

# Application News

## No. C171

LC/MS

### トリプル四重極型LC/MS/MSを用いた 水質管理目標設定項目 別添方法20の2 追加農薬の分析

平成 30 年 3 月の厚生労働省生活衛生局水道課長通知（薬生水発 0328 第 1 号～第 4 号）により、水質管理目標設定項目の検査方法における別添方法 20 の 2「液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法」に掲載される農薬が大幅に増え、181 農薬となりました。

別添方法 5 および別添方法 5 の 2 である「固相抽出-ガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法」および別添方法 18「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」、別添方法 19「固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法」、別添方法 20「液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法」に掲載される各農薬のうち、別添方法 20 の 2 の分析条件で分析可能な 106 農薬および、今回検査方法として新設された 7 農薬を加えた 113 農薬が追加されました。

別添方法 20 の 2 に追加された 113 農薬においては、通知法に概ね準拠した分析条件により、参考法扱いの 14 農薬を除く 99 農薬においては、各目標値 1/100 濃度以下を精度良く分析することが可能です。

今回は、検査方法として新たに示された 7 農薬および目標値が比較的低濃度である農薬、今回目標値が厳しくなった農薬のについて取り上げながら、99 農薬について、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき、液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS™-8050 を用いて評価した結果を紹介します。

H. Horiike

#### ■ 113 農薬混合標準液の分析

今回追加された 113 農薬について、混合標準液による TIC クロマトグラムを図 1 に示しました。1 分析は 65 min となります。

また、分析条件を表 1 に示しました。

今回の追加では、固相抽出-GC-MS による一斉分析法で採用されている多数の農薬が LC/MS 法にも追加されたため、農薬の物性が多岐に渡っています。そのため、一部の農薬に見られる分析カラムへの吸着等を考慮し、メタルフリータイプの ODS カラムを選定し、分析しました。

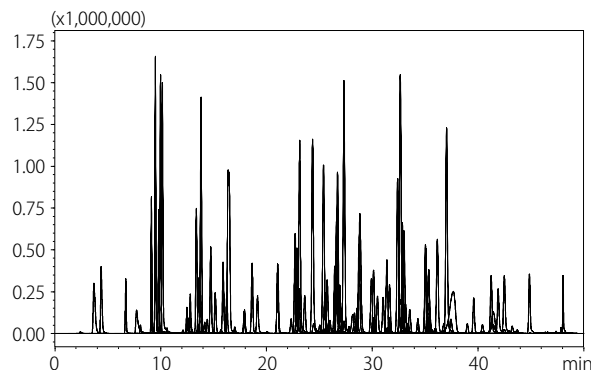


図 1 113 農薬混合標準液の TIC クロマトグラム (各 1~2 μg/L)

表 1 分析条件

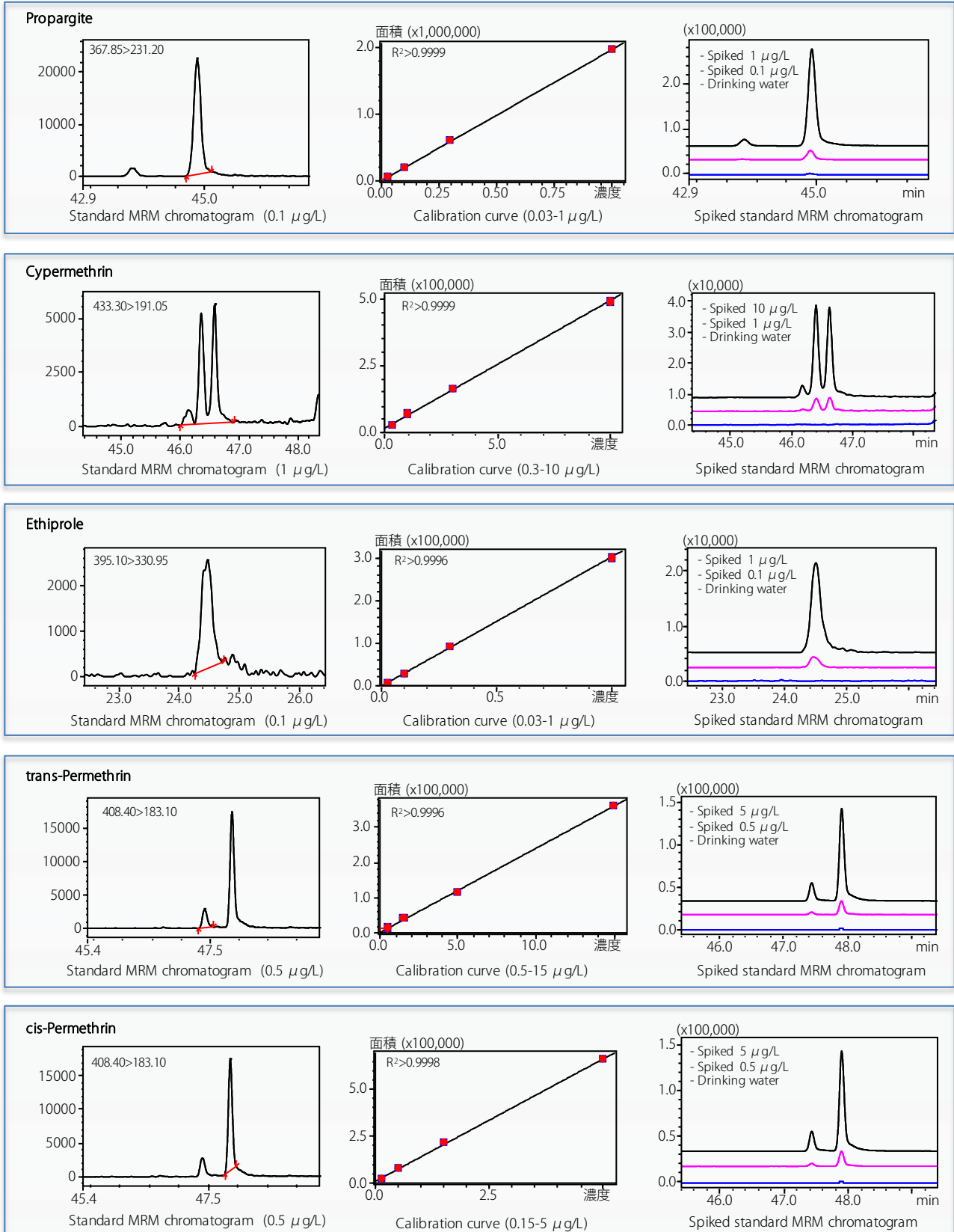
Column	: L-column2 ODS Metal free (150 mm L × 2.0 mm I.D., 3 μm, CERI)
Mobile phases	: A 5 mmol/L Ammonium acetate-water B 5 mmol/L Ammonium acetate-methanol
Time schedule	: B conc. 10% (0 min) → 45% (7 min) → 80% (42 min) → 100% (46~51 min) → 10% (51.01~65 min)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column temperature	: 40 °C
Injection volume	: 50 μL
Ionization	: ESI (Positive / Negative)
DL temperature	: 300 °C
Block heater temperature	: 400 °C
Interface temperature	: 250 °C
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min

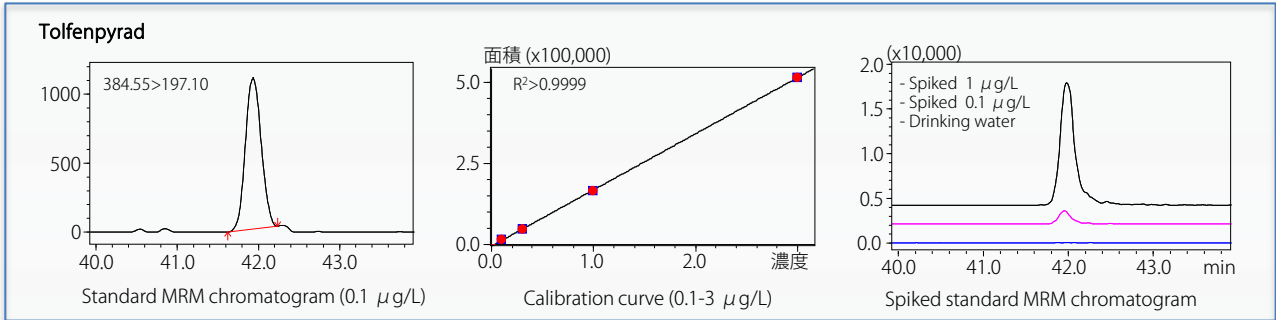
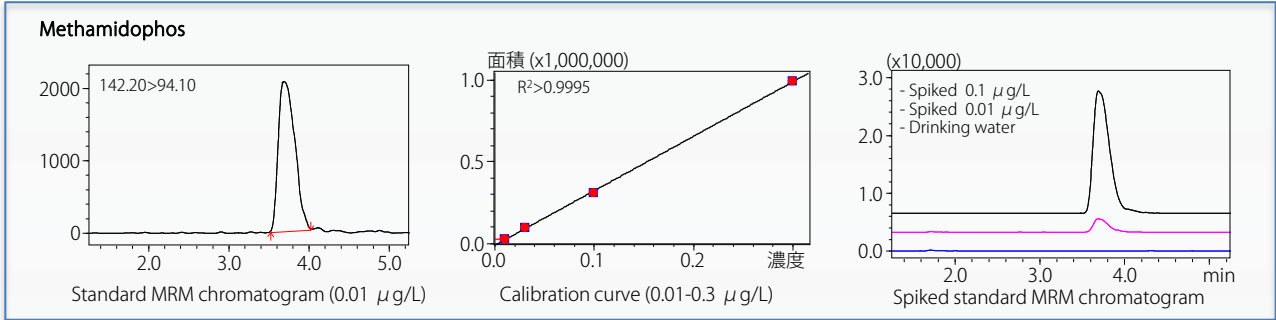
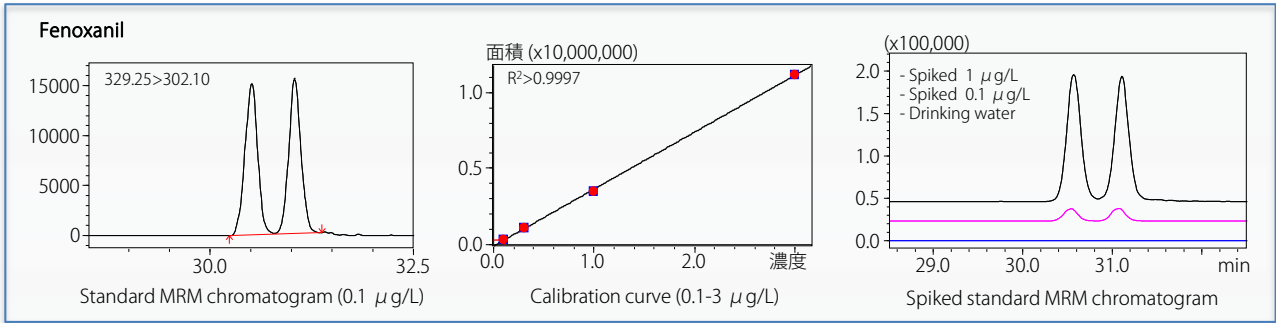
## ■新規検査方法として採用された7農薬の分析

別添方法 20 の 2 へ追加された農薬のうち、今まで検査方法が示されていなかったプロパルギット、シペルメトリン、エチプロール、cis-ペルメトリン、trans-ペルメトリン、フェノキサニル、メタミドホス、トルフェンピラドの 7 農薬\*1 について、各目標値の 1/100 濃度以下における MRM クロマトグラムおよび各目標値の 1/100 濃度以下を含む 4 点検量線

をそれぞれ下記に示しました。また、それぞれアスコルビン酸ナトリウムにより脱塩処理した水道水へ各目標値の 1/10 濃度、1/100 濃度以下を添加した MRM クロマトグラムも示しました。

\*1 異性体も個別に対象として 8 項目になります

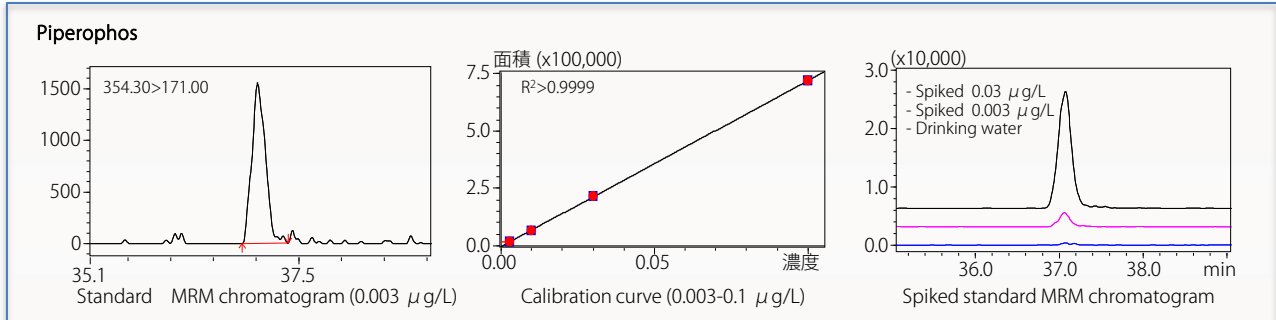
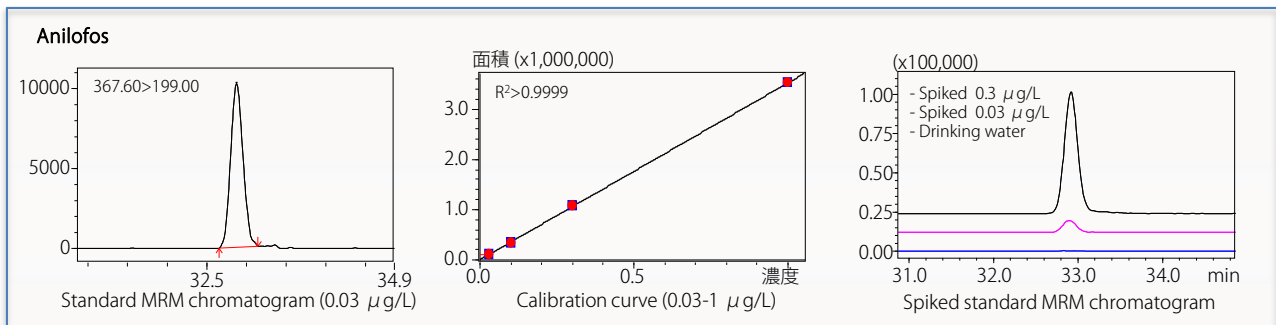


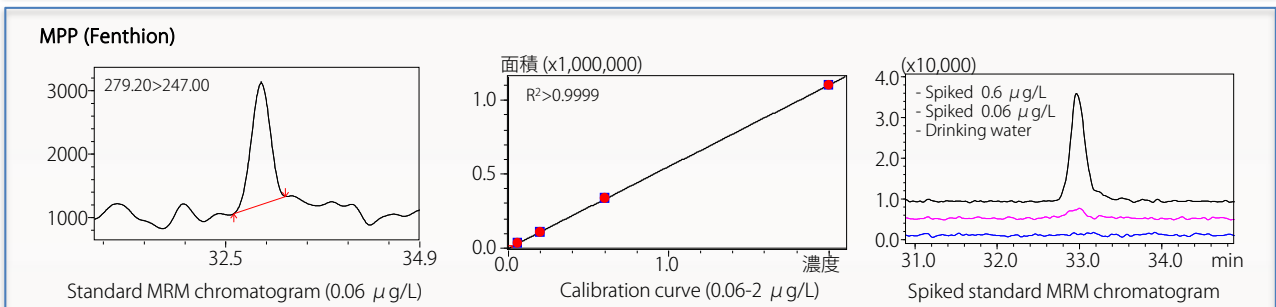
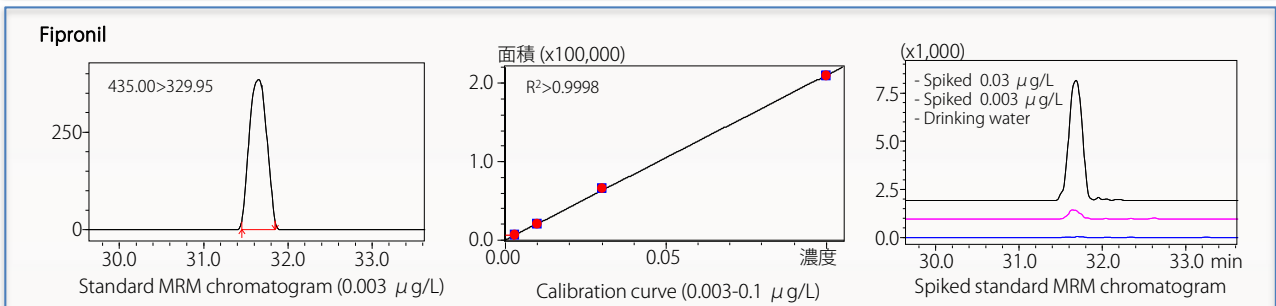
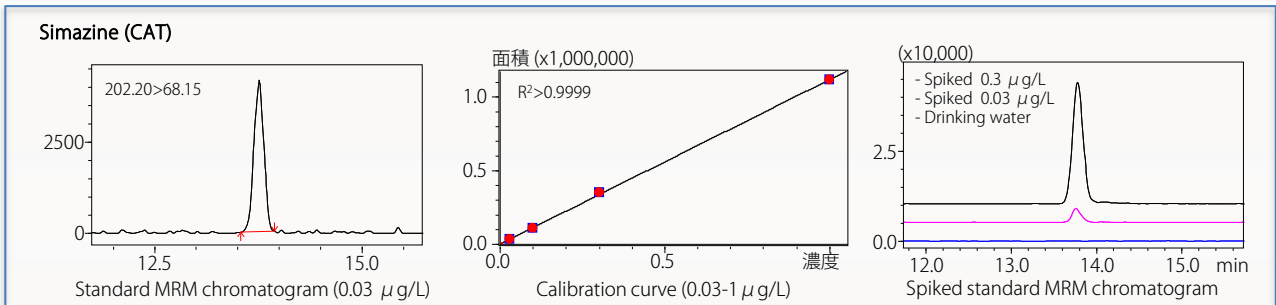
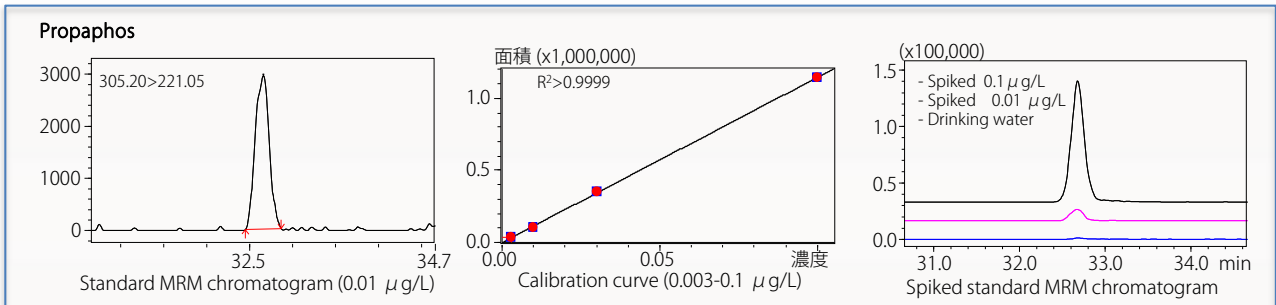
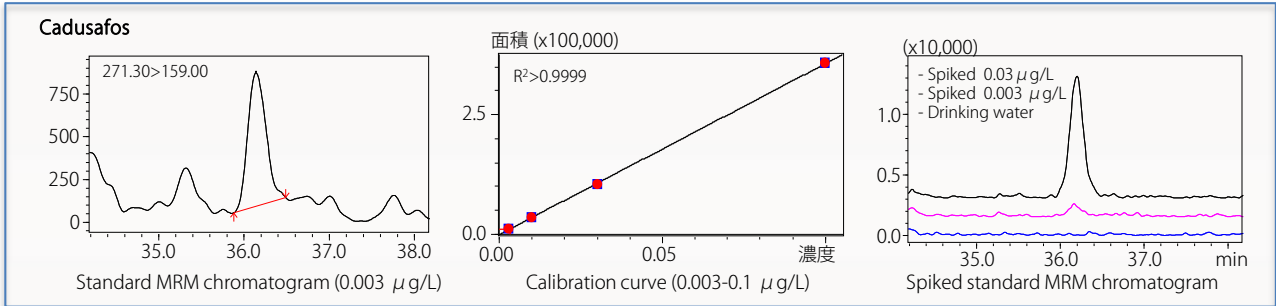
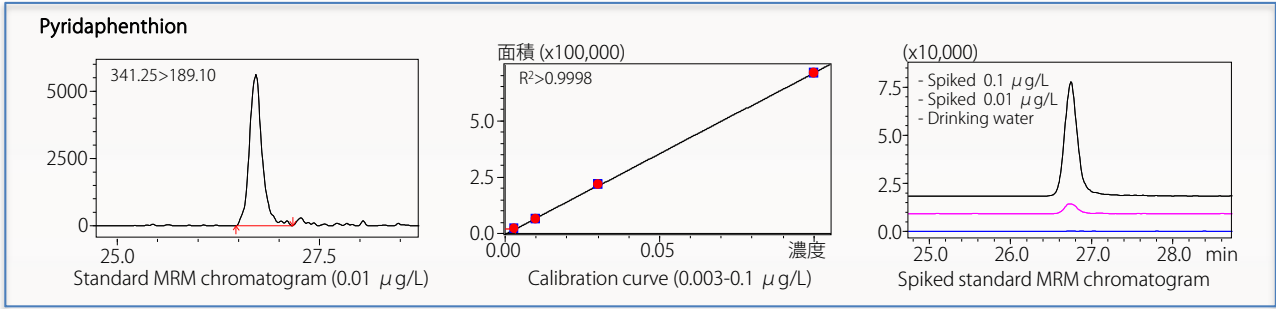


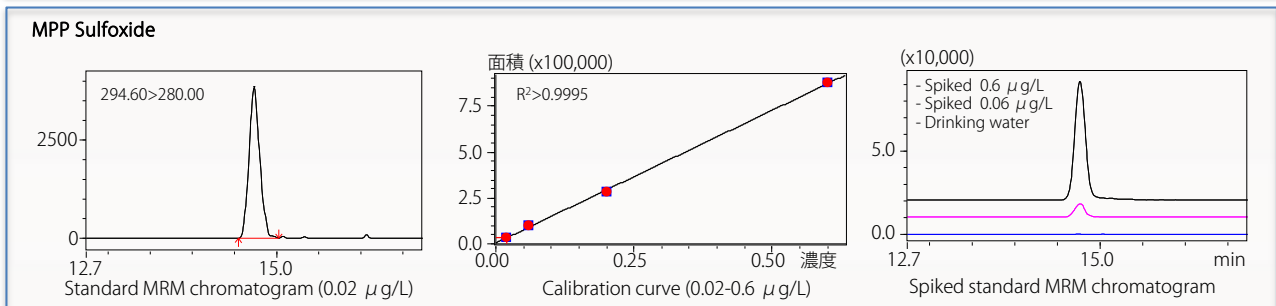
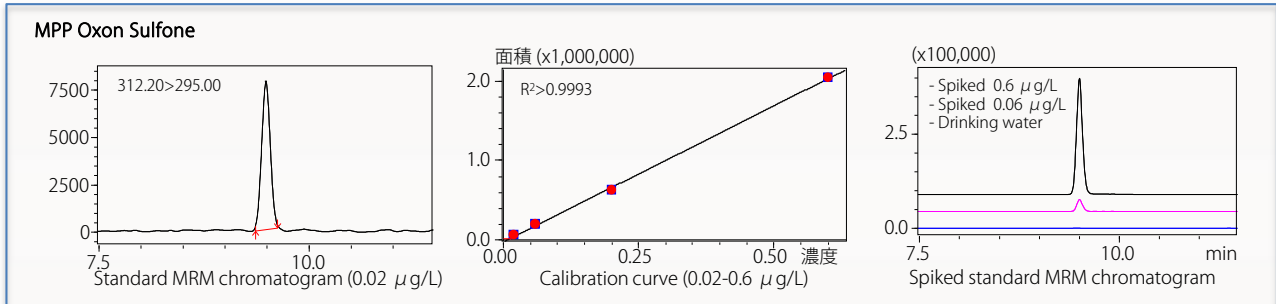
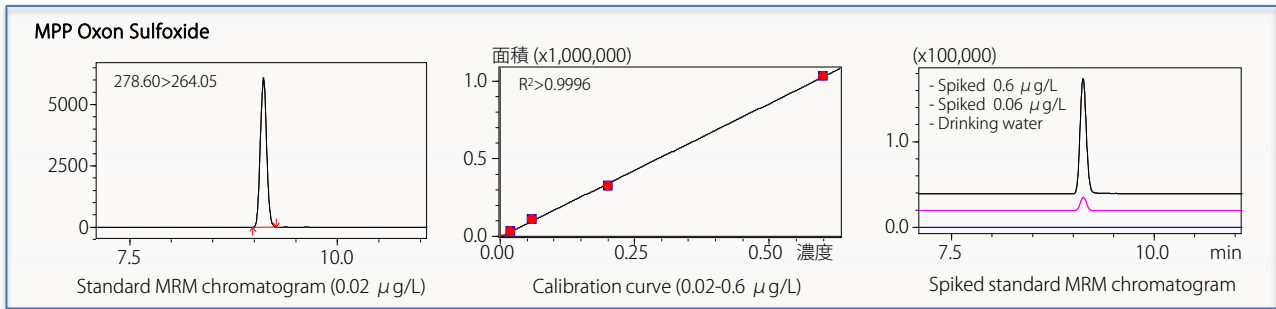
### ■ 目標値が低濃度となる農薬の分析

別添方法 20 の 2 の対象農薬のうち、目標値が低濃度となる農薬としてアニロホス、ピペロホス、ピリダフェンチオン、カズサホス、ピペロホス、シマジン、フィプロニルの 7 農薬を取り上げ、MRM クロマトグラムおよび各目標値の 1/100

濃度以下を含む 4 点検量線をそれぞれ示しました。また、それぞれアスコルビン酸ナトリウムにより脱塩処理した水道水へ各目標値の 1/10 濃度、1/100 濃度となるよう添加した MRM クロマトグラムも示しました。







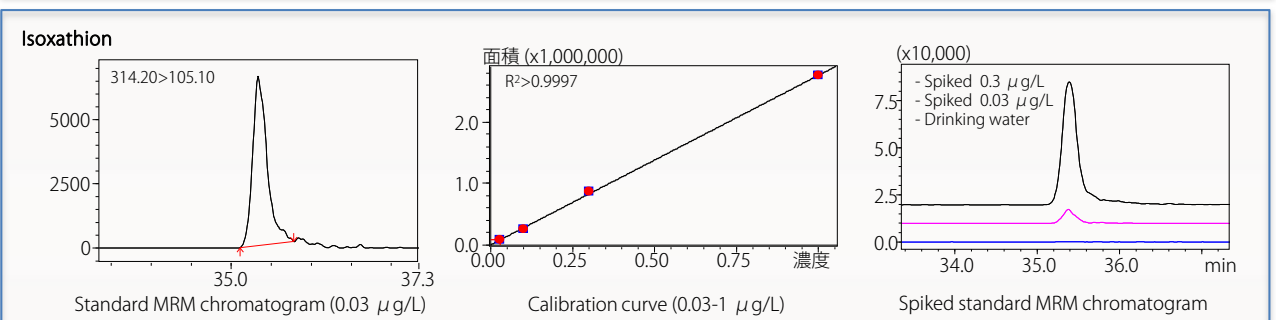
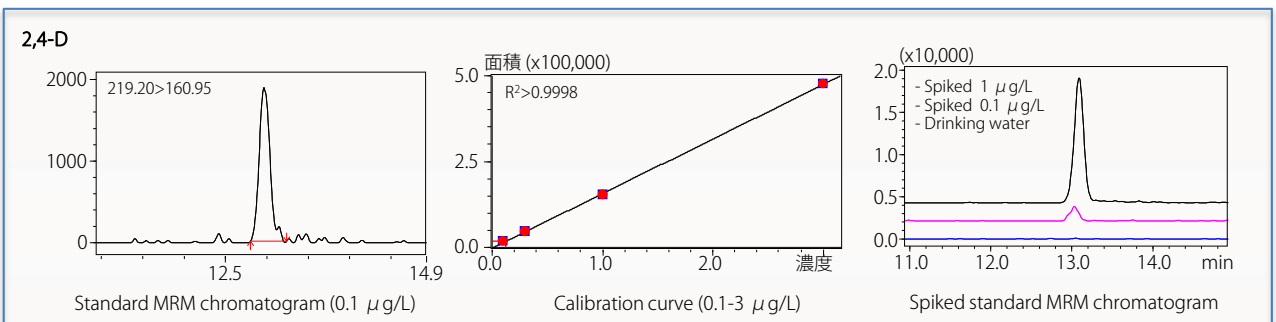
## ■ 目標値が変更された農薬の分析

今回、別添方法 20 の 2 へ追加された農薬で 2,4-D は、目標値が 0.03 mg/L から 0.02 mg/L へ、イソキサチオンは、目標値が 0.008 mg/L から 0.005 mg/L へ、それぞれ見直され基準が強化されました。

2,4-D については、目標値の 1/100 濃度以下である 0.1  $\mu\text{g/L}$  の MRM クロマトグラムおよび 0.1  $\mu\text{g/L}$  を含む 4

点検量線を、イソキサチオンについては、目標値の 1/100 濃度以下である 0.03  $\mu\text{g/L}$  の MRM クロマトグラムおよび 0.03  $\mu\text{g/L}$  を含む 4 点検量線を下記に示しました。

また、アスコルビン酸ナトリウムにより脱塩処理した水道水へ 2 農薬の各目標値の 1/100 濃度、1/10 濃度以下になるように添加した際の MRM クロマトグラムも示しました。



## ■ 水道水を用いた添加回収試験における併行精度および真度結果 (99 農薬)

別添方法 20 の 2 へ追加された農薬のうち、参考と付した方法の 14 農薬を除く 99 農薬について、下記に水道水へ各目標値 1/100 以下濃度になるように水道水へ添加した試料を測定 (n=5) した結果を示しました。

水道水は、アスコルビン酸ナトリウムにより脱塩素処理したものを用品ましたが、フラザスルフロン、ベンスルフロンメチルについては、アスコルビン酸ナトリウムによる分解が見られるため、チオ硫酸ナトリウムによる脱塩素処理したものを用品、評価しました。

### 1) 別添方法 5 農薬 (51 農薬)

	農薬	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	目標値 1/100 (μg/L)	添加濃度 (μg/L)	回収率 (n=5,%)	併行精度 (n=5,%RSD)	検量線範囲 (μg/L)	寄与率 (R <sup>2</sup> )
1	Aalachlor	41.5	+	270	238	0.3	0.3	110	7.8	0.3-10	0.9999
2	Anilofos	32.9	+	368	199	0.03	0.03	83	3.3	0.03-1	0.9999
3	Atrazine	17.9	+	216	174	0.1	0.1	97	3.3	0.1-3	0.9999
4	Bifenox	36.3	+	359	310	2	1	99	3.9	0.3-10	0.9999
5	Bromobutide	28.3	+	314	196	1	1	88	3.1	0.03-1	0.9999
6	Buprofezin	41.2	+	306	201	0.2	0.1	89	4.8	0.03-1	0.9997
7	Butamifos	35.3	+	333	180	0.2	0.1	90	6.1	0.01-0.3	0.9997
	Butamifos Oxon	26.5	+	317	244	0.2	0.1	92	3.0	0.01-0.3	0.9994
8	Cafenstrole	26.7	+	351	100	0.08	0.03	85	17.9	0.03-1	0.9978
9	Chlorpyrifos	43.2	+	350	198	0.03	0.03	94	8.7	0.03-1	0.9998
	Chlorpyrifos Oxon	29.9	+	336	280	0.03	0.03	83	8.6	0.01-1	0.9999
10	Dithiopyr	39.0	+	402	354	0.09	0.03	110	6.4	0.03-1	0.9999
11	Diazinon	33.4	+	305	169	0.03	0.03	110	16.6	0.03-1	0.9999
	Diazinon Oxon	21.1	+	289	153	0.03	0.03	87	2.1	0.03-1	0.9997
12	Dimepiperate	36.9	+	146	69	0.03	0.03	83	17.4	0.03-1	0.9999
13	Dimethametryn	31.4	+	256	186	0.2	0.1	83	4.9	0.03-1	0.9997
14	Dimethoate	9.2	+	230	199	0.5	0.3	93	6.3	0.01-0.3	0.9995
15	Edifenphos (EDDP)	32.4	+	311	283	0.06	0.03	93	4.0	0.01-1	0.9999
16	EPN	37.4	+	324	296	0.04	0.03	100	9.1	0.01-1	0.9999
	EPN Oxon	22.7	+	308	280	0.04	0.03	97	2.9	0.03-3	0.9999
17	Esprocarb	40.4	+	266	91	0.1	0.1	88	2.5	0.1-3	0.9999
18	Ethofenprox	48.1	+	394	177	0.8	0.3	93	10.1	0.1-3	0.9999
19	Fenobucarb (BPMC)	22.3	+	208	95	0.3	0.3	81	2.8	0.03-1	0.9998
20	Flutolanil	25.7	+	324	262	2	1	82	2.0	0.1-3	0.9998
21	Fthalide	27.1	-	271	243	1	1	110	7.1	1-30	0.9997
22	Iprobenfos (IBP)	31.4	+	289	91	0.9	0.3	95	4.1	0.1-3	0.9999
	Isofenphos Oxon	27.3	+	330	201	0.01	0.01	80	5.7	0.003-0.1	0.9997
23	Isoprocarb (MIPC)	17.9	+	194	95	0.1	0.1	83	5.8	0.1-3	0.9999
24	Isoprothiolane (IPT)	25.4	+	291	231	3	3	93	1.0	0.1-3	0.9998
25	Isoxathion	35.3	+	314	105	0.05	0.03	86	3.4	0.03-1	0.9997
	Isoxathion Oxon	24.4	+	298	242	0.08	0.03	86	4.9	0.03-1	0.9997
26	Malathion	25.5	+	348	331	7	3	86	3.3	0.1-3	0.9999
	Malaaxon	14.2	+	315	99	7	3	83	2.3	0.1-3	0.9999
27	Mefenacet	26.6	+	299	148	0.2	0.1	83	2.1	0.03-1	0.9999
-	MEP Oxon	14.4	+	262	104	0.1	0.1	93	11.5	0.03-1	0.9999
28	Mepronil	25.4	+	270	119	1	1	88	3.7	0.03-1	0.9999
29	Metalaxyl	18.7	+	280	220	0.6	0.3	81	1.6	0.1-3	0.9999
30	Methidathion (DMTP)	20.1	+	320	145	0.04	0.03	86	15.1	0.03-1	0.9999
31	Methyldymron	26.8	+	269	151	0.3	0.3	103	5.9	0.03-1	0.9995
32	Napropamide	28.6	+	272	171	0.3	0.3	83	4.4	0.1-3	0.9999
33	Pencycron	36.0	+	329	125	1	1	87	5.6	0.1-3	0.9999
34	Pendimethalin	43.5	+	282	212	3	3	88	2.7	3-100	0.9999
35	Phenthoate (PAP)	31.7	+	321	247	0.07	0.03	107	14.5	0.03-3	0.9998
36	Piperophos	37.0	+	354	171	0.009	0.003	100	13.9	0.003-0.1	0.9999

	農薬	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	目標値 1/100 ( $\mu\text{g/L}$ )	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (n=5,%)	併行精度 (n=5,%RSD)	検量線範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	寄与率 (R <sup>2</sup> )
37	Pretilachlor	37.6	+	312	252	0.5	0.3	93	3.2	0.03-1	0.9999
38	Procymidone	27.0	-	314	282	0.9	0.3	88	16.9	0.3-10	0.9998
39	Propiconazole	33.1	+	342	159	0.5	0.3	83	3.6	0.03-3	0.9999
40	Propyzamide	25.0	-	254	228	0.5	0.3	108	3.7	0.1-3	0.9993
41	Pyributicarb	42.5	+	331	181	0.2	0.1	81	3.7	0.03-1	0.9999
42	Pyridaphenthion	26.7	+	341	189	0.02	0.01	80	6.5	0.003-0.1	0.9998
43	Pyriproxyfen	43.0	+	322	96	3	3	94	1.5	0.3-10	0.9999
44	Pyroquilon	12.8	+	174	117	0.5	0.3	87	2.2	0.1-3	0.9999
45	Simazine (CAT)	13.7	+	202	68	0.03	0.03	80	11.4	0.03-1	0.9999
46	Simetryn	17.9	+	214	68	0.3	0.3	100	2.9	0.1-3	0.9998
47	Terbucarb (MBPMC)	37.0	+	295	222	0.2	0.1	100	12.3	0.1-3	0.9999
48	Thenylchlor	28.2	+	324	127	2	1	95	2.2	0.1-3	0.9996
49	Thobencarb	35.5	+	258	125	0.2	0.1	113	0.6	0.1-3	0.9999
50	Tolclofos-methyl	35.9	+	301	269	2	1	103	5.6	1-30	0.9999
	Tolclofos-methyl Oxon	23.1	+	285	109	2	1	98	1.0	0.1-3	0.9998
51	Trichorfon (DEP)	9.2	+	259	109	0.05	0.03	98	6.3	0.01-0.3	0.9999

## 2) 別添方法 5 の 2 農薬 (18 農薬)

	農薬	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	目標値 1/100 ( $\mu\text{g/L}$ )	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (n=5,%)	併行精度 (n=5,%RSD)	検量線範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	寄与率 (R <sup>2</sup> )
52	Benfuresate	19.8	+	274	18	0.7	0.3	116	10.5	0.3-10	0.9997
53	Butachlor	41.4	+	312	238	0.3	0.3	109	5.2	0.1-3	0.9999
54	Cadusafos	36.2	+	271	159	0.006	0.003	100	16.1	0.003-0.1	0.9999
55	Cinmethylin	40.5	+	292	105	1	1	103	9.7	1-100	0.9999
56	Dichlofenthion (ECP)	42.5	+	315	259	0.06	0.03	104	14.5	0.03-1	0.9999
57	Chlorpyrifos-methyl	36.7	+	322	125	0.3	0.3	103	7.7	0.1-3	0.9999
58	Dimethylvinphos_E	26.9	+	331	127	0.1	0.1	94	1.0	0.03-1	0.9999
	Dimethylvinphos_Z	25.4	+	331	127	0.1	0.1	96	5.7	0.03-1	0.9999
59	Fosthiazate	16.4	+	284	104	0.03	0.03	87	3.2	0.03-1	0.9999
60	Metrachlor	28.8	+	284	252	2	1	93	1.6	0.03-1	0.9999
61	Orysastrobin	26.0	+	392	205	1	1	88	1.0	0.1-3	0.9999
62	Paclobutrazol	28.7	+	294	70	0.5	0.3	90	1.6	0.01-1	0.9998
63	Phosalone	35.1	+	368	182	0.05	0.03	93	5.8	0.01-0.3	0.9999
64	Propaphos	32.7	+	305	221	0.01	0.01	90	9.0	0.003-0.1	0.9998
65	Propoxur (PHC)	13.6	+	210	111	2	1	84	2.9	0.1-3	0.9999
66	Pyraclofos	35.0	+	361	257	-	0.01	110	7.3	0.01-1	0.9999
67	Pyrazoxyfen	33.0	+	403	91	0.04	0.03	107	2.8	0.003-0.1	0.9999
68	Quinoclamine (ACN)	12.6	+	208	105	0.05	0.03	100	9.7	0.03-1	0.9999
69	Uniconazole-P	30.1	+	292	70	0.4	0.3	90	0.4	0.03-1	0.9998

## 3) 新規農薬 (7 農薬)

	農薬	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	目標値 1/100 ( $\mu\text{g/L}$ )	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (n=5,%)	併行精度 (n=5,%RSD)	検量線範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	寄与率 (R <sup>2</sup> )
70	Cypermethrin	46.5	+	433	191	1	1	90	10.1	0.3-10	0.9999
71	Ethiprole	24.4	-	395	331	0.1	0.1	86	3.9	0.03-1	0.9996
72	Fenoxanil	30.7	+	329	302	0.2	0.1	112	1.7	0.1-3	0.9997
73	Methamidophos	3.7	+	142	94	0.01	0.01	83	0.8	0.01-0.3	0.9995
74	Propargite (BPPS)	44.8	+	368	231	0.2	0.1	91	6.1	0.03-1	0.9999
75	Permethrin_trans	47.8	+	408	183	1	0.5	101	8.0	0.5-15	0.9996
	Permethrin_cis	48.1	+	408	183	1	0.5	106	4.3	0.05-1.5	0.9998
76	Tolfenpyrad	41.9	+	385	197	0.1	0.1	89	8.6	0.1-3	0.9999

#### 4) 別添方法 18 農薬 (20 農薬)

	農薬	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	目標値 1/100 ( $\mu\text{g/L}$ )	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (n=5,%)	併行精度 (n=5,%RSD)	検量線範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	寄与率 (R <sup>2</sup> )
77	2,4-D	13.1	-	219	161	0.2	0.1	103	5.1	0.1-3	0.9998
78	Azoxystrobin	23.1	+	404	372	5	3	80	0.8	0.3-10	0.9996
79	Bensulfuron-methyl	17.0	+	411	149	5	3	82	4.7	0.1-3	0.9997
80	Bensulide (SAP)	31.5	+	398	158	1	1	82	3.5	0.1-3	0.9999
81	Bentazone	8.1	-	239	132	2	1	113	0.9	0.03-1	0.9996
82	Carbaryl (NAC)	15.2	+	202	145	0.5	0.3	95	2.8	0.1-3	0.9998
83	Carbendazim (MBC)	10.2	+	192	160	0.2	0.1	95	1.4	0.1-3	0.9997
84	Carbofuran	13.8	+	222	165	0.05	0.03	97	1.9	0.03-3	0.9998
85	Carpropamid	32.7	+	334	139	0.4	0.3	95	1.5	0.1-3	0.9999
86	Diuron (DCMU)	19.2	+	233	72	0.2	0.1	94	3.4	0.03-1	0.9999
87	Dymron	26.2	+	269	151	8	3	99	1.8	0.1-3	0.9999
88	Fipronil	31.6	-	435	330	0.005	0.003	100	15.9	0.003-0.1	0.9998
89	Flazasulfuron	9.8	+	408	182	0.3	0.3	86	7.2	0.003-0.1	0.9993
90	Halosulfuron-methyl	12.1	+	435	182	3	3	100	10.5	0.1-3	0.9999
91	Mecoprop (MCP)	15.7	-	213	141	0.5	0.3	120	2.1	0.3-10	0.9998
92	Methomyl	6.7	+	163	88	0.3	0.3	97	0.3	0.01-0.3	0.9995
93	MPP (Fenthion)	32.9	+	279	247	0.06	0.06	100	4.4	0.06-2	0.9999
	MPP Oxon	21.1	+	263	231	0.06	0.06	100	4.4	0.06-2	0.9999
	MPP Oxon Sulfoxide	9.1	+	279	264	0.06	0.06	103	4.7	0.02-0.6	0.9996
	MPP Oxon Sulfone	9.5	+	312	295	0.06	0.06	90	3.0	0.02-0.6	0.9993
	MPP Sulfoxide	14.7	+	295	280	0.06	0.06	100	7.4	0.02-0.6	0.9995
	MPP Sulfone	15.9	+	328	311	0.06	0.06	96	4.7	0.02-0.6	0.9998
94	Siduron	23.0	+	233	137	3	3	96	0.7	0.1-3	0.9999
95	Thiodicarb	16.3	+	377	64	0.8	0.3	83	3.8	0.3-10	0.9997
96	Tricyclazole	10.6	+	190	163	1	1	84	6.4	0.1-3	0.9999

#### 5) 別添方法 19・20 農薬 (3 農薬)

	農薬	R.T. (min)	+/-	Precursor ion	Product ion	目標値 1/100 ( $\mu\text{g/L}$ )	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	回収率 (n=5,%)	併行精度 (n=5,%RSD)	検量線範囲 ( $\mu\text{g/L}$ )	寄与率 (R <sup>2</sup> )
97	2,2-DPA (Dalapon)	4.2	-	141	97	0.8	0.3	107	3.4	0.3-10	0.9999
98	Acephate	4.4	+	184	143	0.06	0.03	110	1.6	0.03-3	0.9997
99	Benfuracarb	39.6	+	411	195	0.4	0.3	89	4.8	0.1-3	0.9999

LCMS は、株式会社 島津製作所の商標です。  
本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。  
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。