

GCIRMS及びLCIRMSを利用した農薬類の安定同位体比の 高精度分析方法の確立に関する研究

研究代表者 川島 洋人 公立大学法人秋田県立大学

研究要旨：近年，食品流通が活発になり，食品流通過程での食の安全確保は極めて重要な課題である。特に輸入食品では，平成 24 年度は届出件数が約 220 万件となり，ここ 10 年で届出件数が 50 万件も急増している。さらに，農薬管理のために 2006 年度からポジティブリスト制度により，違反件数は制度前に比べて増加している。さらに，2013 年 12 月 29 日には，アクリフーズ群馬工場で製造された冷凍食品のコロッケやピザから有機リン系殺虫剤の農薬マラチオンが検出される事件が勃発した。会社の給与や待遇の悪さを理由に農薬を混入させたと報道もあり，2008 年に起きた中国産冷凍餃子事件と酷似していることがわかった。

近年，元素分析計（熱分解），ガスクロマトグラフィー，液体クロマトグラフと安定同位体比質量分析計（それぞれ，EA（TCEA）/IRMS，GC/IRMS，LC/IRMS）の融合・実用化が行われ，応用研究が世界中で活発に行われている。しかし，農薬類を対象とした鑑識学的な応用事例はほとんど行われていないのが現状である。LC/IRMS は，2004 年に Krummen らによって開発され，液体中のアミノ酸，糖などの生体成分中の炭素安定同位体比を測定することが可能になってきている。

そこで本研究では，25 年度においては，GC/IRMS を用いて農薬中の炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）の測定を行った。また，分解性の高い農薬にも対応できるようにクライオオフィーカシング技術を融合させ，異なる農薬を混合させてひとつのピークとして検出させる試験を行った。さらに，上記で示した農薬混入事件で使用されたと考えられるマロン乳剤の異同識別を行った。26 年度においては，TCEA/IRMS を用いて農薬中の水素安定同位体比（ δD ）の測定及び，LC/IRMS を用いた農薬中の $\delta^{13}\text{C}$ の測定を行った。

農薬の異同識別を通して，農薬のトレーサビリティを迅速かつ高精度に確保することは，国民の食の安全を保障するうえでは必須である。

25年度においては、各種分析法（GC/C/IRMS オンカラム測定，GC/C/IRMS クライオフォーシング測定）において高精度分析方法を確立することができた。また、分解性の高い農薬にも対応できるよう、クライオフォーシング技術を用いて分解したものをすべて一つにトラップして検出することが可能となった。実環境では微生物分解や化学反応を伴う分解で大きな同位体分別が生じる可能性があるため、その場合にクライオ技術は有効な手法になる可能性が高いと考えられる。2013年12月29日に起きたアクリフーズ群馬工場でのマラチオン混入事件においては、市販されているマラソン乳剤は、有効成分マラチオンの原体が同じ場合でも、一緒に含まれている有機溶剤の $\delta^{13}\text{C}$ から商品の異同識別が可能だと示された。

26年度においては、TCEA/IRMSを用いて11種類の農薬の δD の高精度・高確度分析が可能になった。ただし、メモリー効果があるため、安定した分析のためには、測定は5回を行うが、最初の2回はデータ棄却する必要があることがわかった。また、熱分解炉内部のグラッシーカーボンは、サンプル量で20mg程度で δD は不安定になるため、頻りに新たなグラッシーカーボンに交換する必要があることがわかった。LC/IRMSを用いて5種の農薬類の $\delta^{13}\text{C}$ の高精度分析が可能になった。LC/IRMSとEA/IRMSを比較したところ、ほぼ同じ結果であったものの、一部の農薬は1~3%程度、LC/IRMSの方が軽い値であることがわかった。原因はいくつか検討したものの不明であった。また、測定を繰り返すことで、ピークに大きなノイズが生じた。試行錯誤した結果、空冷式の冷却から、水冷式に変更し、数°C付近まで下げることで、このような大きなノイズ発生を抑えることが出来た。

これらの本研究で得た技術を用いることで、今後は、犯罪などで使われる農薬混入事件等の解決を進めていきたい。