

Agilent 7250 GC/Q-TOF によるパーソナル化合物データベース（PCDL）を使用した食品中残留農薬のスクリーニング分析



Author

笠松 隆志

アジレント・テクノロジー
株式会社

要旨

GC/Q-TOF と農薬の精密質量情報や精密質量マススペクトルを収録した農薬のパーソナル化合物データベース（PCDL）を利用して食品抽出物中の残留農薬のスクリーニング分析を検討したところ 80%程度以上の確率で農薬が検出されることが確認できました。また、GC/Q-TOF では MS/MS も使用できるため、PCDL を用いた解析だけでは検出が難しい農薬については MS/MS で補完することが可能であると考えられます。さらに農薬が検出された場合の定量までの流れについても解説します

Key word：GC/Q-TOF、残留農薬分析、パーソナル化合物データベース（PCDL）、MS/MS

はじめに

現在、GC/MSを用いた食品中の残留農薬分析の手法は、選択性の観点からトリプル四重極質量分析計が主流となっていますが、あらかじめ設定された農薬しか測定できないため、ターゲットとしない農薬が含まれている場合には検出できないという問題があります。一方、飛行時間（TOF）型の質量分析計では精密質量の測定ができ、そのイオンをモニターすることによって選択性の高い分析を行うことができます。また、全測定時間においてフルスペクトルを測定することができるため、新たに測定対象となった農薬を過去に遡って有無を確認することも可能です。このアプリケーションノートでは農薬の精密質量情報や精密質量マスペクトルを収録した農薬のパーソナル化合物データベース（PCDL）を利用したGC/Q-TOFによる食品抽出物中の残留農薬のスクリーニング分析を検討しました。

実験

測定試料を下記の装置条件で測定を行い、MassHunter Qualitative Analysisソフトウェアと農薬用のパーソナル化合物データベース（PCDL）を使って解析を行い、農薬の検出について検討を行いました。10ppb添加試料については3回測定を行い、その再現性を確認しました。

測定試料

ほうれん草、ブロッコリー、春菊、イチゴの抽出液（通知法で前処理）に各成分の濃度が10ppbおよび100ppbとなるように農薬を添加したもの。

測定条件

装置：Agilent 7250 GC/Q-TOF
GC条件

- カラム：VF-5ms 0.25mm×30m, 0.25μm（CP8944）
- 注入口温度：250℃
- 注入モード：パルスドスプリットレス（25psi, 0.75min）
- 流速：クロロピリホスメチルが17.469minに溶出するように調整（リテンションタイムロッキング機能を使用）
- オープン：70℃（2min）→25℃/min→150℃→3℃/min→200℃→8℃/min→310℃（5min）

MS条件

- イオン化法：電子イオン化（70eV）
- イオン源温度：200℃
- 四重極温度：150℃
- 測定範囲： m/z 30-700（TOFモード）
- 注入量：2μL（アナライトプロテクタント0.2μLをサンドウィッチ注入）

対象農薬

パーソナル化合物データベース（PCDL）に登録されている農薬のうちランダムに272成分を選択し対象成分としました。

ソフトウェア

パーソナル化合物データベース（PCDL）

パーソナル化合物データベース（PCDL）は精密質量のマスペクトルを収録したデータベースです。データベースはPCDLマネージャというソフトウェアを使用してマスペクトルやリテンションタイムなどを編集、登録することが可能です（図1）。今回は既存のデータベースにIntelligent MRM（トリプル四重極GC/MS用のアジレント農薬データベース）のRT3に登録されているリテンションタイムを入力したものを使用しました。

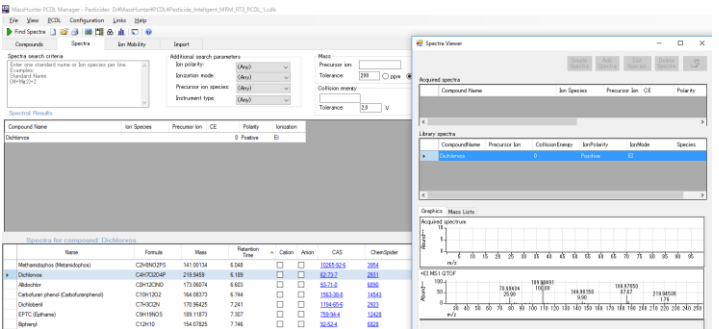


図1. パーソナル化合物データベース（PCDL）。

MassHunter Qualitative Analysis

解析にはMassHunter Qualitative Analysis（B.08.00 SP1）のワークフローモードを使用しました。ワークフローメソッドの設定をターゲット/候補化合物スクリーニングと設定し、ターゲットのソースを農薬PCDLにして解析をしました。化合物の有無は主要イオンの共溶出プロットとマスペクトル、そして分子イオンがある場合には同位体比で判断します（図2）。

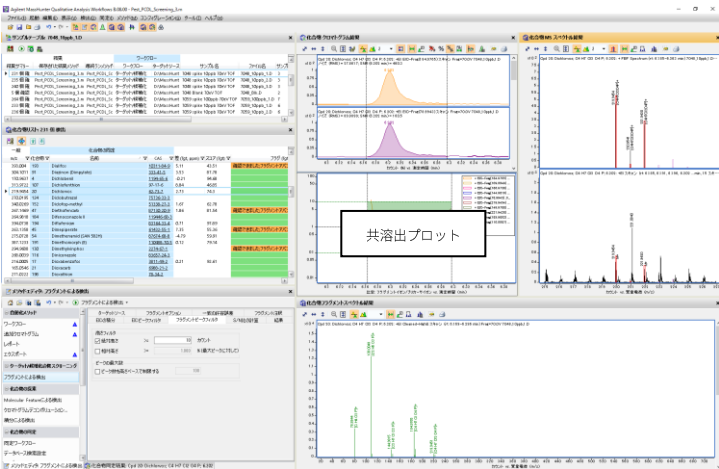


図2. MassHunter Qualitative Analysisの解析画面。

PCDLによる検出結果を表1に示します。各測定において検出された農薬には○印をつけました。試料によって違いはありますが、10ppbで75～85%、100ppbで90%程度の農薬が検出されました（表1）。

表1 PCDLにより検出された農薬

[illegible]

表 1 PCDI により検出された農薬 (つづき)

農薬	ほうれん草				ブロッコリー				香葱				いちご				
	10ppb			100ppb	10ppb			100ppb	10ppb			100ppb	10ppb			100ppb	
	1回目	2回目	3回目		1回目	2回目	3回目		1回目	2回目	3回目		1回目	2回目	3回目		
Etofenprox	○	○	○												○	○	○
Etoazox	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Endosulfan Ethionazole	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Etofos	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenodanone	○	○	○							○	○	○					○
Fenaldione	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenamiphos																	
Fenamidol	○	○	○							○	○	○				○	○
Fenitrothionate	○	○	○							○	○	○				○	○
Fenothrophos (Bonne)	○	○	○							○	○	○				○	○
Fenothrozin																	
Fenothiocarb																	○
Fenosal	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenopropr-ethyl	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenproach	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenpropathin	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenpropamorph	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenulfuthion										○	○	○			○	○	○
Fenuthion	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenvalerate	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenpro-methyl	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fenuthinate	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fufenpy-ethyl	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fumicloro-pentyl	○	○	○														○
Fumonazin	○	○	○							○	○	○					○
Fenquinomethiolate	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fusilact	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Furindone										○	○	○					○
Futhiacet-methyl															○	○	○
Futolanil										○	○	○			○	○	○
Futhafel										○	○	○			○	○	○
Fuvimate	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fapet	○	○	○														
Furemethion																	
Ferthacate																	○
Furanfayl	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Ferrocene	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Fallenpyry	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Hexaconazole	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Hexazone																	
Imazamethabenz-methyl										○	○	○					○
Imazal (Endosulfan)	○	○	○												○	○	○
Imidacloprid	○	○								○	○	○			○	○	○
Indoxanil	○	○	○												○	○	○
Indoxacarb	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Iprobenfos										○	○	○			○	○	○
Iprodione (Iprocapher)	○	○	○							○	○	○					○
Isoctoz (Isla)	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Isofenphos	○	○	○							○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○	○			○	○	○
Isoctaphos										○	○						

表 1 PCDI により検出された農薬 (つづき)

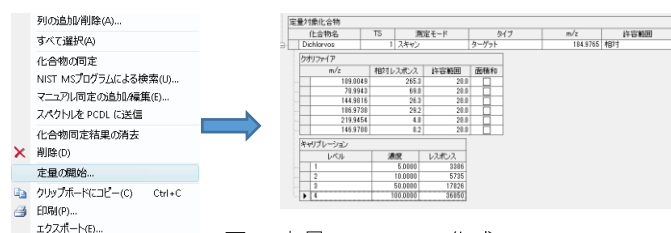
[illegible]

図3. 定量メソッドの作成.

検出しにくい農薬への対応

検出されにくい農薬についてはMS/MSで対応することも可能です。コリジョンエネルギーの値はアジレント農薬データベース *Intelligent MRM* を使用することができます。図4に今回PCDLでの解析で検出できなかったシペルメトリンのMS/MSでの測定結果を示します。夾雑成分の影響で検出されないものもMS/MSを使用すればある程度検出することができるようになります。また、MS/MSはTOFモードと同時に測定することが可能です。

農薬が検出された場合の対応

MassHunter Qualitative Analysis上で検出された農薬は、検量線用のデータを同時に取得してあればそのまま定量を行うことが可能です。データ解析画面上の該当する農薬をハイライトさせ、右クリックをして定量の開始を選択するとMassHunter 定量分析ソフトウェアの定量メソッドが作成されます（図3）。検量線の設定を行い、バッチを作成してバッチ処理を行うことで、定量が実行されます。

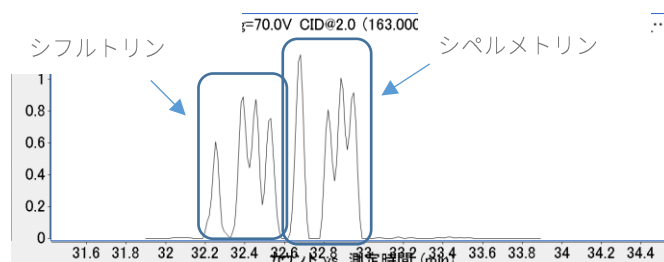


図4. MS/MSによるシペルメトリンの検出（ほうれん草に抽出液に10ppb添加 トランジション163→127.0309±50ppm）.

結論

Agilent 7250 GC/Q-TOFでの食品中の残留農薬の分析を検討した結果、PCDLとMS/MSを使用することにより確実なスクリーニング分析が可能であると考えられます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2018

Printed in Japan, November 16, 2018

GC-MS-201811KS-001

4

