

資料

輸入食品中の残留農薬分析（II）

仲本 典正* 信宗 正男

Determination of Pesticides Residues in Imported Foods (II)

NORIMASA NAKAMOTO* and MASAO NOBUSO

(Received Oct. 12, 1993)

はじめに

我が国の食料輸入は近年ますます増加しており、輸入食品の安全性に消費者の関心が集まっている。そこで、我々はこれまでに輸入農産物中の有機塩素系農薬の実態調査[1]や輸入穀類製品中の有機リン系農薬の実態調査を行ってきた[2]。今回、アメリカ、カナダ、イギリスなどの諸外国において収穫後の農産物に散布することが認められているピレスロイド系農薬[3]の分析について、厚生省生活衛生局食品化学課が示した方法（以下、「Draft 法」という。）[4]の検討を行うとともに、輸入穀類製品を対象としてその残留実態調査を行った。

方 法

1. 試 料

市販の輸入穀類製品：ビスケット（アメリカ、ドイツ、デンマーク、イギリス）11検体、スペゲッティ（カナダ、イタリア）8検体、マカロニ（カナダ、イタリア）4検体、パン（イタリア、オーストリア、ドイツ）3検体、スナック菓子（アメリカ）2検体、オートミール（アメリカ）1検体、タコスの皮（アメリカ）1検体 計30検体

2. 試 薬

農薬標準品：ピレトリン剤（シネリンI 5.7%，ジャスマリンI 4.1%，ピレトリンI 11.5%，シネリンII 7.1%，ジャスマリンII 5.7%，ピレトリンII 13.9%），アレスリン（純度 97%），ペルメトリン（純度 98%），デルタメトリン（純度 99%）いずれも

リーデル・デ・ヘーン社製

フロリジルカラム：130℃で一夜活性化したフロリジールPR（和光純薬工業㈱製）5gを内径15mm、長さ30cmのクロマト管にn-ヘキサンによる湿式で充填し上部に無水硫酸ナトリウム約4gをのせた。

試薬：有機溶媒類及び無水硫酸ナトリウムは残留農薬分析用を、その他は特級を用いた。

3. 器具及び装置

粉碎器：TI-100型（㈱ハイコウ製作所製）。

ブレンダー：EXCEL AUTO HOMOGENIZER（㈱日本精機製作所製）。

遠心分離器：8010型（㈱久保田製作所製）。

振とう機：SR-W型（大洋科学工業㈱製）。

ガスクロマログラフ：G-2800型、（㈱柳本製作所製、ECD検出器）。

4. ガスクロマトグラフ条件

1)アレスリン、ピレトリンI群（シネリンI、ジャスマリンI、ピレトリンI）：カラム；3% OV-17 Uniport HPS, 80~100mesh, と2.5% XE-60 Chromosorb W, 80~100meshを等量混合、内径3mm、長さ1m、ガラス製、カラム温度；215℃、試料注入口温度；230℃、検出器温度；230℃、キャリアガス；窒素50ml/min

2)ピレトリンII群（シネリンII、ジャスマリンII、ピレトリンII）：カラム；3% QF-1 Chromosorb W, 80~100mesh、内径3mm、長さ1m、ガラス製、カラム温度；210℃、試料注入口温度；230℃、検出器温度；230℃、キャリアガス；窒素50ml/min

3)ペルメトリン、デルタメトリン：カラム；1.5%

*現広島県福祉保健部薬務課：Pharmaceutical Affairs Division, Welfare and Health Affairs Department, Hiroshima Prefectural Government

OV-101 Uniport HPS, 80~100mesh 内径3mm, 長さ2m, ガラス製, カラム温度; 250°C, 試料注入口温度; 260°C, 検出器温度; 260°C, キャリアガス: 窒素 50ml/min

5. 実験操作

穀類製品を粉碎器で粉碎し, その10gをブレンダーカップにとりアセトニトリル100mlを加え5分間高速攪拌した。この混合物を遠心分離し, 上層を200mlのナスフラスコにとる。同様の操作をもう一度行い, 上層を合わせ, 40°C以下で約2mlに減圧濃縮した。濃縮液をあらかじめ10%塩化ナトリウム溶液50mlの入れてある分液漏斗に移し, n-ヘキサン50mlずつで2回抽出した。n-ヘキサン層を合わせ, 水50mlで洗浄し, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, 40°C以下で約5mlに減圧濃縮した。

これにn-ヘキサン30mlを加え, n-ヘキサン飽和アセトニトリル30mlで抽出した。n-ヘキサン層を更に2回同様に処理し, アセトニトリル層を合わせ40°C以下でアセトニトリルを完全に留去し, 残留物にn-ヘキサン5mlを加えて溶解した。

この溶液をフロリジルカラムに付し, n-ヘキサン50mlで洗浄後, 10%エーテル含有n-ヘキサン, 次い

で10%酢酸エチル含有n-ヘキサン各100mlで溶出した。各溶出液はそれぞれ40°C以下で5mlに減圧濃縮した。第1画分はペルメトリン用の, 第2画分はアレスリン, ピレトリン剤及びデルタメトリン用の試験液としてECD-GCにより測定を行った。

結果及び考察

1. GCカラム充填剤の検討

Draft法ではGCカラム充填剤として, 2%XE-60+2%OV-17(1:1)(1~2m)を使用することとしている[4]。そこでこのカラムに類似した2.5%XE-60+3%OV-17(1:1)(1m)のカラムを用いて, ピレトリン剤, アレスリン, ペルメトリン, デルタメトリンの分離を検討した。その結果, ピレトリンI群は3本の明瞭なピークを示したが, ピレトリンII群はプロードなピークとなり測定が不可能であった(図1)。また, アレスリンは明瞭な1本のピークになったが, ペルメトリンは異性体による2本のピークに分離した(図2)。また, デルタメトリンのピークは検出できなかった。そこで, ピレトリンI群とアレスリンはこのカラムを用いることとし, ピレトリンII

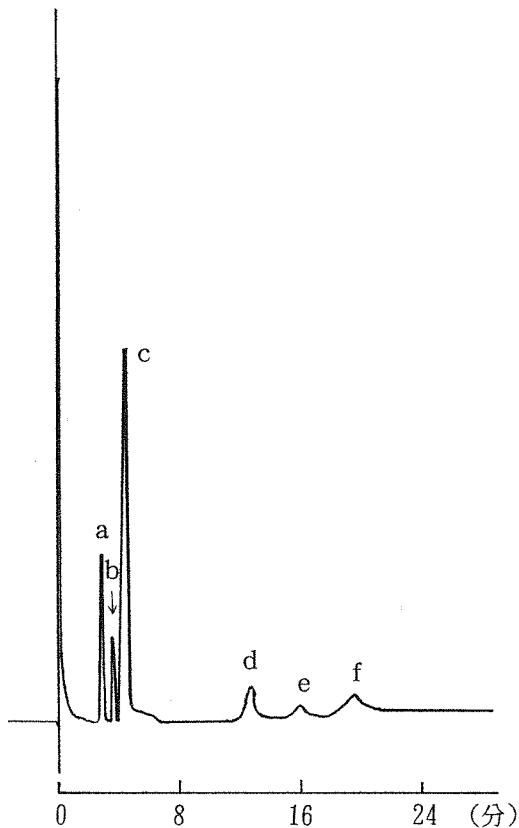


図1 ヒレトリン剤のECD-ガスクマトグラム
カラム:2%XE-60+2%OV-17(1:1)
a:シネリンI b:ジャスマリンI c:ピレトリンI
d:シネリンII e:ジャスマリンII f:ピレトリンII

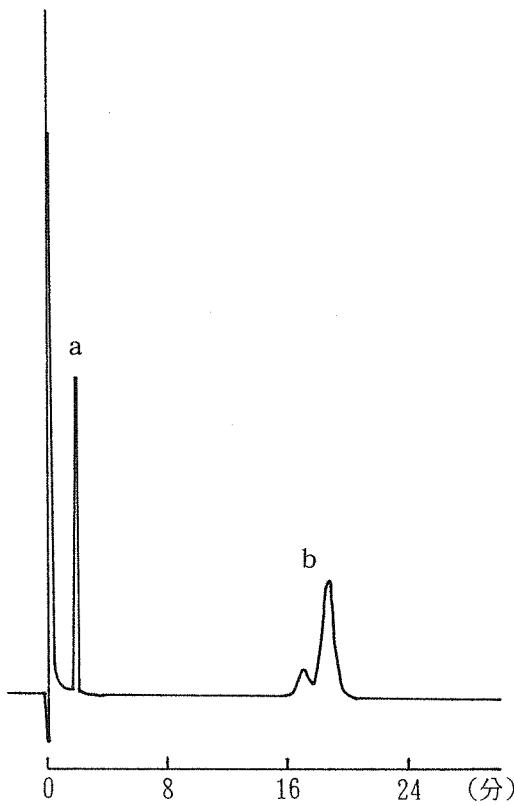


図2 アレスリン及びペルメトリンのECD-ガスクマトグラム
カラム:2%XE-60+2%OV-17(1:1)
a:アレスリン b:ペルメトリン

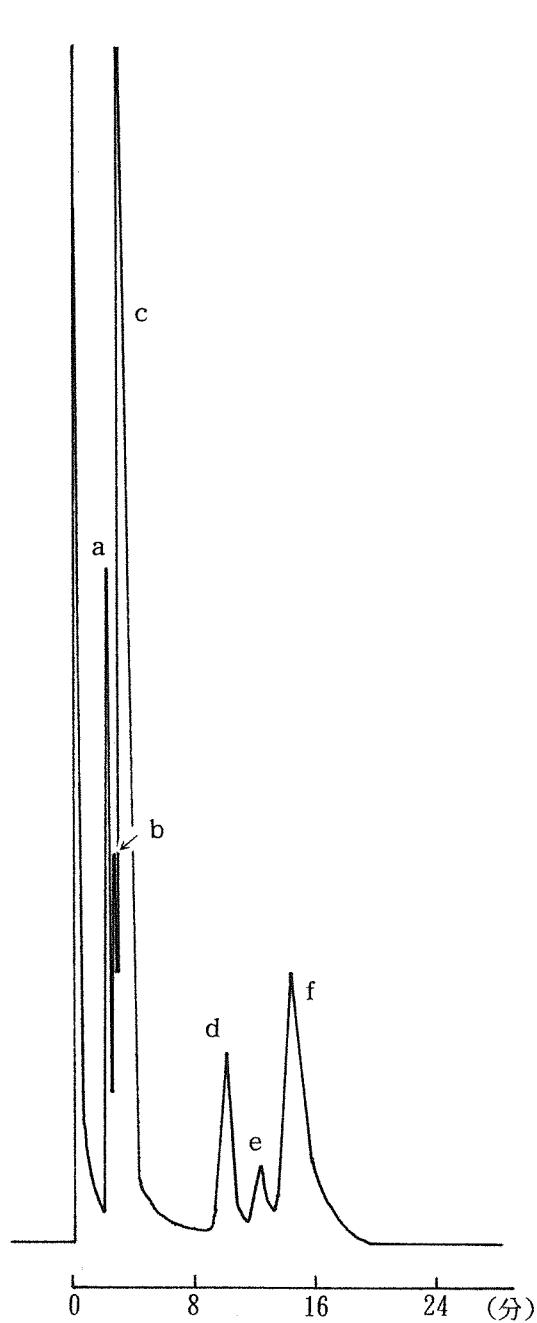


図3 ピレトリン剤のECD-ガスクマトグラム

カラム:2%QF-1
a:シネリンI b:ジャスモリンI c:ピレトリンI
d:シネリンII e:ジャスモリンII f:ピレトリンII

群、ペルメトリノン及びデルタメトリノンの分離について種々の液相を用いてさらに検討した。その結果、ピレトリンII群については、QF-1で良好に分離できることがわかった(図3)。また、ペルメトリノンはOV-17とQF-1では同様に異性体分離がみられたが、OV-101とSE-30では单一ピークとなった。ピークが異性体分離した場合には、单一ピークとなった場合と比較し

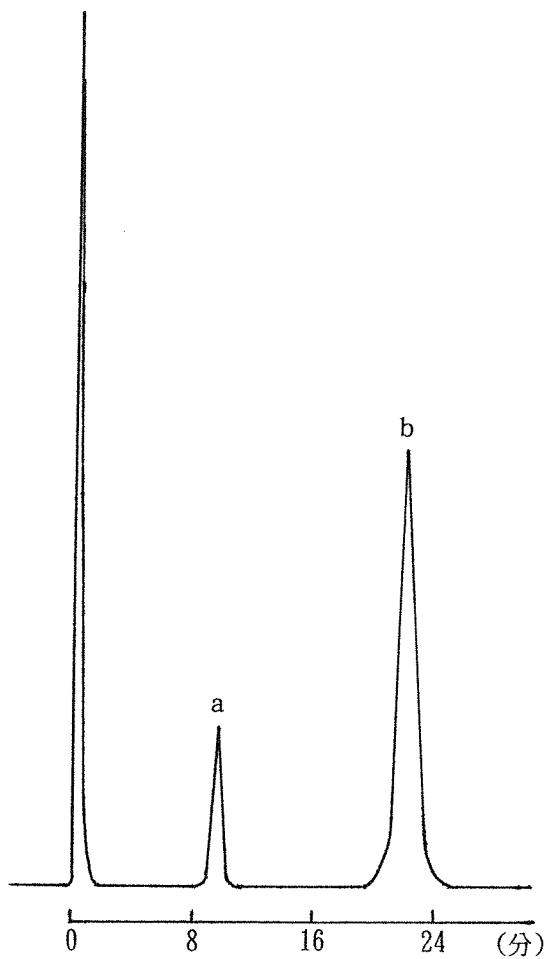


図4 ペルメトリノン及びデルタメトリノンのECD-ガスクマトグラム
カラム:1.5%OV-101(2m)
a:ペルメトリノン b:デルタメトリノン

て検出感度が悪くなる。今回は、農薬が残留しているかどうかを調べることが目的であり、感度を重視して单一ピークとなる条件を選ぶこととした。

一方、デルタメトリノンは、OV-17では検出されず、SE-30とQF-1では検出されたもののブロードなピークとなった。これに対しOV-101では良好なピークとして検出された。そこで、ペルメトリノンとデルタメトリノンについては、両者とも良好なピークとして検出できるOV-101を用いることとした(図4)。

2. クリーンアップ法の検討

今回、試料として用いた穀類製品は油脂を含み、これがGCの妨害物質となるが、そのクリーンアップ法としてアセトニトリル・n-ヘキサン分配がよく用いられる。Draft法では、アレスリンやペルメトリノンはこの方法を用いてクリーンアップをするが、ピレトリ

表1 アセトニル・n-ヘキサン分配時のアセトニトリル層への分配率(%)

シネリンI	ジャスモリンI	ビレトリンI	シネリンII	ジャスモリンII	ビレトリンII	アレスリン	ベルメトリン	デルタメトリン
96.5	92.7	93.9	96.3	97.6	97.3	91.2	95.8	100.3
(3回の平均値)								

表2 ピレトリン剤の添加回収率

	添 加 量 (p p m)	シネリンI	ジャスモリンI	ビレトリンI	シネリンII	ジャスモリンII	ビレトリンII
スパゲッティ	0.25	94.5	93.7	85.7	82.9	95.8	93.7
スパゲッティ	2.5	96.2	94.1	88.5	95.6	98.5	97.6
ビスケット	0.25	78.4	79.2	75.1	97.7	99.9	99.5

(3回の平均値)

表3 合成ピレスロイドの添加回収率

	添 加 量 (ppm)	アレスリン (%)	添 加 量 (ppm)	ベルメトリン (%)	添 加 量 (ppm)	デルタメトリン (%)
スパゲッティ	0.02	92.5	0.05	90.0	0.05	99.1
スパゲッティ	0.2	92.6	0.5	90.3	0.5	93.4
ビスケット	0.02	79.2	0.05	98.2	0.05	92.6
ビスケット	0.2	88.7	0.5	90.3	0.5	83.2

(3回の平均値)

ン剤はアセトニトリルへの分配率が小さいためこの方法は使用できないとし、フロリジルカラムによるクリーンアップのみを行う[4]こととしている。また、岡田らもピレトリン剤の80%がn-ヘキサン層に移行し、アセトニトリル層には20%の分配しかしなかったと報告し、小麦や大豆などではフロリジルカラムにおいてn-ヘキサン50mlで洗うことによりクリーンアップを行うことで油脂成分などの一部溶出は見られるものの測定は充分可能であった[5]としている。しかし、今回、試料として用いたビスケットやスナック菓子などの油脂成分の多い試料ではフロリジルカラムによるクリーンアップのみでは妨害物質が多く、測定が不可能であった。

一方、中村らは、アセトニトリル・n-ヘキサン分配の際のアセトニトリル層をアセトニトリル飽和n-ヘキサンで逆洗浄するとピレトリン剤中のシネリンI、ジャスモリンI及びベルメトリンの19%以上がn-ヘキサン層に移行した[6]としている。そこで、アセトニトリル・n-ヘキサン分配において、アセトニトリル飽和n-ヘキサンによる逆洗浄を行わなかった場合のこれら農薬の分配率について検討した。その結果、n-ヘキサン層を3回アセトニトリルで分配し、アセ

トニトリル飽和n-ヘキサンによる逆洗浄を行わなかったところ、いずれも90%以上の良好な分配率を示した(表1)。また、アセトニトリル・n-ヘキサン分配を行い、さらにフロリジルカラムによるクリーンアップを行ったところビスケットやスナック菓子でも妨害物質が少なくなり、測定が充分可能となった。

したがって、アセトニトリル・n-ヘキサン分配では、アセトニトリル飽和n-ヘキサンによる逆洗浄を行わず、アセトニトリルを40℃以下で留去することとし、残留物にn-ヘキサン50mlを加えて溶解し、この溶液をフロリジルカラムに付すこととした。

3. 添加回収率

スパゲッティ及びビスケットについてピレスロイド系農薬をそれぞれ0.02~2.5ppmとなるよう添加して回収実験を行った。その結果を表2、3に示したが、ビスケットにおいてピレトリンI群の回収率がやや低い値を示したもの全体として良好な回収率を得ることができた。

4. 輸入穀類製品の残留実態調査

市販の輸入穀類製品30品目について、本法によりピ

レスロイド系農薬の残留調査を行ったが、検出されたものはなかった。なお、検出限界は、アレスリン 0.005ppm, ペルメトリン 0.05ppm, デルタメトリン 0.02ppm, ピレトリン剤のシネリン I 0.005ppm, ジャスマリン I 0.02ppm, ピレトリン I 0.005ppm, シネリン II 0.02ppm, ジャスマリン II 0.03ppm, ピレトリン II 0.02ppmであった。

文 献

[1]中富美津江：広島県衛生研究所研究報告, 34, 41 (1987).

- [2]仲本典正, 坂本征則：広島県衛生研究所研究報告, 39, 31 (1992).
- [3]東京都生活文化局消費部：収穫後使用の農薬に関する調査, 東京, 1990.
- [4]厚生省生活衛生局食品化学課：残留農薬分析法 Dr aft, 厚生省食品化学レポートシリーズ No. 40, 東京, 1985.
- [5]岡田作, 宇野正清, 農澤宗利, 谷川薰：食品衛生学雑誌, 24, 147, (1983).
- [6]中村優美子, 長谷川ゆかり, 外海泰秀, 伊藤誉志男：衛生化学, 36, 525 (1990).

