

Agilent トリプル四重極 LC/MS システムを用いた スクリーニングと同定のための 農薬用ダイナミック MRM 化合物データベース

テクニカルノート

はじめに

農作物を保護するため、1000 種類を超える農薬が広く使用されています。認可および推奨された使用量を超えて農薬を使用すると、農薬由来の化学物質が環境中や食料に残留する可能性があります。環境と人々の健康を守るには、これらの物質の検出と同定を行うことが極めて重要です。トリプル四重極を用いた液体クロマトグラフィ/タンデム質量分析法 (LC/QQQ) は、複雑なサンプルに対して最高の感度で優れた選択検出が可能で、農薬分析ニーズに適しています。最大の感度と選択性を発揮するには、システムをマルチブルリアクションモニタリング (MRM) モードで実行する必要があります。

LC/QQQ は、多成分一斉分析において最も高感度なメソッドですが、この手法で検出できるのは、メソッドに含まれている農薬のみです。各農薬には、所定のプリカーサイオンおよび指標となるプロダクトイオンが含まれている必要があります。MRM モードのスクリーニングの場合、このようなプリカーサイオンとプロダクトイオンの単一の組み合わせ(トランジション)が必要です。化合物の確認を行う場合、クロマトグラフィの正確な保持時間の他にメソッドには少なくとも 2 つのトランジションが必要であり、実試料測定でそれらが存在し正しい比率でなければなりません。化合物はすべて異なるので、各トランジションに適切なレスポンスを与える化合物固有の機器設定があります。アジレントのシステムでこれに相当するものとして、質量分析計へのプリカーサイオンの透過効率を最適化するフラグメンタ電圧および特定のプロダクトイオン強度を最適化する衝突エネルギーの 2 つがあります。質量分析計のその他のすべての設定は、システムのオートチューンプログラムで実行でき、その設定を使用することで、素晴らしい結果が得られます。



Agilent Technologies

Agilent 6400 シリーズトリプル四重極 LC/MS システムには、オブティマイザーと呼ばれる強力なツールが追加されました。このソフトウェアは、化合物固有のパラメータを自動的に最適化でき、その値はこのツール内で農薬データベースとして運用します。ユーザーが最適化したどのような化合物も、プロジェクトまたはデータベースに保存できます。農薬データベースは読み取り専用で、任意の名前で保存して、データベース内の化合物を再度最適化、追加や削除によってカスタマイズ可能です。この優れたデータベースの良さは、ユーザーが化合物ごとに最適化しなくても、データベースに登録された設定で良好な結果が得られることです。さらに、登録されたメソッドには、ダイナミック MRM [1、2]用の保持時間が将来登録される予定です。メソッドあたり数百種類の農薬が含まれるカスタマイズしたメソッドを使用する分析の場合、データベースによって迅速に設定が可能で、データベースに登録済みの化合物については最適化せずに良い結果が得られます。これにより、優れた QC/QA 手順に基づいた標準試料の分析実行および結果の検証の必要性がなくなるわけではありません。分析対象の化合物がデータベースにない場合は最適化する必要があります。その場合、オブティマイザーが役立ちます。

説明

農薬 MRM データベースを使用するには、MassHunter Acquisition および Optimizer 2.01 以降が必要です。データベースへのリンクは、MassHunter Acquisition ソフトウェアから行います。ここで、ユーザーは選択した化合物を取り込んで、特定の分析に適したカスタマイズメソッドを素早く開発できます。これには、農薬 MRM データベースに登録済みの化合物およびユーザーが追加した化合物が含まれ、特定のマトリックス向けに設定したクロマトグラフメソッドに組み込みます。図 1 は、MS QQQ Acquisition セットアップタブの画面です。このタブでは、Agilent 6400 シリーズのあらゆるトリプル四重極質量分析計を制御できます。画面にある「Compound Name」のグレー部分を右クリックすると、プルダウンメニューが表示され、「Import from Optimizer」にアクセスできます。これを選択すると、データベースブラウザでデフォルトのデータベースが開きます。ここで、化合物およびプロダクトイオンを選択し、好きな測定メソッドに組み込むことができます。

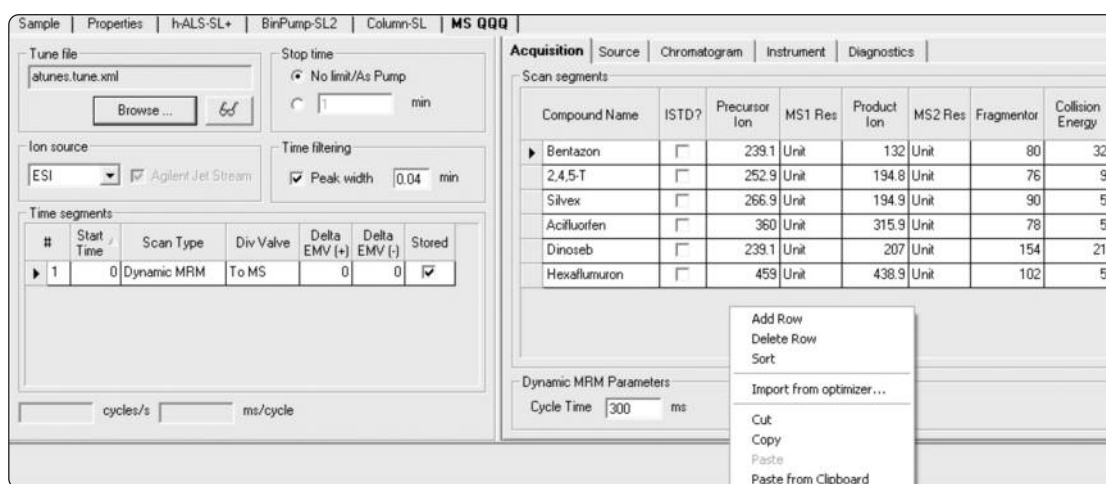


図 1. MassHunter の MS QQQ Acquisition タブで「Import from optimizer」機能を表示した様子。

データベースブラウザから、農薬データベースを開くことができます。図 2 に、農薬データベースを読み込んだ際のデータベースブラウザを示します。図 2 の画面の左上にあるプルダウンメニューから、データベースに名前を付けて保存できます。こうして複製したデータベースをカスタマイズして、デフォルトに設定できます。現在、データベースには、化合物名、化学式、化合物の公称モノアイソトピック質量 (整数質量に小数点以下第 1 位を追加した質量)、および分析に使用するメソッドが含まれています。分析用のパラメータに含まれるのは、最大強度を与えるプリカーサとその際のフラグメンター電圧、最大 4 つのプロダクトイオン (化合物が重要なプロダクトイオンを 4 つ以上生成する場合)、および各プロダクトイオンに対して最適な衝突エネルギーです。さらに、定量イオンとクオリファイアを区別できるように各イオンの強度を表示します。図 2 の「Show results summary」を使用すると、希望のプロダクトイオンを使用する測定メソッドに化合物を簡単に取り込むことができます。

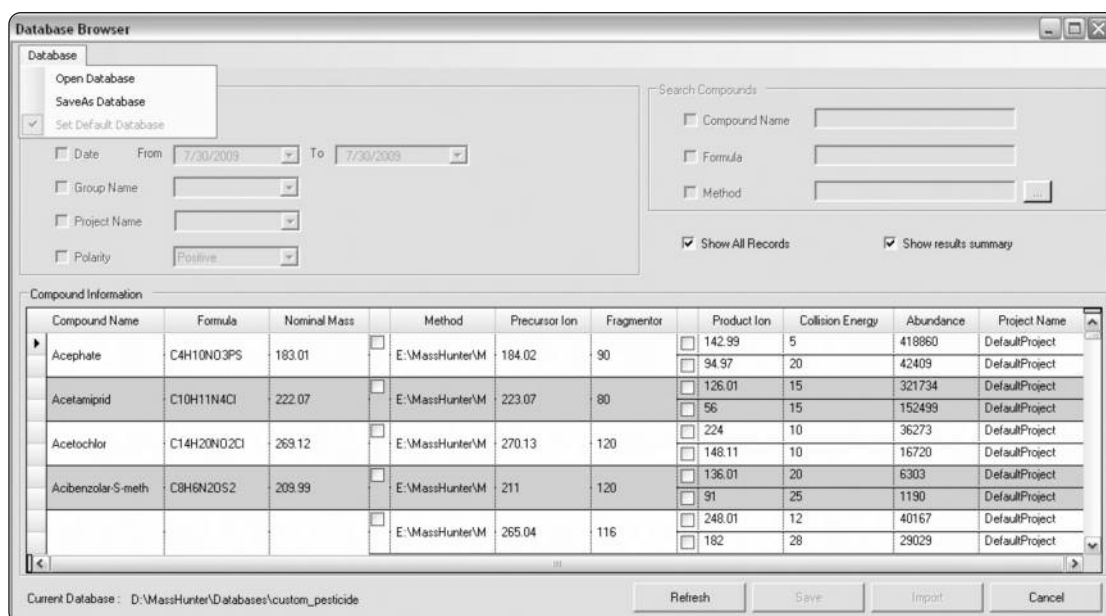


図 2. データベースブラウザで「Show results summary」チェックボックスを選択した場合の農薬データベースの表示画面。

図 3 に、ブラウザの「Show results summary」チェックボックスの選択を解除したときのデータベースの表示画面を示します。この画面では、化合物はフラットな表に表示されており、各化合物の表示を展開できます (図ではアセタミプリドの場合を示しています)。さらに、この画面ではグループ名も表示されています。化合物を検索する際には、グループ名、プロジェクト名、化合物名、化学式、日付、メソッド、および最適化されているかデータベースに追加しただけを指定して検索できます。将来、補助的な検索機能が追加される予定です。

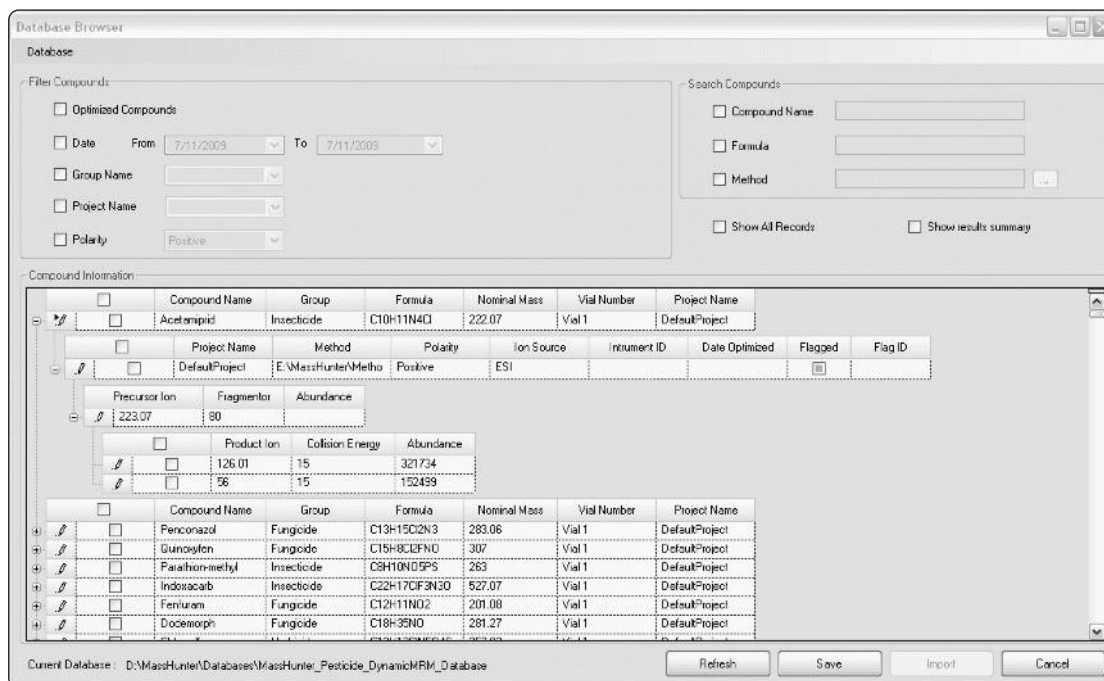


図 3. 「Show results summary」チェックボックスの選択を解除した場合のデータベースの表示画面

最後に、MassHunter Optimizer プログラムからデータベースへアクセスする他の方法を紹介いたします。このアクセス方法を使用すると、カスタマイズしたデータベースに化合物を追加できます。図 4 に、オブティマイザーの初期画面を示します。上部に並ぶメニューを使用すると、Excel ファイルのインポートやエクスポート、プロジェクトおよび化合物の命名と保存、プロファイルの最適化または分解の開始、およびデータベースへのアクセスが可能です。農業 MRM データベースは読み取り専用ですが、いったんアクセスすると、カスタマイズしたデータベースとして保存し、デフォルトに設定できます。デフォルトで、化合物およびプロジェクトをオブティマイザーからデータベースに保存できます。提供されたデータベース以外に化合物を保存し、随時、ユーザー設定用に特定の化合物を再度最適化すると便利です。オブティマイザーからデータベースブラウザにアクセスするには、「Import from Database」メニュー項目を選択します。図 4 では、これを丸い囲みで示しています。

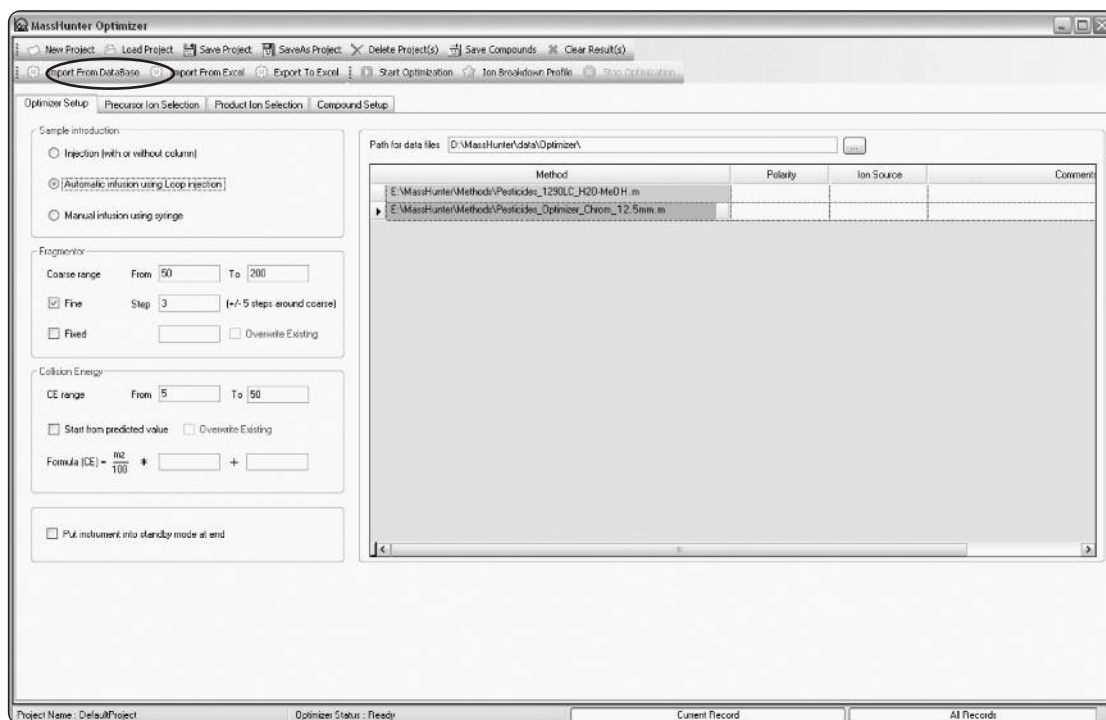


図 4. オプティマイザーのパラメータ範囲およびメソッドの設定を行う MassHunter Optimizer の最初のタブ。
メニュー項目「Import from Database」を使用するとデータベースブラウザにアクセスできます。

まとめ

ダイナミック MRM 農薬データベースは、あらゆる Agilent 6400 シリーズトリプル四重極 LC/MS システムに対応した具体的なパラメータを 600 種類を超える化合物について提供します。数百種類の農薬を一度に分析するようなラボのニーズに適した設計です。Optimizer プログラムを通して化合物を再度最適化でき、また、ダイナミック MRM が最も有効な多成分一斉分析用の測定メソッドに化合物を組み込みます。本データベースは次のような利点があります。

- 数百種類の化合物に対応した化合物固有のパラメータによる迅速なメソッド開発
- 提供データベースへの化合物の登録と検索
- ラボと分析のニーズに応じたカスタマイズ

本データベースと機能は、より優れた検索機能とダイナミック MRM メソッドの迅速な開発を目指して一層の改良が加えられる予定です。

詳細情報

アジレントの製品およびサービスの詳細は、弊社ウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

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。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc., 2009

Published in Japan

August 3, 2009

5990-4255JA.JP



Agilent Technologies