

## 12 副産植物質肥料等中のメラミン及びシアヌル酸の定性試験法

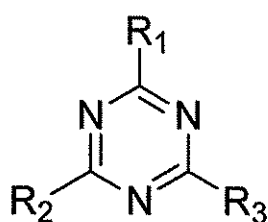
田村 勉<sup>1</sup>, 水野和俊<sup>1</sup>, 秋元里乃<sup>1</sup>, 高橋佐貴子<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>

キーワード メラミン, シアヌル酸, 副産植物質肥料, 定性試験

### 1. はじめに

最近, 中国製の食品中からたん白質の欺瞞材としてメラミンが混入した事件が報道されている. 肥料においても, 主成分である有機質由来の窒素全量の含有量を多く見せかけるため, 窒素含有率が高く, その肥効が期待できないメラミンを混合したとする事例が発生した. ケルダール法又は燃焼法を用いてメラミンが混入した肥料を分析した場合, 窒素全量として加味されて評価される. メラミン等(メラミン及びその関連物質)の混入は肥料の品質を低下させることから, ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)<sup>1)</sup>を用いた肥料中のメラミン等(メラミン及びその関連物質)を定量する試験法について定量範囲, 精確さ等の試験方法の妥当性の確認を実施し, 満足する結果が得られた<sup>2)</sup>.

一方, 測定に用いるGC/MSは高額であるため, 肥料倉庫, 生産現場等で保有している事業所はほとんどないことから, メラミンの混入の有無を確認できる簡易な定性試験法の開発が必要とされている. 水溶液中のメラミンはシアヌル酸の存在下でメラミンシアヌレート<sup>3)</sup>の沈殿を生成することが知られており, この反応を利用したメラミンの定量法が紹介されている<sup>3~6)</sup>. 筆者らは, 副産植物質肥料等中のメラミンを検出する簡易的な定性試験として応用し, その適用範囲及び検出下限を検討した.



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	MW	N含有率(%)
メラミン	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	126.12	67
アンメリン	OH	NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	127.10	55
アンメリド	OH	OH	NH <sub>2</sub>	128.09	44
シアヌル酸	OH	OH	OH	129.07	33

図1 メラミン及びその関連物質の構造式

### 2. 材料及び方法

#### 1) 供試試料

市販の濃縮大豆たん白, 濃縮米たん白, コーングルテンミール, 小麦グルテン, 馬鈴しょたん白, 卵白粉末, 大豆油かす及びなたね油かすをビニール袋に入れ, 常温で保存した.

#### 2) 試薬等の調製

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

- (1) 水：市販のペットボトル入りの飲料用の水を使用した。使用前にメラミン溶液及びシアヌル酸溶液を用いて白濁しないことを確認した。
- (2) シアヌル酸溶液：使用時に、シアヌル酸 0.1 g 以上を水 50 mL に加えて飽和させ、ろ過した。
- (3) メラミン溶液：使用時に、メラミン 0.2 g 以上を水 50 mL に加えて飽和させ、ろ過した。

### 3) 器具及び装置

- (1) 300 mL 程度の容器：密栓できるもの
- (2) ロート
- (3) 試験管：ガラス製等で透明なもの
- (4) ろ紙：JIS P 3801 に規定する定性分析用 3 種に相当のもの

### 4) 試験操作

#### (1) 抽出 (図 2)

分析試料 10~20 g をはかりとり、容器に入れた。約 10 倍量の水を加え、30 秒間振り混ぜ、少時静置した。上澄み液をろ紙でろ過した(ろ過が困難な場合は、遠心分離を実施した。)。ろ液の適量を試験管(A)、試験管(B)及び試験管(C)にそれぞれ入れた。

シアヌル酸溶液 1~2 mL を試験管(A)に加えて振り混ぜ、約 10 分間放置した。また、メラミン溶液 1~2 mL を試験管(C)に加えて振り混ぜ、約 10 分間放置した。

#### (2) 判定

メラミンの含有は、試験管(A)の溶液の白濁により確認した。シアヌル酸の含有は、試験管(C)の溶液の白濁により確認した(図 3)。なお、白濁がわずかな場合は、試験管(B)の溶液(対照液)を対照として比較した。

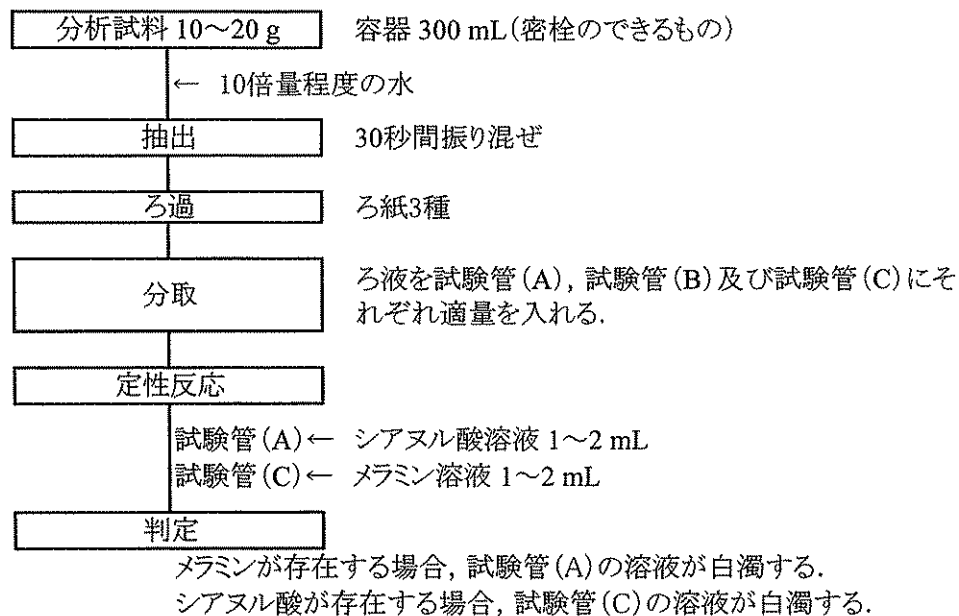


図2 副産植物質肥料等中のメラミン及びシアヌル酸の定性試験法フローシート

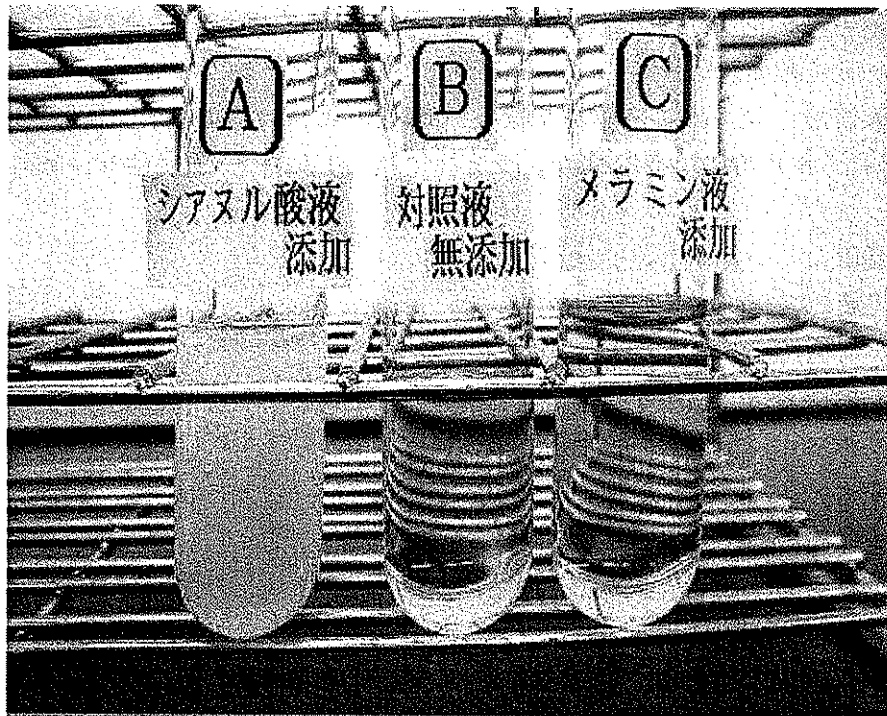


図3 試料溶液中に含有するメラミンの定性反応

### 3. 結果および考察

#### 1) 適用範囲

濃縮大豆たん白、濃縮米たん白、コーングルテンミール、小麦グルテン、馬鈴しょたん白及び卵白粉末中にそれぞれ1%及び3%相当量添加されたメラミン及びシアヌル酸を本法により検出した結果を表1に示した。いずれの試料からもメラミン及びシアヌル酸は検出された。メラミンの窒素含有率は67%と高いことから、これらが肥料中に数%含有するとケルダール法で窒素全量として評価されてしまうおそれがある。本法では、副産植物質肥料等中にその濃度レベルで含有したメラミン及びシアヌル酸を検出できることを確認した。

#### 2) 検出下限

大豆油かす及びなたね油かすに添加された微量のメラミン及びシアヌル酸を本法により検出した結果を表2に示した。メラミン又はシアヌル酸を含有量として0.02%~0.5%になるようにそれぞれ添加した試料を用いて定性試験を実施したところ、メラミンはいずれも0.05%まで検出された。また、シアヌル酸は、大豆油かす中で0.05%、また、なたね油かす中で0.1%まで検出された。

この結果から、本試験法の検出下限はメラミンで0.05%程度、シアヌル酸で0.1%程度と推定された。

#### 3) 水温の影響

大豆油かす及びなたね油かすにそれぞれ1%相当量添加されたメラミン及びシアヌル酸を氷水及び40℃の水を用いて本法により検出した結果、いずれも定性反応を示した。肥料倉庫、生産現場等での水温は気温に影響されるが、本法は水温に影響されないことから、地域及び季節を問わずに肥料倉庫、生産現場等で適用可能と考えられた。

表1 メラミン及びシアヌル酸の定性試験結果

試料の種類	含有量 <sup>1)</sup>	メラミン	シアヌル酸
濃縮大豆たん白	3%	+ <sup>2)</sup>	+
	1%	+	+
濃縮米たん白	3%	+	+
	1%	+	+
コーングルテンミール	3%	+	+
	1%	+	+
小麦グルテン	3%	+	+
	1%	+	+
馬鈴薯たん白	3%	+	+
	1%	+	+
卵白粉末	3%	+	+
	1%	+	+

1) メラミン又はシアヌル酸の添加濃度

2) 定性反応陽性

表2 低濃度のメラミン及びシアヌル酸の定性試験結果

試料の種類	含有量 <sup>1)</sup>	メラミン	シアヌル酸
大豆油かす	0.5%	+ <sup>2)</sup>	+
	0.1%	+	+
	0.05%	+	+
	0.02%	+-	+-
なたね油かす	0.5%	+	+
	0.1%	+	+
	0.05%	+	-
	0.02%	-	-

1) メラミン又はシアヌル酸の添加濃度

2) 定性反応陽性

3) 定性反応陽性(微弱)

4) 定性反応陰性

#### 4. まとめ

肥料中のメラミン及びシアヌル酸の定性試験法を検討したところ、つぎのとおり成績を得た。

- 1) 副産植物質肥料等中の1%及び3%相当量のメラミン及びシアヌル酸を検出できた。
- 2) 大豆油かす及びなたね油かすを用いて検出下限の試験を実施したところ、メラミン及びシアヌル酸の検出下限は0.05%~0.1%程度と推定された。
- 3) 本法は、水温に影響されないことから、地域及び季節を問わずに肥料倉庫、生産現場で適用可能と考えられた。

なお、参考のため、試験方法の詳細をFAMICホームページに掲載した<sup>7)</sup>。

## 文 献

- 1) U.S. Food and Drug Administration (FDA), GC-MS Screen for the Presence of Melamine, Ammeline, Ammelide and Cyanuric Acid (Version 2.1) (2007)
- 2) 白井裕治, 大木 純: ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) 法による肥料中のメラミン及びその関連物質の同時測定, 肥料研究報告, **1**, 114~121 (2008)
- 3) JIS K 1531, メラミン (2003)
- 4) 山添文雄, 今井次郎: 石灰窒素含有肥料中のシアナミド誘導体の分別定量法, 分析化学, **9**, 877~883 (1960)
- 5) 山添文雄, 越野正義, 藤井国博, 三輪睿太郎: 改訂詳解肥料分析法, p.85~87, 養賢堂, 東京 (1973)
- 6) 日本分析化学会編: 改訂三版 分析化学便覧, p.839, 丸善, 東京 (1981)
- 7) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): メラミンの試験法  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub5\\_4/LI\\_1.htm](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/sub5_4/LI_1.htm)>