

成11年10月1日付け生衛発第1422号において、「同等以上の性能を有すると認められる試験法」を用いてもよいと追加がなされている。

一方、今回のポジティブリスト制度においては、700以上の農薬等に対する試験法を開発する必要があったため、一斉試験法を多用せざるをえなかった。しかし、国内登録やコーデックス基準がある農薬等については、その重要性を鑑み、個別試験法も別途検討しておく必要があると考えられた。その際、個別試験法の数を減らすために、既存試験法の適用性についても検討された。他方、既存の試験法がある農薬に対する一斉試験法の適用性についても検討された。このような状況から、1農薬(等)に対して複数の試験法が適用可と通知される品目も多い。

今回は、多数の品目を対象とする一方で、一律基準が0.01 ppmと告示されたことから、高感度も要求されている。そこで、検出器としてはMSが多用されることになる。安定同位体標品が入手できる品目は限られているため、実際の試験溶液で回収率を確認するなど、分析者が慎重に対応することが必要である。

3 一斉試験法の通知

農産物中農薬班と畜水産物中農薬班では、国立医薬品食品衛生研究所が提案した一斉試験法を各農薬に適用できるかの検討を中心に、作業が進められた。提案させていただき、通知された一斉試験法は、以下のとおりである。

- (1) GC/MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)
 - ① 穀類, 豆類および種実類の場合
 - ② 果実, 野菜, ハーブ, 茶およびホップの場合
- (2) LC/MSによる農薬等の一斉試験法 I (農産物)
 - ① 穀類, 豆類および種実類の場合
 - ② 果実, 野菜, ハーブ, 茶およびホップの場合
- (3) LC/MSによる農薬等の一斉試験法 II (農産物)

- ① 穀類, 豆類および種実類の場合
 - ② 果実, 野菜, ハーブ, 茶およびホップの場合
- (4) GC/MSによる農薬等の一斉試験法(畜水産物)

抽出法:

 - ① 筋肉, 脂肪, 肝臓, 腎臓および魚介類の場合
 - ② 乳, 卵およびはちみつの場合

精製法:

 - ① 筋肉, 脂肪, 魚介類, 乳および卵の場合
 - ② 肝臓および腎臓の場合
 - ③ はちみつの場合
 - (5) HPLCによる動物用医薬品等の一斉試験法 I (畜水産物)

検出器: 多波長検出器付き高速液体クロマトグラフ(HPLC-DAD)または蛍光検出器付き高速液体クロマトグラフ(HPLC-FL)または液体クロマトグラフ・質量分析計(LC/MS)
 - (6) HPLCによる動物用医薬品等の一斉試験法 II (畜水産物)

検出器: 多波長検出器付き高速液体クロマトグラフ(HPLC-DAD)または電気化学検出器付き高速液体クロマトグラフ(HPLC-ECD)または液体クロマトグラフ・質量分析計(LC/MS)

抽出法:

 - ① 筋肉, 肝臓, 腎臓, 乳およびその他の食用部分の場合
 - ② 脂肪の場合

平成16年度までの検討結果をもとに作成した適用可能農薬等の一覧表(品目名, 分析対象化合物名, 測定限界等が記載)とともに, 各一斉試験法が平成17年11月29日食安発第1129002号として, 「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)の別添の一部を改正する形で通知された。なお, 適用可能農薬と判定されたものは, 検討した農産物または畜水産物での平均回収率が「A」判定(平均回収率の中央

値が70%以上、120%以下)のもの、および「B-1」判定(平均回収率の中央値が120%より大きい)のものである。また、平成17年度の結果をもとに、適用可能な農薬等の追加が通知されるであろう。さらに、LC/MSによる農薬等の一斉試験法(畜水産物)も提案しており、それが適用できる農薬等について、現在検討しているところである。

4 個別試験法の開発

ポジティブリスト制度の試験法開発は平成14年度中に開始したが、その内容は、当時の平成14年度残留農薬告示分析法検討会メンバー12機関により、既存試験法(EPN試験法(有機リン剤用)、カプタホール試験法、BHC試験法等の旧告示法)が、ポジティブリスト制度の対象と考えられた58農薬に適用できるかを調べるものであった。

一斉試験法の検討を開始した平成15年度以降においても、既存試験法で対応できそうな農薬等についてはその適用性を調べている。さらに、新規の個別試験法やグループ試験法についても検討してきている。

それらの検討結果をもとにして、「DBEDC試験法」、「アニラジン試験法」、「アラニカルブ試験法」、「イソウロン、ジウロン、テブチウロン、トリフルムロン、フルオメツロン及びリニュロン試験法」、「カルタップ、ベンスルタップ及びチオシクロラム試験法」、「カルベンダジム、ベノミル、チオファネート及びチオファネートメチル試験法」、「カルボスルファン、カルボフラン、フラチオカルブ及びベンフラカルブ試験法」、「ジクワット、パラコート及びメピコートクロリド試験法」、「ジチオカルバメート試験法」、「ジチオピル及びチアゾピル試験法」、「ジノカップ試験法」、「イオドスルフロロンメチル、エタメツルフロロンメチル、エトキシスルフロロン、シノスルフロロン、スルホスルフロロン、トリアスルフロロン、ニコスルフロロン、ピラゾスル

フロロンエチル、プリミスルフロロンメチル、プロスルフロロン及びリムスルフロロン試験法」、「ヒメキサゾール試験法」、「フェンチン試験法」、「ダゾメット、メタム及びメチルイソチオシアネート試験法」が、近く通知される予定である。なお、試験法の名称は仮のものである(平成18年3月20日現在)。

また、既存法に追加する品目として、2,4-DB、ジスルホトン、スルプロホス、ヘキサクロロベンゼン、メカルバム、メタクリホス、リンデンが通知される予定である。さらに、登録保留基準試験法(環境省告示試験法)や食品添加物分析法など、他の既存試験法に基づいて、以下の試験法が通知される予定である。「アシユラム試験法」、「エテホン試験法」、「オキシロニック酸試験法」、「ベンゾピシクロン試験法」、「メタミトロン試験法」、「シアン化水素試験法」、「メソミル及びチオジカルブ試験法」、「オルトフェニルフェノール及びジフェニル試験法」。

一方、動物用医薬品に関しては、2つの一斉試験法に加えて、アザペロン試験法等の多くの個別試験法およびキノロン系合成抗菌剤試験法等のいくつかのグループ試験法が、今後通知される予定である。

5 加工食品の分析法

今回のポジティブリスト制度では、加工食品も規制対象になっている。その中で、コーデックス基準がある植物油、製粉化穀類、乾燥果実等について、加工食品にも暫定基準が設定された。これまで、加工食品についての試験法が告示・通知された例はほとんどないが、基準が設定された加工食品に対する分析法についても、検討しておく必要があると考えられた。加工食品中の分析法については、著者が主任研究者の厚生労働科学研究「農薬等の一律基準と加工食品基準及び急性暴露評価」(平成16~18年度)において、研究を行っている。これまでに、コーデックス基準がある加工食品に

ついて、分析対象となる約60農薬を一斉分析できるGC/MS法を確立し、また、濃縮操作を省略するためのGC大量注入法を検討している。さらに高選択性・高感度を有するLC/MS/MS法を、加工食品中のカルバメート系農薬や有機リン系農薬に適用する研究も実施してきたところである。今後、個別の加工食品に対する試験法を通知するかは未定であるが、通知するためには複数機関による検証を別途行う必要がある。

一方、コーデックス基準がない加工食品については、基本的には残留基準に適合した原材料を使用した製品については流通が認められる。試験には、原材料についての試験法を応用することになる。

IV 試験法文案の作成

試験法を開発した後、それを告示文や通知文にまとめる作業は、残留農薬等公示分析法検討会が担当している。こちらに関しても、著者が座長を務めさせていただいている。

最近の通知試験法においては、名称の後に○○試験法(農産物)や△△試験法(畜水産物)のように、対象物を明記することにした。一般的な通知法の内容は、1. 分析対象化合物、2. 装置、3. 試薬・試液、4. 試験溶液の調製、5. 検量線の作成、6. 定量、7. 確認試験、8. 測定条件、9. 定量限界、10. 留意事項、11. 参考文献、12. 類型(当該試験法の由来)となっている。下線の部分が従来の告示文にはなかった項目であり、以前の告示の試験法に比べて、わかりやすく親切な内容になっている。

これまでに通知済あるいは通知予定のほとんどの試験法については、試験法開発担当者または国立医薬品食品衛生研究所で文案を作成し、試験法開発担当者と公示分析法検討会委員がチェックを行っている。地味で根気のいる作業であるが、各担当者および委員の献身的な努力により通知が作

成されている。この場を借りて、関係各位にお礼を申しあげたい。

V 分析法評価ガイドライン

試験法については、従来の告示試験法の場合も同様であるが、対象となるすべての食品について適用性を検討したわけではない。そのため、実際に適用した場合に回収率が低い場合などが起こりえる。そのため、各機関で試験法を変更したり、新規に作成する場合も多いであろう。そのような場合には、当該試験法が適切な試験法であることを示す必要があり、「分析法評価ガイドライン」といったものが必要になってくる。この目的のためのガイドラインについては現在作成中であるが、できるだけ早期に公表したいと考えている。厚生労働省には類似のガイドラインとして、「緊急時における畜水産食品中の新たな残留物質に関する検査法迅速作成ガイドライン」がすでにある。これは、急ぎ検査法を作成する必要がある場合に満たすべき要件を示したものであるが、参考になるため、以下に概要を示しておく。

なお、試験法を変更したり、新規に作成した場合でなくても、最終的には、実際に分析する機関が、対象農薬等と対象食品の組合せにおいて回収率等をチェックし、信頼できる分析結果を出すのが基本であることは言うまでもない。

VI おわりに

以上述べたように、基準が「不検出」とされた農薬等の試験法が平成17年11月29日に告示され、また、一斉試験法と対象品目が同日付けで通知された。さらに、多数の個別試験法や、既存試験法が適用できる農薬等についても通知予定である。その他の農薬等については、試験法ができあがり次第、順次通知していく方針であるが、特に動物用医薬品においては、標準品が入手できず、試験

法開発に取り組めないでいる品目も多いのが実情である。

一方、少し長期的に見れば、平成18年度からは試験法の見直しも念頭におかねばならないである

うし、本基準(残留基準)化への対応など、農薬等の試験法にかかわる多忙な業務は、しばらく継続することになる。引き続き、各機関からのご協力をお願いする次第である。

「緊急時における畜水産食品中の新たな残留物質に関する検査法迅速作成ガイドライン」の概要

食品ごとに基準値(ない場合は想定される定量下限)濃度を添加し、測定結果から以下のパラメータを推定する。

- 選択性：無添加試料で定量妨害ピークがないか、あっても基準値相当量の1/5～1/10以下。
- 真度(回収率)：添加試料で測定する。LC/MSのように食品により回収率の変動が大きい場合は、標準添加法か安定同位体を用いた内標準法を使用して求める。
- 精度(併行再現性)：添加試料で測定する。

回収率・精度の目標値		(コーデックス委員会の値を参考にした)		
濃度(ppm)	試行回数	回収率(%)	併行再現性(RSD%)	室内再現性(RSD%)
～0.001	5	50～120	30>	35>
0.001～0.01	5	60～120	25>	30>
0.01～0.1	5	70～110	15>	20>
0.1～	5	80～110	10>	15>

- 確認法：3つの条件で標準品と保持時間やスペクトルを比較する。