

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(その1)—

財団法人 塩事業センター  
海水総合研究所

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。

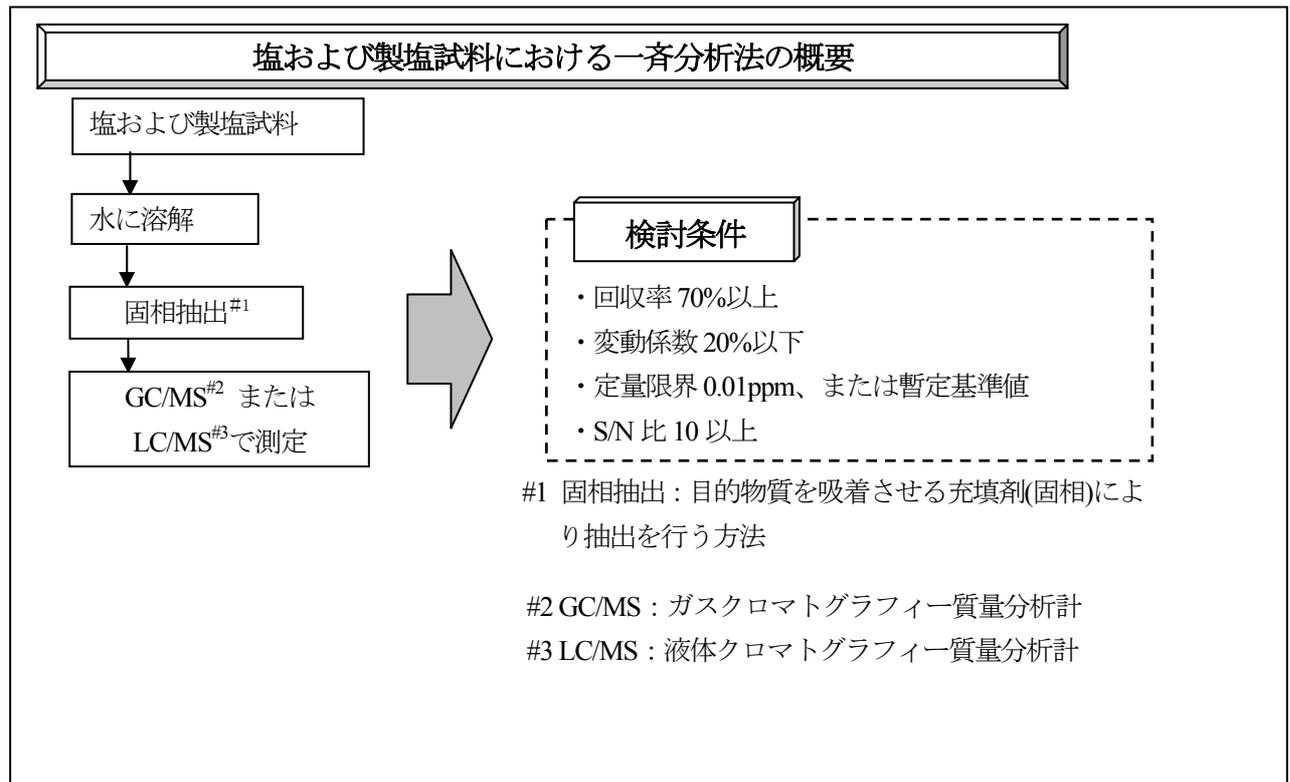
塩および製塩試料の農薬等の分析法開発における考え方

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 0.01ppm、また、暫定基準により定量限界が 0.01ppm 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います。



### 農薬等における分析法の概要

#### (1) 一斉分析法

塩試料 10g を量り採り、水 100mL 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(0.01ppm 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・流通過程などにおける農薬等の調査を実施する予定です。

(平成 18 年 7 月 27 日掲載)

## 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 20mL 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（0.01ppm 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 - 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
2,4-D	N.D. (0.01ppm 以下)
EPN	N.D. (0.01ppm 以下)
DDT 類	N.D. (0.01ppm 以下)
アセタミプリド	N.D. (0.01ppm 以下)
アセフェート	N.D. (0.01ppm 以下)
アゾキシストロビン	N.D. (0.02ppm 以下)
アルドリン及びディルドリン	N.D. (0.01ppm 以下)
イソキサチオン	N.D. (0.01ppm 以下)
イソプロチオラン	N.D. (0.01ppm 以下)
イプロジオン	N.D. (0.05ppm 以下)
イプロベンホス	N.D. (0.01ppm 以下)

イマザリル	N.D. (0.01ppm 以下)
イミダクロプリド	N.D. (0.01ppm 以下)
イミノクタジン	N.D. (0.02ppm 以下)
エスプロカルブ	N.D. (0.01ppm 以下)
エチオン	N.D. (0.01ppm 以下)
エディフェンホス	N.D. (0.01ppm 以下)
エトフェンプロックス	N.D. (0.01ppm 以下)
エンドスルファン	N.D. (0.01ppm 以下)
エンドリン	N.D. (0.01ppm 以下)
オキサジキシル	N.D. (0.01ppm 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. (0.01ppm 以下)
オキシ銅 (有機銅)	N.D. (0.01ppm 以下)
オメトエート	N.D. (0.01ppm 以下)
カラゾロール	N.D. (0.01ppm 以下)
カルタップ、ベンスルタップ、チオシクラム	N.D. (0.01ppm 以下)
カルバリル	N.D. (0.01ppm 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. (0.01ppm 以下)
キナルホス	N.D. (0.01ppm 以下)
キャプタン	N.D. (0.01ppm 以下)
グリホサート	N.D. (0.01ppm 以下)
グルホシネート	N.D. (0.01ppm 以下)
クレソキシムメチル	N.D. (0.01ppm 以下)
クロルニトロフェン	N.D. (0.01ppm 以下)
クロルピリホス	N.D. (0.01ppm 以下)
クロルピリホスメチル	N.D. (0.01ppm 以下)
クロルフェナピル	N.D. (0.01ppm 以下)
クロロタロニル	N.D. (0.01ppm 以下)
ジエトフェンカルブ	N.D. (0.01ppm 以下)
ジクロフェンチオン	N.D. (0.01ppm 以下)
ジクロルボス、ナレド	N.D. (0.01ppm 以下)
ジクワット	N.D. (0.01ppm 以下)
ジコホール	N.D. (0.01ppm 以下)
ジチオカーバメート	N.D. (0.02ppm 以下)
シハロトリン	N.D. (0.01ppm 以下)
シペルメトリン	N.D. (0.01ppm 以下)
シマジン	N.D. (0.01ppm 以下)
ジメトエート	N.D. (0.01ppm 以下)

ジメトモルフ	N.D. (0.01ppm 以下)
シメトリン	N.D. (0.01ppm 以下)
シラフルオフエン	N.D. (0.05ppm 以下)
スルファジメトキシソ	N.D. (0.01ppm 以下)
スルファモノメトキシソ	N.D. (0.01ppm 以下)
ダイアジソ	N.D. (0.01ppm 以下)
チアベンダゾール	N.D. (0.02ppm 以下)
チオベンカルブ	N.D. (0.01ppm 以下)
テトラコナゾール	N.D. (0.01ppm 以下)
テトラジソ	N.D. (0.01ppm 以下)
テブフェソピラド	N.D. (0.01ppm 以下)
デルタメトリン、トラロメトリン	N.D. (0.01ppm 以下)
トリアジメソール	N.D. (0.01ppm 以下)
トリアジメソ	N.D. (0.01ppm 以下)
トリアゾソ	N.D. (0.01ppm 以下)
トルクロソ	N.D. (0.01ppm 以下)
トリシクラゾール	N.D. (0.02ppm 以下)
トルクロソメチル	N.D. (0.01ppm 以下)
パラチソ	N.D. (0.01ppm 以下)
ビテルタソール	N.D. (0.01ppm 以下)
ビフェソトリン	N.D. (0.01ppm 以下)
ピペロソルブトキシド	N.D. (0.01ppm 以下)
ピラクロソ	N.D. (0.01ppm 以下)
ピリダフェソチソ	N.D. (0.01ppm 以下)
ピリダベン	N.D. (0.01ppm 以下)
ピリミソメチル	N.D. (0.01ppm 以下)
フィプロソ	N.D. (0.01ppm 以下)
フェソトロチソ	N.D. (0.01ppm 以下)
フェソカルブ	N.D. (0.01ppm 以下)
フェソエート	N.D. (0.01ppm 以下)
フェソバレレート	N.D. (0.01ppm 以下)
フェソコナゾール	N.D. (0.01ppm 以下)
フェソプロパソリン	N.D. (0.01ppm 以下)
フサライド	N.D. (0.01ppm 以下)
ブタミソ	N.D. (0.01ppm 以下)
ブプロフェジソ	N.D. (0.01ppm 以下)
フルトラソ	N.D. (0.01ppm 以下)
フルバリネート	N.D. (0.01ppm 以下)

プレチラクロール	N.D. (0.01ppm 以下)
プレドニゾロン	N.D. (0.01ppm 以下)
プロシミドン	N.D. (0.01ppm 以下)
プロパルギット	N.D. (0.01ppm 以下)
プロピザミド	N.D. (0.01ppm 以下)
プロフェノホス	N.D. (0.01ppm 以下)
プロベナゾール	N.D. (0.03ppm 以下)
プロモブチド	N.D. (0.01ppm 以下)
プロモプロピレート	N.D. (0.01ppm 以下)
ベタメタゾン	N.D. (0.01ppm 以下)
ペルメトリン	N.D. (0.01ppm 以下)
ペンシクロン	N.D. (0.1ppm 以下)
ベンスリド	N.D. (0.03ppm 以下)
ベンタゾン	N.D. (0.02ppm 以下)
ペンディメタリン	N.D. (0.01ppm 以下)
ベンフラカルブ	N.D. (0.01ppm 以下)
ホセチル	N.D. (0.5ppm 以下)
マラチオン	N.D. (0.01ppm 以下)
ミクロブタニル	N.D. (0.01ppm 以下)
メソミル、チオジカルブ	N.D. (0.01ppm 以下)
メタミドホス	N.D. (0.01ppm 以下)
メタラキシル	N.D. (0.01ppm 以下)
メチダチオン	N.D. (0.01ppm 以下)
メチルイソチオシアネート、ダズメット、メタム	N.D. (0.01ppm 以下)
メフェナセット	N.D. (0.01ppm 以下)
メプロニル	N.D. (0.01ppm 以下)
モノクロトホス	N.D. (0.01ppm 以下)
モリネート	N.D. (0.02ppm 以下)
γ-BHC	N.D. (0.01ppm 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。