

## 輸入オレンジ皮表面の防カビ剤分析

海外から日本へ輸入される農産物は、輸送期間が長期にわたるため、収穫後の輸送過程でのカビや腐敗を防止する目的でポストハーベスト農薬が散布されます。日本では指定されていないポストハーベスト農薬を使用した食品について、輸入や使用、販売等が禁止されています。そのため、簡便な前処理と操作でどのようなポストハーベスト農薬が使われているか検査できる技術は、検査時間を短縮でき、その結果として輸送期間の短縮にもつながることが期待されます。

ここでは、探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計 DPiMS™-2020 と生体用プレートを用い、輸入オレンジの皮表面に残留したポストハーベスト農薬である防カビ剤を、簡便な前処理で検出した例をご紹介します。

K. Waki, H. Saiki

### ■ 輸入オレンジ皮の前処理

日本に輸入される柑橘類には、ポストハーベスト農薬の一種である防カビ剤エニルコナゾール（図1）が使用されている場合があります。ポストハーベスト農薬は日本では食品添加物として扱われており、残留濃度が規制されています。そのため、簡便な検査でポストハーベスト農薬が使われているかどうかを知ることは、検査時間の短縮につながります。

今回の実験では、輸入オレンジに散布されたエニルコナゾールを、探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計 DPiMS-2020（図2）を用いて検出しました。探針エレクトロスプレーイオン化（PESI）法は、サンプルプレートに添加した試料から探針を用いて微量な液体を取り出してイオン化させる技術であり、生成されたイオンはMS部へ導入されて質量分析されます（図2）。そのため、簡便な前処理だけでMS分析を行うことが可能です。今回分析に使用した輸入オレンジの皮の前処理の一連の流れは図3のようになります。

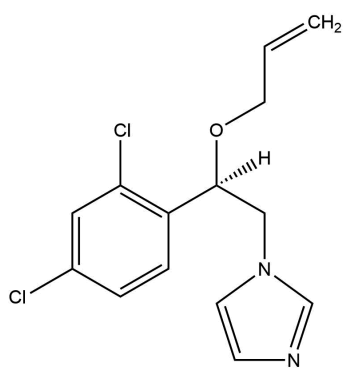


図1 エニルコナゾールの構造式

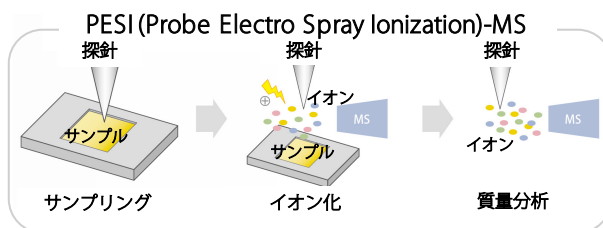
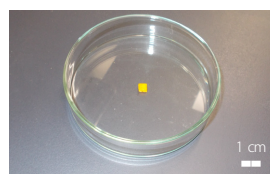


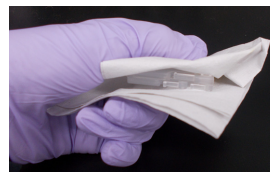
図2 DPiMS™-2020 と探針エレクトロスプレーイオン化法の原理  
サンプルプレート上の試料に探針を刺し、探針表面に付着したサンプルに電圧をかけることで分子をイオン化する。



1. 分析対象を5 mm四方、厚み1~2 mmになるようにカットします。



2. 生体用プレートの矢印がある側の円形のへこみに、分析したい面が上になるように分析対象を載せます。



3. プレートを2 つに折り閉じます。



4. プレートにある穴に溶媒を35 ul加え、分析します。

溶媒35 ulを加える

図3 生体用プレートを使用した、輸入オレンジの皮の前処理方法  
プレートに挟めるものであれば、同様の方法で分析が可能。

## ■ DPiMS-2020 による分析

DPiMS-2020 による分析では、探針の動作条件と質量分析計の条件を設定します。今回は表 1 と表 2 に示した条件で分析しました。標準品を分析し、クロマトグラムの平均を積算したものが図 4A です。エネルギーコンゾールに固有の  $m/z$ 297 の同位体イオンが、DPiMS-2020 による分析で確認できています（図 4A'）。次に、1 個のオレンジの 2 か所から皮を採取し、図 3 に示した方法で前処理をしてそれぞれ分析しました。エネルギーコンゾールはある 1 か所の皮からは検出されませんが、もう 1 か所からは検出されました（図 4B、C）。また、エネルギーコンゾールの同位体イオンも検出できています（図 4C）。この輸入オレンジの皮の採取部位による結果の違いは、エネルギーコンゾールを輸入オレンジに散布する際のムラに由来すると考えられます。

表 1 PESI（探針）駆動条件

イオン化位置	: -37 mm
イオン化停止時間	: 200 msec
サンプル採取位置	: -44.5 mm
サンプル採取停止時間	: 50 msec
探針速度	: 250 mm/s
探針加速度	: 0.63 G

表 2 質量分析計 分析条件

DL 温度	: 250 °C
ヒートブロック温度	: 50 °C
インターフェイス電圧	: +2.45 kV (ESI - Positive mode)
サンプル採取停止時間	: 50 msec
スキャンスピード	: 5000 u/sec

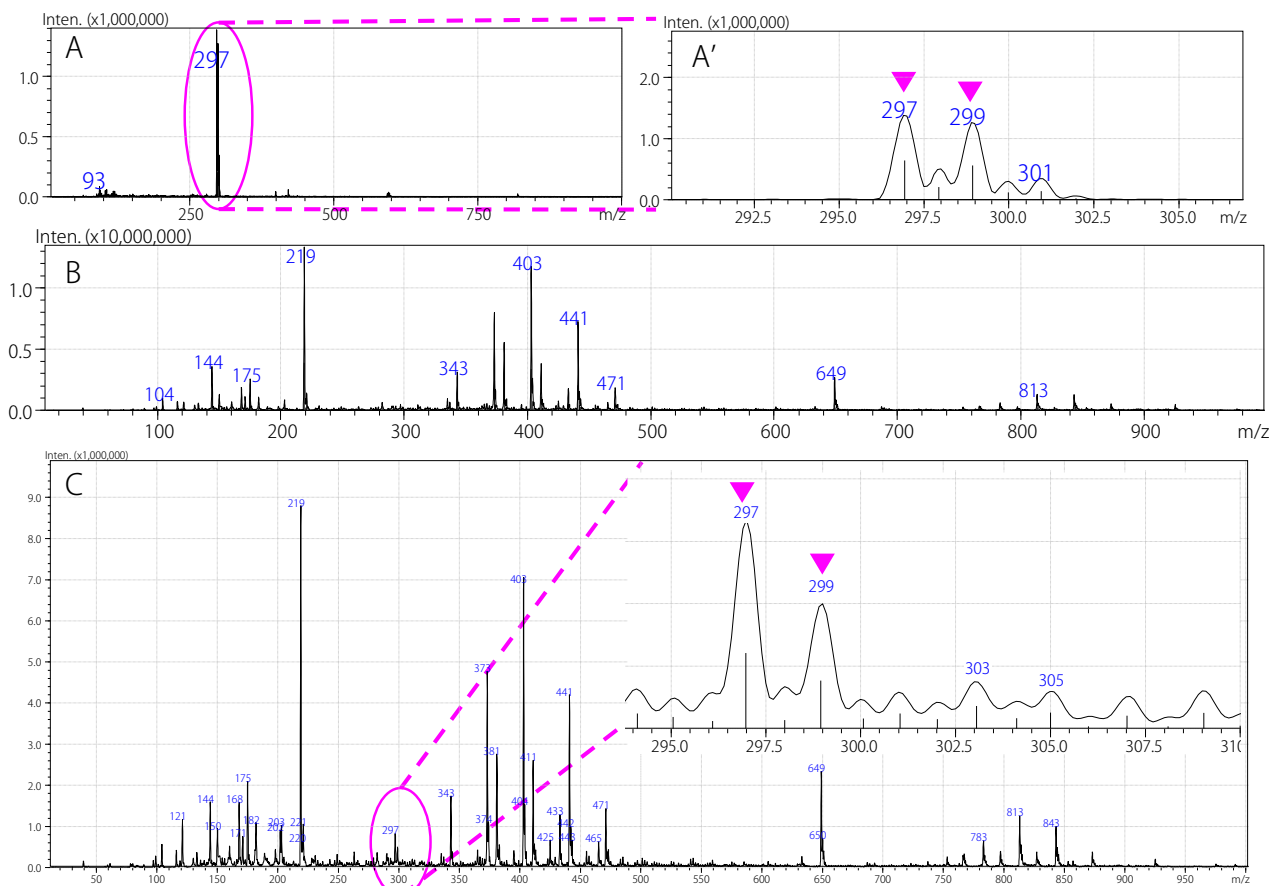


図 4 各サンプル中のエネルギーコンゾールのマススペクトル

A：エネルギーコンゾール標準品、A'：A の  $m/z$ 297 周辺の拡大、B、C：ミネオラの皮表面を分析した際のマススペクトル

この手法では測定対象の微小領域を取り出して測定しているため、対象薬剤が存在する部位の特定も可能です。

## ■ まとめ

本稿では DPiMS-2020 を用いて、特別な前処理なしに輸入オレンジの表皮に塗布されたポストハーベスト農薬であるエネルギーコンゾールの有無を確認できました。今回のように標的物質の有無を検査する簡便なスクリーニングに利用できます。さらに、LC-MS/MS と併用することで、定量解析まで幅広く可能になります。本手法はプレートに挟めるのであれば、様々なサンプルに応用可能であり、サンプルにおいて標的物質の有無を迅速に判別する必要がある場合に有用です。また、LC-MS/MS を用いた定量解析のための対象化合物のスクリーニング手法としても期待されます。

DPiMS は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

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：2020年8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。