

LC/ESI/MS 法による水道水および水道原水中カーバメート系農薬の一斉分析

巻幡希子、川元達彦、寺西清
兵庫県立衛生研究所

[目的] カーバメート系農薬は日本で広く使用されている農薬であるが、近年、その一部に環境ホルモン作用の疑いが生じ、注目されている。飲料水の安全性を確保するために、低濃度までの水中農薬の測定が必要である。今回、環境ホルモン作用が疑われているメソミル、ベノミル (カルベンダジム)、アルジカルブ、カルバリルに兵庫県で使用されているオキサミル、エチオフェンカルブ、ベンフラカルブ、フラチオカルブ、カルポスルファンおよびカルボフランを加えた 10 農薬を選び LC/ESI/MS 法による迅速かつ高感度な一斉分析法の検討を行った。また、この方法を用いて兵庫県下の水道水および水道原水中農薬の分析を行った。

[方法] HPLC カラムは Symetry Shield RP18 (3.5 μ m 150 \times 2.1mmI.D.)、LC 装置は HP1100、MS 装置は Finnigan QA を用いた。試料水 500ml を固相カートリッジ (Oasis HLB) に通し、アセトニトリル 5ml、ジクロロメタン 5ml で溶出し、1ml に濃縮したものを分析した。

[結果および考察] LC 移動相はアセトニトリル/蒸留水を用い、アセトニトリル 30% (at 0 min) \rightarrow 100% (at 25 min) \rightarrow 100% (at 30 min) \rightarrow 30% (at 35 min) \rightarrow 30% (at 45 min) で再現性の良い結果を得た。(M+H)⁺ イオンを中心に感度が高い付加イオンを複数選び、検量線の検討を行ったところ、標準溶液においては、直線性および検出感度において良好な結果を得た。試料水への添加回収実験においては、水中のマトリックスの存在がイオン化に影響することが観察され、この影響を低減するため、2 つの選択イオンの面積値の合計から回収率を計算したところ、良好な結果を得た。

本方法を用いて、14 地点における水道水および水道原水の分析を行った結果、水道原水 3 検体からカルベンダジムを、その内 1 検体からカルボフランも検出した。検出した農薬はいずれも低濃度 (0.3ppb 以下) であったので、それぞれの農薬に特徴的なイオン 5、6 種類を選び SIM で定性分析を行い確認した。

Studies of the Simultaneous Analyzing Method of Carbamate Pesticides in Tap Water and Raw Water by LC/ESI/MS

Nobuko Makihata, Tatsuhiko Kawamoto, and Kiyoshi Teranishi
Hyogo Prefectural Institute of Public Health, Japan

Ten carbamate pesticides including four suspected endocrine disruptors such as methomyl, benomyl (carbendazim), aldicarb, and carbaryl were analyzed simultaneously by LC/ESI/MS.

The gradient-elution analysis by using acetonitrile and water as the mobile phase, gave a good reproducibility of the each retention time of the peaks. The two peaks of (M+H)⁺ ion and the other most sensitive adduct ion of the individual pesticides were selected. And then the concentration of each pesticides was calculated from the sum of the selected two peak area.

Using this method, the concentration of the pesticides were determined in the tap water and raw water sampled at the 14 monitoring points of water quality examination in Hyogo Prefecture. Carbendazim in three raw water samples and carbofuran in one sample within the above three samples were detected at low concentration level (less than 0.3ppb). These two pesticides were determined by the SIM analysis of five or six specific ions acquired from each pesticide.