

多摩地域産日本なし中の無登録農薬調査

佐藤 寛*, 天川 映子*, 近藤 治美*, 青柳 陽子*,
都田 路子*, 山田 洋子*, 荻原 勉*, 安田 和男*

Survey of Non-registered Pesticides in Japanese Pears produced in Tama Area, Tokyo

Hiroshi SATOH*, Eiko AMAKAWA*, Harumi KONDO*, Yoko AOYAGI*,
Michiko MIYAKODA*, Yoko YAMADA*, Tsutomu OGIWARA* and Kazuo YASUDA*

Keywords : 残留農薬 pesticide residue, 無登録農薬 non-registered pesticide, カプタホ - ル captafol,
シヘキサチン cyhexatin

はじめに

昨今, 農薬に係る食品衛生法や農薬取締法などに違反する事件が各種メディアを通じて多く報道される中, 都民は食品の安全性に対する強い不安や疑問を持つようになった。昨年7月に起きたいわゆる“無登録農薬”事件ではカプタホ - ル(商品名: ダイホルタン)及びシヘキサチン(商品名: プリクトラン)を輸入, 販売していた業者が逮捕された。そして, 全国一斉に当該農薬の使用実態立入検査が行われ, それらが使用された野菜や果実が大量に処分された。

当所でも“多摩川なし”の名で多くの都民に親しまれ, 食されている多摩地域産日本なしについて, その安全性を確認するために, 平成14年9月にカプタホ - ル及びシヘキサチンの残留実態調査を実施した。また, シヘキサチンの分析については効率化を目的としたアセトニトリル抽出/ミニカラム精製法^{1,2)}の適用性を検討したところ, 良好な結果を得たので併せて報告する。

調査方法

1. 試料

地場産日本なし7試料及び対照として他府県産日本なし5試料の計12試料である。

2. 調査農薬 (82 農薬)

1)有機塩素系 23 農薬: 総 BHC 総 DDT, dieldrin, endrin, captafol, chlorobenzilate, heptachlor, captan, dicofol, iprodione, aldrin, alachlor, Nitrofen, HCB, TPN, procymidone, vinclozolin, PCNB, endosulfan, endosulfan, CNP, endosulfan sulfate, trifluralin
2)有機リン系 34 農薬: parathion, parathion-methyl, cadusafos, EPN, fenitrothion, fenthion, chlorpyrifos, 総 chlorfenvinphos, DDVP, marathion, prothiofos, thiometon, pirimiphos-methyl, EDDP, tolclofos-methyl, isofenphos, dimethoate, diazinon, phenthoate, phosalone, butamifos, terbufos, methidathion, ethion, CYAP,

chlorpyrifos-methyl, cyhexatin, ethylthiometon, dichlofenthion, acephate, methamidophos, salithion, CYP, phosmet

3)カ - バメイト系 11 農薬: carbaryl, isoprocarb, thiobencarb, fenobucarb, chlorpropham, pirimicarb, ethiofencarb, diethofencarb, bendiocarb, methiocarb, carbofuran

4)含窒素系 10 農薬: atrazin, mepronil, dichlofluanid, pretilachlor, mefenacet, flutolanil, pendimethalin, fenarimol, esprocarb, oxadiazon

5)ピレスロイド系 3 農薬: permethrin, cypermethrin, fenvalerate

6)その他 1 農薬: FBTO

調査は, カプタホ - ル, シヘキサチン及び酸化フェンブタズ(FBTO)を含む計82農薬について行った。FBTOはシヘキサチンと類似構造を有し, なしからの検出頻度が高く, また, 公定法でもシヘキサチンと同一の分析法が記載されているために調査項目に加えた。

3. 試薬

1)シヘキサチン, FBTO は和光純薬(株)製, グリニヤ - ル試薬は東京化成工業(株)製を標準品として用いた。

2)シヘキサチン及びFBTOの混合標準溶液: 各標準品を酢酸エチル: 酢酸(99:1)混液に溶解して各1000 ppmを調製後, n-ヘキサンで希釈して100 ppm混合標準溶液を作成した。その1 mLをとりグリニヤ - ル試薬でエチル化, フロリジルミニカラムで精製後, n-ヘキサン2 mLに溶解し, 50 ppmに調製した。これをn-ヘキサンで希釈して0.1, 0.2, 0.5, 1.0 ppmに調整した。

3)C 18 ミニカラム(waters 社製), Sep-pak Vac 6 cc, 1 g, C 18 Cartridges

4)フロリジルミニカラム: Sep-pak Florisil 1 g, バック型(waters 社製)

* 東京都健康安全研究センター - 多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-16-25, Sibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

5)アセトニトリル, n-ヘキサン: 残留農薬試験用(300 倍濃縮)。

6)その他の試薬はすべて残留農薬試験用。

4. 装置及び測定条件

1)GC/FPD: HP 社製 HP 5890, 測定条件 シヘキサチン及びFBTO: フィルタ - ; Sn 用, カラム: DB-5(0.25 mm i.d. × 15m, 膜厚 0.10 μm, HP 社製), カラム温度: 120 (2 min) - 10 /min - 200 (20 min) - 300 (3 min), 注入口温度: 280, 検出器温度: 300, その他のりん系農薬: フィルタ - ; P 用, カラム: HP 1701(0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.25 μm, HP 社製), カラム温度: 60 (2 min) - 10 /min - 290 (3 min), 注入口温度: 220, 検出器温度: 250, なお, 以下の条件は, とも共通である。スプリットレス, パ-ジオンタイム: 1 min, カラムヘッド圧: 12 psi, キャリヤ-ガス: He, メイクアップガス: N₂, 空気流量: 100 mL/min, 水素流量: 75 mL/min, 注入量: 2 μL

2)GC/ECD: HP 社製 HP 5890, カラム: DB-1(0.2 mm i.d. × 15 m, 膜厚 0.10 μm, HP 社製), カラムヘッド圧: 50 psi, カラム温度: 有機塩素系; 50 /min(2 min) - 5 /min - 170 (10 min) - 15 /min - 280 (10 min), ピレスロイド系農薬; 120 (1 min) - 15 /min - 200 (32 min) - 20 /min - 280 (5 min), 注入口温度: 170, 検出器温度: 300, スプリットレス, パ-ジオンタイム: 1 min, キャリヤ-ガス: N₂, 注入量: 1 μL

3)GC/MS: Finniganmat 社製 TRACKER (イオントラップ型), カラム: HP-5 MS(0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚 0.10 μm, HP 社製), キャリヤ-ガス: He, カラムヘッド圧: 12 psi, カラム温度: 40 (2 min) - 10 /min - 280 (4 min) - 10 /min - 290 (2 min), 注入口温度: 250, インタ-フェ-ス温度: 260, イオン源温度: 250, イオン化電圧: 70 eV, イオン化法: EI, 注入量: 2 μL (スプリットレス), モニタ-イオンとしてシヘキサチンは *m/z* 233, 151, 315, FBTO は *m/z* 519, 415, 197 を用いた。

5. 試験溶液の調製

図1にシヘキサチン及びFBTO分析法のプロ-シ-トを示した。次に操作の概略を記す。試料 50 g にアセトニトリル: 酢酸(99:1)100 mL を加えホモジナイズした後, 塩化ナトリウムを加え再度ホモジナイズした。この溶液を遠心分離し, 上澄液を C18 ミニカラムに負荷した。はじめの液 3mL を捨て, 次の溶出液を分取し, その 10 mL を減圧濃縮し, 残留物を n-ヘキサン/アセトニトリル(1:1)2.5 mL に溶解した。この 1 mL を溶媒除去後, ジエチルエ-テル, グリニヤ-ル試薬を加え反応させた。これに n-ヘキサンを加え振とう抽出した抽出液をろ紙ろ過後フロリジルミニカラムに負荷した。n-ヘキサン 10 mL 及びジエチルエ-テル: n-ヘキサン(1:99)10 mL で溶出し, 減圧濃縮後, n-ヘキサン 0.5 mL に溶解したものを試験溶液とした。シヘキサチン及びFBTO 以外の農薬については, 既報^{1,2)}に準拠して行った。

試料 50g

アセトニトリル: 酢酸(99:1)100 mL
ホモジナイズ, 3 min
塩化ナトリウム 10 g
ホモジナイズ, 3 min
冷却遠心分離, 5 min

粗抽出液

C18 カラム
はじめの 3 mL を捨て, 次の約 20 mL をとる
無水 Na₂SO₄ 2.5 g, 激しく振る(30 sec), 放置, 30 min
正確に 10 mL をとる
減圧濃縮, 40 以下

残留物

n-ヘキサン/アセトン(1:1) 2.5 mL に溶かす

抽出液 1mL

窒素気流で溶媒除去
ジエチルエ-テル 1 mL
グリニヤ-ル試薬 1 mL, 放置, 20 min
0.5 mol/L 硫酸 10 mL
水 10 mL
n-ヘキサン 5 mL × 3
激しく振る 1 min

ヘキサン層

無水 Na₂SO₄ 脱水, 放置 30 min, 時々振り混ぜる
ろ過 (5A ろ紙)
減圧濃縮

エチル化物

Sep-Pak フロリジルカラムに負荷
n-ヘキサン 10 mL, ジエチルエ-テル:
n-ヘキサン(1:99)10 mL 溶出

溶出液(全量)

減圧濃縮
n-ヘキサン 0.5 mL

試験溶液

GC/FPD, GC/MS

図1. シヘキサチン及び酸化フェンブタズズの分析法

6. GC 及び GC/MS による測定

試験溶液 2 μL を GC に注入し, 得られたピ-クを混合標準溶液のピ-クの RT と比較し, 同時に作成した検量線を用いて, ピ-ク面積あるいはピ-ク高さ法により各農薬の定量を行った。

各農薬は GC/MS により得られたマスキロマトグラム及びマススペクトルを用いて確認した。

7. シヘキサチン及び酸化フェンブタズズの添加回収試験
あらかじめ, シヘキサチンを検出しないことを確認した

日本なし 50 g に、10 ppm 混合標準溶液を 2.5 mL 添加し（試料換算 0.5 ppm, n=3, 試料ブランク, n=1）、本法に従い操作し添加回収試験を行った。定量は GC/FPD で行い、回収率及び CV 値を算出した。定性は GC/MS により行った。

結果及び考察

1. アセトニトリル抽出/ミニカラム精製のシヘキサチン及び FBTO 分析への適用

シヘキサチン及び酸化フェンブタズズの分析法については GC や GC/MS を用いた分析法が報告³⁻⁶⁾されている。平成 13 年 4 月にシヘキサチンの試験法が告示⁷⁾されたが、前処理操作が煩雑で、長時間を要し、溶媒使用量も多い。そこで、本調査では既報^{1,2)}で報告したアセトニトリル抽出/ミニカラム精製の適用を検討した。試料からの抽出は告示法に準じ、アセトニトリル/酢酸混液を用い、試験溶液を調製し、C 18 ミニカラムによる粗抽出液及びフロリジルミニカラムによるエチル化物の精製を行った。測定は GC/FPD で、確認は GC/MS で行った。その結果、シヘキサチン及び FBTO 共に GC/FPD では妨害ピークもなく、良好なクロマトグラムが得られた。図 2 にシヘキサチン標準品の GC/MS におけるクロマトグラム及びマススペクトルを示した。シヘキサチン及び FBTO の回収率はそれぞれ 90.2 % (CV 4.8 %), 104.9 % (CV 8.8 %) で、共に良好な結果であり、日常分析に適用できることがわかった。本法により操作の簡略化が図れ、操作時間が約 1/2 に短縮でき

溶媒使用量が低減した。検量線はいずれも 0.1 ~ 1 ppm の範囲で $r=0.999$ 以上の良好な直線性を示した。検出限界は、試料換算でシヘキサチンは 0.02 ppm、FBTO は 0.05 ppm であった。なお、日本なしのカプタホ-ルについては、既報²⁾で示したアセトニトリル抽出/ミニカラム精製後 GC/ECD による分析法では回収率 80 %、CV 0.3 % であり、GC/MS では 65 %、CV 2.3 % とほぼ満足のいく結果が得られることを確認した。

2. 無登録農薬調査結果

シヘキサチン、カプタホ-ルは殺ダニ剤として登録され、前者は昭和 62 年、後者は平成元年に発ガン性が疑われたため登録が失効しており、全作物で検出してはならない農薬である。多摩地域産日本なし 7 試料及び他府県産 5 試料の計 12 試料の調査結果を表 1 に示した。なお、表中の数値は GC で 0.01 ppm 以下の数値でも GC/MS により確認できたものは Tr として示した。

いずれの試料からもシヘキサチン、カプタホ-ルは検出されなかった。しかし、それ以外の有機塩素系の TPN が 0.01 ppm、ジコホ-ルが 0.03 ppm、その代謝物である 4,4'-ジクロロベンゾフェノンが 0.02 及び 0.03 ppm、有機りん系のメチダチオンが 3 試料から Tr(0.007)~0.05 ppm、フェニトロチオンが 4 試料から Tr(0.001)~0.06 ppm、カ-バメイト系のカルバリルが 3 試料から 0.03~0.09 ppm、さらにシヘキサチンと類似構造を有する酸化フェンブタズズが 2 試料から 0.04 ppm 及び 0.27 ppm と多数の農薬が検出されたが、食品衛生法の残留基準値を超えるものはなかった。また、同一試料から複数の農薬の検出例が多く認められた。

果実は野菜に比べ、農薬の使用回数が多いため、高い検出率となったと考える。しかし、検出された農薬の中には内分泌かく乱作用の疑われているジコホ-ルや、カルバリルもみられるため、今後、さらにデ-タの蓄積が必要と考える。また、今回の調査では、表 1 に示したように他府県産に比べ多摩地域産のものの方が農薬検出率が高い結果が得られた。

ま と め

1. アセトニトリル抽出/ミニカラム精製による方法をシヘキサチンおよび FBTO の分析に適用したところ良好な結果が得られた。

2. “無登録農薬”事件で問題となったカプタホ-ル、シヘキサチンは多摩地域産 7 試料及び他府県産 5 試料からはいずれも検出されなかった。

3. 残留基準未設定の農薬が高頻度で検出された。

なお本調査は、多摩地域の 12 保健所、当所広域監視課（旧食品指導センタ-多摩支所）、健康局食品医薬品安全部食品監視課と連携して行ったものである。

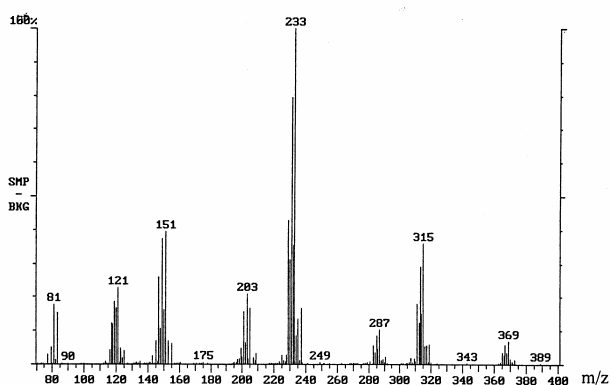
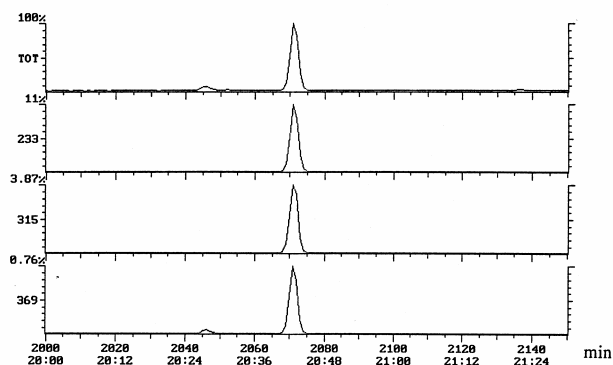


図 2. シヘキサチン標準品のマスプロトグラム及びマススペクトル

表1. 日本なしの残留農薬調査結果

産地	No	カブタホ - ル	シヘキサチン	他の検出農薬 (ppm)	残留基準値 (ppm)	登録保留基準値 (ppm)
多 摩 地 域 産	1	不検出	不検出	TPN(0.01) メチダチオン (Tr: 0.008)	0.5 -	- 0.2
	2	不検出	不検出	カルバリル (0.06) メチダチオン(Tr: 0.007) フェニトロチオン(Tr: 0.001)	1.0 - 0.2	- 0.2 -
	3	不検出	不検出			-
	4	不検出	不検出	4,4'-DCB(0.02) カルバリル(0.03) ジコホール(0.03) フェニトロチオン(Tr: 0.001) FBTO(0.27)	- 1.0 3.0 0.2 5.0	- - - - -
	5	不検出	不検出	4,4'-DCB(0.03) FBTO (0.04)	- 5.0	- -
	6	不検出	不検出			-
	7	不検出	不検出	カルバリル (0.09) メチダチオン(0.05) フェニトロチオン(Tr: 0.004)	1.0 - 0.2	- 0.2 -
他 府 県 産	1	不検出	不検出	FBTO(0.16)	5.0	-
	2	不検出	不検出			
	3	不検出	不検出			
	4	不検出	不検出			
	5	不検出	不検出	クロルピリホス(Tr: 0.001)	0.5	-

4,4'-DCB:4,4'-ジクロロベンゾフェノン,FBTO:酸化フェンブタスズ

検出限界:カブタホ - ル(0.01ppm), シヘキサチン(0.02ppm), FBTO(0.05ppm), Tr: 0.01ppm 未満, Tr()はGC/MS で確認した定量値

文 献

- 1) 佐藤寛, 青柳陽子, 高田千恵子, 他: 東京衛研年報, **52**, 92-96, 2001.
- 2) 近藤治美, 天川映子, 佐藤寛, 他: 食衛誌 **44**, 161-167, 2003.
- 3) 永山敏廣, 高野伊知郎, 小林麻紀, 他: 食衛誌, **44**, 126-131, 2003.
- 4) 佐々木久美子, 辰濃隆, 中村宗知, 他: 食衛誌, **42**, 210-214, 2001.
- 5) 山本千佳代, 中村宗知, 木船信行, 他: 食衛誌, **37**, 288-294, 1996.
- 6) Kawasaki, M., Fukuhara, k., Katsumura, R., etc., : *J.Food.Soc.Japan*, **38**, 161-169, 1997.
- 7) 厚生労働省告示第 56 号