

LC/MS/MS による果実および果実加工品中の シヘキサチンの分析

赤木浩一¹

LC/MS/MS Analysis of Cyhexatin in Raw fruits and Prepared fruits

Kouichi AKAKI

要 旨

果実および果実加工品中のシヘキサチンの分析法を検討した。分析は、告示法によらず高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (LC/MS/MS) による方法で行った。前処理は、蟻酸アセトニトリルで抽出後、C18 固相カラムによる精製を行った。果実 13 検体、果実加工品 11 検体について調査した結果、シヘキサチンは、検出されなかった。

Key Words: シヘキサチン Cyhexatin, 果実 Fruits, 果実加工品 Prepared fruits
高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 LC/MS/MS

I はじめに

シヘキサチンは、リンゴなどの防ダニ剤として使用されていたが、昭和 62 年に登録が失効した。しかし平成 14 年に無登録農薬問題が全国的に起こった時に多種類の作物に使用されたとの報告がなされた。

穀類中のシヘキサチンの分析については先に抽出を蟻酸・アセトニトリルで行い、LC/MS/MS を用いて分析する方法を所報 27 号で報告しているが、果実および果実加工品について C18 固相カラムを用いて精製を行う方法を検討したので報告する。

II 方 法

1. 試料

国内に流通する果実 13 検体、果実加工品 11 検体、計 24 検体を用いた。
オウトウ：果実加工品 8 (シラップ漬け 4, 油菓子 1, ドライフーツ 1, ワイン 1, ジュース 1)
西洋ナシ：果実 6, 果実加工品 3 (シラップ漬け 2, ジュース 1)
リンゴ：果実 7

2. 標準品および試薬

- ・シヘキサチン標準品 和光純薬工業(株)製
- ・標準原液 標準品 20mg を 1%蟻酸・アセトニトリル希釈し 20mL に定容した。
- ・標準液 標準原液を 1%蟻酸・アセトニトリルで希釈し 0.001 ~ 0.1mg/L 溶液を調製した。
- ・蟻酸特級 和光純薬工業(株)製
- ・アセトニトリル 関東化学(株)製 高速液体クロマトグラフ用
- ・ODS 固相カラム BoundElutJrC18(500mg)をアセトニトリル 5mL, 蒸留水 5mL で洗浄し使用した。

3. 検査方法

粉碎した試料 5g を 50mL 遠心管に正確に計りとり 1%蟻酸・アセトニトリルを入れて 50mL とし 10 分間振とうし、3000rpm10 分間遠心分離した。上澄みを 5A ろ紙でろ過し、残さに 1%蟻酸・アセトニトリルを加えろ紙に洗い入れて全量を 50mL とした。

ろ液 1mL に蒸留水 9mL を加え C18 固相カラムに負荷し蒸留水 2mL で洗浄、1%蟻酸・アセトニトリル 5mL で溶出させ、窒素吹きつけで 1mL としたものを LC/MS/MS 検液とした。

4. 装置及び測定条件

液体クロマトグラフ: Agilent LC1100
カラム 2.0mm i.d.× 50mm(関東化学(株)製 PA)
移動相 A:0.1%蟻酸 B:アセトニトリル
流速 0.20mL/min, A:35% B:65% 注入量 5μL
質量分析計: API2000, イオン化 ESI (+)
プレカーサーイオン m/z 369
定量用プロダクトイオン m/z 205
定性用プロダクトイオン m/z 287

III 結果及び考察

1. 質量分析計の条件の検討

標準液を用いてプレカーサーイオン、プロダクトイオンが最適になるように調整した。

2. 分析方法の検討

一般に LC/MS/MS による分析では、塩などのマトリックスによるイオン化阻害のため定量性にかける場合がある。

そこで、シヘキサチンを C18 固相カラムに保持し、共存する塩などを蒸留水で洗浄する精製方法について検討した。

分析対象としたすべての試料についてシヘキサチンを添加し、前述のとおり抽出及び C18 固相カラムによる精製を行い回収試験を行った。

回収率は 91.8%~ 117%と良好で、イオン化阻害はほとんど見られなかった。また、図 1 に標準品及び

1. 福岡市保健環境研究所保健科学部門(現:保健科学部門)

果実加工品に標準品を添加したクロマトグラムを示すが、定量に支障を与えるような夾雑ピークは見られなかった。

以上なことから、C18 固相カラムを用いて精製することにした。

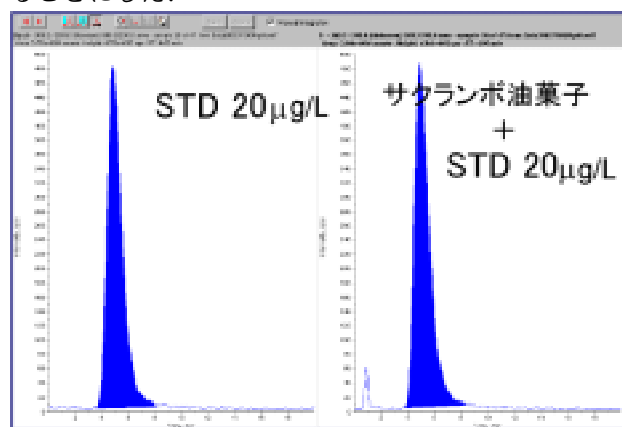


図1 シヘキサチンおよび添加回収のクロマトグラム

3. 実態調査

本法を用いてオウトウ、西洋ナシおよびリンゴの果実ならびに果実加工品計 24 検体について分析したが、いずれの検体からもシヘキサチンは検出されなかった。

4. まとめ

LC/MS/MS による果実および果実加工品中のシヘキサチンの分析法について検討した。

試料を、1%蟻酸・アセトニトリルで抽出後、C18 固相カラムで精製後 LC/MS/MS で測定した結果、回収率は良好で定量に支障を与えるような試料由来の夾雑ピークも見られなかった。

本法は、誘導体化などの操作がなく簡便であるため、スクリーニング法として非常に有用であると考えられた。