

平成 25 年度厚生労働科学研究費補助金（厚生労働科学特別研究事業）
「水道水質検査における対象農薬リスト掲載農薬のうち標準検査法未設定の
農薬類の分析法開発」
分担研究報告書

グルホシネートの分析法開発

誘導体化 - 液体クロマトグラフ - 質量分析計による一斉分析法及び
液体クロマトグラフ - 質量分析計による一斉分析法

研究分担者	鈴木俊也	東京都健康安全研究センター	薬事環境科学部
研究協力者	平林達也	大阪市水道局水質試験所	
	木下輝昭	東京都健康安全研究センター	薬事環境科学部
	小杉有希	東京都健康安全研究センター	薬事環境科学部

研究要旨

対象農薬リスト掲載農薬のうち標準検査法未設定のグルホシネートの分析法開発を行った。クロロギ酸 9-フルオレニルメチル (FMOC) で誘導体化後、LC/MS/MS 法で分析する方法 (FMOC-LC/MS/MS) とイオン交換カラムを使用し、誘導体化せずに LC/MS/MS で分析する方法 (DI-LC/MS/MS) について検討した。また、両方法共に、グルホシネートと同系統の除草剤であるグリホサート及びその代謝物のアミノメチルリン酸 (AMPA) が同時に分析可能かどうかについても調べた。

FMOC-LC/MS/MS の場合には、グルホシネートの定量下限値は目標値の 1/100 に相当する濃度 0.0002 mg/L を精度良く分析することが可能であった。また、本法により、グリホサート及び AMPA も目標値の 1/100 値を十分に測定することが可能であった。本法は、添加回収率 (真度) 及び併行精度ともに、水質検査の妥当性評価ガイドラインの評価目標を満たすことがわかった。また、グルホシネートの FMOC 誘導体は、ODS 系の固相カラムに吸着させることにより、濃縮可能であることがわかった。

DI-LC/MS/MS の場合には、グルホシネートの定量下限値は目標値の 1/10 に相当する濃度 0.002 mg/L で、1/100 値を精度良く測定することができなかった。一方、グリホサート及び AMPA は目標値の 1/100 値を十分に測定することが可能であった。本法は、添加回収率 (真度) 及び併行精度ともに、水質検査の妥当性評価ガイドラインの評価目標を満たすことがわかった。

以上のことから、FMOC-LC/MS/MS 及び DI-LC/MS/MS は標準検査法になり得るものと考えられるが、本法を標準検査法とするためには、今後、室間精度等のバリデーションを実施し、妥当性や汎用性について評価する必要がある。

A . 研究目的

本研究では、対象農薬リスト掲載農薬のうち標準検査法未設定のグルホシネートの分析法を開発することを目的とした。この農薬の分析法については、既にGC/MS、LC/MSあるいはLC/MS/MSによる分析が報告されているが、ここでは、クロロギ酸 9-フルオレニルメチル (FMOC) で誘導体化後、LC/MS/MS 法で分析する方法 (FMOC-LC/MS/MS) とイオン交換カラムを使用し、誘導体化せずに LC/MS/MS で分析する方法 (DI-LC/MS/MS) について検討した。なお、FMOC 誘導体化を用いる方法の場合には、固相抽出 (SPE) による濃縮法についても検討した。また、両方法共に、グルホシネートと同系統の除草剤であるグリホサート及びその代謝物のアミノメチルホスホン酸 (AMPA) が同時に分析可能かどうかについても調べた。

また、平成 25 年 10 月から「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」が適用されたことにより (厚生労働省、2012)、機器分析による全ての水道水質検査において、分析精度がガイドラインの目標を満たすかどうかを確認する必要がある。そこで、本研究では、同ガイドラインに従った妥当性評価を実施した。

B . 研究方法

1. 対象物質

グルホシネートは、アミノ酸系の除草剤で、その作用機序は、植物のアミノ酸合成阻害である。本農薬の性状等を表 1 に示した。なお、グルホシネートの代謝物として、3-メチルホスフィニコプロピオン酸 (MPPA) や N-アセチル-L グルホシネート (NAG) が知られているが、本研究では、グルホシネートのみを対象とした。

表 1. グルホシネートの基本的情報と各物性値^{*1}

化学名	(±)-2-アミノ-4-(ヒドロキシメチルホスフィニル)ブタノアート
分子式	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₄ P
分子量	198.2
CAS NO.	77182-82-2
外観	白色結晶粉末
融点	215-218
沸点	熱分解のため測定不能
蒸気圧	< 3.1 × 10 ⁻⁵ (50)
水溶解度	> 500 g/L (20)
土壌吸着係数	102 - 788 (25)
オクタノール/水分配係数	-4.01 (25、pH7)
密度	1.32 g/cm ³ (23)
加水分解性 (半減期)	30 日間以上 (25、暗所)
水中光分解性 (半減期)	95 日、北緯 35° (東京) の春期太陽光換算で 3 年以上 (1200 日)

*1 農林水産消費安全技術センターより引用 (2012 年 7 月 24 日現在)

<http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/glufosinate/>

2. 標準品・試薬・器具

2.1 Fmoc-LC/MS/MS

(1) 精製水

水道水をミリ-Q SP standard (Millipore 製) により精製したもの

(2) アセトニトリル

液体クロマトグラフ用のもの

(3) 農薬標準品

グルホシネートアンモニウム及び AMPA はシグマアルドリッチ、グリホサート及び Fmoc は和光純薬製のもの

(4) その他の試薬

アスコルビン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、塩化アンモニウム、ギ酸及びチオ硫酸ナトリウムは特級品のもの

(5) 5%ホウ酸溶液

4 ホウ酸ナトリウム 5 g を精製水に溶かして 100 ml としたもの

(6) 2%リン酸 (v/v)

(7) Fmoc 溶液

Fmoc 0.1 g をアセトニトリルに溶かして 100 ml としたもの

(8) 固相カラム

Inert Sep C18 (200 mg、3 ml、GL サイエンス製)、Bond Elute-ENV (200 mg、3 ml、Agilent-Technologies 製) 及び Sep-Pak Vac C18 (200 mg、3 cc、Waters 製) のもの

(9) 試験管

ポリプロピレン製 (15 ml) のもの

(10) オートサンプラー用サンプル瓶

ガラス製 (1.5 ml、スクリューキャップ) のもの

2.2 DI-LC/MS/MS

(1) 精製水

水道水を Elix UV 10 で精製後、Milli-Q Gradient (Merck Millipore 製) により精製したもの

(2) ギ酸

LC/MS/MS 用（和光純薬工業製）のもの

(3) 農薬標準品

グルホシネートアンモニウム、グリホサート及び AMPA は和光純薬工業製のもの

(4) 脱塩素処理剤

アスコルビン酸ナトリウムは特級品のもの

(5) 使用器具

メスフラスコはガラス製のもの

(6) オートサンプラー用サンプル瓶

ガラス製（1.5 ml、スクリュウキャップ）のもの

3. 標準液の調製

各農薬の標準品 10 mg を秤量してメスフラスコに採り、精製水で 10 ml に定容して標準原液を調製した（各 1000 mg/L）。また、各標準原液の適量をメスフラスコに採り、精製水で適宜希釈して農薬混合標準液を調製して試験に用いた。

4. 水試料

FMOC-LC/MS/MS の場合には、水道水、地下水及び水道原水（河川水）を洗浄済みのポリエチレン瓶に採取したものを用いた。水道水（残留塩素濃度約 0.2 - 0.5 mg/L）の場合には、試料 1 L につき、脱塩素処理剤としてアスコルビン酸ナトリウムを 10 mg 添加した。なお、脱塩素処理剤による分析への影響を調べるため、アスコルビン酸ナトリウムの他に、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウムまたは塩化アンモニウムを使用した。

DI-LC/MS/MS の場合には、水道原水及び水道水（残留塩素濃度約 0.4 - 0.5 mg/L）を洗浄済みのガラス瓶に採取し、実験に用いた。

5. 試験溶液の調製

FMOC-LC/MS/MS の場合には、水試料 10 ml をポリプロピレン製の試験管に採り、5% ほう酸溶液 0.5 ml、FMOC 溶液 1.0 ml を加え、よく攪拌した後、50 °C で 20 分間加温した後、室温に冷却し、2% リン酸を 0.6 ml 加え、これを試験溶液とした。

DI-LC/MS/MS の場合には、水道原水はメンブランフィルター（孔径 0.22 μm、PTFE 製）でろ過したものを、水道水はアスコルビン酸ナトリウムで脱塩素処理したものを試験溶液とした。

6. 分析条件の最適化

LC/MS/MS は、FMOC-LC/MS/MS の場合には Waters 2695 Separation module-Ultima PT（ジャスコインターナショナル）及び Waters UPLC-Xevo TQMSD を、DI-LC/MS/MS の場合には LC/MS8030Plus（島津製作所）を用い、それぞれの分析条件の最適化を行った。すなわち、農薬の混合溶液を用いて、スキャンモードにより各農薬の ESI ネガティブイオンモードのマススペ

クトルを測定し、最も強度の強いイオンを MRM モードにおけるプリカーサイオンとして選択した。ついで、選択したプリカーサイオンから得られるプロダクトイオンのスキャンを行い、最も強度の強いイオンを定量イオンとして、2 番目に強度の強いイオンを確認（定性）イオンとして選択した。

7. SPE 条件の検討

FMOC-LC/MS/MS の場合には、試験溶液（農薬濃度 0.1 mg/L）100 ml を調製し、そのうちの 10 ml ずつを一つの固相カラムに負荷し、溶出液 10 画分を得た。各画分中の農薬の濃度を測定することにより、各農薬の破荷量を求めた。一方、SPE からの農薬の FMOC 誘導体の溶出条件については、試験溶液（農薬濃度 0.1 mg/L）20 ml を負荷した固相カラムを調製し、溶出液をアセトニトリル - 5mM 酢酸アンモニウム溶液（1.5 ml）とし、アセトニトリルの濃度を変えることにより、溶出液中のアセトニトリルの至適濃度を求めた。

8. 分析法の妥当性評価

8.1 検量線の作成

農薬混合標準液を精製水に添加し、4 つ以上の検量線用標準液を調製した。また、検量線用ブランクとして、農薬混合標準液を未添加の精製水を用いた。検量線用標準液及び検量線ブランクは、上記 4 試験溶液の調製と同様に操作した後、LC/MS/MS 分析を行い、農薬の濃度と検量線用標準液中の農薬のプロダクトイオンのピーク面積を用いて検量線を作成した。

8.2 空試験

精製水を一定量とり、上記 4 試験溶液の調製と同様に操作して農薬の濃度を求めた。

8.3 添加回収率及び併行精度

添加回収率は、農薬を添加した水試料から得られた試験溶液中の農薬のプロダクトイオンのピーク面積から、農薬を添加していない水試料から得られた試験溶液中の農薬のプロダクトイオンのピーク面積を差し引いた後、作成した検量線より求めた濃度を添加濃度で除すことにより算出した。

C. 結果と考察

1. 分析条件の最適化

1.1 FMOC-LC/MS/MS

最適化により決定した対象農薬の FMOC 誘導体の LC/MS/MS の分析条件を表 2 及び 3 に示す。また、農薬の濃度が 0.001 mg/L の混合標準液（20 μ L 注入）の LC/MS/MS クロマトグラムを図 1 に示す。本分析条件下、いずれの農薬についても良好なピーク形状と分離が可能であった。

カラム充填剤の粒径と対象農薬の FMOC 誘導体の分離について、粒径 5 μ m のカラム用の移動相の条件で、粒径 2 μ m 未満のカラムを用いて分析した場合、グルホシネート-FMOC 誘導体の分離は良好であったが、グリホサート及び AMPA の FMOC 誘導体のピークはテーリングが認められ、良好な分離ができなかった。対象農薬の FMOC 誘導体の一斉分析に際しては、酢酸アンモニウム-アセトニトリル（またはメタノール）を移動相とした場合には、粒径が 5 μ m 程度のカラ

ムを使用した方が良いと考えられる。

表2. FMOC-LC/MS/MS 一斉分析条件

項目	設定値
カラム	Capcell Pak C18 (2.0 mm I.D. × 150 mm、 粒径 5 μm、 資生堂)
移動相 A	5 mM 酢酸アンモニウム水溶液
移動相 B	アセトニトリル
グラジエント条件	移動相 B20% (0 - 5 min) - リニアグラジエント - 移動相 B90% (15 - 20 min) - 移動相 B20% (20.1 - 29 min)
LC	
流速	0.20 ml/min
カラム温度	40 °C
サンプルクーラー温度	5 °C
注入量	20 μL
イオン化法	ESI 法 (ネガティブイオンモード)
プローブ電圧	-2.5 kV (ESI ネガティブ)
MS	
ネブライザーガス流量	540 L/hr
コーンガス流量	83 L/hr
脱溶媒部度	400 °C
イオン源温度	120 °C
データ取り込み時間	0.1 sec

表3. FMOC-LC/MS/MS 一斉分析条件

ID	農薬名	保持時間 (min)	定量イオン (<i>m/z</i>)*	確認イオン (<i>m/z</i>)*	コーン電圧 (V)	コリジョン電圧 (V)
対 37	グルホシネート	6.0	402>108	402>206	40	10
対 36	グリホサート	3.8	390>168	390>150	40	10
対 36	AMPA	12.5	332>110	332>136	40	5

*: プリカーサイオン > プロダクトイオンの順に記載した。

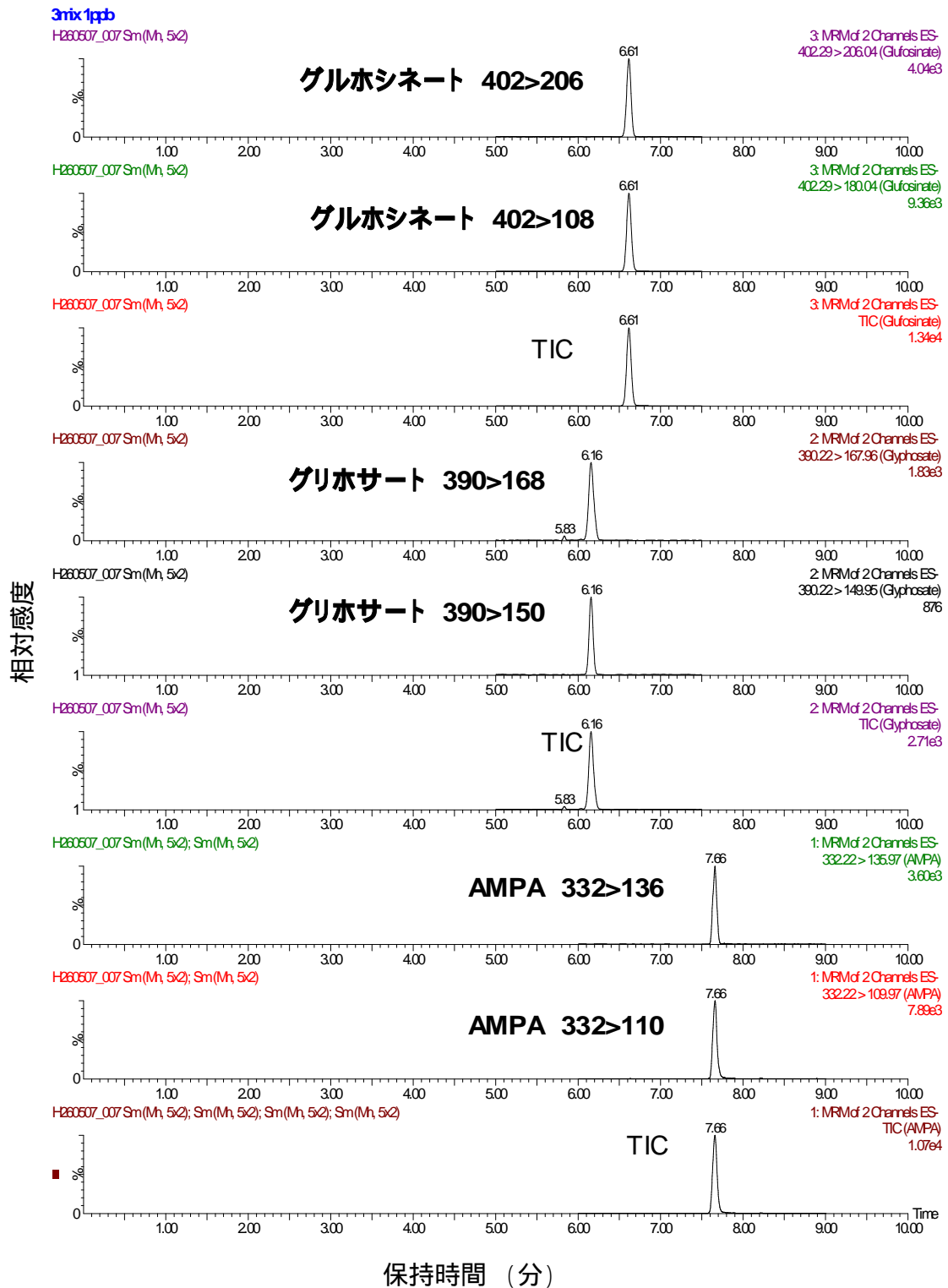


図1. グルホシネート、グリホサート及び AMPA の FOMC 誘導体の LC/MS/MS クロマトグラム

農薬濃度 : 0.001 mg/L , 注入量 : 20 μL

1.2 DI-LC/MS/MS

最適化により決定した対象農薬の LC/MS/MS の分析条件を表 4 及び 5 に示す。また、精製水で希釈したグルホシネート (0.002 µg/L)、グリホサート (0.020 µg/L) 及び AMPA (0.010 µg/L) の混合標準液 (注入量 50 µL) の LC/MS/MS クロマトグラムを図 2 に示す。本分析条件下、いずれの農薬についても良好なピーク形状と分離が可能であった。

表 4. DI-LC/MS/MS 一斉分析条件

項目	設定値
カラム	Ion Pac AS19 (2.0 mm I.D. × 250 mm、サーモフィッシャーサイエンティフィック)
移動相	0.5%ギ酸
LC 流速	0.30 ml/min
カラム温度	40 °C
サンプルクーラー温度	4 °C
注入量	グルホシネート 50 µL、その他 5 µL
イオン化法	ESI 法 (ネガティブイオンモード)
プローブ電圧	-3.5 kV (ESI ネガティブ)
MS ネブライザーガス流量	1.5 ml/min
ドラインガス流量	10 L/min
DL 温度	250 °C
ホートブロック源温度	400 °C

表 5. DI-LC/MS/MS 一斉分析条件

ID	農薬名	保持時間 (min)	プリカーサ イオン (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (<i>m/z</i>)	Q1 Pre Bias (V)	CE (V)	Q3 Pre Bias (V)
対 37	グルホシネート	4.35	180.10	63.15	17	37	23
対 36	グリホサート	10.25	168.00	63.05	29	24	23
対 36	AMPA	2.28	110.00	62.95	23	22	23

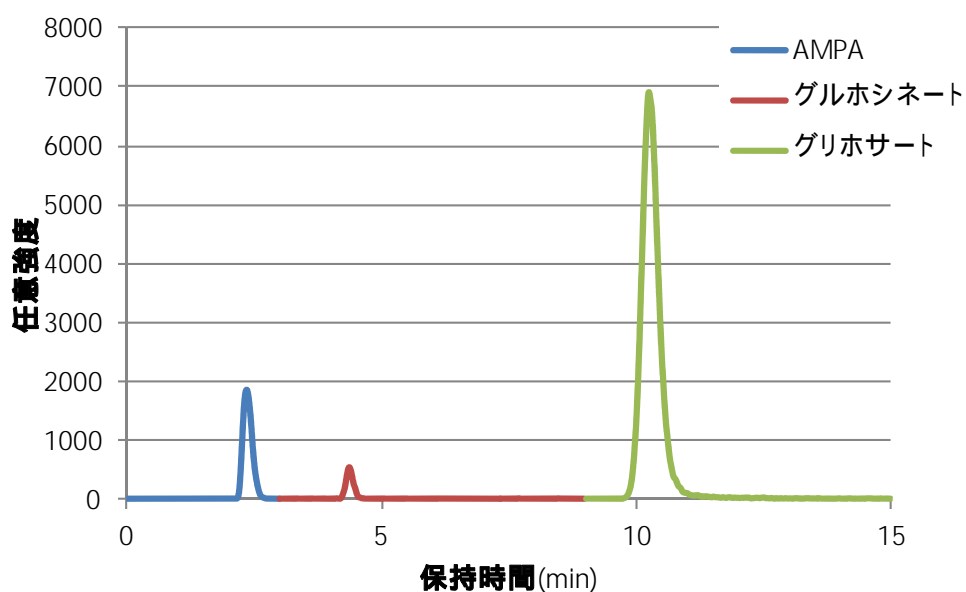


図2. グルホシネート (0.002 mg/L)、グリホサート (0.020 mg/L) 及び AMPA (0.010 mg/L) の LC/MS/MS クロマトグラム (注入量 50 μ L)

2. 分析法の妥当性評価

2.1 検量線及び定量下限値

2.1.1 FMOC-LC/MS/MS

グルホシネート、グリホサート及び AMPA の検量線をそれぞれ図 3、4 及び 5 に示す。いずれの農薬についても検量線の直線性及び再現性は良好であった。検量線用ブランクからは対象農薬に相当する保持時間にピークは認められなかった。

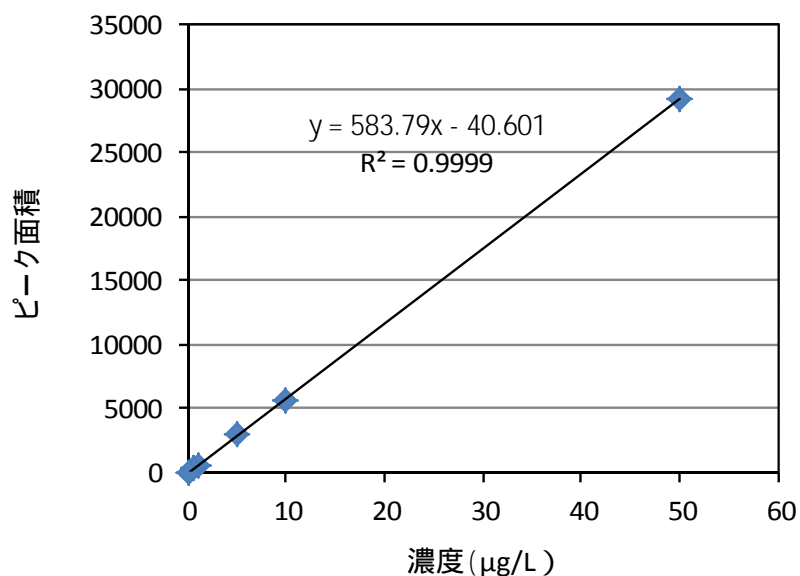


図3. グルホシネートの FMOC 誘導体の検量線
検量線範囲：0.1-50 μ g/L

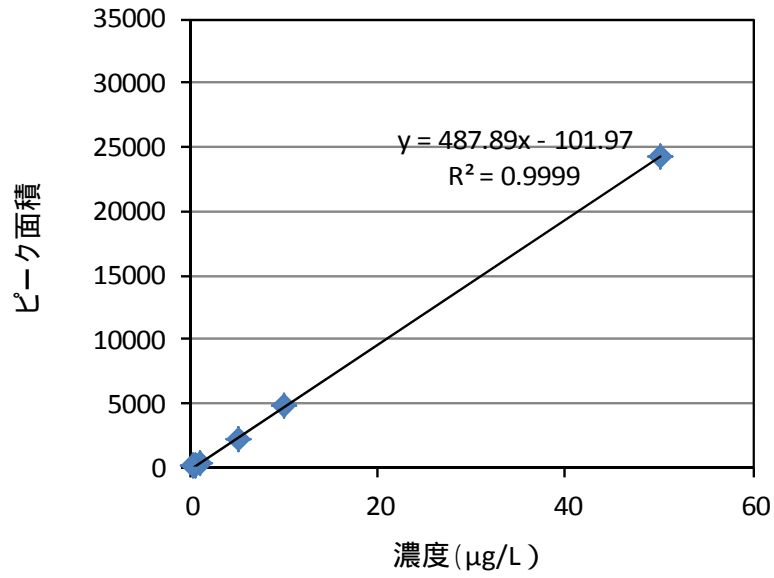


図4. グリホサートのFMOF誘導体の検量線
検量線範囲：1-50 µg/L

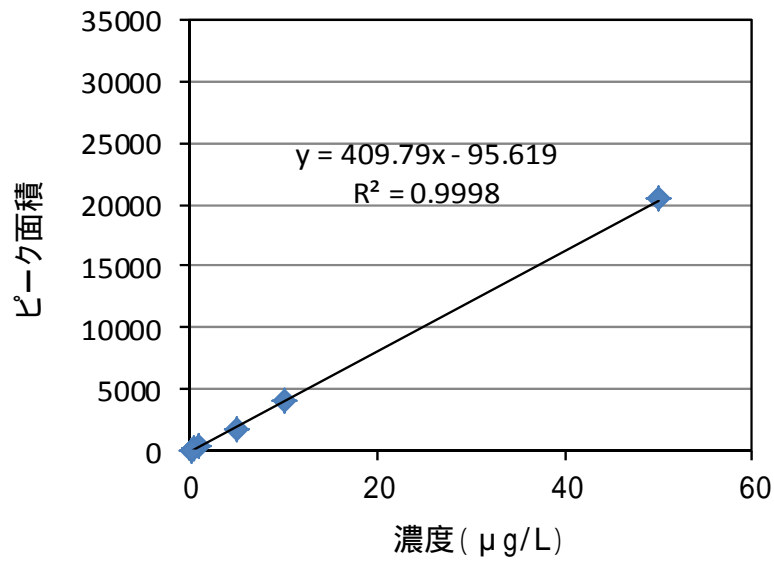


図5. AMPAのFMOF誘導体の検量線
検量線範囲：1-50 µg/L

2.1.1 DI-LC/MS/MS

グルホシネート、グリホサート及び AMPA の検量線をそれぞれ図 6、7 及び 8 に示す。いずれの農薬についても検量線の直線性及び再現性は良好であった。

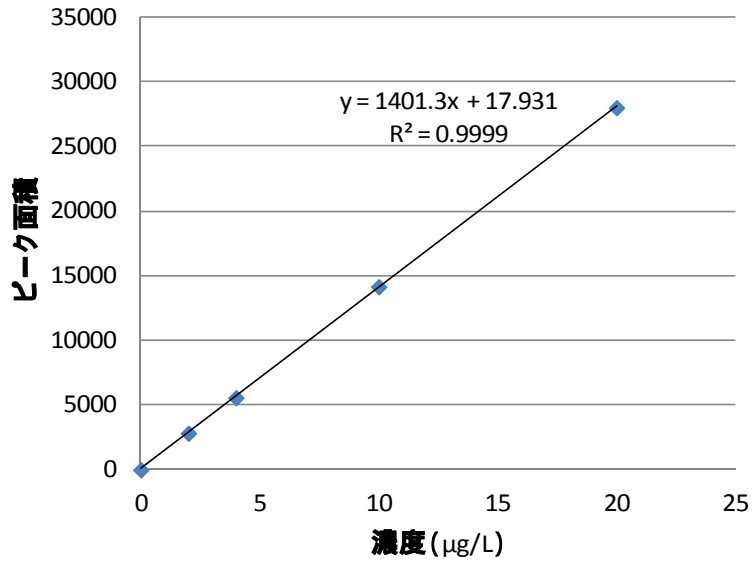


図 6. グルホシネートの検量線

検量線範囲：2-20 µg/L

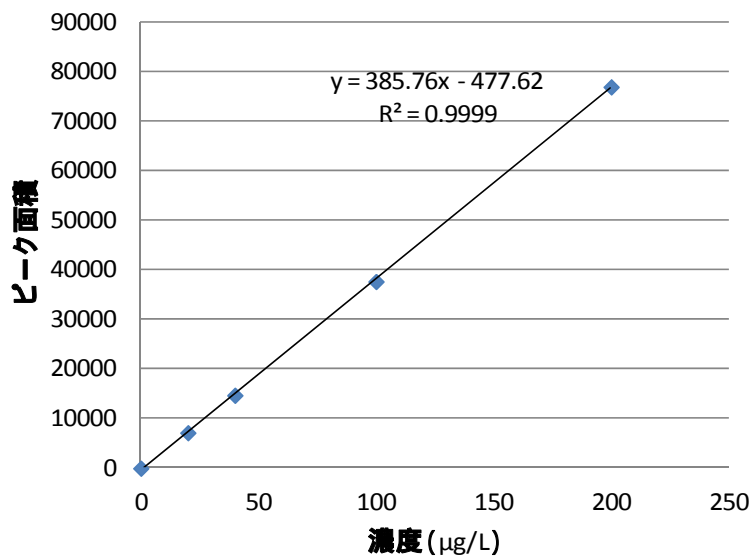


図 7. グリホサートの検量線

検量線範囲：20-200 µg/L

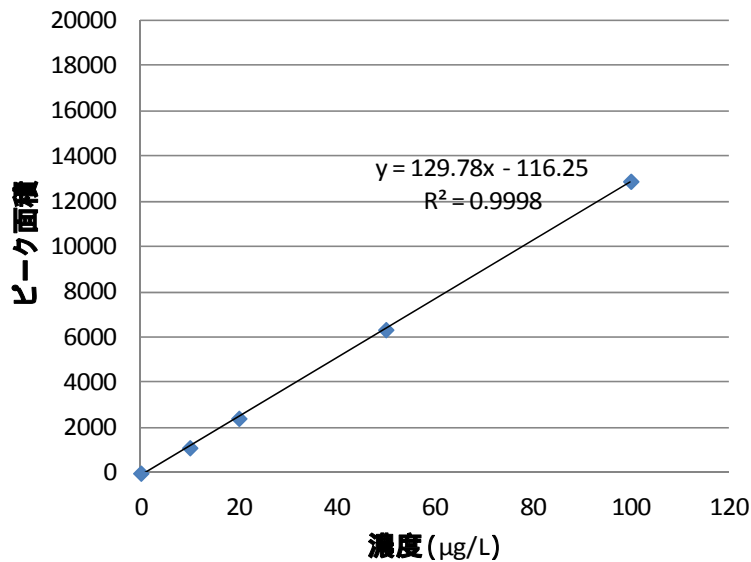


図 8. AMPA の検量線
検量線範囲 : 10-100 µg/L

2.2 空試験及び定量下限値の評価

2.2.1 FMOC-LC/MS/MS

空試験用水試料である精製水を用いて試験溶液を調製した場合、クロマトグラム上にグルホシネートに相当するピークは認められなかった。そこで、グルホシネートの目標値の 1/100 値である 0.002 mg/L を用いた繰返し分析したところ、変動係数が 20%未満であったことから、グルホシネートの定量下限値を 0.0002 mg/L とした。また、グリホサート及び APMA の場合も、クロマトグラム上にそれぞれの農薬に相当するピークは認められず、グルホシネートに準じて定量下限値を求めたところ、それぞれ 0.001 及び 0.001 mg/L であった。

2.2.2 DI-LC/MS/MS

空試験用水試料である精製水を用いて試験溶液を調製した場合、クロマトグラム上にグルホシネート、グリホサート及び APMA に相当するピークは認められなかった。そこで、グルホシネートは目標値の 1/10 値である 0.002 mg/L、グリホサートは目標値の 1/100 値である 0.02 mg/L、APMA は目標値の 1/200 値である 0.01 mg/L、を用いた繰返し分析により定量下限値を求めた。その結果、グルホシネート、グリホサート及び APMA の定量下限値は、それぞれ 0.002、0.02 及び 0.01 mg/L であった。

2.3 添加回収試験結果の評価

2.3.1 FMOC-LC/MS/MS

分析系に及ぼす水道水中に含まれる残留塩素の影響について検討した。残留塩素を含む水道水を水試料に用いて、添加濃度 0.01 mg/L で回収試験を行ったところ、いずれの農薬も検出されなかった。そこで、残留塩素除去剤のアスコルビン酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、

塩化アンモニウム及びチオ硫酸ナトリウムについて検討した。その結果、アスコルビン酸ナトリウム及びチオ硫酸ナトリウムは濃度範囲 1-100 mg/L で影響がないことがわかった。したがって、水道水の場合には、水試料 1 L につき、アスコルビン酸ナトリウムを 10 mg 添加することとした。

水道水、地下水及び水道原水を用いて添加回収率（真度）及び併行精度（RSD）を調べた（表 6 - 8）。いずれの水試料の場合にも、対象農薬の添加回収率及び併行精度は、それぞれ 86 - 118% 及び 2 - 14% と良好な結果が得られた。これらの結果は、水道水質検査の妥当性評価ガイドラインの評価目標を満たすことがわかった。

表 6. FMOc-LC/MS/MS による水道水の添加回収試験結果

ID	農薬名	添加濃度 (mg/L)	回収率 (%)					平均	RSD (%)
			試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5		
対 37	グルホシネート	0.002	84	83	91	87	85	86	4
対 36	グリホサート	0.010	100	101	106	104	103	103	2
対 36	AMPA	0.010	85	92	98	84	84	89	7

表 7. FMOc-LC/MS/MS による水道原水の添加回収試験結果

ID	農薬名	添加濃度 (mg/L)	回収率 (%)					平均	RSD (%)
			試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5		
対 37	グルホシネート	0.002	89	90	87	82	81	86	4
対 36	グリホサート	0.010	109	119	124	121	119	118	5
対 36	AMPA	0.010	87	94	97	95	95	94	4

表 8. FMOc-LC/MS/MS による地下水の添加回収試験結果

ID	農薬名	添加濃度 (mg/L)	回収率 (%)					平均	RSD (%)
			試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5		
対 37	グルホシネート	0.002	109	92	95	95	103	99	7
対 36	グリホサート	0.010	92	94	115	94	77	94	14
対 36	AMPA	0.010	105	97	87	94	93	95	7

2.3.2 DI-LC/MS/MS

グルホシネート、グリホサート及び AMPA の 3 物質ともに、測定感度を最大限得る目的で装置の最大注入量 50 μ L とした。しかし、AMPA の実試料（水道水及び水道原水）での添加回収試験において、回収率（真度）が低下する現象が確認された。この原因としては、水道水及び水道原水中に AMPA のイオン化を抑制する物質（もしくは AMPA よりイオン化しやすい物質）が存在することによるマトリックス効果が考えられた。そこで、実試料を 10 倍希釈したもの（す

なわち、水道水及び水道原水中の AMPA の初期濃度が設定濃度の 10 倍のものを作成し、精製水を用いて 10 倍希釈することで最終濃度を設定濃度にしたもの) について確認した結果、AMPA において真度の改善が認められた。これらのことから、グリホシネートの分析に際しては注入量を 50 μ L、グリホサートと AMPA の場合には注入量を注入量 5 μ L にすることとした。

水道水及び水道原水に対して各成分の定量下限値相当の濃度になるように添加し、回収試験を行った結果、回収率(真度)及び併行精度(RSD)ともに、妥当性評価ガイドラインの評価目標を満たすことがわかった。

表 9. DI-LC/MS/MS による水道水の添加回収試験結果

ID	農薬名	添加濃度 (mg/L)	回収率 (%)					平均	RSD (%)
			試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5		
対 37	グリホシネート	0.002	85	96	87	83	82	87	6
対 36	グリホサート	0.020	112	107	104	113	113	110	4
対 36	AMPA	0.010	94	95	92	93	100	95	3

表 10. DI-LC/MS/MS による水道原水の添加回収試験結果

ID	農薬名	添加濃度 (mg/L)	回収率 (%)					平均	RSD (%)
			試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5		
対 37	グリホシネート	0.002	78	88	91	88	98	89	8
対 36	グリホサート	0.020	113	112	112	112	113	112	1
対 36	AMPA	0.010	81	86	94	103	82	89	10

3. SPE による定量下限値の低減

本研究で用いた LC/MS/MS 装置の場合には、FMOC-LC/MS/MS 法でグリホシネートを目標値の 1/100 まで分析可能であった。しかし、その他の LC/MS/MS や LC/MS 装置の場合には、感度不足で目標値の 1/100 を測定できないこともあり得る。そこで、FMOC 誘導体化により得られた試験溶液を固相カラムにより濃縮する方法について検討した。農薬の FMOC 誘導体は、ODS 系の分離カラムで分析可能であることから、固相カラムも ODS 系のものを用いることとした。

市販の固相カラム Bond Elute-ENV (200 mg) を用いた場合、グリホシネート及び AMPA の FMOC 誘導体は、試験溶液を 100 ml を通過させても、固相カラムから溶出しなかった。しかし、グリホサートの FMOC 誘導体は 20~100 ml の各画分から検出された(図 3)。したがって、3 農薬を一斉分析するためには、試験溶液の負荷量は 20 ml が最適であった。一方、固相カラムからの溶出溶媒については、5mM 酢酸アンモニウム中のアセトニトリルの濃度が 40%の時に、各農薬の FMOC 誘導体の濃度が高い結果が得られた(図 4)。なお、固相カラム Inert Sep C18 (200 mg) 及び Sep-Pak Vac C18 (200 mg) を用いた場合にも、同様な結果であった。

以上のことから、グリホシネートを目標値の 1/100 値まで測定出来ない場合には、試験溶液

20 ml を ODS 系の SPE カラム (200 mg) に負荷し、Fmoc 誘導体はアセトニトリル-5mM 酢酸アンモニウム (40 : 60、 v/v) 1.5 ml で溶出後、5 mM 酢酸アンモニウムで 2.0 ml に定容することとした。

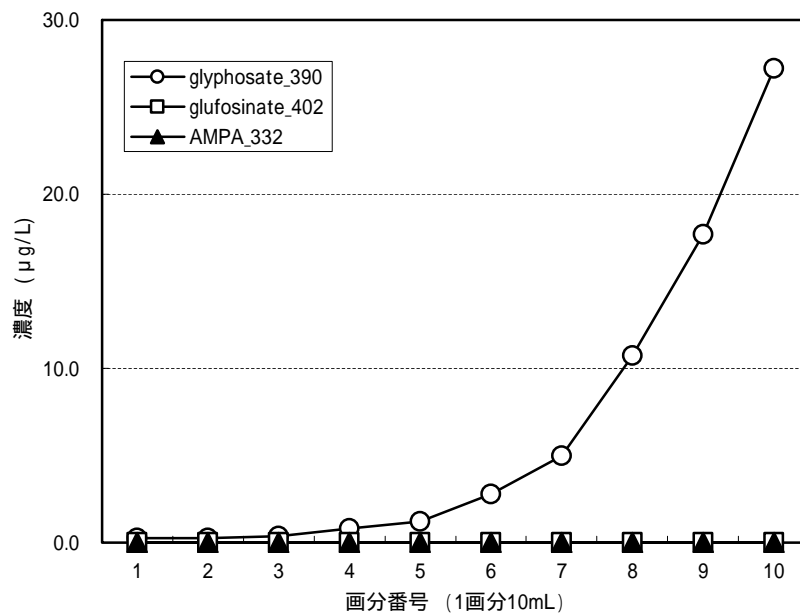


図3 . 固相カラムからの農薬の Fmoc 誘導体の破過パターン
 1 画分: 試験溶液 10 ml、 農薬濃度:0.1 mg/L、 SPE:ODS 200 mg

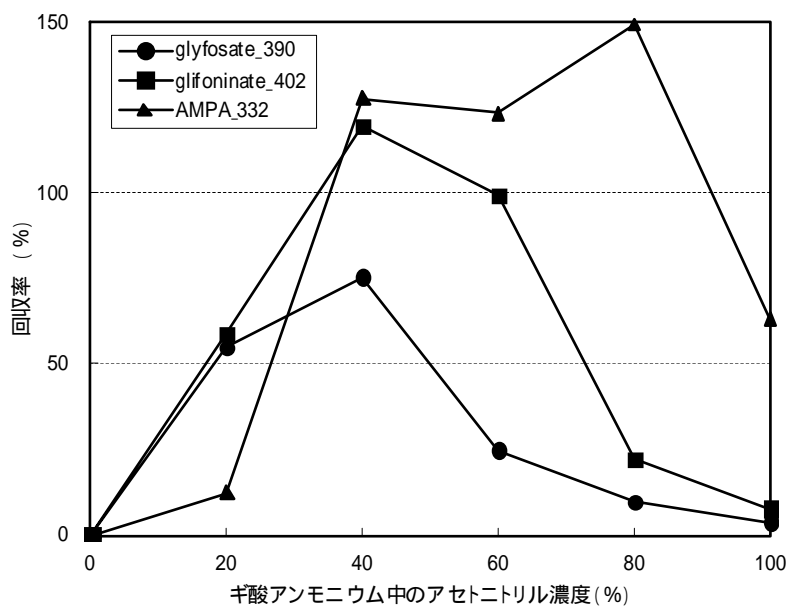


図4 . 固相カラムからの農薬の Fmoc 誘導体の溶出に及ぼすアセトニトリル濃度の影響
 溶出液量:1.5 ml、 農薬の負荷量:0.1 mg/L を 20 ml、 SPE:ODS 200 mg

D. 結論

FMOC-LC/MS/MS の場合、グルホシネートの定量下限値は目標値の 1/100 である 0.0002 mg/L を精度良く測定することが可能であった。グリホサートと AMPA の定量下限値は 0.001 mg/L で、目標値の 1/100 である 0.02 mg/L を十分に測定することが可能であった。

DI-LC/MS/MS の場合、グルホシネートの定量下限値は 0.002 mg/L で目標値の 1/100 を測定することができなかったが、グリホサート及び AMPA の定量下限値はそれぞれ 0.02 及び 0.01 mg/L で、目標値の 1/100 を十分に測定することが可能であった。また、保持時間が短い AMPA については、水試料中のマトリックスが感度に影響を及ぼすことから、定量に際し注意が必要であった。

両方法ともに、水道水質検査の妥当性評価ガイドラインの評価目標を満たす方法であったことから、標準検査法になり得るものと考えられる。本法を標準検査法とするためには、今後、室間精度等のバリデーションを実施し、妥当性や汎用性について評価する必要がある。

E. 健康危機情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況（予定を含む）

1. 特許取得

なし

2. 実用新案特許

なし

3. その他

なし

H. 参考文献

厚生労働省（2012）水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて．厚生労働省水道課長通知、健水発 0906 第 1 号、平成 24 年 9 月 6 日．

<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/hourei/jimuren/dl/120906-1.pdf>