

## Poster Session Category III

# 1. Residue Analysis

このカテゴリー III-1 の分野には 73 題のポスター発表があり、また直前のエントリー群の III-100 番台からも 8 題がこの分野のもので、合計 81 題が残留農薬分析に関する発表であった。これらのうち 11 題 (III-1-24C 秋山, III-1-25A 起橋, III-1-57C 梶田, III-1-19A 岡本, III-1-22A 滝埜, III-1-23B 滝野, III-1-05B 落合, III-1-39C 飯島, III-1-66C Gavin Rose, III-1-35B Árpád Ambrus, III-1-62B Nimfa C. Chen) が選ばれ、口頭発表を行った。一人で複数の演題を発表する参加者が 9 名いたため、ポスター発表者数は 70 名であった。このうち 33 名が日本人で、全体のほぼ半数の 47% を占めた。次いで多いのは隣国の大韓民国で 11 名 (16%)、次がインドの 9 名 (13%)、その他 12 ヶ国から各 1~3 名であった。ただし外国人の中にはキャンセルも数名あった模様で、いくつかの演題ではポスターが掲示されていなかった。また、距離的に遠いことと、3 ヶ月前の 2006 年 5 月にヨーロッパ農薬残留ワークショップが行われていたことから、EU 圏内からはわずか 3 名の発表にとどまった。この Residue Analysis のカテゴリーでは、前処理や分析手段といった分析法に関する発表や、モニタリング結果に関する発表が主流であった。そのうちいくつかについてまとめたので報告する。

### 1. サンプリング

Árpád Ambrus (III-1-35B Hungarian Food Safety Office) は、作物の大小と、サンプリングサイズによる測定値の不確かさについて発表した。小さな果物、大きな作物、葉菜類等で 1 個ずつの測定値の分布を調べ、高い確率をもってその値が全体を表していると言えるためには、何個の作物を一つの試料として扱えばよいか、を検討した。その結果、小さな果実は 10 個、大きな作物や葉菜類は 5 個を一つの試料として用いるとよいことが報告された。

### 2. 抽出

小野ら (III-1-02B 西川計測) は、241 種の農薬に対して二酸化炭素超臨界流体抽出装置の適用を検討した。従来、超臨界流体抽出の難点として、極性農薬およびピレスロイド剤に対して十分な回収率を得られないことが指摘されていた。しかし、極性農薬の抽出に至ってはリン酸塩を処理することで、またピレスロイド剤では、イオンペア試薬を用いることによってそれぞれの農薬の回収率は向上し、213

農薬に対して 70~120% の良好な回収率が得られた。また、落合ら (III-1-05B ゲステル) も超臨界流体を用いた GC/MS 大量注入法による多成分一斉分析を行い、106 種の農薬で添加回収率および相対標準偏差は良好な結果であったことを報告した。これら二酸化炭素を超臨界状態にして農薬の抽出溶媒として利用する手法は、有機溶媒使用量削減による環境負荷低減の観点からも有用であると考えられる。

### 3. 精製

簡便かつ迅速な前処理法として知られる QuEChERS 法改良の試みは、岡本ら、起橋ら (III-1-19A, 25A 大阪府立公衆衛生研究所) によって報告された。岡本らは、柑橘類の防カビ剤に対して QuEChERS 法を用い、精製に ODS を加えることによって精油成分の除去を行った。起橋らは、従来の抽出法に QuEChERS 法の脱水操作を取り入れ、農作物中における農薬の抽出から精製まで約 1 時間で完了する前処理法を確立した。精製過程では、作物由来の脂肪酸や色素を効率良く取り除くために、グラファイトカーボン (GCB)/PSA 二層式固相抽出カラムを用いた。289 農薬で添加回収実験を行った結果、回収率は概ね 70~120%、相対標準偏差 20% 以下であった。

飯島ら (III-1-39C 残留農薬研究所) は、農作物由来のマトリックスを効果的に除去するのに頻繁に使用される 3 つの陰イオン交換カラム、PSA、NH<sub>2</sub>、SAX と多孔性ケイソウ土との連結カラムによる残留農薬分析の検討を行った。各カラムに脂肪酸を多く含む試料 (玄米、大豆、ごま、豚肉、魚) を供試し、重量を測定することによってその精製能を比較した。その結果、多孔性ケイソウ土と PSA の連結カラムが最も効果を発揮することが確かめられた。また、カラム別、溶離液別に極性の異なる 246 種の農薬の抽出効率についての試験も実施された。広範囲の農薬に適応可能なカラムは、SAX と 1% 酢酸を加えた溶離液を用いた PSA の使用が同様に効果的であることが明らかにされた。

梶田ら (III-1-57C 岩手県環境保健研究センター) は、抽出液の精製法として限外ろ過を用い、迅速かつ簡易な多成分一斉スクリーニング法を検討した。試料をメタノールで抽出し、抽出液を水/メタノール混液で 50 倍に希釈して試料液とした。試料液の一部を限外ろ過膜で精製し、クロロフィルやステロールなどのマトリックス成分を除去する

ことができた。6種の食品で添加、回収率50~150%、変動係数20%以下の農薬は120成分中98成分であり、残留農薬一斉スクリーニング分析が可能であるとした。

#### 4. GC注入口

落合ら(III-1-05B)はGCB/PSAで精製した試料溶出液(アセトニトリル/トルエン)200 $\mu$ lを、濃縮工程を介さず直接PTV-LVに注入する手法を紹介した。加えて、マトリックス効果を防ぐためにAnalyte Protectant(M. Anastassiadesらの手法)を加えることと、自動でライナー交換するシステムの有用性を紹介した。試料を大量に注入するため、通常のスプリットレス注入より頻度を上げて交換する必要があり、おおよそ20~25回が交換の目安だとの報告であった。

武井ら(III-1-08B GLサイエンス)は、不揮発成分がカラムに導入されるのを防ぐシステム(LINEX-DMI)を紹介した。すなわち、試料をGCライナーの中に置いた小さなガラス容器の中に入れておき、ライナーをオートサンプラーでGC注入口に装填することにより注入した。不揮発性分は加熱されても気化せず容器中に残るため、分析カラムに不要な夾雑物が導入されない。実際に使用後の容器中には、ゴマ抽出液の油分が残っているのが確認できた。

Eric Phillipsら(III-1-05B Thermo Electron)はバックフラッシュ機能を持つPTV注入口を利用し、カカオ中の残留農薬の分析を試みた。GCへ注入した試料を気化させて分析カラムに導入後、多量に含まれるトリグリセリド類を、ガス流路を切り替えてスプリットラインから排出した。さらに、イオントラップ内に流すガス流量を増やすことでMS/MS測定の効率をあげ、試料中での検出限界は5ppt~25pptであった。

#### 5. サンプリングシステム

In Kyung Kimら(III-1-07A Chonnam National University)はGC注入口に試料を直接入れる分析方法を考案した。まず注入口ライナーの底を閉じ、側面に複数の小孔を開けたものを作成した。試料として用いた乾燥した胡椒を内部に入れ、GC注入口に装填し、条件を最適化して、測定対象の農薬を気化させて測定した。溶媒を一切使わない分析法で、添加回収率は良好で、MRLsもKFDA(韓国食薬庁)の基準を満たすものであったと報告した。

Jonathan R.Beckら(III-1-12C Thermo Electron)は、LC/MS/MSにSPEを接続し、1mlの赤ワインをオンライン固相抽出で濃縮後、分析カラムに導入するシステムを製作した。分析カラムで測定中にSPEを洗浄することで、164回連続注入しても感度変動がなかったと報告した。またMS/MSに高分解能機能(H-SRM)と新しい分離機能FAMIS(イオン分子相互作用分離)を組み合わせる(LC/FAIMS/MS/MS)ことで、夾雑物の多いサンプルの分析も効果的にできると

報告した。

浅井ら(III-1-13A 熊本大学)はSBSE(攪拌子にPDMSをコーティングさせたもの)を用いて加工食品中の残留農薬を抽出し、加熱脱着装置を用いてGC/MSに導入した。添加回収率も良好で、トリプルデータベースでスクリーニングを試みた結果、実試料から有機塩素系農薬やビスフェノールAの検出ができたことを報告した。

#### 6. 分析カラムでの分離

上野ら(III-1-03C 愛知県衛生研究所)は、有機塩素系・有機リン系・合成ピレスロイド系農薬をGC/MSの負化学イオン化法(NCI)でスクリーニングした後、定量性に優れたGC- $\mu$ ECDで測定した。2台の検出器を装備したGC- $\mu$ ECDを用い、注入口からY字分岐管を用いて2本のカラムへ導入し、2種類の分離条件の測定結果を得ることにより、容易に確認操作が行えることを報告した。

杉立ら(III-1-04A サーモエレクトロン)は、2本のカラムをFPDとイオントラップ型MS/MSへそれぞれ個別に接続し、2つの注入口に対応したオートサンプラーを使って、1試料を2本のカラムに個別に注入し、FPDとMS/MSの測定結果を1度の昇温で取得する方法を紹介した。FPDは感度・選択性の面からスクリーニングに適しており、検出した場合や、妨害成分の影響を受けたときには、選択性のよいMS/MSの測定結果から確認を行った。また、これらの取得データファイルは1個になり、ファイル管理にも容易であると報告した。

田中ら(III-1-07A 島津製作所)は、GC/MSの排気ターボポンプを強化し、極性の異なる2本のカラムを取り付け、同時に両方の測定データを取得した。このため1つの物質は必ず2つのピークを示すことになり、一方のカラムで測定対象成分を検出したり、妨害成分と重なったりした場合に、別の分離条件下でも同時に測定しているため、容易に確認できることを報告した。

村田ら(III-1-18C 島津製作所)はLC/MSにおいて、2台のポンプと2本のカラムを1台の検出器に接続した。異なる2種類のカラムと2種類の溶出条件を用い、測定後のカラム洗浄時間を利用して流路を切り換えて、連続して2種類の分離条件下の測定結果を得た。カラム洗浄時間を利用して交互に測定するため、短時間で確認を含めた検出の判定が行える有効性を紹介した。

親水性が高く、GC分析は困難で、通常のLCでも分析カラムで良好な分離が得られない物質に対し、親水性相互作用液体クロマトグラフィー(HILIC)を用いる報告があった。向井ら(III-1-15C バイエルクロップサイエンス)は、グルホシネートとその代謝物を、ポリマー系の陰イオン交換ミニカラムで精製し、HILIC-MS/MSで測定する簡易分析法を検討した。マトリックス効果为了避免するため、移動相の

pH 調整が必要な場合があったが、ピーク形状は良好であったと報告した。山岸ら (III-1-21C サーマエレクトロン) は、ダミノジッドの分析において、HILIC-MS/MSを用いることによって容易に測定でき、茶葉試料に添加した結果、回収率もクロマトグラムも良好であったと報告した。

## 7. マトリックス効果

藤田ら (III-1-26B 残留農薬研究所) は LC/MS によるマトリックス効果の研究結果を報告した。厚生労働省の通知法Ⅱによる精製方法では、マトリックス効果によるイオン化抑制の見られる作物があった。イオン化抑制の影響は希釈によって減少させることができたが、同じ作物の抽出液で調製した標準品 (matrix matched standard) で定量することが最善であった。しかし、多数の作物を測定する場合には、全ての作物で個別に標準溶液を調製することは、非常に煩雑であるため実用的でない。そこで柑橘類の抽出液を用い、マトリックス効果の比較検討を行った。その結果、マトリックス効果は化合物と作物によって異なり、異なる作物抽出液を用いて補正可能な農薬もあったが、フェンヘキサミドのようにレモンで回収率 300%、オレンジで 50% と大きな差がみられる農薬もあった。また、同じオレンジでも品種の違いによってマトリックス効果の出方が異なる場合もあり、マトリックス代替物の選択は困難であった。

## 8. 検出器

澁谷ら (III-1-14 日本食品分析センター) は、従来法では区別できなかったアラニカルブ、チオジカルブ、メソミル及びメソミルオキシムを HPLC-UV を用いて別々に定量する方法を報告した。アラニカルブは農作物中で代謝され、主な代謝物としてメソミル及びメソミルオキシムが生成する。同じカーバメート系のチオジカルブ及びメソミルは畑作で広く使われており、同じくメソミルオキシムに分解する。従来用いられてきた分析法では、これらを水酸化ナトリウムで加水分解し、生成したメソミルオキシムを GC-NPD/FTD/FPD (S) で定量するというものであったため、農薬使用履歴の情報がなければ何に由来するのかわからなかった。HPLC-UV を用いてリンゴ試料及びネクタリン試料中に残留するアラニカルブ、チオジカルブ、メソミル及びメソミルオキシムを別々に定量したが、それぞれの検出感度及び選択性は十分満足できるものであった。

滝埜ら (III-1-22A 横川アナリティカルシステムズ) は TOF-MS でのフルスペクトル測定が、測定対象外の農薬も含めたスクリーニング測定に向いていることを提案した。オレンジ中のクロフェンテジン等では、分解能の高い TOF-MS でマスクロマトグラムに妨害が多く見られ、選択性の面では MS/MS の方が優れていた。しかし、各試料につきスクリーンデータを取っておくことは、測定時に想定していな

かった物質の検索に有用であると報告した。

Chang-Hwan Oh ら (III-1-29B Semyung University) は管理手続きの複雑な ECD の代わりに Pulsed Discharge Detector (PDD) を用い、 $\mu$ ECD とほぼ同等の感度が得られるうえ、NPD に感度がある化合物についても、NPD より 10 倍程度高感度に測定できることを報告した。

## 9. ELISA

検出手段として ELISA を用いる方法も多く発表された。山下ら (III-1-43A ホリババイオテクノロジー) はエマメクチン抗体として最も高い活性を示した、モノクローナル抗体 EMT2-17H-2 を用いてイムノアッセイキットを作成した。測定レンジは 0.3~3.0 ng/ml、 $IC_{50}$  は 0.92 ng/ml であった。野菜 8 品目 (はくさい、ほうれんそう、レタス、ねぎ、トマト、キャベツ、ブロッコリー、きゅうり) でのエマメクチン回収率は 91~115% で、野菜の残留農薬分析に適用可能であるとした。

畠山ら (III-1-44B 岩手県環境保健研究センター) は、柑橘類中イマザリルの迅速分析法に ELISA を用いた。試料をメタノールで抽出し、蒸留水で最終濃度が 20% メタノール濃度になるように 50 倍希釈した後、限外ろ過法により精製した。市販の柑橘類 4 品目 (オレンジ、ネーブルオレンジ、グレープフルーツ、スィーティー) で添加回収試験を行い、ELISA と LC/MS/MS で測定し比較したところ、相関係数は 0.94 (傾き=0.812) と良好であり、ELISA での測定は日常分析法として有効であると報告した。

Bo Mee Kim ら (III-110A Chonnam National University) は農薬それ自体の測定でなく、アセチルコリンエステラーゼとの結合反応を測定する ELISA キットを開発した。農薬の同定は不可能であるが、残留の有無のみを 15 分で判別できるとしており、Poster Awards の銅賞に輝いた。

## 10. データ解析

田中ら (III-1-06C 島津製作所) は、GC/MS の NCI でスキャン測定を行い、NCI 用ライブラリーを構築した。さらに、これを用いることによって、GC/MS/NCI のスキャン測定によるスクリーニング分析が効果的であることを報告した。

山上ら (III-1-09C 西川計測)、中ら (III-1-10A 新川電機)、門上ら (III-1-11B 北九州市環境科学研究所)、中村ら (III-1-12C アジレント)、上田ら (III-1-13A 神戸市環境保健研究所)、木村ら (III-1-74A 林純薬工業) の一連のグループは、GC/MS のスキャン分析による測定を行い、解析用データベースソフトウェアを用いて定性、定量、連続測定による分析機器の劣化の評価、さらにその機構全体の評価等を行った。

Eric Phillips ら (III-104A Thermo Electron) も同様なブ

ログラムを開発し、GC/MS のスキャン分析データから自動的にライブラリ検索を行い、370 農薬の存在を判定できると報告した。

## 11. 分析結果

秋山ら (III-1-24C 兵庫県立健康科学研究センター) は California Department of Food and Agriculture (CDFA) と Luke 法に改良を加え、GC/MS 及び LC/MS を駆使して 500 種 (農薬: 457, 代謝物質: 43) におよぶ農薬一斉分析を行った結果を発表した。GC/MS および LC/MS でスキャン分析を行い、それぞれ 350 種、150 種の農薬及びその代謝物質について測定した。95% 以上の物質から 50~140% の回収率が得られ、定量限界は 0.01 ppm を満たした。また、年間約 200 検体の農産物中の残留農薬実態調査を 11 年間継続して実施した結果、痕跡値を含めた農薬の検出率は約 60%、複数農薬の同時検出率は約 40% であった。国産農産物では、アセタミプリドやカルベンダジムが野菜・果実から、輸入農産物では、イマザリル、クリルピリホス等のポストハーベスト農薬が柑橘類から高頻度で検出されたことを報告しており、見事 Poster Awards の金賞に輝いた。

熱帯地域では植物や昆虫の成長が早く、温帯地域の国で開発、試験された農薬を使用する場合、その使用頻度や濃度を超えて施用しなければ作物防除ができない事例もある。A. Bhattacharyya, H. Banerjee ら (III-1-46A~52A, 56B Pesticide Residue Laboratory) インドのグループは、貯蔵穀類へ使用したポストハーベスト農薬の消長、ピリダリルのキャベツへの作物残留試験、水稻生態系中のイミダクロプリド、チオベンカルブの動態、茶葉でのクロチアニジン、ミルベメクチンの残留性、トマトにおけるシモキサニル・マンゼブの残留性についての調査を行い、残留レベルに問題がないことを報告した。

Gavin Rose ら (III-1-66C Primary Industries Research Victoria) は、ワイン生産の副産物であるブドウ種油に、殺虫

剤や殺菌剤が含まれていることを報告した。各農薬の水/オクタノール分配係数によりその挙動は異なるが、一部の農薬ではブドウ全体の濃度よりも高濃度に濃縮されていることが明らかになった。

Nimfa C. Chen ら (III-1-62B National Pesticide Analytical Laboratory) は、JICA プロジェクトによって援助を受け、フィリピン国内の農薬残留モニタリング計画を 2000 年より立ち上げた。これにより 6 年間で、フィリピン国内 6 カ所で 12 種類の主要農産物について、合計 5471 試料の検査を行い、うち 18.5% から農薬を検出したことを報告した。これはフィリピン国の成果であると同時に、現地で長年指導を行った日本人専門家の成果でもあった。

川元、矢野ら (III-1-70A, 71B 兵庫県立健康科学研究センター) は、兵庫県内各地の河川水や上水道水中の残留農薬について調査した結果を報告した。河川水からは合計 24 種類の農薬が検出され、そのうちの 14 種類は上水道水からも検出された。また、最近の 5 年間の調査結果から、表流水は地下水よりも農薬の汚染を受けていることがわかった。これら全ての農薬は低濃度での残留であり、水質に関して問題なかったこと報告した。

M. Anastassiades ら (III-1-72C CVUA Stuttgart) は、測定された農薬の残留値、農薬使用実態や各国の規制状況、農薬の物性や毒性情報を世界各国からを集め、インターネット上に置くことにより、膨大な量の情報の共有化を進めていることを報告し、また更なる参画をうながした。(www.pesticides-online.com) 現在でも EU 圏内の残留データ蓄積量は非常に多く、そのデータの有用性は膨大である。

起橋雅浩 (大阪府立公衆衛生研究所),  
杉立久仁代 (サーモフィッシャーサイエンティフィック (株)),  
畠山えり子 (岩手県環境保健研究センター),  
中野亜弓 (岩手県農業研究センター),  
市川有二郎 (千葉大学大学院園芸学研究所)