

九州市内の緑地で採取し、ジクロロメタン液々抽出で得た最終試料液を測定及び同定性能を評価した。マトリックスの少ない地下水試料では、TNT とその代謝物を確実に同定できた。試料採取地は過去に弾薬庫として使用されていた歴史があり、現在でも TNT やその代謝物によって地下水が汚染されていることが示された。

ネギ試料は、超臨界抽出で得た最終試料液を測定した。地下水試料よりもマトリックスを多く含み、TICC にも多くのピークが出現したが、農薬の Methamidophos や EPN が検出された。以上より、本システムはマトリックスの量に関わらず、データベース登録物質を迅速かつ確実に同定することができ、環境汚染の原因究明や残留農薬などの食品・環境の安全性評価への適用が期待できる。

8. 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で求められる濃度から、 $0.01 \mu\text{g/L}$ とした。

8.1 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 種類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。

8.2 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, GLscience and GL-SPE manifold system)を用いて、「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 $\log \text{Pow} 4$ 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。

8.3 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 $\mu\text{g/L}$ である。前処理は「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, $\mu\text{g/L}$; B = ブランク値, $\mu\text{g/L}$; C = 添加濃度, $\mu\text{g/L}$ である。

濃度 0.2 $\mu\text{g/L}$ 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) $\mu\text{g/L}$ であり、過半数の検出限界が目標とする0.01 $\mu\text{g/L}$ 以下であった。

8.4 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道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 $\mu\text{g/L}$ になるよう添加し、「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, $\mu\text{g/L}$; B = 無添加試料の検出濃度, $\mu\text{g/L}$; C = 添加濃度, $\mu\text{g/L}$ である。

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 $\mu\text{g/L}$ 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($\log Pow$ -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。

8.5 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。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(Jinm et al., 2005))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あるため精製を採用できない。また、重水素や¹³C 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。

8.6 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 が検出されたと見なされる試料を、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 8-1A)が試料(図 8-1B)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 8-2A)と同様のインソースフラグメントイオンが試料(図 8-2B)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。

8.7 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 8-3 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 (成宮ら, 2009 ;

鈴木ら, 2010 ; Nakada et al., 2006)。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がある。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

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 ($\leq 25\%$ あるいは $\leq 30\%$) 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. 水道水中のホルムアルデヒドの DNPH 誘導体化—液体クロマトグラフ法の検討

上記の検討結果をまとめると, つぎのようになる。

(1) DNPH 誘導体化および分離時間

誘導体化に係る時間は室温 10 分で, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体は ODS カラムを用い 10 分以内に溶出し, 良好な分離が可能であった。また, LC/UV および LC/MS/MS 法ともに, 妨害ピークはクロマトグラム上に認められなかった。

(2) 定量下限値

LC/UV 法および LC/MS/MS 法ともに, ホルムアルデヒドの水道水質基準値 0.08 mg/L の 1/10 を測定可能であった。

(3) 検量線

LC/UV 法では, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの水試料中濃度 0.005~0.080 mg/L で良好な直線性 ($r^2 > 0.997$) が得られた。LC/MS/MS 法では, ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの水試料中濃度 0.005~0.60 mg/L で良好な直線性 ($r^2 > 0.998$) が得られた。

(4) 真度 (回収率) と併行精度

LC/UV 法および LC/MS/MS 法ともに, 添加濃度 0.01mg/L におけるホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの回収率および変動係数は, 良好で, 妥当性評価ガイドラインの評価目標である回収率 70~120%以内, 併行精度 15%未満を満たしていた。

(5) 水試料中に存在する残留塩素の影響

残留塩素はホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの測定を妨害したが, 塩化アンモニウ

ムの添加により改善された。

(6)DNPH 誘導体の安定性

ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体は遮光下 4°Cで経時的に徐々に減少するが、誘導体化後 28 時間以内に測定すれば、変動は 20%以内に入ることがわかった。

以上のことから、DNPH 誘導体化-液体クロマトグラフ法は水道水の妥当性評価ガイドラインの評価目標を満たすことから、告示法別表第 19 の代替法となり得ることが示唆された。また、本法は、誘導体化および誘導体化の分析時間が短いことから、緊急時に必要とされる迅速性の観点からみた場合、別表第 19 よりも優れた方法であると言える。

3. LC/MS/MS を用いたホルムアルデヒドの新規分析法の妥当性評価

DNPH 誘導体化-LC/MS/MS は妥当性評価ガイドラインの真度・併行精度の目標を満たし、既存の告示における精度の目標（有機物：20%）を満たすことから、別表第 19 の代替法となり得ることが示唆された。また、本法は、誘導体化および分析時間が短いことから、緊急時に必要とされる迅速性の観点からみた場合、別表第 19 よりも優れている。さらに、ヘリウムガスを使用しない方法であるため、ヘリウムガスの枯渇時にも分析が可能である。

ただし、本法を告示法の代替法とするためには、今後、室内精度や室間精度等を評価するために国立衛研だけでなく複数機関によるバリデーション試験を実施し、妥当性や汎用性について評価する必要がある。

4. 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

水道水質基準項目の非イオン界面活性剤は、比色法により測定していることから、汚

染物質の特定はできない。基準値を超えるような健康危機管理に係る事故の場合には、汚染源の特定や除去処理方法等の対策を講じる上で、迅速に原因物質を特定する必要がある。今回検討した FIA/MS 法は、原因物質を迅速に特定可能な各種界面活性剤の系統的な分析が可能であった。

平成 27 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。

5. 水道水中のオキシハロゲン酸の分析法に関する検討

本法は、水中からの濃縮・精製操作を行わずに、超高速液体クロマトグラフ/タンデム型質量分析計（LC-MS/MS）を用いたエレクトロスプレーイオン化（ESI）のネガティブイオン検出により定量する方法とした。

1. 実試料で LC/MS/MS 法の適用性を検討した結果、3 物質（臭素酸、塩素酸および過塩素酸）の同時分析が可能で、かつ分析時間はいずれも 10 分以内（迅速同時分析）であった。

2. 臭素酸、塩素酸、過塩素酸の各定量下限値はそれぞれ 0.5 μ g/L、0.5 μ g/L、0.05 μ g/L で、臭素酸の基準値 10 μ g/L(1/20)、塩素酸の基準値 600 μ g/L(1/1200)、過塩素酸の目標値 25 μ g/L (1/500) に対して低濃度レベルまでの測定が可能であった。

3. 臭素酸, 塩素酸, 過塩素酸の妥当性評価試験に本法を適用した結果, すべて満足できる良好な結果であった。

4. 本法から得られた結果は, PC-IC 法, IC 法による水道水中臭素酸, 塩素酸, 過塩素酸の分析結果とも同等性が認められ, 実用性の高い分析法であることが確認された。

6. 水道原水中のクロムの価数を分離した同時分析法に関する検討

毒性の異なるクロムの六価と三価を価数分離し, 定量する分析方法の確立を目的として, ポストカラム付イオンクロマトグラフを用いて検討した。その結果, 若干の課題はあるものの, Cr (III) と Cr (VI) を分離して, 6 分以内に両者の検出が可能であった。また, 50 μ g/L の Cr (VI) の水質基準に対して 1 μ g/L の定量が十分可能と考えられた。

7. GC-MS 向け汎用未知物質同定システムの開発

本研究では, NIST が提供するマススペクトル検索ソフトの AMDIS とプライベートライブラリーを組み合わせ, 市販の全ての GC-MS で使用可能な汎用同定システムを開発した。開発したシステムは GC-MS 測定条件を統一し, 保持時間を正しく予測することで GC-MS 機種に拘らず, データベース登録物質を迅速かつ確実に同定することができる。

現在, プライベートライブラリーには約 1,000 物質の情報を登録しているが, 震災時などの緊急時モニタリング, 水道や土壌, 食品などの各種基準に対応するには不十分である。本システムは測定条件を統一すれば, 機種を問わず新規物質の登録ができるため, データベース登録物質数の拡大が容易であり, 環境・食品の迅速な安全性確認や環境汚染事故の原因究明など, 様々な用途に適用することが可能である。

8. 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) 微量化学物質による環境汚染の安全性評価—ノンターゲット分析の必要性と手法— (総説), 門上希和夫, 安全工学, 52, pp155-161, 2013.
- 2) 網羅分析法を用いた中国長江の化学物質調査, 松浦直紀, 川瀬敬三, 片山慎介, 杜旭, 李雪花, 陳景文, 門上希和夫, 環境化学, 24 (3), pp83-92, 2014.
- 3) GC-MS 向け汎用ターゲットスクリーニングシステムの検討, 川瀬敬三, 門上希和夫, 分析化学, 64 (1), pp43-50, 2015.
- 4) Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China, Lingxiao Kong, Kiwao Kadokami, Shaopo

- Wang, Hanh Thi Duong, Hong Thi Cam Chau, Chemosphere, 122, pp125-130, 2015.
- 5) 化学物質網羅分析法の開発と途上国の環境調査, 門上希和夫, 地球環境, 19(2), 165-172, 2014.
 - 6) 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
 - 7) 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
 - 8) Groundwater screening for 940 organic micropollutants 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) 小林憲弘, 久保田領志, 浅見真理, 五十嵐良明: 水道水中のホルムアルデヒド簡易・迅速分析法の妥当性評価. 第 22 回環境化学討論会 (2013.7.31 東京都府中市).
 - 2) 小林憲弘, 久保田領志, 塚本多矩, 五十嵐良明: 水道水中のホルムアルデヒド前駆物質の LC/MS/MS 一斉分析法の開発. 第 22 回環境化学討論会 (2013.8.1 東京都府中市).
 - 3) 小林憲弘, 水道水中の農薬類の GC/MS および LC/MS/MS 一斉分析方法の開発. 環境科学会 2013 年会 (2013.9.4 静岡県静岡市).
 - 4) 小林憲弘, 久保田領志, 田原麻衣子, 木村謙治, 林広宣, 山田義隆, 小林利男, 舟洞健二, 三枝慎一郎, 古谷智仁, 杉本智美, 五十嵐良明: 固相抽出-GC/MS による水道水中農薬類の一斉分析法の妥当性評価. 平成 25 年度全国水道研究発表会 (2013.10.25 福島県郡山市).
 - 5) 小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: LC/MS/MS を用いた水道水中のアルデヒド前駆物質の一斉分析法の開発. 第 50 回全国衛生化学技術協議会年会 (2013.11.8 富山県富山市).
 - 6) 小林憲弘: 水道水質検査方法の開発に関する最近の話題と今後の課題. 第 50 回全国衛生化学技術協議会年会 (2013.11.8 富山県富山市).
 - 7) 菱木麻佑, 小杉有希, 鈴木俊也, 保坂三継, 中江 大, 水道水中ホルムアルデヒドの誘導体化-HPLC による分析法, 第 48 回日本水環境学会年会 (仙台)
 - 8) 川元達彦, 矢野美穂, 前田絵理, 森田寛子, 鈴木俊也, 三橋隆夫: LC/MS/MS を適用した水道水中臭素酸及び塩素酸の同時分析法の開発, 第 50 回全国衛生化学技術協議会年会, 講演集 p.202-203 (2013.11)
 - 9) GC-MS プライベートライブラリーを用いた汎用スクリーニング手法の開発, 川瀬敬三, 門上希和夫, 第 22 回環境化学討論会 (2013.8.1 東京都府中市).
 - 10) LC/TOF-MS 用全自動同定・定量データベースシステムの開発—環境水・農産物への適用—, 大窪かおり, 中園陽子, 宮脇崇, 門上希和夫, 第 22 回環境化学討論会 (2013.8.1 東京都府中市).
 - 11) Development of Wide Use GC-MS Database for Non-target Analysis, Kiwao Kadokami* and Keizo Kawase, Asianalysis XII (2013.8.23 福岡市).
 - 12) LC/TOF-MS 用全自動同定・定量データベースシステムの開発: 環境試料への適

- 用; 大窪かおり, 平成 25 年度化学物質環境実態調査環境科学セミナー (2014.1.23 東京都)
- 13) データベースを用いた化学物質の網羅分析法の開発, 門上希和夫, 第 59 回日本水環境学会セミナー (2014.2.3 東京都)
 - 14) LC/TOF-MS を用いた水試料中の難揮発性農薬の一斉分析法開発, 伊福知美, 吉田悠祐, チャウ ティーカムホン, 門上希和夫, 日本水環境学会九州支部研究発表会 (2014.3.1 鹿児島県霧島市)
 - 15) LC/TOF-MS を用いた水試料中の難揮発性化学物質の網羅分析法開発, 吉田悠祐, 伊福知美, チャウ ティーカムホン, 門上希和夫, 第 47 回日本水環境学会年会 (2013.3.18 仙台市)
 - 16) 小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水中のイミノクタジン・ジクワット・パラコートの一斉分析法開発. 日本水道協会 平成 26 年度全国会議 (2014.10.31 愛知県名古屋市).
 - 17) 鈴木俊也, 小杉有希, 保坂三継, 中江 大, 専用水道における非イオン界面活性剤の検出事例について, 第 51 回全国衛生化学技術高議会年会 (2014.11 別府市).
 - 18) Hanh Thi Duong, Kiwao Kadokami, Naoki Matsuura, Shinsuke Katayama, Hong Thi Cam Chau and Trung Quang Nguyen: Occurrence of 940 organic micro-pollutants in environment waters in Hanoi, Vietnam. SETAC Europe 24th Annual Meeting (2014.5.11-15, スイス バーゼル).
 - 19) Hong TC Chau, Hanako Shirasaka, Yusuke Yoshida, Tomomi Ifuku, Hanh T Duong, Trung Q Nguyen, Thao T Nguyen and Kiwao Kadokami: Occurrence and Risk Assessment of 278 Water-soluble Chemicals in Vietnamese River Water. SETAC Asia/Pacific 2014 Conference (2014.9.14-17 オーストラリア アデレード).
 - 20) Lingxiao Kong, Kiwao Kadokami, Duong Thi Hanh, Chau Thi Cam Hong: Monitoring of semi-volatile organic contaminants in surface waters from Tianjin, North China. SETAC Asia/Pacific 2014 Conference (2014.9.14-17 オーストラリア アデレード).
 - 21) Kiwao KADOKAMI, Hanh Thi DUONG, Hong Thi Cam CHAU, Thao Thanh NGUYEN and Trung Quang NGUYEN: SCREENING ANALYSIS OF 1200 MICRO-POLLUTANTS IN RIVER WATER IN VIETNAM, ICAEC 2014 (2014.11.24-26 タイ バンコク).
 - 22) 柳田真志, 藤家将吾, 門上希和夫: 北九州市内浄化センターにおける医薬品および高極性農薬の存在実態, 日本水環境学会九州支部研究発表会 (2015.2.28 鹿児島県霧島市).
 - 23) 藤家将吾, 柳田真志, 門上希和夫, Prof.Dr.Biljana: 網羅分析法を用いたセルビア北部河川の半揮発性化合物の汚染実態, 日本水環境学会九州支部研究発表会 (2015.2.28 鹿児島県霧島市).
 - 24) 持永啓汰, 門上希和夫: GC/MS を用いた下水中の半揮発性化学物質の網羅分析. 日本水環境学会九州支部研究発表会 (2015.2.28 鹿児島県霧島市).
 - 25) 吉田悠祐, 藤家将吾, 柳田真志, 門上希和夫: 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. 第 49 回日本水環境学会年会 (2013.3.16-18 金沢市).
 - 26) 片山慎介, 門上希和夫, 境泰史, 木村淳子, 中原世志樹: GC/MS 向け汎用全自動同定・定量データベースシステムの検討. 第 49 回日本水環境学会年会 (2013.3.16-18 金沢市).
 - 27) 久保田領志, 小林憲弘, 五十嵐良明: 固相抽出-LC/MS によるハロアセトアミド

- 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).
- 28) 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).
- 29) 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. 環境科学会 2015 年会 (2015.9.7 大阪府吹田市).
- 30) 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).
- 31) 久保田領志, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水道水中ハロ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).
- 32) 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).
- 33) 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).
- 34) 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)
- 35) 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)
- 36) 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 パリク)
- 37) 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)
- 38) 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)
- 39) 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)
- 40) 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, 持永啓次, 第 24 回環境化学討論会 (2015.6.24-26, 札幌市)
- 41) 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)
- 42) 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)
- 43) 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)
- 44) 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)
- 45) 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)
- 46) 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)
- 47) 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)
- 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
- Ilho Kim, Hiroaki Tanaka, Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environment International*, 35 (2009) 793–802
- Imma Ferrer, E. Michael Thurman, Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1175 (2007) 24–37
- Imma Ferrer, E. Michael Thurman, Analysis of 100 pharmaceuticals and their degradates in water samples by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1259 (2012) 148–157
- Juan F. Garcí a-Reyes, Bienvenida Gilbert-Lo´pez, Antonio Molina-Dí az, Determination of Pesticide Residues in Fruit-Based Soft Drinks, *Anal. Chem.* 80 (2008) 8966–8974
- Milagros Mezcuca, Octavio Malato, Juan F. Garcí a-Reyes, Antonio Molina-Dí az, Amadeo R. Ferna´ ndez-Alba, Accurate-Mass Databases for Comprehensive Screening of Pesticide Residues in Food by Fast Liquid

- Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Anal Chem.* 81 (2009) 913–929
- M.J. Gómez, M.M. Gómez-Ramos, O. Malatob, M. Mezcuab, A.R. Fernández-Alba, Rapid automated screening, identification and quantification of organic micro-contaminants and their main transformation products in wastewater and river waters using liquid chromatography–quadrupole-time-of-flight mass spectrometry with an accurate-mass database, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 7038–7054
- Swedish Chemical Agency: “Chemicals in the everyday environment”, available from <<http://www.kemi.se/en/Start/Chemicals-in-the-everyday-environment/>>
- U.S.EPA METHOD 554, 1992.
- Tahrim Nurfaizah Abu, Abdullah Md. Pauzi, Aziz Yang Farina Abdul, Determination of human pharmaceuticals in pre- and post-sewage treatment, *AIP Conference Proceedings*, 1571 (2013) 760
- UNEP, UNEP News Release, February, 2006 (2006).
- Kiwao Kadokami, Kyoko Tanada, Katsuyuki Taneda, Katsuyuki Nakagawa, Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, *J. Chromatogr A*, 1089 pp219-226, 2005.
- Daisuke Jinya, Tomomi Iwamura, and Kiwao Kadokami, Comprehensive Analytical Method for Semi-volatile Organic Compounds in Water Samples by Combination of Disk-type Solid-phase Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Database System, *Anal. Sci.*, 29 (4), pp483-486, 2013.
- Kiwao Kadokami, Daisuke Jinya, and Tomomi Iwamura, Survey on 882 Organic Micro-Pollutants in Rivers throughout Japan by Automated Identification and Quantification System with a Gas Chromatography – Mass Spectrometry Database, *J. Environ. Chem*, 19, pp351-360, 2009.
- D. T. Hanh, K. Kadokami, N. Matsuura and N. Q. Trung, Screening analysis of a thousand micro-pollutants in Vietnamese rivers, *Southeast Asian Water Environment* 5, pp195-202, 2013.
- 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.
- Jim X. et al., Minimization of ion suppression in LC–MS/MS analysis through the application of strong cation exchange solid-phase extraction (SCX-SPE), *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 37, pp359-367, 2005.
- Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, Kiri K, Takada H, Pharmaceutical chemicals and endocrine disrupters in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Res.*, 40, pp3297-3303, 2006.
- California Department of Health Services, http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinking_water/Pages/Perchlorate_history.aspx
- National Research Council, Health implications of perchlorate ingestion, National Academies Press (2005)
- NIST MS Search Program, <http://chemdata.nist.gov/mass-spc/ms-search/>
- Kiwao KADOKAMI, Kyoko TANADA, Katsuyuki TANEDA, Katsuyuki NAKAGAWA: Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *J.Chromatogr A*, 1089 pp219-226 (2005)
- H. Van Den Dool, P. Dec. Kratz : A generalization of the retention index system including linear

- temperature programmed gas liquid partition chromatography. *J.Chromatogr.*, 11, 463 (1963)
- Hans Ragnar Norli, Agnethe Christiansen, Borge Holen: Independent evaluation of a commercial deconvolution reporting software for gas chromatography mass spectrometry analysis of pesticide residues in fruits and vege 表 s. *J.Chromatogr A*, 1217 pp2056-2064 (2010)
- Chin-Kai Meng and Mike Szelewski : Can “Deconvolution” Improve GC-MS Detectability? Application Note, Agilent Technologies (2010)
- 厚生労働省：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) (2003a).
- 厚生労働省：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) (2003b).
- 厚生労働省：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 (2003c).
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/dl/kabetten5.pdf>
- 厚生労働省：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>
- 厚生労働省：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 (2014)
- 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.
- 真柄泰基ら：、平成10～12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 (1999～2001).
- 原口紘丞：ICP 発光分光の基礎と応用、p167-168、講談社 (東京) (1986).
- 矢野美穂、川元達彦：分析化学、60(5)、p433-440 (2011).
- 門上ら：第47回日本水環境学会年会講演集、p336 (2013)
- 森脇洋：LC/MS データベースの構築について：大阪市立環境科学研究所
- 齊藤静夏、根本了、松田りえ子、Multi-Residue Analysis of Pesticides in Agricultural Products by Liquid Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry, 食品衛生学雑誌, 53 (2012) No. 6 p. 255-263
- 秋山由美、松岡智郁、三橋隆夫、Multi-residue screening method of acidic pesticides in agricultural products by liquid chromatography/time of flight mass spectrometry, 日本農薬学会誌, 34 (4) (2009) 265-272
- 永洞真一郎、LC/MS 法による医薬品類の一斉分析法の開発に関する検討、北海道環境科学研究センター所報, 第32号
- 小西千絵、宝輪勲、中田典秀、小森行也、鈴木穰、田中宏明、水環境中医薬品の LC-MS/MS による一斉分析法の検討、環境工学研究論文集, Vol. 43 (2006) P 73-82
- 小森行也、岡安祐司、鈴木穰、下水道未整備地域の小河川における医薬品の実態調査、学会誌「EICA」, (2007) 12 (2/3), 37-44
- 久保田領志、田原麻衣子、清水久美子、西村哲治、高速液体クロマトグラフィー-タンデム質量分析法による環境水中 PPCPs の分析と水環境中の存在実態、Bull. Natl. Inst. Health Sci., 126, (2008) 98-

- 島崎大, 久保田領志, 鈴木俊也, 西村哲治, 国
包章一, 浄水場における医薬品の存在
状況と浄水処理による除去性, 用水と
廃水, 50(7)(2008) 59-64,
- 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀, 山下尚之, 田中
宏明, 大岩俊雄, 下水処理過程におけ
る医薬品類の存在実態と挙動, 環境工
学研究論文集, 46(2009) 175-185
- 小森行也, 鈴木穰, 生活排水の処理状況が異
なる都市域小河川における医薬品の存
在実態と生態リスク初期評価, 32(3)
(2009) 133-138
- 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知: 食
品に残留する農薬, 飼料添加物又は動
物用医薬品の成分である物質の試験法
について, 食安発第 0124001 号, 平成
17年1月24日, 2005
- 門上ら, 第48回日本水環境学会年会講演集,
p334 (2014)
- 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/ken
kou/suido/hourei/jimuren/dl/130328-3.pdf](http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/130328-3.pdf)
- 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 (2014a) 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.
- 小林憲弘, 久保田領志, 高玲華, 安藤正典,
五十嵐良明 (2014b) 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.
- 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.
- 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.
- 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_20](http://jsda.org/w/02_anzen/3kankyo_15_2014.html)
14.html
- 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博,
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, 分析化学, 53, pp581-588, 2004.
- 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也,
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, 環境化
学, Vol. 21, pp.35-48, 2011.
- 成宮正倫, 奥田隆, 中田典秀ら, 下水処理過
程における医薬品類の存在実態と挙動,
環境工学研究論文集, 第 46 巻, 2009.
- 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, 多摩川流
域の下水処理場における医薬品の存在
実態, 東京健安研七年報, 61, pp333-
339, 2010.
- 高附巧ら, 食品衛生学雑誌, 50(4), 184 (2009)
- 小坂浩司ら, 水環境学会誌, 30(7), 361 (2007)
- 前田絵理ら, 分析化学, 8, 659 (2011)
- 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2010, p755,
金原出版 (東京).
- 日本水道協会: 上水試験法 (解説編) 2011 年
版, p381 (東京)
- 金井 豊: イオンクロマトグラフィーにおけ
る陰・陽イオンの保持挙動と陸水分析
への応用, 地質調査書月報, 38, 10, 587-
600 (1987)
- 上水試験法 2011 年版Ⅲ. 金属類編, 日本水道
協会.
- 馬場義輝: 魚類のへい死について, 福岡県保
健環境研究所年報第 39 号, pp104-106
(2012)
- 環境省: 平成 24 年度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研
究の公表について,
[http://www.env.go.jp/press/press.php?serial
=16518](http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=16518)
- 小林憲弘, 杉本直樹, 久保田領志, 野村雅彦,
五十嵐良明: 利根川水系の浄水場にお
けるホルムアルデヒド水質汚染の原因
特定, 水道協会雑誌, 81, pp63-68(2013)

厚生労働省：利根川水系におけるホルムアル
デヒドによる水道への影響について
(第 6 報 ・ 速 報) ，
<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/2r985200002cd75-att/2r9852000002cdb1.pdf>

門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博：
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, 分析化学, 53, pp581-588(2004)

表 1-1. 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 μ 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
LC グラジエント条件	B5% (0 min) – B45% (4 min) – B75% (24–27 min) – B5% (27.1–40 min)
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 μ 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)
MS ネブライザーガス流量	1.5 L/min
ドライイングガス流量	10 L/min
脱溶媒部(DL)温度	250°C
ヒートブロック温度	400°C

表 3-1. ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド-DNPH 誘導体の
LC/MS/MS 分析条件

	東京都健安研セ	国立衛研
装置	2695 Separation Module-Ultima PT (日本ウォーターズ)	LCMS-8030 Plus (島津製作所)
分離カラム	TSK-Gel ODS 80T or 120T (4.6×250 mm, 5 μ m, 東ソー)	Shim-Pak FC-ODS (2.0 mm×150 mm, 3 μ m, 島津製作所)
カラム温度	40°C	40°C
移動相	精製水 : ACN = 45:55	精製水 : ACN = 50:50
移動相流速	0.2 mL/min	0.2 mL/min
イオン化法	ESI-	ESI-
モニターイオン (ホルムアルデヒド)	209 > 163, 151	209 > 151
モニターイオン (アセトアルデヒド)	223 > 163, 151	209 > 163
注入量	20 μ L	10 μ L

表 5-1 臭素酸 1 $\mu\text{g/L}$ 添加時における妥当性評価結果

臭素酸(1 $\mu\text{g/L}$ 添加)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	判定
河川水	104.7	7.9	8.3	○
水道水+VC	95.8	4.8	5.2	○
水道水+EDA	92.8	5.0	5.9	○
水道水	95.9	4.2	6.1	○
適合範囲	70~120	<25	<30	適合

表 5-2 塩素酸 60 $\mu\text{g/L}$ 添加時における妥当性評価結果

塩素酸(60 $\mu\text{g/L}$ 添加)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	判定
河川水	104.2	4.7	5.6	○
水道水+VC	101.3	1.0	2.8	○
水道水+EDA	99.5	2.1	3.9	○
水道水	98.1	2.8	4.9	○
適合範囲	70~120	<25	<30	適合

表 5-3 過塩素酸 2.5 $\mu\text{g/L}$ 添加時における妥当性評価結果

過塩素酸(2.5 $\mu\text{g/L}$ 添加)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	判定
河川水	107.8	2.2	3.9	○
水道水+VC	99.8	1.6	3.9	○
水道水+EDA	99.5	2.4	4.4	○
水道水	101.6	1.6	3.8	○
適合範囲	70~120	<25	<30	適合

表 7-1 GC-MS 測定条件

GC-MS	: GC-Quadrupole MS
[GC]	
Column	: J&W DB-5 MS (30 m×0.25 mm i.d, 0.25 μm film)
Column oven temp.	: 40 °C(2 min) - 8 °C/min - 310 °C(5 min)
Injection temp.	: 250 °C
Injection mode	: Splitless, 1 min for purge-off time
Carrier gas	: He
Linear velocity	: 40 cm/s, constant flow mode or constant linear velocity mode
[MS]	
Interface temp.	: 300 °C
Ion source temp.	: Recommended temp of GC-MS
Ionization method	: EI
Tuning Method	: Target tuning for US EPA method 625
Mass range	: m/z 45 to 600

表 8-1. LC-TOF-MS 条件

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

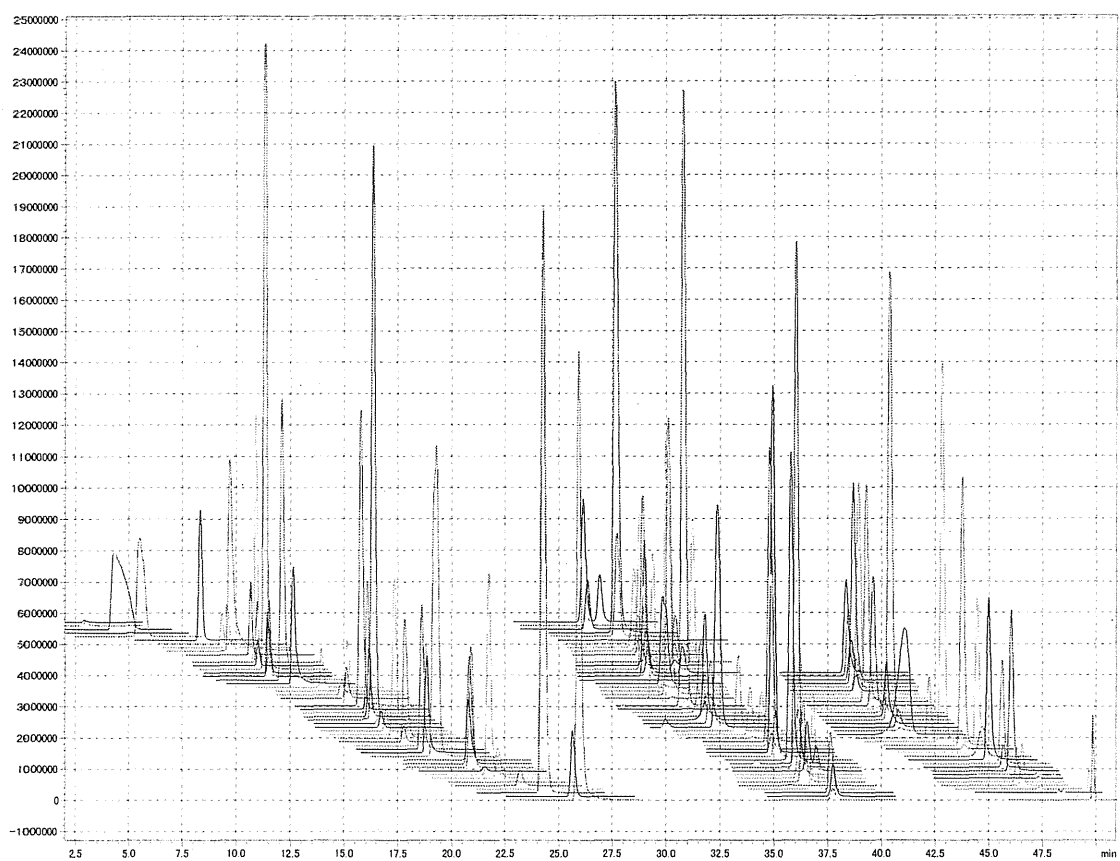


図 1-1.140 農薬の LC/MS/MS 一斉分析クロマトグラム

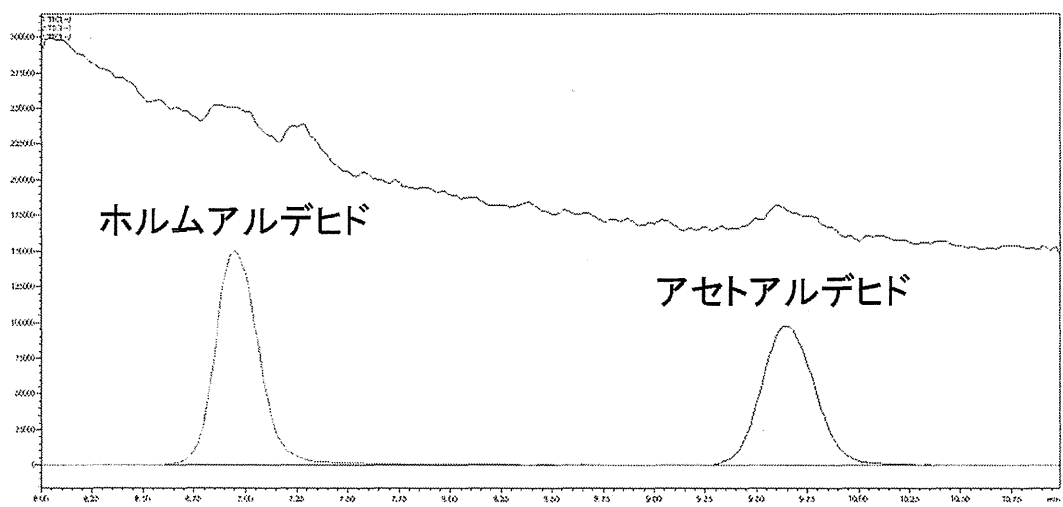


図 3-1. ホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒド DNPH 誘導体の LC/MS/MS クロマトグラム

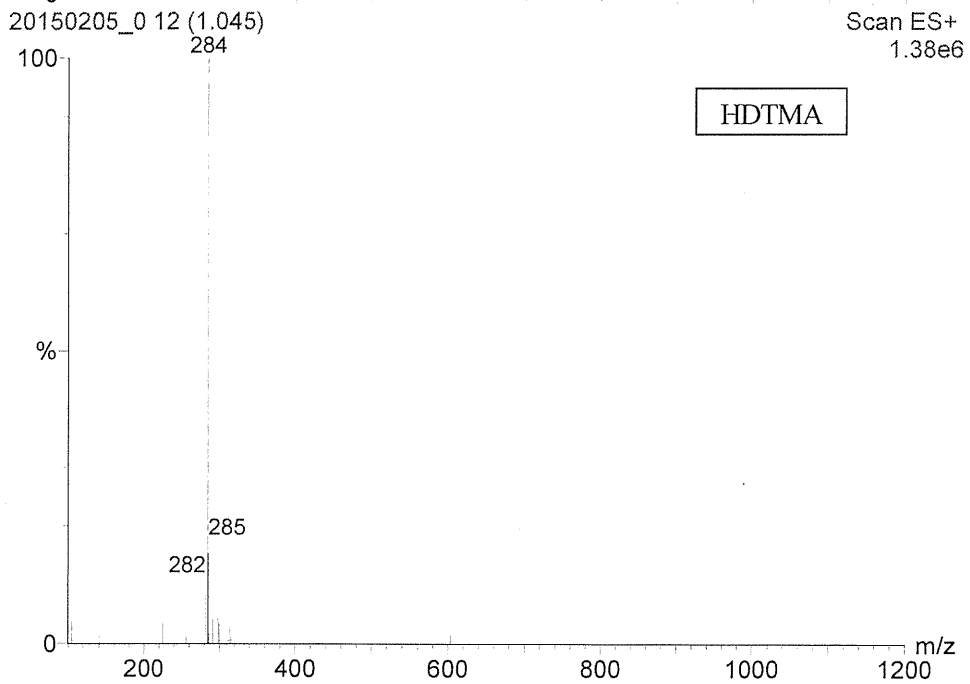
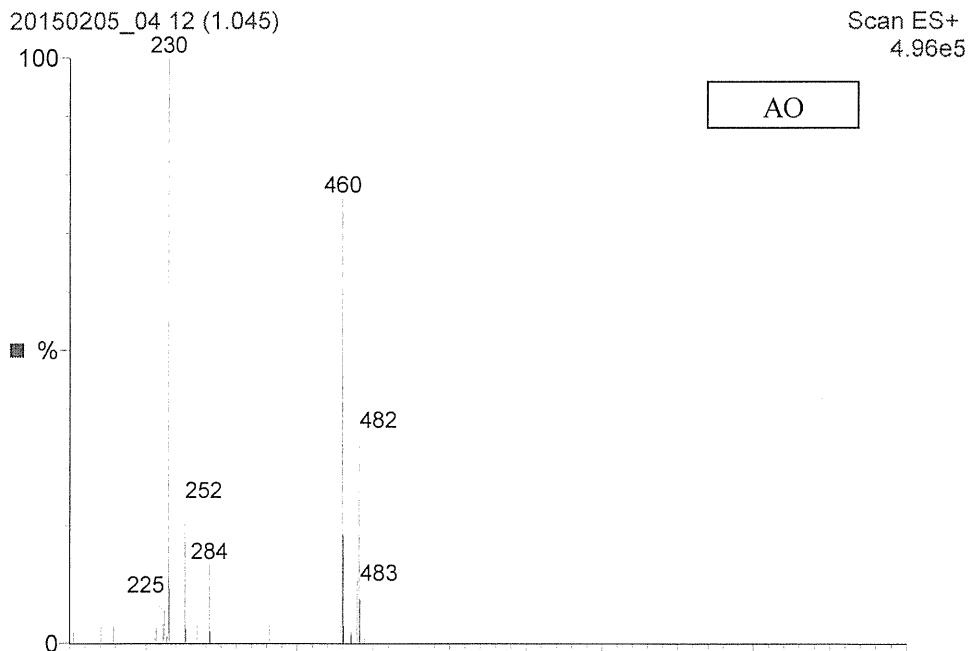


図 4-1. ヘキサデシルトリメチルアンモニウム=クロリド (HDTMAC) および N,N-ジメチルドデシルアミン=N-オキシド (AO) の FIA-MS の ESI マススペクトル

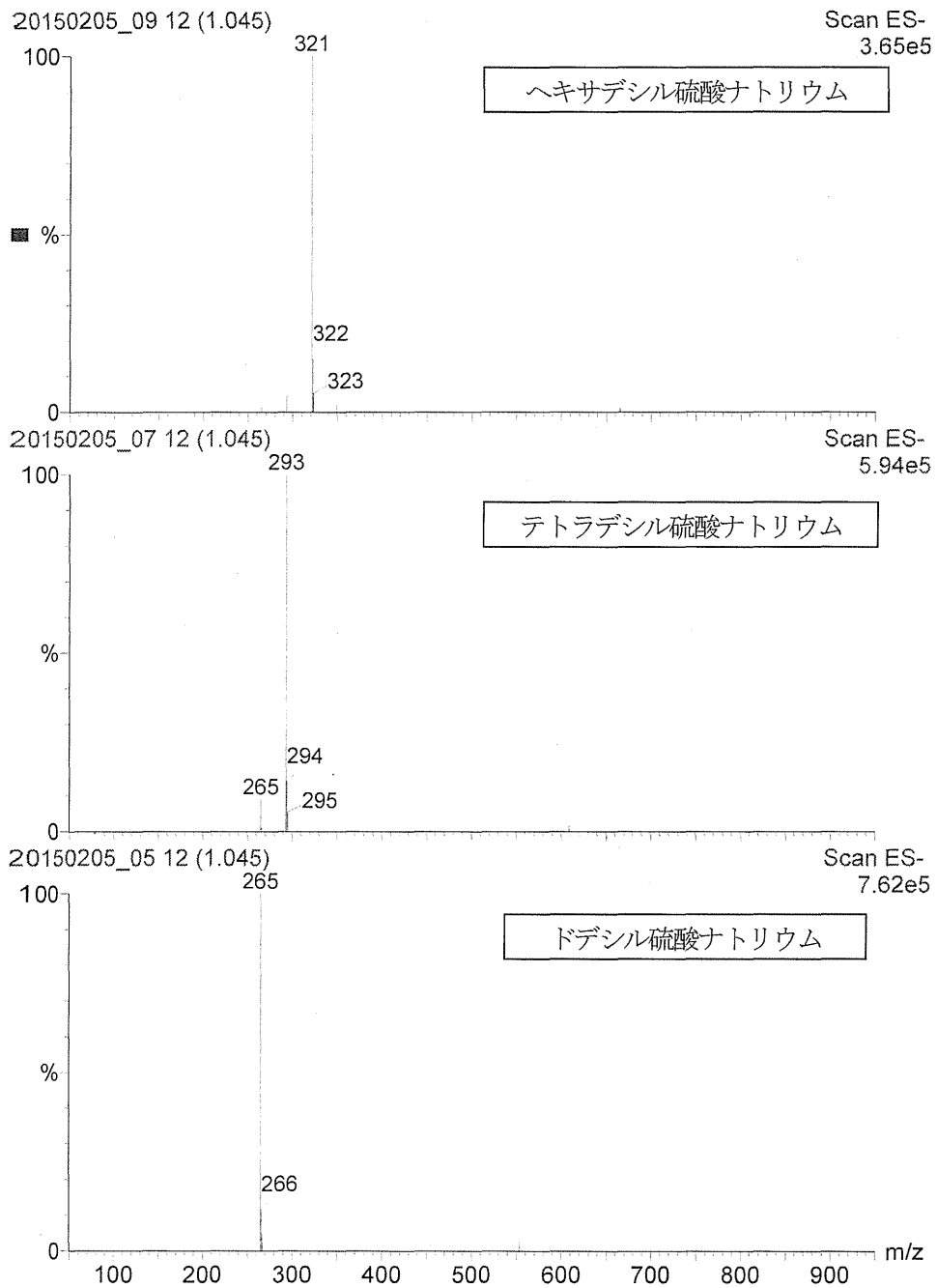


図 4-2. アルキル硫酸塩 (ドデシル硫酸ナトリウム, テトラデシル硫酸ナトリウムおよびヘキサデシル硫酸ナトリウム) の FIA-MS の ESI マススペクトル