

発表日	平成 29 年 10 月 25 日 (水)	発表形式	講演
所属・氏名	環境科学研究所 小森 陽昇		
発表名称	LC/MS/MS を用いたゴルフ場排水中のホセチル分析法の開発		
ジャンル	環境研究	部門	研究成果

1 はじめに

ホセチルは有機リン系の農薬であり、ゴルフ場等で使用されている。標準分析法としては「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針¹⁾」の中で、メチル誘導体化-ガスクロマトグラフ法が示されているが、前処理に特殊引火物等の取扱いが必要で手間のかかる方法となっている。

ゴルフ場排水と異なり、複雑な夾雑成分(マトリックス)を含まない水道水においては、ホセチルの分析法として LC/MS/MS を用いた方法が示されている²⁾。今回、実際のゴルフ場排水において、LC/MS/MS を用いた簡便かつ迅速なホセチル分析法を検討したところ、良好な結果が得られたので報告する。

2 方法

2-1 前処理操作

標準分析法および LC/MS/MS 法の前処理操作を以下に示す。

標準分析法

試料 10mL に 0.01mol/L しゅう酸 1mL 添加 → 40℃以下で 1mL に減圧濃縮 → イソプロピルアルコール 5mL 添加 → ジアゾメタン・ジエチルエーテル溶液添加 → 15 分放置 → 40℃以下で 5mL に減圧濃縮 → イソプロピルアルコールで 10mL に定容 → GC で測定

LC/MS/MS 法

試料適量を減圧ろ過 → LC/MS/MS で測定

2-2 分析条件

LC 条件を表 1、MS 条件を表 2 に示す。
MS 条件については、まず感度の高い ES+ イオン化法を採用したところ、回収率が安定しなかったため、ES-イオン化法の検討を行った。
使用機種：Waters2695 + Quattro Premier XE

表 1 LC 条件

カラム	XBridge C18 5 μ 、2.1×150mm
移動相	水 85%、MeOH10%、2mM 酢酸アンモニウム 5% (アイソクラティック)
流速	0.2mL/min
注入量	10 μ L
カラム温度	40℃

表 2 MS 条件 (左：ES+、右：ES-)

プレカーサーイオン [m/z] : 111	プレカーサーイオン [m/z] : 109
プロダクトイオン [m/z] : 83	プロダクトイオン [m/z] : 81
イオン源温度 [°C] : 120	イオン源温度 [°C] : 120
脱溶媒ガス流量 [L/h] : 600	脱溶媒ガス流量 [L/h] : 600
コーン電圧 [V] : 20	コーン電圧 [V] : 22
コリジョン電圧 [V] : 10	コリジョン電圧 [V] : 14

3 結果

3-1 MS クロマトグラム

ES+では面積値が 12,362 となっており、ES-の面積値 3,108 に比べて約 4 倍と高感度であった (図 1)。

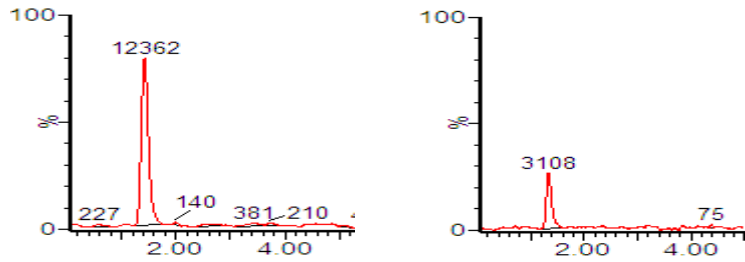


図 1 ホセチル 0.2mg/L 標準液の MS クロマトグラム (左: ES+, 右: ES-)

3-2 添加回収試験

試料中のマトリックスの影響を確認するため、添加回収試験を実施した (表 3)。感度の高い ES+ イオン化法では回収率が安定しなかったため、ES-イオン化法により試験を行ったところ、良好な回収率を得ることができた。

表 3 添加回収試験結果

イオン化法	項目	ゴルフ場A	ゴルフ場B	ゴルフ場C	ゴルフ場D
ES+	設定値(mg/L)	0.100	0.100	0.100	0.100
	実測値(mg/L)	0.178	0.163	0.0972	0.149
	回収率(%)	178	163	97	149
ES-	設定値(mg/L)	0.200	0.200	0.200	0.200
	実測値(mg/L)	0.211	0.228	0.199	0.220
	回収率(%)	106	114	99	110

3-3 検量線および装置検出下限 (IDL)

ES-における検量線を図 2 に、繰返し試験結果を表 4 に示す。検量線は決定係数が 0.998 以上と良好な直線性を示し、繰返し試験による IDL は 0.04mg/L であった。

定量下限値は 0.20mg/L であり、ホセチルの暫定指導指針値である 23mg/L の 1/100 を満足していた。

表 4 繰返し試験結果 (単位: mg/L)

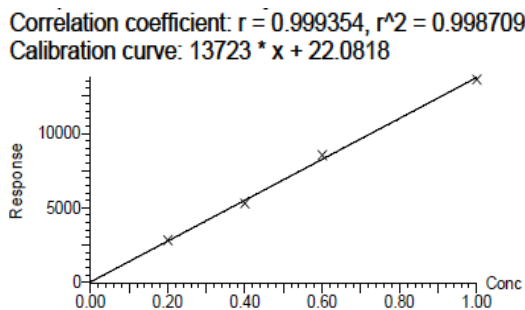


図 2 検量線 (0.2~1.0mg/L)

試料濃度	0.200
結果 1	0.212
結果 2	0.232
結果 3	0.232
結果 4	0.236
結果 5	0.236
平均値	0.230
標準偏差	0.0100
IDL	0.0428

4 まとめ

LC/MS/MS を用いた簡便かつ迅速なホセチル分析法の検討を行ったところ、マトリックスを多く含むゴルフ場排水であっても、問題なく分析できることが確認できた。標準分析法に比べて前処理に要する時間を削減できたほか、危険な作業を必要とせず、装置や器具等はもともと研究所で保有しているものを活用したことから、追加費用をかけずにホセチルを安全かつ効率的に分析することが可能となった。

文献

- 1) ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針(平成 2 年 5 月 24 日環水土第 77 号)
- 2) 水質管理目標設定項目の検査方法(平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号)

【共同研究者】環境科学研究所 小宇佐 友香