デコンボリューションレポーティングソフトウェア（DRS）を用いる食品中残留農薬のスクリーニング分析



＜要旨＞　ポジティブリスト制が施行され、出来る限り多くの農薬をモニターすることが望まれます。農薬及び環境ホルモン用データベース（926 化合物）は、GC で検出可能なほぼ全ての農薬が登録されています。また、デコンボリューションレポーティングソフトウェア（DRS）は、NIST AMDIS を用いることで、重なり合ったマススペクトルから単一成分のマススペクトルを単離することが可能です。このデータベースを用いた DRS を複雑な食品夾雑物中残留農薬のスクリーニング分析に適用し、その有用性について報告します。

Key Words: ポジティブリスト、農薬、デコンボリューションレポーティングソフトウェア（DRS）、スクリーニング、データベース、SIM/Scan 同時取り込み、GC/MS

＊＊＊＊＊＊＊

1. はじめに

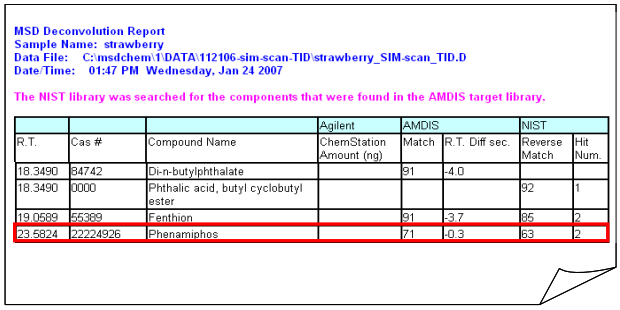
食品中に残留する農薬、動物用医薬品及び飼料添加物について、ポジティブリスト制が平成 18 年 5 月に施行され、簡便、迅速に出来る限り多くの成分を一斉に分析できる手法が望まれます。さらに、夾雑物が多い試料の多成分一斉分析ではデータ解析を簡便、迅速に行うこともポイントとなります。通常、100 成分以上の農薬分析の解析作業は労力と経験を要します。

アジレント・テクノロジーでは、数年前に GC 及び GC/MS 用にリテンションタイムロッキング（RTL）を発表しました。RTL ソフトウェアを使用することで、同一のメソッドと同一の品番の GC カラムを用いる限りは、世界中のあらゆるラボでの Agilent GC や GC/MS で、分析間のリテンションタイムを再現することができます。どのラボでも別のラボでのリテンションタイムを再現できるため、ロックされたリテンションタイムを収録したマススペクトルライブラリを作成することができます。そのため、スペクトルを正確に一致することに加えて、リテンションタイムも正確に一致することを必須とすることで、数多くの疑陽性が排除され、より確実な化合物同定が可能になります。さらに、アジレント・テクノロジーは最近、デコンボリューションレポーティングソフトウェア（DRS）を発表しました。これは、従来のライブラリ検索と定量ソフトウェアに、マススペクトルデコンボリューションソフトウェアを組み込んだもので、次の 3 種類の GC/MS ソフトウェアパッケージを統合したものになります。レポートもそれらの結果を統合したものになります（以下参照）。

1）Agilent 定量ソフトウェア（ChemStation）

2）NIST マススペクトルデコンボリューションと同定の自動化システム（AMDIS）

3）NIST マススペクトル検索プログラム（NIST MS ライブラリ付）（NIST Search）

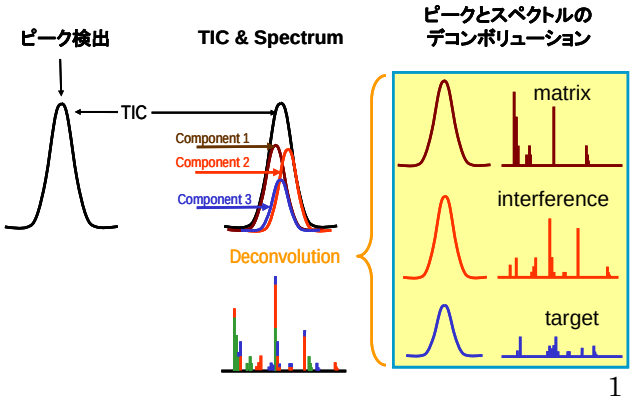


MSD Deconvolution Report
Sample Name: strawberry
Data File: C:\msdchem\1\DATA\112106-sim-scan-TID\strawberry_SIM-scan_TID.D
Date/Time: 01:47 PM Wednesday, Jan 24 2007

The NIST library was searched for the components that were found in the AMDIS target library.

			Agilent	AMDIS		NIST	
R.T.	Cas #	Compound Name	ChemStation Amount (ng)	Match	R.T. Diff sec.	Reverse Match	Hit Num.
18.3490	84742	Di-n-butylphthalate		91	-4.0		
18.3490	0000	Phthalic acid, butyl cyclobutyl ester				92	1
19.0589	55389	Fenthion		91	-3.7	85	2
23.5824	22224926	Phenamiphos		71	-0.3	63	2

NIST の AMDIS を用いることにより、次図のように重なり合ったマススペクトルを解きほぐし、単一成分のマススペクトルを再構築することができます。そのため、食品サンプルのような複雑な夾雑物中から微量農薬の純粋なマススペクトルを単離することが可能になります。



Agilent Technologies

926 種類の農薬及び環境ホルモンについてのデータベースは、最新のものを含む GC で検出可能なほぼすべての農薬が収録されています。そのデータベースには、マススペクトル及び RTL によりロックされたリテンションタイムが含まれます。本アプリケーションニュースでは、食品中残留農薬分析に DRS を用いたときの有用性について報告します。

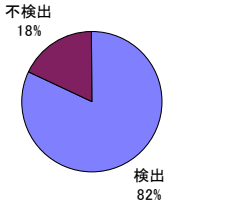
2. 実験方法

前処理は、超臨界流体抽出法（SFE、ISCO 社 SFX1220JP）を用いました。玄米 2g を磨砕均質化後 SFE 抽出を行い、NH2 ミニカラムで精製し、アセトン 1ml に溶解しました。GC/MS 測定は、SIM/Scan 同時取り込みモードを用いました。測定条件は以下に示しました。

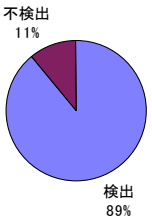
装置: Agilent 6890 GC/5975 inert MSD with 7683 ALS
カラム: HP-5MSi 30m, 0.25mm, 0.25µm
注入量: 2µl
注入法: スプリットレス
注入口温度: 250℃
オーブン: 70℃(2min)-25℃/min-150℃(0min)-3℃/min-200℃(0min)-8℃/min-280℃(10min)-10℃/min-300℃(5min)
カラム流量: 1.7ml/min at 15.69psi（定圧力モード、リテンションタイムロッキング使用、chlorpyrifos methyl = 16.593min)
インターフェース温度: 280℃
イオン源温度: 230℃
チューニング: オートチューン
SIM/Scan 同時取り込み: スキャンレンジ, m/z 35-550（サンプリングレート 2^2）; SIM 用のイオン, 各農薬 ターゲットイオン及びクオリファイアイオン(ドゥエルタイムは通常値の約半分)

3. 結果及び考察

玄米抽出液に農薬 195 成分を添加(濃度:0.1ppm、試料換算：0.05ppm）し、DRS の有用性を検討しました。その結果、195 成分中 160 成分の農薬（82%）が自動で検出されました（スキャンデータ)。標準溶液（0.1ppm）では、174 成分（89%）が検出されていたのと比較すると、玄米の夾雑物の影響により 14 成分（7%）少なくなっています。



玄米抽出液(0.1ppm添加)



標準溶液(0.1ppm)

Table 1 に、農薬 195 成分を添加した玄米抽出液（0.1ppm)の DRS での AMDIS の一致率を示しました。

4. まとめ

玄米では、SFE 抽出液 0.1ppm（試料換算：0.05ppm）の場合、今回の農薬 195 成分では DRS で 82%の農薬を自動で検出することが可能で、食品中残留農薬のスクリーニング分析として有用であると期待できます。夾雑物が多い食品サンプルでも、926 化合物のデータベースを用いる DRS により、数多くの農薬の迅速で確度の高いスクリーニング結果を得ることができます。さらに、SIM/Scan 同時取り込みでは、このスクリーニング分析（スキャン）と同時に SIM での高感度なターゲット分析も行うことができるため、生産性をさらに向上することができます。

5. 謝辞

SFE の前処理にご協力いただきました西川計測株式会社殿に、深く感謝いたします。

Table 1 玄米抽出液（農薬添加 0.1ppm）における DRS での AMDIS の一致率（スキャンデータ）
*一致率の表示がない農薬は検出できず

Pk#	Compound	RT	AMDIS 一致率
1	EPTC	6.79	61
2	Biphenyl	7.09	84
3	Butylate	7.59	91
4	Chlormefos	7.73	92
5	Etridiazole	7.94	69
6	OPP	8.77	91
7	Crimidine	8.80	88
8	Molinate	9.07	92
9	Tecnazene	10.23	85
10	Propachlor	10.34	95
11	Diphenylamine	10.49	97
12	Chlorpropham	11.05	89
13	Dichlofluanid metabolite	11.13	91
14	2,6-Dichlorobenzamide	11.39	93
15	Dioxabenzofos	11.43	87
16	Trifluralin	11.64	88
17	Benfluralin	11.73	90
18	Sulfotep	11.82	94
19	a-BHC	12.06	90
20	Desmedipham	12.38	72
21	Dicloran	12.53	68
22	Simazine	12.89	90
23	Swep	13.05	45
24	Dimethipin	13.08	65
25	Atrazine	13.14	84
26	b-BHC	13.19	88
27	Tolylfluanid metabolite	13.37	90
28	Lindane	13.43	81
29	Pyroquilon	13.77	87
30	Propyzamide	13.93	91
31	Pyrimethanil	14.12	93
32	d-BHC	14.53	69
33	Prohydrojasmon	14.62	51
34	Terbacil	14.68	92
35	Chlorothalonil	14.77	

36	Tefluthrin	15.08	92
37	Oxabetrinil	15.29	
38	Iprobenfos	15.34	86
39	Benfuresate	15.96	94
40	Propanil	16.11	92
41	Dimethenamid	16.20	88
42	Bromobutide	16.27	68
43	Acetochlor	16.53	90
44	Vinclozolin	16.62	91
45	Terbucarb	16.68	96
46	Simeconazole	16.78	42
47	Simetryn	16.84	41
48	Alachlor	17.02	91
49	Ametryn	17.10	93
50	Fenchlorphos	17.30	88
51	Prometryn	17.33	76
52	Metalaxyl	17.36	55
53	Dithiopyr	18.07	81
54	Bromacil	18.20	85
55	Esprocarb	18.25	94
56	Dichlofluanid	18.40	
57	Benthiocarb	18.58	88
58	Metolachlor	18.90	92
59	Diethofencarb	19.12	
60	4,4-Dichlorobenzophenone	19.17	92
61	Fepropimorph	19.24	40
62	Cyanazine	19.35	40
63	Triadimefon	19.39	
64	Carbetamide	19.51	44
65	Phthalide	19.73	60
66	Diphenamid	20.19	97
67	Cyprodinyl	20.54	96
68	Pendimethalin	20.97	65
69	Penconazole	21.03	87
70	Dimethametryn	21.09	91
71	Captane	21.20	
72	Tolyfluanid	21.26	
73	Dimepiperate	21.50	65
74	Folpet	21.60	
75	Triadimenol	21.67	70
76	Fipronil	21.83	76
77	Chinomethionate	21.86	
78	Procymidone	21.95	84
79	Methoprene 2	22.28	
80	Paclobutrazol	22.54	54
81	a-Endosulfan	22.59	52
82	Fenothiocarb	22.73	86
83	Trichlamid	22.78	81
84	Ditalimfos	23.17	51
85	Butachlor	23.22	36
86	Chlorfenson	23.30	54
87	Napropamide	23.45	46
88	Hexaconazole	23.51	86
89	Flutolanil	23.82	89
90	Isoprothiolane	23.89	81
91	Uniconizole	23.99	76
92	Metominostrobin	24.06	72
93	Fludioxonil	24.10	89
94	Pretilachlor	24.15	76
95	Diclobutrazol	24.40	35
96	Oxadiazon	24.43	37
97	Azaconazole	24.55	66
98	Buprofezin	24.57	
99	Flusilazole	24.61	91
100	Nitrofen	24.86	38
101	Thifluzamide	24.86	64
102	Kresoxim-methyl	24.90	75
103	b-Endosulfan	25.15	
104	Fenoxanil	25.23	50
105	Cyflufenamid	25.27	85
106	Chlorfenapyr	25.30	74
107	Chlorobenzilate	25.41	62
108	Chloropropylate	25.41	94
109	Diniconazole	25.55	78
110	Oxadixyl	25.89	84
111	Pyiminobac methyl	25.94	57
112	Chlorthiophos	26.12	66
113	Mepronil	26.28	93
114	Azamethiphos	26.48	
115	Chlornitrofen	26.53	80
116	Carbophenothion	26.64	86
117	Benalaxyl	26.73	49
118	Fluacrypyrim	26.74	88
119	Lenacil	26.88	48
120	Carfentrazone-ethyl	26.93	60
121	Propiconazole 1	26.93	
122	Propiconazole 2	27.14	
123	Trifloxystrobin	27.32	80
124	Pyriminobac-methyl (E)	27.42	80
125	Pyraflufen-ethyl	27.43	70
126	Thenylchlor	27.47	50
127	Captafol	27.61	
128	Propargite 1	27.70	57
129	Propargite 2	27.75	
130	Diflufenican	27.80	97
131	Piperonyl butoxide	27.91	91
132	Bioresmethrin	28.00	
133	Nitralin	28.19	77
134	Pyributicarb	28.34	74
135	Iprodione	28.42	38
136	Bromuconaazole 1	28.45	47
137	Tetramethrin 1	28.62	80
138	Bromopropylate	28.64	56
139	Fenoxycarb	28.71	
140	Bifentthrin	28.85	86
141	Fenpropathrin	29.01	68
142	Etoxazole	29.09	74
143	Tebufenpyrad	29.10	84
144	Bromuconazole 2	29.20	
145	Bifenox	29.20	65
146	Tetradifon	29.39	45
147	Phenothrin 1	29.42	
148	Phenothrin 2	29.59	80
149	Leptophos	29.76	58
150	Pyriproxyfen	29.88	84
151	Mefenacet	29.98	84
152	Cyhalofop butyl	30.06	93
153	Cyhalothrin	30.12	75
154	Amitraz	30.17	81
155	Fenarimol	30.43	63
156	Azinphos-ethyl	30.66	65
157	Pyrazophos	30.70	84
158	Acrinathrin	30.74	76
159	Dialifos	30.85	39
160	Fenoxaprop ethyl	30.98	90
161	Bitertanol	31.25	
162	Spirodiclofen	31.37	45
163	Permethrin 1	31.41	58
164	Pyridaben	31.55	91
165	Permethrin 2	31.59	77
166	Fluquinconazole	31.66	80
167	Dioxathion	31.87	
168	Butafenacil	32.03	95
169	Cafenstrole	32.18	68
170	Cyfluthrin 1	32.28	
171	Cyfluthrin 2	32.42	46
172	Cyfluthrin 3	32.54	
173	Cyfluthrin 4	32.60	40
174	Cypermethrin 1	32.75	
175	Halfenprox	32.82	78

176	Cypermethrin 2	32.91	
177	Quizalofop-ethyl	32.96	87
178	Cypermethrin 3	33.04	
179	Cypermethrin 4	33.09	
180	Flucythrinate 1	33.11	38
181	Ethofenprox	33.22	74
182	Flucythrinate 2	33.45	56
183	Silafluofen	33.49	42
184	Pyrimidifen	34.01	
185	Flumioxazin	34.41	61
186	Esfenvalerate 2	34.75	
187	Fluvalinate 1	34.79	45
188	Fluvalinate 2	34.92	58
189	Difenoconazole 1	35.17	
190	Difenoconazole 2	35.32	
191	Deltamethrin	35.95	
192	Azoxystrobin	36.66	68
193	Dimethomorph 1	36.72	63
194	Tolfenpyrad	36.87	40
195	Dimethomorph 2	37.49	

【MS-200709-005】

本資料に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに
変更することがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社
〒192-8510 東京都八王子市高倉町 9-1
www.agilent.com/chem/jp