

食品中の残留農薬及び残留動物用医薬品の一斉試験法

愛媛事業所 浜田 剛 / 大阪事業所 和田 しのぶ

1 はじめに

近年、BSE、鶏インフルエンザ等の食品に関する諸問題が起こっている。農薬及び動物用医薬品の問題では、残留基準値を超える農産物及び畜産物等の輸入、無登録農薬の使用などがあげられる。これらの諸問題により、食品の安全に対する消費者の関心は年々増加してきている。

市場で流通している食品中の残留農薬及び残留動物用医薬品については、食品衛生法により食品及び成分との組み合わせ毎に残留基準値を設定し、その残留量を規制している。2006年5月末以前の制度はネガティブリスト制度であり、国内で使用が禁止されている農薬や動物用医薬品等が輸入食品から検出されても規制することができなかった。そこで2003年の食品衛生法改正に伴い、ポジティブリスト制度が2006年5月末に導入されることとなった。その制度内で約800成分の食品規格としての残留基準値（従来の残留基準値＋暫定基準値）を定め、人の健康を損なうおそれのない量として一律

基準を定めることにより残留基準値を定めていない農薬や動物用医薬品が残留していた場合も規制されることとなった。

このポジティブリスト制度は残留基準値を持つ約800成分もの農薬、一律基準値を適用する農薬等（農薬、動物薬、飼料添加物等）と莫大な種類の食品の組み合わせについて残留基準値を制定し規制する制度であり、それを短時間で施行したため様々な問題を抱えている。その問題とは、「残留基準値が全ての食品と農薬等の組み合わせで定められている訳ではないため、ある作物では残留基準値1.0ppmであるのに対し、似たような作物であっても残留基準値が定められていないため一律基準値0.01ppmが適応されてしまう」、「規定されている農薬散布をある作物に実施したところ、周りの畑にある別の作物に掛かる。その作物はその農薬について残留基準値が定められていないため一律基準値0.01ppmが適応されてしまう」、「規制されている農薬等について、分析法がすべて公示されてい

ない」等ある。

従来の食品中の残留農薬及び動物用医薬品の分析は個別分析法が主である。今回の法改正により、規制対象となる農薬及び動物用医薬品数が大幅に増加したため従来から行われてきた個別分析法では、多大な分析時間及び費用が必要となり、対応が困難となった。そこで当社では、数多くの残留農薬及び動物用医薬品等を一度に分析可能な一斉試験法の開発への取り組みを開始した。

輸入食品の検査を実施している公的機関である検疫所に於いても、残留農薬等の検査項目数を年々増加させており、残留農薬についての検査数は、2003年度で63成分であったのが2006年度には447成分となっている。その成分の大半が一斉試験法で測定されており、一斉試験法は残留農薬等の分析において有効な手法であると認識されていると言える。

現在市場にある農薬、動物用医薬品の特性は極性から無極性、酸で分解しやすい等多種多様にわたっており、一

農薬残留基準（暫定基準値を含む）

| | 作物名 | 農薬A | 農薬B | 農薬C | 農薬D |
|-------|------|--------|------|--------|------|
| 残留基準値 | 米 | 0.5ppm | 5ppm | 0.2ppm | 一律基準 |
| | 小麦 | 1.0ppm | 2ppm | 一律基準 | 一律基準 |
| | 大豆 | 1.0ppm | 5ppm | 2ppm | 一律基準 |
| | はくさい | 0.5ppm | 2ppm | 一律基準 | 一律基準 |
| | なす | 0.5ppm | 一律基準 | 一律基準 | 一律基準 |
| | りんご | 0.5ppm | 2ppm | 0.5ppm | 一律基準 |
| | ぶどう | 一律基準 | 1ppm | 一律基準 | 一律基準 |

図1 基準値と農作物の関係

| 年度 | 項目 | SCAS測定成分数 | |
|-----|--------------------------|---|-------|
| '02 | 中国産冷凍ほうれんそう問題 無登録農薬問題 | モニタリング検査の強化 輸入自粛（クロルピリホス検出） 農薬等の残留規制の強化 | — |
| | 検疫所モニタリング | 43成分 63成分 | 63成分 |
| '03 | 食品基本法制定 食品衛生法改正 | <主な改正点> 登録検査期間、ポジティブリスト制 | |
| '04 | 検疫所モニタリング | 63成分 75成分 | 80成分 |
| '05 | 検疫所モニタリング | 75成分 200成分 | 205成分 |
| | ポジティブリスト制公布 | 約800成分対象 | |
| '06 | 検疫所モニタリング ポジティブリスト制施行 | 200成分 447成分 | 429成分 |

図2 残留農薬に係わる厚生労働省の動きとSCASの測定成分数の増加

度に測定できる成分は限られてくる。その状況下で“より多くの農薬及び動物用医薬品を”“精度良く”分析できるように多成分一斉試験法の開発を実施し、残留農薬は429成分、残留動物用医薬品は91成分の一斉分析を可能とした。

2 前処理

一斉試験法は厚生労働省通知の一斉試験法を参考に作成している(図3は厚生労働省通知法。詳細は厚生労働省のHPを参照のこと)。

厚生労働省通知

食安発第1129002号

GC/MSによる農薬などの一斉試験法(農産物)

LC/MS若しくはLC/MS/MSによる農薬などの一斉試験法(農産物)

LC/MS若しくはLC/MS/MSによる農薬などの一斉試験法(農産物)

注:「/MS若しくは/MS/MS」を以下「/MS(/MS)」と表記する。

前処理は(図4参照),まず試料をフードカッター,超遠心粉碎機等で均質にした後,試料を量り取り,アセトニトリルを加えて振とう抽出する。その後濾過をし,及びは塩化ナトリウム及び中性のリン酸buffer,は塩酸



図4 前処理操作

酸性にした分液ロートに濾液を入れ振とうする。静置後,アセトニトリル層を分取し,穀類など脂溶性物質が多い試料はC18カラムで精製する。さらに,及びはグラファイトカーボン/ NH_2 の2層カラム,はシリカゲルカラムで精製する。精製液を濃縮して得られた残渣に,はアセトン/ヘキサン溶液,及びはメタノールを加えて溶解させ,それぞれGC/MS及びLC/MS(/MS)にて測定する。

厚生労働省通知法は食品中でも比較的夾雑物の少ない一次農産物を分析対象として作成されている。それに対し当社に依頼の多い加工食品等は,調味料(唐辛子,胡椒,ソース等)の添加や,調理(乾燥,炒め,揚げ等)により,一次農産物と比較して圧倒的に測定を阻害する夾雑物量が多くなっており,厚生労働省通知法そのままでは適応困難であることが多い。よって,分析対象試料の特性(油,着色,粘性等)にあわせて追加で精製を実施し,可能な限り

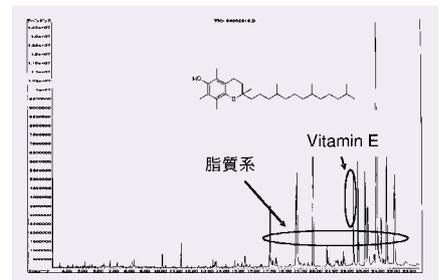


図5 玄米中の夾雑物

夾雑物を除去するよう改良を加えている。(図5.は夾雑物の例)

当社の残留動物用医薬品一斉試験法も分析法の流れは残留農薬一斉試験法と同様であり,試料の均質化,溶媒抽出,カラム精製の後LC/MS/MS測定となっている。

3 測定

「2 前処理」でも触れたが,厚生労働省の一斉試験法はGC/MSとLC/MS(/MS)を用いて測定を行うようになっている。これは前述の通り農薬及び動物用医薬品の特性は多岐にわたっており,1つの分析機器で全ての成分を測定することは困難なためである。よって当社でも「一斉試験法」とは言いながら,測定成分の特性,リテンションタイム及び測定イオンの重なり,一度に測定可能なイオン数の限界等の理由から,GC/MS(/MS)及び



図3 農産物の残留農薬GC/MS及びLC/MS(/MS)一斉試験法

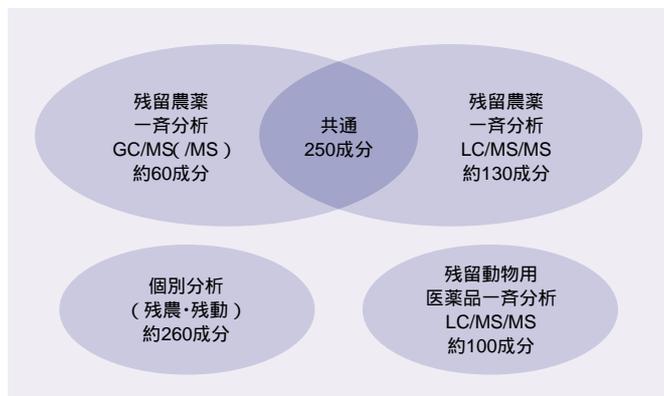


図6 測定成分内訳

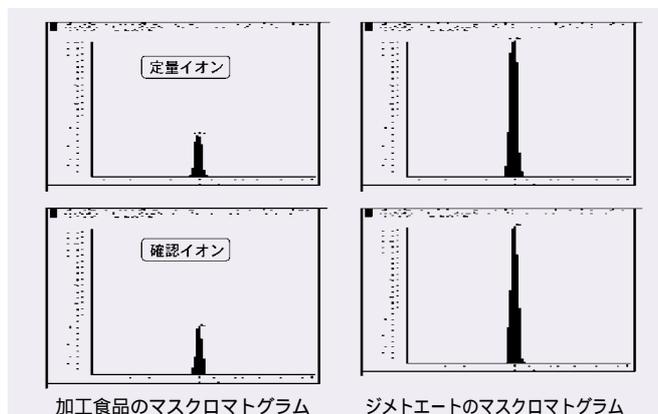


図8 ジメトエートのマスクロマトグラム

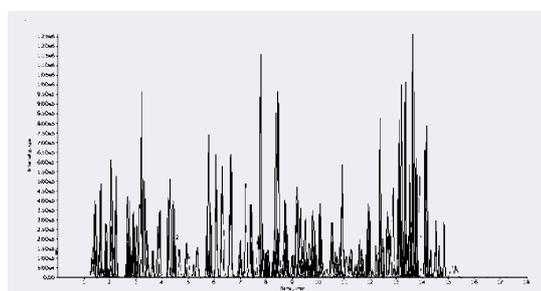


図7 LC/MS/MSのトータルイオンクロマトグラム

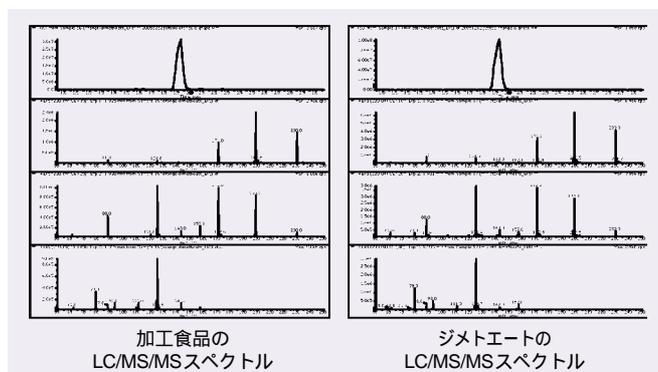


図9 ジメトエートのマススペクトル（確認試験）

LC/MS/MSを使用し、1回の測定で50～200成分程度の測定を数回実施して、合計429成分の農薬を、動物用医薬品は91成分を測定している。(図6参照)

測定成分と測定機器の組み合わせは、それぞれ成分の特性に合わせて極性、分子量、沸点等の情報から装置測定を選択し、さらに標準液を作成し実際にそれぞれの装置で測定し、測定可能か、感度等に問題ないかを確認した上で測定装置を決定する。装置と測定成分の組み合わせは絶対的なものではなく、夾雑ピークとの兼ね合いでGC/MS(/MS)で測定していた成分をLC/MS/MSに変更する、またその逆にLC/MS/MS測定成分をGC/MS(/MS)にする事がある。場合によっては両機種での測定を常に行うことにより、精度を現状以上に保ちながら少しでも合理化できるように取り組んでいる。

実際にピークが検出されたときの

対応は、まず定量イオンと確認イオンの比を確認した後マススペクトルを確認し、そこで判断がつかなければ測定機器を変更して測定する。また、農薬等によってはGC-FPD, NPD, ECDで測定して、それらの結果を集めて判断する等の確認試験を実施している。

以下実際の(1)農薬の検出例、また(2)逆にピークが検出されたが確認の結果農薬ではなかった例を上げる。

(1) 農薬検出例

ある加工食品を分析したところ(図7), LC/MS/MSの測定結果から図8のピークが検出された。その定量イオン/確認イオンの比率からもジメトエートと推測されたため、確認試験となった。再度LC/MS/MSにて測定し、マススペクトルを確認したところ図9となり、試料の測定で得られたマス

ペクトルはジメトエート標準のマスクロマトグラムと非常に良く一致したため、このピークはジメトエートであると確認した。

(2) ピークが検出されたが確認試験の結果、農薬ではなかった例

白米の前処理液をGC/MSにて測定したところ(図10), 図11のイオンクロマトグラム及びマススペクトルが得られた。リテンションタイム及び定量イオン/確認イオン両方ピークが確

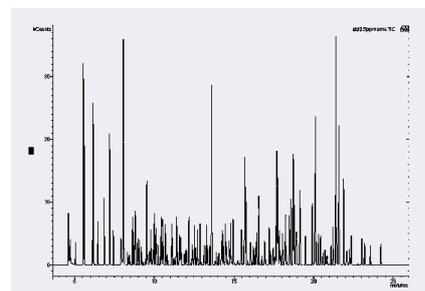


図10 GC/MS/MSのトータルイオンクロマトグラム

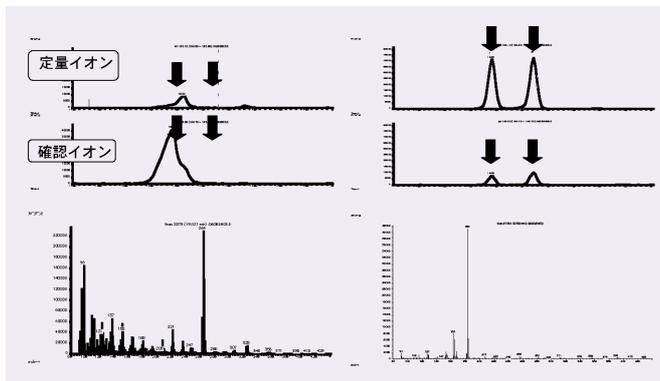


図11 GC/MS測定結果(左:白米,右:ペルメトリン)

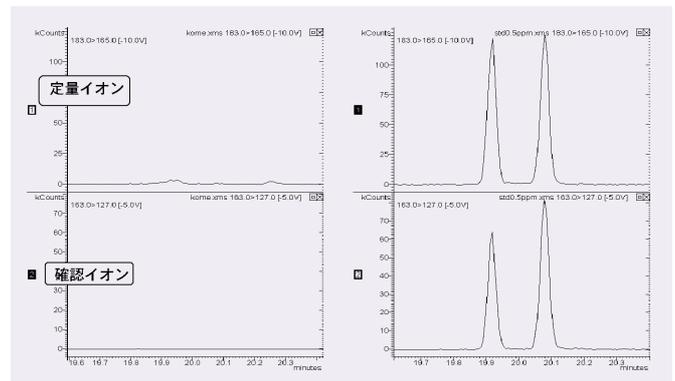


図12 GC/MS/MS測定結果(左:白米,右:ペルメトリン)

認められたことからペルメトリンが検出された可能性があると判断し、確認試験を実施した。定量イオン/確認イオンの比率及びマススペクトルはペルメトリンと異なっていたが、GC/MSの測定結果ではペルメトリンが定量下限値以下であるかどうかは判断出来なかったため、GC/MS/MSにて測定したところ、図12のマスキンググラムが得られた。白米の測定結果にはピークが検出されておらず、ペルメトリンは「N.D.(定量下限値以下)」であった。

4 解析および報告

当社で測定している農薬は429成分もあり、報告書の妥当性評価時に数値の見落とし、転記ミス等が起こり易い。そこで、GC/MS(/MS)及びLC/MS/MS測定の生データを入力すると計算から報告書作成までを自動で実施するシステムを構築している。

報告書に重要なことは、検出された農薬及び動物用医薬品が妥当であるかの確認である。農薬はある程度作物等に留まって効力を発揮する物であるため、検出される事例は多々あり、残留基準値を超えない限りは食品として特に問題ないと思われるが、作物中への浸透性の無い農薬がジャガイモから検出される、主に葉物野菜に使用される

農薬が高所に実のなる果実から検出されるなど、なぜ検出されたのか、数値は本当に正しいのか等の問題になることがあるからである。

また、農薬が検出されると残留基準値との比較が行われ、残留基準値を超えて検出された食品については廃棄等の処分や、輸入物であれば積み戻し等の処分が行われる。残留基準値を超えていなくても食品としては不適切であると判断されて処分となることもあり、数値の報告については非常に慎重を要する。

よって、問い合わせ及び分析のご依頼時に、分析の目的、農薬等の使用履歴(何の農薬を何時、どのくらい散布したのか)等、その依頼の背景を可能な限りお客様から情報を頂き、その情報から分析の妥当性を確認する作業も行っている。

5 おわりに

現在の農業、畜産・水産業において、農薬及び動物用医薬品の使用は、安定的に生産するために必要不可欠な事となっており、そのことは今後も続いていくと思われる。農薬等はその毒性を厳密に評価され、その結果を基に生涯とり続けても人体に影響が出ないであろう量(ADI)をもとに残留基準値

として設定されているため、生産者が使用を誤る事がなければ(=農薬使用基準を遵守していれば)特に問題ないと思われる。

しかし、実際には、輸入食品については検疫所の検査で検出され、食品の全量廃棄若しくは積み戻しがされる。また、国内農産物では、農薬等の誤使用問題、農薬等の使用履歴不明な食品が流通するなど、消費者の安全が完全に確保されているとは言い難い状況である。

そういった状況の中で日々研鑽しながら技術力を高め、食品中の残留農薬及び残留動物用医薬品の一斉分析を用いて食品を検査することによって、消費者に安全性の高い食品が供給されるよう社会に貢献する。



浜田 剛
(はまだ つよし)
愛媛事業所



和田 のぶ
(わだ のぶ)
大阪事業所