

※本報告書は、試験法開発における検討結果を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ください。

食品に残留する農薬等の成分である物質 (スピネトラム)の試験法開発事業

スピネトラム（農産物）の検討結果

[緒言]

1. 目的及び試験法の検討方針

スピネトラムは、米国ダウ・アグロサイエンス社がスピノシン誘導体の一連の探索研究から開発したマクロライド系殺虫剤である。「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、試験法の開発を行った。類縁化合物のスピノサド（農産物）の通知試験法ではHPLCで測定しているが、様々な食品に適用できるように、選択性や感度を考慮し、LC-MS/MSを用いた試験法を検討した。

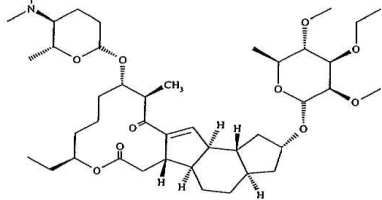
1) 規制対象物質

- ・スピネトラム-J
- ・スピネトラム-L

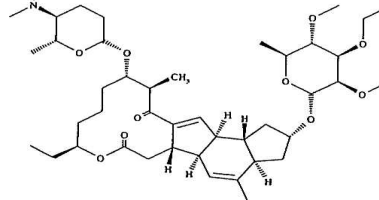
2. 分析対象化合物の構造式、物理化学的性質及び基準値等に関する情報

1) 構造式及び物理化学的性質

スピネトラム-J



スピネトラム-L



スピネトラム-J

化学式：C₄₂H₆₉NO₁₀

分子量：748.02

化学名（IUPAC）：(2R,3aR,5aR,5bS,9S,13S,14R,16aS,16bR)-2-(6-deoxy-3-O-ethyl-2,4-di-O-methyl- α -L-mannopyranosyloxy)-13-[(2R,5S,6R)-5-(dimethylamino)tetrahydro-6-methylpyran-2-yloxy]-9-ethyl-2,3,3a,4,5,5a,5b,6,9,10,11,12,13,14,16a,16b-hexadecahydro-14-methyl-1H-as-indaceno[3,2-d]oxacyclododecine-7,15-dione

外 観：白色粉末

融 点：143.4℃

蒸気圧：5.3×10⁻⁵ Pa (20℃)

溶解性：水 10.0 mg/L (20℃)

アセトン、キシレン、酢酸エチル>250 g/L

メタノール163 g/L

スピネトラム-L

化学式：C₄₃H₆₉NO₁₀

分子量：760.03

化学名（IUPAC）：(2R,3aR,5aS,5bS,9S,13S,14R,16aS,16bS)-2-(6-deoxy-3-O-ethyl-2,4-di-O-methyl- α -L-mannopyranosyloxy)-13-[(2R,5S,6R)-5-(dimethylamino)tetrahydro-6-methylpyran-2-yloxy]-9-ethyl-2,3,3a,5a,5b,6,9,10,11,12,13,14,16a,16b-tetradecahydro-4,14-dimethyl-1H-as-indaceno[3,2-d]oxacyclododecine-7,15-dione

外 観：白～黄色結晶

融 点：70.8℃

蒸気圧： 2.1×10^{-5} Pa (20℃)

溶解性：水 31.9 mg/L (20℃)

アセトン、キシレン、酢酸エチル、メタノール > 250 g/L

(出典：農薬抄録、農薬評価書)

2) 基準値 (抜粋)

玄米 0.1 ppm

大豆 0.01 → 0.02 ppm

らっかせい 0.01 ppm

ばれいしょ 0.01 → 0.1 ppm

ほうれんそう 0.01 → 8 ppm

オレンジ (ネーブルオレンジを含む) 0.3 → 0.7 ppm

メロン 0.01 → 0.1 ppm

りんご 0.5 ppm

茶 3 ppm

キャベツ 0.5 → 2 ppm

(検討時の基準値 → 平成 26 年 11 月現在の基準値)

[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大豆は425 μmの標準網ふるいを通るように粉砕し均一化した。
- ③らっかせいは殻を除き、2 mmのふるいを通るように粉砕し均一化した。
- ④ほうれんそうはひげ根及び変質葉を除き、細切均一化した。
- ⑤キャベツは外側変質葉及びしんを除き、細切均一化した。
- ⑥ばれいしょは泥を水で軽く洗い落とし、細切均一化した。
- ⑦オレンジは細切均一化した。
- ⑧りんごは花おち、しん及び果梗の基部を除き、細切均一化した。
- ⑨茶は425 μmの標準網ふるいを通るように粉砕し均一化した。
- ⑩メロンは果皮を除き、細切均一化した。

2. 試薬・試液

1) 標準品

スピネトラム-J標準品：純度98.1% (林純薬工業製)

スピネトラム-L標準品：純度95.1% (林純薬工業製)

2) 試薬

アセトン、アセトニトリル：残留農薬試験用 (関東化学製)

ギ酸：試薬特級 (関東化学製)

28%アンモニア水：試薬特級 (小宗化学製)

アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用 (関東化学製)

ケイソウ土：セライト545 (関東化学製)

シクロヘキシルシリル化シリカゲルミニカラム : InertSep Slim-J CH (充てん量500 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 : スピネトラム-J及びスピネトラム-Lの標準品それぞれ10 mgを精秤し、アセトンで溶解して500 mg/L溶液を調製した。

検量線用混合標準溶液 : スピネトラム-J及びスピネトラム-L標準原液をアセトニトリル及び水 (1 : 1) 混液で混合希釈し、0.000125~0.00375 mg/Lの濃度の溶液を調製した。

添加用混合標準溶液 : スピネトラム-J及びスピネトラム-L標準原液をアセトンで希釈し、0.1、0.2、1、6、10及び30 mg/Lの濃度の溶液を調製した。

②試液の調製方法

1 vol%ギ酸溶液

水198 mL及びギ酸2 mLを混合した。

アセトニトリル及び水 (1 : 1) 混液

アセトニトリル100 mL及び水100 mLを混合した。

アセトニトリル及びアンモニア水 (49 : 1) 混液

アセトニトリル98 mL及びアンモニア水2 mLを混合した。

1 mol/L酢酸アンモニウム溶液

酢酸アンモニウム15.43 gを水に溶解し200 mLとした。

2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液

1 mol/L酢酸アンモニウム溶液2 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	API-3200Q トラップ	AB SCIEX
LC 装置	Agilent1200	Agilent Technologies
データ処理	Analyst	AB SCIEX

4. 測定条件

LC 条件	
カラム	Mightysil RP-18 GP サイズ : 内径 2.0 mm、長さ 150 mm、粒子径 5 µm 会社 : 関東化学株式会社
移動相流速 (mL/min)	0.2
注入量 (µL)	10
カラム温度 (°C)	40
移動相	アセトニトリル及び2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液の混液 (17 : 3)
MS 条件	
測定モード	MS/MS、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 (V)	5500

脱溶媒温度 (°C)	700
脱溶媒ガス	窒素 70 psi
コリジョンガス	窒素
定量イオン (m/z)	スピネトラム-J : 749→142 [コーン電圧 : 71(V)] スピネトラム-L : 761→142 [コーン電圧 : 56(V)] スピネトラム-J 及びスピネトラム-L : コリジョンエネルギー ; 43(eV)
定性イオン (m/z)	スピネトラム-J : 749→98 [コーン電圧 : 71(V)] スピネトラム-L : 761→98 [コーン電圧 : 56(V)] スピネトラム-J : コリジョンエネルギー ; 91(eV) スピネトラム-L : コリジョンエネルギー ; 95(eV)
保持時間	スピネトラム-J : 12.6分 スピネトラム-L : 14.7分

5. 定量

スピネトラム-J及びスピネトラム-Lの標準品それぞれをアセトンに溶解し、500 mg/Lの標準原液を調製した。この溶液をアセトニトリル及び水(1:1)混液で希釈し、0.000125、0.0001875、0.00025、0.0003125、0.000375、0.000625、0.00125、0.001875、0.0025、0.003125及び0.00375 mg/Lの濃度の混合標準溶液を調製した。混合標準溶液10 µLをLC-MS/MSに注入し、得られたピーク面積を用いて検量線を作成した。試験溶液10 µLをLC-MS/MSに注入し、検量線から絶対検量線法によりスピネトラム-J及びスピネトラム-Lの含量を算出した。なお、オレンジは試験溶液を3倍希釈、りんご及びキャベツは試験溶液を5倍希釈、茶は30倍希釈した後に注入した。

6. 添加試料の調製

大豆及びらっかせい(添加濃度 : 0.01 ppm相当) : 試料10.0 gに添加用混合標準溶液0.2 mg/Lを0.5 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

ばれいしょ、ほうれんそう及びメロン(添加濃度 : 0.01 ppm相当) : 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 : 0.1 ppm) : 試料10.0 gに添加用混合標準溶液1 mg/Lを1 mL添加し、よく混合した後、30分間放置した。

オレンジ(添加濃度 : 0.3 ppm) : 試料20.0 gに添加用混合標準溶液6 mg/Lを1 mL添加し、よく混合した後、30分間放置した。

りんご及びキャベツ(添加濃度 : 0.5 ppm) : 試料20.0 gに添加用混合標準溶液10 mg/Lを1 mL添加し、よく混合した後、30分間放置した。

茶(添加濃度 : 3 ppm) : 試料5.00 gに添加用混合標準溶液30 mg/Lを0.5 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

スピネトラム-J及びスピネトラム-Lを試料からギ酸酸性下でアセトン抽出し、シクロヘキ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で定量及び確認した。

1) 抽出

①穀類、豆類、種実類の場合

試料10.0 gを200 mL遠心管に量り採り、水20 mLを加え30分間放置した。1 vol%ギ酸2 mL及びアセトン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、200 mL容メスフラスコに採取した。ろ紙上の残留物にアセトン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、アセトンで正

確に200 mLとした。抽出液2 mLを100 mL遠心管に採り、アセトン2 mL及び水20 mLを加えた。

②果実及び野菜の場合

試料20.0 gを200 mL遠心管に量り採り、1 vol%ギ酸2 mL及びアセトン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、200 mL容メスフラスコに採取した。ろ紙上の残留物にアセトン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、アセトンで正確に200 mLとした。抽出液1 mLを100 mL遠心管に採り、アセトン3 mL及び水20 mLを加えた。

③茶の場合

試料5.00 gを200 mL遠心管に量り採り、水20 mLを加え30分間放置した。1 vol%ギ酸2 mL及びアセトン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、200 mL容メスフラスコに採取した。ろ紙上の残留物にアセトン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、アセトンで正確に200 mLとした。抽出液4 mLを100 mL遠心管に採り、水20 mLを加えた。

2) 精製

シクロヘキシルシリル化シリカゲルカラムクロマトグラフィー

シクロヘキシルシリル化シリカゲルカラム（500 mg）にアセトニトリル5 mL及び水5 mLを順次注入し、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20 mLを注入し、流出液は捨てる。次いでアセトニトリル及びアンモニア水（49：1）混液10 mLを注入し、溶出液を40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物をアセトニトリル及び水（1：1）混液に溶解し、正確に4 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

- | 穀類、豆類及び種実類：試料10.0 gに水20 mLを加え30分間放置
- | 果実及び野菜：試料20.0 g
- ↓ 茶：試料5.00 gに水20 mLを加え30分間放置

アセトン抽出

- | 1%ギ酸2 mL及びアセトン100 mLを加え、ホモジナイズ
- | 吸引ろ過
- | 残留物にアセトン50 mLを加え、ホモジナイズ
- | 吸引ろ過
- | ろ液を合わせ、アセトンで正確に200 mLとする
- | 穀類、豆類及び種実類：抽出液2 mL分取
- | 果実及び野菜：抽出液1 mL分取
- | 茶：抽出液4 mL分取
- | 穀類、豆類及び種実類はアセトン2 mL、果実及び野菜は3 mL加える
- | （アセトン含有量を一定にする）
- ↓ 分取後に、水20 mLを加える

シクロヘキシルシリル化シリカゲルカラム精製

- | アセトニトリル及び水各5 mL予備洗浄

- | 全量注入
- | アセトニトリル20 mLで洗浄
- | アセトニトリル及アンモニア水 (49 : 1) 混液10 mLで溶出

濃縮 (溶媒除去)

- ↓ 残留物をアセトニトリル及び水 (1 : 1) 混液4 mLに溶解

試験溶液

↓

LC-MS/MS

10 μ L注入

8. マトリックス添加混合標準溶液の調製

1) 定量限界相当濃度 (定量限界の推定用)

玄米、キャベツ、オレンジ、りんご及び茶はブランク試験溶液から0.5 mL分取し溶媒を除去した後、0.00025 mg/Lの混合標準溶液0.5 mLに溶解したものを、マトリックス添加標準溶液とした。

2) 添加回収試験における回収率 100%相当濃度 (試料マトリックスの測定への影響用)

大豆、らっかせい、ほうれんそう、ばれいしょ及びメロンはブランク試験溶液から1 mL分取し溶媒を除去した後、0.00025 mg/Lの混合標準溶液1 mLに溶解したものを、玄米はブランク試験溶液から0.5 mL分取し溶媒を除去した後、0.0025 mg/Lの混合標準溶液0.5 mLに溶解したものを、キャベツ及びりんごはブランク試験溶液から0.5 mL分取し溶媒を除去した後、0.0025 mg/Lの混合標準溶液2.5 mLに溶解したものを、オレンジはブランク試験溶液から1 mL分取し溶媒を除去した後、0.0025 mg/Lの混合標準溶液3 mLに溶解したものを、茶はブランク試験溶液から0.2 mL分取し溶媒を除去した後、0.0025 mg/Lの混合標準溶液6 mLに溶解したものをマトリックス添加混合標準溶液とした。

[結果及び考察]

1. 測定条件の検討

1) HPLC条件の検討

分離カラムについて、Mightysil RP-18GP (内径 2.0 mm、長さ 150 mm、粒子径 5 μm) を、移動相について、ギ酸溶液、2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液、アセトニトリル及びメタノールを用いて検討を行った。ギ酸溶液やメタノールより、2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及びアセトニトリルを用いた方が、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ため、カラムはMightysil RP-18GP (内径 2.0 mm、長さ 150 mm、粒子径 5 μm) を、移動相には2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及びアセトニトリルを用いることとした。なお、類縁化合物のスピノシンDとスピネトラム-Jとの分離を考慮し、移動相はアセトニトリル及び2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液の混液 (17 : 3) とした。

2) MS 条件の検討

スピネトラム-J及びスピネトラム-LはESI (+) モードでの測定が可能であった。スピネトラム-J及びスピネトラム-L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、基準ピークとしてスピネトラム-J は749、スピネトラム-L は761が得られたので、スピネトラム-Jはプロトン付加分子 (m/z 749 [M+H]⁺) をプリカーサーイオンとし、スピネトラム-Lはプロトン付加分子 (m/z 761 [M+H]⁺) をプリカーサーイオンとした。スピネトラム-J では m/z 749、スピネトラム-L では m/z 761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。スピネトラム-J の m/z 749をプリカーサーイオンとした場合、プロダクトイオン m/z 142及び m/z 98が検出され、スピネトラム-L の m/z 761をプリカーサーイオンとした場合、プロダクトイオン m/z 142及び m/z 98が検出された。

以上のことからスピネトラム-JはESI (+) モードでの m/z 749 \rightarrow 142を測定イオンとし、スピネトラム-LはESI (+) モードでの m/z 761 \rightarrow 142を測定イオンとした。また、スピネトラム-JはESI (+) モードでの m/z 749 \rightarrow 98を確認イオンとし、スピネトラム-LはESI (+) モードでの m/z 761 \rightarrow 98を確認イオンとした。

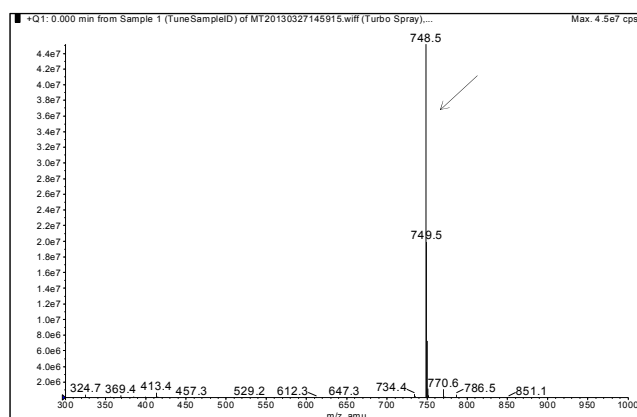


図 1-1 スピネトラム-J のマススペクトル
スキャン範囲：300~1000 m/z

測定条件：ESI (+)、コーン電圧=71

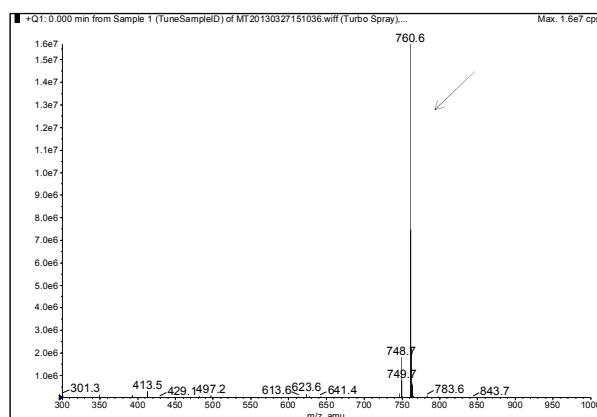


図 1-2 スピネトラム-L のマススペクトル
スキャン範囲：300~1000 m/z

測定条件：ESI (+)、コーン電圧=56

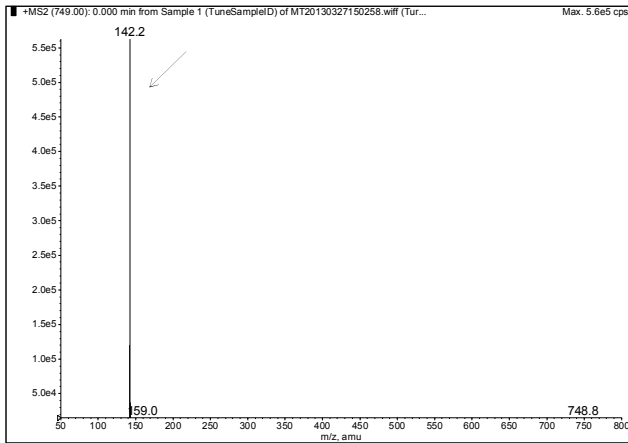


図 2-1 スピネトラム-J のプロダクトイオンスペクトル
 プリカーサーイオン： m/z 749
 スキャン範囲：50～800 m/z
 測定条件：ESI (+)、CV=71、CE=43
 (CV：コーン電圧、CE：コリジョンエネルギー)

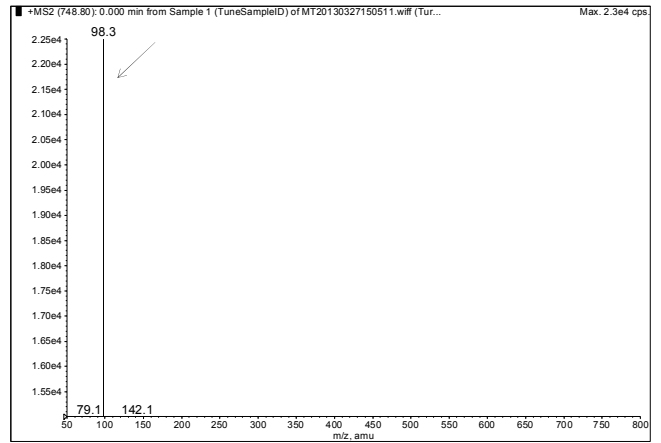


図 2-2 スピネトラム-J のプロダクトイオンスペクトル
 プリカーサーイオン： m/z 749
 スキャン範囲：50～800 m/z
 測定条件：ESI (+)、CV=71、CE=91
 (CV：コーン電圧、CE：コリジョンエネルギー)

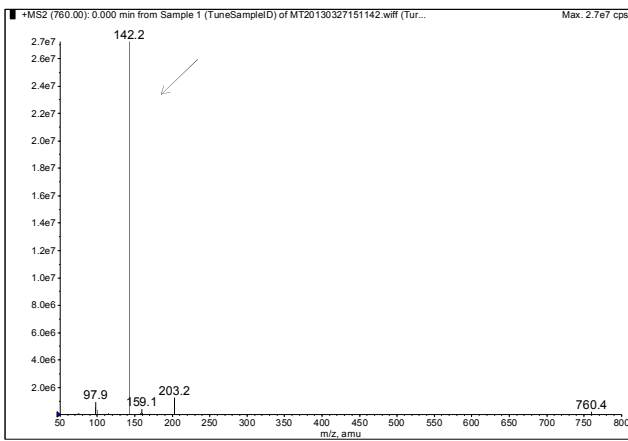


図 2-3 スピネトラム-L のプロダクトイオンスペクトル
 プリカーサーイオン： m/z 761
 スキャン範囲：50～800 m/z
 測定条件：ESI (+)、CV=56、CE=43
 (CV：コーン電圧、CE：コリジョンエネルギー)

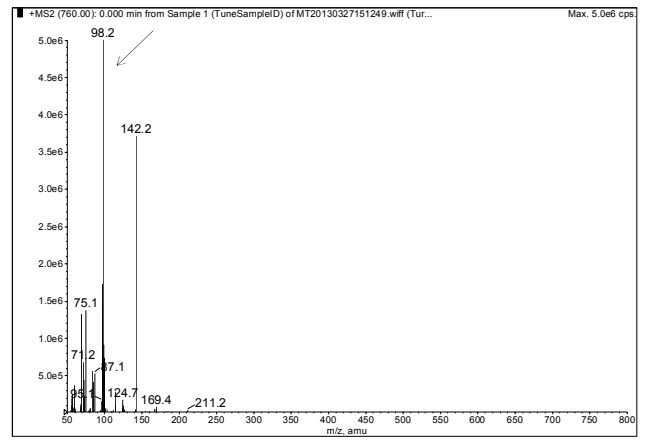
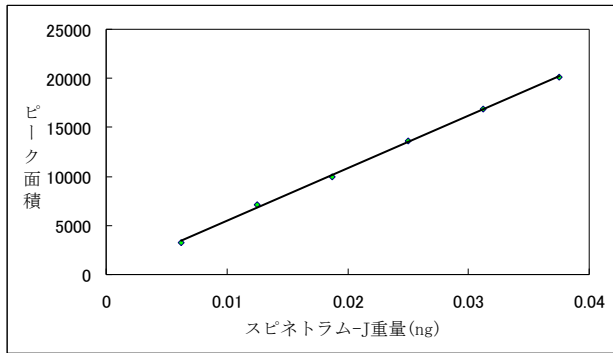


図 2-4 スピネトラム-L のプロダクトイオンスペクトル
 プリカーサーイオン： m/z 761
 スキャン範囲：50～800 m/z
 測定条件：ESI (+)、CV=56、CE=95
 (CV：コーン電圧、CE：コリジョンエネルギー)

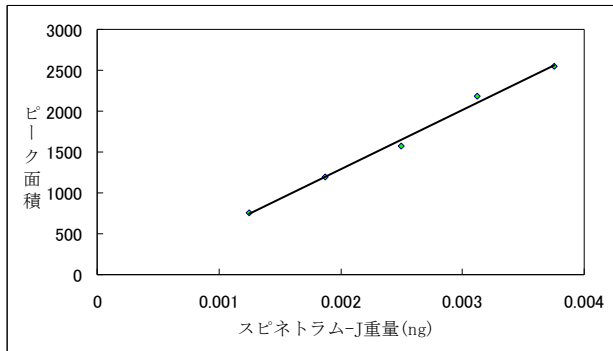
3) 検量線

図3にスピネトラム-J及びスピネトラム-Lの検量線の例を示した。0.000125 mg/L (0.00125 ng) ~0.000375 mg/L (0.00375 ng) 及び0.000625 mg/L (0.00625 ng) ~0.00375 mg/L (0.0375 ng) の濃度範囲で作成した検量線の相関係数は、いずれも0.997以上であり良好な直線性を示した。



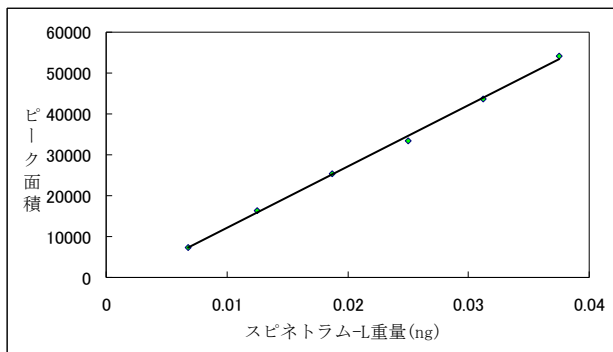
データ処理装置設定条件の一例
機種 (メーカー) : Analyst
(AB SCIEX製)
ピークの定量方法 : ピーク面積法
検量線の種類 : 最小二乗法
検量線基準ピークの重量 : 0.00625 ng~0.0375 ng
傾き (a) : a=537120
切片 (b) : b=66
R : 0.998

図 3-1 スピネトラム-J 検量線例 (m/z 749→142)



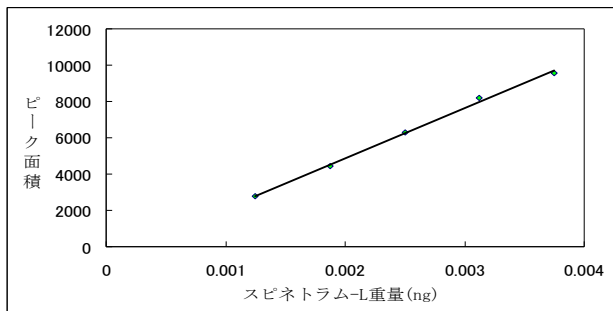
データ処理装置設定条件の一例
機種 (メーカー) : Analyst
(AB SCIEX製)
ピークの定量方法 : ピーク面積法
検量線の種類 : 最小二乗法
検量線基準ピークの重量 : 0.00125 ng~0.00375 ng
傾き (a) : a=730528
切片 (b) : b=-171.4
R : 0.997

図 3-2 スピネトラム-J 検量線例 (m/z 749→142)



データ処理装置設定条件の一例
機種 (メーカー) : Analyst
(AB SCIEX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 : 0.00625 ng~0.0375 ng
傾き (a) : a=1501518
切片 (b) : b=-2916
R : 0.999

図 3-3 スピネトラム-L 検量線例 (m/z 761→142)



データ処理装置設定条件の一例
機種 (メーカー) : Analyst
(AB SCIEX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 : 0.00125 ng~0.00375 ng
傾き (a) : a=2774080
切片 (b) : b=-674.8
R : 0.998

図 3-4 スピネトラム-L 検量線例 (m/z 761→142)

4) 定量限界

定量限界の算出結果を以下に示した。

$$0.01 \text{ mg/kg} \left[(4 \text{ mL}/0.1 \text{ g}^{*1}) \times (0.0025 \text{ ng}/10 \text{ }\mu\text{L}) \right]$$

*¹ 10.0 g×2 mL/200 mL (穀類、豆類及び種実類の場合)

20.0 g×1 mL/200 mL (果実及び野菜の場合)

5.00 g×4 mL/200 mL (茶の場合)

2. 試験溶液調製法の検討

1) 抽出方法の検討

通知試験法のスピノサド(農産物)ではアセトニトリル及び水の混液で抽出しているが、スピネトラム-J及びスピネトラム-Lはアセトンへの溶解性も十分なことから、抽出溶媒としてアセトンを選択した。玄米にスピネトラム-J及びスピネトラム-Lを添加し30分間放置後、水20 mLを加え30分間放置し、アセトンを用いて抽出したところ、スピネトラム-J及びスピネトラム-Lの回収率が70%未満となった。

抽出効率を上げるため、アセトンで抽出する際に各濃度のギ酸を2 mL加え抽出した結果を表1に示した。

ギ酸濃度が0.5 vol%以上を2 mL加えることにより、良好な回収率が得られたため、抽出時に1 vol %ギ酸2 mLを加え、アセトンで抽出する方法を採用した。

表1 玄米におけるギ酸の各濃度での回収率 (%)

	ギ酸濃度				
	0 vol% (水)	0.5 vol%	1 vol%	2 vol%	5 vol%
スピネトラム-J	45	104	98	113	103
スピネトラム-L	59	83	89	91	86

添加量：各0.1 µg

玄米：10 g

2) カラム精製の検討

シクロヘキシルシリル化シリカゲルカラムでの精製について検討した。カラムをアセトニトリル及び水各5 mLで予備洗浄した後、スピネトラム-J及びスピネトラム-L 0.05 µgを水20 mLで負荷し、アセトニトリル20 mLで洗浄し、アセトニトリル及びアンモニア水(49:1)混液10 mLで溶出したときの溶出状況を表2に示した。スピネトラム-J及びスピネトラム-Lはアセトニトリル20 mLでは溶出せず、アセトニトリル及びアンモニア水(49:1)混液10 mLで溶出されたことから、アセトニトリル20 mLで洗浄し、アセトニトリル及びアンモニア水(49:1)混液10 mLで溶出することとした。

表2 シクロヘキシルシリル化シリカゲルカラムからの溶出状況 (%)

	水	アセトニトリル	アセトニトリル及び アンモニア水(49:1)		合計
			20 mL	20 mL	
スピネトラム-J	-	0	92	0	92
スピネトラム-L	-	0	95	0	95

InertSep Slim-J CH (充てん量 500 mg、ジーエルサイエンス製)

添加量：各0.05 µg

3. 添加回収試験

玄米、大豆、らっかせい、ばれいしょ、ほうれんそう、キャベツ、オレンジ、りんご、茶及びメロンの10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%相当の溶媒混合標準溶液、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4に示した。また、各食品のブランク試料のスキャ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6に示した。

1) 選択性

選択性の結果を表3に示した。検討した何れの試料においてもスピネトラム-J及びスピネトラム-L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3 選択性の評価

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 ² (ppm)	妨害ピークの許容範囲		ピーク面積(高さ) ³			選択性の評価 ⁵	備考	
						評価対象濃度 (ppm)	判定基準	面積又は高さの別	ブランク試料 (a)	標準溶液 ⁴ (b)			面積(高さ)比 (a)/(b)
1	スピネトラム-J	玄米	0.01	0.1	0.1	基準値	0.1	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		大豆	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
		らっかせい	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	基準値	0.5	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	基準値	0.3	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		りんご	0.01	0.5	0.5	基準値	0.5	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		茶	0.01	3.	3.	基準値	3.	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		メロン	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
2	スピネトラム-L	玄米	0.01	0.1	0.1	基準値	0.1	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		大豆	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
		らっかせい	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	基準値	0.5	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	基準値	0.3	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		りんご	0.01	0.5	0.5	基準値	0.5	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		茶	0.01	3.	3.	基準値	3.	< 0.100	面積	0		#DIV/0!	○
		メロン	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○

*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。

2 添加濃度と評価対象濃度が異なる場合(定量限界と基準値との関係が、『定量限界<基準値<定量限界×3』となる場合)には、『』が表示される。『*』が表示された分析対象化合物は、添加濃度と評価対象濃度が異なるため、別途、定量限界濃度相当のマトリックス添加標準溶液を調製して評価する。

*3 ブランク試料及び標準溶液の順に測定した結果から評価する。(必要に応じて乾燥注入を行う。)

*4 試料中の濃度が「評価対象濃度(基準値濃度又は定量限界濃度)」相当になるように、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)を用いる。ブランク試料に妨害ピークが観察されなかった場合には、標準溶液のピーク面積(高さ)は求めなくても良い。

*5 面積(高さ)比が、妨害ピークの許容範囲の判定基準に適合する場合には「○」、適合しない場合には「×」を記載する。

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4に示した。オレンジのスピネトラム-Lの併行精度が10.7%と目標値をわずかに満たしていないが、その他の食品における真度はスピネトラム-J：84.7~106.4%、スピネトラム-L：75.8~95.0%、併行精度はスピネトラム-J：4.1~15.7%、スピネトラム-L：2.6~15.5%であり、目標値を十分に満たした。大豆、らっかせい、ほうれんそう、ばれいしょ及びメロンについては、S/N比の平均値はスピネトラム-J：72.0~233.3、スピネトラム-L：213.3~288.3であり、S/N \geq 10を十分に満たした。

添加濃度が定量限界濃度と異なる試料について、定量限界の推定を行った結果を表5に示した。また、定量下限の推定における代表的なクロマトグラムを図5に示した。S/N比の平均値はスピネトラム-J：59.7~129.5、スピネトラム-L：107.8~273.3であり、S/N \geq 10を十分に満たした。

表4 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 (ppm)	基準値 ¹⁾ (ppm)	添加濃度 (ppm)	定量限界の評価 ²⁾	検量線		回収率(%)					真度 (%)	併行精度 (RSD%)	S/N比 ³⁾			備考		
							傾斜	切片	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5			Max	Min	平均値			
1	スピネトラム-J	玄米	0.01	0.1	0.1	*	804000	538	0.9958	84.0	92.2	92.1	84.8	96.5	89.9	6.0					
		大豆	0.01	0.01	0.01		460000	-85	0.9916	79.9	68.4	88.0	103.5	96.1	87.2	15.7	89.5	54.5	72.0	#DIV/0!	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01		730000	-174	0.9940	98.9	75.7	85.3	89.3	78.3	85.5	10.8	152.0	98.3	125.1	#DIV/0!	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01		836000	-220	0.9920	76.8	82.2	89.1	99.4	75.8	84.7	11.6	210.8	170.8	190.8	#DIV/0!	
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	*	775000	831	0.9970	101.6	90.9	98.4	95.3	94.5	96.1	4.2					#DIV/0!
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01		836000	-220	0.9920	101.0	107.8	99.0	98.0	98.0	100.8	4.1	240.8	225.8	233.3	#DIV/0!	
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	*	804000	538	0.9958	92.2	95.5	101.3	99.1	87.1	95.0	5.9					#DIV/0!
		りんご	0.01	0.5	0.5	*	804000	538	0.9958	88.1	89.9	87.8	91.7	97.5	89.0	6.4					#DIV/0!
		茶	0.01	3	3	*	537000	67	0.9986	103.4	96.0	107.0	114.9	110.7	106.4	6.8					#DIV/0!
		メロン	0.01	0.01	0.01		730000	-174	0.9940	101.7	96.1	75.7	92.6	79.6	89.1	12.4	153.3	95.8	124.5	#DIV/0!	
2	スピネトラム-L	玄米	0.01	0.1	0.1	*	1560000	-699	0.9964	90.8	97.1	99.8	91.0	96.5	95.0	4.2					#DIV/0!
		大豆	0.01	0.01	0.01		1360000	-20	0.9948	82.5	81.0	83.8	86.7	82.2	83.2	2.6	233.3	193.3	213.3	#DIV/0!	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01		2770000	-675	0.9974	78.7	71.8	78.6	80.0	69.7	75.8	6.2	275.8	218.3	247.0	#DIV/0!	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01		1620000	-242	0.9962	73.8	88.3	73.4	75.1	75.1	77.1	8.1	248.3	220.8	234.5	#DIV/0!	
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	*	1530000	-345	0.9960	83.5	81.6	80.7	78.0	90.7	82.9	5.8					#DIV/0!
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01		1620000	-242	0.9962	80.9	86.4	85.6	87.1	91.2	86.2	4.3	268.3	233.3	250.8	#DIV/0!	
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	*	1560000	-699	0.9964	90.9	93.4	96.9	101.0	75.4	91.5	10.7					#DIV/0!
		りんご	0.01	0.5	0.5	*	1560000	-699	0.9964	90.4	91.1	91.0	77.8	90.5	88.2	6.6					#DIV/0!
		茶	0.01	3	3	*	1480000	-2420	0.9978	92.6	83.1	93.0	92.2	92.6	90.7	4.7					#DIV/0!
		メロン	0.01	0.01	0.01		2770000	-675	0.9974	99.1	67.3	81.5	80.7	70.7	79.9	15.5	328.3	248.3	288.3	#DIV/0!	

*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。

2 添加濃度が定量限界濃度と異なる場合には、『』が表示される。その場合には、S/N比の算出は不要であるが、別途、定量限界の推定を行う。

表5 定量限界の推定

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)	定量限界の評価 ²⁾	標準溶液濃度 ³⁾ (mg/L)	面積又は高さの別	ピーク面積(高さ) ⁴⁾						S/N比		平均値		備考				
									マトリックス添加標準溶液			溶媒標準溶液			n=1	n=2	平均	n=1		n=2	平均	面積(高さ)比 ⁵⁾ (%)	S/N比
									ブランク ⁶⁾	n=1	n=2	n=1	n=2	n=1	n=2								
1	スピネトラム-J	玄米	0.01	0.1	0.1	*	0.00025	面積	0	1509	1686	1597.5	1509	1654	1581.5	52.0	67.4	101.0	59.7	#DIV/0!			
		大豆	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
		らっかせい	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	*	0.00025	面積	0	1354	1549	1451.5	1375	1778	1576.5	122.0	105.8	92.1	113.9	#DIV/0!			
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	*	0.00025	面積	0	1096	1044	1070.0	972	1178	1074.8	104.5	97.0	99.6	109.8	#DIV/0!			
		りんご	0.01	0.5	0.5	*	0.00025	面積	0	2230	2387	2308.5	2367	2493	2430.0	129.5	129.5	95.0	129.5	#DIV/0!			
		茶	0.01	3	3	*	0.00025	面積	0	1127	1189	1158.0	1065	1157	1111.0	105.8	95.8	104.2	100.8	#DIV/0!			
		メロン	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
2	スピネトラム-L	玄米	0.01	0.1	0.1	*	0.00025	面積	0	3735	3534	3634.5	4021	3617	3819.0	108.3	213.3	95.2	160.8	#DIV/0!			
		大豆	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
		らっかせい	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	*	0.00025	面積	0	3600	3454	3527.0	3101	3493	3297.0	116.6	99.1	107.0	107.8	#DIV/0!			
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	*	0.00025	面積	0	3618	3491	3554.5	3380	3710	3545.0	263.3	243.3	100.3	253.3	#DIV/0!			
		りんご	0.01	0.5	0.5	*	0.00025	面積	0	9828	9381	9604.5	9946	9890	9918.0	149.5	145.8	96.8	147.6	#DIV/0!			
		茶	0.01	3	3	*	0.00025	面積	0	3700	3655	3677.5	3568	4053	3809.5	275.8	270.8	96.5	273.3	#DIV/0!			
		メロン	0.01	0.01	0.01			面積				0.0			0.0			#DIV/0!	#DIV/0!				

*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。

2 定量限界の推定を行う対象(添加濃度と定量限界濃度と異なる場合)には、『』が表示される。

*3 試料中の濃度が定量限界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。

*4 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回以上測定する。(必要に応じて起爆注入を行う。)

*5 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。

*6 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。

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6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混合標準溶液に対するピーク面積比を求めた。面積比はスピネトラム-J: 0.90~0.99、スピネトラム-L: 0.90~1.09であり、測定への影響はないものと考えられた。添加回収試験における真度を表6で求めたピーク面積比で除して補正真度を求め、表7に示した。補正真度はスピネトラム-J: 86.0~111.4%、スピネトラム-L: 73.2~101.4%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6 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 (ppm)	基準値 ^{*1} (ppm)	添加濃度 (ppm)	標準溶液濃度 ^{*2} (mg/L)	ピーク面積(高さ) ^{*3}									備考
							面積又は高さの別	ブランク ^{*4}	マトリックス添加標準溶液 ^{*5}			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	スピネトラム-J	玄米	0.01	0.1	0.1	0.0025	面積	0	14840	14540	14690.0	15660	13970	14815.0	0.99	
		大豆	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	2232	2200	2216.0	2282	2439	2360.5	0.94	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	1206	1426	1316.0	1271	1375	1323.0	0.99	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	982	981	981.6	1086	996	1040.9	0.94	
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	0.0025	面積	0	13440	13610	13525.0	14300	14870	14585.0	0.93	
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	930	827	878.2	961	883	922.2	0.95	
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	0.0025	面積	0	10170	10330	10250.0	11300	11360	11330.0	0.90	
		りんご	0.01	0.5	0.5	0.0025	面積	0	13400	14320	13860.0	13770	14370	14070.0	0.99	
		茶	0.01	3	3	0.0025	面積	0	10210	11120	10665.0	11780	10560	11170.0	0.95	
		メロン	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	1540	1623	1581.5	1635	1674	1654.5	0.96	
2	スピネトラム-L	玄米	0.01	0.1	0.1	0.0025	面積	0	37820	38760	38290.0	35140	35050	35095.0	1.09	
		大豆	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	7263	7378	7320.5	7750	7791	7770.5	0.94	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	3809	4115	3962.0	3746	3906	3826.0	1.04	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	4276	3752	4014.0	3863	4238	4050.5	0.99	
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	0.0025	面積	0	36710	36050	36380.0	36170	36880	36525.0	1.00	
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	2772	3042	2907.0	3211	3109	3160.0	0.92	
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	0.0025	面積	0	39280	36950	38115.0	41030	43420	42225.0	0.90	
		りんご	0.01	0.5	0.5	0.0025	面積	0	34850	34660	34755.0	37200	39210	38205.0	0.91	
		茶	0.01	3	3	0.0025	面積	0	38220	38480	38350.0	40630	41890	41260.0	0.93	
		メロン	0.01	0.01	0.01	0.00025	面積	0	3533	3669	3601.0	3710	3628	3669.0	0.98	

*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。

*2 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。

*3 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。)

*4 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。

*5 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。

表7 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	スピネトラム-J	玄米	0.01	0.1	0.1	89.9	0.99	90.7	
		大豆	0.01	0.01	0.01	87.2	0.94	92.9	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01	85.5	0.99	86.0	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01	84.7	0.94	89.8	
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	96.1	0.93	103.7	
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01	100.8	0.95	105.8	
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	95.0	0.90	105.1	
		りんご	0.01	0.5	0.5	89.0	0.99	90.3	
		茶	0.01	3.	3.	106.4	0.95	111.4	
		メロン	0.01	0.01	0.01	89.1	0.96	93.3	
2	スピネトラム-L	玄米	0.01	0.1	0.1	95.0	1.09	87.1	
		大豆	0.01	0.01	0.01	83.2	0.94	88.4	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01	75.8	1.04	73.2	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01	77.1	0.99	77.8	
		キャベツ	0.01	0.5	0.5	82.9	1.00	83.2	
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01	86.2	0.92	93.7	
		オレンジ	0.01	0.3	0.3	91.5	0.90	101.4	
		りんご	0.01	0.5	0.5	88.2	0.91	96.9	
		茶	0.01	3.	3.	90.7	0.93	97.6	
		メロン	0.01	0.01	0.01	79.9	0.98	81.4	

*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

溶解度を考慮し抽出溶媒にはアセトンを用いた。玄米での検討結果より、抽出の際にギ酸を加えて抽出することとした。精製カラムとしてはスピノサドの通知試験法と同様に、シクロヘキシルシリル化シリカゲルカラムを用いた。

開発した方法を用いて、玄米等10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測定を妨害するようなピークは認められなかった。オレンジでのスピネトラム-Lの真度:91.6%、併行精度:10.7%と併行精度がわずかに目標値を満たしていないが、スピネトラム-Jは真度:95.0%、併行精度:5.9%と目標値を満たしており、その他の9食品での真度はスピネトラム-J:84.7~106.4%、スピネトラム-L:75.8~95.0%、併行精度はスピネトラム-J:4.1~15.7%、スピネトラム-L:2.6~15.5%と良好な結果が得られたことから、本試験法は、穀類、豆類、種実類、果実、野菜及び茶等の農産物に適応可能であると判断された。

[結論]

農産物中のスピネトラム試験法としてスピネトラム-J及びスピネトラム-Lを試料からギ酸酸性下アセトンで抽出し、シクロヘキシルシリル化シリカゲル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。

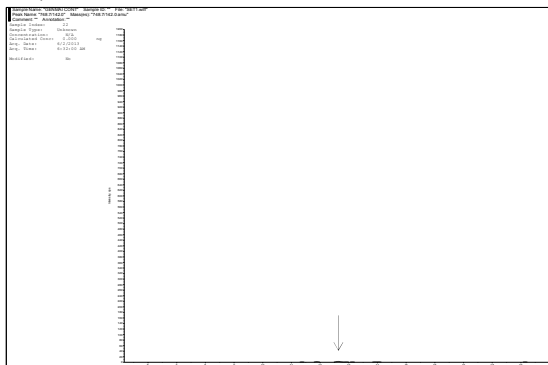
開発した試験法を玄米、大豆、らっかせい、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ、オレンジ、りんご、茶及びメロンの10食品に適用した場合の添加回収率および変動係数はおおむね良好であり、スピネトラム-J及びスピネトラム-Lについて、それぞれ定量下限0.01 mg/kgでの分析が可能であることが確認された。

[参考文献]

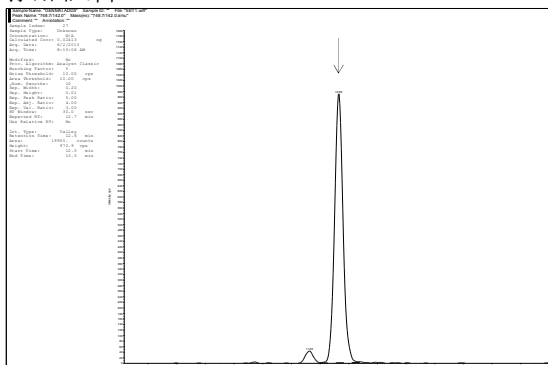
スピネトラム農薬抄録 (平成21年1月30日)

スピネトラム-Jの添加回収試験におけるクロマトグラム

ブランク



添加試料



標準溶液

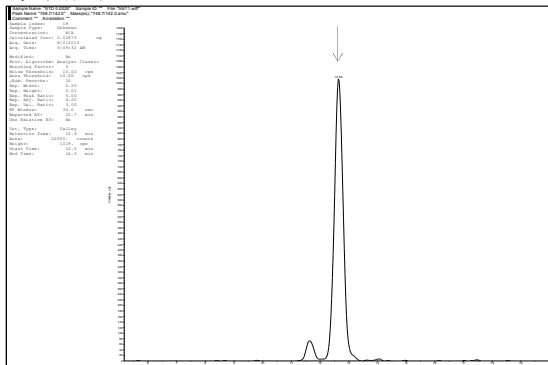
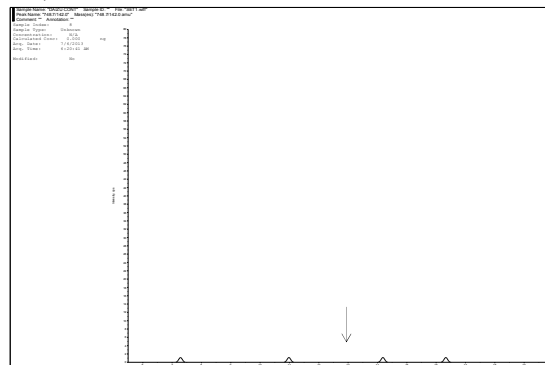
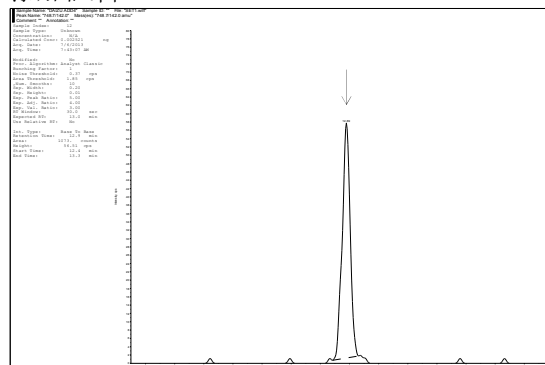


図 4-1 玄米の SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.1 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

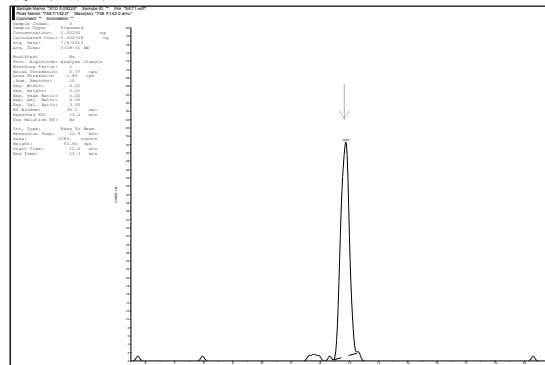
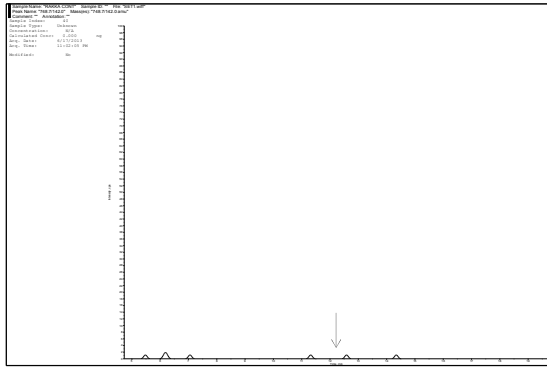
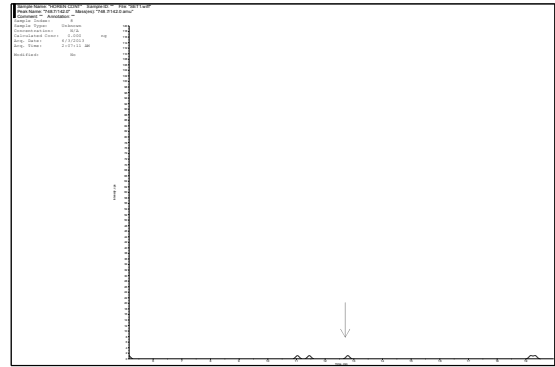


図 4-2 大豆の SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.01 ppm

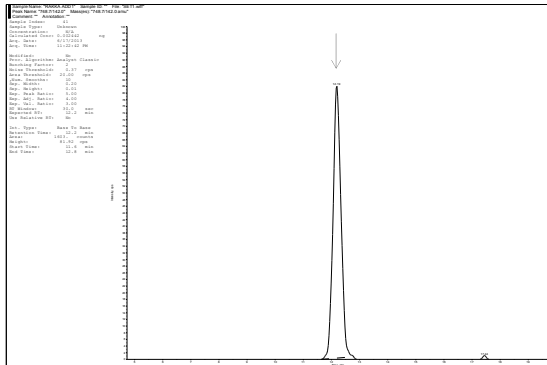
ブランク



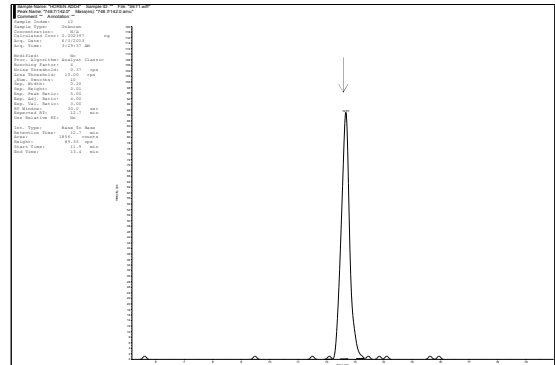
ブランク



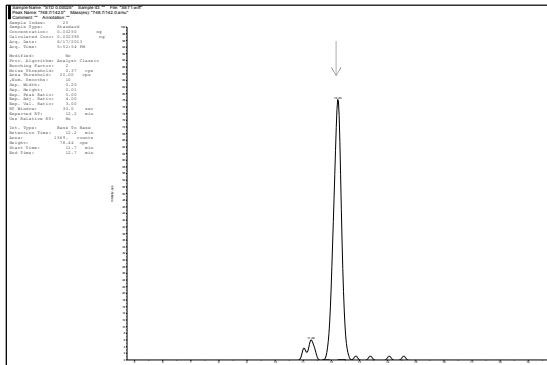
添加試料



添加試料



標準溶液



標準溶液

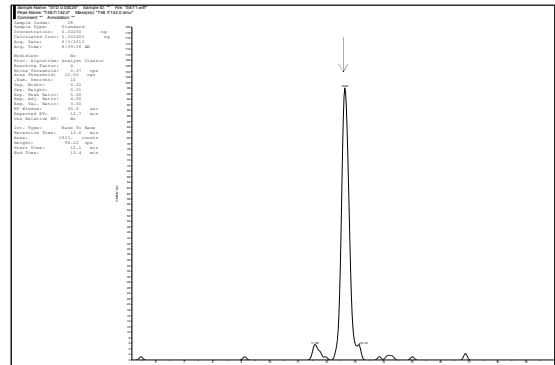
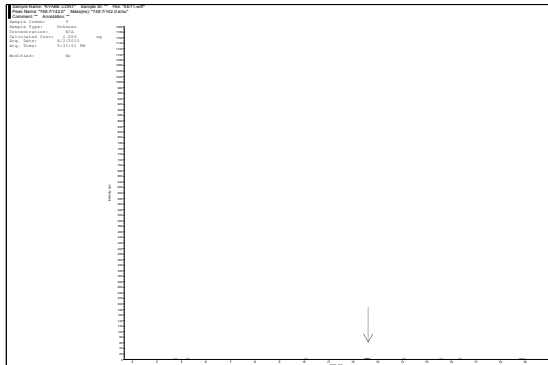


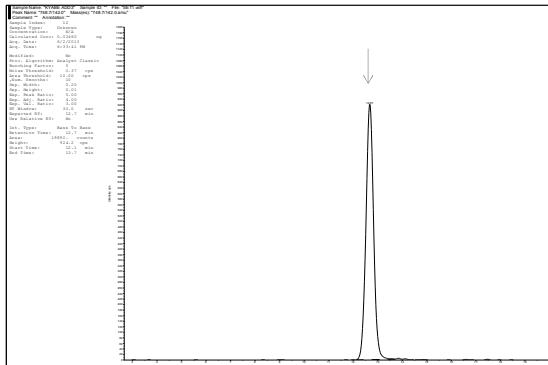
図 4-3 らっかせいの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.01 ppm

図 4-4 ほうれんそうの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.01 ppm

ブランク



添加試料 5倍希釈



標準溶液

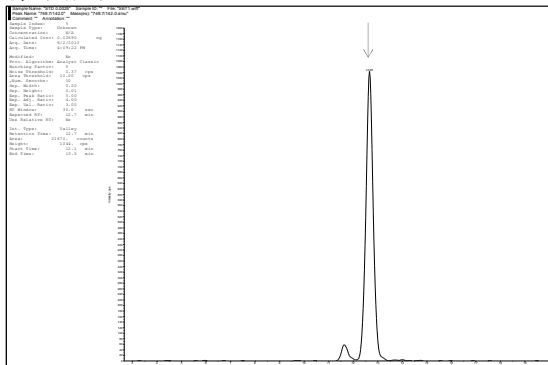
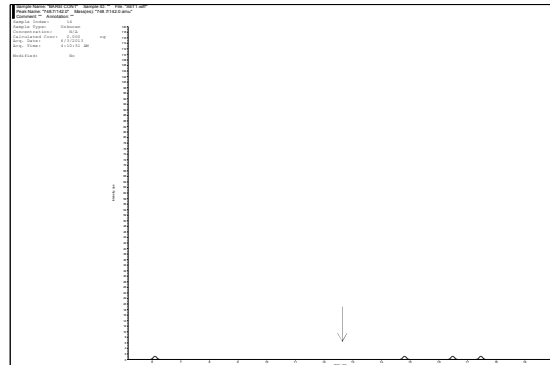
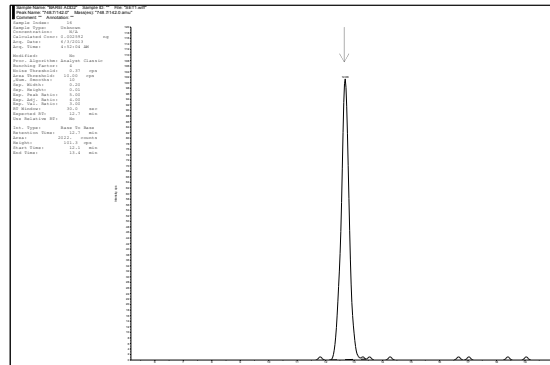


図 4-5 キヤベツの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.5 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

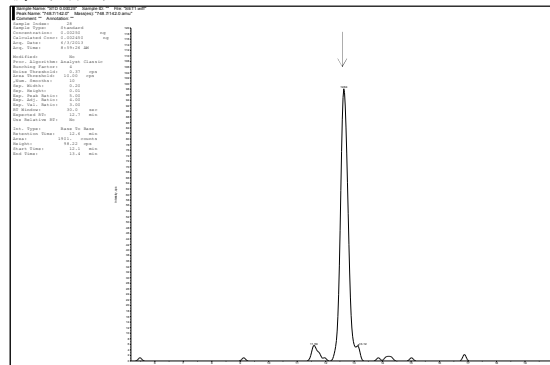
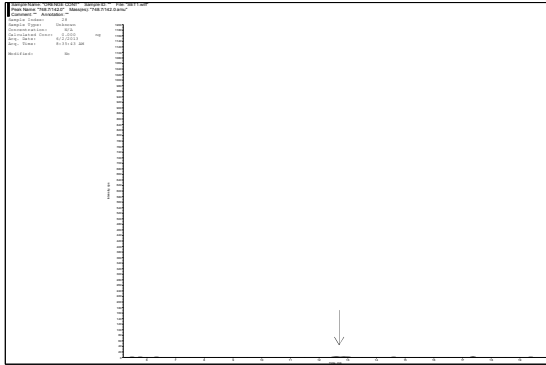
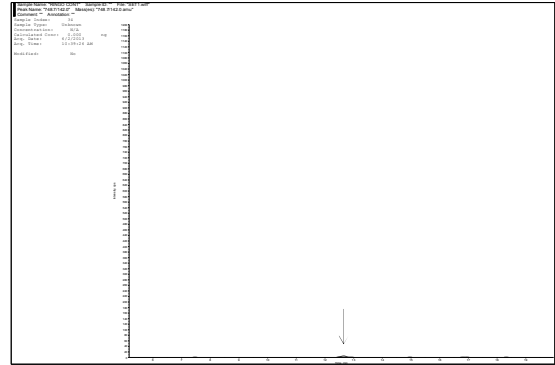


図 4-6 ばれいしょの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.01 ppm

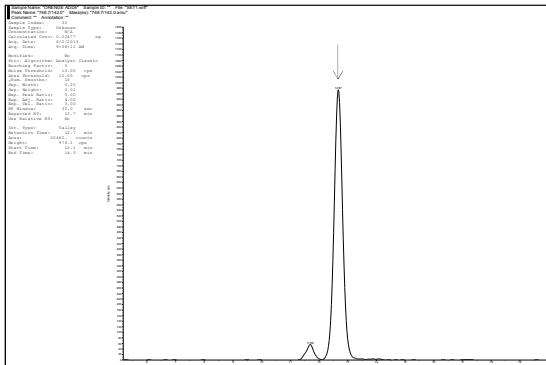
ブランク



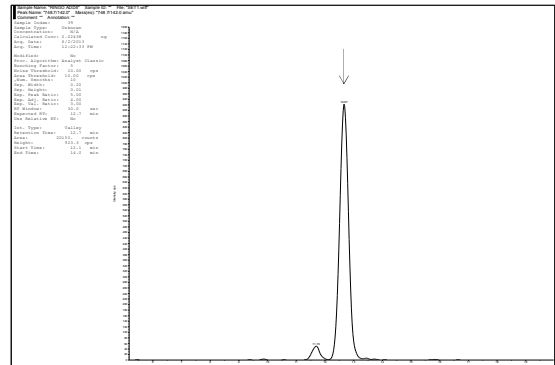
ブランク



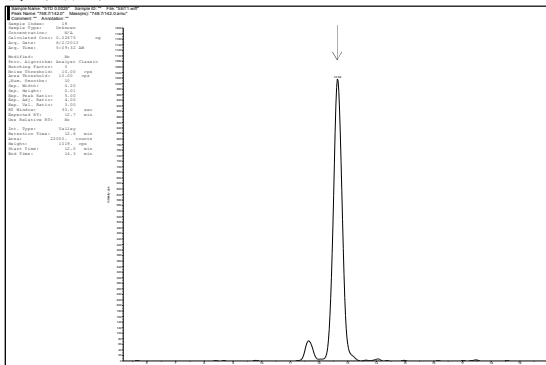
添加試料 3倍希釈



添加試料 5倍希釈



標準溶液



標準溶液

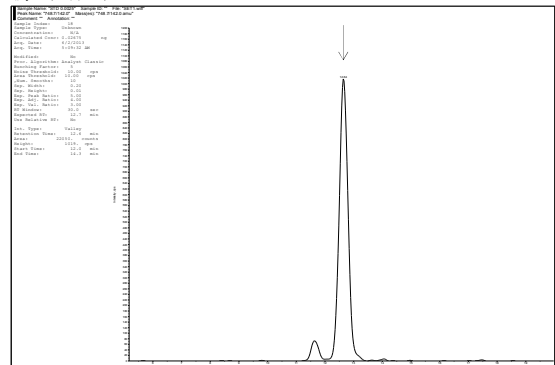
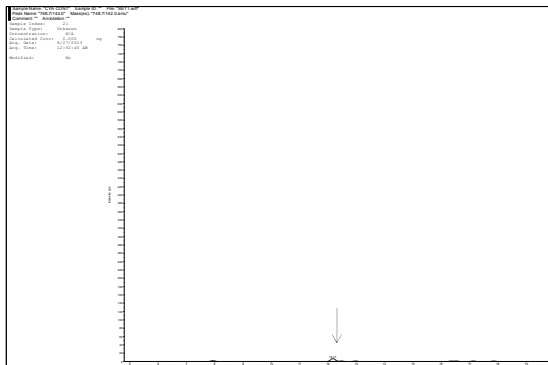


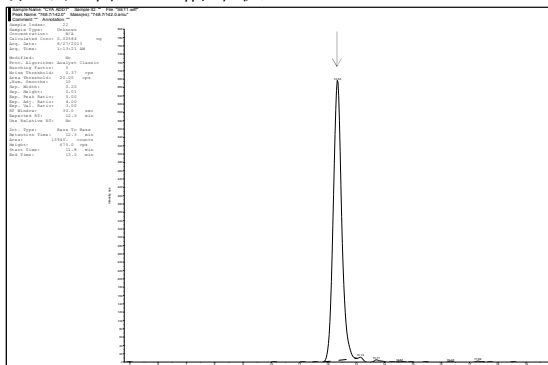
図 4-7 オレンジの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.3 ppm

図 4-8 りんごの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.5 ppm

ブランク



添加試料 30 倍希釈



標準溶液

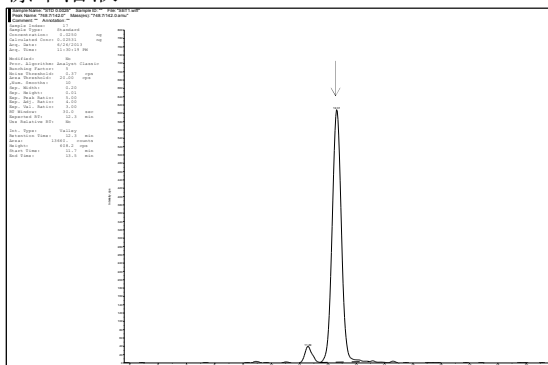
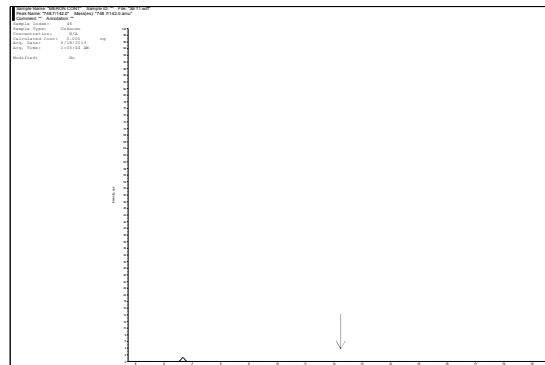
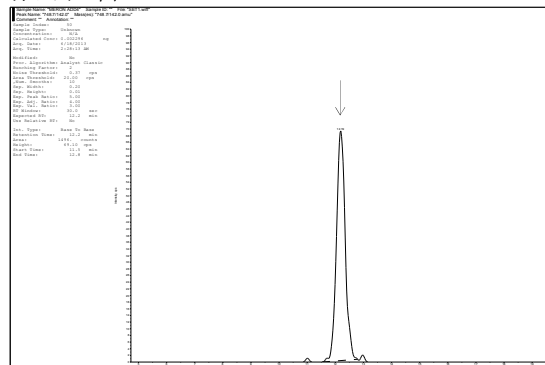


図 4-9 茶の SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 3 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

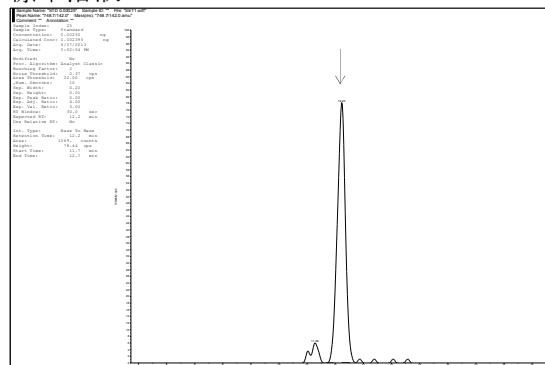
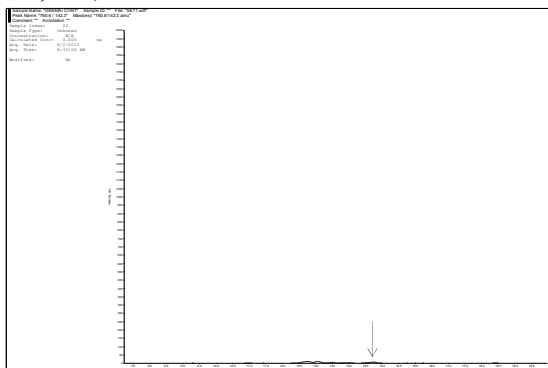


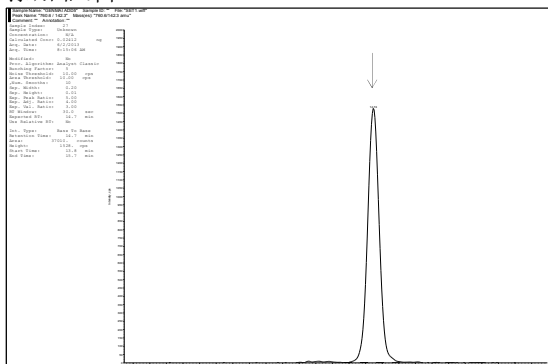
図 4-10 メロンの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
添加濃度 : 0.01 ppm

スピネトラム-Lの添加回収試験におけるクロマトグラム

ブランク



添加試料



標準溶液

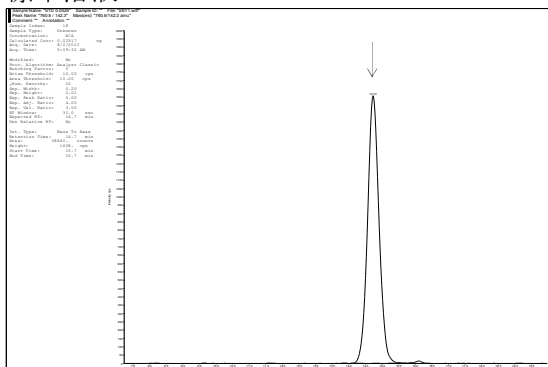
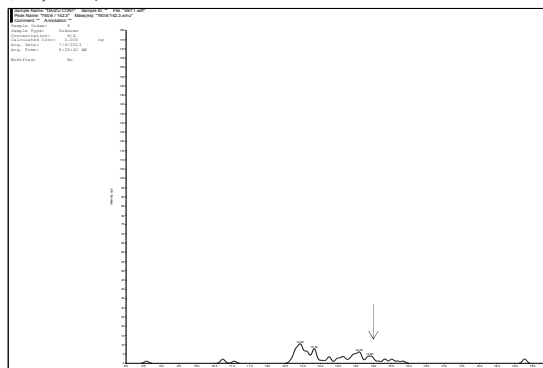


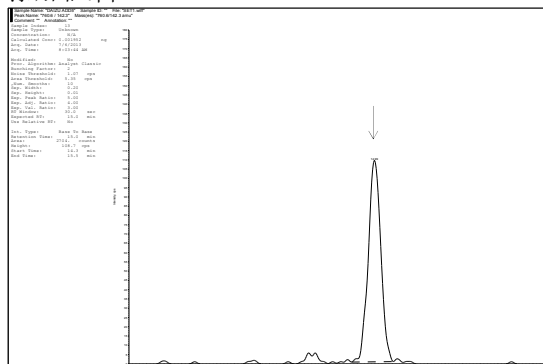
図 4-11 玄米の SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)

添加濃度 : 0.1 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

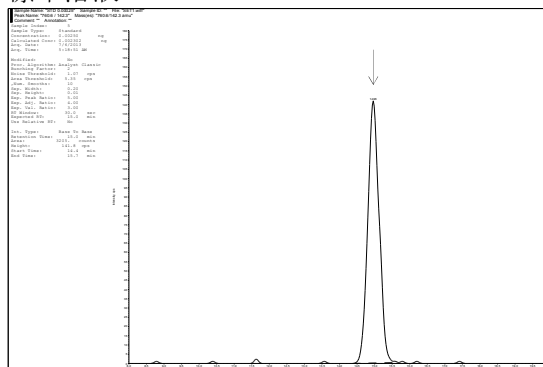
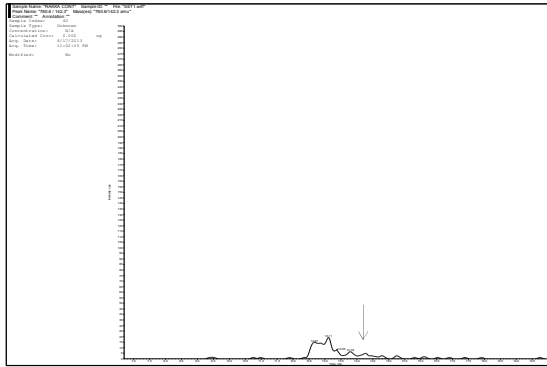


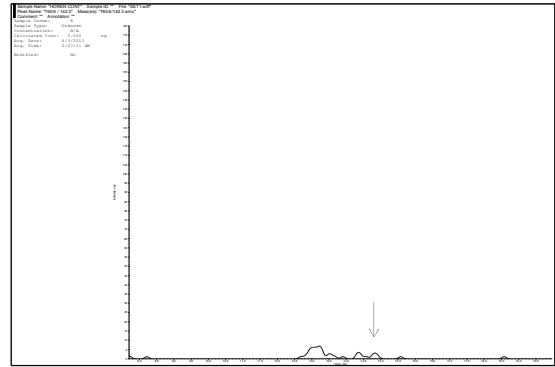
図 4-12 大豆の SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)

添加濃度 : 0.01 ppm

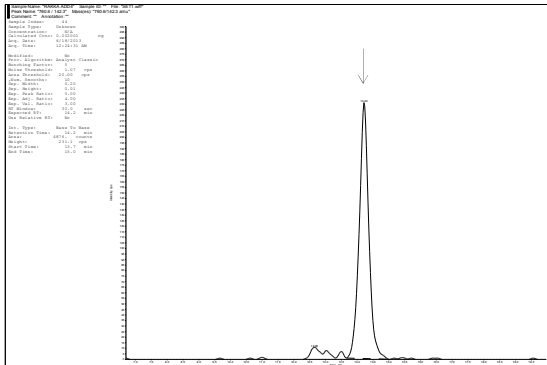
ブランク



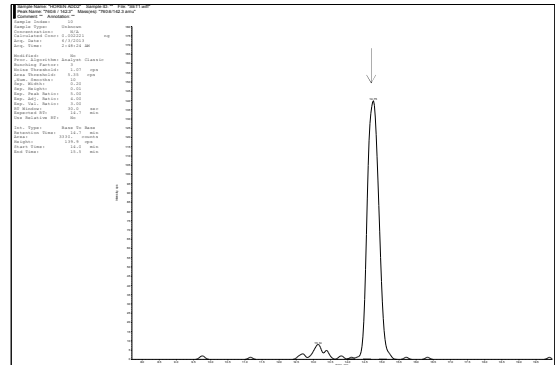
ブランク



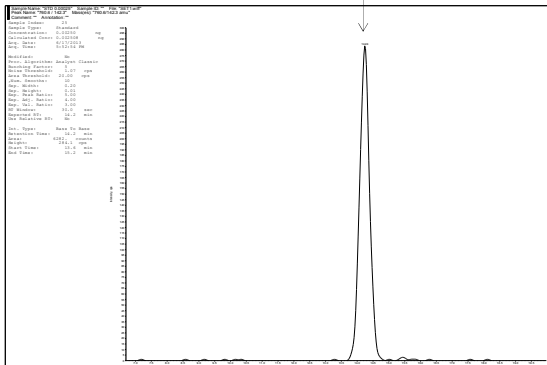
添加試料



添加試料



標準溶液



標準溶液

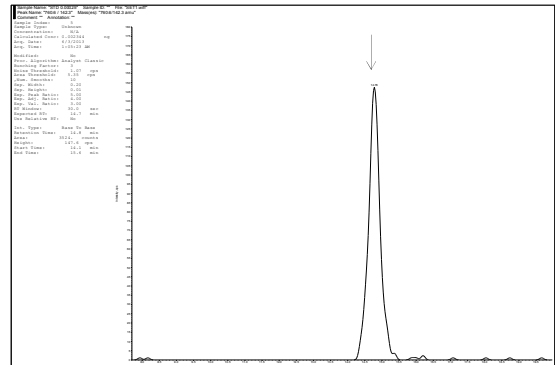
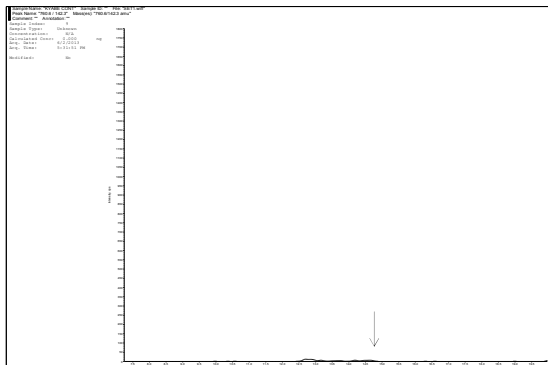


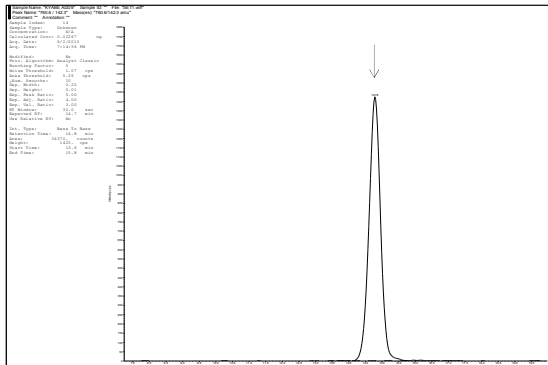
図 4-13 らっかせいの SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
添加濃度 : 0.01 ppm

図 4-14 ほうれんそうの SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
添加濃度 : 0.01 ppm

ブランク



添加試料 5倍希釈



標準溶液

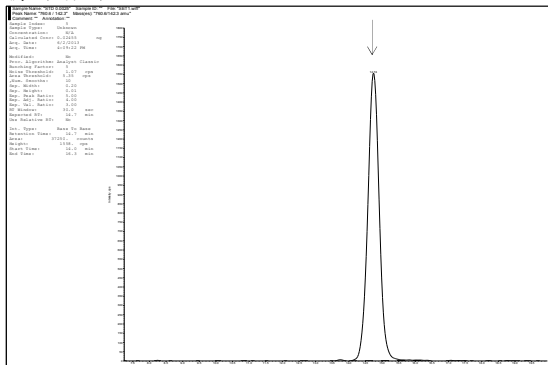
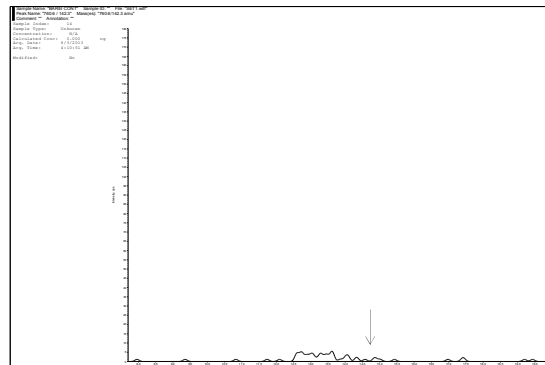
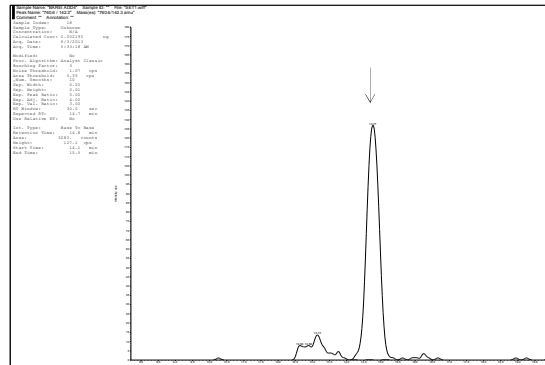


図 4-15 キャベツの SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
添加濃度 : 0.5 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

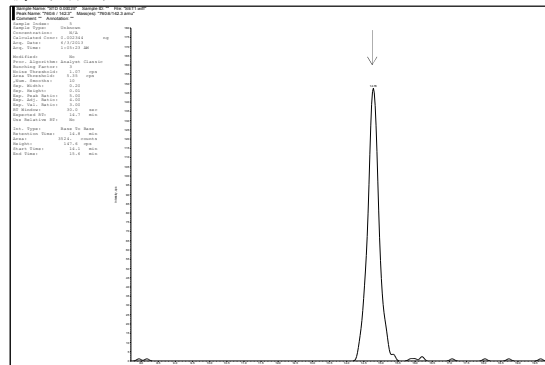
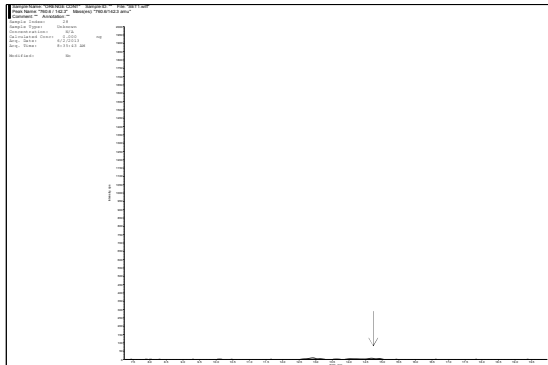
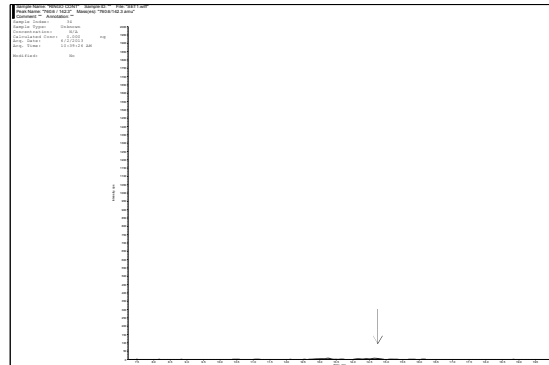


図 4-16 ばれいしょの SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
添加濃度 : 0.01 ppm

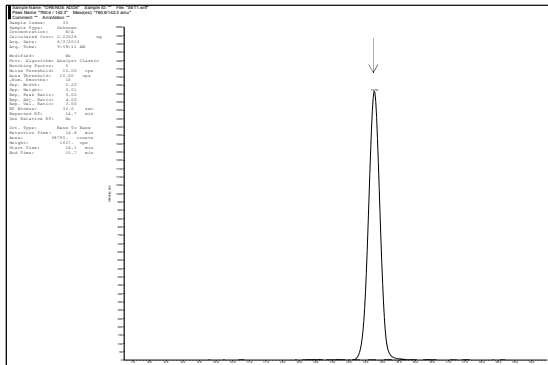
ブランク



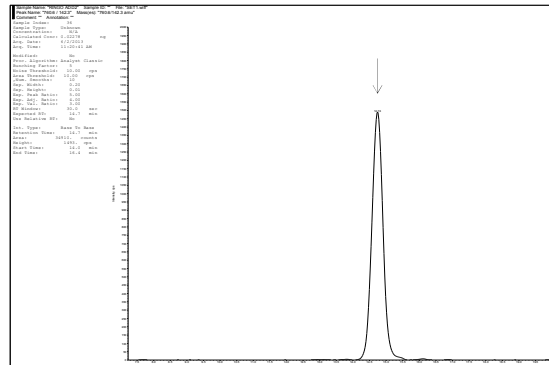
ブランク



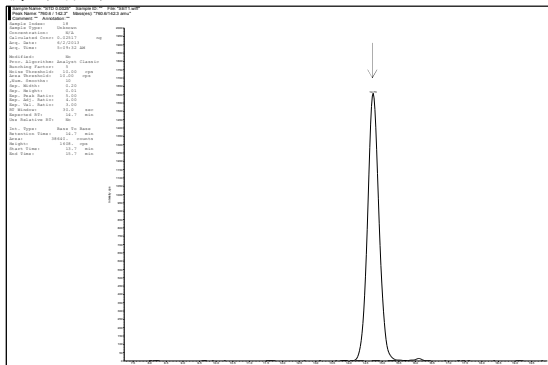
添加試料 3倍希釈



添加試料 5倍希釈



標準溶液



標準溶液

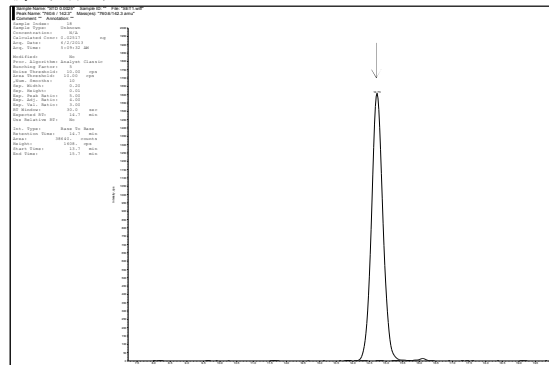
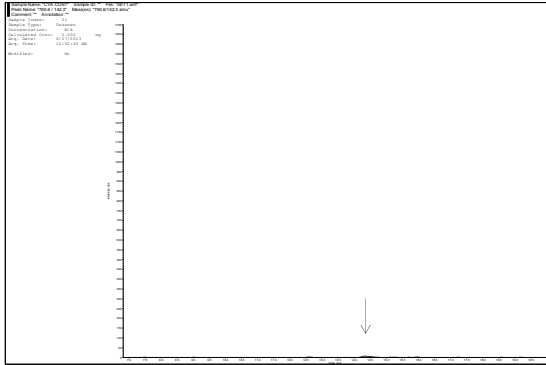


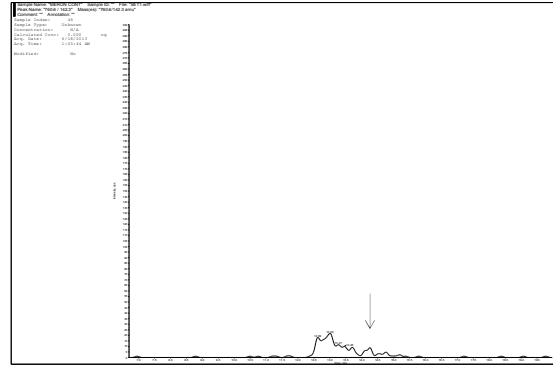
図 4-17 オレンジの SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
添加濃度 : 0.3 ppm

図 4-18 りんごの SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
添加濃度 : 0.5 ppm

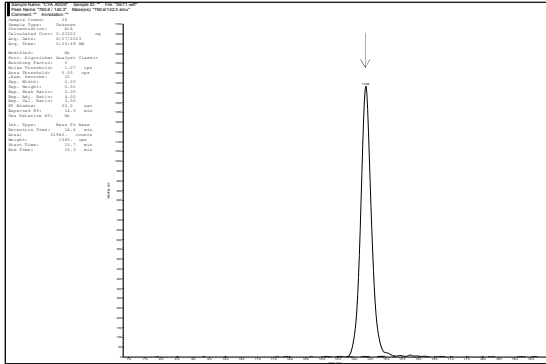
ブランク



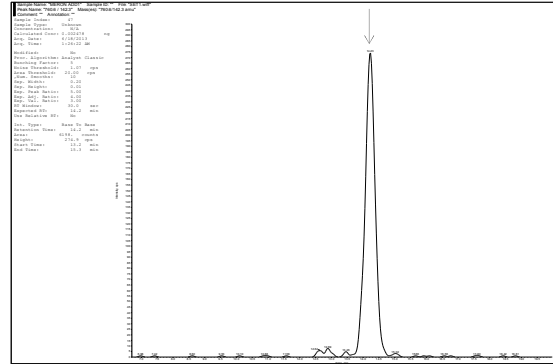
ブランク



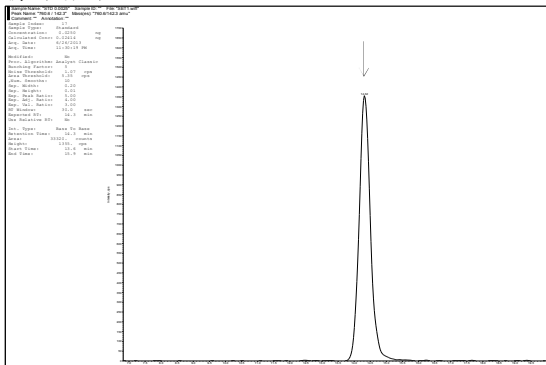
添加試料 30倍希釈



添加試料



標準溶液



標準溶液

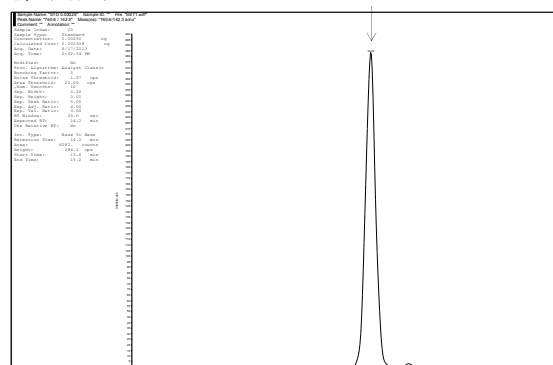
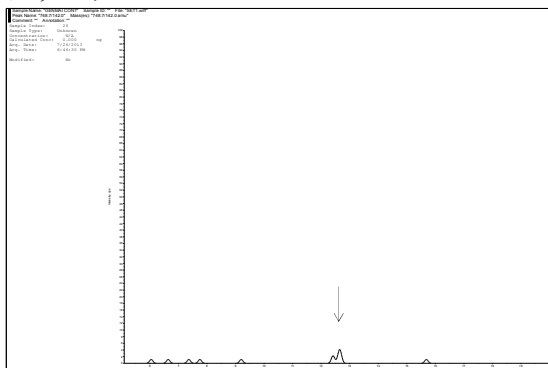


図4-19 茶のSRMクロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
添加濃度：3 ppm

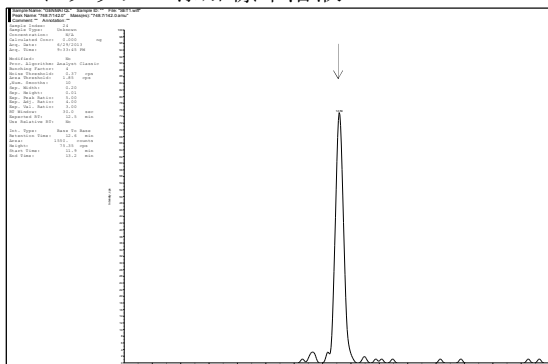
図4-20 メロンのSRMクロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
添加濃度：0.01 ppm

スピネトラム-Jの定量限界の推定におけるクロマトグラム

ブランク



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液

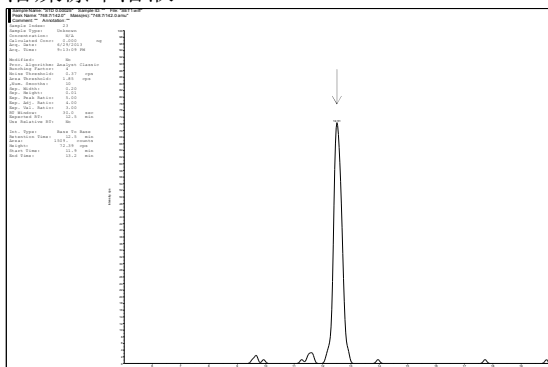
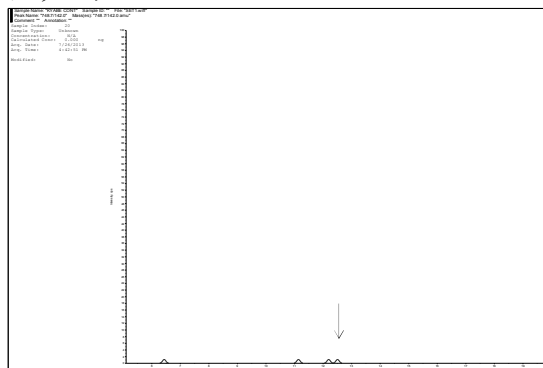


図 5-1 玄米の SRM クロマトグラム

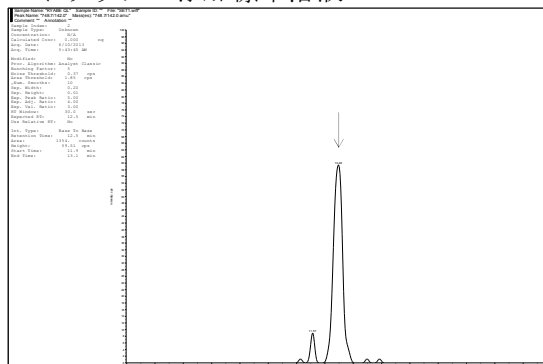
スピネトラム-J (m/z 749→142)

試料中 0.01 ppm 相当

ブランク



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液

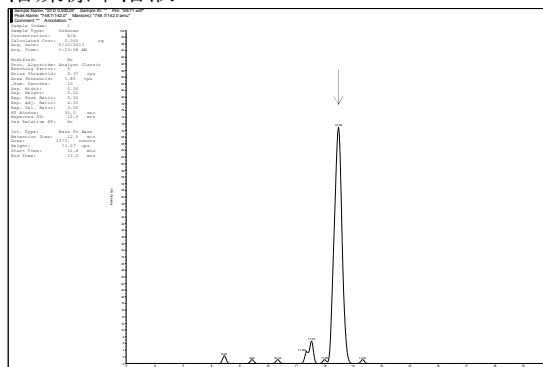
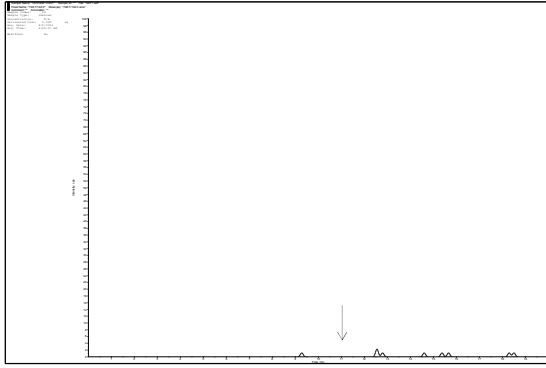


図 5-2 キャベツの SRM クロマトグラム

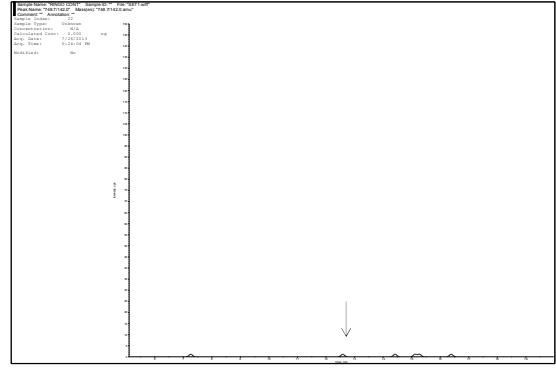
スピネトラム-J (m/z 749→142)

試料中 0.01 ppm 相当

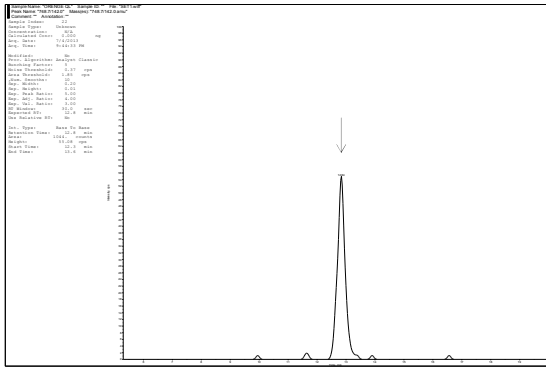
ブランク



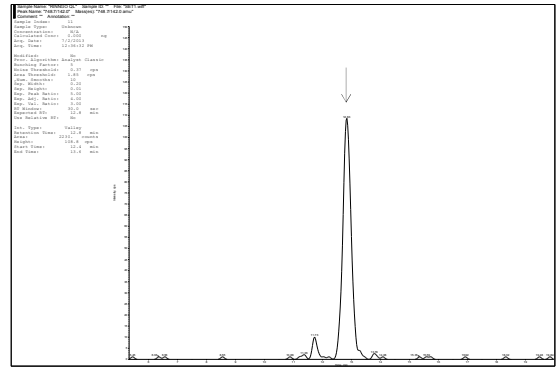
ブランク



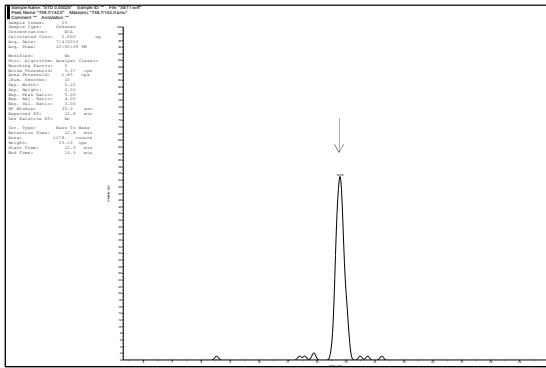
マトリックス添加標準溶液



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液



溶媒標準溶液

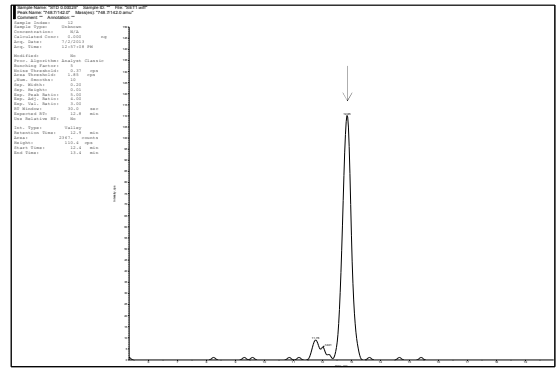
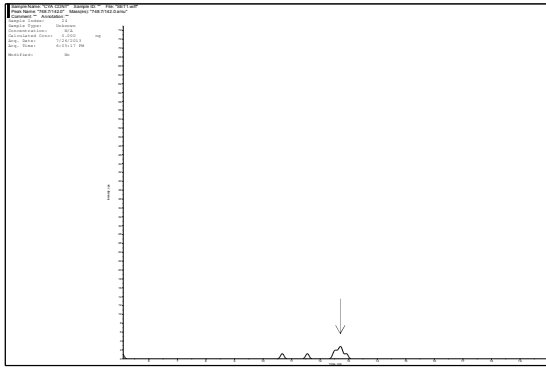


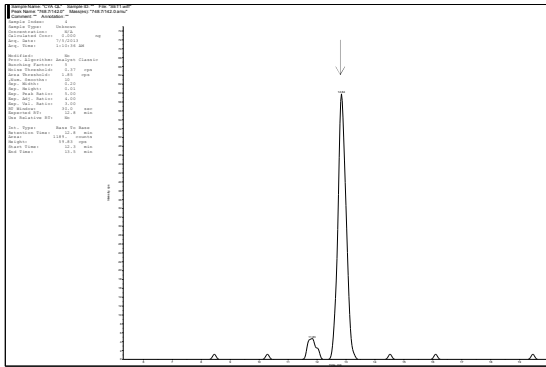
図 5-3 オレンジの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
試料中 0.01 ppm 相当

図 5-4 りんごの SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
試料中 0.01 ppm 相当

ブランク



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液

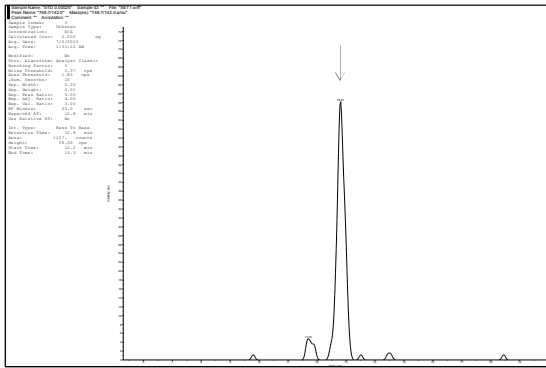
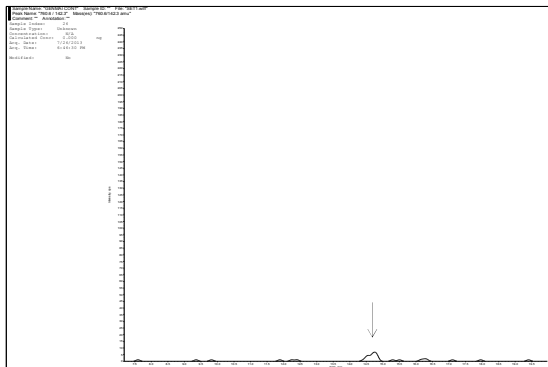


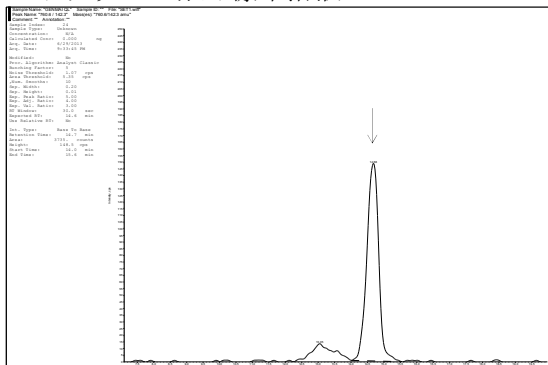
図 5-5 茶の SRM クロマトグラム
スピネトラム-J (m/z 749→142)
試料中 0.01 ppm 相当

スピネトラム-L の定量限界の推定におけるクロマトグラム

ブランク



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液

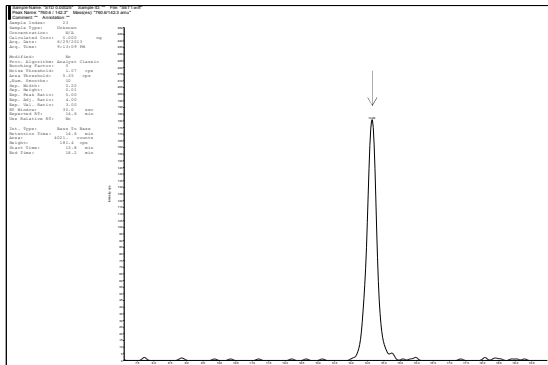
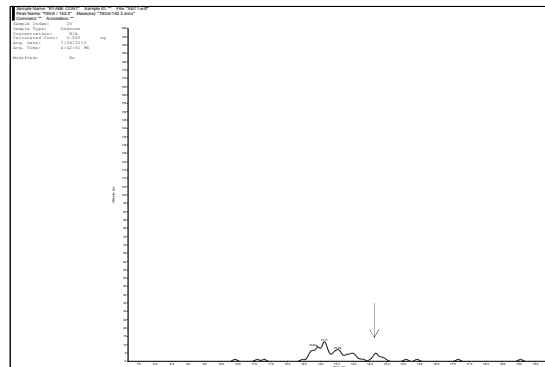


図 5-6 玄米の SRM クロマトグラム

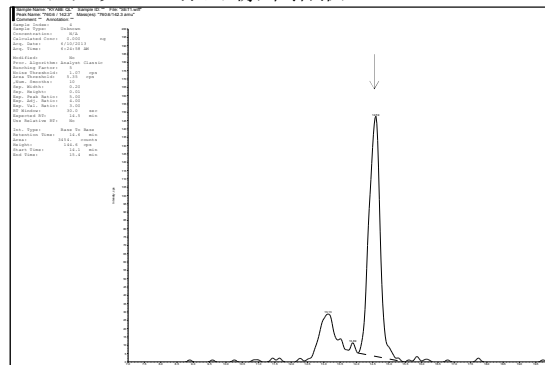
スピネトラム-L (m/z 761→142)

試料中 0.01 ppm 相当

ブランク



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液

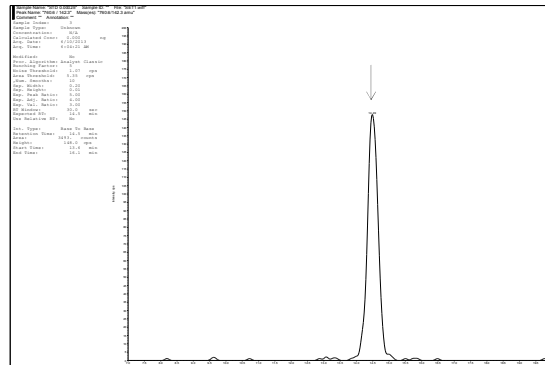
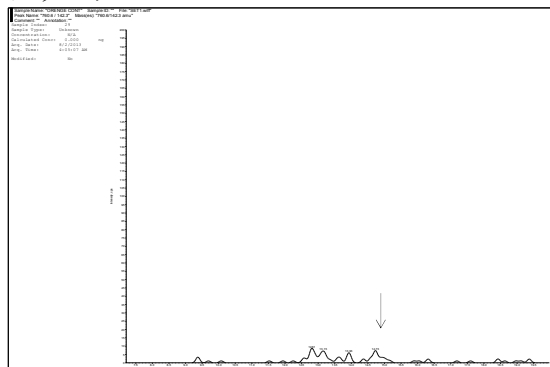


図 5-7 キャベツの SRM クロマトグラム

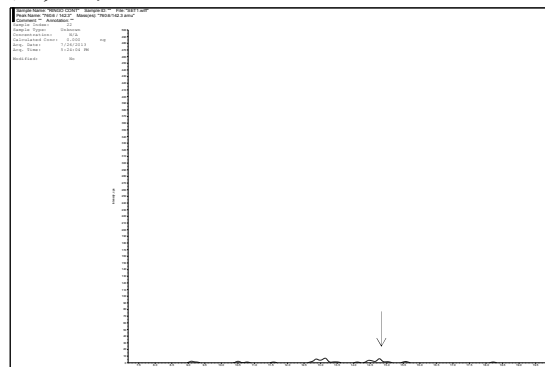
スピネトラム-L (m/z 761→142)

試料中 0.01 ppm 相当

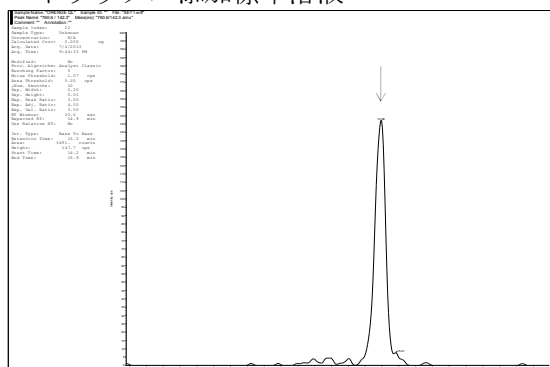
ブランク



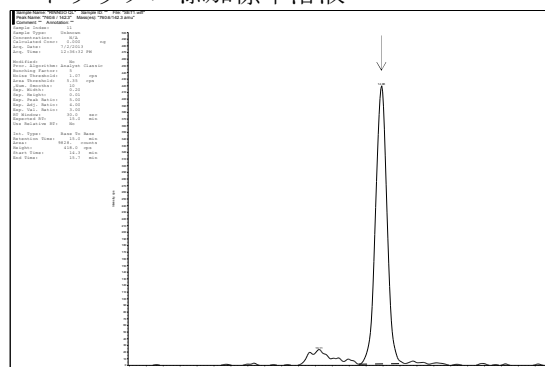
ブランク



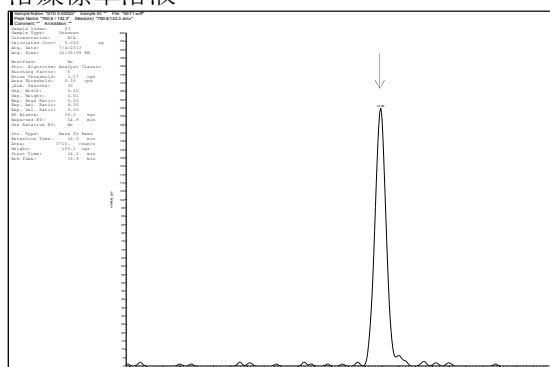
マトリックス添加標準溶液



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液



溶媒標準溶液

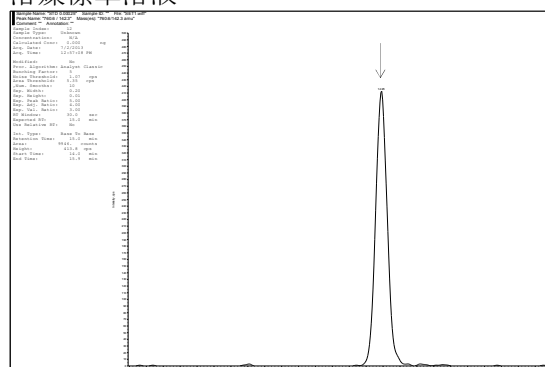
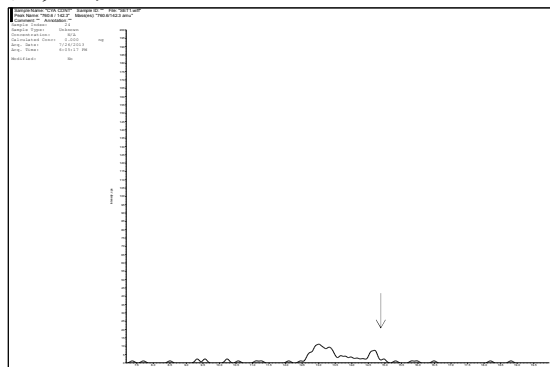


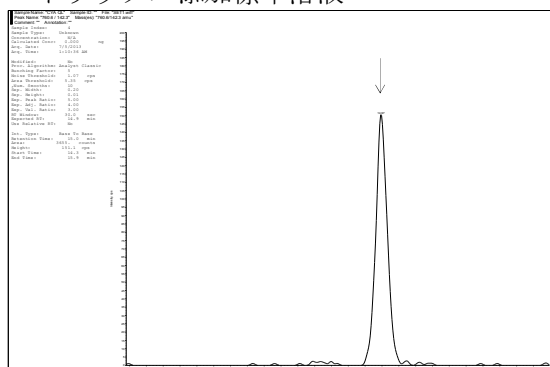
図 5-8 オレンジの SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
試料中 0.01 ppm 相当

図 5-9 りんごの SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761→142)
試料中 0.01 ppm 相当

ブランク



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液

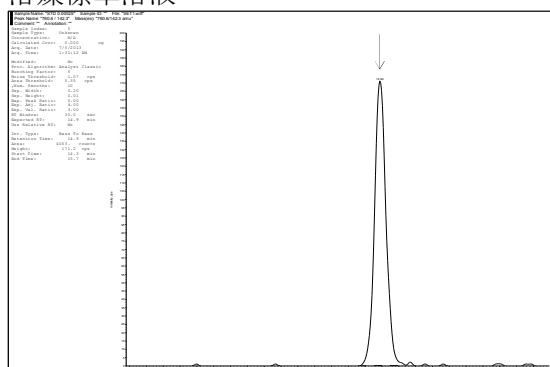
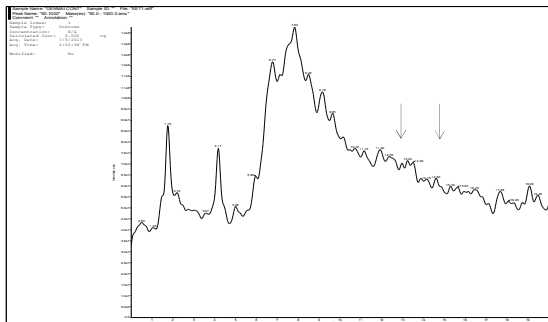
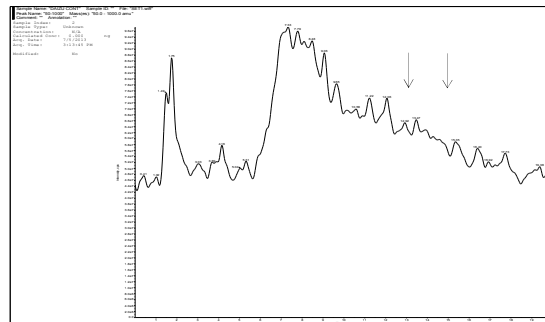


図 5-10 茶の SRM クロマトグラム
スピネトラム-L (m/z 761 \rightarrow 142)
試料中 0.01 ppm 相当

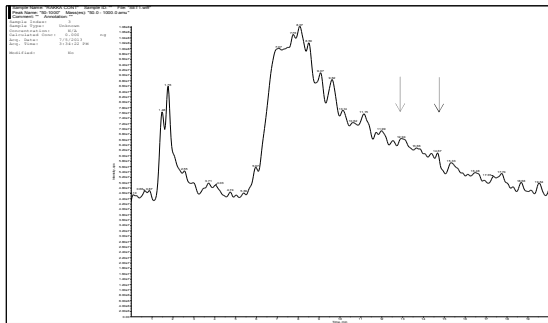
玄米



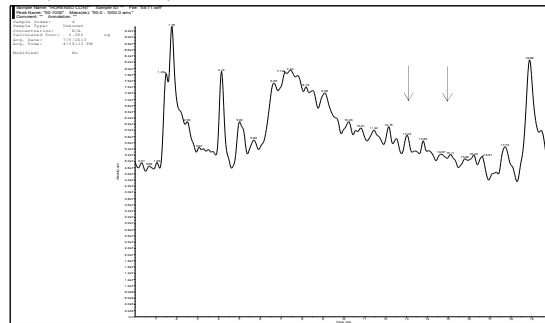
大豆



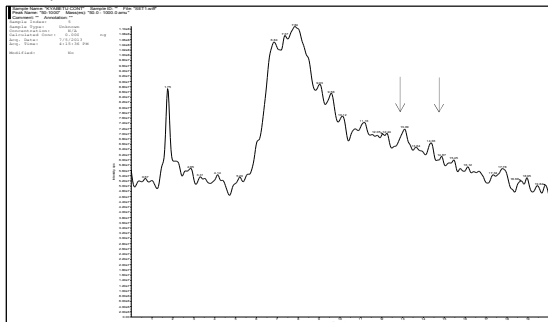
らっかせい



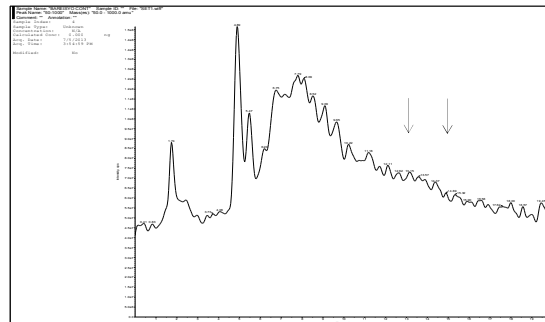
ほうれんそう



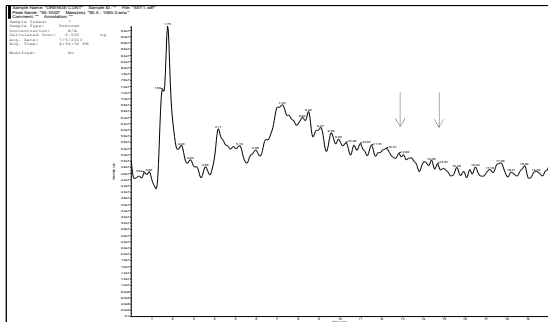
キャベツ



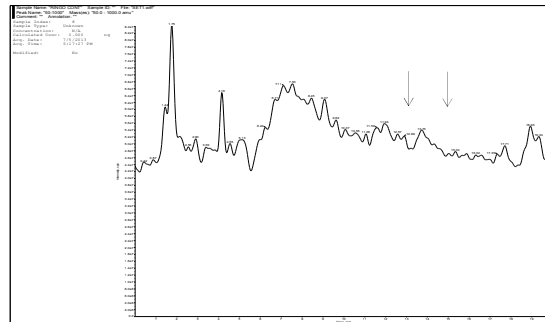
ばれいしょ



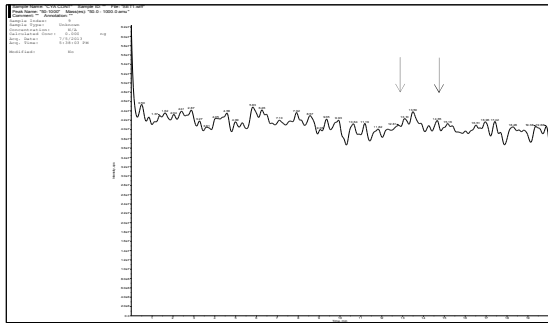
オレンジ



りんご



茶



メロン

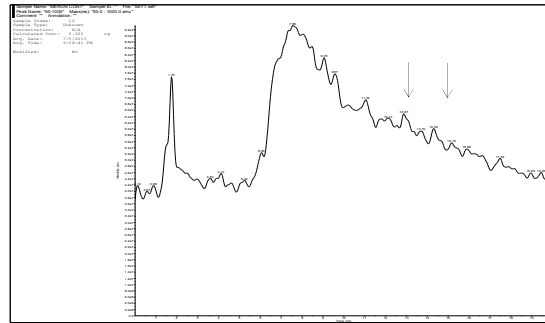


図 6 ブランク試料のトータルイオンクロマトグラム (スキャン範囲 : 50~1000 m/z)