

輸入かんきつ類の有機りん農薬調査について

加藤 嘉久 佐伯 政信

Investigation of Organophosphorus Pesticides in Imported Citrus Fruits

Yoshihisa KATO, Masanobu SAEKI

Summary

A survey of organophosphorus pesticides were carried out on 10 samples of imported citrus fruits. As a result, S- [(2-Methoxy-5-oxo-1,3,4-thiadiazolin-4-yl) methyl] dimethyl phosphorothiothionate (Methidathion), Ethion and Parathion were detected in 6 samples in the range of 0.012 - 0.267, 0.002-0.011 and 0.035ppm, respectively. Furthermore, Methidathion in lemon was identified by gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS).

An analysis method for Methidathion in citrus fruits were compared with the charcoal column chromatography (A), silicagel column chromatography (B) and florisol column chromatography method (C). The charcoal column chromatography method gave the best result and the recoveries were in the range of 80.3 to 93.9%.

I はじめに

国内産農作物についての残留農薬調査は、昭和30年代頃から各所で行なわれており、それらの知見は食品衛生上重要な問題を数多く含んでいる。一方、年々依存度が高くなっている輸入農作物についての報告は、あまり見られない。

著者らは、輸入レモン、オレンジ、グレープフルーツについて有機りん農薬調査を行った。特に本邦では報告例のない S- [(2-Methoxy-5-oxo-1,3,4-thiadiazolin-4-yl) methyl] dimethyl phosphorothiothionate (メチダチオン) については、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) による確認を行うとともに、代表的な分析法の比較検討をあわせて行ったので報告する。

II 実験方法

1. 機器

1) ガスクロマトグラフ (GC)

炎光光度計検出器付ガスクロマトグラフ (FPD-GC) 島津製作所製 GC-4 CM型 (Pフィルター)

2) ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) 日立製作所製 M-60型

2. 試薬

- 1) セライト 545: Johns Manville 社製を用いた。
- 2) シリカゲル: Merck 社製 Kieselgel 60 (0.2~0.5mm) を 130°C で 3 時間加熱し、活性化して用いた。
- 3) フロリジル: Floriden Co. 製 Florisol PR (60~80 mesh) を 130°C で 1 晩加熱し放冷後、共栓フラスコに移し、2 W/W% の蒸留水を加え充分振りまぜ半日放置して用いた。
- 4) カラム用活性炭: ダルコ G-60 (Atlas Powder Co. 製) と アビセル (フナコシ薬品工業製) を 1:10 の割合で混合し用いた。

5) 有機溶媒: すべて残留農薬分析用 (和光純薬工業製) を用いた。

6) 有機りん農薬標準溶液: メチダチオン、馬拉チオン、パラチオン、フェニトロチオン、エチオン、ダイアジノン、フェンチオン、フェントエートの標準品 (和光純薬工業製) をトルエンに溶解し、1 mg/ml になるように調整した。

3. 試料

昭和57年6月に採取したレモン3検体、オレンジ4検体、グレープフルーツ3検体について細切後粉碎し、それぞれ100gを供試々料とした。

4. 抽出法

河村ら¹⁾の分析法によった。

5. 検出・定量

抽出法でえられたアセトン試験溶液 2 ml について、GC による検出・定量を行った。GC の測定条件は以下の通りである。

カラム：4%OV-101, Gaschrom Q, 60~80 mesh, 2 m×3 mm (i.d)
2%QF-1, Gaschrom Q, 60~80 mesh, 1.5m×3 mm (i.d)

カラム温度：200℃, 注入口温度：250℃

検出器温度：250℃

キャリアーガス流量：N₂, 60ml/min

水素流量：200 ml/min, 空気流量：60 ml/min
更に、この試験溶液を用いてGC-MSによる確認を行った。GC-MSの測定条件は以下の通りである。

カラム：8%DC-200, Gaschrom Q, 60~80 mesh, 2 m×3 mm (i.d)

カラム温度：200℃, 注入口温度：250℃

インターフェイス温度：250℃

イオン化室温度：180℃

キャリアーガス流量：He, 20 ml/min

イオン化電圧：20 eV, イオン化電流：60 μA

イオン化法：EI, イオン加速電圧：3.2KV

III 結果および考察

1. GCによる定量

調査結果をTable 1 に示した。メチダチオンは、レモン2検体, オレンジ1検体より0.012~0.267ppmの範囲で検出した。エチオンは、グレープフルーツ2検体, オレンジ1検体よりtr~0.011ppmの範囲で検出した。また、パラチオンをレモン1検体より0.035ppm検出した。他の有機りん農薬はすべて検出されなかった。

Table 1. Organophosphorus Pesticides in Citrus Fruits

| Sample | No | Pesticides (PPm) | | | | | | | | |
|------------|----|------------------|-----------|-----------|--------|--------------|----------|------------|----------|------------|
| | | Fenitrothion | Malathion | Parathion | Ethion | Methodathion | Fenthion | Phenthoate | Diazinon | Dimethoate |
| Grapefruit | 1 | ND | ND | ND | 0.002 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | ND | ND | ND | 0.011 | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| Lemon | 1 | ND | ND | 0.035 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | ND | ND | ND | ND | 0.267 | ND | ND | ND | ND |
| | 3 | ND | ND | ND | ND | 0.120 | ND | ND | ND | ND |
| Orange | 1 | ND | ND | ND | ND | 0.012 | ND | ND | ND | ND |
| | 2 | ND | ND | ND | Tr | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 3 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| | 4 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND | ND |

ND : not detected

Tr : trace

メチダチオンは、わが国においてカイガラムシ類などの殺虫剤で果物, 野菜, 茶などに使用されており、浸透性にすぐれ残効性のある有機りん農薬である。メチダチオンの果物に対する農薬登録保留基準値（以下基準値と略称する）は0.2ppmと定められており、今回の調査ではレモン1検体はその基準値をこえた。この最高値を用いて、かんきつ類からの1日摂取量を求めると、FAO/WHOが設定している1日摂取許容量（ADI）0.005 mg/kgの1/10以下であった。

エチオンの果物に対する基準値は0.3ppmと定められて

おり、今回の検出値はその1/30以下にすぎず、摂取量もADI（0.005mg/kg）の1/300以下であった。また、パラチオンは現在わが国では使用が禁止されている農薬であるが、レモン1検体より検出された。食品衛生法に基づくレモンの残留基準は設定されていないが、摂取量はADI(0.005mg/kg)の1/100以下であった。

輸入農作物においては小麦^{2,3)}をはじめ他の農作物⁴⁾から有機りん農薬が高頻度に検出されてきている。今回の有機りん農薬の検出率は60%（6/10）であった。

輸入食品への依存が増すにつれ、これらに対する残留

農薬の調査は重要であると考える。

2. GC-MSによるメチダチオンの確認

レモンよりえられたガスクロマトグラムをFig.1に示した。2%QF-1並びに4%OV-101カラムよりえられたピークの相対保持値⁵⁾より、メチダチオンと推定しGC-MSによる確認を行うこととした。その結果、検体からえられたマススペクトルは、分子イオンピークが302 (m/e)、顕著なフラグメントイオンピークが84, 145 (m/e)に見られた。そこでこのマススペクトルをメチダチオン標準品のマススペクトル (Fig. 2) と比較したところ、フラグメンテーション並びに相対強度が完全に一致した。

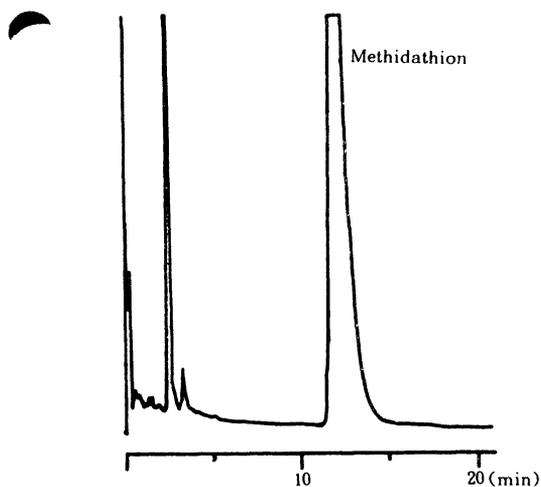


Fig. 1. Typical gaschromatogram obtained from Lemon on FPD - GC column : 4% OV-101

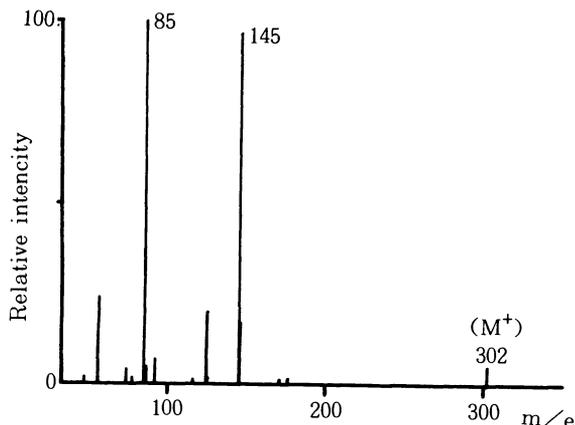


Fig. 2. Mass spectra of Methidathion standard

3. メチダチオンに関する分析法の検討

1) 添加回収実験

メチダチオンの分析法として従来より、小野田ら⁶⁾による茶の分析、環境庁の告示⁷⁾による方法、河村ら¹⁾の有機りん農薬一斉分析法、後藤ら⁸⁾による方法、Winterlinら⁹⁾⁻¹¹⁾の方法がある。著者らは、これらのうち代表的な3つの方法について検討を行った。すなわち、河村らの方法(以下A法と略称する)、後藤らの方法(B法)、Winterlinらの方法(C法)について、かんきつ類を用いた添加回収実験により比較検討を行った。Schemelにこれら分析法の概略を示し、添加回収実験の結果をTable 2に示した。メチダチオンの添加量は、高濃度(0.3ppm)および低濃度(0.05ppm)について添加し1晩放置後分析を行った。その結果、いずれの検体においてもA法がB,C法よりすぐれており、各添加濃度における回収率は80%以上で、とりわけ低濃度添加の場合レモン、オレンジとも90%前後の高い回収率を示した。C法は低い回収率であったが、これは精製に使用されたフロリジルカラムにメチダチオンが吸着したためと考えられる。

Table 2. Recovery of Methidathion added to Lemon and Orange

| Sample | Added (ppm) | Recovery (%) | | |
|--------|-------------|--------------|----------|----------|
| | | Method A | Method B | Method C |
| Lemon | 0.05 | 93.9 | 74.0 | 63.9 |
| | 0.3 | 80.3 | 76.9 | 52.7 |
| Orange | 0.05 | 87.3 | 77.8 | 58.8 |
| | 0.3 | 85.7 | 86.0 | 62.4 |

Each value is the average of three experiments.

2) 妨害物の影響

メチダチオンを高濃度に添加したオレンジについて、3種類の分析法でえられたガスクロマトグラムをFig.3に示した。A,B法とも最終試験溶液に色素の溶出が見られたが、メチダチオンの保持時間付近に妨害物の影響は認められず良好な結果がえられた。また、レモンについても同様な結果がえられた。

IV まとめ

1. 輸入かんきつ類について有機りん農薬の調査を行ったところ、10検体中6検体よりメチダチオン0.012~

| <u>Method A</u> | <u>Method B</u> | <u>Method C</u> |
|--|--|---|
| Sample 100 g extract with CH ₂ Cl ₂ | Sample 100g extract with acetone | Sample 100g extract with CH ₂ Cl ₂ |
| Filtrate add 10% NaCl soln extract with 20% CH ₂ Cl ₂ in benzene | Filtrate add 5% Na ₂ SO ₄ soln extract with n-hexane | Filtrate add 2% Na ₂ SO ₄ soln extract with petroleum ether |
| Charcoal column chromatography elute with benzene | Silicagel column chromatography elute with 5% ethyl ether in benzene | Florisil column chromatography elute with 6% ethyl ether in benzene |
| Gas chromatography (EPD - GC) | Gas chromatography (EPD - GC) | Gas chromatography (FPD - GC) |

Scheme 1. Analytical procedures for methidathion in citrus fruits

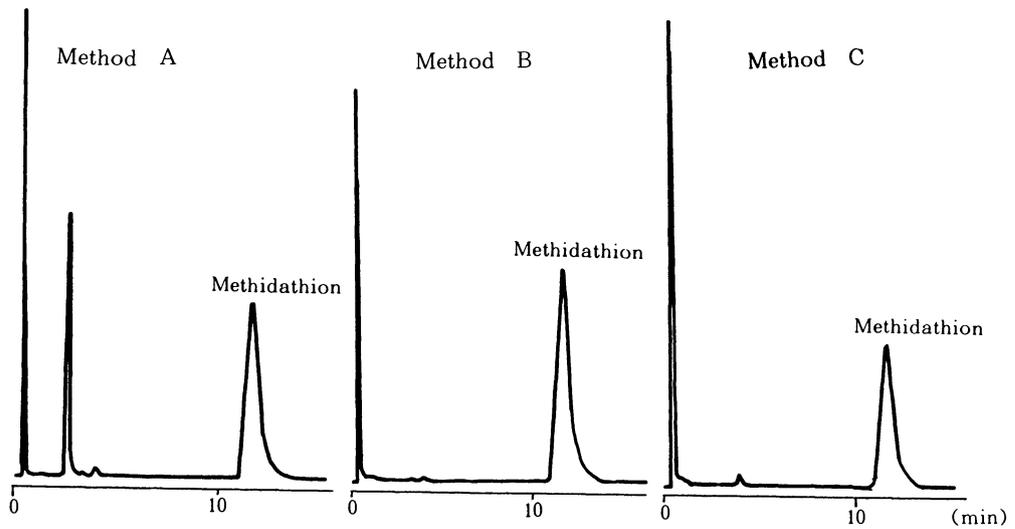


Fig. 3. Typical gaschromatograms of Orange extract obtained from 3 methods
column : 4%OV-101

0.267ppm,エチオン0.002~0.011ppm およびパラチオン0.035ppmの範囲でそれぞれ検出した。

2.レモンより検出したメチダチオンについては、GC-MSによる確認を行った。

3.かんきつ類のメチダチオン分析法について比較検討したところ、河村らの方法がすぐれており、回収率は80.3%~93.9%であった。

稿を終るにあたり、本調査にご協力いただいた県衛生部衛生指導課および中央保健所食品衛生課の方々に深謝いたします。

V 文献

- 1) 河村葉子,武田明治,内山 充(1978):食品中の残留農薬の分析に関する研究(第28報)農作物中の33種の有機りん農薬分析法,食衛誌,19, 518~523
- 2) 河村葉子,武田明治,内山充,堺敬一,石川英樹(1980):小麦粉中の有機りん農薬について,同上, 21, 70~74
- 3) 加藤嘉久,保坂久義,吉岡康,佐伯政信(1981):小麦製品中の有機りん農薬,千葉衛研報告,5, 87~88
- 4) 河村葉子,武田明治,内山充(1981):食品中の残留農薬の分析に関する研究(第34報)米国産おうとう中の有機りん系殺虫剤の残留分析,衛生試報,99, 133~134
- 5) 河村葉子,武田明治,内山充(1978):食品中の残留農薬の分析に関する研究(第27報)ガスクロマトグラフィーによる有機りん農薬の一斉分析法,食衛誌,19, 511~517
- 6) 小野田恭久,今村昌子(1980):茶浸出液中の残留農薬分析における酢酸鉛処理の効用,農薬誌,5, 101~105
- 7) 環境庁告示第28号,昭和50年5月10日
- 8) 後藤真康,加藤誠哉著,残留農薬分析法,ソフトサイエンス社,PP348,1980
- 9) Winterlin, W.,Whitehead, E.,Mourer,C.,(1980): Gas-Liquid Chromatographic Determination of S- [(5-Methoxy-2-oxo-1,3,4-thiadiazol-3(2H)-yl)methyl] O,O-dimethyl Phosphorodithioate (Supracide) and Its Monoxone Metabolite in Safflower Seed, Meal and Oil, J.Assoc. Off. Anal. Chem.,63, 1105~1108
- 10) Singh, J.,Cochrane,W.P.,(1979): Confirmation of Organothiophosphorus Insecticides Residues in Fruit and Vegetables by Oxidative Derivatization,*ibid*,62, 751~756
- 11) Singh,J.,Lapointe,M.R.,(1974): Confirmation of Six Organothiophosphorus Pesticides by Chemical Derivatization at Nanogram Levels, *ibid*, 57, 1285~1287