

## 短報

### 豆類、茶等のキノメチオネート残留試験について

渡邊裕子、佐藤久美子、藤巻照久、  
渡辺貞夫、佐藤修二

Determination of Residual Chinomethionat in Beans,  
Teas, Potatoes and Hops

Hiroko Watanabe, Kumiko Sato,  
Teruhisa Fujimaki, Sadao Watanabe,  
and Shuji Satoh

神奈川県衛生研究所 食品薬品部  
〒241-0815 横浜市旭区中尾1-1-1

#### はじめに

キノキサリン系殺虫剤であるキノメチオネートは、果実などのハダニや野菜のうどん粉病に効果を示す農薬として用いられ、ヒトに対する毒性影響を考慮したADI(目許容摂取量)は0.006mgとされている<sup>1)</sup>。本農薬は、平成4年の厚生省第1次告示のための検討として、野菜、果実類のうち6農産物、穀類、種実類として4農産物について分析法の検討が行われ、米・麦・雑穀(0.1ppm)、果実(0.02~5ppm)、野菜(0.5~1.0ppm)、オイルシード(0.5ppm)、ナツツ類(0.02~0.5ppm)に規格基準が定められた。

今回、規格基準の設定されていない農産物のうち主に輸入品を中心として、豆類、ばれいしょ、茶類およびホップについて平成4年10月27日厚生省告示第239号「キノメチオネート試験法」等<sup>2,3,4)</sup>を参考とし、試験法の検討を行った。

#### 材料および方法

##### 1. 試薬

キノメチオネートは、純度97%以上の標準品(和光純薬社製)を用い、アセトン、n-ヘキサン、酢酸エチルは残留農薬分析用(和光純薬社製)を用いた。シリカゲルは、カラムクロマトグラフィー用Kieselgel60(70~230mesh ASTM)(MERK社製)を用い、開封後、デシケータ

一中に保存し、活性化せずに用いた。

##### 2. 材料

輸入豆類は、緑豆、レンズ豆、ヒヨコ豆、黒目豆、キドニービーンズの5種、ばれいしょは、男爵とメイクイーンの2種、お茶は、烏龍茶2種、ブーアル茶、紅茶2種の5種、およびホップについて検討を行った。

##### 3. 抽出溶液の調製

豆類の抽出法を図1に、ばれいしょおよびホップの抽出法を図2に、茶類の抽出法を図3に示した。豆類は、粉碎した試料10gに2倍量の水を加え、2時間放置した後にアセトンで抽出を行い、ヘキサン転溶、アセトニトリル分配を行い抽出溶液とした。ばれいしょおよびホップは、6M塩酸を加え酸性下とし、試料を細切均一化した後、アセトンで抽出を行い、ヘキサン転溶し、抽出溶液とした。茶類は、100°Cの水で熱水抽出後、アセトン、酢酸鉛を加え、タンニンを除去した後にn-ヘキサン：酢酸エチル(1:4)に転溶し、抽出溶液とした。

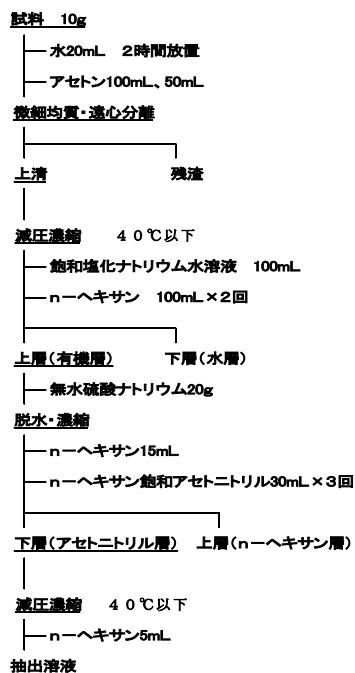


図1. 豆類におけるキノメチオネート抽出方法

##### 4. 試験溶液の精製

シリカゲルカラムクロマトグラフィーは、内径15mm、長さ300mmのガラスカラムにシリカゲル10g、無水硫酸ナトリウム2gを積層し、n-ヘキサンで湿式充填したもの用いた。n-ヘキサンで溶解した抽出溶液を負荷した後、n-ヘキサン：酢酸エチル(1:50)50mLで洗浄し、n-ヘキサン：酢酸エチル(1:50)100mLで溶出後、アセ

トンで定容し、試験溶液とした。精製法を図4に示した。

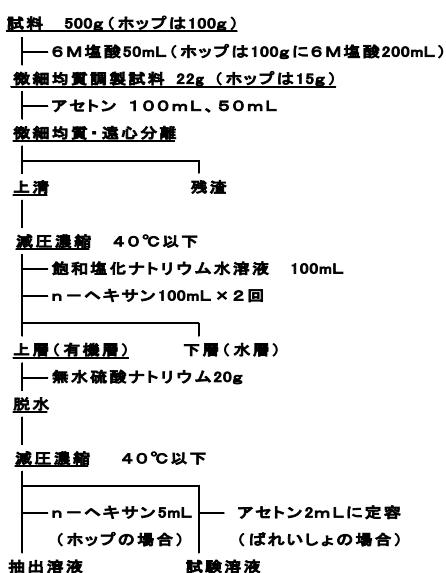


図2. ばれいしょおよびホップにおける  
キノメチオネート抽出方法

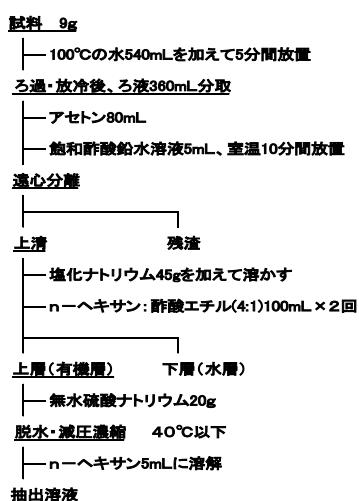


図3. 抹茶以外の茶におけるキノメチオネート抽出方法

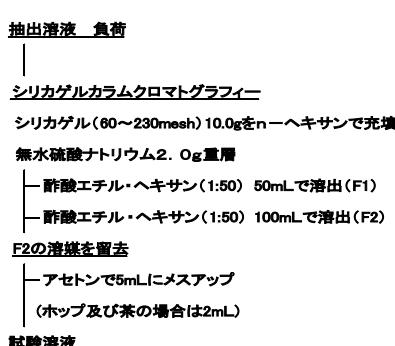


図4. キノメチオネート抽出溶液の精製方法

## 5. 測定法

### a. 定性および定量

炎光光度型検出器（硫黄用干渉フィルター、波長394nm）付きガスクロマトグラフを用いて、2種類のカラムを用いて分析を行った。定量は、ピーク高さ法、絶対検量線法を用い、指數計算法によって良好な直線性を示す検量線が得られた。

測定条件を以下に示した。

ア. 装置：HP6890型ガスクロマトグラフ

検出器：HP6890NPD-GC (S フィルター)

カラム：J&W 社製 DB-17

カラム温度：60°C (2分保持) – 30°C/分 – 180°C – 5°C/分 – 230°C (9分保持)

注入温度：220°C

検出器温度：250°C

ガス流量：キャリアーガス ヘリウム 2.4mL/分

水素ガス 50mL/分

空気 60mL/分

マイクアップガス ヘリウム 17mL/分

試料注入法：スプリットレス

注入量：1 μ L

イ. 装置：SHIMADZU GC-17A ガスクロマトグラフ

検出器：SHIMADZU FPD-GC (S フィルター)

カラム：J&W 社製 DB-5

カラム温度：50°C (2分保持) – 15°C/分 – 180°C (2分保持) – 4°C/分 – 240°C (2分保持) – 20°C/分 – 250°C (1分保持)

注入温度：220°C

検出器温度：250°C

ガス流量：キャリアーガス ヘリウム 1.0mL/分

水素ガス 170mL/分

空気 55mL/分

マイクアップガス ヘリウム 50mL/分

試料注入法：スプリットレス

注入量：2 μ L

S/N=3を定性、定量下限値とし、以下に示した。

豆類 0.05ppm

ばれいしょ 0.01ppm

抹茶以外の茶 0.02ppm

ホップ 0.04ppm

b. 確認

ガスクロマトグラフ・質量分析計を用いて、キノメチオネート分析の確認を行った。

装置：HP6890型ガスクロマトグラフ

検出器：日本電子社製 Automass150

カラム：J&W 社製 DB-5

カラム温度：50°C (2分保持) – 20°C/分 – 280°C (10分保持)

注入温度 : 220°C  
 インターフェイス温度 : 242°C  
 イオン源温度 : 180°C  
 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 : 2 μ L  
 m/z116, 206, 234の各イオンをモニターする。

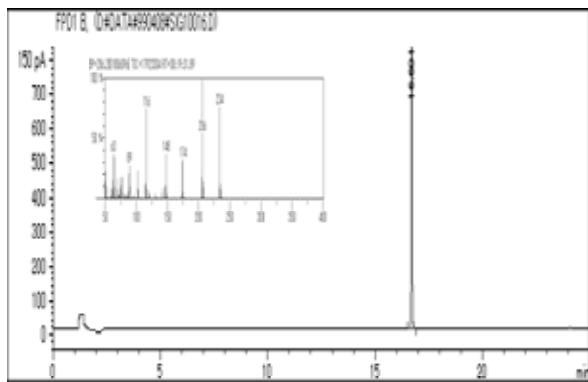


図5. キノメチオネート標準品のクロマトグラムおよびスペクトル

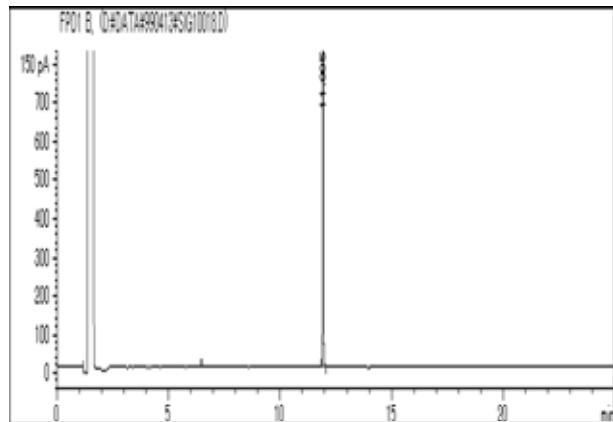


図6. 烏龍茶サンプルのクロマトグラム

#### 6. 添加回収試験

添加回収試験は、豆類10gに対しキノメチオネート2 μ g、ばれいしょ20gに対し2 μ g、ホップ5gに対し1 μ gを粉碎均一化したサンプルに添加し、試験を行った。烏龍茶および紅茶は、熱水抽出後のろ液360mLに対し1.2 μ gを添加した。いずれの農産物においても3回繰り返し試験を行った。

#### 結果および考察

豆類は、第一次告示における野菜、果実、種実類の試験法を準用し、試験溶液の調製を行った(図1)。ヘキサン転溶時にエマルジョンの生成がみられたため、充分に静置した後分取を行った。

ばれいしょ及びホップについても同様に野菜、果実、種実類の試験法により試験溶液の調製を行ったが、回収

率がばれいしょ(16%)、ホップ(0%)と不良であった。キノメチオネートのようにアルカリ性条件下で加水分解しやすい農薬は、サンプル粉碎時に酸性条件下とする必要がある。そこで、ホップ25gに対して水50mLを加え、6M塩酸2.5mLを入れて添加回収実験を行ったが、回収率は0%であった。さらに試料細切に際し、ばれいしょは500gに対し6M塩酸50mLを、ホップでは100gに対し6M塩酸200mLを加えて、塩酸添加量を増やしキノメチオネートの消失を防止した(図2)。その結果、回収率は、ばれいしょで99.2~99.3%、ホップで78.7%と著しく向上した。

お茶は、茶葉から直接溶媒で抽出を行わず、飲用時を再現した熱水抽出法により試験を行い(図3)、平均回収率が72.2~84.7%と良好な結果が得られた。

GCによる分析のクロマトグラムでは、いずれの農産物においてもキノメチオネートの当該保持時間に妨害ピークは認められず、良好な測定条件であった。測定条件アでは、キノメチオネートの保持時間は16.7分前後、イでは20.8分前後であった。測定条件アにおけるキノメチオネート標準品のクロマトグラムとGC-M Sにおけるマススペクトルを図5に示し、烏龍茶におけるクロマトグラムを図6に示した。定性、定量下限値の設定は、アおよびイの測定条件におけるS/N=3を算出し、それぞれの農産物における試験溶液の濃縮率より設定した。

添加回収試験結果を表1に示した。食品衛生検査施設における検査等の業務の管理要領(平成9年1月16日衛食第8号)の実施として、精度管理の一般ガイドラインが示されている。ガイドラインでは、添加回収率の確保の目安として70~120%の数値を示している。本試験法において添加回収率が70~120%の良好な回収率が得られた作物は、キドニービーンズ(70.4%)、ばれいしょ(99.2~99.3%)、烏龍茶(72.2~80.2%)、紅茶(78.4~84.7%)、ホップ(78.7%)であった。また、添加回収率が70%未満のものは、豆類(緑豆、レンズ豆、ヒヨコ豆、黒豆豆)(56.8~68.1%)であった。第一次告示で検討された農産物のうち、回収率が70%未満のものは、野菜、果実については、キュウリ62%、レモン65%であり、穀類、種実類では小麦玄麦33%、精白米69%、生トウモロコシ6.2%、ゴマ21%であった。キュウリ、レモンについては、食品成分によるキノメチオネートの分解を考えられることから、本試験法で検討を行った塩酸処理を行うことにより、キノメチオネートの消失を抑え、良好な回収率が得られることが考えられた。一方、穀類、種実類や豆類などの油脂含量の高い農産物において回収率が悪い傾向があり、試験溶液調製においてさらに検討が必要であった。なお、今回分析を行った13種類のいずれの農産物においてもキノメチオネートの残留は認められ

表1. キノメチオネートの添加回収試験結果

分類	No. 試料名	添加量	回収率%	平均値%	標準偏差値
豆類	1 緑豆 (中国産)	2 μg/10g	64.5	64.7	0.96
			65.7		
			63.8		
	2 レンズ豆 (アメリカ産)	2 μg/10g	59.5	56.8	2.65
			54.2		
			56.7		
	3 ピコ豆 (メキシコ産)	2 μg/10g	70.9	66.6	3.73
			64.3		
			64.6		
	4 黒目豆 (アメリカ産)	2 μg/10g	74.7	68.1	5.72
			64.7		
			64.9		
	5 キビニービーンズ (アメリカ産)	2 μg/10g	69.1	70.4	1.41
			71.9		
			70.2		
ばれいしょ	6 男爵 (注) (北海道産)	2 μg/20g	98.5	99.3	1.17
			98.9		
			100.7		
	7 メイクイーン (北海道産)	2 μg/20g	102.1	99.2	4.15
			94.5		
			101.1		
抹茶以外 の茶	8 烏龍茶(海島牌) (中国産)	1.2 μg/2液360ml	72.3	72.2	5.85
			66.3		
			78.0		
	9 烏龍茶(新芽牌) (中国産)	1.2 μg/2液360ml	78.7	75.6	2.93
			72.9		
			75.1		
	10 烏龍茶(敦寧牌) (中国産)	1.2 μg/2液360ml	83.5	80.2	4.95
			74.5		
			82.6		
	11 紅茶(アッサム) (インド産)	1.2 μg/2液360ml	80.8	84.7	7.46
			93.3		
			80.0		
	12 紅茶(ウバ) (スリランカ産)	1.2 μg/2液360ml	76.7	78.4	2.89
			81.7		
			76.7		
ホップ	13 ホップ (注) (ドイツ産)	1 μg/5g	74.4	78.7	5.65
			76.5		
			85.1		

(注)ばれいしょ及びホップは塩酸処理後、塩酸処理前の重量に対してキノメチオネートを一定量添加した。

なかつた。

### まとめ

本試験法は、豆類（緑豆、レンズ豆、ヒヨコ豆、黒豆）でやや回収率が低かったが、キドニービーンズ、ばれいしょ、烏龍茶、紅茶、ホップでは残留農薬試験法として、適用可能であった。

### 文献

1)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，69 1997.

2)厚生省生活衛生局監修：食衛生検査指針追補I，日本食品衛生協会，112-117 1993.

3)厚生省生活衛生局食品化学課：平成5年度第2回食品残留農薬分析法講習会講義資料，73-84 1993.

4)残留農薬分析法研究班：最新農薬の残留分析法，中央法規出版，116-117 1995.