

「ガスクロマトグラフィーによる農薬分析」

(第 221 回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会)

於； 国立公衆衛生院 講堂

1997 年 12 月 5 日

日本分析化学会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会

「ガスクロマトグラフィーによる農薬分析」

第 221 回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会 (1997 年 12 月 5 日)

日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会

於 ; 国立公衆衛生院 講堂

目次

1 主講演

1. GC による農薬分析の現状と将来展望 1
(日大・生物資源科学) 武田明治
2. 食品中残留農薬の GC 分析 21
(東京都立衛生研究所) 永山敏広
3. 農薬による大気汚染の測定方法と調査事例 35
(横浜国大・環境科学センター) 花井義道
4. 水質及び土壌に係わる農薬残留分析 41
(残留農薬研究所) 小田中芳次

2 技術講演「農薬の GC 分析とその関連技術について」

1. 農薬標準品について(最近の話題) 55
(林純薬) 木村良夫
2. 農薬の GC 分析における前処理技術の現状と課題 69
(ジールサイエンス) 古庄義明 古野正浩
3. PTV/GC を用いた自動大量導入法の残留農薬分析への適応 77
(島津製作所) 芝本繁明
4. リテンションタイムロッキングと農薬分析 91
(横河アナリティカルシステムズ) 山上 仰

3 広告

第 221 回ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会 プログラム

主催 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会

共催 日本化学会、日本薬学会

講演主題 ガスクロマトグラフィーによる農薬分析

開会 10:00

主講演

1. GC による農薬分析の現状と将来展望 (10:10 ~ 11:10)

(日大・生物資源科学) 武田明治

2. 食品中残留農薬の GC 分析 (11:10 ~ 12:00)

(東京都立衛生研究所) 永山敏広

「昼食 (12:00 ~ 13:00)」

展示コーナー (第 1 会議室) 関連メーカーによるカタログ展示

3. 農薬による大気汚染の測定方法と調査事例 (13:00 ~ 13:50)

(横浜国大・環境科学センター) 花井義道

4. 水質及び土壌に係わる農薬残留分析 (13:50 ~ 14:40)

(残留農薬研究所) 小田中芳次

技術講演「農薬の GC 分析とその関連技術について」

1. 農薬標準品について(最近の話題) (15:00 ~ 15:30)

(林純薬) 木村良夫

2. 農薬の GC 分析における前処理技術の現状と課題 (15:30 ~ 16:00)

(ジールサイエンス) 古庄義明 古野正浩

3. PTV/GC を用いた自動大量導入法の残留農薬分析への適応 (16:00 ~ 16:30)

(島津製作所) 芝本繁明

4. リテンションタイムロッキングと農薬分析 (16:30 ~ 17:00)

(横河アナリティカルシステムズ) 山上 仰

総合討論 (17:00 ~ 17:30)

相談コーナー 農薬の GC 分析に関する相談を受ける。

懇親会(忘年会): 医科学研究所食堂にて。 (17:40 ~ 19:00)

主講演の部

1. GCによる農薬分析の現状と将来展望
(日大・生物資源科学) 武田明治
2. 食品中残留農薬のGC分析
(東京都立衛生研究所) 永山敏広
3. 農薬による大気汚染の測定方法と調査事例
(横浜国大・環境科学センター) 花井義道
4. 水質及び土壌に係わる農薬残留分析
(残留農薬研究所) 小田中芳次

ガスクロマトグラフィーによる農薬分析の現状と将来展望

日本大学生物資源科学部

武田 明治

我々の日常生活が向上するにつれ、食生活はより豊かさを求めて高級化し、食品嗜好も多種多様化傾向を示した。それに伴い諸外国から輸入される農林水産物や食料も飛躍的に増大し、この傾向は今後も継続すると考える。これを反映して我が国の食料自給率は年々低下傾向を示し、1995年食料年度に於ける我が国の食料自給率はカロリーベースで42%にあり、先進工業国間でも一段と低い値にある。

それぞれの国の各種規制が円滑な国際貿易の遂行上大きな障害となることが明らかとなり、規制の軽減化あるいは撤廃、基準の国際統一等により国際貿易の活発化をはかるべきとの機運が国際的に芽生えた。これは「関税及び貿易に関する一般協定」、いわゆる”ガット協定”を受けて、国際貿易の一層の促進と円滑な運営を目的とする調整機関として”世界貿易機関(WTO)”を発足させた。ガット協定の合意を受けて各国の規制は、今後、その国の国情に応じて順次緩和されると同時に、規格・基準は国際的に統一されて行くと考えますが、それぞれの国の内部事情によりその実施は容易ではない。

我が国は国際貿易収支の大幅な黒字解消対策として、各国からより広範な市場開放と規制緩和が要請され、一段の輸入努力が迫られている。食料の分野も例外ではない。政府はすでに輸入促進政策の一環として、農林水産物や食料の輸入手続きの簡素化等を実施してきた。食料輸入はこれ等の一連の行政措置により促進される反面、食料の安全性は十分に配慮されねばならない。現在の我が国の食料事情を勘案するとき、輸入農林産物や食料等の安全性確保は我が国の食品衛生上極めて重要な問題である。

残留農薬の分野では、農作物の安全性確保を目的として、厚生省は食品衛生法に基づいた農作物中の残留農薬の規制に着手した。すなわち、我が国の市場で流通している国内外産の農作物に対して、農薬の収穫前使用(プレハーベスト農薬)や収穫後使用(ポストハーベスト農薬)に関係なく、国外で使用されている主要な農薬を含めて、残留農薬の基準策定を実施してきた。厚生省の計画によれば消費者が通常市場で入手できる農作物に対して国際的に重要な農薬(200~300種)をめどに残留農薬基準の策定計画を立て、1997年11月1日現在、162農薬に対して残留基準を設定した。したがって、これ等農薬に対する食品衛生法に基づいた試験法(公定法)等の確立が急務である。

分析法には実態調査を目的としたものと、行政的判断のための行政試験、検査を目的にしたものとに大別される。前者には調査結果を現状把握の基礎資料として採用するため、調査はその時点に於ける最高水準の分析手技・手法を用いられ、分析法に高

感度や精確性等が要求されるが、必ずしも簡便性や汎用性は求められない。一方、後者には市場に流通している食品の安全性を主目的とするため、分析法はむしろ迅速性、再現性（正確性）および汎用性等が求められる。いずれにしても、採用された分析法は目的にそった、その時代の学術水準を反映したものであるべきで、日進月歩の分析手技・手法の進歩に応じて改良されるべきであることはいうまでもない。

輸入食品の増加と多種多様化、輸入原産国の分散および残留農薬規制の強化等に伴い、食品衛生の第一線に於ける分析対象農薬と農作物の種類が増え、分析件数が増加することにより、残留農薬分析への要望は、今後複雑化すると考えられる。したがって、分析担当者は目的にそった分析法の選択と分析遂行のために必要な基礎知識および手技を常に保持し、さらに、分析機器の進歩に応じた分析技術の向上を心掛けねばならない。限られた人員、予算および時間で社会的要請に対応するためには、新たな理念に立脚した検査体制を構築し、その効率的な運用が必須である。

我が国に於ける残留農薬分析の現状は、検体（農作物）の種類と同時に処理する試料数にもよるが、分析結果結果が得られるまでに数日を要する。生鮮農作物の場合、結果が出された時点では市場を経て市中に出回ったあとであり、収去検体群を直接処分することはできない。さらに、我が国の農作物中の残留農薬に対する行政試験、検査は地方自治体の試験、検査機関が独自の計画により実施されているが、この分野に従事する要員、予算および対象とする農薬数等を勘案するとき、今後、検査件数を大幅に増やすことは不可能と考える。この現状を打破するには、二つの方策が考えられる。すなわち、①分析法の大幅な簡素化とそれに必要な予算の確保と②要員の大幅な増員である。①に対しては分析操作の思い切った簡素化と自動分析装置の導入および分析結果の自動処理化が必要であるが、大幅な予算の増額は現在の経済状態から不可能である。②に対しては行政の簡素化が叫ばれ、中央省庁の改革が議論されている今日、要員の増員は非常に困難と考えられる。したがって、限られた条件下に於いて現有の分析機器及び要員で可能な範囲内でより効率的な調査や検査の実施することが要求されるため、行政試験、検査の分野に思い切った発想の転換は避けられないであろう。この分野へのスクリーニング法の導入、他試験、検査機関で実施された結果の情報交換と検査結果の公開等を行政当局間で真剣に議論（行政試験、検査の結果の判定等には行政的判断が重要に基準となる）する時期に来たといえる。

残留農薬の分析を困難にしているものには次のことがらをあげることができる。すなわち、①対象農薬の多さ、②農薬の理化学的性状の類似性と多様性、③新規農薬の開発、④混合製剤、⑤作物への複数農薬の使用、⑥農作物（種類、地域、季節、天候、栽培法等の違い）および防除対象（病害虫、雑草等の違い）による使用農薬と投薬量等の相違、⑦農薬使用歴の不明、⑧農作物（種類、系統、産地、栽培法）による分析妨害物質の相違、⑨低い分析レベル等である。

上記の理由から残留農薬の分析は農薬使用歴の不明な分析試料中の複数農薬を対象（多成分々析）とすることになり、分析に際して、農作物に由来する多種多様な分析妨害物質への特別な配慮が必要となる。これ等の諸問題をそれぞれ解決することは極

めて困難であるが、これ等の解決なくして残留農薬分析の将来はないと言っても過言ではない。そのためには先端分析機器および技術の導入、これ等による従来の発想とは異なった分析法の開発と運用および食品衛生の原点に立ち返った効率的な検査体制を全国的規模に於いて構築する時期にあると考える。

残留農薬を食品衛生の分野で実効あるものにするためには、検体の収去から分析結果の判定までに要する時間を短縮し、収去検体群が市場を経て市中に出回る前に行政措置をとれるようにする必要がある（現状は分析結果が出された時点ではすでに消費されたあとであり、収去検体群には適切な行政措置がとれない。これは行政検査ではなく、不十分な調査に過ぎない。然し、生産地への警告にはなる）。そのためには分析法の迅速化と簡便化（検査目的に見合った分析試料採取量、精製法及び特異性の高い検出器の採用等）をはかると共に、スクリーニング法の行政的認知（行政検査であるので行政当局の判断が必要）、発達著しいコンピューターによる結果の解析と関連分野に於ける全国ネットワークの構築および試験検査機関相互の情報交換（重複検査の回避、分析結果の全国ネットワーク化と情報交換による効率的な利用）が必須である。

厚生省は一部農薬と国内産農作物に対して地方自治体の協力で実態調査を実施しており、また、輸入食品等は横浜および神戸の量検疫所、輸入食品検疫検査センターで検査されている。一方、我が国内での行政試験、検査は主に各地方自治体独自の実施計画によって実施されている。これ等間の全国的な調整は行われていない。この分野の効率的運用のためにも調整機構を考える必要がある。

参考のためにアメリカの現状を紹介すると、連邦政府はFDA本部に於いて関係者が協議し、その年の調査計画を立案したのち、主要州にある各支局がその計画案にしたがって分担し、試験している。一方、各州政府は連邦政府の計画を勘案して、これとは別に独自のよりきめの細かい検査計画を立て、実施している。これ等の結果はそれぞれ本部で一元的にコンピューターにより管理されている。当然のことであるけれども、これ等の試験、検査の特徴は中央担当部局がそれぞれ試験計画の立案から実行および結果のまとめから評価までの一連のプロセスを、地方担当支局あるいは支部の協力のもとに実施し、総合的な結果は中央担当部局が一元的に管理している。これ等試験、検査に共通している特徴は、これ等の検査がスクリーニング法（公定法ではない）と分析対象農薬の特異性を考慮した他の特異的分析法（FDA法等）の併用により実施されている。最終的な検査結果は原則として24時間（スクリーニング的な結果の判定は6時間）である。これ等結果のまとめは政府刊行物や科学専門誌に随時公表されている。この点は我が国の試験との大きな違いである。

今回は食品衛生の流れ、食品分析の問題点、残留農薬の規制、残留農薬分析法の流れと現状および幾つかの残留農薬分析法を紹介する。

行政試験・検査

試験・検査対象の適否を判断すべき

残留農薬分析

対象；生鮮食品が大部分

生鮮農作物、生鮮畜産製品、生鮮魚介類

現在の分析法で対処できる？

例：生鮮農作物

残留基準；162農薬（1997年10月）

農薬の散布歴は不明

適用農薬は複数（農薬取締法に基づく適用）

殺虫剤、殺菌剤、除草剤、その他

これ等農薬から複数が使用されている可能性は大きい
（残留基準、抵抗性、薬害等から）

US FDA、CD FAの試験・検査

分析結果の報告（原則として）

スクリーニング結果は15時まで

最終結果は24時間以内

残留農薬分析法の現状 → 機器分析

分析機器；分離手法 + 検出手法

ガスクロマトグラフィー (GLC)

分離手法

溶融シリカワイドポアカラム、
溶融シリカキャピラリーカラム
充填カラム

検出手法

FID、ECD、FPD、NP-FID、MSD
ELCD、AESD、FT-IRD

高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

分離手法

順相および逆相充填剤、吸着および分配型充填剤
イオン交換型充填剤

検出手法

UVD、VSD、FLD、ECD、FT-IRD、MSD

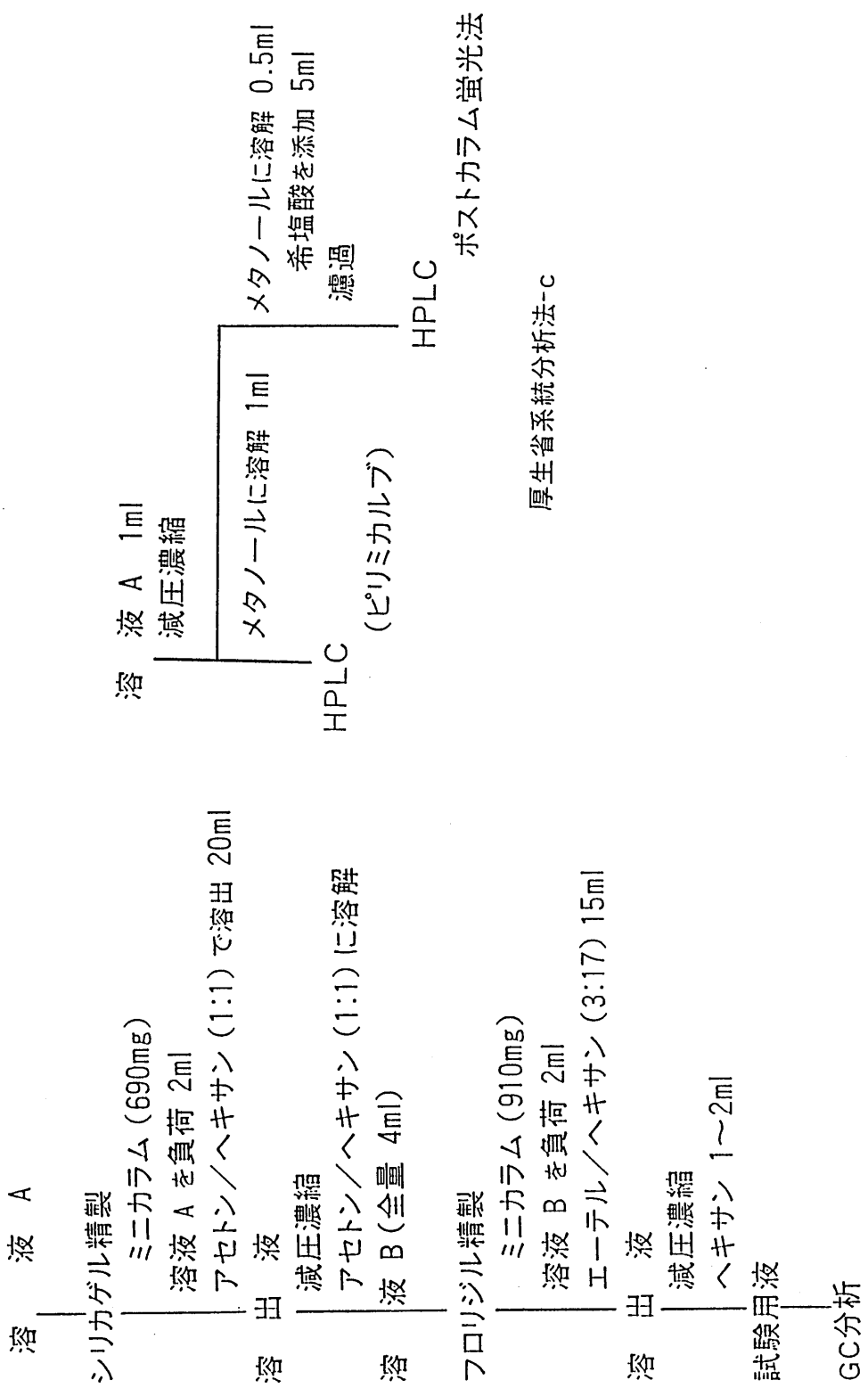
将来的な導入：

超臨界流体抽出 (SFE)

超臨界流体クロマトグラフィー (SFC)

均質試料 (青果物) 20g	粉末試料 (玄米) 20g
アセトン抽出 100+60ml	水 40ml、2時間放置 アセトン抽出 100+20ml
濾 過	
濾 液	
アセトン減圧溜去	
塩化ナトリウム添加 6g	
固相抽出	
珪藻土カラム	
負荷、10分放置	
酢酸エチルで溶出 150ml	
溶 出 液	
減圧濃縮	
酢酸エチル/シクロヘキサン (1:1) に溶解 4~10ml	
G P C	
Envirosep ABC, Envirogel GPC, OPTIMA	
Bio Beads SX, KLNpak EV-2000	
溶液負荷 2~5ml	
酢酸エチル/シクロヘキサン (1:1) で溶出	
溶 出 液	
減圧濃縮	
残 査	
アセトン/ヘキサン (1:1) に溶解	
溶 液 A (全量 4ml)	

厚生省系統分析法-a



厚生省系統分析法-b

野菜・果実 100g	穀物・豆類 10-15g
アセトンで抽出 200ml	水を添加 100ml
濾過	アセトンで抽出 200ml
濾液	濾過
濾液	濾液
ミニカラム精製 (I)	
C ₁₈ -ミニカラム	
濾液を負荷 40ml	
30%アセトン/水で溶出 10ml	
溶出液	
アセトンを添加 50ml	
ジクロロメタンで抽出 100ml	
ジクロロメタン層	
脱水、減圧濃縮 <2ml	
アセトンで定容 5ml	
石油エーテルを添加 10ml	
ミニカラム精製 (II)	
Accell Pulus QMA/NH ₂ -ミニカラム-	
アセトン/石油エーテル溶液を負荷	
アセトン/石油エーテル (1/2) で溶出 10ml	
溶出液	
減圧濃縮 <2ml	
ジクロロメタンを添加 50ml	
減圧濃縮 <2ml	
濃縮液	
ジクロロメタンで定容 4ml	
石油エーテルを添加、減圧濃縮 <2ml	
アセトンを添加 (20ml)、減圧濃縮 <2ml	
アセトンで定容 7ml	
GC/MS分析	

Luke II-a 法

GC/MS分析

G C: Varian GC

カラム; 0.25 mm x 2 m、0.25 mm x 30 m (溶融シリカ)
0.25 μm DB-5

ガス流量; キャリアーガス (ヘリウム) 28 cm/s

温度; カラム [50°C → (1分保持) → 50°C/min →

180°C → 10°C/min → 270°C → (13分保持)]

注入部 [39 → (0.1分保持) → 175/min → 250 → (22分保持)]

M S:

Finnigan Ion Trap ITS40/Magnum chemical ionization source

Transfer line 260 Manifold heater 220

Emission current 10 μA

Multiplier voltage 1500V, Axial modulation amplitude 4V

内標準物質:

安定同位元素標識化合物

A 1,4-dichlorobenzene-d₄

D naphthalene-d₁₀

B naphthalene-d₈

E chrysene-d₁₂

C acenaphthene-d₁₀

F perylene-d₁₂

分析対象化学物質: 250

測定

定性

- (1) 内標準物質との相対保持時間 (RRt) を比較し、可能性ある化学物質を定性
- (2) 特徴的マスフラグメントイオンによる定性 (SIM)
- (3) 元素特異性検出器によるGCの結果による定性

定量

内標準物質と対象化学物質の両SIMの応答より
応答係数を算出し、これを基に試料中の濃度を計算する。

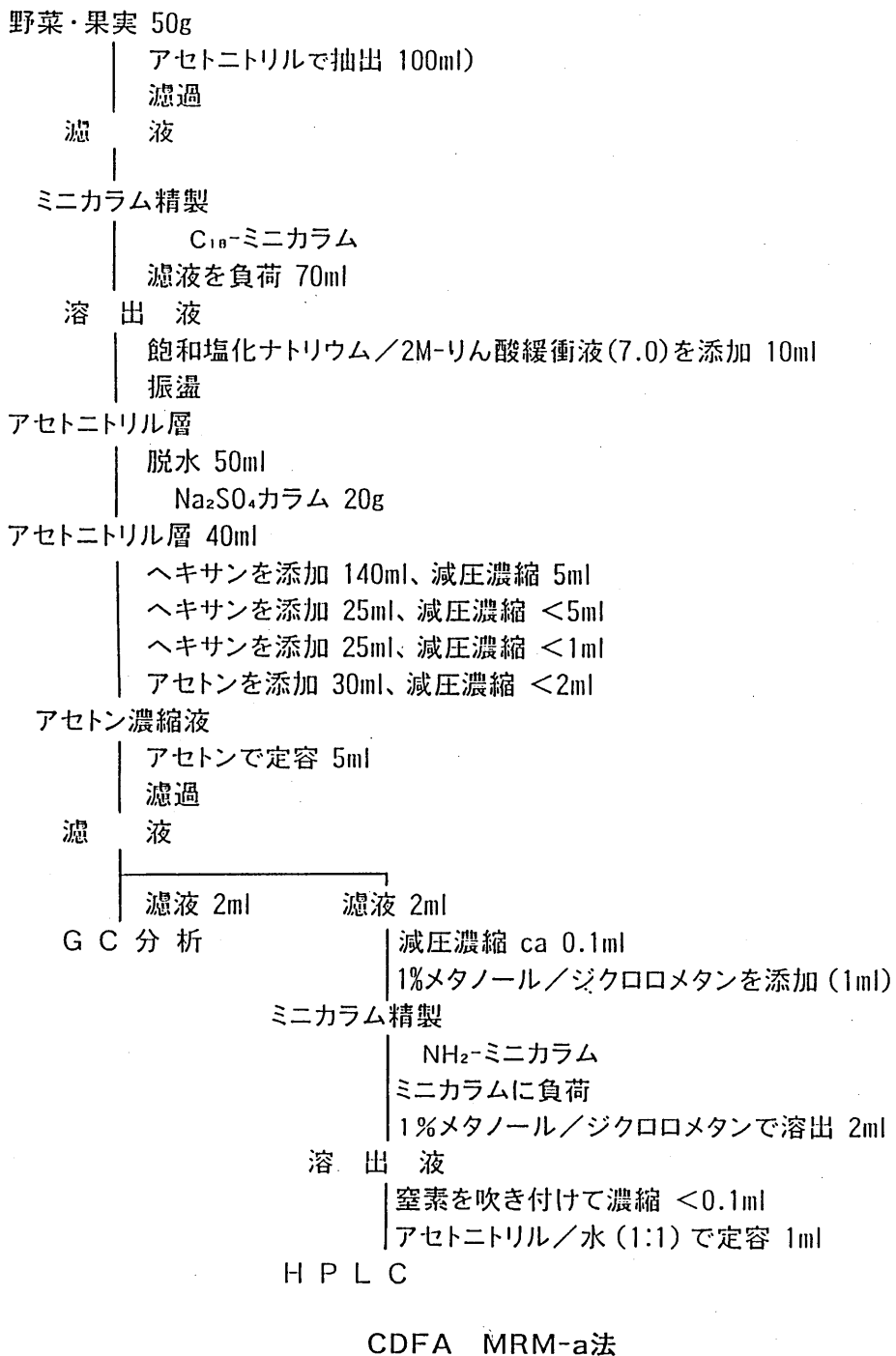
$$RF = T_i Q_s / S_i Q_t$$

最終検に相当する試料量

$$\text{高水分試料 (g)} = 100(\text{g}) \times 40(\text{ml}) / [200 - (W-10)]$$

(W; 水分含量を90%と仮定する)

Luke II-b 法



GC/MS

G C:Hewlett-packard GC

カラム ;0.2 mm x 12 m (溶融シリカ)

0.33 μ m HP-1

ガス流量;キャリアーガス(ヘリウム) 7.5 psi

温度 ;カラム [60°C (1分保持) →18°C/分→265°C]

注入部 260°C

M S

EIエネルギー 70 eV

質量スキャン範囲 100-400

スキャン速度 0.2秒/スキャン

イオン源温度 200°C

内標準物質

安定同位元素標識化合物

アントラセン-d₁₀

ペリレン-d₁₀

クリセン-d₁₂

分析対象化学物質:143

測定

検証(毎日)

decafluorotriphenylphosphine 100ng (EPAマニュアル)

3点検量線 (5、10、20ng/ μ l)

定性

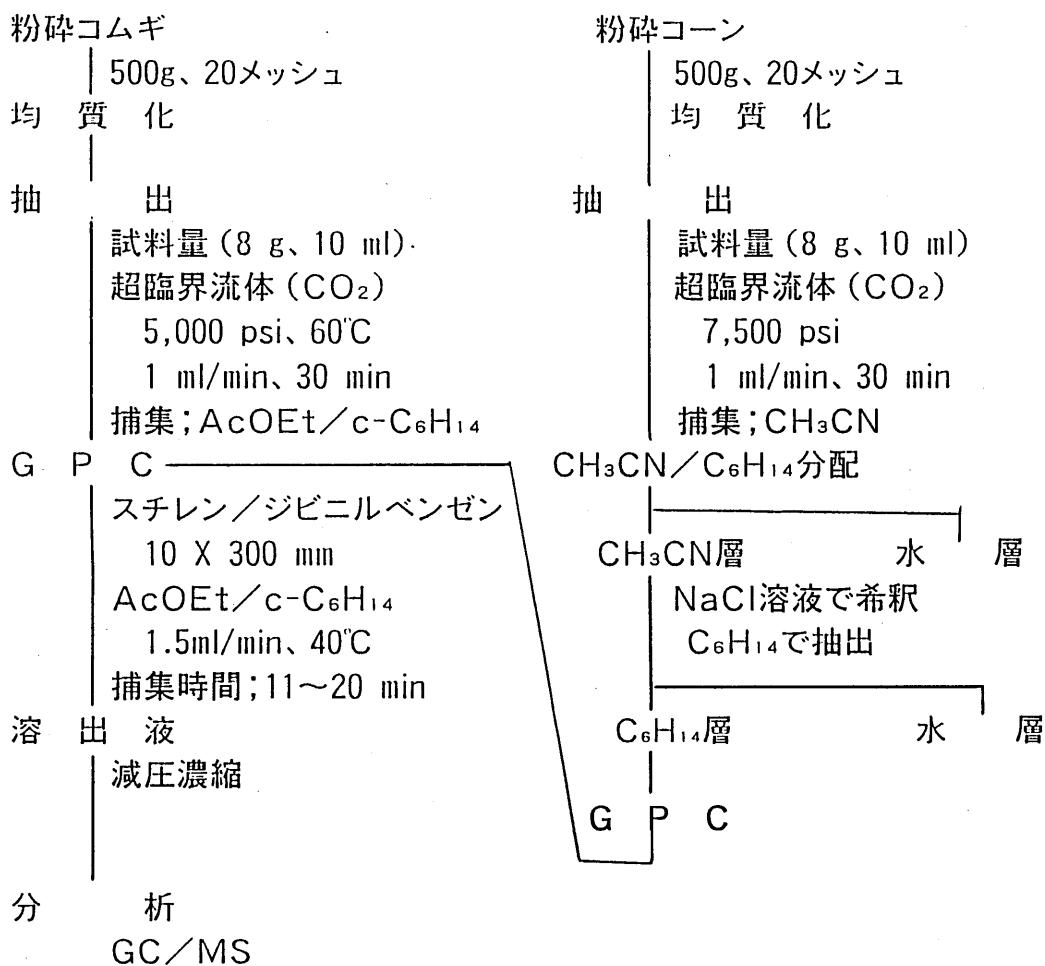
(1)内標準物質との相対保持時間(RRt)の比較

(2)特徴的マスフラグメントイオンによる定性(SIM)

定量

内標準物質と対象化学物質の両SIMの応答による内標準法により算出

CDFA MRM-b法



Survey of Major US Grains
for Pesticide Residues
(Federal Grain Inspection Service)

肪性試料 (高水分)

アセトン

非脂 高速攪拌抽出

濾過

塩化ナトリウム添加
石油エーテル/ジクロロメタン (1:1) 抽出

抽出液

脱水、濃縮

濃縮液

精製

フロリジルカラム (4g)
(10 x 300mm)
50%ジクロロメタン/1.5%アセトニトリル
48.5%ヘキサン (50ml)

溶出液

GC分析

FDA多成分々析法-a (PAM)

hydromatrixカラム (40g)
濾液を負荷 (40ml)
ジクロロメタン
(50、50、200ml)

流出液
濃縮
濃縮液

G C 分 析

カラム; 0V-101、0V-225、0V-17、DEGS

検出器

ECD、FPD、NP-FID、ELCD..

分 析

定 性:

化学名、相対保持時間による表(補遺)より検索

補 遺

化学名

分子式

相対保持時間(クロルピリホス)

精製(フロリジル等)からの回収率

相対保持時間(クロルピリホス)

検出器応答(50%FSD(ng))

相対保持時間(クロルピリホス)

化学名と分子式

精製(フロリジル等)に於ける回収率

充填カラムとワイドボアカラムのデータ併用

(相対保持時間は本質的に一致)

定 量

FDA多成分々析法-b(PAM)

FDA多成分々析法

プロトコールの選択（6件）

分析法の選択：試料の脂質含量 → 2%以上又は以下

抽出：抽出溶媒の適否

精製：

G C：

検出器；汎用検出器、選択検出器（分子式より選択）

相対保持時間；レベル1の条件では0.3～5.0の範囲

（指標化合物の保持時間の調節→恒温槽温度を調節）

標準品（5%FSD以上のピーク）に対して全て記載

記録計応答；50%FSD→クロルピロホス1.5ng

試料の10%FSD→基準値の10倍以上

試料の応答→標準品応答の±25%以内（直線性）

報告書

FDA多成分々析法－c（PAM）

プロトコール

- A: N-メチルカーバメート、蛍光化学物質
- B: 有機酸、フェノール
- C: リン、イオウ、窒素
- D: 非イオン性農薬
- E: 比較的極性の小さい農薬
- F: 比較的極性の小さい農薬（高油脂性試料）
- G: フェニル尿素系化合物（高分解で一級アミンが精製するもの）

FDA多成分々析法-d (PAM)

報 告 書

分析対象農薬：

標準品（入手先とロット番号）

精製カラムからの回収率

農 薬	添加量		
回収率			
溶出溶媒 A;	%、		%
溶出溶媒 B;	%、		%

分析操作での回収率：

試料名	分析法		
添加濃度	mg/kg、	mg/kg	
回収率			
溶出溶媒 A;	%、		%
溶出溶媒 B;	%、		%

試料提供者：

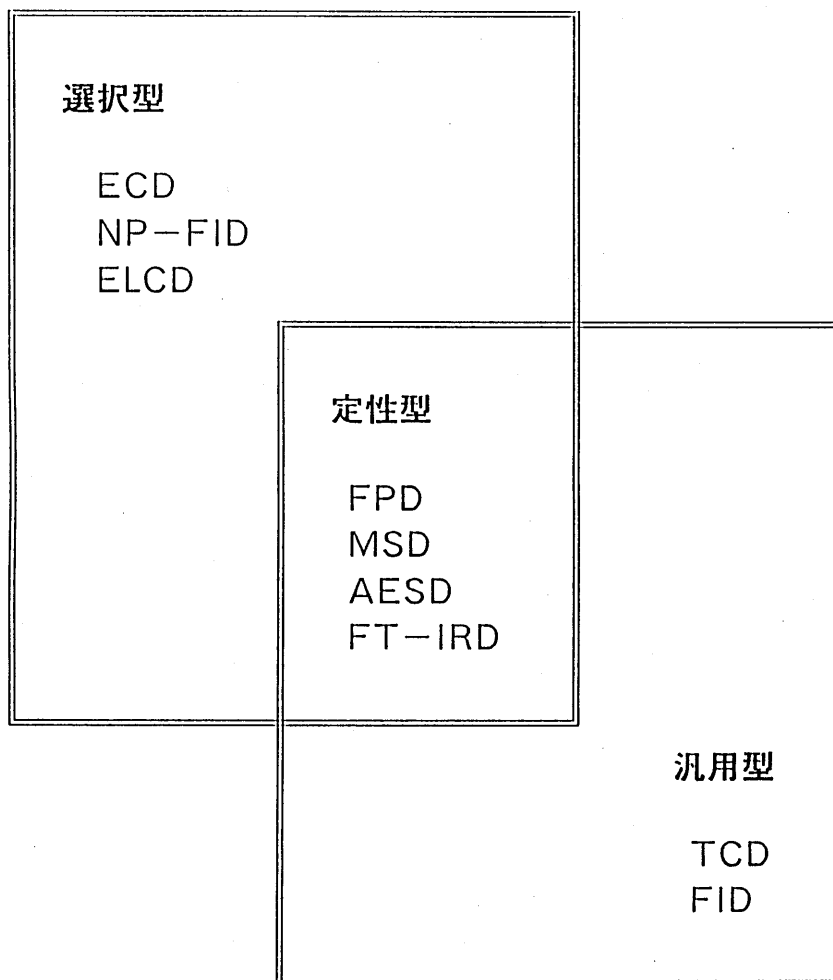
住 所：

電 話 番 号：

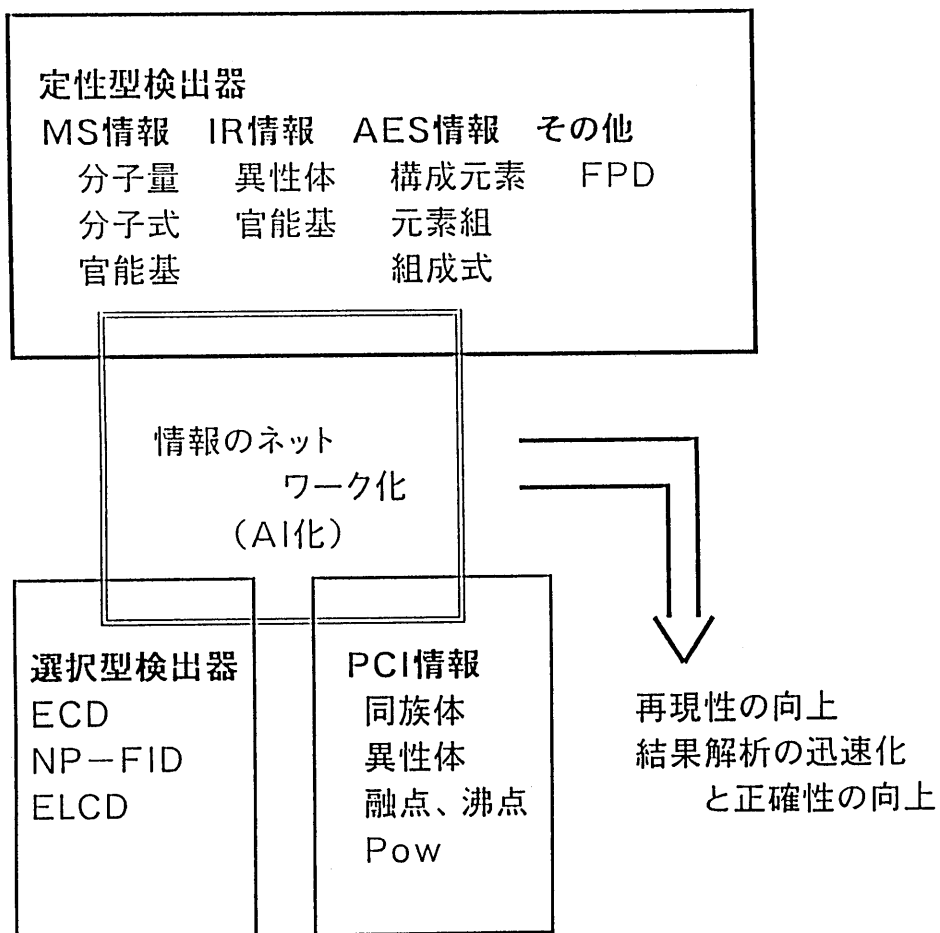
年 月 日：

FDA多成分々析法-e (PAM)

GLC検出器の特性



GLC分析の将来像



分析法の将来像

目的に合致した方法

再現性

検出限界と定量限界

行政調査

行政試験・検査

現在の実状を考慮するとき（対象農薬、要員）、
スクリーニング法の導入を図るべきである

分析結果の保証と評価

分析法

colaborative study

標準物質の品質と管理

分析担当者

保証制度と保証機関

内部保証 → 研究所（研究室）内の評価制度

外部保証 → 第3者機関による評価制度

食品中残留農薬のGC分析

東京都立衛生研究所
永山敏廣

1. 食品の残留農薬に係わる規制

1-1 食品中残留農薬と法律

(1) 農薬取締法

農薬の登録と取り締まり
登録保留基準の設定
販売の制限・禁止，使用規制
安全使用基準の設定

(2) 食品衛生法

食品規格（残留基準）の設定
市販食品の検査

(3) 植物防疫法

有害な動植物の駆除と蔓延防止

1-2 残留基準と使用基準

(1) 農薬に係わる基準

① 食品衛生法 第7条

食品の規格基準

（第22条：処分
第30条の2，第33条：罰則）

② 農薬取締法 第3条の2

農薬登録保留基準

農薬取締法 第12条の6

農薬安全使用基準

③ 国際食糧農業機関 (FAO) / 世界保健機関 (WHO)

食品規格委員会 農薬部会による基準：国際残留農薬基準 (FAO/WHO MRLs)

1-3. 食品衛生法 食品規格

(1) 厚生省告示

1 穀類、豆類、果実、野菜、種実類、茶及びホップの成分規格

(1) 穀類

次の表の第1欄に掲げる穀類は、同表の第2欄に掲げる物をそれぞれ同表の第3欄に定める量を超えて（ただし、同表の第2欄に掲げるカドミウム及びその化合物にあつては同表の第3欄に定める量以上）含有するものであつてはならない。この場合において、同表の第2欄に掲げる物について同表の第3欄に「不検出」と定めているときは、その物が検出される物であつてはならない。

第 1 欄	第 2 欄	第 3 欄
大麦	2, 4, 5-T アミトロール アルジカルブ ⋮	不検出 不検出 0.02ppm ⋮
米（玄米をいう。以下同じ。）	BHC ^{注1)} DDT ^{注2)} EPN 2, 4, 5-T アミトロール アルジカルブ イソプロカルブ ⋮ カドミウム及びその化合物 ⋮ グルホシネート ⋮ 臭素 ⋮	0.2ppm 0.2ppm 0.1ppm 不検出 不検出 0.02ppm 0.5ppm ⋮ Cdとして1.0ppm ⋮ 0.50ppm ⋮ 50ppm ⋮

注 1) α-BHC, β-BHC, γ-BHC及びδ-BHCの総和をいう。

注 2) DDD及びDDEを含む。

⋮

(2) 豆類

⋮

(3) 果実

⋮

(7) ホップ

⋮

2 穀類、豆類、果実、野菜、種実類、茶及びホップの成分規格の試験法

(1) 検体

1. 穀類

次の表の第1欄に掲げる食品の種類に応じそれぞれ同表の第2欄に掲げるものを検体とする。

第 1 欄	第 2 欄
大麦及びそば	脱穀した種子
小麦及びライ麦	玄麦
米	玄米
とうもろこし	外皮、ひげ及びしんを除いた種子
上記以外の穀類	脱穀した種子

⋮

3. 果実

次の表の第1欄に掲げる食品の種類に応じそれぞれ同表の第2欄に掲げるものを検体とする。

第 1 欄	第 2 欄	
核果果実	あんず、うめ、おうとう、すもも及びネクタリン	果梗 ^{こう} 及び種子を除去したもの
	もも	果皮及び種子を除去したもの
かんきつ類果実	オレンジ、グレープフルーツ、なつみかんの果実全体、ライム及びレモン	果実全体
	なつみかん及びみかん	外果皮を除去したもの
	なつみかんの外果皮	へたを除去したもの
	上記以外のかんきつ類果実	果実全体
⋮	⋮	

(2) 試薬・試液

次に示すもの以外は、第2 添加物の部C 試薬・試液等の項に示すものを用いる。

なお、(特級)と記載したものは、日本工業規格試薬の特級の規格に適合するものであることを示す。

アセトニトリル アセトニトリル300mlをすり合わせ減圧濃縮器を用いて濃縮し、アセトニトリルを除去する。この残留物をn-ヘキサン 5mlに溶かし、その5 μ lを電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフに注入して試験するとき、ガスクロマトグラム上のn-ヘキサン以外のピークの高さは、 2×10^{-11} gの γ -BHCが示すピークの高さ以下でなければならない。

アセトン アセトン300mlをすり合わせ減圧濃縮器を用いて濃縮し、アセトンを除去する。この残留物をn-ヘキサン 5mlに溶かし、その5 μ lを電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフに注入して試験するとき、ガスクロマトグラム上のn-ヘキサン以外のピークの高さは、 2×10^{-11} gの γ -BHCが示すピークの高さ以下でなければならない。

アミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラム (360mg) 内径8~9mmのポリエチレン製のカラム管に、アミノプロピルシリル化シリカゲル360mgを充てんしたもの又はこれと同等の分離特性を有するものを用いる。

亜硫酸ナトリウム 亜硫酸ナトリウム (特級)

アルゴン 純度99.998v/v%以上のものを用いる。

⋮

カラムクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウム カラムクロマトグラフィー用に製造した合成ケイ酸マグネシウム (粒径150~250 μ m) を130°で12時間以上加熱した後、デシケーター中で放冷する。

⋮

(3) BHC、DDT、アルドリン、エンドリン、ジコホール、ディルドリン、テフルトリン及びハルフェンプロックス試験法

1. 装置

電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ及びガスクロマトグラフ・質量分析計を用いる。

2. 試薬・試液

第1 食品の部D 各条の項の○ 穀類、豆類、果実、野菜、種実類、茶及びホップ
の2 穀類、豆類、果実、野菜、種実類、茶及びホップの成分規格の試験法の目の(2) 試薬・試液に示すものを用いる。

3. 標準品

α -BHC 本品は α -BHC99%以上を含む。

融点 本品の融点は157~159°である。

β -BHC 本品は α -BHC98%以上を含む。

融点 本品の融点は308~310°である。

⋮

4. 試験溶液の調製

a. 抽出法

⋮

2. 公定法におけるGC分析例

2-1. 分析手法の内訳

4. 試験溶液の調製

a 抽出法

- ① 穀類、豆類及び種実類の場合
- ② 果実、野菜及び抹茶の場合
- ③ 抹茶以外の茶の場合

b 精製法

5. 操作法

- a 定性試験
- b 定量試験
- c 確認試験

2-2. 試料の調製方法

(1) 穀類、豆類及び種実類の場合

検体を420 μ mの標準網ふるいを通して粉砕した後、その10.0gを量り採り、水20mlを加え、2時間放置する。

(2) 果実、野菜及び抹茶の場合

果実及び野菜の場合は、検体約1kgを精密に量り、必要に応じ適量の水を量って加え、細切均一化した後、検体20.0gに相当する量を量り採る。

抹茶の場合は、検体5.00gを量り採り、水20mlを加えて2時間放置する。

(3) 抹茶以外の茶の場合

検体9.00gを100°の水540mlに浸し、室温で5分間放置した後、ろ過し、冷後ろ液360mlを500mlの三角フラスコに移す。

2-3. 残留農薬分析に利用されるGC用検出器

(1) 検出器の種類とその応用例

電子捕獲型検出器 (ECD) …有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬など

アルカリ熱イオン化検出器 (FTD) …有機リン系農薬、含窒素系農薬など

又は高感度窒素・リン検出器 (NPD)

炎光光度型検出器 (FPD)

リン用干渉フィルター (波長526nm) …有機リン系農薬

硫黄用干渉フィルター (波長394nm) …キノメチオネート、ジメチピン、ベンフレセート

スズ用干渉フィルター (波長610nm) …有機スズ系農薬 (シハキチン)

水素炎イオン化検出器 (FID) …メトプレン

ガスクロマトグラフ・質量分析計…種々農薬の確認

(2) 公定法における利用例

検出器の種類	試験法の数	対象農薬数
ECD	16 (1)*	36 (1)
FTD (NPD)	22 (4)	42 (29)
FPD [P]	4 (1)	33 (1)
[S]	3	3
[Sn]	1	1
FID	1	1
計	47 (6)	116 (31)
GC-MS	37	106

* : ()内は併用例

2-4. 利用されるカラムの例

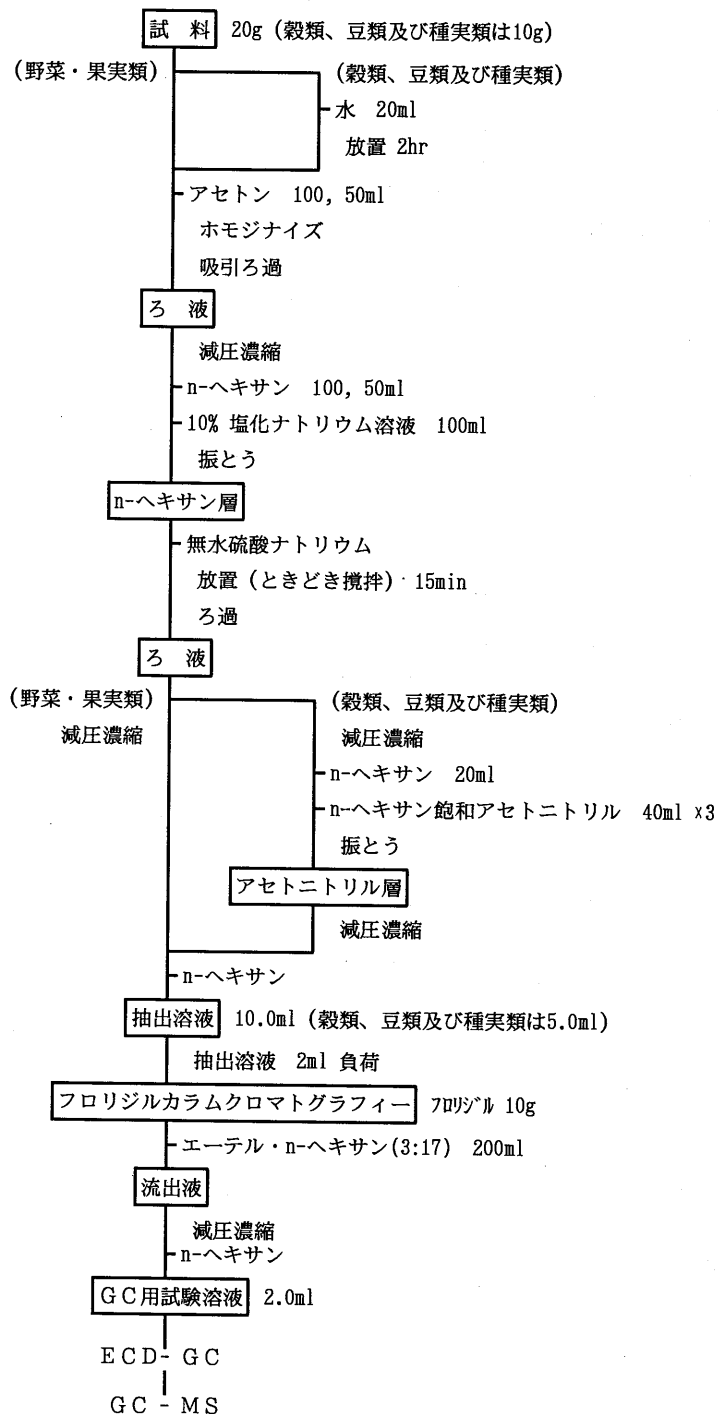
カラム	市販品の例	試験法の数
キャピラリーカラム		
メチルシリコン	DB-1, CBP-1, HP-1, BP1, SPB-1, TC-1	16(4)
5% フェニル-メチルシリコン	DB-5, HP-5, SPB-5, Rtx-5, BP5	9(1)
50% フェニル-メチルシリコン	DB-17, HP-50+, SPB-17, Rtx-50	4(1)
14% シアノプロピルフェニル-メチルシリコン	DB-1701, Rtx-1701, CBP10, TC-1701	3(1)
50% シアノプロピルフェニル-メチルシリコン	DB-225, HP-225, SPB-225, Rtx-225	1
50% トリアロオプロピル-メチルシリコン	DB-210, SP-2401	5
ホリエチレングリコール	DB-WAX, BP20, HP-Wax, CBP20	(1)
	小計	38(8)
パケットカラム		
シリコン	OV-1, 3, 17, 101, 330, DC-200, DCQF-1	8
強極性シアノシリコン	OV-275	1
ジエチレングリコールサクシネート+リン酸	DEGS+H ₃ PO ₄	(1)
	小計	9(1)
	計	47(9)

()内は併用例

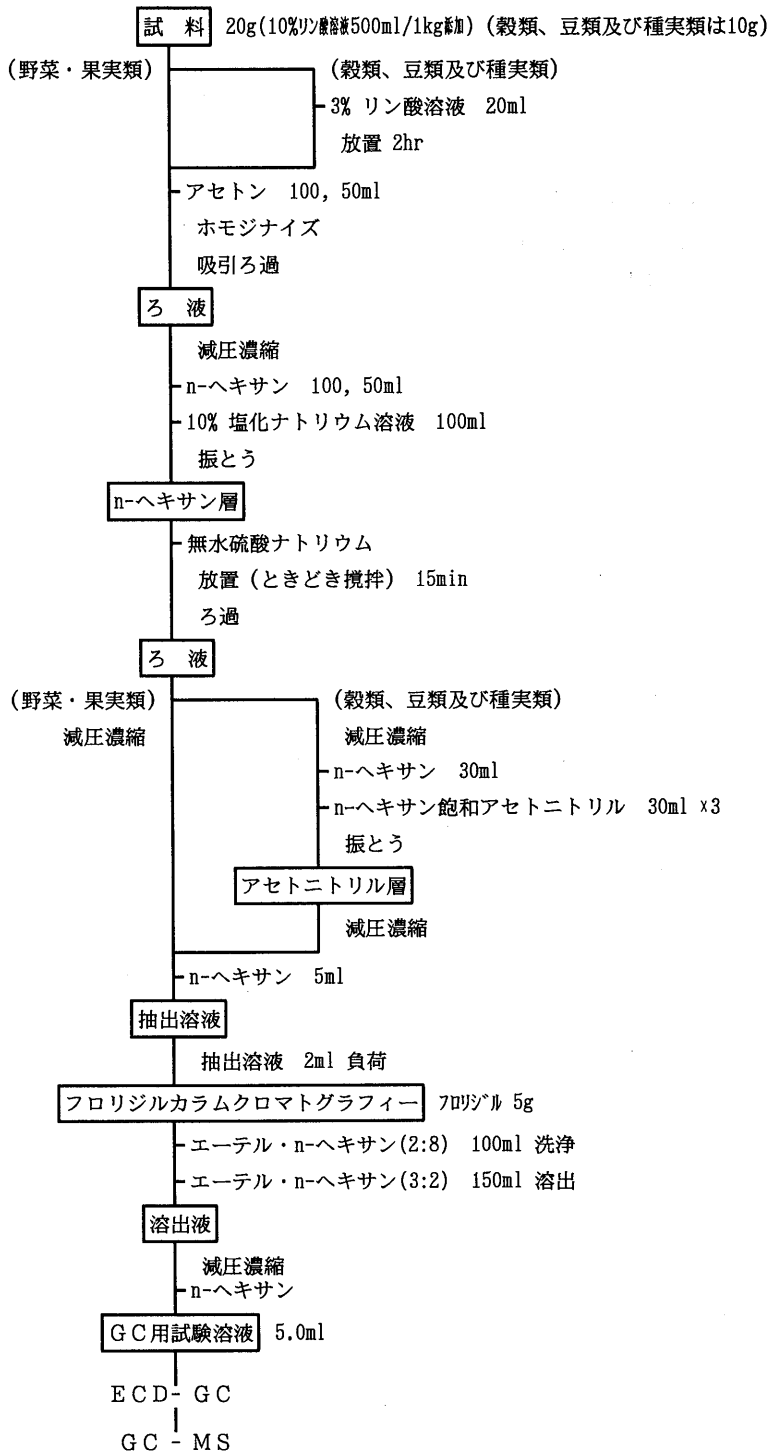
2-5. 分析例

① 有機塩素系農薬 (平成8年9月2日 厚生省告示第221号)

BHC, DDT, アルドリン, エンドリン, ジコホル, デイルトリン, テフルリン及びビナルフェン^o ロックス試験法



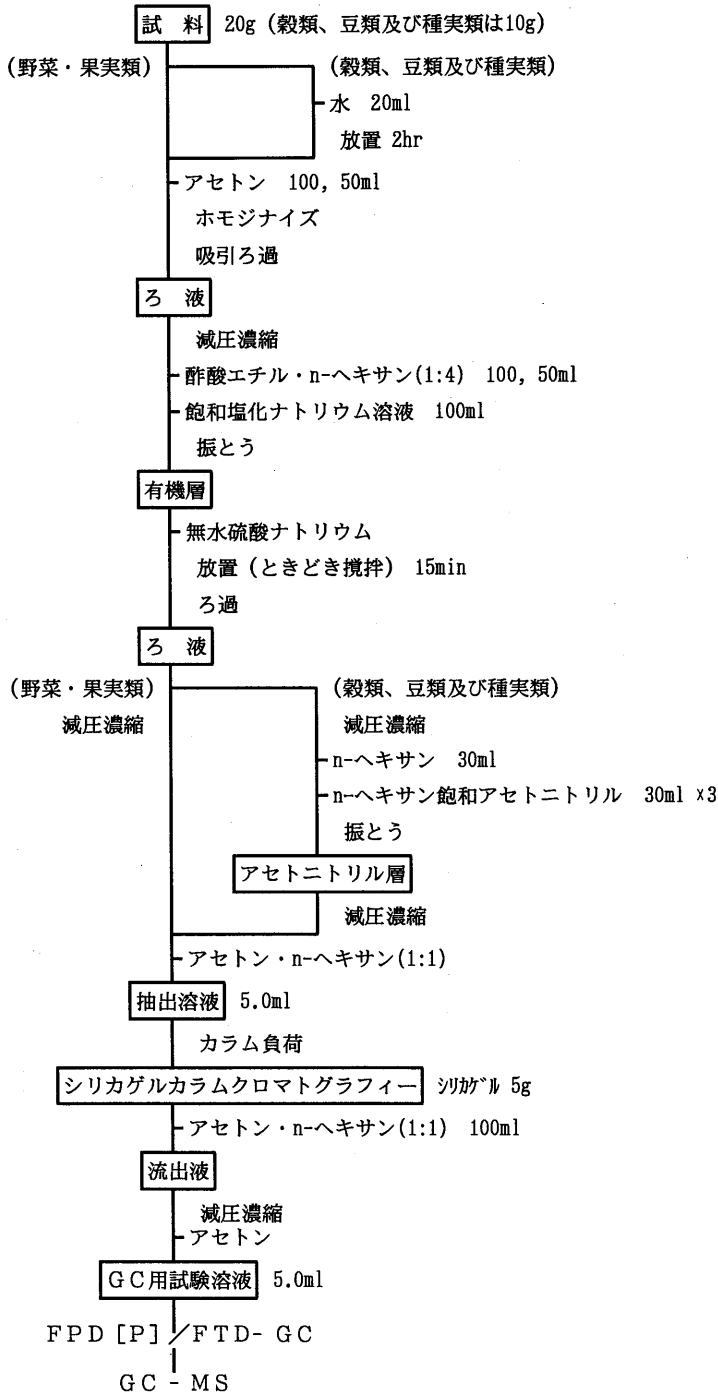
カブタホル、キアタン及びクロルベンゾレート試験法



② 有機リン系農薬 (平成7年8月14日 厚生省告示第161号)

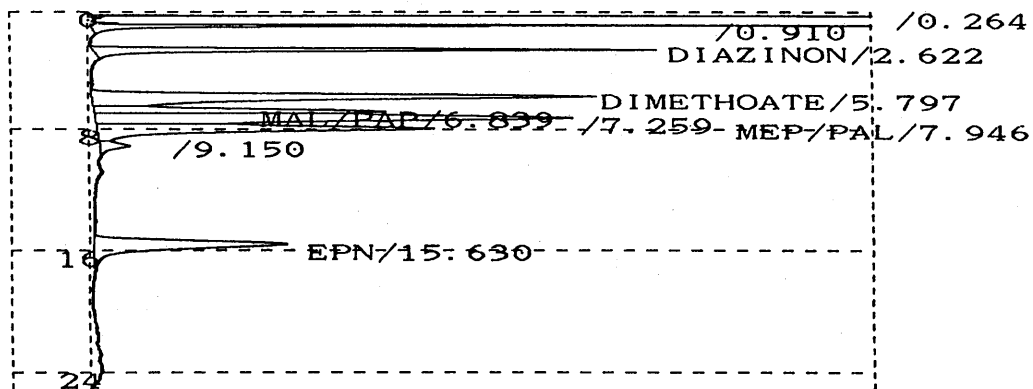
EPN, エデイフェンホス, エトプロホス, エトリムホス, ガスサホス, キナルホス, クロルピリホス, クロルフェンピホス, ジメチルピホス(E, Z), ジメトエート, ダイアジリン, チオメトン, テルブホス, トルクロホスメチル, パラチオン, パラチオンメチル, ピラクロホス, ピリミホスメチル, フェントロチオン, フェンスルホチオン, フェンチオン, フェントエート, プタミホス, プロチオホス, ホキシム, ホサロン, ホスチアセート及びマラチオン

試験法



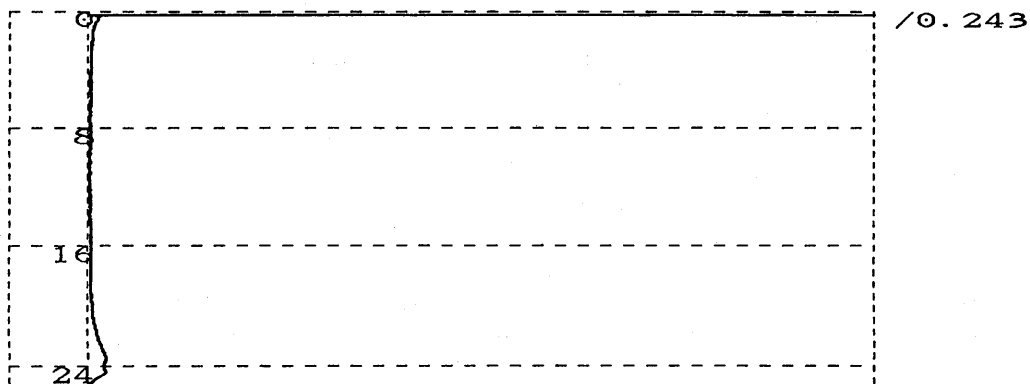
GCクロマトグラム例 (パックドカラム)

標準品

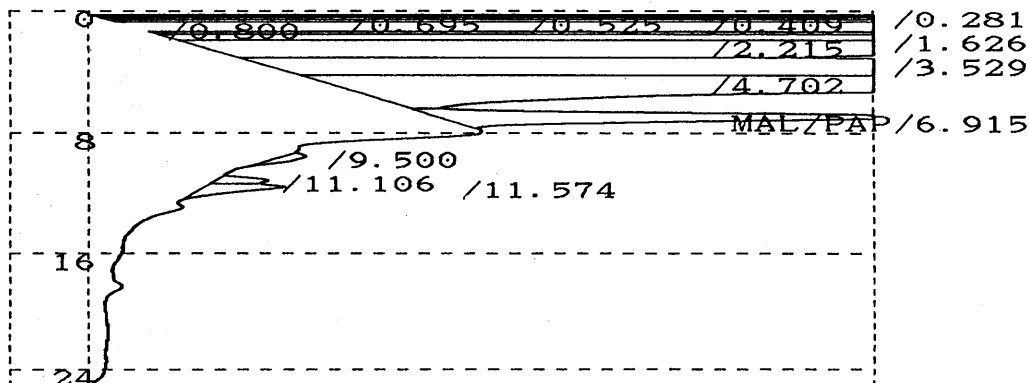


試料抽出液

オクラ

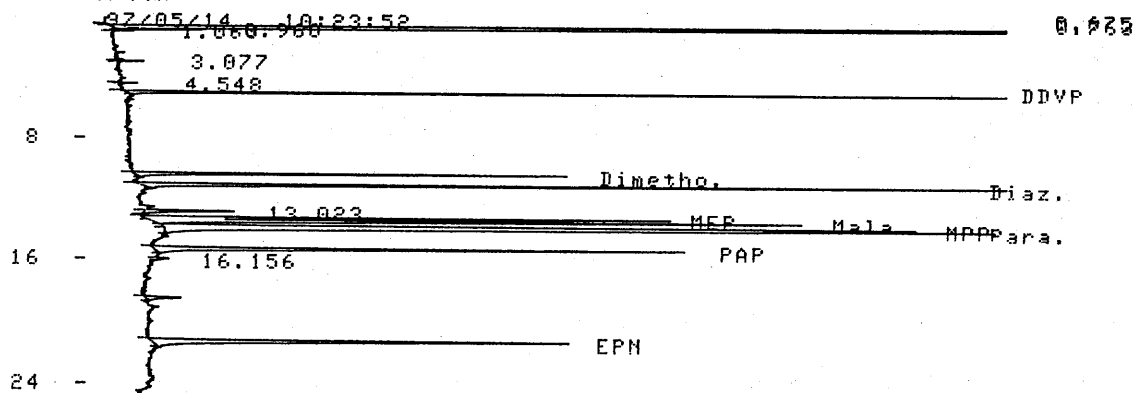


ニンニク



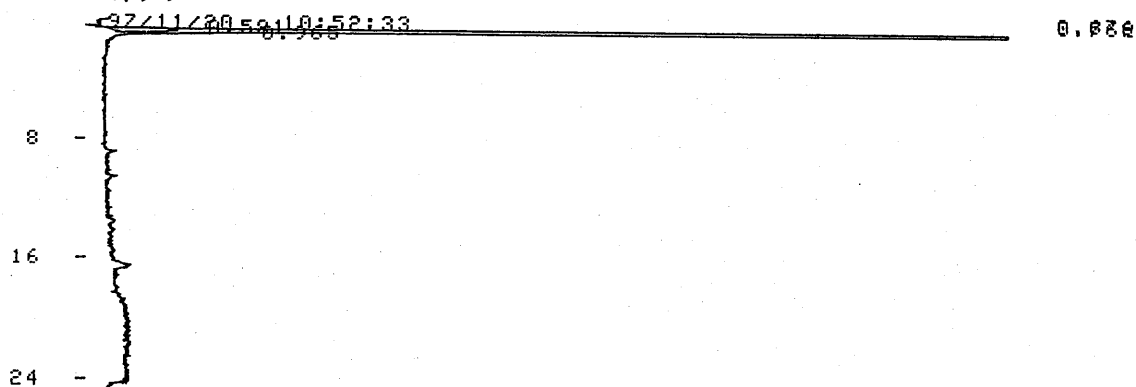
G Cクロマトグラム例 (キャピラリーカラム)

標準品

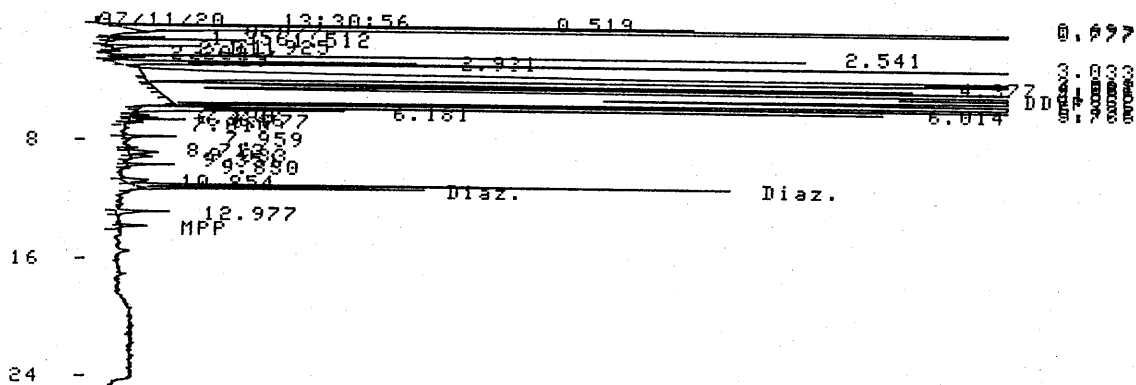


試料抽出液

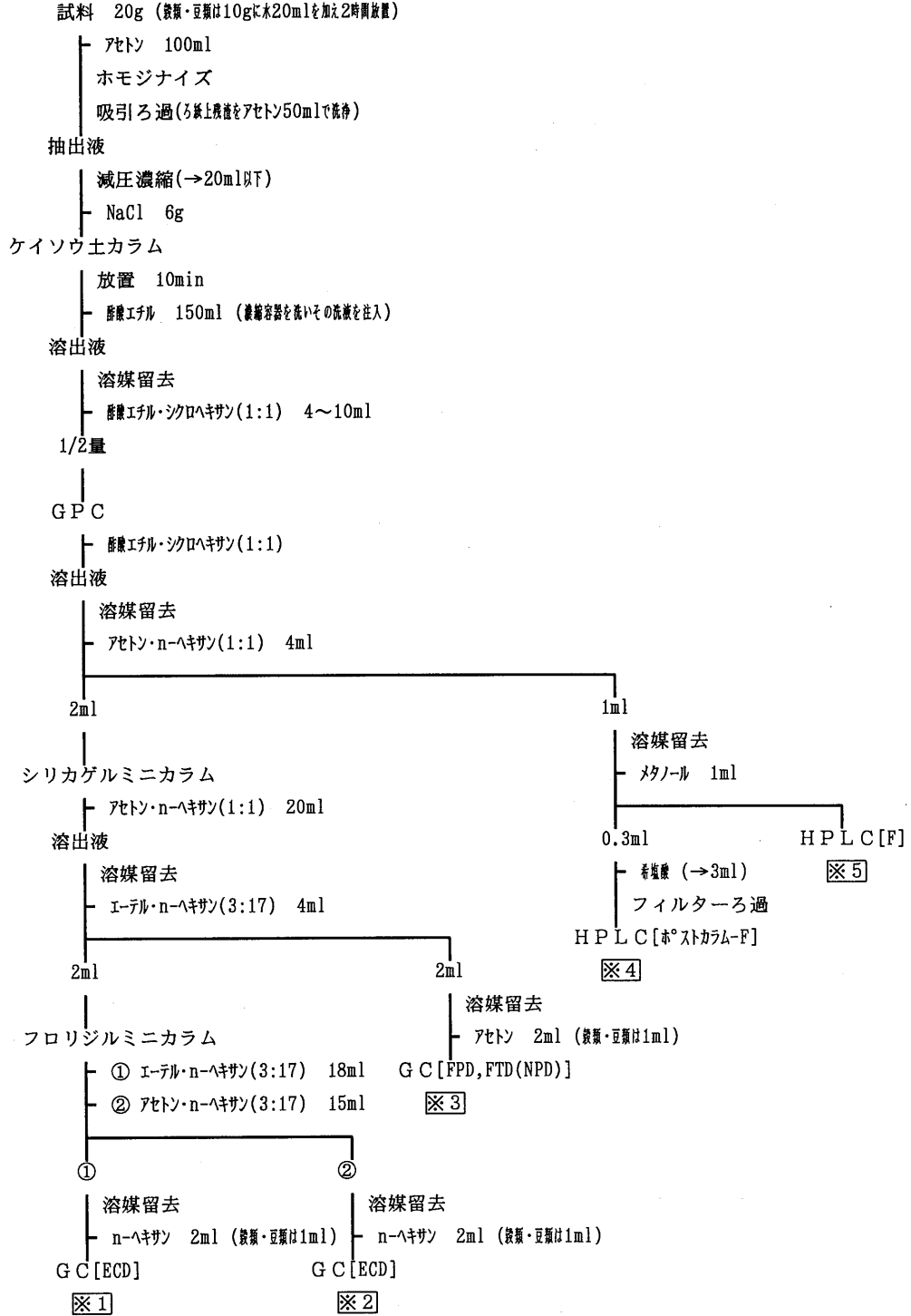
オクラ



ニンニク



3. 迅速一斉分析法



残留農薬迅速分析法

- ※1, ※2 : 有機塩素系農薬, ヒレスロイド
- ※3 : 有機リン系農薬, 窒素系農薬
- ※4 : N-メチルカーバメイト
- ※5 : ピリミカーブ

煩雑で多くの労力と時間を要する食品中の残留農薬試験は、選択性の良いグループ試験に基づく確認手法の簡略化と、多成分同時分析に基づく操作手法の軽減の二つの手法に分かれている。食品中の残留農薬の試験は、そのマトリックスの多さと複雑さから、低レベルの農薬を精度良く測定する画一的な方法は、今のところまだ確立されていない。GLPの導入に伴い、食品中の残留農薬分析についても、いつでも誰でも精度よくできる手法の確立が求められている。残留農薬試験法の標準作業手順(SOP)は、基本的な標準手法であり、多くの食品についてほとんど問題なく分析できるが、すべての食品について精度よく分析できるとは限らない。今後、分析機器の高度化や分析ソフトの開発などに伴い、さらに自動化、迅速化が進むと思う。しかし、精度良い結果を得るためには、分析データの解析に分析担当者の高度な経験や知識などが求められる。食品中の農薬の分析は誤認との戦いといっても過言ではない。試験法を熟知し、得られたデータに対する確に判断できる技術を身につける必要がある。

最近開発された農薬には、環境に優しい、比較的安定性の低い、熱分解しやすい農薬も多い。高速液体クロマトグラフの利用も増えているが、ガスクロマトグラフの持つ優れた選択性や簡便性は、今後も大いに利用され続けるであろう。バックドカラムからキャピラリーカラムへ。FIDからECD、そしてFTD(NPD)、FPD、MS検出器へ。超臨界流体を用いた自動抽出・前処理装置付きガスクロマトグラフも市販されている。より高度化されていく機器の特性を理解し、大いに利用していきたいものである。

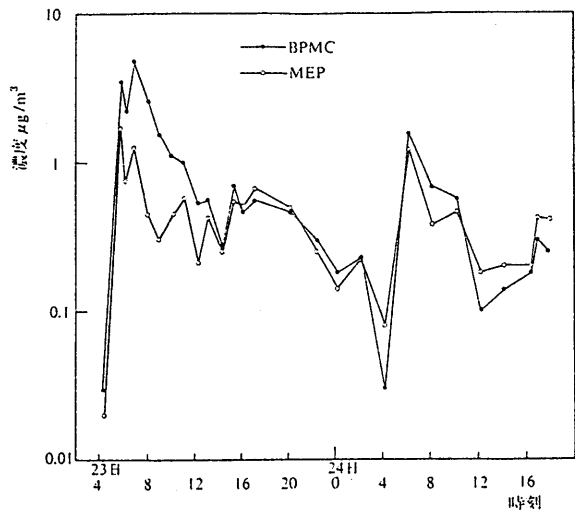
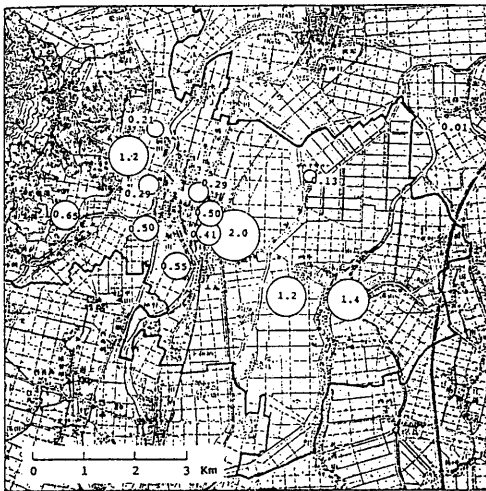
農業による大気汚染の測定方法と調査事例

横浜国立大学 環境科学研究センター 花井 義道

① 水田地帯

水田は主食である米を供給、表土の保全と洪水を防止、多くの生物が生息、恵まれた水田地帯の環境→ 1950年代から石油化学工業によって安価な農薬が大量生産、使用量が激増→ 生物種減少 空中散布は特に大量の農薬が一時に使用され、周辺住民にも健康被害 空中散布→ ミストとして飛散、落下→ 広範囲の膜→ 揮発

農薬大気汚染測定方法：Tenax 捕集管（1 ml ガラス注射筒に0.5 ml Tenax GCを充填）に、通常10ℓを10分で採取、捕集管に針を付け、キャリア-ガスを通し、260℃に加熱してガスクロマトグラフへ導入する。この方法は全量導入でき、微量分析に適する。有機リン系→ FPD、FTD 有機塩素系→ ECD カ-バメイト系→ FTD 農薬全般→ GC/MS-SIM



C-1 新潟県巻町大気中 MEP濃度分布 1988.7 単位： $\mu\text{g} / \text{m}^3$ C-2 住宅地における濃度変化 巻町 単位： $\mu\text{g} / \text{m}^3$

人体被害は、住民へのアンケートと環境大気調査結果から、有機リン系農薬 MEPの場合、 $1 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 以上のレベルで発生することが分かった。吸入毒性は強い。農薬は毒物であり、その使用が環境汚染を引き起こすのは当然。生態系への影響も大きい。使用量は必要最低限にしていくべきである。空中散布はそれに逆行している。

② 野菜单作地帯

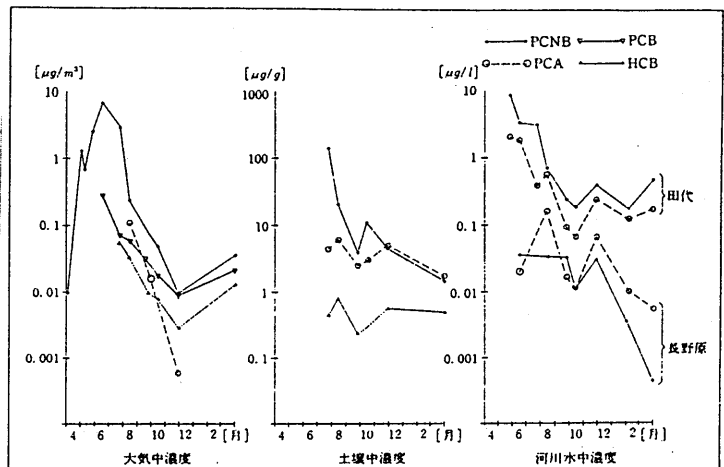
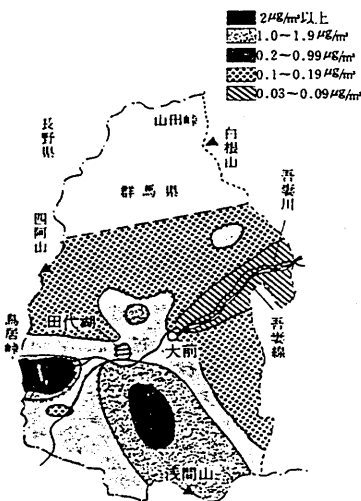
単作、連作地帯では大量の化学肥料、農薬が使用されている。

例：群馬県嬬恋村 キャベツ畑（約 2500ha）で根こぶ病の殺菌剤 PCNB 粉剤（バククロニトロベンゼン 20%含有）を年間 800t 使用（1985年）

大気汚染の調査を長期間実施（1985～1987） 自動車で移動し、車のバッテリーを電源として、真空ポンプでTenax 捕集管に試料を採取。

機器：GC/ECD (HP-5840)、カラム HP-1 25m× 0.32mm × 0.5μm

PCNB 粉剤は不純物として、バククロベンゼン、ヘキサクロベンゼンを含み、また土壤中でバククロアニリンに変化する。これらの成分も、大気、土壌、下流河川の水質、キャベツ残留量について調べた。大気汚染は6月頃最高濃度（ $1 \mu\text{g} / \text{m}^3$ 以上）となり、広範囲の汚染が見られた。冬季のPCNBのレベルは夏期の1/1000まで減少した。土壌中、特に深い（30cm）ころではバククロアニリンに大部分変化していた。河川では、吾妻川60Kmの渋川でもPCNB検出が検出された。キャベツのPCNBの含有量は根の中に多く、葉には極微量しか存在しなかった。都会で食用とされる際の残留農薬量より、呼吸による地域住民の摂取量のはるかに多く問題である。地元ではPCNBの使用を中止し、連作から輪作へ転換する方針を立てた。

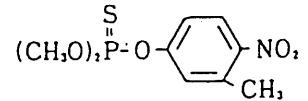
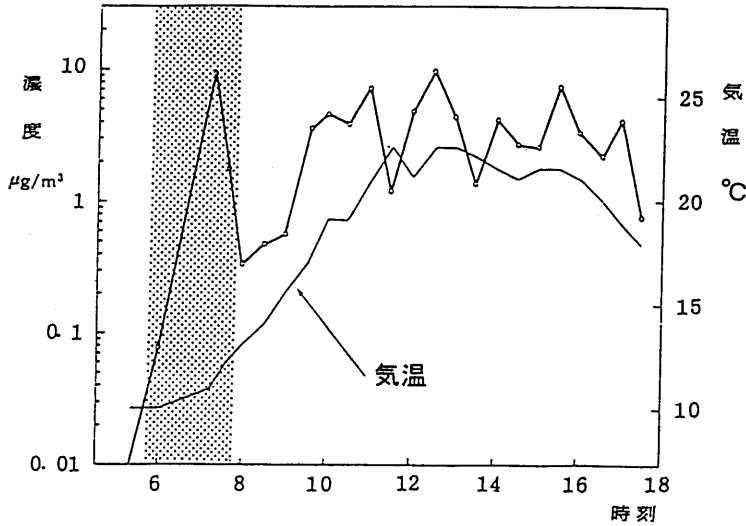


C-3 大気中PCNB濃度分布

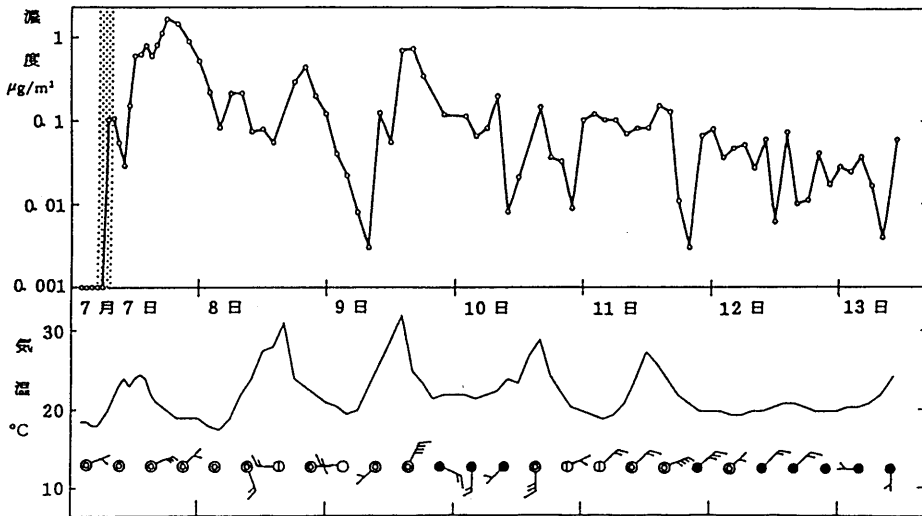
C-4 嬬恋村環境中PCNB等の年間濃度変化

③ 山林の農薬空中散布による大気汚染

松枯れの原因をマツノザイエンチュウとする説 → 運ぶマツノダラカミキリを殺虫する目的で、メチオン (MEP) または NAC を ヘリコプター で散布 → 本来は清浄であった森の大気は一週間以上汚染、数多くの昆虫が死ぬ。マツノダラカミキリの死骸は見当たらず。→各地の市民団体が反対→ 中止



三峰山の大気中 MEP 濃度時間変化 (1986. 7. 9)



信夫山の大気中 MEP 濃度日変化 (1986. 7. 7 ~ 7. 13)

家庭用の殺虫剤、防虫剤使用による室内空気汚染

冬でも暖かい室内、夏の高い湿度 → 害虫、黴の発生しやすい条件 →
 マスメディアによる宣伝効果 → 殺虫剤、殺菌剤、防虫剤が多量に使用される。

調査例 ① くん煙剤 (バルサンPVゼット) 6畳和室で部屋を閉め使用

空気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	使用中	1時間後	6時間後	24時間後
DDVP (有機リン塩素系)	2600	230	35	5
ベルメトリン (ピレスロイド系)	4	940	48	0.6

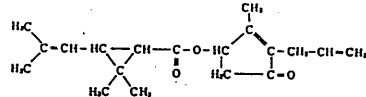
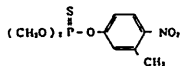
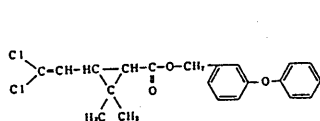
調査例 ② 殺虫剤スプレー (スミチオンAプラス) 洋間 (18 m^2) 部屋を閉め10秒使用

空気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	使用中	1時間後	6時間後	1日後	7日後
フェニトロチオン (有機リン系)	1760	28	3	2	0.1

調査例 ③ 蚊取り線香 洋間 (18 m^2) 部屋を閉め 一巻 7.5 時間使用

点火後の空気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1時間	2時間	6時間	12時間	1日後	7日後
アレスリン (ピレスロイド系)	9	18	69	4	1	0.03

(CH_3O), $\text{PO}-\text{OCH}_2-\text{CCl}_2$,



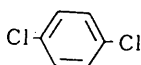
調査例 ④ 防虫処理した畳 (畳床の中に粒状のナフタリン、裏紙にスミチオン)

和室 (8 畳) の畳入れ替え直後、強い刺激臭、部屋を閉めて測定

空気中濃度 (ppb)	畳部屋	階段上	外気
ナフタリン	340	19	< 1

調査例 ⑤ トイレで防虫剤 (p-ジクロロベンゼン、球状 4 cm Φ) 1 個使用

	防虫剤 重量 (g)	p-ジクロロベンゼン 空気中濃度 (ppb)				
		トイレ	隣部屋	離れた部屋	玄関	外気
初日	150	2000	780	130	17	5
1週間後	82	490	310	93	9	4
2週間後	36	290	97	63	8	2
3週間後	14	140	64	21	3	2
1か月後	0	5	3	10	2	2



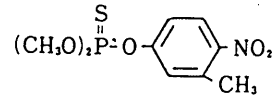
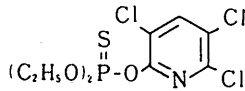
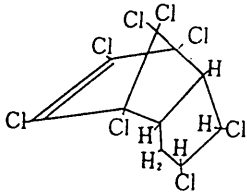
白蟻駆除剤の推移

床下の密閉度が高く、高温、多湿では白蟻が発生しやすい。
設計の変更（床下換気、虫害に強い木材）ではなく、
安易に薬剤を推奨する建設省の方針

1974～ クロルデン（有機塩素系）化学的に安定
→ 大気、水など広く環境汚染
→ 脂溶性で生体に濃縮（食物連鎖）→

1986 クロルデン全面的に使用禁止（化審法）

1986～ クロルピリホス（有機リン塩素系）、フェニトロチオン（有機リン系）、
ホキシム（有機リン系）、ピリダフェンチオン（有機リン系）、
S-421（有機塩素系）



白蟻駆除剤 散布後の室内空気汚染

被害調査例 ①

クロルピリホスの油剤（木材用）とカプセル（土壌用）で床下処理
→ 当日より頭痛、倦怠、内臓疾患、コリンエステラーゼ低下 → 散布3週間後調査

クロルピリホスの空気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1階 0.24 2階 0.011 床下 30

被害調査例 ②

クロルピリホスの油剤（木材用）とフェニトロチオンのカプセル（土壌用）で床下処理
→ 当日より胃痛、入院、退院後転居 → 散布3か月後調査

クロルピリホス 空気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1階 0.49 2階 0.23 床下 78
フェニトロチオン 空気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1階 0.10 2階 0.04 床下 16

被害調査例 ③

ザオール（トラロメトリン 0.3%，S-421 15%）で床下処理
→ 当日より、腹痛、のどの痛み、吐き気 →

3か月後調査 S-421 空気中濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1階 1.3 床下 46
2年後調査 1階 0.4 床下 33

農薬空中散布による大気汚染

花井 義道

(横浜国立大学環境科学研究センター)

はじめに

農薬を航空機で散布する“空中散布”は1958年以来、主として水田の殺虫、殺菌を目的として全国各地の農業団体によって実施されている。林業においても1977年の松くい虫被害対策特別措置法によって空中散布が推奨されて以来、各地の山森に殺虫剤が散布されてきた。空中散布は多量の農薬、すなわち生物に効果的に作用する毒物を広大な領域に拡散させるため、散布地域の生態系を破壊し、また周辺地域住民の健康障害を引き起こす原因ともなる。

当研究室では1985年以来、農薬による環境汚染、とりわけ大気汚染を主要な研究課題として各地で調査を実施し、その結果を報文として発表してきた^{1)~3)}。いずれもマスコミに報道され、社会的な反響が大きかった。本報では空中散布による大気汚染について、これまでの調査研究結果を要約して報告する。

1. 農薬の揮発について

市販されている農薬の大部分は窒素、リン、塩素等を含有する分子量200~400程度の有機化合物である。くん蒸剤以外は不揮発性で、こぼしたとしてもごく一部しか気化しない。

しかし、コップに入れておいても量の変化のない水は、霧吹きで窓等に吹き付けると短時間に消失する。これは空気と接している表面積、すなわち揮発に関与する分子数のはるかに大きいためである。

空中散布の場合は、ミスト状に散布された農薬が数km四方にわたって、地表と空間の接点に膜を形成するため気化する分子数は膨大となる。

一般に農薬残存面密度を x ($\mu\text{g}/\text{m}^2$) とすると、残存量と経過時間の関係式は、分子皮膜が単層の場合は

$$-dx/dt = ax \quad (1)$$

多層の場合は

$$-dx/dt = b \quad (2)$$

となる。 a , b は温度によって定まる速度定数で

ある。

散布量を M , 散布表面積を S とすると、面密度は

$$x = M/S \quad (3)$$

であるから、大気中へ揮発する農薬の総揮発速度は

$$-dM/dt = -Sdx/dt = \begin{cases} bS \left[S \leq \frac{M}{x_1} \right] \\ aM \left[S > \frac{M}{x_1} \right] \end{cases} \quad (4)$$

x_1 は単層の飽和面密度である。すなわち総揮発速度は、単層飽和面積 M/x_1 までは面積に比例して増加するが、 M/x_1 以上では一定となる。

農薬が付着する表面の材質は植物や土であるが、実際に使用される農薬の希釈率程度では、散布液が直接付着した膜は多層となる。したがって速度定数 b は、分子間力による結合エネルギーを Q , 温度を T とすると、 $e^{-Q/kT}$ に比例した数値となる。

以上の関係式は実験室で確認し、代表的な農薬成分について速度定数を求めた¹⁾。

2. 山林への空中散布

枯枯れ防止の理由で各地の山林に空中散布される農薬は、マツノマダラカミキリを殺虫することを目的とする。有機リン系の MEP (スミチオン) 又はカーバメイト系の NAC が 6 月～7 月ごろに散布される。

これらの農薬は人体にも毒性が強いため、散布地域付近の住民の健康障害を懸念する団体や、森に豊かに生息している生物を殺傷し、自然生態系を破壊することを危惧する団体が各地で空中散布の反対運動に取り組んできた。

筆者らが空中散布農薬の大気汚染を調べたのは 1985 年 6 月、群馬県高崎市の観音山が最初である。このときは全く予測がつかなかった。散布地域及び周辺で Tenax 捕集管に大気を 10 l 以上濃縮し、GC-FPD で分析した結果、大気中から 0.001～1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲で MEP が検出された。最高値は散布直後の早朝ではなく、夕方であった。汚染は 5 日間、雨が降るまで継続した¹⁾。

翌年、沼田市三峰山の散布地域内の山林の定点で、気温と大気中のスミチオン濃度との関係を調べた。図 1 に結果を示す。早朝のピークは散布中のミストの影響を直接受けたものであり、いったん減少してからの増加は樹木葉上に付着した農薬からの揮発を示し、気温との相関が認められる。最高値は 12 時 32 分の 9.66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、散布中直下よりも高い値であった²⁾。

さらに長期間の経時変化を調べるために、試料の自動採取装置を開発し、福島市中央に位置する信夫山に散布された MEP 大気中濃度の経時変化

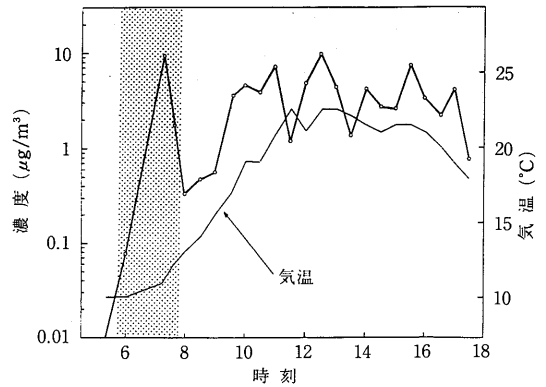


図 1 三峰山の大气中スミチオン濃度

を、散布地域境界から約 100 m 離れた民家で 1986 年 7 月 7 日から 1 週間にわたって調べた。

図 2 に示すとおり、大気中のスミチオン濃度は散布直後から上昇し、以後増減を繰り返しながら次第に減少し、1 週間で 1/10 以下のレベルとなっている。短期的増減については、気温と風向の影響が認められている。長期的に減少するのは、葉に付着した農薬の膜が、薄い所から順次消失し、結果として表面積が減少するためである。

信夫山空中散布の当日は、散布 5～6 時間後、距離別変化についても調べた。採取地点は、散布森林内、風上に当たる 1.5 km 地点から、風下に当たる南方 8 km 地点までとした。この間の天候は曇り、北～北北東の風 0～2 m/s であった。

森林内最高値は 2.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、1～2 km 離れた福島市中心部では 0.10, 0.051 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 5 km 離れた住宅地で 0.008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。8 km 離れた地点で不検出となった。風上はいずれも不検出であ

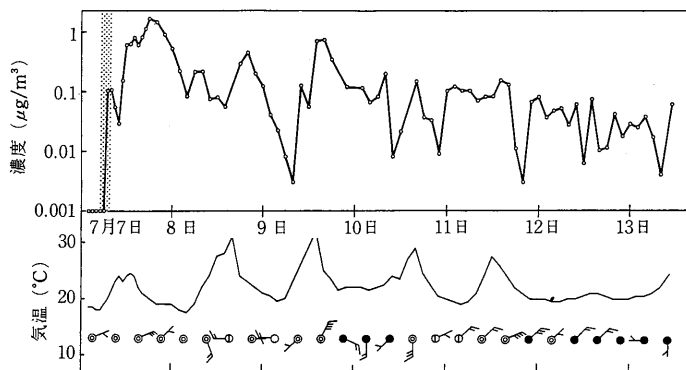


図 2 信夫山のスミチオン大気濃度日変化

った。このことは、農薬散布地域を発生源として広大な範囲に大気汚染を形成することを示している²⁾。

なお三峰山の調査では、MEP 散布によって殺された虫の数量についても調べた。1 m² のアルミ枠に白布を張ったものを、散布の前日に森林内の地上50 cm の所に設置して落ちてくる虫の死がい調べた。また林道に沿って地面に落ちている大きな昆虫の死がいも集めた。

その結果、チョウ、ガ、アリ、ハチ、甲虫、バッタ、アブラムシ等が数多く採取されたが、マツノマダラカミキリは1匹も見つからなかった²⁾。この現象は他の地域での調査でも共通しており、いまだにマツノマダラカミキリの死骸を見つけることはできない。

このことは、松枯れの原因がマツノマダラカミキリが伝播するマツノザイセンチュウによるものと仮定したとしても、益虫を殺すばかりで全く効果を挙げていないことを示している。

空中散布を必要とするならば、殺虫すべきマダラカミキリの生息状況を把握すべきであるのに、空散実施自治体は最低限の調査もせず、ただ半年以上前に決められた日程と予算を消化するだけのように見受けられた。予算はともかく、生態系破壊の代償は大きい。

3. 水田への空中散布

水田は、我が国の主食である米を供給するばかりでなく、表土の浸食と洪水を防止する機能を備えており、土と水の保全に大きな役割を果たしている。また水田には数多くの生物が生息しており、田園地帯は豊かな自然環境を保ってきた。

自然と人工との境界があいまいな、というより自然を取り込んだ日本文化は、水田を中心とした生活様式を基盤にしているように思える。

水田で農薬が使用されるようになったのは1950年ごろからで、石油化学工業によって安価な農薬が大量生産され使用量は激増した。それに伴い水田の生物種は減少し、農薬によって健康をむしばまれる人は増加した。広大な水田地帯に一齐に多量の農薬を散布する空中散布は、当事者以外の周辺住民にも被害を与えている。

ここで報告する調査事例は、コシヒカリの産地として知られる新潟県巻町で1988年に実施したも

のである。この地域では「食生活改善普及会」が健康に関するアンケート調査を1987年7月行っている。

その結果は、アンケート回収245人のうち、頭痛37人、むかつき24人、眼の痛み12人、下痢11人、めまい10人、においが気になった104人など、多くの人に健康障害が現われている。

そこで、このような被害が顕在化するときの大気中の農薬の濃度レベルはどの程度かを知ることが主眼として調査を実施したわけである。

調査したときの散布農薬はBPMC (30%)・MEP (45%)乳剤、ペンシクロン (20%) 水和剤、カスガマイシン (1.2%)・フサライド (15%) 水和剤で、10 a 当たり30倍希釈液 3 l を7月23日に1231 ha、24日に924 ha、午前5時ごろから8時半ごろにかけて散布した。天候は晴、微風であった。

測定項目と検体数は飛散量32地点、大気汚染の定点 (民家の前) での経時変化27回/36時間、分布調査19地点である。

飛散量は散布直後に降下してくる農薬量で、空散前に円形ろ紙 (直径7 cm) をシャーレに入れ、測定地点の小学校校庭などに設置し、空散後回収し、これを試験管に入れてアセトンで抽出して測定した。その結果、散布農薬は全地点から検出された。

BPMC の飛散量 (1 m² 当りに降下する量 μg) は170~4800 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ の範囲で、この値を水田標準散布量と比較すると、水田から離れた市街地では0.5~1 %程度、水田に隣接する学校では100 m 以内は空散対象外としたにもかかわらず、1~3 %程度の降下量であった。MEP、ペンシクロン、フサライドについても同様な傾向が認められた。

大気汚染の経時変化は、前年の空中散布の際に家族が頭痛や下痢などを訴えた家の前に自動採取装置を置いて測定した。23日は定点測定点の南で、24日は北で散布があった。測定結果を図3に示す。濃度が高いのは散布日の午前中で、2成分の計は1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の値となっている。

大気汚染の濃度分布調査結果は図4に示す。空中散布によって広大な領域に大気汚染が形成されたことを示している³⁾。

当研究室では、これまでの測定値と被害の発生

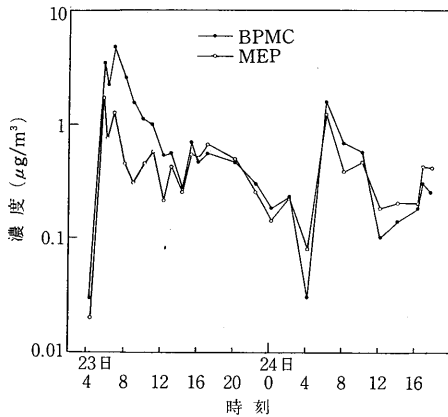
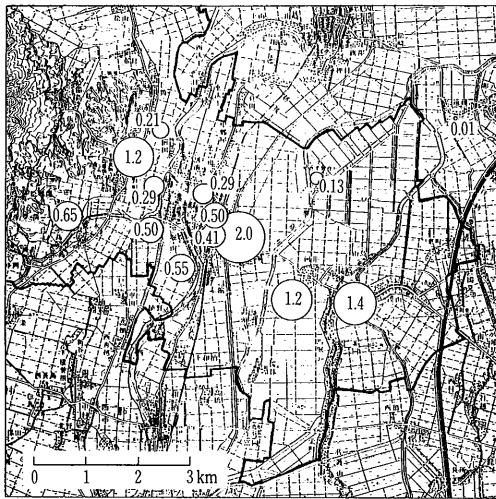


図3 住宅地における大気中農薬の濃度変化
(新潟県巻町)
(1988年7月23日, 24日)



(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
図4 巻町の大気中のMEPの広がり
(1988年7月23日, 24日)

状況からMEPの場合 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を、被害の発生する大気汚染濃度レベルと考えている。この値は低過ぎると評価する人もいるが、呼吸による吸入毒性が強いこと、体内の解毒する酵素の活性値には

表1 空中散布の問題点

	〈地上散布〉	〈空中散布〉
散布量	少量	多量
範囲	小	広大
組織	個人	集団(全体)
資金	小	大
利権	小	大
散布時期 計画の変更	状況によって判断 可	半年前に決定 不可
周辺, 環境への影響 生態系 大気汚染	小 小範囲	大 広範, 高濃度
散布者の被曝 周辺住民の被曝	多量 少	少量 多
散布労力	大	小

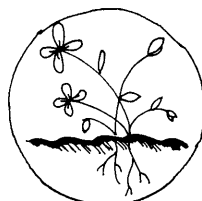
個人差が大きいこと、何よりも被害が発生している状況を重視しなければならない。

おわりに

農薬空中散布を地上散布と比較して、その問題点を表1に示した。農薬は毒物であり、その使用が環境汚染を引き起こすのは当然で、使用量は必要最小限に抑制していくべきである。空中散布がそれに逆行していることは明白である。

参考文献

- 1) 花井義道, 加藤龍夫, 植田 博: 農薬による大気汚染—基礎実験と実態調査—, 横浜国大環境研紀要, 12, 47~59 (1985)
- 2) 加藤龍夫, 花井義道, 植田 博: スミチオンの空中散布による大気汚染, 横浜国大環境研紀要, 13, 25~36 (1986)
- 3) 植田 博, 花井義道, 加藤龍夫: 水田における空中散布農薬の大気汚染, 横浜国大環境研紀要, 15, 29~48 (1988)



大気中の農薬汚染の計測技術

つち だ ひろし か とう たつ お*
槌 田 博*・加 藤 龍 夫*

大気中のガス状農薬の採取分析方法と調査報告事例について述べ、測定結果の評価規準について解説した。農薬の広域大量散布に伴い周辺の住民から健康被害の訴えが聞かれるようになり、農薬の大気汚染の測定の必要性が高まっている。現実の環境調査の方針を立てるときに参考になるように、さまざまな採取分析方法と測定結果を列記した。また、調査結果は、労働環境の許容濃度では評価できないことを示し、薬物代謝の悪い人に規準を置いて考える必要があり、極低濃度での免疫アレルギー反応への影響も指摘した。

キーワード：農薬汚染，大気汚染，測定法，調査事例，評価

1. はじめに

近年の環境問題への関心の高まりの中で、農薬汚染問題も重要な課題として議論されている。日本での農薬の出荷総額は1988農薬年度には年間3894億円¹⁾に達している。しかしこのほかにも、木材の白アリ防除剤や家庭用殺虫剤、殺菌剤、非農耕地用の未登録除草剤、オフィスなどのビル用殺虫剤、食品店舗用殺虫剤などがある。これらは農地での使用を前提としていないために農薬登録の必要もなく、その全体像はまったくとらえどころのない状況である。

従来、農薬汚染問題といえば河川などの水環境汚染や畑土壌への残留、食品中の残留農薬が指摘され、それらによって人体汚染が引き起こされているという視点から議論され研究されてきた。しかし、散布した農薬の散逸経路を調べると大気への蒸散が水系への流出や分解などよりも大きな要因である場合があったり²⁾、大気経由で中米のDDTが北米に運ばれたとの疑いができたりした³⁾ことから農薬の大気汚染の研究がすすめられている。日本では、筆者らのグループが日本各地で農薬による大気汚染の調査を行って問題を提起してきた^{4)~11)}。

農薬の大気汚染は、農薬の作業従事者の健康問題にとどまらず、散布した周辺地域住民への健康問題にまで発展し、数多くの健康被害アンケートなどで、頭痛などの症状の訴えが出てきている。このような中で、1988年までの文献を集めたレビュー¹²⁾も刊行されている。ここでは、ガス状農薬による大気汚染の分析法

とその評価法について解説する。

2. 測定方法

2・1 サンプリングと前処理

大気中のガス状農薬成分を濃縮捕集サンプリングする方法は時代とともに変遷してきた。1965年には、農薬の大気汚染は農薬雨として観測されている¹³⁾、雨水から数十から数百 ppt の有機塩素系殺虫剤が検出され、大気中の農薬汚染が証明された。しかし、この方法では大気中の濃度を知ることができないうえ、雨水の得られる機会と量が限られているために、計画的な調査を行うには不適當であった。

つぎに用いられたのは、吸引管による液体捕集であった。この採取装置を図1に示す。最もよく使われている吸引液はエチレングリコールで、10から数十 ml のエチレングリコールに吸引ポンプで6時間から3日間かけて大気を吸引する^{14),15)}。試料を捕集したエチレングリコールから、ジクロロメタンや*n*-ヘキサンなどの揮発性溶媒で農薬成分を抽出し、これをさらに濃縮してガスクロマトグラフで分析する。この方法では、必要な捕集量を得るためにサンプリング時間が長くなっている。一方、捕集液に直接*n*-ヘキサンを使う方法も試みられており¹⁶⁾、捕集溶媒が揮発してしまわないように氷水で冷却しながらサンプリングを行う必要があるが、抽出操作が不要な点で簡易な方法である。

大気中の農薬成分を固体に吸着させる方法が、現在最も一般的な方法である。ポリウレタンフォーム^{17),18)}は、ポンプで通気するときの吸引抵抗が小さく多量の空気を濃縮することができるのでよく使われるものの一つである。南極などで地球規模のバックグラウンドの

* 横浜国立大学 環境科学研究センター；〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台156

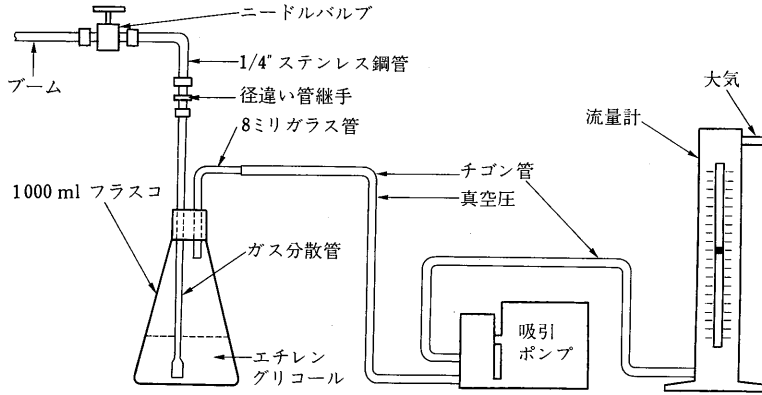


図1 吸引ピンによる農薬の捕集¹⁴⁾

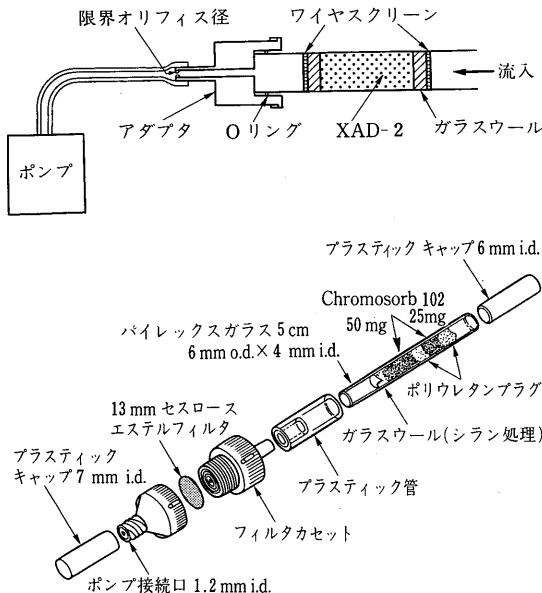


図2 捕集カラムの例^{26),29)}

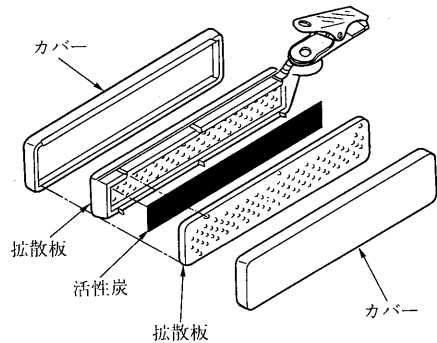


図3 拡散サンプリング³²⁾

測定をする場合に、毎分数百 l の吸引速度で多量の空気から農薬成分を採取することができる¹⁹⁾。また、活性炭²⁰⁾ や各種のガスクロマトグラフ充てん剤が固体吸着剤として使われている。これらはガラスや金属性のカラムに詰められ、ガス状農薬を含んだ空気をポンプで吸引して、農薬成分を吸着捕集する。これには TENAX-GC¹⁷⁾、フロリジル²¹⁾、シリカゲル^{22),23)}、Porapak R²⁴⁾、XAD-2^{25),26)}、XAD-4^{27),28)}、Chromosorb 102^{29),30)}、XE-340³¹⁾ などが使われている。捕集管の例を図2に示す。これらの固体吸着剤は、カラムへの充てん前に洗浄して汚れを取り除かなくてはならない。有機溶剤での数時間のソックスレー抽出

を基本にさまざまな洗浄処理を行う。

ポンプのような動力を使わずに、固体吸着剤を大気中にさらす拡散形サンプリングは、多数地点での同時測定が可能になるため有効な方法である。このサンプリングの構造は、図3に示すようになっている。サンプリング地点で両面のカバーを外してサンプリング本体を空気にさらすと、大気中のガス状物質は多孔性拡散部を通り抜けて内部の活性炭に吸着される。この方法では採取した農薬量から大気中の濃度に換算する点が問題になるが、ガス状分子と多孔性拡散部の構造から拡散係数が決まるため、活性炭への吸着量 M [μg] と気中ガス濃度 C [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]、暴露時間 T [day] には、

$$M = SR \times C \times T$$

のような比例関係が認められている³²⁾。ここで SR は、サンプリング速度 [m^3/day] であり、成分に固有な定数である。

これらの吸引捕集法や拡散捕集法によって農薬を捕集した吸着剤は、溶媒で抽出しクリーンナップや濃縮

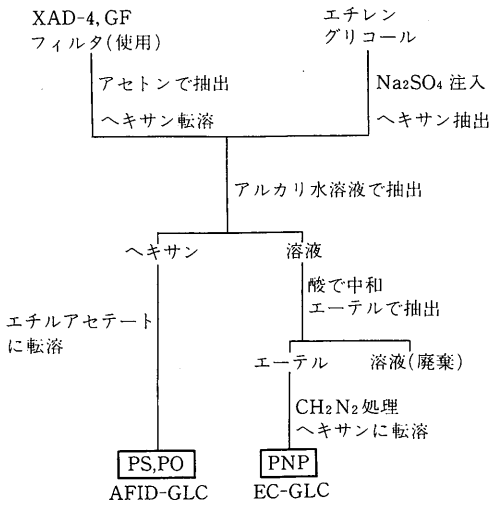


図4 抽出操作手順²⁷⁾

をしてからガスクロマトグラフに注入分析する。この操作手順の例を図4に示す。

有機溶媒をまったく使用しないで大気中農薬成分の採取分析を行う方法にTENAX-GCを使った常温吸着直接導入法がある^{4)~11),33)}。この方法は、排ガス中のベンゼン分析方法としてJIS K0088に定められている常温吸着法と同じである。捕集管は、1mlのガラス製注射器の外筒をアセトンで洗浄後、0.05mlの石英ウール、0.5mlのTENAX-GC(80/100 mesh)、0.05mlの石英ウールを順に詰めたもので、図5に示すものである。TENAX-GCは市販のものをそのまま充てんし、

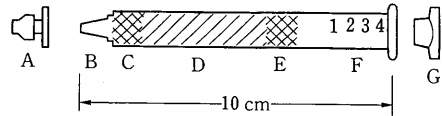


図5 TENAX 捕集管の構造¹⁰⁾

溶媒で洗浄する代わりに、充てん後の捕集管に窒素ガスを流しながら280°Cで30分間加熱して不純物を除去し、捕集管の両端に密栓をして保管、移動する。測定現場で両栓を外し、真空吸引ポンプで1l/min.の流速で空気を吸引捕集する。積算流量計で20lの吸引を確認してポンプを止め、捕集管を再び密栓する。分析は、図6(a)に示すような簡単な加熱導入装置をガスクロマトグラフに取り付けて、採取した捕集管を加熱部で280°Cに加熱し脱着成分全量をガスクロマトグラフ注入口に導く。この直接導入法は操作が簡単で、試料全量を注入するため捕集量が少なくてもよいので、多数検体の調査に適している。また、分析の終わった捕集管を何回でも繰り返し試料採取に使用することができる点でも、固体吸着剤を溶媒で抽出する方法よりもすぐれている。

2.2 分析方法

分析対象の農薬は、もともとガス状で大気中に存在する成分なので、ガスクロマトグラフの恒温槽の温度で分解する成分を除いて、ほとんどの農薬はガスクロマトグラフで分析できる。このときカラムの種類や長

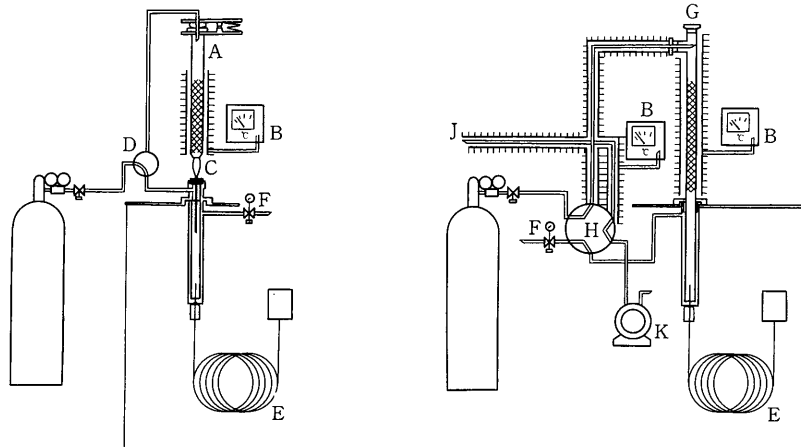


図6 加熱導入装置と連続分析装置の構造¹⁰⁾

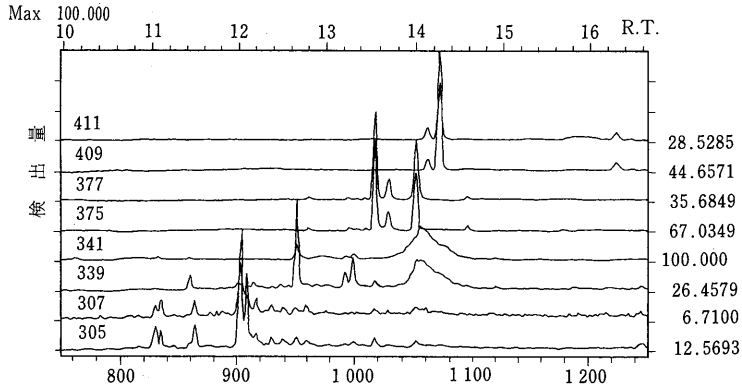
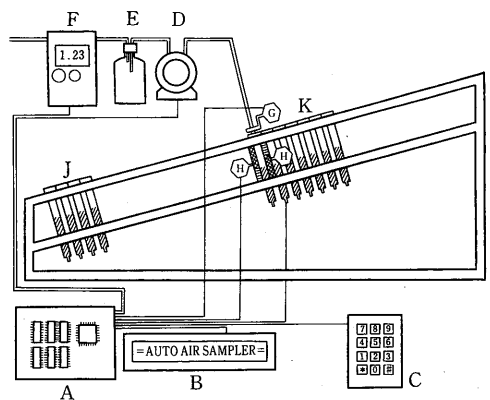


図7 質量分析器での空气中クロルデン類の分析例¹¹⁾

さ、恒温槽の温度などの分析条件は、残留農薬分析と同じ条件でよい。ただし、常温捕集-直接導入法の場合は、カラムの初期温度を低めにして、注入口から入った農薬成分を分析カラム先端に再濃縮してから、カラム恒温槽の昇温を始めるほうが良好な検出ピークが得られる。検出器は、対象となる農薬の性質に合わせて選ばなければならない。現在でも多量に使用されているPCNB、TPNおよびクロルピクリンのような有機塩素系農薬や、使用禁止になったクロルデンやDDTなどを高感度に検出するには、電子捕捉形検出器(ECD)が使われている。また、MEPやダイアジノンのような有機リン系農薬の場合は、リン元素だけに選択的に反応する炎光光度検出器(FPD)が適している。BPMCやNACのようなカーバメート系農薬やアトラジンやCATのようなトリアジン系農薬は、有機窒素化合物や有機リン化合物を選択的に検出するアルカリ熱イオン化検出器(FTD, NP-FID)を用いるとよい。ほとんどの農薬はこの3種の検出器で対応できるが、ピレスロイド系農薬などのように質量分析器(MS-SIM)が必要なものもある。質量分析器では、異なった種類の複数の農薬でも同時に検出することができる。このとき、1つの分析対象成分に2つ以上の検出質量数を割り当てると、妨害成分の存在に対して高い選択性で確認定量ができる。その例を図7に示す。

2.3 測定自動化

農薬の揮発速度は温度に著しく影響され、風速風向によって希釈および拡散されるために、農薬の大気中濃度は激しい時間変動を伴うことが多い。気象条件によって、散布後数日経過してから高濃度汚染が発生することもあり、数回の濃度測定では影響を正確にとらえることはできない。そこでなんらかの自動化技術が求められる。図6(b)に、連続測定装置の構造¹⁰⁾を示す。6方コック(H)で流路を切り替えることによって



A: コンピュータ (Z80, 6K bytes program), B: 液晶板
C: 押ボタン, D: 吸入ポンプ, E: 気流平滑器, F: 半導体積算流量計, G: 吸入モータ, H: ゲート開閉モータ
J: 採取済TENAX 捕集管
K: 未採取 TENAX 捕集管

図8 自動大気採取装置の構造¹⁰⁾

TENAX-GCの濃縮管に大気中農薬を捕集して分析する動作を自動的に終日繰り返すことができる。また、図8に自動大気採取装置¹⁰⁾を示す。設定時間間隔で設定量の空気を捕集管に順に採取する装置である。これを農薬散布域を囲むように4方に設置すれば、風向にかかわらずに大気中濃度を測定することができる。

3. 環境調査事例

3.1 作業環境

農薬の濃度が最も高いのは、もちろん散布作業中である。このときは、ガス状成分のほかにも多量のミスト状成分が漂うため、サンプリングの方法は上述のものとは異なりアンダーセンサンプラやテフロン製フィルタなどが用いられている¹²⁾。この労働環境の安全とい

う点からも多くの研究がされている¹²⁾が本稿の範囲ではない。

ガス状農薬の問題としては、ビニルハウス内の空気の汚染は非常に大きなものである。キュウリやトマトなどの園芸作物の場合、毎週のように殺菌剤や殺虫剤の散布が行われている。松島ら³⁴⁾は、農業従事者のハウス病との関連から農薬の気中濃度の測定を試みている。花井ら⁴⁾の調査でも、ビニルハウス内の殺菌剤TPN濃度は、散布中86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、翌々日最高値39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。これらは、密閉された空間の気温と換気速度に大きな影響を受けた。J. A. Wyllieら¹⁵⁾は、木材処理剤PCPの製造工場で最高15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のPCPを検出し、従業員の血液や尿からも高濃度のPCPを検出している。

3.2 屋外環境

屋外環境中では、さまざまな種類の農薬ガスが測定されている。環境調査計画の立案のための目安となるように、おもな測定結果のいくつかを紹介しておく。G. H. Willisら¹⁴⁾は、殺虫剤エンドリンを散布した砂糖黍畑の空気を採取測定し、エンドリンを測定している。その濃度は、散布3日後に最高値0.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、77日後でも0.030 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の値であったという。J. E. Woodrowら²⁷⁾は、果樹園に散布された殺虫剤パラチオンとその変成物パラオキソンについて、それぞれ散布直後に3.6+0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、翌日の0.44+0.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、21日後でも0.005+0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の残留を報告している。A. W. Whiteら³⁵⁾によると、大豆畑にまいた除草剤トリフルラリンが散布直後16.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったものが、翌日には3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ になり、35日後には不検出となったという。このとき総散布量の

25.9%が揮発したとしている。S. Tanabeら³⁶⁾は南極でPCB, DDT, BHCを測定し、数十 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度が検出され、難分解性農薬による地球規模での汚染を確認している。

日本では、保田²¹⁾が数種類の有機リン系農薬の測定を行い、農薬一斉散布では殺虫剤IBPが37.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達したが約100時間で0.061 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に減少したと報告している。島袋ら¹⁶⁾は、輸入植物防疫のくん蒸施設周辺で殺虫剤EDBを測定し最高で7ppbの値を得ている。槌田ら⁹⁾は、空中散布した水田、殺虫剤を空中散布した松林、土壤殺菌した畑地を数多く調査し、これらの大気汚染濃度の中央値：標準偏差が水田でMEP 0.28 : 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, BPMC 0.41 : 5.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 松林でMEP 0.096 : 7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 畑地でPCNB 0.26 : 7.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったと統計的考察を行っている。

3.3 屋内環境

農薬の使用は、農地に留まらず、家庭や職場でも多量に使用されるようになってきている。

白アリ防除のために住宅に散布されたクロルデンは各地で深刻な汚染を引き起こしている。J. M. Livingstonら³⁷⁾がクロルデンを散布した住宅を調べたところ、調査の16年前に散布した部屋でも平均1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、最高4.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が検出され、長期間にわたってほとんど減衰しないことが示されている。鈴木ら³³⁾は東京および神奈川地区で44室の屋内空気中のクロルデン濃度を測定し、散布処理後1年未満で平均5.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8から9年で0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のクロルデンを検出している。槌田らの調査¹¹⁾では、室内濃度の最高値は5.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったが、床下の空気中の最高値は

表1 環境調査事例の測定方法

番号	著者	年	農薬名	捕集方法	検出器	測定最大値 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
4	花井ら	1985	TPN	TENAX-GC(直接導入)	ECD	86
9	槌田ら	1988	MEP, BPMC, PCNB	TENAX-GC(直接導入)	FPD, NP-FID, ECD	17.0
11	槌田ら	1988	クロルデン	TENAX-GC(直接導入)	MS-SIM	5.8
14	G. H. Willisら	1969	エンドリン	吸収管(エチレングリコール)	ECD	0.54
15	J. A. Wyllieら	1975	PCP	吸収管(エチレングリコール)	ECD	15
16	島袋ら	1986	EDB	吸収管(n-ヘキサン)	ECD	7 (ppb)
18	T. Wachsら	1983	ダイアジノン	ポリウレタンフォーム(ヘキサン抽出)	NP-FID	3.4
21	保田	1980	IBP	フロリジル(メタノール抽出)	FPD	37.3
24	M. D. Jacksonら	1981	ダイアジノン	Porapak R	FPD	1.34
27	J. E. Woodrowら	1977	パラチオン	XAD-4(アセトン抽出)	NP-FID	3.9
33	鈴木ら	1990	クロルデン	TENAX-GC(直接導入)	MS-SIM	29
35	A. W. Whiteら	1977	トリフルラリン	吸収管(エチレングリコール)	ECD	16.5
36	S. Tanabeら	1983	PCB, DDT, BHC	ポリウレタンフォーム(アセトン, エタノール抽出)	ECD, MS	0.00024
37	J. M. Livingstonら	1981	クロルデン	Chromosorb 102	ECD	263.5
38	R. B. Leidyら	1984	ダイアジノン	ポリウレタンフォーム(エチルアセテート抽出)	FPD	238.0

16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達していた。

殺虫剤ダイアジノンの汚染もいくつか報告されている。M. D. Jackson ら²⁴⁾ は、農薬を染み込ませた防虫紙を室内の各所に置いて空気中の農薬濃度を測定したところ、30 日後になっても 1.21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のダイアジノンを検出している。R. B. Leidy ら³⁸⁾ の測定では、室内に散布したダイアジノンの気中濃度は、散布当日で 123.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、翌日 238.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、35 日後でも 19.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったという。また、T. Wachs ら¹⁸⁾ は花屋の空気からダイアジノンを 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 検出している。

このように屋内で使われた農薬は、野外でのように希釈されることが少ないので、しばしばビニルハウスと同様の高濃度汚染を引き起こしている。特に、農薬取締り法の適用を受けず野放しになっている分野であるので、人体に対する急性慢性の影響が懸念されるために、室内での農薬汚染についての本格的な調査が望まれる。

以上の調査報告での測定成分と測定方法をまとめて表 1 に示す。

4. 評価方法

野外での大気中農薬濃度は、時々刻々の気象状況に影響されるため、多数地点調査あるいは連続測定調査などを行って全体像を把握するようにする。その結果は、濃度分布図や時間変化のグラフで示される。100 検体以上の調査を行ったときは、その測定値が対数正規分布になっていることを確認してから中央値と標準偏差を計算すると、この 2 つの数字と調査範囲の説明で汚染水準が把握できる⁹⁾。

つねに問題となるのが、調査結果の数字の読み方である。一般環境における農薬大気汚染の基準がないので、さまざまなほかの基準をもとに考察し評価することになる。

まず労働作業環境の場合、アメリカでは ACGIH³⁹⁾ が、日本では日本産業衛生学会⁴⁰⁾ が許容濃度を定めている。この中から農薬成分を集めて表 2 に示す。例えば、殺虫剤 MEP の許容濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ というのは、実際の散布現場で MEP 50% 乳剤を 1500 倍に薄めて使用するので、農薬のミストが 3 ml/m^3 漂っている状況のことであり、散布作業員が農薬でびしょ濡れになることを容認することに相当している。PCP 工場の例¹⁵⁾ でも、空気中の最高濃度は 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で労働環境の許容濃度 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を十分に満足しているが、作業員の血清中の PCP は最高 4 ppm にも達しているため、この許容濃度で労働者の安全を保証できているとはいえない。一般環境で測定される濃度は、

表 2 ACGIH と日本産業衛生学会による労働環境での農薬の空気中許容濃度

化学物質	経皮 吸収	許 容 濃 度		
		時間加重平均 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		短時間暴露限界 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
		ACGIH	日本	ACGIH
EPN	皮	500		2 000
エチオン	皮	400		—
エチルチオメトン		100		300
NAC		5 000	5 000	10 000
epichlorhydrin	皮	10 000		20 000
MEP	皮		1 000	
MPP	皮	200	200	—
エンドリン	皮	100		300
carbofuran		100		—
Xyligen	皮	10 000		—
キャプタン		5 000		15 000
クマリン系		100		300
クロルデン	皮	500		2 000
クロルピクリン		700		2 000
クロルピリホス	皮	200		600
Systox	皮	100		300
diphenylamine		10 000		20 000
Dyfonate	皮	100		—
臭化メチル	皮	20 000		60 000
合成樟脳		12 000		18 000
水酸化トリシクロヘキシルスズ		5 000		10 000
スルプロホス		1 000		—
ダイアジノン	皮	100	100	300
ダイホルタン	皮	100		—
TEPP	皮	50		200
DCMU		10 000		—
DDT		1 000		3 000
DDVP	皮	1 000		3 000
DPA		6 000		—
ディルドリン	皮	250		750
2, 4, 5-T		10 000		20 000
2, 4-D		10 000		20 000
デリス根		5 000		10 000
パラコート		100		—
バラチオン	皮	100	100	300
BRP		3 000		6 000
PHC	皮	500		2 000
ピクロラム		10 000		20 000
PCP	皮	500	500	1 500
ピリダフェンチオン	皮		200	
pyrethrum		5 000		10 000
ファーバム		10 000		20 000
fenamiphos	皮	100		—
phenothiazine	皮	5 000		10 000
fensulfothion		100		—
フェノアカルブ	皮		5 000	
プロマシル		10 000		20 000
ベノミル		10 000		15 000
ヘプタクロル	皮	500		2 000
ペプレート		5 000		10 000
ベンゾエピン	皮	100		300
BHC	皮	500		1 500
Phosdrin	皮	100		300
phosphine		400		1 000
マラソン		10 000	10 000	—
メソミル		2 500		—
メチルジメトン	皮	500		1 500
メチルバラチオン	皮	200		600
methoxychlor		10 000		—
メトリブジン		5 000		—
ronnel		10 000		—

労働環境の許容濃度の千分の1程度であるが、健康アンケートなど⁸⁾では頭痛、のどの痛み、せき、むかつきなどを訴える人が多くでている。この許容濃度の適用に対する制限でも、許容濃度の数値をそのまま大気汚染または一般の室内汚染の許容限界として用いてはならないと明記してある。

つぎに、食品からの摂取については、国連機関のFAO/WHOや日本の厚生省がADI(1日当りの摂取許容量[mg/kg体重/日])を定めている。この値を体重50kg、1日の呼吸量15m³で大気中濃度に換算することにより、ひとつの目安を得ることができる。ただし、一般に経口毒性よりも吸入毒性のほうが強くなるので、ADIから得られた大気中許容濃度にさらに安全率を掛ける必要がある⁸⁾。また、一般生活者の食品からの農薬摂取量と農業地帯での大気からの農薬吸入量の比較では、後者のほうがはるかに多量になり⁷⁾、これまでの食品残留に傾斜した監視規制対策に問題があると指摘できる。

これまで毒性の評価と許容量の算出方法は、さまざまな動物実験の結果から最大無作用量を推定し、これに安全率を掛けて許容量としてきた。しかし、実験動物の頭痛やむかつきを十分に検出することなく定められた許容量であるから、実際に使ってみると農薬の空中散布の周辺での健康への影響が事例報告⁴¹⁾されている。さらに最近、10⁻⁴~10⁻⁵mg/kg体重の農薬の摂取が免疫アレルギー系統に作用し花粉症などのアレルギー疾患を増悪することが確認された⁴²⁾。その農薬摂取量よりも多くても少なくとも、アレルギー増悪作用が少なくなることもあわせて発見されている。この濃度レベルは、従来の最大無作用量レベルと比べてけた違いに小さく、動物実験も行われない濃度レベルであった。農薬の大気汚染の濃度レベルは、まさにこのアレルギー増悪作用を起こす濃度であり、農薬許容量の再評価は差し迫った新しい重要課題であると考えられる。

5. おわりに

本稿では、農薬の大気汚染の測定方法、評価方法についてまとめた。薬物毒性の特性として、反応の個体差が著しく大きいことが研究を困難なものにしている。すべての人々が健康に暮らす社会を築くためには、現状のような農薬の乱用には歯止めを掛ける必要性を痛切に感じる。そのためには、農薬大気汚染の測定監視体制の充実と、医学者との協力による疫学調査の継続が期待される。

参考文献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修：農薬要覧—1989—, 日本植物防疫協会 (1989)
- 2) Glotfelty, D. E.: The Atmosphere as a Sink for Applied Pesticides, *J. AirPoll. Control Assoc.*, 28-9, pp. 917-921 (1987)
- 3) Rapaport, R. A., Urban, N. R., Capel, P. D., Baker, J. E., Looney, B. B., Eisenreich, S. J., and Gorham, E.: "New" DDT Inputs to North America: Atmospheric Deposition, *Chemosphere*, 14-9, pp. 1167-1173 (1985)
- 4) 花井義道・加藤龍夫・槌田 博：農薬による大気汚染—基礎実験と実態調査—, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 12-1, pp. 47-59 (1985)
- 5) 加藤龍夫・花井義道・槌田 博：野菜単作地帯の大気中農薬汚染, 同上, 13-1, pp. 15-23 (1986)
- 6) 加藤龍夫・花井義道・槌田 博：スミチオンの空中散布による大気汚染, 同上, 13-1, pp. 25-36 (1986)
- 7) 槌田 博・花井義道・佐川房江・加藤龍夫：土壌殺菌剤PCNBの環境動態, 同上, 14-1, pp. 1-13 (1987)
- 8) 槌田 博・花井義道・加藤龍夫：水田における空中散布農薬の大気汚染, 同上, 15-1, pp. 29-48 (1988)
- 9) 槌田 博・加藤龍夫：農薬による大気汚染現象と濃度評価, *安全工学*, 27-6, pp. 387-393 (1988)
- 10) 槌田 博・花井義道・加藤龍夫：大気中農薬の連続分析法と自動採取法の開発, *大気汚染学会誌*, 25-2, pp. 133-142 (1990)
- 11) 槌田 博・朱曉明・加藤龍夫：白蟻防除剤クロルデンの住宅汚染, 横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 16-2, pp. 137-145 (1990)
- 12) 環境庁大気補全局企画課監修：農薬の毒性と健康影響, 公害研究対策センター (1989)
- 13) Abbot, D. C., Harrison, R. B., Tatton, J. O'G., and Thomson, J.: Organochlorine Pesticides in the Atmosphere, *Nature*, 211, pp. 259-261 (1966)
- 14) Willis, G. H., Parr, J. F., Papendick, R. I., and Smith, S.: A system for Monitoring Atmospheric Concentrations of Field-Applied Pesticides, *Pesticides Monitoring Journal*, 3-3, pp. 172-176 (1969)
- 15) Wyllie, J. A., Gabica, J., Benson, W. W., and Yoder, J.: Exposure and Contamination of the Air and Employees of a Pentachlorophenol Plant (Idaho-1972), *Pesticides Monitoring Journal*, 9-3, pp. 150-153 (1975)
- 16) 島袋 定・比嘉尚哉・大山峰吉：大気中エチレンジブロマイド (EDB) の測定法, *沖縄県公害衛生研究所報*, 20, pp. 87-89 (1986)
- 17) Billings, W. N. and Bidleman, T. F.: Field Comparison of Polyurethane Foam and Tenax-GC Resin for High-Volume Air Sampling of Chlorinated Hydrocarbons, *Environ. Sci. & Tech.*, 14-6, pp. 679-683 (1980)
- 18) Wachs, T., Gutenmann, W. H., Buckley, E. H., and Lisk, D. J.: Concentration of Diazinon in Air of a Retail Garden Store. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 31-5, pp. 582-584 (1983)
- 19) Tanabe, s., Hidaka, H., and Tatsukawa, R.: PCBs and Chlorinated Hydrocarbon Pesticides in Antarctic

- Atmosphere and Hydrosphere, *Chemosphere*, **12**-2, pp. 277-288 (1983)
- 20) Liebowitz, D. P. and Kriz, J. A.: Collection and Determination of COUNTER (Terbufos) Insecticide in Air. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **44**-8, pp. 567-571 (1983)
- 21) 保田仁資：道後平野および大洲盆地における大気中の有機リン農薬の濃度, *日本化学会誌*, 1980-4, pp. 645-653 (1980)
- 22) Que Hee, S. S., Sutherland, R. G., and Vetter, M.: Glc Analysis of 2, 4-D Concentrations in Air Samples from Central Saskatchewan in 1972, *Environ. Sci. & Tech.*, **9**-1, pp. 62-66 (1975)
- 23) Grover, R. and L. A. Kerr: Evaluation of Silica Gel and XAD-4 as Adsorbents for Herbicides in Air, *J. Environ. Sci. Health*, **B13**-3, pp. 311-321 (1978)
- 24) Jackson, M. D., and Lewis, R. G.: Insecticide Concentrations in Air after Application of Pest Control Strips, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **27**-1, pp. 122-125 (1981)
- 25) Johnson, E. R., Yu, T. C., and Montgomery, M. L.: Trapping and Analysis of Atmospheric Residues of 2, 4-D, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **17**-3, pp. 369-372 (1977)
- 26) Farwell, S. O., Bowes, F. W., and Adams, D. F.: Evaluation of XAD-2 as a Collection Sorbent for 2, 4-D Herbicides in Air, *J. Environ. Sci. Health*, **B12**-1, pp. 71-83 (1977)
- 27) Woodrow, J. E., Seiber, J. N., Crosby, D. G., Moilanen, K. W., Soderquist, C. J., and Mourer, C.: Airborne and Surface Residues of Parathion and Its Conversion Products in a Treated Plum Orchard Environment, *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* **6**, pp. 175-191 (1977)
- 28) Seiber, J. N. and Woodrow, J. E.: Methods for studying pesticide atmospheric dispersal and fate at treated areas, *Residue Reviews*, **85**, pp. 217-229 (1983)
- 29) Hill, R. H., Jr., and Arnold, J. E.: A Personal Air Sampler for Pesticides, *Arch. Environm. Contam. Toxicol.* **8**-5, pp. 621-628 (1979)
- 30) Thomas, T. C. and Seiber, J. N.: Chromosorb 102 (an Efficient Medium for Trapping Pesticides from Air). *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **12**-1, pp. 17-25 (1974)
- 31) Yeboah, P. O. and Kilgore, W. W.: Evaluation of XE-340 as a Trapping Medium for Airborne Organochlorine Pesticides, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **33**-1, pp. 13-19 (1984)
- 32) 實成文彦・浅川富美雪・真鍋秀樹・後藤 敦・中嶋泰知：クロルデン類の室内空気汚染に関する研究（第1報 拡散型サンプラーによる気中クロルデンの測定法）, *日本公衆衛生誌*, **34**-2, pp. 55-61 (1987)
- 33) 鈴木 茂・永野 敏・佐藤静雄：東京・神奈川地域における環境大気中および室内空気中クロルデン類の測定, *大気汚染学会誌*, **25**-2, pp. 123-132 (1990)
- 34) 松島松翠：いわゆるハウス病の実態, *日本農村医学研究所年報*, **1**, pp. 209-217 (1970)
- 35) White, A. W., Jr., Harper, L. A., Leonard, R. A., and Turnbull, J. W.: Trifluralin Volatilization Losses from a Soybean Field, *J. Environ. Qual.*, **6**-1, pp. 105-110 (1977)
- 36) Tanabe, S., Hidaka, H., and Tatsukawa, R.: PCBs and Chlorinated Hydrocarbon Pesticides in Antarctic Atmosphere and Hydrosphere, *Chemosphere*, **12**-2, pp. 277-288 (1983)
- 37) Livingston, J. M. and Jones, C. R.: Living Area Contamination by Chlordane Used for Termite Treatment, *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **27**, pp. 406-411 (1981)
- 38) Leidy, R. B., Wright, C. G., MacLeod, K. E., Dupree, H. E., and Jr.: Concentration and Movement of Diazinon in Air, *J. Environ. Sci. Health*, **B19**-8&9, pp. 747-757 (1984)
- 39) Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Work Environment and Biological Exposure Indices with Intended Changes for 1984-85, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc. (1984)
- 40) 日本産業衛生学会：許容濃度等の勧告(1989), *産業医学*, **31**, pp. 257-300 (1989)
- 41) 彦坂直道・菊池誠太郎・古内文子・町田光子：農薬空中散布の環境および健康への影響調査, *公衆衛生*, **54**-5, pp. 353-358 (1990)
- 42) 難波龍人・本間啓蔵・堀内浩史・宮田幹夫・石川 哲：環境化学物質の眼アレルギー疾患への影響, 第94回日本眼科学会総会口演妙録, I pp. 1-29 (1990)

水質及び土壌に係る農薬残留分析

(財) 残留農薬研究所
小田中 芳次

1. 基準値等設定農薬数 (H9. 9. 30現在)

国内登録数	283/501
失効	15
国内登録なし	20
	318 (有効成分)

作物	残留農薬基準	161 (↑)	
	登録保留基準	203 (-4)	
		【成分数：318】	
水質	水道水質基準	基準項目	4
		監視項目	11
	水質環境基準	基準項目	4
		要監視項目	11
	公共用水域等水質評価指針	27	
	地下水質環境基準	4 (↑)	
	特定地下浸透水	8	
	排水基準	8	
	登録保留基準	83 (↑)	
	ゴルフ場暫定指導指針	35 (↑)	
		【成分数：113】	
土壌	土壌環境基準	8 (↑)	
		【成分数：8】	

2. 標準分析法

【水道水質基準及び水質環境基準等4農薬の標準分析法】

1, 3-ジクロロベン	バー&トラップ/ヘッドスペース→GC/MS/ECD
チウラム	溶媒抽出(DCM)/固相抽出(PS)→LC-UV
シマジン	溶媒抽出(DCM)/固相抽出(PS)→F1/Si-OCC →GC/MS/FTD/ECD
チオベンカルブ	

有機燐化合物* 溶媒抽出(HE)**→Si/F1-OCC/Si-TLC→GC/FTD/FPD(P.C.)

* パラチオン, メチルパラチオン, EPN, メチルジメト

** 土壌試料を10倍量の水で溶出した試料を抽出

【要監視項目等 12 農薬の標準分析法】 [分析法：環水規第 121号 (H5.4.28)]

イソキサチオ	}	【多成分同時分析法】	
タイアジソ			溶媒抽出 (DCM) /
フェントチオ (MEP)			固相抽出 (PS)
イソプロチオソ			
クロタロニル (TPN)			F1-OCC (DDVP 除く) /
ポピザミド			Si-OCC
ジクロルピス (DDVP)			
フェノカルブ (BPMC)			GC/MS
イプロベノホス (IBP)			GC/FTD/FPD/ECD
クロルニトロフェニ (CNP)			
EPN			
キシン銅			溶媒抽出 / 固相抽出 → HPLC

【公共用水域等における水質評価指針 27 農薬の標準分析法】

[個別分析法：環水土第 86 号 (H6.4.15)]

●イプロジチオ	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●エスプロカルブ	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●カルバリル (NAC)	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●クロルピリホス	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●ジクロフェンチオ (ECP)	溶媒抽出 (DCM)	→ F1-O (EE ₂ /HE _{9,8}) → FTD/NPD/MS
●シメトリソ	溶媒抽出 (DCM)	→ F1-O (AC ₁ /HE ₅) → FTD/NPD/MS
●トルクロホスメチル	溶媒抽出 (HE)	→ F1-O (EE ₁ /HE ₄) → FTD/NPD/MS
●トリシクワソール	溶媒抽出 (DCM)	→ Si-O (AC ₃ /HE ₇) → FTD/NPD/MS
●プロフェジソ	溶媒抽出 (DCM)	→ F1-O (AC ₁ /HE ₁) → FTD/NPD/MS
●フルチクロール	溶媒抽出 (HE)	→ F1-O (AC ₁ /HE ₁₉) → FTD/NPD/MS
●プロバチソール	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●プロモチド	溶媒抽出 (DCM)	→ F1-O (AC ₁ /HE ₅) → FTD/NPD/MS
●フルトラニル	溶媒抽出 (DCM)	→ F1-O (AC ₁ /HE ₄) → FTD/NPD/MS
●ベンシクロソ	溶媒抽出 (HE)	→ 誘導化 _{IM6} → HE → FTD/NPD/MS
●ベンスリド (SAP)	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●ベンディメタリソ	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●マラチオソ (マラソソ)	溶媒抽出 (DCM)	→ F1-O (AC ₁ /HE ₁₉) → FTD/NPD/MS
●メフェナセト	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●メプロニル	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●モリネート	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/MS
●エディフェノホス (EDDP)	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/FPD/MS
●トリクロルホソ (DEP)	溶媒抽出 (HE)	→ FTD/NPD/FPD/MS
●ピリタフェンチオソ	溶媒抽出 (DCM)	→ F1-M (AC ₃ /HE ₁₇) → FTD/NPD/FPD/MS
●ブタミホス	溶媒抽出 (DCM)	→ FTD/NPD/FPD/MS
●フサライド	溶媒抽出 (HE)	→ ECD/MS
イミダクロプリド	溶媒抽出 (DCM)	→ LC-UV ₂₇₀
●イトフェンプロックス	溶媒抽出 (DCM)	→ LC-UV ₂₂₅

● : GC/MS による以下の多成分同時分析法が可能か
 溶媒抽出 (EA+HE, 1:1) → Si-M (AC₁/HE₁) → GC/MS

【ゴルフ場使用農薬・暫定指針35農薬の標準分析法】

〔個別分析法：環水土第 100号 (H9. 4. 24)〕

●イソチオ	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₁ /HE ₁₉) →FTD/NPD
●イフェホス	溶媒抽出 (EA+HE) →FTD/NPD
●クロピリホス	溶媒抽出 (EA+HE) →FTD/NPD
●イプロゾ	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₃ /HE ₁₇) →FTD/NPD
●フルトコ	溶媒抽出 (EA+HE) →FTD/NPD
●ベンクワン	溶媒抽出 (HE) →F1-O (AC ₃ /HE ₁₇) →誘導化 →FTD/NPD
●メブコ	溶媒抽出 (EA+HE) →Si-O (AC ₃ /HE ₁₇) →FTD/NPD
●シマジン(CAT)	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₃ /HE ₁₇) →FTD/NPD
●テルブカルブ(MBPMC)	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₁ /HE ₁₉) →FTD/NPD
●ナロバミド	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₃ /HE ₁₇) →FTD/NPD
●バンスリド(SAP)	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₃ /HE ₁₇) →FTD/NPD
●ベンチメタリン	溶媒抽出 (EA+HE) →含水F1 (EE ₁ /HE ₁₉) →FTD/NPD
●メチルタイムロン	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₃ /HE ₁₇) →FTD/NPD
●タイアジノ	溶媒抽出 (EA+HE) →GC/FPD
◎トリクロロホソ (DEP)	溶媒抽出 (EA) →GC/FPD
●ピリタフェンチオ	溶媒抽出 (EA+HE) →GC/FPD
●フェントチオ (MEP)	溶媒抽出 (EA+HE) →GC/FPD
●トルクロホスチル	溶媒抽出 (EA+HE) →GC/FPD
●ブタミホス	溶媒抽出 (EA) →GC/FPD
●イプロチオ	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₃ /HE ₁₇) →GC/ECD
○エトリジアゾール	溶媒抽出 (EA) →F1-O (EE ₁ /HE ₁₉) →GC/ECD
●キャタン	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (AC ₃ /HE ₁₇) →GC/ECD
●クロタコニル(TPN)	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (EE ₁ /HE ₁₉) →GC/ECD
○クロネブ	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (EE ₁ /HE ₁₉) →GC/ECD
●ポピザミド	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (EE ₁ /HE ₁₉) →GC/ECD
○ベンフルラリン	溶媒抽出 (EA+HE) →F1-O (EE ₁ /HE ₁₉) →GC/ECD
■アシュラム *	溶媒抽出 (EA+酸) →誘導化 →含水A1 (AC ₃ /HE ₇) →FTD/NPD
■キン銅	濃縮 →EA洗 (酸性) →EA抽出 (中性) →LC-FD ₅₂₀
■メコプロップ (MCP)	溶媒抽出 (EE) →誘導化 →F1-O (EE ₁ /HE ₂₄) →GC/ECD
■チラム (チラム)	溶媒抽出 (EA+HE) →LC-UV ₂₇₂
◎アセフェート+メタミドホス	固相抽出 (MDA:EA) →FPD/MS
○ピリプチカルブ	溶媒抽出 (HE) →F1-O (AC ₁ /HE ₄) →FTD/NPD/MS
●メタキル	溶媒抽出 (EA+HE) →FTD/NPD/MS
■トリクロピル	溶媒抽出 (EA+酸) →(トリクロピル 酸用) →LC-UV ₂₉₅
●	溶媒抽出 (EA+酸) →(同トキエチル 用) →LC-UV ₂₉₅ , GC/MS
●チオピル	溶媒抽出 (HE) →FTD/NPD/ECD/MS

〔多成分同時分析法：環水土第 100号 (H9. 4. 2)〕

●	多成分分析法-1 (25)	固相抽出 (C ₁₈ : AC+ACN)	→GC/MS
◎	多成分分析法-2 (2)	固相抽出 (C ₁₈ + 活性炭: ME)	→FPD/MS
○	多成分分析法-3 (4)	溶媒抽出 (EA)	→FTD/NPD/ECD/MS
■	多成分分析法-4 (5)	固相抽出 (PS, 酸性試料: ACN)	→LC-UV _{270, 240, 230}

〔* 注：上水試験法（厚生省）では直接 LC で測定〕

【登録保留基準 83 農薬の標準分析法】 【個別分析法：告示日①～⑩；H9.9現在】

		水質環境基準の標準分析法（シマジシと同時分析）	
●チオバカルブ		①	溶媒抽出 (DCM) →FL-0 (AC ₅ /HE ₉₅) →FPD-P
●EPN		①	溶媒抽出 (DCM) →FL-0 (AC ₁ /HE ₉) →FTD/NPD
●テニクロール		①	溶媒抽出 (HE ₃ /EA ₁) →A1-M (ACN ₄ /水 ₁) →LC-UV ₂₃₈
イマズスルフロソ		②	溶媒抽出 (DCM) →FTD/NPD
●モリネート		②	溶媒抽出 (DCM) →LC-UV ₂₇₀
ミダクロプリド		②	溶媒抽出 (HE) →FTD/NPD/ECD
●ピラジキソフェン		②	溶媒抽出 (DCM) →Si-0 (AC ₁ /HE ₁) →FPD-P
●トリクロルホソ (DEP)		②	溶媒抽出 (DCM) →FL-0 (AC ₁ /HE ₄) →FTD/NPD
●フルトラニル		②	溶媒抽出 (DCM) →FL-0 (AC ₁ /HE ₅) →FTD/NPD
●プロモプチド		②	溶媒抽出 (HE) →FTD/NPD
●エスプロカルブ		②	溶媒抽出 (DCM) →FTD/NPD
●メフェナセト		②	溶媒抽出 (DCM) →FTD/NPD
●ヒメキサソール		②	溶媒抽出 (DCM洗後, EE+HC1) →FTD/NPD
●イソキサチオン		③	溶媒 (DCM) /固相 (PS) →FTD/NPD/FPD/MS
●イソプロチオソ		③	溶媒 (DCM) /固相 (PS) →ECD/MS
●イプロベホス (IBP)		③	溶媒 (DCM) /固相 (PS) →FTD/NPD/FPD/MS
●プレチラクロール		③	溶媒抽出 (HE) →FL-0 (AC ₅ /HE ₉₅) →FTD/NPD/MS
ベンタゾソ		③	溶媒抽出 (EE+HC1) →誘導化 →FL-M →FTD/NPD
セトキシジメ		③	加熱還流 (P→DME) → DCM転溶 →C ₁₈ (ME ₁ /水 ₄) →FPD/MS
●ソソメチソソ		③	溶媒抽出 (HE) → (FL-M →誘導化 _{TMS-I}) →ECD/MS
●ベソフレセート		③	溶媒抽出 (HE+塩基) →FPD-S/MS
チオフェネートメチル		③	加熱還流 (TM →MBC) → DCM転溶 →LC-FD ₃₁₅ , UV ₂₈₅
テソフェソジド		③	溶媒抽出 (HE) →Me誘導化 →FTD/NPD/MS
●イソソジソ		④	溶媒 (DCM) /固相 (C ₁₈) →FTD/NPD/MS
●メソニル		④	溶媒 (DCM) /固相 (C ₁₈) →FTD/NPD/MS
●ソタミホス		④	溶媒 (DCM) /固相 (C ₁₈) →FTD/NPD/FPD/MS
●エソフェソソックス		④	溶媒抽出 (DCM) →GC/MS, LC-UV ₂₂₅
●ソソソソソソソ		④	溶媒 (DCM) /固相 (C ₁₈) →Si-0 (AC ₁ /HE ₉) →FTD/NPD/MS
●ソソソソソソソ		④	溶媒 (DCM) /固相 (C ₁₈) →FL-M (AC ₃ /HE ₇) →FTD/NPD/MS
●ACN		④	溶媒 (DCM) /固相 (C ₁₈) →FL-M (AC ₁ /HE ₄) →ECD/MS
オキシソソソソ 酸		④	溶媒 (DCM洗, DCM+HC1) /固相 (C ₁₈) →Si-M →LC-FD ₃₇₀
ピラソソソソソソソ		④	溶媒 (DCM+PO ₄) /固相 (C ₁₈) →A1-M (ME/AA) →LC-UV ₂₅₄
●ソソソソソソソ (PAP)		④	DCM/C ₁₈ 抽出 →FL-M (AC ₁ /HE ₁₉) →FTD/NPD/FPD/MS
ソソソソソソソソソ		④	固相抽出 (C ₁₈) →LC-UV ₂₇₅
ジソソソソソソ		④	溶媒 (DCM) /固相 (PS) →Si-M (AC ₃ /HE ₇) →LC-UV ₂₅₄
ソソソソソソソ		④	溶媒 (DCM) /固相 (PS) →Si-MCC (AC ₃ /HE ₁₇) →LC-UV ₂₄₈
ソソソソソソソ		④	ネソソソソソソソに変換 → DCM抽出 →FTD/NPD/FPD-S/MS
ソソソソソソソ		④	ネソソソソソソソに変換 → DCM抽出 →FTD/NPD/FPD-S/MS
ソソソソソソソ		④	ネソソソソソソソに変換 → DCM抽出 →FTD/NPD/FPD-S/MS
ソソソソソソソ		④	DDCBに誘導体化 →HE抽出 →Si-M →FTD/NPD/FPD-S/MS
ソソソソソソソ (E)		④	溶媒 (DCM) /固相 (PS) →FL-0 (AC ₃ /HE ₇) →LC-UV ₂₇₃
●ソソソソソソソ (BPMC)		⑤	溶媒 (EA+HE, 1:1) /固相 (PS) →FTD/NPD/MS
●ソソソソソソソ		⑤	溶媒HE/ 固相PS →誘導化 _{1Me} →HE転溶 →FTD/NPD
●ソソソソソソソ		⑤	HE/C ₁₈ 抽出 →F1-M (EE ₁ /HE ₁₉) →GC/MS, LC-UV ₂₃₀
ソソソソソソソ		⑤	溶媒 (EA) / 固相 (C ₁₈) →Si-M (AC ₃ /HE ₇) →LC-UV ₂₈₃
●ソソソソソソソ		⑤	溶媒 (EA+HE) /固相 (PS) →FTD/NPD/MS
●ソソソソソソソ (DBN)		⑤	溶媒抽出 (EA) → (P及び DCBA用) →GC/MS

	溶媒抽出 (HE+AC) → (P用) → GC/ECD
	溶媒抽出 (HE+AC洗, EA) → (DCBA 用) → GC/ECD
●モノクロトホス シノスルフロ	⑤ 固相抽出 (PS) → → FTD/NPD/FPD/MS
●ピロキロン	⑤ (DCM+ 酸) / (PS) 抽出 → A1-M (AC ₉ /水 ₁) → LC-UV ₂₃₀
●ピリプチカルブ	⑤ 溶媒 (EA) / 固相 (PS) → FTD/NPD/MS
●ピペロホス	⑤ 溶媒 (HE) / 固相 (C ₁₈) → FL-M (AC ₁ /HE ₄) → FTD/NPD/MS
●メタラキシル	⑤ 溶媒 (HE) / 固相 (PS) → FL-M (AC ₁ /HE ₁₉) → FTD/NPD/MS
●フサライド	⑤ 溶媒 (EA+HE) / 固相 (PS) → FTD/NPD/MS
●プロバソール	⑥ 溶媒 (HE) / 固相 (C ₁₈) → ECD/MS
●イソプロカルブ (MIPC)	⑥ 溶媒 (EA+HE, 1:1) / 固相 (PS) → FTD/NPD/MS
●ニテンピラム	⑥ 溶媒 (EA+HE) / 固相 (PS) → FTD/NPD/MS
	⑥ 固相抽出 (PS-O+酸) → A1-M → (P用) → FTD/NPD/MS, LC
	固相抽出 (PS-O+酸) → (M用) → CPMa, CPMF&CPFK変換 → MDA (EE) → FTD/NPD/MS
●ウニコソール P	⑥ 溶媒 (EA) / 固相 (C ₁₈) → Si-M (AC ₃ /HE ₇) → FTD/NPD/MS
●シクロプロトリン	⑥ 溶媒 (HE) / 固相 (C ₁₈) → Si-M (EE ₁ /HE ₉) → ECD/MS
●イトベンザニド	⑥ HE/PS 抽出 → (P用) → Si-M (EE ₃ /HE ₁₇) → GC/MS, LC
	溶媒 (HE 洗, EE+酸) / 固相 (PS) → (EMBA 用) → LC
●フジシメド	⑥ HE/PS 抽出 → FL-M (EE ₃ /HE ₇) → FTD/NPD/ECD/MS
●フラチオカラブ	⑥ 溶媒 (HE) / 固相 (PS) → FTD/NPD/MS
●マラチオリ (マラソ)	⑦ 溶媒 (HE) / 固相 (C ₁₈) → FL-M (AC ₁ /HE ₁₉) → FTD/NPD/MS
●フィプロル	⑦ 溶媒 (HE) / 固相 (C ₁₈) → FL-M (EA ₁ /HE ₄) → FTD/NPD/MS
◎キサロホップエチル	⑦ 溶媒抽出 (EE+HE+ 酸) → 加水分解 → 誘導化 → Si-M (EA ₁ /HE ₄) → FTD/NPD/MS
●クミルロン	⑦ (HE+EA) / PS抽出 → Si-M (EA ₂ /HE ₃) → FTD/NPD/MS
アセフェート	⑦ 固相抽出 (MDA:EA) → → FPD/MS
●パミドチオ	⑦ 溶媒抽出 (EA) → Si-M (AC ₁ /HE ₄) → FTD/NPD/MS
◎シハロホップブチル (M1, 2)	⑦ (DCM+ 酸) / C ₁₈ +酸 → Si-M (AA ₁ /HE ₁₀₀) → LC-UV ₂₂₄
フルアジホップ	⑦ (EA+HE+ 酸) / (PS+酸) → 酸塩基転溶 → LC-UV ₂₇₀
●ジクロルボス (DDVP)	⑧ 溶媒抽出 (HE+EA) → Si-M (AC ₁ /HE ₄) → FTD/NPD/MS
グリホサート-IPA塩	⑧ 試料 → C ₁₈ (通過) → ケイ光誘導化 → LC-FD ₃₁₅
◎カフエンストール	⑧ 溶媒 (EA+酸) / 固相 (PS+酸) → Si-M (AC ₁ /HE ₄ -P 溶, AC ₃ /HE ₇ -カルバニル 溶) → LC-UV ₂₄₂
◎クロメグロップ	⑧ 溶媒 (EA+酸) / 固相 (C ₁₈ +酸) → Si-M (EA ₁ /HE ₄ -P 溶, AA ₁ /AC ₉₉ - 酸体溶) → LC-UV ₂₃₀
●ピリミナックメチル	⑧ (HE+EA) / (C ₁₈) 抽出 → Si-M (EA ₂ /HE ₃) → FTD/NPD/MS
●フラメトピル	⑧ (HE+EA) / (C ₁₈) 抽出 → Si-M (EA ₃ /HE ₂) → FTD/NPD/MS
アジムスルフロ	⑨ (EA+HE+ 酸) / (C ₁₈ + 酸) → A1-M (DCM ₅₀ /ME ₅₀ /AA ₁) → LC
イミノクタジ 酢酸塩	⑩ 溶媒抽出 (クロロホルム) → 酸転溶 → 誘導化 → Si-M → FTD/NP
ビスピリバックナトリウム塩	⑩ (EA+酸) / (C ₁₈ + 酸) → Si-M (AA ₁ /AC ₉₉) → LC-UV ₂₄₃
ペンシルフロメチル	⑩ (EA+酸) / (C ₁₈ + 酸) → Si-M (AA ₁ /AC ₉₉) → LC-UV ₂₃₅
●ジメピレート	⑩ (EA/C ₁₈) 抽出 → F1-M (AC ₃ /HE ₁₇) → FTD/NPD/MS
●ジメチルピノス	⑪ (HE/C ₁₈) 抽出 → F1-M (AC ₃ /HE ₁₇) → FTD/NPD/FPD/MS
シクロスルファミロン	⑪ (EA+HE+ 酸) / (C ₁₈ + 酸) → Si-M (AC ₁ /HE ₁) → LC-UV ₂₆₀

告示日 : ①5.4.28, ②5.10.29, ③6.4.6, ④6.11.21, ⑤7.4.26, ⑥7.11.28, ⑦8.4.25, ⑧8.10.29, ⑨9.1.31, ⑩9.4.30, ⑪9.8.29

● : GC/MS による以下の多成分同時分析法 (53/83) が可能か

溶媒抽出 (EA+HE, 1:1) / 固相抽出 (C₁₈/PS) → Si-M / FL-M (AC₁/HE₁) → GC/MS

◎ : 親化合物のみ分析する場合, 上記の多成分同時分析法 (57/83) が可能か

3. 多成分同時分析の検証

基準項目 (2/4) 及び要監視項目等 (11/12)

農薬成分名	κ ⁺ (1)	水溶解度 mg/ℓ ²	液液分配 (5%NaCl溶液)				Rt - time ³	感 度 ⁴	
			ヘキサフルオロエチレン(HE)	ヘキサフルオロエチレン(HEEA)	酢酸エチル(EA)	酢酸エチル(EA) Sum			
159 Simazine (CAT)	0.24	5	33	58	1	92	95	10.99	◎
169 Thiobencarb (ベンチカーブ)	0.95	30	98	—	—	98	94	13.35	◎
36 Chlorothalonil (TPN)	0.50	1	112	—	—	112	99	11.90	◎
100 Isoxathion (イソキサチオン)	0.74	2	98	—	—	98	103	15.68	◎
144 Propyzamide (プロピザミド)	0.41	15	98	—	—	98	103	11.46	◎
76 Fenitrothion (MEP)	0.45	21	94	—	—	94	97	13.13	◎
50 Diazinon (ダイアジノン)	0.76	40	93	—	—	93	96	11.63	◎
99 Isoprothiolane (イソプロチオラン)	0.42	48	92	—	—	92	95	15.23	◎
33 Chlornitrofen (CNP)	1.77	<1	104	—	—	104	100	16.54	○
68 EPN (EPN)	0.94	<1	93	—	—	93	106	17.73	○
95 Iprobenfos (IBP)	0.59	430	99	1	—	100	101	12.06	◎
77 Fenobucarb (BPMC)	0.33	660	89	5	—	94	97	9.54	◎
54 Dichlorvos (DDVP)	0.18	10000	55	30	—	85	95	5.20	○

農薬成分名	κ ⁺ (1)	水溶解度 mg/ℓ ²	C18(1.0g-Bond Elut)溶出溶媒					Rt - time ²	感 度 ⁴
			20% ACN	40% ACN	60% ACN	80% ACN	100% ACN		
159 Simazine (CAT)	0.24	5	—	48	31	8	—	10.99	◎
169 Thiobencarb (ベンチカーブ)	0.95	30	—	—	—	75	—	13.35	◎
36 Chlorothalonil (TPN)	0.50	1	—	—	53	30	3	11.90	◎
100 Isoxathion (イソキサチオン)	0.74	2	—	—	—	90	—	15.68	◎
144 Propyzamide (プロピザミド)	0.41	15	—	—	96	—	—	11.46	◎
76 Fenitrothion (MEP)	0.45	21	—	—	70	16	—	13.13	◎
50 Diazinon (ダイアジノン)	0.76	40	—	—	—	100	—	11.63	◎
99 Isoprothiolane (イソプロチオラン)	0.42	48	—	—	84	18	—	15.23	◎
33 Chlornitrofen (CNP)	1.77	<1	—	—	—	67	—	16.54	○
68 EPN (EPN)	0.94	<1	—	—	—	80	—	17.73	○
95 Iprobenfos (IBP)	0.59	430	—	—	87	—	—	12.06	◎
77 Fenobucarb (BPMC)	0.33	660	—	—	101	—	—	9.54	◎
54 Dichlorvos (DDVP)	0.18	10000	—	94	—	—	—	5.20	○

農薬成分名	κ ⁺ (1)	水溶解度 mg/ℓ ²	シリカゲル (Sep-pak Si)					Rt - time ³	感 度 ⁴
			0% A/H	5% A/H	15% A/H	50% A/H	Sum		
159 Simazine (CAT)	0.24	5	—	—	95	7	102	10.99	◎
169 Thiobencarb (ベンチカーブ)	0.95	30	—	98	—	—	98	13.35	◎
36 Chlorothalonil (TPN)	0.50	1	—	95	—	—	95	11.90	◎
100 Isoxathion (イソキサチオン)	0.74	2	—	96	—	—	96	15.68	◎
144 Propyzamide (プロピザミド)	0.41	15	—	83	10	—	93	11.46	◎
76 Fenitrothion (MEP)	0.45	21	—	84	9	—	93	13.13	◎
50 Diazinon (ダイアジノン)	0.76	40	—	97	—	—	97	11.63	◎
99 Isoprothiolane (イソプロチオラン)	0.42	48	—	—	100	—	100	15.23	◎
33 Chlornitrofen (CNP)	1.77	<1	—	104	—	—	104	16.54	○
68 EPN (EPN)	0.94	<1	—	74	—	—	74	17.73	○
95 Iprobenfos (IBP)	0.59	430	—	—	96	—	96	12.06	◎
77 Fenobucarb (BPMC)	0.33	660	—	—	100	—	100	9.54	◎
54 Dichlorvos (DDVP)	0.18	10000	—	—	75	—	75	5.20	○

公共用水域等水質評価指針 (26/27)

農薬成分名	K' ₍₁₎	水溶解度 mg/ℓ ²	液液分配 (5%NaCl溶液)					Rt-time ³	感度 ⁴
			ヘキサフル(HE), 酢酸エチル(EA)				メタノール		
			HE	HEEA	EA	Sum			
52 Dichlofenthion (ECP)	1.58	<1	102	—	—	102	99	12.39	◎
171 Tolclofos-methyl (トルクロホスメチル)	0.94	<1	97	—	—	97	95	12.70	◎
209 Pencycuron (ペンシクロン)		<1	86	2	—	88	101	10.35	◎
124 Pendimethalin (ペンディメタリン)	1.94	<1	93	—	—	93	94	14.18	◎
72 Etofenprox (イトフェンプロックス)	4.71	<1	96	—	—	96	98	20.86	◎
22 Buprofezin (ブプロフェジン)	1.24	1	101	—	—	101	99	15.51	◎
39 Chlorpyrifos (クロルピリホス)	1.74	2	96	—	—	96	97	13.57	◎
90 Fthalide (フサライド)	0.67	3	96	—	—	96	97	13.88	◎
20 Bromobutide (ブロモブチド)	0.50	4	99	—	—	99	99	12.48	◎
104 Mefenacet (メフェナセツト)	0.44	4	93	—	—	93	99	18.56	◎
69 Esprocarb (エスプロカルブ)	?	5	103	—	—	103	100	13.21	◎
24 Butamifos (ブタミホス)	0.71	5	109	—	—	109	103	15.10	◎
87 Flutolanil (フルトラニル)	0.27	10	91	—	—	91	98	15.14	◎
96 Iprodione (イプロジオン)	1.00	13	94	—	—	94	117	17.50	△
105 Mepronil (メプロニル)	0.35	13	95	—	—	95	98	16.32	◎
14 Bensulide (SAP)	0.43	25	?	?	?	?	?	>21.00	非
26 Carbaryl (NAC)	0.17	40	74	25	—	99	123	12.70	◎
133 Pretilachlor (プレチラクロール)	1.08	50	98	—	—	98	96	15.30	◎
66 Edifenphos (EDDP)	0.65	56	94	—	—	94	100	16.68	◎
153 Pyridaphenthion (ピリダフェンチオン)	0.37	74	95	—	—	95	95	17.59	◎
102 Malathion (マラソソ)	0.37	145	101	—	—	101	98	13.34	◎
134 Probenazole (プロベナゾール)		150	56	29	—	85	90	13.27	◎
160 Simetryn (シメトリン)	1.15	450	73	25	—	98	95	12.66	◎
112 Molinate (モリネート)	0.64	880	98	—	—	98	93	8.71	◎
175 Tricyclazole (トリシクラゾール)	0.12	1600	—	43	35	78	95	15.32	◎
174 Trichlorfon (DEP)→DDVP	1.13	120000	—	—	49	49	62	5.20	△

農薬成分名	K' ₍₁₎	水溶解度 mg/ℓ ²	C18(1.0g-Bond Elut)溶出溶媒					Rt-time ²	感度 ⁴
			20%	40%	60%	80%	100%		
			ACN	ACN	ACN	ACN	ACN		
72 Etofenprox (イトフェンプロックス)	4.71	<1	—	—	—	—	97	20.86	◎
124 Pendimethalin (ペンディメタリン)	1.94	<1	—	—	—	37	18	14.18	◎
52 Dichlofenthion (ECP)	1.58	<1	—	—	—	78	4	12.39	◎
171 Tolclofos-methyl (トルクロホスメチル)	0.94	<1	—	—	—	74	2	12.70	◎
209 Pencycuron (ペンシクロン)		<1	—	—	—	88	—	10.35	◎
22 Buprofezin (ブプロフェジン)	1.24	1	—	—	—	17	25	15.51	◎
90 Fthalide (フサライド)	0.67	3	—	—	68	33	—	13.88	◎
20 Bromobutide (ブロモブチド)	0.50	4	—	—	33	61	—	12.48	◎
104 Mefenacet (メフェナセツト)	0.44	4	—	—	126	—	—	18.56	◎
69 Esprocarb (エスプロカルブ)	?	5	—	—	—	88	2	13.21	◎
24 Butamifos (ブタミホス)	0.71	5	—	—	—	85	—	15.10	◎
87 Flutolanil (フルトラニル)	0.27	10	—	—	94	10	—	15.14	◎
96 Iprodione (イプロジオン)	1.00	13	—	—	88	—	—	17.50	△
105 Mepronil (メプロニル)	0.35	13	—	—	71	17	—	16.32	◎
14 Bensulide (SAP)	0.43	25	?	?	?	?	?	>25.0	非
26 Carbaryl (NAC)	0.17	40	—	—	67	—	—	12.70	◎
133 Pretilachlor (プレチラクロール)	1.08	50	—	—	—	85	—	15.30	◎
66 Edifenphos (EDDP)	0.65	56	—	—	44	57	—	16.68	◎
153 Pyridaphenthion (ピリダフェンチオン)	0.37	74	—	—	80	—	—	17.59	◎
102 Malathion (マラソソ)	0.37	145	—	—	67	22	—	13.34	◎
134 Probenazole (プロベナゾール)		150	—	—	104	—	—	13.27	◎
39 Chlorpyrifos (クロルピリホス)	0.13	171	—	—	—	73	—	13.55	△
160 Simetryn (シメトリン)	1.15	450	—	—	49	25	—	12.66	◎
112 Molinate (モリネート)	0.64	880	—	—	65	—	—	8.71	◎
175 Tricyclazole (トリシクラゾール)	0.12	1600	—	93	—	—	—	15.32	◎
174 Trichlorfon (DEP)→DDVP	1.13	120000	53	—	—	—	—	5.20	△

農薬成分名	K' ⁽¹⁾	水溶解度 mg/ℓ ²	シリカゲル (Sep-pak Si)					Rt-time ³	感度 ⁴
			0% A/H	5% A/H	15% A/H	50% A/H	Sum		
72 Etofenprox (イトフェンプロックス)	4.71	<1	—	100	—	—	100	20.86	◎
124 Pendimethalin (ペンディメタリン)	1.94	<1	—	98	—	—	98	14.18	◎
52 Dichlofenthion (ECP)	1.58	<1	—	102	—	—	102	12.39	◎
171 Tolclofos-methyl (トルクロホスメチル)	0.94	<1	—	100	—	—	100	12.70	◎
209 Pencycuron (ペンシクロン)		<1	—	—	99	—	99	10.35	◎
22 Buprofezin (ブプロフェジン)	1.24	1	—	97	—	—	97	15.51	◎
90 Fthalide (フサライド)	0.67	3	—	97	—	—	97	13.88	◎
20 Bromobutide (ブロモブチド)	0.50	4	—	94	—	—	94	12.48	◎
104 Mefenacet (メフェナセツト)	0.44	4	—	—	103	—	103	18.56	◎
69 Esprocarb (エスプロカルブ)	?	5	—	95	—	—	95	13.21	◎
24 Butamifos (ブタミホス)	0.71	5	—	83	—	—	83	15.10	◎
87 Flutolanil (フルトラニル)	0.27	10	—	—	96	4	100	15.14	◎
96 Iprodione (イプロジオン)	1.00	13	—	—	100	—	100	17.50	△
105 Mepronil (メプロニル)	0.35	13	—	—	102	—	102	16.32	◎
14 Bensulide (SAP)	0.43	25	?	?	?	?	?	>21.00	非
26 Carbaryl (NAC)	0.17	40	—	—	68	3	71	12.70	◎
133 Pretilachlor (プレチラクロール)	1.08	50	—	92	5	—	97	15.30	◎
66 Edifenphos (EDDP)	0.65	56	—	—	96	—	96	16.68	◎
153 Pyridaphenthion (ピリダフェンチオン)	0.37	74	—	—	63	21	84	17.59	◎
102 Malathion (マラソソ)	0.37	145	—	29	65	—	94	13.34	◎
134 Probenazole (プロベナゾール)		150	—	—	98	—	98	13.27	◎
39 Chlorpyrifos (クロルピリホス)	0.13	171	—	98	—	—	98	13.55	△
160 Simetryn (シメトリン)	1.15	450	—	—	99	—	99	12.66	◎
112 Molinate (モリネート)	0.64	880	—	91	—	—	91	8.71	◎
175 Tricyclazole (トリシクラゾール)	0.12	1600	—	—	—	90	90	15.32	◎
174 Trichlorfon (DEP)→DDVP	1.13	120000	—	—	—	—	<1	5.20	△

ゴルフ場暫定指導指針 (30/35)

農薬成分名	K' ⁽¹⁾	水溶解度 mg/ℓ ²	液液分配 (5%NaCl溶液)				Rt-time ³	感度 ⁴	
			ヘキサジ(HE)	酢酸エチル(EEA)	EA	Sum			
124 Pendimethalin (ペンディメタリン)	1.94	<1	93	—	—	93	94	14.18	◎
12 Benfluralin (ベンフルアリン)	1.78	<1	97	—	—	97	101	10.34	◎
151 Pyributicarb (ピリブチカルブ)	1.57	<1	102	—	—	102	96	17.46	◎
171 Tolclofos-methyl (トルクロホスメチル)	0.94	<1	97	—	—	97	95	12.70	◎
209 Pencycuron (ペンシクロン)		<1	86	2	—	88	101	10.35	◎
36 Chlorothalonil (TPN)	0.50	1	112	—	—	112	99	11.90	◎
3-8 Dithiopyr (ジチオピル)		1	101	—	—	101	100	13.05	◎
100 Isoxathion (イソキサチオン)	0.74	2	98	—	—	98	103	15.68	◎
39 Chlorpyrifos (クロルピリホス)	1.74	2	96	—	—	96	97	13.57	◎
25 Captan (キャプタン)	0.34	3	109	—	—	109	105	14.37	◎
159 Simazine (CAT)	0.24	5	33	58	1	92	95	10.99	◎
24 Butamifos (ブタミホス)	0.71	5	109	—	—	109	103	15.10	◎
165 Terbutcarb (MBPMC)		7	102	—	—	102	95	12.57	◎
34 Chloroneb (クロロネブ)	0.63	8	103	—	—	103	92	8.38	◎
87 Flutolanil (フルトラニル)	0.27	10	91	—	—	91	98	15.14	◎
96 Iprodione (イプロジオン)	1.00	13	94	—	—	94	117	17.50	△
105 Mepronil (メプロニル)	0.35	13	95	—	—	95	98	16.32	◎
144 Propyzamide (プロピザミド)	0.41	15	98	—	—	98	103	11.46	◎
97 Isofenphos (イソフェンホス)	0.69	18	97	—	—	97	96	14.34	◎
76 Fenitrothion (MEP)	0.45	21	94	—	—	94	97	13.13	◎
14 Bensulide (SAP)	0.43	25	?	?	?	?	?	>21.00	非
50 Diazinon (ジアジノン)	0.76	40	93	—	—	93	96	11.63	◎
99 Isoprothiolane (イソプロチオラン)	0.42	48	92	—	—	92	95	15.23	◎
73 Etridiazol (エトリジアゾール)	0.86	50	99	—	—	99	94	7.75	◎
116 Napropamide (ナプロバミド)	0.48	73	100	—	—	100	98	15.11	◎
153 Pyridaphenthion (ピリダフェンチオン)	0.37	74	95	—	—	95	95	17.59	◎
220 Methylmymron (メチルマイムロン)		120	93	3	—	96	90	14.29	◎
106 Metalaxyl (メタラキシル)	0.26	7100	44	43	2	89	94	12.85	◎
174 Trichlorfon (DEP)→DDVP	1.13	120000	—	—	49	49	62	5.20	△
1 Acephate (アセファート)	0.43	650000	—	—	—	<1	<1	7.56	△

農薬成分名	K [*] (¹)	水溶解度 mg/ℓ ²	C18(1.0g-Bond Elut)溶出溶媒					Rt- time ²	感 度 ⁴
			20% ACN	40% ACN	60% ACN	80% ACN	100% ACN		
124 Pendimethalin (ペンディメタリン)	1.94	<1	—	—	—	37	18	14.18	◎
12 Benfluralin (ベンフロリン)	1.78	<1	—	—	—	79	—	10.34	◎
151 Pyributicarb (ピリブチカルブ)	1.57	<1	—	—	—	92	—	17.46	◎
171 Tolclofos-methyl (トルクロホスメチル)	0.94	<1	—	—	—	74	2	12.70	◎
209 Pencycuron (ペンシクロン)		<1	—	—	—	88	—	10.35	◎
36 Chlorothalonil (TPN)	0.50	1	—	—	53	30	3	11.90	◎
3-8 Dithiopyr (ジチオピル)		1	—	—	—	88	—	13.05	◎
100 Isoxathion (イソキサチオン)	0.74	2	—	—	—	90	—	15.68	◎
25 Captan (キャプタン)	0.34	3	—	—	68	—	—	14.37	◎
159 Simazine (CAT)	0.24	5	—	48	31	8	—	10.99	◎
24 Butamifos (ブタミホス)	0.71	5	—	—	—	85	—	15.10	◎
165 Terbutcarb (MBPMC)		7	—	—	—	86	—	12.57	◎
34 Chloroneb (クロネブ)	0.63	8	—	—	61	24	—	8.38	◎
87 Flutolanil (フルトラニル)	0.27	10	—	—	94	10	—	15.14	◎
96 Iprodione (イプロジオン)	1.00	13	—	—	88	—	—	17.50	△
105 Mepronil (メプロニル)	0.35	13	—	—	71	17	—	16.32	◎
144 Propyzamide (プロピザミド)	0.41	15	—	—	96	—	—	11.46	◎
97 Isofenphos (イソフェンホス)	0.69	18	—	—	—	88	—	14.34	◎
76 Fenitrothion (MEP)	0.45	21	—	—	70	16	—	13.13	◎
14 Bensulide (SAP)	0.43	25	?	?	?	?	?	>25.0	◎
50 Diazinon (ダイアジノン)	0.76	40	—	—	—	100	—	11.63	◎
99 Isoprothiolane (イソプロチオラン)	0.42	48	—	—	84	18	—	15.23	◎
73 Etridiazol (エトロメゾール)	0.86	50	—	—	—	66	—	7.75	◎
116 Napropamide (ナプロパミド)	0.48	73	—	—	95	—	—	15.11	◎
153 Pyridaphenthion (ピリダフェンチオン)	0.37	74	—	—	80	—	—	17.59	◎
220 Methyldymron (メチルタイムロン)		120	—	—	83	—	—	14.29	◎
39 Chlorpyrifos (クロルピリホス)	0.13	171	—	—	—	73	—	13.55	△
106 Metalaxyl (メタラキシル)	0.26	7100	—	75	—	—	—	12.85	◎
174 Trichlorfon (DEP)→DDVP	1.13	120000	53	—	—	—	—	5.20	△
1 Acephate (アセファート)	0.43	650000	113	—	—	—	—	7.56	△

農薬成分名	K [*] (¹)	水溶解度 mg/ℓ ²	シリカゲル (Sep-pak Si)					Rt- time ³	感 度 ⁴
			0% A/H	5% A/H	15% A/H	50% A/H	Sum		
124 Pendimethalin (ペンディメタリン)	1.94	<1	—	98	—	—	98	14.18	◎
12 Benfluralin (ベンフロリン)	1.78	<1	—	99	—	—	99	10.34	◎
151 Pyributicarb (ピリブチカルブ)	1.57	<1	—	95	—	—	95	17.46	◎
171 Tolclofos-methyl (トルクロホスメチル)	0.94	<1	—	100	—	—	100	12.70	◎
209 Pencycuron (ペンシクロン)		<1	—	—	99	—	99	10.35	◎
36 Chlorothalonil (TPN)	0.50	1	—	95	—	—	95	11.90	◎
3-8 Dithiopyr (ジチオピル)		1	—	97	—	—	97	13.05	◎
100 Isoxathion (イソキサチオン)	0.74	2	—	96	—	—	96	15.68	◎
25 Captan (キャプタン)	0.34	3	—	—	95	—	95	14.37	◎
159 Simazine (CAT)	0.24	5	—	—	95	7	102	10.99	◎
24 Butamifos (ブタミホス)	0.71	5	—	83	—	—	83	15.10	◎
165 Terbutcarb (MBPMC)		7	—	40	56	—	96	12.57	◎
34 Chloroneb (クロネブ)	0.63	8	—	98	—	—	98	8.38	◎
87 Flutolanil (フルトラニル)	0.27	10	—	—	96	4	100	15.14	◎
96 Iprodione (イプロジオン)	1.00	13	—	—	100	—	100	17.50	△
105 Mepronil (メプロニル)	0.35	13	—	—	102	—	102	16.32	◎
144 Propyzamide (プロピザミド)	0.41	15	—	83	10	—	93	11.46	◎
97 Isofenphos (イソフェンホス)	0.69	18	—	96	—	—	96	14.34	◎
76 Fenitrothion (MEP)	0.45	21	—	84	9	—	93	13.13	◎
14 Bensulide (SAP)	0.43	25	?	?	?	?	?	>21.00	非
50 Diazinon (ダイアジノン)	0.76	40	—	97	—	—	97	11.63	◎
99 Isoprothiolane (イソプロチオラン)	0.42	48	—	—	100	—	100	15.23	◎
73 Etridiazol (エトロメゾール)	0.86	50	—	66	—	—	66	7.75	◎
116 Napropamide (ナプロパミド)	0.48	73	—	—	96	—	96	15.11	◎
153 Pyridaphenthion (ピリダフェンチオン)	0.37	74	—	—	63	21	84	17.59	◎
220 Methyldymron (メチルタイムロン)		120	—	—	91	—	91	14.29	◎
39 Chlorpyrifos (クロルピリホス)	0.13	171	—	98	—	—	98	13.55	△
106 Metalaxyl (メタラキシル)	0.26	7100	—	—	77	22	99	12.85	◎
174 Trichlorfon (DEP)→DDVP	1.13	120000	—	—	—	—	<1	5.20	△
1 Acephate (アセファート)	0.43	650000	—	—	—	18	18	7.56	△

登録保留基準 (58/83)

農薬成分名	K _d (1)	水溶解度 mg/ℓ ²	液液分配 (5%NaCl溶液)				Rt- time ³	感 度 ⁴	
			ヘキサリ(HE)	酢酸エチル(EA)	ヘキサリ(HE)	酢酸エチル(EA)			
72 Etofenprox (イトフェンプロックス)	4.71	<1	96	—	—	96	98	20.86	◎
45 Cycloprothrin (シクロプロトリン)	1.82	<1	?	?	?	?	?	?	?
151 Pyributicarb (ピリブチカルブ)	1.57	<1	102	—	—	102	96	17.46	◎
68 EPN (EPN)	0.94	<1	93	—	—	93	106	17.73	◎
98 Isoprocarb (MIPC)	0.22	<1	76	15	—	91	100	8.73	◎
209 Pencycuron (ペンシクロン)		<1	86	2	—	88	101	10.35	◎
3-11 Silafluofen (シラフルオフエン)		<1	100	—	—	100	98	21.07	◎
3-10 Quizalofop-ethyl (キザロホップエチル)		<1	99	—	—	99	99	20.67	◎
3-20 Cyhalofop-butyl (シハロホップブチル)		<1	94	—	—	94	99	18.49	◎
3-4 Clomeprop (クロメプロップ)		<1	98	—	—	98	100	18.07	◎
xxx Etobenzanid (イトベンザニド)		1	?	?	?	?	?	?	?
22 Buprofezin (ブプロフェジン)	1.24	1	101	—	—	101	99	15.51	◎
3-19 Cumyluron (クミルロン)		1	54	20	—	74	101	17.78	◎
100 Isoxathion (イソキサチオン)	0.74	2	98	—	—	98	103	15.68	◎
3-17 Fipronil (フィプロニル)		2	80	10	—	90	99	14.34	◎
90 Fthalide (フサライド)	0.67	3	96	—	—	96	97	13.88	◎
3-23 Cafenstrole (カフェンストロール)		3	90	6	—	96	104	20.07	◎
20 Bromobutide (ブロモブチド)	0.50	4	99	—	—	99	99	12.48	◎
104 Mefenacet (メフェナセツ)	0.44	4	93	—	—	93	99	18.56	◎
69 Esprocarb (エスプロカルブ)	?	5	103	—	—	103	100	13.21	◎
24 Butamifos (ブタミホス)	0.71	5	109	—	—	109	103	15.10	◎
136 Procymidone (プロシמידオン)	0.52	5	100	—	—	100	98	14.53	◎
178 Uniconazole-P (ウニコナゾール-P)	0.49	8	91	—	—	91	100	15.32	◎
87 Flutolanil (フルトランニル)	0.27	10	91	—	—	91	98	15.14	◎
3-25 Pyriminobac-Me (ピリミノバックメチル) (E)		10	95	1	—	96	100	16.88	◎
1-32 Thenylchlor (テニルクロール)		11	103	—	—	103	103	17.05	◎
126 Phenthoate (PAP)	0.60	11	99	—	—	99	95	14.41	◎
3-16 Furathiocarb (フラチオカルブ)		11	98	—	—	98	102	18.21	◎
96 Iprodione (イプロジオン)	1.00	13	94	—	—	94	117	17.50	△
105 Mepronil (メプロニル)	0.35	13	95	—	—	95	98	16.32	◎
51 Dichlobenil (DBN)	0.35	18	97	—	—	97	85	6.44	◎
58 Dimepiperate (ジメピペレート)	0.33	20	99	—	—	99	98	14.38	◎
130 Piperophos (ピペロホス)		25	100	—	—	100	102	17.79	◎
169 Thiobencarb (ベンチオカーブ)	0.95	30	98	—	—	98	94	13.35	◎
122 Paclobutazol (パクロブタゾール)		35	83	9	—	92	103	14.78	◎
99 Isoprothiolane (イソプロチオラン)	0.42	48	92	—	—	92	95	15.23	◎
133 Pretilachlor (プレチラクロール)	1.08	50	98	—	—	98	96	15.30	◎
1-5 Cinmethylin (シンメチリン)		63	105	—	—	105	101	12.82	◎
62 Dimethylvinphos (ジメチルビンホス) (E)	0.49	130	92	—	—	92	101	13.25	◎
62' Dimethylvinphos (ジメチルビンホス) (Z)	0.41	130	95	—	—	95	98	13.53	◎
102 Malathion (マラソ)	0.37	145	101	—	—	101	98	13.34	◎
134 Probenazole (プロベナゾール)		150	56	29	—	85	90	13.27	◎
3-25' Pyriminobac-Me (ピリミノバックメチル) (Z)		185	94	2	—	96	101	16.09	◎
3-22 Furametpyr (フラメトピル)		225	69	22	—	91	98	18.20	◎
1-34 Benfuresate (ベンフルセート)		261	95	3	—	98	101	12.33	◎
95 Iprobenfos (IBP)	0.59	430	99	1	—	100	101	12.06	◎
77 Fenobucarb (BPMP)	0.33	660	89	5	—	94	97	9.54	◎
112 Molinate (モリネート)	0.64	880	98	—	—	98	93	8.71	◎
xxx Pyrazoxyfen (ピラゾキシフェン)		900	?	?	?	?	?	?	?
xxx Nitenpyram (ニテンピラム)		sol	?	?	?	?	?	?	?
175 Tricyclazole (トリシクラゾール)	0.12	1600	—	43	35	78	95	15.32	◎
155 Pyroquilon (ピロキロン)	0.23	4000	35	49	10	94	100	11.47	◎
106 Metalaxyl (メタラキシル)	0.26	7100	44	43	2	89	94	12.85	◎
54 Dichlorvos (DDVP)	0.18	10000	55	30	—	85	95	5.20	◎
2 Quinoclamín (ACN)	0.21	16000	46	47	—	93	102	13.28	◎
93 Hymexazol (ヒドメキシイソキサゾール)	?	85000	—	17	46	63	70	4.65	△
174 Trichlorfon (DEP) → DDVP	1.13	120000	—	—	49	49	62	5.20	△
1 Acephate (アセフェート)	0.43	650000	—	—	—	<1	<1	7.56	△
113 Monocrotophos (モノクロトホス)	?	1000000	—	—	23	23	76	10.39	◎
179 Vamidothion (バミドチオン)	?	4000000	—	—	18	18	97	14.80	◎

農薬成分名	K' (1)	水溶解度 mg/ℓ ²	C18(1.0g-Bond Elut)溶出溶媒					Rt- time ²	感 度 ⁴
			20% ACN	40% ACN	60% ACN	80% ACN	100% ACN		
72 Etofenprox (イトフェンプロックス)	4.71	<1	—	—	—	—	97	20.86	◎
45 Cycloprothrin (シクロプロトリン)	1.82	<1	?	?	?	?	?	>21.0	非
151 Pyributicarb (ピリブチカルブ)	1.57	<1	—	—	—	92	—	17.46	◎
68 EPN (EPN)	0.94	<1	—	—	—	80	—	17.73	◎
98 Isoprocarb (MIPC)	0.22	<1	—	—	98	—	—	8.73	◎
209 Pencycuron (ペンシクロン)		<1	—	—	—	88	—	10.35	◎
3-11 Silafluofen (シラフルオフェン)		<1	—	—	—	—	81	21.07	◎
3-10 Quizalofop-ethyl (キザロホップエチル)		<1	—	—	—	85	—	20.67	◎
3-20 Cyhalofop-butyl (シハロホップブチル)		<1	—	—	—	86	—	18.49	◎
3-4 Clomeprop (クロメプロップ)		<1	—	—	—	82	—	18.07	◎
xxx Eto benzanid (イトベンゾニド)		1	?	?	?	?	?	?	?
22 Buprofezin (ブプロフェジン)	1.24	1	—	—	—	17	25	15.51	◎
3-19 Cumyluron (クミルロン)		1	—	—	36	—	—	17.78	◎
100 Isoxathion (イソキサチオン)	0.74	2	—	—	—	90	—	15.68	◎
3-17 Fipronil (フィプロニル)		2	—	—	—	89	—	14.34	◎
90 Fthalide (フサライド)	0.67	3	—	—	68	33	—	13.88	◎
3-23 Cafenstrole (カフェンストロール)		3	—	—	28	58	—	20.07	◎
20 Bromobutide (ブロムブチド)	0.50	4	—	—	33	61	—	12.48	◎
104 Mefenacet (メフェナセト)	0.44	4	—	—	126	—	—	18.56	◎
69 Esprocarb (エスプロカルブ)	?	5	—	—	—	88	2	13.21	◎
24 Butamifos (ブタミホス)	0.71	5	—	—	—	85	—	15.10	◎
136 Procydione (プロシジドン)	0.52	5	—	—	88	7	—	14.53	◎
178 Uniconazole-P (ウニコナゾール-P)	0.49	8	—	—	90	—	—	15.32	◎
87 Flutolanil (フルトランニル)	0.27	10	—	—	94	10	—	15.14	◎
3-25 Pyriminobac-Me (ピリミナバックメチル)(E)		10	—	—	78	6	—	16.88	◎
1-32 Thenylchlor (テニルクロール)		11	—	—	21	62	—	17.05	◎
126 Phenthoate (PAP)	0.60	11	—	—	—	78	—	14.41	◎
3-16 Furathiocarb (フラチオカルブ)		11	—	—	—	81	3	18.21	◎
96 Iprodione (イプロジオン)	1.00	13	—	—	88	—	—	17.50	△
105 Mepronil (メプロニル)	0.35	13	—	—	71	17	—	16.32	◎
51 Dichlobenil (DBN)	0.35	18	—	—	64	—	—	6.44	◎
58 Dimepiperate (ジメピペレート)	0.33	20	—	—	—	92	—	14.38	◎
130 Piperophos (ピペロホス)		25	—	—	—	99	—	17.79	◎
169 Thiobencarb (ベンチオカーブ)	0.95	30	—	—	—	75	—	13.35	◎
122 Paclobutazol (パクロブタゾール)		35	—	—	91	—	—	14.78	◎
99 Isoprothiolane (イソプロチオラン)	0.42	48	—	—	84	18	—	15.23	◎
133 Pretilachlor (プレチラクロール)	1.08	50	—	—	—	85	—	15.30	◎
1-5 Cinmethylin (シンメチリン)		63	—	—	—	62	18	12.82	◎
62 Dimethylvinphos (ジメチルビンホス)(E)	0.49	130	—	—	97	—	—	13.25	◎
62' Dimethylvinphos (ジメチルビンホス)(Z)	0.41	130	—	—	98	—	—	13.53	◎
102 Malathion (マラソソ)	0.37	145	—	—	67	22	—	13.34	◎
134 Probenazole (プロベナゾール)		150	—	—	104	—	—	13.27	◎
3-25' Pyriminobac-Me (ピリミナバックメチル)(Z)		185	—	—	92	—	—	16.09	◎
3-22 Furametpyr (フラメトピル)		225	—	4	84	—	—	18.20	◎
1-34 Benfuresate (ベンフルセート)		261	—	—	93	6	—	12.33	◎
95 Iprobenfos (IBP)	0.59	430	—	—	87	—	—	12.06	◎
77 Fenobucarb (BPMC)	0.33	660	—	—	101	—	—	9.54	◎
112 Molinate (モリネート)	0.64	880	—	—	65	—	—	8.71	◎
xxx Pyrazoxyfen (ピラゾキシフェン)		900	?	?	?	?	?	?	?
xxx Nitenpyram (ニテンピラム)		sol	?	?	?	?	?	?	?
175 Tricyclazole (トリシクラゾール)	0.12	1600	—	93	—	—	—	15.32	◎
155 Pyroquilon (ピロキロン)	0.23	4000	—	92	—	—	—	11.47	◎
106 Metalaxyl (メタラキシル)	0.26	7100	—	75	—	—	—	12.85	◎
54 Dichlorvos (DDVP)	0.18	10000	—	94	—	—	—	5.20	◎
2 Quinoclam (クイノクラム)	0.21	16000	—	67	10	—	—	13.28	◎
93 Hymexazol (ヒメキサゾール)	?	85000	74	—	—	—	—	4.65	△
174 Trichlorfon (DEP) → DDVP	1.13	120000	53	—	—	—	—	5.20	△
1 Acephate (アセフェート)	0.43	650000	113	—	—	—	—	7.56	△
113 Monocrotophos (モノクロトホス)	?	1000000	115	—	—	—	—	10.39	◎
179 Vamidothion (バミドチオン)	?	4000000	111	11	—	—	—	14.80	◎

農薬名	水道水質基準		水質環境基準		水質評価 指標	地下水 環境 基準	特定地 下浸透	排水基 準	登録保 留基準	川ノ場 暫定指 導指標	土壌環 境基準
	基準項 目	監視項 目	基準項 目	要監視 項目							
ニテピラム									13		
ヒメキサゾール									1		
フィプロニル									0.005		
フェリムソク(E)									0.2		
フェンエート(PAP)									0.07		
フザライド					0.1				1		
フラチオカラブ									0.08		
フラトピル									0.2		
フルアジホップ									0.3		
フルトラニル					0.2				2	2	
マラチオン(マラソク)					0.01				0.1		
メコプロップ(MCPP)										0.05	
メタラキシル									0.5	0.5	
メチルタイムロン										0.3	
メフェナセト					0.009				0.09		
メプロニル					0.1				1	1	
モノクロトホス									0.02		
モリネート					0.005				0.05		
リニクロン									0.2		
グリホサート-IPA塩									4		
ジクロフェチオン(ECP)					0.006						
ジクロメジソ									0.5		
ジクロベニル(DBN)									0.1		
ジチオピル										0.08	
ジメチルピホス									0.1		
ジメピレート									0.03		
バミドチオン									0.2		
ビスピリバクナトリウム塩									0.3		
ブタミホス					0.004				0.1	0.04	
ブモチド					0.04				0.4		
ブプロフェジソ					0.01				0.1		
ペンシルド(SAP)					0.1					1	
ペンシルタップ									0.9		
ペンシルフロメチル									4		
ペンタソク									2		
ペンフルリン										0.8	
ペンフレート									0.7		
バクロプロラソール									1		
ピラソキシフェン									0.04		
ピラソシルフロニエチル									1		
ピリミノバクメチル									0.2		
ピリダフェンチオン					0.002					0.02	
ピリチカルブ									0.2	0.2	
ピロキロン									0.4		
ピバロホス									0.009		
プロチラゴール					0.04						
プロシミドソ									0.9		
プロハキジオン									5		
プロベナソール					0.05				0.5		
ペンシクロン					0.04				0.4	0.4	
ペンチイヌタリン					0.1					0.5	
有機ニッケル									2		
総成分数：113 ^{b)}	4	11	4	11	27	4	8 ^{c)}	8 ^{c)}	83	35	8 ^{c)}

N. D. : 当該分析法における定量限界以下。

^{a)} 有機燐化合物 (パラチオン, メチルパラチオン, メチルジメトン, EPN)。

^{b)} 有機燐化合物 (パラチオン, メチルパラチオン, メチルジメトン) を除く。 ^{c)} 有機燐化合物 (パラチオン, メチルパラチオン, メチルジメトン, EPN) 含む

技術講演「農薬のGC分析とその関連技術について」の部

1. 農薬標準品について(最近の話題)

(林純薬) 木村良夫

2. 農薬のGC分析における前処理技術の現状と課題

(ジールサイエンス) 古庄義明 古野正浩

3. PTV/GC を用いた自動大量導入法の残留農薬分析への適応

(島津製作所) 芝本繁明

4. リテンションタイムロッキングと農薬分析

(横河アナリティカルシステムズ) 山上 仰

農薬標準品について(最近の話題)

林 純薬工業㈱ 営業開発部
木村良夫

はじめに

農薬残留分析において、農薬の標準品及び標準溶液の管理は分析精度の管理上、最も基本的かつ重要な作業です。しかし、最近では食品、水道水、ゴルフ場等の農薬残留基準が増加し続けており、十分な管理ができないとの声も聞かれています。また、標準溶液においては、調製する際の適切な溶媒の選択、保存条件や安定性などについての情報が少ないのが現状です。それで、最近の話題については、農薬標準品の管理方法を中心に情報をご提供させていただきます。

1. アメリカ合衆国カリフォルニア州政府農務省検査部門(CDFA)の管理方法

カリフォルニア州政府農務省検査部門(CDFA)では日常業務で運営されている Standard Operating Procedure (SOP) と呼ばれる具体的な管理マニュアルの紹介。
資料1(別紙参照)

2. 平成9年10月20日厚生省生活衛生局食品化学課長通知

「残留農薬分析用標準品の情報提供に関する指針について」
資料2(別紙参照)

3. 農薬混合標準溶液の品質保証

水道水、ゴルフ場等の農薬残留分析には、分析時に混合して使用されることが多く、精度管理上、混合による安定性、保存における安定性を確認する必要があります。

【安定性試験法】

1) 混合安定性確認試験

各農薬標準品について、1000 μ g/mlの溶液を調製します。これらの単一農薬成分を混合、有機溶媒でさらに希釈し、10 μ g/mlとします。調製した

農薬標準溶液について、GC-MSまたはHPLCを用い、単一成分の農薬標準溶液と比較して安定性を確認します。

2) 保管安定性確認試験

上記で調製した農薬混合標準溶液を、1.5mlずつ採取し、褐色のアンフルに充填します。その後、アルミホイルで遮光し、-20℃で保管します。調製後、12ヶ月間保管し、所定の期間で取り出し暗所のもとで室温に戻し、GC-MS及びHPLCで測定します。その際の標準溶液としては、その都度調製した単一農薬標準溶液を用い上記と同じ方法で、安定性を確認します。GC-MSは、共存する成分による感度変動が大きく絶対検量線法で測定することは誤差が大きいため、重水でラベルした農薬標準品(d体)を内部標準物質(IS)として、感度変動の影響の補正とします。

4. 参考文献

- 1) 林 純薬工業(株)編集:農薬標準品の管理方法(1996)
- 2) 尾花裕孝、斎藤 勲:農薬標準品の管理-カリフォルニア州政府農務省検査部門における管理例の紹介, 食品衛生研究, Vol.46, No.5. pp. 17-24(1996)
- 3) 佐々木久美子、松田りえ子:英国農水産食糧省の「残留農薬分析のための品質管理-第2版」の紹介, 食品衛生学雑誌, Vol.38, No.1. pp. 18-27(1997)
- 4) 川元達彦, 辻英高, 卷幡希子, 矢野美穂, 寺西清:40種類農薬の混合溶液中での安定性について, 第55回日本公衆衛生学会総会, pp. 906(1996)
- 5) 伊藤伸一, 節田節子:農薬13成分の混合溶液中での安定性の検討, 水道協会雑誌, Vol. 65, No.1. pp. 24-29(1996)
- 6) 伊藤伸一, 上村 仁, 節田節子:続農薬13成分の混合溶液中での安定性の検討, 水道協会雑誌, Vol. 66, No.5. pp. 22-23(1997)
- 7) 門上希和夫:微量化学物質分析における安定同位体標識標準物質の利用, 水環境学会誌 Vol. 20, No.5. pp. 20-23(1997),
- 8) 環境庁保健調査室監修:最新環境微量物質分析マニュアル(1992)
- 9) 厚生省生活衛生局水道環境部監修:「上水試験方法」(1993)
- 10) 厚生省生活衛生局水道環境部監修:「上水試験方法・解説編」(1993)

資料 1

農薬標準品の管理方法 (SOP)

SOP No.	目 次
[1]	標準品分与の要請と供給
[2]	標準品の受領
[3]	標準品の保管
[4]	標準液の調製
[5]	標準液の分析
[6]	索引ファイルカード
[7]	アンプル分注、密封とラベル表示
[8]	ガラス器具の洗浄と保管
付録-1	標準品分与要請書
付録-2	農薬標準品データシート
付録-3	保存標準液調製書
付録-4	混合標準液調製書
付録-5a	濃度チェック書、GC 分析
付録-5b	濃度チェック書、LC 分析

[1] 標準品分与の要請と供給

1. 目的

標準品分与の要請とその標準品を供給する場合の具体的な方法について規定する。

2. 適用範囲

このSOPは、全ての分析者が標準品保管部門に農業標準品を要請する場合、および標準品保管部門の担当者が農業標準品を供給する場合に適用する。

3. 方法の概要

要請書の提出
要請書の受理
標準品の供給

4. 参考文献

"Manual of Analytical Quality Control for Pesticides and Related Compounds In Human and Environmental Samples", second revision, section 30, Environmental Protection Agency (EPA), April 1981.

5. 具体的な方法

5. 1. 要請書の提出

標準品保管部門から標準品分与要請書（付録-1）を入手し、必要な事項を記入する。

要請書に上司の署名をもらい、標準品保管部門に送るか、または標準品保管部門の受付け箱に入れる。

5. 2. 要請書の受理

- a. 要請書を受付けた保管担当者は要請書の受領者欄に署名し、日付と受付け番号を記入する。

[2] 標準品の受領

1. 目的

研究所で受領されたすべての標準品が正しく確認、記録されていることを保証する方法について規定する。

2. 適用範囲

このSOPは、標準品保管部門担当者が保管部門の在庫品とする農薬標準品を受領する場合に適用する。

3. 方法の概要

標準品の注文

標準品の特性評価

出荷と物理的状態のチェック

標準品の確認

標準品の配備

4. 参考文献

"Pesticide Product Laboratory Procedures Manual", section X, National Enforcement Investigations Center, Environmental Protection Agency, 1979.

5. 具体的な方法

5. 1. 標準品の注文

標準品は、EPA保証又はA21A認定された供給業者に注文するか又は、原体製造者に分与を要請する。

[3] 標準品の保管

1. 目的

農業標準品の具体的な保管方法について規定する。

2. 適用範囲

このSOPは、標準品を扱う標準品保管部門担当者が標準品を取扱う場合に適用する。

3. 方法の概要

保管用の冷蔵庫と冷凍庫
標準品の保管
標準液の保管

4. 参考文献

"Pesticide Analytical Manual", volume I, section 130, U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, 1988.

"Manual of Analytical Quality Control for Pesticides and Related Compounds In Human and Environmental Samples", second revision, section 30, Environmental Protection Agency, April 1981.

"Pesticide Product Laboratory Procedure Manual", section X, National Enforcement Investigations Center, Environmental Protection Agency, 1979.

5. 具体的な方法

5. 1. 保管用の冷蔵庫と冷凍庫

- a. すべての保管用の冷蔵庫と冷凍庫は連続式温度記録計を装備し、施錠する。
- b. 特定の担当者が出勤日ごとに温度記録計をチェックする。異常な温度偏動があれば、管理者または上位の分析担当者に報告する。例えば、送電停止による温度変動は記録チャート上の指摘で判明する。

[4] 標準液の調製

1. 目的

農業標準液の具体的な調製方法について規定する。

2. 適用範囲

このSOPは、標準品保管部門担当者が標準液の調製又は調製に伴うことを行う場合に適用する。

3. 方法の概要

保存標準液と混合標準液
標準液の調製
計算
確認
配備

4. 参考文献

"Pesticide Analytical Manual", volume I, section 130, U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, 1988.

"Manual of Analytical Quality Control for Pesticides and Related Compounds In Human and Environmental Samples", second revision, section 30, Environmental Protection Agency (EPA), April 1981.

5. 具体的な方法

5. 1. 保存標準液と混合標準液

- a. 原則として、標準品保管部門は個々の農業標準品について濃度が1mg/mLの保存標準液を供給する。
- b. 研究所で定期的に使用される混合農業標準液は、通常使用される組成および濃度の溶液を供給する。

[5] 標準液の分析

1. 目的

標準液の具体的な分析方法について規定する。

2. 適用範囲

このSOPは、標準品保管部門担当者が標準液を分析する場合に適用する。

3. 方法の概要

新規調製標準液
標準液
分析
分析の記録

4. 具体的な方法

4. 1. 新規調製標準液

アンプル密封機又は冷蔵庫の保管箱からロットごとに分析用アンプルを取り出す。
調製標準液の50アンプルごとに1アンプルをサンプリングする。

4. 2. 標準液

- a. 新規標準液は以前に分析した農薬保存標準液を対照標準液として比較分析する。
- b. 対照標準液に、最近調製された保存標準液を用いる。
- c. 新規標準液と対照標準液は同じ担当者が調製してはならない。

4. 3. 分析

- a. 分析は、ガスクロマトグラフ又は液体クロマトグラフを最適の分析条件にセットして行う。

CONCENTRATION CHECK # _____

GC Analysis

(Using standard __ as reference)

Date: 6-25-93

Standard__ Name: Ethylan Conc: 1.0094 mg/ml
 Date Prep: 6-23-93 SS# 176-537B

Standard__ Name: Ethylan Conc: 0.9996 mg/ml
 Date Prep: 9-30-92 SS# 176-537A

Calculations:

Standard__ Avg. Area or Height:
 With 95% confidence 60.4862 +/- 0.2661

Standard__ Avg. Area or Height:
 With 95% confidence 58.293 +/- 0.6938

Analyzed conc. of standard__ (solving for X) with standard __ as reference:

X = 0.9728 +/- 0.0157

Difference between the calculated value and the analyzed value given above:

=(cal)-(analyzed) 0.0268

% Difference = 2.68

% error = 1.84

If difference within +/- 3% and error less than 5% results are OK.

Results: _____

by: _____

Calculations Checked by: _____

Concentration Check Form

GC analysis

Date:	6-25-93
Ref. Soln..	Ethylan
Conc.	1.0094
SS#	176-537B
prep. date	6-23-93
Sample Soln.	Ethylan
Conc.	0.9996
SS#	176-537A
prep. date	9-30-92
Ref. Soln.	area 1 60.57264
	area 2 60.36624
	area 3 60.51965
Sample Soln.	area 1 58.56925
	area 2 58.0104
	area 3 58.29933

Standard Compound Information

Not available in Std. Rep?

Not available from?



Add Record

Common Name: **acephate** CAS# **30560-19-1**

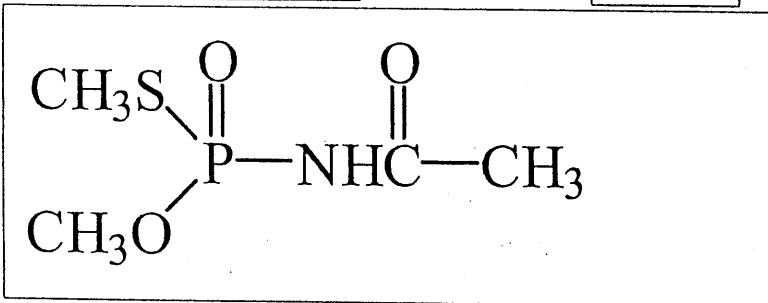
Other names: **Orthene**

Chemical name: **o,s-dimethyl acetylphosphoramidothioate**

Identification # **63** MSDS available: **yes**

Chemical formula: **C9H10NO3PS** mol. wt.: **183.2**

structure:



MSD Spectra available?: **yes**

CFR#: **108**

FTIR spectra available?: **yes**

On Residue list?: **yes**

UV spectra available?: **yes**

On PDP list? **yes**

Analysis Information

Analyzed by: **LC,GC**

LC condition

GC conditions

Column: **C18** mobile phase: **40:60:0** Wave length: **210**
(ACN:H2O:MeOH)

column: **HP-5, 25m m** Detector: **FID** Temp.: **170**

chromatography problems:

Stability

solubility:

Any other compounds present with this chemical?

資料 2

衛 化 第 1 4 0 号

平成 9 年 1 0 月 2 0 日

各 都道府県
政 令 市
特 別 区
衛生主管部（局）長 殿

厚生省生活衛生局食品化学課長

残留農薬分析用標準品の情報提供に関する指針について

残留農薬基準については、食品衛生法第 7 条第 1 項に基づき、食品、添加物等の規格基準（昭和 3 4 年 1 2 月厚生省告示第 3 7 0 号）により、農作物及び農薬（代謝物等を含む。以下同じ。）ごとに基準値及びその試験法が定められているが、食品中に残留する農薬の試験成績の信頼性を確保する上で、残留農薬分析の際に使用される標準品の品質は適正なものである必要がある。

このような状況を踏まえ、今般、残留農薬分析用標準品の情報提供に関する指針を別添のとおり作成したので通知する。

残留農薬分析用標準品の製造業者若しくは輸入業者または販売業者への周知方よろしく願います。

(別添)

残留農薬分析用標準品の情報提供に関する指針

1 目的

本指針は、残留農薬分析用として市販される農薬が標準品として一定の品質を有することを総合的に担保する上で一般的に必要なと考えられる情報提供の項目及びその方法を定め、残留農薬分析用標準品の適正な品質を確保することを目的とする。

2 標準品に関する情報

残留農薬分析用標準品の製造業者若しくは輸入業者または販売業者は、以下の項目に関するデータの有無を書面により商品とともに提供すること。また、購入者の求めに応じてそれらのデータを提供すること。

なお、以下の項目は標準的なものであって、当該標準品の性質等に応じ、所要の項目を追加することが望まれる。

(1) 名称 (I S O名)

(2) 構造式

光学活性または構造異性の区別を付けた構造式 (日本薬局方に準ずる。) を記載すること。

(3) 組成式

当該品が塩化合物または結晶水を含む化合物である場合は、それらが明らかとなるような表示法とすること。

(4) 分子量

日本化学会の最新の原子量表に従って計算すること。算出に当たっては、小数点以下3桁目を四捨五入すること。

(5) C A S 番号

構造式に対応した正確な番号を記載すること。

(6) 規格

次のように記載すること。

本品は○○○（組成式）××%以上を含む。

（混合物の例）

本品は☆位のE-Z体の混合物（または光学異性体の混合物）であって、○○○（組成式）××%以上を含む。

（注：構造式に☆印を付けること。）

（エトリムホス等の例）

本品は○○○（組成式）を××g/ml（またはg/g）含む○○○（溶媒名）溶液である。

(7) 主成分の定性

性状を記載したうえ、次の各項目について記載すること。

性状：本品は常温で・・・・・・・・である。

項目	データの有無		測定条件
	当該物質 について	当該ロット について	
融点測定	有	有	無（理由*：）
赤外吸収スペクトル分析	有	有	無（理由：）
紫外・可視吸収スペクトル分析	有	有	無（理由：）
質量分析スペクトル分析	有	有	無（理由：） EI CI FAB その他（）
核磁気共鳴スペクトル分析	有	有	無（理由：）
元素分析	有	有	無（理由：） 炭素 水素 その他（）
旋光度	有	有	無（理由：）
その他（）	有	有	

*：定性を実施しなかった正当な理由がある場合には、その理由を記載すること。

(8) 主成分の定量

次の各項目について記載すること。

項目	当該ロットについて データの有無		測定条件
高速液体クロマトグラフィー	有	無	カラム、移動相、検出器等の条件を記載すること。
ガスクロマトグラフィー	有	無	カラム、検出器等の条件を記載すること。
薄層クロマトグラフィー	有	無	プレート、展開溶媒、検出法等の条件を記載すること。
その他（滴定、NMR、GC/MS等）	有	無	測定条件を記載すること。

(9) 安定性、異性体比及び不純物

安定性に関する情報（光、温度、pH）	有	無	有の場合情報を記載すること。
異性体比に関する情報	有	無	有の場合情報を記載すること。
不純物に関する情報	有	無	有の場合情報を記載すること。

(10) その他

保存方法及び有効期限（未開封時におけるもの）があれば、当該情報も記載すること。

3 その他

本指針に基づく情報提供の実施については、1年後を目途に行うこととする。

農薬の GC 分析における固相抽出法の現状と課題

(ジーエルサイエンス株式会社) 古庄 義明 古野 正浩

1. 緒言

現在、環境中の農薬類の分析においては、厚生省令：上水試験法、環境庁告示：水質汚濁防止に係る暫定指導指針に代表される公定法に準拠した形で実施されている。農薬の分析に関しては新製品の開発や様々な使用法等に連動し、規制すべき対象農薬、監視すべき項目が年々増加していく傾向にある。環境庁告示に関しては、平成9年4月にその一部が改正され (Fig.1,2,3)、上水試験法 (Fig.4) に関しても今後見直しが予期される。

平成9年4月一部改正

環境庁告示 水質汚濁防止に係る暫定指導指針

- ・ 総則
- ・ 健康項目の測定方法

チウラム	固相抽出-HPLC
シマジン	固相抽出-GC/FTD, GC/MS
チオベンカルブ	固相抽出-GC/FTD, ECD, GC/MS
- ・ 環境基準等の分析法

中揮発性物質(農薬類)の多成分一括分析法	
- ガスクロマトグラフ質量分析法	
- 各種検出器付ガスクロマトグラフ法	
固相抽出法による一括多成分濃縮による農薬分析法	
- オキシソンの分析法	

Fig.1 環境庁告示 水質汚濁防止に係る暫定指導指針

播種前追肥用農薬

アゼフェート(殺虫剤)	0.8 mg/L
メタキシム(殺菌剤)	0.5 mg/mL
トリクロピル(除草剤)	0.06 mg/L
ピリフェカルブ(除草剤)	0.2 mg/L
ジオピル(除草剤)	0.08 mg/L

Fig.2 コルシカ農用薬に係る暫定指導指針 一部改正のポイント

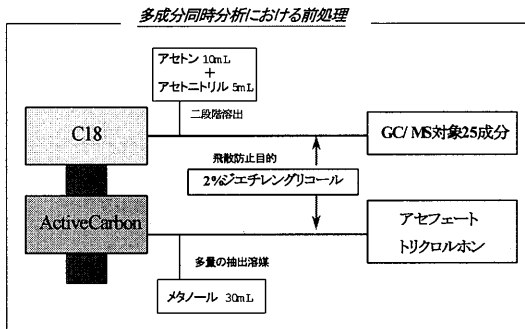


Fig.3 C18と活性炭カラムによる非ジクロロメタン法

厚生省令 水道水に関する基準の制定

- ・ 通則
- ・ 理化学試験

有機物	
農薬類	
固相抽出-	ガスクロマトグラフ質量分析
固相抽出-	高速液体クロマトグラフ
固相抽出-	多成分同時分析(SAP、イブソロンを除く)
2-メチルイソボルネオール(2-MIB)、ジオキシソシン	
固相抽出-	ガスクロマトグラフ質量分析法
- ・ 微生物試験
- ・ 生物試験

Fig.4 上水試験法概要

農薬分析において、最も有効的な手段として用いられている方法はガスクロマトグラフ法 (GC 法) であり、多成分の農薬類を一斉に分離、定量するのに優れている。GC 法の検出器としては、ECD、FPD、FTD、MSD などが採用されているが、近年では MSD が事実上のスタンダードとなりつつある。

環境水中の農薬分析の前処理方法は、従来から用いられてきた液/液抽出法に代わり、操作の簡易さや使用する溶媒量の削減を目的として、固相抽出法が一般に使用されている。固相抽出法は、操作が簡易で多検体の一斉処理の点で優れており便利な方法ではあるが、添加回収実験における再現性のばらつきや、河川水や排水などの実試料における対処方法に、若干の検討の余地を残している感は否めない。現在得られてきた事例をもとに、農薬の GC 分析における前処理法の現状と課題についてまとめたものについて報告する。

2. 前処理技術における現状

2-1. 水中の農薬の分析

水中農薬の GC 分析における一般的な固相抽出法の概要を Fig.5 に示した。現行の上水試験法では、試料ロード後の固相カラムからの溶出にはジクロロメタンによる溶出を行なっている。ジクロロメタンは、回収率もよく、現在これに優る溶出溶媒は無いのが現状である。しかしながら、ジクロロメタンは大気環境における監視項目の一つにもあげられており、実験者の作業環境の改善という点からも、改良法が望まれている。環境庁告示においては、すでにジクロロメタンを使用しない方法へと一部改正されている。(Fig.3)

ジクロロメタンによる固相抽出処理を行なう場合、その後の GC 分析を考慮して通気乾燥、ぼうしょうカラムによる脱水操作を行なう必要がある。これは、ジクロロメタン層と抽出操作時に混入する水分が混和してエマルジョンを形成し、その後の、定容操作を困難にしてしまうためである。実際に回収液を GC に注入してクロマトを得たときにピーク割れなどの現象を起こすことが現実問題として報告されている。(参考文献1) また、ぼうしょうカラムは、抽出時の水分の含有量が多いと固まり、その後の通液を困難にしてしまう。このため、ジクロロメタン溶出前には、固相充填剤を十分に乾燥させる必要がある。この乾燥過程を十分に行なっていないと、その後の溶出液の脱水操作で不具合を生じるだけでなく、チャネリング現象を引き起こす要因になっている。チャネリング現象は固相カラムからの抽出効率を低下

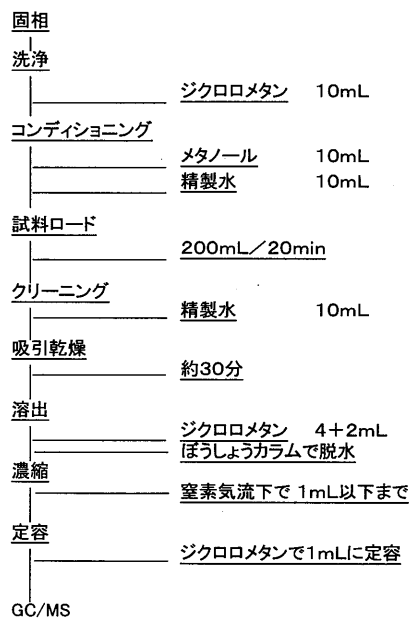


Fig.5 GC分析における代表的な固相抽出フロー

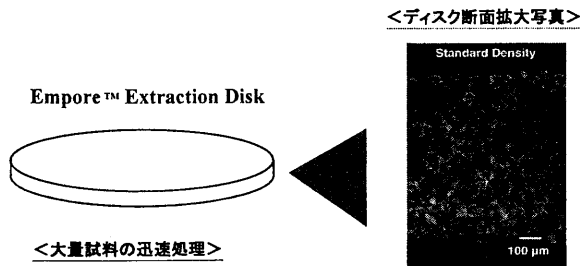


Fig.6 膜型固相抽出媒体

に関して我々は、ディスク型固相抽出媒体 (Fig.6) を用いた代替法によりアセトン抽出において十分な回収を得ることに成功している。(参考文献2) アセトン抽出における回収では、抽出液をそのままぼうしょうカラムによる脱水にかけることが不可能なため、(参考資料1) アセトン抽出後に一度 0.5mL 以下に濃縮し、ヘキサン層への転用を行なった後脱水を行ない良好な結果を得ている。

これらのアセトン抽出法を検討していくにあたり、いくつかの興味深い現象にも直面した。これは、固相抽出による前処理に直接起因するものだけでなく、GC 分析における注入方法や、検出感度などに依存するものである。たとえばアセトン抽出液における TPN をスプリットレス注入法により GC/MS で分析した結果 (Fig.7) では、測定する MS によっては、TPN の検出ピークが減少する傾向が観察された。この抽出液を再度乾固してジクロロメタンやヘキサンなど他の有機溶媒に再溶解し直して GC/MS で分析すると TPN のピークは他の農薬類同様に感度よく検出された。また、MS によっては検出限界に近い領域での低濃度での検量線を作成すると、結果として直線性が得られ無いものがある。(参考資料3) 前処理、注入口にかかわらず、検出部においても注意が

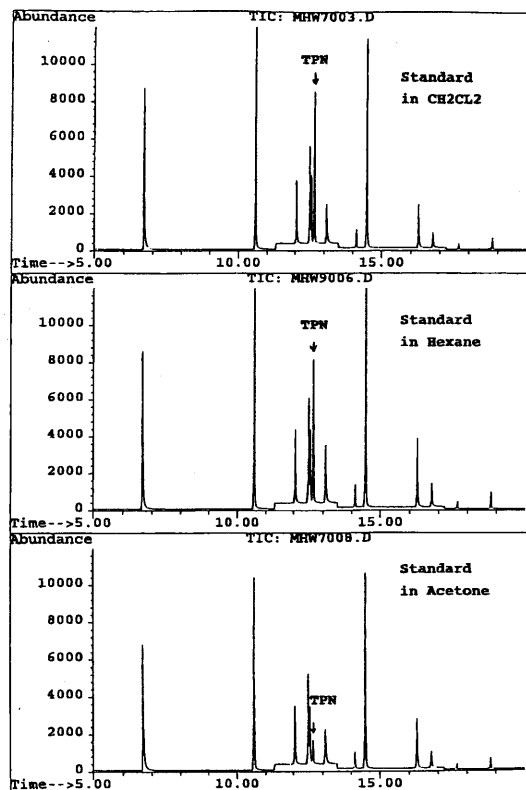


Fig.7 溶出溶媒の違いにおける TPN の分析例

必要である。今後実際問題として検討していく必要がある。

通常我々は、農薬分析に限らず試験方法を確認する目的で添加回収実験を行なっている。しかしながら、実際に添加回収試験を行なう際、精製水のような不純物含量が少ないサンプルに添加した場合と河川水などの夾雑物を多く含んだ試料に添加した場合とでは結果に開きがあることが多い。固相抽出におけるこのような現象の一つに、回収率が 100%を超えるという現象がある。実際精製水添加の結果でも 100%を超える定量結果が得られることがあり、理論上 100%以上あるはずの無い物が得られたクロマト上で 100%を超えるという現象は、検出時のリテンションタイムが遅い化合物で顕著に認められた。この現象は、カラムの活性点との関係が考えられるが、この事に関する報告例はあまり無く、重水素置換体などを用いた内標準法（参考文献 3、4）による補正により改善が試みられている程度である。

2-2. 作物残留農薬の分析

ポストハーベストなどで作物に使用される農薬類は世界レベルで 300 化合物を超える種類のものが何等かの形で使用されている。作物に使用される農薬類は、各国ごとに規制対象が異なっているのが現状である。したがって、日本国内に輸入される作物の監視は必要不可欠であり、多成分の迅速分析が求められている。

現在、作物残留農薬の公定法は、個々の農薬に対して定められており残留しているかどうかかわからない農薬類の全検出を行なうには時間と労力を消費する。したがって、一斉分析（スクリーニング）によって農薬類の検出のみを先に行ない、検出したサンプルについて、詳細な結果を個別の公定法により定量するという方式が多くの機関で採用されている。これらのほとんどは FDA での LUKE 法（参考文献 5）に準拠した形で実施されており、日本国内でも多用されている。

も多用されている。

現在、Luke 法は若干改良され、Fig.8 のような改良 Luke 法として用いられている。改良 Luke 法では逆相系の固相とカチオン、アニオンのイオン交換固相の併用による処理を行なっている。逆相固相カートリッジではワックスや脂肪酸類をトラップさせ、イオン交換固相で色素

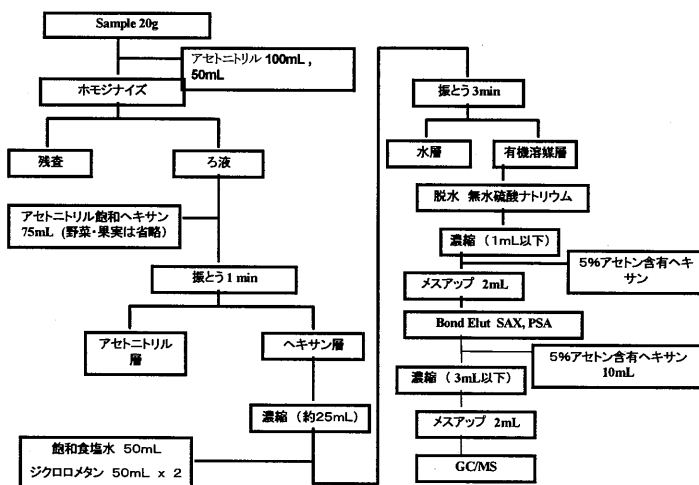


Fig.8 改良Luke法

や有機酸を取り除き農薬類をスルーさせる方法である。また、近年では前述の方法の代わりにグラファイトカーボンとアミノカラムによる組み合わせによるクリーンアップ方法も検討されている。



Fig.9 GPCクリーンアップシステム

一方、厚生省食品衛生局長通知では、作物のホモジネート液をケイソウ土カラムで処理し、ゲルパーミエーションクロマト（GPC）により、夾雑物と農薬類の分画を分取し、濃縮後GC/MS分析を行なう方法（参考文献6）が採用されている。

しかしながら、これらの方法によって残留農薬が検出された場合、実際の作物類は市場に出回っており、我々消費者の手に渡っているのが現状である。したがって近年では、その日の流通分はその日の出荷時までに残留試験を行なう「One Day Service」の必要性がうたわれている。この「One Day Service」を実現するためには、たくさんの検体を迅速に、しかも無人で行なえることが必要で、これに見合う自動化装置（Fig.9）の開発と普及が急務であると思われる。

2-3. 大気中のドリフト農薬

大気中のドリフト農薬についての事例では、鈴木らの報告（参考文献7）や小田らの報告（参考文献8）のなかで、固相抽出法を利用した捕集方法について検討されている。大気中の農薬類の捕集では、使用するカートリッジによって通気時負荷がかなりかかるため、低濃度の大气サンプルを大量に処理したいときなどに、時間がかかるなどの問題点が指摘されている。また、固相の種類に関しても、活性炭ディスクでは高い保持力を有するが、溶出溶媒量を多く必要とし、C18 など他の逆送系の固相では、回収率があまり得られない傾向がある。したがって我々は、大気試料においては、短時間に大量の気体試料を濃縮し、少量の溶媒量

で回収するためにディスク型固相を用いた捕集方法

(Fig.10) について現在検討を行っている。保持表面積の大きいディスク型固相の場合では、通気時の付加が小さいため、2L/min-10L/min の流速での通気が可能である。標準試料をディスクに添加しての破過試験の結果では良好な回収率が得られている。しかしながら、揮発性があり分解速度が早い農薬類の大気模擬試料を作成するのはかなり困難なため、今後模擬試料を用いての添加回収実験をどのように行うのがよいのか、また、代替え法があるとしたらどのような方法が適しているのかを検討する必要がある。さらに、活性炭ディスクのような媒体に目的成分を捕集した後での最適な回収方法についても、溶媒の種類、抽出手段についての検討が必要である。

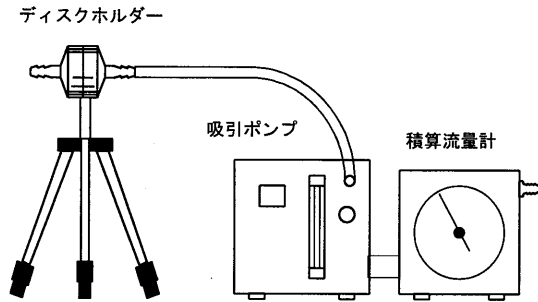


Fig.10 ディスク型固相による大気試料捕集システム

3. 諸問題の解決策とこれからの課題

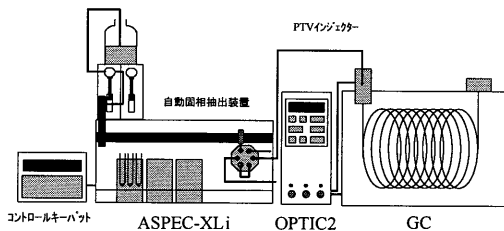


Fig.11 オンライン SPE-PTV-GC システム

から GC 分析までを一連に処理するオンライン固相抽出装置 (Fig.11 SPE-GC) の普及が望まれる。

また、従来の GC 分析では注入量と検出感度の問題から、大量のサンプルの濃縮が必要である。これはキャピラリー GC 分析では注入量の制約を受けるためである。したがって、仮に濃

前項で述べてきたように、農薬の GC 分析ではそれぞれの目的にあった前処理法を選択する必要がある。さらに、他検体を迅速に処理するためには、自動化装置の無人運転が必要不可欠で、このためには固相の前処理

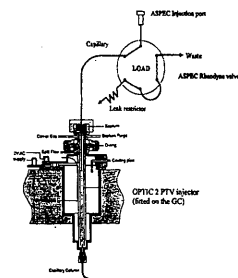


Fig.12 PTVインジェクターシステムフロー図

縮乾後に 1mL に定容した濃縮液では、そのうちわずか 1/1000 の 1 μ L の容量しかカラムに注入する事ができない。このため現状では、可能な限りサンプル濃縮率を大きくする傾向

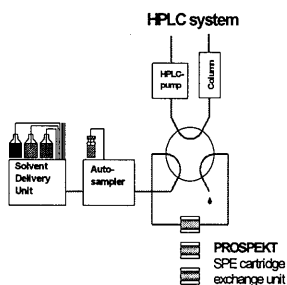


Fig.13 Principle of On-line SPE Sample Preparation

Target analysis of pesticides in suspect river water after at-site loading on cartridge

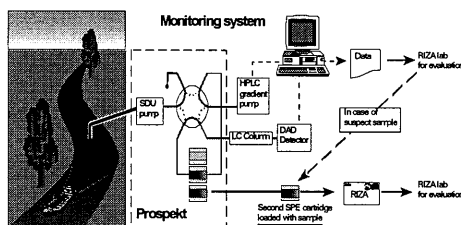


Fig.14 Field sampling and On-line SPE/LC-MS/MS

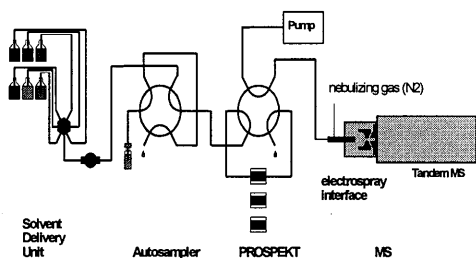


Fig.15 Principle of On-line SPE-LC/MS

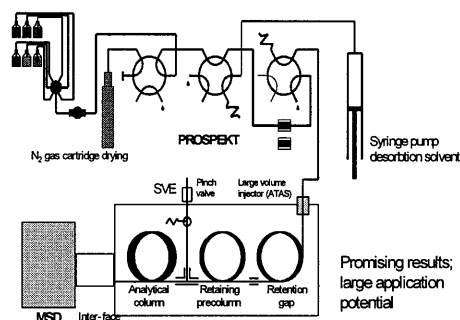


Fig.16 Principle of On-line SPE-GC

にある。近年では、PTV 注入口 (Fig.12) の発達により、最大約 100 μ L の大量注入が可能である。PTV の開発に伴い、サンプル注入量に関する問題は活路を見出しはじめてきている。実際に Fig.13~16 に示すような、オンラインシステムが実用レベルで導入されている。特に Fig.14 で示したようなオンラインモニタリングシステムは、リアルタイムで環境中の汚染物質を監視する目的で今後も増えていく傾向にあると思われる。

さらに、我々は PTV を用いてガスクロマト上でカラムスイッチングの手法を行うシステム Multi-Dimensional GC (MDGC) を開発した。MDGC によりサンプル注入量を増やし、より選択性の高い分離、定量が期待されている。

参考文献

1. 栗山 清治他、環境化学、Vol. 4、No. 4、p807、1995
2. 佐藤 元昭他、第48回全国水道研究発表会、No. 8-10、p482、1997
3. 土屋悦輝他、衛生化学、Vol.38、p560-565、1992
4. 剣持他、日本水環境学会、No.3-B-14-3S、1996
5. Milton A Luke, American Chem. Soc. , p174, 1995
6. 柴田 吉有他、第 20 回農薬残留分析研究会講演資料、p44、1997
7. 鈴木 茂、分析化学、Vol.41、p115、1992
8. 小田 淳子他、環境と測定技術、Vol.22、No.6、p8、1995

参考資料 1

第 48 回全国水道研究発表会 平成 9.6

(8-10) ディスク型固相を用いた水中農薬類の GC/MS 分析

○佐藤 元昭(ジーエルサイエンス) 白井 淳(ジーエルサイエンス)
 栗山 清治(住友スリーエム) 古庄 義明(ジーエルサイエンス)
 斉藤 美喜(住友スリーエム)

1. はじめに

現在、水道水や環境水中の農薬類の分析では、厚生省や環境庁の示す公定法に従い、プラスチック製のカートリッジに固定相粒子を詰めた充填型固相を使うのが一般的である。一方、メンブレンディスク状の固相抽出媒体は、試料水の通水が迅速に行えるという利点から、欧米では水試料の分析に汎用的に使用されており、最近、我が国でも注目され始めている。

今回、演者らは、国内で規制されている農薬類のうち、GC/MSで分析される31種類の農薬を用いて、ディスク型固相による各農薬の回収性を検討し、真度、精度、検出限界、負荷量等の基礎的な知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2-1 固相: 本検討では、ポリテトラフルオロエチレンの繊維に ODS 粒子、ないしスチレン/ジビニルベンゼン共重合体の粒子(SDB)を保持させたディスク型固相(Empore Disks, 47mm, S社製)を使用した。
 2-2 試薬: 農薬標準品、アセトン、ヘキサン、無水硫酸ナトリウムは残留農薬分析用を使用し、メタノールは HPLC 用(いずれも W社製)を使用した。また、精製水は Milli-Q Plus (M社製)により調製した。

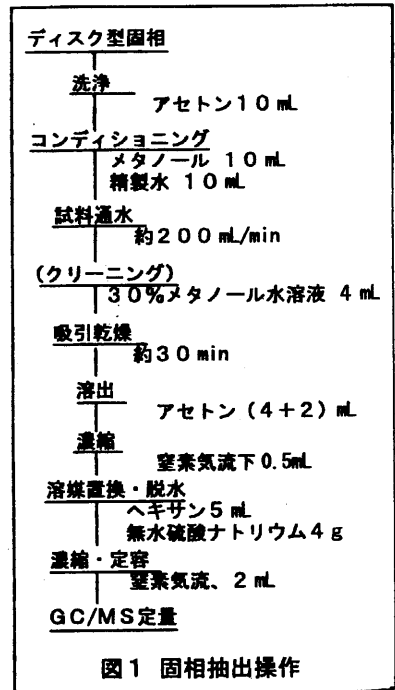
2-3 試料水: 農薬類を添加した精製水、および河川水(荒川水系)。

2-4 装置および条件: 使用した GC/MS および測定条件を表 1 に示した。また、SIM法で用いた各農薬のターゲットイオンは表 2 に示した。

表 1 GC/MS 測定条件

GC/MS: HP5890/HP5972A
カラム: DB-5ms, 30m X 0.25mm X 0.25μm (J&W)
キャリアーガス: ヘリウム, 1.1mL/分
ヘッド圧: 50psi (0.5min) → 9psi (0.09min), 99psi/min [高圧注入法]
→ 13.6psi (0min), 1.53psi/min
→ 24.4psi (0min), 0.60psi/min [定流量モード]
オープン温度: 50°C (1min) → 125°C (0min), 25°C/min → 305°C (0min), 10°C/min
試料注入: スプリットレス (パージ 1分), 2μL (HP7673)
注入口温度: 220°C インターフェイス温度: 280°C
イオン源温度: 175°C イオン化: EI, 70eV

2-5 固相抽出操作: 本検討で行った代表的な固相抽出操作を図 1 に示した。抽出の各過程で使用する溶剤には、環境上問題と考えられるジクロロメタンの使用は避けた。溶出には、アセトンを使用したが、この場合、溶出液中の水分を無水硫酸ナトリウムでは除去できず、GC/MS 定量でトラブルを引き起こす可能性が高いため、アセトン溶出液はヘキサンに溶媒置換後、GC/MS に供した。転溶の際には、アセトン溶出液を乾固しないように約 0.5mL まで濃縮、これに 5 mL のヘキサンを加えた後、無水硫酸ナトリウム(4g)を詰めたカラムに通して脱水、2 mL に濃縮・定容した。



3. 結果と考察

3-1 添加回収率

3 1 種類の農薬を各農薬の濃度が 5 µg/L となるように河川水に添加し、これを、ディスク型固相 (SDB-XD) を用いて 5 検体を併行処理し、平均回収率%と変動係数 (CV%) を求めた。得られた結果を表 2 の Recovery A に示した。平均回収率をみると、Trichlorfon (DEP) を除けば、90-110%と良好であり、繰り返し精度も 5%前後と良好であった。DEP の回収率は 44%と低く、再現性も悪かった。この原因の一部は試料中における分解であると考えられたが、詳細については、さらに検討する必要がある。試料通水後に 30% (V/V) のメタノール水溶液 4 mL でディスクを洗浄した場合の結果を Recovery B に示した。この結果は、洗浄を行わなかった時と全く同様であり、洗浄により農薬類が漏ししないことが確認された。また、洗浄を行った方が、後の空気吸引によるディスク乾燥が容易であった。

3-2 検出限界

今回検討した方法 (図 1) で河川水を処理した場合の農薬類の検出限界を求めた。なお、検出限界は、定量限界レベル (0.2µg/L) の添加試料で得られた結果 (µg/L) の標準偏差と 95%信頼における t 値の積とした。得られた検出限界値は 0.05µg/L 前後であり、必要とされる検出感度を満たすと考えられた。

3-3 農薬回収の直線性

添加濃度を 0.05µg/L から 50µg/L まで変化させた場合の農薬回収の直線性を調べた結果、DEP を除くと、この範囲における、直線性は極めて良好であった。DEP の場合には、低濃度での回収性が著しく悪く、濃度が高いほど回収性が良くなる傾向があった。

3-4 負荷量試験

添加濃度を 10µg/L とした精製水 200mL-5000mL を通水し、試料水量と回収率の関係を求めた。Simazine と Thiobencarb の結果を図 2 に例示した。逆相系の 3 種類の固相について調べるところ ODS 系のディスクの場合には、Simazine のような親水性のある農薬に対して、試料水量が 1 L を越えるとブレイクスルーが認められた。一方、Thiobencarb のような疎水性の農薬では 5L 通水しても回収率に変化は無かった。また、SDB系のディスクでは、いずれの農薬の回収率も試料量にかかわらず、良好であった。

表 2 回収率試験 (Disk : SDB-XD, Sample: Spiked River Water 200mL)

No	Compound Name	SIM m/Z	Recovery A ^{*1}		Recovery B ^{*2}		MDL ^{*3} (µg/L)
			Ave. %	CV%	Ave. %	CV%	
1	Dichlorvos	109	102	3.5	92	5.2	0.03
2	Etridiazol	211	97	6.8	97	4.3	0.08
3	Trichlorfon	79	44	16.2	28	12.7	/
4	Chloroneb	191	95	4.9	90	3.5	0.03
5	Fenobucarb	121	102	6.2	102	3.6	0.01
6	Benfluralin	292	102	2.8	101	3.8	0.07
7	Pencycuron	125	109	4.4	118	4.3	0.04
8	Simazine	201	100	4.6	101	4.7	0.02
9	Propyzamide	173	104	5.4	105	3.9	0.03
10	Diazinon	137	99	1.8	97	4.0	0.06
11	Chlorothalonil	266	85	4.6	89	2.6	0.07
12	Iprobenfos	91	104	5.5	100	3.4	0.05
13	Terbutcarb	205	100	2.1	100	3.7	0.03
14	Tolclofos-methyl	265	98	1.5	97	3.8	0.01
15	Fenitrothion	109	108	2.5	105	6.5	0.04
16	Chlorpyrifos	97	100	1.7	100	3.5	0.05
17	Thiobencarb	100	97	1.9	96	4.7	0.02
18	Pendimethalin	252	103	5.7	104	3.5	0.06
19	Isofenphos	58	100	5.1	102	3.9	0.06
20	Methyldymron	107	98	5.4	99	5.2	0.04
21	Captan	79	86	3.0	97	5.0	0.03
22	Butamifos	200	106	4.7	104	4.5	0.09
23	Napropamide	72	99	6.7	102	4.7	0.04
24	Flutolanil	173	101	6.1	104	5.3	0.03
25	Isoprothiolane	118	99	3.5	97	5.1	0.03
26	Isoxathion	105	102	4.9	104	5.5	0.04
27	Mepronil	119	102	2.4	98	8.8	0.06
28	Chlornitrofen	317	105	4.9	106	5.4	0.06
29	Pyridaphenthion	97	105	4.5	105	4.4	0.09
30	Iprodione	314	102	2.1	105	7.4	0.03
31	EPN	157	103	4.8	101	4.2	0.05

*1: n=5, Spike Conc. 5µg/L, without MeOH Clean-up

*2: n=5, Spike Conc. 5µg/L, with MeOH Clean-up

*3: Method Detection Limit (River water)

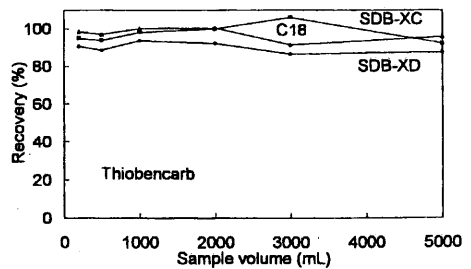
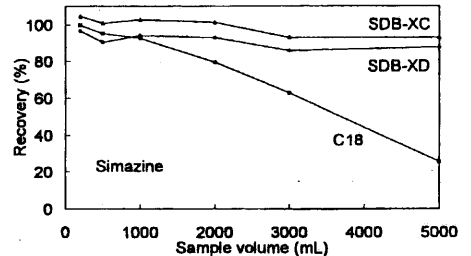


図 2 負荷試験

ディスク型固相を用いた高極性農薬の分析

— 活性炭ディスクによる水中アセフェートの抽出 —

住友スリーエム(株) 栗山清治

ジーエルサイエンス(株) 佐藤元昭

1. はじめに

有機リン系農薬のアセフェートは、高極性化合物であるために、その前処理および定量において多くの課題を残す農薬である。アセフェートの水に対する溶解度は、650g/L と著しく高いため、水試料から逆相分配に基く溶媒抽出や固相抽出によって濃縮・分離することは困難である。従来法としては、直接濃縮後、多量の塩を添加し、多孔性ケイソウ土カラムを用いることで有機溶媒相への濃縮を可能にする方法などが挙げられるが、操作は煩雑で時間がかかるうえに、定量精度の面でも問題がある。これに対して、最近、アセフェートの濃縮に活性炭を用いる方法の有効性が報告されている^{1, 2)}。また、アセフェートは、本年度一部改正された環境庁のゴルフ場農薬に係る暫定指導指針のなかで、新たに指針値が示され、その多成分同時分析法においては、前処理に活性炭カラムが採用されている³⁾。

一方、米国において多くのEPAメソッドに採用されているディスク型固相は、クロマトグラフィー用粒子をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の微細繊維構造中に充填した固相であり、わが国でも、新たな固相抽出媒体として、水中農薬等への応用が検討されている⁴⁾。最近、このディスク型固相の一形態として活性炭を充填したディスクが入手できるようになり、オキサミル等の親水性農薬の抽出に用いられ始めている⁵⁾。今回、演者らは、この活性炭ディスクを用いて、水試料中のアセフェートの抽出について基礎的な検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験

1) 試薬と器具:

アセフェート標準品(和光純薬工業製)は、残留農薬分析用アセトンに溶解し、1000mg/Lの標準原液を調製、これを適宜希釈して検量線標準および添加用標準を調製した。その他の試薬、溶剤にはHPLC用ないし特級品を用いた。活性炭ディスクには、エムポア™抽出ディスク<活性炭>、47mm(3M社製)を用い、抽出操作には、専用のガラス製ディスクホルダーおよび6連式マニホールドを使用した。

また、活性炭カラムには Sep-Pak Plus AC-2 (Waters 社製)を用いた。

2) 装置と条件:

定量に用いたHPLCおよびGC/MSの測定条件をTable 1およびTable 2にまとめた。なお、HPLC測定では、町田等の示した条件²⁾を参考にした。

3) 抽出操作:

活性炭ディスクによるアセフェートの抽出について、本検討で行った代表的な操作フローをFig. 1に示す。HPLC定量では、メタノール溶出液をアセトンに転溶しないで、直接、窒素気流を用いて濃縮し、2mLに定容したものを被検液とした。

Table 1 HPLC Conditions

HPLC: HP1090 Series II
Column: Puresil C₁₈, 4.6mm x 150mm (Waters)
Oven: 40°C
Eluant: Acetonitrile / H₂O = 5 / 95, 1mL/min
Sample Injection: 20µL
Detection: UV220nm

Table 2 GC/MS Conditions

GC/MS: HP5890 + HP5972A
Column: DB-17, 15m x 0.25mm x 0.25µm (J&W)
Oven: 50°C(1min) → 250°C, 20°C/min
Head Press.: 30psi(0.5min) → 2.0psi(0.45min), 99psi/min → Constant Flow(1.2ml/min)
Injection: 220°C, Splitless(purge on time: 1min), 2µL by Auto Sampler(HP7673)
Interface: 280°C
Ionization: EI/70eV Monitor Ion: 136, 94

活性炭ディスク

【洗淨、コンテ'イションク'】

— メタノール 10mL

— H₂O 10mL

試料水 200-1000mL

【試料通水】 120-150mL/min

— H₂O 10mL

【通気乾燥】 2-5min

(ディスクを取り外し、サポートスクリーン)
下の水滴を除去

【溶出】

— メタノール (4+2+2/計 8mL)

【乾固】

窒素気流下、40°C

または、2% シェイレンク'リコール0.5mLを加え

エバ'ネータで濃縮乾固、40°C

【再溶解】

— アセトンを加えて溶かし2mLに定容

GC/MS測定

Fig.1 アセフェートの抽出操作フロー

3. 結果と考察

1) HPLCによるアセフェートの定量性:

アセフェートの検量線用標準液(50mg/L)および精製水からの回収検液のクロマトグラムをFig.2に示した。HPLCでは、アセフェートは感度が悪く、ピーク形状も不良であるため、定量的な結果を得るには少なくとも20mg/L程度の濃度が必要と考えられた。これは、1Lの試料処理で最終的に0.5mLまで濃縮すると、試料水濃度で10ug/Lに相当し、200mL試料の2mL濃縮では200ug/Lの濃度となる。したがって、ゴルフ場の排水口レベル(指針値800ug/L)では、濃度的には十分に定量可能であるが、保持時間を考えると、この測定条件では、夾雑物の影響が大きく、実試料への適用は困難と考えられた。ただし、高濃度域における検量線の直線性は良好であり、時間のかかる転溶操作が不要であること、高極性農薬に対する優れた安定性などから、精製水を用いた基礎条件の検討では有効な方法と考えられた。

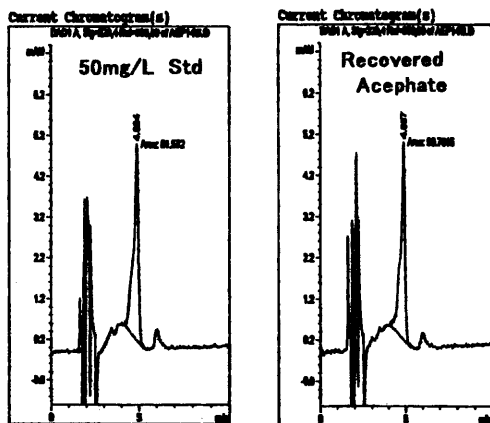


Fig.2 Typical HPLC Chromatograms

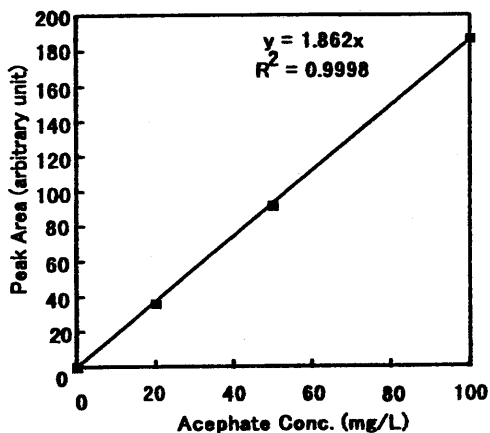


Fig.3 Calibration Curve of Acephate

2) GC/MSによるアセフェートの定量性:

アセフェートは極性が強いいため、農薬分析で一般に用いられる微極性のカラム(DB-5)では、ピークが著しくブロードとなり定量が困難であった。また、高極性のPEG20M系のカラム(25m, Carbowax)ではアセフェートが溶出されなかった。そこで、短い高極性のカラム(DB-17)を用いたところ、ピーク形状はFig.4(上段)に示すように良好であった。ただし、カラムの使用時間が長くなり、カラムの注入口側の活性サイトが増すにつれ、ピークが著しくブロードになり、定量性が損なわれるケースがあった。同様な現象は、その他の比較的極性の高い農薬でも認められるが、アセフェートの場合はより顕著であった。ピークがテーリングしてブロードになると、標準溶液と被検液のピーク形状が大きく異なるため、定量性が悪化する。すなわち、標準溶液でピークがテーリングしていても、被検液ではピークがシャープになる現象が認められた。これに対しては、アセフェートと同様な吸着特性を持つ内部標準の使用が有効と考えられたが、適当な内標

が入手できなかったため、本検討では、通常の外部標準法で定量を行うことにした。なお、この場合、検量線は、直線では近似できず、二次曲線となった(Fig.5)。

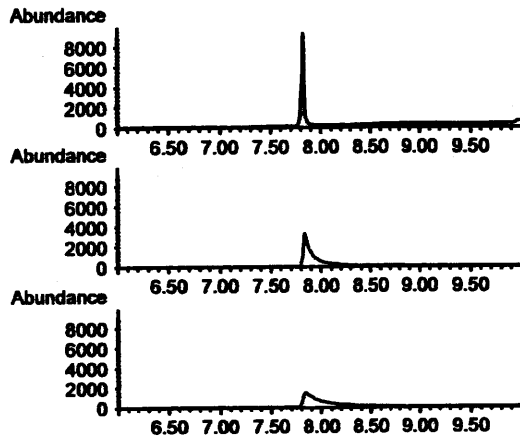


Fig.4 peak broadening with column deterioration

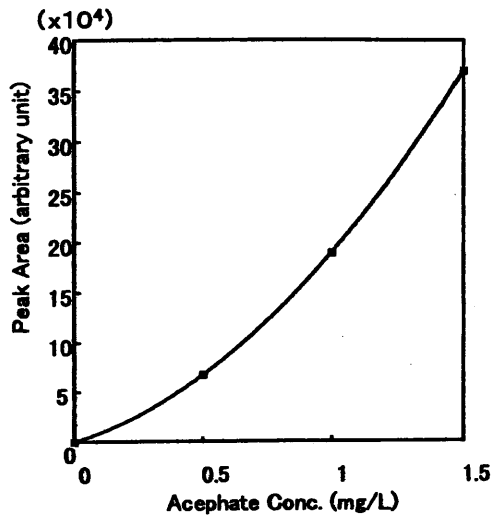


Fig.5 Calibration Curve of Acephate

3) 溶出条件の検討

溶出にはメタノールを使用した。ここでは活性炭ディスクからアセフェートを溶出するのに必要な溶剂量について検討した。活性炭ディスクにアセフェートを添加した精製水 1L を通すことで 100ug のアセフェートをロードし、これを、1mL ずつのメタノールで繰り返し溶出、各溶出液を 2mL に定容後、HPLC で定量し、各フラクション中のアセフェートを回収率に換算、積算することで Fig.6 に示す溶出プロファイルを得た。溶出は、試料通水と同方向に溶出する Forwardフラッシングと逆方向に溶出する Backフラッシングにより行った。その結果、前者では、7mL、後者では 5mL 程度のメタノールで溶出が完了することが分かった。

また、いずれの方法でもトータルの回収率が 95% を越えていることから、活性炭ディスクによる保持およびメタノールによる溶出が良好に行えると考えられた。

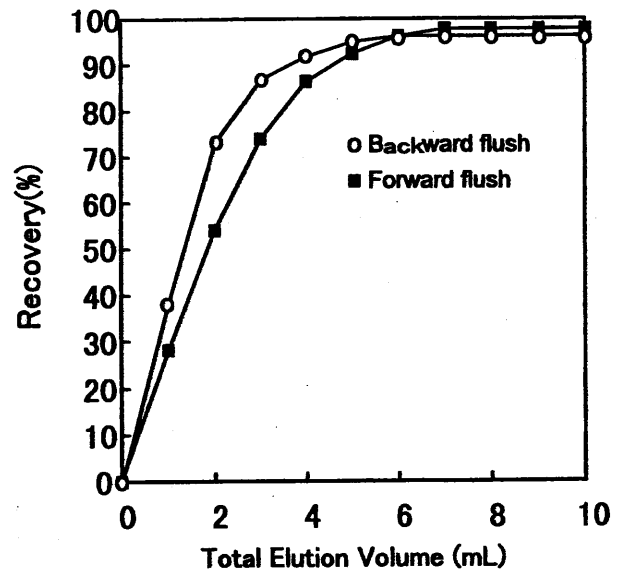


Fig.6 Elution profile of Acephate

4) 精製水および河川水への添加回収試験

Table3 に幾つかの条件(A-G)のもとで行った添加回収試験(n=3-5)の結果をまとめた。A、B(C)、Eは精製水添加で、濃度(1,10,100ug/L)および試料量(200mL,1L)が異なる場合であるが、いずれも良好な結果であった。Dは、溶出液にジエチレングリコールを加え、ロータリーエバポレーターを用いて濃縮した場合であるが、比較すべきB(C)の結果と同等であり、長時間の加熱乾固をしなければアセフェートの揮散によるロスが無いことが確認された。Fは実際の河川水(相模川中流域)に添加した場合であるが、回収率は良好であった。Gは活性炭カラムを用いた参照実験の結果であるが、回収率は活性炭ディスクと同等であった。なお、活性炭カラムでは、溶出の際に活性炭粒子の漏出が認められ、溶出液の濾過が必要であった。

Table3 Recoveries of Acephate

	Recovery (%)						
	A	B	C	D	E	F	G
Test1	91.0	112.8	96.5	92.0	103.8	100.3	102.6
Test2	102.4	97.7	113.8	88.1	86.4	87.9	92.1
Test3	96.2	88.0	97.9	101.4	92.4	103.3	89.0
Test4	100.2	93.0	94.2	94.0	96.0	102.5	
Test5	104.4						
Average %	98.8	97.9	100.6	93.9	94.7	98.5	94.6
CV %	5.4	10.7	8.9	6.0	7.7	7.3	7.5

A: 100ppb in 1L reagent water/ HPLC

B,C: 10ppb in 200mL reagent water

D: 10ppb in 200mL reagent water / concentrated with Diethylene glycol by Evaporator

E: 1ppb in 200ml reagent water

F: 10ppb in 200mL river water (Sagami river)

G: 10ppb in 200mL reagent water / Sep-pak AC-2

4. まとめと今後の課題

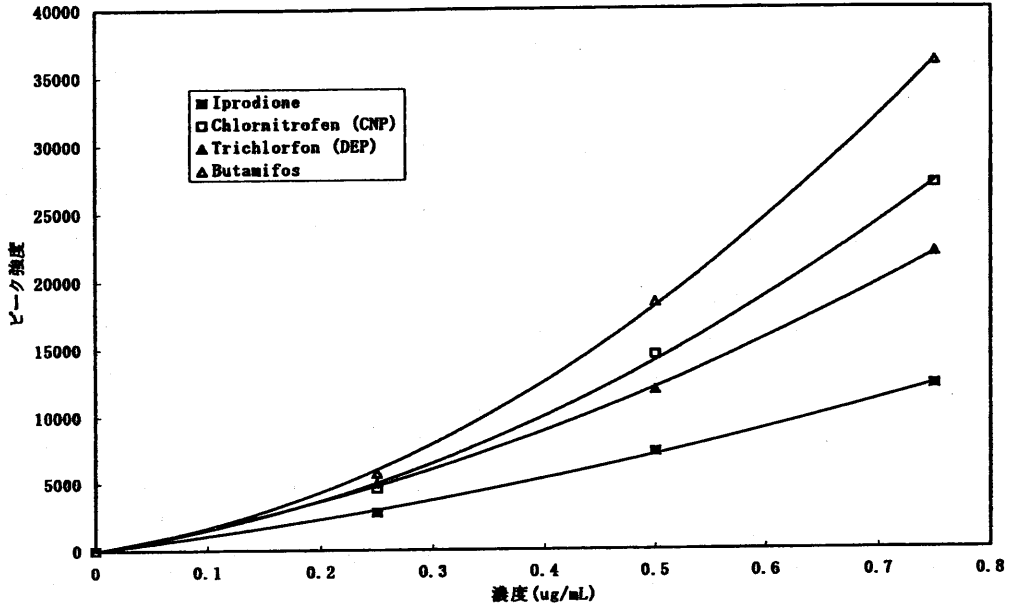
活性炭ディスクによる水中アセフェートの抽出について、基礎的な検討を行ったところ、精製水や懸濁物質(SS)の少ない河川水からは、短時間の処理で90%以上の回収率が得られ、本法の有効性が示された。今後は、SSを多く含む実試料を用いた応用、および、その他の高極性農薬への応用が検討課題である。

【参考文献】

- 1) 鶴川昌弘、大阪府立公衆衛生研究所所報 公衆衛生編 第31号、57-68(1993)
- 2) 町田祥子等、第4回環境化学討論会講演要旨集、1995
- 3) 環境庁水質保全局、環水土第100号、1997
- 4) 栗山清治等、環境化学、5、807-819(1995)
- 5) J. Slobodnik et al., *J. Chromatography A*, 750, 227-238(1996)

参考資料3

検量線 1



検量線 2

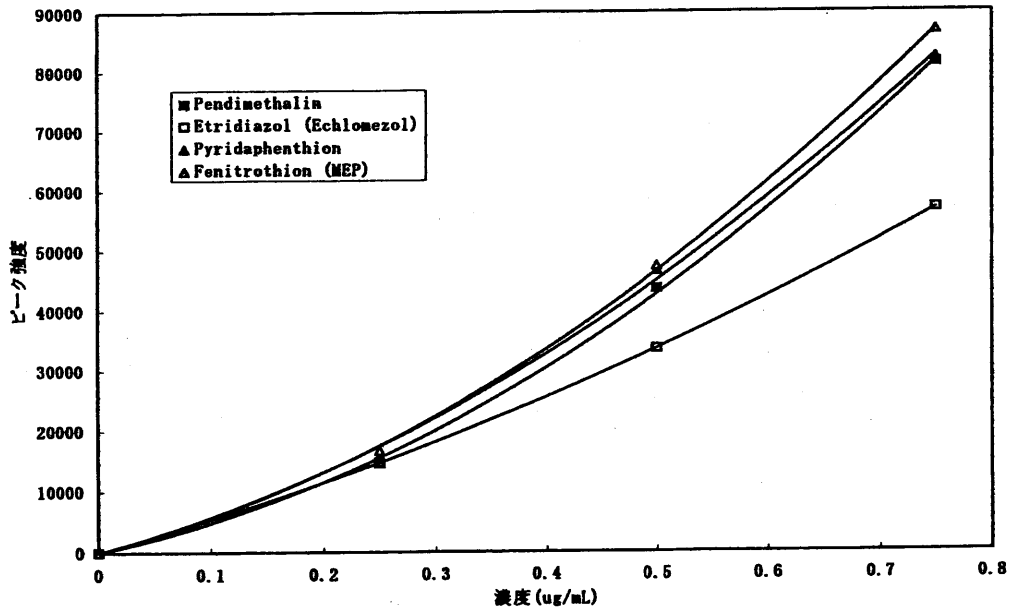
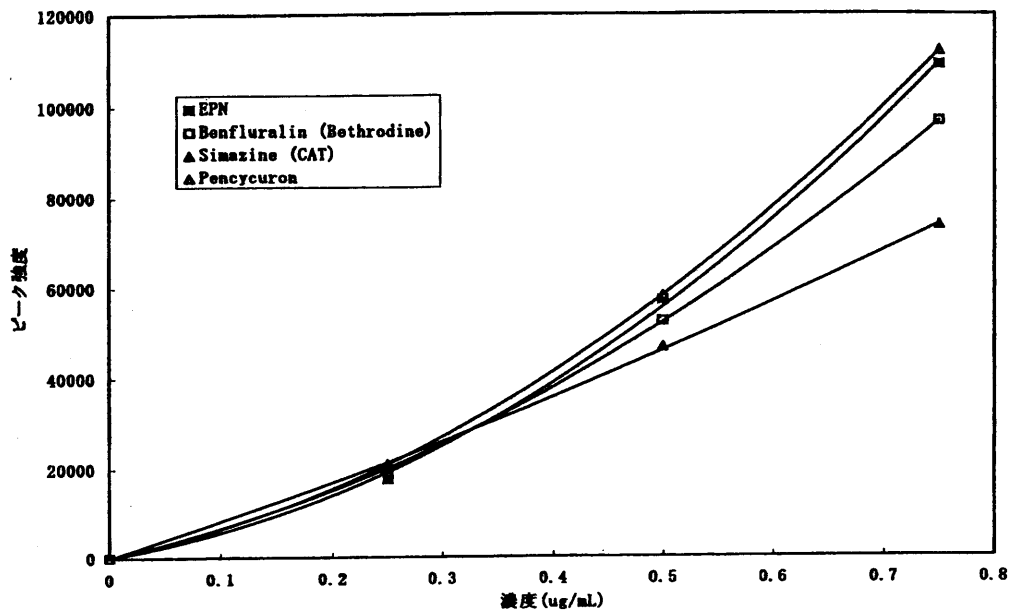


図4-1 GC/MS対象農薬の検量線 (その1)

検量線3



検量線4

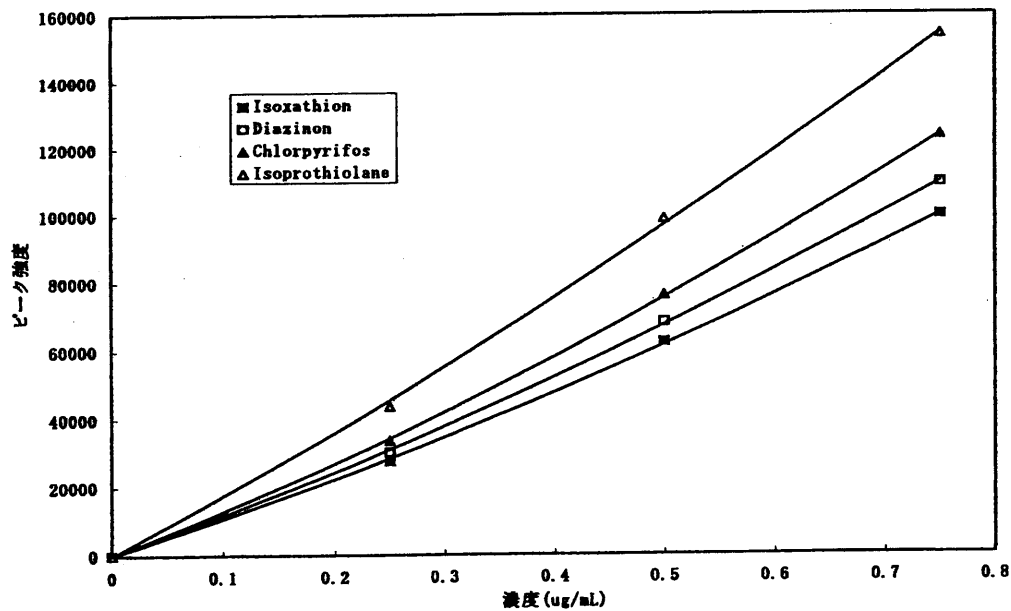


図4-2 GC/MS対象農薬の検量線 (その2)

PTV-GC を用いた大量試料導入法の残留農薬分析への適応

(株) 島津製作所 芝本繁明

1. はじめに

近年特に環境中の有害物質、農産物や食品中に残留する農薬や添加物などにより、我々の生活は様々な影響をうけている。生産性や商品価値の向上のために非常に効果的である農薬も、人体だけでなく生態系にまで大きな作用を及ぼしている。これら多くの化合物に共通する問題として、非常に微量でありながら大きな影響力を持つという特徴があげられる。よって、微量な試料に対応するための試料の抽出や濃縮等、前処理法の簡便化と共にキャピラリー GC 分析の高感度化が望まれている。キャピラリー GC を用いて微量成分を分析するためには、検出器を高感度化する、または従来よりも大量の試料を導入するという 2 通りの方法をあげることができる。GC の検出器を劇的に高感度化することはかなり困難であるが、カラムに入る試料量をいかにして増やすかということを追求するためには従来から種々のアプローチがなされている。新たな注入手法を用いて GC における通常の注入量の 10 倍、100 倍の試料を導入することを可能とすれば、従来のままの検出器を用いても、より稀薄な試料の分析が可能となる。今回、試料気化室として PTV (Programmed Temperature Vaporizer) を搭載した島津ガスクロマトグラフ GC-17A Ver.3 および島津自動試料注入装置 AOC-20i を用いたプレカラム濃縮法により、代表的な有機リン系、有機窒素系農薬の大量試料導入法による分析の高感度化を検討したので報告する。

2. PTV を用いた大量試料導入法

PTV を用いた大量試料導入法は、ガラスインサートに不活性化処理したシリカウールや TENAX GC、TA 等の充填剤を詰めてプレカラムとし、試料中の溶媒成分の大部分をを除去し、目的化合物のみを分析カラムに導入する方法である。図 1 にその概念図を示す。

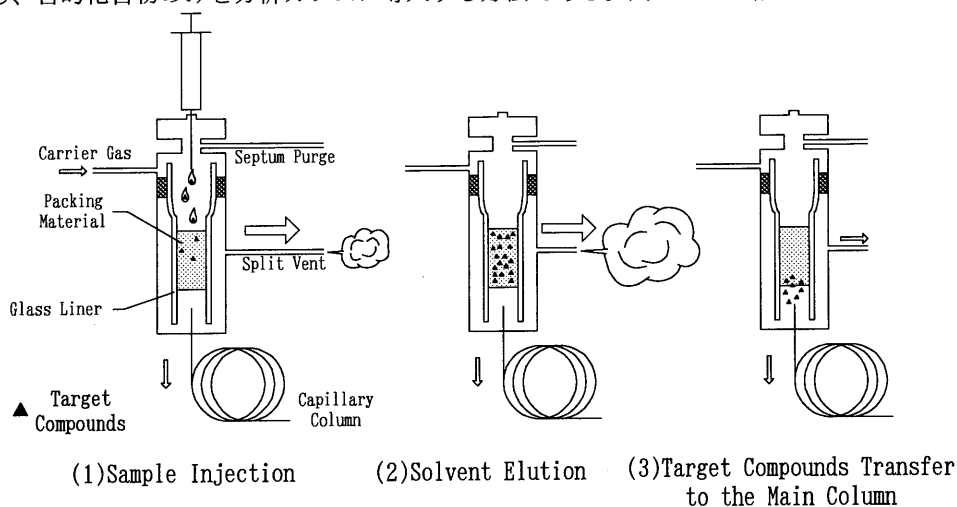


図 1 PTV を用いた大量試料導入法の概念図

PTV を用いた大量試料導入法は 3 つの段階に分ける事ができる。最初は試料注入で、PTV 温度を試料溶媒の沸点近くに保ち試料を注入する。この時スプリット比を大きな値に設定しておく。試料注入の次は溶媒排出で、PTV 温度を溶媒の沸点より 20°C~30°C 程度高い温度までプログラム昇温することで溶媒より沸点の高い化合物は充填物に保持され、溶媒のみが気化し、スプリットベントより排出される。この過程でプレカラム内に高沸点化合物が濃縮される。最後に、大部分の溶媒が排出された後、スプリット比を極力小さな値に変更し、充填物に保持されている高沸点化合物を PTV を急速昇温することで熱脱着させ、分析カラムに移行させる。この一連の操作により大量に試料を注入してもキャピラリカラム内でピークバンドが広がる事も無く、良好なクロマトグラムを得る事が出来る。その結果通常よりも高感度での分析が可能となる。

3. 実験

3.1. 装置

島津ガスクロマトグラフ GC-17A Ver.3 (FTD-17、FPD-17c 装着) を使用し、試料気化室に島津プログラム昇温気化インジェクションユニット OCI-17 を用いて分析を行なった。試料導入は、島津自動試料注入装置 AOC-20i およびマニュアル注入により行なった。データ処理装置は、島津データ処理装置 C-R7Aplus または島津ガスクロマトグラフ用ワークステーション CLASS GC10 を用いて行なった。

3.2. カラム、プレカラムおよび精製用ミニカラム

キャピラリカラムには J&W 社製 DB1 0.25mm×30m d.f.0.25 μ m、DB5 0.25mm×30m d.f.0.25 μ m および Restek 社製 RTX-200 0.25mm×30m d.f.0.25 μ m を用いた。

プレカラムとしてガラスインサートに不活性化処理済シリカウールまたはバックドカラム用充填剤を充填したものを使用した。充填剤には Tenax GC、20%OV-1、20%OV-17、20%Dexil300、Shincarbon A および Carbopack C を使用した。

精製用ミニカラムに Waters 社製 Sep-Pak Plus C18、Sep-Pak DRY および Sep-Pak Silica を使用した。

3.3. 試薬

農薬成分のスタンダード試料として用いた成分の一覧を表 1 に示した。これらの農薬標準品は和光純薬工業(株)、林純薬(株)から購入した。溶解または希釈には和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用または関東化学(株)のアセトン、n-ヘキサン、酢酸エチルを用いた。農薬の標準溶液は、まず 500~1000 μ g/ml の単一農薬原液を調製した。その後、1 農薬あたりの濃度が必要濃度になるよう農薬混合液を調製した。

表1 使用農薬一覧

Pesticide Standards

	農薬名	和名		農薬名	和名
1	bitertanol	ビテルタノール	29	lenacil	レナシル
2	buprofezin	ブプロフェジン	30	malathion	馬拉チオン
3	butamifos	ブタミホス	31	mefenacet	メフェナセツト
4	cadusafos	カズサホス	32	mepronil	メプロニル
5	chinomethionat	キノメチオネート	33	methidathion	メチダチオン
6	chlorfenvinphos	クロルフエンビンホス	34	miclobutanil	マイクロブタニル
7	chlorpropham	クロルプロファム	35	parathion	パラチオン
8	chlorpyrifos	クロルピリホス	36	parathion-methyl	パラチオンメチル
9	chlorpyrifos-methyl	クロルピリホスメチル	37	pendimethalin	ペンディメタリン
10	clofentezine	クロフェンテジン	38	phenthoate (PAP)	フェントエート
11	diazinon	ダイアジノン	39	phosalone	ホサロン
12	dichlofluanid	ジクロフルアニド	40	phosmet(PMP)	ホスメット
13	dichlorvos (DDVP)	ジクロロボス	41	pirimicarb	ピリミカーブ
14	diethofencarb	ジエトフェンカルブ	42	pirimiphos-methyl	ピリミホスメチル
15	dimethoate	ジメトエート	43	pretilachlor	プレチラクロール
16	edifenphos (EDDP)	エディフェンホス	44	propiconazole	プロピコナゾール
17	EPN	EPN	45	prothiofos	プロチオホス
18	esprocarb	エスプロカルブ	46	pyraclofos	ピラクロホス
19	ethion	エチオン	47	pyridaben	ピリダベン
20	ethoprophos	エトプロホス	48	pyridaphenthion	ピリダフェンチオン
21	etrimfos	エトリムホス	49	pyrifenox	ピリフェノックス
22	fenarimol	フェナリモル	50	quinalphos	キナルホス
23	fenitrothion (MEP)	フェニトロチオン	51	salithion	サリチオン
24	fensulfothion	フェンスルホチオン	52	tebufenpyrad	テブフェンピラド
25	fenthion	フェンチオン	53	terbufos	テルブホス
26	flutolanil	フルトラニル	54	thiobencarb	チオベンカルブ
27	fosthiazate	ホスチアゼート	55	triadimefon	トリアジメホン
28	isofenphos	イソフェンホス	56	triadimenol	トリアジメノール

4. 実験結果および考察

4.1. プレカラム用充填剤の検討

PTV用ガラスインサートに石英ウールまたはパックドカラム用の充填剤を充填してプレカラムとし、PTVに装着した。プレカラムの形状を図2に示す。

TENAX GC、20%OV-1、20%OV-17、20%Dexil300、Shincarbon A、Carbopack Cをそれぞれ充填し、プレカラムとして用いた。それぞれのプレカラムにC8~C28の直鎖炭化水素のn-ヘキサン溶液を注入し、60°Cでの保持能力と250°Cでの熱脱着効率を比較検討した結果を表2に示した。

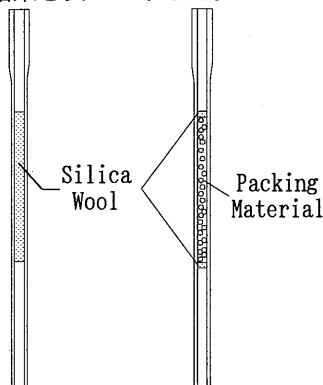


図2 プレカラム
Precolumn

表2 プレカラムの保持脱着能力
Trap and Desorption Efficiency of Precolumn

Precolumn	Trap efficiency		Desorption efficiency	
	60°C		250°C	
TENAX GC	C10 ≤			≤ C28
20% OV-1	C14 ≤			≤ C28
20% OV-17	C14 ≤			≤ C28
20% Dexil 300	C14 ≤			≤ C28
Shincarbon A	C10 ≤			≤ C22
Carbopack C	C9 ≤			≤ C14

Sample : n-paraffin (C8~C28) / n-hexane

保持力が高い充填剤は、熱脱着効率が悪くなる傾向があり、逆に熱脱着効率の良い充填剤は、低い温度での保持能力が悪い傾向があった。特に熱脱着時に高温を必要とする充填剤は目的化合物を分析カラムに移行させる際に熱分解を引き起こす原因となり、農業等の熱分解性高い成分が含まれる可能性のある試料への適応は難しいと考えられる。

検討を行なった充填剤の中では、TENAX GCが保持、熱脱着効率のバランスが最も良く、より広い沸点範囲の化合物に適応できると考えられる。

4.2. 大量試料導入時の試料注入速度および PTV 初期温度

PTVを用いた大量試料導入は試料注入の際のガラスインサート内での試料の状態が分析を行なう上で非常に重要であった。主なファクターはPTVの初期（注入時）温度と試料注入速度であった。特に注入速度は試料を大量に注入する場合、分析の再現性を向上させるためには一定に保つ必要があった。

大量試料導入法の場合、溶媒の気化速度と試料の注入速度に十分な注意が必要である。プランジャーを押す速度が速すぎると、気化室内の圧力が急激に高くなることでオーバーフローを起こしたり、目的成分が十分保持できずに溶媒と共にスプリットベントから排出されるブレイクスルー（目的化合物の破過）等による試料のロスで感度低下が引き起こされた。注入速度の変化による試料の挙動を図3に示した。

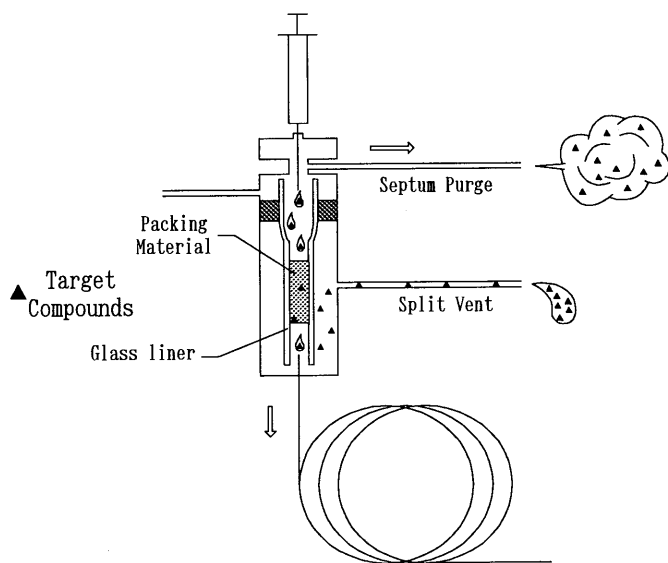


図 3-A プランジャースピードが早い場合

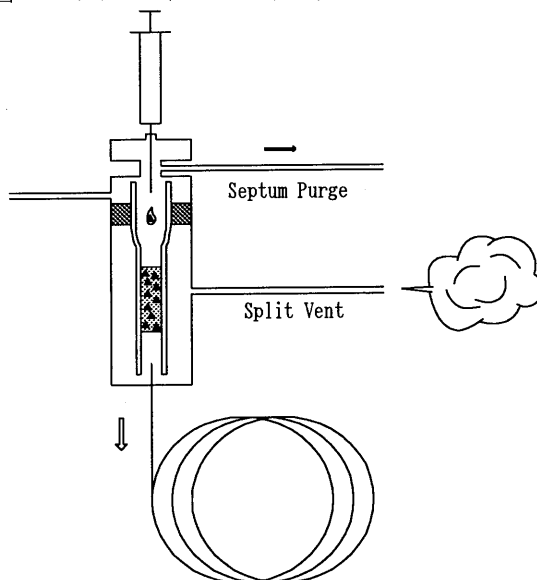


図 3-B プランジャースピードが遅い場合

図 3 注入速度による試料の挙動

急激な圧力上昇を伴わないように低速で注入を行うことで、オーバーフローやブレイクスルーを防ぎ、溶媒のみをスプリットベントより排出し、目的成分を充填剤に保持することができた。

また、分析再現性を向上させるには、試料溶媒の沸点に合わせた PTV の初期温度の設定が必要であった。PTV の初期温度が高すぎると試料が瞬間的に気化する事で PTV 内部の

圧力が急激に上昇し、オーバーフローにより目的成分の一部がセプタムパージベントから排出されてしまい、分析再現性の悪化や感度低下を引き起こした。逆に初期温度が低すぎると試料の大部分が液体のまま充填剤を通過するため、TENAX 等の充填剤では目的成分保持の効率が悪くなり、特に溶媒への溶解度が高い目的成分のブレイクスルーが起こり易くなる傾向があった。図 4 に PTV 初期温度の違いによる試料の挙動を示した。

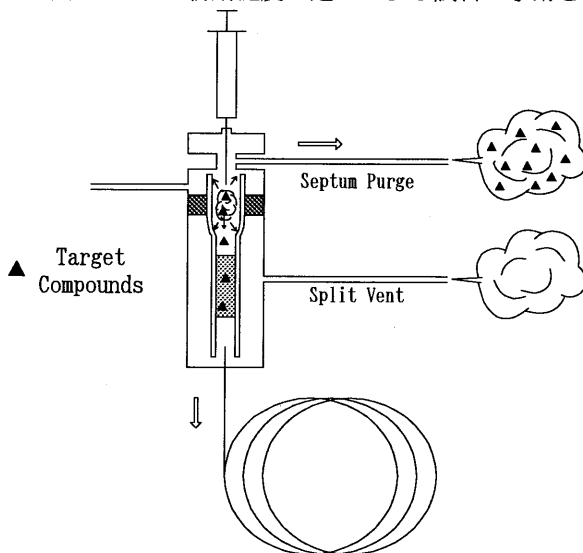


図 4-A PTV 初期温度が高すぎる場合

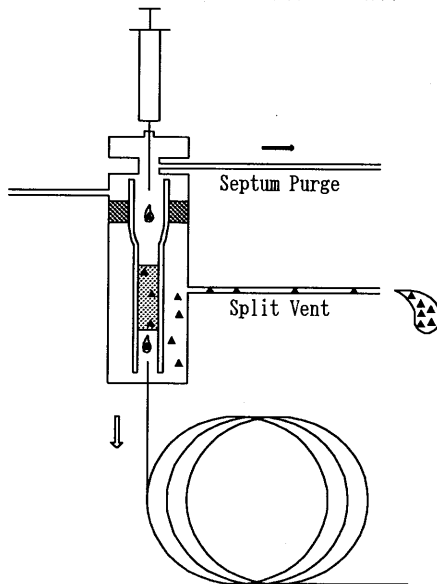


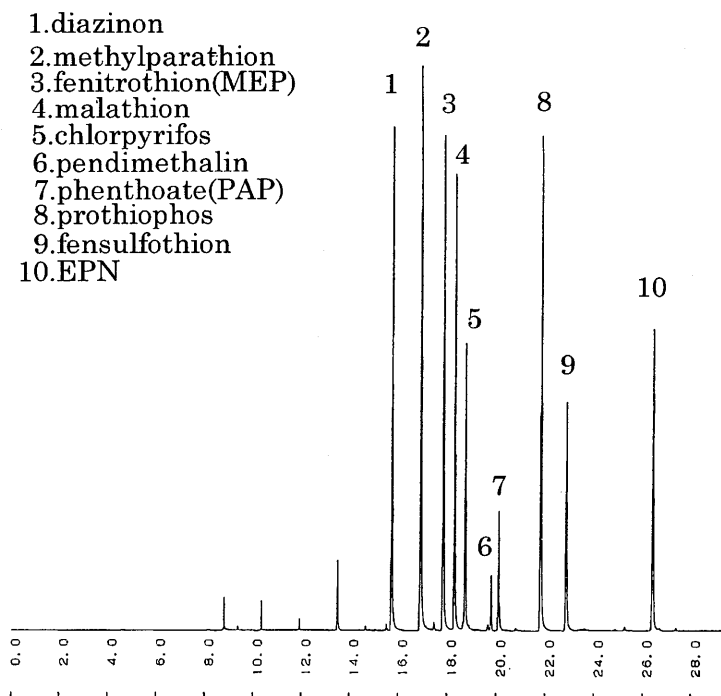
図 4-B PTV 初期温度が低すぎる場合

図 4 PTV 初期温度による試料の挙動

試料注入速度は試料気化室初期温度や溶媒の気化膨張率、カラム入口圧によって変更する必要がある、十分な低速で行わなければならないがマニュアル注入では再現性良く分析することは非常に困難であった。島津自動試料注入装置 AOC-20i はプランジャ速度を高速、中速、低速の3段階に切り替えられ、さらに 10 μ L、50 μ L、250 μ L シリンジモードがあり、シリンジの容量に合わせたプランジャ動作速度を設定できるので非常に効果的であった。また、シリンジの容量を超えた大量試料導入もマルチインジェクション（複数回注入）により可能であった。

4.3.PTV を用いた大量試料導入法の農薬標準試料への適応

図5に GC-FTD を用いて有機リン系、有機窒素系農薬 10 成分混合液（各 2ppb n-hexane 溶液）を 1000 μ L 注入での分析例を示す。非常に大量の試料を注入しているにもかかわらず、ピークの広がりもなく正常に分析できていることを確認することができる。



Analytical Conditions of PTV-GC-FTD
 Instruments : GC-17A Ver.3 with FTD
 Column : DB1 30m \times 0.25mm d.f.0.25 μ m
 Column oven Temp. : 50 $^{\circ}$ C(4min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 160 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C
 PTV Temp. : 70 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 100 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 250 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C
 Detector : Wide range FTD Detector Temp. : 280 $^{\circ}$ C FTD Current : 1pA
 Carrier Gas : He 150kPa (2.2ml/min) H₂ : 2ml/min Air : 250ml/min
 Make-up gas : He 30ml/min
 Precolumn : TENAX GC

図5 農薬 10 成分混合液（各 2ppb/n-ヘキサン溶液）1000 μ L 注入による分析

農業 10 成分混合液 (各 50ppb n-ヘキサン溶液) を用いて注入量を増加させて行き、ピーク面積値の変化を調べた。図 6 に 25 μ L から 500 μ L 注入でのピーク面積値変化の直線性を、図 7 に 250 μ L から 1000 μ L 注入でのピーク面積値変化の直線性をそれぞれ示した。注入量増加によっても良好な直線性が得られている事が確認できる。

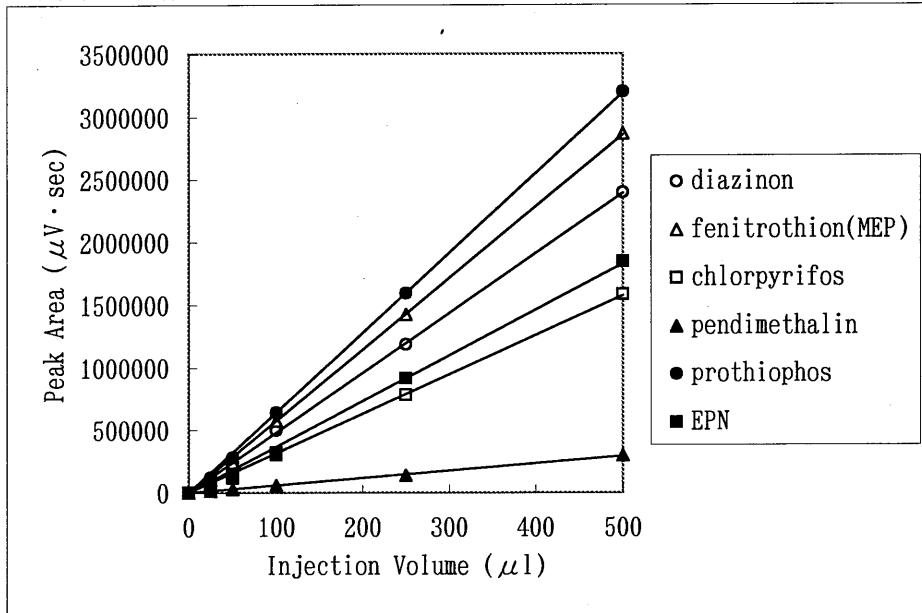


図 6 各 50ppb/n-ヘキサン溶液の注入量変化(25~500 μ L)によるピーク面積値の変化

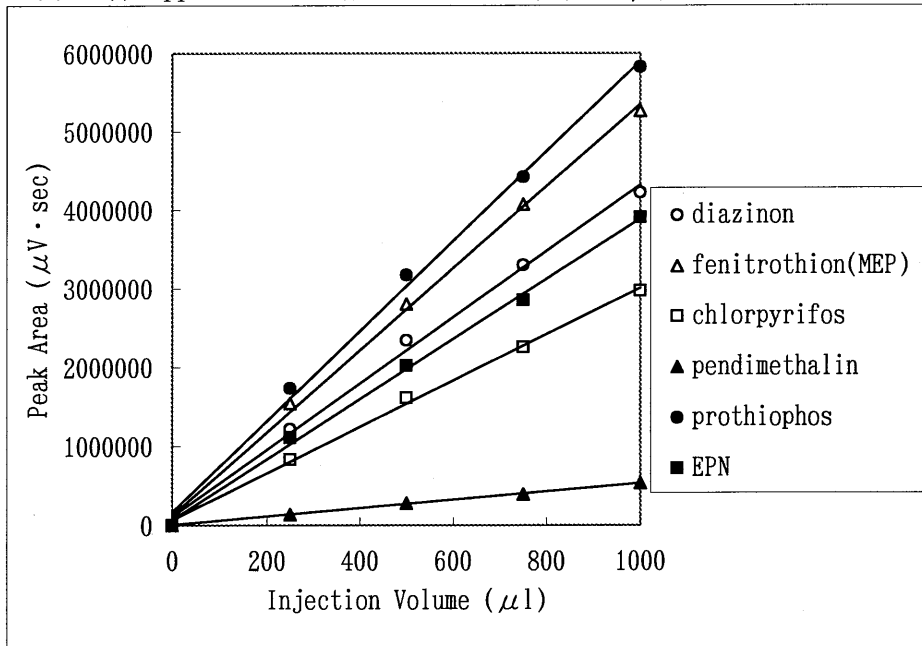


図 7 各 50ppb/n-ヘキサン溶液の注入量変化(250~1000 μ L)によるピーク面積値の変化

図8に注入量を500 μ L一定とし、試料濃度を変えた時の試料濃度とピーク面積値の関係を示した。試料濃度の変化についても良好な直線性が得られている事が確認できる。

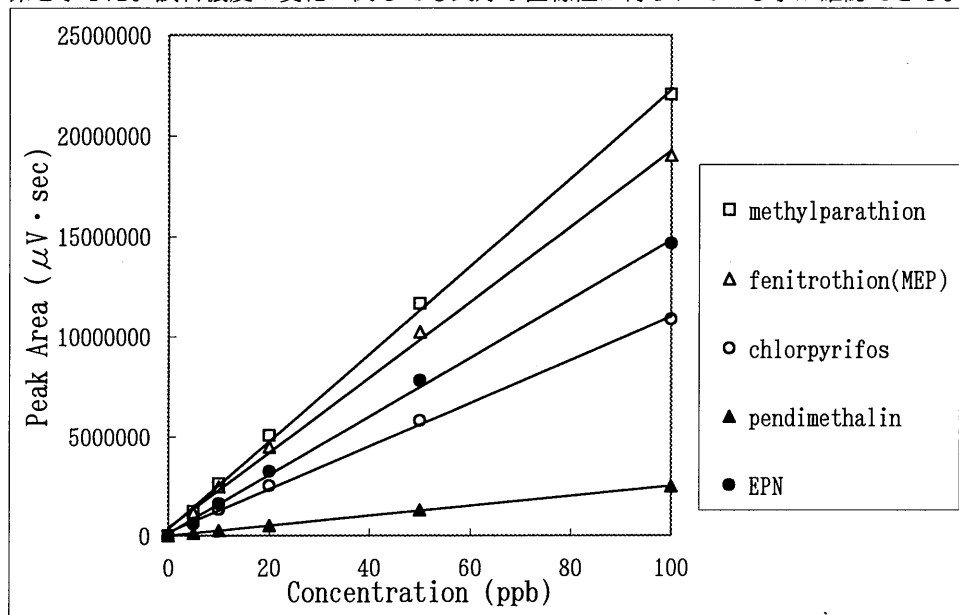


図8 試料濃度変化時のピーク面積値の変化

4.4.GC プログラムの最適化

PTVの初期温度は試料溶媒の沸点によって大まかに決めることができる。ヘキサン溶液の場合には通常70°C程度が目安となる。注入量が少ない場合には問題無いが、注入量が多くなった場合には気化熱が奪われることによりプレカラムの温度が設定温度よりかなり低くなってしまふ場合があるため、溶媒の沸点温度よりも若干高めに設定する必要がある。しかし、PTV初期温度を高くし過ぎると注入時に試料が瞬間気化してしまい、PTV気化室内部の圧力変動が大きくなり、セプタムパージラインから目的化合物が排出されてしまう。これを防ぐためには、PTV初期温度が高い場合にはできるだけ注入速度を低速にして、気化室内部で急激な圧力上昇を防止する必要がある。

大量の試料を注入しても、できるだけ分析カラムに溶媒が入る量を少なくし、分析カラムのダメージを軽減するために初期のスプリット比は大きく設定する必要がある。この時、キャリアガスの圧力プログラムを同時に利用することで注入時に400:1程度と高スプリット比を設定してもトータル流量を節約することができた。

圧力プログラムを含んだGC分析プログラムを図9に示した。

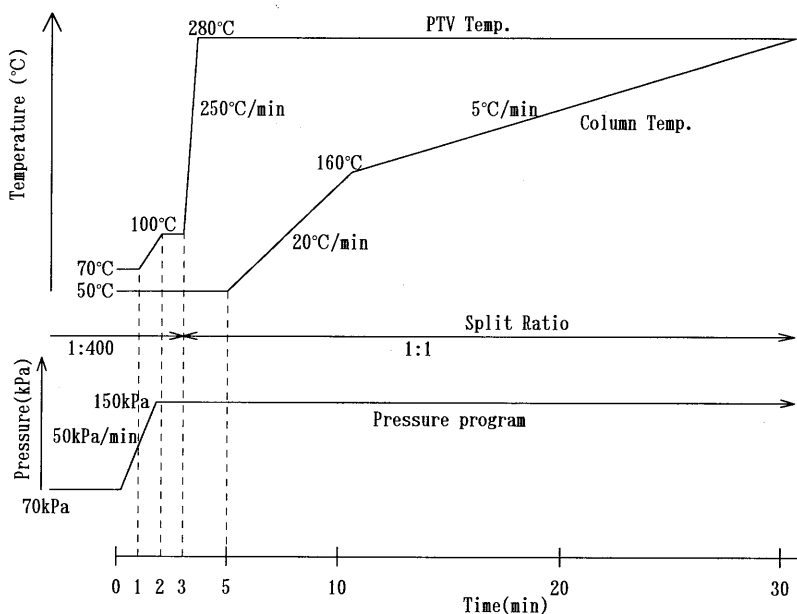
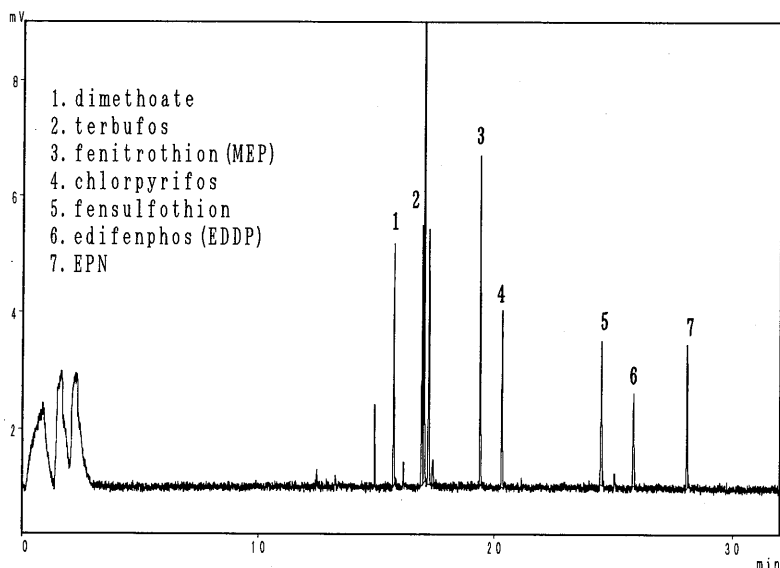


図9 GC分析プログラム

図10に図9に示したプログラムで有機リン系農薬7成分各100ppt n-ヘキサン溶液を3000 μ L注入によりFPDで分析した例を示した。



Analytical Conditions
 Instruments : GC-17A Ver.3 with FPD
 Column : DB5 30m \times 0.25mm
 d.f.0.25 μ m
 Precolumn : Tenax GC
 DET.Temp. : 280°C (FPD Base)
 COL.Temp. : 50°C(5min) \rightarrow 20°C/min
 \rightarrow 160°C \rightarrow 5°C/min \rightarrow 280°C
 PTV.Temp. : 70°C(1min) \rightarrow 30°C/min
 \rightarrow 100°C(1min) \rightarrow 250°C/min \rightarrow 280°C
 Pressure Prog. : 70kPa(0.1min) \rightarrow
 50kPa/min \rightarrow 150kPa
 Carrier gas : He (Split Ratio :
 400:1(3min) \rightarrow 1:1)
 Sample : 100ppt each Pesticides/n-
 Hexane
 Injection volume : 3000 μ L
 Injection method : Multiple Injection
 (200 μ L \times 15times)

図10 農薬7成分混合液(各100ppt n-ヘキサン溶液)3000 μ L注入による分析

5. 実試料への適応例 茶浸出液中の残留農薬の分析

5.1. 抽出および精製

残留農薬分析は基本的に可食部分に対して行なうものである。抹茶以外の茶では、沸騰水での浸出液を試料として用い、溶媒抽出、精製、濃縮等を行い試料溶液とする。しかし、抽出時のエマルジョンの生成、除タンニン操作の煩雑さ、大量の有機溶媒の使用等の問題がある。そこで固層抽出用ミニカラムと PTV を用いた大量試料導入とを組み合わせ、前処理の簡便化を図った。図 11 に今回行なった抽出、精製のフローシートを示した。

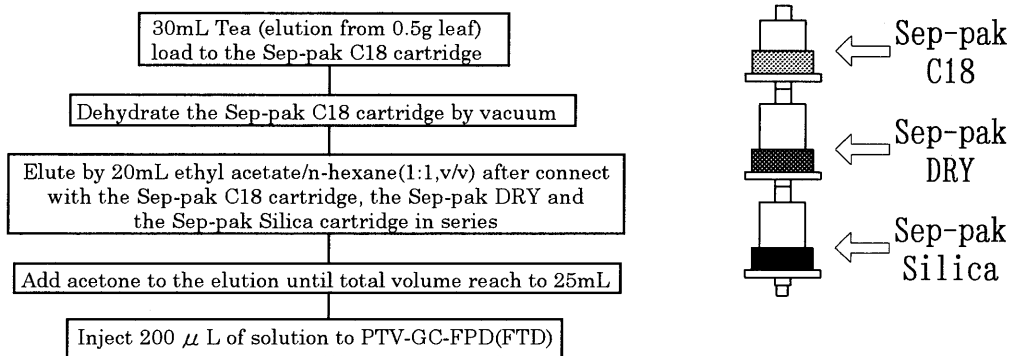


図 11 茶浸出液残留農薬の前処理フローチャート

5.2. 茶浸出液中の残留農薬分析例

図 11 に示した前処理を行ない、試料溶液とした。

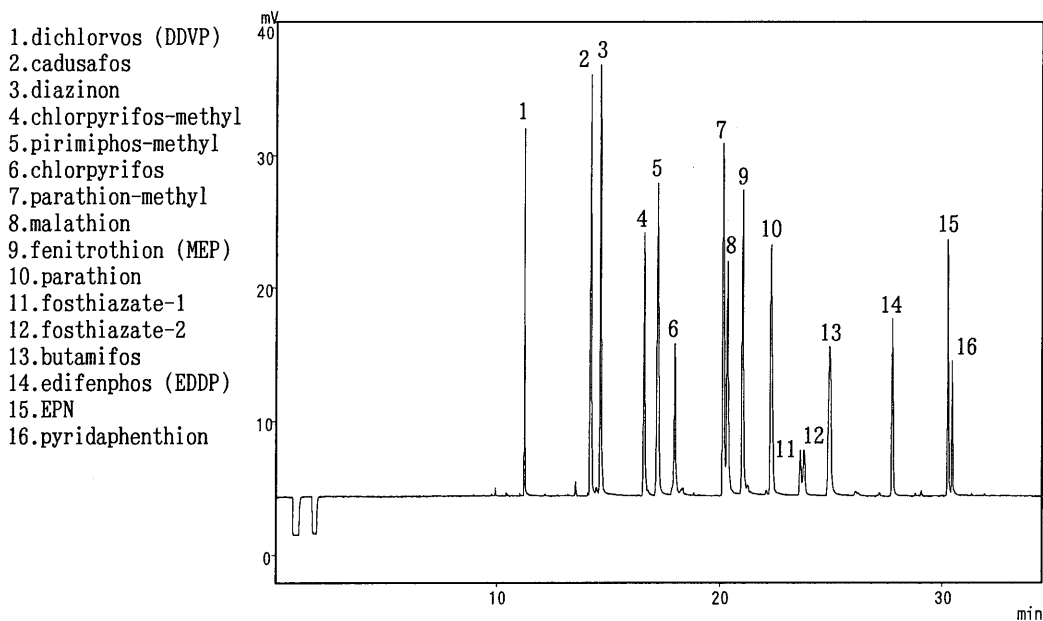


図 12 茶抽出液試料（農薬 15 成分添加）の LVI-GC-FPD200 μ L 注入での分析

- 1.ethoprophos
- 2.salithion
- 3.etrimfos
- 4.dimethoate
- 5.fenthion
- 6.quinalphos
- 7.phenthoate (PAP)
- 8.prothiofos
- 9.chlorfenvinphos E
- 10.chlorfenvinphos Z
- 11.methidathion
- 12.ethion
- 13.fensulfothion
- 14.phosmet(PMP)
- 15.phosalone

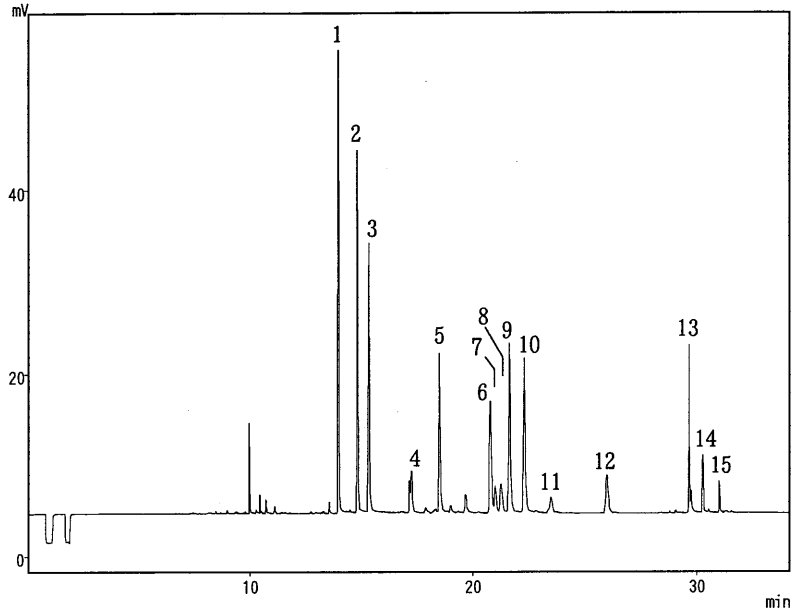


図 13 茶抽出液試料（農薬 14 成分添加）の LVI-GC-FPD200 μ L 注入での分析

- 1.clofentezine
- 2.diethofencarb
- 3.esprocarb
- 4.thiobencarb
- 5.pyrifenoX Z
- 6.pyrifenoX E
- 7.dichlofluanid
- 8.pendimethalin
- 9.buprofezin
- 10.pretilachlor
- 11.mepronil
- 12.miclobutanil
- 13.pyridaben
- 14.pyraclofos

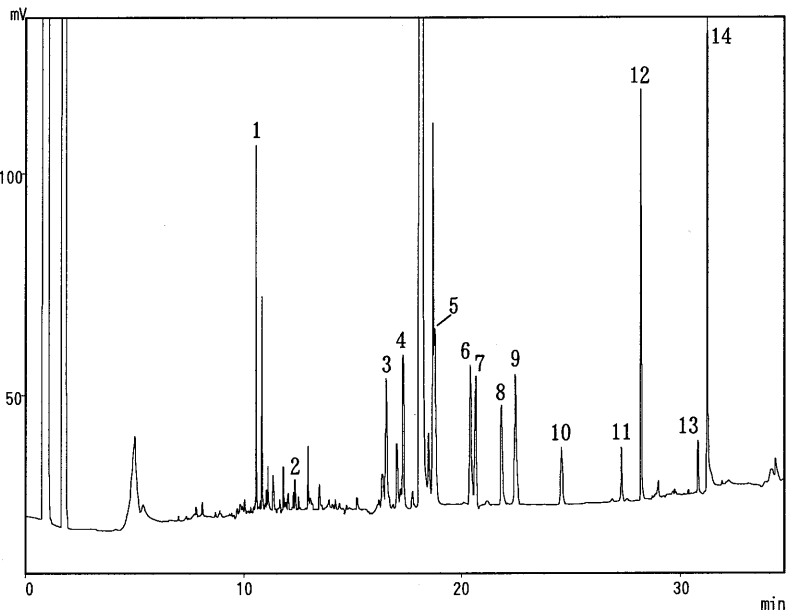


図 14 茶抽出液試料（農薬 13 成分添加）の LVI-GC-FTD200 μ L 注入での分析

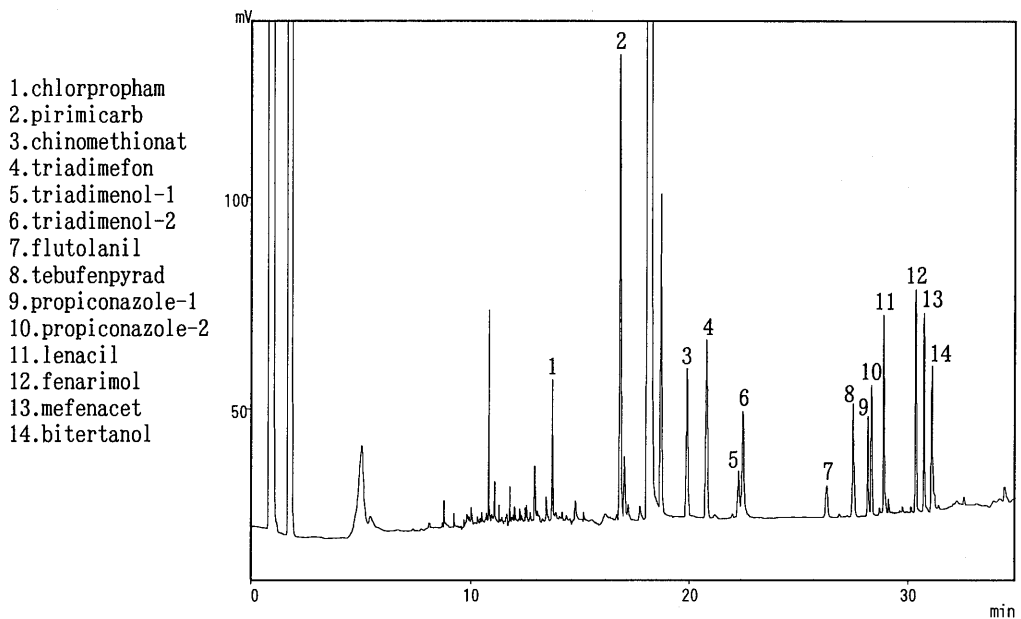


図 15 茶抽出液試料（農薬 12 成分添加）の LVI- GC-FTD200 μ L 注入での分析

図 12 に 30mL の茶浸出液に 15 成分の農薬を各 0.5 μ g 添加して抽出、精製し、PTV-GC-FPD で分析した例を、図 13 には 30mL の茶浸出液に図 12 とは異なる 14 成分の農薬を各 0.5 μ g 添加して抽出、精製し、PTV-GC-FPD で分析した例をそれぞれ示した。さらに図 14 に 30mL の茶浸出液に 13 成分の農薬を各 0.5 μ g 添加して抽出、精製し、PTV-GC-FTD で分析した例を、図 15 には 30mL の茶浸出液に図 14 とは異なる 13 成分の農薬を各 0.5 μ g 添加して抽出、精製し、PTV-GC-FTD で分析した例をそれぞれ示した。

表 3 に図 12～図 15 の分析条件を示した。

表 3 分析条件（図 12～図 15）

Instruments :GC-17A Ver.3

Column : Rtx-200 30m \times 0.25mm d.f.0.25 μ m Precolumn : Tenax GC

COL.Temp. : 50 $^{\circ}$ C(5min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 180 $^{\circ}$ C \rightarrow 2 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 210 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C

PTV.Temp. : 60 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 40 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 100 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 250 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C

Carrier gas : He (Split Ratio : 400:1(3min) \rightarrow 1:5)

Injection method : Multiple Injection (100 μ L \times 2times)

各クロマトグラムから十分な精製効率と感度を有している考えられる。さらにほとんどの農薬につき、回収率は 50～100%と良好であり、本分析法はスクリーニング法として有効である事が示唆された。

5.3.PTV プレカラムの耐久性

実試料を数多く分析すると、試料中のマトリクス（主に高沸点成分）によりプレカラムが汚染されてくる。汚染が進むと充填剤、ガラスインサートの表面の活性度が高くなり、農業成分の吸着、分解を引き起こす原因となる。そのため定期的なプレカラムの交換、洗浄が必要であった。

6. むすび

PTV を用いた大量試料導入法により従来よりも高感度で農業成分を分析する事が可能であった。さらに固層抽出法を組み合わせる事で、実試料分析時の前処理を特に濃縮のプロセスを省略することで簡略化することができた。同時に茶試料、抽出等に用いる有機溶媒の使用量を少量化することができた。

謝辞

図 11 の茶試料の前処理フローチャートおよび図 12～15 の茶試料分析例クロマトグラムは財団法人 日本食品分析センター多摩研究所 前川吉明先生からのご提供いただいたものです。データ使用の快諾およびご指導に対し、ここに感謝の意を表します。

リテンションタイムロッキングと農薬分析

横河アナリティカルシステムズ(株) 山上 仰

概要

近年のキャピラリカラム GC では、同一の装置での（少なくとも連続的な）測定では保持時間は極めて安定している。また、カラム製造技術の進歩によりカラム間での個体差はほとんどなくなり、同種類のカラムであればほぼ同等のクロマトグラムパターンが得られるようになっている。

しかしながら、異なる装置間あるいは同一の装置でも測定が不連続（装置の起動／停止もしくはメンテナンスなどによる）な場合には保持時間にずれを生じ易く、このずれが実用上無視できないことも多い。

リテンションタイムロッキング（Retention Time Locking、RTL）とは、このようなケースに対してパラメータ（カラムヘッド圧）を適切に調整することで、たいいていの分析目的を満足できる精度範囲内で保持時間が一致するような測定を可能とする手法である。

カラムも含めて測定条件が同一でも、異なる GC システム間などで保持時間がずれる要因としては以下のようなものが想定される。

- A. カラムの長さが（微妙に）異なる
 - ・新品カラムの長さは「公称長さ」とずれている（長い）ことがある
 - ・日常のメンテナンスにより数十 cm～1m 程度カラムを切断することがある
- B. カラム出口の圧力が異なる
 - ・検出器の特性（大気圧、真空、加圧）
 - ・大気圧の変化（気候、装置の設置場所）
- C. 装置の問題
 - ・機構的な設定再現性の問題（マニュアルによる調圧器の設定など）
 - ・装置間で校正が異なる
 - ・故障
 - ・カラムの劣化

RTL は、上記の中で①および②に対して適用可能である。さらに、（液相の種類および相比が同じであれば）異なるディメンジョンのカラムあるいは異なるキャリアガス種にも対応することができる。また、より厳密に保持時間を一致させたい場合は定圧モードにする必要がある。

本講演では、RTL について概説する。次いで、RTL を用いた農薬の保持時間データベースおよび原子発光検出器（AED）と本データベースの組み合わせによる農薬の同定について取り上げる。

リテンションタイムロッキングとは？

リテンションタイムロッキング
(Retention Time Locking) とは、

- ・GCシステムが異なる
- ・同一システムでも測定日が異なる

などの場合に生じる保持時間のずれを、
カラムヘッド圧を適切に調整することで
実用上問題無いレベルで保持時間を一致
させる測定を可能にする手法である。

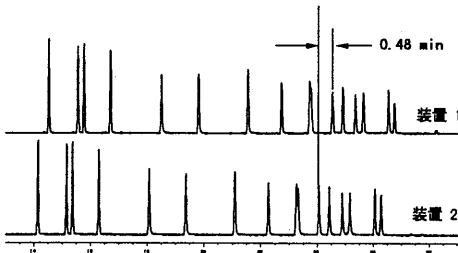
保持時間がずれる要因

- A. カラム長さの微妙な違い
- ・新品カラムの公称の長さとの差
 - ・メンテナンスによるカット
- B. カラム出口圧の違い
- ・検出器による差 (FID vs MSD)
 - ・大気圧の変化 (天候、装置設置場所)
- C. 装置の問題
- ・設定再現性が困難 (圧カゲージによるカラムヘッド圧など)
 - ・装置間で校正が異なる
 - ・故障

AおよびBはRTLで補正可能

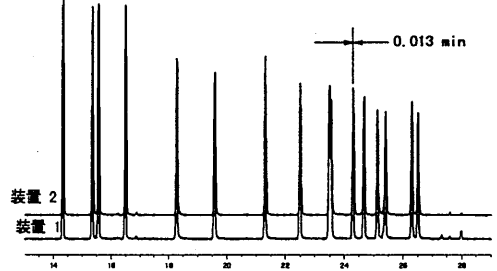
RTLの一例 (ロック前)

2つの異なるGCシステム間での
“シフト”したクロマトグラム



RTLの一例 (ロック後)

2つの異なるGCシステム間での
“ロック”されたクロマトグラム



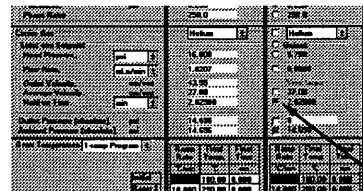
RTLプロセス A

ホールドアップタイム (保持されない成分の
保持時間) を一致させる

- ①元になるメソッドを設定
- ②ホールドアップタイムの測定 (非保持成分の測定)
- ③カラムの正確な長さの計算
- ④ホールドアップタイムが一致するような圧力計算と設定
- ⑤「ロック」を検証
- ⑥必要に応じてプロセスBを行い補正

ホールドアップタイムの「ロック」

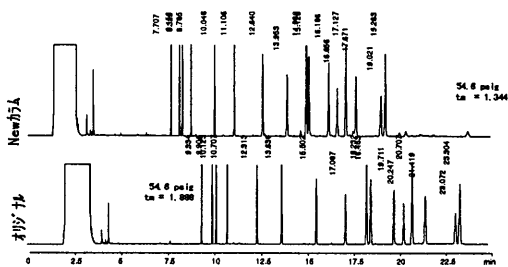
-メソッドトランスレーションSW-



ここを
「ロック」

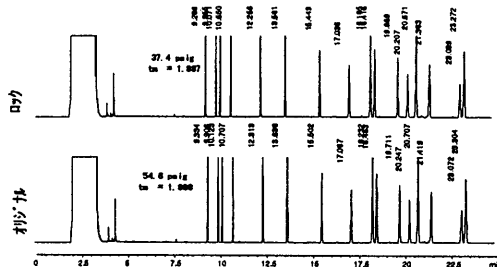
プロセスA適用例 (ロック前)

新しいカラムでの
"シフト"したクロマトグラム



プロセスA適用例 (ロック後)

新しいカラムでの
"ロック"されたクロマトグラム



RTLプロセス B

保持時間とカラムヘッド圧の関係を用いる

- ①標準試料を測定
- ②測定データとオリジナルデータの保持時間を比較
- ③あらかじめ作成しておいた保持時間とヘッド圧の関係から次式により適正圧力を算出

$$\text{圧力補正分} = (RT_n - RT_{\text{target}}) / (\Delta RT / \Delta P)$$

RT_n: オリジナルのターゲットピークの保持時間

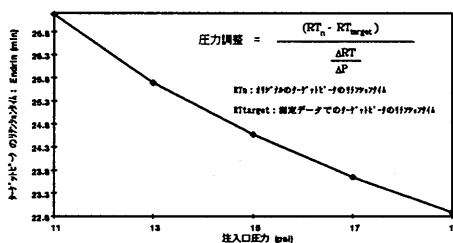
RT_{target}: 測定データでのターゲットピークの保持時間

ΔRT/ΔP: 保持時間とヘッド圧の関係

- ④「ロック」を検証

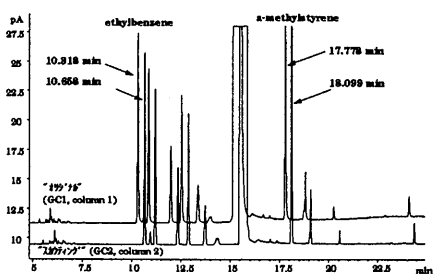
注入口圧力と保持時間の関係

リテンションタイム ロッキングに用いる相関



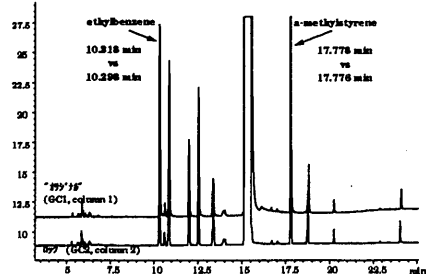
プロセスB適用例 (ロック前)

オリジナルメソッド 18.2 psi での測定



プロセスB適用例 (ロック後)

o-Methylstyrene の RT/P の関係を用いてのリテンションタイム ロッキング



プロセスB適用例

GC-FID でのリテンションタイム
"ロッキング"前後の比較*

化合物	初期値	移行中	移行後
	GC-1/15A-1 18.2 psi	GC-2/15A-2 18.2 psi	GC-2/0a1-2 19.0 psi
Ethylbenzene	10.318	10.658	10.288
p-xylene	10.616	10.949	10.690
m-xylene	10.858	11.195	10.836
l-propylbenzene	11.985	12.344	11.960
O-xylene	12.533	12.878	12.621
n-propylbenzene	13.360	13.724	13.376
a-methylstyrene**	17.778	18.089	17.776
Phenylacetylene	18.806	18.081	18.766
β-methylstyrene	20.248	20.558	20.242
Benzaldehyde	24.097	24.376	24.028

* 2007/1/27
** 新薬に使用

RTLの適用範囲と制約

適用範囲

- 異なる種類のキャリアガス (例: He→H₂)
- 異なるカラム出口圧 (例: FID→MSD)
- 異なるカラムサイズ (例: φ 0.25mm→φ 0.1mm)

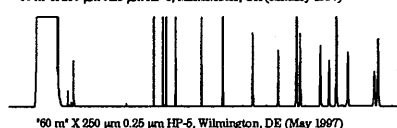
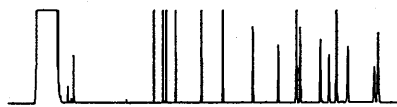
制約

- カラム特性が等しい (液相の種類、相比、不活性度)
- 設定再現性がある (カラムヘッド圧などの電氣的設定)
- (より厳密には) 定圧モード

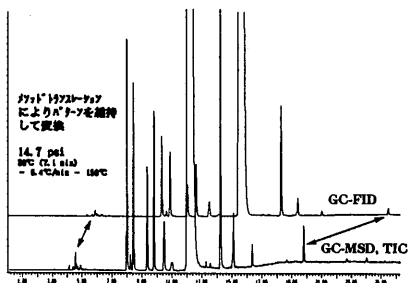
RTLの効用

- システム間/時系列でのデータ比較が容易
- キャリブレーションテーブル編集の簡略化
- メソッド/システムのバリエーションが容易
- ピーク誤認識の減少
- 積分イベントの変更不要
- タイムイベントの変更不要 (MSのSIM測定に特に有効)
- トラブルシューティングが容易
- アナライザ化への適用

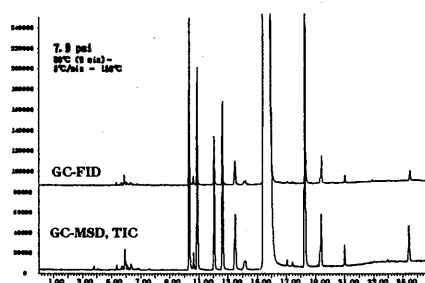
異なるラボ間での適用例



FIDとMSD間での適用例 (ロック前)



FIDとMSD間での適用例 (ロック後)



FIDとMSD間での適用例

GC-FID vs. GC-MSD リテンションタイム
ロッキング* 前後の比較*

	GC-FID 497774	GC-MSD A	GC-MSD B
化合物	18.2 pel	14.7 pel	7.9 pel
Ethylbenzene	10.315	7.992	10.558
p-xylene	10.630	8.230	10.648
m-xylene	10.869	8.426	10.890
l-propylbenzene	12.038	9.341	12.053
O-xylene	12.613	9.789	12.630
n-propylbenzene	13.408	10.481	13.508
o-methylstyrene**	13.876	14.221	13.867
Phenylacetylene	19.406	15.101	19.389
4 methylstyrene	21.008	16.354	20.987
Benzaldehyde	25.475	19.789	25.415

* 22.031 min
** 標準に使用

A = FID/MSD-497774; * translate mode
B = FID

GCシステム10台による農薬のRTL

	Dichlorvos	Chlorpyrifos -Methyl	Mirex
HI-La	0.100	0.028	0.078
Average	5.634	16.593	29.850
STDEV	0.093	0.006	0.025
% RSD	0.673	0.050	0.065

RTLに使用したGCシステム一覧

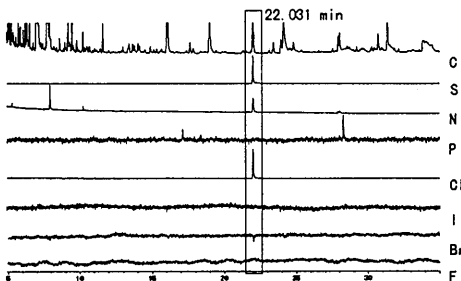
HP 6890 GC with:		Injection Technique
Inlet	Detector	
PTV	MSD	Spillless
PTV	u-ECD	Split
S/SI	FID	Spillless
S/SI	AED	Spillless
PTV	u-ECD	Split
PTV	u-ECD	Cold Spillless
S/SI	Dual FPD	Spillless
S/SI	AED	Spillless
O/C	MSD	On-Column
S/SI	NPD	Spillless

農薬保持時間データベースの一例

RT	Molecular Formula	Compound Name	MW
13.02	C ₂ H ₄ O ₂ Cl ₂ P ₁ S ₁	Dimifofos	274.39
18.08	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ N ₂	Dimonol	240.32
18.11	C ₁₂ H ₁₈ O ₂ F ₂ N ₂	Fluochloratin	355.7
18.11	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂ P ₁	Permethrin-methyl	347.34
19.18	C ₇ H ₁₁ N ₂ O ₂	Azinotrya	229.27
19.20	C ₈ H ₈ O ₂	BON-Delta	250.83

データベースの適用 その1

いちご抽出物クロマトグラム (AED)



データベースの適用 その2

データベース検索画面 (1)

Search Pesticide Database

Filtering for search:

Full time of searched peak: 22.031 minutes

Search time window: 0.8 minutes

Number elements: [] [] [] [] [] [] [] [] [] []

Exclude elements: [] [] [] [] [] [] [] [] [] []

AED software information:

[Search] [Cancel]

データベースの適用 その3

保持時間のみでの検索 → 20成分をリストアップ

#	Ret. Time	Mol. Formula	Compound Name	Mol. Weight
1	21.76	C15H23N3O4	Isopropalin	359.37
2	21.79	C14H18O3N6O5S1	Triazulfuron	491.62
3	21.81	C14H14O3N3O1	Hexachlorocyclo-cis	383.92
4	21.81	C14H14O3N3O1	Metazachlor	277.76
5	21.84	C13H26O3	Alifan	302.41
6	21.93	C8H18O6N3	Chlorbromuron	293.55
7	21.93	C18H15O2O1	Hexachlorocyclo-trans	383.92
8	21.93	C11H14O4N1O2S1	Benazrol-ethyl	271.72
9	21.98	C13H18N3O4	Pandimethalin	281.31
10	21.99	C12H14N4O4S2	Thiophanate-methyl	342.39
11	22.08	C13H15O2O1	Peracoxazole	284.19
12	22.08	C14H18N4O4S2	Thiophanate-ethyl	370.44
13	22.08	C11H21N5S1	Dinosebmetyn	255.36
14	22.11	C12H27P1S3	Marphosol	299.5
15	22.11	C8H5O3S4	Azinphos	275.52
16	22.15	C14H19O2O1	Chlorfenthol	267.15
17	22.18	C11H13F3N2O3S1	Methidathion	319.29
18	22.18	C16H13O2F1N2O7S2	Tidymethid	347.26
19	22.23	C8H8O3N1O2S1	Captan	300.59
20	22.38	C13H11O2N1O5	Chloroxate	332.14

データベースの適用 その4

データベース検索画面 (2)

Search Pesticide Database

Filtering for search:

Ret. time of searched peak: 22.031 min(s)

Search time number: 0.8 min(s)

Include elements: S N Cl

Exclude elements: P F Br I

AED element information:

Cl 3.07 N 0.95 S 1.00

Search Cancel

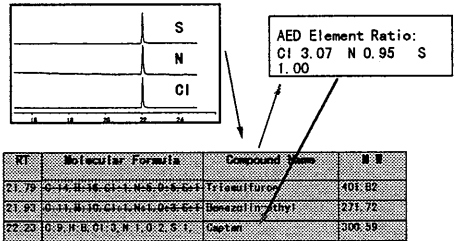
データベースの適用 その5

保持時間および元素情報で検索 → 3成分をリストアップ

#	Ret. Time	Mol. Formula	Compound Name	Mol. Weight
1	21.79	C14H18O3N6O5S1	Triazulfuron	491.62
2	21.93	C11H14O4N1O2S1	Benazrol-ethyl	271.72
3	22.23	C8H8O3N1O2S1	Captan	300.59

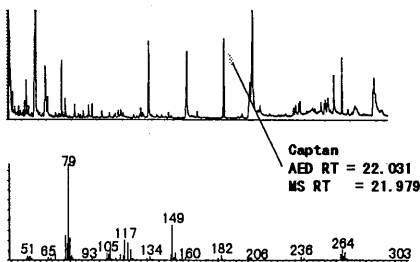
データベースの適用 その6

検索結果の解析 → 元素組成比からキャプタンが残る

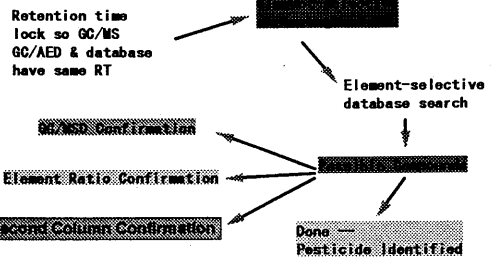


データベースの適用 その7

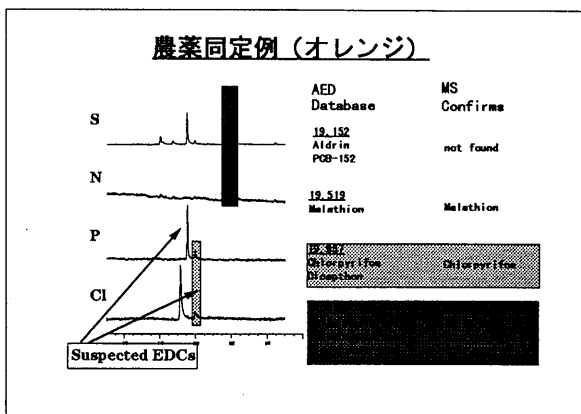
MSDによる確認



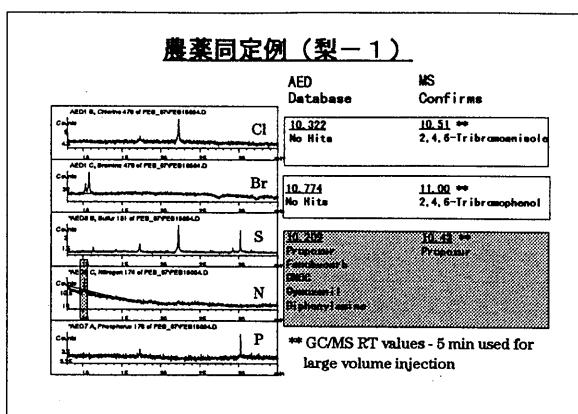
農薬スクリーニング手順



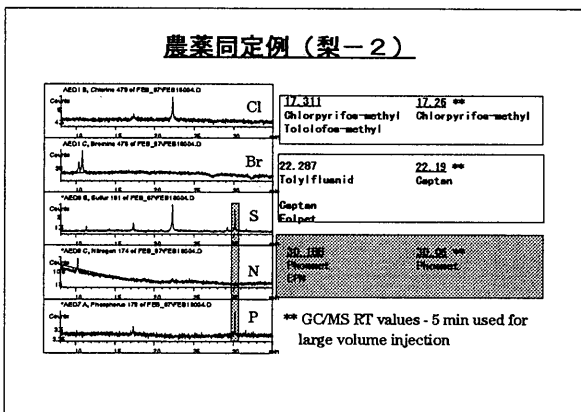
農薬同定例 (オレンジ)



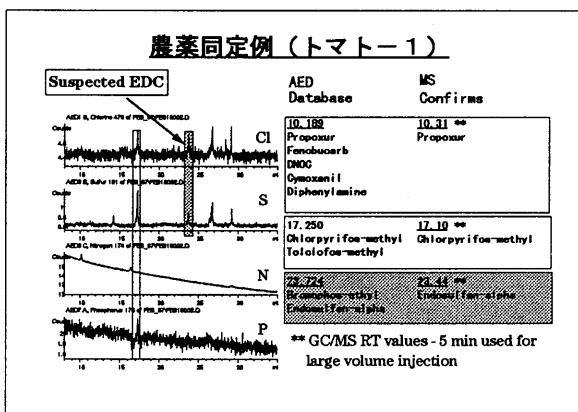
農薬同定例 (梨-1)



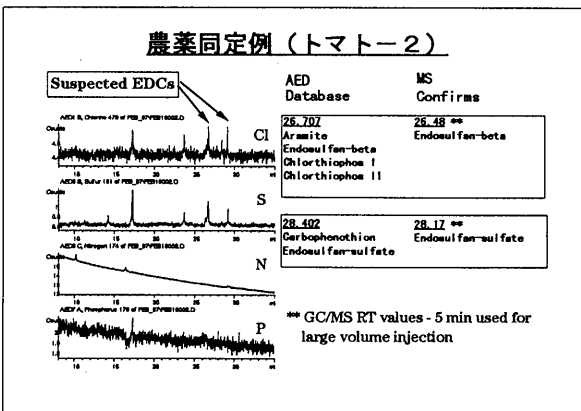
農薬同定例 (梨-2)



農薬同定例 (トマト-1)



農薬同定例 (トマト-2)



トマト測定結果のまとめ

	Database RT	GC/AED RT	GC/MS RT **	Concentration ppm
Propoxur	10.27	10.180	10.31	0.81
Chlorpyrifos-methyl	17.25	17.250	17.10	0.049
Endosulfan-alpha	22.85	22.724	23.44	0.027
Endosulfan-beta	22.67	22.707	22.48	0.034
Endosulfan-sulfate	28.20	28.420	28.17	BDL

** Adjusted GC/MS retention times. Values were all 5.00 min longer due to initial hold used for large volume injection.

広告の部

大量試料導入も オートインジェクタで

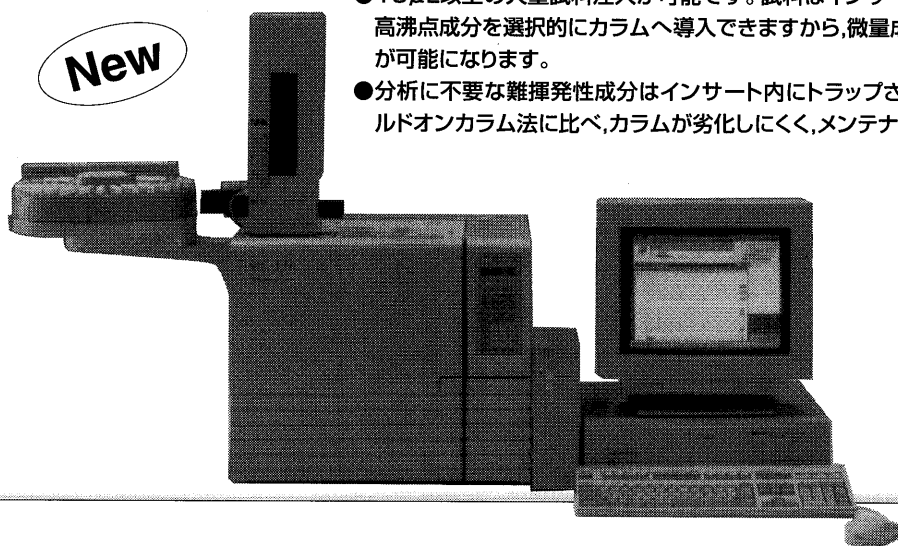
島津ガスクロマトグラフ 自動試料導入システム

GC-17A Ver.3/AOC-20シリーズ

PTVでの大量試料導入に必要な機能を搭載して新発売

- 10 μ L以上の大量試料注入が可能です。試料はインサート内で濃縮され、高沸点成分を選択的にカラムへ導入できますから、微量成分の高感度分析が可能になります。
- 分析に不要な難揮発性成分はインサート内にトラップされますので、コールドオンカラム法に比べ、カラムが劣化しにくく、メンテナンスが容易です。

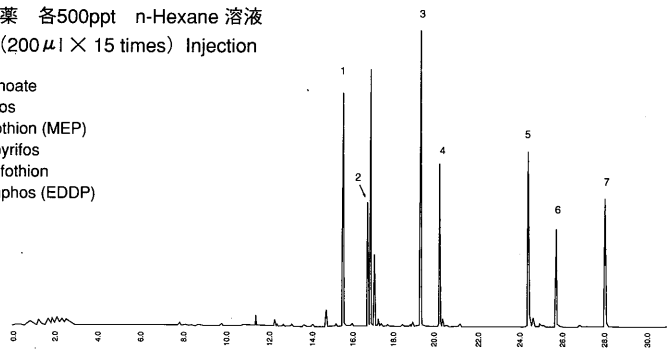
New



ISO9001
認証取得

リン系農薬 各500ppt n-Hexane 溶液
3000 μ l (200 μ l \times 15 times) Injection

1. dimethoate
2. terbufos
3. fenitrothion (MEP)
4. chlorpyrifos
5. fensulfotthion
6. edifenphos (EDDP)
7. EPN



Analytical Conditions
GC-17A Ver.3
Column : DB1 30m \times 0.25mm

Column Temp. : 50 $^{\circ}$ C(5min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 160 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C
PTV Temp. : 70 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 100 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 250 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C

Pressure Program : 50kPa \rightarrow 50kPa/min \rightarrow 150kPa
Detector : FPD-17 Base Temp. 280 $^{\circ}$ C μ
Precolumn : Tenax TA
Injection Method : Multiple Injection 3000 l (200 l \times 15 times) Injection

PVTとオートインジェクタAOC-20iを用いた大量試料導入による農薬の分析例

微量農薬のキャピラリー分析に最適

キャピラリーカラム用炎光光度検出器

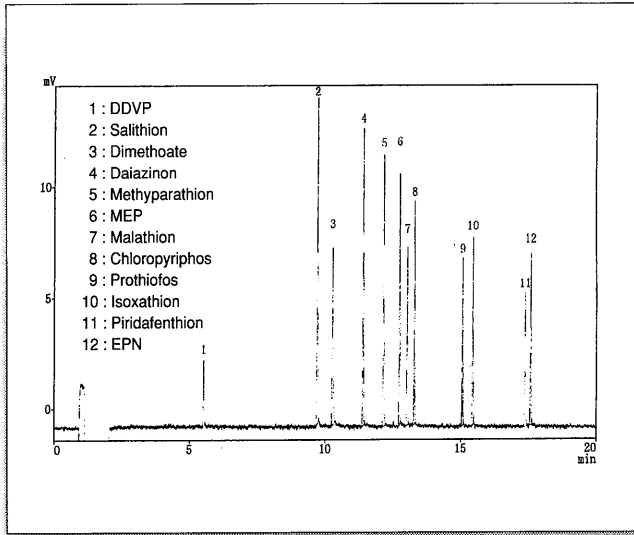
FPD-17C

- 吸着性の強い化合物や分解しやすい化合物に。
- 温度分布の改善で不安定な成分に対し良好なピーク形状、感度の向上。
- 点火はワンタッチ。
- APCによる水素、空気、メイクアップのデジタル設定も可能。

こんな分析に適しています

- ゴルフ場有機リン系農薬
- 農作物の残留有機リン系農薬
- 水(上水、環境水)中の農薬

New



Pモード FPD-17Cによる農薬の分析例 (0.5ppm 2 μ l Splitless)

良好な安定性とピーク形状

フレームサーミオニックデテクタ用 (FTD)

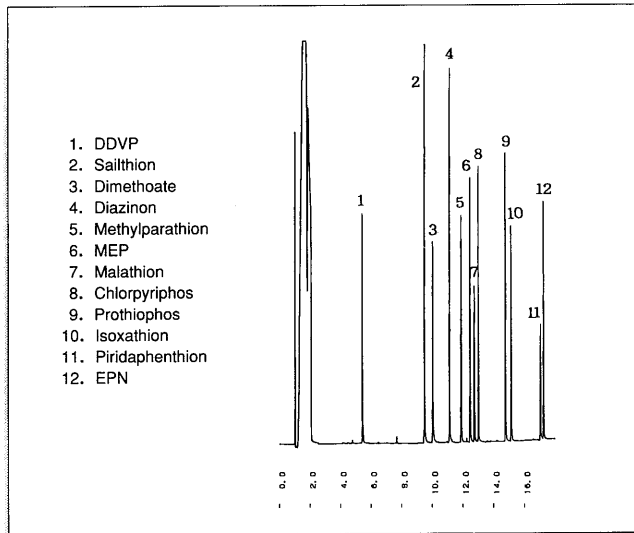
特形コレクタ

- 溶媒溶出後のベースラインの戻りが早く、溶媒直後に溶出する成分に有効です。
- 有機リン系農薬のテーリングが少なく、キャピラリカラム分析に適しています。

こんな分析に適しています

- ポリカーボネートを主成分とする合成樹脂製の器具、容器包装中のトリエチルアミン、トリブチルアミン
- 有機リン系農薬

New



特形FTDコレクタによる有機リン系農薬の分析例 (各0.5ppm)

⊕ 島津製作所

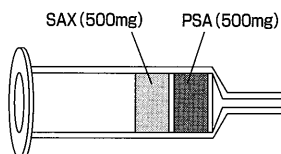
本社 京都市中京区西ノ京桑原町1

分析機器事業部 (075) 823-1195
お問合せはもよりの営業所へ

- | | | |
|---------------|--------------|--------------|
| ●東京 3219-5685 | ●大阪 373-6551 | ●札幌 205-5500 |
| ●仙台 221-6231 | ●郡山 39-3790 | ●つくば 51-8511 |
| ●大宮 646-0081 | ●横浜 311-4615 | ●静岡 272-5600 |
| ●名古屋 565-7531 | ●京都 811-8151 | ●神戸 331-9665 |
| ●岡山 221-2511 | ●高松 34-3031 | ●広島 248-4312 |
| ●福岡 461-0332 | | |

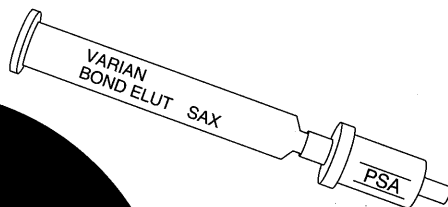
**作物中の残留分析には、
Bond Elut SAX+PSA
二層カートリッジを!**

- ★LUKE法による食品中の農薬残留分析。
- ★その他の食品、生薬および生体試料中の目的物質を抽出するような場合、この二層カートリッジの使用により高度なクリーンアップが期待できます。
- ★各種の固相抽出自動装置に使用できます。



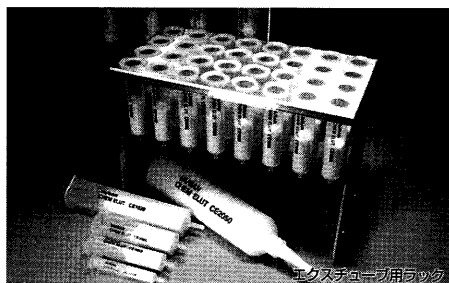
**試料の脱色には
グラファイトカーボンや
PSAが有効です。**

- ★連結使用に有効な
ボンドエリートJR(ジュニア)
もお役に立ちます。



**農薬の固相抽出は、
何でも揃っている
ジールサイエンスに
ご相談ください。**

**比較的水溶性の
高い農薬の抽出には
ケイソウ土充填カラム
ケムエリートが最適です。**



**大量の水系
試料の固相抽出に
エムポアディスク™を!**

- ★C₁₈、C₈、SDBの他にキレート、活性炭、イオン交換ディスクもあります。
- ★100~300mL/分の流速により仕事を早くこなせます。
- ★サイズは直径25mm、47mm、90mmの3種類があります。



※詳細は最寄りの事業所までお問い合わせください。



ジールサイエンス株式会社

本社 〒163-11 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号 新宿スクエアタワー30F
(営業部代表) 電話 03(5323)6611 FAX 03(5323)6622 <http://www.gis.co.jp>

大阪支店 TEL 06(357)5060
東北営業所 TEL0245(33)2244
筑波営業所 TEL0298(24)3281
千葉営業所 TEL043(248)2441

北関東営業所 TEL048(667)1611
武蔵営業所 TEL0429(34)2121
横浜営業所 TEL045(475)1144
静岡営業所 TEL054(288)5252

名古屋営業所 TEL052(931)1761
京都営業所 TEL075(256)0111
広島営業所 TEL082(233)1101
九州営業所 TEL092(291)5200

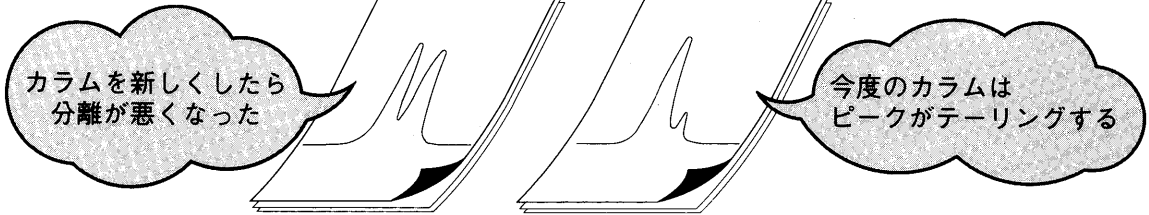
バリデーションサポート HPLC用充填カラム

Inertsil® ODS-3V

(GLP/GMP対応)

HPLC分析のメソッドバリデーションではその分析方法が妥当なものであることを証明しなければなりません。

ところが...

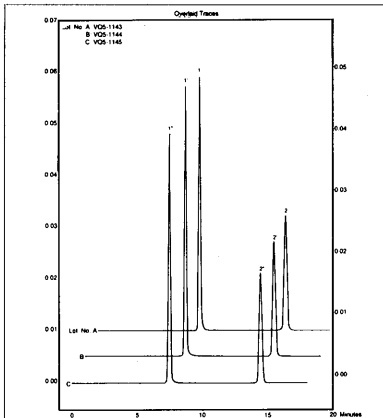


このようなことでは、バリデーションが厄介です。

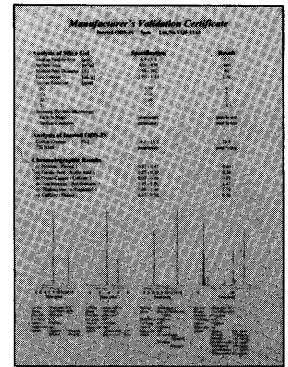
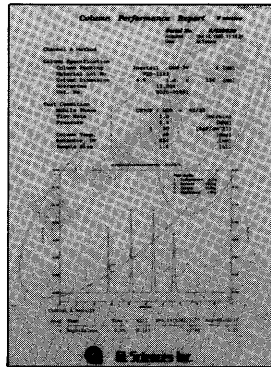
こういう悩みに対応するのがInertsil ODS-3Vです。自社による母体のシリカゲルの合成から充填、そして厳重検査を行うことにより一層品質を向上することができました。

その性能は充填カラムに添付されるManufacturer's Validation Certificate(性能保証書)で証明されます。Inertsil ODS-3VはGLP/GMPにおける分析メソッドのバリデーション(精度、堅牢性/頑健性などの検討)に適応したHPLC充填カラムです。

Inertsil® ODS-3Vロット間の再現性



Manufacturer's Validation Certificate (性能保証書)



● 塩基性試料に対する充填剤の不活性度検査

※詳細は最寄りの事業所までお問い合わせください。



ジールサイエンス株式会社

本社 〒163-11 東京都新宿区西新宿6丁目22番1号 新宿スクエアタワー30F

営業部代表 電話 03(5323)6611 FAX 03(5323)6622

大阪支店 ☎ 06(357)5060
 東北営業所 ☎ 0245(33)2244
 筑波営業所 ☎ 0298(24)3281
 千葉営業所 ☎ 043(248)2441

北関東営業所 ☎ 048(667)1611
 武蔵営業所 ☎ 0429(34)2121
 横浜営業所 ☎ 045(475)1144
 静岡営業所 ☎ 054(288)5252

名古屋営業所 ☎ 052(931)1761
 京都営業所 ☎ 075(256)0111
 広島営業所 ☎ 082(233)1101
 九州営業所 ☎ 092(291)5200