

TSK-GEL テクニカルインフォメーション

解離性有機リン系農薬及びその分解物のLC/MSによる分析

従来、イオン解離性の農薬は、他の有機農薬と比較して測定が困難である為、環境中での残留濃度の測定が十分に行われていませんでした。特に、4級アンモニウム系農薬(パラコート、ジクワット)と解離性有機リン系農薬(グルホシネート、グリホサート、ホセチル)は、除草剤として(ホセチルのみ殺菌剤)広く使用され、その毒性と環境水中での拡散性が高いにも関わらず、測定法は十分に確立されていません。

これらの農薬のうち、グリホサートは、FMOC-Cl 等の蛍光誘導体化試薬を用いた HPLC 法や、MTBSTFA (N-Methyl-N-(t-butyltrimethylsilyl)trifluoroacetamide) 等の誘導体化試薬を用いた GC/MS 法が検討されていますが、操作が煩雑である為、より簡便な測定法の確立が必要とされています。

今回、解離性有機リン系農薬及びその分解物について、イオン交換クロマトグラフィーを用いて、カラムの先端濃縮法を取り入れた、液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS)による測定を検討した例を紹介します。(4級アンモニウム系農薬に関しては、既報 TSK-GEL テクニカルインフォメーション No.110 を御参照下さい。)

図1に、解離性有機リン系農薬及びその分解物の構造式を示します。

グルホシネートとグリホサートは、環境水中で容易に分解される為、今回の測定検討対象は、グルホシネートとその分解物である MPPA (3-Methylphosphinicopropionic acid)、グリホサートとその分解物である AMPA ((Aminomethyl)phosphonic acid)、及び、ホセチルの 5 物質としました。

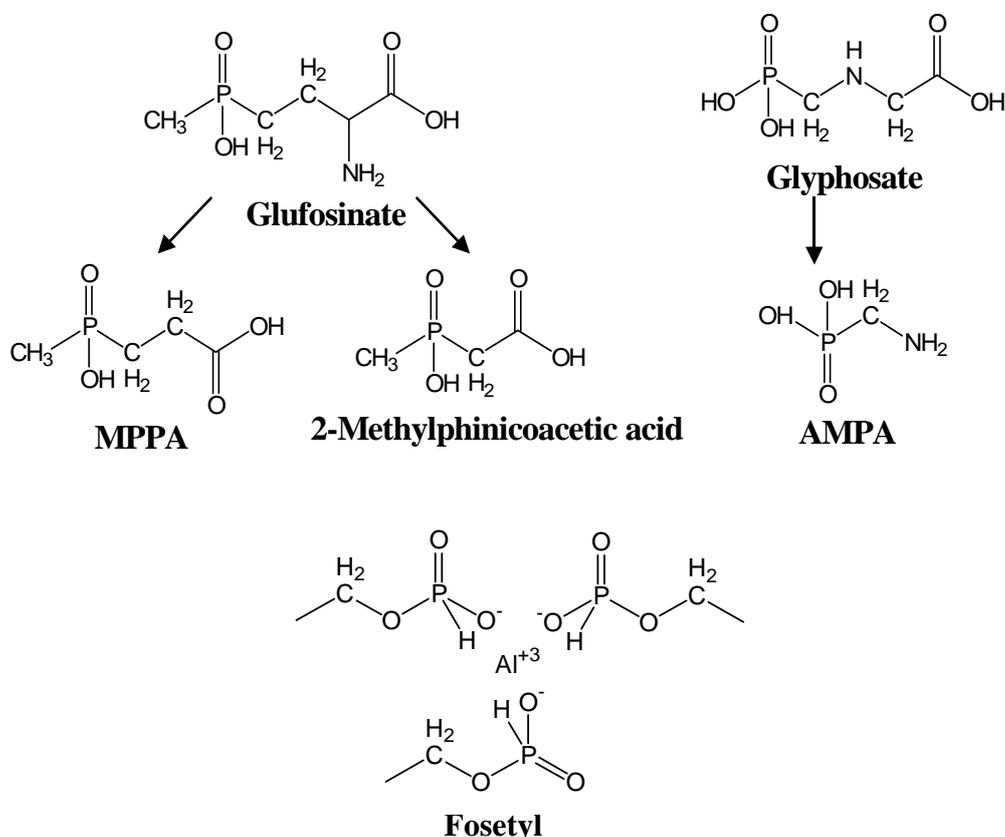


図1 解離性有機リン系農薬及びその分解物

LC/MS 分析条件を表1に示します。
 カラムには、陰イオン交換カラム TSKgel SuperIC-AP(4.6mmI.D. x 7.5cm)を使用し、溶離液には、ギ酸アンモニウム水溶液を使用しました。

表1 LC/MS分析条件

HPLC	Column	: TSKgel SuperIC-AP (4.6mmI.D. x 7.5cm)			
	Eluent	A ; H ₂ O	B ; 100mmol/L HCOONH ₄		
	Gradient	Linear gradient	min	0 → 15.0 → 15.1 → 35.0	
			B%	2 2 20 20	
Flow rate	: 1.0mL/min	Injection volume	: 100 μ L		
MS	Instrument	: Agilent 1100LC/MSD SL			
	Mass range	: m/z=80~300	Ionization	: ESI	
	Fragmentor	: 60V	Neblizer(N ₂)	: 60psi	
	Drying gas	: 13L/min, 350°C	Mode	: Negative	

各物質の標準試料のマスクロマトグラムとマススペクトルを図2に示します。

本分析条件を用いることにより、5物質が良好に分離されています。各物質の ESI 法での検出感度は、グルホシネート、MPPA>ホセチル>グリホサート、AMPA となり、特に AMPA に関しては、十分な感度が得られませんでした。

農薬原体3種(グルホシネート、グリホサート、ホセチル)について、注入量を 100 μ Lとした場合、1~100 μ g/L の濃度範囲において、検量線の良好な直線性と再現性が得られました。

池水にグルホシネート、グリホサート、ホセチル、MPPA を添加し、0.45 μ m のメンブレンフィルターでろ過を行った試料について、本法を適用した結果、夾雑物の影響は認められず、良好なクロマトグラムが得られました。また、ろ過後、固相抽出カートリッジ(Sep-Pak PS-2 Plus)処理を行った試料についても、80%以上の回収率が得られました。

以上の検討結果より、イオン化法として ESI 法を用いることで AMPA を除く4種類の物質の測定が可能となりました。また、陰イオン交換カラムを用いたカラム先端濃縮法を行うことで、良好な分離と試料の大容量直接注入による簡便な分離が可能となりました。

本研究は、「厚生労働科学研究費補助金生活安全総合研究事業 WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質等に関する研究」により実施されたものです。

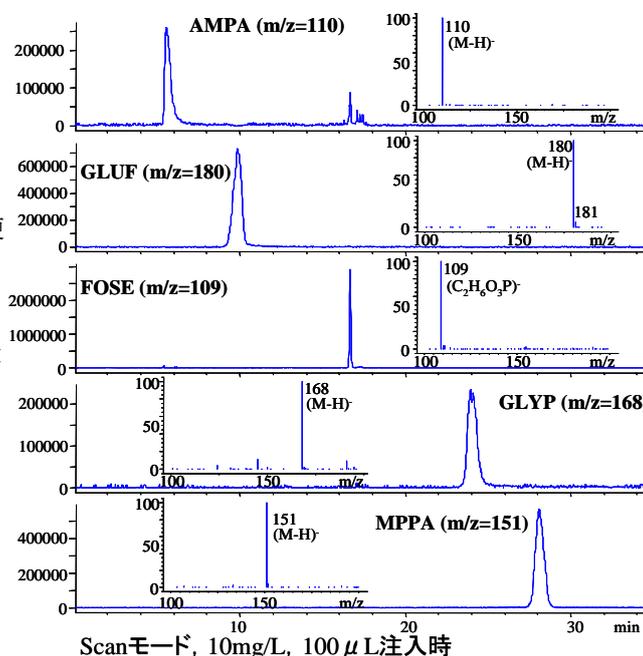


図2 5物質のマスクロマトグラムとマススペクトル

(参考文献)

鎌田素之ら:第6回日本水環境学会シンポジウム講演集、74-75(2003)