

## MCPA及びジカンバ試験法

### 1. 分析対象化合物

|                   |   |
|-------------------|---|
| 農薬等の成分である物質       | 分析対象化合物   |
| MCPA（フェノチオールを含む。） | MCPA、MCPAエチルエステル体、MCPAナトリウム塩、MCPAチオエチルエステル体（フェノチオール）  |
| ジカンバ              | ジカンバ、ジカンバイソプロピルアミン塩、ジカンバジメチルアミン塩、ジカンバカリウム塩、ジカンバナトリウム塩 |

### 2. 装置

電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ及びガスクロマトグラフ・質量分析計を用いる。

### 3. 試薬、試液

総則の3に示すものを用いる。

### 4. 標準品

**MCPA** 本品はMCPA 98%以上を含む。

**融点** 本品の融点は118～119℃である。

**ジカンバ** 本品はジカンバ95%以上を含む。

**融点** 本品の融点は114～116℃である。

### 5. 試験溶液の調製

#### a 抽出法

##### (1) 穀類、豆類及び種実類の場合

検体を420 µmの標準網ふるいを通るように粉砕した後、その10.0 gを量り採り、水20 mLを加え、2時間放置する。

これにアセトン100 mL及び4 mol/l塩酸5 mLを加え、2分間細砕した後、ケイソウ土を1 cmの厚さに敷いたろ紙を用いてすり合わせ減圧濃縮器中に吸引ろ過する。ろ紙上の残留物を採り、アセトン50 mLを加え、2分間細砕した後、上記と同様に操作して、ろ液をその減圧濃縮器中に合わせ、40℃以下で約30 mLに濃縮する。

これをあらかじめ10%塩化ナトリウム溶液100 mLを入れた300 mLの分液漏斗に移す。酢酸エチル100 mLを用いて上記の減圧濃縮器のナス型フラスコを洗い、洗液を上記の分液漏斗に合わせる。振とう機を用いて5分間激しく振り混ぜた後、静置し、酢酸エチル層を300 mLの三角フラスコに移す。水層に酢酸エチル50 mLを加え、上記と同様に操作して、酢酸エチル層を上記の三角フラスコに合わせる。これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら15分間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中にろ過する。次いで酢酸エチル20 mLを用いて三角フラスコを洗い、その洗液でろ紙上の残留物を洗う操作を2回繰り返す。両洗液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下で酢酸エチルを除去する。

この残留物に*n*-ヘキサン30 mLを加え、100 mLの分液漏斗に移す。これに*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加え、振とう機を用いて5分間激しく振り混ぜた後、静置し、アセトニトリル層を300 mLの分液漏斗に移す。*n*-ヘキサン層に*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加え、上記と同様の操作を2回繰り返す。アセトニトリル層を上記の分液漏斗に合わせる。これにアセトニトリル飽和*n*-ヘキサン30 mLを加え、振とう機を用いて5分間激しく振り混ぜた後、静置し、アセトニトリル層をすり合わせ減圧濃縮器中に移し、40°C以下でアセトニトリルを除去する。

#### (2) 果実及び野菜の場合

検体約1 kgを精密に量り、必要に応じ適量の水を量って加え、細切均一化した後、検体20.0 gに相当する量を量り採る。

これにアセトン100 mL及び4 mol/l塩酸5 mLを加え、2分間細砕した後、ケイソウ土を1 cmの厚さに敷いたろ紙を用いてすり合わせ減圧濃縮器中に吸引ろ過する。ろ紙上の残留物を採り、アセトン50 mLを加え、2分間細砕した後、上記と同様に操作して、ろ液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下で約30 mLに濃縮する。

これをあらかじめ10%塩化ナトリウム溶液100 mLを入れた300 mLの分液漏斗に移す。酢酸エチル100 mLを用いて上記の減圧濃縮器のナス型フラスコを洗い、洗液を上記の分液漏斗に合わせる。振とう機を用いて5分間激しく振り混ぜた後、静置し、酢酸エチル層を300 mLの三角フラスコに移す。水層に酢酸エチル50 mLを加え、上記と同様に操作して、酢酸エチル層を上記の三角フラスコに合わせる。これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら15分間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中にろ過する。次いで酢酸エチル20 mLを用いて三角フラスコを洗い、その洗液でろ紙上の残留物を洗う操作を2回繰り返す。両洗液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下で酢酸エチルを除去する。

#### b 加水分解

この残留物にメタノール20 mLを加えて溶かし、100 mLのナス型フラスコに移し、1.5 mol/l水酸化ナトリウム溶液10 mLを加える。これに還流冷却器を取り付けて80°Cの水浴中で30分間加熱した後、放冷する。これをすり合わせ減圧濃縮器中に移し、40°C以下で

大部分のメタノールを除去する。この残留物をガラスろ過器（細孔記号G3）を用いて吸引ろ過し、ろ液を300 mLの分液漏斗（I）に移す。ガラスろ過器上の残留物を少量のアセトン及び水を用いて洗い、洗液を分液漏斗（I）に合わせる。これにエーテル50 mL及び10%塩化ナトリウム溶液100 mLを加え、振とう機を用いて5分間激しく振り混ぜた後、静置し、水層を300 mLの分液漏斗（II）に移す。これに4 mol/l塩酸を加えてpH 1以下に調整し、酢酸エチル50 mLを加え、振とう機を用いて5分間激しく振り混ぜた後、静置し、酢酸エチル層を300 mLの三角フラスコに移す。水層に酢酸エチル50 mLを加え、上記と同様に操作して、酢酸エチル層を上記の三角フラスコに合わせる。これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら15分間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中にろ過する。次いで酢酸エチル20 mLを用いて三角フラスコを洗い、その洗液でろ紙上の残留物を洗う操作を2回繰り返す。両洗液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下で酢酸エチルを除去する。この残留物にアセトン及びシクロヘキサンの混液（1：4）を加えて溶かし、正確に4 mLとする。

#### c 精製法

スチレンジビニルベンゼン共重合体カラムに、b 加水分解で得られた溶液2 mLを注入した後、アセトン及びシクロヘキサンの混液（1：4）88 mLを注入し、流出液は捨てる。次いでアセトン及びシクロヘキサンの混液（1：4）25 mLを注入し、流出液をすり合わせ減圧濃縮器中に採り、40°C以下で約1 mLに濃縮する。

#### d トリフルオロエチルエステル化

c 精製法で得られた溶液を10 mLの密栓付き試験管に移し、室温で窒素を通じて乾固する。この残留物に硫酸約0.2 mL及び2, 2, 2-トリフルオロエタノール1 mLを加え、密栓して、90°Cの水浴中で30分間加熱した後、流水中で冷却する。これに*n*-ヘキサン2.5 mL及び水6 mLを加え、1分間激しく振り混ぜた後、静置し、*n*-ヘキサン層を試験管に採る。

#### e 精製法

内径5 mm、長さ100 mmのクロマトグラフ管に、カラムクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウム1 g、次いでその上に無水硫酸ナトリウム約0.5 gを充てんした後、*n*-ヘキサン10 mLを注入し、流出液は捨てる。このカラムにdトリフルオロエチルエステル化で得られた溶液2 mLを注入した後、*n*-ヘキサン10 mLを注入し、流出液は捨てる。次いでエーテル及び*n*-ヘキサンの混液（3：17）10 mLを注入し、流出液をすり合わせ減圧濃縮器中に採り、40°C以下でエーテル及び*n*-ヘキサンを除去する。この残留物に*n*-ヘキサンを加えて溶かし、正確に2 mLとして、これを試験溶液とする。

## 6. 操作法

### a 定性試験

次の操作条件で試験を行う。試験結果は標準品について、5. 試験溶液の調製の d

トリフルオロエチルエステル化と同様に操作して得られたものと一致しなければならない。

#### 操作条件

カラム 内径0.25 mm、長さ30 mのケイ酸ガラス製の細管に、ガスクロマトグラフィー用5%フェニルーメチルシリコンを0.4 μmの厚さでコーティングしたもの。

カラム温度 60℃で1分間保持し、その後毎分10℃で昇温する。130℃に到達後1分間保持し、その後毎分2℃で昇温する。150℃に到達後5分間保持する。

試験溶液注入口温度 250℃

検出器 250～300℃で操作する。

ガス流量 キャリヤーガスとして窒素又はヘリウムを用いる。ジカンバがトリフルオロエチルエステル化されて生成する3,6-ジクロロ-2-メトキシ(2,2,2-トリフルオロエチル)ベンゾエートが約15分で流出する流速に調整する。

#### b 定量試験

a 定性試験と同様の操作条件で得られた試験結果に基づき、ピーク高法又はピーク面積法により定量を行う。

#### c 確認試験

a 定性試験と同様の操作条件でガスクロマトグラフィー・質量分析を行う。試験結果は標準品について、5. 試験溶液の調製の d トリフルオロエチルエステル化と同様に操作して得られたものと一致しなければならない。また、必要に応じ、ピーク高法又はピーク面積法により定量を行う。

### 7. 定量限界

MCPA 0.002 mg/kg

ジカンバ0.005 mg/kg

### 8. 留意事項

#### 1) 分析値

MCPAの分析値には、MCPA、MCPAエチルエステル体、MCPAナトリウム塩 及び MCPAチオエチルエステル体が含まれる。

ジカンバの分析値には、ジカンバ、ジカンバイソプロピルアミン塩、ジカンバジメチルアミン塩、ジカンバカリウム塩及びジカンバナトリウム塩が含まれる。

2) 加水分解後の濃縮操作時に突沸しやすいので留意すること。また、トリフルオロエチルエステル化後は揮散しやすいため、濃縮操作は慎重に行う必要があること。

9. 参考文献

なし

10. 類型

A