

リレー随筆：残留農薬研究の現場から(3)

# GLP 作物残留試験のための簡易製茶法の検討

社団法人日本植物防疫協会 なかむら 中村 こうじ 幸二・もとし 本橋 こうき 恒樹  
 埼玉県農林総合研究センター茶業研究所 お 小 また 俣 りょう 良 すけ 介

## はじめに

平成 23 年 4 月から作物残留試験にも GLP (Good Laboratory Practice: 試験の適性実施に関する規範) 制度が適用されることとなったが、農業 GLP 基準では、すべての記録の保存、再現可能な試験操作の標準化とともに、コンタミネーション (以下、コンタミ) の防止が規定されている。茶の作物残留試験は、これまで各実施県の茶業試験場等に設置されている少量製茶機によって荒茶を製造し、残留分析試料として用いてきた。これは通常の生産ラインに使用する製茶機械を小型化したもので、蒸熱・粗揉・揉捻・中揉・精揉・乾燥の順で各工程で異なる機械を使用し荒茶を製造する。荒茶の残留濃度評価に問題なく利用できるものであるが、熟練した職員の経験によっているために各工程の標準化が難しい、いくつかの工程ではコンタミ防止に厳密に対処できないおそれがあるなど、GLP 制度にかなう試験操作法の確立は容易ではない。また、今後 GLP に対応しうる十分な試験実施体制を確保するためには茶業試験場以外でも実施できる手法の開発も望まれる。このような背景から、GLP 制度にかなうよう試験操作をより簡略化した製茶法を検討した。

## I 検討経過

### 1 通常製茶の作業工程の標準化に関する検討

埼玉県農林総合研究センター茶業研究所 (以下、埼玉茶研) の協力を得て従来の少量製茶工程の作業内容の標準化を試みた。この結果について全国の茶業試験場の担当者に意見を聞いたところ、作業の標準化には限界があるとの意見が多く示された。また、各工程の機器の規格は必ずしも統一されておらず、温度測定ができない古い機器も少なからず存在することから、多数の茶業試験場を対象とした SOP (Standard Operating procedures: 標準操作手順書) の作成および作業工程の標準化は容易で

はないと判断された。

### 2 通常製茶によるコンタミの検討

通常製茶によって連続して加工する試料へのコンタミ発生状況を確認するため、次の検討を行った。

ジノテフラン顆粒水溶剤 (2,000 倍希釈, 100 ppm) およびシベルメトリン水和剤 (1,000 倍希釈, 60 ppm) を混用単回散布 (200 l/10 a) し散布翌日に摘採した。無処理区からも同様に摘採した。摘採した処理区の茶葉からは、約 2 kg ずつ処理区 I, II をとり、無処理区の茶葉も同様に約 2 kg ずつ無処理区 I, II, III をとり、無処理区 → 処理区の順で交互に荒茶に加工した。すなわち、無処理区 I → 処理区 I → 無処理区 II → 処理区 II → 無処理区 III の順番で、蒸熱から乾燥までの工程を各 1 台の製茶機を用いて連続して加工した。この際、これらの工程管理は慣行に従って行い、各機械の清掃は通常よりもやや念入りに行った。散布試験および試料調製は埼玉茶研において 2009 年 10 月 13 日～14 日にかけて行い、残留分析は日植防研究所で実施した。

それぞれ得られた荒茶の残留農薬を分析し、処理区の残留農薬が無処理区にどの程度のコンタミを生じるのか等を調査した。また、各製茶工程中におけるコンタミの発生状況を調べるために各工程終了後に茶葉のサンプリングを行い、残留分析を実施した。

この結果、処理区の加工後に製茶を行った無処理区において (無処理区 II および III)、薬剤の種類にかかわらずコンタミが発生することが確認され、粗揉以降の工程で発生すると推察された (表-1, 口絵①～④)。この結果について全国の主要な茶業試験場の担当者に意見を聞いたところ、業務の繁忙期においてコンタミ防止のための十分な洗浄対策を講ずることは容易ではないと判断された。なお、残留分析試料としての荒茶を製造する際には、無処理区試料の加工後に処理区試料を加工することから、実質的にコンタミは問題にならないと考える。

予備検討として、2 の検討の際に、製茶工程のうちコンタミ防止対策が取りにくい粗揉・揉捻・中揉・精揉までの各工程を省略 (蒸熱後直ちに乾燥) した方法 (以下、簡易製茶法) により試料を調製したときの荒茶の農薬残留濃度を測定した。蒸熱は通常製茶と同様の条件で、乾

Development of a Simplified Green Tea Processing for GLP Crop Residue Study. By Kouji NAKAMURA, Koki MOTOHASHI and Ryosuke OMATA

(キーワード: 茶, 農薬, 作物残留, 製茶, GLP)

表-1 少量製茶工程における無処理区試料へのコンタミ

| シベルメトリン <sup>a)</sup> 分析値 (ppm) |         |                 |         |        |          |
|---------------------------------|---------|-----------------|---------|--------|----------|
| 分析試料                            | 無処理区 I  | 処理区 I           | 無処理区 II | 処理区 II | 無処理区 III |
| 生葉                              | < 0.002 | — <sup>c)</sup> | —       | —      | —        |
| 蒸熱葉                             | < 0.002 | —               | < 0.002 | —      | 0.003    |
| 粗揉葉                             | 0.002   | —               | 0.025   | —      | 0.071    |
| 揉捻葉                             | < 0.002 | —               | 0.033   | —      | 0.073    |
| 中揉葉                             | < 0.002 | —               | 0.033   | —      | 0.099    |
| 精揉葉                             | < 0.002 | —               | 0.037   | —      | 0.088    |
| 乾燥葉 (荒茶)                        | < 0.002 | 8.798           | 0.063   | 8.171  | 0.096    |

| ジノテフラン <sup>b)</sup> 分析値 (ppm) |         |       |         |        |          |
|--------------------------------|---------|-------|---------|--------|----------|
| 分析試料                           | 無処理区 I  | 処理区 I | 無処理区 II | 処理区 II | 無処理区 III |
| 生葉                             | < 0.002 | —     | —       | —      | —        |
| 蒸熱葉                            | 0.003   | —     | 0.007   | —      | 0.006    |
| 粗揉葉                            | < 0.002 | —     | 0.035   | —      | 0.104    |
| 揉捻葉                            | < 0.002 | —     | 0.035   | —      | 0.108    |
| 中揉葉                            | < 0.002 | —     | 0.027   | —      | 0.062    |
| 精揉葉                            | < 0.002 | —     | 0.020   | —      | 0.041    |
| 乾燥葉 (荒茶)                       | < 0.002 | 8.481 | 0.022   | 8.850  | 0.045    |

定量限界：0.002 ppm. <sup>a)</sup> 水溶解性：0.0124 mg/l 熱に安定, <sup>b)</sup> 水溶解性：40 g/l 熱に安定, <sup>c)</sup> —：分析なし.

本試験では、無処理区 I → 処理区 I → 無処理区 II → 処理区 II → 無処理区 III の順番で、蒸熱から乾燥までの工程を各 1 台の製茶機を用いて連続して加工した。この際、これらの工程管理は慣行に従って行い、各機械の清掃は通常よりもやや念入りに行った。圃場試験および試料調製は埼玉県茶業研究所において 2009 年 10 月 13 日～14 日にかけて行い、分析は日植防研究所で実施した。

表-2 揉み工程を省略した場合の荒茶濃度

|                                 | 生葉    | 蒸熱後   | 乾燥 (荒茶) |
|---------------------------------|-------|-------|---------|
| シベルメトリン <sup>b)</sup> 分析値 (ppm) |       |       |         |
| 揉み工程省略                          | 4.330 | 2.364 | 8.402   |
| 通常製茶 (参考) <sup>a)</sup>         | —     | —     | 8.485   |
| ジノテフラン <sup>c)</sup> 分析値 (ppm)  |       |       |         |
| 揉み工程省略                          | 6.195 | 4.210 | 10.25   |
| 通常製茶 (参考) <sup>a)</sup>         | —     | —     | 8.666   |

<sup>a)</sup> 表-1 における処理区 I と II の平均値. <sup>b)</sup> 水溶解性：0.0124 mg/l 熱に安定. <sup>c)</sup> 水溶解性：40 g/l 熱に安定.

乾燥は 60～70℃の範囲で 3 時間行った (通常製茶では 60～90℃, 30～60 分)。

この結果、簡易製茶法でも通常の製茶方法の場合とはほぼ同等の残留濃度であることが判明した (表-2)。

この方法を簡易製茶法として確立するため、乾燥方法を検討するとともに、特性の異なるより多くの農薬を用いてさらなる検証を行った。具体的には表-3 に示す農

薬を用い、図-1 に示すフローで製茶を行った。

試験は埼玉茶研および高知県農業技術センター茶業試験場 (以下、高知茶試) の 2 箇所において行った。トルフェンピラド乳剤は 1,000 倍、その他の薬剤は 2,000 倍希釈とし、3 農薬を混用して 200 l/10 a を 1 回散布した。摘採は散布翌日 (高知茶試) または散布当日 (埼玉茶研) に行った。

通常製茶は各試験地の標準製茶法に従って行った (口絵⑤)。簡易製茶法では、通常製茶と同じ機械で蒸熱した茶葉を以下の乾燥機を用いて乾燥した (口絵⑥)。

- ・簡易製茶 A 法：各試験地に設置されている 60 kg 機用の棚式乾燥機を用い、茶葉 2 kg を約 80℃で 120 分間 (埼玉茶研試料) ～ 135 分間 (高知茶試試料) 乾燥した。
- ・簡易製茶 B 法：定温乾燥機 (日植防研牛久：MV F-202F (サンヨー), 日植防研高知：LC-112 (タバイ)) を用い、茶葉 1 kg ～ 1.2 kg を約 80℃で 135 分間 (埼玉茶研試料) ～ 225 分間 (高知茶試試料) 乾燥した。
- ・簡易製茶 C 法：ドラム回転式衣類乾燥機 (日植防研牛久：DE-N45FX (日立), 日植防研高知：NH-

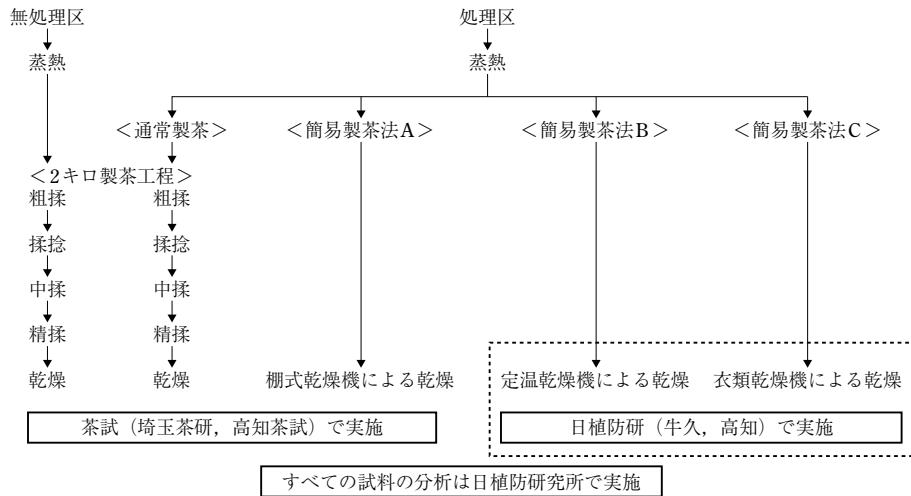


図-1 簡易製茶法検討のフロー

表-3 簡易製茶法検討に用いた薬剤

| 農薬名（成分量）          | 熱安定性/<br>水溶性（mg/l） | 投下濃度<br>（ppm） | 埼玉 <sup>a)</sup> | 高知 <sup>b)</sup> |
|-------------------|--------------------|---------------|------------------|------------------|
| アセタミプリド水溶液（20％）   | 安定/4,250           | 100           | ○                |                  |
| エトフェンブロックス乳剤（20％） | 安定/0.2             | 100           | ○                |                  |
| スピノサド スフロアブル（20％） | 易分解/A：89.4，B：0.5   | 100           | ○                | ○                |
| チアメトキサム顆粒水溶液（10％） | 安定/4,100           | 50            |                  | ○                |
| トルフェンビラド乳剤（15％）   | 安定/0.09            | 150           |                  | ○                |

a) 埼玉茶研，b) 高知茶試。

表-4 簡易製茶法による荒茶の分析結果（ppm）

|      |     | アセタミプリド | エトフェン<br>ブロックス | スピノサド a) |      | チアメト<br>キサム b) | トルフェン<br>ビラド |
|------|-----|---------|----------------|----------|------|----------------|--------------|
|      |     | 埼玉茶研試料  |                |          |      | 高知茶試試料         |              |
| 通常製茶 | 生葉  | 8.8     | 8.9            | 4.5      | 7.7  | 5.7            | 24.2         |
|      | 蒸熱葉 | 9.4     | 9.4            | 3.8      | 6.0  | 5.0            | 21.2         |
|      | 荒茶  | 36.6    | 33.5           | 12.9     | 27.8 | 20.4           | 93.4         |
| 簡易製茶 | A 法 | 35.9    | 36.1           | 12.4     | 26.4 | 24.6           | 99.5         |
|      | B 法 | 30.0    | 29.9           | 10.7     | 23.3 | 20.6           | 81.1         |
|      | C 法 | 37.0    | 34.1           | 12.1     | 18.1 | 18.0           | 72.6         |

定量限界：スピノシン 0.02 ppm，その他 0.01 ppm. a) スピノシン A，D の含量値，b) 代謝物は不検出。

D502（ナショナル）を用い，100 g または 120 g ずつ洗濯ネットに茶葉を入れ，各機器の最高温設定で135分間（埼玉茶研試料）～165分間（高知茶試試料）乾燥した。

A法およびB法では，乾燥ムラを防ぐために15～30分間隔で茶葉をほぐすとともに棚の位置を入れ替え

た。乾燥の仕上がりは，茶葉重量比率（乾燥前重量を100とした場合の乾燥後重量）が20～30%の範囲に収まることを目安とした。

## II 簡易製茶法による残留濃度評価

表-4に示すとおり，3種類の乾燥機を使用した簡易

製茶法による荒茶の農薬残留濃度は、通常製茶法における荒茶の農薬残留濃度と大きな乖離は認められなかった。なかでも棚式乾燥機を用いた A 法が最も近似し、次いで B 法、C 法の順であった。

製茶工程においては、加熱して水分含有率を段階的に減らすとともに、商品としての風合いを得るために機械的に茶葉を揉む作業を 4 段階に分けて行いながら、最終的に乾燥させて荒茶を得る。この一連の工程において、農薬の残留濃度に影響を及ぼすのは主に加熱と水分含有率であり、茶葉を揉む作業による影響は小さいと考えられるが、今回の試験結果もそれを裏付けるものであった。したがって、少量製茶工程における加熱条件と水分含有率を反映した簡易製茶法であれば、残留濃度評価に十分利用できるものと考えられた。

### Ⅲ 乾 燥 法

少量製茶機の全行程を通じた加熱条件は、おおむね 60～100℃で 160 分前後である。簡易製茶法では、蒸熱後の濡れた茶葉を直接乾燥させることから、これよりも若干所要時間が延びるのはやむを得ないが、通常製茶法における加熱条件や水分含有率と大きく逸脱することがないよう、用いる乾燥機やその使用条件を検討する必要がある。

この点において、棚式乾燥機 (A 法) が最も優れていてと考えられ、定温乾燥機 (B 法) もやや時間を要する

場合があるものの加熱条件が安定しており十分利用可能と考えられた。これに対し、衣類乾燥機 (C 法) は、温度が高くなりすぎる場合があるなど不安定であった。また、棚式乾燥機 (A 法) と定温乾燥機 (B 法) は、コンタミ防止のための洗浄対応も十分可能であると考えられた。

なお、仕上がり茶葉における水分含有率は、乾燥機の規格と使用条件をある程度規定することにより、農薬残留濃度に影響しない程度に制御することができるものと考えられた。

### Ⅳ 蒸 熱 法

蒸熱は、茶葉の発酵を抑えるために 100℃で短時間蒸すもので、どのような機器を使用しても大きな問題にはならないと考えられるが、短時間で全体をむらなく蒸し上げるためには、茶葉試験場の蒸熱機を用いる方法のほかに、オートクレーブを用いる方法が有効であることを確認している。

### お わ り に

以上のとおり、今後の GLP 作物残留試験においては、簡易製茶法を用いていくことが合理的と考えられるが、十分なコンタミ防止対策と手順の適切な記録が行えれば通常製茶を GLP 試験で用いることも考えられる。ただし、対応可能な試験場所はごく限られるであろう。

## 登録が失効した農薬 (22.11.1～11.30)

掲載は、種類名、登録番号：商品名（製造者又は輸入者）登録失効年月日。

#### 「殺虫剤」

- エチルチオメトン粒剤  
13811：ヤシマダイシストン粒剤（協友アグリ）10/11/28
- イミダクロプリド粒剤  
18219：ヤシマアドマイヤー 1 粒剤（協友アグリ）10/11/4
- ヨウ化メチルクン蒸剤  
21408：三光検疫専用ヨウ化メチル（三光化学工業）10/11/2

#### 「除草剤」

- エトベンザニド・ピラゾスルフロンエチル粒剤  
19090：HCC サンウエル 1 キロ粒剤（保土谷化学工業）10/11/28
- サンウエル 1 キロ粒剤（日産化学工業）10/11/28
- オキサジクロメホン・クロメプロップ・ピラゾスルフロンエチル水和剤  
20705：JA トレディプラス顆粒（全国農業協同組合連合会）10/11/7
- オキサジクロメホン・クロメプロップ・ピラゾスルフロンエチル粒剤  
20710：JA トレディプラス 1 キロ粒剤（全国農業協同組合連

合会）10/11/19

- オキサジクロメホン・クロメプロップ・シハロホップブチル・ピラゾスルフロンエチル粒剤  
20716：JA トレディワイド 1 キロ粒剤（全国農業協同組合連合会）10/11/19
- カフェンストロール・ダイムロン・ベンスルフロンメチル・ベンゾビシクロン水和剤  
21416：三共シロノック H フロアブル（三井化学アグロ）10/11/24
- 21419：三共シロノック L フロアブル（三井化学アグロ）10/11/24
- フェントラザミド・プロモブチド・ベンスルフロンメチル粒剤  
21422：三共クサトリリー DX 1 キロ粒剤 75（三井化学アグロ）10/11/24
- 21424：三共クサトリリー DX 1 キロ粒剤 51（三井化学アグロ）10/11/24