

Agilent 8860 GC/5977B MSD と SureTarget デコンボリューションによる イチゴ中の農薬のスクリーニング

著者

Anastasia A. Andrianova,
Bruce D. Quimby, and
Jessica L. Westland
Agilent Technologies, Inc.

概要

Agilent 8860 GC/5977B MSD システムを用いて、イチゴ中の農薬をスクリーニングしました。このコスト効率に優れたシステムと、適切なサンプル前処理、運転条件、ソフトウェアツールを組み合わせることで、食品などの複雑なマトリックス中の農薬やその他の汚染物質を同定する有用な手段となります。機器構成に、パルスドスプリットレス注入、ステンレス製 EI イオン源、農薬および環境汚染物質のデータベースへのリテンションタイムロッキングを取り入れました。すべての分析は、2 つのステップで完了します。Agilent MassHunter Unknowns Analysis ソフトウェアを用いてサンプルを最初にスクリーニングしました。このソフトウェアは、自動化デコンボリューションおよびライブラリ検索機能を備えており、任意の農薬または他の対象化学物質を同定することができます。スクリーニング結果を基に、その後サンプルを分析し、見つかった対象化合物を定量しました。イチゴのサンプルは、地域の食料品店で購入し、メソッドの機能を実証するために用いました。

はじめに

食品供給における微量の農薬と環境汚染は、依然として世界各国の関心事項となっており、より高速で信頼性の高い分析メソッドの需要が高まっています。課題は、複雑な食品マトリックス中の数百種類に及ぶ農薬、多環芳香族炭化水素 (PAH) や他のターゲット物質を検索できる技術を見つけることです。多くのメソッドでは、食品中で一般的に見つけられる特定の化合物のリストを対象としています。これらのメソッドは効果的ですが、明確にターゲットとなっていない残留物を見落とす可能性があります。

紹介する手法は、複数ステップの手法によってできるだけ多くの対象化合物を見つけることを目的としています。1 つ目のステップでは、1,000 種類以上の化合物が含まれる農薬および環境汚染物質のライブラリにリテンションタイムロック (RTL) された GC/MSD システムを用いて、サンプルの質量スペクトルスキャンデータを取り込みます。その後、効率的な自動化デコンボリューションおよびライブラリ検索を備えた Agilent MassHunter Quantitative 10 Unknowns Analysis ソフトウェアでスキャンデータを処理します。ライブラリ検索のためにスキャンデータを処理する従来の手法は、ベースライン減算したピークの頂点スペクトルと基準スペクトルとの比較に依存しています。この従来法は、ピークに対してクロマトグラフィー的な干渉がない場合は適切に機能します。しかし、食品サンプルには、プロセスを妨げる可能性がある高濃度のマトリックス化合物が含まれていることが多く、成分の同定が困難になります。

スペクトルのデコンボリューションは、共溶出する化合物のイオンを分析対象物のスペクトラムから除去するために、長い間使用されてきたソフトウェア手法です。デコンボリューションでは、イオンクロマトグラムがスキャン範囲内のすべての質量で抽出されます。形状およびリテンションタイム (RT) が同じ分離ピークを持つイオンは、各成分にグループ化されます。複数の重なり合うピーク中に存在するイオンのレスポンスは、クロマトグラフィーインテ

グレートと同様のプロセスを用いて、各ピークに配分されます。その後、スペクトルが各成分から構築されます。デコンボリューションプロセスにより、分析対象成分のスペクトル内の干渉イオンが大幅に低減、または除去されます。

MassHunter Quantitative 10 Unknowns Analysis ソフトウェアには、スキャンファイル内のスペクトルをデコンボリュートしてライブラリで成分を検索する、優れたツールセットがあります。ライブラリー一致スコアの高いピークが、ヒットの可能性があるものとして調査されます。ライブラリに RT または保持インデックス (RI) 情報が含まれている場合、検索結果をフィルタリングしたり、化合物の存在のさらなる証拠を提供したりするのに使用できます。一般的に、ライブラリー一致スコア (LMS) が高くなるほど、RT 一致により近づき、化合物が存在する可能性が大きくなります。このスクリーニングは、RTL 条件下で収集した RT または RI を含むスペクトルライブラリ、および同一タイムスケールにロックされたスキャンデータを用いることで、最も効果的に実行できます。RTL により、RT は通常、ライブラリの RT と 0.1 分以内で一致します。このアプリケーションノートでは、Agilent 農薬および環境汚染 MRM データベース¹ と、Agilent MassHunter Pesticides (PCDL) および GC/Q-TOF のワークフロー² に、ロックされた RT を持つ 1,000 種類以上の化合物のスペクトルライブラリを組み合わせました。MassHunter Unknowns Analysis は完全なスキャンファイルを数分で自動的に処理して、LMS および RT 一致データのレポートを作成し、その後には化合物の存在を調査して決定します。

デコンボリュートした成分を NIST ライブラリで検索することによって、さらにスクリーニングを実行できます。NIST 17 ライブラリには、今回、多くのエントリのために使用したタイプの標準に準ずる非極性カラムにおいて、実験的に測定された RI が含まれています。アルカン RI キャリブレーション混合物を、RT ロック農薬メソッドで分析し、RI キャリブレーションファイルを作成します。その後、MassHunter Unknowns Analysis で、デコンボリュートし

たスペクトルが NIST 17 で検索され、ヒットした LMS と RI の値と、存在する場合は NIST RI の値がリスト表示されます。これは優れたツールですが、すべてのマトリックス成分を検索するため、調査対象にヒットするもののリストが膨大な数になる可能性があります。

サンプルのスクリーニングから化合物のリストを決定した後、目的の化合物と他のモニタリング対象化合物を定量するための別のメソッドを作成します。

この手法の有用性を実証するために、カリフォルニア州、クパチーノ周辺のさまざまな食料品店とファーマーズマーケットで、イチゴを 16 サンプル購入し、このメソッドで分析しました。多くの場合、イチゴが合格品として順調に生育するには農薬の散布が必要です。イチゴサンプルを QuEChERS メソッドで抽出し、アセトニトリル溶媒中の抽出物を準備しました。

分析対象農薬の多くは性質上、分解などの活性があるため、注入口および注入技術が最適化されていなければなりません。今回の分析では、パルスドホットスプリットレス注入により良好な分析結果が得られました。しかし、アセトニトリルは、使用したカラムでの GC へのパルスドホットスプリットレス注入に適した溶媒ではありません。多くの場合、ピーク形状不良の問題があります。今回のメソッドでは、低圧力損失 (LPD) 注入口ライナを用いて、初期オープン温度と保持時間を変更し、この問題に対処します。

分析対象成分の後に溶出する高沸点のマトリックス汚染物質から、その後の分析でのゴーストピークを回避するために、焼き出し時間を延長しました。連続使用の場合、最も沸点の高い汚染物質がカラムヘッドに堆積し、この結果、RT シフト、ピーク形状の悪化、レスポンスの低下を引き起こします。カラムのヘッドをトリミングし、RTL ソフトウェアツールで RT を再ロックすることによって、この問題に対処することができます。

実験方法

今回の研究で用いたシステムは、イチゴ抽出物中の農薬を同定するために構成しました。使用した手法の重要点は次のとおりです。

- パルスドスプリットレス注入:** パルスドスプリットレス注入では、注入プロセス中に、注入口およびカラムの流量が増大します。流量が増加するため、通常のスプリットレスよりも大幅に高速に注入口から分析対象成分がスイープされ、高温の注入口に対する分析対象成分の暴露が低減されます。これにより、活性のある農薬の分解が低減されます。
- RTL:** RTL はアジレント独自の機能です。ロック用化合物（今回はクロルピリホスメチル）をシステムで分析して、ロック条件下で収集されたスペクトルライブラリの RT と正確に同じ RT が得られるカラム流量が、ソフトウェアによって決定されます。この機能により、複数の機器とプラットフォームにおいて、ほぼ一致する農薬の RT が得られ、データ解析とメソッドメンテナンスが格段に容易になります。正確な RT によって、スクリーニングプロセスにおける有用なフィルタが得られます。
- スペクトルのデコンボリューション:** MassHunter Quantitative 10 Unknowns Analysis のスペクトルのデコンボリューション機能を用いることで、ライブラリー致スコアと精密な RT マッチ機能（利用可能な場合）によって高マトリックスサンプル中の化合物を短時間で自動的に同定することができます。

図 1 に、今回使用したシステムの構成を示します。

表 1 に、機器の操作パラメータを示します。農薬（特に活性のあるもの）のカラムへの移送を最大化するために、パルスドスプリットレス注入を使用しました。最初に、注入溶媒としてアセトニトリルを用いたところ、分析対象成分のピーク形状に関連する問題が生まれました。アセトニトリルは、使用した半非極性カラムへのスプリットレス注入での使用には問題があることが知られています。Agilent シングルテーパ、ウルトラライナート、スプリット注入口ライナ（部品番号 5190-2293）（図 2 上）は、スプリットレス注入で広く使用されており、

多くの一般的な GC 溶媒で適切に機能します。しかし、アセトニトリルでは、パルスドスプリットレス注入により各分析対象成分について複数のピークを生成します。Agilent ウルトラライナート汎用低圧力損失注入口ライナ（部品番号 5190-2295）（図 2 下）は、初期オープン温度を調整して保持することで、この問題が解消されることが分かったため、以降のすべての分析に使用しました。ただし、この問題は注入量に依存するため、今回は注入量を 1.0 μL に制限しました。

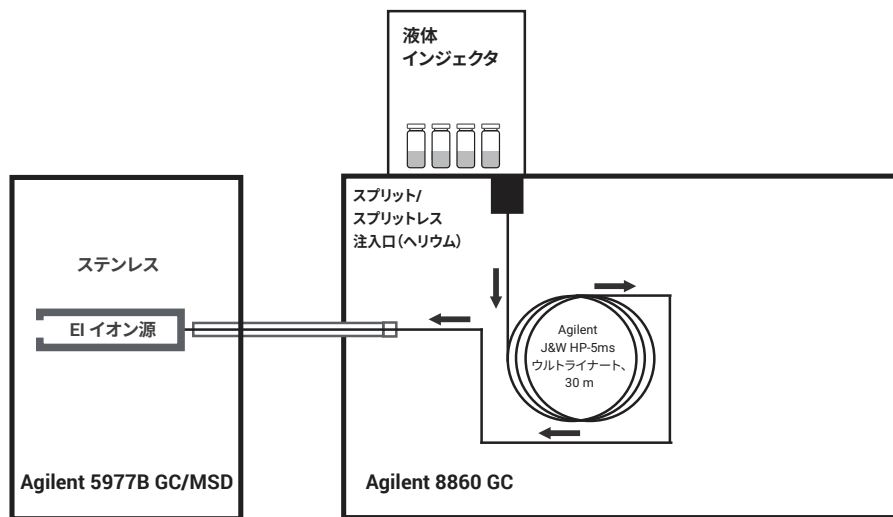


図 1. Agilent 8860 GC/5977B MSD システムの構成

ウルトラライナート、スプリットレス注入口ライナ、部品番号 5190-2293



ウルトラライナート、汎用、低圧力損失注入口ライナ、部品番号 5190-2295



図 2. パルスドスプリットレス注入で評価した Agilent 注入口ライナ

サンプル前処理

有機栽培および非有機栽培イチゴ 16 パックを、地域の小売店やファーマーズマーケットで購入しました。イチゴを細かく刻んで凍らせ、液体窒素下で混ぜ合わせました（最初に有機サンプルを混ぜ合わせました）。QuEChERS サンプル前処理法を用いて次のことを実行しました。各サンプルを 10 g 計量し、50 mL 遠心分離チューブに入れました。2 個のセラミックホモジナイザを各遠心分離チューブに加え

た後、10 mL のアセトニトリル（HPLC グレード）を各チューブに加えました。サンプルを振とう機で 3 分間 1,500 ストローク/min で振とうしました。EN メソッド 15662 QuEChERS 抽出塩パッケージ（部品番号 5982-6650）を各遠心分離チューブに加えました。サンプルを振とう機で 3 分間 1,500 ストローク/min で振とうした後、5 分間 5,000 rpm で遠心分離しました。6 mL の抽出物を QuEChERS 分散 SPE 15 mL チューブ（一般的な果物と野

菜用、部品番号 5982-5056）に移しました。サンプルを 3 分間 1,500 ストローク/min で振とうした後、5 分間 5,000 rpm で遠心分離しました。サンプル抽出物をラベル付きオートサンプリャバイアルに移して分析しました。

表 1. 農業スクリーニングでの GC/MS 条件

GC		カラム	
Agilent 8860 GC システム、オートサンブラおよびトレイ付き		タイプ	Agilent J&W HP-5ms ウルトライナート (p/n 19091S-433UI)
注入口		長さ	30 m
	スプリット/スプリットレス注入口	内径	0.25 mm
モード	パルスドスプリットレス	膜厚	0.25 µm
注入パルス圧力	50 psi、0.75 分間	コントロールモード	定流量
スプリットベントへのバージ流量	0.7 分で 50 mL/min	流量	1.374 mL/min
注入力	1.0 µL	注入口接続	スプリット/スプリットレス
注入口温度	280 °C	出口接続	MSD
キャリアガス	ヘリウム	MSD	
注入口ライナ	Agilent 低圧力損失 (LPD)、ガラスウール入り (p/n 5190-2295)	モデル	Agilent 5977B GC/MSD
オープン		イオン源	ステンレス
初期オープン温度	80 °C	真空ポンプ	パフォーマンスタワーボ
初期オープン保持	1.5 分	チューニングファイル	Atune.U
昇温速度 1	40 °C/min	モード	スキャン
最終温度 1	120 °C	スキャン範囲	45 ~ 550 amu
最終オープン保持 1	0 分	溶媒ディレイ	4 分
昇温速度 2	5 °C/min	EM 電圧ゲインモード	1.0
最終温度 2	310 °C	TID	オン
最終オープン保持 2	10 分	四重極温度	150 °C
合計分析時間	50.5 分	イオン源温度	280 °C
ポストラン時間	0 分	トランスファーライン温度	280 °C
平衡化時間	0.25 分		

結果と考察

スクリーニングスキャンデータ:

RTL 農薬ライブラリ

図 3 はサンプル 21 抽出物のスキャンターゲットイオンクロマトグラム (TIC) です。QuEChERS 抽出プロセスはイチゴからの農薬の回収に効果的ですが、図 3 に示すように多くのマトリックス化合物が残ったままです。

その後、抽出物 21 のスキャンファイルを MassHunter Unknowns Analysis を用いて分析し、デコンボリューションされた成分を RTL 農薬ライブラリで検索しました。図 4 に、作成されたレポートを示します。このレポートは任意の列で並び替えが可能で、ここでは LMS の降順で並び替えて示しています。例えば、5 番目のエントリであるフェンヘキサミドは、LMS (91.9) が高く、その RT が RTL ライブラリの RT の 0.0619 分以内に入るため、存在する可能性が高いと言えます。レポートは、9 種類の農薬において LMS 値が 65 より大きく、RT が良好に一致していることを示しています。図 5 に、抽出物 21 の TIC の一部を示します。緑色は同定された成分で、赤色はフェンヘキサミドの成分です。TIC から、フェンヘキサミドと共溶出するマトリックス干渉の量が非常に大きいことがわかります。

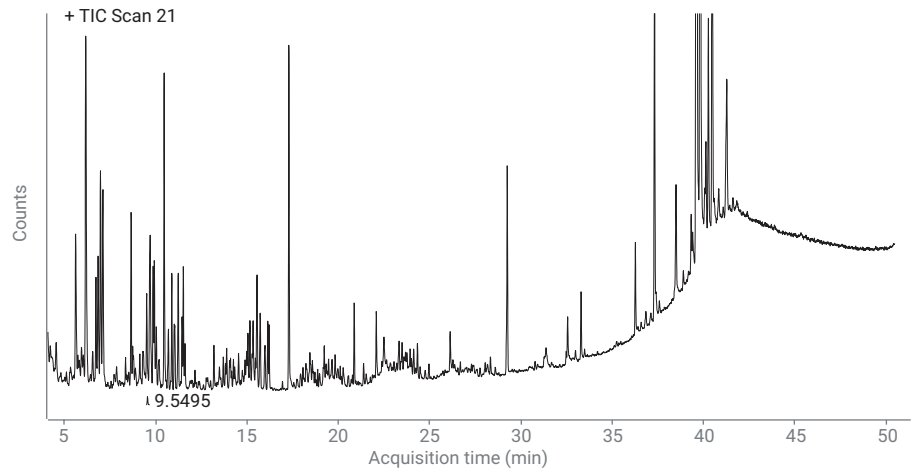


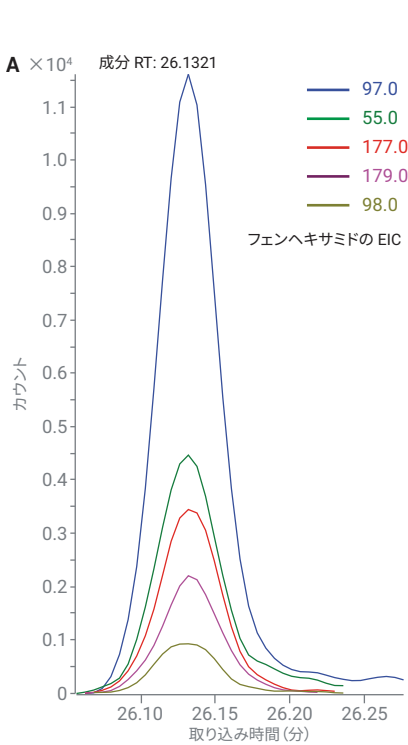
図 3. サンプル番号 21 の抽出物の TIC

Components					
Component RT	Compound Name	Match Factor	Delta RT	Formula	Base Peak Area
9.9284	Tetrahydrophthalimide, cis-1,2,3,6-	96.9	0.0756	C8H9NO2	71101.6
20.8760	Cyprodinil	96.7	0.0270	C14H15N3	61475.7
23.3407	Fludioxonil	96.6	0.0513	C12H6F2N2O2	15070.2
16.1407	Pyrimethanil	94.2	0.0153	C12H13N3	66782.7
26.1321	Fenhexamid	91.9	0.0619	C14H17Cl2NO2	35885.2
21.3895	Captan	89.1	0.0395	C9H8Cl3NO2S	13758.1
19.3621	Di-n-butylphthalate	86.4	0.0199	C16H22O4	6234.7
12.3959	Fonicamid	85.0	0.0131	C9H6F3N3O	5788.6
8.2805	Novaluron	84.4	0.0425	C17H9ClF8N2O4	2973.1
20.7134	Sulfur (S8)	80.5	-0.1854	S8	4940.3
10.4643	Cashmeran	75.9	0.0377	C14H22O	249203.7
17.5668	Diisobutyl phthalate	73.5	0.0152	C16H22O4	2909.3
28.2554	Bifenazate	70.8	0.0706	C17H20N2O3	949.3
12.8967	Benzophenone	69.4	0.0223	C13H10O	4619.0
5.0282	2,4-Dimethylphenol	67.3	-0.0732	C8H10O	3014.1
12.1536	Diethyl phthalate	65.3	0.0194	C12H14O4	5618.9

図 4. RTL 農薬ライブラリでのサンプル 21 の検索結果

図 6 に、MassHunter Unknowns Analysis でヒットしたものの、この場合はフェンヘキサミドを検査した場合に表示される情報を示します。図 6A は、ソフトウェアによってスペクトルの一部として識別されたイオンの EIC を重ね合わせて表示したものです。すべての EIC の形状と RT が類似しているかを見るために重ね表示を確認します。この場合は類似しています。図 6B のスペクトルは、ピークの成分プロファイルにわたっての生スペクトルの平均です。これは共溶出する化合物からの干渉イオンの程度を示すことを目的としています。このスペクトルから、図 5 の TIC で示唆された干渉の存在がわかります。

図 6C に、フェンヘキサミドの RT で見つかった成分のデコンボリュートしたスペクトルと、ライブラリリファレンスペクトルを反転させたものを比較して示します。デコンボリューションプロセスにより、干渉イオンを除去して、91.9 の高品質 LMS が得られました。正確な時間一致を伴うことから、フェンヘキサミドがサンプル 21 に存在する可能性が高いと考えられます。



MassHunter Unknowns Analysis で見つかったすべてのヒットについて検索プロセスを繰り返し、定量する対象化合物のリストを作成しました。

LMS、RT 一致、特定化合物の関連の程度など、複数の要素を考慮して、リストに加える化合物を決定しました。

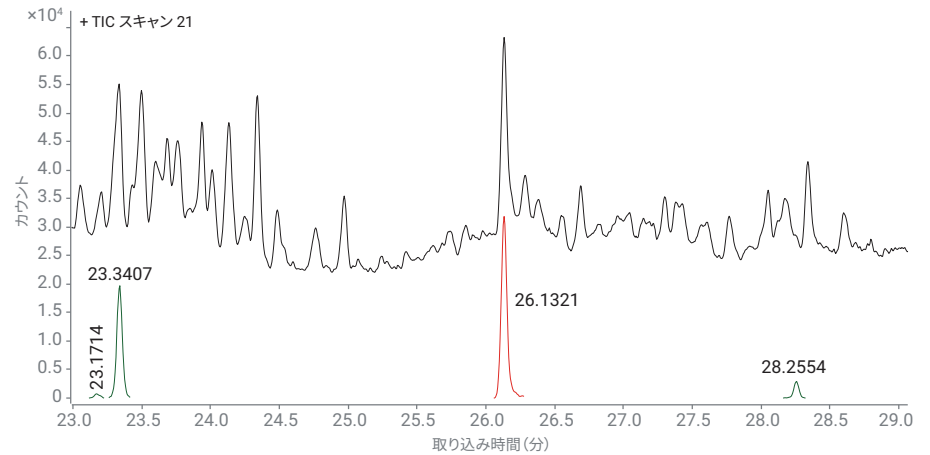


図 5. サンプル番号 21 の抽出物 (黒色のトレース)、同定された各成分 (緑色のトレース)、フェンヘキサミド成分 (赤色のトレース) の TIC

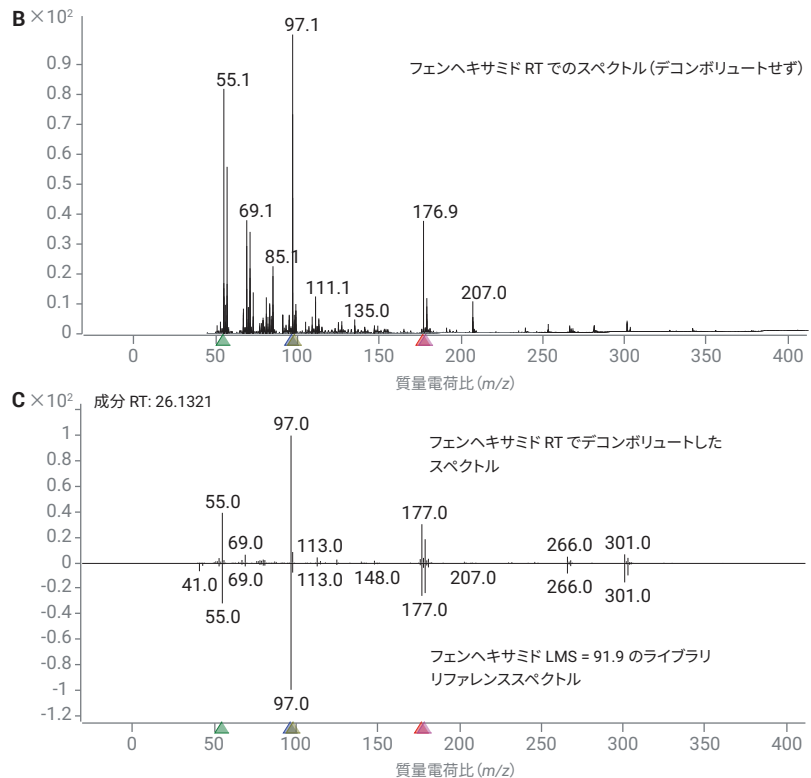


図 6. MassHunter Unknowns Analysis による、抽出物 21 のフェンヘキサミドの同定

ベースピーク面積の項目も、リストに挙がったヒットについての相対的なレスポンスの大きさを示すのに有用です。一般的に、LMS スコアが 65 未満の化合物は、関心度が高い化合物でない限り、無視されます。

LMS が最低限のヒットの検査について説明すると、フェンヘキサミドは、サンプル抽出物 19 にはサンプル 21 よりも大幅に少ないレベルで存在しています。図 7 に、MassHunter Unknowns Analysis に表示されたヒットのスペクトル情報を示します。このヒットは、スペクトル照合のみであれば、おそらく排除されます。しかし、主要なイオンのうち 3 個はほぼ適切な比で存在し、RT が RTL ライブラリ内の RT の 0.066 分以内に存在するため、このヒットは定量対象の化合物リストに加える価値があります。

スクリーニングスキャンデータ: NIST 17 ライブラリ

1,000 種類以上の化合物の RTL ライブラリは、RT 一致がきわめて良好で検査対象のヒット数が限られるため、スクリーニングに有用です。しかし、新しいサブライヤを評価する場合など、より広い範囲のスクリーニングが望まれる場合があります。

MassHunter Unknowns Analysis は、260,000 以上のスペクトルを含む NIST 17 ライブラリに対してデコンボリュートした化合物を検索するために使用することもできます。NIST 17 には、ここで多くのエントリーについて使用したタイプの標準に準ずる非極性カラムにおいて、実験的に測定された RI が含まれています。アルカン RI キャリブレーション混

合物を RTL 農業メソッドで分析し、RI キャリブレーションファイルを作成しました。その後、MassHunter Unknowns Analysis で、デコンボリュートしたスペクトルが NIST 17 全体で検索され、一致した化合物の LMS と RI の値と、存在する場合は NIST RI の値がリスト表示されます。これは非常に優れたツールですが、すべてのマトリクス成分を検索するため、検査対象のヒットリストが膨大な数になる可能性があります。例えば、イチゴ抽出物のスクリーニングでは LMS 値が >65 のヒットが 400 を超えることがよくあります。

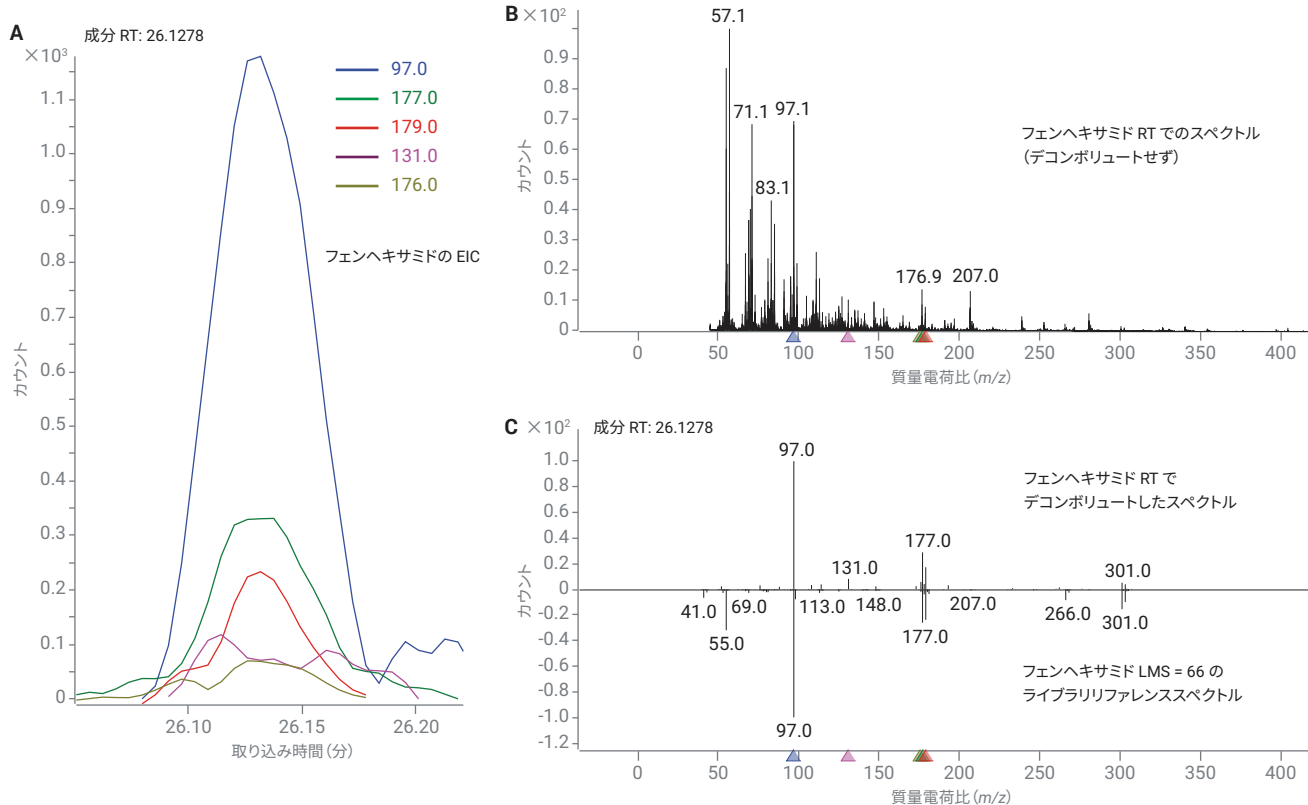


図 7. 抽出物 19 のフェンヘキサミド成分。存在量が少ないほど一致スコアが低下

図 8 に、抽出物 21 についての NIST 17 からのスクリーニング結果の一部を示します。成分の RI は、炭化水素 RI キャリブレーションを用いて計算しました。ライブラリ RI は、NIST エントリから取得しました。これは、標準非極性相での実験的な RI (利用できる場合)、または分子パラメータから計算した理論値のいずれかです。ただし、予測 RI 値の誤差は非常に大きくなるが多いため、後者の有用性は限定的です。

NIST 17 の結果のレビューでは、LMS とデルタ RI 値を考慮します。LMS が高く、RI におけるデルタ RI の割合が小さく、NIST RI が実験によって求められたタイプのものである場合は、その化合物が存在する確かな根拠になります。

NIST 17 スクリーニングは複数の目的を果たすことができます。

- RTL 農業ライブラリスクリーニングによって発見した化合物の同定の確認
- LMS 値に疑問の余地がある RTL スクリーニングヒットの代替の同定の発見
- RTL スクリーニングにないが、関連する可能性がある化学物質の同定

図 8 では、フェンヘキサミドが高い LMS 値 (93.7) を示しましたが、2,349 という RI と比較してデルタ RI 値 (推定値タイプ) が 159 とかなり大きな値であることがわかりました。この場合、このように LMS が高く、推定ライブラリ RI が不確かであるため、フェンヘキサ

ミドが存在する可能性は高いと考えられます。この存在は既に、RTL 農業ライブラリのスクリーニングによって確認されています。NIST 17 検索の結果は、シプロジニル、ピリメタニル、フルジオキソニルも、LMS 値が非常に高く、実験タイプのデルタ RI 値が非常に小さいことを示しており、RTL 農業ライブラリのスクリーニングによって発見されたこれらの化合物の同定を裏付けています。

抽出物 19 の NIST 17 検索結果を確認したところ、サリンと同定されたヒットが LMS 78.1 でリストされていました。この LMS の値は、データレビューにさらなる精査が必要になるほど高い値です。サリンは化学兵器であるため、食品中に存在するとすれば極めて大きな懸念が生じます。

Component RT	Compound Name	Match Factor	CAS#	Formula	Component RI	Library RI	Delta RI	Base Peak Area
10.4643	2,4-Di-tert-butylphenol	99.0	96-76-4	C14H22O	1512	1519	7	249203.7
8.6566	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol	98.9	126-86-3	C14H26O2	1414	1407	-7	89233.1
37.3234	Vitamin E	98.9	59-02-9	C29H50O2	3137	3136	-1	328658.4
29.2587	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	98.7	117-81-7	C24H38O4	2548	2529	-19	169492.9
39.6297	.gamma.-Sitosterol	98.6	83-47-6	C29H50O	3321	3321	0	425291.4
20.8760	Cyprodinil	98.2	121552-61-2	C14H15N3	2045	2037	-8	61471.9
11.5135	1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trim...	98.2	40716-66-3	C15H26O	1565	1564	-1	38323.6
6.1720	Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-	98.1	1014-60-4	C14H22	1256	1249	-7	482927.1
39.8264	Stigmasta-5,24(28)-dien-3-ol, (3bet...	98.1	481-14-1	C29H48O	3337	3343	6	350648.9
9.9284	1,2,3,6-Tetrahydrophthalimide	98.1	85-40-5	C8H9NO2	1483	1470	-13	71101.6
4.2235	Benzaldehyde, 4-methyl-	97.1	104-87-0	C8H8O	1085	1079	-6	35691.6
16.1407	Pyrimethanil	96.9	53112-28-0	C12H13N3	1797	1793	-4	66788.4
23.3407	Fludioxonil	96.3	131341-86-1	C12H6F2N2O2	2183	2169	-14	15070.2
36.2745	.gamma.-Tocopherol	95.7	7616-22-0	C28H48O2	3054	3074	20	70828.8
17.2976	Acetic acid, 10,11-dihydroxy-3,7,11...	94.6	1000194-28-5	C17H30O4	1856	2103	247	80191.2
22.0848	Phytol	93.9	150-86-7	C20H40O	2111	2114	3	34328.4
5.6150	Benzofuran, 2,3-dihydro-	93.9	496-16-2	C8H8O	1214	1224	10	159798.8
4.4648	Benzene, 1-isocyano-3-methyl-	93.9	20600-54-8	C8H7N	1110			17760.3
26.1321	Fenhexamide	93.7	126833-17-8	C14H17Cl2NO2	2349	2508	159	35885.2
9.5096	Dodecane, 4,6-dimethyl-	93.7	61141-72-8	C14H30	1461	1325	-136	47311.5
33.2985	Squalene	93.3	111-02-4	C30H50	2828	2832	4	41092.9

Experimental RI in NIST 17

Experimental RI in NIST 17
Experimental RI in NIST 17

Estimated RI in NIST 17

図 8. NIST 17 ライブラリに対するサンプル 21 の検索結果リストの一部

Component RT	Compound Name	Match Factor	CAS#	Formula	Component RI	Library RI	Delta RI	Base Peak Area
8.0918	4-Chlorobutyric acid, 4-isopropylphenyl ester	58.2	100035...	C13H17Cl...	1382	1813	431	518.2
8.1053	Octanoic acid, 4-isopropylphenyl ester	65.8	100033...	C17H26O2	1382	1905	523	531.8
8.2121	5t-Butyl-4-methylimidazole	56.6	146979...	C8H14N2	1389	1140	-249	1145.0
8.3395	Sarin	78.1	107-44-8	C4H10FO2P	1397	820	-577	3723.8
8.3507	Undecane, 4,7-dimethyl-	79.2	17301-3...	C13H28	1397	1185	-212	19703.0
8.3507	Tetradecane	92.4	629-59-4	C14H30	1397	1400	3	19703.0
8.3789	Dimethyl-(allyl)silyloxybenzene	56.9	66998-6...	C11H16O5i	1399	1232	-167	279.8
8.4180	3,5-Dibutoxy-1,1,1,7,7,7-hexamethyl-3,5-bis...	61.3	72439-8...	C20H54O...	1401	2001	600	1302.9

図 9. NIST 17 ライブラリに対する抽出物 19 の検索結果リストの一部

図 10 に、MassHunter Unknowns Analysis に表示される情報を示します。

サリンのライブラリスペクトルには、重要なイオンが 2 個しかなく、それらの質量はかなり一般的です。この 2 個のイオンが LMS 計算を左右し、スコアが 78.1 となります。測定値

とライブラリ (実験) の RI 値の間にも非常に大きな不一致があります。RI 値と比較的低いスペクトル選択性に基づき、サリンの存在は最終的に否定できました。

イチゴサンプルの抽出物は、スクリーニングプロセスで今回見つかった農薬を定量する別の

実験³にも使用しました。スクリーニング結果を定量値と比較することによって、スクリーニングプロセスで同定に必要となる農薬の量を推定しました。

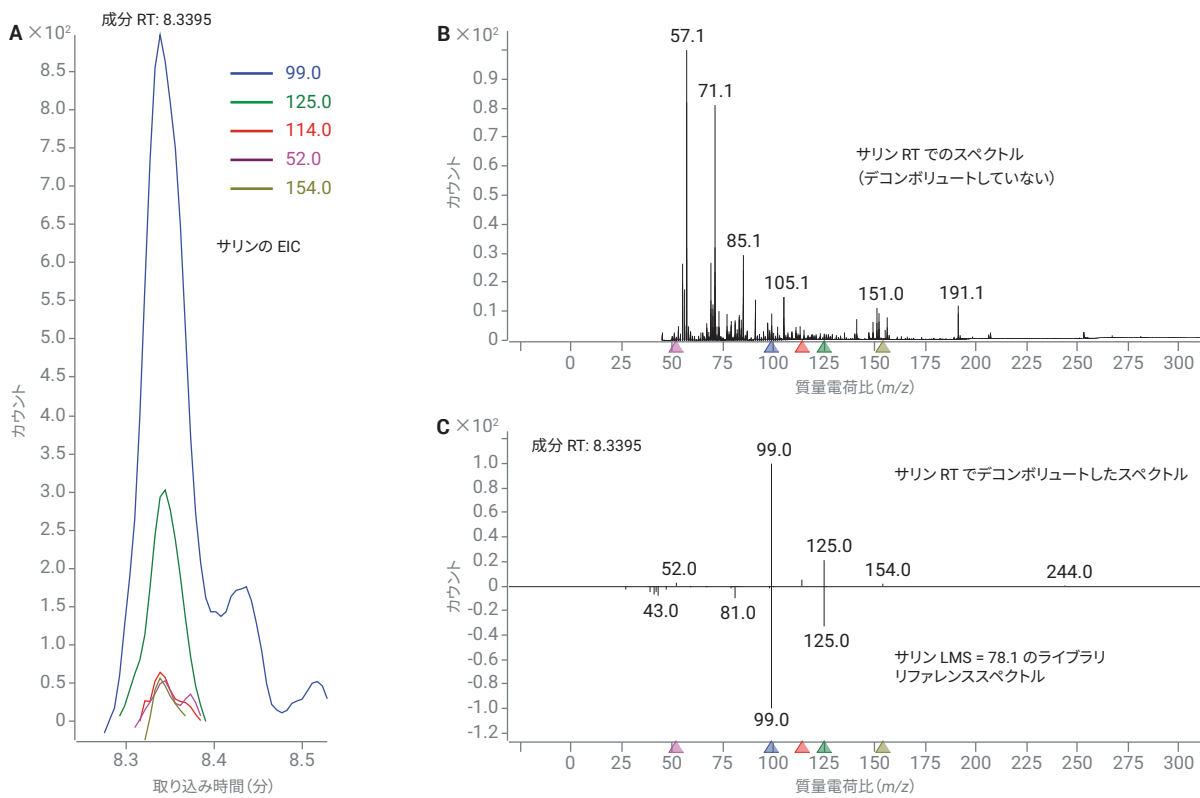


図 10. NIST 17 の LMS で抽出物 19 中のサリンとして同定された、デコンボリューションされたスペクトルの精査結果

表 2 に、イチゴ抽出物中で同定された農薬、US EPA^{4, 5} が定めたイチゴ中の残留農薬の最大濃度の許容値、およびスクリーニングによる同定に必要な量の推定値を示します。イチゴサンプル中で見つかった農薬はすべて、許容値以下で同定できました。

結論

Agilent 8860 GC/ 5977B MSD システムにより、イチゴ中の農薬を同定するコスト効率の高い手段を得られます。パルスドスプリットレス注入が、実用的なレベルでの不活性なサンプル移送を実現します。Agilent MassHunter Unknowns Analysis ソフトウェアと、その自動化デコンボリューションおよびライブラリ検索機能を用いて、スキャンモードでサンプル抽出物を最初にスクリーニングすることによって、農薬や他の対象の化学物質を短時間で検出することができます。

RTL の使用により、分析結果を他の機器や MS タイプで得られる結果と容易に比較することも可能です。このシステムを用いて発見した化合物は、Agilent 農薬および環境汚染 MRM データベースを用いた GC/MS/MS で得た結果と比較することができます。また、Agilent MassHunter Quantitative Analysis と精密質量農薬パーソナル化合物データベースライブラリ (PCDL) を用いた GC/Q-TOF の分析結果との比較も可能です。複数のプラットフォームを使用することで、食品安全性のニーズに対処するための強力なツールセットを実現できます。

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタム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。

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2019
Printed in Japan, October 7, 2019
5994-0916JAJP

表 2. 今回のメソッドによる同定で要求される農薬の推定レベル (ppb)

化合物	許容値 (ppb)	同定に必要な ppb
アゾキシストロピン	10,000	600
ピフェナゼート	1,500	500
ピフェントリン	3,000	100
キャプタン	20,000	2,000
cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタルイミド	25,000	500
シプロジニル	5,000	100
エトキサゾール	500	300
フェンヘキサミド	3,000	300
フロニカミド	1,500	300
フルジオキサニル	2,000	100
馬拉チオン	8,000	150
メトラキシル	10,000	100
ミクロブタニル	500	500
ノバルロン	500	500
ピリメタニル	3,000	100
キノキシフェン	900	100
テトラコナゾール	2,500	150
トリフロキシストロピン	1,100	150

参考文献

- Westland, J.; Stevens, J. An Optimal Method for the Analysis of Pesticides in a Variety of Matrices. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-7303EN, **2017**.
- Chen, K.; Nieto, S.; Stevens, J. GC/Q-TOF MS Surveillance of Pesticides in Food. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-7691EN, **2017**.
- Andrianova, A.; Westland, J.; Quimby, B. Quantitation of Pesticides in Strawberries at Tolerance Levels Established by the US EPA Using Agilent 8890/7000D and 8890/7010B triple quadrupole GC/MS systems. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-0799EN, **2019**.
- Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity). *US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs*. December 12, **2012**.
- USDA, AMS, S&T, MPD - Pesticide Data Program (PDP). PDP Database Search Application – User Guide. January 2019. <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/PDPSearchAppUserGuide.pdf>