SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

高速液体クロマトグラフ質量分析計　LCMS™-8060NX

LC-MS/MSを用いた水質管理目標設定項目の対象農薬リスト掲載農薬類の一斉分析

川上　和宏

ユーザーベネフィット

- ◆ 対象農薬リストのうち掲載農薬類96種について一斉分析が可能です。
- ◆ 2022年4月に対象農薬リスト掲載農薬類に追加される予定のイプフェンカルバゾンおよび新たにオキソン体も検査対象に追加されるメチダチオン類について精度良く分析可能です。

■ はじめに

水質基準については、平成15年の厚生科学審議会答申「水質基準の見直し等について」において、最新の科学的知見に従い、逐次改正方式により見直しを行うこととされています。農薬類についても水質管理目標設定項目の目標15に設定されており、その見直しの対象となっています。

農薬類については、検出状況や使用量などを勘案し、浄水で検出される可能性の高い農薬114物質が「対象農薬リスト掲載農薬類」として整理されています（令和3年4月現在）。第23回厚生科学審議会生活環境水道部会において、農薬類の目標値等の見直しとして、2022年4月より、要検討農薬類に分類されていたイプフェンカルバゾンが、対象リスト掲載農薬類へ格上げされることになりました[1)]。また、対象農薬リスト掲載農薬類に分類されているメチダチオンについて、塩素処理により生じるオキソン体についても検査対象にされることになりました。

今回のアプリケーションニュースでは、2022年4月に対象農薬リスト掲載農薬類に追加されるイプフェンカルバゾンおよび新たにオキソン体も検査対象に追加されるメチダチオン類を含む対象農薬リストのうち掲載農薬類96種について、LCMS-8060NXを用いた分析例をご紹介いたします（図1）。

図1　Nexera™ X3 + LCMS™-8060NX

■ 対象農薬リスト掲載農薬類の一斉分析

対象農薬リストのうち掲載農薬類96種について表1に示したHPLCおよびMSの分析条件に従い測定しました。

混合標準液によるMRMクロマトグラムを図2に、各成分の目標値の1/100の濃度および検量線範囲について表2に示しました。測定したすべての農薬で目標値の1/100以下の濃度から真度80-120%を満たした検量線を作成することができました。

表1　分析条件

[HPLC conditions] (Nexera™ X3)	
Column	: Shim-pack™ GIST-HP C18-AQ*1 (100 mm x 2.0 mm I.D., 3 µm)
Mobile phases	: A) 0.1% Formic Acid in Water B) 0.1% Formic Acid in Acetonitrile containing 20 µmol/L $AcONH_4$
Gradient Program	: B. conc. 1% (0 min) – 40% (1 min) - 70% (3 min) - 99% (10-15 min) - 1% (15.1 - 20 min)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column Temp.	: 40 ℃
Injection volume	: 50 µL
[MS conditions] (LCMS-8060NX)	
Ionization	: ESI
Probe Voltage	: +1 kV / -1 kV
Focus Voltage	: +1 kV / -1 kV
Nebulizing gas flow	: 2 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
DL Temp.	: 200 ℃
Heat Block Temp.	: 400 ℃
Interface Temp.	: 200 ℃

*1 P/N: 227-30765-03

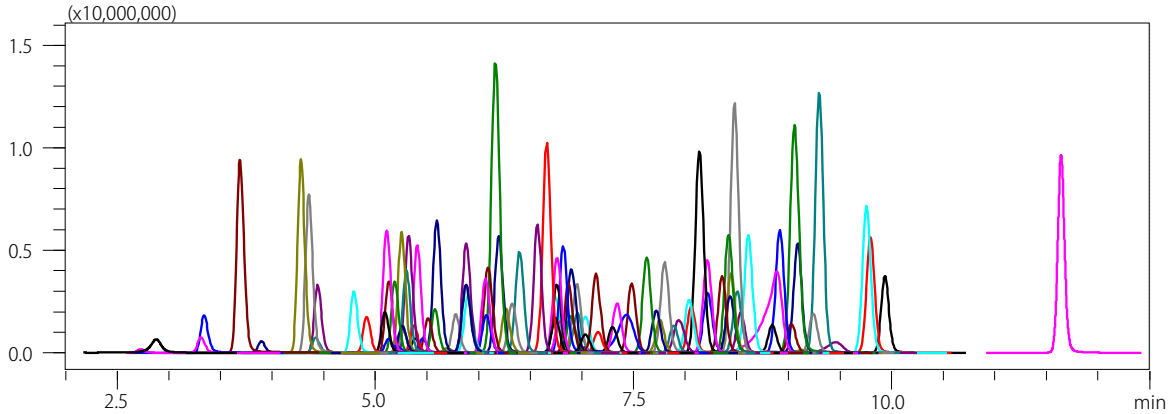

図 2　農薬標準品成分のMRMクロマトグラム（各成分：1 µg/L）

表2　各成分の分析結果

番号	農薬名	MRM トランジション	極性	目標値 1/100 (μg/L)	検量線範囲 (μg/L)
1	2,2-DPA (Dalapon)	141>97	−	0.8	0.5-10
2	2,4-D (2.4-PA)	219>161	−	0.2	0.1-1
3	Acephate	184>143	+	0.06	0.05-1
4	Alachlor	270>238	+	0.3	0.1-1
5	Anilofos	368>199	+	0.03	0.025-0.5
6	Atrazine	216>174	+	0.1	0.025-0.5
7	Benfuracarb	411>195	+	0.2	0.025-0.5
8	Benfuresate	274>18	+	0.7	0.1-1
9	Benomyl*1	192>160	+	0.2	0.05-1
10	Bentazone	239>132	−	2	0.05-0.5
11	Benzofenap	431>105	+	0.05	0.025-0.5
12	Bromobutide	314>196	+	1	0.025-1
13	Buprofezin	306>201	+	0.2	0.025-0.25
14	Butachlor	312>238	+	0.1	0.1-1
15	Butamifos	333>180	+	0.2	0.025-0.5
16	Butamifos Oxon	317>244	+	0.2	0.025-0.5
17	Cadusafos	271>159	+	0.006	0.0025-0.1
18	Cafenstrole	351>100	+	0.08	0.05-1
19	Carbaryl (NAC)	202>145	+	0.2	0.05-1
20	Carbofuran	222>165	+	0.003	0.0025-0.1
21	Chlorpyrifos	350>198	+	0.03	0.025-0.25
22	Chlorpyrifos Oxon	336>280	+	0.03	0.025-0.25
23	Clomeprop	324>120	+	0.2	0.1-1
24	Cumyluron	303>185	+	0.3	0.025-0.25
25	Cyanazine	241>214	+	0.01	0.0025-0.1
26	Diazinon	305>169	+	0.03	0.01-0.25
27	Diazinon Oxon	289>153	+	0.03	0.01-0.25
28	Dimethametryn	256>186	+	0.2	0.05-1
29	Dimethoate	230>199	+	0.5	0.05-1
30	Dithiopyr	402>354	+	0.09	0.01-0.1
31	Diuron (DCMU)	233>72	+	0.2	0.05-0.5
32	Dymron	269>151	+	8	0.05-1
33	EPN	324>296	+	0.04	0.025-0.25
34	EPN Oxon	308>280	+	0.04	0.025-0.25
35	Esprocarb	266>91	+	0.3	0.01-0.25
36	Ethofenprox	394>177	+	1	0.01-0.25
37	MEP Oxon	262>104	+	0.1	0.05-0.5
38	Fenobucarb (BPMC)	208>95	+	0.3	0.025-0.5
39	Fenthion (MPP)	279>169	+	0.06	0.02-0.6
40	MPP Oxon	263>216	+	0.06	0.02-0.6
41	MPP Oxon Sulfone	312>295	+	0.06	0.02-0.6
42	MPP Oxon Sulfoxide	279>264	+	0.06	0.02-0.6
43	MPP Sulfone	328>311	+	0.06	0.02-0.6
44	MPP Sulfoxide	295>280	+	0.06	0.02-0.6
45	Fentrazamide	350>154	+	0.1	0.025-0.25
46	Ferimzone_E	255>132	+	0.5	0.025-0.5
	Ferimzone_Z				0.025-0.5
47	Fipronil	435>330	−	0.005	0.0025-0.1
48	Fluazinam	463>416	−	0.3	0.05-1
49	Fosthiazate	284>104	+	0.03	0.01-0.25
50	Ipfencarbazone	427>198	+	0.02	0.01-0.25
51	Iprobenfos (IBP)	289>91	+	0.9	0.025-0.5
52	Isofenphos Oxon	330>201	+	0.01	0.01-0.25
53	Isoprocarb (MIPC)	194>95	+	0.1	0.05-1
54	Isoprothiolane (IPT)	291>231	+	3	0.025-0.5
55	Isoxathion	314>105	+	0.05	0.01-0.25
56	Isoxathion Oxon	298>242	+	0.05	0.01-0.25
57	Malathion	348>99	+	7	0.05-0.5
58	Malaoxon	315>99	+	7	0.05-0.5
59	Mecoprop (MCPP)	213>141	−	0.5	0.5-5
60	Mefenacet	299>148	+	0.2	0.05-1
61	Mepronil	270>119	+	1	0.01-0.25
62	Metalaxyl	280>220	+	2	0.05-1
63	Methidathion (DMTP)	320>145	+	0.04	0.025-0.5
64	DMTP Oxon	287>145	+	0.04	0.025-0.5
65	Methomyl	163>88	+	0.3	0.05-1
66	Metominostrobin	285>196	+	0.4	0.05-1
67	Metribuzin	215>49	+	0.3	0.025-0.5
68	Napropamide	272>129	+	0.3	0.05-1
69	Nereistoxin	150>105	+	0.8	0.1-2.5
70	Orysastrobin	392>205	+	1	0.025-0.5
	5Z-Orysastrobin				0.025-0.5
71	Oxaziclomefone	376>190	+	0.2	0.025-0.5
72	Oxine copper	146>101	+	0.3	0.05-1
73	Pencycuron	329>125	+	1	0.025-0.5
74	Pendimethalin	282>212	+	3	0.1-1
75	Phenthoate (PAP)	321>247	+	0.07	0.01-0.25
76	Piperophos	354>171	+	0.009	0.0025-0.1
77	Pretilachlor	312>252	+	0.5	0.025-0.5
78	Probenazole	224>41	+	0.3	0.05-0.5
79	Propiconazole	342>159	+	0.5	0.025-0.25
80	Propyzamide	256>190	+	0.5	0.01-0.1
81	Pyraclonil	315>169	+	0.1	0.05-0.5
82	Pyrazoxyfen	403>91	+	0.04	0.01-0.25
83	Pyributicarb	331>181	+	0.2	0.01-0.25
84	Pyridaphenthion	341>189	+	0.02	0.01-0.1
85	Pyroquilon	174>117	+	0.5	0.01-0.25
86	Quinoclamine (ACN)	208>105	+	0.05	0.01-0.1
87	Simazine (CAT)	202>68	+	0.03	0.01-0.25
88	Simetryn	214>68	+	0.3	0.05-1
89	Tefuryltrione	460>443	+	0.02	0.01-0.25
90	Terbucarb (MBPMC)	295>109	+	0.2	0.05-1
91	Thiobencarb	258>125	+	0.2	0.1-1
92	Thiodicarb	377>64	+	0.8	0.05-1
93	Thiuram	241>88	+	0.2	0.05-0.5
94	Tiadinil	266>71	−	1	0.025-0.5
95	Trichorfon (DEP)	259>109	+	0.05	0.01-0.1
96	Tricyclazole	190>163	+	1	0.05-1

*1 Carbendazim (MBC) として測定

■新規対象農薬リスト掲載農薬類の妥当性確認

2022年4月に要検討農薬類から対象農薬リスト掲載農薬類へ格上げされるイプフェンカルバゾンおよび新たにオキソン体も検査対象として追加されるメチダチオン類について、各目標値の 1/100 以下の濃度における MRM クロマトグラム、各目標値の 1/100 以下の濃度を含む検量線、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1/100 以下の濃度を添加した試料各々のMRMクロマトグラムを図3～図5に示しました。また、添加回収試験の回収率および再現性について表3に示しました。

表3の結果からイプフェンカルバゾン、メチダチオン類のいずれも精度良く分析できることが分かりました。

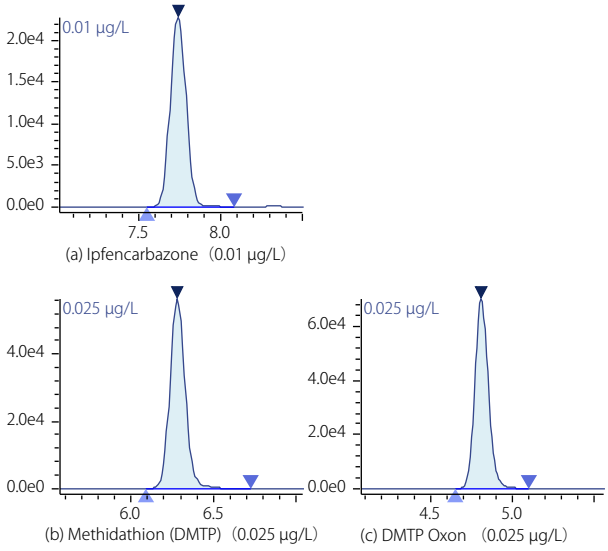

図 3　各成分のMRMクロマトグラム

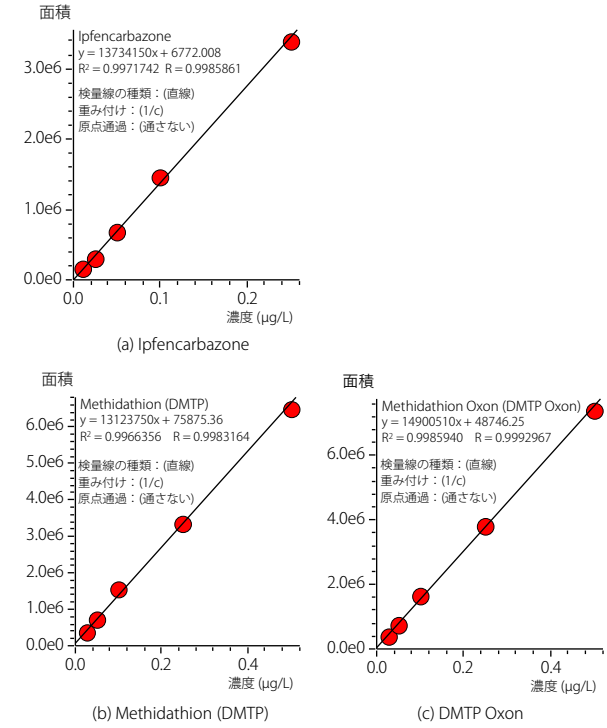

図4　各成分の検量線

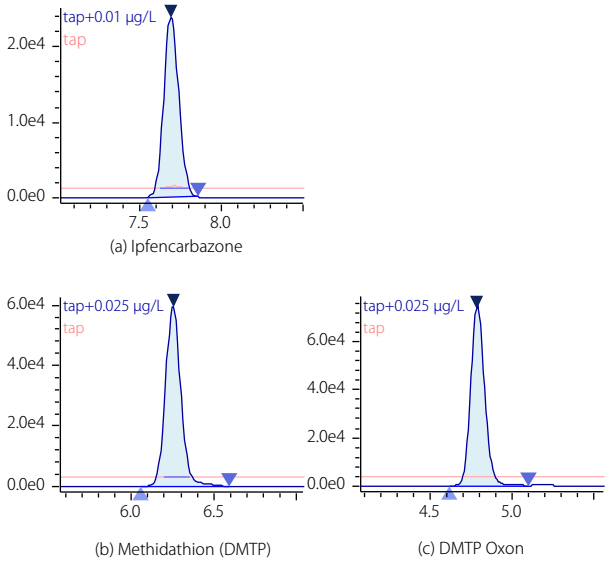

図5　水道水添加試料MRMクロマトグラム

表3　水道水への添加回収試験結果（n=5）

農薬名	添加濃度（µg/L）	回収率（%）	併行精度（濃度%RSD）
Ipfencarbazone	0.01	117	7.0
Methidathion (DMTP)	0.025	97	4.6
DMTP Oxon	0.025	107	1.6

■まとめ

- 水質管理目標設定項目の対象農薬リストのうち掲載農薬類96種の農薬について、各成分の目標値の1/100濃度以下から分析が可能です。
- 2022年4月に要検討農薬類から対象農薬リスト掲載農薬類へ格上げされるイプフェンカルバゾンおよび新たにオキソン体も検査対象として追加されるメチダチオン類について添加回収試験を行った結果、いずれも精度良く分析可能です。

1)　第23回 厚生科学審議会生活環境水道部会 資料2 水道の水質基準等の改正方針案について

LCMS、NexeraおよびShim-packは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00354-JP　初版発行：2022年 3月

島津コールセンター　0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。
https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm
会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただきますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。
新規登録は、https://solutions.shimadzu.co.jp/ よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022