

茶の残留農薬分析の現状と今後の展望

遊 佐 義 男
クミアイ化学工業株式会社

Current Status of Pesticide Residue Analysis for Tea Products and Future Prospects

Yoshio YUSA
Kumiai Chemical Industry Company Limited

キーワード：茶，農薬，残留分析，一斉分析法

1 はじめに

農薬残留分析の対象は，農畜産物，魚介類および飲料水をはじめ土壌，河川・地下水，底質，大気あるいは血液，尿，母乳などの多岐にわたる。残留分析は，意図的・非意図的を問わず食品や環境中残留物質の曝露評価に欠かせない手法のひとつであるが，農薬の微量分析の意味で使われる場合が多い。

ここでは茶の残留農薬分析につきその目的，位置付け，試験方法，残留実態や将来の方向について考えてみたい。「茶」は植物としての「チャ」と区別して新芽を加工して作った製品を意味する¹⁾ので，残留分析でも「茶」を用いる。

2 残留分析の目的

2.1 食品衛生法における規格基準（いわゆる残留基準）検査

輸入食品や市場農産物の残留農薬チェックである。植物検疫所や国公立の衛生研究所による検査であり，違反すると輸入停止や廃棄処分命令となる。この残留基準とともにその検査法（試験法）が告示されている。

茶は，法の「食品，添加物等の規格基準 第1食品の

部D各条の項」に，「穀類，豆類，果実，野菜，種実類，茶及びホップの成分規格，(6)茶」として分類され，農薬ごとの試験法（残留分析法）が詳細に定められている。

2.2 基準設定

農薬登録要件の一つに作物残留試験があり，ガイドラインに従って残留分析データを収集し残留基準が設定される。一方，農薬取締法で定められている登録保留基準は，農薬登録の内容が作物残留の面で適切かどうかを判断するもので，市場流通農産物を規制するものではない。従って，例え分析結果がこの保留基準を超えたとしてもその農産物は回収，廃棄などの処分対象とはならない²⁾。

2.3 取引上の約束や自主検査

「法で定められた農薬はすべて“検出せず”の分析結果なので，このお茶は安全です」。これはあるホームページで見かけた文言だが，ここに一つの目的が含まれている。あるいは，「農薬は茶に残留してはならない」。これもときどき耳にするがこれが正しいのは，表1の8農薬と自主基準でそう定めている場合だけである。独自の施設で分析を行っている生協なども見受けられるが，用いる試験法は公定法か同等以上の要求をみたすものでなければならない。まして自主基準を社会一般や他に当ては

表1 茶に関する基準設定農薬（2004年9月1日現在）

法 律	基 準	農薬数	基準が“不検出”とされている農薬*
食品衛生法	残留基準	81	2,4,5-T, アミトロール, エンドリン, カプタホール, ダミノジッド, シヘキサチン, ディルドリン（アルドリン）
農薬取締法	登録保留基準	46	シマジン

* “不検出”農薬は茶に限らず該当作物すべてに共通である。

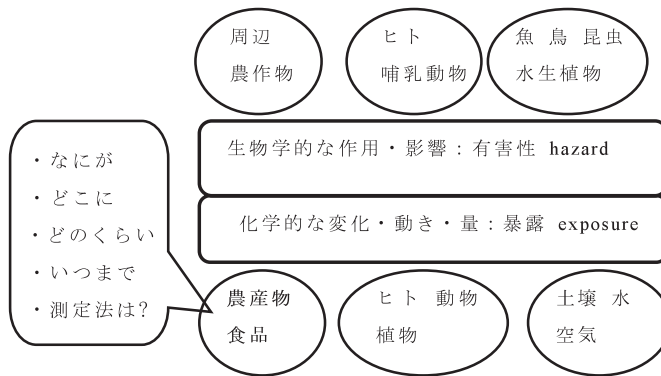


図1 農薬の有害性評価と暴露評価の関係，残留分析の位置付け

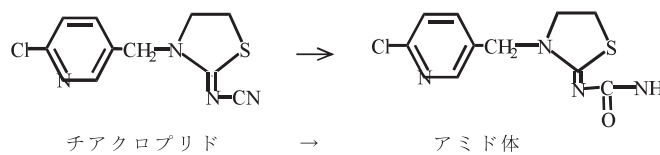


図2 変化生成物の測定例：両物質を個別に測定する。アミド体濃度に換算係数（チアクロプリドとの分子量の比）を乗じてチアクロプリド濃度として算出する³⁾。

めてはならない。

2.4 JAS法表示の検証分析

農水省所管の行政施策である。有機，無農薬表示農産物のJAS規格遵守について残留農薬分析によって監視するのが目的であり，基準への適合性判定ではない。

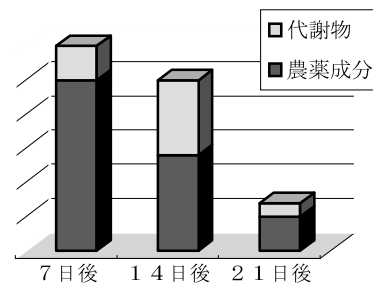


図3 農薬使用後摘採までの日数と残留濃度との関係概念図

3 残留農薬と位置付け

3.1 残留農薬とは

農産物や環境中に存在している農薬成分およびその代謝分解物（総合して変化生成物）を残留農薬という。法的には分析すべき対象物質（規制対象物質）が定められている。多く場合，農薬成分そのものを対象としているが，代謝物も規制対象となる場合はそれら分析値の合計で評価される。代謝物も規制対象とされている茶農薬として，エマメクチン安息香酸塩，ジアフェンチウロン，チアクロプリド，ニテンピラム，メトリブジンなどが挙げられる。

3.2 作物と分析部位

同じ農薬でも農作物の部位によって残留量が異なるのは当然である。野菜，果物，穀類など一般的農作物は生のままの形で可食部を分析するのが原則で，そのため細かなルールが決められている。

(例) 米：玄米 りんご，かぼちゃ：皮をむかない
 すいか：皮をむく 大根：根と葉：夏みかん：果肉と外果皮
 ホップ：乾花

茶の残留分析における第一の特徴は，生葉ではなく製茶したものを分析に供することで，はじめから加工品を分析対象とするのは茶だけある。

4 茶の試験法

上述の分析部位を含みサンプルの前処理から分析値が得られるまでの一連のプロセスが広義の分析方法であり試験法と呼ぶ。

表2 抹茶以外の茶について試験法の比較
 2004年9月1日現在（著者の調査結果）

基準	試験法と対象農薬数		
	溶媒抽出法	浸出法	計
残留基準	9	72	81
登録保留基準	18	28	46
計	27	100	127

表3 茶葉中農薬の茶汤への浸出例
「食品安全性セミナー3, 残留農薬」から抜粋⁴⁾

農 薬 名	浸出率%
シハロトリン	2.9
γ-BHC	6.5
キナルホス	40.4
フェニトロチオン	70.9
マラチオン	86.8
ジメトエート	98.3

茶の試験法には①粉碎して有機溶媒抽出する②茶汤、即ち浸出液について分析する、の二つの方法がある。これは1950年代末、食品衛生法に基づいて茶の試験法を定めたときに、茶の可食部とは茶汤であると規定され浸出液を分析対象としたためである。ただし、抹茶だけは①の方法とされた。時を経て1998年頃から新たに試験法を定める場合は①の方法となった。現状の公定法では抹茶の場合が①、それ以外の茶では②、と同一農薬に二通りの方法が定められている例が圧倒的に多い。

一方、農薬取締法により保留基準が定められた農薬についても同様であるが、①の方法による農薬が増えている。

5 試験法概要

一般に、残留農薬の試験法は、粉碎・抽出、転溶、濃縮、カラム精製と定性・定量、確認の工程からなる。定性・定量としてはガスクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィーが良く用いられる。確認にはガスクロマトグラフ・質量分析計などが使用される。

5.1 溶媒抽出法

茶の抽出溶媒を留去するとタール状の濃縮物となり微量の農薬成分を分離、精製することが他の作物より大変厄介である。抽出には水-アセトン、水-メタノールや水-アセトニトリルなどが良く使われている。茶葉5グラムに水20mlを加え2時間放置し、抽出溶媒100mlを加えて抽出し吸引ろ過する。定法により分配、以下上記の手順で操作する。

5.2 浸出試験法

抹茶以外の茶の試験法に多い。製茶9グラムを100℃の水540mlに浸漬し室温で5分間放置後ろ過し、冷後ろ液を分析に供する。浸出液ではタンニン等によるエマルジョン形成を回避するため酢酸鉛を添加して、タンニンを沈殿させている。別法として茶浸出液をODS（オクタデシル化シリカゲル）固相抽出カラムを使用して溶出すると浸出液と溶媒の混合がないため、エマルジョンの形成がなく、酢酸鉛の添加も必要ないので効率的である⁵⁾。

農薬は一般的に茶葉面のクチクラ層に浸透残留するが、水溶性が高いほど水層に移行し易く、浸出率が高い。また、浸出率は農薬散布後の経過時間によって異なることがある⁶⁾。

5.3 よく使われる分析機器と検出器

高速液体クロマトグラフ：HPLC、UVまたは蛍光検出器

ガスクロマトグラフ：GC、電子捕獲型検出器ECD、アルカリ熱イオン型検出器NPDまたはFTD、炎光光度型検出器FPD

液体クロマトグラフ-質量分析計：LC-MS

ガスクロマトグラフ-質量分析計：GC-MS

6 検出限界と定量限界

6.1 検出限界

分析の全操作から目的物質の有無が当該測定機器で明確に判定できる最小検出量から算出される最低濃度である。米国EPA-OPPでは、試薬ブランクと統計学的に差を持って測定可能な最低濃度で、試薬ブランクとの差の平均標準偏差の3倍と定めている⁷⁾。

6.2 定量限界

試料成分（分析妨害物質）による影響の結果、検出限界=定量限界とならないことがある。米国EPA-OPPでは、実試料を供試した場合に定量的に測定可能な最低濃度として、試料と試薬ブランクとの差の平均標準偏差の10倍と定めている⁷⁾。

定量限界に関する規定はつぎのとおり⁸⁾。

- ①その濃度での回収率が70~110%であること。
- ②その濃度レベルに対して無処理区からの妨害が30%以下であること。
- ③その濃度レベルでの標準偏差%が20%以内の精度であること。

残留分析の目的によって定量限界の設定が異なってくる。基準の定められている農薬はその1/10以下、その他の農薬は通常0.01~0.05ppmである。ただし、基準が「不検出」の場合は一般に0.005ppmとされているが、茶の溶媒抽出法による定量限界0.005ppmの達成は結構大変である。基準とは無関係に残留濃度の実態把握や無農薬チェックなどの自主検査、あるいはJAS法表示の検証対応では、目的に応じた定量限界の設定が必要となる。

7 多成分一斉分析法

公定法では農薬個別の試験法をその都度告示しているが、多成分一斉分析法についても多くの報告がある^{9,10)}。その代表例として厚生省（当時）が公表している方法は、試料を含水アセトン抽出しゲル浸透クロマトグラフィー

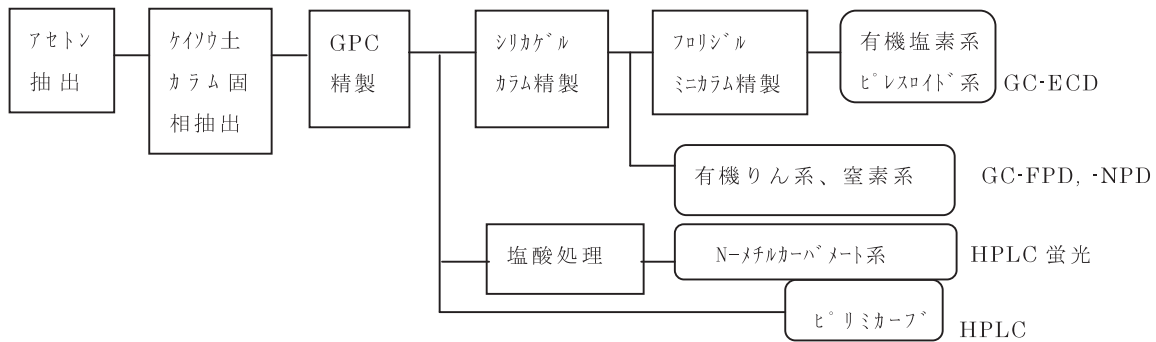


図4 残留農薬の迅速分析法の概略

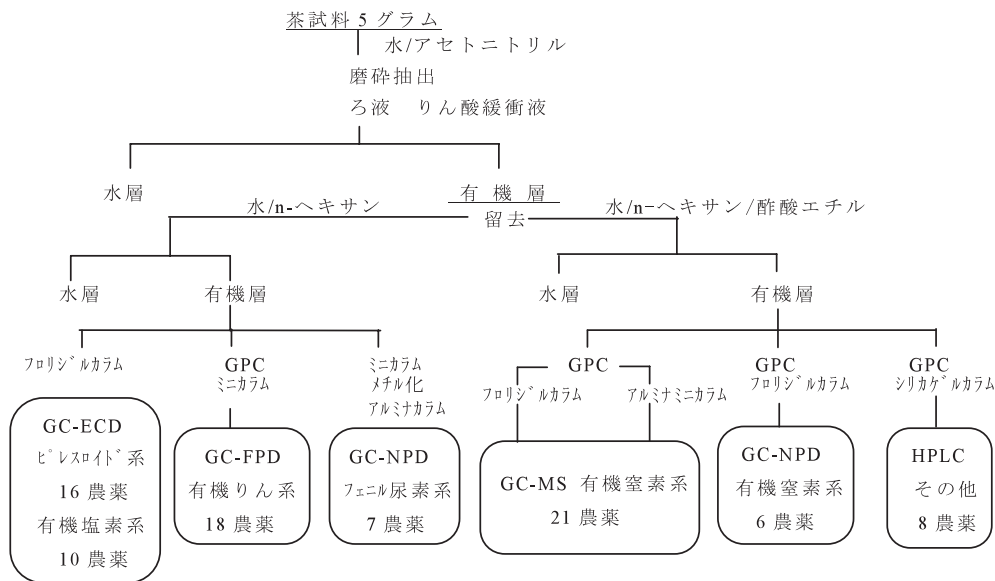


図5 茶溶媒抽出法の残留農薬一斉分析グループ法（仮称）の概略

(GPC)で精製した後、さらにミニカラムで精製後、各種の機器・検出器で定量する方法である¹¹⁾。

その適用条件はつぎのとおり。

- ・誘導化処理しないで測定できる農薬を対象とする。
- ・回収率70～120%，標準偏差20%以内，定量限界は基準の1/10以下。
- ・分析値が基準の50%以上の場合，公定法で再度分析すること。

しかし、これは穀類、野菜、果実等や茶浸出液を対象としたもので、抹茶にも適応可能とされているが、実際には茶に特有なカテキン類、カフェイン、遊離アミノ酸類、脂質、クロロフィル等が妨害物質となり、他の作物にくらべて分析困難な農薬が多い。このように茶の溶媒抽出による一斉分析法について有効な報告例は少ない。

2002年、(株)エコプロ・リサーチでは上記公定法をもとにして、抽出、精製、誘導化および定量法の類似する農薬の一斉分析法を開発した。類似点がないものは個別分析とした。対象農薬を測定機器・検出器別に6グループに分け、複数の機器で測定可能な場合、より選択的高感

度または抽出・精製操作がより有利となるグループに含める。GC-ECD、GC-FPDおよびGC-NPDで測定可能な農薬は、GC-MSでも選択的高感度に測定できる場合が多い。

この方法はグループ一斉分析法として利用できるスクリーニング法である。まず、定量下限値を残留基準の1/10とし、基準が1 ppm以上の場合はずべて0.1 ppmとする。採用機器で当該農薬の最小検出量が十分であれば分析可能とする。本法で農薬が検出された場合は個別分析法で定量する。また、回収率が120%以上の場合、夾雑物の影響も考えられるのでGCカラムの極性を変えて確認、再精製を行う。

個別分析法では分析対象の農薬数だけ器具をセットしなければならないが、本法ではかなり少なくて済む。また、使用する溶媒量、人件費等を含め低コスト化につながっている。本方法では合計86農薬を対象としている。

表4 茶中の残留農薬調査結果 「食品安全性セミナー3, 残留農薬」¹³⁾ から一部を抜粋

国産茶				輸入茶			
農薬名	検出数／ 検査数	分析最大 値 ppm	基準値 ppm	農薬名	検出数／ 検査数	分析最大 値 ppm	基準値 ppm
イソキサチオン	2/110	0.08	5*	BHC 異性体総和	7/276	0.34	0.2
クロルピリホス	6/351	0.3	3.0	DDT 異性体総和	14/394	0.23	0.2
ジコホール	3/276	0.39	3.0	キナルホス	3/270	0.23	未設定
ビルダベン	1/117	0.12	10	ジクロロボス	1/560	0.03	0.1
ピリミホスメチル	2/264	0.008	10	ジコホール	17/89	1.1	3.0
フェニトロチオン	2/371	0.03	0.2	シペルメトリン	3/376	0.2	20
フェノブカルブ	4/153	0.17	0.5	トリアゾホス	9/372	0.06	未設定
フルバリネート	2/232	0.16	10	フェンバレレート	28/484	0.66	1.0
プロチオホス	2/334	0.04	5.0	ペルメトリン	6/553	0.7	20
ペルメトリン	2/281	2.29	20	マラチオン	1/679	1.5	未設定

* 登録保留基準

8 ポイント解説

8.1 GPCによる精製

GPCは分子サイズに基づく分離法であり、分子量の大きいものほど早く溶出し、小さくなるに従って遅くなる。精製法として各種吸脱着型カラムが良く使われるが、このGPCによる精製法も優れた手法の一つである。特に茶の場合はカフェイン、クロロフィル、脂質等の除去・精製に有用である。

8.2 GC-MS一斉分析法

一般に精製が不十分な場合、再三にわたりGCに注入しなければならないこととなり、時間の浪費となりかねない。従って、最初から選択性の勝れた検出器別の“グループ法”が有効ではないかと考えられる。ただし、いずれにしてもスクリーニングの位置付けである。

8.3 ドイツの方法

個別農薬の分析法と一斉分析法が公表されている¹²⁾。一斉分析法の基本は化学的に関連した農薬グループをGPC精製後、GC検出器の組み合わせで測定する方法であるが、体系的に良く纏められている。方法S19には220成分以上が収録されており、日本の茶農薬が35含まれている。

8.4 GCの性能・感度の向上

これが夾雑物と農薬、あるいは多数の農薬間の良好な分離に寄与して分析法の簡便化・低コスト化に役立っている。まず、高感度になることで機器への注入流量が少なく済み、カラムへの負荷が軽減されるのでカラムの

寿命が延びる。また、キャピラリーカラム（内径0.32mm以下）を使用することで、化合物の注入量が少なくても得られるクロマトグラムのピークがシャープとなりより定量性が高まる利点もある。

8.5 茶の種類と妨害物質

緑茶よりウーロン茶、ほうじ茶、紅茶の方が測定クロマトグラム上に夾雑物のピークが多く現れ、測定機器への注入液を再精製しなければならない場合が時々ある。これが茶の残留分析が最も難しいと言われる所以である。

8.6 基準適否の判定

実験値を基準の一桁下まで求め、そこで四捨五入して基準と比較し適否を判定する。

9 農薬残留実態

食品中の残留農薬調査については多数報告されており、また参考書のまとめを利用するのが便利である。その中から一部を紹介する。

10 今後の展望

10.1 機器と分析法

省力化、迅速化の要求度が一層高まっており、一斉分析法の拡充が第一である。「食品中に残留する農薬等の暫定基準」の公表にともない、2003年度から国立医薬品食品衛生研究所を中心に一斉分析法の検討が進められている。

2003年度に検討されたGC-MS法では、茶の農薬には適用できていない¹⁵⁾。2004年度はLC-MSおよびLC-MS-

表5 健康茶、ハーブ茶における残留農薬の検出状況（溶媒抽出法）¹⁴⁾

区分	試料の種類	原産国	検出数	検出農薬名および延べ農薬数
健康茶	バナバ、いちょう、柿、甜茶、センナ、杜仲茶、グアバ、しそ、ギムネマ、春ウコン、どくだみ、すぎな等 20 種	フィリピン、中国、南米、南アフリカ、インド、日本	9/20	β -BHC, γ -BHC, p,p'-DDE, o,p'-DDT, フェニトロチオン, マラチオン, クロルピリホス, EPN, イソプロカルブ 延べ 15
ハーブ茶	食用キク、ジャスミン、ラベンダー、ライム、サフラワー、ペパーミント、ハイビスカス、ローズマリー等 13 種	チリ、エジプト、中国、ドイツ、フランス、タイ、アルバニア	6/13	p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, ジクロロボス, 延べ 11
調査対象農薬 96 種：有機塩素系 13, ビレスロイド系 12, 有機りん系 31, カーバメート系 13, 有機窒素系ほか 27			中国産の健康茶、ハーブ茶すべてから有機塩素系農薬が検出された。	

表6 上記検出農薬のうち浸出試験法による分析結果¹⁴⁾

農薬名	試料	原産国	溶媒抽出, ppm	浸出試験, ppm
DDT	ハーブ茶	中国	0.22	<0.02
フェニトロチオン	健康茶	中国	0.61	0.01
クロルピリホス	健康茶	日本	3.5	0.073
EPN*	健康茶	日本	0.40	<0.02

* EPN は 2004 年 4 月、残留基準から削除された。

MS法が検討されているのでこの完成に期待が寄せられている。

一方、野菜、果実についてLC-MS-MS法を検討した報告では、83成分につき60分間で分析可能としている¹⁶⁾。この報告者は、緑茶の溶媒抽出法における多成分一斉分析法も検討しており、近い将来、このようなLC-MS-MSシステムの普及でより効率的な茶農薬の一斉分析法が開発されるものと考えられる。

10.2 GLP制度と精度管理

機器などのハード面の整備とともに試験の信頼性を担保するソフト面での運営管理が肝要である。1996年、食品衛生法に基づく検査等の業務管理Good Laboratory Practiceが公的検査機関では導入されているが、この普及が望まれる。精度管理としては、併行精度、室内再現精度や第三者機関を通じて行われる外部精度管理（空間再現精度）がある。

一方、国際規格ISO/IEC17025による試験所認定制度があり、試験項目ごとに技術および管理能力を審査して認定を行っている。日本ではまだ、茶農薬の残留分析でこの認定を得た機関はない。これからの課題である。

10.3 茶に関する農薬等残留基準（暫定基準第2次案）について

本案は今後の各種審議会等を経て、2006年施行の見込

みである。茶対象農薬の増加、新たな基準設定、試験法の改正が進められており、要点は以下のとおりである。

- ①茶の現行保留基準農薬の試験法はすべて溶媒抽出法とされた。
- ②現行登録保留基準農薬シマジンはこの暫定基準案から削除された。
- ③現行登録保留基準農薬ナレドはジクロロボス(DDVP)との総和として換算され、現行のジクロロボス残留基準と同様に浸出法とされた。
- ④新たに約18農薬の基準が追加され、試験法はすべて溶媒抽出法とされた。
- ⑤現行不発酵茶に限られていた8農薬は、茶全体に適用されることとなった。
- ⑥本案では浸出法による場合は「熱湯抽出法による」と付記された。

摘 要

残留分析の目的には、基準適合性を見るもの以外に自主的なもの、JAS法対応の検証などがあり、目的に応じて試験法、定量限界値が異なる。試験法、いわゆる公定法は食品衛生法や農薬取締法のもとで公表されている。抹茶以外の茶では、多くの農薬について熱湯抽出法が採用されているが、近年は溶媒抽出法が増える傾向にある。スクリーニングとして活用される多成分一斉分析法が開発されているが、茶適用の農薬にはこの方法では定量性

不十分な農薬も多く個別分析法となる。

2006年施行予定の暫定残留基準案が公表され、茶に関しては約18農薬の追加、従来の熱湯抽出法から溶媒抽出法への変更などが注目される。省力化、迅速化のため益々多成分一斉法の要求が高まり、LC-MS-MSの普及による改良法に期待が寄せられる。

引用文献

- 1) 武田善行編著. 2004. 茶のサイエンス. 筑波書房:4. 58
- 2) 上路雅子・永山敏廣. 2002. 食品安全セミナー 3. 残留農薬. 中央法規出版:72
- 3) 上路雅子・小林裕子・中村幸二. 2002. 残留農薬分析法 2002年版. ソフトサイエンス社:482
- 4) 上路雅子・永山敏廣. 2002. 食品安全セミナー 3. 残留農薬. 中央法規出版:261
- 5) 新宅隆志・原弘幸・苗床義隆・立石洋暢・藤原守. 1999. 固相抽出カラムを用いた茶中の残留農薬の多成分分析についての検討. 農林水産消費技術センター調査研究報告. 23:93
- 6) 上路雅子・永山敏廣. 2002. 食品安全セミナー 3. 残留農薬. 中央法規出版:264
- 7) Office of Pesticide Programs. 2000. Assigning values to non-detected/non-quantified pesticide residues in human health food exposure assessment. EPA Science Policy Document:2
- 8) 上路雅子・小林裕子・中村幸二. 2002. 残留農薬分析法 2002年版. ソフトサイエンス:14
- 9) 大藤升美・茶谷祐行・北野隆一・八島哲・小松正幹. 1998. GC/MSによる農産物中残留農薬の一斉分析法の検討(Ⅲ)―茶(浸出液)―. 京都府保環研年報. 43:16-19
- 10) 農林水産消費技術センター技術情報. 2004. 茶中の残留農薬の多成分一斉分析法:1-5
- 11) 厚生省生活衛生局長通知. 1997. 残留農薬迅速分析法の利用について. 衛化第43号:1-5
- 12) Hans-Peter Their and Jochen Kirchoff Working Group "Analysis". 1992. Pesticides Commission. DFG(Deutsche Forschungsgemeinschaft). Manual of Pesticide Residue Analysis. Vol. II. Part 4. Multiple Pesticide Residue Analytical Method:299-365
- 13) 上路雅子・永山敏廣. 2002. 食品安全セミナー 3. 残留農薬. 中央法規出版:260-261
- 14) 小川正彦・阪本品子・大熊和行・佐藤誠・志村恭子. 2000. 嗜好性食品中の残留農薬の実態調査. 三重保環研年報. 2:6-7
- 15) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課. 2004. 食品中に残留する農薬等のポジティブリスト制に係る分析法(案)の検討について:2
- 16) 谷澤春名・鳥三記絵・池原千枝子・小畑雅一・佐藤元昭. 2004. 作物中残留農薬の多成分一斉分析(第2報)―LC/MS/MSを用いての検討―. 日本食品衛生学会第87回学術講演会講演要旨集:47