

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 3■2名

所在地 〒880-0053 宮崎県宮崎市神宮1丁目243番地

おいしさ成分探索

機能性成分試験

事業内容 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

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)

分析機材 精密天秤、遠心分離機、粉碎器、摩碎機、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)

代表メールアドレス info@firo.co.jp

お問い合わせ先 電話 0120-963-927 FAX 0985-68-1214

2

## 弊社 外観

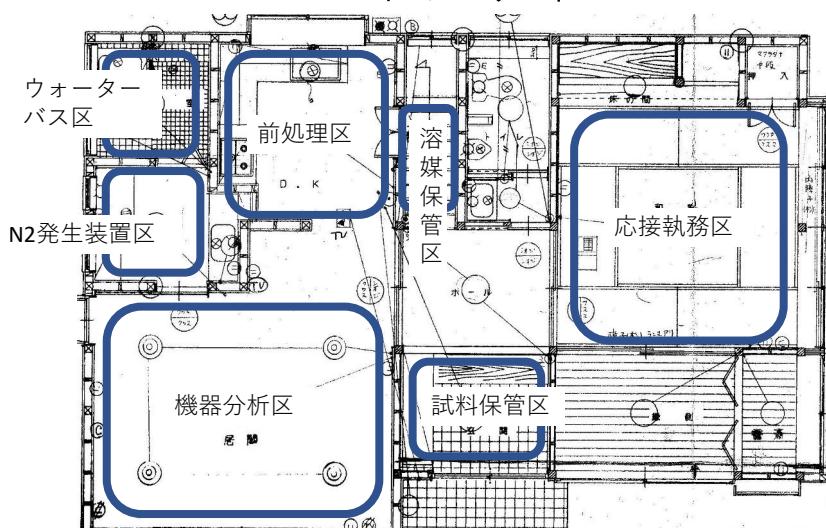
九州大学 馬場教授をはじめとする関係者のご尽力により、  
分析用SFCと分取用SFCの一部が高圧ガス規制法対象外になり、  
このように民家にも設置できるようになりました。



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

自主検査1,000検体

0.01ppm  
未満

農薬検出100検体

0.01ppm  
以上

擬陽性10検体

基準の1/3以上

基準超過1検体



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

※個人の感想です。

5

## スクリーニング検査→確定検査 という考え方

生産者にとって  
大きなメリット

陰性99%  
流通



基準以内0.9%  
流通



スクリーニング  
検査  
一斉分析

定性が重要  
定量も重要

擬  
陽  
性  
1%

確定検査  
公定法による  
個別試験

定量が超重要

基  
準  
超  
過  
0.1%



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

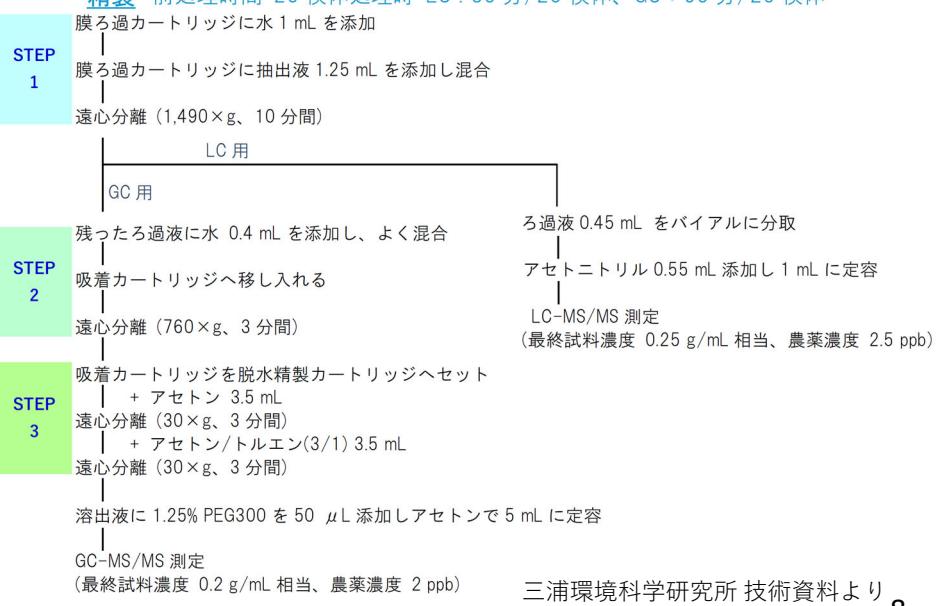
6

## 弊社の残留農薬試験法

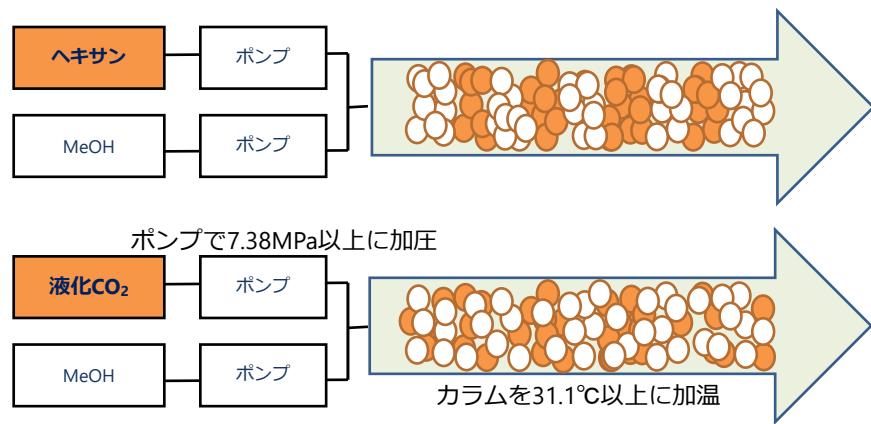


7

### 精製 前処理時間 20 検体処理時 LC : 30 分/20 検体、GC : 90 分/20 検体



## 超臨界流体クロマトグラフ(SFC)のイメージ

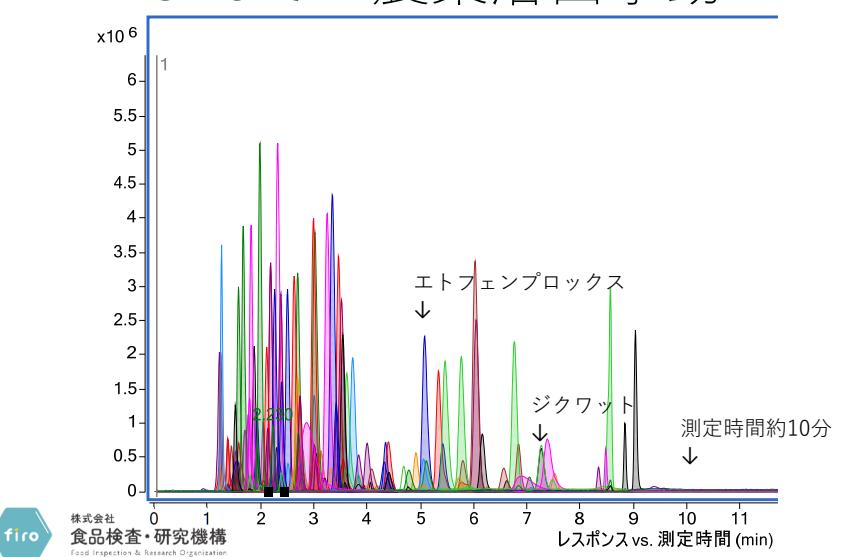


SFC<sub>CO<sub>2</sub></sub>は、ヘキサンに近い極性を有するが、  
ヘキサンと違い、メタノールと混和する。



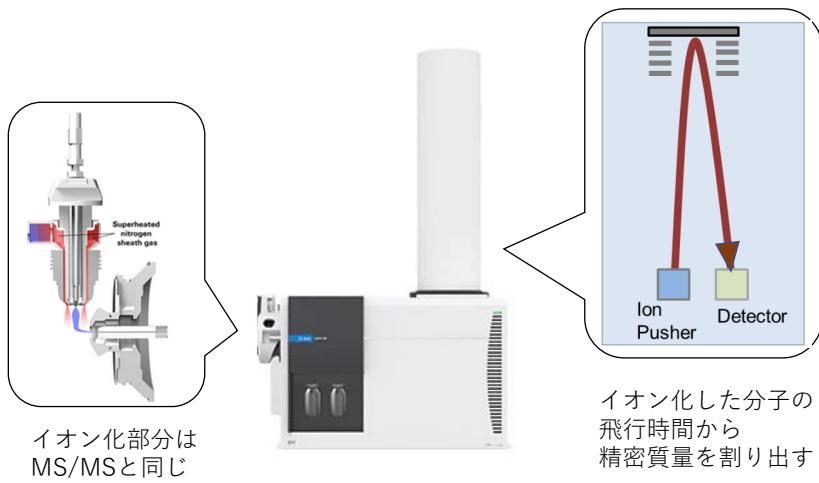
9

## SFCでの農薬溶出挙動



10

## TOFの原理



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

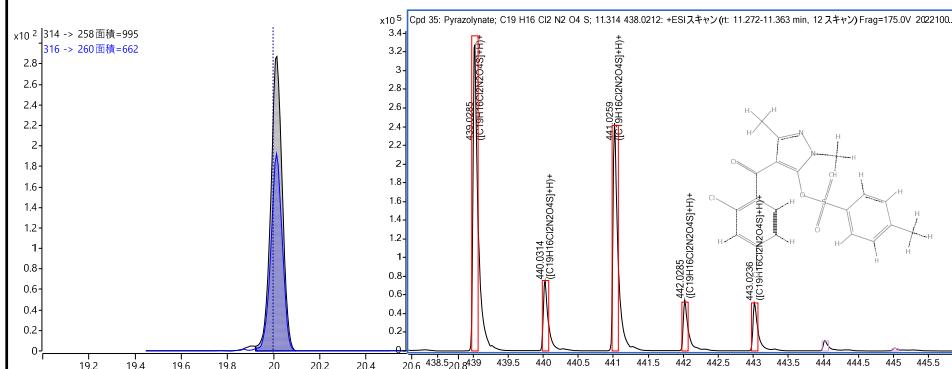
図 アジレント・テクノロジーHPより

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

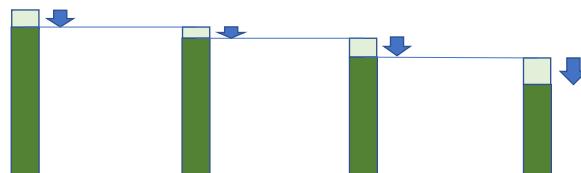
TOF MS  
リテンションタイム  
精密質量  
同位体比 (□枠は理論値)



12

## 分析操作による真値からのズレ

酵素分解  
酸化  
熱分解  
膨潤時の分解  
乾燥固化  
溶解度  
吸着  
揮発  
イオン化阻害



粉碎 → 抽出 → 精製 → 測定



13

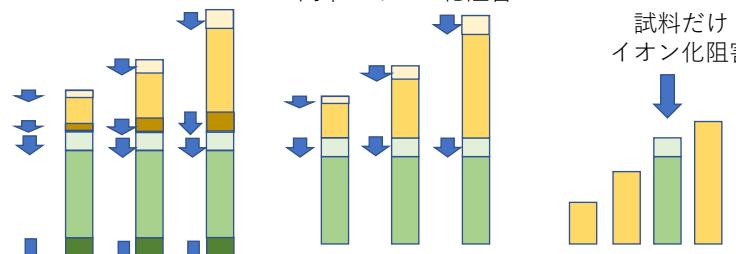
## 標準添加回収検量線による定量

標準添加回収検量線 標準添加検量線 絶対検量線

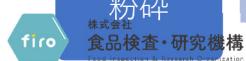
試料も標品も  
同率の回収率

試料も標品も  
同率でイオン化阻害

試料だけ  
イオン化阻害

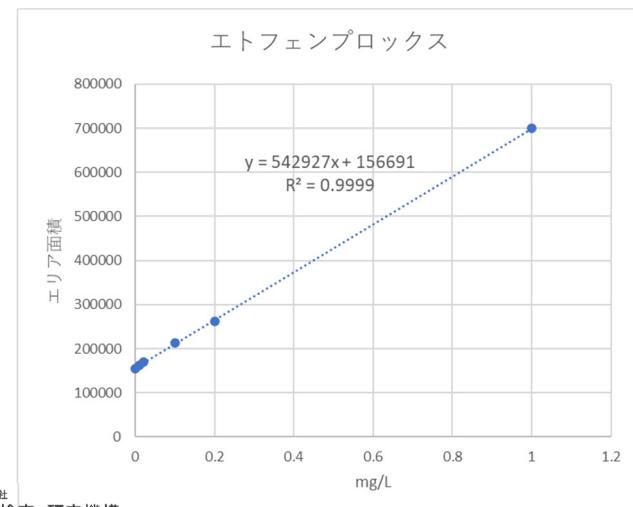


粉碎  
抽出・精製  
測定



14

## 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。

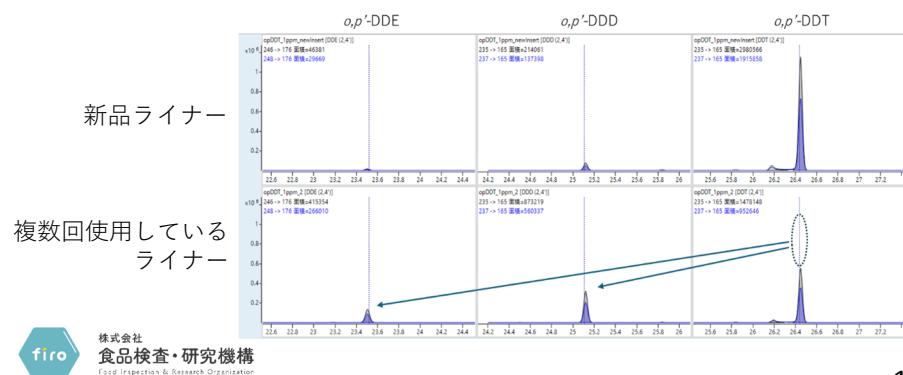


株式会社  
食品検査・研究機構  
Food Inspection & Research Organization

16

## *o,p'*-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

*o,p'*-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。

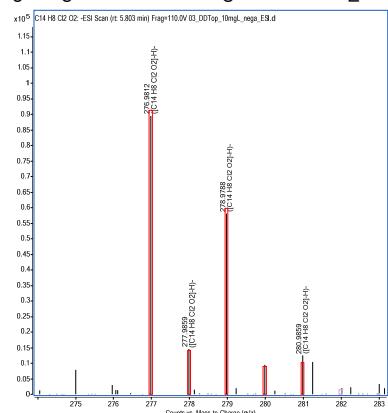
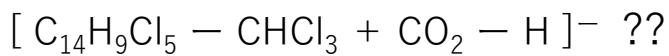
GC-MS/MS > SFC-TOF MS > LC-UV



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

18

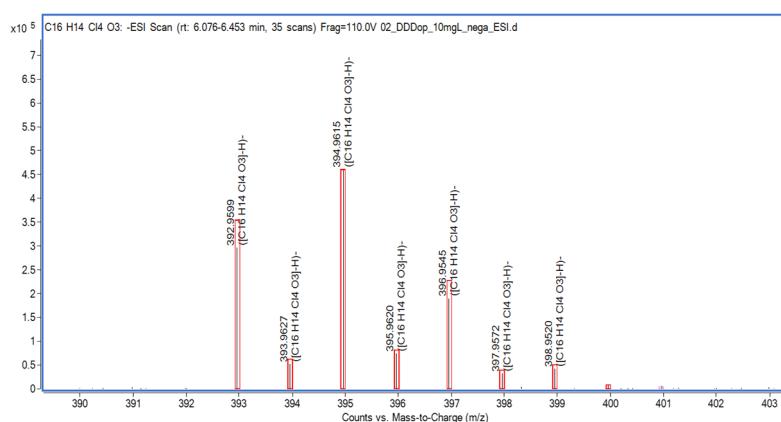
## *op'*-DDTイオン化状態の推定



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)



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)。



22