

短報

農産物における残留農薬；メチダチオン、ピラゾホス、プロパルギットの同時分析法について

渡邊裕子，佐藤久美子，藤巻照久，
渡辺貞夫，岸美智子

Simultaneous Determination of Residual Pesticides ; Methidathion, Pyrazophos and Propargite in Agricultural Products

Hiroko WATANABE, Kumiko SATO,
Teruhisa FUJIMAKI, Sadao WATANABE,
and Michiko KISHI

はじめに

農薬や動物用医薬品などの規格基準はその設定にあたり、試験法の検討および農産物や畜産物における残留実態を把握し、その根拠としている。本研究においても同様に農産物の輸入先である欧米等で規格基準が設定され、使用されているが、日本で規格基準の設定されていないメチダチオン、ピラゾホス、プロパルギットの3農薬について、正確で迅速な検査を目的として検討を行った。メチダチオン¹⁾、ピラゾホス²⁾、プロパルギット³⁾の3農薬はそれぞれ個別な試験法が示されているため、これを同時分析法に改良を行い、21農産物についてその適応を検討し、さらに市販農産物において残留実態調査を行った。メチダチオンは有機リン系殺虫剤、ピラゾホスは有機リン系殺菌剤、プロパルギットはフェノキシ系殺虫、殺菌剤として使用されている⁴⁾。

材料および方法

市販の21輸入農産物（小麦，とうもろこし，ばれいしよ，キャベツ，たまねぎ，トマト，きゅうり，レモン，オレンジ，グレープフルーツ，ライム，マンゴー，バナナ，もも，プルーン，おうとう，クランベリー，ブドウ，アーモンド，クルミ，茶）を用いて試験法の検討および

農産物への適応を検討した。また、各農産物について4検体（1検体500g以上）を試料として、残留実態を調査した。

21農産物の原産国は表2に示したとおりである。対象農薬の標準品を以下に示す。

メチダチオン：別名；DMTP

化学名：O,O-ジメチル-S-(5-メトキシ-2-オキソ-1,3,4-チアジアゾリン-3イルメチル)ジチオホスファート

和光純薬製，ロットNo.HCK9405，純度98%

ピラゾホス：

化学名：エチル 2-ジエトキシチオホスホリルオキシ-5-メチルピラゾロ(1,5-a)ピリミジン-6-カルボキシラート

Riedel-de-Haen 製 ロットNO.2783，純度99%

プロパルギット：別名 BPPS

化学名：2-(4-tert-ブチルフェノキシ)シクロヘキシル2-プロピニルスルファイト

関東化学製 ロットNO.204G78，純度98%

その他の試薬は、残留農薬試験用あるいはそれに相当する試薬を用いた。

クリーンアップには、シリカゲル（MERCK社製 カラムクロマトグラフィ用 キーゼルゲル60）を用いた。

試験溶液の調製

環境庁の農薬登録保留基準の試験法⁴⁾を改良し、同時分析法とした。下記の（試験溶液の調製）に従って操作し、必要に応じてシリカゲルカラムによるクリーンアップ操作を行った。

抽出操作

＜果実・野菜・茶＞

試料20.0g：

汎用天秤を用いて遠心管に正確に量り取る。

← アセトン 100mL, 50mL

ホモジナイズ（2分）

遠心分離（6000rpm, 5分, 5℃）

アセトン層（500mLのナス型フラスコ）

減圧濃縮（40℃以下で約20mLに濃縮する）

← 10%塩化ナトリウム 100mL

← 酢酸エチル・n-ヘキサン（1:4）100mL, 50mL

振とう
|
溶媒層
|
溶媒留去 (40℃以下で溶媒留去)
|
← アセトン 4 mL
抽出溶液

<穀類・種実>

試料 20.0g :
汎用天秤を用いて遠心管に正確に量り取る。
|
← アセトニトリル 100mL, 50mL
ホモジナイズ (2分)
|
遠心分離 (6000rpm, 5分, 5℃)
|
アセトニトリル層 (500mLのナス型フラスコ)

|
← アセトニトリル飽和 n-ヘキサン 50mL
振とう
|
下層
|
減圧濃縮 (40℃以下で20mLに濃縮する)
|
← 10%塩化ナトリウム 100mL
酢酸エチル・n-ヘキサン (1:4) 100mL, 50mL

振とう
|
溶媒層
|
溶媒留去 (40℃以下で溶媒留去)
|
← アセトン 4 mL
抽出溶液

シリカゲルカラムによるクリーンアップ

抽出溶液
|
シリカゲルカラム
(下層：乾燥シリカゲル 5g, 上層：無水硫酸ナトリウム 5g) (アセトン-n-ヘキサン混合液 (1:1) で作成)
|
←アセトン:n-ヘキサン混合液 (1:1) 100mL

|
流出液
|
溶媒留去 (40℃以下で溶媒留去)
|
← アセトン 4mL
試験溶液

測定条件

[メチダチオンおよびピラゾホス]

装置：アジレントテクノロジー社製 HP6890
検出器：炎光光度計型検出器 (FPD-GC, Pフィルター)
カラム：DB-5およびHP-5,
長さ 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m
昇温条件：60℃ (2分保持) - 30℃/分昇温 - 180℃ (0分) - 5℃/分昇温 - 230℃ (12分)
キャリアーガス流量：
ヘリウム 2.4mL/min. (コンスタントフローモード)
注入口温度：220℃
検出器温度：250℃ (水素：150mL/min. 空気：100mL/min. メーカーアップガス：17mL/min.)
試料注入量：1 μ L (スプリットレス方式)

[プロパルギット]

装置：アジレントテクノロジー社製 HP6890
検出器：炎光光度計型検出器 (FPD-GC, Sフィルター)
カラム：DB-5およびHP-5,
長さ 30m, 内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m
昇温条件：60℃ (2分保持) - 25℃/分昇温 - 10℃ (2分) - 10℃/分昇温 - 230℃ (10分)
キャリアーガス：ヘリウム (2.4mL/min.)
カラム圧：25.0psi (コンスタントプレッシャーモード)
注入口温度：220℃
検出器温度：250℃
試料注入量：4 μ L (パルスドスプリットレス方式 パルス圧：35.0psi, 0.2min.)

検量線の作成

メチダチオンは0.2ppm, 0.5ppm, 1.0ppmとなる濃度に、ピラゾホスは1.0ppm, 2.5ppm, 5.0ppmとなる濃度に、またプロパルギットは2.0ppm, 4.0ppm, 5.0ppmとなる濃度にアセトンで調製した標準溶液を用いた。図1および2に標準品のクロマトグラムを示した。ピーク面積法によりメチダチオンの検量線、ピラゾホスの検量線およびプロパルギットの検量線を作成した。相関係数は、メチダチオン $r^2 = 0.99999$, ピラゾホス $r^2 = 0.99999$, プロパルギット $r^2 = 0.99901$ となり、良好な検量線が得られた。また、検出限界をガスクロマトグラフの測定に

よる S/N 比の 5～10 倍とし、メチダチオン 0.02ppm, ピラゾホス 0.1ppm, プロパルギット 0.2ppm に設定した。

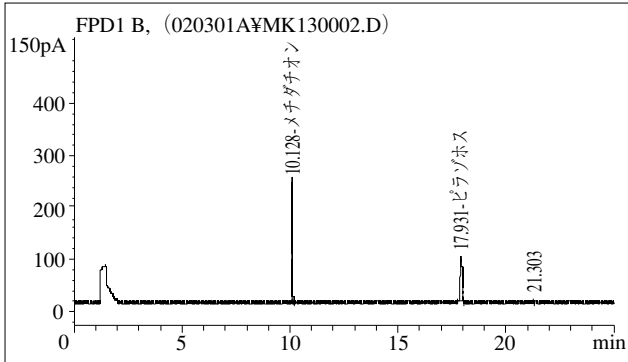


図1 メチダチオンおよびプロパルギット標準品のクロマトグラム

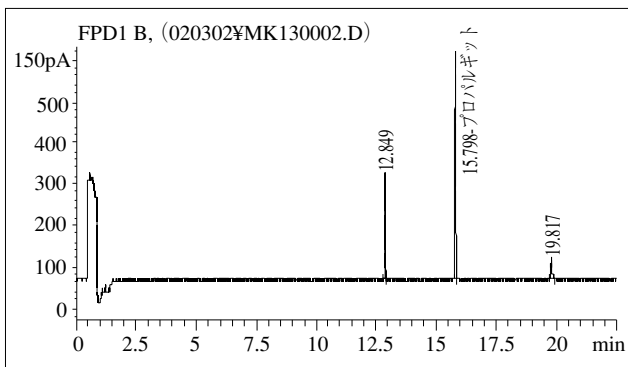


図2 プロパルギット標準品のクロマトグラム

確認試験

ガスクロマトグラフ質量分析計により、検出された農薬の確認試験を行った。

- 装置：アジレントテクノロジー社製 HP6890
- 検出器：日本電子社製 Automass150
- カラム：DB-5
- カラム温度：50℃（2分保持）－20℃/分－280℃（10分保持）
- 注入温度：220℃
- インターフェイス温度：250℃
- イオン源温度：200℃
- イオン化電圧：70eV
- キャリアーガスおよび流量：ヘリウム 1.2mL/分
- 試料注入法：スプリットレス
- 注入量：2μL

図3および4に確認試験における3農薬のクロマトグラムとスペクトルを示した。

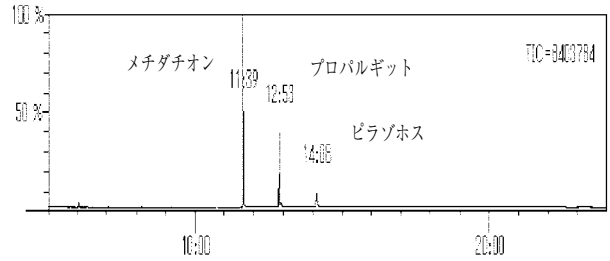


図3 メチダチオン、プロパルギット、ピラゾホス標準品のトータルイオンクロマトグラム

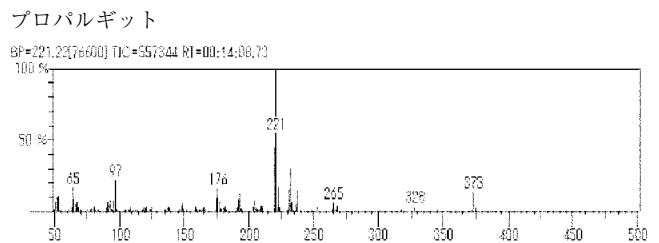
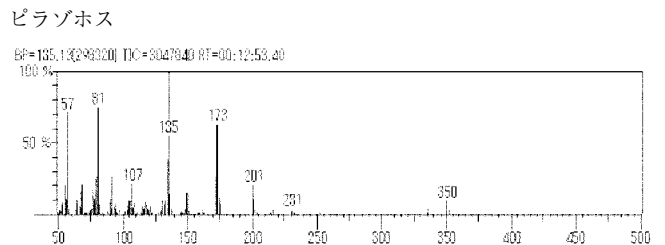
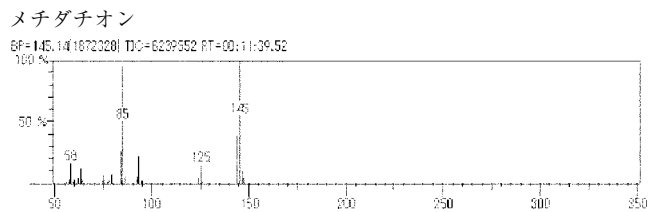


図4 メチダチオン、プロパルギット、ピラゾホスのマススペクトル

結果と考察

試験法の検討

21農産物について、試料20.0gにメチダチオン2μg, ピラゾホス10μg, プロパルギット20μgを添加し、添加回収試験を行った。添加回収率を表1に示した。

メチダチオンでは茶で61.4%, ばれいしよで64.6%, たまねぎで68.5%であったが、その他は80%以上の良好な回収率が得られた。ピラゾホスは、とうもろこしが64.0%, レモンが56.3%, クルミ65.6%, 茶66.2%であったが、その他は70%以上の良好な回収率が得られた。また、プロパルギットでは茶で48.3%となったが、その他は70%以上の良好な回収率となった。

いずれの農薬についても、茶の回収率がやや低かった。茶は食品衛生法の試験法として、その抽出法が熱水抽出

表1 農産物におけるメチダチオン、ピラゾホス、プロパルギットの添加回収率

農産物名	添加回収率 (%)		
	メチダチオン	ピオラゾホス	プロパルギット
小麦	—	81.9	—
とうもろこし	84.8	64.0	72.7
ばれいしょ	64.6	79.2	79.0
キャベツ	98.4	92.4	—
たまねぎ	68.5	76.4	—
トマト	112.8	98.4	70.0
きゅうり	104.0	86.4	111.4
レモン	94.5	56.3	80.0
オレンジ	92.1	73.6	99.7
グレープフルーツ	87.8	85.7	111.9
ライム	89.3	71.9	96.7
マンゴー	90.0	93.6	98.8
バナナ	105.3	92.0	88.2
もも	95.8	90.0	87.4
ブルーベリー	92.3	84.8	92.6
おうとう	106.8	95.7	113.6
クランベリー	115.1	95.9	84.8
ブドウ	96.9	89.6	108.3
アーモンド	79.2	69.6	78.2
クルミ	80.4	65.6	79.4
茶	61.4	66.2	48.3

—未検討

法と直接抽出法の2法が用いられている。本法では直接抽出を用いた。茶は一般に添加回収率が低い傾向にあるため⁶⁾、精度管理における添加回収率のガイドライン(70~120%)を目標とすると、タンニン等の夾雑物による転溶時の抽出効率の低下などについて、さらに検討が必要であった。

以上21農薬について、設定した試験法の適応を検討した結果、モニタリング法として有用であると考えられた。そこで、本法を用いて残留実態調査を行った。

残留実態調査

メチダチオン、ピラゾホスおよびプロパルギットの21農産物、各4検体の残留実態調査の結果を表2に示した。

237検体のうち、マンゴーの4検体中のうちオーストラリア産1検体でメチダチオンが0.04ppm検出された。ピラゾホス及びプロパルギットは、対象となった農産物いずれからも検出されなかった。3農薬は、食品衛生法で基準が設定されていない。FAOによるADI値はメチダチオンは、0.005mg/kg重/日、ピラゾホスは、0.004mg/kg重/日、プロパルギットは、0.15mg/kg重/日である⁴⁾。

表2 農産物におけるメチダチオン、ピラゾホス、プロパルギットの残留調査結果

農産物名	産地	検体数	検出頻度 (検出数/検体数)		
			メチダチオン	ピオラゾホス	プロパルギット
小麦	アメリカ, カナダ, オーストラリア	5	—	0/5	—
とうもろこし	中国, オーストラリア	4	0/4	0/4	0/4
ばれいしょ	アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
キャベツ	中国	4	0/4	0/4	—
たまねぎ	オーストラリア, フランス, ニュージーランド, ベルギー	4	0/4	0/4	—
トマト	カナダ, ニュージーランド, オランダ, アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
きゅうり	韓国	4	0/4	0/4	0/4
レモン	アメリカ, チリ	4	0/4	0/4	0/4
オレンジ	アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
グレープフルーツ	アメリカ, 南アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
ライム	メキシコ	4	0/4	0/4	0/4
マンゴー	オーストラリア, フィリピン	4	1/4 ^{*1}	0/4	0/4
バナナ	台湾, メキシコ, 中国, フィリピン	4	0/4	0/4	0/4
もも	韓国	4	0/4	0/4	0/4
ブルーベリー	アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
おうとう	アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
クランベリー	アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
ブドウ	チリ	4	0/4	0/4	0/4
アーモンド	アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
クルミ	アメリカ	4	0/4	0/4	0/4
茶	台湾, 中国	4	0/4	0/4	0/4

—未検討

* 1 0.04ppm

検出されたメチダチオンは、マーケットバスケット方式による農薬の摂取量調査において、平成3～10年度の平均1日摂取量が $1.16\mu\text{g}$ と報告されており⁵⁾、また本検出値のADI値に対する割合は0.46%となる。検出例のあったマンゴーについてはさらに市販品を4検体採取し、メチダチオンの分析を行った。再試験を行ったサンプルは、フィリピン産3検体およびタイ産1検体であり、オーストラリア産のマンゴーは入手できなかった。その結果、いずれのサンプルも不検出であった。また、厚生労働省による平成11年度の調査結果では、輸入マンゴー8検体の検査の結果は不検出であった⁵⁾。一方、使用される農薬は農産物の原産国での入手し易さなどによって特定される事から、検出例のみられた農産物については原産国を特定した調査が必要と考えられた。

まとめ

農産物におけるメチダチオン、ピラゾホス、プロパルギットの同時分析法を設定し、21農産物について実態調査を行った。オーストラリア産のマンゴーからADI値の0.46%のメチダチオン0.04ppmが検出された。

(平成15年8月14日受理)

文献

- 1) 農薬環境保全対策研究会編：残留農薬基準ハンドブック，化学工業日報社，948-950，東京，1995
- 2) 農薬残留分析法研究班編：最新農薬の残留分析法中央法規出版，526-528，東京（1955）
- 3) Ambrus et al: General Mehtod for Determination of Pesticide Residues in Samples of Plant Origin, Soil, and Water. III. Gas Chromatographic Analysis and Confirmation, J. Assoc. Off. Anal. Chem. Vol.64, No.3, 749-768 (1981)
- 4) 上杉康彦編：第3版 最新農薬データブック，ソフトサイエンス社（1997）
- 5) 厚生労働省医薬局食品保健部基準課：食品中の残留農薬（13年度版）厚生労働省，東京（2002）
- 6) 佐藤久美子ら：農産物中のシクロプロトリン残留分析法の検討，第38回全国衛生化学技術協議会年会講演集，38-39（2001）