

# (1) 四重極型 GC/MS/MS による高感度、高精度な残留農薬一斉分析法の開発

キッコーマン株式会社・分析センター ○榊原達哉、木村紀子、戸邊光一郎  
PoPo 食品・環境分析科学研究所 佐々木正興

[はじめに]

2003年5月の食品衛生法改正によりポジティブリスト制度導入と2006年5月からの施行が公布された。「消費者本位」を経営理念とするキッコーマン(株)は、お客様に安心して製品を愛用して頂くために、残留農薬の安全を自社で確認する設備と体制を直ちに整えることを決定し、分析法の開発研究を開始した。本研究では、当社製品原料に使用される可能性のある農薬および汎用されている農薬約300品目について、定性的にも定量的にも高精度で、高感度しかも迅速性に優れる分析法を開発することを目的とした。

[試料および方法]

## 1. 試料

大豆、小麦など当社製品の原料および製品、副産物

## 2. 分析機器

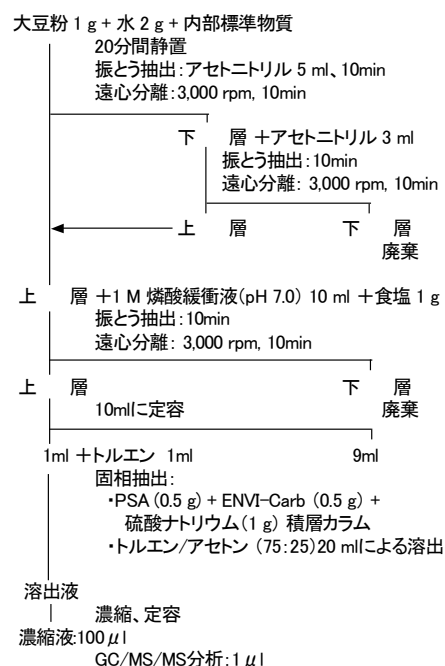
研究を開始した2003年当時、農薬分析の標準機器ともいえるように定着していたGC/MSをあえて選択せずに、定性機能の優れる四重極型GC/MS/MSを農薬分析にはじめて導入した。

## 3. 前処理用等用器具の自作

多くの文献でのサンプル採取量は10g~50gであり、前処理は分液ろうと等を用い非常に煩雑で非効率的ある。これを1/10~1/50の1gにして前処理の効率を大幅に向上させるために多くの器具を考案、自作した。

## 4. 前処理方法

大豆粉を例に前処理方法の概略を下図に示した。



〔結果〕

農薬が残留している農産物等固体試料 1kg から分析用サンプルを 10～50g 採取する場合と、1g を採取する場合とを比べた場合、後者の方がサンプリング毎にサンプル中の農薬の含量が異なる可能性がより高くなる。そこで、予備実験として大豆粉 1kg に 109 品目農薬を 10ppb 濃度になるように添加、均一に混合し、サンプリング毎の農薬濃度を一定にする技術を先ず、確立した。この方法で調製したサンプルを 10 回、繰り返し分析し、再現性および回収率を求めた。その結果、再現性では C.V. 値 30% 以下の農薬数が 69.7%、回収率 70～120% の品目が 74.3% とかなりの精度で分析できることを確認した。この結果を踏まえ、本実験では農薬の品目数を 339 品目に増やし、それぞれの濃度が 10ppb 濃度に添加したサンプルを 6 回、繰り返し分析した場合の再現性および回収率を求めた結果を第 1 表および第 2 表に示した。この結果にみるように C.V. 値 30% 以下の農薬数が 89.7%、添加回収率 70～120% の品目が 69.9% と良好な結果を示した。

これらの方法で小麦、各種野菜、醤油などの醸造物など多くの加工品を含むサンプルを分析し、満足すべき結果を得られ、所期の目的を達することが出来た。

第 1 表 再現性

変動係数(%)	農薬数(品目)
～5	16
5～10	84
10～15	89
15～20	65
20～25	32
25～30	18
30～35	11
35～40	5
40～45	7
45～50	4
50～55	4
55～	4
合計	339

第 2 表 回収率

回収率(%)	農薬数(品目)
～40	3
40～50	5
50～60	7
60～70	7
70～80	17
80～90	30
90～100	49
100～110	73
110～120	68
120～130	34
130～140	19
140～150	13
150～160	8
160～170	3
170～	3
合計	339

GC/MS/MS は GC/MS に比べて定性機能が非常に高いメカニズムになっているが、それでも実サンプル分析では夾雑物と農薬に由来するマススペクトルとの区別が困難な場合が出てくる。その場合はモニターするイオンの数を多くしたり、あるいは NCI モードでの分析、さらにはアルカリ熱イオン化検出器 (FTD) による分析手法などを駆使して確実に農薬を定性できるシステムを構築し、分析の信頼性を高めるようにした。

〔おわりに〕

最近の食に関する環境をみると安全・安心を脅かす問題が次々と明るみに出てくる情勢にある。

当社の農薬分析においてもお客様に安全・安心をお届けする一翼を担っていることを充分認識し、正確な情報の提供を迅速に届けられるように技術の向上に研鑽したい。