

# JetClean セルフクリーニングイオン源による 食品および飼料中の農薬分析における 感度と再現性の維持

## アプリケーションノート

### 著者

Jessica Westland  
Agilent Technologies, Inc.

### 概要

Agilent 7010A シリーズトリプル四重極 GC/MS による有機蜂蜜抽出液に含まれる約 200 種類の農薬の分析を、Agilent JetClean セルフクリーニングイオン源を組み合わせ使用した場合と使用しない場合で行いました。JetClean を連続的に 0.13 mL/min の H<sub>2</sub> 流量で用いた場合、特に後の方で溶出する高分子量 (MW) 分析対象物について、分離ピークの形状とベースラインが向上しました。R<sup>2</sup> 値の結果は JetClean を使用した場合も使用しなかった場合も極めて類似していました。2.5 ppb でスパイクした蜂蜜抽出液を 10 回繰り返し測定してから、99 % の信頼度で MDL を計算しました。JetClean を使用した場合、分析対象物の大半で、低 ppb レベルの MDL が得られました。JetClean を使用しない場合の平均値は 0.170 ppb MDL で、JetClean を使用した場合の平均値は 0.147 ppb でした。JetClean を使用した場合と使用しない場合で、2.5 ppb で繰り返し測定した結果は同等の % RSD を示しました。すべての結果において、MS イオン源への H<sub>2</sub> の連続的な低流量の使用が農薬分析中の性能を維持するための選択肢と見なすことができることが示唆されました。



Agilent Technologies

## はじめに

世界の農産業では食品および食物栽培のために 1000 種類を超える農薬が使用されています。生産者は、手頃な価格の食品の需要の高まりに応えるために農薬を使用せざるを得ません。その結果、世界中で食品の残留農薬のモニタリングが求められています。同時に、QuEChERS (キャッチャーズ: Quick (高速)、Easy (簡単)、Cheap (低価格)、Effective (効果的)、Rugged (高い耐久性)、Safe (安全) の略) などのシンプルなサンプル前処理メソッドが食品および飼料サンプルの分析に一般的に使用され、多くの場合、かなりの量のマトリックスを抽出液中に残します。分析ラボは、これらのマトリックス残留物の問題を抱えています。残留物は、農業分析対象物のレスポンスに悪影響を与えるもので、最終的にはイオン源のクリーニングが必要です。

Agilent JetClean セルフクリーニングイオン源 (JetClean) は手作業でのイオン源のクリーニングの頻度を下げ、さらには感度と再現性を低下させることなく複雑なサンプルの分析を可能にします [1]。JetClean セルフクリーニングイオン源は Agilent MassHunter ソフトウェア (B.07.05) によってコントロールされ、精密に測定された水素ガス (H<sub>2</sub>) 流量を MS イオン源に導入します。適切な H<sub>2</sub> 流量 (μL/min) により、イオン源、レンズなどのコンポーネントの表面を洗浄する条件が生成されます。この動作により安定した検出環境を維持でき、分析が困難なマトリックス中の農薬のレスポンスの安定性を得ることができます。JetClean には次の 2 つの動作モードがあります。

- 測定とクリーニング (オンライン) モード: 分析中に H<sub>2</sub> が連続的に流れます。
- クリーニングのみ (オフライン) モード: ポストランまたはポストシーケンスのみ、H<sub>2</sub> が導入されます。

## 分析条件

### サンプル前処理

食品中の残留農薬分析に携わっている多くのラボが、QuEChERS メソッドを日常的に使用しています [2、3]。この簡単なサンプル前処理法では、1 回の抽出で数百種類の低濃度の農薬を分析できます。有機蜂蜜サンプル 5 g と水 5 mL を 2 個のセラミックホモジナイザを用いてボルテックスしました。次に、アセトニトリル (ACN) 10 mL を加え、サンプルを 2 分間ボルテックスしました。その後、QuEChERS EN 塩 (p/n 5982-5650) を加え、ふたの付いたチューブを GenoGrinder 垂直振とう機にセットして 2 分間振とうした後、5,000 rpm で 5 分間遠心分離しました。蜂蜜抽出液 6 mL を一般的な果実と野菜用の QuEChERS dSPE (p/n 5982-5056) に移します。その後、抽出液を 2 分間ボルテックスして、5,000 rpm で 5 分間遠心分離しました [4]。

## 装置構成

すべての分析に、Agilent 7890B GC に Agilent 7693B オートサンブラおよび Agilent 7010A トリプル四重極 GC/MS を接続したシステムを使用しました。表 1 は GC とバックフラッシュのパラメータ、表 2 は MS/MS メソッドのパラメータを示しています。GC は、4 mm のウルトライナートスプリットレスシングルテーパガラスウール入りライナ (p/n 5190-2293) とマルチモード注入口 (MMI) で構成しました。注入口から、2 本の Agilent J&W DB 5ms ウルトライナートカラム (15 m × 0.25 mm、0.25 μm、p/n 19091S-431 UI) を互いにパーズ付き Ultimate ユニオン (PUU) を用いて接続して、ミッドカラム/ポストランバックフラッシュ (図 1) に対応できるようにしました。

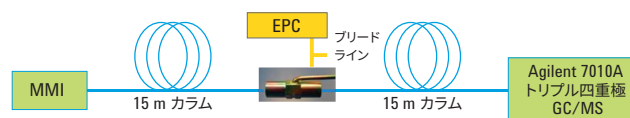


図 1. 最適な MRM アプリケーションのカラム構成。

表 1. Agilent 7890B GC メソッド条件

パラメータ	値
MMI 注入モード	ホットスプリットレス
注入量	1 μL
注入口温度	280 °C
キャリアガス	He、一定流量 1.00 mL/min (カラム 2 = 1.20 mL/min)
MS トランスファライン温度	280 °C
オープンプログラム (40 分メソッド)	60 °C で 1 分間 40 °C/min で 120 °C まで上昇、0 分 5 °C/min で 310 °C まで上昇、0 分
<b>PUU バックフラッシュ設定 *</b>	
タイミング	ポストラン中の 1.5 分間
オープン温度	310 °C
Aux EPC 圧力	~ 50 psi
注入口圧力	~ 2 psi

\* バックフラッシュ条件はこのアプリケーションメソッドに合わせて最適化しました。

## MS 測定メソッドの開発

Agilent MassHunter 農業および環境汚染拡張 MRM データベース (Rev. A.04.00) の有機蜂蜜のマトリックスが最適化されたトランジションを用いて、195 種類のターゲット農業を評価するための MRM メソッドを開発しました (図 2) [5]。各化合物について 3 番目までの (高レスポンス) MRM を選択して分析しました。

表2. Agilent 7010A MS/MS のパラメータ

パラメータ	値
イオン化エネルギー	70 eV
チューニング	atunes.eihs.tune.xml
EM ゲイン	10 反応分
MS1 および MS2 分離能	ワイド
コリジョンセル	1.5 mL/min N <sub>2</sub> および 2.25 mL/min He
定量/定性トランジション	マトリックス最適化
ドウェルタイム	時間セグメント (TS) に固有*
イオン源温度	300 °C
四重極温度	150 °C
クリーニング動作	測定とクリーニング
H <sub>2</sub> 流量 (mL/min)	0.13 mL/min**

\* この TS で〜5 スキャン/秒のスク্যান速度を達成するために、各 TS のすべてのドウェルは同じ値 (10 以上の設定) にしました。

\*\* H<sub>2</sub> の流量 (mL/min) は最小の達成可能流量に設定しました。

## Agilent JetClean の動作

以前は、MS イオン源への H<sub>2</sub> 流量の導入は EPC モジュールから行っていました。次なるステージに進んだアジレントの革新的テクノロジーである JetClean セルフクリーニングイオン源は、MS で H<sub>2</sub> 流量をコントロールできます (図 3)。このアプリケーションでは、JetClean を測定とクリーニングの動作モードで使用し、連続的なオンラインクリーニングを実現しました (図 4 ~ 6)。Agilent MassHunter ソフトウェアにより、プロセスの設定および動作がシンプルで、すべてを MS ドメインでコントロールできました。

A	B	C	D	E	F	G
1	Compound Name	CAS #	Target	My Target Compound List		
2	1 Phenol	108-95-2	Target			
3	2 Dimetox	115-26-4	Target	Create New Target List		
4	3 Dichlorobenzene, 1,2-	95-50-1	Target			
5	4 DBCP (Dibromo-3-chloropropane, 1,2-)	96-12-8	Target	Save Current Target List		
6	5 Ethiolate	2941-55-1	Target			
7	6 Methamidophos	10265-92-6	Target	Manage Target Lists		
8	7 Dichlorvos	62-73-7	Target			
9	8 Trichlorfon	52-68-6	Target			
10	9 Disulfoton-sulfoxide	2497-07-6	Target	Add Compounds		
11	10 Phthalide	87-41-2	Target			
12	11 EPTC	759-94-4	Target	Remove Compounds		
13	12 Mevinphos, Z-	338-45-4	Target			
14	13 Thionazin, E-	7786-34-7	Target	Import CAS Numbers		
15	14 Butylate	2008-41-5	Target			
16	15 Acephate	30566-19-1	Target	Build MRM Table		
17	16 Acephaphene-d10	15067-26-2	Target			
18	17 Heptenophos	23560-59-0	Target	Home		
19	18 Omethoate	1113-02-6	Target			
20	19 Thionazin	297-97-2	Target			
21	20 Propoxur	114-26-1	Target			
22	21 Demeton-S-methyl	919-86-8	Target			
23	22 Cycloate	1114-23-2	Target			
24	23 Ethoprophos	13194-48-4	Target			
25	24 Naled	300-76-5	Target			
26	25 Bendiocarb	22781-23-3	Target			
27	26 Trifluralin	1582-09-8	Target			
28	27 Benfluralin	1861-40-1	Target			
29	28 Monocrotophos	6923-22-4	Target			
30	29 Cadusafos	95465-99-9	Target			
31	30 Phorate	298-02-2	Target			
32	31 BHC-alpha (benzene hexachloride)	319-84-6	Target			
33	32 Hexachlorobenzene	118-74-1	Target			

図 2. Agilent P&EP MRM 拡張データベース (A.04.00) からのターゲット化合物リスト。

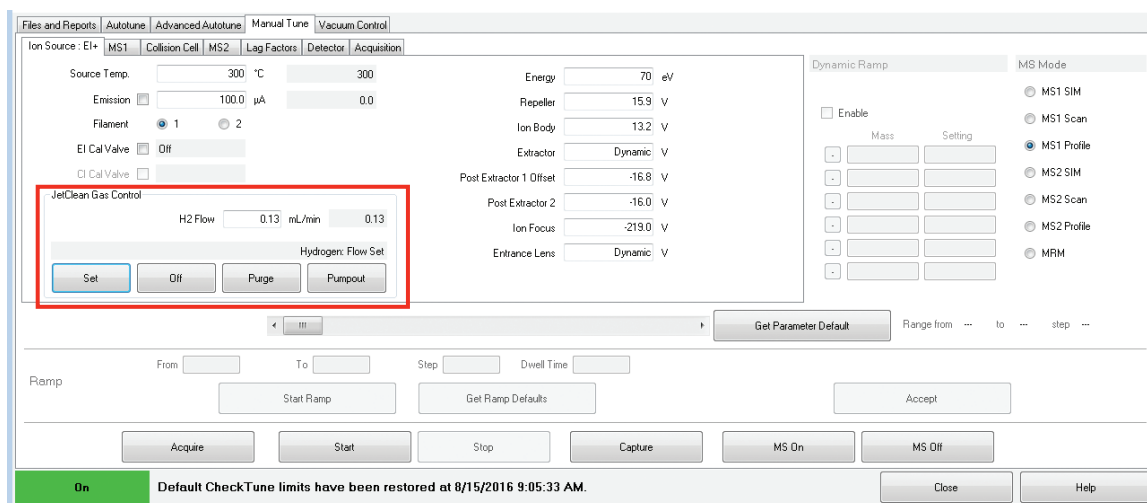


図 3. Agilent MassHunter トリプル四重極 MS チューニング (B.07.05) と Agilent JetClean ガスコントロール画面。

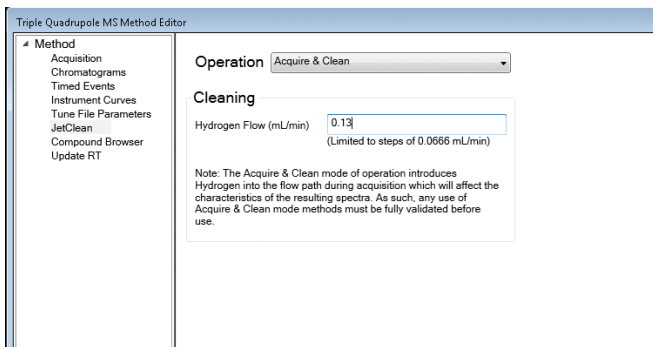


図 4. Agilent MassHunter トリプル四重極 MS Method Editor の JetClean 設定画面 (B.07.05)。

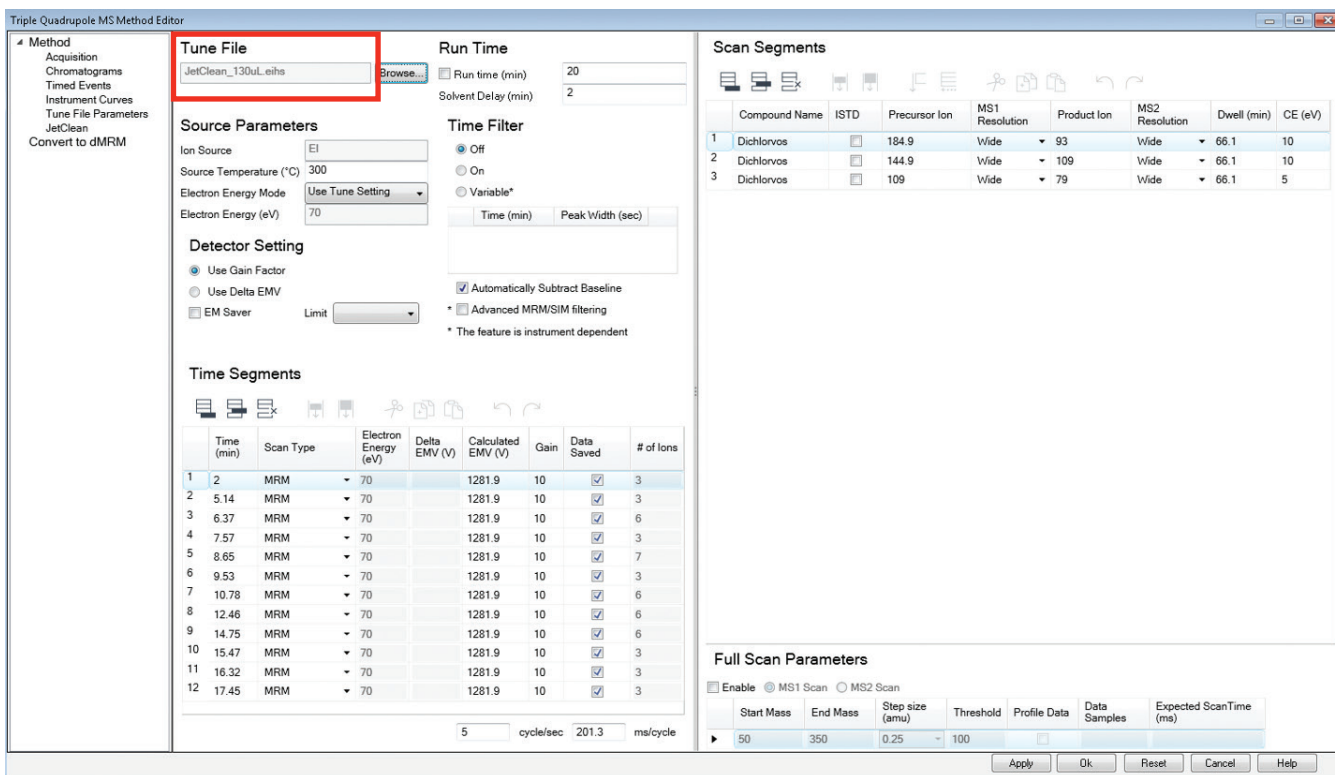


図 5. Agilent MassHunter トリプル四重極 MS Method Editor の 測定タブとロードした Agilent JetClean チューニングファイル画面 (B.07.05)。

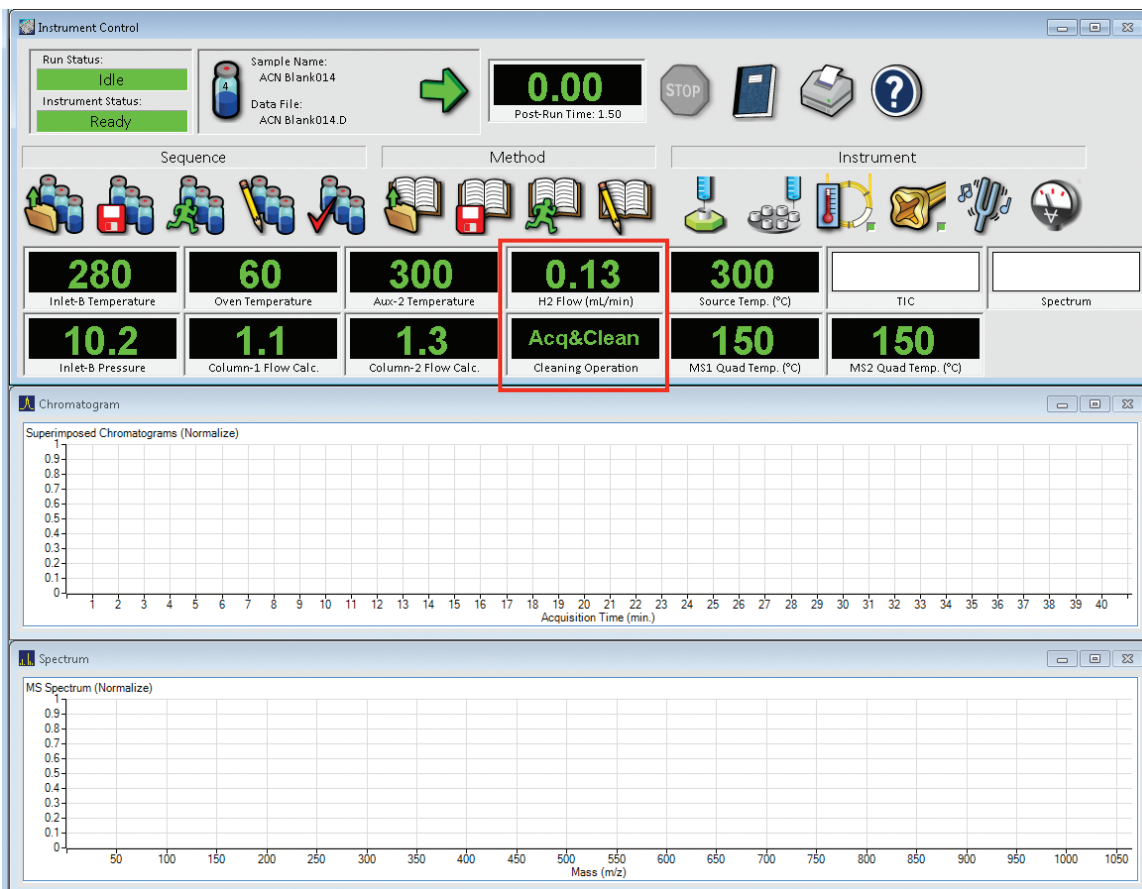


図 6. Agilent MassHunter 機器コントロール (B.07.05) と JetClean モニター画面。

## クロマトグラフィー性能

次のクロマトグラム (図 7 ~ 13) は、40分間のクロマトグラフィー分析中に溶出した有機蜂蜜中 (濃度 ~ 2.5 ppb) の分析対象物を示しています (化合物ごとに濃度は異なります)。クロマトグラムはターゲット化合物のもので、JetClean の使用の有無に関係なくそれぞれマトリックスが最適化された MRM トランジションです。クロマトグラフィーで、JetClean を使用すると、後の方で溶出する高分子量 (MW) 分析対象物のピーク形状およびベースラインが向上しました。

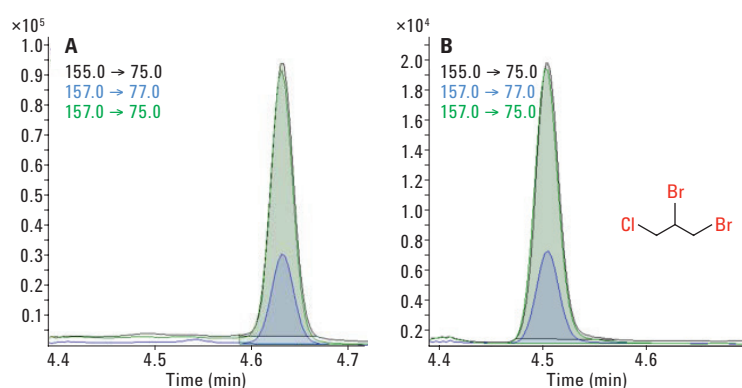


図 7. Agilent JetClean を使用しない場合 (A) と 0.13 mL/min で Agilent JetClean 測定とクリーニングを使用した場合 (B) での DBCP (有機蜂蜜中) のクロマトグラムの例。

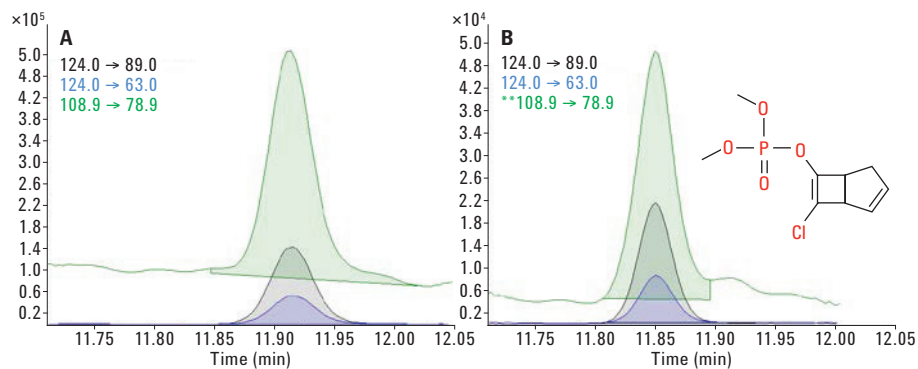


図 8. Agilent JetClean を使用しない場合 (A) と 0.13 mL/min で Agilent JetClean 測定とクリーニングを使用した場合 (B) でのヘプテノホス (有機蜂蜜中) のクロマトグラムの例。

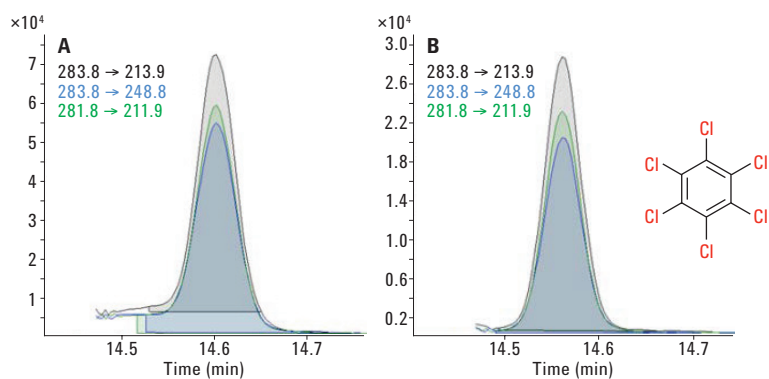


図9. Agilent JetClean を使用しない場合 (A) と 0.13 mL/min で Agilent JetClean 測定とクリーニングを使用した場合 (B) でのヘキサクロロベンゼン (有機蜂蜜中) のクロマトグラムの例。

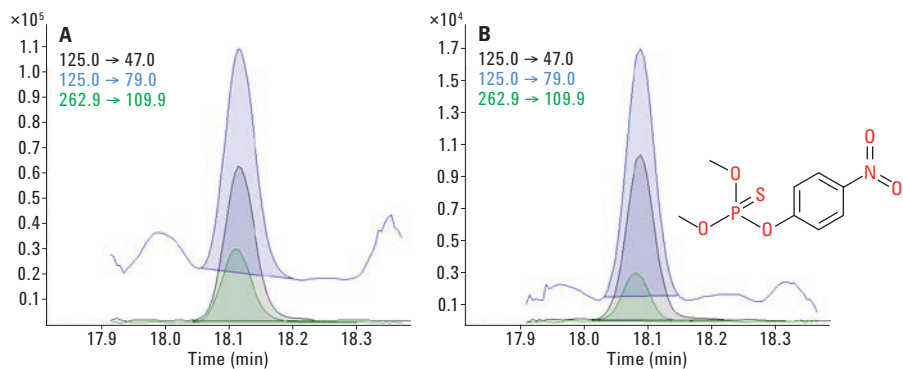


図10. Agilent JetClean を使用しない場合 (A) と 0.13 mL/min で Agilent JetClean 測定とクリーニングを使用した場合 (B) でのパラチオン-メチル (有機蜂蜜中) のクロマトグラムの例。

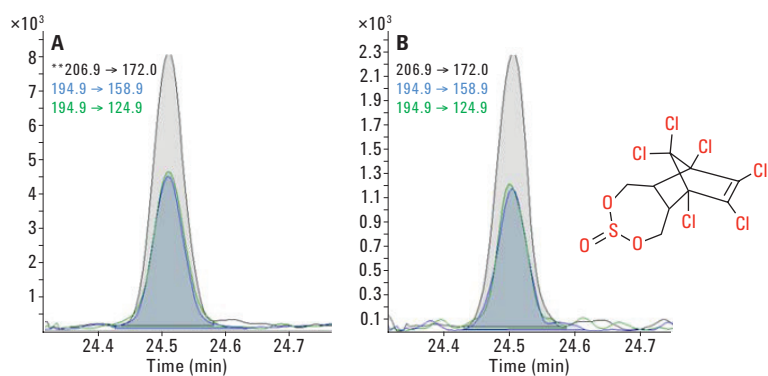


図11. Agilent JetClean を使用しない場合 (A) と 0.13 mL/min で Agilent JetClean 測定とクリーニングを使用した場合 (B) でのエンドスルファン-II (有機蜂蜜中) のクロマトグラムの例。

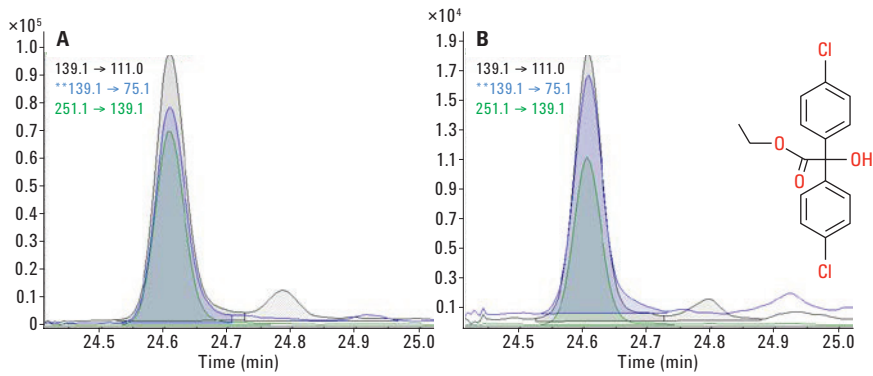


図 12. Agilent JetClean を使用しない場合 (A) と 0.13 mL/min で Agilent JetClean 測定とクリーニングを使用した場合 (B) でのクロロベンジレート (有機蜂蜜中) のクロマトグラムの例。

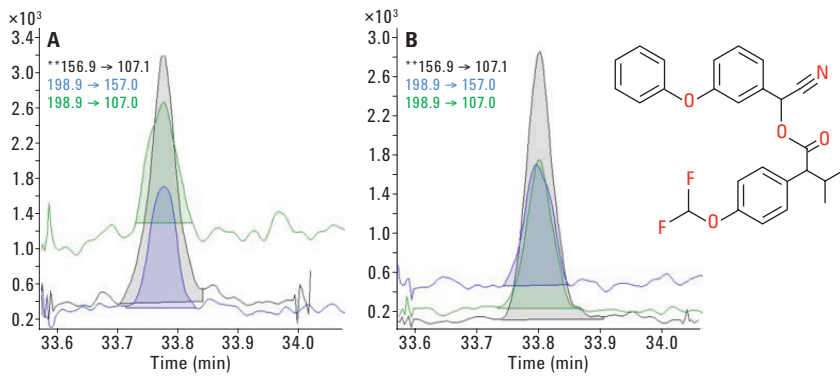


図 13. Agilent JetClean を使用しない場合 (A) と 0.13 mL/min で Agilent JetClean 測定とクリーニングを使用した場合 (B) でのフルシトリネート I (有機蜂蜜中) のクロマトグラムの例。

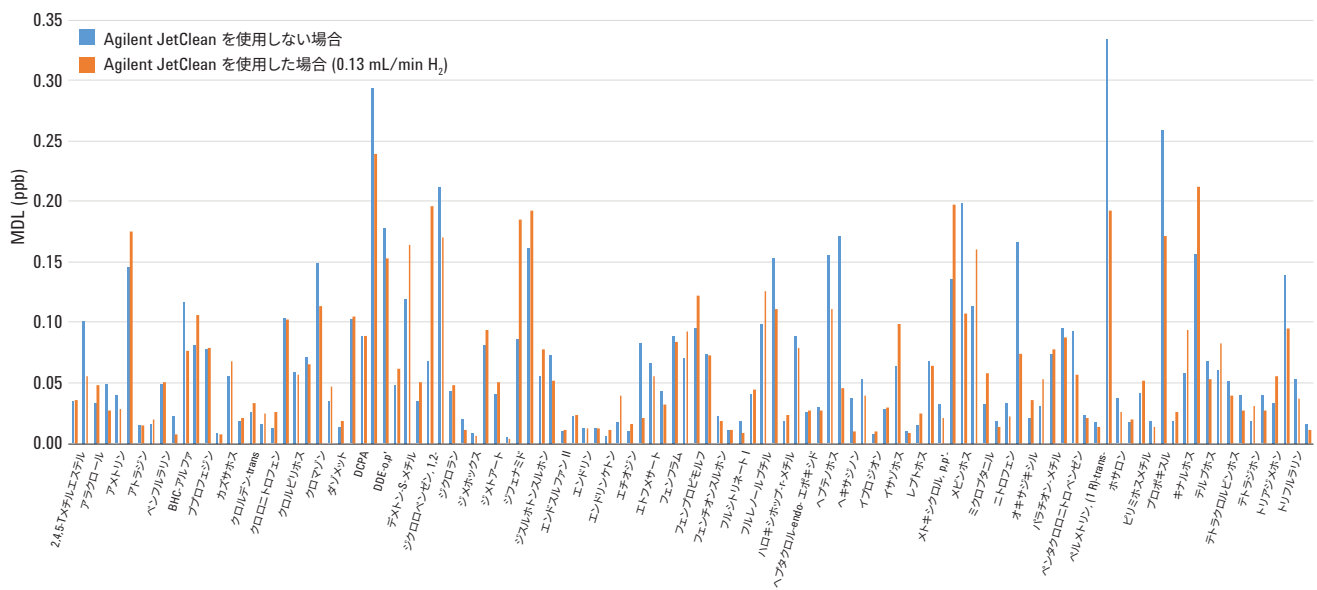


図 14. Agilent JetClean を使用した場合と使用しない場合に有機蜂蜜中の 2.5 ppb レベルで得られたターゲット化合物の MDL の比較。

## 結果と考察

表3に、テストを行ったさまざまな農薬の代表的なターゲット分析対象物の $R^2$ の値と、統計的に算出したメソッド検出下限 (MDL) を示します。主な分析対象物のキャリブレーション範囲は 0.12 ppb ~ 50 ppb ですが、最低濃度では、一部の分析対象物は含まれませんでした。 $R^2$ の結果の値は JetClean (0.13 mL/min H<sub>2</sub>) を使用した場合も使用しなかった場合も極めて類似していました。2.5 ppb でスパイクした蜂蜜抽出液を 10 回繰り返し測定してから、99% の信頼度で MDL を計算しました。JetClean (0.13 mL/min

H<sub>2</sub>) を使用した場合、分析対象物の大半で、より低い ppb レベルの MDL が得られました。JetClean を使用しない場合の平均値は 0.170 ppb MDL で、JetClean を使用した場合の平均値は 0.147 ppb でした。

農薬分析で JetClean を使用すると、分析を通して分析対象物の全体的なレスポンスが低減することが分かりました (レスポンスの低減の程度は化合物によって異なりました)。レスポンスの低減があった場合でも、分析対象物を確実に同定し、必要な検出下限で定量する能力を維持していました。JetClean を使用した場合と使用しない場合で、2.5 ppb で繰り返し測定した結果は同等の % RSD を示しました。

表3. 有機蜂蜜中 2.5 ppb レベルの選択したターゲット化合物の  $R^2$  の値と MDL

分析対象の農薬	$R^2$		RSD (%)		分析対象の農薬	$R^2$		RSD (%)	
	JetClean を使用しない場合	JetClean を使用した場合	JetClean を使用しない場合	JetClean を使用した場合		JetClean を使用しない場合	JetClean を使用した場合	JetClean を使用しない場合	JetClean を使用した場合
アルドリン	0.998	0.997	0.05	0.03	フルシトリネート I	0.998	0.992	0.02	0.01
アトラジン	0.998	0.997	0.01	0.02	フルレノールブチル	0.997	0.997	0.10	0.13
アジンホスエチル	0.997	0.995	0.02	0.02	ゲニット	0.999	0.997	0.15	0.11
ベンフルラリン	0.998	0.994	0.05	0.05	ハロキシホップ- <i>r</i> -メチル	0.998	0.994	0.02	0.02
ブトラリン	0.997	0.991	0.01	0.01	ヘブタクロル	0.998	0.996	0.09	0.08
カズサホス	0.998	0.996	0.06	0.07	ヘブタクロル-endo- エポキシド	0.997	0.992	0.03	0.03
カルボキシ	0.997	0.994	0.02	0.02	イプロベンホス	0.997	0.993	0.05	0.04
クロルデン-trans	0.997	0.998	0.03	0.03	イプロジオン	0.998	0.999	0.01	0.01
クロロニトロフェン	0.998	0.997	0.01	0.03	イルガロール	0.998	0.997	0.03	0.03
クロルピリホス	0.998	0.994	0.06	0.06	イサゾホス	0.997	0.993	0.06	0.10
クロキントセットメキシル	0.998	0.993	0.03	0.05	メチダチオン	0.997	0.995	0.07	0.06
DCPA	0.997	0.994	0.09	0.09	メトキシクロル, p,p'	0.998	0.996	0.03	0.02
DDD-p,p'	0.997	0.997	0.29	0.24	メトラクロール	0.998	0.990	0.14	0.20
DDE-o,p'	0.997	0.995	0.18	0.15	マイレックス	0.997	0.995	0.11	0.16
DDT-p,p'	0.998	0.996	0.05	0.06	ミクロブタニル	0.998	0.998	0.03	0.06
ジクロラン	0.997	0.993	0.04	0.05	ナプロパミド	0.997	0.996	0.02	0.01
ディルドリン	0.997	0.994	0.02	0.01	ニトロフェン	0.998	0.995	0.03	0.02
ジメテナミド-P	0.998	0.993	0.08	0.09	オキサジキシル	0.998	0.994	0.02	0.04
ジメトモルフ I	0.999	0.995	0.00	0.00	オキシチオキノックス	0.998	0.996	0.03	0.05
ジスルホトンスルホキシド	0.997	0.992	0.07	0.05	パラチオン-メチル	0.997	0.995	0.07	0.08
硫酸エンドスルファン	0.997	0.996	0.02	0.02	ベンタクロロニトロベンゼン	0.997	0.997	0.09	0.06
エンドリン	0.999	0.994	0.01	0.01	ベントキサゾン	0.999	0.993	0.02	0.02
エンドリン	0.999	0.994	0.01	0.01	ピペロニルブトキシド	0.998	0.997	0.02	0.02
エンドリンケトン	0.997	0.996	0.01	0.01	プロフェノホス	0.997	0.996	0.02	0.01
EPN	0.997	0.996	0.02	0.04	ピラゾホス	0.998	0.996	0.02	0.03
エチオジン	0.997	0.992	0.01	0.02	キナルホス	0.998	0.996	0.06	0.09
エトフェンプロックス	0.998	0.992	0.08	0.02	テフルトリン	0.998	0.994	0.16	0.21
エトフメサート	0.998	0.991	0.07	0.06	テルブホス	0.997	0.996	0.07	0.05
フェニトロチオン	0.997	0.991	0.07	0.09	テルブホススルホン	0.998	0.992	0.06	0.08
フェンプロピモルフ	0.997	0.995	0.10	0.12	チオナジン	0.998	0.994	0.04	0.03
フェンチオン	0.998	0.995	0.07	0.07	トリフルラリン	0.997	0.994	0.05	0.04
フェンチオンスルホン	0.997	0.994	0.02	0.02	リン酸トリフェニル	0.997	0.993	0.02	0.01



## 結論

Agilent 7010 シリーズトリプル四重極 GC/MS による有機蜂蜜抽出液に含まれる約 200 種類の農薬の分析を、Agilent JetClean セルフクリーニングイオン源の測定とクリーニングモード (0.13 mL/min H<sub>2</sub> 連続流量) を組み合わせて使用した場合と使用しない場合で行いました。クロマトグラムのピーク形状とベースラインの向上 (後の方のより高い分子量の化合物で)、類似の R<sup>2</sup> 値、同等の RSD (%)、低 ppb レベルの MDL のすべてにおいて、MS イオン源への H<sub>2</sub> の連続的な低流量の使用が農薬分析中の性能維持に有用な選択肢であると思なすことができることが示唆されました。

## 参考文献

1. K. A. Anderson, *et al.* "Modified ion source triple quadrupole mass spectrometer gas chromatograph for polycyclic aromatic hydrocarbon analyses" *J. Chromatogr. A* **1419**, 89-98 (2015).
2. M. Anastasiades, *et al.* *AOAC Int.* **86**, 412-431 (2003).
3. S. J. Lehotay, K. Mastovská, A. R. Lightfield. *J. AOAC Int.* **88**, 615-629 (2005).
4. J. Westland, J. Stevens. An Optimal Method for the Analysis of Pesticides in a Variety of Matrices, *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-7303EN (**2016**).
5. Pesticides and Environmental Pollutants (P&EP) Standard MRM Database User's Manual G9250AA Rev. A.4.00, *Agilent Technologies*, publication number G3445-90040.

## 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](http://www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

ホームページ

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

カスタマコンタクトセンタ

**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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, September 28, 2016

5991-7342JAJP



**Agilent Technologies**