

## 環境における農薬分析

### （Ⅲ）ガスクロマトグラフィーとGC-MS法による測定

倉田 泰人 杉崎 三男 小林 進

#### 1 まえがき

農薬は殺虫剤、殺菌剤、殺虫殺菌剤、除草剤、植物成長調整剤、他として環境中で使用されている。

農薬の使用は人間が社会生活を営むうえで必要不可欠なものとなっているが、その使用量も多く、生物に対する影響が懸念されている。人間への影響は主に食物摂取によって起こると考えられるが、一般的には農薬を使用した穀類、野菜、果物あるいは難分解性の農薬が食物連鎖によって魚介類、家畜、鳥といった動物に生物濃縮され、それらを食物として摂取することにより体内に入ると考えられる。

その他では雑草を枯死させたり、殺虫を目的に使用する際、農薬を直接呼吸器や皮膚から吸収することにより体内に入る。また、毒性が高いことから殺生の目的で使用される場合もある。よって環境、食品及び生体中の農薬を測定することは生体への影響を調査するうえで必要になってきた。

法的にも食品衛生法<sup>1)</sup>で農作物への残留基準（25種の農薬）、水質汚濁防止法<sup>2)</sup>における排水基準（4種の有機リン系農薬）、水道法<sup>3)</sup>における水質基準（4種の有機リン系農薬）等分析を必要とされるものがある。また、事件に関連した裁判化学で必要になっている。

今後、さまざまな形で分析を必要とされることが予想されるため、数多い農薬をいかに速く、正確に分析するかが焦点になると考えられる。また、農薬を分析する技術の向上は極微量の残留農薬の定性、定量を行えるだけでなく、自然中における農薬の消長、生体での代謝、農薬自体の分解速度の測定等を可能とし、安全に農薬を使用する目安を決定する手助けに役立つと考えられる。

現在に至るまで農薬の分析はさまざまな方法によっ

て行われてきた。例えば、ガスクロマトグラフィー（GC）、GC-MS、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）<sup>4)</sup>、HPLC-MS、薄層クロマトグラフィー（TLC）<sup>5)</sup>、プラズマクロマトグラフィー<sup>6)</sup>等が利用されてきた。ここではそのうちGC、GC-MS法について述べていくことにする。

#### 2 ガスクロマトグラフィー（GC）

GCは残留農薬の分析には最も一般的に使用される分析方法である。使用する装置は大まかに試料注入口、カラム、検出器部分に分けられ、測定対象物質に応じて種々のカラム充填剤、検出器が選択される。

##### 2・1 試料の導入

試料の導入方法<sup>7)</sup>はキャピラリーカラムを使用する場合、大きく分けてスプリット法、スプリットレス法、オンカラム法等がある。スプリット法は小口径キャピラリーカラムの負荷量が小さいため、試料の全量を注入することができないということから発達した導入法である。他方、大口径キャピラリーカラムの場合は、負荷量を大きくとれることからスプリットレス法を行うことができる。各々の導入方法の長所、短所について表1に示した。

各導入方法の違いから、気化のために試料に与えられる熱的影響はスプリット法、スプリットレス法、オンカラム法の順に小さくなる。さらに、注入によるディスクリミネーションの程度もその順になる。オンカラム法の場合は注入口の温度を溶媒の沸点以下にできることから、ディスクリミネーションの問題点を解消できた。農薬分析においては極微量の物質を測定する必要があることからスプリットレス法による導入がしばしば行われている。

表1 キャピラリーカラム使用時における試料導入方式の特徴<sup>3-10)</sup>

導入方式	長 所	短 所
スプリット	操作が簡単 あらゆる試料に適用できる	瞬間加熱気化法 極微量分析不可 分割比(スプリット)の変動 直接定量不可 成分不均一の可能性
スプリットレス	直接定量可能 スプリット法より注入温度を 低くできる	瞬間加熱気化法 操作条件の設定が困難 溶媒効果に伴う溶媒の制限
オンカラム	注入温度が低いので熱分解が ない 直接定量可能	自動化不可 操作条件が制限

スプリットレス法とオンカラム法による分析の繰り返し精度 (relative standard deviation, RSD) について報告がされている<sup>11, 12)</sup>。スプリットレス法に比べてオンカラム法の場合はRSDが小さく、優れた結果が得られた。また、スプリットレス法では、極性や沸点の高い農薬のRSDが大きくなるだけでなく、高沸点化合物の場合はディスクリミネーションが見られた<sup>11)</sup>。

## 2・2 カラム充填剤

農薬分析で使用するカラム充填剤は固定相上に液層をコーティングしたものであり、極性の程度(無極性、微極性、中極性、中強極性、強極性)によって特徴づけられる(表2)。また多くのメーカーが同等品を製造販売していることから、極性の程度が同じもの同士の場合ではカラムに互換性が生じる場合がある。

無極性の充填剤の場合、クロマトグラム上に現れる

ピークは各物質の沸点の小さい順となるが、極性を持った充填剤の場合には、カラム液相と物質とが複雑な相互作用を起こすことから保持時間が変化する。GCによる定性を行う場合は保持時間が唯一の手がかりになることから、少なくとも2つ以上の極性の違うカラムを使用して保持時間の一致を確認することが原則である。

使用できるカラムは内径の大きい充填カラムと小さいキャピラリーカラムに分けられる。充填カラムは、各自がカラムを製作できるだけでなく、試料負荷量も大きいという利点がある。また、充填カラムによる多方面でのデータの蓄積量が多いことから現在でもかなり使用されている。

ほとんどの充填カラムによる分析では検出感度を保つために保持時間を20-22分以内にする必要がある。農薬分析においては、この時間内に最も効率の良い充填カラムでも恒温条件では16-17ピーク、温度プログ

表2 農薬分析でよく使用されるカラムとその極性

極 性	組 成	液 相 名
無 極 性	dimethyl silicone(Gum) dimethyl silicone(Fluid) hydrocarbon	SE-30, OV-1, DB-1, BP-1, Ultra #1, CP-Sil 5 OV-101, SP-2100, DC-200 Apiezon L
微 極 性	5% diphenyl dimethyl silicone trifluoropropyl methyl silicone(Gum) trifluoropropyl methyl silicone(Fluid) dimethyl phenyl cyano silicone	SE-52, DB-5, BP-5, Ultra #2 OV-215 QF-1, OV-210, SP-2401 OV-1701
中 極 性	50% phenyl methyl silicone	OV-17, DB-17, SP-2250
中微極性	cyano propyl methyl- 50% phenyl methyl silicone	OV-225, DB-225, SP-2300, BP-15
強 極 性	polyethylene glycol polyester	Carbowax 20M, PEG 20M, DB-WAX FFAP, SP-1000, DEGS, BP-20

ラムを行っても20-22ピーク以上分離することはできないと報告されている<sup>13)</sup>。

キャピラリーカラムはキャピラリー管の内壁に固定相液体をコーティングしたものであり、中空構造を持つので抵抗が小さく、従来使用されてきた充填カラムに比べると数10倍も長いカラムを用いても最適なキャリアーガス流量を流すことができる。その後、高度に架橋された3次元構造を持つ溶融シリカキャピラリーカラム (fused-silica capillary column, FSC) が出現した。

キャピラリーカラムは、より理論段数が大きく、クロマトグラム上のピークの半値幅も小さいことから、各物質の分離が良く、同定・定量には適している。分離能が高いことから、極性の異なるカラムを2本使用すればほとんどの場合は分析が可能であるといわれている。

GCカラムで分離を行う際、カラム恒温槽の温度を上げる必要がある。したがって、カルバメート系農薬のように熱による分解を受けやすい物質を測定する場合は、誘導体化を行うか、HPLCやTLC等の他の方法によって分析を行う必要がある。

## 2・3 検出器

カラムで分離された試料物質を何らかの形で検出する装置であり、既に市販されているものから実験的に製作されたものまで含めると多種類存在する。現在使用されている検出器の中ではECDの感度が最も高く、ある程度の選択性もあることから多用されている。

また、NPD・FPDは特定の元素を持つ化合物に対して選択性が高いので汎用されている。FIDも検出器としては重要ではあるが、農薬が選択的検出器で分析できるヘテロ元素を含んでいることと、クリーンアップ操作を十分に行う必要があるという理由からあまり使用されていない。

以上の検出器についてその特徴を述べる。

### 2・3・1 電子捕獲型検出器 (electron capture detector, ECD)

$\beta$ 線を放射する $^{63}\text{Ni}$ 、 $^3\text{H}$ のような放射性同位体を含む箔を検出器のセル中に入れておき、発生した電子により検出器内を流れるキャリアーガスをイオン化させる。その際、電極間には一定のイオン化電流 (バックグラウンド電流) が流れているが、ここに電子と親和力の高い化合物 (ハロゲン、イオウ、窒素、酸素を

含む化合物、その他) がカラムから流出してくると、それらはイオン化される。イオン化された化合物は自由電子に比べて電流を流しにくくすることから、この電流の減少を測定することにより化合物の検出を行うことができる。

化合物の電子親和性は化合物を構成する元素の電子親和性とその配置によって大きく異なることが示されている<sup>14) 15)</sup>。電子親和性の高い有機ハロゲン系農薬の分析においては、一般的にECDが利用されている。

他の検出器と異なり、当初のECDは電流の減少を測定していたために直線領域が50と小さかった<sup>23)</sup>。その後、パルスをかけることにより電流が一定になるようにしたパルス法が開発されたことから、直線領域が $10^5$ と格段に広がった<sup>16)</sup>。濃度とパルス周波数間に直線性があることを利用して測定が行われる。

### 2・3・2 水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector, FID)

水素炎で試料分子を燃焼することによりイオン化させ、電極間を流れる電流の変化を測定することにより、検出する方法である。FIDは水素炎中でCHまたは同様なラジカルを生成するいかなる化合物に対しても応答する。炭化水素の場合、応答の程度はおよそ炭素数に比例するが、ヘテロ元素を含む化合物の場合は応答が小さくなるという特徴がある<sup>17)</sup>。

### 2・3・3 窒素リン検出器 (nitrogen-phosphorus detector, NPD)

この検出器はアルカリ水素炎イオン化検出器 (AFID)の一種である。基本的にはフレームとコレクター電極との間に不揮発性のアルカリ塩 (ケイ酸ルビジウム等) を含むビーズを置くことにより感度を上げている。

NPDは窒素とリンを含む化合物に対して選択的に応答する検出器である<sup>18) 19)</sup>。窒素化合物をイオン化するとき、シアンラジカルができると考えられており、これを生成する化合物が検出される。したがって、vinylbital中の $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 、酸アミド中の $-\text{CONH}_2$ のように、窒素と結合している炭素に酸素がついている場合はシアンラジカルが発生しにくく、ほとんど検出することができない<sup>19)</sup>。また、硝酸エステル中の $-\text{O}-\text{NO}_2$ の窒素は全く検出できない。このように検出しにくい化合物の場合は、N-アルキル化を行うことにより検出することができる。

リン化合物はイオン化してPOまたはPO<sub>2</sub>が生成すると考えられている。

### 2・3・4 炎光光度検出器 (flame photometric detector, FPD)

水素炎で試料分子をイオン化し、Pフィルター（波長526nm）またはSフィルター（波長394nm）を装着した光電子増倍管を使用して、各々リンとイオウを検出する選択的検出器である。炭素に対する選択性は10<sup>4</sup>と高いが、Pモードの場合、イオウに対する選択性は4と小さいので多量のイオウを含む化合物の影響を受ける場合がある。

水素炎（還元炎）でイオン化されたリン及びイオウを含む化合物はそれぞれPO、S<sub>2</sub>を生成するが、さらに励起してHPO\*、S<sub>2</sub>\*となった後に発光する。この場合、リンについては濃度に比例した応答が得られるが、イオウについては化合物の構造には依存せず、濃度の二乗に比例した応答となる<sup>20)</sup>。

### 2・3・5 その他の検出器

AFIDの一種である熱イオン化検出器(flame thermionic detector, FTD) 及びハロゲン・イオウ・窒素に特異的なHall電解伝導度検出器 (HECD)<sup>21)</sup> による報告がある。

### 2・3・6 各検出器の感度等

ECD, FID, NPD, FPDについて測定対象物質、性能を表3に示した。

ECD, NPDに対する化合物の応答はそれぞれ化学構造等により異なることが示されているが、Ambrusら<sup>13)</sup> は数多い農薬について両検出器に対する応答の程度を一覧表にしている。

## 2・4 誘導体化反応

測定物質の極性が高くカラム充填剤に吸着されたり、熱的に不安定で蒸気圧が低いという場合はそのままではGCによる測定が難しい。このような物質は誘導体化することにより測定を可能にする必要がある。

誘導体化についてはいくつかの総説が提出されている<sup>26-29)</sup>。

誘導体化反応では、反応収率の高さ（副反応が起きない等）、反応速度の速さと誘導体化の容易さ、誘導体の安定性、及び過剰の試薬による検出器への妨害等が問題となる。

## 2・5 分析例

農薬をGCで分析する場合、当初は個々の目的とする農薬を液-液抽出して濃縮、クリーンアップ後、充填カラムで分離測定していた。それらの方法は、個々の農薬についての最適条件が得られるかわりに分析方法が統一されなくなる等、多くの欠点も有していた。

その後、XAD樹脂、Sep-Pakカートリッジによる液-固抽出による分析例も報告され、数種の農薬を高い回収率で一度に抽出できることが示された。また、充填カラムの代わりにキャピラリーカラムを使用することにより、抽出成分の分離が大幅に改善され、1回のGC測定で分析できる農薬数も格段に多くなった。

現在のように使用している農薬の種類や数が多い状況下ではできるだけ手数をかけずに効率よく分析できるのが理想である。そのためにも、GC分析においては感度の優れた選択的検出器及びキャピラリーカラムを利用することが必要である。ここではキャピラリーカラムを使用したり、一斉分析により多種類の農薬を分析した例を中心に紹介する。

Schutjesら<sup>30)</sup> はカラムの内径d<sub>c</sub>と化合物の保持時

表3 残留農薬分析で使用する主なガスクロマトグラフ用検出器の比較

項目	検出器	ECD ( <sup>63</sup> Ni)	FID	NPD	FPD
検出可能物質		ハロゲン, S, N, O 化合物, 多環芳香族炭 化水素, アルキル水銀	有機化合物一般	N化合物 P化合物	S化合物 P化合物
感度 (grams/sec) <sup>22)</sup>		ca. 10 <sup>-13</sup> (CL) 変化する	2 - 6 × 10 <sup>-12</sup>	1 × 10 <sup>-13</sup> (N) 5 × 10 <sup>-14</sup> (P)	2 × 10 <sup>-12</sup> - 5 × 10 <sup>-11</sup> (S) 2 × 10 <sup>-12</sup> (P) <sup>24)</sup>
選択性 (grams X/grams C) <sup>23)</sup>		変化する <sup>22)</sup>	—	5 × 10 <sup>4</sup> (N/C) <sup>22)</sup> 2 × 10 <sup>4</sup> (P/C) <sup>22)</sup>	1 × 10 <sup>4</sup> (S/C) 10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup> (S/P) 1 × 10 <sup>4</sup> (P/C) 4 (P/S)
直線領域		50 <sup>23)</sup> (パルス法を行った場 合は1 × 10 <sup>5</sup> 1 <sup>3)</sup> )	1 × 10 <sup>7</sup> 23)	10 <sup>5</sup> 14)	なし (S) 10 <sup>3</sup> (P) 25)

間 $t_R$ との間に(1)式のような比例関係が成立することを理論的に導いた。

$$t_R \propto d^a \quad (1 \leq a \leq 2) \quad (1)$$

内径が小さくなるほど同一物質でも保持時間が小さくなることが示された。そして理論段数が大きくなることから、彼らは溶融シリカキャピラリーカラム(OV-1, 4.1m×55 $\mu$ m i. d.)を用いてディルドリンをECDで測定したところ、最小検出量は約 $10^{-13}$ gであった<sup>31)</sup>。また、Arochlor 1260(主成分は6塩素化体)は8分間でクロマトグラムが得られ、分析の迅速化が可能であった。

GoebelとStan<sup>32)</sup>は農薬の一斉分析を行うために、複数の検出器を同時に使用したスクリーニング法を応用した。1台のガスクロマトグラフ本体にNPDとECDを搭載させ、BP-1とBP-10の溶融シリカキャピラリーカラムの出口に1:1のスプリッターをつけて2つの検出器に接続し、測定時は両検出器を同時に使用した。

35種の有機塩素系農薬と57種の有機リン系農薬の一斉分析を行った<sup>32)</sup>。内部標準としてNPDによる測定時にはO-phenyl dimethylthiophosphinateとO-2-naphthyl dimethylthiophosphinateを、ECDによる測定時にはアルドリンを使用した。

有機リン系農薬は数が多いため、BP-1カラムでは1回の測定で分離ができない。よってピークが重なるものを調べて2つの混合標準液(37種類と20種類)を使用している。標準物質に対する相対保持時間から物質の同定ができる。また、相対保持時間がほぼ同じ場合でもNPDとECDによる応答から定量したときの濃度計算値が一致するかしないかで確認ができる。

StanとGoebel<sup>33)</sup>はSP-2100とOV-17のカラムを使用して同様なスクリーニングを報告している。

2つの異なるカラムと検出器を同時に使用する方法が分析に使用された。

Schneiderら<sup>34)</sup>は有機塩素系農薬やPCBの分析でキャピラリーインジェクター部に2本のキャピラリーカラムを導入して1:1にスプリットさせ、2つのカラム(OV-17, DB-1)と2つの検出器(ECD)を使用して測定した。

GCによる定性、定量法には内部標準物質を使用することがあるが、その場合目的物質との相対保持時間

(RRT)についての情報が必要になってくる。

RipleyとBraun<sup>35)</sup>は194種の農薬と代謝物について相対保持時間を調べた。使用したカラムは15mのSE-30キャピラリーカラムでパラチオンを内部標準としている。ほとんど農薬は塩素・リン・窒素原子を1つ以上含むことから検出器としてECD・NPDを使用すれば測定できると述べている。

また、Tompsonら<sup>36)</sup>は95種の有機塩素系及び有機リン系農薬、そしてその代謝物についてアルドリン・パラチオンに対する相対保持時間を9種のカラムについて求めた。それぞれカラム温度を170℃から204℃まで2℃刻みに変えてカラム温度と相対保持時間の変動について述べた。

Brodtsmann, Jr.とKoffskey<sup>37)</sup>はSE-30(60m×0.25mm i. d. WCOT)を使用してDDTやBHCの各異性体等23種の有機塩素系殺虫剤を分離し、GC-ECD(<sup>3</sup>H)により測定した。キャリアーガスにヘリウムを使用し、カラム温度を197℃にして測定したところ、全てのピークが分離されて検出されるのに約2時間を要した。最小検出量は、 $\delta$ -BHCについては66.7pgと高いほかは0.8-9.3pgであった。

IshibashiとSuzuki<sup>38)</sup>はXAD-2樹脂を使用して水中に存在する有機塩素系除草剤を抽出し、GC-ECDにより測定した。内部標準としてヘプタクロルエポキシサイドを使用し、HCHの各異性体・ブタクロール・オキサジアゾン・CNP・クロメトキシニル・ピフェノックスについて化学結合型溶融シリカキャピラリーカラムを使用して分析したところ、OV-17(25m×0.32mm i. d., 0.25 $\mu$ m film)による分離が良かった。確認のためにSE-52, OV-1701も使用した。検出限界はブタクロールでは0.01 $\mu$ g/l, クロメトキシニル・ピフェノックスは0.005 $\mu$ g/lであった。

その他にも分析例が報告されている<sup>39-46)</sup>。

有機リン系農薬の分析について総説が提出されている<sup>47)</sup>。GCによる有機リン系農薬の分析には検出器としてFPDまたはNPDが利用されることが多い。小数ではあるが、ECDによる分析も報告されている。

有機リン系農薬の分析例は多いが、一斉分析の例が報告されている<sup>32, 33, 43-45, 48-50)</sup>。

また、Leeら<sup>51)</sup>は有機リン系農薬をアルカリで加水分解してフェノール類とし、臭化ペンタフルオロベンジルで誘導体を生成させ、そのエーテル誘導体をECDで測定したところ、10-0.01ppbの有機リン系農薬を検出している。

カルバメート系農薬の分析についても総説が提出されている<sup>52)</sup>。カルバメート系農薬は熱的に不安定であることから一般的にはHPLC, TLC, そして誘導体化させてからGCで分析されることが多い。しかし、直接導入によりGC中で熱分解させて分析する例も報告されている。

Zhongら<sup>53)</sup>はカルバメート系農薬であるアルジカーブ, そしてその代謝物であるアルジカーブスルホキシド・アルジカーブスルホンをGCで測定することを試みた。注入口の温度を200℃とすることにより熱分解でそれぞれニトリル化合物となるので, ニトリル化合物として検出した。メチルシリコンでコーティングした溶融シリカWCOTカラム(12m×0.2mm i. d.)及び検出器としてNPDを使用した。最小検出量は0.1ngである。この方法によりカルボフラン・オキサミル・メソミルも定量できる。

LeeとStokker<sup>54)</sup>は水試料中の11種のトリアジン系除草剤の分析について報告している。カラムは次の3種類を使用した。(1)Ultradbond 20M(1.8m×2mm i. d.), カラム温度170℃, (2)3% OV-1カラム(1.8m×2mm i. d.), カラム温度160℃, (3)DB-1溶融シリカキャピラリーカラム(30m×0.25mm i. d.), カラム温度は70℃から200℃まで昇温させた。検出器はNPDを使用した。検出限界は各物質とも0.025μg/lであった。

同様に海外ら<sup>55)</sup>は食品中の9種トリアジン系除草剤の一斉分析について報告した。カラムはUltradbond 20M(1.6m×2.6mm i. d.), カラム温度190℃, 検出器はFTDを使用した。7種については分離が可能であったが, シマジンとプロメトリンは同条件下ではピークが重なった。3% OV-1カラムを使用することにより両者の分離が可能であった。

トリアジン系農薬の一斉分析<sup>56-59)</sup>, アメトリンとその代謝物<sup>60)</sup>が報告されている。

カルボキシル基を持つ化合物は熱的に不安定であったり, 揮発性が低いことからそのままGCによる分析を行うことができない。一般的には, 三フッ化ホウ素-メタノール試薬によってメチル化を行う等, 誘導体化させる必要がある。

Bertrandら<sup>61, 62)</sup>はフェノキシ系除草剤の分析で誘導体化試薬に2-シアノエチルジメチル(ジエチル)アミノシランを使用してシリル化を行った。18種のフェノキシ系除草剤の一斉分析を行ったところ(検出器はNPD), DB-1カラム使用時では12種の除草

剤ピークが完全に分離したが, 他の6種の分離は不完全であった<sup>61)</sup>。この方法はNPDを使用することから面倒なクリーンアップを必要としないし, 感度や再現性がECDと同等であるという利点がある。

その他にも3種類の誘導体化による一斉分析<sup>63)</sup>, ペンタフルオロベンジルのエステル誘導体による分析が報告されている<sup>64)</sup>。

Brinkmanら<sup>65)</sup>はヘプタフルオロ酪酸無水物で15種の尿素系除草剤を誘導体化し, CP-Sil 5(25m×0.22mm i. d. WCOT-FSC)のカラムを使用してECDで一斉分析を行った。最小検出量は1pgであった。

### 3 GC-MS

GCによって化合物を同定しようと試みてもGCだけではそれが本当に目的とする物質であるかどうか確実には同定できない。また, 試料中の物質をGCで分離させると必ずといっていいほど未知ピークが出現する。これらの物質についてGCでは単に保持時間しか情報を与えないが, 検出器として質量分析計(MS)を接続するとそれらの物質の情報を得ることができる。GC-MSはGCとMSを直接結合させたものであり, 測定物質の質量数, ピーク強度を測定することによって化合物の同定を行うことが可能である。

GCで分離された各成分はMSへのインターフェースであるセパレーター(キャピラリーカラム使用時は不要)でキャリアガスと分離され, イオン源に送られる。そこで電子または試薬ガスから生成したイオンによりイオン化された後に加速させる。二重収束磁場型のMSであれば, 電場, 磁場でそれぞれエネルギー分散, 質量分散された後, 各イオンがマススペクトルとして記録される。

測定する化合物をイオン化する方法はいくつかあるが, そのうち最も広く同定に使用されている方法は, 電子衝撃法(electron impact, EI)である。またイオン化の方法が異なるために分子量領域のイオンを多く生成する化学イオン化法(chemical ionization, CI), 負イオン化学イオン化法(negative chemical ionization, NCI), 電子捕獲型化学イオン化法(electron capture negative ionization, ECNI, NCIとはっきり区別して使用されていないことが多いが, 以下NCIと区別してECNI法と呼ぶ)も感度が非常に良いことから定量に利用される。いずれの方法も特定の

質量数だけを測定する感度の高いSIMを利用することが多い。

残留農薬の分析においてGC-MSの最も普通の用途はGCで得られたピークに相当する物質を同定または定量することである。それぞれの方法について簡単に説明するとともに分析例をあげる。

### 3・1 電子衝撃法 (EI)

EI法では低圧 ( $10^{-6}$ Torr以下) で試料に高エネルギー (70eV) の電子ビームを照射すると分子中の電子がたたき出されて化合物は正電荷を帯びる。この時、分子イオン (観測されないことがしばしばある) とさまざまなフラグメントイオンを生成する。生成した各イオンを検出することによりマススペクトルを得ることができるが、得られたEIマススペクトルから構造に関する多量の情報が引き出せる。また、それらは化合物に特有のスペクトルパターンを持つことから同定に利用される。

また、測定しようとする物質の質量スペクトルの中で特徴的なピークを選んで連続的に記録することにより、SIMクロマトグラムが得られる。この方法をSIM (selected ion monitoring) といい、注目する質量数の成分だけを検出するため、多成分中の特定成分の検出に特に威力を発揮する。また、感度が著しく上

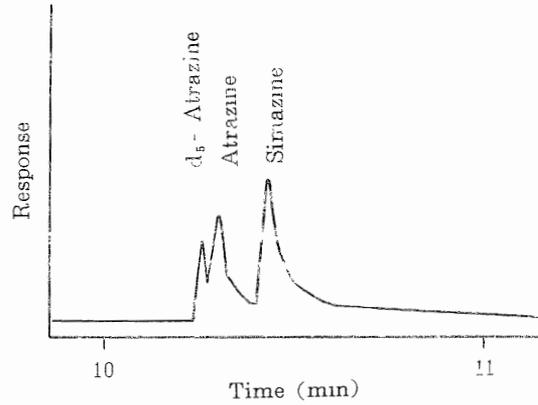


図1 アトラジン、シマジンのトータルイオンクロマトグラム

がることから定量に使用することができる。

GC-EI-MS (SIM) 法による定量を行った例を紹介する。

Huang<sup>6)</sup> は同位体希釈法によってアトラジン・シマジンの定量を行った。一定量の $d_5$ -アトラジンを検体試料に添加した後にGC-EI-MSによって得たトータルイオンクロマトグラム (TIC) が図1である。各ピークのEIマススペクトルは図2となるが、特徴

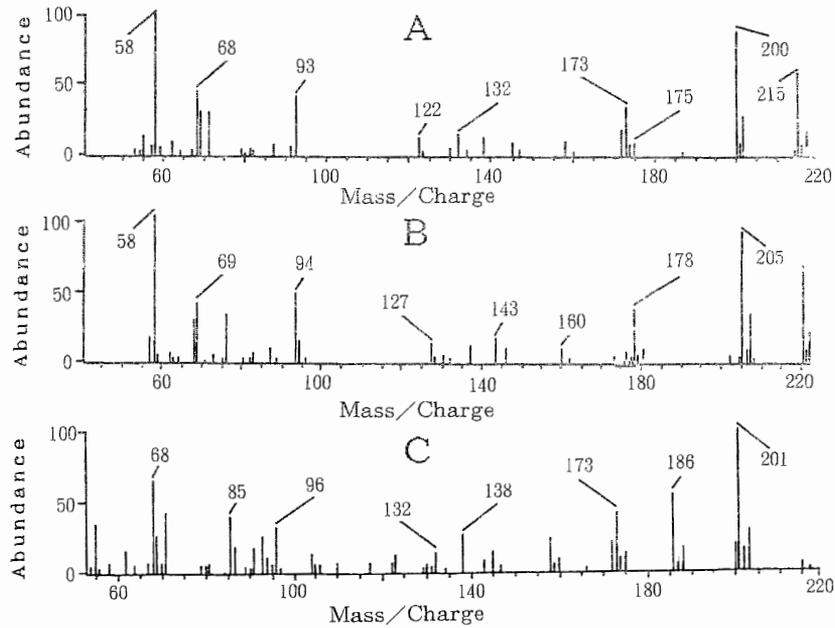


図2 EI法によるマススペクトル (A)Atrazine, (B) $d_5$ -Atrazine, (C)Simazine)

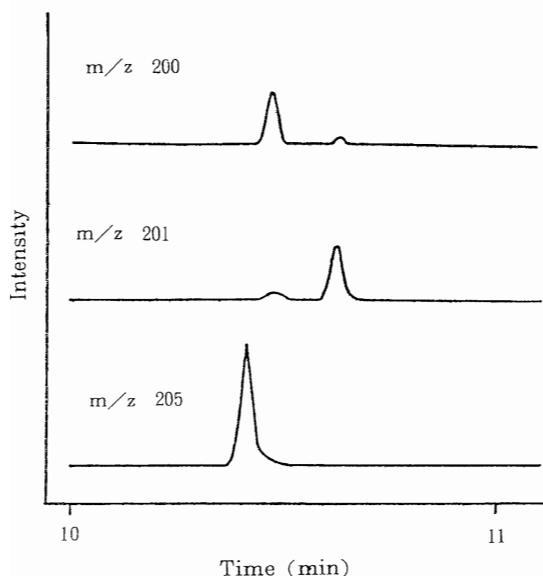


図3 SIMによる特定の質量数についてのクロマトグラム

的な質量数としてアトラジンは $m/z$  200,  $d_5$ -アトラジンは $m/z$  205, シマジンは $m/z$  201を選んだ。さらに確認のため、アトラジンについては $m/z$  215, シマジンについては $m/z$  186を採用した。特徴的な質量数についてSIMモードで測定して得られたピークは図3のようになる。あらかじめ、各物質とも内部標準物質に対するRF値 (relative response factor) を計算しておき、ピーク面積比から濃度を計算することができる。同方法でアラクロール・メトラクロールを測定するのに $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ -アラクロールを添加して行っている。検出限界は水試料について0.05ppbであった。

同様に安定同位体を使用してEI-MS (SIM) 法で測定している例が報告されている<sup>67-69)</sup>。

Davoliら<sup>67)</sup>はアトラジンの分析に安定同位体を使用して1pptまで測定する方法を報告した。 $d_5$ -アトラジンを一定量水試料に加え、Sep-Pak  $\text{C}_{18}$ カートリッジを用いて抽出し、GC-MSで分析した。キャリアーガスはヘリウムを使用し、イオン化エネルギーは25eVであった。アトラジンの基準ピークは $m/z$  200であるが、 $d_5$ -アトラジンは205である。両者のピークは重ならないことから $d_0/d_5$ の比から定量が可能であった。

農業を含む環境汚染物質のCI-MS, EI-MSによる研究について総説が提出されている<sup>70)</sup>。その他、EI法により分析が行われている<sup>71-75)</sup>。

### 3・2 化学イオン化法 (CI)

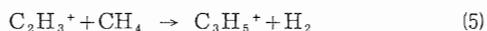
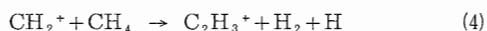
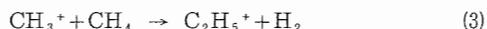
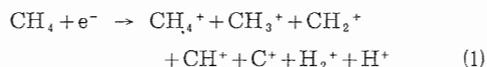
CI-MSについてはMunsonによる総説が提出されている<sup>76)</sup>。

CI法はEI法と異なり、直接、化合物を電子でイオン化するのではなく、試薬ガスを電子でイオン化し、その際発生した一次イオンが試料分子と反応してイオン化する過程を経る (イオン-分子反応)。EI法では内部エネルギーが500-1000kcal/molの分子イオンが生成するために、リアレンジメントやフラグメンテーションを起こしやすいのに対し、CI法では一次イオンの場合は50-100kcal/molの内部エネルギーしか持たないことから、分子量に由来した強度の大きなピークが現れる。

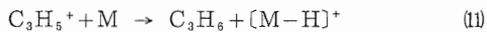
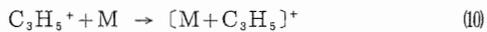
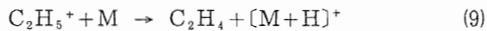
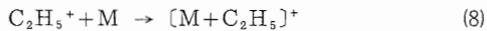
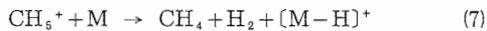
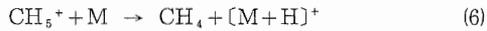
1 Torr前後の圧力下で電子衝撃を受けて試料分子とイオン-分子反応を行う安定なイオンを生成する化合物であれば、試薬ガスとして使用することができる。最も広く使用される試薬ガスはメタンとイソブタンで、その他に水素、ヘリウム、アルゴン-水、アンモニア、一酸化窒素、メタノール等が使用される。

試薬ガスとしてメタンを使用した場合のイオン化について説明する。

低圧でメタンをイオン化すると(1)式により各イオン種が生成する<sup>77)</sup>。ガスが閉じこめられたチャンパー中の圧力が1 Torr前後であると、生成種はメタンとさらに反応して(2)~(5)式の反応をする。この時、 $\text{CH}_5^+$ と $\text{C}_2\text{H}_5^+$ は全イオン化の約90%を占める。他方、 $\text{C}_3\text{H}_5^+$ は約5%しか生成しない。



試料分子をMとすると、Mは上記のイオンと(6)~(11)式の反応を行う (試料は試薬ガスの1000分の1程度が目安となる)。

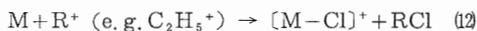


これらの反応を大別すると、プロトンの移動 (6), (9),  $\text{H}^-$ の引き抜き (7), (11), 付加イオンの生成 (8), (10) となる。よって、分子イオンではないが、 $[\text{M} \pm 1]^+$ の準分子イオンと試薬ガスから生じたイオンのアタッチメント生成物が多く検出される。また、EI法ほど多くのフラグメントピークが出現しないのが特徴である。

CI法によるスペクトルは、使用する試薬ガスにより異なり、メタンではフラグメントピークが比較的多く出現するのに対して、イソブタンではほとんど出現しない<sup>79)</sup>。逆に、ヘリウムではEI法と同様のスペクトルが得られる例が報告されている<sup>78)</sup>。

CI法による同定はEI法とは異なるスペクトルを与えることから別の同定手段となる。

有機塩素系農薬のCI-MSスペクトルでは、(12)式のように  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ のピークが見られる<sup>79)</sup>。



19種の有機塩素系農薬をGC-CI-MS (SIM) により一斉に同定、定量する試みがなされた<sup>79)</sup>。キャリアガスとしてメタンを使用し、各化合物に特有の質量数のピークを2-5個使用してSIMモードにより測定を行った。保持時間と質量数情報から化合物の同定が可能だけでなく、定量も可能である。検出下限は0.005ppbであった。

CI法は、後述するNCI法と同様に、EI法よりも有機塩素系化合物の確認・同定に有利であると考えられる。

HolmsteadとCashida<sup>80)</sup>は15種の有機リン系農薬と14種のそれらの代謝物についてフラグメンテーションパターンに与える化学構造の影響について研究した。パラチオン・パラオキシソン・メチルパラチオン・ロンネル・ダイアジノンでは  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ピークが基準ピークになるのに対して、アジンホスメチル・ホスメット

・ホスメトキソン・マラチオン・マラオキシソンは $\beta$ 開裂 (図4) により生じたイオンが安定なため、 $[\text{M} + \text{H}]^+$ ピークを全く与えないかほとんど与えなかった。

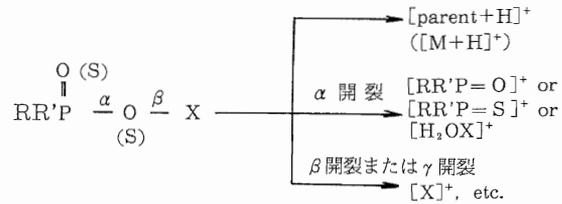


図4 PCI法による有機リン系化合物のイオン生成

Cairnsら<sup>81)</sup>はイソフェンホスのCI-MSを調べたところ、 $[\text{M} + \text{H}]^+$ がフラグメンテーションを起こし、分子内で水素結合を持つ安定なイオンが生ずることを報告した。

Singhら<sup>82)</sup>は、DB-5 溶融シリカキャピラリーカラムを使用し、13種の有機リン系農薬のGC-CI-MS, GC-EI-MS法による測定を行った。各フラグメントイオンの質量数をプログラムに入力してイオンモニタリングを行うことにより、化合物によってはCI (SIM) 法またはEI (SIM) 法の方が感度が高いことがわかる。尿、血漿中に有機リン系農薬を添加してppbレベルでの回収率測定を行った。

Trehy<sup>83)</sup>らは水中のカルバメート系農薬の分析を行った。アルジカーブ・アルジカーブオキシム・アルジカーブニトリルをGC-CI-MSにより測定した。

アルジカーブとアルジカーブオキシムは、SE-54の溶融シリカキャピラリーカラム (2.6m長) を使用し、インジェクションの温度を130°Cとし、カラム温度はプログラムにより変化させて測定した。アルジカーブニトリルはDB-5の溶融シリカキャピラリーカラム (9m長) を使用し、インジェクション温度を60°Cとして測定した。アルジカーブ・アルジカーブオキシム・アルジカーブニトリルの最小検出量は各々0.3ng, 1.2ng, 0.15ngであった。

彼ら<sup>83)</sup>はこの方法を用い、殺菌した嫌気性の地下水に添加したアルジカーブが加水分解してアルジカーブオキシムになる半減期を求めた。pH8.2の条件下で43日であった。多数の微生物又は石灰岩が存在する場合、嫌気性条件下でアルジカーブは急速に分解してアルジカーブニトリルになることがわかった。

Stampら<sup>84)</sup>はカルバメート系農薬のCI法における開裂の仕方について議論している。彼らは、カルバメート系農薬が開裂するとき、アミドの水素が分子内移動

してプロトン化したアルコールを生成することを確かめた。また、開裂する時に水素原子を仲立ちとした二分子錯体の概念を取り入れることにより、生成イオンを説明することができると述べている。

Bardalayeら<sup>75)</sup>はアメトリンとその代謝物のCIスペクトルについて報告している。

### 3・3 負イオン化学イオン化法 (NCI) 及び電子捕獲型化学イオン化法 (ECNI)

NCI法についてはDoughertyによる総説<sup>85)</sup>が提出されている。

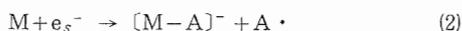
通常の化学イオン化法は正イオンに注目しているので、PCI (positive chemical ionization) 法とも呼ばれる。他方、イオン化と同時に負イオンも発生するので、これを検出する方法をイオン化の方式により、NCI法又はECNI法に区別される。

負イオン化では大きく分けて電子捕獲型と反応イオン型の2つの重要なイオン生成反応がおこる。

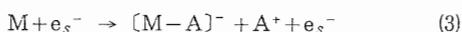
共鳴捕獲反応



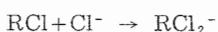
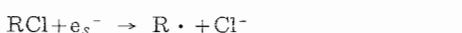
解離共鳴捕獲反応



イオン対生成反応



イオン-分子反応



(1)~(3)式は化合物と電子との反応で起こるものであることから電子捕獲型のNCI法であり、ECNI法とも呼ばれる。

また、(4)式は本来の負イオン化学イオン化のプロセスである反応イオン型のNCI法である。使用する試薬ガスを選択することによりいずれかの方法を行うことができる。

(1)~(3)式の反応は電子のエネルギーの強さに依存しており、共鳴捕獲反応の場合はエネルギーがほぼ0eV、解離共鳴捕獲反応の場合は0-15eVの範囲、イオン対生成反応の場合は10eV以上の時起こる<sup>86)</sup>。

ECNI法では多くの有機物は低エネルギー電子と解離共鳴捕獲反応を起こして低質量数のフラグメントを生成するのに対し、NCI法の場合はフラグメントをあまり生じないという特徴がある。

(10)式においてはいろいろな試薬ガスを使用することにより反応式が変化する。

NCI法の場合、試薬ガスとしてはジクロロメタン(酸素を共存させる場合もある)、四塩化炭素、水、水素、亜酸化窒素、硝酸メチル、アンモニア等が使用される。(4)式はジクロロメタン+酸素の場合の反応である。

ECNI法の場合、試薬ガスとしてはPCI法と同じようにメタンやイソブタン等が使用される。

(1)~(3)式の反応により、ECNI法では電子親和力の大きい化合物に対してPCI法よりも数 $10^3$ 倍程度もイオンが多く検出される<sup>86, 89)</sup>。このことから高感度な測定が期待される。化合物によってはGC-ECDの理論上の検出限界と見積もられている $3.3 \times 10^{-16}$  molの1/10まで検出されている例も報告されている<sup>87)</sup>。

試薬ガスから生成したこれらの負イオンは、特に電子親和性の高い化合物(例えば、有機塩素系・有機リン系・カルバメート系等の農薬)に対して選択性があり、反応してそれぞれをイオン化させる。

NCI法では、PCI法に比べるとあまりフラグメントを生じないことから、簡単なマススペクトルを与える。他方、ECNI法はNCI法より複雑なマススペクトルを与える<sup>88)</sup>。

ECNI法はPCI法に比べて感度が高いことから、最近ではECNI法による定性、定量が報告されることが多くなっている。

代島ら<sup>89)</sup>は、クロロホルム・四塩化炭素等の7種の有機ハロゲン化合物についてハロゲンイオンを基準にして正および負のイオン量を測定した。各々の化合物についてECNI法、PCI法で測定して、その基準ピークのイオン量からECNI法とPCI法で生成するイオンの比(N/P)を計算した。それによると、クロロホルムの27からテトラクロロエチレンの1,600の範囲の結果が得られ、ECNI法の方が高感度に測定できることを示した。検出下限値についても調べたところ、50 fg-2pgとなり、GC-ECDより約1オーダー、PCI法より約2-3オーダー低い結果が得られた。

また、Hassら<sup>90)</sup>はジベンゾパラダイオキシン類の測定にEI法、PCI(CH<sub>4</sub>)法、ECNI(CH<sub>4</sub>)法を使用し、ECNI法が他の方法に比べて1,000倍も感度

が高いことを示した。

有機塩素系化合物はNCI法を行う場合、試薬ガスとしてジクロロメタンや四塩化炭素等を使用するとイオン-分子反応により  $[M+Cl]^-$  の基準ピークを与える<sup>91)</sup>。他方、ECNI法は、電子を解離共鳴捕獲して  $Cl^-$  の基準ピークを与えるとともに、 $[M+Cl]^-$  の強いピークを与えるのが特徴となっている<sup>92)</sup>。さらに DDT・DDD・DDE の各異性体についてはその分子構造の違いにより、 $[M]^-$ 、 $[M-Cl_2]^-$ 、 $[M-HCl_2]^-$ 、 $[M-HCl]^-$ 、 $[M-H-Cl_3]^-$  等のフラグメントピークが生じる<sup>93, 94)</sup>。

代島ら<sup>95)</sup>は31種の有機塩素系農薬のECNI法によるスペクトルと開裂パターンについて調べた。

$[M+Cl]^-$  のピーク強度はイオン源の温度に大きく依存することが示されている<sup>92, 96)</sup>。イオン源の温度が高くなるにつれて相対強度が小さくなるが、他のピークについては変化しないことが示された。

NCI法による定量は通常2個程度の質量数を選んだSIMモードによって行われる。各化合物の特徴的な大きいピークを選ぶが、フラグメンテーションを起こしやすい有機塩素系化合物の場合は、 $m/z$  35 ( $Cl^-$ ) が最大ピークとなるので相当感度が上がるけれども、有機塩素系化合物にとって生じるピークであり、選択性がないことから実際の定量には注意する必要がある。

Dougherty と Piotrowska<sup>97)</sup>は有機塩素系農薬をNCI ( $CH_2Cl_2$ ) -MS (SIM) 法により定量する際、内部標準としてパラクロロベンゾフェノンを使用した。

13種の有機塩素系農薬をGC-ECNI ( $CH_4$ ) -MSによって定量したところ、SIMモードにより最小検出量が0.2-50pg、その多くが1pg前後であることが報告された<sup>98)</sup>。

N-メチルカルバメート系農薬をECNI法で測定する時、多くの場合、 $(OCONH-CH_3)^-$  ( $m/z$  74)、 $(O=C=N)^-$  ( $m/z$  42) が出現する<sup>99)</sup>。しかし、図5のようにROがフェノキシ基やナフトキシ基の場合

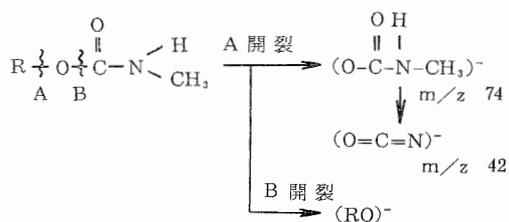


図5 ECNI法でのN-メチルカルバメート化合物の開裂

合はより安定なイオンが生成するため、Bの位置で開裂すると報告している。

その他、ジニトロアニリン系農薬<sup>100)</sup>についても報告されている。

四重極型質量分析計を使用してPCI法とECNI法を同時に行わせることも可能である<sup>86)</sup>。その他、NCI法、ECNI法はLCと組み合わせると有機リン系農薬<sup>92, 101)</sup>やトリアジン系農薬<sup>102)</sup>の測定に使用されている。

### 3・4 保持指標と昇温保持指標

GC-MSによる分析で微量有機化学物質の検索・同定にMSが利用される。しかし、MSだけでは検索の精度に限界があることから、GC部分の保持指標 (retention index, RI) の利用が必要となってきた。

保持指標は保持値の表示法としてKovatzが提案したものである。直鎖アルカンを基準にして保持値を等間隔目盛りで表し、恒温分析においては(1)式のように定義されている。

$$RI = 100Z + 100 \times \frac{\log(V_x/V_z)}{\log(V_{z+1}/V_z)} \quad (1)$$

ここで、Zは溶質Xの直前に溶出する直鎖アルカンの炭素数、 $V_x$ 、 $V_z$ 、 $V_{z+1}$ はそれぞれ溶質X、直鎖アルカン $C_z$ 、 $C_{z+1}$ の保持容量で $V_z \leq V_x \leq V_{z+1}$ とする。

これに対して昇温分析では、直鎖アルカンの炭素数とその保持容量(保持時間)との間にはほぼ直線関係が成立することから、(2)式のように昇温保持指標(programmed temperature retention index, PTRI)が定義された。

$$PTRI = 100Z + 100 \times \frac{(T_x - T_z)}{(T_{z+1} - T_z)} \quad (2)$$

ここで、Zは(1)式に同じ、Tは(1)式のVに同じ、保持時間でもよく、 $T_z \leq T_x \leq T_{z+1}$ とする。

このようにして求められたRI値、PTRI値から溶質XがGCによって分離されてどこにピークが出現するかを予測することができることから、マススペクトルとこれらの指標を併用して化学物質名を検索する方向になりつつある。

特に、GC-MSでは昇温を行いながら農薬の分析を行うことが多いのでPTRI値のデータの整備が待たれる。農薬のPTRI値については表4に一例を挙げておく。

なお、これらの指標は、同種の固定相液体を使用すれば測定装置、使用温度等が異なっても同一物質のR

I値又はPTRI値は等しいのでデータの相互利用ができる利点がある。

表4 各農薬のPTRI値<sup>103)</sup>

カラム 農薬名	OV-1	OV-170	OV-17	OV-210	FFAP	SP-2300
Aldrin	1910	2075	2135	2165	2540	2565
Telodrin	1945	2140	2175	2255	2610	2710
Dieldrin	2105	2370	2415	2590	3015	3145
Endrin	2140	2415	2485	2655	3055	3230
$\beta$ -HCH	1690	2160	2075	2160	2875	3125
Heptachlor	1845	2025	2075	2115	2515	2540
Heptachlor-Epoxyde	1985	2235	2270	2415	2840	2950
$\alpha$ -Endosulfan	2055	2285	2345	2515	2890	3385
p, p'-DDE	2115	2345	2425	2460	3005	3045
NIP	2145	2505	2540	2855	3360	3490
CNP	2245	2585	2630	2950	3405	3550
Mirex	2475	2650	2795	2685	3360	3280
Diazinon	1770	1965	2040	2115	2410	2505
IBP	1825	2055	2095	2340	2570	2750
CAT	1825	2020	2030	2150	2905	2875
Simetryne	1850	2150	2215	2300	3030	3030
Benthiocarb	1910	2165	2240	2335	2780	2900
Oxadiazone	2150	2440	2450	2865	2955	3215
$\alpha$ -HCH	1630	1900	1920	1995		2595
$\gamma$ -HCH	1665	1990	2005	2090		2765
$\sigma$ -HCH	1700	2205	2120	2195		3150
p, p'-DDD	2190	2525	2560	2670		3445
p, p'-DDT	2270	2560	2625	2700		3415
$\beta$ -Endosulfan	2155	2535	2550	2750	3300	3495
Methoxychlor	2400	2720	2840	2860		3720
X-52	2360	2800	2825	3255		3960
PCNB	1710	1925	2010	2115	2395	2540
DDVP		1440	1465	1725	1940	1950
TPN	1740	2145	2160	2510		
MEP	1885	2240	2260	2620		
Parathion	1935	2275	2280	2690		3195
EPN	2380	2805	2840	3245		

## 文 献

- 1) 「食品、添加物等の規格基準」(厚生省告示第370号, 昭和34年12月)
- 2) 「排水基準を定める総理府令」第1条(総理府令第35条, 昭和46年6月)
- 3) 「水質基準に関する省令」(厚生省令第56号, 昭和53年8月)
- 4) H. A. Moye : High Speed Liquid Chromatography of Pesticides, *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 268-279, 1975. : references therein.
- 5) J. D. MacNeil and R. W. Frei : Quantitative Thin-Layer Chromatography of Pesticides, *ibid.*, **13**, 279-285, 1975. : references therein.
- 6) H. A. Moye : Plasma Chromatography of Pesticides, *ibid.*, **13**, 285-290, 1975. : references therein.
- 7) W. Jennings and M. F. Mehren : Sample Injection in Gas Chromatography, *ibid.*, **24**, 34-40, 1986.
- 8) 正田芳郎・小島次雄 : 高分解能ガスクロマトグラフィー, 東京化学同人, 107pp, 1983.
- 9) 土屋正彦ら : 質量分析法の新展開, 同上, 65pp, 1988.
- 10) K. Grob and K. Grob, Jr. : On-column Injection on to Glass Capillary Columns, *J. Chromatogr.*, **151**, 311-320, 1978.
- 11) H. -J. Stan and H. Goebel : Evaluation of Automated Splitless and Manual On-column Injection Techniques using Capillary Gas Chromatography for Pesticide Residue Analysis, *ibid.*, **314**, 413-420, 1984.
- 12) F. I. Onuska et. al. : An Evaluation of Splitless and On-Column Injection Techniques for the Determination of Priority Micropollutants, *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 512-518, 1983.
- 13) A. Ambrus et. al. : General Method for Determination of Pesticide Residues in Samples of Plant Origin, Soil, and Water. III. Gas Chromatographic Analysis and Confirmation, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **64**, 749-768, 1981.
- 14) E. D. Pellizzari : Electron Capture Detection in Gas Chromatography, *J. Chromatogr.* **98**, 323-361, 1974.
- 15) L. S. Ettre : Selective Detection in Column Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **16**, 396-417, 1978.
- 16) D. C. Fenimore and C. M. Davis : Linear Electron Capture Detection, *ibid.*, **8**, 519-523, 1970.
- 17) H. V. Drushel : Needs of the Chromatographer-Detectors, *ibid.*, **21**, 375-384, 1983.
- 18) B. Kolb and J. Bischoff : A New Design of a Thermionic Nitrogen and Phosphorus Detector for GC, *ibid.*, **12**, 625-629, 1974.
- 19) B. Kolb et. al. : Reaction Mechanism in Ionization Detector with Tunable Selectivity for Carbon, Nitrogen and Phosphorus, *ibid.*, **15**, 53-63, 1977.
- 20) M. Maruyama and M. Kakemoto : Behavior of Organic Sulfur Compounds in Flame Photometric Detectors, *ibid.*, **16**, 1-7, 1978.
- 21) R. C. Hall : A High Sensitive and Selective Microelectrolytic Conductivity Detector for Gas Chromatography, *ibid.*, **12**, 152-160, 1974.
- 22) H. V. Drushel : Needs of the Chromatographer-Detectors, *ibid.*, **21**, 375-384, 1983.
- 23) C. H. Hartmann : Gas Chromatography Detectors, *Anal. Chem.*, **43**, 113A-125A, 1971.
- 24) T. J. Cardwell and P. J. Marriott : Some Characteristics of a Flame Photometric Detector in Sulfur and Phosphorus Modes, *J. Chromatogr. Sci.*, **20**, 83-90, 1982.
- 25) 荒木峻 : ガスクロマトグラフィー (第3版), 東京化学同人, 98pp, 1981.
- 26) W. P. Cochrane : Confirmation of Insecticide and Herbicide Residues by Chemical Derivatization, *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 246-253, 1975.

- 27) W. P. Cochrane : Application of Chemical Derivatisation Techniques for Pesticide Analysis, *ibid.*, **17**, 124-137, 1979.
- 28) J. Drozd : Chemical Derivatization in Gas Chromatography, *J. Chromatogr.*, **113**, 303-356, 1975.
- 29) 金沢純 : 残留農薬分析における誘導体を用いたガスクロマトグラフィー, *ぶんせき*, [42], 389-394, 1978.
- 30) C. P. M. Schutjes et. al. : Increased Speed of Analysis in Isothermal and Temperature-Programmed Capillary Gas Chromatography by Reduction of the Column Inner Diameter, *J. Chromatogr.*, **253**, 1-16, 1982.
- 31) C. P. M. Schutjes : Practical Aspects of Fast Gas Chromatography on 50  $\mu$  m i. d. Capillary Columns : Combination with Electron-Capture Detection, *ibid.*, **289**, 157-162, 1984.
- 32) H. Goebel and H. -J. Stan : Automated Gas Chromatographic Analysis of Pesticide Residues in Food Samples by Means of Fused-Silica Capillary Columns and Data Processing, *ibid.*, **279**, 523-532, 1983.
- 33) H. -J. Stan and H. Goebel : Automated Capillary Gas Chromatographic Analysis of Pesticide Residues in Food, *ibid.*, **268**, 55-69, 1983.
- 34) J. F. Schneider et. al. : Parallel Capillary Column Gas Chromatography in the Determination of Chlorinated Pesticides and PCBs, *J. Chromatogr. Sci.*, **22**, 203-206, 1984.
- 35) B. D. Ripley and H. E. Braun : Retention Time Data for Organochlorine, Organophosphorus, and Organonitrogen Pesticides on SE-30 Capillary Column and Application of Capillary Gas Chromatography to Pesticide Residue Analysis, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66**, 1084-1095, 1983.
- 36) J. F. Thompson et. al. : Relative Retention Ratios of Ninety-Five Pesticides and Metabolites on Nine Gas-Liquid Chromatographic Columns Over a Temperature Range of 170 to 204°C in Two Detection Modes, *ibid.*, **58**, 1037-1050, 1975.
- 37) N. V. Brodtmann, Jr. and W. E. Kofsky : Use of High Resolution Glass Capillary Columns for the Analysis of Pesticides in River and Drinking Water, *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 97-110, 1979.
- 38) M. Ishibashi and M. Suzuki : Simultaneous XAD-2 Resin Extraction and High-resolution Electron Capture Gas Chromatography of Chlorine-containing Herbicides in Water Samples, *J. Chromatogr.*, **456**, 382-391, 1988.
- 39) E. E. McNeil et. al. : Determination of Chlorinated Pesticides in Potable Water, *ibid.*, **132**, 277-286, 1977.
- 40) M. Suzuki et. al. : Fate of Herbicide CNP in Rivers and Agricultural Drainages, *Water Res.*, **12**, 777-781, 1978.
- 41) Y. Yamato et. al. : Extraction of Benzene Hexachloride Isomers from Water Samples, Using a Macroreticular Resin, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **61**, 1135-1139, 1978.
- 42) H. -J. Stan and D. Mrowetz : Residue Analysis of Pesticides in Food by Two-dimensional Gas Chromatography with Capillary Columns and Parallel Detection with Flame-photometric and Electron-capture Detection, *J. Chromatogr.*, **279**, 173-187, 1983.
- 43) I. Levi and T. W. Nowicki : Rapid Screening Method for the Simultaneous Determination of Organochlorine and Organophosphate Pesticide Residues in Wheat by Gas-Liquid Chromatography, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **57**, 924-929, 1974.
- 44) P. Bottomley and P. G. Baker : Multi-residue Determination of Organochlorine, Organophosphorus and Synthetic Pyrethroid Pesticides in Grain by Gas-Liquid and High-performance Liquid Chromatography, *Analyst (London)*, **109**, 85-90, 1984.
- 45) M. A. Luke et. al. : Extraction and Cleanup of Organochlorine, Organophosphate, Organonitrogen, and Hydrocarbon Pesticides in Procedure for Determination by Gas-Liquid Chromatography,

- J. Assoc. Off. Anal. Chem., **58**, 1020-1026, 1975.
- 46) 玉川勝美ら : SEP-PAKカートリッジによるジフェニルエーテル系除草剤の簡易分析法, 衛生化学 **32**, 153-158, 1986.
- 47) H. P. Burchfield and E. E. Storrs : Analysis for Organophosphorus Insecticides and Metabolites, J. Chromatogr. Sci., **13**, 202-211, 1975.
- 48) G. L. Lebel et. al. : Isolation and Concentration of Organophosphorus Pesticides from Drinking Water at the ng/L Level, Using Macroreticular Resin, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **62**, 241-249, 1979.
- 49) A. Neicheva et. al. : Determination of Organophosphorus Pesticides in Apples and Water by Gas-liquid Chromatography with Electron-capture Detection, J. Chromatogr., **437**, 249-253, 1988.
- 50) P. R. Loconto and A. K. Gaid : Isolation and Recovery of Organophosphorus Pesticides from Water by Solid-Phase Extraction with Dual Wide-Bore Capillary Gas Chromatography, J. Chromatogr. Sci., **27**, 569-573, 1989.
- 51) H. -B. Lee et. al. : Confirmation of Pesticides Residue Identity. XI. Organophosphorus Pesticides, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **67**, 553-556, 1984.
- 52) H. W. Dorough and J. H. Thorstenson : Analysis for Carbamates Insecticides and Metabolites, J. Chromatogr. Sci., **13**, 212-224, 1975.
- 53) W. Z. Zhong et. al. : Quantitative Determination of ppb Levels of Carbamate Pesticides in Water by Capillary Gas Chromatography, J. Chromatogr., **299**, 269-274, 1984.
- 54) H. B. Lee and Y. D. Stokker : Analysis of Eleven Triazines in Natural Waters, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **69**, 568-572, 1986.
- 55) 外海泰秀ら : ガスクロマトグラフィーによる食品中の9種トリアジン系除草剤の同時定量法, 衛生化学, **34**, 421-429, 1988.
- 56) K. Ramsteiner : Multiresidue Method for the Determination of Triazine Herbicides in Field-Grown Agricultural Crops, Water, and Soils, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **57**, 192-201, 1974.
- 57) M. Popl et. al. : Determination of Triazines in Water by GC and LC, J. Chromatogr. Sci., **21**, 39-42, 1983.
- 58) E. Matisova and J. Krupcik : Capillary Gas Chromatography of s-Triazines, J. Chromatogr., **142**, 597-609, 1977.
- 59) E. Matisova et. al. : Quantitative Analysis of Multi-component s-Triazine Herbicides by Gas-liquid Chromatography, *ibid.*, **169**, 261-269, 1979.
- 60) P. C. Bardalaye and W. B. Wheeler : Gas Chromatographic Determination of Ametryn and Its Metabolites in Tropical Root Crops, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **67**, 280-284, 1984.
- 61) M. J. Bertrand et. al. : Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Determination of Chlorophenoxy Acids and Related Herbicides as Their (Cyanoethyl) dimethylsilyl Derivatives, Anal. Chem., **59**, 1302-1306, 1987.
- 62) A. W. Ahmed et. al. : Determination of Acidic Herbicides and Related Compounds in Water and Soil by Capillary Gas Chromatography Using a Nitrogen-Phosphorus Detector, J. Assoc. Off. Anal. Chem., **72**, 365-367, 1989.
- 63) H. Agemian and A. S. Y. Chau : Analysis of Pesticide Residues by Chemical Derivatization. V. Multiresidue Analysis of Eight Phenoxyalkanoic Acid Herbicides in Natural Waters, *ibid.*, **60**, 1070-1076, 1977.
- 64) H. -B. Lee et. al. : Chemical Derivatization Analysis of Pesticide Residues. X. Analysis of Ten Acid Herbicides in Natural Waters, *ibid.*, **69**, 557-560, 1986.

- 65) U. A. Th. Brinkman et. al. : Determination of Phenylurea Herbicides via Direct Derivatization with Heptafluorobutyric Anhydride, *J. Chromatogr.*, **283**, 113–126, 1984.
- 66) L. Q. Huang : Simultaneous Determination of Alachlor, Metolachlor, Atrazine, and Simazine in Water and Soil by Isotope Dilution Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 349–354, 1989.
- 67) E. Davoli et. al. : Analysis of Atrazine in Underground Waters at Part Per Trillion Levels as an Early Warning Method for Contamination and for soil Distribution Studies, *Chemosphere*, **16**, 1425–1430, 1987.
- 68) V. Lopez-Avila et. al. : Determination of Atrazine, Lindane, Pentachlorophenol and Diazinon in Water and Soil by Isotope Dilution Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **57**, 2797–2801, 1985.
- 69) L. L. Ingram et. al. : Determination of Pentachlorophenol in Water by Mass Spectrometric Isotope Dilution, *ibid.*, **51**, 1077–1079, 1979.
- 70) E. S. Oswald et. al. : Utilization of Gas-Chromatography Coupled with Chemical Ionization and Electron Impact Mass Spectrometry for the Investigation of Potentially Hazardous Environmental Agents and Their Metabolites, *J. Chromatogr.*, **98**, 363–448, 1974.
- 71) M. A. Saleh : Capillary Gas Chromatography–Electron Impact and Chemical Ionization Mass Spectrometry of Toxaphene, *J. Agric. Food Chem.*, **31**, 748–751, 1983.
- 72) P. Burchill et. al. : Gas Chromatography in Water Analysis – II, Selective Detection Methods, *Water Res.*, **17**, 1905–1916, 1983.
- 73) A. K. Singh : Improved Analysis of Acephate and Methamidophos in Biological Samples by Selective Ion Monitoring Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, **301**, 465–469, 1984.
- 74) E. E. McNeil et. al. : Determination of Chlorinated Pesticides in Potable Water, *ibid.*, **132**, 277–286, 1977.
- 75) P. C. Bardalaye et. al. : Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Determination of Ametryn and Its N-Dealkylated Products, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 904–909, 1984.
- 76) B. Munson : Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **43**, 28A–43A, 1971.
- 77) G. V. Velde and F. Ryan : Gas Chromatography – Mass Spectrometry as Applied to Pesticide Analysis, *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 322–329, 1975.
- 78) A. F. Fentiman et. al. : Identification of Noncannabinoid Phenols in Marijuana Smoke Condensate Using Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **45**, 580–583, 1973.
- 79) E. E. Hargesheimer : Rapid Determination of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated Biphenyls, Using Selected Ion Monitoring Mass Spectrometry, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **67**, 1067–1075, 1984.
- 80) R. L. Holmstead and J. E. Cashida : Chemical Ionization Mass Spectrometry of Organophosphorus Insecticides, *ibid.*, **57**, 1050–1055, 1974.
- 81) T. Cairns et. al. : Chemical Ionization Mass Spectrometry of Isofenphos and Its Metabolites, *Anal. Chem.*, **56**, 2547–2552, 1984.
- 82) A. K. Singh et. al. : Analysis of Organophosphorus Insecticides in Biological Samples by Selective Ion Monitoring Gas Chromatography–Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, **369**, 83–96, 1986.
- 83) M. L. Trehy et. al. : Determination of Aldicarb, Aldicarb Oxime and Aldicarb Nitrile in Water by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **56**, 1281–1285, 1984.
- 84) J. J. Stamp et. al. : Chemical Ionization Mass Spectrometry of Carbamate Pesticides : A Major Dissociation Pathway, *ibid.*, **58**, 873–881, 1986.

- 85) R. C. Dougherty : Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry, *ibid.*, **53**, 625A–636A, 1981.
- 86) D. F. Hunt et. al. : Pulsed Positive Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry, *ibid.*, **48**, 2098–2105, 1976.
- 87) D. F. Hunt and F. W. Crow : Electron Capture Negative Ion Chemical Ionization Mass Spectrometry, *ibid.*, **50**, 1781–1784, 1978.
- 88) D. B. Kathleen et. al. : Utility of Ion Source Pretreatment with Chlorine-Containing Compounds for Enhanced Performance in Gas Chromatography / Negative Ionization Mass Spectrometry, *ibid.*, **60**, 911–917, 1988.
- 89) 代島茂樹ら : 負イオン化学イオン化を用いるガスクロマトグラフ質量分析法による飲料水中のハロゲン化炭化水素類の定量, *日本化学会誌*, 1146–1150, 1984.
- 90) J. R. Hass et. al. : Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins in Biological Samples by Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **50**, 1474–1479, 1978.
- 91) H. P. Tannenbaum et. al. : Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry — Chloride Attachment Spectra, *ibid.*, **47**, 49–54, 1975.
- 92) D. Barcelo et. al. : Comparison between Positive Negative and Chloride-Enhanced Negative Chemical Ionization of Organophosphorus Pesticides in On-line Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, **394**, 65–76, 1987.
- 93) R. C. Dougherty et. al. : Positive and Negative Ionization Mass Spectra of Some Aromatic Chlorinated Pesticides, *Anal. Chem.*, **47**, 54–59, 1975.
- 94) E. A. Stennler and R. A. Hites : Electron Capture Negative Ion Mass Spectra of Halogenated Diphenylethane Derivatives, *ibid.*, **60**, 787–792, 1988.
- 95) 代島茂樹ら : 有機塩素系農薬類の負イオン化学イオン化質量スペクトル, *日本化学会誌*, 739–744, 1984.
- 96) C. E. Parker et. al. : Liquid Chromatography-Chloride-Attachment Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry, *J. Chromatogr.*, **319**, 273–283, 1985.
- 97) R. C. Dougherty and K. Piotroska : Multiresidue Screening by Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry of Organic Polychlorides, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **59**, 1023–1027, 1976.
- 98) 代島茂樹ら : 負イオン化学イオン化を利用したガスクロマトグラフ質量分析法による有機塩素系農薬の定量, *日本化学会誌*, 1271–1276, 1983.
- 99) P. C. Rankin : Negative Ion Mass Spectra of Some Pesticidal Compounds, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **54**, 1340–1348, 1971.
- 100) J. R. Moyer and J. L. Elder : Quantitative Confirmation of Ethalfluralin and Trifluralin in Soil Extracts by Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, **32**, 866–868, 1984.
- 101) C. E. Parker et. al. : High-performance Liquid Chromatography-Negative Chemical Ionization Mass Spectrometry of Organophosphorus Pesticides, *J. Chromatogr.*, **237**, 233–248, 1982.
- 102) C. E. Parker et. al. : High-performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry of Triazine Herbicides, *ibid.*, **242**, 77–96, 1982.
- 103) 環境庁環境保健部保健調査室 : GC/MSを用いた環境中の化学物質検索マニュアル(案) - 水質・底質編第3分冊・資料, 1984.