

表-3 C18の溶出液と溶出量(%)

溶出液 Σ (ml)	溶出率 (%)		
	2,4D	トリクロビル	ペンタゾン
アセトン			
2	98.68	98.91	99.12
4	0.99	0.93	0.72
6	0.14	0.14	0.09
8	0.12	0.00	0.04
10	0.07	0.00	0.00
アセトン：ヘキサン (30：70)			
2	99.09	99.24	99.20
4	0.83	0.65	0.71
6	0.18	0.10	0.08
8	0.00	0.00	0.00
10	0.00	0.00	0.00

表-4 PS2の溶出液と溶出量(%)

溶出液 Σ (ml)	溶出率 (%)		
	2,4D	トリクロビル	ペンタゾン
アセトン			
2	96.98	97.22	99.45
4	2.28	2.36	0.54
6	0.44	0.24	0.00
8	0.31	0.15	0.00
10	0.00	0.00	0.00
アセトン：ヘキサン (30：70)			
2	25.74	23.81	36.49
4	63.34	64.93	50.31
6	10.77	11.10	12.82
8	0.14	0.14	0.31
10	0.00	0.00	0.00

表-5 C₁₈による回収率(1000倍濃縮)

農薬名	回収率 (%)					平均	CV%
	N1	N2	N3	N4	N5		
2,4D	59.1	53.8	58.9	58.3	56.5	57.3	3.5
トリクロピル	96.8	93.8	94.3	91.8	88.2	93.0	3.1
ペンタゾン	67.1	66.0	65.5	63.6	63.6	65.2	2.1
溶出液：アセトン・ヘキサン混液 (30:70)、試料pH3.2							

表-6 PS2による回収率(1000倍濃縮)

農薬名	回収率 (%)					平均	CV%
	N1	N2	N3	N4	N5		
2,4D	78.3	58.8	70.6	74.1	68.2	70.0	9.4
トリクロピル	92.6	68.0	79.2	89.2	79.8	81.8	10.6
ペンタゾン	89.2	94.6	99.7	101.1	101.4	97.2	4.8
溶出液：アセトン・ヘキサン混液 (30:70)、試料pH3.2							

2. メタラキシル、ジチオピル、シアナジン、ピリブチカルブ、トリクロピルプトキシエチル、カルボフラン、テルブチラジン

2.1 固相抽出-GC/MS 法

メタラキシル、ジチオピル、シアナジン、ピリブチカルブ、トリクロピルプトキシエチル、カルボフラン、テルブチラジンを固相カラムに吸着させ、ジクロロメタンで溶出させた後、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)を用いて測定する方法とした。

但し、カルボフランはガスクロマトグラフ注入口及びカラム内で一部熱分解する可能性があるが、一定のガスクロマトグラフの条件下では回収率に変化がないため、ガスクロマトグラフ-質量分析法(GC/MS 法)を暫定試験方法とした。本法の定量下限値は、メタラキシルでは 0.0002 $\mu\text{g/L}$ 、ジチオピル、シアナジン、ピリブチカルブ、トリクロピルプトキシエチルは共に 0.00001 $\mu\text{g/L}$ 、カルボフラン、テルブチラジンは 0.00005 $\mu\text{g/L}$ である。

ここで対象とする項目は、2,4-D、ベンタゾン、トリクロピルの3種類である。

ここで対象とする項目は、メタラキシル、ジチオピル、シアナジン、ピリブチカルブ、トリクロピルプトキシエチル、カルボフラン及びテルブチラジンの7種類である。

2.1.1 原理

本法は、検水中の農薬を固相カラムに吸着させ、ジクロロメタンで溶出させた後、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)を用いて測定し、農薬の濃度を求める方法である。

本法の定量下限値は、表-7 に示すとおりである。

2.1.2 試薬

(1) アスコルビン酸ナトリウム

(2) アセトン：アセトン 50mL を約 1~5mL に濃縮し、その 1 μL を分取してガスクロマトグラフ-質量分析計で測定し、目的物質の各保持時間にピークを生じないもの。

(3) ジクロロメタン：ジクロロメタン 200mL を約 1~5mL に濃縮し、その 1 μL を分取してガスクロマトグラフ-質量分析計で測定し、目的物質の各保持時間にピークを生じないもの。

(4) 内部標準液：9-プロモアントラセン^{注1} 10mg を正確にメスフラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンで溶かして全量を 100mL とし、この溶液 1mL を正確にメスフラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを加えて全量を 100mL とする。

本溶液 1mL は、9-プロモアントラセン 1 μg を含む。

(5) 農薬標準原液：メタラキシル 100mg、ジチオピル、シアナジン、ピリブチカルブ、トリクロピルプトキシエチル各 10mg を別々のメスフラスコ 100mL に採り、アセトンで溶かして全量を 100mL とする。

これらの溶液 1mL は、メタラキシルを 1mg、ジチオピル、シアナジン、ピリブチカルブ、トリクロピルプトキシエチルを各々 0.1mg 含む。

(6) 農薬標準液：各農薬標準原液 10mL ずつを正確に別々のメスフラスコ 100mL に採り、各々にジクロロメタンを加えて全量を 100mL とする。

これらの溶液 1mL は、メタラキシルを 0.1mg、ジチオピル、シアナジン、ピリブチカ

ルブ、トリクロピルプトキシエチルを各々 0.01mg 含む。

- (7) 農薬混合標準液：各標準液 0.2～20mL をそれぞれ正確に数個のメスフラスコ 100mL に採り、ジクロロメタンを加えて全量を 100mL とする。本溶液は使用の都度調製する。本溶液 1mL は、メタラキシルを 0.2～20 μg、他の農薬を 0.02～2 μg 含む。

注1 内部標準物質としては、9-プロモアントラセンのほか、フェナントレン-d10、アントラセン-d10 等がある。

2.1.3 器具及び装置

- (1) 固相カラム：スチレンジビニルベンゼン共重合体(ポリスチレン系ゲル)又はこれと同等の性能を有するものを 200～500mg 詰めたもの^{#1}。
- (2) マイクロシリンジ：容量 1～10 μL のガスクロマトグラフ用のもの。
- (3) ガスクロマトグラフ—質量分析計
- 試料導入部：スプリットレス方式で、注入口温度を 200～250℃にしたもの。
 - 分離管：内径 0.25～0.32mm、長さ 15～30m の熔融シリカ又はステンレス製のキャピラリーカラムで、内面にジメチルポリシロキサンを 0.25～0.5 μm の厚さで被覆したもの、又はこれと同等の分離性能を有するもの^{#2}。
 - 分離管の温度：対象物質の最適分離条件に設定できるもの。
 - 検出器：選択イオン検出法(SIM)又はマスキング法が行えるもの。
 - セパレータ温度：機器の最適条件とする。
 - イオン化電圧：電子衝撃イオン化電圧(EI)を 70V にしたもの。
 - イオン源温度：機器の最適条件にする。
 - 測定質量数：表-7 による。
 - キャリアーガス：純度 99.999v/v%以上のヘリウムガス。

注1 例えば、PS-2 等の名称で市販されているもの。

注2 例えば、DB-5、SPB-5 の名称で市販されているもの。

〔参考〕

カラム：DB-5MS 0.25mm id × 30m 0.25 μm

昇温条件：50℃(2min)→25℃/min→120℃→5℃/min→150℃→25℃/min→260℃

注入口温度 250℃

表-7 測定対象農薬の測定質量数及び定量下限値

	m/z		定量下限値(μg/L)
メタラキシル	249	160	0.2
ジチオピル	354	286	0.01
シアナジン	225	240	0.01
ピリプチカルブ	165	108	0.01
トリクロピルプトキシエチル	210	182	0.01
カーボフラン	164	149	0.05
テルプチラジン	214	173	0.05
9-プロモアントラセン(内部標準)	256	258	—

2.1.4 試料の採取及び保存

試料は、精製水及びアセトンで洗浄したガラス瓶に採取し、満水にして直ちに密栓し、速やかに試験する。

なお、残留塩素が含まれている場合は、あらかじめ残留塩素 1mg に対してアスコルビン酸ナトリウム 0.01～0.02mg を加えて除去する。

2.1.5 試験操作

1) 前処理

ジクロロメタン 5mL、メチルアルコール 5mL、精製水 5mL を用いて固相カラムを活性化する。次に、検水 500mL（又はメタラキシルとして 0.2～10 μg/L、他の農薬として 0.01～1 μg/L を含むように検水に精製水を加えて 500mL としたもの）を固相カラムに加圧又は吸引により流速 10～20mL/分で流下させた後、30 分以上吸引又は窒素を吹き付け、固相カラム中の水分を除去する。

次いで、固相カラムの上端から、ジクロロメタン 3mL を緩やかに流し、試験管に受ける。試験管の溶出液に窒素ガスを緩やかに吹き付けて 0.2mL まで濃縮し、これに内部標準液 0.25mL を加え、更にジクロロメタンを加えて正確に 0.5mL とし、これを検液とする。

2) 分析

1) で得られた検液の一定量をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフー質量分析計に注入し、SIM 法又はマスクロマトグラフ法等を用いて表-7 に示す各農薬のフラグメントイオンをモニターし、各農薬の保持時間が標準物質と一致することを確認、各農薬の保持時間に相当する位置のピーク高さ又はピーク面積と、内部標準物質のピーク高さ又はピーク面積を求める。

3) 空試験

空試験として精製水 500mL を採り、以下 1) 及び 2) と同様に操作してピーク高さ又はピーク面積を求める。

4) 検量線の作成

農薬混合標準液 0.5mL に内部標準液 0.5mL を加えて 1mL とする。本溶液 1 μL は、メタラキシルを 0.1～10ng、他の農薬を 0.01～1ng 含む。

これら標準列の一定量をマイクロシリンジを用いてガスクロマトグラフー質量分析計に注入し、農薬のそれぞれの量(ng)とピーク高さ又はピーク面積との関係を求める。

5) 濃度の計算

2) で求めた検液のピーク高さ又はピーク面積から 3) で求めた空試験液のピーク高さ又はピーク面積を差し引いた後、4) の検量線に照らして検液中の農薬量(a ng)を求め、次式によって試料 1L 中の各農薬の μg 量を算出する。

$$\text{農薬}(\mu\text{g/L}) = \frac{a}{\text{注入量}\mu\text{L}} \times \frac{\text{検液mL}}{\text{検水mL}} \times 1000$$

3. カルボフラン

カルボフランは GC/MS 法において GC 測定の際、一部熱分解する可能性があるため、ポストカラム誘導体化 HPLC 法及び HPLC 法を検討した。

3.1 ポストカラム誘導体化 HPLC 法

3.1.1 性状

農薬名 ; Carbofuran

化学名 ; 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl Methylcarbamate

外 観 ; 白色の結晶性粉末。

溶解性 ; 水 320mg/L(20℃)。ジクロロメタン >200、イソプロパノール 20~50、トルエン 10~20(全て g/L 20℃)

別 名 ; Curaterr、Furadan、Carbodan、Carbosip、Chinufur、FMC10242、BAY 70143、D1221

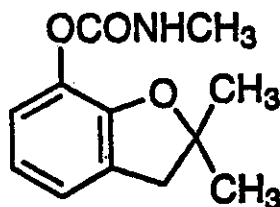
備 考 ; カルバメート系殺虫、殺線虫剤。mp 153~154。

アルカリに不安定。酸性~中性溶液に安定。>150℃で分解する。

DT50(22℃); >> 1y(pH4)、121d(pH7)、31d(pH9)。

分子量 ; C₁₂H₁₅NO₃=221.26 CAS;1563-66-2

構造式



3.1.2 測定原理

上記、農薬をポストカラム蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフにより測定を行う。

N-メチルカルバメート系農薬は、一般式として図-5のような化学構造を有しているが、これらの化合物はアルカリ条件下で加水分解され、メチルアミンを生成する。ここで生成したメチルアミンを一級アミンの蛍光誘導体化試薬である o-フタルアルデヒド(OPA)と反応させることで、蛍光により高感度に検出することが可能になる。この反応式を図-6に示す。

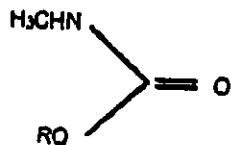


図-5 N-メチルカルバメート系農薬の一般式

移動相 B ; 80%メタノール溶液

- ② 反応液 A ; 50mN 水酸化ナトリウム溶液
- ③ 反応液 B ; OPA 溶液 (o-フタルアルデヒド 0.7g/500mL 含有) と 2-ME 溶液 (2-メルカプト(蛍光誘導体化試薬)エタノール 2mL/500mL 含有) を等量混合して使用する。
但し、この混合した反応液 B は冷暗所に保存し、1 週間以内に使用する。
- ④ 標準液 ; カルボフランの 100mg を採り、100mL のメスフラスコにアセトニトリルを加えて溶解後、全量を 100mL とし標準原液とする (溶液 1mL は、1mg の農薬を含む)。
その標準原液 10m を 100mL のメスフラスコに採り、50%アセトニトリル溶液を加えて全量を 100mL とし標準液とする (本溶液 1mL は、100 μg の農薬を含む)。これを、50%アセトニトリル溶液を用いて適宜、希釈して使用する。

3) HPLC 測定条件

図-7 に測定システム図を示す。まず、N-メチルカルバメート系農薬を ODS カラムで分離し、ダイオードアレイ検出器で測定し、その後ポンプ 2 で送液する水酸化ナトリウムで加水分解しメチルアミンとする。続いてポンプ 3 で送液する o-フタルアルデヒドと 2-メルカプトプロピオン酸で蛍光物質に誘導体化し蛍光検出器で検出する。表-8 に HPLC の測定条件を示す。

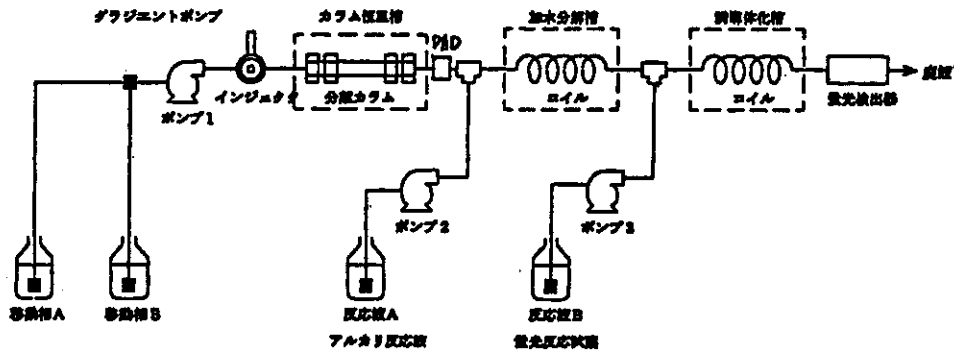


図-7 N-メチルカルバメート系農薬の測定図

表-8 HPLC 測定条件

機種	HPLC(HP1050)+HPLC(HP1100 アイソクラティックポンプ 2)+カラム恒温槽 (日本分光:CO-960)+蛍光検出器(日本分光:FP-920)		
カラム	YOKOGAWA Excelpak SIL-C18/5B 4.6Φmm×150mm		
移動相	A : 10%メタノール B : 80%メタノール		
条件① (アイソクラティック溶離法)	時間 : 0 → 12 (min)	ポストタイム(1min)	
	移動相 B : 50 → 50 (%)		
条件② (グラジェント溶離法)	時間 : 0 → 3 → 30(min)	ポストタイム(10min)	
	移動相 B : 20 → 20 → 67(%)		

溶離液流速 ; 0.8mL/min (グラジェント溶離法の場合は 1.0mL/min)

反応液 A ; 50mN NaOH 0.5mL/min(グラディエント溶離法の場合は 0.7mL/min)

加水分解温度 ; 80°C

反応液 B ; OPA 溶液 (o-フルアルデヒド 0.7g/500mL 含有)

2-ME 溶液 (2-メルカプトエタノール 2mL/500mL 含有) を等量混合 0.5mL/min

(グラディエント溶離法の場合は 0.7mL/min)

誘導体化温度 ; 室温~50°C

注入量 ; 25 μ L

カラム温度 ; 50°C

蛍光検出器波長 ; EX 339nm、 EM 455nm 又は EX339nm、 EM445nm

UV 波長 ; 280nm

備考 1 上記、表中に溶離法としてアイソクラティック法とグラディエント法を用いた場合の条件を併記する。

4) 固相抽出カラムによる抽出操作

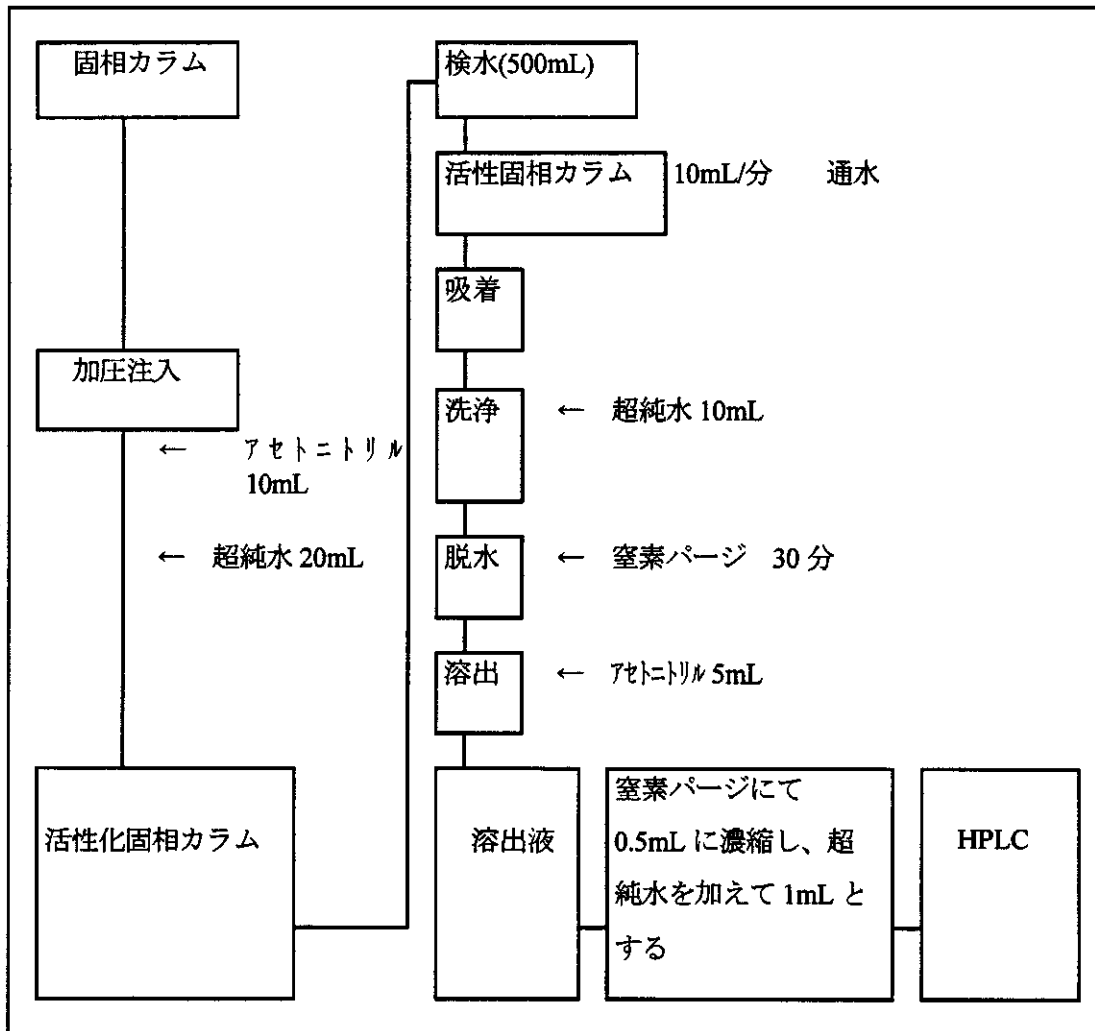
固相抽出装置 ; Zymark 社 AutoTrace SPE

濃縮装置 ; Zymark 社 turbo vap

抽出条件 ; 図-8 に示す。(詳細は別資料 1 参照)

使用した固相カラム ; ①Excelpak SPE-UNI/154 ,8mL,500mg"YOKOGAWA"

図-8 前処理（固相抽出）操作フローチャート



3.1.5 検討結果

1) ピーク形状の改善について

前回検討時、標準液（100%アセトニトリルに溶解）を測定するとピークがスリップしてリーディングぎみになったので、標準液をアセトニトリル/水系で調製しピーク形状の変化を検討した。その結果表-9に示す。

表-9 アセトニトリルの比率の違いによるピーク形状の変化

アセトニトリル比率 (%)	ピーク高さ	ピーク幅
100	1.34496	0.660
75	2.16524	0.444
50	2.83098	0.330
25	2.89578	0.318

アセトニトリルの比率を下げることによりピークはシャープになった。これは、移動相は 45%メタノール溶液であり、標準液中のアセトニトリルの比率が高いと HPLC カラムに入った時バランスがくずれて保持が出来にくくなりピークがスリップしてリーディング

していると思われる。よって今回から、50%アセトニトリル溶液を用いて標準液の調製を行うこととした。(別資料2クロマトグラム参照)

2) 加水分解温度がピーク応答性に与える影響について

一部の N-メチルカルバメート系農薬には加水分解温度がピーク応答性に大きく影響するものがあるので検討を行った。その結果を表-10 に示す。

表-10 加水分解温度とピーク応答性の関係

加水分解温度(°C)	面積値(%F)	面積値比率(%)
80	56.56651	100
70	54.33485	96
60	46.63576	82
50	32.48809	57

ピーク応答性は、加水分解温度 80°C の面積値を 100% として比較した場合、50°C では約 60% まで下がった。

3) 標準液調製方法変更後、標準液の測定

標準液は 50%アセトニトリル溶液で調製した。

(1)再現性

カルボフランの各標準液 (0.05~0.5mg/L) において繰り返し測定し、再現性を確認した。結果を表-11~14 に示す。

表-11 標準液 0.05mg/L の再現性

濃度(mg/l)	回数	面積値(%F)	平均面積値(%F)	標準偏差	CV(%)
0.05	1	3.03386	3.13134	0.0933029	3.0
	2	3.26453			
	3	3.08264			
	4	3.18845			
	5	3.08722			

表-12 標準液 0.1mg/L の再現性

濃度(mg/l)	回数	面積値(%F)	平均面積値(%F)	標準偏差	CV(%)
0.1	1	6.27691	6.08238	0.167	2.7
	2	6.14865			
	3	5.88993			
	4	5.92513			
	5	6.17128			

表-13 標準液 0.25mg/L の再現性

濃度(mg/l)	回数	面積値(%F)	平均面積値(%F)	標準偏差	CV(%)
0.25	1	15.22406	15.16206	0.138	0.9
	2	15.07742			
	3	14.98446			
	4	15.34574			
	5	15.17861			

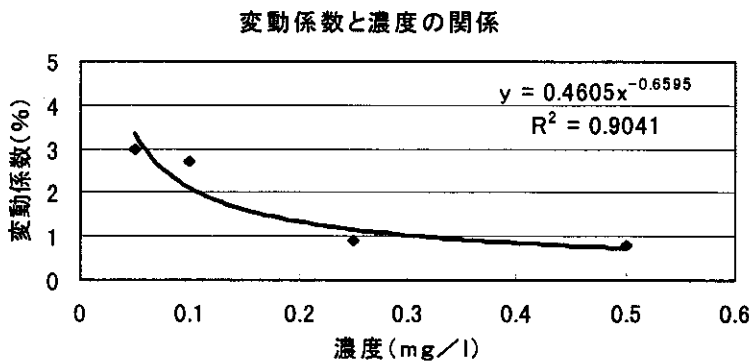
表-14 標準液 0.5mg/L の再現性

濃度(mg/l)	回数	面積値(%F)	平均面積値(%F)	標準偏差	CV(%)
0.50	1	30.16893	30.04377	0.253	0.8
	2	30.22034			
	3	29.70768			
	4	30.27961			
	5	29.84229			

変動係数は、標準液濃度 0.05mg/L、0.1mg/L、0.25mg/L、0.5mg/L で、それぞれ 3.0%、2.7%、0.9%、0.8%で全て 5%以下であった。

(2)濃度と変動係数の関係について

上記の結果より濃度と変動係数の関係を図-9 に示す。関係式を①に示す。



$$y=0.461X^{-0.660}$$

X:濃度・・・①

関係式①から変動係数
10%における濃度を求め
ると

図-9 変動係数と濃度の関係

変動係数(%)	濃度(mg/L)
10	
	0.01

変動係数 10%値の濃度は 5 分の 1 に下がった。これは、ピーク形状の改善効果のためと考えられる。

4) 固相抽出条件変更後、添加回収試験について

前回の固相抽出条件では、窒素パージによる脱水時間（5分）が短く脱水が不十分であることが確認できたので、今回窒素パージによる脱水時間（30分に変更）を延長した。

原水、浄水に標準液を添加し、水中添加濃度 $0.05 \mu\text{g/L}$ ~ $0.5 \mu\text{g/L}$ に試料を調整し、固相抽出を行い回収率の確認を行った（Excelpak SPE-UNI/154 固相カラム）。なお、試料は500倍に濃縮しHPLCに注入した。その結果を表-15~16に示す。

表-15 水中添加濃度 $0.5 \mu\text{g/L}$

対象水	濃縮倍率	回数	回収率(%)	平均回収率(%)	標準偏差	CV%
原水	500	1	88.8	92.5	3.1	3.3
		2	95.0			
		3	93.6			
		4	89.7			
		5	95.4			
浄水	500	1	90.0	93.5	3.8	4.0
		2	89.5			
		3	93.3			
		4	97.4			
		5	97.2			

表-16 水中添加濃度 $0.1 \mu\text{g/L}$

対象水	濃縮倍率	回数	回収率(%)	平均回収率(%)	標準偏差	CV%
原水	500	1	102.2	92.3	6.020	6.5
		2	92.2			
		3	86.9			
		4	88.1			
		5	91.9			
浄水	500	1	86.9	92.8	4.796	5.2
		2	90.6			
		3	91.1			
		4	96.3			
		5	98.9			

添加回収試験に供した原水、浄水共にカルボフランは検出されなかった。

◆水中添加濃度 $0.5 \mu\text{g/L}$ の場合（濃縮倍率 500 倍）

浄水、河川水添加における回収率は 89~97% の範囲内で平均回収率は、93% であった。なお、変動係数は、3.3~4.0% であり良好であった。

◆水中添加濃度 $0.1 \mu\text{g/L}$ の場合（濃縮倍率 500 倍）

浄水、河川水添加における回収率は 87~102% の範囲内で平均回収率は、92~93% であった。なお、変動係数は、5.2~6.5% であり良好であった。

結果として、アイソクラテック溶離法で分析した場合、12分前後にカルボフランのピークが認められた。蛍光検出器では殆ど妨害ピークは認められなかった。

5) 標準原液 (10000mg/L in アセトニル) の劣化状況について

新規に調製した標準原液 (1000mg/L in アセトニル) と 6 ヶ月前に調製し冷凍保存した標準原液 (10000mg/L in アセトニル) について比較した結果、濃度に殆ど差は認められなかった。

6) N-メチルカルバメート系農薬 (殺虫剤 11 成分) の一斉分析について

11 成分混合標準液 (5mg/L) を測定した。その成分名を表-17 に示す。

表-17 11 成分混合標準液成分名

	農薬成分名
No. 1	オキサミル
2	アルジカルブ
3	ベンダイオカルブ
4	PHC
5	カルボフラン
6	NAC
7	XMC
8	エチオフエンカルブ
9	MIPC
10	ピリミカーブ
11	BPMC

アイソクラティック溶離法では、カルボフランを完全に分離することはできなかった。よってグラディエント溶離法でピークの分離を実施することとした。

(別資料 3 クロマトグラム参照)

7) グラディエント溶離法での N-メチルカルバメート系農薬 (殺虫剤 11 成分) の一斉分析について

11 成分混合標準液 (5mg/L) を 3.1.4 の 3) HPLC 測定条件に従ってグラディエント溶離法で測定した。その結果を表-18 に示す。

表-18 N-メチルカルバメート系農薬 (殺虫剤 11 成分) の分離状況

	農薬成分名	リテンションタイム (min)	ピーク分離状況
No. 1	オキサミル	4.628	良好
2	アルジカルブ	16.357	良好
3	ベンダイオカルブ	22.169	ダブリ
4	PHC	22.169	ダブリ
5	カルボフラン	22.676	不十分
6	NAC	24.557	良好
7	XMC	25.866	ダブリ
8	エチオフエンカルブ	25.866	ダブリ
9	MIPC	28.367	ダブリ
10	ピリミカーブ	28.367	ダブリ
11	BPMC	33.814	良好

グラディエントの条件を色々変更したが、ベンダイオカルブ・PHC とカルボフランのピークは完全に分離する事ができなかった。今後は、実測定時の誤認を防止するため分析条件等（HPLC カラムの変更等、検出波長の変更等）の再検討が必要であると思われる。

(別資料4 クロマトグラム参照)

3.1.6 まとめ

(1) 標準液の調製を 50%アセトニトリル溶液で調製することによりピーク形状の改善ができた。

(2) 加水分解温度がピーク応答性に与える影響について検討した結果、加水分解温度 80℃の面積値を 100%として比較した場合、50℃では約 60%まで下がった。

(3) 標準液調製方法変更後の標準液測定

標準液の濃度 (0.05~0.5mg/L) 範囲内において再現性は良好であった (変動係数 5%以下)。なお、前回の検討結果に比べて変動係数 10%値の濃度は 5 分の 1 に下がった。これは、上記 (1) の効果と考えられる。

(4) 固相抽出条件変更後の添加回収試験

浄水、河川水添加における回収率及び変動係数は、◆水中添加濃度 0.5 μg/L (固相抽出濃縮倍率 500 倍) で、平均回収率は 93%で変動係数は 5%以下で良好であった。◆水中添加濃度 0.1 μg/L (固相抽出濃縮倍率 500 倍) で、平均回収率は 92%で変動係数は 5.2~6.5%で良好であった。

(5) 標準原液 (10000mg/L in アセトニトリル) の劣化状況について

新規に調製した標準原液 (1000mg/L in アセトニトリル) と 6 ヶ月前に調製し冷凍保存した標準原液 (10000mg/L in アセトニトリル) について比較した結果、濃度に殆ど差は認められなかった。

(6) N-メチルカルバメート系農薬 (殺虫剤 11 成分) の一斉分析について

アイソクラティック溶離法では、カルボフランを完全に分離することはできなかった。

(7) グラディエント溶離法での N-メチルカルバメート系農薬 (殺虫剤 11 成分) の一斉分析について

グラディエントの条件を色々変更したが、ベンダイオカルブ・PHC とカルボフランのピークは完全に分離する事ができなかった。

3.1.7 今後の検討方針

(1) 分析条件等 (HPLC カラムの変更等、検出波長の変更等) を再検討する必要があると思われる。

(2) 今後の機器整備の必要性について

今回 HPLC によるポストカラム誘導体化/蛍光検出器による方法で検討を行ったが装置の構成も複雑で構造情報も得ることができない。しかし、LC/MS では誘導体化することなく分子量が確認でき高感度分析が可能との報告 (横河アナリティカルシステム (1998) LC-MS Application News No. 3) もあり有効な手段と思われる。

3.1.8 添付資料

資料 1 オートトレース固相抽出条件

資料 2 アイソクラティック溶離法におけるアセトニトリル比率の違いによるピーク形状の変化

資料 3 アイソクラティック溶離法での N-メチルカルバメート系農薬（殺虫剤 11 成分）の一斉分析クロマトグラム

資料 4 グラディエント溶離法での N-メチルカルバメート系農薬（殺虫剤 11 成分）の一斉分析のクロマトグラム

3.1.9 参考資料

- 1) 島津製作所(1995)島津カルバメート分析システムによる食品中 N-メチルカルバメート系農薬の分析、島津評論 Vol.52, No.2, p113~119.
- 2) 東京都衛研(1994)農産物中の N-メチルカルバメート系農薬分析法、食品衛生学雑誌、Vol.35, No.5,p470~478.
- 3) 森 均、小林 正子、八木 桂、高橋 真紀、権藤 健、梅津 憲治(1987)土壌および水中に残留するベンフラカルブとカルボフラン定量のための高速液体クロマトグラフィー、日本農薬学会誌、Vol.12, No.3, p491~497.
- 4) 横河アナリティカルシステムズ(1994)N-メチルカルバメート系殺虫剤 9 成分の一斉分析、LC Application News、No.45.
- 5) 横河アナリティカルシステムズ(1995)河川水中の N-メチルカルバメート系殺虫剤分析の迅速前処理、SPE Application News, No.029.
- 6) 波多野 博行、花井 俊彦(1995)新版実験高速液体クロマトグラフィー、化学同人.

別資料 1

オートトレース固相抽出条件

Zymark_AutoTrace_Extraction_WorkStation _1_3 0

__ AutoTrace Extraction Procedure CARBOFURAN BY HPLC

Estimated Time for samples : 131.4 minutes

Date : 10 Nov 98

- Step 1 : Process 6 samples using the following procedure
- Step 2 : Condition column with 10 ml of Acetonitrile into SOLVENT WASTE
- Step 3 : Condition column with 10 ml of Distilled Water into AQUEOUS WASTE
- Step 4 : Condition column with 10 ml of Distilled Water into AQUEOUS WASTE
- Step 5 : Load 500 ml of sample onto column
- Step 6 : Rinse column with 10 ml of Distilled Water into AQUEOUS WASTE
- Step 7 : Dry column with gas for 30 minutes
- Step 8 : Soak and Collect 4 ml fraction using Acetonitrile
- Step 9 : Collect 1 ml fraction Into sample tube using Acetonitrile
- Step 10 : END

SETUP PARAMETERS

AutoTrace Extraction Workstation

FLOW RATES

Cond Flow: 15.0 mL/min
Load Flow: 10.0 mL/min
Rinse Flow: 15.0 mL/min
Elute Flow: 5.0 mL/min
Cond Air Push: 15.0 mL/min
Rinse Air Push : 15.0 mL/min
Elute Air Push: 5.0 mL/min

SPE PARAMETERS

Push Delay: 5 sec
Air Factor: 1.0
Autowash Vol : 1.00 mL

WORKSTATION PARAMETERS

Max. Elution Vol: 12.0 mL
Exhaust Fan on: Y Y=YES N=

NO

Beeper on: Y Y=YES N=NO

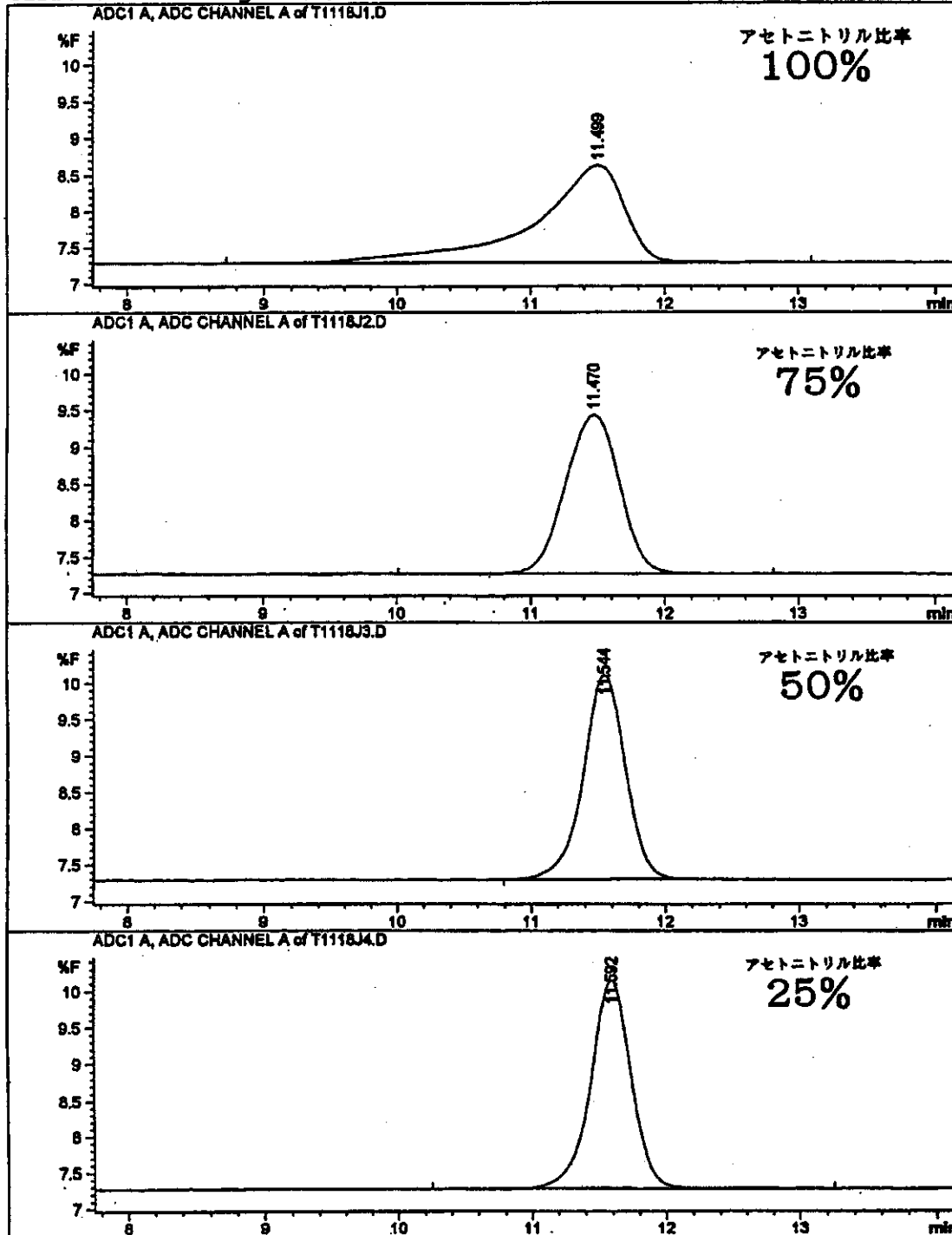
別資料2

アセトニトリル比率の違いによるピーク形状の変化

—アイソクラティック溶離法—

アセトニトリルの比率 (%)	; 100、75、50、25
標準液濃度	; 1.0mg/L
蛍光波長	; Ex : 339、Em : 455nm

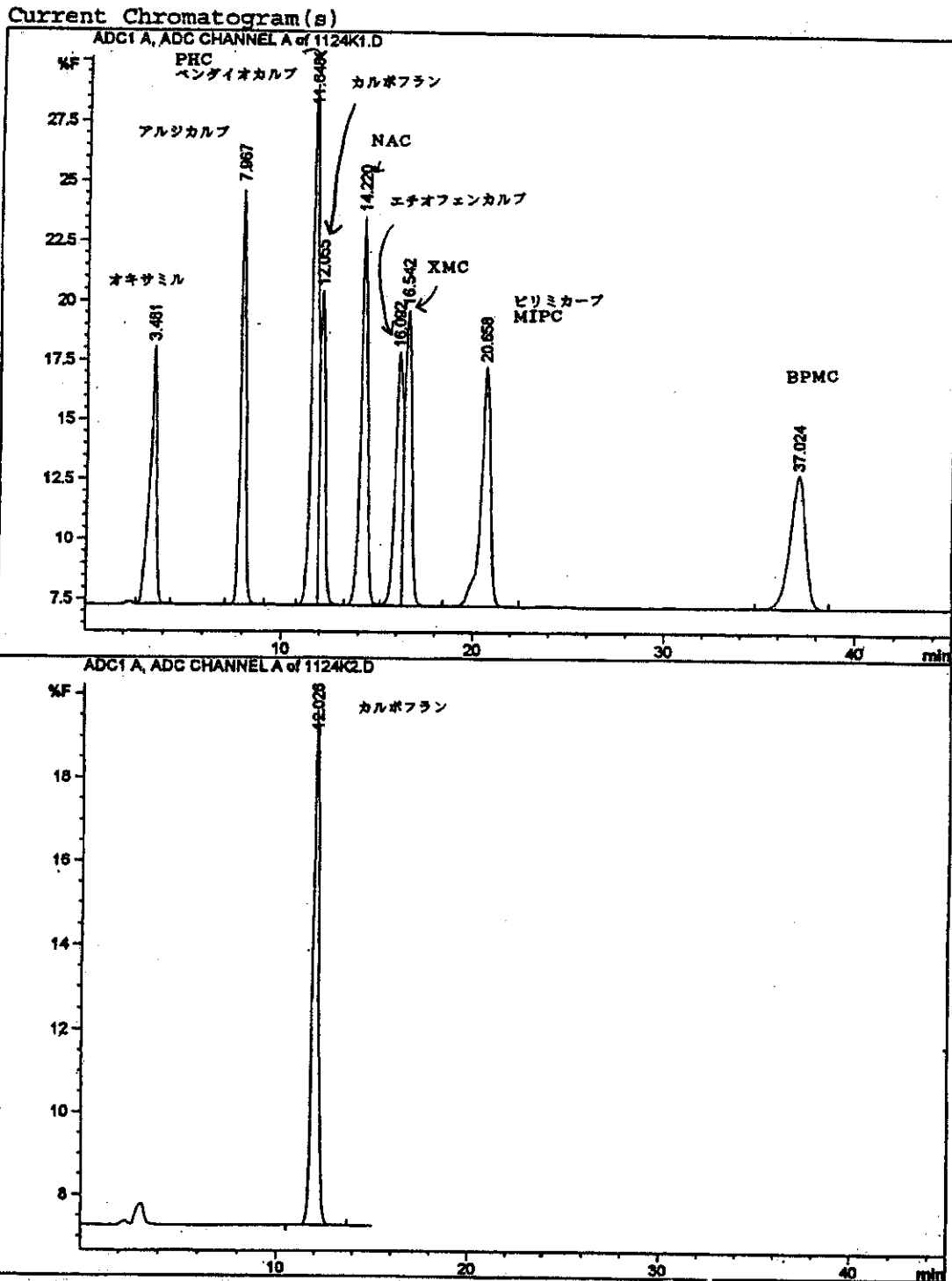
Current Chromatogram(s)



別資料 3

N-メチルカルバメート系農薬（殺虫剤 11 成分）の一斉分析
 -アイソクラティック溶離法-

測定対象農薬	; N-メチルカルバメート系農薬 (11 成分)
標準液濃度	; 5.0mg/L
蛍光波長	; Ex : 339、Em : 455nm



別資料 4

N-メチルカルバメート系農薬殺虫剤 (11 成分) の一斉分析

—グラディエント溶離法—

測定対象農薬	; N-メチルカルバメート系農薬 (11 成分)
標準液濃度	; 5.0mg/L
蛍光波長	; Ex : 339、Em : 455nm

