

2-(1,3-チアゾール-4-イル)-1*H*-ベンゾイミダゾール

2-(1,3-Thiazol-4-yl)-1*H*-benzoimidazole

IUPAC 名：4-(1*H*-ベンゾイミダゾール-2-イル)-1,3-チアゾール

4-(1*H*-Benzimidazol-2-yl)-1,3-thiazole

別名：チアベンダゾール

Thiabendazole

ピリメタニル

Pyrimethanil

IUPAC 名：4,6-ジメチル-*N*-フェニルピリミジン-2-アミン

4,6-Dimethyl-*N*-phenylpyrimidin-2-amine

アゾキシストロビン

Azoxystrobin

IUPAC 名：メチル=(*E*)-2-[2-[6-(2-シアノフェノキシ)ピリミジン-4-イル]オキシ
フェニル]-3-メトキシプロップ-2-エノエート

Methyl (*E*)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yl]oxyphenyl]
-3-methoxyprop-2-enoate

別名：メチル=(*E*)-2-(2-{[6-(2-シアノフェノキシ)ピリミジン-4-イル]オキシ}フ
ェニル)-3-メトキシアクリラート

Methyl (*E*)-2-(2-{[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yl]oxy}phenyl)-3-methoxyacrylate

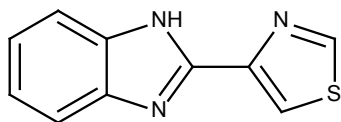
(*Z*)-アゾキシストロビン

(*Z*)-Azoxystrobin

IUPAC 名：メチル=(*Z*)-2-[2-[6-(2-シアノフェノキシ)ピリミジン-4-イル]オキシ
フェニル]-3-メトキシプロップ-2-エノエート

Methyl (*Z*)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yl]oxyphenyl]
-3-methoxyprop-2-enoate

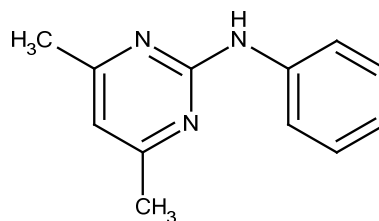
【対象物質の構造】



2-(1,3-Thiazol-4-yl)-1H-benzimidazole

CAS 番号：148-79-8

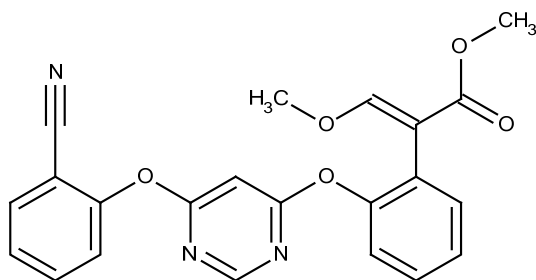
分子式：C₁₀H₇N₃S



Pyrimethanil

CAS 番号：53112-28-0

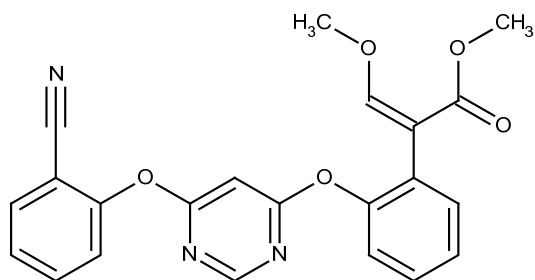
分子式：C₁₂H₁₃N₃



Azoxystrobin

CAS 番号：131860-33-8

分子式：C₂₂H₁₇N₃O₅



(Z)-Azoxystrobin

CAS 番号：143130-94-3

分子式：C₂₂H₁₇N₃O₅

【物理化学的性状】

物質名	チアベンタゾール	ピリメタニル	アゾキシストロビン	(Z)-アゾキシストロビン
分子量	201.25 ¹⁾	199.25 ²⁾	403.388 ³⁾	403.388 ³⁾
モライトビツカ質量	201.0361 ¹⁾	199.1109 ²⁾	403.116821 ³⁾	403.116821 ³⁾
比重(g/cm ³)	1.4±0.1 g/cm ³ (推定値) ⁵⁾	1.15 g/cm ³ (20°C) ⁶⁾	1.25 g/cm ³ (25°C) ⁷⁾	1.3±0.1 g/cm ³ (推定値) ⁵⁾
融点(°C)	304~305 ⁸⁾	96.3 ⁶⁾	116 ⁹⁾	54-60 ⁴⁾
沸点(°C)	443.05 (推定値) ¹⁰⁾	-	345°C で 分解 ⁷⁾	-
蒸気圧 (mmHg) (25°C)	4.00×10 ⁻⁹ (実測値) ¹¹⁾	1.65×10 ⁻⁵ ⁶⁾	8.3×10 ⁻¹³ ⁹⁾	8.25×10 ⁻¹³ (推定値) ¹²⁾
水溶解度 (mg/L)	50 (25°C) ¹⁰⁾	121 (25°C) ⁶⁾	6.0 (20°C) ⁹⁾	-
log P _{ow}	2.47 ¹³⁾	2.84 ⁶⁾	2.5 ⁹⁾	3.7 ⁴⁾
pKa	4.64 ¹⁴⁾	3.52 ⁶⁾	解離せず ⁷⁾	-

【毒性、用途等】

〔毒性〕

物質名	急性毒性
チアベンダゾール	甲殻類（オオミジンコ）：48 時間 EC ₅₀ 0.31 mg/L ¹⁾ 魚類（ニジマス）：96 時間 LC ₅₀ 0.56 mg/L ¹⁾ マウス（経口）：LD ₅₀ 1,300 mg/kg ¹⁾ ラット（経口）：LD ₅₀ 2,080 mg/kg ¹⁾
ピリメタニル	甲殻類（オオミジンコ）：48 時間 EC ₅₀ 0.304 mg/L ¹⁶⁾ 魚類（ニジマス）：96 時間 LC ₅₀ 10.14 mg/L ¹⁶⁾
アゾキシストロビン	甲殻類（オオミジンコ）：48 時間 EC ₅₀ 0.259 mg/L ¹⁾ 魚類（ニジマス）：96 時間 LC ₅₀ 150 mg/L ⁴⁾ ラット（経口）：LD ₅₀ >5000 mg/kg ¹⁵⁾ ラット（吸入：粉塵・ミスト）：LD ₅₀ 粉塵粒子径 1.13-1.35 μm：0.926 mg-0.698 mg/L/4h ¹⁾ 粉塵粒子径 14.6 μm：>4.7 mg/L/4h ¹⁾

〔用途〕

物質名	用途等
チアベンダゾール	食品添加物（柑橘類の防かび剤）、駆虫剤（動物用）、殺菌剤（失効農薬） ¹⁾
ピリメタニル	殺菌剤、防ばい剤（ポストハーベスト農薬）、殺菌剤（失効農薬） ¹⁾
アゾキシストロビン	農薬（殺菌剤） ¹⁾ 、殺菌剤、殺虫殺菌剤 ²⁾
(Z)-アゾキシストロビン	アゾキシストロビンの光分解物 ⁵⁾

出典：

- 1) 独立行政法人製品評価技術基盤機構：化学物質総合情報システム(CHRIP)
- 2) 国立環境研究所 Webkis-plus（化学物質データベース）
- 3) Royal Society of Chemistry, ChemSpider. (online) 〈<http://www.chemspider.com>〉
- 4) Tront Research Chemicals MSDS
- 5) ACD/Labs Percepta Platform - PhysChem Module
- 6) Tomlin, C.D.S. (ed.). The Pesticide Manual - World Compendium, 11 th ed., British

- Crop Protection Council, Surrey, England 1997, p. 1068
- 7) アゾキシストロビン農薬抄録
 - 8) O'Neil, M.J., A. Smih, P.E. Heckelman and S. Budavari (eds.) (2001): The merck index - Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. 13th. Merck and Co., Inc. Whitehouse Station, NJ
 - 9) MacBean C, ed; e-Pesticide Manual. 15th ed., ver. 5.1, Alton, UK; British Crop Protection Council. Azoxystrobin (131860-33-8) (2008-2010)
 - 10) U.S.EPA, MPBPWIN ver.1.42.
 - 11) Wauchope R.D., T.M. Butler, A.G. Hornsby, P.W. Augustijn-Beckers, and J.P. Burt (1992): The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. Rev. Environ. Contain.
 - 12) US Environmental Protection Agency's EPISuite™
 - 13) Nielsen, L.S., H. Bundgaard and E. Falch (1992): Prodrugs of thiabendazole with increased water-solubility. Acta. Pharm. Nord. 4: 43-49.
 - 14) Chamberlain K et al; Pest Sci 47: 265-271 (1996)
 - 15) US National Institute for Occupational Safety and Health, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS) Database.
 - 16) Pesticide Ecotoxicity Data from EPA

§1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料にサロゲート内標準を添加し、固相カートリッジに通水した後、メタノールで溶出する。溶出液を定容し、LC/MS/MS-SRM (ESI-Positive)で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】 (注1)

チアベンダゾール	: 富士フイルム和光純薬製 (純度 99.9%)
チアベンダゾール- <i>d</i> ₄	: Tront Research Chemicals 製 (純度 97%)
ピリメタニル	: Dr. Ehrenstorfer GmbH 製 (純度 99.9%)
ピリメタニル- <i>d</i> ₅	: Tront Research Chemicals 製 (純度 98%)
アゾキシストロビン	: 富士フイルム和光純薬製 (純度 99.8%)
アゾキシストロビン- <i>d</i> ₄	: Tront Research Chemicals 製 (純度 98%)

(Z)-アゾキシストロビン	: Tront Research Chemicals 製 (純度 97%)
アセトニトリル	: 富士フイルム和光純薬製 LC/MS 用
メタノール	: 富士フイルム和光純薬製 LC/MS 用
ギ酸	: 富士フイルム和光純薬製 LC/MS 用
固相カートリッジ	: Waters 製 Oasis HLB Plus 充填量 225 mg
精製水	: Milli-Q 水 (注 2)

【標準液の調製】

〔標準液〕

チアベンダゾール(TBZ)、ピリメタニル(Py)、アゾキシストロビン(Az)及び(Z)-アゾキシストロビン(z-Az)の標準品を正確に 10.0 mg 量り取り、メタノールで 10 mL として 1.0 mg/mL の標準原液をそれぞれ調製する。

〔サロゲート内標準液〕

チアベンダゾール- d_4 (TBZ- d_4)、アゾキシストロビン- d_4 (Az- d_4)及びピリメタニル- d_5 (Py- d_5)を正確に 10.0 mg 量り取り、メタノールで 10 mL として 1.0 mg/mL のサロゲート内標準原液をそれぞれ調製する。サロゲート内標準原液をメタノールで正確に希釈し、TBZ- d_4 及び Py- d_5 は 0.50 $\mu\text{g/mL}$ 、Az- d_4 は 0.10 $\mu\text{g/mL}$ のサロゲート内標準液を調製する。

〔検量線用標準液〕

標準原液をメタノール/精製水(1:1)溶液で順次希釈し、検量線用標準液を調製する。検量線用標準液の各濃度は、TBZ、Az 及び z-Az では 0.010～5.0 ng/mL、Py では 0.020～5.0 ng/mL とする。各濃度の標準液には、サロゲート内標準として TBZ- d_4 及び Py- d_5 を 0.50 ng/mL、Az- d_4 を 0.10 ng/mL になるように添加する。

【器具】 (注 3、注 4)

ガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)、減圧ろ過用フィルターホルダー(ADVANTEC:KGS-47)、Sep-Pak コンセントレーター、メスフラスコ(10 mL、20 mL)、ビーカー(200 mL)、ポリプロピレン製遠心管(15 mL)、注射筒(10 mL)、マイクロシリンジ、LC オートサンプラー用ガラスバイアル

(3) 分析法

【試料の採取及び保存等】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 28 年 3 月)に従う。試料はメタノールで洗浄したガラス容器に採取し、速やかに試験操作を行う。速

やかに行えない場合は、冷暗所に保存する。

【試料の前処理及び試験液の調製】

水質試料0.10 Lにサロゲート内標準液を10 µL添加し、十分に混和した後、試料中の懸濁粒子により目詰まりの恐れがある場合は、ガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)でろ過を行い、ろ液を試料とする。試料をあらかじめコンディショニング(注5)した固相カートリッジに10 mL/minで通水する。

通水後の固相カートリッジは精製水20 mLで洗浄後、遠心分離(3000rpm、10分)により脱水し、メタノール 6 mLを用いて溶出する。溶出液を窒素気流下で5 mL に濃縮後、精製水で10 mLに定容し、試験液とする。

【空試験液の調製】

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

【測定】 (注 6)

〔LC/MS 条件〕

〔LC 条件〕

使用機種	: Agilent 1200
カラム	: Agilent 製 Poroshell120 EC-C18 150 mm × 2.1 mm, 2.7 µm
移動相	: A : 精製水、B : 0.1%ギ酸添加アセトニトリル 0 min A:B = 90:10 0→9 min A:90→30, B:10→70 linear gradient 9→14 min A:B= 30:70 14→14.01 min A:30→10, B:70→90 linear gradient 14.01→16.5 min A:B = 10:90 16.5→16.51 min A:10→90, B:90→10 linear gradient 16.51→22 min A:B = 90:10
カラム流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40°C
試料注入量	: 5 µL

〔MS 条件〕

使用機種	: Agilent 6460 Jet Stream
------	---------------------------

ガス温度	: 300°C
ガス流量	: 10 L/min
ネブライザーガス圧力	: 15 psi
シースガス温度	: 250°C
シースガス流量	: 7 L/min
キャピラリー電圧	: 3500 V
ノズル電圧	: 500 V
イオン化法	: ESI-Positive (イオンソース Agilent Jet Stream)
フラグメンター電圧	: TBZ、TBZ- <i>d</i> ₄ 140 V、 その他 120 V
コリジョン電圧	: TBZ、TBZ- <i>d</i> ₄ (37 eV)
	: Py (24 eV)、Py- <i>d</i> ₅ (40 eV)
	: Az、z-Az、Az- <i>d</i> ₄ (20 eV)
測定モード	: SRM
モニターイオン	: TBZ : (定量用) <i>m/z</i> 202.0>131.0
	: (確認用) <i>m/z</i> 202.0>174.9
	: TBZ- <i>d</i> ₄ : (定量用) <i>m/z</i> 206.1>134.9
	: (確認用) <i>m/z</i> 206.1>178.9
	: Py : (定量用) <i>m/z</i> 200.1>107.1
	: (確認用) <i>m/z</i> 200.1>167.9
	: Py- <i>d</i> ₅ : (定量用) <i>m/z</i> 205.2>81.0
	: (確認用) <i>m/z</i> 205.2>185.1
	: Az : (定量用) <i>m/z</i> 404.1>372.0
	: (確認用) <i>m/z</i> 404.1>344.1
	: z-Az : (定量用) <i>m/z</i> 404.1>372.0
	: (確認用) <i>m/z</i> 404.1>344.1
	: Az- <i>d</i> ₄ : (定量用) <i>m/z</i> 408.1>376.0
	: (確認用) <i>m/z</i> 408.1>348.1

〔検量線〕

検量線用標準液 5 μL を LC/MS/MS に注入して分析する。各対象物質とサロゲート内標準の濃度比及び得られたピーク面積比から検量線を作成する。

〔定量〕

試験液 5 μL を LC/MS/MS に注入し、対象物質とサロゲート内標準の濃度及びピーク面積の比を検量線に照らして定量する。

〔濃度の算出〕

試料中の濃度 C (ng/L) は、次式により算出する。

$$C = R \cdot Q/V$$

R : 検量線から求めたサロゲート内標準に対する対象物質の濃度比

Q : 試料中に添加したサロゲート内標準の量 (ng)

(= 添加するサロゲート内標準液の濃度 (ng/μL) × 添加するサロゲート内標準液の容量 (μL))

V : 試料量 (L)

(1) TBZ 及び Py

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 5.0 \text{ (ng)}$$

(= 添加するサロゲート内標準の濃度 (0.50 ng/μL) × 添加したサロゲート内標準の容量 (10 μL))

$$V = 0.10 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = R \times 50 \text{ (ng/L)}$$

である。

(2) Az 及び z-Az

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$$Q = 1.0 \text{ (ng)}$$

(= 添加するサロゲート内標準の濃度 (0.10 ng/μL) × 添加したサロゲート内標準の容量 (10 μL))

$$V = 0.10 \text{ (L)}$$

即ち、

$$C = R \times 10 \text{ (ng/L)}$$

である。

〔装置検出下限値 (IDL)〕

本分析に用いた LC/MS/MS の IDL を表 1 に示す (注 7)。

表 1 IDL の算出結果

物質名	IDL (pg)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (μ g/L)
TBZ	0.016	0.10	10	0.00031
Py	0.027	0.10	10	0.00055
Az	0.010	0.10	10	0.00021
z-Az	0.010	0.10	10	0.00019

〔分析方法の検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL)〕

本分析方法における MDL 及び MQL を表 2 に示す（注 8）。

表 2 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (μ g/L)	MQL (μ g/L)
TBZ	0.10	10	0.00040	0.0010
Py	0.10	10	0.00017	0.00044
Az	0.10	10	0.00075	0.0019
z-Az	0.10	10	0.00031	0.00080

注 解

- (注1) ここで示す製品は実際に使用した商品を掲げたが、これを推奨するわけではなく、これと同等以上の品質、性能のものを用いても問題ない。
- (注2) LC-Pak（メルクミリポア製）には、C18逆相シリカが充填されており、MilliQ水を更に精製し、有機不純物を除去することを目的として使用した。
- (注3) JIS R 3505に記載のクラスAのガラス器具を使用する。
- (注4) マイクロシリンジ及びマイクロピペットを使用する場合には精度管理ないしはバリデーションされたものを用いることを基本とし、測定誤差2%以下となることを担保しておくのが望ましい。
- (注5) 固相カートリッジは、使用直前にメタノール5 mL、精製水10 mLでコンディショニングする。
- (注6) LC/MS/MSの条件は、本測定に使用した機種（Agilent製Agilent 1200 /Agilent 6460）特有のものである。

(注7) IDLは、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成28年3月)に従って算出した。計算結果を表3に、測定時のクロマトグラムを図1-1～1-3に示す。

表 3 IDL の算出結果

物質名	TBZ	Py	Az	z-Az
試料量 (L)	0.10	0.10	0.10	0.10
最終液量 (mL)	10	10	10	10
注入液濃度 (ng/mL)	0.010	0.020	0.010	0.010
注入量 (pg)	0.050	0.10	0.050	0.050
装置注入液量 (μL)	5.0	5.0	5.0	5.0
結果 1 (pg)	0.0564	0.0955	0.0516	0.0505
結果 2 (pg)	0.0651	0.0864	0.0511	0.0478
結果 3 (pg)	0.0634	0.0869	0.0586	0.0489
結果 4 (pg)	0.0566	0.0988	0.0567	0.0536
結果 5 (pg)	0.0615	0.1057	0.0535	0.0547
結果 6 (pg)	0.0552	0.0958	0.0549	0.0526
結果 7 (pg)	0.0561	0.0893	0.0547	0.0511
平均値 (pg)	0.05918	0.09405	0.05444	0.05133
標準偏差 (pg)	0.00401	0.00701	0.00266	0.00249
IDL (pg)*	0.016	0.027	0.010	0.010
IDL 試料換算値 (ng/L)	0.31	0.55	0.21	0.19
S/N	13	10	9.7	10
CV (%)	6.8	7.5	4.9	4.9

*: $IDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

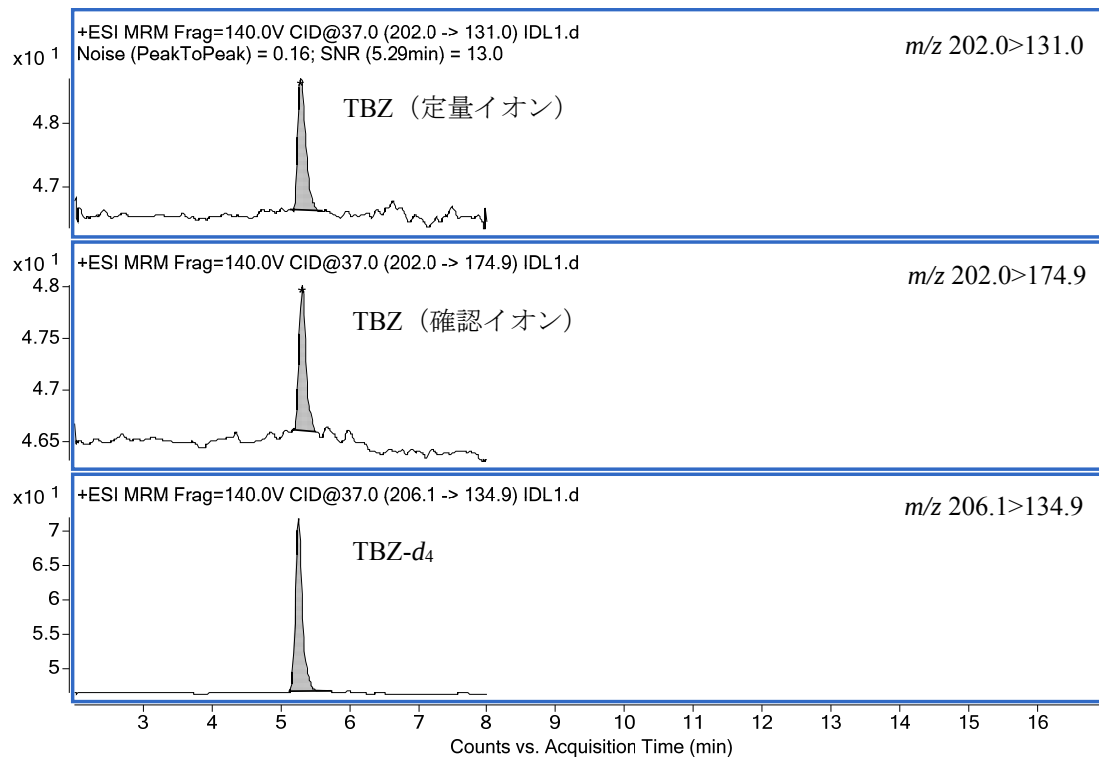


図 1-1 TBZ の IDL 測定時の SRM クロマトグラム

(対象物質濃度：0.010 ng/mL、サロゲート内標準濃度：0.50 ng/mL)

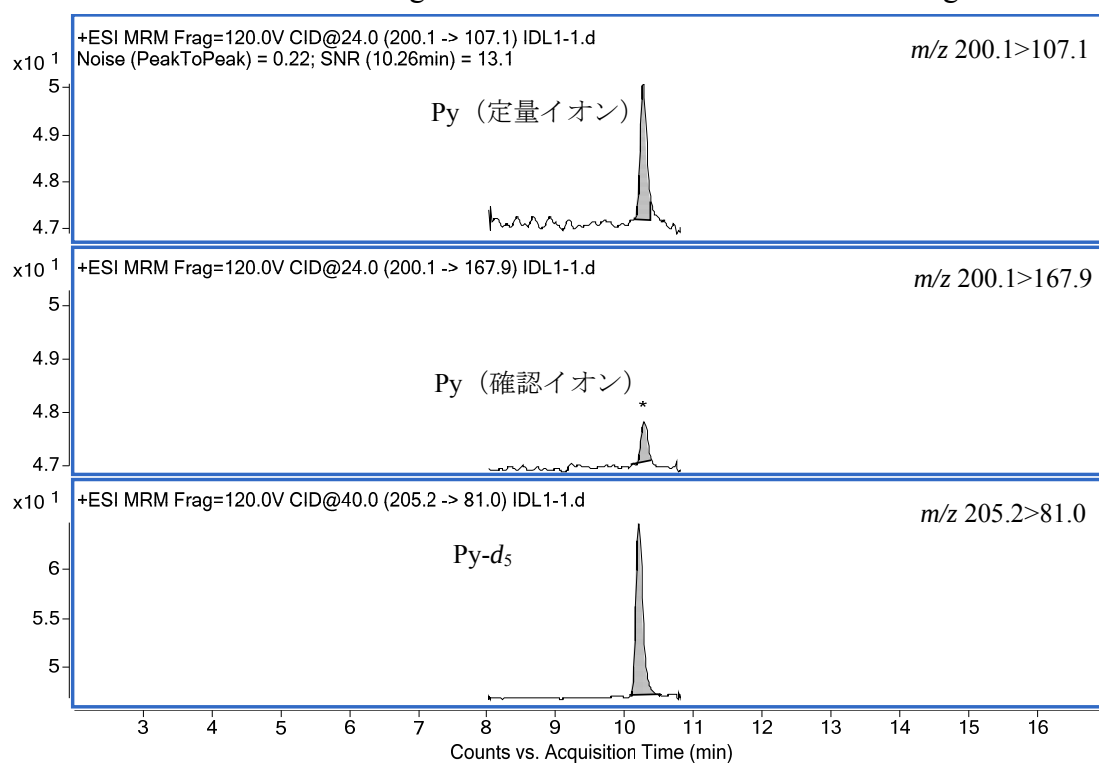


図 1-2 Py の IDL 測定時の SRM クロマトグラム

(対象物質濃度：0.020 ng/mL、サロゲート内標準濃度：0.50 ng/mL)

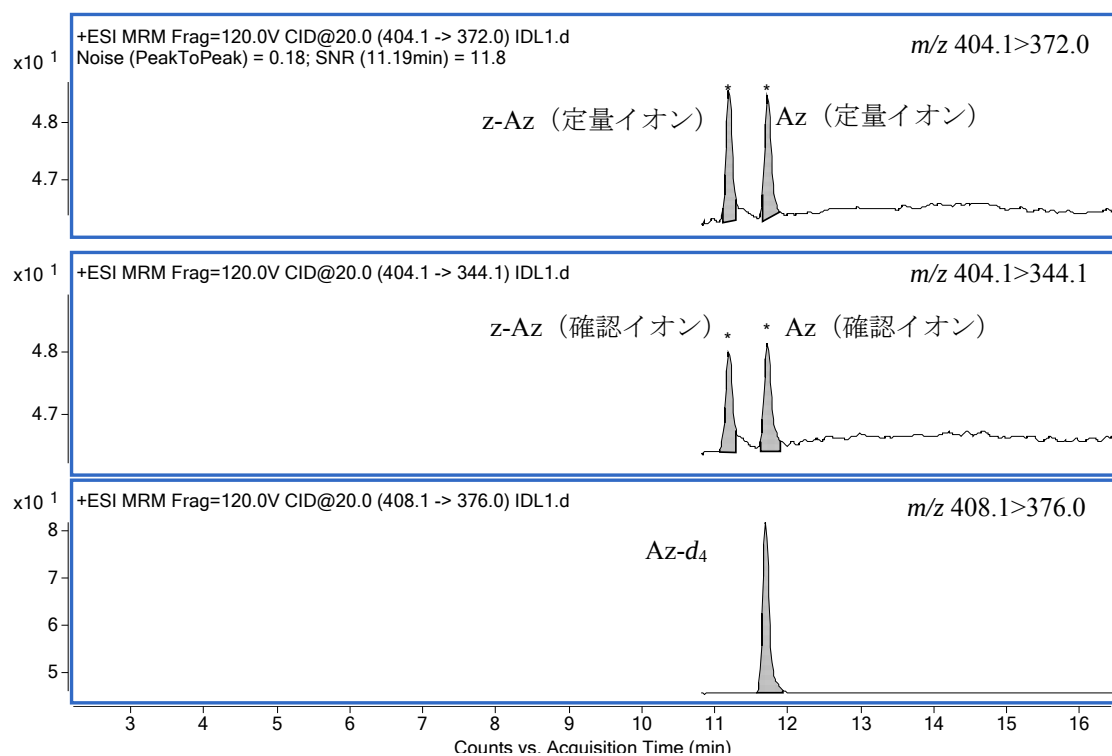


図 1-3 Az 及び z-Az の IDL 測定時の SRM クロマトグラム
(対象物質濃度 : 0.010 ng/mL、サロゲート内標準濃度 : 0.10 ng/mL)

(注 8) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 28 年 3 月)に従って、表 4-1～4-3 のとおり算出した。また、図 2-1～2-3 に MDL 測定時のクロマトグラムを示す。

表 4-1 TBZ の MDL 及び MQL の算出結果 (河川水)

対象物質名	TBZ	サロゲート回収率 (%)
試料	河川水 (豊沢川)	—
試料量 (L)	0.10	—
標準添加量 (ng)	0.20	—
試料換算濃度 (ng/L)	2.0	—
最終液量 (mL)	10	—
注入液濃度 (ng/mL)	0.020	—
注入量 (μL)	5.0	—
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	<0.40	95
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	<0.40	97
結果 1 (ng/L)	2.26	94
結果 2 (ng/L)	2.05	96
結果 3 (ng/L)	2.12	94
結果 4 (ng/L)	2.03	94
結果 5 (ng/L)	2.17	93
結果 6 (ng/L)	2.31	94
結果 7 (ng/L)	2.13	94
平均値 (ng/L)	2.153	94.2
標準偏差 (ng/L)	0.103	
MDL (ng/L) ^{*3}	0.40	
MQL (ng/L) ^{*4}	1.0	
S/N	19	
CV (%)	4.8	

*1: 空試験液を測定した値の平均値 (n=2)

*2: 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(n=2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

*5: 定量結果の濃度はサロゲート補正後の値

表 4-2 Py の MDL 及び MQL の算出結果 (河川水)

対象物質名	Py	サロゲート回収率 (%)
試料	河川水 (豊沢川)	—
試料量 (L)	0.10	—
標準添加量 (ng)	0.20	—
試料換算濃度 (ng/L)	2.0	—
最終液量 (mL)	10	—
注入液濃度 (ng/mL)	0.020	—
注入量 (μL)	5.0	—
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	<0.17	99
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	<0.17	90
結果 1 (ng/L)	1.98	93
結果 2 (ng/L)	1.98	97
結果 3 (ng/L)	1.94	94
結果 4 (ng/L)	1.86	93
結果 5 (ng/L)	1.99	95
結果 6 (ng/L)	1.93	87
結果 7 (ng/L)	1.97	93
平均値 (ng/L)	1.951	93.1
標準偏差 (ng/L)	0.0441	
MDL (ng/L) ^{*3}	0.17	
MQL (ng/L) ^{*4}	0.44	
S/N	8.1	
CV (%)	2.3	

*1: 空試験液を測定した値の平均値 (n=2)

*2: 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(n= 2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

*4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

*5: 定量結果の濃度はサロゲート補正後の値

表 4-3 Az 及び z-Az の MDL 及び MQL の算出結果（河川水）

対象物質名	Az	z-Az	サロゲート回収率 (%)
試料	河川水（豊沢川）		—
試料量 (L)	0.10	0.10	—
標準添加量(ng)	0.20	0.20	—
試料換算濃度(ng/L)	2.0	2.0	—
最終液量 (mL)	10	10	—
注入液濃度 (ng/mL)	0.020	0.020	—
注入量 (μL)	5.0	5.0	—
操作ブランク平均 (ng/L)* ¹	<0.75	<0.31	91
無添加平均 (ng/L) * ²	<0.75	<0.31	93
結果 1 (ng/L)	2.24	2.06	92
結果 2 (ng/L)	1.78	2.16	98
結果 3 (ng/L)	1.88	1.98	96
結果 4 (ng/L)	1.96	2.10	97
結果 5 (ng/L)	1.96	2.21	93
結果 6 (ng/L)	1.97	2.06	94
結果 7 (ng/L)	2.32	2.01	94
平均値 (ng/L)	2.014	2.082	94.7
標準偏差 (ng/L)	0.193	0.0804	
MDL (ng/L)* ³	0.75	0.31	
MQL (ng/L)* ⁴	1.9	0.80	
S/N	21	17	
CV (%)	9.6	3.9	

*1: 空試験液を測定した値の平均値 (n=2)

*2: 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(n= 2)

*3: $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$ *4: $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

*5: 定量結果の濃度はサロゲート補正後の値

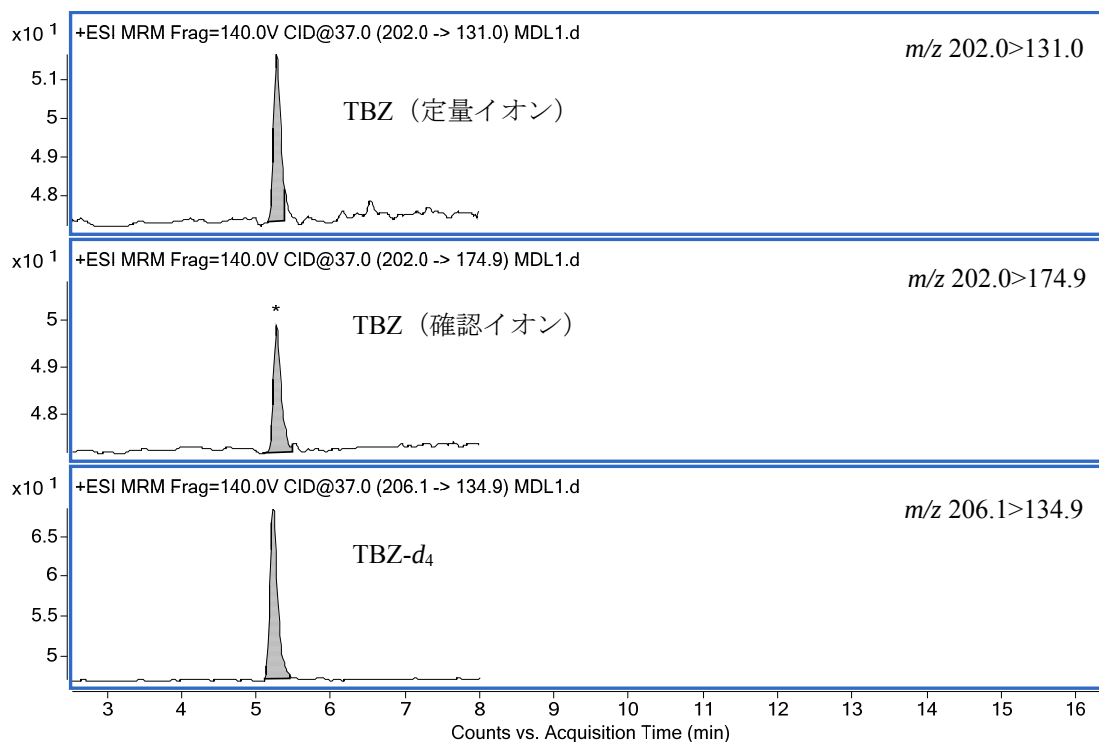


図 2-1 TBZ の MDL 測定時の SRM クロマトグラム
(対象物質濃度：0.020 ng/mL、サロゲート内標準濃度：0.50 ng/mL)

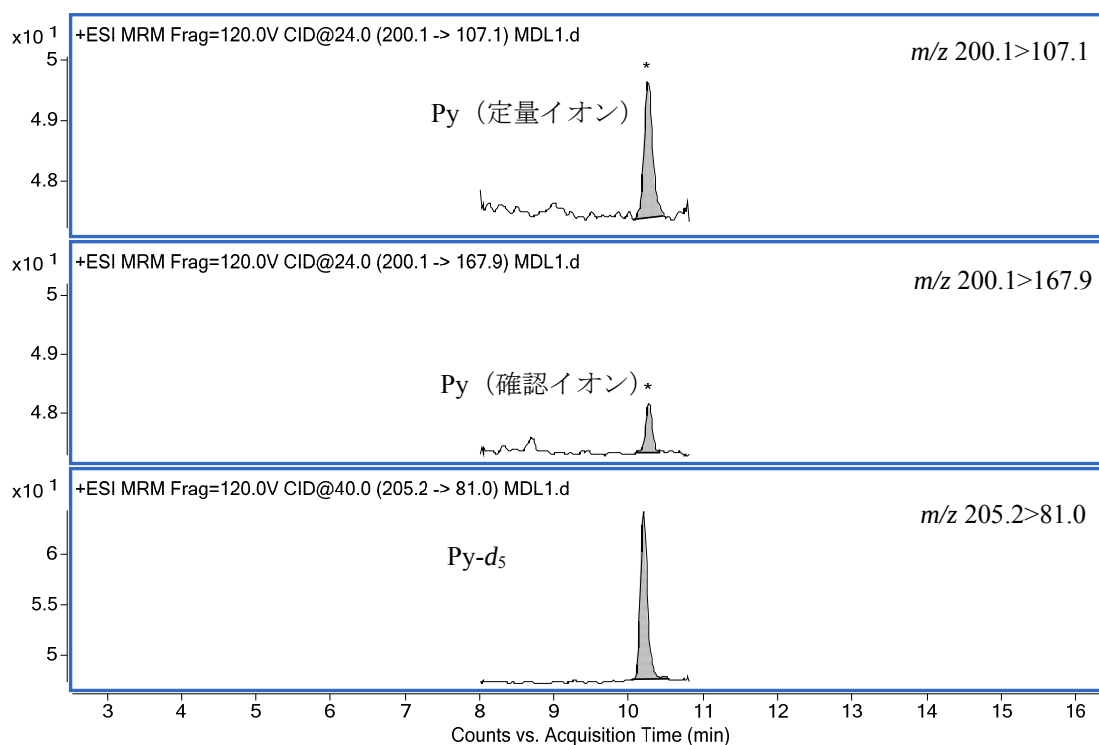


図 2-2 Py の MDL 測定時のクロマトグラム
(対象物質濃度：0.020 ng/mL、サロゲート内標準濃度：0.50 ng/mL)

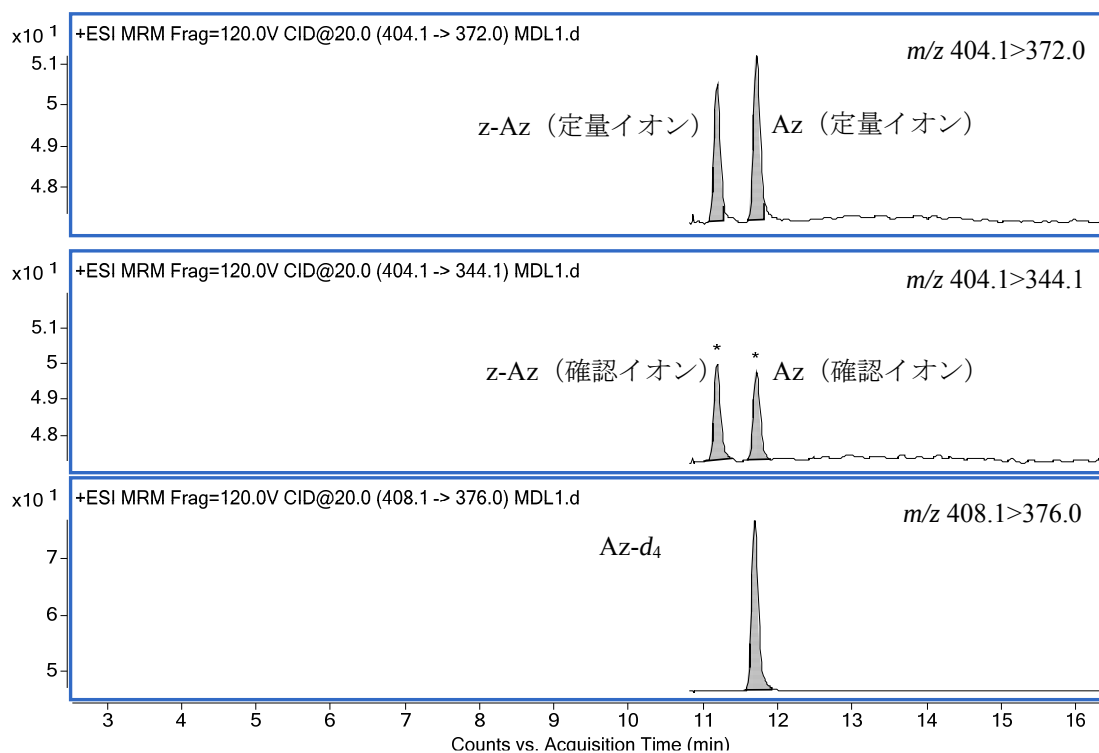


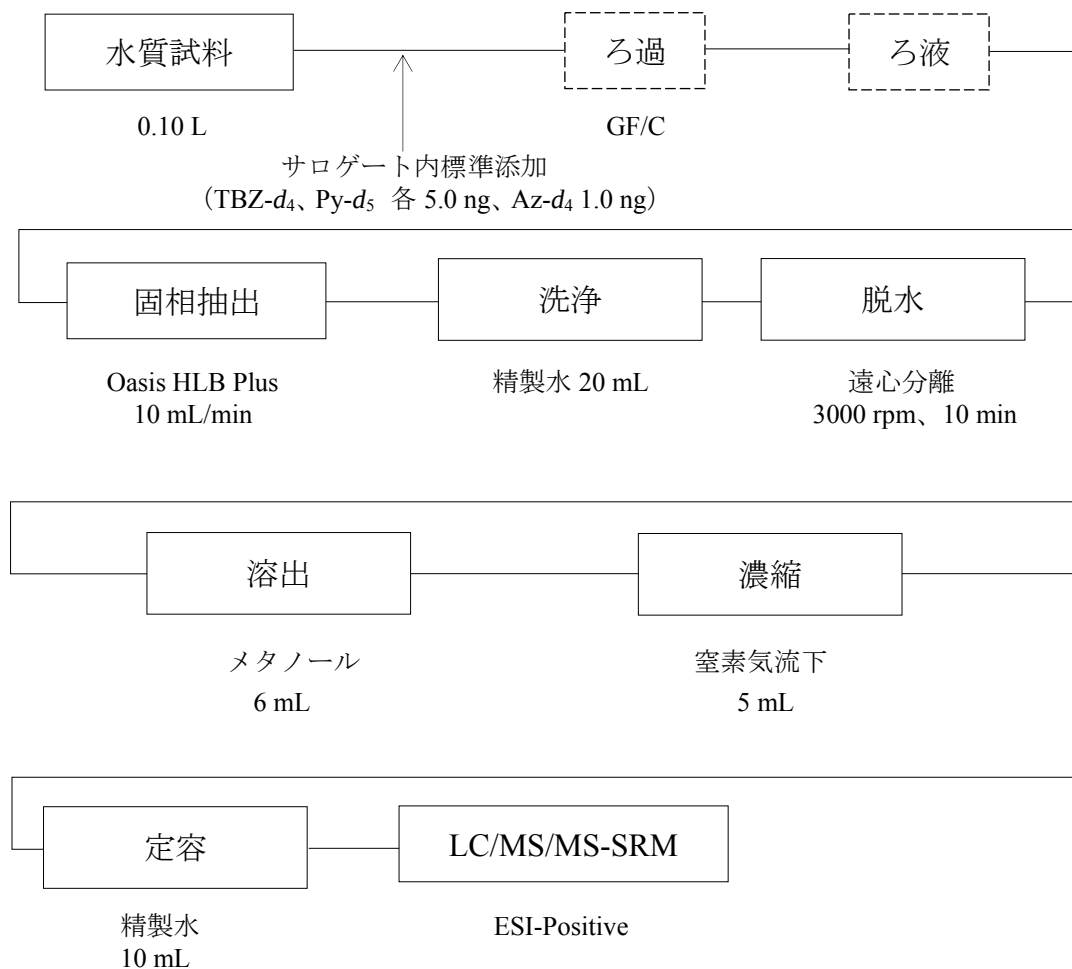
図 2-3 Az 及び z-Az の MDL 測定時のクロマトグラム
(対象物質濃度 : 0.020 ng/mL、サロゲート内標準濃度 : 0.10 ng/mL)

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図3に示す。

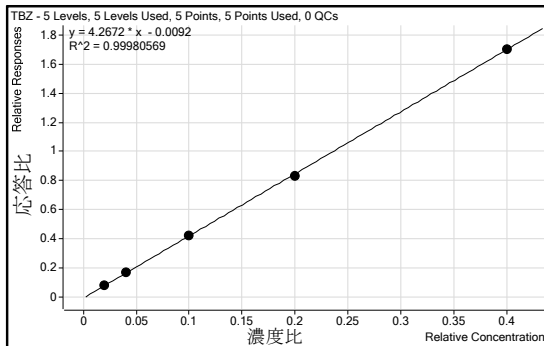


※ 懸濁物質が多く固相が目詰まりする場合など、必要に応じて実施する。

図3 分析法のフローチャート

〔検量線〕

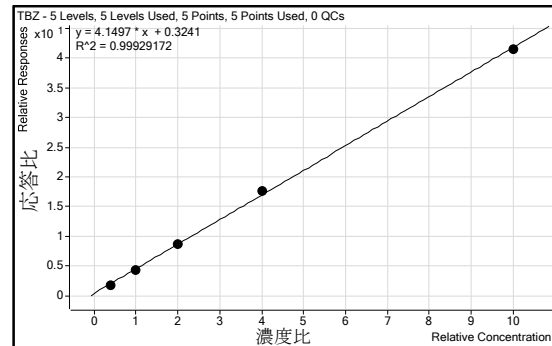
検量線を図 4-1～4-4 に、検量線作成用データを表 5-1～5-4 に示す。



濃度 (0.01) (0.02) (0.05) (0.1) (0.2)
(ng/mL)

対象物質濃度範囲 0.010～0.20 ng/mL

サロゲート内標準 0.50 ng/mL

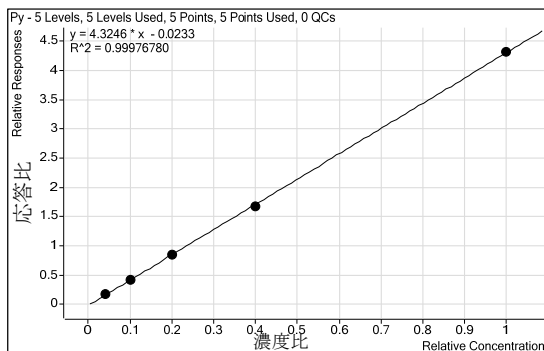


(0.2) (0.5) (1.0) (2.0) (5.0)

対象物質濃度範囲 0.20～5.0 ng/mL

サロゲート内標準 0.50 ng/mL

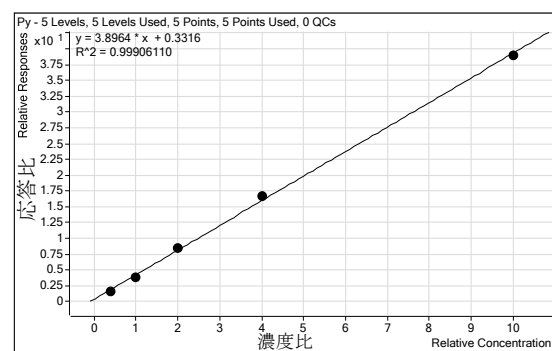
図 4-1 TBZ の検量線 (左図：低濃度検量線、右図：高濃度検量線)



濃度 (0.02) (0.05) (0.1) (0.2) (0.5)
(ng/mL)

対象物質濃度範囲 0.020～0.50 ng/mL

サロゲート内標準 0.50 ng/mL

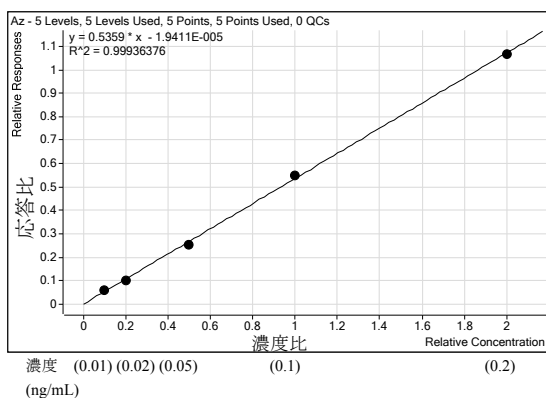


(0.2) (0.5) (1.0) (2.0) (5.0)

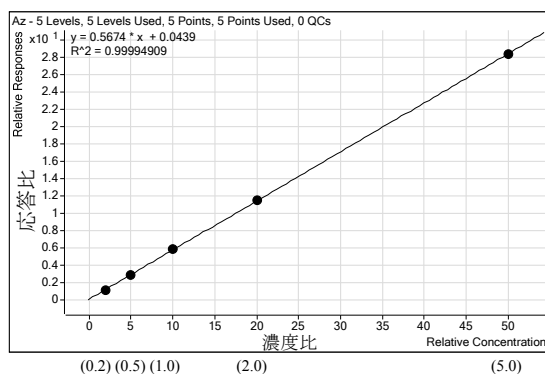
対象物質濃度範囲 0.20～5.0 ng/mL

サロゲート内標準 0.50 ng/mL

図 4-2 Py の検量線 (左図：低濃度検量線、右図：高濃度検量線)

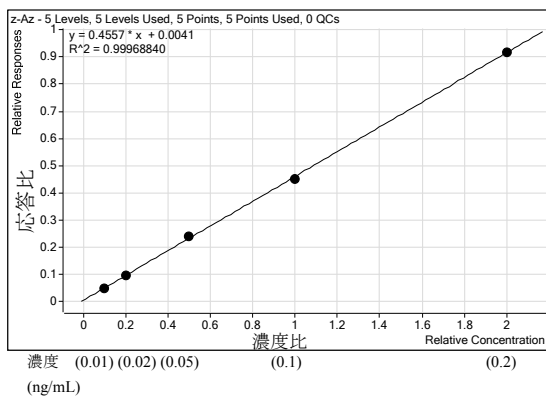


対象物質濃度範囲 0.010~0.20 ng/mL
サロゲート内標準 0.10 ng/mL

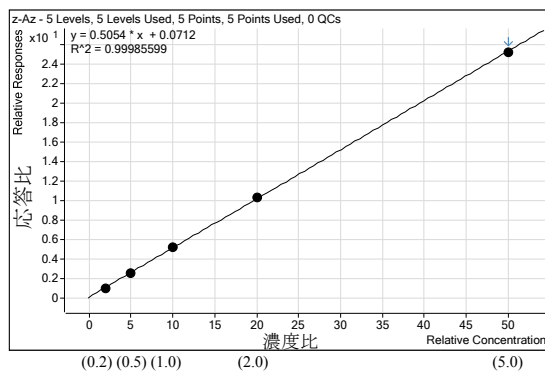


対象物質濃度範囲 0.20~5.0 ng/mL
サロゲート内標準 0.10 ng/mL

図 4-3 Az の検量線 (左図：低濃度検量線、右図：高濃度検量線)



対象物質濃度範囲 0.010~0.20 ng/mL
サロゲート内標準 0.10 ng/mL



対象物質濃度範囲 0.20~5.0 ng/mL
サロゲート内標準 0.10 ng/mL

図 4-4 z-Az の検量線 (左図：低濃度検量線、右図：高濃度検量線)

表 5-1 TBZ の検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	濃度比 (Cs/Cis*)	応答値		応答比 (As/Ais)
		TBZ (As)	TBZ- <i>d</i> ₄ (Ais)	
		<i>m/z</i> 202.0>131.0	<i>m/z</i> 206.1>134.9	
0.010	0.020	14	186	0.0778
0.020	0.040	28	171	0.166
0.050	0.10	75	178	0.421
0.10	0.20	145	175	0.828
0.20	0.40	283	166	1.70
0.50	1.0	730	173	4.22
1.0	2.0	1460	168	8.71
2.0	4.0	3008	171	17.6
5.0	10	7244	174	41.6

Cis* : サロゲート内標準濃度 0.50 ng/mL

表 5-2 Py の検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	濃度比 (Cs/Cis*)	応答値		応答比 (As/Ais)
		Py (As)	Py- <i>d</i> ₅ (Ais)	
		<i>m/z</i> 200.1>107.1	<i>m/z</i> 205.2>81.0	
0.020	0.040	18	119	0.155
0.050	0.10	52	128	0.407
0.10	0.20	100	125	0.804
0.20	0.40	198	129	1.53
0.50	1.0	510	125	4.09
1.0	2.0	1010	123	8.22
2.0	4.0	2090	126	16.5
5.0	10	5134	129	39.8

Cis* : サロゲート内標準濃度 0.50 ng/mL

表 5-3 Az の検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	濃度比 (Cs/Cis*)	応答値		応答比 (As/Ais)
		Az (As)	Az-d ₄ (Ais)	
		m/z 404.1>372.0	m/z 408.1>376.0	
0.010	0.10	12	207	0.0583
0.020	0.20	23	222	0.104
0.050	0.50	62	223	0.283
0.10	1.0	131	219	0.601
0.20	2.0	247	225	1.10
0.50	5.0	628	214	2.94
1.0	10	1214	217	5.59
2.0	20	2469	211	11.7
5.0	50	6044	207	29.2

Cis* : サロゲート内標準濃度 0.10 ng/mL

表 5-4 z-Az の検量線作成用データ

標準液濃度 (ng/mL) (Cs)	濃度比 (Cs/Cis*)	応答値		応答比 (As/Ais)
		z-Az (As)	Az-d ₄ (Ais)	
		m/z 404.1>372.0	m/z 408.1>376.0	
0.010	0.10	9	207	0.0464
0.020	0.20	19	222	0.088
0.050	0.50	54	223	0.244
0.10	1.0	114	219	0.521
0.20	2.0	215	225	0.96
0.50	5.0	539	214	2.52
1.0	10	1059	217	4.87
2.0	20	2173	211	10.3
5.0	50	5289	207	25.6

Cis* : サロゲート内標準濃度 0.10 ng/mL

〔クロマトグラム〕

各物質の標準液のクロマトグラムを図 5-1～5-3 に、TIC を図 6 に示す。

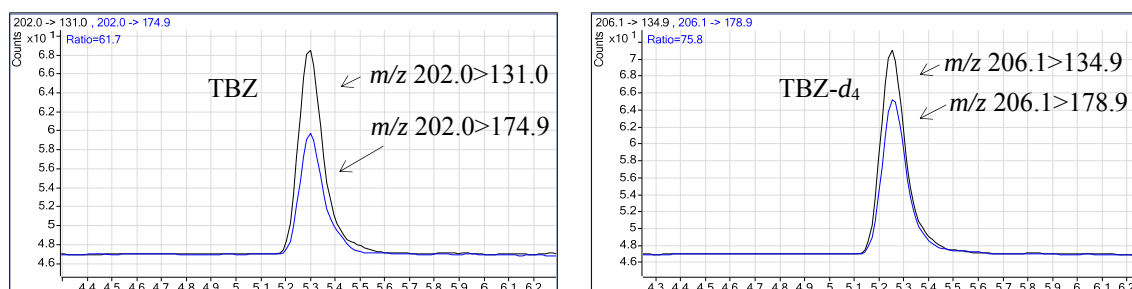


図 5-1 検量線用標準液のクロマトグラム(TBZ)
(対象物質濃度：0.10 ng/mL、サロゲート内標準濃度：0.50 ng/mL)

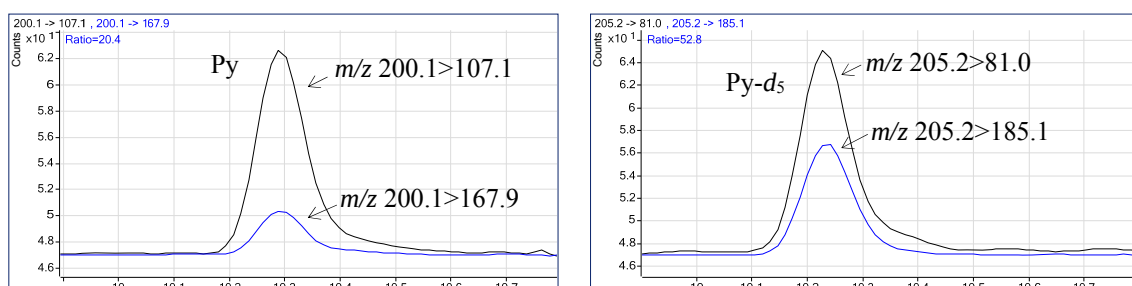


図 5-2 検量線用標準液のクロマトグラム(Py)
(対象物質濃度：0.10 ng/mL、サロゲート内標準濃度：0.50 ng/mL)

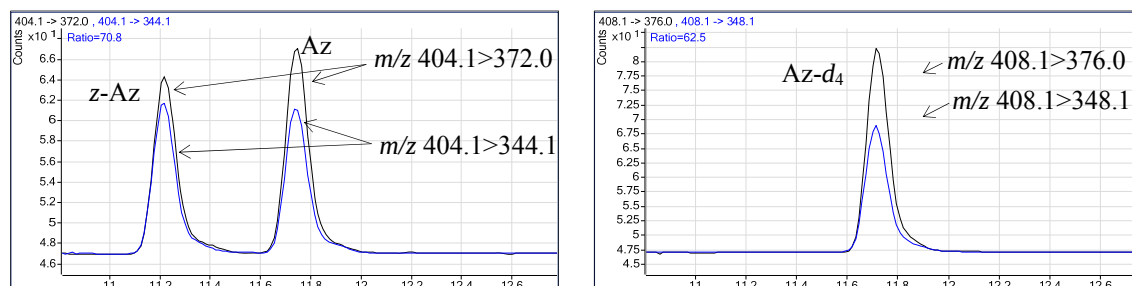


図 5-3 検量線用標準液のクロマトグラム(Az, z-Az)
(対象物質濃度：0.10 ng/mL、サロゲート内標準濃度：0.10 ng/mL)

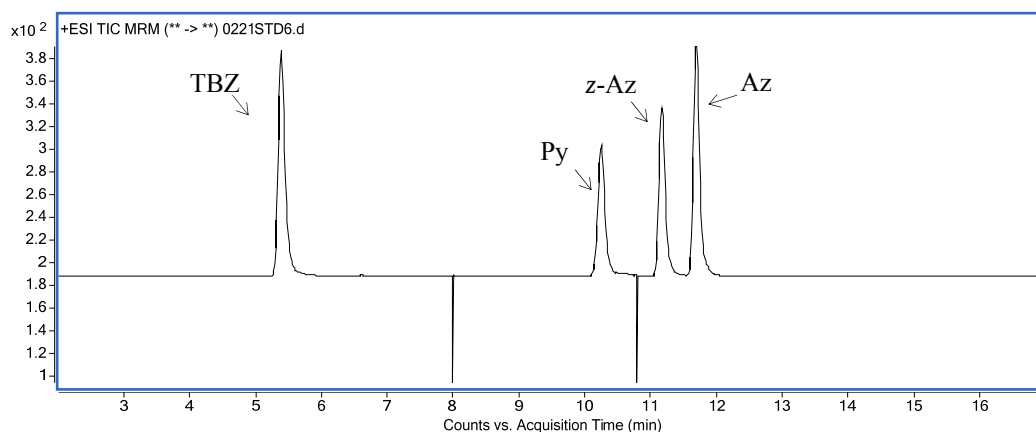


図 6 検量線用標準液の TIC (対象物質濃度 : 0.10 ng/mL)

[マスペクトル]

TBZ、TBZ- d_4 、Py、Py- d_5 、Az、z-Az 及び Az- d_4 のマスペクトル及びプレカーサーイオンに対するプロダクトイオンを図 7-1～7-7 に示す。

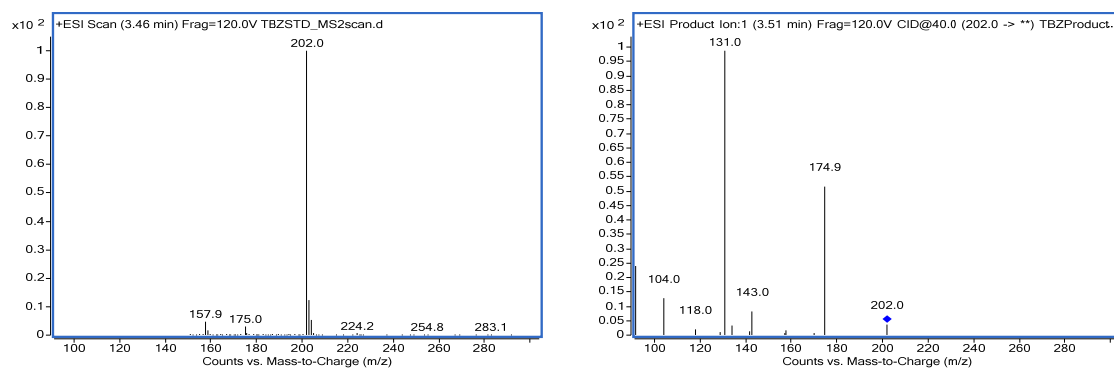


図 7-1 TBZ のマスペクトル (左図) 及びプレカーサーイオン 202.0 に対するプロダクトイオン (右図)

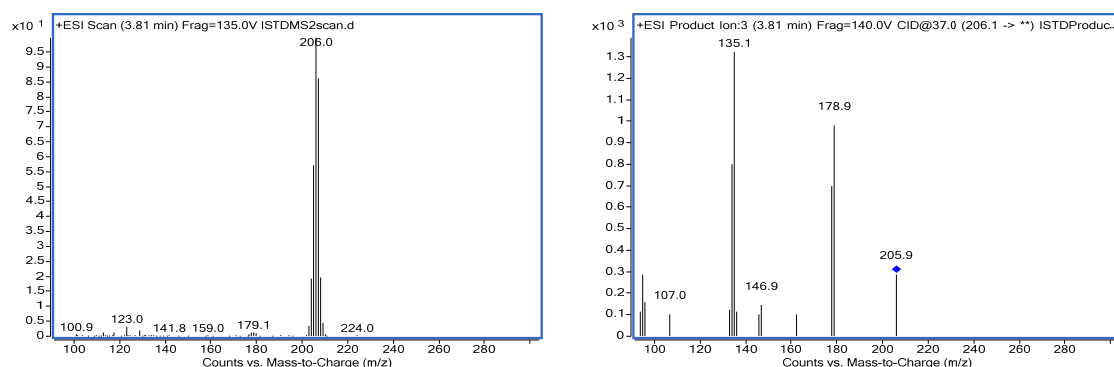


図 7-2 TBZ- d_4 のマスペクトル (左図) 及びプレカーサーイオン 206.1 に対するプロダクトイオン (右図)

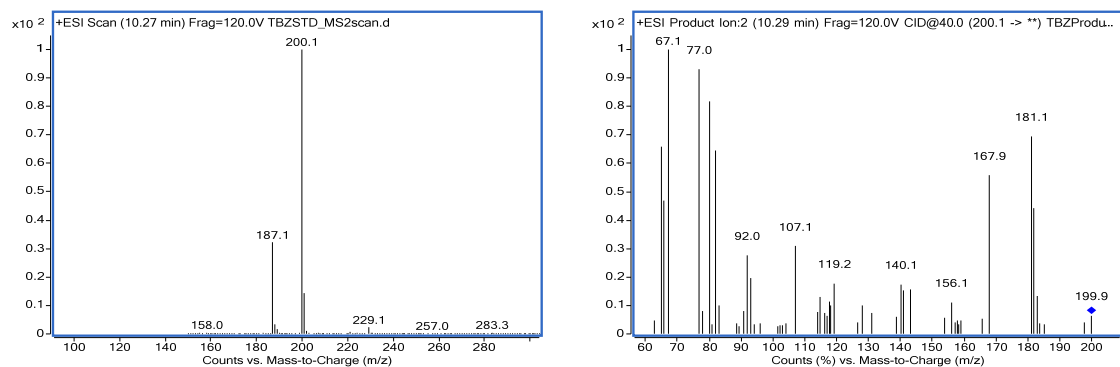


図 7-3 Py のマススペクトル (左図) 及びプレカーサーイオン 200.1 に対するプロダクトイオン (右図)

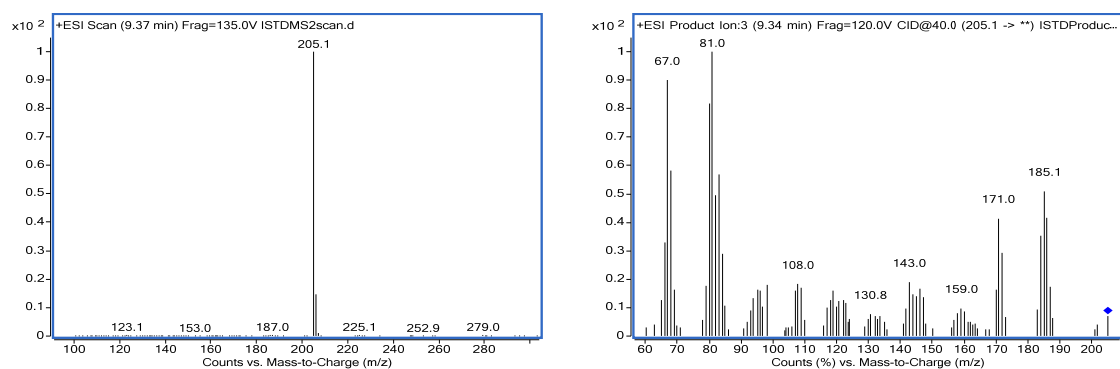


図 7-4 Py-d₅ のマススペクトル (左図) 及びプレカーサーイオン 205.2 に対するプロダクトイオン (右図)

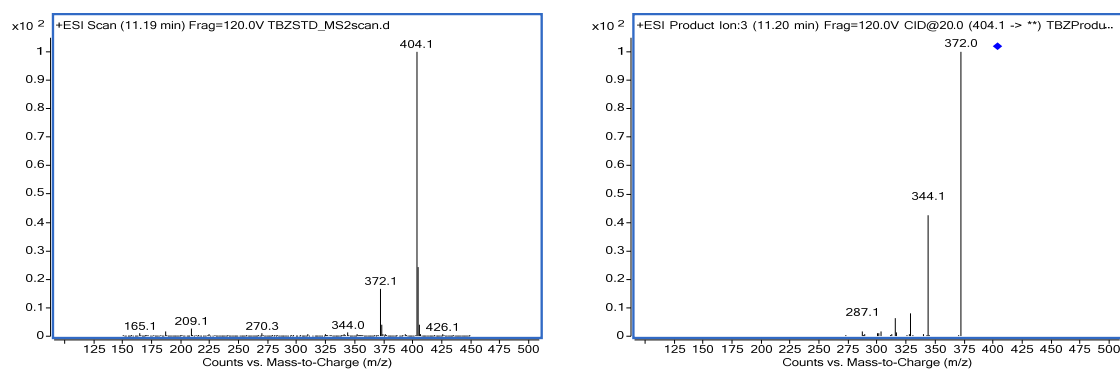


図 7-5 Az のマススペクトル (左図) 及びプレカーサーイオン 404.1 に対するプロダクトイオン (右図)

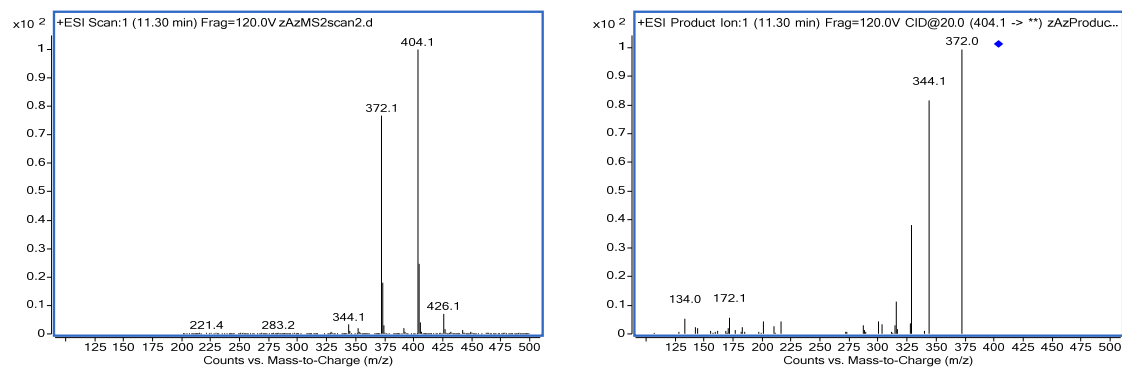


図 7-6 z-Az のマススペクトル (左図) 及びプレカーサーイオン 404.1 に対するプロダクトイオン (右図)

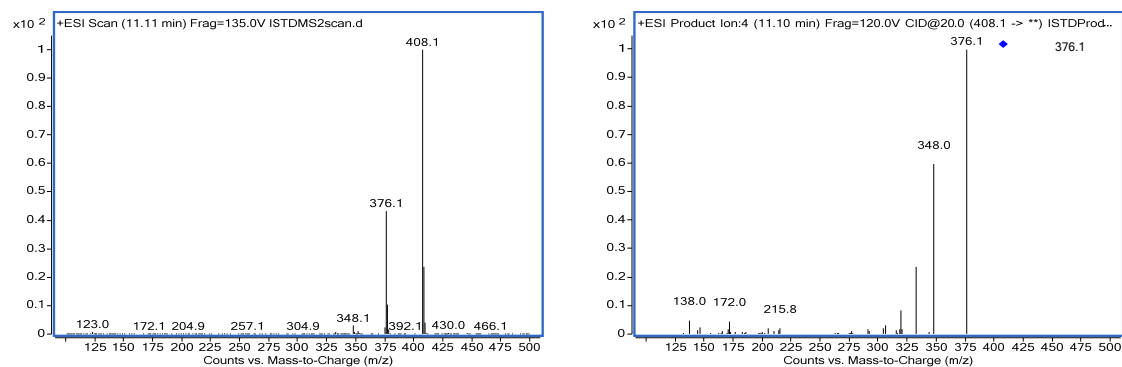


図 7-7 Az-d₄ のマススペクトル (左図) 及びプレカーサーイオン 408.1 に対するプロダクトイオン (右図)

〔操作ブランク試験〕

操作ブランク測定時のクロマトグラムを図 8-1~8-3 に示す。TBZ、Az、Py 及び z-Az は MDL 未満であった。

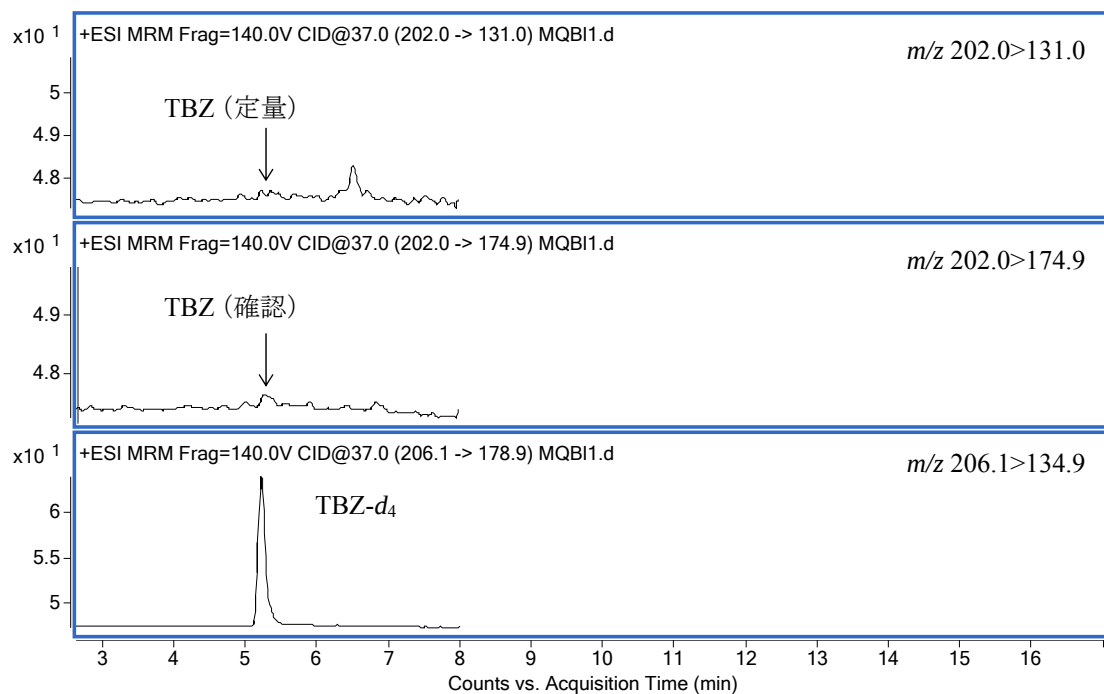


図 8-1 操作ブランクのクロマトグラム(TBZ)

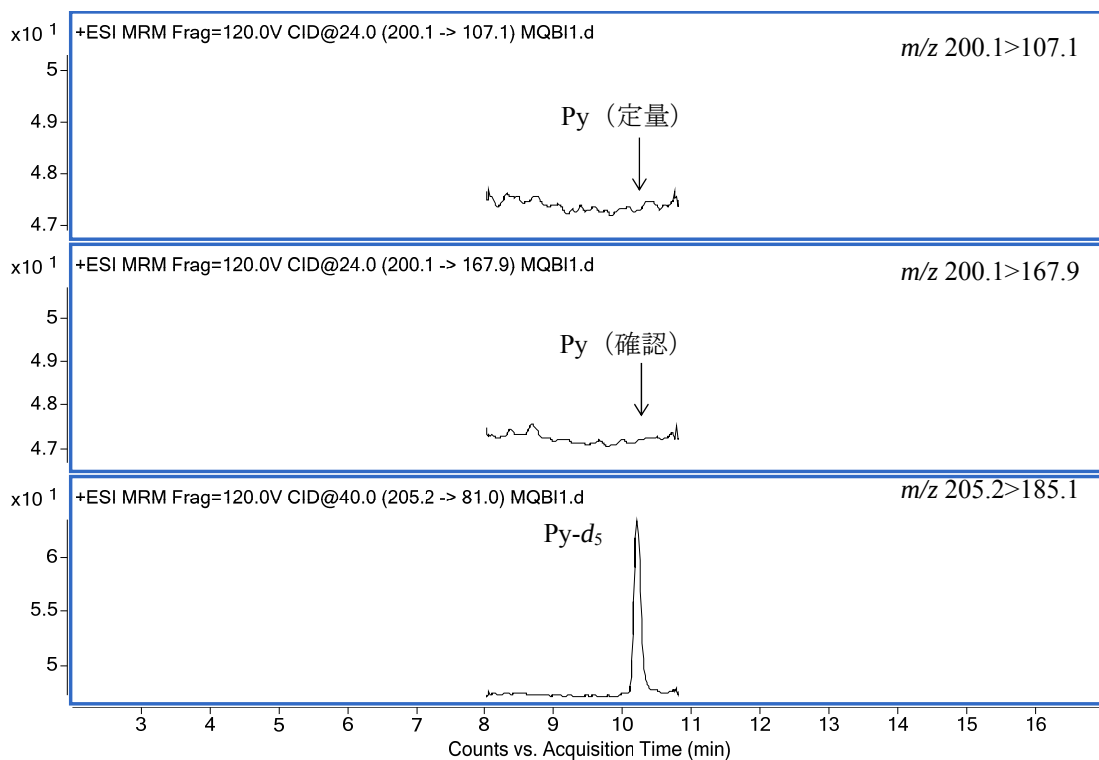


図 8-2 操作ブランクのクロマトグラム(Py)

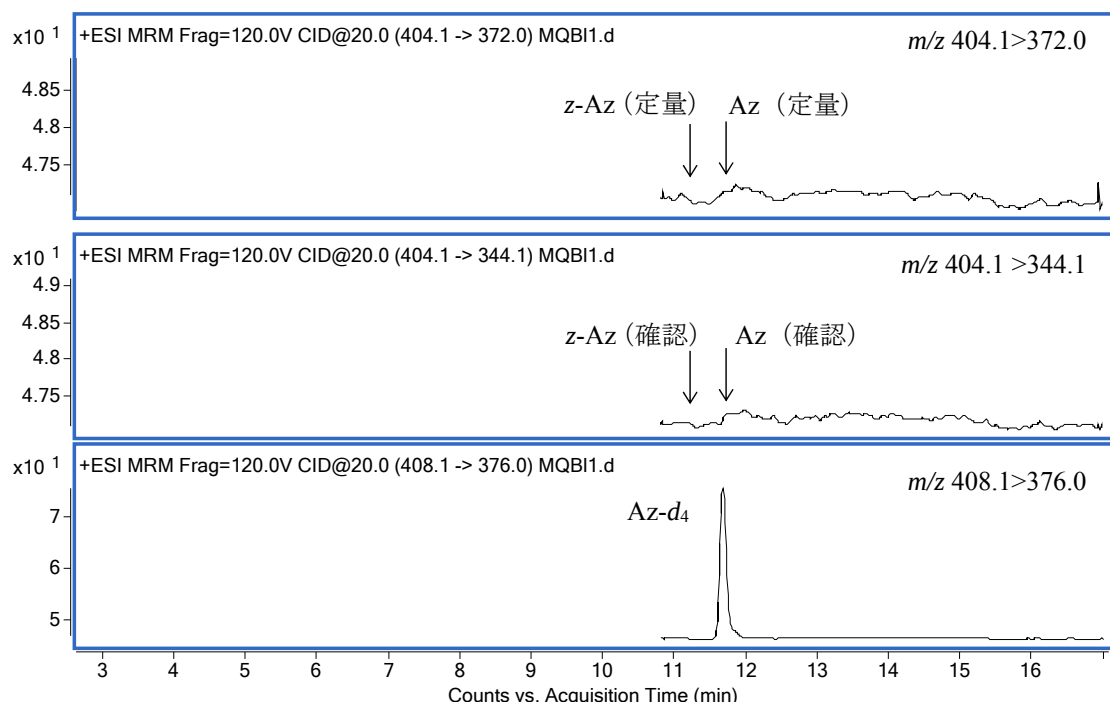


図 8-3 操作ブランクのクロマトグラム(Az,z-Az)

〔添加回収試験〕

精製水、河川水（豊沢川）及び海水（広田湾）への標準物質添加回収試験結果を表 6 に、クロマトグラムを図 9-1～12-3 に示す。

表 6 添加回収試験結果

物質名	試料名	試料量 (L)	添加量 (ng)	最終 液量 (mL)	試験 数	検出 濃度* (ng/L)	回収 率* (%)	変動 係数 (%)	サロゲート 回収率 (%)
TBZ	精製水	0.10	0	10	2	<0.40	-	-	97
		0.10	1.0	10	5	9.1	91	11	89
	河川水	0.10	0	10	2	<0.40	-	-	97
		0.10	0.20	10	7	2.2	108	3.9	94
	海水	0.10	0	10	2	<0.40	-	-	93
		0.10	1.0	10	5	10	100	1.7	94
Py	精製水	0.10	0	10	2	<0.17	-	-	86
		0.10	1.0	10	5	10	104	10	86
	河川水	0.10	0	10	2	<0.17	-	-	90
		0.10	0.20	10	7	2.0	98	2.3	93
	海水	0.10	0	10	2	<0.17	-	-	82
		0.10	1.0	10	5	10	102	0.8	89
Az	精製水	0.10	0	10	2	<0.75	-	-	86
		0.10	1.0	10	5	10	101	10	86
	河川水	0.10	0	10	2	<0.75	-	-	93
		0.10	0.20	10	7	2.0	101	9.6	95
	海水	0.10	0	10	2	<0.75	-	-	89
		0.10	1.0	10	5	9.7	97	1.9	91
z-AZ	精製水	0.10	0	10	2	<0.31	-	-	97
		0.10	1.0	10	5	9.1	91	11	89
	河川水	0.10	0	10	2	<0.31	-	-	93
		0.10	0.20	10	7	2.1	104	3.9	95
	海水	0.10	0	10	2	<0.31	-	-	89
		0.10	1.0	10	5	11	105	1.8	91

*：検出濃度及び回収率はサロゲート補正後の値

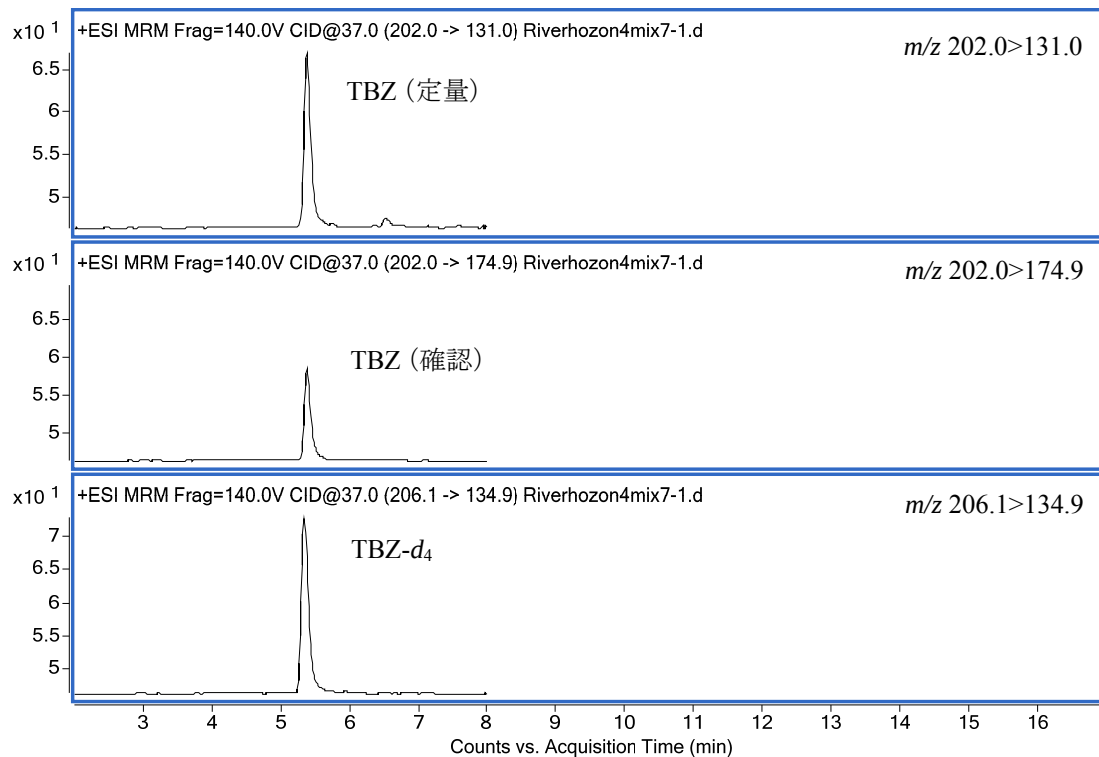


図 9-1 河川水の添加回収試験のクロマトグラム（調製濃度 0.010 µg/L）(TBZ)

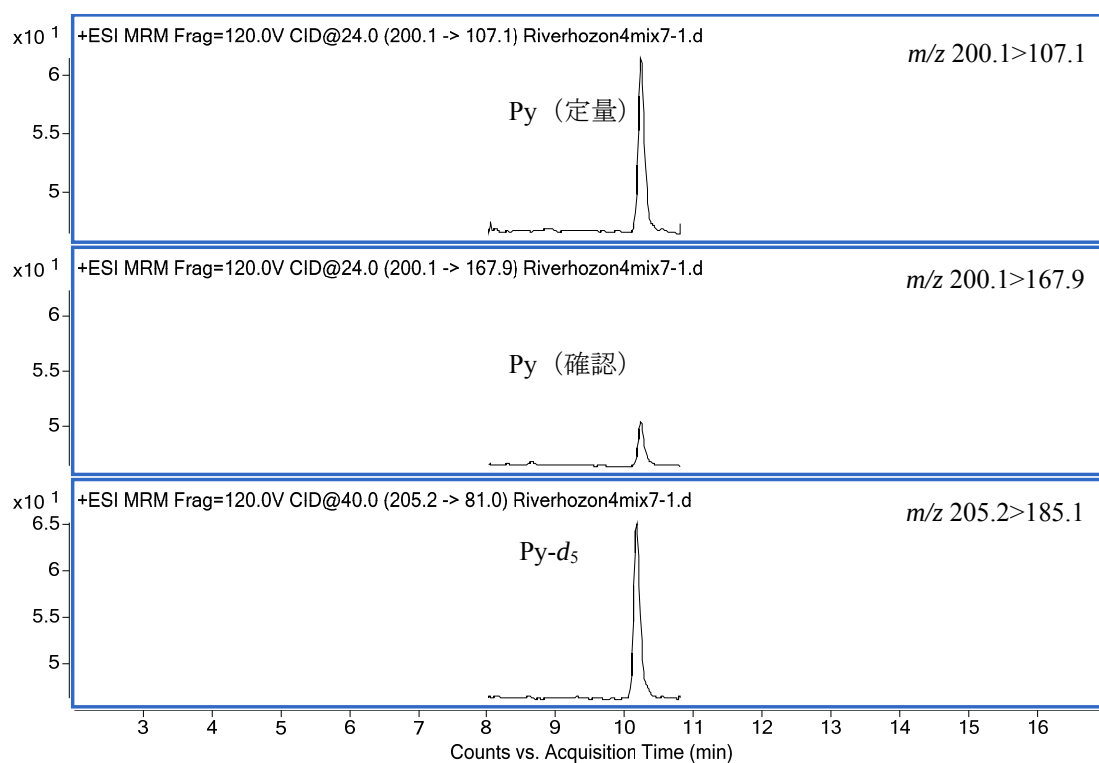


図 9-2 河川水の添加回収試験のクロマトグラム（調製濃度 0.010 µg/L）(Py)

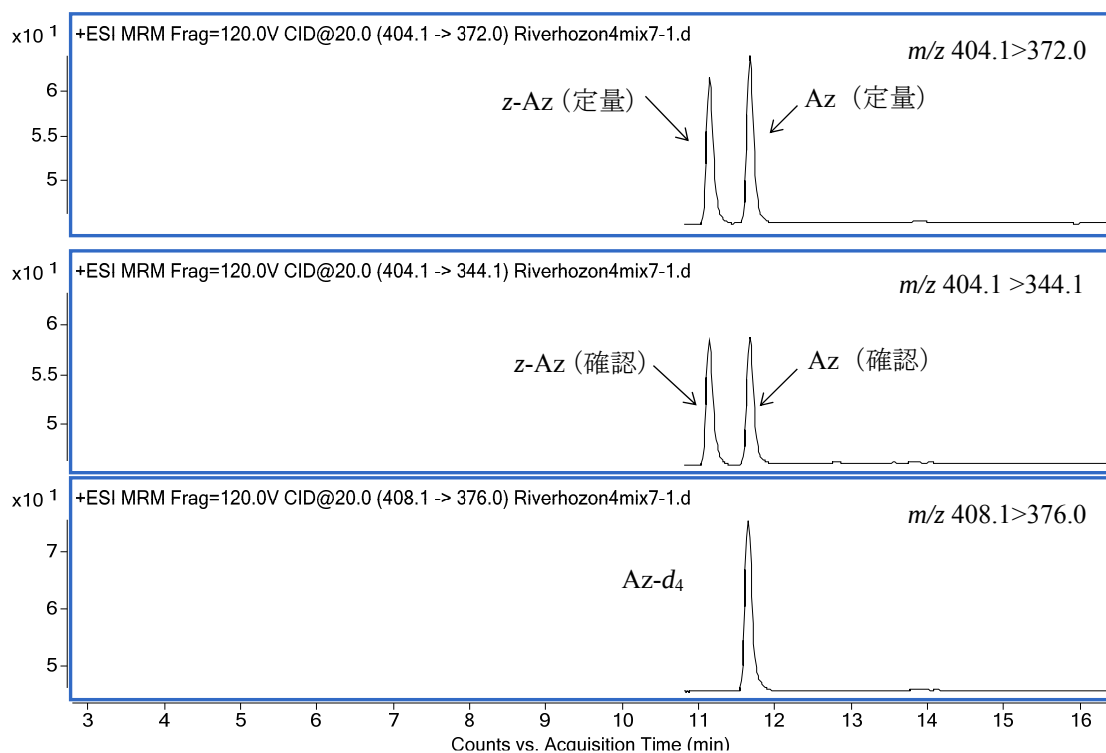


図 9-3 河川水の添加回収試験のクロマトグラム(調製濃度 0.010 µg/L)(Az, z-Az)

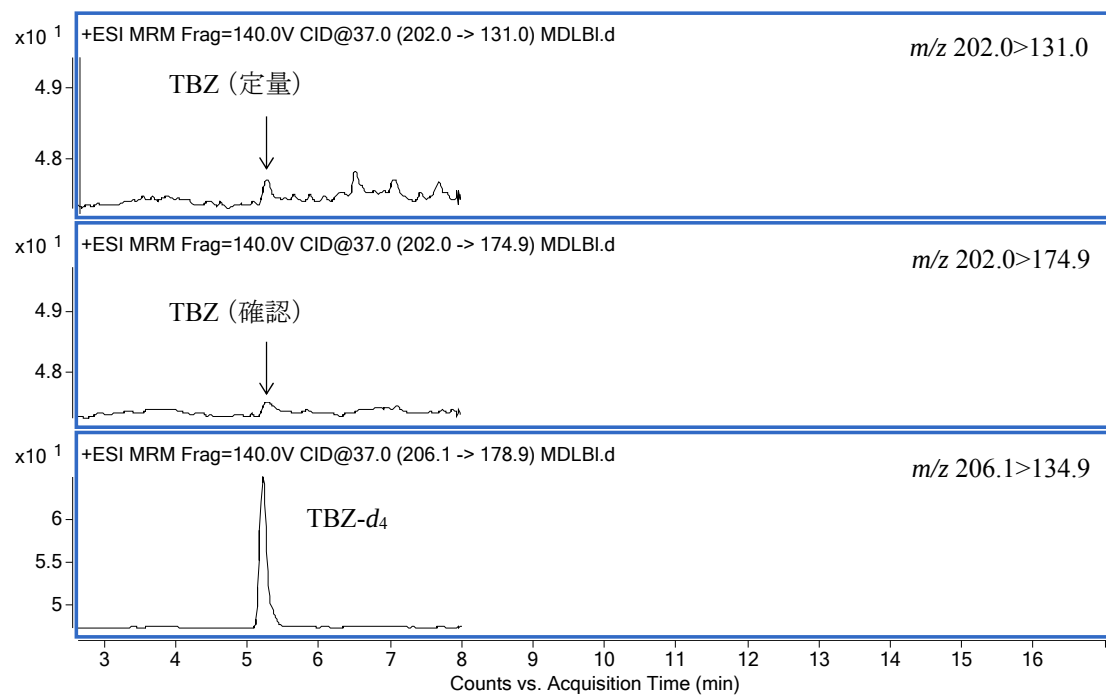


図 10-1 河川水の添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）(TBZ)

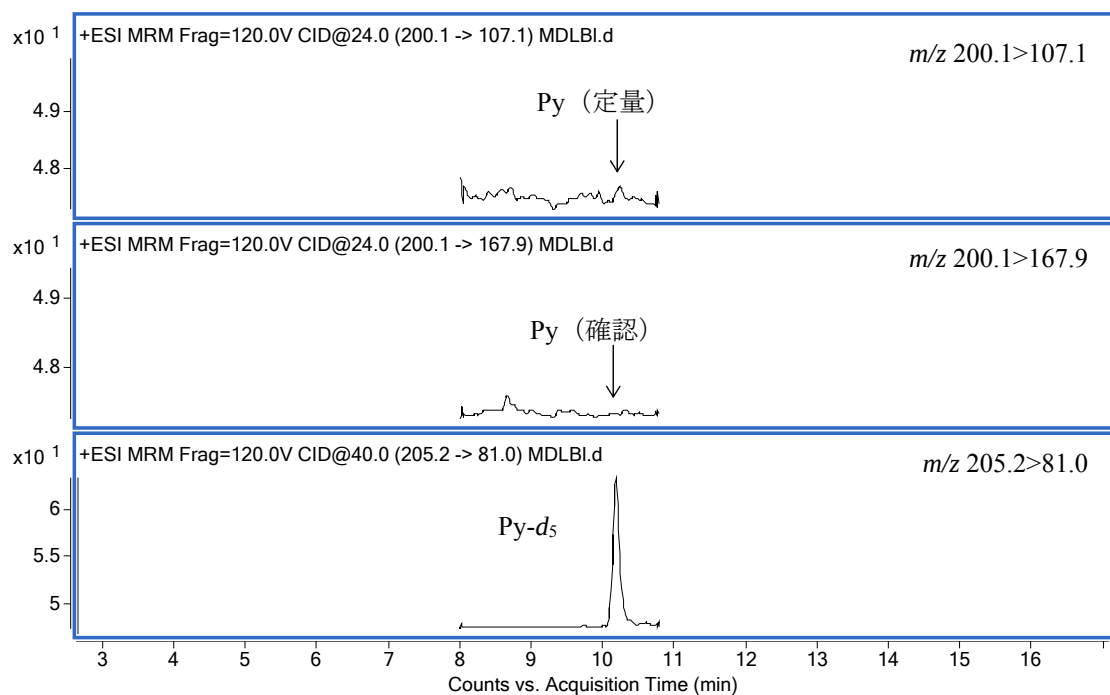


図 10-2 河川水の添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）(Py)

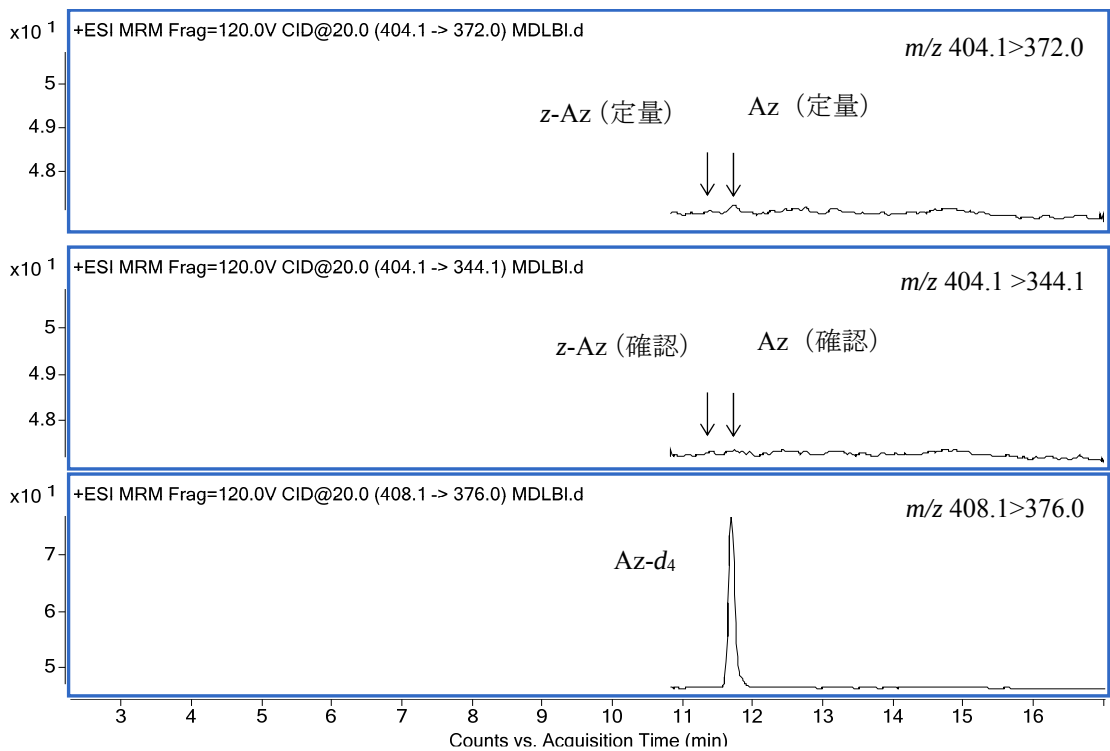


図 10-3 河川水の添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）(Az, z-Az)

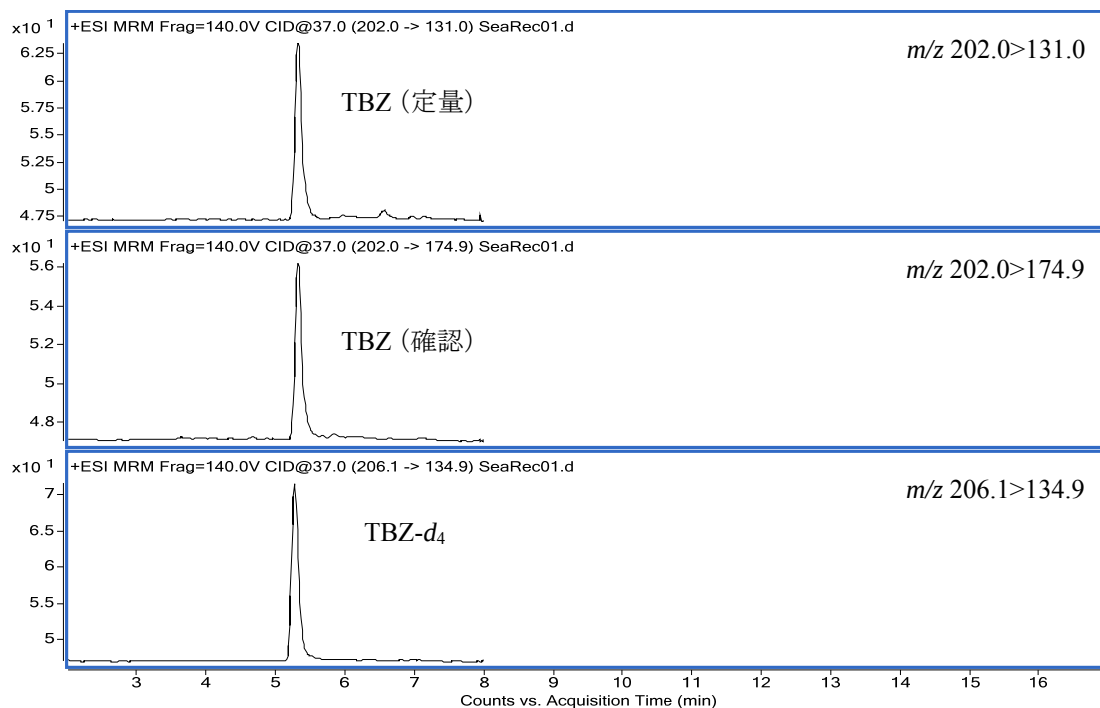


図 11-1 海水の添加回収試験のクロマトグラム（調製濃度 0.010 $\mu\text{g/L}$ ）(TBZ)

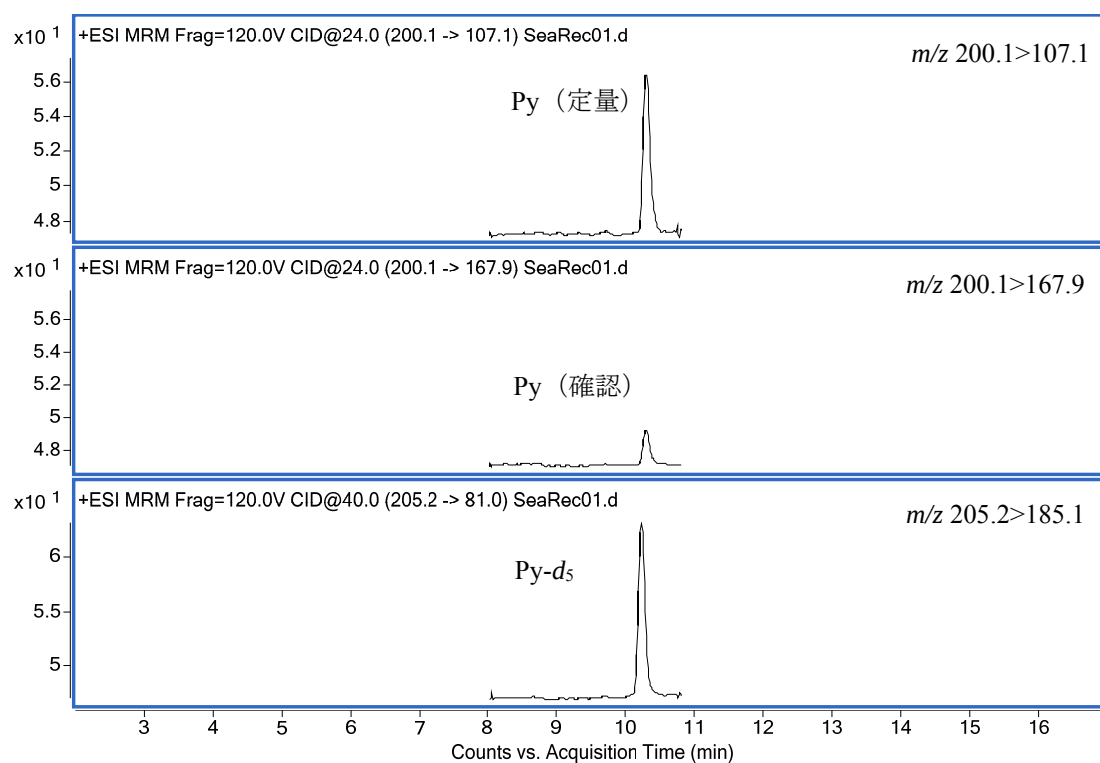


図 11-2 海水の添加回収試験のクロマトグラム（調製濃度 0.010 $\mu\text{g/L}$ ）(Py)

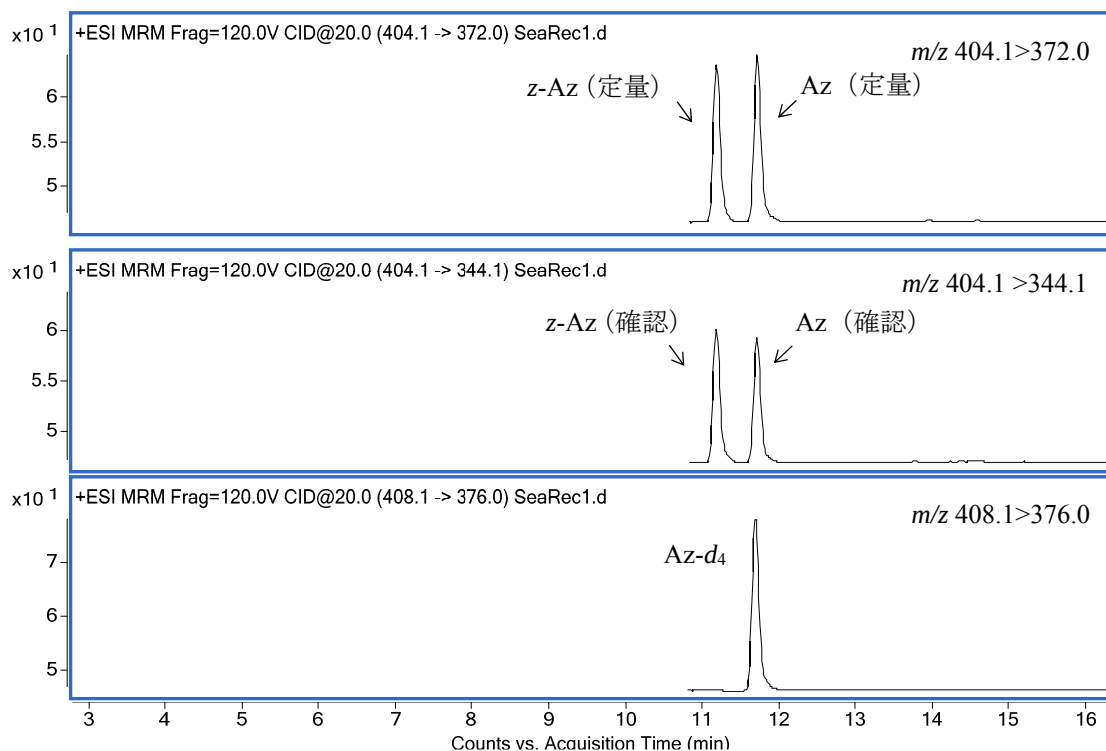


図 11-3 海水の添加回収試験のクロマトグラム（調製濃度 0.010 $\mu\text{g/L}$ ）(Az, z-Az)

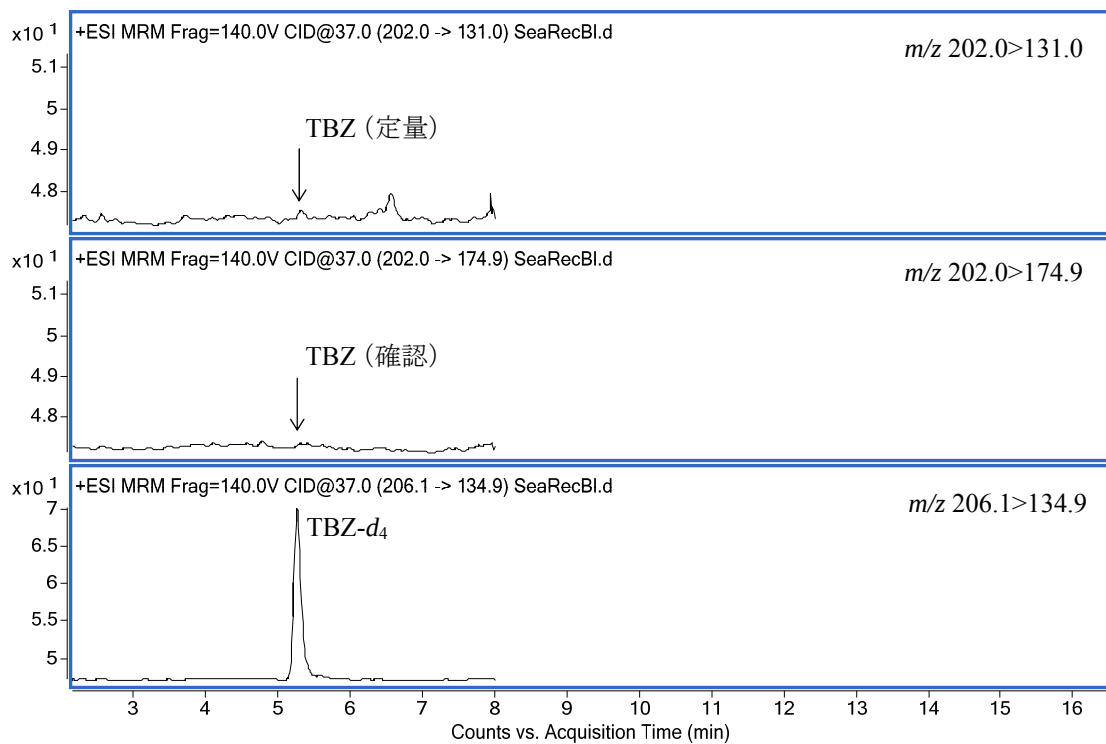


図 12-1 海水の添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）(TBZ)

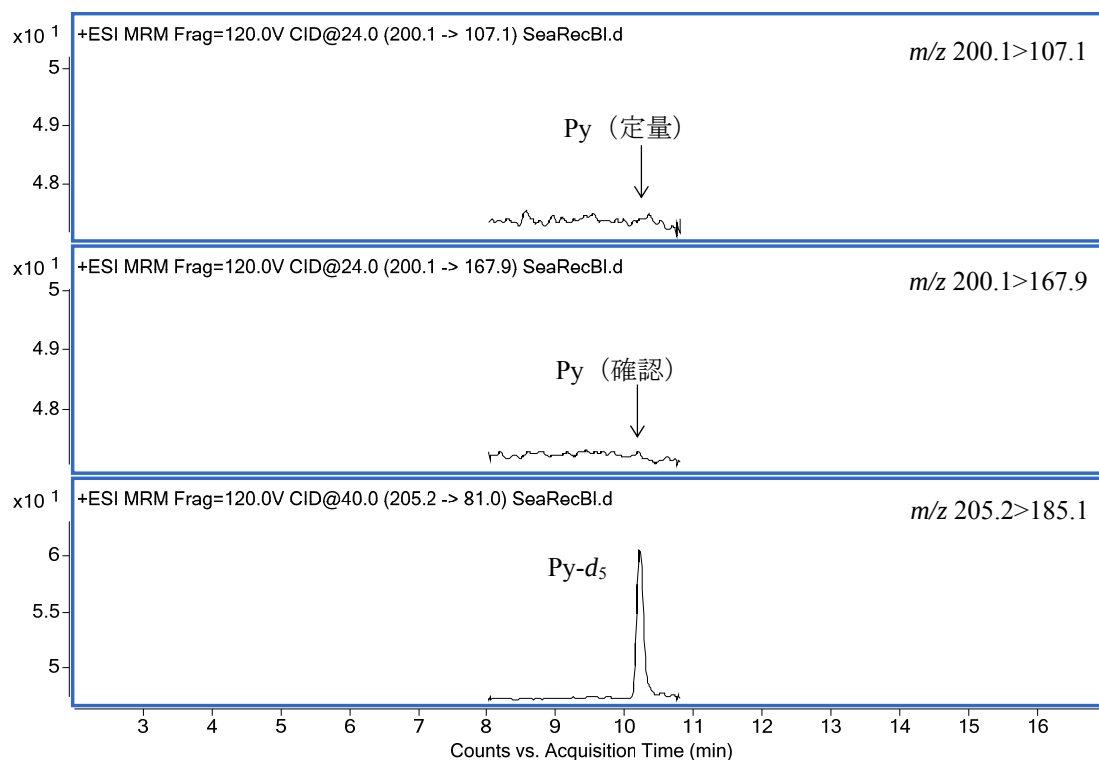


図 12-2 海水の添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）(Py)

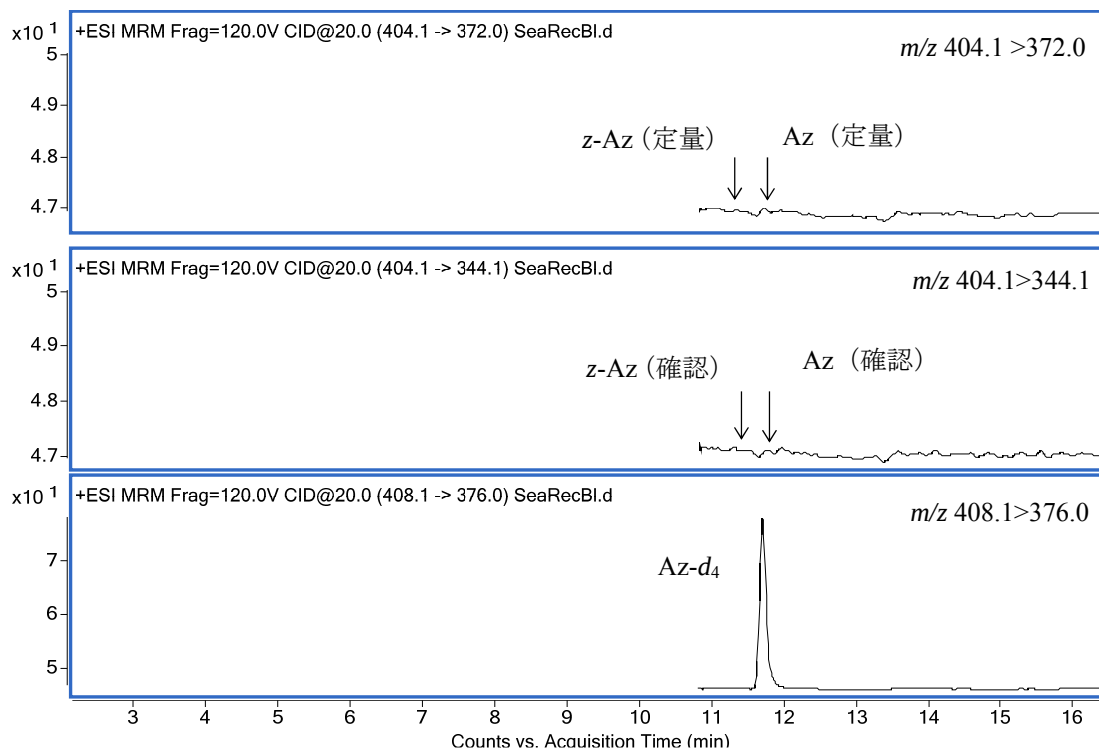


図 12-3 海水の添加回収試験のクロマトグラム（無添加試料）(Az, z-Az)

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験の結果を表 7 に示す。

表 7 分解性スクリーニング試験結果

物質名	pH	試験数	調製濃度 (ng/mL)	検出濃度 (ng/mL) ^{*1} (残存率(%) ^{*2})		
				1 時間 放置後	7 日間放置後	
					暗所	明所
TBZ	5	2	0.010	0.0094(94)	0.010(100)	—
	7	2	0.010	0.0087(87)	0.0091(91)	0.0092(92)
	9	2	0.010	0.0082(82)	0.0093(93)	—
Py	5	2	0.010	0.0082(82)	0.0092(92)	—
	7	2	0.010	0.0087(87)	0.0091(91)	0.0089(89)
	9	2	0.010	0.0089(89)	0.0096(96)	—
Az	5	2	0.010	0.0096(96)	0.0094(94)	—
	7	2	0.010	0.0096(96)	0.0093(93)	0.0092(92)
	9	2	0.010	0.0097(97)	0.0087(87)	—
z-Az	5	2	0.010	0.0090(90)	0.0091(91)	—
	7	2	0.010	0.0096(96)	0.0089(89)	0.0096(96)
	9	2	0.010	0.0096(96)	0.0093(93)	—

*1：サロゲート補正後の値

*2：調製濃度に対する検出濃度の割合

〔保存性試験〕

保存性試験結果を表 8 に示す。環境試料の保存性試験は、水質試料 0.10 L（保存容器：ガラス製）に各標準物質を 1.0 ng 添加し冷蔵保存した後、7 日後にサロゲート内標準を添加して測定した。

試験液については、保存性試験で得られた最終試験液を冷蔵保存し、14 日後に測定した。標準液については、検量線用標準液を冷蔵保存し、14 日後及び 1 ヶ月後に測定した。

表 8 保存性試験結果

物質名	試料名	調製濃度 (ng/mL)	検出濃度(ng/mL)* ¹ (残存率(%)* ²)		
			7 日間	14 日間	1 ヶ月
TBZ	河川水	試料	0.010	0.0102(102)	—
		試験液	0.10	—	0.108(108)
	海水	試料	0.010	0.0094 (94)	—
		試験液	0.10	0.097 (97)	0.078(78)
	標準液	低濃度	0.050	—	0.049(98)
		高濃度	5.0	—	4.9(97)
Py	河川水	試料	0.010	0.0090(90)	—
		試験液	0.10	—	0.106(106)
	海水	試料	0.010	0.010(100)	—
		試験液	0.10	0.098(98)	0.078(78)
	標準液	低濃度	0.050	—	0.058(117)
		高濃度	5.0	—	5.0(100)
Az	河川水	試料	0.010	0.0093(93)	—
		試験液	0.10	—	0.097(97)
	海水	試料	0.010	0.0091(91)	—
		試験液	0.10	0.095(95)	0.076(76)
	標準液	低濃度	0.050	—	0.051(103)
		高濃度	5.0	—	4.7(93)
z-Az	河川水	試料	0.010	0.094(94)	—
		試験液	0.10	—	0.094(94)
	海水	試料	0.010	0.0101(101)	—
		試験液	0.10	0.10(100)	0.098(98)
	標準液	低濃度	0.050	—	0.050(99)
		高濃度	5.0	—	5.0(99)

*1：サロゲート補正後の値

*2：調製濃度に対する検出濃度の割合

〔その他の検討事項〕

〔TBZ-*d*₄の標準品について〕

TBZ のサロゲート内標準として使用した Tront Research Chemicals 製 TBZ-*d*₄ のマススペクトルを図 13 に示す。TBZ-*d*₄ は、*d*₄ を中心として、重水素の置換数が異なるいくつかの同位体が含まれる。そのため、プレカーサーイオンも *m/z* 206.1

のほか、 m/z 204～208 の範囲で 1 質量違いのスペクトルが観察される。今回使用したロットにおける重水素同位体の含有量は、それぞれ、 $d_0=0.17\%$ 、 $d_1=1.42\%$ 、 $d_2=8.79\%$ 、 $d_3=21.74\%$ 、 $d_4=37.90\%$ 、 $d_5=29.28\%$ であった。なお、他社製の d_4 ラベル品においても、 d_4 含有量は 50%程度である。また、当該製品には TBZ も微量含まれるため、事前に測定妨害となる濃度でないことを確認して使用する（図 14）。

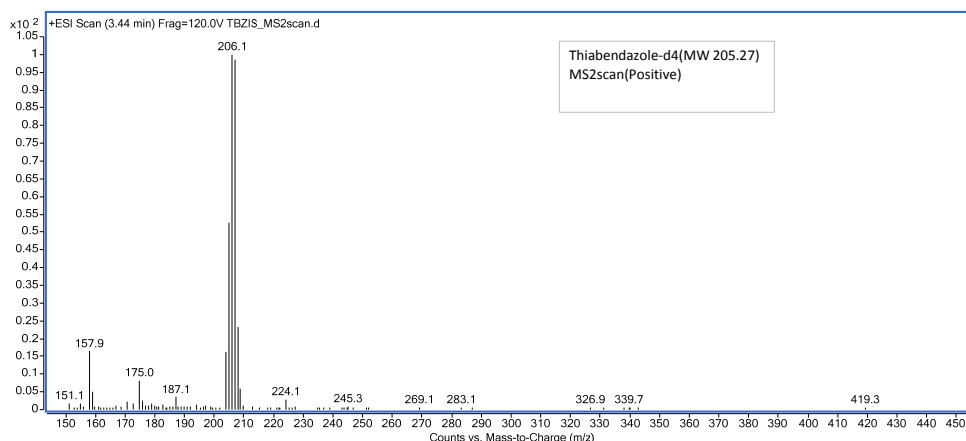


図 13 Tront Research Chemicals 製チアベンダゾール- d_4 のマススペクトル

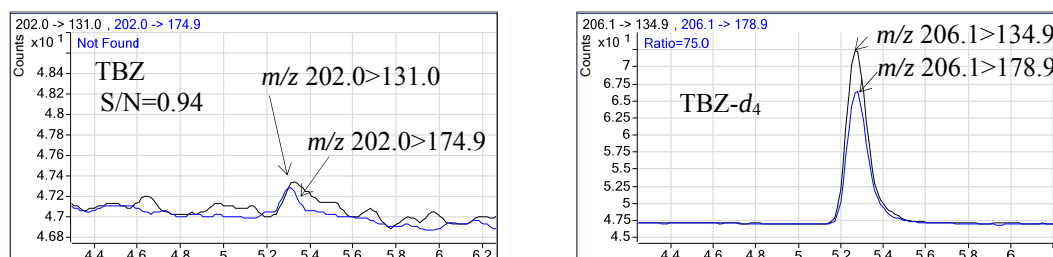


図 14 検量線blank (TBZ 0 ng/mL、TBZ- d_4 0.50 ng/mL) のクロマトグラム

〔固相カートリッジの選択〕

固相カートリッジ 4 種 (Waters 製 Sep-Pak PS-2、C8、tC18 及び Oasis HLB) について、回収率の検討を行った。各固相はあらかじめアセトニトリル 5 mL、精製水 10 mL でコンディショニングの後、各標準物質を精製水に 1.0 ng/mL となるように添加した試料 10 mL を通水した。その後精製水 10 mL で洗浄、メタノール 5 mL、続いてアセトニトリル 5 mL で溶出を行い、それぞれの画分の回収率を求めた。表 9 に各固相の回収率を示す。

対象物質はどの固相でも破過は確認されなかったが、C8 の洗浄水に TBZ が溶

出した。また、メタノールによる溶出では HLB 及び tC18 と比較して、PS-2 がやや抽出が弱い結果となった。各物質の保持並びにメタノールによる溶出において、HLB と tC18 が良好な結果となったが、分離カラムに ODS を用いることから、固相抽出では HLB を採用することとした。

表 9 各固相カートリッジの回収率の比較

物質名	固相 カートリッジ	回収率(%)*				合計
		通過液	精製水 洗浄液	メタノール	アセト ニトリル	
TBZ	PS-2	0	0	117	5	122
	HLB	0	0	114	5	119
	tC18	0	0	113	6	118
	C8	0	9	97	7	113
Py	PS-2	0	0	97	15	112
	HLB	0	0	110	0	110
	tC18	0	0	115	0	115
	C8	0	0	112	0	112
Az	PS-2	0	0	84	16	100
	HLB	0	0	94	10	103
	tC18	0	0	98	7	105
	C8	0	0	97	7	104

*：サロゲート補正を行わずに求めた回収率

〔HLB を使用したときの溶出液量の検討〕

あらかじめコンディショニングを行った HLB に、各標準物質を精製水に 1.0 ng/mL となるように添加した試料 10 mL を通水して対象物質を保持させ、メタノールで 2 mL ごとに画分を採取しながら 10 mL まで溶出を行った時の回収率を表 10 に示す。3 物質ともメタノール 6 mL までの溶出でほぼ 100% の回収率となることから、固相の溶出にはメタノール 6 mL を用いることとした。

表 10 HLB を使用したときの各対象物質の溶出試験結果

メタノール 溶出量 (mL)	回収率(%)		
	TBZ	Py	Az
0-2	71.1	44.1	69.5
2-4	24.6	58.8	33.4
4-6	2.0	7.8	2.8
6-8	0.7	1.9	0.7
8-10	0.4	1.2	0.4
合計	98.8	114	107

〔固相抽出時の試料 pH の検討(HLB)〕

対象物質のうち、TBZ と Py は pKa が低く、試料水の pH により極性が変化し、HLB の保持に影響が出るおそれがあったことから、試料水の pH を変化させた時の回収率を確認した。10 mmol/L ギ酸アンモニウム水溶液をギ酸及びアンモニア水で pH5.0、7.0 及び 9.0 に調整し、各標準物質を 0.10 ng/mL となるように添加した試料 10 mL について、それぞれ固相抽出を行い、通過液と溶出液の回収率を表 11 に示す。通過液には対象物質は検出せず、pH5.0～9.0 の範囲では、すべての物質が 80%以上の回収率となった。

表 11 水質試料の pH を変化させたときの固相の回収率

試料水の pH	回収率(%)			
	通過液 (全物質)	TBZ	Az	Py
pH5.0	0	96	94	83
pH7.0	0	95	95	90
pH9.0	0	96	88	94

〔懸濁物質の多い水質試料に対するろ過処理の検討〕

懸濁物質を多量に含む河川水 0.10 L に、濃度が 0.010 µg/L となるように標準物質を添加し、さらにサロゲート内標準を添加した試料を用いてろ過等の条件を検討した。①～③の条件で前処理を実施し、それぞれの回収率を比較した結果を表 12 に示す。対象物質はろ過後のろ液のみ固相抽出した場合でも 90%程度（サロゲート補正なし）の回収率であったことから、懸濁物質の多い試料については、GF/C でろ過を行い、ろ液のみを固相抽出することで問題ないと考えられる。

条件①：ろ液のみ、【試料の前処理及び試験液の調製】に従って固相

抽出して測定

条件①'：条件①のろ紙のメタノール抽出液を測定

条件②：ろ過後のろ液を固相抽出し、固相の溶出の際にろ紙のメタノール抽出液を使用して測定

条件③：ろ過後のろ紙をメタノール抽出し、抽出液とろ液を合わせて【試料の前処理及び試験液の調製】に従って固相抽出して測定

※ろ紙は Whatman GF/C を使用し、ろ紙の抽出にはメタノール 3 mL を用い、超音波抽出 10 分を 2 回繰り返した。

表 12 懸濁物質を多量に含む水質試料の前処理検討結果*

物質名	試験条件	試験数	絶対検量線法		サロゲート法		サロゲート内標準	
			回収率 (%)	CV (%)	回収率 (%)	CV (%)	回収率 (%)	CV (%)
TBZ	①	3	96	3.6	105	8.5	88	4.6
	②	3	103	2.0	113	5.4	91	3.4
	③	3	99	2.8	104	2.2	95	2.7
	①'	3	-	-	-	-	-	-
Az	①	3	100	2.0	104	7.2	94	2.9
	②	3	104	2.4	115	4.6	92	6.1
	③	3	107	1.8	108	4.2	100	2.6
	①'	3	-	-	-	-	-	-
Py	①	3	86	6.2	97	9.8	87	0.1
	②	3	88	3.9	109	1.3	85	3.4
	③	3	87	4.0	109	5.4	84	1.4
	①'	3	-	-	-	-	-	-
z-Az	①	3	95	2.1	102	3.6	94	2.9
	②	3	100	2.7	110	6.2	92	6.1
	③	3	103	2.0	104	2.2	100	2.6
	①'	3	-	-	-	-	-	-

*：各条件を繰り返し 3 回で試験し、得られた試験液を絶対検量線法及びサロゲート法でそれぞれ回収率を求めた。なお、ろ紙のメタノール抽出物（①'）については、全ての物質で S/N が 3 未満であったため、回収率を算出しなかった。

〔環境試料の分析〕

本法により、岩手県内の環境水を測定したところ、全ての物質が MDL 未満であった。河川水及び海水のクロマトグラムを図 10 及び図 12 に示す。

【評価】

環境水中に含まれるチアベンダゾール(TBZ)、ピリメタニル(Py)、アゾキシストロビン(Az)及び(Z)-アゾキシストロビン(z-Az)の分析法を開発した。本法で使
用した LC/MS/MS の IDL は TBZ:0.016 pg、Py:0.027 pg、Az:0.010 pg、z-Az:0.010
pg であった。検量線は TBZ、Az 及び z-Az は 0.010～5.0 ng/mL、Py は 0.020 ～ 5.0
ng/mL の濃度範囲で直線性 ($r^2 > 0.999$) が確認された。また、本法における分析
対象物質の MDL は TBZ:0.40 ng/L、Py:0.17 ng/L、Az:0.75 ng/L、z-Az: 0.31 ng/L、
MQL は TBZ: 1.0 ng/L、Py: 0.44 ng/L、Az: 1.9 ng/L、z-Az: 0.80 ng/L である。
環境試料を用いた添加回収試験結果は、河川水 (0.20 ng 添加) では、回収率 98
～108% (サロゲート回収率 93～95%、変動係数 2.3～9.6%)、海水 (1.0 ng 添加)
では、回収率 97～105% (サロゲート回収率 89～94%、変動係数 0.8～1.9%) で
あった。

本法を用いて岩手県内の河川を測定したところ、TBZ、Py、Az 及び z-AZ は
MDL 未満であった。以上の結果から、本法は環境水中の 1.0 ng/L オーダーの
TBZ、Py、Az 及び z-AZ の検出に適用できると判断される。

【参考文献】

- 1) 氏家あけみら：輸入果実に残留する防かび剤の一斉分析法の検討,香川県環境
保健研究センター所報第 13 号,58-61(2014)
- 2) 小木曾俊孝ら：果実中防かび剤の分析法開発及び妥当性評価,福岡県保健環境
研究所年報第 43 号,76-81(2016)

【担当者連絡先】

所属先名称：岩手県環境保健研究センター

所属先住所：〒020-0857 岩手県盛岡市北飯岡 1-11-16

TEL：019-656-5666 FAX：019-656-5667

担当者名：伊藤朋子

E-mail：tm-itou@pref.iwate.jp

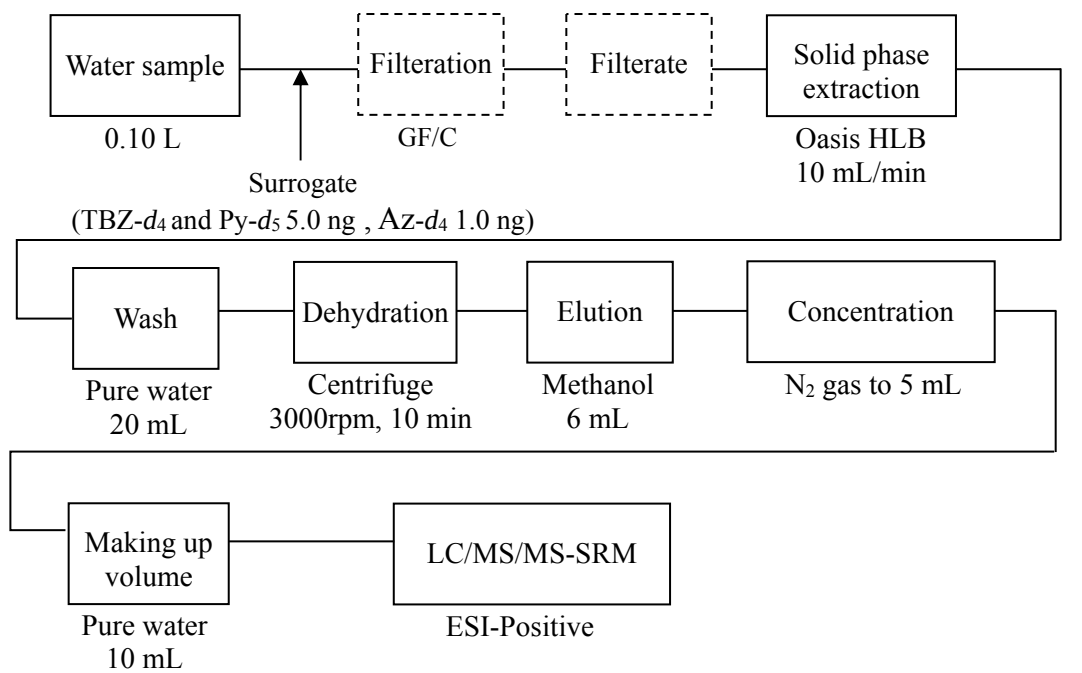
2-(1,3-Thiazol-4-yl)-1*H*-benzoimidazole (Thiabendazole)

Pyrimethanyl

Azoxystrobin

(*Z*)-Azoxystrobin

This method provides a procedure for the determination of thiabendazole (TBZ), pyrimethanyl (Py), azoxystrobin (Az) and (*Z*)-azoxystrobin (z-Az) in water samples by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC/MS/MS). After 10 µL of surrogates (thiabendazole-*d*₄ and pyrimethanyl-*d*₅ (0.50 ng/µL), azoxystrobin-*d*₄ (0.1 ng/µL)) is spiked into 0.10 L of water sample, the sample is passed through a preconditioned solid phase extraction cartridge (Oasis HLB) at a flow rate of 10 mL/min. After the cartridge is washed with 20 mL of pure water, the cartridge is dried with centrifugation at 3000 rpm, 10 min. The cartridge is eluted with 6 mL of methanol and the eluate is concentrated to about 5 mL under N₂ gas flow and made up to 10 mL with pure water for LC/MS/MS-SRM (ESI positive) analysis. The method detection limits (MDL) of TBZ, Py, Az and z-Az are 0.40 ng/L, 0.17 ng/L, 0.75 ng/L and 0.31 ng/L, respectively. Recovery tests were carried out using river water and seawater samples spiked with TBZ, Py, Az and z-Az, which the concentration were adjusted to 2.0 ng/L (river water) and 10 ng/L (seawater). Mean recovery rates of TBZ in river water and seawater samples were 108% (coefficient of variation: 3.9%) and 100% (coefficient of variation: 1.7%), respectively. Mean recovery rates of Py were 98% (coefficient of variation: 2.3%) and 102% (coefficient of variation: 0.8%), respectively. Mean recovery rates of Az were 101% (coefficient of variation: 9.6%) and 97% (coefficient of variation: 1.9%), respectively. Mean recovery rates of z-Az were 104% (coefficient of variation: 3.9%) and 105% (coefficient of variation: 1.8%), respectively. The method was applied to river water and seawater samples in Iwate prefecture. The concentrations of TBZ, Py, Az and z-Az in river water and seawater samples were below detection limit.



if necessary

物質名	分析法フローチャート	備 考
[1] 2-(1,3-チアゾール-4-イル)-1<i>H</i>-ベンゾイミダゾール 別名：チアベンダゾール [2] ピリメタニル [3] アゾキシストロビン [4] (Z)-アゾキシストロビン	【水質】 <pre> graph TD A[水質試料 0.10 L] --> B[ろ過 GF/C] C[ろ液] --> D[固相抽出 Oasis HLB Plus 10 mL/min] E[サロゲート内標準添加 (TBZ-d4, Py-d5 各 5.0 ng, Az-d4 1.0 ng)] --> B D --> F[洗浄 精製水 20 mL] F --> G[脱水 遠心分離 3000 rpm 10 min] G --> H[溶出 メタノール 6 mL] H --> I[濃縮 窒素気流下 5 mL] I --> J[定容 精製水 10 mL] J --> K[LC/MS/MS-SRM ESI-Positive] L[必要に応じて実施] </pre>	分析原理： LC/MS/MS-SRM ESI-Positive 検出下限値： 【水質】(ng/L) [1] 0.40 [2] 0.17 [3] 0.75 [4] 0.31 分析条件： 機器 LC : Agilent 1200 MS : Agilent 6460 Jet Stream カラム Agilent 製 Poroshell120 EC-C18 150 mm ×2.1 mm, 2.7 μm