

GC/MSにおけるデコンボリューション手法とその関連技術



中村 貞夫

1 はじめに

一般に試料中の被測定成分（対象成分）の分析には、抽出などの前処理を行い、必要に応じてさらに精製などを行うが、対象成分を選択的に抽出、濃縮するような前処理を行うことは難しい。そのため、実際のクロマトグラム上に存在するピークは、ほとんどが同時に抽出されたマトリックス（夾雑物）のピークで、対象成分のピークは微小であることが多い。また、対象成分が完全に分離したピークとして溶出することは少なく、マトリックスと重なることが多い。そのため、特に多成分分析ではマニュアルでの成分同定には莫大な時間を要し、しかもその対象成分の純粋なマススペクトルを取り出すことは困難である。一方、National Institute of Standards and Technology (NIST) は、化学兵器禁止条約の対象となる化学物質を自動検出するために、Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification Software (AMDIS) を開発した¹⁾。AMDIS は、デコンボリューション機能を用いて複雑なマトリックスとともに存在する対象成分を自動で検出することができる。Halket らは、尿中有機酸の分析に AMDIS を適用し、有機酸の ethoxime-trimethylsilyl (EO-TMS) 誘導体のライブラリを用いて効率的な定性を行い、先天性代謝異常の自動診断の可能性を示した²⁾。Dagan は、複雑なマトリックス中の微量農薬の分析において、GC/PFPD/MS、AMDIS を用いる GC/MS、GC/MS/MS の比較を行い、AMDIS の優位性として迅速、完全自動によるターゲットライブラリとの照合を挙げた³⁾。本稿では、AMDIS について解説した後、複雑なマトリックス中の微量農薬分析に適用した例を報告する。

2 AMDIS について

AMDIS は、図 1 に示すように、GC/MS データにおいて各 m/z のマスクロマトグラムより、同一のリテンションタイム (RT) 及び同一の形状を有するピークを一つのマススペクトルとして再構築する。この作業をデコンボリューションと呼ぶ。その単一成分を AMDIS ではコンポーネント (component) と呼び、図 2 に示すように AMDIS 画面の最上ウィンドウに、▼印がそのピーク上部に付く。その各コンポーネントを、ターゲットライブラリ (例えば、農薬のライブラリ) を用いるマススペクトル検索を行い、一致率及びリテンションインデックス (RI) (あるいはロッキングした RT) が設定条件を満たせば、AMDIS 画面上に T 印がそのピーク上部に付く。この RT での制限は任意であるが (RT を設定しなくとも良い)、使用することで確度を高くすることができる。AMDIS 画面の最下ウィンドウに、デコンボリューションしたコンポーネントのマススペクトル (白色) とターゲットライブラリのマススペクトル (黒色) が表示される。第 2 段目のウィンドウ右横にそのコンポーネントのライブラリ検索結果として成分名、スペクトル一致率、RT のずれ幅などが表示される。また、各コンポーネントについては、NIST ライブラリ

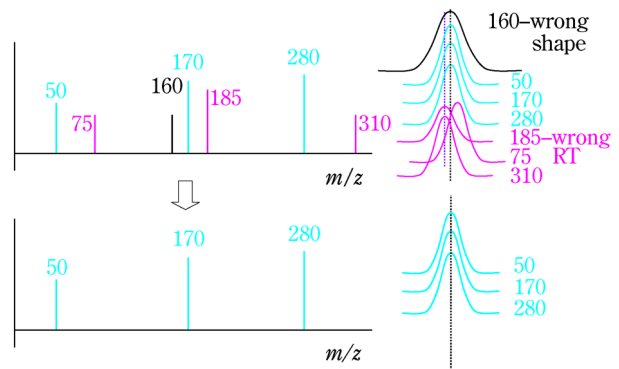


図 1 GC/MS データにおける AMDIS のデコンボリューション

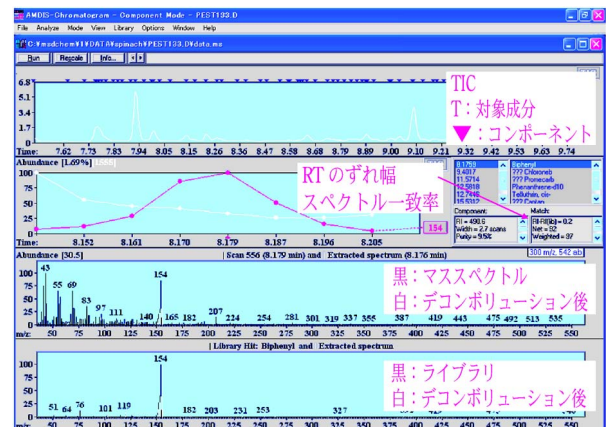


図 2 AMDIS の画面

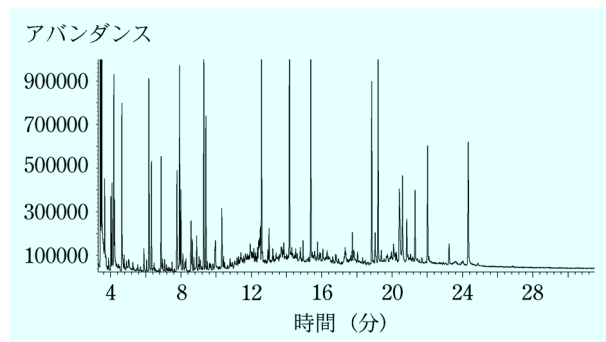


図3 玄米抽出物のトータルイオンクロマトグラム

(NIST05a.L) を用いる検索が可能であり、例えばターゲットライブラリでは特定されなかったコンポーネントについてのみ検索を行うこともできる。このように、AMDIS はデコンボリューションにより純粋なマススペクトルを取り出し、それに対してターゲットライブラリや NIST ライブラリを用いる検索を行うため、不特定成分の検出、同定に対して迅速、自動で信頼性の高い結果が得られる。

3 食品中残留農薬スクリーニング分析への応用

食品試料は、マトリックスが多いため、不明の農薬成分を分析するのは非常に困難を伴う。図3に、玄米抽出物のトータルイオンクロマトグラムを示した。強度の大きいピークは玄米のマトリックス由来成分で、残留農薬は微小ピークの場合が多い。通常は、対象農薬を決めて、RT 及び代表的な m/z のクロマトグラムによりピークを確認する。一方、AMDIS では、デコンボリューションにより純粋なマススペクトルを得て、ターゲットライブラリ (マススペクトル及び RT を収録) を用いる検索を行い、スペクトル一致率及び RT により絞り込みを行う。表1に、玄米抽出液を GC/MS で測定し、そのデータを AMDIS で処理した結果 (農薬名、スペクトル一致率、RT のずれ幅) 及び検出農薬の定量値、陽/陰性を示した。定量値は、標準品による検量線を用いて算出した。陽/陰性は、マニュアル解析により確認を行った。ライブラリは、アジレント・テクノロジー社製 G1675AA 日本のポジティブリスト農薬用データベース (431 種登録)⁴⁾ を使用した。AMDIS により農薬 11 成分が検出されたが、マニュアル解析により、そのうち 3 成分が偽陽性であることが分かった。それら 3 成分については、RT のずれ幅が 5 秒以上、スペクトルの一致率も 45% 以下であった。特に、RT のずれ幅は、陽/陰

表1 玄米抽出物の AMDIS の結果及び検出農薬の定量値、陽/陰性

農薬	一致率 (%)	RT ずれ幅 (秒)	定量値 (ppm)	陽/陰性
Biphenyl	45	-0.1	0.001	陽性
Dithiopyr	67	-0.1	0.005	陽性
Esprocarb	42	0.3	0.003	陽性
Pendimethalin	40	-0.1	0.008	陽性
Tricyclazole	72	-3.2	—	陽性
Mepronil	93	-0.1	0.039	陽性
Pyriproxyfen	67	0	0.012	陽性
Ethofenprox	86	-0.1	0.026	陽性
Promecarb	43	8.5		陰性
Spiroxamine 1	44	-5.3		陰性
Metribuzin	43	7.9		陰性

性の判断に非常に有効であった。一般に食品試料の多成分一斉分析における解析では、偽陽性が非常に多く検出されるが、AMDIS では偽陽性を大幅に減らすことができ、解析作業の効率化につながる。

4 おわりに

今年1月に起きた中国製冷凍ギョーザによる中毒事件では、食品に対する危機管理の甘さが指摘されている。今回のような想定外の農薬混入については、より多くの農薬を迅速、簡便に検査できるスクリーニング分析が有効であると考えられる。本稿で紹介した AMDIS は、その簡便、迅速、高信頼性から、スクリーニング分析における解析手法として有用であり、食品に対する危機管理の一つの手段として活用できる。

文献

- 1) The NIST AMDIS website (2008年6月2日筆者確認)
<http://chemdata.nist.gov/mass-spc/amdis/>
- 2) J. M. Halket, A. Przyborowska, S. E. Stein, W. G. Mallard, S. Down, R. A. Chalmers, *Rapid Commun: Mass Spectrom.*, **13**, 279 (1999).
- 3) S. Dagan: *J. Chromatogr. A*, **868**, 229 (2000).
- 4) P. Wylie, Agilent Technologies, publication 5989-7436EN (2007).



中村貞夫 (Sadao NAKAMURA)

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)。慶應義塾大学理工学部応用化学科卒。工学博士。《現在の研究テーマ》前処理装置 (ソルベントレス) を用いる GC/MS による分析法の開発。《趣味》スキー、美術館巡り。
E-mail : sadao_nakamura@agilent.com