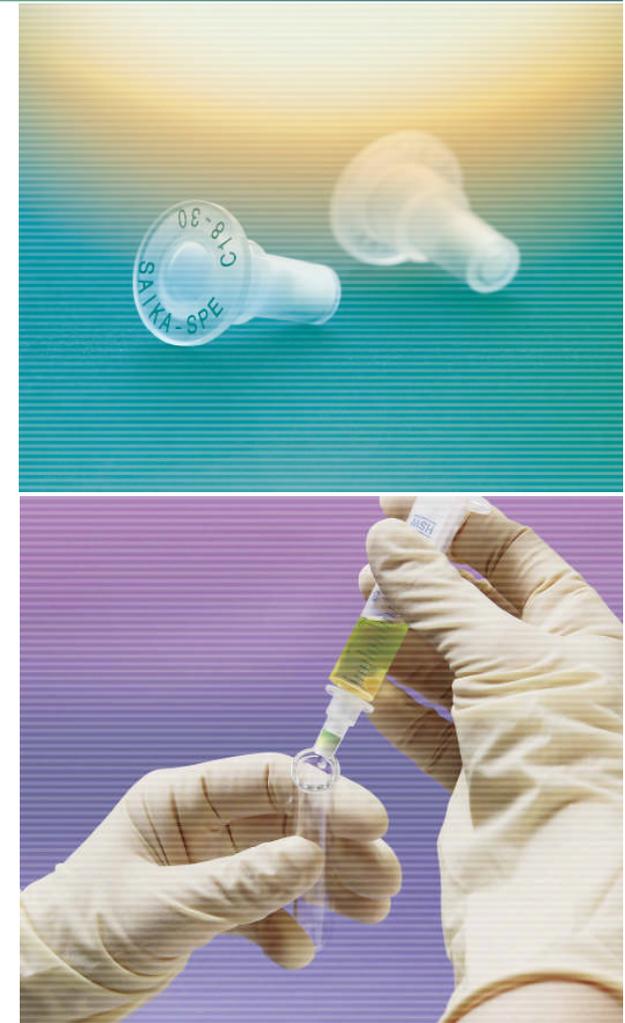




LC/MS/MSを用いた作物中の 残留農薬一斉分析のノウハウ

株式会社アイスティサイエンス
谷澤春奈
tanizawa@aisti.co.jp



検討事項

①抽出の効率化

QuEChERS法および起橋法の抽出を参考

塩析・脱水操作の同時進行、酸性・中性・塩基性農薬の同時抽出

→リン酸緩衝液 (pH7) とクエン酸緩衝液 (pH5~5.5) の比較

遠心分離の使用 (多検体同時処理が可能)

②固相ミニカラムによる精製

バッチ精製(脱着)ではなく、固相ミニカラム精製(分離・分配)により
精製効果を高める

③濃縮操作の省略およびコスト削減

エバポレーター(濃縮操作)の不使用

使い捨て容器の使用(ガラス器具の使用を削減)

クエン酸とリン酸緩衝液の比較

農薬名	官能基	pKa	LogPow	RT(min)	回収率(%)	
					クエン酸Buffer pH5~5.5	リン酸Buffer pH7
4-CPA	COOH	3.56	-	8.4	64.5	33.5
Mecoprop	COOH	3.78	0.64	12.1	82.0	43.5
Triclopyl	COOH	3.97	-	11.7	87.5	56.0
loxynil	OH	3.96	0.89 (unstated), 3.43 (unionised)	10.6	68.5	59.5
Flumetsulam	-	4.6	-0.68	5.8	78.0	62.5
Cloprop	COOH	-	-	9.5	93.5	63.5
Fluroxypyr	-	2.94	-1.24	6.9	74.5	65.5
Forchlorfenyuron	-	-	3.2	13.7	79.5	65.5
Haloxypop	COOH	2.9	1.34 (unstated)	14.7	80.0	66.5
Cloransulam-methyl	NHSO ₂	4.81	1.12 (pH5), -0.365 (pH7)	11.2	82.0	68.5
1-naphtharen-acid	-	-	-	9.3	86.0	72.0
Fomesafen	NHSO ₂	2.83	<2.2 (pH4-10)	14.0	82.5	72.5
Diclosulam	NHSO ₂	4	0.85 (pH7)	11.6	94.5	78.5
Bromoxynil	OH	3.86	2.8 (unionised)	8.7	95.5	81.0

*通知法Ⅱ法の農薬の内、今回分析した18農薬はすべてクエン酸Bufferで60%以上アセトリル層へ移行することが確認できた。

液液分配時の条件検討

—クエン酸bufferと無水硫酸Mgの有無比較、および遠心分離の効果—

	食塩	クエン酸Beffer	無水硫酸Mg	水層pH	分離
A	0.25 g	クエン酸3Na、2Na	1 g	3	遠心分離、5分
B	1 g	クエン酸3Na、2Na	無	4.5~5	遠心分離、5分
C	0.25 g	クエン酸3Naのみ	1 g	4.5~5	遠心分離、5分

Positive測定

n=3, (%)

高極性農薬

遠心分離, 3000rpm, 5分間

Pesticides	pKa	LogPow	水溶解度(g/L)	RT(min)	A		B		C	
					回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Methamidophos	—	-0.8	200	3.1	70.2	8.2	59.7	10.0	71.5	12.4
Acephate	—	-0.89	790	3.5	80.3	2.6	67.5	7.7	85.8	6.2
Thiamethoxam	—	-0.13	4.1	7.0	77.2	7.8	78.7	7.8	85.3	4.9
Imidacloprid	—	0.57	0.61	8.8	88.8	2.6	90.5	3.1	92.7	3.7
Clothianidin	—			9.0	86.5	10.5	91.8	5.1	86.2	8.8
Chloridazon	—	1.19	0.34	10.1	85.0	3.1	90.2	6.7	88.3	3.6
Oxycarboxin	—	0.772	1.4	10.8	94.0	4.6	90.0	5.9	86.7	5.5

液液分配時の条件検討

—クエン酸bufferと無水硫酸Mgの有無比較、および遠心分離の効果—

n=3, (%)

●酸性農薬

遠心分離, 3000rpm, 5分間

Pesticides	pKa	LogPow	水溶解度(g/L)	RT(min)	A		B		C	
					回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Imazaquin	3.8	0.34	0.06~0.12	13.1	78.5	6.5	76.7	7.2	76.7	1.4
Flumetsulam	4.6	-0.68	0.049(pH2.5)	15.6	89.3	7.7	86.7	5.5	86.3	11.6
Phenmedipham	<0.1	3.59	0.0047	16.0	95.7	5.2	87.7	6.6	84.8	2.7
Cloransulam-methyl	4.8	-0.365	0.184	16.1	95.7	10.2	87.5	5.1	85.8	7.8
Dichlosulam	4	0.85		16.5	90.0	7.5	95.8	5.6	85.8	9.0
Tralkoxydim	4.3	2.1	0.0067	18.6	94.2	4.3	98.2	4.9	92.8	3.8
Haloxypop	2.9	1.34	0.00159(pH5)	19.8	89.8	3.1	89.3	2.5	87.7	6.3

●塩基性農薬・その他

Thiabendazole	4.73, 12	2.23	0.16(pH4), 0.03(pH7)	12.6	85.3	15.0	86.8	4.1	87.3	4.8
Thidiazuron	8.9	1.77	0.031	13.4	74.8	4.4	83.5	3.7	86.7	3.4
Azamethiphos	—	1.05	1.1	13.3	93.5	12.4	74.2	12.9	83.2	15.3
Dimethirimol	—	1.9	1.2	15.3	67.5	11.5	80.3	9.3	73.7	1.4
Ferimzone EandZ	—	2.89		17.1	82.0	5.8	90.3	2.8	83.3	4.7

液液分配時の条件検討

—クエン酸bufferと無水硫酸Mgの有無比較、および遠心分離の効果—

n=3, (%)

Negative測定

Pesticides	pKa	LogPow	水溶解度(g/L)	RT(min)	遠心分離, 3000rpm, 5分間					
					A		B		C	
					回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
Fluroxypyr	2.94	-1.24	0.091	12.2	95.0	1.1	76.0	5.6	75.7	4.6
Thidiazuron	8.86	1.77	0.031	13.4	85.8	4.0	91.5	1.9	89.7	5.0
4-CPA	3.56			14.2	92.3	1.6	69.3	1.5	69.5	4.0
Bromoxynil	3.86	2.8	0.13	14.4	79.5	4.4	79.2	6.6	76.8	2.6
1-naphthaleneacetic acid			0.42	14.8	96.7	7.5	91.7	0.8	83.7	8.9
Cloprop			1.2	15.3	87.2	3.9	81.2	3.8	81.5	3.4
loxynil	3.96	0.89	0.05	16.2	94.3	1.1	91.2	1.6	84.2	2.2
Triclopyr	3.97	-0.45	8.1	17.3	98.7	4.8	91.2	4.7	87.8	5.2
Oryzalin	9.4	3.73	0.0026	17.6	89.2	2.3	88.5	1.1	84.7	3.9
MCPP	3.78	0.1	0.734	17.6	94.2	1.3	92.5	1.6	87.5	6.5
Dichlorprop				17.8	94.3	4.0	90.0	1.5	85.5	4.1
MCPB	4.84	1.32	4.4	18.5	97.5	3.9	93.8	2.6	85.8	3.8
Fomesafen	2.83	<2.2	0.002(pH2)	18.9	76.8	2.7	78.3	4.9	68.7	3.0
Acifluorfen			0.12	19.1	10.9	32.0	11.2	21.5	10.0	9.5

対象農薬

ポジティブリスト制 LC/MS対象農薬（22のみGC/MS対象）

製品名	農薬数	濃度
農薬混合標準液 44	37種	10ppm
農薬混合標準液 45	19種	10ppm
農薬混合標準液 53（未発売）	29種	10ppm
農薬混合標準液 54（未発売）	32種	10ppm
農薬混合標準液 22 （アセフェート、メタミドホス）	内2種	10ppm

合計 119種

*いずれも関東化学社製

抽出の効率化（通知法と比較）

■通知法（Ⅰ法、Ⅱ法）

試料 20g

— アセトニトリル 50mL

ホモジナイズ

★分析時間：40分

吸引ろ過

— アセトニトリル 20mLで洗い込み

定容

— アセトニトリルで100mLに定容

分取 20mL（試料4g相当）

— NaCl 10g

— **Ⅰ法**:リン酸緩衝液(pH7) 20mL

— **Ⅱ法**:0.01mol/L 塩酸(pH2) 20mL

液液分配(アセトニトリル/水)

10分静置後、アセトニトリル層を分取

■本法（QuEChERS法と起橋法を参考）

試料 10g

— アセトニトリル 10 mL

ホモジナイズ

★分析時間：8分

— NaCl 1g, MgSO₄ 4g

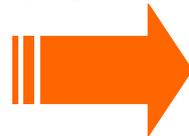
— クエン酸3Na2水和物 1g

— クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g

攪拌(手で振とう 1分間)

遠心分離(3000rpm 5分間)

効率化！



★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農薬を中性、塩基性農薬と一緒にアセトニトリル層へ移行できる(Ⅰ法とⅡ法に分ける必要なし)
- 使い捨て容器の使用により、ガラス器具・分液ロートが不必要

QuEChERS法とAISTI法の比較

■ QuEChERS

法 Centrifuge (5min at 3000rpm)

酸性農薬 (PSAにトラップされる)を別分析

①Option : Acidic pesticides

★バッチ精製

Mix an aliquot with $MgSO_4$ & PSA/(GCB)

Shake (1 min)

Centrifuge (5min at 3000rpm)

②Option : decompose at pH~4

Acidify extract to pH~5 with 5% formic acid
(to protect base-sensitive pesticides)

③Multireidue Analysis
by GC/MS, LC/MS/MS

精製UP!



■ 本法

分取 1mL (試料 1 g 相当)

★ミニカラム精製①

C18-30mg + PSA-30mg

溶出 0.4%ギ酸含有メタノール (pH2.5) 1mL

流出液

水 0.5mL

★ミニカラム精製②

C18-50mg

洗液 80%メタノール 1mL

定容(4 mL, 水で調製)

LC/MS/MS

★メリット

- ミニカラム精製(固相抽出)により、精製効果をUP
- 酸性農薬もPSAから再溶出し、同時分析が可能
- 分析時間は同等(約10分)

前処理フロー

抽出 ★分析時間:30分/4検体

試料 10g (穀類 5g + 水 10mL)

— アセトニトリル 10 mL

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)

固相抽出(精製) ★分析時間:10分/4検体

分取 1mL (試料 1 g 相当)

C18-30mg+PSA-30mg

— 溶出 0.4%ギ酸含有メタノール (pH2.5) 1mL

流出液

— 水 0.5mL

C18-50mg

— 洗液 80%メタノール 1mL

定容(4 mL, 水で調製)

LC/MS/MS

分液ロートによる液液分配や
エバポレーターなどによる濃縮操作を省略化

1. 抽出

試料 10g (穀類 5g + 水 10mL)

アセトニリル 10 mL

ホモジナイズ

NaCl 1g

クエン酸3Na2水和物 1g

クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g

MgSO₄ 4g

攪拌(手で振とう 1分間)



塩 4種類



①ホモジナイズ



②攪拌

2. 塩析・脱水

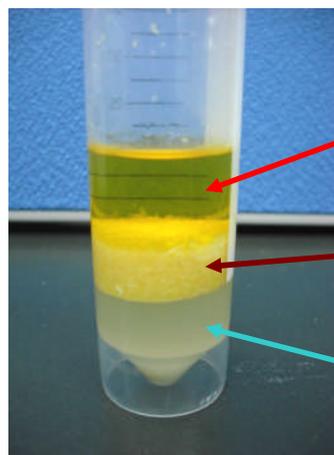
遠心分離
(3000rpm 5分間)
↓
塩析・脱水



③遠心分離

★ 除去物質
水溶性の高い植物成分
糖類
水

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。



アセトニトリル層

試料層(オレンジ)

水層(pH 3)

逆さにしても混ざらない!!



3. ミニカラム精製①

分取 1mL (試料 1 g 相当)

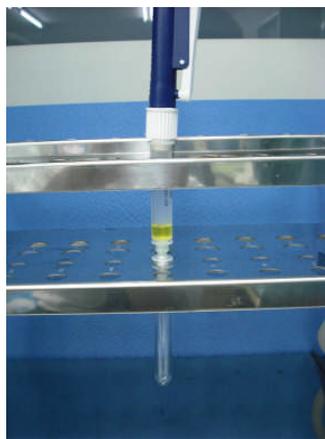
C18-30mg + PSA-30mg

溶出 0.4%ギ酸含有メタノール (pH2.5) 1mL

流出液



分取 1mL



C18+PSAに通液



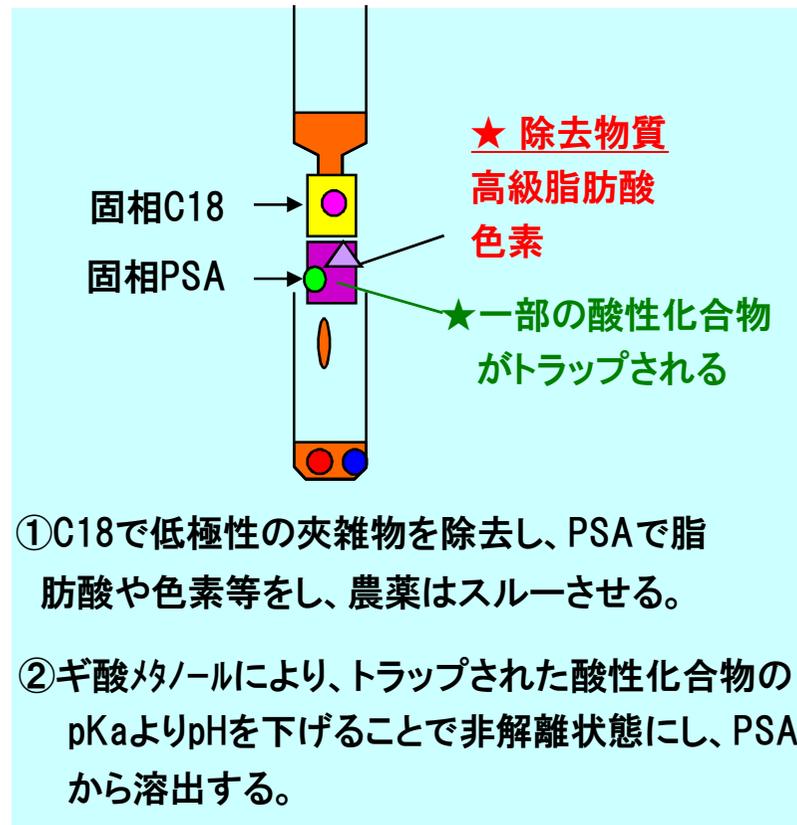
オレンジ



ほうれん草



じゃがいも



4. ミニカラム精製②

流出液

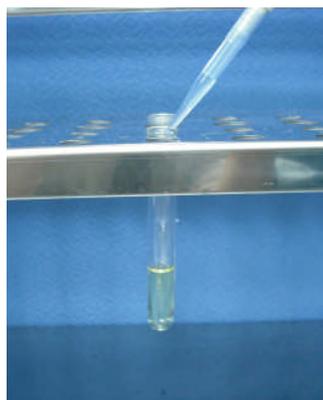
水 0.5mL

C18-50mg

洗液 80%メタノール 1mL

定容(4 mL, 水で調製)

LC/MS/MS



水 0.5mL



C18 50mgに通液



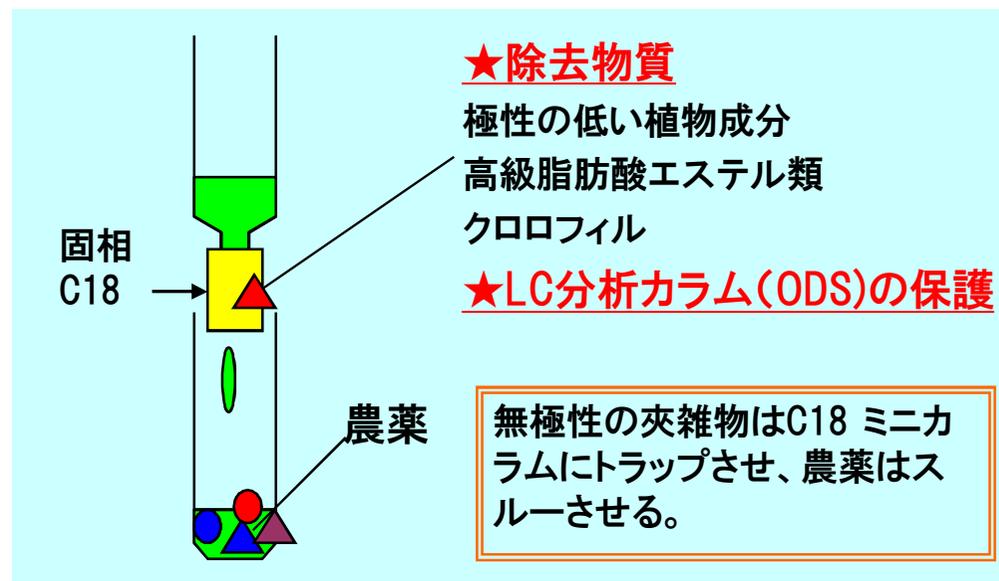
オレンジ



ほうれん草



じゃがいも

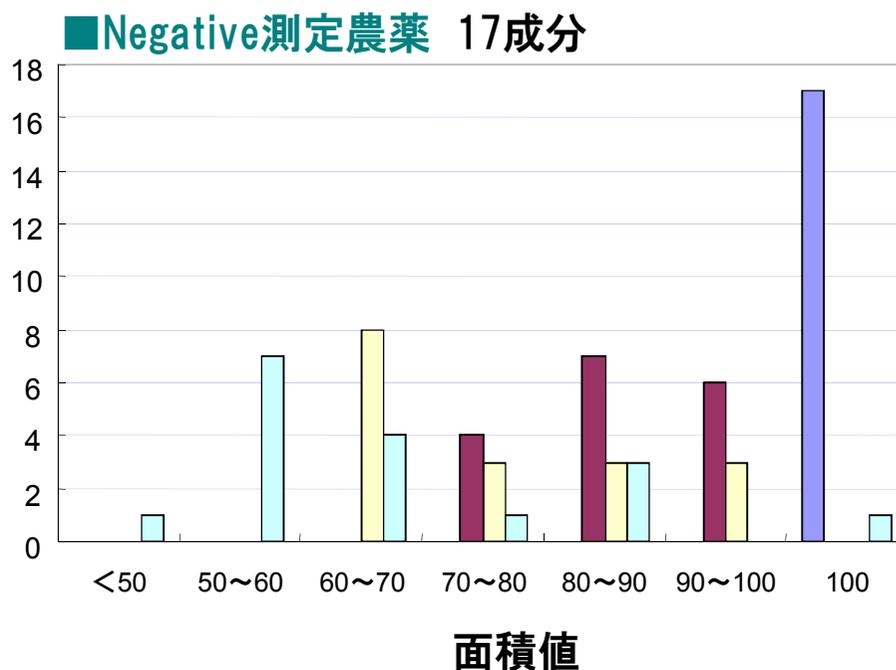
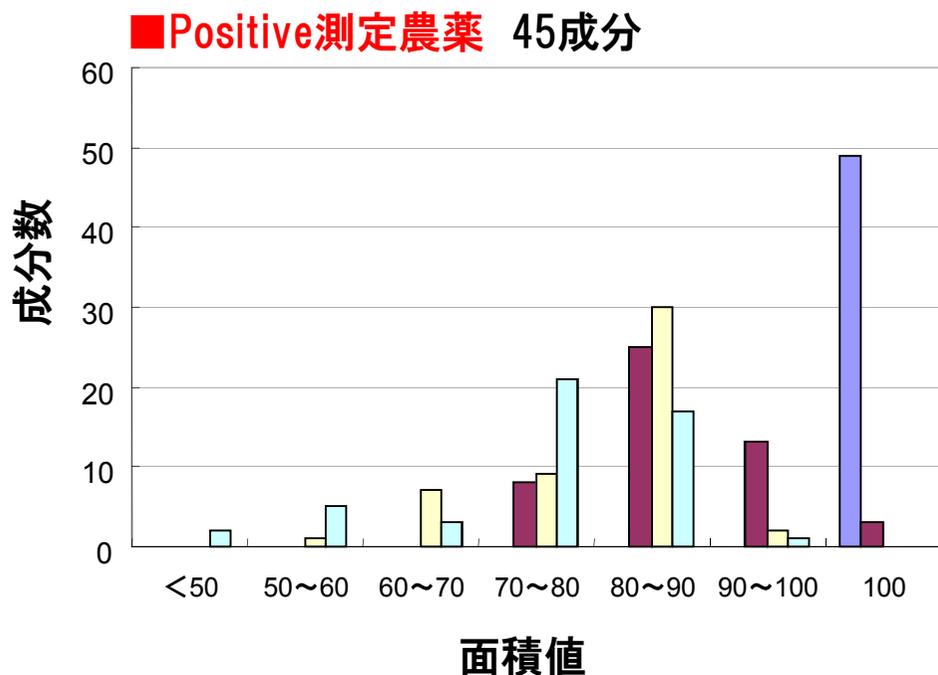


測定条件

装置	MS : 3200Q TRAP [®] system (Applied Biosystems) LC : Prominence (SIMADZU)
分析カラム	Waters Atlantis [®] T3(ODS) T3 2.0*150mm 3.0 μm
移動相	A : 0.5mM酢酸アンモニウム水溶液 B : 0.5mM酢酸アンモニウム含有メタノール
グラジエント条件	B conc. (%) ; メソッド①②共通 20% (0-1min) → 100% (1-17min) → 100% (17-23min) → 20% (23-30min)
分析時間	メソッド①30分 (Positive+), メソッド②30分 (Negative-)
流速	0.2mL/min
注入量	5 μL
イオン化モード	ESI Positive/Negative
イオンスプレー電圧	5500V/-4500V
イオンソース温度	350°C
測定モード	MRM (Multiple Reaction Monitoring)

酢酸アンモニウム濃度の検討 -感度-

■ 0.5mMCH₃COONH₄
 ■ 1mMCH₃COONH₄
 ■ 2mMCH₃COONH₄
 ■ 5mMCH₃COONH₄



★0.5mM酢酸アンモニウムの面積値を100とした場合の各濃度における面積値

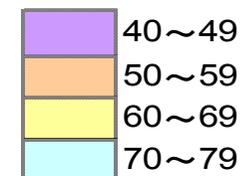
酢酸アンモニウム濃度の検討 -感度-

★0.5mM酢酸アンモニウムの面積値を100とした場合の各濃度における面積値

■Positive測定農薬

Pesticides	0.5mM	1mM	2mM	5mM
Abamectin	100	89	62	44
Triticonazole	100	70	72	44
Haloxypop	100	83	62	54
Dichlosulam	100	81	69	55
MilbemectinA3Na	100	79	67	56
Methoxyfenozide	100	83	67	56
Fenobucarb	100	72	65	57
Cloransulam-methyl	100	77	69	61
Azinphos-methyl	100	76	75	62
Isoxaflutole	100	88	77	65
Chloridazon	100	84	82	70
Carbaryl	100	83	75	71
Simeconazole	100	87	81	72
Lactofen	100	87	83	72
Flumetsulam	100	79	75	73
Imidacloprid	100	85	77	73
Thidiazuron	100	80	81	74
Fenoxycarb	100	87	82	74
Naproanilide	100	93	80	77
Tralkoxydim	100	101	84	77
Indoxacarb	100	91	87	77
Acephate	100	92	83	77
Clomeprop	100	80	78	78
Methoxyfenozide	100	76	75	78

Pesticides	0.5mM	1mM	2mM	5mM
MilbemectinA4Na	100	82	58	78
Methamidophos	100	96	85	78
Butafenacil	100	91	89	78
Chromafenozide	100	87	82	78
Thiacloprid	100	88	86	78
Cyflufenamide	100	94	80	79
Pyrifthalid	100	87	83	80
Phenmedipham	100	90	87	81
Anilofos	100	87	86	81
Oxycarboxin	100	87	86	82
Ferimzone Z	100	86	83	82
Pyrazolynate	100	72	83	82
Azamethiphos	100	80	85	82
Imazaquin	100	85	79	82
Furathiocarb	100	90	85	83
Clothianidin	100	87	88	85
lprovalicarb	100	96	89	85
Benzofenap	100	89	85	85
Cloquintocet-mexyl	100	91	87	85
Forchlorfenuron	100	92	88	86
Ferimzone E	100	94	94	88
Thiabendazole	100	89	86	88
Dimethirimol	100	101	94	89
Thiamethoxam	100	94	82	93

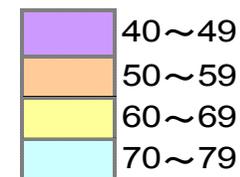


酢酸アンモニウム濃度の検討 -感度-

★0.5mM酢酸アンモニウムの面積値を100とした場合の各濃度における面積値

■Negative測定農薬

Pesticides	0.5mM	1mM	2mM	5mM
Fluroxypyr	100	86	63	42
4-CPA	100	76	62	50
Cloprop	100	75	60	51
Dichlorprop	100	85	66	54
MCPP	100	84	69	54
Tralkoxydim	100	77	66	55
Triclopyr	100	88	67	58
Acifluorfen	100	74	67	58
1-naphthaleneacetic acid	100	87	75	60
Fomesafen	100	90	84	65
Bromoxynil	100	84	77	67
loxynil	100	85	76	69
Naproanilide	100	91	85	78
Methoxyfenozide	100	92	91	83
oryzalin	100	97	88	83
MCPB	100	98	96	85
Thidiazuron	100	98	96	100



添加回収試験

n=5, (%)

農薬名	RT	ほうれん草			じゃがいも			玄米			オレンジ			
		回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	
1	Methamidophos	3.4	60	5	73	64	2	81	64	5	79	70	6	76
2	Acephate	4.0	69	4	84	56	4	84	84	3	92	84	4	93
3	Aldoxycarb	6.3	90	5	100	86	6	104	89	4	96	97	2	97
4	Oxamyl	6.6	90	7	94	90	9	96	86	12	96	82	9	93
5	Flumetsulam	7.5	102	10	110	94	7	123	91	6	88	131	4	136
6	Methomyl	7.6	124	8	87	83	5	106	91	6	90	74	6	75
7	Thiamethoxam	7.9	100	10	102	88	8	99	91	8	93	69	11	96
8	Imidacloprid	9.6	76	6	85	92	10	104	91	5	86	96	10	93
9	Imazaquin	9.8	82	7	95	71	11	96	77	5	86	66	5	82
10	Clothianidin	9.8	72	6	71	97	10	97	87	6	103	71	13	70
11	Chloridazon	10.9	50	5	54	67	16	82	74	6	85	48	8	54
12	Oxycarboxin	11.4	56	5	61	93	7	104	89	4	97	65	10	70
13	Thiacloprid	11.6	52	5	56	78	4	93	62	3	67	50	3	52
14	Aldicarb	12.7	83	12	87	99	12	102	84	11	87	79	6	76
15	Thiabendazole	13.2	67	4	81	83	3	90	78	4	94	842	3	880
16	Cloransulam-methyl	13.3	68	13	79	86	9	90	82	7	88	77	10	76
17	Dichlosulam	13.6	79	2	86	96	3	99	85	7	92	78	5	82
18	Azamethiphos	13.7	86	4	90	102	10	100	90	6	94	57	7	58
19	Thidiazuron	14.0	73	6	81	81	6	96	73	8	86	72	5	76
20	Bendiocarb	14.0	88	8	90	82	7	85	91	2	95	87	5	88
21	Carbofuran	14.1	95	5	100	83	7	98	90	4	93	81	5	86
22	Tebuthiuron	14.5	84	3	92	87	2	94	84	4	91	71	2	73
23	Carbaryl	14.6	89	5	91	90	5	98	91	4	91	74	4	77
24	Thiodicarb	15.0	25	34	91	97	16	97	80	4	90	80	7	91
25	Monolinuron	15.0	91	5	98	89	7	84	90	8	104	92	3	94
26	Primicarb	15.5	89	4	95	88	9	95	89	3	94	84	3	85
27	Dimethirimol	15.6	82	4	90	85	5	92	83	4	98	70	3	77
28	Methabenzthiazuron	15.6	84	5	85	87	8	96	80	6	88	74	6	78
29	Furametpyr	15.6	90	7	93	87	11	103	87	4	89	78	4	79
30	Isoxaflutole	15.8	85	3	90	96	5	103	88	5	88	83	4	98

添加回収試験つづき

■ Positive測定

n=5, (%)

農薬名	RT	ほうれん草			じゃがいも			玄米			オレンジ			
		回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	
31	Forchlorfenuron	15.9	84	7	90	87	6	98	84	3	93	78	7	82
32	Diuron	16.0	94	8	104	87	6	90	96	7	94	84	3	94
33	Phenmedipham	16.2	82	4	90	87	5	96	80	7	88	78	7	82
34	Azinphos-methyl	16.3	81	8	74	100	15	102	79	11	86	71	6	85
35	Haloxypop	16.3	93	9	101	79	4	86	92	10	102	77	5	79
36	Fluridon	16.5	82	5	88	78	3	89	79	5	84	79	3	81
37	Pyrifthalid	16.6	81	6	86	90	7	100	84	2	92	63	5	64
38	Azoxystrobin	16.6	88	5	93	82	4	90	88	6	90	82	3	83
39	Fenobucarb	16.7	87	5	90	92	3	100	86	4	90	69	3	69
40	Methiocarb	16.9	89	3	92	87	6	101	88	5	91	60	2	62
41	Fenamidone	16.9	86	8	94	85	5	89	87	6	92	70	8	69
42	Linuron	16.9	93	6	98	84	4	95	86	5	101	90	2	96
43	Acibenzolar-S-methyl	17.0	85	6	107	89	3	97	90	6	93	88	5	87
44	Boscalid	17.1	95	5	87	74	6	75	98	3	106	86	7	85
45	Ferimzone EandZ	17.3	83	4	94	79	2	82	82	3	93	80	2	83
46	Methoxyfenozide	17.4	86	7	95	82	4	89	84	2	87	75	5	85
47	Dymuron	17.5	84	3	84	88	2	95	85	3	80	50	3	49
48	Chlorxuron	17.6	87	7	88	105	5	112	87	3	89	61	2	64
49	Cumyruron	17.7	88	5	88	88	8	102	88	8	89	43	5	43
50	Butafenacil	17.8	93	5	103	87	13	84	94	3	102	58	4	58
51	Mepanipyrim	17.9	87	7	87	75	10	86	83	4	92	51	2	52
52	Flufenacet	17.9	91	3	92	86	5	98	84	5	91	57	3	59
53	Iprovalicarb	17.9	88	4	96	80	4	92	85	4	95	64	4	68
54	Chromafenozide	17.9	88	6	94	93	6	92	84	3	100	73	1	79
55	Simeconazole	17.9	84	4	87	96	5	94	83	7	94	74	2	81
56	Triticonazole	18.0	92	3	92	84	7	92	92	6	98	86	1	85
57	Cyazofamid	18.1	94	7	104	67	5	75	88	6	88	83	7	82
58	Epoxiconazole	18.1	88	4	88	79	5	93	88	7	89	89	3	96
59	Indanofan	18.1	86	4	85	78	5	89	86	13	106	98	4	100
60	Naproanilide	18.2	85	5	93	88	6	98	84	11	90	82	6	84

添加回収試験つづき

■ Positive測定

n=5, (%)

農薬名	RT	ほうれん草			じゃがいも			玄米			オレンジ			
		回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	
61	Diflubenzuron	18.2	78	15	108	73	29	101	92	10	102	108	11	119
62	Tebufenozide	18.3	90	10	93	98	4	92	87	9	86	84	4	81
63	Fenoxycarb	18.3	88	11	92	95	7	99	86	7	91	100	6	110
64	Iprodione	18.3	73	16	64	112	23	117	75	31	122	107	29	125
65	Tetrachlorvinphos	18.5	91	5	88	86	2	92	85	8	95	68	4	70
66	Anilofos	18.7	79	4	90	84	5	85	78	5	86	87	3	94
67	Imazalil	18.8	86	5	91	67	7	70	80	5	83	1362	5	1432
68	Cyprodinil	18.9	86	6	98	86	8	94	79	5	90	77	3	84
69	Carpropamide	18.9	92	8	92	88	5	98	92	6	91	94	4	100
70	Triflumuron	19.0	85	9	84	94	7	107	84	6	80	85	4	88
71	Cyflufenamide	19.0	90	5	97	94	6	98	83	5	86	86	7	91
72	Pyraclostrobin	19.0	88	6	94	85	4	91	89	5	91	88	1	91
73	Clofentezine	19.2	94	5	96	75	8	84	87	9	107	91	6	93
74	Pencycuron	19.3	84	6	91	87	5	102	83	5	86	88	3	92
75	Indoxacarb	19.3	90	14	101	91	9	96	90	12	80	92	6	104
76	Pyrazolynate	19.3	92	7	94	91	6	96	93	7	103	95	6	97
77	Hexaflumuron	19.5	80	10	80	95	12	125	68	14	76	78	13	82
78	Novaluron	19.6	83	5	106	92	8	100	85	6	106	92	5	96
79	Cycloate	19.7	88	10	84	81	6	86	82	9	98	90	11	88
80	Di-allate	19.8	78	5	94	92	8	106	81	7	100	105	9	111
81	Benzofenap	19.9	83	2	93	87	3	87	76	7	90	85	7	91
82	Pentoxazone	20.0	98	13	86	87	48	142	77	29	64	83	21	66
83	Lactofen	20.0	85	10	106	86	7	83	86	4	97	86	6	88
84	Oxaziclomefone	20.0	88	1	92	86	2	94	83	3	84	88	4	90
85	Fenoxaprop-ethyl	20.0	89	6	92	103	3	113	87	5	90	92	5	94
86	Furathiocarb	20.1	75	8	87	88	4	94	81	4	94	80	7	90
87	Clomeprop	20.1	76	5	80	99	8	104	76	3	92	87	4	99
88	Teflubenzuron	20.2	79	11	81	83	12	77	84	13	74	81	18	94
89	Lufenuron	20.2	86	3	90	79	9	103	87	12	84	87	9	91

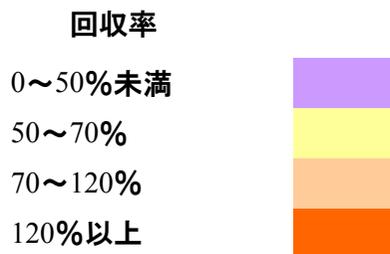
添加回収試験つづき

■ Positive測定

n=5, (%)

農薬名	RT	ほうれん草			じゃがいも			玄米			オレンジ			
		回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	
91	Aramite	20.2	84	7	86	80	5	86	82	8	91	92	7	94
92	Cloquintocet-mexyl	20.4	80	5	94	85	3	88	86	5	98	90	4	97
93	Flufenoxuron	20.6	78	8	96	83	5	92	69	11	72	86	7	86
94	Hexythiazox	20.6	63	9	66	67	11	78	59	6	74	94	3	96
95	Fenpyroximate E or Z	21.1	82	2	96	94	5	98	39	3	54	77	5	88
96	Tralkoxydim	21.3	83	8	84	96	14	115	85	7	90	82	9	90
97	MilbemectinA3Na	21.9	46	4	48	110	7	142	24	60	41	60	8	73
98	Abamectin	22.1	92	21	94	78	12	98	121	19	147	87	15	133
99	MilbemectinA4Na	22.5	88	17	146	75	18	108	88	24	110	84	7	98
10	Spinosyn A	23.1	76	8	87	95	11	100	78	9	84	90	2	91
10	Spinosyn D	23.9	83	3	102	98	12	105	83	3	96	82	4	85
10	Tridemorph	24.2	85	9	84	88	5	99	84	6	80	89	4	88
10 3	Silafluofen	24.5	4	74	90	13	19	95	12	12	87	15	18	94

* 各農薬を試料中濃度0.1ppmとなるように添加し、本法に従い分析を行ったときのそれぞれの添加回収率(%)



添加回収試験

n=5, (%)

農薬名	RT	ほうれん草			じゃがいも			玄米			オレンジ		
		回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率	回収率	RSD	Spike 回収率
1 4-CPA	9.2	83	3	98	73	7	86	72	5	88	89	2	94
2 Acifluorfen	14.7	82	4	89	92	5	102	77	6	89	81	5	85
3 Bromoxynil	10.1	84	4	95	87	6	106	79	4	94	82	3	90
4 Cloprop	10.6	93	5	103	88	3	99	79	5	88	106	4	117
5 Dichlorprop 1	13.0	81	6	90	88	2	104	76	2	88	97	3	99
6 Dichlorprop 2	13.1	76	7	88	87	4	90	72	4	83	100	9	112
7 Fluroxypyr	8.2	90	3	100	92	8	99	75	8	87	89	2	104
8 Fomesafen	14.8	75	3	85	74	4	90	71	3	84	61	5	60
9 Ioxynil	12.0	75	4	85	79	5	95	77	3	90	72	2	76
10 MCPB	14.9	84	4	97	90	5	96	79	6	86	68	6	68
11 MCPP	12.9	86	4	94	98	1	114	79	6	97	112	6	114
12 Methoxyfenozide	16.9	78	4	86	78	2	84	79	5	82	74	2	79
13 Naphthaleneacetic acid	10.7	71	3	71	64	6	76	75	6	79	51	8	59
14 Naproanilide	17.6	81	4	89	67	3	90	81	3	87	83	1	89
15 Oryzalin	17.3	91	5	98	89	2	101	90	5	95	77	3	78
16 Thidiazuron	13.7	78	4	88	79	4	87	79	5	88	72	4	73
17 Tralkoxydim(Isomer1and2)	16.6	78	6	88	89	4	104	87	2	97	64	2	69
18 Triclopyr	12.5	66	6	75	85	5	99	67	2	85	70	3	74

* 各農薬を試料中濃度0.1ppmとなるように添加し、本法に従い分析を行ったときのそれぞれの添加回収率(%)

前処理フロー(冷凍ギョーザ)

抽出

試料 10g (+水 5mL)

— ACN 10 mL

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 4g

攪拌(手で振とう 1分間)

遠心分離(3000rpm 5分間)

(QuEChERS法と起橋法を参考)

LC前処理

アセトニトリル層分取 0.5mL(試料0.5g相当)

— 洗液 アセトニトリル 0.5mL

C18-50mg+PSA-30mg

— 0.4%ギ酸含有メタノール1mL

流出液

— 水 0.5mL

C18-50mg

— 洗液 80%メタノール 1mL

定容(4 mL, 水で調製)

LC/MS/MS

分液ロートによる液液分配や
エバポレーターなどによる
濃縮操作を省略化



Positive測定

冷凍ギョーザ添加回収試験結果

n=5

Sample Name	RT (min)	添加平均回収率(%)	RSD(%)	spike回収率(%)	Sample Name	RT (min)	添加平均回収率(%)	RSD(%)	spike回収率(%)
Methamidophos	3.5	69	2	81	Haloxypop	15.3	91	11	86
Acephate	4.2	83	3	92	Isoxaflutole	15.3	97	5	97
Aldoxycarb	6.3	91	6	87	Diuron	15.5	85	3	78
Oxamyl	6.7	90	19	89	Forchlorfenuron	15.5	98	6	95
Flumetsulam	7.2	83	8	78	Parathion-methyl	15.6	56	82	97
Methomyl	7.6	100	7	96	Phenmedipham	15.7	90	4	89
Thiamethoxam	7.9	87	3	98	Azinphos-methyl	15.8	92	7	91
Imazaquin	9.3	80	6	108	Fluridon	15.9	99	3	103
Imidacloprid	9.5	97	8	92	Pyrifthalid	16.1	88	5	93
Clothianidin	9.7	80	13	74	Azoxystrobin	16.1	93	4	90
Chloridazon	10.8	78	1	76	Fenobucarb	16.2	86	3	87
Oxycarboxin	11.3	90	4	83	Linuron	16.3	79	10	95
Thiacloprid	11.5	88	5	85	Fenitrothion	16.3	79	52	157
Aldicarb	12.4	96	12	114	Methiocarb	16.4	87	1	90
Cloransulam-methyl	12.6	100	13	115	Fenamidone	16.4	89	6	89
Dichlosulam	12.9	76	8	82	Acibenzolar-S-methyl	16.5	80	11	92
Thiabendazole	12.9	80	4	89	Boscalid	16.5	81	7	82
Azamethiphos	13.4	93	8	90	Tralkoxydim	16.6	92	6	91
Thidiazuron	13.7	82	6	94	Ferimzone EandZ	16.7	94	1	92
Bendiocarb	13.7	93	3	91	Thiometon	16.7	95	30	114
Carbofuran	13.8	93	3	86	Methoxyfenozide	16.8	92	3	91
Fosthiazate	14.2	95	4	93	Dymuron	16.9	92	1	97
Carbaryl	14.2	87	4	90	Cumyruon	17.0	79	9	91
Tebuthiuron	14.2	89	3	91	Chlorxuron	17.0	84	5	84
Thiodicarb	14.6	78	7	99	Phenthoate	17.2	92	6	96
Monolinuron	14.6	85	6	87	Butafenacil	17.2	81	12	72
Methabenzthiazuron	15.1	84	3	96	Parathion-ethyl (Parathion)	17.2	110	21	98
Primicarb	15.1	89	2	98	Chromafenozide	17.3	44	6	44
Dimethirimol	15.1	90	3	97	Iprovalicarb	17.3	56	6	55
Furametpyr	15.2	93	5	98	Mepanipyrim	17.3	60	7	66



Positive測定

冷凍ギョーザ添加回収試験結果つづき

n=5

Sample Name	RT (min)	添加平均回収率(%)	RSD(%)	spike回収率(%)	Sample Name	RT (min)	添加平均回収率(%)	RSD(%)	spike回収率(%)
Flufenacet	17.3	83	5	85	Hexaflumuron	18.7	81	12	104
Simeconazole	17.3	94	5	90	Novaluron	18.8	87	3	87
Triticonazole	17.4	177	6	187	Di-allate	19.0	77	12	86
Fenthion	17.4	109	8	128	Cycloate	19.0	78	8	104
Cyazofamid	17.5	94	8	94	Benzofenap	19.1	92	2	97
Indanofan	17.5	98	3	105	Chlorpyrifos	19.2	67	7	87
Epoxiconazole	17.5	170	5	166	Lactofen	19.2	84	8	94
Edifenphos	17.5	75	4	82	Oxaziclomefone	19.2	85	3	102
Etrimfos	17.5	91	3	93	Fenoxaprop-ethyl	19.2	101	7	112
Naproanilide	17.6	89	5	88	Pentoxazone	19.2	111	18	102
Fenoxycarb	17.6	95	4	98	Clomeprop	19.4	72	6	82
Diflubenzuron	17.6	98	16	91	Lufenuron	19.4	79	7	76
Diazinon	17.7	89	4	94	Propaquizafop	19.4	87	3	91
Iprodione	17.7	71	22	94	Teflubenzuron	19.4	88	16	84
Tebufenozide	17.7	92	5	96	Aramite	19.4	91	5	102
Tetrachlorvinphos	17.8	87	5	95	Furathiocarb	19.4	92	3	95
Pyraclufos	17.8	85	4	94	Cloquintocet-mexyl	19.5	82	5	90
Imazalil	18.1	93	10	95	Flufenoxuron	19.7	74	9	89
Anilofos	18.1	113	4	110	Hexythiazox	19.8	57	4	78
EPN	18.1	79	20	90	Prothiofos	20.0	66	20	151
Carpropamide	18.2	74	5	72	Fenpyroximate E or Z	20.2	56	6	75
Cyprodinil	18.2	80	6	93	MilbemectinA3Na	20.8	58	7	67
Cadusafos	18.3	83	3	90	Abamectin	20.8	80	9	82
Triflumuron	18.3	85	4	91	MilbemectinA3	20.8	86	7	157
Pyraclostrobin	18.3	87	2	91	MilbemectinA4	21.1	62	16	94
Cyflufenamide	18.3	93	5	91	MilbemectinA4Na	21.1	88	14	111
Clofentezine	18.5	68	3	82	Spinosyn A	21.5	61	19	92
Indoxacarb	18.5	100	3	116	Spinosyn D	21.8	53	37	100
Pencycuron	18.6	85	4	94	Silafluofen	21.9	9	16	90
Pyrazolynate	18.6	86	4	96	Tridemorph	22.0	47	50	98

冷凍ギョーザ添加回収試験結果

■ Negative測定

n=5

Sample Name	RT (min)	添加平均回収率 (%)	RSD(%)	spike回収率(%)
Fluroxypyr	8.2	70	7	86
4-CPA	9.2	68	3	83
Bromoxynil	10.1	90	4	99
Cloprop	10.6	84	6	85
Naphthaleneacetic acid	10.7	68	10	73
Ioxynil	12.0	84	1	94
Triclopyr	12.5	77	6	79
MCPP	12.9	89	4	96
Dichlorprop 1	13.0	82	3	88
Dichlorprop 2	13.1	78	9	80
Thidiazuron	13.7	84	4	87
Acifluorfen	14.7	82	8	79
Fomesafen	14.8	103	4	101
MCPB	14.9	91	5	90
Tralkoxydim(Isomer1and2)	16.6	83	4	98
Methoxyfenozone	16.9	98	2	97
Oryzalin	17.3	75	6	76
Naproanilide	17.6	94	1	100

回収率

- 0~50%未満
- 50~70%
- 70~120%
- 120%以上
- 有機リン系農薬
(追加分)



回収率分布

(単位:成分)

作物	ほうれん草	ジャガイモ	玄米	オレンジ	冷凍ギョーザ
試料中濃度	0.1ppm	0.1ppm	0.1ppm	0.1ppm	0.1ppm
回収率(%)	有機リン系農薬 19種追加				
ND, 0-50	4	1	3	3	3
50-70	9	7	6	19	15
70-120	105	111	109	94	118
120-	1	0	1	3	2
合計	119	119	119	119	138

まとめ

- 抽出法をQuEChERS法と起橋法を参考にし、試料ホモジナイズ後に数種の塩を添加し、遠心分離を用いたことにより、従来の吸引ろ過法と比べて抽出行程の大幅な効率化が図れた。
食塩と無水硫酸Mgの添加により塩析・脱水も同時に行え、またクエン酸塩(pH5~5.5)を用いることで酸性農薬も中性・塩基性農薬と同時抽出が可能になった。
- バッチ精製(脱着)ではなく、固相ミニカラム精製(分離・分配)を用いたことで、精製効果が高まり、マトリックス効果の低減が図れた。(spike回収率を参照)
- 代表的な4作物の添加回収試験(n=5)において、119成分中94成分以上が回収率70%~120%以内、回収率が50%未満の農薬は4成分であった。ネガティブモードはすべてRSDが10%未満、ポジティブモードもRSDが20%以上は4成分と良好な結果が得られた。
- QuEChERS法を参考にした抽出法と固相ミニカラムによる精製を組合わせたことで、濃縮操作の無いより簡便で迅速な(40分/4検体)、一斉分析法を構築できた。

謝辞

アプライドバイオシステムズジャパン株式会社様
関東化学株式会社様

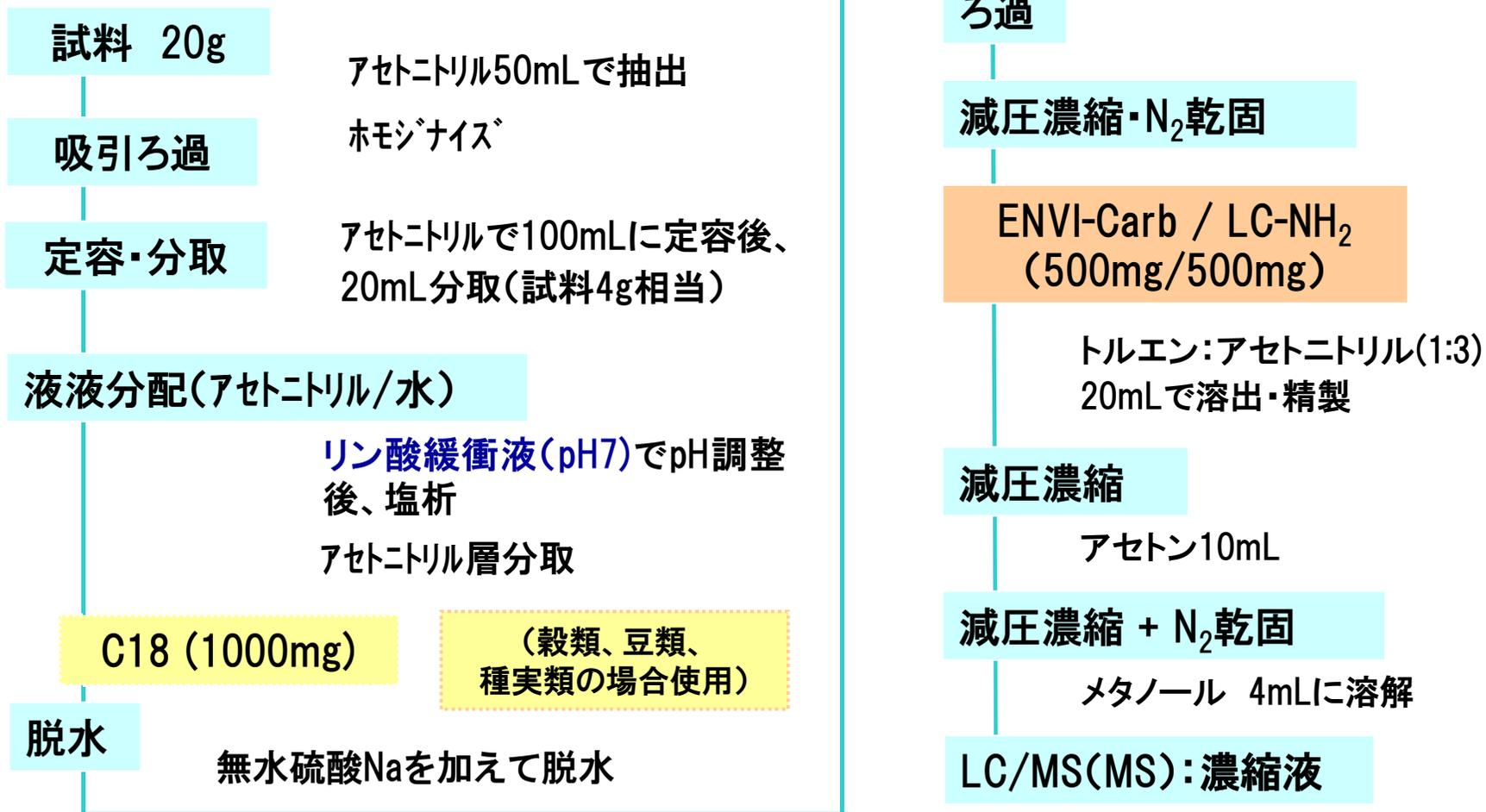
参考文献

Michelangelo Anastassides, <http://www.quichers.com>

Masahiro Okihashi, Food 1 (2007) 101-110

永井雄太郎他, 第30回農薬残留分析研究会講演要旨 102-110

通知法 I 法 LC/MS(MS)一斉分析法

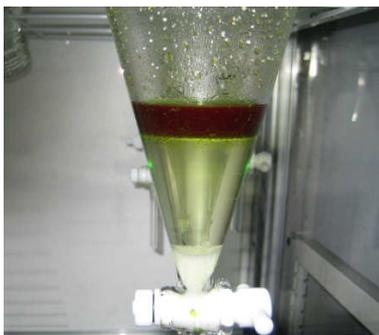


通知法Ⅱ法 LC/MS(MS)一斉分析法

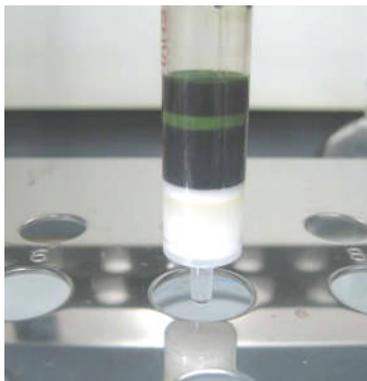


通知法の写真(ほうれん草)

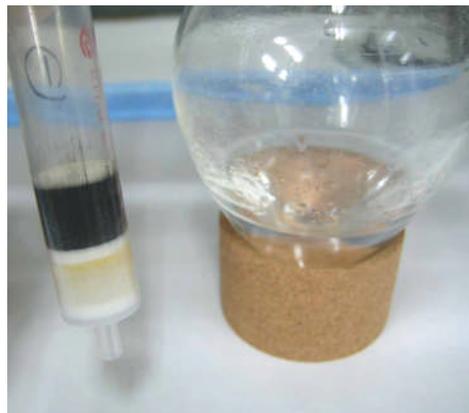
I 法



液液分配 (pH7)



ENVIcarb/NH2 精製



精製後のサンプル

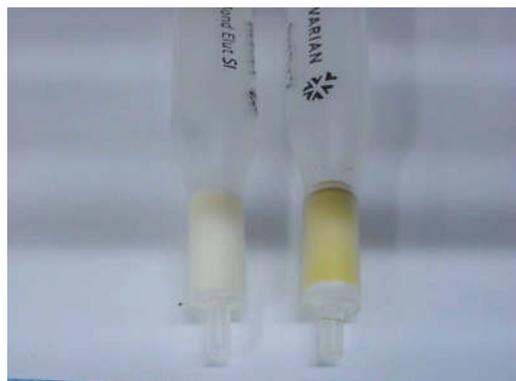
II 法



液液分配 (pH2)



SI 精製



使用後のカラム

最終測定サンプル



左：I法、右：II法

通知法の結果(ほうれん草)

n=3, (%)

	RT	通知法Ⅰ			通知法Ⅱ		
		回収率	RSD(%)	spike	回収率	RSD(%)	spike
1 Methamidophos	3.0	46	4	92	15	4	60
2 Acephate	3.5	50	2	88	20	7	56
3 Thiamethoxam	7.3	74	1	90	71	5	87
4 Imidacloprid	9.0	82	5	96	77	4	81
5 Clothianidin	9.2	71	7	87	66	14	71
6 Chloridazon	10.3	72	5	80	41	7	63
7 Oxycarboxin	11.0	74	4	87	19	13	69
8 Thiachloprid	11.1	77	4	77	53	2	57
9 Thiabendazole	12.7	72	1	93	18	6	88
10 Imazaquin	12.8	0	—	83	49	6	66
11 Azamethiphos	13.2	75	3	82	1	173	84
12 Thidiazuron	13.5	1	—	82	34	11	68
13 Carbaryl	14.2	73	3	86	1	50	77
14 Dimethirimol	15.2	66	4	87	52	6	80
15 Isoxaflutole	15.4	75	2	87	3	87	59
16 Flumetsulam	15.5	11	19	86	67	5	77
17 Forchlorfenuron	15.5	11	19	86	67	5	77
19 Cloransulam-methyl	15.7	0	—	82	65	3	81
18 Phenmedipham	15.8	79	2	99	3	35	82
20 Azinphos-methyl	16.2	81	2	102	1	173	85
22 Dichlosulam	16.2	0	—	85	62	4	74
21 Pyrifthalid	16.3	83	5	96	0	—	82
23 Fenobucarb	16.4	77	7	90	2	18	89
24 Ferimzone EandZ	17.0	69	11	89	2	35	72

* 各農薬を試料中濃度0.05ppmとなるように添加し、それぞれの方法で分析を行ったときの添加回収率(%)

* 赤字は通知法Ⅱ法で分析する農薬

通知法の結果(ほうれん草)

n=3. (%)

■ Positive測定続き

	RT	通知法 I		通知法 II			
		回収率	RSD(%) spike	回収率	RSD(%)	spike	
25 Methoxyfenozide	17.0	80	7	87	5	7	78
26 Butafenacil	17.4	76	4	86	0	—	71
27 Chromafenozide	17.4	75	4	88	1	66	75
28 Iprovalicarb	17.5	78	4	88	1	52	80
29 Simeconazole	17.6	77	4	88	46	3	81
30 Naproanilide	18.2	80	6	92	1	41	80
31 Fenoxycarb	18.2	80	1	85	3	16	76
32 Anilofos	18.5	77	4	86	2	26	74
34 Cyflufenamide	18.8	83	7	89	0	138	78
33 Tralkoxydim	19.0	75	6	91	33	2	77
37 Pyrazolynate	19.1	70	4	81	0	173	76
35 Indoxacarb	19.1	85	5	91	0	173	83
39 Haloxypop	19.4	0	—	84	68	3	77
38 Benzofenap	19.7	80	0	95	2	35	109
42 Lactofen	19.8	75	5	89	0	141	75
41 Furathiocarb	19.9	75	3	88	2	18	80
43 Clomeprop	20.1	78	3	91	0	173	69
44 Cloquintocet-mexyl	20.2	78	3	88	2	18	121
45 Abamectin	21.3	65	38	73	19	9	21
47 MilbemectinA3	21.4	62	7	65	3	14	21
48 MilbemectinA4	21.9	73	5	87	0	—	90

*各農薬を試料中濃度0.05ppmとなるように添加し、それぞれの方法で分析を行ったときの添加回収率(%)

*赤字は通知法 II 法で分析する農薬

通知法の結果(ほうれん草)

n=3, (%)

■ Negative測定	RT	通知法 I			通知法 II		
		回収率	RSD(%)	spike	回収率	RSD(%)	spike
1 Fluroxypyr	12.2	0	173	77	68	6	91
2 Thidiazuron	13.4	0	—	84	25	14	65
3 4-CPA	14.2	0	—	84	71	2	92
4 Bromoxynil	14.4	0	—	82	62	3	68
5 1-naphthaleneacetic acid	14.8	0	—	69	55	8	64
6 Cloprop	15.3	1	87	81	59	7	68
7 Ioxynil	16.2	1	32	85	64	4	68
8 Methoxyfenozide	16.9	77	1	87	0	—	61
9 Triclopyr	17.3	0	—	81	62	2	78
10 Oryzalin	17.6	74	1	84	0	—	77
11 MCPP	17.6	0	—	88	66	1	78
12 Dichlorprop	17.8	0	—	82	67	2	80
13 Naproanilide	18.1	78	1	86	1	36	65
14 Tralkoxydim(Isomer1and2)	18.5	67	6	90	29	2	73
15 MCPB	18.5	1	7	81	68	2	78
16 Fomesafen	18.9	3	173	81	61	2	74
17 Acifluorfen	19.1	0	173	78	66	5	70

* 各農薬を試料中濃度0.05ppmとなるように添加し、それぞれの方法で分析を行ったときの添加回収率(%)

* **ピンク字**は通知法 I 法で分析する農薬

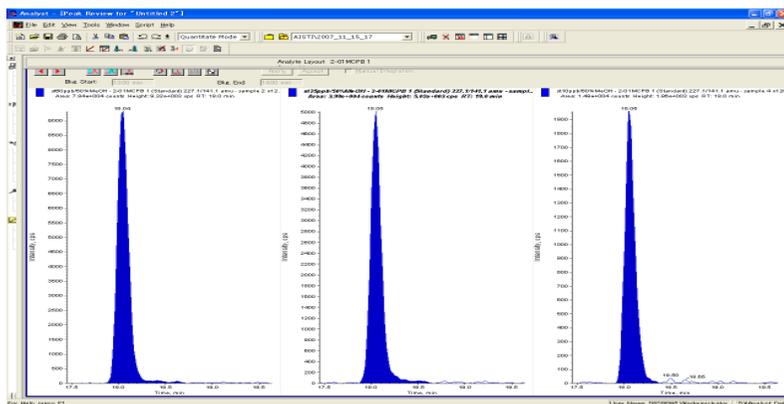
通知法とAISTI法のコストおよび時間比較

■ 1検体(n=1)前処理を行った場合

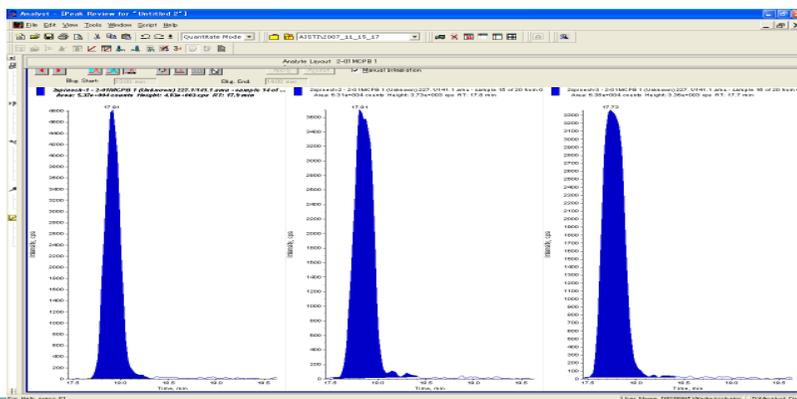
		通知法		AISTI法	
溶媒使用量	抽出(共通)	アセトニリル	80	アセトニリル(抽出)	12
		I 法	アセトニリル	30	アセトン
	II 法	アセトン	15	メタノール	3
		トルエン	10	合計	20mL
		メタノール	4	食塩	1g
		アセトン	20	無水硫酸Mg	4g
		メタノール	20	クエン酸3Na2水和物	1g
		ヘキサン	20	クエン酸水素2Na1.5水和物	0.5g
		合計	200mL		30円
	使用カラム	ENVicarb/NH2 (500/500mg)	価格	1000円	C18(30mg)
SI(500mg)			440円	C18(50mg)	400円
		合計	1440円	PSA(50mg)	400円
				合計	1190円
前処理時間	I 法(抽出込み)		90分	抽出	15分
	II 法		75分	分取後	10分
		合計	165分	合計	25分

通知法の測定で確認された現象①

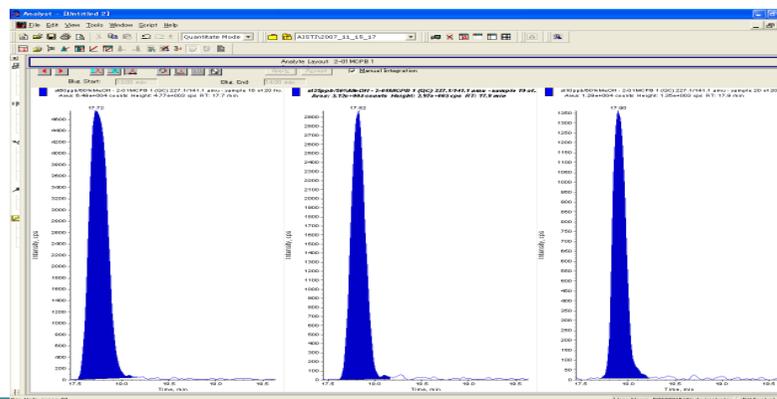
① Method2測定前 (Method1も測定前) のSt50、25、10ppb



② Method2の添加試料 (n=3)
RTが前にずれて、ピーク形状も崩れてきている。



③ Method2測定後のSt50、25、10ppb
元のRTに徐々に戻り、形状もまた良くなってきている。



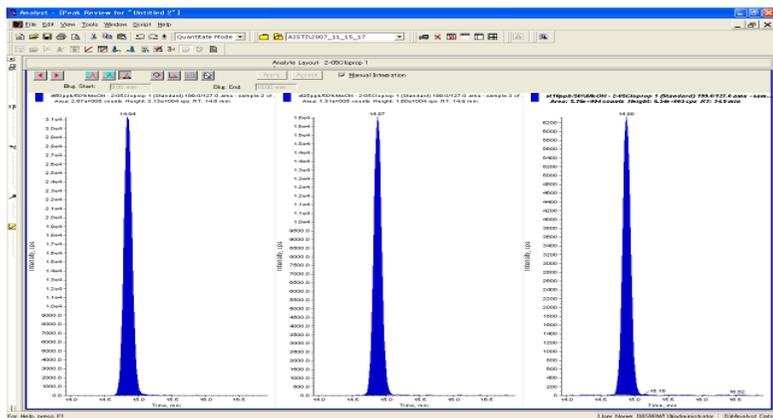
今回、通知法Ⅱ法で前処理を行ったサンプルを測定すると、特定の農薬に、保持時間 (RT)が前にずれて、ピーク形状も徐々に悪化する現象が確認された。ネガティブモードで測定している17成分中、13成分で同じ現象が見られた。

Ⅱ法のサンプル測定前のStandardは保持時間の再現性もピーク形状もまったく問題ないことと、Ⅱ法のサンプル測定後のStandardが徐々に元に戻っていることから、前処理で除去できなかった夾雑成分が実サンプル測定時に分析カラムに吸着し、目的物質のカラムへの保持に影響を及ぼしているのではないかと推察された。通知法Ⅱ法で前処理を行い、多検体を測定する場合、実サンプル測定前と測定後のStandardで再現性が取れなくなる可能性が示唆された。

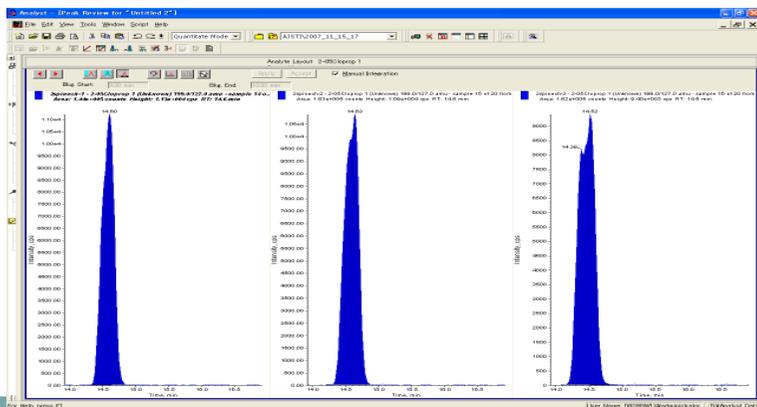
通知法の測定で確認された現象②

■ Cloprop

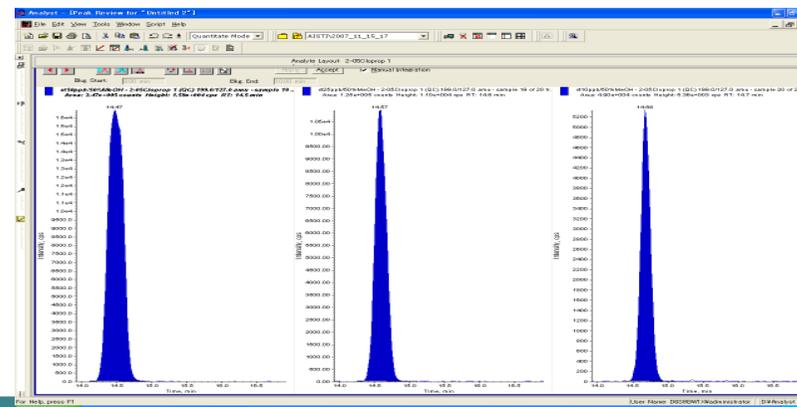
① Method2測定前 (Method1も測定前) のSt50、25、10ppb



② Method2の添加試料 (n=3)
RTが前にずれて、ピーク割れを起こしている。



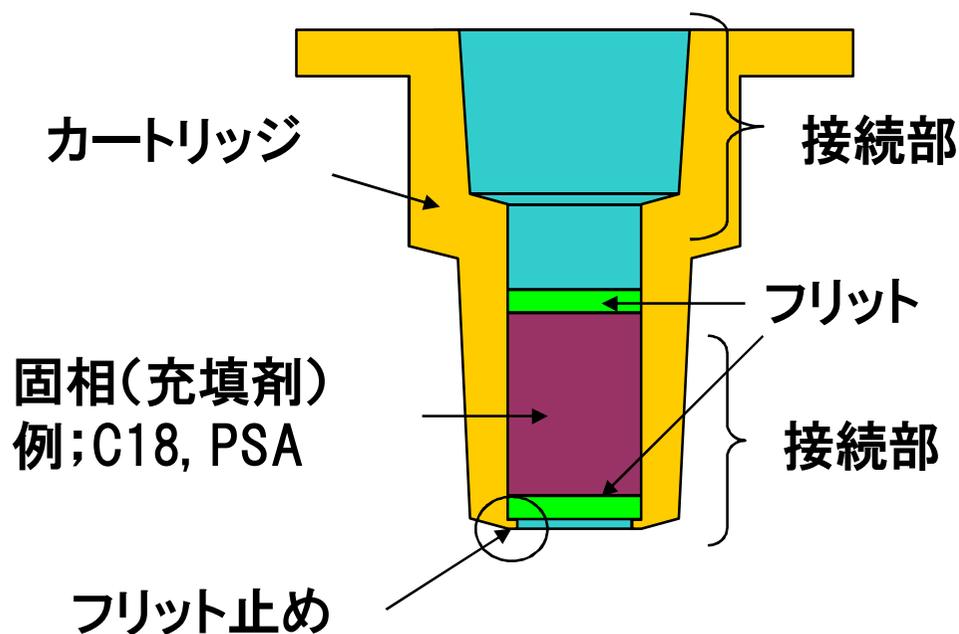
③ Method2測定後のSt50、25、10ppb
元のRTに徐々に戻り、形状もまた良くなってきている。



SAIKA-SPEの構造

より早く、確実な結果を得るために。

合理的、効率的発想から生まれたユニークな形状。



従来の固相カートリッジは、試料導入部が開放系になっている注射筒タイプと、接続系になっているコマタイプの2種類がありますが、その両者の長所を兼ね備え、短所を克服した新しい固相カートリッジ「SAIKA-SPE」を開発しました。

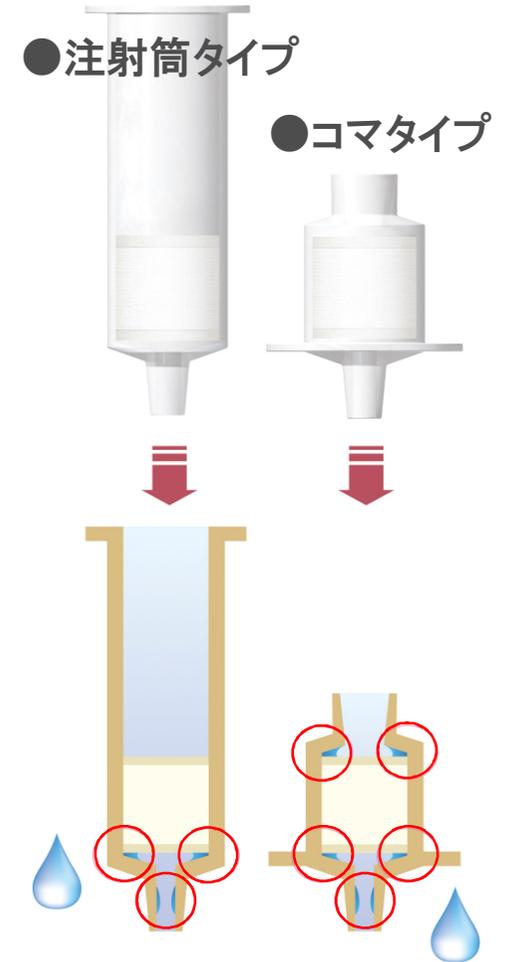
従来の固相カートリッジの問題点

■ 水分除去操作時の確実性

水環境分析などの前処理では、よく固相カートリッジ中の水分を除去するために吸引感想の操作を行います。従来の固相カートリッジは、その構造上、水分が残りやすくなります。

■ 連結機能

従来の注射筒タイプの固相カートリッジを連結させる場合はアダプターを必要とします。また、固相と固相の間のデッドスペースが大きくなり、空気が固相へ入り込む恐れがあります。



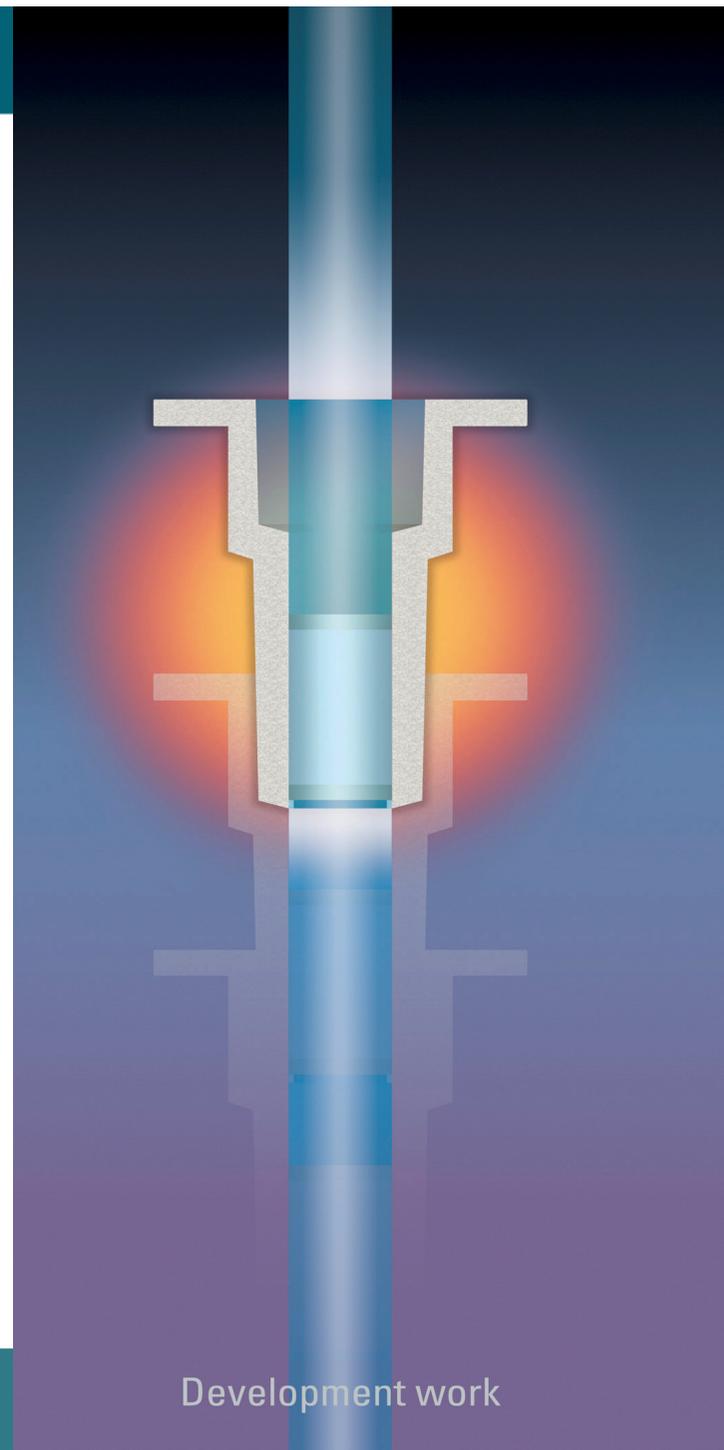
ストレート構造

SAIKA-SPEは内部が流体的に直線的な構造

- 従来よりも水分が残りやすく、吸引乾燥が迅速に行える。
- 試料や溶液がスムーズに流れ、それらの残存による影響を受けにくい。

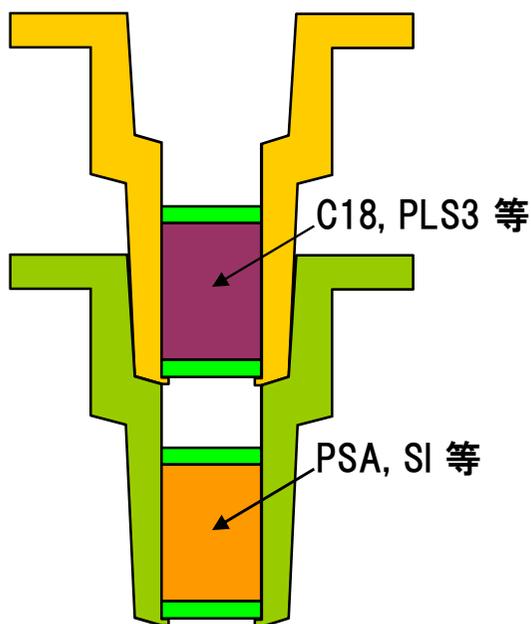


作業効率の大幅な向上



連結

さまざまな分析シーンの能率をアップさせる、
画期的で柔軟なシステム。



- カートリッジはアダプターを用いなくても容易に連結可能
- 連結間のデッドボリュームが小さいため、気泡(空気)をかみにくい。
- 連結した場合でも試料および溶液が直線的にスムーズに流れる。
- 溶出のバンドを崩しにくい。

機能

従来の問題点を飛躍的に改善。
固相カートリッジの進化系。

- デッドボリュームが小さい
- 空気吸引または押し出し乾燥による水分除去が早い
- 試料や溶液がスムーズに流れる直線的構造
- 注射器なども直接つなげられる
- 容易に連結できる
- 10-50mgという少量の固相充填に対応
- 容器のサイズを自由に変えられる
- 従来の固相カートリッジにも連結できる