

2024年4月17日

HPC / Agilent セミナーウィーク 2024

SFC-TOF MSの特性を生かした残留農薬分析

標準添加回収検量線による真値へのアプローチと
SFC特有のイオン化に関する考察



株式会社 食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

代表取締役 安藤 孝
宮崎県宮崎市神宮1丁目243番地

1

株式会社 食品検査・研究機構

設立 2019年5月8日

資本金 800万円

役員 代表取締役 安藤 孝

従事者 32名

所在地 〒880-0053 宮崎県宮崎市神宮1丁目243番地

事業内容 おいしさ成分探索
機能性成分試験
残留農薬試験
食品開発の共同研究
機能性表示食品、FSSC22000、JGAPコンサルティング

分析機材 LC/SFC-TOF MS (アジレント・テクノロジー)
GC-MS/MS (アジレント・テクノロジー)
精密天秤、遠心分離機、粉碎器、摩砕機、その他
農薬標準品 PL2005農薬Mix (林純薬工業)
有機溶媒 Chromasolv (林純薬工業)

お問い合わせ先 代表メールアドレス info@firo.co.jp
電話 0120-963-927 FAX 0985-68-1214

2

弊社 外観

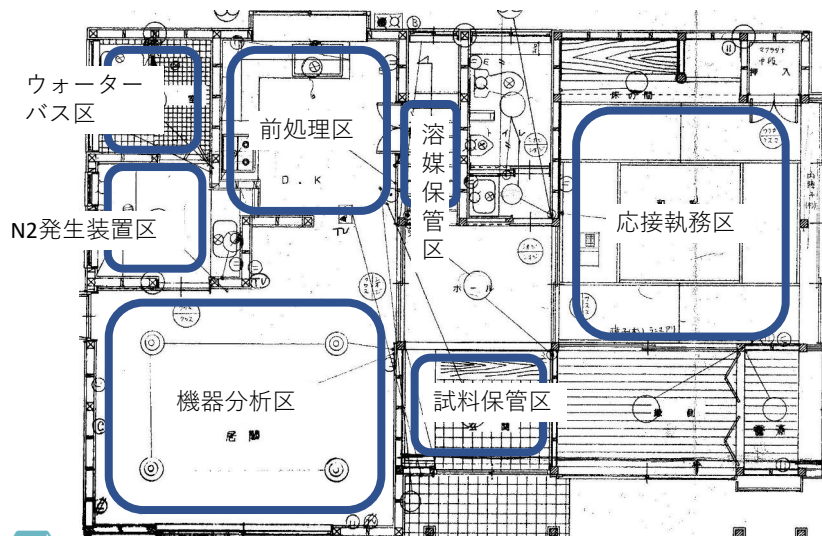
九州大学 馬場教授をはじめとする関係者のご尽力により、
分析用SFCと分取用SFCの一部が高圧ガス規制法対象外になり、
このように民家にも設置できるようになりました。



株式会社
食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

3

レイアウト



株式会社
食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

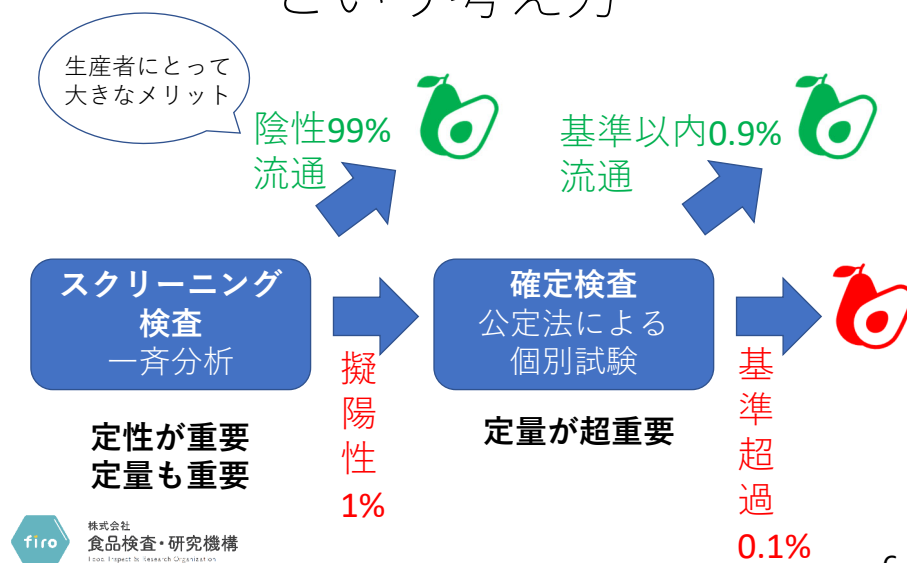
4

残留農薬検査結果のイメージ



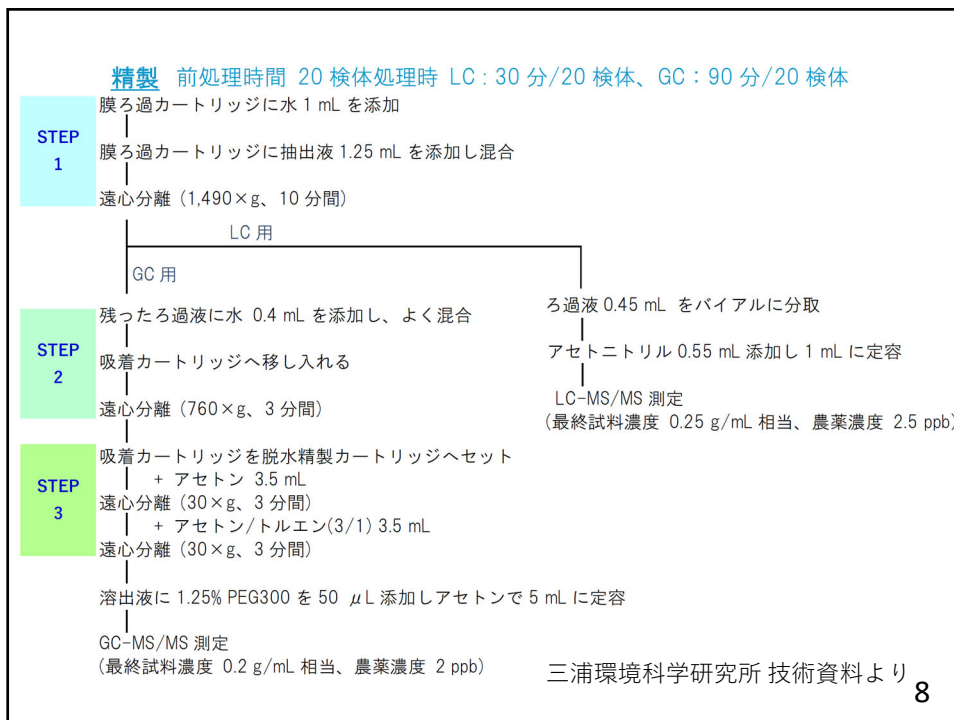
5

スクリーニング検査→確定検査 という考え方

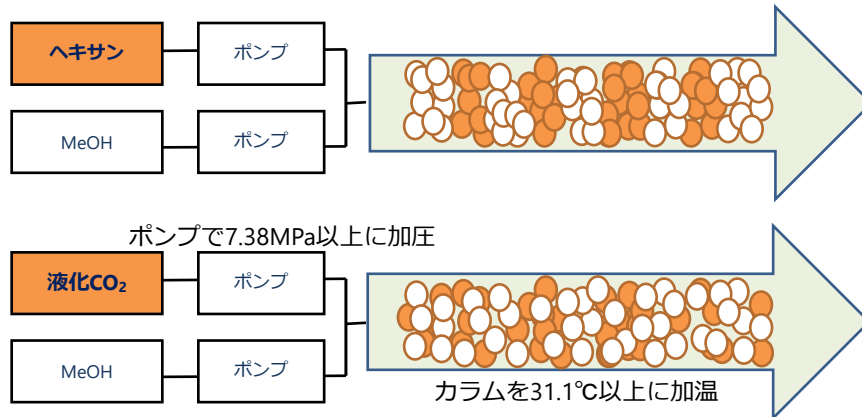


6

弊社の残留農薬試験法

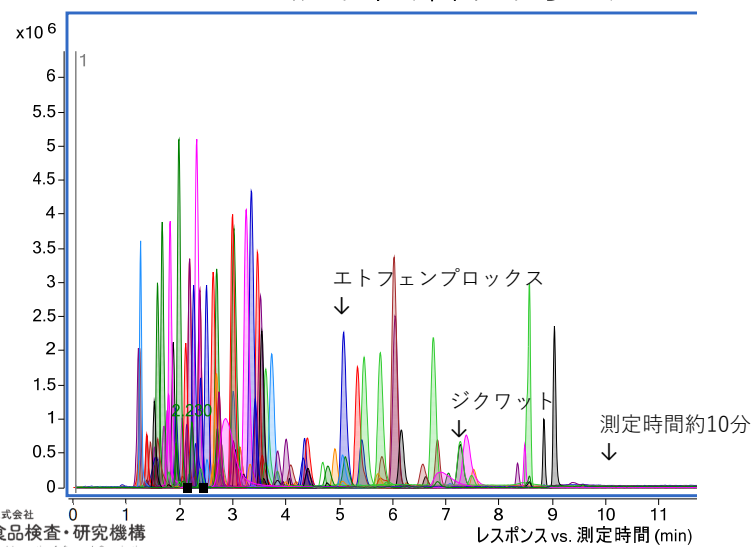


超臨界流体クロマトグラフ(SFC)のイメージ

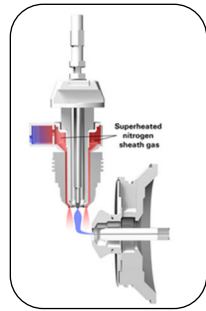


SFCO₂は、ヘキサンに近い極性を有するが、ヘキサンと違い、メタノールと混和する。

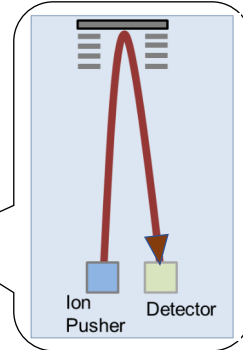
SFCでの農薬溶出挙動



TOFの原理



イオン化部分は
MS/MSと同じ



イオン化した分子の
飛行時間から
精密質量を割り出す



株式会社
食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

図 アジレント・テクノロジーHPより

11

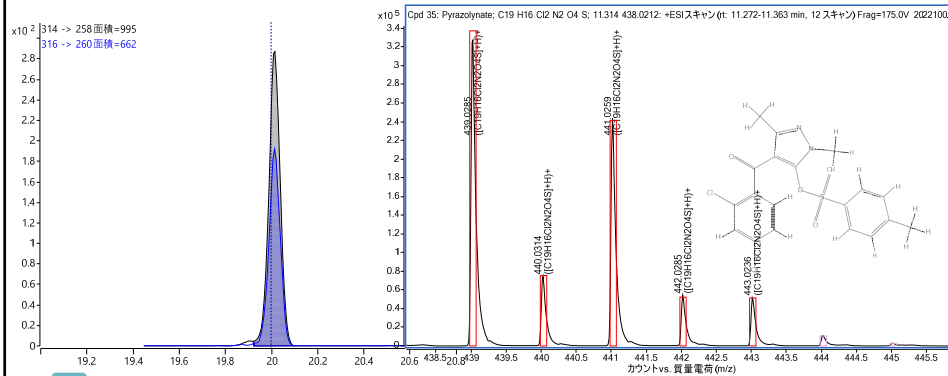
MS/MSと異なる定性能

MS/MS

リテンションタイム
プリカーサイオン
プロダクトイオン

TOF MS

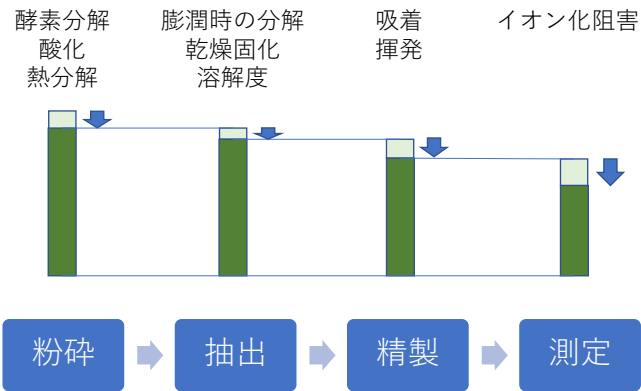
リテンションタイム
精密質量
同位体比 (□枠は理論値)



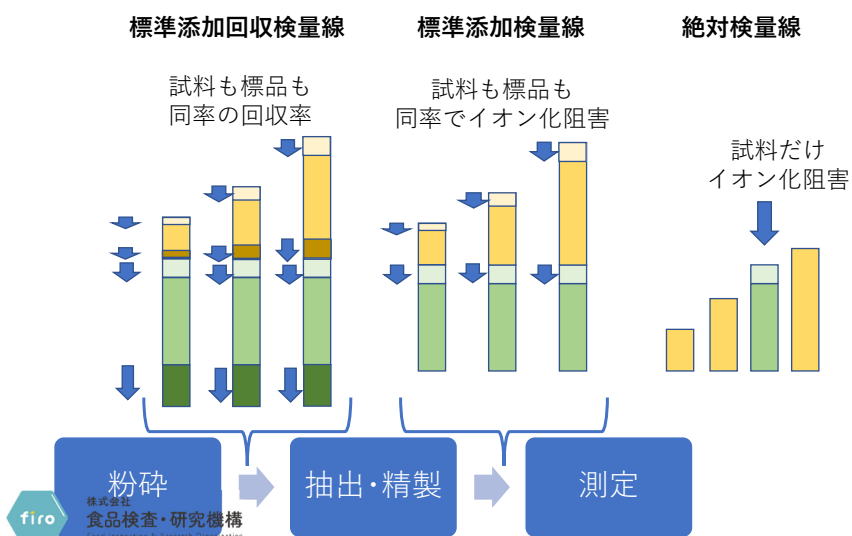
株式会社
食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

12

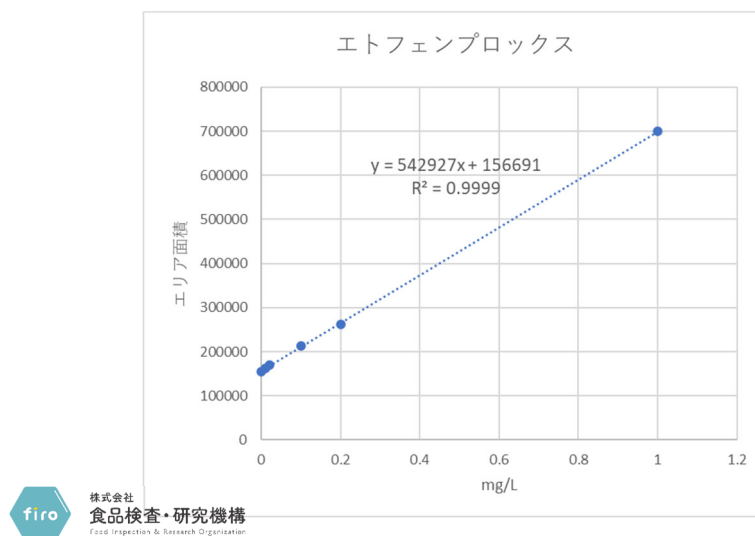
分析操作による真値からのズレ



標準添加回収検量線による定量



実際の標準添加回収検量線



15

ある技能試験に参加した結果

	エトフェンプロックス	マラチオン
参加機関 平均値	0.265 (四捨五入すると0.3)	0.136 (四捨五入すると0.1)
主催者側 付与値	0.325 (四捨五入すると0.3)	0.230 (四捨五入すると0.2)
弊社 分析結果	0.289 (四捨五入すると0.3)	0.250 (四捨五入すると0.3)

マラチオン 残留農薬基準
 米 (玄米) 0.1ppm
 その他のうり科野菜 0.2ppm
 うめ 0.2ppm

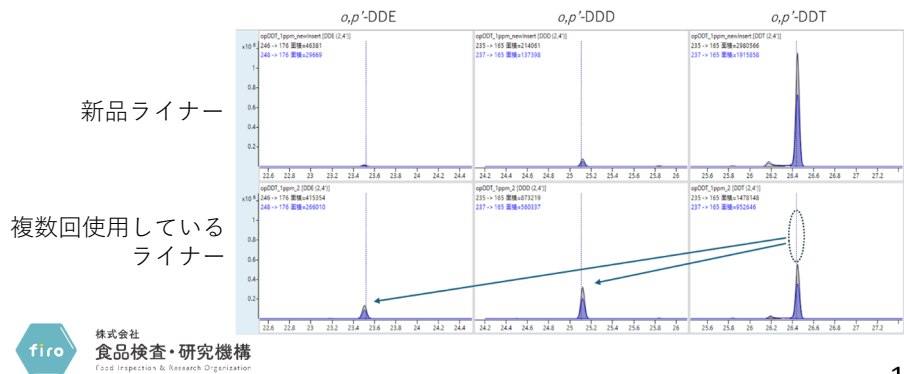
主催者側の検証によると、
 試料膨潤時にマラチオンが分解した可能性が示唆された。

弊社試験法では、膨潤前に農薬標準品を添加するので、
 膨潤時の農薬分解も相殺できている可能性あり。

16

op' -DDTを今更測定する意義

DDT類のうち o,p' -DDTは
GC-MS/MS注入口のライナーが汚れてくると
測定中に一部が o,p' -DDDや o,p' -DDEに変化する



17

DDTはSFCでピークが確認できた

op' -DDTは

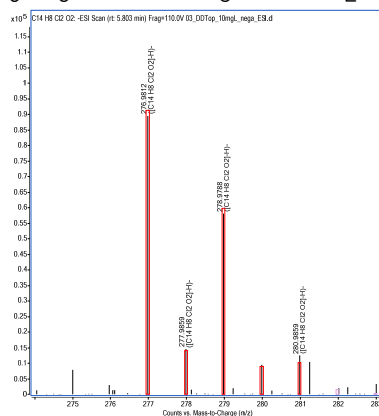
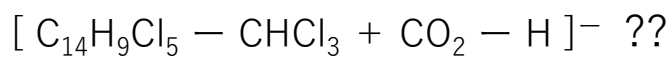
(SFC、LC) × (ESI、APCI) × (posi、nega) のうち
(SFC、LC) × (ESI、APCI) × (posi、nega) で
ピークが確認できました。

と言っても、感度は、まだまだです。

GC-MS/MS > SFC-TOF MS > LC-UV

18

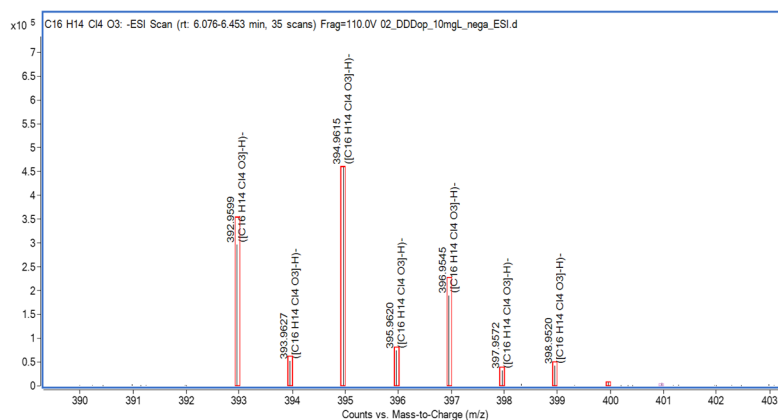
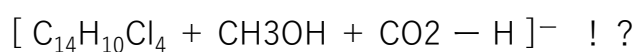
op'-DDT イオン化状態の推定



株式会社
食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

19

op'-DDD イオン化状態の推定



株式会社
食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

20

謝辞

本試験を設計、実施、検証していくに当たり
多大なるご助言、ご協力を賜りました皆様に
厚くお礼申し上げます。

愛媛大学 川嶋教授
株式会社エスコ 坂氏
ホクレン 石渡氏
アジレント・テクノロジー 滝埜氏、杉立氏、安田氏
林純薬工業 小西氏
三浦工業 岡本氏
(順不同)



株式会社
食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

21

追伸

講演では、配付資料にないスライドも登場しますが、
それらはメモをとるまでもない内容です。
お気軽に聴講ください。

Web参加の皆様へ。
後日、お目にかかることがありましたら、
ぜひ、意見交換をよろしくお願いします。
(日本農薬学会 農薬残留分析研究会には、毎年 参加
しています)。



株式会社
食品検査・研究機構
Food Inspection & Research Organization

22