

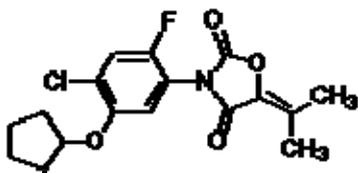
3-(4-クロロ-5-シクロペンチルオキシ-2-フルオロフェニル)-5-イソプロピリデン-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン
(ペントキサゾン)

N-(1,2-ジメチルプロピル)-*N*-エチルチオカルバミン酸
S-ベンジル

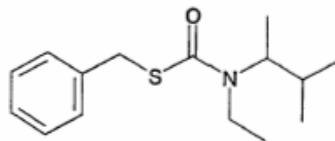
(エスプロカルブ)

α, α -トリフルオロ-2,6-ニジトロ-*N,N*-ジプロピル-*p*-トルイジン
(トリフルラリン)

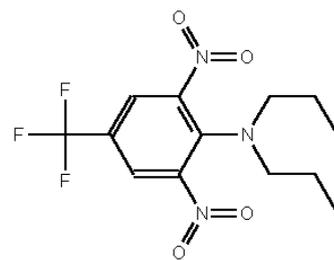
【対象物質及び構造式】



ペントキサゾン
CAS 110956-75-7



エスプロカルブ
CAS 85785-20-2



トリフルラリン
CAS 1582-09-8

【物理化学的性状】

別名	分子式	分子量	水溶解度(mg/L)	log Pow	蒸気圧(Pa)
ペントキサゾン	C ₁₇ H ₁₇ ClFNO ₄	335.32	0.216(25°C)	4.66	<1.11×10 ⁻⁵
エスプロカルブ	C ₁₅ H ₂₃ NOS	265.4	4.9(20°C)	4.62	0.01(25°C)
トリフルラリン	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	353.78	<1	6.0	0.0269(29.5°C)

出典：農業ハンドブック 2005年度版(改訂新版)

【用途・毒性等】

ペントキサゾン

水田用除草剤、1997年登録、魚毒性 C 類

コイ：7.58 mg/L(96 hr LC₅₀)、オオミジンコ：0.51 mg/L (48 hr EC₅₀)、

藻類：1.31 µg/L (0-72 hr EbC₅₀)

エスプロカルブ

チオカバメート系除草剤、1988年登録、魚毒性 B 類

コイ：1.52 mg/L(48 hr LC₅₀)、ミジンコ：1.9 mg/L(3 hr EC₅₀)

トリフルラリン

ジニトロアニリン系除草剤(土壌処理剤)、1966年登録、魚毒性 B-s 類

コイ：40 mg/L、ミジンコ：4.2 mg/L

§ 1 分析法

(1) 分析法概要

底質試料 20 g (湿泥) をアセトン抽出 (振とう・超音波又は高速溶媒抽出装置) し、アセトン抽出液を 5%食塩水に加えて、ヘキサンで抽出する。ヘキサン層を脱水、濃縮後、グラファイトカーボンカートリッジで精製した後、さらにフロリジルカラムクロマトグラフィー又は Gel Permeation Chromatography (GPC) (注 1) で精製し、GC/MS-SIM 法で測定する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

トリフルラリン標準品：残留農薬試験用 和光純薬工業株式会社製

エスプロカルブ標準品：残留農薬試験用 和光純薬工業株式会社製

ペントキサゾン標準品：残留農薬試験用 和光純薬工業株式会社製

トリフルラリン(ジ-*n*-プロピル-*d*₁₄)：100 µg/mL(98%、*n*-ヘキサン溶液) CIL社製

ヘキサン、アセトン、ジクロロメタン、シクロヘキサン：残留農薬・PCB 試験用(5000

倍濃縮品)

塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用

グラファイトカーボンカートリッジ：スペルクリン ENVI-Carb (500 mg / 6 mL)
SUPELCO 社製

フロリジル：フロリジル PR(150~250 μm) 和光純薬工業株式会社製 使用前に
130 °Cで16時間以上活性化したもの

精製水：MilliQ gradient A10 Millipore 社製

珪藻土：ASE Prep DE DIONEX 社製(注2)

【器具】

振とう器：固液抽出及び液々抽出に用いる。

ロータリーエバポレーター(恒温槽付き)：抽出液の濃縮に用いる。

超音波洗浄器：底質試料の超音波照射に用いる。

遠心分離機：底質試料の抽出液の分離に用いる。

高速溶媒抽出装置：ダイオネクス社製 ASE300、底質試料の抽出に用いる。

GPC カラム：昭和電工社製 CLNpak PAE-2000 AC (20 mmφ×300 mm)、抽出溶液の
クリーンアップに用いる。

遠沈管(100 mL)、分液ロート (1 L)、トールビーカー(200 mL)、ナス型フラスコ
(50 mL、100 mL、200 mL)、スピッツ型共栓付き試験管(10 mL)、カラムクロマ
ト管 (内径 1 cm、長さ約 30 cm)、マイクロシリンジ

(3) 分析法

【試料の採取及び採取試料の保存】

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。なお、
トリフルラリンは光分解するため、遮光保存すること。

【試料の前処理】

[振とう・超音波抽出]

湿泥 20 gを 100 mL共栓付遠沈管に量り取り、トリフルラリン(ジ-*n*-プロピル-*d*₁₄) 2
μg/mLを 10 μL(20 ng)添加し、十分混合した後、アセトン 30 mLを加えて密栓し振と
う器を用いて、10 分間振とう抽出を行う。さらに超音波洗浄器を用いて 10 分間超音
波抽出を行う。遠沈管は共栓を取り外して遠心器を用いて 2000 rpmで 10 分間遠心分
離を行い、上澄みのアセトン抽出液は、あらかじめ 5%塩化ナトリウム溶液 500 mL
を入れた分液ロートに移す。このアセトン抽出操作をもう 1 回繰り返す、アセトン抽
出溶液は分液ロートに移す。分液ロートにヘキサン 50 mLを加え、振とう器を用いて
10 分間振とう抽出を行う。十分静置後、ヘキサン層を 200 mLトールビーカーに移す。
水層はヘキサン 50 mLを加えて再度振とう抽出し、ヘキサン層を合わせて、無水硫酸

ナトリウムで脱水する。抽出液は、ヘキサンで 200 mLナス型フラスコに洗いこみ、ロータリーエバポレーターを用いて約 2 mLまで減圧濃縮して、試料抽出液を得る。

[高速溶媒抽出]

湿泥 20 gを 100 mL遠沈管に量り取り、トリフルラリン(ジ-n-プロピル- d_{14}) 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ を 10 μL (20 ng)添加し、さらに分散剤として珪藻土を適量加え十分混合した後、抽出用セルに移し込む。遠沈管の壁面に残った底質は、少量の珪藻土を追加し良く攪拌し、抽出用セルに洗い込む。この操作を数回繰り返す、できるだけ壁面に付着した底質をセルへ移し込む。加える珪藻土の量は 66 mLセルの場合、約 10 g程度であり、できるだけセル上面に隙間ができないようにする。セル及び抽出溶液を受けるボトルを装置にセットし、抽出を行う。高速溶媒抽出装置の抽出条件の例を表 1 に示す(注 3)。この条件での溶出溶媒量は約 120 mL程度で、[振とう・超音波抽出]でのヘキサン抽出以降の操作を行う。また、底質と珪藻土を混合した遠沈管は、少量のアセトンを用いて 5%塩化ナトリウム溶液に洗い込む。

表 1 ASE 抽出条件の例

Cell	66ml
珪藻土	10g
Oven Temperature	100°C
System Pressure	1500psi
Static Time	10min
Flush Volume	100%
Static cycle	3times
Purge Time	180sec
Solvent	acetone

【試料液の調整】

[活性炭カートリッジカラムによる精製]

ENVI-Carb (500 mg / 6 mL)はあらかじめヘキサン 10 mL で洗浄し、受器に 10 mL スピッツ型共栓付き試験管をセットする。前処理液をパスツールピペットを用いてカートリッジカラムに全量負荷する。ヘキサン 5 mL を用いて少量ずつナス型フラスコを洗い込みながらカートリッジカラムに負荷する。得られた溶出液は、活性フロリジルによる精製を行う場合はそのまま使用し、GPC による精製を行う場合は窒素ガス

等で濃縮し、4 mL に定容する。

〔活性フロリジルによる精製〕

フロリジル PR を 130 °C で約 16 時間（一夜）以上活性化した後、加温状態のまま 5g 量り取り、内径 10 mm のカラムクロマト管にヘキサンで湿式充填し、ヘキサンで洗浄後、無水硫酸ナトリウムを約 2 cm 積層する(注 4)。受器に 100 mL のナス型フラスコをセットした後、試料液をカラムに負荷し、液面をカラムベッドまで下げてから、少量のヘキサンで数回濃縮容器及びカラムの壁面を洗いながら試料をカラムに負荷し、第 1 溶出液としてジクロロメタン：ヘキサン(5：95) 100 mL を流す。この画分は本分析法では測定に使用しない。受器のナス型フラスコを交換し、第 2 溶出液としてジクロロメタン：ヘキサン(20：80) 100 mL を流し、トリフルラリン溶出画分を得る。さらに、受器のナス型フラスコを交換し、第 3 溶出液としてジクロロメタン：ヘキサン(50：50) 50 mL を流し、エスプロカルブ・ペントキサゾン溶出画分を得る。それぞれの溶出画分は、ロータリーエバポレーターを用いて約 1 mL まで減圧濃縮し、ヘキサンを用いて 10 mL スピッツ型共栓付き試験管に洗い込む。窒素ガスで 1 mL まで濃縮し、測定用内標準液 (2 µg/mL) を正確に 10 µL 加えた後、測定用バイアル瓶にパスツールピペットを用いて移す。

〔GPC による精製〕

GPC 装置の操作条件を下記に示す(注 5)。

- ・カラム：昭和電工 Shodex CLNpak PAE-2000 (20 mm φ × 300 mm)
- ・移動相及び流速：シクロヘキサン：アセトン (5：95) 4 mL/min
- ・カラム温度：40 °C
- ・注入量：2 mL
- ・サイクルタイム：30 min

試料液 2 mL を G P C 装置に注入し、14～16 分の分画を分取する。分画溶液は、窒素ガスで 0.5 mL まで濃縮し、測定用内標準液 (2 µg/mL) を正確に 5 µL 加えた後、測定用バイアル瓶にパスツールピペットを用いて移す。

【空試験液の調製】

試料を用いないで、【試験の前処理】及び【試料液の調製】の項に従った操作をして得た試料液を空試験液とする。

【標準液の調製】

各標準物質を 10 mg 精秤し、ヘキサンで正確に 100 mL とし、100 mg/L の標準原液

を調整する。各標準原液を分取し、ヘキサンで 10 mg/L の混合標準溶液を調整する。この標準原液を適宜ヘキサンで希釈して 2~100 ng/mL の検量線用標準溶液を作成する。各濃度の検量線用標準溶液にはサロゲート及び内標準を 20 ng/mL の濃度になるように添加する(注 6)。

【サロゲート溶液の調整】

トリフルラリン(ジ-*n*-プロピル- d_{14}) : 標準液 (100 $\mu\text{g/mL}$) をヘキサンで希釈し、2 $\mu\text{g/mL}$ のサロゲート溶液を調整する。

【内標準溶液の調整】

フェナントレン- d_{10} とクリセン- d_{12} をそれぞれ 10 mg精秤し、ヘキサン 100 mLに溶解させ、100 $\mu\text{g/mL}$ の内標準原液を調製する。各内標準原液を分取し、ヘキサンで 2 $\mu\text{g/mL}$ の内標準溶液を調整する。

【測定】

[測定条件]

GC/MS : GC ; Agilent6890, MS ; JMS-AMsun

カラム DB-5 MS 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm (J&W)(注 7)

カラム温度 50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) – 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – 120 $^{\circ}\text{C}$ (0 min) – 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ – 310 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)

注入方法 スプリットレス 注入口温度 250 $^{\circ}\text{C}$

注入量 1 μL キャリアーガス ヘリウム(1 mL/min)

インターフェース温度 240 $^{\circ}\text{C}$ イオン源温度 210 $^{\circ}\text{C}$

イオン化電圧 70eV 検出モード SIM

モニターイオン トリフルラリン : 264 (306),

トリフルラリン (ジ-*n*-プロピル- d_{14}) : 315 (267)

エスプロカルブ : 222 (162), フェナントレン- d_{10} : 188

ペントキサゾン : 285 (187), クリセン- d_{12} : 240

[検量線]

標準溶液 1 μL をGC/MSに注入し、標準物質とサロゲート物質 (又は内標準物質) のピーク面積比及び濃度比から検量線を作成する。トリフルラリンはトリフルラリン (ジ-*n*-プロピル- d_{14}) により、エスプロカルブはフェナントレン- d_{10} により、ペントキサゾンはクリセン- d_{12} により定量する。

[定量]

試料液 1 μL を GC/MS に注入し、標準物質とサロゲート物質 (又は内標準物質) の

ピーク面積比及び濃度比から検量線により検出量を求める。

[濃度の算出]

試料中の濃度(ng/g-dry) = 検出量(ng/mL) × 最終液量(mL) ÷ 試料量(g-dry)

ただし、GPC による精製を実施し、全量を分析しなかった場合は、
定容量(mL) ÷ 分取量(mL) を乗じる。

[装置検出下限(IDL)]

本分析に用いた GC/MS の IDL を次に示す(注 8)。

物質名	IDL (ng)	試料量 (g-dry)	最終液量 (mL)	ID試料換算値 (ng/g-dry)
トリフルリン	0.37	10	1.0	0.037
エスプロカルブ	0.24	10	1.0	0.024
ペントキサゾン	0.52	10	1.0	0.052

[検出下限(MDL)及び定量下限(MQL)]

本測定方法による検出下限及び定量下限を次に示す(注 9)。

物質名	前処理法	試料量 (g-dry)	最終液量 (mL)	検出下限 (ng/g-dry)	定量下限 (ng/g-dry)
トリフルリン	振とう抽出-フロリジル	6.0	1.0	0.11	0.29
	ASE抽出-フロリジル	6.0	1.0	0.044	0.11
	振とう抽出-GPC	6.0	0.5	0.098	0.25
	ASE抽出-GPC	6.0	0.5	0.14	0.35
エスプロカルブ	振とう抽出-フロリジル	6.0	1.0	0.12	0.32
	ASE抽出-フロリジル	6.0	1.0	0.081	0.21
	振とう抽出-GPC	6.0	0.5	0.16	0.42
	ASE抽出-GPC	6.0	0.5	0.17	0.44
ペントキサゾン	振とう抽出-フロリジル	6.0	1.0	0.091	0.24
	ASE抽出-フロリジル	6.0	1.0	0.10	0.26
	振とう抽出-GPC	6.0	0.5	0.10	0.26
	ASE抽出-GPC	6.0	0.5	0.11	0.29

注 解

(注 1) フロリジルカラムクロマトグラフィーと GPC のどちらかを選択することができる。夾雑物が多い試料の場合は、フロリジルカラムクロマトグラフィーでは精製が不十分な場合があり、GPC のほうが望ましいこともある。

(注 2) 珪藻土は、あらかじめ ASE 抽出条件 (温度は 150 °C 程度) で洗浄して使用すること。珪藻土のロットによっては、ブランク抽出溶液が薄く黄色に着色することがある。

(注 3) オープンの加温温度は 150 °C 以上の高温は望ましくない。珪藻土由来と推定

される夾雑物のマトリックス効果により定量値が高くなる場合がある。

- (注 4) カラムは、ロットや活性度によって溶離パターンが変化する場合があるので、予め、溶離パターン、コンタミネーション及び妨害物質の有無等を必ず確認しておくこと。
- (注 5) カラムの劣化の程度、装置の仕様により、保持時間は変化するので、予め溶離パターンをチェックする必要がある。今回の操作条件では、トリフルラリンは 14～15 分に、エスプロカルブとペントキサゾン は 15～16 分に溶出したので、本分析法では 14～16 分を分取することとした。
- (注 6) サロゲート及び内標準物質の添加量は使用する GC/MS の感度等により適宜変更しても良い。
- (注 7) エスプロカルブとペントキサゾンは、選択するカラムによっては底質中に多量に存在するフタル酸エステル類とリテンションタイムが一致し、定量の際妨害する可能性がある。
- (注 8) 装置検出下限 (IDL) は、「化学物質環境汚染実態調査の手引き (平成 17 年度版)」(平成 18 年 3 月)に従って、次のとおり算出した。

物質名	トリフルラリン	エスプロカルブ	ペントキサゾン
試料量(g-dry)	10	10	10
最終液量(mL)	1.0	1.0	1.0
注入液濃度(ng/mL)	2.0	1.0	2.0
装置注入量(mL)	1.0	1.0	1.0
結果1(ng/mL)	1.93	0.94	2.22
結果2(ng/mL)	1.90	0.85	2.01
結果3(ng/mL)	2.06	0.89	1.97
結果4(ng/mL)	1.89	0.83	2.12
結果5(ng/mL)	2.11	0.89	1.84
結果6(ng/mL)	2.03	0.87	1.87
結果7(ng/mL)	1.91	1.00	2.16
結果8(ng/mL)	2.09	0.98	1.81
平均値(ng/mL)	1.998	0.900	1.968
標準偏差	0.0972	0.0630	0.137
n=8,t(n-1,0.05)	1.89	1.89	1.89
IDL(ng/mL)	0.37	0.24	0.52
IDL試料換算値(ng/g-dry)	0.037	0.024	0.052
S/N	9.1	10	9.6
CV(%)	4.9	7.0	7.0

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

- (注 9) 測定方法の検出下限 (MDL) 及び定量下限 (MQL) は、「化学物質環境汚染実態調査の手引き (平成 17 年度版)」(平成 18 年 3 月)に従って、次のとおり算出した。

振とうアセトン抽出-GPC	トリフルラリン	エスプロカルブ	ヘントキサゾン
試料量(g-dry)	6.0	6.0	6.0
標準添加量(ng)	3.0	3.0	3.0
試料換算濃度(ng/g-dry)	0.3	0.3	0.3
最終液量(mL)	0.5	0.5	0.5
注入液濃度(ng/mL)	3.0	3.0	3.0
装置注入量(μL)	1.0	1.0	1.0
操作ブランク平均(ng/g)	ND	ND	ND
無添加平均(ng/g)	ND	ND	ND
MDL-1	2.06	2.24	2.86
MDL-2	2.19	2.74	3.12
MDL-3	1.83	2.65	2.99
MDL-4	1.93	2.87	3.18
MDL-5	1.98	2.86	2.97
MDL-6	2.24	2.98	2.91
MDL-7	2.17	2.92	3.31
平均	2.054	2.753	3.048
標準偏差	0.152	0.252	0.159
n=7:t(n-1,0.05)	1.94	1.94	1.94
MDL(ng/g-dry)	0.098	0.16	0.103
MQL(ng/g-dry)	0.25	0.42	0.26
CV(%)	7.4	9.1	5.2

振とうアセトン抽出-フロリシール	トリフルラリン	エスプロカルブ	ヘントキサゾン
試料量(g-dry)	6.0	6.0	6.0
標準添加量(ng)	3.0	3.0	3.0
試料換算濃度(ng/g-dry)	0.3	0.3	0.3
最終液量(mL)	1.0	1.0	1.0
注入液濃度(ng/mL)	3.0	3.0	3.0
装置注入量(μL)	1.0	1.0	1.0
操作ブランク平均(ng/g)	ND	ND	ND
無添加平均(ng/g)	ND	ND	ND
MDL-1	2.26	2.01	2.21
MDL-2	2.30	2.24	2.37
MDL-3	2.67	2.29	2.50
MDL-4	2.33	2.39	2.52
MDL-5	2.36	1.93	2.52
MDL-6	2.10	2.45	2.61
MDL-7	2.37	2.16	2.31
平均	2.342	2.211	2.436
標準偏差	0.171	0.191	0.141
n=7:t(n-1,0.05)	1.94	1.94	1.94
MDL(ng/g-dry)	0.11	0.12	0.091
MQL(ng/g-dry)	0.29	0.32	0.24
CV(%)	7.3	8.6	5.8

ASEアセトン抽出-GPC	トリフルラリン	エスプロカルブ	ヘントキサゾン
試料量(g-dry)	6.0	6.0	6.0
標準添加量(ng)	3.0	3.0	3.0
試料換算濃度(ng/g-dry)	0.3	0.3	0.3
最終液量(mL)	0.5	0.5	0.5
注入液濃度(ng/mL)	3.0	3.0	3.0
装置注入量(μL)	1.0	1.0	1.0
操作ブランク平均(ng/g)	ND	ND	ND
無添加平均(ng/g)	ND	ND	ND
MDL-1	2.78	2.97	2.93
MDL-2	2.44	2.72	3.12
MDL-3	2.32	2.76	2.91
MDL-4	2.92	2.73	3.07
MDL-5	2.51	2.78	3.16
MDL-6	2.70	3.22	3.29
MDL-7	2.72	3.38	3.38
平均	2.627	2.938	3.121
標準偏差	0.213	0.265	0.173
n=7:t(n-1,0.05)	1.94	1.94	1.94
MDL(ng/g-dry)	0.14	0.17	0.11
MQL(ng/g-dry)	0.35	0.44	0.29
CV(%)	8.1	9.0	5.6

ASEアセトン抽出-フロリシール	トリフルラリン	エスプロカルブ	ヘントキサゾン
試料量(g-dry)	6.0	6.0	6.0
標準添加量(ng)	3.0	3.0	3.0
試料換算濃度(ng/g-dry)	0.3	0.3	0.3
最終液量(mL)	1.0	1.0	1.0
注入液濃度(ng/mL)	3.0	3.0	3.0
装置注入量(μL)	1.0	1.0	1.0
操作ブランク平均(ng/g)	ND	ND	ND
無添加平均(ng/g)	ND	ND	ND
MDL-1	2.41	2.10	2.47
MDL-2	2.33	2.32	2.09
MDL-3	2.42	2.17	2.13
MDL-4	2.47	2.27	2.12
MDL-5	2.52	2.41	2.31
MDL-6	2.51	2.16	2.02
MDL-7	2.40	2.07	2.27
平均	2.437	2.214	2.201
標準偏差	0.067	0.124	0.156
n=7:t(n-1,0.05)	1.94	1.94	1.94
MDL(ng/g-dry)	0.044	0.08	0.10
MQL(ng/g-dry)	0.11	0.21	0.26
CV(%)	2.8	5.6	7.1

※MDL= t (n-1, 0.05) × σ n-1 × 2

※MQL= σ n-1 × 10

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

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。

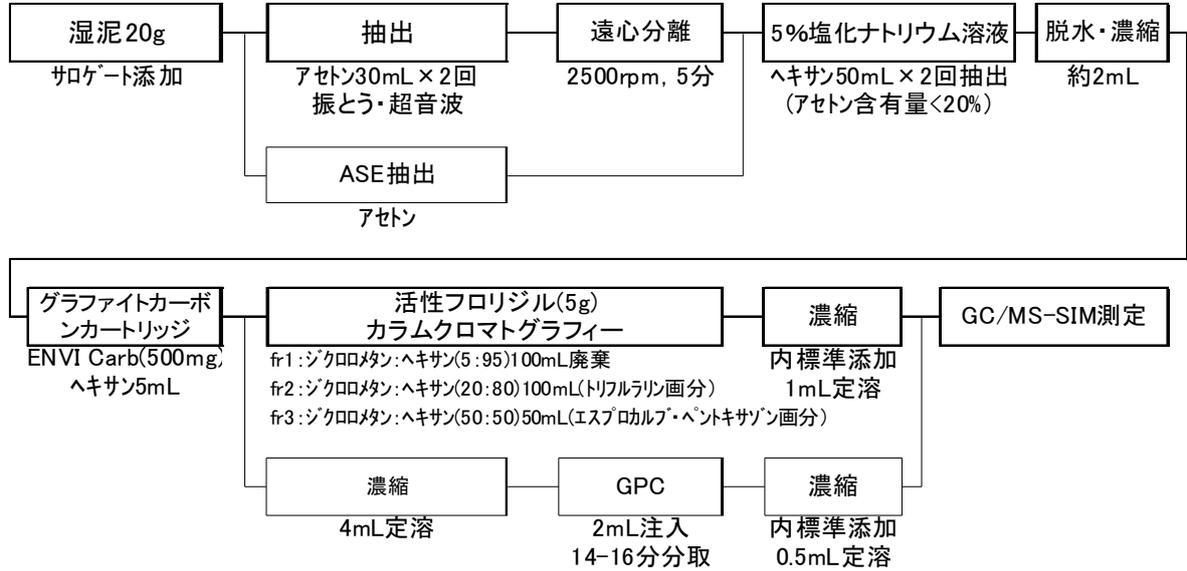


図1 分析フロー

〔検量線〕

検量線の一例を次に示す。

トリフルラン

エスプロカルブ

ペントキサゾン

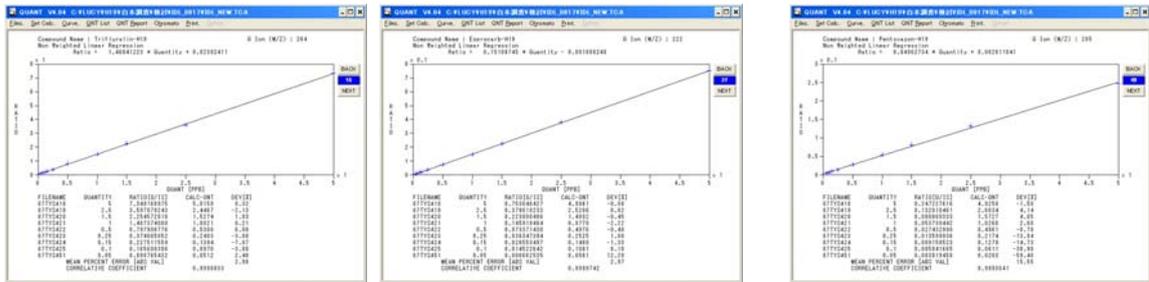
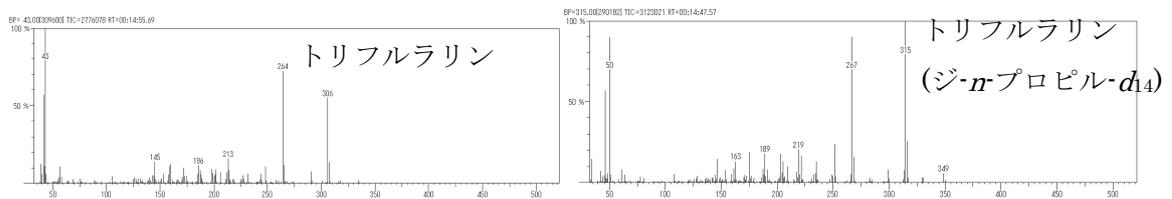


図2 検量線 (サロゲート物質又は内標準物質 20ng/mL、対象物質 1~100ng/mL)

〔マススペクトル及びクロマトグラム〕

マススペクトルを図3、クロマトグラムを図4に示す。



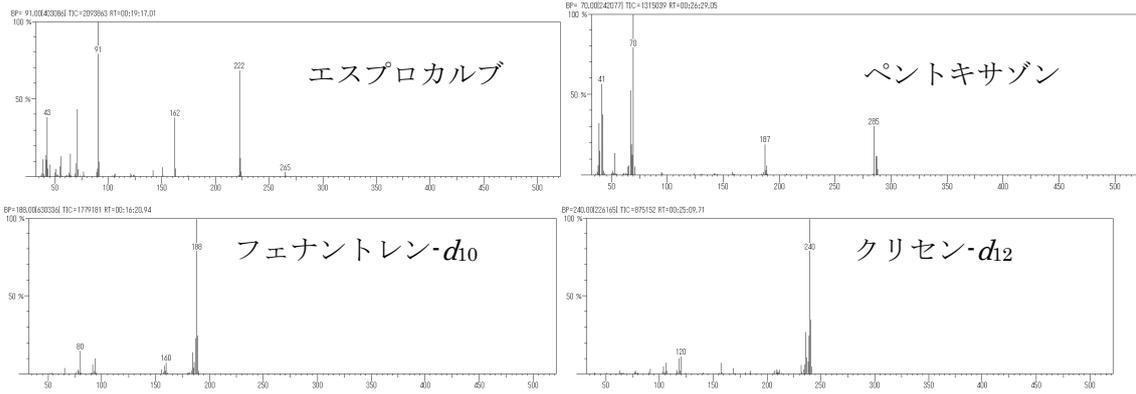


図3 マスペクトル

54mix 20ng 2/12 DB5MS26b

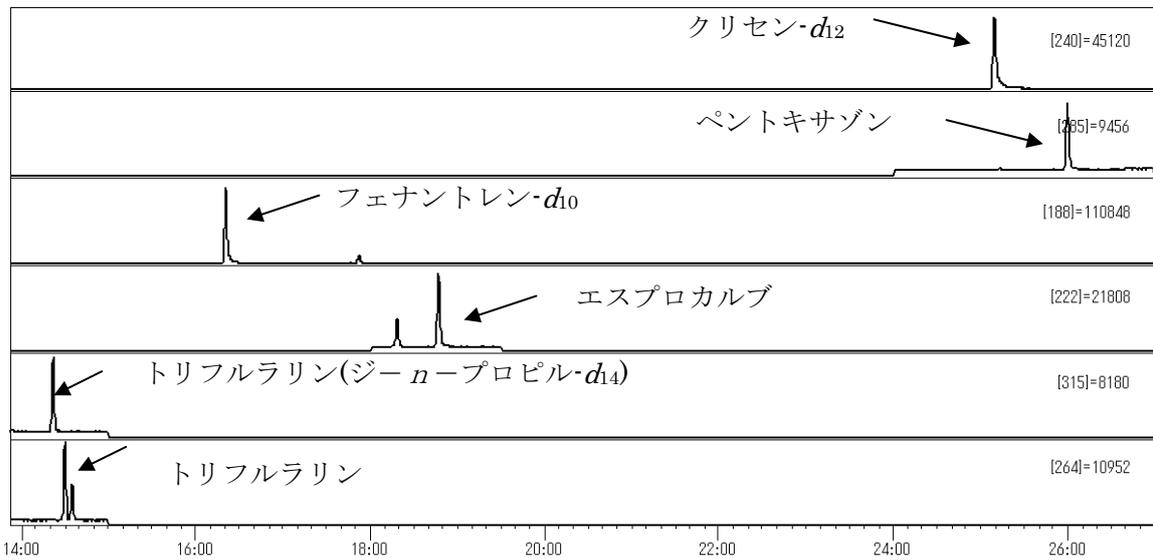


図4 クロマトグラム

[ヘキサン抽出時のアセトン含有量の影響]

アセトン抽出液を 5%食塩水に添加し、ヘキサンで抽出する際のアセトン含有量の影響を検討した結果を図 5 に示す。アセトン含有量が 30%になるとトリフルラリンの回収率が 80%以下になることが判明したので、アセトン含有量は 20%以下なるように適宜 5%食塩水の量を調整することが望ましい。

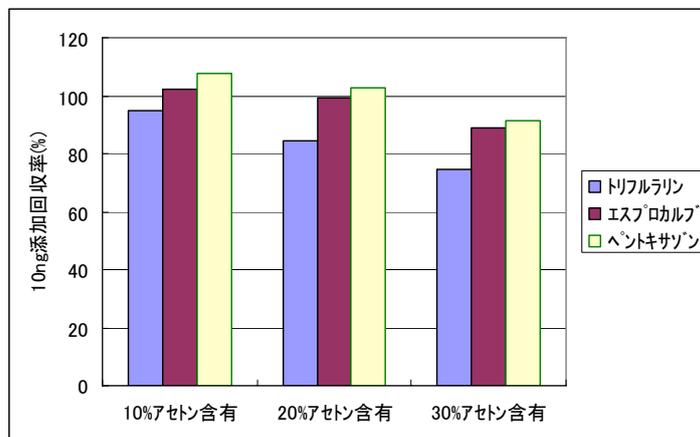


図5 ヘキサン抽出時のアセトン含有量の影響

[クリーンアップ]

- ・スペルクリン Envi-carb (500 mg / 6 mL) の溶出試験結果を表 2 に示す。

表 2 スペルクリン Envi-carb (500 mg / 6 mL) の溶出試験結果

Envi-carb	ヘキサン 0-5mL	ヘキサン 5-10mL
トリフルラリン	106%	0%
エスプロカルブ	106%	0%
ペントキサゾン	100%	1%

- ・活性フロリジル(5 g) : 和光純薬フロリジル PR (150~250 μm) の溶出試験結果を表 3 に示す。

表 3 活性フロリジル(5 g)の溶出試験結果

活性フロリジル (5g)	fr1 (5%ジクロロメタン/ヘキサン)	fr2 (20%ジクロロメタン/ヘキサン)	fr3 (50%ジクロロメタン/ヘキサン)
	100mL	100mL	50mL
トリフルラリン	0%	89%	0%
エスプロカルブ	0%	0%	74%
ペントキサゾン	0%	0%	80%

- ・GPC の溶出試験結果を表 4 に示す。

表 4 GPC の溶出試験結果

GPC	14-15min	15-16min
トリフルラリン	76%	0.7%
エスプロカルブ	0%	92%
ペントキサゾン	0.9%	95%

[分解性試験]

分解性スクリーニングの結果を表 5 に示す。

表 5 分解性スクリーニングの結果

		1時間後	5日後	
			明所	暗所
トリフルラリン	pH5	101%	0%	90%
	pH7	95%	0%	94%
	pH9	100%	1%	95%
エスプロカルブ	pH5	118%	106%	112%
	pH7	114%	112%	117%
	pH9	117%	113%	114%
ペントキサゾン	pH5	109%	74%	100%
	pH7	100%	11%	109%
	pH9	21%	0%	1%

[添加回収試験]

添加回収試験結果を表 6 に示す。添加回収試験には海域の底質試料（岡山県水島沖）を使用した。

表 6 添加回収試験結果

物質名	試料量(g)	添加量(ng)	測定回数	検出濃度(ng/g)	回収率(%)	変動係数(%)
トリフルラリン	20	20	6	1.08	108	5.0
エスプロカルブ	20	20	6	1.01	101	9.5
ペントキサゾン	20	20	6	0.88	88	5.7

〔標準溶液及び底質試料のクロマトグラム〕

標準溶液、環境試料(底質無添加、底質添加)のクロマトグラムを図 6～8 に示す。MDL の算出用試料を選定する際、一部の河川底質にはペントキサゾンとエスプロカルブが検出されたので、いずれの物質も検出されなかった海域の底質試料（岡山県大府島東南沖）を使用した。なお、この試料の水分は 70%，強熱減量は 10%であった。

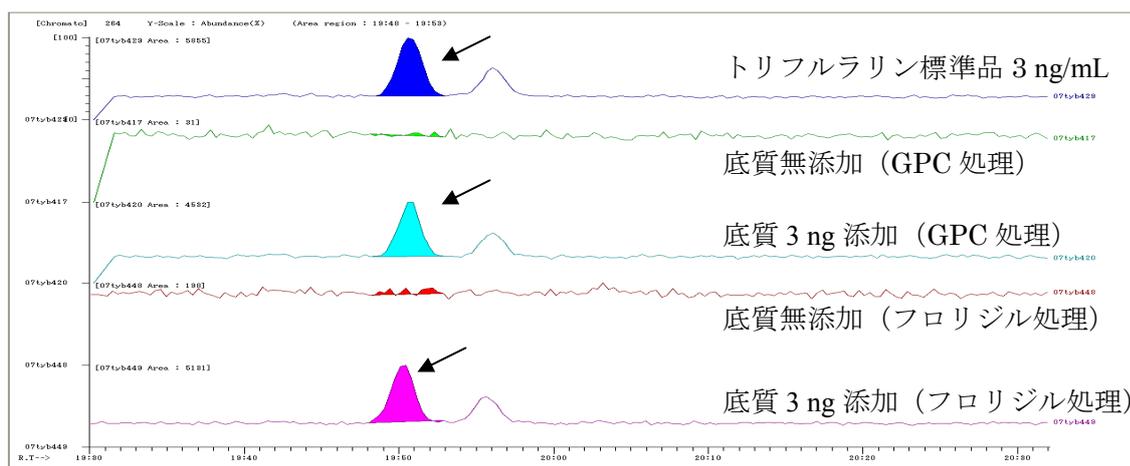


図 6 トリフルラリンのマスククロマトグラム

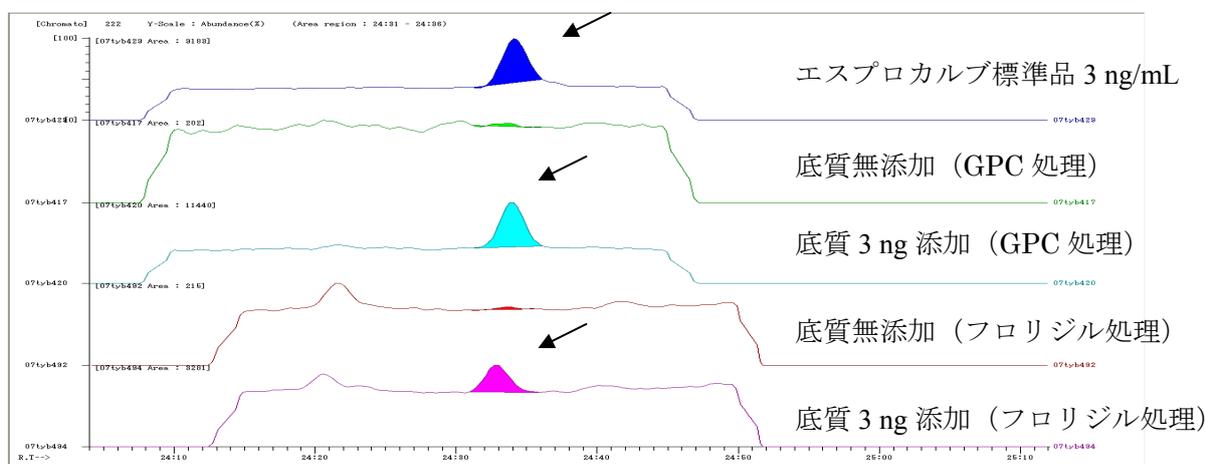


図 7 エスプロカルブのマスククロマトグラム

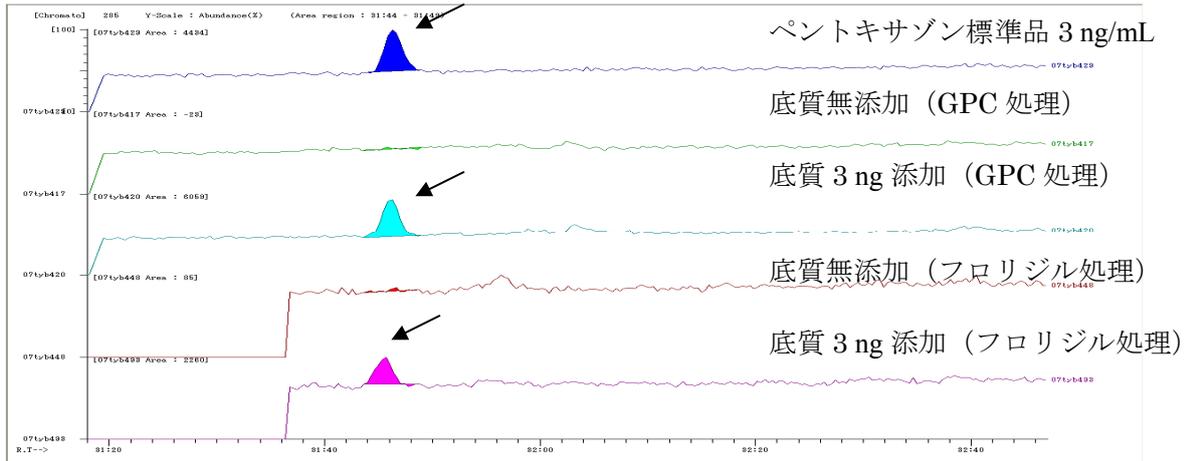


図8 ペントキサゾンのマスクロマトグラム

〔環境試料の分析例 (活性フロリジル処理)〕

環境試料(底質)の分析例を図9～11に示す。水田地帯を流れる2級河川の下流域でペントキサゾンとエスプロカルブが検出された。トリフルラリンは、痕跡程度存在することが確認された。

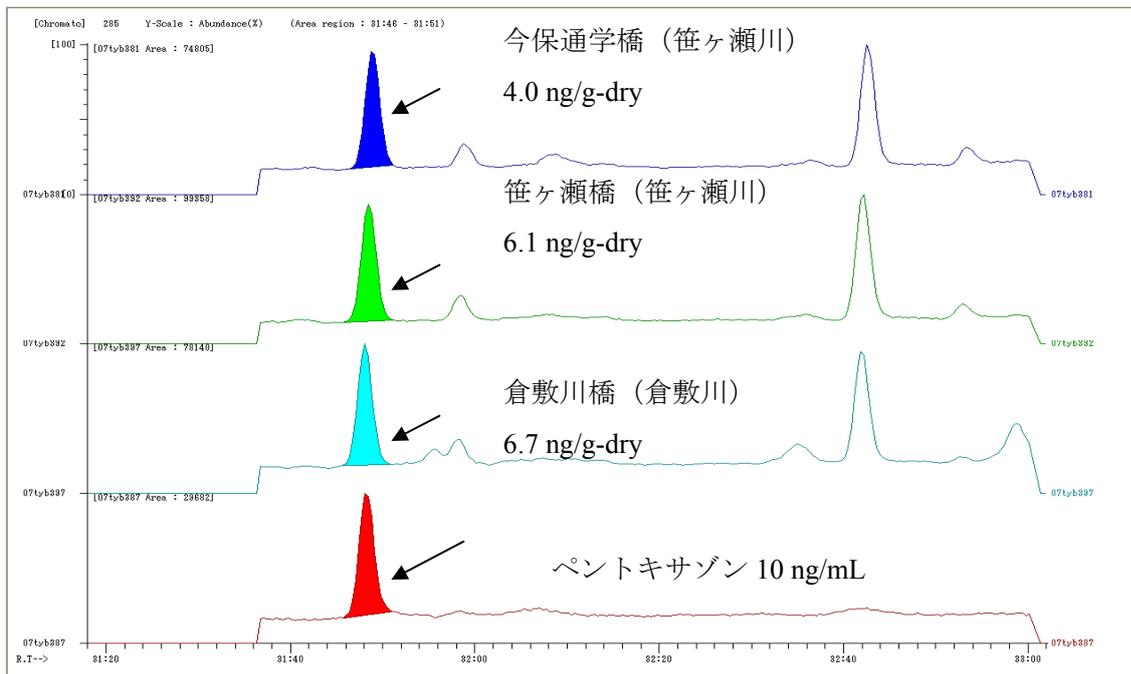


図9 環境試料(底質：ペントキサゾン)のクロマトグラム

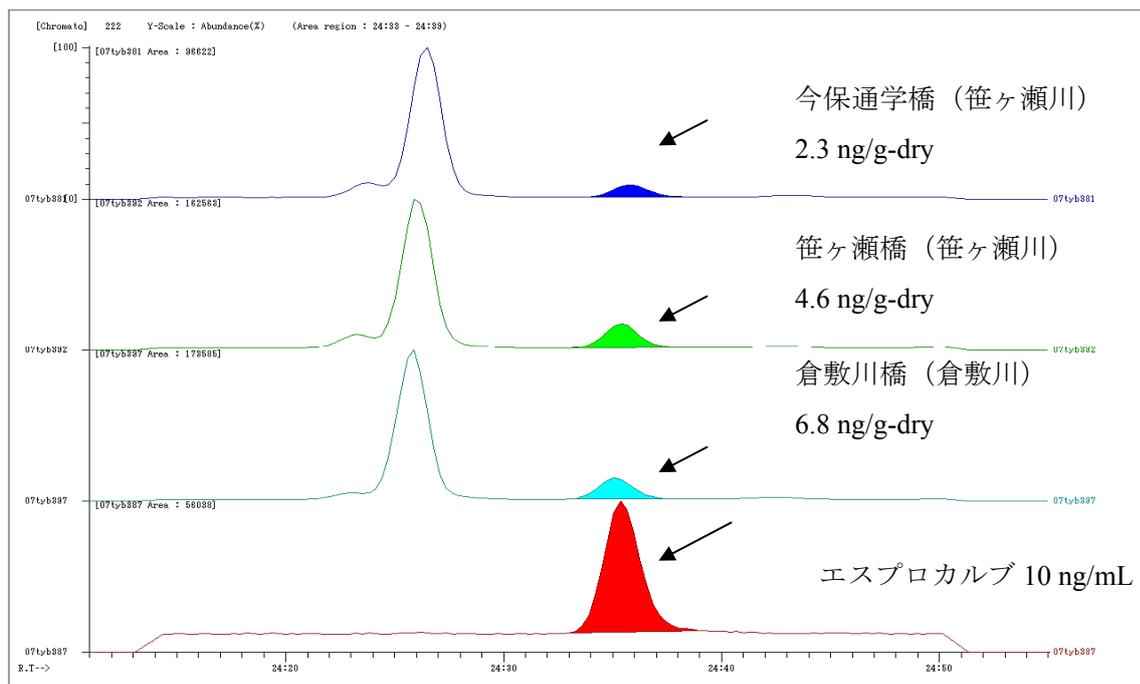


図 1 0 環境試料(底質：エスプロカルブ)のクロマトグラム

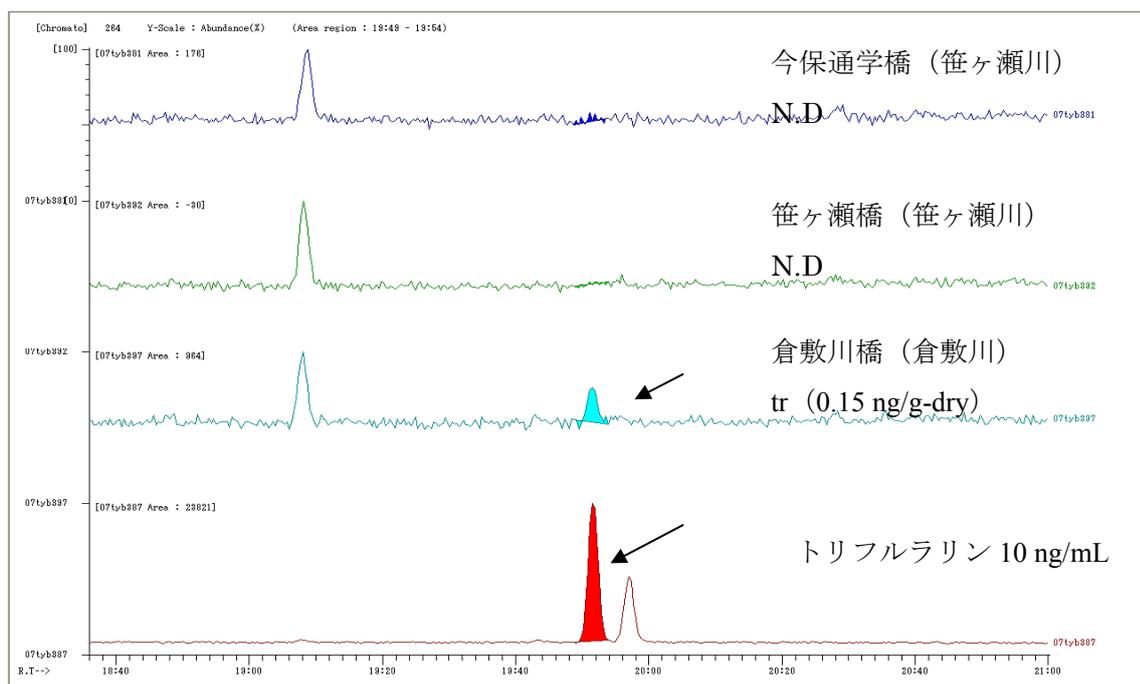


図 1 1 環境試料(底質：トリフルラリン)のクロマトグラム

【評価】

本法により底質試料中の 3 種類の除草剤が 0.29~0.44 ng/g-dry レベルで定量可能である

【参考文献】

環境庁環境保健部保健調査室：トリフルラリン，ツマサイド；平成 5 年度化学物質分析法開発調査報告書，35-55(1994)

【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

電 話：086-298-2681 FAX：086-298-2088

担当者：吉岡敏行，劔持堅志

E-mail：toshiyuki_yoshioka@pref.okayama.lg.jp

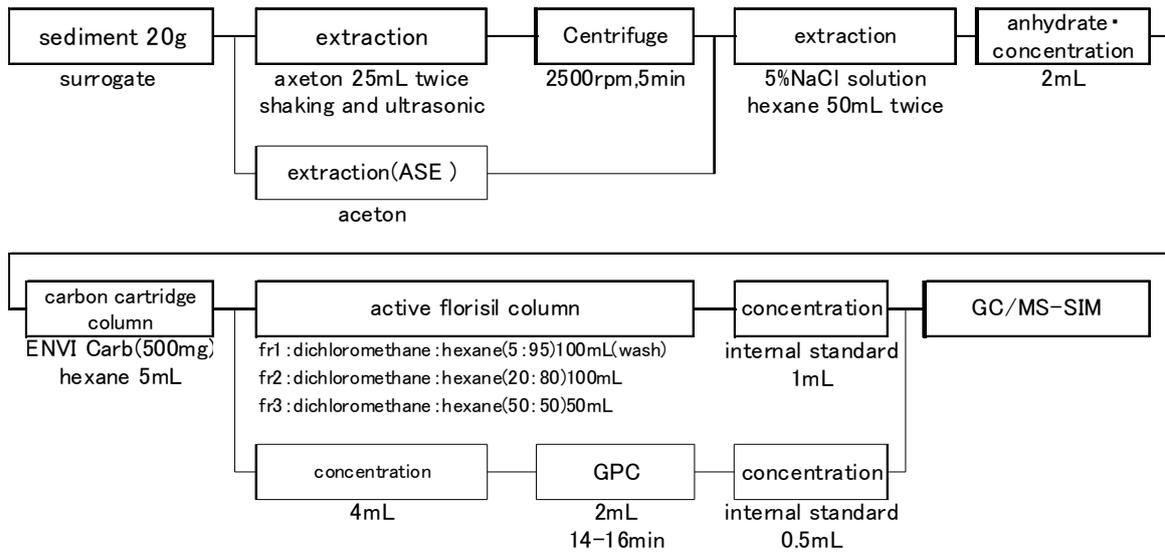
3-(4-Chloro-5-cyclopentyloxy-2-fluorophenyl)-5-isopropylidene-1,3-oxazolidine-2,4-dione (pentoxazone)

S-Benzyl 1,2-Dimethylpropyl(ethyl)thiocarbamate (esprocarb)

α,α,α -Trifluoro-2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-*p*-toluidine (trifluralin)

This method is suitable for the determination of pentoxazone, esprocarb and trifluralin in sediment by gas-chromatography/mass spectrometry with selected-ion monitoring (GC/MS-SIM). Twenty gram of a sediment sample is added 20ng trifluralin (di-*n*-propyl-*d*₁₄) as surrogate, and extracted twice with 30 mL of acetone using shaking machine and ultrasonic bath, then centrifuged at 2500 rpm for 5 min. The extraction method is possible in Accelerated Solvent Extractor (ASE). The acetone extract is added to 5% sodium chloride solution and extracted twice with 50 mL of hexane using shaking machine. The hexane extract is dehydrated and concentrated to 1 mL. The concentrated solution is cleaned up by activated carbon cartridge column and activated florisil column (5 g) chromatography. The solution is loaded to activated carbon cartridge column with 5 mL of hexane. The eluate is loaded to activated florisil column, and washed with 100 mL of dichloromethane/hexane (5:95), and eluted with 100 mL of dichloromethane/hexane (20:80), and then eluted with 50 mL of dichloromethane/hexane (50:50). The second eluate and the third eluate are concentrated to 1 mL under nitrogen gas stream, added 20ng internal standard solution (phenanthrene-*d*₁₀ and chrysene-*d*₁₀). For your information, Gel Permeation Chromatography (GPC) is possible replacing with activated florisil column. The analytes are determined by GC/MS-SIM. The instrument detection limit (IDL) is 0.24~0.52ng. The method detection limit (MDL) and the method quantification (MQL) is 0.044~0.17ng/g-dry and 0.11~0.44ng/g-dry, respectively. The average of recoveries (n=6) from 20ng added sea bottom sediments is 108% (trifluralin), 101% (esprocarb) and 88% (pentoxazone). Using this method, the concentration of pesticides in river bottom sediments at 4 sites in Okayama prefecture were determined. The maximum concentrations were 6.8 ng/g-dry (esprocarb) and 6.7ng/g-dry (pentoxazone). Trifluralin was under MDL, but it was detected trace degree.

Flow Chart



物質名	分析法フローチャート	備考
<p>3-(4-クロロ-5-シクロペンチルオキシ-2-フルオロフェニル)-5-イソプロピルピリジン-1,3-オキサゾリジン-2,4-ジオン (ヘントキサゾン)</p> <p>N-(1,2-ジメチルプロピル)-N-エチルチオカルバミン酸S-ヘンシル (エスプロカルブ)</p> <p>α, α-トリフルオロ-2,6-ニシトローN,N-ジプロピル-p-トルイジン (トリフルアリン)</p>		<p>カラム DB- 5 MS(J&W) 60 m×0.25 mm×0.25 μm (長さ, 内径, 膜厚)</p> <p>検出下限 <底質> ヘントキサゾン 0.11 ng/g-dry</p> <p>エスプロカルブ 0.17 ng/g-dry</p> <p>トリフルアリン 0.14 ng/g-dry</p> <p>定量下限 <底質> ヘントキサゾン 0.29 ng/g-dry</p> <p>エスプロカルブ 0.44 ng/g-dry</p> <p>トリフルアリン 0.35 ng/g-dry</p>