

加工食品中残留農薬のSTQ法による分析適合性の検討

e-mail : shima-m@aisti.co.jp

○島三記絵、小西賢治、川上正美、松尾俊介、佐々野僚一、斎藤勲

株式会社アイスティサイエンス

はじめに

演者らは残留農薬一斉分析法であるSTQ法(Solid phase extraction Technique with QuEChERS Method)を提案し、回収率・再現性を示してきたが、その多くは生鮮試料が中心であり、加工食品での事例は少ない。STQ法は基本となる方法から試料に応じて抽出方法、溶出時の固相や溶媒を変更して回収率や精製効果を向上することができる。そこで今回その特徴を活かし、マトリクスの異なる加工食品としてサンドイッチ(ミックスサンド)、冷凍餃子、青汁(大麦若葉粉末)、赤ワインを用いてそれぞれの試料に適したSTQ法で前処理を行い、その分析適合性を検討した。

実験方法

1.枝分かれ実験 分析者3名が同一の添加試料(添加濃度0.01ppm)を1日2回、2日間分析を行った。

2.前処理フロー

表1 試料に応じた前処理の改良点

	サンドイッチ	冷凍餃子	青汁	赤ワイン
試料情報	パン、トマト、タマゴ、ポテトサラダ、ハム、キュウリ、チーズ等	キャベツ、タマネギ、ニラ、ニンニク、鶏肉、豚肉、小麦粉、豚脂、ゴマ油等	大麦若葉粉末、麦芽糖等	濃縮還元ブドウ果汁
原材料・特徴等	性状の異なる原材料を含む	油脂を多く含む	乾燥粉末試料	アルコール分11%
粉碎	予冷式ドライアイス凍結粉碎	予冷式ドライアイス凍結粉碎	不要(粉末試料のため)	不要(液体試料のため)
① 試料採取量	10g	5g マトリクスの影響を低減するため	2g マトリクスの影響を低減するため	10g
② 水添加量	4mL 水分含量：約60% ¹⁾	7mL 水分含量：59.3% ²⁾	10mL 水分含量：0% ³⁾	なし 水分含量：88.7% ²⁾
③ 抽出方法	基本フロー	基本フロー	基本フロー	繰り返し抽出定容法 エタノールがアセトニトリル層に移行し、アセトニトリルの添加量を超えるため遠心後の残留物を再度アセトニトリルで抽出し、20mLに定容する(図2)
④ 固相	基本フロー	基本フロー	基本フロー	C18-30 mg 疎水性夾雑物が少ないと推測されるため
⑤ 溶出溶媒	基本フロー	アセトン-ヘキサン(10/90) マトリクスのピーク形状への影響を低減するため	基本フロー	基本フロー

1)弊社調べ 2)出典：日本食品標準成分表2015年版七訂 3)想定値

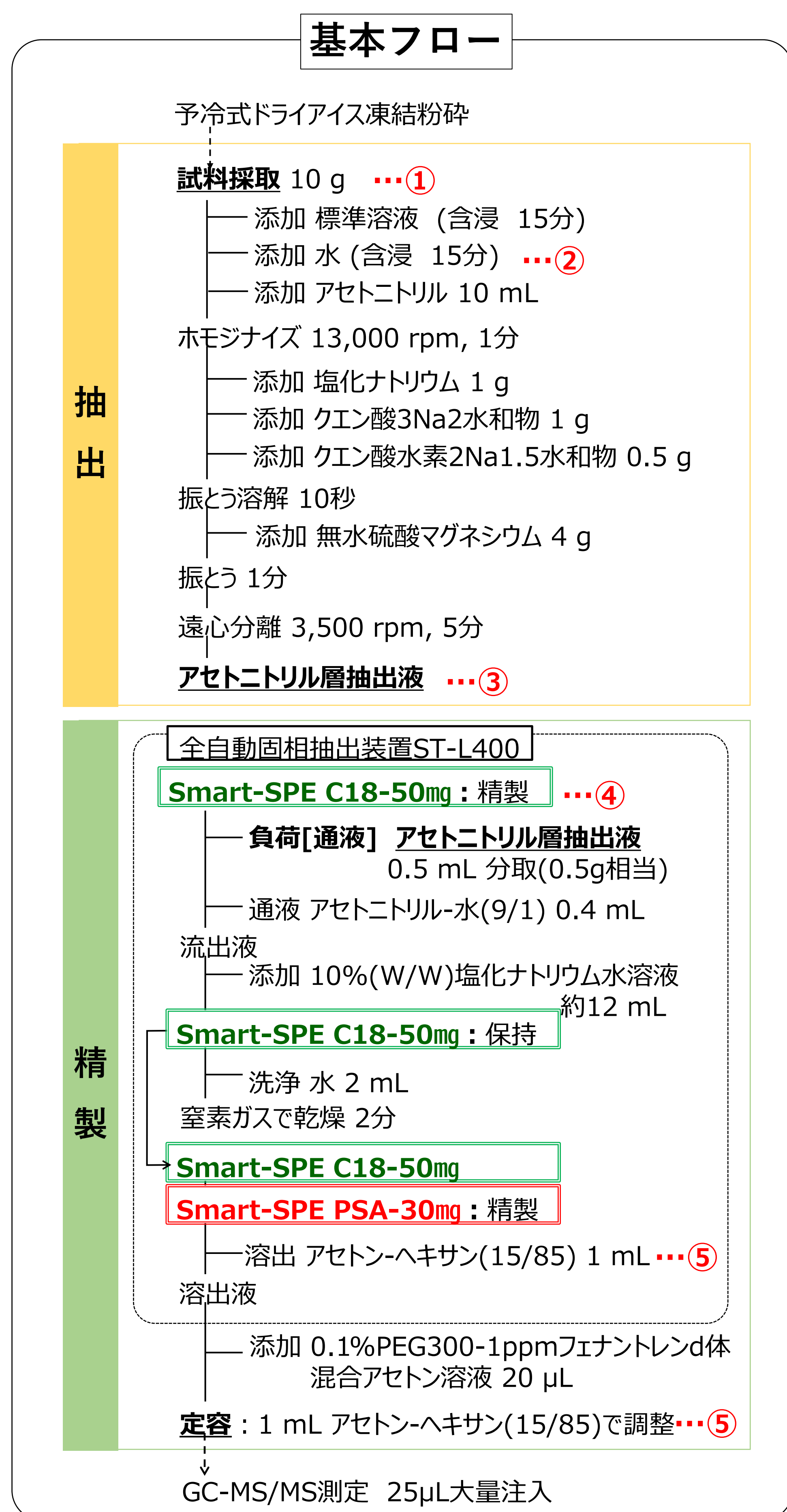


図1 STQ法(GC-B法)のフロー



図2 赤ワインの抽出フロー

3.測定条件

大量注入口装置(LVI-S250：アイスティサイエンス)を用いた大量注入法によりGC-MS/MS(GCMS-TQ8040：島津製作所)MRMモードで測定した。

表2 評価結果

	添加濃度(試料中) 0.01ppm			
	サンドイッチ	冷凍餃子	青汁	赤ワイン
目標値 ¹⁾ を満たした成分数	307	293	301	318
目標値 ¹⁾ を満たしていない成分数	17	31	16	7
評価対象外成分 ²⁾	1	1	8	0

1)真度(回収率)(%)：70~120、併行精度(RSD%)：25>、室内精度(RSD%)：30>
※真度はフェナントレンd体による補正なし
2)未知試料由来ピークにより評価ができなかった成分

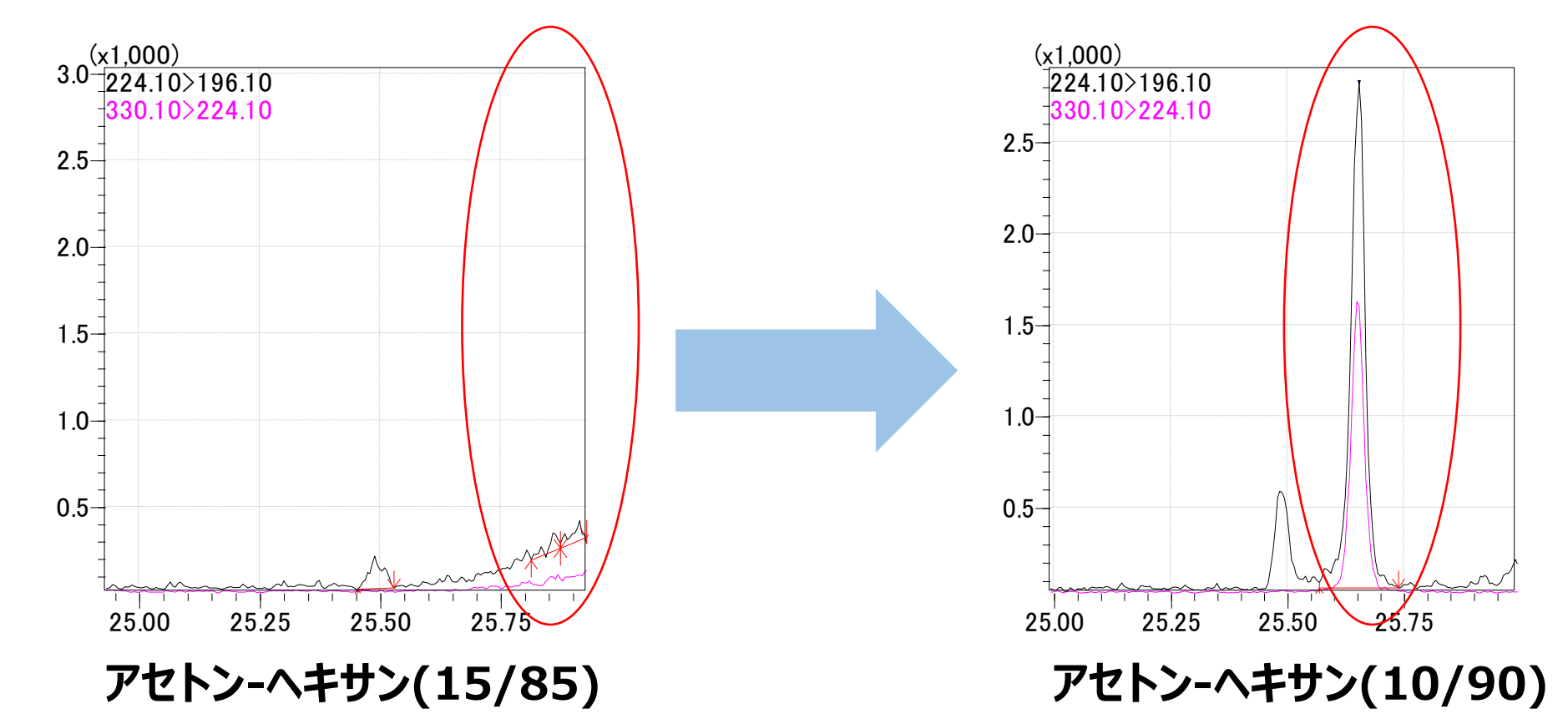


図3 冷凍餃子における溶出溶媒の違いによるクロマトグラムの比較(例：フェモキサドン)

結果

厚生労働省の妥当性評価ガイドライン¹⁾を参考に添加回収試験結果を評価した。未知試料由来のピークにより一部評価ができない成分があったが、各試料とも評価対象とした325成分のうち9割以上の成分で目標値を満たすことができた(表2)。

冷凍餃子では溶出溶媒にアセトン-ヘキサン(15/85)を用いたところ一部の高温農薬でピーク形状が悪化し、保持時間が後ろにずれたため、アセトン-ヘキサン(10/90)に変更したところ改善され評価が可能となった(図3)。

アルコール飲料の例として日本酒を直接固相に負荷し精製したところ一部の疎水性農薬で低回収率となった(表3)。試料の水分含量が多く極性が高いため容器等に吸着した可能性が考えられる。そこで基本フローに従い抽出を行ったが、アルコール飲料はエタノールを含有しており、通常の抽出ではアセトニトリル層が添加量の10mLを超えるため、繰り返し抽出定容法により20mLに定容し定量精度を確保した。その結果回収率が改善したので赤ワインではこの方法を採用した(図2)。

まとめ

残留農薬一斉分析法であるSTQ法(GC-B法)を用いて加工食品の分析適合性を検討した。試料に応じて前処理を変更することで評価対象の9割以上の成分でガイドラインの目標値を満たすことができ、STQ法は加工食品における添加濃度0.01ppmの試験にも適用できる分析法であることが示唆された。

表3 日本酒における前処理法の違いによる回収率の比較例

成分名	試料を直接固相に負荷		logPow
	繰り返し抽出定容法	回収率(%)	
エトフェンブロックス	31	82	6.9
テフルトリン	37	84	6.4
プロチオホス	41	84	5.7