

# LC/MS/MSを用いたオキシテトラサイクリン、シプロフロキサシン およびエンロフロキサシンの分析

サーモエレクトロン株式会社 C&MS 応用技術部  
編集発行：サーモエレクトロン株式会社 マーケティング部

LCMS05002

## Key Words

- 合成抗菌剤
- LC/MS/MS

## はじめに

日本は世界有数の食品輸入大国です。鶏肉・牛肉などの畜産物、エビ・ウナギ・サケなどの水産物、その他農産物など様々な食品を輸入しています。それらに使用された可能性のある抗菌剤・抗生物質・農薬の多くは厚生労働省が改定する食品衛生法で、2006年施行予定のポジティブリスト制に規定される運びです。

ここでは中国産のウナギやスッポンで検出され問題になったオキシテトラサイクリン、シプロフロキサシン、エンロフロキサシンの定量について四重極型LC/MS/MSで検討しました。

## 分析条件

### 標準サンプル

水/メタノール(=8/2) 0.1%酢酸溶液にて希釈し、0.01、0.05、0.1、1.0、10ppbになるよう混合標準液を調整し、以下の条件にて、各濃度6回づつ測定し直線性および再現性について確認しました。

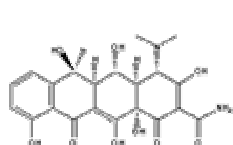
### HPLC : Surveyor (MS用高性能ポンプ仕様)

カラム : Hypersil GOLD 50 x 2.1mm, 5 μm  
移動相 : A) 0.1% Formic acid aq.  
          B) 0.1% Formic acid in MeOH  
グラジェント : 10% B → 80% B in 3min  
注入量 : 5.0 μl  
流速 : 200 μl/min  
カラム温度 : 室温

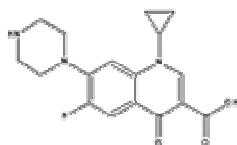
### MS : TSQ Quantum Discovery

イオン化法 : 正イオン ESI  
スプレー電圧 : 4500V  
シーガス : 50  
Aux ガス : 30  
加熱キャピラリー温度 : 350°C  
Source CID : 7V  
SRM 条件 :  
332.11 → 314.15, Collision Energy: 24V (シプロフロキサシン)  
360.11 → 316.18, Collision Energy: 20V (エンロフロキサシン)  
461.16 → 426.18, Collision Energy: 18V (オキシテトラサイクリン)

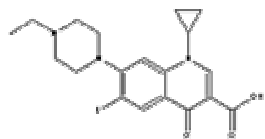
## 構造



Oxytetracycline  
C22H24N2O9  
MW 460



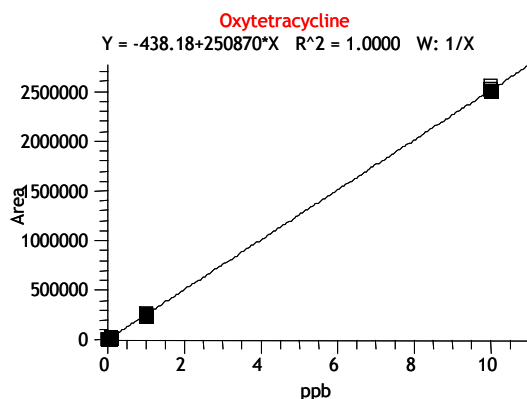
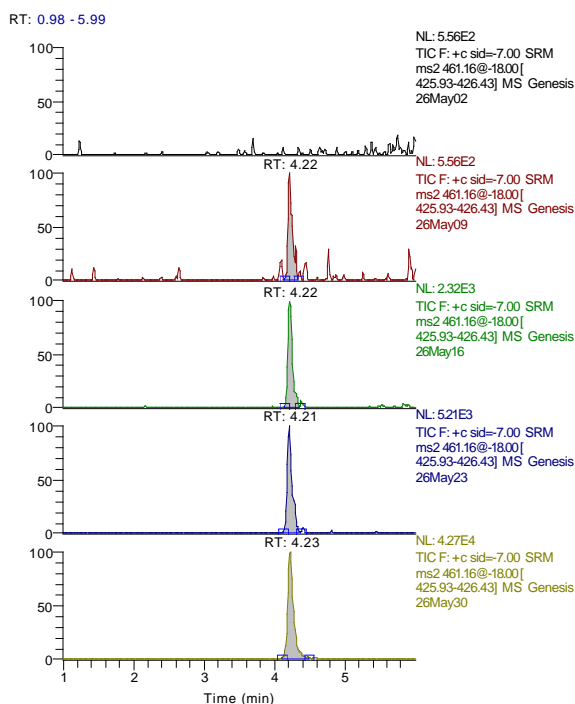
Ciprofloxacin  
C17H18FN3O3  
MW 331



Enrofloxacin  
C19H22FN3O3  
MW 359

## オキシテトラサイクリン： 標準サンプル 5.0 μl 注入の分析結果

ここでは例としてオキシテトラサイクリン標準サンプル 5.0 μl 注入でのSRMクロマトグラム、検量線、定量計算結果を示します。シプロフロキサシン、エンロフロキサシンでも同等以上の結果が得られています。



Sample	RT	Area	Calc. Amount	Spec. Amount	% Diff
26May02	N/A	N/A	N/A	0.000 ppb	0.00
26May09	4.22	2122	0.010 ppb	0.010 ppb	2.04
26May16	4.22	11520	0.048 ppb	0.050 ppb	-4.67
26May23	4.21	25055	0.102 ppb	0.100 ppb	1.62
26May30	4.23	253225	1.011 ppb	1.000 ppb	1.11
26May37	4.23	2505592	9.989 ppb	10.000 ppb	-0.11

### 3化合物の各濃度での再現性 (n=6)

Concentration		0.01ppb	0.05ppb	0.1ppb	1.0ppb	10ppb
Ciprofloxacin	Area Average	6367	32926	68484	606590	6078890
	STDEV	722	2585	3711	11074	45853
	CV(%)	11.34	7.85	5.42	1.83	0.75
Enrofloxacin	Area Average	9137	43021	104186	888703	8439919
	STDEV	1635	5914	4627	17361	54647
	CV(%)	17.90	13.75	4.44	1.95	0.65
Oxytetracycline	Area Average	1947	12019	24601	255277	2523720
	STDEV	194	922	925	2756	16131
	CV(%)	9.96	7.67	3.76	1.08	0.64

### まとめ

Thermo Electron社の四重極型LC/MS/MS TSQ Quantum Discoveryを用いることで、オキシテトラサイクリン、シプロフロキサシン、エンロフロキサシンとも0.01 ppb から 10 ppb の範囲で感度・精度・正確度も良好に定量が可能でした。

LCMS05002

サーモエレクトロン株式会社

C&MS 営業本部  
応用技術部

横浜本社  
045-453-9192

大阪支店  
06-6863-1551

E-mail  
info-jp@thermo.com

[www.thermoelectron.jp](http://www.thermoelectron.jp)  
(日本)  
[www.thermo.com](http://www.thermo.com)  
(グローバル)

©2005 Thermo Electron Corporation. All trademarks are the property of Thermo Electron Corporation and its subsidiaries.

Specification, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

**Thermo**  
ELECTRON CORPORATION