JetClean (GC/MS システム) および StreamSelect (LC/MS システム) による残留農薬分析の生産性の向上

Elizabeth Almasi[1], Andre Szczesniewski[2], Kuniyo Sugitate[3], Courtney Milner[1]

Agilent Technologies

[1]Santa Clara CA, [2]Wood Dale IL, [3]Tokyo Japan

LAPRW 2019

ポスター #113

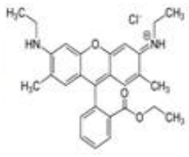
Agilent Trusted Answers

はじめに

食品検査を担う現代のハイスループットラボには、多様な食品サンプルの残留農薬分析を高い信頼性でタイムリーに行うことが求められています。この課題を解決するためには、分析機器の生産性を最大化する必要があります。JetClean セルフクリーニングイオン源を残留農薬分析に適用することにより、手作業でのイオン源クリーニングの必要性が大幅に減り、GC/MS システムのサンプルスループットが高まりました。

同様に、StreamSelect (SS) を使用して LC/MS システムを構成することで、MS のアイドル時間がなくなり、LC/MS システムのスループットが高まりました。JetClean および StreamSelect の操作は、どちらも MassHunter ソフトウェアにより自動的に実行されます。

GC/MS システムの JetClean セルフクリーニングイオン源により、手作業でのイオン源クリーニングがほぼ不要になり、その間、何か月にもわたって分析結果の一貫性が確保されます。その結果、機器の「稼働時間」が 1 年間で数日分増え、オペレータは何時間もの時間を生産的な作業に費やせるようになります。JetClean は、一定流量の水素を自動的に導入し、イオン源へのマトリックスの堆積を防止または除去します。



ローダミン 6G

上図は、JetClean の有効性を示しています。高マトリックスサンプルの分析で一般的に見られる堆積物を疑似的に再現するために、エクストラクタレンズに油性ペンのインクを大量に付着させ、ローダミン 6 で著しく「汚染された状態」にしました。この堆積物は、厳密にコントロールされる水素流を使用した自動クリーニングサイクルの開始後に、オペレータの介入なくレンズから除去されました。

JetClean によるクリーニングを分析完了後に開始することにより、分析を完全に不活性な環境で行えます。これが「クリーニングのみ」モードです。この他、分析と並行してクリーニングを行う「測定とクリーニング」モードも利用できます。この場合、スペクトルの異常を抑えられる程度の少量の水素がイオン源に継続的に送り込まれます。

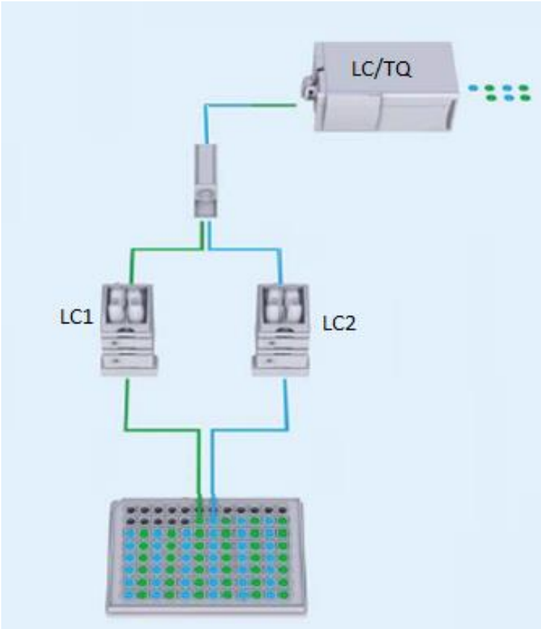
LC/MS システムでの StreamSelect の動作

食品抽出液の LC/MS 分析中、このシステムで最も高価なコンポーネントである MS 検出器は、カラムを再生している間、または注入が開始されてから最初の成分がカラムから溶出するまでの間、アイドル状態になります。

StreamSelect により、2 台の LC を同じ MS に接続した効率的な統合システムを構成することで、検出器を最大限に活用し、サンプルスループットを高めることができます。

MassHunter StreamSelect ソフトウェアにより、システムを構成するすべての HPLC と質量分析計との相互通信が継続的に行われます。すべての LC 機能と MS 取り込みがソフトウェアによってシームレスに制御されるため、次のような利点があります。

- 各 LC から MS へのサンプル移動を個別かつ正確に追跡
- MS データファイルの取り違え防止
- 高度なサンプルハンドリング/希釈
- インテリジェントなエラー処理



直感的な自動化ソフトウェアによりシステム全体がコントロールされ、スループットが大幅に向上します。

実験方法 - JetClean

JetClean の効果の評価には、以下の 2 つのシステム構成を使用しました。

	7000D	7010
GC	7890	7890
注入量	2 µL	2 µL
イオン源	Extractor Plus、9 mm エクストラクタ	超高感度イオン源
JetClean	測定とクリーニング、H_2 流量 400 µL/min	クリーニングのみ、各分析終了後のカラムの「ベイクアウト」中に 700 µL/min で 2 分間
プロトコル	日本のプロトコル[1]	SANTE ガイドライン[2]
キャリブレーション	溶媒ベース、分析成分保護剤を添加、1〜200 ppb、外部標準	マトリックス適合、分析成分保護剤を添加、0.1〜250 ppb、内部標準
マトリックス	ホウレン草	フダンソウ、リンゴ、プラム、コショウ、ホウレンソウ
農薬の数	200 種類以上	200 種類以上

結果と考察

JetClean を使用することで、「測定とクリーニング」モードの 7000 および「クリーニングのみ」モードの 7010 のどちらのシステムでも、イオン源のクリーニング間隔が大幅に延びました。また、マトリックス効果を考慮していない外部キャリブレーションモードを使用した場合も、標準溶液の濃度範囲 1〜200 ppb で平均 R^2 0.9997 という良好な直線性が得られました。濃度 10 ppb のホウレンソウサンプルの RSD は、15 回の繰り返し分析で 3.3 % でした。ホウレンソウサンプルの全体的な真度は 109 % で、成分の 90 % 以上が 90〜125 % の範囲内でした。

目視比較を行うために、同じサンプルを分析したシステム 2 台のレンズを撮影しました。その写真を以下に示します。一方は標準システム、もう一方は、JetClean を装着して「測定とクリーニング」モードでクリーニングを行ったシステムのものです。標準システムでの QC 結果が低下しはじめたところで、クリーニングのため両方のシステムをシャットダウンしました。写真からわかるように、標準システムでは、一般的な堆積物がレンズ開口部を囲むようにリング状に黒く付着しています。これが、レスポンスのばらつきの原因でした。一方、JetClean を装着したシステムでは、この時点でも QC 基準が満たされていました。JetClean により堆積物が除去され、レンズ表面に汚染物質はまったく認められません。

JetClean なし

JetClean 使用

同じサンプルを同じ回数分析した後の標準システムと JetClean 搭載システムのレンズの写真

結論

JetClean を使用することで、QC 要件を満たしながら、手作業でのイオン源のクリーニング頻度を大幅に低減することができました。これにより、メンテナンスや再キャリブレーションに伴う機器のダウンタイムが短縮され、生産性が向上しました。JetClean の利点は、以下に紹介するお客様の声に的確に集約されています。

「当機関では、EN QuEChERS で前処理したフダンソウ、リンゴ、プラム、コショウ、ホウレンソウなど多様な食品の抽出液を最終濃度範囲 0.1〜250 ppb (バイアル内) に調製し、内部標準と分析成分保護剤を添加して、超高感度イオン源を搭載したシステムで分析していました。JetClean の導入前には、マトリックスを 200〜300 回分析するごとに必要だった手作業でのイオン源クリーニングが、各分析後に JetClean を適用することで、600〜900 回分析するまで必要なくなりました。これによって機器の稼働時間が数倍に増加し、関連コストの削減にもつながりました。」

Klaus Wilmers 博士、Chemical and Veterinary Analytical Institute、ドイツ ミュンスター

実験方法 - StreamSelect

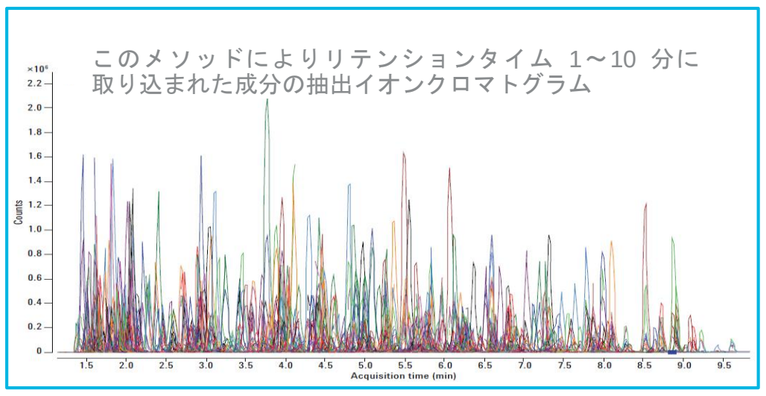
StreamSelect による LC/MS システムの構成: サンプル前処理は、AOAC International 公式メソッド 2007.01 にもとづき、酢酸緩衝液を使用した QuEChERS 抽出ステップと分離ステップにより行い、クリーンアップは行いませんでした。世界各地で重要視されている 400 種類以上の農薬成分を短時間で分析するために、Agilent 1290 Infinity II LC システムと Agilent 6490 トリプル四重極 LC/MS 検出器を組み合わせて使用しました。移動相グラジエントは、最善の分離能が得られるように最適化しました。LC システムでは、早く溶出する (極性の高い) 成分に対して良好なピーク形状を確保するために、オンライン希釈を行いました。これにより、水溶性緩衝液/溶液による注入前の希釈が不要になり、アセトニトリル抽出液 (QuEChERS にもとづく抽出法で前処理) をそのまま注入することができました。

バイナリおよびクォータナリポンプを使用したオンライン希釈と分離の最適化

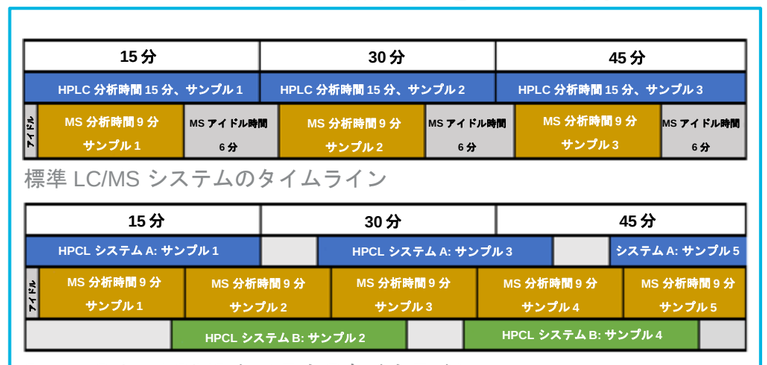
時間 (分)	バイナリ A (%) 10 mM ギ酸アンモニウムの水/メタノール (98:2、v/v) 溶液 + 0.1 % ギ酸	バイナリB (%) 10 mM ギ酸アンモニウムの水/メタノール (99:1、v/v) 溶液 + 0.1 % ギ酸	バイナリポンプ流量 (mL/min)	クォータナリ A (%) 10 mM ギ酸アンモニウムの水/メタノール (98:2、v/v) 溶液 + 0.1 % ギ酸	クォータナリポンプ流量 (mL/min)	トータル流量 (mL/min)
0.00	100	0	0.1	100	0.5	0.6
0.20	100	0	0.1	100	0.5	0.6
0.21	100	0	0.5	100	0.5	1.0
0.40	100	0	0.5	100	0.0	0.5
0.50	50	50	0.5	100	0.0	0.5
2.50	45	55	0.5	100	0.0	0.5
5.50	25	75	0.5	100	0.0	0.5
7.50	15	85	0.5	100	0.0	0.5
8.30	0	100	0.5	100	0.0	0.5
12.00	0	100	0.5	100	0.0	0.5
12.10	100	0	0.5	100	0.0	0.5
14.80	100	0	0.5	100	0.0	0.5
14.9	100	0	0.1	100	0.5	0.6

マトリックス適合キャリブレーション用の標準溶液 (一般に抽出液中濃度 0.001〜0.050 µg/mL に相当) を調製しました。濃度 0.01、0.02、または 0.05 mg/kg での精度と真度を評価するために、各濃度の分析を5 回繰り返しました。分析条件の詳細については、参考文献 [3] をご覧ください。

結果と考察



LC での分析時間は 15 分ですが、MS での取り込み時間は 9 分のみです。StreamSelect により、時間をずらして 2 台の LC からサンプルを移送することで、MS を無駄なく活用できます。1 時間に分析できるサンプルが標準システムでは 4 サンプルであるのに対し、StreamSelect を使用した場合は、約 6 サンプルの分析を完了できます。これは生産性の大幅な向上を意味します。



標準 LC/MS システムのタイムライン

StreamSelect LC/MS システムのタイムライン

ほぼすべての成分/マトリックスの組み合わせについて、0.01 mg/kg という定量下限 (LOQ) を達成できました。高感度の 6490 MS を使用することで、オンライン希釈にも容易に対応でき、早く溶出する極性の高い成分に対して良好なピーク形状とリテンションが得られました。

結論

オンライン希釈を使用した同じ分析メソッドにより、標準システムと比較して、StreamSelect LC/TQ システムでは生産性が 35 % 向上しました。前述のメソッドで StreamSelect を使用することで、8 時間のシフト内に分析可能なサンプル数は標準システムより 12 サンプル増えました。

StreamSelect システムでは、単一ストリームの分析用に開発され、複数の種類の農作物/マトリックスで検証されたものと同じ分離および検出プロトコルを使用しました。これにより生成された結果は、SANTE のガイドラインと基準を十分に満たすものでした。

参考文献:

1.Analytical Methods for Residual Compositional Substances, Department of Food Safety Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan, 2006
2.Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residue analysis in food and feed", Document SANTE/11945/2015
3.Improved LC/MS/MS Pesticide Multiresidue Analysis Using Triggered MRM and Online Dilution, Agilent Application note 5991-7193EN , 2017

本製品は一般的な研究開発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。