

日本食品化学学会 第29回学術大会ランチョンセミナー

2023年6月8日

# 食品化学物質の分析における 前処理の自動化について



株式会社アイスティサイエンス  
島三記絵

Beyond your Imagination

**AiSTI SCIENCE**

# 本日の内容

1. はじめに
2. オフライン自動固相抽出装置
3. オンライン固相抽出(SPE)システム

# 本日の内容

1. はじめに
2. オフライン自動固相抽出装置
3. オンライン固相抽出(SPE)システム

# 株式会社アイスティサイエンス

## ・所在地

本社・ラボ：和歌山県和歌山市

東日本営業所：埼玉県朝霞市

## ・事業内容：分析機器および周辺機器製造の販売



私達は前処理の自動化技術で  
ローテーション勤務や働き方改革に貢献します！

# 本日より紹介する自動前処理装置

| システム   | 装置名称                  | 測定装置 | 内容・特長              | 主な実績                |
|--|-----------------------|------|--------------------|---------------------|
| <b>オフライン<br/>自動固相抽出装置</b><br><br><div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">前処理のみ</div> | (1)全自動固相抽出装置ST-L400   | —    | 固相抽出<br>複雑な処理工程が可能 | 食品(残留農薬・動物用医薬品・カビ毒) |
|  | (2)多検体自動固相抽出装置ST-R100 | —    | 固相抽出<br>4 検体同時処理   | 食品(添加物)             |

| システム  | 装置名称                         | 測定装置    | 内容・特長                   | 主な実績               |
|---|------------------------------|---------|-------------------------|--------------------|
| <b>オンライン固相抽出(SPE)<br/>システム</b><br><br><div style="border: 1px solid black; border-radius: 10px; padding: 5px; display: inline-block;">前処理から測定まで</div> | (1)SPL-P100                  | GC/MS   | 固相抽出→GCMS               | 水質<br>残留農薬(液体試料)   |
|   | (2)SPL-M100                  | GC/MS   | 固相抽出(固相誘導体化含む)<br>→GCMS | メタボロミクス<br>(食品・医薬) |
|   | (3)SPL-P100/M100FE<br>*オプション | GC/MS   | 固相捕集・溶出→GCMS            | 水質<br>食品<br>(揮発成分) |
|   | (4)SPL-W100                  | LC(/MS) | 固相抽出→LCMS               | 水質<br>医薬<br>食品     |
|   | (5)SPL-X100                  | GC/MS   | 固相抽出→HPLC分画→固相抽出→GCMS   | 残留農薬               |

# 自動化の一般的なメリット

- ルーチン分析 : 時間の有効活用
- 前処理技術の運用 :
  - ・ 異動による引き継ぎや新人教育などの効率化
  - ・ 人的ばらつきの縮小
  - ・ 熟練度に左右されない結果
  - ・ メソッドやシーケンスなど実施記録の保存
- バリデーション : 再現性の向上、反復数増加による負担軽減
- 分析法の共有 : 複数のラボで同じ分析結果
- 労働衛生環境改善 : 溶媒使用時間の短縮

# 本日の内容

1. はじめに
2. **オフライン自動固相抽出装置**
3. オンライン固相抽出(SPE)システム

# (1)全自動固相抽出装置 ST-L400



# 全自動固相抽出装置 【ST-L400】

固相のコンディショニング、試料負荷、洗浄、溶出、分析後のライン洗浄まで自動で行います。

## 【対象分野】

- ・ 食品
- ・ その他

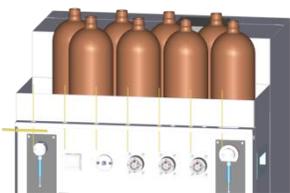
## 【分析例】

- ・ 残留農薬 一斉分析(STQ法)
- ・ 残留農薬 個別分析
- ・ 動物用医薬品
- ・ カビ毒 など

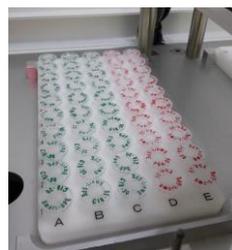


ST-L400  
専用固相  
Smart-SPE

オペレーターの作業はたったこれだけ！！



①溶媒をセット



②固相をセット



③サンプルの入ったバイアルと試験管をセット



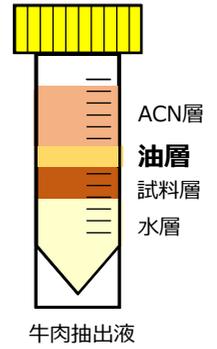
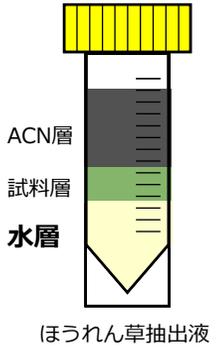
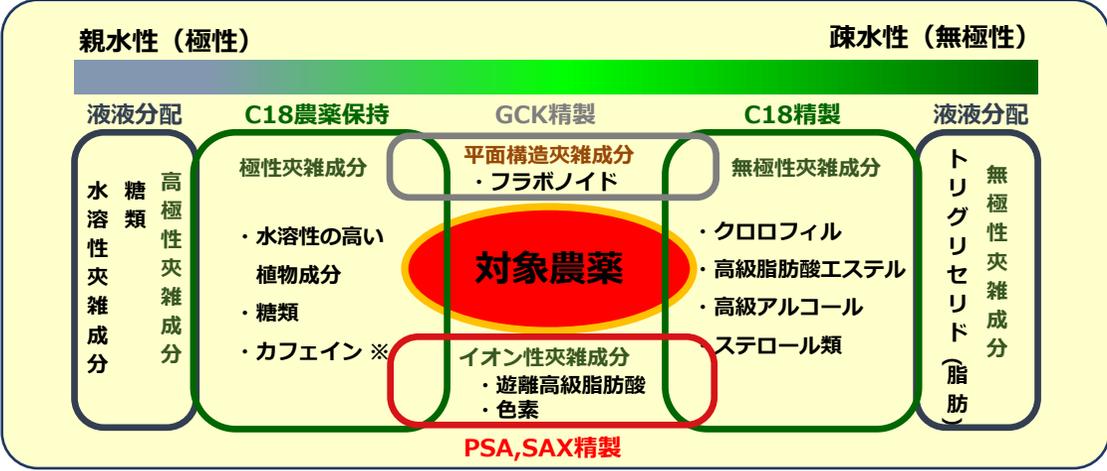
④ソフトからシーケンスをスタート

# ST-L400のメリット

- タッチパネルによる直感的な簡単操作
- 20検体連続自動処理(異なるメソッドも自動切り替え)
- 複数の固相を用いた多段精製の自動処理
- シーケンスやログをファイルとして保管
- 器具洗浄の労力削減(試験管1本/検体)
- STQ法各種搭載
- オリジナルメソッドも作成可
- 簡単な日常メンテナンス

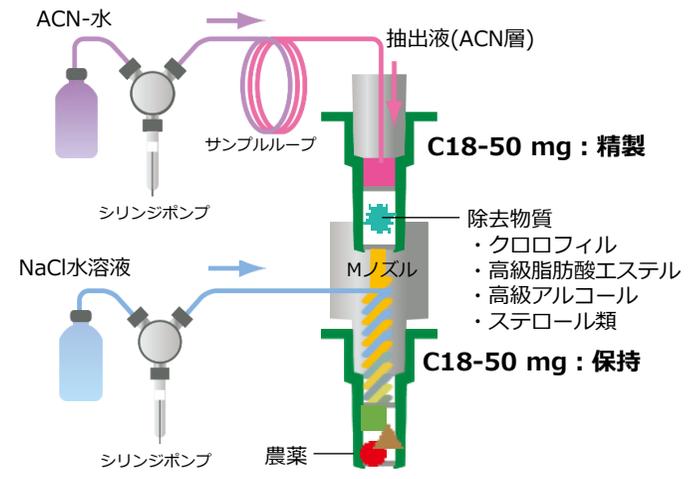
保持モード、スルーモード、固相連結など複雑な操作が可能!

# STQ-GCB法における夾雑物除去のイメージ

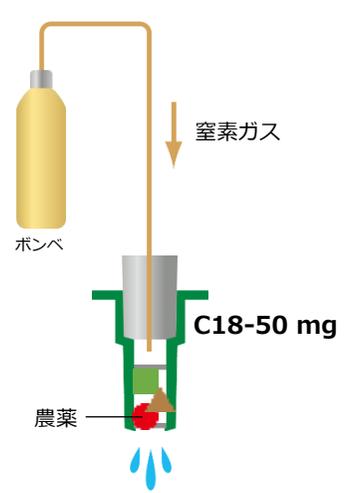


※自動化ではC18にほとんど保持されず流出して除去されます。

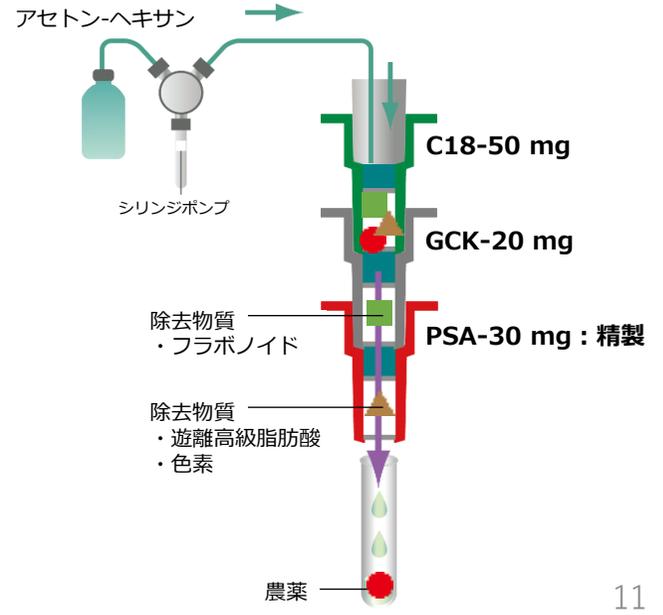
## (1) 試料負荷



## (2) 固相乾燥



## (3) 溶出



目的物質(農薬など) ●  
夾雑成分 ● ● ● ●

除去物質  
・水溶性の高い植物成分  
・糖類  
・カフェイン

## (2)多検体自動固相抽出装置 ST-R100



# 多検体自動固相抽出装置 【ST-R100】

4 検体同時処理により多検体を効率よく処理することができます。

## 【対象分野】

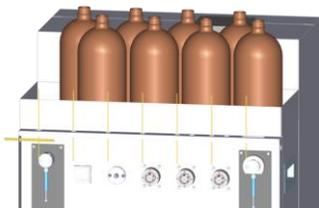
- ・ 食品
- ・ その他

## 【分析例】

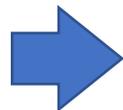
- ・ コーヒー中のカフェイン
- ・ 食品中の保存料 など



オペレーターの作業はたったこれだけ！！



①溶媒、固相、チップをセット



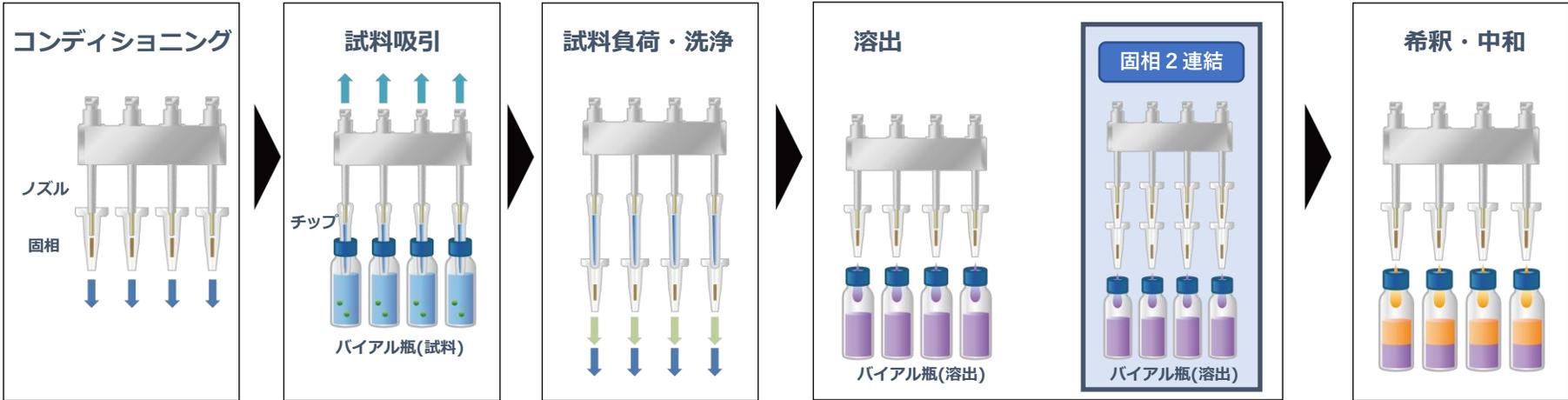
②固相、チップ、バイアル瓶(試料・溶出)をセット



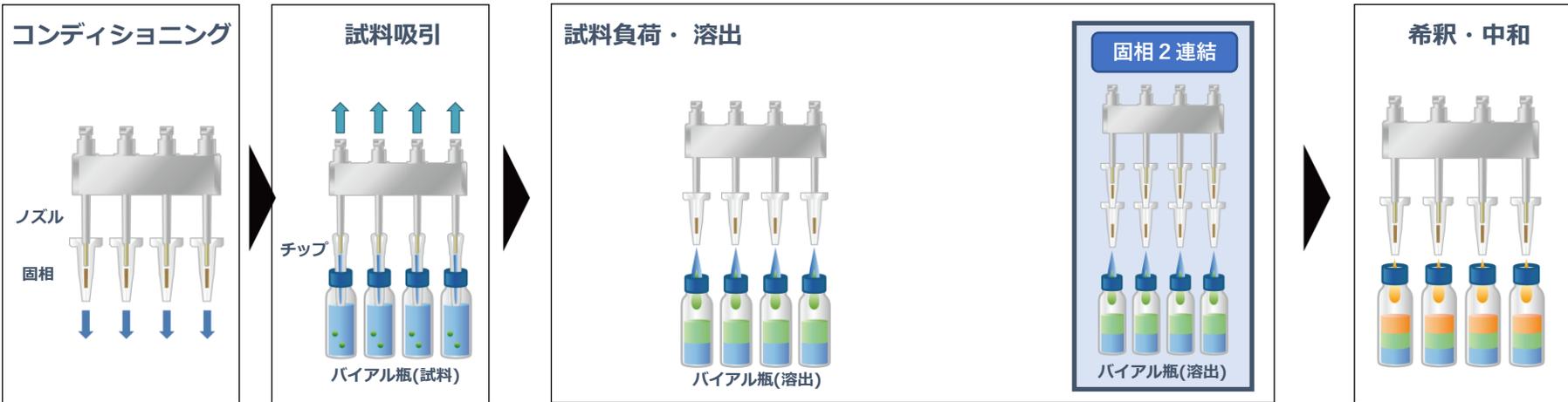
④ソフトからシーケンスをスタート

# ST-R100の概要

【保持モード】 目的成分を固相に保持、夾雑成分を除去



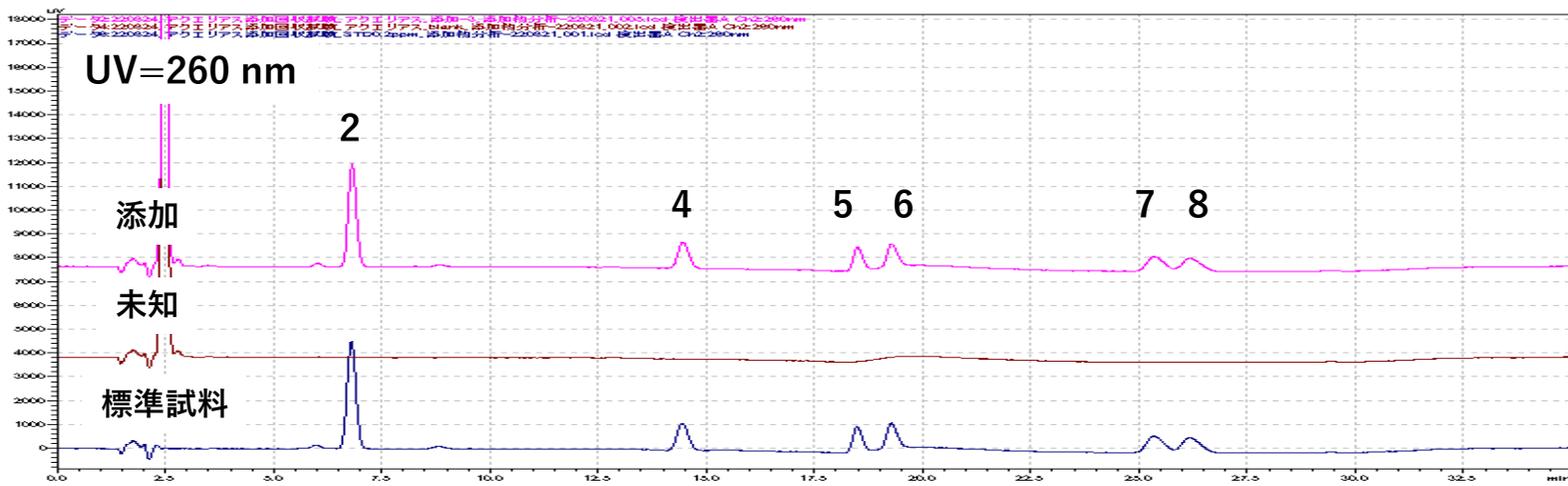
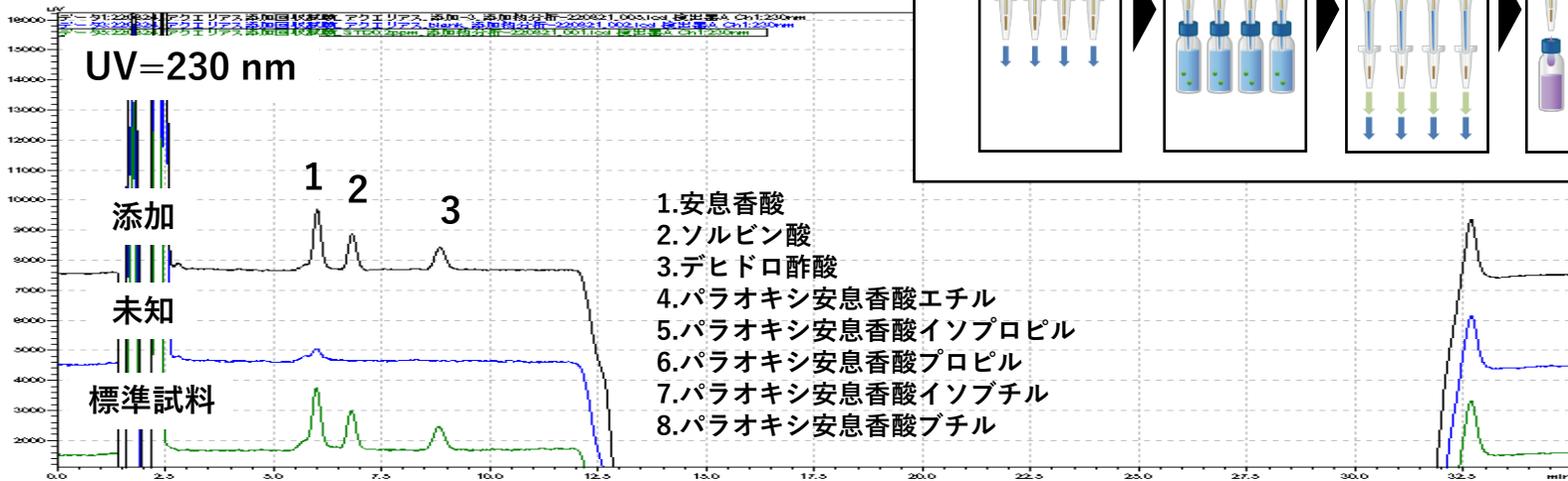
【スルーモード】 夾雑成分を保持、目的成分をスルー



# 保持モードでの分析例

ST-R100 約20分/8検体

ST-R100で前処理したスポーツドリンクにおける食品添加物(保存料)のHPLCクロマトグラム



# ST-R100のメリット

- タッチパネルによる直感的な簡単操作
- 4検体同時処理によるハイスループット処理
- 試料分取チップはサンプル毎に使い捨て
- 分析内容に応じて保持モード、スルーモードの簡単設定
- 溶出液は直接バイアルへ(移し替え不要)
- カスタムモードによる動作設定
- 簡単な日常メンテナンス

# 本日の内容

1. はじめに
2. オフライン自動固相抽出装置
3. **オンライン固相抽出(SPE)システム**

# オンライン固相抽出(SPE)システムとは？

前処理（固相抽出）から測定までを

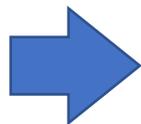
**完全自動化**

したシステムです。

オペレーターの作業はたったこれだけ！！



①溶媒と固相カートリッジをセット



②サンプルの入ったバイアルをセット



③測定装置のシーケンスをスタート

# オンラインSPEシステムに共通するメリット

■ 固相抽出から測定までを自動化

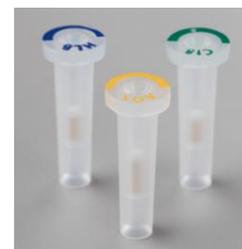
■ 試料の少量採取が可能

■ 溶媒使用量の低減

■ 分析時間の大幅短縮

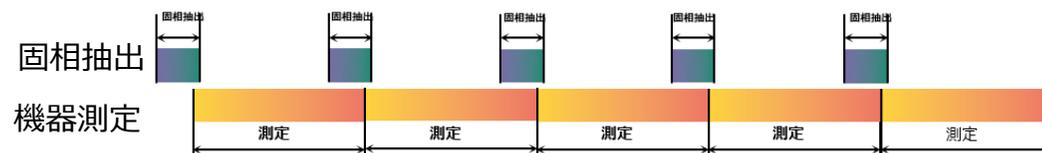
■ 検体数が多くても負担が少ない

充填量の少ない専用固相を使用



オンラインSPEシステム専用固相  
Flash-SPE

固相抽出と機器測定をオーバーラップさせることでさらに効率化！



# (1)オンラインSPE-GCシステム SPL-P100

# SPL-P100の構成

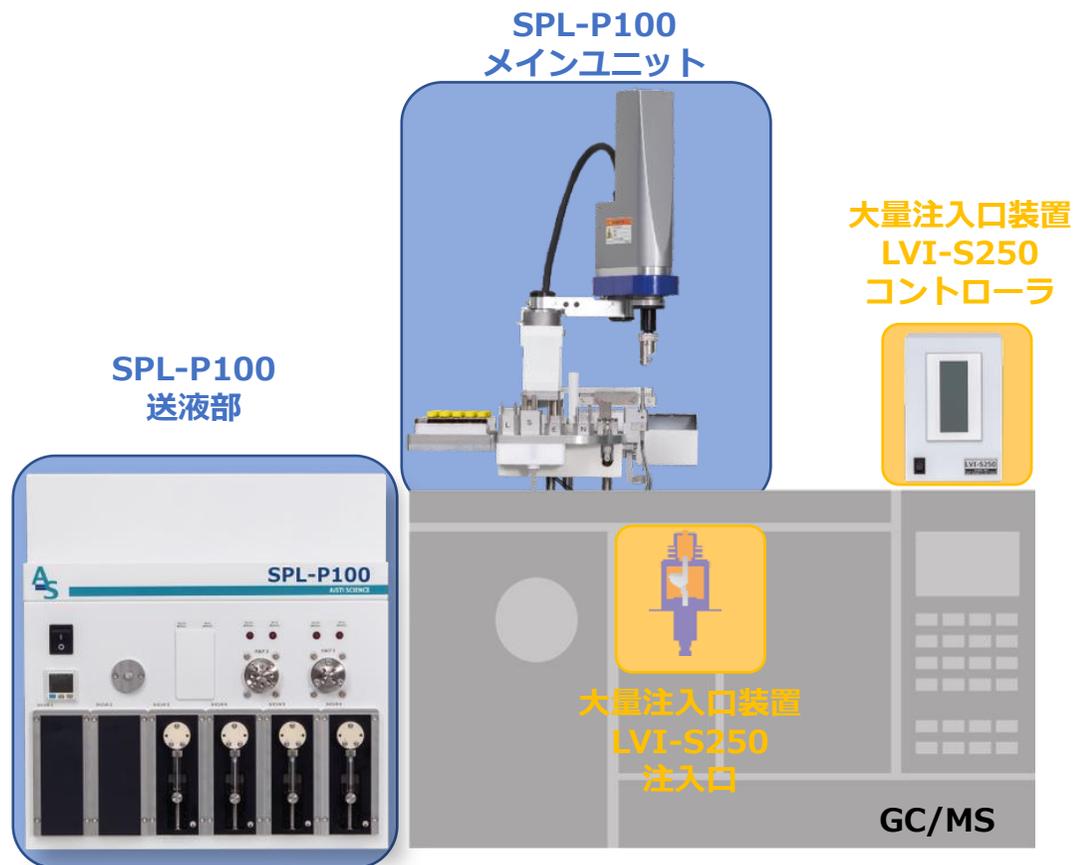
GC/MSの注入口上部に固相抽出装置を搭載し、固相抽出からGC/MS測定までをオンラインで分析できるシステムです。

## 【対象分野】

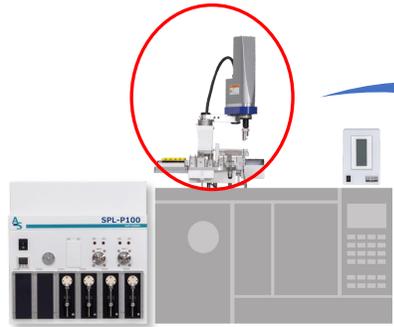
- ・ 水質
- ・ 残留農薬(液体試料)

## 【分析例】

- ・ 農薬
- ・ シマジン・チオベンカルブ
- ・ ノニルフェノール
- ・ フェノール類 など

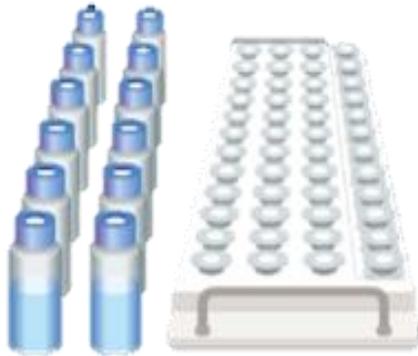


# SPL-P100の概要

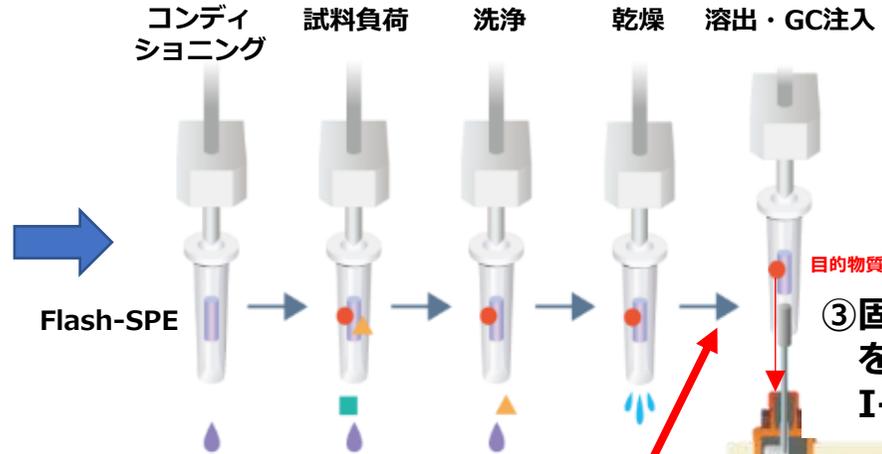


前処理時間 約10分

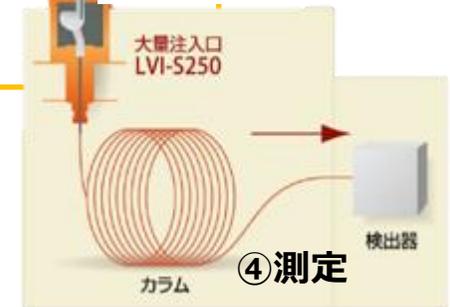
① 試料をバイアルに分注、  
SPL-P100FEにセット



② 固相カートリッジFlash-SPEを用いて固相抽出



③ 固相からの溶出液  
を大量注入装置LV  
I-S250に全量注入

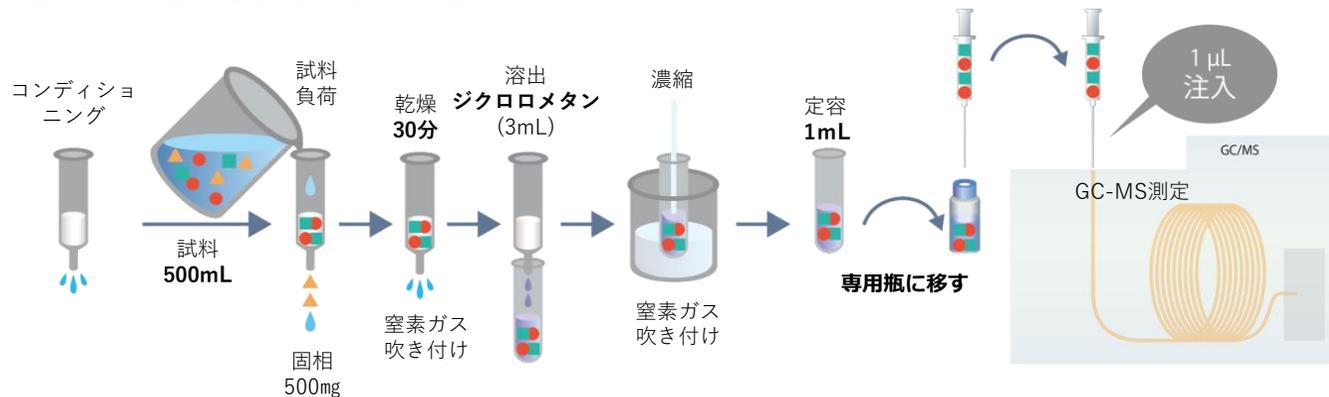


## SPL-P100のメリット

- 誘導体化が可能  
分析例：フェノール類

# 従来法との比較 例)水中農薬分析

## 【従来法による固相抽出】



前処理時間  
約120分

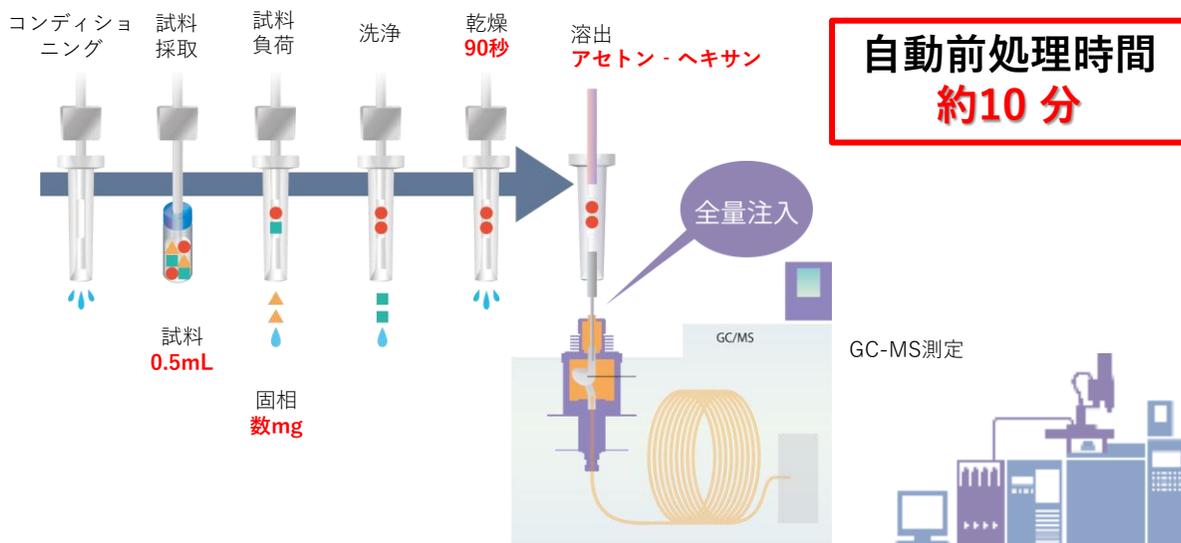
試料(500 mL)を  
 500倍濃縮(1 mL)  
 そのうち1 μLを注入  
 試料量：0.5 mL相当

500mLの1/1000しか  
注入しない!

同じ感度

試料(0.5 mL)を全量注入  
 試料量：0.5 mL相当

## 【オンラインSPE-GC SPL-P100による固相抽出】



自動前処理時間  
約10分

# (2)オンラインSPE-GCシステム SPL-M100

# SPL-M100の構成

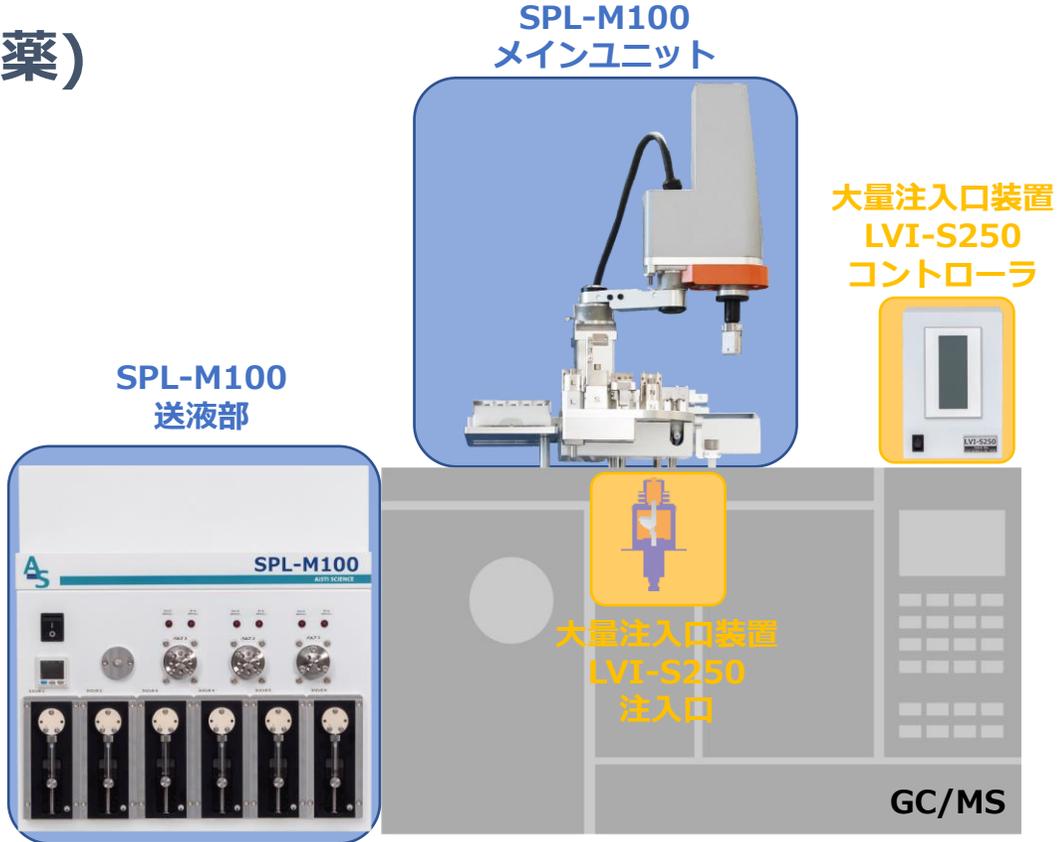
基本構成はSPL-P100と同じです。固相抽出部で「固相誘導体化」を行いGC/MSで測定します。

**【対象分野】**

- ・メタボロミクス（食品・医薬）

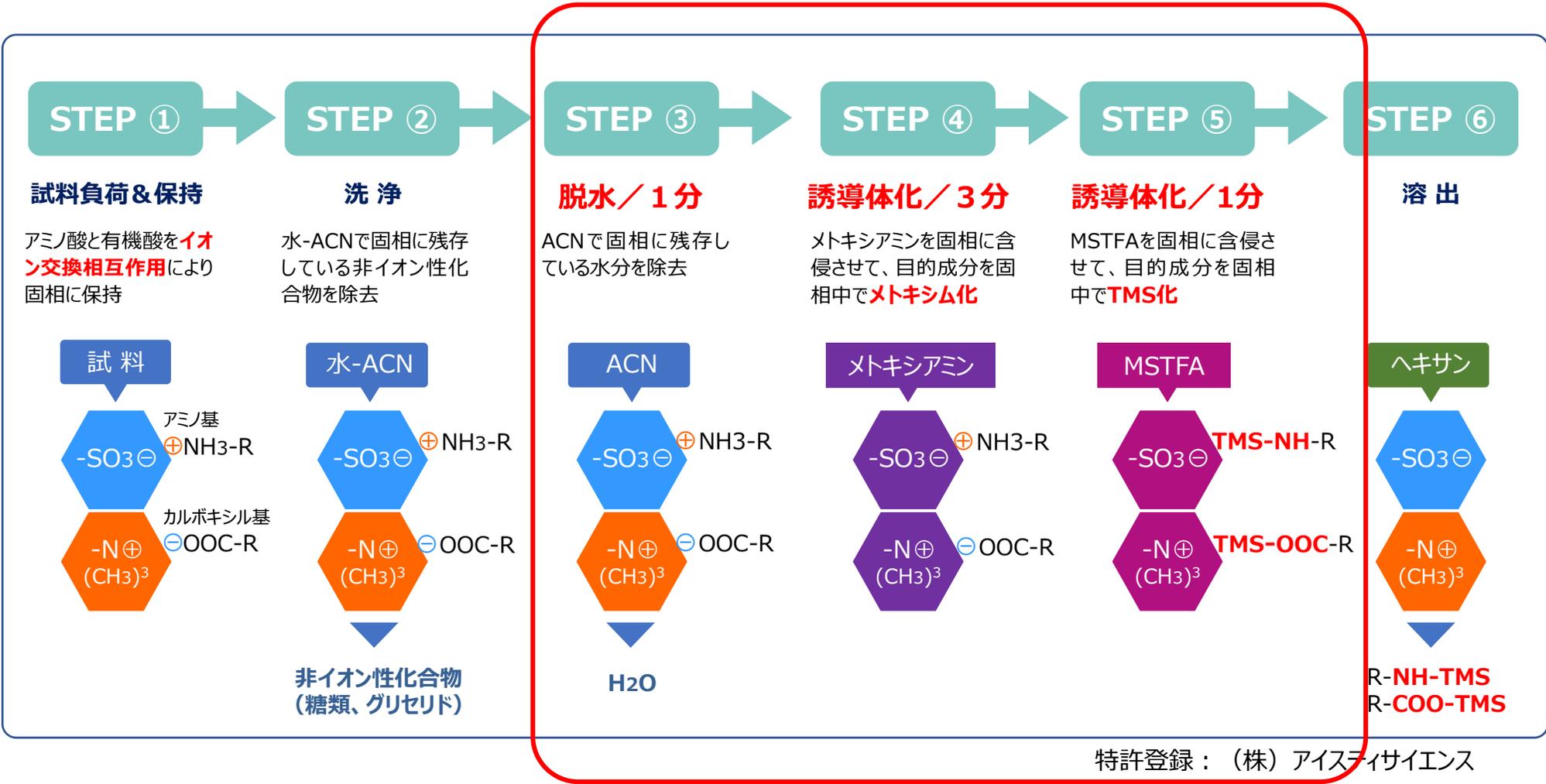
**【分析例】**

- ・アミノ酸
- ・有機酸
- ・糖類
- ・短鎖脂肪酸
- ・核酸塩基
- ・胆汁酸
- ・**機能性成分** など



# 固相誘導体化法：例)アミノ酸/有機酸

## 脱水と誘導体化の時間短縮

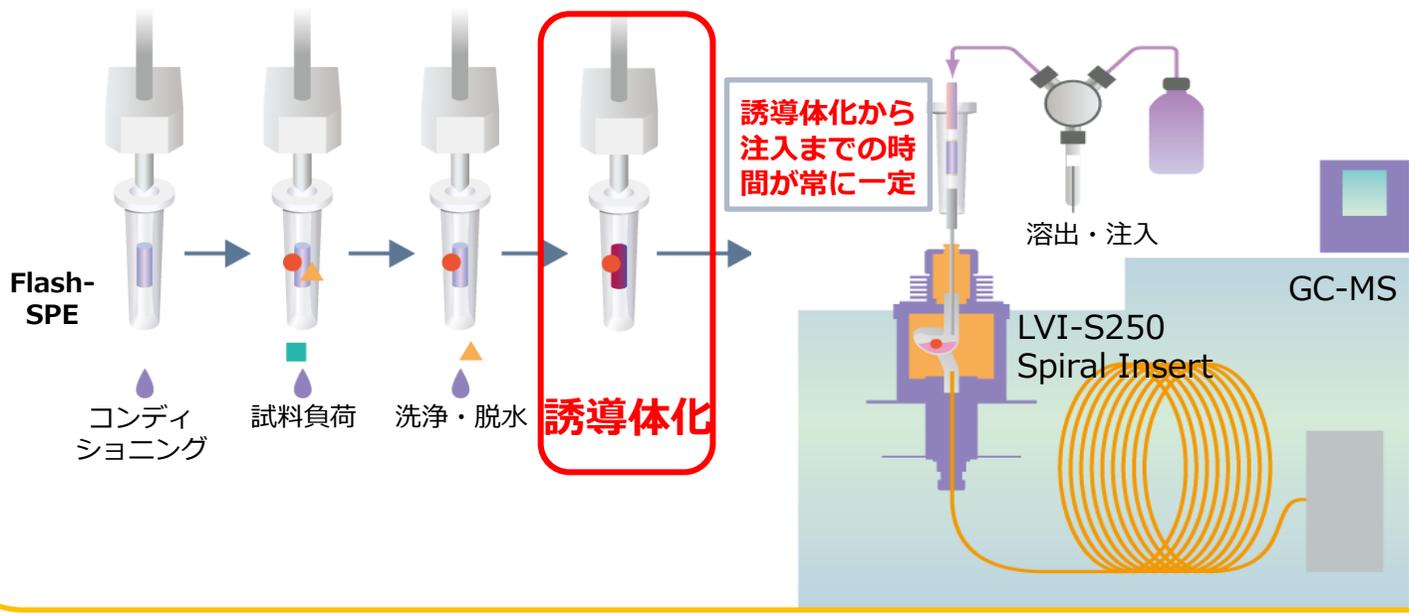


# SPL-M100の概要



固相コンディショニング → 試料負荷 → **固相誘導体化** → 溶出液をGCに注入

自動前処理時間 (精製・脱水・誘導体化): **15~25 min**



誘導体化からGC注入時間がサンプル毎に一定 ➡ **定量値の偏りやばらつきが改善!**

# SPL-M100のメリット

## ■ 固相誘導体化による分析時間の大幅短縮

例)約20時間→約**15分**

脱水17時間→約1分、誘導体化3時間→数分

## ■ 誘導体化からGC注入までの時間がサンプル毎に一定

## ■ 溶媒使用量の低減、抽出時のクロロホルム不使用

## ■ 固相抽出による精製効果UP

## ■ GC/MS測定によるメリットの活用

- ・ アミノ酸、有機酸、糖の一斉分析可
- ・ 高分離
- ・ ライブラリの活用

# **(3)オンラインSPE-GCシステム SPL-P100FE/M100FE**

# SPL-P100FE/M100FEの構成

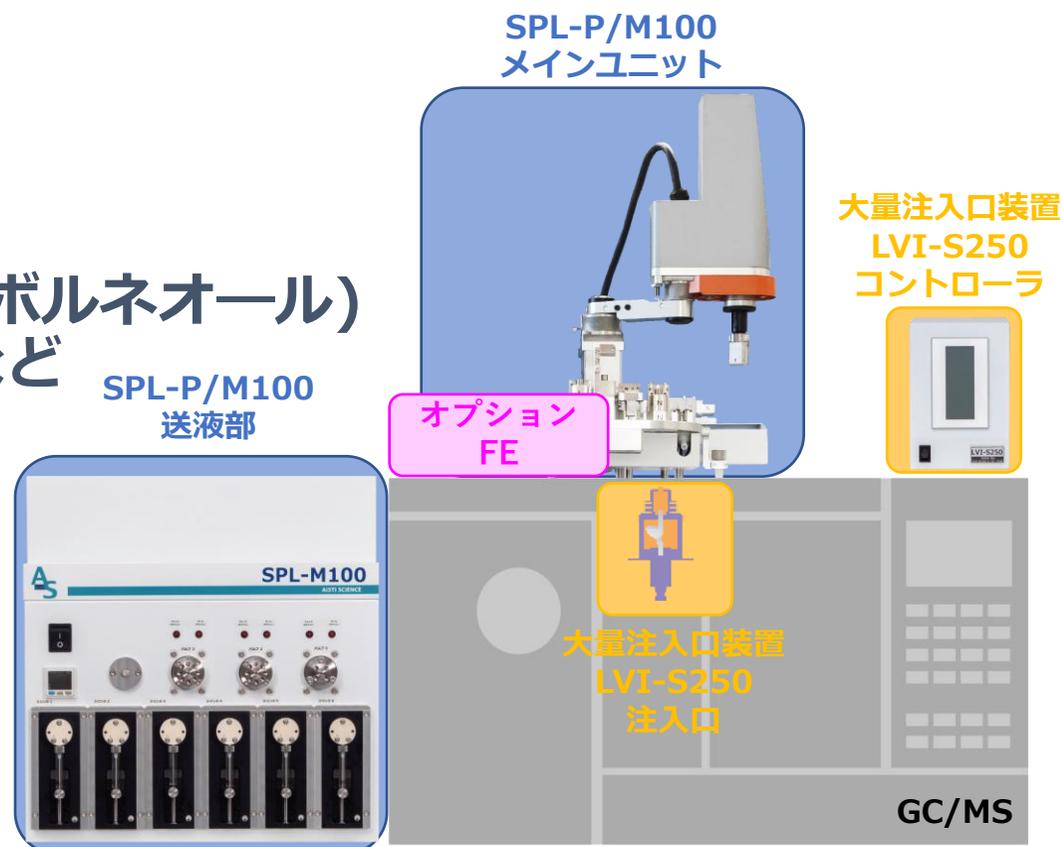
基本構成はSPL-P100と同じです。固相抽出部にオプション「FE」を追加します。このオプションはSPL-P100とSPL-M100のどちらにも設置可能です。

## 【対象分野】

- ・ 水質
- ・ 食品

## 【分析例】

- ・ カビ臭原因物質  
(ジェオスミン・2-メチルイソボルネオール)
- ・ 食品中に含まれる揮発成分 など



# SPL-M100のオプションFEとは？

気相を測定するための  
SPL-P100/M100のオプション装置です。

におい分析の新手法

## 固相捕集-溶媒溶出法 (FE法)

バイアル中の気相を固相カートリッジに吸引し

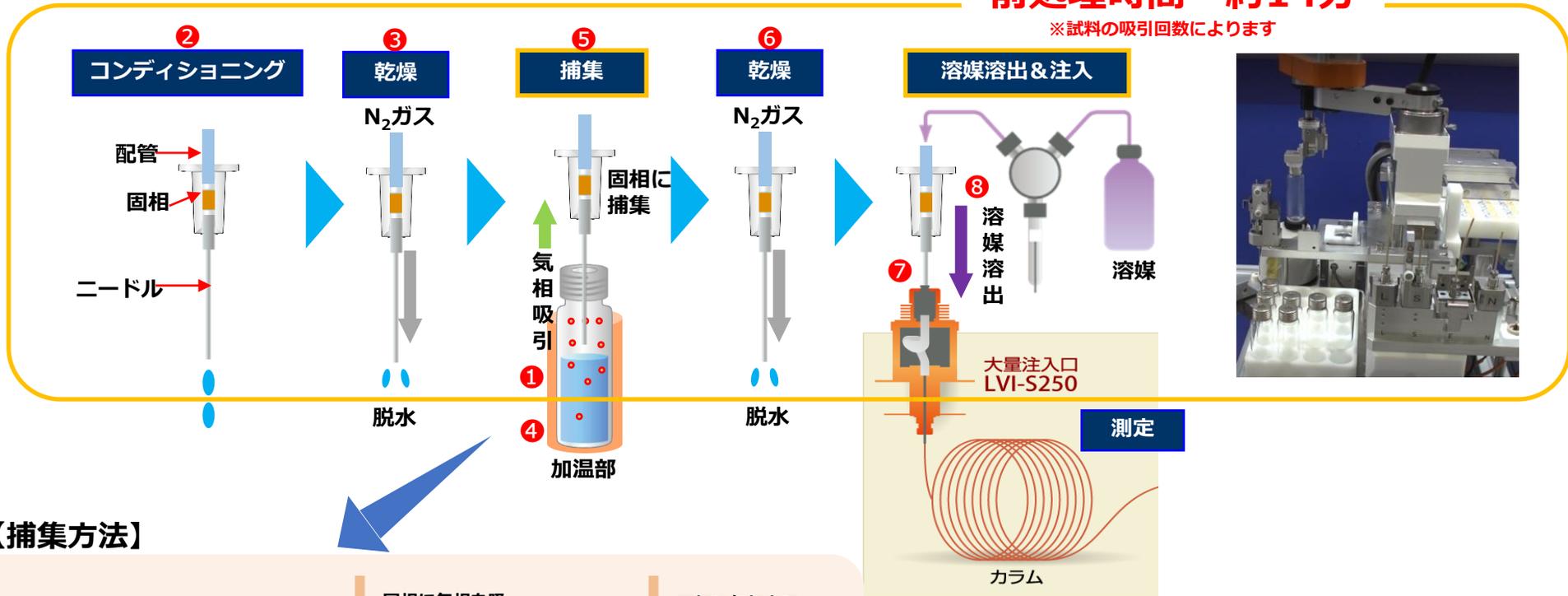
目的物質を**固相に吸着させ溶媒で溶出し**

溶出液を直接GCへ注入する方法です。

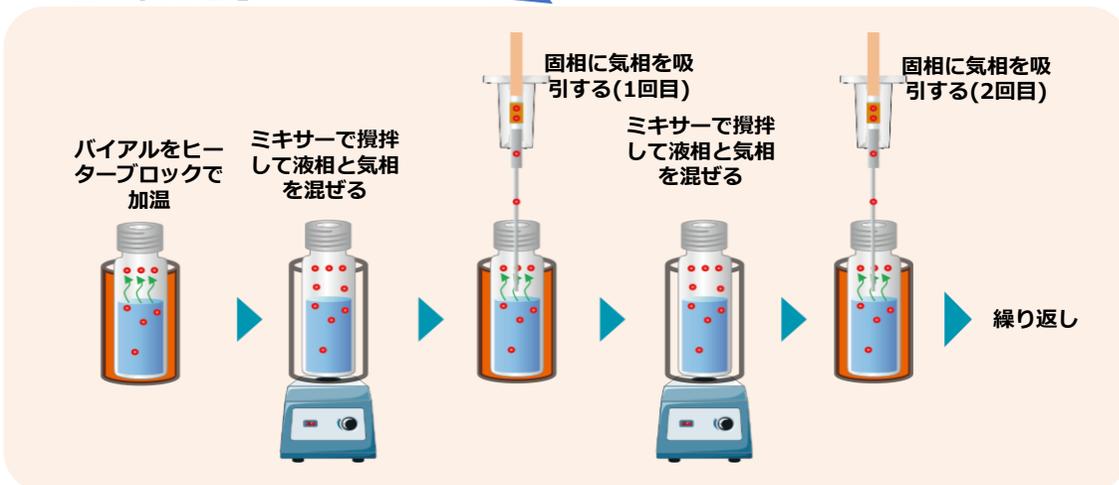
# SPL-P100FE/M100FEの概要

前処理時間 約14分

※試料の吸引回数によります



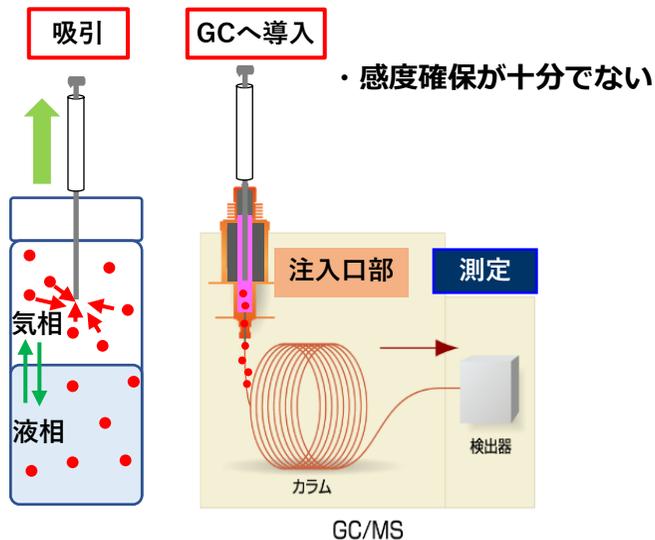
## 【捕集方法】



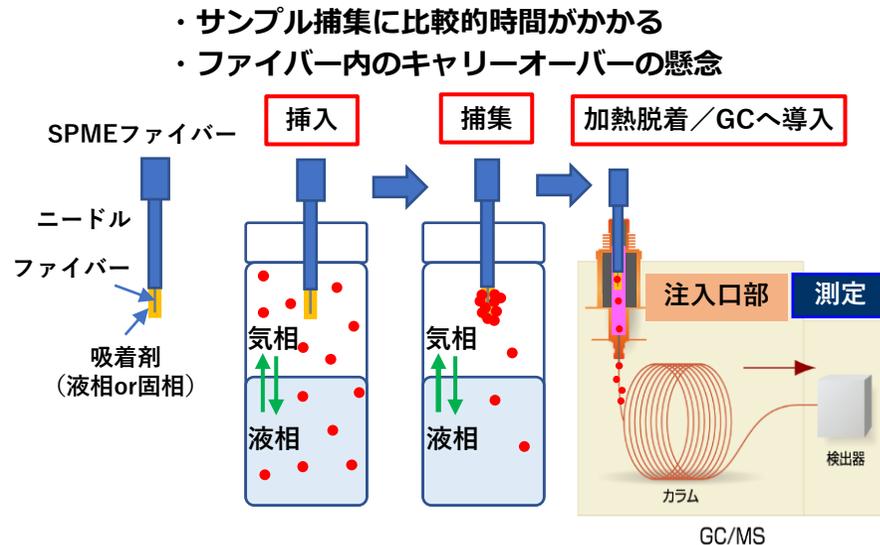
- ① 試料を一定時間加温 (50℃)
- ② 固相を溶媒でコンディショニング
- ③ 窒素ガスで固相を乾燥
- ④ 試料を一定時間攪拌
- ⑤ 試料の気相を固相に一定量吸引
- ⑥ 窒素ガスで固相を乾燥
- ⑦ 注入口へニードルを挿入
- ⑧ 目的物質を溶媒で固相から溶出させながらGCへ全量注入

# SPL-P100FE/M100FE 他法との比較

## 【静的ヘッドスペース】

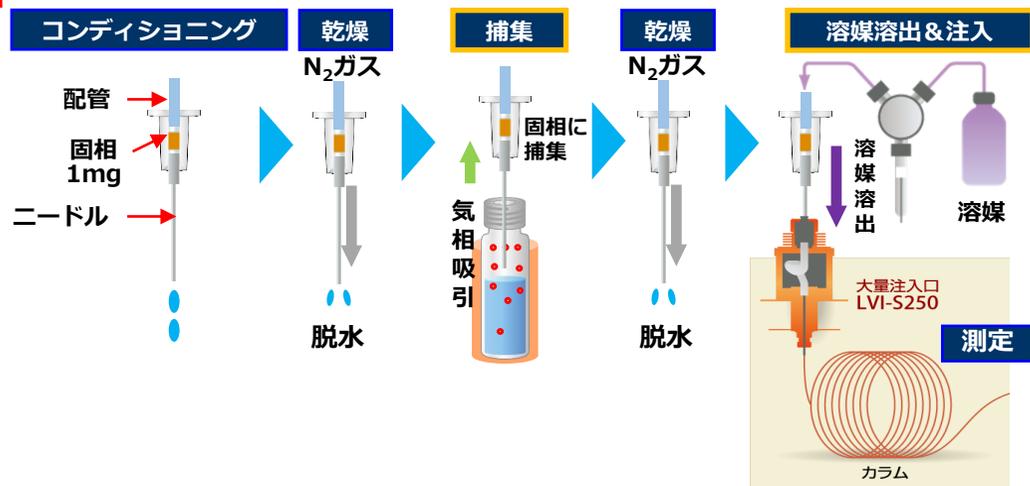


## 【SPME】



## 【固相捕集・溶媒溶出法 (FE法)】

- ・固相カートリッジの通気時間が短い
- ・固相に複数回吸着が可能
- ・固相カートリッジは使い捨て



# SPL-P100FE/M100FEのメリット

- 固相カートリッジへの気相通気による素早い吸着  
→複数回の吸着が可能
- 固相カートリッジはサンプル毎に使い捨て  
→キャリーオーバーや加熱脱着不足の回避
- 固相乾燥工程による気相中の水分の影響を抑制
- 溶媒溶出により固相から確実に目的物質を溶出  
→熱分解の成分にも対応可
- 溶出液全量注入による高感度分析
- 誘導体化が可能

# **(4)オンラインSPE-LCシステム SPL-W100**

# SPL-W100の構成

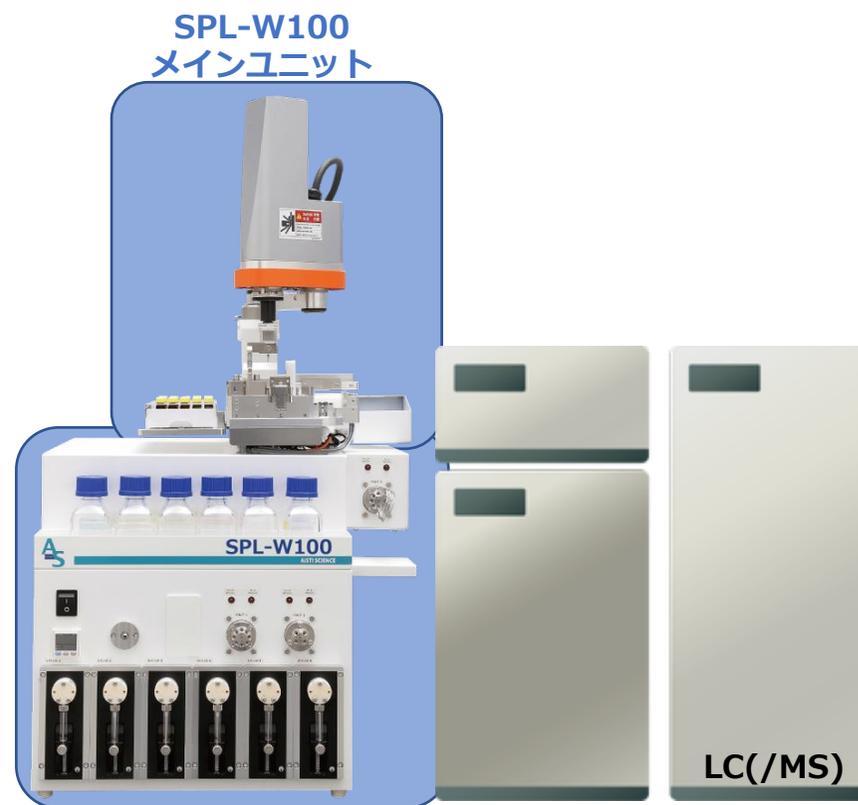
固相抽出からLC(/MS)測定までをオンラインで分析できるシステムです。

## 【対象分野】

- ・ 水質
- ・ 医薬
- ・ 食品

## 【分析例】

- ・ 河川水中ネオニコチノイド農薬
- ・ 河川水中PFOA
- ・ 尿中のカフェイン
- ・ 食品中農薬 など

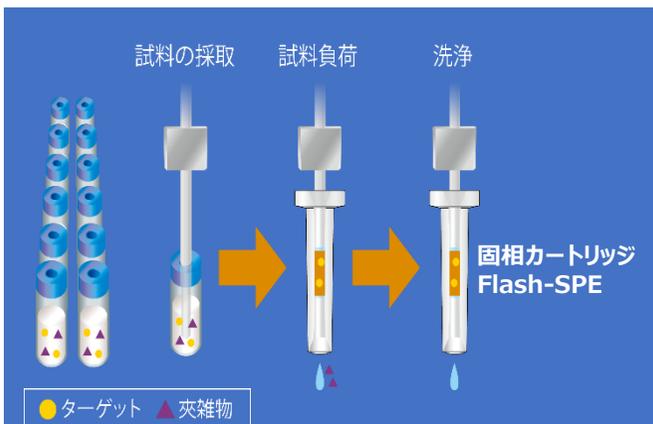


# SPL-W100の概要

前処理時間 約6分

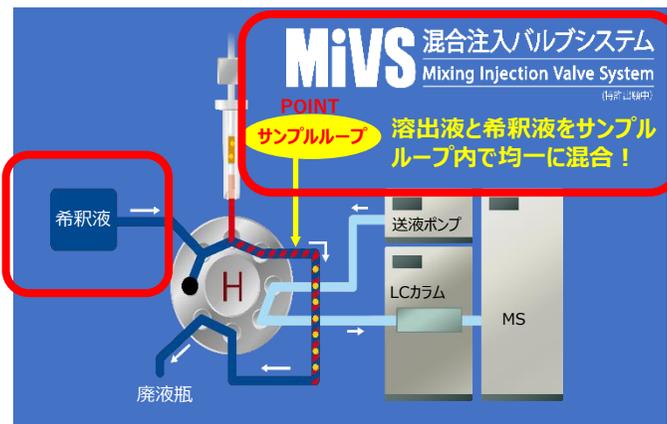
STEP 1  
試料採取・負荷

固相抽出（精製）



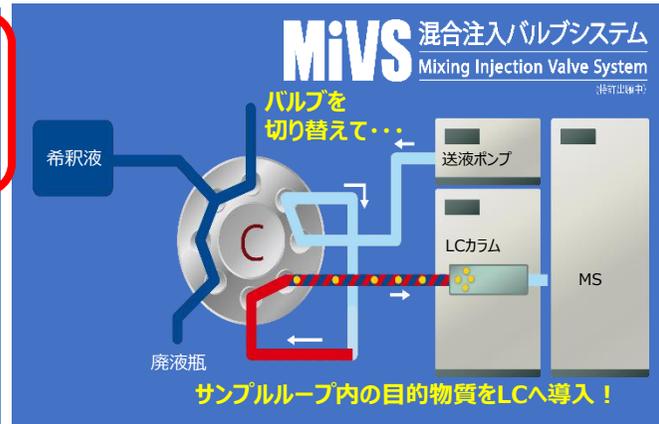
STEP 2  
溶出 & 希釈

溶出液をバルブ内で水と混合し希釈



STEP 3  
LCへ導入

バルブを切替えLCカラムへ導入



## SPL-W100メリット

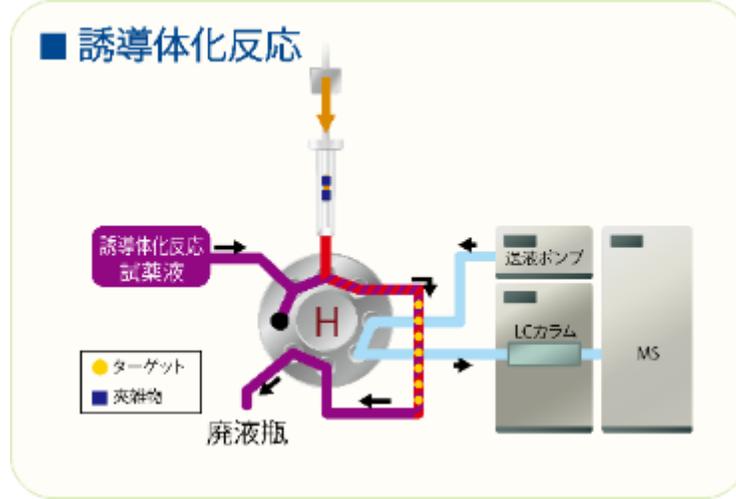
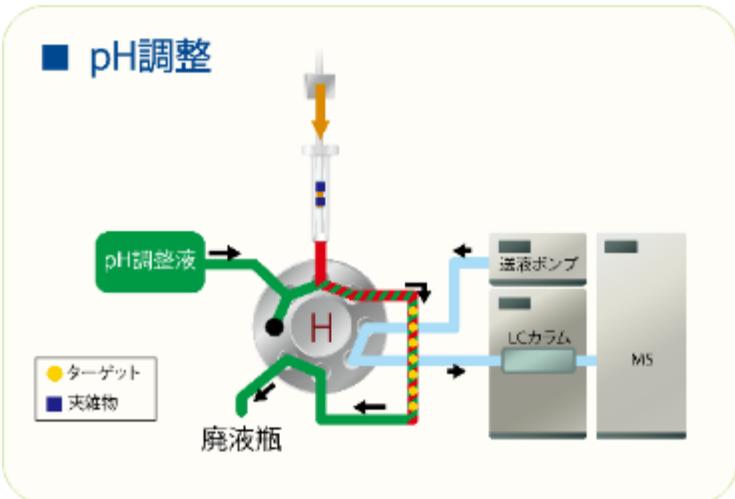
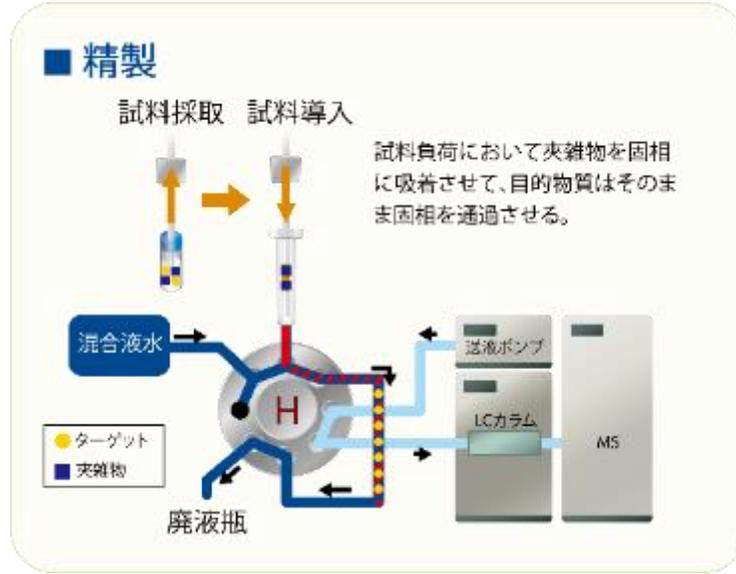
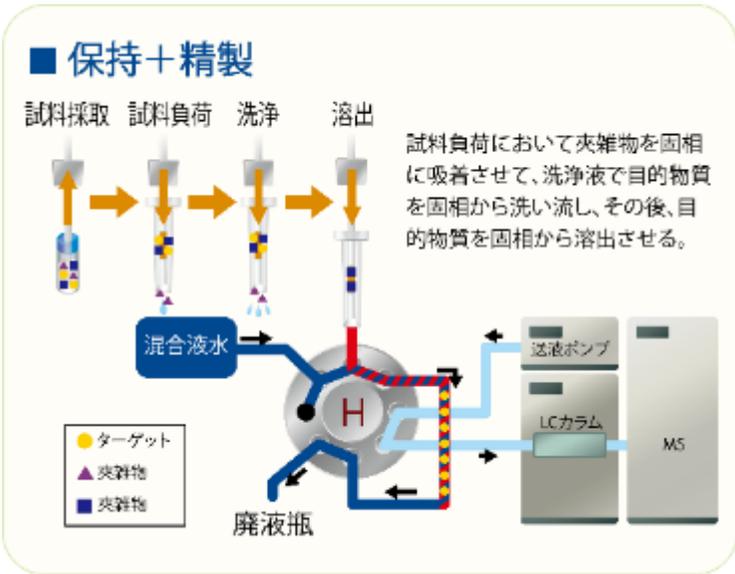
### ■ 混合注入バルブシステム【MiVS】の使用

- ・溶出液の溶媒比を下げてピーク形状をシャープに
- ・使用する溶液により多様な分析に活用

### ■ 固相カートリッジはインジェクションの都度使い捨て

- ・オンラインでの固相リサイクル分析の課題だったキャリーオーバーを回避
- ・都度洗浄も不要

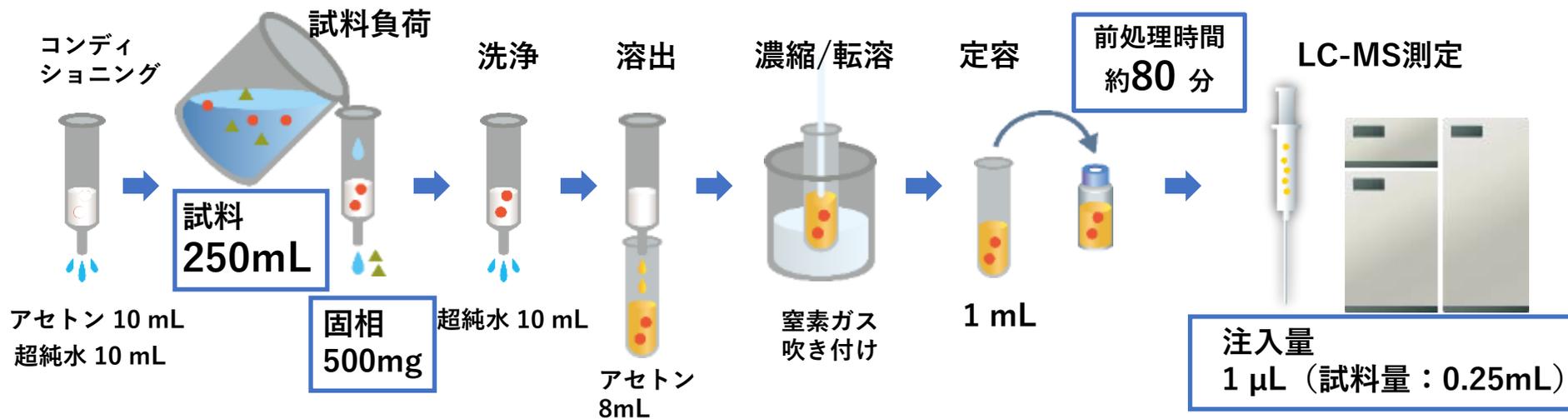
# MiVSの活用方法



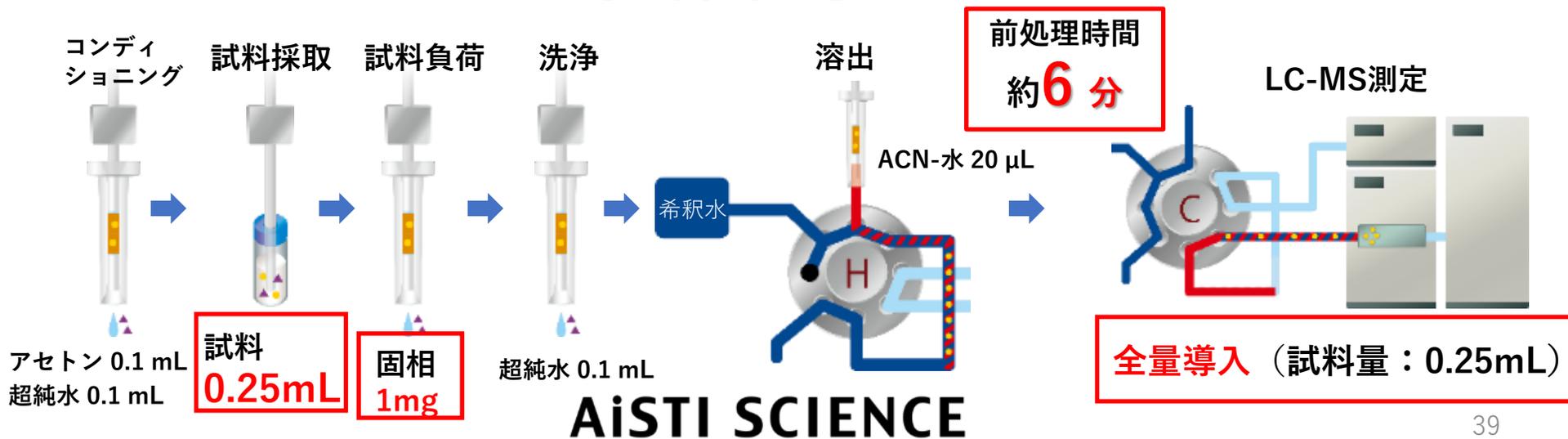
# 従来法との比較

# 例)ネオニコチノイド分析

## 【従来法による固相抽出】



## 【オンラインSPE-LC SPL-W100による固相抽出】



# **(5)オンラインSPE-GCシステム SPL-X100**

# SPL-X100の構成

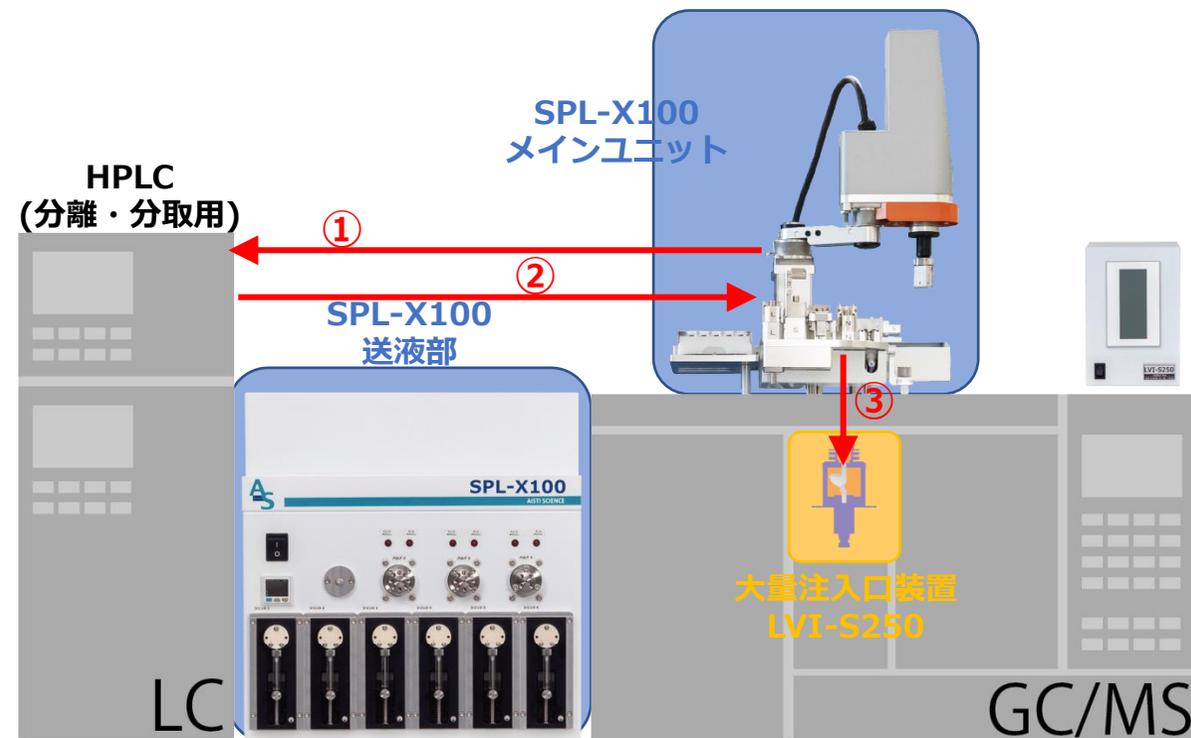
構成にHPLCを加えることで**分離・分取**を行うことができます。  
 固相抽出→HPLCによる分離・分取→固相抽出(水分除去)→GCMS測定という  
 流れになります。

## 【対象分野】

- ・ 夾雑物が多い試料中の単成分または数成分のターゲット分析

## 【分析例】

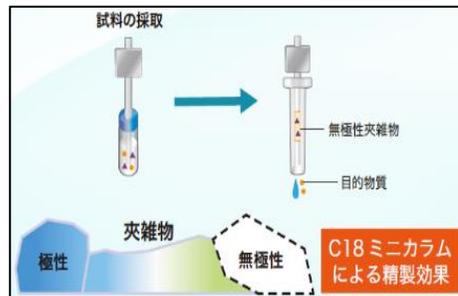
- ・ 青果物中の農薬分析  
(クロロタロニル等)



# SPL-X100の概要

## 固相抽出による精製

1<sup>st</sup> step SPE

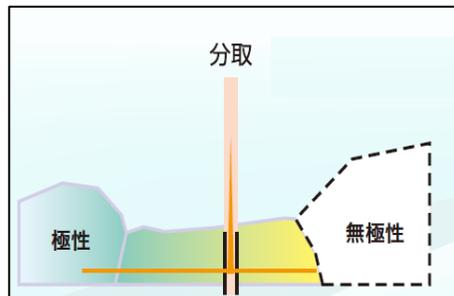


固相カートリッジによる精製  
(LCカラムに吸着する低極性成分の除去)

LCカラムにダメージを与えるような夾雑物を予め固相で除去します。また固相で濃縮することで高感度分析が可能になります。

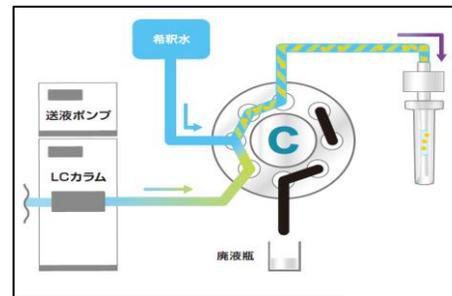
## LCによる分離・分取

2<sup>nd</sup> step LC



逆相HPLCで目的物質の極性付近の画分を分取  
(LCカラムによる精製)

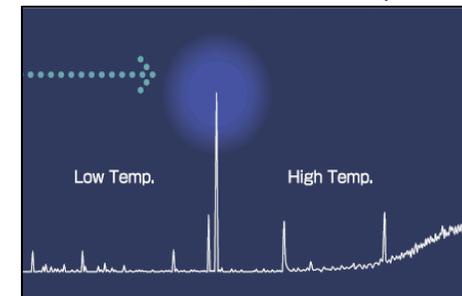
3<sup>rd</sup> step SPE



LCで精製した試料を固相へ保持し、乾燥させる  
(水を除去する)

## GC/MS測定

4<sup>th</sup> step GC/MS



固相溶出液をGC注入、目的物質の定性、定量  
(GCカラムでの沸点差による分離)

逆相HPLCを前処理として使用することで、大きな試料許容量と幅広い範囲の分離機能により選択性の高いクリーンアップを行い、GCでさらに効率的に分離します。

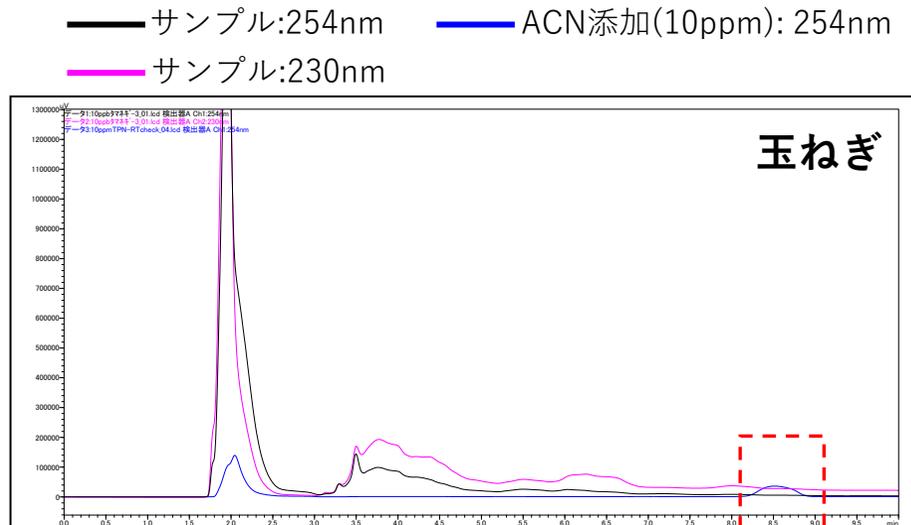
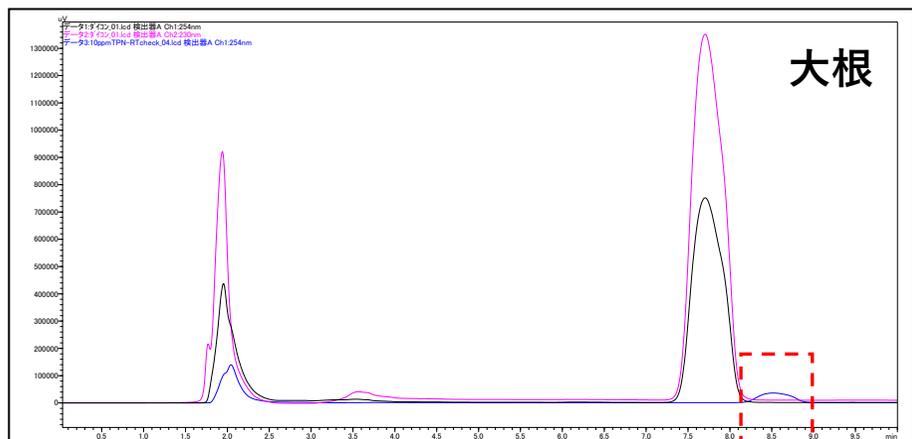
## SPL-X100のメリット

■ 固相精製・LC分離・熱分離の組合せによる選択性向上

# LC分画による精製効果の例

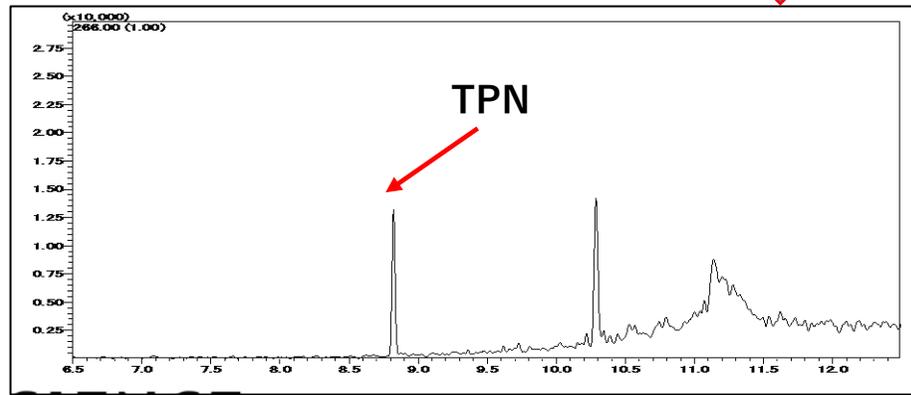
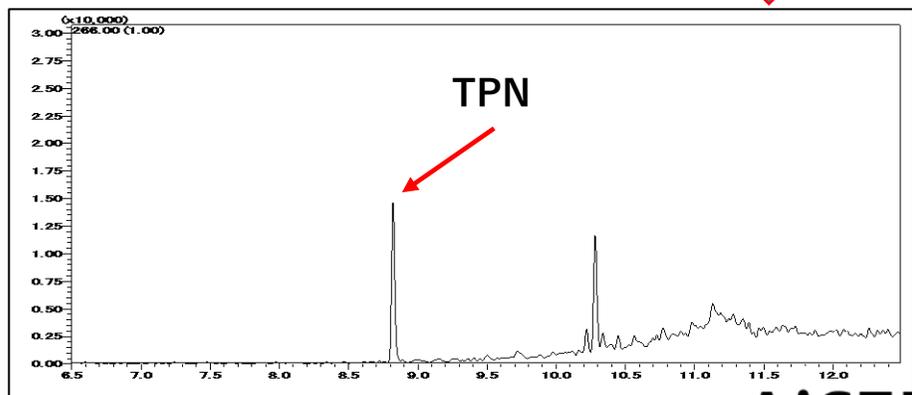
## 青果物におけるクロロタロニル(TPN)の分析

LCクロマトグラム



— サンプル:254nm    — ACN添加(10ppm): 254nm  
— サンプル:230nm

GCクロマトグラム ( $m/z$  266)



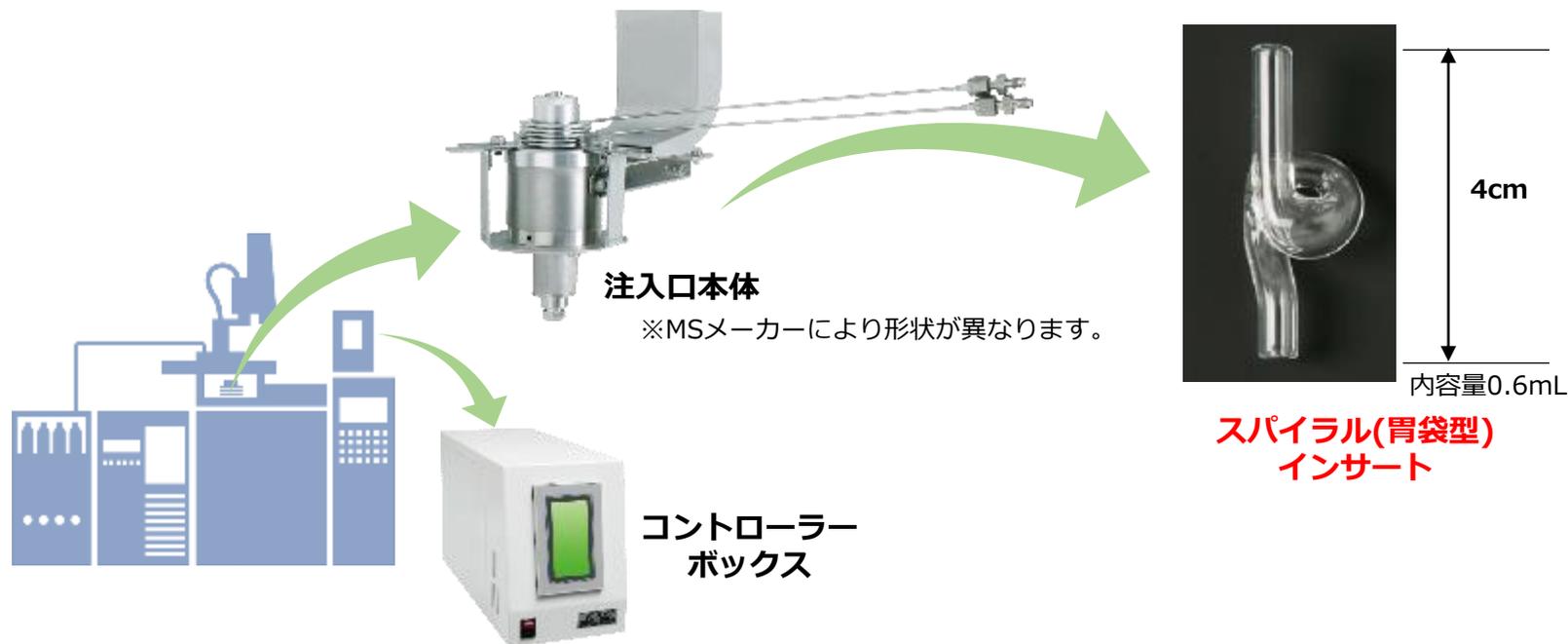
分画部分(RT 8.1-9.1min)

自動化装置ではありませんが・・・

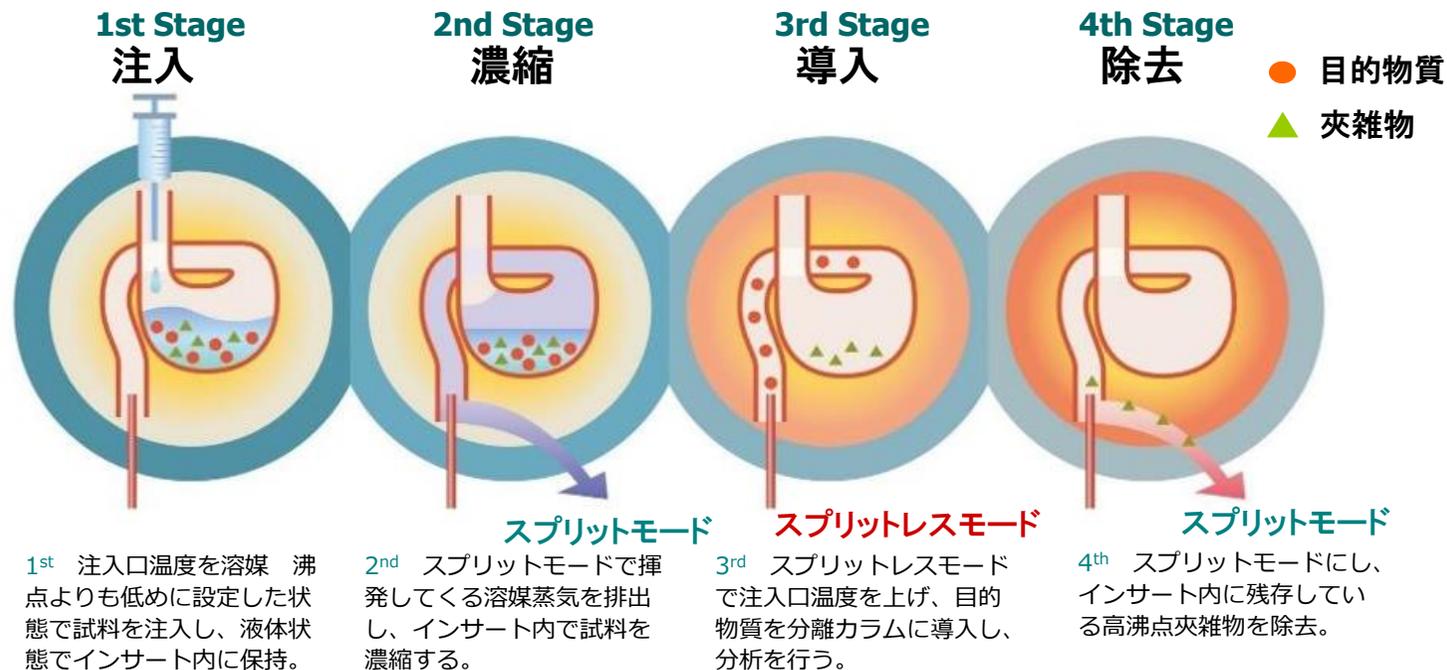
## その他の製品のご紹介

# (1)GC用大量注入口装置 LVI-S250

スパイラル(胃袋)インサートを用いて  
試料をGCに**大量に注入**することができる  
装置です。



# 大量注入法の原理



## LVI-S250のメリット

- 大幅な感度向上による高感度分析
- 前処理における試料の少量化や濃縮操作の省略による迅速化
- 注入時の温度コントロールが可能
- 胃袋型インサートによる注入口内部の汚染防止

# (2)凍結粉砕機 フレステント FST-4000

## 予冷式ドライアイス凍結粉砕法

試料を**ドライアイスとともに粉砕することによりパウダー状にまで細かく粉砕します。**

※凍結粉砕と凍結乾燥は違います。  
凍結粉砕では乾燥しないので試料水分量は基本的に変わりません！

### 凍結粉砕のメリット

- 試料の組成そのままに均一化
- 常温粉砕で難しい試料も可
- 粉砕時の酵素活性の抑制→分析への影響低減



お弁当



鶏もも肉



フレステント FST-4000  
テスト粉砕・貸出しも可能です！！

# ご清聴ありがとうございました！

◆本日の資料はこちらからもご覧いただけます。

<http://www.aisti.co.jp/appli/conference/>

◆製品情報・技術情報を多数公開中！！



◆Webセミナーも好評開催中！！

過去の方はオンデマンド配信でご覧いただけます。

■ 残留農薬分析、環境(水質)分析、製品紹介シリーズなど

【お申込みはこちら】



株式会社アイスティサイエンス  
 TEL : 073-475-0033  
 E-mail : [as@aisti.co.jp](mailto:as@aisti.co.jp)  
 ホームページ : <http://www.aisti.co.jp/>

