

LC-MS/MSを用いた 魚介類中有機スズ化合物の分析

環境衛生科学研究所

○宮城島利英 柏木久輝 小郷沙矢香 堀池あずさ

背景

【有機スズ化合物について】

船底塗料などに使用されていたが、国際海事機構によって使用禁止の条約が採択され、日本では化審法により製造や使用が規制されている。



海洋環境における有機スズ化合物は、魚介類において低レベルでの汚染の持続が報告されている。

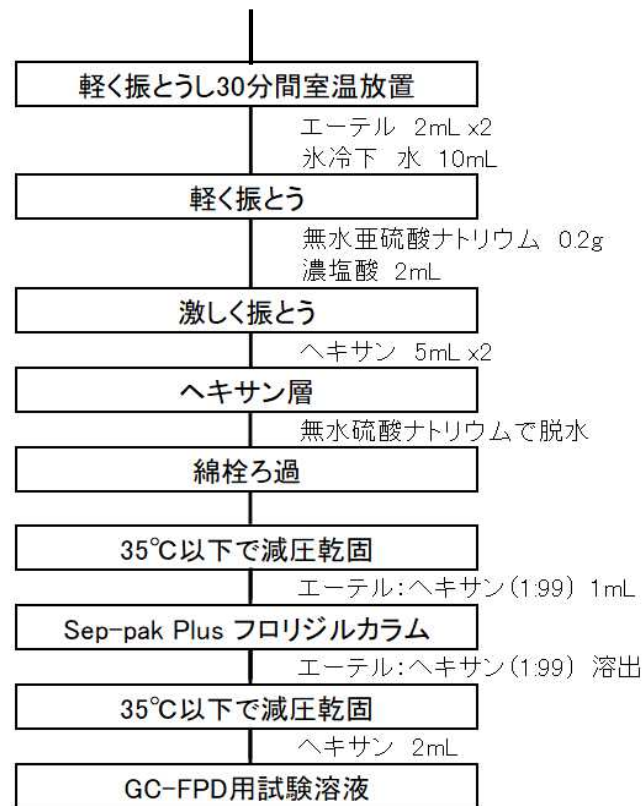
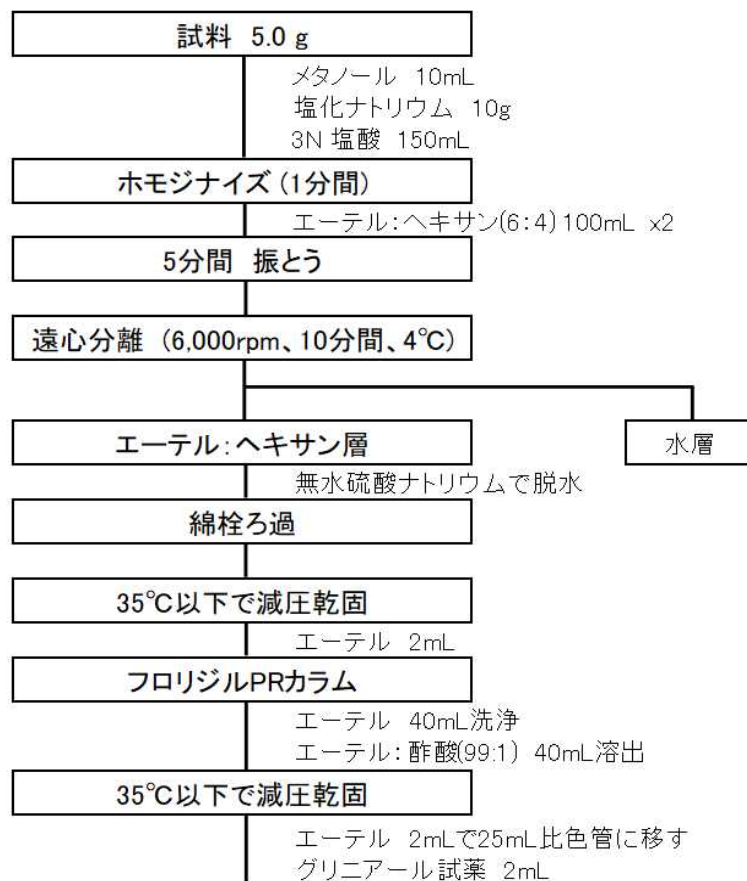


県は食品として流通する魚介類中の有機スズ化合物のモニタリングを継続して行っている。

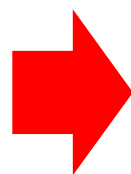


目的

現行法の前処理フロー



現行法は、前処理工程で誘導体化や2回の精製が必要であり、試薬の取扱いや操作が煩雑で、工程の完了に2日間を要する。

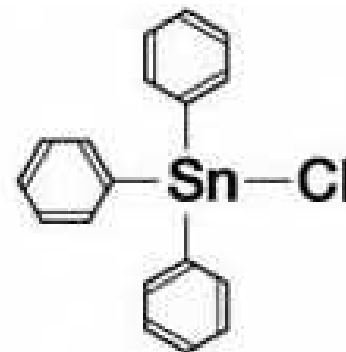
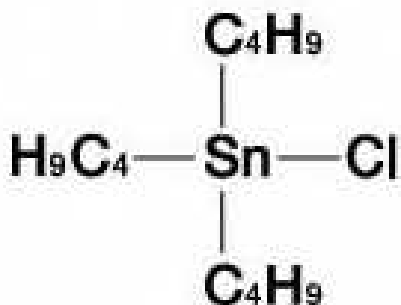


誘導体化を必要としない、容易な前処理工程の確立を目指す。

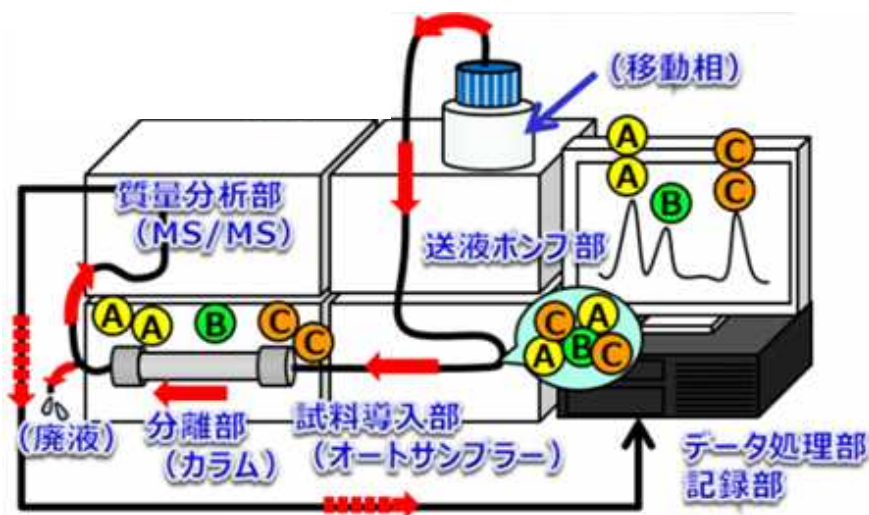
方法 (1) 対象化合物

【塩化トリブチルスズ (TBT)】

【塩化トリフェニルスズ (TPT)】



<分析機器: LC-MS/MS>



混合物質を
一度に
測定できる

微量でも
高感度に
測定できる

混合した物質をカラムによって分離させ、
分子量測定と定量ができる機器

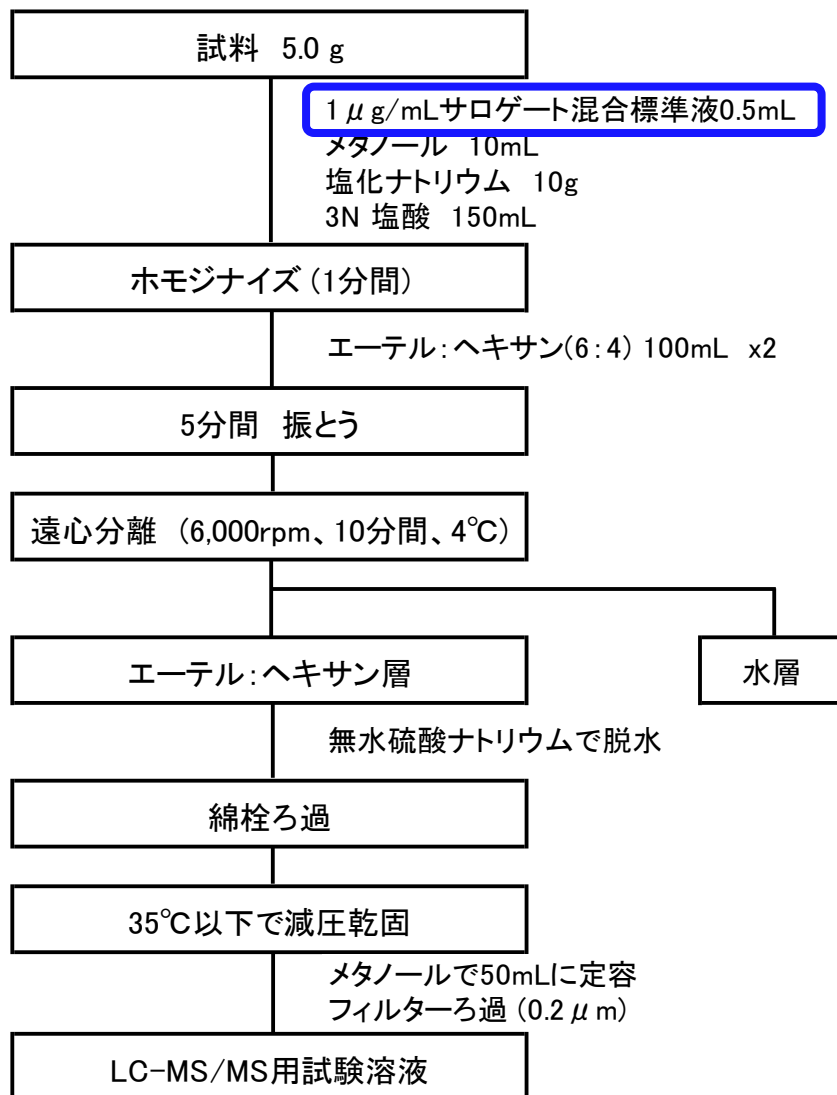
方法 (2) LC-MS/MSの分析条件

<LC条件> Waters社製 Acquity UPLC H-class
カラム：Agilent社製 Poroshell 120 EC-C18
(ϕ 4.6mm x 100mm、2.7 μ m)
カラム温度：40°C
流速：0.3 mL/min
試料注入量：2.0 μ L
移動相： (A) 水 (20%)
(B) メタノール (70%)
(C) 1%ギ酸水溶液 (10%)

<MS条件> Waters社製 Xevo TQ-S micro
測定モード：MRM (多重反応モニタリング)
イオン化モード：ESIポジティブ
ソース温度：150°C
脱溶媒温度：500°C
脱溶媒ガス流速：1,000L/hr
コーンガス流量：50L/hr

方法 (3) 前処理方法

検討法の前処理フロー



<特徴>

- 誘導体化とカラム精製を省略
- 処理が簡便
- 所用時間は、**現行法の半分以下**
- 現行法で使用している試薬が一部不要となり、**検査費用を削減できる**

サロゲート物質について

＜サロゲート物質とは＞

- ・ 分析目的物質の一部の水素を重水素等に置換した安定同位体。
- ・ 分析目的物質と分子量は異なるが、化学的・物理的性質はほぼ同じ。
- ・ 前処理時やLC-MS/MS測定時に分析目的物質と同じ挙動を示す。

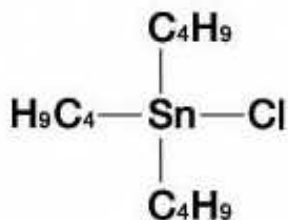
＜サロゲート法＞

既知量のサロゲートを試料に加えて分析し、添加したサロゲートの回収率から試料中の分析目的物質の測定値を補正する方法。

サロゲート物質を前処理の始めから添加し、抽出から測定に至る分析操作全般の変動を補正することで、より正確な値を求めることができる。

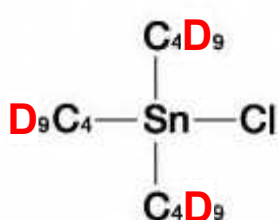
＜今回使用したサロゲート＞

分析目的物質



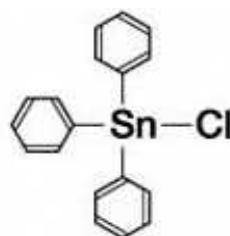
TBT

サロゲート



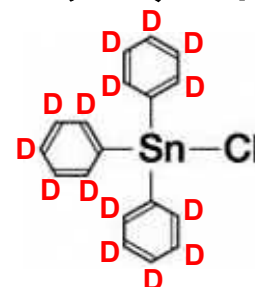
TBT-d₂₇

分析目的物質



TPT

サロゲート

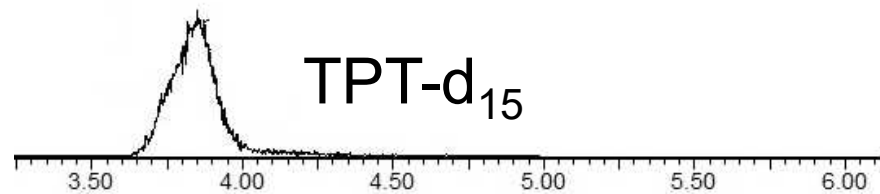
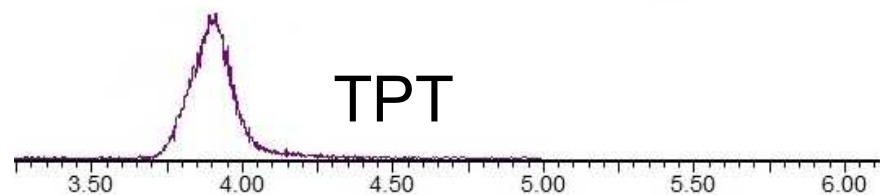
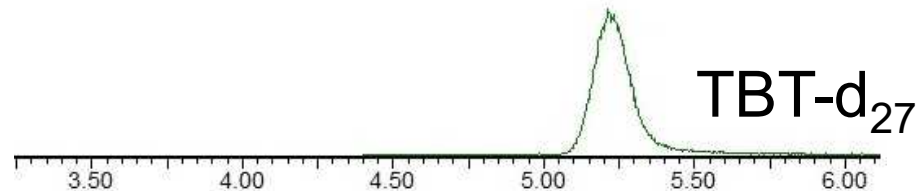
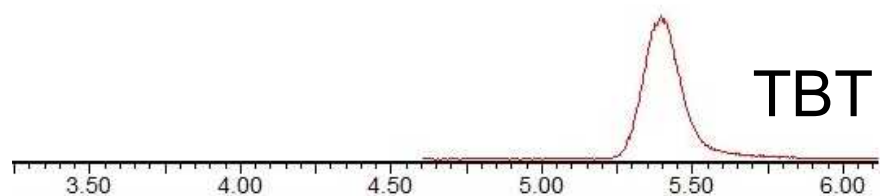


TPT-d₁₅

サロゲート物質のMRM条件

各物質のMRM条件

化合物名	保持時間 (min)	プリカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	コーン電圧 (V)	コリジョンエネルギー (V)
TBT	5.4	291.1	178.7	36	10
TBT-d ₂₇	5.2	318.3	189.7	38	14
TPT	3.9	351.0	196.7	40	30
TPT-d ₁₅	3.8	366.1	201.6	90	30



LC-MS/MSの混合クロマトグラフ
(各10ng/mL)

方法 (4) 試験法の性能評価

検討した前処理方法でTBTとTPTの添加回収試験 (n=5) を行い、

①真度 (回収率)、②併行精度、③サロゲート回収率

を確認した。

【 評価濃度 】 0.02 ppm (現行法の定量下限値)

【 目標値*】 ①真度 (回収率) : 70~120%
②併行精度 : 15%未満
③サロゲート回収率 : 40%以上

* 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン
(食安発第1115001号 平成19年11月15日)に準じた。

【 試料 】 カンパチ、ワラサ、アジ

結果 試験法の性能評価

< 添加回収試験 (n=5) の結果 >

種類	化合物名	真度 (%)	併行精度 (%)	サロゲート回収率 (%)
カンパチ	TBT	101	9.6	66
	TPT	99	1.5	69
ワラサ	TBT	95	2.4	79
	TPT	98	4.7	83
アジ	TBT	99	1.6	82
	TPT	90	3.5	84

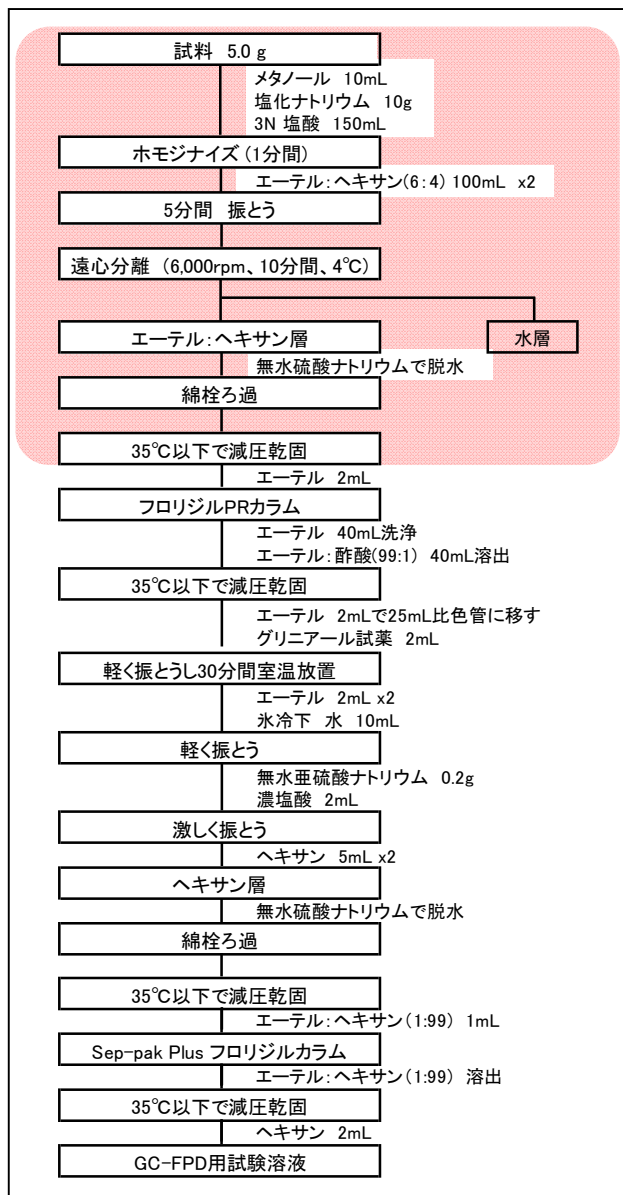
目標値
真度: 70~120%
併行精度: 15%未満
サロゲート回収率: 40%以上

3 試料すべて、①真度、②併行精度、③サロゲート回収率の目標値を達成できた。

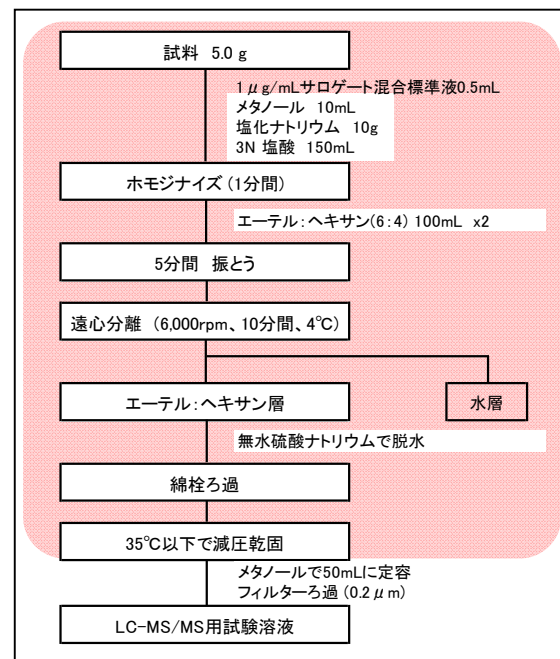
⇒ 検討法は、有機スズ化合物の分析に有効である。

検討法と現行法の比較

現行法



検討法



共通事項

検討法のメリット

- ・ 所要時間が現行法の半分以下
- ・ 誘導體化と2回の精製工程が不要
- ・ グリニアル試薬やオープンカラムの充填作業等の煩雑で技量を要する操作が不要

まとめ

- 検討法の添加回収試験 (n=5) の結果、魚類 3 試料において①真度、②併行精度、③サロゲート回収率の目標値をすべて達成した。
- LC-MS/MSを用いた有機スズ化合物の分析方法を確立した。
- 検討法は、現行法で必要であった誘導体化と 2 回の精製操作が不要であり、非常に迅速かつ簡便な前処理方法である。