

第 392 回液体クロマトグラフィー研究懇談会

「食品分析法の最適化と効率化」を講演主題とした標記研究懇談会が、筆者がオーガナイザーを務め 2024 年 2 月 27 日（火）13 時～17 時、(株)島津製作所殿町事業所（神奈川県川崎市）において開催された。

分析法の性能は、前処理法や測定条件の最適化に大きく依存する。迅速かつ簡便な分析法の導入は、効率的な分析業務において不可欠である。昨今の DX（デジタルトランスフォーメーション）の波に乗り、分析法開発、分析実務の両方において、AI 技術を活用した自動化が進展している。この例会では、最先端の技術を駆使した分析法の開発から、AI による革新的な自動化アプローチ、分析法開発の戦略まで、実務に直結する実践的な事例について紹介した。参加者数は 42 名と盛況であった。以下に各講演の概要を紹介する。

1 題目の講演は、「ミネラルウォーター類分析への LC/MS の適用」と題して伊藤誠治氏（東ソー(株)）により行われた。清涼飲料水等の規格基準において LC ポストカラム誘導体化法が採用されている六価クロム及びシアンの 2 項目について LC/MS を適用した事例が紹介された。六価クロムについては陰イオン交換クロマトグラフィーを採用し、セレン酸イオン (Se(VI) , SeO_4^{2-})、亜セレン酸イオン (Se(IV) , SeO_3^{2-})、モノクロロ酢酸 (MCAA)、ジクロロ酢酸 (DCAA)、トリクロロ酢酸 (TCAA) の同時分析を検討し、完全分離を達成した。いずれの分析種においても規格値の 1/100 の検出感度が得られた。市販のミネラルウォーター（殺菌、除菌とも未処理）に適用した結果、本法の有効性が確認された。シアンについては、シアン化物イオン（遊離シアン）を測定対象とし、プレカラム誘導体化法としてイソインドール誘導体形成反応を用いた逆相クロマトグラフィーによる LC/MS 法を検討した。反応試薬は、10 mmol/L 6-アミノヘキサン酸と 50 mmol/L OPA との組み合わせが最適であった。本法は規格値の 1/100 の検出感度が得られ、プレカラム誘導体化法を用いることにより、汎用的な ODS カラムでの分析が可能であることが示された。いずれの方法も簡便な前処理であるため、ルーチン分析のハイスループット化に大変有効な手法と思われた。

2 題目の講演は、「食品分析における 2DLC 分析の事例紹介」と題して米本龍太氏（サーモフィッシャーサイエンティフィッ

ク(株)）により行われた。分析カラム 2 本を直接に接続した 2D-LC とトラップカラムと分析カラムを接続したオンライン SPE-LC について紹介された。2D-LC は、1 本目の分析カラムで分離した分析種の保持時間前後を分画し、2 本目の分析カラム（1 本目の分析カラムとは選択性の異なる充填剤）に導入して分析する手法で、夾雑成分が多い食品分析では選択性の向上に有用である。栄養ドリンク中ビタミン類の分析に応用した事例の紹介があった。オンライン SPE-LC は、分析種の濃縮や精製を目的とする手法であり、試料の注入量を上げることで定量下限を低くすることも可能である。飲用水中の農薬分析に応用して検出感度を向上させた事例、ビール中のイソフロン分析に応用して夾雑成分の影響を受けず定量分析を行った事例が紹介された。トラップカラムからの分析種の溶出にバッシュフラッシュ（溶離液を逆方向に送液する方法）を用いて回収率を向上させる方法など、分析性能を向上させるノウハウについても紹介された。前処理の自動化を検討する際に参考にすべき大変有用な情報であった。

3 題目の講演は、「食品サンプル分析のための前処理法最適化」と題して島崎裕紀氏（日本ウォーターズ(株)）により行われた。液体クロマトグラフィーの一種である固相抽出法 (SPE) の原理について解説され、市販されているデバイスの種類や具体的な操作方法について解説された。充填剤には、シリカゲル基材や疎水性モノマー・親水性モノマーからなるコポリマー基材にさまざまな修飾基を導入したもの、並びにグラファイトカーボンや活性炭など基材単体で用いられるものが存在する。デバイスには、シリンジバレル、ルアーロック式カートリッジ、ウェルプレートなどさまざまな形態があり、充填剤の量、試料の粘性、固相への負荷量などを考慮して適切なものを選択する。キャッチ&リリース法とパススルー法の操作方法、イオン交換固相を用いた前処理法の開発方法などについて解説がされた。最後には、液体分注及び固相抽出の操作を自動化することができるさまざまなロボットが紹介された。ルーチン分析の効率化において大変有用な情報が提供された。

4 題目の講演は、「LC-MS を用いた食品中残留農薬分析の効率化と食品添加物分析の紹介」と題して滝楚昌彦氏（アジレント・テクノロジー(株)）により行われた。初めに、食品衛生法にポジティブリスト制度が導入されて以来、残留農薬の分析において一般的な手法となっている LC-MS を用いた多成分一斉分析法のデータ解析を効率化することができる iReflex が紹介された。iReflex は、LC-MS による試料の連続測定において、試料測定完了後ただちにデータ解析し、その結果を反映して再測定する手法である。あらかじめトリガーとなる条件（定量値が設定値を超過、ピーク面積が検量線の範囲を超過など）を設定しておき、データ解析結果がトリガー条件を満たす場合に、あらかじめ設定した測定条件で再測定される。iReflex の応用例として、ODS カラムでの定量値が設定値を超過した場合に、ビフェニルカラムで再測定することで、偽陽性を低減し、分析値の信頼性を向上させた事例が紹介された。多成分一斉分析のルーチン分析において、最も時間と手間がかかる工程であるデータ解析と再測定を自動化させる本システムは大変有用と思われた。今後、多くのメーカー、装置に実装されることが期待

される。続いて、加工食品への使用頻度が高く、同時に使用されることが多い甘味料および保存料の LC/MS による一斉分析法を、沢庵、キムチ及び飲料に適用させた事例が紹介された。食品中の食品添加物の分野でも、今年度中に妥当性確認ガイドラインが発出されることになっているため、本法のルーチン分析での活用が進むことが予想される。

15 分の休憩を取ったあと、5 題目の講演は、「AI アルゴリズムによるグラジエント条件の自動最適化 — お茶中機能性成分一斉分析メソッド開発への応用」と題して野村文子氏（㈱島津製作所）により行われた。HPLC の分析条件を設定するためには、一般的に①移動相及びカラムのスクリーニング、②オープン温度、流量等のパラメーターやグラジエント条件の最適化、③カラムロットやパラメーターの変動に対する頑健性評価の 3 ステップで行われる。本講演では、ステップ②の検討を自動化するソフトウェアである LabSolutions MD の機能が解説され、このソフトウェアを用いてカテキン類、テアフラビン類、没食子酸（15 種）の分析条件を設定して茶葉分析を行い、茶種や品種間の比較を行った事例について紹介された。分析者が試行錯誤して HPLC 条件の設定を行う場合には、ノウハウや経験が必要であり、最終的な条件決定に個人差が生じるだけでなく、膨大な手間と時間がかかっていた。LabSolutions MD を用いることで、これら問題点が解決され、分離度、シンメトリー係数などの指標を判断基準とした HPLC 分析条件開発の定量的なエビデンスを提供できることが最大のメリットと思われた。質量分析計のピーク強度やマトリックスファクターを指標とした、LC-MS (MS/MS) 用の HPLC 条件を自動的に設定する機能の搭載が望まれる。

6 題目の講演は、「食品分析法の開発：戦略的アプローチと実務への応用」と題して筆者が行った。食品分析法開発の考え

方及びその手順を解説し、分析法開発の実務について紹介した。食品分析では、既知の栄養素やハザード（危害要因）を分析対象とする。これら分析種を対象とした分析法を開発する際に参照されるのは、Codex 分析法（CXS234-1999）である。この分析法は、コーデックス委員会が策定した「食品の輸出入規制にかかわる試験所の能力評価に関するガイドライン（CAC/GL 27）」に挙げられた事項「コーデックス委員会によって定められた原則に従って妥当性確認された分析法の使用（使用可能な場合）」を満たす分析法を調査するのに有用である。Codex 分析法の種類（Type I～Type IV, Criteria）とその種類に応じた分析法開発のアプローチの違いについて解説した。基本的に、分析結果に与える影響の大きいサンプリング法、試料採取法、抽出法については修正せず、精製法、測定法はスモールスケール化やハイスループット化を行い、ランニングコスト低減を検討する。実務への応用事例として対 EU 輸出検査や輸入命令検査で用いる分析法の開発事例、および分析法開発のコツについて紹介された。

最後に、当研究懇談会の中村 洋委員長（東京理科大学）より「総括：食品分析法の最適化と効率化」と題して、各講演内容についての補足説明及び今後の LC 懇談会の活動内容等について情報提供があった。

講演後の情報交換会では、22 名が参加し講師の方を囲んで、活発な意見交換が行われ、和やかな雰囲気のなか親睦を深めた。

最後に、本例会の開催に会場をご提供いただきました㈱島津製作所、会場設営及び情報交換会の開催にご支援をいただきました㈱島津製作所の齋藤洋臣氏、高橋哲郎氏、並びに講演者の皆様に心よりお礼申し上げます。

〔(一財)日本食品検査 橋田 規〕

原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

内容

談話室：分析化学、分析方法・技術、本会事業（会誌、各種会合など）に関する提案、意見、質問などを自由な立場で記述したもの。

インフォメーション：支部関係行事、研究懇談会、国際会議、分析化学に関連する各種会合の報告、分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板：分析化学に関連する他学協会、国公立機関の主催する講習会、シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

執筆上の注意

1) 原稿量は 1200～2400 字（但し、掲示板は 400

字）とします。2) 図・文献は、原則として使用しないでください。3) 表は、必要最小限にとどめてください。4) インフォメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は、自由投稿欄ですので、積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2
五反田サンハイツ 304 号
(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会
〔E-mail : bunseki@jsac.or.jp〕

執筆者のプロフィール

(とびら)

大江 知行 (OE Tomoyuki)

東北大学大学院薬学研究科臨床分析化学分野 (〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉6-3). 東北大学大学院薬学研究科博士課程前期2年の課程修了. 博士(薬学), 薬剤師. 《現在の研究テーマ》タンパク質上の化学修飾解析を基盤としたバイオマーカー探索. 《主な著書》“パートナー分析化学II”, (共著), (南江堂). 《趣味》妻との家飲み, 野球観戦, 漫画.

E-mail: t-oe@mail.pharm.tohoku.ac.jp

(ミニファイル)

新居田 恭弘 (Niida Yasuhiro)

PerkinElmer Japan 合同会社営業本部アプリ

ケーションリサーチラボ (〒240-0005 神奈川県保土ヶ谷区神戸町134 横浜ビジネスパークテクニカルセンター4F). 神戸大学大学院自然科学研究科応用化学専攻. 工学修士. 《現在の研究テーマ》国内における紫外可視, 近赤外, 赤外分光光度計の分析解析技術の向上に貢献する.

(トビックス)

盛田 伸一 (MORITA Shin-ichi)

東北大学大学院理学研究科.

吉田 航 (YOSHIDA Wataru)

山口大学大学院創成科学研究科 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台2-16-1). 九州大学大学院工学府化学システム工学専攻博士後期課程修了. 博士(工学), 化学工学技士.

《現在の研究テーマ》資源・エネルギー循環のための新しい材料開発. 《趣味》深夜ラジオ.

E-mail: w-yoshida@yamaguchi-u.ac.jp

(リレーエッセイ)

長瀬 健一 (NAGASE Kenichi)

広島大学薬学部 (〒734-8553 広島県広島市南区霞一丁目2番3号). 早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士課程. 博士(工学). 《現在の研究テーマ》高分子ナノテクノロジーを用いた分析化学, バイオマテリアル, 再生医療. 《趣味》サッカー観戦, ドラム演奏.

日本分析化学会の機関月刊誌『ぶんせき』の再録集 vol. 2 が出版されました! 初学者必見! 正しく分析するための24ページです.

本書は書籍化の第二弾として, 「入門講座」から分析試料の取り扱いや前処理に関する記事, 合計36本を再録しました. 『ぶんせき』では, 分析化学の初学者から専門家まで幅広い会員に向けて, 多くの有用な情報を提供し続けています. これまで掲載された記事には, 分析化学諸分野の入門的な概説や分析操作の基礎といった, いつの時代でも必要となる手ほどきや現役の研究者・技術者の実体験など, 分析のノウハウが詰まっています.

本書は下記の二章だてとなっています.

〈1章 分析における試料前処理の基礎知識〉

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. 土壌中重金属分析のための前処理法 | 11. 大気中揮発性有機化合物分析のための前処理 |
| 2. 岩石試料の分析のための前処理法 | 12. 放射性核種分析のための前処理法 |
| 3. プラスチック試料の分析のための前処理法 | 13. 脂質分析のための前処理法 |
| 4. 金属試料分析のための前処理 | 14. 糖鎖分析のための試料前処理 |
| 5. 分析試料としての水産生物の特徴と取り扱い | 15. イムノアッセイのための前処理法 |
| 6. 食品分析のための前処理法 | 16. 加速器質量分析における超高感度核種分析のための試料前処理法 |
| 7. Dried blood spot 法による血液試料の前処理 | 17. 生元素安定同位体比分析のための試料前処理法 |
| 8. 生体試料のための前処理法 (液-液抽出) | 18. セラミックス試料分析のための前処理法 |
| 9. 生体試料のための前処理法 (固相抽出) | |
| 10. 環境水試料の分析のための前処理法 | |

〈2章 分析試料の正しい取り扱いかた〉

- | | |
|---------------------------|--------------------|
| 1. 生体 (血液) | 10. 岩石 |
| 2. 生体 (毛髪) | 11. 食品 (農産物の残留農薬) |
| 3. 金属 (非鉄金属) | 12. ガラス |
| 4. 金属 (鉄鋼) | 13. 環境 (陸水) |
| 5. 食品 (酒類) | 14. 温泉付随ガス |
| 6. 医薬品 (原薬・中間体・原料) | 15. 透過電子顕微鏡観察の試料調整 |
| 7. 海水 (微量金属) | 16. 環境 (ダイオキシン類) |
| 8. 考古資料 | 17. 高分子材料 |
| 9. 海底下の試料 (地球深部の堆積物および岩石) | 18. 沈降粒子 |

なお, 『ぶんせき』掲載時から数年が経過しているため, 記事の中には執筆者の所属も含め, 部分的に現在の状況とは異なる内容を含むものがあるかもしれません. 本書では, 各記事の『ぶんせき』掲載年を明記することで, 再録にともなう本文改稿を割愛しました. これらの点については, 執筆者および読者の方々にご了承いただきたく, お願い申し上げます. 本シリーズが化学分析の虎の巻として多くの方に活用されることを願ってやみません.