

## DPiMS™-2020による異物分析 (2) -飲料中の農薬製剤の検出-

村田 匡、脇 華菜

### ユーザーベネフィット

- ◆ PESI法による分析は、試料の煩雑な前処理が不要で、迅速・簡便に分析が可能です。
- ◆ 飲料中の農薬製剤混入の有無が簡単に判別できる手法を構築しました。
- ◆ 異物混入の有無が感度良く簡便にスクリーニング可能です。

### ■はじめに

飲料や食品への異物混入事件では多種多様な事案が報告されており、身近にある化学物質が混入されることもあります。そのため、異物混入が疑われる飲食物の検査においては、膨大な数の化学物質を分析対象とする必要があります。このような分析を効率的に進めるうえで、異物混入の有無を迅速かつ正確にスクリーニングする手法の構築が必要です。

本稿では異物混入事例として農薬製剤が飲料類に混入した場合を想定し、できる限り簡便な前処理で高感度な検出を行うための手法をDPiMS-2020を用いて構築しました。さらに本手法が、異物混入が疑われる飲料などで簡便な異物混入スクリーニング法として応用可能か検討した結果を報告します。

### ■PESI法の有用性

本実験では探針エレクトロスプレーイオン化法 (Probe electrospray ionization, PESI) を用いて分析を行いました。この手法は探針を試料に突き刺してサンプリングし、探針に付着した成分を直接イオン化します。そのため、有機溶媒による抽出などの前処理操作を必要とせず、迅速かつ簡便に分析を行うことが可能です。そのため、多検体の迅速かつ網羅的分析を必要とする異物混入事案においても高い有用性が期待されています。

### ■農薬製剤の分析

農薬製剤であるグリホサート系除草剤3種およびマラチオン系殺虫剤1種を検出対象としました。このような農薬製剤には土壌や植物に対する有効成分の吸収率を上げるため、添加剤として様々な界面活性剤が含まれていることが多くあります。そのため、農薬製剤の有効成分および界面活性剤の両方に着目して分析を行うことにしました。各農薬製剤が含有する界面活性剤成分については、液体クロマトグラフィー質量分析 (LC/MS) で事前に確認・同定をおこないました (表3)。

まず、探針エレクトロスプレーイオン化質量分析計 DPiMS-2020を用い、農薬製剤の分析を行いました。試料溶液 9 µlを専用サンプルプレートに注入し、表1、2に示した探針駆動条件および質量分析計条件で測定しました。

3種のグリホサート製剤A、B、C (グリホサートを40%程度含有製剤) の希釈水溶液について分析を行ったところ、すべての製剤 (製剤含有率が0.001 - 0.1%) でグリホサートの脱プロトン分子由来の  $m/z$  168 がネガティブモードで検出されました。また、マラチオン製剤Dでも同様に分析を行いました。マラチオンはポジティブモードでプロトン付加体 ( $m/z$  331)、ナトリウム付加体 ( $m/z$  353) およびカリウム付加体 ( $m/z$  369) 由来のイオンが検出されました (表3)。

表1 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	-46.3 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 質量分析条件

DL温度	250 °C
ヒートブロック温度	30 °C
インターフェイス電圧	±2.45 kV
スキャンスピード	5,000 u/sec
データ取得時間	0-1分: ネガティブモード 1-2分: ポジティブモード

表3 分析対象化合物リスト

成分	農薬製剤 対象化合物	検出イオン (positive(+)/negative(-))
H	Glyphosate	$m/z$ 168 (-)
	Alkylbis (2-hydroxyethyl) Methylammonium (C10, 12, 14)	$m/z$ 260, 288, 316 (+)
I	Glyphosate	$m/z$ 168 (-)
	Polyoxyethylenealkylamine (C12, E07~11)	$m/z$ 494, 538, 582, 626, 670 (+)
J	Glyphosate	$m/z$ 168 (-)
	Polyoxyethylene alkylphenylether (C9, E08~11)	$m/z$ 590, 634, 678, 722 (+)
K	Alkylbenzenesulofonate (liner) (C12)	$m/z$ 325 (-)
	Malathion	$m/z$ 331, 353, 369 (+)

また、グリホサート製剤とマラチオン製剤のどちらも、添加剤として含まれる界面活性剤由来のイオンがポジティブモードで顕著に検出されました。これらの結果から、表3に示したイオンをモニターイオンとして用いることにしました。

### ■異物混入試料の分析

農薬製剤が市販の麦茶、炭酸飲料、ミルクティーおよびスポーツドリンクに混入された場合を想定して異物混入試料（混入率0.001 - 0.1 %）を作成しました。この試料を農薬製剤の分析と同じ前処理を行い、DPiMS-2020により分析を行いました。また、対照として農薬製剤非混入飲料（ブランク飲料）のデータも取得しました。分析により得られたマススペクトルは、表3に示した各製剤の含有成分由来のイオンに着目して解析をおこないました。異物検出の判断基準は、異物混入試料中のモニターイオンの検出強度と、対照であるブランク試料中の夾雑イオンの検出強度の比が3倍以上の場合を検出とみなすことにしました。

農薬製剤Aを添加したミルクティー（0.01 %混入）の分析結果が図1です。農薬製剤由来のイオンが検出されており、製剤が混入したとみなせます。

同様に、各農薬製剤の飲料混合試料を測定し、各飲料における検出限界を調べた結果をまとめたものを表4に示します。炭酸飲料やスポーツドリンクでは製剤混入率0.002 %（飲料1 L中に製品が20  $\mu$ L混入）以上でグリホサートが検出され、農薬混入の判別が可能でした。それに対し、麦茶とミルクティーでは製剤混入率0.01 %（飲料1 L中に製品が100  $\mu$ L混入）においてグリホサートは検出されませんでした。しかし、この場合でも、農薬に含まれる添加剤である各種界面活性剤は検出されたことから、異物混入の判断は可能でした。同様に、マラチオン製剤が混入した飲料も分析を行いました。ミルクティー以外の飲料では製剤混入率0.001 %（飲料1 L中に製品が10  $\mu$ L混入）以上でマラチオンの検出が可能という結果が得られました。

一方で、他の3種の飲料よりタンパクあるいは脂肪が多いミルクティー中では、製剤混入率0.1 %（飲料1 L中に製品が1 mL混入）でもマラチオンは検出できませんでした。しかし、ミルクティー中でも製剤添加剤の界面活性剤由来のイオンがネガティブモードで検出されたことから、製剤混入率0.02 %以上の場合は異物混入の判断ができました。

これらの結果から、農薬製剤が飲料に混入した場合、1 L中に農薬製剤が200  $\mu$ L以上混入すれば、本手法で異物混入の判断が可能であるとわかりました。

### ■まとめ

本稿ではPESI-MS法を用いて、飲料に農薬製剤が混入しているか否かの判別を試みました。その結果、飲料により農薬の有効成分の検出限界には差が認められました。しかし、農薬の有効成分が検出されない場合でも、添加剤である界面活性剤に由来するイオンは感度よく検出されました。これにより、農薬の有効成分もしくは添加剤のイオンの両方を標的とした分析を行うことで、飲料1 L中に製品が200  $\mu$ L以上混入していればPESI-MS法により異物混入の判断が可能だと示されました。この結果から、本稿の手法は簡便な異物混入スクリーニング法として応用が期待されます。

#### 参考文献

- 1) Nakano, S.; Kamata, H.; Sasaki, N., et al. J. Mass Spectrom. Soc. Jpn., 67(2), 53-63, 2019.
- 2) 和田美暁ほか (in press) 「探針エレクトロスプレーイオン化質量分析の異物混入事案の適用」『法医学技術』

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。

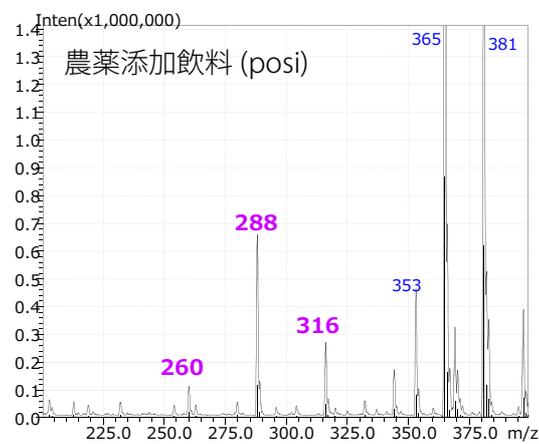
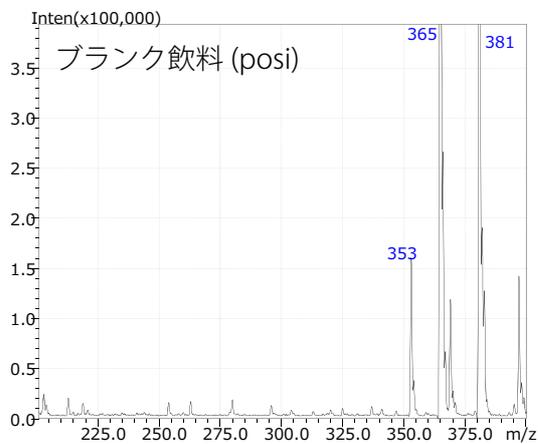


図1 農薬製剤Aが混入したミルクティーのMSスペクトル

表4 各飲料中の農薬製剤検出濃度

飲料	飲料に含まれる農薬製剤の濃度 (%)							
	農薬製剤A		農薬製剤B		農薬製剤C		農薬製剤D	
	グリホサート	界面活性剤	グリホサート	界面活性剤	グリホサート	界面活性剤	マラチオン	界面活性剤
蒸留水	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
麦茶	0.011	<0.001	0.02	0.008	0.02	0.01	<0.001	<0.001
炭酸飲料	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
スポーツドリンク	0.002	<0.001	0.002	<0.001	0.002	0.01	<0.001	<0.001
ミルクティー	0.02	<0.001	0.03	0.01	0.03	0.01	> 0.1	0.02