

[考 察]

モニタリング調査におけるAゴルフ場及びB工場の地形条件、散布対象樹木の形状、散布方法及び気象状況を対比、整理した表を示し、併せて調査結果のまとめを表に示した。

モニタリング調査におけるAゴルフ場及びB工場の状況

		Aゴルフ場	B工場	
地形条件		起伏のある地形	平坦な地形	
農薬散布量		スミチオン乳剤 (MEP 50%) 1000倍希釈液を300ℓ散布 展着剤未使用	スミチオン乳剤 (MEP 50%) 1000倍希釈液を120ℓ散布 展着剤使用	
散布 対象 樹 木 等	散布面積・高木数	およそ800㎡ (散布エリア①と②は概ね30m離れ、散布エリア②と③は5m程度の道路で隔てられていた。3ヶ所に分散) 高木:52本	およそ890㎡ (散布エリア①と②は5m程度の道路で隔てられていた。概ね1ヶ所に集中) 高木:36本	
	高木樹種・樹高	ヒノキ:11~12m ヤマザクラ、サワラ、ソメイヨシノ等:4.5~16m	マテバシイ、イチヨウ、クロマツ等:7~15m	
	高木1本当たりの散布量(推定)	5.8ℓ/本	3.3ℓ/本	
散布 方 法 等	使用ノズル 噴霧形状	超遠距離鉄砲ノズル 直射噴霧	スーパージェット1型 広角噴霧	
	散布圧力	3MPa	2.5MPa	
	散布方法	地上から樹木に向けて散布	作業車荷台上(高さ2m)及び地上からポールに固定したノズルをおよそ6mの位置まで延ばし樹木上部に散布	
調 査 時 の 気 象 状 況	散布時	気温	13~15℃程度	15~17℃程度
		風向・風速	風向:主に北~西北西 風速:無風~1.9m/s程度	風向:主に北~西 風速:無風~1.0m/s程度
	散布1日 後~7日 後	気温	17~22℃(平年より高い)	16~24℃(平年より高い)
		風向・風速	風向:一定せず 風速:0.6~3.5m/s程度	風向:主に北~西 風速:無風~5.3m/s程度
		降水量	無し	3日後に2mm/時の降水量

モニタリング調査結果のまとめ（気中濃度）

				A ゴルフ場	B 工場
気中濃度	散布当日	区内	最高濃度	0.14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （高さ 1.5m・散布直後）	1.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （高さ 8m・散布直後）
		区域外	最高濃度	0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （北側①50m・高さ 1.5m・散布直後）	0.12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （東②' 50m・高さ 0.2m・散布中）
	散布1日後～7日後	区内	高さ 0.2m	0.011 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布4日後）	0.027 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布1日後）
				0.012 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布5日後）	0.022 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布2日後）
				0.008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布7日後） 以降、未検出	0.026 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布3日後） 0.010 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布6日後） 以降、未検出
		区域外	高さ 1.5m	0.032 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布1日後） 以降、未検出	0.025 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布1日後） 0.012 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布2日後） 0.016 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布3日後） 以降、未検出
				全て未検出	0.068 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布1日後） 0.037 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布2日後） 0.020 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布3日後） 以降、未検出
				高さ 8m	全て未検出
	区域外	高さ 1.5m	全て未検出	0.108 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （散布4日後・東②100m） その他、全て未検出	

モニタリング調査結果のまとめ（落下量、葉への付着量及び土壌中濃度）

			A ゴルフ場	B 工場
落 下 量	散布中	区域内	0.772~1.23mg/m ²	0.0055~0.589 mg/m ²
		区域外	北①25m : 0.0014 mg/m ²	北① : 未検出
			東②25m : 0.0001 mg/m ²	東②10m : 0.0042 mg/m ² 東②25m : 0.013 mg/m ² 東②50m : 0.0006 mg/m ² 東②100m : 0.0003 mg/m ²
			—	東②' 10m : 0.0920 mg/m ² 東②' 25m : 0.0080 mg/m ² 東②' 50m : 0.0008 mg/m ²
			南③25m : 0.006 mg/m ² 南③50m : 0.0001 mg/m ²	南③25m : 0.0009 mg/m ² 南③50m : 0.0006 mg/m ² 南③100m : 0.0002 mg/m ²
			西④25m : 0.0002 mg/m ²	西④10m : 0.0003 mg/m ²
	散布直後	区域内	0.0005~0.0019 mg/m ²	0.0008~0.0012 mg/m ²
	区域外	北①25m : 0.0001 mg/m ²	北① : 未検出	
		東② : 未検出	東②25m : 0.0002 mg/m ²	
		—	東②' 25m : 0.0002 mg/m ² 東②' 50m : 0.0001 mg/m ²	
南③ : 未検出		南③25m : 0.0002 mg/m ² 南③50m : 0.0001 mg/m ²		
	西④ : 未検出	西④25m : 0.0001 mg/m ²		
葉 へ の 付 着 量	散布当日	0.438 μ g / g	0.360 μ g / g	
	散布1日後	0.468 μ g / g	0.018 μ g / g	
	散布2日後	0.646 μ g / g	0.016 μ g / g	
	散布3日後	0.418 μ g / g	—	
	散布4日後	0.478 μ g / g	0.010 μ g / g	
	散布5日後	0.277 μ g / g	0.020 μ g / g	
	散布6日後	0.126 μ g / g	0.007 μ g / g	
	散布7日後	0.082 μ g / g	0.007 μ g / g	
土 壌 中 濃 度	散布当日	0.773 μ g / g	0.65 μ g / g	
	散布1日後	0.351 μ g / g	0.06 μ g / g	
	散布2日後	0.259 μ g / g	0.05 μ g / g	
	散布3日後	0.152 μ g / g	—	
	散布4日後	0.116 μ g / g	0.04 μ g / g	
	散布5日後	0.120 μ g / g	0.04 μ g / g	
	散布6日後	0.112 μ g / g	0.05 μ g / g	
	散布7日後	0.112 μ g / g	0.04 μ g / g	

今回のモニタリング調査における散布量は、散布エリアの面積から、Aゴルフ場では375 μg/10a、B工場では134 μg/10aと推定された。しかしながら、散布対象を高木としたため、その本数から推定すると、樹木あたりの散布量はAゴルフ場では5.8 μg/本、B工場では3.3 μg/本となり、Aゴルフ場よりB工場でやや少ないものであった。

今回の調査では、Aゴルフ場とB工場での気中濃度の結果は、散布量と相関が見られない傾向があった。落下量は、散布中の区域内ではAゴルフ場が若干多いとの結果が得られているが、周囲への飛散状況については明確な差は認められなかった。一方、葉への付着量及び土壌中濃度では、散布1日後以降の減衰の推移には差が認められた。

このようにAゴルフ場とB工場におけるモニタリング結果が異なった理由については、地形条件、例えばAゴルフ場では起伏のある地形であり、B工場では平坦な地形であったこと、樹木の形状（樹高・葉の面積・枝ぶり等）、散布方法の違いなどが要因として考えられる。

しかしながら、今回の調査のみでは散布量と相関が見られなかった要因を特定することは困難であり、更なる調査が必要であると考えられる。また、複数ヶ所で調査を実施する場合には、地形条件や樹木の形状などが類似した場所で実施することが望ましいと考えられる。

引用文献

- 1) 環境庁水質保全局：航空防除農薬環境評価検討会報告書、1997
- 2) 厚生労働省医薬食品局：一般用医薬品及び医薬部外品としての殺虫剤の室内気中濃度測定方法ガイドライン、2003
- 3) 環境省水・大気環境局土壌環境課：中央環境審議会土壌農薬部会土壌汚染技術基準等専門委員会報告書「油汚染対策ガイドライン」、2006

別添

資料1：フェニトロチオン及びそのオキシソン体等の分析方法（気中濃度）

資料2：フェニトロチオン及びそのオキシソン体の分析方法（落下量）

資料3：フェニトロチオンの分析方法（葉への付着量）

資料4：フェニトロチオンの分析方法（土壌中の濃度）

【資料1】 フェニトロチオン及びそのオキソン体等の分析方法（気中濃度）

1. 試薬及び機器

自動大気捕集装置 : メテク AS-5000
AS-5000用大気捕集管 : 10mm（内径）×140mm（長さ）
大気捕集ポンプ : 柴田科学 Σ-500
大気捕集管 : 10mm（内径）×140mm（長さ）
捕集管充填材 : GL Science Tenax TA (60/80 mesh)

フェニトロチオン標準品 : 和光純薬 残留農薬試験用
フェニトロチオンオキソン体標準品 : 和光純薬 残留農薬試験用
トリクロロホン標準品 : 和光純薬 残留農薬試験用
ジクロロボス標準品 : 和光純薬 残留農薬試験用
アセトン : 関東化学 特級
ジエチレングリコール : 和光純薬 特級
キーパー液 : 2%ジエチレングリコール/アセトン溶液
ロータリーエバポレーター : 東京理化工機 N-1

ガスクロマトグラフシステム1

ガスクロマトグラフ : HEWLETT PACKARD HP 6890(NPD)
オートインジェクター : HEWLETT PACKARD HP 6890 Series
データ処理装置 : HEWLETT PACKARD HP ChemStation

ガスクロマトグラフシステム2

ガスクロマトグラフ : 島津製作所 GC-2014(FPD)
オートインジェクター : 島津製作所 AOC20i+s
データ処理装置 : 島津製作所 GC Solution

2. ガスクロマトグラフ条件

① フェニトロチオン及びフェニトロチオンオキソン体

ガスクロマトグラフ : ガスクロマトグラフシステム1
カラム : J&W DB-5 φ0.53mmID×15m(膜厚 1.5μm)
カラム槽温度 : 120℃ → 10℃/min → 220℃ → 20℃/min → 300℃(1.0min)
注入口温度 : 250℃
検出器温度 : 320℃
キャリアーガス(He)流量 : 4.5mL/min
水素流量 : 3mL/min
空気流量 : 60mL/min
メイクアップガス(He)流量 : キャリアーガスとの含量として10mL/min

② トリクロロホン及びジクロロボス

ガスクロマトグラフ	: ガスクロマトグラフシステム 2
カラム	: Restek Rtx-1701 ϕ 0.53mmID \times 30m(膜厚 1.0 μ m)
カラム槽温度	: 50 $^{\circ}$ C (3.0min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 180 $^{\circ}$ C
注入口温度	: 250 $^{\circ}$ C
検出器温度	: 250 $^{\circ}$ C
キャリアーガス (He) 流量	: 20mL/min
水素流量	: 95kPa
空気流量	: 55kPa
干渉フィルター	: リン

3. 検量線の作成

① フェニトロチオン及びフェニトロチオンオキソン体

フェニトロチオン標準品25mg (純度100%として) を50mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して500mg/L溶液とする。これをアセトンで希釈して1mg/L溶液を調製する。

フェニトロチオンオキソン体標準品25mg (純度100%として) を50mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して500mg/L溶液とする。これをアセトンで希釈して1mg/L溶液を調製する。

フェニトロチオン1mg/L溶液1mL及びフェニトロチオンオキソン体1mg/L溶液5mLを100mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して混合標準液 (フェニトロチオンとして0.01mg/L、フェニトロチオンオキソン体として0.05mg/L) を調製する。この混合標準液を適宜希釈して検量線溶液を作成し、この4 μ Lを前記条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、縦軸にピーク面積、横軸に注入量を取り最小自乗法により検量線 (図1及び2) を作成する。

② トリクロロホン及びジクロロボス

トリクロロホン標準品25mg (純度100%として) を50mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して500mg/L溶液とする。これをアセトンで希釈して1mg/L溶液を調製する。

ジクロロボス標準品25mg (純度100%として) を50mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して500mg/L溶液とする。これをアセトンで希釈して1mg/L溶液を調製する。

トリクロロホン1mg/L溶液5mL及びジクロロボス1mg/L溶液1mLを20mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して混合標準液 (トリクロロホンとして0.25mg/L、ジクロロボスとして0.05mg/L) を調製する。この混合標準液を適宜希釈して検量線溶液を作成し、この4 μ Lを前記条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、縦軸にピーク面積、横軸に注入量を取り最小自乗法により検量線 (図3及び4) を作成する。

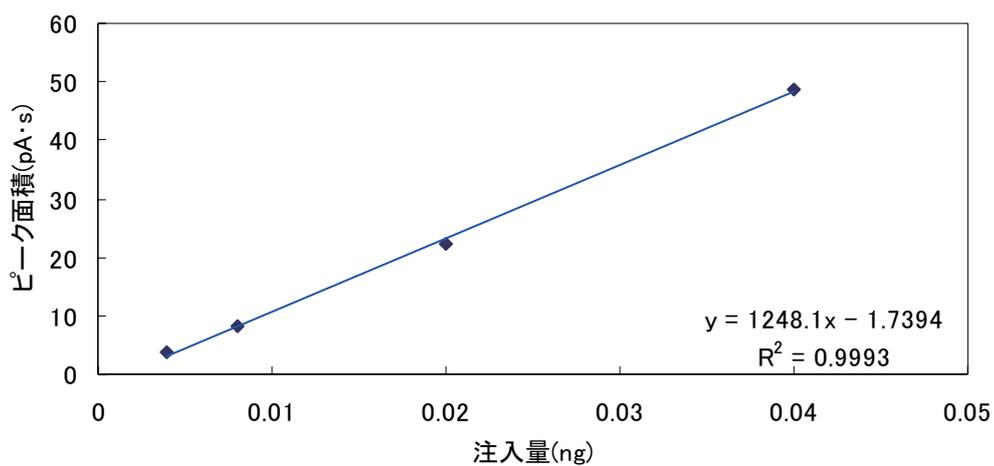


図1 フェニトロチオン検量線の一例

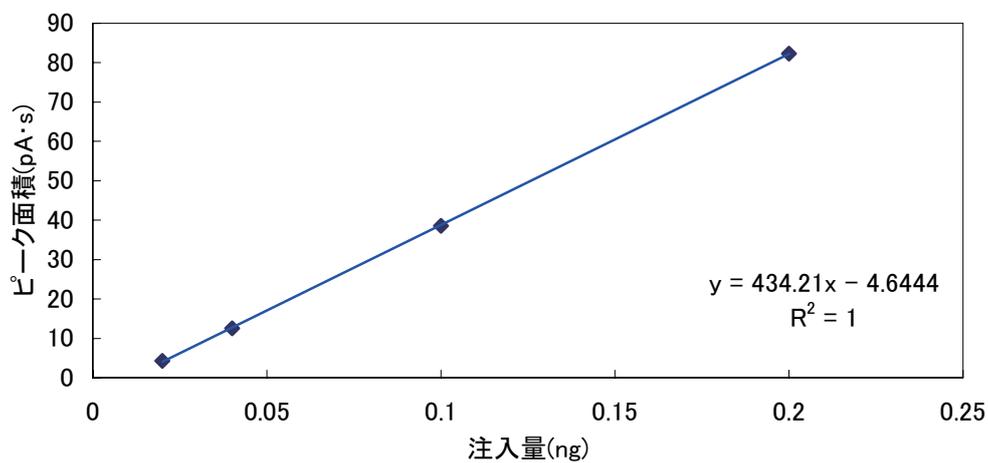


図2 フェニトロチオンオキシソン体検量線の一例

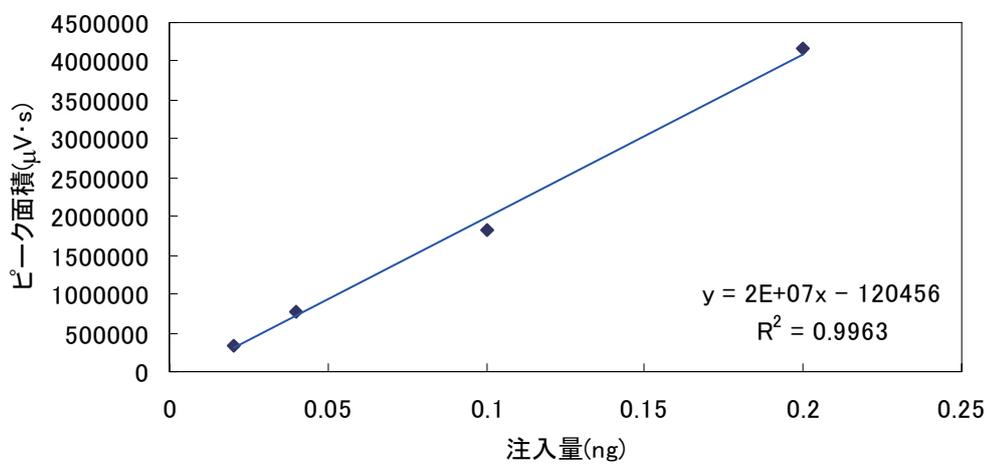


図3 トリクロロホン検量線の一例

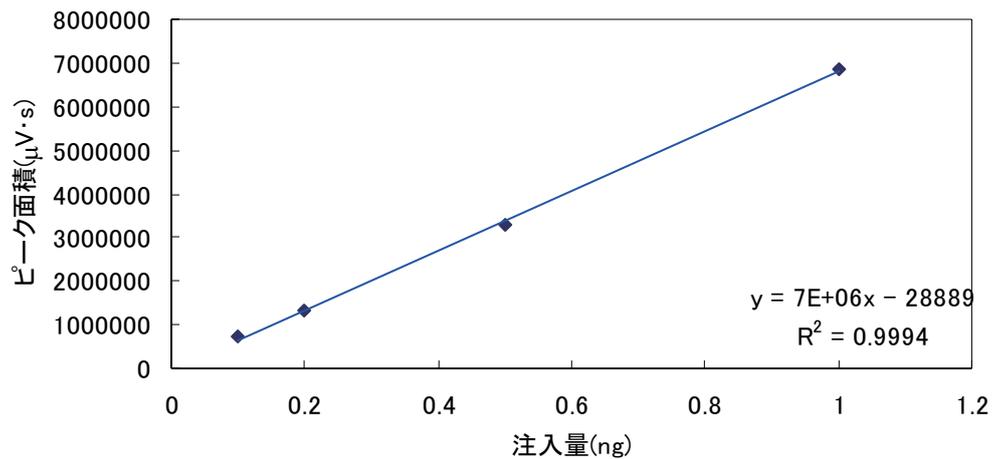


図4 ジクロールボス検量線の一例

4. 分析操作

捕集管の上部からアセトン30mLを流下させて分析成分を溶出し、ナス型フラスコに受ける。キパー液を数滴加え、40℃以下でロータリーエバポレーターを用いて約1mLになるまでアセトンを留去し、最後に窒素を吹き付けて乾固させる。

残留物を一定量のアセトンに溶解し、この4μLを前記条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、得られた面積から検量線よりフェニトロチオン、フェニトロチオンオキソン体、トリクロルホン及びジクロールボスの量を求め、それぞれの濃度を算出する。

5. 検出限界

次の計算式をもとに検出限界値を算出した。

$$\frac{\text{最小検出量}(\mu\text{g}) \times \text{試料希釈液量}(\text{mL})}{\text{GC注入量}(\text{mL}) \times \text{大気捕集量}(\text{m}^3)} = \text{検出限界値}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

試料ごとに大気捕集量が異なるため検出限界値は各々異なるが、各測定物質について60Lもしくは120L吸引した場合の例を示す。

以下の計算式により、検出限界値を算出した。

①-1 フェニトロチオン、大気捕集量60Lの場合

$$\frac{\frac{0.004}{1000} \mu\text{g}(\text{最小検出量}) \times 1.0 \text{ mL}(\text{最終液量})}{\frac{4}{1000} \text{ mL}(\text{注入量}) \times \frac{60}{1000} \text{ m}^3(\text{大気捕集量})} = 0.017 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\doteq 0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

①-2 フェニトロチオン、大気捕集量120Lの場合

$$\frac{\frac{0.004}{1000} \mu\text{g}(\text{最小検出量}) \times 1.0 \text{ mL}(\text{最終液量})}{\frac{4}{1000} \text{ mL}(\text{注入量}) \times \frac{120}{1000} \text{ m}^3(\text{大気捕集量})} = 0.0083 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\approx 0.009 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

①-3 フェニトロチオンオキソン体、大気捕集量60Lの場合

$$\frac{\frac{0.02}{1000} \mu\text{g}(\text{最小検出量}) \times 1.0 \text{ mL}(\text{最終液量})}{\frac{4}{1000} \text{ mL}(\text{注入量}) \times \frac{60}{1000} \text{ m}^3(\text{大気捕集量})} = 0.083 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\approx 0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

①-4 フェニトロチオンオキソン体、大気捕集量120Lの場合

$$\frac{\frac{0.02}{1000} \mu\text{g}(\text{最小検出量}) \times 1.0 \text{ mL}(\text{最終液量})}{\frac{4}{1000} \text{ mL}(\text{注入量}) \times \frac{120}{1000} \text{ m}^3(\text{大気捕集量})} = 0.042 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\approx 0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

②-1 トリクロロホン、大気捕集量60Lの場合

$$\frac{\frac{0.1}{1000} \mu\text{g}(\text{最小検出量}) \times 1.0 \text{ mL}(\text{最終液量})}{\frac{4}{1000} \text{ mL}(\text{注入量}) \times \frac{60}{1000} \text{ m}^3(\text{大気捕集量})} = 0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\approx 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

②-2 トリクロロホン、大気捕集量120Lの場合

$$\frac{\frac{0.1}{1000} \mu\text{g}(\text{最小検出量}) \times 1.0 \text{ mL}(\text{最終液量})}{\frac{4}{1000} \text{ mL}(\text{注入量}) \times \frac{120}{1000} \text{ m}^3(\text{大気捕集量})} = 0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\approx 0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

②-3 ジクロロボス、大気捕集量60Lの場合

$$\frac{\frac{0.02}{1000} \mu\text{g}(\text{最小検出量}) \times 1.0 \text{ mL}(\text{最終液量})}{\frac{4}{1000} \text{ mL}(\text{注入量}) \times \frac{60}{1000} \text{ m}^3(\text{大気捕集量})} = 0.083 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\approx 0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

②-4 ジクロロボス、大気捕集量120Lの場合

$$\frac{\frac{0.02}{1000} \mu\text{g}(\text{最小検出量}) \times 1.0 \text{ mL}(\text{最終液量})}{\frac{4}{1000} \text{ mL}(\text{注入量}) \times \frac{120}{1000} \text{ m}^3(\text{大気捕集量})} = 0.042 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\approx 0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

6. 添加回収試験

大気捕集カラムの捕集剤に1mg/Lフェニトロチオン標準液を10μL、1mg/Lフェニトロチオンオキシソン体標準液50μL、1mg/Lトリクロロホン標準液を250μL、1mg/Lジクロロボス標準液50μLをスパイクして60分間大気を吸引した後、4と同様の分析操作を行い、本分析法におけるmg/m³添加試料の回収率を算出した。

フェニトロチオン10μgスパイク回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	101%	98%	100%

フェニトロチオンオキシソン体50μgスパイク回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	114%	112%	113%

トリクロロホン250μgスパイク回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	94%	89%	92%

ジクロロボス50μgスパイク回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	103%	102%	102%

【資料2】 フェニトロチオン及びそのオキソン体の分析方法（落下量）

1. 試薬及び機器

フェニトロチオン標準品	: 和光純薬 残留農薬試験用
フェニトロチオンオキソン体標準品	: 和光純薬 残留農薬試験用
アセトン	: 関東化学 特級
ジエチレングリコール	: 和光純薬 特級
キパー液	: 2%ジエチレングリコール/アセトン溶液
ろ紙	: ADVANTEC FILTER PAPER No. 5 φ9cm
超音波洗浄機	: HONDA ULTRASONIC CLEANER W-222
ロータリーエバポレーター	: 東京理化工機 N-1
ガスクロマトグラフシステム	
ガスクロマトグラフ	: HEWLETT PACKARD HP 6890 (NPD)
オートインジェクター	: HEWLETT PACKARD HP 6890 Series
データ処理装置	: HEWLETT PACKARD HP ChemStation

2. ガスクロマトグラフ条件

カラム	: J&W DB-5 φ0.53mm×15m(膜厚 1.0μm)
カラム槽温度	: 120°C → 10°C/min → 220°C → 20°C/min → 300°C (1.0min)
注入口温度	: 250°C
検出器温度	: 320°C
キャリアーガス(He)流量	: 4.5mL/min
水素流量	: 3mL/min
空気流量	: 60mL/min
メイクアップガス(He)流量	: キャリアーガスとの合量として10mL/min

3. 検量線の作成

フェニトロチオン標準品25mg（純度100%として）を50mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して500mg/L溶液とする。これをアセトンで希釈して1mg/L溶液を調製する。

フェニトロチオンオキソン体標準品25mg（純度100%として）を50mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して500mg/L溶液とする。これをアセトンで希釈して1mg/L溶液を調製する。

フェニトロチオン1mg/L溶液1mL及びフェニトロチオンオキソン体1mg/L溶液5mLを100mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して混合標準液（フェニトロチオンとして0.01mg/L、フェニトロチオンオキソン体として0.05mg/L）を調製する。この混合標準液を適宜希釈して検量線溶液を作成し、この4μLを前記条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、縦軸にピーク面積、横軸に注入量を取り最小自乗法により検量線（図1及び2）を作成する。

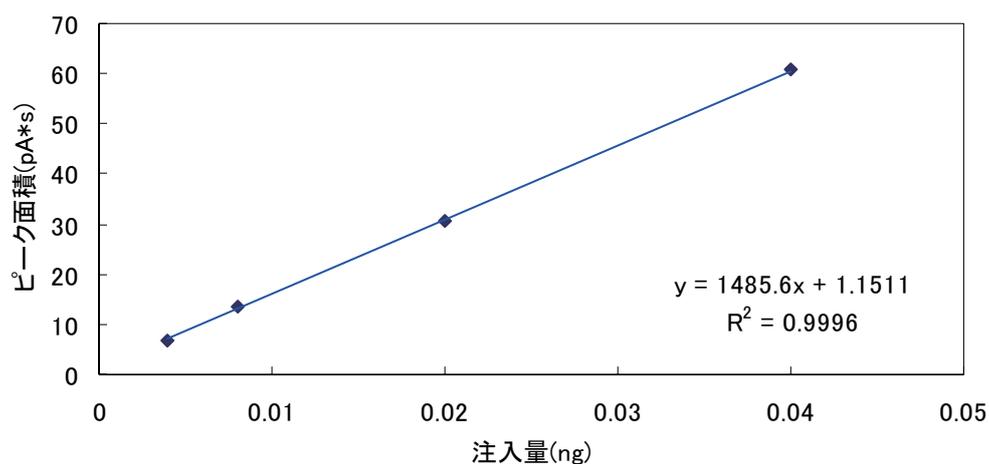


図1 フェニトロチオン検量線の一例

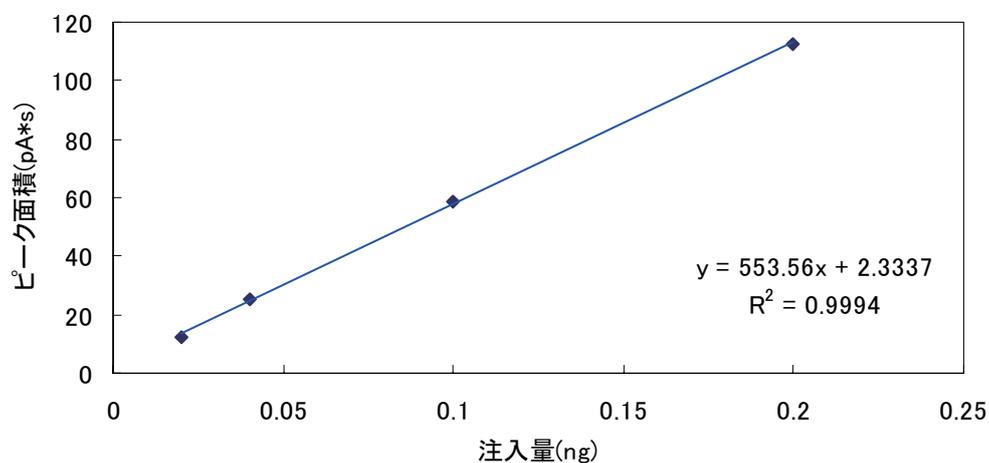


図2 フェニトロチオンオキシソソ体検量線の一例

4. 分析操作

スクリーバイアル瓶にろ紙とアセトン50mLを入れ、20分間超音波抽出する。抽出液をアセトンでナス型フラスコに洗い移し、キーパーを数滴加え、40℃以下でロータリーエバポレーターを用いて約1mLになるまでアセトンを留去し、最後に窒素を吹き付けて乾固させる。この残留物にアセトンを加えて溶解し、その4μLを前記条件のガスクロマトグラフに注入し、得られた面積から検量線よりフェニトロチオン及びフェニトロチオンオキシソソ体の量を求め、濃度を算出する。

5. 検出限界

以下の計算式により、検出限界値を算出した。

i) フェニトロチオン

$$\frac{\frac{0.004}{1000} \text{ } \mu\text{g (最小検出量)} \times 1.0 \text{ mL (最終液量)}}{\frac{4}{1000} \text{ mL (注入量)} \times 0.0127 \text{ m}^2 \text{ (ろ紙2枚の面積)}} \doteq 0.1 \text{ } \mu\text{g/m}^2$$

ii) フェニトロチオンオキソン体

$$\frac{\frac{0.02}{1000} \text{ } \mu\text{g (最小検出量)} \times 1.0 \text{ mL (最終液量)}}{\frac{4}{1000} \text{ mL (注入量)} \times 0.0127 \text{ m}^2 \text{ (ろ紙2枚の面積)}} \doteq 0.4 \text{ } \mu\text{g/m}^2$$

※ろ紙面積：1枚あたり、 $0.045\text{m} \times 0.045\text{m} \times 3.14 = 0.00636\text{m}^2$

6. 添加回収試験

ろ紙2枚にフェニトロチオン1mg/L標準液を25 μ Lスパイクした後、4と同様の分析操作を行い、本分析法における回収率を算出した。また同様にフェニトロチオンオキソン体1mg/L標準液を100 μ Lスパイクし、回収率を算出した。

フェニトロチオン0.025 μ g添加回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	103%	96%	100%

フェニトロチオンオキソン体0.1 μ g添加回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	112%	100%	106%

【資料3】 フェニトロチオンの分析方法（葉への付着量）

1. 試薬及び機器

フェニトロチオン標準品	: 和光純薬残留農薬試験用
アセトニトリル	: 和光純薬 高速液体クロマトグラフ用
アセトン	: 関東化学 特級
ジエチルエーテル、トルエン、ヘキサン	: 和光純薬 特級
ジエチレングリコール	: 東京化成 化学用
キパー液	: 2%ジエチレングリコール/アセトン溶液
ハイフロースーパーセル	: 米山薬品
多孔性珪藻土カラム	: VARIAN ChemElut1020
シリカゲルミニカラム	: SPELCO SpelClean LC-Si (1g/6mL)
2固相カラム	: GL Science GL-Pak GC+PSA (300mg/500mg/6mL)
超音波洗浄機	: HONDA ULTRASONIC CLEANER W-222
ロータリーエバポレーター	: 東京理化工機 N-1
ガスクロマトグラフシステム	
ガスクロマトグラフ	: HEWLETT PACKARD HP 6890(NPD)
オートインジェクター	: HEWLETT PACKARD HP 6890 Series
データ処理装置	: HEWLETT PACKARD HP ChemStation

2. ガスクロマトグラフ条件

カラム	: J&W DB-5 ϕ 0.53mmID \times 15m(膜厚 1.5 μ m)
カラム槽温度	: 120 $^{\circ}$ C \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 220 $^{\circ}$ C \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 300 $^{\circ}$ C (5.0min)
注入口温度	: 250 $^{\circ}$ C
検出器温度	: 320 $^{\circ}$ C
キャリアーガス(He)流量	: 4.5mL/min
水素流量	: 3mL/min
空気流量	: 60mL/min
メイクアップガス(He)流量	: キャリアーガスとの合量として10mL/min

3. 検量線の作成

フェニトロチオン標準品12.5mg（純度100%として）を25mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して500mg/L溶液とする。これをアセトンで希釈して0.005、0.001、0.025及び0.05mg/L溶液を調製し、この2 μ Lを前記条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、縦軸にピーク面積、横軸に注入量を取り最小自乗法により検量線（図1）を作成する。

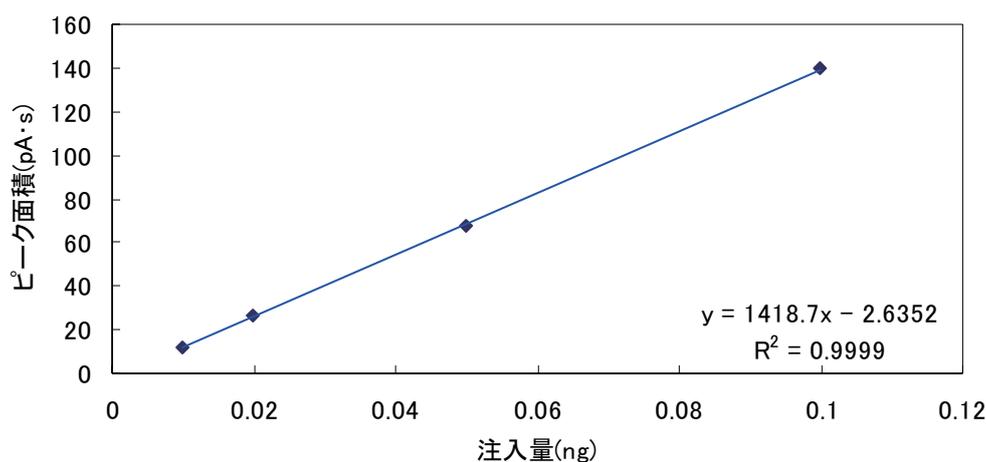


図1 検量線の一例

4. 分析操作

① 前処理法

試料を0.5cm幅程度に細断する

② 抽出

細断した試料5~10gを共栓付き三角フラスコに取り、アセトン100mLを加えた後、暗所にて1晩浸漬し、超音波洗浄機を用いて10分間超音波抽出する。ハイフロースーパーセルを用いて吸引ろ過し、ろ液をとる。残渣を抽出容器に戻し、アセトン50mLを加えた後同様の抽出・ろ過操作を行い、ろ液を合わせる。ロータリーエバポレーターを用いてアセトンを留去する。

残液に精製水5mLを加え、約1分間超音波を当てて残留物を溶解する。この溶液を多孔性珪藻土カラムに流し入れ、約10分間放置する。ヘキサン5mLで容器内を洗浄し、カラムに流し入れる。同様の操作を3回繰り返した後、ヘキサン120mLを流し入れ、全量をナス型フラスコにとる。ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下で溶媒を留去し、最後は窒素気流下で乾固する。残留物をヘキサン/ジエチルエーテル(95:5, v/v) 混液2mLで溶解する。

③ 精製

あらかじめヘキサン/ジエチルエーテル混液(95/5; v/v) 10mLで洗浄したシリカゲルミニカラムに先の溶解液を展開し、溶出液を捨てる。容器内を同混液(2+1) mLで洗浄してカラムに展開し、溶出液を捨てる。続いてヘキサン/ジエチルエーテル混液(70/30; v/v) 20mLを展開し、ナス型フラスコに受ける。キーパー液を数滴加え、40℃以下でロータリーエバポレーターを用いて約1mLになるまでアセトンを留去し、最後に窒素を吹き付けて乾固させる。残留物にトルエン/アセトニトリル混液(1/3; v/v) 2mLを加え、溶解する。

あらかじめトルエン/アセトニトリル混液(1/3; v/v) 10mLで洗浄した2固層カートリッジに先の溶解液を展開し、溶出液を受取る。容器内を同混液(2+1) mLで洗浄してカラムに展開し、溶出液を受取る。さらに同混液5mLを展開し、ナス型フラスコに受取る。キーパー液を数滴加え、40℃以下でロータリーエバポレーターを用いて約1mLになるまで溶媒を留去し、最後に窒素を吹き付けて乾固させる。

④ 定量

残留物を一定量のアセトンに溶解し、この2μLを前記条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、得られた面積から検量線よりフェニトロチオンの量を求め、重量濃度を算出する。

ここで得られた重量濃度から採取試料全体の付着量を算出し、採取試料の全表面積から単位面積あたりの付着量に換算した。

5. 検出限界

以下の計算式により、検出限界値を算出した。

① 静岡試料

$$\frac{\frac{0.01}{1000} \mu\text{g (最小検出量)} \times 1 \text{ mL (最終液量)}}{\frac{2}{1000} \text{ mL (注入量)} \times 5 \text{ g (試料重量)}} = 0.001 \mu\text{g/g (ppm)}$$

② 千葉試料

$$\frac{\frac{0.01}{1000} \mu\text{g (最小検出量)} \times 2 \text{ mL (最終液量)}}{\frac{2}{1000} \text{ mL (注入量)} \times 10 \text{ g (試料重量)}} = 0.001 \mu\text{g/g (ppm)}$$

6. 添加回収試験

4. ①で前処理した千葉前日試料10gに0.1mg/Lに調製したフェニトロチオン標準液を2mLスパイクした後、4. ②以降と同様の分析操作を行い、本分析法における0.02μg/g添加試料の回収率を算出した。

千葉前日試料における0.02ppm添加回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	108%	102%	105%

【資料4】 フェニトロチオンの分析方法（土壌中の濃度）

1. 試薬及び機器

フェニトロチオン標準品	: 和光純薬残留農薬試験用
アセトニトリル	: 和光純薬 高速液体クロマトグラフ用
アセトン	: 関東化学 特級
ヘキサン、ジエチルエーテル、トルエン	: 和光純薬 特級
ジエチレングリコール	: 東京化成 特級
キーパー液	: 2%ジエチレングリコール/アセトン溶液
ハイフロースーパーセル	: 米山薬品
多孔性珪藻土カラム	: Varian ChemElut 1020
シリカゲルミニカラム	: SPELCO Spelcrean LC-Si (1g/6mL)
2固層カートリッジ	: GL Science GL-Pak CARBOGRAPH/PSA (300mg/500mg/6mL)
ロータリーエバポレーター	: 東京理化工機 N-1
精製水製造装置	: TORAY TORAYPURE LV-10T
ガスクロマトグラフシステム	
ガスクロマトグラフ	: Agilent Technologies 6890N(NPD)
オートサンプラー	: Agilent Technologies 7683 Series
データ処理装置	: HEWLETT PACKARD HP ChemStation

2. ガスクロマトグラフ条件

カラム	: J&W DB-5 ϕ 0.25mmID×30m(膜厚 0.25 μ m)
カラム槽温度	: 50°C(1.0min) → 20°C/min → 300°C(5.0min)
注入方式	: スプリットレス
注入口温度	: 250°C
ページ時間	: 1.0min
キャリアーガス	: ヘリウム
キャリアーガス流量	: 3.09mL/min
検出器温度	: 320°C
水素流量	: 3mL/min
空気流量	: 60mL/min
メイクアップガス	: ヘリウム
メイクアップガス流量	: キャリヤーガスとの含量として10 mL/min

3. 検量線の作成

フェニトロチオン標準品12.5mg（純度100%として）を25mL容のメスフラスコにとり、アセトンで定容して500mg/L溶液とする。これをアセトンで希釈して0.005、0.001、0.025及び0.05mg/L溶液を調製し、この2 μ Lを前記条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、縦軸にピーク面積、横軸に注入量を取り最小自乗法により検量線（図1）を作成する。

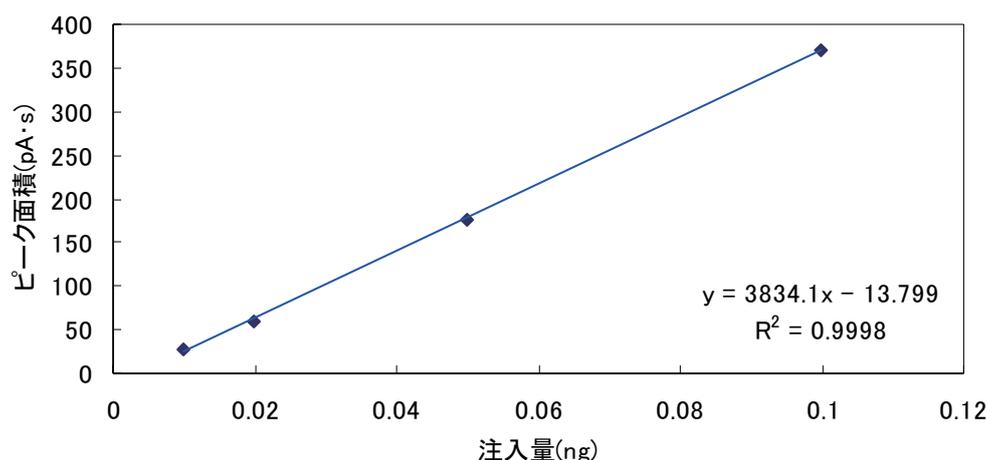


図1 検量線の一例

4. 分析操作

① 前処理

採取試料を風乾させない状態で碎き、5mm目のふるいを通したものを試料とする。

② 抽出

試料20gを共栓付き三角フラスコにとり、アセトン100mLを加えて30分間振とう抽出する。ハイフロースーパーセルを用いてろ過し、ろ液を受ける。残渣を三角フラスコに戻し、アセトン50mLを加えて降り混ぜ、同様のろ過操作を繰り返し、ろ液を合わせる。40℃以下でロータリーエバポレーターを用いて約1mLになるまでアセトンを留去する。

残液に精製水5mLを加え、約1分間超音波を当てて残留物を溶解する。この溶液を多孔性珪藻土カラムに流し入れ、約10分間放置する。ヘキサン5mLで容器内を洗浄し、カラムに流し入れる。同様の操作を3回繰り返し、ヘキサン120mLを流し入れ、全量をナス型フラスコにとる。ロータリーエバポレーターを用いて40℃以下で溶媒を留去し、最後は窒素気流下で乾固する。残留物をヘキサン/ジエチルエーテル(95:5, v/v) 混液2mLで溶解する。

③ 精製

あらかじめヘキサン/ジエチルエーテル混液 (95/5 ; v/v) 10mLで洗浄したシリカゲルミニカラムに先の溶解液を展開し、溶出液を捨てる。容器内を同混液 (2+1) mLで洗浄してカラムに展開し、溶出液を捨てる。続いてヘキサン/ジエチルエーテル混液 (70/30 ; v/v) 20mLを展開し、ナス型フラスコに受ける。キーパー液を数滴加え、40℃以下でロータリーエバポレーターを用いて約1mLになるまでアセトンを留去し、最後に窒素を吹き付けて乾固させる。残留物にトルエン/アセトニトリル混液 (1/3 ; v/v) 2mLを加え、溶解する。

あらかじめトルエン/アセトニトリル混液 (1/3 ; v/v) 10mLで洗浄した2固層カートリッジに先の溶解液を展開し、溶出液を受ける。容器内を同混液 (2+1) mLで洗浄してカラムに展開し、溶出液を受ける。さらに同混液5mLを展開し、ナス型フラスコに受ける。キーパー液を数滴加え、40℃以下でロータリーエバポレーターを用いて約1mLになるまで溶媒を留去し、最後に窒素を吹き付けて乾固させる。

④ 定量

残留物を一定量のアセトンに溶解し、この2μLを前記条件に設定したガスクロマトグラフに注入し、得られた面積から検量線よりフェニトロチオンの量を求め、濃度を算出する。

5. 検出限界

以下の計算式により、湿試料としての検出限界値を算出した。

$$\frac{\frac{0.01}{1000} \mu\text{g (最小検出量)} \times 4 \text{ mL (最終液量)}}{\frac{2}{1000} \text{ mL (注入量)} \times 20 \text{ g (試料重量)}} = 0.001 \mu\text{g/g (ppm)}$$

6. 添加回収試験

4. ①で前処理した静岡及び千葉前日試料20gに0.1mg/Lに調製したフェニトロチオン標準液を2mLスパイクした後、4. ②以降と同様の分析操作を行い、本分析法における0.01μg/g添加試料の回収率を算出した。

静岡前日試料における0.01ppm添加回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	111%	109%	110%

千葉前日試料における0.01ppm添加回収試験結果 (n=2)

	REC 1	REC 2	平均値
回収率	110%	106%	108%