

LC *talk*

VOL. **93**



2015 *January*

食品中残留農薬分析の今昔よもやま話

明治薬科大学 薬学部
薬学教育研究センター
教授 永山 敏廣



■ LCtalk 誌創刊 30 周年、誠におめでとうございます。今後、ますますご発展されることをお祈りします。

■ 500 円硬貨の発行やテレホンカードの使用開始とともに、東北新幹線および上越新幹線が開業した昭和 57 年、都内で市販される農産物中の残留農薬の検査に携わることとなった。当時、食品衛生法に基づく「食品、添加物等の規格基準（昭和 34 年厚生省告示第 370 号）」として、56 食品（53 品目）にかかわる 26 農薬の基準が設定されており、残留検査は、ほとんどこの範囲内で行っていた。試験法は、厚生省（現厚生労働省）告示で示され、ヒ素と鉛、カルバリルおよびトリシクロヘキシルスズハイドロキサイド（シヘキサチン）を除くと、検査対象は有機塩素系農薬と有機リン系農薬であり、主にガスクロマトグラフ（GC）を用いた分析であった。

■ 農薬の抽出は、一般的には、ベンゼンまたはアセトンおよびベンゼンの混液を用いてベンゼンに転溶していた。ベンゼンの使用を可能な限り避けるため、アセトンおよび *n*-ヘキサンの混液を用いて抽出し、ジクロロメタンに転溶する方法も行われていた。精製には、内径 20 ~ 22 mm のクロマト管にフロリジル（有機塩素系農薬の精製）または内径 15 mm のクロマト管に活性炭とセルロースの混合物（キャプタン、カプタホール、クロルベンジレートおよび有機リン系農薬の精製）を自分で充填して使用した。また、GC には、クロモソルブやガスクロムなどの担体に OV-17、DC-200、DEGS+H₃PO₄、QF-1 などの液相をコーティングした充填剤を自分で詰めたパックドカラムを装着した。農薬の検出には、電子捕獲型検出器（ECD）あるいは炎光光度型検出器（FPD）を用いた。分析を始めた頃、GC-FPD は島津 GC-1C を、GC-ECD は 5A を用いた。チャート紙に赤ペンで描かれたクロマトグラムに定規を当て、半値幅とピーク高さを測定し、定量値を導いた。

■ 昭和 50 年の改正に伴いアルカリ熱イオン化検出器（FTD）が導入され、7A に FPD と FTD を同時に

装着して、夾雑物（特に硫黄化合物）による影響を抑え、有機リン系農薬がより高精度に分析できるようになった。また、測定値の算出も、手操作からクロマトパック C-R1A を用いた自動解析へと進んだ。その後さらに改良された C-R2A ~ 6A などや C-R7A も使用したが、内標準法などの多様なデータ解析の精密化とデータの保管も可能となり、さらに PC による解析へと発展した。使用した GC は、7A、9A、14A と年々進歩し、一部キャピラリーカラムを使用するようになった。17A 以降は、キャピラリーカラムのみで測定を行うようになった。

■ 一方、カルバリルは GC を用いた精密分析が困難であり、比色法が用いられていたが、高速液体クロマトグラフ（HPLC）の導入に伴い、蛍光検出器（FL）を用いた測定を行った。後年になり、ポストカラムシステムを利用した HPLC-FL を用いて蛍光誘導体化を自動化し、カルバリルを含む *N*-メチルカルバメート系農薬を一斉に高精度かつ簡易に測定できるようになった。食品中の残留農薬分析にポストカラムシステムを利用した最初の例であった。島津 LC-10A シリーズで構築したカルバメート分析システムが日々の分析に活躍した。

■ 近年、食品中残留農薬の分析は、アセトニトリルあるいはアセトンによる抽出と簡易な分配、または、これらを一体化した QuEChERS* 法による前処理の後、ミニカラムによる精製を行い、超高速・超高分離能を有した超高压送液による LC-MS/MS が用いられるようになった。多くの農薬が LC-MS/MS で測定され、HPLC に適さない農薬は GC-MS または GC-MS/MS で測定されている。しかし、一斉に多種多様な農薬を一つの条件で分析すると、夾雑物も多く取り込まれることから、保持時間のズレや感度変動などが起こる。高精度に正しい結果を導くためには、データの解析や結果の判断に熟練を要することとなる。

■ 厚生労働省から公示されている食品中の残留農薬等（農薬、飼料添加物および動物用医薬品）にかか

わる試験法は、基準設定当初からしばらくの間は告示として発出され、基本的に手法の変更は認められなかった。対象食品や対象農薬の増加に伴い、規定の試験法では高精度な分析が困難な場合が散見されるようになり、平成 11 年 10 月 1 日厚生省告示第 216 号で告示法に同等以上の性能を有すると認められる試験法が加えられ、より高精度な分析に向けた改良ができるようになった。ポジティブリスト制度が導入される前の平成 17 年 1 月 24 日食安基発 0124001 号で不検出の基準を有する農薬等以外は通知として試験法が発出され、併せて事務連絡として、分析上の留意事項、ミニカラム等の一般名と代表的な商品名の例も示された。不検出基準農薬等に対する告示試験法は、全て個別試験法(平成 26 年 12 月 1 日現在 19 通り、そのうち農薬の試験法は 7 通り)で示された。通知試験法には、平成 26 年 12 月 1 日現在、一斉試験法が 8 通り、個別試験法が 267 通りある。これらのうち、農産物を対象とした残留農薬の試験法は、一斉試験法 3 通り、個別試験法 210 通りである。個別試験法は、揮散性が高い農薬や不安定で植物成分等により分解されやすく抽出に際し特別な措置が必要な農薬、基準に代謝物等が含まれる農薬などの他、従前から告示されていた分析法などが示されている。

■一斉試験法は、試料からアセトニトリルで抽出し、定容してその一部を採り、中性または酸性で塩析してミニカラムで精製した後、GC-MS または LC-MS/MS (または LC-MS) で定量する。個別試験法は、主にアセトンで抽出し、ミニカラム (一部はオープンカラム) で精製した後、ECD や FPD、NPD などの選択性検出器を装着したキャピラリー GC あるいは紫外分光光度型検出器 (UV) または FL を装着した HPLC で定量、もしくは GC-MS や LC-MS(/MS) で定量し、確認する。

■個別試験法は、一斉試験法に比較して操作が煩雑であるが、同じ農薬を分析する場合は一般に精製効果が高く、より高精度に分析できる。抽出時に分解されやすい農薬に対応するため、安定剤の添加や液性を変えての抽出などの工夫が加えられている。また、内標準物質やサロゲートの利用、ディーン・スターク蒸留装置、水蒸気蒸留装置、密閉型抽出装置の利用など、抽出方法や測定方法にも特殊な手法が一部取り入れられている。

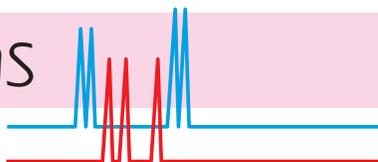
[個別試験法における特殊な手法の例]

- 試料調製
 - ・ 酸性条件下で抽出：アゾシクロチン等、2, 4-D 等、アセキノシル、キャプタン等など
 - ・ 塩基性下での抽出：イミノクタジン、イミベンコナゾール、エトキシキン、ニコチンなど
 - ・ 試薬添加での抽出：イミノクタジン (塩酸グアニジン)、カルタップ等 (L-システイン)、ピリフェノックス (塩酸ヒドロキシルアミン) など
- 注) () 内は添加する試薬を示す。
- ・ 内標準物質の利用：ニコチン ($[^2\text{H}_3]$ メチルニコチン)
- ・ サロゲートの利用：酸化プロピレン (酸化プロピレン-d₆)
- 抽出方法
 - ・ ディーン・スターク蒸留装置：DCIP、ジチオピル等、ダゾメット等、ピリメタニル、プチレートなど
 - ・ 水蒸気蒸留装置：sec-ブチルアミン、モリネートなど
 - ・ 密閉型抽出装置：1-メチルシクロプロペン
 - ・ 透析膜法：ホセチル
 - ・ 高速溶媒抽出 (ASE) 法：フルカルバゾンナトリウム塩
- 測定方法
 - ・ カラムスイッチング HPLC-UV：ピリチオバックナトリウム塩
 - ・ パージアンドトラップ GC-MS：酸化プロピレン
 - ・ ポストカラム HPLC-FL：アルジカルブ等、イミノクタジン、メチオカルブなど

■近年の機器、特に LC-MS/MS やデータ解析用ソフトの発達はめざましく、感度や定性・定量性の向上と共に夾雑成分による汚れ対策にも配慮されている。したがって、ほとんど精製しなくても、希釈が精製効果的な働きをして、極めて簡易に測定できるようになってきた。分析における精製は、測定機器への負担を軽減する (汚れ防止、分析後の夾雑物排出における時間短縮など) 意味合いが強くなってきた。

■操作手法のみを習得して漠然と分析しても、それなりに結果は出てくる。しかし、正しい結果を効率よく導くために、また、誤認等を的確に判断するためにも、測定対象とする農薬の基本的な性質や知見、測定原理、基本的な手技などの把握が大切と考える。広い見識と技能の下に、優れた残留農薬分析が実施され、人々の健康の保全に役立つことを期待する。

* Quick (高速), Easy (簡単), Cheap (低価格), Effective (効果的), Rugged (高い耐久性), Safe (安全) をコンセプトとして開発された抽出・前処理の手法



食品中ヒスタミンとチラミンの分析

不揮発性腐敗アミンであるヒスタミンとチラミンは、図1に示すようにアミノ酸であるヒスチジンおよびチロシンから微生物の作用によって分解されて生成します。マグロ類、カツオ類、サバ類などの赤身魚やその加工品などヒスタミンを多く含む食品を摂取すると、じんましんや発熱、動悸などの食中毒症状が現れることがあり、ワインやチーズなどの発酵食品でも食中毒の報告例があります。また、チラミンはヒスタミンの毒性を強めたり、食品による片頭痛の原因物質として報告されています。

ヒスタミンに関しては、日本では2014年12月現在規制が行われていませんが、アメリカ、EUなどの諸外国およびCodex（食品の国際規格）では、魚およびその加工食品に対して規制値が定められています。

ヒスタミンやチラミンは、一級アミンであり一級アミノ酸と同様、図2に示す *o*-フタルアルデヒド（OPA）試薬によるポストカラム蛍光誘導体化検出が可能です。ここでは、Prominence アミノ酸分析システムと専用の移動相および反応液を用いた食品中ヒスタミンとチラミンを分析例をご紹介します。

表1に、本分析における分析条件を示します。移動相には、Prominence アミノ酸分析システム用アミノ酸移動相キット Na 型の B 液と C 液を用い、グラジエント溶離により分析しました。標準液は、くえん酸（ナトリウム）緩衝液（pH 2.2）に溶解させ調製しました。

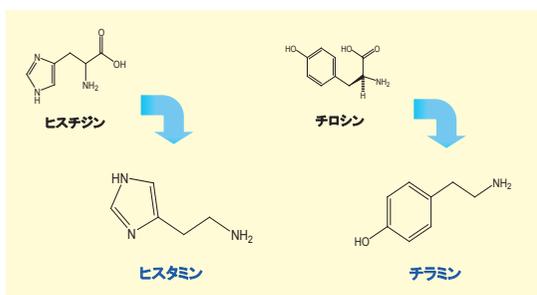


図1 ヒスタミンとチラミン

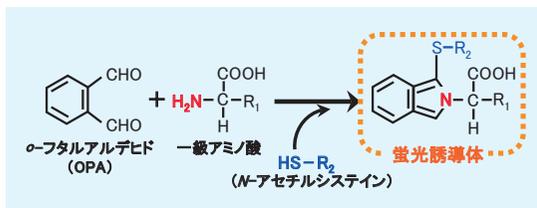


図2 *o*-フタルアルデヒドと一級アミノ酸の蛍光誘導体化反応

図3に、ヒスタミンおよびチラミン混合標準液（各10 mg/L）のクロマトグラムを示します。図4に、0.1 mg/L から100 mg/L の濃度における直線性を示します。寄与率（ R^2 ）は、いずれも0.9998以上と良好な直線性が得られました。

表1 分析条件

装置	: Prominence アミノ酸分析システム
カラム	: Shim-pack Amino-Na (内径 6.0 mm, 長さ 100 mm)
移動相	: アミノ酸移動相キット Na 型 (移動相 B 液, C 液)
流量	: 0.6 mL/min
カラム温度	: 60 °C
反応液	: アミノ酸分析キット OPA 試薬
反応液流量	: 0.2 mL/min
検出	: 蛍光検出器 RF-20Axs (励起波長 350 nm, 蛍光波長 450 nm)
注入量	: 10 μ L

※詳細の条件につきましては、アプリケーションニュース NO.L463 をご参照ください。

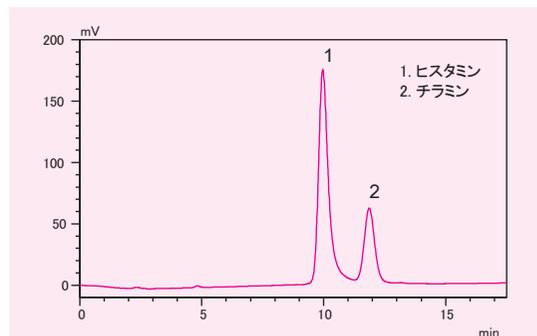


図3 ヒスタミンおよびチラミン混合標準液(各10 mg/L)のクロマトグラム

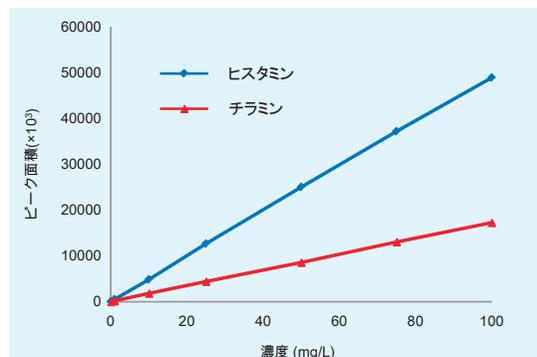


図4 ヒスタミンとチラミンの検量線 (0.1 ~ 100 mg/L)

表 2, 3 に、ヒスタミンおよびチラミン混合標準液（各 1 mg/L）を繰り返し分析した際のピーク面積および保持時間の相対標準偏差（n=6）を示します。いずれも良好な再現性が得られました。

表 2 ヒスタミンの再現性

	保持時間 (min)	ピーク面積
1 st	9.962	433,724
2 nd	9.983	431,874
3 rd	9.967	441,528
4 th	9.962	429,887
5 th	9.972	439,560
6 th	9.993	434,818
平均	9.973	435,232
%RSD	0.12	1.03

表 3 チラミンの再現性

	保持時間 (min)	ピーク面積
1 st	11.844	153,458
2 nd	11.871	155,582
3 rd	11.858	155,848
4 th	11.855	154,509
5 th	11.882	151,206
6 th	11.911	153,960
平均	11.87	154,094
%RSD	0.20	1.09

次に、本システムを用いて市販魚醤、醤油、ワインの分析を行いました。試料は、くえん酸(ナトリウム)緩衝液(pH 2.2)で 10 倍希釈し、孔径 0.2 μm メンブランフィルターでろ過後注入しました。図 5～図 10 に、それらクロマトグラムを示します。なお、赤ワインと白ワインは、ヒスタミン、チラミン各 50 mg/L を標準添加しています。

以上のように、Prominence アミノ酸分析システムでは、移動相や反応液がキット化されているため、煩わしい溶液調製の手間が省け、またポストカラム蛍光誘導体化により、簡便な前処理で食品中ヒスタミンとチラミンが高感度に選択性よく分析することができます。(Au)

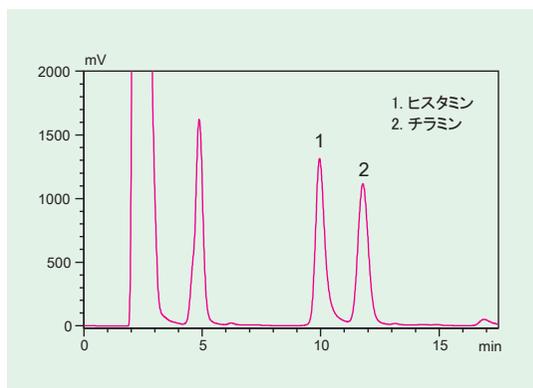


図 7 醤油 A のクロマトグラム

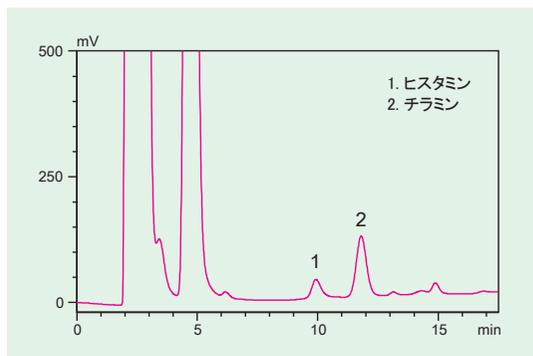


図 8 醤油 B のクロマトグラム

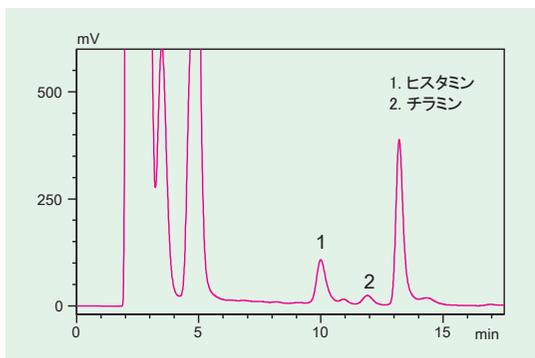


図 5 魚醤 A のクロマトグラム

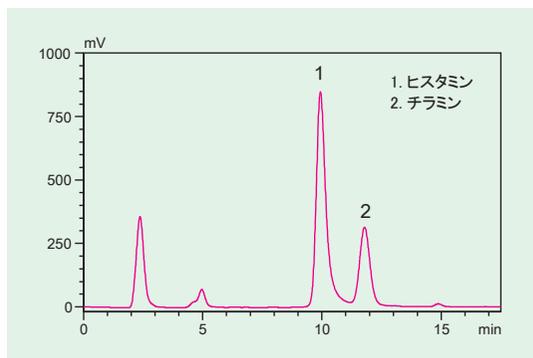


図 9 赤ワイン (標準添加) のクロマトグラム

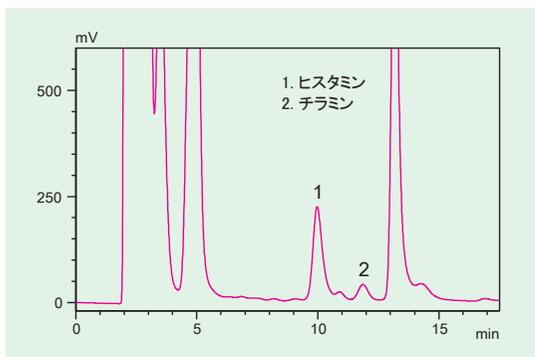


図 6 魚醤 B のクロマトグラム

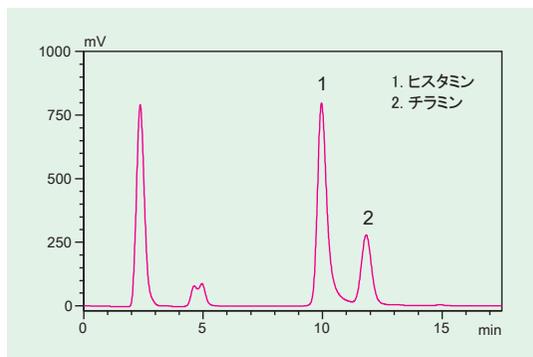


図 10 白ワイン (標準添加) のクロマトグラム

Products

包括的 2 次元液体クロマトグラフ Nexera-e



“Nexera-e”は、今までの分析条件では分離が困難だった複雑な多成分試料を、網羅的に分析できる包括的 2 次元液体クロマトグラフです。

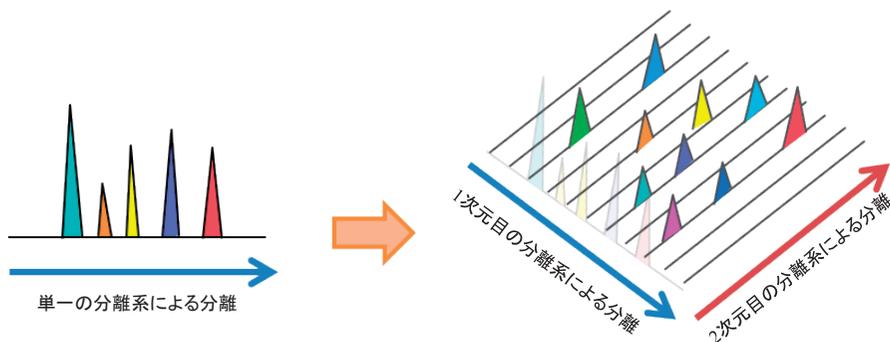
“Nexera-e”は、1 次元目の LC で細かく分画した分画液の全てを、順次 2 次元目の LC に連続的に導入して分析を行い、1 次元目と 2 次元目の両方の分離情報をもとに各成分の溶出位置をマッピングすることにより、網羅的な解析を可能にします。この 2 次元マッピングおよびデータ解析は、専用解析ソフトウェア “ChromSquare” を用いて容易に行うことができます。

“Nexera-e”は、質量分析計 LCMS-8050、フォトダイオードアレイ検出器 SPD-M30A との組み合わせにより、医薬品、食品、天然物、ポリマー材料など幅広い分野での応用が期待されます。

* Nexera-e : “e” は、exponential (指数) の頭文字で、2 次元 LC により飛躍的に分離を改善し、網羅的な分析を可能にするという意味が込められています。

■ 異なる 2 つの分離系の活用により、網羅的な 2 次元分離が可能

Nexera-e は、異なる 2 つの分離系を直交的に組み合わせて分離性能を向上させる包括的 2 次元 LC (コンプリヘンシブ 2 次元 LC) です。包括的 2 次元 LC により、単一の分離系では分離不十分な成分を分離することが可能になるため、複雑な試料の分析に有効な手段となります。また、Nexera-e では一般的な 2 次元 LC とは異なり、得られるデータが 1 次元目、2 次元目両方の分析結果を反映しており、双方の分離系を最大限に活用した網羅的な 2 次元分離が可能となります。



複雑な成分の場合、分離不十分でピークが重なり合うことがあります。

1次元目で分離した成分をさらに2本目のカラムで分離するため、複雑な試料でも高分離を達成できます。

図 1 通常の 1 次元 LC と包括的 2 次元 LC との違い

■ 通常の 1 次元 LC では得られない高分離を達成

試料が複雑になるほど、また類似した成分が多いほど、1つのピークに複数の成分が含まれやすくなります。通常の 1 次元 LC では分離できない成分も、互いに異なる 2 つ分離系を用いれば分離可能になる場合があります。

図 2 は、生薬である葛根湯製剤を移動相 pH の異なる逆相モードで 2 次元分離した結果です。図 2 右は、PDA 検出器 SPD-M30A のデータを専用解析ソフト ChromSquare により解析して得られた 2 次元プロットです。左図の 1 次元 LC (逆相モード-中性条件) では、74 のピークが確認されましたが、Nexera-e を用いることにより、同じ分析時間において 200 を超えるピークが検出されました。見やすい等高線表示により、瞬時に全体の分離状況を把握することができます。

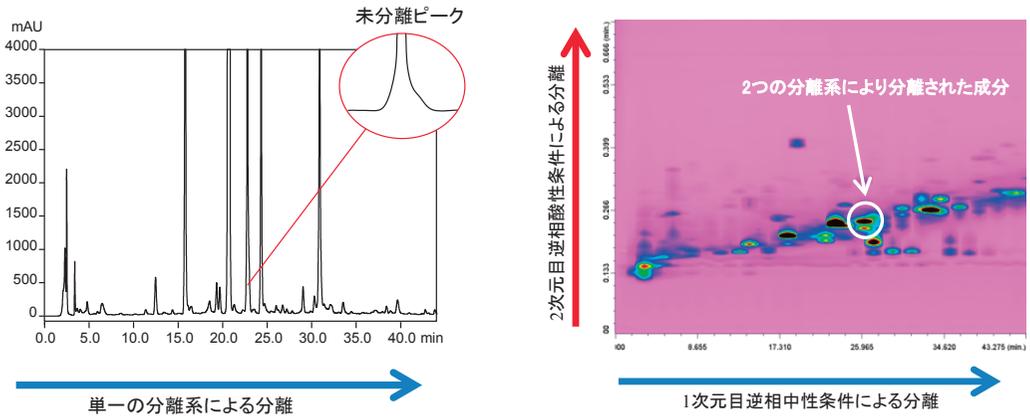


図 2 Nexera-e による葛根湯の 2 次元分離例 (PDA 検出)

■ 2 次元マップ上で各成分が解析可能

Nexera-e の利点は、高分離だけではありません。2 次元マップ上では、1 次元目軸、2 次元目軸それぞれが異なる分離条件とすることができるため、各成分の物性とマップ上の位置が関連します。ChromSquare を用い 2 次元マップ上で解析し、類似の構造を有した化合物をグループ分けすることにより、各成分群を視覚的に捉え、未知成分の物性をマップ上で解析することも可能となります。また、1 次元、2 次元目を通したトータルの保持時間、2 次元目の保持時間、定量結果を示す溶出部分の面積 (Blob 面積) など一括してソフト上で扱うことが可能です。

図 3 は、りん脂質混合試料を 2 次元分離し、LCMS-8050 を用いて MS/MS 検出した結果です。LCMS-8050 の高感度検出と高速正負切替により、一回の測定でポジティブモードとネガティブモードのデータが同時に取得できます。ホスファチジルコリン 4 成分やホスファチジルグリセロールなど、それぞれのモードで強く検出することが確認でき、幅広い化合物のデータ解析を支援します。りん脂質各成分は、1 次元目の順相モードにより極性基の種類 (クラス) により分離され、2 次元目の逆相モードにより脂肪酸の鎖長により分離されます。図では、各成分をクラスごとにグループ分けして表示しています。優れた基本性能の Nexera コンポーネントで構成される本システムは、信頼性の高い包括的 2 次元 LC 分離をお約束します。

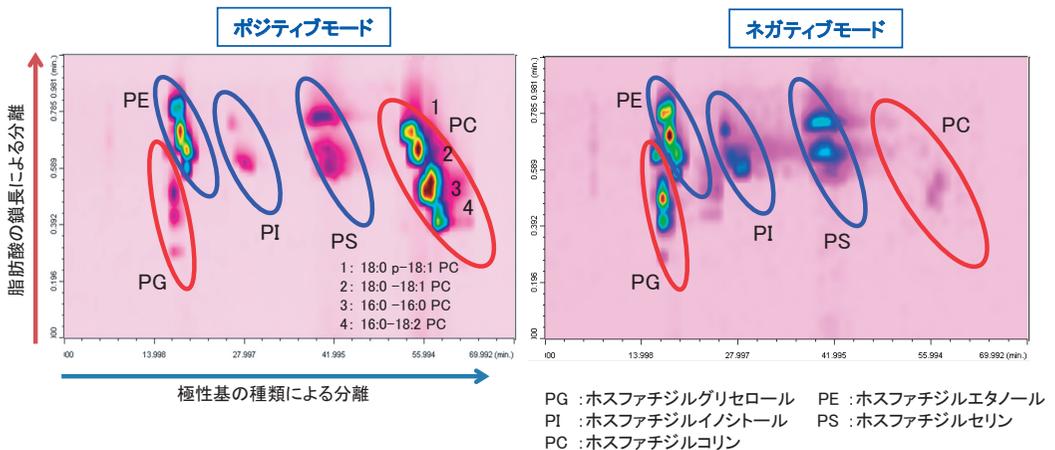


図 3 Nexera-e によるりん脂質の分離 (MS/MS 検出)

Introductory



グラジエント溶離のはなし

HPLC では、「グラジエント溶離 (gradient elution)」をしばしば用いますが、意外と馴染みのない方もおられるようです。今回は、このグラジエント溶離の基礎についてです。

● グラジエント溶離とは？

グラジエント溶離とは、移動相組成を連続的に変化させながら溶出させる溶離方法で、通常その分離モードで溶出力の強い溶媒を添加していくことになります。例えば、逆相モードにおいては、水 / アセトニトリルの組成を 90/10 から 20 分間で 50/50 に変化させて溶出させる・・・といった感じです。この場合、水より溶出力が強いアセトニトリルを 1 分間に 2% 増加させていくことになります。一方、単一組成の移動相によって溶出させる溶離方法を「イソクラティック溶離 (isocratic elution)」と呼びます。グラジエント溶離は、多成分や保持に差がある成分の一斉分析に有用な溶離方法です。

● グラジエント溶離の効果と留意点

図 1 は、逆相モードにより 6 成分をイソクラティック溶離とグラジエント溶離で分離した模式図です。

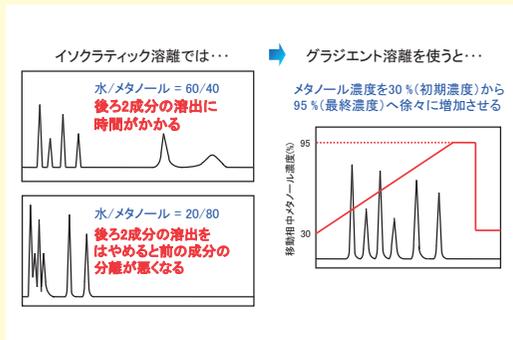


図 1 イソクラティック溶離とグラジエント溶離による分離

イソクラティック溶離においては、前の 4 成分を十分分離できるメタノール濃度では後ろの 2 成分の溶出に時間がかかり、後ろの 2 成分をはやく溶出できるメタノール濃度では前の 4 成分の分離が悪くなっています。ここで、グラジエント溶離の登場です。最初、低いメタノール濃度からスタートし、徐々にメタノール濃度を増やしていくことにより、前の 4 成分の分離を保ちつつ、後ろの 2 成分をはやく溶出することができます。そして、分析が完了するとメタノールを初期濃度に戻して、次の分析を行います。

グラジエント溶離で注意しないといけないのは、最終濃度から初期濃度に戻してから平衡化時間 (移動相と固定相が平衡化する時間) を十分に取るとともに、この時間を一定にする必要がある・・・ということです。これを怠ると良好な再現性が得られません。平衡化時間は、分離モードや溶媒組成などにより異なりますので、再現性を確認しながら設定してください。

● 高圧グラジエントと低圧グラジエントの違い

グラジエント溶離を行うための送液システムには、「高圧グラジエント方式」と「低圧グラジエント方式」があります (図 2)。

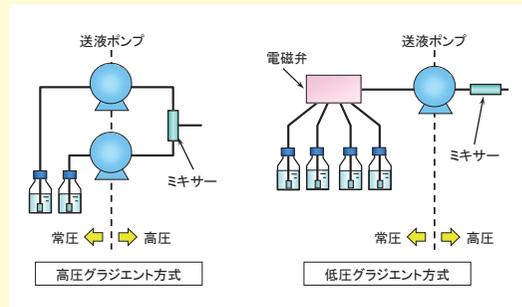


図 2 高圧グラジエント方式と低圧グラジエント方式

高圧方式と低圧方式は、異なる移動相が合流する地点が高圧が常圧 (低圧) であるかの違いです。高圧方式では、各々の移動相は別々のポンプにより混合比率分の流量で送液された後 (例えば、流量 1.0 mL/min, 2 液を 1 : 1 で送液する場合、2 つのポンプの流量は各 0.5 mL/min)、加圧下、ミキサーで合流します。一方、低圧方式ではポンプの吸引工程時、ポンプ手前に設置された電磁弁が移動相の混合比率に応じて開閉し、各移動相は常圧下、電磁弁出口で合流します。

高圧方式と低圧方式とでは、移動相合流後、カラム入口までの容量が異なり、グラジエント遅れ (プログラム上での混合比率に対する実際の混合状態の遅れ、図 3) に違いが出ます。

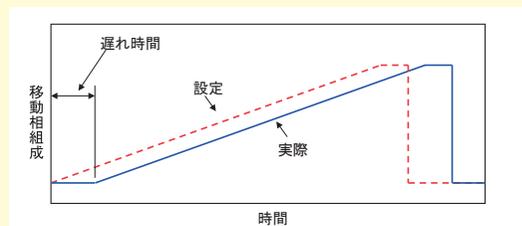


図 3 グラジエント遅れ

低圧方式では、高圧方式と比較して、電磁弁で合流後のポンプシリンダー容量などが余計にあります。この容量のため、一般的に低圧方式の方がグラジエント遅れが大きくなります。一般的に、高圧方式は移動相の数だけポンプが必要だが、グラジエント遅れが小さい、低圧方式は 1 台のポンプで複数の移動相 (多くの場合、最大 4 液) に対応でき経済的だが、グラジエント遅れが大きい・・・ということになります。このため、同じグラジエント溶離条件でも、高圧方式と低圧方式で分離パターンが異なる場合がありますので、メソッド移管などの際にはご注意ください。 (Mk)

HPLC No.L462

Nexera-e およびトリプル四重極型 LC/MS/MS を用いたグリセリン脂質の分析

分離モード 順相・逆相 分析種 ホスファチジルコリンなど 5 成分
検出 MS/MS

HPLC No.L463

Prominence アミノ酸分析システムによるヒスタミンとチラミンの分析

分離モード 陽イオン交換 分析種 ヒスタミン, チラミン 検出 蛍光 (ポストカラム誘導体化)

HPLC No.L464

新しい USP General Chapter 621 に準拠した USP メソッドの高速化

分離モード 逆相 分析種 スルファセタミド, マレイン酸チモロールなど 3 成分 検出 吸光光度

HPLC No.L465B

“Nexera-i” と “LCMS-2020” を用いた創薬における医薬品合成確認

分離モード 逆相 分析種 トリメトプリム, リドカイン, プロプラノロールなど 8 成分 検出 MS

HPLC No.L466A

“Prominence-i” による新世代抗うつ薬の類縁物質分析

分離モード 逆相 分析種 デュロキセチン塩酸塩, エスシタロプラムしゅう酸塩 検出 吸光光度

HPLC No.L467

“Prominence-i” と示差屈折率検出器によるジュース中糖類の分析

分離モード 配位子交換 分析種 スクロース, グルコース, フルクトースなど 4 成分 検出 示差屈折率

HPLC No.L468

一体型高速液体クロマトグラフ “Prominence-i” による多環芳香族炭化水素の一斉分析

分離モード 逆相 分析種 ナфтаレン, アセナフテン, アントラセンなど 16 成分 検出 吸光光度, 蛍光

HPLC No.L469

Nexera-e およびフォトダイオードアレイ検出器 SPD-M30A を用いた葛根湯の分析 (1)

分離モード 逆相 分析種 葛根湯成分, グリチルリチン酸 検出 吸光光度

HPLC No.L470

Nexera-e およびフォトダイオードアレイ検出器 SPD-M30A を用いた葛根湯の分析 (2)

分離モード 逆相 分析種 葛根湯成分 検出 吸光光度

HPLC No.L471

Nexera-e およびフォトダイオードアレイ検出器 SPD-M30A を用いた赤ワイン中ポリフェノールの分析

分離モード 逆相 分析種 没食子酸エチル, チロソール, ルチン 検出 吸光光度

HPLC No.L472

Nexera-e および Co-Sense for Impurities を用いたりん脂質分析におけるワークフローの改善

分離モード 順相・逆相 分析種 ホスファチジルコリンなど 5 成分 検出 LC/MS/MS

HPLC No.L473A

“Nexera-i” による医薬部外品の分析 (その 1) 有効成分および防腐剤の高速高分離分析

分離モード 逆相 分析種 グリチルリチン酸, パラベン類など 11 成分 検出 吸光光度

HPLC No.L474

蒸発光散乱検出器を用いた日本酒中のオリゴ糖分析

分離モード HILIC 分析種 グルコース, イソマルトース, パノースなど 6 成分 検出 蒸発光散乱

HPLC No.L475A

“Nexera-i” による高速高分離分析の応用 セフェム系抗生物質の分析

分離モード 逆相 分析種 セファラジン, セファレキシン, セファピリンなど 13 成分 検出 吸光光度

HPLC No.L476A

Prominence-i と Shim-pack XR-ODS を用いた 2,4-DNPH 誘導体化アルデヒド / ケトン類分析の高速化

分離モード 逆相 分析種 ホルムアルデヒド, アセトアルデヒドなど 13 成分 検出 吸光光度

HPLC No.L477A

“Prominence-i” と蛍光検出器 “RF-20Axs” による、水質基準に準拠した陰イオン界面活性剤の分析

分離モード 逆相 分析種 デシルベンゼンスルホン酸など 5 成分 検出 蛍光

HPLC No.L478

“Prominence-i” のコアシェルカラムによる医薬品不純物分析と高速化

分離モード 逆相 分析種 プラミベキソール塩酸塩 検出 吸光光度

HPLC No.L479

“Prominence-i” による医薬品不純物分析のメソッド移管と高速化

分離モード 逆相 分析種 ベポタスチンベシル酸塩 検出 吸光光度

HPLC No.L480

Prominence-i を用いたゴルフ場農薬 “アシュラム, チオファネートメチル, シデュロン, イプロジオン” の一斉分析

分離モード 逆相 分析種 アシュラムなど 4 成分 検出 吸光光度

HPLC No.L481

“Prominence-i” と示差屈折率検出器による栄養ドリンク剤中の糖, 糖アルコール分析

分離モード 配位子交換 分析種 ソルビトール, グルコースなど 7 成分 検出 示差屈折率

第 274 回液体クロマトグラフィー研究懇談会 (2014 年 4 月、東京)

誘導体化検出による高感度化とノウハウ

三上博久

講演主題「HPLC の高感度検出におけるノウハウ」において、誘導体化検出の基礎と高感度化のポイントについて解説した。また、ランニングコストや反応試薬による環境負荷の低減を目指したポストカラム誘導体化のセミマイクロ化、移動相に反応試薬を添加して反応流路を不要としたポストカラム誘導体化、キレート試薬を用いたオンライン誘導体化について、演者らの検討結果を紹介した。

第 275 回液体クロマトグラフィー研究懇談会 (2014 年 5 月、東京)

LC/MS 基礎の基礎～メソッド開発に際し知っておきたいこと

村田英明

講演主題「LC/MS の基礎と応用～使いこなすために知っておきたいこと」において、イオン化法（エレクトロスプレー法、大気圧化学イオン化法）の基礎とポイント、質量分離部（飛行時間、四重極、イオントラップ）の基礎とこれらによる MS/MS の違い、さらに分解能で理解しておくポイントなどについて解説した。

第 277 回液体クロマトグラフィー研究懇談会 (2014 年 7 月、東京)

超高速分析を支援するフォトダイオードアレイ検出器を用いたデータ解析方法

内田あずさ

講演主題「UHPLC の活用法」において、フォトダイオードアレイ検出器の新たなデータ解析方法である “i-DReC” (intelligent dynamic range extension calculator: ダイナミックレンジの拡張による高濃度試料へ対応)、および “i-PDeA” (intelligent peak deconvolution analysis: ユニークな手法による未分離ピーク検出への対応) について、それらの原理と応用例を紹介した。

第 279 回液体クロマトグラフィー研究懇談会 (2014 年 9 月、東京)

HPLC、LC/MS における定量の基礎 — 検量線について

村田英明

講演主題「HPLC、LC/MS(/MS) の基礎とノウハウ～前処理から定量まで～」において、定量の基礎として検量線にフォーカスを絞り話題提供した。検量線の直線性、検量点の間隔、相関係数と決定係数、回帰分析、重み付き検量線などについて、実例を交えて解説を行った。

液体クロマトグラフィー研究懇談会創立 40 周年記念式典・祝賀会 (2014 年 10 月、東京)

HPLC 誕生 45 年～その技術開発の歩み

三上博久

本会創立 40 周年記念講演として、1969 年に誕生した HPLC 45 年の歩みを振り返り、その技術開発の歩みをハードウェア技術、分離技術、アプリケーション技術などの面からレビューし、演者らが取り組んだ技術開発の一端を紹介した。

第 280 回液体クロマトグラフィー研究懇談会 (2014 年 10 月、東京)

水質分析における HPLC の活用事例について

三上博久

講演主題「環境分析にまつわる試料前処理、HPLC、LC/MS(/MS) の最近の動向」において、環境基本法、水道法で用いられる HPLC による各種試験法を解説し、演者らが検討してきた活用事例として、カラムスイッチングによる過塩素酸分析、セミマイクロポストカラム誘導体化による臭素酸分析、高感度蛍光検出器による陰イオン界面活性剤分析について紹介した。

第 108 回日本食品衛生学会学術講演会 (2014 年 12 月、金沢)

Prominence アミノ酸分析システムによるヒスタミンとチラミンの分析

内田あずさ、野村文子、市川千種、大垣内誠

ヒスタミンおよびチラミンはアミノ酸の一種であるヒスチジンおよびチロシンの誘導体であり、食品中では細菌の脱炭酸酵素の作用により生成し、アレルギー様の症状を呈する食中毒の原因となる。ここでは、オルトフタルアルデヒド/N-アセチルシステイン試薬を用いる Prominence アミノ酸分析システムによる食品中のヒスタミンおよびチラミン分析の検討結果を報告した。

永山 敏廣 先生

「食品中残留農薬分析の今昔よもやま話」
 ながやま としひろ=明治薬科大学 薬学部
 薬学教育研究センター教授(薬学博士)

- ▶ 1978年4月 東京都立衛生研究所 生活科学部食品研究科 研究員, 1991年4月 同 主任研究員, 2003年4月 東京都健康安全研究センターに名称変更, 2004年8月 東京都健康安全研究センター 多摩支所 理化学研究科長, 2007年4月 東京都健康安全研究センター 食品化学部 残留物質研究科長, 2010年4月 同 医薬品部長, 2011年4月 同 食品化学部長, 2013年4月 明治薬科大学 薬学部 薬学教育研究センター 教授

【専門分野】 食品衛生 (食品中の残留農薬)



本年もどうぞよろしくお願ひ申し上げます。毎号、たくさんのお便りありがとうございます。創刊30周年記念についてのご要望やアイデアもいただき、今後の企画に取り入れさせていただきます。よろしくお願いいたします。

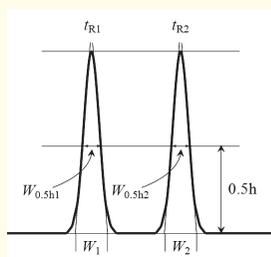
(MK)



読者のみなさまから・・・

●分離度の計算式で、「1.18」という係数がありますが、この係数の意味を教えてください。

分離度 (R) は、(1) 式で示されるように、隣接する2つのピークの保持時間の差をピーク幅 (W) の平均で除して得られます。また、日本工業規格 (JIS) や日本薬局方などでは、ピーク半値幅 (W_{0.5h}) を用いる (2) 式が掲載されています。この「1.18」という係数についてのご質問です。



$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{\frac{1}{2}(W_1 + W_2)} \quad \dots (1)$$

$$R = 1.18 \times \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_{0.5h1} + W_{0.5h2}} \right) \quad \dots (2)$$

ガウス分布(正規分布)では、 $W = 4\sigma$ 、 $W_{0.5h} = 2.354\sigma$ ですので、 $W = 1.7W_{0.5h}$ となります。これを (1) 式に代入すると (2) 式が得られます。ピーク半値幅の方が測定しやすいので、(2) 式がよく用いられます。なお、分離度の詳細につきましては、Vol.81 および Vol.82 の「入門」をご覧ください。

●試料溶液を何回か注入するとカラム圧力が上昇します。(カラムを洗浄すれば元に戻ります。)メンブランフィルターでキッチリろ過しているのですが…。どうしてでしょうか?

詳しい分析条件はわかりませんが、一つには試料溶媒と移動相の違いによる試料溶液中の夾雑成分(試料溶媒には溶解するが、移動相には溶解しない成分)の析出が考えられます。まずは、試料溶液をできるだけ移動相組成に近くして(例えば、逆相モードでは、有機溶媒種および濃度、pHなど)、析出や濁りの確認をしてください。また、この溶液をろ過して注入してみてください。

●前号で紹介されていた「LC/MS, LC/MS/MSの基礎と応用」という書籍は、どこから入手できるのでしょうか?

本書は、一般の書店で購入できます。詳しくは、以下のオーム社ホームページをご覧ください。
<http://www.ohmsha.co.jp/>

「LC/MS, LC/MS/MSの基礎と応用」

: 中村 洋 監修, 公益社団法人 日本分析化学会 編

●UHPLCに興味を持っています。UHPLCに関するアプリケーションデータは、どこを見ればよいのでしょうか?

弊社 Web サイトに、UHPLC のアプリケーションデータシートをまとめたページがあります。以下のアドレスをご覧ください。ご入用のデータシートは、ダウンロードできます。

<http://www.an.shimadzu.co.jp/hplc/nexera/datasheet.htm>



講習会のご案内(2015年4月~2015年9月)

● 各講習会の詳細情報およびお申し込み方法につきましては、以下のWebサイトをご覧ください。
<http://www.an.shimadzu.co.jp/hplc/support/training/lc-tr.htm>

		4月	5月	6月	7月	8月	9月
HPLC入門講習会			5/21~22(京都) 5/28~29(東京)	6/16~17(京都) 6/18~19(京都)	7/9~10(東京) 7/16~17(京都)	8/20~21(京都)	9/10~11(東京) 9/10~11(京都)
HPLC基礎講座			5/12(東京)				
HPLC スクール	コースⅠ		5/27(富山) 5/29(福岡)	6/5(東京) 6/26(大阪)	7/15(札幌) 7/23(仙台)	8/3(つくば) 8/28(名古屋)	
	コースⅡ		5/22(静岡)		7/16(札幌) 7/24(福岡) 7/31(大阪)	8/24(東京)	9/16(富山)
	コースⅢ			6/12(静岡)	7/17(札幌)		9/28(東京)
LC-MSスクール				6/26(東京)		8/28(京都)	
LC-MS/MS 操作講習会			5/21~22(長野)	6/25~26(京都)			9/10~11(京都) 9/17~18(長野)
LCMS-2020 操作講習会			5/28~29(京都)		7/16~17(長野)		

- ・ いずれも有料講習会です。入門講習会および操作講習会は、実機を用いた実習です。各スクールと基礎講座は、講義のみです。
- ・ 各講習会の申し込みは、2月2日(月)よりの開始となります。
- ・ 日程は、変更されることがあります。上記サイトでご確認ください。

島津製作所本社に、「Science Plaza」を開設しました。

「Science Plaza」では、「ライフサイエンス」「環境・新エネルギー」「食の安心安全」のなどの分野ごとに製品を展示し、弊社の分析計測機器や関連技術が社会の中でどのように活用されているかをわかりやすくご紹介しています。また、「Science Plaza」では、当社の装置や技術を用いて得られた最新の映像や、京都の美しい風景映像でお客様をお迎えます。さらに、製品や技術についてだけでなく、共同研究に関する取り組みや、2015年3月31日に創業140周年を迎える当社の歴史などもご覧いただけます。



[Science Plaza]

LC talk
Vol. 93

発行日：2015年1月20日
 編集・発行：株式会社島津製作所 分析計測事業部
 グローバルアプリケーション開発センター
 “LC talk club” 編集長 三上 博久
 連絡先：分析計測事業部 “LC talk club” 事務局
 〒604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1
 E-mail : analytic@group.shimadzu.co.jp