

## 上水試験方法（2001年度版）に対応した カルボフラン、メソミル、カルバリルの分析

HPLC Analysis of Carbofuran, Methomyl, Carbaryl According to JWVA\* Method  
\*(Japan Water Works Association)

上水試験方法の改訂（2001年度）に伴い、N-メチルカルバメート系農薬として、カルボフランに加えてメソミル、カルバリルが試験項目に追加されました。<sup>1)</sup>カルボフランのHPLCによる分析方法につきましては、既にアプリケーションニュースNo.L260、No.L272においてご紹介してい

ますが、ここでは、カルボフラン、メソミル、カルバリルの3成分をポストカラム誘導体化蛍光検出法により分析した例と、誘導体化を行わずに直接紫外吸光度/蛍光検出した場合の分析例についてご紹介します。

M.Takahashi

### ポストカラム誘導体化法による分析

Analysis of Carbofuran, Methomyl, Carbaryl With Post-column Derivatization Method

カルボフラン、メソミル、カルバリルは、*o*-フタルアルデヒド（OPA）を反応試薬に用いるポストカラム誘導体化法により感度良く検出することができます。本法では、分析カラムから溶出した各農薬成分をオンラインで、まずアルカリ溶液による加熱加水分解処理を行い、次にOPAと反応させることにより、強い発蛍光体に変換させます。

Fig.1-2は、上記ポストカラム誘導体化法を用いた「島

津LC-VPカルバメート分析システム」により、カルボフラン、メソミル、カルバリル混合標準液を分析した結果です。Fig.1は、各5 $\mu$ g/L濃度の標準液を、またFig.2は、各0.1 $\mu$ g/L濃度の標準液をそれぞれ500 $\mu$ L注入した結果です。前処理による試料の濃縮を行わなくとも、このような微量濃度の試料が測定できる点が本システムの特長です。

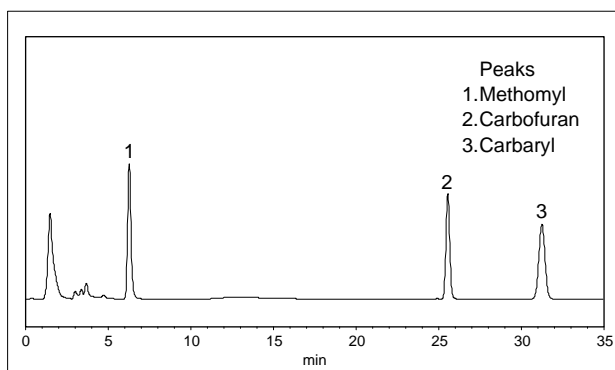


Fig.1 標準品の分析  
Chromatogram of a Standard Mixture (5 $\mu$ g/L each, 500 $\mu$ L inj.)

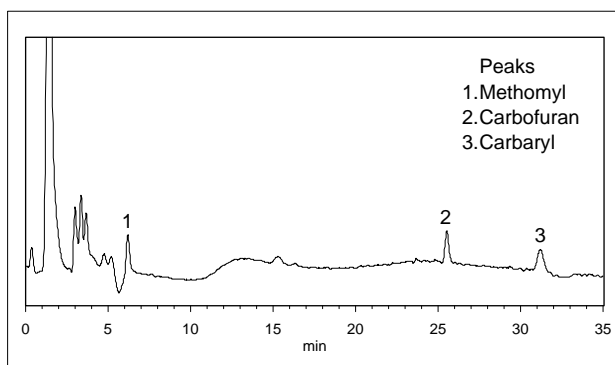


Fig.2 標準品の分析（各0.1 $\mu$ g/L, 500 $\mu$ L注入）  
Chromatogram of a Standard Mixture (0.1 $\mu$ g/L each, 500 $\mu$ L inj.)

Table1 分析条件  
Analytical conditions

Column	: Shim-pack FC-ODS (75mmL. x 4.6mmI.D.)
Mobile phase	: A B Gradient elution A: Water, B: 2-Propanol
Flow Rate	: 1.0mL/min
Temperature	: 50 (CTO-10ACVP)
Reagent 1	: 0.05MNaOH
Flow Rate	: 0.5mL/min
Temperature	: 100 (CRB-6A)
Reagent 2	: OPA solution (for carbamate analysis)
Flow Rate	: 0.5mL/min
Temperature	: 50 (CTO-10ACVP)
Detection	: RF-10AXL Ex at 339nm, Em at 455nm

Table2 グラジエントプログラム  
Gradient program

Initial B.Conc.	2%	
Time	Func	Value
6.00	B.Conc.	2
20.00	B.Conc.	15
32.00	B.Conc.	15
32.01	B.Conc.	2
44.00	STOP	

## ポストカラム誘導体化システムの再現性

Repeatability of the Post-column Derivatization System

本システムを用いて、上水試験法で求められる定量下限値0.1 µg/Lでの各農薬の繰り返し再現性をテストしました。その結果をTable3に示します。このような極めて低濃度においても、十分な再現性が得られています。

Table3 各農薬の再現性  
Repeatability of Peak Area of Methomyl, Carbofuran, Carbaryl

	Peak Area		
	Methomyl	Carbofuran	Carbaryl
NO.1	8444	6713	7391
NO.2	9670	7151	9302
NO.3	8760	7853	8062
NO.4	8760	6935	8615
NO.5	9333	7352	8961
NO.6	8387	6892	9381
NO.7	8600	6809	7872
C.V.(%)	5.36	5.57	8.92

(0.1µg/L each, 500µL inj.)

また、Fig.3に、水道水に各標準品を1 µg/L濃度になるように添加し、その500 µLを注入した結果を示します。カルボフラン近傍に溶出するベンジオカルブ、プロポキサールも良好に分離可能なことがわかります

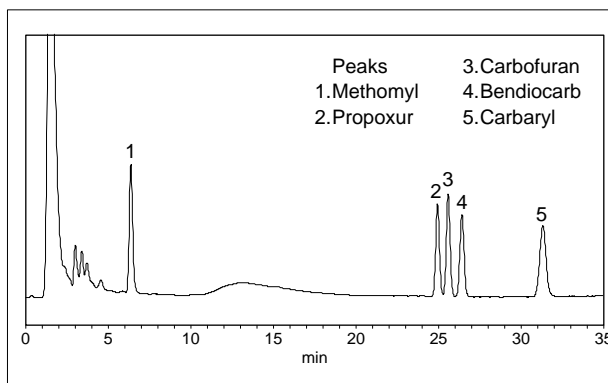


Fig.3 水道水の分析（各標準品1 µg/L添加, 500 µL注入）  
Chromatogram of Tap Water (Spiked, 1µg/L each, 500µL inj.)

## 紫外吸光度 / 蛍光検出法による分析

Analysis of Carbofuran, Methomyl, Carbaryl with UV-Vis / Fluorescence Detection Method

カルボフラン、カルバリルは蛍光検出器により、またメソミルは吸光度検出により直接検出が可能です。

Fig.4は、水道水に各標準品200 µg/L濃度を添加し、その10 µLを注入した結果です。

また、Table5は、200 µg/L濃度の標準液の繰り返し再現性の結果ですが、各農薬とも良好な結果が得られていることがわかります。上水試験法において、本法で求められている定量下限値0.4 µg/Lですが、試験法に従って500倍濃縮すれば、十分クリアできるものと考えられます。

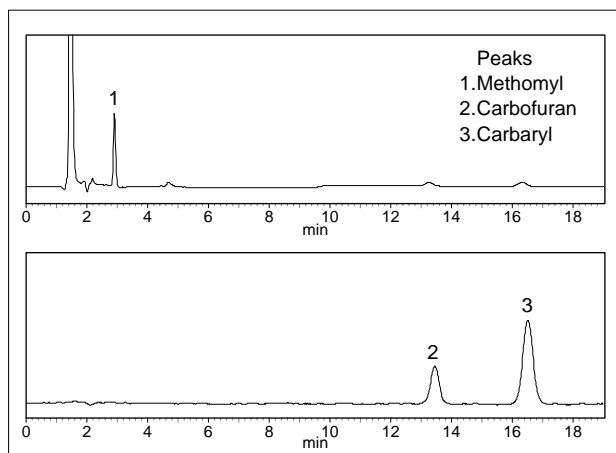


Fig.4 水道水の分析（各標準品200µg/L添加, 10µL注入）  
Chromatogram of Tap Water (Spiked, 200µg/L each, 10µL inj.)  
(上図, above) SPD-10AVP at UV235nm,  
(下図, under) RF-10AXL Ex at 279nm, Em at 307nm

Table4 分析条件  
Analytical conditions

Column	: Shim-pack VP-ODS (150mmL. x 4.6mmI.D.)
Mobile phase	: Water/Acetonitrile = 7/3 (v/v)
Flow Rate	: 1.0mL/min
Temperature	: 40 (CTO-10ACVP)
Detection	: SPD-10AVP at 235nm RF-10AXL Ex at 279nm, Em at 307nm

Table5 各農薬の再現性  
Repeatability of Peak Area of Methomyl, Carbofuran, Carbaryl

	Peak Area		
	Methomyl	Carbofuran	Carbaryl
NO.1	6113	22069	57651
NO.2	6128	21999	57494
NO.3	6041	21728	57113
NO.4	6087	21201	58246
NO.5	6145	21185	59265
NO.6	6156	21226	58292
C.V.(%)	0.69	1.92	1.32

(200µg/L each, 10µL inj.)

### 参考文献

1) 上水試験方法2001年版 日本水道協会 (2001)

初版発行：2002年9月

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

☎ 0120-131691(携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。