第121回日本食品衛生学会学術講演会 ランチョンセミナー 2025年10月17日

# 食品中の各種化学物質分析前処理法の最新情報

~PFAS、グリホサート類、添加物試験の 自動前処理について~



株式会社アイスティサイエンス

Beyond your Imagination



- 1. 食品中のPFAS分析
- 2. 固相脱水誘導体化(SPDhD)による グリホサート類の分析
- 3. ST-R100を用いた食品添加物の分析
- 4. その他 製品紹介

試験方法は日々改良しており、予告なく変更する場合があります。ご了承ください。



- 1. 食品中のPFAS分析
- 2. 固相脱水誘導体化(SPDhD)による グリホサート類の分析
- 3. ST-R100を用いた食品添加物の分析
- 4. その他 製品紹介



### 1. 食品中のPFAS分析

# 1)ST-L400を用いた食品中のPFAS分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

### 2)SPL-W100を用いた食品中のPFAS分析

~農研機構(殷 先生)との共同研究~

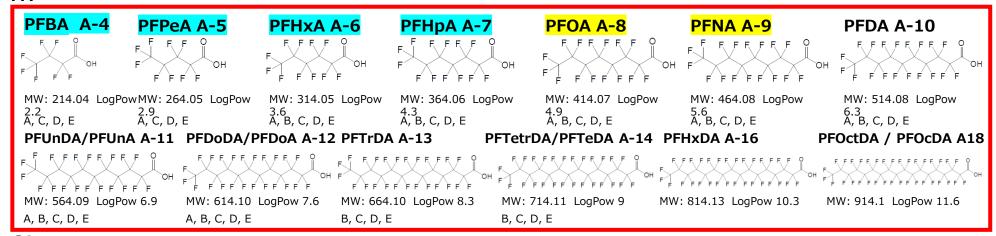
### 3)SPL-W100を用いた水中のPFAS分析

~埼玉県環境科学国際センター(竹峰様、髙沢様)との共同研究~

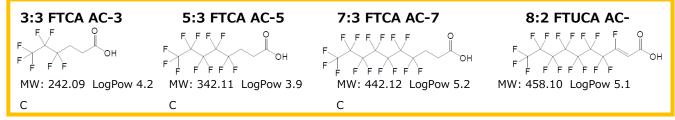
### PFAS:構造式とMW, LogPow



#### PA



#### CA



#### EA

#### **PFMBA NFDHA** GenX / HFPO-DA **PFMPA ADONA / DONA** MW: 330.05 LogPow 3.6 MW: 230.04 LogPow 2.3MW: 280.04 LogPow 3MW: 296.04 LogPow 3 MW: 378.07 LogPow 4.1 A, B, C, D, E A, C A, C A, B, C, D, E

飲料水 A:EPA Method 533

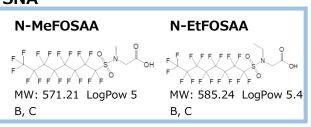
B:EPA Method 537.1 飲料水

C:EPA Method 1633A 液体(非飲料水)、個体、組織

D:FDA Method C-010.03 食品、飼料

農産物、飲料、乳製品、卵、魚介類、食肉製品、飼料 SCIENCE E: AOAC SMPR® 2023.003

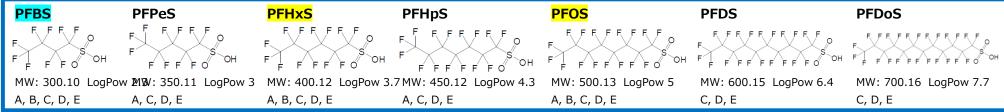
#### **SNA**



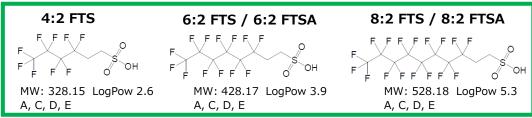
### PFAS:構造式とMW, LogPow



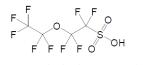
#### PS



#### CS

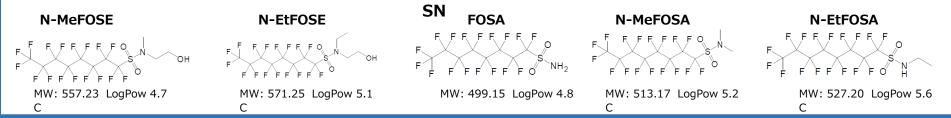


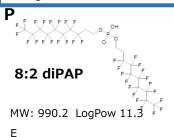
#### **ES** PFEESA



MW: 316.10 LogPow 2.4 A, C

#### **SNE**





A: EPA Method 533 飲料水 B: EPA Method 537 1 飲料水

C: <u>EPA Method 1633A</u> 液体(非飲料水)、個体、組織

D:FDA Method C-010.03 食品、飼料

E: AOAC SMPR® 2023.003 農産物、飲料、乳製品、卵、魚介類、食肉製品、飼料

### 全自動固相抽出装置

### [ST-L400]



#### 複数の固相を用いた多段精製が可能!

- ■複数の固相を用いた多段精製の自動処理
- ■20検体連続自動処理
- ■シーケンスやログをファイルとして保管
- ■器具洗浄の労力削減(試験管1本/検体)
- ■オリジナルメソッドも作成可
- ■簡単な日常メンテナンス

ST-L400 をお持ちの方でPFASを ご検討される方はご連絡ください!

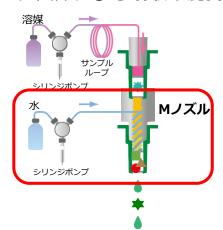




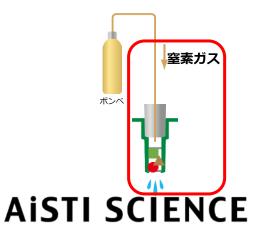
ST-L400 専用固相 **Smart-SPE** 

#### ST-L400の概要 ~機能の一例~

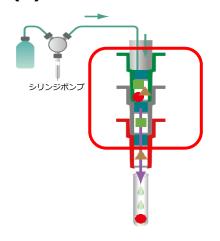
(1) Mノズルによる溶液の混合



(2) 窒素ガスによる固相乾燥



(3)固相の連結・分離



#### 前処理フロー



#### 対象成分: PFOA、PFOS、PFHxS、PFNA

#### 【抽出】

<試料>ほうれんそう、アジ

予冷式ドライアイス凍結粉砕

試料秤量 10 g

**- 添加 水 (10−試料の含水量) mL**※アジは水2 mL添加

-- 抽出溶媒 アセトニトリル 20 mL

振とう 10分(室温に戻す)

遠心分離 3,500rpm, 5分

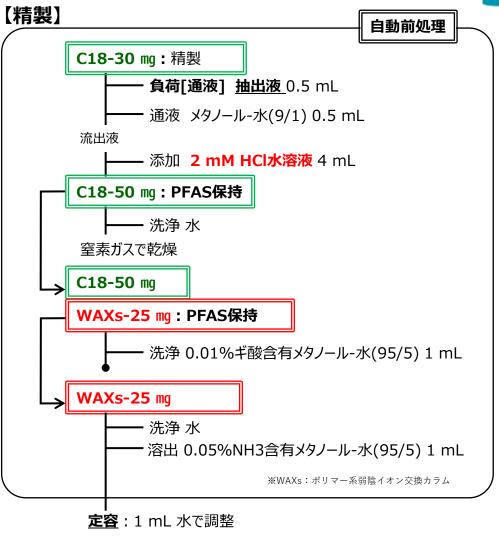
抽出液 (アセトニトリル-水層)



#### <u>抽出液 (アセトニトリル-水層)</u>

※試料中水分(約10 mL)と合わせて30 mLとみなす

沈殿物層

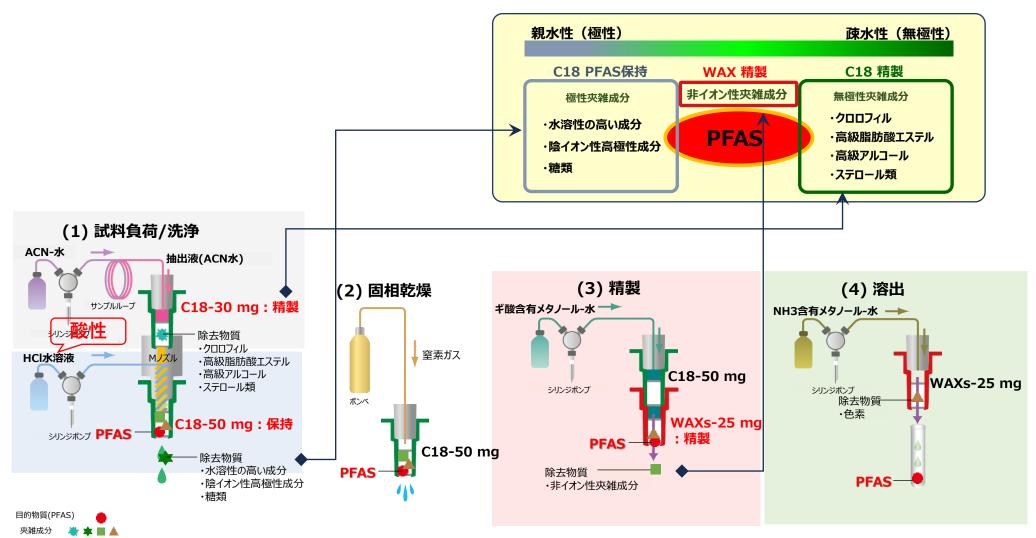


**AISTI SCIENCE** 

LC-MS/MS測定(5 µL)

#### ST-L400による精製イメージ





#### 測定条件



#### 【装置】

LC-MS 8045 (島津製作所)

#### 【HPLC条件】

分離カラム: ODS-3 3 µm 2.1x75 mm

ディレイカラム: ODS-3 3 μm 3.0x33 mm

移動相 A:2 mM酢酸アンモニウム水溶液

B:2 mM酢酸アンモニウム含有アセトニトリル-メタノール(1/1)

グラジエント条件: B conc. 30% (0-0.25 min) -40% (0.5-2.5 min)

-100% (9-12 min) -30% (12.5-14 min)

#### 【MS条件】

測定モード: ESI Negative, MRM

# 添加回収率と再現性

サンプル:ほうれん草 (n=5)

試料中添加濃度: $1 \mu g/kg$ 最終バイアル中濃度: 0.167 μg/L



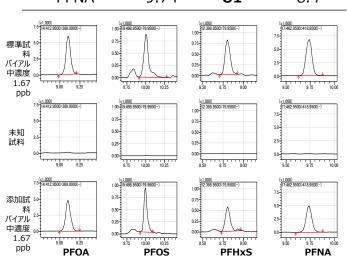
		A	
	y and		
No.			1

サンプル:アジ (n=5) 試料中添加濃度:10 μg/kg

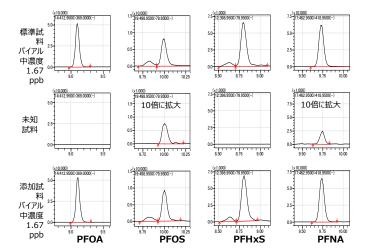
最終バイアル中濃度: 1.67 μg/L



ほうれん草						
	1 p	pb				
	0.167	ppb				
保持時間	回収率	RSD				
(分)	(%)	(%)				
9.10	89	5.3				
10.01	114	4.8				
8.80	87	2.1				
9.74	81	8.4				
	保持時間 (分) 9.10 10.01 8.80	1 p 0.167 保持時間 回収率 (分) (%) 9.10 89 10.01 114 8.80 87				



アジ						
試料中添加濃度		10 ן	未知試料 分析結果			
最終バイアル中濃度	ŧ	1.67	ppb	(n=1)		
成分名	保持時間	回収率	RSD	定量値		
ルカ石	(分)	(%)	(%)	(µg/kg)		
PFOA	9.10	99	8.6	_		
PFOS	10.01	91	3.3	1.4		
PFHxS	8.80	98	3.9	_		
PFNA	9.74	98	7.8	0.36		





# 1. 食品中のPFAS分析

### 1)ST-L400を用いた食品中のPFAS分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

# 2)SPL-W100を用いた食品中のPFAS分析

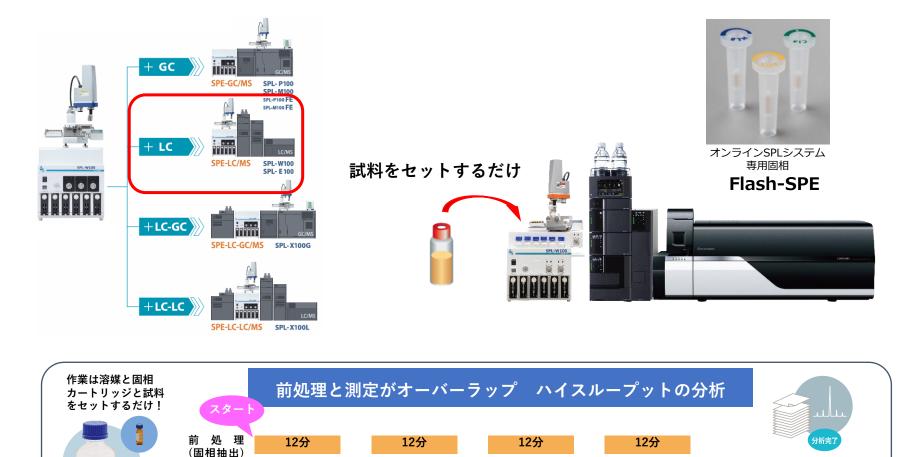
~農研機構(殷 先生)との共同研究~

## 3)SPL-W00を用いた水中のPFAS分析

~埼玉県環境科学国際センター(竹峰様、髙沢様)との共同研究~

# オンラインSPE-LC/MSシステム SPL-W100とは

#### 固相抽出から測定までを完全自動化!



15分

15分

15分

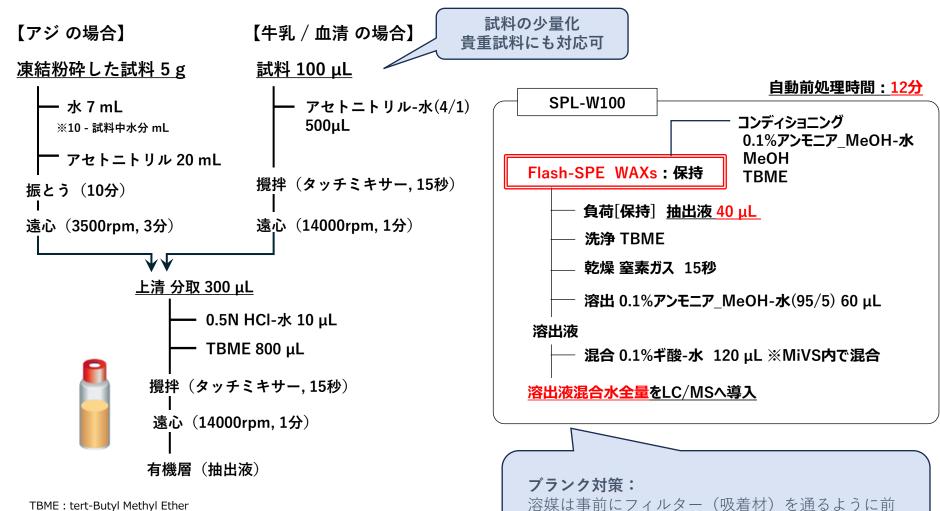
15分

機器測定

#### 前処理フロー

TBME: tert-Butyl Methyl Ether





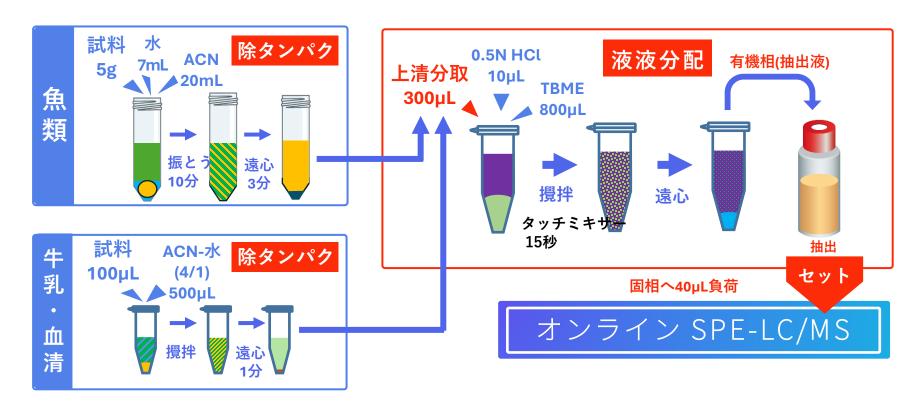
#### AISTI SCIENCE

処理装置に組み込み、コンタミネーションを抑制

# 抽出のポイント

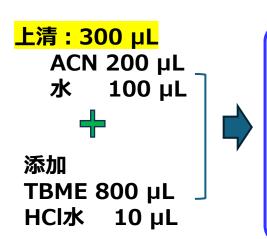
# 45

### 1)除タンパク



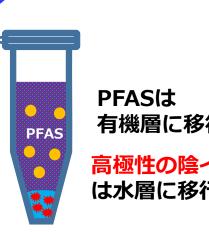
**除タンパク**: 食品や血清はタンパク質を多く含み、それらが固相の機能を低下させるため、最初の抽出で除タンパクを行った。溶媒はその後の液液分配することを検討した結果、アセトニトリルを用いることにした。アセトニトリルと水の比率は2/1とした。

# 抽出のポイント 2)液液分配





水層:110 µL 水 100 µL HCl水 10 µL



塩を入れずにACN と水を分離

有機層に移行

高極性の陰イオン性夾雑成分 は水層に移行

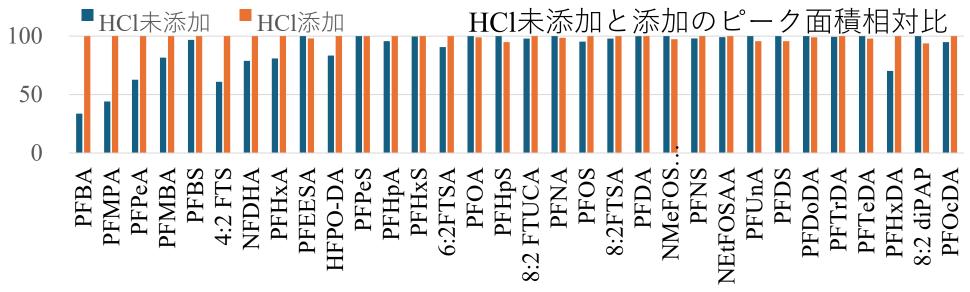
この組み合わせがポイント!

液液分配の溶媒として、**水とは混合せず、ACNとは混合する**TBMEや酢酸エチルを選定して、それらの 回収率を検討した結果、TBMEを最適とした。

液液抽出:試料をアセトニトリルで除タンパクした後、その上清の分取液に疎水性のTert-ブチルメチルエーテ ル(TBME)と塩酸を加え、液液分配を行った。これにより、目的物質のPFASが有機層に移行し、極性の夾 雑成分を水層に分配して除去することができたと考えられる。

#### HCI添加の検討





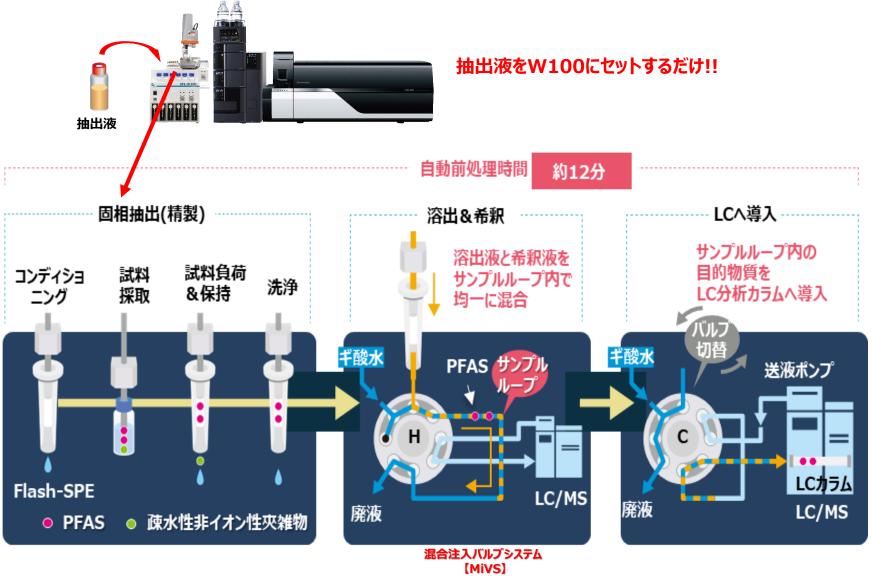
HCIの添加により、PFBAやPFMPAなどの親水性のPFASの回収率が向上した。 カルボキシ基の乖離を抑えて非解離にすることで、疎水性を高めて、有機層への分配があがったと考えられる。



TBME: tert-Butyl Methyl Ether

#### W100の固相抽出イメージ



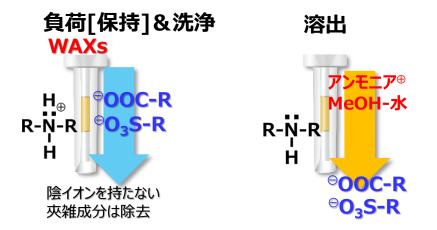


### 固相抽出のポイント





#### ■ イオン交換による固相抽出



ACN-TBME中の陰イオン性を 持つPFASを陽イオンを持つ固 相WAXsにイオン交換で保持。 アンモニアMeOH-水のアルカリ 性により固相WAXsを非イオン 化して、目的物質を溶出。

**液液分配の効果**:陰イオン交換による吸着は硝酸イオンなどの陰イオン性夾雑成分の影響を受けて目的物質の保持量の減少が懸念されるが、本法では、<mark>予め液液分配により除去</mark>したため、保持力を損なわずに回収できたと考えられる。また、固相への負荷量を増加することでさらなる高感度化を成すことができた。

# 添加回収率と再現性



		ア	アジ		牛乳		——— 清	
N	成分名	2 ppb	2 ppb 添加		1 ppb 添加		1 ppb 添加	
О.		回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	
		%	n=5, %	%	n=5, %	%	n=5, %	
1	PFBA	96	7.1	82	3.4	106	5.1	
2	PFPeA	99	3.2	89	6.3	102	9.4	
3	PFHxA	91	3.5	84	4.2	94	6.4	
4	PFHpA	83	3.8	85	3.6	95	5.7	
5	PFOA	104	2.1	85	3.0	102	3.9	
6	PFNA	91	1.6	88	4.3	102	4.7	
7	PFDA	78	4.4	88	2.9	106	6.6	
8	PFUnA	_1)	3.2	85	2.6	84	4.7	
9	PFDoDA	46	3.9	83	3.6	77	5.2	
10	PFTrDA	58	2.6	80	5.0	87	7.5	
11	PFTeDA	96	4.2	80	3.7	98	5.8	
12	PFHxDA	88	6.0	86	3.3	98	5.8	
13	PFOcDA	152	2.6	94	3.4	138	5.3	
14	8:2 diPAP	100	2.0	87	6.7	79	8.9	
15	PFBS	93	2.4	79	6.5	108	11.1	
16	PFPeS	107	4.1	84	7.2	106	9.2	
17	PFHxS	107	4.3	92	8.6	107	6.1	
18	PFHpS	108	4.3	88	2.9	102	10.7	
19	PFOS	77	3.7	80	3.8	82	5.1	
_20	PFNS	92	5.3	88	3.6	96	9.7	

		ア	アジ		牛乳		血清	
N	成分名	2 ppb	2 ppb 添加		 1 ppb 添加		 1 ppb 添加	
0.	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	
		%	<i>n</i> =5, %	%	n=5, %	%	n=5, %	
21	PFDS	68	5.6	93	4.4	98	2.6	
22	8:2 FTUCA	102	1.6	86	4.2	115	7.1	
23	4:2 FTS	100	8.1	60	6.0	121	8.0	
24	6:2FTSA	127	4.7	81	6.3	192	5.1	
25	8:2FTSA	103	8.1	80	8.1	133	10.7	
26	PFMPA	94	5.9	88	4.1	91	1.8	
27	PFMBA	81	8.4	88	3.8	91	6.3	
28	NFDHA	182	4.3	94	4.9	185	7.3	
29	HFPO-DA	176	4.5	85	6.3	91	8.8	
30	PFEESA	93	4.0	89	2.1	105	5.7	
31	NMeFOSAA	74	5.1	97	4.1	135	8.2	
32	<b>NEtFOSAA</b>	20	4.9	87	7.5	93	7.4	
33	$FOSA^{2)}$	-	-	-	-	-	-	
34	N-MeFOSA <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-	-	
35	N-EtFOSA <sup>2)</sup>	-	-	-	-	-		

<sup>1)</sup>未知試料由来のピークにより回収率評価不可

<sup>2)</sup>イオン性を持たない疎水性成分のため回収されない

<sup>※</sup>回収率は絶対面積値より算出(安定同位体を用いていません)



# 1. 食品中のPFAS分析

1)ST-L400を用いた食品中のPFAS分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

2)SPL-W100を用いた食品中のPFAS分析

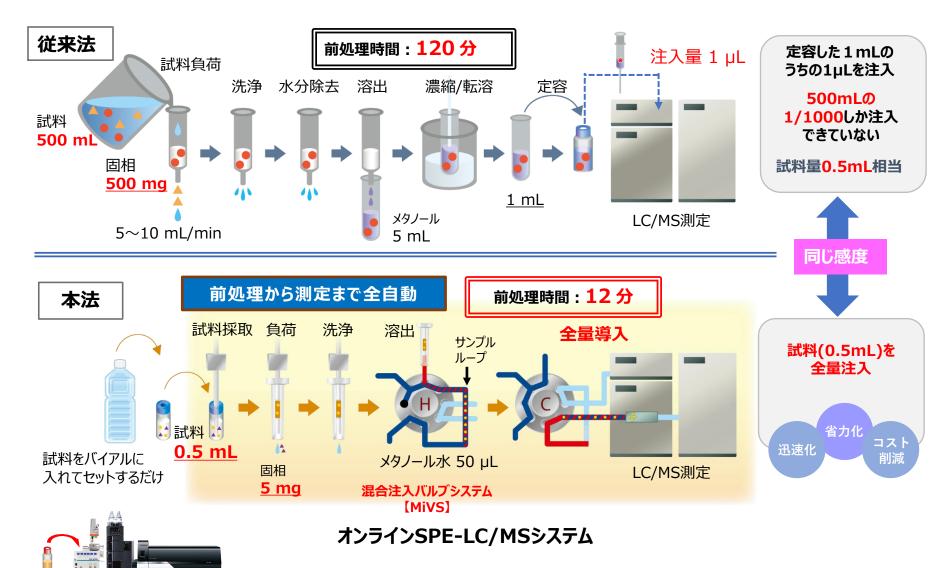
~農研機構(殷 先生)との共同研究~

3)SPL-W100を用いた水中のPFAS分析

~埼玉県環境科学国際センター(竹峰様、髙沢様)との共同研究~

#### 従来法と本法の比較





# 分析対象物質により最適な前処理フローを選択



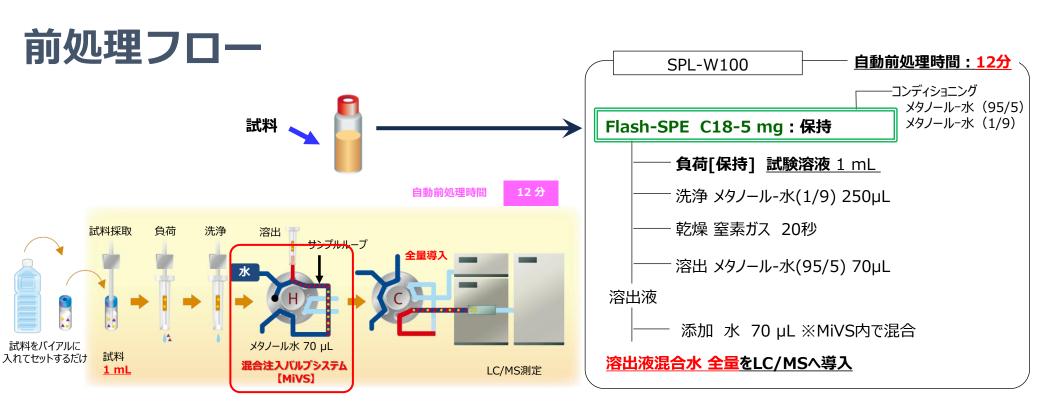
対象物質	抽出	固相	
PFOA PFOS PFHxS	試料をバイアルに分取	及水性相互作用	■イオン性の夾雑成分の影響を受けずに <mark>大量保持が可能</mark>
多成分一斉分析	HCIと酢酸エチル-TMBEを添加して混合  HCI 酢酸エチル-TBME  試料  液液分配	WAXs (陰イオン交換樹脂) 陰イオン交換作用	<ul> <li>■溶媒の極性に関係なく、陰イオン交換作用が働くため 一斉分析が可能</li> <li>■イオン性の夾雑成分と官能基の椅子取りゲームが 生じるため試料によって負荷量が限定される</li> <li>陰イオン性極性夾雑成分の除去が必要</li> <li>塩酸添加</li> <li>と 液液分配</li> </ul>

### (1)PFOA、PFOS、PFHxSの分析



■ PFOS及びPFOA:水質管理目標設定項目から水質基準項目に引き上げ (令和8年4月1日より施行)

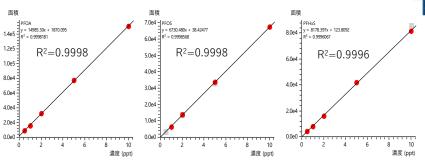
■ PFHxS:要検討項目



# 添加回収率と再現性

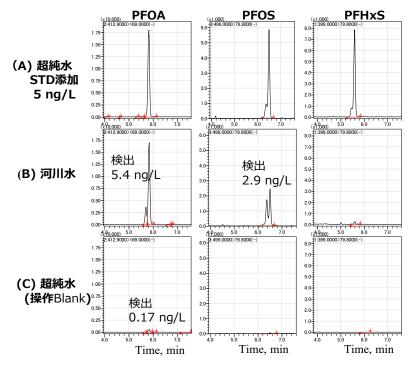
#### 添加回収率と再現性

 サンプル	No.	PFOA	PFOS	PFHxS
超純水	K-5_1	77,273	28,352	41,675
STD添加	K-5_2	77,681	27,862	42,590
5 ppt	Ave.	77,477	28,107	42,133
超純水	BL-1	2,521	N.D.	N.D.
(操作Blank)	BL-2	2,690	N.D.	N.D.
	Ave.	2,606		
	U-1	80,161	20,301	N.D.
	U-2	79,352	19,069	N.D.
河川水	U-3	82,535	18,829	N.D.
	U-4	84,666	19,297	N.D.
	U-5	81,819	18,982	N.D.
	U-6	85,596	20,667	N.D
	Ave.	82,355	19,825	
	RSD	2.2	4.2	
	A-1	148,032	39,325	36,903
	A-2	150,598	36,747	36,387
河川水	A-3	159,889	44,448	38,284
STD添加	A-4	154,056	46,589	37,170
51 D թթ. 5 ppt	A-5	153,394	43,601	36,956
э ррг	A-6	154,785	43,632	36,729
	Ave	153,459	42,390	37,072
	RSD,%	2.6	8.6	1.8
(A-U)/(K-BL)	回収率,%	95	80	88



#### 本システムによる検量線

(濃度: 0.5,1,2,5,10 ng/L)



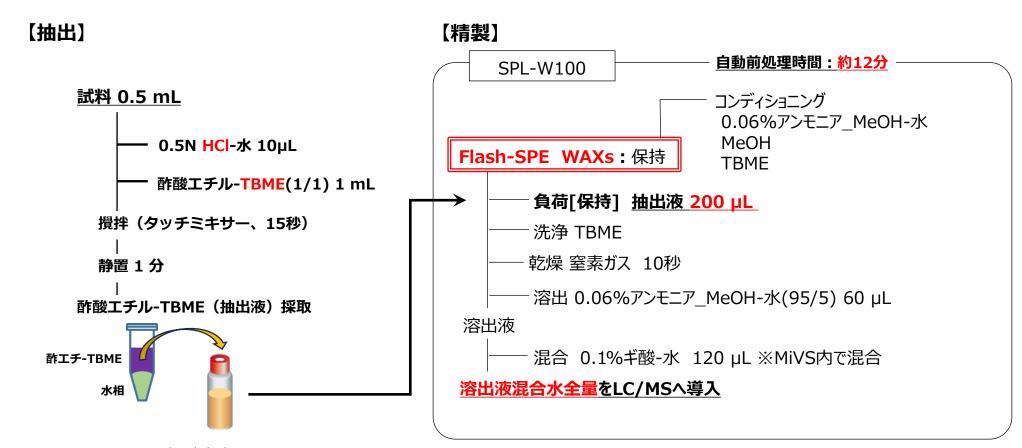
MRMイオンクロマトグラム

### (2)多成分一斉分析 ~埼玉県環境科学国際センター(竹峰様、髙沢様との共同研究~





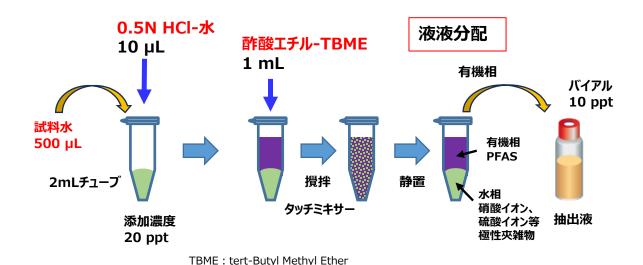
#### 前処理フロー



TBME: tert-Butyl Methyl Ether

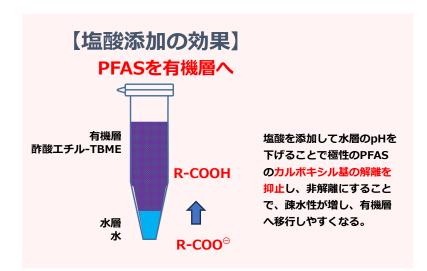
#### 抽出のポイント

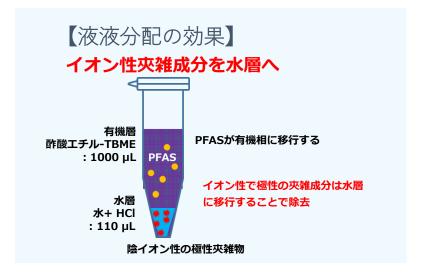




#### **Point**

- 容器への吸着について 容器壁面に吸着したPFASを酢酸エチル-TBMEが回収することができる。
- 2. 浮遊物への吸着について 酢酸エチル-TBMEと試料水を攪拌することで、<mark>浮遊物に吸</mark> 着しているPFASも抽出可能となる。
- 3. 試料量が少ないオンラインシステムだからこそできる技術。 試料量が多くなれば、添加溶媒も多くなり、前処理が面倒 になる。
- 4. 夾雑成分の除去 有機相にPFASを分配し、硝酸イオンや硫酸イオンなどの陰 イオン性夾雑成分を水に分配することで除去した。
- 5. 塩酸の添加 塩酸を添加して水層のpHを下げることで極性のPFASを有 機相に移行させた。





#### 液液分配攪拌抽出の効果



#### ■従来法の課題



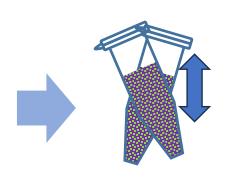
#### 容器への吸着の問題

水(河川水)を採取した際に、<mark>容器の内面に 疎水性のPFASが吸着</mark>することから、その吸着し ているPFASを溶媒で回収する必要がある。

#### 浮遊物への吸着の問題

採取した試料中の<mark>浮遊物にPFASが吸着</mark>することから、試料をフィルターに通し、浮遊物を捕集する。捕集した浮遊物から溶媒でPFASを溶出し、ろ過液の試料と混ぜて、均一化させる必要がある。

#### ■本法



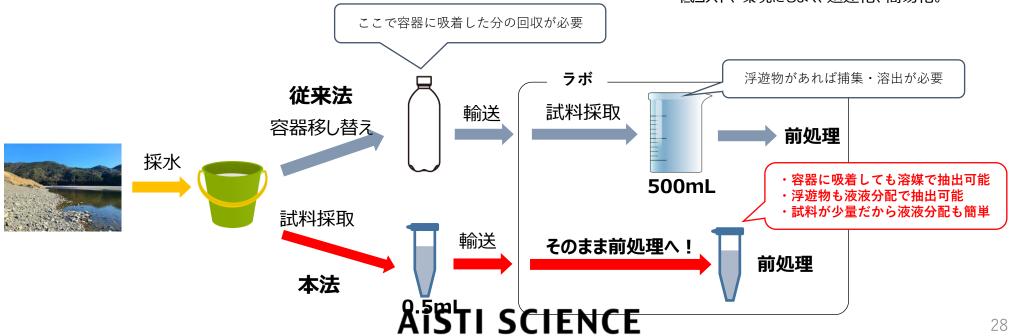
有機相がとても細かな球体の粒子となり、水相と 有機相が交じり合うことにより、分配が速やかに 進行すると思われる。

<mark>容器全体を有機相の粒子が接触</mark>することにより、 PFASは有機相に抽出される。

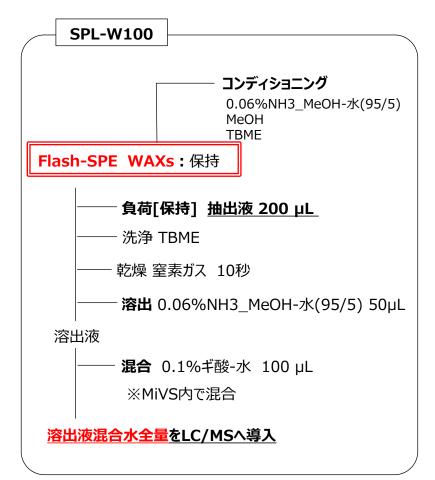
浮<mark>遊物に吸着しているPFASも有機溶媒が接</mark>触し、有機相へ抽出していくことが考えられる。

オンラインSPEのため、<mark>少ない試料量で少ない抽</mark> <mark>出溶媒で分析</mark>できる。

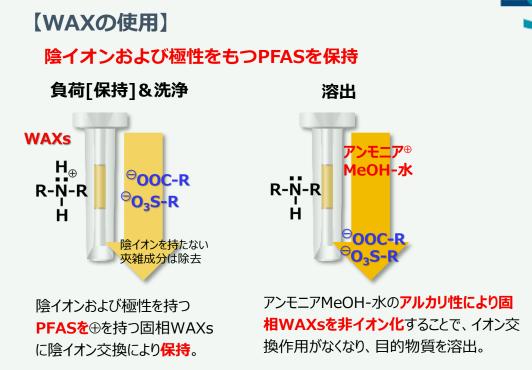
低コスト、環境にもよく、迅速化、簡易化。

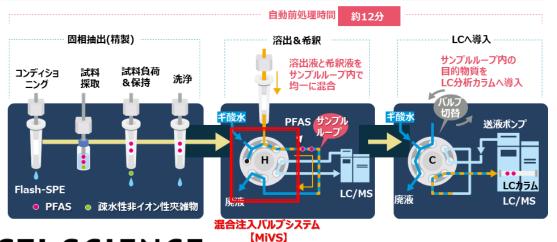


### 固相抽出のポイント



TBME: tert-Butyl Methyl Ether





# 添加回収率と再現性



		精製水		ミネラルウォー		河川水(河口付近)		
No.	成分名		20 ppt	添加	20 ppt	添加 20 ppt		
INO.	ルルカロ	n = 5, %		n =	n = 5, %		5, %	
		回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD	
1	PFBA	87	4.2	83	2.4	84	4.2	
2	PFMPA	110	4.5	101	2.7	93	2.9	
3	PFPeA	89	3.0	79	2.6	81	5.9	
4	PFMBA	120	4.5	98	1.8	90	3.8	
5	4:2 FTS	64	3.3	60	4.9	54	7.9	
6	PFHxA	73	2.4	70	2.7	70	3.4	
7	PFEESA	91	3.7	90	4.0	88	3.7	
8	HFPO-DA	88	4.3	90	2.1	90	4.2	
9	PFPeS	87	4.5	88	2.8	89	4.2	
10	PFHpA	95	2.5	90	2.2	92	0.9	
11	PFHxS	91	2.8	94	4.2	94	3.1	
12	6:2FTSA	93	3.2	90	4.5	92	2.7	
13	PFOA	89	2.5	89	3.0	89	3.3	
14	PFHpS	86	6.4	88	6.8	91	5.0	
15	8:2 FTUCA	87	4.0	89	2.8	90	1.6	
16	PFNA	101	2.0	93	2.7	94	2.6	
17	PFOS	89	3.7	90	2.9	93	7.2	
18	8:2FTSA	114	2.7	112	4.3	112	1.5	
19	PFDA	99	4.2	96	3.2	92	2.4	
	FOSA	-	-	-	-	-	-	
	NMeFOSAA	82	2.0	88	4.2	88	6.5	
	NEtFOSAA	86	5.1	92	3.3	93	3.9	
23	PFUnA	97	1.2	95	2.2	97	2.6	
24	PFDS	93	2.0	95	2.4	101	5.5	
25	PFDoA	86	2.9	88	2.7	89	5.3	
26	<i>NMeFOSA</i>	-	-	-	-	-	-	
	NEtFOSA	-	-	-	-	-	-	
	PFTrDA	76	3.1	88	1.6	88	3.0	
	PFTeDA	74	4.8	87	1.0	89	4.3	
	PFHxDA	81	2.9	84	1.5	85	7.3	
	8:2 diPAP	79	2.5	89	2.6	93	2.4	
32	PFOcDA	104	3.7	95	5.2	93	3.1	

- ※安定同位体などによる補正は行っていない
- ※絶対面積値にて計算
- ※回収率は本システムによる絶対検量線(1点)にて算出
- 水道水質基準項目(令和8年4月1日より施行)
- 水道要検討項目(令和7年6月30日適用)



- 1. 食品中のPFAS分析
- 固相脱水誘導体化(SPDhD)による グリホサート類の分析
- 3. ST-R100を用いた食品添加物の分析
- 4. その他 製品紹介



- 2. 固相脱水誘導体化法によるグリホサートの分析
  - 1) 簡易キットを用いた手動法

2)SPL-W100を用いた分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

3)ST-R100を用いた分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

# 対象化合物



#### グリホサートとその代謝物

Glyphosate(Gly) LogPow= <-3.2(pH2-5, 20°C)

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{HO-P} \longrightarrow \text{CH}_3 \\ \text{O} \longrightarrow \text{OH} \\ \text{O} \end{array}$$

N-Acetylglyphosate(GlyA)

#### グルホシネートとその代謝物

$$\begin{array}{c}
OH \\
O=P \\
CH_3
\end{array}$$

$$OH_2$$

$$OH_2$$

$$OH_3$$

$$OH_2$$

$$OH_3$$

Glufosinate(Glu) LogPow= <0.1(pH7, 22°C)

$$\begin{array}{c} OH O \longrightarrow CH_3 \\ O=P \longrightarrow NH \\ CH_3 \longrightarrow O \\ HO \end{array}$$

N-Acetylglufosinate (GluA)

3-methylphosphinicopropionic acid (MPPA)

# グリホサート類のTBDMS誘導体化



#### TBDMS(t-Butyldimethylsilyl)化による誘導体化

シリル化試薬の中で反応性と安定性のバランスが良い。 しかし、水があると分解するため、<u>水分に注意</u>。

$$R = \begin{bmatrix} \\ \\ \\ \\ \end{bmatrix}$$
TBDMS

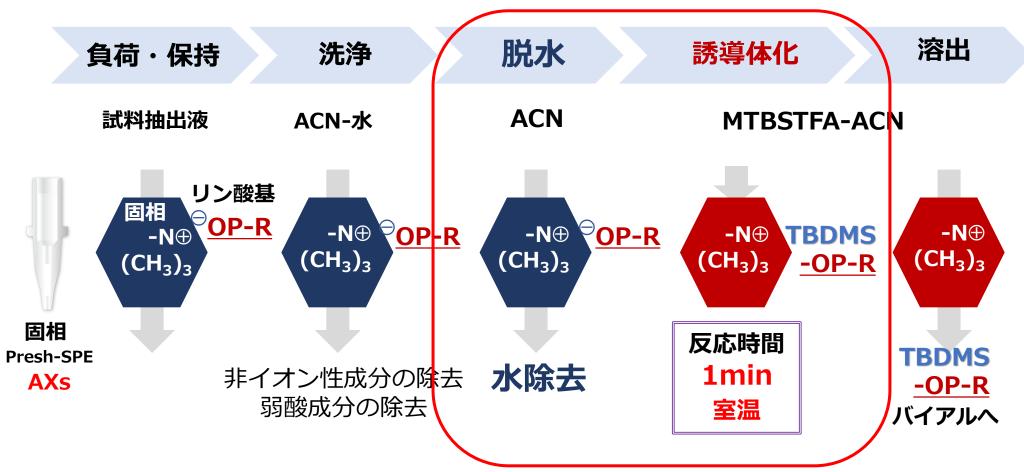
TBDMS(*t*-Butyldimethylsilyl)化により、 リン酸基やカルボキシ基を誘導体化することで 低極性化し、LCカラムや配管などへの吸着を抑える。



測定しやすい物質に変化

# 固相脱水誘導体化の原理



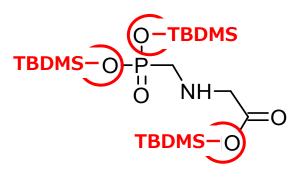


固相カートリッジ中で精製及び誘導体化

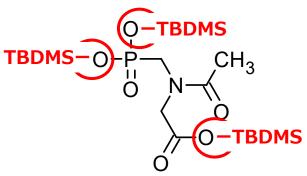
# 対象化合物の誘導体化



#### グリホサートとその代謝物の誘導体化物



Glyphosate-3TBDMS(Gly-3TB)

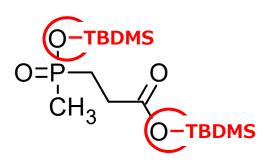


N-Acetylglyphosate-3TBDMS(GlyA-3TB)

#### グルホシネートとその代謝物の誘導体化物

Glufosinate-2TBDMS(Glu-2TB)

N-Acetylglufosinate-2TBDMS (GluA-2TB)



3-methylphosphinicopropionic acid-2TBDMS (MPPA-2TB)

○印がTBDMS化したと 想定される位置

TBDMS: t-Butyldimethylsilyl

# グリホサート分析用お試しキット&分析キット

### 固相誘導体化で簡単操作!!

	製品名	お試しキット SS-5041-020 ¥15,500	分析キット SS-5041-050 ¥49,800	
1	ピペット用チップボックス(固相抽出台)	1個	1個	
2	セプタム付キャップ	_	50個	
3	PPバイアル(ポリプロピレン製)	_	50個	
4	Presh-SPE AXs	20個	50個	
(5)	綿棒	_	50本	
6	遠沈チューブ 1.5mL	_	100個	
7	ルアーチップシリンジ 1mL	2本	10本	
8	MTBSTFA 1mL	_	1本	
9	20ppmリン酸/400ppmクエン酸 水溶液 1mL	_	1本	
10	2Mの酢酸アンモニウム-MeOH溶液 1mL	_	1本	



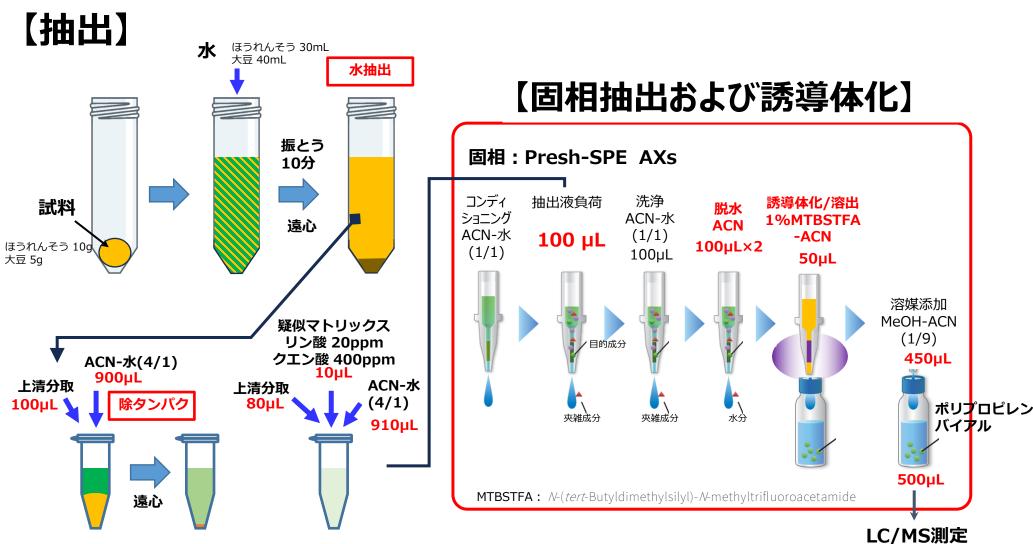




※ 試薬(⑧⑨⑩) は写真がありませんが、分析キットに同梱されております。

## 前処理のイメージ





10µL注入

# LC-MS/MS測定条件



#### LC-MS 8045 (島津製作所社)

分析カラム: InertSustain C18

(100 mm×2.1 mm i.d., 3 µm, GL Sciences社)

カラム温度:40℃

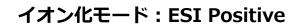
流速: 0.2 mL/min

移動相 A; ACN

B; 1mM酢酸アンモニウム-MeOH

グラジエント

B; 30%(4min)-80%(4.5min-6.5min)-30%(7-10min)



ネブライザーガス:3 L/min

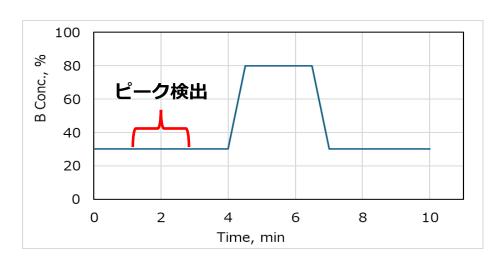
ドライングガス流量: 10 L/min

ヒーティングガス流量: 10 L/min

インターフェイス温度:300℃

DL温度:200℃

ヒートブロック温度:350℃



### 水は一切使用しない

- ・水を含まないよう移動相の交換には十分注意
- ・洗浄液やリンス液にも水を使用しない
- ・酢酸アンモニウムもMeOHに溶解

# 添加回収率と再現性



併行数: n=6

試料	大	豆		ほうれんそう				
添加濃度	試料中濃度500ppb (測定濃度40ppt)			試料中濃原 (測定濃度	• •			
測定成分	回収率(%)	RSD(%)	回収	率(%)	RSD(%)			
Glu-2TB	91	7.6	8	87	5.2			
MPPA-2TB	97	2.9	_	75	1.9			
GluA-2TB	98	4.0	Ġ	93	3.7			
Gly-3TB	92	8.6	1	05	4.2			
GlyA-3TB	96	2.4	(	95	2.1			

TB: TBDMS (t-Butyldimethylsilyl)

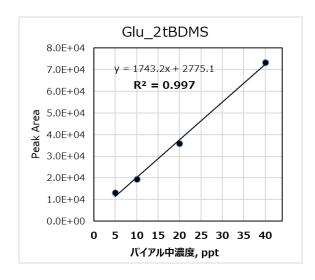
#### 参考文献

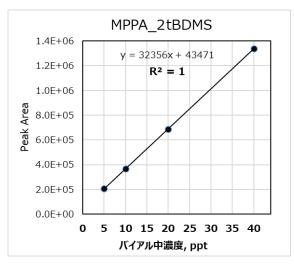
R. Sasano, J. Sekizawa, I. Saito, M. Harano, K. Katsumoto, R. Ito, Y. Iwasaki, T. Taguchi, T. Tsutsumi, and H. Akiyama;

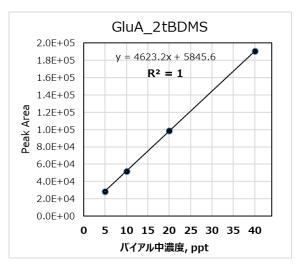
Simultaneous determination of glyphosate, glufosinate and their metabolites in soybeans using solid-phase analytical derivatization and LC-MS/MS determination. Food chemistry: X, 24, 101806 (2024) <a href="https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101806">https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101806</a>

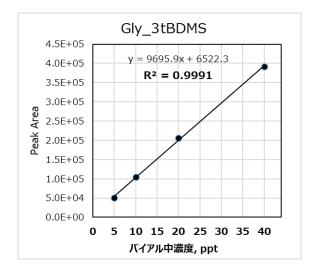
## 検量線

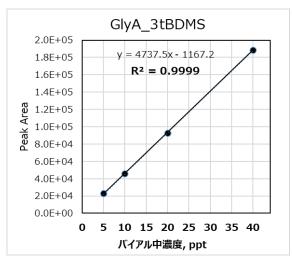












TB : TBDMS (*t*-Butyldimethylsilyl)

## クロマトグラム 大豆



**STD** 

測定濃度: 40 ppt

10 µL注入

大豆(添加試料)

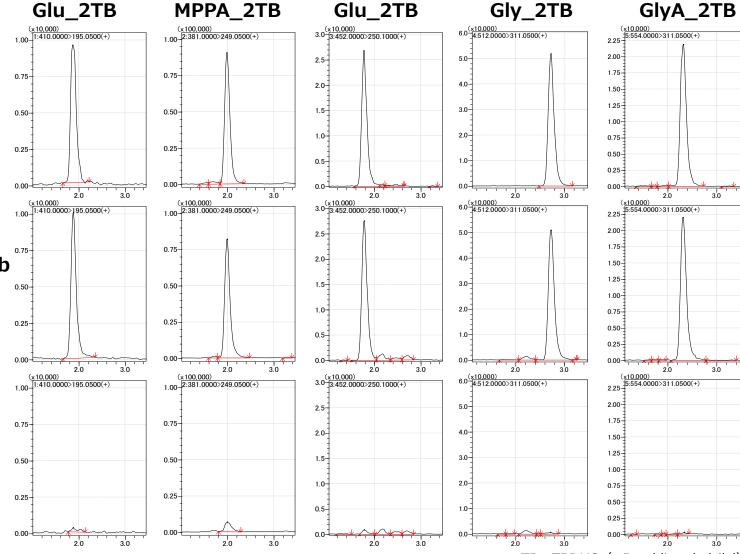
添加濃度: 500 ppb

12500倍希釈

測定濃度: 40 ppt

10 µL注入

大豆(未知試料) 12500倍希釈 10 µL注入



**AISTI SCIENCE** 

TB: TBDMS (t-Butyldimethylsilyl)

# クロマトグラム ほうれん草

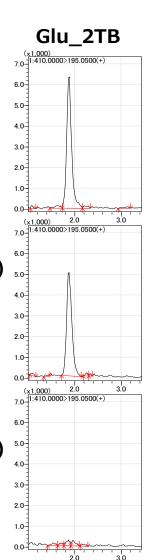


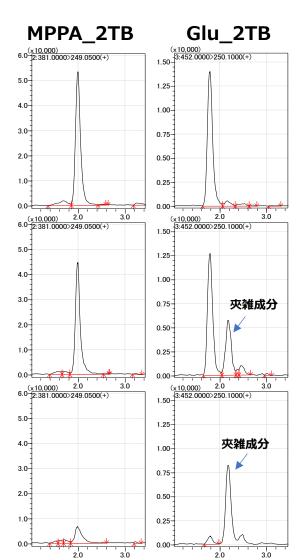
STD 測定濃度: 20 ppt 10 µL注入

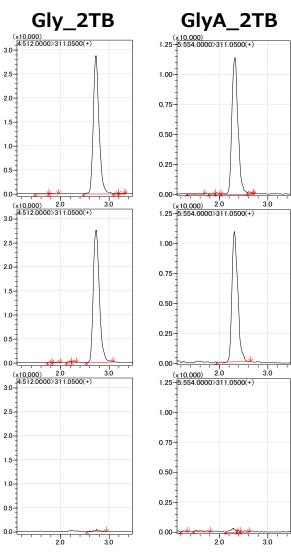
ほうれん草(添加試料) 添加濃度:50 ppb 2500倍希釈 測定濃度:20 ppt

10 µL注入

ほうれん草(未知試料) 2500倍希釈 10 µL注入







**AISTI SCIENCE** 

TB: TBDMS (t-Butyldimethylsilyl)



# 本日の内容

### 2. 固相脱水誘導体化法によるグリホサートの分析

1) 簡易キットを用いた手動法

## 2)SPL-W100を用いた分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

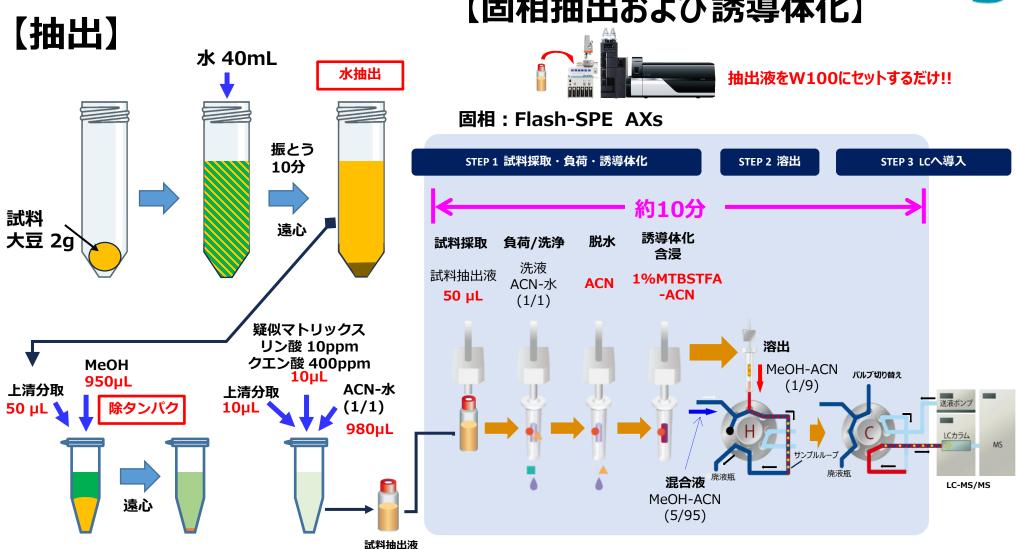
### 3)ST-R100を用いた分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

## 前処理のイメージ



### 【固相抽出および誘導体化】



MTBSTFA: N-(tert-Butyldimethylsilyl)-N-methyltrifluoroacetamide

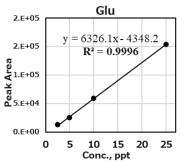
### 添加回収率と再現性

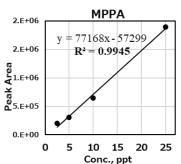


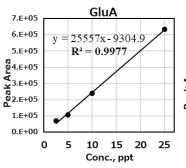
#### 大豆の添加回収率

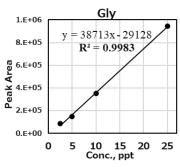
添加濃度: 試料中 1 ppm 併行数: n= 6

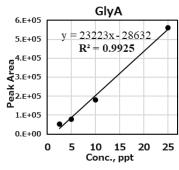
	Glu	MPPA	GluA	Gly	GlyA
回収率(%)	105	92	107	105	112
RSD(%)	4.3	1.6	1.9	7.8	3.6











誘導体化により超高感度で

分析可能

#### オンライン固相脱水誘導体化法のポイント

#### 【従来の誘導体化法】

- 反応時間が長い。
- 温度をかけなければならない。(加熱が必要)
- リン酸基を誘導体化できない。
- 誘導体化してからLC注入までの時間が 検体により異なる。



#### 【オンライン固相脱水誘導体化法 (SPDhD)]

- ・ 反応時間が短い。(数分)
- 常温で反応。
- リン酸基を誘導体化できる。
- 1検体ずつ誘導体化して測定するため誘導体化してから LC注入までの時間がどの検体も同じ。

日本食品化学学会 第30回総会·学術大会 講演要旨集p.47



# 本日の内容

- 2. 固相脱水誘導体化法によるグリホサートの分析
  - 1) 簡易キットを用いた手動法
  - 2)SPL-W100を用いた分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

## 3)ST-R100を用いた分析

~星薬科大学(穐山先生)との共同研究~

## 多検体自動固相抽出装置

## [ST-R100]



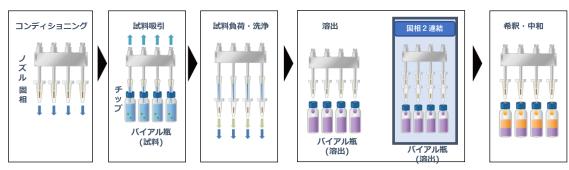
### 4検体同時処理により多検体を効率よく処理!



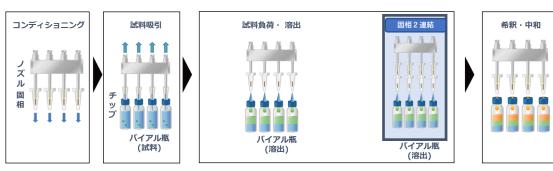
充填量の少ない専用固相を使用



### ST-R100の概要

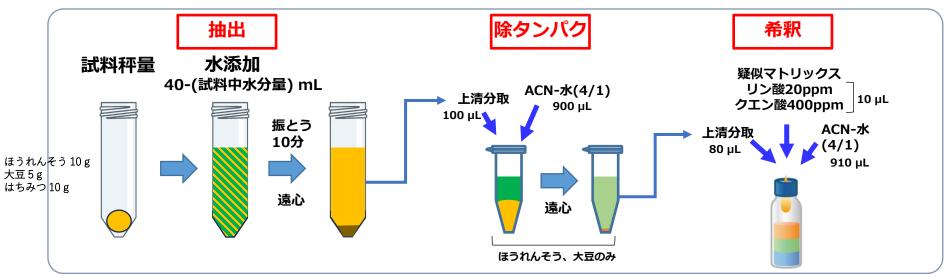


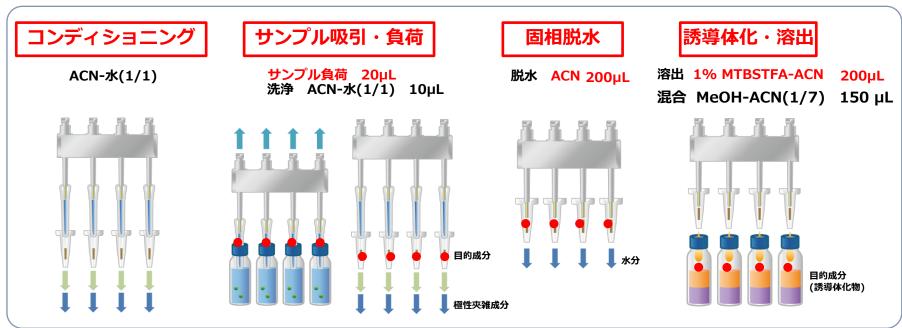
- ■4検体同時処理によるハイスループット処理
- ■試料分取チップはサンプル毎に使い捨て
- ■分析内容に応じて処理モードの簡単設定
- ■溶出液は直接バイアルへ(移し替え不要)
- ■カスタムモードによる動作設定
- ■簡単な日常メンテナンス



## 前処理のイメージ







# 添加回収率と再現性



併行数:n=5

	添加濃度 (試料中)	<b>グリホ</b> ・	サート	N-アセチル:	グリホサート
作物	(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)
ほうれんそう	0.1	102	3.7	110	4.0
大豆	0.2	89	6.8	109	10.2
はちみつ	0.025	104	8.5	107	6.8

	添加濃度 (試料中)	グルボシネート N-アヤナルグルボシネート				МРРА		
作物	(ppm)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	回収率(%)	RSD(%)	
ほうれんそう	0.05	84	3.5	105	3.5	106	2.7	
大豆	0.1	98	3.8	99	9.7	114	6.9	
はちみつ	0.005	112	5.7	104	8.2	118	9.0	



# 本日の内容

- 1. 食品中のPFAS分析
- 2. 固相脱水誘導体化(SPDhD)による グリホサート類の分析
- 3. ST-R100を用いた食品添加物の分析
- 4. その他 製品紹介



## 食品中の保存料の分析例



### 対象化合物

#### 安息香酸

LogP: 1.83 p Ka: 4.21

#### デヒドロ酢酸

LogP: 0.78 p Ka: 5.3

#### ソルビン酸

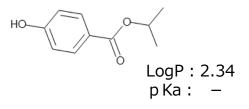
LogP : 1.33 р Ка : 4.76

#### パラオキシ安息香酸エステル類

#### パラオキシ安息香酸エチル

### LogP: 1.96 p Ka: 8.31±0.13

#### パラオキシ安息香酸イソプロピル



#### パラオキシ安息香酸プロピル

#### パラオキシ安息香酸イソブチル

#### パラオキシ安息香酸ブチル

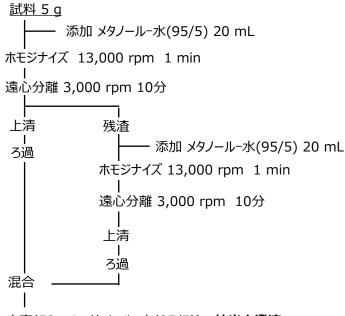
## 前処理フローおよび測定条件



#### 【試料】

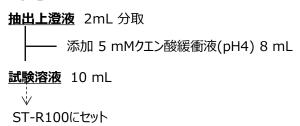
魚肉ソーセージ、プロセスチーズ、マーガリン

#### 【抽出】

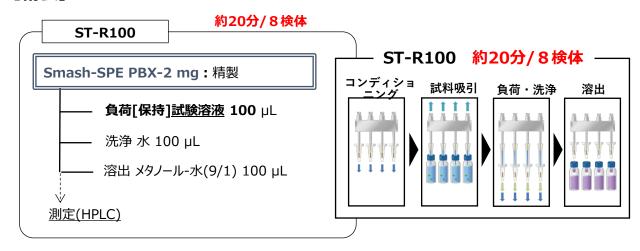


定容(50 mL,メタノール-水(95/5))…抽出上澄液

#### 【希釈】



#### 【精製】



#### 【測定条件】

HPLC: Prominence-i (島津製作所)

カラム: Inertsil ODS-3 (内径4.6 mm×長さ150 mm×粒径5 µm) GLサイエンス 移動相

- A) 5 mM クエン酸緩衝液(pH4.0)/アセトニトリル/メタノール混液 (7:2:1)
- B) 5 mM クエン酸緩衝液(pH4.0)/アセトニトリル/メタノール混液 (11:5:4)

グラジエント条件: B.Conc 0 %(0-10 min)→100 %(15-27 min)→0 %(27-30 min)

カラム温度:40 ℃ 流速:1.0 mL/min

検出器:UV

測定波長: 230 nm, 260 nm

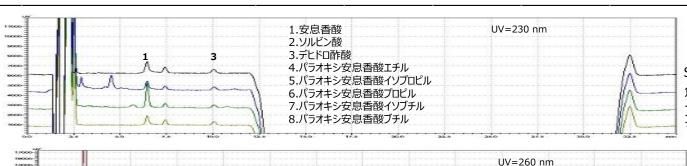
注入量: 20 μL

# 添加回収率と再現性

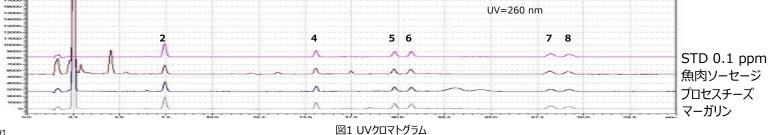


添加濃度	:	試料中5	ppm	併行数	:	n = 5

			魚肉ソーセージ		プロセス	チーズ	マーガリン	
			回収率	RSD	回収率	RSD	回収率	RSD
	成分名	RT(分)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	安息香酸	6.4	101.0	8.5	108.1	10.8	102.1	5.5
2	ソルビン酸	7.4	87.9	2.0	87.7	5.1	98.7	6.3
3	テ゛ヒト゛ロ酉乍酉夋	10.0	81.4	5.5	75.9	8.4	108.4	6.8
4	ヒドロキシ安息香酸エチル	15.5	100.0	<i>3.4</i>	96.2	4.9	104.5	7.4
5	ヒドロキシ安息香酸イソプロピル	19.8	93.3	2.6	95.6	5.1	101.3	8.9
6	ヒドロキシ安息香酸プロピル	20.8	96.0	3.1	92.5	4.2	91.6	9.1
7	ヒドロキシ安息香酸イソブチル	28.5	91.8	2.7	102.4	3.5	102.4	9.6
_8	ヒドロキシ安息香酸ブチル	29.4	93.0	5.2	97.0	5.5	99.6	6.2



STD 0.1 ppm 魚肉ソーセージ プロセスチーズ マーガリン



【参考文献】

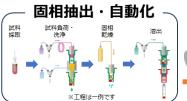


# 本日の内容

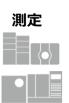
- 1. 食品中のPFAS分析
- 2. 固相脱水誘導体化(SPDhD)による グリホサート類の分析
- 3. ST-R100を用いた食品添加物の分析
- 4. その他 製品紹介

# アイスティサイエンスの固相抽出自動化装置

### オフライン型前処理装置









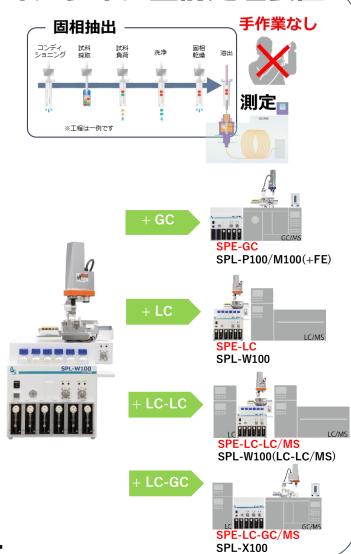
ST-L400



ST-R100

食品、環境、 メタボロミクス、 医薬、バイオ、 香り、法医学 など

### オンライン型前処理装置



## 凍結粉砕機 フレステント FST-4000





- 回転数の見える小穴付き
  - ■内釜方式による二層式断熱構造
  - ■逆回転の「みね打ち」効果により強力に粉砕
  - ■インターロックによる安全設計
  - ■カッターの位置が低いため少量でも粉砕可

### 予冷式ドライアイス凍結粉砕法



### 試料をドライアイスとともに粉砕することでパウダー状に!

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

#### 凍結粉砕のメリット①

#### 【パウダー状に細かく粉砕】

- ■試料の組成そのままに均一化
- ■常温粉砕で難しい試料も可



お弁当

鶏もも肉





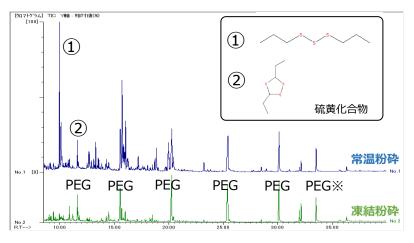




#### 凍結粉砕のメリット②

#### 【凍結粉砕による酵素の活性抑制】

- ■妨害ピーク(特に硫黄化合物)が小さい
- ■バックグラウンドも抑えられる傾向があり



タマネギを常温粉砕または凍結粉砕しSTQ法にて分析した時の それぞれのクロマトグラム(TIC)









## 装置動画やアプリケーションノートを Webサイトで多数掲載中!

アイスティサイエンス

検索





株式会社アイスティサイエンス

TEL : 073-475-0033 E-mail : <u>as@aisti.co.jp</u>

ホームページ: https://www.aisti.co.jp/

