



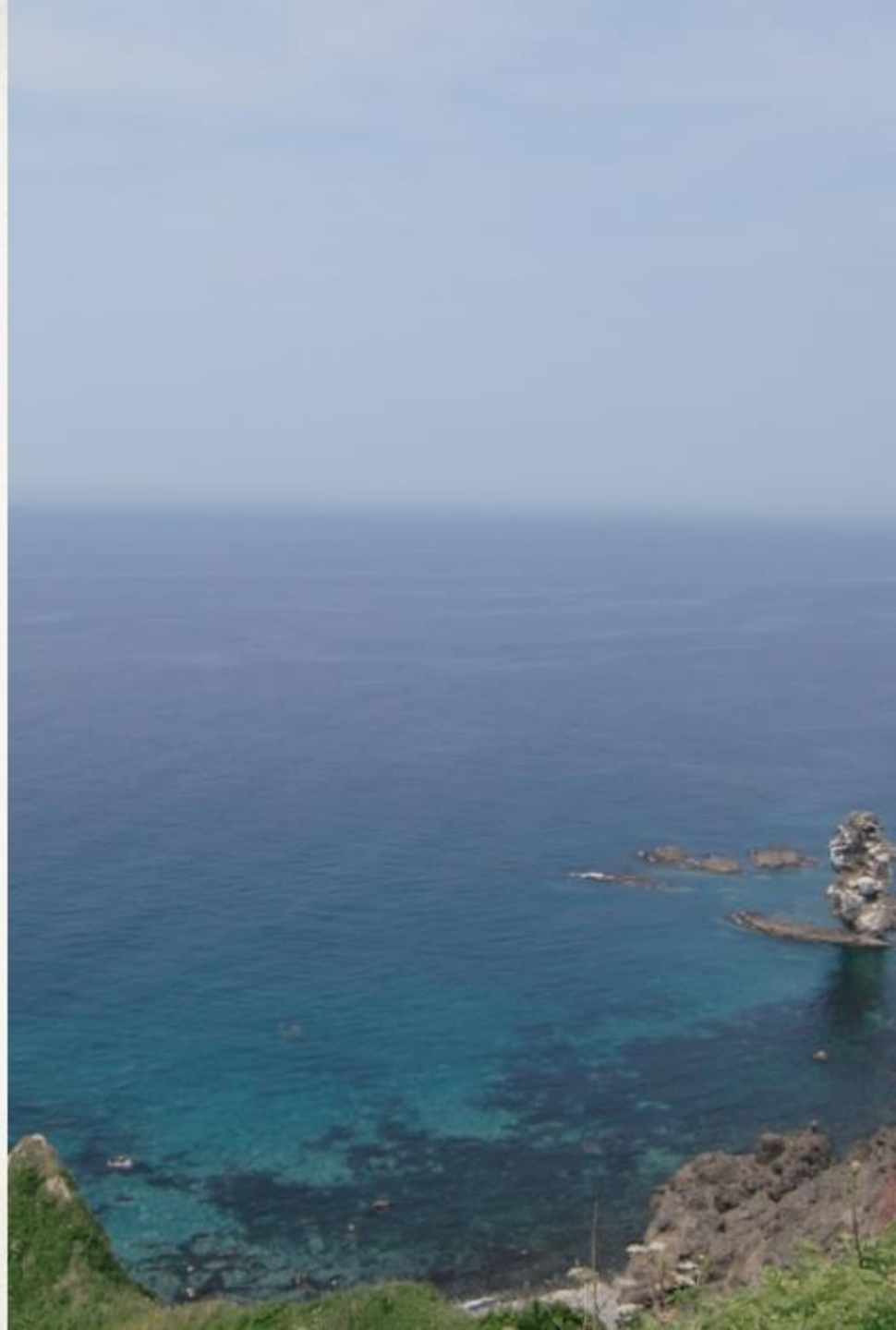
ホクレンにおける
残留農薬検査の
取り組みについて

ホクレン農業総合研究所
石渡 智



本日の内容

- ホクレンの紹介
- より良い分析のために



ホクレンの紹介

◎ 北海道農業とホクレン

◎ 農薬検査の取り組み



自己紹介

担当業務

残留農薬検査

分析法の検討

精度管理

機関誌の編集

など

学生時代…

生物学

高分子機能学

分析化学

植物生態と土壌の研究

配属

平成19年（7年目）



農薬検査分析課 一同

北海道の農産物

- ★ 米 … 産出額全国2位 <ゆめぴりか好調>
- ★ 麦類 … 小麦の全国シェア7割
- ★ 豆類 … 小豆の全国シェア9割
- ★ いも類 … 馬鈴薯の全国シェア8割
- ★ 野菜・果実 … 玉ねぎ、南瓜、スイートコーン
全国シェア5割

(H23年産)

農業産出額 10,536億円

全国1位

参考：農林水産省統計部調べ
平成24年 農業産出額及び生産農業所得
(農林水産省 平成25年12月25日 公表)

ホクレンの役割

生産者・農協と消費者を繋ぐホクレン



< 購買 >

4,393億円

生産・施設資材、種子
飼料、農機、燃料
自動車、生活用品

合計取扱高

14,510億円

JAグループ北海道
の経済事業を担う

< 販売 >

10,117億円

米、麦、豆類、青果
加工食品、砂糖、物流
畜産物、生乳、乳製品

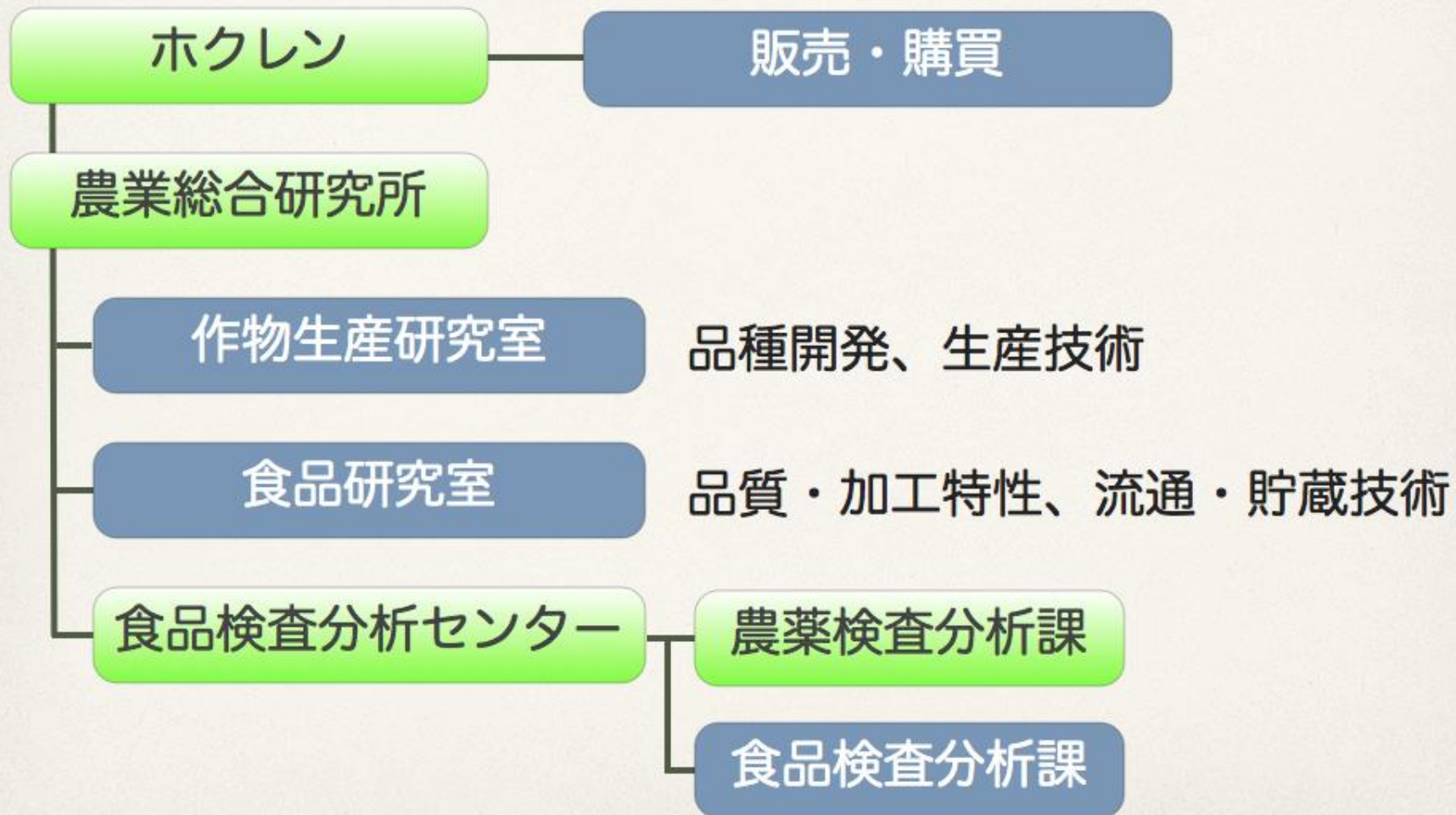
(平成24年度)



ホクレン



ホクレン農業総合研究所



ホクレン農業総合研究所

分析センター

農薬検査分析課

食品検査分析課

残留農薬検査

カビ毒(DONなど)
栄養成分
重金属
水質
遺伝子
細菌・異物
土壌病害虫
小麦・澱粉の品質

食の安全・安心
品質管理

残留農薬検査の役割

安全で安心な農作物を安定的に生産・供給する

予算...

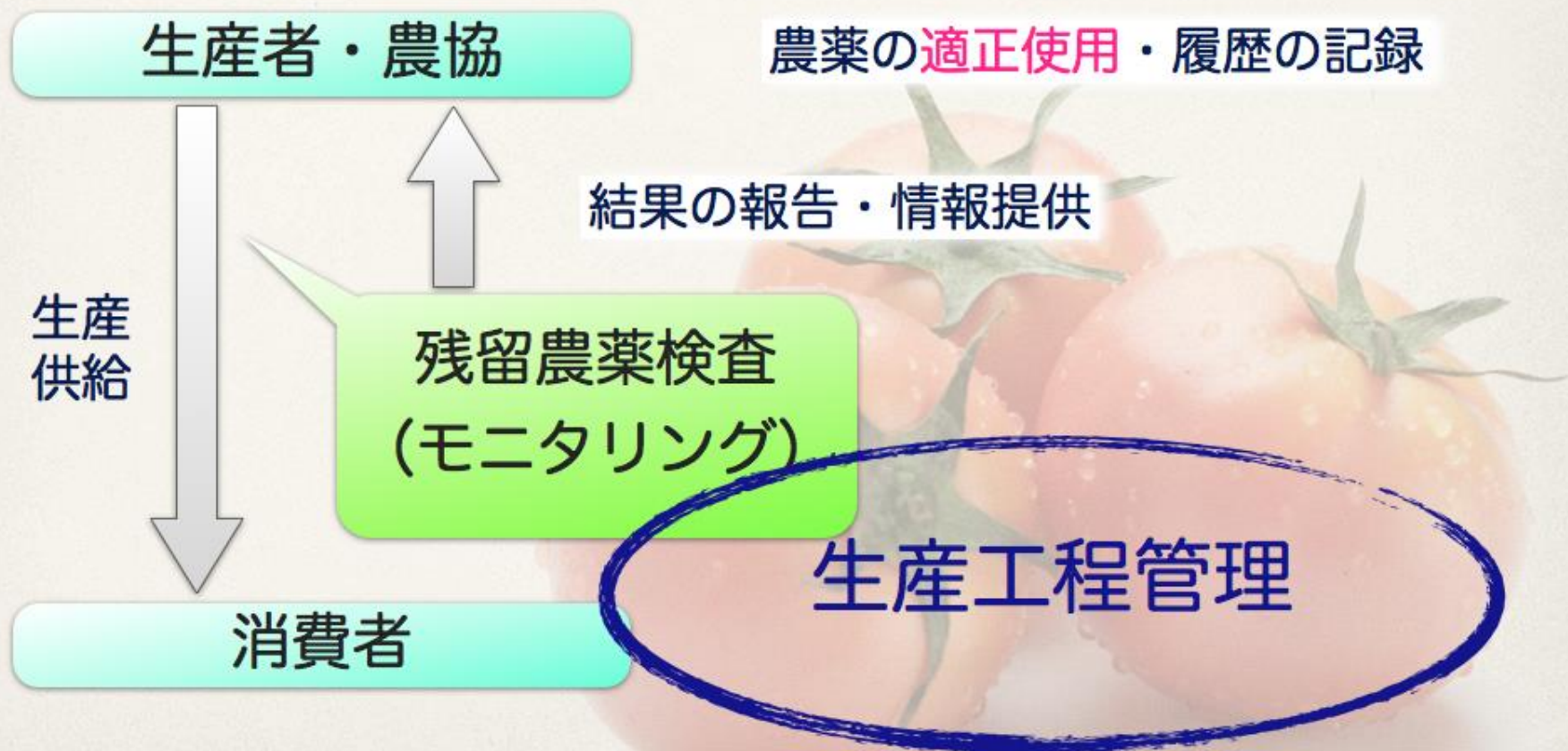
時間...

全点検査？



残留農薬検査の役割

安全で安心な農作物を安定的に生産・供給する



検査対象の作物



65種類の作物を対象に年間約2,350点を検査

米、小麦、大麦、大豆、小豆、菜豆、えんどう豆、そば、スイートコーン、わさび、
ばれいしょ、かんしょ、さといも、てんさい、だいこん、みつば、にんじん、ながいも、
はくさい、キャベツ、ブロッコリー、レタス、ほうれん草、ごぼう、らっかせい、ねぎ
たまねぎ、にんにく、春菊、なばな、水菜、こまつな、チンゲンサイ、トマト、なし
ミニトマト、ピーマン、ししとう、なす、きゅうり、かぼちゃ、ズッキーニ、ぶどう
アスパラガス、食用ゆり、かぶ、にら、セルリー、えだまめ、未成熟えんどう、りんご
未成熟いんげん、未成熟そら豆、メロン、すいか、まくわうり、いちご、グズベリー、
おうとう、プルーン、しいたけ、まいたけ、ハスカップ、あさつき、カリフラワー

作物の他に、土壌や水の検査も実施





まとめ

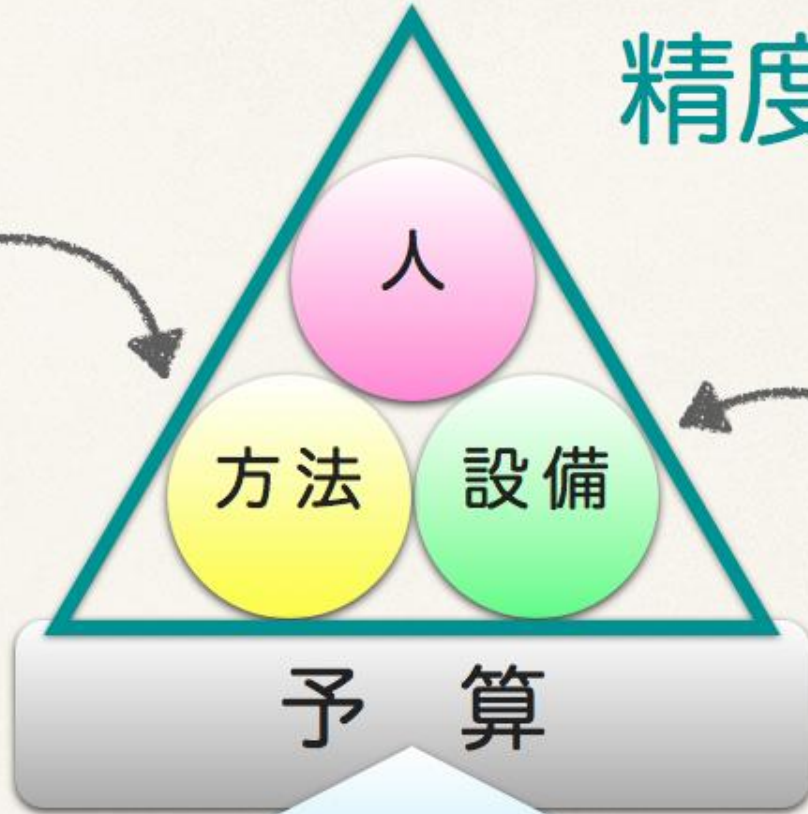
- 北海道は日本最大の食料生産基地
残留農薬検査の重要性は極めて高い
- 生産工程管理として残留農薬検査に取り組む
信頼性・迅速性が求められる



良い分析とは？

精度管理

ソフトウェア



ハードウェア



分析
依頼

ポイントの紹介

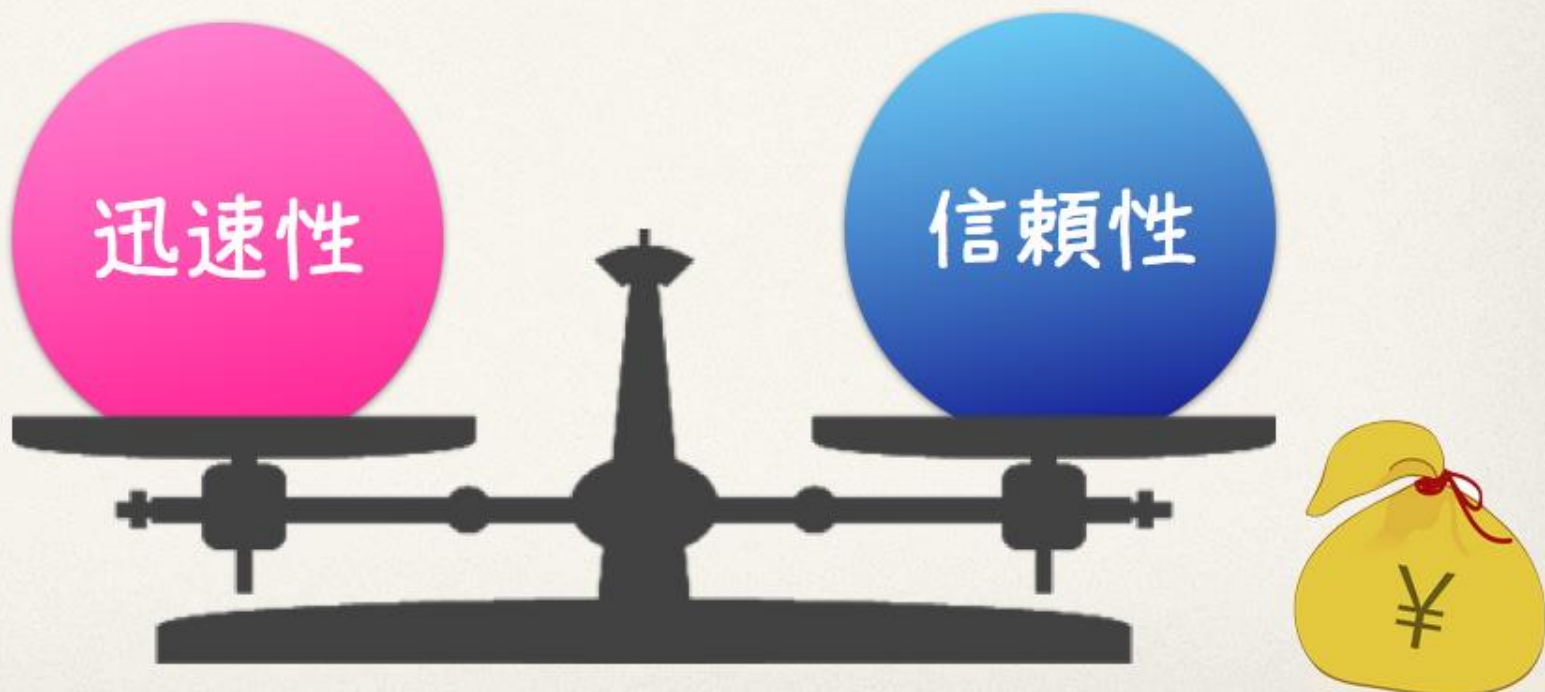
- ソフト
分析法の改善
- ハード
機器類と標準品
- ヒト
人材育成



Agilent Technologies 本社の方々と
(米国カリフォルニア州)

分析法の改善

通常は試料到着の翌日に結果報告
要望に応じて「即日仕上げ」も



迅速法の導入 (多成分一斉：227項目)

ホクレン従来法 (通知法準拠)

抽出

ろ過

定容

精製

塩析

脱水

精製

濃縮・窒素乾固

溶解・定容

分取・濃縮・窒素乾固

溶解・定容

STQ法 (アイスティサイエンス社)

抽出

塩析・脱水

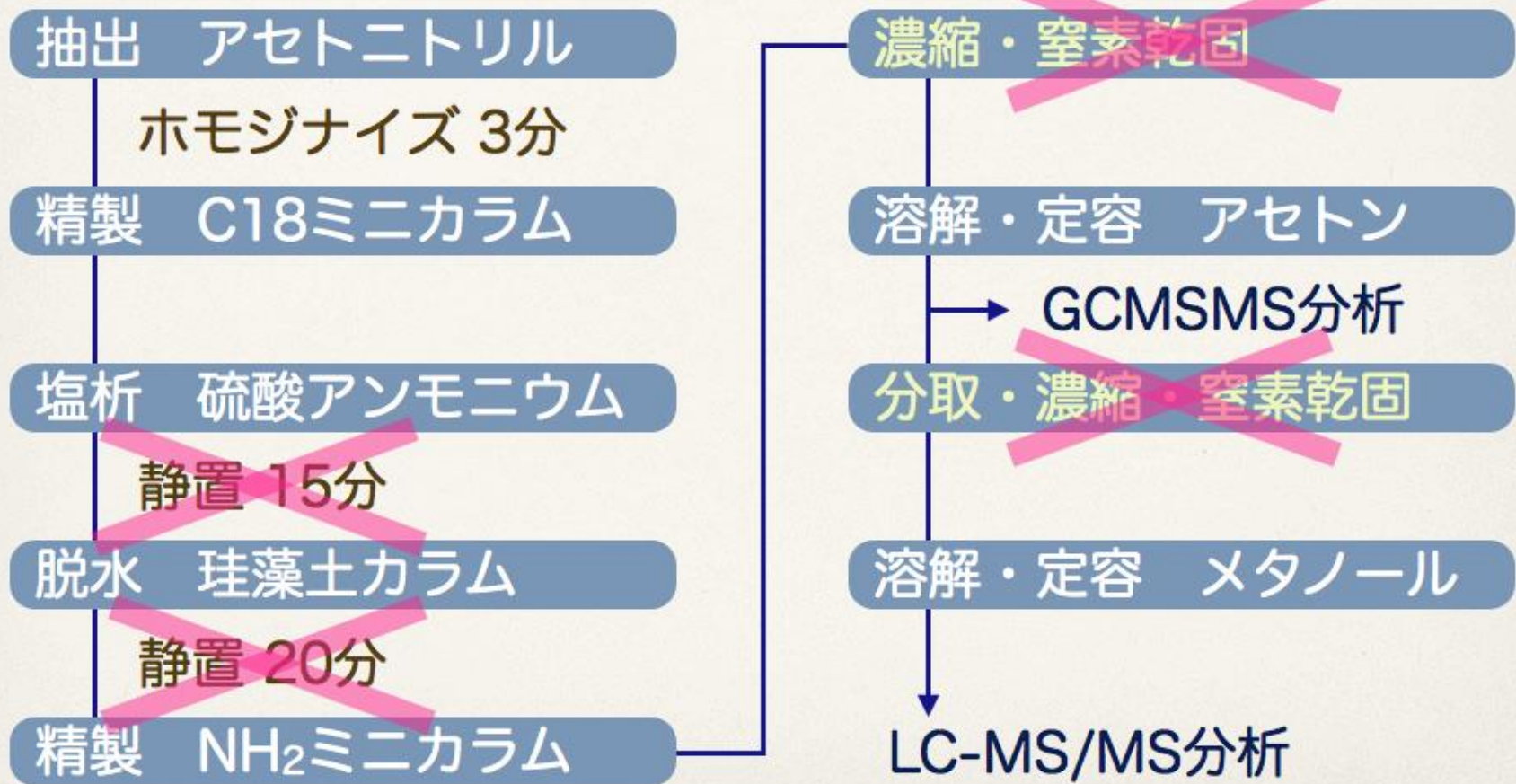
遠心分離

精製

定容

STQ法 = QuEChERS抽出 + ミニカラム精製

ホクレン従来法の流れ



STQ法の流れ

QuEChERSベース

抽出 アセトニトリル

ホモジナイズ 1分

塩析・脱水 NaCl + クエン酸Na + クエン酸水素Na + MgSO₄

攪拌振とう 1分 遠心分離 5分

分取1mL

精製 C18

脱水 硫酸マグネシウム

精製 GCS + PSA

GC-MS/MS分析 GC-A法

分取1mL

精製 C18 + PSA

精製 C18

LC-MS/MS分析 LC法

液々分配・濃縮操作なし

迅速法の導入 (単成分：グリホサート類)

通知法

抽出

抽出 2

ろ過・定容

濃縮・溶解

カラム作製

精製

溶出

濃縮

誘導体化

分配

定容

アイスティサイエンス法

抽出

遠心分離・定容

ミニカラム精製

溶出

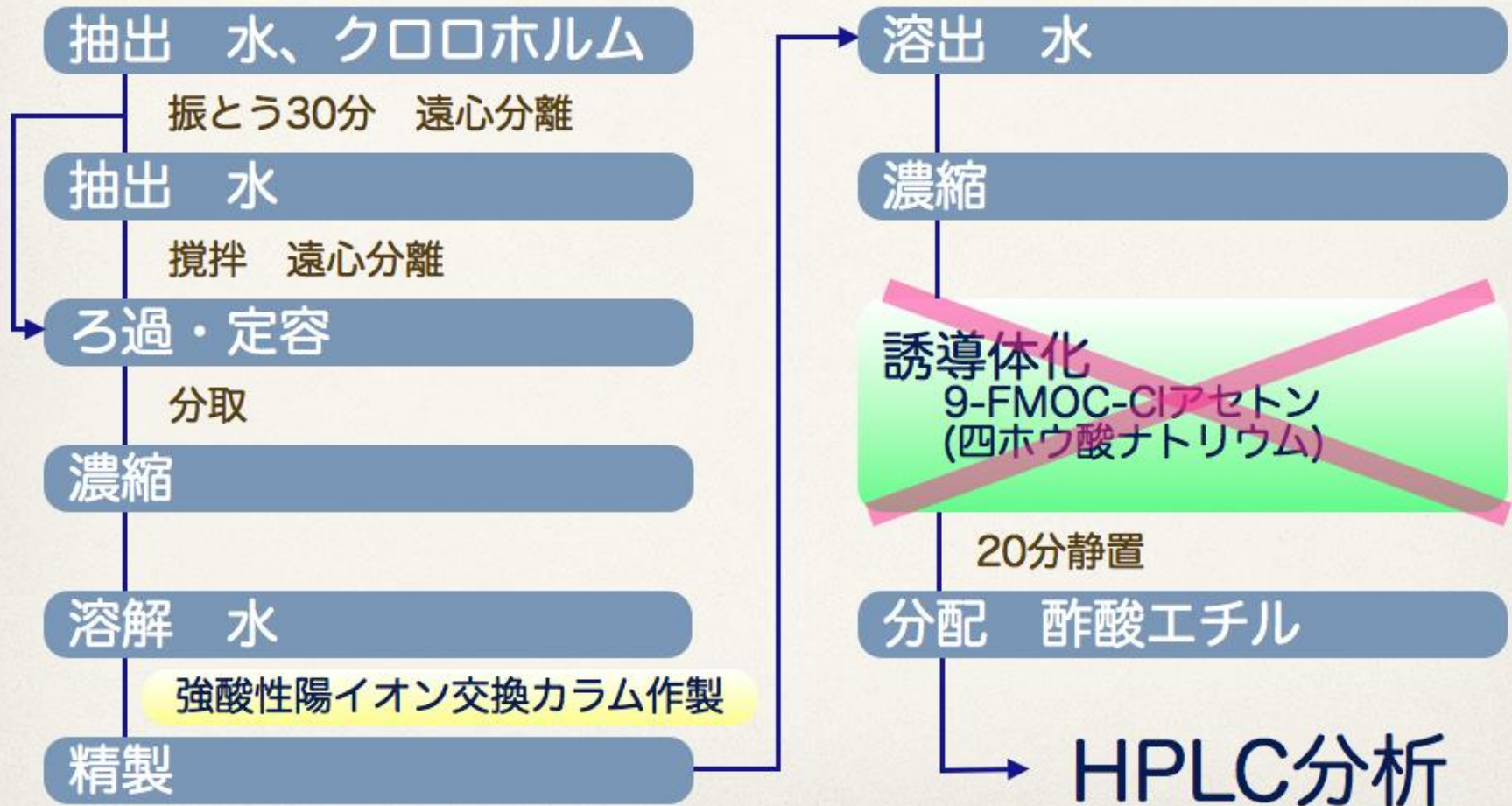
定容

LC-MS/MS分析

HPLC分析

グリホサート類の分析法

誘導体化-HPLC法 (厚生労働省通知法)



グリホサート類の分析法

非誘導体化-LC-MS/MS法(アイスティサイエンス法)

抽出 水、メタノール

振とう10分

遠心分離・定容


分取

精製 HLB + SCX + PSA

溶出 NH₃水

定容 水

→ LC-MS/MS分析



グリホサート類の測定条件

当課における測定法

LC：島津 Nexera

カラム：東ソー TSKgel SuperIC-AP

カラム温度：40°C

移動相： A…50mmol/Lギ酸アンモニウム水溶液 B…超純水

流量：0.2mL

注入量：50μL

グラジエント条件：B%(min)=95(0)→60(5)→60(28)→95(29)→95(35)

MS：AB SCIEX Triple Quad™ 5500

測定：30min, MRM 14ch Negative mode

Q1/Q3イオン：グリホサート (167.8/62.8)

グルホシネート (180.0/85.0)

3-MPPA (151.0/63.0)

分析法を検証する

★ 分析法の妥当性評価

厚生労働省のガイドラインに従う

選択性、真度、精度、併行・室内精度、定量限界

★ 多成分一斉分析法の添加回収試験

毎年、全作物種に対して2濃度で実施

(100ppb n=2、10ppb n=1)

➡ 成分毎の報告可否を決定する



正しい定量値を得る

★ マトリックス効果とは

農薬標準液の測定

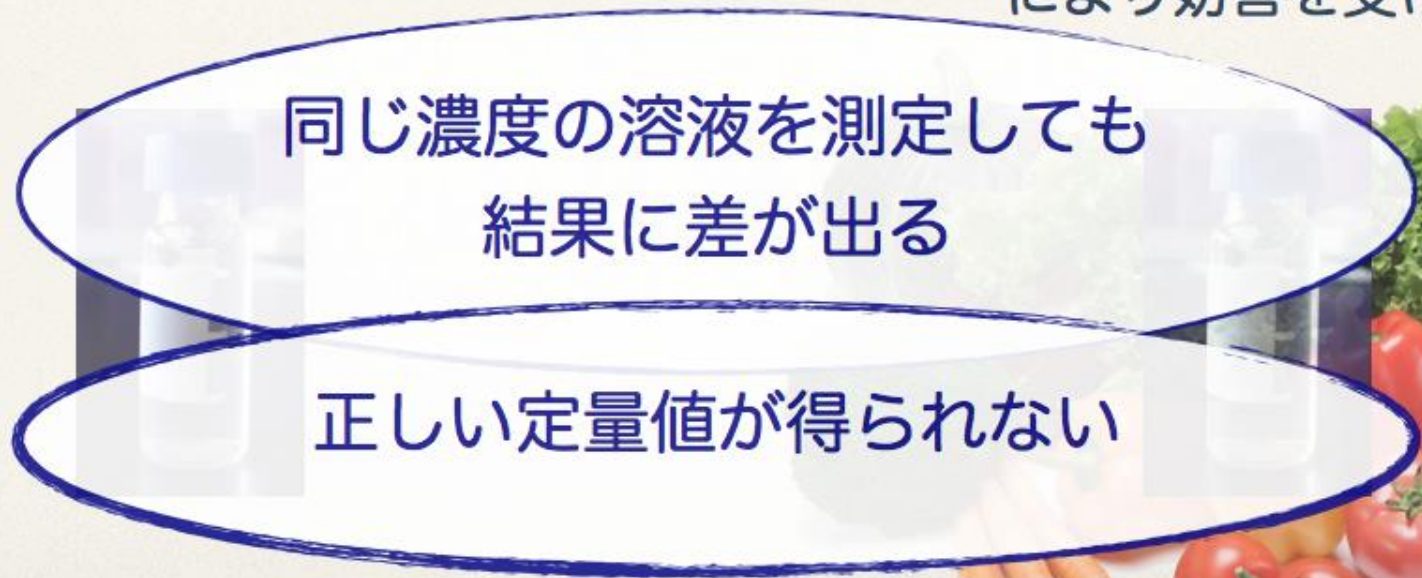
農薬＋溶媒のみ

試料抽出液の測定

夾雑物（色素・脂肪など）
により妨害を受ける

同じ濃度の溶液を測定しても
結果に差が出る

正しい定量値が得られない



マトリックス効果の低減策

1. 精製作業により夾雑物を除去する

2. 疑似マトリックスを加える

PEG300

L-グルコン酸 γ -ラクトン、D-ソルビトール など

3. 試験液を希釈する

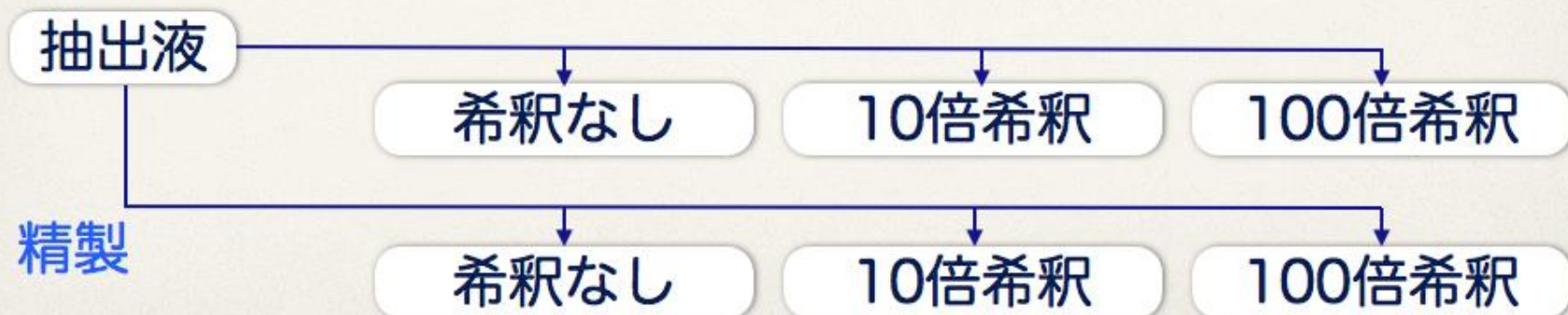
他 サロゲートの利用、注入法の工夫

マトリックス検量線の作成（標準添加法）

希釈効果の確認試験

試料…米、ほうれん草、りんご、ばれいしょ、キャベツ

- ・各試料からアセトニトリル抽出
- ・抽出液に対し、精製あるいは超純水による希釈操作
- ・各溶液に最終濃度が1ppbになるよう、
農薬の混合標準液を添加（3反復）



希釈効果の確認試験

抽出 アセトニトリル

試料10g、AcCN10mL

ホモジナイズ 1分

塩析・脱水 NaCl + クエン酸Na + クエン酸水素Na + MgSO₄

攪拌振とう 1分 遠心分離 5分

AcCN層分取 1mL

精製 C18 + PSA

精製 C18

溶出後、4mLに定容

LCMSMS分析

試料液1mL(試料1g相当)

⇒ 最終4mL(試料0.25g相当)

標準液添加によりさらに希釈

$$4 \times 1.25 = 5$$

精製と添加により5倍希釈

LCとMSの条件

LC：島津 Nexera

カラム：ジューエルサイエンス Inert Sustain^R C18 HP3 μm 2.1 \times 100mm

カラム温度：40 $^{\circ}\text{C}$

移動相： A…5mmol/L酢酸アンモニウム水溶液

B…5mmol/L酢酸アンモニウムメタノール溶液

流量：0.3mL

注入量：10 μL

グラジエント条件

B%(min)=5(0) \rightarrow 5(1) \rightarrow 45(3) \rightarrow 60(6) \rightarrow 80(12) \rightarrow 100(14) \rightarrow
100(16) \rightarrow 5(16) \rightarrow 5(18)

MS：AB SCIEX Triple QuadTM 5500

測定：16min, Scheduled MRMTM 248ch P/N Switching mode
(Positive 222ch, Negative 26ch)



精製による抽出液の違い

米

ほうれん草

りんご

ばれいしょ

キャベツ



無

有

無

有

無

有

無

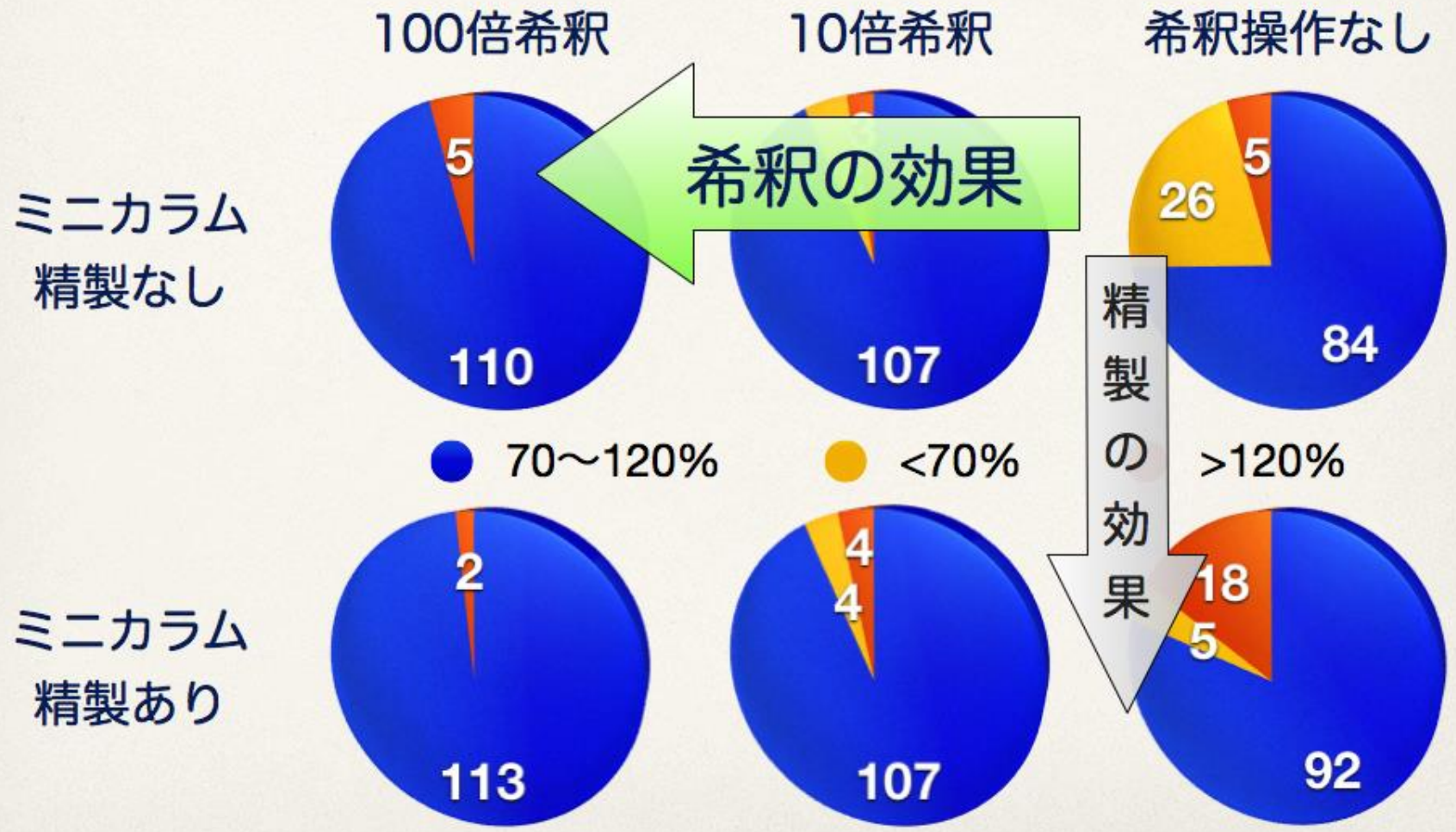
有

無

有



各回収率帯の項目数 玄米



機器類の導入

★ 便利なアイテムの紹介



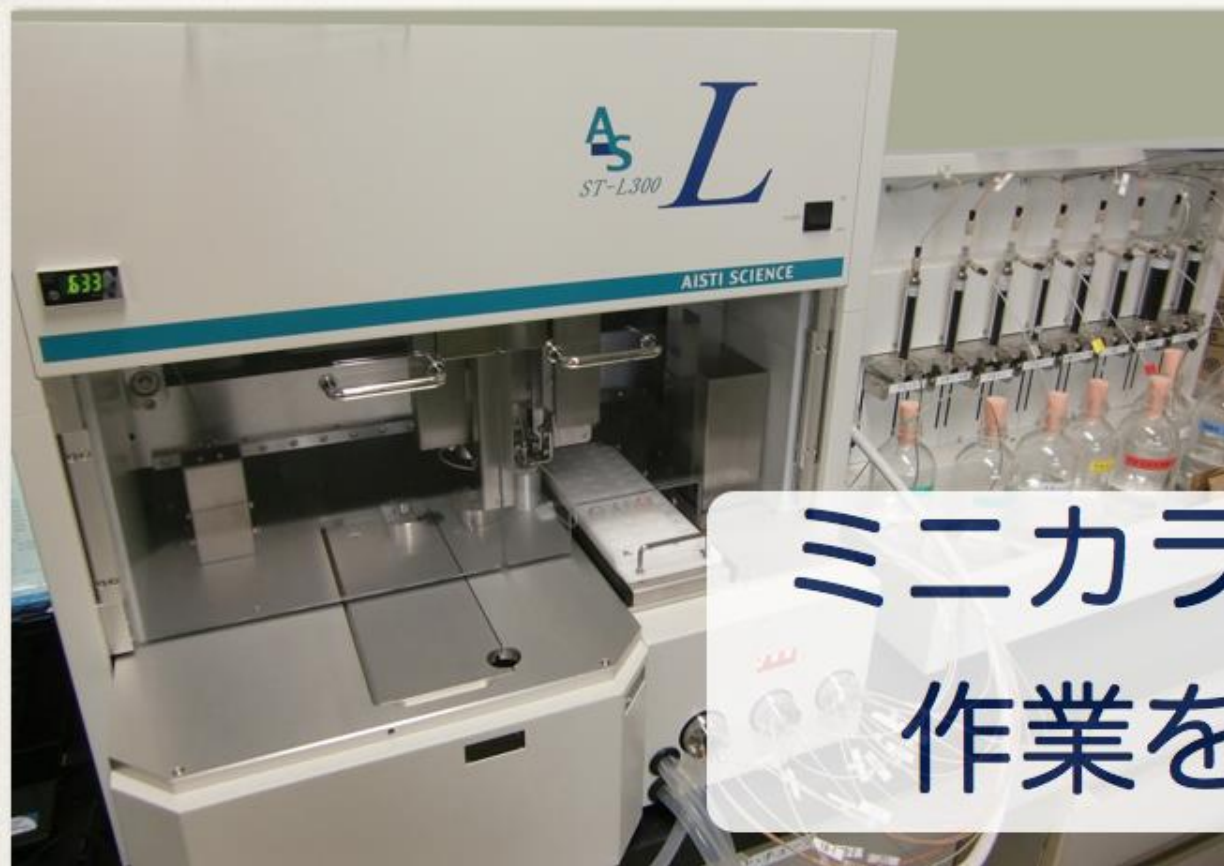
塩類計量スプーン
(アイスティサイエンス社)

振とう機
YS-8D(株式会社ヤヨイ)



機器類の導入

★ 自動前処理装置 ST-L300(アイスティサイエンス社)



処理時間

GC-MS/MS測定用

18分/1検体

LC-MS/MS測定用

10分/1検体

ミニカラム精製の
作業を自動化

機器類の導入

★ 機種選定の流れ

時間をかけて
情報収集を徹底！


- ☑ 導入目的などの整理
- ☑ 営業担当へのアプローチ
- ☑ 情報収集
- ☑ デモ分析の依頼
- ☑ 選定理由書の作成

機器類の導入

★ 機種選定のポイント

1. 目的と予算
2. ソフト・ハードの性能と仕様
3. 実績・**口コミ**
4. **アフターサービス**





機器類の導入

★ メーカーとのつきあい

情報交換

課題の相談

インハウスセミナーの依頼

メーカー = 貴重な情報収集先

標準品の管理

新旧の比較が必要

★ 多成分分析用標準液の調製

農薬標準品

消費期限を確認

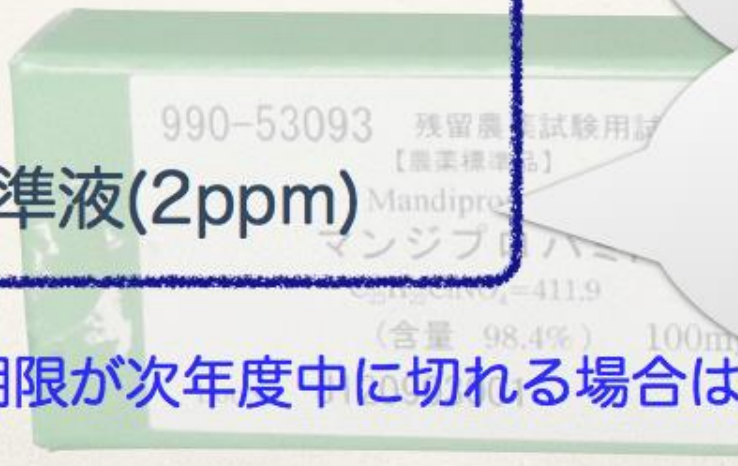
個別標準液 (500ppm)

2年毎に更新

混合標準液(2ppm)

毎年更新

標準品の期限が次年度中に切れる場合は標準液も更新



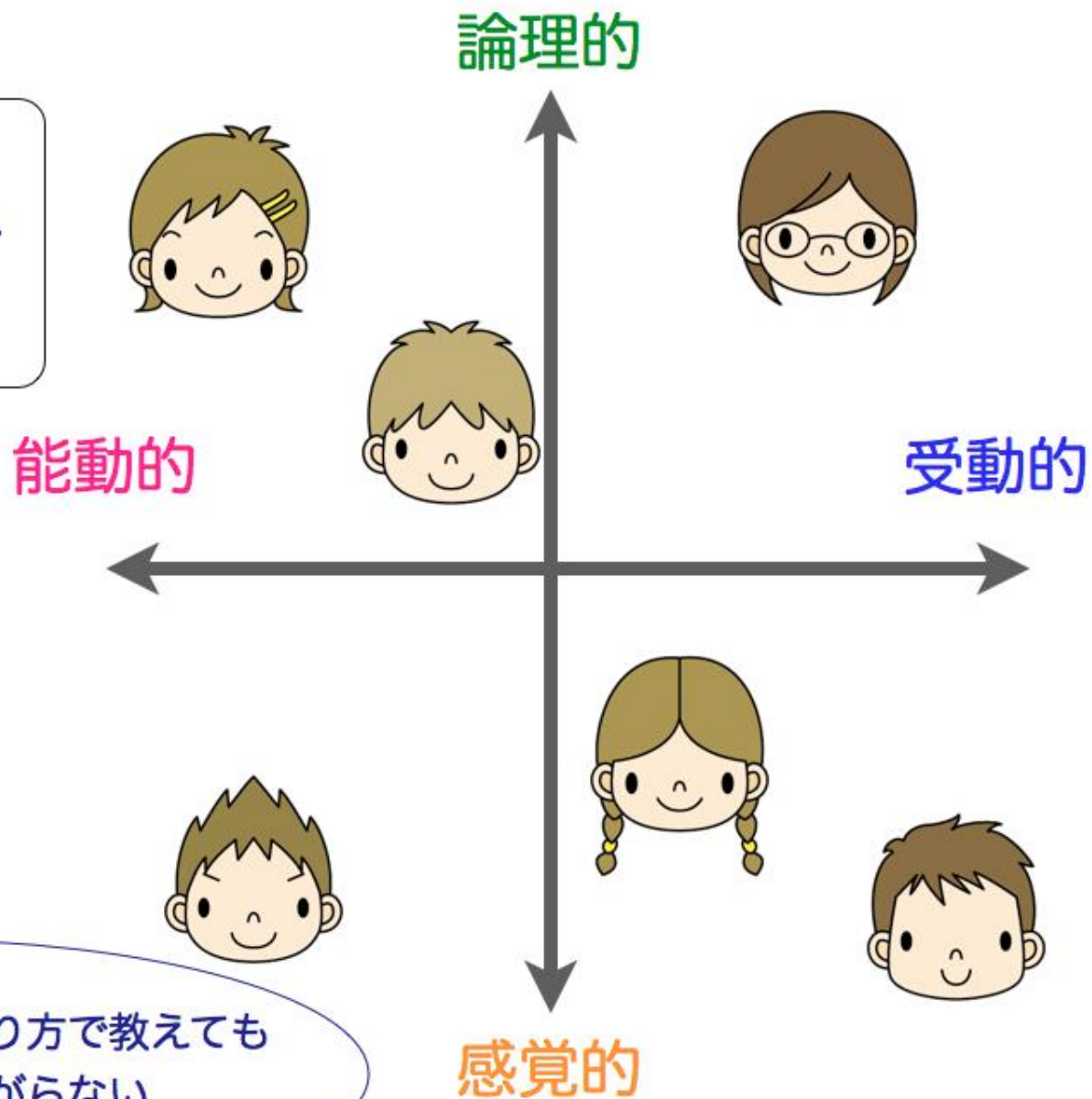
人材育成

- ★ マニュアルの作成
分析技術の平準化
指導要領も作成する


- ★ 教育研修の実施
セミナー・学会・技能研修

→ (一財)残留農薬研究所
北海道立衛生研究所 など

教え方、学習の仕方、
知識・経験は人それぞれ…
個人の状態を考慮する!



同じマニュアルを同じやり方で教えても
真の平準化には繋がらない



外部技能試験

★ 外部機関の**技能試験**への参加

(一財)日本食品分析センター

(一財)食品薬品安全センター-秦野研究所

(独)産業技術総合研究所

英国食料環境研究庁

★ **クロスチェック**の実施

一部検出サンプルについて他検査機関に分析を依頼

道内（十勝・北見）のJAグループ自主検査機関

(一財)日本冷凍食品検査協会

(一財)日本食品分析センター



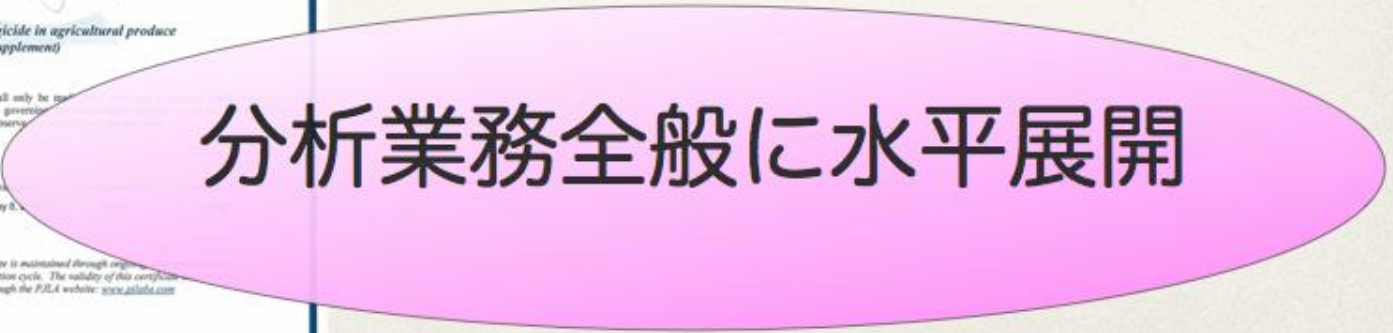
ISO/IEC 17025認定

認定範囲：単成分分析（マンゼブ）



不確かさ・技能試験・教育訓練

記録・PDCA・顧客満足度



分析業務全般に水平展開



まとめ

□ 分析法の改善


コストダウン、迅速性と信頼性のバランス

□ 機器類と標準品の整備

情報収集を徹底する

□ 人材育成に力を入れる

分析するのは人間…育成には時間と金がかかる



おわりに

● ホクレンの紹介

安全・安心な食品の生産および流通に寄与するため、
迅速かつ信頼性の高い残留農薬検査を実施している


● より良い分析のために

依頼者・目的と予算への高い意識を持ちつつ、
ヒト・ソフト・ハードが三位一体となった分析を

ご清聴に感謝いたします

ホクレン農業総合研究所
食品検査分析センター
農薬検査分析課 石渡 智

isiwata-satosi@hokuren.jp



参考文献

- ・ LC-MSを用いたグリホサートの作物残留分析法（加藤ら, 2006）第29回農薬残留分析研究会
- ・ LC-MS/MSを用いた加工食品中のグリホシネート及び代謝物の同時分析（畠山ら, 2009）第32回農薬残留分析研究会
- ・ 残留農薬モニタリング検査の取組みと高感度LC-MS/MSの活用法紹介（石渡, 2012）食品・環境LC/MS/MSユーザーセミナー2012
- ・ グリホサートおよびグリホシネートの分析の自動化の検討（小西ら, 2013）第36回農薬残留分析研究会
- ・ 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて(食安発第115001号, 2007)
- ・ 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について(食安発1224第1号, 2010)
- ・ 農林水産統計 平成24年農業産出額及び生産農業所得（都道府県別）（農林水産省大臣官房統計部, 2013）
- ・ 新・OJTの進め方（八尾芳樹 学校法人産業能率大学）
- ・ <http://quechers.cvua-stuttgart.de>
- ・ <http://www.aisti.co.jp>
- ・ <http://www.hokuren.or.jp>
- ・ <http://www.mhlw.go.jp> ・ <http://www.maff.go.jp>