

冷凍食品へのマラチオン混入事件に係わる対応

田村 康宏^a, 中川 由紀子^a, 大塚 健治^a, 富澤 早苗^a, 八巻 ゆみこ^a,
増渕 珠子^a, 岩越 景子^a, 増田 諒子^a, 佐藤 千鶴子^b, 高野 伊知郎^a

平成25年12月29日に国内大手冷凍食品製造業者が製造した冷凍食品の一部から有機リン系殺虫剤であるマラチオンが高濃度で検出されたため、これら商品の自主回収を開始した。この商品を喫食して健康被害を申し出た事例に関して、当係においてマラチオンを検査した。検査は農産物中における残留農薬迅速試験法を用いた。本試験法を用い、マラチオンを冷凍食品に0.1 µg/g添加した際の添加回収試験結果は、回収率94.6~114.2%、相対標準偏差1.4~8.0%であった。最終的にクリームコロッケ、ピザ、エビグラタン、照り焼きチキン、ドリアなどの冷凍食品計57検体を分析したところ、マラチオンを検出したものはなかった。

キーワード：自主回収、冷凍食品、殺虫剤、マラチオン、残留農薬迅速試験法

はじめに

平成25年12月29日に国内大手冷凍食品製造業者が、同社群馬工場で生産された冷凍食品の一部から有機リン系殺虫剤であるマラチオンが高濃度で検出されたため、同工場が生産された全ての商品を自主回収することを発表した¹⁾。東京都においても保健所等で都民からの相談対応を実施し、健康被害の申し出があった事例に関しては、回収対象品の残品について当係で検査を実施した。

当係では平成20年1月に発生した中国産冷凍餃子の有機リン系殺虫剤メタミドホス混入事件に対応し、この時に加工食品に高濃度に含まれる農薬等を検出する試験法²⁾を確立している。今回、この経験を踏まえて検査体制を整え、検査を実施した。

本稿では平成26年1月6日から16日にかけて、当係が行った対応について述べる。

実験方法

1. 検査検体

冷凍ピザ (16検体)、冷凍コロッケ (16検体)、冷凍グラタン (13検体)、冷凍照り焼きチキン (5検体)、冷凍ドリア (4検体)、冷凍ホットケーキ (1検体)、冷凍パイシート (1検体)、冷凍ラザニア (1検体) の計57検体。

2. 試薬

マラチオン (Fig. 1) 標準液：マラチオン (和光純薬工業製) をアセトンに溶解し1000 µg/mLの標準原液を作製し、アセトンで適宜希釈して用いた。

有機溶媒等：和光純薬工業製残留農薬試験用を用いた。

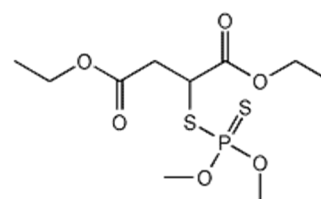


Fig. 1. Chemical Structure of Malathion

3. 装置

ガスクロマトグラフ (GC-FPD)

(株) 島津製作所製GC-2010及び2014 (検出器：FPD)。

4. 測定条件

カラム：DB-200 (15 m×0.53 mm, 膜厚1.0 µm), カラム温度：80°C (2min) →40°C/min→220°C→8°C/min→250°C→40°C/min→300°C (3.5min), 注入口温度：250°C, 検出器温度：300°C, 注入量：1 µL

5. 検体のサンプリング

試料の異臭、梱包状況等を確認後、それぞれの個体を包丁で二等分し、一方を検査に供し、残りは外袋とともにそのまま冷凍保存した。

6. 試験溶液の調製

厚生労働省より事務連絡された「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について」³⁾に準じた方法

(以下、従来法と称す) 及び岩越らの農産物中における残留農薬迅速試験法⁴⁾ (以下、開発法と称す) を改良して用いた (以下、改良法と称す)。操作方法をFig. 2に示した。

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科

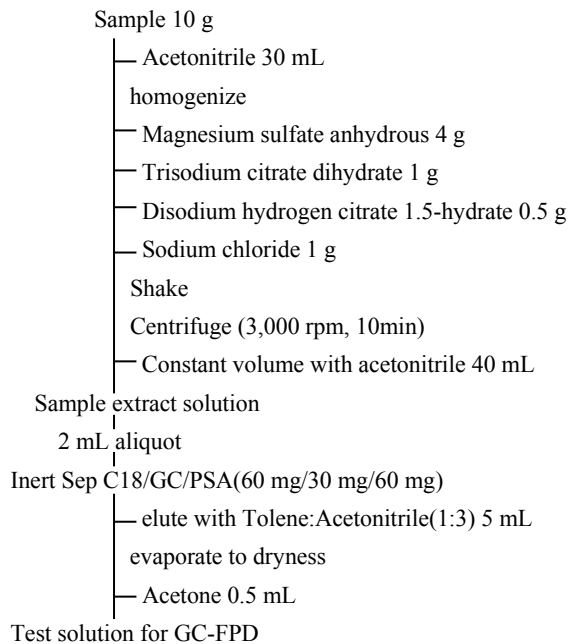


Fig. 2. Sample Preparation Method for Multi-Residue Determination

7. 検量線の作成

マラチオン標準原液をアセトンで希釈して0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ に調製し、ピーク面積法で検量線を作成した。

8. 添加回収試験

マラチオンが検出されていないことを確認した冷凍コロッケ、冷凍ピザ、冷凍グラタン、冷凍照り焼きチキン及び冷凍ドリアに試料中濃度で0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ となるようマラチオンを添加し、30分放置後、改良法を用いて添加回収率と相対標準偏差を求めた。

結果及び考察

1. 事件の概要

平成25年11月13日、消費者から製造業者に冷凍ピザから石油臭がするとの苦情が寄せられ、その後も冷凍ピザ、冷凍コロッケなど計20件の同様な苦情が寄せられた。外部検査機関に依頼していた農薬検査で、冷凍ピザからマラチオンが2,200 ppm検出されたとする結果を12月27日に受領したことを受け、製造業者は12月29日に群馬県館林保健福祉事務所に自主回収報告書を提出し、全品回収を公表した。製造業者に寄せられた苦情品の農薬検査では、12検体から0.32~15,000 ppmのマラチオンが検出された。汚染が均一でないことなどから、故意に混入したとの疑いが持たれ、群馬県警による捜査の結果、平成26年1月25日に工場従業員が逮捕され、製造ラインで故意にマラチオンを混入させたことが判明した⁵⁾。

2. 当係における検査対応

自主回収の公表を受け、保健所窓口にて都民から相談が寄

せられた。回収対象品を喫食して嘔吐や腹痛などの症状を申し出た事例については、保健所職員が聞き取り調査を実施し、残品が残っていた場合は、当係にマラチオンの残留検査依頼がなされた。保健所との連絡調整は健康安全部食品監視課食中毒調査係が行った。1月6日から1月16日までの間に計57検体の検査依頼があり、検査は検体搬入後即時に実施し、その結果を即日若しくは翌日に報告した。検査依頼数の推移をFig. 3に示した。

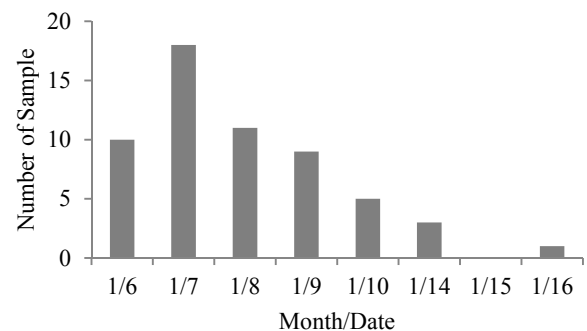


Fig. 3. Changes in Number of Investigated Frozen Food

3. 搬入された検体状況

検体は開封されたものが搬入され、ピンホールのような梱包異常及び薬品のような刺激臭を呈するものは存在しなかった。

4. 迅速試験法の検討

1) 経緯

1月6日から数日間は検査依頼が1日に10件を超え、特に1月7日には18件もの依頼があった。そのため使用する酢酸エチルなどの有機溶媒を大量に確保することが課題となった。また、試験で使用する分液ロートなどの実験器具類も不足し、洗浄しながら検査を進行しなければならなくなった。さらに、冷凍ピザのような大量の油脂を含むものは、アセトニトリル/ヘキサン分配法による煩雑な脱脂操作を行う必要があり、一度に多くの検体を処理することが困難であった。

これらの事態を解決するため、有機溶媒使用量の削減、器具類のディスプレイ化及び脱脂操作の簡略化を図ることとした。我々が先に作成した開発法を用いることにより、これらの懸念事項が解決できると考え、この試験法が冷凍ピザのような油脂を多く含み、様々な原料が混在している加工度の高い食品で適用できるか検討を行った。

2) 抽出方法

開発法は抽出溶媒としてアセトニトリルを採用している。アセトニトリルは脂質溶解能が低いため、油脂を多く含んだ加工食品中においては、その抽出が抑えられ、脱脂工程を大幅に簡略化でき、前処理時間の短縮が図られる利点がある一方、脂溶性の高い低極性農薬における回収率が低くなるのが懸念された⁶⁾。マラチオンはlogPow 2.89で、中程度の極性を有する。アセトニトリル抽出においてもある

程度の回収率を確保できることが見込まれることから、抽出方法は変更しないこととした。

3) 精製方法

測定機器の感度低下を防ぎ、良好なコンディションを保つことは緊急性を要する試験を継続して行う上で極めて重要である。測定溶液への脂質の残存はガスクロマトグラフのインサートやカラムを汚染し、感度低下をもたらす主因となっている。開発法で採用している固層抽出カラムであるC18/GC/PSA（充てん量：60 mg/30 mg/60 mg）で十分な脂質除去能があるか確認をしたところ、十分な精製効果が認められた。この結果、今回の一連の検査において、インサートの頻繁なる交換やカラムの入れ替えを行うことなくGCのコンディションを維持し、感度良く測定することができた。

4) 性能評価

選択性を確認するため、ブランク試料をGC-FPDで測定したところ、すべての試料において測定を妨害するようなピークは認められなかった。5試料の3回施行における回収率の平均及び相対標準偏差をTable. 1に示した。回収率の平均は94.6~114.2%、相対標準偏差は1.4~8.0%であり、厚生労働省事務連絡で示されている目標値³⁾である回収率50~200%及び相対標準偏差30%未満を達成していた。

Table. 1 Recovery of Malathion Spiked in Sample (n=3)

Sample	Recovery(%)	RSD(%)
Frozen Cream Croquette	94.6	2.7
Frozen Pizza	103.2	8.0
Frozen Shrimp au Gratin	114.2	1.6
Frozen Chicken Teriyaki	102.5	3.5
Frozen Rice Casserole	113.9	1.4

馬拉チオンのGC-FPDにおけるピーク面積のS/N比は48であり、測定する上で十分な感度（S/N比10以上）を有していた。検量線は0.05~1.0 µg/mLにおいて相関係数 $R^2=0.998$ と良好な直線性を示した（Fig. 4）。以上のことより、改良法は冷凍食品中に高濃度に残留する馬拉チオンの検出に適応できることがわかった。

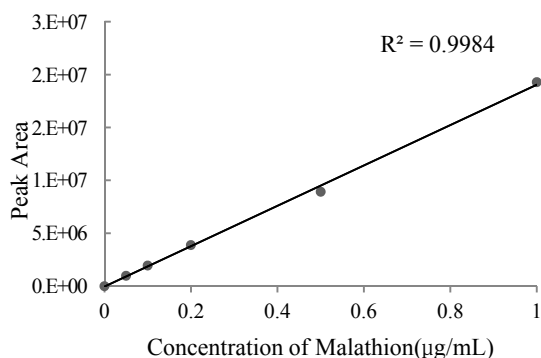


Fig. 4. Calibration Curve of Malathion

5. 検査結果

都民が自主回収対象品を喫食して健康被害を申し出、当

係でその残品を検査した計57検体のうち、馬拉チオンを検出したものはなかった。

1月9日以降に搬入された検体は改良法で検査を実施したところ、抽出操作時間を約50%削減することができ、一度に多くの検体を処理することが容易になった。また使用する有機溶媒を約80%削減できたことや、器具類のディスプレイ化を図ったことにより、溶媒確保や器具洗浄等試験操作以外の労力を大幅に削減することができ、効率的な検査体制を整えることができた。

ま と め

平成25年12月29日に国内大手冷凍食品製造業者の群馬工場で生産された冷凍食品の一部から有機リン系殺虫剤である馬拉チオンが高濃度で検出されたため、同工場で生産された全商品の自主回収が開始された。都民から健康被害の申し出のあった自主回収対象品の残品について当係で検査を実施した。

この検査を行うにあたり、当係で開発した残留農薬迅速試験法を冷凍食品に適用できるか添加回収試験を実施し確認を行ったところ、馬拉チオン0.1 µg/gを5試料に添加した際の回収率は94.6~114.2%、相対標準偏差は1.4~8.0%であり、厚生労働省事務連絡に示されている目標値に達していた。

平成26年1月6日から1月16日までの間に当係に計57検体が搬入され検査を実施したが、これらから馬拉チオンを検出したものはなかった。

今回のような突発的な事件が起こった場合、迅速かつ効率的な検査ができる体制を整え、食の安全と安心を確保することが重要であると考えます。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品部監視安全課報道発表：農薬（馬拉チオン）を検出した冷凍食品の自主回収について、平成25年12月29日。
- 2) 小林麻紀, 大塚健治, 田村康宏, 他：食衛誌, **52**, 226-236, 2011.
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品部安全部基準審査課事務連絡：加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法について、平成25年3月26日。
- 4) 岩越景子, 田村康宏, 大塚健治, 他：第106回日本食品衛生学会学術講演会要旨集, 107, 2013.
- 5) 厚生労働省医薬食品部監視安全課：農薬（馬拉チオン）を検出した冷凍食品への対応について <http://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-11121000-Iyakushokuhinkyoku-Soumuka/0000041453.pdf> (2014年7月11日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 6) Lehotay, S. J., Mastovska, K.: J. AOAC Int., **88**, 630-638, 2005.

Malathion Analysis within Frozen Food Related to a Pesticide Contaminating Incident in 2013

Yasuhiro TAMURA^a, Yukiko NAKAGAWA, Kenji OTSUKA^a, Sanae TOMIZAWA^a, Yumiko YAMAKI^a, Tamako MASUBUCHI^a, Keiko IWAKOSHI^a, Ryouko MASUDA^a, Chizuko SATOH^a and Ichiro TAKANO^a

A major food company initiated the recall of frozen food on December 29, 2013 because some of them were found to contaminated a large amount of organic phosphate insecticide malathion. Analysis of malathion in frozen food was carried out, related to the cases in which citizens in Tokyo suffered from health hazard by consuming those foods. Malathion in frozen food was analyzed by utilizing rapid multi-residue analytical method of pesticide in agricultural product. The method was validated in frozen food with 0.1 µg/g of malathion. The recovery levels were in the range of 94.6-114.2%, with relative standard deviation of 1.4-8.0%.

Malathion was not detected in 57 samples of frozen food, including cream croquettes, pizza, shrimp au gratin, chicken teriyaki and rice casserole.

Keywords: recall, frozen food, insecticide, malathion, rapid multi-residue analytical method of pesticide

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan