



STQ法の基礎と固相カートリッジ選択のポイント グリホサート、マラカイトグリーン個別分析法の解説

株式会社アイスティサイエンス

AiSTI SCIENCE

本日の内容

- ① STQ法の基礎
- ② 固相カートリッジ選択のポイント
- ③ その他分析法のご紹介
 - ・ マラカイトグリーン
 - ・ グリホサート、グルホシネート
 - ・ マラチオン

STQ法の概要

STQ法とは？

Solid phase extraction

Technique with

QuEChERS method

◆ 前処理方法

抽出
QuEChERS法

+

精製（手動 or 自動化）
固相抽出法

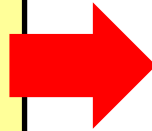
QuEChERS法と固相抽出法を組み合わせることで
迅速さと高い精製効果の両立を可能とした。



QuEChERS法とは

QuEChERS :

- **Quick** (迅速)
- **Easy** (簡便)
- **Cheap** (安価)
- **Effective** (効率的)
- **Rugged** (頑強)
- **Safe** (安全)



- 6検体 > 30分
- ガラス器具不使用
- 多検体同時処理
- 1検体 > 1米ドル
- 少量の有機溶媒
- 塩析と脱水（液液分配）が同時
- 広範囲の農薬に対応
- サンプル間のキャリーオーバーがおきない

QuEChERS法文献

- Original Method(2003)
 Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and “Dispersible Solid-Phase Extraction” for the Determination of Pesticide Residues in Produce
 Michelangelo.A., et al. *J.AOAC Int.* 86, No.2, 412-431
- European EN 15662 Method(2008)
 Foods of Plant Origin—Determination of Pesticide Residues Using GC-MS and/or LC-MS/MS Following Acetonitrile Extraction/Partitioning and Clean up by Dispersive SPE(QuEChERS-method)
- AOAC Official Method(2007)
 Pesticide Residues in Foods by Acetonitril Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate



それぞれの前処理フロー

Original

試料 10g

↓
ACN 10mL

↓ ボルテックス 1min

↓
無水硫酸Mg 4g
塩化Na 1g

↓ ボルテックス 1min

↓
ISTD 50uL

↓ ボルテックス 30sec
遠心分離 5min

↓
分散型固相抽出

EN 15662

試料 10g

↓
ACN 10mL
ISTD 100uL

↓ ボルテックス 1min

↓
無水硫酸Mg 4g
塩化Na 1g
クエン酸3Na 0.5g
クエン酸2Na 1g

↓ ボルテックス 1min
遠心分離 5min

↓
分散型固相抽出

AOAC2007

試料 15g

↓
1%酢酸含有ACN 15mL
無水硫酸Mg 6g
無水酢酸Na 1.5g
ISTD 75uL

↓ ボルテックス 1min
遠心分離 1min

↓
分散型固相抽出

QuEChERS法のメリット

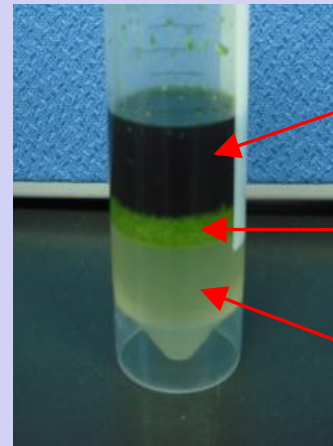
- 塩析と脱水（液液分配）を抽出時に同時にできる
- クエン酸塩により酸性・中性・塩基性農薬を同時にアセトニトリル層へ移行できる
- 使い捨て容器の使用により、ガラス器具・分液ロート不要
- 遠心分離により、ろ過の時間を大幅削減、また複数検体同時に可能

遠心分離後



横にしても混ざらない!!

エマルジョンができない。
脂肪も分離できる。



アセトニトリル層
● 農薬

試料層

水層（除去部）

● 水・糖類
● 水溶性の夾雑物

塩析効果により農薬をアセトニトリル層へ移行させ、
水溶性成分や水を除去する。

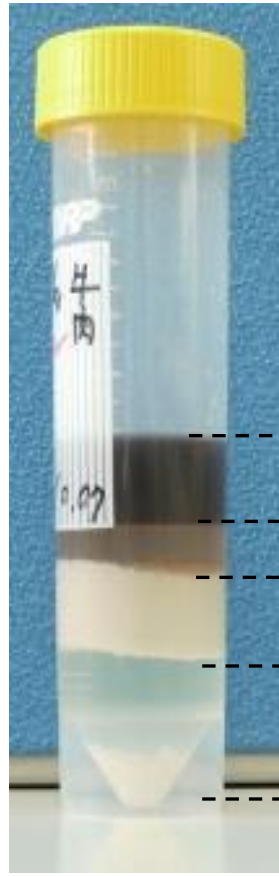
遠心分離による精製効果



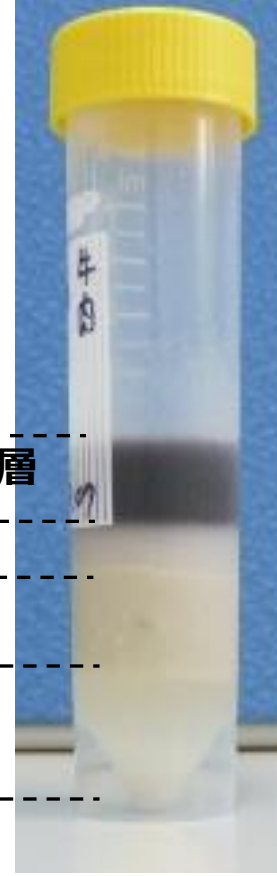
牛肉ミンチ



① 試料採取

② ホモジナ
イズ後

③ 遠心分離後



④ 冷凍後

アセトン層

脂肪層

試料層

水層

【物性】

アセトン

比重：0.79

融点：-94℃

脂肪酸

パルミチン酸

比重：0.85

融点：63℃

オレイン酸

比重：0.89

融点：13℃

- 遠心分離によりアセトン層の下に脂肪層が分離され、この工程で大部分の脂肪を取り除くことができた。



QuEChERS法を採用する際の注意点 (試料中の水分量について)

サンプル	重さ	水添加量	注釈
果物、野菜 水分 >80%	10g	—	
果物、野菜 水分 25~80%	10g	XmL	X=10mL-サンプル10g中の水分量
ドライフルーツ	5g	7.5mL	粉碎時に水を添加する。 12.5gを分析に使用
シリアル	5g	10mL	
はちみつ	5g	10mL	
香辛料	2g	10mL	

水分量の少ないサンプル(<25%)は同時抽出されるマトリックス量に応じて1~5gの範囲でサンプル量を減らす。



QuEChERS法を採用する際の注意点 (試料中のpHについて)

果物・野菜

pH 2.5

pH 4.5

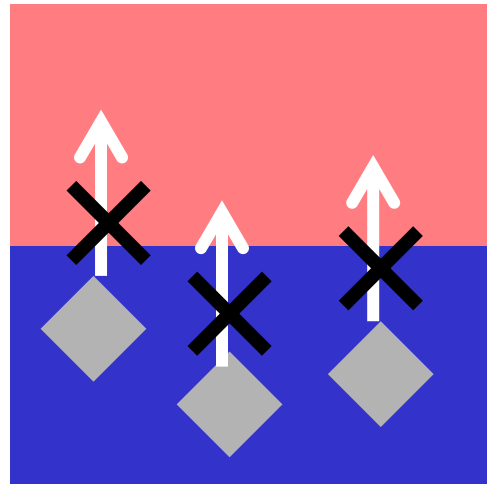
pH 6.5

イマザリル $[M+H]^+$

◆ $H+M^+$

有機層

水層



イマザリル(pKa 6.53)
酸性条件下 (pH<4.5) で
プロトン化し有機層へ不溶

参考HP : QuEChERS

QuEChERS

HOME METHOD LITERATURE LINKS CONTACT

Home

QuEChERS stands for

Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe

and is the acronym for a highly beneficial analytical approach that vastly simplifies the analysis of multiple pesticide residues in fruit, vegetables, cereals and processed products thereof.

The **QuEChERS** procedure entails a number of simple analytical steps and is thus fast and easy to perform and little susceptible to errors. **QuEChERS** provides high recoveries for a very broad scope of pesticides belonging to various chemical classes and the final extract, being solved in acetonitrile, gives full flexibility in the choice of the determinative analysis technique. Direct connection with liquid- and gas-chromatography is possible.

In brief the procedure entails the following steps:

- Weigh 10 g of sample
- add 10 mL acetonitrile and internal standard
- agitate intensively
- add NaCl, MgSO₄ and buffering salts for phase separation and pH adjustment

ページが表示されました

<http://quechers.cvua-stuttgart.de/>

抽出フロー

抽出

試料 10g (穀類 5g + 水 10mL)

— アセトニトリル 10mL

ホモジナイズ

— NaCl (食塩) 1g

クエン酸3Na2水和物 1g

クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g

MgSO₄ (無水硫酸マグネシウム) 4g

撈拌 (手で振とう 1分間)

遠心分離 (3000rpm 5分間)

アセトニトリル層

分取0.5~1mL
GC前処理法へ

分取1mL
LC前処理法へ



① 細切



② フードプロセッサー



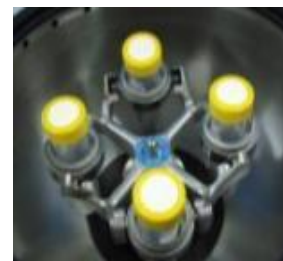
③ ホモジナイズ



④ 試薬添加



⑤ 手で振とう



⑥ 遠心分離



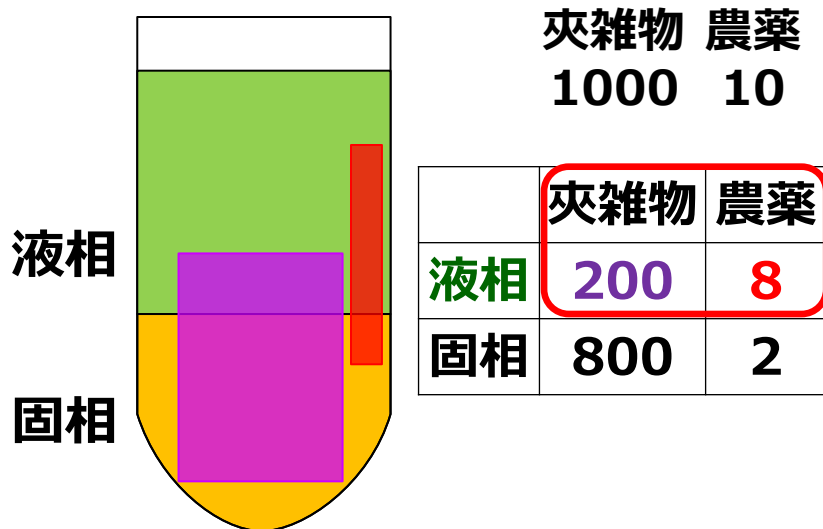
⑦ 遠心分離後



QuEChERS法とSTQ法の違い

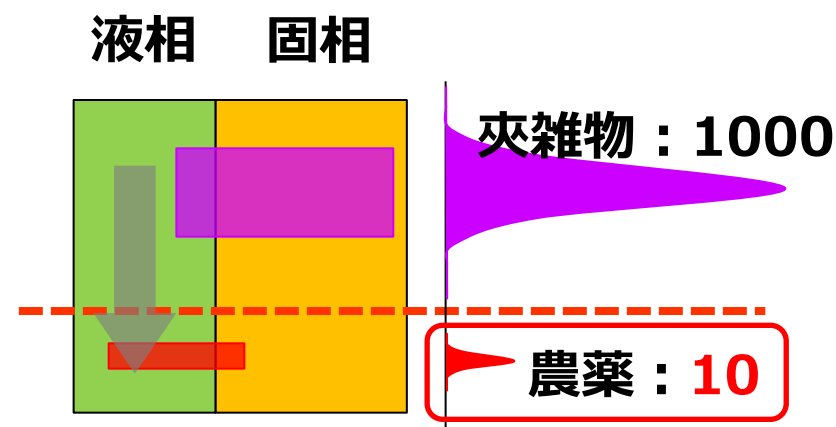
・ QuEChERS法

分配型-固相抽出法 (分散SPE)



・ STQ法

分配分離型-固相抽出法 (固相カートリッジ)



分散SPEは分配のみによる精製だが、固相カートリッジは分配に**分離機能**が加わるため夾雑物から農薬を効率よく精製することができる。

STQ-GCA法とQuChERS法の比較

● 固相ミニカラム精製とバッチ精製の比較 (ほうれん草)

★ 固相ミニカラム精製 (分配・分離)

STQ-GC A法

(C18→グラファイトカーボン+PSA)

★ バッチ精製 (固相充填剤と成分との脱着)

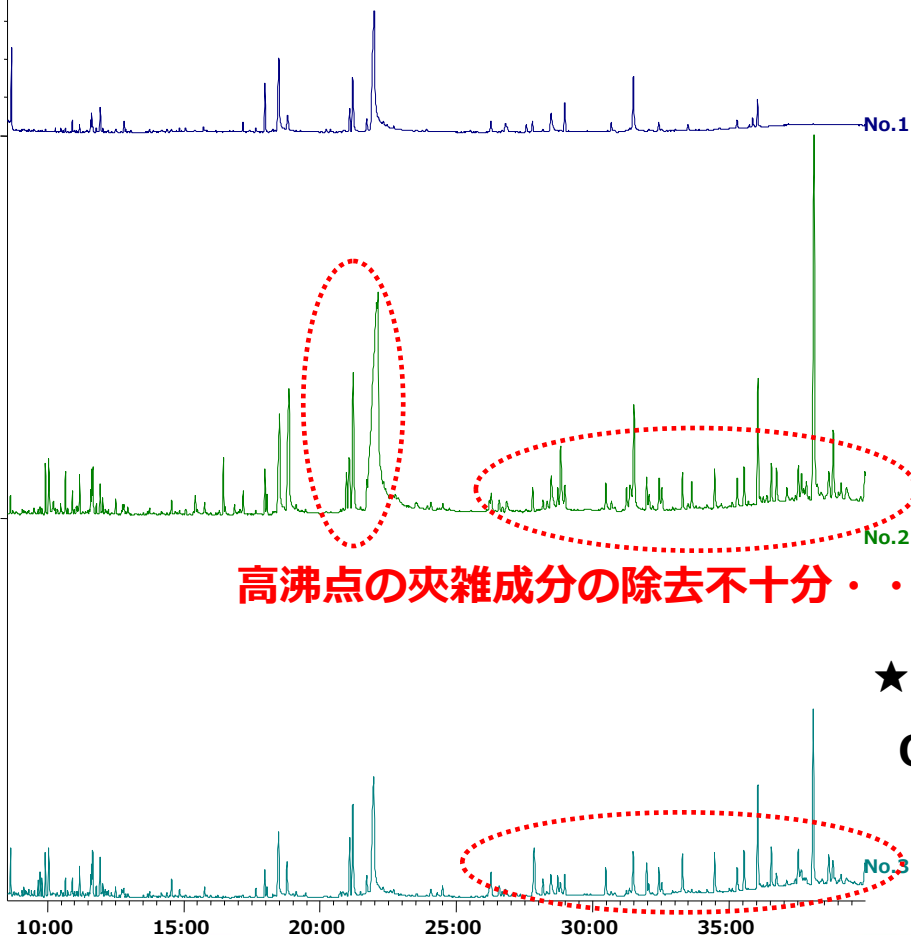
QuChERS法

(グラファイトカーボン+PSA+MgSO₄)

★ バッチ精製 (固相充填剤と成分との脱着)

QuChERS法

(グラファイトカーボン+PSA+C18+MgSO₄)



高沸点の夾雑成分の除去不十分・・・



STQ-GC-A法の前処理フロー

分取 1 mL (試料 1g相当)

Smart-SPE C18-50 mg : 精製

— 洗液 アセトニトリル 0.2mL

流出液

— 添加 トルエン 0.4mL

無水硫酸Mg 0.3g

Smart-SPE GCS-20mg/PSA-30mg : 精製

流出液

溶出 アセトニトリル-トルエン(3/1) 0.6mL

定容 (2 mL, アセトニトリル-トルエンで調製)

GC/MS (大量注入20uL : 試料10mg相当)

☞ C18ミニカラムで無極性の夾雑物を除去

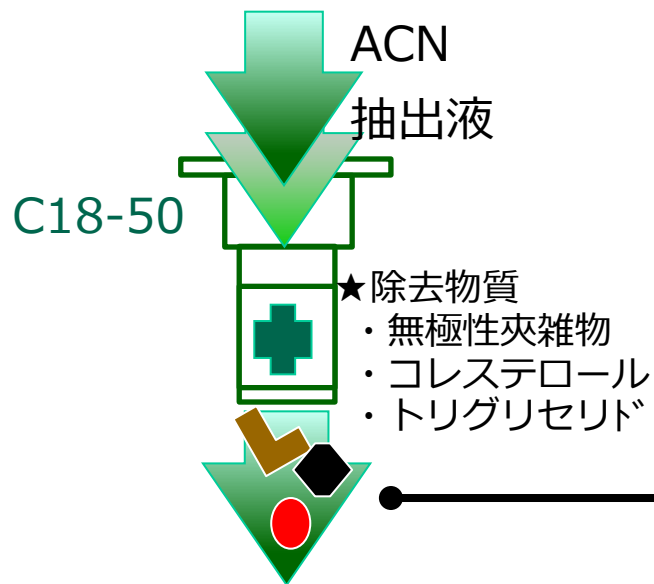
☞ 流出液にトルエンを加えることで通知法と同じアセトニトリルとトルエンの混液状態にする。

☞ 流出液にトルエンを加えることで流出液中の水分を無水硫酸Mgに吸水させやすくする。

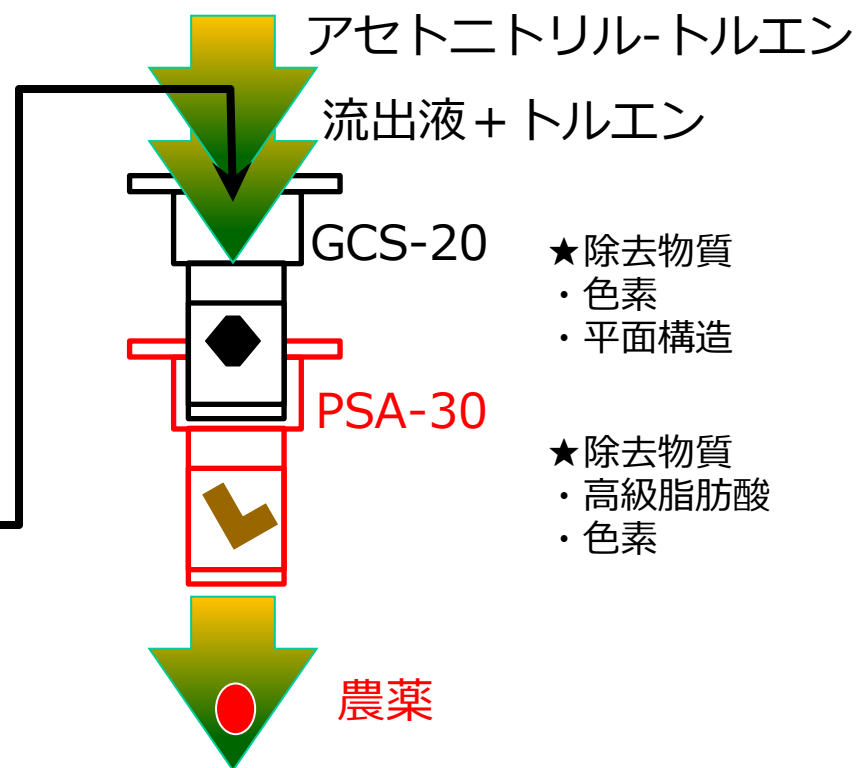
☞ 通知法と同じ精製工程でありながら、減圧濃縮工程がない迅速な前処理法

STQ-A法による精製工程

① 精製



② 精製



STQ-GC-B1法の前処理フロー

分取 0.5 mL (試料0.5g相当)

— 添加 水 0.2mL

Smart-SPE C18-30 mg : 精製

— 洗液 アセトリル-水(4/1) 1mL

流出液

— 添加 水 2mL

Smart-SPE PLS3-10mg : 保持

— 15%食塩水 20mL

Smart-SPE PLS3-10mg : 再保持

吸引乾燥 : 3分

連結 Smart-SPE PSA-30 : 精製

溶出 アセトン-ヘキサン (15/85) 1mL

定容 (1 mL, アセトン/ヘキサンで調製)

GC/MS (大量注入25uL : 試料12.5mg相当)

👉 水を添加することで、C18ミニカラムでの精製効果を高めている。

👉 2段階保持により、無極性と極性の農薬を保持。

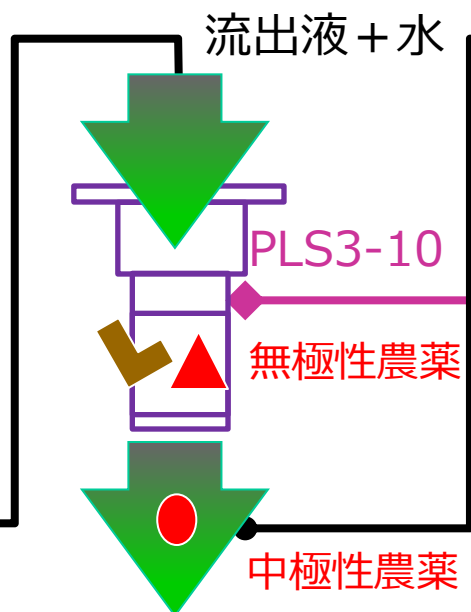
👉 アセトンの比率を調整することで最適な精製効果を得ることができる。

STQ-B法による精製工程

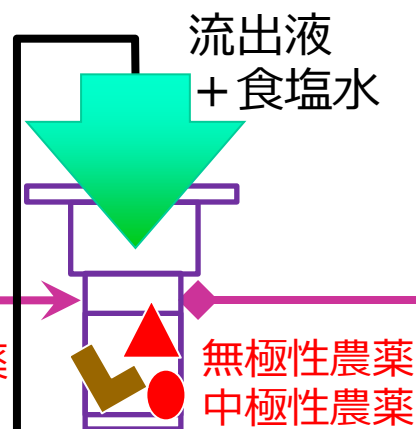
① 精製



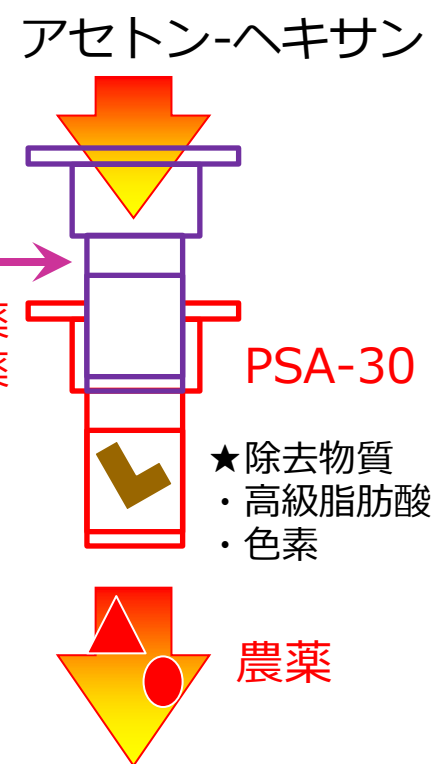
② 保持



③ 再保持



④ 溶出・精製





GC-A法とGC-B法のポイント

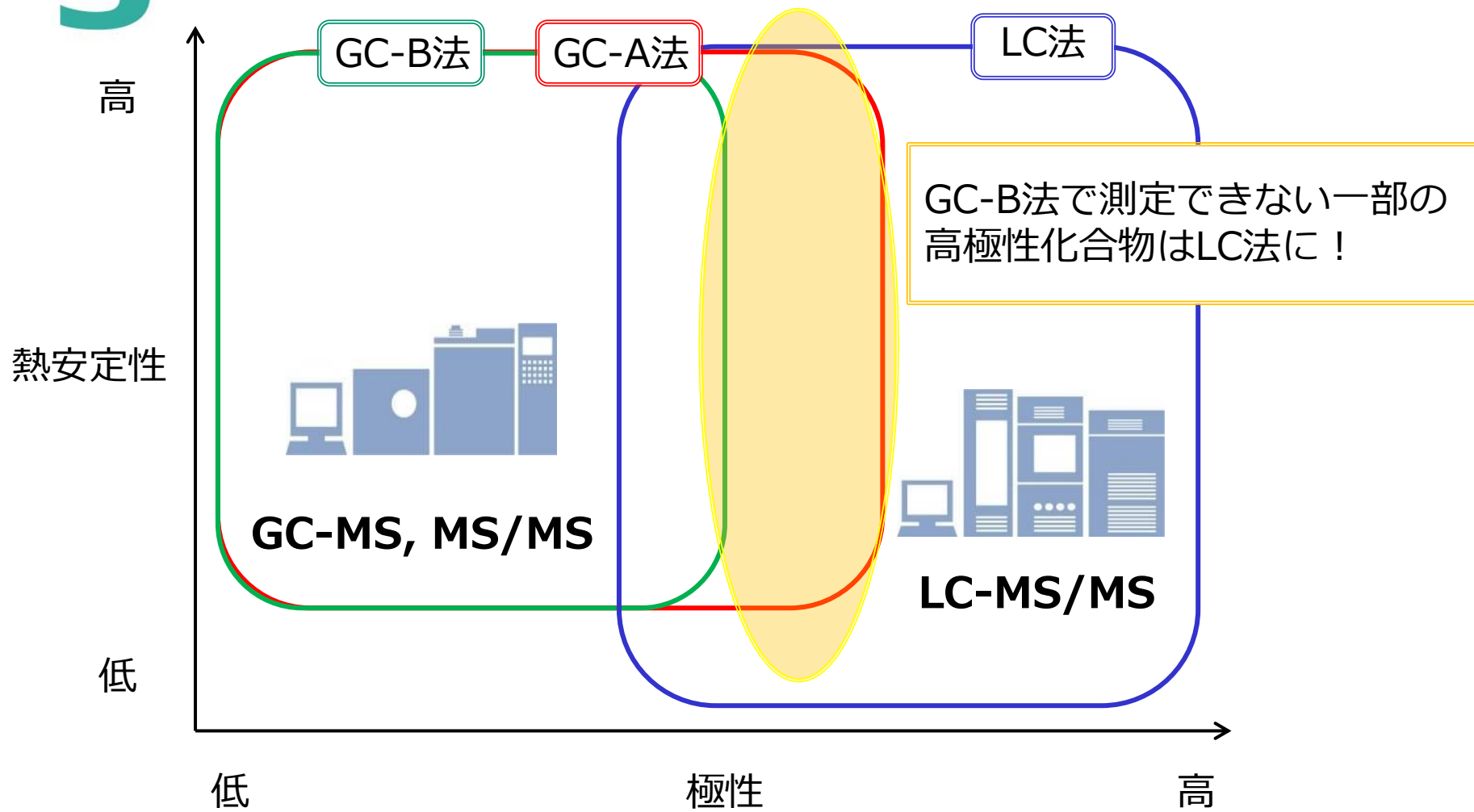
GC-A法

- **通知法のミニチュアバージョン**
- **メタミドホスやアセフェートなどの高極性農薬も分析可能**
- **精製処理時間は4検体で約10分**
- **エバポレーターや窒素ガスパージによる濃縮操作なし**

GC-B法

- **精製カラムの追加や溶媒の変更が可能**
- **精製効果が高く、加工食品にも対応**
- **精製処理時間は4検体で約20分**
- **エバポレーターや窒素ガスパージによる濃縮操作なし**
- ◆ **メタミドホスやアセフェートなどの高極性農薬は分析不可**

STQ法測定対象成分について





STQ-LC法の前処理フロー

分取 1mL (試料 1 g 相当)

Smart SPE C18-30mg + PSA-30mg

— 溶出 0.4%ギ酸含有メタノール (pH2.5) 1mL
* 酸性農薬が無い場合、メタノール 1mL

流出液

— 水 0.5mL

Smart SPE C18-50mg

— 洗液 メタノール-水 (4/1) 1mL

定容 (4 mL, 水で調製)

LC/MS/MS

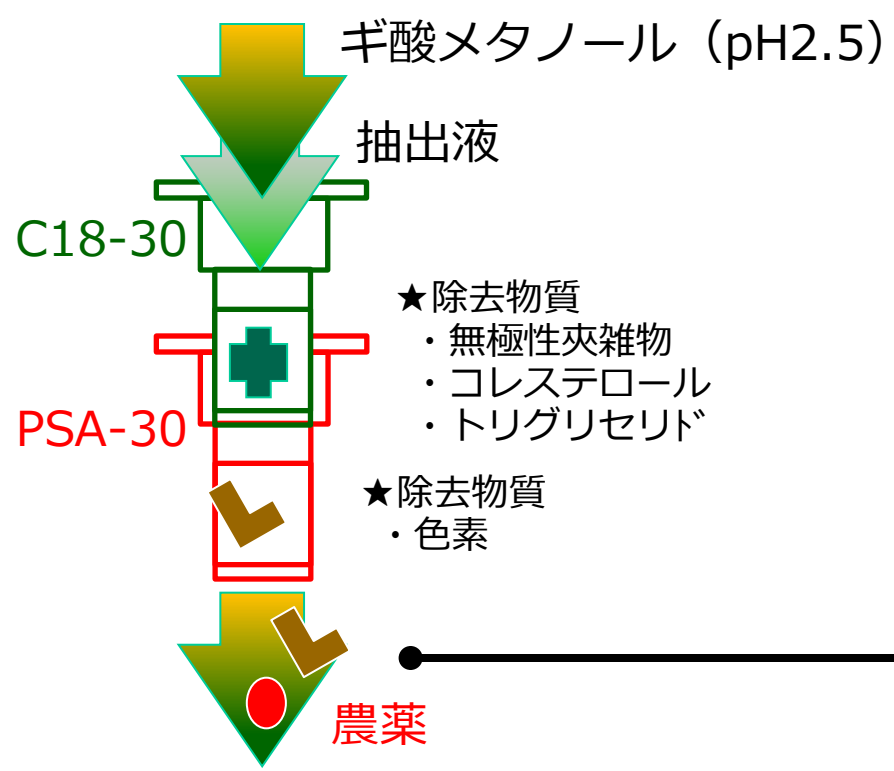
☞ C18ミニカラムによる
精製を2回行っている。

☞ 酸性農薬も同時に前処理している。

☞ 最後のC18-50ミニカラムでは
メタノール-水 (4/1) で溶出
している。

STQ-LC法による精製工程

① 精製

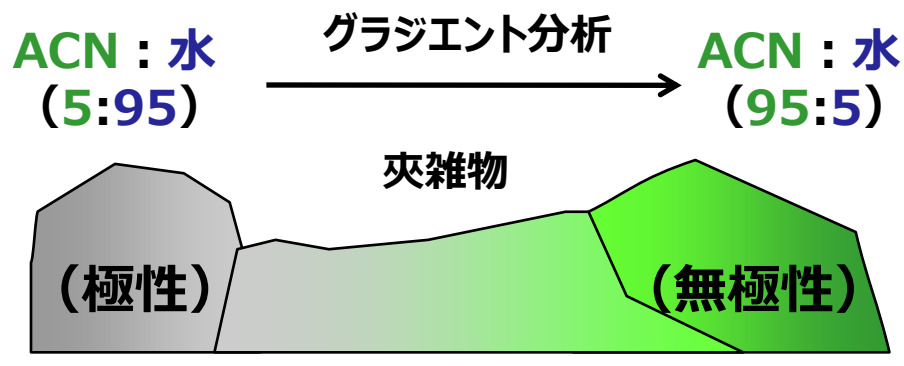


② 精製

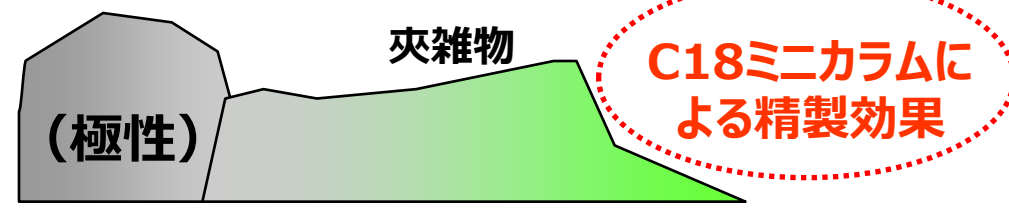


固相C18の精製によるLCカラムへの効果

□ 固相C18を用いない場合



□ 固相C18による精製の場合



ACN : 水
(4:1)



無極性
夾雑物

LCで使用されている分離カラムは「ODS」で、固相C18と同じ充填剤。

予め固相C18で精製することでLCカラムの負荷を防ぐ。

メリット

- HPLCカラムの劣化を防ぐ
- ピーク形状の維持
- 分析時間の短縮

STQ-GCB法の各抽出法との組み合わせ

抽出法	現行法	前処理内標法	20mL法	2段階抽出定容法	通知法
前処理法	STQ法	STQ-I法	STQ-20法	STQW法	ST法
内容	QuEChERS法の抽出法	前処理前添加内標による補正	アセトニトリル20mLで抽出	2段階抽出し20mLに定容	通知法の抽出法
分取前定容	無	無	無	有	有
分取量	0.5mL	0.5mL	1mL	1mL	1mL
注入量	25uL	25uL	25uL	25uL	50uL
絶対量 (感度)	12.5mg	12.5mg	12.5mg	12.5mg	10mg

STQW法における技能試験の結果報告

主催：独立行政法人 産業技術総合研究所

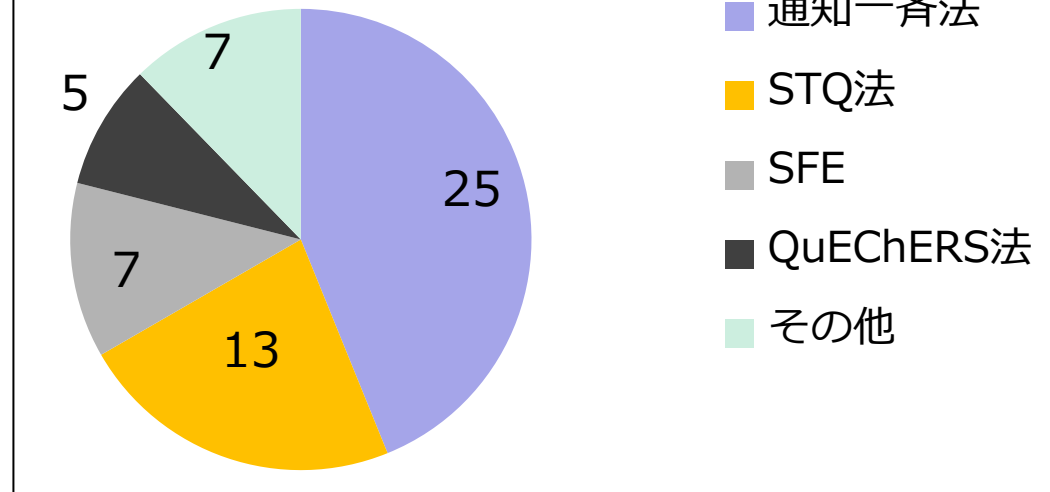
試料：玄米粉末

方法：任意

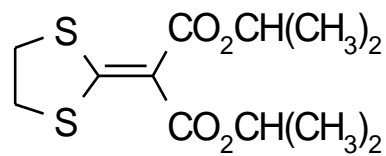
期間：2013年5月～7月

参加：57機関

各参加機関の分析法

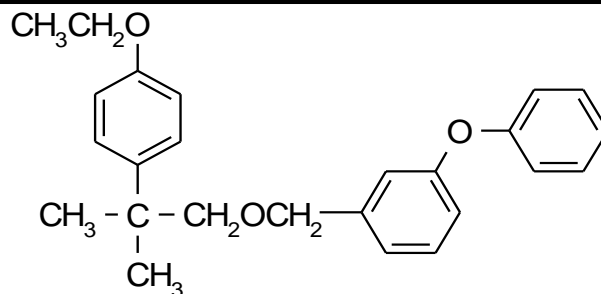


分析対象成分	イソプロチオラン エトフェンプロックス フェニトロチオン
分析試料	玄米粉末
分析方法	STQ GC-B法
内部精度管理	添加回収試験
注入量	25uL (大量注入法)



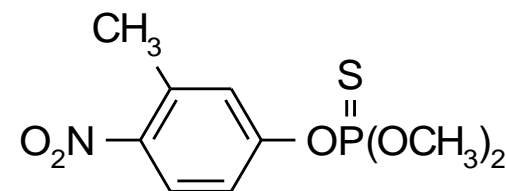
イソプロチオラン

LogPow=3.3(25°C)



エトフェンプロックス

LogPow=7.05(25°C)



フェニトロチオン

LogPow=3.43(25°C)

前処理(抽出)

試料 5 g (玄米)

- 添加水 10mL (膨潤)
- アセトニトリル 10mL

ホモジナイズ・振とう

- 食塩 1g
- クエン酸 $3Na_2$ 水和物 1g
- クエン酸水素 $2Na_{1.5}$ 水和物 0.5g
- 無水硫酸マグネシウム 4g

振とう (液液分配)

遠心分離 (3500rpm 5分間)

①アセトニトリル層 残さ (試料層・水層)

繰り返し抽出

追加 アセトニトリル 5mL

振とう (液液分配)

遠心分離 (3500rpm 5分間)

②アセトニトリル層 残さ (試料層・水層)

定容 15 mL (アセトニトリルで調整)

精製フロー（GC-B法）

抽出液 1.5mL

添加 水 0.5mL

自動化

分取 1mL

固相 C18-30

添加 10%食塩水 20mL

固相 C18-50

乾燥 3min

固相 PSA-40

溶出 アセトン-ヘキサン (15/85) 1mL

添加 0.1%PEG300/1ppmフィカトリン-d10 20uL

定容 1mL アセトン-ヘキサン (15/85)

連結

全自動固相抽出装置ST-L300





弊社の報告値およびZスコア

	報告値 (mg/kg)	Zスコア (参加機関全体)	Zスコア (NMIJ付与値)
イソプロチオラン	0.885	-0.16	-0.77
エトフェンプロックス	0.133	0.05	-0.30
フェニトロチオン	0.151	-0.10	-0.21

3成分とも $|Z| \leq 2$ であり、良好な結果を示した。
また、弊社を含めSTQ法を使用して提出された報告値の分布も、
通知試験法とほぼ同等の結果を示していた。

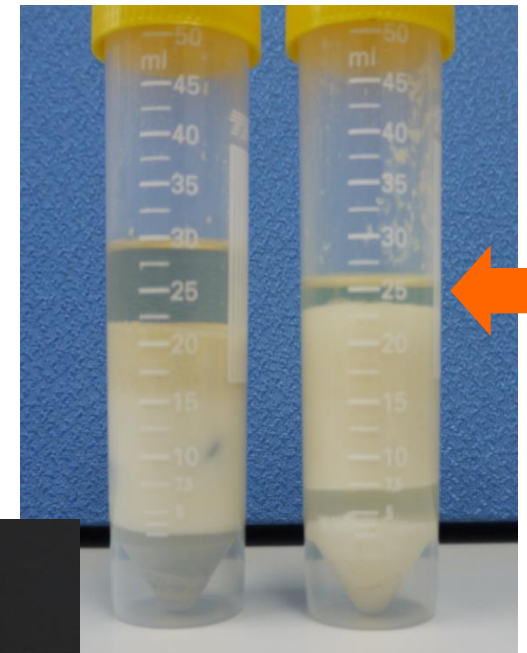


大豆のアセトニトリル層の量について

大豆 においては同じ試料でも操作の違いによりアセトニトリル層の量が異なる場合がある。

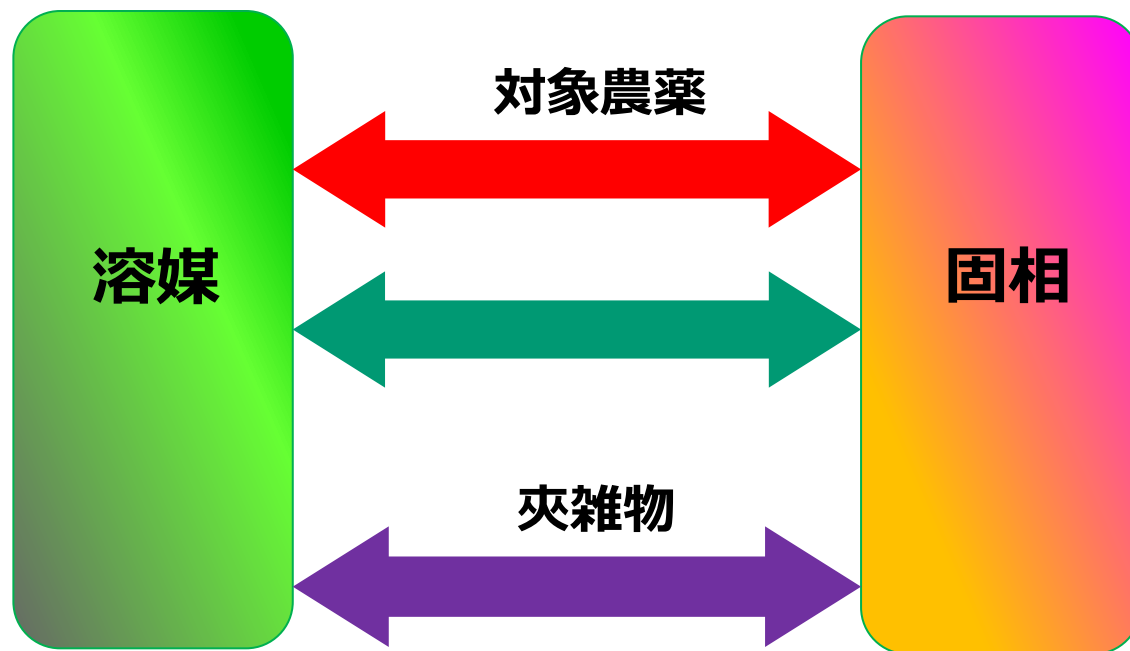
★アセトニトリル層の量を多くするためのコツ

1. **セラミックホモジナイザー**と食塩とクエン酸類を入れた後、**15秒間、振とう**する。
2. **無水硫酸マグネシウム**を入れ、**2分間、強く振とう**する。
3. **5分程放置**して、その後に遠心分離機にかける。



② 固相カートリッジ選択のコツ

■ 固相抽出の相互作用



- 分子間相互作用
- イオン交換相互作用

夾雑成分の種類

食品成分データベース
Food Composition Database

文部科学省
最終更新日：2013年 8月1日

Home 食品成分DBとは? 検索 ヘルプ お問い合わせ

検索する食品をく全角ひらがな>で入力してください。

フリーワード検索 検索

食品をいくつかのキーワードで絞り込みたい場合は、キーワード間にスペースを1つ「>」入れてください。
「こめ」というキーワードを持つ食品の中から、「めし」というキーワードで絞り込みを行う場合

こめめし 検索

スペースで区切る

- 水分
- 脂質
- タンパク質
- ミネラル
- ビタミン
- 灰分
- その他

アクセスランキング Access Ranking

2014年 1月19日 : Best 5

順位	食品名	アクセス数
1	穀類/こめ/水稲めし/精白米	79
2	砂糖及び甘味類/砂糖類/車糖/上白糖	27
3	穀類/こむぎ/小麦類/食パン	23

食品成分ランキング Food Composition Ranking

たんぱく質 : Best 5

順位	食品名	成分量 100gあたりg
1	肉類/ぶた/その他/ゼラチン	87.6
2	卵類/(鶏卵類)/卵白/乾燥卵白	86.5
3	乳類/(その他)/カゼイン	86.2

食品成分データベース (<http://fooddb.mext.go.jp/>)



対象農薬の物性調査

データシートの活用

公開予定：お問い合わせください！

chlorpyrifos

KANTOPES MIX_22-19-088

GC/MS 定量条件

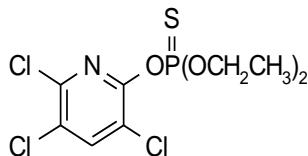
通知法GC/MS 定量条件(参考)

保持時間(分:秒)	20:02	保持指標	1982
定量イオン	314	定量イオン	286, 314
定性イオン	286, 197, 316	定性イオン	197
		測定限界(ng)	0.022

物性

構造式

CAS 番号	2921-88-2
分子量	350.6
分子式	C9H11Cl3NO3PS
蒸気圧	2.7 mPa (25°C)
LogPow	4.7
水溶解度	1.4 mg/l (25°C)
pKa	-



蒸気圧

GCの大まかなリテンションタイム

エバポ濃縮時の損失性

注入口汚れによる損失性

LogPOW・水溶解度

LCの大まかなリテンションタイム

固相C18を用いた前処理への応用

液液分配時の有機層への移行率

pKa

解離・非解離状態の把握

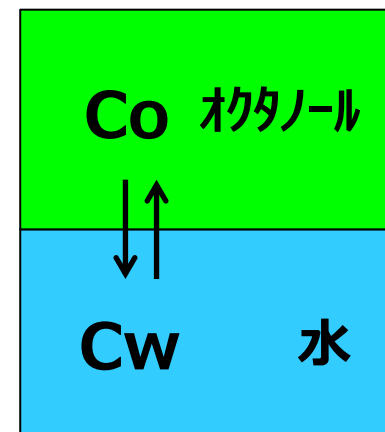
イオン系固相を用いた前処理への応用

液液分配時の有機層への移行率

LogPOW (Log分配係数)

$$\text{LogPOW} = \text{Log}_{10} \frac{\text{1-オクタノール中濃度}}{\text{水層中濃度}}$$

$$\frac{\text{1-オクタノール中濃度}}{\text{水層中濃度}} = \frac{C_o}{C_w} = 10^{\text{LogPOW}}$$



高極性

$$\text{LogPOW} = -1$$

$$\frac{C_o}{C_w} = 10^{-1} = \frac{1}{10}$$

中極性

$$\text{LogPOW} = 3$$

$$\frac{C_o}{C_w} = 10^3 = \frac{10^3}{1}$$

無極性

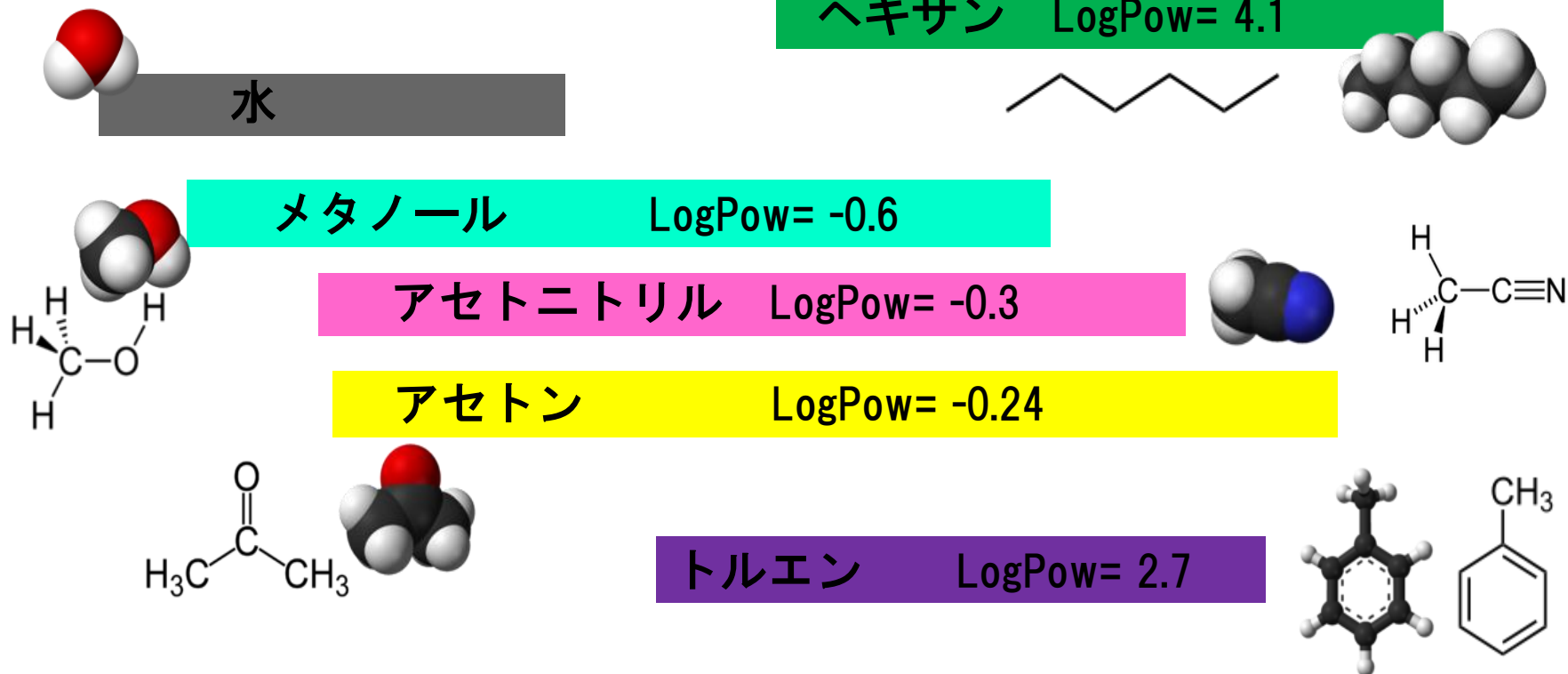
$$\text{LogPOW} = 6$$

$$\frac{C_o}{C_w} = 10^6 = \frac{10^6}{1}$$

溶媒の極性の概念図

親水性（極性）

疎水性（無極性）





固相カートリッジの性質 (一次相互作用)

無極性

極性

C18、PLS3、HLB

PSA、SI、FL

平面構造

GCS

陽イオン
交換

陰イオン
交換

強陽イオン

弱陽イオン

強陰イオン

弱陰イオン

SCX
CX

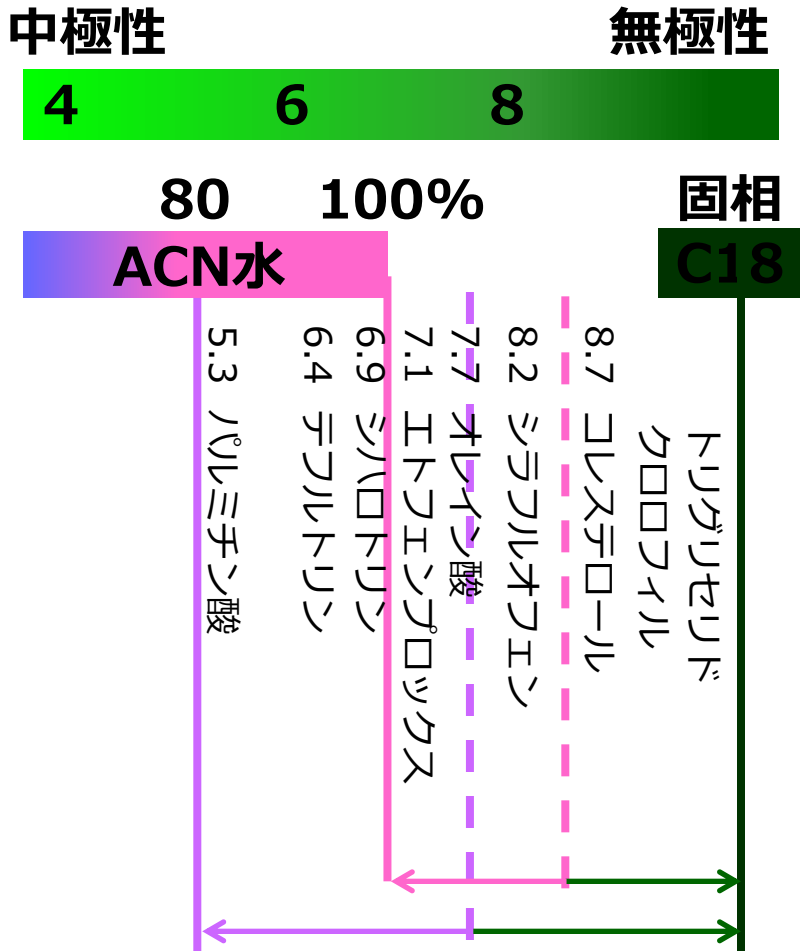
WCX

SAX
AX

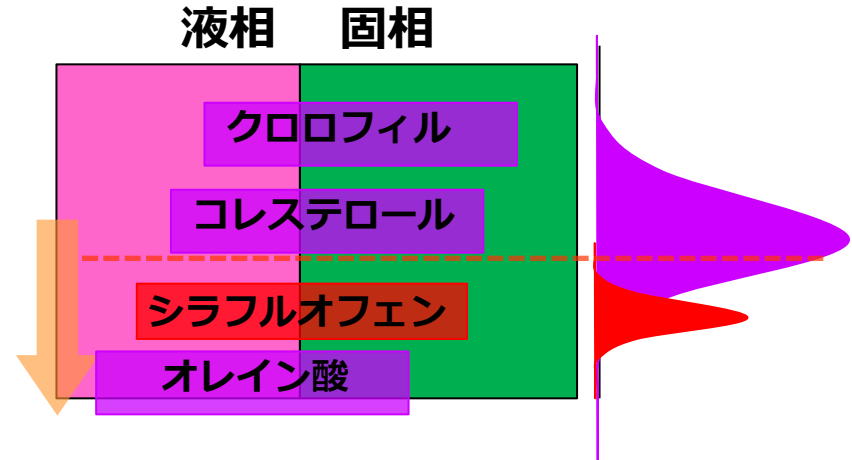
WAX
PSA
NH2



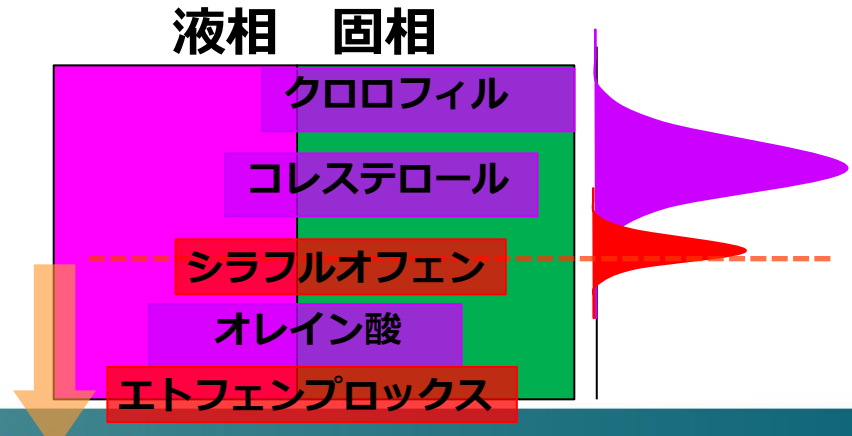
C18精製とLogPOW



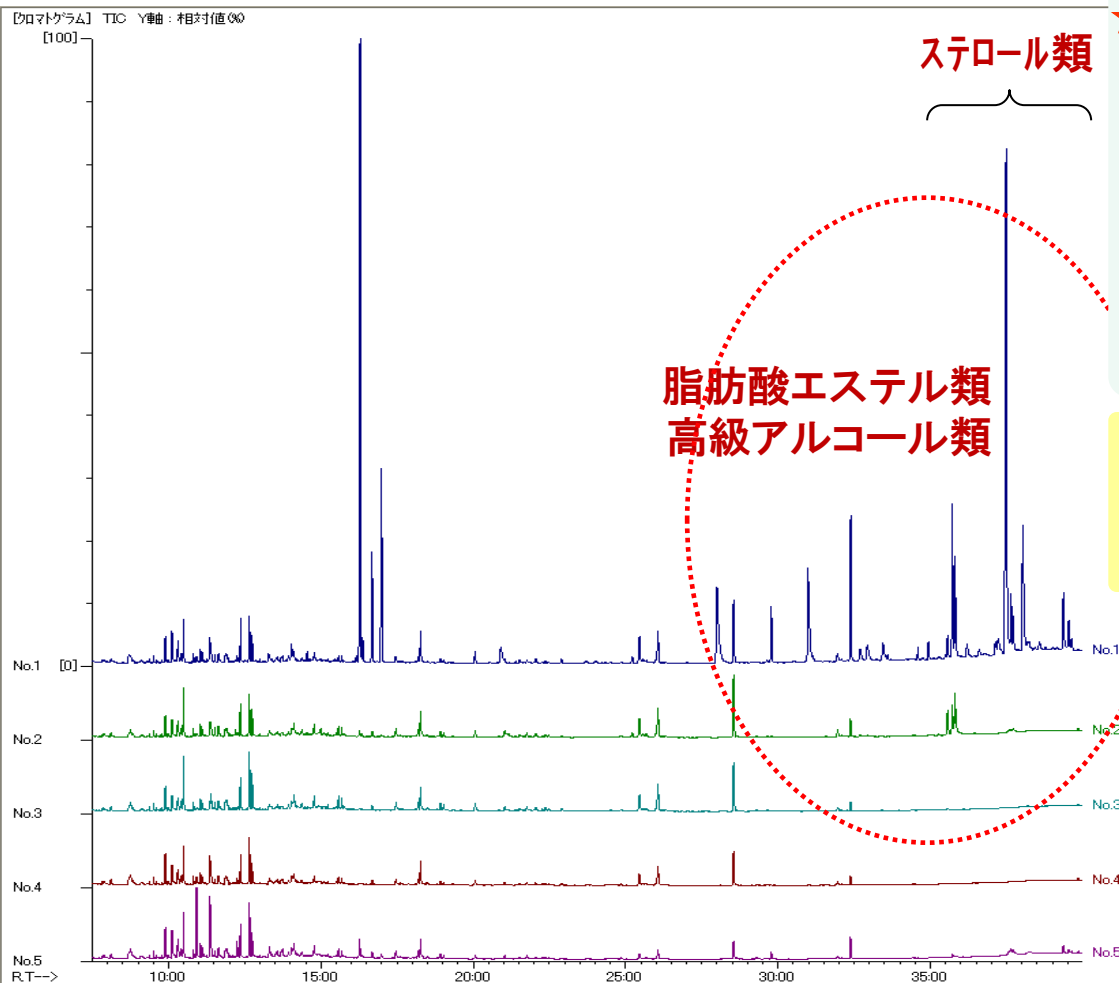
□ 100%ACN



□ 80%ACN (固相への保持が強まる)



C18の精製効果（ほうれん草）



★アセトニトリル濃度による精製効果の違い



100%ACN



80%ACN/水



C18による除去成分

- 低極性の夾雑物
- 高級脂肪酸エステル
- 緑色素を除去。

C18精製無

100%ACN

80%ACN/水

67%ACN/水

50%ACN/水



ACN濃度

C18-30と洗液溶媒による回収率

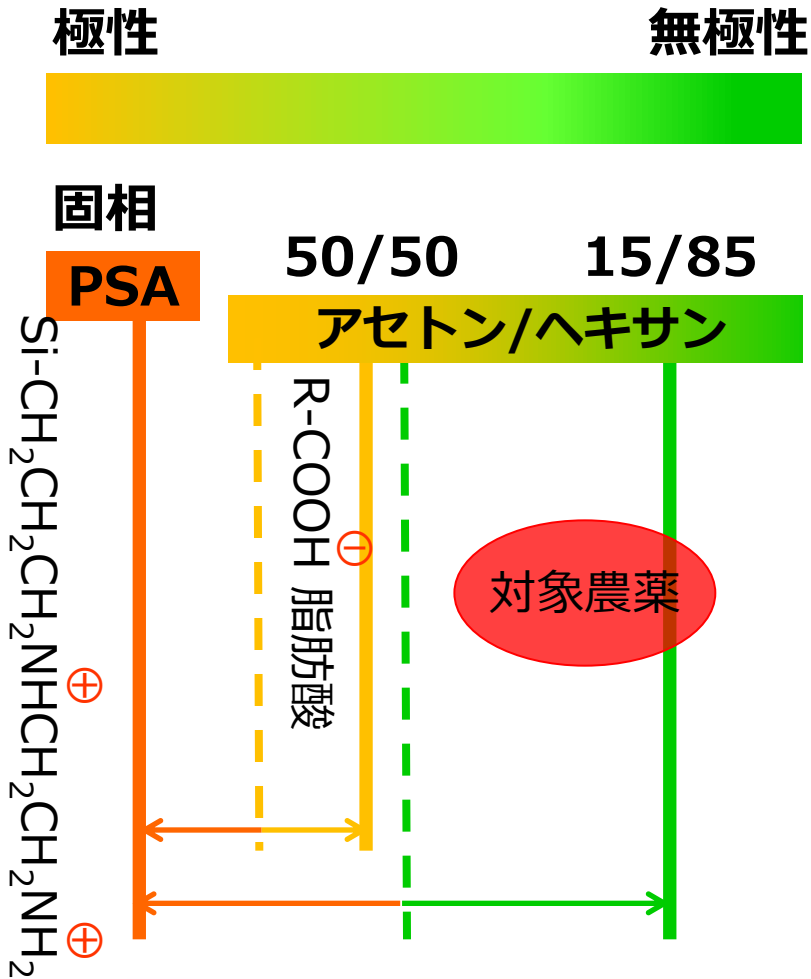
No.	化合物名	(上)添加水量 (下) 溶出溶媒比率 アセトニル/水						備考	No.	化合物名	(上)添加水量 (下) 溶出溶媒比率 アセトニル/水						備考
		0.2 mL		0.3 mL		1 mL					0.2 mL		0.3 mL		1 mL		
		100%	80%	75%	66%	50%	33%				100%	80%	75%	66%	50%	33%	
121	Etoxazole	89.7	96.5	108.6	91.5	7.8	0.2	151	Flutolanil	92.9	97.0	101.0	94.2	95.5	38.1		
122	Etrimfos	86.6	92.7	99.1	89.9	95.7	6.2	152	Flutriafol	57.4	64.3	68.1	55.5	64.6	68.8		
123	Fenamidone	107.3	100.5	105.0	105.4	106.9	84.9	153	Fluvalinate-1	96.3	97.1	104.1	55.7	0.5	0.5		
124	Fenamiphos	63.8	83.0	81.5	73.2	70.4	43.9	154	Fluvalinate-2	91.9	95.5	101.4	52.5	0.5	0.1		
125	Fenarimol	78.4	85.3	93.8	82.7	87.2	75.8	155	Formothion	62.4	70.0	72.7	65.4	66.8	70.4		
126	Fenbuconazole	71.0	82.8	92.5	80.8	81.1	28.3	156	Fosthiazate-1	83.5	87.0	89.3	77.4	88.9	93.6		
127	Fenchlorphos	86.6	95.1	102.8	90.6	42.3	0.1	157	Fosthiazate-2	77.9	87.2	88.3	74.0	85.5	93.1		
128	Fenitrothion	94.6	106.8	110.6	106.2	106.6	32.7	158	Halfenprox	100.8	92.8	82.5	17.7	1.4	1.2		
129	Fenobucarb	89.0	90.2	93.9	84.3	92.5	92.4	159	Hexaconazole	80.7	91.6	95.7	86.0	89.7	36.6		
130	Fenothiocarb	94.2	101.6	106.2	96.2	95.7	31.1	160	Hexazinone	33.4	39.0	42.3	38.3	51.5	63.6		
131	Fenoxanil	102.8	104.6	109.9	103.5	103.0	13.8	161	Imazamethabenz methyl	42.1	51.3	54.3	45.5	58.0	64.8		
132	Fenpropathrin	113.4	102.3	109.1	92.9	0.5	0.6	162	Imibenconazole	62.5	74.8	94.5	79.9	52.9	0.5		
133	Fenpropemorph	87.1	95.6	97.1	76.7	1.2	0.8	163	Imibenconazole-des-be	18.6	27.2	31.7	27.2	32.1	35.5		
134	Fensulfothion	100.4	98.9	103.4	93.3	91.9	90.2	164	Iprobenfos	72.0	100.6	106.2	95.0	98.4	48.5		
135	Fenthion	62.0	68.8	70.6	61.8	62.4	1.2	165	Iprodione	89.6	102.4	105.2	93.1	97.3	48.5		
136	Fenvalerate-1	87.4	96.8	102.1	68.3	2.0	0.9	166	Isazophos	90.1	91.4	98.2	92.6	99.4	26.0		
137	Fenvalerate-2	117.5	99.1	112.7	149.8	145.1	208.4	167	Isofenphos	63.6	89.2	99.4	89.2	85.0	0.0		
138	FIPRONIL	87.2	95.2	98.3	95.2	93.2	3.8	168	Isofenphos P=O	87.1	105.8	105.0	96.9	101.0	96.6		
139	Flamprop-methyl	96.2	100.6	102.8	94.9	103.0	63.5	169	Isoprocarbe	79.4	84.0	85.5	74.1	87.0	88.7		
140	Fluacrypyrim	83.0	105.9	112.9	98.4	91.1	0.0	170	Isoprotiolane	105.5	107.8	109.1	100.2	104.2	62.7		
141	Flucythrinate-1	99.8	98.8	110.3	81.9	1.1	0.4	171	Isoxathion	98.1	100.4	111.6	102.2	84.5	0.7		
142	Flucythrinate-2	107.4	100.1	111.5	84.9	0.5	0.2	172	Isoxathion-ox	101.6	94.1	106.5	106.9	102.0	91.9		
143	Fludioxonil	35.1	46.6	51.6	41.5	47.4	45.0	173	Kresoxim-methyl	87.9	96.2	101.1	92.6	96.7	10.0		
144	Flufenpyl-ethyl	97.1	102.0	107.7	96.2	102.2	16.3	174	Lenacil	58.5	64.2	66.5	50.2	68.3	74.4		
145	Flumiclorac-pentyl	89.9	93.3	101.5	87.9	47.0	0.0	175	Malathion	98.2	103.7	104.3	99.4	104.0	51.6		
146	Flumioxazin	81.7	82.0	94.2	80.5	84.1	81.2	176	Mecarbam	88.6	92.6	104.5	91.8	101.4	23.2		
147	Fluquinconazole	93.7	99.1	107.2	95.8	97.4	69.5	177	Mefenacet	102.3	104.5	109.7	98.0	100.3	84.1		
148	Fluridone	51.6	57.2	65.1	54.7	60.5	56.1	178	Mefenpyr-diethyl	89.9	102.6	108.4	96.1	98.6	1.2		
149	Flusilazole	77.6	94.7	100.4	88.7	93.3	27.8	179	Mepronil	91.8	91.6	96.7	94.5	104.4	56.5		
150	Fluthiacet-methyl	75.0	76.6	89.3	79.2	83.1	13.9	180	Metalaxyl	75.9	83.6	85.4	68.4	78.3	87.7		

PLS3保持と溶媒比による回収率

No.	化合物名	(上) 添加水量 (下) 溶媒比率 アセトニル/水					LogPow	No.	化合物名	(上) 添加水量 (下) 溶媒比率 アセトニル/水					LogPow
		1 mL 48%	2 mL 35%	4 mL 22%	10 mL 11%	20 mL 6%				1 mL 48%	2 mL 35%	4 mL 22%	10 mL 11%	20 mL 6%	
121	Etoazole	35.7	68.9	88.1	86.2	80.8		151	Flutolanil	11.4	38.3	78.5	100.9	95.1	
122	Etrimfos	13.6	36.7	85.6	101.3	100.1		152	Flutriafol	2.7	5.2	13.1	61.5	62.4	
123	Fenamidone	11.9	37.1	85.6	123.6	115.5		153	Fluvalinate-1	81.0	83.2	46.1	15.7	5.2	
124	Fenamiphos	1.6	7.2	25.0	76.9	79.9		154	Fluvalinate-2	82.1	82.7	45.5	15.5	5.3	
125	Fenarimol	8.1	25.3	61.7	95.5	90.7		155	Formothion	8.5	15.8	23.1	55.9	67.5	
126	Fenbuconazole	10.4	36.9	72.8	90.2	85.7		156	Fosthiazate-1	2.9	5.5	14.0	52.8	75.4	
127	Fenchlorphos	39.9	70.6	92.8	91.1	90.9		157	Fosthiazate-2	2.3	5.2	11.1	52.0	71.7	
128	Fenitrothion	15.6	40.1	86.3	96.2	97.7		158	Halfenproax	88.6	88.5	34.5	10.3	3.3	
129	Fenobucarb	5.6	10.4	36.6	88.6	90.1		159	Hexaconazole	8.0	21.0	62.8	97.9	93.2	
130	Fenothiocarb	15.0	37.4	85.0	100.1	98.2		160	Hexazinone	0.6	0.4	0.7	13.5	28.5	
131	Fenoxanil	11.7	36.4	82.5	101.4	93.7		161	Imazamethabenz methyl	1.6	1.3	3.2	21.8	42.0	
132	Fenpropathrin	62.6	84.0	87.2	73.1	48.8		162	Imibenconazole	36.3	84.1	86.1	93.7	79.1	
133	Fenpropemorph	3.1	13.4	26.5	94.1	95.9		163	Imibenconazole-des-benzyl	0.5	0.9	0.5	11.5	22.3	
134	Fensulfothion	4.2	6.4	24.6	96.4	97.9		164	Iprobenfos	6.4	14.1	65.9	97.3	97.7	
135	Fenthion	11.7	40.9	65.4	86.6	87.0		165	Iprodione	11.2	31.3	81.0	103.8	98.7	
136	Fenvalerate-1	74.5	79.1	59.0	29.8	12.3	5	166	Isazophos	9.2	26.5	76.2	97.7	95.3	
137	Fenvalerate-2	75.8	79.0	59.8	33.1	14.8	5	167	Isofenphos	13.5	46.3	86.2	92.4	93.5	
138	FIPRONIL	11.6	46.5	84.7	98.5	94.7		168	Isofenphos P=O	4.2	8.0	30.9	95.1	97.4	
139	Flamprop-methyl	9.2	24.6	78.0	101.5	98.8		169	Isoprocarbe	4.1	6.3	19.1	64.4	75.2	
140	Fluacrypyrim	17.6	58.1	99.6	103.5	102.4		170	Isoprothiolane	13.0	26.6	74.8	101.2	104.7	
141	Flucythrinate-1	68.1	83.4	75.2	43.8	20.1	4.7	171	Isoxathion	27.9	55.4	87.2	97.9	97.6	
142	Flucythrinate-2	67.4	85.6	76.9	45.6	21.2	4.7	172	Isoxathion-ox	1.8	7.7	54.2	97.7	98.8	
143	Fludioxonil	4.4	15.7	35.9	54.8	46.6		173	Kresoxim-methyl	15.4	42.3	88.2	99.0	96.5	
144	Flufenpyl-ethyl	11.7	36.8	88.0	106.4	104.2		174	Lenacil	2.6	4.0	7.9	44.0	59.7	
145	Flumiclorac-pentyl	42.2	78.5	95.3	99.7	93.9		175	Malathion	7.5	21.8	75.3	97.1	95.3	
146	Flumioxazin	6.8	22.0	59.7	92.7	87.7		176	Mecarbam	12.1	33.0	84.0	104.0	96.9	
147	Fluquinconazole	11.9	36.1	79.3	109.7	104.0		177	Mefenacet	11.1	31.6	76.7	108.4	102.2	
148	Fluridone	5.4	12.9	33.2	58.6	54.9		178	Mefenpyr-diethyl	18.2	51.6	96.2	106.7	103.3	
149	Flusilazole	8.3	28.2	79.4	100.5	97.2		179	Mepronil	13.7	42.6	90.4	116.9	111.3	
150	Fluthiacet-methyl	18.2	53.3	81.3	94.6	90.7		180	Metalaxyl	1.9	2.7	8.8	50.1	69.7	

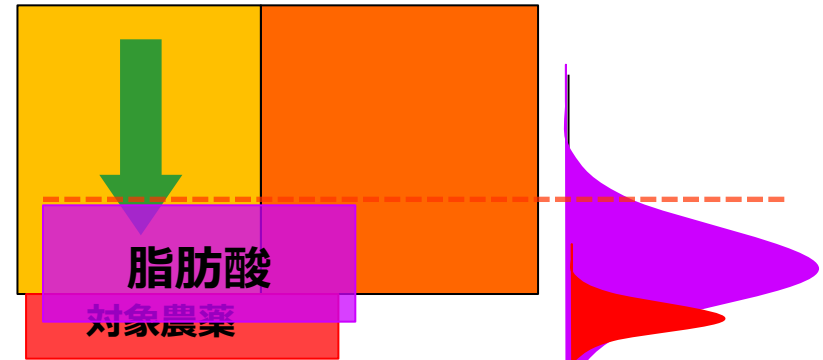


PSA精製と極性



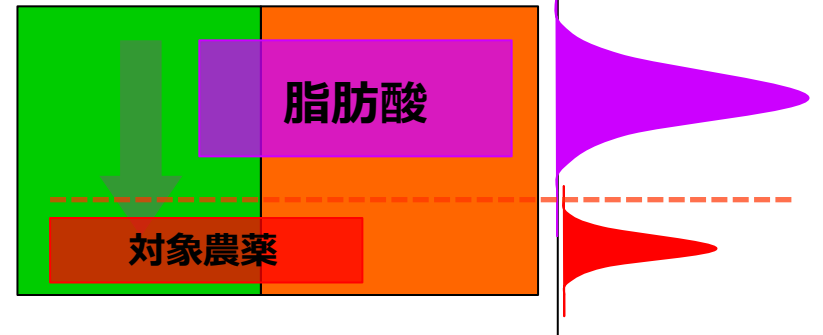
□ アセトン/ヘキサン (50/50)

液相 固相

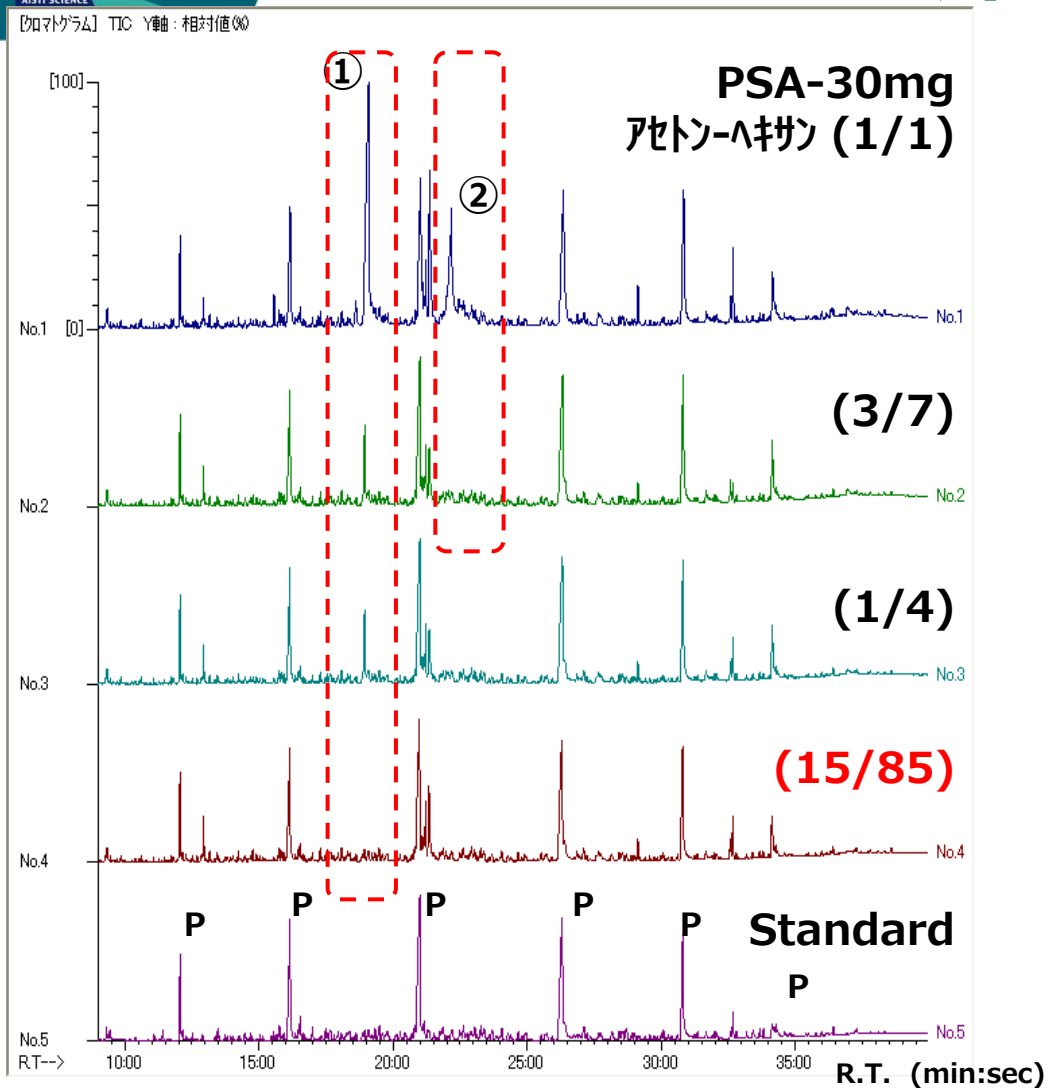


□ アセトン/ヘキサン (15/85)

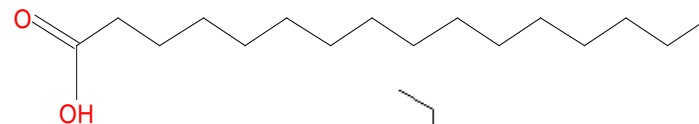
液相 固相



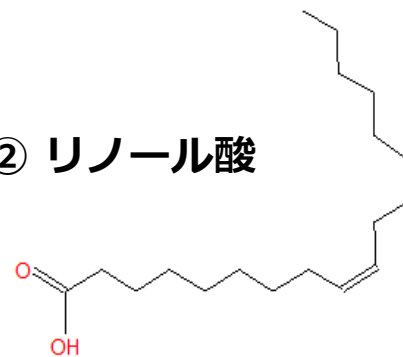
PSAと溶出溶媒による精製効果



① パルミチン酸



② リノール酸



PSA

-Si-CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂

N-プロピルエチレンジアミン

一次相互作用：極性・陰イオン交換

➢アセトンの比率を下げるとPSAによる
脂肪酸の除去効果が高くなる

➢アセトン-ヘキサン (15/85)が最適

図3. ほうれん草を用いたPSAミニカラムと溶出溶媒アセトン-ヘキサンによるSCANトータルイオンクロマトグラム比較

PSA固相抽出による精製効果

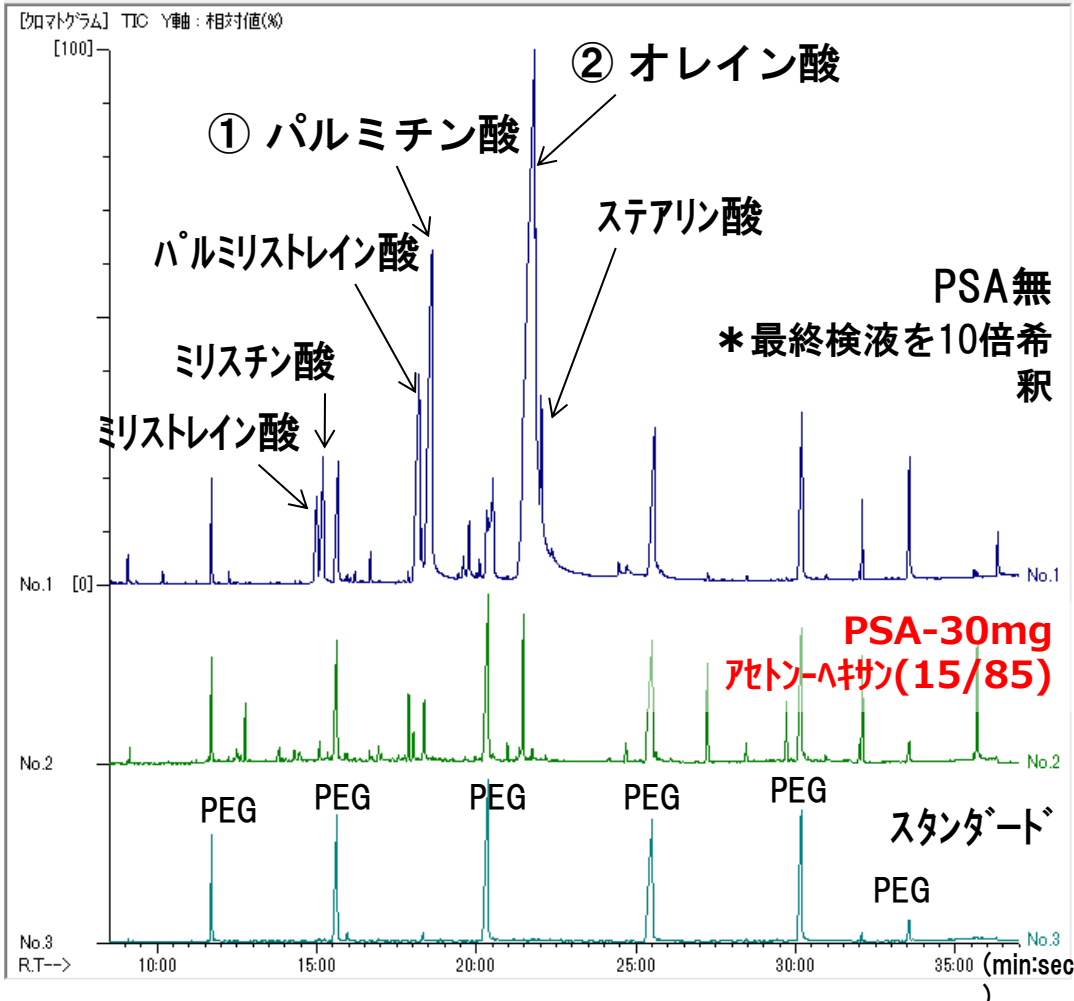
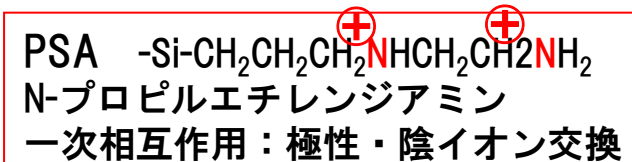
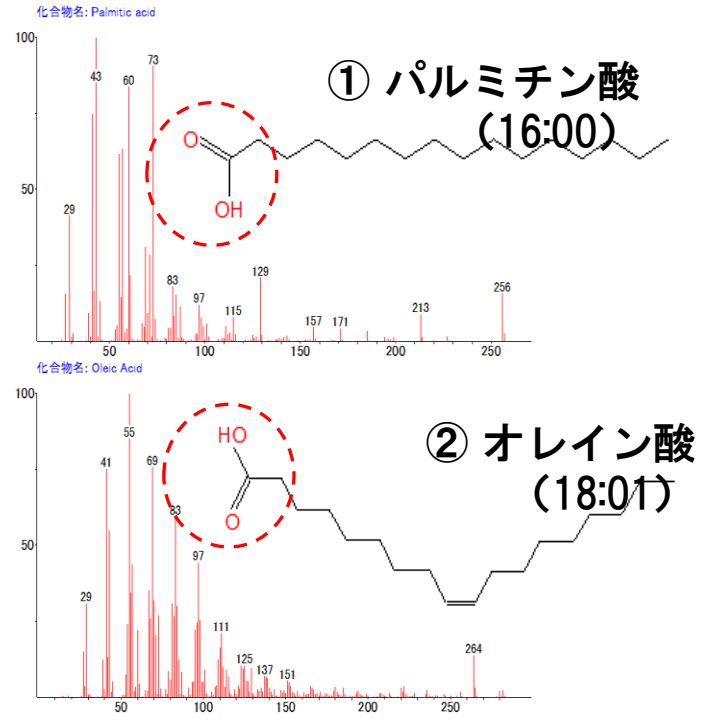


図3. 牛肉を用いたSCANT-ータルイオンクロマトグラム比較(PSA精製効果)



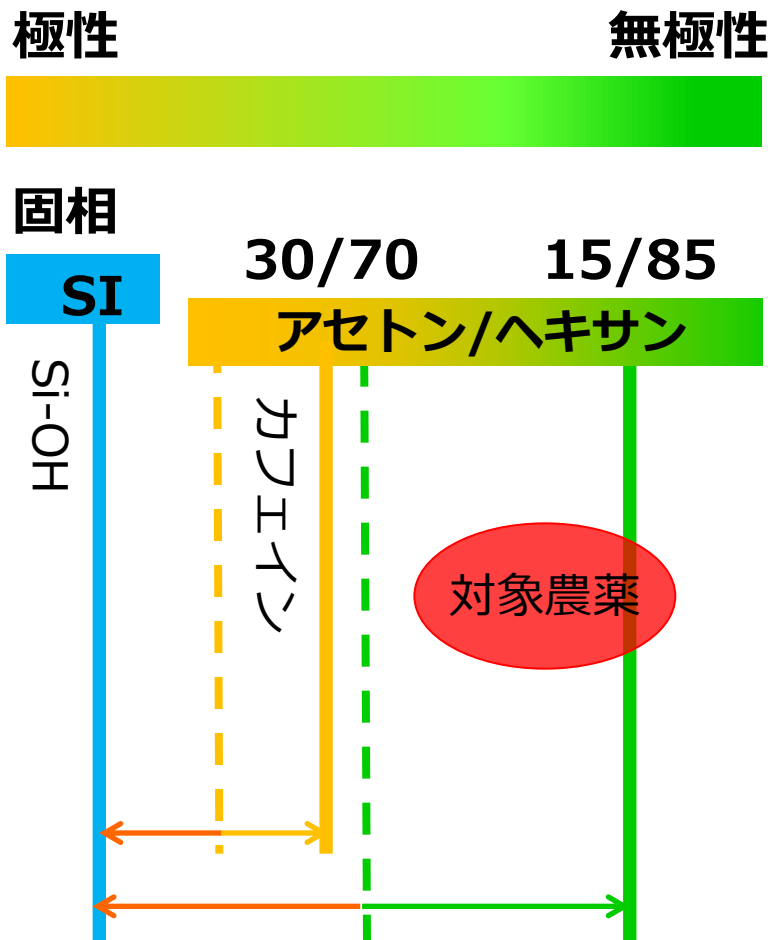
- 固相PSAミニカラムと溶出液アセトン-ヘキサン(15/85)の組み合わせにより脂肪酸を除去できた。

PSAと溶出溶媒による回収率

番号	化合物名	溶出溶媒 アセトン-ヘキサン比率						下(アセトン含有率)	
		(50/50)	(30/70)	(20/80)	(15/85)	(10/90)	(5/95)	(0/100)	
		50%	30%	20%	15%	10%	5%	0%	
121	Etofenprox	95.6	89.6	85.5	85.9	81.6	77.6	77.6	
122	Etoxazole	94.3	89.2	85.2	85.1	81.4	74.9	59.2	
123	Etrimfos	99.7	94.0	87.1	89.9	90.8	83.0	81.7	
124	Fenamidone	98.6	95.6	90.6	92.0	92.2	63.9	0.0	
125	Fenamiphos	110.3	102.5	97.0	94.9	92.3	46.8	0.9	
126	Fenarimol	95.3	93.5	89.8	91.8	87.6	46.3	0.8	
127	Fenbuconazole	105.1	100.9	95.1	95.2	84.7	13.8	0.6	
128	Fenchlorphos	93.6	88.2	83.2	84.0	82.9	79.7	76.4	
129	Fenitrothion	110.1	103.6	97.7	93.6	94.4	92.8	45.8	
130	Fenobucarb	102.4	100.2	94.1	94.5	97.5	88.7	0.5	
131	Fenothiocarb	97.3	95.1	90.3	91.4	89.7	82.8	47.5	
132	Fenoxanil	101.6	95.7	91.5	92.1	91.1	84.3	0.6	
133	Fenpropathrin	92.3	84.8	81.3	81.9	79.2	74.0	71.7	
134	Fenpropemorph	97.6	91.9	86.5	86.6	87.0	79.6	40.0	
135	Fensulfothion	116.7	105.2	98.0	97.2	94.9	52.3	1.2	
136	Fenthion	106.0	99.2	92.9	95.8	95.5	89.3	77.3	
137	Fenvalerate-1	89.1	89.9	86.1	88.0	84.2	80.4	59.2	
138	Fenvalerate-2	117.3	96.9	90.0	86.9	81.9	74.3	53.0	
139	FIPRONIL	62.4	88.3	84.6	88.8	89.0	44.5	0.0	
140	Flamprop-methyl	101.6	95.2	90.3	93.8	93.4	89.0	2.9	
141	Fluacrypyrim	102.4	95.6	90.6	93.1	88.7	82.1	27.9	
142	Flucythrinate-1	97.8	94.1	88.9	89.4	85.3	79.5	17.7	
143	Flucythrinate-2	103.7	97.2	92.0	90.8	85.6	79.2	13.2	
144	Fludioxonil	93.1	84.9	79.4	82.1	85.0	77.1	54.6	
145	Flufenpyl-ethyl	109.8	100.1	94.6	94.9	94.0	85.2	17.0	
146	Flumiclorac-pentyl	115.6	110.5	104.9	102.0	94.9	86.1	4.6	
147	Flumioxazin	119.2	111.9	108.0	106.4	101.6	74.8	0.0	
148	Fluquinconazole	101.8	98.2	93.1	94.0	92.0	80.6	0.2	
149	Fluridone	106.8	100.7	95.9	86.3	40.5	0.6	0.1	
150	Flusilazole	101.1	96.2	91.9	94.4	93.1	72.8	0.4	

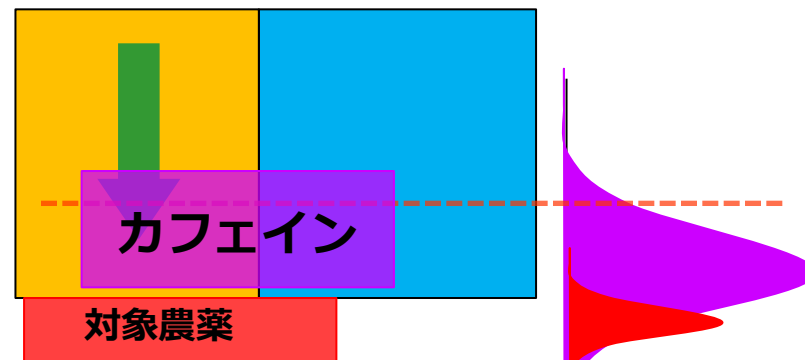
番号	化合物名	溶出溶媒 アセトン-ヘキサン比率						下(アセトン含有率)	
		(50/50)	(30/70)	(20/80)	(15/85)	(10/90)	(5/95)	(0/100)	
		50%	30%	20%	15%	10%	5%	0%	
151	Fluthiacet-methyl	150.4	141.7	125.1	117.6	105.0	87.3	0.0	
152	Flutolanil	104.5	96.7	92.4	93.8	92.8	61.1	1.9	
153	Flutriafol	90.7	94.8	85.8	79.5	54.7	6.0	0.2	
154	Fluvalinate-1	95.3	93.8	88.4	88.4	83.9	78.5	27.8	
155	Fluvalinate-2	99.2	94.7	89.2	89.3	86.1	80.3	29.3	
156	Formothion	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
157	Fosthiazate-1	76.9	84.4	73.3	76.0	75.8	55.2	3.5	
158	Fosthiazate-2	78.8	86.6	75.2	78.3	78.4	59.4	2.1	
159	Halfenprox	95.6	89.1	82.9	83.5	79.0	74.5	74.0	
160	Hexaconazole	101.1	97.6	93.8	92.8	89.1	43.2	0.3	
161	Hexazinone	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
162	Imazamethabenz methyl	33.9	43.4	33.4	33.2	32.0	6.2	0.7	
163	Imibenconazole	148.4	134.1	119.2	116.4	92.8	41.0	0.0	
164	Imibenconazole-des-b	14.0	16.4	12.3	9.7	4.6	0.1	0.3	
165	Iprobenfos	101.5	96.0	90.1	90.9	90.1	82.4	12.9	
166	Iprodione	104.5	102.0	95.5	96.4	93.2	82.8	1.0	
167	Isazophos	96.4	94.3	87.9	90.0	90.7	82.5	72.7	
168	Isofenphos	102.5	93.6	88.8	91.0	87.9	82.5	66.2	
169	Isofenphos P=O	111.1	101.4	95.7	93.6	93.0	76.9	0.3	
170	Isoprocarbe	75.8	84.7	74.8	77.8	81.5	64.4	0.3	
171	Isoprothiolane	100.5	95.7	91.2	91.8	91.0	84.0	2.8	
172	Isoxathion	93.5	84.7	78.6	81.9	79.0	72.6	39.5	
173	Isoxathion-ox	97.0	93.3	89.8	85.8	83.1	72.5	2.5	
174	Kresoxim-methyl	99.5	93.6	87.7	90.1	86.8	79.0	47.7	
175	Lenacil	44.0	57.9	46.2	46.0	39.0	4.0	0.1	
176	Malathion	107.2	101.1	94.5	94.2	91.3	85.9	39.4	
177	Mecarbam	97.7	93.1	87.2	91.1	90.3	82.3	49.1	
178	Mefenacet	103.8	98.0	91.4	92.3	89.5	81.1	0.0	
179	Mefenpyr-diethyl	101.9	96.9	92.8	95.4	91.4	81.2	35.8	
180	Mepronil	119.3	108.5	100.7	96.8	99.6	86.2	4.4	

SI精製と極性



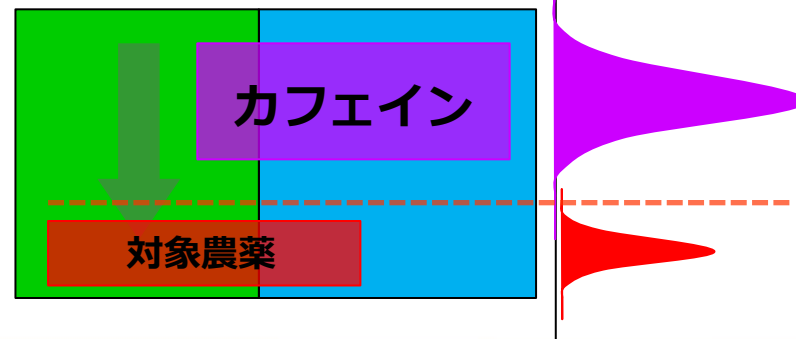
□ アセトン/ヘキサン (30/50)

液相 固相

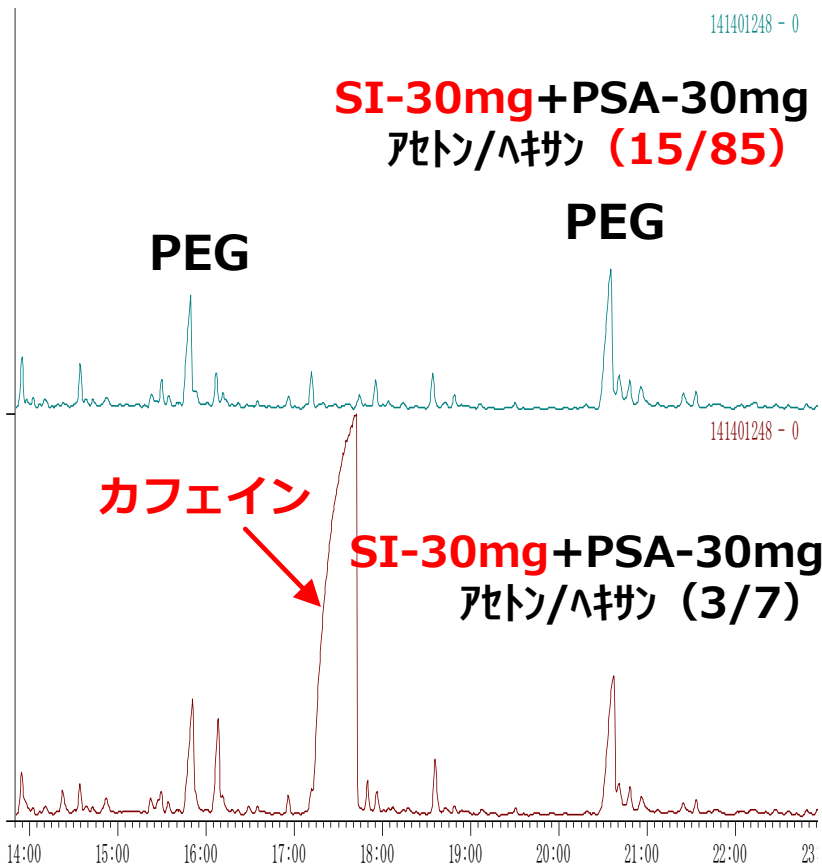


□ アセトン/ヘキサン (15/85)

液相 固相

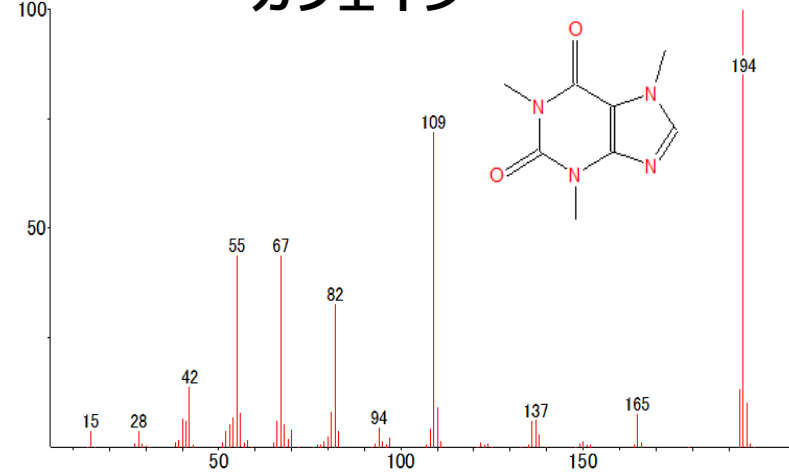


SI固相抽出による精製効果



化合物名: Caffein

カフェイン



SI -Si-OH
シリカゲル
一次相互作用：極性

- 固相SIミニカラムと溶出液アセトン-ヘキサン (15/85) の組み合わせによりカフェインを除去できた。

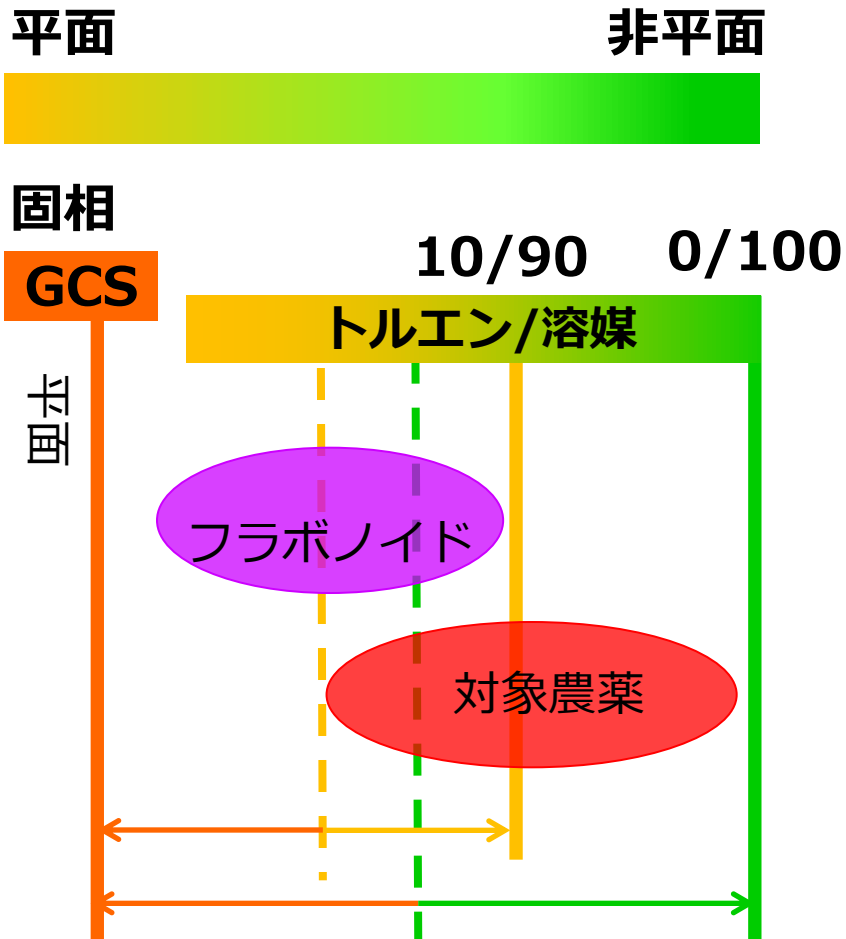
図3. お茶を用いたSIミニカラムと溶出溶媒アセトン-ヘキサンによるSCANトータルイオンクロマトグラム比較

SI+PSAと溶出溶媒による回収率

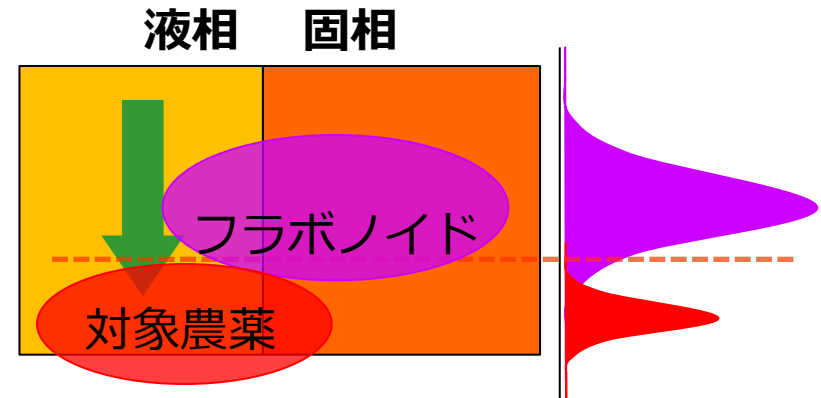
番号	化合物名	溶出溶媒 アセトン-ヘキサン比率						下(アセトン含有率)		
		(50/50)	(30/70)	(20/80)	(15/85)	(10/90)	(5/95)	(0/100)	5%	0%
		50%	30%	20%	15%	10%	5%	0%		
121	Etofenprox	89.5	100.4	106.3	95.1	87.6	89.4	4.6		
122	Etoxazole	91.0	98.4	101.0	89.9	82.4	85.6	0.0		
123	Etrimfos	97.1	105.6	109.6	103.8	99.4	100.3	0.0		
124	Fenamidone	102.9	113.8	117.2	112.8	96.9	5.8	0.0		
125	Fenamiphos	101.4	114.1	98.5	46.9	1.1	0.1	0.0		
126	Fenarimol	94.8	101.2	102.8	88.5	25.8	0.5	0.1		
127	Fenbuconazole	109.1	111.0	35.9	3.4	1.5	0.7	0.1		
128	Fenchlorphos	93.3	103.3	105.6	94.5	89.5	90.1	108.7		
129	Fenitrothion	105.0	118.6	121.6	111.5	107.2	106.6	0.0		
130	Fenobucarb	110.3	116.5	120.3	112.1	109.9	68.0	0.5		
131	Fenothiocarb	94.8	101.9	104.5	100.2	95.6	93.9	0.2		
132	Fenoxanil	94.7	107.7	109.4	106.0	99.2	22.8	0.4		
133	Fenpropathrin	106.5	114.0	116.2	103.8	94.9	100.9	1.9		
134	Fenpropemorph	97.6	104.5	105.7	102.7	95.7	89.9	0.2		
135	Fensulfothion	107.7	109.8	30.6	4.3	1.6	1.4	0.0		
136	Fenthion	99.0	108.9	109.2	101.6	96.2	97.2	0.5		
137	Fenvalerate-1	90.1	99.2	104.0	91.0	85.2	88.7	0.2		
138	Fenvalerate-2	99.9	100.2	102.1	88.7	80.7	86.0	0.0		
139	FIPRONIL	91.7	95.7	94.4	97.1	79.0	0.5	0.1		
140	Flamprop-methyl	98.7	107.5	108.7	104.9	99.5	34.9	0.2		
141	Fluacrypyrim	102.7	111.7	115.4	108.0	101.0	89.3	0.2		
142	Flucythrinate-1	99.5	109.5	113.7	101.1	90.3	90.9	0.0		
143	Flucythrinate-2	100.8	111.3	114.6	101.2	91.0	88.4	1.5		
144	Fludioxonil	89.9	95.6	96.4	90.5	85.7	86.1	1.1		
145	Flufenpyl-ethyl	106.3	116.2	120.6	115.6	110.9	89.9	0.1		
146	Flumiclorac-pentyl	114.5	130.4	134.9	126.5	113.5	87.6	0.0		
147	Flumioxazin	118.6	131.4	131.5	115.7	32.1	0.0	0.0		
148	Fluquinconazole	100.8	112.4	113.5	107.9	56.0	0.2	0.1		
149	Fluridone	101.8	109.9	70.6	9.7	0.1	0.1	0.0		
150	Flusilazole	97.3	105.0	86.1	33.7	1.0	0.0	0.2		

番号	化合物名	溶出溶媒 アセトン-ヘキサン比率						下(アセトン含有率)		
		(50/50)	(30/70)	(20/80)	(15/85)	(10/90)	(5/95)	(0/100)	5%	0%
		50%	30%	20%	15%	10%	5%	0%		
151	Fluthiacet-methyl	146.0	164.7	160.5	154.2	98.5	0.4	0.3		
152	Flutolanil	98.9	106.1	109.6	108.0	86.9	5.5	1.0		
153	Flutriafol	95.7	87.4	22.2	1.3	0.1	0.0	0.0		
154	Fluvalinate-1	97.9	108.8	111.6	99.2	90.1	92.4	0.0		
155	Fluvalinate-2	97.4	109.1	112.9	99.9	90.8	93.4	0.0		
156	Formothion	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
157	Fosthiazate-1	97.2	95.0	103.8	68.3	14.5	0.5	0.2		
158	Fosthiazate-2	92.7	93.7	101.7	70.2	24.2	4.0	1.5		
159	Halfenprox	195.9	220.4	228.2	210.4	185.8	187.4	124.3		
160	Hexaconazole	101.5	108.7	100.0	57.9	5.3	0.8	0.3		
161	Hexazinone	22.7	18.6	5.9	1.3	0.1	0.1	0.0		
162	Imazamethabenz methyl	43.3	41.2	49.5	25.9	4.8	1.4	0.2		
163	Imibenconazole	141.3	154.8	114.8	44.1	1.0	1.0	2.8		
164	Imibenconazole-des-be	20.4	8.9	1.4	0.7	0.2	0.5	0.7		
165	Iprobenfos	102.1	111.5	114.2	110.7	106.1	59.8	0.0		
166	Iprodione	105.0	117.4	121.1	114.9	106.0	17.6	0.0		
167	Isazophos	98.7	105.3	108.2	104.1	98.3	96.0	0.0		
168	Isofenphos	106.1	116.7	120.1	112.4	107.0	107.9	1.9		
169	Isofenphos P=O	105.8	117.5	113.4	79.0	7.7	0.2	0.1		
170	Isoprocarbe	100.4	98.3	108.1	83.3	94.2	46.2	0.3		
171	Isoprothiolane	96.2	105.5	109.6	104.3	98.0	65.0	0.0		
172	Isoxathion	93.8	108.0	111.9	103.3	95.0	89.5	0.6		
173	Isoxathion-ox	93.8	109.8	114.8	105.9	74.2	13.2	0.6		
174	Kresoxim-methyl	96.1	104.2	107.3	101.5	95.7	91.9	0.0		
175	Lenacil	58.6	55.5	64.0	38.4	9.4	0.0	0.0		
176	Malathion	100.0	109.8	113.5	107.5	103.3	99.4	0.5		
177	Mecarbam	97.0	101.9	106.6	102.6	96.9	99.0	0.4		
178	Mefenacet	103.4	114.9	118.3	112.6	100.2	5.4	0.0		
179	Mefenpyr-diethyl	100.0	109.6	113.4	109.1	102.1	96.3	0.0		
180	Mepronil	119.6	128.2	130.4	128.5	117.3	80.7	0.1		

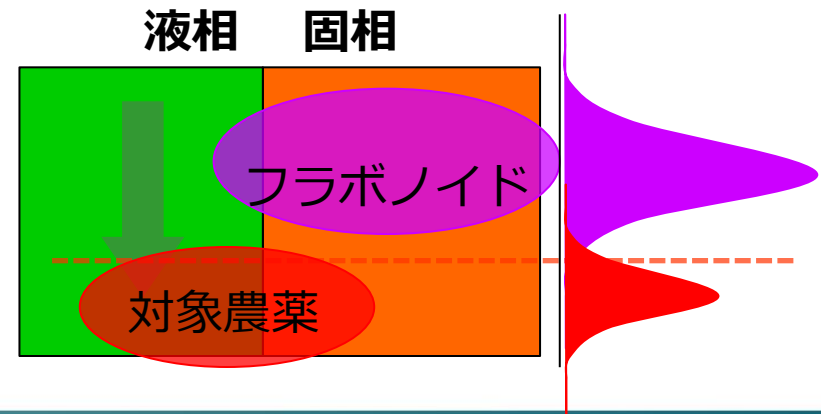
GCS精製と平面構造



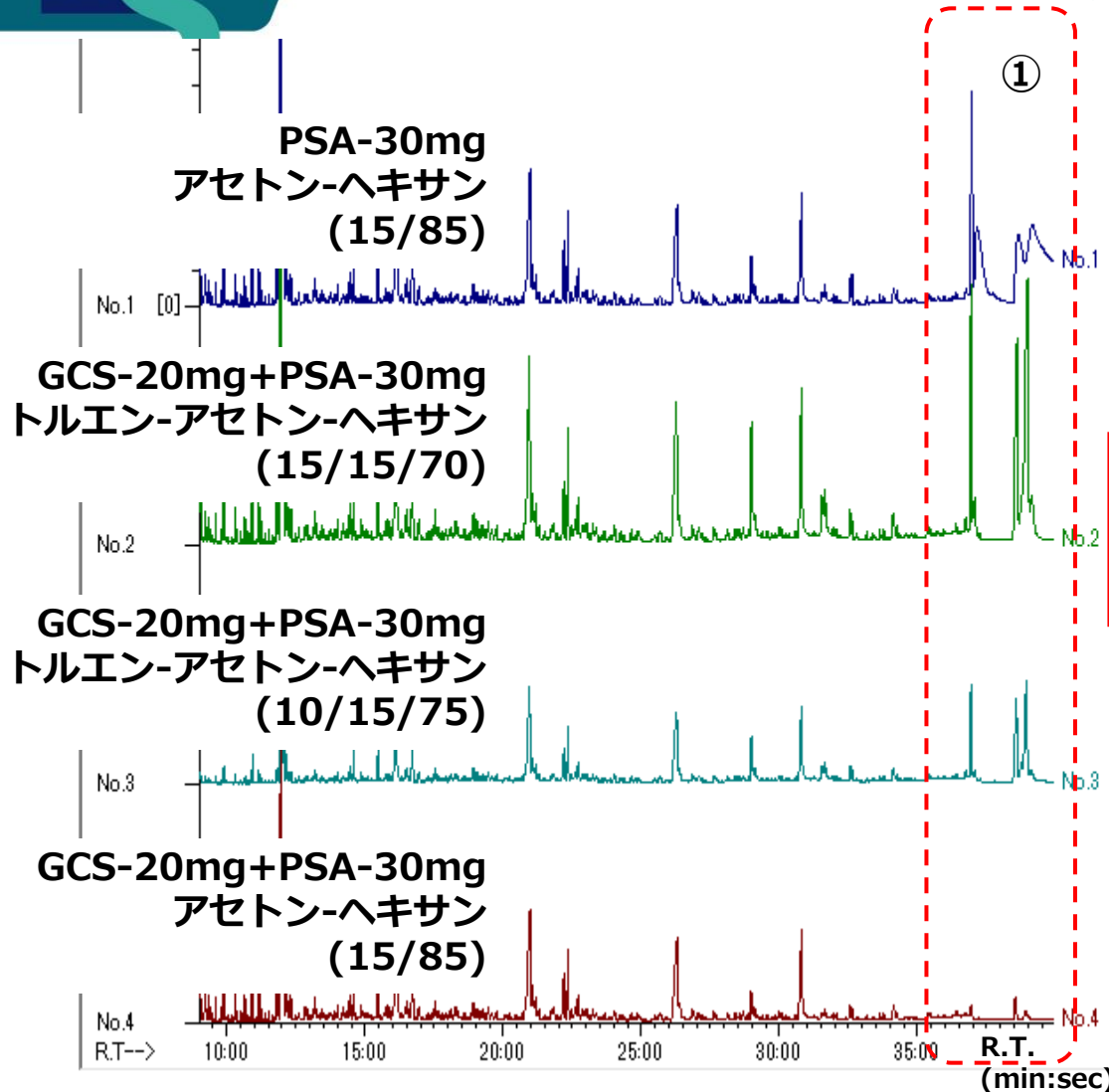
□ トルエン/溶媒 (10/90)



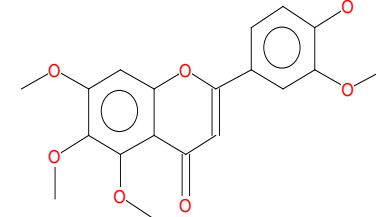
□ トルエン/溶媒 (0/100)



GCS+PSAと溶出溶媒による精製効果



① フラボノイド類



GCS
グラファイトカーボン
 一次相互作用：平面構造、無極性

図3. オレンジを用いたGCS+PSAミニカラムと溶出溶媒アセトン-ヘキサンによるSCANトータルイオンクロマトグラム比較

GCS+PSAと溶出溶媒による回収率

番号	化合物名	溶出溶媒 トルエン-アセトン-ヘキサン比率			
		(20/15/65)	(15/15/70)	(10/15/75)	(0/15/85)
		20%	15%	10%	0%
91	Diclofop-methyl	97.7	95.2	97.2	93.8
92	Dicloran	80.4	83.8	53.4	18.4
93	Dicrotofos	LC	LC	LC	LC
94	Diethofencarb	88.2	86.0	84.9	74.8
95	Difenoconazole-1	98.1	96.7	100.7	91.4
96	Difenoconazole-2	102.4	98.9	101.0	97.7
97	Diflufenican	98.0	92.4	84.6	11.6
98	Dimepiperate	105.7	104.2	105.2	102.8
99	Dimethametryn	102.4	101.0	99.7	96.6
100	Dimethenamid	107.8	105.8	103.1	86.8
101	Dimethipin	LC	LC	LC	LC
102	Dimethoate	LC	LC	LC	LC
103	Dimethylvinphos-z	98.0	95.0	96.7	94.4
104	Dioxathion	115.4	109.2	111.7	110.5
105	Diphenamide	103.7	102.7	97.4	74.2
106	Disulfoton	118.4	117.8	113.5	109.3
107	Disulfoton sulfone	102.4	103.0	95.7	68.3
108	Edifenphos	106.2	101.8	103.8	104.9
109	Endosulfan	87.3	91.7	93.4	94.1
110	Endosulfan II	98.8	100.3	99.3	98.1
111	Endosulfan sulfate	106.3	107.0	104.7	108.0
112	EPN	112.2	98.4	112.1	103.8
113	Epoxiconazole	108.2	105.4	107.2	101.0
114	EPTC	121.7	187.7	45.0	49.6
115	Esprocarb	98.1	97.8	97.5	93.6
116	Ethalfuralin	111.0	112.5	100.3	98.7
117	Ethiofencarb	75.8	80.6	50.7	23.7
118	Ethion	106.5	105.1	108.8	104.6
119	Ethofumesate	101.7	99.9	100.1	91.4
120	Ethoprophos	117.7	113.6	99.4	91.4

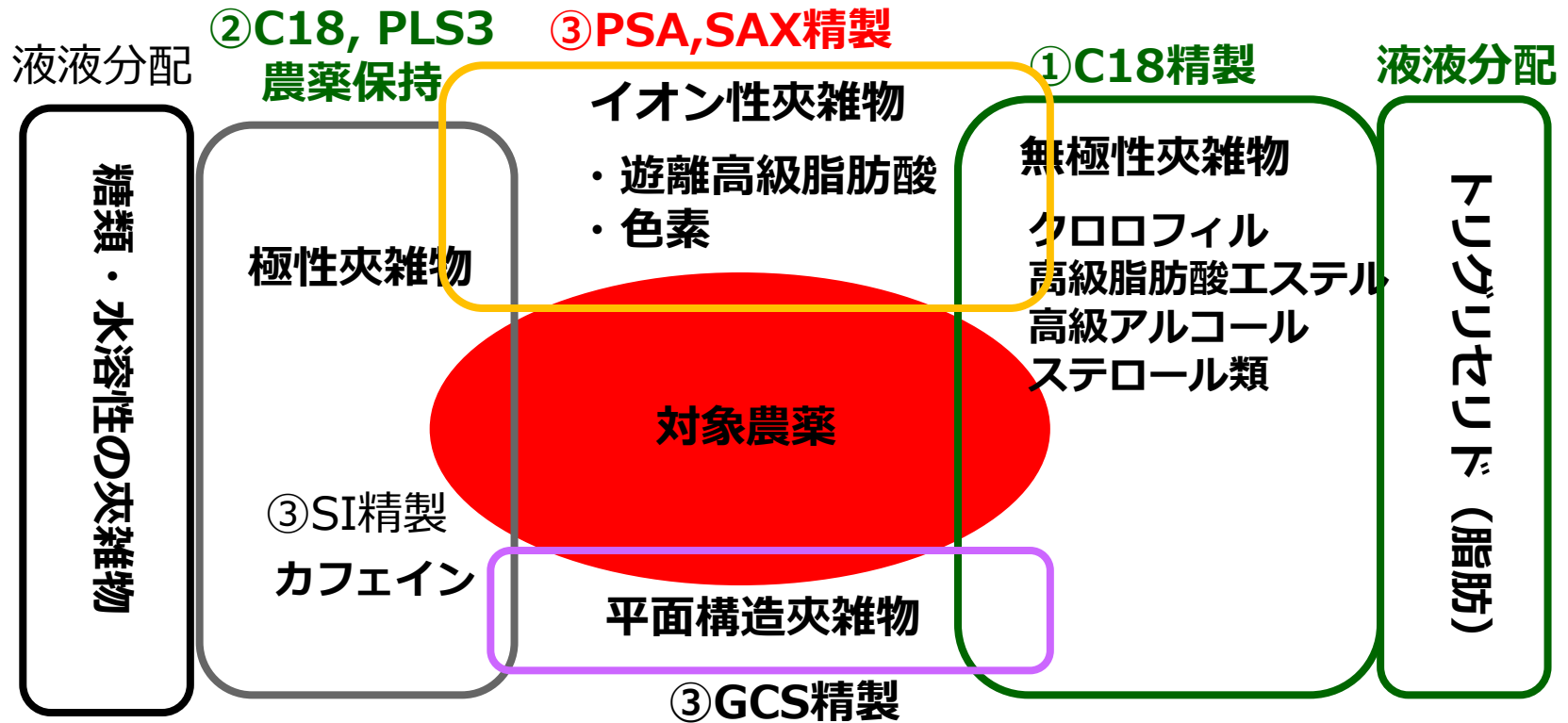
番号	化合物名	溶出溶媒 トルエン-アセトン-ヘキサン比率			
		(20/15/65)	(15/15/70)	(10/15/75)	(0/15/85)
		20%	15%	10%	0%
121	Etofenprox	92.1	92.7	94.9	91.3
122	Etoazole	97.4	96.1	97.7	95.6
123	Etrimfos	105.5	103.7	101.1	94.8
124	Fenamidone	106.2	104.9	104.5	97.1
125	Fenamiphos	102.8	102.0	100.8	95.6
126	Fenarimol	103.0	101.7	104.0	98.5
127	Fenbuconazole	105.1	102.7	104.1	86.8
128	Fenchlorphos	95.4	95.9	99.4	95.8
129	Fenitrothion	105.8	104.6	105.8	100.8
130	Fenobucarb	110.9	107.0	98.7	76.4
131	Fenothiocarb	104.4	102.1	102.7	96.9
132	Fenoxanil	104.2	104.1	100.3	96.1
133	Fenpropathrin	97.6	94.9	97.4	94.3
134	Fenpropemorph	101.2	100.9	100.3	95.6
135	Fensulfthion	114.1	113.8	111.3	90.3
136	Fenthion	107.8	105.9	105.5	103.5
137	Fenvalerate-1	91.0	94.9	93.4	92.1
138	Fenvalerate-2	104.2	92.7	106.7	98.7
139	FIPRONIL	100.2	96.9	97.1	96.1
140	Flamprop-methyl	108.6	104.8	109.0	105.4
141	Fluacrypyrim	105.9	105.1	104.9	101.3
142	Flucythrinate-1	98.6	97.1	96.0	96.3
143	Flucythrinate-2	103.6	100.3	100.7	99.6
144	Fludioxonil	92.1	94.9	93.5	94.9
145	Flufenpyl-ethyl	108.4	106.5	105.6	99.3
146	Flumiclorac-pentyl	106.7	99.5	102.8	96.7
147	Flumioxazin	110.9	108.4	110.3	98.1
148	Fluquinconazole	105.6	102.7	103.4	95.7
149	Fluridone	96.6	92.6	89.2	42.3
150	Flusilazole	104.9	103.6	104.3	100.7

番号	化合物名	溶出溶媒 トルエン-アセトン-ヘキサン比率			
		(20/15/65)	(15/15/70)	(10/15/75)	(0/15/85)
		20%	15%	10%	0%
151	Fluthiacet-methyl	101.2	97.8	99.2	53.4
152	Flutolanil	105.3	105.2	105.3	98.3
153	Flutriafol	95.4	97.3	84.0	49.4
154	Fluvalinate-1	92.0	87.3	93.4	93.5
155	Fluvalinate-2	91.3	87.9	93.9	94.0
156	Formothion	LC	LC	LC	LC
157	Fosthiazate-1	86.0	90.4	66.9	37.3
158	Fosthiazate-2	88.5	91.7	70.4	42.1
159	Halfenprox	90.3	91.4	95.6	92.5
160	Hexaconazole	106.1	105.5	107.0	102.5
161	Hexazinone	LC	LC	LC	LC
162	Imazamethabenz meth	39.6	41.1	25.3	13.3
163	Imibenconazole	103.0	91.3	87.4	23.0
164	Imibenconazole-des-	LC	LC	LC	LC
165	Iprobenfos	107.0	104.1	102.3	98.0
166	Iprodione	103.1	100.2	101.7	94.8
167	Isazophos	107.0	105.4	103.4	99.8
168	Isofenphos	101.8	100.5	101.7	98.4
169	Isofenphos P=O	107.6	105.8	105.4	97.6
170	Isoprocarbe	89.2	89.7	61.9	31.8
171	Isoprothiolane	109.3	105.3	106.3	101.6
172	Isoxathion	98.3	93.9	95.0	93.2
173	Isoxathion-ox	103.4	95.5	100.5	94.8
174	Kresoxim-methyl	105.4	103.1	103.2	100.0
175	Lenacil	59.1	63.9	40.8	22.3
176	Malathion	112.1	105.9	104.4	103.6
177	Mecarbam	105.5	101.2	102.1	97.9
178	Mefenacet	109.6	107.3	107.0	96.2
179	Mefenpyr-diethyl	111.2	106.4	108.3	102.7
180	Mepronil	112.1	108.5	108.4	99.8

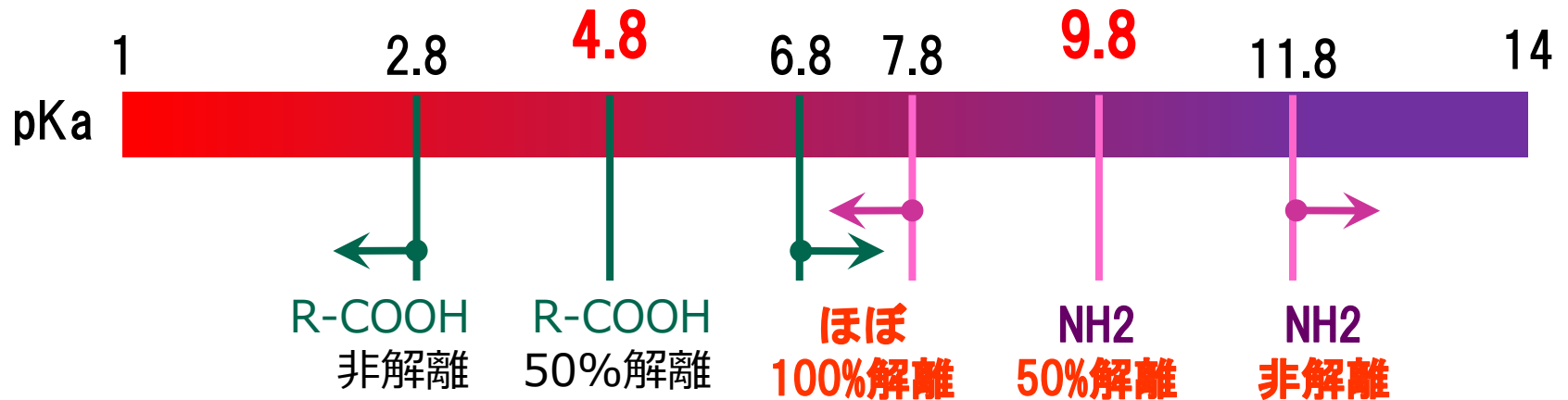
夾雑物除去の概念図

親水性（極性）

疎水性（無極性）



イオン交換相互作用



R-COOH
pKa = 4.8 (pH4.8で50%解離)



弱陰イオン交換作用
固相NH₂ (アミノプロピル)
pKa=9.8 (pH9.8で50%解離)





イオン交換容量

弱陰イオン交換作用

PSA（第一級、第二級アミン）

pKa = 10.1、10.9

イオン交換容量 1.4 meq/g



オレイン酸 MW: 282.5

オレイン酸 1ミリ当量 = 282.5mg

オレイン酸 1.4ミリ当量 = 395.5mg (282.5mg × 1.4)

PSA-30mg = 11.8mg (395.5mg × 0.03g)

1mLで定容した場合の検液中濃度 = 1.2 %

参考図書：「最新固相抽出ガイドブック」



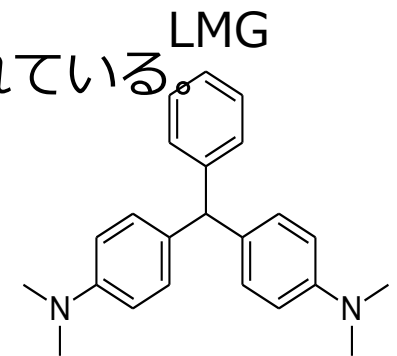
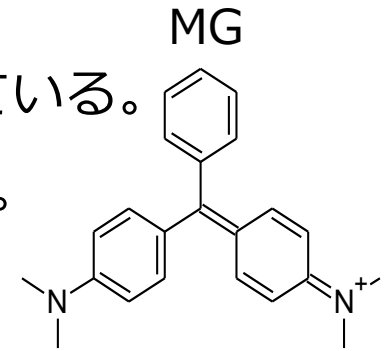
③ その他分析法のご紹介

- ・ マラカイトグリーン分析法
- ・ グリホサート、グルホシネート分析法
- ・ 冷凍食品中マラチオンの分析

マラカイトグリーン分析法

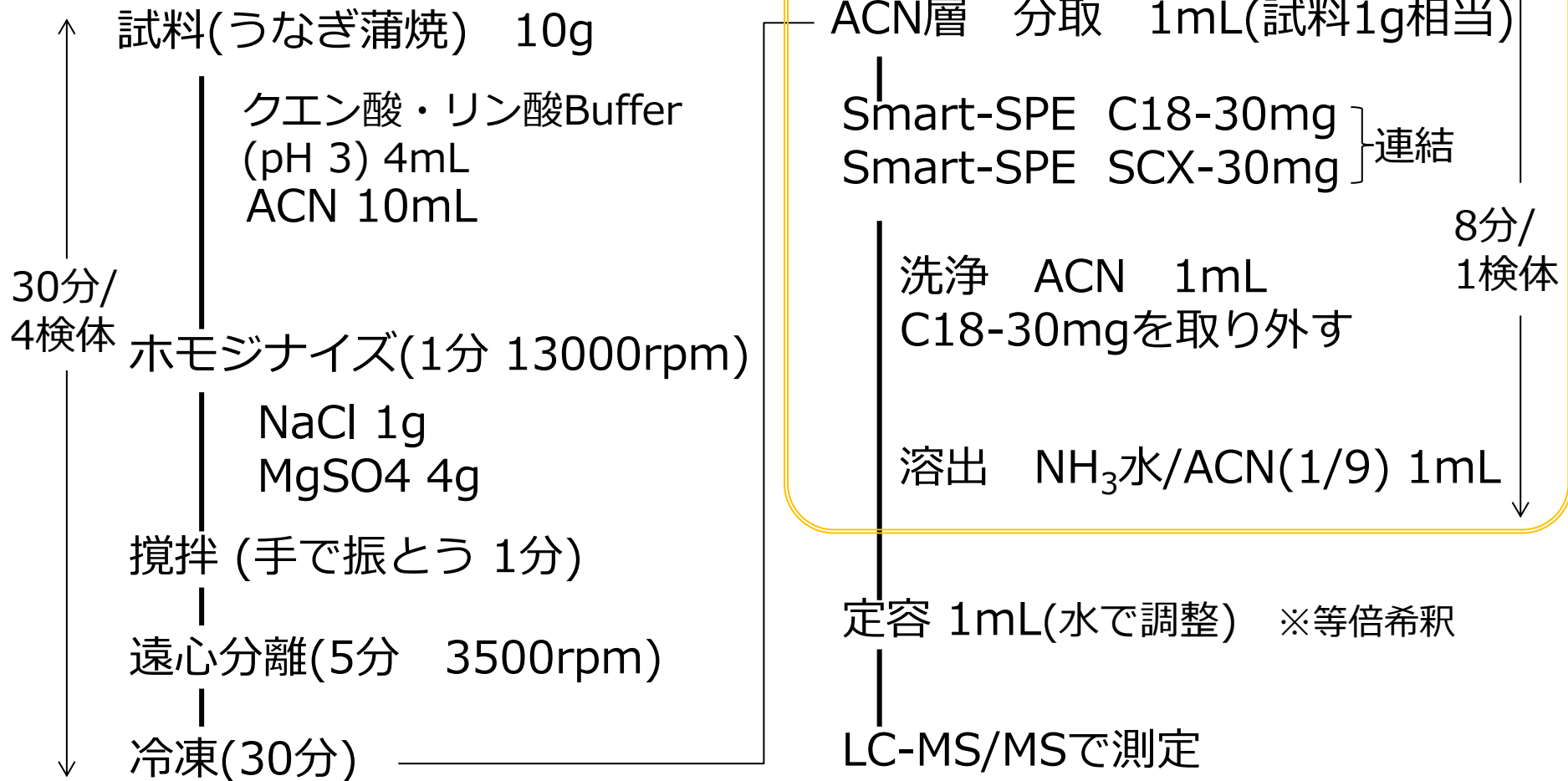
マラカイトグリーン(以下MG)は水カビなどの治療薬として観賞魚に用いられるが、食用の養殖魚への使用は禁止されている。

- MGは光分解性があり、迅速な分析法が求められている。
- 酸化還元反応により、MG \rightleftharpoons ロイコマラカイトグリーン(以下LMG)の代謝が起こるとされている。
- MGは食品衛生法の規格基準で不検出であり、定量限界はMG・LMGともに**0.002ppm**(=2ppb)とされている。
- 2005年8月に中国産のウナギから検出され、そのほか輸入養殖魚からも検出が相次いだ。



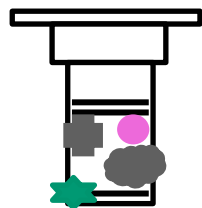
前処理フロー

自動化



精製イメージ

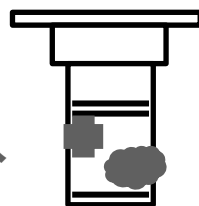
① 保持



精製

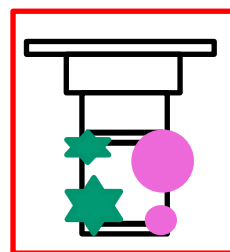
- 脂質
- 低極性夾雜成分

② 洗浄



ACN(洗液)

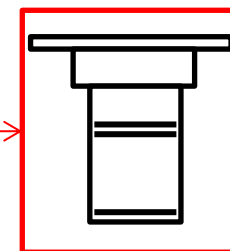
SCX-30



廃棄

- 低極性夾雜物

③ 溶出

NH₃水/ACN

溶出

- MG
- LMG

C18-30

SCX-30

保持

- MG
- LMG

廃棄

- 高極性夾雜成分
- 中極性夾雜成分

LC-MS/MS測定条件

装置	LC: Prominence(SIMADZU) MS/MS: API3200 system(AB SCIEX)
分析カラム	Atlantis ODS
移動相	A: 0.1%ギ酸水 B: アセトニトリル
グラジエント条件	B conc.(%) 5%(0-3min)→95%(3-10min)→95%(10-15min)→5%(15-20min)
分析時間	20min
流速	0.2ml/min
注入量	10 μ L
イオン化モード	ESI Positive
イオンスプレー電圧	5500V
イオンソース温度	350 $^{\circ}$ C
測定モード	MRM(Multiple Reaction Monitoring) Q3 SCAN (m/z: 60-500)

添加回収試験の結果(うなぎ蒲焼 n=5)

手分析 試料中100ppb	添加①	添加②	添加③	添加④	添加⑤	平均 回収率	<i>RSD</i>	前処理後 添加回収率
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
MG	93.0	94.2	95.3	79.5	86.6	89.7	7.4	—
LMG	73.5	76.2	78.8	68.9	69.1	73.3	5.9	—

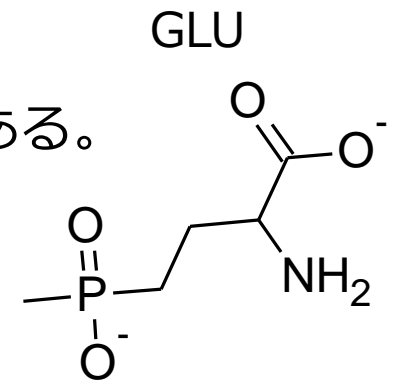
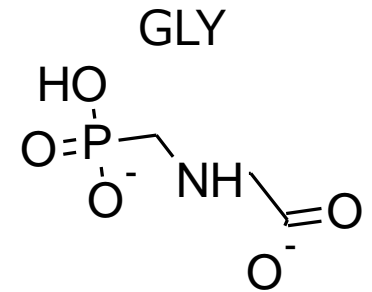
手分析 試料中 2ppb	添加①	添加②	添加③	添加④	添加⑤	平均 回収率	<i>RSD</i>	前処理後 添加回収率
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
MG	101.0	113.5	101.5	95.5	102.0	102.7	6.4	100.0
LMG	89.0	79.0	88.0	75.5	76.0	81.5	8.0	109.0

自動化装置 試料中2ppb	添加①	添加②	添加③	添加④	添加⑤	平均 回収率	<i>RSD</i>	前処理後 添加回収率
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
MG	102.5	103.0	92.5	98.5	94.0	98.1	4.9	107.0
LMG	83.0	80.5	103.5	95.0	81.5	88.7	11.4	113.0

グリホサート、グルホシネート分析法

グリホサート (GLY) およびグルホシネート (GLU) は使用頻度の高い農薬として広く利用されている。

- 極性が高く一斉分析には不向きであり、厚生労働省より個別分析法が通知されている。
- 既存の分析法は誘導体化や、強酸性陽イオン交換カラムの作成など手順が煩雑である。



前処理フロー（抽出工程：手分析）

試料 10g (穀類 5g + 水 10mL)
— メタノール-水 (1/1) 30mL
振とう 10min
遠心分離 10min
— 上澄み — 残渣
— メタノール-水 (1/1) で50mLに定容

抽出



①細切



②フードプロセッサー



③秤量



④振とう



③遠心分離



④定容



前処理フロー（精製工程：自動化）

抽出液1mL

水1mLと混合

分取1mL

HLBi3-20

SCX-30

PSA-50

HLBとSCXを取り外す

PSA-50

洗浄 メタノール-水 (1/1) 1mL

流出液は捨てる

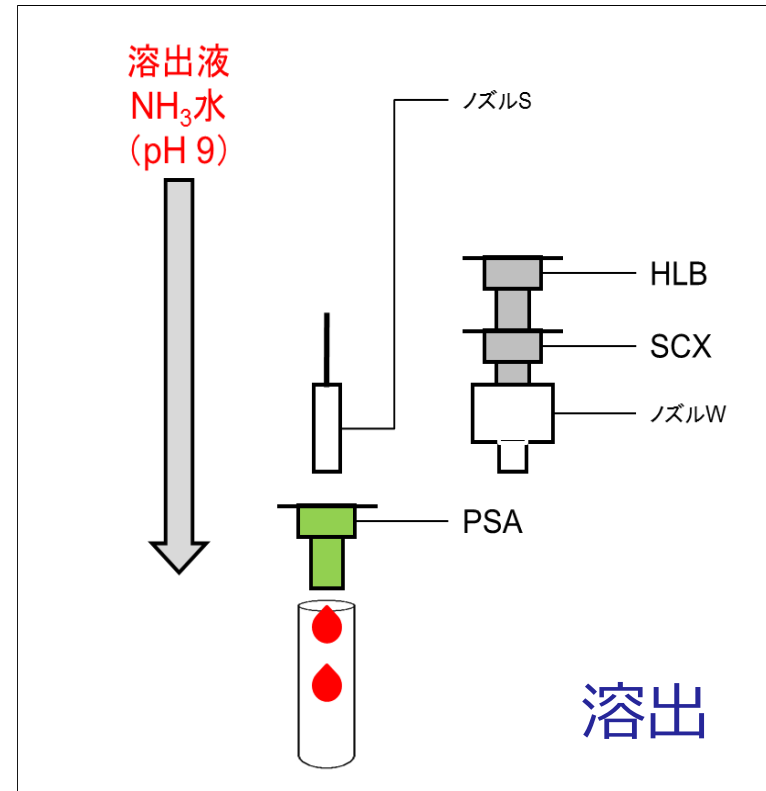
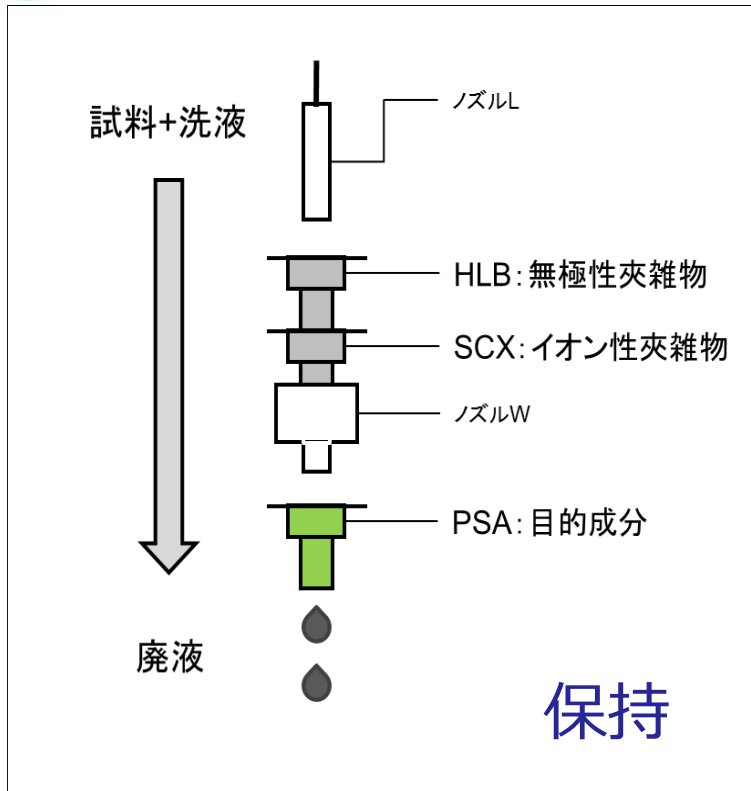
溶出 1.4%NH₃水(pH9) 1mL

1mLにメスアップ

LC-MS/MSで測定

自動化

精製イメージ



RC (Remove and Connecting) モードを利用することで、固相ミニカラムの脱着が容易に行える。

LC内配管のリン酸コーティング

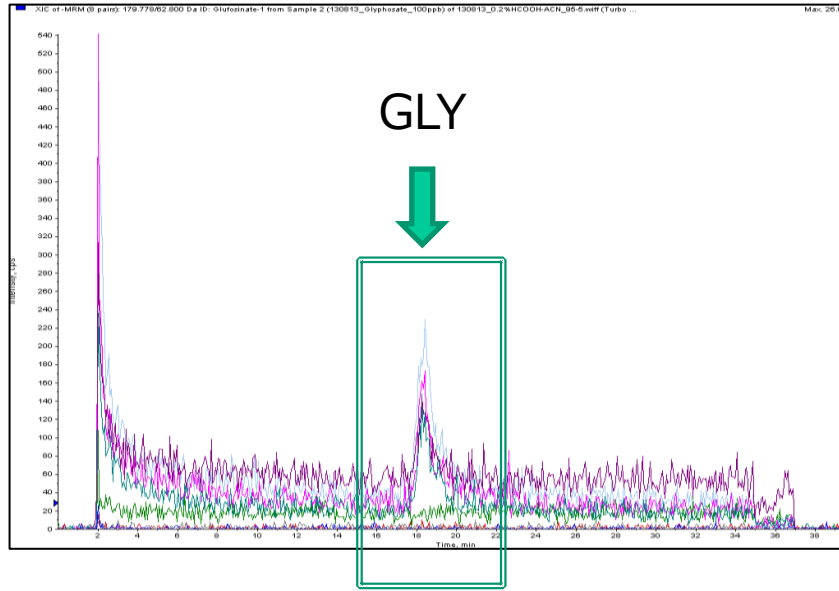
リン酸コーティング

プローブとエレクトロードを引き抜いた状態で、
2%のリン酸を0.05mL/minで12時間通液する。
(不揮発性のリン酸をMS部に導入しないため)

※石渡氏（ホクレン）の資料より。

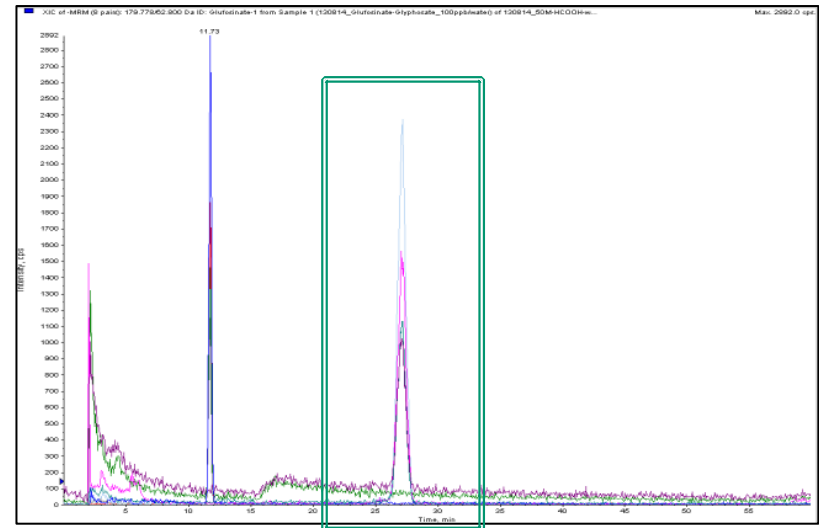
一度の操作で約半年ほど効果が持続することを確認した。
また、弊社で分析している他の成分への影響は見られなかった。

LC内配管のリン酸コーティング



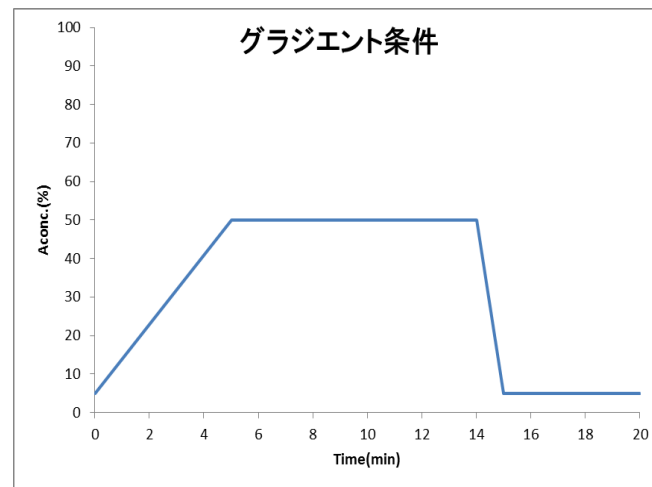
GLYのリン酸基がLC内で吸着

リン酸コーティング



LC-MS/MS測定条件

- 前処理 : ST-L300 (アイスティサイエンス)
 HPLC : Prominence (島津製作所)
 MS/MS : API3200 (AB Sciex)
 分析カラム : TSK gel SuperIC-AP 4.6x75mm (東ソー)
 移動相 A液 : 0.2%ギ酸水
 B液 : 超純水
 流速 : 0.8ml/min
 注入量 : 100uL
 分析時間 : 20min
 カラム温度 : 40°C
 イオン化モード : ESI Negative
 イオンスプレー電圧 : -4500V
 イオン源温度 : 350°C
 測定モード : MRM



グラジエント条件:

Time(min)	0	5	14	15	20
A(%)	5	50	50	5	5
B(%)	95	50	50	95	95

結果

n=3で測定

	リンゴ			玄米		
	添加濃度	回収率	RSD	添加濃度	回収率	RSD
	(ppm)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)
グリホサート	0.2	87.1	7.1	0.1	76.5	8.1
グルホシネート	0.2	83.6	9.5	0.3	98.0	3.4

	いんげん豆			ほうれん草		
	添加濃度	回収率	RSD	添加濃度	回収率	RSD
	(ppm)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)
グリホサート	2	75.7	3.5	0.5	99.7	9.6
グルホシネート	0.05	119.1	9.6	0.2	98.8	10.6

試料中添加濃度は各作物の基準値に準拠



馬拉チオン分析について

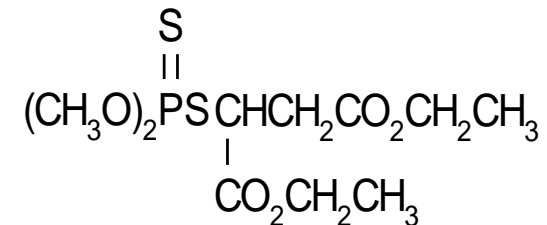
Malathion : マラチオン (馬拉ソン)

分子式 C₁₀H₁₉O₆PS₂

分子量 330.3

沸点 156-157°C/0.7mmHg

LogPow 2.75



2013年末に冷凍食品中から高濃度で検出されて問題となった。
冷凍食品には残留基準が設定されておらず、
弊社では添加濃度を一律基準（0.01ppm）に設定して添加回収試験を行った。

加工食品中マラチオンの抽出

試料 5g + 水 8mL

※添加水量は試料含水量によって調節する。

— アセトン 10mL

ホモジナイズ

— NaCl (食塩) 1g

クエン酸3Na2水和物 1g

クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g

MgSO₄ (無水硫酸マグネシウム) 4g

攪拌 (手で振とう 1分間)

遠心分離 (3500rpm 5分間)

アセトン層 (冷凍60分)



クリームコロッケ



からあげ



ピザ

添加濃度 : 0.01ppm

加工食品中マラチオンの精製

分取 試料0.5 mL (試料0.25g相当)

— 添加 アセトリル-水(1/1)

C18-30 mg : 精製

— 洗液 アセトリル-水(1/1) 1mL

流出液

— 超純水 20mL

C18-50mg : 保持

乾燥 : 3分

連結 SAX-30mg + PSA-30 : 精製

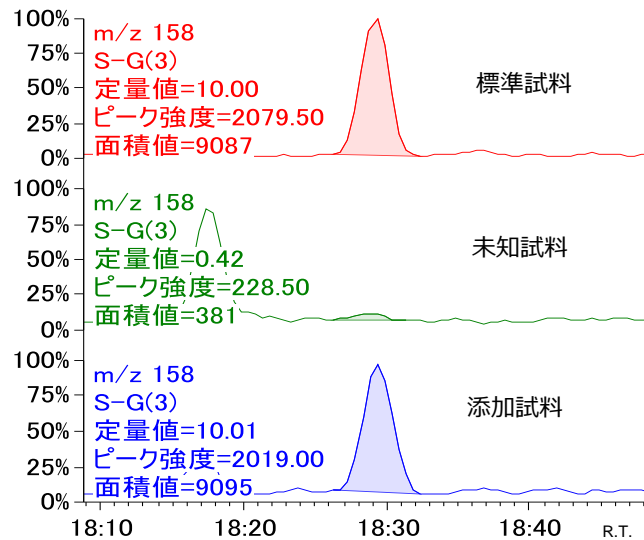
— 溶出 アトン-ハサ (10/90) 1mL

定容 (1 mL, アトン/ハサで調製)

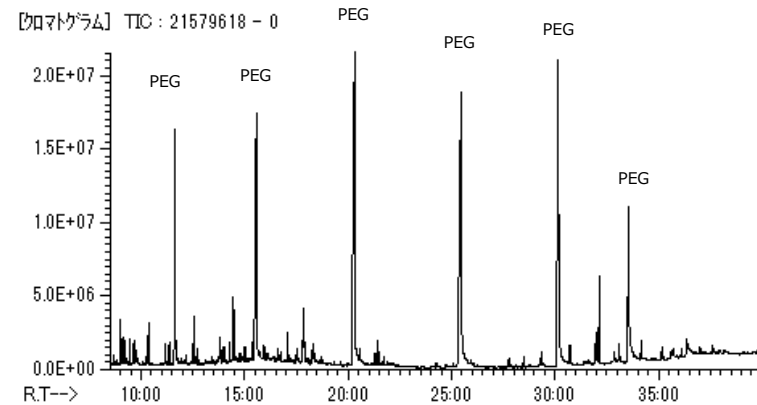
GC/MS (大量注入25uL : 試料12.5mg相当)

クロマトグラムと添加回収試験結果

定量クロマトグラム(試料中 0.01ppm)



SCANクロマトグラム



結果

	ピザ	から揚げ	コロッケ
回収率(%)	110.4	95.9	96.0



ホームページ更新のご案内

[Http://www.aisti.co.jp/](http://www.aisti.co.jp/)



株式会社アイスティサイエンス
AISTI SCIENCE

TEL.073-475-0033 (平日 9:00 ~ 18:00まで対応)

残留農薬分析 | 分析機器製造 | アイスティサイエンス

アプリケーションノート

お問い合わせ



ソリューション
SOLUTION

製品情報
PRODUCT

分析方法
ANALYSIS

お客様の声
VOICE

サポート
SUPPORT

会社案内
COMPANY

LVI-S200 For Gas Chromatography

画期的な変革へ。

胃袋型をしたインサート内に、試料を液体状態で保持することができるため、大量注入法の条件設定が容易になりました。しかもインサート内の試料を低い温度でカラムへ導入できるため、熱に弱い物質にも対応出来ます。またインサートは簡単に交換できるため、メンテナンス性も向上します。

ソリューション一覧 SOLUTION



食品



環境



製薬・医薬



法科学



一般化学

弊社ホームページを更新いたしました。今回スライドで使用した資料などは、HPで公開（予定）しております。