

防かび剤迅速分析法の検討

○前田賢一、坂田大介、岡野晃欣、難波裕子、三山真吾
倉敷市保健所

【目的】

レモン等の柑橘類にはカビの発生等を防止することを目的として防かび剤が使用されている。日本では、チアベンダゾール (TBZ)、イマザリル (IMZ)、オルトフェニルフェノール (OPP)、ジフェニル (DP) 及びフルジオキソニル (FLD) の5種類について、食品添加物として使用が認められている。

防かび剤の分析法としては、「食品衛生検査指針」において、FLDを除く4項目の分析法(指針法)が示されているが、

①一斉分析ではなく、3項目 (TBZ, OPP, DP) 及び1項目 (IMZ) を対象とする別法となっているため、前処理工程が煩雑で多くの作業時間を要すること。

②HPLC-UV (FL) 測定において、夾雑物ピークによる擬陽性や定量誤差の影響を受けやすいこと。

③回収率がやや低いこと。

等の問題があると考えられる。

今回、迅速かつ簡便なSTQ法¹⁾により5項目を対象とした一斉前処理を行い、LC/MS/MS又はHPLC/FLで測定する方法について検討を行った。また、この分析法の妥当性を評価するため、残留農薬妥当性評価ガイドライン²⁾に従って評価試験を実施した結果及び当該分析法の有用性について報告する。

【方法】

1) 前処理:STQ法 (「QuEChERS法」にて抽出を行い、固相カラムにて精製を行う。)

2) 測定

LC/MS/MS測定対象: TBZ、IMZ、FLD

HPLC/FL測定対象: OPP、DP

3) 妥当性評価試験

試料: レモン、グレープフルーツ、バナナ

添加濃度: 定量下限値 (0.1 µg/g) 相当及び基準値相当の2種類の濃度

【結果】

妥当性評価試験の結果を表1に示す。すべてのパラメータ(選択性、定量限界、真度及び精度)について残留農薬妥当性評価ガイドラインの基準値に適合するものであった。

表1 妥当性評価試験結果 (一部抜粋)

【添加試料濃度: 定量下限値相当(0.1 µg/g)】

項目	レモン			グレープフルーツ			バナナ		
	真度 (%)	精度 (RSD%)		真度 (%)	精度 (RSD%)		真度 (%)	精度 (RSD%)	
	回収率	併行	室内	回収率	併行	室内	回収率	併行	室内
TBZ	90	3.5	3.4	95	4.1	4.2	92	5.7	7.4
IMZ	99	2.2	3.4	95	3.7	3.2	100	3.1	7.2
OPP	99	1.9	2.6	100	3.2	2.9	96	1.5	3.9
DP	101	4.0	3.3	99	3.6	3.1	99	1.5	3.7
FLD	101	3.7	3.4	102	4.0	3.3	102	4.6	6.3

【考察】

LC/MS/MSによる選択的測定を行うことにより、夾雑物ピークの妨害を排除することができ、また、定量値についても、イオン化抑制等もみられず、回収率も良好であった。

STQ法により5項目の一斉前処理を行うことができ、また、液-液分配操作や濃縮操作を省くことにより、前処理作業時間が指針法と比較して1/4~1/3と大幅な短縮が可能なることから、有用な手法であると考えられる。

1) 谷澤春奈, 第95回食衛学術講演会要旨, P.39

2) 厚生労働省食安発1224号第1号, 平成22年12月

防かび剤迅速分析法の検討

倉敷市保健所 前田賢一

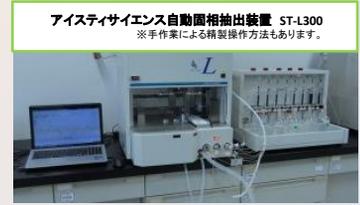
分析対象項目

食品添加物である防かび剤については、近年、新規項目の指定がなされている。

項目名	指定年月
ジフェニル (DP)	S46.2
オルトフェニルフェノール (OPP)	S52.4
チアベンダゾール (TBZ)	S53.8
イマザリル (IMZ)	H4.11
フルジオキシソニル (FLD)	H23.8
アゾキシストロピン (AZX)	H25.3
ピリメタニル (PYR)	H25.8

分析法の概要

【前処理】STQ法



アイステイサイエンス自動固相抽出装置 ST-L300
※手作業による精製操作方法もあります。

(抽出) QuEChERS法

(精製) 固相(C18,PSA)

【測定】

対象項目	測定機器等	機種名
TBZ IMZ AZX PYR	LC/MS/MS ESI (+)	ABSCIEX 3200QTrap
FLD	LC/MS/MS ESI (-)	
DP OPP	HPLC/FL	島津RF-20Axs

この分析法の特長

～食品衛生検査指針の方法(指針法)と比較して～

その1 前処理時間の大幅な短縮 ⇒ 作業時間1/4に

指針法では、DP・OPP・TBZ測定用とIMZ測定用の2系統の前処理が必要。前処理に合計約12時間(5検体の場合)を要するが、STQ法においては、一括処理で約3時間で処理が可能

その2 夾雑ピークの影響を受けにくい

指針法では、TBZについてはHPLC/FL、IMZについてはHPLC/UV測定となっており、夾雑物ピークによる定量妨害や偽陽性判定のおそれがある。

この分析法は、LC/MS/MSによる選択的測定が可能で、妨害等を受けにくく、定量値の信頼性が向上している。



HPLC/FL測定における夾雑ピークによる妨害

その3 回収率及び精度が良好

【添加濃度 : 0.1μg/g(定量下限値相当)】

項目	レモン			グレープフルーツ		
	回収率 (%)	精度(RSD%)		回収率 (%)	精度(RSD%)	
		併行	室内		併行	室内
DP	101	4.0	3.3	99	3.6	3.1
OPP	99	1.9	2.6	100	3.2	2.9
TBZ	90	3.5	3.4	95	4.1	4.2
IMZ	99	2.2	3.4	95	3.7	3.2
FLD	101	3.7	3.4	102	4.0	3.3
AZX *	92	4.9		91	8.7	
PYR *	94	4.6		94	4.3	

* : 妥当性評価試験は未実施。数値は添加回収試験(n=5)の結果

残留農薬妥当性評価ガイドラインに従った基準値及び定量下限値相当の添加濃度による妥当性評価試験において、すべてのパラメータ(選択性、定量限界、真度及び精度)について基準値に適合した。

LC/MS/MS測定においてもイオン化抑制等もみられず指針法と比較しても良好な回収率が得られた。

(参考: 指針法に記載する回収率)

DP(81~100%)、OPP(83~90%)

TBZ(88~92%)、IMZ(73.5~78.6%)