

トピックス

食品中に残留する農薬等の基準に係るポジティブリスト制度への対応

— 分析法の開発状況とセンター販売商品における農薬等の検査結果 (No.2-1) —

野田 寧

Correspondence of the Positive List System for Agricultural Residues in Foods- Development of Analytical Methods and Inspection Results of Agricultural Chemicals on the Salts Sold by SICJ (No. 2-1)-

Yasushi NODA

平成 18 年 5 月 29 日に、食品衛生法の改正により「食品中に残留する農薬等の基準に係るポジティブリスト制度」(以下「ポジティブリスト制度」)が施行されました。財団法人塩事業センター(以下「当センター」)では、当センターが販売する商品について、製造・流通過程および商品中に農薬等の混入がないことを検証するための、検査項目として農薬等 116 項目を選定しました(詳しくは当センターホームページ <http://www.shiojigyo.com/> に掲載のテクニカルノート No.1「食品中に残留する農薬等の基準に係るポジティブリスト制度への対応」をご覧ください)。

海水総合研究所では、上記で選定した検査対象とした農薬等に関して分析法を構築するとともに、当センターが販売する商品について農薬等の検査を実施してまいりました。テクニカルノート No.2 では、これまでに開発した分析法およびこれを活用して実施した当センターで販売する商品中の農薬等の検査結果についてご報告いたします。

厚生労働省が通知した分析法を塩および塩の製造工程試料(以下「製塩試料」)に適用する場合の問題点

本制度における農薬等の分析法として、厚生労働省は、多種類の農薬等を同時に測定可能な一斉分析法及びそれぞれ単独に測定する個別分析法を通知しております(以下「通知法」)。ただし、対象としている食品は、野菜、穀物、豆類、肉、乳などの主要な食材です。したがって、塩のように使用量が比較的少ない食品や様々な食材から作られる加工食品については、通知法に準拠した妥当性のある分析法を用いることになっています。

一方、塩および製塩試料は水に溶解し易いため、農薬等の抽出は容易に行うことができますが、試料溶液が高塩分濃度であるため、農薬等を濃縮する場合には塩分との分離操作が必要になります。そこで、厚生労働省の通知法を参考に、塩および製塩試料を対象とした場合の農薬等の分析法を新たに開発する必要性がありました。

塩および製塩試料の農薬等の分析法開発における考え方

当センターで選定した農薬等について、まず、一斉分析法で分析可能か否かについて検討しました。一斉分析法が適用できない項目については個別分析法を開発しました。

次の図に適用した一斉分析法の概要を示します。塩および製塩試料は全量水に溶解し、そこから固相抽出カラムを用いて農薬等を抽出します。このときの回収率は 70 % 以上、変動係数 20 % 以下とし、この条件に到達しない項目については個別分析法を開発することとしました。次に、抽出された農薬等是有機溶媒に溶解し、さらに濃縮してガスクロマトグラフィー質量分析計(GC/MS)あるいは液体クロマトグラフィー質量分析計(LC/MS)により分析を行います。このときの定量限界は S/N 比 10 以上で、一律基準が適用される物質については 0.01 ppm、また、暫定基準により定量限界が 0.01 ppm に達することができないとされている物質(類型 6-4)は暫定基準を適用し、この条件に到達しない項目については上記と同様、個別分析法を開発することとしました。

なお、ここで判断基準として適用した回収率、定量限界などの数値は、厚生労働省「食品中に残留する農薬、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」のガイドラインに示されているものに従っております。

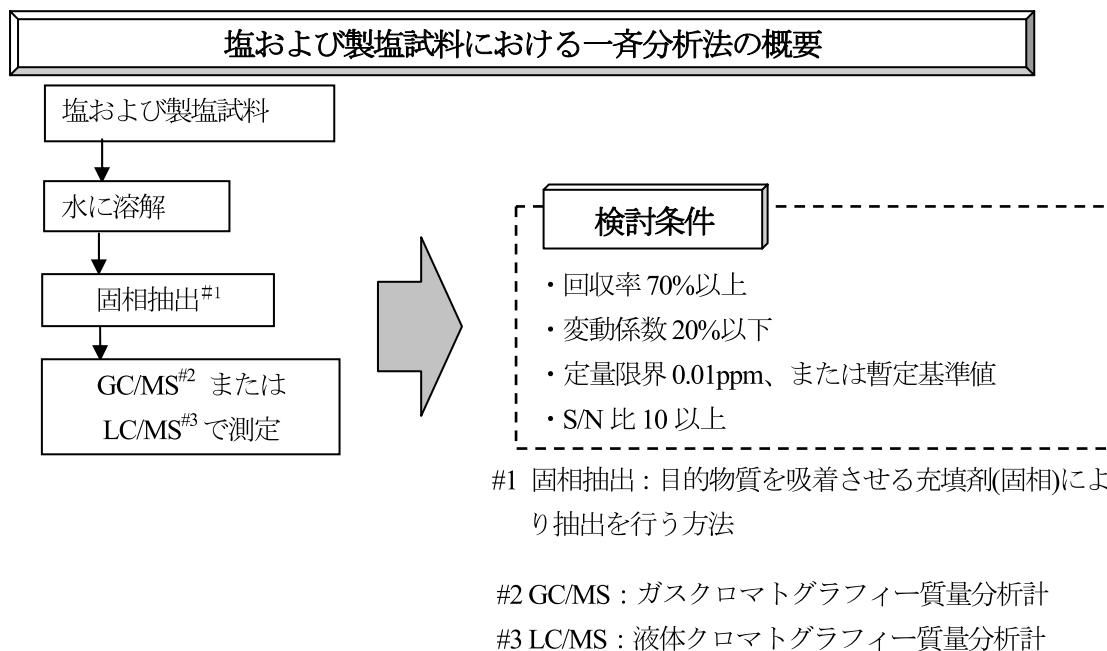
農薬等における分析法の概要

(1) 一斉分析法

塩試料 10 g を量り採り、水 100 mL に溶解し、固相抽出カラム(スチレンジビニルベンゼン系充填剤)に通液することで農薬等を抽出し、少量の有機溶媒で溶出、濃縮して、GC/MS あるいは LC/MS により分析する方法としました。

(2) 個別分析法

別紙 1「個別分析法」に示すように、個々の項目について分析法を開発しました。



以上の方法により、平成 18 年 7 月 27 日現在、116 項目（162 物質）のうち、115 項目（161 物質）の分析法を開発しました。残りの 1 項目（1 物質：ノルジェストメット）については標準物質となる試薬が販売されていないため入手できず、分析法を確立しておりません。本項目については、現在、標準物質の入手に向けて努力を行っており、標準物質を入手次第、分析法を開発する予定です。

当センターが販売している商品の検査結果

海水総合研究所がこれまでに開発した分析法（115 項目に対応）を適用して、当センターが販売する商品 11 種類（食塩、並塩、精製塩、キッチンソルト、クッキングソルト、ニュークッキングソルト、食卓塩、新家庭塩、つけ

もの塩、原塩、粉碎塩）について、農薬等に関する検査を実施しました。

別紙 2「ポジティブリスト制度対応に関する塩事業センター販売商品の検査結果」に示すように、全 11 商品ともに全項目において農薬等のピークは検出されず、ポジティブリスト制度の一律基準（0.01 ppm 以下）または暫定基準を満たしていました。

今後の方針

分析法の確立ができていない 1 項目（1 物質：ノルジェストメット）について、早急に標準物質を入手して分析法を確立し、当センターが販売する商品および製造・流過程などにおける農薬等の調査を実施する予定です。

別紙 1

個別分析法

a) アセフェート分析法

(対象：アセフェート)

一斉分析法の固相抽出カラムで捕捉することが不可能であったアセフェートを別の固相抽出カラム（活性炭充填剤）で抽出する方法です。その他の処理は、一斉分析法（GC/MS）を準用しました。

b) テトラサイクリン系、イミノクタジン系分析法

(対象：イミノクタジン、イミノクタジンアルベシル塩、イミノクタジン三酢酸塩、オキシテトラサイクリン、クロルテトラサイクリン、テトラサイクリン)

ガラス容器などへの吸着力が高いため、分析処理に用いる容器をプラスチック製容器に変更し、更にトリエチルアミンを処理液に添加することで、吸着による分析過程での損失を抑制した方法です。その他の処理は、一斉分析法（LC/MS）を準用しました。

c) ジクワット分析法

(対象：ジクワット)

一斉分析法の固相抽出カラムで抽出することが不可能であったジクワットを別の固相抽出カラム（弱陽イオン交換カラム）で抽出する方法です。固相抽出カラムの変更に伴い、検塩量 1g、試料処理量 20 mL とし、溶出溶液をトリフルオロ酢酸含有メタノールとしています。LC/MS での測定においては、逆相カラム（ODS）では分離ができなかったため、順相カラム（HILIC シリカゲル）を用いました。

d) グリホサート系、グルホシネート系、ホセチル系分析法

(対象：グリホサートアンモニウム塩、グリホサートイソプロピルアミン塩、グリホサートトリメシウム塩、グリホサートナトリウム塩、グリホシネート、グリホシネートアンモニウム塩、3-メチルホスフィニコ-プロピオン酸、ホセチル、亜リン酸)

一斉分析法の固相抽出カラムで抽出することが不可能であったため、別の固相抽出カラム（陽イオン交換カラム＋陰イオン交換カラム）により脱塩し、陰イオン交換カラム側に捕捉された対象物質を酢酸溶液で溶出、濃縮しました。この溶液を中和後、LC/MS により測定しました。

e) カルタップ系分析法

(対象：カルタップ、チオシクラム、ベンスルタップ)

一斉分析法（LC/MS）では分解物の発生により、十分な再現性が得られなかったため、塩基性下で分解後、液-液抽出し、GC/MS により測定しました。

f) ジチオカーバメート分析法

(対象：ジネブ、ジラム、チウラム、ニッケルビスジチオカーバメート、フェルバム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンゼブ、マンネブ、メチラム)

ジチオカーバメートに指定されている物質には、GC/MS、LC/MS で測定が困難な物質があるため、塩酸、塩化スズを用いて、二硫化炭素に分解し、揮発性物質としてヘッドスペース GC/MS により測定しました。

g) メタム系分析法

(対象：ダゾメット、メタム、メチルイソチオシアネート)

熱により分解させてメチルイソチオシアネートとしてヘッドスペース GC/MS により測定しました。

別紙 2

ポジティブリスト制度対応に関する塩事業センター販売商品の検査結果

食品中に残留する農薬等の基準に係るポジティブリスト制度の施行に伴い、当センターが販売している商品について、これまでに開発した分析法により調査対象農薬等 115 項目について検査を実施しました。

検査対象商品

精製塩、キッチンソルト、クッキングソルト、ニュークッキングソルト、食卓塩、新家庭塩、つけもの塩、原塩、粉碎塩、食塩、並塩の計 11 種類

検査結果

対象商品の検査結果を表 1 に示します。全 11 商品ともに全項目において、農薬等のピークは検出されず、ポジティブリスト制度の一律基準 (0.01 ppm 以下) または暫定基準を満たしていました。

表 1 当センター商品の検査結果

検査対象農薬等 一項目名一	精製塩 キッチンソルト クッキングソルト ニュークッキングソルト 食卓塩 新家庭塩 つけもの塩 原塩 粉碎塩 食塩 並塩
2,4-D 類	N.D. (0.01 ppm 以下)
EPN	N.D. (0.01 ppm 以下)
DDT 類	N.D. (0.01 ppm 以下)
アセタミプリド	N.D. (0.01 ppm 以下)
アセフェート	N.D. (0.01 ppm 以下)
アゾキシストロビン	N.D. (0.02 ppm 以下)
アルドリン及びディルドリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
イソキサチオン	N.D. (0.01 ppm 以下)
イソプロチオラン	N.D. (0.01 ppm 以下)
イプロジオン	N.D. (0.05 ppm 以下)
イプロベンホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
イマザリル	N.D. (0.01 ppm 以下)
イミダクロプリド	N.D. (0.01 ppm 以下)
イミノクタジン	N.D. (0.02 ppm 以下)
エスプロカルブ	N.D. (0.01 ppm 以下)
エチオン	N.D. (0.01 ppm 以下)
エディフェンホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
エトフェンプロックス	N.D. (0.01 ppm 以下)
エンドスルファン	N.D. (0.01 ppm 以下)
エンドリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
オキサジキシル	N.D. (0.01 ppm 以下)
オキシテトラサイクリン, クロルテトラサイクリン, テトラサイクリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
オキシ銅 (有機銅)	N.D. (0.01 ppm 以下)
オメトエート	N.D. (0.01 ppm 以下)
カラゾロール	N.D. (0.01 ppm 以下)
カルタップ, ベンスルタップ, チオシクラム	N.D. (0.01 ppm 以下)
カルバリル	N.D. (0.01 ppm 以下)
カルベンダジム, ベノミル, チオファネートメチル	N.D. (0.01 ppm 以下)
キナルホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
キャプタン	N.D. (0.01 ppm 以下)
グリホサート類	N.D. (0.01 ppm 以下)
グルホシネート類	N.D. (0.01 ppm 以下)
クレソキシムメチル	N.D. (0.01 ppm 以下)

クロロニトロフェン	N.D. (0.01 ppm 以下)
クロロピリホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
クロロピリホスメチル	N.D. (0.01 ppm 以下)
クロルフェナピル	N.D. (0.01 ppm 以下)
クロロタロニル	N.D. (0.01 ppm 以下)
ジエトフェンカルブ	N.D. (0.01 ppm 以下)
ジクロフェンチオン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ジクロロボス, ナレド	N.D. (0.01 ppm 以下)
ジクワット	N.D. (0.01 ppm 以下)
ジコホール	N.D. (0.01 ppm 以下)
ジチオカーバメート類	N.D. (0.02 ppm 以下)
シハロトリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
シベルメトリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
シマジン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ジメトエート	N.D. (0.01 ppm 以下)
ジメトモルフ	N.D. (0.01 ppm 以下)
シメトリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
シラフルオフェン	N.D. (0.05 ppm 以下)
スルファジメトキシシ	N.D. (0.01 ppm 以下)
スルファモノメトキシシ	N.D. (0.01 ppm 以下)
ダイアジノン	N.D. (0.01 ppm 以下)
チアベンダゾール	N.D. (0.02 ppm 以下)
チオベンカルブ	N.D. (0.01 ppm 以下)
テトラコナゾール	N.D. (0.01 ppm 以下)
テトラジホン	N.D. (0.01 ppm 以下)
テブフェンピラド	N.D. (0.01 ppm 以下)
デルタメトリン, トラロメトリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
トリアジメノール	N.D. (0.01 ppm 以下)
トリアジメホン	N.D. (0.01 ppm 以下)
トリアゾホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
トルクロルホン	N.D. (0.01 ppm 以下)
トリシクラゾール	N.D. (0.02 ppm 以下)
トルクロホスメチル	N.D. (0.01 ppm 以下)
パラチオン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ピテルタノール	N.D. (0.01 ppm 以下)
ビフェントリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ピペロニルブトキシド	N.D. (0.01 ppm 以下)
ピラクロホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
ピリダフェンチオン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ピリダベン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ピリミホスメチル	N.D. (0.01 ppm 以下)
フィプロニル	N.D. (0.01 ppm 以下)
フェニトロチオン	N.D. (0.01 ppm 以下)
フェノブカルブ	N.D. (0.01 ppm 以下)
フェントエート	N.D. (0.01 ppm 以下)
フェンバレレート	N.D. (0.01 ppm 以下)
フェンブコナゾール	N.D. (0.01 ppm 以下)
フェンプロパトリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
フサライド	N.D. (0.01 ppm 以下)
ブタミホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
ブプロフェジン	N.D. (0.01 ppm 以下)
フルトラニル	N.D. (0.01 ppm 以下)
フルバリネート	N.D. (0.01 ppm 以下)
プレチラクロール	N.D. (0.01 ppm 以下)
プレドニゾロン	N.D. (0.01 ppm 以下)
プロシミドン	N.D. (0.01 ppm 以下)
プロパルギット	N.D. (0.01 ppm 以下)
プロピザミド	N.D. (0.01 ppm 以下)
プロフェノホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
プロベナゾール	N.D. (0.03 ppm 以下)
プロモブチド	N.D. (0.01 ppm 以下)

ブロモプロピレート	N.D. (0.01 ppm 以下)
ベタメタゾン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ペルメトリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ペンシクロン	N.D. (0.1 ppm 以下)
ベンスリド	N.D. (0.03 ppm 以下)
ベントゾン	N.D. (0.02 ppm 以下)
ペンディメタリン	N.D. (0.01 ppm 以下)
ベンフラカルブ	N.D. (0.01 ppm 以下)
ホセチル類	N.D. (0.5 ppm 以下)
マラチオン	N.D. (0.01 ppm 以下)
マイクロブタニル	N.D. (0.01 ppm 以下)
メソミル, チオジカルブ	N.D. (0.01 ppm 以下)
メタミドホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
メタラキシル	N.D. (0.01 ppm 以下)
メチダチオン	N.D. (0.01 ppm 以下)
メチルイソチオシアネート, ダゾメット, メタム	N.D. (0.01 ppm 以下)
メフェナセツト	N.D. (0.01 ppm 以下)
メプロニル	N.D. (0.01 ppm 以下)
モノクロトホス	N.D. (0.01 ppm 以下)
モリネート	N.D. (0.02 ppm 以下)
γ-BHC	N.D. (0.01 ppm 以下)

N.D.: ピークが検出されず. () 内は一律基準または暫定基準の値.

トピックス

食品中に残留する農薬等の基準に係るポジティブリスト制度への対応 — 分析法の開発状況とセンター販売商品における農薬等の検査結果 (No.2-2) —

野田 寧

財団法人塩事業センター（以下「当センター」）が、「食品中に残留する農薬等の基準に係るポジティブリスト制度」(以下「ポジティブリスト制度」)に対応するために選定した116項目の農薬等のうち、テクニカルノート No.2-1ではご報告できなかったノルジエストメットの分析法を確立しました。

そこで、テクニカルノート No.2-2として、ノルジエストメットの分析法及び当センターの販売商品を対象に実施した検査結果をご報告いたします。

ノルジエストメット分析法の概要

(対象：ノルジエストメット)

水に溶解した試料をアルカリ性に調整した後に、固相抽

出カラムを使用して抽出し、濃縮した後に液体クロマトグラフィー／質量分析計により分析を行いました。

検査対象商品

精製塩、キッチンソルト、クッキングソルト、ニュークッキングソルト、食卓塩、新家庭塩、つけもの塩、原塩、粉碎塩、食塩、並塩の計11種類。

検査結果

対象商品の検査結果を表1に示します。全11商品ともにノルジエストメットのピークは検出されず、本物質に適用されている一律基準（0.01 ppm 以下）を満たしていました。

表1 ノルジエストメットに関する検査結果

検査対象農薬等 —項目名—	精製塩 キッチンソルト クッキングソルト ニュークッキングソルト 食卓塩 新家庭塩 つけもの塩 原塩 粉碎塩 食塩 並塩
ノルジエストメット	N.D. (0.01 ppm 以下)

N.D.：ピークが検出されず。()内は一律基準または暫定基準の値。