

# Application Note

島津アプリケーションノート No.16(環境)



Environment

## 水質管理目標設定項目 農薬類の分析データ集

田中幸樹  
K.TANAKA

近藤友明  
T.KONDO

星 大海  
T.HOSHI

小林まなみ  
M.KOBAYASHI

中川勝博  
K.NAKAGAWA

### 1.はじめに

人間にとって不可欠な水の品質を守るために水道水質基準は制定されています。現在の水質基準は平成 15 年に大幅な改正が行われました。水道法第4条に基づく水質基準は、水質基準に関する省令(平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令第 101 号[最終改正 平成 22 年 2 月 17 日厚生労働省令第 18 号])により定められています。

■厚生労働省 参考URL

1)水道情報 <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/index.html>

水質基準以外にも、水質管理上留意すべき項目を水質管理目標設定項目として、常に必要な情報・知見の収集が行われています。

本紙は、水質管理目標設定項目の目標 15 農薬類(102 物質)の分析データ集です。多種類の農薬類分析には、経験と技術が必要です。試薬調整や前処理操作、分析装置の条件設定における留意点を記載しました。

## 目次

章	タイトル	ページ
<b>1</b>	<b>はじめに</b>	<b>1</b>
	<b>目次</b>	<b>2</b>
1-1	水質管理目標設定項目	3
1-2	目標15 農薬類(102物質)	4
1-3	水質管理目標設定項目の検査方法	7
<b>2</b>	<b>ガスクロマトグラフ質量分析計</b>	<b>8</b>
2-1	別添方法5 固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法	8
2-1-1	前処理	10
2-1-2	分析条件	10
2-1-3	結果	11
2-2	別添方法6 固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法	20
2-2-1	誘導体化反応	20
2-2-2	前処理	21
2-2-3	分析条件	21
2-2-4	結果	15
<b>3</b>	<b>高速液体クロマトグラフ</b>	<b>24</b>
3-1	別添方法9 イプロジオン, アシュラム, チオファネートメチル, シデュロンの一斉分析	24
3-1-1	標準試料の一斉分析	24
3-2	別添方法11 ジクワット 固相抽出-HPLC法	25
3-2-1	標準試料の分析	25
3-3	別添方法12 グリホサート誘導体化-HPLC法	26
3-3-1	標準試料の分析	26
3-4	別添方法14 カルボフラン, カルバリル, メソミル HPLC-ポストカラムによる一斉分析	27
3-4-1	標準試料の分析	27
3-5	別添方法17 イミノクタジン酢酸塩 溶媒抽出-HPLC-ポストカラム法	28
3-5-1	標準試料の分析	28
3-5-2	前処理	29
<b>4</b>	<b>高速液体クロマトグラフ質量分析計</b>	<b>30</b>
4-1	別添方法18 固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法	30
4-1-1	試薬調製	31
4-1-2	前処理	31
4-1-3	分析条件	32
4-1-4	結果	33
4-2	別添方法20 液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法	37
4-2-1	試薬調製	38
4-2-2	前処理	38
4-2-3	分析条件	38
4-2-4	結果	39

## 1-1 水質管理目標設定項目

水質管理目標設定項目については、平成20年4月に従属栄養細菌、フィプロニル(農薬類の中の1項目として)が追加されました。平成21年4月には、「アルミニウム及びその化合物」追加、「1,1-ジクロロエチレン」の追加、「ジクロロアセトニトリル」、「抱水クローラル」の目標値の変更、農薬類の「EPN(殺虫剤)」、「クワロピリホス(殺虫剤)」の目標値の見直し、「トランス-1,2-ジクロロエチレン」の削除が行われています。平成22年4月には、「1,1,2-トリクロロエタン」の削除、農薬類「イソプロチオラン」、「ジチオピル」、「メフェナセ

ット」、「プロモブチド」、「エスプロカルブ」、「プリプロキシフェン」の目標値の見直しが行われました。全項目を表1にまとめました。

ただし、下表中の変動係数については、平成15年10月10日健水発第1010001号「別紙1 水質管理目標設定項目の測定精度 水質検査の実施に当たっては、基準値の10分の1まで測定すること。この場合において、基準値の10分の1付近における値の変動が下表の変動係数で示す値以下となるよう精度を確保すること。」と、記載されています。

表1 水質管理目標設定項目一覧(平成22年度4月1日施行)

No.	項目	基準値	検査方法	変動係数
1	アンチモン及びその化合物	アンチモンの量に関して、 0.015 mg/L以下	水素化物発生-原子吸光度法	10%
			水素化物発生-ICP-AES	10%
			ICP-MS	10%
2	ウラン及びその化合物	ウランの量に関して、 0.002 mg/L以下(暫定)	ICP-MS	10%
			固相抽出-ICP-AES	10%
			ICP-MS	10%
3	ニッケル及びその化合物	ニッケルの量に関して、 0.01 mg/L以下(暫定)	フレイムレス-原子吸光度法	10%
			ICP-AES	10%
			ICP-MS	10%
4	亜硝酸態窒素	0.05 mg/L以下(暫定)	イオンクロマトグラフ法	10%
5	1,2-ジクロロエタン	0.004 mg/L以下	PT-GC-MS	20%
			HS-GC-MS	20%
6	削除	削除	削除	削除
7	削除	削除	削除	削除
8	トルエン	0.2 mg/L以下	PT-GC-MS	20%
			HS-GC-MS	20%
9	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)	0.1 mg/L以下	溶媒抽出-GC-MS	20%
10	亜塩素酸	0.6 mg/L以下	イオンクロマトグラフ法	10%
			イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法	10%
11	削除	削除	削除	削除
12	二酸化塩素	0.6 mg/L以下	イオンクロマトグラフ法	10%
			イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法	10%
13	ジクロロアセトニトリル	0.01 mg/L以下(暫定)	溶媒抽出-GC-MS	20%
14	抱水クローラル	0.02 mg/L以下(暫定)	溶媒抽出-GC-MS	20%
15	農薬類	検出値と目標値の比 の和として、1以下	農薬ごとに定められた方法による	—
			ジエチル-p-フェニレンジアミン法	10%
16	残留塩素	1 mg/L以下	電流法	10%
			吸光度法	10%
			連続自動測定機器による吸光度法	10%
			ポーラログラフ法	10%
			フレイムレス-原子吸光度法	10%
17	カルシウム、マグネシウム 等(硬度)	10 mg/L以上 100 mg/L以下	ICP-AES	10%
			ICP-MS	10%
			イオンクロマトグラフ法	10%
			滴定法	10%
			フレイムレス-原子吸光度法	10%
18	マンガン及びその化合物	マンガンの量に関して、 0.01 mg/L以下(暫定)	ICP-AES	10%
			ICP-MS	10%
			ICP-MS	10%
19	遊離炭酸	20 mg/L以下	滴定法	10%
20	1,1,1-トリクロロエタン	0.3 mg/L以下	PT-GC-MS	20%
			HS-GC-MS	20%
21	メチルtert-ブチルエーテル	0.02 mg/L以下	PT-GC-MS	20%
			HS-GC-MS	20%
22	有機物等(過マンガン酸 カリウム消費量)	3 mg/L以下	滴定法	10%
23	臭気強度(TON)	3以下	官能法	—
24	蒸発残留物	30 mg/L以上 200 mg/L以下	重量法	—
			比濁法	—
25	濁度	1度以下	透過光測定法	10%
			連続自動測定機器による透過光測定	10%
			積分球式光電光度法	10%
			連続自動測定機器による積分球式光電光度法	10%
			散乱光測定法	10%
			透過散乱光	10%
26	pH値	7.5程度	ガラス電極法	—
			連続自動測定機器によるガラス電極法	—
27	腐食性(ランゲリア指数)	-1程度以上とし、極力0に 近づける	計算法	—
28	従属栄養細菌	1 mlの検水で形成される 集落数が2,000以下 (暫定)	R2A寒天培地法	—
29	1,1-ジクロロエチレン	0.1 mg/L以下	PT-GC-MS	20%
			HS-GC-MS	20%
30	アルミニウム 及びその化合物	アルミニウムの量に 関して、0.1 mg/L以下	フレイムレス-原子吸光度法	10%
			ICP-AES	10%
			ICP-MS	10%

## 1-2 目標15 農薬類(102物質)

水道水中の農薬については、平成15年4月28日厚生科学審議会答申、Ⅲ 化学物質に関わる水質基準より、(1)水質基準の分類要件に適合する農薬については、個別に水質基準を設定する(現在、水質基準が設定されている項目はありません)。(2)(1)に該当しない農薬については、下記の式で与えられる検出指標値が1を超えないこととする総農薬方式により、水質管理目標設定項目に位置付けられています。

$$DI = \sum_i DVi / GVi$$

上記の式は、それぞれの農薬について、検出値を目標値で割った値の和が1を超えないこととするものです。DIは検出指標値、DViは農薬iの検出値、GViは農薬iの目標値です。

測定を行う農薬は、各水道事業者等が検査対象地域の状況を考慮し適切に選定することとされています。農薬の選定は、使用量や過去の検出状況、水道水中で検出される可能性の高い農薬を選定します。表2に、水質管理目標設定項目 目標15 農薬類の目標値、検査方法、定量下限値、変動係数を示します。

平成15年10月10日健水発第1010001号「別紙2 農薬類(水質管理目標設定項目15)の測定精度 水質検査の実施に当たっては、原則として目標値の100分の1まで測定し、更に下表の変動係数で示す値以下となるよう精度を確保すること。なお、一般的測定機器・通常の検査方法を採用した場合の定量下限値の目安を農薬別・検査方法別に下表に併せて示す。」と、記載されています。

表2 農薬類

番号	農薬類	目標値 (mg/L)	検査方法	定量下限値	変動係数
1	チウラム	0.02	固相抽出-LC-MS法(P)	0.0002	20%
2	シマジン(GAT)	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
3	チオベンカルブ	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
4	1,3-ジクロロプロペン(D-D)	0.002	PT-GC-MS法 HS-GC-MS法	0.0001 0.0001	20% 20%
5	イソキサチオン	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
6	ダイアジノン	0.005	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
7	フェントロチオン(MEP)	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
8	イソプロチオラン(IPT)	0.3	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
9	クロロタロニル(TPN)	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
10	プロピザミド	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
11	ジクロルボス(DDVP)	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
12	フェノピカルブ(BPMC)	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
13	クロルニトロフェン(CNP): 失効農薬	0.0001	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
14	CNP-アミノ体	—	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
15	イプロベンホス(IPP)	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
16	EPN	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
17	ベンタゾン:失効農薬	0.2	固相抽出-誘導体化-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00005 0.000002	20% 20% 20%
18	カルボフラン (カルボスルファン代謝物)	0.005	HPLC-ポストカラム法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.00005 0.000005	20% 20%
19	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)	0.03	固相抽出-誘導体化-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00005	20% 20%
20	トリクロピル	0.006	固相抽出-誘導体化-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00002	20% 20%
21	アセフェート	0.08	LC-MS法(P)	0.0008	20%
22	イソフェンホス:失効農薬	0.001	固相抽出-GC-MS法	0.00003	20%
23	クロルピリホス	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
24	トリクロルホン(DEP)	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.0002	20%

■参考 厚生労働省HP 農薬の考え方について <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05.html>



番号	農薬類	目標値 (mg/L)	検査方法	定量下限値	変動係数
25	ピリダフェンチオン :失効農薬	0.002	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
26	イプロジオン	0.3	固相抽出-GC-MS法 固相抽出-HPLC法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.00002 0.001 0.0001	20% 20% 20%
27	エトリジアゾール (エクロメゾール)	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
28	オキシシン銅	0.04	固相抽出-LC-MS法(P) LC-MS法(P)	0.00005 0.0004	20% 20%
29	キャプタン	0.3	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
30	クロロネブ	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
31	トルクロホスメチル	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
32	フルトラニル	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
33	ペンシクロン	0.04	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
34	メタラキシル	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
35	メプロニル	0.1	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
36	アシュラム	0.2	固相抽出-HPLC法 固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.001 0.0001 0.0005	20% 20% 20%
37	ジチオピル	0.009	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
38	テルブカルブ(MBPMC) :失効農薬	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
39	ナプロバミド	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
40	ピリプチカルブ	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
41	ブタミホス	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
42	ペンスリド(SAP) :失効農薬	0.1	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00001	20% 20%
43	ペンフルラリン(ベスロジン)	0.08	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
44	ペンディメタリン	0.1	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
45	メコプロップ(MCPP)	0.005	固相抽出-誘導体化-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00005 0.00002	20% 20%
46	メチルダイムロン:失効農薬	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
47	アラクロール	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
48	カルバリル(NAC)	0.05	固相抽出-HPLC法 HPLC-ポストカラム法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.0005 0.0001 0.00002	20% 20% 20%
49	エディフェンホス (エジフェンホス, EDDP)	0.006	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
50	ピロキロン	0.04	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
51	フサライド	0.1	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
52	メフェナセット	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
53	プレチラクロール	0.04	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
54	イソプロカルブ(MIPC)	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
55	チオファネートメチル	0.3	固相抽出-HPLC法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.002 0.00005	20% 20%
56	テニルクロール	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
57	メチダチオン(DMTP)	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
58	カルプロバミド	0.04	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00002 0.00005	20% 20%
59	プロモブチド	0.1	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
60	モリネート	0.005	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
61	プロシミドン	0.09	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
62	アニロホス	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
63	アトラジン	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
64	ダラボン	0.08	LC-MS法(N)	0.001	20%

番号	農薬類	目標値 (mg/L)	検査方法	定量下限値	変動係数
65	ジクロベニル(DBN)	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
66	ジメトエート	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
67	ジクワット	0.005	固相抽出-HPLC法	0.001	20%
68	ジウロン(DCMU)	0.02	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.0001 0.0001	20% 20%
69	エンドスルファン (ベンゾエピン)	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
70	エトフェンブロックス	0.08	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
71	フェンチオン(MPP)	0.001	固相抽出-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.00001 0.00002	20% 20%
72	グリホサート	2	誘導体化-HPLC法 HPLC-ポストカラム法	0.0005 0.002	20% 20%
73	マラソン(マラチオン)	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
74	メソミル	0.03	HPLC-ポストカラム法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.0001 0.00002	20% 20%
75	ベノミル	0.02	固相抽出-LC-MS法(P)	0.00002	20%
76	ベンフラカルブ	0.04	固相抽出-LC-MS法(P)	0.000004	20%
77	シメトリン	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
78	ジメピペレート:失効農薬	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
79	フェントエート(PAP)	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00004	20%
80	ブプロフェジン	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
81	エチルチオメトン	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00004	20%
82	プロベナゾール	0.05	固相抽出-LC-MS法(P)	0.0001	20%
83	エスプロカルブ	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
84	ダイムロン	0.8	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00005 0.00005	20% 20%
85	ピフェノックス:失効農薬	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
86	ベンスルフロメチル	0.4	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00001	20% 20%
87	トリシクラゾール	0.08	固相抽出-LC-MS法(P)	0.000002	20%
88	ピペロホス:失効農薬	0.0009	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
89	ジメタメトリン	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
90	アゾキシストロビン	0.5	固相抽出-LC-MS法(P)	0.00002	20%
91	イミノクタジン酢酸塩	0.006	固相抽出-HPLC-ポストカラム法 溶媒抽出-HPLC-ポストカラム法	0.005 0.005	20% 20%
92	ホセチル	2	LC-MS法(N)	0.02	20%
93	ポリカーバメート	0.03	誘導体化-HPLC法	0.002	20%
94	ハロスルフロメチル	0.3	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00005 0.00005	20% 20%
95	フラザスルフロン	0.03	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.000002 0.000002	20% 20%
96	チオジカルブ	0.08	固相抽出-LC-MS法(P)	0.00005	20%
97	プロピコナゾール	0.05	固相抽出-GC-MS法 固相抽出-HPLC法	0.0002 0.002	20% 20%
98	シデュロン	0.3	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00002 0.00002	20% 20%
99	ピリプロキシフェン	0.3	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
100	トリフルラリン	0.06	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
101	カフェンストロール	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
102	フィブロニル	0.0005	固相抽出-LC-MS法(N)	0.000005	20%

注) 検査方法の欄中、Pはポジティブモード、Nはネガティブモードのことです。

## 1-3 水質管理目標設定項目の検査方法

水質目標管理設定項目の検査方法は、「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並びに水道水質管理における留意事項について(平成15年10月10日建水発第1010001号[一部改正平成22年2月17日健水0217発第1号])別添4 水質管理目標設定項目の検査方法」に、記載されています。

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suid/suishitsu/dl/06l.pdf>

目標15 農薬類(102項目)の検査方法は、別添方法5～別添方法20に記載されています。使用分析機器はガスクロマトグラフ質量分析計、液体クロマトグラフ、液体クロマトグラフ質量分析計を使用します。表3に、検査方法を一覧にしました。

表3 検査方法一覧

別添方法	項目	装置	試験方法	本文記載頁
別添方法5 別添方法6	農薬多成分一斉分析 ベンタゾン他	ガスクロマトグラフ 質量分析計	固相抽出-GCMSによる一斉分析法 固相抽出-誘導体化GCMSによる一斉分析法	8
別添方法9 別添方法11 別添方法12 別添方法14 別添方法17	イプロジオン他 ジクワット グリホサート カルボフラン他 イミノクタジン酢酸塩	高速液体クロマトグラフ	固相抽出-HPLCによる一斉分析法 固相抽出-HPLC法 誘導体化-HPLC法 HPLC-ポストカラムによる一斉分析法 溶媒抽出-HPLC-ポストカラム法	24
別添方法18 別添方法20	農薬多成分一斉分析 アセフェート他	高速液体クロマトグラフ 質量分析計	固相抽出-LCMSIによる一斉分析法 LCMSIによる一斉分析法	30

## 2.ガスクロマトグラフ質量分析計

## 2-1 別添方法5 固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法

GC/MS による 83 農薬の一斉分析例を紹介します。別添方法 5 での対象農薬には 83 農薬以外にトリクロロホン (DEP) も含まれていますが、トリクロロホンは分解性が高く、他の農薬と同じ条件で測定することが困難となります。トリクロロホンはジクロロボス

(DDVP) に分解されるため、通常はジクロロボスとして検出を行うことを推奨しています。表 4 に、別添方法 5 の農薬番号 (102 農薬リストでの番号)、目標値 (mg/L)、分析時のモニターイオンを示しました。

表4 83農薬のモニターイオン

番号	農薬類	目標値 (mg/L)	モニターイオン (m/z)	番号	農薬類	目標値 (mg/L)	モニターイオン (m/z)
2	シマジン	0.003	201,186	30	クロネブ	0.05	191,193
3	チオベンカルブ	0.02	100,72	31	トリクロホスメチル トルクロホスメチルオキソン	0.2	265,125 249,251
5	イキサチオン イキサチオンオキソン	0.008	177,105 105,161	32	フルトラニル	0.2	173,281
6	ダイアジノン ダイアジノンオキソン	0.005	304,179 273,137	33	ペンシクロン	0.04	125,180
7	フェントロチオン フェントロチオンオキソン	0.003	277,260 244,261	34	メタラキシル	0.05	206,160
8	イソプロチオラン	0.3	189,118	35	メフロニル	0.1	119,269
9	クロタロニル	0.05	266,264	37	ジチオピル	0.009	354,306
10	プロピザミド	0.05	175,173	38	テルブカルブ	0.02	220,205
11	ジクロロボス	0.008	185,109	39	ナプロバミド	0.03	128,72
12	フェノブカルブ	0.03	121,150	40	ピリプチカルブ	0.02	165,108
13	クロルニトロフェン	0.0001	319,317	41	ブタミホス ブタミホスオキソン	0.01	286,200 244,216
14	CNP-アミノ体	-	108,287	43	ペンフルラリン	0.08	292,276
15	イプロベンホス	0.008	204,91	44	ペンディメタリン	0.1	252,191
16	EPN EPNオキソン	0.004	157,169 141,306	46	メチルダイムロン	0.03	107,119
22	イソフェンホス イソフェンホスオキソン	0.001	213,185 229,201	47	アラクロール	0.01	188,160
23	クロルピリホス クロルピリホスオキソン	0.003	314,197 270,298	49	エディフェンホス	0.006	310,109
25	ピリダフェンチオン	0.002	340,199	50	ピロキロン	0.04	130,144,173
26	イプロシオン	0.3	314,316	51	フサライド	0.1	243,241
27	エトリジアゾール	0.004	213,211	52	メフェナセット	0.02	192,120
29	キャプタン	0.3	79,114,149	53	プレチラクロール	0.04	238,262



# Application Note No.16

番号	農薬類	目標値 (mg/L)	モニターイオン (m/z)	番号	農薬類	目標値 (mg/L)	モニターイオン (m/z)
54	イソプロカルブ	0.01	136,121	78	ジメピペレート	0.003	145,119
56	テニクロール	0.2	127,288	79	フェントエート	0.004	274,125
57	メチダチオン	0.004	145,85	80	ブプロフェジン	0.02	105,175
59	プロモブチド	0.1	120,119	81	エチルチオメトン	0.004	89,97
60	モリネート	0.005	126,98	83	エスプロカルブ	0.03	222,91
61	プロシミドン	0.09	283,96	85	ピフェノックス	0.2	310,343
62	アニロホス	0.003	226,125	88	ピペロホス	0.0009	122,140
63	アトラジン	0.01	215,200	89	ジメタメリン	0.02	212,255
65	ジクロベニル	0.01	171,173	97	プロピコナゾール	0.05	259,261
66	ジメトエート	0.05	87,125	99	ピリプロキシフェン	0.3	136,226
69	エンドスルファン	0.01	$\alpha$ 241,195	100	トリフルラリン	0.06	306,290
	エンドスルフェート		$\beta$ 195,241 272,274				
70	エトフェンプロックス	0.08	163,135	101	カフェンストロール	0.008	188,100
71	フェンチオン (MPP)	0.001	278,153	-	アントラセン-d10	-	188,189
	MPPスルホキシド		278,125				
	MPPスルホン		310,231				
	MPPオキソン		262,247				
	MPPオキシンスルホキシド		262,247				
MPPオキシンスルホン	294,215						
73	マラソン	0.05	173,93	-	9-プロモアントラセン	-	256,258
	マラオキソン		99,127				
77	シメリン	0.03	213,170	-	クリゼン-d12	-	240,236

## 2-1-1 前処理

図1に前処理フローを示します。

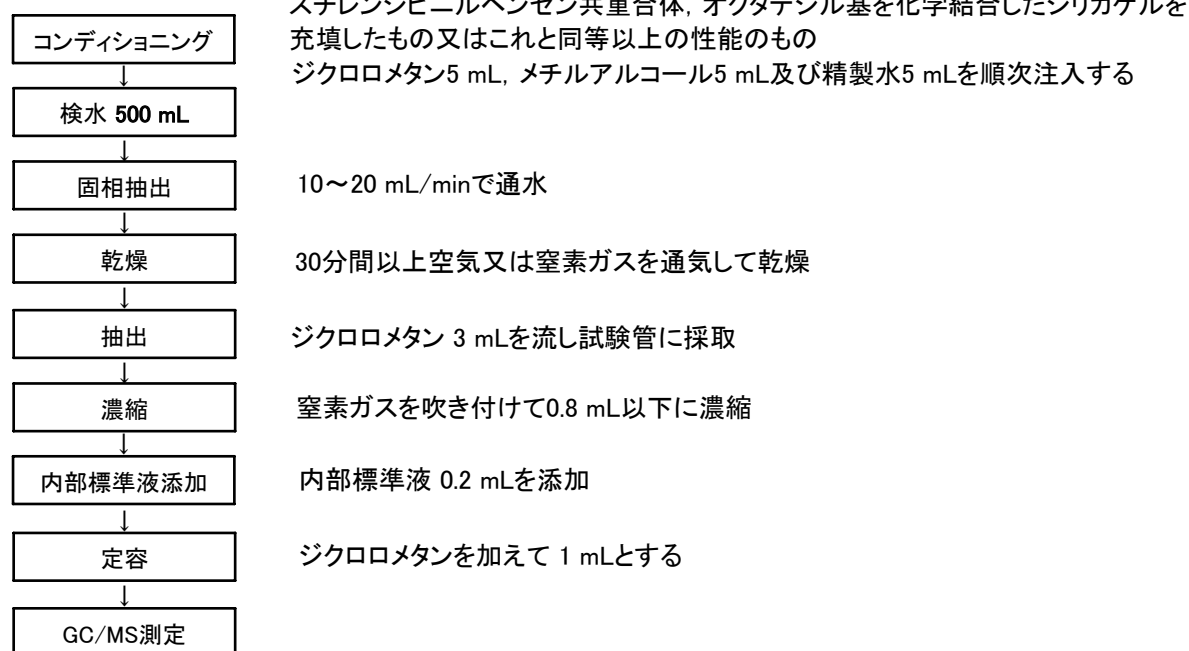


図1 前処理方法

## 2-1-2 分析条件

GC/MS の分析条件を表5に示します。

表5 分析条件

カラム	: Rtx-5MS (0.25 mmI.D. × 30 m, 0.25 μm)
気化室温度	: 260°C
注入モード	: スプリットレス
サンプリング時間	: 1分
試料注入量	: 2 μL
制御モード	: 線速度 (45 cm/秒)
気化室詳細	: 高圧注入 (250 kPa, 1分)
カラムオープン温度	: 80°C (1 min) → 20°C/min → 180°C → 5°C/min → 300°C (10 min)
イオン源温度	: 230°C
インタフェース温度	: 280°C
測定モード	: SIM
イベント時間	: 0.3秒
モニターイオン	: 表4参照

## 2-1-3 結果

図2に標準試料のTICクロマトグラムを示します。

農薬混合標準品 1000  $\mu\text{g/L}$  (SCAN)

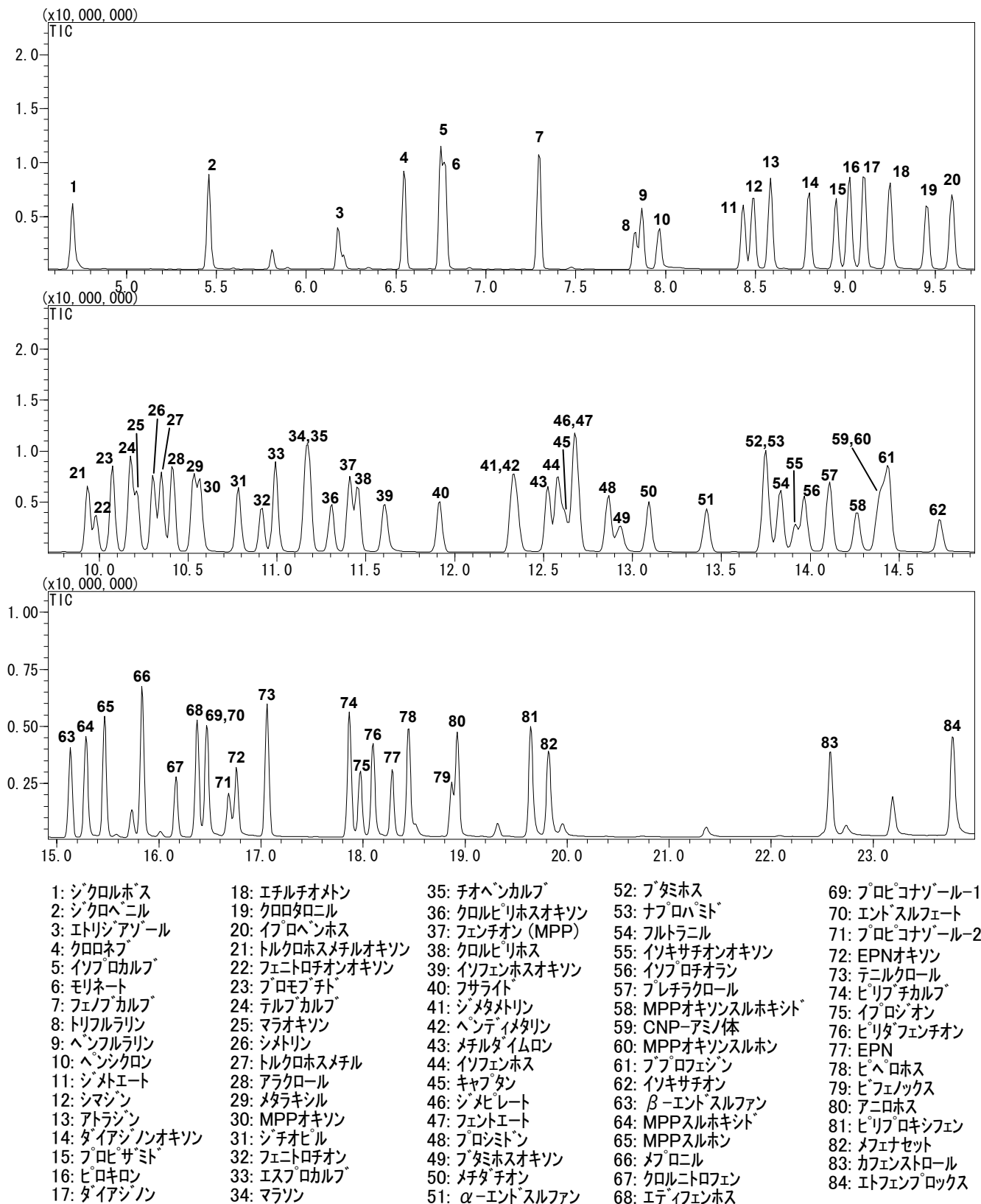
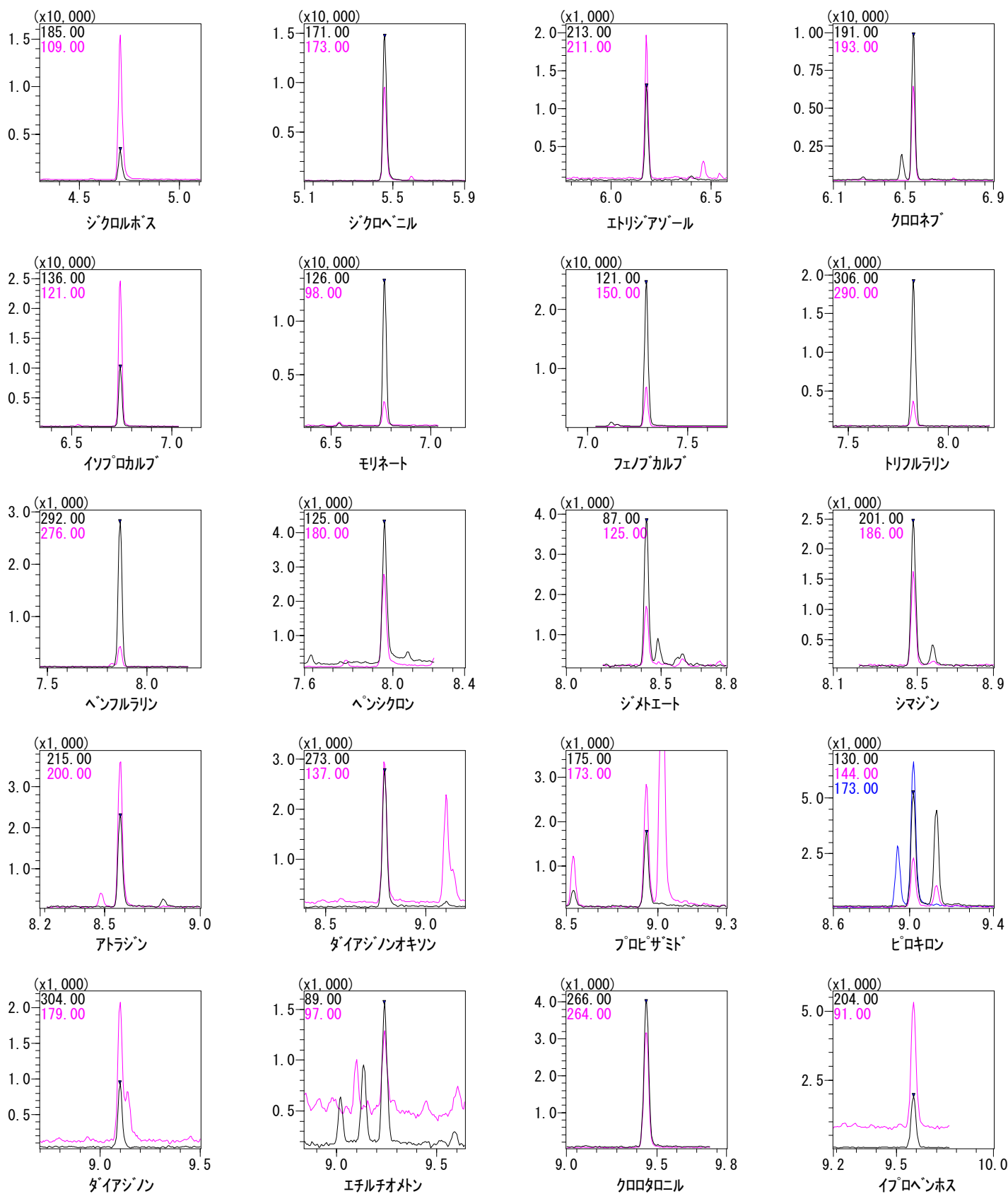
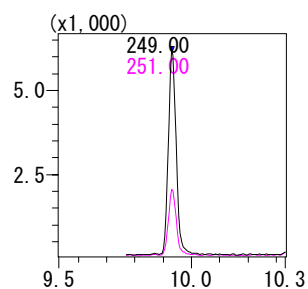


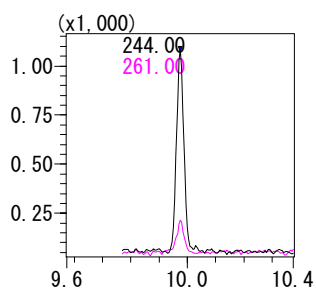
図2 TICクロマトグラム

図3に5 μg/Lの標準溶液のSIMクロマトグラムを示します。

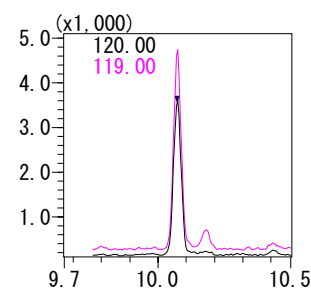




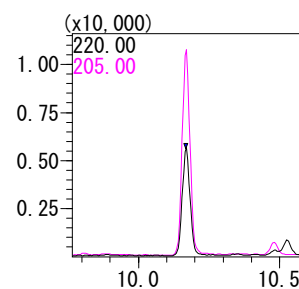
トルクロホスメチルオキシソソ



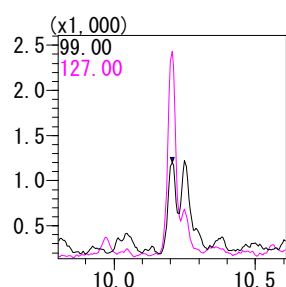
フェントロチオンオキシソソ



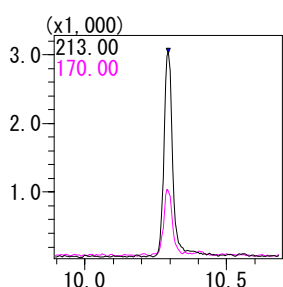
プロモブチド\*



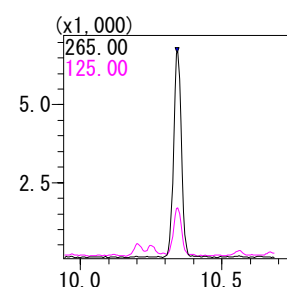
テルブカルブ\*



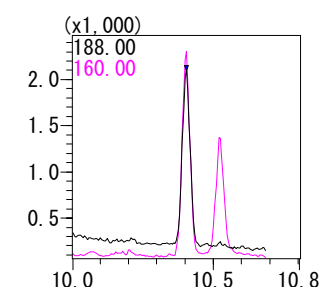
マラオキシソソ



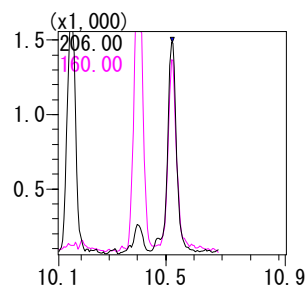
シメトリン



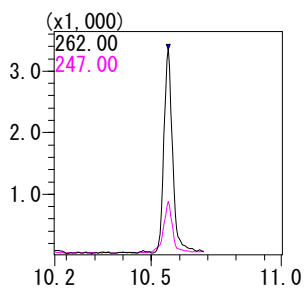
トルクロホスメチル



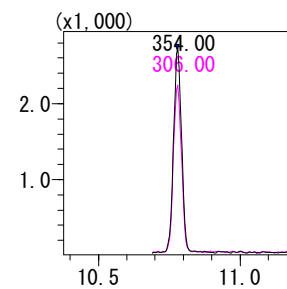
アラクロール



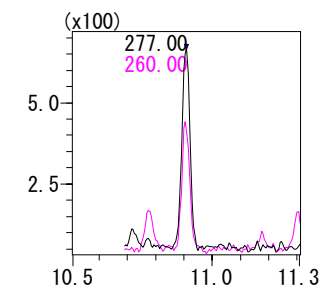
メタラキシソソ



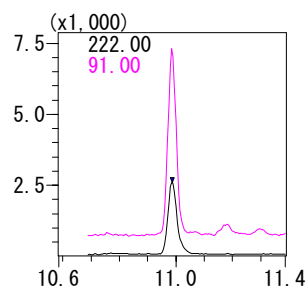
MPPオキシソソ



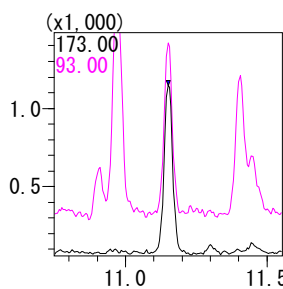
ジチオピル



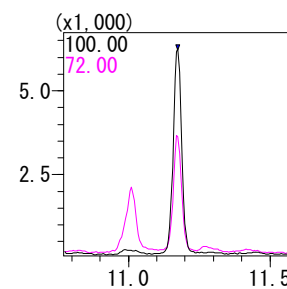
フェントロチオン



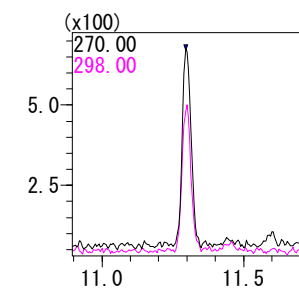
エスプロカルブ\*



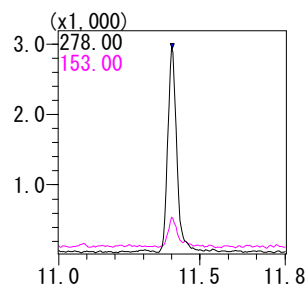
マラソソ



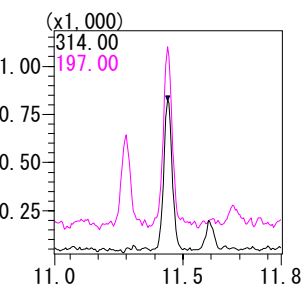
チオベンカルブ\*



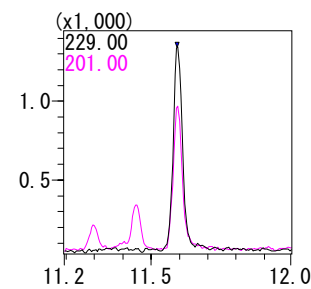
クロルピリホスオキシソソ



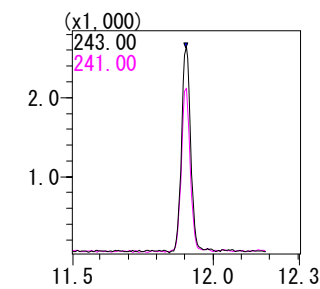
フェンチオン (MPP)



クロルピリホス



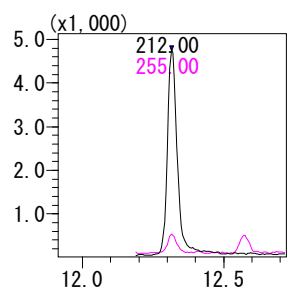
イソフェンホスオキシソソ



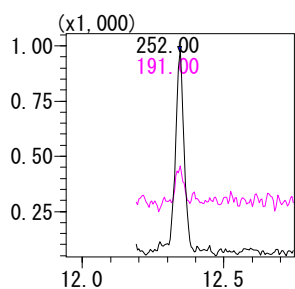
フサライド\*



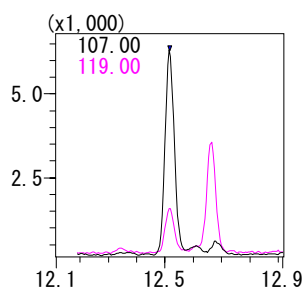
# Application Note No.16



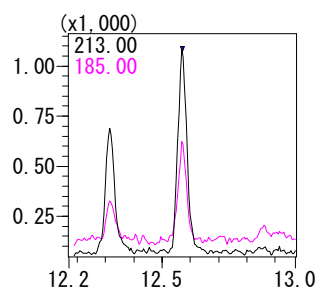
ジメタトリン



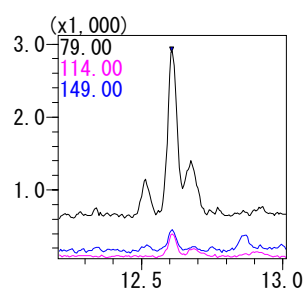
ヘンディメタリン



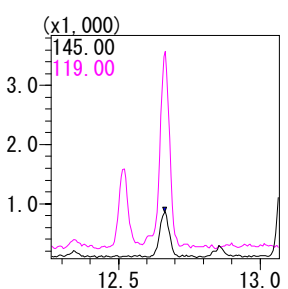
メチルダイムロン



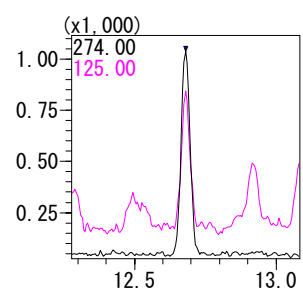
イソフェンホス



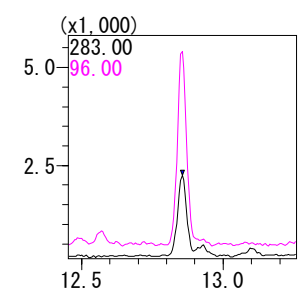
キャプタン



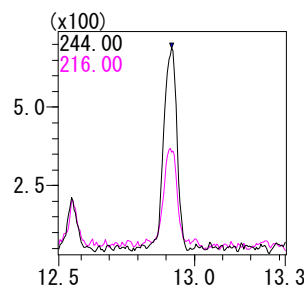
ジメピレート



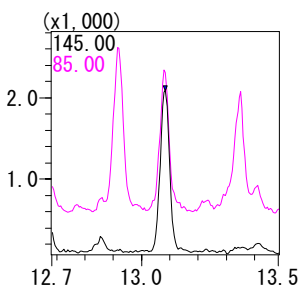
フェントエート



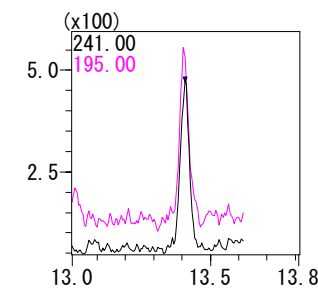
フロシミドン



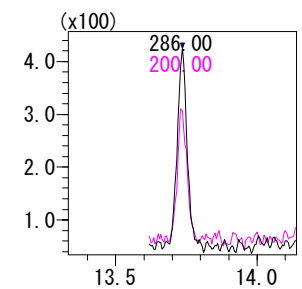
フタミホスオキソン



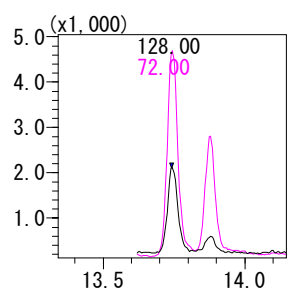
メチダチオン



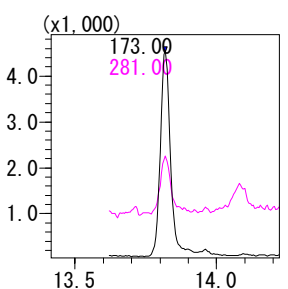
α-エンドスルファン



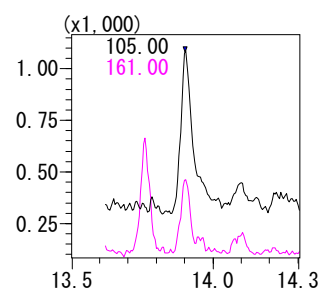
フタミホス



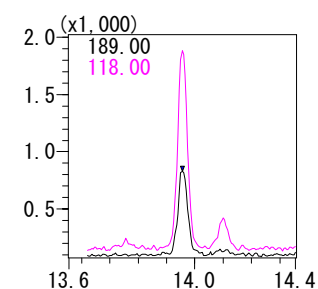
ナプロハミド



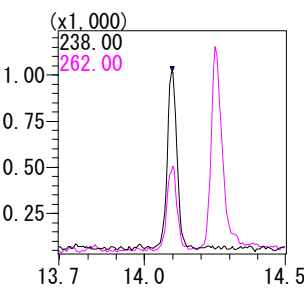
フルトラニル



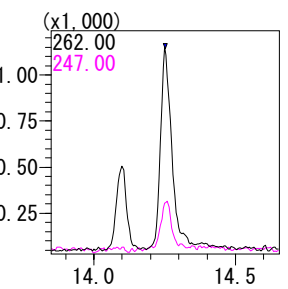
イソキサチオンオキソン



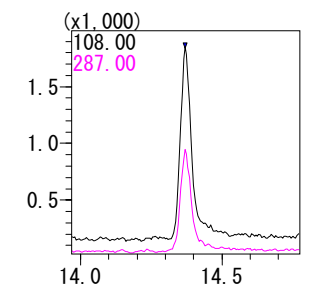
イソプロチオラン



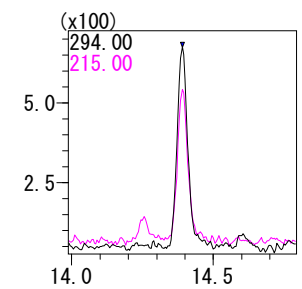
プレチラクロール



MPPオキソンスルホキッド

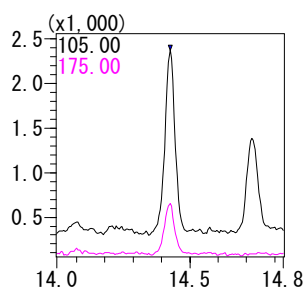


CNP-アミノ体

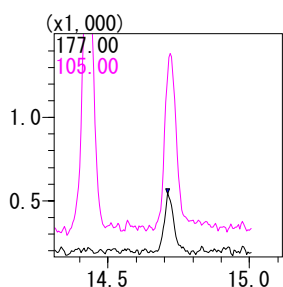


MPPオキソンスルホン

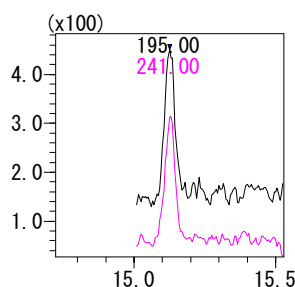
# Application Note No.16



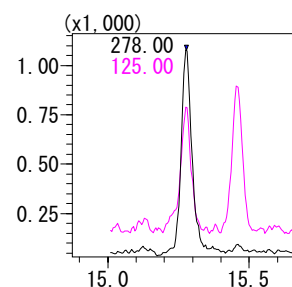
プロフェジン



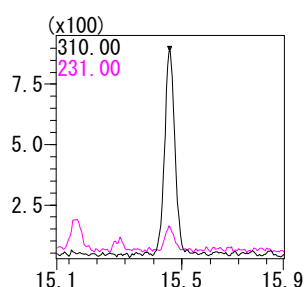
イソキサチオン



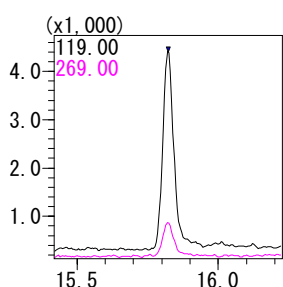
β-エンドスルファン



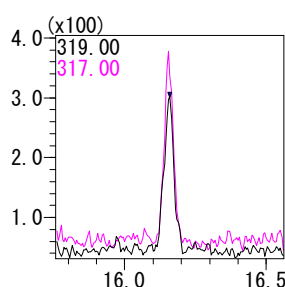
MPPスルホキント



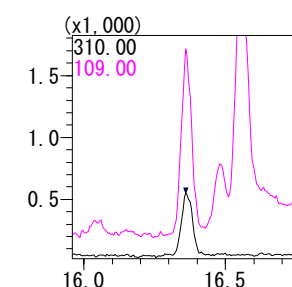
MPPスルホン



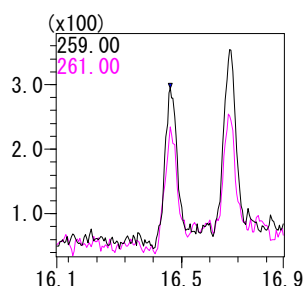
メプロニル



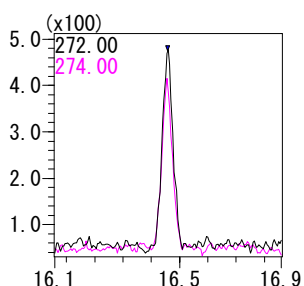
クロロニトロフェン



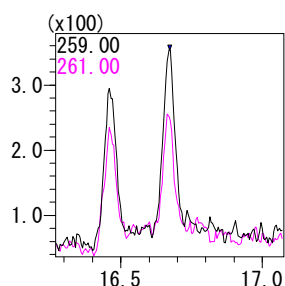
エチフェンホス



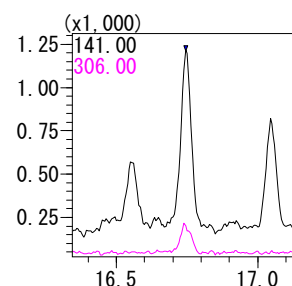
プロピコナゾール-1



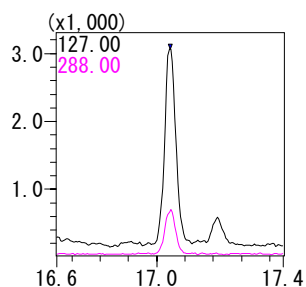
エンドスルフェート



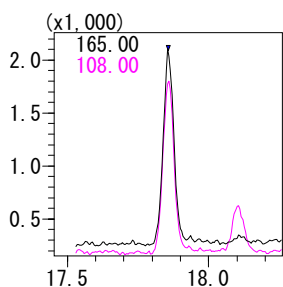
プロピコナゾール-2



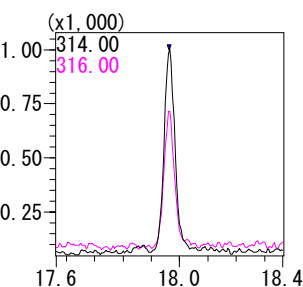
EPNオキソン



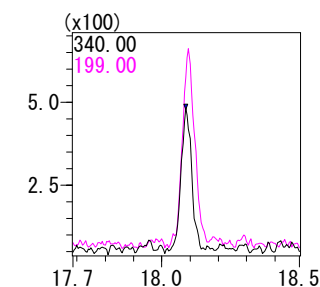
テニルクロール



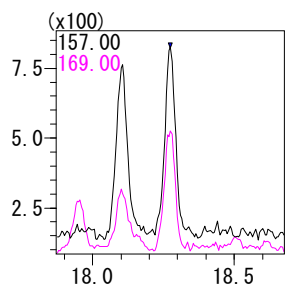
ビリブチカルブ



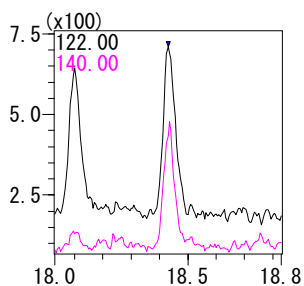
イプロジオン



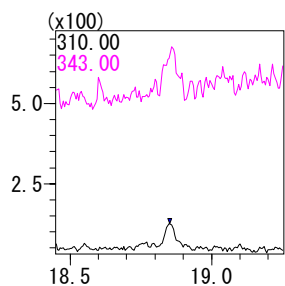
ビリダフェンチオン



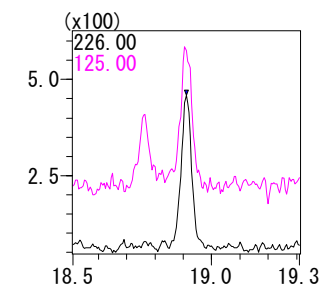
EPN



ビプロホス



ビフェノックス



アニロホス

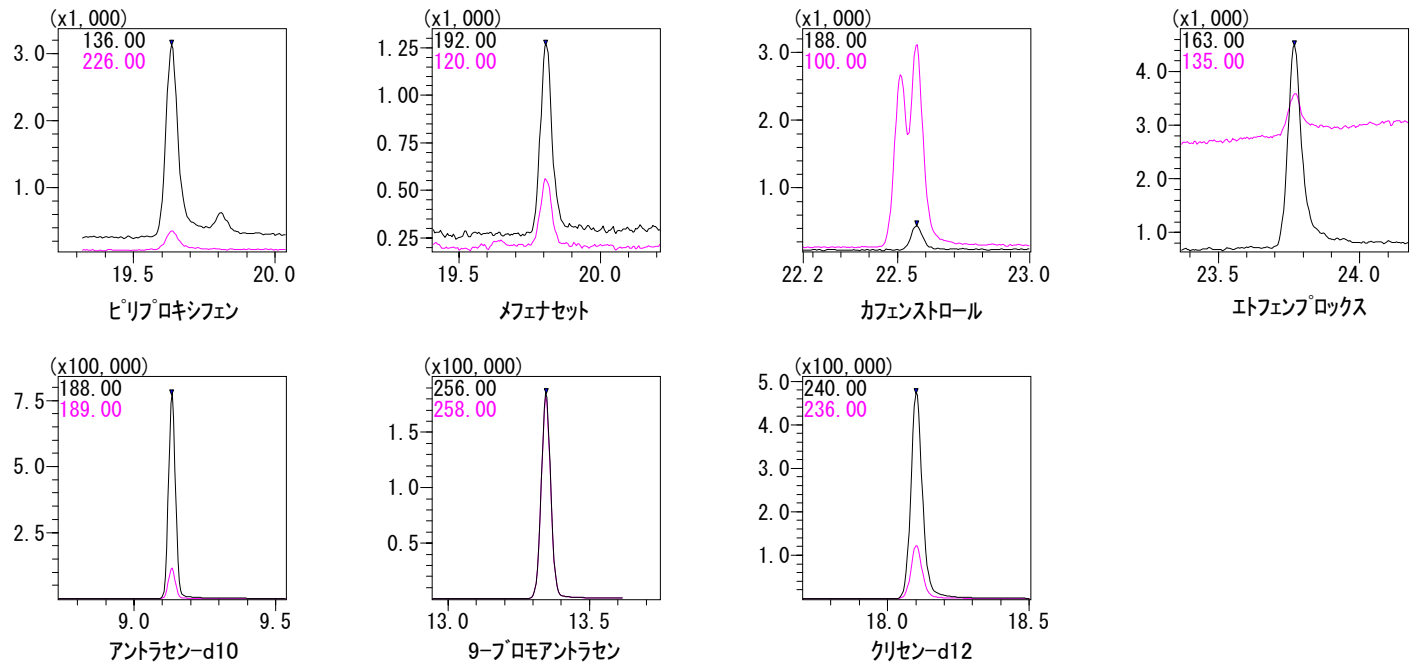


図3 SIMクロマトグラム (5 μg/L)

表 6 にそれぞれの農薬の 5  $\mu\text{g/L}$  における 5 回繰返し分析精度を示します。

表6 繰返し分析精度 (内部標準との面積比, n=5)

ID	化合物名	ISTD グループ	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均	標準偏差	CV値 (%)
1	ジクロルホス	1	0.0032432	0.0033023	0.0031307	0.0032386	0.0033550	0.0032539	0.00008382	2.58
2	ジクロベニル	1	0.0143558	0.0142362	0.0140189	0.0143891	0.0149033	0.0143806	0.00032618	2.27
3	エトリジアゾール	1	0.0010937	0.0010960	0.0010845	0.0011223	0.0011760	0.0011145	0.00003715	3.33
4	クロロネブ	1	0.0084734	0.0084616	0.0083606	0.0085872	0.0089420	0.0085650	0.00022552	2.63
5	イソプロカルブ	1	0.0088332	0.0086397	0.0086349	0.0089090	0.0089403	0.0087914	0.00014601	1.66
6	モリネート	1	0.0129342	0.0126181	0.0126553	0.0129837	0.0130498	0.0128482	0.00019784	1.54
7	フェノカルブ	1	0.0242070	0.0241116	0.0237093	0.0243825	0.0247256	0.0242272	0.00037234	1.54
8	トリフルラリン	1	0.0019440	0.0018998	0.0018562	0.0019082	0.0019346	0.0019086	0.00003449	1.81
9	ベンフルラリン	1	0.0028433	0.0027697	0.0027618	0.0027977	0.0028109	0.0027967	0.00003285	1.17
10	ベンシクロン	1	0.0049468	0.0049257	0.0049951	0.0045798	0.0048167	0.0048528	0.00016600	3.42
11	ジメエート	1	0.0042975	0.0042023	0.0043582	0.0043679	0.0043016	0.0043055	0.00006596	1.53
12	シマジン	1	0.0029419	0.0029169	0.0028695	0.0029663	0.0030055	0.0029400	0.00005119	1.74
13	アトラシン	1	0.0026437	0.0026097	0.0026582	0.0026345	0.0027115	0.0026515	0.00003788	1.43
14	ダイアジノンオキソン	1	0.0033604	0.0033121	0.0033020	0.0032919	0.0032250	0.0032983	0.00004868	1.48
15	プロピサミド	1	0.0020501	0.0019847	0.0019805	0.0019708	0.0020456	0.0020063	0.00003826	1.91
16	ピロキロン	1	0.0065220	0.0065506	0.0065086	0.0067533	0.0066214	0.0065912	0.00010056	1.53
17	ダイアジノン	1	0.0010009	0.0010111	0.0010617	0.0010017	0.0009673	0.0010086	0.00003406	3.38
18	エチルチオメトン	1	0.0017815	0.0017909	0.0017843	0.0018463	0.0019123	0.0018231	0.00005650	3.10
19	クロタロニル	1	0.0051004	0.0051556	0.0050787	0.0051885	0.0053998	0.0051846	0.00012795	2.47
20	イプロベンホス	1	0.0023988	0.0025173	0.0025476	0.0025332	0.0025632	0.0025120	0.00006554	2.61
21	トルクロホスメチルオキソン	1	0.0086581	0.0084992	0.0085996	0.0086476	0.0087167	0.0086242	0.00008137	0.94
22	フェトリチオンオキソン	1	0.0013882	0.0013311	0.0013470	0.0013281	0.0013483	0.0013486	0.00002398	1.78
23	プロモブチド	1	0.0048325	0.0049655	0.0048915	0.0047995	0.0048847	0.0048747	0.00006337	1.30
24	テルブカルブ:失効農薬	1	0.0079926	0.0077683	0.0077900	0.0079166	0.0078628	0.0078661	0.00009209	1.17
25	マラオキソン	1	0.0013749	0.0013559	0.0013381	0.0012561	0.0013384	0.0013327	0.00004539	3.41
26	シメリン	1	0.0044534	0.0043157	0.0044680	0.0044228	0.0043786	0.0044077	0.00006176	1.40
27	トルクロホスメチル	1	0.0093378	0.0091783	0.0092441	0.0092416	0.0093569	0.0092717	0.00007419	0.80
28	アラクロール	1	0.0027616	0.0027216	0.0026816	0.0026213	0.0026966	0.0026966	0.00005183	1.92
29	メタラキシル	1	0.0019143	0.0018848	0.0019874	0.0019654	0.0019380	0.0019380	0.00004058	2.09
30	フェンチオンオキソン	1	0.0050328	0.0049610	0.0050455	0.0051197	0.0049633	0.0050245	0.00006585	1.31
31	ジチオピル	1	0.0038857	0.0041001	0.0041530	0.0040871	0.0041269	0.0040706	0.00010639	2.61
32	フェトリチオン	1	0.0009475	0.0009105	0.0009208	0.0009181	0.0009582	0.0009310	0.00002064	2.22
33	エスプロカルブ	1	0.0042248	0.0043375	0.0046483	0.0042070	0.0044656	0.0043766	0.00018377	4.20
34	マラソン	1	0.0016643	0.0016617	0.0017304	0.0016243	0.0016290	0.0016619	0.00004241	2.55
35	チオベンカルブ	1	0.0094884	0.0096681	0.0095612	0.0096500	0.0097436	0.0096223	0.00009905	1.03

# Application Note No.16

ID	化合物名	ISTD グループ	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均	標準偏差	CV値 (%)
36	クロルピリホスオキソン	1	0.0010143	0.0010036	0.0009947	0.0009676	0.0009913	0.0009943	0.00001737	1.75
37	フェンチオン	1	0.0046930	0.0047086	0.0048238	0.0047345	0.0047969	0.0047513	0.00005664	1.19
38	クロルピリホス	2	0.0036966	0.0036532	0.0035880	0.0037941	0.0036456	0.0036755	0.00007675	2.09
39	イソフェホスオキソン	2	0.0066893	0.0066169	0.0064727	0.0066629	0.0063409	0.0065565	0.00014671	2.24
40	フサライド	2	0.0131347	0.0125165	0.0124506	0.0125592	0.0131161	0.0127554	0.00034001	2.67
41	ジメタメリン	2	0.0252894	0.0248232	0.0250086	0.0260876	0.0250800	0.0252578	0.00049301	1.95
42	ベンディメタリン	2	0.0041267	0.0041376	0.0038280	0.0041408	0.0041566	0.0040779	0.00014011	3.44
43	メチルダイムロン:失効農薬	2	0.0326642	0.0324041	0.0320688	0.0331143	0.0335235	0.0327550	0.00057489	1.76
44	イソフェホス:失効農薬	2	0.0050629	0.0047119	0.0049946	0.0049465	0.0049153	0.0049262	0.00013214	2.68
45	キャプタン	2	0.0118534	0.0115640	0.0115262	0.0120733	0.0121990	0.0118432	0.00029918	2.53
46	ジメピペレート:失効農薬	2	0.0040899	0.0041145	0.0039712	0.0042189	0.0042205	0.0041230	0.00010357	2.51
47	フェトエート	2	0.0051320	0.0052469	0.0049756	0.0052468	0.0051018	0.0051406	0.00011335	2.20
48	プロシメトン	2	0.0097740	0.0097235	0.0098143	0.0104717	0.0100555	0.0099678	0.00030918	3.10
49	ブタミホスオキソン	2	0.0044810	0.0044259	0.0045924	0.0044924	0.0044172	0.0044818	0.00007008	1.56
50	メチダチオン	2	0.0103950	0.0106461	0.0102355	0.0101494	0.0107811	0.0104414	0.00026790	2.57
51	$\alpha$ -エンドスルファン	2	0.0020174	0.0021703	0.0019456	0.0020265	0.0020106	0.0020341	0.00008256	4.06
52	ブタミホス	2	0.0019737	0.0020665	0.0019582	0.0020143	0.0019237	0.0019873	0.00005493	2.76
53	ナプロパミド	2	0.0108528	0.0106968	0.0114315	0.0105962	0.0108015	0.0108758	0.00032597	3.00
54	フルトラニル	2	0.0240749	0.0238776	0.0239137	0.0230333	0.0234578	0.0236714	0.00042332	1.79
55	イソキサチオンオキソン	2	0.0047018	0.0044143	0.0045250	0.0045412	0.0045296	0.0045424	0.00010281	2.26
56	イソプロチオラン	2	0.0039910	0.0042944	0.0041523	0.0038137	0.0042205	0.0040944	0.00019284	4.71
57	プレチクロール	2	0.0049663	0.0050117	0.0049946	0.0050637	0.0051248	0.0050322	0.00006275	1.25
58	フェンチオンオキソンスルホキッド	2	0.0059601	0.0060242	0.0061400	0.0060110	0.0058632	0.0059997	0.00010078	1.68
59	CNP-アミノ	2	0.0093714	0.0103716	0.0098228	0.0100102	0.0096570	0.0098466	0.00037575	3.82
60	フェンチオンオキソンスルホン	2	0.0036414	0.0035794	0.0035627	0.0036550	0.0036329	0.0036143	0.00004063	1.12
61	プロプロフェジン	2	0.0115084	0.0116770	0.0117726	0.0114288	0.0121274	0.0117028	0.00027329	2.34
62	イソキサチオン	2	0.0018172	0.0019719	0.0018403	0.0019044	0.0017781	0.0018624	0.00007647	4.11
63	$\beta$ -エンドスルファン	2	0.0019553	0.0019050	0.0017814	0.0019386	0.0018139	0.0018788	0.00007716	4.11
64	フェンチオンスルホキッド	3	0.0018069	0.0017409	0.0018338	0.0017868	0.0017776	0.0017892	0.00003457	1.93
65	フェンチオンスルホン	3	0.0015135	0.0015405	0.0016319	0.0016572	0.0015193	0.0015725	0.00006714	4.27
66	メプロニル	3	0.0076559	0.0074934	0.0076384	0.0076497	0.0071844	0.0075244	0.00020159	2.68
67	クロルニトロフェン:失効農薬	3	0.0004648	0.0004864	0.0004767	0.0004874	0.0004651	0.0004761	0.00001100	2.31
68	エチフェホス	3	0.0009540	0.0009663	0.0009817	0.0009884	0.0009418	0.0009665	0.00001921	1.99
69	プロピコナゾール-1	3	0.0004899	0.0004879	0.0004841	0.0004946	0.0005088	0.0004931	0.00000957	1.94
70	エンドスルフエート	3	0.0008206	0.0007703	0.0008541	0.0008031	0.0007889	0.0008074	0.00003200	3.96
71	プロピコナゾール-2	3	0.0005229	0.0005430	0.0005327	0.0005145	0.0004932	0.0005213	0.00001900	3.64
72	EPNオキソン	3	0.0018356	0.0019616	0.0019067	0.0019061	0.0018181	0.0018856	0.00005850	3.10
73	テニルクロール	3	0.0057306	0.0055776	0.0057634	0.0053452	0.0051415	0.0055117	0.00026476	4.80
74	ピリプロチカルブ	3	0.0034051	0.0034193	0.0034468	0.0034121	0.0032625	0.0033892	0.00007256	2.14
75	イプロジオン	3	0.0017424	0.0017097	0.0017508	0.0016436	0.0015505	0.0016794	0.00008347	4.97



# Application Note No.16

ID	化合物名	ISTD グループ	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均	標準偏差	CV値 (%)
76	ピリダフェニオン:失効農薬	3	0.0008020	0.0007775	0.0008177	0.0007546	0.0008092	0.0007922	0.00002578	3.25
77	EPN	3	0.0012395	0.0012900	0.0012511	0.0012771	0.0011993	0.0012514	0.00003537	2.83
78	ピペロホス:失効農薬	3	0.0011133	0.0011231	0.0010729	0.0010043	0.0009988	0.0010625	0.00005873	5.53
79	ピフェメックス:失効農薬	3	0.0001341	0.0001488	0.0001242	0.0001400	0.0001514	0.0001397	0.00001107	7.92
80	アニコホス	3	0.0007525	0.0007441	0.0007596	0.0007236	0.0007210	0.0007402	0.00001721	2.33
81	ピリプロキシフェン	3	0.0061804	0.0062702	0.0064906	0.0060179	0.0058727	0.0061663	0.00023685	3.84
82	メフェナセット	3	0.0020099	0.0019224	0.0019385	0.0019259	0.0018665	0.0019326	0.00005130	2.65
83	カフェンストロール	3	0.0007496	0.0007376	0.0007468	0.0006179	0.0006282	0.0006960	0.00006687	9.61
84	エトフェンプロックス	3	0.0087340	0.0098688	0.0105586	0.0086691	0.0088301	0.0093321	0.00084287	9.03
85	アントラセン-d10	1	-	-	-	-	-	-	-	-
86	9-フロモアントラセン	2	-	-	-	-	-	-	-	-
87	クリセン-d12	3	-	-	-	-	-	-	-	-

## 2-2 別添方法6 固相抽出-誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法

GC/MSによる別添方法6の測定対象4農薬の一斉分析例を紹介します。これらの農薬は極性が高いため、本法では誘導体化(メチルエステル化)の後に測定します。分析条件は別添方法5の対象農薬と同

じ条件で測定できます。表7に、別添方法6の農薬番号(102農薬リストでの番号)、目標値(mg/L)、分析時のモニターイオンを示しました。

表7 4農薬のモニターイオン

番号	農薬類	目標値 (mg/L)	モニターイオン (m/z)	番号	農薬類	目標値 (mg/L)	モニターイオン (m/z)
17	ベンタゾン	0.2	212,254	45	メコプロップ(MCPPP)	0.005	228,169
19	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)	0.03	234,199	-	アントラセン-d10	-	188,189
20	トリクロピル	0.006	210,212	-	-	-	-

## 2-2-1 誘導体化反応

図4の本試験法でのメチル誘導体化の反応を示しました。

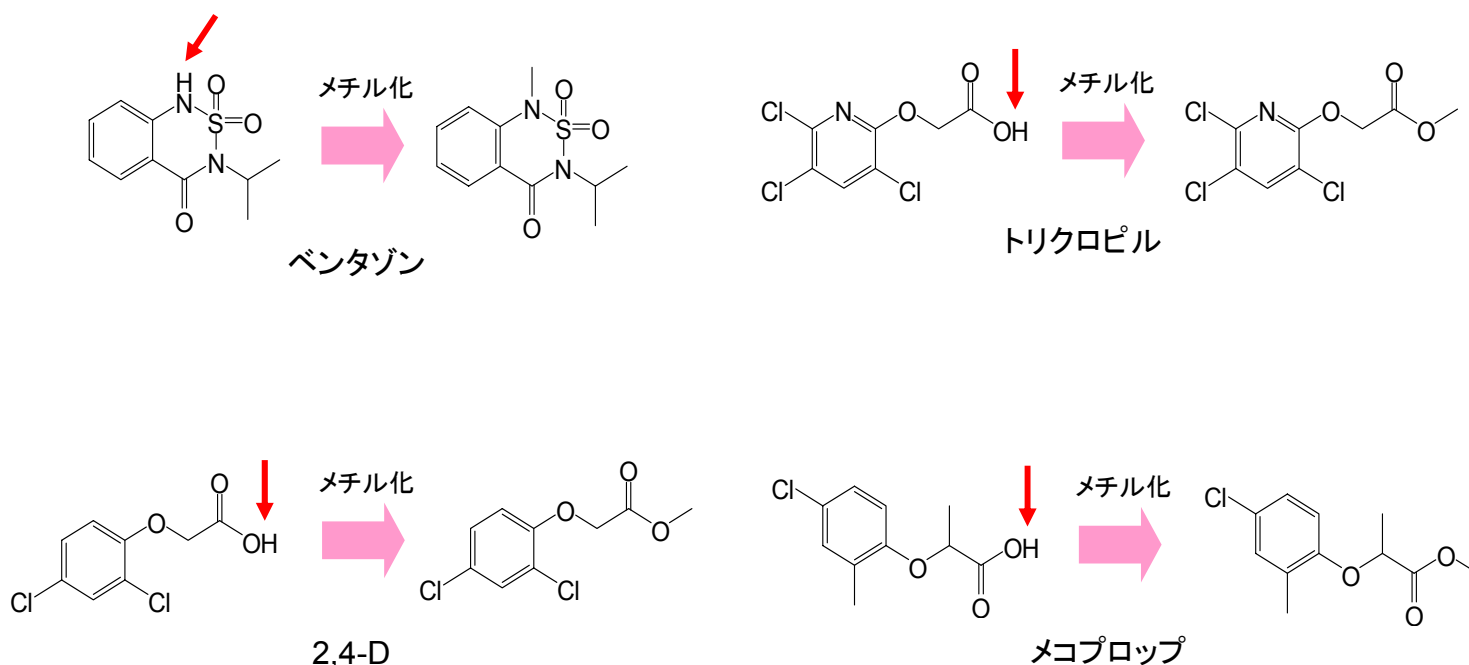
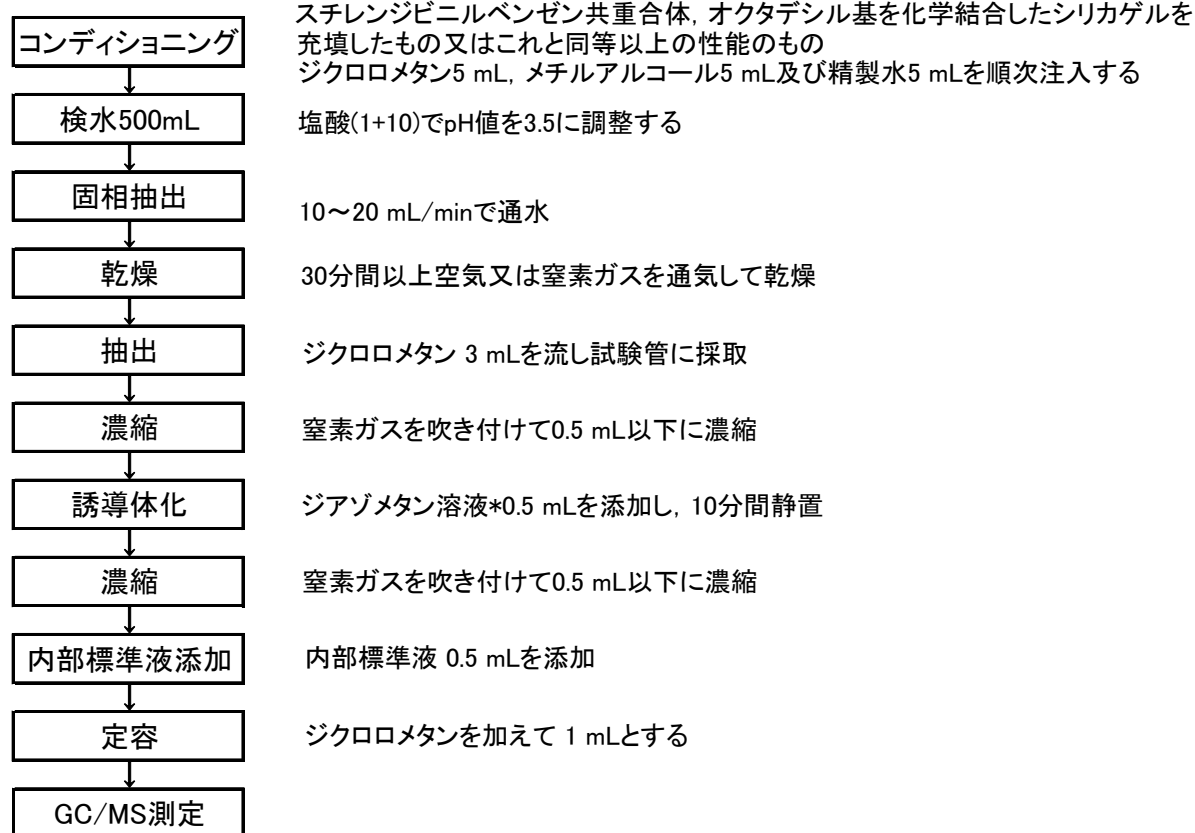


図4 各農薬の誘導体化反応

## 2-2-2 前処理

図5に前処理フローを示します。



\*検査方法告示の別表第17の1(5)の例による

図5 前処理方法

## 2-2-3 分析条件

GC/MS の分析条件を表8に示します。

表8 分析条件

カラム	: Rtx-5MS (0.25 mmI.D. × 30 m, 0.25 μm)
気化室温度	: 250°C
注入モード	: スプリットレス
サンプリング時間	: 2分
試料注入量	: 2 μL
制御モード	: 線速度 (44.5 cm/秒)
気化室詳細	: 高圧注入 (250 kPa, 2.3分)
カラムオープン温度	: 80°C (2min) → 20°C/min → 180°C → 5°C/min → 280°C (3 min)
イオン源温度	: 230°C
インタフェース温度	: 250°C
測定モード	: SIM
イベント時間	: 0.3秒
モニターイオン	: 表7参照

## 2-2-4 結果

図6に標準試料のTICクロマトグラムおよびマススペクトルを示します。

農薬混合標準品500  $\mu\text{g/L}$  (SCAN)

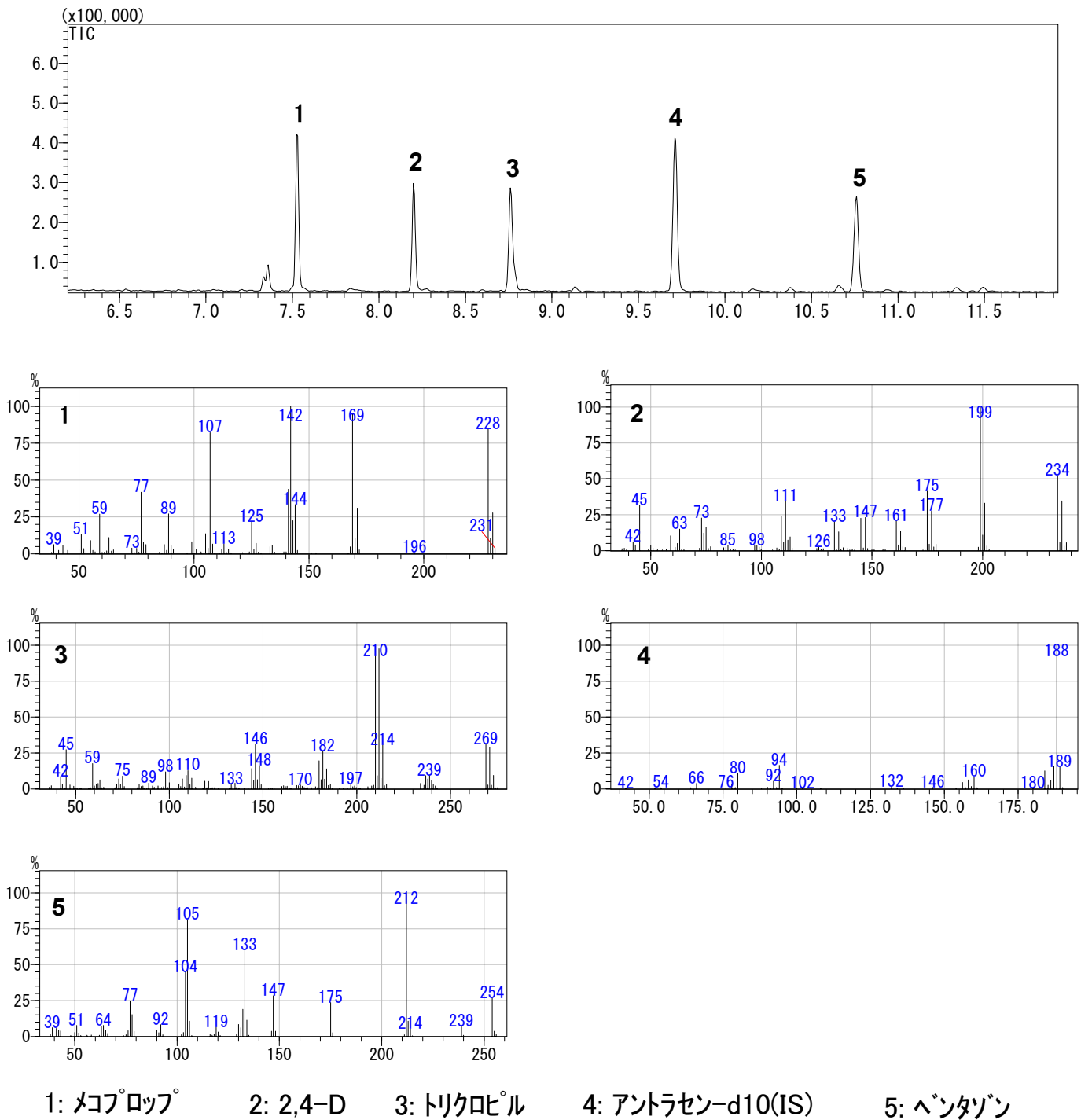


図6 TICクロマトグラム

図7に10 μg/Lの標準溶液のSIMクロマトグラムを示します。

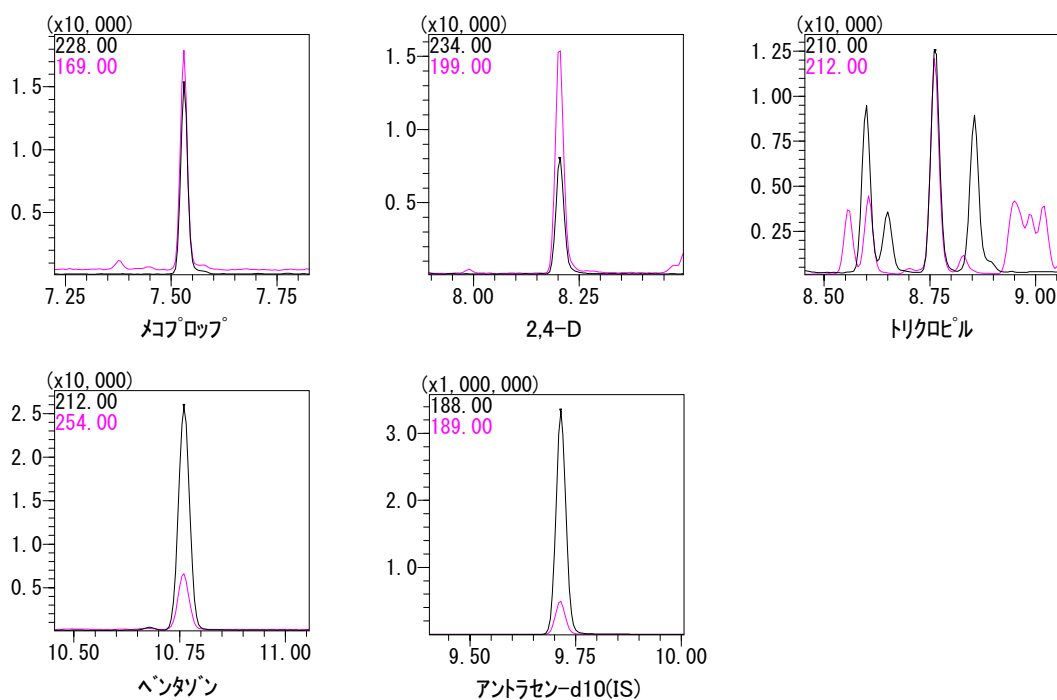


図7 SIMクロマトグラム (10 μg/L)

表9にそれぞれの農薬の10 μg/Lにおける5回繰返し分析精度を示します。

表9 繰返し分析精度 (内部標準との面積比, n=5)

ID	化合物名	ISTDグループ	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均	標準偏差	CV値 (%)
1	メプロプロフ	1	0.0034207	0.0034716	0.0033198	0.0034180	0.0036803	0.0034621	0.0001338	3.86
2	2,4-D	1	0.0020649	0.0020719	0.0019648	0.0021026	0.0022441	0.0020897	0.0001007	4.82
3	トリクロピル	1	0.0032496	0.0033034	0.0032312	0.0033283	0.0034951	0.0033215	0.0001047	3.15
4	ベンタゾン	1	0.0088797	0.0091469	0.0087811	0.0089618	0.0096077	0.0090754	0.0003264	3.60
5	アトラゼン-d10	1	-	-	-	-	-	-	-	-



### 3 高速液体クロマトグラフ

#### 3-1 別添方法9 イプロジオン, アシュラム, チオファネートメチル, シデュロンの一斉分析

水質管理目標設定項目に定められた農薬のうち、イプロジオン, アシュラム, チオファネートメチル, シデュロンの4成分は別添方法9に記載されている固相

抽出-HPLC法で一斉分析を行うことが可能です。ここでは、別添方法9に基づいた、これら農薬4成分の一斉分析例をご紹介します。

##### 3-1-1 標準試料の一斉分析

イプロジオン, アシュラム, チオファネートメチル, シデュロンの構造式を図8に示します。これら4成分はイプロジオン, チオファネートメチル, シデュロンが0.3 mg/L, アシュラムが0.2 mg/Lに目標値が設定されています。図9に標準試料のクロマトグラムを、表10に、分析条件を示します。図9の各成分の濃度は、別添方法9で定められた固相抽出操作(検水500倍濃縮)を行った際の目標値の1/100に相当します。アシュラムは270 nm, 他の3成分は230 nmで検出するように定められています。ここではSPD-10AVPの2波長同時測定機能を用いて検出しています。

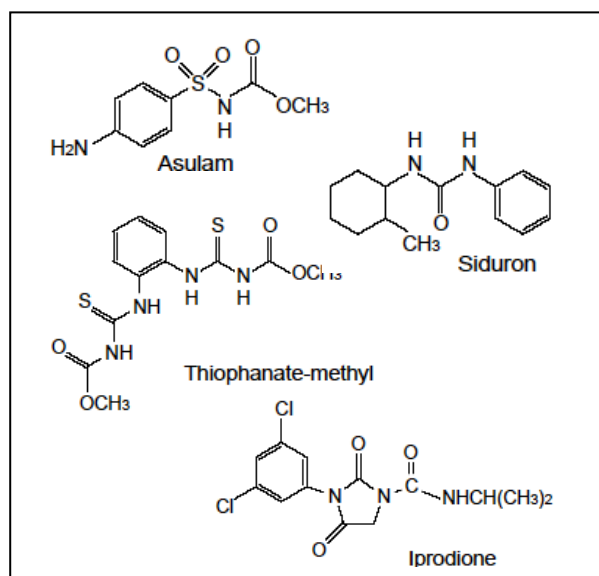


図8 構造式

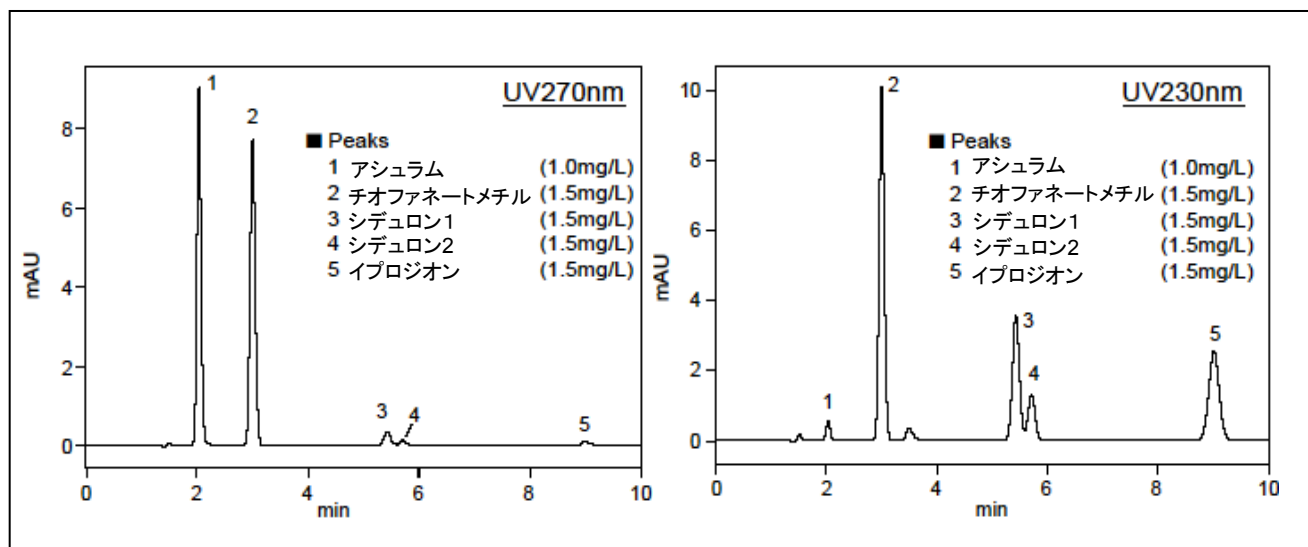


図9 標準試料のクロマトグラム

表10 分析条件

カラム	: Shim-pack VP-ODS (150 mm L × 4.6 mm I.D., 5 μm)
移動相	: アセトニトリル / 50 mmol/L リン酸二水素カリウム (pH3.0) = 55/45 (v/v%)
流量	: 1.0 mL/min
カラム温度	: 40°C
検出器	: UV-VIS 検出器 at 230 nm, 270 nm
注入量	: 10 μL

### 3-2 別添方法11 ジクワット 固相抽出-HPLC法

水質管理目標設定項目に定められた農薬のうちジクワットについては、別添方法 11 に記載された固相抽出-HPLC 法により分析を行います。ここでは、別添

方法 11 に基づいたジクワットの分析例についてご紹介いたします。

#### 3-2-1 標準試料の分析

別添方法 11 でジクワットの目標値は 0.005 mg/L と設定されています。さらに、検水の前処理として固相抽出による 100 倍濃縮が指定されています。図 10 に前処理フローを示します。図 11 には前処理の 100 倍

濃縮を行わずに 0.4 mg/L ジクワット標準試料を分析した結果を示します。また、表 11 に分析条件を示します。

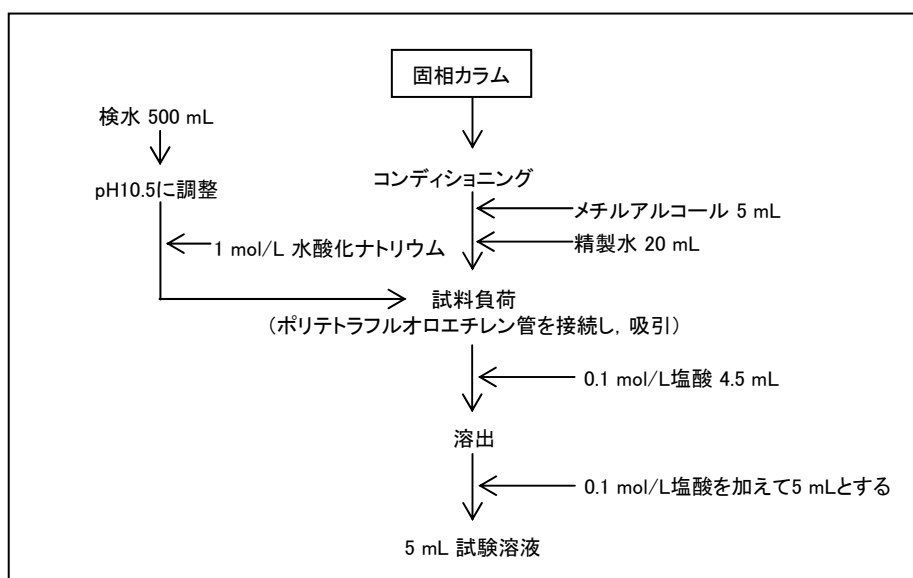


図10 前処理

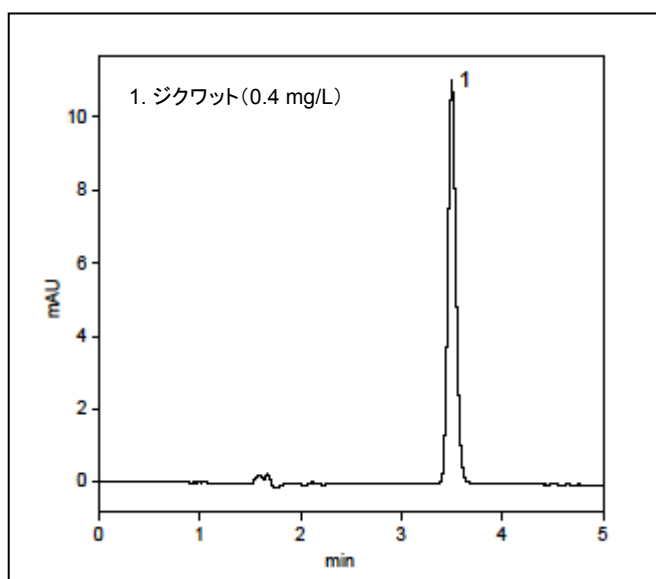


図11 ジクワットのクロマトグラム

表11 分析条件

カラム	: Shim-pack VP-ODS (150 mm L × 4.6 mm I.D., 5 μm)
移動相	: リン酸 13.5 mL, ジエチルアミン 10 mL 1-ペンタンスルホン酸ナトリウム 3.0 g を全量 1000 mL とした水溶液
流量	: 1.0 mL/min.
カラム温度	: 40°C
検出器	: UV-VIS 検出器 313 nm
注入量	: 50 μL

### 3-3 別添方法12 グリホサート 誘導体化-HPLC法

水質管理目標設定項目に定められた農薬のうちグリホサートについては、別添方法 12 に記載された誘導体化-HPLC 法により分析を行うことができます。なお、グリホサートについては、その代謝物であるアミノ

メチルリン酸 (AMPA) についても測定することが定められています。ここでは別添方法 12 に基づいたグリホサートの分析例についてご紹介します。

#### 3-3-1 標準試料の分析

グリホサートの目標値はその代謝物であるアミノメチルリン酸との合計で 2 mg/L と設定されています。これらの成分は前処理として Fmoc 試薬と反応させ、蛍光検出器により検出を行います。図 12 に前処理フローを示します。さらに図 13 にグリホサートとアミノメチルリン酸 (AMPA) の各 0.025 mg/L 標準試料を分析した結果を、表 12 にその分析条件を示します。

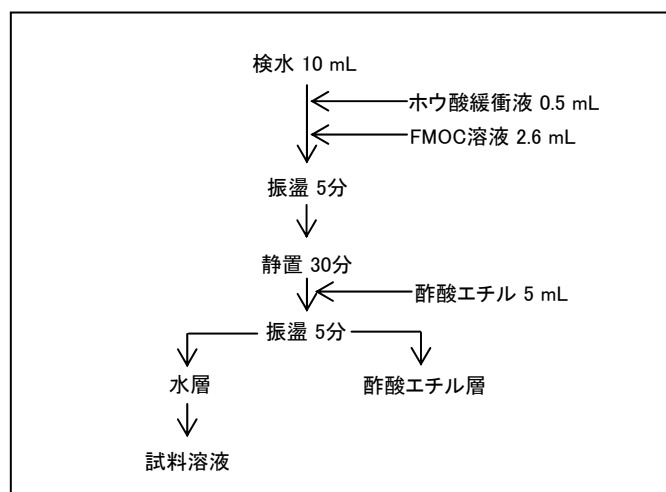


図12 前処理

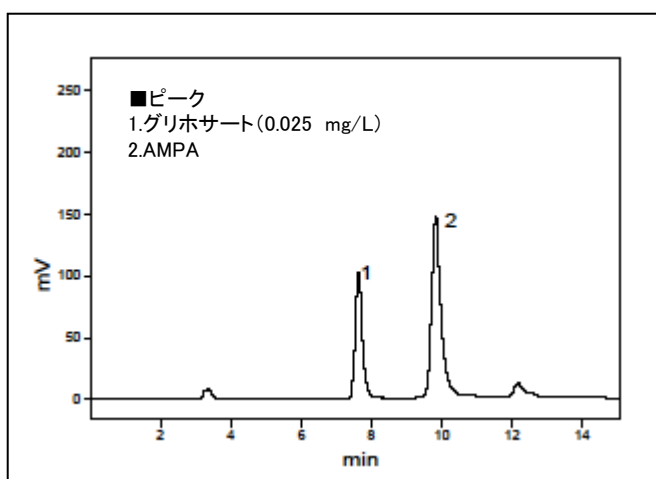


図13 グリホサートとAMPA標準試料のクロマトグラム

表12 分析条件

カラム	: Shim-pack VP-ODS (150 mm L. × 4.6 mm I.D., 5 μm)
移動相	: 50 mmol/L リン酸二水素カリウム (pH=2.5 リン酸により調整) / アセトニトリル=70/30 (v/v)
流量	: 0.7 mL/min.
カラム温度	: 40°C
検出器	: 蛍光検出器 Ex. at 270 nm, Em. at 315 nm
注入量	: 20 μL

## 3-4 別添方法14 カルボフラン, カルバリル, メソミル HPLC-ポストカラムによる一斉分析

水質管理目標設定項目に定められた農薬のうち、カルボフラン(カルボスルファン代謝物)、カルバリル(NAC)、メソミルの3成分については、別添方法14に記載されたHPLC-ポストカラム法による一斉分析

が可能です。ここでは、その別添方法14に基づいたポストカラム誘導体化蛍光検出法による分析例についてご紹介します。

### 3-4-1 標準試料の分析

カルボフラン(カルボスルファン代謝物)、カルバリル(NAC)、メソミルは *o*-フタルアルデヒドを反応液に用いるポストカラム誘導体化法により検出を行います。本法では、分析カラムから溶出した各農薬成分を水酸化ナトリウムにより加水分解処理を行い、次に *o*-フタルアルデヒドと反応させることにより、検出しま

す。図14, 15は本法に準拠したシステムにより、カルボフラン(カルボスルファン代謝物)、カルバリル(NAC)、メソミル3成分の標準試料を分析した結果です。図14は各5  $\mu\text{g/L}$ の標準試料を、図15は各0.1  $\mu\text{g/L}$ の標準試料を分析した結果です。また、分析条件を表13, 14に示します。

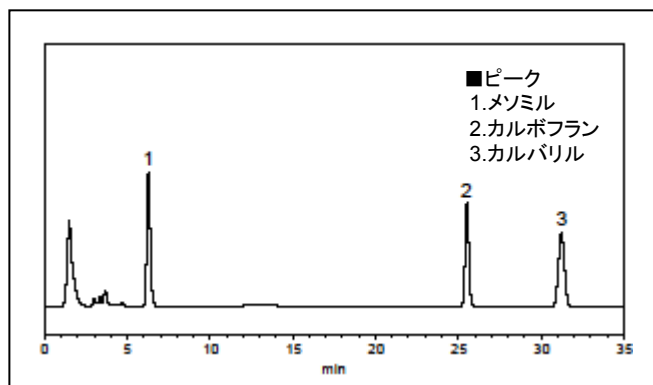


図14 標準試料のクロマトグラム(各5  $\mu\text{g/L}$ )

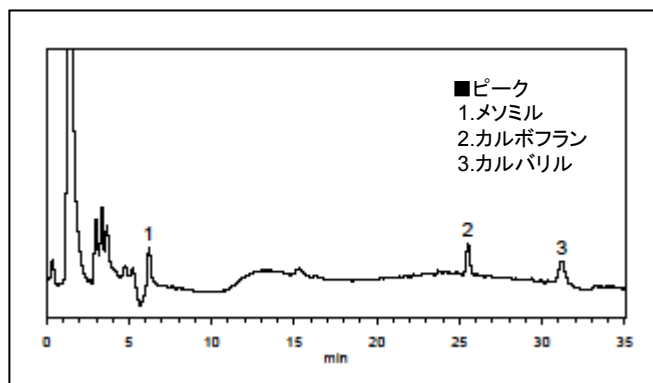


図15 標準試料のクロマトグラム(各0.1  $\mu\text{g/L}$ )

表13 分析条件

分離	
カラム	: Shim-pack FC-ODS (75 mm L. $\times$ 4.6 mm I.D., 3 $\mu\text{m}$ )
移動相	: A $\rightarrow$ B グラジエント溶出 A: 水 B: 2-プロパノール
流量	: 1.0 mL/min.
カラム温度	: 50 $^{\circ}\text{C}$
検出	
第一反応	
試薬	: 0.05 mol/L 水酸化ナトリウム
流量	: 0.5 mL/min.
温度	: 100 $^{\circ}\text{C}$
第二反応	
試薬	: OPA 溶液
流量	: 0.5 mL/min.
温度	: 50 $^{\circ}\text{C}$
検出器	: 蛍光検出器 Ex at 339 nm, Em at 455 nm
注入量	: 500 $\mu\text{L}$

表14 グラジエントプログラム

初期 B 液濃度		2%
時間(min)	項目	濃度(%)
6.00	B 液濃度	2
20.00	B 液濃度	15
32.00	B 液濃度	15
32.01	B 液濃度	2
44.00	分析終了	

## 3-5 別添方法17 イミノクタジン酢酸塩 溶媒抽出-HPLC-ポストカラム法

水質管理目標設定項目に定められた農薬のうち、イミノクタジン酢酸塩の分析法には別添方法 16, 17 としてそれぞれ固相抽出-HPLC-ポストカラム法, 溶媒抽出-HPLC-ポストカラム法が記載されています。

ここでは別添方法 17 に基づいた島津 Prominence イミノクタジン分析システムによるイミノクタジン酢酸塩の分析例をご紹介します。

### 3-5-1 標準試料の分析

表 15 に分析条件を, 図 16 に島津 Prominence イミノクタジン分析システムの流路図を示します。イミノクタジン三酢酸塩の目標値は 0.006 mg/L に設定されていますが, 別添方法 17 では検水の前処理として

200 倍濃縮することが定められています。図 17 にイミノクタジン三酢酸塩標準液 0.01 mg/L を 20  $\mu$ L 注入した結果を示します。

表 15 分析条件

#### 分離

カラム	: Shim-pack VP-ODS (150 mm L. $\times$ 4.6 mm I.D., 5 $\mu$ m)
移動相	: A/B=17/5(v/v)
	A: 過塩素酸ナトリウム 14.1 g, 乳酸 1.8 mL, 水酸化ナトリウム 400 mg を 全量 1000 mL となるように調製した水溶液
	B: アセトニトリル
流量	: 0.6 mL/min.
カラム温度	: 50°C

#### 検出

第一反応	
試薬	: 0.5 mmol/L 水酸化ナトリウム
流量	: 0.2 mL/min.
第二反応	
試薬	: 3 g/L ニンヒドリン溶液
流量	: 0.1 mL/min.
温度	: 90°C
検出器	: 蛍光検出器 Ex at 395 nm, Em at 500 nm
セル温度	: 20°C

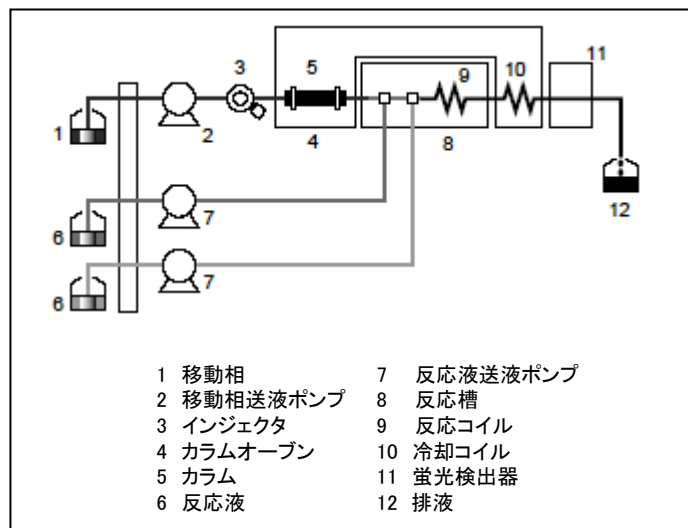


図 16 流路図

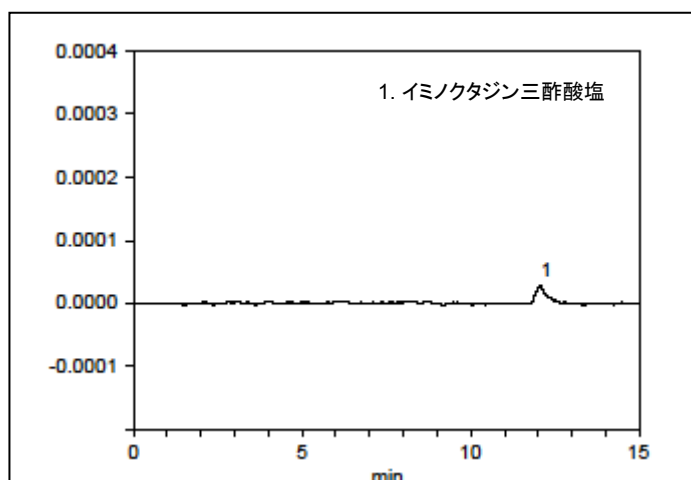


図 17 イミノクタジン三酢酸塩のクロマトグラム(0.01 mg/L)

## 3-5-2 前処理

図 18 に、検水の前処理手順を示します。イミノクタジン三酢酸塩はガラス容器に吸着しやすいので、器

具および容器にはポリテトラフルオロエチレン製を用います。

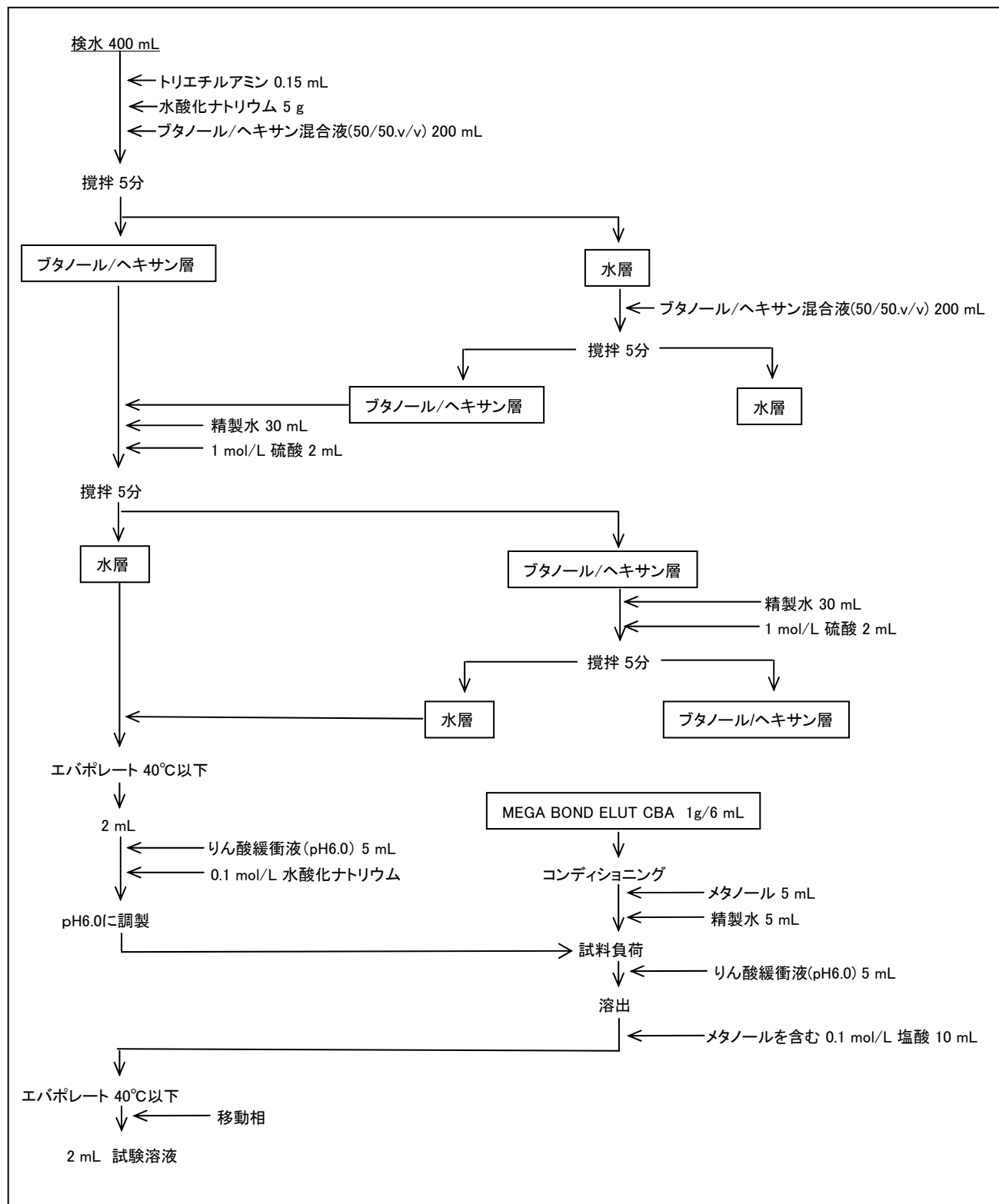


図18 前処理

## 4.液体クロマトグラフ-質量分析計

## 4-1 別添方法18 固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法

LC/MSによる30農薬の一斉分析例を紹介します。ポジティブモードで21農薬、ネガティブモードで9農薬を検出します。

別添方法18では、ベノミルは、メチル-2-ベンツイミダゾールカルバメート(MBC)として検出するように記載されています。また、標準試薬を塩酸で溶解する必要のあるオキシシン銅は、塩酸による他農薬の分解

を引き起こすため、ほかの農薬と混合することができません。単品で分析する必要があります。オキシシン銅については、後述する別添方法20での分析を紹介します。表16には、別添方法18の農薬番号(102農薬リストでの番号)、目標値(mg/L)、分析時のモニターイオンを示しました。

表16 30農薬のモニターイオン(移動相にギ酸水使用時)

モード	番号	農薬類	目標値 (mg/L)	モニターイオン ( <i>m/z</i> )
ポジティブ	1	チウラム	0.02	241
	18	カルボフラン (カルボスルファン代謝物)	0.005	222
	26	イプロジオン	0.3	330
	36	アシュラム	0.2	231
	48	カルバリル(NAC)	0.05	202
	58	カルプロパミド	0.04	334
	68	ジウロン(DCMU)	0.02	233
	71	フェンチオン(MPP)	0.001	279
		MPPスルホキシド		295
		MPPスルホン		311
		MPPオキシソン		263
		MPPオキシソンスルホキシド		279
		MPPオキシソンスルホン		295
	74	メソミル	0.03	163
	75	メチル-2-ベンツイミダゾールカルバメート(MBC)	0.02	192
	82	プロベナゾール	0.05	224
	86	ベンスルフロンメチル	0.4	411
	87	トリシクラゾール	0.08	190
	90	アゾキシストロビン	0.5	404
	95	フラザスルフロン	0.03	408
	96	チオジカルブ	0.08	355
ネガティブ	17	ベンタゾン	0.2	239
	19	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)	0.03	219
	20	トリクロピル	0.006	254
	42	ベンスリド(SAP)	0.1	396
	45	メコプロップ(MCPP)	0.005	213
	84	ダイムロン	0.8	313
	94	ハロスルフロンメチル	0.3	433
	98	シデュロン	0.3	277
	102	フィプロニル	0.0005	437

※モニターイオンはScan分析で確認し、使用する装置に最適な*m/z*を設定してください。



## 4-1-1 試薬調製

試薬の調製方法を以下に示します。チウラム、プロベナゾール、イプロジオンについては分解を避けるために、使用の都度、農薬原液を調製するようにしています。農薬混合標準液も使用の都度、希釈調製します。農薬混合標準液の希釈は、水/アセトニトリル

=8/2 でおこないました。水で希釈した場合、チウラムとプロベナゾールの検量線の直線性が確保できないことがありました。試薬調製に使用するアセトニトリルメタノールは HPLC 用試薬グレードのものを使用しました。

## □農薬標準原液

ベнтаゾン、カルボフラン(カルボスルファン代謝物)、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)、トリクロピル、アシュラム、ベンスリド(SAP)、メコプロップ(MCPP)、カルバリル(NAC)、カルプロパミド、ジウロン(DCMU)、フェンチオン(MPP)、メソミル、ダイムロン、ベンスルフロメチルトリシクラゾール、アゾキシストロビン、ハロスルフロメチル、フラザスルフロメチル、チオジカルブ、シデュロン、フィプロニル、MPPスルホキシド、MPPスルホン、MPPオキソン、MPPオキシソンスルホキシド及びMPPオキシソンスルホンのそれぞれ100 mgを別々のメスフラスコに採り、それぞれをアセトニトリルに溶かして100 mlとする。これらの溶液は、冷凍保存する。

チウラム、プロベナゾール、イプロジオン標準原液も同様に、使用の都度調製する。

## □MBC標準原液

メチル-2-ベンツイミダゾールカルバメート(MBC) 10 mgをメスフラスコに採り、メタノールに溶かして100 mlとする。この溶液は、冷凍保存する。

## □農薬混合標準液(使用の都度希釈調整)

チウラム、ベнтаゾン、カルボフラン(カルボスルファン代謝物)、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)、トリクロピル、アシュラム、ベンスリド(SAP)、メコプロップ(MCPP)、カルバリル(NAC)、カルプロパミド、ジウロン(DCMU)、フェンチオン(MPP)、メソミル、ダイムロン、ベンスルフロメチルトリシクラゾール、アゾキシストロビン、ハロスルフロメチル、フラザスルフロメチル、チオジカルブ、シデュロン、フィプロニル、MPPスルホキシド、MPPスルホン、MPPオキソン、MPPオキシソンスルホキシド及びMPPオキシソンスルホンのそれぞれの農薬標準原液を100  $\mu$ Lずつとイプロジオン、プロベナゾール、MBC標準原液 1 mlをメスフラスコに採り、アセトニトリルを加えて10 mlとする。この溶液は、使用の都度調製する。この農薬混合標準液 1 mLには、イプロジオン、プロベナゾール以外の各農薬10  $\mu$ gを含む。イプロジオン、プロベナゾールについては、その10倍の100  $\mu$ gを含む。

## □検量線の作成(使用の都度希釈調整)

農薬混合標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれに水/アセトニトリル=8/2を加えて10 mLとする。この溶液は、使用の都度調製する。

## 4-1-2 前処理

図 19 に前処理フローを示します。

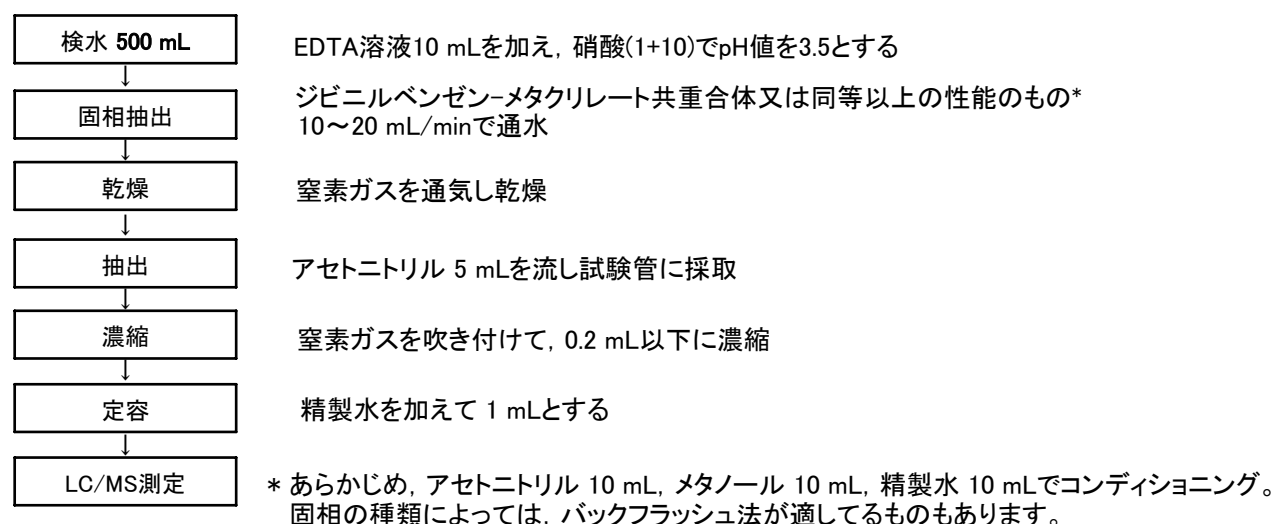


図19 前処理方法

## 4-1-3 分析条件

LC/MS の分析条件を表 17 に示します。

表17 分析条件

---

カラム	: L-Column ODS (150 mmL. × 2.1 mmI.D. , 5 μ m)
移動相 A	: 0.1% ギ酸水
移動相 B	: アセトニトリル
タイムプログラム	: BConc. 0%(0 min)→ 100%(30-35 min) → 0%(35.01 min) → STOP(45 min)
流量	: 0.2 mL/min
注入量	: 10 μ L
カラム温度	: 40°C
プローブ電圧	: 4.5 kV/-3.5 kV (ESI-Positive mode/ESI-Negative mode)
ネブライザーガス流量	: 1.5 L/min
ドライイングガス流量	: 15 L/min
DL 温度	: 250°C
ヒートブロック 温度	: 400°C
モニターイオン	: 表16参照
イベント時間	: 0.5 sec (posi) / 0.5 sec (nega)

---

## 4-1-4 結果

図 20 に標準試料の SIM クロマトグラムを示します。

農薬混合標準品 0.1 mg/L  
(プロベナゾール, イプロジオンは 1 mg/L)

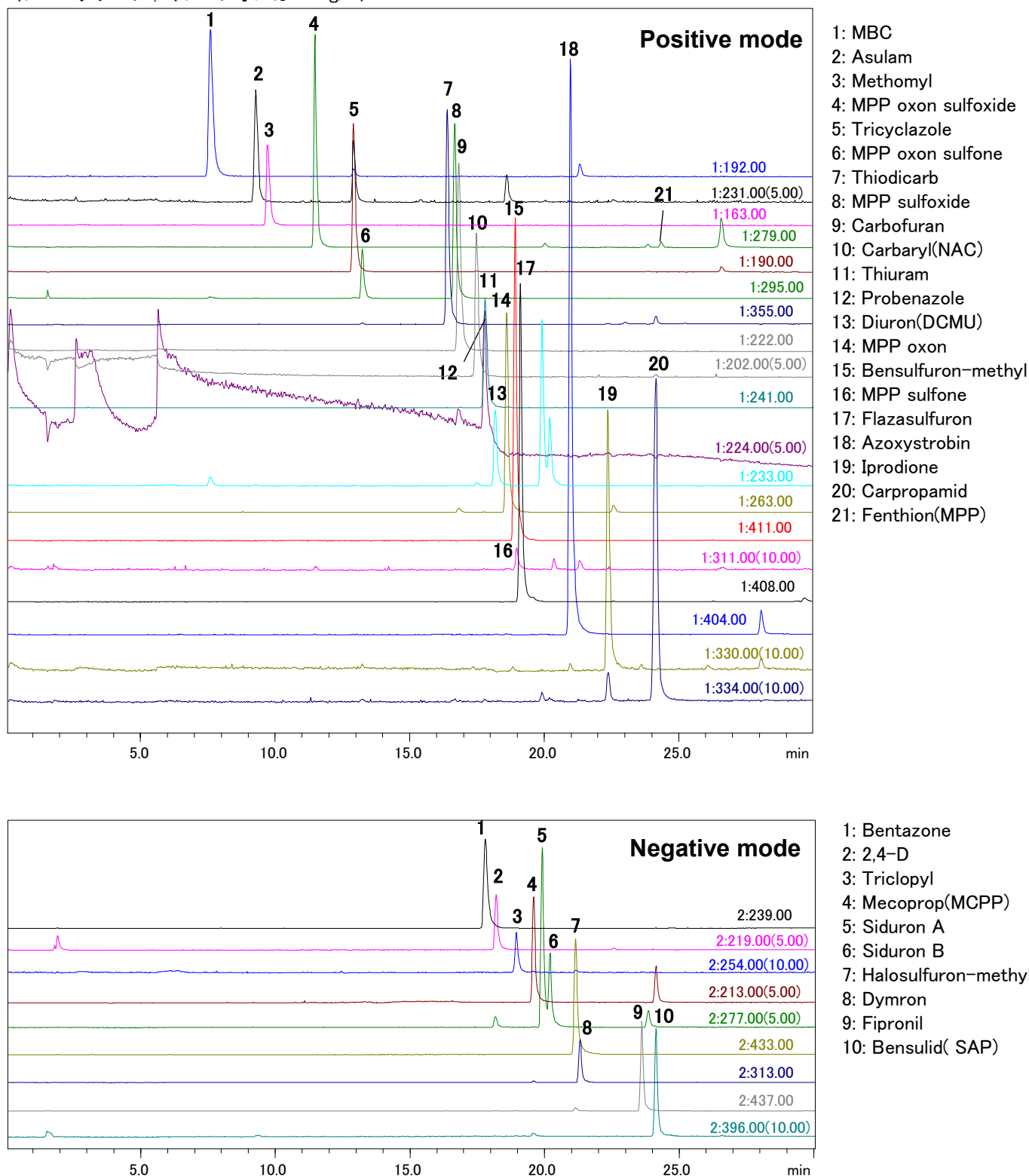


図20 農薬30成分のSIMクロマトグラム

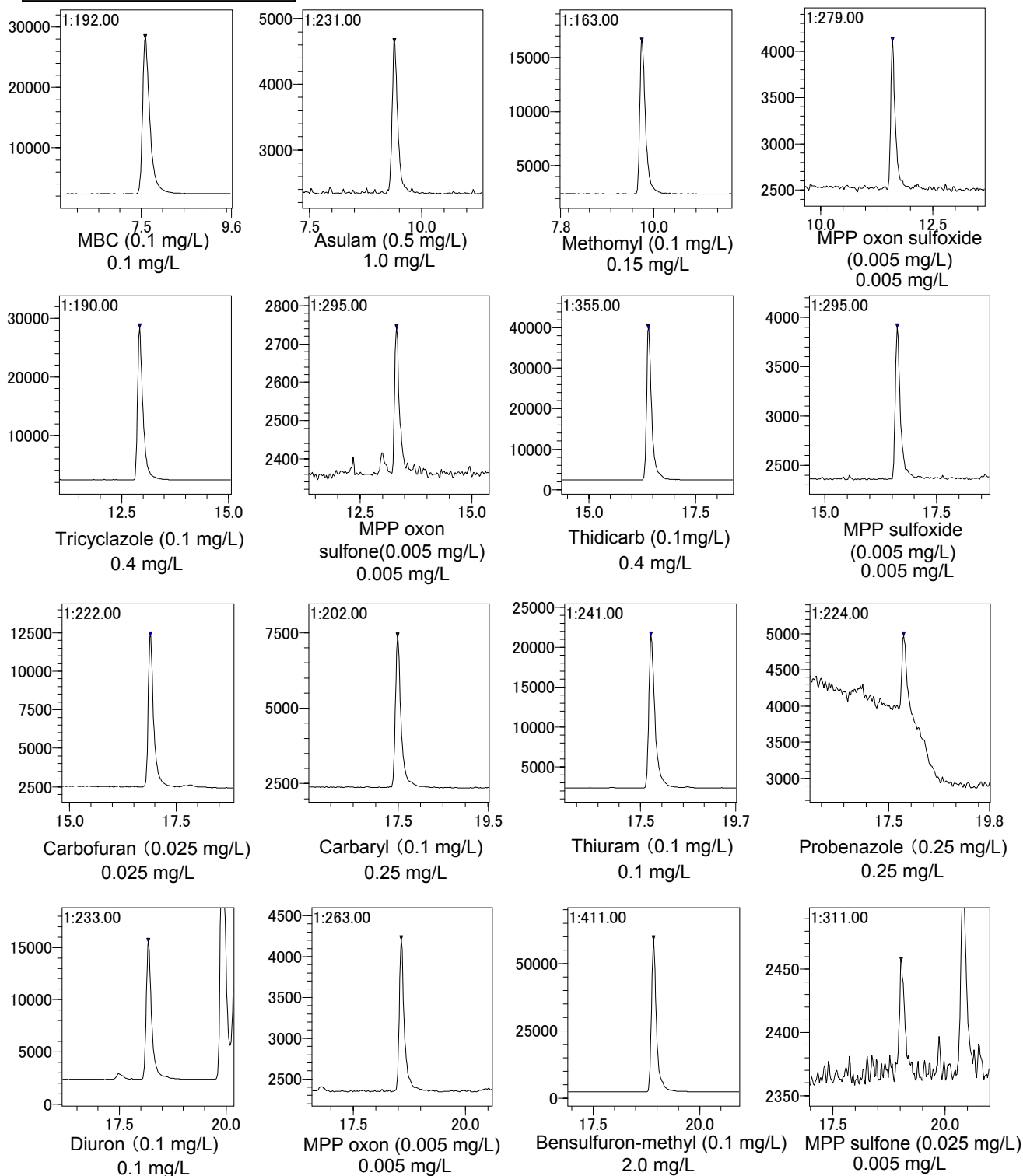
# Application Note No.16

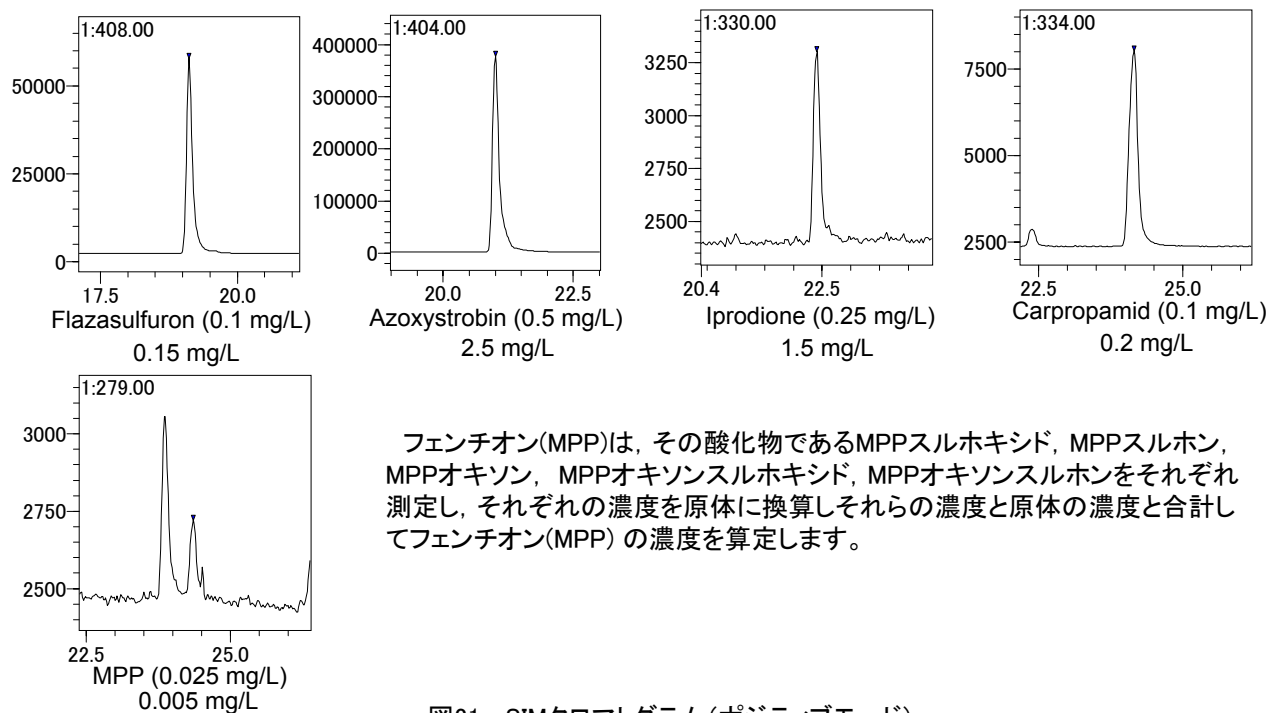
図 21, 22 に、各農薬について目標値の約 5 倍濃度における SIM クロマトグラムを示します。実試料分析では、目標値の 100 分の 1 濃度の検出が必要です。実試料は、前処理で固相カラムによる 500 倍濃縮を行います。

よって、目標値の 100 分の 1 濃度検出を行うためには目標値の 5 倍の濃度を検出できればよいことになります。図 21, 22 から、MPP, MPP sulfone 以外の農薬について、この濃度レベルが余裕をもって測定できていることがわかります。MPP, MPP sulfone については 0.025 mg/L のクロマトグラムを表示しています。

クロマトグラム下の表記例

農薬名 (クロマトグラムの濃度)  
目標値の5倍濃度





フェンチオン(MPP)は、その酸化物であるMPPスルホキシド、MPPスルホン、MPPオキシソ、MPPオキシソスルホキシド、MPPオキシソスルホンをそれぞれ測定し、それぞれの濃度を原体に換算しそれらの濃度と原体の濃度と合計してフェンチオン(MPP)の濃度を算定します。

図21 SIMクロマトグラム(ポジティブモード)

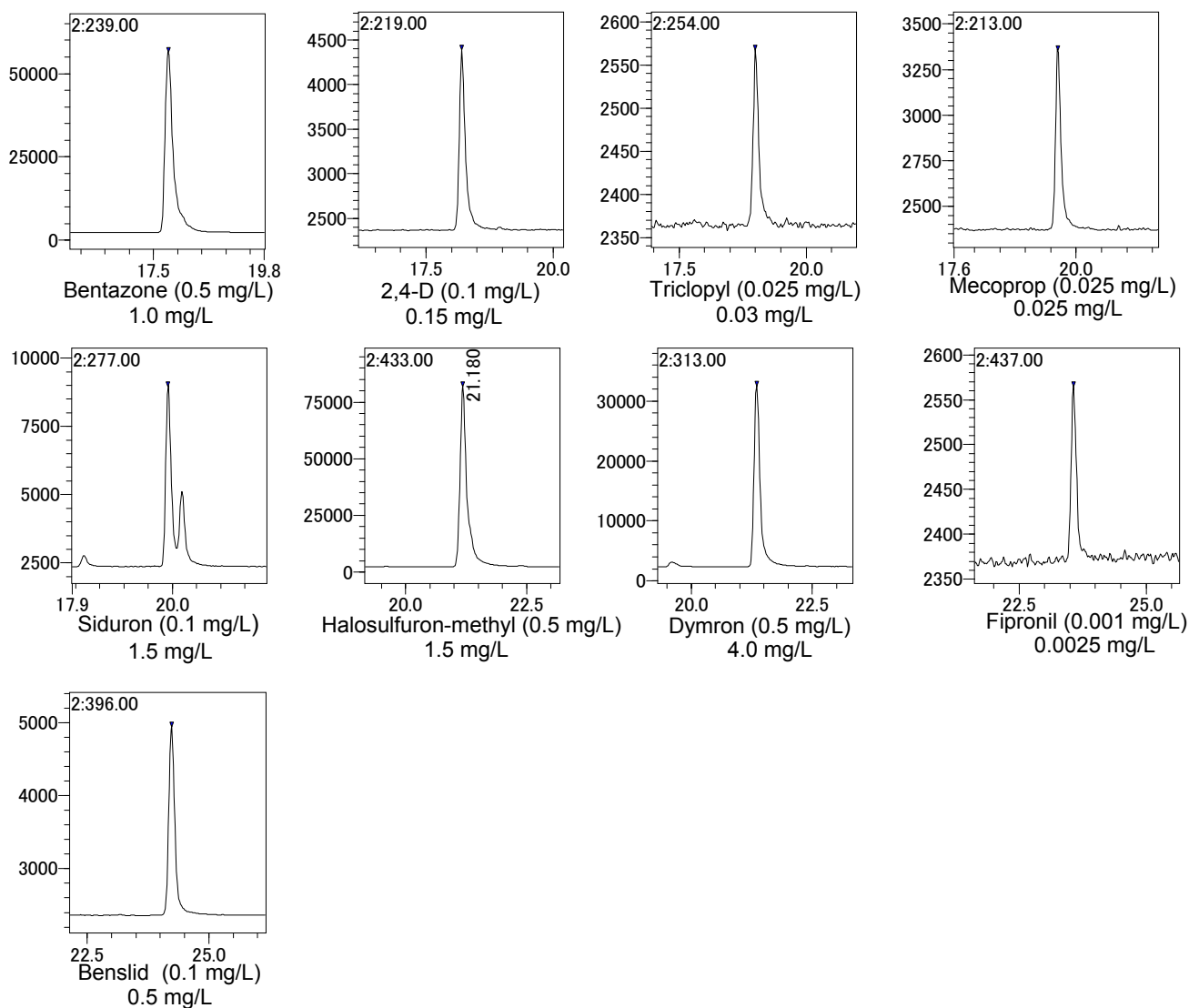


図22 SIMクロマトグラム(ネガティブモード)

表 18 に、それぞれの農薬の標準試料における 6 回繰返し分析精度を示します。全農薬の CV 値は 20% 以下でした。分析の注意点としては、プロベナゾール

とイプロジオンは分解しやすいので、試薬を調製したその日に分析を終えるようにします。

表18 繰返し分析精度 (n=6)

番号	農薬名	モード	モニターイオン ( <i>m/z</i> )	濃度 (mg/L)	平均面積値	標準偏差	CV値 (%)
1	MBC	+	192	0.1	292262	4292.68	1.47
2	Asulam	+	231	0.5	148464	5640.39	3.80
3	Methomyl	+	163	0.1	131497	3382.78	2.57
4	MPP oxon sulfoxide	+	279	0.005	14488	453.88	3.13
5	Tricyclazole	+	190	0.1	270231	5287.00	1.96
6	MPP oxon sulfone	+	295	0.005	3406	169.07	4.96
7	Thiodicarb	+	355	0.1	348024	4135.78	1.19
8	MPP sulfoxide	+	295	0.005	13614	341.05	2.51
9	Carbofuran	+	222	0.025	84339	1001.40	1.19
10	Carbaryl (NAC)	+	202	0.1	41792	1276.55	3.05
11	Thiuram	+	241	0.1	198659	2659.50	1.34
12	Probenazole	+	224	0.25	15202	2012.53	13.24
13	Diuron (DCMU)	+	233	0.1	127135	1769.55	1.39
14	MPP oxon	+	263	0.005	15259	452.73	2.97
15	Bensulfuron-methyl	+	411	0.1	455223	6055.44	1.33
16	MPP sulfone	+	311	0.05	1868	72.57	3.89
17	Flazasulfuron	+	408	0.1	489809	10098.54	2.06
18	Azoxystrobin	+	404	0.5	3436307	171432.26	4.99
19	Iprodione	+	330	0.25	15590	883.59	5.67
20	Carpropamid	+	334	0.1	62868	714.98	1.14
21	MPP	+	279	0.025	2971	323.36	10.88
22	Bentazone	-	239	0.5	701871	6979.48	0.99
23	2,4-D	-	219	0.1	21003	312.60	1.49
24	Triclopyl	-	254	0.025	1673	103.84	6.21
25	Mecoprop (MCP)	-	213	0.025	9381	203.60	2.17
26	Siduron A	-	277	0.1	54414	2214.23	4.07
27	Siduron B	-	277	0.1	26175	951.31	3.63
28	Halosulfuron-methyl	-	433	0.5	921502	87936.10	9.54
29	Dymron	-	313	0.5	441545	2773.54	0.63
30	Fipronil	-	437	0.001	1541	125.49	8.15
31	Benslid (SAP)	-	396	0.1	24408	624.44	2.56

## 4-2 別添方法20 液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法

アセフェート, オキシシン銅, ダラポン, ホセチルの一斉分析法を紹介します。ポジティブモードでアセフェート, オキシシン銅を, ネガティブモードでダラポン, ホセチルを検出します。実試料は濃縮することなく, メ

ンبرانフィルターろ過後, 直接 LC/MS 分析する方法です。表 19 に, 農薬番号, 目標値(mg/L), モニターイオン( $m/z$ )を示します。

表19 農薬4成分のモニターイオン(移動相にギ酸水使用時)

モード	番号	農薬類	目標値 (mg/L)	モニターイオン ( $m/z$ )
ポジティブ	21	アセフェート	0.08	184
	28	オキシシン銅	0.04	146
ネガティブ	64	ダラポン	0.08	141
	92	ホセチル	2	109

※モニターイオンはScan分析で確認し, 使用する装置に最適な $m/z$ を設定してください。



#### 4-2-1 試薬調製

試薬の調製方法を示します。

##### □アセフェート標準原液

アセフェート 100 mgをアセトニトリルに溶かして100 mlとする。この溶液 1 mlは、アセフェート 1mgを含む。この溶液は、冷凍保存する。

##### □オキシシン銅標準原液

オキシシン銅 100 mgをメスフラスコに採り、少量の塩酸で溶かした後、アセトニトリルを加えて100 mlとしたもの。この溶液 1ml は、オキシシン銅 1mgを含む。この溶液は、冷凍保存する。

##### □ダラポン標準原液

ダラポン 100 mgをメスフラスコに採り、精製水に溶かして 100 mlとする。この溶液 1mlは、ダラポン 1mgを含む。この溶液は、冷蔵保存する。

##### □ホセチル標準原液

ホセチル100 mgをメスフラスコに採り、精製水に溶かして100 mlとする。この溶液 1ml は、ホセチル 1mgを含む。この溶液は、冷蔵保存する。

##### □農薬混合標準液(使用の都度調整)

アセフェート、オキシシン銅、ダラポン及びホセチルのそれぞれの標準原液 0.08, 0.04, 0.1, 2 mlずつ、をメスフラスコに採り、精製水を加えて10mlとしたもの。この溶液は、使用の都度調製する。

##### □検量線の作成(使用の都度調製)

農薬混合標準液を段階的にメスフラスコに採り、それぞれに精製水を加えて10mlとする。この溶液は、使用の都度調製する。

#### 4-2-2 前処理

検水 100 mLをメンブランフィルターろ過装置でろ過する。はじめの10 mLは破棄する。

#### 4-2-3 分析条件

LC/MS の分析条件を表 20 に示します。

表20 分析条件

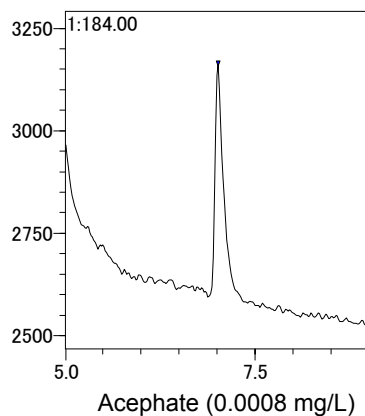
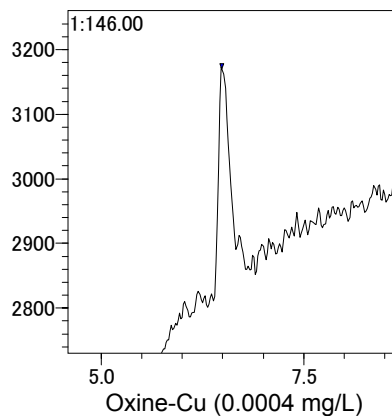
カラム	: L-Column ODS (150 mmL. × 2.1 mmI.D., 5 μ m)
移動相 A	: 0.1% ギ酸水
移動相 B	: アセトニトリル
タイムプログラム	: BConc. 0%(0 min)→ 35%(15 min) → 0%(15.01 min) → STOP(25 min)
流量	: 0.2 mL/min
注入量	: 50 μ L
カラム温度	: 40°C
プローブ電圧	: 4.5kV/-3.5kV (ESI-Positive mode/ESI-Negative mode)
ネブライザーガス流量	: 1.5 L/min
ドライイングガス流量	: 20 L/min
DL 温度	: 250°C
ヒートブロック 温度	: 400°C
モニターイオン	: 表19参照
イベント時間	: 0.5 sec (posi) / 0.5 sec (nega)

## 4-2-4 結果

図 23 には各農薬の目標値の 100 分の 1 濃度の SIM クロマトグラムを示します。別添方法 20 は前処理による濃縮操作がありませんので、目標値の 100 分

の 1 濃度を検出する必要があります。表 21 には、それぞれの農薬の標準試料における 6 回繰返し分析精度を示します。

## Positive mode



## Negative mode

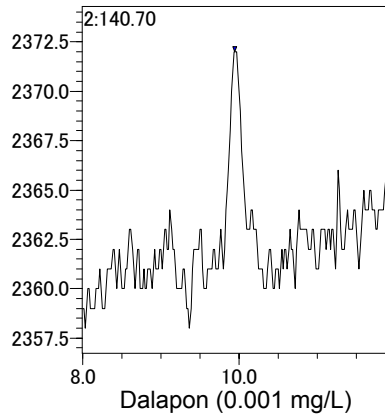
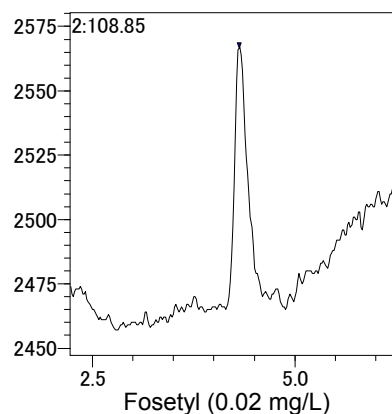


図23 農薬のSIMクロマトグラム

表21 繰返し分析精度 (n=6)

番号	農薬名	モード	モニターイオン ( $m/z$ )	平均保持時間 (min)	濃度 (mg/L)	平均面積値	標準偏差	CV値 (%)
1	Fosetyl	-	108.85	4.317	0.02	1185	106.05	8.95
2	Oxine-Cu	+	146.00	6.490	0.0004	3391	302.78	8.93
3	Acephate	+	184.00	6.987	0.0008	4271	206.27	4.83
4	Dalapon	-	140.70	9.940	0.001	132	24.71	18.79

## 5.まとめ

我々が安心して水道水を使えるのは、水道事業者が水道法に則って水質試験をおこなっていることによります。水道法が定める水道水の水質基準は、昭和33年に制定後、幾度かの改正を経て、平成15年には大幅な改正がおこなわれ水道水水質管理が強化されました。また、その後も必要に応じて逐次改正がおこなわれ現在に至っています。

検査項目には健康に関する項目や水道水が有すべき性状に関連する項目などがあり、また、検査対象物も細菌、有機、無機や金属など多岐にわたっています。そのなかでも、本アプリケーションノートで取り上げました水質目標管理設定項目の農薬類は、目標値が対象農薬の検出値とそれぞれの目標値の比の和として1以下と設定されています。この総農薬方式は、個々の農薬を規制するのではなく、現実に即したものとと言えます。しかし、分析機器には微量まで高感度で

農薬を検出することが求められます。

弊社は総合分析機器メーカーとして、ラボでの水質試験をはじめとし水質管理のためのさまざまな測定機器を提供しております。また、弊社の分析機器は農薬類を高感度で測定できる性能を十分に有する装置です。

本アプリケーションノートは、既に発行しております“水道水質基準データ集”に引き続き農薬類の水道水水質検査に用いる弊社の分析機器について、その最新の測定結果と分析条件をまとめたものです。

水質検査業務に従事される方々や、水道水の水質検査に興味を持っておられる方々に本冊子が有効な情報を提供し、お役に立てば幸いです。

2010年11月

環境プロジェクトメンバー一同

\* 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。

初版発行 2010年11月