

第12回冷凍技士研修会 「残留農薬等分析法および同装置」

主催：(社)日本冷凍空調学会 冷凍技士運営委員会
日時：平成18年 7月 12日(水) 13:30~16:00
場所：(財)日本冷凍食品検査協会横浜試験センター (横浜市金沢区福浦 2-13-45)

今年5月29日、改正「食品、添加物等の規格基準」の施行により、残留農薬等の規格基準が強化され、いわゆる「ポジティブリスト制度」がスタートしました。残留農薬等の検査法も改正され、輸入食品の残留農薬等の検査も強化されました。

技士の皆様にも輸入食品の関連業者、顧客等から、ポジティブリスト制度、残留農薬等の分析法および同装置等について疑問、質問等が寄せられていることと思います。

今回、(財)日本冷凍食品検査協会のご厚意により、残留農薬等分析法および各種の同装置について、解説をいただくことにしました。冷凍食品をはじめ各種輸入食品の品質管理に携わる技士の皆様の参加をお待ちしています。

| | |
|---------------------|-------------|
| 1 各種の輸入食品検査・分析設備の見学 | 13:30~14:20 |
| 2 残留農薬等分析法および同装置の解説 | 14:20~15:30 |
| 3 質疑応答 | 15:30~16:00 |

募集人数： 20名(冷凍空調技士、食品冷凍技士の有資格者のみ)定員になり次第締め切ります。

参加費： 無料(代理出席不可) *勝手ながら検査機関の関係者をご遠慮願います。

集合時間： 13:30(時間厳守)

集合場所： (財)日本冷凍食品検査協会 横浜試験センター

CPDポイント 3.8

解散場所： 現地解散

申込方法： 下記申込書に必要事項ご記入の上、学会へFAXまたは郵送でお申し込み下さい。
参加券・集合場所の地図をお送りします。

申込先： 〒160-0008 東京都新宿区三栄町8番地 三栄ビル

(社)日本冷凍空調学会 冷凍技士研修会係

TEL 03-3359-5231 FAX 03-3359-5233

切取線

NO. _____ 「残留農薬等分析法および同装置」冷凍技士研修会申込書

| | |
|-----|--|
| 氏名 | 技士登録NO.() ★継続教育(CPD)ご登録者は番号をご記入願います NO.() |
| 会社名 | |
| 住所 | |
| TEL | () ☆FAX () |

第12回冷凍技士研修会

「残留農薬分析法および同装置」研修会

相川 毅* Takeshi AIKAWA

1. はじめに

平成15年の食品衛生法改正に基づき、食品に残留する農薬、食品添加物および動物用医薬品について、一定量を超えて農薬などが残留する食品の販売などを原則禁止するというポジティブリスト制度が本年5月29日から施行された。法律施行後、2ヶ月半経過した時点で、残留農薬違反が26件、動物用医薬品の残留違反が20件起きており、法律の効果は発揮されつつある。また、この法律の施行に伴い残留農薬の分析方法も改正され、輸入食品の残留農薬検査も強化されているとともに、効率よく多くの農薬を一斉に検査できる分析方法が開発されていることも忘れてはならない側面である。

今回の研修会では、(財)日本冷凍食品検査協会のご厚意により、横浜試験センターの残留農薬の分析装置類の見学と、同装置類の特性について丁寧なご講義を受けることができた。海外生産が増えている冷凍食品をはじめ各種輸入食品について残留農薬検査を実際に行っている実務責任者の方々から最新のお話を聞いたこと、法律に遵守していることを検証する農薬分析について分析機器についての知識を深められたことから、技士諸氏、とくに食品冷凍技士にとっては実りのある研修会となった。

(財)日本冷凍食品検査協会様、ならびに同協会横浜試験センター様には、厚く御礼申し上げます。

研修日時：平成18年7月12日(水)13:30～16:00

場所：(財)日本冷凍食品検査協会 横浜試験センター (図1)

参加者 15名

2. 研修会の内容

小泉栄一郎・冷凍技士運営委員の司会のもと、次のスケジュールで研修会は実施された。

| | |
|----------------------|-------------|
| 日本冷凍食品検査協会の概要についての説明 | 13:30～14:00 |
| 各種分析装置の見学 | 14:00～14:30 |
| 残留農薬分析法と測定装置 | 14:30～15:45 |
| 質疑応答 | 15:45～16:00 |

2.1 日本冷凍食品検査協会概要についての説明

横浜試験センター伏見所長より、口頭およびパワーポ



図1 (財)日本冷凍食品検査協会 横浜試験センター

イントで事業概要の説明を受けた。また、神戸事業所のビデオによる説明を視聴し、全般に関する知識を深めることができた。

日本冷凍食品検査協会(略称JFFIC)は、冷凍食品に限らず食品の安全性と品質を守るための分析試験や検査を総合的に行う検査機関である。設立は昭和24年。同協会は食品衛生法の登録検査機関、JAS法の登録認定機関、健康増進法の特典保健食品登録試験機関としても認定されている。また、日本で最初のISO17020の検査所にも認定されている。本部は東京にあり、事業所は全国に8箇所である。食品の輸出・輸入検査では業界No.1の実績がある。輸入時の検査では全国の40%を、水産物の輸出検査では約80%が同協会で行われている。

横浜試験センターは、同協会内でもっとも多くの実験を実施しており、全国の輸入時の食品検査(命令・自主検査)の15%を占める。横浜試験センターは食品衛生法の登録検査機関、健康増進法の特典保健食品登録試験機関、微生物検査のISO17025の試験所認定も行っている。主な試験項目は微生物・食品添加物・動物用医薬品・残留農薬・微量有害物質(ダイオキシン・水銀など)・遺伝子組み換え食品・アレルギー物質・異物試験などである。

*日本水産(株)
原稿受理 2006年9月4日

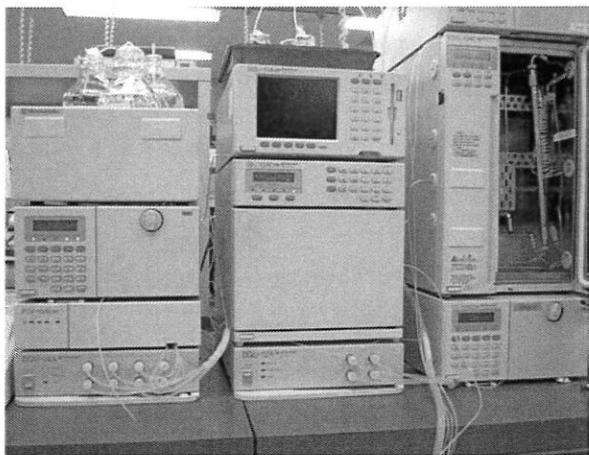


図2 HPLC (高速液体クロマトグラフィー)

2.2 各種分析装置の見学

参加者は2班に分かれ、試験統括課長の鈴木氏、理化学試験1課長の田形氏より、施設内の案内と分析機器類の説明をしていただいた。

1F 魚、食品のダイオキシン類の分析を行う環境試験室がある。機器室には、大型のGC/MSやイオントラップGC/MS、LC/MS/MSなどが設備されていた。

2F 農薬を中心に添加物、抗生物質、抗菌剤の試験が行われている。農薬試験室、機器室、理化学試験室からなる。機器室にはGC/MS、GC、LC/MS/MS、HPLC(図2)などがある。GC、HPLCの違いやサンプルの投入・注入場所などにつき、機器を前に実際に教えていただいた。

3F 微生物試験と遺伝子組み換え食品の試験が行われている。微生物試験室や遺伝子解析室からなる。遺伝子解析室には入室はできなかったが、PCRや塩基配列を調べる機器類が設備されているとのことである。

2.3 残留農薬分析法と測定装置の講義

田形課長よりパワーポイントと配布資料(25ページ/73シート)をもとに講義を受けた。テーマは次のとおり。

- ・農薬とはどんなものか、農薬の種類について。
- ・分析手法。
- ・どのような機械を使って分析しているか、また機器の使い分けについて。
- ・今後農薬の分析がどう変わってゆくか、一斉分析法の活用。

(1) 農薬とはどんなものか

世界で存在している農薬は約700種類あるといわれている。農薬を分類する方法は用途別、毒性、系統別などが挙げられる。用途別の分類では殺虫剤、殺菌剤、除草剤、成長調整剤、土壌消毒剤などに分けられ、一般的に使用される分類方法である。毒性による分類では普通物、

劇物、毒物に分けられる。農薬の系統による分類は、化学組成と作用機構に基づく分類の仕方となる。

(2) 農薬の系統による分類について

① 有機塩素系農薬

BHC, DDT, ドリン剤ほか。比較的毒性であるが脂肪中の蓄積性が高く、環境に残留し生体濃縮しやすい。

② 有機リン系農薬

クロルピリホス、パラチオンほか。殺虫剤として使用される。神経伝達物質の伝達を阻害する。残留性は低い。一般に急性毒性が高いが、低毒性の農薬の開発が進んだ。

③ ピレスロイド系農薬

シベルメトリン、フェンバレートほか。古くから除虫菊のピレスロイドを殺虫成分として用いられた。

④ 含窒素系農薬

クロロプロファミン、プロピコナゾールほか。毒性が少ない。真菌類に有効。

⑤ カーバメイト系農薬

カルバリル、エチオフェンカルブほか。有機リン系の農薬同様、神経伝達物質の伝達を阻害する。

(3) 分析手法

農産物対象の公示試験法は、ポジティブリストが施行されて大きく変わり、「既存(新規)の個別またはグループ試験法」に対し「GC/MS一斉試験法221+ α 品目」や「LC/MS一斉試験法62+ α 品目」の試験法が加わった。残留農薬分析の流れは以下のとおりである。

- サンプルの調整(均一化) → 一定量を採取10~20g
- 有機溶媒で抽出 → 固形物・水分・脂質などの除去
- 色素・その他の夾雑物の除去 → 濃縮 2~5ml
- 機器分析

(4) 分析機器について

① ガスクロマトグラフ(GC: Gas Chromatography)について

熱に安定な揮発性物質(気体・液体)、もしくは前処理を行い誘導体化させた物質を揮発させ、移動相・固定相

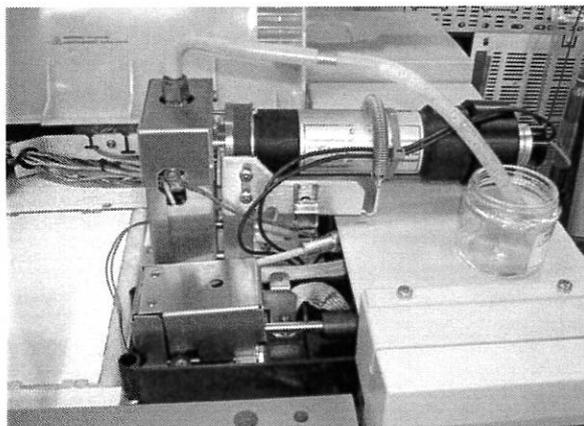


図3 GC検出器 手前NPD奥FPD



図4 GC/MS 質量分析装置

の通過 (30メートルのカラムを通過) を繰り返しながら分離し、検出器で測定する分析機器。試料の気体を移動させるためにヘリウムガス、窒素ガス、アルゴンなどの不活性な気体を用いる。主な検出器には FPD (リン/硫黄/錫の発光線), NPD (リン・窒素に由来するラジカル) (図3), ECD (検出器管内の電子量減少), MS (質量分析装置) (図4) ほかいろいろあるが、農薬の種類によって最適なものを用いる。

② 高速液体クロマトグラフィー (HPLC : High-performance Lipid Chromatography) について (図2)

サンプルに制限はなく、液性の溶媒に可溶性物質を分離する。移動層は液体で高圧ポンプを用いるため、高速な測定が可能である。主な検出器は紫外可視吸光 (紫外可視吸収のある化合物), FLD (蛍光), MS (質量分析

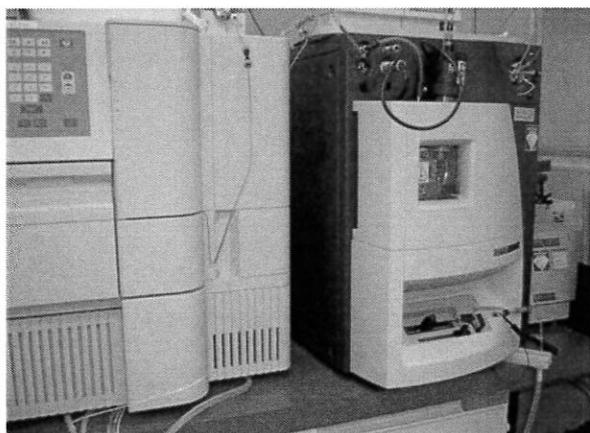


図5 LC/MS *右側が質量分析装置

* MS : Mass Spectrometry (質量分析装置)

試料を気体状のイオンにして真空中で移動させ、質量/電荷に従って分離し、各イオンの強度を測定する分析方法。分子量情報、分子構造情報、元素情報等が得られる。

装置) ほかいろいろあるが、農薬にはこの3つが使用される。

(5) 農薬や動物医薬品の系統と検出器-分析機器の使い分けについて

次の検出器-分析装置の組み合わせが、系統別に分けた農薬に対して検出感度が高いこと、また各々の検出器の原理について説明を受けた。

FPD - GC 有機リン系

NPD(FTD)-GC 有機リン系, 窒素系農薬

ECD - GC 有機塩素系農薬, ピレスノイド系農薬

UV - HPLC 多種の農薬, 動物医薬品ほか

FL - HPLC カーバメイト系農薬, 動物医薬品ほか

(6) 一斉分析法の活用について

従来は個別試験法もしくはグループ試験法と呼ばれる単一試験法であったが、ポジティブリスト制では対象物質が膨大であるため、一斉分析法が開発された。

① 農薬について

GC/MS による農薬などの一斉試験法 (対象食品: 農産物)

LC/MS による農薬などの一斉試験法 I, II (対象食品: 農産物) (図5)

GC/MS による農薬などの一斉試験法 (対象食品: 畜水産物)

② 動物医薬品

HPLC による動物用医薬品の一斉試験法 I, II (対象食品: 畜水産物)

(7) 質疑応答

① 農薬の抽出方法について

当試験センターでは、農薬は主に溶媒抽出で行っている。

② 精度の確認について

GC/MS 分析では精度確認のため、バッチごとに添加回収試験を実施している。

LC/MS は機器による感度の差が大きく、そのため、定量限界にも差が出てくる。厚生労働省は測定限界という言い方をしているので注意が必要である。当試験センターでは機器のクリーニングを重視し、頻繁にメンテナンスを行い精度を確保している。

3. おわりに

分析機器を実際に見学し、かつ丁寧な講義により、農薬分析などへの理解を随分と深めることができた。特に農薬には、系統に合わせた分析機器と検出器を使用することが重要であることを認識した。また、横浜試験センターの精度確認に対する姿勢はとて真摯であり、「精度を上げる」「維持する」ことは検査機関としての使命であることを理解した。