest	Metsulfuron-methyl	80	13.89	0.018	82.5	6.1	92.1	8.3	ND	ND	ND	ND	74.4	9.4
34	Pest	Imazaquin	8	14.65	0.34	81.4	7.2	68.5	14.7	106.9	4.6	83.9	9.4	44.6	24.3
35	Pest	Thiofanox-sulfoxide	8	14.68	-0.245	89.5	6.0	110.5	13.7	121.6	13.2	95.8	21.7	NT	
36	Pest	Florasulam	80	14.70	-1.22	89.7	5.9	92.5	6.7	ND	ND	ND	ND	69.2	11.9
37	Pest	Azimsulfuron	80	14.72	0.043	82.9	5.1	83.2	10.0	ND	ND	ND	ND	49.6	18.3
38	Pest	Trinexapac-ethyl	40	14.85	2.44	93.9	12.7	94.9	11.1	ND	ND	ND	ND	NT	
39	PP	Carbadox	80	15.04	-1.37	63.5	18.1	90.5	22.8	ND	ND	ND	ND	63.1	15.7
40	Pest	Chlorsulfuron	80	15.09	-0.99	81.3	5.9	88.6	9.3	ND	ND	ND	ND	64.5	19.0

41	Pest	Clothianidin	20	15.13	0.7	92.6	6.2	93.5	6.7	112.2	4.3	92.5	8.6	NT	
42	Pest	Imidacloprid	40	15.21	0.57	82.9	6.7	85.2	7.9	110.9	5.6	93.4	7.4	81.7	8.8
43	Pest	Thiofanox-sulfone	8	15.28	0.186	85.1	9.2	92.0	19.1	116.6	19.7	93.4	5.8	NT	
44	PP	Antipyrine	8	15.41	0.38	83.9	11.0	78.3	19.2	110.5	13.4	97.6	3.4	71.5	16.4
45	Pest	Clofencet	80	15.43	-2.2	75.6	9.4	75.1	21.5	ND	ND	ND	ND	81.6	125.4
46	PP	Sulfadimethoxine	8	15.47	1.63	88.4	7.8	87.0	7.5	103.5	10.6	100.1	4.5	51.8	17.9
47	Pest	Cinosulfuron	80	15.53	2.04	86.2	5.4	93.2	9.1	ND	ND	ND	ND	78.2	9.0
48	PP	Pirenzepine	8	15.75	0.6	90.1	6.5	88.8	7.4	109.0	3.2	97.4	5.0	106.5	7.5
49	Pest	Foramsulfuron	80	15.89	0.166	85.4	5.7	106.2	11.3	ND	ND	ND	ND	70.3	14.0
50	PP	Primidone	20	15.91	0.91	88.5	7.6	102.5	6.3	93.4	8.7	90.1	7.1	NT	
51	Pest	Dioxacarb	20	15.96	0.57	78.2	9.9	77.3	19.5	107.7	18.9	73.0	43.9	NT	
52	Pest	Vamidotion	8	16.02	0.15	82.5	8.9	75.5	19.4	96.0	5.6	83.3	7.1	NT	
53	Pest	Thiabendazole metabolite	8	16.06	1.73	82.0	5.4	94.6	9.3	90.8	5.5	87.2	7.7	51.9	12.5
54	Pest	Flazasulfuron	80	16.11	-0.06	82.3	3.6	83.9	11.5	ND	ND	ND	ND	72.5	7.7
55	Pest	Sulfosulfuron	80	16.29	1	91.8	5.6	96.8	7.7	ND	ND	ND	ND	85.0	7.9
56	Pest	Acetamiprid	8	16.35	0.8	93.5	4.7	93.5	12.0	113.0	10.7	96.0	7.8	71.3	14.1
57	Pest	Ethoxysulfuron	80	16.37	2.89	92.8	4.8	100.4	9.9	ND	ND	ND	ND	NT	
58	PP	Scopolamine	8	16.43	0.98	93.4	5.9	95.9	8.6	103.2	3.5	99.3	3.5	72.4	12.2
59	Pest	Triasulfuron	80	16.59	1.1	88.9	4.8	101.3	8.7	ND	ND	ND	ND	85.4	9.2
60	PP	Trimethoprim <sup>a</sup>	8	16.66	0.91	94.7	5.3	97.0	7.3	103.4	4.3	102.5	6.5	90.9	9.3
61	Pest	Chloridazon	8	16.71	1.19	87.7	5.0	91.7	11.3	111.1	5.7	90.6	9.6	65.1	13.7
62	PP	Metoclopramide	8	16.85	2.62	91.3	6.3	92.1	11.4	99.0	4.7	94.7	12.9	89.3	9.5
63	Pest	Tribenuron methyl	40	16.89	0.78	53.1	23.6	22.8	12.9	78.8	32.7	49.3	24.6	82.5	26.3
64	Pest	Fenthion oxon sulfoxide	8	16.90	-0.11	91.6	8.4	99.3	15.8	134.6	25.8	105.0	8.0	78.2	15.7

65	PP	Candesartan <sup>a</sup>	8	16.92	5.01	91.0	7.9	91.1	9.4	99.1	9.4	101.6	5.7	84.7	20.8
66	Pest	Imazosulfuron	8	17.11	1.72	83.8	5.6	84.2	14.1	96.7	10.3	94.8	8.1	71.8	8.4
67	PP	Clenbuterol	80	17.16	2.61	89.1	6.2	91.0	5.6	ND	ND	ND	ND	NT	
68	PP	Pentoxifylline	20	17.44	0.29	99.9	5.5	90.0	16.0	123.8	8.1	105.4	4.7	83.5	9.1
69	Pest	Mesosulfuron-methyl	80	17.45	1.17	87.6	5.8	111.3	11.3	ND	ND	ND	ND	78.5	8.8
70	Pest	Fenthion oxon sulfone	8	17.48	-0.078	84.7	6.6	82.3	15.2	113.3	10.6	94.2	5.6	NT	
71	Pest	Oxycarboxin	8	17.50	0.772	87.4	9.5	87.3	15.0	108.5	10.3	97.6	15.0	NT	
72	PP	Ifosfamide	8	17.52	0.86	95.2	5.9	84.3	17.2	106.5	11.9	98.0	10.2	73.7	8.7
73	PP	Disopyramide <sup>a</sup>	8	17.55	2.58	94.5	5.2	98.7	6.0	110.5	3.4	104.5	6.8	111.2	12.1
74	PP	Ormetoprim	8	17.62	1.55	90.9	3.3	93.1	3.7	111.4	5.0	104.0	5.0	72.8	10.9
75	Pest	Carbendazim <sup>a</sup>	8	17.70	1.51	86.9	7.9	83.6	21.6	106.6	13.4	92.1	10.8	85.6	10.6
76	Pest	Ethametsulfuron-methyl	80	17.71	0.89	93.8	5.6	101.6	7.4	ND	ND	ND	ND	70.7	8.0
77	PP	Metoprolol	8	17.76	1.88	93.6	6.1	95.7	8.9	107.6	4.5	102.0	3.6	79.7	8.6
78	Pest	Naptalam	80	17.78	0.004	86.9	4.4	95.5	9.9	ND	ND	ND	ND	NT	
79	PP	Dicyclohexylamine <sup>a</sup>	8	18.03	3.69	86.2	12.4	87.8	13.2	109.4	8.1	99.9	3.0	63.7	59.9
80	Pest	Pyrazosulfuron-ethyl	80	18.24	3.16	87.4	4.8	88.8	12.2	ND	ND	ND	ND	64.3	17.7
81	Pest	Trifloxysulfuron-sodium	80	18.27	-0.43	91.3	4.4	103.0	8.3	ND	ND	ND	ND	61.8	10.3
82	PP	Ethenzamide	8	18.27	1.4	77.3	19.2	75.9	28.3	103.5	24.1	98.4	5.2	NT	
83	PP	Acetohexamide	20	18.32	2.44	94.4	18.6	89.2	9.9	113.4	6.6	112.2	26.1	NT	
84	PP	Cyclophosphamide	8	18.35	0.8	90.3	6.6	85.5	17.4	98.7	9.9	100.4	9.5	75.1	20.3
85	Pest	Thiacloprid	8	18.38	0.55	90.8	6.0	90.5	13.3	105.4	4.1	96.7	7.3	66.8	13.6
86	Pest	Iodosulfuron-methyl-sodium	80	18.45	-0.7	91.0	4.1	104.6	23.3	ND	ND	ND	ND	96.2	22.3
87	PP	Phenacetin	8	18.54	1.58	83.6	10.8	80.1	22.7	110.8	16.7	97.5	3.1	79.1	38.9
88	Pest	Butocarboxim	20	18.56	1.1	61.5	32.9	56.0	28.3	78.0	29.8	0.0	0.0	NT	

89	Pest	Halosulfuron-methyl	80	18.57	-0.0186	85.8	6.6	85.3	11.7	ND	ND	ND	ND	65.7	7.1
90	Pest	Tricyclazole	8	18.91	1.42	82.1	8.3	81.5	21.8	113.3	16.4	91.7	8.1	66.6	12.8
91	PP	Warfarin	8	19.10	2.27	90.1	6.2	82.6	13.2	99.1	4.2	102.9	5.3	73.7	10.6
92	Pest	Metosulam	80	19.39	2.46	87.4	6.2	105.7	8.9	ND	ND	ND	ND	85.6	9.9
93	Pest	Penoxsulam	80	19.54	-0.354	88.6	5.5	101.8	7.0	ND	ND	ND	ND	87.1	9.2
94	Pest	Tepraloxydim	20	19.58	2.88	77.5	13.3	67.4	25.4	93.2	11.4	83.1	20.0	73.8	10.7
95	PP	Tolbutamide	20	19.62	2.34	91.9	6.0	83.1	13.4	105.4	8.9	100.5	4.3	72.8	24.8
96	Pest	Metolcarb	20	19.66	1.63	64.9	31.5	61.6	29.4	98.2	31.5	84.0	26.8	NT	
97	Pest	Chlorimuron-ethyl	80	19.86	0.11	85.3	6.4	97.2	16.3	ND	ND	ND	ND	84.0	9.3
98	PP	Naproxen	40	19.91	3	86.5	9.2	65.9	45.6	104.7	14.3	100.2	9.3	NT	
99	PP	Carazolol	8	19.96	3.59	90.2	5.5	95.2	9.2	101.5	2.3	101.9	7.9	82.2	10.2
100	PP	Bisoprolol	8	19.97	2.14	93.7	6.3	95.3	7.9	105.4	3.7	109.3	8.9	96.4	11.1
101	PP	Epinastine	8	20.14	3.51	93.4	5.5	91.9	11.4	105.0	4.4	106.2	4.9	112.4	11.1
102	PP	Ketoprofen <sup>a</sup>	8	20.16	3.12	86.0	7.4	82.3	19.3	104.1	6.4	102.5	6.6	NT	
103	Pest	Diclosulam	40	20.33	0.85	90.8	6.3	88.2	5.7	99.9	6.2	93.1	10.2	78.3	14.1
104	Pest	Cyanazine	8	20.47	2.24	84.9	6.5	83.9	17.3	102.3	7.9	93.2	5.7	70.1	11.5
105	Pest	Metribuzin	8	20.58	1.6	70.0	17.8	61.2	38.6	94.9	22.0	83.9	12.0	66.7	21.5
106	PP	Flumequine	40	20.65	2.41	93.7	6.5	78.6	14.3	96.7	10.8	111.3	22.1	73.1	13.5
107	Pest	Bromacil	40	20.77	2.14	86.3	7.4	84.6	22.2	100.7	10.2	92.9	21.2	81.1	9.4
108	Pest	Sulfentrazone	80	20.79	1.48	88.7	4.4	93.3	11.4	ND	ND	ND	ND	77.5	10.3
109	Pest	Propoxur	8	20.83	1.56	67.4	26.5	75.4	20.6	95.9	20.4	86.5	12.6	NT	
110	Pest	Thidiazuron	8	20.83	1.77	86.1	5.4	90.0	10.6	103.1	4.9	90.3	12.9	NT	
111	Pest	Azamethiphos	8	20.89	1.05	105.6	13.4	109.2	25.4	143.7	18.6	135.1	18.4	NT	
112	PP	Ifenprodil	8	20.97	4.25	91.3	5.7	95.7	7.4	84.4	2.9	103.5	29.9	103.8	13.8

113	PP	Lincomycin	80	21.01	0.91	89.3	6.6	86.1	7.7	ND	ND	ND	ND	70.6	8.3
114	Pest	Thiabendazole <sup>a</sup>	8	21.02	2.39	82.1	5.9	91.1	12.7	96.5	8.7	88.7	7.8	72.0	7.1
115	Pest	Bendiocarb	40	21.21	1.72	76.1	18.5	74.7	23.2	100.5	18.4	91.5	11.2	NT	
116	PP	Mepirizole	8	21.30	1.01	80.8	13.4	67.9	21.9	103.9	20.7	82.2	9.1	74.6	16.0
117	Pest	Clodinafop	80	21.32	2.486	87.9	6.0	94.4	15.7	ND	ND	ND	ND	79.2	11.5
118	Pest	Carbofuran	8	21.42	1.52	79.3	18.5	85.8	22.7	112.0	18.5	101.8	8.6	74.9	10.7
119	Pest	Fluazifop	80	21.50	1.98	86.4	5.4	87.8	17.7	ND	ND	ND	ND	83.6	8.0
120	PP	Betaxolol	8	21.57	2.69	92.3	6.7	93.6	8.8	105.6	4.1	106.2	6.0	96.7	8.9
121	Pest	Isouron	20	21.60	1.98	78.1	13.5	87.1	21.0	107.5	19.5	88.0	11.1	83.3	12.9
122	Pest	Tebuthiuron	8	21.72	1.82	78.4	13.5	81.6	25.4	110.3	19.3	90.7	10.7	76.8	13.5
123	PP	Propranolol	8	21.76	3.48	91.1	6.7	91.9	10.1	112.0	7.7	101.7	6.5	91.2	7.8
124	PP	Carbamazepin <sup>a</sup>	8	21.90	1.51	91.8	5.4	82.0	16.3	104.2	7.8	101.9	4.2	94.8	8.7
125	Pest	XMC	8	22.08	2.3	65.3	28.0	72.6	24.0	94.4	25.6	87.7	16.4	NT	
126	Pest	Bensulfuron-methyl	80	22.13	0.79	87.1	4.9	94.2	9.9	ND	ND	ND	ND	87.3	7.1
127	PP	Prednisolone	8	22.16	1.62	93.7	5.9	97.0	9.1	108.0	7.7	102.9	3.6	80.6	11.2
128	Pest	Fenthion sulfoxide	8	22.21	1.806	98.4	6.1	96.5	18.6	141.3	24.4	108.1	9.6	96.9	13.0
129	Pest	Carbaryl	8	22.41	1.85	79.1	12.8	78.1	25.8	106.1	20.8	89.1	11.1	NT	
130	Pest	Ethiofencarb	8	22.43	2.04	55.1	25.1	33.1	51.6	65.1	35.5	50.4	14.7	NT	
131	Pest	xylylcarb	8	22.43	2.09	61.9	29.5	72.0	27.1	89.7	27.5	89.6	14.4	NT	
132	Pest	Fenthion sulfone	8	22.76	2.342	88.3	5.2	82.5	24.8	114.3	17.4	97.7	11.1	NT	
133	PP	PropyphenazoLe	8	22.77	1.74	76.6	16.6	69.6	28.0	100.1	26.6	73.4	26.8	92.6	11.1
134	Pest	Iprodione	20	22.79	2.8	88.0	5.8	83.2	25.2	111.2	18.2	89.2	12.5	NT	
135	Pest	Monolinuron	80	22.94	2.2	67.7	28.6	68.0	26.7	ND	ND	ND	ND	NT	
136	PP	Losartan <sup>a</sup>	8	23.13	6.1	82.4	8.7	87.3	7.6	94.4	13.7	97.0	4.9	59.0	17.4

137	Pest	Tralkoxydim I	8	23.20	5.02	70.9	14.6	70.0	32.2	95.2	22.3	67.2	21.0	NT	
138	PP	Diphenidol	8	23.25	4.3	90.7	7.0	94.4	6.9	105.2	4.7	100.1	3.9	97.2	10.3
139	PP	Tolperisone	8	23.38	3.81	85.6	10.1	84.3	13.2	99.9	7.5	93.4	7.0	66.8	20.3
140	Pest	Dimethirimol	8	23.39	2.79	73.1	15.6	76.3	25.3	106.1	22.2	87.6	12.0	90.0	13.7
141	Pest	Pirimicarb	8	23.40	1.7	68.8	24.4	75.8	21.9	105.2	26.4	89.0	13.4	83.8	11.5
142	Pest	Furametpyr	8	23.63	2.36	84.8	7.8	81.6	22.3	106.2	12.5	93.1	8.6	89.6	10.7
143	Pest	Cyclosulfamuron	80	23.64	1.41	84.9	4.1	91.5	9.6	ND	ND	ND	ND	95.5	5.8
144	PP	Dexamethasone	8	23.64	1.83	96.1	5.7	104.6	6.5	103.8	4.2	104.9	6.6	91.1	11.0
145	Pest	Thiodicarb	8	23.69	1.62	92.3	5.7	92.6	16.4	108.7	5.2	93.1	7.6	NT	
146	Pest	Isoprocab	8	23.74	2.3	69.1	25.1	77.0	22.7	91.0	15.4	89.3	15.2	NT	
147	Pest	Methabenzthiazuron	8	23.82	2.64	71.9	15.2	75.4	31.4	107.6	29.5	84.1	13.1	85.6	15.6
148	Pest	Fomesafen	40	23.92	2.9	91.0	6.7	98.7	11.2	99.2	6.6	100.1	17.9	88.7	8.3
149	Pest	Mepanipyrim_metabolite	8	23.97		82.0	8.0	81.9	22.4	107.5	15.5	91.8	10.2	96.3	14.9
150	Pest	Forchlorfenuron	8	23.98	3.2	82.7	5.0	92.9	6.7	100.3	4.5	90.7	9.5	74.7	10.2
151	Pest	2,3,5-Trimethacarb	8	24.07	2.25	68.5	21.3	74.6	24.0	102.0	25.96	91.2	13.34	NT	
152	PP	Griseofulvin	8	24.11	2.18	89.4	5.1	85.2	10.0	103.2	4.0	100.3	4.4	85.1	8.7
153	PP	Etodolac <sup>a</sup>	8	24.20	2.5	76.2	10.3	65.4	19.6	88.7	6.3	85.6	12.4	68.0	12.5
154	PP	Dextromethorphan	20	24.22	3.6	90.4	7.7	85.6	10.6	102.8	4.8	100.4	2.3	105.1	11.6
155	Pest	Diuron <sup>a</sup>	8	24.23	2.85	86.0	6.6	85.9	21.6	104.0	14.5	91.6	9.6	97.6	12.2
156	PP	Lidocaine <sup>a</sup>	8	24.37	2.44	77.8	17.2	82.0	13.2	97.7	9.2	96.0	5.4	99.1	41.2
157	PP	Virginiamycin M1	20	24.40	-0.659	83.8	8.0	86.8	5.3	97.5	12.2	94.0	8.9	48.6	40.2
158	PP	Paroxetine	8	24.54	3.6	79.5	10.3	47.7	45.5	79.5	9.3	90.0	15.0	56.7	10.8
159	Pest	Metominostrobin (E)	8	24.58	2.32	82.5	8.2	78.9	23.4	109.9	15.2	91.4	11.7	82.2	15.2
160	PP	Haloperidol	8	25.08	4.3	86.9	6.2	89.8	6.6	97.6	3.2	95.7	3.5	74.4	18.5



161	PP	Fluvoxamine	8	25.18	3.2	56.7	22.2	48.5	42.9	57.6	31.5	69.8	16.0	34.8	29.5
162	Pest	Fenobucarb	8	25.23	2.79	63.4	27.4	69.0	23.5	87.6	23.9	84.0	20.2	71.5	11.2
163	Pest	Propanil	80	25.40	3.12	89.7	10.0	64.9	42.7	ND	ND	ND	ND	93.4	13.5
164	PP	Erythromycin	8	25.50	3.06	90.4	5.4	91.4	7.6	90.7	6.3	95.6	6.7	132.2	12.0
165	Pest	Inabenfide	20	25.52	3.13	85.6	5.6	90.5	9.1	98.5	6.8	92.5	8.7	83.4	9.4
166	Pest	Siduron	8	25.58	3.8	90.5	5.3	90.6	17.9	107.8	7.1	107.3	12.2	93.8	9.6
167	Pest	Sethoxydim	8	25.61	4.51	43.3	17.6	37.4	35.0	55.6	35.7	40.8	26.5	73.8	12.6
168	PP	Fluoxetine	8	25.76	4.05	81.1	9.0	54.8	48.8	75.8	11.9	89.6	4.8	57.8	15.6
169	Pest	Methiocarb	20	25.80	3.08	117.9	17.9	74.1	23.3	86.7	10.4	87.9	9.8	NT	
170	PP	Azithromycin <sup>a</sup>	8	25.82	4.02	111.9	19.6	80.1	14.6	124.6	14.8	74.9	12.2	NT	
171	Pest	Ametryn	8	25.94	2.98	68.8	15.8	69.6	20.3	93.8	14.2	80.3	16.6	88.1	9.1
172	Pest	Linuron	40	26.00	3	78.0	19.9	67.1	27.7	103.6	27.0	83.2	14.3	93.1	16.1
173	Pest	Fluridone	8	26.00	1.87	85.6	7.6	88.1	8.9	118.1	4.2	97.0	8.0	106.1	29.7
174	PP	Imipramine	8	26.04	4.8	84.4	8.3	81.1	8.3	90.6	7.7	91.9	3.2	79.9	9.5
175	PP	Diazepam	8	26.04	2.91	83.9	7.7	78.8	25.6	103.1	20.2	98.1	5.4	91.2	12.7
176	Pest	Azoxystrobin	8	26.07	2.5	85.1	7.8	80.1	11.4	108.1	5.6	86.6	18.3	87.0	12.6
177	Pest	Promecarb	8	26.07	3.1	61.7	24.6	72.3	19.0	98.9	23.6	76.7	21.3	NT	
178	Pest	Pyrifitalid	20	26.13	2.6	92.6	7.3	78.7	21.3	109.9	11.4	93.0	7.5	NT	
179	Pest	Dimethomorph(E)	8	26.17	2.63	82.0	7.0	76.4	13.0	89.4	14.8	87.1	10.5	83.6	10.4
180	Pest	Tralkoxydim 2	8	26.24	5.02	83.4	21.1	64.9	26.5	96.7	23.9	71.7	29.1	NT	
181	Pest	Fenamidone	8	26.27	2.8	82.3	6.5	77.3	15.1	94.8	5.3	84.4	15.9	85.9	11.9
182	Pest	Boscalid	40	26.31	2.96	81.3	7.4	78.0	18.6	100.7	11.7	90.0	11.2	85.9	10.6
183	Pest	Pyriminobac-methyl(Z)	4	26.46	2.11	113.7	14.4	77.2	24.6	104.8	18.3	89.7	7.9	30.7	46.6
184	PP	Testosterone	40	26.62	3.32	85.5	8.2	80.0	22.6	103.1	21.7	104.8	7.1	86.0	11.9

185	Pest	Dimethomorph(Z)	8	26.67	2.73	94.9	3.8	89.6	14.1	109.2	6.5	96.3	6.2	90.2	9.5
186	Pest	Dymron	8	26.69	2.7	89.7	5.3	89.2	10.0	103.6	4.9	93.1	7.7	93.0	12.8
187	PP	Verapamil	8	26.71	3.79	87.5	6.1	82.2	5.6	98.7	5.9	92.0	6.4	85.4	7.5
188	Pest	Ferimzone(E) <sup>a</sup>	8	26.81	2.83	58.5	11.6	53.4	18.4	82.4	12.4	49.9	24.4	61.7	17.2
189	PP	Tilmicosin	80	26.81	4.95	94.3	9.9	61.4	25.6	ND	ND	ND	ND	NT	
190	Pest	Fenhexamid	80	26.91	3.51	85.4	7.3	88.6	16.4	ND	ND	ND	ND	84.2	10.9
191	Pest	Cumyluron	8	26.95	2.61	85.5	5.1	84.2	13.8	97.3	8.4	91.4	8.1	78.2	14.4
192	Pest	Benzobicyclon	8	26.96	3.1	79.8	4.9	78.9	13.5	86.3	7.0	72.9	12.9	56.2	17.2
193	Pest	Chloroxuron	8	26.98	3.2	83.3	15.0	84.6	18.5	100.4	10.8	90.0	7.4	86.5	14.6
194	Pest	Ferimzone(Z) <sup>a</sup>	8	27.07	2.83	75.0	12.2	73.2	20.9	107.4	15.6	76.2	6.5	86.4	17.0
195	Pest	Triticonazole	8	27.16	3.29	83.2	5.4	85.7	18.3	93.9	8.9	92.0	10.2	87.4	13.6
196	Pest	Triflumizole metabolite	8	27.18		64.4	23.0	70.7	21.1	90.2	23.3	83.1	16.6	64.3	10.2
197	Pest	Tetraconazole	8	27.21	3.56	106.1	12.5	78.2	21.2	94.4	12.9	80.1	16.1	82.8	11.0
198	PP	Clarithromycin <sup>a</sup>	8	27.23	3.16	87.4	6.3	88.2	6.8	94.8	7.2	93.8	7.7	78.5	23.7
199	Pest	Methoxyfenozide	8	27.32	3.7	92.5	5.0	90.8	10.1	108.7	3.5	98.3	6.1	NT	
200	PP	Diltiazem <sup>a</sup>	8	27.35	2.8	88.0	6.1	84.2	5.9	101.9	4.1	96.0	7.5	100.7	22.2
201	Pest	Simeconazole	8	27.56	3.2	76.3	11.1	81.4	19.7	95.6	12.1	91.6	9.4	84.6	10.9
202	Pest	Prometryn	8	27.59	3.1	86.9	18.1	67.3	19.4	89.2	13.8	77.3	21.7	75.2	12.1
203	Pest	Iprovalicarb	8	27.60	3.2	83.7	7.5	83.9	21.1	108.1	11.5	93.4	9.4	NT	
204	Pest	Thifluzamide	8	27.64	4.1	116.1	17.1	104.5	19.5	128.9	9.8	93.8	19.2	89.6	9.8
205	Pest	Flufenacet	8	27.67	3.2	71.5	12.8	77.5	23.9	99.9	21.2	83.9	14.8	73.8	15.3
206	Pest	Cyazofamid	8	27.69	3.2	67.1	8.8	65.2	13.8	89.4	9.9	69.7	10.4	34.3	15.1
207	Pest	Butafenacil	8	27.70	3.2	83.9	4.6	82.2	13.2	103.4	7.1	90.5	4.8	83.9	10.5
208	Pest	Fipronil	40	27.91	4	87.6	6.2	83.2	26.1	97.4	7.1	96.0	8.5	84.5	11.4

209	Pest	Chromafenozide	8	27.92	2.7	88.6	4.9	88.6	10.3	104.5	4.7	96.1	7.0	93.5	4.6
210	Pest	Epoxiconazole	8	27.94	3.44	75.2	5.4	80.5	22.9	92.5	12.9	89.0	11.4	90.4	7.1
211	PP	Amitriptyline	8	28.07	4.92	82.1	9.5	80.0	12.4	90.4	9.9	92.1	6.2	73.8	12.7
212	Pest	Mepanipyrim	8	28.12	3.28	65.9	11.2	74.2	31.0	82.9	24.3	72.2	27.0	71.0	24.7
213	PP	Roxithromycin <sup>a</sup>	8	28.18	1.7	85.5	6.8	83.0	7.5	92.7	5.3	90.1	8.1	81.6	9.2
214	Pest	Bensulide	8	28.29	4.2	84.2	3.3	80.1	12.6	97.4	7.1	89.7	8.8	84.6	10.4
215	Pest	Diflubenzuron	8	28.31	3.89	78.1	7.8	77.3	17.7	92.2	14.1	83.9	13.1	75.9	12.4
216	Pest	Tebuconazole	8	28.31	3.7	99.8	13.0	78.5	19.0	92.8	10.5	89.8	12.2	91.4	8.5
217	Pest	Tetrachlorvinphos	20	28.35	3.53	72.2	11.1	76.1	25.1	92.9	22.7	79.0	16.0	NT	
218	PP	Dipyridamole	8	28.42	1.5	48.0	40.4	39.6	53.7	44.3	17.6	42.0	23.9	78.6	11.0
219	Pest	Tebufenozide	8	28.53	4.25	87.7	4.4	88.0	9.4	105.2	4.1	93.0	6.3	NT	
220	Pest	Fentrazamide	8	28.80	3.6	75.8	9.1	75.7	21.7	91.0	15.6	80.8	21.9	NT	
221	Pest	Fenoxycarb	8	28.81	4.07	72.6	8.4	78.2	31.1	83.4	25.3	76.1	27.5	67.9	20.3
222	Pest	Naproanilide	20	28.81	4.31	71.0	10.0	72.5	27.4	79.7	21.7	70.9	26.8	72.4	12.7
223	PP	Promethazine	8	28.90	4.81	68.4	38.3	69.9	63.4	54.8	15.9	36.2	36.3	NT	
224	Pest	Etobenzanid	8	29.03	3.68	76.5	16.3	63.8	36.5	63.5	30.1	57.3	39.7	72.4	32.0
225	Pest	Anilofos	40	29.16	3.81	77.1	8.8	84.6	26.4	95.9	15.5	81.8	18.5	82.3	15.5
226	Pest	Oxadiargyl	20	29.33	3.95	91.9	15.6	72.5	26.2	81.6	28.9	71.2	47.4	NT	
227	Pest	Prochloraz	8	29.42	4.12	74.2	6.6	74.8	15.6	86.8	12.7	82.0	18.7	NT	
228	PP	Chlorpromazine	8	29.80	5.41	45.8	16.5	43.6	27.1	54.9	13.6	51.8	19.0	30.5	17.3
229	Pest	Difenoconazole	20	29.81	4.4	91.8	14.0	71.9	19.3	84.3	12.6	79.6	22.7	81.6	10.4
230	Pest	Pencycuron	40	29.82	4.68	72.7	8.1	76.8	18.7	82.6	11.8	78.2	24.3	78.0	18.7
231	Pest	Pirimiphos-methyl	20	29.82	4.2	64.9	23.9	57.9	20.3	50.7	35.6	56.6	57.8	NT	
232	Pest	Cyprodinil	40	29.84	4	56.8	16.7	72.2	35.4	64.6	33.3	57.9	47.0	46.0	27.5

233	Pest	Terbucarb	8	29.99	5	66.3	15.5	77.7	15.6	83.3	18.7	79.0	20.5	NT	
234	Pest	Pyraclostrobin	40	30.00	3.99	71.7	9.4	77.6	28.1	83.9	18.6	78.1	15.8	75.4	14.9
235	Pest	Cyflufenamid	40	30.06	4.7	67.8	7.3	81.5	30.3	78.4	22.9	73.5	32.9	73.7	10.2
236	PP	Norgestimate	8	30.32	5	60.7	6.3	61.4	20.3	53.5	13.9	74.0	10.6	73.3	5.8
237	Pest	Pyrazolynate/Pyrazolate	40	30.33	2.58	75.1	8.1	82.1	19.7	88.1	15.1	91.4	48.0	NT	
238	Pest	Triflumizole	8	30.41	2.88	61.5	10.1	71.5	17.6	73.5	20.7	71.7	34.9	NT	
239	Pest	Indoxacarb	80	30.57	4.65	64.3	5.0	75.3	26.5	ND	ND	ND	ND	72.6	10.7
240	Pest	Fenoxaprop-ethyl	40	30.90	4.58	55.3	16.1	69.9	43.6	49.6	37.1	53.9	50.1	51.2	31.9
241	Pest	Oxaziclomefone	40	30.99	4.01	65.5	12.9	73.0	29.4	85.1	25.7	65.0	40.1	64.8	24.5
242	Pest	Benfuracarb	40	31.05	4.22	51.8	13.3	57.0	22.5	53.2	26.1	46.6	35.1	56.4	26.5
243	Pest	Imibenconazole	40	31.30	4.94	61.3	6.8	70.5	11.0	64.0	17.6	66.4	28.0	73.4	15.4
244	Pest	Quizalofop-ethyl	40	31.32	4.28	59.0	14.4	64.3	32.1	60.1	24.1	60.3	56.3	54.5	26.0
245	Pest	Benzofenap	40	31.32	4.69	68.0	8.1	73.6	22.7	72.0	16.7	70.3	31.7	73.6	16.4
246	PP	Fenofibrate <sup>a</sup>	8	31.45	5.3	49.9	14.7	59.0	37.7	37.9	43.4	58.5	59.7	38.7	36.2
247	Pest	Furathiocarb	40	31.54	4.6	59.7	13.6	73.4	34.4	79.7	66.3	66.1	40.7	61.2	15.3
248	Pest	Lactofen	80	31.59	4.84	54.5	12.2	58.7	44.2	ND	ND	ND	ND	NT	
249	Pest	Clomeprop	40	31.61	4.8	52.2	13.1	63.0	42.3	56.3	34.9	53.9	52.2	53.4	12.6
250	Pest	Cloquintocet-mexyl	40	31.90	5.03	50.5	10.9	50.8	27.1	57.4	30.0	55.8	45.2	NT	
251	Pest	Chlorfluazuron	40	32.97	5.8	35.5	10.2	37.6	15.6	41.3	11.0	48.8	38.5	47.1	12.9
252	Pest	Fenpyroximate	80	33.52	5.01	33.7	10.6	40.0	39.1	ND	ND	ND	ND	52.2	6.0
253	Pest	Avermectin B1a	80	33.83	4.4	48.5	47.9	58.8	62.6	ND	ND	ND	ND	NT	
254	Pest	Carbosulfan	40	33.95	5.4	7.7	-	11.7	30.7	ND	ND	ND	ND	NT	
255	Pest	Spinosyn A	4	34.52	4.5	34.5	14.8	31.1	42.8	65.2	19.4	55.2	61.5	53.7	13.9
256	Pest	Spinosyn D	8	34.92	4.5	40.7	14.8	26.8	33.5	56.2	15.2	31.4	22.6	46.6	18.6

257	PP	Salinomycin	8	35.51	8.53	73.9	6.8	63.6	22.0	89.1	9.0	76.6	6.2	82.6	14.6
1	Sur	Methamidophos-d6		4.22	-0.78	66.1	28.8	77.8	16.2	NT	NT	NT	NT	75.8	12.9
2	Sur	Sulfamethoxazole-d4		9.83	0.66	81.1	9.9	85.4	9.7	NT	NT	NT	NT	48.5	18.3
3	Sur	Sulfadimethoxine-d6		15.14	1.6	85.3	8.0	86.1	5.9	NT	NT	NT	NT	51.8	18.2
4	Sur	Simazine-d10		20.64	2.3	77.7	16.7	79.0	27.5	NT	NT	NT	NT	76.8	12.3
5	Sur	Diflubenzuron-d4		27.44	3.7	69.4	8.9	69.3	27.2	NT	NT	NT	NT	83.0	12.3
6	Sur	Ethofenprox-d5		34.32	7.3	24.2	23.1	37.5	40.0	NT	NT	NT	NT	29.7	22.9
1	Mat	Cimetidine-d3		13.27	0.26	NT		99.1	3.8	NT		NT		64.1	10.2
2	Mat	Clothianidin-d3		14.42	-0.15	NT		99.7	2.1	NT		NT		49.4	22.6
3	Mat	Imidacloprid-d4		14.57	0.33	NT		102.6	2.9	NT		NT		77.8	10.6
4	Mat	Carbendazim-d4		17.13	1.51	NT		100.7	2.2	NT		NT		77.6	6.8
5	Mat	Carbofuran-d3		20.46	1.70	NT		99.4	2.7	NT		NT		86.5	4.5
6	Mat	Diuron-d6		23.32	2.70	NT		98.7	3.1	NT		NT		101.1	3.4

Pest: Pesticide; PP: PPCPs; Sur: Surrogate; Mat: Matrix; LOD: limit of detection; RT: retention time; log Pow: octanol-water partition coefficient; NT: not tested; ND: not detected

<sup>a</sup>: Detected in effluents used for recovery test

<sup>b</sup>: Recovery test was done using 5 effluents collected from 5 sewage treatment plants.

表9 本研究に用いた固相

Code	Commercial name	Sorbent type	Sorbent weight, mg	Manufacture
C18	Sep-Pak C18 Plus	Octadecyl silica (ODS)	360	Nihon Waters
PS2	Sep-Pak PS2Plus	Styrenedivinylbenzene (SDB)	300	Nihon Waters
HLB	Oasis HLB Plus	Styrenedivinylbenzene (SDB) + N-vinylpyrrolidone	225	Nihon Waters
AC2	Sep-Pak AC2Plus	Activated carbon	400	Nihon Waters
PLS-3	InertSep PLS-3	Styrenedivinylbenzene (SDB) + N-methacrylate	200	GL Science

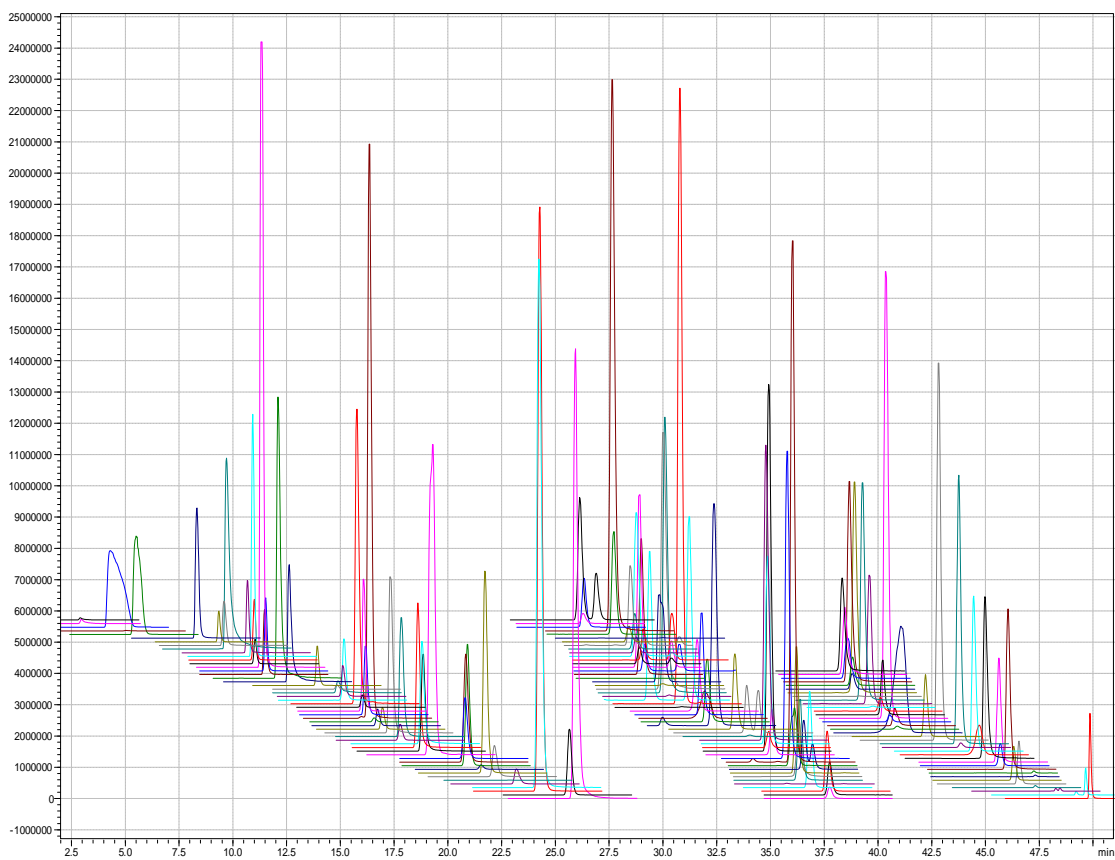


図 1.140 農薬の LC/MS/MS 一斉分析クロマトグラム

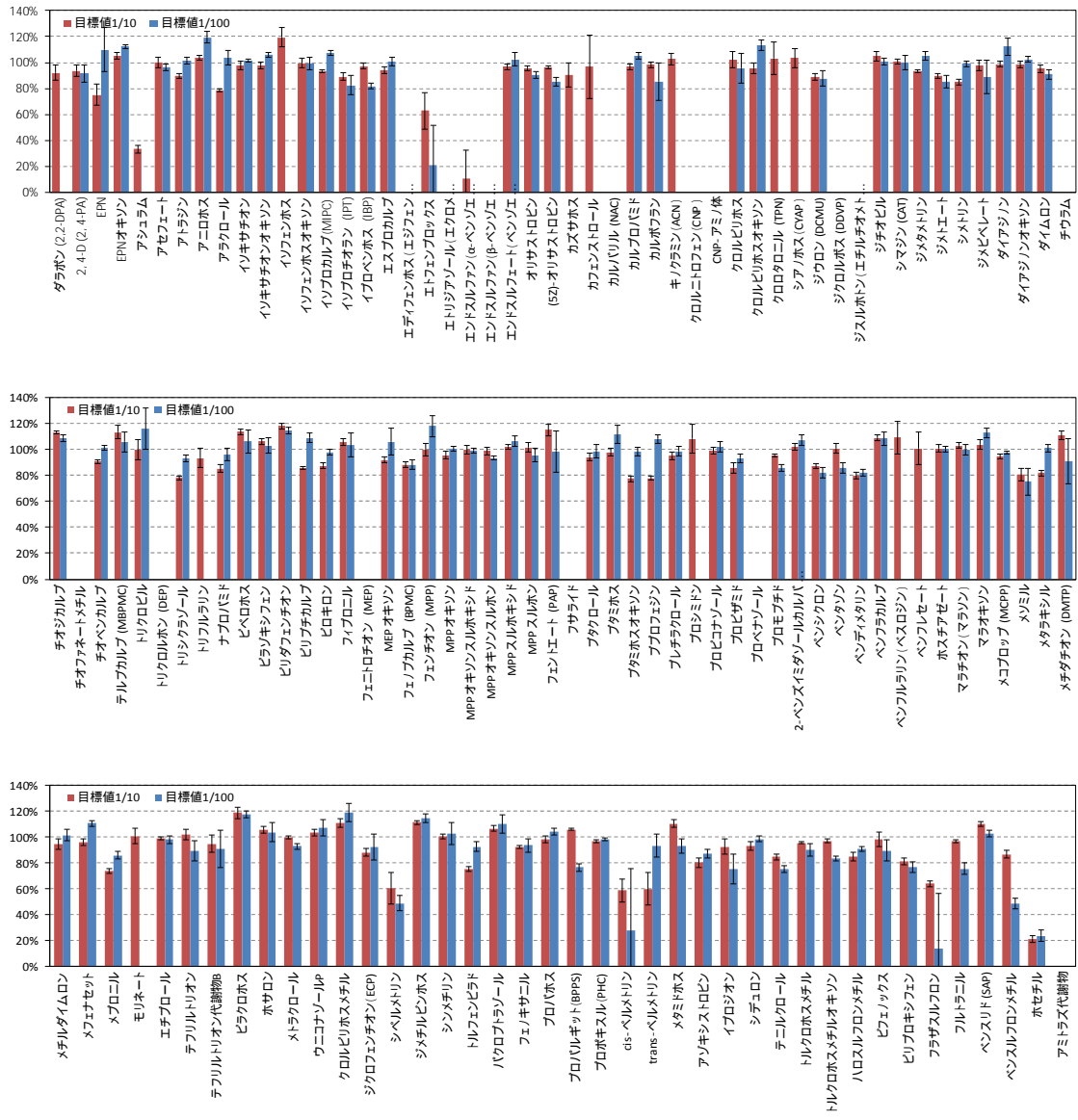


図 2. アスכולピン酸ナトリウムで脱塩素処理した水道水を用いた添加回収試験結果

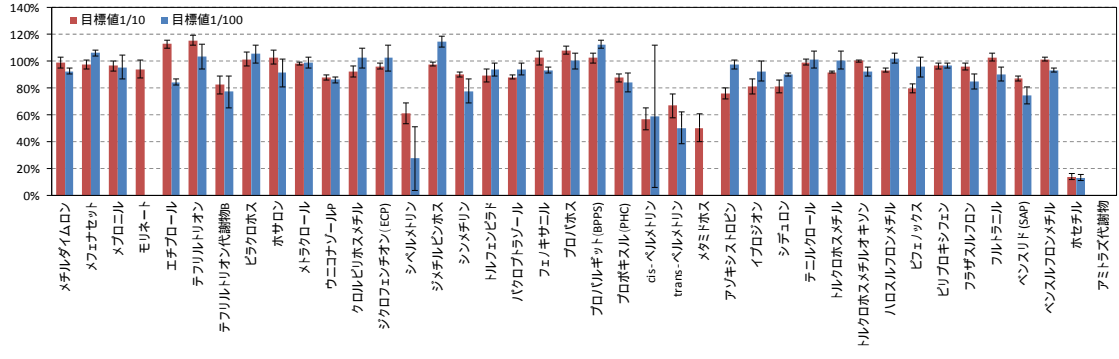
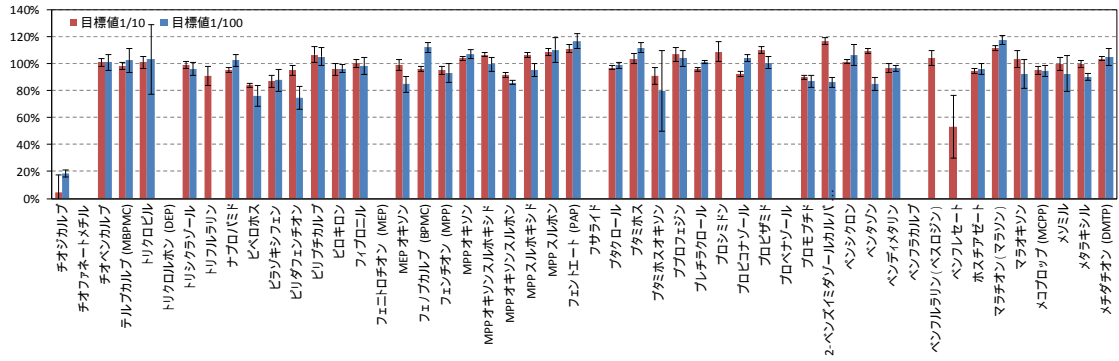
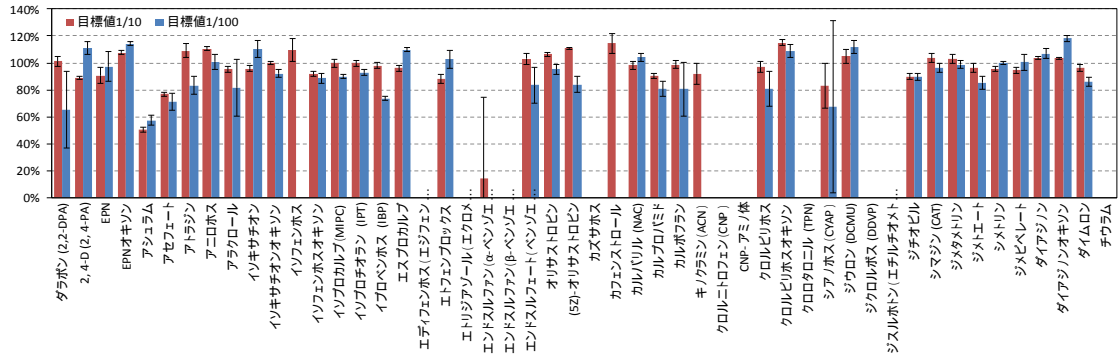


図 3. チオ硫酸ナトリウムで脱塩素処理した水道水を用いた添加回収試験結果



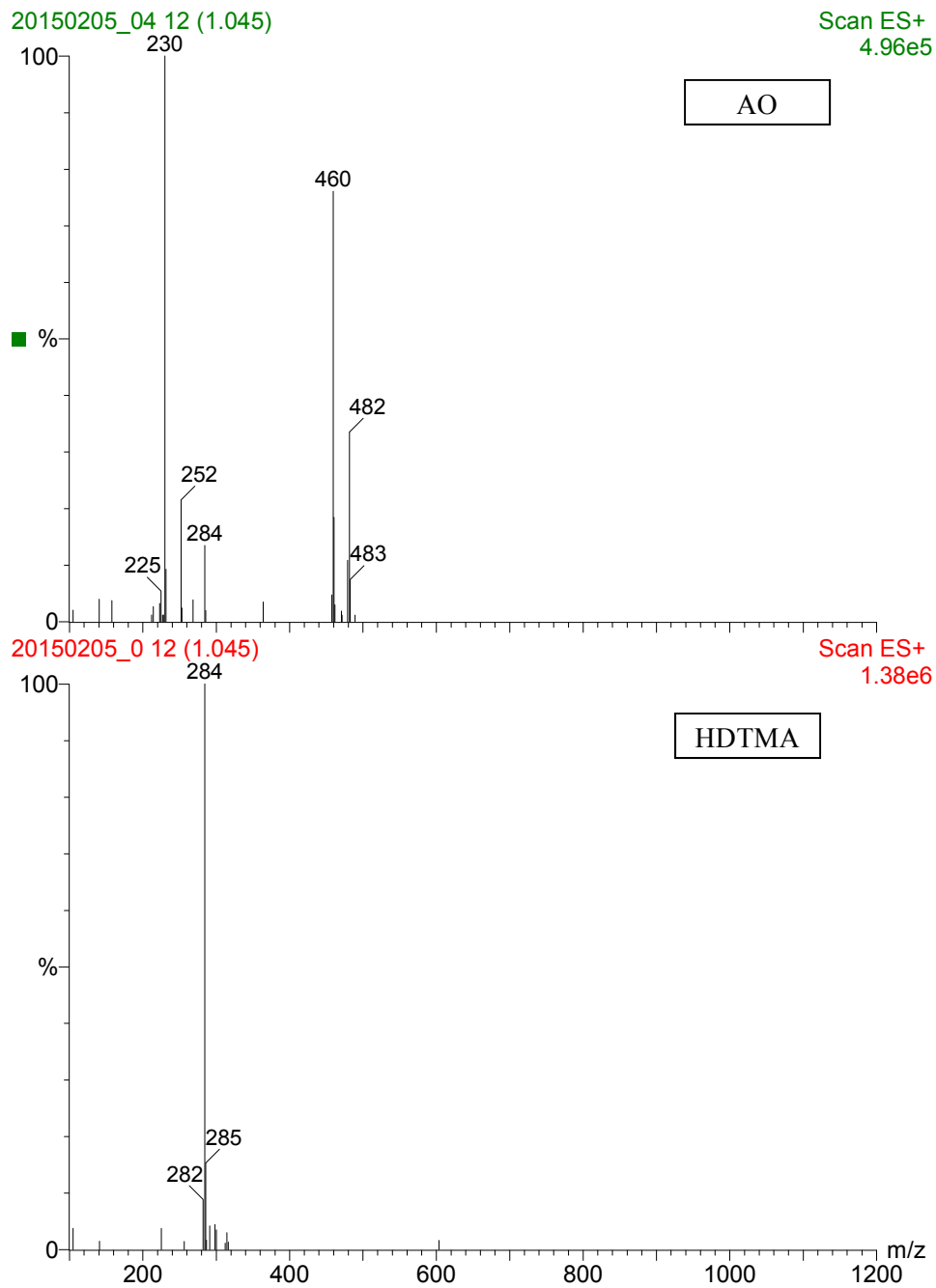


図4. ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=クロリド (HDTMAC) および N,N-ジメチルデシルアミン=N-オキシド (AO) の FIA-MS の ESI マススペクトル

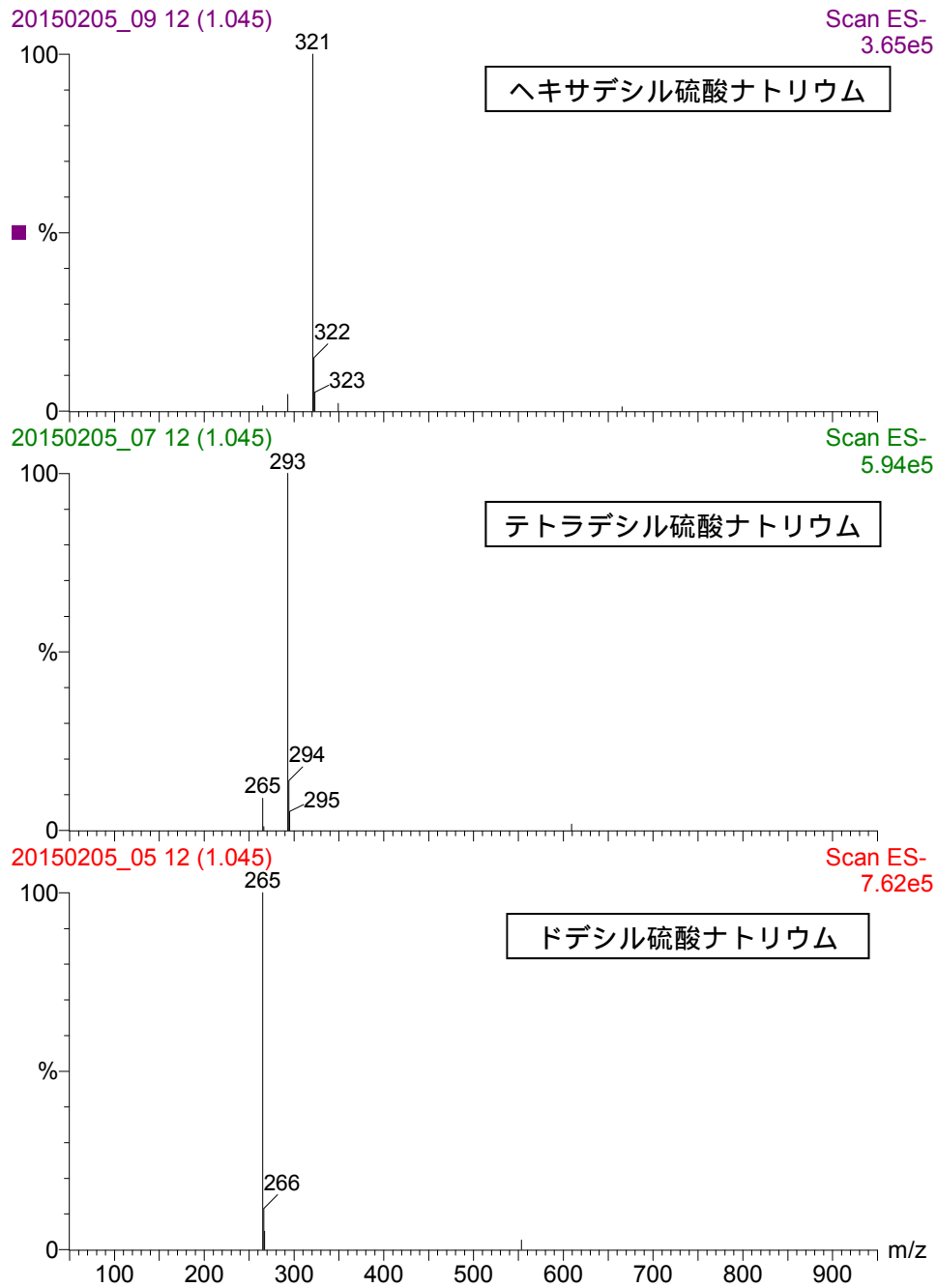


図5. アルキル硫酸塩(ドデシル硫酸ナトリウム, テトラデシル硫酸ナトリウムおよびヘキサデシル硫酸ナトリウム)のFIA-MSのESIマススペクトル

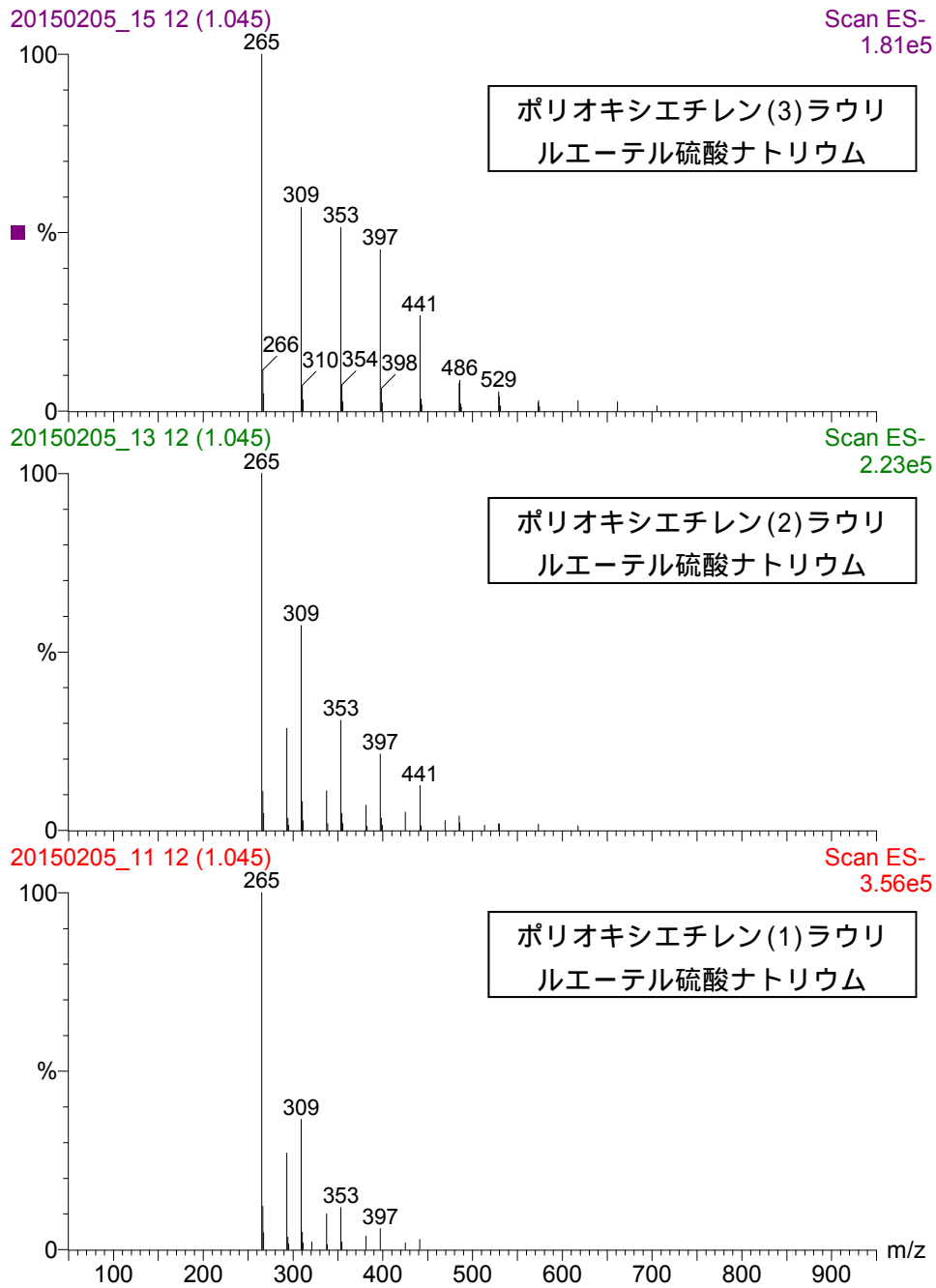
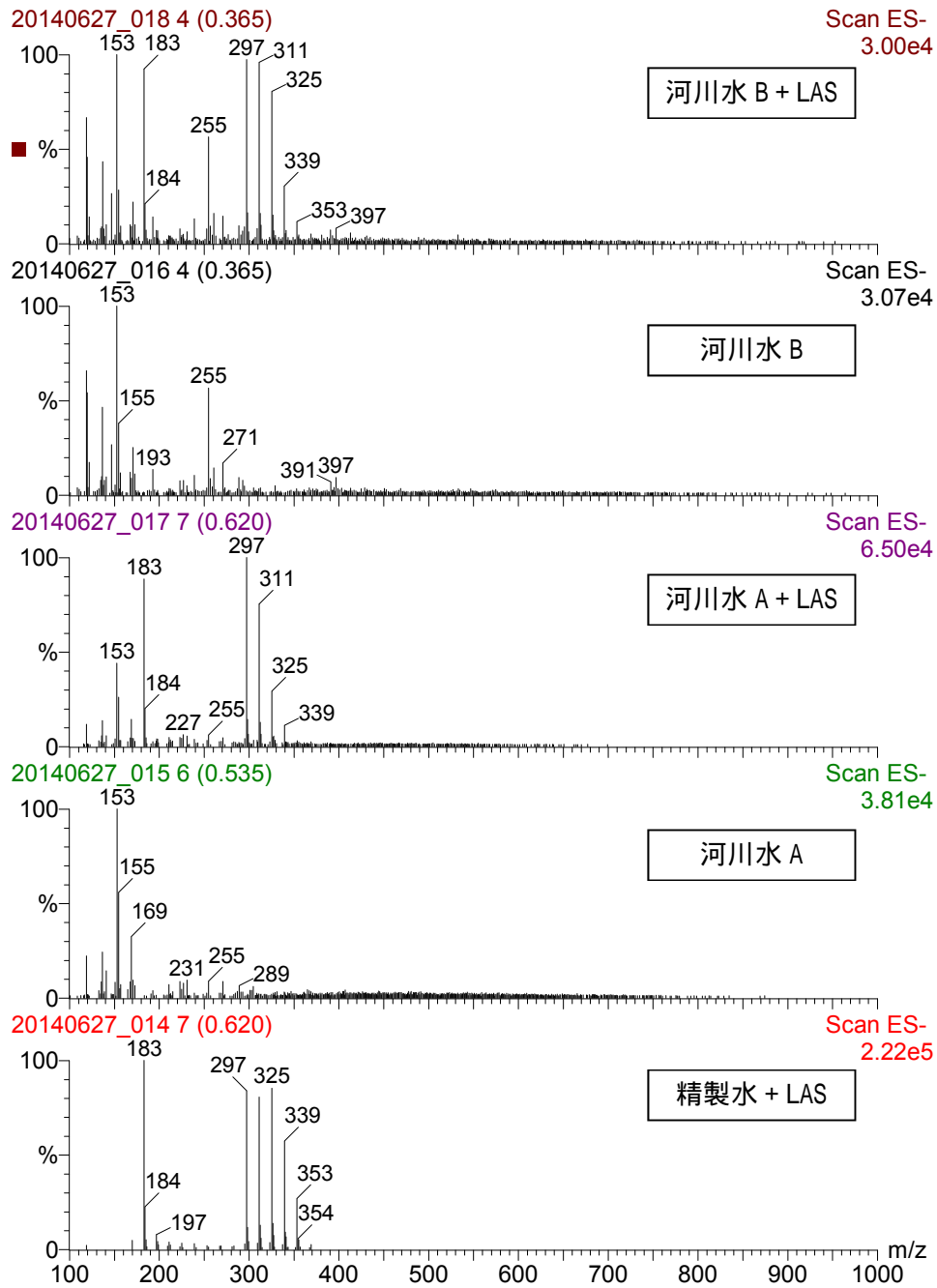
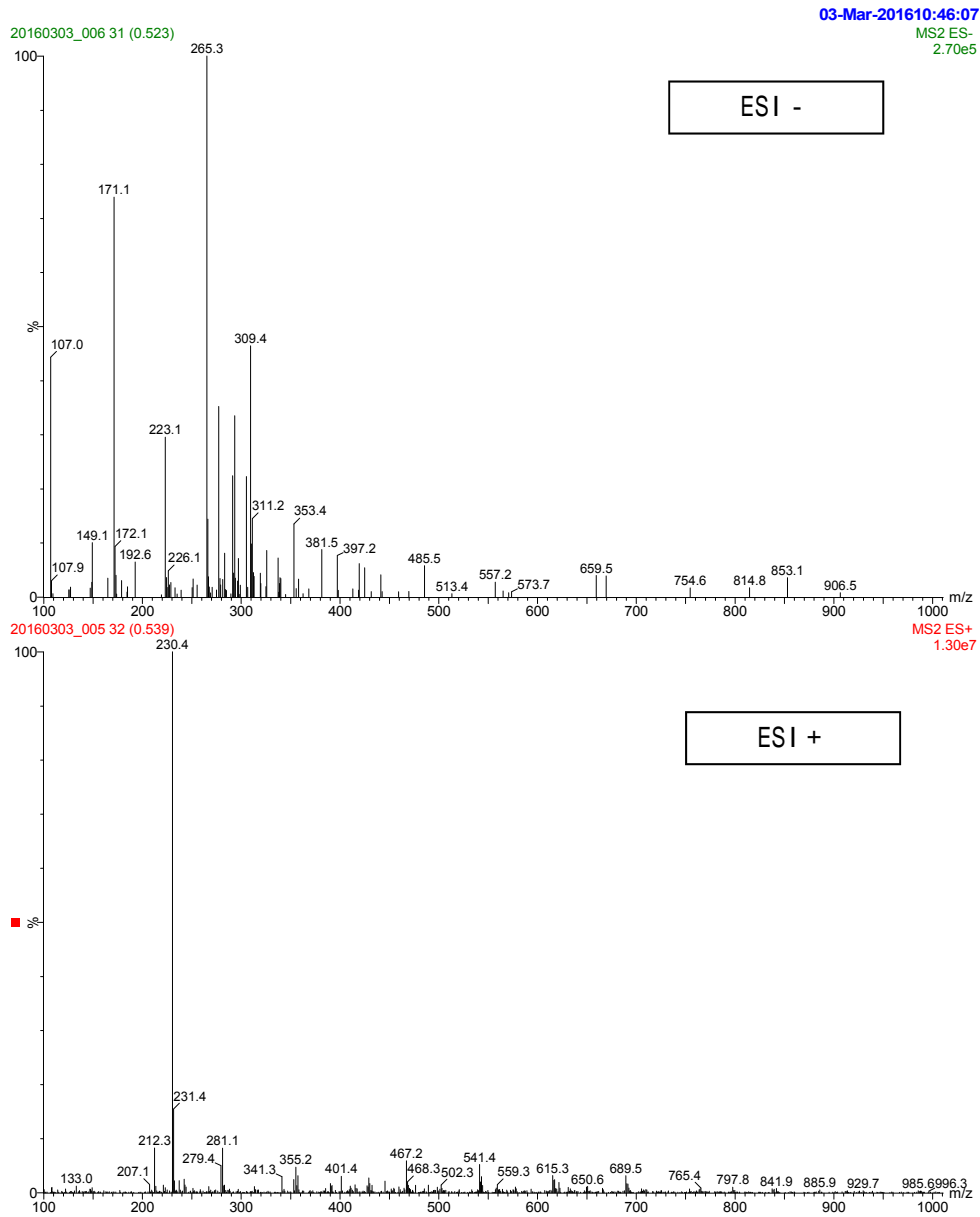


図6. ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩 (AES, エマール 170J (ポリオキシエチレン(1)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム), エマール 270J (ポリオキシエチレン(2)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム), エマール 20C (ポリオキシエチレン(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム)) の FIA-MS の ESI スペクトル



**図7. 市販の洗剤を河川水にLAS (C10-C14) 添加した時のFIA-MSのESIスペクトル**  
 河川水：フレッシュ度50%，LAS添加濃度：1 mg/L



**図 8 . 市販の家庭用洗剤の FIA-MS の ESI スペクトル**  
**家庭用洗剤の濃度 : 10 mg/L , 成分表示 ( 31% , AO , AES , POE , AS )**

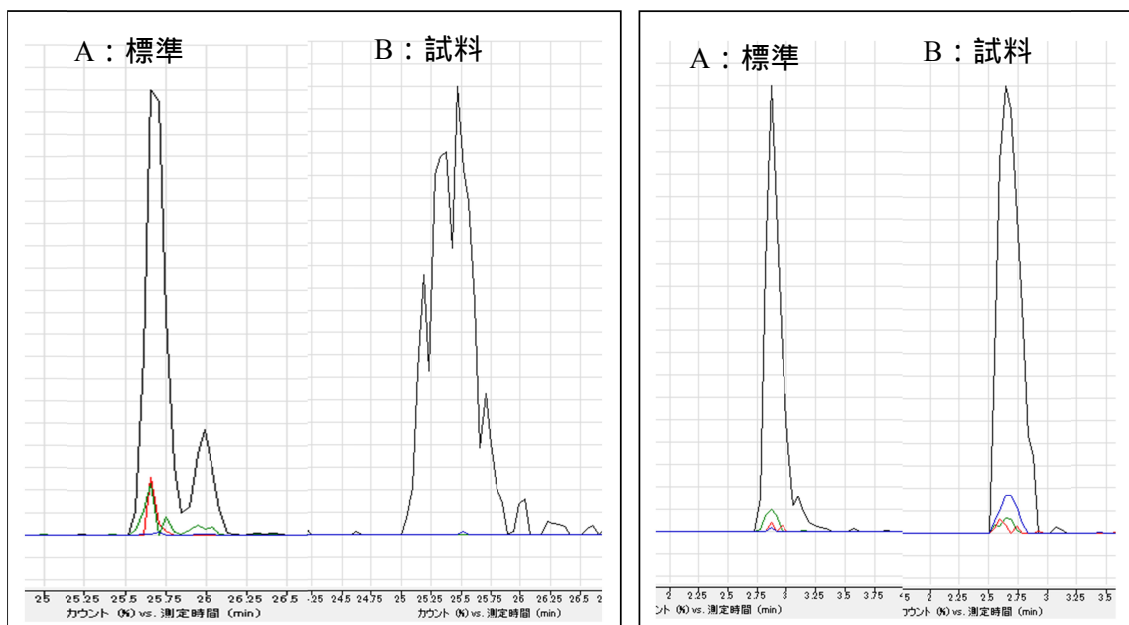


図 9. インソースフラグメントイオンによる誤検出の例 (Siduron) (左)

図 10. インソースフラグメントイオンによる検出の例 (Metformin) (右)

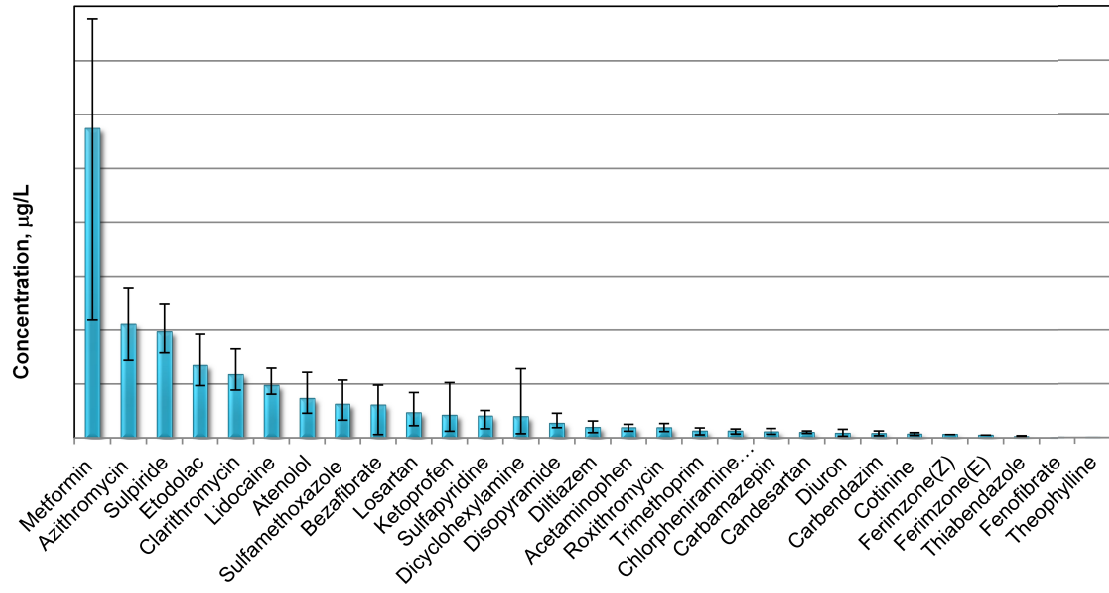


図 11. 北九州市内の 5 下水処理場での検出物質

# ハロアセトニトリル類と揮発性有機化合物の同時分析法に関する検討

川崎市上下水道局 水管理センター水道水質課

阿部 晃文、 柏木 勉

## 1. 諸言

浄水処理工程において塩素消毒を用いると、トリハロメタンなどの消毒副生成物が生成することが知られている。消毒副生成物の一種であるハロアセトニトリル類は、ジクロロアセトニトリルが水質管理目標設定項目に設定されている。また、トリクロロアセトニトリル、ブromokloroアセトニトリルおよびジブromoアセトニトリルの3物質が要検討項目に設定されている。水質管理目標設定項目であるジクロロアセトニトリルの検査方法は、厚生労働省の通知によって溶媒抽出-GC/MS法とされている。それ以外のハロアセトニトリル類も同様に分析することができるが、溶媒抽出-GC/MS法は煩雑な前処理が必要なため、より簡便な検査方法の確立が望まれる。一方、トリハロメタンなどの揮発性有機化合物(以下、VOCという。)は、告示で前処理が不要なパーティトラップ - ガスクロマトグラフ - 質量分析法 (PT-GC/MS法)が示されている。ここでは、ハロアセトニトリル類とVOCのPT-GC/MSによる同時分析法について検討したので、その結果を報告する。

## 2. 分析条件

測定対象物質を表1に示す。ハロアセトニトリル類は水質管理目標設定項目と要検討項目に含まれる4項目に、クロロアセトニトリルとブromoアセトニトリルを加えた計6項目とした。VOCは水質基準項目、水質管理目標設定項目および要検討項目に含まれる18項目とした。標準試料について、後述するように一部のハロアセトニトリルで、MilliQ水に標準を添加した際に濃度低下が確認された。しかしMilliQ水を塩酸でpH2に調整することで改善されたため、標準試料にはpH2に調整したMilliQ水を用いることとした。PTとGC/MSの分析条件はVOCの測定に用いているものを基本とした(表2)。

今回の分析条件で得られたハロアセトニトリル類のクロマトグラムと検量線を図1と図2に示す。0.2 $\mu$ g/Lにおいて良好なピークが得られ、VOCとの同時分析であっても分離は良好であった。検量線については、いくつかの物質で若干反る傾向があったが、0.2 $\mu$ g/Lから2.0 $\mu$ g/L程度の範囲では直線性も良好であった。



表1 測定対象物質と質量分析計条件

分類	項目	m/z		
		定量	確認	
水質基準項目	四塩化炭素	117	119	
	1,4-ジオキサン	88	58	
	シス-1,2-ジクロロエチレン 及びトランス-1,2-ジクロロエチレン	61	96	
	ジクロロメタン	49	84	
	テトラクロロエチレン	166	129	
	トリクロロエチレン	130	132	
	ベンゼン	78	77	
	クロロホルム	83	85	
	ジブromクロロメタン	129	127	
	ブromジクロロメタン	83	85	
	ブromホルム	173	171	
	水質管理目標設定項目	1,2-ジクロロエタン	62	64
		トルエン	91	92
ジクロロアセトニトリル		74	82	
1,1,1-トリクロロエタン		97	99	
メチル-t-ブチルエーテル		73	57	
1,1-ジクロロエチレン		61	96	
要検討項目	トリクロロアセトニトリル	108	110	
	ブromクロロアセトニトリル	74	76	
	ジブromアセトニトリル	118	120	
	キシレン	91	106	
その他	クロロアセトニトリル	75	48	
	ブromアセトニトリル	119	121	

表2 分析条件

パージトラップ装置	AQUA PT 5000J (Tekmar)
トラップ管	AQUQ TRAP1 (GL Science)
パージ温度	60°C
パージ流量	45mL/min
パージ時間	10min
デソープ温度	220°C
デソープ流量	300mL/min
デソープ時間	3min
クライオフォーカス	なし
GC装置	GC-2010 (SHIMADZU)
気化室温度	150°C
キャリアガス	He (100kPa)
カラム	AQUATIC-2 (GL Science), I.D. 0.25mm, Length 60m, df 1.40µm)
オープン温度	40°C(2min)-20°C/min- 100°C-5°C/min-200°C(3min)
MS装置	GCMS-QP2010 (SHIMADZU)
イオン化法	EI
測定モード	SIM
インターフェース温度	220
イオン源温度	200
内部標準物質	p-ブromフルオロベンゼン

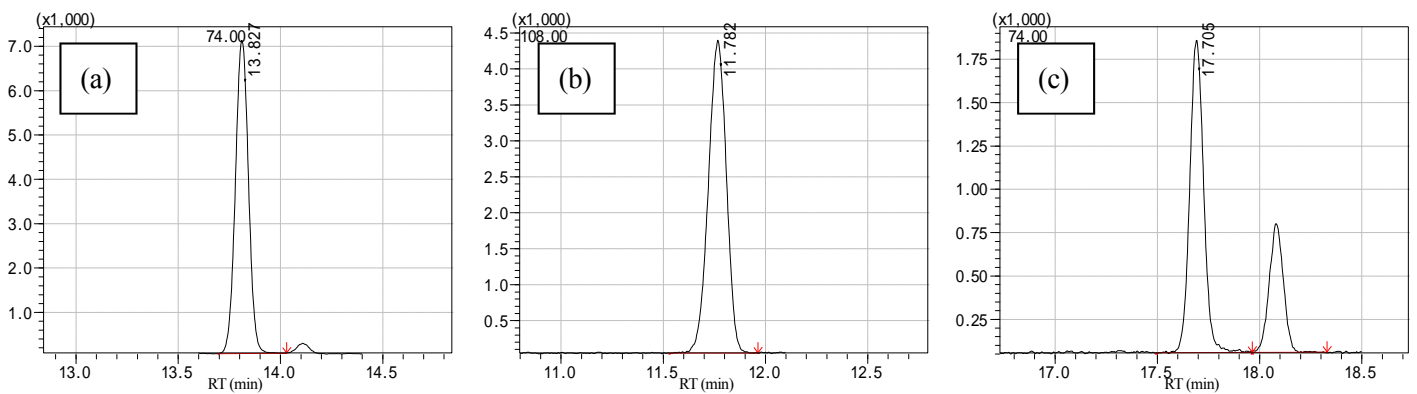


図1 ハロアセトニトリル類のクロマトグラム (0.2µg/L)(次ページに続く)

(a) ジクロロアセトニトリル、(b) トリクロロアセトニトリル、(c) ブromクロロアセトニトリル

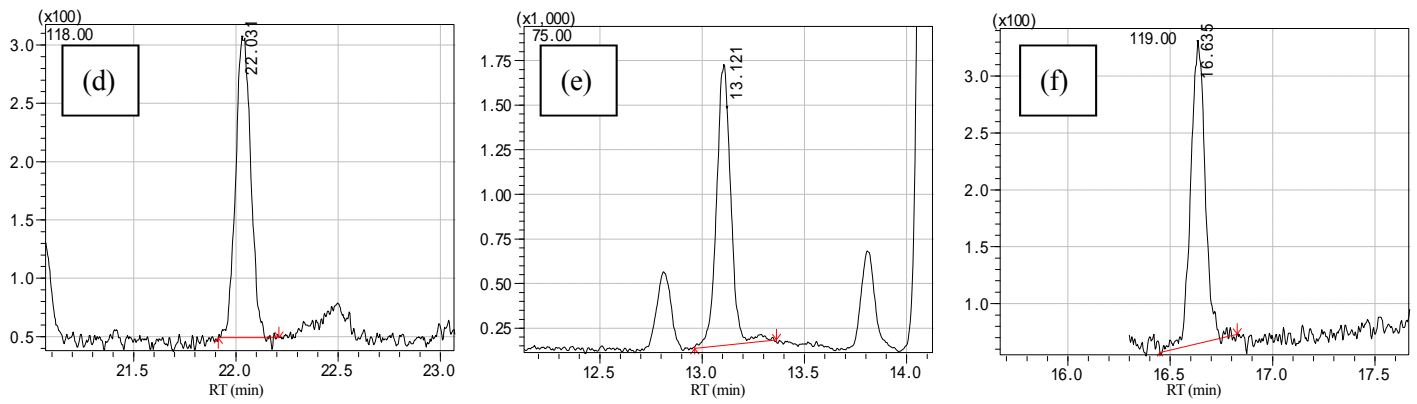


図1 ハロアセトニトリル類のクロマトグラム (0.2 $\mu$ g/L)(前ページから続く)  
 (d)ジブロモアセトニトリル、(e)クロロアセトニトリル、(f) ブロモアセトニトリル

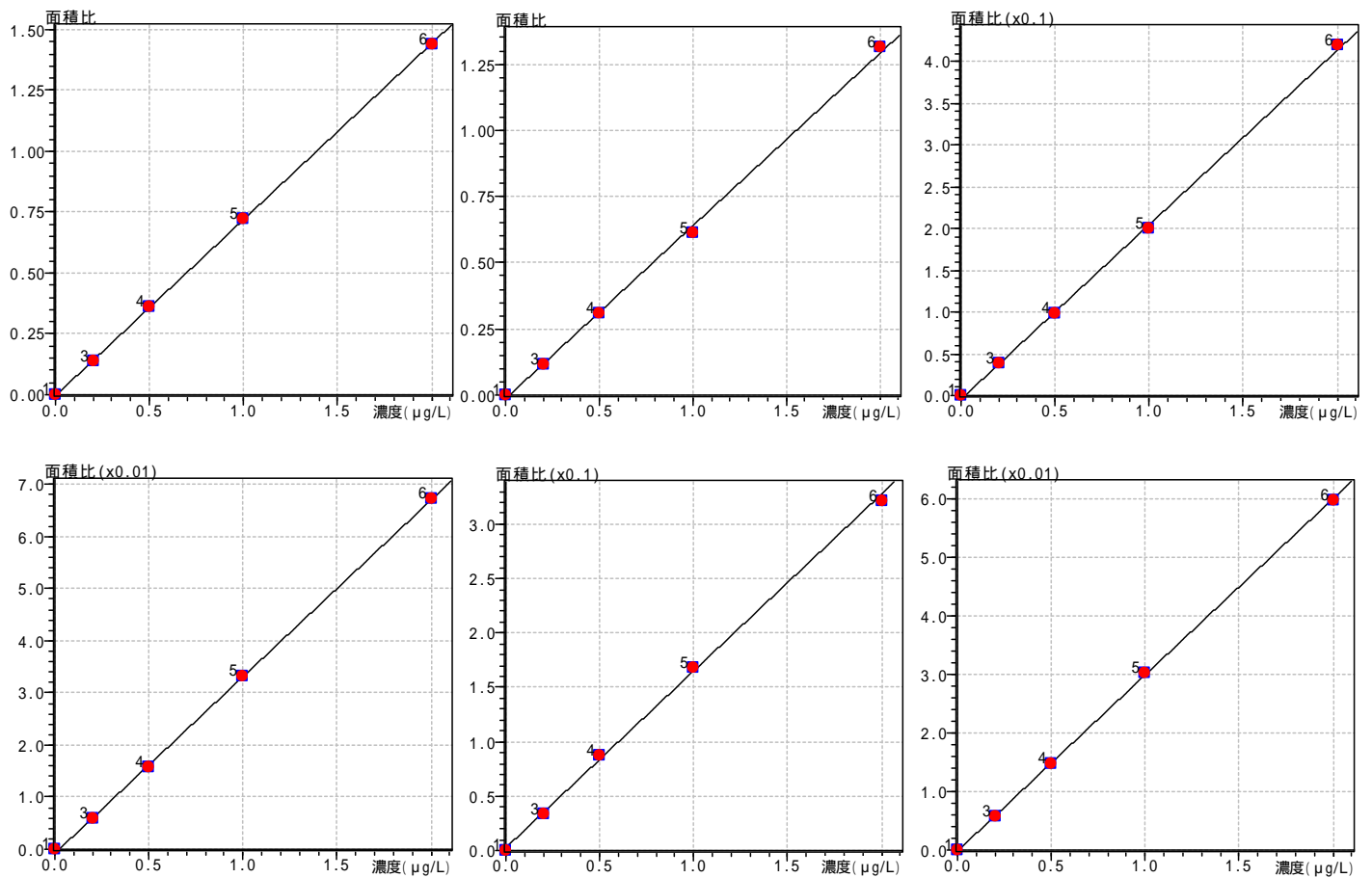


図2 ハロアセトニトリル類の検量線  
 (a) ジクロロアセトニトリル、(b) トリクロロアセトニトリル、(c) ブロモクロロアセトニトリル、  
 (d) ジブロモアセトニトリル、(e) クロロアセトニトリル、(f) ブロモアセトニトリル

### 3. ハロアセトニトリル類に関する試料の保存方法の検討

通知によるジクロロアセトニトリルの試料の保存方法は、アスコルビン酸ナトリウムで残留塩素を除去してから保冷することとされている。一方で告示における VOC では、アスコルビン酸ナトリウムを添加し、塩酸によって pH2 に調整した後に保冷することとされている。ハロアセトニトリル類と VOC の試料を一つにするために、ハロアセトニトリル類についても VOC と同じ方法で保存可能か確認する必要がある。そこで、試料に MilliQ 水と給水栓水を用いて、脱塩素剤の種類(脱塩素剤なし、アスコルビン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム)と、塩酸による pH 調整の有無について影響を評価した。具体的には、脱塩素や pH 調整などの保存操作をした試料に、ハロアセトニトリルの標準液を 10 $\mu$ g/L になるように添加した後、5 $^{\circ}$ C 以下で保冷しながら経時変化を観察した。

得られた結果を図 3 に示す。今回、いくつかの条件で試料保存中の濃度低下が確認された。MilliQ 水を用いた検討では、pH 未調整試料でトリクロロアセトニトリルの顕著な濃度低下が確認されたが、pH を 2 に調整することで抑制可能であった。Victor Glezer ら<sup>1)</sup>は、ハロアセトニトリル類は加水分解するものの、酸性にすることで分解を抑制できることを報告している。また、置換しているハロゲン数が多い場合や、塩素置換体より臭素置換体の方が分解しやすいことを報告しており、今回の結果と一致していた。

一方、給水栓水(pH 調整あり)を用いた検討では、アスコルビン酸ナトリウムを添加した試料でブROMOKロロアセトニトリルとジブROMOアセトニトリルの回収率が顕著に低下したが、チオ硫酸ナトリウムを用いた場合にこの傾向は改善した。この結果から、脱塩素剤にはチオ硫酸ナトリウムを使用することとした。

- 1) Glezer, V., et al., 1999. Hydrolysis of haloacetonitriles: linear free energy relationship, kinetics and products. Water Res. 33, 1938-1948.

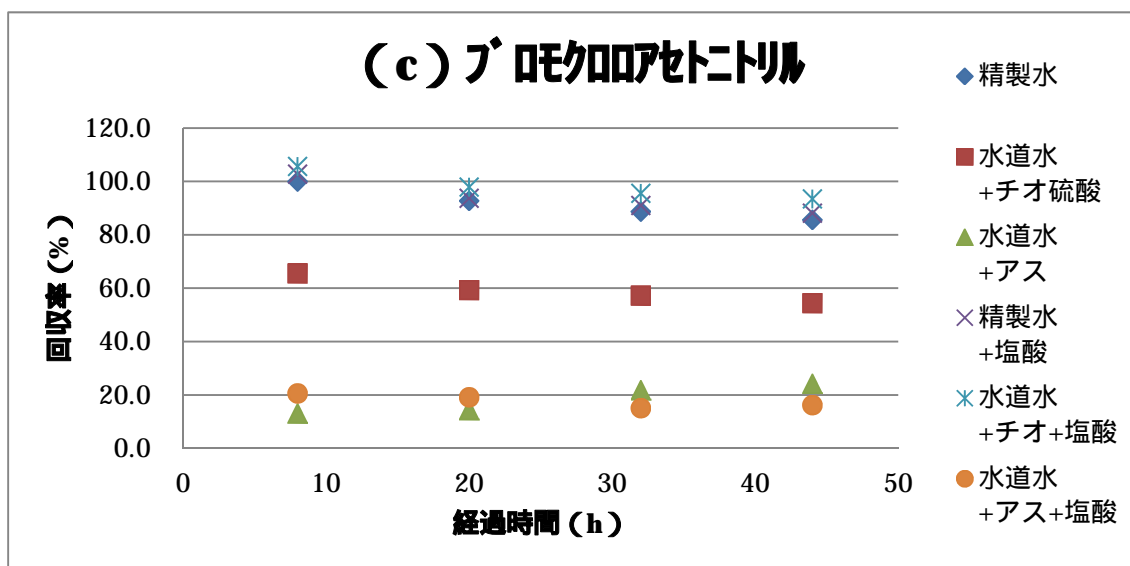
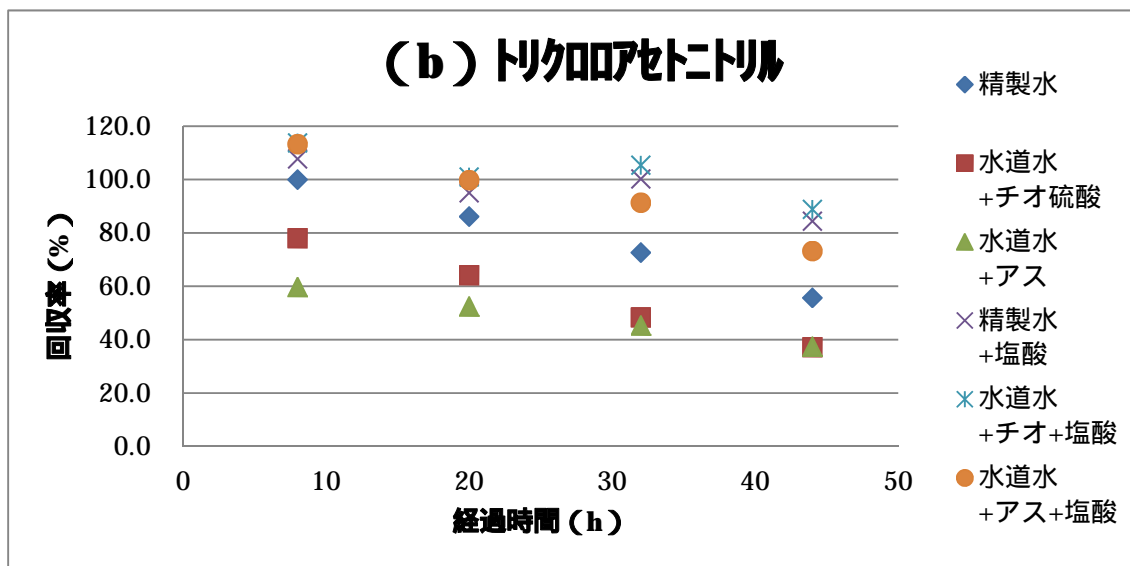
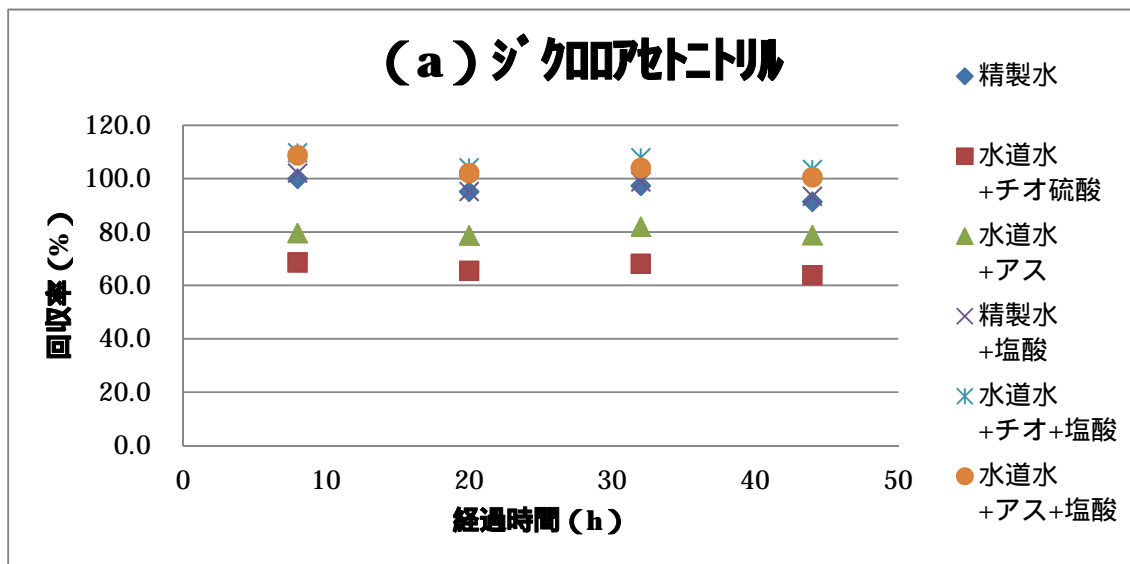


図3 ハロアセトニトリル類の試料保存性 (次ページに続く)

(a) ジクロロアセトニトリル、(b) トリクロロアセトニトリル、(c) プロモクロロアセトニト

リル

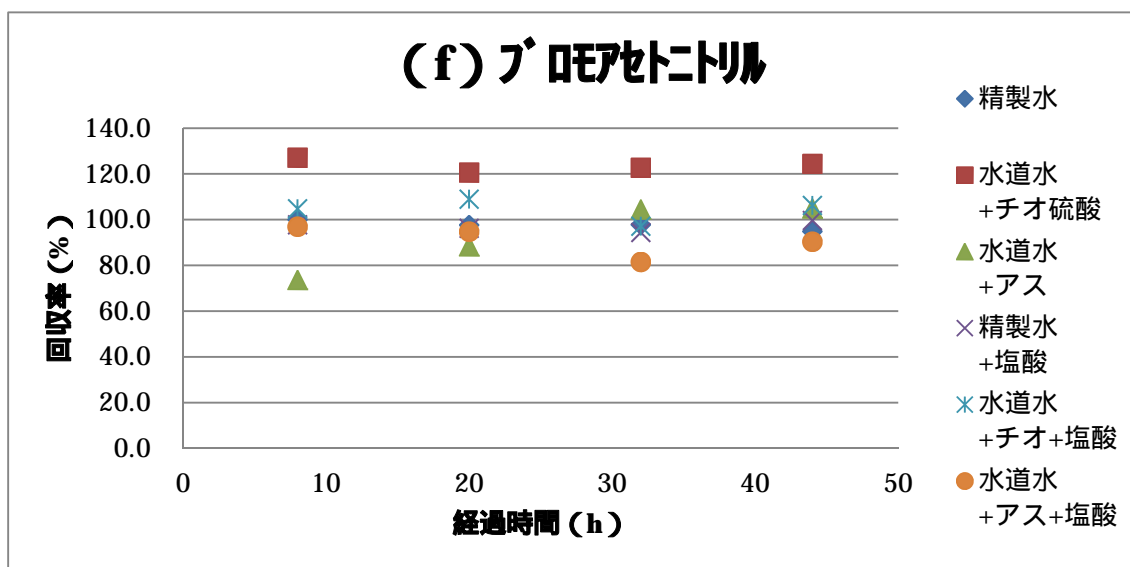
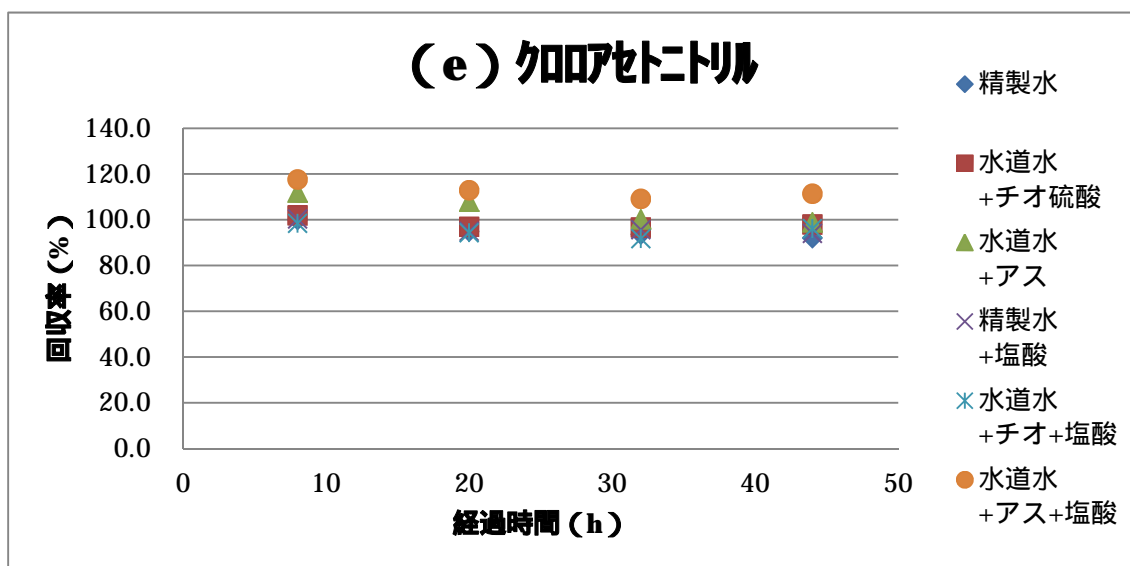
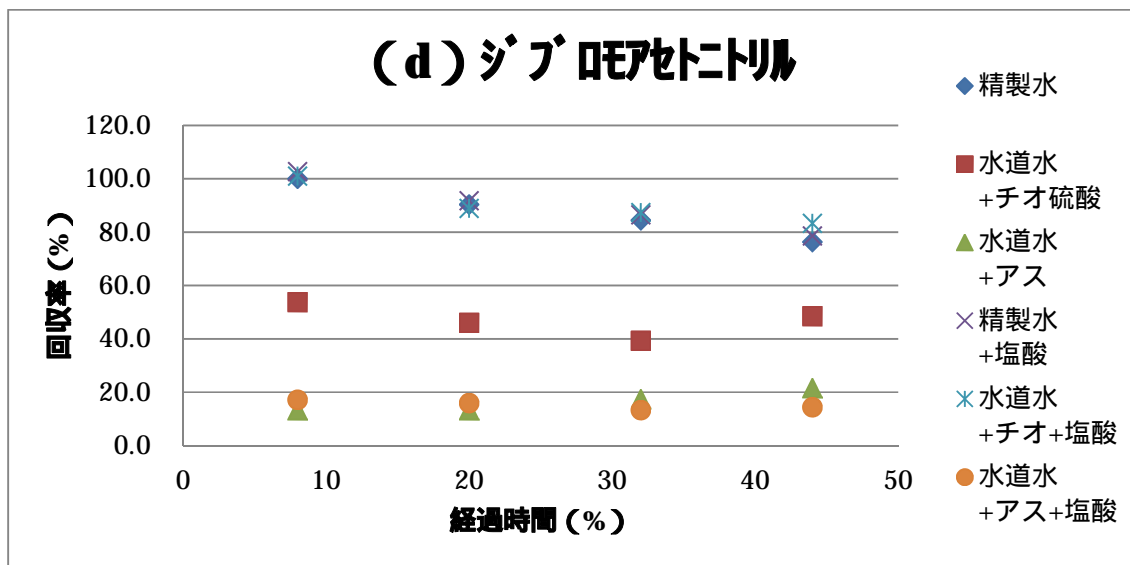


図3 ハロアセトニトリル類の試料保存性 (前ページから続く)

(d) ジブロモアセトニトリル、(e) クロロアセトニトリル、(f) プロモアセトニトリル

#### 4. トリハロメタン類の脱塩素剤変更による影響の評価

「3. ハロアセトニトリル類に関する試料の保存方法の検討」において、給水栓水に標準を添加してハロニト

リル類の経時変化を観察した。ここでは標準添加ではなく、給水栓水に含まれているトリハロメタン類について、脱塩素剤をチオ硫酸ナトリウムに変更した影響を確認した。具体的には、給水栓水を脱塩素した後に塩酸で pH2 に調整し、5 °C 以下に保冷して 2 日間経時変化を観察した。脱塩素剤にはアスコルビン酸ナトリウムとチオ硫酸ナトリウムを用いて比較した。また、同時分析が可能であることからハロアセトニトリル類についても経時変化を観察した。

結果を図 4 に示す。今回検出されたのは、クロロホルム、ジブロモクロロメタン、プロモジクロロメタン、プロモホルム、ジクロロアセトニトリル、プロモクロロアセトニトリルの 6 項目であり、トリクロロアセトニトリル、ジブロモアセトニトリル、クロロアセトニトリル、プロモアセトニトリルの 4 項目については、不検出であったため評価することができなかった。評価できた 6 項目について、アスコルビン酸ナトリウムではプロモクロロアセトニトリルが経時的に減少し、1 日後には半分以下となっていた。一方、チオ硫酸ナトリウムではいずれの物質も経時変化は 10%以下で良好だった。この結果から、トリハロメタン類は脱塩素剤をアスコルビン酸ナトリウムからチオ硫酸ナトリウムに変更しても影響はないと考えられた。また、ハロアセトニトリル類についても脱塩素後の増加は観察されず、前駆物質からの生成等は観察されなかった。

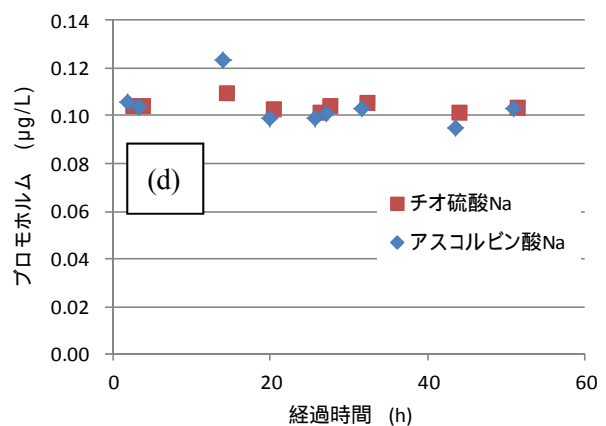
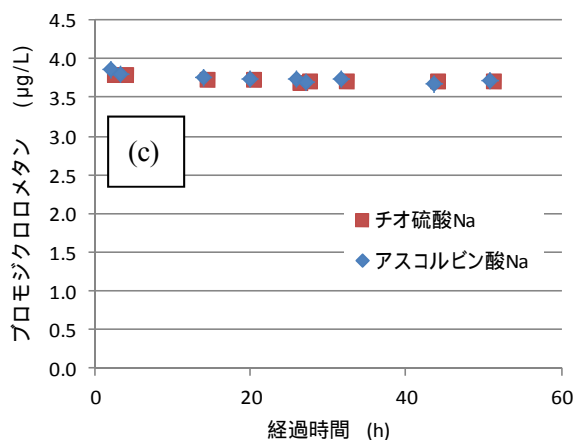
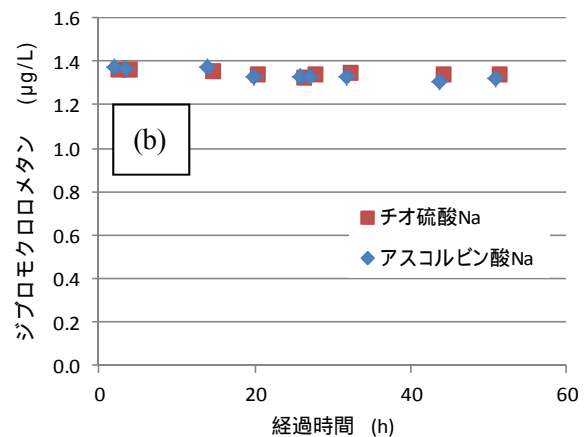
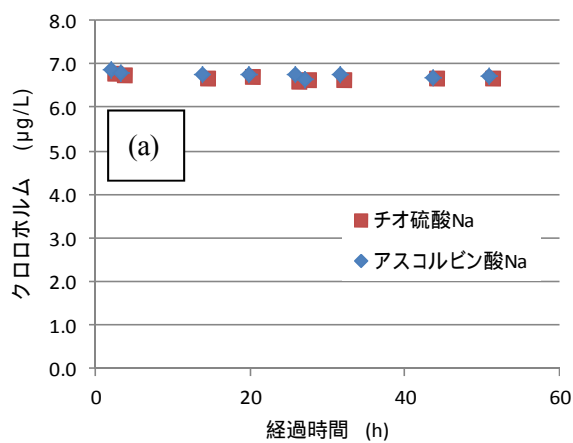


図4 給水栓水に含まれるトリハロメタン類とハロアセトニトリル類の試料保存性

(次ページに続く)

(a) クロロホルム、(b) ジブromクロロメタン、(c) ブロモクロロメタン、(d) プロモホルム

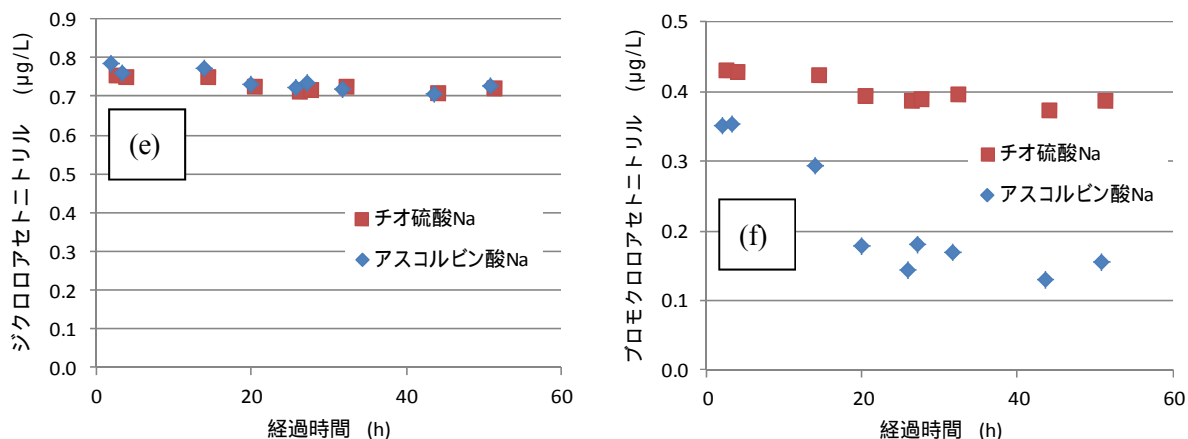


図4 給水栓水に含まれるトリハロメタン類とハロアセトニトリル類の試料保存性

(前ページから続く)

(e) ジクロロアセトニトリル、(f) ブromクロロアセトニトリル

## 5. 分析法の妥当性評価

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン<sup>1)</sup>に則って、VOCとハロアセトニトリル類のPT-GC/MSによる同時分析法の妥当性評価を行った。ここでは、室間精度を除く選択性、真度および併行精度を評価することとし、評価対象物質に水質基準項目が含まれることから、全項目で併行精度の目標を20%以下とした。試料には給水栓水を用いた。添加濃度は、今回対象とした全項目について水質基準値等の10分の1以下になるように、0.0002mg/Lを基本とした。ただし、試料に用いた給水栓水の標準添加前濃度や分析精度を考慮して、いくつかの項目について0.001mg/Lとした。検量線は、定量下限値を含む計四点とした。具体的には0.0002mg/Lを定量下限値とする場合、0.0002、0.0005、0.001、0.002mg/Lとし、0.001mg/Lを定量下限値とする場合は、0.001、0.002、0.005、0.01mg/Lとした。

結果を表2に示す。全ての項目について選択性、真度および併行精度で良好な結果が得られ、検討したハロアセトニトリルとVOCのPT-GC/MSによる同時分析法の妥当性が確認された。

1) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて(平成24年9月6日付け健水発0906第1号)

表3 妥当性評価結果

分類	項目	基準値等 mg/L	添加濃度 mg/L	試料濃度 mg/L	真度 %	併行精度 %
水質基準 項目	四塩化炭素	0.002	0.0002	0.0000	-9.8	4
	1,4-ジオキサン	0.05	0.001	0.0001	9.7	7
	シス-1,2-ジクロロエチレン 及びトランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04	0.0004	0.0000	-3.0(cis) -7.5(trans)	2.9(cis) 2.9(trans)
	ジクロロメタン	0.02	0.0002	0.0000	10.1	18.4
	テトラクロロエチレン	0.01	0.0002	0.0000	-4.3	4.6
	トリクロロエチレン	0.01	0.0002	0.0000	-6.1	2.8
	ベンゼン	0.01	0.0002	0.0000	-4.8	2.4
	クロロホルム	0.06	0.001	0.0031	19.2	6.1
	ジブromクロロメタン	0.1	0.0002	0.0004	2.2	3.1
	ブromジクロロメタン	0.03	0.0002	0.0015	17.4	11.4
	ブromホルム	0.09	0.0002	0.0000	9.1	1.8
水質管理 目標設定 項目	1,2-ジクロロエタン	0.004	0.0002	0.0000	-14.7	12.4
	トルエン	0.4	0.001	0.0000	-3.0	2.6
	ジクロロアセトニトリル (暫定値)	0.01	0.001	0.0006	-2.0	1.6
	1,1,1-トリクロロエタン	0.3	0.0002	0.0000	-4.7	2.8
	メチル-t-ブチルエーテル	0.02	0.001	0.0000	-5.3	3.7
1,1-ジクロロエチレン	0.1	0.0002	0.0000	7.8	13.5	
要検討 項目	トリクロロアセトニトリル	-	0.0002	0.0000	0.3	1.3
	ブromクロロアセトニトリル	-	0.0002	0.0002	-11.8	5.4
	ジブromアセトニトリル	0.06	0.0002	0.0000	-0.1	6.1
	キシレン	0.4	0.0006	0.0000	-1.5(ortho) -2.9(meta, para)	2.2(ortho) 5.2(meta, para)
その他	クロロアセトニトリル	-	0.0002	0.0000	-4.5	2
	ブromアセトニトリル	-	0.0002	0.0000	-6.8	1

## 6. 結言

ハロアセトニトリル類とVOCのPT-GC/MSによる同時分析法について検討した。得られた分析法について、室間精度を除く選択性、真度および併行精度について妥当性評価を行った。その結果、検討した全23項目において、基準値等の10分の1以下で良好な結果が得られた。



水道法規制・未規制 22 金属類の多成分一斉分析法の開発及び多原子イオン  
抑制方法の異なる 3 機関による分析法バリデーションの評価結果

兵庫県立健康生活科学研究所健康科学部 川元達彦, 井上亘, 谷畑智也  
東京都健康安全研究センター薬事環境科学部 鈴木俊也, 小杉有希  
大阪府立公衆衛生研究所生活環境課 吉田仁, 高木総吉, 安達史恵

## A . 研究目的

厚生労働省は、水道水中の金属類の標準検査方法として、水質基準項目に対しては、「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」<sup>1)</sup>(以降、告示法と略す)、水質管理目標設定項目に対しては、「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について」<sup>2)</sup>で定めている。

一方、要検討項目は、毒性評価が定まらない、浄水中の存在量が不明等の理由で、水質基準項目、水質管理目標設定項目のいずれにも分類されていない項目である。従って、必要な情報・知見の収集に努めることを目的として設定されているが、厚生労働省から未だ標準検査方法は通知されていない。

このような背景から、水質事故等の緊急時では、多成分の金属類を迅速かつ効率的に分析する必要がある。具体的には、水質基準項目、水質管理目標設定項目及び要検討項目のすべての金属類を同時に分析する方法の確立が極めて重要な課題と考えられる。

水道水中の金属類の分析に関しては、フレイムレス原子吸光光度計、フレイム原子吸光光度計、誘導結合プラズマ発光分光分析装置及び誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)が汎用されている。この中でも

ICP-MS 法は、金属類の多成分一斉分析が可能で、他の分析装置と比較して低濃度まで測定可能な方法として利用されてきている。しかし、ICP/MS 法ではアルゴンプラズマや試料中の共存元素に起因して、目的元素の質量数(例： $^{52}\text{Cr}$ )と同じ多原子イオンが生成(例： $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$ )されるため、正確な測定条件の確立が重要となっている。

そこで、著者らは、これまでにプラズマ干渉や共存元素による干渉を抑えて水道水中の金属濃度を精度よく測定することを目的に、メタンガスを反応ガス(リアクション法)として使用する ICP-MS 装置を用いて、多原子イオンの影響を低減化する条件を検討<sup>3)</sup>してきた。

本研究では、既報<sup>3)</sup>で示した方法について、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて」<sup>4)</sup>に基づき、異なる 3 機関による妥当性評価を実施した。

## B . 研究方法及び試料

### 1 多成分一斉分析の対象とした金属類

金属類の測定対象項目として、ナトリウム、硬度(カルシウム、マグネシウム)、水銀を除く水質基準項目 11 項目、水質管理目標設定項目 3 項目、要検討項目 4 項目の計 18 項目と、全国の河川等で検出例のある未規制項目 4 項目の計 22 金属を対象とした。

表1に対象金属と、水道水における基準値及び目標値等を記載した。

## 2 試薬等

### (1) 内部標準物質

ベリリウム (Be): ベリリウム標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)

ガリウム (Ga): ガリウム標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)

インジウム (In): インジウム標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)

タリウム (Tl): タリウム標準原液 1000mg/L 化学光分析用 (関東化学(株)社製)

### (2) 硝酸

Ultrapur 硝酸 1.38 (関東化学(株)社製)

### (3) 標準液

- ・水質基準項目、水質管理目標設定項目、要検討項目 (15項目):  
ICP 汎用混合液 XSTC-760C (SPEX 社製)  
鉄 (Fe): 30mg/L  
アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn): 10mg/L  
モリブデン (Mo): 7mg/L  
クロム (Cr)、マンガン (Mn): 5mg/L  
ヒ素 (As)、ニッケル (Ni)、鉛 (Pb)、セレン (Se): 1mg/L  
カドミウム (Cd): 0.3mg/L  
アンチモン (Sb)、ウラン (U): 0.2mg/L
- ・その他の金属 (7項目)  
銀 (Ag): 銀標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)  
ビスマス (Bi): ビスマス標準原液 1000mg/L 化学光分析用 (関東化学(株)

社製)

バリウム (Ba): バリウム標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)

リチウム (Li): リチウム標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)

ストロンチウム (Sr): ストロンチウム標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)

コバルト (Co): コバルト標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)

イットリウム (Y): イットリウム標準原液 1000mg/L 化学分析用 (関東化学(株)社製)

### (4) 添加回収試験に用いた水道水

添加試料の調製に用いた水について、妥当性評価ガイドライン及びそれに関する質疑応答集<sup>5)</sup>には、「原則として『検査対象物を含まない水道水』を用いることとするが、検査対象物が常在成分として含まれる場合には、水道水を用いて得られた試験結果から空試験の結果を差し引いて評価を行う」との記載を参考に実施した。

## 3 妥当性評価

3 機関で実施した。各機関は水道水に金属類を添加し、厚生労働省の告示法<sup>1)</sup>を基本として、試料の前処理、ICP-MSによる分析を実施した。各機関の分析機器、測定条件及び多原子イオン低減化方法の条件を表2に、各金属に対する測定イオンと内部標準物質を表3に示した。

妥当性評価を行う添加濃度は、水質基準値及び目標値の概ね 1/10 の濃度レベルまたはそれら以下の濃度とした。また、本研

究で用いた金属類の検量線の濃度を表 4 に示した。

水道水中に常在成分として含まれている金属類については、添加試料の測定値から、添加前の試料の金属類の濃度（空試験）を差し引くことにより評価した。

## C . 結果及び考察

### 1 妥当性評価結果

水道水に基準値及び目標値等の 1/10 濃度レベルまたはそれら以下の金属類を添加して実施した妥当性評価結果は表 5 に示すとおりで、真度は、機関 H で 96.8～103.4%、機関 T で 90.4～111.1%、機関 O で 93.2～107.2%と、機関 T で未規制物質 Sr のみが 111.1%と僅かに 110 %を超えたものの、すべての金属で良好であった。

また、併行精度は、機関 H で 0.4～6.1RSD%、機関 T で 0.4～8.3%、機関 O で 1.1～8.6%とすべての金属で良好であった。

### 2 定量下限値

各金属の定量下限値は「水道水質に関する基準の制定について」の別紙の変動係数から求める考え方を採用し、機関 H を代表例として表 5 に併記した。

一方で、ICP-MS の測定結果（強度値）では、ブランクの強度値の CV が既に 10% 以下の値を示す金属が複数認められたことから、CV から求める方法ではなく、10（バックグラウンドの繰り返し測定のカウント数の変動）に相当する測定信号の大きさを与える濃度から求める考え方<sup>7)</sup>を採用した。

各定量下限値は、最も高い Se で基準値の 1/10 (1 µg/L) の 1/9、最も低い Cu で基準値の 1/10 (100 µg/L) の 1/2800 であり、本

法は十分に低濃度レベルまでの分析が可能な方法であることが明確となった。

なお、機関 T 及び機関 O の定量下限値については表に示していないが、添加濃度と比較して十分に低濃度レベルにあることを確認した。

## D 結論

水質基準項目 11 項目、水質管理目標設定項目 3 項目、要検討項目 4 項目、未規制項目 4 項目の計 22 金属を対象として、異なる多原子イオン低減化法（リアクション法、コリジョン法）を搭載した ICP-MS 装置による多成分一斉分析法を検討した。また、本法を用いて妥当性評価を行った結果、真度及び併行精度は共に良好な評価結果が得られた。

これにより、多原子イオン低減化方法が異なる ICP-MS 装置においても、水質管理目標設定項目、要検討項目及び未規制項目は、測定方法が告示法で定められた水質基準項目 11 項目との多成分一斉分析が可能であることを分析法バリデーションの結果からも明らかとした。

## 【参考文献等】

- 1) 厚生労働省（2003）水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法．厚生労働省告示第 261 号．平成 15 年 7 月 22 日．(最終改正 平成 26 年 3 月 31 日)．
- 2) 厚生労働省（2003）水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法．厚生労働省健康局水道課長通知．平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号（最終改正 平成 26 年 3 月 31 日）．

- 3) 矢野美穂,川元達彦:分析化学,60(5), p433-440 (2011).
- 4) 厚生労働省(2012)水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて. 厚生労働省健康局水道課長通知.平成24年9月6日付健水発0906第1号.
- 5) 厚生労働省(2014)水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに関する質疑応答集(Q&A)について.厚生労働省健康局水道課通知.平成26年1月15日付水道課事務連絡.
- 6) 厚生労働省(2003)水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について(別添5水質基準項目の測定精度).厚生労働省健康局水道課長通知.平成15年10月10日付健水発第1010001号.  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/kabetten5.pdf>
- 7) 原口紘丞:ICP発光分光の基礎と応用,p167-168,講談社(東京).

表1 対象金属と水道水規制値

金属	基準値(μg/L)	目標値等(μg/L)
Li	-	-
B	1000	-
Al	200	100
Cr	50	-
Mn	50	10
Fe	300	-
Ni	-	20
Co	-	-
Cu	1000	-
Zn	1000	-
As	10	-
Se	10	-
Sr	-	-
Y	-	-
Mo	-	70
Ag	-	(10)*
Cd	3	-
Sb	-	20
Ba	-	700
Pb	10	-
Bi	-	-
U	-	2

\* USEPA飲料水基準

## E 研究発表・論文

- 1) 谷畑智也,川元達彦,矢野美穂,井上亘,吉田昌史:第52回全国衛生化学技術協議会年会,p222-223,静岡市(2015).
- 2) 川元達彦:第52回全国衛生化学技術協議会年会,p305,静岡市(2015).

表 2-1 ICP-MS の測定条件

分析装置	E 社
RF 出力	1500 w
プラズマガス流量	17.0 L/min
補助ガス流量	1.20 L/min
ネブライザーガス流量	1.09 L/min
多原子イオン低減化用ガス	メタン
サンプル導入量	1.0 mL/min

表 2-2 ICP-MS の測定条件

分析装置	G 社
RF 出力	1500 w
プラズマガス流量	15.0 L/min
補助ガス流量	0.30 L/min
ネブライザーガス流量	0.74 L/min
多原子イオン低減化用ガス	ヘリウム及び水素
サンプル導入量	0.3 mL/min

表 2-3 ICP-MS の測定条件

分析装置	F 社
RF 出力	1550 w
プラズマガス流量	14 L/min
補助ガス流量	0.8 L/min
ネブライザーガス流量	1.0 L/min
多原子イオン低減化用ガス	ヘリウム
サンプル導入量	0.4 mL/min

表 3 各金属に対する、測定元素及び内部標準物質

金属	m/z	内部標準物質
Li	7	<sup>9</sup> Be
B	11	
Al	27	<sup>71</sup> Ga
Cr	52	
Mn	55	
Fe	56	
Co	59	
Ni	60	
Cu	63	
Zn	64	
As	75	
Se	78	
Sr	88	<sup>115</sup> In
Y	89	
Mo	95	
Ag	107	
Cd	111	
Sb	121	
Ba	135	
Pb	208	
Bi	209	
U	238	
		<sup>205</sup> Tl

表4 各金属の検量

金属	BL	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4	STD 5	STD 6	STD 7	STD 8	告示法 下限値	告示法 上限値	検量線点数 (BLを除く)
Fe	0		3	6	15	30	60	120		1	300	6
Al			1	2	5	10	20	40		0.4	40	6
B				2	5	10	20	40	100	2	200	6
Cu		0.5	1	2	5	10	20			0.2	20	6
Zn		0.5	1	2	5	10	20			0.2	20	6
Mo		0.35	0.7	1.4	3.5	7	14			-	-	6
Cr		0.25	0.5	1	2.5	5	10	20		0.2	20	7
Mn		0.25	0.5	1	2.5	5	10			0.08	8	6
As			0.1	0.2	0.5	1	2	4		0.06	6	6
Ni		0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	4	10	{0.4}*	{40}*	8
Pb				0.2	0.5	1	2	4	10	0.2	20	8
Se					0.5	1	2	4	10	0.4	40	5
Cd					0.15	0.3	0.6	1.2	3	0.07	7	5
Sb		0.01	0.02	0.04	0.1	0.2	0.4	0.8	2	{0.3}*	{30}*	8
U		0.01	0.02	0.04	0.1	0.2	0.4	0.8	2	{0.1}*	{10}*	8
Sr			1	2	5	10	20	40	100	-	-	7
Ba			1	2	5	10	20	40	100	-	-	7
Li			0.2	0.4	1	2	4	8	20	-	-	7
Bi			0.02	0.04	0.1	0.2	0.4	0.8	2	-	-	7
Ag												
Y		0.1	0.2	0.5	1	2	4	10	-	-	7	
Co												

\*: 水質管理目標設定項目の検査方法 別添4より引用

表5 真度、併行精度、室内精度の結果及び定量下限値

金属	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	基準値等に対する割合	定量下限値 ( $\mu\text{g/L}$ )	真度 (%) <sup>1)</sup>			併行精度 <sup>2)</sup> (RSD%)		
			機関H	機関H	機関T	機関O	機関H	機関T	機関O
Li	2	-	0.015	99.4	99.1	102.1	4.3	3.8	2.0
B	10	1/100	0.61	100.1	109.4	102.5	6.1	8.3	3.8
Al	10	1/20 (1/10)	0.28	101.9	91.9	107.2	2.2	6.1	4.2
Cr	5	1/10	0.039	100.6	98.5	101.6	1.1	1.7	2.3
Mn	5	1/10 (1/2)	0.036	99.6	99.6	102.1	1.3	0.9	2.3
Fe	30	1/10	0.50	100.2	102.6	103.1	1.4	1.6	3.1
Ni	1	1/20	0.033	98.8	96.0	102.2	1.4	1.1	1.7
Co	1	-	0.003	97.1	101.0	100.6	1.0	3.1	2.2
Cu	10	1/100	0.035	97.7	93.8	97.0	1.4	1.9	2.0
Zn	10	1/100	0.083	96.8	98.3	99.4	1.5	2.5	3.7
As	1	1/10	0.050	100.1	103.5	103.2	2.8	1.7	1.2
Se	1	1/10	0.11	98.3	98.7	93.2	2.3	2.2	3.8
Sr	10	-	0.041	102.5	111.1	95.8	5.2	5.7	8.6
Y	1	-	0.002	97.4	100.3	99.6	0.9	0.8	1.5
Mo	7	-	0.017	103.4	103.4	103.1	0.6	1.0	2.3
Ag	0.2	- (1/50) 3)	0.003	97.8	96.0	97.8	1.2	2.4	4.7
Cd	0.3	1/10	0.010	99.7	90.4	97.5	1.5	2.2	1.1
Sb	0.2	1/100	0.006	100.1	105.1	106.4	2.1	1.1	1.8
Ba	10	1/70	0.044	98.0	98.8	95.2	1.2	1.5	3.2
Pb	1	1/10	0.015	100.3	93.9	97.7	0.4	1.4	1.3
Bi	0.2	-	0.002	97.0	101.2	100.4	0.8	0.7	1.5
U	0.2	1/10	0.002	101.0	105.7	101.4	0.8	0.4	2.0

1) 5個以上の添加試料で実施

2) 自由度4以上で実施

3) USEPA飲料水基準を基に算出