

食の安全・安心のための 残留農薬等迅速分析法の開発研究

食品の安全検査率アップで食の安全安心に貢献する

研究者：茨城大学 理工学研究科 応用粒子線科学専攻
教授 池畑 隆

協力者：宇都宮大学工学研究科 物質環境化学専攻
准教授 上原信夫

- 
- 
- 本研究は、JSTシーズ発掘試験（2007年度、2008年度発展型）の支援を受けました。
 - 本研究の一部は、（株）IDXテクノロジーズとの共同研究として実施されました。

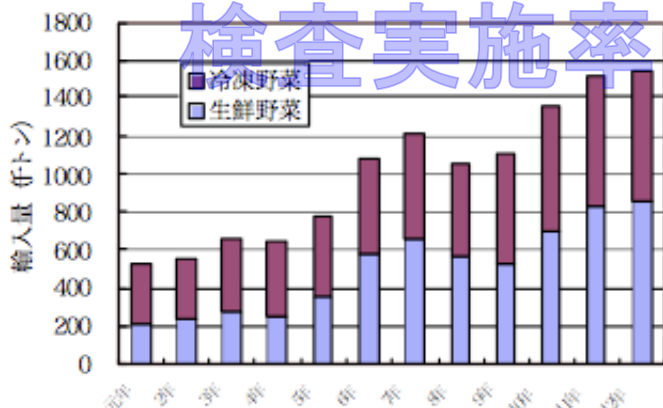
研究の背景

わが国では、食品需要の60%
を輸入に依存している
抜取検査実施率は約10%
内約0.4%から農薬が検出
市場に農薬残留食品が流通か？
検査実施率の大幅アップが必要
(2005年度農水省統計等)

深刻化する残留農薬汚染

2006.6. ベトナム産冷凍ほうれん草から
ペルメトリン(殺虫剤)検出
2004.9 中国産エンドウ豆からクロル
ピリホス(殺虫剤)検出
2002.8 中国産冷凍ほうれん草からク
ロルピリホス検出
2002.8 中国産冷凍カリフラワーから
メタミドホス(殺虫剤)検出

ますます増える輸入食品



農林水産省「農林水産物輸出入情報」により作成。

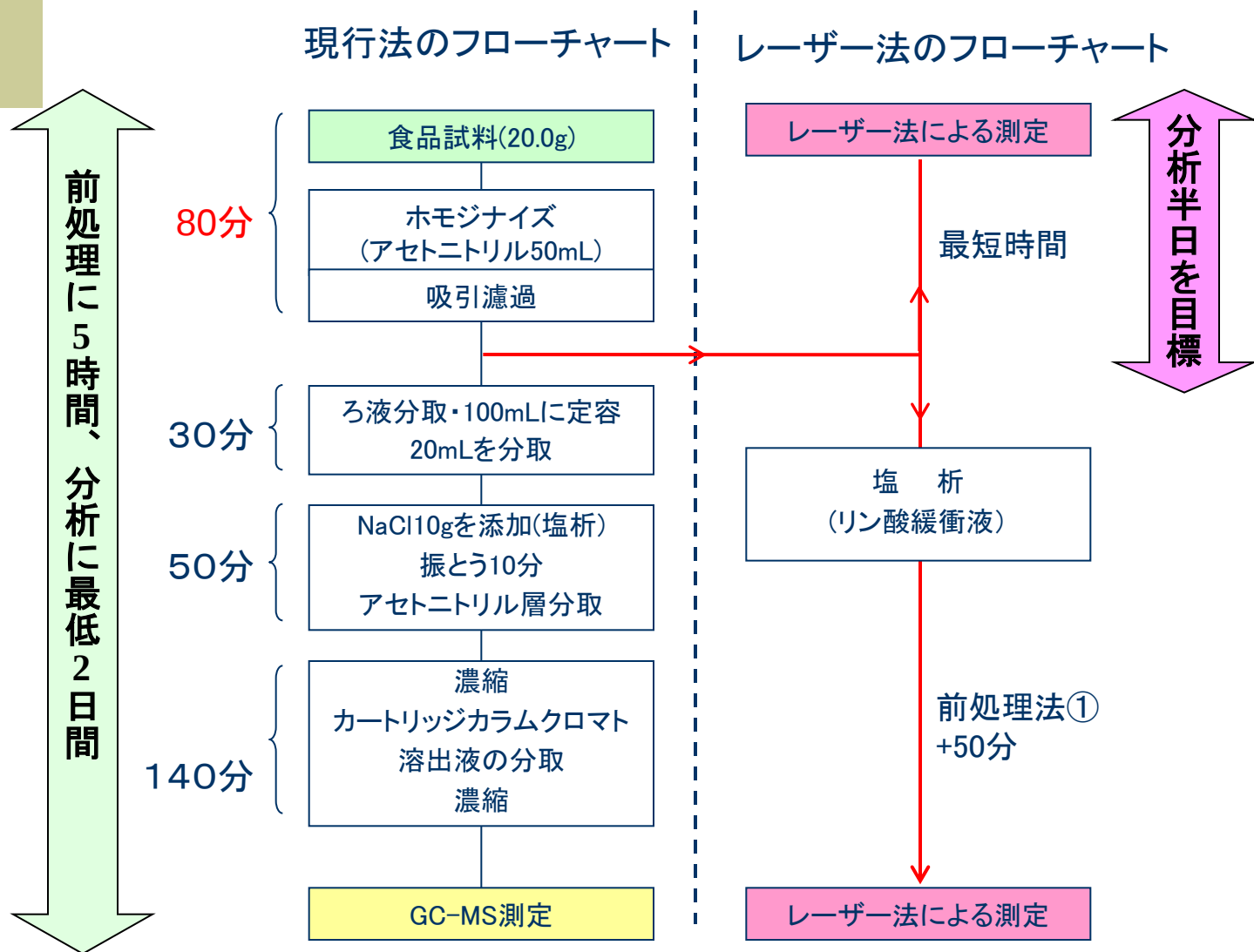
ポジティブリスト制の施行(2003)
一律基準 10ppb以下
(1ppb=10⁻⁹)

残留農薬迅速
分析のニーズ
農薬~700種類

残留農薬分析の課題

- (1) 感度(定量下限) →一律基準の1/10、濃度1ppb以下
- (2) 物質選択性 →約700の農薬種、ソフトイオン化質量分析
- (3) 分析時間の短縮 →コスト低減、安全検査率改善
- (4) 一斉分析への対応 →コスト低減、安全検査率改善

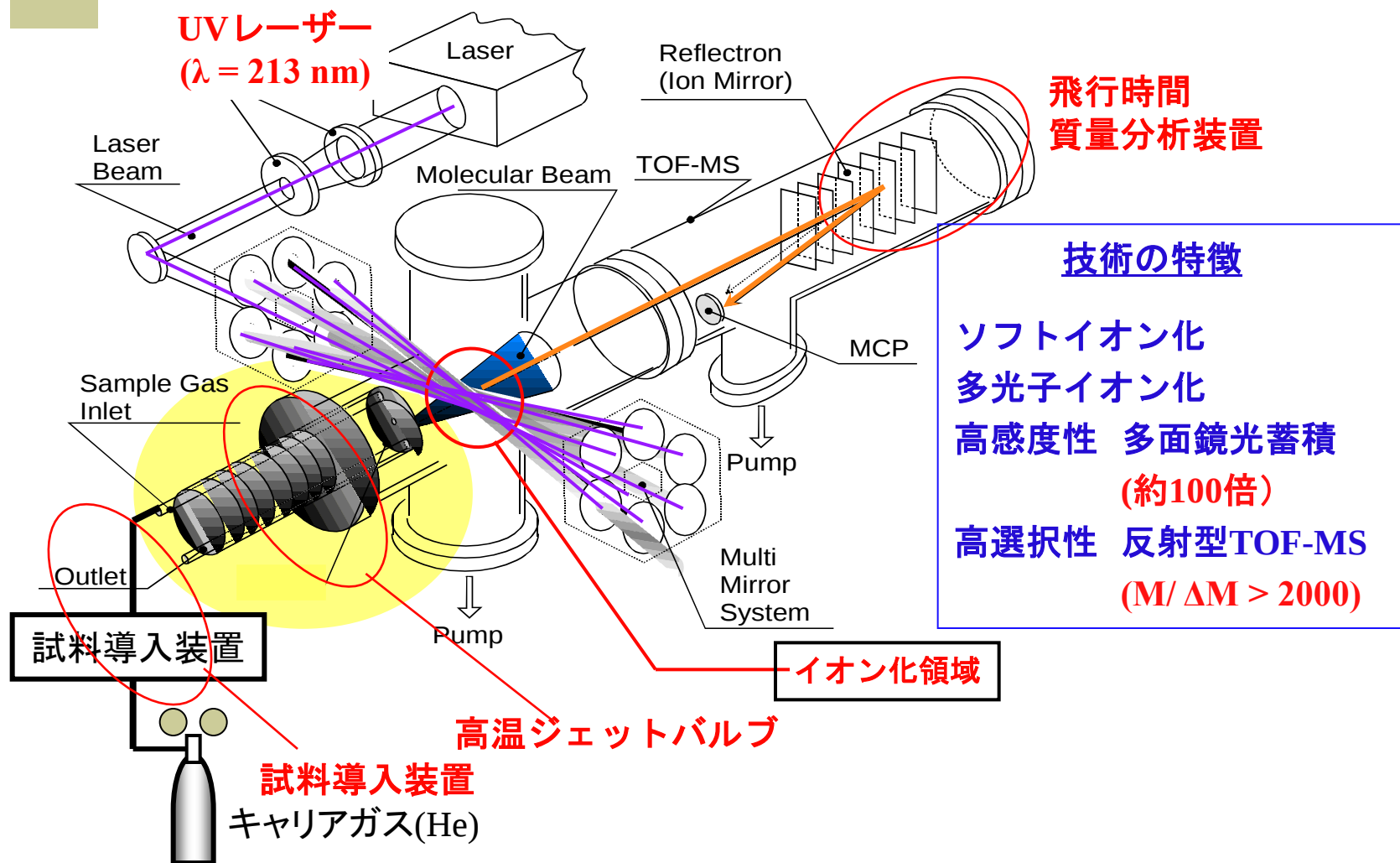
試料前処理の簡略化・迅速化





レーザーイオン化質量分析による 残留農薬等の迅速分析の試み

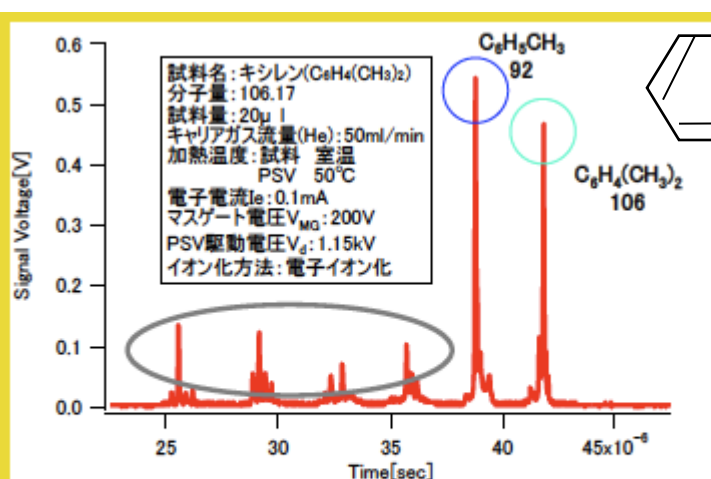
多面鏡型レーザー多光子イオン化質量分析装置 (基礎となる技術)



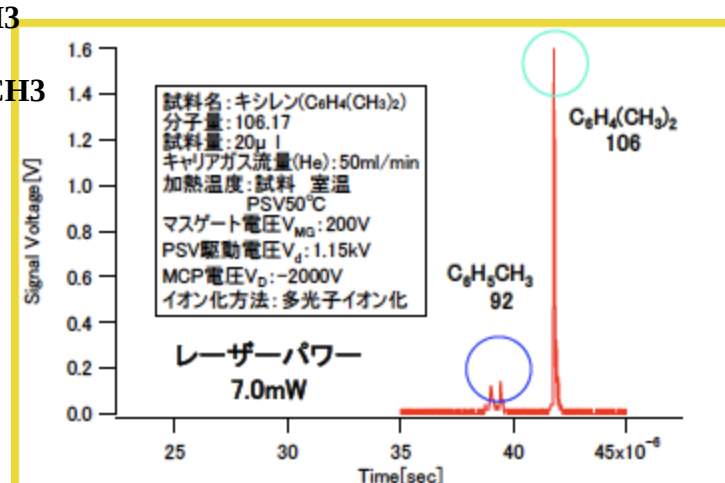
これまでの研究成果

- ◆ レーザー多光子イオン化のソフトイオン化性を実証
 - ◆ 農薬9種中4種で定量下限1ppb以下(20ng以下)を達成
 - ◆ 9種混合農薬(標準農薬)の一斉分析に成功
 - ◆ 食品マトリクス中の農薬の検出に成功
- (しかし夾雑物の信号は大きい！→簡易前処理必要？)

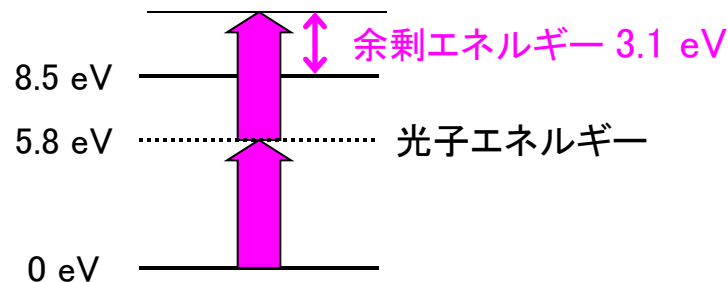
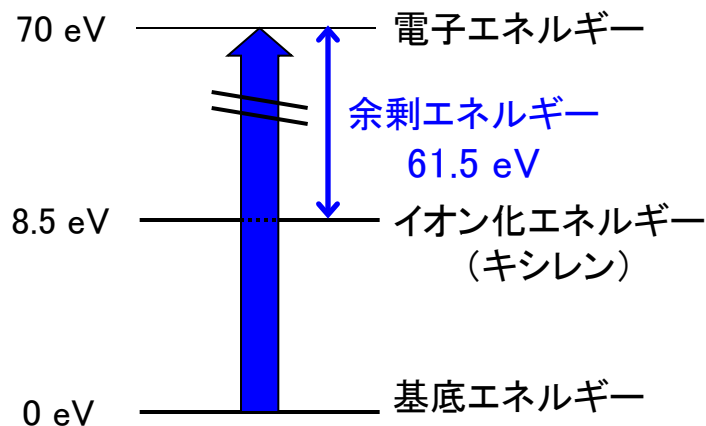
レーザー多光子イオン化のソフトイオン化性の検証



電子イオン化による
キシレンの飛行時間スペクトル



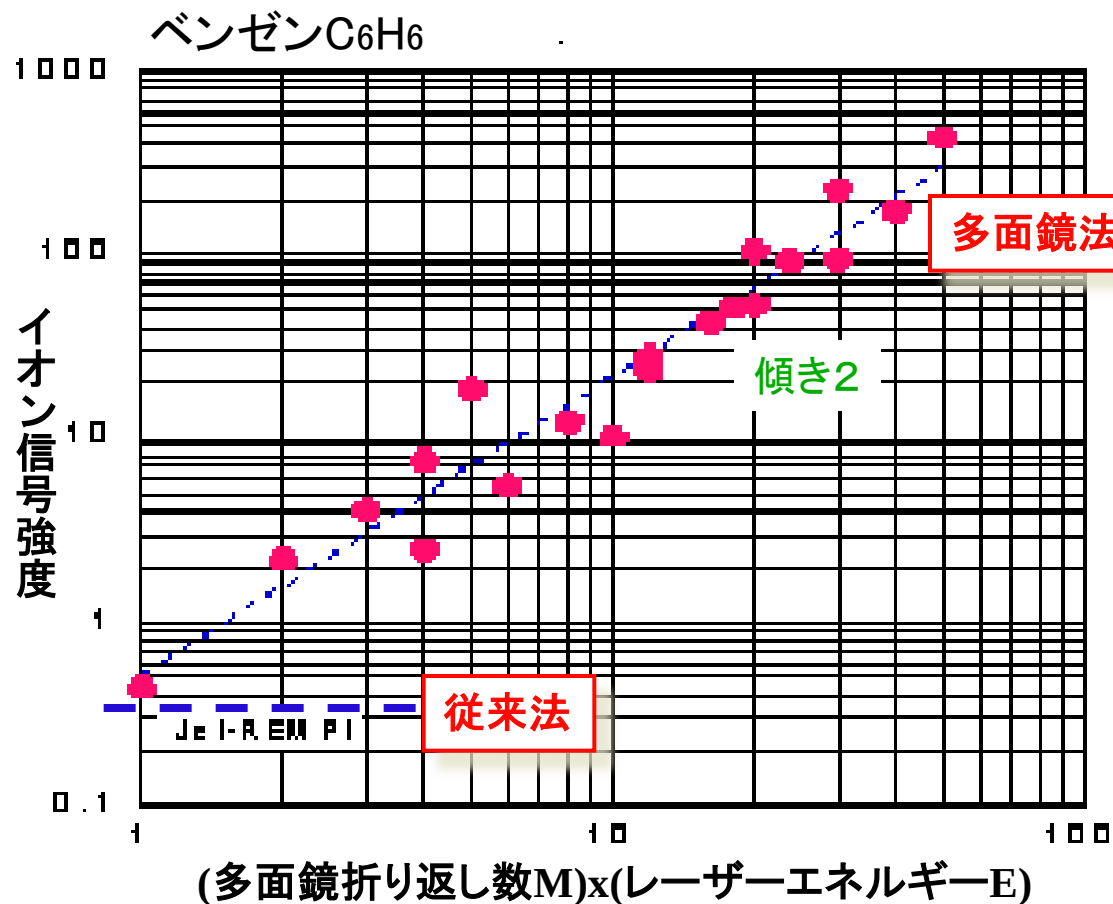
レーザーイオン化による
キシレンの飛行時間スペクトル



多面鏡光蓄積による感度の向上

多面鏡の有用性は折返し数 M で決まる

$$\text{信号強度} \propto (ME)^2$$



従来法(単一ビーム)

- ・ $M = 1$
- ・ $E = 1\text{mJ}$

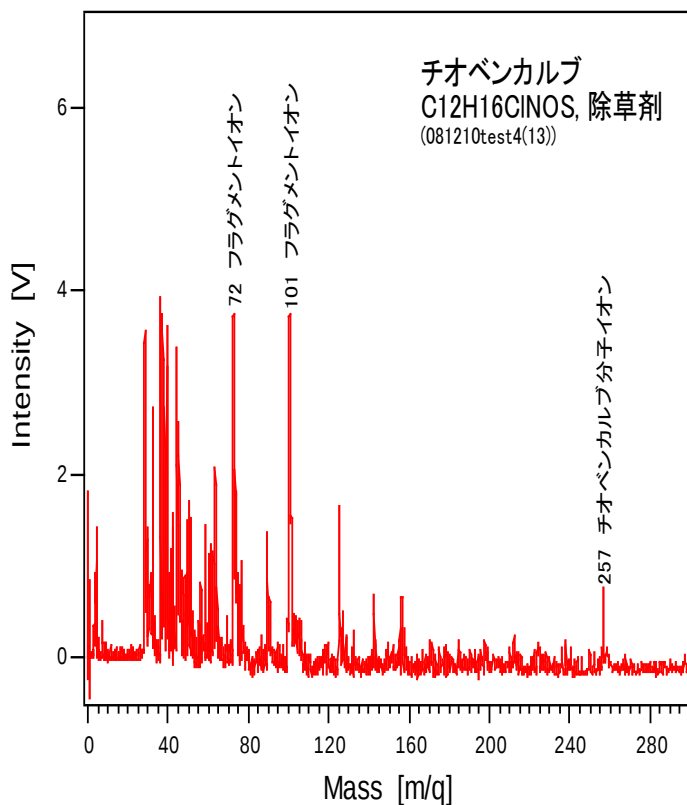
多面鏡法

- ・ $M = 8$
- ・ $E = 5\text{mJ}$

多面鏡効果で
感度が40倍に
増大した！

定量下限1ppb(20ng)の実現

チオベンカルブ(除草剤)の マススペクトル



供試農薬種(一部)と検出感度

農薬種	分子量	感度 ^{#1}
プロパモカルブ	188.3	18ng*
カルボフラン	237	130ng *
プロファム	179	27ng *
テトラコナゾール	372.1	200ng *
シプロジニル	225.3	270ng *
クロルプロファム	213.7	6.6ng **
チオベンカルブ	257.8	0.32ng **
フルトラニル	323.3	18ng **
ビテルタノール	337.4	80ng **

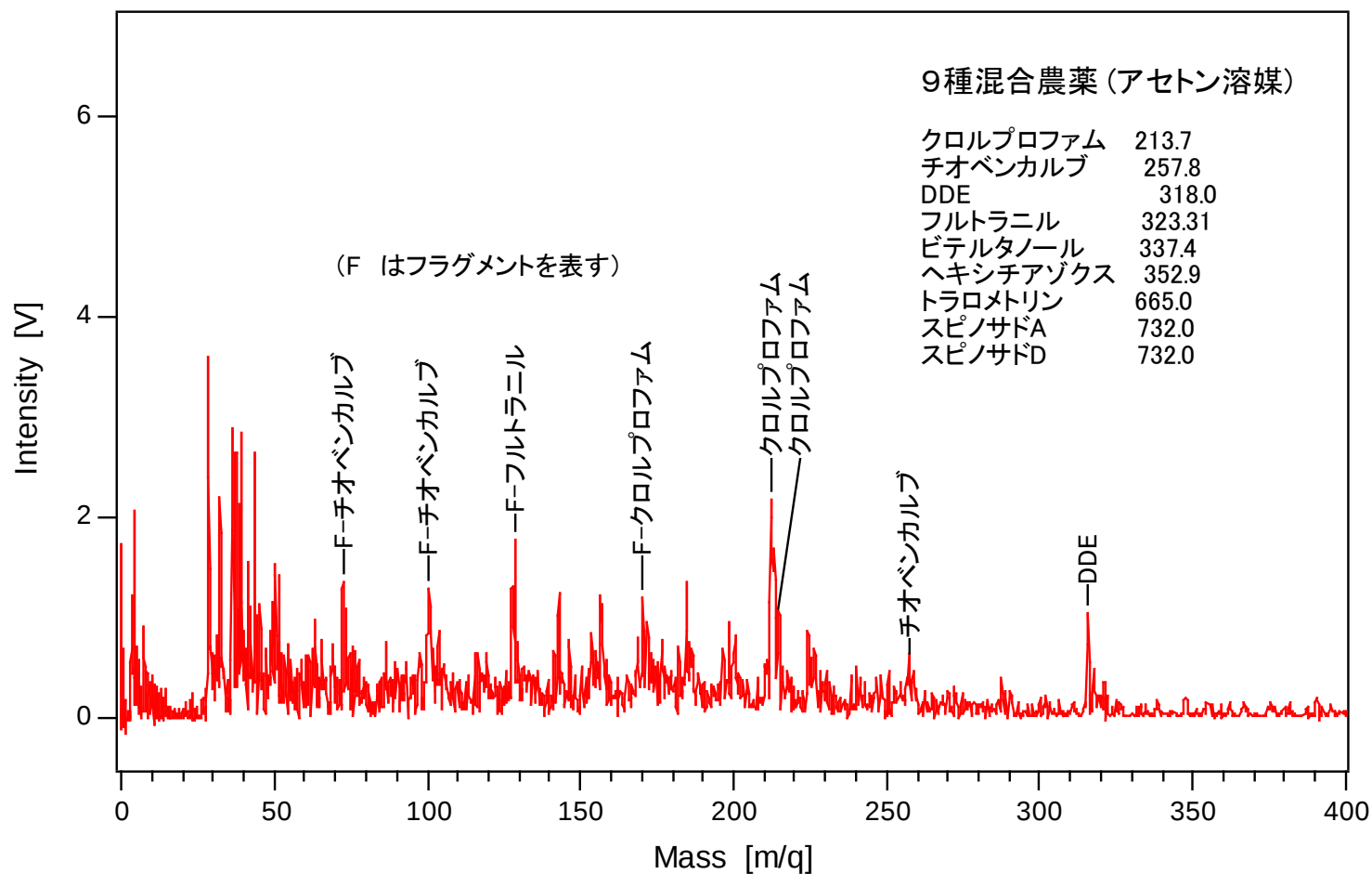
#1: 0.1V感度。これはS/N比≒10に対応

* 2008.12.11 に測定

** 装置改良後、2009.2月測定

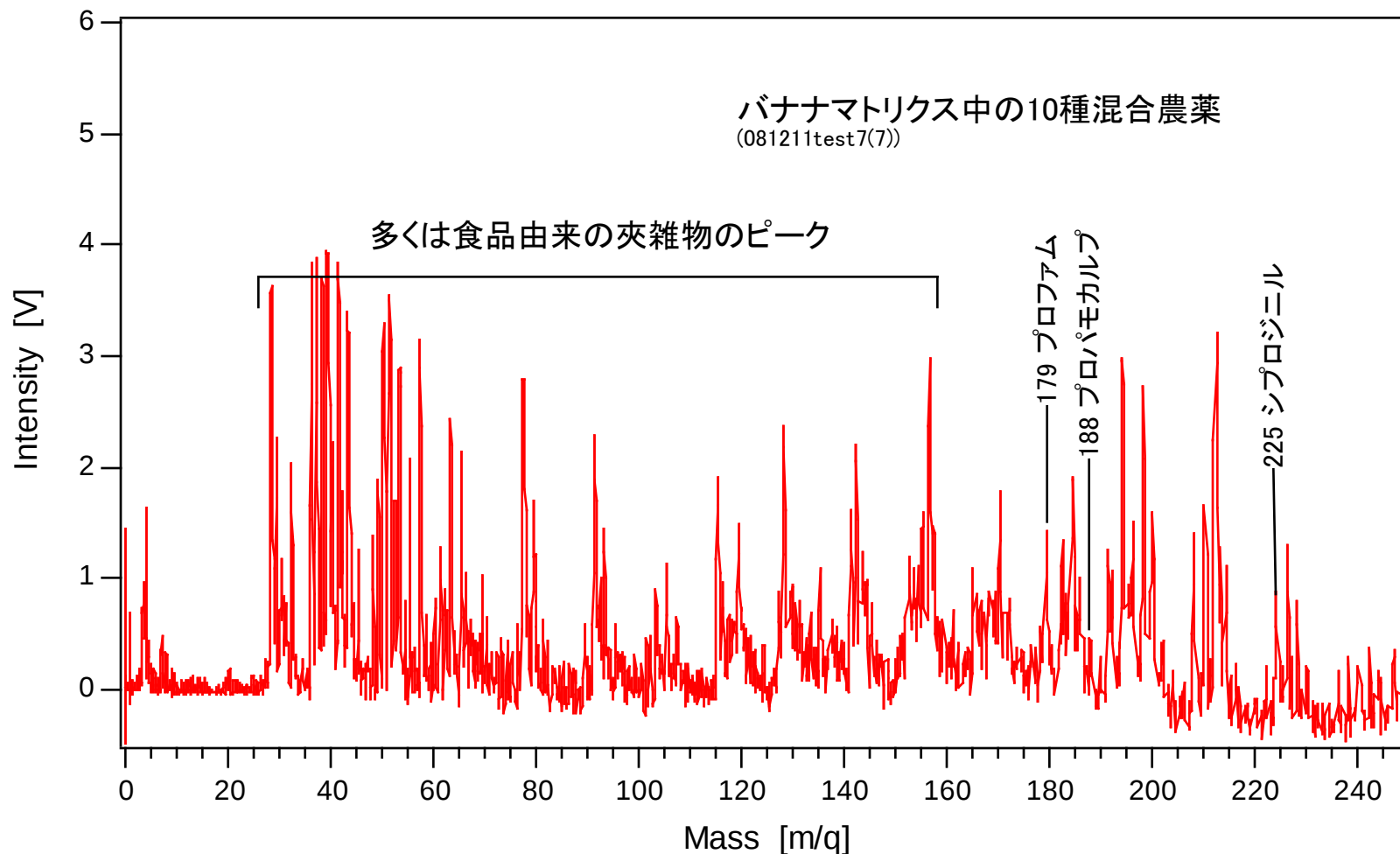
一斉分析試験(9種混合農薬)

この図では農薬4種が検出されている。残り5種はより遅い時刻に検出されている



食品マトリクス(バナナ)中の農薬の測定例

食品マトリクス由来のピークは大きいものの、農薬種を識別可能



従来または競合技術との比較

- ◆ 従来法(GC-MS法)の前処理時間(約5時間)を2時間弱に短縮できる可能性がある
 - 分析の迅速化・効率化
- ◆ スループット大、試料の大量投入が可能
 - 分析の高感度化・効率化
- ◆ 検出感度高い → 1ppb以下が概ね達成
- ◆ 一斉分析にも対応可能(テストは9種程度)
- ◆ 今後、装置サイズ・コストの低減が必要
- ◆ 夾雑物の簡易・迅速な低減法が必要

想定される用途

- ◆ 輸入食品等の安全性検査

(空港・港湾の検査施設、国・自治体の検査機関、委託分析会社、食品輸入商社、食品を輸出する諸外国の関係機関)

- ◆ 有機化合物用の汎用分析装置

- ◆ ライフサイエンス用高感度質量分析装置

- ◆ RoHS規制物質(ポリ臭化ビフェニール、ポリ臭化ジフェニルエーテル)の分析

実用化に向けた課題

- ◆ 簡易・迅速前処理の追加による夾雑物の軽減
- ◆ 液体試料導入インターフェースの開発
- ◆ 農薬マススペクトルデータベースの構築(~700種)
- ◆ 汚染食品等実試料による性能評価
- ◆ コンパクトなプロトタイプ装置の設計・製作

お問い合わせ先

茨城大学大学院

理工学研究科 応用粒子線科学専攻

池畑 隆

TEL 0294-38-5102(直通)

FAX 0294-38-5102

e-mail tikehata@mx.ibaraki.ac.jp

〒316-8511 茨城県日立市中成沢町4-12-1