

学位論文要旨 Dissertation Abstract

氏名： 山本 一樹
Name

学位論文題目： 食品に含まれる残留農薬を中心とした有害物質等の迅速・簡
Title of Dissertation 易定量法に関する開発研究

学位論文要旨：
Dissertation Abstract

農薬は現在の農業において生産性の向上，省力化に貢献し，人類の食料としての農作物栽培には必須のものとして認識され利用されている。しかしながら使用方法の誤り等もあり，人畜に対する被害などが報告されている。

昨今では規制等が整備されているが，残留農薬の基準値超過は今日においても後を絶たず発生している。しかし効率的な農産物の生産の必要性から農薬の使用をやめることはできず，今後も長期にわたり残留農薬の問題は残り続け，それに伴って残留農薬の検査も継続していくものと考えられる。

本研究の目的は栽培・流通・販売の現場で残留農薬の測定が可能になるような迅速・簡易測定法の開発である。

本研究では，農産物表面の残留農薬を2種類の方法（後述する拭取りシート直接測定法とろ過濃縮測定法）にて，フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）で残留農薬の規制値（ppmレベル以下）の判定に用いることのできる程度まで濃縮する技術を開発し大幅な高感度化を図り，今までにない残留農薬の迅速・簡易測定法の検討を行った。

はじめに拭取りシート直接測定法を用いた柑橘類中のマンゼブの測定について検討を行った。一般的に行われている分析方法では数日間を要するマンゼブについて，FT-IR（ATR法）を用いる拭取りシート直接測定法で非常に簡便かつ迅速（10分程度）に農作物表面にマンゼブが残留しているかどうかの確認ができるようになった。本法は試料全体に薄く農薬が存在する場合ではなく，例えば散布時の希釈ミス等により高濃度の農薬が局所的に偏在する場合に非常に迅速に汚染の有無を判定できる有効な方法であると考えられた。

次に拭取り材に水溶性繊維を用いたろ過濃縮測定法による残留農薬測定方法の検討を実施した。水溶性繊維により拭取りをするろ過濃縮測定法は分析に要する時間として1時間以内と迅速性を有している。また拭取りシート直接測定法では難しかった農作物全体の評価が可能であることが確認でき，栽培・流通現場での簡易・迅速測定への応用が期待できる結果が得られた。

方法概要は以下の通りである。ポリビニルアルコール製水溶性繊維を用い，測定対象の農作物表面全体を拭取る。拭取った水溶性繊維を農薬とともに水中に懸濁させ，加熱により水溶性繊維を溶解後，親水性PTFEフィルタにてろ過濃縮を行う。親水性PTFEフィルタ上に濃縮された農薬をFT-IR（透過法）にて測定し，スペクトルを得る。得られたFT-IRスペクトルからPLS定量モデルを用いて農薬を定量し，測定結果を得る。さらに基準値との比較が必要な場合，測定対象農作物の重量で除した濃度にて基準値との比較を行うことも可能である。

国内販売されているジチオカルバメート系農薬（マンゼブ・マンネブ，ジラム，プロピネブ，チウラム）に関して，実際の農作物（12種類）を用いた検討を行っ

た。表面が平滑な作物（トマト・清見・ピーマン等）については良好な結果が得られる傾向にあり，表面に凹凸の多い作物および産毛（トライコーム）のある作物（梅・びわ・きゅうり）については回収率が低く，また得られる定量値のばらつきも大きくなった。

さらに個別定量だけでなく国内販売されているジチオカルバメート系農薬が複数混在していても，ジチオカルバメート系農薬総量評価用のPLS定量モデルを用いることで定量が可能であることが確認できた。

ジチオカルバメート系農薬以外（スピロジクロフェン，クロルフェナピル，シエノピラフェン）への本法の適用についても検討を行った。実試料での試験として柑橘（清見，河内晩柑）類を用いて確認を行い，60～80%と比較的良好な回収率が得られ，ジチオカルバメート系農薬以外への本法の適用も可能であった。

以上よりFT-IR（透過法）でろ過濃縮を用いる事により残留農薬を非常に簡単・迅速に測定ができることが確認できた。

次に拭取り材として水溶性繊維の代わりにマイクロファイバ数種を用いてろ過濃縮法の検討を行った。その結果，界面活性剤（Tween80）に浸漬させたトレシーMK（東レ株式会社製）について最もよい結果が得られた。

上記条件にてトマト等6種の農作物にて検討を行った結果，マンゼブについては水溶性繊維を用いたろ過濃縮法よりも良好な結果が得られ，ジラムおよびプロピネブに関してはほぼ同等な結果が得られた。しかしチウラムについては測定ができず，ジチオカルバメート系農薬を測定する上で，マイクロファイバを利用したろ過濃縮法における大きな課題となった。

また加熱工程があるとFT-IRスペクトル強度が減少するアゾキシストロビンについては加熱をせずマイクロファイバを用いて拭取り後，ろ過濃縮を行うことで分析が可能なることを確認できた。

マイクロファイバを用いたろ過濃縮測定法ではチウラムの測定はできなかったが，他の農薬の測定が可能なることが確認できた。多くの農薬で水溶性繊維により拭取りをするろ過濃縮測定法と同等の分析結果が得られた。また加熱不要であることから熱に弱い農薬の測定に適していることが示唆された。

最後に，実際に栽培されている圃場にて散布されたマンゼブの定量を，複数の拭取り条件でろ過濃縮測定法を用いて行った。水溶性繊維を用いた測定においてはHPLCにて行った機器分析での結果に対して偏差が大きくなった。マイクロファイバ（トレシーMK）を用いた測定では機器分析との数値比較でも良好な結果が得られ，また個々の分析値のばらつきも小さく，柑橘類に対するマンゼブの分析には実用可能なレベルになっていると思われる。新しい拭取り治具であるスワブでの分析については，予備試験での一部拭取りでは良好な結果が得られたものの，試料全体を拭取ると回収率が低くなった。実験室内でのモデル試験ではなく，圃場で散布されたマンゼブが付着した試料においてもある程度，良好な結果が得られたことから本法が栽培等の現場に近いところでの運用が可能であることも示唆された。

さらに予備試験的に2つの検討を行った。遠心分離機を使用したろ過濃縮法を用いると非常に均一なる過面を作ることができ，FT-IRにて測定するのに適していることが確認できた。今後，遠心分離機を用いた方法によるPLS定量モデルの作成等も行い，また検出下限値等の算出も行うことで実用化へ向けて研究を続ける。

粒状試料におけるFT-IRを用いた簡易迅速測定については，試料にマンゼブを展着した粒コショウを用いて検討を行った。試料1gをNaCl水溶液に入れ，振とうするという非常に簡単な工程からろ過濃縮，FT-IR測定を行うだけで測定ができるようになり，約60%の回収率を得ることができた。本条件においても基準値の半分程度のマンゼブの有無の確認が可能であった。

今回検討に用いた粒コショウのような試料においては，FT-IRスペクトルのベースラインの上昇，ならびに妨害ピークが確認された。今回のマンゼブの定量には影響はなかったものの，他の農薬への応用を考えると何らかの対策が必要と思われる。今後の課題としていきたい。

本研究で開発したFT-IRを用いる迅速・簡易測定法は栽培・流通・販売現場に近いところで基準値判定の測定が可能である技術である。また拭取りや濃縮の方法や組合せによっても未だ発展性を含み，これからの研究で残留農薬に限らず，栄養成分や微量機能性成分の測定などさらなる発展が期待できる技術であると確信している。