

LC/MS/MS による水質試料中の農薬分析法の検討

○中根 知康 角脇 怜

1. はじめに

水質試料中の農薬分析において、極性化合物の多くは GC/MS 法による分析が困難であり、HPLC/UV 法や誘導体化-GC/MS 法等により分析を行っている。LC/MS/MS 法は、極性化合物の分析に適した HPLC と定性に優れた MS/MS の長所を併せ持ち、迅速で精度の高い分析法の確立に有効である。今回、「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」に基づき、従来 HPLC/UV 法や誘導体化-GC/MS 法等により分析を行ってきた 12 農薬（表 1）について、代謝物等を含め、LC/MS/MS 法による分析法の検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

LC/MS/MS の測定条件の検討は、次のように行った。

各農薬の標準溶液を用い、イオン化モード及び定量イオンの選定を行った後、各種電圧及びガス量等の最適化を行った。その後、HPLC カラムを接続し、良好なピーク形状及び分離を得られる条件（移動相、グラジエント等）を検討した。

前処理方法は、水道法による「水質管理目標設定項目の検査方法」を参考に、アセフェート、ホセチル及びそれ以外の農薬一斉分析の 3 つに分けて検討した。その概要は、図 1～3 のフローのとおりである。また、検討した前処理方法により、精製水への添加回収試験を行った。

3. 結果及び考察

各農薬及び代謝物の定量イオンを表 1、LC 条件を表 2～4 及びそれぞれの SRM クロマトグラムを図 4～7 に示す。表 1 に示した全ての農薬及び代謝物について、試料換算濃度で 0.0035～0.10ng/mL の装置検出下限（IDL）で測定が可能であった。また、精製水への添加回収試験結果は、チウラム及びチオジカルブの代謝物であるメソミルオキシムを除き、85～100%の回収率を得られた。

今回の検討の結果、多くの農薬について、ろ過及び固相カートリッジカラムによる固相抽出等の簡単な前処理方法による分析が可能となり、より迅速な農薬分析に LC/MS/MS 法は有効であると考えられる。

図 1 アセフェートの分析フロー

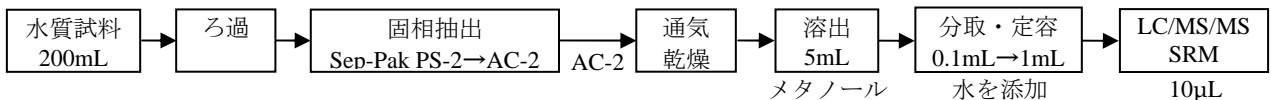


図 2 ホセチルの分析フロー

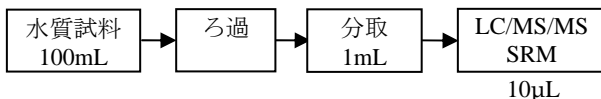


図 3 農薬一斉分析の分析フロー

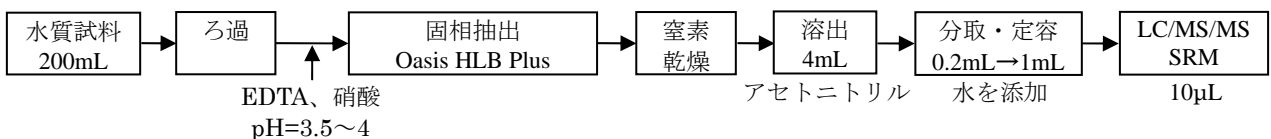


表1 LC/MS/MS 測定対象農薬及び定量イオン

農薬 { }内は代謝物	M. W. (amu)	ESI Pos./Neg.	Precursor Ion (m/z)	Ion Type	Product Ion (m/z)
Acephate	183	Pos.	183.9	[M+H] ⁺	143.0
{Methamidophos}	141	Pos.	142.0	[M+H] ⁺	94.1
Fosetyl	354	Neg.	108.9	(※1)	45.1
Azoxystrobin	403	Pos.	404.0	[M+H] ⁺	172.0
Oxine-copper	352	Pos.	146.0	(※2)	128.2
Thiodicarb	354	Pos.	355.0	[M+H] ⁺	88.0
{Methomyl}	162	Pos.	163.0	[M+H] ⁺	88.0
{Methomyl oxime}	105	Pos.	106.0	[M+H] ⁺	58.0
Thiuram	240	Pos.	241.0	[M+H] ⁺	88.1
Bensulide (SAP)	397	Pos.	398.0	[M+H] ⁺	158.1
Mecoprop	214	Neg.	213.0	[M-H] ⁻	140.9
Asulam	230	Neg.	229.1	[M-H] ⁻	196.8
Triclopyr	255	Neg.	254.0	[M-H] ⁻	195.7
Halsulfuron-methyl	434	Neg.	433.0	[M-H] ⁻	251.8
Flazasulfuron	407	Neg.	405.9	[M-H] ⁻	154.0

※1: [C₂H₅OP₂H]⁻、※2: [2-oxoquinolin+H]⁺

表2 LC 条件 (アセフェート及びメタミドホス)

カラム: SUPELCO Ascentis C18 (2.1mm φ × 50mm, 3 μm)
 移動相:
 A: 水, B: メタノール,
 B: 10% (5.2min.)
 流量: 0.2mL/min.
 カラム温度: 40°C
 注入溶媒: 10%メタノール/水
 注入量: 10 μL

表3 LC 条件 (ホセチル)

カラム: SUPELCO Ascentis C18 (2.1mm φ × 150mm, 3 μm)
 移動相:
 A: (0.1%酢酸 + 2.5mM DBAA) / 水, B: アセトニトリル,
 B: 10-90% (0-10min. gradient)
 流量: 0.2mL/min.
 カラム温度: 40°C
 注入溶媒: 水
 注入量: 10 μL

表4 LC 条件 (農薬一斉分析)

カラム: Waters Golf-Pak HR (2.0mm φ × 150mm)
 移動相:
 A: 0.1%ギ酸, B: アセトニトリル,
 B: 10-90% (0-18min. gradient) - 90% (18-20min.)
 流量: 0.2mL/min.
 カラム温度: 40°C
 注入溶媒: 20%アセトニトリル/水
 注入量: 10 μL

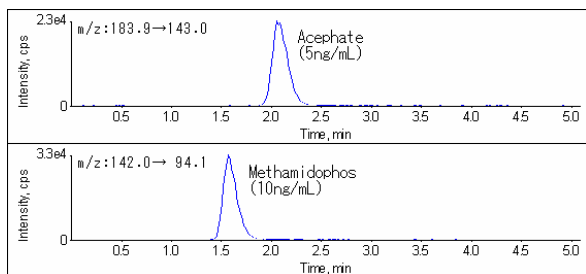


図4 アセフェート及びメタミドホスのSRMクロマトグラム

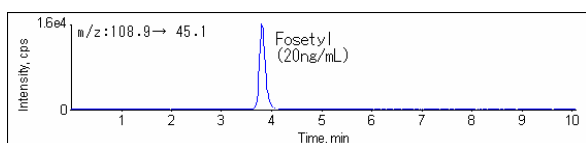


図5 ホセチルのSRMクロマトグラム

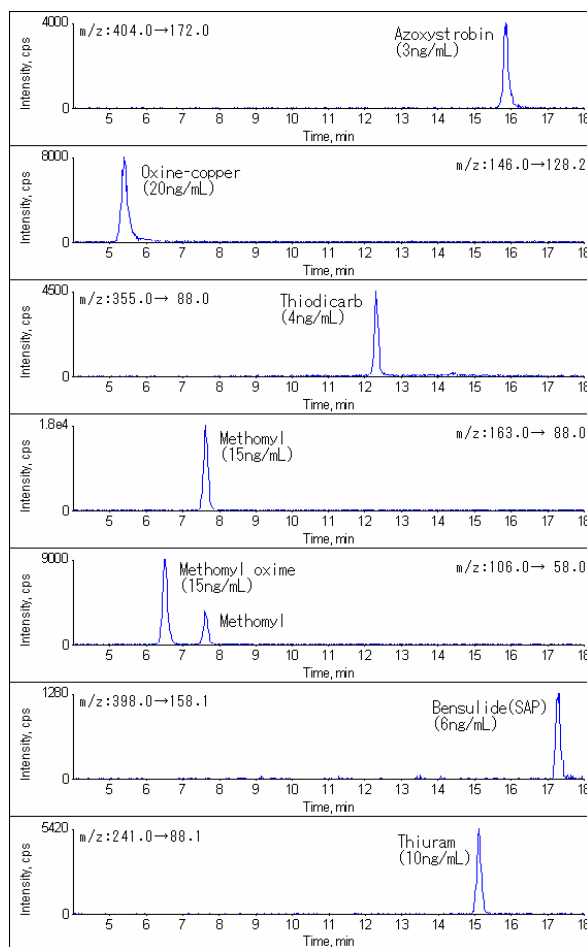


図6 農薬一斉分析のSRMクロマトグラム (ポジティブ)

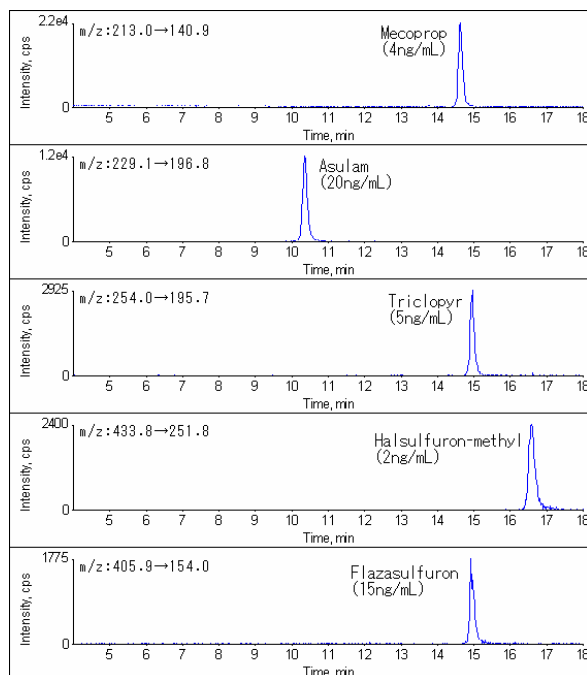


図7 農薬一斉分析のSRMクロマトグラム (ネガティブ)