

LC/MS による環境水中のジチオカルバメート系農薬の分析

Analysis of Dithiocarbamates in Environmental Water by LC/MS

ジチオカルバメート系農薬は、野菜や果樹の栽培において広範な病害防除効果があり、安価でもあることから国内外において多く使用されています。この農薬は、カルバミン酸と金属イオンが結合した錯体構造をもち、揮発性が低く熱に不安定であるため、GC や GC/MS による直接測定は困難とされています。従来、酸分解によって生成する二硫化炭素やアルキルアミン類を分析種として定量する方法が用いられてきましたが、元々環境中に存在する成分と識別出来ない問題がありました。そのため、アルカリ分解によって生成するカルバミン酸をメチル誘導体化した後、HPLC で測定する方法が提案されています。本報では、アルカリ分解によって生じるカルバミン酸を分析種とし、イオン交換モードを用いて LC/MS により測定する方法について紹介します。

亜鉛及びマンガンの錯形成体であるジラム、ジネブ、マネブ、マンゼブ、ポリカルバメートの 5 種を測定対象としました。金属錯体からカルバミン酸へのアルカリ分解は、試料溶液に、アルカリ EDTA 溶液 (EDTA・2Na を含む水酸化ナトリウム水溶液)、L-システイン水溶液を加えて反応させる方法で行いました (図 1)。アルカリ分解により、ジラムからはジメチルジチオカルバメート (DMDC)、ジネブ、マネブ、マンゼブからはエチレンビスジチオカルバメート (EBDC) の各カルバミン酸が生

成します。また、ポリカルバメートからは、DMDC と EBDC が 2:1 のモル比で生成します (図 2)。

分析カラムには、TSKgel SuperIC-Anion HS (2.0 mmI.D. × 7.5 cm (特注サイズ)) を使用しました。溶離液には、pH9.5 に調整した炭酸アンモニウム水溶液 / アセトニトリル混合溶媒を使用し、塩濃度グラジエント溶離により分離しました。アルカリ分解処理後の試料溶液中には、L-システイン、EDTA、ナトリウムイオンの不揮発性成分が含まれています。検出器の汚染を防ぐため、分析種のみが検出器内部に導入されるようにグラジエント溶離条件と検出器への導入時間を最適化し、DMDC と EBDC が溶出する画分のみ (4~7 分、10.5~17 分) を検出器に導入しました (図 3)。検出器には、TripleTOF® 5600+ (SCIEX) を使用し、ESI (ネガティブ) でイオン化、MS/MS モードで検出しました。分析条件を表 1 に示します。

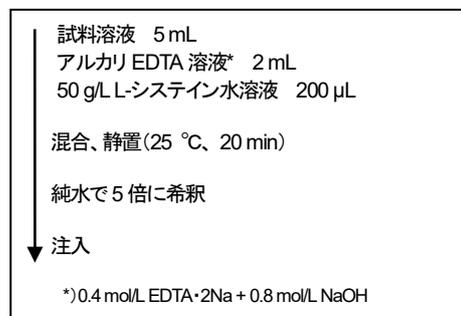


図 1 アルカリ分解前処理の手順

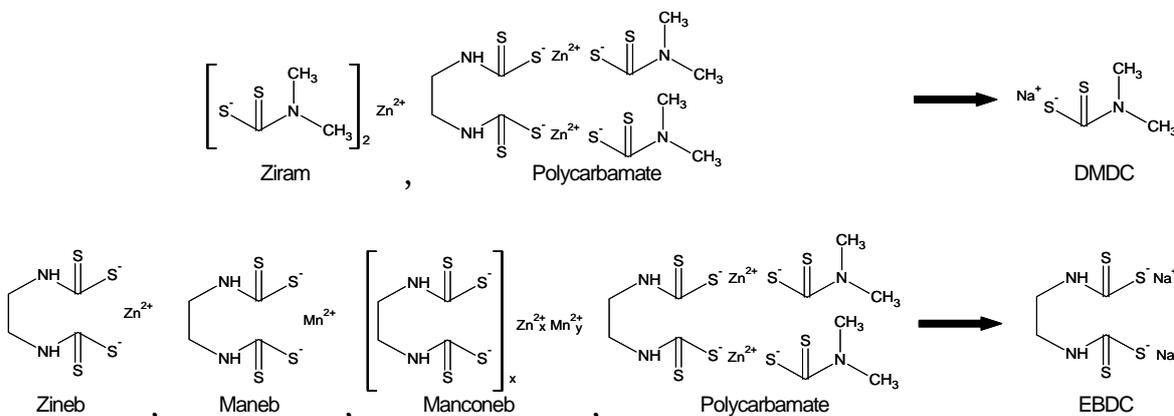


図 2 ジチオカルバメート系農薬のアルカリ分解

DMDCとEBDCの標準物質を用いて本法の定量性を確認しました。検量線は、0.5~50 µg/Lの濃度範囲において良好な直線性が得られ、10σ法により算出した定量下限値は、DMDCとして0.2 µg/L、EBDCとして0.1 µg/Lでした。ジチオカルバメート系農薬の水質管理目標値(CS<sub>2</sub>換算で5.0 µg/L)は、各ジチオカルバミン酸に換算すると7.0~8.0 µg/Lに相当し、目標値の1/10値の定量に十分な感度が得られていることが確認出来ました。また、濃度1.0 µg/Lにおける再現性は、いずれもRSD(n=10)4.0%以下でした。

上記の水質管理目標値を各ジチオカルバメート系農薬に換算すると、ジラム:10.1 µg/L、ジネブ:9.1 µg/L、マネブ:8.7 µg/L、マンゼブ:10.6 µg/L、ポリカーバメート:19.0 µg/Lに相当します。水道水及び河川水をテスト試料とし、各ジチオカルバメート農薬を管理目標値の1/5~10倍の濃度である2.0及び100 µg/Lに添加した試料を用いて、本分析法による添加回収率を確認しました。その結果、試料中に含まれる無機イオンや有機化物等の夾雑成分によるイオン化阻害やイオン化増幅の影響は認められず、いずれも回収率85~105%、RSD(n=5)7%以下の結果が得られました。

#### 参考文献

- 1) 小村雅男, 第13回日環協環境セミナー全国大会要旨集, pp75-78, 2005.

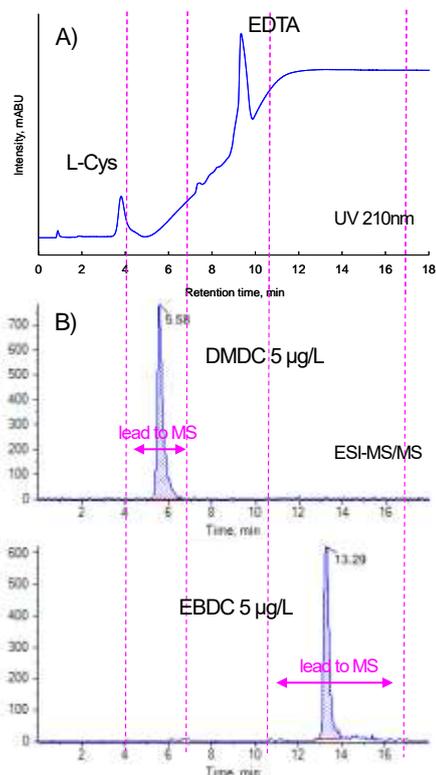


図3 各分析種のクロマトグラム  
A: アルカリ分解処理溶液(UV 210 nm 検出)  
B: DMDC、EBDC(MS 検出)

表1 分析条件

Column : TSKgel Super IC-Anion HS (2.0 mm I.D. × 7.5 cm, 3.5 µm)
Eluent : A; 5 mmol/L NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH 9.5)/CH <sub>3</sub> CN=80/20
B; 100 mmol/L NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (pH 9.5)/CH <sub>3</sub> CN=80/20
Gradient : B conc.( 0-2 min) 0% → (6 min) 50% → (8-18 min) 40% → (19 min) 0%
Flow rate : 0.2 mL/min
Column temp. : 40 °C
Injection vol. : 5 µL
Lead to MS : 4-7 min, 10.5-17 min
Instrument : TripleTOF 5600* (SCIEX)
Ionization : ESI
Polarity : negative
m/z : DMDC ; 120>76 EBDC ; 211>177

品番	品名	粒子径	カラムサイズ
特注サイズ	TSKgel Super IC-Anion HS	3.5 µm	2.0 mm I.D. × 7.5 cm

\*)本製品については担当営業にお問合わせ下さい。



※ "TSKgel"は日本における東ソー株式会社の登録商標です。  
 ※ "TripleTOF"は AB Sciex Pte. Ltd. の登録商標です。  
 ※ 掲載のデータ等はその数値を保証するものではありません。お客様の使用環境・条件・判断基準に合わせてご確認ください。