

APCI-LCMS™-8060 による水中のキャプタン、  
フォルペットおよびそれらの代謝物の分析



■はじめに

キャプタンとフォルペットはフタルイミド環をもつ農薬で、殺菌剤として広く使用されています。フォルペットは最も毒性の高い農薬として分類されてはいませんが、最も広く使用されている農薬の1つであり、特にブドウ畑や小麦やトマトの作物で使用されています。

キャプタンは、指令 2007/5/EC によって指令 91/414/EEC の付属書 I に記載されている活性物質です (<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex:32007L0005>)。この化合物のヒトへの影響を示す一日摂取許容量 (ADI) は、0.01-0.1 mg/kg/day に定められています。

キャプタンとフォルペットおよびそれらの代謝物のフタルイミドとテトラヒドロフタルイミドは、特に水生生物に対して毒性があります。本報では飲料水および地表水中のキャプタンとフォルペットおよびそれらの代謝物の定量分析を行いました。APCI インターフェイスを備えた LC/MS/MS を用いた迅速かつ高感度な分析法をご紹介します。試料前処理なしの直接分析で、1 分析あたり 6 分で分析が可能となりました。

D. Toiron

## ■方法

キャプタンとフタルイミドは富士フイルム和光純薬株式会社から、フォルペットは Riedel-de Haën 社から、そしてテトラヒドロフタルイミドは東京化成工業株式会社からそれぞれ購入しました。測定機器は、当社製 UHPLC Nexera™ X2 と APCI ユニットの装着したトリプル四重極質量分析計 LCMS™-8060 を使用しました。各成分の MRM トランジションは、フローインジェクション分析 (FIA) を使用して最適化されています。インターフェイスパラメータについても最適化することでイオン化および脱溶媒が改善され、感度向上が見られました。

本方法では、0.1%酢酸水で試料調製を行いました。酸を添加することで各成分を安定的に良好なピーク形状で検出することができました。今回は、内部標準物質は使用していませんが、質量分析計で想定されるマトリックス効果を補正するためには内部標準物質の使用が有効です。京都で採取された水道水と河川水に標準試料溶液を添加して定量分析を行いました。

HPLC および質量分析計の分析条件を、それぞれ表 1 および 2 に示します。

表 1 HPLC 分析条件

[LC]	
システム	: Nexera™ UHPLC システム
カラム	: Shim-pack Scepter™C18 (30 mm×2.0 mm I.D., 1.9 μm)
温度	: 40 °C
注入量	: 計 300 μL (100 μL×3 回)
移動相	: 水 + 10 mM 酢酸アンモニウムメタノール
流量	: 200 μL/min
分析時間	: 6 min

表 2 質量分析計 分析条件

[MS]	
システム	: LCMS-8060
インターフェイス	: 大気圧化学イオン化法 (APCI)
噴霧ガス	: 3 L/min
乾燥ガス	: 3 L/min
脱溶媒ライン	: 150 °C
ヒートブロック	: 300 °C
インターフェイス	: 400 °C

## ■結果と考察

0.1%酢酸水で調製した標準試料溶液を用いて、9 から 900 pg/mL の範囲で検量線を作成しました。異なる水試料で定量が可能であるかを検証するために、蒸留水と水道水および河川水に標準試料溶液を添加した試料を調製して再現性を確認しました。

### 検量線データ

検量線を図 1 に示しました。これらの検量線の相関係数は 0.99 以上で、検量点の正確さは、80-120%となりました。各成分は 9 pg/mL で検出できるため、定量下限 (LOQ) は 27 pg/mL と考えられます。

### 再現性

蒸留水、水道水、河川水に 27、45、63 pg/mL になるように標準試料溶液を添加した試料を分析し、再現性を確認しました (n=3)。河川水を分析して得られた LOQ での MRM クロマトグラムと再現性の結果をそれぞれ図 2 と表 3 に示しました。LOQ を含むすべての濃度で RSD% が 12%未満の良好な結果が得られました。

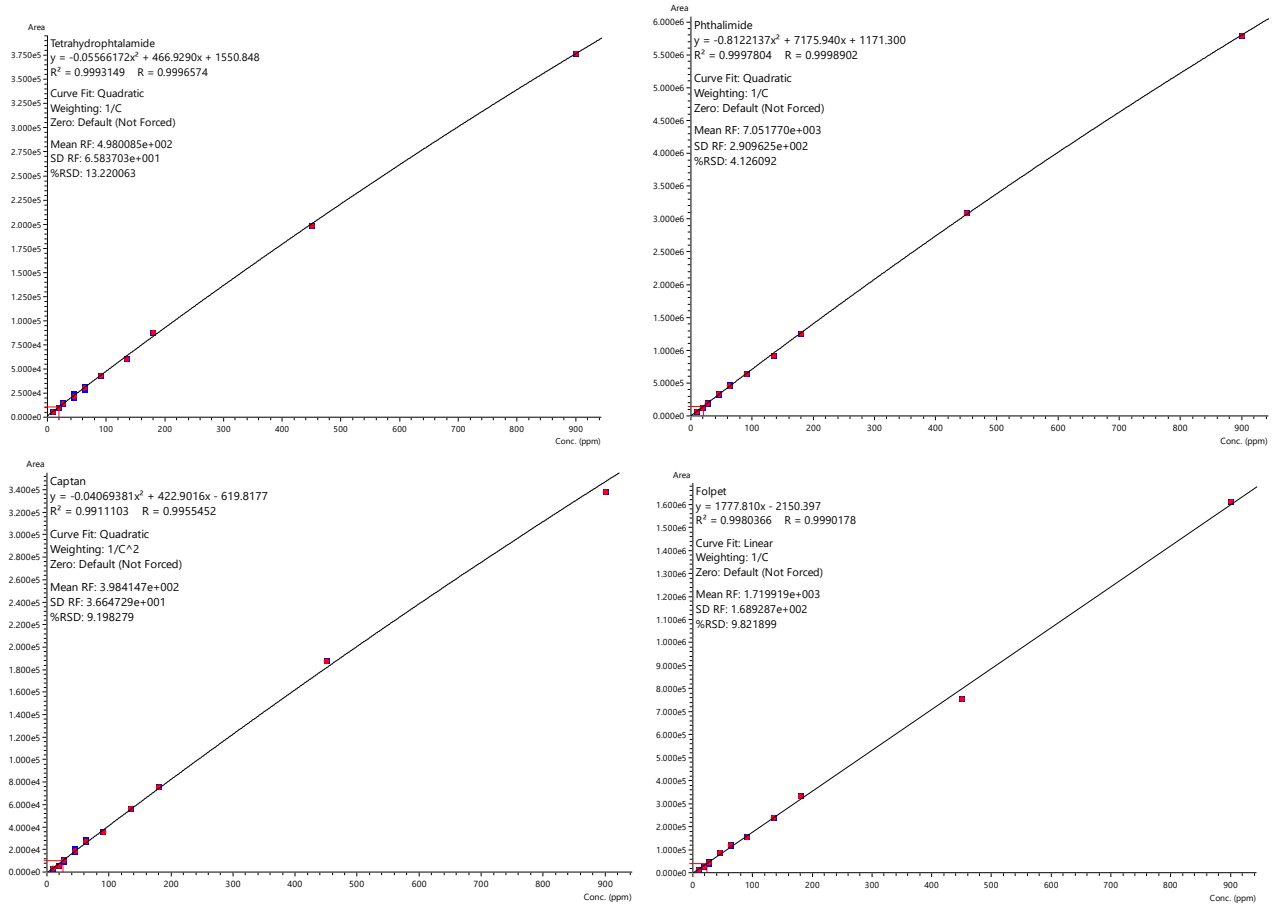


図1 検量線

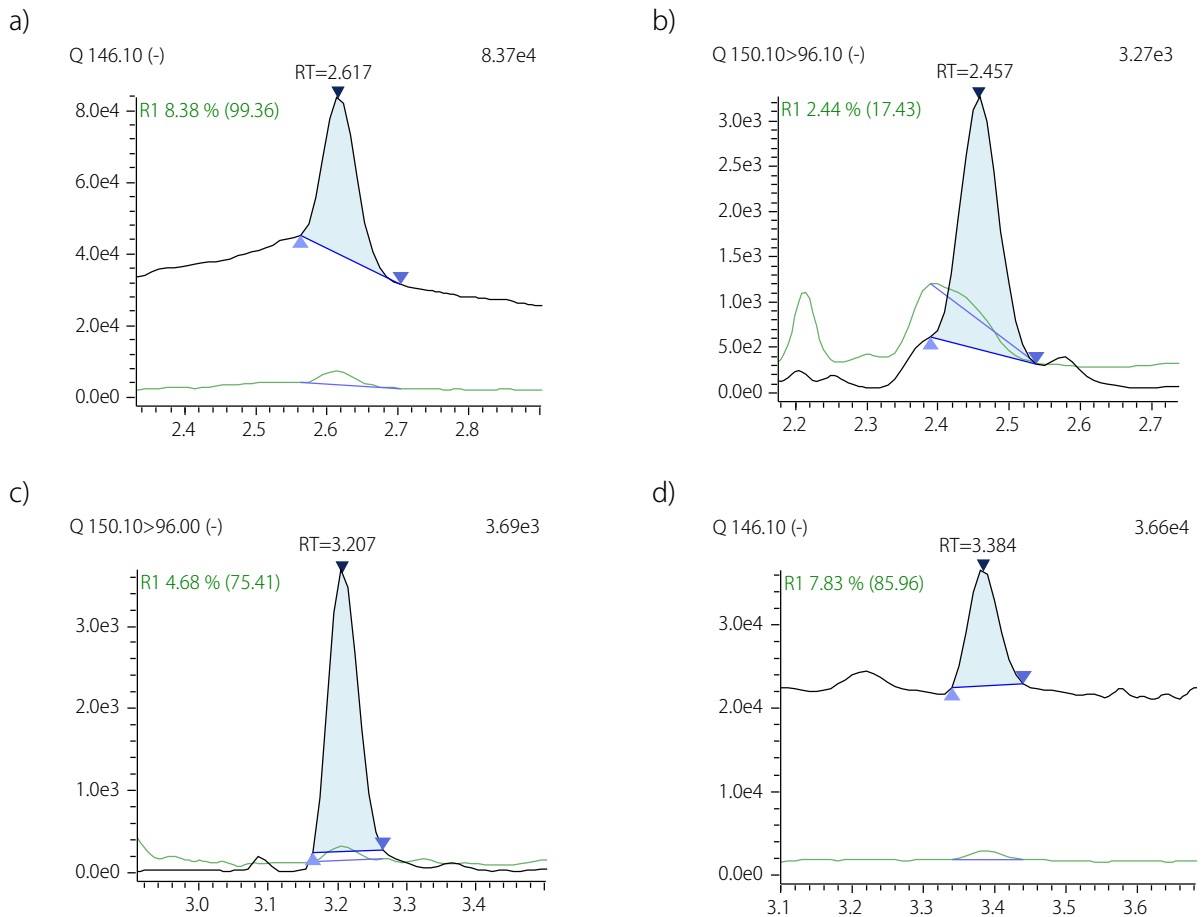


図2 河川水 (濃度: 27 pg/mL) のクロマトグラム  
 a) フォルペット b) テトラフタルイミド c) キャプタン d) フタルイミド

表3 再現性

化合物	溶液	RSD (%)	RSD (%)	RSD (%)
		蒸留水	水道水	河川水
キャプタン	27 pg/mL	11	10	8
	45 pg/mL	7	2	5
	63 pg/mL	3	4	10
テトラヒドロフタルイミド	27 pg/mL	4	4	8
	45 pg/mL	10	6	2
	63 pg/mL	6	1	1
フォルペット	27 pg/mL	9	11	3
	45 pg/mL	3	2	2
	63 pg/mL	2	1	4
フタルイミド	27 pg/mL	3	4	3
	45 pg/mL	2	5	3
	63 pg/mL	1	6	7

表4 真度

濃度 pg/mL	フォルペット			テトラヒドロフタルイミド		
	蒸留水 真度 (%)	水道水 真度 (%)	河川水 真度 (%)	蒸留水 真度 (%)	水道水 真度 (%)	河川水 真度 (%)
9	94	96	83	101	104	89
18	89	90	89	96	98	76
27	107	79	94	96	84	89
45	114	111	86	107	87	80
63	109	97	79	92	77	81
90	98	89	89	100	80	83
135	101	78	77	95	81	84
180	105	84	77	105	86	88
450	95	103	75	99	83	88
900	101	102	84	100	86	89

### 真度

水道水と河川水に標準溶液を添加して、本方法での真度を評価した結果を表4に示しました。

全ての成分で、いずれの水試料においても75-120%の良好な真度を示しました。

今回は外部標準法による定量を行いました。マトリクス効果を補正する内部標準物質を用いることで、真度の改善が期待できます。

濃度 pg/mL	キャプタン			フタルイミド		
	蒸留水 真度 (%)	水道水 真度 (%)	河川水 真度 (%)	蒸留水 真度 (%)	水道水 真度 (%)	河川水 真度 (%)
9	108	118	115	99	92	76
18	82	92	92	97	75	79
27	106	85	103	101	91	87
45	101	107	90	106	92	77
63	106	93	91	102	79	86
90	96	84	97	101	80	86
135	102	77	76	97	84	76
180	102	85	76	99	91	76
450	104	107	75	101	96	88
900	97	108	89	100	91	84

### まとめと結論

APCI インターフェイスを備えた LCMS-8060 で、水道水と河川水中のキャプタン、フォルペットおよびそれらの代謝物の定量を行いました。

試料前処理を省略した直接分析で、1分析6分サイクルの迅速分析メソッドを構築しました。本法でいずれの成分も少なくとも30 pg/mL の下限で定量が可能であり、良好な再現性と回収率を示す結果が得られました。

LCMS、Nexera、および Shim-pack Scepter は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。その他、本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していません。

**株式会社 島津製作所** 分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年6月

島津コールセンター ☎0120-131691  
(075) 813-1691

※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。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。