

短報

健康危機管理に係る食品中に含まれる 農薬の迅速試験法の検討

福光徹, 小菅教仁*, 脇ますみ, 林孝子, 岸弘子**

Examination of a fast method for detection of pesticides in foods related to health crisis management

Toru FUKUMITSU, Norihito KOSUGE,
Masumi WAKI, Takako HAYASHI
and Hiroko KISHI

緒言

平成19年度に発生した中国製冷凍餃子へのメタミドホス混入事件や平成25年度に発生した冷凍食品へのマラチオン混入事件のように、近年、大規模な農薬混入事件が発生している。当所においても、これらの事件に伴う農薬検査のほか、県民からの苦情等に関連する食品中の農薬検査を実施し、食の安全性確保に努めている。また、当所管内において、野鳥等動物のへい死事例が発生した際には、必要に応じて農薬検査を実施し、原因究明及び健康被害発生防止に努めている。しかしながら、当所において緊急時に食品及びへい死動物等の農薬検査を実施する際には、事例ごとに検査法を検討して対応してきたため、多様な検査対象品に対する一定の効率的な前処理方法や質量分析装置による定量及び定性分析法が定まっていない。そこで、平成25年3月26日付け事務連絡¹⁾（以下、事務連絡）を参考とし、多様な検査対象品に迅速かつ簡便に対応できる農薬試験法を検討し、事務連絡に従って性能評価を実施したので報告する。

方法

1. 試料

加工食品として冷凍えびドリア、冷凍餃子、冷凍あじ竜田揚げ、白菜キムチ及びレトルトカレーを用いた。ま

た、野鳥のへい死事例を想定した試料として未加工の鶏砂肝を用いた。

2. 試薬

分析対象農薬は、過去の検出事例及び急性毒性の強さを考慮し、有機リン系農薬68種類とした（表1）。これらの標準物質又は標準液は、和光純薬工業㈱、Dr.Ehrensstorfer社又はSigma-Aldrich社製の残留農薬試験用又はその同等品を用いた。ただし、ホスチアゼート及びホスファミドン標準物質は異性体混合物、エトリムホス標準液は10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ シクロヘキサン溶液、クロルフェンビンホス(E) (α -CVP) 標準液は100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ シクロヘキサン溶液を用いた。エトリムホス及びクロルフェンビンホス(E)を除く標準物質は、それぞれアセトン又はアセトニトリルに溶かして1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 溶液とした。68種類の各液を混合し、アセトンを用いて1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の混合標準溶液を調製した。

アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル、メタノール及び*n*-ヘキサンは和光純薬工業㈱製残留農薬・PCB試験用（濃縮300）、無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業㈱製残留農薬・PCB試験用を用いた。水は、メルク㈱製Milli-Q Integral 5で精製した超純水を用いた。

吸引ろ過の際のろ過助剤は和光純薬工業㈱製セライトNo.545を、ろ紙はADVANTEC製No.5A (ϕ 55 mm)を用いた。

分散固相は、ジーエルサイエンス㈱製InertSep C18, InertSep NH2及びInertSep PSAを用いた。

3. 装置及び測定条件

3. 1 装置

ガスクロマトグラフ (GC) : Agilent Technologies社製7890A, 質量分析装置 (MS) : 同社製5975C。

3. 2 測定条件

分析カラム : Agilent Technologies社製DB-5MS-DG (内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25 μm), キャリアガス : ヘリウム (1 mL/分, 定流量モード), 注入法 : パルスドスプリットレス (30 psi, 1分), 注入量 : 2 μL , 注入口温度 : 250°C, カラム昇温条件 : 50°C (1分) —25°C/分—125°C (0分) —10°C/分—300°C (10分), トランスファーライン温度 : 300°C, イオン源温度 : 230°C, イオン化法 : 電子イオン化法 (EI), イオン化エネルギー : 70 eV, 測定モード : 選択イオンモニタリング (SIM)。各分析対象農薬の測定イオンを表1に示した。

4. 試験溶液の調製

均一化した試料10.0 gに酢酸エチル75 mL及び無水硫酸ナトリウム75 gを加え、5分間ホモジナイズした後、ろ紙上にろ過助剤約7 gを積層して吸引ろ過した。

神奈川県衛生研究所 理化学部

〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋1-3-1

* 現 神奈川県鎌倉保健福祉事務所三崎センター

**前 理化学部

表1 分析対象農薬, 測定条件及び性能評価結果

分析対象農薬	保持時間 (分)	測定イオン		冷凍えびドリア			冷凍餃子			冷凍あじ竜田揚げ		
		定量	確認	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)	判定	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)	判定	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)	判定
メタミドホス	7.0	141	94	141.3	5.0	○	147.5	17.5	○	187.3	15.7	○
ジクロロホス	7.1	109	185	52.7	6.7	○	60.9	18.2	○	78.1	6.3	○
メビンホス (Z)	9.1	127	192									
メビンホス (E)	9.1	127	192	106.7	3.2	○	123.2	6.6	○	134.5	8.2	○
アセフェート	9.2	136	94	50.4	14.4	○	73.1	6.2	○	116.5	17.5	○
メタクリホス	9.9	240	208	99.7	3.3	○	106.9	11.0	○	116.0	9.3	○
オメトエート	11.1	156	110	131.8	3.4	○	165.0	3.5	○	195.5	5.0	○
エトプロホス	11.5	158	200	100.9	3.1	○	119.9	5.2	○	119.3	10.4	○
サリチオン	11.9	216	183	123.3	3.4	○	121.3	5.0	○	126.9	7.5	○
モノクロトホス	12.0	192	127	152.8	6.9	○	175.4	3.5	○	188.3	4.5	○
カズサホス	12.1	270	159	93.9	2.6	○	108.8	3.7	○	114.8	9.0	○
ホレート	12.2	260	231	55.0	29.3	○	112.6	5.9	○	116.4	10.3	○
ジメトエート	12.5	87	125	164.8	2.8	○	199.5	0.5	○	180.2	3.8	○
テルブホス	13.1	231	153	51.2	29.4	○	105.5	4.5	○	105.3	9.6	○
シアノホス	13.1	243	125	133.1	2.1	○	131.1	3.7	○	142.0	7.3	○
ダイアジノン	13.2	304	179	99.2	3.6	○	110.2	3.4	○	113.9	8.9	○
ホスファミドン (異性体1)	13.2	264	127	130.4	1.6	○	159.2	4.4	○	175.4	10.6	○
イサゾホス	13.4	313	285	109.8	3.8	○	129.2	3.4	○	136.1	9.1	○
ジスルホトン	13.4	274	186	90.1	28.9	○	161.7	6.2	○	144.7	18.4	○
エトリムホス	13.5	292	181	113.3	2.1	○	120.4	3.1	○	128.4	7.8	○
イプロベンホス	13.7	288	204	116.5	4.9	○	129.1	3.7	○	148.9	8.6	○
ホルモチオン	13.8	125	257	45.5	5.1	×	32.2	5.2	×	49.3	4.1	×
ホスファミドン (異性体2)	14.0	264	127	125.4	2.1	○	147.2	3.4	○	167.8	9.6	○
ジクロフェンチオン	14.0	279	223	98.4	2.9	○	108.7	3.2	○	115.3	8.5	○
クロルピリホスメチル	14.2	286	125	127.8	2.9	○	116.4	3.1	○	144.8	6.7	○
パラチオンメチル	14.3	263	109	135.2	2.8	○	156.2	3.5	○	196.0	9.9	○
トルクロホスメチル	14.3	265	125	114.1	2.5	○	121.1	2.8	○	129.8	7.5	○
ビリミホスメチル	14.7	290	305	98.0	2.8	○	125.8	3.0	○	135.5	8.0	○
フェニトロチオン	14.8	277	260	131.3	5.4	○	169.2	3.1	○	207.7	9.6	×
マラチオン	14.9	158	173	134.9	3.8	○	145.4	1.5	○	152.9	7.3	○
クロルピリホス	15.1	314	286	103.1	2.2	○	112.8	2.9	○	119.1	9.1	○
ジメチルビンホス (Z)	15.1	295	204	122.1	5.4	○	138.8	2.8	○	154.6	7.7	○
フェンチオン	15.2	278	169	77.8	17.5	○	135.3	3.1	○	138.4	8.9	○
パラチオン	15.2	291	235	117.7	6.6	○	139.9	3.1	○	162.2	10.2	○
プロモホス	15.5	331	125	122.6	5.7	○	135.2	2.8	○	152.2	7.2	○
ホスチアゼート (異性体1)	15.6	195	283									
ホスチアゼート (異性体2)	15.6	195	283	122.3	4.2	○	154.8	3.4	○	170.5	9.3	○
クロルフェンビンホス (E)	15.7	323	267	108.8	4.4	○	132.4	3.3	○	148.4	9.1	○
イソフェンホス	15.9	213	255	101.4	2.7	○	126.6	2.7	○	138.0	7.6	○
クロルフェンビンホス (Z)	15.9	323	267	107.8	3.4	○	130.4	3.1	○	140.8	8.7	○
メカルバム	16.0	131	159	97.0	2.0	○	114.3	3.8	○	122.5	7.9	○
フェントエート	16.0	274	246	111.2	3.4	○	141.3	2.9	○	156.4	7.1	○
キナルホス	16.1	146	157	106.5	1.2	○	127.2	2.8	○	134.6	7.6	○
プロモホスエチル	16.3	359	303	88.0	2.9	○	105.8	2.7	○	109.8	7.6	○
メチダチオン	16.3	145	85	131.6	8.2	○	159.5	2.2	○	176.6	7.4	○
プロバホス	16.4	304	220	63.2	13.5	○	140.6	3.3	○	131.0	9.4	○
テトラクロルビンホス	16.5	329	109	130.9	11.3	○	151.9	2.6	○	169.4	7.7	○
バミドチオン	16.5	145	87	55.3	17.6	○	237.1	6.8	×	237.6	8.5	×
ブタミホス	16.7	286	200	108.7	11.5	○	149.5	3.2	○	170.5	8.7	○
フェナミホス	16.7	303	154	64.2	14.7	○	170.4	3.7	○	156.1	5.7	○
プロチオホス	16.9	309	267	91.1	4.4	○	110.7	2.5	○	116.3	7.7	○
プロフェノホス	17.0	339	374	109.3	8.6	○	139.0	2.2	○	149.7	7.5	○
トリブホス	17.1	202	314	74.5	6.8	○	98.1	3.5	○	94.7	8.7	○
イソキサチオン	17.4	177	313	132.4	7.2	○	167.8	4.1	○	203.3	6.6	×
フェンスルホチオン	17.7	293	308	122.0	13.7	○	165.1	4.1	○	191.5	11.5	○
エチオン	17.8	231	153	117.5	8.7	○	138.8	3.3	○	149.0	7.5	○
トリアソホス	18.1	161	257	133.5	2.9	○	177.7	6.6	○	166.4	9.3	○
スルプロホス	18.2	322	140	64.0	16.8	○	133.5	3.3	○	119.2	6.6	○
シアノフェンホス	18.4	303	169	117.8	1.1	○	145.5	2.6	○	145.4	7.0	○
エディフェンホス	18.4	310	173	144.8	9.1	○	176.6	3.7	○	194.0	7.0	○
ピリダフェンチオン	19.3	340	199	134.8	10.9	○	163.7	3.0	○	162.3	10.2	○
EPN	19.5	157	169	110.6	7.4	○	136.0	2.3	○	134.1	10.0	○
ホスメット	19.5	160	317	119.9	22.3	○	134.3	2.6	○	166.3	5.9	○
ビペロホス	19.5	320	140	108.8	8.2	○	132.1	3.4	○	139.5	8.0	○
アニロホス	19.8	226	125	179.3	21.9	○	205.0	2.7	×	278.6	6.6	×
ホサロン	20.1	182	367	159.3	9.1	○	176.7	3.6	○	189.5	6.3	○
アジンホスメチル	20.2	132	160	163.9	22.7	○	254.8	2.2	×	352.6	7.3	×
ピラソホス	20.6	373	221	146.8	2.5	○	151.3	3.9	○	161.4	6.3	○
アジンホスエチル	20.8	160	132	142.5	3.8	○	141.6	2.7	○	149.0	8.1	○
ピラクロホス	20.9	360	194	162.5	5.8	○	173.6	3.4	○	186.1	6.6	○
適合項目数					67			64			62	

メビンホス (Z) 及びメビンホス (E), ホスチアゼート (異性体1) 及びホスチアゼート (異性体2) は, それぞれ合算して

性能評価を行った. S/N比は全て目標値を満たした.

□: 選択性が目標値を満たさなかったもの

表1 続き

分析対象農薬	白菜キムチ			レトルトカレー			鶏砂肝		
	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)	判定	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)	判定	回収率 (%)	併行精度 (RSD%)	判定
メタミドホス	171.0	4.6	○	184.9	3.7	○	141.3	4.5	○
ジクロロボス	45.9	14.5	×	62.9	29.4	○	80.6	7.5	○
メビンホス (Z)									
メビンホス (E)	107.2	6.8	○	145.0	2.6	○	128.7	2.6	○
アセフェート	68.2	5.4	○	94.7	2.2	○	89.5	12.3	○
メタクリホス	77.0	13.6	○	120.9	6.6	○	100.8	2.6	○
オメトエート	160.8	3.7	○	185.7	0.4	○	156.2	2.1	○
エトプロホス	107.3	5.7	○	123.3	1.9	○	119.0	1.5	○
サリチオン	102.7	7.3	○	146.5	5.8	○	116.9	5.2	○
モノクロトホス	158.8	1.3	○	198.9	3.2	○	167.5	1.4	○
カズサホス	93.5	4.5	○	113.9	0.7	○	110.7	1.1	○
ホレート	93.4	9.2	○	143.0	1.3	○	119.5	1.2	○
ジメトエート	191.0	3.4	○	197.3	1.0	○	166.4	2.4	○
テルブホス	96.7	4.3	○	155.5	1.9	○	116.7	1.5	○
シアノホス	115.8	4.2	○	140.7	1.8	○	130.8	1.3	○
ダイアジノン	97.7	4.2	○	115.0	2.3	○	103.0	0.4	○
ホスファミドン (異性体1)	147.4	3.7	○	163.4	0.7	○	133.4	2.9	○
イサソホス	114.3	5.0	○	134.7	1.2	○	121.5	0.6	○
ジスルホトン	146.1	7.5	○	351.8	8.4	×	178.1	3.2	○
エトリムホス	106.8	4.1	○	128.0	1.8	○	109.5	1.0	○
イプロベンホス	111.4	2.3	○	148.5	2.8	○	129.6	2.2	○
ホルモチオン	30.0	2.2	×	24.1	11.3	×	56.6	12.5	○
ホスファミドン (異性体2)	135.5	3.3	○	156.6	1.7	○	130.2	1.9	○
ジクロフェンチオン	97.7	5.0	○	116.0	2.0	○	102.5	1.0	○
クロルピリホスメチル	113.8	3.5	○	127.7	1.2	○	111.2	1.6	○
パラチオンメチル	135.7	4.0	○	161.3	1.3	○	124.7	4.6	○
トルクロホスメチル	108.2	4.0	○	121.3	1.6	○	107.9	1.9	○
ピリミホスメチル	108.9	4.2	○	118.0	1.9	○	106.5	1.3	○
フェントロチオン	140.0	3.2	○	173.4	1.6	○	130.8	3.9	○
マラチオン	126.9	2.7	○	151.3	1.4	○	121.0	3.7	○
クロルピリホス	102.8	3.4	○	116.3	1.6	○	103.9	1.5	○
ジメチルビンホス (Z)	119.5	3.1	○	142.8	1.9	○	127.0	2.0	○
フェンチオン	120.7	3.2	○	154.7	2.9	○	137.1	1.8	○
パラチオン	119.7	3.1	○	148.2	1.5	○	129.6	3.9	○
プロモホス	123.4	2.8	○	135.9	1.3	○	112.5	1.5	○
ホスチアゼート (異性体1)									
ホスチアゼート (異性体2)	141.3	3.8	○	170.8	2.3	○	139.3	2.2	○
クロルフェンビンホス (E)	112.8	3.1	○	146.2	2.1	○	129.5	2.0	○
イソフェンホス	110.2	3.0	○	137.3	1.9	○	128.2	3.9	○
クロルフェンビンホス (Z)	109.8	3.1	○	136.2	2.0	○	123.3	2.3	○
メカルバム	96.3	2.8	○	134.8	3.2	○	121.6	7.4	○
フェントエート	125.4	3.2	○	145.4	1.9	○	123.3	1.5	○
キナルホス	110.6	2.6	○	131.0	2.7	○	118.2	3.6	○
プロモホスエチル	95.8	3.0	○	105.2	1.5	○	94.9	2.3	○
メチダチオン	139.3	2.0	○	168.6	2.6	○	133.8	2.1	○
プロバホス	117.3	3.9	○	174.7	2.9	○	151.3	1.9	○
テトラクロルピンホス	124.6	2.2	○	158.9	1.7	○	134.0	2.8	○
バミドチオン	200.6	3.2	×	833.8	10.6	×	201.7	1.0	×
ブタミホス	121.4	2.5	○	159.7	1.8	○	143.6	5.8	○
フェナミホス	138.9	3.0	○	224.9	5.1	×	190.2	2.8	○
プロチオホス	107.9	3.2	○	116.6	2.3	○	109.6	2.9	○
プロフェノホス	117.9	1.9	○	132.5	1.0	○	132.0	2.4	○
トリブホス	84.9	2.8	○	108.1	1.5	○	96.5	4.7	○
イソキサチオン	134.0	4.3	○	161.4	3.2	○	138.0	1.0	○
フェンシルホチオン	135.6	3.4	○	171.7	2.9	○	160.4	8.1	○
エチオン	123.4	1.8	○	149.9	2.0	○	135.1	3.0	○
トリアゾホス	158.9	4.8	○	158.9	5.8	○	136.2	6.1	○
スルプロホス	122.6	3.3	○	155.5	2.9	○	150.2	3.2	○
シアノフェンホス	131.4	1.7	○	151.2	2.1	○	138.9	0.9	○
エディフェンホス	149.3	1.8	○	179.4	1.7	○	143.1	3.2	○
ビリダフェンチオン	169.2	1.4	○	171.2	3.3	○	154.4	1.9	○
EPN	129.1	0.1	○	139.2	1.7	○	136.0	4.5	○
ホスメット	125.0	1.7	○	129.3	6.1	○	144.2	5.9	○
ピペロホス	145.2	1.2	○	142.5	1.9	○	141.6	2.6	○
アニロホス	213.7	1.9	×	227.6	2.1	×	177.4	3.2	○
ホサロン	173.5	2.9	○	176.9	1.8	○	159.2	2.1	○
アジンホスメチル	224.1	0.6	×	329.2	2.8	×	202.5	4.1	×
ピラゾホス	144.0	0.2	○	169.0	2.2	○	153.9	0.7	○
アジンホスエチル	134.4	0.4	○	147.7	2.7	○	136.3	0.9	○
ビラクロホス	164.5	1.3	○	194.7	1.9	○	156.4	2.1	○
適合項目数		63		62			66		

メビンホス (Z) 及びメビンホス (E), ホスチアゼート (異性体1) 及びホスチアゼート (異性体2) は, それぞれ合算して性能評価を行った。S/N比は全て目標値を満たした。 200.6 : 選択性が目標値を満たさなかったもの

酢酸エチル20 mLでろ紙上の残留物を洗う操作を3回繰り返し、これらの洗液を先のろ液に合わせ、40℃以下で穏やかに減圧濃縮後、酢酸エチルで10 mLに定容し、この溶液を0.5 mL採った。これを窒素気流下で乾固させ、*n*-ヘキサン飽和アセトニトリル4 mL、アセトニトリル飽和*n*-ヘキサン2 mL及びPSA（分散固相）0.1 gを加え、10分間振とうした。毎分3,000回転で5分間遠心分離した後、アセトニトリル層2 mLを採り、窒素気流下で乾固させてアセトン及び*n*-ヘキサン（1：1）混液0.5 mLに溶かし、GC-MS用試験溶液とした（図1）。

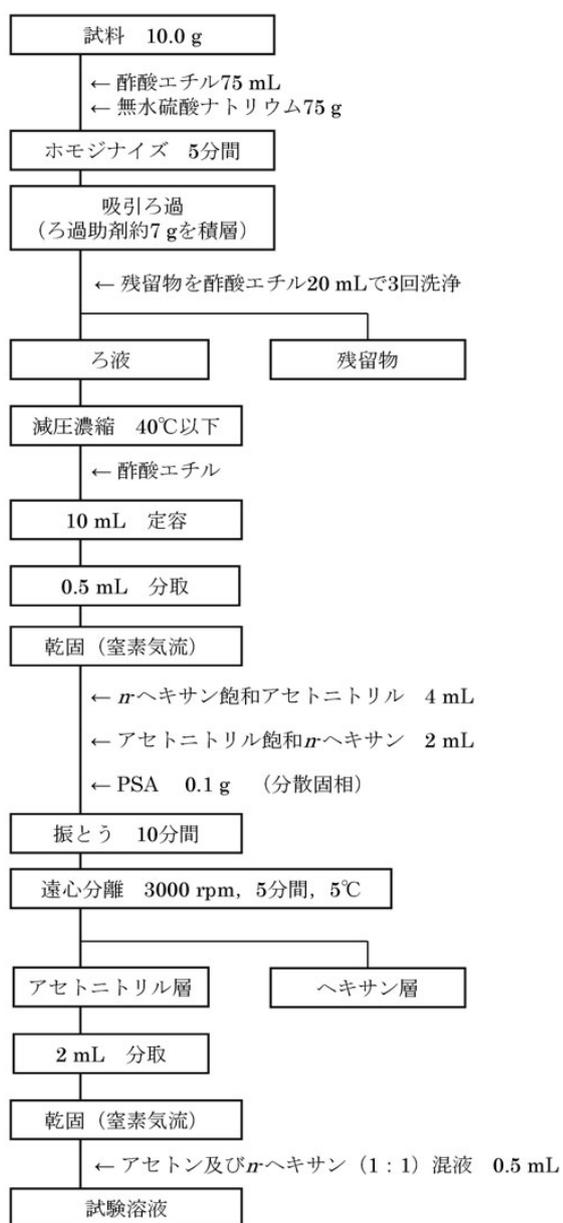


図1 試験溶液の調整方法

5. 検量線

各分析対象農薬の1 $\mu\text{g/mL}$ 混合標準溶液をアセトン及び*n*-ヘキサン（1：1）混液で希釈して0.025, 0.0375, 0.05, 0.075及び0.1 $\mu\text{g/mL}$ 溶液とし、検量線用混合標準溶液を調製した。

6. 性能評価

事務連絡に基づき、各分析対象農薬が0.1 $\mu\text{g/g}$ となるように1 $\mu\text{g/mL}$ 混合標準溶液をブランク試料10.0 gに添加して3併行で添加回収試験を実施し、次に示す4種類の性能パラメータの目標値等への適合を確認した。

6. 1 選択性

ブランク試料のピーク面積が、添加濃度（0.1 $\mu\text{g/g}$ ）に相当する検量線用混合標準溶液（0.05 $\mu\text{g/mL}$ ）のピーク面積の1/3未満であること。

6. 2 回収率

添加回収率の平均値が50%～200%であること。

6. 3 併行精度

相対標準偏差（RSD）が30%未満であること。

6. 4 評価濃度の確認

回収率の評価で得られた各ピークのS/N比が10以上であること。

結果及び考察

1. 試験溶液調製方法の検討

検討試料として冷凍えびドリアを用いた。測定機器は、ライブラリー機能を活用することにより、多くの農薬を推定可能であるGC-MSを使用した。

事務連絡には、迅速検出法-1、2及び3の3種類の試験法が示されている。まず、これら迅速検出法のうち、最も簡便な試験法である迅速検出法-1に準じて分析を行うこととした。ただし、迅速検出法-1は高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析装置による分析方法であることから、これをGC-MS測定に対応させるため、迅速検出法-1の試験溶液（水及びメタノール混液）を窒素気流下で乾固させ、アセトン及び*n*-ヘキサン（1：1）混液に溶かし、試験溶液とした。測定の結果、比較的水溶性の高いメタミドホスやアセフェート等の回収率は50%～200%の範囲内であったが、その他の多くの農薬の回収率は50%未満となった。これは、酢酸エチル抽出液に水及びメタノール（1：9）混液及び*n*-ヘキサンを加えて振とうする操作において、水溶性の低い農薬が水及びメタノール層へ抽出されにくかったことが原因である可能性が考えられた。

そこで、当該操作について、迅速検出法-3を参考に、酢酸エチル抽出液0.5 mLを窒素気流下で乾固させ、アセトニトリル及びアセトニトリル飽和*n*-ヘキサンを加え

表2 各分散固相のマトリックスの影響

分散固相 (各 0.1 g)	マトリックスの影響 (68農薬平均値)
無添加	1.89
C18	1.89
PSA	1.32
NH2	1.39

$$\text{マトリックスの影響} = \frac{\text{マトリックス添加標準溶液のピーク面積}}{\text{溶媒標準溶液のピーク面積}} \quad (\text{各}0.05 \mu\text{g/mL})$$

表3 各分散固相の回収率 (代表的な農薬のみ)

分析対象農薬 (一部)	平均回収率 (%) (n=3)			
	無添加	C18	PSA	NH2
ジクロロボス	88.3	74.8	52.7	42.4
アセフェート	156.0	148.6	50.4	25.2
ホルモチオン	183.1	169.3	45.5	52.6
ホスメット	326.5	305.2	119.9	140.7
アニロホス	296.6	281.3	179.3	179.9
ホサロン	203.8	199.1	159.3	155.3
アジンホスメチル	360.6	324.7	163.9	156.4

分散固相無添加又はC18添加で200%を超えた農薬の一部とPSA添加又はNH2添加で50%未満となった農薬のみ示した。

て振とうする操作に変更した。振とう後遠心分離し、アセトニトリル層を採り、窒素気流下で乾固させ、アセトン及びn-ヘキサン(1:1)混液に溶かし、試験溶液とした。その結果、すべての農薬の回収率が50%以上となったが、200%を超える農薬も認められ、原因として試料由来成分、すなわちマトリックスの影響が考えられた。

迅速性を保ちつつマトリックスの影響を抑制するため、アセトニトリル飽和n-ヘキサン添加時に分散固相を直接添加する方法を検討した。事務連絡の迅速検出法-2では、C18、グラファイトカーボン及びPSAミニカラムによる精製が示されている。そこで、これらのうち脂質等の除去に有効なC18及びPSAを分散固相の検討に用いることとした。また、これらに加え、PSAと同様に陰イオン交換能があり、脂肪酸の除去に有効なNH2も分散固相の検討に用いることとした。分散固相の添加量は各0.1gとした。検討の結果、C18添加の場合は、分散固相無添加の場合と同程度のマトリックスの影響が認められ、回収率が200%を超える農薬もあったが、PSA添加及びNH2添加の場合は、分散固相無添加及びC18添加の場合に比べ、マトリックスの影響が抑制され、全ての農薬の回収率が200%以下となった(表2)。PSA添加及びNH2添加により、n-ヘキサンによる精製では除去しきれなかった脂肪酸等の夾雑成分が除去され、精製度が向上し

たと考えられた。しかしながら、NH2添加の場合はジクロロボス及びアセフェートの2農薬の回収率が50%未満、PSA添加の場合はホルモチオンのみ回収率が50%未満となり(表3)、分散固相への農薬の吸着が考えられたが、マトリックスの影響及び回収率を考慮し、PSAを分散固相として採用することとした。

なお、分散固相の混入を防ぐため、遠心分離後のアセトニトリル層は2 mLを分取することとした。そのため、添加するアセトニトリルは、アセトニトリル層の容量変動を防ぐため、n-ヘキサン飽和アセトニトリルに変更した。

2. 性能評価

各試料について、3併行で添加回収試験を実施した結果を表1に示した。併行精度及びS/N比は全て目標値を満たした。選択性は、冷凍えびドリア以外の試料のパミドチオンのみ目標値を満たさなかった。農薬68項目のうち、冷凍えびドリアは67項目、冷凍餃子は64項目、冷凍あじ竜田揚げは62項目、白菜キムチは63項目、レトルトカレーは62項目、鶏砂肝は66項目が性能評価の目標値を満たし、いずれの試料においても、90%以上の農薬が性能評価に適合した。

しかしながら、冷凍えびドリア以外の試料においては、回収率が200%を超える農薬が複数あった。特に、パミドチオン、アニロホス及びアジンホスメチルは、複数の試料において回収率が200%を超えたことから、マトリックスの影響を受けやすいと考えられた。また、ジクロロボスは、いずれの試料においても回収率が低めとなり、白菜キムチにおいては50%未満となった。これは、ジクロロボスの蒸気圧が高く、操作中に揮散しやすいことが原因であると考えられた。

3. 高濃度の農薬が含まれる加工食品の分析

平成28年度地域保健総合推進事業関東甲信静ブロック精度管理事業において、加工食品に含まれる有機リン系農薬の分析を対象とした精度管理が実施された。そこで、本試験法を用いて精度管理試料の分析を行った。

アセフェート、フェニトロチオン、マラチオン(いずれも園芸用乳化剤)のうち、いずれかが高濃度(1,000 μg/g以上)に添加されたいちごジャムが精度管理試料として提供された。定性分析のため、本試験法で前処理を行い、GC-MSでSCAN分析を実施したところ、フェニトロチオンが同定された。そこで、本試験法に従い5併行で定量分析を行ったところ、フェニトロチオンの検出値は1,720 μg/g、RSDは4.6%であった。提供された精度管理試料にはフェニトロチオンが1,850 μg/g含まれていたことから、回収率は93%で、RSDも小さく、良好な結果であった。このことから、本試験法は実試料にも

適用可能であることが確認された。

まとめ

本試験法は、精製法に分散固相PSAを使用することで、迅速性を維持しながら精製度を向上させることができた。様々な食品において多くの農薬が性能評価に適合し、精度管理試料の分析結果も良好であったことから、本試験法は健康危機事例に適用可能であると考えられた。

今後、マトリックスの影響をさらに抑制するため、分析保護剤の使用及びより選択性の高いガスクロマトグラフ-タンデム質量分析装置による測定等を検討すると

もに、回収率の低い農薬やRSDの大きい農薬を安定して抽出するため、前処理方法の見直し等を検討することにより、分析方法の改良を目指す予定である。また、対象農薬を拡大し、より広範囲の健康危機事例に対応できるように検討を進める予定である。

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課事務連絡：加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について，平成25年3月26日