

水質管理目標設定項目 15 農薬類の LC-MS による一斉分析 (別添方法 16)

Simultaneous Analysis of Pesticides using LC-MS (extra attached method 16)

厚生労働省は平成15年10月10日付けで「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などについて」(健水発第1010001号)を公示しました。これには水質管理目標設定項目の検査方法が示されています。

水質管理目標設定項目15農薬類として101種の農薬が設定されていますが、LC-MS法が採用されている分析は別添方法16から19の4法で、別添方法16のみ27成分(分解

生成物を入れ28成分)一斉分析となっています。ここでは別添方法16のLC-MS分析法についてご紹介します。

農薬類分析結果は総農薬方式を採用している関係から、原則として目標値の1/100濃度の測定が必要となります。また、分析するにあたり逆相系樹脂カートリッジによる500倍濃縮を行うよう記載されています。

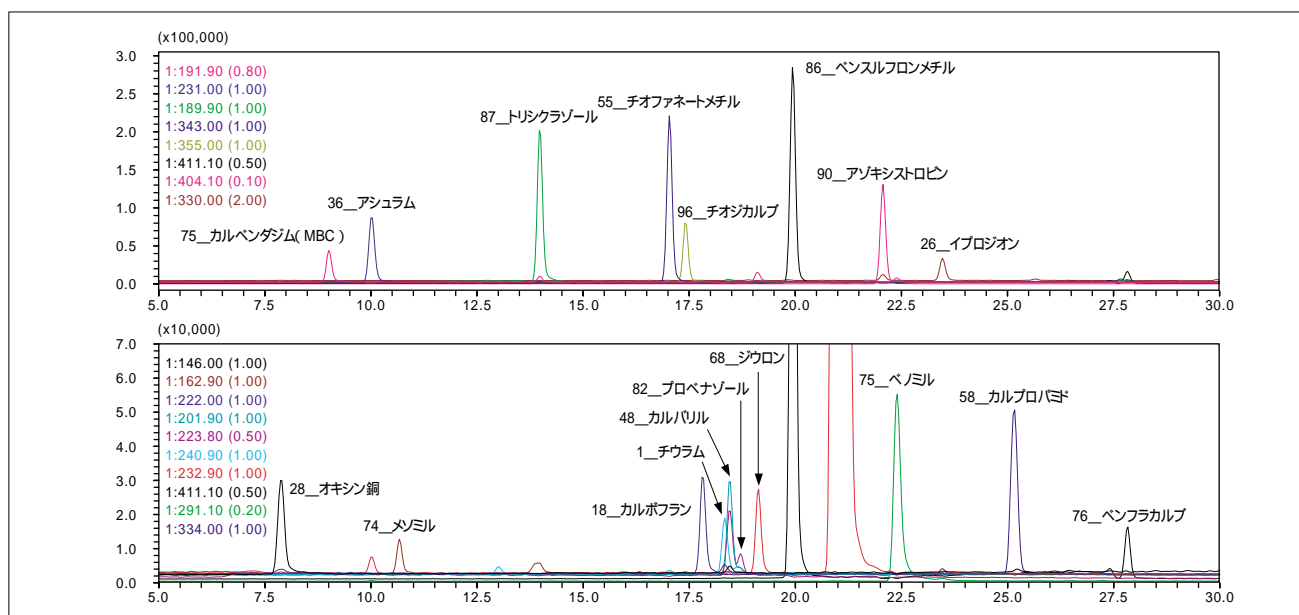


Fig.1 ポジティブモードにおける各成分目標値1/100濃度のSIMクロマトグラム (上段: 目標値0.08mg/L以上, 下段: 目標値0.08mg/L未満) SIM chromatograms of pesticides (ESI-positive)

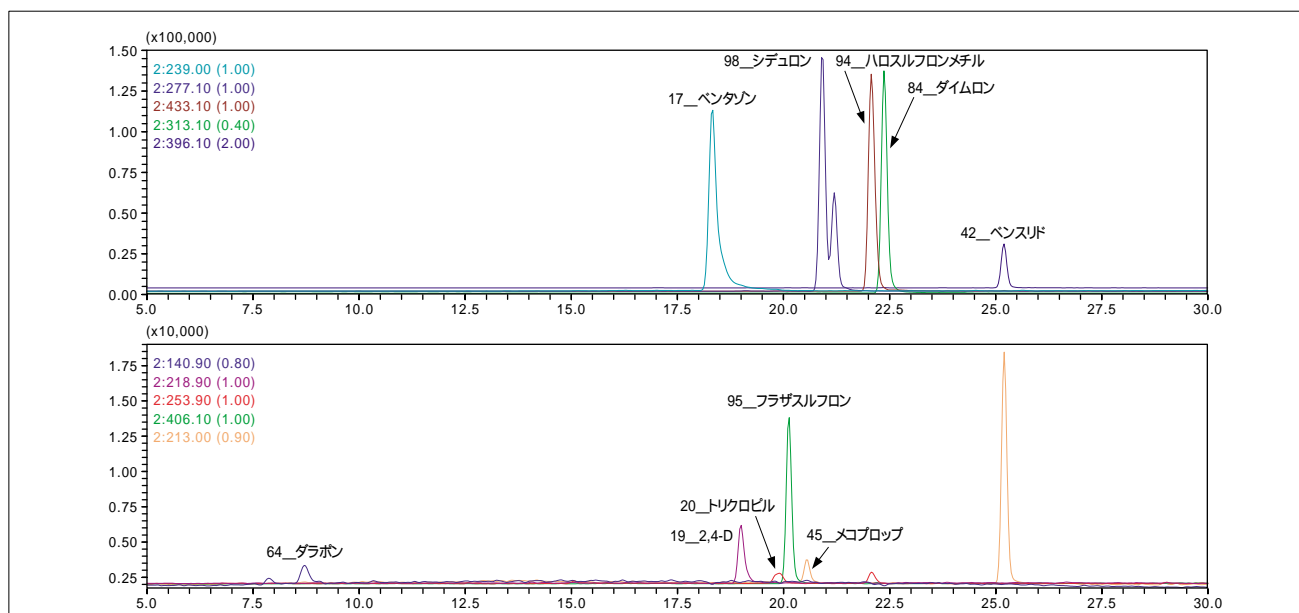


Fig.2 ネガティブモードにおける各成分目標値1/100濃度のSIMクロマトグラム (上段: 目標値0.1mg/L以上, 下段: 目標値0.1mg/L未満) SIM chromatograms of pesticides (ESI-negative)

移動相には、アセトニトリル-0.1%ギ酸水またはアセトニトリル-0.15%酢酸水を選ぶことができますが、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法は移動相の種類によりモニターイオン質量数や感度、またクロマトグラフィーにおける溶出挙動などに違いが現れます。弊社で検討した結果、総合的にはアセトニトリル-ギ酸系の方が本分析に適していると考えています。

この移動相条件を用いた場合、正イオンで検出可能な全ての農薬はプロトン化分子 [M+H]⁺で、負イオンで検出可能なほとんどの農薬は脱プロトン分子 [M-H]⁻でモニターすることが可能です。正イオンで検出するペノミル、ベンフラカルブ、アゾキシストロピン、そして負イオン

で検出可能な2,4-D, トリクロピル, ベンスリドはフラグメントイオンではなく分子イオン種を直接観察できるため、より選択性の高いクロマトグラムが得られます。ダイムロンおよびシデュロン (いずれもフェニル尿素系農薬) はギ酸負イオン付加分子 [M+HCOO]⁻として観察されるため注意が必要です。Table 1にアセトニトリル-ギ酸系移動相を用いた場合の、各農薬のモニターイオンの質量数をまとめました。

Fig.1-2には各々の目標値の1/100相当の濃度に調製した農薬28成分の一斉分析結果 (SIMクロマトグラム) を示します。全ての成分が良好なS/N比で検出されていることが分かります。

T.Yamaguchi, K.Arakawa, M.Kobayashi

Table 1 ギ酸使用時の農薬28成分のモニターイオン
Monitor ions of 28 pesticides using 0.1%(w/v) formic acid-water as a mobile phase

モード	番号	農薬名	目標値 (mg/L)	モニターイオン (m/z)	
ポジティブ	1	チウラム	0.02	241	[M+H] ⁺
	18	カルボフラン	0.005	222	[M+H] ⁺
	26	イプロジオン	0.3	330	[M+H] ⁺
	28	オキシ銅	0.04	146	[M+H] ⁺
	36	アシュラム	0.2	231	[M+H] ⁺
	48	カルバリル (NAC)	0.05	202	[M+H] ⁺
	55	チオファネートメチル	0.3	343	[M+H] ⁺
	58	カルプロバミド	0.04	334	[M+H] ⁺
	68	ジウロン (DCMU)	0.02	233	[M+H] ⁺
	74	メソミル	0.03	163	[M+H] ⁺
	75	ペノミル	0.02	291	[M+H] ⁺
	76	ベンフラカルブ	0.04	411	[M+H] ⁺
	82	プロベナゾール	0.05	224	[M+H] ⁺
	86	ベンスルフロンメチル	0.4	411	[M+H] ⁺
	87	トリシクラゾール	0.08	190	[M+H] ⁺
	90	アゾキシストロピン	0.5	404	[M+H] ⁺
96	チオジカルブ	0.08	355	[M+H] ⁺	
		メチル-2-ベンツイミダゾール カルバメート (MBC) ペノミルの分解物		192	[M+H] ⁺
ネガティブ	17	ベンタゾン	0.2	239	[M-H] ⁻
	19	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸 (2,4-D)	0.03	219	[M-H] ⁻
	20	トリクロピル	0.006	254	[M-H] ⁻
	42	ベンスリド (SAP)	0.1	396	[M-H] ⁻
	45	メコプロップ (MCPP)	0.005	213	[M-H] ⁻
	64	ダラボン	0.08	141	[M-H] ⁻
	84	ダイムロン	0.8	313	[M+HCOO] ⁻
	94	ハロスルフロンメチル	0.3	433	[M-H] ⁻
	95	フラザスルフロン	0.03	406	[M-H] ⁻
	98	シデュロン	0.3	277	[M+HCOO] ⁻

Table 2 分析条件
Analytical conditions for LC-MS

Column	: L-column ODS (2.1 mmI.D. × 150 mmL.)	Probe voltage	: +4.5/ -3.5 kV (ESI-Positive mode/ ESI-Negative mode)
Mobile phase A	: 0.1%(w/v) formic acid-water	CDL temperature	: 200°C
Mobile phase B	: acetonitrile	Block heater temperature	: 200°C
Gradient program	: 0%B (0 min) → 100%B (30-35 min)	Nebulizing gas flow	: 1.5 L/min
Flow rate	: 0.2 mL/min	Drying gas pressure	: 0.2MPa
Injection volume	: 10μL	CDL, Q-array voltages	: using default values
Column temperature	: 40°C	SIM	: see Table 1

 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

<http://www.an.shimadzu.co.jp>

会員情報提供サービス「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。

3100-03421-17A-1K
2004.3