

高分解能 GC/Q-TOF と Low-Energy EI イオン源による食品マトリックス中の 農薬および汚染物質のスクリーニング

アプリケーションノート

著者

Kai Chen and Jennifer Sanderson
Agilent Technologies, Inc.
Santa Clara, CA, USA

概要

食品中の汚染物質のスクリーニングへの需要が高まっていますが、これには効率的で高感度の手法が必要になります [1]。GC で検査可能な化合物のスクリーニングに適したツールとして、高分解能 GC/Q-TOF が注目されています。同じフルスペクトル精密質量データを用いることで、サンプル中の化合物の確実な同定と定量を同時に実施し、最大残留基準値 (MRL) に関する厳しい要件を満たすことが可能になります。さらに、Low-Energy 電子衝撃 (EI) イオン化を合わせて実施することにより、EI 質量スペクトル内の分子イオンを維持または確認できる可能性が高くなるため、未知化合物に関する研究に役立ちます。このアプリケーションノートでは、食品マトリックス中の農薬およびその他の汚染物質のスクリーニング手法として、高分解能で Low-Energy EI 対応の GC/Q-TOF を用いる方法について説明します。



Agilent Technologies

実験方法

サンプル前処理

QuEChERS (EN) キットを用いて、ホモジナイズした食品を抽出しました。アボカド抽出物のクリーンアップには、EMR-Lipid 分散固相抽出 (dSPE) および乾燥用パウチを使用しました。ブロッコリ抽出物は色素マトリックス用 dSPE、その他の抽出物は果物/野菜用 dSPE を用いてクリーンアップしました。メソッドを評価するために、140 以上の農薬の混合物を有機マトリックスに添加しました。非有機食品抽出物に対して、汚染物質のスクリーニングをしました。

機器による分析

データを取り込むために、Agilent 7250 GC/Q-TOF システム (図 1) とミッドカラムバックフラッシュシステム (図2) を構成して使用し、リテンションタイムロッキングメソッドを設定しました。表 1 は分析条件を示しています。



図 1. Agilent 7250 GC/Q-TOF システム

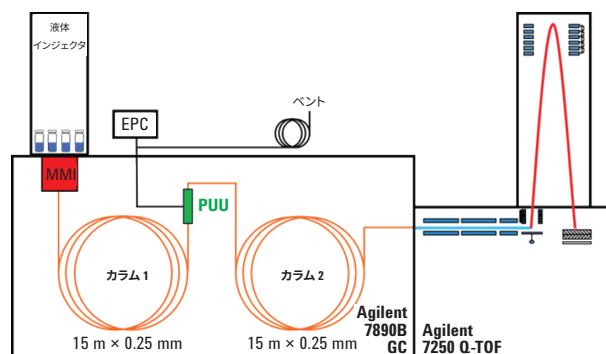


図 2. ミッドカラムバックフラッシュシステム

表 1. Agilent 7250 GC/Q-TOF 分析条件

| パラメータ | 設定 |
|----------------|---|
| カラム (2 個) | Agilent HP-5 MS UI、15 m × 0.25 mm、0.25 μm フィルム |
| 注入口 | MMI、4-mm UI ライナシングルテーパ、ウール付き |
| 注入量 | 2 uL、コールドスプリットレス |
| キャリアガス | ヘリウム |
| 注入流量 (カラム 1) | ~ 1 mL/min (クロルピリフオスメチル、9.143 分に固定) |
| PUU 流量 (カラム 2) | カラム 1 流量 + 0.2 mL/min |
| オープンプログラム | 60 °C で 1 分 40 °C/min で 170 °C まで上昇、0 分 10 °C/min で 310 °C まで上昇、3 分 |
| バックフラッシュ条件 | 5 分 (ポストラン) 310 °C (オープン) 50 psi (Aux EPC) 2 psi (注入) |
| トランスファーライン温度 | 280 °C |
| イオン源 | EI、70 eV、15 eV |
| イオン源温度 | 280 °C (70 eV) 250 °C (15 eV) |
| 四重極温度 | 180 °C |
| スペクトル採取 | 45 ~ 650 m/z 5 スペクトル/秒 (70 eV) |

データ解析

データ処理には、Agilent MassHunter データ解析ソフトウェア B.08.00 (SureMass を含む) を使用しました。

農薬のターゲットスクリーニング (定量および定性ワークフローの組み合わせ) は、市販の GC/Q-TOF 農薬ライブラリ [2] に基づいて実施しました。このライブラリには、850 以上の化合物の精密質量スペクトルとリテンションタイムが含まれています。

その他の汚染物質のノンターゲットスクリーニングは、NIST GC/MS ライブラリに基づいて実施しました。

結果と考察

食品マトリックスと農薬

図 3 は、分析で得られたトータルイオンクロマトグラムと各食品マトリックスの複雑さを示しています。メソッド評価用に添加された農薬は、有機塩素系、有機リン系、カルバメート、トリアゾール、ピレスロイドなどです。

メソッドの再現性

図 4 と 5 は、10 ng/mL で添加されて同定されたすべての化合物のリテンションタイムとレスポンスの再現性 (6 回の繰り返し分析) を示しています。

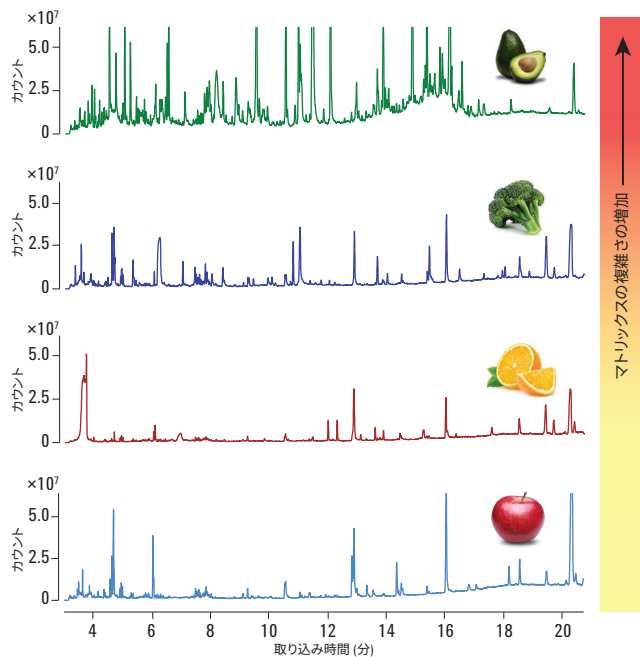


図 3. 農薬ごとに10 ng/mL で添加された有機食品マトリックスのトータルイオンクロマトグラム

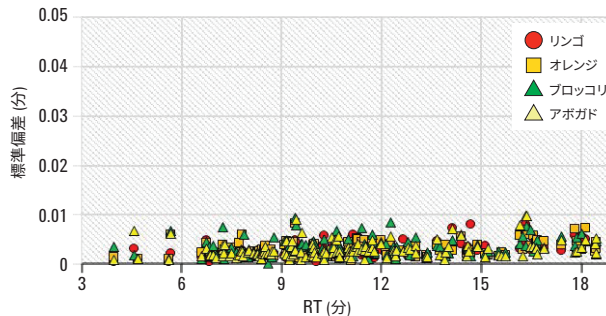


図 4. リテンションタイムの再現性 (SD ≤ 0.01 分)

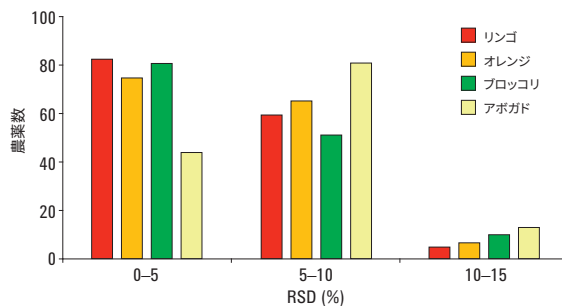


図 5. 食品マトリックス中の農薬レスポンスの RSD%

マトリックスマッチング法による定量

定量には SureMass を使用しました。その結果、アボカド中のマルチレベルマトリックスマッチング法による定量（各レベルで3回の繰り返し分析）では、ターゲット農薬の85%以上において、5～500 ng/mLの範囲の検量線で $R^2 \geq 0.99$ の良好な直線性が得られました。残りの大部分の農薬では、同じ濃度範囲において $R^2 \geq 0.985$ を達成しました。図6に、さまざまな農薬グループの検量線の例を示します。

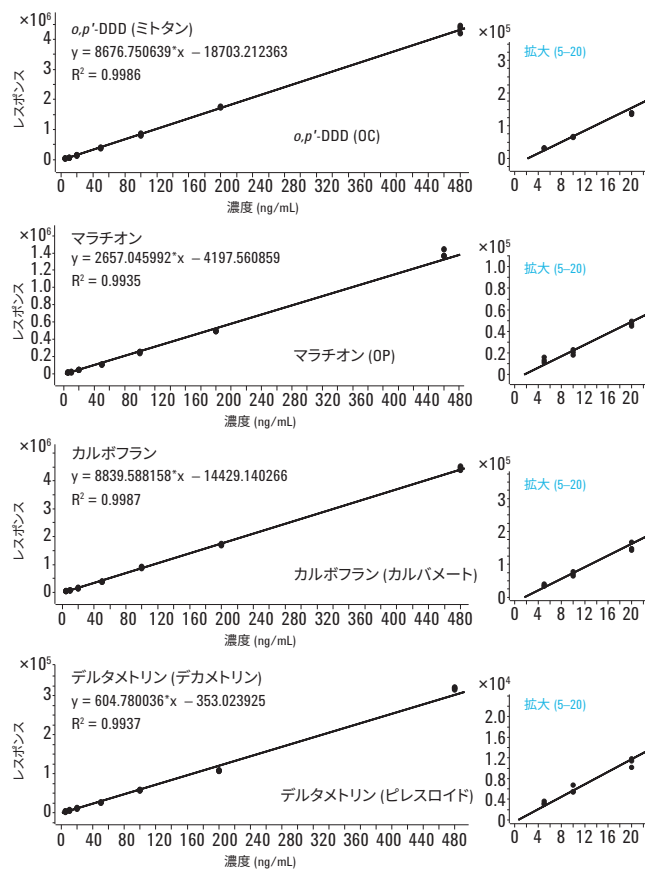


図6. 5～500 ng/mLの検量線

質量精度

図7に、幅広い濃度範囲のいくつかの農薬に関する質量精度を示します。各食品マトリックスで検出されたすべての農薬は、スパイクレベル10 ng/mLにおいて質量精度 ≤ 5 ppmで測定しました。

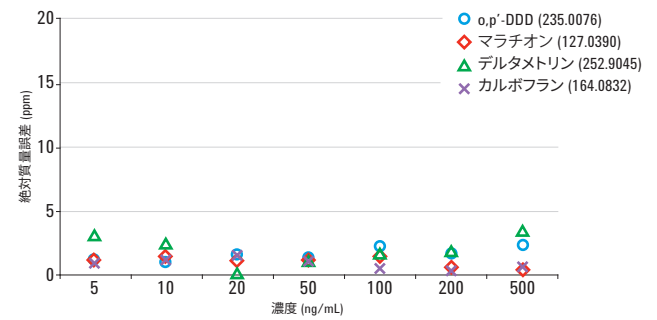


図7. アボカドマトリックス中の5～500 ng/mLのいくつかの農薬に関する質量精度

ターゲットスクリーニング（定量と定性の組み合わせ）

非有機食品中の農薬のターゲットスクリーニングでは、農薬の精密質量ライブラリを使用しました（表 2）。

表 2. 非有機食品のターゲットスクリーニングの結果

| マトリックス | 同定された農薬* | 量 (ppb) |
|--------|---------------------|-------------|
| リンゴ | ボスカリド (ニコピフェン) | Qual のみ |
| | フルジオキシニル | Qual のみ |
| | ピラクロストロピン | Qual のみ |
| | ピリメタニル | Qual のみ |
| | TBZ/チアベンダゾール | Qual のみ |
| オレンジ | カルバリル | 6.5 |
| | プロピコナゾール (I および II) | Qual のみ |
| | ピリメタニル | Qual のみ |
| | TBZ/チアベンダゾール | Qual のみ |
| ブロッコリ | (1R)-cis-ベルメトリン | 30.7 |
| | (1R)-trans-ベルメトリン | 30.6 |
| | アゾキシストロピン | 878 (> 500) |
| | ボスカリド (ニコピフェン) | Qual のみ |
| | ジメトモルフ (E) | 535 (> 500) |
| | フルジオキシニル | Qual のみ |
| | ペンタフルオロベンゾニトリル | Qual のみ |
| | ピラクロストロピン | Qual のみ |
| | TBP/リン酸トリブチル | Qual のみ |
| | λ-シハロトリン | 43.0 |

* 同定基準 (Find by Fragments) : 質量誤差 < 5 ppm (≥ 2 つのイオン)、
RT ≤ 0.1 分、S/N ≥ 3。
Qual のみ = 定量スクリーニングのみ、キャリブレーションには使用できない
標準

ノンターゲットスクリーニング

その他の汚染物質のノンターゲットスクリーニングでは、SureMass を用いてピークを検出した後、NIST ライブラリとの照合を実施しました。Low-Energy EI スペクトルは分子イオンの確認に有用でした（図 8）。

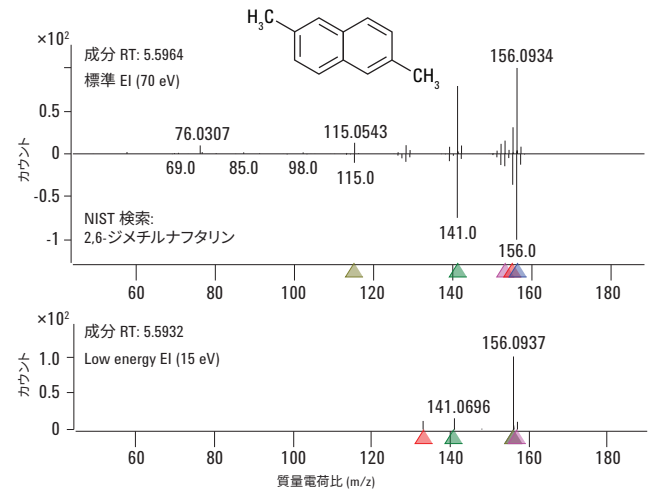


図 8. 非有機ブロッコリ抽出物のノンターゲットスクリーニングの結果例

結論

- さまざまな食品マトリックス中の農薬のスクリーニングにおいて、Agilent 7250 GC/Q-TOF を用いることにより良好な結果が得られました。
- 安定した RT、再現性の高いレスポンス、良好な質量精度により、結果の信頼性が向上しています。
- マトリックスマッチング法による定量では、広範囲濃度における検量線で良好な直線性が得られました。
- ノンターゲットスクリーニングでは、Low-Energy EI により、有益な知見が得られました。

参考文献

1. N. Belmonte-Valles, *et al.* "Analysis of pesticides residues in fruits and vegetables using gas chromatography-high resolution time of flight mass spectrometry" *Anal.Methods* **7**, 2162-2171 (2015).
2. K. Chen, S. Nieto, J. Stevens, GC/Q-TOF Surveillance of Pesticides in Food, *Agilent Technologies Application Note*, 5991-7691EN (2016).

詳細

本文書のデータは代表的な結果を記載したものです。アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト www.agilent.com/chem/jp をご覧ください。

www.agilent.com/chem/jp

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタマコンタクトセンタ

0120-477-111

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。

DE.2675578704

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2020

Printed in Japan, September 16, 2020

5991-8170JAJP



Agilent Technologies