

自来水中农药的LC/MS/MS分析

【LCMS-8050应用】基于三重四极杆LC/MS/MS的水质农药定量分析

Quantitative Analysis of Pesticides in Drinking Water Using Triple Quadrupole LC/MS/MS

在日本厚生劳动省自来水水质管理目标中设置有自来水中农药类项目。根据2013年3月28日健发0328第7～9号以及健水发0328第4号～7号，目前对于187种物质设置了检查方法。对于自来水中农药，每一化合物都设置了管理目标值，要求检测・定量至非常低的浓度。

本应用数据介绍使用LC-MS对试验法附录18中29种农药实施同时分析的实例。本次测定的29种成分中，25种成分采用正离子方式、4种成分采用负离子方式进行测定。使用的LCMS-8050是具备高灵敏度且高速性能出类拔萃的三重四极杆型质谱仪。正负离子切换时间为5msec.，即使多成分正负离子同时分析时，也可在一次分析中获得良好的灵敏度与重现性数据。

■化合物一览

化合物名	极性	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)	化合物名	极性	母离子 (<i>m/z</i>)	子离子 (<i>m/z</i>)
Thiuram	+	241.00	88.00	Methomyl	+	163.10	87.95
Bentazone	+	241.10	199.10	Probenazole	+	224.00	41.10
Carbofuran	+	222.10	123.10	Dymron	+	269.20	151.00
Iprodione	+	330.00	244.90	Bensulfuron-methyl	+	411.10	182.10
Asulam	+	231.00	92.05	Tricyclazole	+	190.00	163.10
Bensulide	+	398.10	313.85	Azoxystrobin	+	404.10	329.00
Carbaryl (NAC)	+	202.10	145.00	Halosulfuron-methyl	+	435.00	182.05
Carpropamid	+	334.10	139.05	Flazasulfuron	+	408.10	182.05
Diuron (DCMU)	+	233.00	72.20	Thiodicarb	+	355.10	88.10
Fenthion (MPP)	+	279.00	169.10	Siduron	+	233.20	94.10
MPP sulfoxide	+	295.00	279.90	2,4-D	-	219.00	161.00
MPP sulfone	+	311.00	125.00	Iriclopyr	-	253.90	196.00
MPP oxon	+	263.10	215.90	Mecoprop (MCP)	-	213.00	141.10
MPP oxon sulfoxide	+	279.10	264.00	Fipronil		434.90	330.10
MPP oxon sulfone	+	295.00	104.10				

HPLC条件 (Nexera)

分析色谱柱	: Shim-pack XR-ODS (2 mm I.D. X 30 mm L., 2.2 μ m)
流动相A	: 0.1 % 甲酸水溶液
流动相B	: 甲醇
时间程序	: 10% B. (0 min) → 100% B. (4-5.5 min) → 10% B. (5.51-10 min)
流速	: 0.2 mL / min.
进样量	: 15 μ L
柱温箱温度	: 40 $^{\circ}$ C

MS条件 (LCMS-8050)

离子化法	: ESI (positive / Negative)
接口电压	: +4.5 kV / -3.5 kV
雾化气流量	: 3.0 L / min.
干燥气流量	: 10.0 L / min.
加热气流量	: 10.0 L / min.
接口温度	: 300 $^{\circ}$ C
DL温度	: 250 $^{\circ}$ C
加热模块温度	: 400 $^{\circ}$ C

使用常规测定条件时，一般每个分析需要30～40分钟左右，测定时间较长。本测定采用快速方法，将测定时间缩短为10分钟。

在定量分析中，为获得高重现性的数据，每个峰需要20点以上的数据点，但快速分析时的峰宽变狭，因此，为获得充分的数据点数，装置的高速性能就非常重要了。

如Fig. 1所示，快速条件下且低浓度的峰也可以获得充分的峰点数。

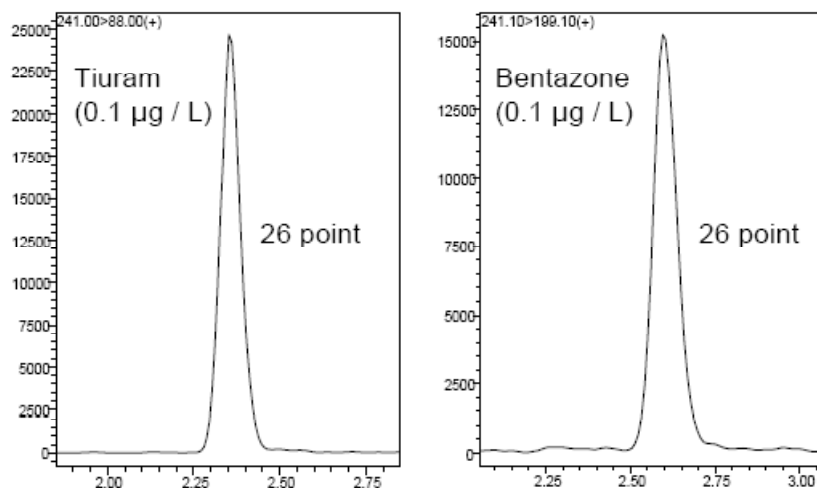


Fig. 1 快速条件下的峰检测例

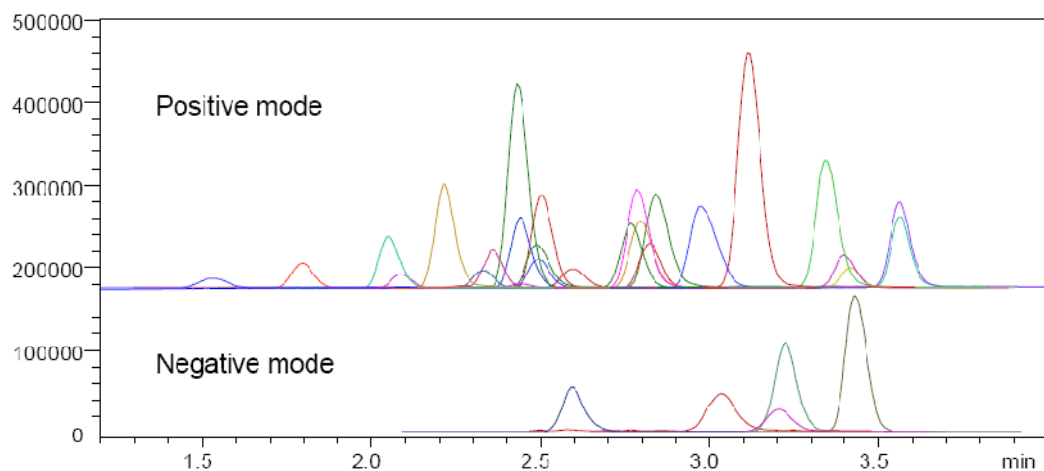


Fig. 2 水质农药 29 成分的 MRM 色谱图 (0.1 µg / L) (上: 正方式 / 下: 负方式)

在通知法附录18中，前处理方法记述有固相提取水样的方法，但LCMS-8050可以高灵敏度检测这些目标农药，对于各农药可直接定量至目标值1/100浓度以下。

Table 1 水质农药 29 种成分的工作曲线范围以及重现性

农药	目标值1/100 ($\mu\text{g/L}$)	工作曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	面积CV值* (%)	农药	目标值1/100 ($\mu\text{g/L}$)	工作曲线范围 ($\mu\text{g/L}$)	面积CV值* (%)
Tiuram	0.2	0.003 - 20	2.7	MPP oxon sulfoxide	0.01	0.003 - 20	2.5
Bentazone	2	0.003 - 20	2.6	MPP oxon sulfone	0.01	0.003 - 20	7.4
Carbofuran	0.05	0.001 - 20	1.0	Diuron	0.3	0.001 - 20	1.4
2,4-D	0.3	0.03 - 20	3.9	Methomyl	0.3	0.003 - 20	0.5
Triclopyr	0.06	0.03 - 20	13.8	Probenazole	0.5	0.003 - 20	2.1
Iprodione	3	0.001 - 20	1.4	Dymuron	8	0.001 - 20	0.6
Asulam	2	0.003 - 20	0.7	Bensulfuron methyl	4	0.003 - 20	0.4
Bensulide	1	0.003 - 20	1.9	Tricyclazole	0.8	0.003 - 20	0.8
Mecoprop	0.05	0.01 - 20	4.3	Azoxystrobin	5	0.003 - 20	0.8
Carbaryl	0.5	0.003 - 20	1.8	Halosulfuron-methyl	3	0.0003 - 20	1.6
Carpropamid	0.4	0.003 - 20	0.5	Flazasulfuron	0.3	0.0003 - 20	1.6
Fenthion	0.01	0.003 - 20	5.7	Thiodicarb	0.8	0.003 - 20	1.5
MPP sulfoxide	0.01	0.001 - 20	3.2	Siduron	3	0.001 - 20	0.5
MPP sulfone	0.01	0.003 - 20	6.1	Ipironil	0.005	0.003 - 20	16.2
MPP oxon	0.01	0.003 - 20	12.1				

※ 在目标值 1/100 附近浓度的 CV 值

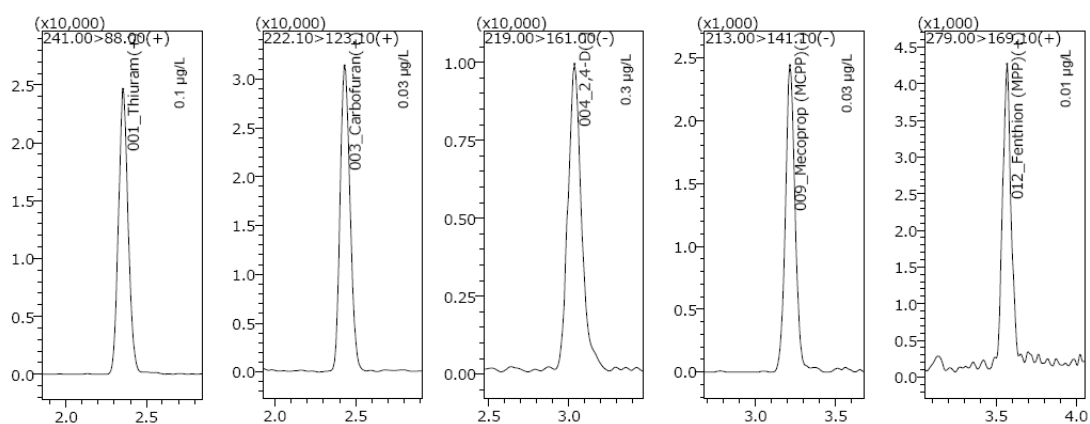


Fig. 3 代表性农药水样中目标值 1/100 附近浓度的 MRM 色谱图

【LCMS-8050应用】基于三重四极杆LC/MS/MS的水质农药筛选分析

Screening Analysis of Pesticides in Drinking Water Using Triple Quadrupole LC/MS/MS

在日本厚労省自来水水质管理目标中设置有自来水中农药类项目。根据2013年3月28日健发0328第7~9号以及健水发0328第4号~7号，目前对于187种物质设置了检查方法。

本应用数据对基于LC-MS的试验法附录18・19・20（根据2013年3月28日通知，附录20新追加了64种成分）的目标化合物，以及基于GC-MS的试验法附录5的目标化合物之中可以使用LC-MS进行测定的目标化合物，总计161种成分实施了同时分析。使用的LCMS-8050是具备高灵敏度且高速性能出类拔萃的三重四极杆型质谱仪。正负离子切换时间为5msec.，即使多成分正负离子同时分析时，也可在一次分析中获得良好的灵敏度与重现性数据。

■化合物一览

附录5（其中可以使用LC-MS进行测定的化合物）				附录18			
Alachlor	Dimethylerate	Iprobenphos	Methidathion	Pretilachlor	Asulam	Azoxystrobin	
Anylofos	Dimethamrityne	Iprodione	Methyldymron	Propiconazole	Methomyl	Siduron	
Benzoepin sulfate	Dimethoate	Isofenphos	Molinate	Propyzamide	Bentazone	Uymron	
Bifenox	Dithiopyr	Isofenphos oxon	MPP oxon	Pyributicarb	Flazasulfuron	Fipronil	
Bromobutide	Edifenphos	Isothrothion	MPP oxon sulfone	Pyridafenthion	Tricyclazole	Bensulide	
Bufurofocine	EPN	Isothrothion	MPP oxon sulfoxide	Pyriproxyfen	Haloculfuron-methyl	Iprodione	
Butamifos	EPN oxon	Isoxathion	MPP sulfone	Simetryn	2,4-D	Carpropamid	
Butamifos oxon	Esprocarb	Isoxathion oxon	MPP sulfoxide	Terbutcarb	Probenazole	Fenthion (MPP)	
Cafenstrol	Ethylthiometon	Malaoxon	Napropamide	Thenylchlor	Thiuram	MPP oxon	
Chlorpyrifos	Etridiazole	Malathion	Pencycuron	Thiobencarb	Triclopyr	MPP sulfone	
Chlorpyrifos oxon	Fenitrothion	MEP oxon	Pendimethalin	Tolclofos methyl oxon	Carbofuran	MPP sulfoxide	
Daiazinone	Fenobucarb	Mephenset	Phenthoate	Tolclofos-methyl	Mecoprop (MCP)	MPP oxon sulfoxide	
Diazinone oxon	Fenthion (MPP)	Mepronil	Piperophos	Trichlorfon	Thiodicarb	MPP oxon sulfone	
Dichlorvos	Flutolanil	Metaxyl	Piroquinon	Triflurarin	Bensulfuron-methyl	Carbaryl (NAC)	
					Diuron (DCMU)		
附录19		附录20		羟基喹啉铜因流动相条件不适合而从目标中排除			
Thiophanate-methyl	Acetamiprid	Cyanazine	Flusulfamide	Pentoxazone	Tebuconazole		
Benturacarb	Acibenzoral-S-methyl	Cyproconazole	Imidachloprid	Pentoxazone	Tebuconazole		
	Amethorin	Cyprodinil	Inabentide	Phoxim	Tetrachlorvinphos (CVMP)		
	Amitraz	Dichlorazodine	Indanofan	Pimetrodine	Tetraconazole		
	Bendiocarb	Dichlorprop	Linuron	Promethrin	Thiacloprid		
	Benzobicyclicron	Diffubenzuron	MCPA	Propanil	Thiadinil		
	Benzofenap	Dinotefuran	Metominostrubin	Pyrazolate	Thiamethoxam		
	Boscalid	Diphenconazole	Metribzine	Pyrazosulfuron-ethyl	Thifluzamide		
	Bromacil	Ethiohazanide	Monochrotophos	Pyriminobac-methyl-F	Trioxapac-ethyl		
	Chlormeprop	Etoxsulfuron	Naproanid	Pyriminobac-methyl-Z	Triflurazole		
	Chlothianidine	Fentrazamide	Nitenpyram	Pyrimiphos-methyl	Fosetyl		
	Chromafenozide	Flametoxyr	Oxadiazinyl	Quizarofop-ethyl	Dalapon		
	Cinosulfuron	Fluadifop-P	Oxadichlorophene	Silafluafen	Acetate		
	Cumyron	Huadinam	Oxamil	Simeconazole			

HPLC条件（Nexera）

分析色谱柱	: L-Column2 ODS (2.1 mmI.D. X 75 mmL., 2 μm)
流动相A	: 5mM 醋酸铵水溶液
流动相B	: 5mM 醋酸铵甲醇溶液
时间程序	: 5% B. (0 min) → 100% B. (10-15 min) → 5% B. (15.01-20 min)
流速	: 0.2 mL / min.
进样量	: 20 μL
柱温箱温度	: 40 °C

MS条件（LCMS-8050）

离子化法	: ESI (positive / Negative)
接口电压	: +4.5 kV / -3.5 kV
雾化气流量	: 3.0 L / min.
干燥气流量	: 10.0 L / min.
加热气流量	: 10.0 L / min.
接口温度	: 300°C
DL温度	: 250°C
加热模块温度	: 400°C

タイプ	イベント#	+/-	化合物名 m/z	時間 (0.477 min - 13.483 min) ▲
MRM	2	+	Acophate 181.05>143.05 184	
MRM	3	+	Dinotefuran 203.10>129.05	
MRM	4	+	Oxamill 287.10>72.15	
MRM	5	+	Nitenpyram 271.10>126.05	
MRM	6	+	Methomyl(+) 188.10>87.95	
MRM	7	+	Pinethrodine 218.10>105.10	
MRM	8	+	Thiomethoxam 282.00>210.9	
MRM	9	+	Monochlorophos 224.05>193	
MRM	153	-	Bentazone(-) 239.00>197.10	
MRM	10	+	Bentazone(+) 241.10>193.10	
MRM	11	+	Imidachloprid 256.05>175.00	
MRM	12	+	Chlothianidine 250.00>188.95	
MRM	13	+	Trioxapac-ethyl 253.10>69.2	
MRM	14	+	Cinosulfuron 414.10>188.00	
MRM	15	+	MPP oxon sulfoxide (+) 279	
MRM	16	+	Acetamiprid 223.05>126.05	
MRM	17	+	Dimethoate 229.76>198.75 2	
MRM	18	+	Trichlorfon 258.90>108.00 2	
MRM	19	+	Flasulfuron(+) 408.10>182	
MRM	20	+	MPP oxon sulfone(+) 295.00	
MRM	21	+	Oxin-Cu 145.80>118.10 146	
MRM	22	+	Thiacloprid 253.00>126.10	
MRM	23	+	Carbendazim (MBC) 192.10>	
MRM	24	+	Tricyclazole(+) 190.00>163.1	
MRM	25	+	Pyrazosulfuron-ethyl 416.10	
MRM	26	+	Halosulfuron-methyl(+) 435	
MRM	154	-	2,4-D(-) 219.00>161.00	
MRM	155	-	MCPA 199.00>140.00	
MRM	27	+	Carboxin 201.10>91.05	

MRM測定方法
(各成分以 Dwell time 5 msec. , Pause time 1 msec. 进行測定)

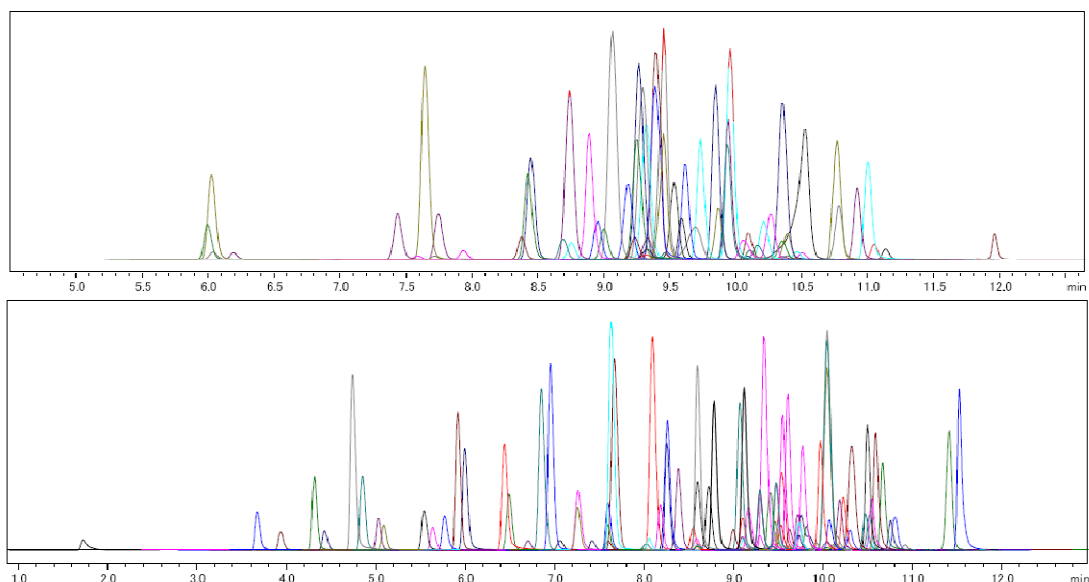


Fig. 1 农药 161 种成分的 MRM 色谱图 (上: 附录 5 目标化合物 / 下: 附录 18・19・20 目标化合物)

Table 1表示部分测定化合物（附录18・19・20目标农药）的目标值的1/100浓度以及本方法的工作曲线最小浓度。对于LC-MS目标农药（附录18・19・20）的全部成分可以进行相当于管理目标值1/100浓度的定量。另外，附录5（GC-MS目标）的83种目标农药化合物中71种成分可以进行LC-MS测定，其中90%的化合物可以进行相当于目标值1/100浓度的定量。

Table 1 水质农药管理目标值 1/100 浓度与本方法的工作曲线最小浓度 (单位: $\mu\text{g} / \text{L}$)

化合物名	目标值 1/100	工作曲线最小浓度	化合物名	目标值 1/100	工作曲线最小浓度	化合物名	目标值 1/100	工作曲线最小浓度
Asulam	2	0.005	Acetamiprid	2	0.002	MCPA	0.3	0.005
Methomyl	0.3	0.005	Acibenzolar-S-methyl	1	0.5	Metominostrobin	0.4	0.002
Pentazone	2	0.1	Ametryn	2	0.002	Metribuzine	0.3	0.005
Flazasulfuron	0.3	0.001	Amitraz	0.06	0.01	Monochlorophos	0.02	0.005
Tricyclazole	0.8	0.001	Bendiocarb	0.09	0.01	Naprosanilide	0.2	0.01
Halosulfuron-methyl	3	0.001	Benzobicyclon	-	0.05	Nitenpyram	10	0.005
2,4-D	0.3	0.1	Benzofenap	0.04	0.002	Oxadiargyr	0.2	0.05
Probenazole	0.5	0.01	Boscalid	1	0.01	Oxacichlomephone	-	0.002
Thiuram	0.2	0.01	Bromacil	-	0.005	Oxamil	0.5	0.002
Tricopyr	0.06	0.05	Chlormecrop	0.2	0.005	Pentoxazone	6	1
Carbofuran	0.05	0.001	Chlothianidine	2	0.002	Phoxim	0.03	0.005
Mecoprop (MCPF)	0.05	0.01	Chromafenozide	7	0.005	Pimctrodinc	0.3	0.002
Carbaryl (NAC)	0.5	0.01	Cinazulfuron	2	0.002	Pirrelluol	0.8	0.005
Thiodicarb	0.8	0.005	Cumyron	0.3	0.002	Propanil	0.4	0.05
Bensulfuron-methyl	4	0.005	Cyanazine	0.04	0.002	Pyrasolate	0.2	0.005
Fluron (FCMI)	0.3	0.001	Cyproconazole	0.2	0.002	Pyrazosulfuron ethyl	1	0.002
Azoxystrobin	5	0.001	Cyprodinil	0.7	0.05	Pyriminobac-methyl-F	0.5	0.005
Siduron	3	0.001	Dichlomezidine	0.5	0.1	Pyriminobac-methyl-Z	0.5	0.002
Eymiron	8	0.001	Dichlorprop	0.0	0.01	Pyrimiphos-methyl	0.3	0.05
Fipronil	0.005	0.005	Diffubenzuron	0.3	0.5	Quizarofop-ethyl	0.2	0.005
Bensulide	1	0.1	Dinotefuran	6	0.005	Silafluorin	3	0.5
Iprodione	3	0.1	Diphenconazole	0.2	0.005	Simeconazole	0.2	0.002
Carpropamid	0.4	0.005	Ethobenzanide	1	0.005	Tebuconazole	0.3	0.005
Genthion (MPP)	0.01	0.01	Etoxysulfuron	1	0.002	Tebufenozide	0.4	0.01
MPP oxon	0.01	0.001	Fenitrazamide	-	0.05	Tetrachlorvirphos	0.1	0.05
MPP sulfone	0.01	0.005	Flametopyr	0.2	0.002	Tetraconazole	-	0.01
MPP sulfoxide	0.01	0.001	Fluadifop-P	0.3	0.005	Thiacloprid	-	0.002
MPP oxon sulfoxide	0.01	0.001	Fluadifop	0.3	0.01	Thiadinil	-	0.01
MPP oxon sulfone	0.01	0.01	Flusulfamide	-	0.01	Thiamethoxam	0.5	0.002
Thiophanate methyl	3	0.001	Imidachloprid	1	0.002	Thifluzamide	0.5	0.01
Benfuracarb	0.4	0.01	Inabenfide	3	0.005	Trexapac ethyl	0.1	0.005
Fosetyl	20	1	Indanofan	0.09	0.1	Triflumizole	-	0.01
Calapon	1	1	Linuron	0.3	0.05			
Acephate	0.06	0.005						