

## GCIRMS及びLCIRMSを利用した農薬類の安定同位体比の 高精度分析方法の確立に関する研究

研究代表者 川島 洋人 公立大学法人秋田県立大学

研究要旨：近年，食品流通が活発になり，食品流通過程での食の安全確保は極めて重要な課題である。特に輸入食品では，平成 24 年度は届出件数が約 220 万件となり，ここ 10 年で届出件数が 50 万件も急増している。さらに，農薬管理のために 2006 年度からポジティブリスト制度により，違反件数は制度前に比べて増加している。近年，元素分析計，ガスクロマトグラフィー，液体クロマトグラフと安定同位体比質量分析計（それぞれ，EA/IRMS，GC/IRMS，LC/IRMS）の融合・実用化が行われ，応用研究が世界中で活発に行われている。しかし，農薬類を対象とした鑑識学的な応用事例はほとんど行われていないのが現状である。LC/IRMS は，2004 年に Krummen らによって開発され，液体中のアミノ酸，糖などの生体成分中の炭素安定同位体比を測定することが可能になってきている。本年度は，TCEA/IRMS を用いた農薬中の水素安定同位体比（ $\delta D$ ）の測定及び，LC/IRMS を用いた農薬中の（ $\delta^{13}C$ ）の測定を行った。農薬の異同識別を通して，農薬のトレーサビリティを迅速かつ高精度に確保することは，国民の食の安全を保障するうえでは必須である。

TCEA/IRMS を用いて 11 種類の農薬の  $\delta D$  の高精度・高確度分析が可能になった。ただし，メモリー効果があるため，安定した分析のためには，測定は 5 回行うが，最初の 2 回はデータ棄却する必要があることがわかった。また，熱分解炉内部のグラッシーカーボンには，サンプル量で 20mg 程度で  $\delta D$  は不安定になるため，頻繁に新たなグラッシーカーボンに交換する必要があることがわかった。LC/IRMS を用いて 5 種の農薬類の  $\delta^{13}C$  の高精度分析が可能になった。LC/IRMS と EA/IRMS を比較したところ，ほぼ同じ結果であったものの，一部の農薬は 1～3‰ 程度，LC/IRMS の方が軽い値であることがわかった。原因はいくつか検討したものの不明であった。また，測定を繰り返すことで，ピークに大きなノイズが生じた。試行錯誤した結果，空冷式の冷却から，水冷式に変更し，数°C 付近まで下げることで，このような大きなノイズ発生を抑えることが出来た。

これらの上記の技術を用いることで，今後は，犯罪などで使われる農薬混入事件等の解決を進めていきたい。