

※本報告書は、試験法開発における検討結果を取りまとめたものであり、試験法の実施に際して参考として下さい。なお、報告書の内容と通知または告示試験法との間に齟齬がある場合には、通知または告示試験法が優先することをご留意下さい。

食品に残留する農薬等の成分である物質の 試験法開発事業報告書

キンクロラック試験法（農産物）

キンクロラック試験法の検討結果

1. 目的及び試験法の検討方針

キンクロラックはキノリンカルボン酸系の除草剤である。米国において米、小麦等に、EUにおいて米、小麦等に基準値が設定されているが、日本では農薬として登録されていない。ポジティブリスト制度導入に伴う暫定基準値が設定されており、農産物においてはキンクロラック及び代謝物Cが、畜産物にあつてはキンクロラックが規制の対象となっている。現行の食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法 キンクロラック試験法（農産物）（以下「通知試験法」という。）はキンクロラックのみを対象としており、代謝物Cは測定対象に含まれていない。

以上を考慮し、「薬事食品衛生審議会 食品衛生分科会報告書」に記載されている規制対象物質及び残留基準値案を踏まえ、定量限界0.01 mg/kgが測定可能な試験法の検討を行った。

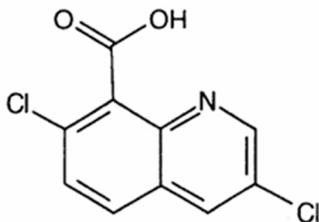
1) 規制対象物質

キンクロラック及びメチル3,7-ジクロロ-8-キノリンカルボキシレート（以下「代謝物C」という。）

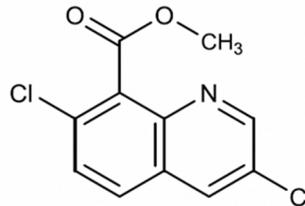
2. 分析対象化合物の構造式、物理化学的性質及び基準値等に関する情報

1) 構造式及び物理化学的性質

キンクロラック



代謝物C



キンクロラック

化学式：C₁₀H₅Cl₂NO₂、分子量：242.05

化学名（IUPAC）：3,7-dichloroquinoline-8-carboxylic acid

融点：274 °C

溶解性：水 > 61.5 mg/L (20 °C)

アセトン < 10 g/L (20~25 °C)

安定性：50 °Cで24か月間安定

(出典：The e-Pesticide Manual 17th ed.)

代謝物C

化学式：C₁₁H₇Cl₂NO₂、分子量：256.08

化学名：3,7-dichloro-8-quinolinecarboxylic acid methyl ester

外観：白色～ わずかにうすい黄褐色結晶

2) 基準値の一例

玄米：5 ppm

ブルーベリー：2 ppm

なたね：2 ppm

バジル（その他のハーブ）：0.5 ppm

[実験方法]

1. 試料

1) 購入先

都内のスーパーにて購入した。

2) 試料の採取方法

- ①玄米は425 μm の標準網ふるいを通るように粉砕し均一化した。
- ②ブルーベリー及びバジルは細切均一化した。
- ③なたねは2 mmのふるいを通るように粉砕し均一化した。

2. 試薬・試液

1) 標準品

キンクロラック標準品：純度98.3%（富士フィルム和光純薬製）

代謝物C標準品：純度99.4%（富士フィルム和光純薬製）

2) 試薬

アセトン：残留農薬試験用（関東化学製）

アセトニトリル、メタノール：高速液体クロマトグラフ用（関東化学製）

塩酸：試薬特級（小宗化学製）

ギ酸：試薬特級（関東化学製）

ケイソウ土：セライト545（関東化学製）

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム

：InertSep C18（充てん量 1,000 mg、ジーエルサイエンス製）

3) 標準溶液、試液の調製方法

①標準溶液の調製方法

標準原液：キンクロラック標準品及び代謝物C標準品各25 mgを精秤し、それぞれアセトンに溶解して50 mLに定容し、500 mg/Lの標準原液を調製した。なお、代謝物Cはキンクロラックとしての濃度に換算して標準原液を調製した。

検量線用混合標準溶液：キンクロラック標準原液及び代謝物Cを0.1 vol%塩酸及びメタノール（1：4）混液で希釈し、0.00005～0.003 mg/Lの濃度の混合標準溶液を調製した。

添加用混合標準溶液：キンクロラック標準原液及び代謝物Cをアセトンで希釈して0.1、0.2、20、40及び50 mg/Lの濃度の混合標準溶液を調製した。

②試液の調製方法

0.1 vol%塩酸及びメタノール（4：1）混液

0.1 vol%塩酸80 mL及びメタノール20 mLを混合した。

0.1 vol%塩酸及びメタノール（1：4）混液

0.1 vol%塩酸100 mL及びメタノール400 mLを混合した。

0.1 vol%塩酸

塩酸1 mLに水を加えて1000 mLとした。

1 vol%塩酸・アセトン溶液

塩酸10 mLにアセトンを加えて1000 mLとした。

0.1 vol%ギ酸

ギ酸1 mLに水を加えて1000 mLとした。

3. 装置

ホモジナイザー：ウルトラタラックスT-25ベーシック（イカ・ジャパン製）

ロータリーエバポレーター：R-200（柴田科学製）等

LC-MS/MS

	型式	会社
MS 装置	LC/MS-8050	島津製作所
LC 装置	Nexera X2 (LC3-AD)	島津製作所
解析ソフト	LabSolutions LCMS	島津製作所

4. 測定条件

LC 条件																														
カラム	InertSustain C18 サイズ：内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 5 μm 会社：ジーエルサイエンス																													
移動相流速 (mL/min)	0.2																													
注入量 (μL)	10																													
カラム温度 (°C)	40																													
移動相	A液：0.1 vol%ギ酸 B液：アセトニトリル																													
グラジエント条件	<table border="1"> <thead> <tr> <th>時間 (分)</th> <th>A液 (%)</th> <th>B液 (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.00</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>6.00</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>10.00</td> <td>20</td> <td>80</td> </tr> <tr> <td>15.00</td> <td>20</td> <td>80</td> </tr> <tr> <td>15.01</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>20.00</td> <td>5</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>20.01</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>25.00</td> <td>60</td> <td>40</td> </tr> </tbody> </table>			時間 (分)	A液 (%)	B液 (%)	0.00	60	40	6.00	60	40	10.00	20	80	15.00	20	80	15.01	5	95	20.00	5	95	20.01	60	40	25.00	60	40
時間 (分)	A液 (%)	B液 (%)																												
0.00	60	40																												
6.00	60	40																												
10.00	20	80																												
15.00	20	80																												
15.01	5	95																												
20.00	5	95																												
20.01	60	40																												
25.00	60	40																												
MS 条件																														
測定モード	MS/MS、SRM（選択反応モニタリング）																													
イオン化モード	ESI (+)																													
キャピラリー電圧 (kV)	4.0																													
イオン化室温度 (°C)	350																													
脱溶媒ガス	窒素 10 L/min																													
コリジョンガス	アルゴン																													
定量イオン (m/z)	キンクロラック：242.1→161.1 [コーン電圧：15 (V)、コリジョンエネルギー：37 (V)] 代謝物 C：256.1→161.1 [コーン電圧：14 (V)、コリジョンエネルギー：39 (V)]																													
定性イオン (m/z)	キンクロラック：242.1→224.1 [コーン電圧：15 (V)、コリジョンエネルギー：15 (V)] 代謝物 C：256.1→196.1 [コーン電圧：14 (V)、コリジョンエネルギー：30 (V)]																													
保持時間 (min)	キンクロラック：5.3 代謝物 C：11.3																													

5. 定量

[実験方法] 2. 3) ①に従い調製した標準溶液10 μLをLC-MS/MSに注入し、得られたピーク面積か

ら絶対検量線法で検量線を作成した。試験溶液10 µLをLC-MS/MSに注入し、得られたピーク面積と作成した検量線からキククロラク及び代謝物Cの量を算出した。

6. 添加試料の調製

2. 3) で調製した添加用混合標準溶液を使用した。

玄米及びなたね（添加濃度：0.01 ppm相当）：1. 2) の試料10.0 gに添加用混合標準溶液0.1 mg/Lを1 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

ブルーベリー及びバジル（添加濃度：0.01 ppm相当）：1. 2) の試料20.0 gに添加用混合標準溶液0.2 mg/Lを1 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

玄米（添加濃度：5 ppm相当）：1. 2) の試料10.0 gに添加用混合標準溶液50 mg/Lを1 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

ブルーベリー（添加濃度：2 ppm相当）：1. 2) の試料20.0 gに添加用混合標準溶液40 mg/Lを1 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

バジル（添加濃度：0.5 ppm相当）：1. 2) の試料20.0 gに添加用混合標準溶液20 mg/Lを0.5 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

なたね（添加濃度：2 ppm相当）：1. 2) の試料10.0 gに添加用混合標準溶液20 mg/Lを1 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

7. 試験溶液の調製

キククロラク及び代謝物Cを試料から塩酸酸性下、アセトンで抽出し、オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムで精製した後、LC-MS/MSで定量及び確認する方法である。

1) 抽出

①玄米及びなたねの場合

1. 2) の試料10.0 gを200 mL遠沈管に量り採り、水20 mLを加えて30分間放置した。1 vol%塩酸・アセトン溶液100 mLを加え、ホモジナイズした後、ケイソウ土を厚さ約1 cmに敷いたろ紙（直径60 mm、No. 4、桐山製作所製）を用いて吸引ろ過した。ろ紙上の残留物に1 vol%塩酸・アセトン溶液50 mLを加えてホモジナイズした後、上記と同様にろ過した。得られたろ液を合わせて、1 vol%塩酸・アセトン溶液を加えて正確に200 mLとした。この溶液から正確に2 mLを分取し、0.1 vol%塩酸20 mLを加えた。

②ブルーベリー及びバジルの場合

1. 2) の試料20.0 gを200 mL遠沈管に量り採り、1 vol%塩酸・アセトン溶液100 mLを加え、ホモジナイズした後、ケイソウ土を厚さ約1 cmに敷いたろ紙（直径60 mm、No. 4、桐山製作所製）を用いて吸引ろ過した。ろ紙上の残留物に1 vol%塩酸・アセトン溶液50 mLを加えてホモジナイズした後、上記と同様にろ過した。得られたろ液を合わせて、1 vol%塩酸・アセトン溶液を加えて正確に200 mLとした。この溶液から正確に1 mLを分取し、0.1 vol%塩酸20 mLを加えた。

2) 精製

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム [Inert Sep C18 (1,000 mg)] にメタノール及び0.1 vol%塩酸各5 mLを順次注入し、流出液は捨てた。このカラムに1) で得られた溶液を注入した後、0.1 vol%塩酸及びメタノール (4 : 1) 混液10 mLで容器を洗いこみながら注入し、流出液は捨てた。次いで、0.1 vol%塩酸及びメタノール (1 : 4) 混液10 mLで容器を洗いこみながら注入し、溶出液を10 mLメスフラスコに採り、0.1 vol%塩酸及びメタノール (1 : 4) 混液で正確に10 mLとしたものを試験溶液とした。

[分析法フローチャート]

秤 取

| 玄米及びなたね：試料10.0 gに水20 mLを加え30分間放置

↓ バジル、ブルーベリー：試料20.0 g

1 vol%塩酸・アセトン溶液抽出

| 1 vol%塩酸・アセトン溶液100 mLを加え、ホモジナイズ

| 吸引ろ過

| 残留物に1 vol%塩酸・アセトン溶液50 mLを加え、ホモジナイズ

| 吸引ろ過

| ろ液を合わせ、1 vol%塩酸・アセトン溶液で正確に200 mLとする

↓ 抽出液2 mL分取（野菜及び果実は1 mL分取）

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム (1,000 mg) 精製

| メタノール及び0.1 vol%塩酸各5 mLでコンディショニング

| 分取液に0.1 vol%塩酸20 mLを加えて負荷

| 0.1 vol%塩酸及びメタノール(4:1)混液10 mLで洗浄

| 0.1 vol%塩酸及びメタノール(1:4)混液10 mLで溶出

↓ 0.1 vol%塩酸及びメタノール(1:4)混液で正確に10 mLとし、試験溶液とする

LC-MS/MS定量

10 µL注入

8. マトリックス添加標準溶液の調製

定量限界濃度添加の玄米、ブルーベリー、バジル、なたねはブランク試験溶液から1 mL分取し溶媒を除去した後、0.0001 mg/Lの標準溶液1 mLに溶解したものを、マトリックス添加標準溶液とした。

基準値濃度添加の玄米、ブルーベリー、バジル、なたねはブランク試験溶液から1 mL分取し溶媒を除去した後、0.002 mg/Lの標準溶液1 mLに溶解したものを、マトリックス添加標準溶液とした。

[結果及び考察]

1. 測定条件の検討

1) MS条件の検討

キンクロラックのESI (+) モード測定時のマススペクトルを図1に示した。その結果から、基準ピークとして242が得られたので、キンクロラックのプロトン付加分子 (m/z 242 [M+H]⁺) をプリカーサーイオンとした。また、 m/z 242をプリカーサーイオンとした場合のプロダクトイオンスペクトルを図2に示した。強度として m/z 161のプロダクトイオンが強く、次いで m/z 196であったが、 m/z 196はノイズが大きくS/N比は m/z 224の方が大きかったため、 m/z 161を定量用イオン、 m/z 224を定性用イオンとした。

代謝物CのESI (+) モード測定時のマススペクトルを図3に示した。その結果から、基準ピークとして256が得られたので、代謝物Cのプロトン付加分子 (m/z 256 [M+H]⁺) をプリカーサーイオンとした。また、 m/z 256をプリカーサーイオンとした場合のプロダクトイオンスペクトルを図4に示した。強度として m/z 161のプロダクトイオンが強く、次いで m/z 196であったため、 m/z 161を定量用イオン、 m/z 196を定性用イオンとした。

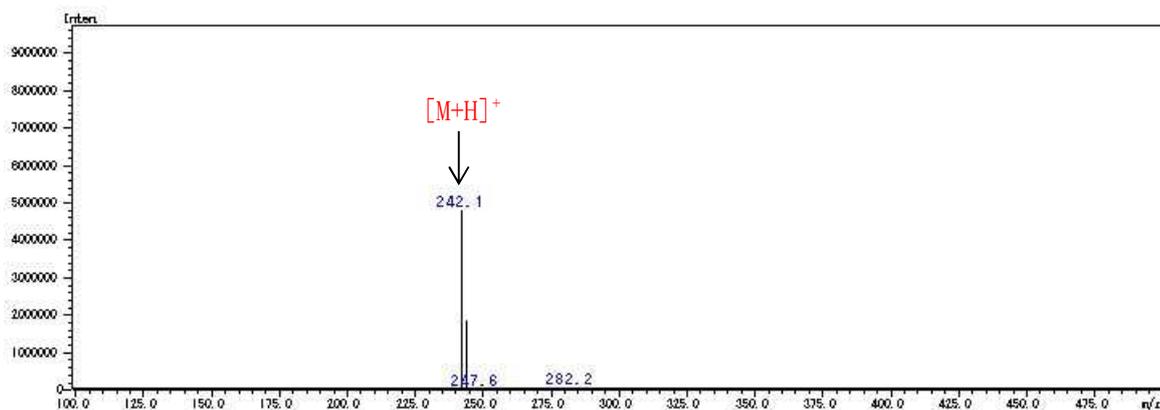


図1 キンクロラックのマススペクトル
 スキャン範囲：100～500 m/z
 測定条件：ESI (+)、CV=15 (CV：コーン電圧)

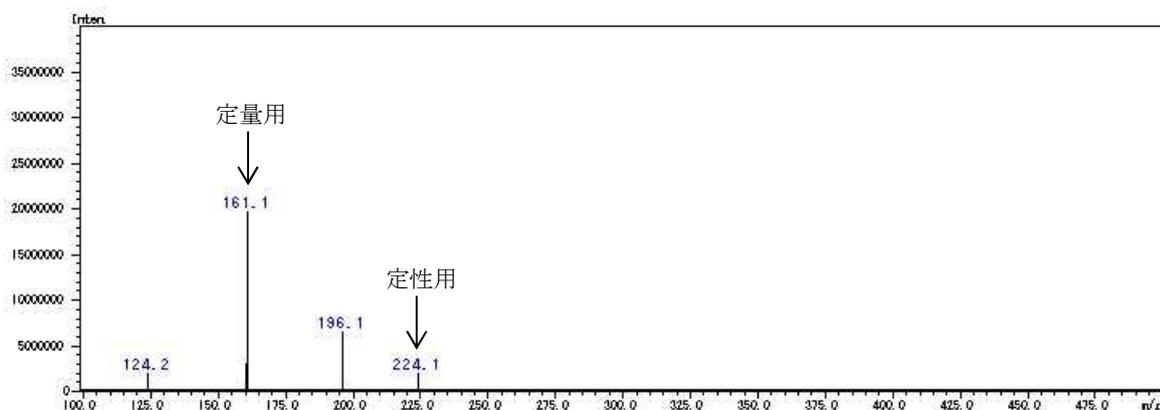


図2 キンクロラックのプリカーサーイオン m/z 242 のプロダクトイオンスペクトル(定量用及び定性用)
 スキャン範囲：100～500 m/z
 測定条件：ESI (+)、CV=15、CE=37 (CV：コーン電圧、CE：コリジョンエネルギー)

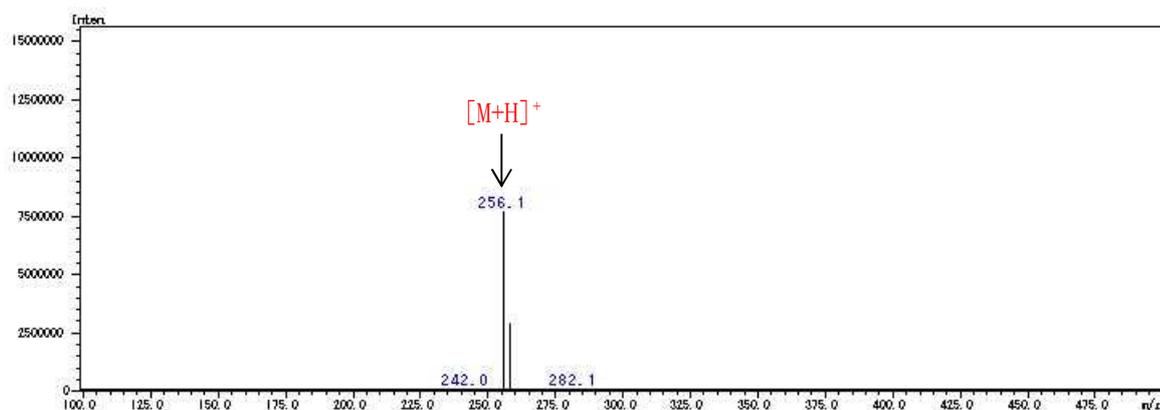


図3 代謝物 C のマススペクトル
 スキャン範囲：100～500 m/z
 測定条件：ESI (+)、CV=14 (CV：コーン電圧)

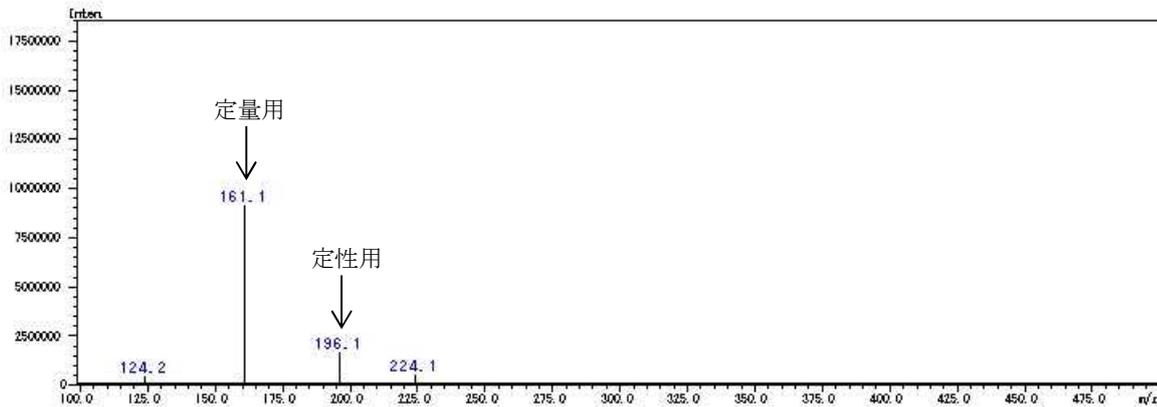


図4 代謝物Cのプリカーサーイオン m/z 256のプロダクトイオンスペクトル（定量用及び定性用）
スキャン範囲：100～500 m/z

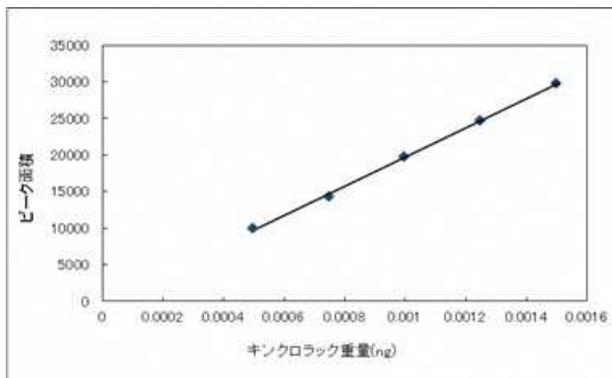
測定条件：ESI（+）、CV=14、CE=39（CV：コーン電圧、CE：コリジョンエネルギー）

2) LC 条件の検討

移動相に2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及び0.1 vol%ギ酸を用いて検討を行ったところ、0.1 vol%ギ酸の方が感度が良好であった。次に、用いる有機溶媒としてメタノール及びアセトニトリルで比較したところ、感度は同程度であったが、アセトニトリルの方が安定したベースラインが得られた。そのため、移動相として、アセトニトリル及び0.1 vol%ギ酸の混液を用いて検討を行ったところ、ピーク形状、分離、再現性及び感度のいずれも良好な結果が得られたので、分離カラムについてはInertSustain C18（内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 5 μ m）を、移動相についてはアセトニトリル及び0.1 vol%ギ酸溶液を用い、アセトニトリル及び0.1 vol%ギ酸（2：3）混液で6分間保持した後、アセトニトリル及び0.1 vol%ギ酸（2：3）混液から（4：1）混液までの濃度勾配を4分間で行い、（4：1）混液で5分間保持することとした。

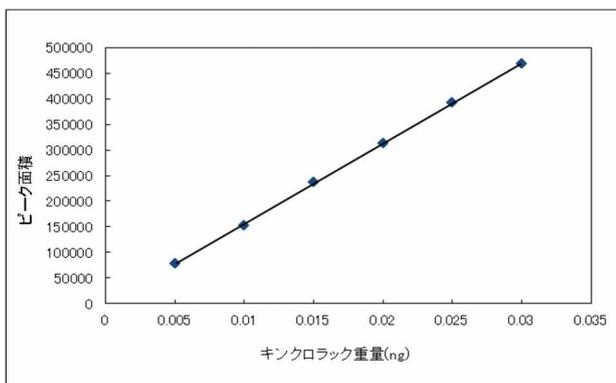
3) 検量線

図5にキンクロラックの検量線の例を示した。0.00005 mg/L（0.0005 ng）～0.00015 mg/L（0.0015 ng）及び0.0005 mg/L（0.005 ng）～0.003 mg/L（0.03 ng）の濃度範囲で作成した検量線の相関係数は、いずれも0.999以上であり良好な直線性を示した。また、図6に代謝物Cの検量線の例を示した。0.00005 mg/L（0.0005 ng）～0.00015 mg/L（0.0015 ng）及び0.0005 mg/L（0.005 ng）～0.003 mg/L（0.03 ng）の濃度範囲で作成した検量線の相関係数は、いずれも0.999以上であり良好な直線性を示した。



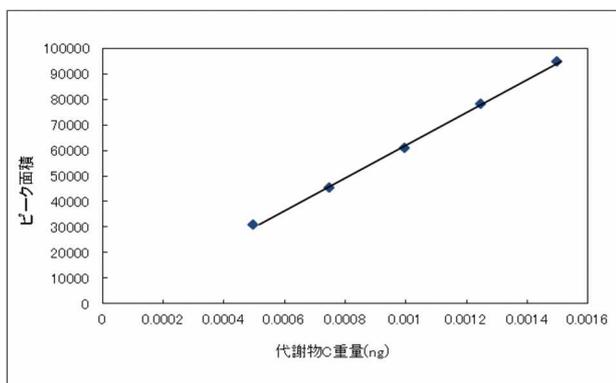
データ処理装置設定条件の一例
 データ処理ソフト（メーカー）：LabSolutions LCMS
 （島津製作所製）
 ピークの定量方法：ピーク面積法
 検量線の種類：最小二乗法
 検量線基準ピークの重量：0.0005 ng～0.0015 ng
 傾き (a) : a=19985200
 切片 (b) : b=278.6
 R : 0.999

図5-1 キンクロラック検量線例（ m/z 242→161）



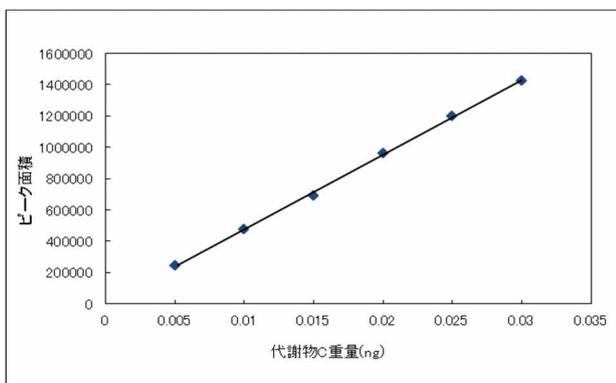
データ処理装置設定条件の一例
 データ処理ソフト (メーカー) : LabSolutions LCMS
 (島津製作所製)
 ピークの定量方法 : ピーク面積法
 検量線の種類 : 最小二乗法
 検量線基準ピークの重量 : 0.005 ng~0.03 ng
 傾き (a) : a=15703782.86
 切片 (b) : b=-1309.533333
 R : 0.999

図 5-2 キंकロラック検量線例 (m/z 242→161)



データ処理装置設定条件の一例
 データ処理ソフト (メーカー) : LabSolutions LCMS
 (島津製作所製)
 ピークの定量方法 : ピーク面積法
 検量線の種類 : 最小二乗法
 検量線基準ピークの重量 : 0.0005 ng~0.0015 ng
 傾き (a) : a=64201200
 切片 (b) : b=-2190
 R : 0.999

図 6-1 代謝物 C 検量線例 (m/z 256→161)



データ処理装置設定条件の一例
 データ処理ソフト (メーカー) : LabSolutions LCMS
 (島津製作所製)
 ピークの定量方法 : ピーク面積法
 検量線の種類 : 最小二乗法
 検量線基準ピークの重量 : 0.005 ng~0.03 ng
 傾き (a) : a=47580217.14
 切片 (b) : b=607.8666667
 R : 0.999

図 6-2 代謝物 C 検量線例 (m/z 256→161)

4) 定量限界

定量限界の算出結果を以下に示した。

①玄米及びなたねの場合

$$0.01 \text{ mg/kg} [(10 \text{ mL}/0.1 \text{ g}^{*1}) \times (0.001 \text{ ng}/10 \text{ } \mu\text{L})]$$

$$*1 \quad 10.0 \text{ g} \times 2 \text{ mL}/200 \text{ mL}$$

②ブルーベリー、バジルの場合

$$0.01 \text{ mg/kg} [(10 \text{ mL}/0.1 \text{ g}^{*2}) \times (0.001 \text{ ng}/10 \text{ } \mu\text{L})]$$

$$*2 \quad 20.0 \text{ g} \times 1 \text{ mL}/200 \text{ mL}$$

2. 試験溶液調製法の検討

1) 溶解性について

キンクロラクの現通知試験法では抽出溶媒にアセトンを用いている。今回、代謝物 C も規制対象となっていることから、代謝物 C のアセトンの溶解性を確認するとともに、キンクロラクと代謝物 C のその他の溶媒（アセトニトリル、メタノール、1 vol%塩酸・アセトン溶液、1 vol%ギ酸・アセトン溶液及び 0.1 vol%アンモニア水・アセトン溶液）への溶解性も確認した。なお、評価は標準溶液を一度乾固させた後、各溶媒での再溶解性を確認する方法とした。結果を表 1 に示した。代謝物 C はいずれの溶媒にも十分溶解したが、キンクロラクはアセトン、アセトニトリル及び 0.1 vol%アンモニア水・アセトン溶液では溶解が不十分であった。

表 1 各溶媒での再溶解率 (%)

	アセトン	メタノール	アセトニトリル	1 vol% 塩酸・アセト ン 溶液	1 vol% ギ酸・アセト ン 溶液	0.1 vol% アンモニア水・ アセトン溶液
キンクロラク	12	107	69	105	90	28
代謝物C	94	95	113	91	96	102

キンクロラク及び代謝物Cのメタノールで調製した0.01 mg/L標準溶液1 mLを分取、乾固した後、各溶媒1 mLで再溶解した結果

2) 標準溶液について

①保存安定性

キンクロラク及び代謝物Cの標準原液及び検量線作成用標準溶液の安定性について確認した。アセトンを用いて調製した直後の標準原液と6か月冷蔵保存した標準原液とを比較したところ、キンクロラク及び代謝物Cいずれも安定であった。

次に、検量線作成用標準溶液の使用溶媒である0.1 vol%ギ酸及びメタノール（1：4）混液で調製したキンクロラク及び代謝物Cの各0.002 mg/L標準溶液について、3日間冷蔵保存した保存安定性を確認したところ、キンクロラクでわずかに減衰がみられた。結果を表2に示す。なお、キンクロラク及び代謝物C間での変換はみられなかった。

表2 3日間冷蔵保存した0.002 mg/L標準溶液中でのキンクロラク及び代謝物Cの残存率

	0.1 vol%ギ酸及びメタノール（1：4）混液	0.1 v o l % ギ酸
キンクロラク	85	
代謝物C	96	

及びメタノール（1：4）混液で調製した直後の0.002 mg/L標準溶液の面積値を100%として算出。なお、希釈はガラス製のメスフラスコ及び全量ピペットを用いて行った。

②ガラス容器への吸着について

2. 2) ①の結果より、キンクロラクのガラス容器への吸着の可能性を考えた。そこで、検量線作成用標準溶液としてキンクロラク及び代謝物C各0.002 mg/L標準溶液を0.1 vol%ギ酸及びメタノール（1：4）混液並びに0.1 vol%塩酸及びメタノール（1：4）混液それぞれで調製し、比較を行った。希釈操作はガラス製のメスフラスコ及び全量ピペットを用いて行い、ポリプロピレン製のメスフラスコ及びマイクロピペットを用いて調製したそれぞれの同濃度の標準溶液の面積値を100%とした場合

の応答値と比較した。結果を表3に示した。ガラス製の器具を用い、0.1 vol%ギ酸及びメタノール（1：4）混液で調製した標準溶液では、キンクロラックで減衰が見られたのに対し、ガラス製の器具を用い、0.1 vol%塩酸及びメタノール（1：4）混液で調製した標準溶液では、減衰は確認されなかった。

表3 ガラス製容器で調製した0.002 mg/L標準溶液中でのキンクロラック及び代謝物Cの応答値（%）

	0.1 vol%ギ酸及びメタノール (1：4) 混液	0.1 vol%塩酸及びメタノール (1：4) 混液
キンクロラック	83	103
代謝物C	99	101

ポリプロピレン製容器で調製した0.002 mg/L標準溶液の面積値を100%とした。

3) 抽出溶媒について

①抽出溶媒の選定

2. 1)の結果から、溶解性が良好であったメタノール、塩酸・アセトン溶液、ギ酸・アセトン溶液を抽出溶媒として用い、検討した。また、確認のためアセトンでの抽出も行った。

キンクロラック及び代謝物C各50 µgを添加し、30分間放置した玄米10 gに、水20 mLを加え30分放置した後、表4-1及び2の抽出条件でホモジナイズ抽出を行い、回収率の結果を同表に示した。

表 4-1 キンクロラックの回収率（%）

抽出条件	試行 1	試行 2	平均
アセトン 100 mL+50 mL	58	—	58
メタノール 100 mL+50 mL	85	88	87
0.5 vol%ギ酸・アセトン溶液 100 mL+50 mL	90	89	90
1 vol%塩酸・アセトン溶液 100 mL+50 mL	105	107	106

表 4-2 代謝物 C の回収率（%）

抽出条件	試行 1	試行 2	平均
アセトン 100 mL+50 mL	98	—	98
メタノール 100 mL+50 mL	105	115	110
0.5 vol%ギ酸・アセトン溶液 100 mL+50 mL	106	104	105
1 vol%塩酸・アセトン溶液 100 mL+50 mL	105	121	113

代謝物Cはいずれの抽出溶媒でも良好な回収率が得られたが、キンクロラックはアセトン、メタノール及び0.5 vol%ギ酸・アセトン溶液では十分な回収率が得られなかった。

②抽出溶媒の塩酸濃度の検討

2. 3) ①の検討結果より、キンクロラック及び代謝物C共に良好な回収率が得られた塩酸・アセトン溶液を抽出溶媒として用い、塩酸濃度を検討した。玄米10 gにキンクロラック及び代謝物C各50 µgを添加し、30分間放置した後、水20 mLを加えさらに30分放置し、0.05、0.1、0.5、1及び2.5 vol%塩酸・アセトン溶液各100 mL+50 mLでホモジナイズ抽出を行った結果を図7-1及び2に示した。

代謝物Cはいずれの塩酸濃度でも良好な回収率が得られた。一方、キンクロラックは0.5 vol%以上の濃度で十分な回収率が得られる結果となったため、抽出溶媒としては1 vol%塩酸・アセトン溶液を用いることとした。

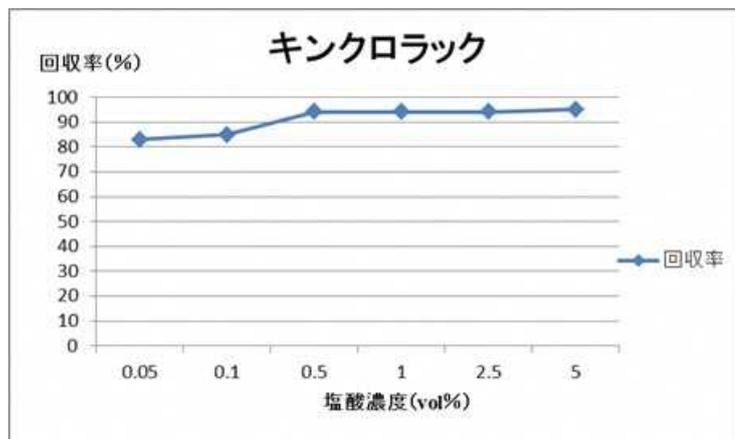


図7-1 キンクロラックの添加回収率

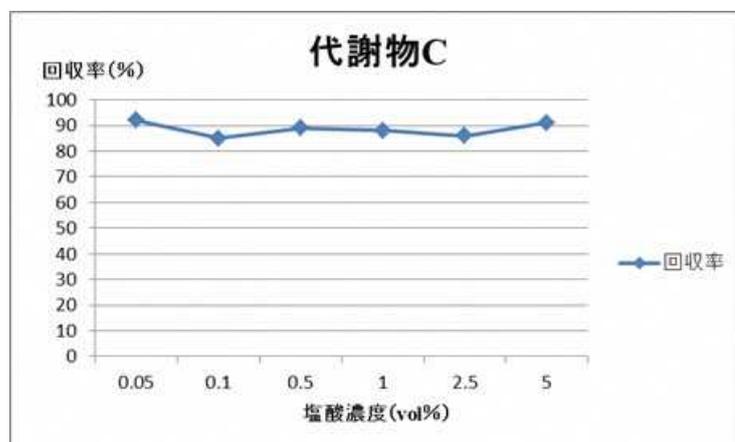


図7-2 代謝物Cの添加回収率

4) 脱脂方法の検討

①アセトニトリル/ヘキサン分配

脂溶性の妨害物質の除去を目的として、アセトニトリル/ヘキサン分配を検討した。各成分 1 μg を *n*-ヘキサン 30 mL に加えた後、*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 mL ずつで 3 回振とう抽出を行った結果を表 5 に示した。代謝物 C は *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 2 回で抽出できたが、キンクロラックは *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 3 回でも十分な抽出が得られなかったため不採用とした。

表 5 アセトニトリル/ヘキサン分配の検討 (%)

	<i>n</i> -ヘキサン飽和アセトニトリル			合計
	30 mL (1 回目)	30 mL (2 回目)	30 mL (3 回目)	
キンクロラック	18	16	19	53
代謝物 C	98	8	0	106

添加量 : 1 μg

②水/ヘキサン分配

次に、キンクロラックの溶解性からヘキサン洗浄を検討した。各成分 0.02 µg を水 10 mL に加えた後、*n*-ヘキサン 10 mL ずつで2回振とう抽出を行った結果を表6に示した。キンクロラックは*n*-ヘキサン洗浄が可能であったが、代謝物Cがヘキサン層に移行したため不採用とした。

表6 水/ヘキサン分配の検討 (%)

	ヘキサン		水	合計
	10 mL	10 mL	10 mL	
	(1回目)	(2回目)		
キンクロラック	0	3	99	102
代謝物C	85	tr	1	86

添加量：1 µg

5) 精製カラムの検討

①オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムの精製について

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムを用いた精製を検討した。InertSep C18 1,000 mgをメタノール及び0.1 vol%塩酸各5 mLで予備洗浄した後、各成分0.02 µgを0.1 vol%塩酸20 mLで負荷、溶出したときの溶出状況を表7-1及び2に示した。キンクロラック及び代謝物Cは0.1 vol%塩酸及びメタノール (2 : 3) 混液から溶出が始まり、0.1 vol%塩酸及びメタノール (1 : 4) 混液で溶出することを確認した。

表7-1 オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムからの溶出率 (%) ①

	0.1 vol%塩酸及びメタノール混液				メタノール	合計
	4 : 1	3 : 2	2 : 3	1 : 4		
溶出量 (mL)	10	10	10	10	10	
キンクロラック	0	0	82	10	0	92
代謝物C	0	0	38	66	0	104

InertSep C18 (充てん量1,000 mg) ジーエルサイエンス製

供試量：各0.02 µg

表7-1の結果から、InertSep C18 1,000 mgをメタノール及び0.1 vol%塩酸各5 mLで予備洗浄した後、各成分0.01 µgを0.1 vol%塩酸20 mLで負荷、0.1 vol%塩酸及びメタノール (4 : 1) 混液10 mLで洗浄した後、0.1 vol%塩酸及びメタノール (1 : 4) 混液5 mLずつ3回で溶出したときの溶出状況を表7-2に示した。キンクロラック及び代謝物Cは0.1 vol%塩酸及びメタノール (4 : 1) 混液では溶出せず、0.1 vol%塩酸及びメタノール (1 : 4) 混液10 mLで溶出した。

表7-2 オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムからの溶出率 (%) ②

	0.1 vol%塩酸	0.1 vol%塩酸及びメタノール混液			合計	
		(4 : 1)	(1 : 4)	(1 : 4)		
溶出量 (mL)	10	10	0-5	5-10	10-15	
キンクロラック	0	0	95	3	0	98
代謝物C	0	0	95	3	0	98

InertSep C18 (充てん量1,000 mg) ジーエルサイエンス製

供試量：各0.01 µg

また、なたね0.2 g相当共存下での溶出状況を表7-3に示した。なお、試料共存下での溶出確認は、抽出液2 mLの分取に0.1 vol%塩酸20 mLを加えての実際の試験フローを意識して実施し、溶出状況に違いがないことを確認した。

表 7-3 試料共存下でのオクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムからの溶出率 (%)

	0.1 vol%塩酸	0.1 vol%塩酸及びメタノール混液		合計	
		(4 : 1)	(1 : 4)		
溶出量 (mL)	20	10	0-10 10-20		
キンクロラク	0	0	105	0	105
代謝物C	0	0	103	0	103

InertSep C18 (充てん量1,000 mg) ジーエルサイエンス製
 供試量 : 各0.02 µg、なたね共存下

②その他の精製カラム検討

その他のカラムとして、アミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラム、エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲルミニカラム、トリメチルアミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラムを用いた精製を検討した。それぞれのカラムを5 vol%ギ酸・アセトン溶液10 mLで予備洗浄した後、キンクロラク及び代謝物C各0.2 µgを0.5 vol%ギ酸・アセトン溶液4 mLで負荷した後、5 vol%ギ酸・アセトン溶液で溶出したときの溶出状況を表8-1、8-2及び8-3に示した。キンクロラク及び代謝物Cともに5 vol%ギ酸・アセトン溶液10 mLで溶出したが、オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムによる精製のみで測定が可能であったためアミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラム、エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲルミニカラム及びトリメチルアミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラムによる精製は省略した。

表8-1 アミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラムからの溶出状況 (%)

溶出量 (mL)	5 vol%ギ酸・アセトン溶液		合計
	0-10	10-20	
キンクロラク	117	0	117
代謝物C	103	0	103

InertSep NH2 (充てん量1,000 mg) 、ジーエルサイエンス製
 供試量 : 0.2 µg

表8-2 エチレンジアミン-*N*-プロピルシリル化シリカゲルミニカラムからの溶出状況 (%)

溶出量 (mL)	5 vol%ギ酸・アセトン溶液		合計
	0-10	10-20	
キンクロラク	102	0	102
代謝物C	97	0	97

InertSep Slim-J PSA (充てん量500 mg) 、ジーエルサイエンス製
 供試量 : 0.2 µg

表8-3 トリメチルアミノプロピルシリル化シリカゲルミニカラムからの溶出状況 (%)

溶出量 (mL)	5 vol%ギ酸・アセトン溶液		合計
	0-10	10-20	
キंकロラック	109	0	109
代謝物C	105	0	105

InertSep SAX (充てん量1,000 mg)、ジーエルサイエンス製
 供試量：0.2 µg

3. 添加回収試験

玄米、ブルーベリー、バジル、なたねの4食品を用いて、[実験方法] 7. 試験溶液の調製に従って添加回収試験を実施した。

添加回収試験における回収率100%相当の溶媒標準溶液、各食品のブランク試料及び添加試料の代表的なクロマトグラムを図8に示した。また、各食品のブランク試料のスクラン測定による代表的なトータルイオンクロマトグラムを図9に示した。

1) 選択性

選択性の結果を表9に示した。検討した何れの試料においてもキंकロラック及び代謝物Cの定量を妨害するようなピークは認められず、選択性は良好であった。

表9 選択性の評価

No.	分析対象化合物	食品名	定量限界 (mg/kg)	基準値 (ppm)	妨害ピークの許容範囲の評価		ピーク面積 (高さ) ¹⁾						選択性の評価 ³⁾	備考			
					評価濃度 (ppm)	評価基準	面積又は高さの別	ブランク			マトリクス添加標準溶液 ²⁾						
								n=1	n=2	平均 (a)	n=1	n=2			平均 (b)	面積 (高さ) 比 (a)/(b)	
1	キंकロラック	玄米	0.01	5.	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0	0	0	17082	17357	17220	0.000	○	
					基準値	5.	< 0.100	面積	0	0	0	322868	322060	322464	0.000	○	
		ブルーベリー	0.01	2.	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0	0	0	16884	16464	16674	0.000	○	
					基準値	2.	< 0.100	面積	0	0	0	327801	327062	327432	0.000	○	
		バジル	0.01	0.5	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0	0	0	16253	16278	16266	0.000	○	
					基準値	0.5	< 0.100	面積	0	0	0	338925	324627	331776	0.000	○	
なたね	0.01	2.	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0	0	0	15079	15883	15481	0.000	○			
			基準値	2.	< 0.100	面積	0	0	0	332959	321573	327266	0.000	○			
2	代謝物C	玄米	0.01	5.	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0	0	0	51377	51832	51605	0.000	○	
					基準値	5.	< 0.100	面積	0	0	0	974915	939552	957234	0.000	○	
		ブルーベリー	0.01	2.	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0	0	0	50733	51028	50881	0.000	○	
					基準値	2.	< 0.100	面積	0	0	0	958944	927685	943315	0.000	○	
		バジル	0.01	0.5	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0	0	0	47632	49562	48597	0.000	○	
					基準値	0.5	< 0.100	面積	0	0	0	954154	972764	963459	0.000	○	
なたね	0.01	2.	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0	0	0	48763	50063	49413	0.000	○			
			基準値	2.	< 0.100	面積	0	0	0	949536	928357	938947	0.000	○			

2) 真度、精度及び定量限界

真度及び併行精度の検討結果を表10に示した。キंकロラックの真度は87.4~111.3%、併行精度は0.8~7.2%であり、目標値を十分に満たした。キंकロラックのS/N比の平均値は79.2~137.1でありS/N≥10を十分に満たした。代謝物Cの真度は91.0~102.8%、併行精度は2.5~7.4%であり、目標値を十分に満たした。代謝物CのS/N比の平均値は181.4~377.1でありS/N≥10を十分に満たした。

表10 真度、精度及び定量限界の評価

No.	分析対象化合物	食品名	定量限界 (mg/kg)	基準値 (ppm)	添加濃度 (ppm)	定量限界の評価 ¹⁾	検量線			回収率 (%)					真度 (%)	併行精度 (RSD%)	S/N ²⁾			備考
							傾き	切片	r ² 値	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5			Max.	Min.	平均値	
1	キンクロラク	玄米	0.01	5.	0.01	S/N	21018000	261	0.9969	90.9	95.8	93.7	102.0	87.4	94.0	5.8	124.9	81.6	103.3	
			0.01	5.	5.	-	16472330	-2259	0.9984	102.9	94.7	96.7	93.1	98.4	97.1	3.9	-	-	#VALUE!	
		ブルーベリー	0.01	2.	0.01	S/N	19985200	-279	0.9992	105.1	95.4	98.2	98.6	104.9	100.4	4.3	119.9	38.5	79.2	
			0.01	2.	2.	-	15703780	-1310	0.9997	96.0	90.8	97.0	103.8	96.5	96.8	4.8	-	-	#VALUE!	
		バジル	0.01	0.5	0.01	S/N	19985200	-279	0.9992	116.5	103.7	112.8	117.4	106.2	111.3	5.5	114.9	94.5	104.7	
			0.01	0.5	0.5	-	19569300	2485	0.9985	96.4	95.4	94.8	94.4	94.7	95.1	0.8	-	-	#VALUE!	
なたね	0.01	2.	0.01	S/N	16610800	896	0.9964	98.3	84.6	84.9	82.3	86.8	87.4	7.2	148.3	125.8	137.1			
	0.01	2.	2.	-	18070190	5517	0.9972	94.7	90.0	100.6	103.2	105.6	98.8	6.4	-	-	#VALUE!			
2	代謝物C	玄米	0.01	5.	0.01	S/N	64201200	-2190	0.9987	97.8	83.2	89.4	98.0	93.6	92.4	6.7	355.8	194.5	275.2	
			0.01	5.	5.	-	50811710	-9132	0.9993	110.2	101.1	106.2	96.2	100.1	102.8	5.3	-	-	#VALUE!	
		ブルーベリー	0.01	2.	0.01	S/N	55363200	5189	0.9941	86.2	91.2	93.0	98.6	92.9	92.4	4.8	195.8	167.0	181.4	
			0.01	2.	2.	-	47580220	608	0.9992	100.4	91.5	97.4	103.0	97.8	98.0	4.4	-	-	#VALUE!	
		バジル	0.01	0.5	0.01	S/N	55363200	5189	0.9941	98.9	86.7	92.0	88.6	88.8	91.0	5.3	395.8	358.3	377.1	
			0.01	0.5	0.5	-	59694190	19764	0.9988	96.9	93.2	90.9	92.1	92.4	93.1	2.5	-	-	#VALUE!	
なたね	0.01	2.	0.01	S/N	56372400	-3339	0.9961	104.4	90.2	97.1	89.6	87.4	93.8	7.4	358.3	143.3	250.8			
	0.01	2.	2.	-	55306840	-4789	0.9985	89.2	91.0	92.4	100.4	98.0	94.2	5.1	-	-	#VALUE!			

*1 S/Nを求める必要がある場合には「S/N」と表示される。

*2 得られた回収率の中で最大値を与えるピーク(Max.)及び最小値を与えるピーク(Mn.)のそれぞれのS/Nを求める。

3) 試料マトリックスの測定への影響

試料マトリックスの測定への影響について検討した結果を表11に示した。添加回収試験における回収率100%相当濃度になるように調製したマトリックス添加標準溶液の溶媒標準溶液に対するピーク面積比を求めた。キンクロラクの面積比は0.94~1.04であり、測定への影響は少ないものと考えられた。代謝物Cの面積比は0.99~1.01であり、測定への影響は少ないものと考えられた。

添加回収試験における真度を表11で求めたピーク面積比で除して補正真度を求め、表12に示した。補正真度はキンクロラクが93.1~109.7%、代謝物Cが89.8~102.5%であり、試料マトリックスの測定への影響と真度との間に矛盾は見られなかった。

表11 試料マトリックスの測定への影響

No.	分析対象化合物	食品名	定量限界 (mg/kg)	基準値 (ppm)	添加濃度 (ppm)	標準溶液濃度 ¹⁾ (mg/L)	ピーク面積(高さ) ²⁾										備考
							面積又は高さの別	ブランク ³⁾	マトリックス添加標準溶液 ⁴⁾			溶媒標準溶液			ピーク面積(高さ)比 ⁵⁾		
							n=1	n=2	平均	n=1	n=2	平均					
1	キンクロラク	玄米	0.01	5.	0.01	0.001	面積	0	17082	17357	17220	17873	16384	17129	1.01		
			0.01	5.	5.	0.002	面積	0	322868	322060	322464	331648	322146	326897	0.99		
		ブルーベリー	0.01	2.	0.01	0.001	面積	0	16884	16464	16674	16983	17662	17323	0.96		
			0.01	2.	2.	0.002	面積	0	327801	327062	327432	324072	332530	328301	1.00		
		バジル	0.01	0.5	0.01	0.001	面積	0	16253	16278	16266	16389	15660	16025	1.02		
			0.01	0.5	0.5	0.002	面積	0	338925	324627	331776	333118	316050	324584	1.02		
なたね	0.01	2.	0.01	0.001	面積	0	15079	15883	15481	15895	17119	16507	0.94				
	0.01	2.	2.	0.002	面積	0	332959	321573	327266	322144	310183	316164	1.04				
2	代謝物C	玄米	0.01	5.	0.01	0.001	面積	0	51377	51832	51605	50300	51772	51036	1.01		
			0.01	5.	5.	0.002	面積	0	974915	939552	957234	970863	939272	956068	1.00		
		ブルーベリー	0.01	2.	0.01	0.001	面積	0	50733	51028	50881	51388	51204	51296	0.99		
			0.01	2.	2.	0.002	面積	0	958944	927685	943315	949227	920738	934983	1.01		
		バジル	0.01	0.5	0.01	0.001	面積	0	47632	49562	48597	48156	47752	47954	1.01		
			0.01	0.5	0.5	0.002	面積	0	954154	972764	963459	958629	970151	964390	1.00		
なたね	0.01	2.	0.01	0.001	面積	0	48763	50063	49413	49454	48592	49023	1.01				
	0.01	2.	2.	0.002	面積	0	949536	928357	938947	945467	924158	934813	1.00				

*1 添加回収試験における回収率100%相当濃度になるように、ブランク試料の試験溶液で調製した標準溶液(マトリックス添加標準溶液)及び溶媒で調製した標準溶液(溶媒標準溶液)を作成する。

*2 マトリックス添加標準溶液及び溶媒標準溶液の順に交互に2回以上測定した結果から評価する。(必要に応じて起爆注入を行う。)

*3 ブランクにピークが認められた場合には、マトリックス添加標準溶液の値はブランク値を差し引いた値を用いる。

*4 マトリックス添加標準溶液は試験当日のブランク試料の試験溶液を用いて調製する。

*5 マトリックス添加標準溶液の溶媒標準溶液に対するピーク面積(又は高さ)の比を求める。

表 12 補正真度

No.	分析対象化合物	食品名	定量限界 (ppm)	基準値*1 (ppm)	添加濃度 (ppm)	真度 (%)	ピーク面積比 (%)	補正真度 (%)	備考
1	キンクロラク	玄米	0.01	5.	0.01	94.0	1.01	93.5	
			0.01	5.	5.	97.1	0.99	98.5	
		ブルーベリー	0.01	2.	0.01	100.4	0.96	104.3	
			0.01	2.	2.	96.8	1.00	97.1	
		バジル	0.01	0.5	0.01	111.3	1.02	109.7	
			0.01	0.5	0.5	95.1	1.02	93.1	
		なたね	0.01	2.	0.01	87.4	0.94	93.2	
			0.01	2.	2.	98.8	1.04	95.5	
2	代謝物C	玄米	0.01	5.	0.01	92.4	1.01	91.4	
			0.01	5.	5.	102.8	1.00	102.5	
		ブルーベリー	0.01	2.	0.01	92.4	0.99	93.1	
			0.01	2.	2.	98.0	1.01	97.2	
		バジル	0.01	0.5	0.01	91.0	1.01	89.8	
			0.01	0.5	0.5	93.1	1.00	93.2	
		なたね	0.01	2.	0.01	93.8	1.01	93.0	
			0.01	2.	2.	94.2	1.00	93.8	

*1 基準値は、基準値未設定の場合には一律基準(0.01 ppm)を用いる。

4. 考察

抽出はキンクロラクの溶解性を考慮し塩酸・アセトン溶液を用いた。精製カラムについては、オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムについて検討したところ、良好な結果が得られた。

開発した方法を用いて、玄米等4食品の添加回収試験を行った結果、選択性は良好で何れの試料においても妨害ピークは認められず、キンクロラクの真度は87.4~111.3%、併行精度は0.8~7.2%、代謝物Cの真度は91.0~102.8%、併行精度は2.5~7.4%の良好な結果が得られたことから、本試験法は、穀類、種実類、果実及びその他のハーブ等の農産物に適応可能であると考えられた。

[結論]

農産物中のキンクロラクの試験法として、試料から塩酸・アセトン溶液を用いて抽出し、オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラムで精製した後、LC-MS/MSで定量及び確認する方法を開発した。

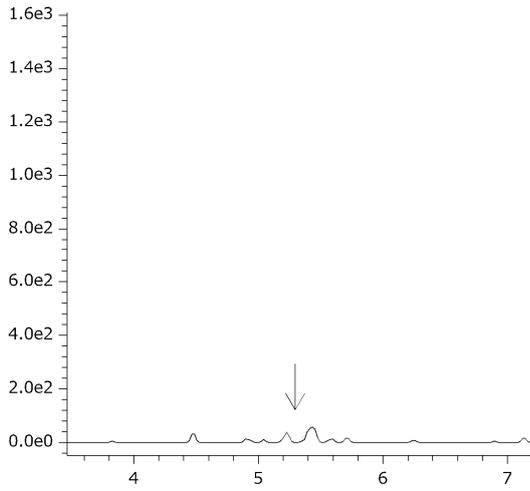
開発した試験法を玄米、ブルーベリー、バジル及びなたねに適用した結果、選択性は良好で何れの試料においても妨害ピークは認められず、キンクロラクの真度は87.4~111.3%、併行精度は0.8~7.2%、代謝物Cの真度は91.0~102.8%、併行精度は2.5~7.4%、定量限界は0.01 mg/kgが可能であることが確認できた。

[参考文献]

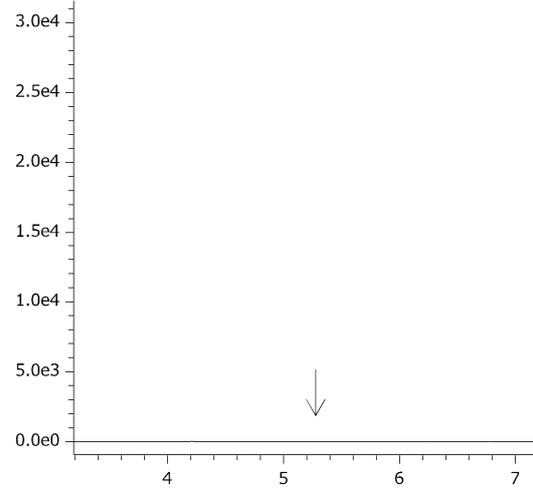
食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法 キンクロラク試験法 (農産物)

キンクロラックの添加回収試験におけるクロマトグラム

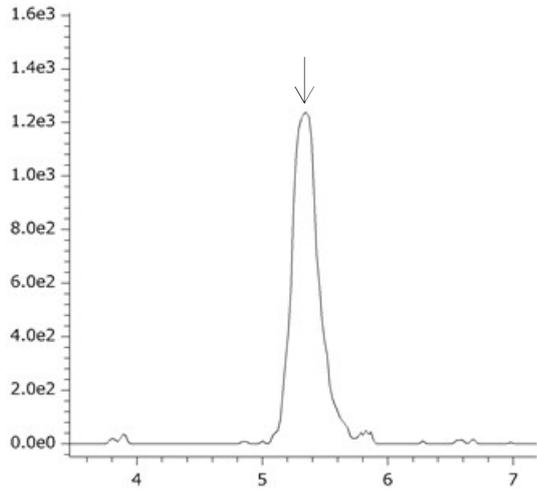
ブランク



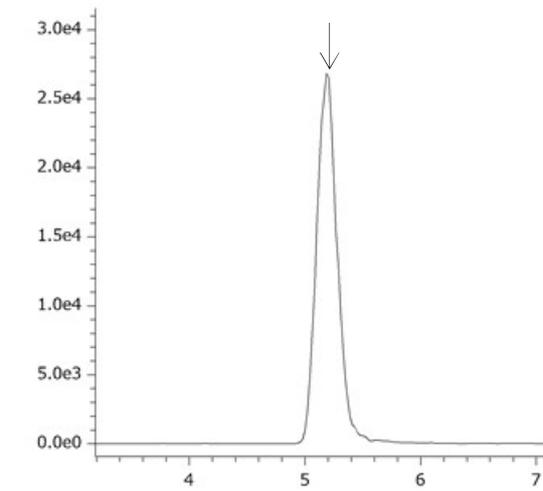
ブランク



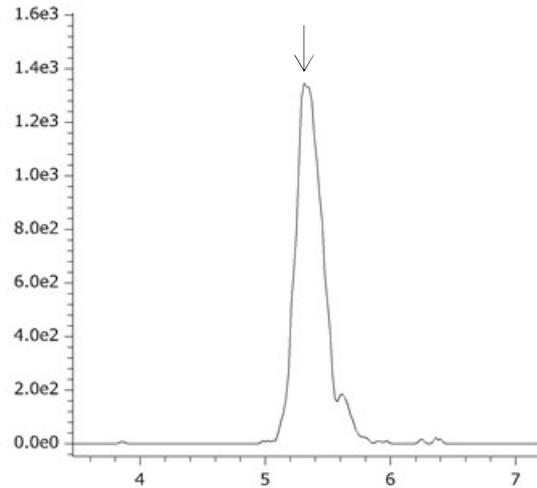
添加試料



添加試料



標準溶液



標準溶液

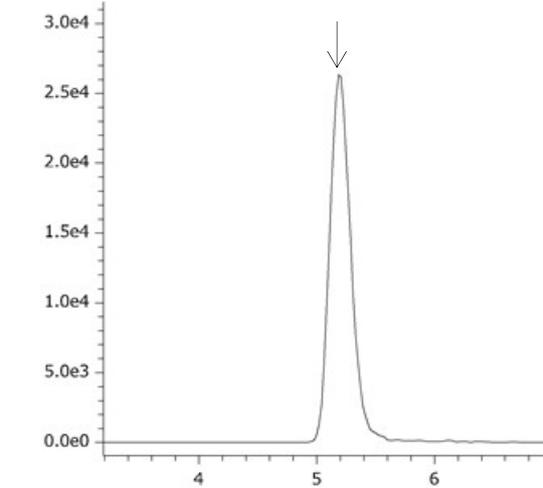
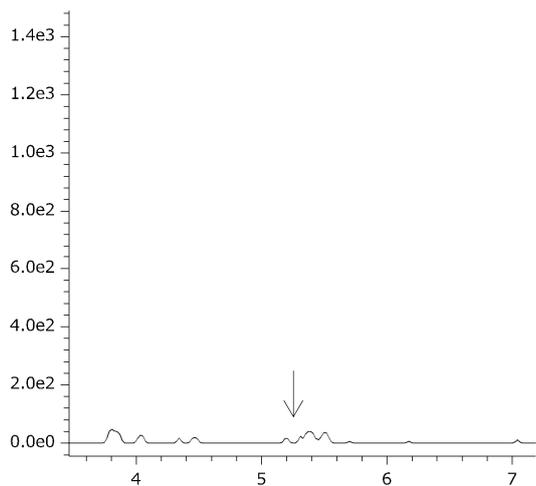


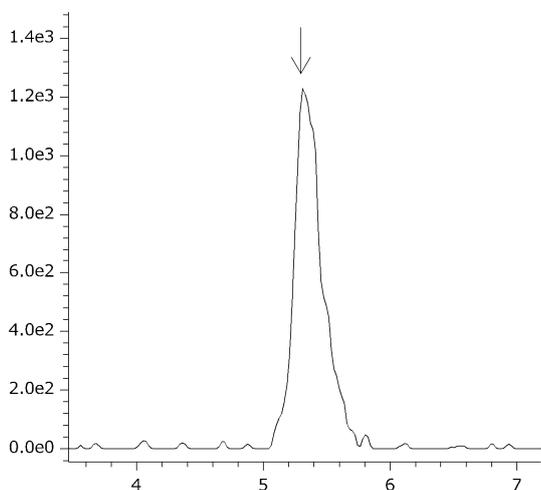
図 8-1 玄米の SRM クロマトグラム
キンクロラック
(m/z 242→161)
添加濃度 : 0.01 ppm

図 8-2 玄米の SRM クロマトグラム
キンクロラック
(m/z 242→161)
添加濃度 : 5 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

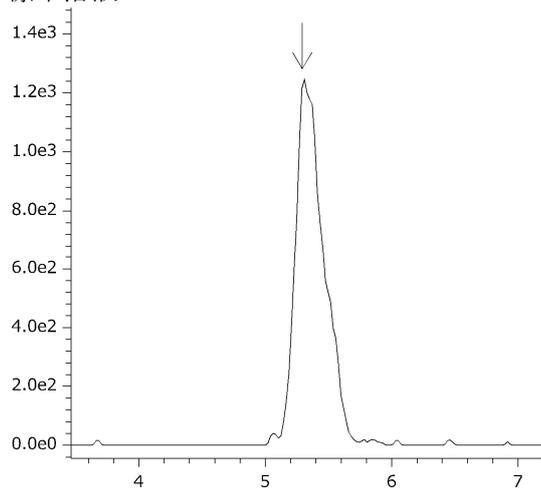
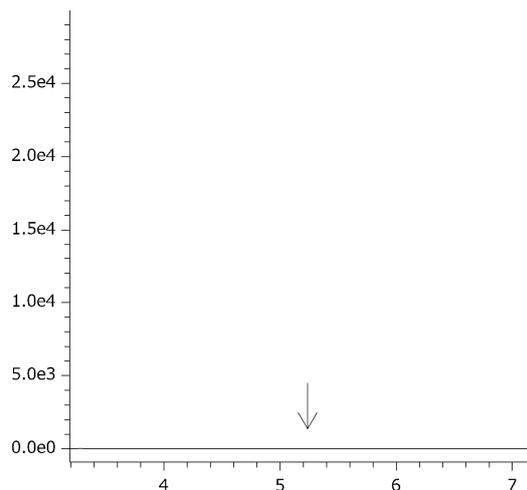


図 8-3 ブルーベリーの SRM クロマトグラム
キンクロラク

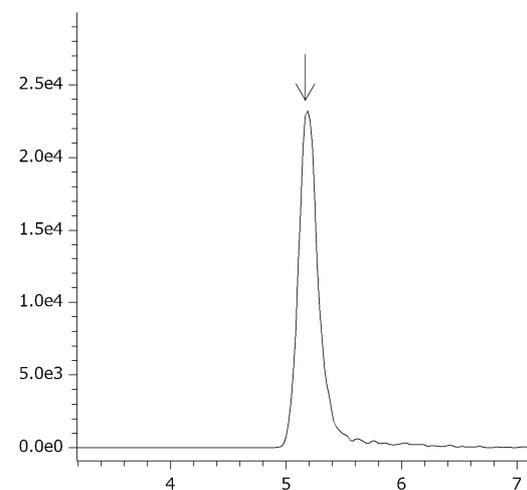
(m/z 242→161)

添加濃度 : 0.01 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

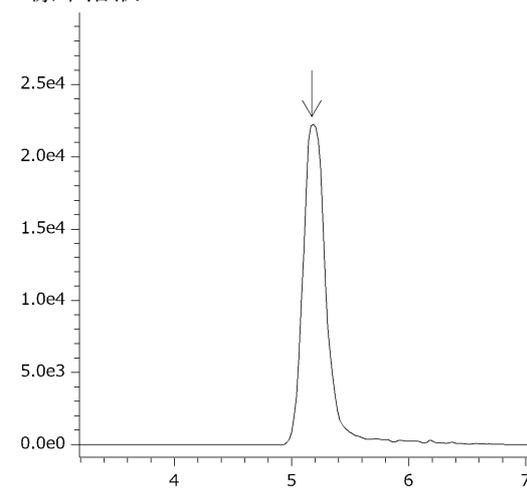


図 8-4 ブルーベリーの SRM クロマトグラム
キンクロラク

(m/z 242→161)

添加濃度 : 2 ppm

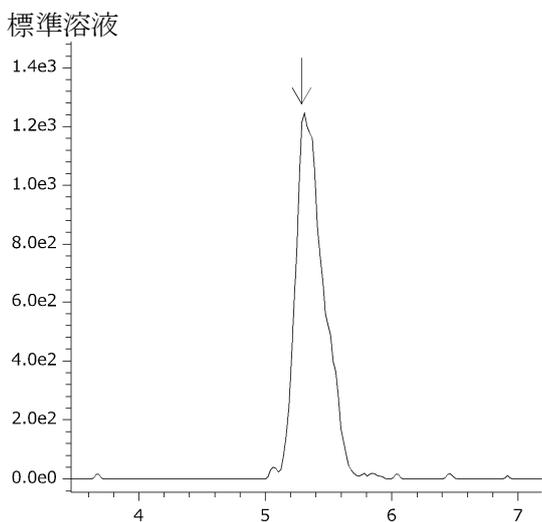
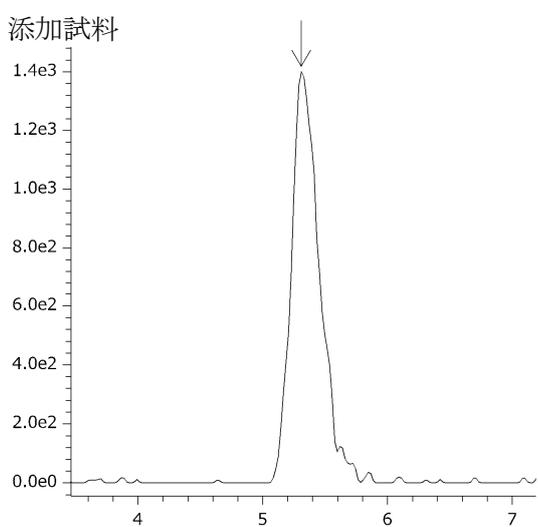
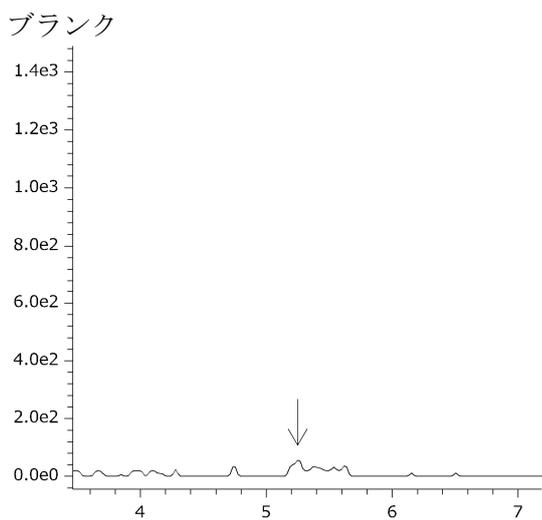


図 8-5 バジル SRM クロマトグラム
キンクロラック
(m/z 242→161)
添加濃度 : 0.01 ppm

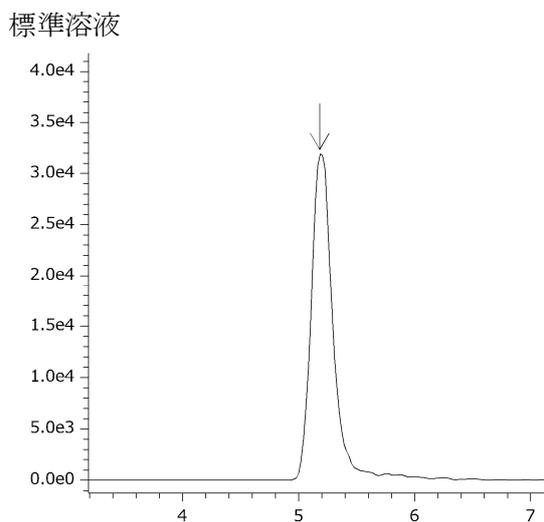
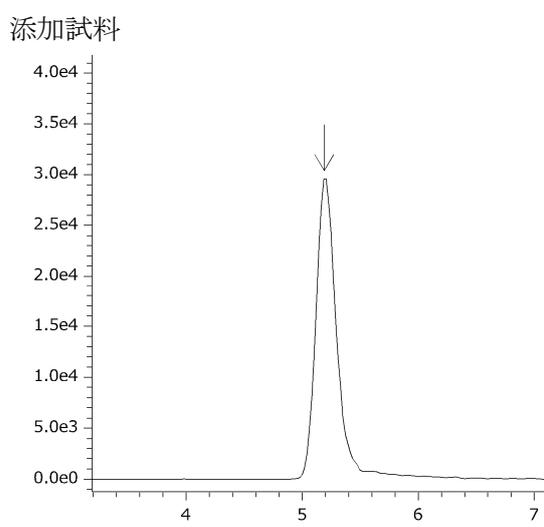
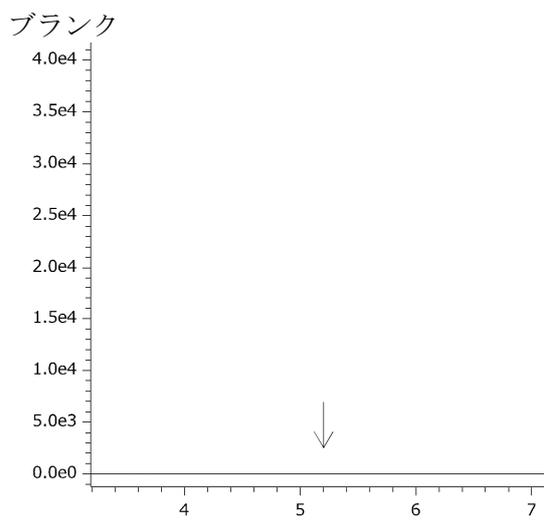
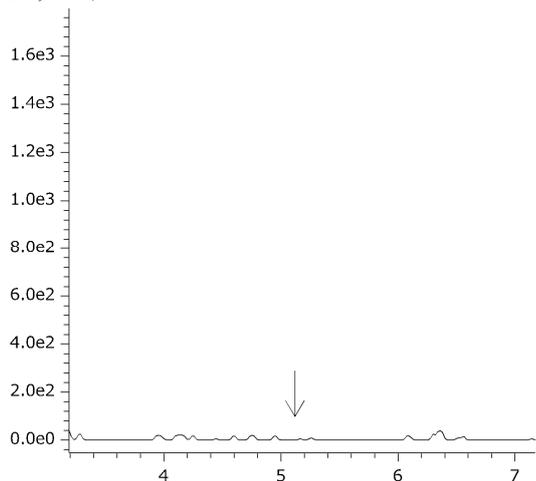
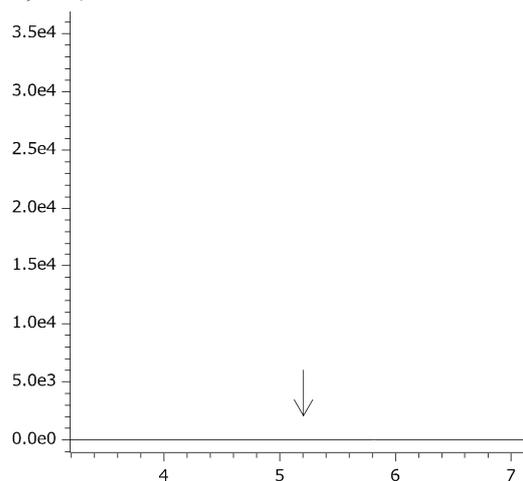


図 8-6 バジルの SRM クロマトグラム
キンクロラック
(m/z 242→161)
添加濃度 : 0.5 ppm

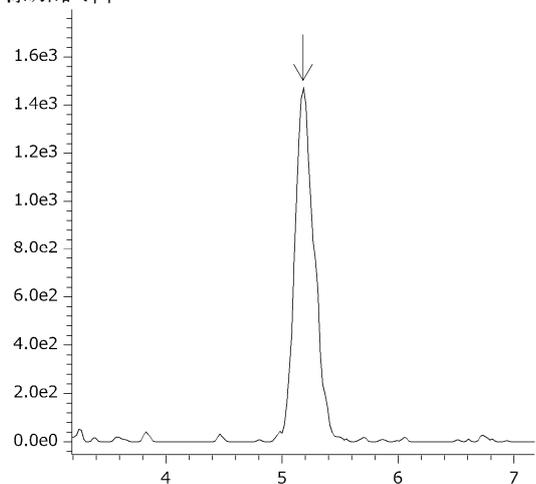
ブランク



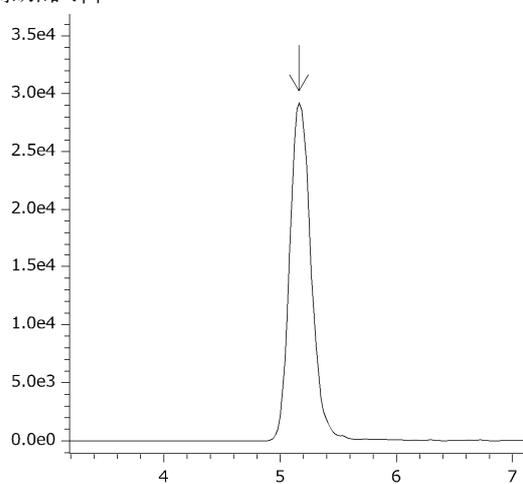
ブランク



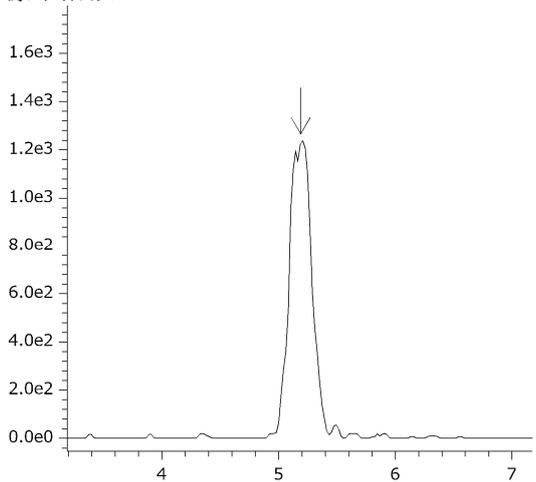
添加試料



添加試料



標準溶液



標準溶液

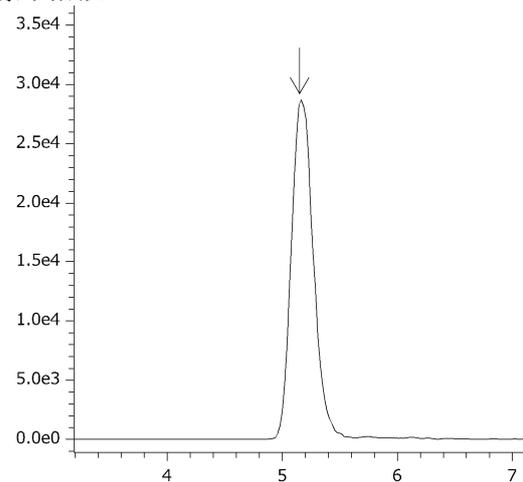


図 8-7 なたねの SRM クロマトグラム
キンクロラック
(m/z 242→161)
添加濃度 : 0.01 ppm

図 8-8 なたねの SRM クロマトグラム
キンクロラック
(m/z 242→161)
添加濃度 : 2 ppm

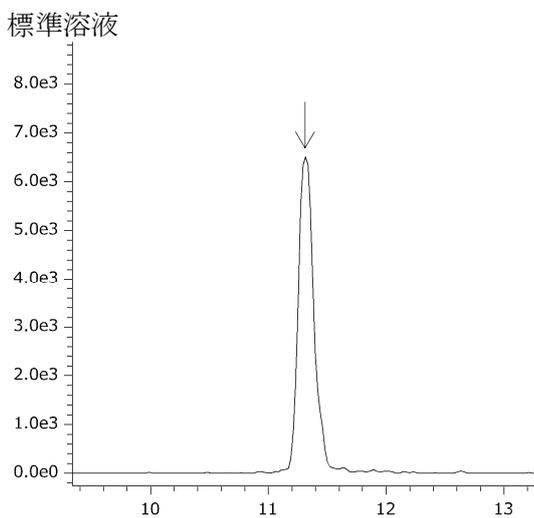
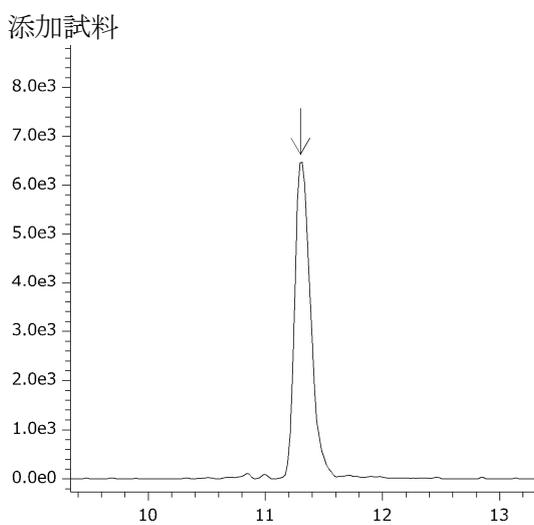
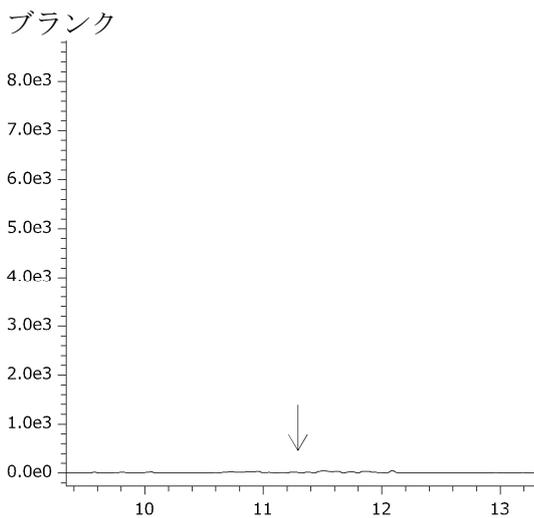


図 8-9 玄米の SRM クロマトグラム
代謝物 C
(m/z 256→161)
添加濃度 : 0.01 ppm

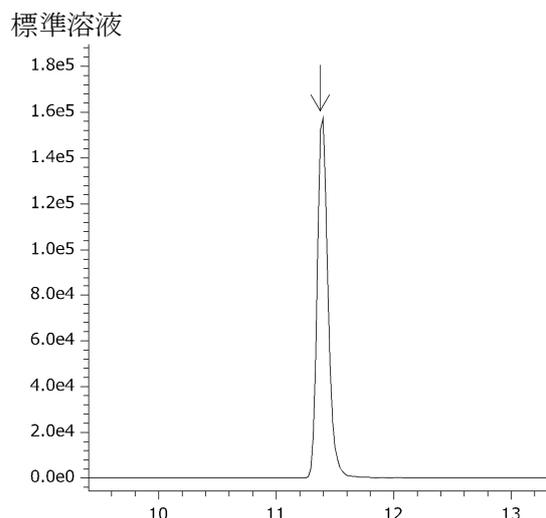
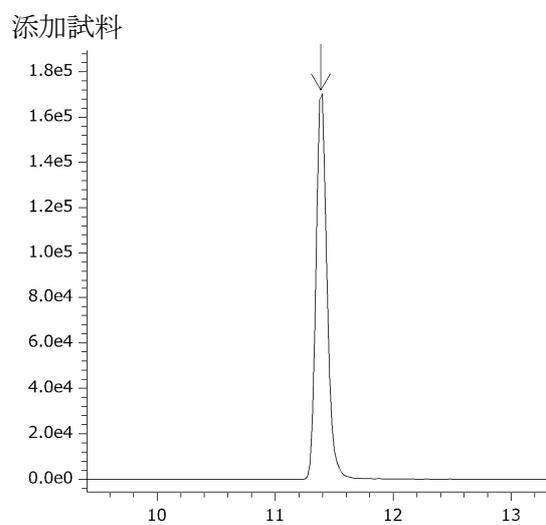
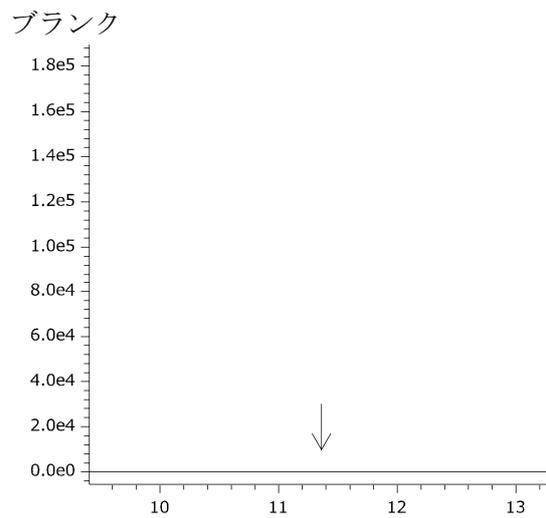
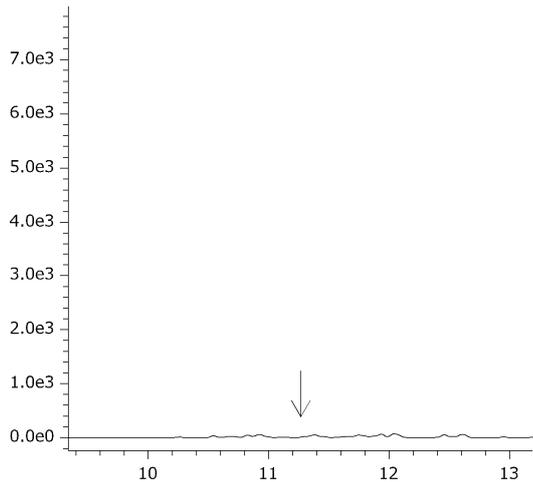
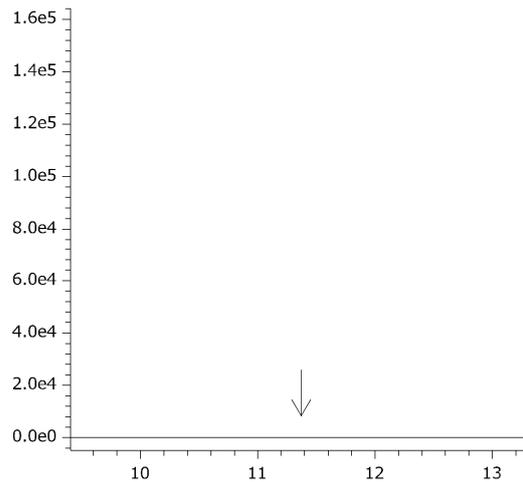


図 8-10 玄米の SRM クロマトグラム
代謝物 C
(m/z 256→161)
添加濃度 : 5 ppm

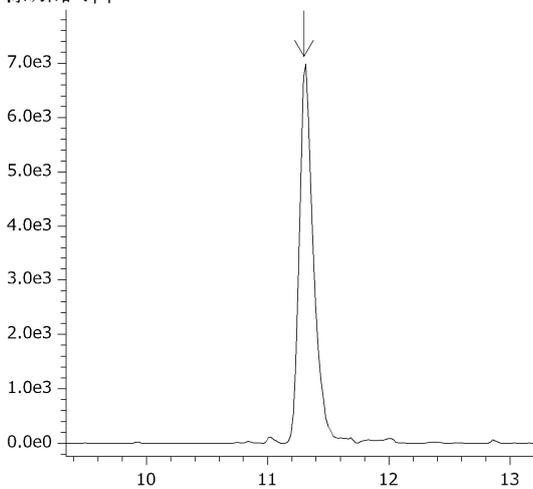
ブランク



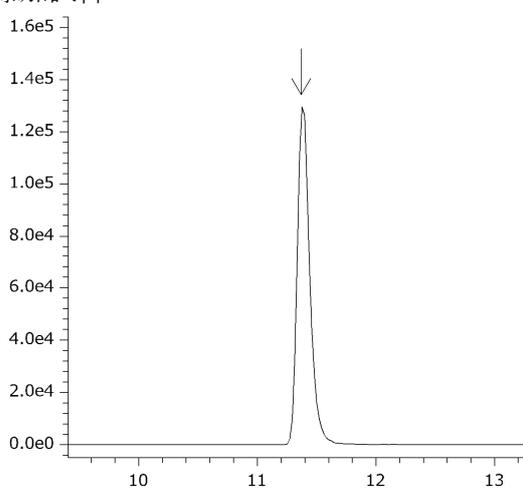
ブランク



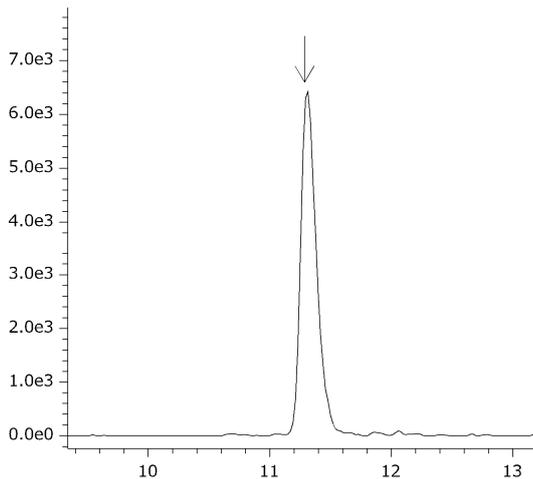
添加試料



添加試料



標準溶液



標準溶液

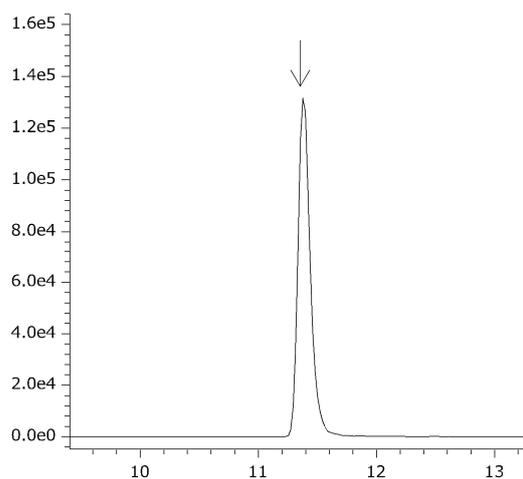
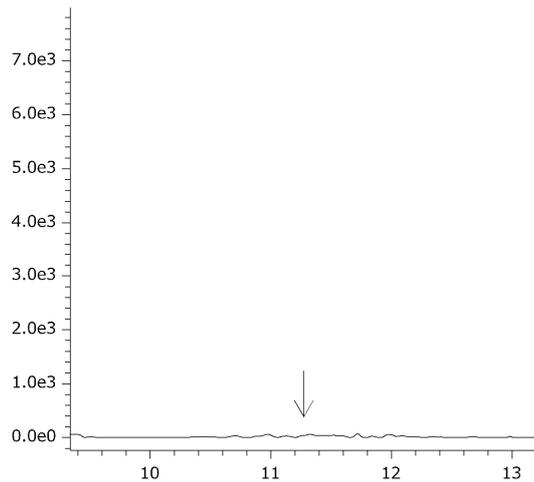


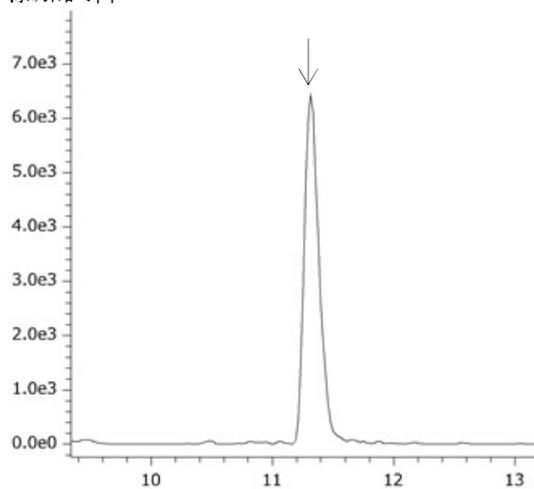
図 8-11 ブルーベリーの SRM クロマトグラム
代謝物 C
(m/z +256→161)
添加濃度 : 0.01 ppm

図 8-12 ブルーベリーの SRM クロマトグラム
代謝物 C
(m/z +256→161)
添加濃度 : 2 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

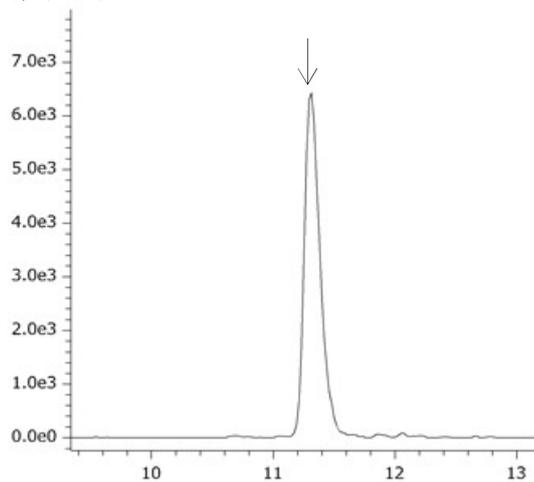


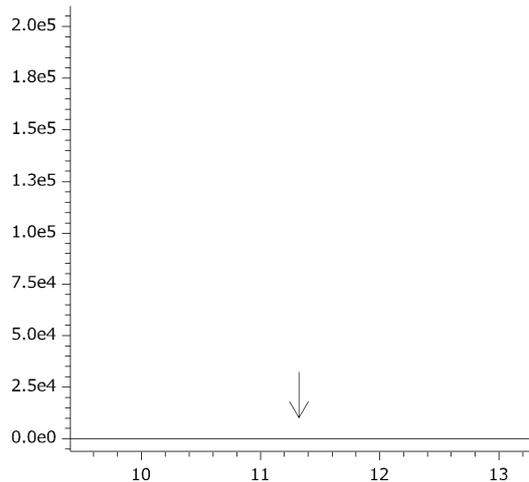
図 8-13 バジルの SRM クロマトグラム

代謝物 C

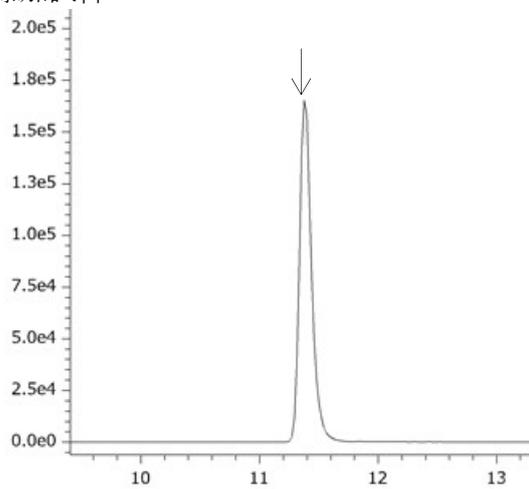
(m/z 256→161)

添加濃度 : 0.01 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

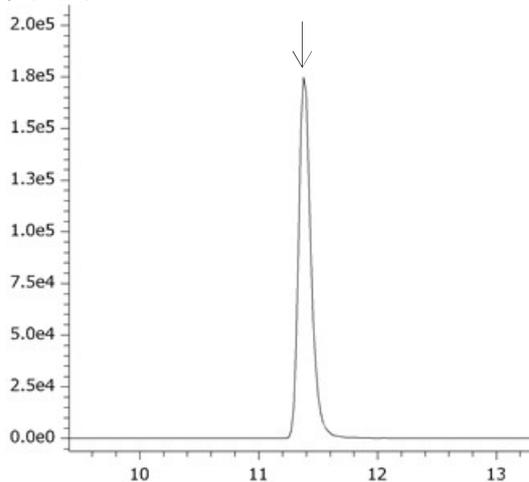


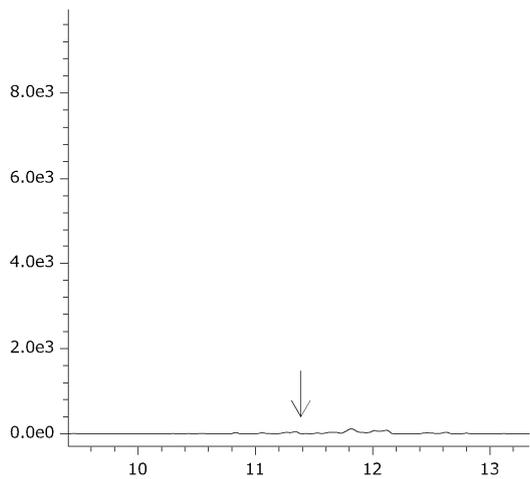
図 8-14 バジルの SRM クロマトグラム

代謝物 C

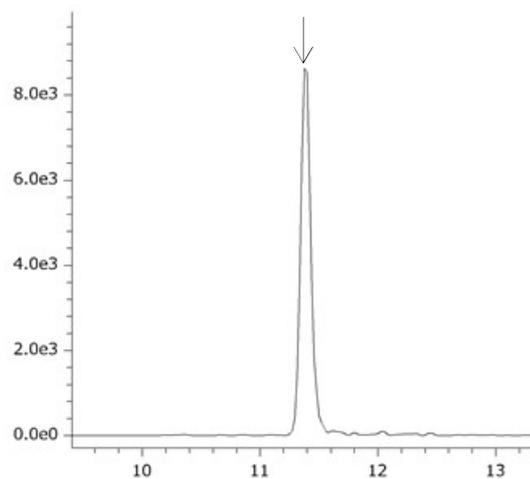
(m/z 256→161)

添加濃度 : 0.5 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

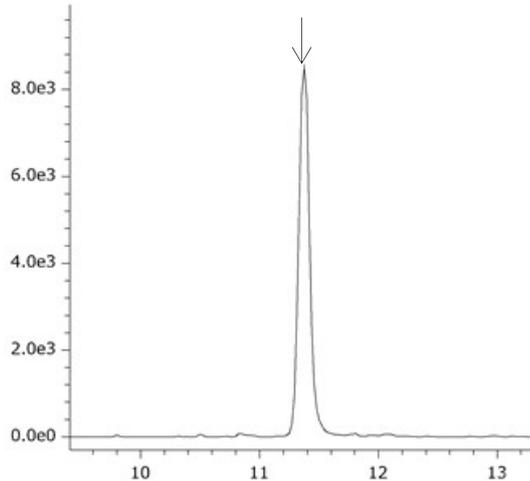


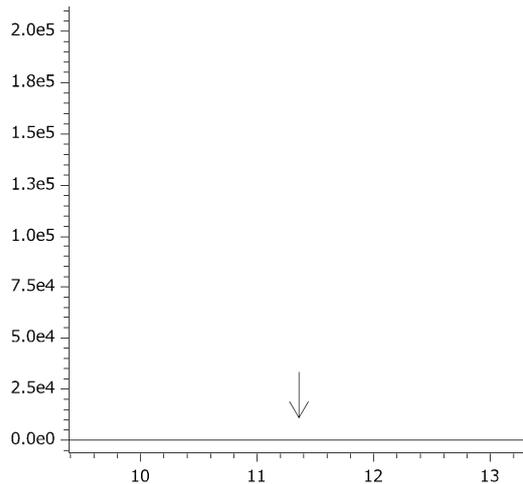
図 8-15 なたねの SRM クロマトグラム

代謝物 C

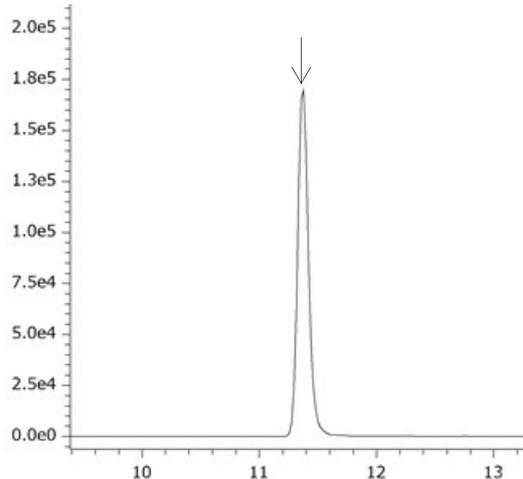
(m/z 256→161)

添加濃度 : 0.01 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

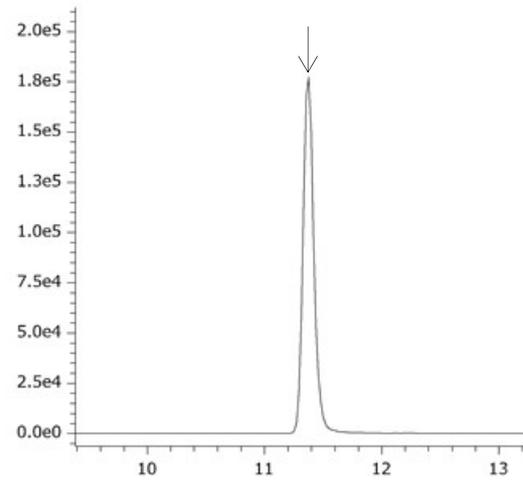


図 8-16 なたねの SRM クロマトグラム

代謝物 C

(m/z 256→161)

添加濃度 : 2 ppm

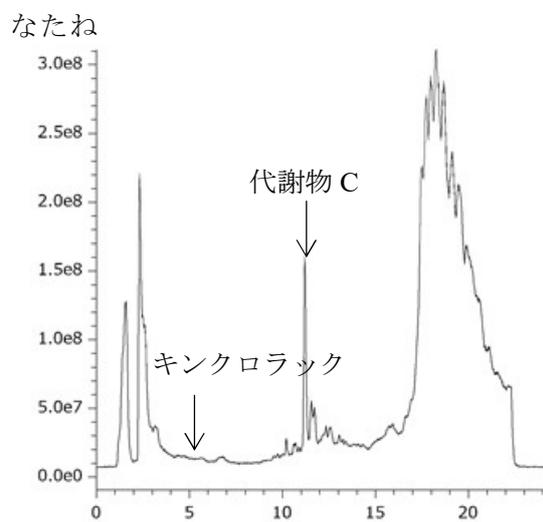
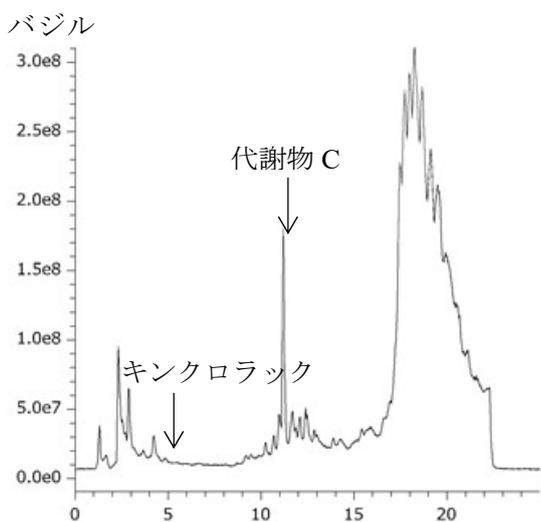
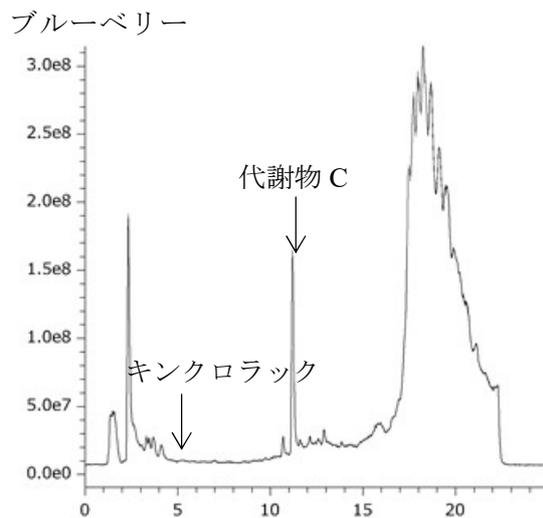
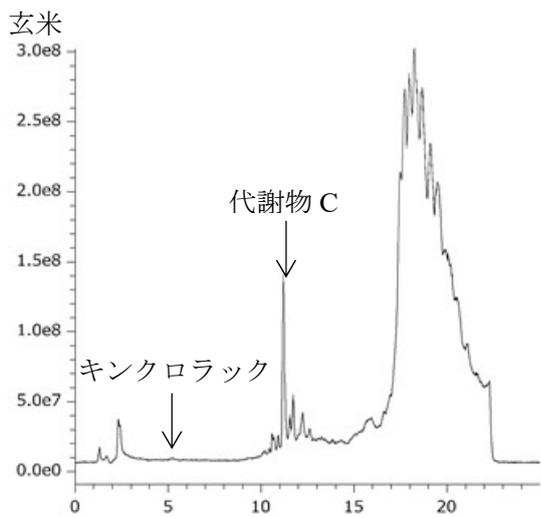


図9 ブランク試料のトータルイオンクロマトグラム
(スキャン範囲：50～700 m/z)