# GC/MS用農薬ライブラリ第3版の有用性

Pesticides Mass Spectral Library (Ver.3.0)

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)では,検出 された未知化合物を得られた保持時間(または保持指標) とマススペクトルの組み合わせにより同定します。得ら れたマススペクトルはライブラリのマススペクトルと比 較され,類似度が計算されます。この類似度を元に同定 が行われるため、ライブラリは重要な役割を担っています。

農薬分析ではEI(電子イオン化)法だけでなくNCI(負 化学イオン化)法も用いられます。これは,電子親和性 の高いピレスロイド系農薬や有機塩素系農薬などを選択 的に高感度で検出できるためです。そのため, EI法だけ でなくNCI法のライブラリの要望も高まっています。

弊社では上述の要求を踏まえ,農薬に特化したライブ ラリである "GC/MS用農薬ライブラリ"を作成,販売し ています。今回,残留農薬規制におけるポジティブリス ト制度の導入に対応して、登録農薬を大幅に増強しまし た(EI:318 578スペクトル,NCI:173 383スペクト ル)。また,保持指標や構造式を登録することで,より 汎用性の高い農薬ライブラリを構築しました。本アプリ ケーションニュースでは, "GC/MS用農薬ライブラリ第 3版"の有用性をご紹介します。

保持指標を用いたライブラリ検索や構造式の表示にはGCMSsolution Ver.2.5 以降が必要です。

K. Matsuda

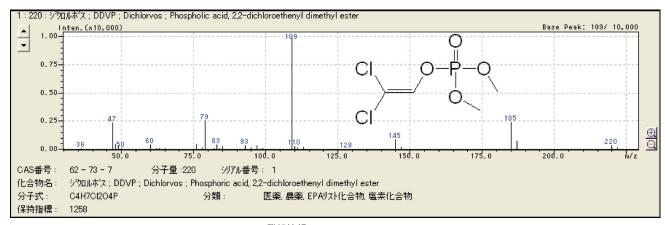
# ライブラリ登録内容

Information of Pesticides Mass Spectral Library

"GC/MS用農薬ライブラリ第3版"には,マススペク トルだけでなく、化合物名、CAS登録番号、分子量、分 子式,構造式といった化合物情報が登録されています。

また, Table 1に示した条件で分析したときに得られる保 持指標が登録されています。

保持指標はカラムなどの分析条件に依存します。Table 1以外の分析条 件では、保持指標が異なることがありますので、ご注意ください。



登録情報 Information of Registered Compounds

Table 1 分析方法 **Analytical Conditions** 

: GCMS-QP2010 シリーズ Model

Workstation: GCMSsolution Ver.2.5 (農薬ライブラリはCLASS-5000, GCMSsolution Ver.1, GCMSsolution Ver.2で使用可能)

Column : Rtx $^{\circ}$ -5MS (30 m × 0.25 mm I.D. df=0.25  $\mu$  m)

-MS-

: 50 °C (1 min)-25 °C/min-125 °C-10 °C/min-300 °C (15 min) Column Temp. Interface Temp. Ion Source Temp.: 200 °C

Carrier Gas : He (Constant Linear Velocity Mode) Linear Velocity : 47.2 cm/sec

High Press. Inj. : 250 kPa (1.5 min)

Injection Method: Splitless (Sampling Time=1 min)

Scan Range : m/z 29-550 (EI), 19-550 (NCI)

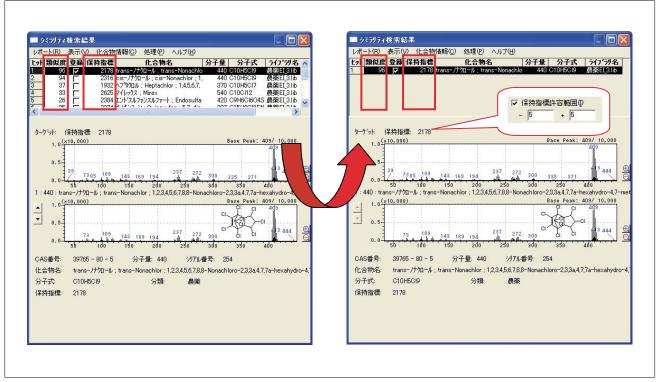
: 250 °C

Scan Interval : 0.3 sec Reagent Gas : CH4 (300 kPa)

#### 保持指標を用いたライブラリ検索の有用性

Function of Library Search with Linear Retention Index

通常のライブラリ検索では、マススペクトルの類似度 のみで検索を行うため、異性体など似通ったマススペク トルを識別することが困難です。その結果、高い類似度 を持つ化合物が複数表示されることが珍しくありません (Fig.2 左)。そこで、GCMSsolution Ver.2.5以降では、 マススペクトルの類似度を計算した後,設定した保持指標の範囲の結果だけを表示する機能が搭載されています。 この機能を利用することで,このような高い類似度を持つ化合物を保持指標で絞り込むことが可能です(Fig.2 右)。



iig.2 ライブラリ検索結果(左:保持指標許容範囲の設定なし右:保持指標許容範囲±5) Result of Library Search (L: Ret. Index Allowance "Off", R: Ret. Index Allowance "

雑成分が重なると,農薬の確認を行うことが難しくなり まなく「ig 2 た 2 こころ、保持指揮的容符用を、5 に効実

±5")

また実試料では,農薬ときょう雑成分のマススペクトルが重なるため,ライブラリ検索による同定が困難なことが多いです。Fig.3にペルメトリンを添加したキャベツ抽出液の分析結果を示します。保持指標許容範囲を設定しない場合は,保持指標に関係なくマススペクトルのみから候補化合物が表示されるため,今回のようにきょう

雑成分が異なると、展案の確認を行うことが難しくなります(Fig.3 左)。ここで、保持指標許容範囲を±5に設定することで、検出された付近に保持指標を持つ化合物のみが表示されます。このように保持指標とマススペクトルの両方を考慮することで、類似度が低いながらも候補化合物を選び出すことができます(Fig.3 右)。

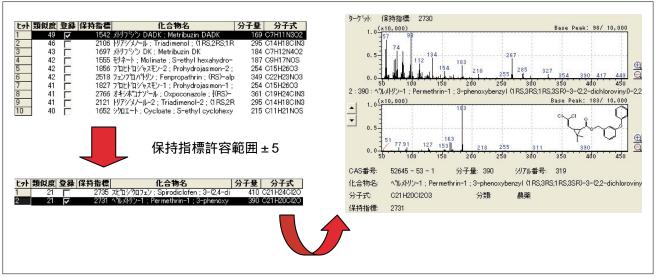


Fig.3 キャベツ抽出液に添加したペルメーリンのライブラリ検索結果 Result of Library Search for Permethrin in a Cabbage Extract

### ライブラリスペクトル減算機能の有用性

Function of Library Search for Subtraction Result

食品や飲料水中に含まれる農薬を検査する場合には, 多成分を一斉に分析する手法が用いられます。保持指標が同じ農薬が存在する場合,複数のマススペクトルが重なるため,ライブラリ検索ではどのような農薬が重複しているのか判別が困難な場合があります。 GCMSsolutionでは検索結果のマススペクトルを減算し、減算後のマススペクトルをさらにライブラリ検索する機能を搭載しています。またこのとき、保持指標許容範囲を設定することで、可能性の高い候補のみから重複している農薬を探し出すことができます(Fig.4)。

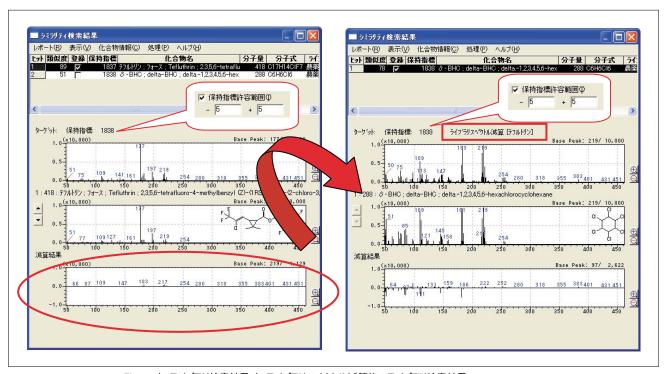


Fig.4 左:ライブラリ検索結果 右:ライブラリスペクトル減算後のライブラリ検索結果 L: Result of Library Search, R: Result of Library Search for Subtracted Mass Spectrum

#### 食品中残留農薬用メソッドパッケージとの組み合わせ

Pesticides Library with Method Package for Analysis of Pesticide Residues in Foods

農薬ライブラリに登録されている保持指標は,食品中 残留農薬用メソッドパッケージと同一条件で採取したデータから計算されています。したがって,メソッドパッケージ使用時に定量対象外の(または標準試料を所持していない)農薬を確認することができます。キャベツ抽 出液でのクロルデンの有無を確認したい場合を例にとり,本操作について紹介します。まず,農薬ライブラリから trans-クロルデン及びcis-クロルデンの保持指標 (2136, 2169) とマススペクトル (Fig.5の右下)を確認します。 次に, m/z 371, 373, 375のマスクロマトグラムを描画し, 保持指標が2136と2169にピークが存在するかを確認すれ ば存在の有無が確認できます。

食品中残留農薬用メソッドパッケージの詳細は,アプリケーションニュース M 241をご参照ください。

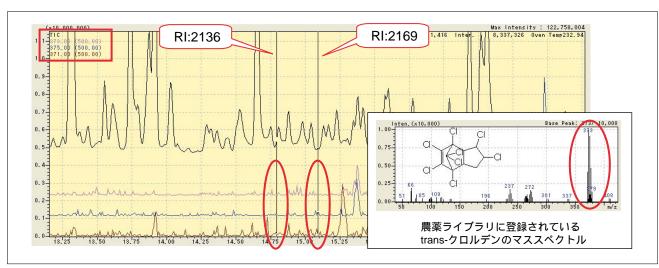


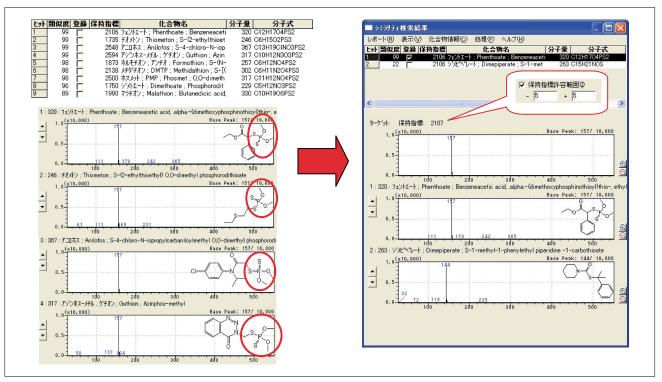
Fig.5 キャベツ抽出液でのクロルデンの検出確認
Search Method for the Detection of Chlordane in a Cabbage Extract

# NCI法での保持指標を用いたライブラリ検索の有用性

NCI Library Search with Linear Retention Index

NCI法では,類似した構造を持つ農薬から同一あるいは類似したマススペクトルが得られます。この場合,マススペクトルだけでは農薬を特定することができません(Fig.6 左)。保持指標許容範囲を設定することで,類似

したマススペクトルを持つ農薬を保持指標で絞り込むことができます (Fig.6 右)。 EI法よりも類似したマススペクトルが得られやすいNCI法では , 本機能の有用性がより発揮されます。



ig.6 NCI法でのライブラリ検索結果(左:保持指標許容範囲の設定なし右:保持指標許容範囲±5) Result of NCI Library Search (L: Ret. Index Allowance "Off", R: Ret. Index Allowance "±5")

## 農薬ライブラリハンドブック

Handbook of Pesticides Mass Spectral Library

本ライブラリに登録されているマススペクトルや化合物情報は、ハンドブックとしてまとめられており、製品に付属しています。農薬名やCAS登録番号、保持指標、分子式を順に配列した索引を用いることで、農薬の情報を簡単に調べることができます(Fig.7)。

#### まとめ

Summary

"農薬ライブラリ第3版"を用いることで、検出農薬のライブラリ検索による定性がEI法、NCI法ともに可能になります。また、保持指標を利用することで候補化合物が絞り込めるだけでなく、保持時間がわからない農薬の検索も可能になります。

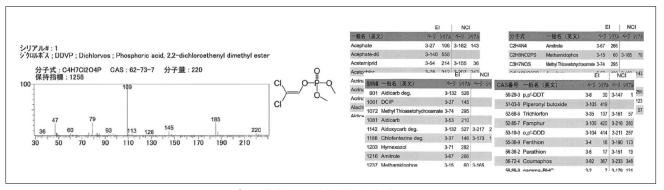


Fig.7 ハンドブックの抜粋(左:化合物情報 右:索引) Abridgment of Handbook (L: Pesticides Information, R: Index)

# 

島津分析コールセンター

- 初版発行:2007年12月

   550120-131691(携帯電話不可)
- ●携帯電話専用番号(075)813-1691