

STQ法とは 通知法、QuEChERS法との比較



株式会社アイスティサイエンス

Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

STQ法とは？



アイステイサイエンスが提案する残留農薬の前処理法
GC-B法、LC法があり、精製工程は手動法と自動化法での操作が可能

STQ :

Solid phase extraction
Technique with
QuEChERS method

②抽出

QuEChERS法を参考

+

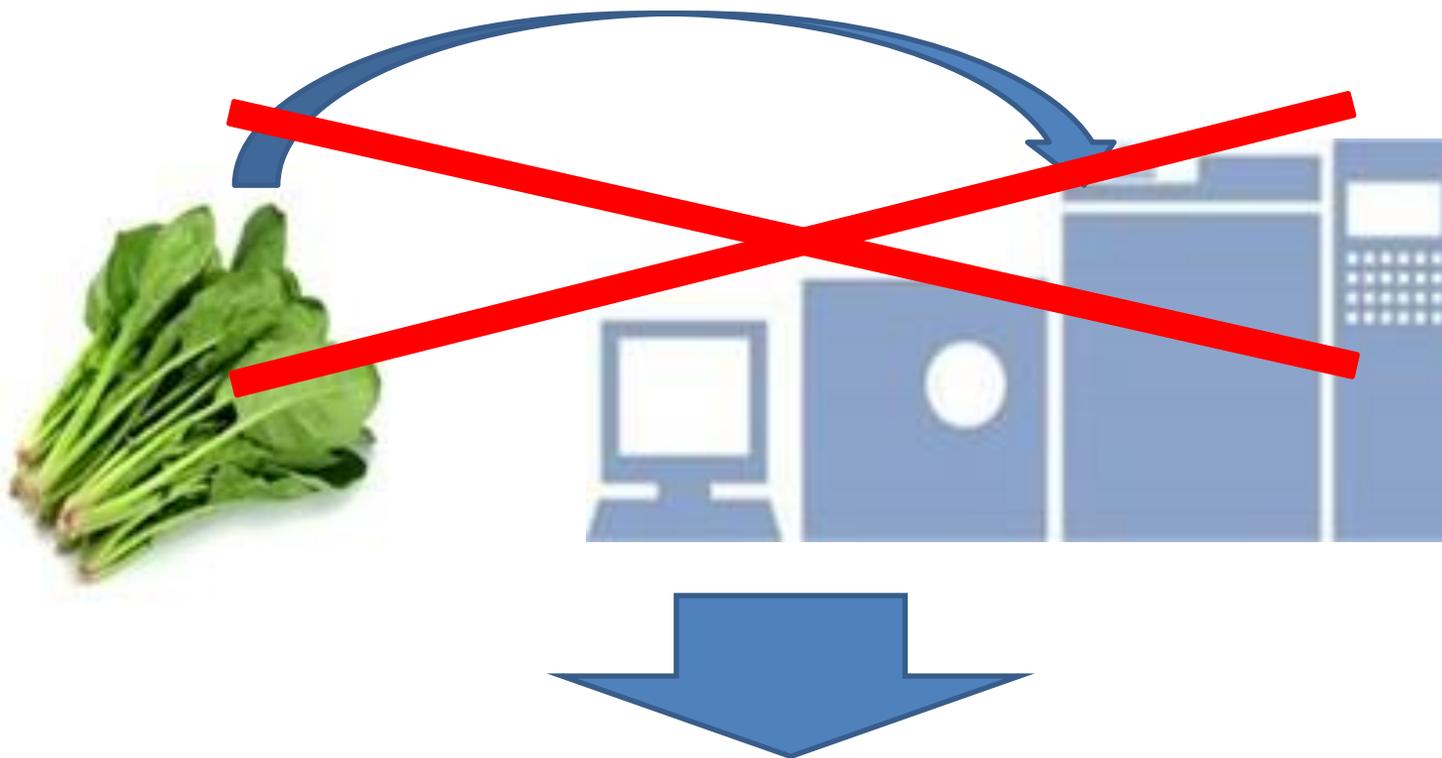
③精製

固相カートリッジを使用

「QuEChERS法と固相抽出法を組み合わせた方法」

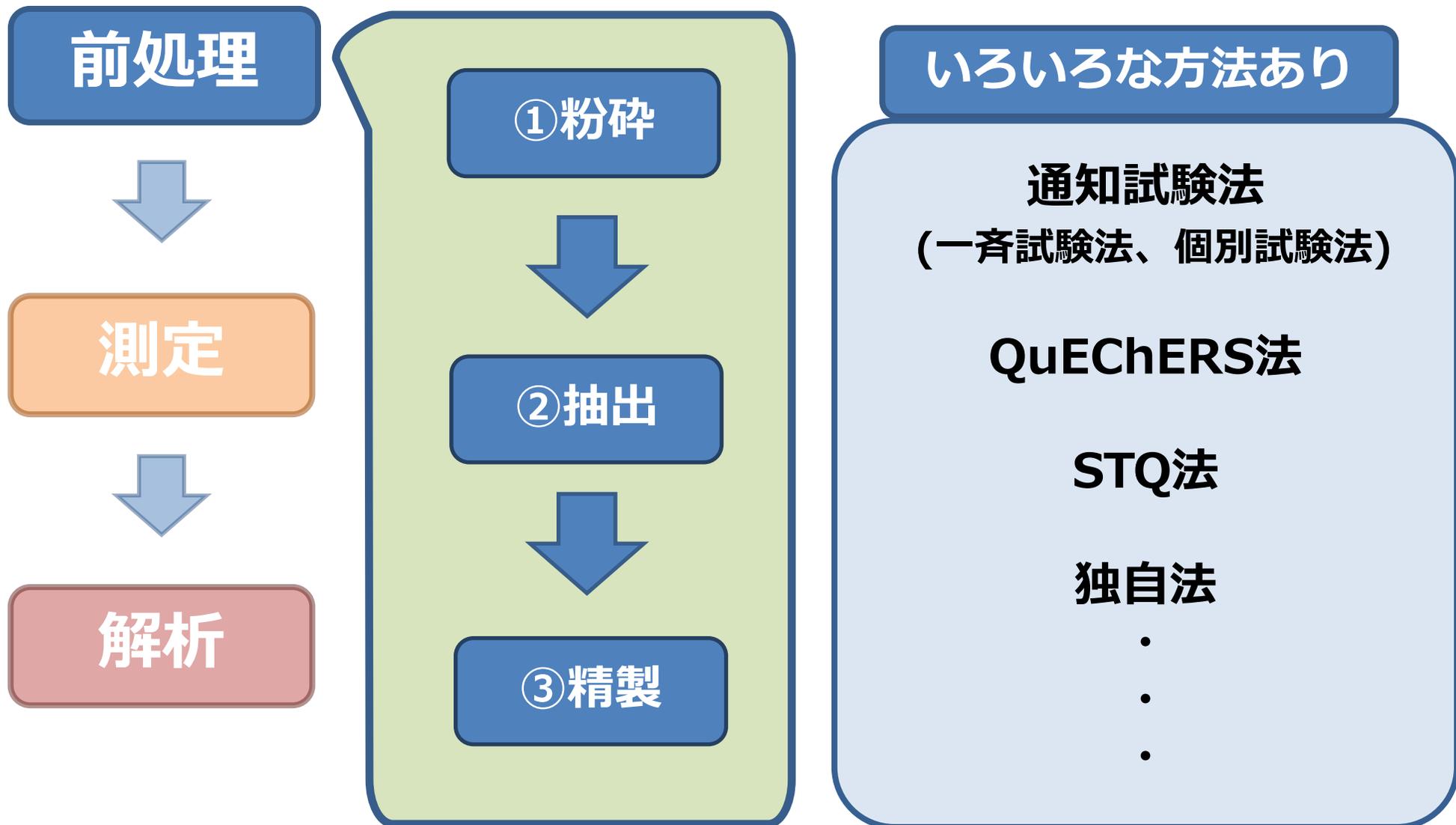
残留農薬を分析するには？

試料を直接測定機器では測れない



測定機器にかけられるように調製が必要

残留農薬分析の流れ



通知試験法とは？

厚生労働省より示される「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法」

■ 一斉試験法

- ・GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農作物)
- ・LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅰ(農作物)
- ・LC/MSによる農薬等の一斉試験法Ⅱ(農作物)

⋮
その他7方法

■ 個別試験法

325法

厚生労働省ホームページ 食品中に残留する農薬等の試験法

https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/zanryu3/siken.html

QuEChERS法とは？

2003年にMichelangelo Anastassiades氏によって発表された
残留農薬分析法

オリジナル法、EN法、AOAC法がある

QuEChERS :

Quick (迅速)

Easy (簡便)

Cheap (安価)

Effective (効率的)

Rugged (頑強)

Safe (安全)

* QuEChERS法CVUAサイト (www.quechers.com)

* 永井雄太郎、QuEChERSを見直してみよう,日本農薬学会誌37(4),362-371(2012)

どの方法を選べばいいの？

QuEChERS法

通知法

独自法

STQ法

その他にも・・・？



残留農薬分析に関する要素

コスト

スピード

精度

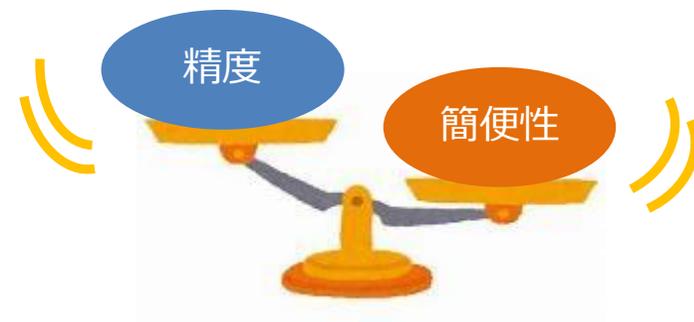
分析成分数

簡便性(操作性)

精度を求めると・・・操作が煩雑、コストがかかる、時間もかかる、経験も必要？

簡便性を求めると・・・結果の精度が不安、精製効果は？ 装置への影響は？

これらを両立する分析方法はないの？



試験法の比較

通知試験法

GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農作物)

QuEChERS法
EN法

STQ法
GC-B1法 (自動化法の場合)

通知試験法

細切均一化

試料 20g

— アセトニトリル

ホモジナイズ

吸引ろ過

— アセトニトリル

ホモジナイズ

吸引ろ過

100mLに定容

20mL分取

— 塩化ナトリウム

— リン酸緩衝液(pH7.0)

振とう・静置

アセトニトリル層



QuEChERS法

凍結粉碎

試料 10g

— アセトニトリル

振とう

— 塩化ナトリウム

— クエン酸3Na₂水和物

— クエン酸水素2Na_{1.5}水和物

— 無水硫酸マグネシウム

振とう

遠心分離

アセトニトリル層



STQ法

予冷式ドライアイス凍結粉碎

試料 10g

— アセトニトリル

ホモジナイズ

— 塩化ナトリウム

— クエン酸3Na₂水和物

— クエン酸水素2Na_{1.5}水和物

— 無水硫酸マグネシウム

振とう

遠心分離

アセトニトリル層



通知試験法

アセトニトリル層

脱水(無水硫酸ナトリウム)

濃縮・溶媒除去

転容(アセトニトリル-トルエン(3/1))

GC/NH2 : 精製

濃縮・溶媒除去

定容



QuEChERS法

アセトニトリル層分取

無水硫酸ナトリウム
PSAバルク
C18バルク*
グラファイトカーボン粉末*
* 試料により使用

振とう

遠心分離

上清



STQ法

アセトニトリル層分取

C18 : 精製

塩化ナトリウム水溶液

C18 : 保持

吸引乾燥

C18 + PSA : 精製

定容

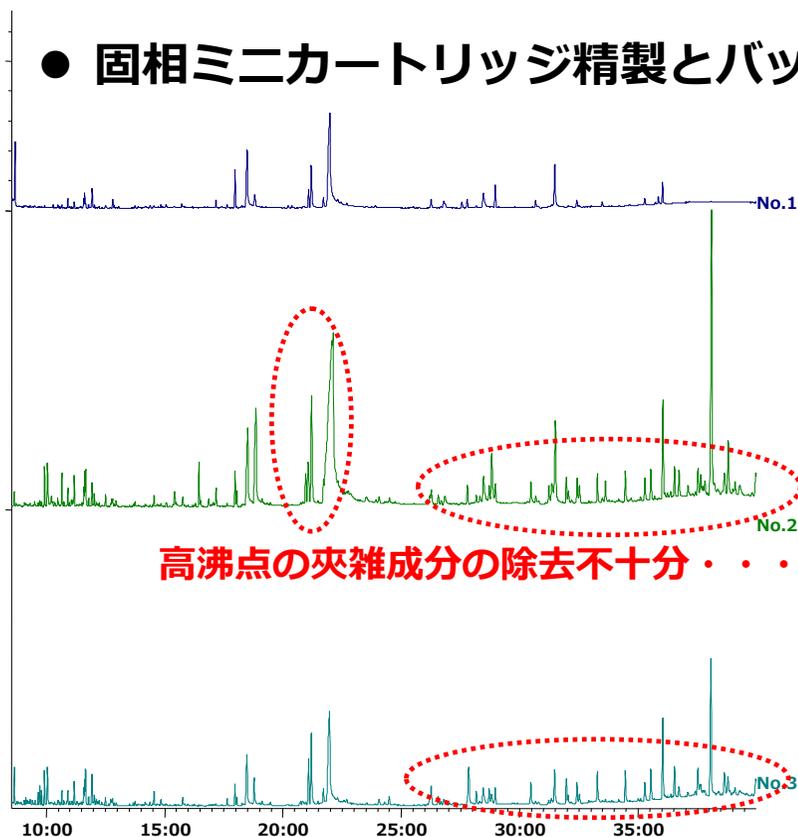


なぜ固相カートリッジの方が精製効果が高いの？

固相との相互作用の原理が違うから
分配型と分配・分離型

QuEChERS法とSTQ法の比較 同じ固相の種類でもバッチ精製とカートリッジでは精製効果が異なる

● 固相ミニカートリッジ精製とバッチ精製の比較 (ほうれん草)



高沸点の夾雑成分の除去不十分・・・

★固相ミニカートリッジ精製 (分配・分離)
STQ-GC A法
(C18→グラファイトカーボン+PSA)

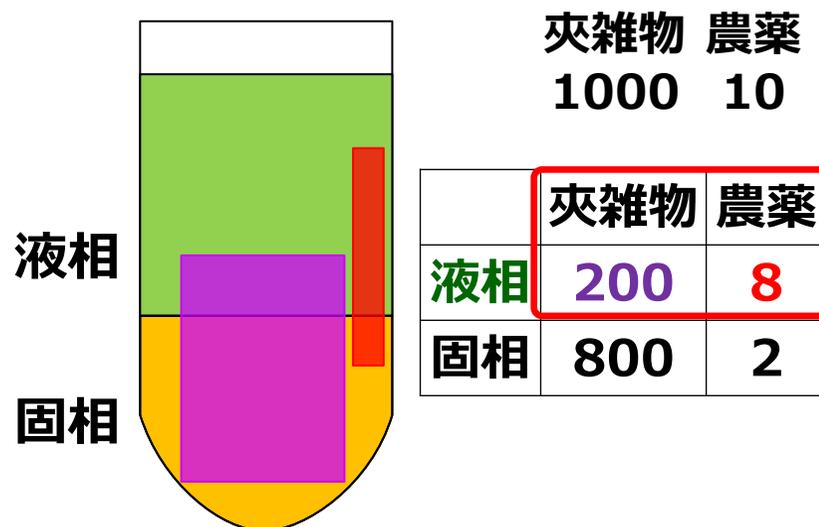
★バッチ精製 (固相充填剤と成分との脱着)
QuEChERS法
(グラファイトカーボン+PSA+MgSO₄)

★バッチ精製 (固相充填剤と成分との脱着)
QuEChERS法
(グラファイトカーボン+PSA+C18+MgSO₄)

QuEChERS法とSTQ法の違い

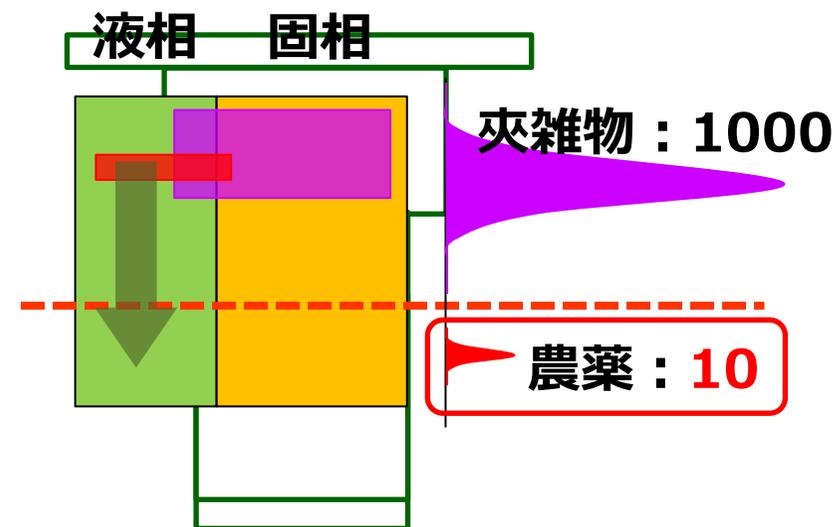
・ QuEChERS法

分配型-固相抽出法 (分散SPE)



・ STQ法

分配分離型-固相抽出法 (固相カートリッジ)



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

通知試験法

細切均一化

試料 20g

— アセトニトリル

ホモジナイズ

吸引ろ過

— アセトニトリル

ホモジナイズ

吸引ろ過

100mLに定容

20mL分取

— 塩化ナトリウム

— リン酸緩衝液(pH7.0)

振とう・静置

アセトニトリル層



QuEChERS法

凍結粉碎

試料 10g

— アセトニトリル

振とう

— 塩化ナトリウム

— クエン酸3Na₂水和物

— クエン酸水素2Na_{1.5}水和物

— 無水硫酸マグネシウム

振とう

遠心分離

アセトニトリル層



STQ法

予冷式ドライアイス凍結粉碎

試料 10g

— アセトニトリル

ホモジナイズ

— 塩化ナトリウム

— クエン酸3Na₂水和物

— クエン酸水素2Na_{1.5}水和物

— 無水硫酸マグネシウム

振とう

遠心分離

アセトニトリル層



通知試験法

アセトニトリル層

脱水(無水硫酸ナトリウム)

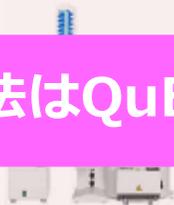
濃縮・溶媒除去

転容(アセトニトリル-トルエン(3/1))

GC/NH2 : 精製

濃縮・溶

定容



QuEChERS法

アセトニトリル層分取

無水硫酸ナトリウム
PSAバルク
C18バルク*
グラファイトカーボン粉末*
* 試料により使用

振とう

遠心分離

上清



STQ法

アセトニトリル層分取

C18 : 精製

塩化ナトリウム水溶液

C18 : 保持

吸引乾燥

C18+PSA : 精製

* 試料により固相の追加が可能

定容



STQ法はQuEChERS法と固相抽出法のよいところを組合せた方法

STQ法の概要



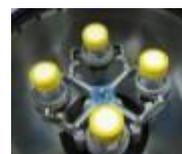
抽出



①検体細切、凍結粉碎



②抽出、振とう塩析



③遠心分離

STQマニュアル精製キット



全自動固相抽出装置



全自動固相抽出装置
ST-L400
For Smart-SPE AUTOMATION

精製



測定

GC-MS(/MS) + 大量注入
LC-MS/MS測定
AISTI SCIENCE



LVI-S250

STQ法の特長

1. 濃縮操作なし
2. 使用溶媒の低減
3. 迅速
4. 精製操作の自動化が可能
5. 精製効果が高い(サンプルにより固相の追加が可能)

STQ法を可能にするアイテム



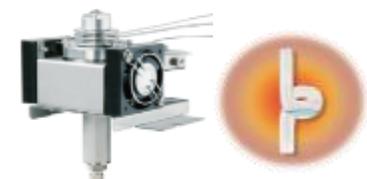
大容量凍結粉碎機
より均一なサンプリングが可能



Smart-SPE
充填量の少ないミニ固相カートリッジ
使用溶媒を少量化



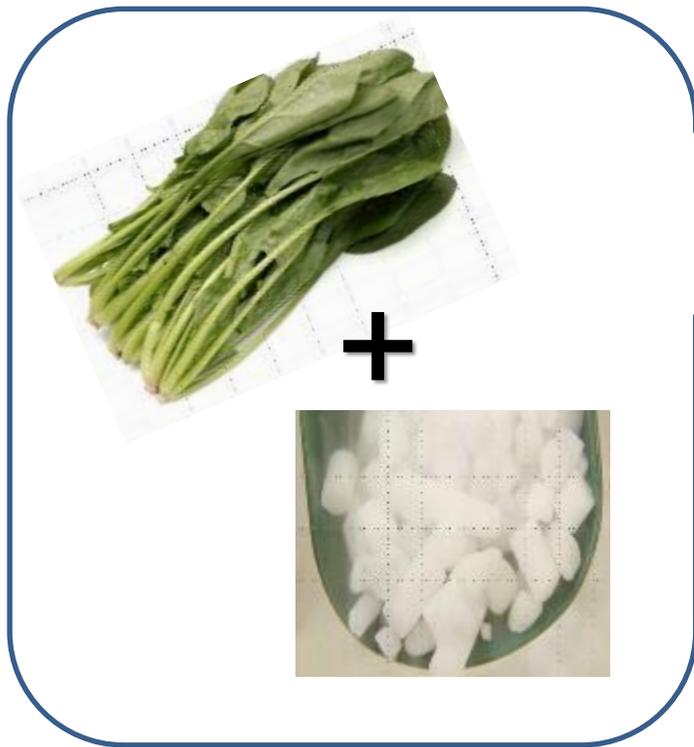
全自動固相抽出装置 ST-L400
自動化による省力化



**GC用大量注入口装置
及び胃袋型インサート**
大量注入による感度向上

予冷式ドライアイス凍結粉碎とは？

試料をドライアイスとともに粉碎する方法



大容量凍結粉碎機



Smart-SPEを用いた精製工程



【特長】 簡単操作
 精製時間：10~15分/検体
 溶媒使用量：数mL/検体
 コスト削減：従来の約1/2

GC-B法

C18精製

↓

PBXまたはC18保持

↓

PSA精製

前処理キット or 自動装置

- ・精製度高
- ・加工食品や畜水産物にも対応可
- ・15分

LC法

C18+PSA精製

↓

C18精製

前処理キット or 自動装置

- ・10分
- ・簡単
- ・通知一斉 I・II法を同時に対象可

全自動固相抽出装置



全自動固相抽出装置

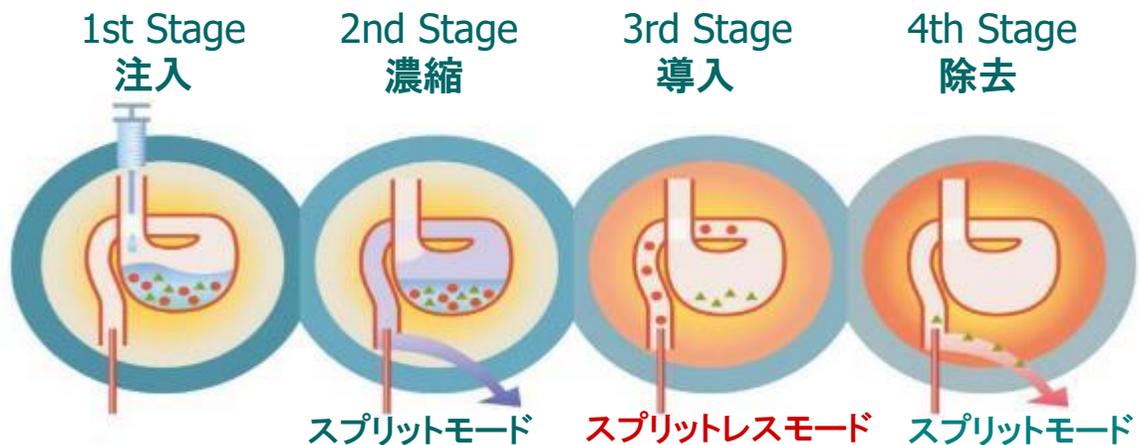
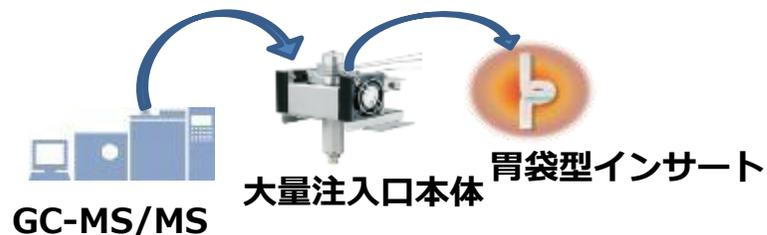
ST-L400

For Smart-SPE AUTOMATION

- 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)
- 多段精製の自動処理
(固相コンデショニング、夾雑精製、農薬保持、
固相乾燥、固相脱着、溶出)
- 迅速農薬分析法【STQ法】各手法搭載
- 自由にメソッドを作成
- シーケンスやログをファイルとして保管

大量注入口装置LVI-S250

前処理で行う濃縮操作を大量注入口で装置が行う



1st 注入口温度を溶媒沸点よりも低めに設定した状態で試料を注入し、液体状態でインサート内に保持。

2nd スプリットモードで揮発してくる溶媒蒸気を排出し、インサート内で試料を濃縮する。

3rd スプリットレスモードで注入口温度を上げ、目的物質を分離カラムに導入し、分析を行う。

4th スプリットモードにし、インサート内に残存している高沸点夾雑物を除去。

STQ法の客観的評価 当社参加技能試験結果

主催：国立研究開発法人産業技術総合研究所

参加時期	試料	結果 (参加機関の分析結果から 算出したZスコア)
2012年	大豆	$ z \leq 2.0$
2013年	玄米	$ z \leq 2.0$
2014年	玄麦	$ z \leq 2.0$
2015年	玄米	$ z \leq 2.0$
2016年	大豆	$ z \leq 2.0$
2017年	玄米	$ z \leq 2.0$
2018年	玄麦	$ z \leq 2.0$

2018年は参加38機関中、16機関（42%）がSTQ法で参加

STQ法での参加機関数が最多！（次いで通知法）

STQ法に関連する文献や情報

http://www.aisti.co.jp/appli/



その他

分野	学会名/雑誌名	タイトル	発表者・所属 (敬称略)	関連製品	PDF
NEW	第66回ASMS(American Society for Mass Spectrometry)	Targeted screening and quantitation of pesticide residues in green tea using Quadrupole Time of Flight Mass Spectrometer	島津製作所	STQ法 ST-L400 Smart-SPE	資料
NEW	第66回ASMS(American Society for Mass Spectrometry)	Fast and Simlutaneous LC/MS/MS Analysis for Veterinary Drugs in Meat Combined with STQ method	井本英志、他/ 島津製作所	STQ法 ST-L400 Smart-SPE	資料
NEW 残留農薬	Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan Vol.67, No.2, 2019 P.53-92	質量分析計を用いた農産物中残留農薬試験法	宮本伊織/ 大阪健康安全機構研究所		

STQ法は多くの機関で評価していただいています！

STQ法の応用

* グリホサート

* ジチオカルバメート

* 動物用医薬品

* マラカイトグリーン

* メラミン など



STQ法ガイドブック



アプリケーションノート



HP アプリケーションノート
 ・ 農薬残留分析研究会
 ・ 食品衛生学会

皆様のご事情に合わせた
様々なご提案をさせていただきます。

STQ法の実演や装置の貸し出しも
無料で行っております。

お気軽にお問い合わせください！

株式会社アイスティサイエンス

TEL : 073-475-0033 (本社)
048-424-8384 (東日本営業所)

FAX : 073-497-5011 (全国共通)

E-mail : as@aisti.co.jp

ホームページ : <http://www.aisti.co.jp/>

參考資料

通知試験法

GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農作物)



試料 20g (穀類 10g + 水 20mL)

— アセトニトリル 50mL

ホモジナイズ

吸引ろ過

— アセトニトリル 20mL

ホモジナイズ

吸引ろ過

定容により定量精度を確保

定容 (100mL)アセトニトリルで調整

20mL分取

— 塩化ナトリウム 10g

— 0.5mol/L リン酸緩衝液(pH7.0) 20mL

振とう 10分間

アセトニトリル層

アセトニトリル層

脱水(無水硫酸ナトリウム)

濃縮・溶媒除去

転容(アセトニトリル-トルエン(3/1))

色素等平面構造の夾雑物を除去

イオン性夾雑物を除去

GC/NH2

— 負荷 試料(アセトニトリル-トルエン(3/1)) 4g相当

— 溶出 アセトニトリル-トルエン(3/1)

濃縮・溶媒除去

濃縮により感度を確保

定容 1mL(アセトニトリル-トルエン(1/1))で調整

QuEChERS法



オリジナル法

試料 10g

- アセトニトリル 10mL
- 振とう
- 塩化ナトリウム 1g
 - 無水硫酸マグネシウム 4g

- 振とう
- 内部標準物質

- 振とう
- 遠心分離

上清

分散型固相抽出

- 無水硫酸マグネシウム
- PSAバルク

試料によりC18やグラファイト
カーボン粉末を追加

- 振とう
- 遠心分離

上清

EN法

試料 10g

- アセトニトリル 10mL
- 振とう
- 内部標準物質
- 振とう
- 塩化ナトリウム 1g
 - クエン酸3Na2水和物 1g
 - クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g
 - 無水硫酸マグネシウム 4g

- 振とう
- 遠心分離

上清

分散型固相抽出

- 無水硫酸マグネシウム
- PSAバルク

試料によりC18やグラファイト
カーボン粉末を追加

- 振とう
- 遠心分離

上清

AOAC法

試料 15g

- 1%酢酸含有アセトニトリル 15mL
 - 無水硫酸マグネシウム 6g
 - 無水硫酸ナトリウム 1.5g
- 振とう
- 内部標準物質

- 振とう
- 遠心分離

上清

分散型固相抽出

- 無水硫酸マグネシウム
- PSAバルク

試料によりC18やグラファイト
カーボン粉末を追加

- 振とう
- 遠心分離

上清

STQ法 GC-B1法(自動化法の場合)

試料 10g (穀類 5g + 水 10mL)

アセトニトリル 10mL

ホモジナイズ (1分間)

吸引ろ過から液液分配までの操作を振とうと遠心分離で実施

塩化ナトリウム 1g

クエン酸3Na2水和物 1g

クエン酸水素2Na1.5水和物 0.5g

無水硫酸マグネシウム 4g

振とう 1分間

遠心分離 (3,500rpm 5分間)

アセトニトリル層

アセトニトリル層

濃縮操作なし

C18-50 : 精製

低極性夾雑物を除去

負荷[通液] 試料(アセトニトリル) 0.5g相当

通液 アセトニトリル-水(9/1) 0.4mL

流出液

添加 塩化ナトリウム水溶液 約11mL

C18-50 : 農薬保持

洗浄 水 2.5mL

高極性夾雑物を除去

窒素ガス乾燥

サンプルに応じて
・固相の追加が可能
・溶出溶媒の変更が可能

C18-50+PSA-30 : 精製

色素、脂肪酸等の除去

溶出 アセトン-ヘキサン(15/85) 1mL

PEG+フィカントリン-d体

・マトリクス効果の低減
・装置測定状況の指標

定容 1mL(アセトン-ヘキサン(15/85)で調整)

夾雑物除去の概念 . . . 通知試験法の場合

