

# Agilent 6220 による食品中混入 農薬スクリーニングシステム



要旨> Agilent 6220 Time of Flight (TOF) LC/MS 及び農薬データベースを使用することで食品中に想定外に混入した農薬を検出するシステムを開発しました。このシステムで使用するデータベースには農薬名、組成式、精密質量及び保持時間の情報が登録されています。従ってこのシステムを使用することで測定した試料中のデータベース中の全農薬の有無を迅速に判定することが可能でした。

**Key Words:** 農薬、LC/TOF-MS、スクリーニング、データベース

\*\*\*\*\*

## 1. はじめに

近年、国民の食品の安全性に対する関心の高まりからわが国では、食品中に残留する農薬、動物用医薬品及び飼料添加物について、ポジティブリスト制が施行され、食品中で測定対象となる農薬及び動物用医薬品の数は700を超えています。従ってより多くの化合物が一度に測定可能な多成分一斉分析法の開発が不可欠となっています。さらに、米国では数年前から食の安全性に関して food safety ではなく food security と呼ばれる食品テロへの対策に重点が置かれています。わが国ではテロに対する危機管理の低さからあまり重要視されていませんでした。しかし中国産ギョウザ中に混入したメタミドホスによる健康障害は残留農薬ではなく予期しない農薬が高濃度に混入していたことが原因であったことから食品への予期しない有害物質の混入に対する関心が高まっています。これら想定外の有害物質の測定には多くの物質を迅速に測定するスクリーニング手法が非常に有効です。一方、飛行時間型質量分析装置 (TOF-MS) は高分解能、高感度で精密質量測定が可能であり、網羅的に多くの化合物の測定が可能ことから、スクリーニング法として注目されています。そこで弊社が開発した Agilent 6220 Time of Flight LC/MS 及び農薬の精密質量データベースを使用したスクリーニングシステムによる食品中農薬の迅速スクリーニング手法について紹介致します。

### 2.1 装置及び測定条件

LC/TOF-MS の測定条件は表. 1 に示した通りでカラムには粒子径が 1.8  $\mu\text{m}$  の微小粒子径の RR-LC カラムを使用しました。MS のイオン源にはデュアルプレー ESI を使用し、リアルタイム質量校正用リファレンス化合物にはプリン ( $m/z=121.050873$ ) 及びヘキサシス (テトラフルオロプロポキシ) ホスファゼン

( $m/z=922.009798$ ) を使用しました。また、8bit-4GHz 高速デジタルコンバーターを使用することで分解能は  $m/z=121.05$  で 10000 以上を確保しました。

表.1 Agilent 6220 LC/MS 測定条件

<b>LC</b>	: 1200LC
<b>Column</b>	: ZORBAX Extend C18 (100mm,2.1mm,1.8 $\mu\text{m}$ )
<b>Mobile phase</b>	: A: 0.1% $\text{HCOOH}+10\text{mM}\text{HCOONH}_4$ , B: ACN 10%B--(30min)--100%B
<b>Column temp</b>	: 40 C
<b>Injection volume</b>	: 5 $\mu\text{L}$
<b>Flow rate</b>	: 0.2mL/min
<b>MS</b>	: Agilent 6220 Time of Flight LC/MS
<b>Ionization</b>	: ESI (Positive)
<b>Trandient</b>	: 8500
<b>Mass range</b>	: $m/z$ 100-1000
<b>Drying gas</b>	: 10L/min at 300C
<b>Nebulizer gas</b>	: 345kPa
<b>Fragmentor</b>	: 100V
<b>Reference mass</b>	: $m/z=121.050873, 922.009798$

## 2.2 データベースの構築

農薬データベースは Excel ベースで構築されており表. 2 に示した通り、農薬名、組成式、理論精密質量及び上記条件で測定した際の保持時間が登録されており、新規登録では化合物の構成元素数を入力することで組成式及び理論精密質量の入力が可能です。今回は約 300 農薬のデータベースを使用しました。

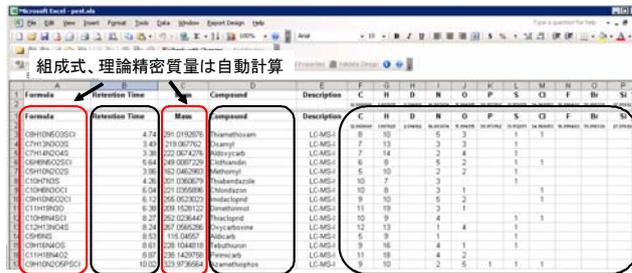


図. 1 農薬データベースの構築ツール



**Agilent Technologies**

## 2.3 データベース検索

### 2.3.1 検索パラメーターの設定

農薬データベースによるスクリーニング手法により自動で実行される内容及び設定パラメーターを表.2に示しました。

表.2 自動検索実行項目及びパラメーター

1. データベース中各農薬の理論精密質量によるマスキングマトグラムの作成
  - ・ターゲットイオン、抽出質量及び時間幅
2. マスキングマトグラム中ピークの検出
  - ・積分条件、ピークフィルター
3. 検出されたピークの質量スペクトルの採取
  - ・スペクトル採取位置、バックグラウンド処理
4. データベース中理論精密質量による質量スペクトル中イオンの検索
  - ・イオン認識条件、イオンピークフィルター
5. 検索結果としてマスキングマトグラム、質量スペクトル及び検索結果テーブルの出力
  - ・許容質量誤算、許容保持時間

図.2 にはパラメーターの設定画面の例としてマスキングマトグラムの抽出質量範囲、精密質量、保持時間の許容範囲及びターゲットイオンの選択画面を示しました。

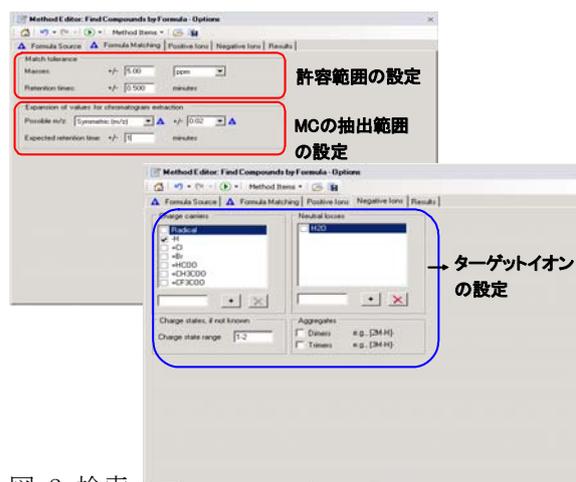


図.2 検索パラメーターの設定画面

### 2.3.2 検索結果

みかん抽出液に10ppb相当の農薬を添加した試料での検索結果を図.3に示しました。この例ではメタミドホス及びジクロロボス (DDVP) が検出され、そのマスキングマトグラム、質量スペクトル及び検索結果テーブルを示しておりデータベース中の理論精密質量との相対誤差は各々、1.35、0.35ppm で良好な結果でした。またメタミドホスに関してはアンモニウム付加イオンも検出されています。

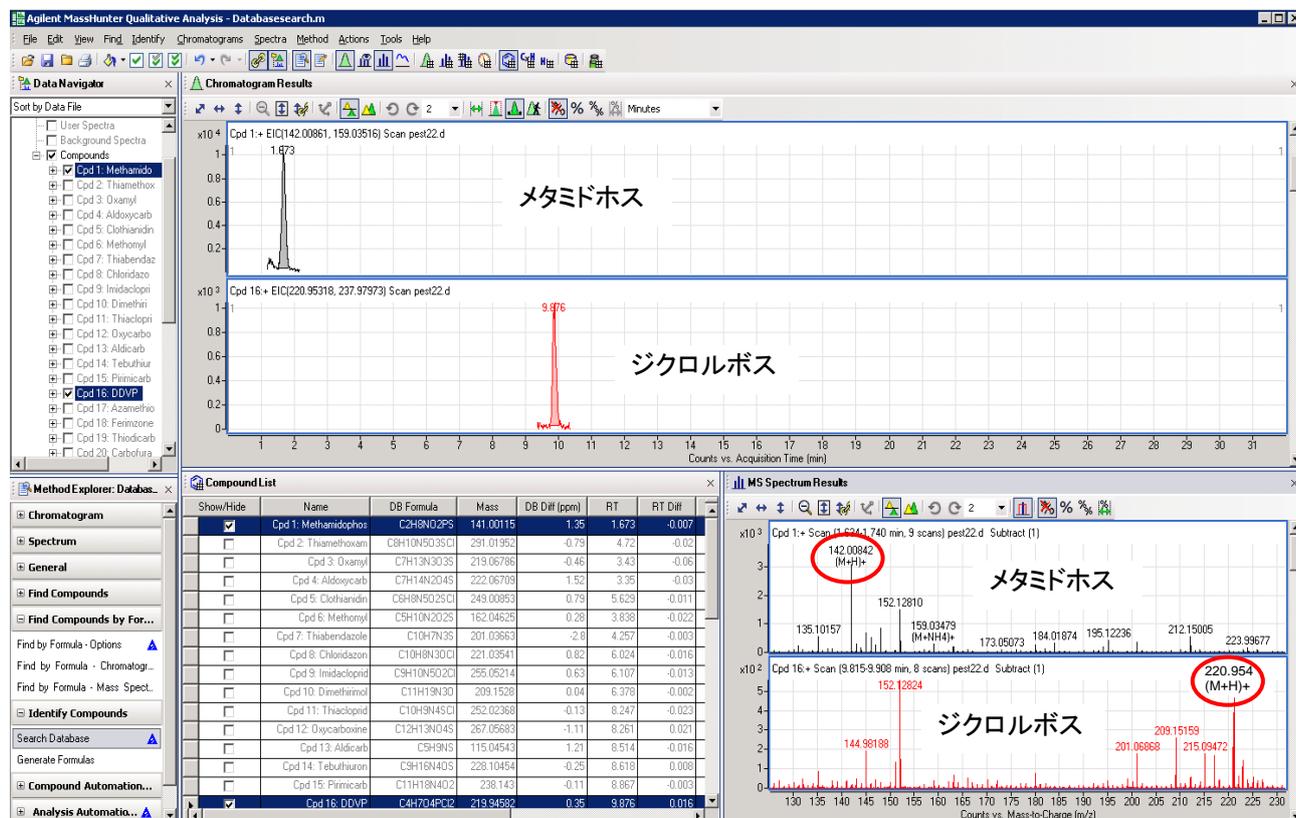


図.3 みかん抽出液中農薬の検索結果

### 3. まとめ

精密質量データベースを用いたスクリーニング手法を用いることにより、自動で多くの農薬の確認ができるため、大幅に労力を削減することが可能です。

### 【LCMS-200802TK-002】

本資料に記載の情報は、説明、製品仕様等は予告なしに変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1

www.agilent.com/chem/jp



Agilent Technologies