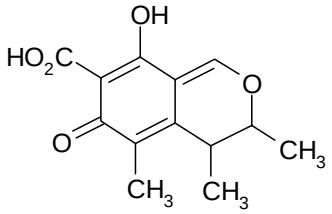
カビ毒シトリニンのLC/MS/MS分析

構造式



シトリニン（C13H14O5）
平均質量250.25
モノアイソトピック質量250.08

分析条件

装置：　2695セパレーションモジュール、
Quattro *micro* API
タンデムマス検出器、
2475デュアルλ蛍光検出器、
MassLynx™4.0
カラム：Xterra® 5μm RP18（4.6×250mm）

カラム温度：40°C
移動相A：0.05%TFA水溶液
移動相B：0.05%TFAアセトニトリル
グラジエント：57%B→95%B（6.5分）
ホールド3.5分
流速　：1mL/分
（カラム出口で4：1にスプリット、
0.2mL/分をMS/MSへ導入）
注入量　：20μL

検出（MS）：
イオン化　：ESI 正イオン化
キャピラリー電圧：1.0kV
脱溶媒ガス：800L/時（450°C）
イオン源温度：120°C
コーン電圧：28V
コリジョンエネルギー：18eV
検出（蛍光）：励起330nm、蛍光500nm

キーワード:

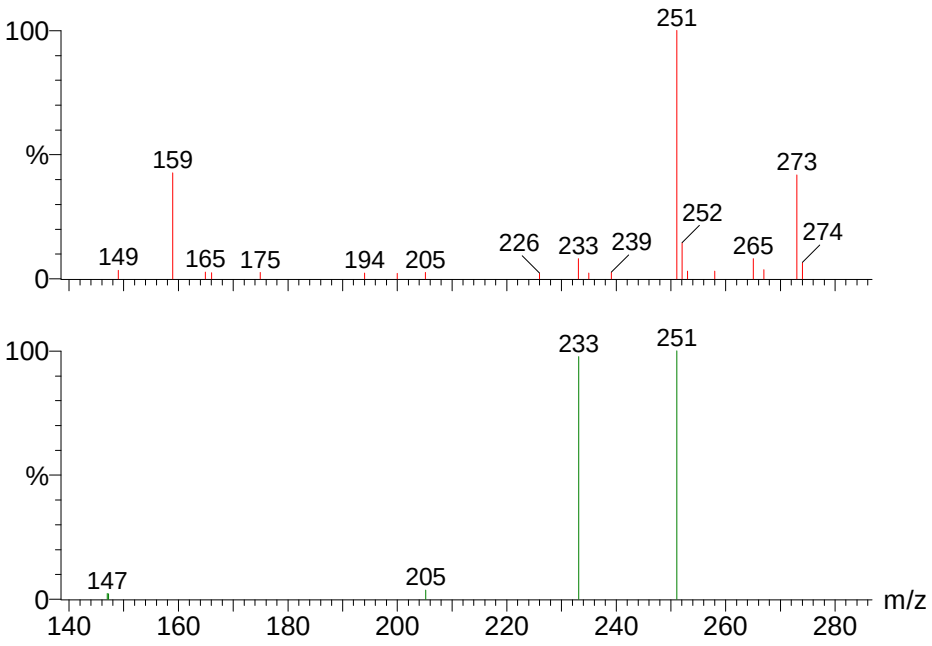
シトリニン
カビ毒
ESI
LC/MS/MS
Quattro *micro* API

MICROMASS®
MS TECHNOLOGIES

概要

カビが作り出す代謝産物のうちで、人や動物に対して有害な作用を示す化学物質のことを総称してカビ毒と呼んでいます。カビ毒として確認されているものは、現在300種類以上報告されていますが、シトリニンは、ペニシリウム・シトリナム（Penicilliu citrinum）、ペニシリウム・ビリディカータム（Penicilliu viridicatum）などのカビによってつくられるカビ毒で、腎細尿管上皮変性を起こすことが知られています。
またペニシリウム・シトリナムは米に寄生して黄変させ、いわゆる黄変米の原因ともなっています。
紅麹は一般の麹と異なり鮮やかな紅色をしているので紅麹とよばれています。紅麹の原料菌（Monascus属菌)には古くから多数の種類が知られており、その種或いは菌株によっ異なった特性を示します。種類によっては、シトリニン(Citrinin)などを生産するものもあるので、食品として安全性を保証してあることが大変重要です。

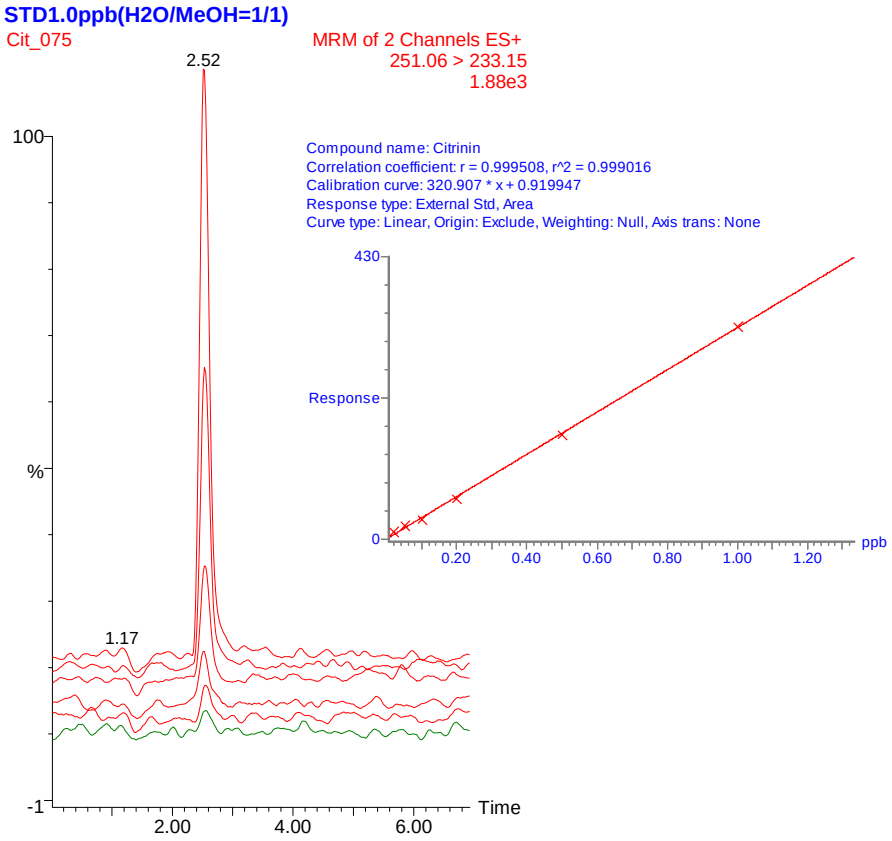
図1　シトリニンのマススペクト



上段はシトリニンのイオン化状態を確認するためにESI正イオン化法により、マススペクトルを測定したものです。シトリニンにプロトンが付加した m/z 251 がベースピークイオンとして検出されています。また、ナトリウムが付加した m/z 273 も観測されました。
下段はm/z 251 を選択して、プロダクトイオンスキャンを行なったものです。（MH＋－H2O）m/z 233 、（MH＋－H2O－CO ）m/z 205 などが検出されました。

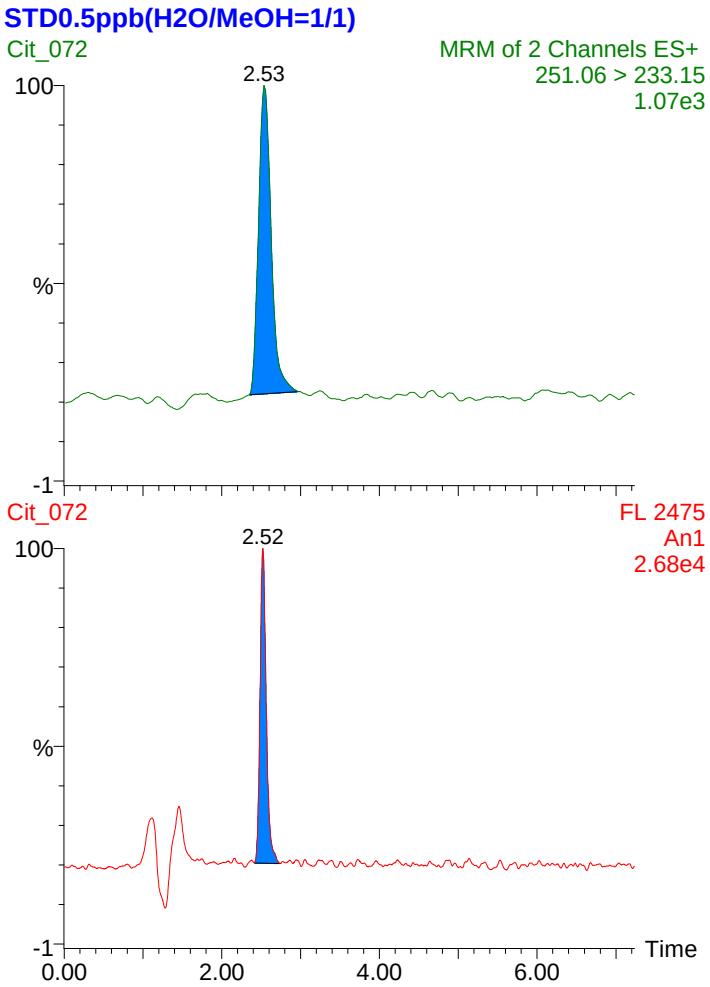
図2はシトリニンのダイナミックレンジと検出の直線性です。0.02～1.0ng/mLまでの範囲で良好な直線性を示しています。MRMでは、プリカーサイオンを m/z 251 、プロダクトイオンを m/z 233 としました。クロマトグラムからも判りますように、低濃度から高濃度まで再現性の良い保持時間でピークが溶出されています。

図2 シトリニンのダイナミックレンジと検出の直線性 (0.02～1.0ng/mL)



シトリニンはHPLC蛍光検出でも測定できます。図3はタンデムマス検出器と蛍光検出器の同時検出を行なった例です。HPLC蛍光検出法とタンデムマス検出器を併用することで、より高感度高精度な測定が可能となります。

図3 タンデムマス検出器と蛍光検出器の同時検出



日本ウォーターズ株式会社

本社：東京都品川区北品川1-3-12 第5小池ビル
TEL:03-3471-7191 FAX:03-3471-7118