

農作物の加工調理による農薬の残留量の変化について

柴田仁^{*1}、岩船敬^{*1}、池長宙^{*1}、代市守^{*2}、斎藤玲奈^{*2}、柳澤芳江^{*2}、池田淳一^{*2}

Hitoshi SHIBATA, Takashi IWAFUNE, Ozora IKENAGA, Mamoru SHIROICHI, Rena SAITOU,

Yoshie YANAGISAWA, Junichi IKEDA

(平成 18 年度実績)

要 約

加工調理による残留農薬量の変化について、コメを対象として検討を行った。

まず、供試した 5 農薬 (BPMC・MEP・フサライド・イソプロチオラン・エトフェンプロックス) の玄米、精米及び飯中の農薬について、GC-MS を用いた残留分析法を検討した。その結果、GC-MS 測定では、内部標準法より絶対検量線法の方が測定誤差が少なかった。また、添加回収試験では、玄米で 61 ～ 75%、精米で 54 ～ 58%、飯で 61 ～ 67% という結果が得られ、やや低い回収率となった。

次に、精白試験を行い、2 ロット分の精米の農薬残留量を測定したところ、分析値にロット間で有意な差が見られた。

はじめに

残留農薬の暴露評価については、「残留農薬基準設定における暴露評価の精密化に関する意見具申」(平成 10 年 8 月 7 日、食品衛生調査会)において、加工調理による残留への影響を考慮することにより、より精密な暴露評価の手法を導入すべきとされているが、未だ標準化された手法は確立されていない。

加工調理による残留への影響を考慮するためには、残留量の変化を把握することが重要であるが、残留量の変化は、加工調理の条件や農薬の性質によって異なるため、標準化された試験方法を用いて、農薬ごとに試験する必要がある。

このため、加工調理に関する標準化された試験方法(テストガイドライン)を作成するための基礎資料を得る事を目的に、コメの加工調理の条件を検討した。

今年度は、検討のため BPMC、MEP、フサライド、イソプロチオラン及びエトフェンプロックスの 5 農薬を選定し、これらの農薬が確実に残留するよう多量散布して玄米の調製を行った。こうして得られた玄米とそれを加工調理した精米及び飯を用いて、5 農薬の残留分析法(一斉分析法)を検討するとともに、精米における残留農薬量の変動の調査を行

*1(独) 農薬検査所 調査研究課

*2(独) 農薬検査所 農薬残留検査課

った。

調査研究方法

1. 玄米の試料調製

BPMC 乳剤、MEP 乳剤、フサライドフロアブル、イソプロチオラン乳剤、及びエトフェンプロックス乳剤の各農薬を、散布回数は登録範囲内で使用可能な最大回数で、散布濃度又は投下薬量は登録範囲内で使用可能な最大濃度又は薬量の 5 倍で散布した。また、各農薬とも登録範囲内で最短の収穫前日数で収穫できるように最終散布日を調整し散布した。なお、無処理区の玄米も同時に調製した。

2. 加工調理法

1. の玄米を、実験用精白機を用いて十分搗きで精白し、精米を得た。

また、その精米を、研がない、吸水時間を設けないという条件で蒸留水を用いて炊飯し、飯を得た。

3. 分析法

玄米及び精米については試料を粉碎後水・アセトンを加えたもの、飯については試料に水・アセトンを加えて粉碎したものを、振とう・濾過し、水／ヘキサン液々分配、ヘキサン／アセトニトリル液々分配を行い、フロリジルカラムに添加、ヘキサン／酢酸エチル(8 : 2)で溶出し、アセトンに転溶後、GC-MS にて絶対検量線法を用いて測定した。

4. 添加回収試験

無処理区玄米、またそれから得られた精米及び飯を試料とし、BPMC、MEP、フサライド、イソプロチオラン、エトフェンプロックスを 0.2ppm 相当になるよう添加し、3. の方法で分析を行った。

5. 精白試験

1. の農薬を処理した玄米を、実験用精白機を用いて 4kg 精白し、精白中の序盤、中盤、終盤から 130g ずつ精米を採取し分析するという操作を 2 回繰り返す、異なる精白ロット間の農薬残留濃度の有意差について試験した。

なお、農薬残留濃度は、玄米換算で算出した。

結果及び考察

1. 分析法の検討

GC-MS のダイナミックレンジが狭いため、比較的高濃度の試料は希釈して測定する必要があった。そこで内標準物質として m-terphenyl を選択し、0.05ppm 相当の無希釈マトリックス標準液(①)と 20 倍希釈マトリックス標準液(②)を GC-MS で測定した。結果は表 1 のとおりである。

①/②の値から、物質によってマトリックス効果が大きく異なり、内部標準法ではかえって誤差を大きくする恐れがあることが分かった。よって、絶対検量線法を採用した。

表1 無希釈マトリックス標準液と20倍希釈マトリックス標準液の比較

	内標準物質	BPMC	MEP	フサライド	イブ [®] ロチオン	エトフェン [®] ロックス
①無希釈 [*]	2416430	53078	82052	117337	106808	18433
②20倍希釈 [*]	3974783	71576	61744	86185	36248	11912
①/②	61%	74%	133%	136%	295%	155%

※値は面積値

2. 添加回収試験の結果

0.2ppm相当の農薬標準品を添加し、回収率を測定した。結果は表2のとおりである。

目標としていた70～120%の範囲には収まらず、前処理法のさらなる検討が必要であると考えられた。

表2 0.2ppm相当の添加回収試験結果

		BPMC	MEP	フサライド	イブ [®] ロチオン	エトフェン [®] ロックス
玄米	平均	75%	67%	65%	65%	61%
	変動係数	0.13	0.11	0.11	0.11	0.07
精米	平均	57%	55%	54%	58%	56%
	変動係数	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01
飯	平均	67%	64%	63%	64%	61%
	変動係数	0.04	0.04	0.07	0.03	0.02

3. 精白試験の結果

精白ロットの異なる精米について、農薬残留濃度を測定した。結果は表3のとおりである。

有意水準5%のt検定を行ったところ、5農薬全ての残留量で有意な差が認められた。この精白ロット間の濃度差は、次年度行う予定の炊飯試験に影響を及ぼす恐れがあると考えられるため、濃度差の少ない精白法について検討する必要がある。

表3 異なる精白ロットの残留濃度の比較

		BPMC	MEP	フサライド	イブ [®] ロチオン	エトフェン [®] ロックス
精白 ロット1	序盤	1.82ppm	0.08ppm	0.03ppm	0.90ppm	0.02ppm
	中盤	1.87ppm	0.08ppm	0.02ppm	0.96ppm	0.02ppm
	終盤	1.79ppm	0.09ppm	0.04ppm	0.90ppm	0.02ppm
精白 ロット2	序盤	1.27ppm	0.06ppm	0.01ppm	0.59ppm	0.01ppm
	中盤	1.31ppm	0.06ppm	0.01ppm	0.57ppm	0.01ppm
	終盤	1.47ppm	0.07ppm	0.01ppm	0.68ppm	0.02ppm