

# 3. 専用分析カラム

## I. 環境

### I-1. 残留農薬分析

参照 P13、A-30-37

#### 水質管理目標設定項目農薬28種のLC/MS法による一斉分析

厚生労働省より、平成15年5月30日に新たな水質基準に関する省令が公布されました。その後、「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」(厚生労働省健康局長通知:平成15年10月10日付健発第1010004号)により、101種類の農薬が水質基準を補完する項目である水質管理目標設定項目に定められ、これらは平成16年4月1日から施行されています。

- Wakopak<sup>®</sup> MS-Agri-9 GT
- Presep<sup>®</sup>-C Agri (Short)
- Presep<sup>®</sup>-Agri

参照 P34~35

#### 農薬の回収率とLC/MS分析例

##### 固相抽出条件

Column : Presep<sup>®</sup>-C Agri (Short)  
 ↓  
 コンディショニング: ① CH<sub>3</sub>CN 10ml  
 ↓  
 ② CH<sub>3</sub>OH 10ml  
 ↓  
 ③ H<sub>2</sub>O 10ml  
 ↓  
 検水<sup>※</sup>の通液: 500ml  
 ↓  
 洗浄: H<sub>2</sub>O 5ml  
 ↓  
 溶出: CH<sub>3</sub>CN 5ml  
 ↓  
 濃縮: 約0.2~0.3ml (N<sub>2</sub>ガス気流下)  
 ↓  
 再溶解: H<sub>2</sub>Oで1mlにメスアップ  
 ↓  
 HPLC分析  
 ※) 検水500ml: 0.2mol/L EDTA・2Na 10ml添加  
 pH3.5←HNO<sub>3</sub>(1+10)で調整  
 農薬標準品添加

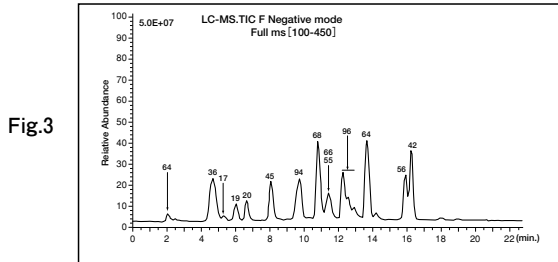
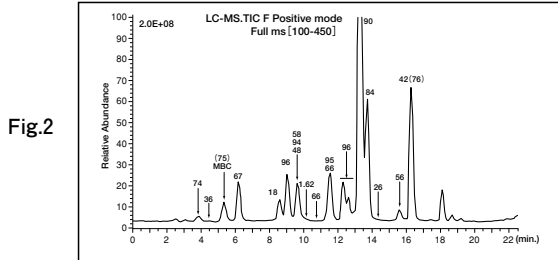
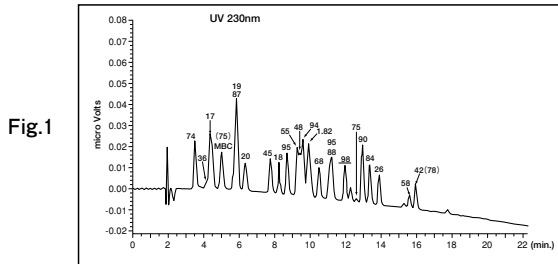
##### HPLC分析条件

Column : Wakopak<sup>®</sup> MS-Agri-9 GT (2.0mm×150mm)  
 Eluent : A) 10mmol/L CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (pH3.7)  
 B) CH<sub>3</sub>CN  
 0-20min. B20-80%  
 Flow Rate : 0.2ml/min. at 40°C  
 Detection : (1) UV 230nm (Fig.1)  
 (2) TIC Full : ESI(+) (Fig.2)  
 (3) TIC Full : ESI(-) (Fig.3)  
 Injection Volume : 2μl

##### MS条件

LCQ (Thermo Quest) : ESI(+), ESI(-)  
 Sheath Gas Flow (arb) : 80  
 Aux Gas Flow (arb) : 10  
 Spray Voltage (kV) : 5  
 Capillary Temp (°C) : 240  
 Capillary Voltage (V) : -46  
 Tube Lens Offset (V) : -20

##### 農薬の一斉分析例



##### 農薬回収率測定結果

101種農薬No.*)	品名	回収率(%)
1	チウラム	94.3
17	ベンタゾン	99.3
18	カルボフラン(カルボスルファン代謝物)	103.1
19	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)	99.1
20	トリクロピル	101.2
26	イプロジオン	98.9
28	オキシシン銅	96.2
36	アシュラム	99.6
42	ベンスリド(SAP)	96.7
45	メコプロップ(MCPP)	99.9
48	カルバリル(NAC)	101.0
48	カルバリル2	99.3
55	チオファネートメチル	96.9
58	カルプロバミド	101.8
64	ダラポン	未確認
68	ジウロン(DCMU)	100.4
74	メソミル	50.8(85.2)
75	ベノミル	91.0
76	ベンフラカルブ	分解(85.5)
82	プロベナゾール	98.6
84	ダイムロン	99.6
86	ベンスルフロンメチル	100.7
87	トリシクラゾール	99.1
90	アゾキシストロビン	99.6
94	ハロスルフロンメチル	99.1
95	フラザスルフロン	98.6
96	チオジカルブ	99.6
98	シデュロン	99.7
98	シデュロン2	98.3
75+	メチル-2-ベンズイミダゾールカルバメート(MBC)	97.5

\* ) 101種農薬No.は水質管理目標設定項目における通しNo.

※ベンフラカルブ: 酸で分解し易い、pH3.5の検水から回収できない。

カルボフラン他に变化する( )内はpH未調整の検水からの回収率

※メソミル( )内の回収率はPresep<sup>®</sup>-Agri使用時

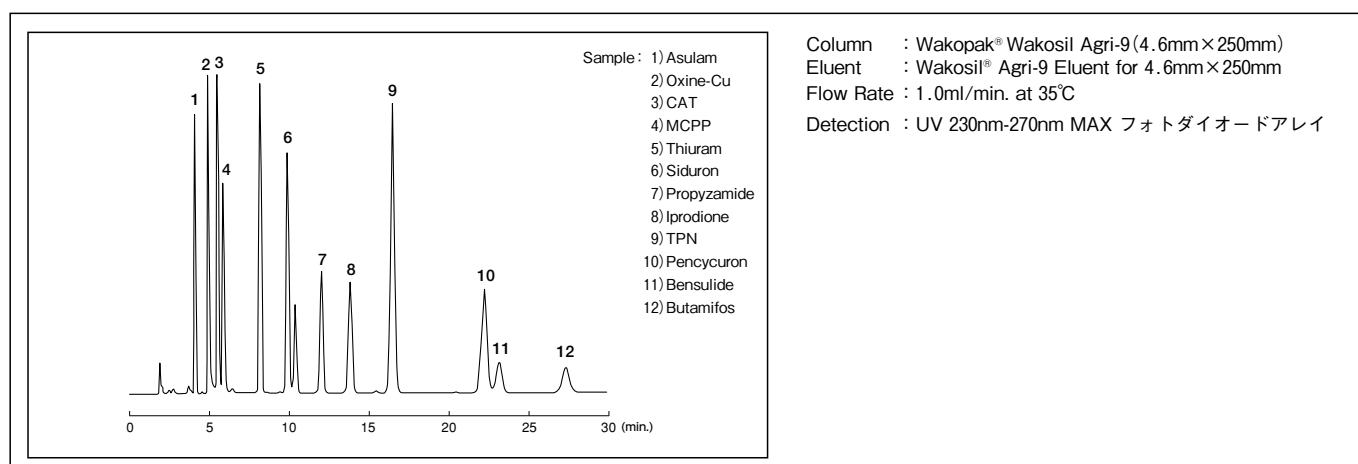
※ベノミル: 分解し易い、MBCに変化する

※シデュロン: 2ピーク検出

※カルバリル、ベンタゾン: 条件によってピーク分割する

※ダラポン: UV検出不可、回収率未確認

## 残留農薬専用分析カラム、専用溶離液による農薬標準品12成分の一斉分析例



## Presep®-C Agri (Short) による回収率の検討 (GC/MS)

## 固相抽出条件

Column : Presep®-C Agri (Short)  
 コンディショニング : ジクロロメタン5ml、メタノール5ml、蒸留水5ml  
 検水 : 蒸留水200mlに標準液100μl添加  
 固相への吸着 : 流速10~20ml/min. で検水をカラムへ通す  
 脱水 : 10分間カラムに空気を通す  
 溶出と脱水 : Presep®-C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を2個、固相カラムの先に連結し、ジクロロメタン2.5mlで溶出する。Presep®-C Agri (Short)をはずし、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>カラムをジクロロメタン6mlで洗浄、溶出液と合わせる  
 濃縮 : ヘキサン2mlを加え、N<sub>2</sub>気流下で約0.8mlまで濃縮する(乾固してはならない)  
 分析サンプル : 内部標準液100μlを加え、ヘキサンの1mlにメスアップする(分析まで冷蔵保存)  
 標準液 : 10μg/mlアセトン溶液  
 内部標準液 : アセナフテン、クリセン2μg/mlヘキサン溶液  
 GC/MS分析中の感度変化補正のため添加した。

脱水用カラムPresep®-C Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は2個接続してジクロロメタン10mlで洗浄してから使用した。

101種農薬No.*)	品名	回収率(%)
27	Ethorisiazole	92.3
30	Chloroneb	91.8
33	Pencycuron	90.8
43	Benfluralin	82.3
2	Simazine	101.5
10	Propyzamide	95.8
9	TPN	95.8
6	Diazinon	97.7
38	MBPMC	106.3
31	Tolclofos-methyl	89.7
34	Metalaxyl	100.7
7	MEP	97.3
37	Dithiopyr	89.4
23	Chloropyrifos	88.9
29	Captane	103.9
44	Pendimethalin	85.7
46	Methyldymron	84.6

※アセフェート、メタミドホスはPresep®-C Agri (Short) で回収できない。  
 ※ベンスリドは本GC分析条件ではカラムから溶出ししない。  
 ※DEPは熱分解し検出できない。

## GC分析条件

GC : HP5890 PACKARD SERIESE  
 GC/MS : AUTO mass JMS-AM150型(JEOL)  
 Column : 100%ジメチルポリシロキサン, 0.25mm×30m, 膜厚 0.25μm  
 Inj.Temp. : 250°C  
 Column Temp. : 60°C 2min.  
 60-120°C 20°C/min.  
 120-300°C 10°C/min.  
 300°C 5min.  
 Injection Volume : 2.0μl

101種農薬No.*)	品名	回収率(%)
22	Isofenphos	91.3
8	Isoprothiolane	96.6
41	Butamifos	84.1
32	Flutolanil	100.3
39	Napropamide	99.7
5	Isoxathion	91.8
	Triclopyr-2-butoxyet	94.1
35	Mepronil	116.6
40	Pyributicarb	93.5
26	Iprodione	98.0
25	Pyridaphenthion	106.5
24	DDVP	108.9
12	BPMC	107.5
3	Thiobencarb	101.0
15	IBP	115.1
13	CNP	112.0
16	EPN	115.4

\*) 101種農薬No.は水質管理目標設定項目における通しNo.

## 残留農薬試験用 農薬混合標準液

水道法の水質管理目標設定項目、農薬類の分析では、GC/MSおよびLC/MSを用いた一斉分析法が行われています。有機りん系の農薬ではそのオキソン体が分析対象として順次追加され、平成20年4月からは、フェンチオン(MPP)関連の化合物のオキソン体が分析対象として追加されました。オキソン体の追加成分を含め、GC/MSおよびLC/MSの一斉分析を対象とした農薬を混合した製品を販売しています。

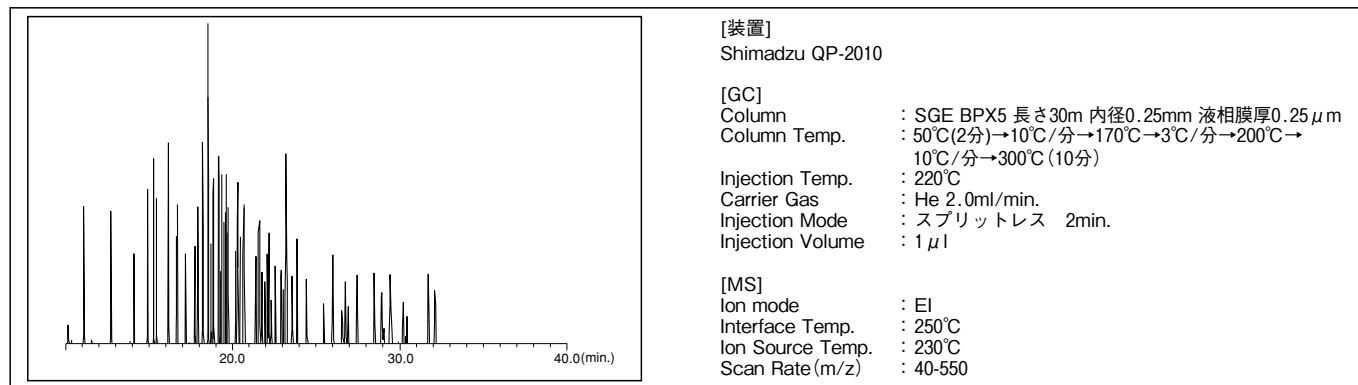
### ● GC/MS用 68種農薬混合標準液 水質-1 (各20 μg/mlアセトン溶液)

#### ■ 混合成分

- |                       |                    |                  |
|-----------------------|--------------------|------------------|
| 2. シマジン(CAT)          | 33. ペンシクロン         | 62. アニロホス        |
| 3. チオベンカルブ            | 34. メタラキシル         | 63. アトラジン        |
| 5. イソキサチオン            | 35. メプロニル          | 65. ジクロベニル(DBN)  |
| 6. ダイアジノン             | 37. ジチオビル          | 66. ジメトエート       |
| 7. フェニトロチオン(MEP)      | 38. テルブカルブ(MBPMC)  | 69. α-ベンゾエピン     |
| 8. イソプロチオラン(IPT)      | 39. ナプロパミド         | 69. β-ベンゾエピン     |
| 9. クロロタロニル(TPN)       | 40. ピリプチカルブ        | 70. エトフェンプロックス   |
| 10. プロピザミド            | 41. プタミホス          | 71. フェンチオン(MPP)  |
| 11. ジクロルボス(DDVP)      | 43. ベンフルラリン(ベスロジン) | 73. マラソン(マラチオン)  |
| 12. フェノブカルブ(BPMC)     | 44. ベンディメタリン       | 77. シメトリン        |
| 13. クロロニトロフェン(CNP)    | 46. メチルダイムロン       | 78. ジメピベレート      |
| 15. イプロベンホス(IBP)      | 47. アラクロール         | 79. フェントエート(PAP) |
| 16. EPN               | 49. エディフェンホス(EDDP) | 80. ププロフェジン      |
| 22. イソフェンホス           | 50. ビロキロン          | 81. エチルチオメトン     |
| 23. クロルピリホス           | 51. フサライド          | 83. エスプロカルブ      |
| 24. トリクロルホン(DEP)      | 52. メフェナセット        | 85. ビフェノックス      |
| 25. ピリダフェンチオン         | 53. プレチラクロール       | 88. ビベロホス        |
| 26. イプロジオン            | 54. イソプロカルブ(MIPC)  | 89. ジメタメトリン      |
| 27. エトリジアゾール(エクロメゾール) | 56. テニルクロール        | 97. プロピコナゾール     |
| 29. キャプタン             | 57. メチダチオン(DMTP)   | 99. ピリプロキシフェン    |
| 30. クロロネブ             | 59. プロモプチド         | 100. トリフルラリン     |
| 31. トルクロホスメチル         | 60. モリネート          | 101. カフェンストロール   |
| 32. フルトラニル            | 61. プロシミドン         |                  |

#### GC/MSによるクロマトグラム例

先頭の数字は、「水質管理目標設定項目：目標15 農薬類」に記載の番号です。



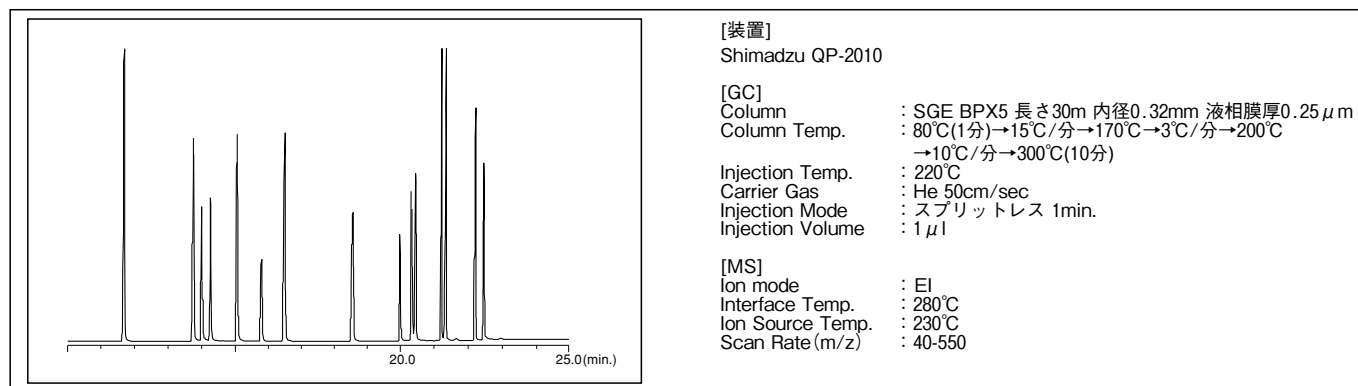
### ● GC/MS用 15種農薬混合標準液 水質-2 (各20 μg/mlアセトン溶液)

#### ■ 混合成分

- |                 |                     |                           |
|-----------------|---------------------|---------------------------|
| 5. イソキサチオンオキソン  | 23. クロルピリホスオキソン     | 71. フェンチオン(MPP)スルホン       |
| 6. ダイアジノンオキソン   | 31. トルクロホスメチルオキソン   | 71. フェンチオン(MPP)オキソンスルホン   |
| 7. MEPオキソン      | 41. プタミホスオキソン       | 71. フェンチオン(MPP)スルホキシド     |
| 16. EPNオキソン     | 69. ベンゾエピンスルフェート    | 71. フェンチオン(MPP)オキソンスルホキシド |
| 22. イソフェンホスオキソン | 71. フェンチオン(MPP)オキソン | 73. マラオキソン                |

#### GC/MSによるクロマトグラム例

先頭の数字は、「水質管理目標設定項目：目標15 農薬類」に記載の番号です。



● LC/MS用 28種農薬混合標準液 水質-3 (各20 μg/mlアセトニトリル溶液)

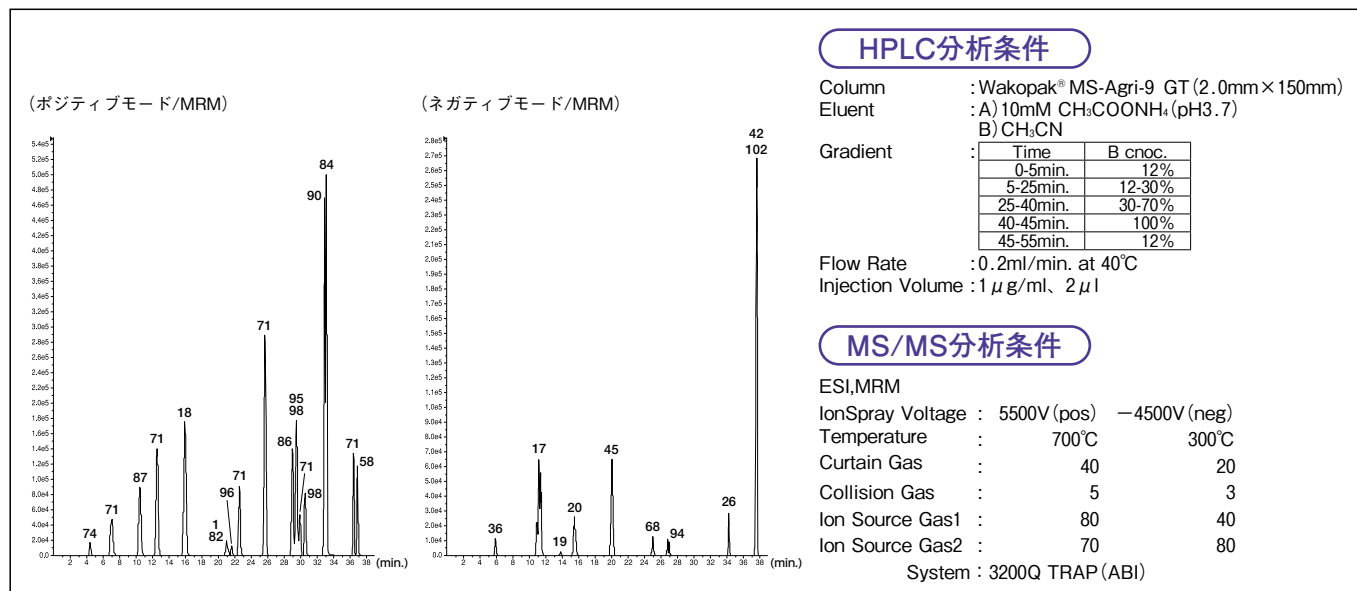
参照 P13. A-34~A-35

■混合成分

- |                             |                           |                |
|-----------------------------|---------------------------|----------------|
| 1. チウラム                     | 68. ジウロン(DCMU)            | 84. ダイムロン      |
| 17. ペンタゾン                   | 71. フェンチオン(MPP)           | 86. ベンスルフロロメチル |
| 18. カルボフラン(カルボスルファン代謝物)     | 71. フェンチオン(MPP)スルホン       | 87. トリシクラゾール   |
| 19. 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-PA) | 71. フェンチオン(MPP)スルホキシド     | 90. アゾキシストロビン  |
| 20. トリクロピル                  | 71. フェンチオン(MPP)オキソン       | 94. ハロスルフロロメチル |
| 26. イプロジオン                  | 71. フェンチオン(MPP)オキシンスルホン   | 95. フラザスルフロロ   |
| 36. アシュラム                   | 71. フェンチオン(MPP)オキシンスルホキシド | 96. チオジカルブ     |
| 42. ベンスリド                   | 74. メソミル                  | 98. シデュロン      |
| 45. メコプロップ(MCPP)            | 82. プロベナゾール               | 102. フィブロニル    |
| 58. カルプロバミド                 |                           |                |

先頭の数字は、「水質管理目標設定項目：目標15 農薬類」に記載の番号です。  
「水質管理目標設定項目の検査方法 別添方法 18」に含まれる成分で、「カルバリル(NAC)」は、アセトニトリル溶液中での保存安定性に問題があるため、本品には混合されていません。

LC/MS/MS/によるクロマトグラフ例



関連製品

■固相抽出カートリッジ

品名	規格	容量	希望納入価格(円)	コードNo.
Presep® Agri	残留農薬試験用	50本	43,000	291-26851
Presep®-C Agri (Short)	試料前処理用	10個×5	39,000	296-32651

■HPLCカラム

品名	サイズ	規格	容量	希望納入価格(円)	コードNo.
Wakopak® Wakosil Agri-9	4.6mm×150mm	D	1本	68,000	230-59351
		W	1本	68,000	236-59353
	4.6mm×250mm	D	1本	74,000	237-59361
		W	1本	74,000	233-59363
Wakopak® MS-Agri-9 GT	2.0mm×150mm	D	1本	73,000	-

※カラムの価格表はp.80に掲載しています。

■GCカラム (SGE)

品名	サイズ(内径×長さ×膜厚)	メーカーコード	容量	希望納入価格(円)	コードNo.
SGE BPX5	0.25mm×30m×0.25 μm	054101	1本	78,600	520-46871
SGE BPX5	0.32mm×30m×0.25 μm	054145	1本	88,800	538-49151

※GC用カラムの詳細はp.164、p.166をご参照ください。

■専用溶離液

品名	規格	容量	希望納入価格(円)	コードNo.
劇-II 危4-1-II Wakosil® Agri-9溶離液(4.6mm×250mm用)	残留農薬試験用	1L	6,300	238-01281
劇-II 危4-1-II Wakosil® Agri-9溶離液(4.6mm×150mm用)	残留農薬試験用	1L	6,300	235-01291
劇-II 危4-1-II Wakosil® Agri-9溶離液, II型(4.6mm×250mm用)	残留農薬試験用	1L	6,000	237-01631

■標準液

品名	規格	容量	希望納入価格(円)	コードNo.
凍毒-II 危4-1-II 68種農薬混合標準液 水質-1(GC) 各20 μg/mlアセトン溶液	残留農薬試験用	1ml×5A	59,000	169-23121
	残留農薬試験用	1ml	19,000	165-23123
凍劇-III 危4-1-II 15種農薬混合標準液 水質-2(GC) 各20 μg/mlアセトン溶液	残留農薬試験用	1ml×5A	30,000	163-23881
	残留農薬試験用	1ml	10,000	169-23883
凍劇-II 危4-1-II 28種農薬混合標準液 水質-3(LC) 各20 μg/mlアセトニトリル溶液	残留農薬試験用	1ml×5A	35,000	160-23891
	残留農薬試験用	1ml	10,000	166-23893
凍劇-III 危4-1-II 32種農薬混合標準液(GC) 各10 μg/mlアセトン溶液	残留農薬試験用	1ml×5A	45,000	162-19201
凍劇-II 危4-1-II 13種農薬混合標準液(GC) 各10 μg/mlアセトン溶液	残留農薬試験用	1ml×5A	25,000	164-18421
凍劇-II 危4-1-II 8種農薬混合標準液(LC) 各100 μg/mlアセトニトリル溶液	残留農薬試験用	1ml×5A	25,000	160-18401
冷 危4-2-III 5種混合内部標準液(GC) 各100 μg/mlノナン溶液	残留農薬試験用	1ml×5A	31,000	096-05481
冷 3種混合内部標準液(GC) 各100 μg/mlジクロロメタン溶液	水質試験用	2ml×5A	12,000	091-05791

1 前処理用製品  
2 クロマトグラフ用製品  
3 専用分析カラム  
4 HPLC用製品  
5 GC用製品  
6 試薬  
7 Appendix  
8 Index