

高分解能 GC/Q-TOF と農薬および 環境汚染物質の精密質量ライブラリによる 汚染物質のスクリーニング

著者

Sofia Nieto, Anastasia Andrianova, Jessica Westland, Kai Chen, and Bruce Quimby Agilent Technologies, Inc.

概要

複雑な食品マトリックス中の農薬などの汚染物質の広範囲なスクリーニングにおいて、高分解能、精 密質量 GC/Q-TOF の使用が過去数年間で増加しています。GC/Q-TOF から得られる複雑な高分解能 データにより、スクリーニングと定量の両方のワークフローで信頼性が向上しますが、以前はこの価値 を存分に活用するには長い時間を要していました。このアプリケーションノートで紹介するソフトウェア により、このようなデータを容易にレビューしながらその価値を最大限に活かし、優先ターゲット化合 物の定量とより多くのサスペクト化合物の信頼性の高いスクリーニングが可能になり、これらすべてを 1 つの環境で同時に実現できます。ワークフローでは、先ごろ更新された農薬および環境汚染物質の GC/Q-TOF 精密質量ライブラリも使用します。

はじめに

食品中の残留農薬のテストは、食品の安全性 を確保するために重要です。食品マトリックス 中の汚染物質のスクリーニングには、最大残 留基準値 (MRL) に関する厳しい規制要件に 適合する高い感度、および包括的な範囲が要 求されます。高分解能 GC/Q-TOF システムの 利点の1つは、感度を保持したまま、事実上 無限の数の化合物を1回の分析でスクリーニ ングできることです。しかし、従来より、複雑 な高分解能データの処理はこの手法の最も手 間と時間のかかる部分でした。理想的には、 この目的のために使用されるデータ処理ソフ トウェアで、このタイプのデータについて多面 的な評価を自動化できるようにする必要があ ります。それによって、他のテクノロジーでは 以前は見逃されていた化合物を見つけること ができます (つまり偽陰性が低減します)。そ して、ユーザーは陽性サンプルの同定を高い 信頼性のもとで容易に確認し、偽陽性の可能 性により確認が必要な場合はデータに確実に 目印を付けることができます。このような機能 は、バッチ中にキャリブレーションされる優先 化合物と、パーソナル化合物データベースお よびライブラリ (PCDL) から純粋にスクリー ニングされるサスペクト化合物の両方で、信頼 できるものである必要があります。最終的に、 このようなソフトウェアによってこれらの機能 のためのデータ処理時間を短縮する必要もあ ります。また、ユーザーの介入がほぼ不要に なるほど十分に信頼性の高いものとなること が重要です。

このアプリケーションノートでは、データのレ ビュープロセスに高度の柔軟性を提供しつつ、 SANTE/11945/2015 ガイドライン¹ に準拠 するように設計された農薬のスクリーニング のための最新のワークフローについて説明し ます。

USDA がイチゴを最も一般的な汚染された食品の1つとみなしているため、イチゴ抽出物を用いてワークフローを実証しました。²

実験方法

イチゴサンプルは、一般的な果物や野菜 用の dSPE クリーンアップを用いた EN QuEChERS メソッドで抽出しました(部品 番号 5982-6650 と 5982-5056)。詳細情報 については、Agilent アプリケーションノート 「デコンボリュートしたスペクトルのライブラ リ検索によるイチゴ中の農薬の許容レベルで の GC/MSD スクリーニング」³を参照してく ださい。³

サンプルは、Agilent 8890 GC を 15 m × 15 m ミッドカラムバックフラッシュで構 成 (図 1) し、40 分のリテンションタイム ロック (RTL) メソッドにより、クロルピリ ホスメチルに 18.111 分の RT でロックして 分離しました。サンプルは、Agilent 7250 GC/Q-TOF およびフルスペクトル採取モード の Agilent 5977B GC/MSD で分析しました。 表 1 に GC/Q-TOF の条件を示します。このメ ソッドのバックフラッシュにより、一貫性のある RT の保持、キャリーオーバーの回避、カラム 寿命の延長、イオン源の汚染の低減が可能に なりました。5977 GC/MSD の実験条件は、 別の資料で説明しています。³



図1. ミッドカラムによるバックフラッシュの構成。分析最後のバックフラッシュ中のヘリウム流路を赤色の矢印 で示しています。パージ付きユニオンの圧力は上昇し、注入口の圧力は低下します。この結果、最初のカラム の流れが逆流し、高沸点の化合物がスプリットベントから排出されました。ニューマティクス切り替えデバイス (PSD) は Agilent 8890 GC ニューマティクス制御モジュールです。PSD にはバックフラッシュ機能があり、 パージフローが一定であるためキャリアガス消費量を大幅に減らすことができます。

表 1. GC/Q-TOF パラメータ

パラメータ	設定値							
GC/Q-TOF	Agilent 7250 Q-TOF							
GC	Agilent 8890 GC							
カラム	2 × Agilent J&W HP-5ms ウルトライナート、15 m、0.25 mm、0.25 µm							
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	1μL							
注入モード	パルスドスプリットレス							
注入口温度	280 ° C							
オーブン温度プログラム	60 ° C で 1 分、40 ° C/min で 120 ° C まで昇温、5 ° C/min で 310 ° C まで昇温							
キャリアガス	ヘリウム							
カラム 1 流量	\sim 1.2 mL/min							
カラム 2 流量	\sim 1.4 mL/min							
バックフラッシュ条件	5 分(ポストラン)、310 ° C(オーブン)、50 psi (AUX EPC 圧力)、2 psi (注入口圧力)							
トランスファーライン温度	280 ° C							
四重極温度	150 ° C							
イオン源温度	280 ° C							
イオン化エネルギー	70 eV							
スペクトル採取レート	5 Hz							
質量範囲	m/z 45 \sim 650							

GC/Q-TOF データの処理には、Agilent MassHunter Quantitative Analysis ソフト ウェア 10.1 の GC/Q-TOF スクリーニングワー クフローと、1,000 種類以上の化合物を含む 農薬および環境汚染物質の精密質量パーソナ ル化合物データベースライブラリ (PCDL) を 用いました (図 2A)。一時的に、GC/Q-TOF データを Agilent MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェアにインポートし、ダウンス トリームデータ解析の速度と品質の向上のた めに、SureMass フォーマットに変換しました。 GC/Q-TOF 精密質量ライブラリ(図 3)から、 スクリーニングと定量を組み合わせたメソッド が自動的に作成されました。これにより、更 新された GC/Q-TOF PCDL に含まれる化合 物の数が増加しています。また、各化合物は、 PAH、アミン類、有機リン系、フタレート類、ニ トロアニリン類、クロロニトロベンゼン類に該 当しています (図 3)。



図 2. A) GC/Q-TOF 用の農薬と環境汚染物質の PCDL に基づく、汚染物質のスクリーニング とターゲット定量ワークフローの組み合わせ。B) GC/MSD 用のカスタムリテンションタイム ロックのユニット質量ライブラリを使用した、スクリーニングとターゲット定量ワークフロー。



図3.1,000 種類以上の化合物の精密質量スペクトルを含む、農薬および汚染物質の最新の GC/Q-TOF 精密質量ライブラリ

スクリーニングメソッドパラメータが SANTE ガイドラインに従って設定され、偽陽性と偽陰 性の数を減らすために、さらに最適化されま した。パラメータには、RT ウィンドウ、質量精 度、共溶出スコア、ライブラリー致スコアが含 まれます。例えば、質量精度を5ppmに設定 し (SANTE ガイドラインに準拠)、RT ウィン ドウを 0.05 分に設定しました。 RT ロッキン グとバックフラッシュは優れた RT 精度および 再現性を得られ、この設定により偽陽性が低 減します。 ライブラリー 致スコアは 75 に設定 しました。後者の設定はこのアプリケーション 用に最適化されたもので、偽陽性を排除する 上で重要なパラメータの1つと考えられます。 大半の確認済み化合物で、ライブラリー致ス コアは 90 を超えていました。 統合されたスク リーニングメソッドを適用した後、マニュアル でレビューして化合物が本当にヒットしたかど うかを判断する必要があったケースは、ごく少 数でした。これらの化合物は、自動的に橙色 で強調表示されます。

GC/MSD データの処理には、Agilent MassHunter Quantitative Analysis ソフト ウェア 10.1 および MassHunter Unknowns Analysis とカスタマイズされたユニット質量 農薬ライブラリも用いました(図 2B)。³

結果と考察

GC/Q-TOF によるサスペクト スクリーニング

GC/Q-TOF 精密質量スクリーニングワークフ ローをテストするために、14 種類の有機およ び非有機栽培イチゴサンプルをカリフォルニ ア州北部の複数の小売店やファーマーズマー ケットで購入し、前述の方法で抽出物を準備 しました。GC シングル四重極装置で農薬が 検出されなかった有機栽培イチゴの抽出物の プールされたサンプルに、非有機のイチゴの 栽培でよく散布される 40 種類の優先農薬を 1 ~ 500 ppb でスパイクしました。⁴ このワー クフロー (図 2A) を、選択した優先農薬の定 量分析および、Agilent PCDL 中の多くの他の 農薬および環境汚染物質の高速サスペクト化 合物のスクリーニングで使用しました。

データ解析メソッドを作成するために使用され る PCDL 内の全化合物に、サスペクト化合物 のスクリーニングメソッドを適用しました。同 定された化合物用にキャリブレーション標準 が提供されている場合は、濃度が報告されま した。汚染物質スクリーニングのこのワークフ ローにより、従来のワークフロー⁵と比べて大 幅に効率が向上し、1つのツール内でさまざ まな機能を組み合わせて、ターゲット定量とサ スペクト化合物スクリーニングの両方に対応 できるようになります。 図 4A ~ 4C に、サスペクト化合物スクリー ニングワークフローを用いて、GC/Q-TOF に よって同定されたイチゴ抽出物中の汚染物質 の例を示します。微量レベルを超えて抽出物 中に El スペクトルが豊富に存在する化合物 は、一般的に容易に同定でき、70%以上の 選択性イオンが確認され、質量誤差が約2 ppm 以内、ライブラリー致スコアが 90 台後 半、RT 差が無視できるほど小さくなっていま す (図 4A)。ライブラリー致スコアが低く、RT 差が大きい組み合わせは、レビューアーに提 示され、特定のライブラリ農薬の異性体の可 能性について確認できます。しかし、通常はマ ニュアルでの検討の後に、この組み合わせは 多くの場合偽陽性であることが明らかになり ました (図 4B と 4C)。事実、低いライブラリ 一致スコア(このスコアの閾値はユーザー調 整可能なパラメータ) は多くの場合、偽陽性を 示唆するものでした。比較対象となる標準の 分析がない場合でも、良い同定を悪い同定と 区別できるこの能力は、複雑なマトリックス中 でも正確なフラグメントイオン比を保持できる 7250 の高分解能および精密質量性能の能力 を反映しています。

										×												
												< Previe	ous Samp	ble #18	/ /6 V A Dec	Comple #10 Co	Next Sample	24	15	956 10	tai: 995	
Α	サン	ノプル S	SNB 🛛	中のシ	プロシ	ジニル	/				Status	Compound N	ame	CAS#	Formula	R.T.	R.T. Diff.	Match Score	Target Ion	Mass Accuracy	# of Verif	ied Ions
									\checkmark	DIBP / Diisob	ut	84-69-5	C16H22O4	17.577	0.008	98.1	149.0233	-1.8212		6		
Sample Cypro Cyprodinil Results					~	DBP / Dibuty	р	84-74-2	C16H22O4	19.381	0.000	98.0	149.0233	-0.5800		5						
4	Name	Туре	Level	Exp. Conc.	RT	Resp.	Final Conc.	Mass Accuracy	S/N	Library Match	~	Cyprodinil		121552-61-2	C14H15N3	20.904	0.001	99.7	224.1182	-0.6313		6
٣	#11_F	Sample			20.906	162670	16.5653	-1.5819	159.11	Score 99.	\checkmark	Fluopyram		658066-35-4	C16H11ClF.	. 21.610	0.004	99.3	173.0209	-1.2122		5
*	#13 #15 D	Sample Sample			20.906	19121 8733	98.2052 9.3818	-0.7496	1773.67 14.35	99. 91.	7 225.1249 4 225.1249	-5.0826 -5.0349	1122 2.07	99.9 82.5	Counts				224.1181			
	#17_L	Sample			20.900	1118	9.0265	-1.2581	2.72	56.	9 225.125	4 -3.0902	2.43	17.5	0 77.0 66.0434.80	385 91.0415 111.55 0495 118	131,0601 10526	1	210.1023 98.1026			
1 * #12 Sampas 20,904 27070_ 103.02_ 103.02_ 103.02 300.13 30.7 220.1200 -4.0244 204590.9 500																						
Co	mpound	Informati	on			-	# ×	Calibrati	ion Curve	e				- +×	60 70	80 90 100 110	120 130 140 150	160 170 180 190	200 210 220 230	240 250 260 270 280 Mar	290 300 310 s-to-Charge (m/z)	
5	+ ‡ /		~ <	> 🔽	▲ 山 숲	28		₽ ↔ \$;¤	< > Ty	e: Linear	Origin: Ignore	• W	leight:	2				224,1181			
+ ESI stungo	M (224.1182) 0.6 1 0.8- 0.6- 0.4-	Scan #19 20.904 min.		224 1182, 225 1261 210 1026, 205 0089 Oprodial - 5 Levels Used, 8 Point 9 107 2 4 102 Pato - 55 (70.4%) Pato - 55 (70.4%) 7 Pato - 55 (70.4%) Pato - 55 (70.4%) Pato - 55 (70.4%) 7 Pato - 55 (70.4%) Pato - 55 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 7 Pato - 55 (70.4%) Pato - 55 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 55 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%) 9 Pato - 16 (100.4%) Pato - 56 (70.4%) Pato - 56 (70.4%)						ts, 8 Points Used 73835 nt:None	. 0 QCs	_	-	0				(-063) 210.1023 (-1.41)				
												90	100 110 120 13	0 140 150 160	170 180 190	200 210 220 230	1 240 250 260 270 Mas	280 290 300 s-to-Charge (m/z)				
20.8 20.9 21 20.8 20.9 21 0 50 100 150 200 250 300 350 400 c									450 500													



噩 - = × eening - [Result Review] **C** サンプル HSD 中のピリメタニル CAS# Formula R.T. R.T. Diff. Match Score Target Ion Compound Name Mass Accuracy # of Verified Ions Fenobucarb (Baycarb) 3766-81-2 C12H17NO2 12.685 121.0648 -1.4209 4 anil Results Pyrimetha Primethanil Results RT Resp. Final Cone. Mass S/N 16.323 562 11.2552 -5.1337 O 16.100 315 11.2369 O.4240 O 16.140 256. 181.2222 -0.5145 1916 16.140 102. 79.3001 -0.6866 1502 16.148 5196 11.2647 -4.1455 0 Sample V Name Type * #7_Har. Sample * #9Gra. Sample * #11_Fr.. Sample * #13_M.. Sample * #13_N... Sample * #13_N... Sample * #17_La. Sample TBP / Tributylphosph 126-73-8 C12H27O4P 13.218 87.4 98.9842 -0.9548 0.005 Exp. Conc. Level 135.0804 Promecarb 2631-37-0 C12H17NO2 14.342 -1.8052 2 53112-28-0 C12H13N3 16.150 0.006 99.5 198.1026 -0.5145 6 -5.7595 964.27 -5.9368 601.66 -8.5348 2.94 99.9 99.7 67.5 6.76 0.85 0- 51.0230 65.0385 77.0385 91.0415 95.548 118.0524 51.0229 67.0291 77.0386 91.0416 99.5549 118.0526 143.0604 -500 -198,026 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 190 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 Calibration Curve # × ▼ Weight: Z ↔ ‡ ⅔ - < > Type: Linear ▼Origin: Ignore Primethani - 5 Levels Used, 8 Points, Benits, Used, 0 CCs \$ x10 6" /v = 1501, 957481 "x. 19933 3490270 # 7 2-039534998 6" Trye Lineer, Orgin Ignore, Weight None 2 198,1025 0.8 0.6 0.4 0.2 -500 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 110 115 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 2-16.15 16.2 16.25 16.1 16.15 16.2 16.25 161 100 150 200 250 300 350 400 450 500 50

図 4. スクリーニング結果

表 2 に示したように、各非有機抽出物中で 10~20 種類の農薬が同定されました。フロ ニカミド、ピリメタニル、シプロジニル、フルオ ピラム、フルジオキソニル、キャプタン、ビフェ ントリンは、特に頻繁に検出された農薬です。 大半の有機抽出物中に、従来の汚染物質を含 め、ごく少数の微量の農薬が含まれていました。イチゴ抽出物から検出された農薬の最低 濃度はピリメタニルの1ppb、次いでシプロジ ニルの1.2 ppb でした。

表 2. ターゲット化合物の定量とサスペクト化合物のスクリーニングの結果のサマリ。標準の利用が可能な場合にはイチゴ抽出物中の汚染物質の濃度が表内に示されています。利用できない場合、その項目には N/A と記されます。最初の 6 つのサンプルは有機栽培です。

		抽出物のサン							ンプル/濃度、ppb								
化合物	RT	CVQ	ZTV	BRV	RST	RCH	NMT	CDB	NMP	DPR	NMJ	RSN	HSD	RTP	SNB		
イソホロン	4.83	N/A		N/A				N/A									
ノバルロン	8.28					117.8		119	122.8	101	159.8	182	17.2				
ジフェニルエーテル(ジフェニルオキシド)	8.61									N/A	N/A						
テトラヒドロフタルイミド, cis-1,2,3,6-	9.90			55.3		197.9		615*	893*	37.8	520*	54.9	715*	347.8			
フロニカミド	12.42			48.8		18		62.8	519.7	157	70.8	83.2		50.2	40.7		
ピリメタニル	16.16			1.2	11.4			<loq< td=""><td>79.3</td><td></td><td>233.5</td><td>1</td><td>181.2</td><td></td><td></td></loq<>	79.3		233.5	1	181.2				
ダイアジノン(ジムピラート)	16.42					14.71											
ペンタクロロアニリン	17.33				N/A												
クロルピリフォスメチル	18.11				N/A									N/A			
カルバリル	18.23					34.8											
メタラキシル	18.64							55.6					28.9		<loq< td=""></loq<>		
アントラキノン	19.56										N/A						
マラチオン	19.64					36.2				44	<loq< td=""><td>39.7</td><td>3.5</td><td></td><td></td></loq<>	39.7	3.5				
テトラコナゾール	20.37							68.1	36.2		27.9						
フサライド(テトラクロロフタリド)	20.45							N/A									
シプロジニル	20.91			1.6	1.2				111.8		179.6	1.2	11.2	20.6	153.7		
キャプタン	21.43					151		3,294*	16,598*	58.7	5,188*	92.9	105.3	3,600*			
フルオピラム	21.62								N/A	N/A	N/A		N/A	N/A	N/A		
フォルペット	21.67								N/A								
ヘキシチアゾックス	21.98										46						
フルトリアホル	22.75									17.3		18.2	21.6				
フルジオキソニル	23.41			28.2					101.5		200.2		28.7	36.2	147.9		
p,p'-DDE	23.44		<loq< td=""><td><loq< td=""><td></td><td></td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td></td><td></td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>			<loq< td=""><td><loq< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>						<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>		
ミクロブタニル	23.73							2	1.6		18.2	18		1.6	127.6		
キノキシフェン	26.05							30.6				14.3	<loq< td=""><td></td><td></td></loq<>				
フェンヘキサミド	26.20								90.2		242.5				41.8		
トリフロキシストロビン	26.50										20.1		21.2		52		
ピペロニルブトキシド	27.22					273.9	19.7										
アセタミプリド	27.99								<loq< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></loq<>								
フルキサピロキサド	28.32														N/A		
ビフェントリン	28.34								229.2	220		96.5	36.8	40.7	230.7		
ビフェナゼート	28.35								52		44						
エトキサゾール	28.62														45.7		
ボスカリド (ニコビフェン)	33.36			N/A													
アゾキシストロビン	37.00							<loq< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></loq<>									

自動的に照合

レビュー後に照合

* キャリブレーションから逸脱した計算済み濃度値

偽陰性の低減

精密質量スクリーニングアプローチを用い たGC/Q-TOFでは、GC/MSDと比べて、各 サンプル中でより多くの農薬を同定できまし た(図5)。紫色のバーはGC/MSDによって 各サンプル中で検出された農薬の数に相当 し、緑色および橙色のバーはGC/Q-TOFス クリーニングで確認された農薬の数に相当し ます。ただし、有機栽培イチゴの抽出物では 検出された農薬のレベルが非有機抽出物の ものに比べるとかなり低く、GC/MSD および GC/Q-TOF によって報告される農薬の数にお ける大きな違いが特に明らかになりました。

偽陽性の排除

GC/Q-TOF スクリーニングワークフローでは、 機器の高分解能と精密質量の性能に加え、評 価用に容易にレビューできる機能を持つスク リーニングソフトウェアの複数パラメータがあ るために、擬陽性が報告されることが少ない ことも分かりました。

多くの場合、GC/MSD と GC/Q-TOF の両方 で、一致した同定および近似した濃度値が得 られました。図 6 に、このケースの代表的な 例を示します。シプロジニルを GC/MSD で定 量した場合は 18 ppb (ステンレス製イオン源) および 23 ppb の濃度(エクストラクタイオン 源)、GC/Q-TOF では同一化合物が 21 ppb と報告されました。



図 5. Agilent 7250 GC/Q-TOF と Agilent 5977B GC/MSD で比較した、イチゴ抽出物中で同定された 汚染物質の数



B Sample: RTP

分析システム	測定値 (ppb)
Agilent 8860 GC/MSD と SS イオン源	18
Agilent 8890 GC/MSD とエクストラクタイオン源	23
Agilent 8890 GC/Q-TOF	21

図 6. A) シプロジニルの定量および定性イオンの重ね表示(GC/MSD)、 B) GC/MSD と GC/Q-TOF による、サンプル RTP 中のシプロジニルの 計算された濃度

しかし、低分解能の GC/MSD 装置ではす べてのケースが報告されたわけではなく、 GC/Q-TOF によって確認されました。図7お よび8に、この例を示します。エチオフェンカ ルブが GC/MSD による同定として報告され ましたが、GC/O-TOF スクリーニングワークフ ローでは検出されませんでした(図 7A)。精 密質量 EIC(168.0603 ± 20 ppm、図 7B) が GC/Q-TOF データから抽出され、ピークは まったく検出されませんでした。Q-TOF スペ クトルが、エチオフェンカルブが溶出されたと 推定されたクロマトグラフィー領域から抽出さ れ、m/z 168 ユニットと一致する 2 個の精密 質量イオンが観察されましたが(図 7C)、い ずれのイオンの精密 m/z もエチオフェンカル ブフラグメントの理論 m/z の 168.0603 とは 一致しませんでした。

図 8 に示すように、化合物の精密質量スペク トルのイオン比はエチオフェンカルブの精密質 量ライブラリスペクトルから大きく逸脱してい ます。このような不一致は、20 という低いラ イブラリー致スコアにも反映されています。こ の例は、GC/Q-TOF が他のシステムの質量分 解能技術によってレポートされる偽陽性をい かに低減するかについて、明確な証拠を示し ています。





図7. GC/Q-TOF では GC/MSD と異なり、偽陽性エチオフェンカルブは報告されませんでした。 A) エチオフェンカルブの測定濃度。B) GC/Q-TOF PCDL からの精密質量エチオフェンカルブのスペクトル。 C) エチオフェンカルブの RT に相当するクロマトグラム領域の GC/Q-TOF スペクトルのフラグメント



図 8. GC/Q-TOF でサスペクト化合物のスクリーニングワークフローを使用して、エチオフェンカルブを偽陽性として正しく判断しています。 低いライブラリー致スコアと、低いスペクトルマッチから明らかです。

結論

高分解能 GC/Q-TOF と精密質量ライブラリに よる農薬および環境汚染物質のスクリーニン グおよび定量の効率的なワークフローを、有 機および非有機栽培のイチゴ抽出物を使用し て説明しました。定量とスクリーニングの両方 を1つのソフトウェア、Agilent MassHunter Quantitative Analysis 10.1 で実行しました。 これにより、実際にキャリブレーションする化 合物よりも多くの化合物が評価されました。

GC/Q-TOF と GC/MSD でのスクリーニング 結果の比較においては、GC/Q-TOF スクリー ニングワークフローは、GC/MSD と比べて偽 陰性と偽陽性の発生が少ないことが示されま した。

参考文献

- SANTE/11945/2015. Guidance Document on Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed (2015).
- United States Department of Agriculture (USDA). Pesticide Data Program (PDP) Annual Summary Reports (2016).
- Andrianova, A. A.; Quimby, B. D.; Westland, J. L. GC/MSD Pesticide Screening in Strawberries at Tolerance Levels Using Library Searching of Deconvoluted Spectra. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-0915EN.
- US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs. Index to Pesticide Chemical Names, Part 180 Tolerance Information, and Food and Feed Commodities (by Commodity) (2012).
- Chen, K.; Nieto, S.; Stevens, J. GC/Q-TOF MS Surveillance of Pesticides in Food. A Combined Workflow for Quantitative and Qualitative Screening of Pesticides Using the Agilent MassHunter GC/Q-TOF Pesticide Personal Compound Database and Library. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5991-7691EN.

ホームページ www.agilent.com/chem/jp

カスト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。

アジレント・テクノロジー株式会社 © Agilent Technologies, Inc. 2019 Printed in Japan, September 18, 2019 5994-1346JAJP

