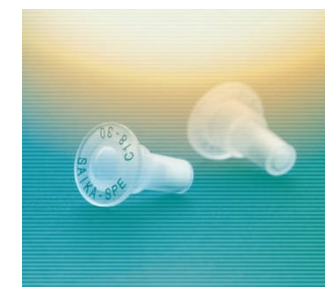




食品中残留農薬迅速一斉分析 STQ法

前処理から機器分析・解析までの トータルソリューションのご提案

株式会社アイスティサイエンス
as@aisti.co.jp



AiSTI SCIENCE

食品中残留農薬分析の迅速一斉分析法「STQ法」

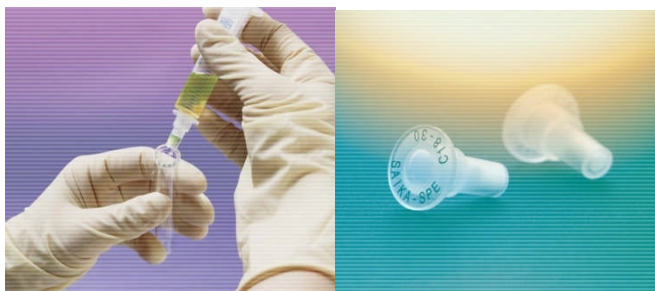
■ 残留農薬迅速一斉分析法『STQ法』とは、

● **STQ法**: Solid Phase Extraction Technique with QuEChERS method

◎抽出操作に「QuEChERS法」を用い効率アップ

◎精製は「固相カートリッジ法」により精製効果をアップ

◎濃縮操作ゼロの一斉分析法



充填量の少ないSAIKA-SPE（20～50mg）を用い、使用溶媒を少量化。



『STQ法』のメリット(詳細)

- QuEChERS法を用いた抽出工程の効率化
 - 抽出時に液液分配(塩析・脱水)を同時に行う
 - 酸性・中性・塩基性農薬の同時抽出
 - 使い捨て容器の使用(ガラス器具の不使用・衛生的)
 - 遠心分離機により多数検体を同時処理
- 固相ミニカラムによる精製
 - 固相ミニカラム精製(分配・分離)により精製効果を高める
 - 使用溶媒の少量化
- 濃縮操作の省略
 - エバポレーター(濃縮操作)の不使用



迅速で精製度の高い前処理法

抽出フロー

◎前処理フロー 抽出（GC&LC法共通）

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)

抽出操作
30分/4検体

アセトニトリル層

分取0.5mL (試料0.5g相当)

GC前処理法へ

分取1mL (試料1g相当)

LC前処理法へ

抽出



① 細切



② フードプロセッサー



③ ホモジナイズ



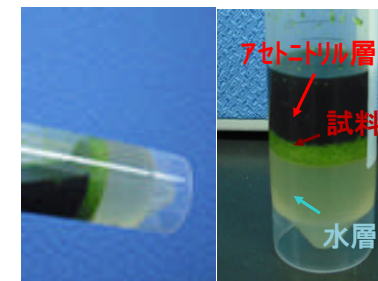
④ 各試薬を計量
スプーン*で添加



⑤ 手で振とう



⑤ 遠心分離



⑥ 遠心分離後

添加試薬計量用

計量スプーン

分析をもっと楽に。

天秤を使って量ると・・・



- 毎回って面倒。
- 手間がかかるなあ。
- あ、多く入れすぎた…

計量スプーンを使用すると。



- 早い！
- 楽ちん！
- 簡単で手間なし！
- 薬包紙がいらない！

QuEChERS法用
4本セット



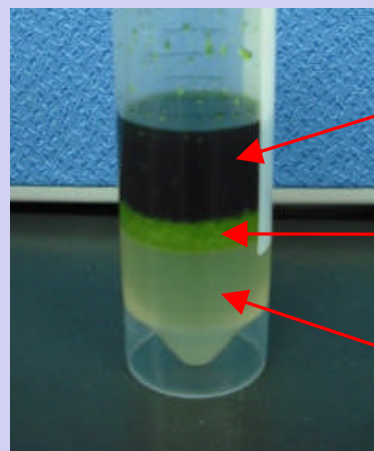
QuEChERS法の抽出工程のメリット

- 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!!



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。

メリットその① 抽出の効率化(通知法との比較)

■通知法 (Ⅰ法、Ⅱ法)

試料 20g

— アセトリル 50mL

ろ過

吸引ろ過

— アセトリル 20mLで洗い込み

定容

— アセトリルで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 (アセトリル/水)

10分静置後、アセトリル層を分取

分析時間
40分

効率化!!

■本法 (QuEChERS法と起橋法を参考)

試料 10g

— アセトリル 10 mL

ろ過

— NaCl 1g, MgSO₄ 4g

— クロロ酸3Na2水和物 1g

— クロロ酸水素2Na1.5水和物 0.5g

撈拌 (手で振とう 1分間)

遠心分離 (3000rpm 5分間)

分析時間
8分

①抽出 ②ろ過 ③塩析 ④脱水 ⑤アセトリル分取
までが10分以内!!

メリットその② 酸性農薬の同時抽出

-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
Ioxynil	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。

メリットその③ 高極性・酸性・中性・塩基性農薬の同時抽出 —クエン酸bufferと無水硫酸Mgの有無比較—

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

n=3, (%)

●高極性農薬

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
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

メリットその③ 高極性、酸性・中性・塩基性農薬の同時抽出 —クエン酸bufferと無水硫酸Mgの有無比較—

n=3, (%)

●酸性農薬

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
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

STQ-GC A法 精製フロー

◎精製操作 10分/4検体

分取 0.5mL (試料 0.5 g 相当)

C18-50mg

— 洗液 アセトニトリル 0.5mL

流出液

— トルエン 0.3mL

GCS-20mg+PSA-30mg

— 洗液 トルエン/アセトニトリル (1/3) 0.6mL

— 1%PEG (300) /アセトニトリル 4μL

定容 (2 mL, トルエン/アセトニトリルで調製)

GC/MS (大量注入20μL : 試料5mg相当)

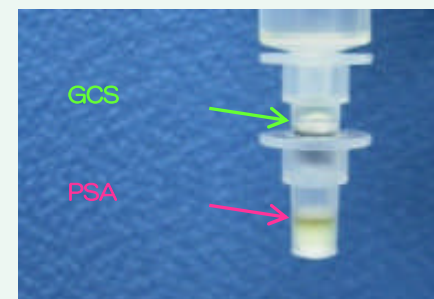
●C18で精製



C18で無～低極性の夾雑物、
高級脂肪酸エステル類を除去。
農薬はスルーさせる。

●GCS+PSAで精製

固相を2連結
GCS上+PSA下



GCSでは色素、PSAでは高級脂肪酸や
色素等を除去し、農薬はスルーさせる。

STQ-GC A法（新法）

◎精製操作 10分/4検体

分取 1mL（試料 1g 相当）

C18-50mg

— 洗液 アセトニトリル 0.3mL

流出液

— トルエン 0.4mL

— MgSO_4 0.2g

GCS-20mg+PSA-30mg

— 洗液 トルエン/アセトニトリル（1/3） 0.4mL

— 1%PEG（300）/アセトニトリル 4uL

定容（2 mL, トルエン/アセトニトリルで調製）

GC/MS（大量注入20uL：試料10mg相当）

●変更理由

① 感度UP

抽出液の分取量 0.5mL→1mL
（試料0.5g相当→1g相当）

② 脱水

アセトニトリル抽出液にごく微量に含まれる水を
 MgSO_4 で脱水することで、
固相ミニカラムでの精製
効果をUPする。

またGC/MS分析での再
現性を確保する。

MgSO_4 0.2g



STQ-GC B法 精製フロー

◎精製操作 20分/4検体

分取 0.5mL (試料 0.5 g 相当)

― 水 0.2mL

C18-50mg : 精製

― 洗液 80%アセトリル/水 1mL

流出液

― 水 2 mL

PLS3-20mg : 保持

流出液

― 20%食塩水 20mL

PLS3-20mg : 再保持

― 吸引乾燥 3分間

PSA-30mgを連結 : 精製

― 溶出 アセトリル/メタノール (3/7) 1mL

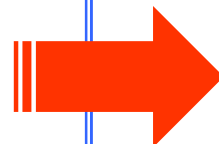
溶出液

― 1%PEG (300) /アセトリル 2uL

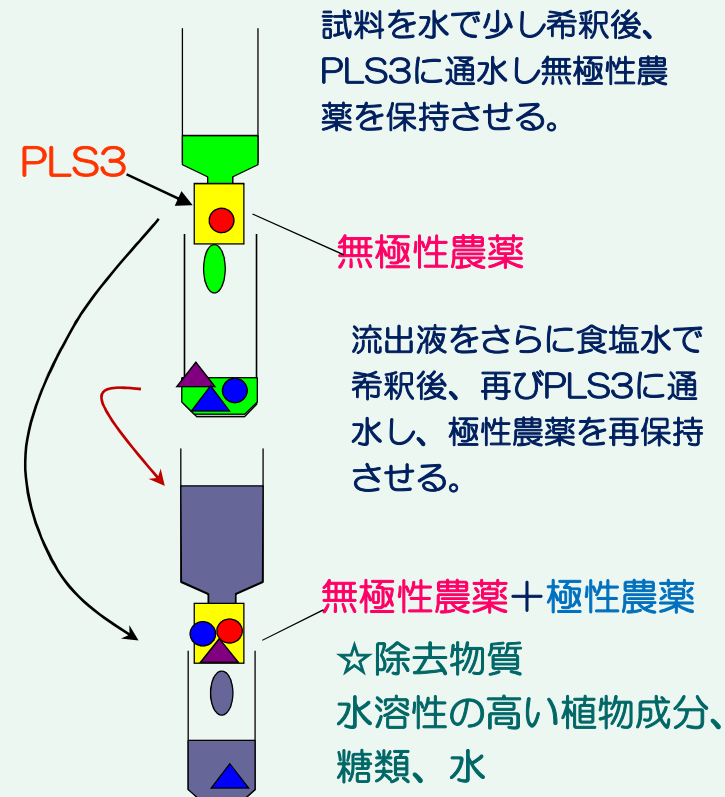
定容 (1 mL, アセトリル/メタノール (3/7) で調製)

GC/MS (大量注入25uL : 試料12.5mg相当)

保持&脱水



●PLS3への農薬の保持



農薬はPLS3にトラップさせ、極性の夾雑物はスルーさせる。



STQ-LC法 精製フロー

◎精製操作 10分/4検体

分取 1mL (試料 1 g 相当)

C18-30mg+PSA-30mg

溶出 0.4% 酢酸含有メタノール
(pH2.5) 1mL
流出液

水 0.5mL

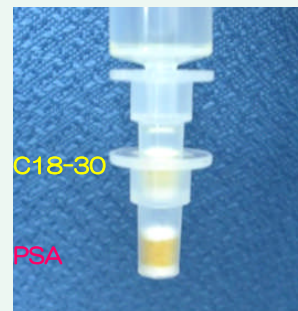
C18-50mg

洗液 80%メタノール 1mL

定容 (4 mL, 水で調製)

LC/MS/MS

●C18+PSAで精製



ルゾ



ほうれん草



じゃがいも

C18で低極性の夾雑物、PSAで脂肪酸や色素等を除去。
PSAにトラップされた酸性農薬は、酢酸メタノールで再溶出する。

●再度C18で精製

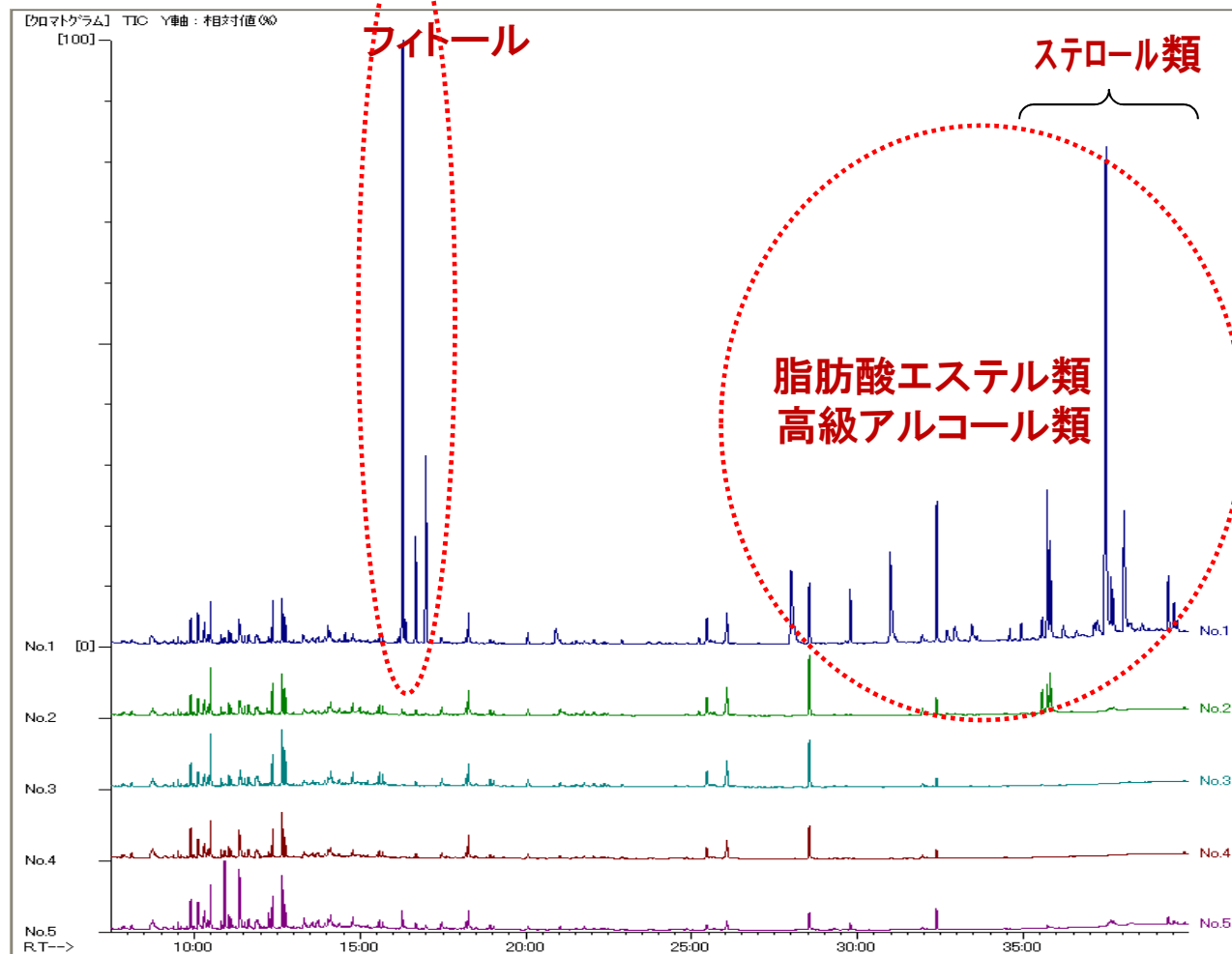


水を加えてC18で再び低極性の夾雑物や緑色素を除去。
農薬はスルーさせる。

- 液々分配や濃縮操作なし！
- LC/MS/MSシステムでそのまま実施可能
- 固相抽出による精製で、MSにおけるマトリックス効果を低減

メリット

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類
- 緑色素を除去。

C18精製無

100%ACN

80%ACN/水

67%ACN/水

50%ACN/水

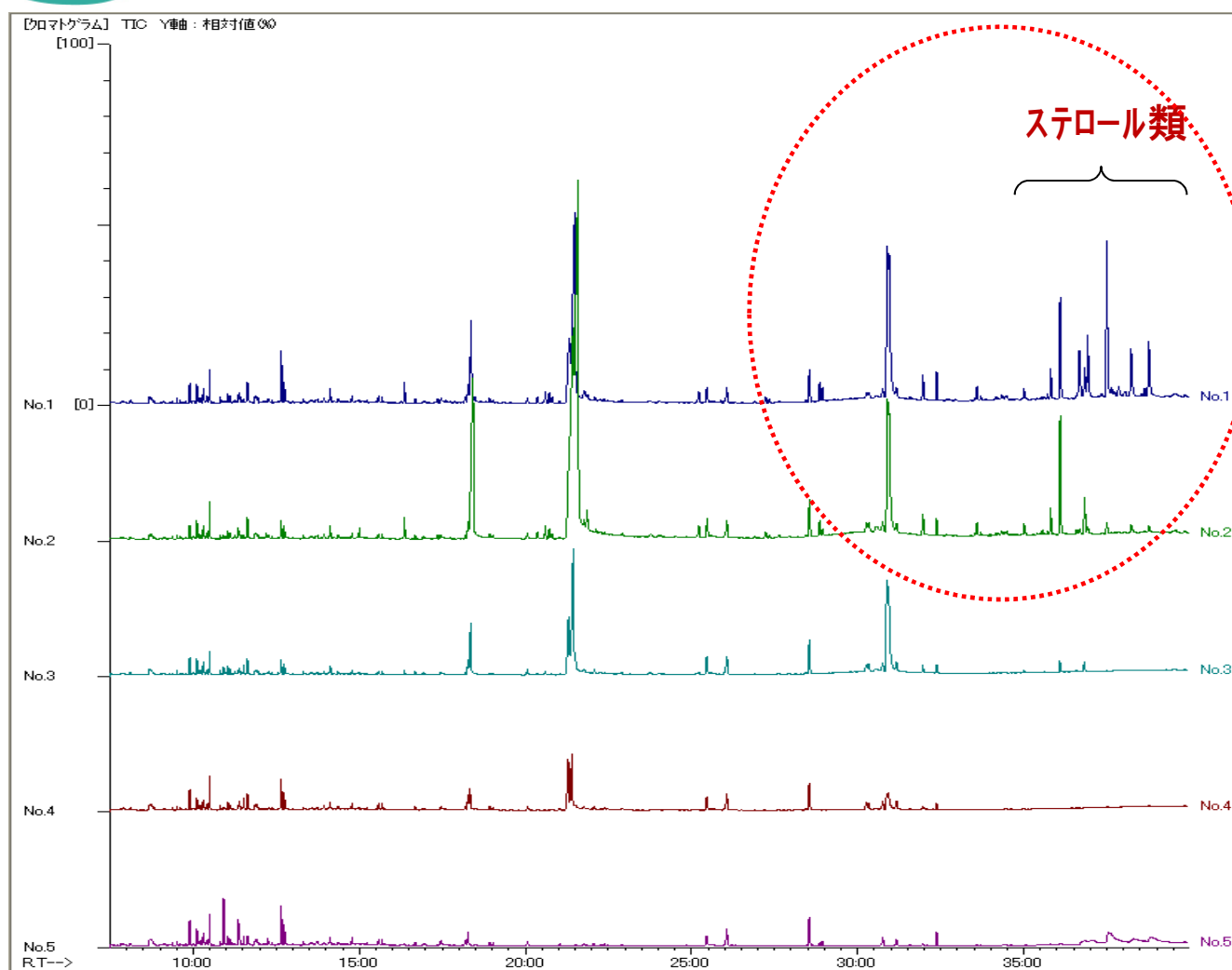
高



低

ACN濃度

C18の精製効果(玄米)



C18精製無

100%ACN

80%ACN/水

67%ACN/水

50%ACN/水

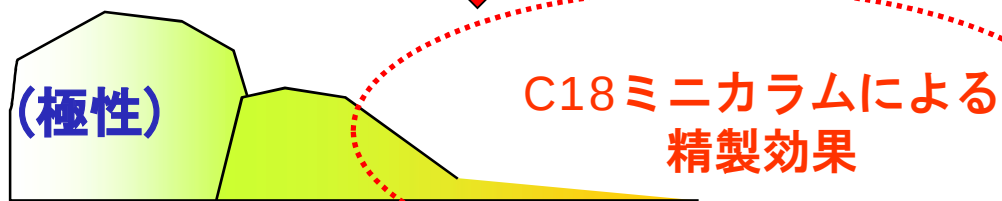
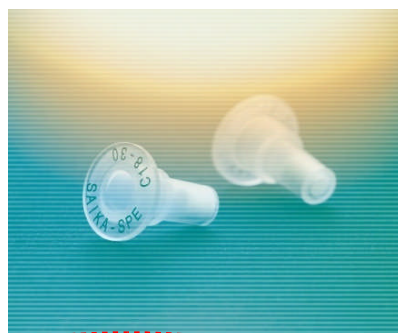
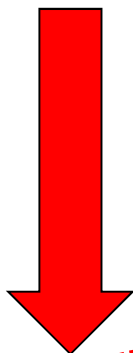
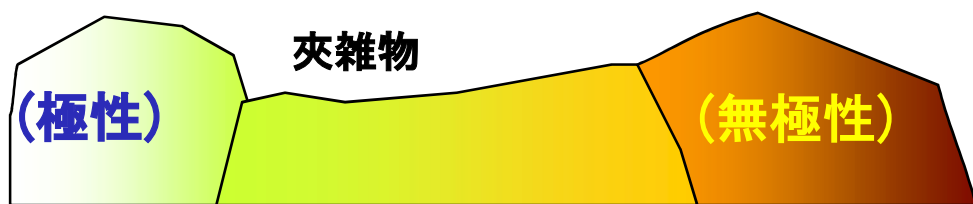
高

ACN濃度

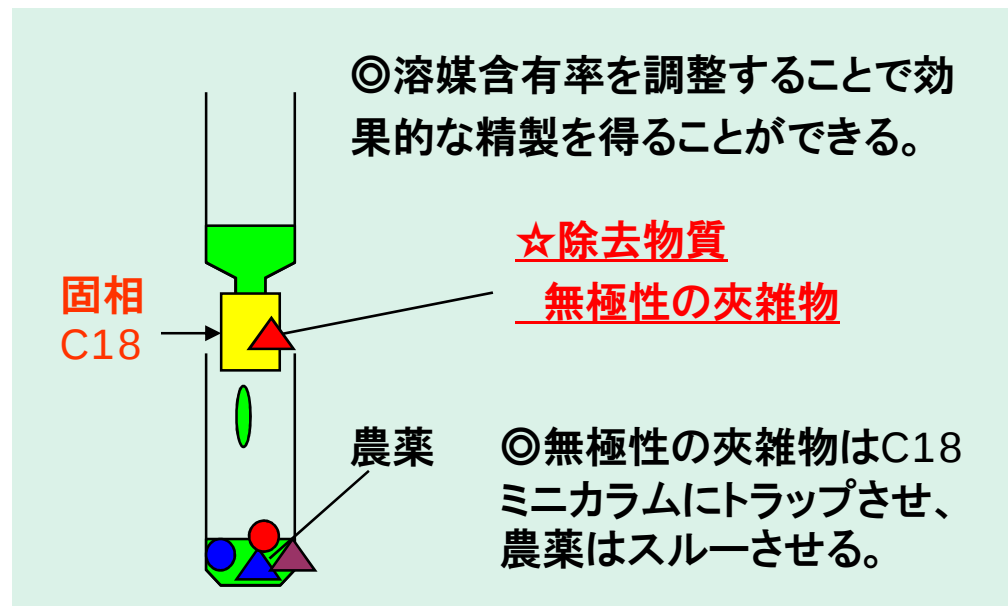
低

LC分析カラム(ODS)への影響

ACN : 水 (5:95) → グラジエント分析 → ACN : 水 (95:5)



C18ミニカラムによる
精製効果



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

対象農薬

ポジティブリスト制 GC/MS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	製品名	農薬数	濃度
農薬混合標準液 22 (アセフェート、メタミドホスは50ppm)	50種	10ppm	農薬混合標準液 44	37種	10ppm
農薬混合標準液 31	85種	10ppm	農薬混合標準液 45	19種	10ppm
農薬混合標準液 34	46種	10ppm	農薬混合標準液 53	29種	10ppm
農薬混合標準液 48	61種	10ppm	農薬混合標準液 54	32種	10ppm
農薬混合標準液 51	26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 268種

合計 119種

*いずれも関東化学社製



GC/MS測定条件(A法)

PTV Injector	LVI-S200 (AiSTI Science); Stomach Insert
Injector Temp.	100°C-120°C/min-240°C(1min)-50°C/min-280°C(30min)
Auto Sampler	Agilent 7683; 50 µL Syringe
Injection Volume	20 µL
GC/MS	JMS-Q1000GC (JEOL)
Pre-column	Deactivated silica capillary tube, 0.25mm × 0.3m
Column	ENV-5MS, 0.25mm i.d. × 30m, df; 0.25 µm
Column Oven Temp.	60°C(4min)-20°C/min-160°C-5°C/min-220°C-3°C/min-235°C-7°C/min-310°C(8min)
Inlet Mode	Solvent Vent Mode
Vent Flow	150 mL/min
Vent Press	70 kPa
Vent End Time	0.40 min
Purge Flow	50 mL/min
Purge Time	4 min
Gas Saver Flow	20 mL/min
Gas Saver Time	6 min
Detector Temp.	280°C
MS Method	SCAN; 50 - 450 m/z, SIM

GC-A法 添加回収試験（回収率分布）

本法（C18, GCS+PSA）

作物	ほうれん草
試料中濃度	0.01 ppm
回収率(%)	
ND, 0-50	17
50-70	10
70-120	212
120-	42
合計	281

（単位：成分）

■通常エバポレーターを使用すると揮発性の高い農薬ジクロロボス(DDVP)の回収率が低下することがあるが、本法では使用していないため、90%以上の回収率を得ることができた。

■極性の高い農薬メタミドホスやアセフェートなどの回収率も80%以上の回収率を得ることができた。

■回収率50%以上の農薬の平均RSD(n=5)は3.7%であり、少ない分取量ではあるが良好な再現性を得た。

GC-A法 しょうが添加回収試験 (回収率分布)

作物	しょうが
試料中濃度	0.01 ppm
回収率(%)	
ND, 0-50	18
50-70	11
70-120	176
120-	12
合計	218

(単位:成分)

◎添加農薬:Wako PL-1-1~PL-6-1
(203成分)

◎GC大量注入法 & GC/MS/MS
(Quattro microGC)測定

前処理法およびGC/MS/MS分析条件
はJasco(株)杉原様のスライドを参照
してください。

しょうが添加回収試験 (0.01ppm, n=5)

Name	spike回収率 (%)	平均回収率 (%)	RSD(%)	
1 Acetamiprid	151.1	138.1	11.1	
2 Acetochlor	122.4	120.2	8.1	
3 Acrinathrin_1	—	—	—	実サンプル中でピークなし
4 Acrinathrin_2	—	—	—	実サンプル中でピークなし
5 Alachlor	104.4	106.8	5.0	
6 Allethrin_1	—	—	—	夾雑成分と重なる。低感度
7 Allethrin_2	—	—	—	夾雑成分と重なる。低感度
8 Ametryne	87.1	96.0	4.7	
9 Anilofos	73.6	68.3	5.8	
10 Atrazine	91.6	92.6	9.1	
11 Azaconazole	85.1	88.1	7.6	
12 Azinphos-methyl	67.2	64.6	21.1	
13 Benalaxyl	89.7	90.5	5.8	
14 Benfluralin	103.2	113.8	3.8	
15 Benfuresate	94.8	98.0	4.8	
16 Benoxacor	89.8	96.5	6.2	
17 BHC (a)	73.0	110.4	4.6	
18 BHC (b)	83.3	92.4	6.2	
19 BHC (c)	77.0	104.1	10.2	
20 BHC (d)	76.3	90.2	7.3	
21 Bifenox	100.3	104.4	20.4	
22 Bifenthrin	85.9	93.7	6.2	
23 Bitertanol	80.7	101.5	6.4	
24 Bromacil	94.7	95.5	5.9	
25 Bromobutide	109.5	111.7	3.4	

	Name	spike回収率 (%)	平均回収率(%)	RSD(%)
26	Bromophos	97.7	105.3	7.2
27	Bromopropylate	80.5	90.6	5.8
28	Bupirimate	80.4	86.1	6.8
29	Buprofezin	95.3	97.3	4.4
30	Butachlor	84.8	89.4	7.9
31	Butamifos	83.9	92.0	5.5
32	Cadusafos	116.5	115.0	5.8
33	Cafenstrole	—	—	—
34	Carbofuran	62.1	69.7	12.4
35	Carbofuran(decomposed)	155.6	157.1	11.2
36	Chlorbenzilate	88.8	94.4	7.5
37	Chlorfenvinphos (E)	85.9	102.2	12.3
38	Chlorfenvinphos (Z)	68.8	80.3	16.0
39	Chlorphenapyr	91.8	124.1	22.9
40	Chlorpropham	106.1	110.9	6.0
41	Chlorpyriphos	91.6	97.0	4.3
42	Chlorpyriphos-methyl	91.9	114.1	5.7
43	Chlorthal-dimethyl	94.7	94.0	7.0
44	Cyanazine	81.4	87.3	16.5
45	Cyanophos	77.4	84.4	6.9
46	Cyfluthrin	50.2	52.1	7.9
47	Cyhalofop-butyl	84.3	90.6	5.1
48	Cyhalothrin_1	66.5	75.0	8.1
49	Cyhalothrin_2	79.1	74.5	13.1
50	Cypermethrin	80.6	94.6	10.1

夾雑成分と重なる

	Name	spike回收率 (%)	平均回收率(%)	RSD(%)
51	Cyproconazole	89.7	100.6	6.1
52	Deltamethrin+Tralomethrin_1	77.8	82.7	10.1
53	Deltamethrin+Tralomethrin_2	59.8	58.2	11.2
54	Diazinon	89.4	91.1	5.5
55	Dichlofenthion	96.1	104.7	5.7
56	Diclocymet_1	84.5	87.7	11.9
57	Diclocymet_2	95.8	93.8	7.7
58	Diclofop-methyl	83.1	84.4	5.1
59	Dicloran	86.1	99.1	6.8
60	Diethofencarb	97.5	98.2	5.3
61	Difenoconazole	92.5	101.8	6.7
62	Diiflufenican	96.5	95.2	6.3
63	Dimepiperate	82.7	86.1	5.4
64	Dimethametryn	79.8	79.3	4.9
65	Dimethenamid	100.5	101.6	6.3
66	Dimethoate	120.3	127.5	9.5
67	Dimethylvinphos (Z)	84.4	89.8	6.7
68	Diphenamid	100.2	100.3	7.2
69	Edifenphos	84.0	87.0	8.8
70	Endosulfan (a)	78.6	77.6	2.6
71	Endosulfan (b)	54.9	55.8	18.2
72	EPN	89.7	88.4	7.9
73	Esprocarb	96.1	92.8	5.3
74	Ethalfuralin	106.9	126.1	5.5
75	Ethion	91.8	98.8	6.6



	Name	spike回收率 (%)	平均回收率(%)	RSD(%)
76	Ethoprophos	113.4	124.2	6.1
77	Etofenprox	88.6	89.4	2.6
78	Etoxazole	90.4	92.9	4.4
79	Fenamiphos	98.7	107.2	7.9
80	Fenarimol	91.6	99.4	6.8
81	Fenbuconazole	84.0	97.8	5.6
82	Fenitrothion	89.6	104.8	6.6
83	Fenothiocarb	89.8	93.9	9.1
84	Fenoxanil	97.2	107.9	8.8
85	Fenpropathrin	95.3	97.2	8.5
86	Fenpropimorphe	81.8	105.9	4.1
87	Fensulfothion	104.1	113.1	11.2
88	Fenthion	81.6	97.3	8.8
89	Fenvalerate_1	78.1	85.9	6.2
90	Fenvalerate_2	84.9	100.5	6.1
91	Fipronil	61.0	69.5	7.8
92	Flamprop-methyl	82.6	88.7	8.2
93	Fluacrypyrim	120.2	115.4	7.6
94	Flucythrinate_1	82.2	94.0	6.9
95	Flucythrinate_2	79.5	88.6	5.7
96	Flumiclorac-pentyl	91.3	97.0	4.4
97	Flumioxazin	101.8	102.7	5.2
98	Fluquinconazole	49.6	48.8	6.4
99	Fluridone	85.7	98.5	8.3
100	Fluthiacet-methyl	—	—	—

低感度

	Name	spike回収率 (%)	平均回収率(%)	RSD(%)
101	Flutolanil	84.8	90.8	8.7
102	Fluvalinate	27.1	22.5	20.4
103	Fosthiazate	163.6	159.4	6.9
104	Fthalide	93.5	83.8	8.9
105	Halfenprox	93.7	100.6	7.5
106	Hexaconazole	95.6	80.0	21.3
107	Hexazinone	81.6	93.0	7.4
108	Imazamethabenz-methyl	23.1	23.4	13.6
109	Imibenconazole	98.6	95.4	4.0
110	Imibenconazole (debenzylated)	90.5	94.0	10.3
111	Iprobenfos	102.4	102.4	6.6
112	Isophenphos	75.3	77.5	7.5
113	Isophenphos (oxo)	83.1	89.2	7.2
114	Isoprocab	90.4	93.9	18.2
115	Isoprothiolane	81.2	91.2	9.3
116	Isoxathion	108.4	105.1	11.6
117	Kresoxim-methyl	84.5	101.3	7.4
118	Lenacil	—	—	35.6
119	Malathion	79.5	89.6	4.2
120	Mefenoxam	173.6	177.2	4.5
121	Mefenpyr-diethyl	87.0	92.8	4.1
122	Mephenacet	92.8	103.5	6.9
123	Mepronil	87.6	86.8	10.0
124	Methidathion	93.9	109.0	3.1
125	Methoxychlor	71.3	79.1	6.6

RTのズレ

	Name	spike回収率 (%)	平均回収率(%)	RSD(%)	
126	Metolachlor	83.7	98.3	5.7	
127	Mevinphos	146.6	155.6	6.7	
128	Monochlotophos	116.0	117.9	6.4	
129	Myclobutanil	83.3	89.9	8.9	
130	Napropamide	91.1	101.6	11.0	
131	Nitrothal-isopropyl	83.5	90.8	8.4	
132	Norflurazon	72.2	80.6	8.7	
133	Omethoate	95.5	101.4	9.3	
134	Oxadiazon	80.7	91.6	5.3	
135	Oxadixyl	—	—	16.0	RTのズレ
136	Oxyfluorfen	80.7	90.0	14.0	
137	Paclobutrazol	88.4	96.4	4.4	
138	Parathion	80.4	104.2	9.6	
139	Parathion-methyl	110.6	120.6	7.0	
140	Penconazol	86.0	95.7	6.1	
141	Pendimethalin	100.4	110.8	7.4	
142	Permethrin (cis)	94.9	101.8	8.4	
143	Permethrin (trans)	102.5	108.6	6.7	
144	Phenothrin_1	—	—	—	夾雑成分と重なる
145	Phenothrin_2	—	—	—	夾雑成分と重なる
146	Phenthoate	63.5	57.4	12.8	
147	Phosalone	105.7	98.0	9.2	
148	Phosmet	83.2	80.6	6.0	
149	Phosphamidon_1	53.5	58.3	4.6	
150	Phosphamidon_2	82.1	88.4	7.2	

	Name	spike回收率 (%)	平均回收率(%)	RSD(%)	
151	Piperophos	80.6	83.4	2.8	
152	Pirimifos-methyl	77.2	92.4	8.5	
153	Pretilachlor	88.7	95.4	7.9	
154	Procymidone	78.7	88.3	10.5	
155	Profenofos	75.0	83.4	10.2	
156	Prohydrojasmon_1	96.0	116.9	9.0	
157	Prohydrojasmon_2	120.5	99.2	19.7	
158	Prometryn	98.0	94.1	6.0	
159	Propachlor	115.0	116.3	8.1	
160	Propanil	108.9	112.7	10.8	
161	Propargite	62.6	59.9	9.5	
162	Propazine	83.4	84.8	6.7	
163	Propiconazole	62.2	79.4	4.6	
164	Propoxur	77.1	86.9	4.5	
165	Propyzamide	87.0	98.0	7.4	
166	Prothiofos	98.1	99.9	9.0	
167	Pyraclofos	73.7	67.9	10.5	
168	Pyraflufen-ethyl	72.8	79.6	4.2	
169	Pyrazophos	86.9	79.6	4.3	
170	Pyrethrin I	—	—	—	低感度
171	Pyrethrin II	—	—	—	低感度
172	Pyributycarb	88.0	97.1	2.0	
173	Pyridaben	91.7	98.2	8.9	
174	Pyridaphenthion	76.2	84.1	4.9	
175	Pyrifenox (E)	84.3	90.1	12.9	

	Name	spike回收率 (%)	平均回收率(%)	RSD(%)
176	PyrifenoX (Z)	71.5	77.3	6.5
177	Pyrimethanil	93.3	90.7	6.1
178	Pyriminobac-methyl (E)	66.6	72.1	3.8
179	Pyriminobac-methyl (Z)	93.7	96.7	4.3
180	Pyriproxyfen	79.6	85.5	6.7
181	Pyroquilon	86.4	92.9	10.2
182	Quinalphos	99.3	103.9	11.8
183	Quinoclamine	94.3	94.2	5.0
184	Quinoxifen	87.7	85.2	5.2
185	Quintozene	39.6	98.2	8.5
186	Simazine	83.7	88.5	7.9
187	Simetryn	90.2	93.3	6.4
188	SpiroXamine_1	71.0	86.0	15.5
189	SpiroXamine_2	76.7	113.7	10.6
190	Tebuconazole	29.3	36.4	7.1
191	TebuXenpyrad	95.2	104.5	5.5
192	Tecnazene	17.7	110.6	6.3
193	Tefluthrin	101.2	110.0	7.1
194	Terbacil	95.6	93.9	10.2
195	Terbufos	85.2	102.5	6.8
196	Terbutryn	80.5	88.4	3.7
197	Tetrachlorvinphos	62.0	71.1	8.3
198	Tetraconazole	90.4	85.5	6.3
199	Tetradifon	83.6	85.7	16.4
200	Thenylchlor	77.4	82.3	5.1

	Name	spike回収率 (%)	平均回収率(%)	RSD(%)	
201	Thifluzamide	94.7	96.9	2.6	
202	Thiobencarb	91.4	94.2	9.4	
203	Tolclofos-methyl	90.0	98.4	5.0	
204	Tolfenpyrad	91.3	94.5	5.2	
205	Triadimefon	84.0	90.8	9.8	
206	Triadimenol	96.5	90.3	14.1	
207	Tri-allate	77.1	107.8	6.0	
208	Triazophos	91.9	106.7	6.4	
209	Tribuphos	112.8	111.4	5.7	
210	Tricyclazole	93.0	94.5	6.7	
211	Trifloxystrobin	0.0	98.1	14.3	
212	Trifluralin	101.0	130.1	4.8	
213	Uniconazole P	84.9	98.7	5.9	
214	Vinclozolin	98.9	109.6	10.7	
215	XMC	—	—	—	夾雑成分と重なる
216	Zoxamide	—	—	—	夾雑成分と重なる
217	Zoxamide (decomposed)	113.3	111.4	7.2	



GC/MS測定条件(B法)

PTV Injector	LVI-S200(AiSTI Science); Stomach Insert
Injector Temp.	70°C-120°C/min-240°C(1min)-50°C/min-270°C(30min)
Auto Sampler	Agilent 7683; 50 µL Syringe
Injection Volume	25 µL
GC/MS	JMS-Q1000GC(JEOL)
Pre-column	Deactivated silica capillary tube, 0.25mm×0.3m
Column	ENV-5MS, 0.25mm i.d.×30m, df; 0.25µm
Column Oven Temp.	60°C(4min)-20°C/min-160°C-5°C/min-220°C-3°C/min-235°C-7°C/min-310°C(8min)
Inlet Mode	Solvent Vent Mode
Vent Flow	150 mL/min
Vent Press	70 kPa
Vent End Time	0.25 min
Purge Flow	50 mL/min
Purge Time	4 min
Gas Saver Flow	20 mL/min
Gas Saver Time	6 min
Detector Temp.	280°C
MS Method	SCAN; 50 - 450 m/z, SIM

GC-B法 添加回収試験

● 一律基準0.01ppmにおける回収率(ほうれん草) 1日2回 5日間

		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目		平均回収率(%)	RSD(%)
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
1	1-Naphthylacetamide	53	53	93	85	73	51	47	59	46	46	61	28
2	3-Hydroxycarbofuran	100	116	85	115	96	70	66	90	98	94	93	18
3	Acephate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4	Acetamipride	57	67	85	93	91	69	60	71	54	55	70	21
5	Acetochlor	92	96	102	118	107	90	99	96	94	106	100	9
6	Acrinathrin	138	141	96	117	111	94	107	95	93	117	111	16
7	Alachlor	92	108	99	116	113	94	100	104	88	100	101	9
8	Allethrin-1,2	109	133	116	129	157	121	150	155	126	153	135	13
9	Allethrin-3,4	88	90	92	98	95	80	92	88	84	93	90	6
10	Ametryn	97	104	102	114	109	94	103	106	96	106	103	6
11	Anilofos	104	112	108	122	113	96	114	110	96	110	109	7
12	Aramite-1,2	116	113	102	118	118	101	97	94	83	101	104	11
13	Aramite-3,4	96	95	96	108	95	95	108	100	89	112	99	7
14	Atrazine	102	112	107	116	114	96	106	107	97	106	106	6
15	Azaconazole	88	97	97	109	104	87	94	93	88	98	96	7
16	Azinphos-Methyl	122	138	113	130	119	105	107	108	97	115	115	11
17	Benalaxyl	99	107	101	117	109	93	104	105	91	107	103	7
18	Bendiocarb	110	120	108	126	114	98	108	105	102	113	111	7
19	Benfluralin	107	114	106	118	113	97	104	105	96	111	107	7
20	Benfuresate	99	106	108	119	111	93	106	106	96	108	105	7
21	Benoxacor	97	110	107	119	115	97	104	106	96	109	106	7
22	BHC-alpha	102	111	105	116	107	94	107	106	99	108	105	6
23	BHC-beta	92	98	98	107	101	87	96	92	86	99	96	7
24	BHC-delta	110	116	101	122	116	98	107	105	105	115	110	7
25	BHC-gamma	91	97	96	104	100	83	92	92	86	93	93	7
26	Bifenox	111	119	112	124	117	99	114	110	96	114	112	8
27	Bifenthrin	66	60	65	66	70	59	75	69	59	70	66	8
28	Bitertanol-1	103	111	113	121	116	95	108	109	98	107	108	7
29	Bitertanol-2	97	102	107	116	108	90	103	102	94	101	102	7
30	Bromacil	102	113	106	126	107	90	96	98	92	96	103	11

		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目			
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	平均回収率 (%)	RSD(%)
31	Bromobutide	106	109	109	125	118	100	112	113	101	112	110	7
32	Bromofos-methyl	99	104	104	116	107	93	102	103	95	107	103	6
33	Bromophos-ethyl	92	93	92	104	100	84	93	93	84	99	93	7
34	Bromopropylate	97	105	100	112	109	93	104	103	93	105	102	6
35	Buprimate	94	99	104	117	112	96	103	100	97	107	103	7
36	Buprofezin	94	98	99	107	107	93	100	97	91	100	99	6
37	Busan(TCMTB)	66	62	52	57	43	39	66	52	53	66	56	17
38	Butachlor	96	99	97	108	103	89	99	96	89	102	98	6
39	Butamifos	93	99	99	115	106	92	101	102	91	107	100	8
40	Butylate	93	94	91	106	95	79	94	91	88	103	94	8
41	Cadusafos	105	112	104	118	111	100	104	105	97	108	106	6
42	Cafenstrole	107	115	108	119	110	91	107	104	95	109	106	8
43	Captafol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
44	Captan	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
45	Carbaril	132	148	123	154	131	110	117	112	125	136	129	11
46	Carbofuran	114	124	128	148	139	122	113	131	119	127	127	8
47	Carboxin	28	30	21	35	29	25	29	24	24	32	28	16
48	Carfentrazone-ethyl	102	109	107	126	119	97	107	105	97	110	108	8
49	Chlorbenside	74	75	79	84	84	65	79	80	72	81	77	8
50	Chlorbufam	103	116	107	125	118	98	107	104	102	107	109	8
51	Chlorethoxyphos	101	103	101	115	107	92	104	99	91	108	102	7
52	Chlorfenapyr	97	102	105	118	107	92	106	98	99	111	104	7
53	Chlorfenson	101	106	105	121	112	96	106	102	99	110	106	7
54	Chlorfenvinphos-E	103	104	124	150	106	90	119	119	95	113	112	15
55	Chlorfenvinphos-Z	88	96	91	102	97	85	94	92	87	94	93	6
56	Chlorobenzilate	101	106	102	117	112	95	104	103	95	108	104	7
57	Chloroneb	90	96	93	103	93	82	92	93	82	93	92	7
58	Chlorpropham	111	123	112	130	125	108	109	114	101	114	115	8
59	Chlorpyrifos	103	107	105	118	109	98	104	104	96	110	106	6
60	Chlorpyrifos-methyl	98	105	103	117	110	94	104	103	96	108	104	7

		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目			
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	平均回収率(%)	RSD(%)
61	Chlozolate	107	112	106	125	110	98	108	105	105	116	109	7
62	Cinidon-ethyl	101	107	101	115	108	91	103	100	94	106	103	7
63	Clomazone	102	110	107	120	111	98	106	106	96	109	107	6
64	Cyanazine	99	107	106	124	112	99	106	107	94	107	106	8
65	Cyanophos	93	104	100	111	104	90	96	98	90	101	99	7
66	Cyfluthrin-1	156	143	163	137	157	118	122	111	103	124	133	16
67	Cyfluthrin-2	112	117	97	115	104	90	103	92	91	108	103	10
68	Cyfluthrin-3	93	101	96	112	104	88	95	90	92	104	97	8
69	Cyfluthrin-4	96	93	96	111	101	83	104	94	84	98	96	9
70	Cyhalofop-butyl	101	106	105	118	112	94	111	108	96	111	106	7
71	Cyhalothrin-1	109	114	101	114	105	91	109	105	93	111	105	8
72	Cyhalothrin-2	94	95	92	103	102	89	100	99	87	99	96	6
73	Cypermethrin-1	95	96	96	107	103	85	100	93	89	101	96	7
74	Cypermethrin-2	106	102	107	122	106	91	116	102	95	111	106	9
75	Cypermethrin-3	207	223	150	178	149	151	154	169	141	182	170	16
76	Cypermethrin-4	86	96	89	94	96	86	92	96	79	103	92	7
77	Cyproconazole-1	94	103	103	120	113	92	100	99	93	106	102	9
78	Cyproconazole-2	93	107	102	112	104	88	98	100	91	103	100	7
79	DCPA	97	102	103	113	108	93	104	101	94	104	102	6
80	DDD-p,p'+DDT-o,p'	96	101	96	110	106	89	99	97	92	103	99	6
81	DDE-p,p'	81	79	80	84	89	75	86	78	72	83	81	6
82	DEF(tribuphos)	94	94	91	103	98	84	97	93	85	97	94	6
83	Deltamethrin	107	115	79	105	92	82	69	64	64	84	86	21
84	Demeton-S-methyl	29	35	37	53	41	32	31	26	24	30	34	25
85	Diallate-1	107	112	107	118	108	97	106	105	100	110	107	5
86	Diallate-2	110	116	109	118	109	92	104	105	100	113	108	7
87	Diazinon	92	95	91	101	99	90	94	90	88	95	94	5
88	Diazinon-D	94	102	97	106	103	88	103	102	89	99	98	6
89	Dichlofenthion	94	97	100	115	109	92	104	102	94	107	102	7

		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目		平均回収率 (%)	RSD(%)
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
91	Dichlorobenzophenone-4,4'	100	106	108	118	108	93	102	103	94	104	104	7
92	Dichlorvos	81	89	86	103	89	76	87	87	78	89	87	9
93	Diclocymet-1	92	98	98	108	108	92	110	105	92	99	100	7
94	Diclocymet-2	89	101	93	107	108	91	103	101	91	104	99	7
95	Diclofop-methyl	93	98	98	115	102	89	102	98	93	107	99	8
96	Dicloran	126	138	168	200	194	157	124	169	163	170	161	16
97	Dicrotophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
98	Diethofencarb	95	106	108	120	111	97	109	112	105	114	108	7
99	Difenoconazole-1	92	101	99	112	108	88	101	100	89	97	99	8
100	Difenoconazole-2	92	100	100	111	107	88	98	99	89	97	98	8
101	Diflufenican	95	100	101	112	109	90	106	104	91	105	101	7
102	Dimepiperate	94	98	97	107	104	88	99	100	90	101	98	6
103	Dimethametryn	96	104	94	109	96	87	97	97	87	97	96	7
104	Dimethenamid	96	105	104	118	109	95	105	105	94	104	104	7
105	Dimethipin	90	91	97	98	98	88	90	84	82	84	90	6
106	Dimethoate	47	56	63	69	59	49	52	68	56	61	58	13
107	Dimethylvinphos	100	111	109	123	112	96	104	105	96	108	106	8
108	Dioxathion	120	120	122	137	123	101	113	116	101	116	117	9
109	Diphenamide	100	108	105	122	109	97	104	105	95	105	105	7
110	Disulfoton	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
111	Disulfoton-sulfone	104	114	103	121	112	95	106	111	102	115	108	7
112	Edifenphos	93	99	96	107	101	86	95	93	86	97	95	7
113	Endosulfan-alpha	83	107	97	114	107	83	92	89	91	86	95	12
114	Endosulfan-beta	92	94	86	102	94	82	93	88	81	93	90	7
115	Endosulfan-sulphate	95	98	86	99	102	84	98	93	99	107	96	7
116	EPN	104	111	115	135	119	97	110	111	105	111	112	9
117	Epoxiconazole	92	102	101	113	107	90	101	101	92	101	100	7
118	EPTC	93	95	90	113	97	81	94	91	83	97	93	9
119	Esprocarb	105	109	107	120	112	97	106	107	99	110	107	6
120	Ethalfuralin	104	105	99	114	113	93	107	100	98	108	104	6

		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目			
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	平均回収率 (%)	RSD(%)
121	Ethiofencarb	23	25	19	36	25	19	26	19	23	26	24	20
122	Ethion	102	108	103	121	115	96	106	106	98	112	107	7
123	Ethofumesate	115	118	126	141	139	115	117	126	114	132	124	8
124	Ethoprophos	107	117	109	124	113	103	106	107	101	112	110	6
125	Etofenprox	86	81	89	92	92	76	93	87	117	696	151	127
126	Etoxazole	99	101	101	112	102	87	100	106	95	100	100	7
127	Etrimphos	98	105	104	113	105	92	100	99	96	105	102	6
128	Fenamidone	91	99	100	115	111	92	100	99	91	103	100	8
129	Fenamiphos	58	63	51	60	62	51	62	57	52	62	58	9
130	Fenarimol	81	88	91	97	93	82	89	89	80	87	88	6
131	Fenbuconazole	97	101	105	113	106	89	97	99	90	96	99	8
132	Fenchlorphos	98	104	101	114	107	93	102	102	95	108	102	6
133	Fenitrothion	106	113	113	133	124	107	116	119	110	121	116	7
134	Fenobucarb	103	112	107	122	115	98	104	105	97	110	107	7
135	Fenothiocarb	98	105	105	118	112	94	105	107	95	106	105	7
136	Fenoxanil	96	103	101	114	105	92	99	97	94	105	101	6
137	Fenpropathrin	97	95	96	112	107	94	106	104	92	104	101	7
138	Fenpropemorph	100	102	101	111	103	90	102	101	93	104	101	6
139	Fensulfothion	99	110	108	125	120	96	102	104	98	107	107	9
140	Fenthion	54	58	53	56	54	45	55	54	50	56	54	7
141	Fenvalerate-1	92	96	89	101	95	81	95	90	85	99	92	7
142	Fenvalerate-2	92	92	91	101	95	82	94	92	83	96	92	6
143	Fipronil	101	112	105	124	111	95	107	110	98	110	107	8
144	Flamprop-methyl	89	98	104	116	120	98	104	100	95	105	103	9
145	Fluacrypyrim	102	110	105	118	113	96	105	101	96	107	105	7
146	Flucythrinate-1	101	104	100	115	104	89	104	100	91	107	102	7
147	Flucythrinate-2	100	102	98	111	103	88	101	98	92	104	100	6
148	Fludioxonil	96	103	102	112	113	95	99	96	91	95	100	7
149	Flufenpyl-ethyl	103	113	105	123	118	99	105	103	95	108	107	8
150	Flumiclorac-pentyl	106	113	105	120	112	95	109	106	100	113	108	7

		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目		平均回収率 (%)	RSD(%)
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
151	Flumioxazin	90	100	100	112	104	86	94	94	86	94	96	9
152	Fluquinazone	98	103	103	117	105	88	101	100	93	102	101	8
153	Fluridone	85	96	95	104	98	82	88	88	81	88	91	8
154	Flusilazole	92	103	99	111	108	92	97	97	90	100	99	7
155	Fluthiacet-methyl	106	117	94	112	103	88	99	94	88	98	100	10
156	Flutolanil	100	110	108	119	114	97	105	108	99	110	107	6
157	Flutriafol	92	100	99	109	104	86	92	97	91	95	96	7
158	Fluvalinate-1	104	108	83	101	95	80	95	86	84	100	94	11
159	Fluvalinate-2	107	112	83	101	94	80	94	85	84	100	94	12
160	Formothion	119	127	115	136	120	101	112	116	119	129	119	8
161	Fosmet	110	127	102	122	112	93	104	100	94	105	107	10
162	Fosthiazate-1	101	115	116	123	108	91	113	112	101	113	109	9
163	Fosthiazate-2	105	117	116	125	111	95	111	106	99	110	110	8
164	Halfenprox	52	43	51	48	53	43	59	55	46	55	50	11
165	Hexaconazol	84	90	91	99	98	83	84	88	79	90	89	7
166	Hexazinone	84	93	95	104	99	83	88	93	84	89	91	8
167	Imazametha-benzmthyl- ester	100	108	95	113	105	86	97	98	98	106	101	8
168	Imibenconazole	90	94	96	107	101	85	91	90	80	91	92	8
169	Imibenconazole-脱ベンジル 体	91	102	126	146	118	93	99	112	104	117	111	15
170	Iprobenfos	96	105	102	116	108	93	102	103	93	106	102	7
171	Iprodione	119	134	102	126	110	89	108	105	105	120	112	12
172	Isazophos	92	99	97	113	104	92	101	100	93	101	99	7
173	Isofenphos	100	102	97	117	103	90	100	95	93	104	100	7
174	Isofenphos-oxon	102	114	110	128	116	103	108	113	102	115	111	7
175	Isoprocabe	99	108	101	116	104	92	99	97	88	99	100	8
176	Isoprothiolane	96	102	101	113	108	91	101	100	95	106	101	7
177	Isoxathion	95	97	104	120	112	92	108	115	104	112	106	9
178	Isoxathion-ox	108	117	107	128	113	93	108	103	98	114	109	9
179	Kresoxim-methyl	95	101	100	113	107	90	103	100	91	101	100	7
180	Lenacil	89	96	93	107	100	84	94	94	86	94	94	7

		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目			
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	平均回収率 (%)	RSD(%)
181	Malathion	110	117	122	141	122	108	111	111	107	118	116	9
182	Mecarbam	91	96	96	105	99	87	99	101	98	107	98	6
183	Mefenacet	95	108	103	117	113	92	102	104	87	100	102	9
184	Mefenpyr-diethyl	96	101	100	112	110	92	104	104	94	104	102	6
185	Mepronil	89	102	93	115	98	84	98	90	85	95	95	10
186	Metalaxyl	94	103	108	122	115	95	100	102	96	104	104	9
187	Methamidophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
188	Methidathion	98	108	116	121	115	107	105	121	97	109	110	8
189	Methiocarb	115	129	111	133	116	99	110	106	111	121	115	9
190	Methoprene-1	82	74	77	82	87	73	87	84	72	85	80	7
191	Methoxychlor	88	89	100	113	106	88	100	94	86	100	96	9
192	Methyl-parathion	119	131	134	147	142	120	126	168	150	164	140	12
193	Metolachlor	103	112	109	124	118	98	109	110	99	111	109	7
194	Metominostrobin-E	97	107	102	112	107	90	100	101	94	103	101	6
195	Metominostrobin-Z	96	106	100	113	109	92	100	103	91	100	101	7
196	Mevinphos	70	78	72	83	77	66	63	68	62	65	70	10
197	Monocrotophos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
198	Myclobutanil	93	104	99	114	109	90	97	98	92	100	100	7
199	Napropamide	96	105	104	116	110	92	101	103	92	104	102	7
200	Nitrothal-isopropyl	111	114	107	121	109	97	109	107	94	111	108	7
201	Norflurazon	84	92	95	110	101	87	94	94	89	97	94	8
202	Oryzalin	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
203	Oxadiazone	99	96	93	102	107	92	101	97	87	106	98	6
204	Oxadixyl	90	99	101	111	104	86	86	88	85	89	94	10
205	Oxyfluorfen	96	102	102	113	110	92	103	103	95	110	103	7
206	Paclobutrazol	94	105	100	110	110	92	101	105	94	109	102	7
207	Parathion	105	113	119	128	110	100	110	109	98	116	111	8
208	Penconazole	92	99	95	109	101	90	97	97	90	99	97	6
209	Pendimethalin	105	108	110	123	114	97	111	108	99	112	109	7
210	Permethrin-cis	93	87	91	96	96	80	97	93	82	96	91	7



		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目		平均回収率 (%)	RSD(%)
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2		
211	Permethrin-trans	92	89	92	102	96	82	97	93	84	96	92	7
212	Perthane	95	97	95	105	100	86	96	94	89	100	96	6
213	Phenanthrene-D10	93	113	104	121	112	96	108	102	93	102	104	9
214	Phenothrin1	95	93	90	102	99	84	96	99	86	96	94	6
215	Phenothrin2	95	90	92	96	97	82	96	91	83	97	92	6
216	Phenthoate	80	85	80	97	95	84	73	68	63	80	81	13
217	Phorate	53	56	45	47	48	40	52	44	41	52	48	12
218	Phosalone	105	114	109	122	119	99	114	112	98	113	110	7
219	Phosphamidon	100	106	104	118	109	94	97	103	97	100	103	7
220	Phthalide	97	110	107	121	107	96	102	105	96	105	105	7
221	Picolinafen	99	103	105	117	110	93	109	105	97	111	105	7
222	Piperonyl-butoxide	98	102	99	113	105	91	105	104	93	107	102	7
223	Piperophos	104	114	101	117	115	98	112	109	99	110	108	7
224	Pirimicarb	90	95	95	107	101	87	94	94	87	97	95	7
225	Pirimiphos-methyl	101	108	108	122	113	95	105	103	97	112	107	7
226	Pretilachlor	99	105	99	112	107	91	101	102	94	105	101	6
227	Procymidone	94	99	97	110	104	89	102	100	92	101	99	6
228	Profenofos	109	113	110	124	119	101	111	110	95	113	110	8
229	Prohydrojasmon-1	101	104	107	120	110	96	105	110	97	107	106	7
230	Prohydrojasmon-2	87	84	64	71	78	66	79	49	48	57	68	20
231	Prometryn	98	102	104	115	111	94	104	103	95	105	103	6
232	Propachlor	98	108	99	113	105	92	102	98	92	103	101	7
233	Propanil	96	107	109	131	119	100	106	113	97	112	109	10
234	Propaphos	38	42	29	35	34	30	38	33	32	39	35	12
235	Propargite(BPPS)-1	92	96	93	103	100	83	100	96	93	103	96	6
236	Propargite(BPPS)-2	105	98	100	125	106	92	106	106	93	115	105	10
237	Propazine	102	112	106	118	117	97	106	106	97	108	107	7
238	Propiconazole-1	90	95	94	103	98	88	95	91	83	92	93	6
239	Propiconazole-2	93	102	99	107	108	88	101	100	91	100	99	7
240	Propoxur	101	110	102	120	110	95	104	103	95	106	105	7



		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目			
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	平均回収率 (%)	RSD(%)
243	Pyraclofos	100	106	103	116	105	88	103	104	94	105	102	7
244	Pyraflufen-ethyl	95	101	95	107	105	90	102	100	91	102	99	6
245	Pyrazophos	105	111	107	122	113	96	110	112	93	109	108	8
246	Pyributicarb	91	93	91	100	102	83	97	94	85	98	93	7
247	Pyridaben	96	96	98	111	102	87	104	101	91	106	99	7
248	Pyridafenthion	103	114	108	122	115	99	108	110	97	108	108	7
249	Pyrifenox-E	89	96	94	105	105	88	99	100	87	98	96	7
250	Pyrifenox-Z	82	91	90	100	94	81	91	89	84	93	89	6
251	Pyrimethanil	89	97	97	109	104	90	96	96	86	97	96	7
252	Pyrimidifen	91	95	95	105	98	83	95	94	85	95	94	7
253	Pyriminobac-methyl-E	100	108	101	117	109	93	103	102	97	108	104	7
254	Pyriminobac-methyl-Z	87	96	94	108	99	83	95	93	83	92	93	8
255	Pyriproxyfen	102	107	103	117	111	94	108	105	92	107	105	7
256	Pyroquilon	81	88	83	94	85	71	80	79	74	79	81	8
257	Quinalphos	93	98	98	111	105	88	99	99	90	101	98	7
258	Quinoclamine	96	104	118	136	117	97	99	92	94	98	105	14
259	Quinomethionate	77	84	70	97	78	76	88	88	78	92	83	10
260	Quinoxifen	85	88	86	96	92	79	89	87	80	91	87	6
261	Quintozen	89	93	103	105	106	88	96	91	88	102	96	8
262	Resmethrin-1	74	60	69	76	77	65	81	79	72	82	73	10
263	Resmethrin-2	71	58	65	75	77	66	79	76	71	83	72	10
264	Silafluofen	21	15	18	14	16	14	20	23	19	20	18	18
265	Simazine	103	110	113	127	114	99	105	110	96	109	109	8
266	Simetryn	94	103	101	117	106	91	99	101	93	107	101	8
267	Spirodiclofen	111	110	76	92	82	74	95	90	84	98	91	14
268	Spiroxamin-1	81	84	85	89	86	74	78	78	70	77	80	7
269	Spiroxamin-2	86	89	88	90	90	78	84	83	76	83	85	6
270	Tebuconazole	87	98	97	109	107	86	99	98	87	100	97	8

		1日目		2日目		3日目		4日目		5日目			
	農薬名	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	平均回収率 (%)	RSD(%)
271	Tebufenpyrad	100	106	103	119	116	93	107	106	94	107	105	8
272	Tecnazene	98	102	99	108	100	87	100	94	91	101	98	6
273	Tefluthrine	94	94	92	102	94	82	94	90	82	93	92	6
274	Terbacil	92	104	107	121	111	93	99	104	98	105	103	8
275	Terbufos	72	76	71	73	74	59	71	70	64	74	71	7
276	Terbutryn	96	104	102	118	110	94	102	104	94	105	103	7
277	Tetrachlorvinphos	96	105	99	114	111	93	103	103	94	104	102	7
278	Tetraconazole	94	105	105	116	108	95	104	106	94	101	103	7
279	Tetradifon	101	103	95	108	101	86	101	101	93	102	99	6
280	Thenylchlor	98	110	103	116	110	95	105	105	91	103	104	7
281	Thifluzamide	98	109	104	111	107	93	102	102	92	104	102	6
282	Thiobencarb	99	106	107	120	109	99	106	107	99	110	106	6
283	Thiometon	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
284	Tolclofos-methyl	99	105	105	118	108	95	107	106	97	107	105	6
285	Tolfenpyrad	101	108	100	113	107	93	104	102	94	107	103	6
286	Triadimefon	100	111	103	121	105	96	105	106	96	108	105	7
287	Triadimenol-1	99	108	105	112	100	91	98	100	93	110	102	7
288	Triadimenol-2	95	102	92	104	113	90	96	99	89	97	98	7
289	Triallate	94	95	97	107	103	91	100	98	91	103	98	6
290	Triazophos	100	110	104	119	113	95	106	107	91	105	105	8
291	Tricyclazole	52	63	79	87	81	60	55	68	59	58	66	18
292	Trifloxystrobin	100	111	101	124	111	96	105	105	96	120	107	9
293	Trifluralin	109	116	106	119	110	97	106	102	98	107	107	7
294	Uniconazole	92	101	98	110	109	91	99	99	90	102	99	7
295	Vinclozoline	102	113	104	119	107	95	100	98	92	102	103	8
296	XMC	107	121	115	128	119	101	105	105	100	109	111	8
297	Zoxamide	105	121	97	125	108	99	91	80	88	97	101	14

GC-B法で回収率が30%以下の農薬

農薬名	物性	LC/MSMS
Acephate	LogPow=-0.89	◎
Acetamipride	LogPow=0.8	○
Carboxin	LogPow=2.2, Pka<0.5	?
Demeton-S-methyl	LogPow=1.3	△
Dichlofluanid		?
Dimethipin	LogPow=-0.17	×
Dimethoate	LogPow=0.7	○
Ethiofencarb	LogPow=2	○
Methamidophos	LogPow=-0.8	◎
Mevinphos	LogPow=0.13	△
Monocrotophos	LogPow=-0.22	○
Oryzalin	Pka=9.4	?
Phorate	P=S	△
Pyroquilon	LogPow=1.6	?
Thiometon	LogPow=3.15, P=S	?
Tricyclazole	LogPow=1.4	?

●原因の推定

高極性農薬がPLS3(固相)に逆相モードで保持されずにスルーするため

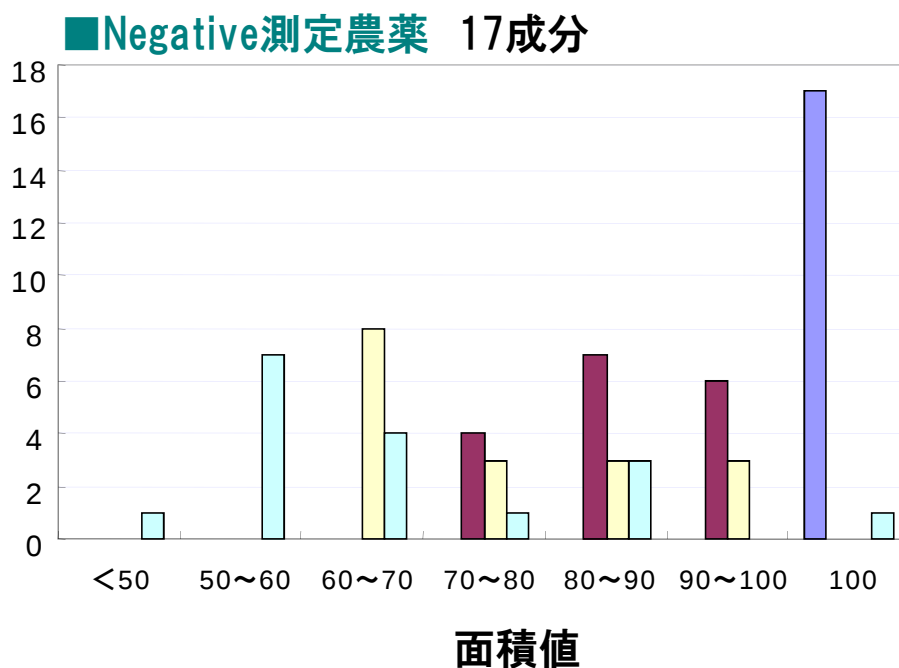
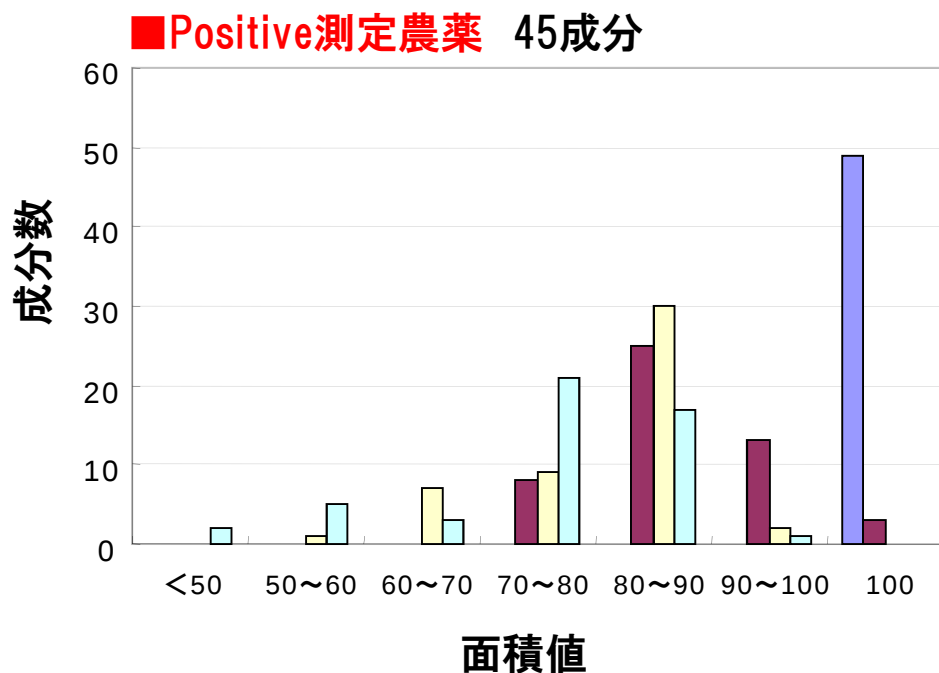
LC/MS/MS測定条件

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 μ m
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 μ L
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

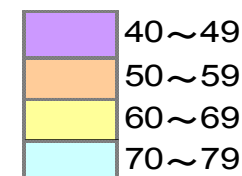
酢酸アンモニウム濃度の検討 -感度-

★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
Pyridalid	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
provalicarb	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

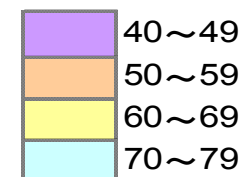


酢酸アンモニウム濃度の検討 -感度-

★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
MCPD	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

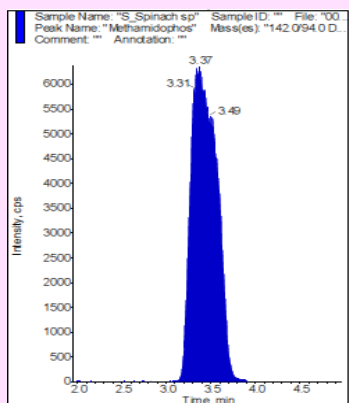


ほうれん草のクロマトグラム

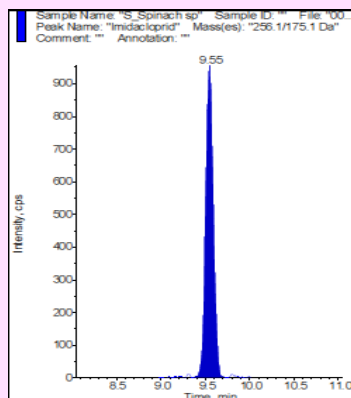
試料中濃度0.01ppm (測定濃度2.5ppb)

★3200QTRAP
MRM測定

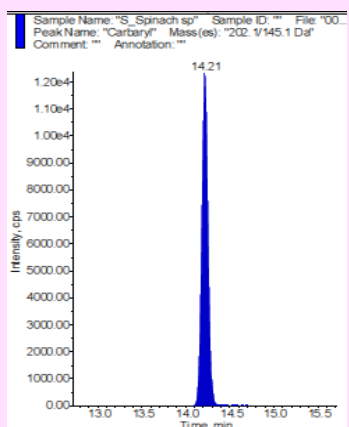
Positive測定



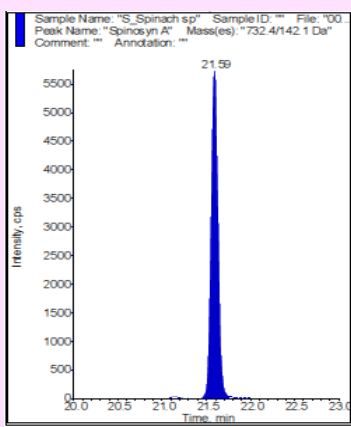
Methamidophos Rt3.3



Imidacloprid Rt9.55

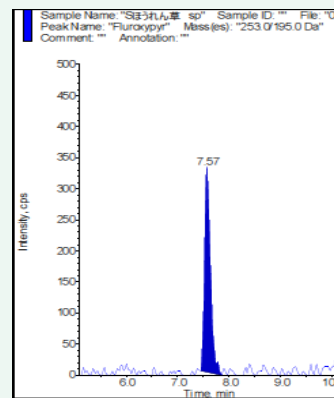


Carbaryl Rt14.2

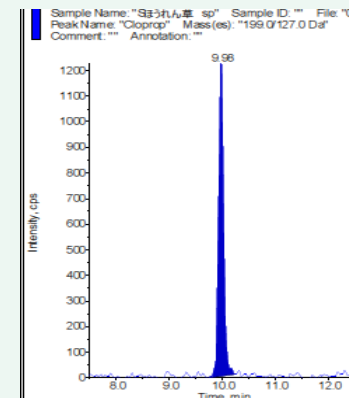


Spinosyn A Rt21.6

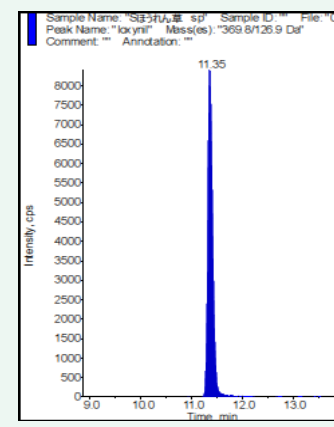
Negative測定



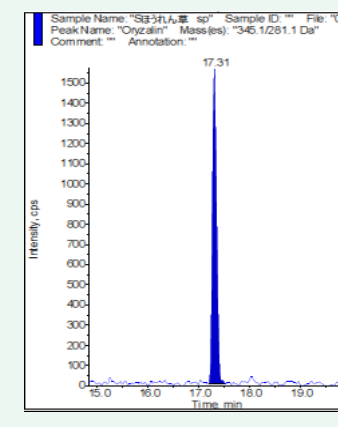
Fluroxypyr Rt7.5



Cloplop Rt9.96



Ioxynil Rt11.35



Oryzalin Rt17.3

添加回収試験

■ 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	
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

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	Pyriftalid	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	Carpromamide	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
100	Spinosyn A	23.1	76	8	87	95	11	100	78	9	84	90	2	91
101	Spinosyn D	23.9	83	3	102	98	12	105	83	3	96	82	4	85
102	Tridemorph	24.2	85	9	84	88	5	99	84	6	80	89	4	88
103	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(%)

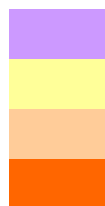
回収率

0～50%未満

50～70%

70～120%

120%以上



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(%)

STQ-LC法 前処理フロー(冷凍ギョーザ)

抽出

試料 10g (+水 5mL)

— ACN 10 mL

材料

— NaCl (食塩) 1g

— クロロ酸3Na2水和物 1g

— クロロ酸水素2Na1.5水和物 0.5g

— MgSO₄ 4g

撈拌 (手で振とう 1分間)

遠心分離 (3000rpm 5分間)

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

(QuEChERS法と起橋法を参考)



■ 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(Isomer1 and2)	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

胃袋型インサートを用いた GC/MS大量注入法について

GC大量注入口装置 LVI-S200

★GC大量注入法のメリット

- 前処理操作の小スケール化
- 濃縮操作の省略
- 10～100倍の感度向上
- SCAN分析が可能

胃袋型インサート



従来の
インサート

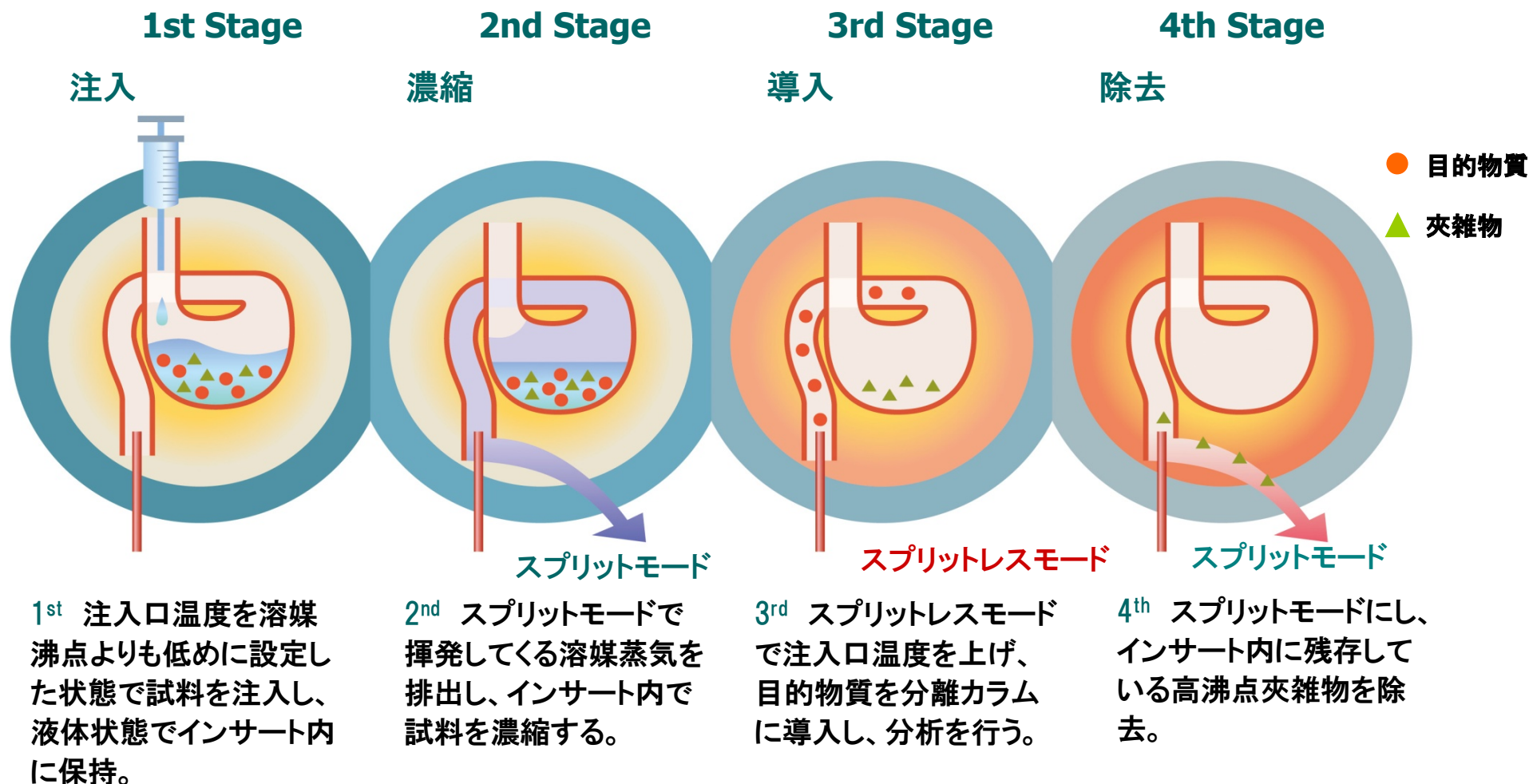


注入口本体

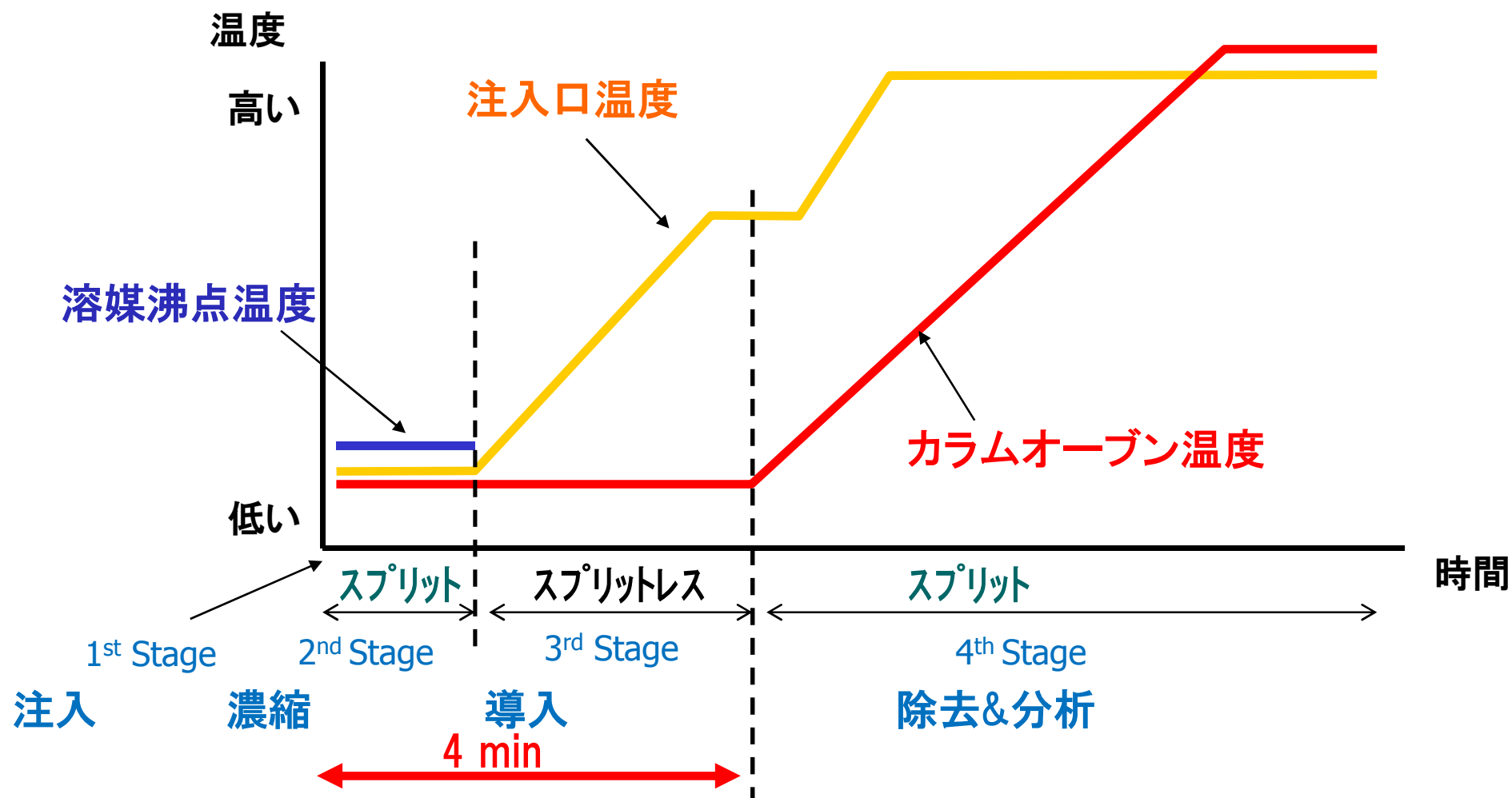
コントローラー



胃袋型インサートを用いた大量注入工程



GC条件概念図



注入量と直線性

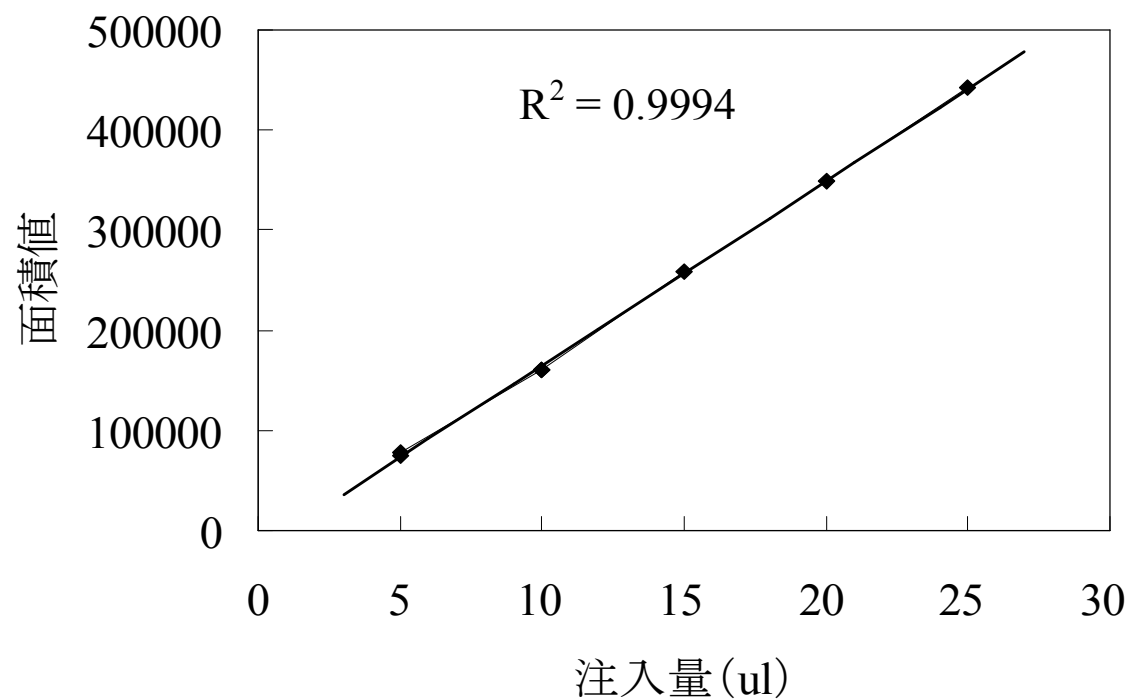
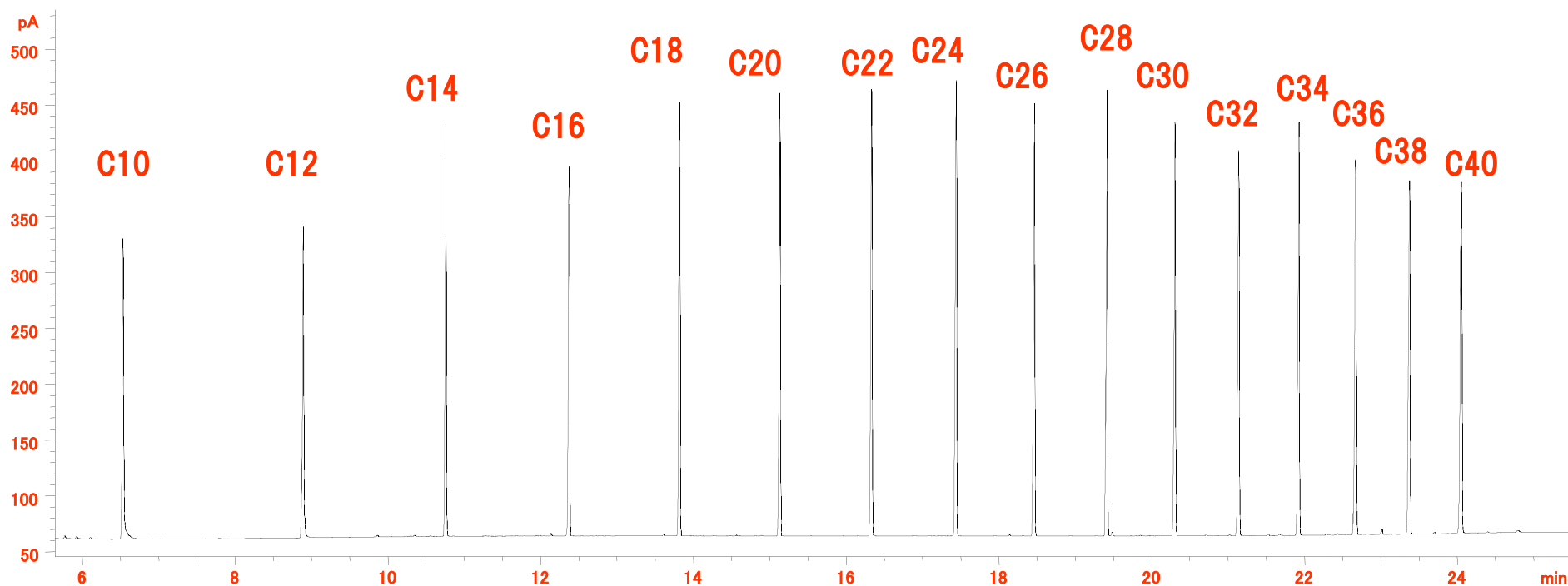


Fig. The relationship between the peak areas and injection volumes (5, 10, 15, 20 and 25 ml).

GC大量注入法の測定精度

■クロマトグラム



n-C10～n-C40を50uL注入したときのクロマトグラム(FID)を示します。
低沸点から高沸点まできれいなピーク形状を示すクロマトグラムを得ます。

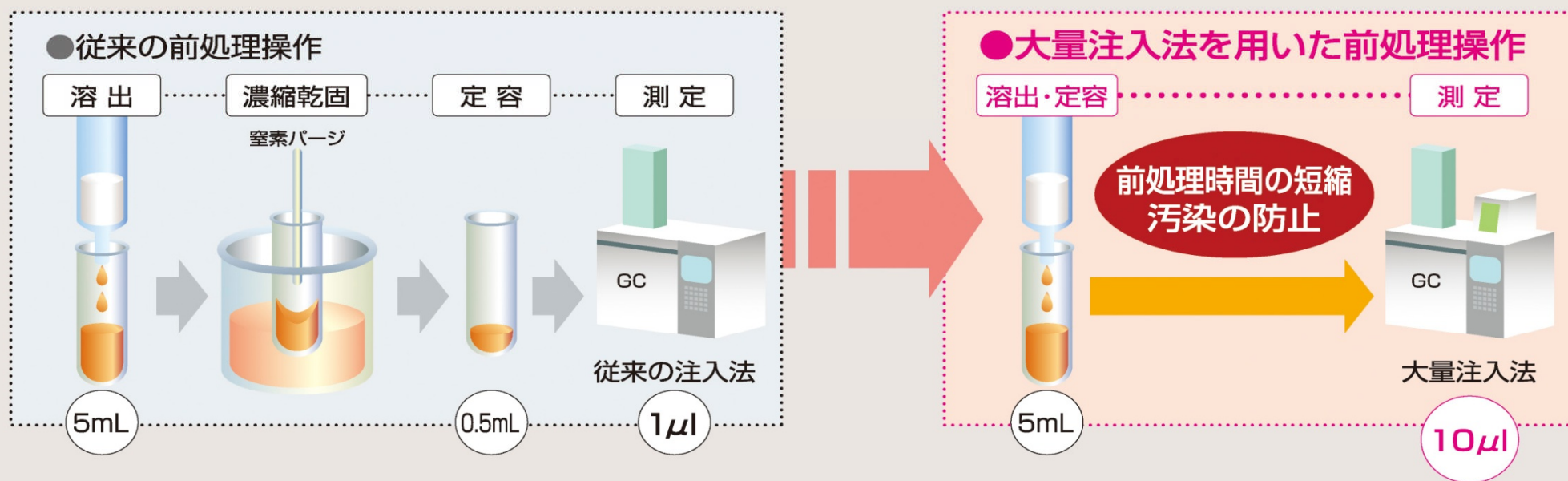
GC大量注入法の測定精度

■再現性

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	RSD(%)
n-C10	185.9	186.2	183.2	187.3	187.8	184.4	186.5	185.5	0.81
n-C12	191.0	192.1	189.8	193.3	193.4	189.7	190.6	191.3	0.75
n-C14	216.3	217.4	215.0	218.6	219.1	214.8	215.2	216.1	0.76
n-C16	203.8	204.6	203.6	206.4	207.4	202.6	203.0	203.7	0.82
n-C18	228.6	229.6	228.0	230.5	231.7	226.9	227.1	229.0	0.72
n-C20	242.5	243.7	242.2	244.3	245.6	240.0	240.7	242.4	0.76
n-C22	249.6	251.0	249.3	251.1	253.0	247.1	247.5	249.2	0.78
n-C24	241.3	242.7	240.9	243.0	244.8	238.9	240.8	241.0	0.74
n-C26	231.7	233.1	231.1	233.1	234.9	229.1	229.7	231.3	0.82
n-C28	235.6	236.9	235.1	237.2	239.1	234.2	233.7	235.5	0.74
n-C30	222.4	223.6	222.0	223.9	225.7	221.4	220.6	222.5	0.72
n-C32	222.2	223.2	221.6	223.4	225.4	220.1	220.6	222.4	0.76
n-C34	233.4	234.2	232.5	234.5	236.6	231.0	231.8	233.8	0.75
n-C36	226.3	227.3	225.1	227.3	230.8	224.0	224.8	227.3	0.94
n-C38	214.6	215.0	213.3	215.1	218.7	212.4	213.3	215.9	0.91
n-C40	227.7	227.9	226.4	227.9	231.8	226.2	227.0	230.7	0.88

・n-C10～n-C40を50uL注入したときのn=8でのRSDを示す。

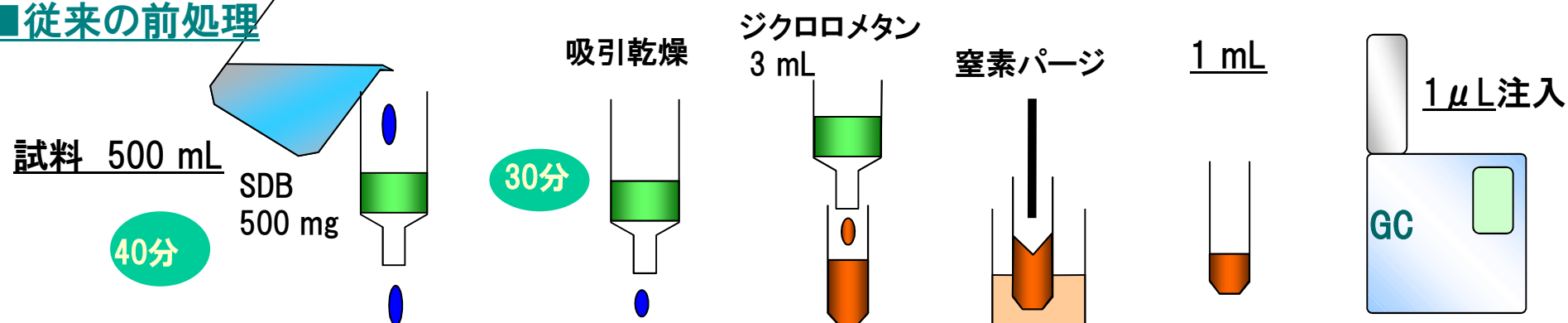
濃縮操作の省略化



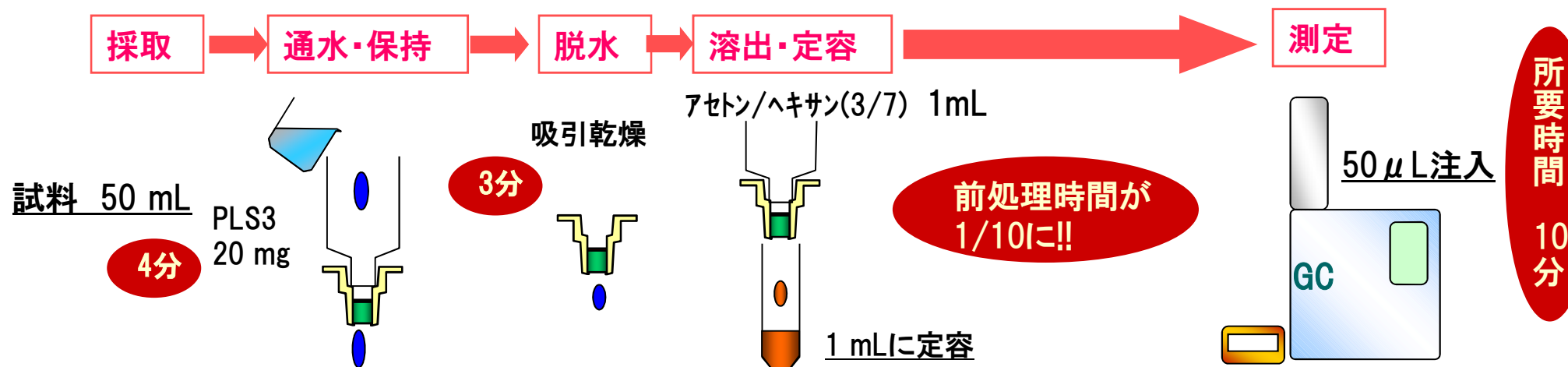
前処理のスケールダウン



■従来の前処理



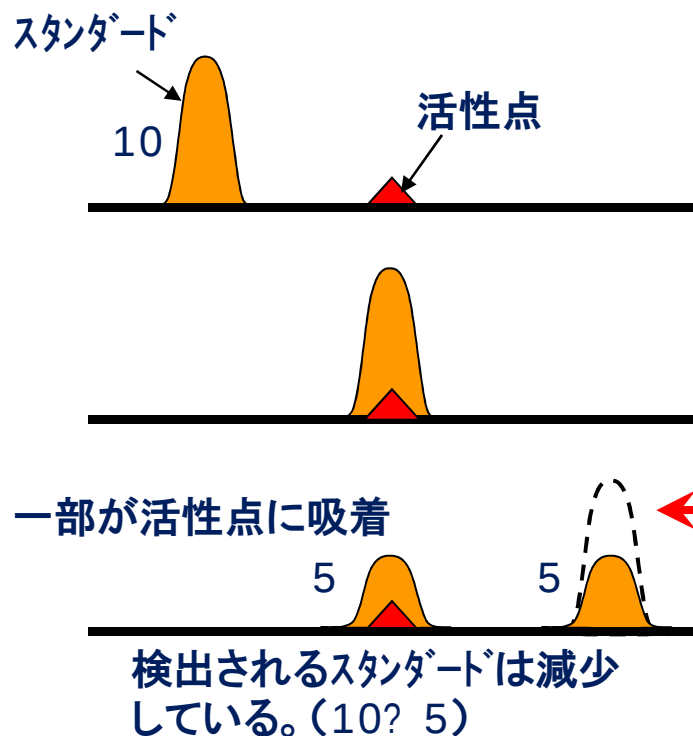
■大量注入法を用いた前処理



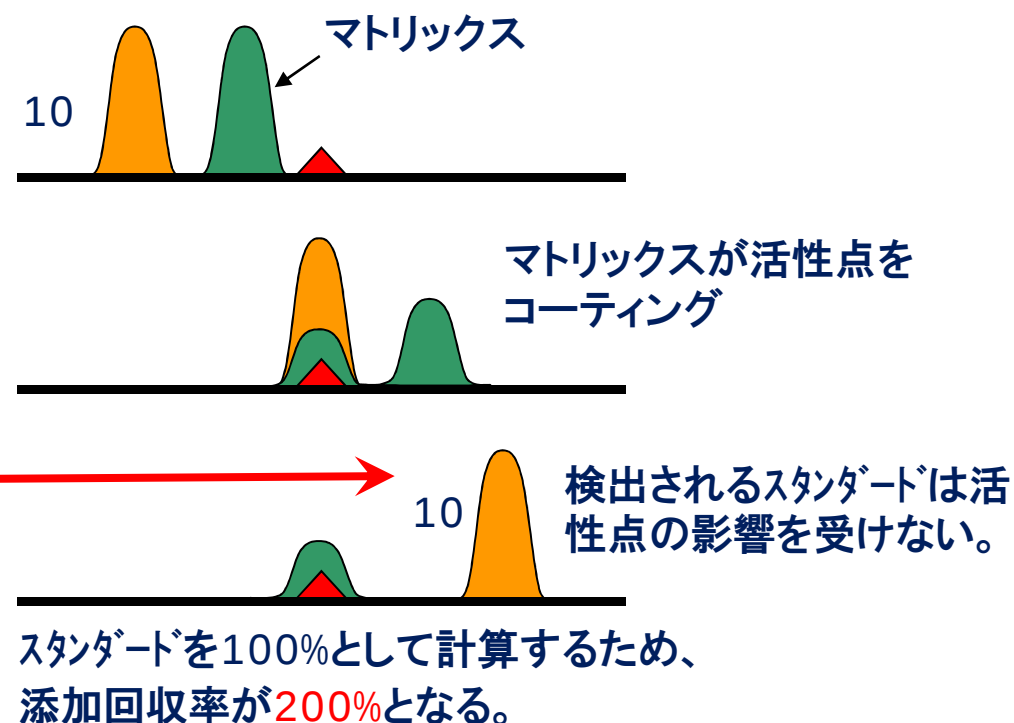
異常回収率の原因は？

原因として注入口やカラムやイオン化室(MSの場合)などの活性点が異常回収率(100%以上)を引き起こしていると考えられる。

標準試料(スタンダード)



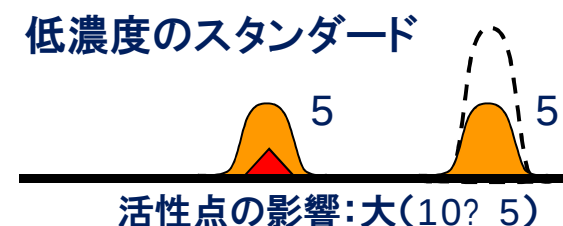
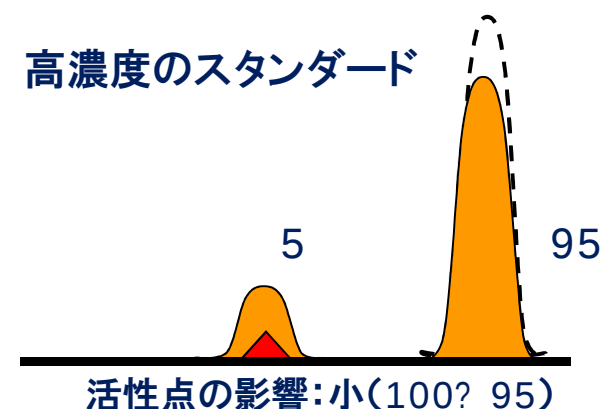
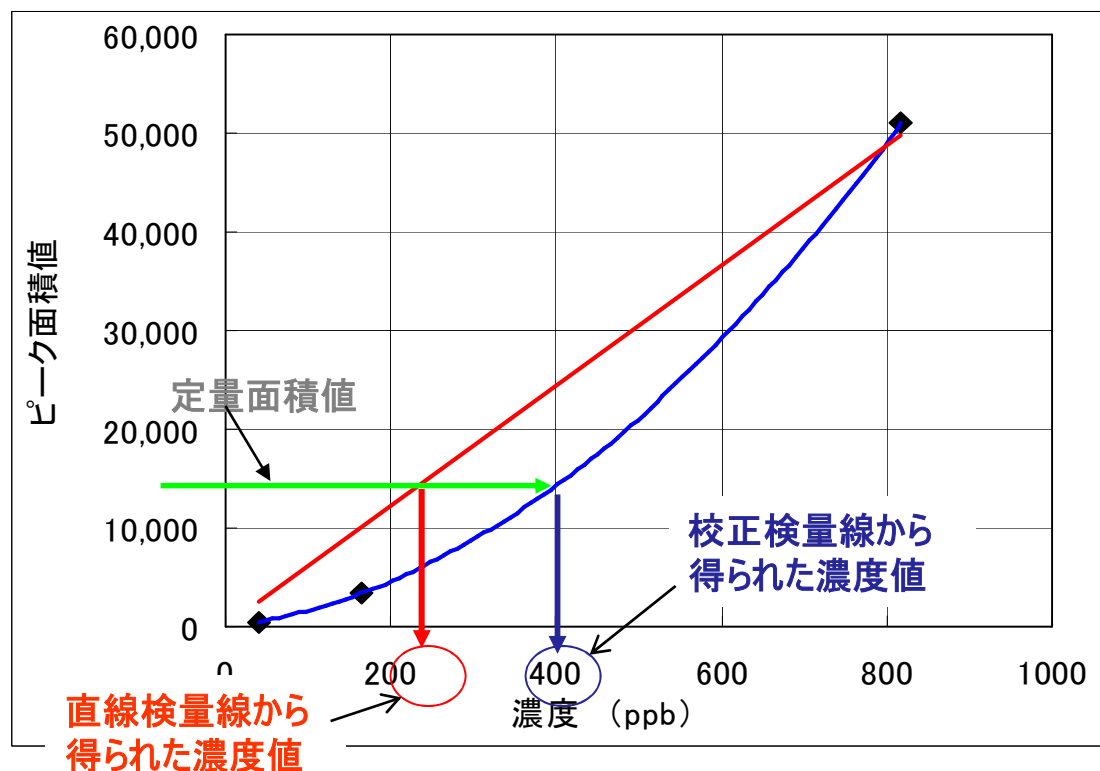
マトリックスを含んだ標準試料(e.g. 添加回収試験)



検量線の問題について

- 低濃度の検量線を作成した時に、2次曲線に沿うような検量線になるような経験はないでしょうか？

これを無理やり直線で検量線を作成した場合、添加回収率試験や定量において大きな問題を引き起こす事があります。

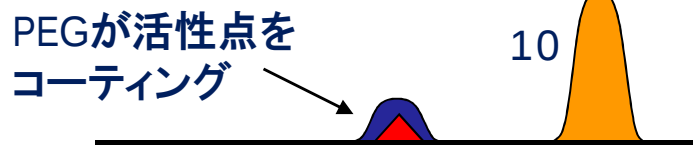
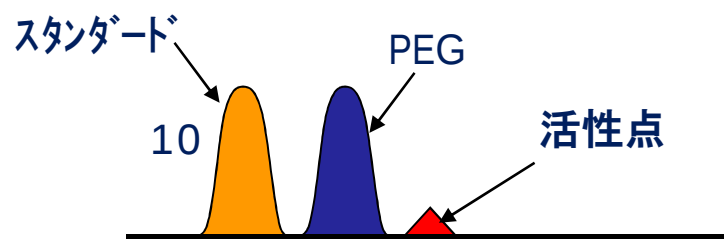


低濃度程、活性点の影響を受けやすくなる。

PEG共注入法

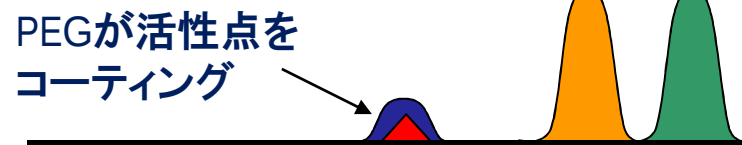
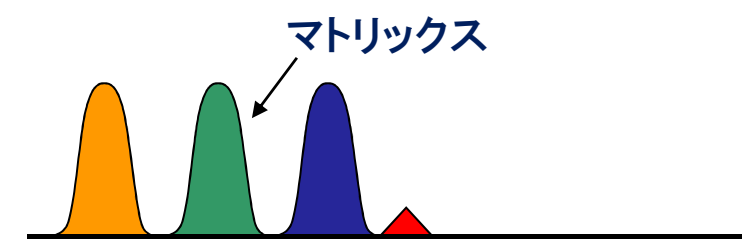
標準液（スタンダード）にマトリックスのかわりにPEG（ポリエチレングリコール）を添加し、そのPEGで活性点をコーティングすることで、スタンダードの吸着を防ぐ。

標準試料（スタンダード）



PEGが活性点をコーティングするため、スタンダードは活性点の影響を受けにくい。

マトリックスを含んだ標準試料

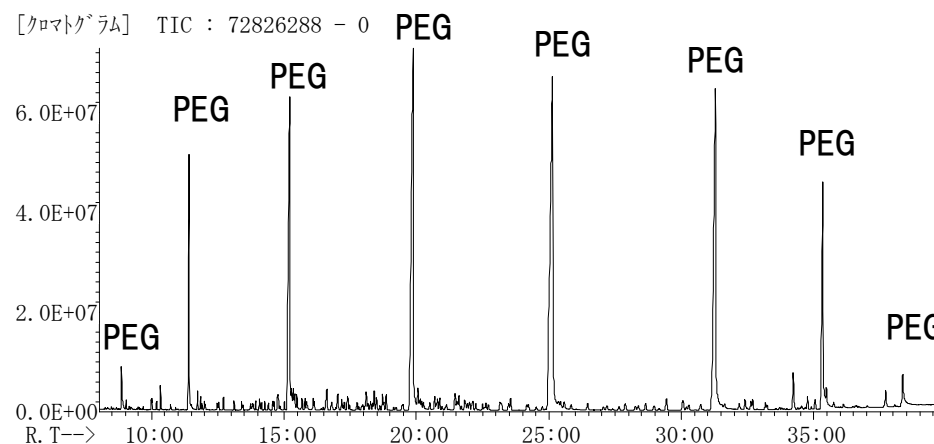


PEGが活性点をコーティングするため、マトリックスの吸着による活性点の増大を防げる。

PEG共注入による効果

【PEG共注入による効果】

- マトリックスによる異常回収率の低減
- 感度向上
- ピーク形状の改善
- カラム劣化の防止
- 検量線の直線性の向上



☆PEG300を使用

- ・ほとんどの農薬のリテンションタイムをカバーしている。
- ・フラグメントイオンは主に100以下しか持たないため、農薬のマススペクトルと重なりにくい。

☆標準液(スタンダード)だけでなく最終試験溶液にもPEG共注入

- ・マトリックスによる活性点の増大をPEGのコーティングにより防ぐことができる。

➤ PEG共注入検量線法

- ✓ 標準液（スタンダード）にマトリックスのかわりにPEG（ポリエチレングリコール）を添加して検量線を作成する手法。マトリックス検量線の欠点である残留農薬の影響を受けない。

PEG共注入の使用方法

☆PEG300の作成方法

PEG300を1g秤とり、アセトンで100mLにメスアップし、1%(w/v)PEGアセトン溶液を作成する。

500ppm($\text{ng}/\mu\text{L}$)の場合: 1%(w/v)PEGアセトン溶液50 μL を1mLで定容

250ppm($\text{ng}/\mu\text{L}$)の場合: 1%(w/v)PEGアセトン溶液25 μL を1mLで定容

20ppm($\text{ng}/\mu\text{L}$)の場合: 1%(w/v)PEGアセトン溶液2 μL を1mLで定容

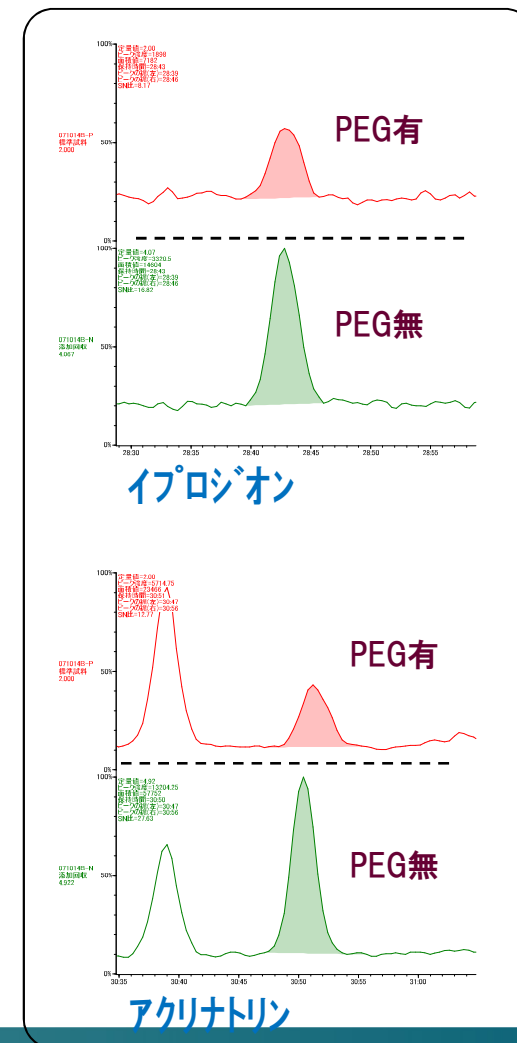
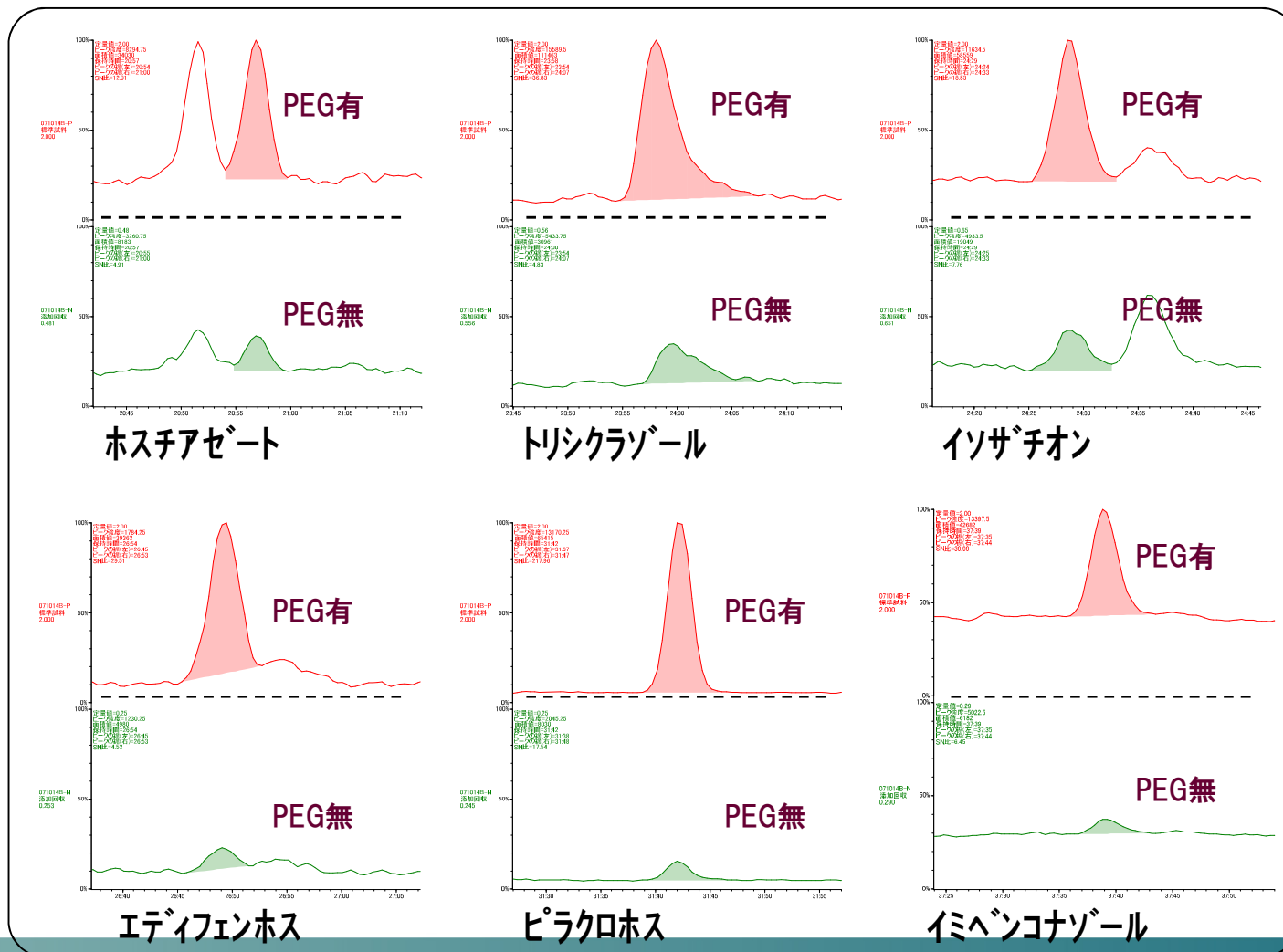
※使用上の注意点

- GC**絶対量で約500ng**となるようにPEG300をGCへ注入する。少ないと効果が無く、多すぎると吸着を引き起こし悪影響を及ぼす。
 GCへ1 μL 注入の場合: 500ppm($\text{ng}/\mu\text{L}$)
 GCへ2 μL 注入の場合: 250ppm($\text{ng}/\mu\text{L}$)
 GCへ25 μL 注入の場合: 20ppm($\text{ng}/\mu\text{L}$)
- 必ず**PEG300**を使用する。**PEG400以上**は高沸点のPEGが分離カラムに残る可能性があり、分離カラムの極性を変えてしまう。
- GCの**最終最高温度を310℃**まで上げる。高沸点のPEGを分離カラムに残さない。

PEG共注入によるクロマトグラム比較

●ポジティブ効果

●ネガティブ効果



STQ法とQuEChERS法の比較

◎固相ミニカラム精製とバッチ精製の比較

◎一律基準0.01ppmでの添加回収試験(LC法)

GC-A法とQuEChERS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!



迅速性!



■STQ-GC A法

分取 0.5mL (試料 0.5 g 相当)

★ミニカラム精製①

C18-50mg

— 洗液 アセトニトリル 0.5mL

流出液

— トルエン 0.3mL

★ミニカラム精製②

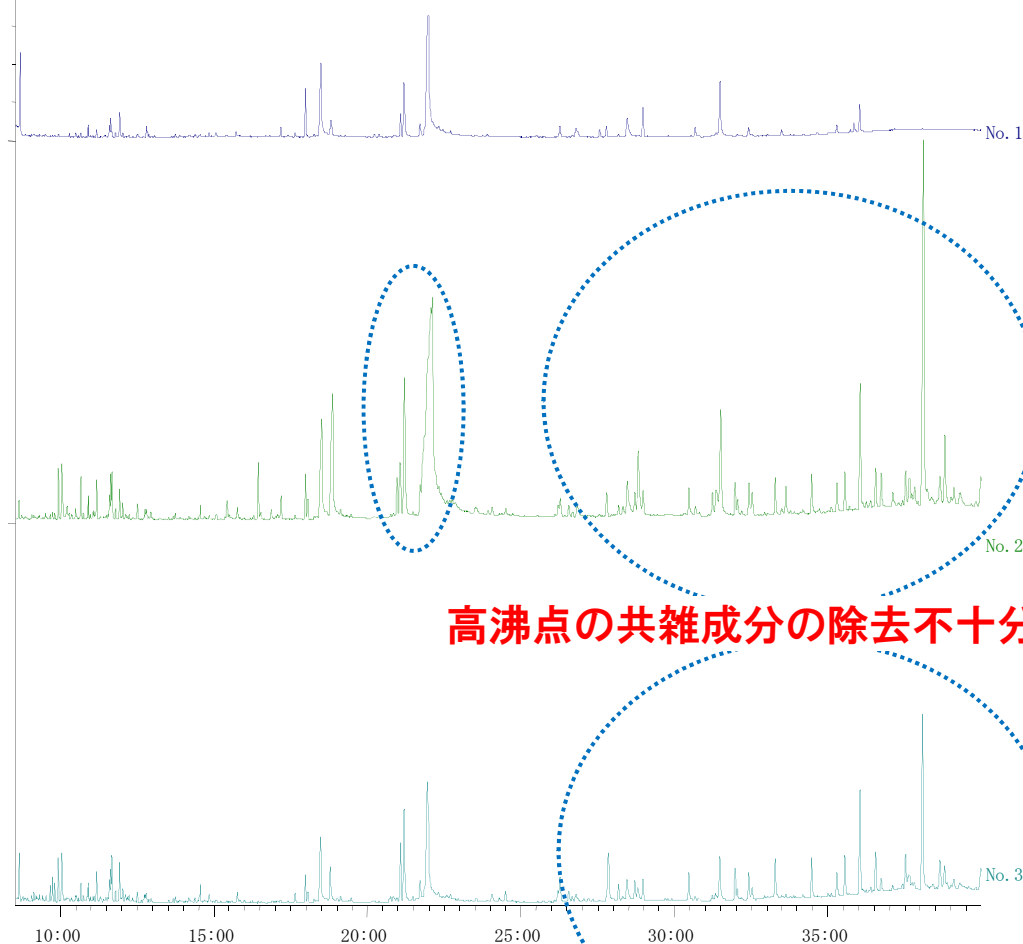
GCS-20mg+PSA-30mg

— 洗液 トルエン/アセトニトリル (1/3) 0.6mL

定容 (2 mL, トルエン/アセトニトリルで調製)

GC-A法とQuEChERS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）



高沸点の共雑成分の除去不十分...

★固相ミニカラム精製（分離・分配）

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）

LC法とQuEChERS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!

迅速性!

★メリット

■STQ-LC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

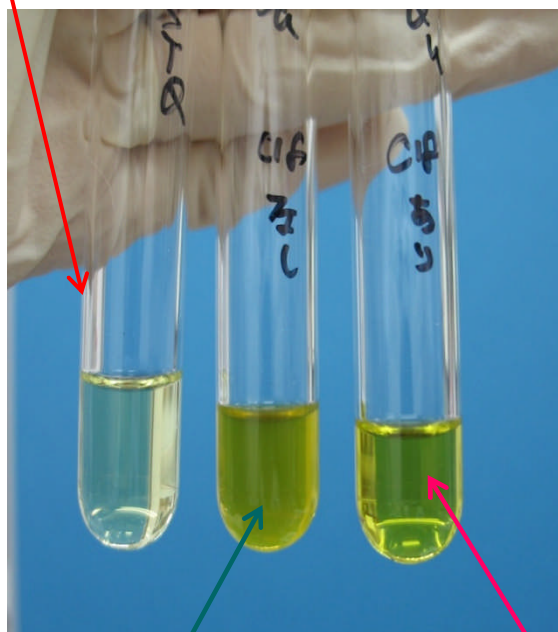
- ミニカラム精製(固相抽出)により、精製効果をUP
- 酸性農薬もPSAから再溶出し、同時分析が可能
- 分析時間は同等(約10分)

LC法とQuEChERS法の比較

●最終サンプルの写真(0.45umフィルター使用)

STQ-LC法
(C18+PSA→C18)

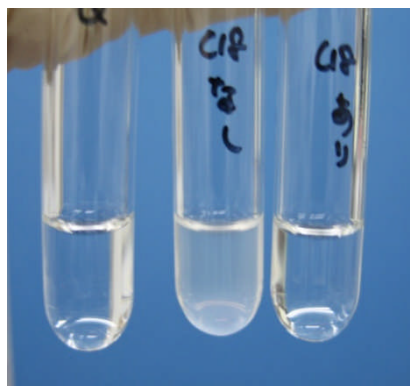
ほうれん草



QuEChERS法
(GCB+PSA+MgSO₄)

QuEChERS法
(GCB+PSA+C18+MgSO₄)

玄米



同左

●QuEChERS法(精製後)の写真

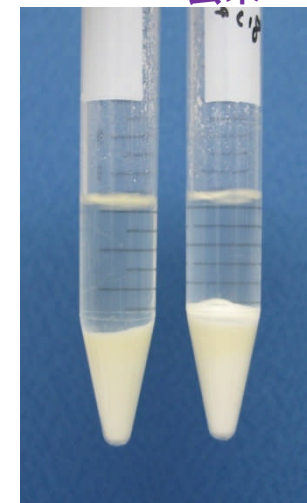
ほうれん草



QuEChERS法
(GCB+PSA+MgSO₄)

QuEChERS法
(GCB+PSA+C18+MgSO₄)

玄米



同左

LC法とQuEChERS法の比較

● 一律基準0.01ppmにおける回収率比較（ほうれん草・玄米）

● Negative測定農薬		ほうれん草 STQ法			ほうれん草 QuEChERS法				玄米 STQ法			玄米 QuEChERS法			
Sample Name	RT	添加1	添加2	spike	添加1	添加2	spike	添加 C18有	添加1	添加2	spike	添加1	添加2	spike	添加 C18有
Fluroxypyr	8.2	144	159	161	0	23	107	17	90	82	76	0	0	114	0
4-CPA	9.2	91	97	100	9	8	91	7	68	69	93	0	4	102	0
Bromoxynil	10.1	102	104	108	42	32	97	65	92	93	105	42	40	103	45
Cloprop	10.6	102	111	110	16	23	104	18	89	95	98	6	5	103	4
Naphthaleneacetic acid	10.7	74	104	84	0	0	102	0	94	66	82	0	0	96	0
Ioxynil	12.0	89	96	98	46	37	95	66	86	84	96	47	44	102	46
Triclopyr	12.5	107	85	107	21	18	121	23	72	85	122	8	0	104	0
MCP	12.9	93	87	111	33	28	98	19	80	111	108	0	0	94	12
Dichlorprop 1	13.0	88	86	102	16	22	90	20	96	90	100	8	12	107	8
Dichlorprop 2	13.1	96	86	96	0	0	98	0	82	62	96	0	0	116	0
Thidiazuron	13.7	96	93	100	84	84	104	85	82	83	88	82	88	91	83
Acifluorfen	14.7	104	109	121	48	75	88	67	109	94	123	0	25	99	0
Fomesafen	14.8	0	75	73	68	54	66	82	90	98	90	66	61	94	72
MCPB	14.9	99	123	101	15	25	92	33	96	95	115	8	8	90	10
Tralkoxydim(Isomer1and2)	16.6	117	119	117	69	86	105	95	122	134	136	90	90	120	98
Methoxyfenozide	16.9	97	100	94	97	105	96	111	106	108	106	108	107	100	107
Oryzalin	17.3	109	130	112	95	107	105	120	119	111	115	109	108	111	114
Naproanilide	17.6	104	116	104	103	111	99	115	103	105	111	124	109	112	118

LC法とQuEChERS法の比較

● 一律基準0.01ppmにおける回収率比較（ほうれん草・玄米）

●Positive測定農薬①		ほうれん草 STQ法				ほうれん草 QuEChERS法				玄米 STQ法			玄米 QuEChERS法			
Sample Name	RT	添加1	添加2	spike		添加1	添加2	spike	添加 C18有	添加1	添加2	spike	添加1	添加2	spike	添加 C18有
Methamidophos	3.5	64	67	70		70	66	79	74	71	71	91	79	79	100	78
Acephate	4.2	40	48	63		50	62	132	89	88	58	59	70	147	116	123
Aldoxycarb	6.3	97	101	97		100	104	96	109	95	96	99	103	102	97	100
Oxamyl	6.7	98	100	97		104	109	102	113	98	97	94	105	101	98	104
Flumetsulam	7.2	118	121	120		51	71	97	64	97	99	104	27	28	97	28
Methomyl	7.6	107	110	93		118	125	98	121	114	116	96	127	125	96	106
Thiamethoxam	7.9	97	98	102		93	102	94	105	94	93	96	100	96	98	100
Imazaquin	9.3	82	81	83		14	31	81	15	79	85	95	4	4	96	4
Imidacloprid	9.5	72	76	74		90	85	82	96	90	96	97	102	101	96	101
Clothianidin	9.7	60	65	60		86	79	85	90	82	84	89	100	95	92	97
Chloridazon	10.8	53	55	56		80	79	80	88	81	84	88	95	94	92	95
Oxycarboxin	11.3	53	56	53		55	61	72	72	83	85	88	77	77	91	80
Thiacloprid	11.5	57	58	58		81	83	84	92	66	70	72	101	100	94	98
Aldicarb	12.4	91	105	92		110	107	98	105	90	92	94	101	99	98	101
Cloransulam-methyl	12.6	83	86	85		45	69	84	62	84	92	92	20	24	96	25
Dichlosulam	12.9	78	84	83		48	70	89	63	83	89	91	25	24	92	32
Thiabendazole	12.9	66	68	68		82	82	91	89	78	79	88	91	91	95	89
Azamethiphos	13.4	94	94	92		86	92	96	99	89	91	97	89	90	96	93
Bendiocarb	13.7	96	100	95		103	106	102	109	95	97	96	106	104	96	99
Thidiazuron	13.7	84	87	86		71	75	94	76	78	86	84	82	83	97	87
Carbofuran	13.8	96	100	96		102	106	95	110	94	98	95	105	103	96	104
Carbaryl	14.2	90	94	90		98	101	96	106	88	89	92	99	98	94	98
Tebuthiuron	14.2	87	89	85		92	96	90	102	84	88	88	96	95	94	97
Monolinuron	14.6	94	96	90		94	102	88	105	90	92	88	98	96	92	93
Thiodicarb	14.6	60	62	90		56	64	90	82	39	42	97	36	37	86	71

LC法とQuEChERS法の比較

● 一律基準0.01ppmにおける回収率比較（ほうれん草・玄米）

●Positive測定農薬②		ほうれん草 STQ法				ほうれん草 QuEChERS法				玄米 STQ法			玄米 QuEChERS法			
		添加1	添加2	spike		添加1	添加2	spike	添加 C18有	添加1	添加2	spike	添加1	添加2	spike	添加 C18有
Sample Name	RT															
Dimethirimol	15.1	87	89	91		85	94	92	89	87	87	89	91	90	95	85
Methabenzthiazuron	15.1	89	92	93		96	104	93	102	89	92	90	98	95	97	96
Primicarb	15.1	98	98	98		97	107	96	108	95	95	96	102	99	97	99
Furametpyr	15.2	94	92	91		97	102	96	107	89	94	92	99	103	92	97
Haloxfop	15.3	87	91	93		19	40	92	19	98	92	91	9	9	97	8
Isoxaflutole	15.3	93	96	98		88	97	96	102	92	96	98	94	94	96	87
Diuron	15.5	100	91	92		98	103	101	118	90	92	92	102	94	96	98
Forchlorfenuron	15.5	81	88	81		76	81	89	87	82	83	88	88	84	89	88
Phenmedipham	15.7	92	93	89		97	97	92	105	89	89	89	89	83	93	93
Azinphos-methyl	15.8	93	92	92		96	97	98	99	92	98	97	95	96	87	104
Fluridon	15.9	96	95	90		102	100	98	108	95	96	97	102	100	98	101
Azoxystrobin	16.1	94	96	92		100	105	94	111	92	94	94	104	98	94	102
Pyrifthalid	16.1	93	99	103		104	106	97	111	97	99	98	106	103	94	101
Fenobucarb	16.2	97	100	95		100	105	94	108	91	92	93	100	99	96	97
Linuron	16.3	83	90	90		94	107	96	106	92	88	84	101	96	95	94
Fenamidone	16.4	102	98	96		104	108	99	111	103	95	102	101	104	100	98
Methiocarb	16.4	93	101	92		95	104	96	106	95	93	96	103	101	95	97
Acibenzolar-S-methyl	16.5	92	100	91		89	98	89	100	100	88	99	91	94	100	94
Boscalid	16.5	90	93	80		99	97	99	116	92	91	95	114	108	85	96
Tralkoxydim	16.6	117	92	91		88	85	120	98	119	102	101	86	84	108	90
Ferimzone EandZ	16.7	96	100	98		97	106	98	108	92	95	95	104	103	101	101
Methoxyfenozide	16.8	96	103	88		101	100	104	108	92	97	91	102	101	88	96
Dymuron	16.9	90	96	96		101	103	99	107	92	93	94	101	100	94	100
Chlorxuron	17.0	98	99	93		105	103	98	107	96	92	94	104	96	92	94
Cumyruron	17.0	93	95	93		92	102	97	110	97	97	99	108	102	100	104



LC法とQuEChERS法の比較

● 一律基準0.01ppmにおける回収率比較（ほうれん草・玄米）

●Positive測定農薬③		ほうれん草 STQ法			ほうれん草 QuEChERS法				玄米 STQ法			玄米 QuEChERS法			
	RT	添加1	添加2	spike	添加1	添加2	spike	添加 C18有	添加1	添加2	spike	添加1	添加2	spike	添加 C18有
Sample Name															
Butafenacil	17.2	102	94	93	97	112	101	105	102	98	98	102	106	98	99
Chromafenozide	17.3	98	96	95	98	102	93	108	88	91	94	103	96	91	96
Flufenacet	17.3	95	95	91	98	102	96	108	90	88	92	98	100	91	95
lprovalicarb	17.3	99	103	101	103	107	96	103	91	93	93	98	100	92	96
Mepanipirim	17.3	96	90	94	95	108	100	106	98	90	100	97	98	103	101
Simeconazole	17.3	98	105	91	99	110	101	109	91	95	102	96	104	97	96
Triticonazole	17.4	98	95	95	93	110	97	111	101	102	100	102	97	99	100
Cyazofamid	17.5	104	111	97	109	114	112	114	103	108	91	94	101	99	91
Epoxiconazole	17.5	96	96	96	95	107	93	103	92	90	92	100	102	97	92
Indanofan	17.5	111	102	100	105	115	116	120	90	94	106	103	110	100	98
Diflubenzuron	17.6	87	89	93	100	90	80	89	86	93	91	76	74	74	82
Fenoxycarb	17.6	102	104	88	102	105	105	112	95	91	94	96	103	94	105
Naproanilide	17.6	96	97	94	102	106	93	108	88	91	93	103	104	95	94
lprodione	17.7	104	78	112	96	89	91	94	84	77	92	102	88	93	85
Tebufenozide	17.7	102	101	96	102	108	98	112	92	98	96	104	98	94	98
Tetrachlorvinphos	17.8	93	105	93	103	106	96	110	88	88	86	99	93	89	94
Anilofos	18.1	88	102	97	100	104	98	110	92	97	96	105	100	96	99
Imazalil	18.1	90	91	100	102	102	100	96	93	95	100	100	94	98	87
Carpropamide	18.2	101	106	99	103	103	94	106	81	89	97	105	105	90	107
Cyprodinil	18.2	96	97	98	95	100	98	104	88	92	93	98	98	99	96
Cyflufenamide	18.3	90	88	84	104	114	91	107	87	96	92	103	100	92	95
Pyraclostrobin	18.3	93	95	91	88	99	89	102	88	86	93	93	96	100	91
Triflumuron	18.3	88	88	98	103	104	94	105	90	94	94	98	92	98	96
Clofentezine	18.5	93	107	91	83	98	102	107	61	83	79	100	99	96	87
Indoxacarb	18.5	92	99	96	115	103	107	115	88	98	104	105	110	104	101
Pencycuron	18.6	97	94	96	96	104	95	103	90	87	94	99	101	100	96
Pyrazolynate	18.6	97	88	85	66	78	96	94	91	88	97	77	75	94	79

LC法とQuEChERS法の比較

● 一律基準0.01ppmにおける回収率比較（ほうれん草・玄米）

●Positive測定農薬④		ほうれん草 STQ法			ほうれん草 QuEChERS法				玄米 STQ法			玄米 QuEChERS法			
Sample Name	RT	添加1	添加2	spike	添加1	添加2	spike	添加 C18有	添加1	添加2	spike	添加1	添加2	spike	添加 C18有
Hexaflumuron	18.7	98	101	97	105	106	106	120	87	108	99	108	101	104	96
Novaluron	18.8	96	96	97	93	107	94	108	93	95	96	104	109	93	103
Cycloate	19.0	104	97	101	94	114	88	109	88	102	94	103	97	84	107
Di-allate	19.0	104	89	97	92	104	96	109	100	88	95	100	97	103	99
Benzofenap	19.1	95	99	93	101	100	89	96	89	92	98	101	95	95	95
Fenoxaprop-ethyl	19.2	117	134	129	123	111	107	124	125	118	130	112	105	114	96
Lactofen	19.2	93	110	93	107	104	98	99	93	88	96	102	97	88	96
Oxaziclomefone	19.2	94	96	95	96	103	89	98	87	89	94	102	94	96	92
Pentoxazone	19.2	115	134	116	106	85	91	116	96	118	115	123	93	111	90
Aramite	19.4	97	104	96	99	109	103	112	93	98	96	108	98	105	100
Clomeprop	19.4	88	89	75	93	94	95	95	82	89	90	95	100	98	98
Furathiocarb	19.4	94	97	94	95	104	102	107	87	84	94	92	97	102	94
Lufenuron	19.4	91	104	99	102	94	97	106	85	101	98	107	89	94	97
Propaquizafop	19.4	90	99	94	101	97	94	107	82	86	84	103	106	98	104
Teflubenzuron	19.4	107	82	100	97	112	88	105	94	90	94	92	88	88	105
Cloquintocet-mexyl	19.5	87	91	88	95	100	100	97	88	88	97	104	100	96	94
Flufenoxuron	19.7	88	101	88	96	90	90	100	87	72	85	108	99	93	104
Hexythiazox	19.8	93	74	100	96	110	82	104	79	76	76	100	107	96	82
Fenpyroximate E or Z	20.2	91	89	91	91	100	88	98	57	57	62	88	86	82	87
Abamectin	20.8	90	79	85	76	96	94	94	76	78	91	101	128	124	136
MilbemectinA3	20.8	106	102	88	97	79	119	115	119	122	118	112	107	109	81
MilbemectinA4	21.1	130	105	133	109	161	118	125	84	96	104	118	125	116	100
Spinosyn A	21.5	88	89	86	89	105	94	91	79	82	84	92	95	92	79
Spinosyn D	21.8	86	86	90	87	98	92	82	80	79	87	108	110	111	96
Silafluofen	21.9	30	22	95	86	90	91	86	20	22	96	88	82	89	84
Tridemorph	22.0	91	92	99	99	109	107	76	91	90	98	98	102	108	69

QuEChERS法で低回収率の農薬

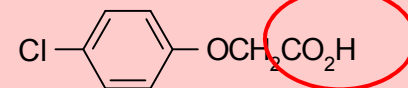
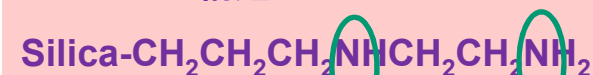
●低回収率農薬は酸性農薬がほとんど

農薬名	官能基	pKa	LogPow
4-CPA	COOH	3.56	-
Mecoprop	COOH	3.78	0.64
Triclopyl	COOH	3.97	-
Ioxynil	OH	3.96	0.89 (unstated), 3.43 (unionised)
Flumetsulam	-	4.6	-0.68
Cloprop	COOH	-	-
Fluroxypyr	-	2.94	-1.24
Forchlorfenyuron	-	-	3.2
Haloxypop	COOH	2.9	1.34 (unstated)
Cloransulam-methyl	NHSO ₂	4.81	1.12 (pH5), -0.365 (pH7)
1-naphtharene-acid	-	-	-
Fomesafen	NHSO ₂	2.83	<2.2 (pH4-10)
Diclosulam	NHSO ₂	4	0.85 (pH7)
Bromoxynil	OH	3.86	2.8 (unionised)
Acifluorfen	COOH	-	-

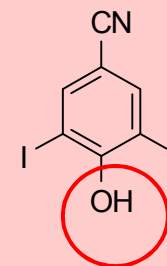
理由の推測

●酸性農薬は構造上、官能基がPSA（陰イオン交換）に吸着するため

◎PSAの構造



4-CPA



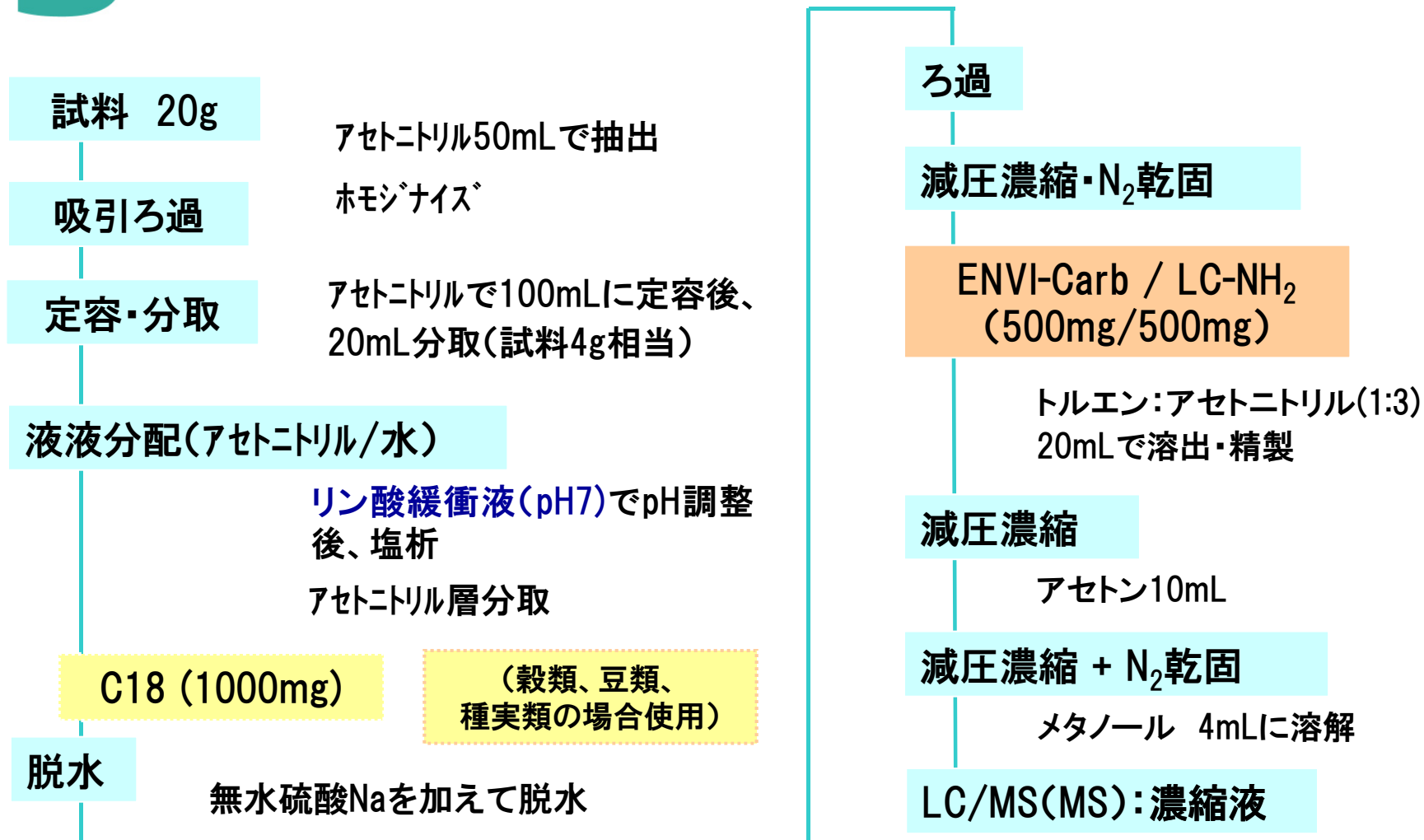
Ioxynil

STQ法と通知法（Ⅰ法・Ⅱ法）の比較

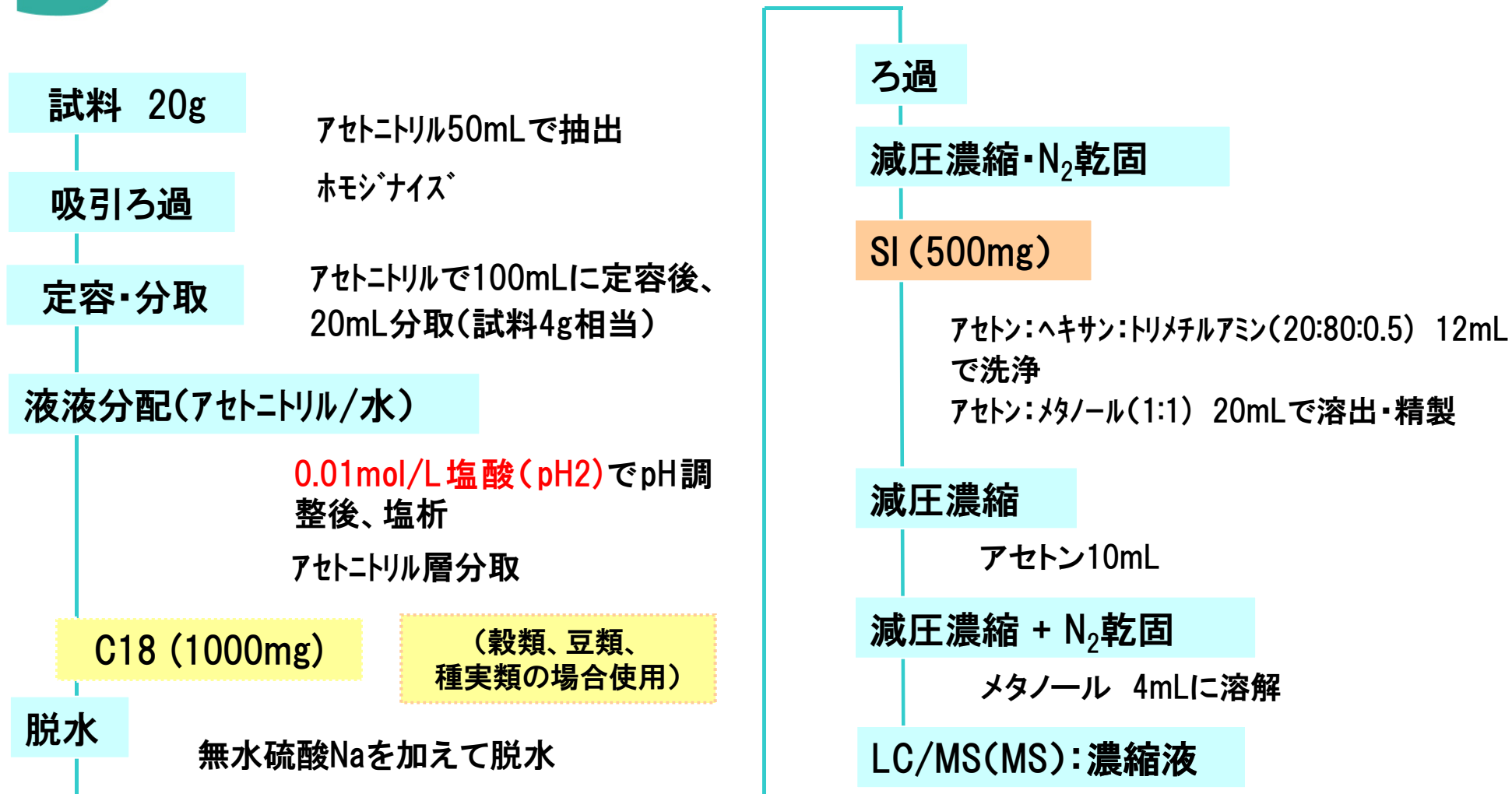
◎添加回収試験比較

◎コスト比較

通知法 I 法 LC/MS(MS)一斉分析法

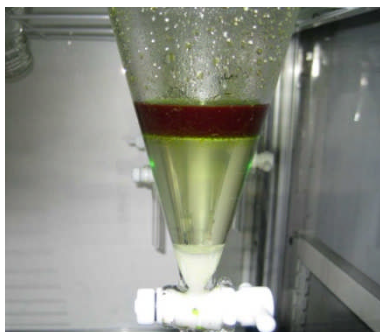


通知法Ⅱ法 LC/MS(MS)一斉分析法

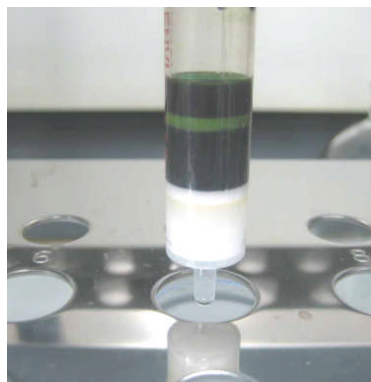


通知法の写真(ほうれん草)

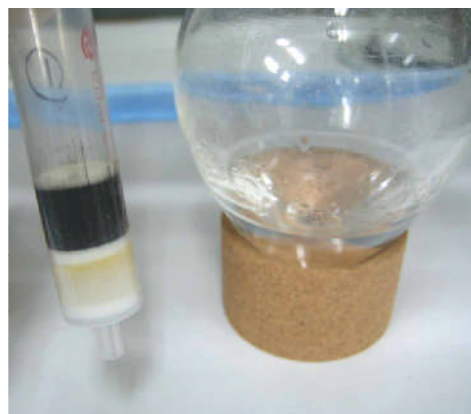
I 法



液液分配 (pH7)



ENVlcarb/NH2 精製



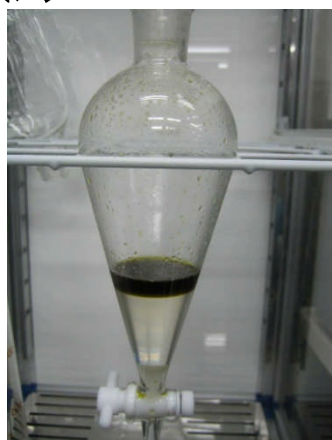
精製後のサンプル

最終測定サンプル



左：I 法、右：II 法

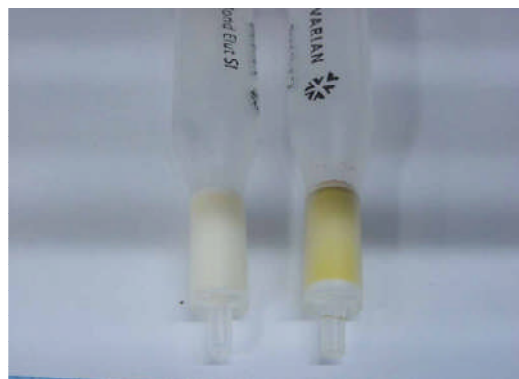
II 法



液液分配 (pH2)



SI 精製



使用後のカラム

STQ法 & 通知法の結果(ほうれん草)

n=3, (%)

Positive測定

STQ - LC法

通知法 I

通知法 II

	回収率	RSD(%)	spike	回収率	RSD(%)	spike	回収率	RSD(%)	spike
1 Abamectin	92	21	94	65	38	73	19	9	21
2 Acephate	69	4	84	50	2	88	20	7	56
3 Anilofos	79	4	90	77	4	86	2	26	74
4 Azamethiphos	86	4	90	75	3	82	1	173	84
5 Azinphos-methyl	81	8	74	81	2	102	1	173	85
6 Benzofenap	83	2	93	80	0	95	2	35	109
7 Butafenacil	93	5	103	76	4	86	0	-	71
8 Carbaryl	89	5	91	73	3	86	1	50	77
9 Chloridazon	50	5	54	72	5	80	41	7	63
10 Chromafenozide	88	6	94	75	4	88	1	66	75
11 Clomeprop	76	5	80	78	3	91	0	173	69
12 Cloquintocet-mexyl	80	5	94	78	3	88	2	18	121
13 Cloransulam-methyl	68	13	79	0	-	82	65	3	81
14 Clothianidin	72	6	71	71	7	87	66	14	71
15 Cyflufenamide	90	5	97	83	7	89	0	138	78
16 Dichlosulam	79	2	86	0	-	85	62	4	74
17 Dimethirimol	82	4	90	66	4	87	52	6	80
18 Fenobucarb	87	5	90	77	7	90	2	18	89
19 Fenoxycarb	88	11	92	80	1	85	3	16	76
20 Ferimzone EandZ	83	4	94	69	11	89	2	35	72
21 Flumetsulam	102	10	110	11	19	86	67	5	77
22 Forchlorfenuron	84	7	90	11	19	86	67	5	77
23 Furathiocarb	75	8	87	75	3	88	2	18	80
24 Haloxyfop	93	9	101	0	-	84	68	3	77
25 Imazaquin	82	7	95	0	-	83	49	6	66

* 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

STQ法 & 通知法の結果(ほうれん草)

n=3, (%)

	■Positive測定	STQ - LC法			通知法 I			通知法 II		
		回収率	RSD(%)	spike	回収率	RSD(%)	spike	回収率	RSD(%)	spike
26	Imidacloprid	76	6	85	82	5	96	77	4	81
27	Indoxacarb	90	14	101	85	5	91	0	173	83
28	Iprovalicarb	88	4	96	78	4	88	1	52	80
29	Isoxaflutole	85	3	90	75	2	87	3	87	59
30	Lactofen	85	10	106	75	5	89	0	141	75
31	Methamidophos	60	5	73	46	4	92	15	4	60
32	Methoxyfenozide	86	7	95	80	7	87	5	7	78
33	MilbemectinA3	46	4	48	62	7	65	3	14	21
34	MilbemectinA4	88	17	146	73	5	87	0	-	90
35	Naproanilide	85	5	93	80	6	92	1	41	80
36	Oxycarboxin	56	5	61	74	4	87	19	13	69
37	Phenmedipham	82	4	90	79	2	99	3	35	82
38	Pyrazolynate	92	7	94	70	4	81	0	173	76
39	Pyrifthalid	81	6	86	83	5	96	0	-	82
40	Simeconazole	84	4	87	77	4	88	46	3	81
41	Thiabendazole	67	4	81	72	1	93	18	6	88
42	Thiacloprid	52	5	56	77	4	77	53	2	57
43	Thiamethoxam	100	10	102	74	1	90	71	5	87
44	Thidiazuron	73	6	81	1	-	82	34	11	68
45	Tralkoxydim	83	8	84	75	6	91	33	2	77

* 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

STQ法 & 通知法の結果(ほうれん草)

n=3, (%)

■ Negative測定

STQ - LC法

通知法 I

通知法 II

	回収率	RSD(%)	spike	回収率	RSD(%)	spike	回収率	RSD(%)	spike
1 1-naphthaleneacetic acid	71	3	71	0	-	69	55	8	64
2 4-CPA	83	3	98	0	-	84	71	2	92
3 Acifluorfen	82	4	89	0	173	78	66	5	70
4 Bromoxynil	84	4	95	0	-	82	62	3	68
5 Cloprop	93	5	103	1	87	81	59	7	68
6 Dichlorprop	81	6	90	0	-	82	67	2	80
7 Fluroxypyr	90	3	100	0	173	77	68	6	91
8 Fomesafen	75	3	85	3	173	81	61	2	74
9 Ioxynil	75	4	85	1	32	85	64	4	68
10 MCPB	84	4	97	1	7	81	68	2	78
11 MCPP	86	4	94	0	-	88	66	1	78
12 Methoxyfenozide	78	4	86	77	1	87	0	-	61
13 Naproanilide	81	4	89	78	1	86	1	36	65
14 Oryzalin	91	5	98	74	1	84	0	-	77
15 Thidiazuron	78	4	88	0	-	84	25	14	65
16 Tralkoxydim(Isomer1and2)	78	6	88	67	6	90	29	2	73
17 Triclopyr	66	6	75	0	-	81	62	2	78

* 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

0-50%未満

50%—70%未満

70%—120%未満

120%以上

通知法とのコスト比較 -GC-A法-

残留農薬分析前処理コスト(STQ-GC A法)

n=10 試験を行う場合

項目	メーカー	使用量および時間	費用(円)
アセトニトリル5000	関東	120mL	400
アセトン5000	関東	240mL	528
アセトン1級(洗浄)	関東	200mL	257
トルエン5000	関東	10mL	37
C18(50mg)	AISTI	10本	3,980
GCS(20mg)	AISTI	10本	4,500
PSA(30mg)	AISTI	10本	3,980
塩化ナトリウム	関東	10g	143
無水硫酸マグネシウム	関東	40g	211
クエン酸3Na2水和物	関東	10g	44
クエン酸水素2Na1.5水和物	関東	5g	47
PP製遠沈管50mL用	コーニング	10本	710
合計金額(円)			14,837
前処理時間(器具洗浄含む)		1時間45分 ^{*1}	3,150
合計金額(円):人件費含む			17,987

*1 内訳:抽出60分、分取後の前処理30分、洗い物15分

残留農薬分析前処理コスト(通知法)

n=10 試験を行う場合

項目	メーカー	使用量および時間	費用(円)
アセトニトリル5000	関東	1260mL	4200
アセトン5000	関東	2155mL	4741
アセトン1級(洗浄)	関東	2000mL	2567
トルエン5000	関東	80mL	299
ヘキサン5000	関東	200mL	484
塩化ナトリウム	関東	100g	1430
リン酸水素二カリウム	関東	21g	92
リン酸二水素カリウム	関東	12g	37
硫酸ナトリウム	関東	50g	198
C18(1000mg)	Varian	10本	7300
Envi-carb/NH2(500mg/500mg)	スperlコ	10本	10000
合計金額(円)			31348
前処理時間(器具洗浄含む)		7時間00分 ^{*2}	12600
合計金額(円):人件費含む			43948

*2 内訳:抽出1時間30分、分取後の前処理4時間、洗い物1時間30分

通知法とのコスト比較 -GC-B法-

残留農薬分析前処理コスト(STQ-GC B法)

n=10 試験を行う場合

項目	メーカー	使用量および時間	費用(円)
アセトニトリル5000	関東	120mL	400
アセトン5000	関東	240mL	528
アセトン1級(洗浄)	関東	200mL	257
ヘキサン5000	関東	30mL	73
C18(50mg)	AISTI	10本	3,980
PLS3(20mg)	AISTI	10本	3,980
PSA(30mg)	AISTI	10本	3,980
塩化ナトリウム	関東	50g	715
無水硫酸マグネシウム	関東	40g	211
クエン酸3Na2水和物	関東	10g	44
クエン酸水素2Na1.5水和物	関東	5g	47
PP製遠沈管50mL用	コーニング*	10本	710
合計金額(円)			14,925
前処理時間(器具洗浄含む)		2時間 ^{*1}	3,600
合計金額(円):人件費含む			18,525

*1 内訳:抽出60分、分取後の前処理45分、洗い物15分

残留農薬分析前処理コスト(通知法)

n=10 試験を行う場合

項目	メーカー	使用量および時間	費用(円)
アセトニトリル5000	関東	1260mL	4200
アセトン5000	関東	2155mL	4741
アセトン1級(洗浄)	関東	2000mL	2567
トルエン5000	関東	80mL	299
ヘキサン5000	関東	200mL	484
塩化ナトリウム	関東	100g	1430
リン酸水素ニカリウム	関東	21g	92
リン酸二水素カリウム	関東	12g	37
硫酸ナトリウム	関東	50g	198
C18(1000mg)	Varian	10本	7300
Envi-carb/NH2(500mg/500mg)	スペルコ	10本	10000
合計金額(円)			31348
前処理時間(器具洗浄含む)		7時間00分 ^{*2}	12600
合計金額(円):人件費含む			43948

*2 内訳:抽出1時間30分、分取後の前処理4時間、洗い物1時間30分



通知法とのコスト比較 -LC法-

◎溶媒使用量が約1/10！ ◎消耗品費用が約1/2！ ◎前処理時間が約1/4！

残留農薬分析前処理コスト(AISTI LC法)

n=10 試験を行う場合

項目	メーカー	使用量および時間	費用(円)
アセトニトリル5000	関東	120mL	400
アセトン5000	関東	240mL	528
アセトン1級(洗浄)	関東	200mL	257
メタノールLC/MS用	関東	30mL	39
C18(30mg)	AISTI	10本	3,900
C18(50mg)	AISTI	10本	3,980
PSA(30mg)	AISTI	10本	3,980
塩化ナトリウム	関東	10g	143
無水硫酸マグネシウム	関東	40g	211
クエン酸3Na2水和物	関東	10g	44
クエン酸水素2Na1.5水和物	関東	5g	47
PP製遠沈管50mL用	コーニング	10本	710
合計金額(円)			14,239
前処理時間(器具洗浄含む)		1時間45分 ^{*1}	3,150
合計金額(円):人件費含む			17,389

*1 内訳:抽出60分、分取後の前処理30分、洗い物15分

残留農薬分析前処理コスト(通知法1法・2法)

n=10 試験を行う場合

項目	メーカー	使用量および時間	費用(円)
アセトニトリル5000	関東	1100mL	3,667
アセトン5000	関東	2350mL	5,170
アセトン1級(洗浄)	関東	2000mL	2,567
トルエン5000	関東	100mL	374
ヘキサン5000	関東	200mL	484
メタノールLC/MS用	関東	240mL	308
塩化ナトリウム	関東	200g	2,860
リン酸水素二カリウム	関東	21g	92
リン酸二水素カリウム	関東	12g	37
硫酸ナトリウム	関東	100g	396
C18(1000mg)	Varian	20本	7,300
Envi-carb/NH2(500mg/500mg)	スペルコ	10本	10,000
SI(500mg)	Varian	10本	4,400
合計金額(円)			37,655
前処理時間(器具洗浄含む)		9時間00分 ^{*2}	16,200
合計金額(円):人件費含む			53,855

*2 内訳:抽出1時間30分、分取後の前処理6時間(1法・2法)、洗い物1時間30分

食品中残留農薬分析用

STQ-LC 法 トライアルキット 型番 SS-5030-001

*キット内訳 (10検体分)

No.	製品名	入り数	参考型番
1	遠沈管 PP製 50mL	10本	SB-3010-009
2	PPリザーバー(小)	4本	SB-3020-007
3	押し出しポンプ(中)	1本	SB-4010-004
4	吸引マニホールド用アダプタ	2個	SA-2020-003
5	試験管(小)	2個	SA-3010-001
6	メス試験管 4mL	2個	SA-3011-014
7	SAIKA-SPE C18-30	10個	SA-1110-030
8	SAIKA-SPE C18-50	10個	SA-1110-050
9	SAIKA-SPE PSA-30	10個	SA-1120-030
10	クエン酸3Na・2水和物	15g	関東 37150-00
11	クエン酸水素2Na・1.5水和物	10g	関東 37218-01
12	無水硫酸マグネシウム	50g	関東 25035-00

※関東:関東化学株式会社



* 試薬はこの写真には含まれておりません。

定価23,800円のところ

お試し用 特別価格 17,500円(税抜)

まとめ

◎前処理時間は4検体で1時間以内。

- 抽出30分、精製10分、器具洗浄15分。
- 洗い物は試験管とリザーバーのみ。



◎高い精製効果を発揮します。

- 固相ミニカラムで高い精製効果を発揮。
- 1分画で一斉分析が可能です。

QuEChERS法と通知法は2分画必要。

→酸性農薬(1分画)、中性・塩基性農薬(1分画)

◎濃縮操作ゼロの迅速分析。

- エバポレーターは必要なし。
- 時間のかかる濃縮操作はありません。
- 分析スペースも机1枚で十分。

スマートラボの実現です。

◎大幅なコストダウン。

通知法と比較して、トータルコストは約1/3！

- 溶媒使用量が約1/10！
- 消耗品費用が約1/2！
- 前処理時間が約1/4！

残留農薬自動前処理装置のご紹介



自動前処理装置『STQ-L200』

複雑なプロセスの省力化。

Development work

STQ-L200 (エル)
For STQ Method



AiSTI SCIENCE

食品中残留農薬分析用 自動前処理装置STQ-L200



抽出のみ終われば、あとは自動化装置に試料をセットするだけ！！

「QuEChERS法」と「固相抽出」を組み合わせた『STQ法』の自動化

- 抽出液をセットしてボタンを押すだけ！
- コンディショニングから精製まで全自動
- GC対象農薬とLC対象農薬の両方の前処理に対応
- 洗浄器具は試験管のみ！
- 使用溶媒が少量のため、ランニングコストが低減
- 熟練度による個人差が出ない

特 徴

●サンプルと試験管をまとめてセット！



サンプルと試験管をセットするだけで、後は全自動。一か所に配置しておりますので効率よく出し入れができます。

●固相カートリッジをセット！



指定位置に各固相カートリッジを検体数分並べます。ラックごとに取り出せるので、スムーズに固相を並べることができます。

●使用溶媒のセット！



各溶液ごとに独立したシリンジを用いることで、効率の良い送液が可能です。

●スタートボタンを押すだけ！



タッチパネルで方法と条件を選択し、スタートボタンを押すだけです。

GC-B法前処理フロー

◎前処理フロー 抽出（LC法と共通）

試料 10g（穀類 5g + 水 10mL）
（茶葉 2g + 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）

アセトニトリル層を50%ACN水で倍希釈

↓
抽出液（75%ACN水試験溶液）

→ 《自動前処理装置》

分取 1 mL（試料 0.5 g 相当）

固相 C18-30 mg：精製

— 洗液 80%ACN水 1mL

流出液

— 10%食塩水 20mL

固相 C18-50 mg：保持

乾燥（窒素ガス 2分）

連結固相 PSA-30 mg：精製

— 溶出 アセトニトリル（3/7） 1mL

溶出液

— 10ppmフタル酸 + 1%PEG(300)/アセトニトリル 2uL

定容（1 mL, アセトニトリル（3/7）で調製）

GC/MS（大量注入25 μL）

工程①精製・保持

《自動前処理装置》

分取 1 mL

固相 C18-30 mg：精製

洗液 80%ACN水 1mL

流出液

10%食塩水 20mL

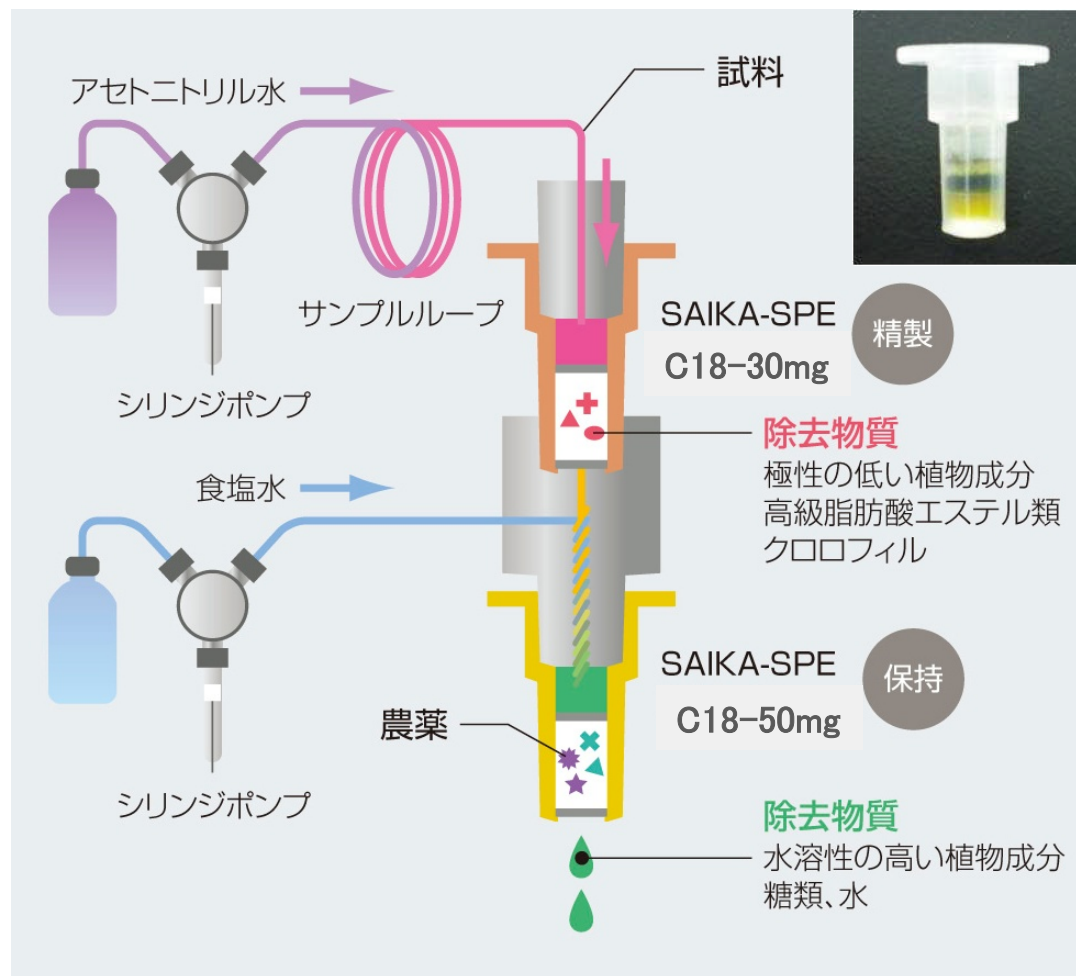
固相 C18-50mg：保持

乾燥（窒素ガス 2分）

連結固相 PSA-30 mg：精製

溶出 アセトニトリル（3/7） 1mL

溶出液



工程②乾燥

《自動前処理装置》

分取 1 mL (試料 0.5 g 相当)

固相 C18-30 mg : 精製

— 洗液 80%ACN水 1mL

流出液

— 10%食塩水 20mL

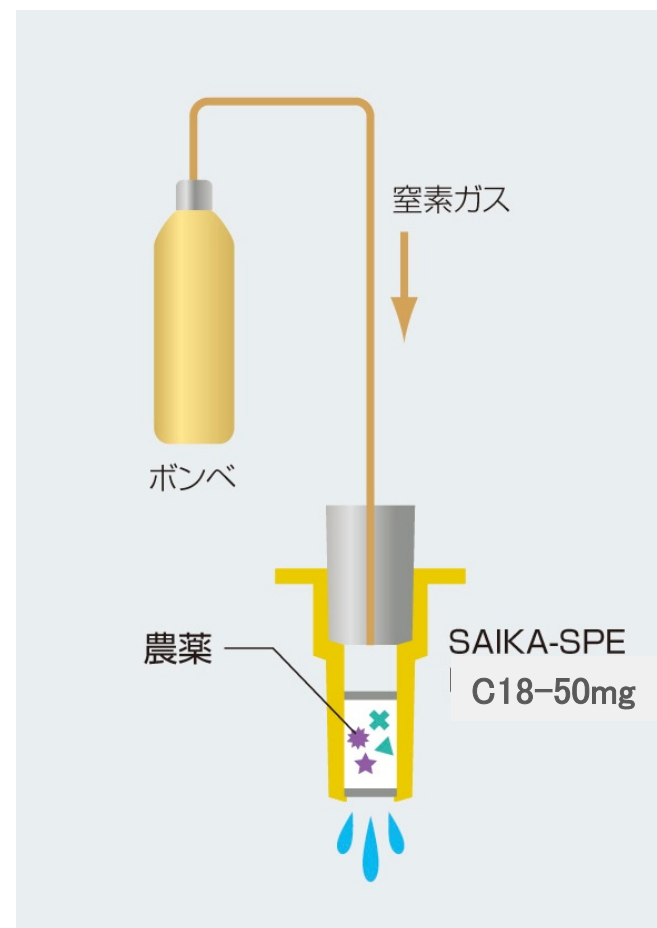
固相 C18-50 mg : 保持

乾燥 (窒素ガス 2分)

連結固相 PSA-30 mg : 精製

— 溶出 70%メタノール (3/7) 1mL

溶出液



工程③精製

《自動前処理装置》

分取 1 mL (試料 0.5 g 相当)

固相 C18-30 mg : 精製

洗液 80%ACN水 1mL

流出液

10%食塩水 20mL

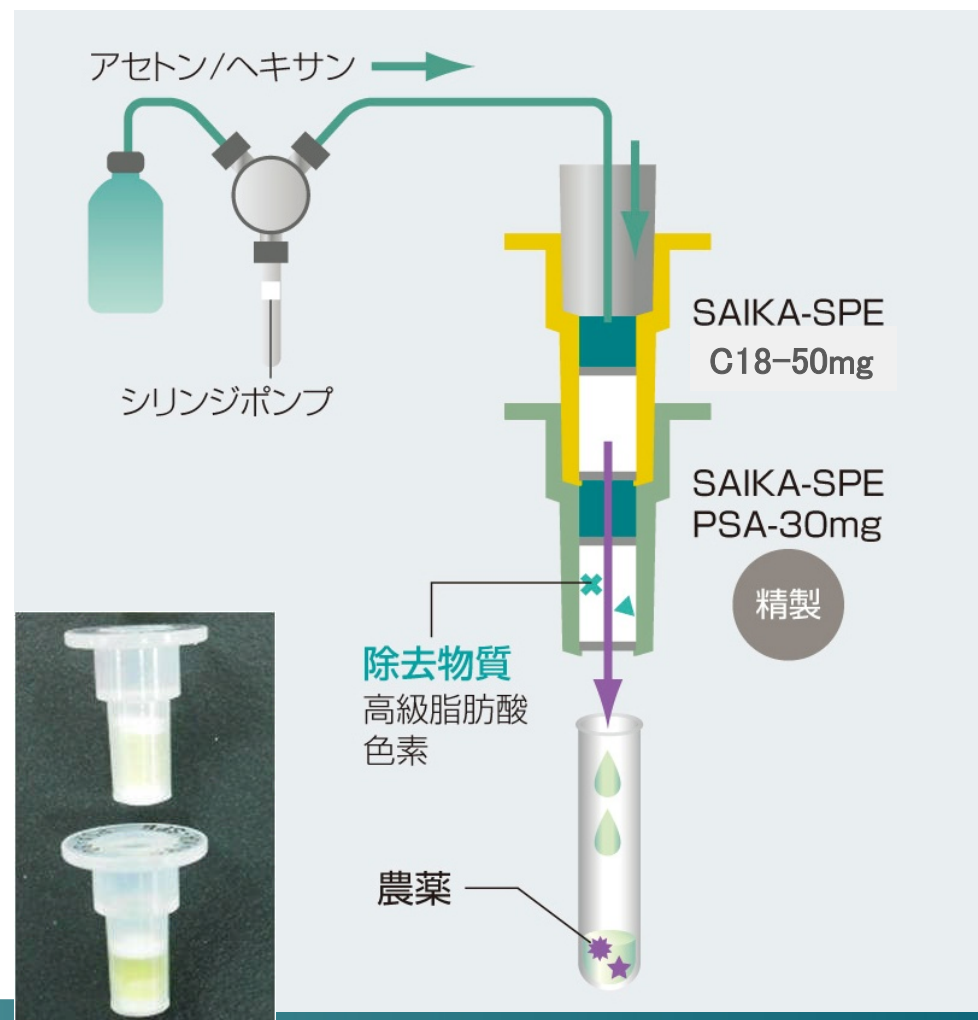
固相 C18-50 mg : 保持

乾燥 (窒素ガス 2分)

連結固相 PSA-30 mg : 精製

溶出 アセトン/ヘキサン (3/7) 1mL

溶出液



GC-B法自動前処理装置の1サイクル

①固相セット

C18-30 mg (上) C18-50 mg (下)



②コンディショニング (C18+C18)

アセトン/ヘキサン (3/7) 2mL
|
アセトン 2mL
|
80%アセトニトリル水 2mL



③固相抽出

C18-30 mg : 精製 C18-50 mg : 保持

サンプルロード 1mL
|
80%アセトニトリル水 1mL
|
10%食塩水 20mL と混合
|
C18を窒素ガスで乾燥 (2分)



④コンディショニング (PSA)

アセトン 2mL
|
アセトン/ヘキサン (3/7) 2mL

⑤溶出

C18-50 mg : 溶出
|
連結固相 PSA-30 mg : 精製
|
アセトン/ヘキサン (3/7) 1mL
|
溶出液

⑥ノズル洗浄

アセトン 3mL × 2回
|
80%アセトニトリル水 3mL

★1サイクル (1検体処理時間) 13分

測定条件

自動前処理装置

使用溶媒

STQ-L200 (AiSTI Science)

アセトン

アセトン:ヘキサン (3:7)

アセトニトリル:水 (80:20)

水

食塩水(10%)

乾燥ガス

窒素 (圧力 0.6MPa)



GC/MS

PTV Injector

LVI-S200 (AiSTI Science) ; Stomach Insert

Injector Temp.

70°C-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C (38min)

Solvent Purge Time

0.3 min

Auto Samplor

CombiPAL; 50 µL Syringe (AMR)

Injection Volume

25 µL

GC

Agilent 6890N

Column

ENV-5MS, 0.25mm i.d. × 30m, df; 0.25mm

Column Oven Temp.

60°C (4min) -20°C/min-160°C-5°C/min-220°C-3°C/min-235°C-7°C/min-310°C (8.3min)

MS

JMS-Q1000GC (JEOL)

MS Method

SCAN; 70 - 400 m/z (8:30min ~ 30:50min)

SIM (30:50min ~ 40:00min)

STQ-LC法前処理フロー

◎前処理フロー 抽出（GC法と共通）

試料 10g (穀類 5g + 水 10mL)
(茶葉 2g + 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)
アセトニトリル層を分取
↓
抽出液 (100%ACN試験溶液)

【自動前処理装置】

分取 1 mL (試料 1 g 相当)
— 固相 C18-30 mg+PSA-30mg : 精製
— 溶出 0.4%ぎ酸メタノール (pH2.5) 1mL
流出液
— 水 0.5mL
固相 C18-50 mg : 精製
— 洗液 80%メタノール 1mL
定容 (4 mL, 水で調製)
LC/MS/MS

STQ-LC法自動化の工程①

精製

【自動前処理装置】

分取 1 mL

固相 C18-30 mg + PSA-30mg : 精製

溶出 0.4%ぎ酸メタノール (pH2.5) 1mL

流出液

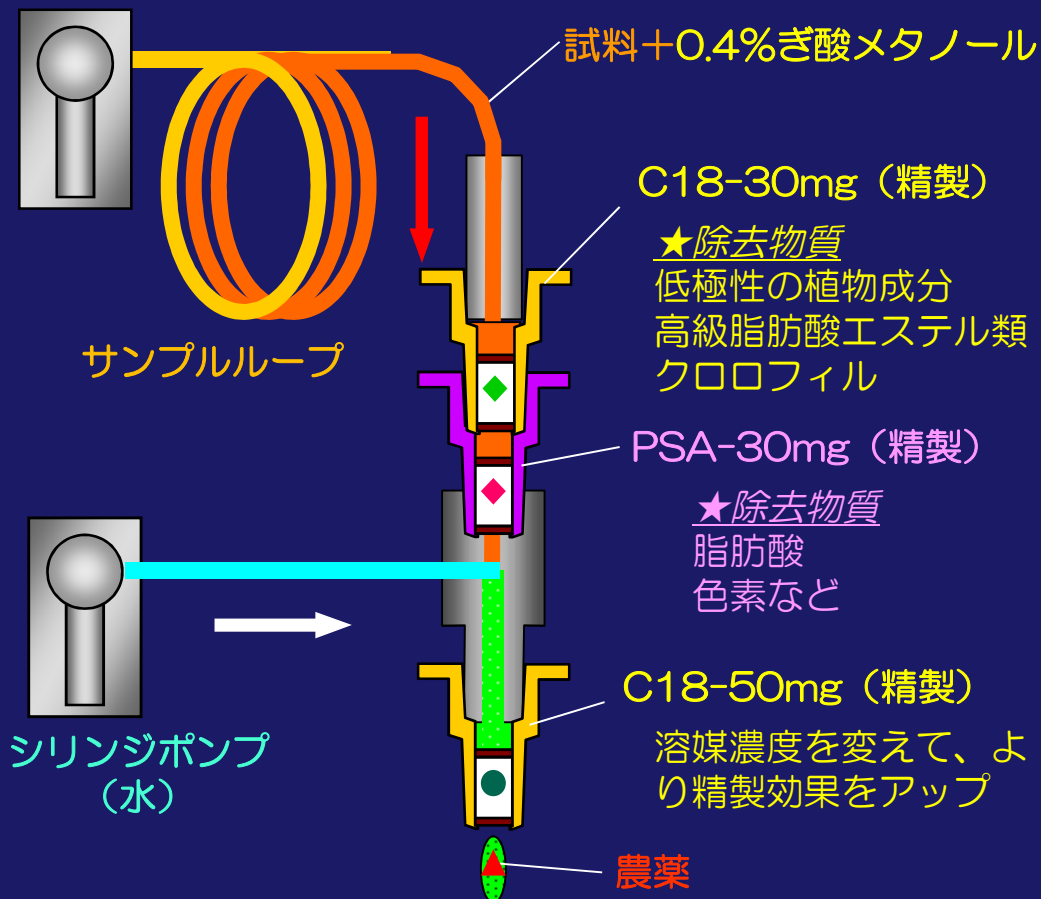
水 0.5mL

固相 C18-50 mg : 精製

洗液 80%メタノール 1mL

定容 (4 mL, 水で調製)

LC/MS/MS (注入量 5 μ L)



C18-30mg+PSA-30mgによる精製と、溶媒濃度を変えてのC18-50 mgによる精製を同時並行に行うことで、時間短縮を図っている。

STQ-LC法自動化の工程② 溶出

《自動前処理装置》

分取 1 mL

固相 C18-30 mg + PSA-30mg : 精製

溶出 0.4% ぎ酸メタノール (pH2.5) 1mL

流出液

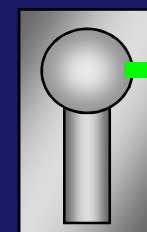
水 0.5mL

固相 C18-50 mg : 精製

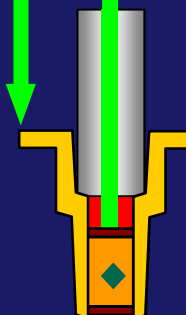
洗液 80%メタノール 1mL

定容 (4 mL, 水で調製)

LC/MS/MS (注入量 5 μ L)



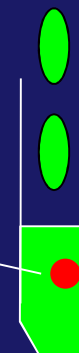
シリンジポンプ
(80%メタノール水)



C18-50mg (精製)

★除去物質

低極性の植物成分
高級脂肪酸エステル類
クロロフィル



農薬

洗液80%メタノール水で、C18カラムに残った農薬を溶出させる。

LC法自動前処理装置の1サイクル

①固相セット

C18-30 mg + PSA-30mg (上)

C18-50mg (下)



②コンディショニング

アセトン 2mL

アセトニトリル 2mL



③固相抽出 (精製)

C18-30 mg + PSA-30mg (精製)

C18-50mg (精製)

サンプルロード 1mL

0.4%ギ酸メタノール (pH2.5) 1mL

水 0.5mL と混合



④固相抽出 (精製&溶出)

C18-50mg : 溶出

80%メタノール/水 1mL
溶出液

⑤ノズル洗浄

アセトン 3mL × 2回

アセトニトリル 3mL

★1サイクル (1検体処理時間) 6分

測定条件



自動前処理装置
使用溶媒

STQ-L200 (AiSTI SCIENCE)
アセトン, アセトニトリル,
80%メタノール/水, 0.4%ギ酸メタノール (pH2.5)
超純水 (オルガノ)

LC/MS/MS

MS : API 3200 system (Applied Biosystems)

LC : Prominence (SIMADZU)

分析カラム

Waters Atlantis®T3(ODS) T3 2.0*150mm 3.0 μ m

移動相

A : 0.5mM酢酸アンモニウム水溶, 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 μ L

イオン化モード

ESI Positive/Negative

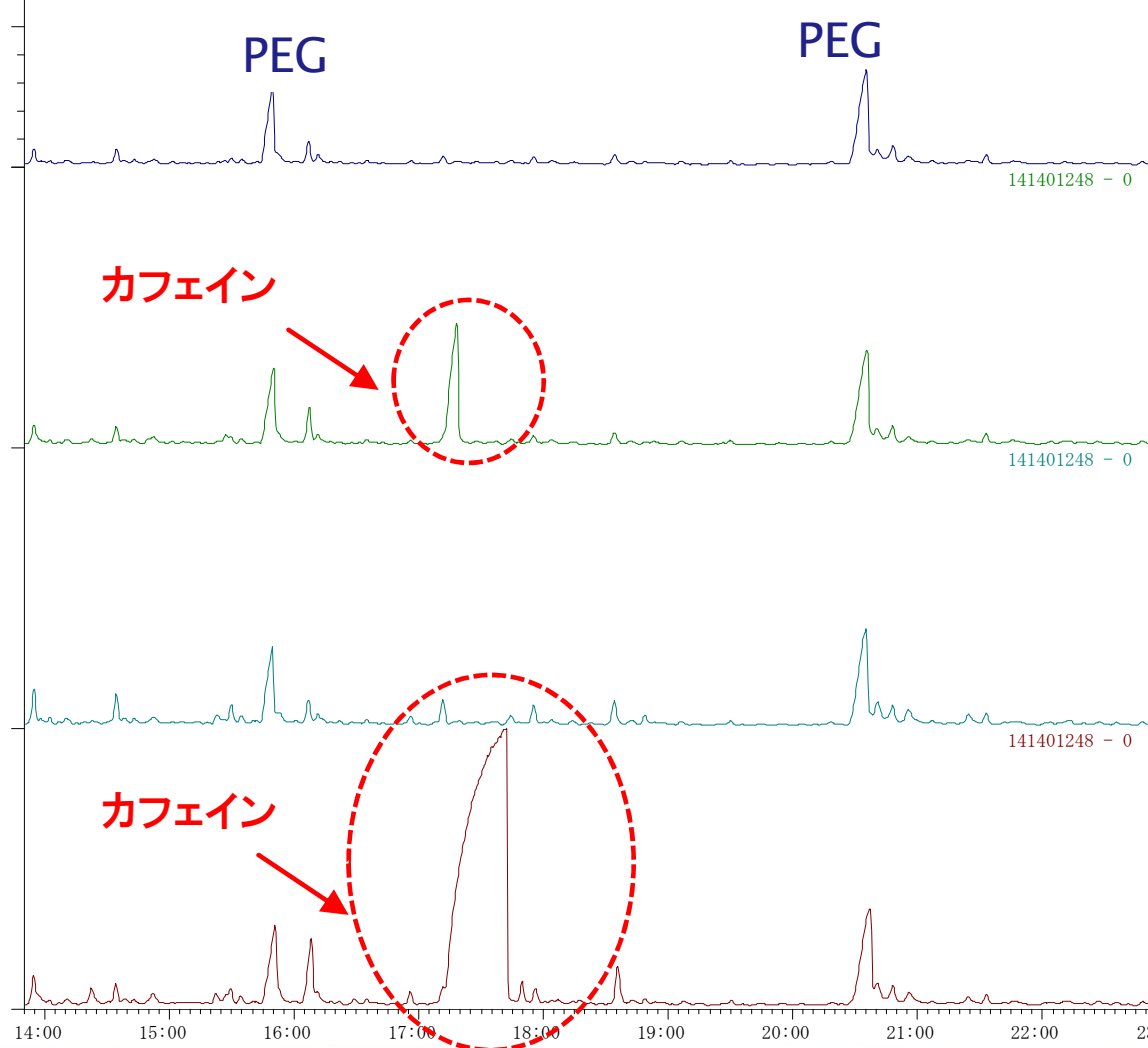
イオンスプレー電圧

5500V/-4500V, イオンソース温度 : 350°C

測定モード

MRM (Multiple Reaction Monitoring)

自動化装置と手分析のGC/MSスキャン クロマトグラムの比較(緑茶葉)



①自動化

SI+PSA アセトン/ヘキサン(15/85)

②自動化

SI+PSA アセトン/ヘキサン(3/7)

③手分析

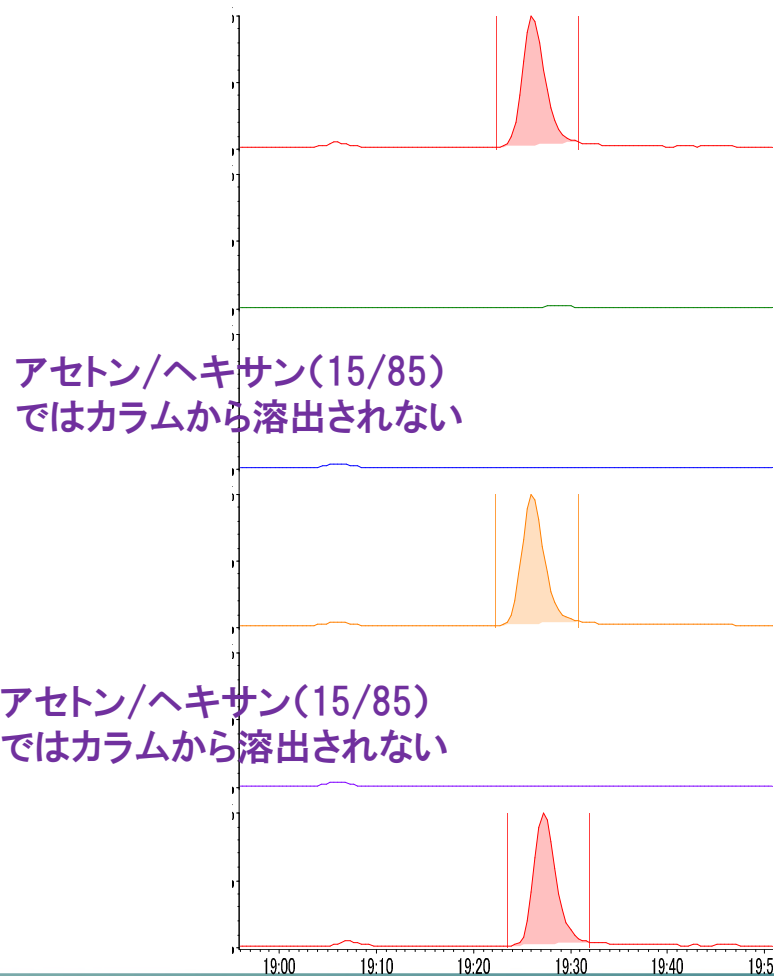
SI+PSA アセトン/ヘキサン(15/85)

④手分析

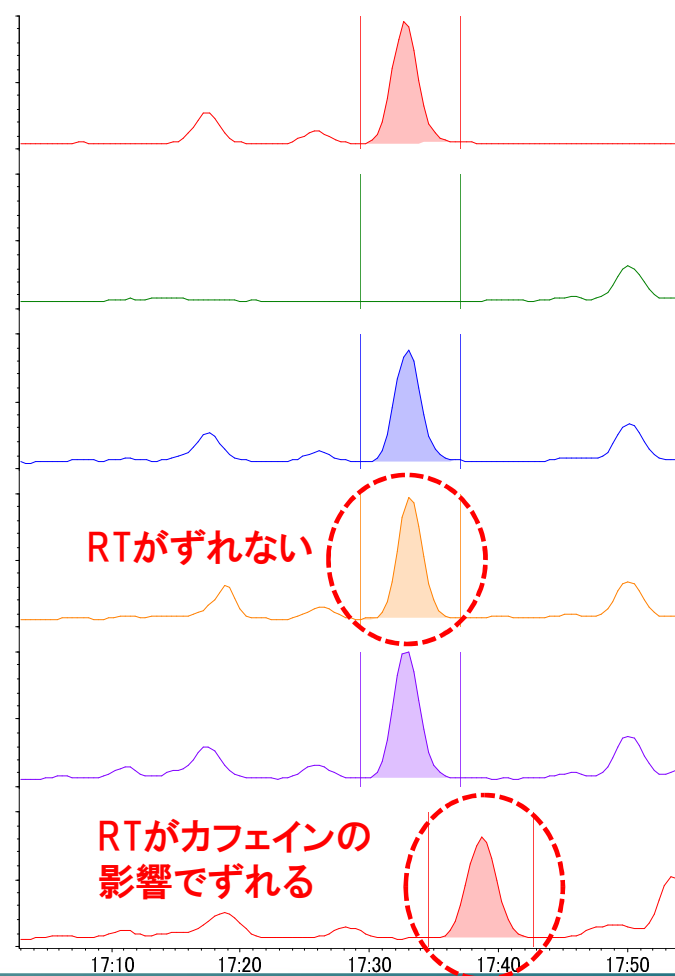
SI+PSA アセトン/ヘキサン(3/7)

自動化装置と手分析のGC/MSスキャン クロマトグラムの比較(緑茶葉)

●Tetraconazole



●Vinclozoline



①スタンダード 0.01ppm

②未知試料(Blank)

③自動化

SI+PSA アセトン/ヘキサン(15/85)

④自動化

SI+PSA アセトン/ヘキサン(3/7)

⑤手分析

SI+PSA アセトン/ヘキサン(15/85)

⑥手分析

SI+PSA アセトン/ヘキサン(3/7)

まとめ

- 抽出操作に「QuEChERS法」、精製操作に「固相抽出法」を用いた濃縮操作なしの迅速な前処理方法『STQ法』を確立したことで、**抽出操作以降の前処理工程の自動化**という、さらなる効率化&迅速化が図れ、**処理時間6分/検体の自動化が可能**になった。
- 作物別添加回収試験の結果、自動化装置による分析と手分析でほぼ同じ回収率が得られ、抹茶からの検出農薬もほぼ同濃度の検出量であった。70～120%の良好な回収率が得られた成分数が、抹茶以外の3作物で97成分中84成分以上(約87%)と良好であった。
- ニンジンを用いた再現性試験では、RSD(%)($n=5$)は97成分中95成分(**約98%**)が**RSD10%未満**とかなり良好な結果が得られ、自動化の長所である**再現性の向上**が確認できた。
- 緑茶葉を用いた試験では、**手分析より自動化装置のほうがカフェインの除去効果が高かった**。これは、装置での加圧により固相中のエア―抜きが促進されることで固相の活性化が促され、精製効果が高まったと考えられた。
- 前処理の自動化により、**Total使用溶媒量が約20mL/検体**とかなりの省溶媒化が図れ、また洗浄器具も試験管のみと**ランニングコストの低減**が図れた。