

[研究成果発表]

7. 残留農薬を出荷前に検査できる分析技術

安藤 孝（宮崎県総合農業試験場）



1. はじめに

食の安全に対する消費者の関心は、減農薬や無農薬を望む傾向にあると共に、最近では、安全性を科学的根拠で求める動きが高まってきた。一方、生産者サイドでも、産地間競争や急増する輸入農産物への対応として、自主的に残留農薬を検査する体制の確立が望まれてきた。

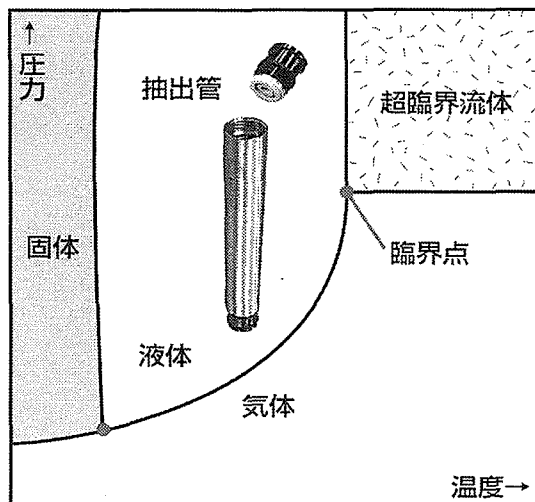
しかしながら、多くの工程を手作業で行う従来の残留農薬分析では、結果がわかるまでに2週間近くを必要とすることから、青果物の流通過程に即した検査体制の構築が困難であった。

そこで、当農試では、これらのニーズに応えるべく、極短時間で農薬を抽出できる超臨界抽出装置を利用した新しい残留農薬分析技術の研究を進め、この装置が抱える2つの問題点（①固体しか装置に充填できない。②農薬以外の成分を同時に抽出してしまう。）を解決することにより、分析時間を2時間に短縮する技術の確立に成功した。

そして、以上の成果を県内の生産者団体に技術移転し、全国初となる出荷前自主検査を実現した。

2. 超臨界流体技術の紹介

一般に、物質には三態といって、気体・液体・固体という3つの状態がある。二酸化炭素は、常温常圧で気体であるが、圧力をかけると液体になる。この状態から熱を加え、31℃、72atmの臨界点を超えると、超臨界流体と呼ばれる気体でも液体でもない状態になる（第1図）。液体の溶解力と気体の拡散力を併せ持つことから、有機物の高速抽出ができる。例えば、超臨界状態の二酸化炭素をコーヒー豆に混ぜると、二酸化炭素は、気体のように植物繊維の隅々にまで拡散し、液体のようにカフェインを溶解する。その後、カフェインを溶かし込んだ二酸化炭素を追い出せば、カフェインレスコーヒーができる。



第1図 物質の状態と温度・圧力の関係

3. 超臨界抽出装置を残留農薬分析に利用する試み

1) 農産物の水分を固定化する研究

超臨界抽出装置を残留農薬分析に利用する試みは、すでに行われている¹⁾。写真1は、超臨界抽出装置を農薬測定装置と組み合わせ、残留農薬の迅速分析を可能にした装置である。

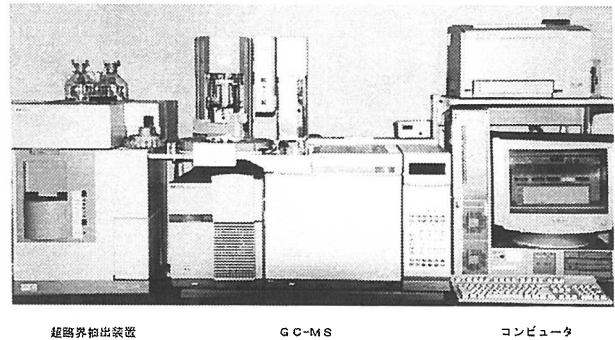


写真1 残留農薬迅速分析装置

農産物を粉碎して抽出管に充填する工程は手作業だが、抽出管を超臨界抽出装置にセットすれば、自動で抽出作業が行われ、GC-MSで測定される。農薬が検出された場合は、コンピュータ内の農薬データベースと照合し、定性・定量計算を実行する。

しかし、本来は、米や大豆など乾燥した固形物を想定した設計の装置であり、きゅうりやトマトなど水分の多い農産物を充填すると、装置内で目詰まりが発生して、実用に耐えない。また、極性の高い水分子が農薬分子の周囲に多く残っていると、極性の低い二酸化炭素による農薬の抽出力が著しく低下してしまう。

そこで今回、添加剤を加えることによって農産物中の水分を保持し、全体で固形物として装置に充填できないか検討した。

抽出装置：超臨界装置（HEWLETT PACKARD 社製 7680T）

測定装置：GC-MS（HEWLETT PACKARD 社製5973）

添加剤：水分を固定化する効果があると推察されるケイソウ土やポリアクリルアミドなど。

実験方法：トマト粉砕物と添加剤を適量混合し、農薬を1 ppm添加後、抽出装置に充填した。40℃、136atm、20minで抽出後に農薬の濃度を測定し、回収率を調べた。

第1表に、トマトと添加剤の混合比を示す。ここで、ケイソウ土は保水力が低いために、トマトに対する混合割合を高めなければならず、結果として、一定容の容器に充填できるトマトの量が少なくなってしまう。

次に、添加剤毎の農薬の回収率を第2表に示す。ケイソウ土は、全体的に回収率が低く、ポリアクリルアミド

も、当農試でみいだした Hydro-P (特許出願中) に比べて回収率が低い。

また、ポリアクリルアミドは、水分を含むと難燃性になることから、検査終了後の廃棄処理に問題があるが、Hydro-P は、一般廃棄物として可燃である。

第1表 トマトの水分を固定化するのに必要な添加剤の混合割合

添加剤	混合重量比 (トマト:添加剤)	7ml 容器に充填できる トマトの量 (g)
ケイソウ土	1 : 1	2
ポリアクリルアミド	1 : 0.3	4
Hydro-P	1 : 0.3	4

第2表 トマトに各種農薬をあらかじめ 1 ppm 添加して抽出した回収率 (単位: %)

添加剤	キャブ タン	ジメト エート	フェニト ロチオン	農薬100種 平均
ケイソウ土	68	17	94	67
ポリアクリルアミド	62	55	90	86
Hydro-P	78	71	96	91

2) 目的外成分の抽出を抑制する研究

複数の農薬を一斉に効率よく抽出しようとする場合、超臨界抽出装置の抽出条件を汎用性のあるものに設定しなければならないが、そうすると、農産物に含まれる色素や油脂も同時に抽出されてしまう。

色素や油脂などの不純物は、農薬測定時に農薬分析精度を低下させるので、これらの不純物を除去する技術として、農産物を吸着性のある添加剤とあらかじめ混合し、色素や油脂を吸着させてから装置に充填することを検討した。

抽出装置: 超臨界装置 (HEWLETT PACKARD 社製 7680T)

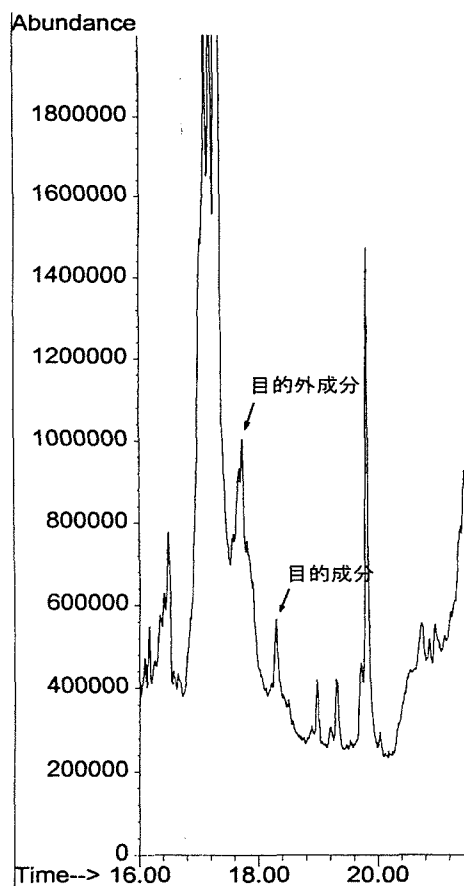
測定装置: GC-MS (HEWLETT PACKARD 社製5973)

添加剤: 色素や油脂を吸着する効果があると推察される多孔性ケイ酸や活性炭など。

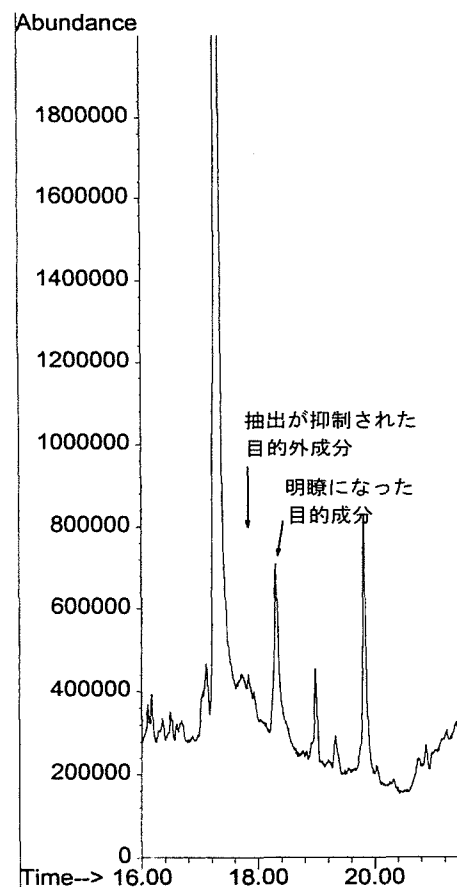
実験方法: ほうれん草粉砕物と添加剤を適量混合し、農薬 1 ppm を添加後、抽出装置に充填した。40℃, 136atm, 20min で抽出後に測定し、農薬ピークが明瞭になったかを調べた。

試験の結果、多孔性ケイ酸を混合してもピークに変化はなく、色素や油脂をほとんど吸着しなかった。また、活性炭では、色素や油脂のピークが低くなったが、農薬は検出されなくなった。活性炭が農薬までも吸着してしまったと推察される。

しかし、Clear-C (特許出願中) を添加した場合、第2図と第3図を比較すると明らかなように、目的外成分の抽出が抑制され、目的成分である農薬 (イソフェンホス) のピークが明瞭となった。



第2図 Clear-C を加えないで抽出・測定したチャート



第3図 Clear-C を添加して抽出・測定したチャート

4. 残留農薬を出荷前に検査できる迅速分析法

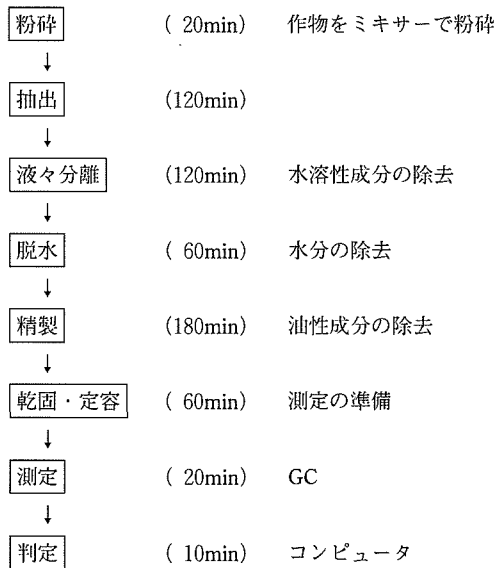
前述3の取り組みによって、あらゆる農産物について残留農薬を極めて短時間で検査できる迅速分析法を確立した。

農薬取締法や食品衛生法で定められた告示法では、分析方法が、検査する作物や農薬の種類ごとに細かく決められており、代表的な手順は、第4図のとおりである。この操作を、測定する農薬の数だけ繰り返さなければならぬため、数週間要してしまうことになる。それに比べて、当農試で確立した迅速分析法では、第5図に示すように100種類の農薬分析を2時間で完了できる。

このように、メリットを多く有する独自の迅速分析法は、法律面でも認知される方向にある。

農林水産省では、農薬の登録申請に係る試験成績について、「告示分析法では適切な分析ができないおそれがある場合は、他の分析法を用いて差し支えない。」（平成12年11月24日付け農産園芸局長通知）とした。また、厚生労働省では、食品衛生法における試験法として、「(126)（3）から(125)までに掲げる試験法と同等以上の性能を有すると認められる試験法」（平成11年10月1日付け厚生省告示）を加えた。

告示法と同等の精度、定量限界および回収率を有することを確認することが必須であるが、農産物の安全性を確認する生産者団体の自主検査として、迅速分析法は有効な手段であると言える。



第4図 告示分析法の流れ



第5図 迅速分析法の流れ

5. おわりに

当農試では、以上の成果を宮崎県経済連農産物検査センター並びにJA西都優心館に平成11年に技術移転し、全国初となる出荷前自主検査を実現した。技術者2名の体制で年間3,600件（宮崎県経済連農産物検査センター、平成14年度実績）もの検査を実施する取り組みに対して、消費者や大型量販店からの評価が非常に高い。また、生産者に対しては、すぐに残留農薬がわかる機械の導入が、農薬適正使用の意識向上につながっている。

引用文献

- 1) 横河アナリティカルシステムズ株式会社：超臨界流体抽出装置によるアプリケーション．日本分析機器展フォーラム，1994．