

※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。

平成 23 年度

食品に残留する農薬等の成分である物質
(1-ナフタレン酢酸)の試験法開発事業報告書

1-ナフタレン酢酸試験法（農産物）の検討結果

[緒言]

1. 目的及び試験法の検討方針

1-ナフタレン酢酸はアメリカン・ケミカル・ペイントが開発した発根促進剤である。

厚生労働省通知試験法としてLC/MSによる農薬等の一斉試験法IIが示されているが、規制対象である抱合体は測定対象として含まれていない。

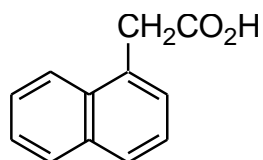
「薬事食品衛生審議会 食品衛生分科会報告書」に記載されている規制対象物質及び残留基準値案を踏まえ、抱合体を含む試験法の開発を行った。

1) 規制対象物質

1-ナフタレン酢酸（抱合体を含む）

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



化学式：C₁₂H₁₀O₂

分子量：186.2

化学名（IUPAC）：1-naphthylacetic acid

外 観：無色結晶

融 点：134～135℃

蒸気圧：<0.01 mPa（25℃）

溶解性：水 420 mg/L（20℃）

キシレン 55、四塩化炭素 10.6（以上 g/L、26℃）

アルコール、アセトン、ジエチルエーテル及びクロロホルムに可溶、

アルカリ金属及びアミン塩は水に可溶、メタノール、酢酸エチル>250 g/L

安定性：非常に安定

（出典：The e-Pesticide Manual 15th ed.,ver.5.0）

（参考）1-ナフタレン酢酸ナトリウムのオクタノール/水分配係数：log Pow（25℃ 蒸留水）=-1.03、

log Pow（25℃ pH3緩衝液）=2.45

（出典：1-ナフタレン酢酸ナトリウム農薬抄録（2013年2月12日掲載））

2) 基準値

メロン類果実0.2 ppm

みかん0.5 ppm

オレンジ（ネーブルオレンジを含む） 0.1 ppm

その他のかんきつ類果実0.1 ppm

りんご 0.5 ppm

日本なし0.3 ppm

西洋なし0.3 ppm
マルメロ0.3 ppm
おうとう（チェリーを含む） 0.1 ppm
その他の果実 0.1 ppm
その他のスパイス 20 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碎し均一化した。
- ②大豆は425 μm の標準網ふるいを通るように粉碎し均一化した。
- ③らっかせいは殻を除き、2 mmのふるいを通るように粉碎し均一化した。
- 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碎し均一化した。
- 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

1-ナフタレン酢酸標準品：純度100%（和光純薬工業製）

2) 試薬

アセトン、ジエチルエーテル、*n*-ヘキサン：残留農薬試験用（関東化学製）

無水硫酸ナトリウム：PCB分析用（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）

塩化ナトリウム、塩酸、酢酸、酢酸アンモニウム、リン酸水素二カリウム：試薬特級（関東化学製）

ケイソウ土：セライト545（関東化学製）

シリカゲルミニカラム：Sep-Pak plus Silica（充てん量690 mg、Waters製）

グラファイトカーボンミニカラム：InertSep GC（充てん量250 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：1-ナフタレン酢酸標準品25 mgを精秤し、アセトンで溶解して500 mg/L溶液を調製した。

検量線用標準溶液：1-ナフタレン酢酸標準原液を2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及びメタノール（7：3）混液で希釈し、0.0025～0.075 mg/Lの濃度の溶液を調製した。

添加用混合標準溶液：1-ナフタレン酢酸標準原液をアセトンで希釈し、0.1、0.2、2及び20 mg/Lの濃度の溶液を調製した。

②試液の調製方法

1 mol/L塩酸

塩酸10 mLと水110 mLを混合した。

3 mol/L塩酸

塩酸50 mLと水150 mLを混合した。

10 w/v%塩化ナトリウム溶液

塩化ナトリウム100 gに水を加えて溶解し、1000 mLとした。

2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液

リン酸水素二カリウム20 gに水を加えて溶解し、1000 mLとした。

アセトン及びn-ヘキサン (3 : 17) 混液

アセトン30 mL及びn-ヘキサン170 mLを混合した。

アセトン、酢酸及びn-ヘキサン (5 : 1 : 95) 混液

アセトン10 mL、酢酸2 mL及びn-ヘキサン190 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。

2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及びメタノール (7 : 3) 混液

2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液70 mL及び30 mLを混合した。

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)

振とう器：エルビスEL型 (杉山元医理器製)

ロータリーエバポレーター：R-200 (柴田科学製) 等

振とう恒温水槽：FS-003 (東京硝子器械製)

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	A液：2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 B液：メタノール																					
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>0.0</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>16.0</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>16.1</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>20.0</td> <td>30</td> <td>70</td> </tr> <tr> <td>20.1</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> <tr> <td>25.0</td> <td>70</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table>	時間(分)	A液(%)	B液(%)	0.0	70	30	16.0	70	30	16.1	30	70	20.0	30	70	20.1	70	30	25.0	70	30
時間(分)	A液(%)	B液(%)																				
0.0	70	30																				
16.0	70	30																				
16.1	30	70																				
20.0	30	70																				
20.1	70	30																				
25.0	70	30																				

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 (-)
キャピラリ電圧 (V)	4500
脱溶媒温度 (°C)	700
脱溶媒ガス	窒素 70 psi
ターボガス	窒素 30 psi
コリジョンガス	窒素 3 (単位なし)
定量イオン (m/z)	-185→141 [コーン電圧：15(V)、コリジョンエネルギー：10(eV) CXP：2(V)]
保持時間の目安	13分

5. 定量

1-ナフタレン酢酸標準品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2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液及びメタノール (7:3) 混液で希釈し、0.0025、0.00375、0.005、0.00625、0.0075、0.0125、0.025、0.0375、0.05、0.0625及び0.075 mg/Lの濃度の標準溶液を調製した。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1-ナフタレン酢酸の含量を算出した。なお、りんごは試験溶液を5倍希釈、メロンは2倍希釈した後に注入した。

6. 添加試料の調製

玄米、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、ほうれんそう及びキャベツ (添加濃度：0.01 ppm相当)：試料20.0 gに添加用標準溶液0.2 mg/Lを1 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

オレンジ (添加濃度：0.1 ppm)：試料20.0 gに添加用標準溶液2 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 (添加濃度：0.5 ppm)：試料20.0 gに添加用標準溶液20 mg/Lを0.5 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

茶 (添加濃度：0.01 ppm)：試料5.00 gに添加用標準溶液0.1 mg/Lを0.5 mL添加しよく混合した後、30分間放置した。

メロン (添加濃度：0.2 ppm)：試料20.0 gに添加用標準溶液2 mg/Lを2 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

1-ナフタレン酢酸を試料から酸性下でアセトンで抽出し、抱合体を加水分解した。ジエチルエーテルで転溶した後、ジエチルエーテルからリン酸水素二カリウム溶液に転溶した。これを再び酸性下でジエチルエーテルに転溶し、茶のみグラファイトカーボンミニカラムで精製した。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 mol/L塩酸5 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20 mLを減圧濃縮可能な100 mL遠心管に採り、ロータリーエバポレーターを用いて40°C以下で約3 mLまで濃縮した。水7 mL、アセトン5 mL及び3 mol/L塩酸5 mLを加え、密栓し80°Cで18時間放置した。放冷後、10w/v%塩化ナトリウム溶液100 mLを用いて300 mL分液漏斗に移し、ジエチルエーテル50 mLで2回振とう抽出した。抽出液を300 mL分液漏斗に採り、2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液50 mLで2回振とう抽出した。水層を300 mL分液漏斗に採り3 mol/L塩酸約10 mLを加えpH2以下に調整した後、ジエチルエーテル50 mLで2回振とう抽出した。抽出液を300 mL三角フラスコに採り、無水硫酸ナトリウムを加えて時々振り混ぜながら15分間放置した。200 mLなす形フラスコにろ過した後、ロータリーエバポレーターを用いて40°C以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物にアセトン及び*n*-ヘキサン (3 : 17) 混液5 mLを加えて溶かした。

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 mol/L塩酸5 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10 mLを減圧濃縮可能な100 mL遠心管に採り、ロータリーエバポレーターを用いて40°C以下で約1 mLまで濃縮した。水9 mL、アセトン5 mL及び3 mol/L塩酸5 mLを加え、密栓し80°Cで18時間放置した。放冷後、10w/v%塩化ナトリウム溶液100 mLを用いて300 mL分液漏斗に移し、ジエチルエーテル50 mLで2回振とう抽出した。抽出液を300 mL分液漏斗に採り、2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液50 mLで2回振とう抽出した。水層を300 mL分液漏斗に採り3 mol/L塩酸約10 mLを加えpH2以下に調整した後、ジエチルエーテル50 mLで2回振とう抽出した。抽出液を300 mL三角フラスコに採り、無水硫酸ナトリウムを加えて時々振り混ぜながら15分間放置した。200 mLなす形フラスコにろ過した後、ロータリーエバポレーターを用いて40°C以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物にアセトン及び*n*-ヘキサン (3 : 17) 混液5 mLを加えて溶かした。

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 mol/L塩酸5 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40 mLを200 mLなす形フラスコに採り、ロータリーエバポレーターを用いて40°C以下で約6 mLまで濃縮した。水4 mL及びアセトン5 mLで100 mL遠心管に移し、3 mol/L塩酸5 mLを加え、密栓し80°Cで18時間放置した。放冷後、10w/v%塩化ナトリウム溶液100 mLを用いて300 mL分液漏斗に移し、ジエチルエーテル50 mLで2回振とう抽出した。抽出液を300 mL分液漏斗に採り、2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液50 mLで2回振とう抽出した。水層を300 mL分液漏斗に採り3 mol/L塩酸約10 mLを加えpH2以下に調整した後、ジエチルエーテル50 mLで2回振とう抽出した。抽出液を300 mL三角フラスコに採り、無水硫酸ナトリウムを加えて時々振り混ぜながら15分間放置した。200 mLなす形フラスコにろ過した後、ロータリーエバポレーターを用いて40°C以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物にアセトン5 mLを加えて溶かした。

2) 精製

①茶以外の場合

シリカゲルミニカラム [Sep-Pak plus Silica (690 mg)] にアセトン5 mL及び*n*-ヘキサン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、さらにアセトン及び*n*-ヘキサン (3 : 17) 混液5 mLを注入し、流出液は捨てた。次いでアセトン、酢酸及び*n*-ヘキサン (5 : 1 : 95) 混液20 mLを注入し、溶出液を40°C以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物を2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及びメタノール (7 : 3) 混液に溶解し、正確に2 mLとしたものを試験溶液とした。

②茶の場合

a) グラファイトカーボンカラムクロマトグラフィー

グラファイトカーボンミニカラム [InertSep GC (250 mg)] にアセトン5 mLを注入し、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、アセトン25 mLを注入し、溶出液を40°C以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物にアセトン及び*n*-ヘキサン (3 : 17) 混液5 mLを加えて溶かした。

b) シリカゲルカラムクロマトグラフィー

シリカゲルミニカラム [Sep-Pak plus Silica (690 mg)] にアセトン5 mL及び*n*-ヘキサン5 mLを順次注入し、流出液は捨てた。このカラムに a) で得られた溶液を注入した後、さらにアセトン及び*n*-ヘキサン (3 : 17) 混液5 mLを注入し、流出液は捨てた。次いでアセトン、酢酸及び*n*-ヘキサン (5 : 1 : 95) 混液20 mLを注入し、溶出液を40°C以下で濃縮し、溶媒を除去した。この残留物を2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及びメタノール (7 : 3) 混液に溶解し、正確に2 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

酸性下アセトン抽出

- | 1 mol/L塩酸5 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20 mL分取
- | 果実及び野菜：抽出液10 mL分取
- ↓ 茶：抽出液40 mL分取

濃 縮

- | 穀類、豆類及び種実類：約3 mLまで濃縮
- | 果実及び野菜：約1 mLまで濃縮
- ↓ 茶：約6 mLまで濃縮

加水分解

- | 約10 mLになるように水を加える
- | アセトン5 mL、3 mol/L塩酸5 mL
- ↓ 80°Cで18時間放置

ジエチルエーテル転溶

- | 10 w/v%塩化ナトリウム溶液100 mL
- | ジエチルエーテル50 mLを加え、5分間振とう
- | ジエチルエーテル層を採る
- | 水層にジエチルエーテル50 mLを加え、5分間振とう
- ↓ ジエチルエーテル層を合わせる

2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液転溶

- | 2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液50 mLを加え、5分間振とう
- | 水層を採る
- | ジエチルエーテル層に2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液50 mLを加え、5分間振とう
- ↓ 水層を合わせる

ジエチルエーテル転溶

- | 3 mol/L塩酸10 mL
- | ジエチルエーテル50 mLを加え、5分間振とう
- | ジエチルエーテル層を採る
- | 水層にジエチルエーテル50 mLを加え、5分間振とう
- ↓ ジエチルエーテル層を合わせ脱水する

濃縮（溶媒除去）

- | 茶以外：残留物をアセトン及び*n*-ヘキサン（3：17）混液5 mLに溶解
- ↓ 茶：残留物をアセトン5 mLに溶解

グラファイトカーボンミニカラム（茶のみ実施）

- | アセトン5 mL予備洗浄
- | 全量注入
- | アセトン25 mLで溶出
- ↓ 溶出液採取

濃縮（溶媒除去）（茶のみ実施）

- ↓ 残留物をアセトン及び*n*-ヘキサン（3：17）混液5 mLに溶解

シリカゲルミニカラム

- | アセトン及び*n*-ヘキサン各5 mL予備洗浄
- | 全量注入
- | アセトン及び*n*-ヘキサン（3：17）混液5 mLで洗浄
- | アセトン、酢酸及び*n*-ヘキサン（5：1：95）混液20 mLで溶出
- | 溶出液採取

濃縮（溶媒除去）

- ↓ 残留物を2 mmol/L酢酸アンモニウム及びメタノール（7：3）混液2 mLに溶解

試験溶液

↓

LC-MS/MS

10 µL注入

8. マトリックス添加標準溶液の調製

1) 定量限界相当濃度（定量限界の推定用）

オレンジ、りんご及びびメロン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、0.005 mg/L

の標準溶液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)

玄米、大豆、らっかせい、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ及び茶はブランク試験溶液から1 mL分取し溶媒を除去した後、0.005 mg/Lの標準溶液1 mLに溶解したものを、オレンジ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、0.05 mg/Lの標準溶液0.5 mLに溶解したものを、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、0.05 mg/Lの標準溶液2.5 mLに溶解したものを、メロン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、0.05 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

1-ナフタレン酢酸はESI (-) モードでの測定が可能であった。

1-ナフタレン酢酸の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185が得られたので、1-ナフタレン酢酸の脱プロトン分子 (m/z 185 [M-H]⁻) をプリカーサーイオンとした。 m/z 185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。 m/z 185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 141のみが検出された。

ESI (-) モード測定時のマススペクトルで得られた141 (m/z 141 [M-H-CO₂]⁻) をプリカーサーイオンとした場合、プロダクトイオンを得ることはできなかった。

以上のことからESI (-) モードでの m/z 185→141を測定イオンとした。

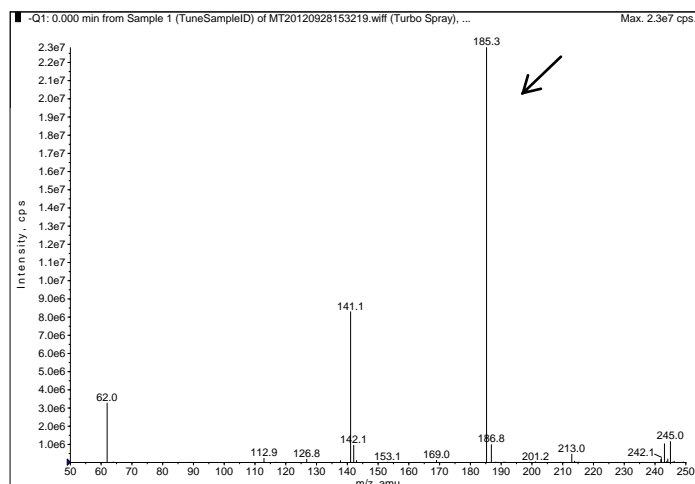


図1 1-ナフタレン酢酸のマススペクトル

スキャン範囲：50～250 m/z

測定条件：ESI (-)、CV=15

(CV：コーン電圧)

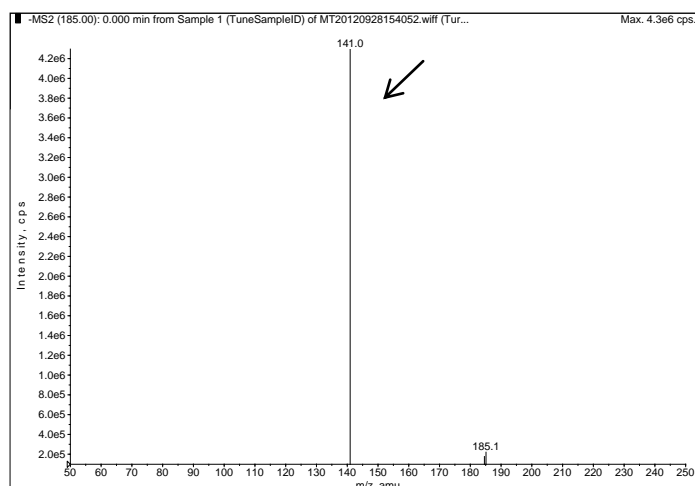


図2 1-ナフタレン酢酸のプロダクトイオンスペクトル

プリカーサーイオン： m/z 185

スキャン範囲：50～250 m/z

測定条件：ESI (-)、CV=15、CE=10

(CV：コーン電圧、CE：コリジョンエネルギー)

2) LC 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、酢酸、2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及びメタノールを用いて検討を行った。ギ酸及び酢酸より、2 mmol/L酢酸アンモニウムを用いた方が、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ので、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メタノール混液（7 : 3）で16分保持した後、（3 : 7）までの濃度勾配を0.1分間で行い、4分間保持することとした。なお、グラジエント条件も検討したが、一部の作物でイオン化阻害による感度低下が確認されたため、採用しなかった。

3) 確認条件の検討

MS条件で、確認用のプリカーサーイオンを得ることができなかつたため、確認条件としてフェニルシリル化シリカゲルでの測定を検討した。カラムはInertsil Ph（内径2.1 mm、長さ150 mm、粒子径5 μm ）を、メタノールよりもアセトニトリルの方がピーク形状及び感度ともに良好であったため、移動相にはアセトニトリル及び2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液を用いたところ、ピーク形状及び分離度ともに良好なクロマトグラムが得られた。確認条件を以下に示す。

カラム : Inertsil Ph、内径2.1 mm、長さ150 mm、粒子径5 μm

カラム温度 : 40°C

移動相 : 2 mmol/L酢酸アンモニウム溶液及びアセトニトリル混液（9 : 1）で5分間保持した後、（1 : 1）までの濃度勾配を10分間で行い、（1 : 1）で4分間保持する。

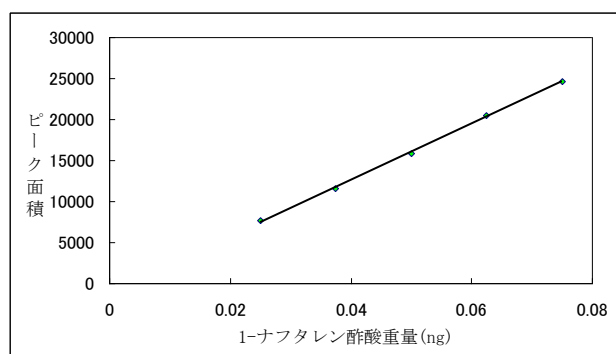
イオン化モード : ESI（－）

主なイオン (m/z) : プリカーサーイオン 185、プロダクトイオン 141

保持時間の目安 : 10分

4) 検量線

図3に1-ナフタレン酢酸の検量線の例を示した。0.0025 mg/L (0.025 ng) ~0.0075 mg/L (0.075 ng) 及び0.0125 mg/L (0.125 ng) ~0.075 mg/L (0.75 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

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

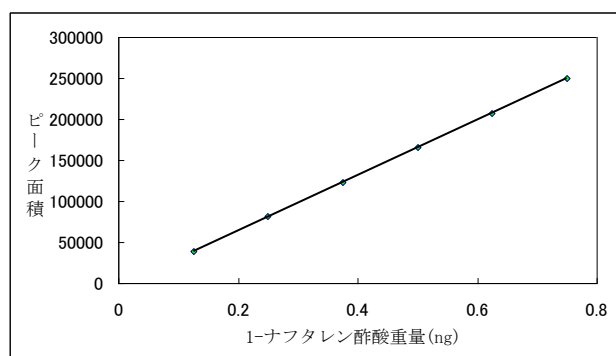
検量線基準ピークの重量 : 0.025 ng~0.075 ng

傾き (a) : a=343424.0

切片 (b) : b=-1136.0

R : 0.999

図 3-1 1-ナフタレン酢酸検量線例 (m/z -185→141)



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 : 0.125 ng~0.75 ng

傾き (a) : a= 336441.1

切片 (b) : b= -2611.3

R : 0.999

図3-2 1-ナフタレン酢酸の検量線例 (m/z -185→141)

5) 定量限界

定量限界の算出結果を以下に示した。

$$0.01 \text{ mg/kg} \left[(2 \text{ mL/1 g}^{*1}) \times (0.05 \text{ ng/10 } \mu\text{L}) \right]$$

*¹ 10.0 g×20 mL/200 mL (穀類、豆類及び種実類の場合)

20.0 g×10 mL/200 mL (果実及び野菜の場合)

5.00 g×40 mL/200 mL (茶の場合)

2. 試験溶液調製法の検討

1) 抽出方法及び加水分解の検討

農薬登録申請時の作物残留試験と同様に塩酸酸性下でのアセトン抽出後、塩酸酸性下で80℃18時間加水分解する方法とした。

2) 転溶溶媒の検討

1-ナフタレン酢酸1 µgを、3 mol/L塩酸を用いてpH2以下に調整した10w/v%塩化ナトリウム100 mLに添加し、ジエチルエーテル50 mLで3回振とう抽出を行った結果を表1に示した。1-ナフタレン酢酸は2回転溶で100%の回収率が得られた。

1-ナフタレン酢酸1 µgを、ジエチルエーテル100 mLに添加し2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液50 mLで3回振とう抽出を行った。2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液を3 mol/L塩酸を用いてpH2以下に調整した後、ジエチルエーテル50 mLで2回振とう抽出した結果を表2に示した。1-ナフタレン酢酸は2回転溶で92%の回収率が得られたことから、転溶操作は10 w/v%塩化ナトリウム100 mLからジエチルエーテル50 mLで2回抽出後、ジエチルエーテルから2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液50 mL2回抽出、水層をpH2以下に調整した後、再度ジエチルエーテル50 mLで2回抽出することとした。

表1 ジエチルエーテルへの転溶 (%)

	50 mL	50 mL	50 mL	合計
	(1回目)	(2回目)	(3回目)	
1-ナフタレン酢酸	100	tr	0	100

表2 2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液への転溶 (%)

	50 mL	50 mL	50 mL	合計
	(1回目)	(2回目)	(3回目)	
1-ナフタレン酢酸	92	tr	0	92

3) カラム精製の検討

①シリカゲルミニカラムの検討

シリカゲルミニカラムでの精製について検討した。カラムをアセトン及びn-ヘキサン各5 mLで予備洗浄した後、1-ナフタレン酢酸1 µgをアセトン及びn-ヘキサン (3 : 17) 混液で負荷し、アセトン、酢酸及びn-ヘキサン (5 : 1 : 95) 混液で溶出したときの溶出状況を表3に示した。1-ナフタレン酢酸はアセトン及びn-ヘキサン (3 : 17) 混液10 mLでは溶出せず、アセトン、酢酸及びn-ヘキサン (5 : 1 : 95) 混液20 mLで溶出されたことから、アセトン及びn-ヘキサン (3 : 17) 混液10 mLで負荷及び洗浄し、アセトン、酢酸及びn-ヘキサン (5 : 1 : 95) 混液20 mLで溶出することとした。

表3 シリカゲルミニカラムからの溶出状況 (%)

	アセトン及び <i>n</i> -ヘキサン (3 : 17)	アセトン、酢酸及び <i>n</i> -ヘキサン (5 : 1 : 95)		合計
	5 mL (負荷) +5 mL	0-20 mL	20-25 mL	
1-ナフタレン酢酸	0	96	0	96

Sep-Pak plus silica (充てん量 690 mg、Waters製)

添加量 : 1 µg

② グラファイトカーボンミニカラムの検討

グラファイトカーボンミニカラムでの精製について検討した。カラムをアセトン5 mLで予備洗浄した後、1-ナフタレン酢酸1 µgをアセトンで負荷、溶出したときの溶出状況を表4に示した。1-ナフタレン酢酸はアセトン30 mLで溶出されたことから、アセトン30 mLで溶出することとした。

表4 グラファイトカーボンミニカラムからの溶出状況 (%)

	アセトン			合計
	5 mL (負荷) +15 mL	20-30 mL	30-40 mL	
1-ナフタレン酢酸	94	5	tr	99

InertSep GC-e (充てん量 250 mg、ジーエルサイエンス製)

添加量 : 1 µg

茶はシリカゲルミニカラムのみの精製では、妨害ピークが多く測定ができなかったため、グラファイトカーボンミニカラムで精製した後、シリカゲルミニカラムで精製することとした。茶以外の試料については、シリカゲルミニカラムのみの精製で良好な選択性が得られたため、シリカゲルミニカラムのみで精製することとした。

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

選択性の結果を図5及び表5に示した。検討した何れの試料においても1-ナフタレン酢酸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5 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	1-ナフタレン酢酸	玄米	0.01	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	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	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	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	0.1	0.1	基準値	0.1	< 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	0.01	0.01	定量限界	0.01	< 0.333	面積	0		#DIV/0!	○	
		メロン	0.01	0.2	0.2	基準値	0.2	< 0.100	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。(必要に応じて起爆注入を行う。)
 *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6に示した。1-ナフタレン酢酸の真度は72~95%、併行精度は2~10%であり、目標値を十分に満たした。玄米、大豆、らっかせい、ほうれんそう、キャベツ、ばれいしょ及び茶については、S/N比の平均値は24~36でありS/N≧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7に示した。また、定量限界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26~40でありS/N≧10を十分に満たした。

表6 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	
							傾き	切片	r ² 値	n=1	n=2	n=3	n=4			n=5	Max.	Min.		平均値
1	1-ナフタレン酢酸	玄米	0.01	0.01	0.01		316000	183	0.997	79	93	91	84	80	85	7	30	29	30	
		大豆	0.01	0.01	0.01		316000	183	0.997	72	91	91	92	81	85	10	27	26	27	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01		343000	-1130	0.999	75	94	80	77	85	82	9	25	23	24	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01		331000	-694	0.997	75	89	84	94	96	88	10	32	23	28	
		キャベツ	0.01	0.01	0.01		331000	-694	0.997	85	89	85	83	92	87	4	36	25	31	
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01		343000	-1130	0.999	85	85	79	76	88	82	6	36	35	36	
		オレンジ	0.01	0.1	0.1	*	339000	-2610	1.000	84	95	97	92	90	92	5				#DIV/0!
		りんご	0.01	0.5	0.5	*	339000	-2610	1.000	92	93	93	89	93	92	2				#DIV/0!
		茶	0.01	0.01	0.01		321000	-745	0.996	78	73	65	75	68	72	7	36	23	30	
		メロン	0.01	0.2	0.2	*	339000	-2610	1.000	101	96	93	93	91	95	4				#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。
 *3 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(Min.)のそれぞれのS/N比を求める。

表7 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)	ピーク面積(高さ) ⁴					S/N比		平均値		備考		
								面積又は高さの別	ブランク ⁵	マトリックス添加標準溶液	溶媒標準溶液	平均	n=1	n=2	面積(高さ)比(%) ⁶	S/N比			
1	1-ナフタレン酢酸	玄米	0.01	0.01	0.01											#DIV/0!	#DIV/0!		
		大豆	0.01	0.01	0.01												#DIV/0!	#DIV/0!	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01												#DIV/0!	#DIV/0!	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01												#DIV/0!	#DIV/0!	
		キャベツ	0.01	0.01	0.01												#DIV/0!	#DIV/0!	
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01												#DIV/0!	#DIV/0!	
		オレンジ	0.01	0.1	0.1	*	0.005	面積	0	15950	15420	15885	15340	14290	14815	27	25	106	26
		りんご	0.01	0.5	0.5	*	0.005	面積	0	16330	16110	16220	15560	14280	14920	40	40	109	40
		茶	0.01	0.01	0.01												#DIV/0!	#DIV/0!	
		メロン	0.01	0.2	0.2	*	0.005	面積	0	13730	13600	13665	12670	13420	13045	26	26	105	26

*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8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。面積比は0.96~1.09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7で求めたピーク面積比で除して補正真度を求め、表9に示した。補正真度は70～92%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8 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)	面積又は高さの別	ブランク ^{*4}	ピーク面積(高さ) ^{*3}						備考	
									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 ^{*6}
									n=1	n=2	平均	n=1	n=2	平均		
1	1-ナフタレン酢酸	玄米	0.01	0.01	0.01	0.005	面積	0	11650	11780	11715	12400	11890	12145	0.96	
		大豆	0.01	0.01	0.01	0.005	面積	0	17850	17150	17500	16220	15810	16015	1.09	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01	0.005	面積	0	15440	16030	15735	16410	15960	16185	0.97	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01	0.005	面積	0	14880	14890	14885	13980	13470	13725	1.08	
		キャベツ	0.01	0.01	0.01	0.005	面積	0	15090	14760	14925	14600	14220	14410	1.04	
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01	0.005	面積	0	14760	14300	14530	13640	13370	13505	1.08	
		オレンジ	0.01	0.1	0.1	0.05	面積	0	156600	159700	158150	151400	146700	149050	1.06	
		りんご	0.01	0.5	0.5	0.05	面積	0	156200	163700	159950	147400	152600	150000	1.07	
		茶	0.01	0.01	0.01	0.005	面積	0	14850	14830	14840	14970	13840	14405	1.03	
		メロン	0.01	0.2	0.2	0.05	面積	0	157500	159400	158450	153000	153300	153150	1.03	

*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。

*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。

表9 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	1-ナフタレン酢酸	玄米	0.01	0.01	0.01	85	0.96	89	
		大豆	0.01	0.01	0.01	85	1.09	78	
		らっかせい	0.01	0.01	0.01	82	0.97	85	
		ほうれんそう	0.01	0.01	0.01	88	1.08	81	
		キャベツ	0.01	0.01	0.01	87	1.04	84	
		ばれいしょ	0.01	0.01	0.01	82	1.08	76	
		オレンジ	0.01	0.1	0.1	92	1.06	87	
		りんご	0.01	0.5	0.5	92	1.07	86	
		茶	0.01	0.01	0.01	72	1.03	70	
		メロン	0.01	0.2	0.2	95	1.03	92	

4. 考察

開発メーカー提供の農薬登録に係る作物残留試験の方法を参考に、塩酸酸性下アセトンで抽出し、抱合体を塩酸を用いて加水分解した。

転溶操作はpH2以下に調整した10 w/v%塩化ナトリウム100 mLからジエチルエーテル50 mL2回で十分に抽出することができ、ジエチルエーテルから2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液50 mL2回で十分に逆抽出することができたため、ジエチルエーテルへ転溶した後、2 w/v%リン酸水素二カリウム溶液へ逆抽出し、再度ジエチルエーテルへ転溶する方法を採用した。

精製カラムとしてはシリカゲルミニカラムを用いた。茶のみシリカゲルミニカラムのみでは精製が不十分であったため、グラファイトカーボンミニカラムとシリカゲルミニカラムで精製した。

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ず、真度は72～95%、併行精度は2～10%の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]

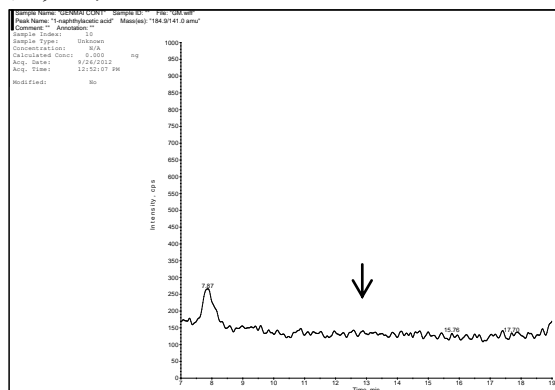
農産物中の1-ナフタレン酢酸試験法として、1-ナフタレン酢酸を試料から酸性下でアセトンで抽出し、抱合体を加水分解する。ジエチルエーテルで転溶した後、リン酸水素二カリウム溶液で逆抽出する。これを再び酸性下でジエチルエーテルに転溶し、茶のみグラファイトカーボンミニカラムで精製する。シリカゲルミニカラムで精製した後、LC-MS/MSで定量及び確認する方法を開発した。

開発した試験法を玄米、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、真度は72～95%、併行精度は2～10%の良好な結果が得られた。また、定量限界として、0.01 mg/kgを設定可能であることが確認された。

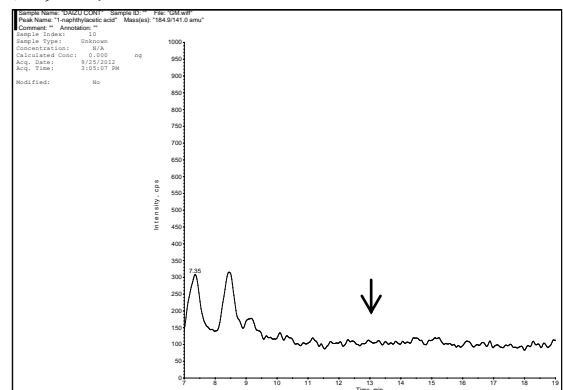
[参考文献]

1-ナフタレン酢酸ナトリウム農薬抄録（2013年2月12日掲載）

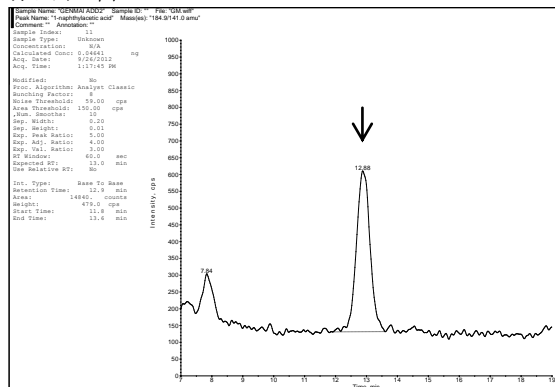
1-ナフタレン酢酸の添加回収試験におけるクロマトグラム
 ブランク



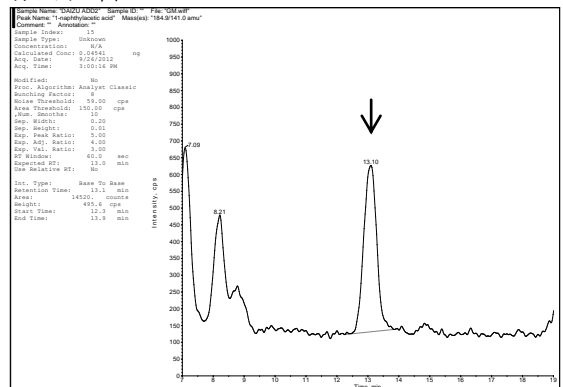
ブランク



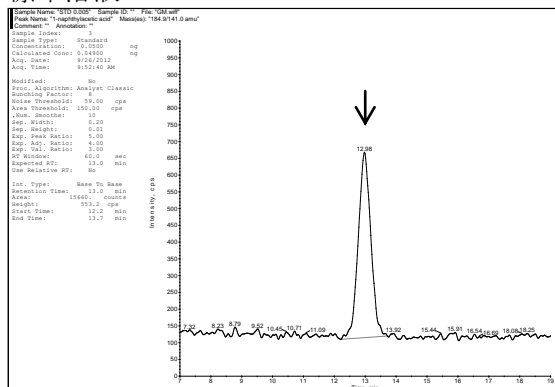
添加試料



添加試料



標準溶液



標準溶液

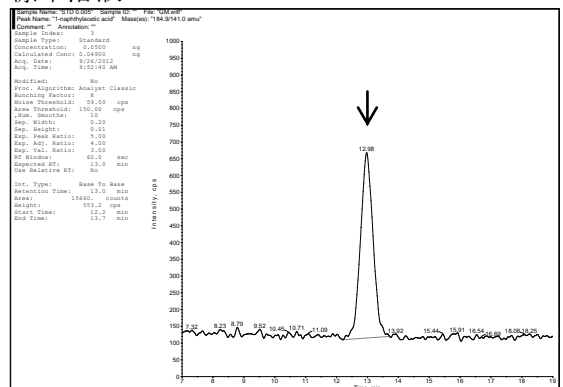
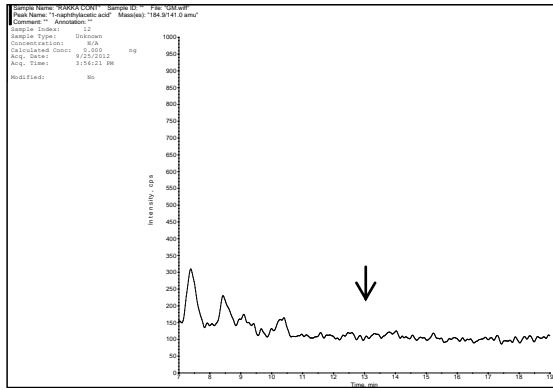


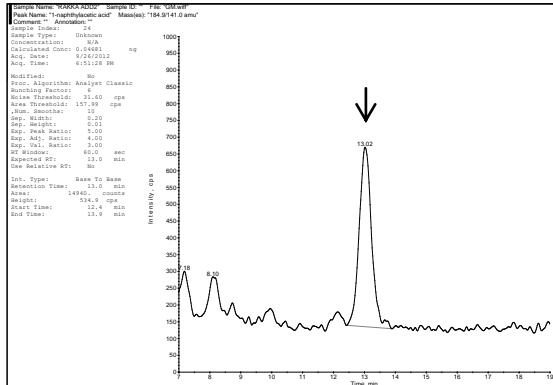
図 4-1 玄米の SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
 添加濃度 : 0.01 ppm

図 4-2 大豆の SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
 添加濃度 : 0.01 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

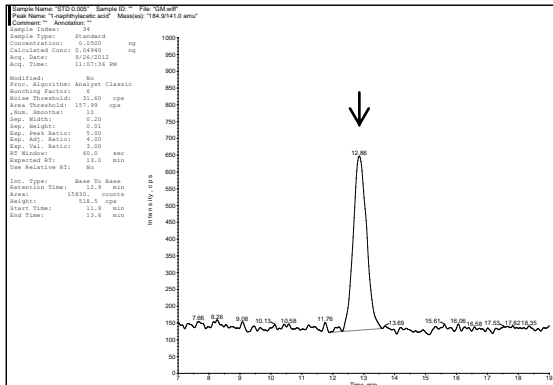
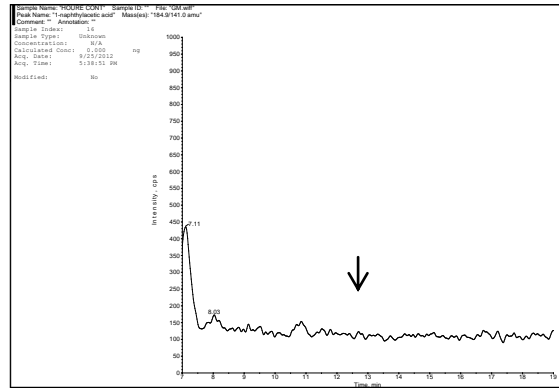
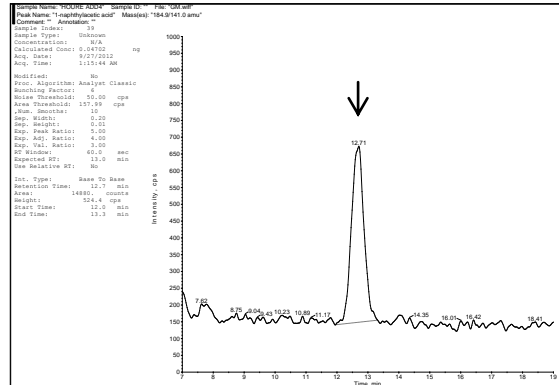


図 4-3 らっかせいの SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
 添加濃度 : 0.01 ppm

ブランク



添加試料



標準溶液

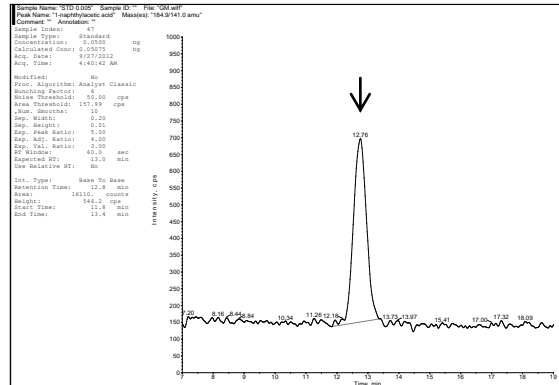
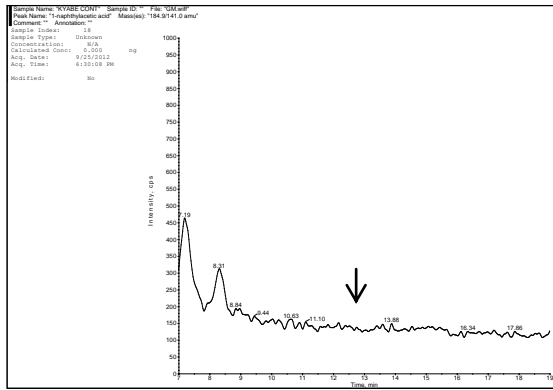
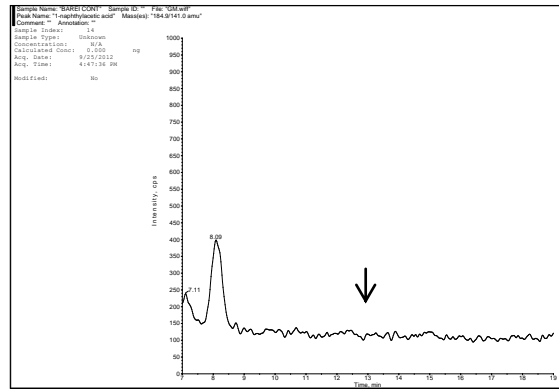


図 4-4 ほうれんそうの SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
 添加濃度 : 0.01 ppm

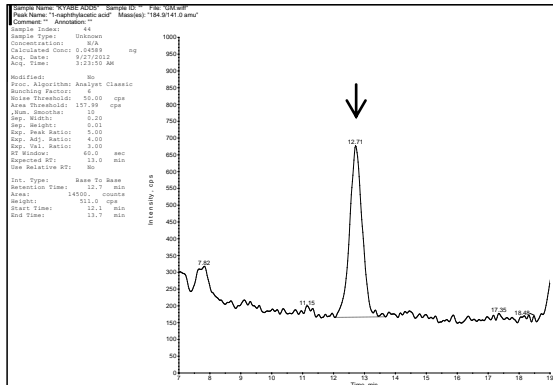
ブランク



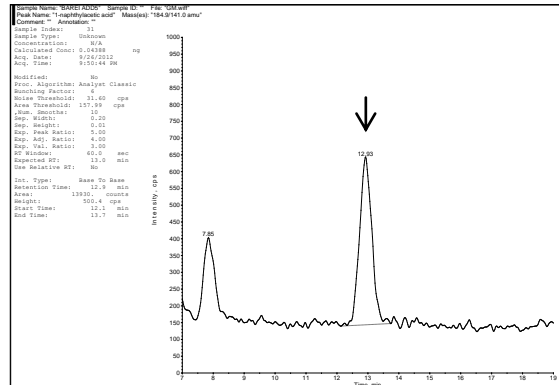
ブランク



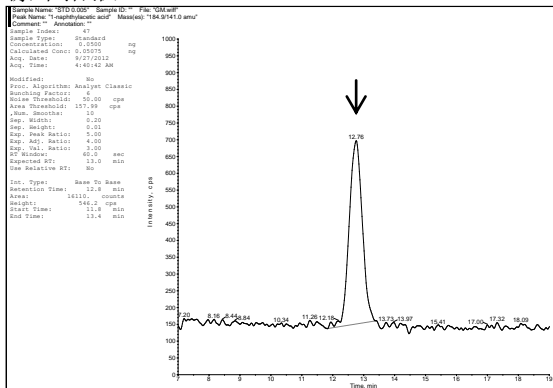
添加試料



添加試料



標準溶液



標準溶液

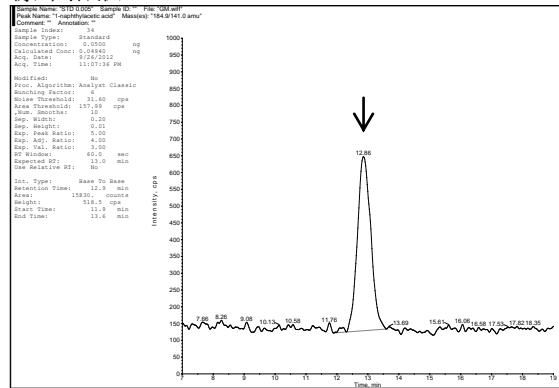
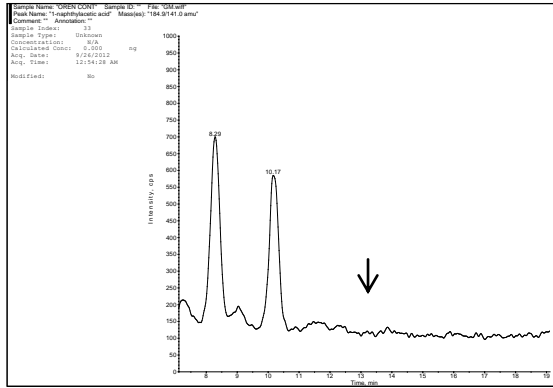


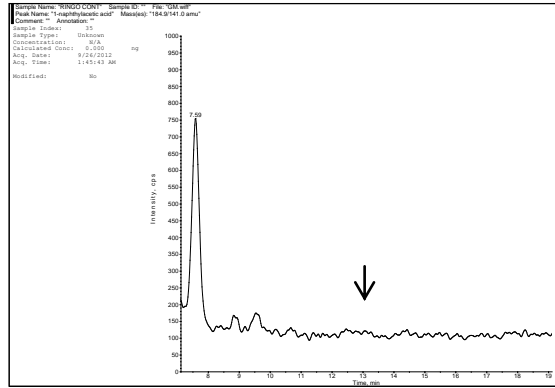
図 4-5 キャベツの SRM クロマトグラム
1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
添加濃度 : 0.01ppm

図 4-6 ばれいしょの SRM クロマトグラム
1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
添加濃度 : 0.01 ppm

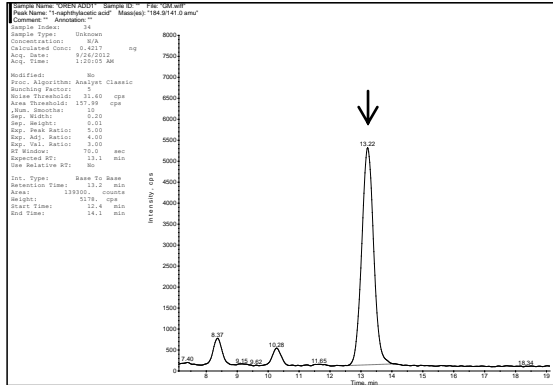
ブランク



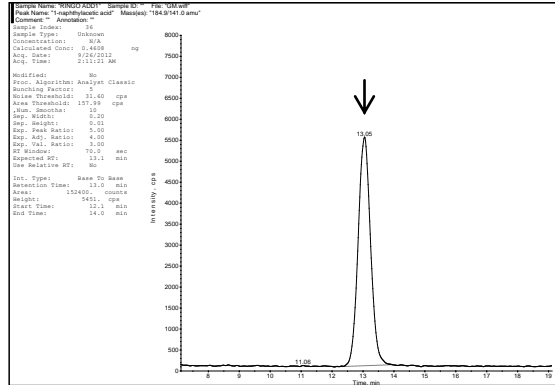
ブランク



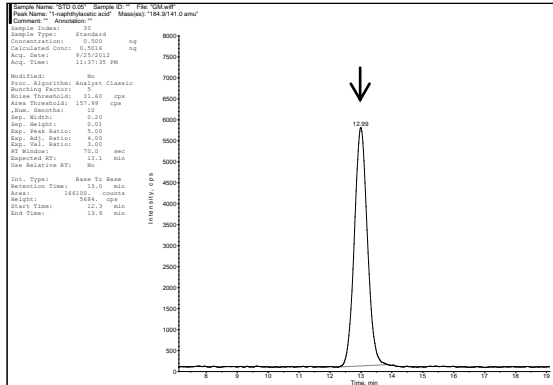
添加試料



添加試料 5倍希釈



標準溶液



標準溶液

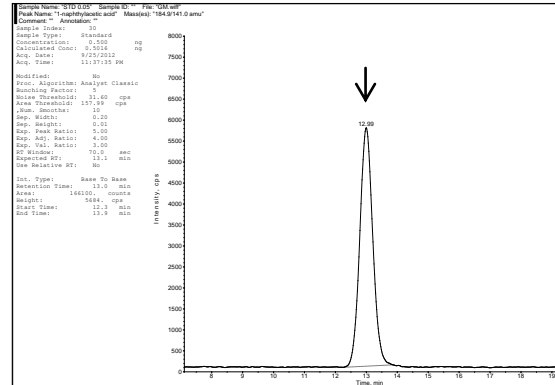
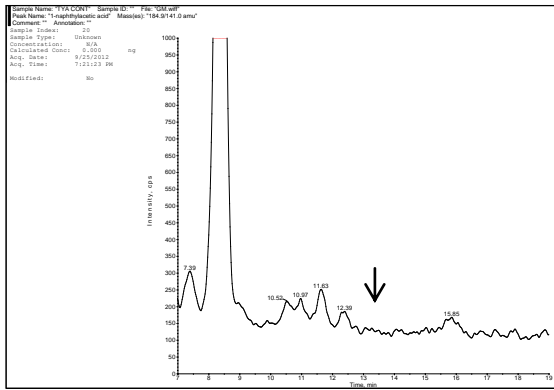


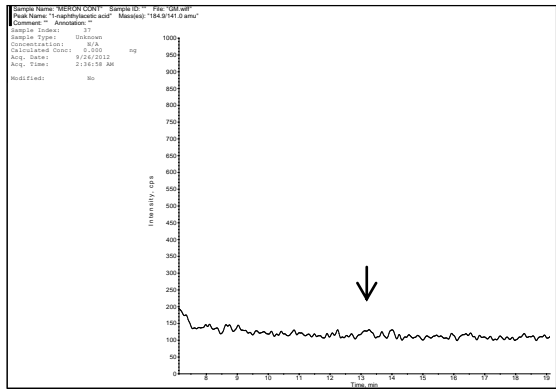
図 4-7 オレンジの SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
 添加濃度 : 0.1 ppm

図 4-8 りんごの SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
 添加濃度 : 0.5 ppm

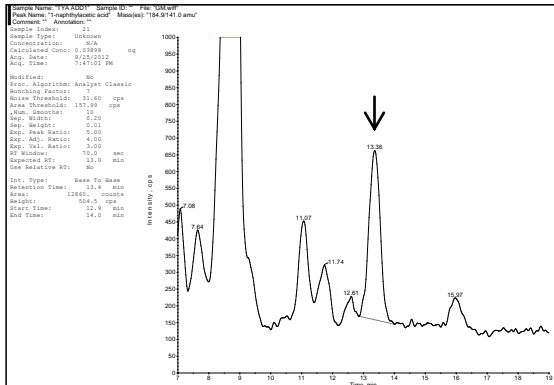
ブランク



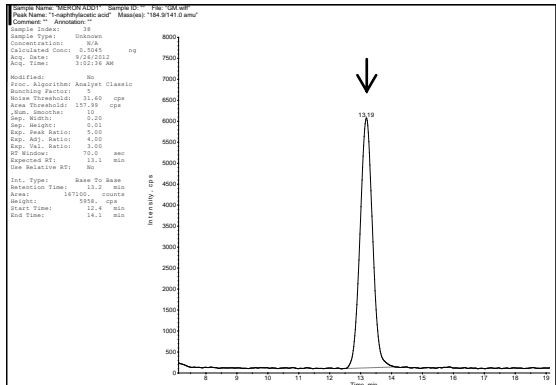
ブランク



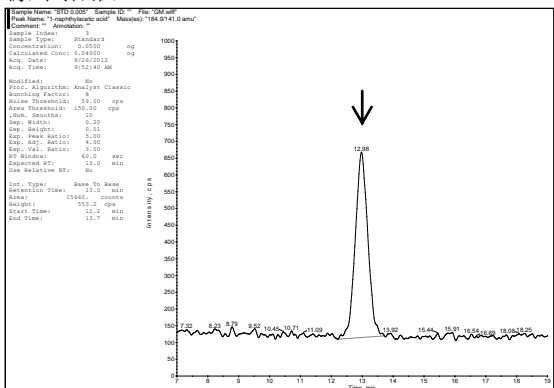
添加試料



添加試料 2倍希釈



標準溶液



標準溶液

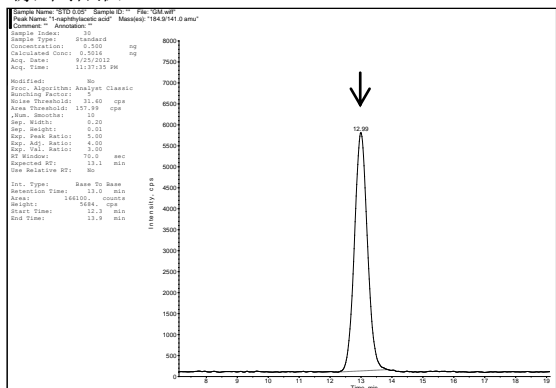


図 4-9 茶の SRM クロマトグラム

1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)

添加濃度 : 0.01 ppm

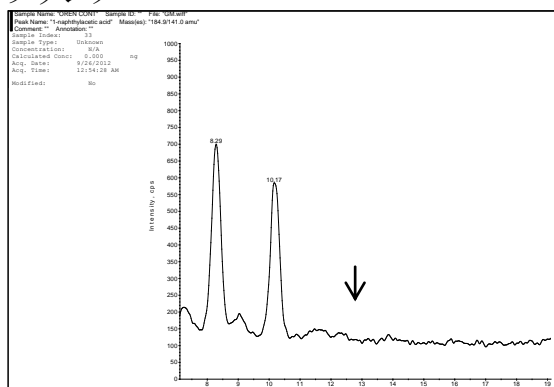
図 4-10 メロンの SRM クロマトグラム

1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)

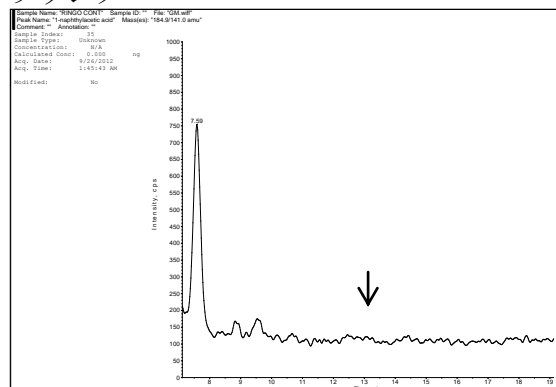
添加濃度 : 0.5 ppm

1-ナフタレン酢酸の定量限界の推定におけるクロマトグラム

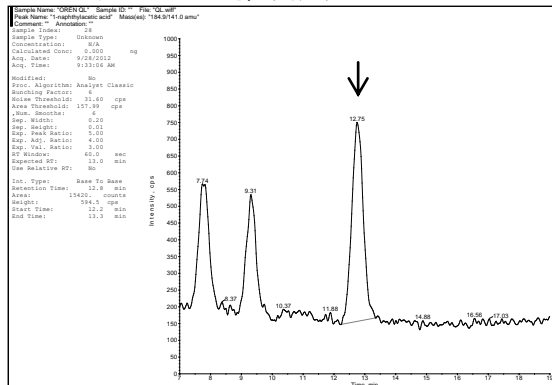
ブランク



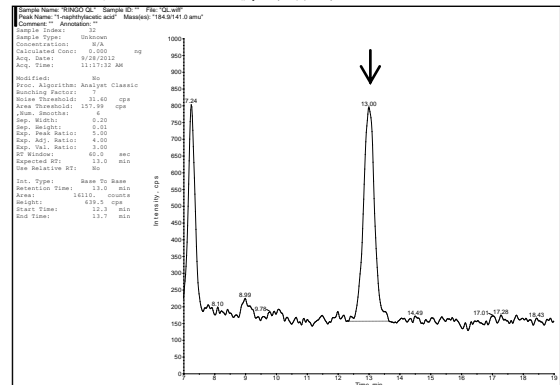
ブランク



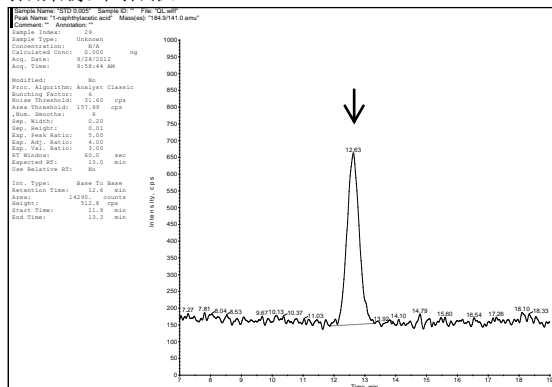
マトリックス添加標準溶液



マトリックス添加標準溶液



溶媒標準溶液



溶媒標準溶液

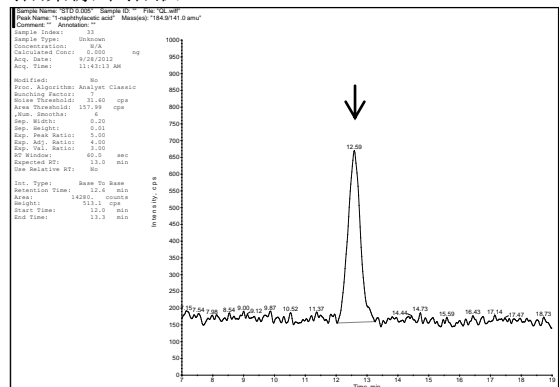
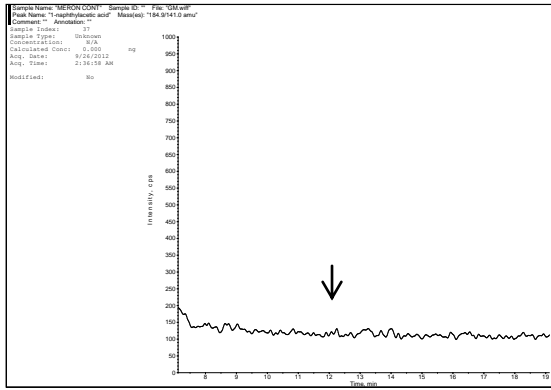


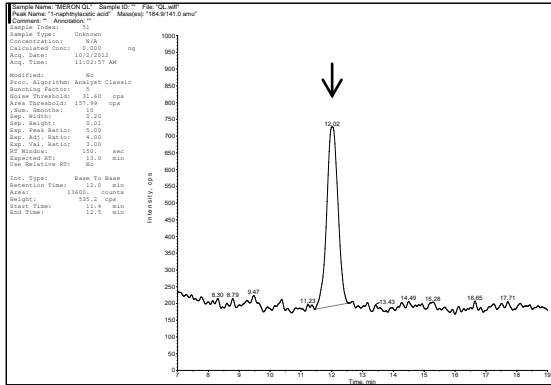
図 5-1 オレンジの SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z - 185→141)
 試料中 0.01 ppm 相当

図 5-2 りんごの SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z - 185→141)
 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

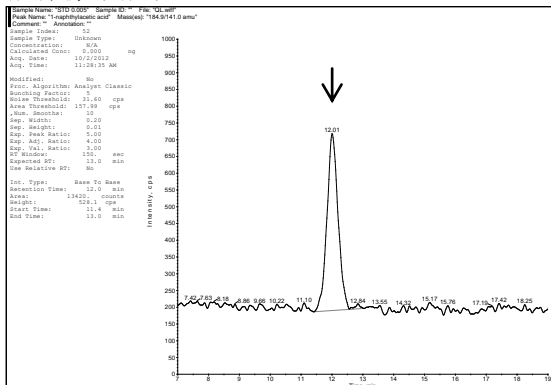
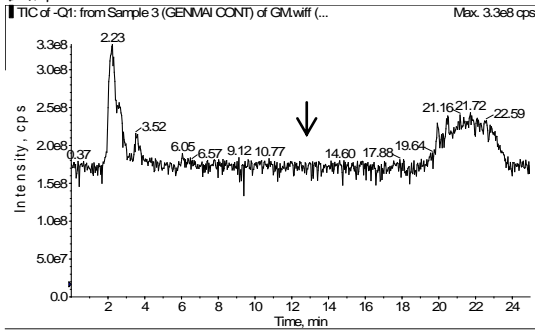
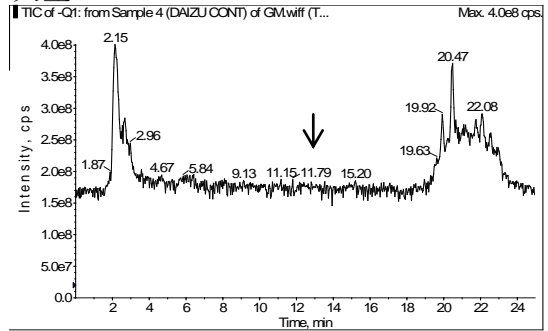


図 5-3 メロンの SRM クロマトグラム
 1-ナフタレン酢酸 (m/z -185→141)
 試料中 0.01 ppm 相当

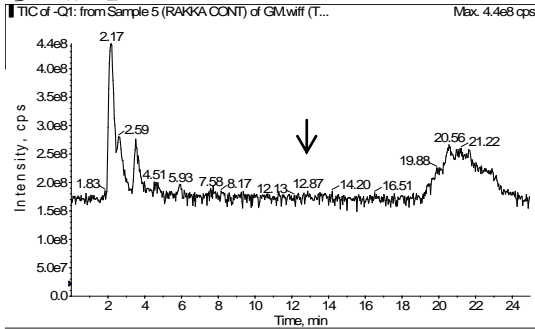
玄米



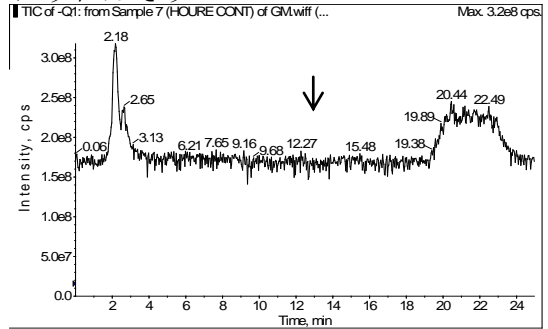
大豆



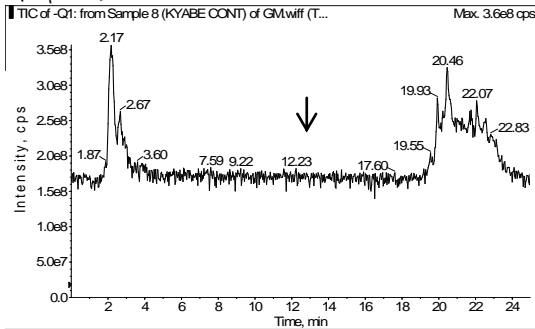
らっかせい



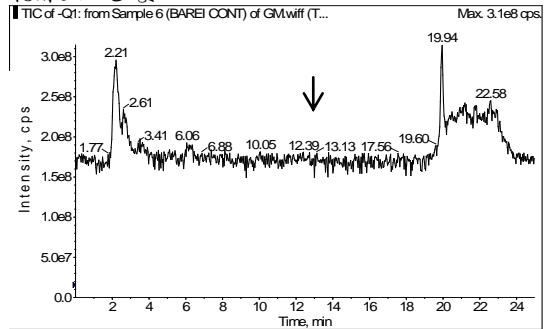
ほうれんそう



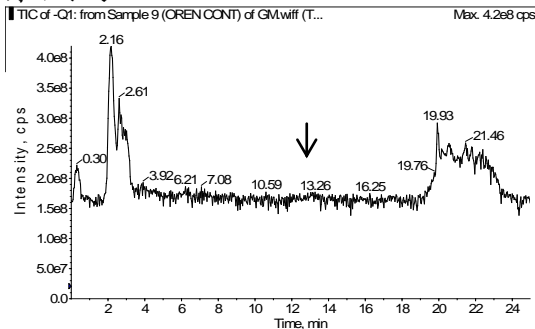
キャベツ



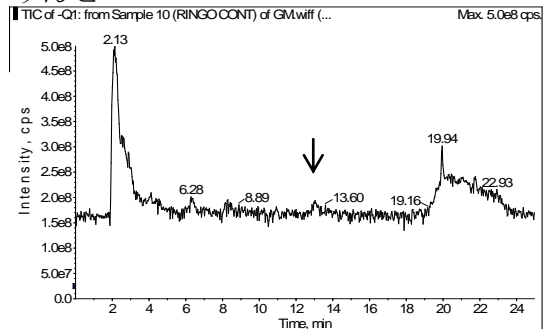
ばれいしょ



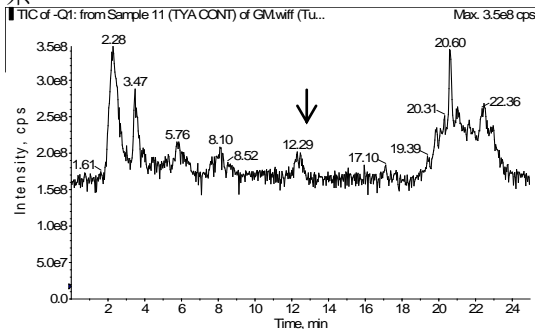
オレンジ



りんご



茶



メロン

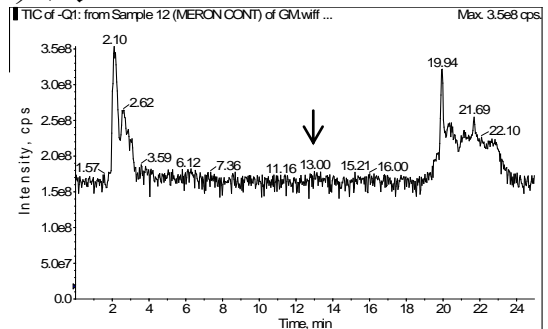


図 6 ブランク試料のトータルイオンクロマトグラム (スキャン範囲: 50~1000 m/z)