

## デメトン-S-メチル及びオキシデメトンメチル試験法（農産物）

### 1. 分析対象化合物

デメトン-S-メチル

オキシデメトンメチル（別名：デメトン-S-メチルスルホキシド）

### 2. 適用食品

農産物

### 3. 装置

液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計（LC-MS/MS）

### 4. 試薬、試液

次に示すもの以外は、総則の3に示すものを用いる。

チオ尿素 チオ尿素（特級）

グラファイトカーボン/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム（500 mg/500 mg） 内径12～13 mmのポリプロピレン製のカラム管に、上層にグラファイトカーบอนを、下層にエチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルを各500 mg充てんしたもの又はこれと同等の分離特性を有するものを用いる。

デメトン-S-メチル標準品 本品はデメトン-S-メチル98%以上を含む。

オキシデメトンメチル標準品 本品はオキシデメトンメチル98%以上を含む。

### 5. 試験溶液の調製法

#### 1) 抽出

##### ① 穀類、豆類及び茶の場合

穀類及び豆類の場合は試料10.0 g、茶の場合は試料5.00 gを量り採り、0.2 w/v%チオ尿素溶液20 mLを加え、30分間放置する。

これにアセトン100 mLを加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過する。ろ紙上の残留物にアセトン50 mLを加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過する。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に200 mLとする。

この溶液から正確に20 mLを分取し、40℃以下で5 mL以下に濃縮する。これに塩化ナトリウム1 gを加えて溶解した後、多孔性ケイソウ土カラム（5 mL保持用）に注入する。このカラムを約10分間放置した後、酢酸エチル40 mLを注入し、溶出液を40℃以下で濃縮し、溶媒を除去する。残留物に*n*-ヘキサン20 mLを加え、*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル20 mLずつで2回振とう抽出する。抽出液を合わせ、40℃以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物にアセトニトリル及びトルエン（3：1）混液2 mLを加えて溶かす。

##### ② 果実及び野菜の場合

試料を正確に量り、重量比で等量の0.2 w/v%チオ尿素溶液を加えホモジナイズした後、試料20.0 gに相当する量を量り採る。

これにアセトン100 mLを加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過する。ろ紙上の残留物にアセトン50 mLを加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過する。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に200 mLとする。

この溶液から正確に20 mLを分取し、40℃以下で5 mL以下に濃縮する。これに塩化ナトリウム1 gを加えて溶解した後、多孔性ケイソウ土カラム（5 mL保持用）に注入する。このカラムを約10分間放置した後、酢酸エチル40 mLを注入し、溶出液を40℃以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物にアセトニトリル及びトルエン（3：1）混液2 mLを加えて溶かす。

#### 2) 精製

グラファイトカーボン/エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム (500 mg/500 mg) に、アセトニトリル及びトルエン (3 : 1) 混液10 mLを注入し、流出液は捨てる。このカラムに1) で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン (3 : 1) 混液12 mLを注入して負荷液を含む全溶出液を採り、40℃以下で濃縮して溶媒を除去する。この残留物に水及びメタノール (4 : 1) 混液を加えて溶かし、穀類及び豆類の場合は正確に2 mL、茶の場合は正確に1 mL、果実及び野菜の場合は正確に4 mLとしたものを試験溶液とする。

## 6. 検量線の作成

デメトン-*S*-メチル標準品及びオキシデメトンメチル標準品をそれぞれメタノールに溶解して標準原液を調製する。各標準原液を適宜混合して水及びメタノール (4 : 1) 混液で希釈した溶液を数点調製し、それぞれLC-MS/MSに注入し、ピーク高法又はピーク面積法で検量線を作成する。なお、本法に従って試験溶液を調製した場合、試料中0.01 mg/kgに相当する試験溶液中濃度は0.005 mg/Lである。

## 7. 定量

試験溶液をLC-MS/MSに注入し、6. の検量線でデメトン-*S*-メチル及びオキシデメトンメチルの各含量を求める。

## 8. 確認試験

LC-MS/MSにより確認する。

## 9. 測定条件

(例)

カラム：オクタデシルシリル化シリカゲル (内径2.0 mm、長さ150 mm、粒子径3 µm)

カラム温度：40℃

移動相：5 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及び5 mmol/L酢酸アンモニウム・メタノール溶液の混液 (4 : 1) から (1 : 99) までの濃度勾配を10分間で行い、(1 : 99) で10分間保持する。

イオン化モード：ESI (+)

主なイオン (*m/z*) :

デメトン-*S*-メチル：プリカーサーイオン 231、プロダクトイオン 89、61

オキシデメトンメチル：プリカーサーイオン 247、プロダクトイオン 169、109

注入量：3 µL

保持時間の目安：デメトン-*S*-メチル：8分

オキシデメトンメチル：5分

## 10. 定量限界

デメトン-*S*-メチル：0.01 mg/kg

オキシデメトンメチル：0.01 mg/kg

## 11. 留意事項

### 1) 試験法の概要

デメトン-*S*-メチル及びオキシデメトンメチルを試料からチオ尿素存在下アセトンで抽出し、多孔性ケイソウ土カラムで酢酸エチルに転溶する。アセトニトリル/ヘキサン分配により脱脂した後、グラファイトカーボン/エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムで精製し、LC-MS/MSで定量及び確認する方法である。

### 2) 注意点

- ① 濃縮後の抽出液に塩化ナトリウム1 gを加えて溶解する際には、超音波洗浄機にかけながら行うなど、十分に飽和させる必要がある。添加する塩化ナトリウムが多すぎる場合は減らしてもよいが、十分に飽和する量を加える。
- ② 多孔性ケイソウ土カラムによる転溶操作は、溶出液の流速が速いと水分が溶出することから、流速を5 mL/分以下に調整する。カラムの出口にストップバルブ（テフロン製など汚染の可能性の少ない材質のものを使用する）をつけて調節すると良い。
- ③ 果実・野菜の場合についても、必要に応じてアセトニトリル/ヘキサン分配を追加するとよい。
- ④ 多孔性ケイソウ土カラムに負荷した後の容器を酢酸エチル5 mLで2回洗い込み、さらに30 mLで洗い込むと良い。洗い込む際に付着物があれば、必要に応じて適量の無水硫酸ナトリウムを加えて超音波洗浄機にかけながら洗い込むと良い。試料によっては濃縮の際に容器の内側に強固な付着物が認められることがあり、無水硫酸ナトリウムはこれを分散させるために使用する。
- ⑤ 分析操作中にデメトン-S-メチルのオキシデメトンメチル、更に、デメトン-S-メチルスルホンに変換する場合があるので、必要に応じてデメトン-S-メチル標準品を用いて添加回収試験を実施し、これらへの変換がないことを確認すること。
- ⑥ デメトン-S-メチル、オキシデメトンメチル及びデメトン-S-メチルスルホンのLC-MS/MS測定で、試験法開発時に使用したイオンを以下に示す。
  - ・デメトン-S-メチル
    - 定量イオン ( $m/z$ ) : プリカーサーイオン 231、プロダクトイオン 89
    - 定性イオン ( $m/z$ ) : プリカーサーイオン 231、プロダクトイオン 61
  - ・オキシデメトンメチル
    - 定量イオン ( $m/z$ ) : プリカーサーイオン 247、プロダクトイオン 169
    - 定性イオン ( $m/z$ ) : プリカーサーイオン 247、プロダクトイオン 109
  - ・デメトン-S-メチルスルホン
    - 定量イオン ( $m/z$ ) : プリカーサーイオン 263、プロダクトイオン 169
    - 定性イオン ( $m/z$ ) : プリカーサーイオン 263、プロダクトイオン 109
- ⑦ 試験法開発時に検討した食品：玄米、大豆、ばれいしょ、ほうれんそう、キャベツ、りんご、オレンジ、茶

## 12. 参考文献

上野英二ら、LC-MSによる農産物中デメトン-S-メチル、オキシデメトンメチルおよびデメトン-S-メチルスルホンの分析、食衛誌、**50**、64-69 (2009)

## 13. 類型

C