

四重極型GC/MS/MSによる高感度、  
高精度な残留農薬分析法の開発

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

研究の背景

お客様への安全・安心のために

安 全

分析実施

・迅速性 ・正確性 ・網羅性

安 心

自社分析

・経営方針の  
具現化 ・分析技術の  
向上 ・関係部門の  
連携強化

食品衛生法改正によるポジティブリスト制度の公布  
(2003年5月)

ネガティブリスト制度

ポジティブリスト制度

規制対象: 283品目

残留基準値

規制対象外

規制対象: 全農薬

残留基準値

暫定基準値

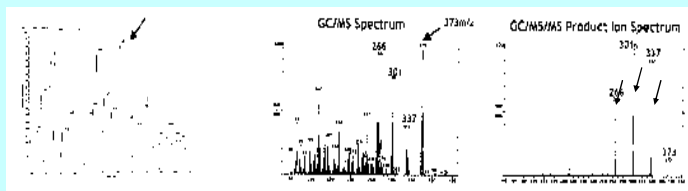
一律基準値

分析法の比較

	ネガティブリスト制度	ポジティブリスト制度
分析法	・個別 ・告示法	・一斉 ・通知法
分析機器	・GC (ECD, FPD, NPD) ・HPLC ・GC/MS(補助)	・GC/MS ・LC/MS ・LC/MS/MS ・HPLC

測定装置の選択

## GC/MSとGC/MS/MSのクロマトグラム



GC

GC/MS

GC/MS/MS

サンプル: クロルデン

GC/MS: 低選択性、低定性能

GC/MS/MS: 高選択性、高定性能

## GC/MS、GC/MS/MSの測定法の比較

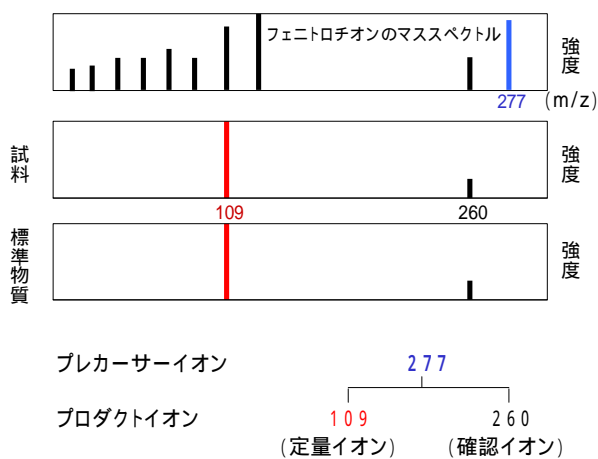
### GC/MS

- ・ GCで分離
- ・ 各農薬特有のイオンを選択、分析

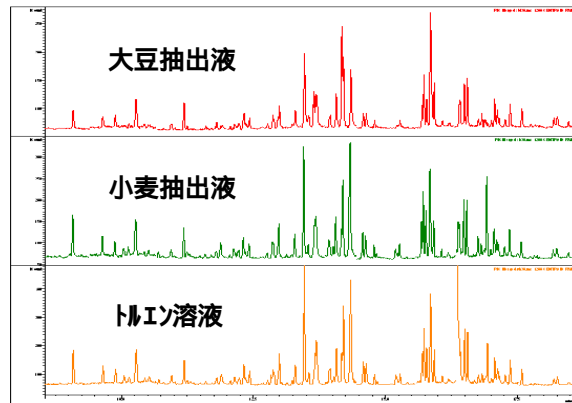
### GC/MS/MS

- ・ GCで分離
- ・ 各農薬特有のイオンを選択(プリカーサーイオン)
- ・ プリカーサーイオンの分解(アルゴン衝突)
- ・ 各農薬特有のイオンを選択、分析(プロダクトイオン)

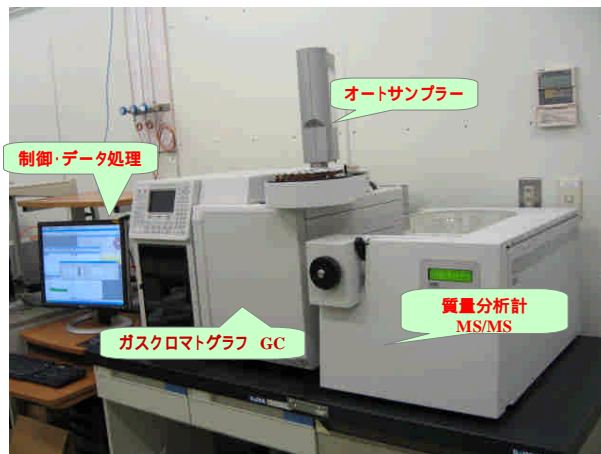
## GC/MS/MSの高定性機能



## 農薬添加サンプルのGC/MS/MSクロマトグラム



## GC/MS/MS測定装置



## GC/MS/MSの内部



## 本研究の目的

---

### 1. 迅速性

- ・新前処理法の開発
- 

### 2. 正確性

- ・精度の確保
  - ・定性能力の向上
- 

### 3. 網羅性

- ・分析対象農薬の拡大
  - ・幅広い食品への応用
- 

## 研究目的実現に向けての工夫のポイント

---

### 1. 迅速性の向上と精度の確保

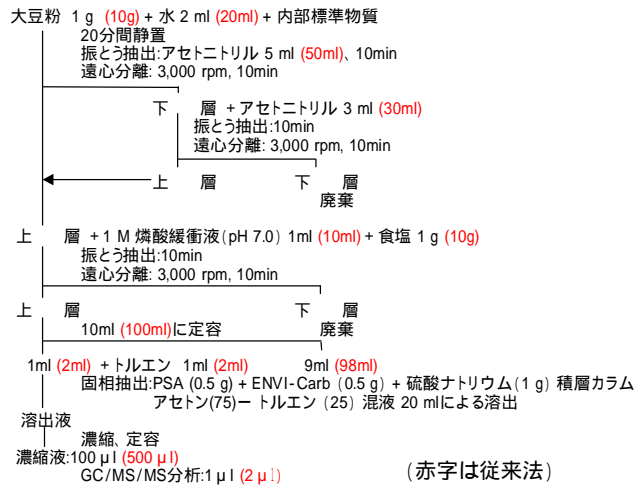
- ・抽出サンプルサイズの削減  
10g → 1g
  - ・前処理装置の改善と選択
    - ・抽出容器の変更
    - ・振盪抽出装置の変更
    - ・遠心分離機のロータの変更
- 

### 2. 一斉分析における定性能力の向上

- ・分析モード・検出器の選択 (NCI, アルカリ熱イオン化検出器等)
- 

## 1. 迅速性の向上と精度の確保

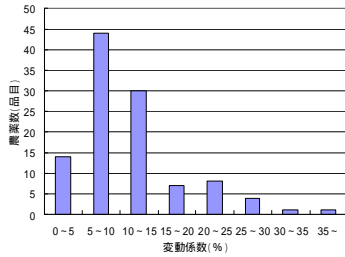
## 新前処理法



## 新法と従来法との分析再現性の比較

(109品目、10ppb、n = 10)

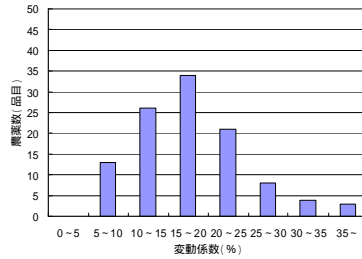
新法



87.2%

CV値: 20%未満

従来法

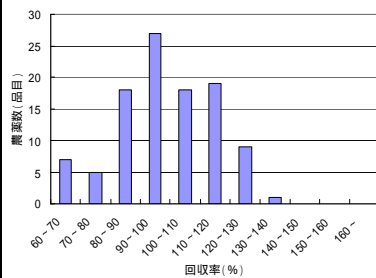


67.0%

## 新法と従来法との回収率の比較

(109品目、10ppb、n = 10)

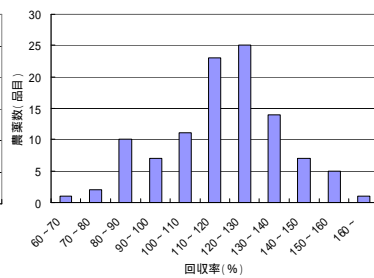
新法



79.8%

回収率: 70 ~ 120%

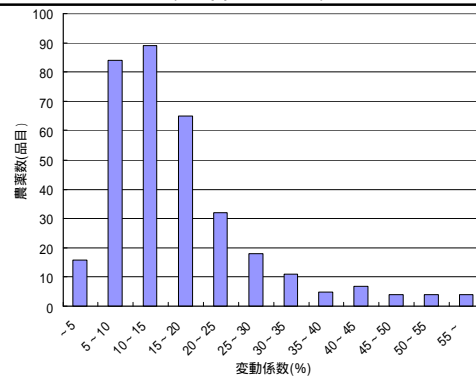
従来法



48.6%

## 新法339品目の分析における再現性

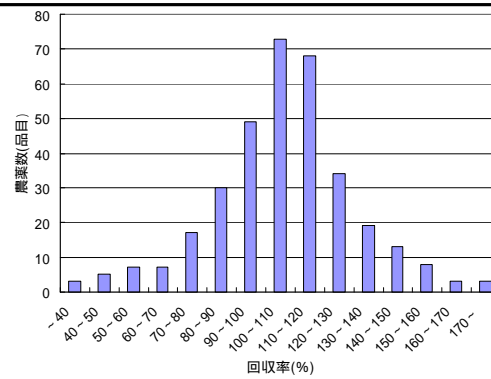
(10 ppb, n = 6)



CV値20%未満 : 74.9%

## 新法339品目の分析における回収率

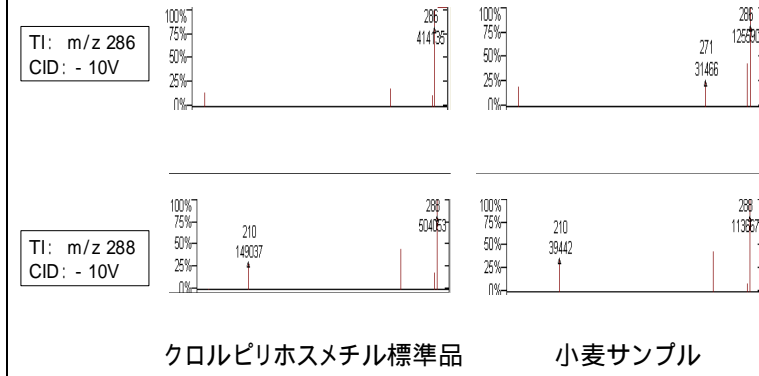
(10 ppb, n = 6)



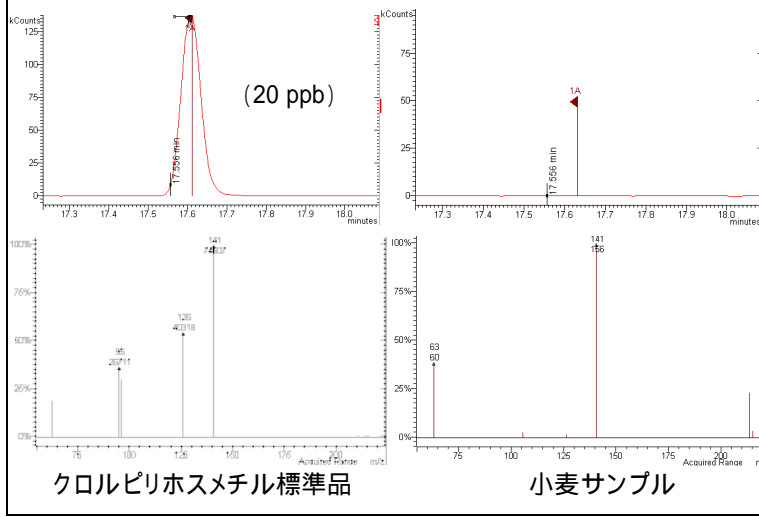
回収率70~120% : 69.9%

## 2. 一斉分析における定性能力の向上

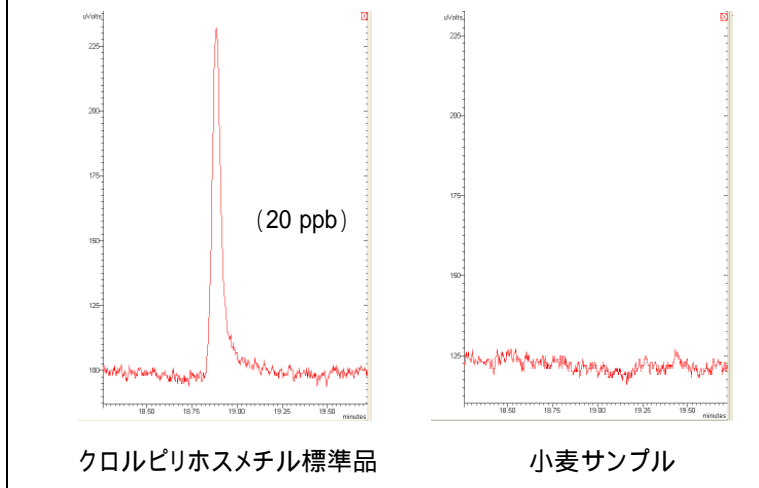
### GC/MS/MS(EI)で判別困難な一例



### NCI分析で陰性の確認



### アルカリ熱イオン化検出器 (FTD)で陰性の確認





### 3. 幅広い食品への応用

#### 分析可能な食品の例 その1

---

・穀類

米、キヌア、大麦、小麦、ライ麦

・野菜

一般 : トマト、長ねぎ、竹の子、生姜、ゴマ、みず菜、春菊、キャベツ、白菜、シソ、レタス、チンゲンサイ

根菜 : ごぼう、玉ねぎ、にんにく、ニンジン、里芋、さつまいも、かぶ

きのこ : シイタケ、シメジ、マイタケ

海藻 : ヒジキ

・果物

オレンジ、グアバ、マンゴー、パイナップル、リンゴ、バナナ

・調味料および香辛料

醤油、穀物酢、コチュジャン、チリソース、カレー粉、唐辛子

---

#### 分析可能な食品の例 その2

---

・油類

ごま油、サラダ油

・酒類

みりんもろみ、みりん、塩みりん、ワイン、老酒、黄酒、粗アルコール

・加工食品

クリームコーン、濃縮野菜スープ、きざみあげ、ザー菜  
コーングリッツ、酒粕、グルテン、はるさめ、照焼醬

・健康食品等

ブドウ種子抽出物、大豆抽出物、トマト抽出物、ザクロ抽出物、  
クランベリーパウダー

---

## まとめ

---

### 1. 迅速性

・新前処理法の開発 : 従来法の1/5の処理時間

---

### 2. 正確性

・精度の確保 : 分析再現性と添加回収率の向上  
・定性能力の向上 : NCI、FTDの活用

---

### 3. 網羅性

・分析対象農薬の拡大 : 109品目 339品目  
・幅広い食品への応用 : 穀類、野菜、油類、香辛料、  
加工食品等 63種類

---