

天然添加物中の残留農薬への迅速分析法の適用

萩原輝彦*, 安野哲子*, 植松洋子*, 樺島順一郎*,
鈴木公美*, 荻野周三*

Application of the Quick Analytical Method for Pesticide Residues to Natural Food Additives

Teruhiko HAGIWARA*, Tetsuko YASUNO*, Yoko UEMATSU*, Junichiro KABASHIMA*,
Kumi SUZUKI* and Shuzo OGINO*

Keywords : 天然添加物 natural food additives, 残留農薬 pesticide residues, 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides, 有機リン系農薬 organophosphorus pesticides, 残留農薬迅速分析法 quick analytical method of pesticide residues

緒言

平成8年に489品目の天然添加物が既存添加物名簿¹⁾に記載された。既存添加物のうち安全性が確認された品目から食品添加物公定書²⁾(以下、公定書と略す)に記載され規格基準が設定されている。既存添加物には植物を起源とするものが多くあり、その栽培期間中や保存のために使用された農薬の残留が懸念される。しかし、公定書の純度試験には残留農薬の基準は設けられていない。著者らは既に既存添加物中のN-メチルカーバメート系農薬³⁾及び総臭素⁴⁾の残留実態について報告した。しかし、既存添加物中の農薬の残留実態に関する報告は少ない。そこで、農産物中の残留農薬を分析する目的で作製された厚生省通知による残留農薬迅速分析法⁵⁾の既存添加物中に残留する農薬分析への適用を試みたので報告する。

実験方法

1. 試料

1) 有機塩素系農薬分析試料

平成12~13年度東京都食品環境指導センター(現、東京都健康安全研究センター)が収集した以下の27種類85試料。ウコン色素(2)、キダチアロエ抽出物(5)、キトサン(11)、プロポリス抽出物(6)、*d*- α -トコフェロール(4)、レイシ抽出物(3)、ヒメマツタケ抽出物(9)、サイリウムシードガム(4)、トウガラシ色素(3)、香辛料抽出物(1)、ブドウ果皮色素(1)、ベニコウジ色素(6)、シソ抽出物(4)、トマト色素(5)、ムラサキイモ色素(5)、ムラサキトウモロコシ色素(2)、ユッカフォーム抽出物(1)、ラカンカ抽出物(3)、ムラサキヤマイモ色素(1)、キチン(2)、オリゴグルコサミン(1)、ラクトフェリチン濃縮物(1)、トコトリエノール(1)、ニンニク抽出物(1)、タマリンドシードガム(1)、 β -カロテン(1)、植物レシチン(1)。ただし、()内は試料数を表す。

2) 有機リン系農薬分析用試料

平成13年度東京都食品環境指導センター(現、東京都健康安全研究センター)が収集した以下の10種類39試料。キダチアロエ抽出物(3)、ヒメマツタケ抽出物(5)、キトサン(8)、プロポリス抽出物(2)、シソ抽出物(4)、トマト色素(5)、サイリウムシードガム(3)、ベニコウジ色素(6)、ムラサキヤマイモ色素(1)、タマリンドシードガム(1)。ただし、()内は試料数を表す。

2. 調査対象農薬

1) 有機塩素系農薬 -BHC, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT(平成12年度)及びアルドリン, デイルドリン, エンドリン(平成13~14年度)。

2) 有機リン系農薬 DDVP, テルブホス, ダイアジノン, メチルパラチオン, MEP, クロルピリホス, パラチオン, DMTP, プロチオホス, エチオン, ピリダフェンチオン, EPN(平成15年度)。

3. 分析装置及び分析条件

1) ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)

LC10AP_{VP}シリーズ: 島津製作所製, カラム: EV-2000AC: Shodex 製, 移動相: 酢酸エチル: シクロヘキサン(1:1), 4mL/min

2) ガスクロマトグラフ(GC)及びガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS) キャピラリーGC 6890型: Agilent社製, (GC-ECD) キャピラリーカラム: DB-5MS(J&W122-5531), カラム温度: 40 (1min)-30 /min-220 (3min)-15 /min-300 (5min), 注入量: 1 μ L(スプリットレス)(GC-NPD) キャピラリーカラム: DB-5MS(J&W122-5531), カラム温度: 50 (1min)-20 /min-150 (0min)-5 /min-280 (3min), 注入量: 3 μ L(パルスドスプリットレス), GC-MS: オートマス50型: JEOL社製

* 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 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

4. 分析方法

厚生省通知による残留農薬迅速分析法⁵⁾による操作工程表を示した(表1)。残留農薬迅速分析法に準拠して分析したが個々の試料の性状に応じて不要な前処理は省いて分析した(表2)。また、油分が多い試料ではGPC精製工程に先だつてアセトニトリル-ヘキサン抽出を行った。

1) アセトニトリル-ヘキサン抽出

油分の多い試料について以下の操作を行った。工程のケイソウ土カラム抽出して得た残留物にヘキサン50mLを加え溶解して、ヘキサン飽和アセトニトリル30mLで3回抽出した。アセトニトリル層を合わせ、アセトニトリル飽和ヘキサン20mLで合わせたアセトニトリル層を洗浄した後、アセトニトリル層を分取した。分取したアセトニトリル層を留去して得た残留物について工程のGPCを行った。

表1. 残留農薬迅速分析法工程表

工程
アセトン抽出
ケイソウ土カラム抽出
アセトニトリル-ヘキサン抽出*
GPC精製
シリカゲルカラム精製 有機リン系農薬分析
フロリジルカラム精製 有機塩素系農薬分析

* 厚生省通知の残留農薬迅速分析法に追加した。

5. 添加回収試験

有機塩素系農薬をアセトンに溶解し、100 mL中にそれぞれ、約1 μ g/mLの濃度となるように混合した。この液1.0 mLを正確に量りホモジナイザーカップ中の試料1.0 gに加え1時間放置した後、分析を行った。

有機リン系農薬についても有機塩素系農薬と同様に各農薬をアセトンに溶解して100 mL中にそれぞれ約1 μ g/mLの濃度となるように混合した。この液1.0 mLを正確に量りホモジナイザーカップ中の試料1.0 gに加え1時間放置した後、分析を行った。

なお、同種類で複数の検体がある既存添加物は、そのうちの1検体についてのみ添加回収試験を行った。

結果及び考察

1. 試料採取量

既存添加物は濃縮または抽出して作製された品目が多い。従って、その性状は油分含量が多く、粘質なものがほとんどである。そのため、既存添加物を残留農薬迅速分析法⁵⁾で行う際に試料重量を農産物と同じ20 gとした場合、分析不能であった。そこで試料採取量は1.0 gに決定した。

2. 添加回収試験結果

厚生省通知⁵⁾は残留農薬迅速分析法の利用について、回収率が70~120%の範囲に入らない場合、若しくは相対標準偏差が概ね20%以上である場合は当該農薬と農産物の

組み合わせに対して残留農薬迅速分析法の使用は適切ではないことを記載している。既存添加物は抽出物であるものが多く、油分に富み濃厚で粘度が高いものがほとんどである。このため、残留農薬迅速分析法による既存添加物に対する添加回収試験の結果は回収率及び標準偏差で上記した厚生省通知を満たさないものが多くみられた。

1) 有機塩素系農薬 レイシ抽出物はいずれの農薬も添加回収率が5%以下であった。レイシ抽出物は分析工程で茶褐色の粘性不溶物が多量に析出した。さらに、分析工程でも褐色油状の残渣を得た。回収率が低い原因として、これらの析出物に農薬が吸着されたことが考えられた。

ニンニク抽出物はECD-GCクロマトグラム上に共存物質のピークが数多く出現し、有機塩素系農薬のピークと分離できないため分析不能とした。

ムラサキトウモロコシ色素(粉末)のアルドリンは共存物質のピークと分離できないため分析不能であった。

2) 有機リン系農薬 今回、タマリンドシードガム及びトマト色素は添加回収率が良好であった。しかし、テルブホスのみ5%以下の回収率しか得ることができなかった。工程ケイソウ土カラム抽出の際、カラムから農薬を酢酸エチルで溶出する。テルブホスなどのチオエーテル基を有する農薬は酢酸エチル濃縮中に酸化のため減少すること⁶⁾が知られている。また、ピリダフェンチオンの回収率もタマリンドシードガムを除き良好な結果を得ることができなかった。この原因は調査したが不明であった。

3. 既存添加物中の有機塩素系農薬及び有機リン系農薬 既存添加物には食品衛生法で農薬の残留基準は設けられておらず、また、食品添加物公定書に記載されている既存添加物の純度試験にも残留農薬に関する規格の設定はされていない。表2及び表3において回収率及びその標準偏差が前記した厚生省通知を満たした既存添加物と農薬の組み合わせにおいて、調査した農薬はその既存添加物から検出されず検出限界以下であった。なお、この際の定量限界は0.1 ppmであった。その他、厚生省通知を満たさなかった既存添加物と農薬の組み合わせでは分析不能を除き、調査した農薬はその既存添加物から検出されず検出限界以下であった。なお、この場合、定量限界は1 ppmであった。

ま と め

農産物中の残留農薬を分析するため作製された厚生省通知による残留農薬迅速分析法を既存添加物中の農薬分析への適用を試みた。既存添加物は濃縮あるいは抽出して作製された品目が多く分析対象農薬の精製は困難であることが多い。このため、残留農薬迅速分析法の解説で厚生省通知に記載する回収率が70~120%を満たさない場合や相対標準偏差が20%を超える場合等、残留農薬迅速分析法の使用が不適切とされる分析農薬と既存添加物の組み合わせが多くみられた。なお、調査した総ての農薬は既存添加物から検出されず検出限界以下であった。

表2. 既存添加物からの有機塩素系農薬の添加回収率(±標準偏差)及び分析工程

	-BHC	-BHC	-BHC	-BHC	pp-DDE	pp-DDD	op-DDT	pp-DDT	アルドリン	デルタドリン	エンドリン	分析工程
ウソ色素	79 ± 3*	62 ± 4	78 ± 3*	98 ± 5*	70 ± 6*	83 ± 5*	61 ± 4	71 ± 6*	-	-	-	
トサソ	84 ± 18*	115 ± 12*	108 ± 14*	152 ± 11	113 ± 7*	127 ± 5	115 ± 6*	118 ± 8*	36 ± 47	113 ± 8*	73 ± 6*	
ブドウ皮抽出物	48 ± 6	41 ± 5	48 ± 7	63 ± 6	62 ± 8	46 ± 6	48 ± 5	53 ± 10	54 ± 5	44 ± 4	91 ± 7*	
d- トコフェロール	97 ± 3*	114 ± 3*	107 ± 2*	116 ± 4*	43 ± 3	98 ± 4*	61 ± 2	88 ± 4*	-	-	-	
レシ抽出物	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	-	-	-	
サリウムシードガム	25 ± 35	28 ± 27	29 ± 34	48 ± 33	40 ± 24	36 ± 25	37 ± 26	41 ± 29	21 ± 33	29 ± 28	23 ± 23	
ヒマツク抽出物	48 ± 7	67 ± 3	67 ± 3	111 ± 2*	67 ± 2	82 ± 1*	77 ± 2*	90 ± 1*	24 ± 8	74 ± 1*	66 ± 6	
サイリウムシードガム	66 ± 21	80 ± 10*	73 ± 12*	123 ± 7	88 ± 11*	95 ± 8*	97 ± 9*	115 ± 8*	51 ± 12	89 ± 9*	93 ± 6*	
トウモロコシ色素	67 ± 10	133 ± 6	91 ± 1*	140 ± 3	51 ± 5	108 ± 4*	66 ± 5	106 ± 4*	24 ± 7	87 ± 3*	127 ± 5	
香辛料抽出物	72 ± 5*	80 ± 6*	77 ± 4*	115 ± 6*	87 ± 5*	90 ± 4*	98 ± 8*	118 ± 7*	80 ± 6*	87 ± 8*	158 ± 23	
ブドウ果皮色素	39 ± 41	50 ± 19	50 ± 30	73 ± 9*	29 ± 4	43 ± 1	33 ± 2	40 ± 25	16 ± 22	56 ± 15	52 ± 3	
アスコルビン酸(液体)	38 ± 21	84 ± 6*	62 ± 11	111 ± 8	75 ± 4*	69 ± 14	74 ± 18*	92 ± 4*	62 ± 6	77 ± 3*	71 ± 16*	
" (粉末)	97 ± 8*	87 ± 10*	100 ± 8*	126 ± 6	96 ± 9*	106 ± 11*	122 ± 12	144 ± 13	110 ± 10*	104 ± 1*	182 ± 16	
ソ抽出物(液体)	53 ± 2	117 ± 7*	75 ± 9*	116 ± 10*	62 ± 14	77 ± 8*	73 ± 11*	86 ± 10*	39 ± 19	81 ± 9*	116 ± 7*	
" (粉末)	40 ± 2	71 ± 5*	63 ± 5	104 ± 4*	66 ± 5	78 ± 6*	81 ± 9*	99 ± 8*	23 ± 11	72 ± 5*	86 ± 7*	
トサソ(液体)	80 ± 1*	125 ± 4	99 ± 2*	156 ± 3	47 ± 4	98 ± 2*	61 ± 5	84 ± 4*	38 ± 11	56 ± 4	178 ± 5	
" (粉末)	73 ± 8*	117 ± 8*	91 ± 6*	125 ± 5	97 ± 5*	99 ± 7*	108 ± 8*	125 ± 10	103 ± 7*	96 ± 6	135 ± 8	
トサソ(液体)	37 ± 17	41 ± 20	46 ± 19	69 ± 17	32 ± 5	36 ± 9	33 ± 6	37 ± 9	20 ± 18	33 ± 22	35 ± 15	
" (粉末)	44 ± 6	69 ± 5	59 ± 4	84 ± 4*	55 ± 3	55 ± 6	58 ± 4	66 ± 4	9 ± 32	47 ± 3	87 ± 6*	
トサソ(液体)	34 ± 17	73 ± 10*	53 ± 13	84 ± 13*	62 ± 14	57 ± 10	62 ± 4	70 ± 6*	23 ± 9	59 ± 12	48 ± 18	
" (粉末)	14 ± 22	33 ± 12	23 ± 16	39 ± 29	31 ± 13	33 ± 13	33 ± 11	36 ± 13	IM	28 ± 11	29 ± 12	
ココア抽出物	51 ± 16	83 ± 8*	70 ± 14*	107 ± 20	32 ± 8	32 ± 6	36 ± 8	36 ± 10	41 ± 14	52 ± 7	82 ± 11*	
トサソ抽出物	35 ± 18	27 ± 14	37 ± 19	39 ± 15	24 ± 9	23 ± 17	23 ± 23	27 ± 12	18 ± 18	25 ± 13	43 ± 12	
トサソ(液体)	69 ± 10	61 ± 3	76 ± 6*	94 ± 5*	40 ± 22	49 ± 23	47 ± 23	55 ± 23	32 ± 32	57 ± 15	104 ± 28	
トサソ	88 ± 20	107 ± 5*	104 ± 10	154 ± 45	120 ± 3*	128 ± 3	154 ± 3	199 ± 3	66 ± 8	115 ± 3*	227 ± 30	
オリゴ糖	24 ± 6	71 ± 2*	43 ± 7	96 ± 12*	92 ± 1*	114 ± 3*	125 ± 2	163 ± 1	39 ± 3	102 ± 2*	109 ± 10*	
トサソ濃縮物	22 ± 8	37 ± 4	31 ± 7	55 ± 15	32 ± 10	35 ± 9	30 ± 9	28 ± 8	24 ± 6	36 ± 7	22 ± 7	
トサソ抽出物	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	IM	
トコフェロール	70 ± 3*	71 ± 2*	79 ± 1*	105 ± 5*	27 ± 4	62 ± 2	24 ± 2	37 ± 8	19 ± 3	50 ± 3	50 ± 3	
トサソシードガム	25 ± 20	67 ± 5	46 ± 12	86 ± 5*	78 ± 9*	90 ± 7*	86 ± 7*	99 ± 7*	25 ± 34	83 ± 6*	65 ± 10	
-加工	77 ± 2*	104 ± 4	71 ± 3*	107 ± 4*	27 ± 3	55 ± 11	26 ± 8	106 ± 9*	24 ± 3	63 ± 2	105 ± 11*	
植物レシ	99 ± 4*	94 ± 2*	98 ± 3*	120 ± 3*	73 ± 4*	104 ± 3*	109 ± 2*	126 ± 3	82 ± 8*	97 ± 4*	111 ± 2*	

n=3, - : 測定せず, IM : 分析不能, * : 厚生省通知を満たした既存添加物と農薬

表3. 既存添加物からの有機リン系農薬の添加回収率(±標準偏差)

	DDVP	トサソ	トサソ	トサソ	トサソ	トサソ	トサソ	トサソ	トサソ	トサソ	トサソ	トサソ
トサソシードガム	39 ± 17	IM	96 ± 11*	99 ± 7*	90 ± 11*	102 ± 9*	92 ± 8*	116 ± 10*	101 ± 10*	87 ± 26	97 ± 8*	83 ± 12*
トサソ	92 ± 9*	IM	72 ± 6*	79 ± 5*	64 ± 19	64 ± 8	80 ± 6*	109 ± 15*	81 ± 4*	73 ± 7*	65 ± 9	52 ± 9
ブドウ皮抽出物	112 ± 1*	IM	103 ± 3*	166 ± 3	134 ± 1	137 ± 4	139 ± 3	135 ± 2	130 ± 4	110 ± 2*	30 ± 4	78 ± 6*
ソ抽出物	24 ± 17	54 ± 17	74 ± 7*	76 ± 6*	65 ± 8	77 ± 7*	83 ± 13*	64 ± 13	83 ± 5*	61 ± 14	8 ± 4	33 ± 7
サイリウムシードガム	23 ± 8	41 ± 11	75 ± 2*	62 ± 5	52 ± 8	75 ± 4*	71 ± 11*	35 ± 4	75 ± 2*	51 ± 5	IM	18 ± 5
トサソ	28 ± 13	16 ± 16	59 ± 5	61 ± 4	48 ± 2	60 ± 3	60 ± 4	44 ± 6	61 ± 4	48 ± 2	5 ± 11	21 ± 4
ヒマツク抽出物	87 ± 14*	IM	59 ± 12	74 ± 16*	139 ± 15	56 ± 18	59 ± 17	84 ± 12*	58 ± 20	52 ± 21	19 ± 16	34 ± 21
アスコルビン酸	44 ± 8	IM	63 ± 6	65 ± 10	56 ± 6	66 ± 10	63 ± 9	60 ± 9	70 ± 14*	51 ± 9	11 ± 24	30 ± 17
トサソ(液体)	56 ± 30	IM	52 ± 9	68 ± 5	52 ± 8	50 ± 17	57 ± 12	59 ± 5	52 ± 21	44 ± 20	8 ± 18	24 ± 20
トサソ抽出物	45 ± 12	IM	18 ± 27	41 ± 19	36 ± 36	28 ± 43	31 ± 33	39 ± 17	32 ± 44	27 ± 36	9 ± 31	18 ± 35

n=3, IM : 分析不能, * : 厚生省通知を満たした既存添加物と農薬

文 献

- 1) 平成 8 年 4 月 16 日厚生省告示第 120 号 .
- 2) 第 7 版食品添加物公定書 1999, 発行所, 日本食品添加物協会
- 3) 萩原輝彦, 安野哲子, 羽石奈穂子, 他: 東京衛研年報, **50**, 193-197, 1999 .
- 4) 萩原輝彦, 安野哲子, 斉藤和夫: 食衛誌, **41**, 397-400, 2000 .
- 5) 厚生省通知衛化第 43 号 (平成 9 年 4 月 8 日) .
- 6) 上野英二, 大島晴美, 齋藤 勲, 他: 食衛誌, **41**, 178-187, 2000.