

加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検査法について (第1報)

QuEChERS法 GC-MS測定による精製法の検討

山口 玲子

(環境保健研究所 健康科学課)

要旨 加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の検査は、試料から酢酸エチルで農薬等を抽出し、精製操作を行わずに濃縮定容して機器測定するもので、測定機器等を著しく汚染することが課題であった。そこで、迅速検出法である QuEChERS 法に精製操作を加えた新たな検出法について検討を行った。

Key Words : 加工食品, QuEChERS 法, GC-MS

1. はじめに

加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の検査は、厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課平成20年3月7日付事務連絡「食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法について」に基づき実施してきた。この試験法は、試料から酢酸エチルで農薬等を抽出し、濃縮定容して機器測定する方法であり、精製操作を行わないことから、検体の夾雑物質が濃縮された状態で試験溶液に残存している。このため、測定カラムや測定機器を著しく汚染し、測定後には、測定カラム交換及び測定機器の整備が必須となっていた。

厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課平成25年3月26日付事務連絡「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」(以下「事務連絡」という。)が発出され、この中で新たな迅速検出法と、開発時の趣旨および検討内容が示された。この検出法は、試料から酢酸エチルで抽出後、固相精製カラムを連結し精製する方法や、ケイソウ土カラムや液液分配による脱脂等が示されているが¹⁾、固相精製カラムからの流出速度や溶媒の使用量の増加等の問題があり、また測定感度の面からも当所での導入は難しいものだった。

そこで事務連絡に示された迅速検出法開発時の検討内容を参考に、迅速性に優れ使用溶媒量が少ない QuEChERS 法で試料から農薬等を抽出し²⁾、脱脂、精製して試験溶液を調製する検出法について検討したので報告する。

2. 試料

夾雑物質が多岐にわたり、過去に検査件数が多い冷凍餃子を使用した。

3. 試薬・試液

QuEChERS 法の抽出は AOAC 2007.01³⁾に対応した RESTEC 社製 Q-sep を使用した。精製方法の検討には以下の製品を使用した。

E-HyCu N20C 1000mg (以下「E-HyCu」という。)
Bond Elut QuEChERS EMR Lipid +脱水キット (以下「EMR」という。)

InertSep C18FF 2g (以下「C18」という。)

InertSep GC/PSA 1g/1g (以下「GC/PSA (1g/1g)」という。)

ENVI-carb II/PSA 500mg/500mg (以下「GC/PSA (500mg/500mg)」という。)

その他の試薬については残留農薬用、あるいは特級を使用した。

4. GC-MS 測定条件

GPC-GC-MS (島津製作所製 Prep-Q) を使用し、スキャンモードで測定した⁴⁾。

5. 精製方法の検討

5.1 脱脂

QuEChERS 法で抽出後 EMR、C18、E-HyCu で精製しトータルイオンクロマトグラム (以下「TIC」という) を比較した (図1)。E-HyCu は全体にピーク数が少なく、その強度も低いもので、精製効果は非常に高く、TIC 上では単独使用で十分と思われた。

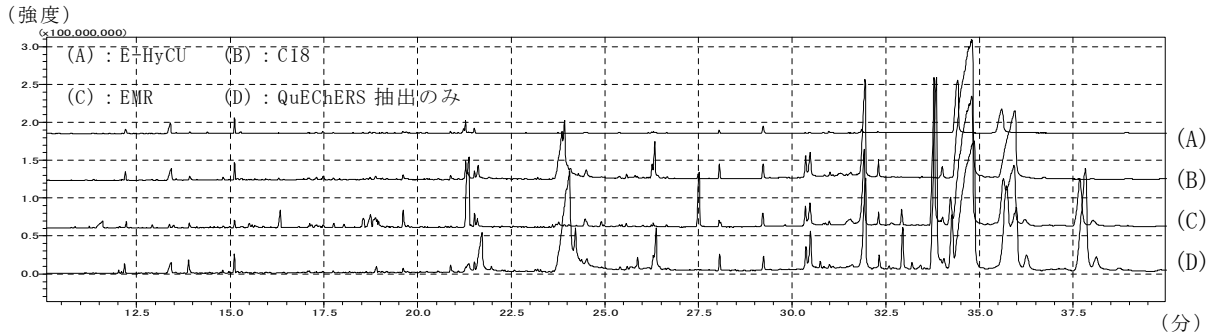


図1 脱脂処理後のTIC

EMRとC18は精製効果が確認できる保持時間に違いがみられるが全体としては同等で、E-HyCuと比較すると精製効果は低く、追加精製を検討した。

5.2 追加精製 (表1)

表1 追加精製

精製1	精製2	精製3
EMR	C18	
EMR	GC/PSA (500mg/500mg)	
EMR	GC/PSA (1g/1g)	
EMR	C18	GC/PSA (500mg/500mg)
EMR	C18	GC/PSA (1g/1g)
C18	GC/PSA (500mg/500mg)	
C18	GC/PSA (1g/1g)	

精製1がEMRの場合、精製2を追加することで34分付近のピーク①と37.5分付近のピーク③が除去され、36分付近ピーク②が小さくなっている。36分付近ピーク②については、精製2でC18を使用するよりGC/PSAを使用した方が小さくなっているが、GC/PSAのカラム容量の違いによる差は見られなかった(図2)。

精製1がC18の場合、精製2を追加することで24分付近のピーク①が除去された。また、36分付近ピーク②はピーク高が若干低くなっていたがGC/PSAのカラム容量の違いによる差は見られなかった(図3)。

精製3については、TIC上では効果が確認できなかった為、検討からは除外した。

この結果から、E-HyCu単独精製、EMR+GC/PSA(500mg/500mg)、C18+GC/PSA(500mg/500mg)の3種類の精製法について添加回収試験を行った。

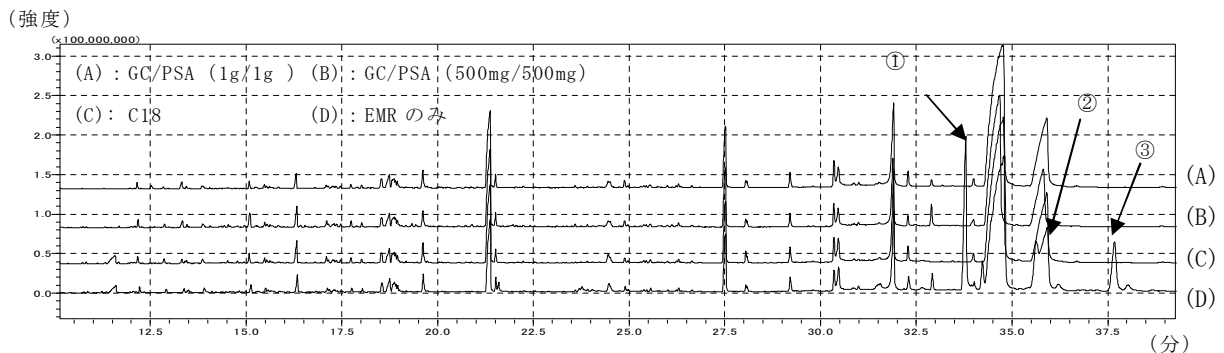


図2 EMR+追加精製後のTIC

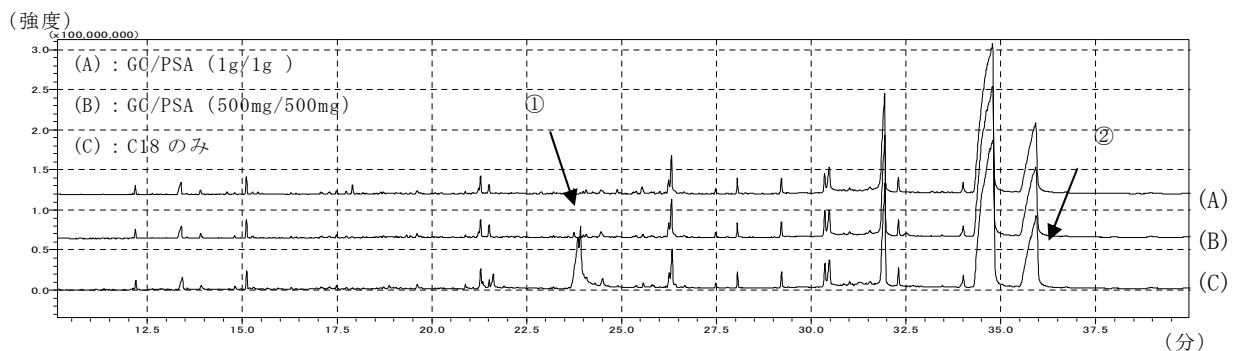


図3 C18+追加精製のTIC

6. 添加回収試験

事務連絡に示された迅速検出法開発時の検討内容を参考に、添加濃度 0.1µg/g、目標値 50~200%、1 試行で添加回収試験を行った。添加農薬はコリンエステラーゼ活性阻害作用のある、有機リン系 58 項目とカーバメート系 6 項目の計 64 項目とした (表 2)。

表 2 添加回収試験 (単位: %)

No.	項目名	精製法	E-HyCu	EMR+ GC/PSA	C18+ GC/PSA
1	EPN		46	104	118
2	アジンホスエチル		40	91	105
3	アジンホスメチル		31	89	115
4	アセフェート		68	91	100
5	イソキサチオン		63	104	118
6	イソフェンホス		97	109	106
7	イプロバリカルブ		109	122	125
8	イプロベンホス		91	105	106
9	エチオフェンカルブ		81	82	74
10	エチオン		94	104	110
11	エディフェンホス		67	108	110
12	エトプロホス		94	96	101
13	エトリムホス		84	102	99
14	オメトエート		95	97	108
15	カズサホス		93	105	96
16	カルバリル		83	106	110
17	キナルホス		61	102	106
18	クマホス		18	84	107
19	クロルピリホス		62	98	102
20	クロルピリホスメチル		57	100	99
21	クロルフェンビンホスE		93	107	108
22	サリチオン		93	103	99
23	シアノフェンホス		72	105	110
24	シアノホス		90	103	105
25	ジクロフェンチオン		73	96	98
26	ジクロロホス		71	52	40
27	ジスルホトン		86	92	87
28	ジメチルビンホス		91	107	109
29	ジメトエート		128	144	151
30	スルプロホス		69	100	107
31	ダイアジノン		92	103	101
32	チオメトン		83	83	79
33	テルブホス		92	97	97
34	トリアゾホス		76	111	107
35	トルクロホスメチル		67	103	102
36	バミドチオン		95	102	103
37	パラチオン		77	105	109
38	パラチオンメチル		76	104	104
39	ピラクロホス		29	90	106
40	ピリダフェンチオン		81	101	109
41	ピリミカルブ		83	103	104
42	ピリミホスメチル		84	100	103
43	フェナミホス		89	113	109
44	フェニトロチオン		75	104	107
45	フェノパカルブ		99	105	103
46	フェンスルホチオン		89	110	114
47	フェンチオン		78	103	101
48	フェントエート		85	104	106
49	ブタミホス		84	110	110
50	プロチオホス		46	90	102
51	プロバホス		91	106	111
52	プロフェノホス		64	105	109
53	プロモホスエチル		49	91	100
54	ペンダイオカルブ		93	105	104
55	ホサロン		44	102	110
56	ホスチアゼート		99	107	111
57	ホスファミドン		101	101	104
58	ホスメット		38	95	110
59	ホルモチオン		51	59	47
60	ホレート		90	95	87
61	馬拉チオン		95	106	104
62	メタミドホス		85	82	94
63	メチダチオン		88	107	111
64	モノクロトホス		95	109	103

: 50~200% を逸脱

目標値を逸脱した項目数は、E-HyCu 単独精製では 9 項目、EMR+ GC/PSA (500mg/500mg) では 0 項目、C18+GC/PSA (500mg/500 mg) では 2 項目だった。

7. 考察

E-HyCu は単独精製の為、迅速であり TIC 上の精製効果も高いが、添加回収率が目標値を逸脱する項目数が最も多く、大きく逸脱する項目も複数あった。EMR+ GC/PSA (500mg/500mg) と C18+GC/PSA (500mg/500 mg) では添加回収率が目標値を大きく逸脱する項目はなかった。EMR は分散キットであり、C18 による固相精製に比べて迅速であり、使用溶媒量が少ない利点がある。このことから、EMR+ GC/PSA (500mg/500mg) での精製を採用することとした。

また、精製操作の追加により夾雑物質が減少したことから測定機器の汚染が軽減され、加工食品分析直後には必ず行っていた分析カラムの交換等の測定機器整備作業を先送りできるようになり、整備作業の回数を少なくすることができた。

以下に検査フローを示す (図 4)。

第 2 報では、過去に検査件数の多い冷凍食品について添加回収率等を検討する。

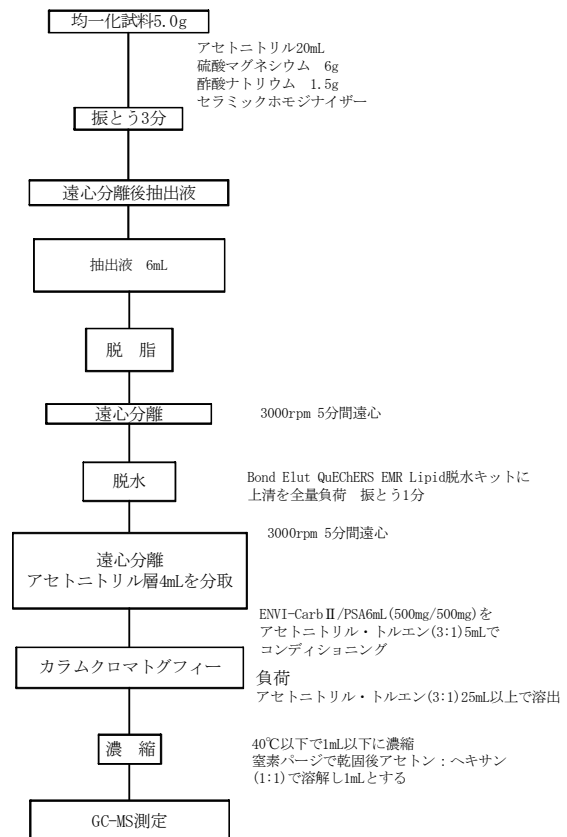


図 4 検査フロー

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課
平成 25 年 3 月 26 日事務連絡「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」
- 2) 第 52 回全国科学技術協議会年会講演集、42 回
平成 27 年 p52-53 “加工食品中に混入され
た農薬の一斉分析法の開発”
- 3) AOAC Official Method 2007.01 Pesticide
Residues in Foods by Acetonitrile Extraction
and Partitioning with Magnesium Sulfate
- 4) 『農産物の残留農薬一斉分析法妥当性評価』千
葉市環境保健研究所年報 第 21 号 75-78
(2014)