食品中の残留農薬分析に関する研究 (第11報)

穀類および豆類からの残留有機塩素農薬の抽出に及ぼす
試料の粉末度の影響

(昭和 48 年 3 月 31 日受理)

武田 明治^{*1} 関 田 寛^{*1} 大槻久美子^{*1}
田 辺 弘 也^{*1} 河 井 保 夫^{*2} 三 島 靖 子^{*3}
向 後 勝 成^{*4} 片 山 靖 夫^{*5}

Studies on the Analysis of Pesticide Residues in Foods (XI)

Influence of the Degree of Powdering on the Extraction of
Organochlorine Pesticides from Cereals and Beans

Mitsuharu TAKEDA^{*1}, Hiroshi SEKITA^{*1}, Kumiko OTSUKI^{*1},
Hiroya TANABE^{*1}, Yasuo KAWAI^{*2}, Yasuko MISHIMA^{*3},
Katsunari KOGO^{*4} and Yasuo KATAYAMA^{*5}

(^{*1} National Institute of Hygienic Sciences: 18-1, Kamiyoga 1-chome, Setagaya-ku, Tokyo;

^{*2} Hokkaido Institute of Public Health: Kita-ku, kita 19, Nishi 12, Sapporo; ^{*3} Sendai
City Institute of Hygiene: 59-7, Higashi 9-bancho, Sendai; ^{*4} Shizuoka Prefectural
Laboratory of Public Health: 6-2, Takasyo-machi, 3-chome, Shizuoka; ^{*5} Tsuyama
Public Health Center: 114, Tsubaki-takashita, Tsuyama)

Using unpolished and polished rice, wheat, red beans and soybeans, influence of the degree of powdering of the powdered samples on the extraction ratio of organochlorine pesticide residues was examined.

In the powdered samples of unpolished and polished rice, wheat and red beans in which pesticide residues were in comparatively low levels, the analytical values of organochlorine pesticides were almost equal among the samples of the different degrees of powdering within the same cereals or beans.

In the powdered soybean samples in which relatively high levels of the organochlorine pesticide residues were present, the analytical values of residues were higher in the samples of the high degree of powdering than in the low degree of powdering.

(Received March 31, 1973)

現在わが国において農薬の残留基準が設定されている
生鮮野菜および果実類は29品目に及んでいる¹⁾。そのうち
粉末試料を調製する必要があるものは米、小麦、小豆
ならびに大豆の4品目の穀類・豆類である。これらの残
留農薬分析に際しては、試料を適当な粉砕機を用いて粉
末にした後に適当な有機溶媒で抽出する方法が採用され

ている。したがって、これらの試料の粉末度が残留農薬
の抽出効率に何らかの影響を及ぼすことが予想される。

穀類の残留農薬分析においては、アメリカ合衆国では
試料全体が20メッシュ(840 μ)の標準フルイを、わが
国では60メッシュ(250 μ)の標準フルイを通過するよ
うに粉砕して調製された試料を用いることと規定されて
いる^{2),3)}。粉末度20メッシュのものの試料調製に要する
時間および労力は粉末度60メッシュのものより大幅に
軽減できるが、試料の粒子がかなり粗く感じられる。一
方、粉末度60メッシュのものは試料調製時間が長くな
るのみならず、大豆などのように脂肪含有量の多い試料

^{*1} 国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀1丁目18-1

^{*2} 北海道衛生研究所: 札幌市北区北十九条西12丁目

^{*3} 仙台市衛生試験所: 仙台市東九番丁59-7

^{*4} 静岡県衛生研究所: 静岡市鷹匠町3-6-2

^{*5} 岡山県津山保健所: 津山市椿高下114

にあつては、60メッシュ以上に粉碎することは困難になってくる。

もし現在わが国の公定法に規定されている粉末度以下であっても、それと同等あるいはそれ以上の抽出効率が十分に期待されるならば、試料の粉末度を下げることによって穀類および豆類の残留農薬分析に必要な時間を短縮することが可能となり、残留農薬分析のじん速化が期待される。

これらの観点から穀類および豆類の粉末度の有機塩素農薬抽出に及ぼす影響について、玄米、精白米、小麦、小豆および大豆を用いて検討し、若干の知見が得られたので報告する。

実験方法

1. 実験材料

本実験に用いられた玄米、精白米、小麦、小豆および大豆は昭和45年度産のものを各5検体ずつ購入した。なお、小豆および大豆は北海道産のものである。

2. 試薬

各種有機溶媒類、フロリジル、無水硫酸ナトリウム、ガスクロマトグラフ用カラム充填剤および標準有機塩素農薬は前報⁵⁾に準じたものを使用した。

標準有機塩素農薬溶液A: アセトン溶液1ml中に α -BHC 1.0 μ g, γ -BHC 1.0 μ g, pp' -DDT 5.0 μ g および pp' -DDE 3.0 μ g を含有する。

標準有機塩素農薬溶液B: アセトン溶液1ml中に上記標準溶液Aの各種農薬以外に、 β -BHC 2.0 μ g および デイルドリン 3.0 μ g を含有する。

3. 装置

ガスクロマトグラフ: 島津製 GC-3A 型および柳本製 Yanaco G-800 型 (いずれも電子捕獲型検出器付き)

製粉機: ヤリヤ製製粉機I型

振とう機: イワキ製万能振とう抽出機 V-D 型

かく拌らいかい機: 石川製作所製かく拌らいかい機 AOA 型

フルイ振とう機: イワキ製フルイ振とう機 RV-2 型

4. フロリジルの活性化

前報⁵⁾に準じて行なった。

5. 粉末試料の調製

20メッシュ試料: 検体約1kgを20メッシュフルイを装着した製粉機で粉碎した後、20メッシュ標準フルイを装着したフルイ振とう機で振とうした。フルイ上の残留物はかく拌らいかい機で磨砕した後、ふたたび20メッシュ標準フルイ上で同様の操作を行なって調製した。この磨砕の操作は試料全体が20メッシュ標準フルイを通過するまで繰り返した。

40メッシュ試料: 前述の20メッシュ試料の調製の際に用いたフルイを40メッシュのフルイと取り換えて同様に操作して調製した。

60メッシュ試料: 前述の20メッシュ試料の調製の

際に用いたフルイを60メッシュのフルイと取り換えて同様に操作して調製した。

100メッシュ試料: 前述の20メッシュ試料の調製の際に用いたフルイを100メッシュのフルイと取り換えて同様に操作して調製した。

なお、大豆においては脂肪含有量が多いために粘稠となり、100メッシュ試料の調製が不可能であったので、大豆の100メッシュ試料は本実験から除外した。

6. 有機塩素農薬の抽出

粉末試料50g (大豆の場合には20g)を500mlの分液漏斗に秤取し、ベンゼン150mlを加えて振とう機で10分間振とうしたのち、暫時室温に放置して溶媒層と残留物とに分離してから溶媒層を傾斜法で分取した。残留物に新たにベンゼン100mlを加えて同様に抽出操作を繰り返し、ベンゼン層を合わせたのち無水硫酸ナトリウム約30gを加えて約1時間室温に放置したのち、クデルナ・ダニッシュ型濃縮器で減圧下約5mlまで濃縮した。

7. 抽出液の精製

精白米、小麦および小豆の場合には前報⁵⁾に準じて前記の濃縮液をフロリジルカラムクロマトグラフィーにより精製し、ここで得られた濃縮液をガスクロマトグラフィー用試験溶液とした。

玄米および大豆の場合には前報⁵⁾に準じて前記の濃縮液を *n*-ヘキサン・アセトニトリルによる液々分配ならびにフロリジルカラムクロマトグラフィーにより精製を行ない、ここで得られた濃縮液をガスクロマトグラフィー用試験溶液とした。

8. ガスクロマトグラフィー

前報⁵⁾に準じて行なった。

9. 粉末試料のフルイ分け

各粉末度別試料100gを秤取し、20, 40, 60 および 100メッシュ標準フルイならびにフルイ受器を上から順次重ねて装着したフルイ振とう機を用いて時々かく拌しながら断続的に2時間振とうし、各フルイ上の残留物の重量を測定した。

実験結果

1. 添加回収実験

穀類・豆類中の残留有機塩素農薬の分析法として本法が適用できるか否かを検討する目的で、60メッシュ試料各々50g (大豆の場合には20g)を500mlの分液漏斗にとり標準有機塩素農薬溶液A (大豆の場合にはB) 1mlを添加し、栓を施して時々振りまぜながら1時間室温に放置したのち、それぞれの添加回収実験を行なったところ、Table 1に示されるような結果が得られた。

検討された有機塩素農薬の回収率は試料の品目および農薬によって若干の差は認められるが、75%以上の回収率があり、おおむね良好な結果が得られた。添加回収率が真の抽出率を示すとは限らないが、本法が十分に穀

Table 1. Recovery of Organochlorine Pesticides Added to the Powdered Samples of Cereals and Beans

Sample	Recovery (%)					
	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	pp' -DDT	pp' -DDD	Dieldrin
Unpolished rice	84.1	—	85.2	85.7	82.3	—
Polished rice	80.6	—	84.3	80.2	80.4	—
Wheat	78.2	—	77.6	77.3	79.8	—
Red beans	77.5	—	81.7	75.4	81.2	—
Soybeans	73.4	94.4	86.3	93.1	85.6	—

—: not examined

Each value is the average of three samples.

Table 2. Organochlorine Pesticide Residues Extracted from the Powdered Samples of the Different Degree of Powdering Prepared from the Same Cereals and Beans

Samples	Degree of powdering (mesh)	Pesticide residues** (ppm)						
		α -BHC	β -BHC	γ -BHC	δ -BHC	pp' -DDT	pp' -DDE	Dieldrin
Unpolished rice	20*	0.009	—	0.004	—	0.068	0.005	—
	40	0.011	—	0.005	—	0.071	0.006	—
	60	0.011	—	0.006	—	0.095	0.012	—
	100	0.012	—	0.008	—	0.120	0.017	—
Polished rice	20	0.003	—	0.005	—	0.014	0.013	—
	40	0.003	—	0.005	—	0.014	0.012	—
	60	0.003	—	0.005	—	0.015	0.013	—
	100	0.003	—	0.005	—	0.015	0.015	—
Wheat	20	0.006	—	0.007	—	0.021	0.024	—
	40	0.006	—	0.008	—	0.021	0.027	—
	60	0.007	—	0.009	—	0.024	0.030	—
	100	0.007	—	0.010	—	0.024	0.032	—
Red beans	20	0.003	—	0.002	—	0.085	0.010	—
	40	0.003	—	0.002	—	0.083	0.010	—
	60	0.003	—	0.003	—	0.088	0.011	—
	100	0.003	—	0.003	—	0.086	0.011	—
Soybeans	20	0.076	tr	0.016	tr	0.034	0.006	0.005
	40	0.096	0.005	0.016	0.005	0.035	0.005	0.005
	60	0.117	0.003	0.020	0.003	0.128	0.011	0.008

—: not detected tr: trace

*: The figure means that the whole of the powdered sample can be passed through a sieve of 20 mesh, and so on.

**: Each value is the average of five samples.

類中の残留有機塩素農薬の分析法として実用に供し得ると考えられたので、以下本法に従って実験を行なった。

2. 粉末度別試料中の残留有機塩素農薬

同一検体より調製された各粉末度別試料中の残留有機塩素農薬の分析結果を Table 2 に示した。

玄米、精白米、小麦および小豆においては α -BHC,

γ -BHC, pp' -DDT および pp' -DDE が検出されたが, β -BHC, δ -BHC およびデイルドリンは検出されなかった. 総 BHC と総 DDT で比較するならば, 前者より後者が幾分残留量の多いことが注目された. これらの試料を粉末度別に見ると, 農薬残留量が少ないためか, 各試料とも粉末度による残留量の差はあまり認められなかったが, 粉末度が高くなるにつれて分析値が若干高くなる傾向が見出された.

脂肪含有量の多い大豆においては α -BHC, β -BHC, γ -BHC および δ -BHC の 4 種の異性体と pp' -DDT, pp' -DDE およびデイルドリンなど 7 種の有機塩素農薬が検出され, 残留量が他の品目と比較して高い傾向にあることが見出された. また, 総 BHC 量が総 DDT 量よりも高く, 他の品目と逆の傾向が示された. 粉末度別に見ると, 粉末度が高くなるにつれて分析値が高くなる傾向が見られ, とくに β -BHC および δ -BHC は 20 メッシュ試料からは検出されなかったが, 40 および 60 メッシュ試料から 0.003~0.005 ppm の範囲で検出された.

3. 粉末試料中の粉末度分布

玄米, 精白米, 小麦, 小豆および大豆から 4 段階の粉末度別に調製した粉末試料の粉末度分布を検討し, その結果を Fig. 1 に示した.

Fig. 1 から明らかなように, 各試料の粉末度分布は玄米と精白米ならびに小麦と小豆との間で幾分類似していることがわかった. 玄米および精白米においては, 20 メッシュ試料では粉末度が高くなるにつれて含有率が減少していく傾向が見られるが, おおむね平均して分布していた. 40 メッシュ試料では 40~60 メッシュのものが約 50% 含まれ, 60~100 メッシュおよび 100 メッシュ以上のものが約 25% ずつ含まれていた.

小麦および小豆においては, 米の場合と異なり, 粉末度の高い方の部分が低い方の部分より含有比率が高い傾向にあり, 米よりも微細に粉碎され易いことを示している.

これらのことから, 同一の粉碎機を用いて同じように調製した粉末試料においても検体の種類によって試料中の粉末度分布がかなり異なることがわかった.

大豆の場合には, 100 メッシュ試料の調製が不可能で

Fig. 1. Distribution of degree of powdering in the powdered samples prepared from the same cereals or beans

* The figure means that the whole of the powdered sample can be passed through a sieve of 20 mesh, and so on.

** Each block is the average of five samples.

あったことから明らかなように、各粉末度別試料中の100メッシュ以上の微細粒子の含有率は他の検体と比較して極めて少ないことが見出された。

考 察

今回検討された玄米、精白米、小麦、小豆および大豆の穀類・豆類においては、粉末度の低い試料ほど試料の調製が容易であり、粉末度が高くなるにつれて試料の調製に長時間を要し、また多大の労力を費すことが認められた。とくに、60メッシュおよび100メッシュ試料の調製は比較的大型の製粉機を用いても極めて困難である。したがって、粉末試料を調製する際には“60メッシュ全通”と規定している現在のわが国の残留農薬分析の公定法に忠実に従って試験を行なうとすれば、粉末試料の調製の過程だけで、かなりの時間と労力を費すことになる。

同一検体から調製された各粉末度別試料中の残留有機塩素農薬の分析値はTable 2に示されるように、脂肪含有量の少ない精白米、小麦および小豆等においては低く、また、各粉末度別試料の間に分析値の差がほとんど認められず、玄米において60メッシュおよび100メッシュ試料の間に若干の差が見出されたに過ぎなかった。脂肪含有量の多い大豆においては、今回検討された検体のうちでは有機塩素農薬がもっとも高い残留値を示した。検出された7種の農薬のうち α -BHC, pp' -DDT, pp' -DDE およびデイルドリンにおいて粉末度別試料の間に若干の分析値の差が認められたが、とくに40メッシュおよび60メッシュ試料との間に幾分大きな差が認められた。

各粉末度別試料の間に分析値の差が大して認められなかったのはなぜであろうか。その理由として各粉末度別試料の間に粉末度分布の差がそれほど認められないことが考えられる。

そこで、その原因を解明する目的で各粉末試料中の粉末度分布を検討したところ、Fig. 1に示したように、粉末度試料においてもそれぞれ粉末度の異なる粉末が幅広く存在し、各粉末度試料の間における粉末度分布が極端に異なっていないことが明らかにされた。

玄米、精白米、小麦および小豆などでは、農薬残留量が少ないことと相まって、各粉末度別試料の間に分析値の差が見出されなかったと推定され、一方、大豆においては、他の検体と比較して農薬残留量がかなり多いことと相まって、各試料の間の粉末度分布の差が明らかな分析値の差となって現われたものと考えることができよう。

残留農薬分析における穀類・豆類など粉末試料を調製する必要のある試料の粉末度の規定は、残留農薬分析が多くの場合、検査業務として行なわれる性格を有するため、試料からの農薬の抽出効率のみならず、粉末試料を調製するに要する時間と労力なども勘案する必要がある。

結 論

玄米、精白米、小麦、小豆および大豆を用いて、同一検体から調製された粉末度別試料における残留有機塩素農薬の抽出効率について比較検討を行なった。

1. 農薬残留量の少ない玄米、精白米、小麦および小豆においては、粉末度別試料の間に抽出効率の差はほとんど認められなかった。

2. 大豆においては、残留量の比較的多い α -BHC, γ -BHC, pp' -DDT および pp' -DDE において、各試料間の分析値に差が認められた。

3. 各粉末度別試料中の粉末度分布を検討したところ、玄米と精白米、小麦と小豆との間には類似した粉末度分布が認められた。また、各試料中には粉末度の異なる粉末が幅広く混在しており、その含有比率は各試料によって異なっていることが見出された。

4. 玄米、精白米、小麦および小豆においては、各粉末度別試料中に種々の粉末度の粉末が幅広く存在することと、農薬残留量が少ないために、各粉末度試料の間に農薬の抽出効率の差が見られなかったと推定される。

5. 大豆においては、農薬残留量が比較的多いために、各粉末度試料の間に農薬の抽出効率の差が見られたものと思われる。

6. 残留農薬分析における穀類・豆類などの粉末試料の粉末度は、残留分析が検査業務として行なわれる場合が多いことから、粉末からの農薬の抽出効率のみならず、粉末試料を調製するのに要する時間や労力なども勘案して決定する必要がある。

文 献

- 1) 厚生省告示第10号 (昭和48年1月10日)。
- 2) U.S. Department of Health, Education and Welfare, Food and Drug Administration: "Pesticide Analytical Manual" Vol. 1 (1968)。
- 3) 厚生省告示第404号 (昭和46年12月20日)。
- 4) 大槻久美子, 関田 寛, 武田明治, 田辺弘也: 食衛誌, 13, 338 (1972)。
- 5) 武田明治, 大槻久美子, 関田 寛, 田辺弘也, 岡島幸子, 酒井陽子: 同上 14, 142 (1973)。