

農産物中残留農薬の簡易スクリーニング法の検討

西川 徹・本村 秀章・馬場 強三

The Study of Simple Screening Method for Pesticide Residue in Agricultural Products (green vegetables and fruits)

Toru NISHIKAWA, Hideaki MOTOMURA and Tsuyomi BABA

Key words: green vegetable, fruit, pesticide residue, simple screening method, ultra sound

キーワード: 葉菜、果実、残留農薬、簡易スクリーニング法、超音波

はじめに

近年、農産物の生産性向上を目的として、多種多様な農薬が使用されていることから、一般消費者の食品中残留農薬には大きな関心が寄せられている。

一方、食品衛生法に定められている残留農薬基準も順次拡大され、平成 18 年 5 月には「食品中に残留する農薬等のポジティブリスト制」の施行が予定されている。これによって現在まで使用基準が設定されていない農薬等についても一部の農薬を除いて基準値が設定される予定である。

しかし、これらの農薬を個別に分析することは不可能なため、残留農薬の一斉分析法が汎用されているが、一度に分析できる農薬の数にも限度があり、また複雑で時間がかかり、農薬の種類によって分析機器も異なってくるので、多くの検体を短期間で分析するのは困難である。また検体に含まれる酵素や夾雑物の影響により分析が困難になることもある。

そこで今回、葉菜類や小さい果実及びそれに類するものについては、外葉や外皮に農薬の多くが残留していると考えられることから、それらの部位を採取し簡易かつ迅速に残留農薬を分析する方法について検討したので報告する。

調査方法

1. 調査対象農薬

今回のスクリーニング法で用いた ENVI-carb 及び Sep-pak plus Florisil による精製法において、70～120%と良好な回収率が認められる次の125農薬について分析を行った。

(1)有機リン系(38種類)

ジクロルホス、ジメエート、ダイアジノン、IBP、クロルピリホスメチル、

フェニトロチオン、クロルピリホス、フェントエート、メチダチオン、プロチオホス、イソキサチオン、エチオン、EPN、ホサロン、メタクリホス、エトプロホス、サリチオン、テルブホス、エトリムホス、ホルモチオン、ピリミホスメチル、マラチオン、ジメチルピリンホス、キナルホス、プロパホス、テトラクロロピリンホス、ブタミホス、プロフェノホス、トリゾホス、エディフィンホス、ピリダフェンチオン、ナレド、シアノホス、ジクロフェンチオン、クロルフェンピリンホス、フェンシルホチオン、アセフェート、シアノフェンホス

(2)有機窒素系(43種類)

イソプロカルブ、フェノプロカルブ、クロロプロファミン、ピロキノン、エスプロカルブ、ペンディメタリン、プレチラクロール、フェンプロパトリン、レナシル、ピリダベン、ピנקロゾリン、ジエトフェンカルブ、トリアジメホン、トリアジメノール、フルトラニル、ミクロプロタニル、メプロニル、メフェナセト、ピテルタノール、ペンダイオカルブ、メチオカルブ、プロピコナゾール、キシリカルブ、トリフルラリン、シマジン、アラクロール、ハクプロトラゾール、フルシラゾール、テニルクロール、デブフェンピラト、プロホキサー、プロメトリン、トラクロール、ジメタメリン、ジメピペレート、プロプロフェジン、オキサジキシル、フェナリモル、トリクロホスメチル、フィプロニル、アジンホスメチル、フルジオキソニル、クレソキシメチル、

(3)有機塩素系(44種類)

ジクロラン、プロモブチド、クロルメキシニル、トリフルラリン、スエップ、メトリジン、ジクロフルアニド、クロルフェンソル、ピフェノックス、ピリダベン、シフルトリン、フルシトリネート、フルバリネート、フェンバレーレート、テフルトリン、プロピザミド、ジコホール、ピナパクル、クロルベンジレート、シハロトリン、ベルメトリン、シヘルメトリン、デルタメトリン、キントゼン、ジクロベンゾフェノン、エンドスルファン、プロシメトリン、キャプタン、クロロプロピレート、プロルプロピレート、カプタホル、テトラジホソ、ハルフェンプロックス、HCB、フルオロイミド、クロラタロニル(TPN)、クロルフェネトール、ホルペット、エンドリン、ピフェントリン、エスフェンバレーレート、トラロメトリン、クロルフェナピル、イプロジオン

表1 使用した検体と採取部位

検体(数)	採取部位
キャベツ(6)、レタス(7)、白菜(5)	一番外側の葉の部分
トマト(5)、びわ(2)	外側の皮のみ
セロリ(3)、ブロッコリー(7)	茎を除いた部分
イチゴ(5)、えだまめ(2)、インゲン(3)、さやえんどう(2)、アスパラガス(5) ナス(1)、キュウリ(2)、にんにく芽(1)、ほうれんそう(10)	全体
ネギ類(6)、ニラ(2)	根を除いた部分

2. 試料

今回の検討に用いた農産物と、その採取部位及び検体数について表1に示す。ナス、キュウリについては約20gになるように切り取り、それ以外の農産物についてはそれぞれの部位について約10g程度を採取した。

3. 分析方法

(1) 簡易スクリーニング法

図1に示す方法で行った。②の有機塩素系の精製では2つのフラクションについて溶出を行い、F1のフラクションで TPN 以外を、F2のフラクションで TPN を測定した。図1に示した精製法で色素の除去が不十分なサンプルについては、ENVI-Carb (250mg 又は500mg) を用いて再度クリーンアップを行った。また、超音波による抽出後の残さについてもアセトン 50ml を加えてホモジナイズ法により抽出し、脱水・濃縮後に一斉分析法と同様のクリーンアップを行い、残さにどの程度農薬が残留しているかを調査した。農薬の確認は GC-MS (SCAN) で行った。

(2) 一斉分析法

アセフェートを除く対象農薬については図2に示す方法で分析を行なった。試料はミキサーで均等に粉碎し、その20g用いた。また、TPN、キャプタン、カブタホルの3農薬については、抽出液を乾固させた後、25%トルエン・アセトニトリル溶液に溶解し、ENVI-Carb / LCNH2 (500mg)を用いて精製を行った。

(3) アセフェート分析法

ネギから簡易スクリーニング法においてアセフェートが検出されたが、アセフェートは当所の一斉分析法の対象農薬ではないので、根本らの方法²⁾を参考にして図3のとおり分析を行った。また、検体処理の際に妨害ピークを減少させる目的で、ミキサーで粉碎する前に5分間の電子レンジ処理を行った。

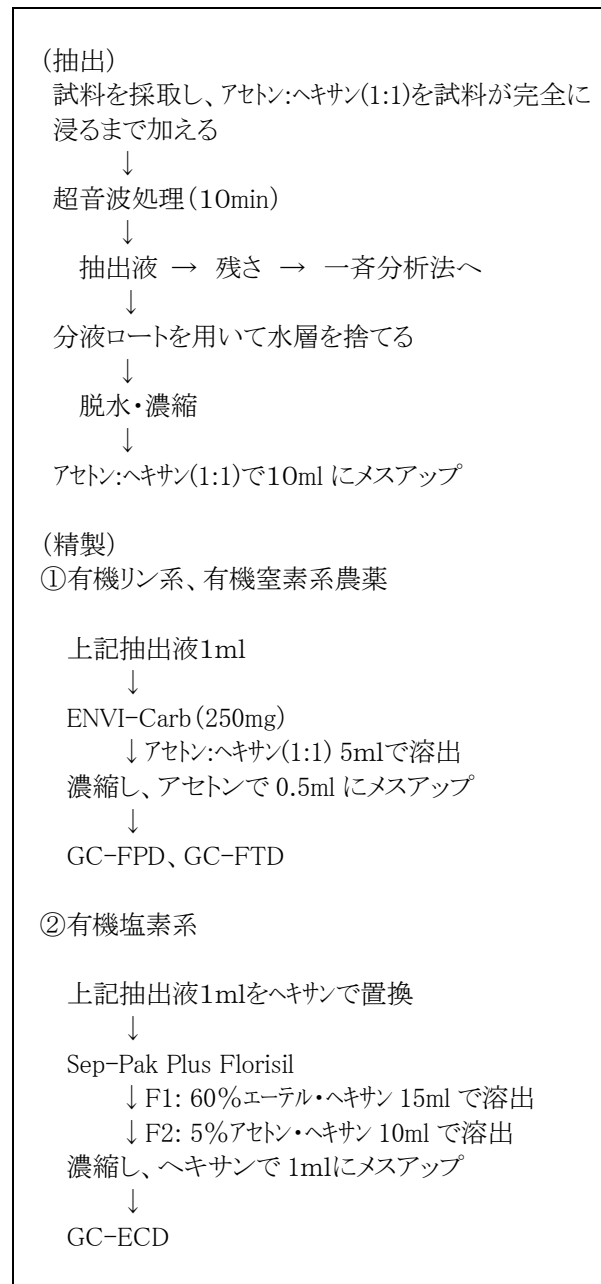


図1 簡易スクリーニング法フロー

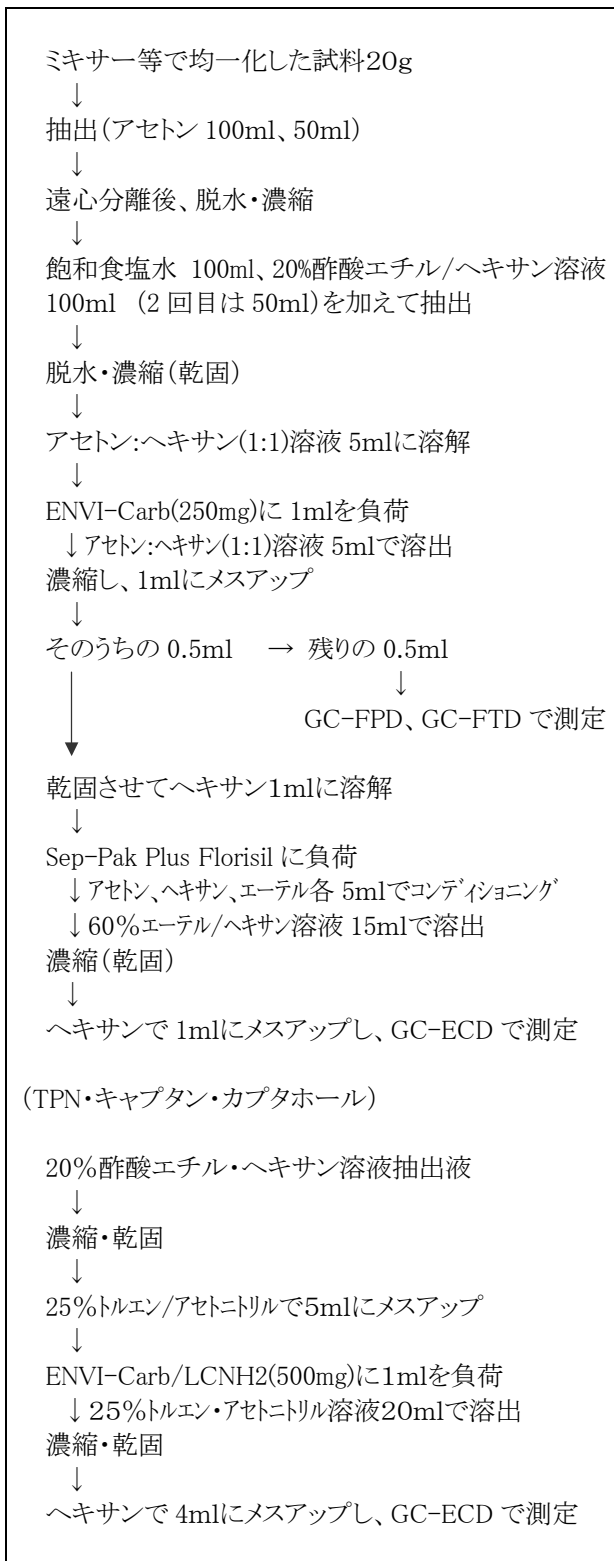


図2 一斉分析法のフロー

4. 分析条件

次に示す条件で行なった。なお、注入モードは全てスプリットレスで行った。

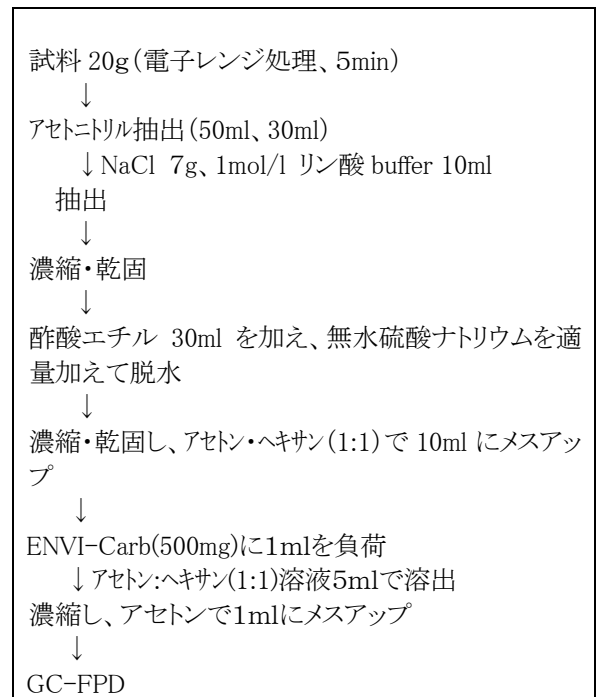


図3 アセフェートの分析法

(FPD-GC)

装置:島津 GC-17A

カラム:DB-5(0.32mm φ × 30m)

注入口温度:250°C

注入量:2 μl

検出器温度:300°C

温度:100°C(2min)→20°C/min→190°C(10min)→

3°C/min→220°C(0min)→20°C/min→280°C(5min)

(FTD-GC)

装置:島津 GC-17A

カラム:DB-5MS(0.32mm φ × 30m)

注入口温度:250°C

注入量:1 μl

検出器温度:285°C

温度:100°C(2min)→20°C/min→190°C(5min)→

5°C/min→220°C(0)→20°C/min→280°C(10min)

(ECD-GC)

装置:島津 GC-14A、GC-2010

カラム:DB-17(0.32mm φ × 15m)

注入口温度:200°C

注入量:1 μl

検出器温度:300°C

温度:100°C(2min)→5°C/min→250°C(5min)→

10°C/min→280°C(10min)

(GC-MS)

装置: 島津 GC-17A+QP5050

カラム: DB-5MS (0.25mm ϕ \times 30m)

注入口温度: 250°C

注入量: 1 μ l温度: 100°C(2min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 190°C(10min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 280°C(10min)

インターフェイス温度: 230°C

検出器電圧: 1.3 k

測定質量数: 60~400 (SCAN モード)

結果及び考察

(1) 農産物中の残留農薬の検出状況

今回の簡易スクリーニング法と一斉分析法による検査結果及び超音波抽出後の残さの検査結果について表2に示す。今回の簡易スクリーニング法の検討で用いた74検体の農産物中、29検体から残留農薬が検出された。残留農薬が検出された農産物は、ネギが6検体すべて、セロリが3検体すべて、キャベツが6検体中5検体と高確率で検出された。農薬別にみるとシペルメトリンが8検体から、クロロタロニルが6検体から、プロシミドンが4検体から検出された。

(2) 一斉分析法との比較

今回検討したスクリーニング法は一斉分析法と比べて検体処理の手間がかからず、また抽出の際にホモジナイズを行なわないことで、農産物中の夾雑物の溶出を抑えられるため、精製操作などを簡略化できるというメリットがある。一斉分析法との検査結果と比較したところ、29検体中23検体はスクリーニング法の方が高い濃度を示し、逆に29検体中6検体は一斉分析法のほうが高い濃度であった。一斉分析法での検出濃度よりもスクリーニング法による濃度が低い例については、農薬が均等に付着していないため採取箇所によって濃度の差がでたと考えられる。しかし、一斉分析法で検出された農薬がスクリーニング法で検出されなかったという事例はなかった。以上より、今回検討したスクリーニング法は一斉分析法に比べると操作が容易で、残留農薬の濃度も高めに検出される傾向がみられた。

(3) 超音波抽出後の残さからの検出状況

アセトン/ヘキサン(1:1)溶液による超音波抽出により、どの程度農薬が抽出できているかについて調査したところ、約半数の検体から全体濃度(超音波溶出液中の濃度と残さ中の濃度の和)の1%~50%

の範囲で農薬が検出された。農薬毎にみても、プロシミドンで4例中4例、シペルメトリンで8例中4例と高い頻度で検出された。また、クロロタロニルは6例中1例と検出頻度は低かった。これは各農薬の物理・化学的性質や、植物組織の構成成分、農薬散布後の経過時間や保存方法など多くの要因の関与によりアセトン/ヘキサン(1:1)の超音波抽出では完全には溶出できていないことが考えられるが、残さの方の濃度が高くなった例はなかった。

(4) アセフェートの検出

簡易スクリーニング法のアセトン/ヘキサン(1:1)溶液による超音波抽出によりネギからアセフェートが検出されたが、アセフェートは水溶性が非常に高く、20%酢酸エチル/ヘキサンでは抽出効率が悪いので当所の一斉分析法の対象農薬ではない。そこで、根本らの方法²⁾を参考にして図3のとおりアセフェートの分析を行ったところ、アセフェートのピークを妨害するピークはなく、回収率も71%(n=3)であった。

簡易スクリーニング法との値と比較してみると、スクリーニング法ではアセフェートの濃度が0.57ppmだったのに対し、根本らの方法での結果は2.1ppmであった。これはアセフェートの水溶性が高く、ネギの根から吸収されて組織内に残留しているため³⁾、超音波による抽出では十分に抽出されなかったと考えられる。しかし、今回の結果により、簡易スクリーニング法はアセフェートのような水溶性の高い農薬にも適用できるという可能性が示された。

まとめ

今回検討した簡易スクリーニング法は当所の一斉分析法と比較して検体処理の手間がかからず、また抽出の際にホモジナイズを行なわないことにより農産物中の夾雑物の溶出を抑えられるため、精製操作などを簡略化できるなどのメリットがある。また、簡易スクリーニング法は一斉分析法で検出された濃度よりも高い濃度で農薬が検出される傾向を示し、アセフェートなどの水溶性が高い農薬についても検出が可能であった。一方で採取する部位により濃度がばらつくというデメリットもあったが、一斉分析法で検出された農薬を本法で検出できなかった事例はなかった。

今後検査する農薬が増え、検体数も増えることが予想されることから、今回検討した簡易スクリーニング法は農産物に農薬が残留していないかどうかを素早く調べるのに有用な方法であると考えられる。

表2 農産物からの検出農薬及びその濃度(単位:ppm)

検体名	検出農薬	簡易スクリーニング法		一斉分析法	備考
		溶出液	溶出後の残渣		
レタス1	プロシミドン	0.23	0.03 (11.5%) ^{※1}	0.06	ECD/FTD
さやえんどう1	フルジオキシニル	1.2	N.D.	0.80	FTD
	クロタロニル	0.18	N.D.	0.60	ECD/FTD
ナス1	クロルフェナピル	0.09	N.D.	0.04	ECD/FTD
ニラ1	クレソキシムメチル	0.83	N.D.	2.3	FTD
セロリ1	クロタロニル	4.3	N.D.	0.20	ECD/FTD
セロリ2	クロタロニル	21.7	0.63 (1.4%)	0.13	ECD/FTD
	プロシミドン	0.04	0.04 (50%)	0.01	ECD
セロリ3	プロシミドン	0.06	0.02 (25%)	0.03	ECD
イチゴ1	ミクロブタニル	0.28	0.08 (22.2%)	0.19	FTD
	イソキサチオン	0.02	0.008 (28.6%)	0.01	FPD
イチゴ2	シペルメトリン	0.10	N.D.	0.04	ECD
	クレソキシムメチル	0.16	N.D.	0.06	ECD/FTD
キャベツ1	イプロジオン	0.32	0.07 (17.9%)	N.D.	ECD
キャベツ2	プロチオホス	0.08	0.06 (42.9%)	N.D.	FPD/ECD
キャベツ3	トルクロホスメチル	0.41	0.08 (16.3%)	N.D.	FTD
	フェンバレレート	9.0	0.55 (5.8%)	0.08	FTD/ECD
	マラチオン	0.31	0.04 (11.4%)	N.D.	FPD
キャベツ4	クロタロニル	0.03	N.D.	N.D.	ECD
キャベツ5	トルクロホスメチル	0.08	0.04 (33.3%)	N.D.	ECD/FTD
ネギ1	シペルメトリン	0.24	0.03 (11.1%)	0.10	ECD
ネギ2	シペルメトリン	0.14	N.D.	0.05	ECD
ネギ3	シペルメトリン	0.38	N.D.	0.43	ECD
	EPN	0.13	N.D.	0.09	FPD
ネギ4	クロタロニル	0.17	N.D.	N.D.	ECD/FTD
ネギ5	シペルメトリン	0.13	N.D.	0.11	ECD
ネギ6	アセフェート	0.57	N.D.	2.1 ^{※2}	FPD
トマト	ジコホール	0.42	N.D.	0.02	ECD
キュウリ	プロシミドン	0.10	0.04 (28.6%)	0.01	ECD
白菜1	クロルフェナピル	8.7	1.2 (12.1%)	0.20	ECD/FTD
	フェンバレレート	0.34	N.D.	0.09	ECD/FTD
白菜2	クロタロニル	1.7	N.D.	N.D.	ECD/FTD
	プロフェノホス	2.3	0.98 (29.9%)	N.D.	FPD
ホウレンソウ1	シペルメトリン	0.46	0.19 (29.2%)	0.60	ECD
	キャプタン	0.09	N.D.	0.09	ECD
ホウレンソウ2	シペルメトリン	0.55	0.16 (22.5%)	0.76	ECD
ホウレンソウ3	シペルメトリン	0.05	N.D.	N.D.	ECD
ホウレンソウ4	シペルメトリン	1.7	0.22 (11.5%)	0.62	ECD
えだまめ1	シペルメトリン	0.17	N.D.	0.07	ECD

※1: ()内は残留農薬の割合(%)

※2:根本らの方法による

参 考 文 献

- 1) 林 祐造: 食品衛生研究, 55(1), 35~39 (2005)
- 2) 根本 了、他: 食衛誌, 41, 233~241 (2000)
- 3) 佐藤 正幸、他: 農産物への残留農薬迅速分析法の適用性について(第2報), 北海道衛生研究所報, 50, 32~40 (2000)
- 4) 上野 英二、他: 食品衛生研究, 54(5), 39~45 (2004)