

# Application News

## No. C104

LC/MS  
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

### トリプル四重極型 LC/MS/MS を用いた 下痢性貝毒の分析

Analysis of Diarrhetic Shellfish Toxin Using Triple Quadrupole LC/MS/MS [LCMS-8050]

下痢性貝毒 (Diarrhetic Shellfish Toxin) は、1980 年 7 月の厚生労働省通知に基づきマウス毒性試験通知法 (Mouse Bioassay; 以下略 MBA) による下痢性貝毒の検査法および規制値 (貝可食部 1 g 当たり 0.05 MU<sup>\*</sup>) が通知されています。規制値を超える貝類は、食品衛生法第 6 条第 2 号の規定に基づいて販売等が禁止されています。

MBA 法は検出感度や測定精度の低さ、結果のバラツキ等の問題で、国際的には高精度高感度分析が可能な液体クロマトグラフィー質量分析法などの機器分析導入や検討が進められています。EU では 2015 年 1 月より機器分析法への完全移行が予定されています。

このような国際動向を踏まえて厚生労働省では、機器分析法への移行の必要性や機器分析に対応した基準値設定についての審議を行い、日本でのオカダ酸群 (以下略、OA 群) についてコーデックス規格導入を検討しています (参照引用資料 1)。

Table 1 コーデックス規格  
CODEX STAN 292-2008

	基準値
OA 群 (OA 及び DTX 群)	0.16 mg OA 当量/kg 貝可食部

Fig. 1 に、LC/MS/MS 法によるオカダ酸 (OA) とジノフィシストキシン 1 (DTX1) とペクテノトキシン群 (PTX1, 2, 6) とイエットキシン 1 (YTX1) の高感度分析の例を示します。このように各成分を高感度に選択性高く分離分析することが可能です。

Fig. 2 には OA の、Fig. 3 には DTX1 の標準品のクロマトグラム (MRM) を示しました。

\*貝可食部 20 g 相当をマウスの腹腔内投与後、24 時間以内に 3 匹中 2 匹以上が死ぬ毒量。

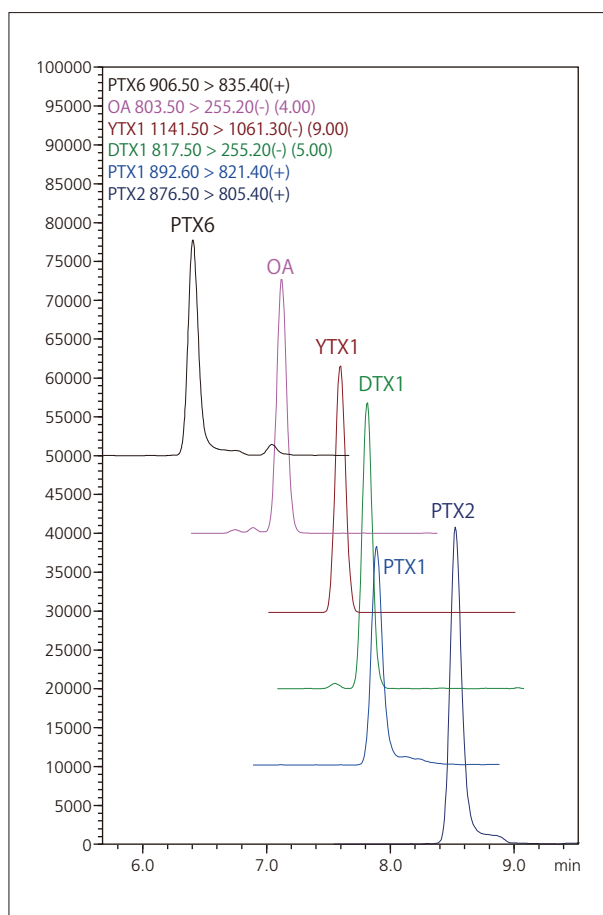


Fig. 1 下痢性貝毒標準溶液 (各 1 ng/mL) の MRM クロマトグラム  
MRM Chromatograms of Diarrhetic Shellfish Toxin (1 ng/mL)

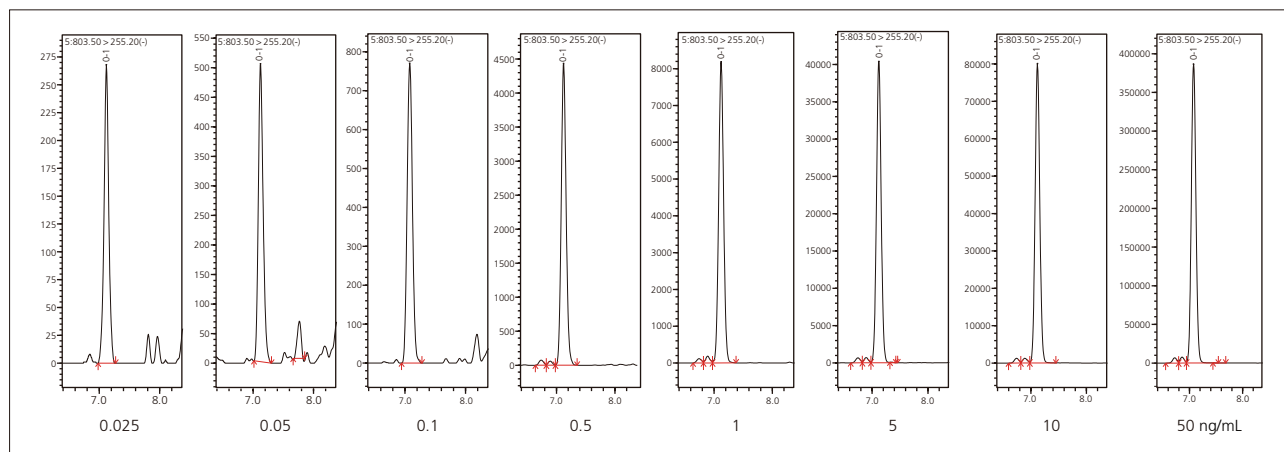


Fig. 2 オカダ酸 (OA) の MRM クロマトグラム  
MRM Chromatograms of Okadaic Acid (OA)

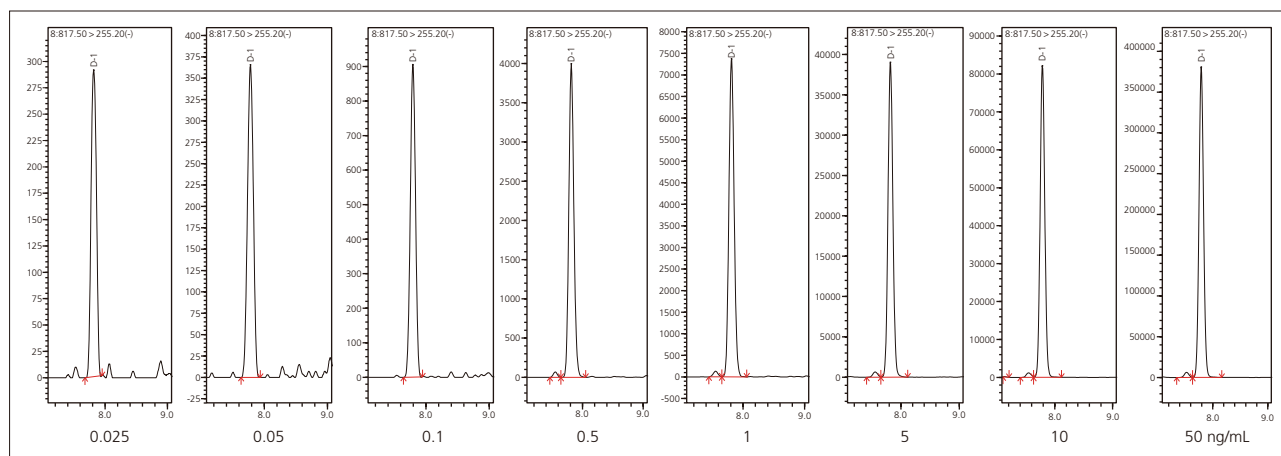


Fig.3 ジノフィストキシン1 (DTX1) のMRM クロマトグラム  
MRM Chromatograms of Dinophysistoxin1 (DTX1)

また、Fig. 4 に OA と DTX1 の検量線を示しました。寄与率 0.9999 以上の良好な直線性が得られました。その他の 4 成分についても同等の検量線が得られました。

このように、貝毒の LC/MS/MS による機器分析は、高感度高精度であり、とても有効な分析手法です。現行の MBA 法に代わる方法として注目されています。 M. Kobayashi

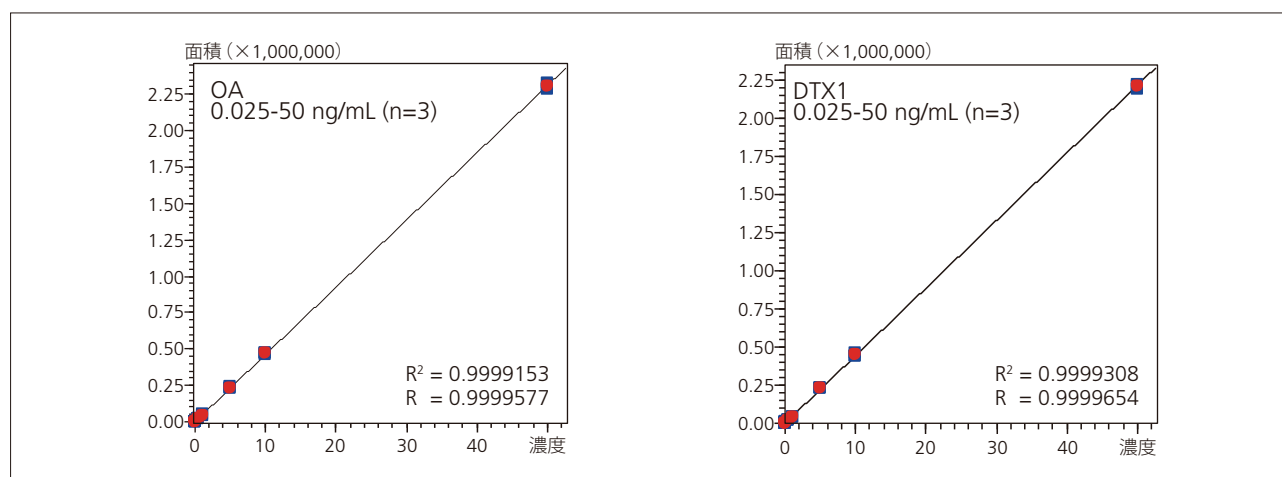


Fig.4 オカダ酸とジノフィストキシン1の検量線  
Calibration Curves of OA and DTX1

Table 2 分析条件  
Analytical Conditions

Column	: InertSustain C8 (50 mL. × 2.1 mm I.D., 3 μm)
Mobile Phases	: A 2 mmol/L Ammonium Formate – Water (pH adjusted to 8.5 with ammonia water) : B Methanol
Time Program	: 20 %B (0 min) – 100 %B (10 min) – 20 %B (10.01 min) – STOP (15 min)
Flow Rate	: 0.2 mL/min
Column Temperature	: 40 °C
Injection Volume	: 10 μL
Probe Voltage	: +4.0 kV/-3.0 kV (ESI-positive / negative mode)
DL Temperature	: 200 °C
Block Heater Temperature	: 400 °C
Interface Temperature	: 350 °C
Nebulizing Gas Flow	: 3 L/min
Drying Gas Flow	: 10 L/min
Heating Gas Flow	: 10 L/min
MRM Transition	: (+) PTX6 906.50 > 835.40, PTX1 892.60 > 821.40, PTX2 876.50 > 805.40 : (-) OA 803.50 > 255.20, YTX1 1141.50 > 1061.30, DTX1 817.50 > 255.20

下痢性貝毒標準品は独立行政法人水産総合研究センター中央水産研究所の鈴木敏之博士にご提供いただきました。

引用資料 1 : 2014 年 7 月 食品安全委員会 「自然毒評価書 二枚貝中のオカダ酸群」  
<http://www.fsc.go.jp/fscii/evaluationDocument/list?itemCategory=009>

**株式会社 島津製作所** 分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行 : 2015年1月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(075)813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。