

食品中の残留農薬を分析する

新潟県保健環境科学研究所 生活衛生科主任研究員 ○小林 ゆかり

平成18年度に法律が改正され、規制される残留農薬等の種類が大幅に増えました。これに対応するため、より多くの種類の農薬を、迅速に、かつ精度良く分析する方法の検討を重ねてきました。その状況について、一昨年度導入された分析機器（LC/MS/MS）を用いる方法を中心に紹介します。

1 はじめに

平成18年5月に食品衛生法が改正されるまで、食品中の残留農薬等は、約280種類が規制対象でした。法改正で規制対象となる農薬等が増え、リストに載っているものだけで約800種類、それ以外の農薬も一律基準で規制されることとなりました。

食品中の残留農薬の分析法としては、厚生労働省から通知で示されているものがあり、この中には、一度の操作で多種類の農薬を分析する「一斉試験法」と、一度の操作で一種あるいは数種の農薬を分析する「個別試験法」があります¹⁾。このうち「一斉試験法」には注意書きがあり、分析しようとする農薬について、正しく分析できるか自分で検証することが必要とされています。一方、信頼性のある分析結果が得られるものであれば、独自に開発した分析法を用いることも認められています。そこで、通知の「一斉試験法」を基本として、できる限り多くの農薬を同時に分析する方法と、その分析結果の信頼性を確保するための検討を行ってきました。

平成17年度までの4年間に、286農薬を対象に、ガスクロマトグラフ・質量分析装置(GC/MS)を用いた分析法について検討しました。その結果、

- ① 農作物成分の共存により測定値が高めの傾向を示す場合がある。
- ② 試料を繰り返し測定すると機器の感度に変化して正確な測定値が得られなくなる農薬がある。
- ③ 181農薬についておおむね安定した測定値が得られる。

といった結果が得られました。

平成18年度に、液体クロマトグラフ・タンデム質量分析装置(LC/MS/MS)が導入され、熱分解しやすいものや揮発性の低いものなどGC/MSでは分析困難だった農薬を分析対象にできるようになりました。そこで、96農薬（異性体、代謝物含め108成分）を対象にLC/MS/MSを用いた分析法を検討しました。

2 分析法の概要と検討の進め方

野菜等の食品中の残留農薬の分析法を図1に示しました。

検討の進め方は、次の3段階としました。

- ① 作物成分の影響調査；図1の方法で得られた試料液に、農薬の標準液を加え、機器で測定して、正確な測定値が得られるかを確認
- ② 繰り返し分析時の安定性の検討；複数の試料液の分析を繰り返して、安定した測定値が得られるかを確認
- ③ 添加回収試験；試料の最初の段階で農薬の標準液を加えて全操作を行い、正確な測定値が得られるか確認

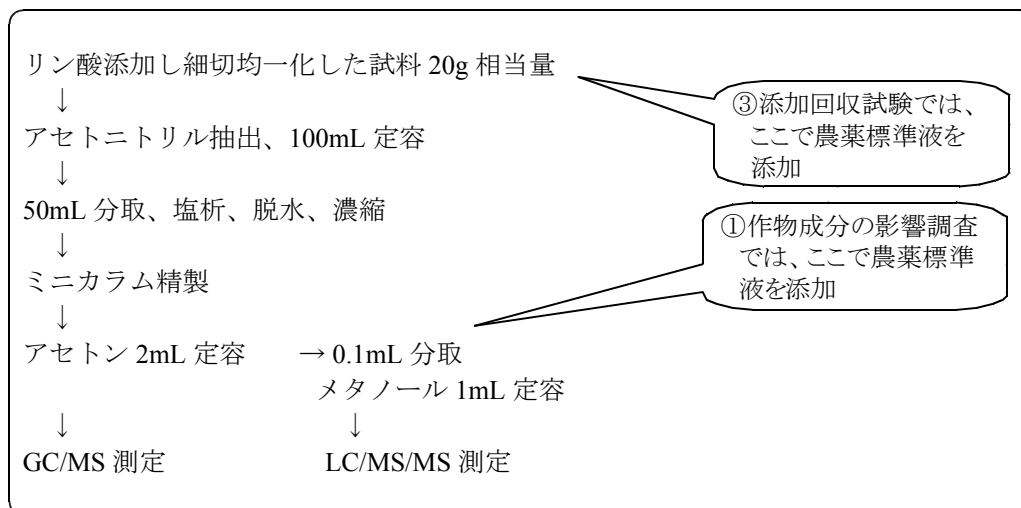


図1 試料液の調製

3 分析法の検討結果① –作物成分の影響調査–

試料液に標準液を加えたものを LC/MS/MS で分析し、標準液だけの場合と比較して、作物成分が測定値にどのように影響するかを調べました。結果の一部を表1に示しました。

表1 作物成分の影響を受ける農薬成分数

	かなり低め	やや低め	ほとんど影響なし	やや高め	かなり高め
ばれいしょ	0	0	105	3	0
キャベツ	0	0	106	2	0
にんじん	1	2	103	2	0
きゅうり	0	0	107	0	1
たまねぎ	0	0	103	4	1
グレープフルーツ	5	26	75	0	1
オレンジ	5	14	86	2	0

注) 試料液に農薬標準液を加えた場合に、農薬標準液のみの場合に比べて、測定値が70%未満となったものを「かなり低め」、70%以上90%未満となったものを「やや低め」、90%以上110%未満となったものを「ほとんど影響なし」、110%以上120%未満となったものを「やや高め」、120%以上となったものを「かなり高め」としました。

ばれいしょなど多くの作物では、ほとんど問題なく分析できました。しかし、にんじんでトリフルミゾール（殺菌剤）が、標準液だけの場合の70%未満とかなり低めの値を示した他、きゅうりではヘキサフルムロン（殺虫剤）が、たま

ねぎではシラフルオフエン（殺虫剤）が、それぞれ標準液だけの場合の 120% 以上とかなり高めの値を示しました。グレープフルーツやオレンジでは、低めの値となる農薬が多数ありました。

実際にこれらの農作物からこういった農薬が検出された場合、正しい測定値を得るためには、標準添加法*で測定値を算出するなど注意が必要であることがわかりました。

※ 標準添加法；試料液に農薬標準液をいろいろな濃度で加えたものを作って測定し、そこから試料溶液中の濃度を計算する方法

4 分析法の検討結果② ー繰り返し分析時の安定性の検討ー

実際に作物試料を分析するときには、10～30試料を連続して分析することが想定されるので、LC/MS/MS 分析を繰り返し行った場合に機器の感度が変わるなどして測定値が変化してしまわないかを検討しました。農薬標準液→試料液3検体→農薬標準液→試料液3検体→農薬標準液→……の順に注入を繰り返して分析し、測定値を確認しました。

結果を図2に示しました。約70回の分析（標準溶液18回、試料51回）の間、ほとんどの農薬は安定して分析することができました。しかし、一部の農薬にピーク強度の変化が見られるものがありました。

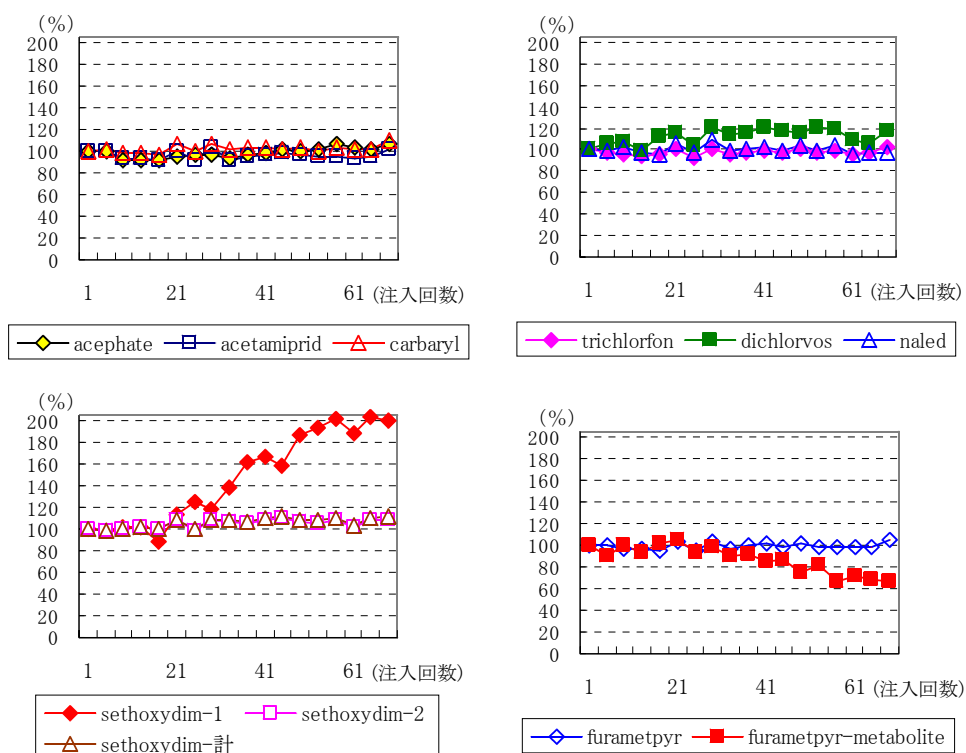


図2 連続分析時のピーク強度の変化
(初回のピーク強度を100%とした)

セトキシジムは異性体があって2つのピークが見られ、最初のピーク (sethoxydim-1) が2番目のピーク (sethoxydim-2) の 1/20 程度の強度を示しま

すが、sethoxydim-1 が次第に大きくなる傾向を示しました。この原因として、異性体の構成比が変わり、sethoxydim-1 が増えた分だけ sethoxydim-2 が減っているのではないかと考えましたが、sethoxydim-2 については明確な変動は見られませんでした。2つのピークの合計でも特に変動はなく、2つのピークの合計で定量することは可能と思われました。

フラメトピル代謝物は、ピーク強度が次第に小さくなる傾向を示しました。また、調製後日数の経過した標準液を再度測定するとさらにピーク強度が小さくなりました。このことから、標準物質自体が劣化したものと考えられました。混合されている他の農薬成分のどれかが影響したのか、フラメトピル代謝物自体が劣化しやすいのかはまだ調べていませんが、今回検討した条件ではフラメトピル代謝物を分析するのは困難と考えられました。

5 分析法の検討結果③ ー 添加回収試験 ー

図1に示した試料調製の最初の段階で農薬標準液を添加し、全操作を通じて正確な分析ができるかについて検討しました。その結果、108成分中83成分について、平均回収率が70～120%と概ね安定した分析ができることがわかりました。この他に、標準添加法などの方法で測定値を補正すれば良好な結果が得られるものが8成分ありました。

6 実試料の残留農薬分析

監視指導の一環として保健所が収去し、当所に搬入される農作物について、通常の実験対象農薬は現在、約55農薬（農作物の種類によって異なる）です。これらの農薬は、①残留基準超過の違反事例があったものなど過去の経緯、②よく使用されている、③安定した分析が可能、といった観点から選んでおり、前年度に比べ9農薬増えています。分析結果については、県庁生活衛生課がとりまとめて公表しており、ホームページ「にいがた食の安全インフォメーション」（<http://www.fureaikan.net/shokuinfo/>）で見ることができます。

この他にも289農薬について分析しており、通常の実験対象農薬を含めて全部で344農薬を分析対象としています。この中には、これまでの検討で安定した分析結果が得られなかったものも含まれているので、検出した農薬全てについて測定値を厳密に確認するには時間がかかります。そのため、残留基準超過のおそれのある場合のみ厳密に測定値の確認を行っています。その結果、違反が確認された場合には、公表等の対応がとられることとなります。

今後は、測定値の安定しないものについて原因の検討を進めるなどして、より精度の高い分析を行えるよう努めたいと考えています。

参考

- 1) 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について（平成17年1月24日付け食安発第0124001号）