

トリプル四重極型LC/MS/MSを用いた水道水中グルホシネート、グリホサート、AMPAの分析

川上 和宏

ユーザーベネフィット

- ◆ グルホシネート、グリホサート、AMPAを誘導体化した後、直接分析が可能です。
- ◆ 水質管理目標設定項目として定められた目標値の1/100以下の濃度（0.2 µg/L）の分析が可能です。
- ◆ 水道水中においても良好な回収率で分析可能です。

■はじめに

グルホシネートはアミノ酸系除草剤として、グリホサートは茎葉処理除草剤として広く使用されており、グリホサートは、土壌中や水中で代謝されるとアミノメチルリン酸（AMPA）が生成します。

2021年3月現在、グルホシネート、グリホサート、AMPAについては、厚生労働省が定めている水質管理目標設定項目の農薬類（目標15）に含まれており、目標値として、グルホシネートが0.02 mg/L、グリホサート、AMPAが2 mg/Lと定められています。また、分析方法については、水質管理目標設定項目検査方法の別添方法22¹⁾において「誘導体化-固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法」が定められています。

今回は、LCMS-8050を使用して、別添方法22で定められている固相抽出による濃縮過程を行わない、グルホシネート、グリホサート、AMPAの分析例をご紹介します。3成分とも目標値の1/100以下の濃度（0.2 µg/L）で良好な添加回収率が得られ、精度よく分析可能であることを確認しました。

■試料の誘導体化

別添方法22に従い、塩基性条件下でクロロギ酸-9-フルオレニルメチル（FMOC-Cl）を用いて誘導体化しました。図1に誘導体化したグルホシネート、グリホサート、AMPAの構造式を示しました。また、図2に誘導体化フロー図を示しました。

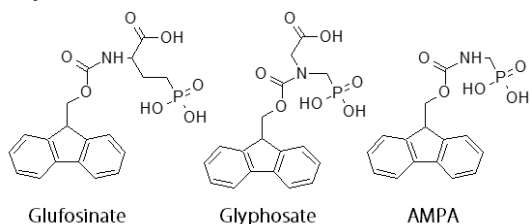


図1 各FMOC誘導体の構造

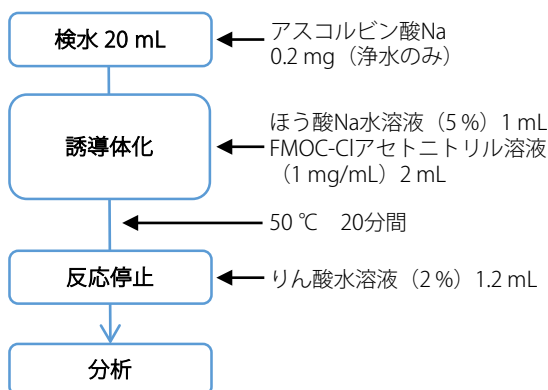


図2 誘導体化フロー図

■グルホシネート、グリホサート、AMPAのMRMクロマトグラム

グルホシネート、グリホサート、AMPAの混合標準溶液（各0.1 µg/L）を図2の誘導体化フローに従って誘導体化しました。その試料を、表1に示した条件により測定したMRMクロマトグラムを図3に示しました。3成分とも目標値の1/100以下の濃度においても十分に検出可能であることを確認しました。

表1 分析条件

[HPLC conditions] (Nexera™ X3)	
Column	: Mastro™ 2 C18 (Shimadzu GLC) (100 mm × 2.0 mm I.D., 3 µm) P/N: 370-01005-64
Mobile phases	: A) 5 mmol/L Ammonium acetate in H ₂ O B) Acetonitrile
Gradient Program	: B 5 % (0 min) – 50 % (7.00 min) – 95 % (7.01 – 11 min) – 5 % (11.01 – 13 min)
Flow rate	: 0.25 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection volume	: 20 µL
[MS conditions] (LCMS-8050)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Probe Voltage	: -3 kV
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
DL temp.	: 150 °C
Heat Block Temp.	: 400 °C
Interface Temp.	: 300 °C
MRM transition	: Glufosinate <i>m/z</i> 402.10 > 180.10 Glyphosate <i>m/z</i> 390.05 > 168.05 AMPA <i>m/z</i> 332.05 > 110.05

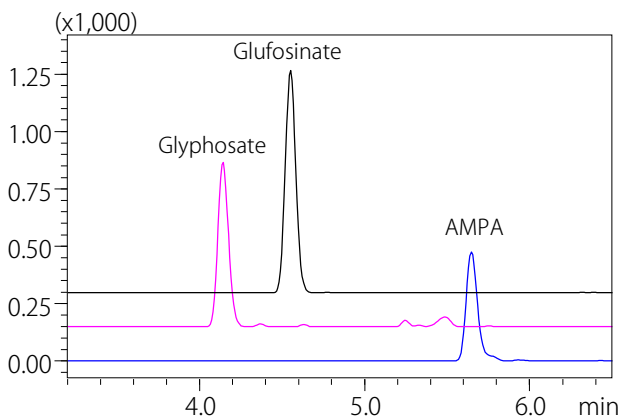


図3 各成分のMRMクロマトグラム (各0.1 µg/L)

■ グルホシネート、グリホサート、AMPAの検量線

図4にグルホシネート、グリホサート、AMPAについて0.1~3 µg/L (4点) の各濃度範囲における検量線を示しました。各検量線の寄与率 (r²) は、3成分ともにr²>0.998となり、各検量線において良好な直線性が確認されました。

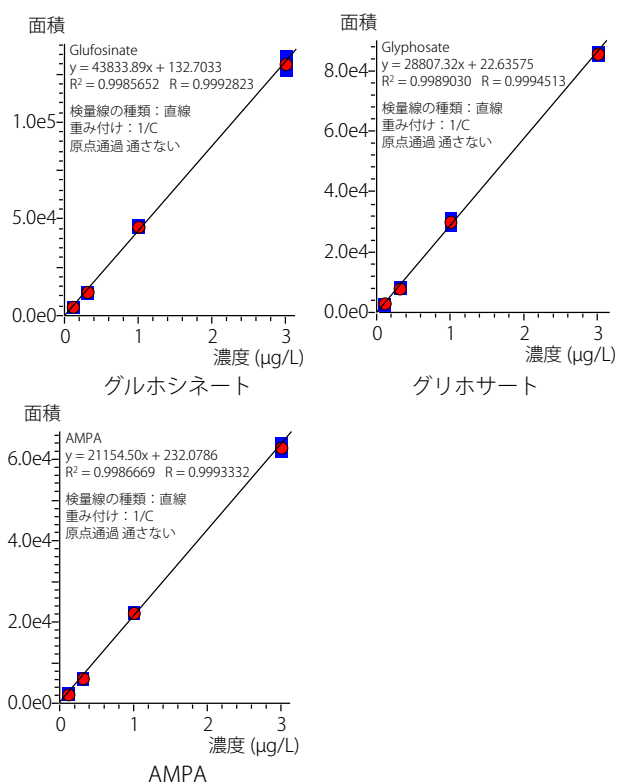


図4 各成分の検量線

■ 水道水の分析

水道水 (神奈川県) を用いて添加回収試験を行いました。採水した水道水は、アスコルビン酸Naを添加して脱塩素処理を行いました。グルホシネート、グリホサート、AMPAの濃度が 0.2 µg/Lになるよう添加した水道水を調製し、図2の誘導体化フローに従って誘導体化しました。

水道水への添加回収試験結果を表2に示しました。また、図5に水道水および水道水に各成分0.2 µg/L添加した試料の各MRMクロマトグラムを示しました。

添加回収率はグルホシネート：97%、グリホサート：91%、AMPA：89%となりました。また、併行精度 (濃度%RSD) は3成分とも10%未満を満たし、いずれも良好な結果となりました。以上より水道水試料においても精度よく分析できることを確認しました。

表2 水道水への添加回収試験結果 (n=5)

成分	添加回収率 (%) (0.2 µg/L)	併行精度 (濃度%RSD)
グルホシネート	97	2.0
グリホサート	91	6.3
AMPA	89	4.0

LCMSおよびNexeraは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。Mastrolは、株式会社島津ジーエルシーの商標です。

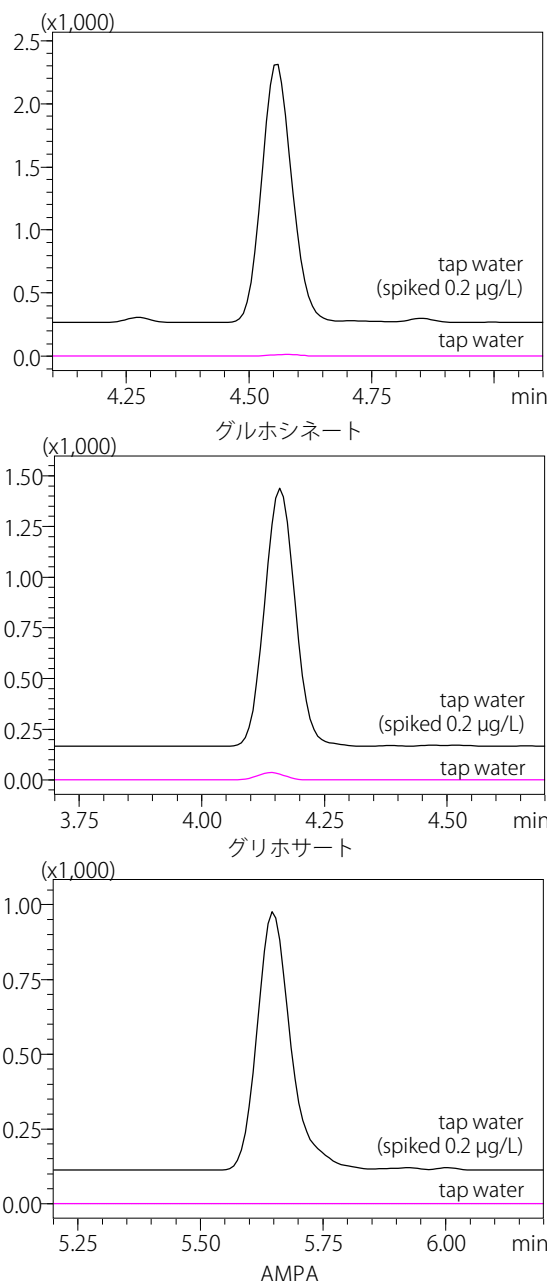


図5 水道水および添加水道水の各MRMクロマトグラム

■ まとめ

- LCMS-8050を用いた分析で、水質管理目標設定項目で定められた目標値の1/100以下の濃度 (0.1 µg/L) において十分な感度が得られました。
- 水道水試料に対する添加回収試験では良好な回収率および再現性が得られたことから、誘導体化後、別添方法22で定められている固相抽出を行わない本手法において、水道水中のグルホシネート、グリホサート、AMPAを精度良く分析することができます。

<参考文献>

- 1) 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について (平成15年10月10日健水発第1010001号 [最終改正令和2年3月30日薬生水発0330第1号]) 別添4 水質管理目標設定項目の検査方法