

フローインジェクション-TOF MSを用いた 魚毒性農薬の迅速スクリーニング

衛生薬業センター 理化学課
大窪かおり, 中山秀幸, 吉川信治

キーワード: TOF MS (飛行時間型質量分析計) / 精密質量 / スクリーニング / 農薬

1. はじめに

精密質量測定に優れた TOF MS の特性を生かして、LC からカラムを介さずに直接 TOF MS に試料を導入するフローインジェクションによる農薬の迅速分析法を開発した。

河川等での魚の死亡事故の際には迅速な対応を必要とすることから、原因を早期に解明する必要がある。今回は死亡事故リスクの大きさを考慮し、魚毒性の高い農薬を本法の適用対象として検討を行った。分析条件は、溶媒、溶離液および定量性等について検討し、更に実試料(河川水)への適用を行った。

2. 方法

1) 対象物質および分析条件

本法を適用する農薬については、農薬要覧 2007 年版から魚毒性 B-s および C に分類される農薬をリストアップした。このうち標準品を保有している 46 物質を検討対象とした。(表 1)

表 1 検討対象物質

No.	名称	用途	魚毒性	No.	名称	用途	魚毒性
1	キャプタン	殺菌	C	24	テブフェンピラド	殺菌	C
2	ジフルメトリム		C	25	テフルトリン		C
3	チウラム		C	26	トラロメリン		C
4	ファモキサドン		C	27	トルフェンピラド		C
5	フルアジナム		C	28	ビフェントリン		C
6	フルスルファミド		C	29	ピラクロホス		C
7	有機銅		C	30	ピリダベン		C
8	TPN		C	31	ピリミジフェン		C
9	アイオキシニル	除草	C	32	フィプロニル		C
10	トリフルラリン		B-s	33	フェノチオカルブ		C
11	ACN		B-s	34	フェンバレレート		C
12	アクリナトリン	殺虫	C	35	フェンピロキシメート		C
13	エマメクチン安息香酸塩		C	36	フェンプロパトリン		C
14	カズサホス		C	37	フルアクリピリム		C
15	カルボスルファン		B-s	38	フルシトリネート		C
16	クロルピリホス		C	39	フルバリネート		C
17	クロルフェナピル		C	40	プロフェノホス		C
18	酸化フェンブタスズ		C	41	ペルメトリン		C
19	ジアフェンチウロン		C	42	ベンゾエピン		C 指定
20	シハロトリン		C	43	BPMC		B-s
21	シフルトリン		C	44	BPPS		C
22	シペルメトリン		C	45	EPN		B-s
23	ダイアジノン		B-s	46	PAP		B-s

これらの標準液について LC/TOF MS を用いて溶媒及び溶離液比率を変えて最適条件の検討を行い、表 2 に示す分析条件を適用することとした。

表2 LC/TOF MS 分析条件

HPLC(Agilent1100series)	TOF MS(AgilentG1969A)
移動相: A:0.1%ギ酸+25mM 酢酸アンモニウム B:CH ₃ CN A:B(50:50) 流量:0.2ml/min 注入量:5 μ L 分析時間:3分	イオン化モード:ESI,Positive 乾燥ガス:N ₂ ,350 $^{\circ}$ C,10L/min ネブライザー:N ₂ ,50psig キャピラリー電圧:4000V フラグメンター電圧:120V SCAN 範囲:100~1200(m/Z) リファレンスマス:121.0509 及び 922.0098

2) 検量線

各標準液はアセトニトリル:水(50:50)で希釈し、1, 2, 5, 10, 20, 50, 100ng/mL の希釈標準溶液を調製して検量線用標準液とした。

3) 環境試料

佐賀県内で採水した河川水をメンブランフィルタ(PTFE 製 0.20 μ m)でろ過し、試料中アセトニトリルが50%になるように標準液を添加して模擬試料を調製した。標準液の添加濃度は各1ng/mL および10ng/mL とした。

3. 結果と考察

検討対象の46物質のうち11物質については、イオン化しない、もしくは感度不良等の理由により測定不能であったため、残り35物質について定量性の検討を行った。各物質について、検量線用標準液を用いて測定したところ、標準液の1ng/mL が測定可能な物質は35物質のうち26物質で、10ng/mL はすべて測定可能であった。(表3)

表3 測定結果

No.	名称	標準	試料	No.	名称	標準	試料
1	キャプタン	-	-	24	テブフェンピラド	1	1
2	ジフルメトリム	1	1	25	テフルトリン	10	10
3	チウラム	-	-	26	トラロメリン	-	-
4	ファモキサドン	2	10	27	トルフェンピラド	1	1
5	フルアジナム	-	-	28	ビフェントリン	1	1
6	フルスルファミド	-	-	29	ピラクロホス	1	1
7	有機銅	10	10	30	ピリダベン	1	1
8	TPN	-	-	31	ピリミジフェン	1	1
9	アイオキシニル	-	-	32	フィプロニル	5	10
10	トリフルラリン	-	-	33	フェノチオカルブ	1	1
11	ACN	2	10	34	フェンバレレート	1	1
12	アクリナトリン	1	1	35	フェンピロキシメート	1	1
13	エマメクチン(B1a,B1b)	1	1	36	フェンプロバトリン	1	1
14	カズサホス	1	1	37	フルアクリピリム	1	1
15	カルボスルファン	1	1	38	フルシトリネート	2	10
16	クロルピリホス	5	10	39	フルバリネート	1	1
17	クロルフェナピル	1	1	40	プロフェノホス	1	1
18	酸化フェンブタズ	-	-	41	ペルメトリン	2	10
19	ジアフェンチウロン	1	1	42	ベンゾエピン	-	-
20	シハロトリン	1	1	43	BPMC	1	1
21	シフルトリン	-	-	44	BPPS	1	10
22	シペルメトリン	1	1	45	EPN	5	10
23	ダイアジノン	1	1	46	PAP	1	1

今回検討した農薬は魚毒性 B-s もしくは C に分類される物質であり、B-s がコイの LC50 (48 時間) $\leq 10\text{ppm} \sim > 0.5\text{ppm}$ 、ミジンコの LC50 (3 時間) $\leq 0.5\text{ppm}$ と定義されることから、本法を用いたスクリーニングで得られた結果は、迅速な行政判断を行うための情報を提供できると考える。

検量線の一例を図 1 に示す。他の物質についても概ね良好な検量線が得られた。

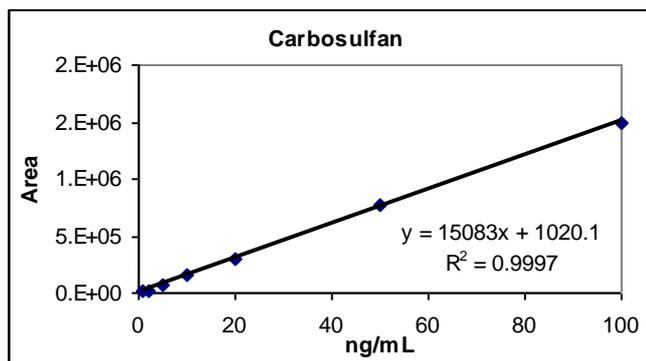


図 1 カルボスルファンの検量線

環境試料(河川水)へ標準を添加した模擬試料については、環境試料由来成分の妨害等により感度が低下した物質もあったが、精密質量を用いて定量することにより妨害成分との分離が可能な物質もあった。その一例を図 2 に示す。

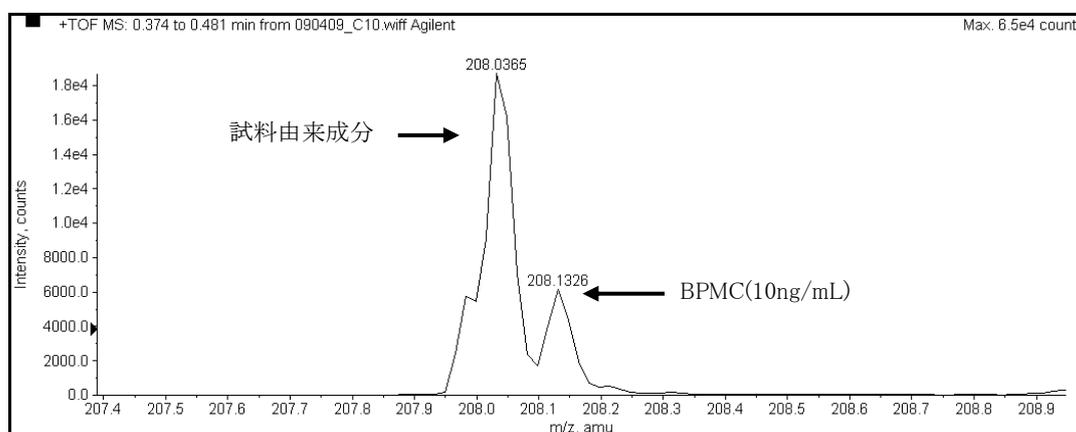


図 2 BPMC と試料由来成分のマススペクトル

4. まとめ

フローインジェクション-TOFMS を利用した本分析法により、河川水中の農薬を ppb レベルで短時間に測定することができた。前処理はろ過のみで、分析時間 3 分と迅速なスクリーニングが可能であることから、魚の死亡等の水質事故時には、固相抽出等の前処理に先立って実施できる有用なツールとなると考える。今後はより多くの農薬類に適用範囲を広げ、緊急時の迅速な分析体制構築の一助としたい。

5. 文献

- ・ 農薬要覧(2007 年度版)

(本研究成果は第 18 回環境化学討論会で発表したものである)