

SPME-GC/MS、LC-MS/MS を使った一斉分析による農薬の迅速検出法

水質センター 検査課

1 はじめに

平成 28 年、埼玉県桶川市を流れる荒川水系の江川にて魚が多数へい死する水質事故が発生した。事故現場の水から使用禁止農薬であるエンドスルファンが検出され事故原因者が特定された。当センターでも羽根倉橋の水を分析し最大 0.00019mg/L 検出した。

当局では液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計などを配備し、水質事故原因物質の特定に力を入れているが、定性と同時に定量も可能な方法があれば事故時の対応により貢献することができる。農薬類の定量分析方法は、物質により固相抽出などの前処理が必要であり、測定に時間がかかってしまう。そこで本研究では、迅速に多数の農薬を高感度で検出及び定量可能な分析方法の確立を目的として実験を行った。

2 実験方法

分析方法として、前処理を自動で行う固相マイクロ抽出-ガスクロマトグラフ質量分析計 (SPME-GC/MS) を用いた方法と前処理を省き試料を直接注入できる液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) を用いた方法の 2 つの分析方法を検討した。

SPME-GCMS 法では「水質管理目標設定項目の検査方法」の別添方法 5 の固相抽出-GC/MS で分析を行う農薬を中心に 103 物質(代謝物、オキソソ体及び異性体を含む。)、LC-MS/MS 法では別添方法 18 の固相抽出-LC/MS 法や別添方法 20 の直接注入-LC/MS 法で分析を行う農薬を中心に 103 物質 (オキソソ体を含む。) を対象とした。繰り返し試験を行うことで、検出可能な物質を確認した。検量線の直線性がとれるものに関して真度、併行精度の算出を行った。水質事故時の分析法であることを考慮し、上水試験方法で定量可能とされる範囲 (真度 70% から 120% まで、併行精度 20% 以下) を拡張し、真度 50% から 150% まで、併行精度 30% 以下の範囲に収まれば定量可能と評価した。

また、水源河川の試料を採取して分析方法の検証を行った。

3 実験結果

SPME-GC/MS 法では 103 物質中、検出不能だった 5 物質を除き 98 物質が検出可能だった。そのうち、一般的に定量可能とされる真度 70% から 120% まで、変動係数 20% 以下のものは 15 物質、真度 50% から 150% まで、変動係数 30% 以下のものは 34 物質であり、合計 49 物質が定量可能と評価された。

また、LC-MS/MS 法では 103 物質中、検出不能だった 6 物質を除き 97 物質全てが定量可能と評価された。分析時間も SPME-GC/MS 法では 1 サンプル当たり約 2 時間、LC-MS/MS 法で約 20 分であり、水質事故時の分析方法として短時間で有効的なものであることが分かった。

水源河川の試料による検証実験を行ったところ、SPME-GC/MS 法と LC-MS/MS 法の 2 つの方法で 13 物質の農薬を検出することができた。このことから事故発生時においても農薬類を検出、定量することが可能であることが示唆された。