

LC-MS によるカーバメート系農薬の一斉分析

Simultaneous analysis for carbamate pesticides

厚生労働省は、平成15年度水道法の改正を予定しており、2003年3月14日に“水質基準の見直し等について(案)”が示され、パブリックコメントが募られています。農薬類は水質管理目標設定項目(目15)として、101種の対象農薬が掲載されています。このリストを参考にして集水域で使用される可能性のあるものを選定して、散布時期にあわせて、水質検査を集中的に行うようにすべきであると記載されています。その評価方法も、検出指標値(DI)が1を越えないこととする“総農薬方式”が採用されるようです。

$$DI = (\text{DVi検出値}/\text{GVi目標値})$$

測定方法としては、GC-MS、HPLC、LC-MSのいずれかの方法により測定することになり、分析対象農薬に適した分析手法を選定するのが賢明な方法といえます。農薬はその化学構造によりいくつかの種類に分類されますが、カーバメート農薬類は一般に熱に不安定であり、酸化しにくいいため、HPLCまたはLC-MSでの分析が適しているといえます。選択イオン検出(SIM)法を用いれば、より多くの成分を対象とした一斉分析が可能になります。ここではLC-MSによるカーバメート農薬類、①カルベンダジム(ベノミル、チオファネートメチル分解生成物;カルベンダジムとしては未添加)、②アシュラム、③オキサミル、④メソミル、⑤チオファネートメチル、⑥チオジカルブ、⑦カルバリル、⑧XMC、⑨チウラム、⑩イソプロカルブ、⑪ベノミル、⑫

ジメピレレート、⑬ベンフラカルブ、⑭カルボフラン(ベンフラカルブ分解生成物;カルボフランとしては未添加)の分析例を紹介します。

Fig.1にはこれら農薬のSIMクロマトグラムを示しました。非常に近接して溶出される成分も多いため、分離カラムには分離性能の高いShim-pack FC-ODSカラムを用いました。イオン化には正イオンのエレクトロスプレーイオン化(ESI)法を用い、選択イオン質量数は各農薬のプロトン化分子質量数を用いました。試料調製直後でも、ベノミル、チオファネートメチルの分解生成物であるカルベンダジムや、ベンフラカルブの分解生成物であるカルボフランが観察されるため、濃縮・前処理により試料を調製する場合には、分解生成物もあわせてモニタする方が実用的と思われる。

この条件では、各農薬0.0008から0.8mg/Lの範囲(3 μ L注入)で良好な直線性が得られました。チウラム、カルボフラン、アシュラム、カルバリル、イソプロカルブ、チオファネートメチル、メソミル、ベノミル、ベンフラカルブ、ジメピレレート、チオジカルブの目標値は、各々0.02, 0.005, 0.2, 0.05, 0.01, 0.3, 0.03, 0.02, 0.04, 0.003mg/Lと記載されています。マトリックスの影響が少なければ、目標値の1/10を確認することが可能と思われます(再現性などを考慮すれば、濃縮が必要となります)。

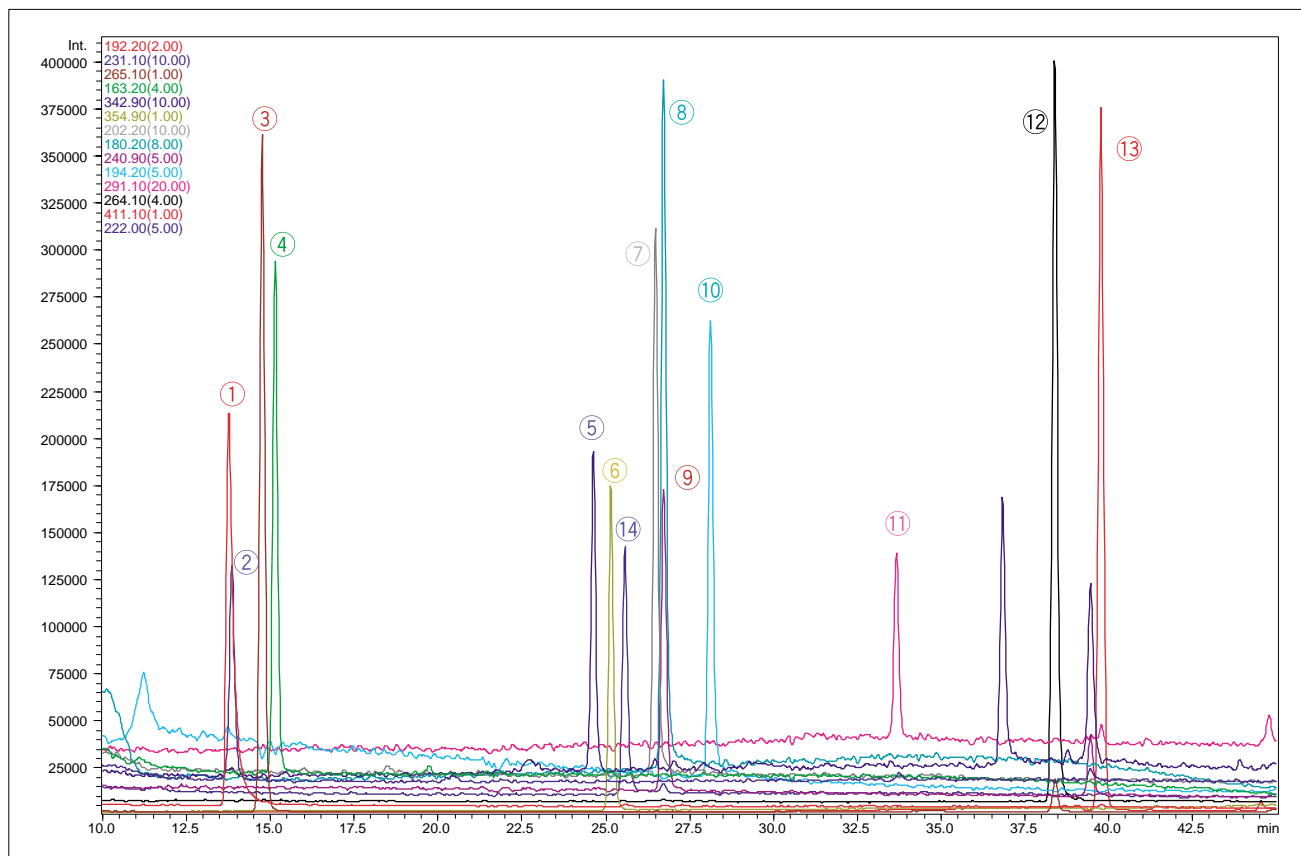


Fig.1 カーバメート農薬のSIM クロマトグラム
SIM chromatograms of carbamate pesticides

Fig.2には0.02mg/L (3 μ L注入)の各農薬のピークを示しました。(自然分解する成分および分解により生成した成分も含まれているためこの濃度は参考値です。各農薬の分解性の把握が

重要になります。)

また、この分析条件は極めて一般的な条件であることから、他の農薬類に適用できます。

H.Murata

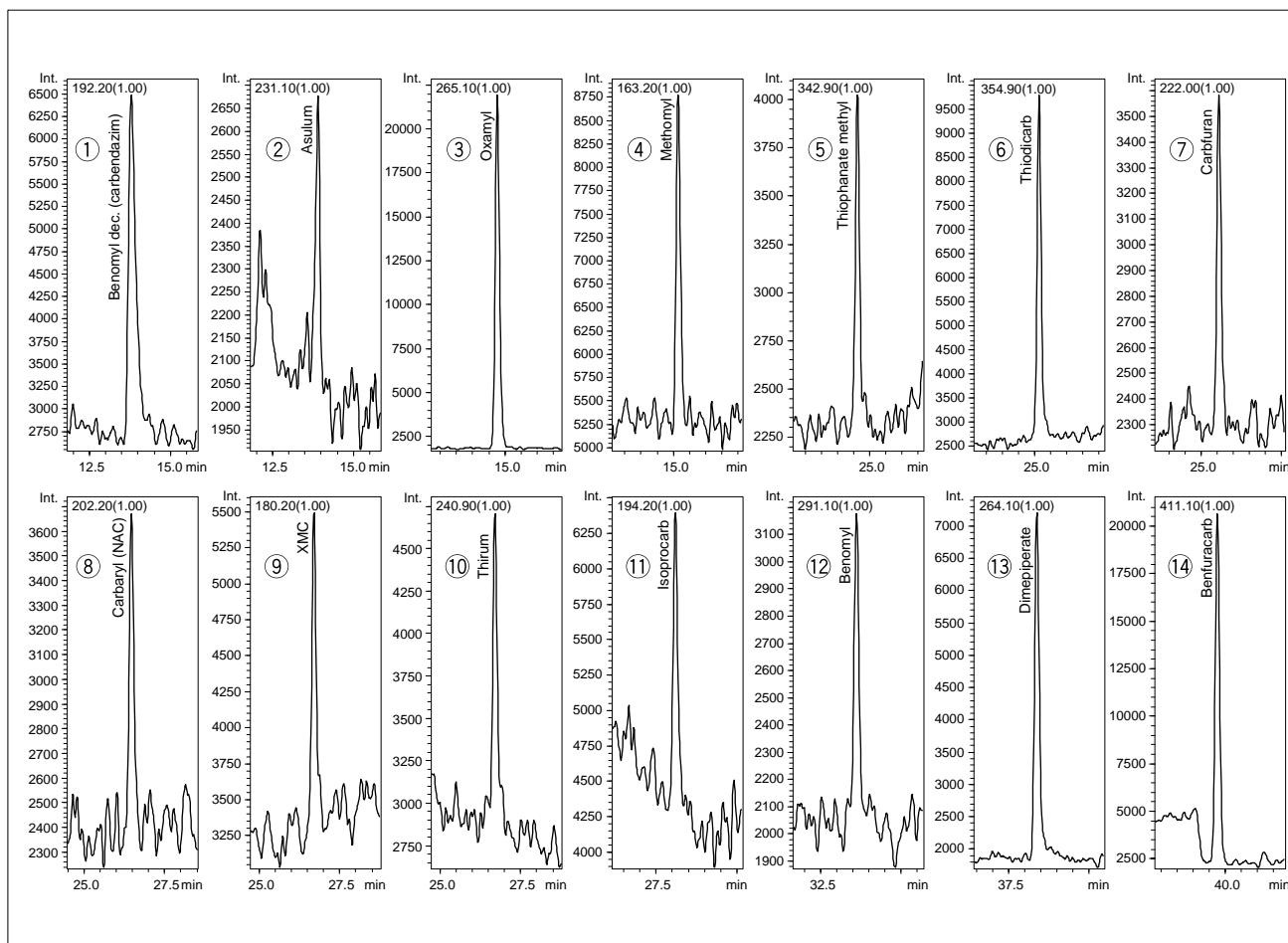


Fig.2 カーバメート農薬(各0.02mg/L)のSIM クロマトグラム
SIM chromatograms of carbamate pesticides (each 0.02mg/L)

Table 1 分析条件
Analytical conditions for LC-MS

Column	: Shimadzu Shim-pack FC-ODS (2.0mmI.D.×150mmL.)
Mobile phase A	: 0.1% formic acid-water
Mobile phase B	: acetonitrile
Time program	: 0% B (0min)→95% B (45-50min)
Flow rate	: 0.2mL/min
Injection volume	: 3 μ L
Column temperature	: 40°C
Probe voltage	: +4.5 kV (ESI-Positive mode)
Nebulizing gas flow	: 1.5 L/min
Drying gas pressure	: 0.1MPa
CDL temperature	: 200°C
Block heater temperature	: 200°C
CDL, Q-array voltages	: using default values
SIM	: m/z 192.2, 231.1, 265.1, 163.2, 342.9, 354.9, 202.2, 180.2, 240.9, 291.1, 264.1, 411.1, 222.0

 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

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/support.htm>
でご覧いただけます。

会員制情報提供サービス「Shim-Solutions Club」にご登録下さい。
<http://solutions.shimadzu.co.jp/>
いろいろな情報提供サービスが受けられます。

3100-06314-17A-1K
2003.6