

# 残留農薬分析最新情報

～加工食品中の残留農薬分析～

～オンラインSPE-LC-GC分析システム～

～試験法導入や変更時の注意～

株式会社アイスティサイエンス



Beyond your Imagination



# 加工食品中の残留農薬分析



# 加工食品に関する法令

## 食品衛生法第11条第3項（抜粋）

人の健康を損なうおそれのない量として厚生労働大臣が薬事・食品衛生審議会の意見を聴いて定める量を超えて残留する食品は、これを販売の用に供するために製造し、輸入し、加工し、使用し、調理し、保存し、又は販売してはならない。ただし、当該物質の当該食品に残留する量の限度について第1項の食品の成分に係る規格が定められている場合については、この限りでない。

## ポジティブリスト制度について Q&A（抜粋）

Q：非常に高度に加工され、農薬等の残留がないことが明らかな食品も本制度の対象になりますか

A：本制度では、加工の程度に関係なく全ての食品が規制の対象となります。

（参考：厚生労働省Webサイト）

ポジティブリスト制度についてのパンフレット

ポジティブリスト制度について（Q&A）

[https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryuu/shokuhin/zanryu/index.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/index.html)



# 加工食品における農薬問題

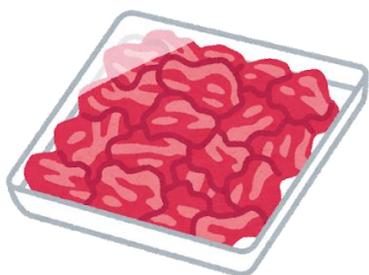
食品中の農薬等については、生鮮食品（農産物や海産物）中の残留農薬だけではなく、加工食品でも事件や事故が発生しています。健康被害へつながった事例もあることから、迅速で間違いのない分析体制を準備しておく必要があります。ただ、事件・事故の時だけではなく、常に体制を維持しておくことでいざという時もスムーズに対処できます。

つまり、加工食品を分析できる手法で、常時の運用をお勧めします。



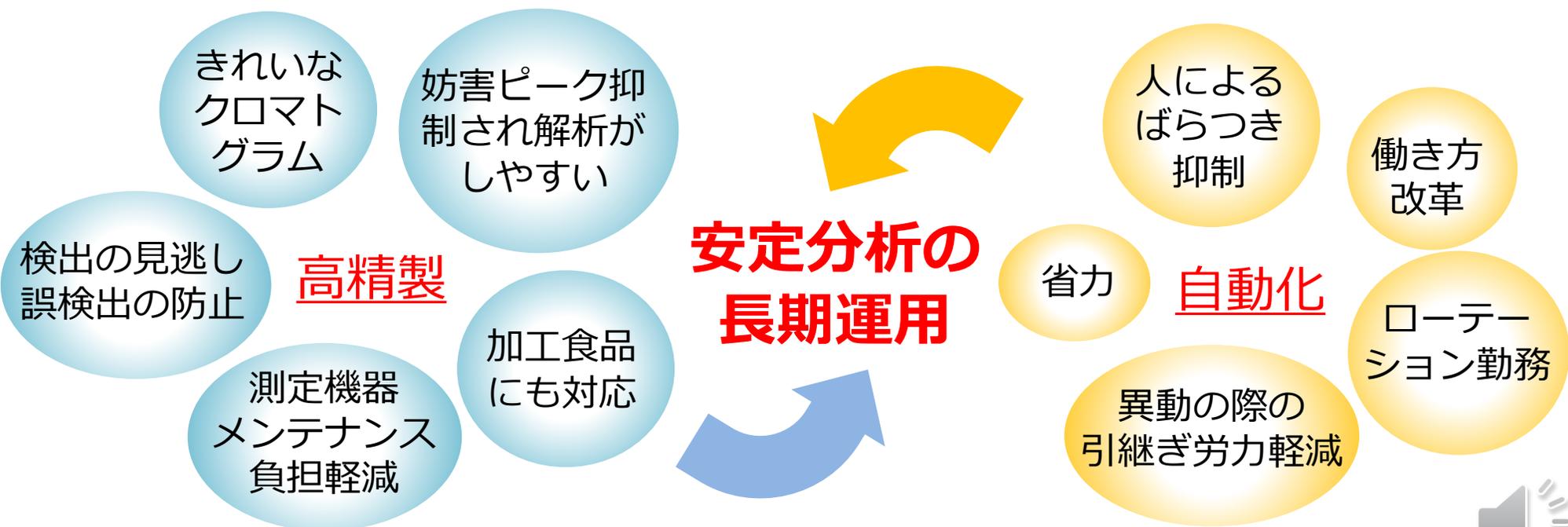
# 加工食品中の残留農薬分析の難しさ

加工食品には、野菜以外にも肉、魚、油、調味料、香辛料などが含まれている場合が多く、これらが試験工程や機器に悪影響を及ぼします。ただ、一斉分析におけるこれらの除去は容易ではありませんが、アイスティサイエンスが提案する「STQ法」は精製を重視しているため、加工食品にも対応可能です。



# アイスティサイエンスのテーマ

アイスティサイエンスは、残留農薬分析において「簡単・はやい・安い」だけではなく、「**高精製・自動化**」と「**安定分析の持続**」をテーマにご提案しています。



# STQ法の概要



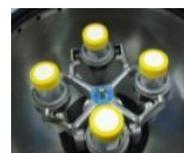
## QuEChERS抽出



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



### 精製



固相ミニカートリッジ  
**Smart-SPE**  
Solid Phase Extraction

### 測定

## 全自動固相抽出装置

全自動固相抽出装置

**ST-L400**

For Smart-SPE AUTOMATION



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



LVI-S250



# STQ法の特徴

## 【特徴】

- ・ 固相「カートリッジ」を使用したカラム性能を有効利用した精製
- ・ 少量充填のSmart-SPEで、操作がコンパクト。
- ・ Smart-SPEはストレート構造で、手軽で自由に連結可能
- ・ 省溶媒、省廃液
- ・ 一度に10検体操作可能な試験管ラックを使用した前処理キット
- ・ 多段精製が可能な自動前処理装置
- ・ 溶媒濃縮がない事で、省力化を実現し揮発性農薬も濃縮による損失を抑えられます。

## 【実績】

- ・ 国内約100か所の導入実績（農水省、地方衛生研究所、保健所、受託検査機関、農業団体、生協、食品・飲料メーカー等）
- ・ 約半数が自動化
- ・ ISO17025認定取得機関多数（試験法欄にSTQ法記載）
- ・ AOAC掲載
- ・ 学会発表多数
- ・ 長期運用の方がほとんど
- ・ 技能試験で参加率No.1
- ・ 実技を含めた勉強会「STQ法を考える会」を定期開催。情報交換の場として好評で毎回満員。



# STQ法の精製効果が高い理由

## 1、同じ抽出液を用いて、GC系、LC系をそれぞれ精製している

比較的、GCは脂溶性、LCは水溶性の成分の測定を得意としています。逆に、不得意の成分を除去してあげることで、測定の際の感度変化や、解析時に邪魔となる妨害ピークを抑制できます。

## 2、固相カートリッジの性能を最大限に利用しています

固相はカラム（筒）状にすることで、農薬と夾雑を分離しやすくなります。また、下記のように通液させる溶媒組成を最適化し固相の特性を生かしています。

C18（精製）：通液時に水を混ぜ、油を除去しています。GC/MSへ水を注入は困難ですが、試験工程内で脱水が可能です。

C18（農薬保持）：精製だけではなく、農薬を保持させる工程があり、水溶性の夾雑物を流出除去しています。

PSA（精製）：実験により得られた適する溶媒比で、脂肪酸を効率的に除去しています。



# 加工食品におけるSTQ法分析例

- ・ 冷凍餃子、冷凍あんかけ焼きそば、冷凍お好み焼き、エビフライ弁当、冷凍から揚げ、サンドイッチ、さくらんぼシロップ漬け、青汁、日本酒、赤ワインなど

弊社Web サイトで実験結果を公開中

<http://www.aisti.co.jp/appli/pesticide/#gsc.tab=0>

STQ - method Application Note No. AS201013

### サンドイッチ

STQ-GC-B1法 (全自動抽出装置ST-L400)

**前処理フロー**

- 試料重量 5 g ※ ACN : アセトニトリル
- 添加 2 ppm 混合標準溶液 50 μL
- 添加 水 4 mL (重量 15%)
- 添加 ACN 10 mL
- 振とう機 13,000 rpm, 1分
- 添加 塩化ナトリウム 1 g
- 添加 フェニチン2-Na 5水和物 1 g
- 添加 フェニチン2-Na 1.5水和物 0.5 g
- 振とう機 10分
- 添加 無水硫酸マグネシウム 4 g
- 振とう機 1分
- 遠心分離 3,500 rpm, 5分
- ACN抽出液

**実験方法**

- 分析方法: 予式付ライク凍結乾燥法
- 添加濃度 (試料中): 0.02 ppm
- 最終バイアル中濃度: 5 ppb
- 標準溶液: +イリテック林業工業製
- 検量線: +L2005標準GC/MS MIX-1, 2, 3, 4, V, VI, 7
- 検器:
  - I.D.: 5ppb(PEG)注入標準溶液, 直接検量線
  - 20ppbフェニチン2-Na/20ppmPEG /混合標準溶液(フェニチン2-Na)
  - フェニチン2-Naは試薬の感度確認 (定量的確認可能)
- 使用機器:
  - 全自動抽出装置 ST-L400 (アイステサイエンス)
  - JMS-TQ4000GC (日本電子)
  - Smart-SPE C18-50μm (精製)
  - Smart-SPE C18-30μm (保持)
  - Smart-SPE PSA-30μm (精製)

**前処理ポイント**

- 様々な材料を含む試料を予式付ライク凍結乾燥法で凍結乾燥し、サブリング器を使用して粉末化し、サブリング器を洗浄し乾燥させた。
- 本方法での分析対象は標準試薬の検量線が5ppb以上です。

**結果**

試料5g検量線4対検量線35.33検成での良好な回収率と再現性が得られました。

GC/MS検量線 (LVI-5250 25μL大注入量、試料 6.25 mg検成)

Product: LVI-5250, ST-L400, Smart-SPE C18-50, Smart-SPE C18-30, Smart-SPE PSA-30, 予式付ライク凍結乾燥機

www.aisti.co.jp

STQ - method Application Note No. AS201009

### さくらんぼシロップ漬け

STQ-GC-B1法 (全自動抽出装置ST-L400)

**前処理フロー**

- 試料重量 10 g ※ ACN : アセトニトリル
- 添加 2 ppm 混合標準溶液 50 μL
- 添加 ACN 10 mL
- 振とう機 13,000 rpm, 1分
- 添加 塩化ナトリウム 1 g
- 添加 フェニチン2-Na 5水和物 1 g
- 添加 フェニチン2-Na 1.5水和物 0.5 g
- 振とう機 10分
- 添加 無水硫酸マグネシウム 4 g
- 振とう機 1分
- 遠心分離 3,500 rpm, 5分
- ACN抽出液

**実験方法**

- 分析方法: 予式付ライク凍結乾燥法
- 添加濃度 (試料中): 0.01 ppm
- 最終バイアル中濃度: 5 ppb
- 標準溶液: +イリテック林業工業製
- 検量線: +L2005標準GC/MS MIX-1, 2, 3, 4, V, VI, 7
- 検器:
  - I.D.: 5ppb(PEG)注入標準溶液, 直接検量線
  - 20ppbフェニチン2-Na/20ppmPEG /混合標準溶液(フェニチン2-Na)
  - フェニチン2-Naは試薬の感度確認 (定量的確認可能)
- 使用機器:
  - 全自動抽出装置 ST-L400 (アイステサイエンス)
  - JMS-TQ4000GC (日本電子)
  - Smart-SPE C18-50μm (精製)
  - Smart-SPE C18-30μm (保持)
  - Smart-SPE PSA-30μm (精製)

**前処理ポイント**

- 予式付ライク凍結乾燥法による、凍結乾燥液であるシロップを粉末化し乾燥させ、サブリング器を使用して粉末化し、サブリング器を洗浄し乾燥させた。
- 試料中のシロップは試薬の感度確認 (定量的確認可能)。

**結果**

対量線35.33検成での良好な回収率と再現性が得られました。

GC/MS検量線 (LVI-5250 25μL大注入量、試料 12.5 mg検成)

Product: LVI-5250, ST-L400, Smart-SPE C18-50, Smart-SPE C18-30, Smart-SPE PSA-30, 予式付ライク凍結乾燥機

www.aisti.co.jp

STQ - method Application Note No. AS201010

### 日本酒

STQ-GC-B1法 (全自動抽出装置ST-L400)

**前処理フロー**

- 試料重量 10 g ※ ACN : アセトニトリル
- 添加 2 ppm 混合標準溶液 100 μL
- 添加 ACN 10 mL
- 添加 塩化ナトリウム 1 g
- 添加 フェニチン2-Na 5水和物 1 g
- 添加 フェニチン2-Na 1.5水和物 0.5 g
- 振とう機 10分
- 添加 無水硫酸マグネシウム 4 g
- 振とう機 1分
- 遠心分離 3,500 rpm, 5分
- ACN抽出液

**実験方法**

- 添加濃度 (試料中): 0.02 ppm
- 最終バイアル中濃度: 5 ppb
- 標準溶液: +イリテック林業工業製
- 検量線: +L2005標準GC/MS MIX-1, 2, 3, 4, V, VI, 7
- 検器:
  - I.D.: 5ppb(PEG)注入標準溶液, 直接検量線
  - 20ppbフェニチン2-Na/20ppmPEG /混合標準溶液(フェニチン2-Na)
  - フェニチン2-Naは試薬の感度確認 (定量的確認可能)
- 使用機器:
  - 全自動抽出装置 ST-L400 (アイステサイエンス)
  - JMS-TQ4000GC (日本電子)
  - Smart-SPE C18-30μm (精製)
  - Smart-SPE C18-50μm (保持)
  - Smart-SPE PSA-30μm (精製)

**前処理ポイント**

- 試料直接抽出に負荷する水性標準溶液の回収率が低下します。ACN抽出した場合は、凍結乾燥機で乾燥させた後、ACN抽出液を添加して分析を行います。

**結果**

試料抽出液検量線4対検量線35.33検成での良好な回収率と再現性が得られました。

GC/MS検量線 (LVI-5250 25μL大注入量、試料 6.25 mg検成)

Product: LVI-5250, ST-L400, Smart-SPE C18-30, Smart-SPE C18-50, Smart-SPE PSA-30, 予式付ライク凍結乾燥機

www.aisti.co.jp

STQ - method Application Note No. AS201011

### 赤ワイン

STQ-GC-B1法 (全自動抽出装置ST-L400)

**前処理フロー**

- 試料重量 10 g ※ ACN : アセトニトリル
- 添加 2 ppm 混合標準溶液 100 μL
- 添加 ACN 10 mL
- 添加 塩化ナトリウム 1 g
- 添加 フェニチン2-Na 5水和物 1 g
- 添加 フェニチン2-Na 1.5水和物 0.5 g
- 振とう機 10分
- 添加 無水硫酸マグネシウム 4 g
- 振とう機 1分
- 遠心分離 3,500 rpm, 5分
- ACN抽出液

**実験方法**

- 添加濃度 (試料中): 0.02 ppm
- 最終バイアル中濃度: 5 ppb
- 標準溶液: +イリテック林業工業製
- 検量線: +L2005標準GC/MS MIX-1, 2, 3, 4, V, VI, 7
- 検器:
  - I.D.: 5ppb(PEG)注入標準溶液, 直接検量線
  - 20ppbフェニチン2-Na/20ppmPEG /混合標準溶液(フェニチン2-Na)
  - フェニチン2-Naは試薬の感度確認 (定量的確認可能)
- 使用機器:
  - 全自動抽出装置 ST-L400 (アイステサイエンス)
  - JMS-TQ4000GC (日本電子)
  - Smart-SPE C18-30μm (精製)
  - Smart-SPE C18-50μm (保持)
  - Smart-SPE PSA-30μm (精製)

**前処理ポイント**

- 試料直接抽出に負荷する水性標準溶液の回収率が低下します。ACN抽出した場合は、凍結乾燥機で乾燥させた後、ACN抽出液を添加して分析を行います。

**結果**

試料抽出液検量線4対検量線35.33検成での良好な回収率と再現性が得られました。

GC/MS検量線 (LVI-5250 25μL大注入量、試料 6.25 mg検成)

Product: LVI-5250, ST-L400, Smart-SPE C18-30, Smart-SPE C18-50, Smart-SPE PSA-30, 予式付ライク凍結乾燥機

www.aisti.co.jp

# ～オンラインSPE-LC-GC分析システム～



# オンラインSPE-LC-GC分析システムの応用例

- 個別分析
- 夾雑成分の多い試料中の特定成分分析
- LCでフラクション分取→GC/MS注入  
など



# オンラインSPE-LC-GC分析システムの概要

1<sup>st</sup> step

固相精製

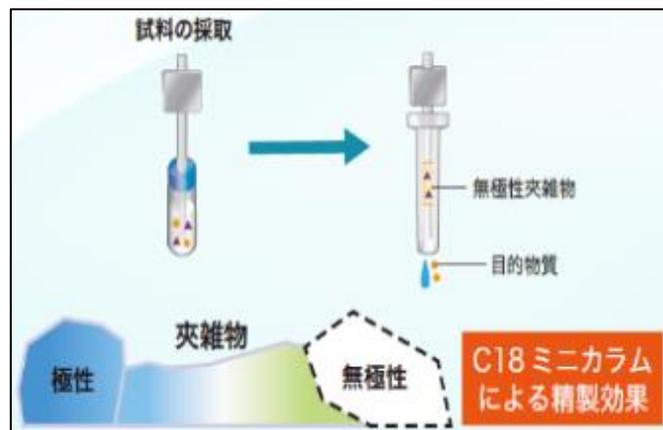
2<sup>nd</sup> step

LC分取

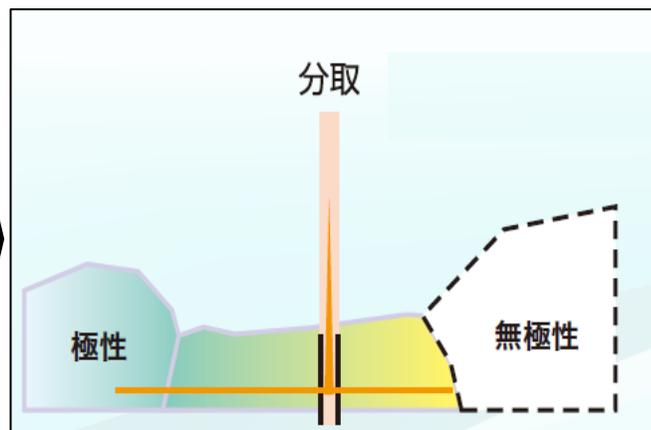
※1

3<sup>rd</sup> step

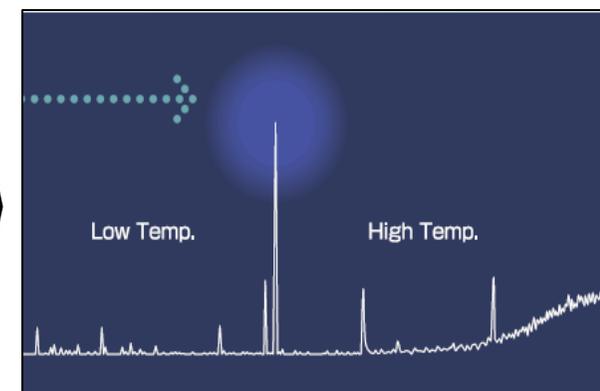
GC分析



固相カートリッジによる精製  
(LCカラムに吸着する無極性成分の除去)



逆相HPLCによる画分分取  
(LCカラムによる精製)



GCに注入し、目的物質の分析  
(GCカラムでの沸点差による分離)

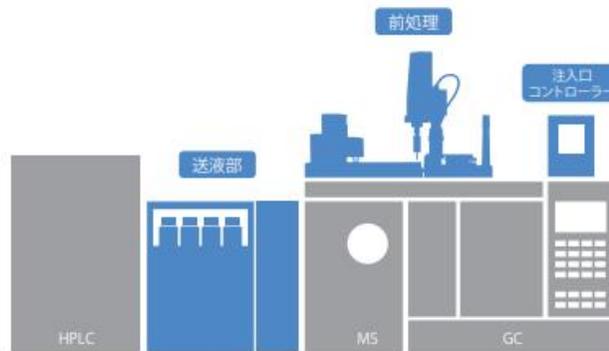
※1：実際は、LCによって分取した溶出液をSPEに通液し、目的物質を保持後、SPEを乾燥する工程があります。

# オンラインSPE-LC-GC分析システムの工程

### 01 試料採取&固相に負荷

固相カートリッジ Flash-SPE

● ターゲット ▲ 夾雑物



### 分析サイクル時間

稼働効率に優れた LG-C システム

HPLCとGCを並行して分析させることで、効率よく装置稼働させることができます。

### 02 溶出&溶媒希釈

溶出液と水をサンプルループ内で均一に混合!

固相を溶出配管に連結し、固相に保持されている目的物質を溶出しながら、希釈液で希釈し、サンプルループに導入します。

### 03 LCへ導入&LC分離

バルブを切り替えてサンプルループにある目的物質をLCへ導入します。

### 04 LC分取&固相濃縮

HPLCから分取しながら水を加えて溶媒濃度を下げ、そのまま固相カートリッジを通し、目的物質を固相に保持させます。

### 05 溶出&GCへ注入

目的物質を固相から溶出させながらをそのままGC注入口へ注入します。

## HYBRID ONLINE SPE-LC

- 従来の SPE-LC のオフラインとオンラインのそれぞれのメリットを融合
- 試料を固相に負荷する時にバルブを汚さないオフラインのメリット
- 固相からの溶出液を LC へ全量導入するオンラインのメリット

## MiVS 混合注入バルブシステム

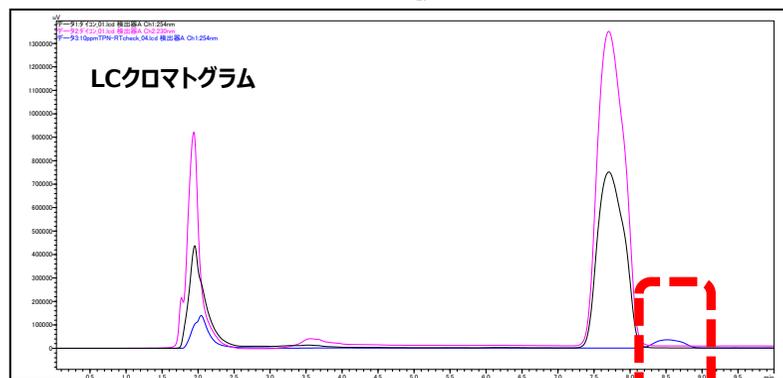
Mixing Injection Valve System (特許出願中)

- バルブ内で溶出液と希釈液を混合しながらサンプルループに溜める
- 管路の切り替えにより希釈した溶出液を LC カラムへ導入
- 固相からの溶出液に pH 調整剤や誘導体化試薬を添加することが可能
- LC からの分画を流路切替により分取し、同時にその分取液と希釈液を混合しながら固相へ導入

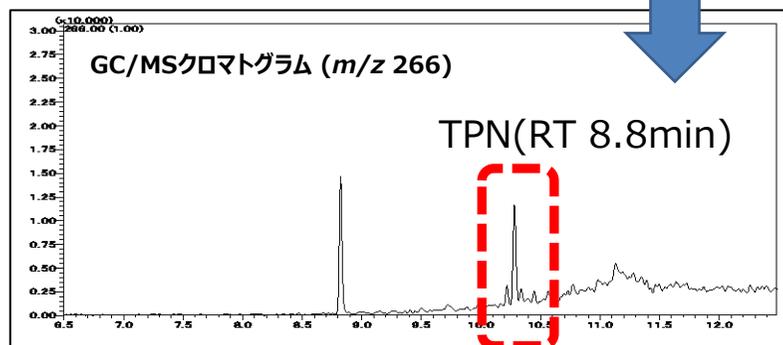
# 農作物中のクロロタロニル (TPN) 個別分析



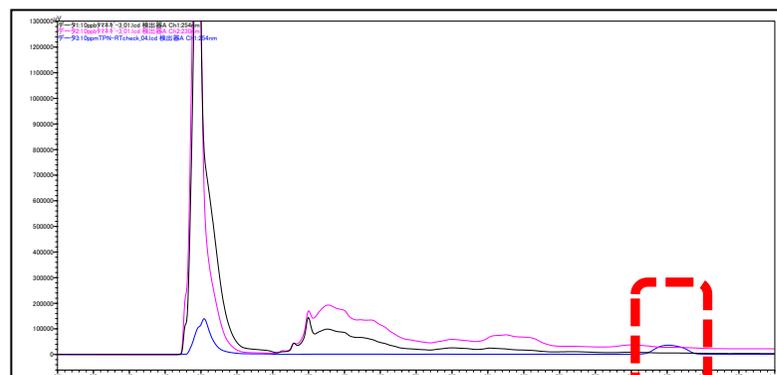
大根と玉ねぎのLC分取クロマト(上段)と分取画分を測定したGCクロマト(下段)を示しました。逆相HPLCで分取したTPN画分を固相で再濃縮後、GCMSで分析することで夾雑物の影響なくピークを検出できました。



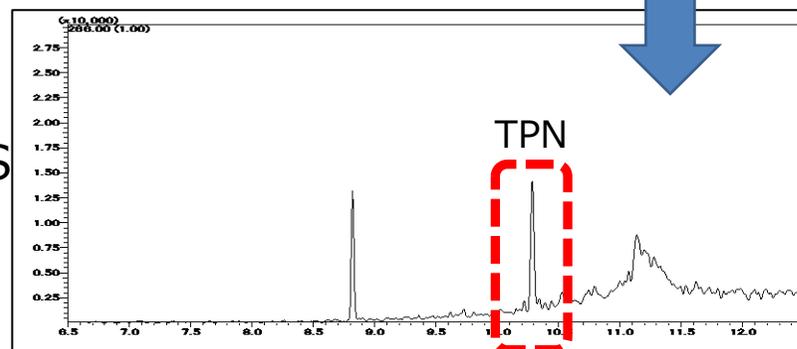
LC  
分取



GC/MS  
測定



分取



LCでTPNの溶出するRTを分取しGCに導入することで純度の高いピークを得られた



# ～試験法導入や変更時の注意～



# 残農試験法導入、変更時の検討要素

- ・ 試料はどのようなものか
- ・ 精度をどの程度求めるか
- ・ 試験法は妥当か（操作性、精製度、測定装置への影響など）
- ・ 測定機器は
- ・ 対象成分数は
- ・ 人員数は
- ・ 検体数は
- ・ イニシャルコストの予算は
- ・ ランニングコストの予算は
- ・ 試験作業者、機器オペレーターのレベルは
- ・ 自主検査か、受託検査か
- ・ 部署異動の頻度は
- ・ 普及状況や長期運用に問題はなさそうか
- ・ ISO17025認定を取得、維持するか
- ・ MSメーカーからのサポートは
- ・ 前処理メーカーからサポートは  
など



# 試験法のバランス例

- ・ 精製度と操作性は反比例
- ・ 精製度と測定・解析の負担は反比例
- ・ 精製度とランニングコストは比例

例)

操作が簡単 — 精製度低い — 装置負担大 (メンテナンス増、測定妨害増)  
(抽出液の希釈のみ、フィルターろ過のみ、固相バルク精製)

操作が煩雑 — 精製度が高い — 装置負担小 (メンテナンス減、測定妨害減)  
(通知個別試験法など)

**ランニングコストや手間の軽減を重視しすぎると、測定妨害物質が解析を困難とさせたり、メンテナンスや消耗部品の負担が増加。  
一番の懸念は、誤検出や見逃しの可能性が増えること。  
必要十分な精製を行うことで、分析全体のバランスと精度が整う。**



# 試験法導入・変更の難しい例

## ケース1：通知一斉試験法から簡易法への**変更**

### 【検討】

人員の削減に伴い、残留農薬検査の維持が困難となった。そこで、現状の厚労省通知一斉試験法から簡易試験法を検討し導入に至った。検討の際、最も重視したのがランニングコストで、次に操作性だった。

### 【変更後】

検討時は問題視していなかったが、予想以上に測定液が汚れており、測定装置の洗浄頻度が増えた。メンテナンス時は真空を解除する必要もあり、負担が大きい。また、GCキャピラリーカラムの消耗も早い。もう少し精製度の高い試験法にするべきだった。抽出液の濃縮工程では、残留物も確認できた。

# 試験法導入・変更の難しい例

## ケース2：試験法の新規導入

### 【検討】

残留農薬分析の新規立ち上げに伴い、測定機器の購入とともに試験法の選定も行った。最終的に、試験はイニシャルコストを重視し簡易法とした。

### 【導入後】

測定機器メーカーにサンプル依頼を行ったうえで試験法も導入したが、しばらくしてから、当初の感度や回収率が得られなくなった。マトリックスを多く含む液を測定し続けたことが原因とのことだった。

# 試験法導入・変更の難しい例

## ケース3：自動前処理装置から手動に変更

### 【検討】

自動前処理装置の更新の際、手動に切り替え、かつ人員の制約を考慮し試験法そのものも、より簡易的な手法に変更した

### 【変更後】

自動から手動となり簡易といえど試験者の作業負担が増えた。また、部署異動や新入社員などへの引継ぎの手間や時間の負担が増えた。

試験法そのものを変更し、精製効果が低下したことで、これまでの測定と異なる回収率や感度変化などが起こらないか不安。技能試験や外部精度管理の結果も心配。

# 試験法導入・変更時の注意点

## ・精製度

特に、ランニングコストや操作性を重視し簡易法に変更する場合、精製度が低下する傾向があります。精製度が低下すると回収率に悪影響を及ぼしたり、測定時に妨害ピークが出現したり感度変化を起こす可能性もあります。また、妨害物質は解析時に思わぬ誤検出や見逃しを誘発する恐れもあります。測定後は熟練したオペレーターの技能に頼る必要が出てきます。なるべく精製の質は同等以上とすることをお勧めします。

## ・運用

残留農薬分析は、長期での運用を想定する必要があります。測定装置や試験法検討時は、短期間、且つ、一部の試料のみでの評価することが多いですが、これでは長期で運用できるかどうかは評価が難しい場合があります。導入しようとしている試験法について、対応可能な試料、普及状況、運用期間などの実績も参考とする必要があります。

## ・前処理、測定機器メーカーからのサポート

試験法導入や変更時は、メーカーにサンプル分析を依頼したり、説明を仰ぐかと思えます。どの程度対応してもらえるか、どの程度情報と経験を持っているか、かつ導入後にもどの程度サポートしてもらえるかも考慮しメーカーを選定する必要があります。

**適した分析のバランスで、有用な品質管理を！  
たった一回の間違いが・・・**



# アイスティサイエンスのテーマ

アイスティサイエンスは、残留農薬分析において「簡単・はやい・安い」だけではなく、「**高精製・自動化**」と「**安定分析の持続**」をテーマにご提案しています。



分析立ち上げ、導入のお手伝いもしています！  
残農分析について、お気軽にご相談ください。

当社Webサイトにて技術情報を多数公開中



株式会社アイスティサイエンス  
TEL : 073-475-0033  
E-mail : [as@aisti.co.jp](mailto:as@aisti.co.jp)  
ホームページ : <http://www.aisti.co.jp/>

