岡山県環境保健センター

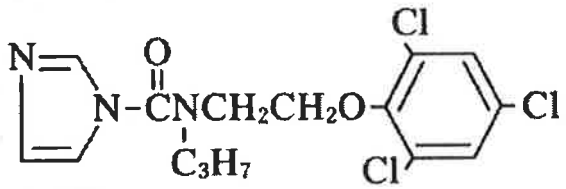
N-プロピル-N-[2-(2,4,6-トリクロロフェノキシ)エチル]イミダゾール-1-カルボキサミド（プロクロラズ）

メチル-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-2-テノアート（チフェンスルフロンメチル）

N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)-ethyl]-imidazole-1-carboxamide【Prochloraz】

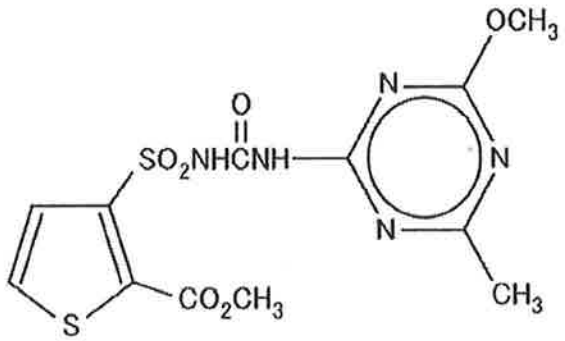
Methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-2-thenoate【Thifensulfuron-methyl】

【対象物質の構造】



Prochloraz

ＣＡＳ番号：67747-09-5



Thifensulfuron-methyl

CAS 番号　79277-27-3

【物理化学的性状】

Prochloraz

分子量	沸点(℃)	蒸気圧(mPa)	水溶解度(mg/L)	LogPow
376.67	208～218(0.2mmHg)[a]	0.48 (20℃)[a]	34 (25℃)[a]	4.38 (文献値[a])

Thifensulfuron-methyl

分子量	融点(℃)	蒸気圧(mPa)	水溶解度(mg/mL)25℃		LogPow
387.40	186[a]	0.17×10^{-4} (25℃)	24(pH4)[a]	230(pH5)[b]	3.3 (pH5)(文献値[a])
			260(pH5)[a]	6900(pH7)[b]	0.20(pH5)(文献値[c])
			2400(pH6)[a]	8900(pH8.4)[b]	-1.6(pH7)(文献値[b])

a) 最新農薬データブック第3版(1997年) ソフトサイエンス社
b) http://wwwsoc.nii.ac.jp/pssj2/gakkaisi/tec_info/thifensu.pdf
c) http://kingtaichem.com/pro_h_THIFENSULFURON-METHYL.htm

【毒性、用途】

・Prochloraz

毒性情報 ： LC_{50} ニジマス1ppm、ブルーギル2.2ppm(96h)、ミジンコ4.3ppm(48h)

用途 ： 殺菌剤（稲(種子処理)：いもち病、ばか苗病、ごま葉枯病
チューリップ：球根腐敗病）

・Thifensulfuron-methyl

毒性情報 ： LC_{50} ニジマス 1ppm、ブルーギル＞100ppm(96h)、
ミジンコ 1000ppm(48h)

用途 ： 除草剤（冬・春小麦 畑地一年生広葉雑草、スズメノテッポウ）

§1 分析法

（1）分析法概要

水試料100mLを逆相系カートリッジ(Aqusis PLS-3)による固相抽出を行い、メタノールで溶出する。濃縮後、ﾒﾀﾉｰﾙ/水(1:1 v/v)で定容し、LC/MS(ESI+)で分析を行う。

（2）試薬・器具

【試薬】

プロクロラズ：和光純薬製（含量98%）

チフェンスルフロンメチル：Riedel-de Haën製（含量97.6%）

チフェンスルフロンメチル-d_3:Dr.Ehrenstorfer製(triazine methoxy-d3)(含量96%)

メタノール：ＬＣ／ＭＳ用

精製水(空試験,ﾒﾀﾉｰﾙ/水(1:1v/v)及び移動相溶液用)：ミリポア製 Milli-Q Gradientにより調製

固相カートリッジ：Aqusis PLS-3(200mg/6mL) ジーエルサイエンス製

1mol/L硝酸：関東化学製

酢酸アンモニウム：試薬特級

【試薬の安定性・毒性】

プロクロラズ：吸入又は飲み込んだ場合、有害である。眼、皮膚、粘膜に接触すると刺激作用があり、眼に触れると発赤、痛みをおこすことがある。
急性毒性；LD50(経口、ﾗｯﾄ)1600mg/kg。LCLo(吸入、ﾗｯﾄ)>200mg/m^3。
LD50(皮膚、ﾗｯﾄ)>5g/kg。

ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ：吸入または飲み込んだ場合、有害である。急性毒性；LD50(経口、ﾗｯﾄ)>5000mg/kg。LD50(経口、ﾏｳｽ)>5000mg/kg。LC50(吸入、ﾗｯﾄ)>7900mg/m^3/4H。

メタノール：引火性。吸入、摂取すると有毒。眼、皮膚を刺激する。皮膚吸収の恐れあり。急性毒性;LD50(経口、ﾗｯﾄ) 5628mg/kg。LDLo(経口、ﾋﾄ) 340mg/kg。

【器具】

メスシリンダー、スピッツ型試験管(10mL)

コンセントレーター：ウォーターズ社コンセントレーターConcentratorPlus(注1)

（3）分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境調査における試料採取にあたっての留意事項」に従う。

【試料の前処理及び試料液の調製】

〔水質〕

試料100mLにサロゲート溶液(2μg/mL,ﾒﾀﾉｰﾙ)を5μL添加し、1mol/L硝酸を加えてpH3.5～5に調整し、コンディショニングした固相カートリッジ(注2)に10mL/min.で通水する。通水終了後の固相カートリッジに精製水15mLを通して洗浄した後、窒素ガスを5分間通気して間隙水を除き、メタノール5mLを用いて溶出する。溶出液は40℃以下で窒素ガスを吹き付けて濃縮した後、メタノール/水(1:1 v/v)で1mLに定容(注3)し、試料液とする。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理及び試料液の調製】の項に従って操作し、得られた試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

・プロクロラズ

標準試薬25mgを正確に秤取り、アセトン25mLに溶解し1000mg/Lの標準原液とする。標準原液をメタノール/水(1:1 v/v)で順次希釈し、0.01ng/mL(SIM測定では0.05ng/mL)から10ng/mLの検量線用標準液を作成する。

・チフェンスルフロンメチル

標準試薬25mgを正確に秤取り、メタノール25mLに溶解し1000mg/Lの標準原液とする。標準原液をメタノール/水(1:1 v/v)で順次希釈し、0.01ng/mL(SIM測定では0.1ng/mL)から10ng/mLの標準液を作成し、各標準液にﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ-d_3溶液(2μg/mL,ﾒﾀﾉｰﾙ)を5μLずつ添加し、検量線用標準液とする。

・サロゲート溶液（チフェンスルフロンメチル－d_3）

標準試薬5mgを正確に秤取り、メタノール25mLに溶解し200mg/Lの標準原液とする。標準原液をメタノールで希釈し、2μg/mL(注4)の添加用液を作成する。

なお、チフェンスルフロンメチルがわずかに含まれることがあるので、あらかじめブランク値を確認しておく。

【測定】

〔LC/MS条件〕（注5）

（ＬＣ条件）

使用機種：Waters社製　Alliance2695

カ ラ ム：Develosil C30-UG-3　2mmφ×150mmL（野村化学）

移動相（注6）：Ａ：0.3mM酢酸ｱﾝﾓﾆｳﾑ水溶液（注7）、Ｂ：メタノール

0～0.1min	Ａ：Ｂ＝80：20	
0.1～9min	Ａ：80→0	Ｂ：20→100 liner gradient
9～20min	Ａ：Ｂ＝0：100	
20～20.5min	Ａ：0→80	Ｂ：100→20 liner gradient
20.5～33min	Ａ：Ｂ＝80：20	

流　　量：０．２ｍＬ／ｍｉｎ

カラム温度：４０℃

注 入 量：５μＬ

（MS条件）

使用機種：Micromass Quattro micro API

Cone：20V（Prochloraz）、25V（Thifensulfuron-methyl）、Capillary：5kV、

Collision：10eV（Prochloraz）、15eV（Thifensulfuron-methyl）、SourceTemp：100℃、

DesolvationTemp：500℃、DesolvationGas：600L/hr、ConeGas：50L/hr

イオン化法：ESI Positive

モニターイオン：（SIM測定）

Prochloraz	３７８（$M+2+H^+$）（定量）、３７６（$M+H^+$）（確認）
Thifensulfuron-methyl	３８８（$M+H^+$）（定量）、３８９（$M+1+H^+$）（確認）
Thifensulfuron-methyl-d_3	３９１（$M+H^+$）

（SRM測定）

Prochloraz	３７８→３１０（注8）
Thifensulfuron-methyl	３８８→１６７（注9）
Thifensulfuron-methyl-d_3	３９１→１７０

〔検量線〕

（プロクロラズ）

検量線用標準溶液5μＬをLC/MSに注入し、標準物質の注入量とプロクロラズのピーク面積を用いて検量線を作成する。

（チフェンスルフロンメチル）

検量線用標準溶液5μＬをLC/MSに注入し、得られた標準物質のピーク面積とサロゲート物質のピーク面積の比から検量線を作成する。

〔定量〕

(プロクロラズ)

試料液5μLをLC/MSに注入し、ピーク面積より試料液中プロクロラズ濃度を測定する。

(チフェンスルフロンメチル)

対象物質とサロゲート物質の面積比から、装置に導入した測定用試料液中の対象物質の検出量を求める。

〔濃度の算出〕

$$\text{水質試料中の濃度(ng/L)} = \text{検出量(pg)} \times \frac{\text{固相抽出後の最終液量 (mL)}}{\text{LC/MS注入量 (}\mu\text{L)} \times \text{分析試料量 (L)}}$$

〔装置検出下限（IDL)〕

本分析に用いたLC/MS（Waters Quattro micro API）のIDLを下表に示す（注10)。

物質	測定法	IDL(ng/mL)	試料量(mL)	最終液量(mL)	IDL試料換算値(ng/L)
Prochloraz	SRM	0.0049	100	1	0.049
	SIM	0.038	100	1	0.38
Thifensulfuron-methyl	SRM	0.0091	100	1	0.091
	SIM(注6)	0.052	100	1	0.52

〔測定方法の検出下限（MDL)、定量下限（MQL)〕

本測定方法における検出下限及び定量下限を次に示す（注11)。

物質	測定法	試料量(mL)	最終液量(mL)	検出下限値(ng/L)	定量下限値(ng/L)
Prochloraz	SRM	100	1	0.070	0.18
	SIM	100	1	0.66	1.7
Thifensulfuron-methyl	SRM	100	1	0.11	0.29
	SIM(注6)	100	1	0.81	2.1

(注1) クロスコンタミネーション防止のため、減圧で使用した。

(注2) 固相カートリッジは、10mLのメタノールと20mLの精製水でコンディショニングしたものを使用する。

(注3) 乾固可能な場合は、乾固した後ﾒﾀﾉｰﾙ/水(1:1 v/v)を正確に1mL加える。水が残るため乾固しにくい場合は、約0.2mLまで濃縮しﾒﾀﾉｰﾙ/水(1:1 v/v)を加えて1mLに定容する。

(注4) 5μL添加すると測定試料中濃度は1ng/mLとなる。装置の感度等を考慮して適宜添加液濃度や添加量を変更する。

(注5) LC/MSの条件は、本測定に使用した機種（Waters Alliance2695＋Quattro micro API）特有のものである。

(注6) SIM法では、妨害ピークがチフェンスルフロンメチルのピークと完全に重なりチフェンスルフロンメチルが測定できないことがあり、その場合、移動相を次の条件に変更して測定する。

A：0.05%ギ酸、B：アセトニトリル

0～2min	A：B＝80：20
2～10min	A：80→0　B：20→100 liner gradient
10～20min	A：B＝0：100
20～20.5min	A：0→80　B：100→20 liner gradient
20.5～33min	A：B＝80：20

なお、この測定条件におけるIDL,MDL,MQL及び添加回収は次の値となる。

〔装置検出下限（IDL)〕

物質	測定法	移動相条件	IDL(ng/mL)	試料量(mL)	最終液量(mL)	IDL試料換算値(ng/L)
Thifensulfuron-methyl	SIM	ｷﾞ酸/ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ	0.14	100	1	1.4

〔測定方法の検出下限（MDL)、定量下限（MQL)〕

物質	測定法	移動相条件	試料量(mL)	最終液量(mL)	検出下限値(ng/L)	定量下限値(ng/L)
Thifensulfuron-methyl	SIM	ｷﾞ酸/ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ	100	1	1.6	4.0

〔添加回収実験結果〕

試料名	測定法	移動相条件	試料量(mL)	添加量(ng)	測定回数	検出濃度(ng/L)	相対回収率(%)	絶対回収率(%)	変動係数(%)
海水	SIM	ｷﾞ酸/ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ	100	無添加	2	ND	－	－	－
			100	1	7	10	100	117	4.0
河川水	SIM	ｷﾞ酸/ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙ	100	無添加	2	ND	－	－	－
			100	1	5	10	100	118	3.4

また、ブロードな妨害がプロクロラズの保持時間付近に移動するため、プロクロラズは通常の移動相条件(酢酸アンモニウム水溶液／メタノール)で測定する。

(注7) プロクロラズのみを分析する場合は水を用いる。

(注8) ３７６→３０８も同程度の強度であり使用できる。

(注9) 定性のため確認イオンを測定する場合は、３９１→１６７が次の強度のイオンである。

(注10) 装置検出下限(IDL)は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成17年3月)に従って、表１のとおり算出した。

表１．装置検出下限(IDL)の算出 (Waters Quattro micro API)

物質名	Prochloraz		Thifensulfuron-methyl		
測定法	SRM	SIM	SRM	SIM	SIM(注6の条件)
試料量(mL)	100	100	100	100	100
最終液量(mL)	1	1	1	1	1
注入濃度(ng/mL)	0.03	0.3	0.03	0.3	1
注入量(μL)	5	5	5	5	5
結果1	0.029	0.32	0.032	0.38	0.96
結果2	0.031	0.33	0.031	0.36	1.04
結果3	0.032	0.32	0.035	0.37	1.02
結果4	0.031	0.32	0.029	0.35	1.00
結果5	0.032	0.31	0.029	0.36	0.96
結果6	0.033	0.31	0.034	0.35	1.05
結果7	0.032	0.30	0.033	0.34	0.99
平均値	0.031	0.32	0.032	0.36	1.0
標準偏差	0.0013	0.0098	0.0023	0.0135	0.036
IDL(ng/mL)	0.0049	0.038	0.0091	0.052	0.14
IDL試料換算濃度(ng/L)	0.049	0.38	0.091	0.52	1.4
S/N	10	12	9	11	8
CV(%)	4.0	3.1	7.3	3.8	3.6

※IDL=t(n−1,0.05)×σn−1×2

(注11) 測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)は、「化学物質環境実態調査の手引き」(平成17年3月)により、次のとおり算出した。

表２．測定方法の検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)の算出

物質名	Prochloraz		Thifensulfuron-methyl		
測定法	SRM	SIM	SRM	SIM	SIM(注6の条件)
試料量(mL)	100	100	100	100	100
標準添加量(ng)	0.05	0.5	0.1	1	1
試料換算濃度(ng/L)	0.5	5	1	10	10
最終液量(mL)	1	1	1	1	1
注入濃度(ng/mL)	0.05	0.5	0.1	1	1
注入量(μL)	5	5	5	5	5
操作ブランク平均(ng/L)①	0	0	0	0	0
無添加平均(ng/L)②	0	0	0	0	0
結果1 (ng/L)	0.49	3.3	0.99	10.0	9.8
結果2 (ng/L)	0.47	3.3	0.98	9.5	9.4
結果3 (ng/L)	0.45	3.3	0.96	9.5	9.8
結果4 (ng/L)	0.45	3.6	0.93	9.8	9.8
結果5 (ng/L)	0.47	3.5	0.93	9.5	10.4
結果6 (ng/L)	0.48	3.7	1.00	9.7	10.5
結果7 (ng/L)	0.44	3.6	0.94	9.9	10.3
平均値	0.46	3.5	0.96	10	10
標準偏差	0.018	0.17	0.029	0.21	0.40
MDL(ng/L)	0.070	0.66	0.11	0.81	1.6
MQL(ng/L)	0.18	1.7	0.29	2.1	4.0
S/N	18	5.6	15	5.8	5.3
CV(%)	3.9	4.9	3.0	2.1	4.0

※MDL=t(n−1,0.05)×σn−1×2
※MQL=t(n−1,0.05)×10
①操作ブランク平均：試料マトリクスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値の平均値
②無添加平均：MDL算出用試料に標準を添加していない状態で含まれる濃度の平均値

§2　解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析のフローチャートを図1に示す。

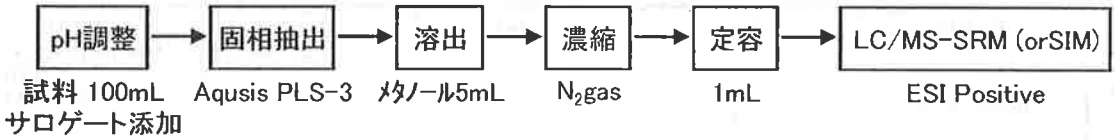


図1　分析フロー

〔検量線及びマススペクトル〕

検量線及びマススペクトル図等を次に示す。

〈検量線〉

・プロクロラズ

SRM測定（0.01～10ng/ml）

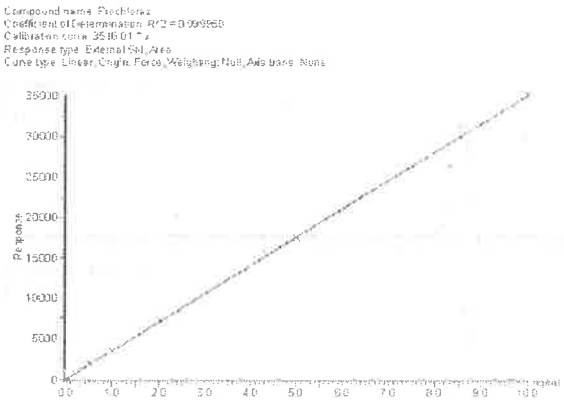


図2-1. 検量線（プロクロラズ、SRM測定）

SIM測定（0.05～10ng/ml）

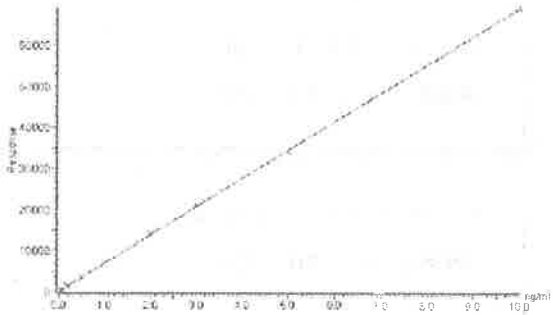


図2-2. 検量線（プロクロラズ、SIM測定）

・チフェンスルフロンメチル

SRM測定（0.01～10ng/ml, IS:1ng/mL）

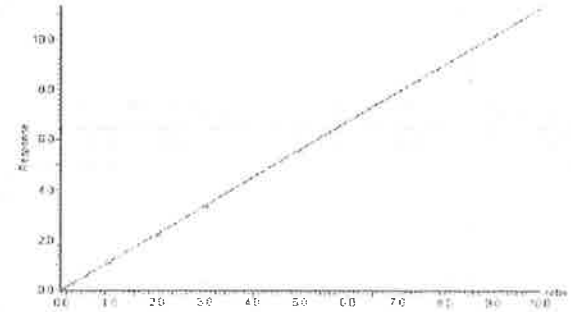


図2-3. 検量線（チフェンスルフロンメチル、SRM測定）

SIM測定（0.1～10ng/ml, IS:1ng/mL）

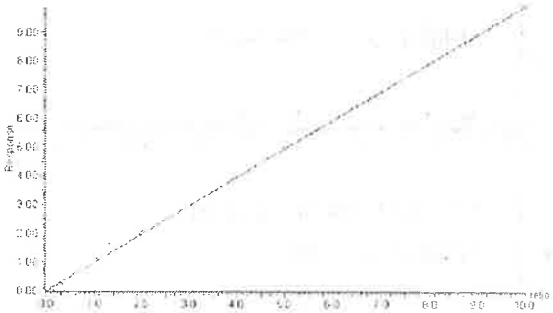


図2-4. 検量線（チフェンスルフロンメチル、SIM測定）

〈クロマトグラム〉

・プロクロラズ

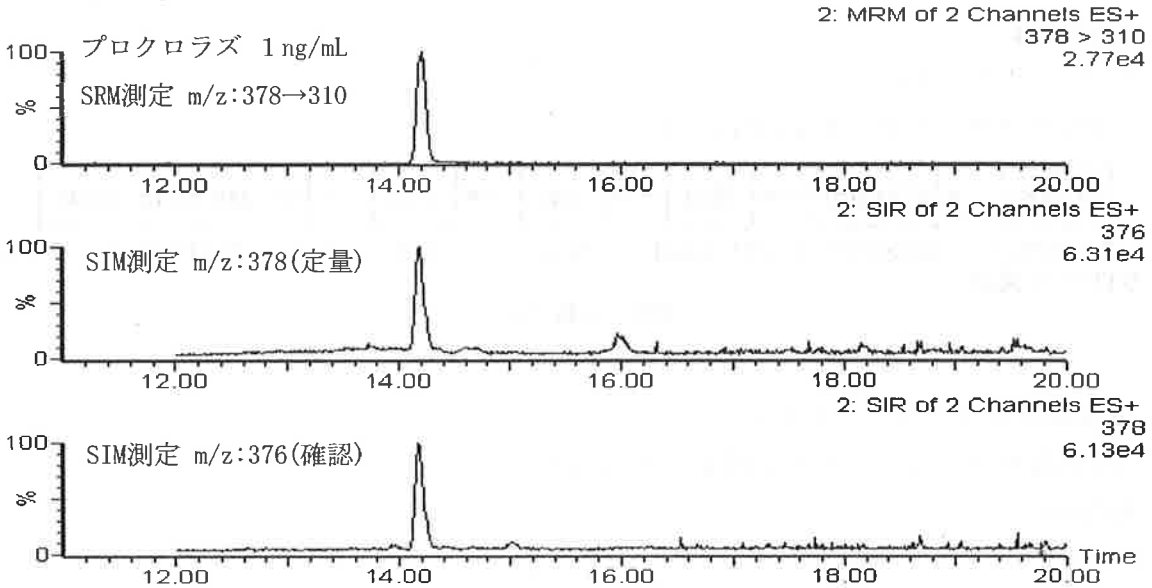


図3-1. 標準品のクロマトグラム(プロクロラズ)

・チフェンスルフロンメチル

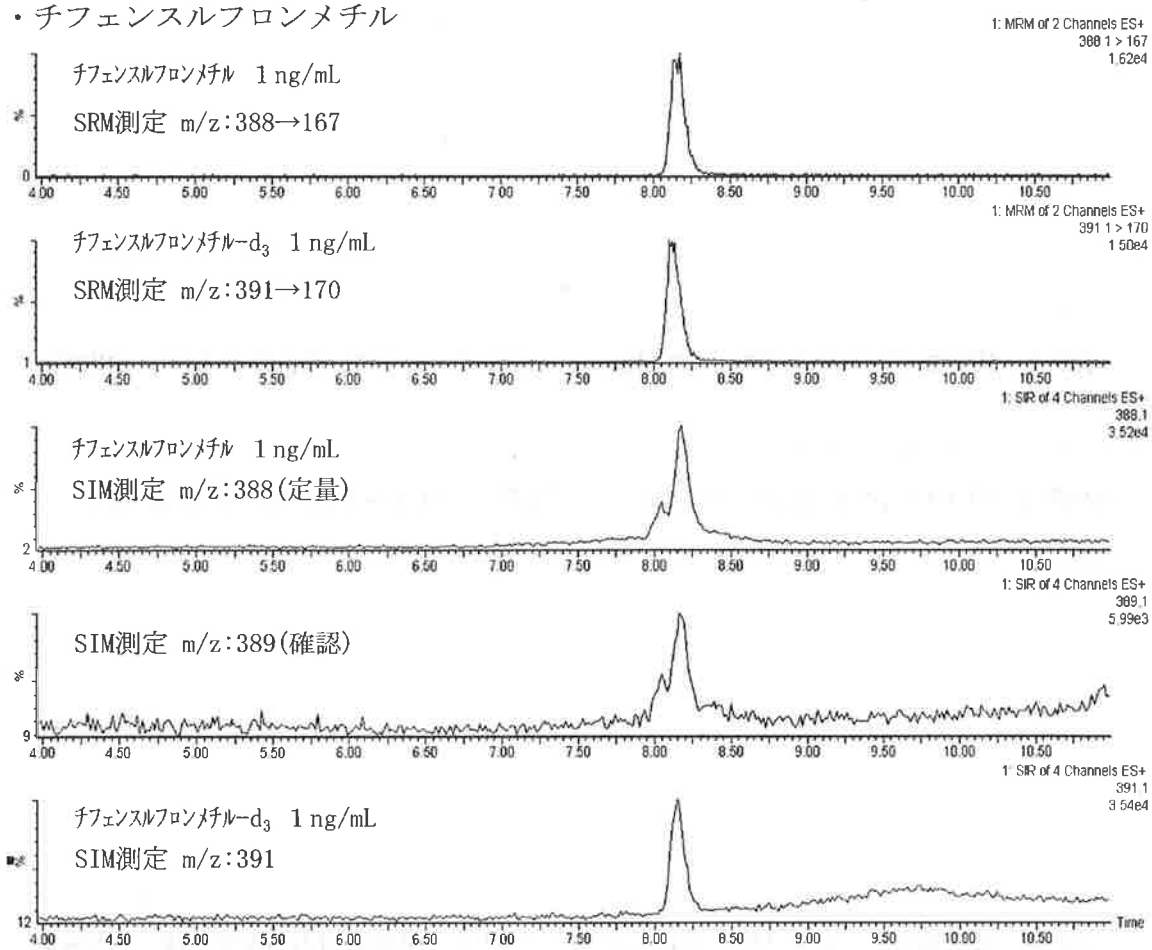


図3-2. 標準品のクロマトグラム(チフェンスルフロンメチル)

〈マススペクトル〉

・プロクロラズ

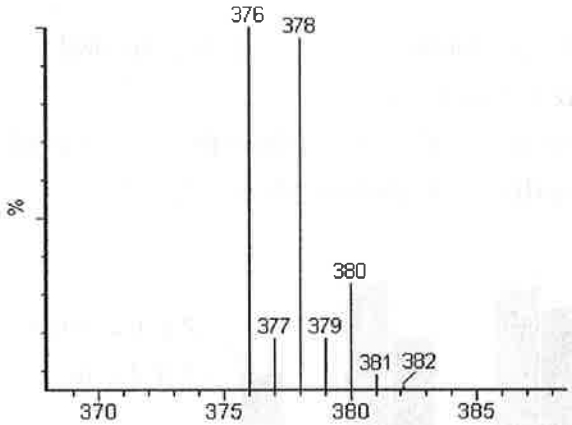


図4-1-1. マススペクトル(プロクロラズ)

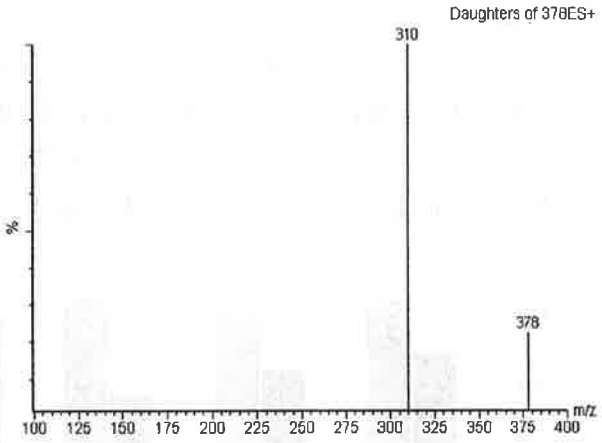


図4-1-2. プロダクトイオンのマススペクトル(プロクロラズ)

・チフェンスルフロンメチル

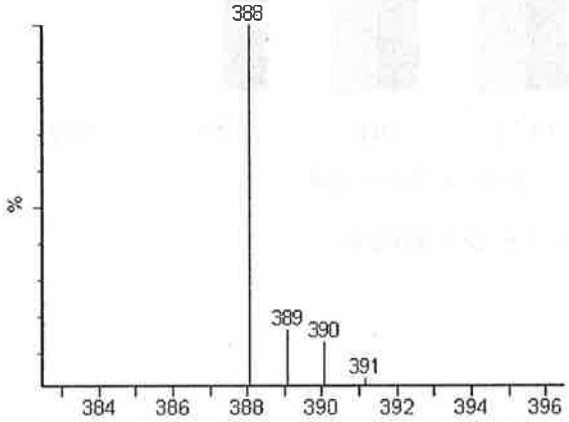


図4-2-1. マススペクトル(チフェンスルフロンメチル)

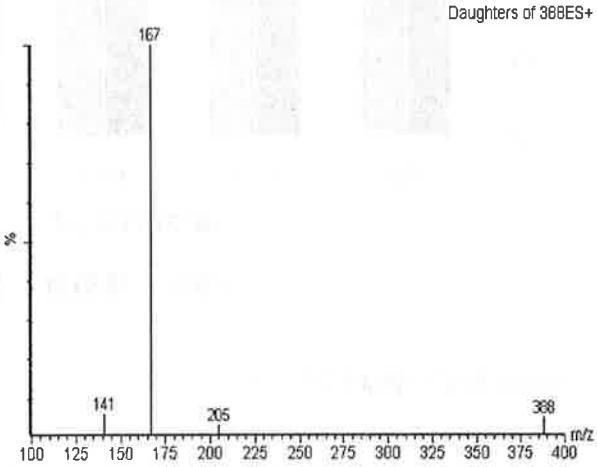


図4-2-2. プロダクトイオンのマススペクトル(チフェンスルフロンメチル)

・チフェンスルフロンメチル－d_3

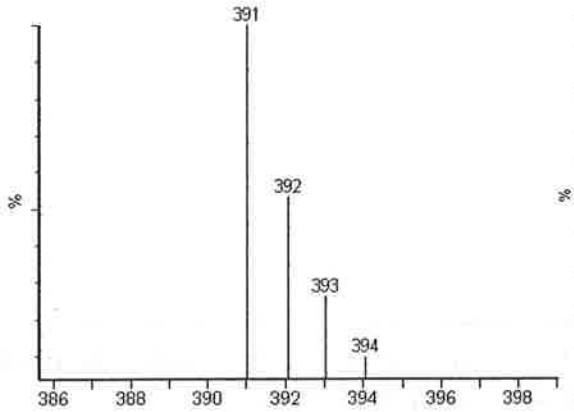


図4-3-1. マススペクトル(チフェンスルフロンメチル-d_3)

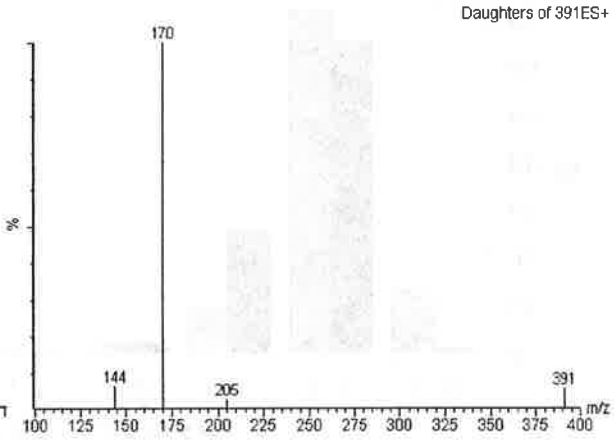


図4-3-2. プロダクトイオンのマススペクトル(チフェンスルフロンメチル－d_3)

〔固相カートリッジの検討〕

精製水100mLに標準品各10ng添加し通水、メタノール5mLで溶出後、更にアセトニトリル5mLで溶出した。

プロクロラズは、活性炭カートリッジのAC-2では回収できなかったが、他の固相では80%以上の回収率であり、PLS-3が最も回収率が高かった。

チフェンスルフロンメチルは、活性炭固相のAC-2と陰イオン交換逆相ミックス固相のMAXでは回収できなかったが、他の逆相系固相では約100%の回収率となった。

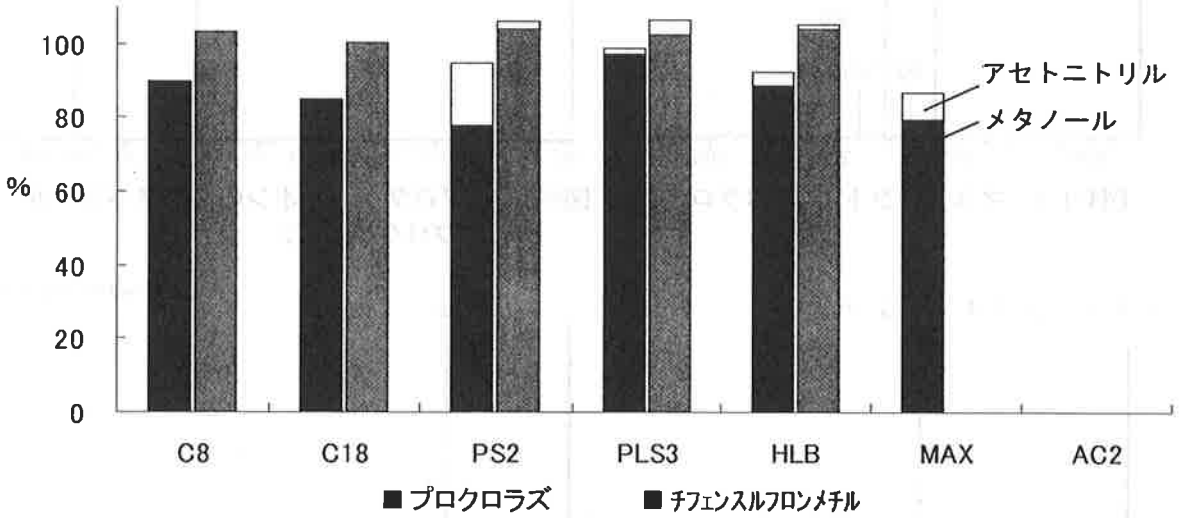


図５　固相カートリッジと回収率

〔溶出液量の検討(PLS-3)〕

プロクロラズ、チフェンスルフロンメチル共に、３ｍＬまででほとんどが溶出しており、メタノール５ｍＬでの溶出で問題ないことが確認された。

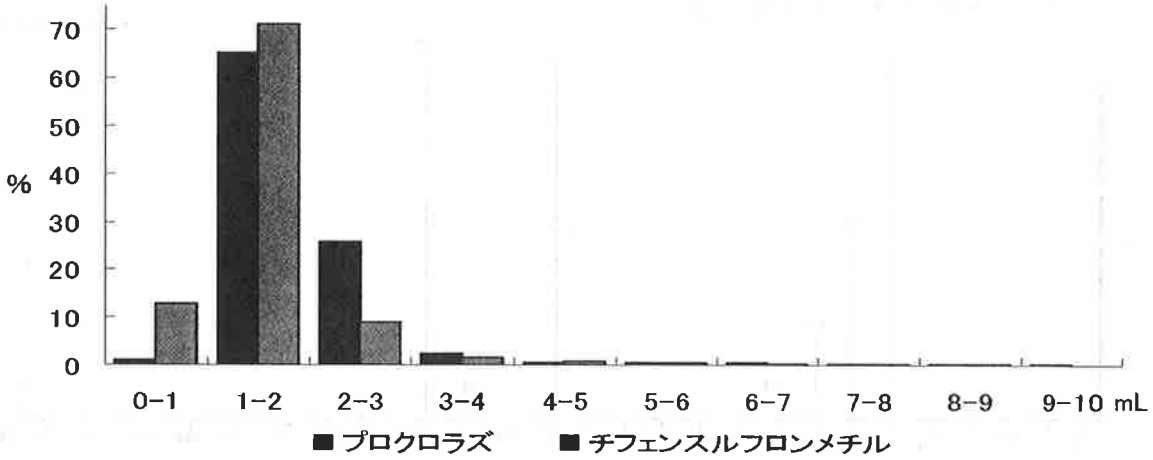


図６　溶出液量と溶出量（メタノール）

〔ｐＨの検討(PLS-3)〕

プロクロラズはpH3.5からpH10で回収率に変化は無かったが、チフェンスルフロンメチルは塩基性で回収率が低くなるため酸性下で通水する必要があったので、チフェンスルフロンメチルに合わせて、pH3.5～5で通水することとした。

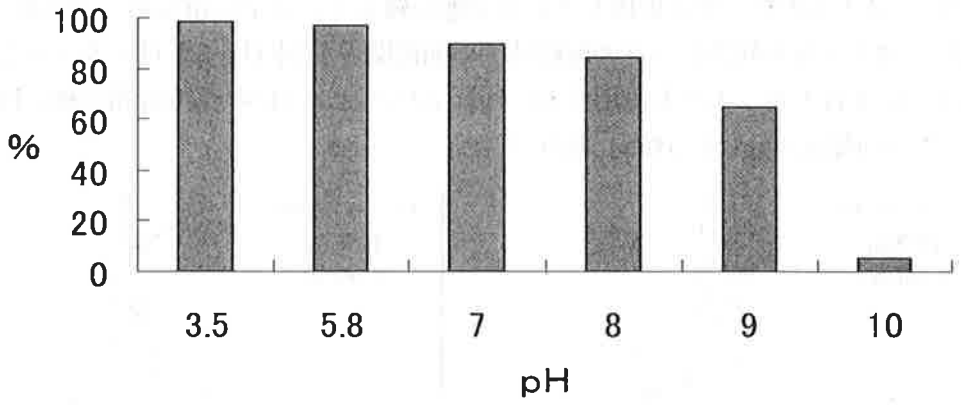


図７　ｐＨと回収率（チフェンスルフロンメチル）

〔測定条件の検討〕

・移動相の検討

チフェンスルフロンメチルは塩を加えていない移動相ではピークがブロードとなるが、移動相に酢酸アンモニウムを加えることで、ピークがシャープとなった。(図8-1)

一方、プロクロラズは塩を加えると感度が低下するので、グラジエントの終わりで塩が無くなるような条件とした。

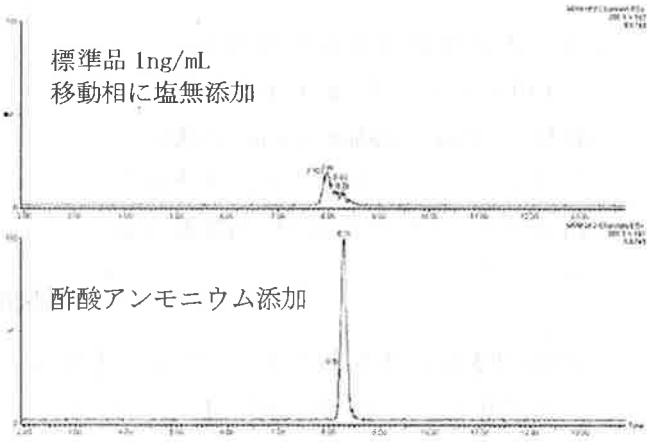


図 8-1 塩添加とピーク形状の変化(ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ)

・ＳＩＭ測定のクロマトグラム（ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ）

チフェンスルフロンメチルは、SIM測定ではブロードで大きなピークの肩にチフェンスルフロンメチルのピークが乗るので、低濃度での測定はSRMの方が向いていると考えられる。(図8-2)

また、SRM測定でも絶対回収率が60%程度まで低下する傾向が見られたが、この原因は夾雑物質によるイオン化の阻害と考えられた。なお、回収率の低下はサロゲート法により補正した。

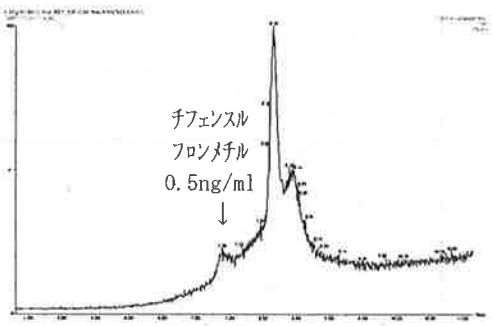


図8-2　SIM測定のクロマトグラム（チフェンスルフロンメチル）

・カラムのロット・使用状態による分離状況の変化（ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ,SIM測定）

妨害ピークとチフェンスルフロンメチルのピークとの保持時間の関係は、カラムのロットや使用状態により変化する。

1本目のカラムでは図8-2のクロマトグラムであったが、2本目と3本目のカラムではベースラインの上昇(ブロードなピーク)は小さかったが、シャープな妨害ピークとチフェンスルフロンメチルのピークが近接しており分離が難しく、完全に重なることもあった。また、ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙと妨害ピークの保持時間の前後関係が2本目と3本目のカラムで逆転した。なお、いずれのカラムでも使用するにつれてﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙの保持時間が後に移動し妨害ピークとの間隔が変化する傾向が見られた。

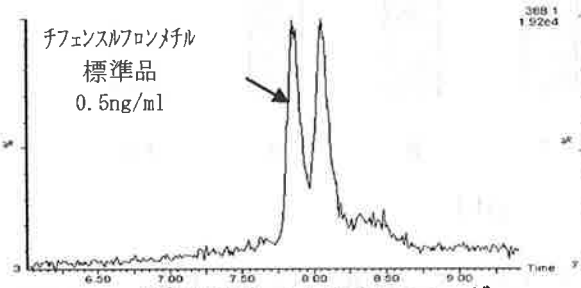


図8-3-1　2本目のカラムのクロマトグラム

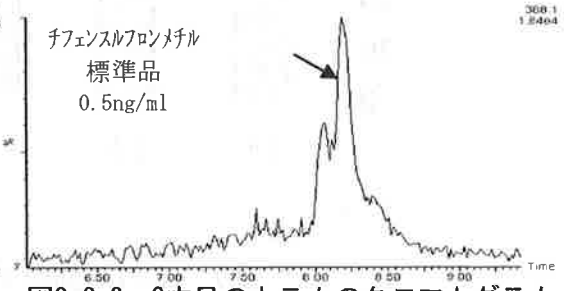


図8-3-2　3本目のカラムのクロマトグラム

・妨害ピークと重なった場合の回避策の検討（ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ、SIM測定）

・カラムの変更（ＯＤＳカラム）

ＯＤＳカラム(Waters Atlantis dC18 2.1mm×150mm,3μm)で測定したが、チフェンスルフロンメチルと妨害ピークとの重なりは改善されなかった。

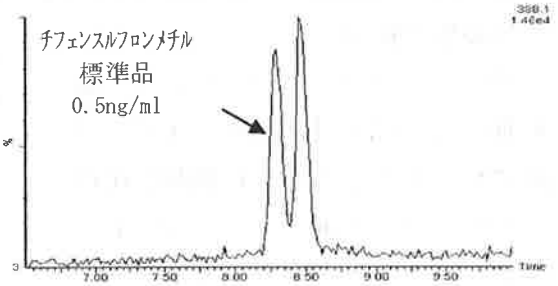


図8-4　ＯＤＳカラムでのクロマトグラム

・移動相条件の変更（ギ酸/アセトニトリル、C30カラム）

移動相をＡ：0.05%ギ酸、Ｂ：アセトニトリル(B:20%→100%グラジエント、詳細条件は(注６)参照)に変更したところ、ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙの保持時間付近にはシャープな妨害ピークはなくなり、妨害なく測定できるようになった。

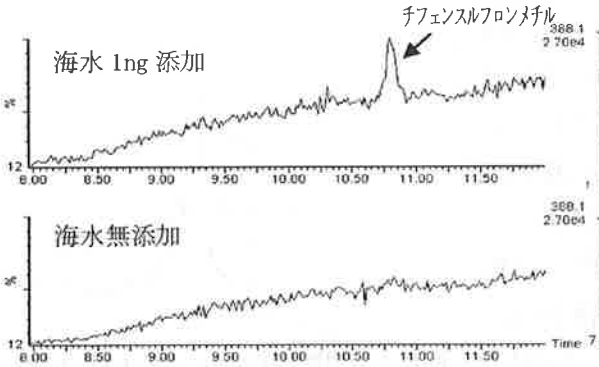


図8-5-1　移動相：ギ酸/ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙのｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾑ（ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ）

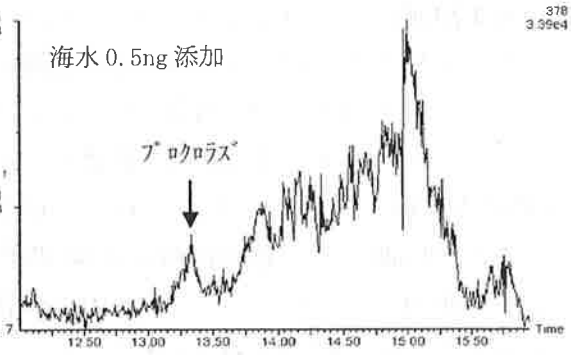


図8-5-2　移動相：ギ酸/ｱｾﾄﾆﾄﾘﾙのｸﾛﾏﾄｸﾞﾗﾑ（プロクロラズ）

・測定試料のメタノール濃度による
ピーク形状の変化

20～60%なら問題ないが、80%以上ではチフェンスルフロンメチルのピークがリーディングする。(図8-6)

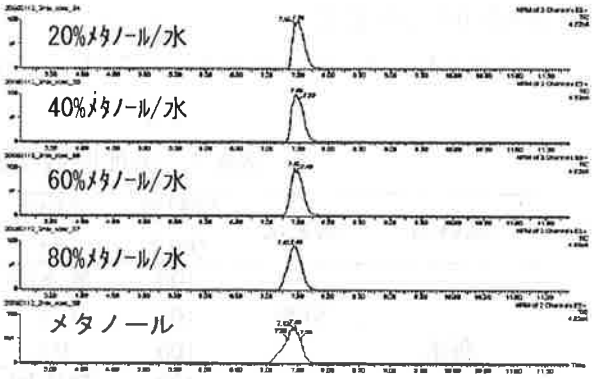


図8-6 メタノール濃度とピーク形状(チフェンスルフロンメチル)

・サンプル注入量とピーク形状

10μL以下なら問題ないが、20μLではチフェンスルフロンメチルのピークがリーディングする。(メタノール濃度50%の測定試料の場合)(図8-7)

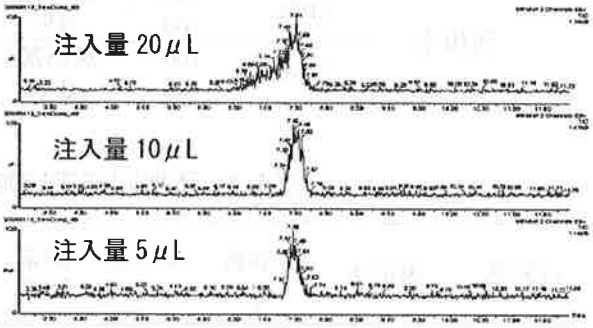


図8-7 注入量とピーク形状(チフェンスルフロンメチル)

〔クリーンアップ条件の検討〕

チフェンスルフロンメチルにおいて、夾雑物質によるイオン化の阻害と考えられる絶対回収率の低下が見られたため、いくつかの種類のカートリッジカラムによるクリーンアップを試みたが、有効なクリーンアップは見いだせなかった(表3)。なお、絶対回収率の低下はサロゲート法により補正することとした。

表3 カートリッジカラムによるクリーンアップの検討結果(チフェンスルフロンメチル)

カラムの種類	使用カラム	実験操作	実験結果
シリカゲル	SPELCO LC-Si	標準品1ngをヘキサン溶液1mLで負荷し、ヘキサン、10%・20%・30%・50%アセトン/ヘキサン、アセトンの順に各5mL加えて溶出	いずれの画分にも溶出しなかった。
グラファイトカーボン	SPELCO ENVI-Carb	標準品1ngをメタノール溶液5mLで負荷し、メタノール、アセトニトリル、アセトン、ジクロロメタンの順に各5mL加えて溶出	いずれの画分にも溶出しなかった。
イオン交換	VARIAN B.E. SCX、CBA、SAX、NH2	標準品1ngをメタノール溶液5mLで負荷し、メタノール1mL×2回で洗い込み	陽イオン交換(SCX、CBA)では回収できたが、陰イオン交換(SAX、NH2)では溶出しなかった。
陽イオン交換	VARIAN B.E. SCX	環境試料の抽出液(メタノール溶液5mL)に標準品0.1ngを加えたものを負荷し、メタノール1mL×2回で洗い込み	ピーク面積・クロマトグラムに明確な改善は見られなかった。

〔添加回収実験結果〕

海水(水島沖)及び河川水(高梁川)への標準物質添加回収実験結果を表４に示す。

表4-1. 添加回収実験結果(プロクロラズ)

試料名	測定法	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
海水	SRM	100	無添加	2	ND	—	—
		100	0.05	7	0.46	93	3.9
		100	0.5	7	3.9	78	4.0
	SIM	100	無添加	2	ND	—	—
		100	0.5	7	3.5	69	4.9
河川水	SRM	100	無添加	5	0.03	—	(61)
		100	0.5	5	3.9	79	6.1
	SIM	100	無添加	2	ND	—	—
		100	0.5	5	3.5	71	5.6

表4-2. 添加回収実験結果(チフェンスルフロンメチル)

試料名	測定法	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定回数	検出濃度 (ng/L)	相対回収率 (%)	絶対回収率 (%)	変動係数 (%)
海水	SRM	100	無添加	2	ND	—	—	—
		100	0.1	7	0.96	96	68	3.0
		100	1	7	9.7	97	59	3.1
	SIM(注6)	100	無添加	2	ND	—	—	—
		100	1	7	10	97	54	2.1
河川水	SRM	100	無添加	2	ND	—	—	—
		100	1	5	9.6	96	67	2.3
	SIM(注6)	100	無添加	2	ND	—	—	—
		100	1	5	10	96	64	2.5

〔分解スクリーニング試験結果〕

分解性スクリーニング試験結果を表５に示す。

表5-1. 分解性スクリーニング試験(プロクロラズ)

pH	初期濃度 (μg/L)	1時間後の残存率(%)	5日後の残存率(%) 暗所	明所
5	0.10	99	99	97
7	0.10	99	98	97
9	0.10	99	99	99

表5-2. 分解性スクリーニング試験(チフェンスルフロンメチル)

pH	初期濃度 (μg/L)	1時間後の残存率(%)	5日後の残存率(%) 暗所	明所
5	0.10	99	99	91
7	0.10	99	97	91
9	0.10	99	96	93

〔環境試料分析例〕

・プロクロラズ

河川水(高梁川)からMDL未満の痕跡が確認された。海水(水島沖)からは検出されなかった。

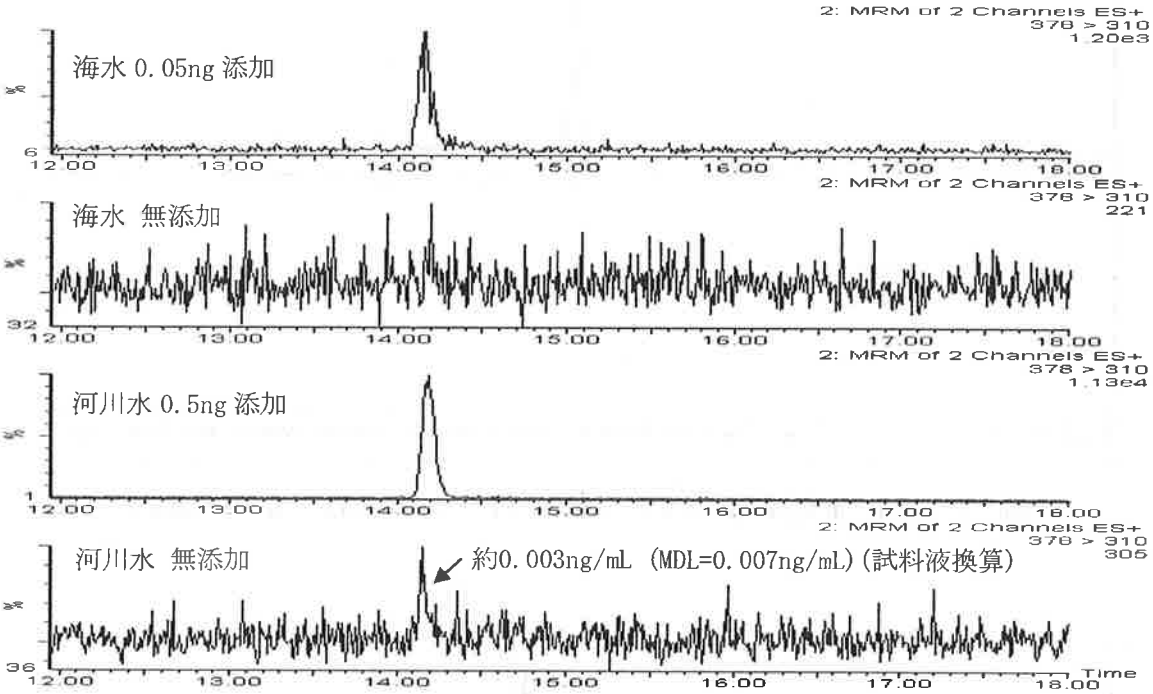


図9-1. 海水及び河川水クロマトグラム（プロクロラズ、ＳＲＭ測定）

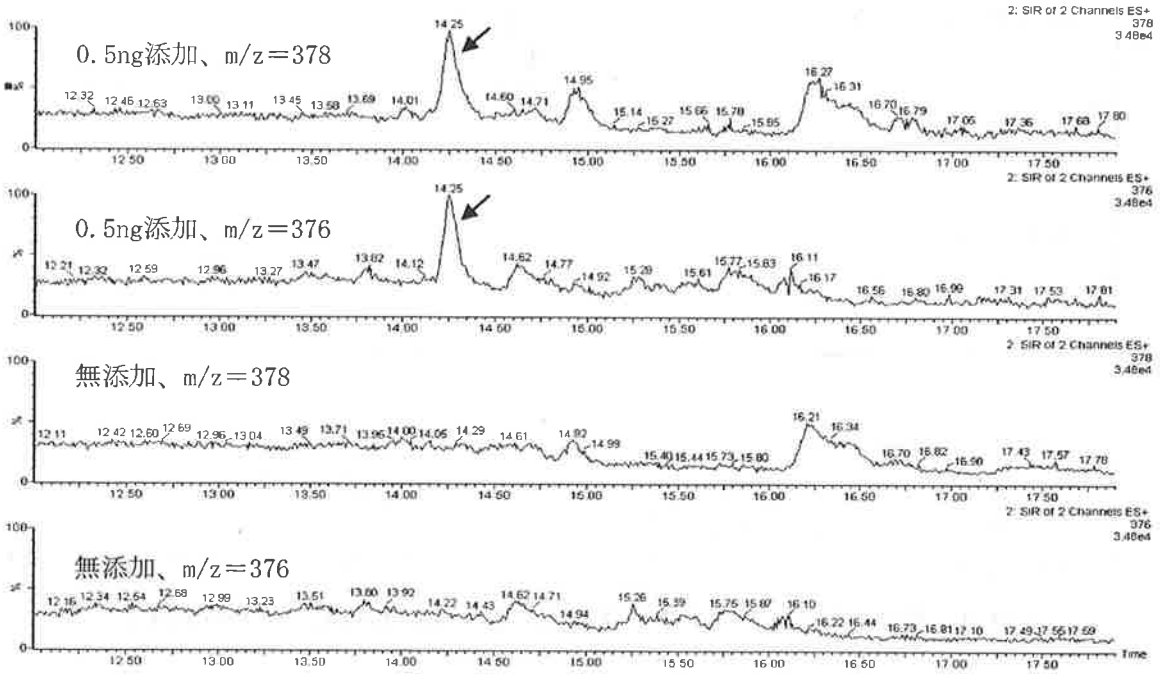


図9-2. 河川水(高梁川)クロマトグラム（プロクロラズ、ＳＩＭ測定）

・チフェンスルフロンメチル

海水(水島沖)、河川水(高梁川)からは検出されなかった。

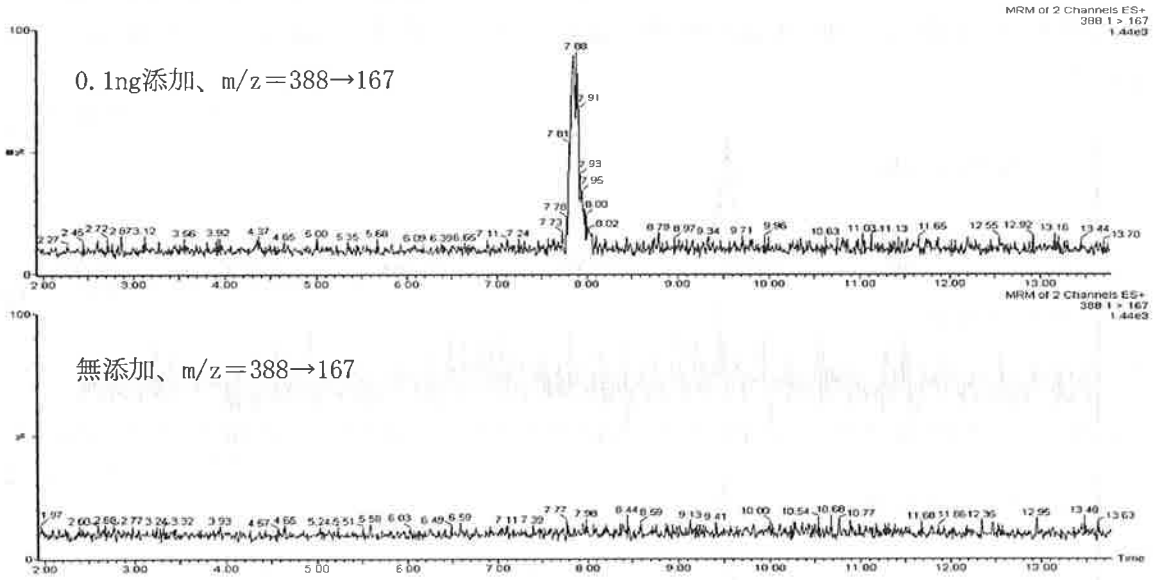


図9-3. 海水(水島沖)クロマトグラム (ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ、ＳＲＭ測定)

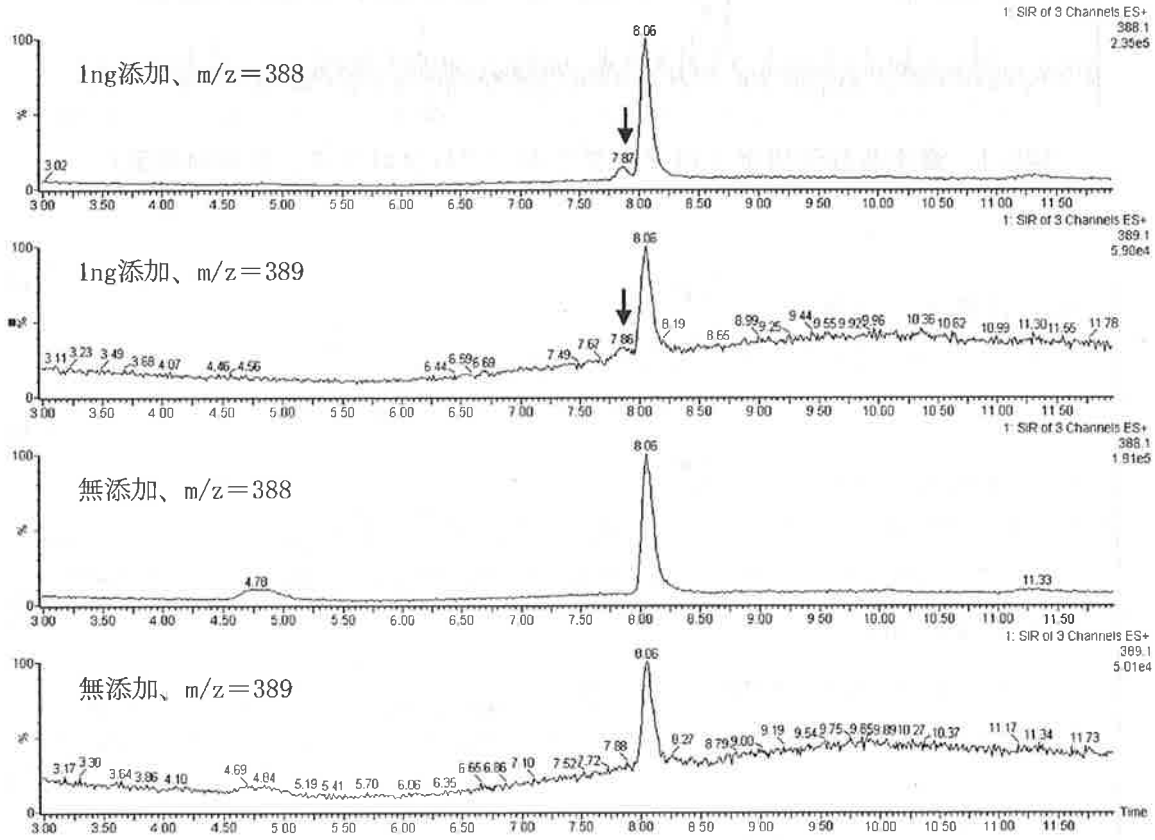


図9-4. 海水(水島沖)クロマトグラム (ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ、ＳＩＭ測定)

【評価】

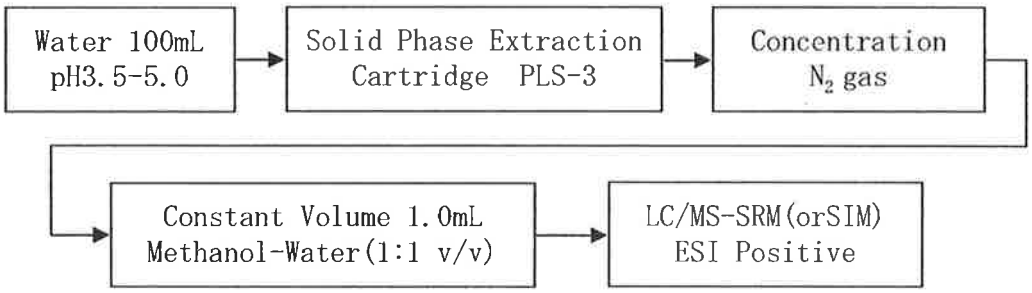
本法により、水試料中プロクロラズをSRM測定で0.2ng/Lレベル、SIM測定で2ng/Lレベルで、チフェンスルフロンメチルをSRM測定で0.3ng/Lレベル、SIM測定で3ng/Lレベルで定量が可能である。

【担当者氏名・連絡先】担当　岡山県環境保健センター
住所　〒701-0298　岡山市内尾７３９－１
TEL：086-298-2681　FAX：086-298-2088
担当者　浦山豊弘、杉山広和、劒持堅志
E-mail：kanpo@pref.okayama.lg.jp

N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)-ethyl]-imidazole-1-carboxamide
【prochloraz】
Methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazine-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-2-thenoate
【thifensulfuron-methyl】

An analytical method was developed for the determination of N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)-ethyl]-imidazole-1-carboxamide and Methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-tri-azine-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-2-thenoate in water by liquid chromatography-mass spectrometry (LC/MS).

A water sample was adjusted at pH3.5-5.0 with 1M nitric acid, and passed through a preconditioned solid phase extraction cartridge (PLS-3) at the flow rate of 10mL/min. The extract was eluted with methanol. The sample solution was concentrated and diluted up to 1mL with methanol-water mixed solution (1:1 v/v). The prepared test solution was analyzed by LC/MS (ESI Positive). The recoveries and MDLs of N-propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)-ethyl]-imidazole-1-carboxamide and Methyl-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-tri-azine-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-2-thenoate from surface water samples were 78-93, 59-68% and 0.070, 0.11ng/L, respectively in case of SRM.



物質名	分析法フローチャート	備　考
N-プロピル-N-[2-(2,4,6-トリクロロフェノキシ)エチル]イミダゾール-1-カルボキサミド【別名：プロクロラズ】 メチル-3-(4-メトキシ-6-メチル-1,3,5-トリアジン-2-イルカルバモイルスルファモイル)-2-テノアート【別名：チフェンスルフロンメチル】	水試料 100mL → 抽出 → 溶出 pH3.5-5.0　固相ｶｰﾄﾘｯｼﾞ PLS-3　ﾒﾀﾉｰﾙ 5mL → 濃縮 → 定容 → LC/MS N_2ｶﾞｽ　1mL　ESI+ ﾒﾀﾉｰﾙ/水(1:1 V/V)	LC/MS ESI+ カラム Develosil C30-UG-3 長さ 150mm 内径 2mmφ 粒径 3μm 検出下限(MDL) ＜水質＞ プロクロラズ SRM:0.070ng/L SIM:0.66ng/L ﾁﾌｪﾝｽﾙﾌﾛﾝﾒﾁﾙ SRM:0.11ng/L SIM:0.81ng/L