

## GC/MS/MSを用いた ホウレンソウ中の残留農薬多成分一斉分析 — 10 分間の高速分析 —



### 著者

Anastasia A. Andrianova,  
Bruce D. Quimby,  
and Limian Zhao  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

このアプリケーションノートでは、分析の難しいクロロフィルを多く含むホウレンソウ中の 200 種類を超える農薬の分析において、十分なクロマトグラフィー分離能を維持しながら、10 分間の高速かつ堅牢な GC/MS/MS 分析を実現するための 2 つのアプローチについて説明します。最初に、従来の 15 x 15 m (0.25 mm x 0.25 μm) ミッドカラムバックフラッシュ構成を用いて、高速オープン昇温による 10 分の分析を行いました。次に、ミニボア 10 x 10 m (0.18 mm x 0.18 μm) ミッドカラムバックフラッシュ構成を使用して、10 分の高速分析を実現しました。後者のメソッドは、Agilent GC メソッドトランスレーションを使用して正確にメソッド変換しました。ミッドカラムバックフラッシュでは、カラムのトリミングとイオン源のクリーニングを最小限に抑えることにより、メソッドの堅牢性およびシステムのメンテナンスフリーでの長時間分析が実現できました。

分析結果から、Agilent 7000E および 7010C トリプル四重極 GC/MS システムが、0.1 ~ 1,000 ppb の濃度範囲にわたって優れた直線性を示していることがわかります。20 ppb の農薬を添加したホウレンソウの抽出物を 700 回連続注入した結果、メソッドに堅牢性があることがわかりました。この GC/TQ 分析は連続測定 175 時間にも及びました。

## はじめに

食品分析ではメソッドの堅牢性とクロマトグラフィー性能を犠牲にせずに、残留化学物質を同定して定量するための迅速なメソッドに対する需要が高まっています。多成分残留農薬分析の従来のメソッドは、通常最低でも 20 分間を要するため、サンプルのサイクル時間が長くなります。その結果、サンプル GC/MS 分析時間は、数日間にわたる場合が多くあります。これがサンプル分析のボトルネックを引き起こし、ラボの生産性を制限します。そのため、GC/MS 分析時間を短縮することは、明らかにサンプル分析のスループット、そして最終的にはラボの生産性を向上させます。ただし、GC メソッドの時間を短縮する際には通常、メソッドの堅牢性または性能の犠牲を伴います。このアプリケーションノートでは、(a) Agilent 8890 GC および 7000E トリプル四重極 GC/MS システムおよび (b) Agilent 8890 GC および 7010C トリプル四重極 GC/MS システムを使用した、2 つの高速な GC/MS/MS メソッドについて実証します。示されているメソッドでは分析時間を 10 分に短縮すると同時に、感度およびメソッドの性能を低下させずに、分析困難なホウレンソウ抽出物で堅牢なシステム性能を維持しています。

このアプリケーションノートで説明されている 2 機種 GC/TQ システム (ミッドカラムバックフラッシュ構成) では、分析時間 10 分を実現すると同時に、203 種類の化合物の分析において十分なクロマトグラフィー分離能および MS の選択性を維持しています。従来の 20 分の GC/MS/MS メソッドである、リテンションタイムロックされた Agilent MassHunter 農薬および環境汚染 MRM データベース (P&EP MRM データベース) を元に、高速分析メソッドの最適化を行いました。

最初に、従来の 15 x 15 m (0.25 mm x 0.25 μm) ミッドカラムバックフラッシュ構成を高速オー

ブン昇温して、10 分の分析時間を実現しました。この構成では、ハードウェアの変更は必要ありませんでした。次に、ミニボア 10 x 10 m (0.18 mm x 0.18 μm) ミッドカラムバックフラッシュ構成を使用して、10 分の分析時間を実現しました。この構成では、従来の 15 x 15 m 設定と比較する際に新しいセットのカラム、および GC オープンインサート (ピロー) が必要でした。ただし、2 番目の構成では、すべての試験対象化合物においてリテンションタイムを正確に予測することができ、溶出順序が保持されました。

両方の高速メソッドでは、P&EP MRM データベース<sup>1</sup>で使用可能なリテンションタイムを使用して、リテンションタイムを正確に予測しました。GC メソッドトランスレーションを使用し、同じカラム相比を維持することにより、10 x 10 m 構成の 203 種類の分析対象農薬において、リテンションタイムを正確に予測することができ、溶出順序が保持されました。従来の 15 x 15 m 構成で 10 分メソッドのリテンションタイムを更新するために、農薬と n-アルカンを組み合わせて使用しました。

両方のカラム構成のミッドカラムバックフラッシュでは、カラムヘッドのトリミングやイオン源のクリーニングのような、通常のメンテナンスの頻度を低減することにより、メソッドの堅牢性を向上させました。また、プログラム昇温可能なマルチモード注入口 (MMI) と共に使用することで、注入口を直接質量分析計に接続するカラムを使用する従来の構成と比較して、MS イオン源を冷却およびベントしなくても、ライナ交換およびその他の注入口メンテナンス手順を非常に迅速に実施できます。

開発したメソッドは、農薬の分析においてホウレンソウ中の異なる農薬の広い範囲の最大残留基準値 (MRL) に対応して、0.1 ~ 1,000 ppb のダイナミックレンジにわたって優れた検量線性能を実現することができました。

メソッドの堅牢性を評価するために、低濃度の農薬を添加したホウレンソウ抽出物を 700 回連続して注入するテストを実施しました。テストした多成分のレスポンスの相対標準偏差 (RSD) は、700 回の注入にわたって 15 % 未満でした。テスト中、カラムのトリミング、イオン源のクリーニング、および MS のチューニングは必要ありませんでした。メンテナンスは、100 回の注入ごとにライナとセプタムを交換することだけででした。

## 実験方法

### GC/TQ 分析

8890/7000E および 8890/7010C GC/TQ との組み合わせで使用した 2 種類のカラム構成を図 1 に示します。GC は、Agilent 7693A オートサンブラ (ALS) および 150 サンプルトレイ、プログラム昇温可能なスプリットレス注入モード (コールドスプリットレス) MMI、同一の 15 または 10 m カラムと間に取り付けられた Agilent Purged Ultimate Union (PUU) によるミッドカラムバックフラッシュ機能、および 8890 GC ニューマティクス切り替えデバイス (PSD) モジュールで構成しました。機器の操作パラメータを表 1 に示します。データはダイナミック MRM (dMRM) モードで取り込みました。このモードでは、多成分系の分析に対応でき、きわめて効率的なドウェルタイムが自動設定され、狭いピークも正確に定量できます。

dMRM 機能により、合計 614 の MRM トランジションで 203 種類という多数の農薬において適切な分析を実施できました。従来の 15 x 15 m 構成および従来の 20 分分析での同時 MRM トランジションの最大数は 52 でした。10 分分析の場合は、従来の 15 x 15 m およびミニボア 10 x 10 m 構成での同時 MRM トランジションの最大数はそれぞれ 127 と 83 でした (図 2)。また、dMRM では、

追加成分を簡単に追加したり削除したりできます。P&EP MRM データベースを使用することにより、ターゲットの dMRM メソッドの設定が簡単かつ迅速に実行できました。

この検討では、Agilent MassHunter ワークステーションリビジョン 10.1 および 10.2 (GC/MS システム向けの MassHunter Acquisition ソフトウェア 10.2 を含む)、MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェア 10.1、MassHunter Qualitative Analysis ソフトウェア 10 パッケージを使用しました。

検量線性能は、0.1、0.5、1、5、10、50、100、250、500、および 1,000 ppb (w/v) を含む、0.1 ~ 1,000 ppb の範囲のマトリックスマッチング検量線を使用して評価しました。マトリックスマッチング検量線の前処理には、FDA、USDA、およびその他の世界的行政機関で規制されている、203 種類の化合物を含む GC 多成分残留農薬キット (Restek、ペンシルベニア州ベルフォント、米国) を使用しました。ターゲット農薬の定量では、バイアル内最終濃度 20 ppb の $\alpha$ -BHC-d6 を内部標

準として使用しました (Agilent Bond Elut QuEChERS IS 標準 No. 6、部品番号 PPS-610-1)。すべての検量線に対して、重み付け係数 1/x を適用しました。

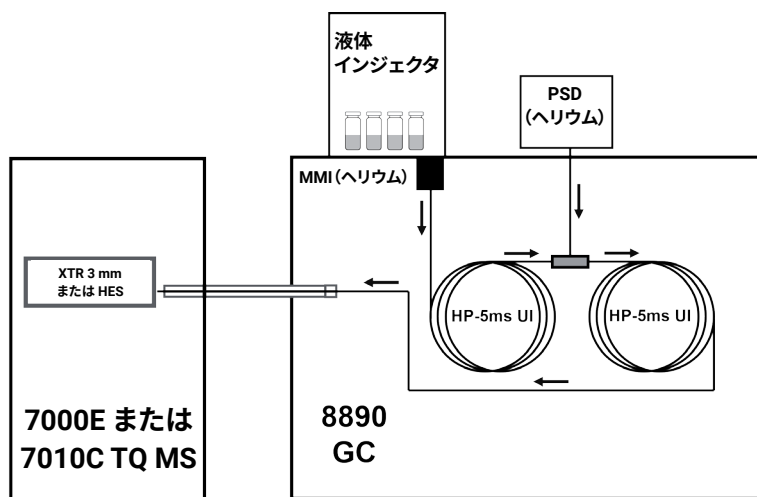
### リテンションタイムロッキング 10分メソッド

リテンションタイムロッキングは、新しいカラムや機器において MRM データベースまたは既存のメソッドに厳密に一致するリテンションタイムを実現することができ、ある機器から別の機器および世界の機器間でメソッドを簡単に移植できます。メソッドメンテナンスやシステムセットアップを簡便化できます。従来の 20 分農薬分析のリテンションタイムは、P&EP MRM データベースで提供されています。P&EP MRM データベースの 20 分分析でロックされているのと同じ GC カラム流量を、従来の 15 x 15 m 構成の 10 分メソッドで使用しました。これにより、クロルピリホスメチルの新しいロッキングリテンションタイムは 5.520 分となりました。残りの成分のリテンションタイムを更新するために、農薬と n-アルカンを組み合わせ使用し、P&EP MRM データベースから

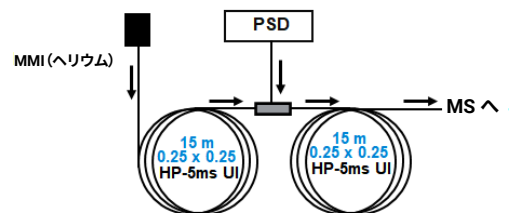
の 20 分メソッドのリテンションタイムに基づいて、新しいメソッドのリテンションタイムを予測しました。

ミニボア 10 x 10 m 構成を使用した 10 分分析を、メソッドトランスレーションツールにより正確に変換し、分析時間 1/2 倍を実現しました。メソッドを微調整することにより、予測および測定したリテンションタイムを 203 種類の農薬の溶出範囲にわたって最適に一致させることができました。これにより、0.09 分のオフセットを得ました。新しいリテンションタイム (RT) を、次の式により計算しました。

$$RT_{\text{新}} = RT_{\text{旧}} \div 2 + 0.09 \text{ 分}$$



従来の 15 x 15 m ミッドカラムバックフラッシュ構成:



ナローボア 10 x 10 m ミッドカラムバックフラッシュ構成:

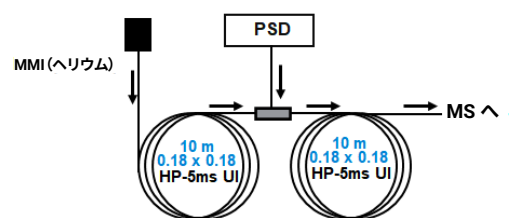


図 1. 2 種類のミッドカラムバックフラッシュ構成を使用した Agilent GC/TQ システム (右)

表 1. 10 分農業分析を実現した Agilent 8890 GC と 7000 シリーズ GC/TQ、および Agilent 8890 GC と 7010C GC/TQ のシステムの条件

GC		
Agilent 8890 GC (220 V オープン) と高速オープン、オートサンプリング、トレイ		
注入口	マルチモード注入口 (MMI)	
モード	コールドスプリットレス	
スプリットベントへのパージ流量	0.75 分で 60 mL/min	
セブタムパージ流量	3 mL/min	
セブタムパージ流量モード	スイッチド	
注入量	1.0 µL	
注入の種類	標準	
L1 エアギャップ	0.2 µL	
ガスセーブ	3 分後に 30 mL/min でオン	
注入口温度	0.1 分で 60 °C、その後 600 °C/min で 280 °C まで昇温	
ポストラン注入口温度	310 °C	
ポストラントータル流量	25 mL/min	
キャリアガス	ヘリウム	
注入口ライナ	Agilent ウルトライナート 2 mm ディンプルライナ	
注入口ライナの部品番号	5190-2297	
オープン		
	15 x 15 m の場合	10 x 10 m の場合
初期オープン温度	60 °C	60 °C
初期オープン保持	1 分	0.5 分
昇温速度 1	80 °C/min	80 °C/min
最終温度 1	170 °C	170 °C
最終オープン保持 1	0 分	0 分
昇温速度 2	35 °C/min	20 °C/min
最終温度 2	310 °C	310 °C
最終オープン保持 2	3.625 分	1.125 分
合計分析時間	10 分	10 分
ポストラン時間	1.5 分	1.5 分
平衡化時間	0.25 分	0.25 分
		高速オープンインサート (ピロー)

カラム 1		
	15 x 15 m の場合	10 x 10 m の場合
タイプ	Agilent J&W HP-5ms ウルトライナート	Agilent J&W Hp-5ms ウルトライナート
アジレント部品番号	19091S-431UI-KEY	カスタムカラム <sup>2</sup>
長さ	15 m	10 m
内径	0.25 mm	0.25 mm
膜厚	0.25 µm	0.25 µm
コントロールモード	定流量	定流量
流量	1.016 mL/min	1.3 mL/min
注入口接続	マルチモード注入口 (MMI)	マルチモード注入口 (MMI)
出口接続	PSD (PUU)	PSD (PUU)
PSD パージフロー	5 mL/min	5 mL/min
ポストラン流量 (バックフラッシュ)	-7.873	-3.174
カラム 2		
	15 x 15 m の場合	10 x 10 m の場合
タイプ	Agilent J&W HP-5ms ウルトライナート	Agilent J&W HP-5ms ウルトライナート
アジレント部品番号	19091S-431UI-KEY	カスタムカラム <sup>2</sup>
長さ	15 m	10 m
内径	0.25 mm	0.25 mm
膜厚	0.25 µm	0.25 µm
コントロールモード	定流量	定流量
流量	1.216 mL/min	1.5 mL/min
注入口接続	PSD (PUU)	PSD (PUU)
出口接続	MSD	MSD
ポストラン流量 (バックフラッシュ)	8.202	3.290

MSD		
モデル	Agilent 7000 シリーズ (7000D および 7000E) または 7010C トリプル四重極 GC/MS	
イオン源	不活性エクストラクタイオン源、3 mm レンズまたは HES 付き	
真空ポンプ	パフォーマンスタージャボ	
チューニングファイル	Atunes.eiex.jtune.xml または Atunes.eihs.jtune.xml	
溶媒待ち時間	3 分	
四重極温度 (MS1 および MS2)	150 °C	
イオン源温度	280 °C	
モード	dMRM	
He クエンチガス	2.25 mL/min	
N <sub>2</sub> コリジョンガス	1.5 mL/min	
MRM		
	15 x 15 m の場合	10 x 10 m の場合
MRM 総数 (dMRM モード)	614	614
最小ドウェルタイム	2.33 ms	3.99 ms
最小サイクル時間	167.86 ms	110.38 ms
最大同時 MRM 数	127	83
EM 電圧ゲインモード	10	10

## サンプル前処理

図 3 に、サンプル前処理ワークフロー図を示します。サンプル前処理は、主に、従来の QuEChERS 抽出によるサンプル抽出と Captiva Enhanced Matrix Removal (EMR) による通液クリーンアップの 2 つのステップで構成されます。クロロフィルを多く含むマトリックス（生ホウレンソウ）には、Agilent Captiva EMR-High Chlorophyll Fresh、NH<sub>2</sub> 含有 (Captiva EMR-HCF1) カートリッジを使用しました。新しいサンプル前処理ワークフローにより、シンプルな手順で、サンプルマトリックスの除去性能とターゲット化合物の定量データ品質がどちらも高まることがわかりました。

図 3 に示すように、最初にサンプルを従来の Agilent Bond Elut QuEChERS EN 抽出キット (部品番号 5982-5650CH) を使用して抽出しました。抽出には、ホモジナイズした生のホウレンソウ (10 g) を使用しました。次に 1% 酢酸を含む 10 mL のアセトニトリルを添加して、抽出しました。抽出後、3 mL の未処理の抽出液を Captiva EMR-HCF1 カートリッジ (部品番号 5610-2088) に移して、通液クリーンアップを実行しました。サンプル溶出液を収集して、無水 MgSO<sub>4</sub> (部品番号 5982-0102) で脱水しました。これで GC/TQ 分析用サンプルの準備が完了しました。Agilent 加圧マニホールド 48 プロセッサ (PPM-48、部品番号 5191-4101) を使用して、Captiva EMR 通液クリーンアップ処理を実行しました。

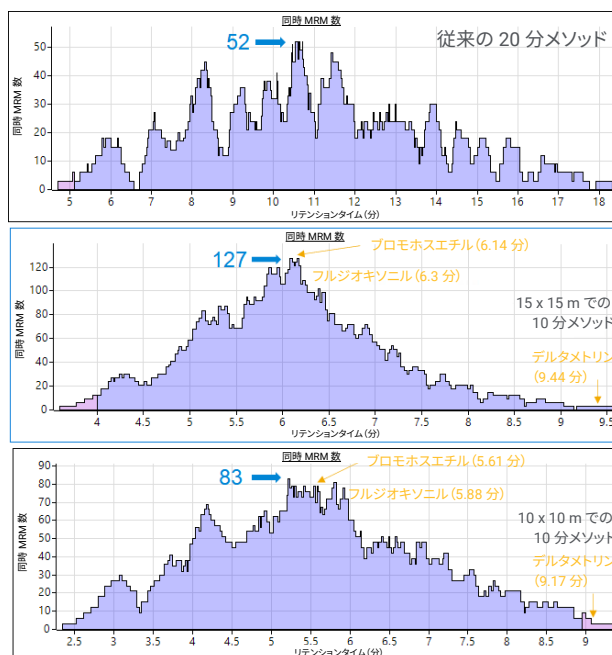


図 2. 従来の 20 分農薬分析、従来の 15 x 15 m 構成を使用した 10 分分析、ミニボア 10 x 10 m カラム構成を使用した 10 分メソッドでの 614 dMRM トランジションの分布



図 3. 従来の Agilent QuEChERS 抽出、その後の Agilent Captiva EMR 通液クリーンアップを含む、サンプル前処理のフローチャート

## 結果と考察

### 200 種類を超える農薬の 10 分分析でのクロマトグラフィー分離能の維持

従来の 15 x 15 m およびミニボア 10 x 10 m 構成を含む、GC ミッドカラムバックフラッシュ構成では、化合物ごとに 3 つの MRM トランジションを取り込んで 203 種類の農薬の 10 分分析を実現しました。図 4 は、高速の 10 分メソッドでのクロマトグラフィー分離能が、従来の 15 x 15 m 設定でほとんどが維持されており (図 4A)、ミニボア 10 x 10 m 設定では完全に保持されている (図 4B) ことを示しています。10 x 10 m 構成へのメソッドの変換に使用した GC メソッドトランスレーションによって、化合物の相対溶出順序が保持できました。

### 10 分分離での広いダイナミックレンジにわたる感度および検量線性能

異なるカラム構成および 10 分分離で達成されたメソッド感度は、従来の 20 分メソッドで測定された感度と同等でした。15 x 15 m および 10 x 10 m カラム構成での両方の 10 分メソッドでは、最も分析困難な農薬の場合でも、規制の MRL 未満ですべてのターゲット農薬を検出できました。例えば、GC/MS で分析困難な化合物であるデルタメトリンは、ホウレンソウ中

で正確に定量されていることが示されています。7010C GC/TQ では 0.1 ppb までの測定が可能になり、7000 シリーズ GC/TQ では 1 ~ 5 ppb 間での測定が可能でした (図 5A)。デルタメトリンはホウレンソウで MRL が設定されていませんが、野菜群 8 と 9、およびサブグループの IB および IC に含まれる多くの食品では、40 ~ 300 ppb の MRL により規制されています。<sup>3</sup> 7010 GC/TQ および 7000 シリーズ GC/TQ で得られた検量線範囲は、さまざまな食品マトリックス中のデルタメトリンの分析ニーズに対応できます。

GC/MS 分析ではデルタメトリンは分析困難であることで知られていますが、10 分分析の最後の溶出では同時取り込み MRM トランジションはほとんどありません。わずかに少数の同時取り込み MRM トランジションでは、デルタメトリンでモニタリングされた MRM は、高速 10 分メソッドの場合でもドウェルタイムが比較的長くなっています (50 ms 超) (図 2)。一方、ホウレンソウ中で 10 ppb の MRL が確立されている除草剤であるフルジオキシニルは<sup>4</sup>、15 x 15 m メソッドおよび 10 x 10 m メソッド構成において、それぞれ 120 および 80 の同時 MRM 取り込みのある密集セグメントで溶出します。2 つの構成では、ドウェルタイムが 3 および 4.9 ms と比較的

短いにもかかわらず、フルジオキシニルはピークの間で最低でも 10 のデータポイントにより、7010C および 7000 シリーズ GC/TQ システムの両方において 0.1 ppb の低さまで正確に定量されました (図 5B)。超高感度イオン源 (HES) を搭載した 7010C GC/TQ は、7000 シリーズ GC/TQ と比較して優れた感度を示しました。また、大部分の食品において US EPA により規制されている農薬の MRL では、0.1 ppb 未満の定量が必要ないためこの検討では必須ではありませんでしたが、0.1 ppb 未満の正確な定量が可能です。同様に、プロモホスエチルは、多数の同時モニタリング MRM トランジションの密集したリテンションタイムウィンドウで溶出しており、15 x 15 m および 10 x 10 m 構成でドウェルタイムがそれぞれ 2.7 および 4.7 ms と短くなっています。プロモホスエチルは、さまざまな農作物中で 20 ~ 2,000 ppb の許容範囲が設定されています。<sup>5</sup> 図 5B および 5C は、フルジオキシニルおよびプロモホスエチルが、0.1 ~ 1,000 ppb の広い濃度範囲にわたる優れた感度と直線性により、分析困難なホウレンソウマトリックス中で最低でも 9 つのデータポイントを取ることが可能で、正確に定量されたことを実証しています。

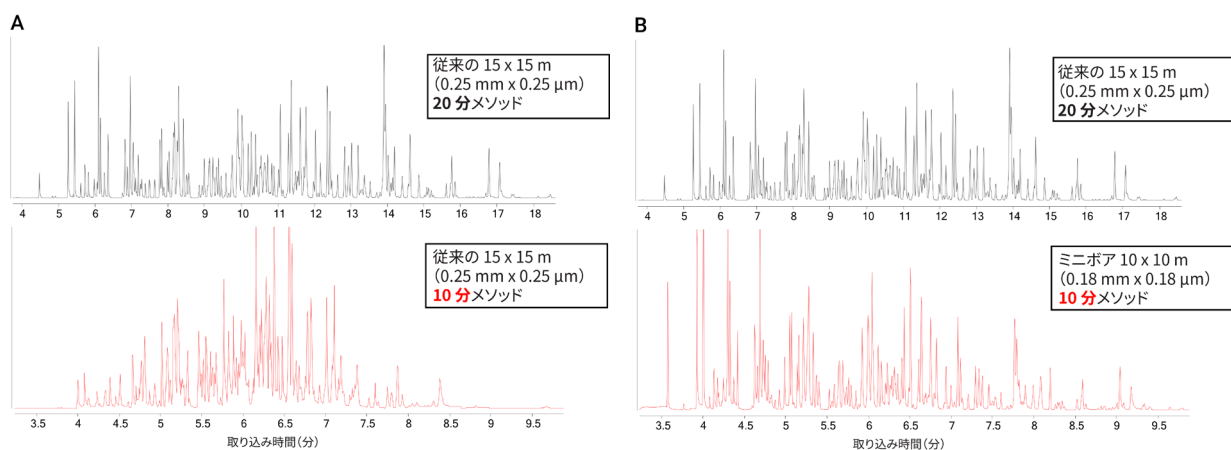
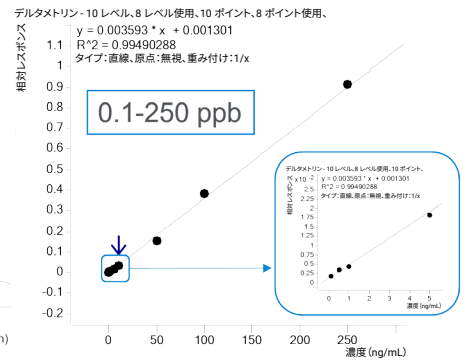
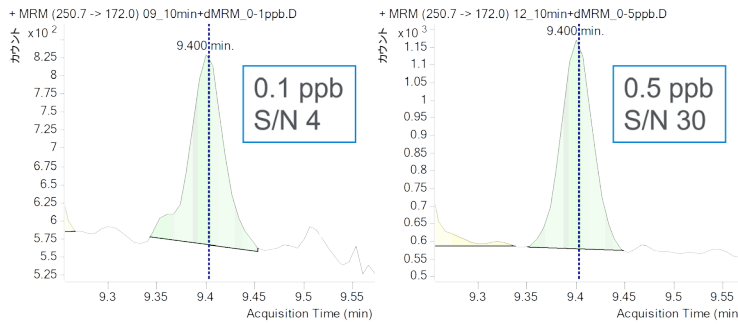


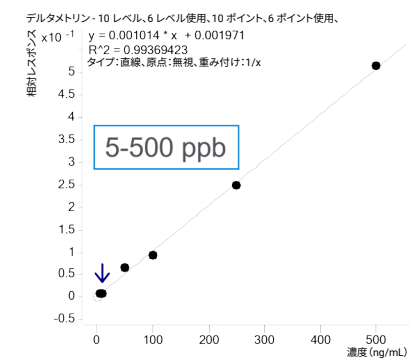
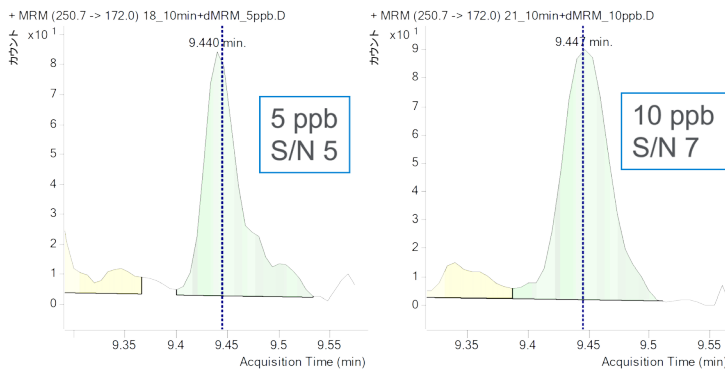
図 4. (A) 従来の 15 x 15 m 構成および (B) ミニボア 10 x 10 m 構成で取り込んだ 203 種類の農薬混合物の MRM トータルイオン電流クロマトグラム (TIC)

# A) デルタメトリン

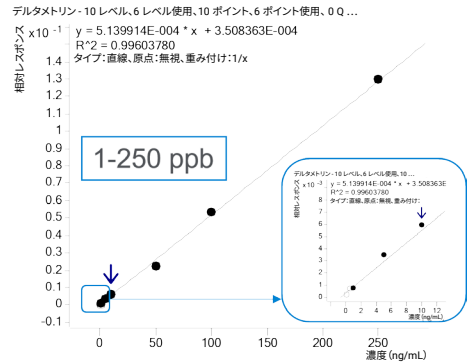
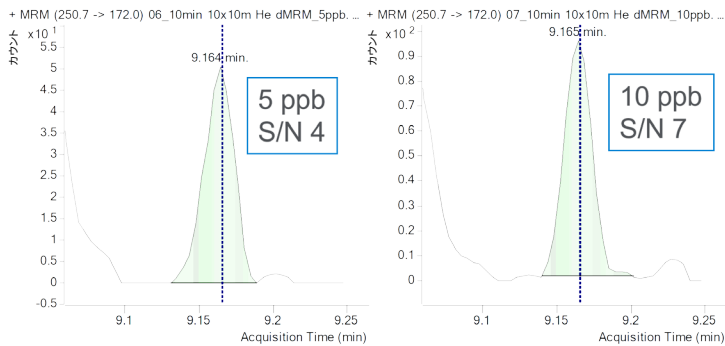
7010C  
15 x 15 m



7000E  
15 x 15 m

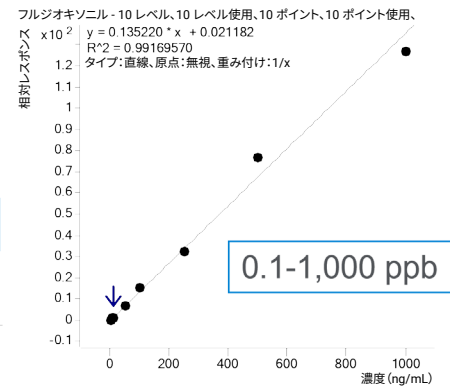
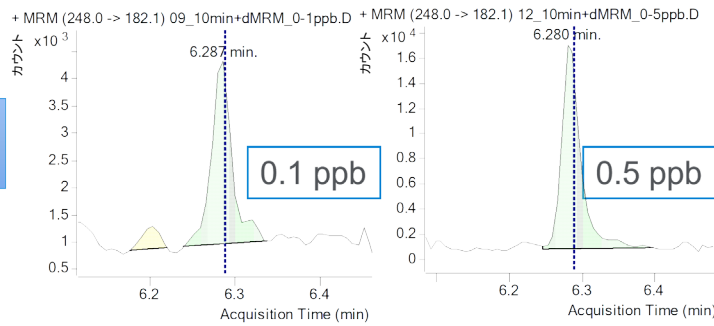


7000 series  
10 x 10 m

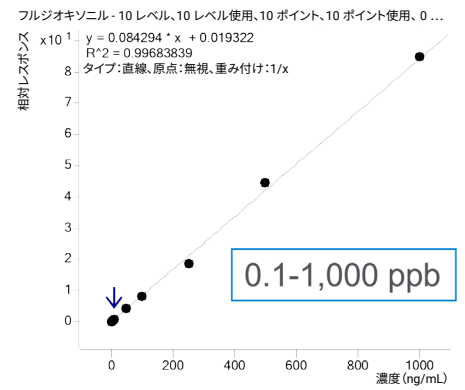
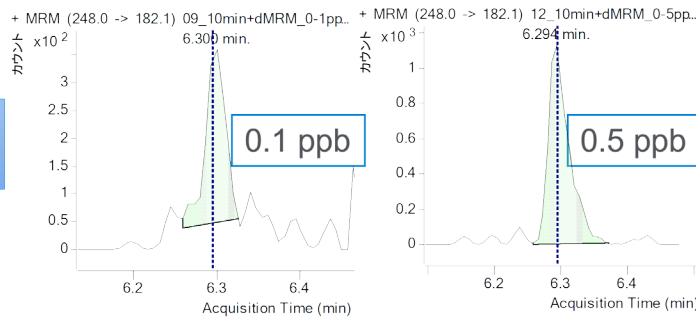


## B) フルジオキソニル

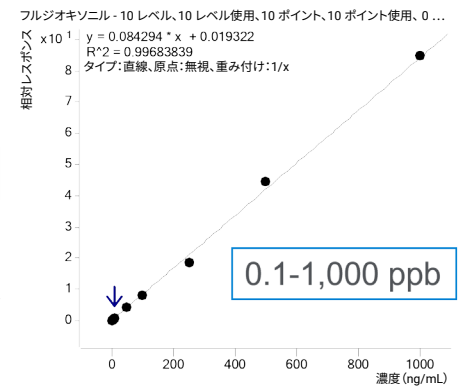
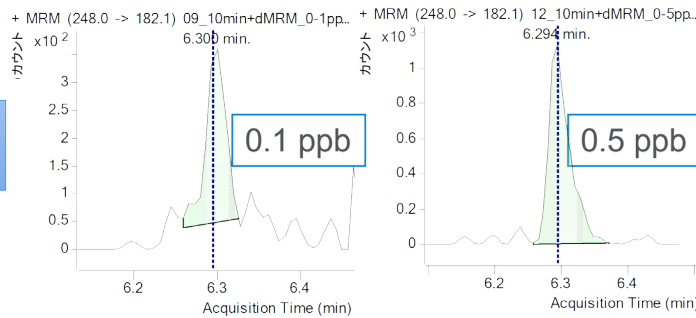
7010C  
15 x 15 m



7000E  
15 x 15 m



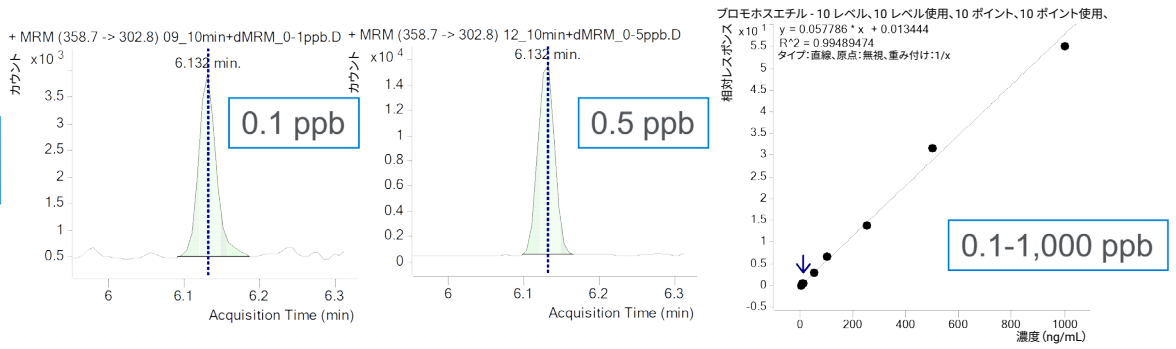
7000E  
15 x 15 m



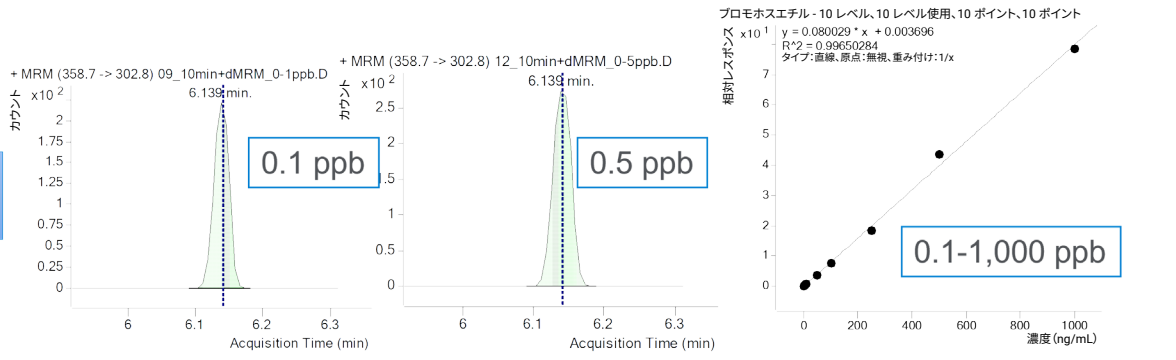


### C) プロモホスエチル

7010C  
15 x 15 m



7000E  
15 x 15 m



7000 series  
10 x 10 m

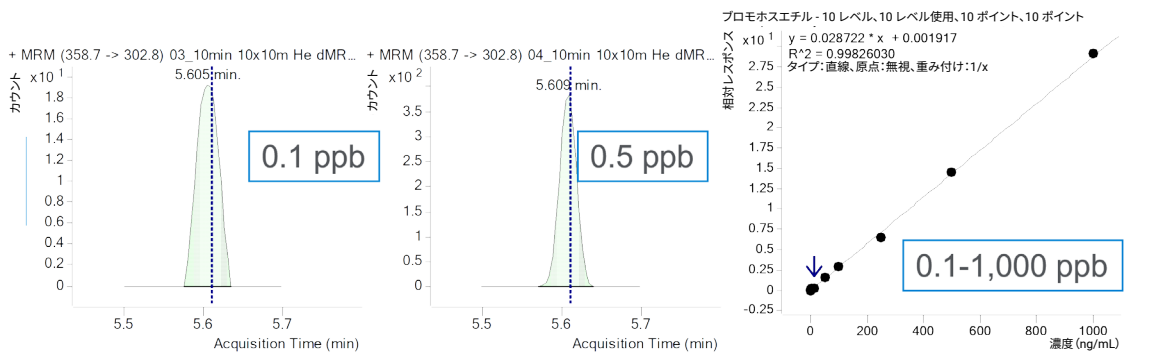


図 5. Agilent 7010C および 7000 シリーズトリプル四重極 GC/MS システムを使用して異なるカラム構成と 10 分分離で測定された、ホウレンソウ中の (A) デルタメトリン、(B) フルジオクソニル、および (C) プロモホスエチルの MRM クロマトグラムおよびマトリックスマッチング検量線

多成分残留農業分析での最大の課題は、異なる食品中の農薬で確立された MRL が大幅に異なることです。そのため、メソッドの検量線範囲に対象化合物のすべての MRL が含まれていない場合、望ましくないサンプルの再注入が必要になる場合があります。広範な検量線範囲のおかげで、農作物およびさまざまな食品中の異なる農薬を分析する際に汎用的な定量メソッドを使用することができ、追加の希釈

のような、操作を簡略化することができます。図 6 は、従来の 15 x 15 m 構成と 7010C および 7000E GC/TQ の組み合わせ、およびミニボア 10 x 10 m 構成と 7000 シリーズ GC/TQ の組み合わせを使用した 10 分分析のハウレンソウ中の 203 種類の農薬の検量線性能を示しています。グラフは、異なる検量線範囲内で、異なる回帰（直線または二次曲線）を使用した際に、キャリブレーション決定係数

$R^2 > 0.99$  である化合物の数を示しています。大部分のターゲット化合物では、0.1 ~ 1,000 ppb または 0.5 ~ 1,000 ppb の広い範囲にわたって直線の検量線を実現しており、異なる化合物で確立されているさまざまな MRL において信頼性の高い定量が実行できます。

### 7000 シリーズと 7010C GC/TQ を用いて 2 種類のカラム構成と 10 分分離で測定した $R^2 > 0.99$ の化合物の数とその検量線範囲

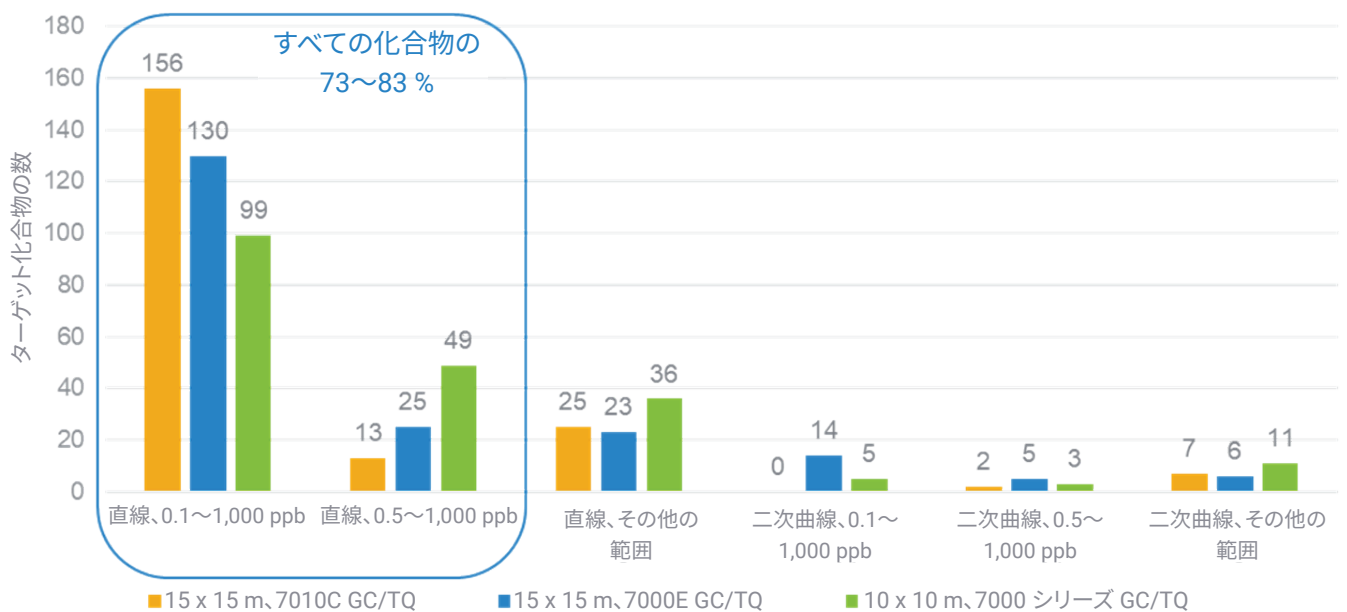


図 6. 従来の 15 x 15 m 構成と Agilent 7010C および 7000E トリプル四重極 GC/MS システムの組み合わせ、およびミニボア 10 x 10 m 構成と Agilent 7000 シリーズトリプル四重極 GC/MS の組み合わせを使用した 10 分メソッドによる、ハウレンソウ中の 203 種類の農薬の検量線性能。グラフは、化合物の数とその検量線範囲を示しています。

## ハウレンソウ抽出物の 700 回注入でのメソッドの堅牢性

10 分分析の堅牢性について、20 ppb の農業を添加した、分析困難で色素の多いハウレンソウ抽出物を分析することにより実証しました。成分の面積を 700 回の連続注入にわたってモニタリングしました。内部標準 (ISTD) で補正した成分のレスポンスは、700 回の注入にわたって一定のままでした。この注入は、従来の 15 x 15 m カラム構成と 7000E GC/TQ を組み合わせて使用し、10 分メソッドを連続実行して 175 時間にも及びました。堅牢性テスト中に実行した唯一のメンテナンス手順は、100 回の注入ごとにセプタムとライナを交換することでした。

1,000 回を超える注入 (700 回にわたる堅牢性テストおよびシステムの評価とキャリブレーションのために実行した追加の分析) を含む実験全体において、注入口のクリーニング、GC カラムのトリミング、MS イオン源のクリーニング、および MS の再チューニングを実行する必要はありませんでした。

700 回を超える注入で安定した GC/TQ 性能を実現した適切で堅牢な農業分析の手法については、アプリケーションノート 5994-4965EN<sup>6</sup> で説明しています。この実験で使用したベストプラクティスは次のとおりです。

- 従来の QuEChERS 抽出後の新しく改善された Captiva EMR 通液クリーンアップにより達成した、簡便化されたサンプル前処理

- フルスキャンデータ取り込みモードでのマトリックスのイオン源負荷の評価
- 従来の 15 x 15 m およびミニボア 10 x 10 m ミッドカラムバックフラッシュ構成で実現したポストランバックフラッシュ
- セルフタイトカラー付きカラムナットおよび CFT 金メッキフレキシブルメタルフェラルにより実現したリークのない GC/TQ システム
- 2 mm ウルトライナートディンプルライナ (ガラスウールなし) 付きのプログラム昇温可能な MMI の使用

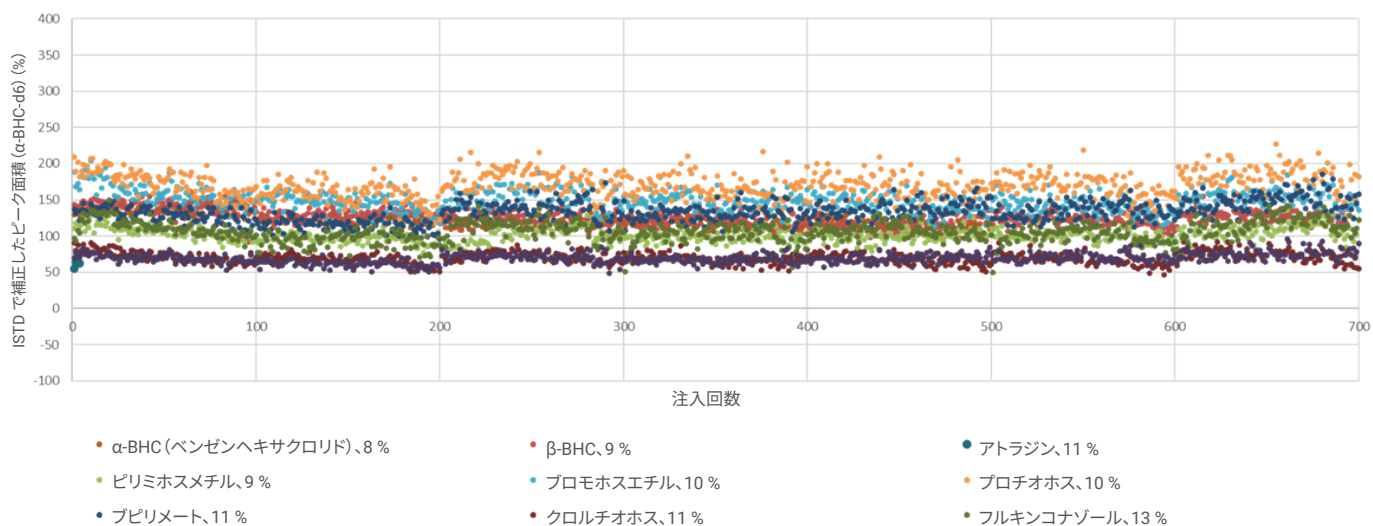
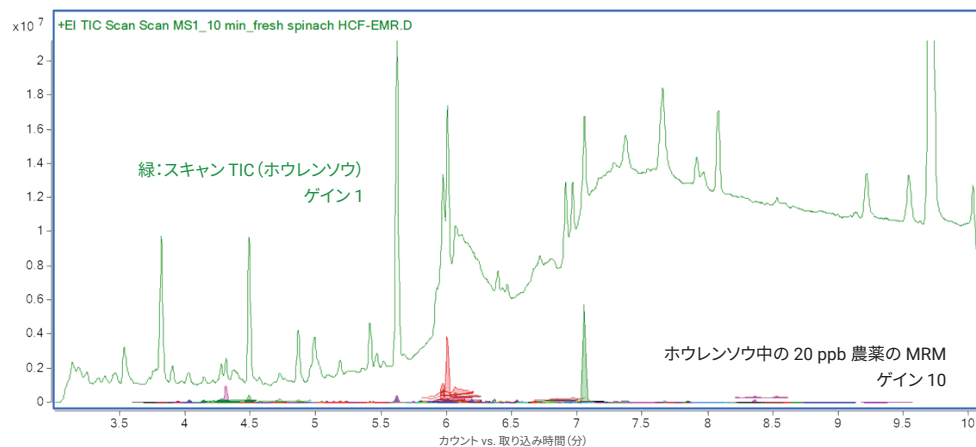


図 7. 700 回の連続注入にわたって 20 ppb でハウレンソウ抽出物に添加された農業の、内部標準で補正されたピーク面積の安定性。従来の 15 x 15 m カラム構成と Agilent 7000E トリプル四重極 GC/MS を組み合わせて使用した 10 分分析

A)



B)



図 8. (A) ホウレンソウ抽出物で取り込んだフルスキャンクロマトグラムの TIC、および 20 ppb 農薬の MRM TIC。(B) 堅牢性評価時のホウレンソウ抽出物の分析の際に 100 回注入後に交換された GC 注入口ライナ

図 8A に示すように、堅牢性テストに選択された色素の多いホウレンソウ抽出物は、20 ppb での農薬の MRM シグナルのアバダンスと比較して、フルスキャンデータ取り込みモードで相対的に高いバックグラウンドを持つことが実証されました。堅牢性テスト中に 100 回注入後に 7 回交換されたライナを図 8B に示します。これは、ホウレンソウ抽出物が GC/MS では実際に分析困難であるため、堅牢性性能評価に適したマトリックスとして機能していることを示しています。

## 結論

このアプリケーションノートでは、ミッドカラムバックフラッシュを使用した 2 機種 GC/TQ システム構成について説明しましたが、両方ともが堅牢な農薬分析を 10 分間で実行すると同時に、203 種類の化合物において十分なクロマトグラフィー分離能を維持していました。従来の 15 x 15 m (0.25 mm x 0.25 μm) およびミニポア 10 x 10 m (0.18 mm x 0.18 μm) ミッドカラムバックフラッシュ構成を使用して、10 分の分析時間を実現しました。分析結果から、Agilent 7010C および 7000 シリーズ

トリプル四重極 GC/MS システムにより、0.1 ~ 1,000 ppb または 0.5 ~ 1,000 ppb のダイナミックレンジにわたって、優れた直線性が達成されていたことが実証されています。20 ppb の農薬を添加したホウレンソウ抽出物の 700 回連続注入により、メソッドの堅牢性が示されました。

## 参考文献

1. The Agilent MassHunter pesticide and environmental pollutants MRM database (P&EP 4.0). G9250AA. <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/gc-ms-application-solutions/gc-ms-pesticides-analyzer>
2. The Agilent GC custom columns are available for ordering at <https://explore.agilent.com/individual-column>
3. 40 CFR § 180.435 - Deltamethrin; tolerances for residues. [https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/180.435#:~:text=\(2\)%20A%20tolerance%20of%200.05,establishments%20or%20as%20a%20wide](https://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/180.435#:~:text=(2)%20A%20tolerance%20of%200.05,establishments%20or%20as%20a%20wide). Accessed on April 22nd, 2022.
4. Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity), US EPA. December 12, 2012. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-01/documents/tolerances-commodity.pdf>. Accessed on April 28th, 2022
5. IPCS INCHEM. <https://incchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v072pr04.htm>. Accessed on April 28th, 2022.
6. Andrianova, A; Zhao, L. GC/MS/MS を用いた食品中残留農薬多成分一斉分析において最大限の性能を引き出すための 5 つの秘策, Agilent Technologies application note, publication number 5994-4965JAJP, 2022.

## 付録 1

この実験で分析した化合物、および 2 種類の  
カラム構成と 10 分分離で測定されたリテン  
ションタイム。

名前	リテンションタイム (分)		名前	リテンションタイム (分)	
	15 × 15 m	10 × 10 m		15 × 15 m	10 × 10 m
アルドクロール	3.773	2.542	BHC- $\gamma$ (リンデン、 $\gamma$ HCH)	5.201	4.174
ジクロロベンゾニトリル、2,6-	3.972	2.720	ピリメタニル	5.222	4.246
ピフェニル	4.055	2.812	テフルトリン	5.223	4.310
メピンホス、E-	4.110	2.901	ホノホス	5.225	4.223
3,4-ジクロロアニリン	4.193	2.954	ペンタクロロニトロベンゼン	5.227	4.210
ペプレート	4.223	3.006	ペンタフルオロベンゾニトリル	5.247	4.228
エトリジアゾール	4.246	3.016	ジスルホトン	5.273	4.312
N-(2,4-ジメチルフェニル)ホルムアミド	4.305	3.091	イサゾホス	5.285	4.361
cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド	4.312	3.090	ターバシル	5.285	4.323
メタクリホス	4.321	3.129	トリアレート	5.322	4.379
クロロネブ	4.375	3.171	$\delta$ -BHC	5.330	4.351
2-フェニルフェノール	4.444	3.228	クロロタロニル	5.350	4.392
ペンタクロロベンゼン	4.495	3.276	プロバニル	5.463	4.570
プロバクロール	4.702	3.546	エンドスルフアンエーテル	5.466	4.523
テクナゼン	4.712	3.547	トランスフルトリン	5.476	4.658
ジフェニルアミン	4.734	3.582	ジメタクロール	5.477	4.596
シクロエート	4.757	3.626	ペンタクロロアニリン	5.482	4.552
クロルプロファミ	4.769	3.656	アセトクロール	5.502	4.641
2,3,5,6-テトラクロロアニリン	4.793	3.633	ピンクロゾリン	5.503	4.654
トリフルラリン	4.798	3.724	パラチオンメチル	5.526	4.668
ベンフルラリン	4.811	3.740	クロルピリホスメチル	5.526	4.668
エタルフルラリン	4.812	3.670	トルクロホスメチル	5.559	4.710
スルホテップ	4.869	3.789	アラクロール	5.564	4.725
ダイアレート I	4.928	3.846	プロピソクロール	5.579	4.765
ホレート	4.932	3.852	メタラキシル	5.583	4.763
$\beta$ -BHC	5.010	4.115	ロンネル	5.614	4.791
$\alpha$ -BHC (ベンゼンヘキサクロリド)	5.011	3.918	プロジアミン	5.622	4.871
ヘキサクロロベンゼン	5.069	3.987	ヘプタクロル	5.630	4.763
アトラジン	5.072	4.048	ピリミホスメチル	5.650	4.892
ジクロラン	5.072	3.998	フェニトロチオン	5.676	4.891
ペンタクロロアニソール	5.083	4.013	マラチオン	5.696	4.962
クロマゾン	5.122	4.092	リニユロン	5.708	4.927
プロフルラリン	5.123	4.156	ジクロルアニド	5.745	4.980
テルブチラジン	5.155	4.163	ペンタクロロチオアニソール	5.767	4.972
テルブホス	5.173	4.178	アルドリン	5.768	5.061
プロピザミド	5.175	4.188	フェンチオン	5.779	5.057
ダイアジノン	5.191	4.244	メトラクロール	5.783	5.046
フルクロラリン	5.199	4.261	クロルピリホス	5.790	5.075

名前	リテンションタイム (分)		名前	リテンションタイム (分)	
	15 × 15 m	10 × 10 m		15 × 15 m	10 × 10 m
パラチオン	5.793	5.081	クロルフェンゾン	6.275	5.784
トリアジメホン	5.811	5.100	ノナクロル、trans-	6.279	5.787
DCPA (ダクタール、クロルタールジメチル)	5.829	5.124	ディルドリン	6.279	5.955
アントラキノン	5.831	5.053	フルジオキシニル	6.294	5.876
ジクロロベンゾフェノン、4,4'-	5.840	5.110	プロチオホス	6.300	5.844
ピリミホスエチル	5.869	5.241	オキサジアゾン	6.303	5.920
MGK-264	5.881	5.315	プレチラクロール	6.303	5.895
イソプロパリン	5.898	5.267	ヨードフェンホス	6.304	5.828
フェンゾン	5.902	5.194	プロフェノホス	6.312	5.877
ジフェナミド	5.908	5.235	オキシフルオルフェン	6.314	5.960
プロモホス	5.918	5.237	DDE-p,p'	6.342	5.906
シプロジニル	5.941	5.314	ピリメート	6.361	6.014
ベンディメタリン	5.975	5.356	ミクロプタニル	6.364	5.970
クロソリナート	5.976	5.378	クロルフェナビル	6.365	6.122
アレスリン	5.979	5.393	フルシラゾール	6.370	5.995
トリフルミゾール	5.979	5.473	フルアジホップ-p-ブチル	6.388	6.090
フィプロニル	5.993	5.431	DDD-o,p'	6.404	5.990
ベンコナゾール	5.998	5.375	トリシクラゾール	6.412	5.932
メタザクロル	5.999	5.358	エンドリン	6.423	6.153
クロルフェンビンホス	6.016	5.436	エチラン	6.453	6.121
ヘプタクロルエキソエギキシド	6.016	5.402	ニトロフェン	6.477	6.101
イソドリル	6.018	5.319	クロロベンジレート	6.506	6.189
キャプタン	6.020	5.472	エチオン	6.571	6.315
トリルフルアニド	6.026	5.413	DDD-p,p'	6.582	6.280
プロムフェンビンホスメチル	6.036	5.436	DDT-o,p'	6.582	6.318
キナルホス	6.047	5.463	クロルチオホス	6.587	6.338
トリアジメノール	6.053	5.476	エンドスルファンII (β異性体)	6.603	6.235
プロシミドン	6.090	5.515	トリアゾホス	6.644	6.428
ホルベット	6.127	5.513	スルプロホス	6.659	6.420
バクロブトラゾール	6.137	5.653	ノナクロル、cis-	6.667	6.341
クロルベンシド	6.137	5.549	カルフェントラゾンエチル	6.668	6.509
プロモホスエチル	6.139	5.609	メトキシクロルオレフィン	6.702	6.519
DDE-o,p'	6.176	5.631	エンドリンアルデヒド	6.709	6.402
テトラクロルビンホス	6.181	5.680	カルボフェノチオン	6.726	6.513
クロルデン-trans	6.187	5.610	ノルフルラゾン	6.754	6.576
クロルデン-cis	6.196	5.744	エジフェンホス	6.786	6.566
フェナミホス	6.227	5.797	レナシル	6.787	6.588
フルトラニル	6.233	5.801	DDT-p,p'	6.805	6.615
プロムフェンビンホス	6.252	5.800	イプロジオン	6.826	6.947
フルトリアホル	6.255	5.764	メトキシクロル、o,p'-	6.846	6.703
エンドスルファンI (α異性体)	6.274	5.724	硫酸エンドスルファン	6.852	6.610

名前	リテンションタイム (分)		名前	リテンションタイム (分)	
	15 × 15 m	10 × 10 m		15 × 15 m	10 × 10 m
ビベロニルプトキシド	6.854	6.788	アクリナトリン	7.415	7.607
プロバルギット	6.856	6.760	レプトホス	7.417	7.413
レスメトリン	6.857	6.756	ピラゾホス	7.556	7.660
ヘキサジノン	6.861	6.708	フェナリモル	7.631	7.641
テブコナゾール	6.886	6.739	マイレックス	7.636	7.533
カプタホール	6.890	6.805	ピラクロホス	7.645	7.728
ニトラリン	6.913	6.862	アジンホスエチル	7.675	7.700
ピフェントリン	7.044	7.057	ベルメトリン、(1R)-cis-	7.785	7.901
ピリダフェンチオン	7.048	7.004	ベルメトリン、(1R)-trans-	7.842	7.962
テトラメトリン I	7.052	6.999	ピリダベン	7.916	7.980
フェンプロバトリン	7.106	7.121	クマホス	7.964	8.028
プロモプロピレート	7.109	7.061	フルキンコナゾール	7.964	8.023
EPN	7.112	7.061	プロクロラズ	7.988	8.058
テブフェンピラド	7.130	7.152	シフルトリン I	8.157	8.184
メトキシクロル、p,p'-	7.131	7.111	シベルメトリン I	8.250	8.339
ホスメット	7.135	7.054	フルシトリネート I	8.359	8.444
エンドリンケトン	7.189	7.033	アセキノシル	8.409	8.534
フェントリン I	7.230	7.243	エトフェンプロックス	8.431	8.485
アジンホスメチル	7.330	7.405	フルリドン	8.708	8.662
テトラジホン	7.330	7.305	フェンバレレート I	8.881	8.799
シハロトリン (N)	7.334	7.438	フルバリネート-tau I	8.970	8.894
ピリプロキシフェン	7.358	7.406	デルタメトリン	9.444	9.166
ホサロン	7.389	7.387			

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験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。

DE13474802

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2022

Printed in Japan, September 29, 2022

5994-4967JAJP