Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

水道水中農薬のLC/MS/MSによる一斉分析法

目的

従来標準検査法が設定されていなかった 64 農薬（別添方法 20）の LC/MS/MS による一斉分析法の開発と検証

ウォーターズのソリューション

ACQUITY UPLC® H-Class

Xevo® TQD

Quanpedia

キーワード

水道水、水質管理目標設定項目の検査方法
LC/MS/MS

はじめに

厚生労働省は平成 25 年 3 月 28 日付で水道水中の農薬類について新たな分類、目標値、標準的な検査方法等を通知しました。（別紙 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」）この見直しに伴い、従来標準検査法が設定されていなかった農薬類を含む 68 農薬を LC/MS/MS で一斉分析する方法（別添方法 20 ）が追加されました。

本アプリケーションノートでは、弊社において検討いたしました別添方法 20（液体クロマトグラフー質量分析計による一斉分析法）の新たに追加された 64 農薬の LC/MS/MS 法についてご紹介いたします。

実験方法

分析条件

LC 条件

LC システム： ACQUITY UPLC H-Class

分析時間： 20 分

カラム： ACQUITY UPLC HSS C_{18} 2.1 x 100mm、1.8 µm

カラム温度： 40 ℃

移動相 A: 5 mM 酢酸アンモニウム水溶液

移動相 B: 5 mM 酢酸アンモニウム含有メタノール

注入量： 50 µL

グラジエント：

Time (min)	%A	%B	Curve
0.00	95	5	Initial
0.50	95	5	6
1.50	60	40	6
2.50	50	50	6
3.50	45	55	6
9.00	2	98	6
15.00	95	5	11

MS 条件

MS システム： Xevo TQD

イオン化モード： ESI positive/negative

分析モード： MRM

キャピラリー電圧： 0.5 kV

ソース温度： 150 ℃

脱溶媒温度： 450 ℃

脱溶媒ガス： 1200 L/hr

コーンガス： 30 L/hr

各農薬の MRM 条件は表 2-1、2 として末尾に一覧で示しました。

実験

分離・検出条件の検討

UPLC の分離条件を検討後、Quanpedia データベースから MRM 条件を出力します。出力された MRM 条件は各化合物の保持時間に合わせ、図 2 に示すタイムセグメントに従って一斉取り込みメソッドを自動作成します。

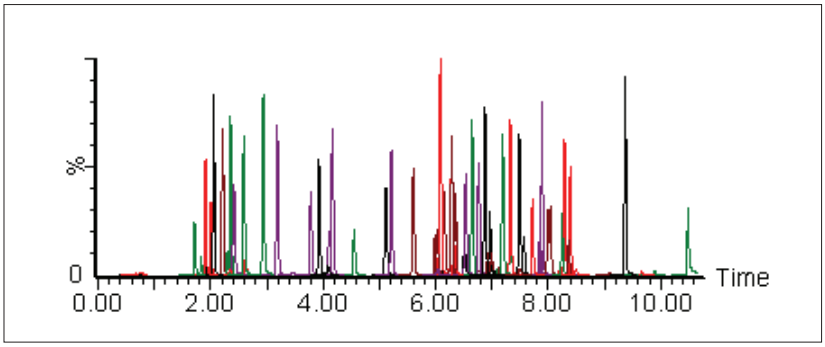

図 1. 目的農薬 30 µg/L の MRM

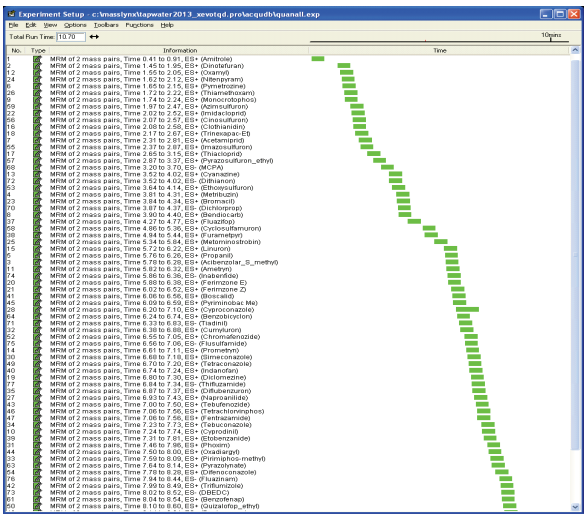

図 2. 目的農薬のタイムセグメントに従った一斉取り込みメソッド

検査試料水の作製

農薬混合標準溶液を精製水で適宜希釈したものを検量線作成用に、また洗浄済みのガラス瓶に水道水を採取し，アスコルビン酸ナトリウムを加えてよく撹拌し脱塩素処理を行った水道水に添加したものを検査試料水とし「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に準拠して検証を行いました。

結果

検出感度

図 3. に目標値 0.002 mg/L のモノクロトホスの 0.01μg/L（目標値の 1/200）の農薬混合標準溶液の MRM を、図 4. にシアナジン 0.02 μg/L（目標値の 1/200）を標準添加した検査試料水の MRM を示しました。本法を用いる事で各農薬が感度良く検出されました。

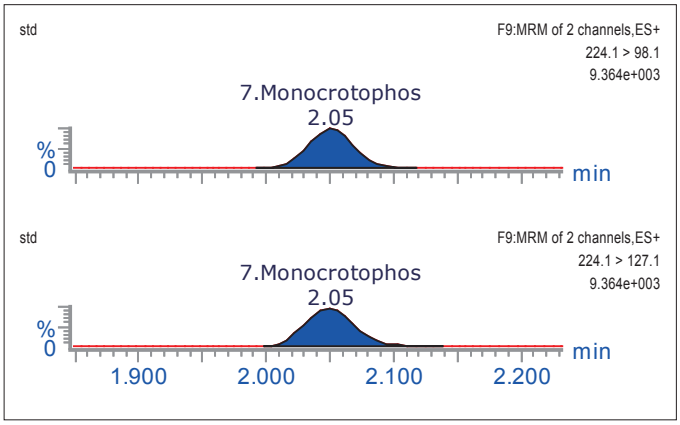

図 3. モノクロトホス農薬混合標準溶液（0.01 μg /L）の MRM

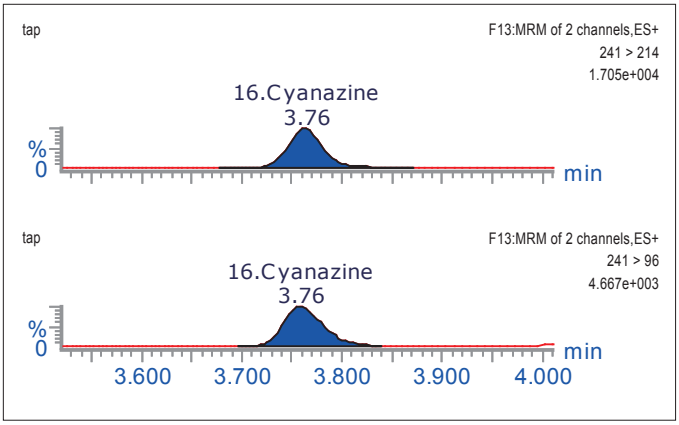

図 4. シアナジン 0.02 μg /L を標準添加した検査試料水の MRM

検量線の直線性

図 5. にシアナジン（目標値 0.004 mg/L）の 0.01 – 1 μg/L における検量線を示しました。本法を用いる事で各農薬が 3 桁のダイナミックレンジにおいて良好な直線性が得られました。

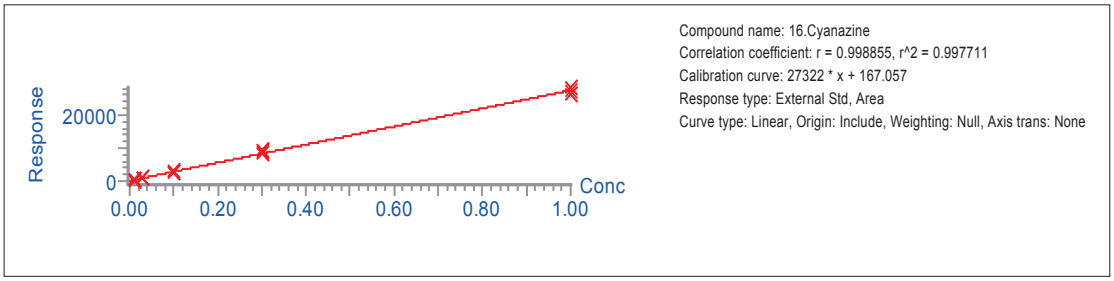

図 5. シアナジン 0.01 – 1 μg/L における検量線

回収率及び繰返し再現性

表 1 にシアナジン 0.02 μg/L を標準添加した検査試料水の n=5 における濃度の平均値と回収率、変動係数を示しました。本法を用いる事で各農薬が良好な回収率及び再現性で測定可能でした。

	添加濃度	添加試料1	添加試料2	添加試料3	添加試料4	添加試料5	平均値	回収率	RSD
濃度（μg/L）	0.020	0.019	0.019	0.016	0.019	0.021	0.019	94%	10%

表 1. シアナジン 0.02 μg/L を標準添加した検査試料水の濃度の平均値と回収率、変動係数

結論

別添方法 20（液体クロマトグラフー質量分析計による一斉分析法）の新たに追加された 64 農薬について分析条件を検討し「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン」に準拠して検証を行った結果、本システム・方法を用いる事で各農薬が良好な感度・直線性、回収率及び再現性で測定可能でした。

表 2-1. 各農薬の MRM 条件

	農薬名	イオン化法	保持時間（分）	プリカーサーイオン（m/z）	プロダクトイオン（m/z）
1	アシベンゾラルS メチル	ESI(+)	6.03	211	136
2	アセタミプリド	ESI(+)	2.58	223	126
3	アミトラズ	ESI(+)	9.36	294	163
4	アメトリン	ESI(+)	6.07	228	186
5	イミダクロプリド	ESI(+)	2.29	256	209
6	インダノファン	ESI(+)	6.99	341	187
7	エトキシスルフロン	ESI(+)	3.91	399	261
8	エトベンザニド	ESI(+)	7.55	340	59
9	オキサジアルギル	ESI(+)	7.74	358	223
10	オキサジクロメホン	ESI(+)	8.37	376	190
11	オキサミル	ESI(+)	1.83	237	72
12	キザロホップエチル	ESI(+)	8.35	373	299
13	クミルロン	ESI(+)	6.63	303	185
14	クロチアニジン	ESI(+)	2.34	250	132
15	クロマフェノジド	ESI(+)	6.81	395	175
16	クロメプロップ	ESI(+)	8.47	324	120
17	シアナジン	ESI(+)	3.78	241	214
18	ジクロメジン	ESI(+)	7.02	255	80
19	シノスルフロン	ESI(+)	2.34	414	183
20	ジノテフラン	ESI(+)	1.71	203	129
21	ジフェノコナゾール	ESI(+)	8.02	406	251
22	ジフルベンズロン	ESI(+)	7.11	311	141
23	シプロコナゾール	ESI(+)	6.52	292	70
24	シプロジニル	ESI(+)	7.48	226	93
25	シメコナゾール	ESI(+)	6.91	294	70
26	シラフルオフェン	ESI(+)	10.43	426	287
27	チアクロプリド	ESI(+)	2.92	253	126
28	チアメトキサム	ESI(+)	2.00	292	211
29	テトラクロルビンホス（CVMP）	ESI(+)	7.31	367	127
30	テトラコナゾール	ESI(+)	6.94	372	159
31	テブコナゾール	ESI(+)	7.47	308	70
32	テブフェノジド	ESI(+)	7.23	353	297
33	トリネキサパックエチル	ESI(+)	2.39	253	69
34	トリフルミゾール	ESI(+)	8.23	346	73
35	ナプロアニリド	ESI(+)	7.17	292	171
36	ニテンピラム	ESI(+)	1.90	271	126
37	ピメトロジン	ESI(+)	1.90	218	105
38	ピラゾスルフロンエチル	ESI(+)	3.17	415	182
39	ピラゾレート	ESI(+)	7.87	439	91
40	ピリミノバックメチル	ESI(+)	6.34	362	330

表 2-2. 各農薬の MRM 条件

	農薬名	イオン化法	保持時間（分）	プリカーサイオン（m/z）	プロダクトイオン（m/z）
41	ピリミホスメチル	ESI (+)	7. 83	306	108
42	フェントラザミド	ESI (+)	7. 31	367	127
43	フラメトピル	ESI (+)	5. 19	334	157
44	フルアジホップP	ESI (+)	4. 53	328	282
45	プロパニル	ESI (+)	6. 00	218	162
46	ブロマシル	ESI (+)	4. 09	261	205
47	プロメトリン	ESI (+)	6. 86	242	158
48	ベンゾビシクロン	ESI (+)	6. 50	447	257
49	ベンゾフェナップ	ESI (+)	8. 28	431	105
50	ベンダイオカルブ	ESI (+)	4. 16	224	167
51	ペントキサゾン	ESI (+)	8. 38	371	354
52	ホキシム	ESI (+)	7. 71	299	129
53	ボスカリド	ESI (+)	6. 32	343	307
54	メトミノストロビン	ESI (+)	5. 58	285	194
55	メトリブジン	ESI (+)	4. 07	215	89
56	モノクロトホス	ESI (+)	2. 05	224	98
57	リニュロン	ESI (+)	5. 97	249	160
58	MCPA	ESI (-)	3. 47	199	141
59	イナベンフィド	ESI (-)	6. 11	337	122
60	ジクロルプロップ	ESI (-)	4. 13	233	161
61	チアジニル	ESI (-)	6. 58	266	71
62	チフルザミド	ESI (-)	7. 08	527	166
63	フルアジナム	ESI (-)	8. 17	463	416
64	フルスルファミド	ESI (-)	6.82	413	171

Waters
THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.™

日本ウォーターズ株式会社 www.waters.com
東京本社 〒140-0001 東京都品川区北品川1-3-12第 5 小池ビル TEL 03-3471-7191 FAX 03-3471-7118
大阪支社 〒532-0011 大阪市淀川区西中島5-14-10 サムティ新大阪フロントビル11F TEL 06-6304-8888 FAX 06-6300-1734
ショールーム 東京 大阪
テクニカルセンター 東京 大阪 名古屋 福岡 札幌

Waters、ACQUITY UPLC および UPLC は Waters Corporation の登録商標です。
MassLynx、TargetLynx および The Science of What's possible は Waters Corporation の商標です
その他すべての登録商標はそれぞれの所有者に帰属します。

©2013 Waters Corporation. Printed in Japan. 2013年5月 MKT13067 PDF