

カーバメイト剤のSep-Pak C18カートリッジによる分離と質量分析

メタデータ	言語: jpn 出版者: 日本法中毒学会 公開日: 2013-08-27 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 服部, 秀樹, 山田, 高路, 鈴木, 修, ?, 俊亭 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10271/1673

10

カーバメイト剤のSep-Pak C₁₈カートリッジによる分離と質量分析

愛知医大 〇服部秀樹, 山田高路
浜松医大 鈴木 修, 刘 俊亭

ISOLATION WITH SEP-PAK C₁₈ CARTRIDGES AND MASS SPECTROMETRY OF SOME CARBAMATES

Hideki Hattori, Takamichi Yamada,
Osamu Suzuki* and Junting Liu*.

Department of Legal Medicine, Aichi Medical University and
*Department of Legal Medicine, Hamamatsu University School
of Medicine

1. はじめに

カーバメイト剤は有機リン剤と共に有機合成殺虫剤の代表的なものであり、法医学上よく問題となる農薬である。今回の報告では従来の方法よりもはるかに簡易迅速なSep-Pak C₁₈カートリッジによる分離とワイドボアキャピラリーガスクロマトグラフィー (GC) において良好な結果を得、さらに正イオン電子衝撃 (PEI) 法、正イオン化学イオン化 (PIC1) 法、ならびに負イオン化学イオン化 (NIC1) 法による各マススペクトルを測定したので報告する。

2. 実験方法

使用したカーバメイト剤は、MTMC, MIPC, methomyl, XMC, MPMC, PHC, BPMC, carbofuran, NACの9種類であり、それぞれの純品を各メーカーより入手した。Sep-Pak C₁₈カートリッジはWaters社製、使用したカラムはSupelco製フーズドシリカワイドボアキャピラリーカラムSPB-5で、10m×0.53mm、膜厚1.5μmである。健康人より採取した尿と血漿、さらに全血を添加実験試料として使用した。

Sep-Pak C₁₈カートリッジの前処理として、10mlクロロホルム、10mlアセトニトリル、10mlアセトニトリル/蒸溜水(1:1)、最後に10mlの蒸溜水を通す。カーバメイト剤を添加した人体試料1mlに9mlの蒸溜水を加えよく攪拌する。この試料をカートリッジにゆっくり流し(5ml/分以下)、さらに10ml蒸溜水を流しカートリッジを洗浄する。最後に3mlクロロホルムを流し、カーバメイトを溶出する。水層を除去し、有機層を窒素気流下で蒸発乾固し、残渣を0.1mlアセトニトリルに溶かし、GC分析に供する。

ヒト腎、肝、脳組織からのカーバメイト剤の抽出法も検討し、次のように設定した。すなわち組織1gにカーバメイト剤を含む蒸溜水4mlを加え、さらに7ml 0.4N過塩素酸溶液を加え、ホモゲナイズし、3000回転、10分遠沈し、上清を得る。沈澱にもう一度7ml 0.4N過塩素酸溶液を加え、ホモゲナイズ、遠沈を繰返し、上清を前回の上清に加える。この上清液をSep-Pak C₁₈カートリッジに通し、それ以後の操作は前述の通りである。

GC分析は島津GC-4CMガスクロマトグラフを用い水素炎検出機を用いて行った。ワイドボアキャピラリーGCはカラム温度110~180℃5℃/分の昇温で行った。注入口温度は185℃、窒素流量については20ml/分である。

マススペクトルの測定にはJMS-DX303を使用し、直接導入にて行った。質量分析 (MS) 条件は加速電圧3kV、イオン化電流300μA、セパレーター温度280℃、イオン源温度240℃である。イオン化電圧はPEI法で70eV、PIC1ならびにNIC1法では200eV、反応ガスメタン、イオン化室圧1Torrである。

3. 結果

図1に示すように9種類のカーバメイト剤のGC上の分離は比較的良好であったが、MIPCとmethomyl、PHCとBPMCは重複して出現した。尿、血漿、全血に添加したカーバメイト剤の回収率はいずれも100%に近く良好であった。薬剤を添加しない抽出物のバックグラウンドには、不純ピークの出現は殆どなかった。腎、肝、脳組織についての添加回収実験においても回収率は60%以上であり、バックグラウンドもきれいであった。

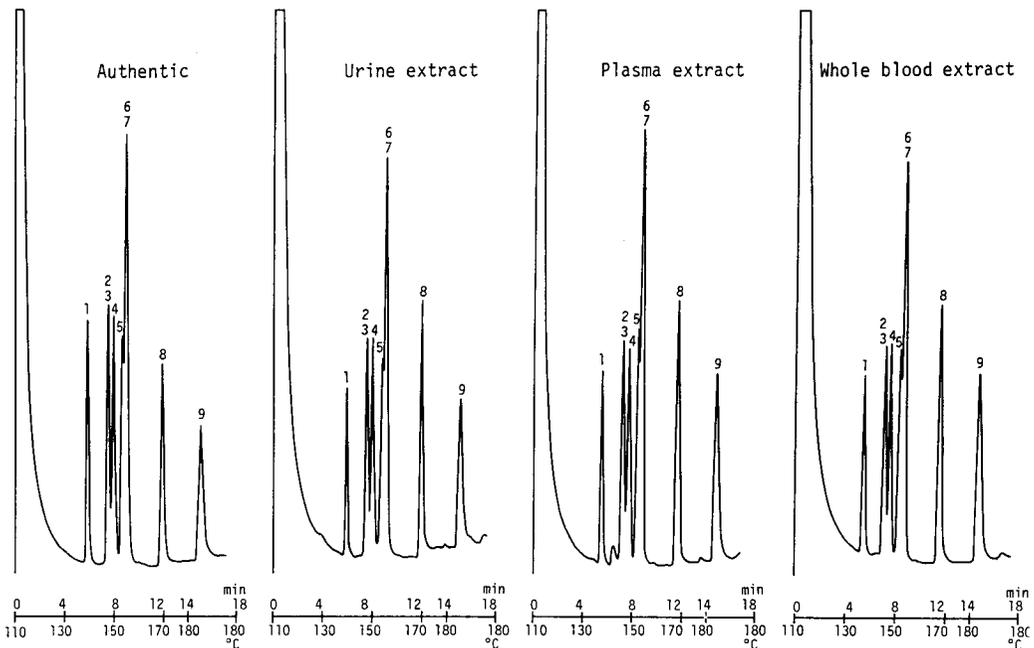


図 1. Sep-PakC₁₈カートリッジ分離によるカーバメイト剤のワイドボアキャピラリーGC.
 1, MIMC; 2, MIPC; 3, methomyI; 4, XMC; 5, MPMC;
 6, PHC; 7, BPNC; 8, carbofuran; 9, NAC.

PIE Iマススペクトルでは分子イオンは一般に小さく、 $[M-58+H]^+$ イオンが比較的強く現れた。PIC I法では $[M+H]^+$ 、 $[M-58+2H]^+$ 、 $m/z 58$ の各イオンが出現した。NIC I法では分子イオン領域よりもはるかに高質量領域にピークを認め、これは $[M-58]^+$ が2量体化して出現したものと推定された。

4. 考察

我々の実験では、最終的にSep-Pak C₁₈カートリッジよりカーバメイト剤を溶出するのにクロロホルム3 μ lを用いた。従来溶出溶媒としてメタノールやアセトニトリルが一般的に用いられていた^{1), 2)}。クロロホルムを用いる理由として、第一にクロロホルムの方がバックグラウンドの不純ピークが少ない事、第二に窒素気流下にて蒸発乾固するのにクロロホルム3 μ lの場合は約15分程度しかかからないのに対し、アセトニトリルやメタノールでは2時間以上もかかる事による。

9種類のカーバメイト剤の各モードのマススペクトルを測定した結果、PIE IとPIC I法における $m/z 58$ のピークは薬物スクリーニングの際の示標として利用できるものと思われる。

SUMMARY

A rapid method for isolation of 9 carbamates from human samples with Sep-Pak C₁₈ cartridges, before wide-bore capillary gas chromatography, is presented. The pesticide-containing sample, after dilution with water was applied to cartridges, washed with water and eluted with chloroform. Mass spectra in the positive ion electron impact, positive ion chemical ionization and negative ion chemical ionization modes were also presented for the 9 carbamates.

5. 文献

- 1) R. J. Bushway, J. Chromatogr., 211, 135 (1981).
- 2) A. S. Jones, L. A. Jones and F. L. Hastings, J. Agric. Food Chem., 30, 997 (1982).