

## 中国産輸入冷凍餃子事件への検査対応

山本明美<sup>1)</sup> 村上淳子<sup>1)</sup> 木村淳子<sup>1)</sup> 工藤志保<sup>1)</sup>  
玉熊義久<sup>1)</sup> 古川章子<sup>2)</sup> 三浦啓徳<sup>1)</sup>

1) 青森県環境保健センター理化学部

2) 元青森県環境保健センター理化学部

Key Words : ①中国産冷凍餃子 ②メタミドホス  
③ジクロロボス

### I. はじめに

2008年1月、千葉、兵庫から始まった中国産輸入冷凍餃子騒動は、全国的に流通している製品であることが判明し、本県においても健康被害を訴える人が相次いだ。1月30日厚生労働省からの餃子から検出されたのは有機リン系農薬のメタミドホスであるという発表を受け、直ちに当センターにおいても餃子中のメタミドホス分析法の検討に着手した。1月31日より県内でも発症者が相次ぎ、連日検体が搬入されたが、当センターで実施した検査結果が速報としてマスコミに発表されることとなった。また、厚労省から2月5日には同じ有機リン系農薬であるジクロロボスが検出されたという発表があり、再度ジクロロボスについても検査を行なった。

食の安全と安心に対する取り組みとして、①農薬等の不正使用を抑える目的で平成18年5月29日からポジティブリスト制度導入、②食品がどのように流通してきたかを示すトレーサビリティの導入、③輸入食品の

モニタリング検査が強化されてきた。しかし、これらの対策は、今回のような故意に混入されたと思われる事例には対処しきれない。今回、一連の検査の経過と、この事件をきっかけに浮き上がった問題点等について報告する。

### II. 経過

農薬は、ポジティブリスト制度導入後の平成20年3月末で690農薬について試験法が定められている。しかし、これら全農薬についての試験法を全食品について適用することは極めて困難であるため、各衛生検査機関では通常よく違反のある農薬、使用が多い農薬をターゲットとし、市場に流通している農産物の検査を行なっている。正しい検査結果を確保するため、通常はその検査方法の妥当性を証明してから精度管理を実施し、その精度を確認後、実際の検査を実施している。メタミドホスは現在日本では使用することの出来ない農薬であるため、当時は農薬の一斉分析法から除外していた。

一般的に農薬分析は、揮発性物質はGC/MSで、水溶性の高いものはLC/MSを用いて分析することとしている。GC分析ではカラム及びインサート吸着が大きい問題点が指摘されていたため、LC/MS/MSを使って分析することとした。

通常、農薬検査は農産物に対して実施するため、豚肉等の多量の脂肪分を含んだ加工食品については通常の方法では添加回収率がとれるのか、まず、その検討から始めた。迅速かつ簡便に、より回収率の得られる方法ということで、まず、通常の農薬一斉分析方法である①メタノール抽出-ヘキサンによる脱脂法、動物用医薬品分析等にもよく使用される②アセトニトリル抽出-ヘキサンによる脱脂法、農作物の個別試験法として厚労省より示された③酢酸エチルによる抽出の3方法で検討を行った。なお、試料溶液が脂肪分やマトリクスを多量に含む場合、定性・定量に不確かさが生じること、また分析装置が汚染され、感度がとれなくなることがあるため、どの方法においても限外ろ過膜を使用した精製法を採用した。検査結果を出来るだけ早く出すことが求められていたことから、今回は精度管理と検体の処理を併行して行った。

更に2月5日、ジクロロボスが検出された旨の厚労省発表があり、メタミドホスの検査が終了した製品を含め、ジクロロボス検査を実施することとなった。ジクロロボスはGCでも良好な結果が得られることが予想されたため、メタミドホスとの同時分析法(上記③法)-LC/MS/MS分析の検討と共に、④ジクロロボス個別法(アセトンによる抽出-GPCによる脱脂)-GC/FPD及びGC/MS分析の検討を行った。

### Ⅲ. 結果及び考察

#### 1. 分析法の検討結果

メタミドホスについては、どの方法も70%前後の回収率が得られる事を確認したが、脂肪分の多い動物用医薬品で使われる②法と厚労省通知の③酢酸エチル抽出法の両方で検査を実施した。両法とも短時間で試料溶液の調製は終わり、分析機器のUPLC-LC/MS/MSも短時間で結果が出る事から、即日の発表にも対応できた。1月31日から2月12日までで23検体について分析を行ったが、全ての検体で定量下限未満であった。

ジクロロボスについては、③法で90.5～94.5% (n=5)、④法で100～125% (n=2)の回収率であった。④法はGPCによる脱脂に時間がかかるため、③法で試験溶液を調製し、GC/FPD及びGC/MSでも確認することとした。その結果、23検体全てで定量下限未満であった。

#### 2. 通知法の問題点

2月4日には厚労省よりメタミドホス分析法が示されたが、酢酸エチル抽出のみで精製方法のない分析法であった。その後、地方衛生研究所全国協議会より改良試験法としてEnvi-NH2カラム精製を加えた方法が示されたため、今年度のモニタリング検査ではこの方法で実施した。この方法においても、油を含む餃子やフライドポテトといった加工食品ではメタミドホスは62～83%、ジクロロボスは48～51%程度の低い回収率であり、今後検討を要する。

#### 3. 今回の事例で学んだこと（地方衛生検査所ができること）

- 1) 迅速に正確な情報を収集すること
- 2) 標準物質の確保
- 3) 迅速な分析方法の確立
- 4) 地方衛生検査所のネットワークを生かし、相互に情報交換すること
- 5) マスコミ対応

#### 4. 地方衛生研究所全国協議会の試み（北海道・東北・新潟支部）

- 1) ネットワークの構築
- 2) 健康危機管理に関する模擬訓練の実施