〔衛 生 化 学〕
EISEI KAGAKU
28 (4) 219-227 (1982)

食品中の残留農薬分析に関する研究 (第36報)¹⁾

果実類中のフェノキシ系農薬 (2, 4-D, 2, 4, 5-T および 2, 4, 5-TP) の多成分残留分析法

関田 寛, 武田明治, 斎藤行生, 内山 充

国立衛生試験所

Studies on Analysis of Pesticide Residues in Foods. XXXVI.¹⁾

Analytical Method for Multi-residues of
Chlorinated Phenoxy Agricultural Chemicals
(2, 4-D, 2, 4, 5-T and 2, 4, 5-TP) in Fruits

HIROSHI SEKITA, MITSU HARU TAKEDA,

YUKIO SAITO and MITSURU UCHIYAMA

National Institute of Hygienic Sciences : 18-1, Kamiyoga

1-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158, Japan

(Received May 13, 1982)

The analytical method for multi-residues of chlorinated phenoxy agricultural chemicals (2, 4-D, 2, 4, 5-T and 2, 4, 5-TP) in several kinds of fruits and vegetables was investigated. These compounds could be analyzed by gas chromatography with ECD (ECD-GC) after methylation of the sample extract with diazomethane followed by clean-up on silica gel column. The minimum detectable residues of 2, 4-D, 2, 4, 5-T and 2, 4, 5-TP in fruits and vegetables (*e.g.* apple, egg apple, lemon and tomato) by ECD-GC were 0.005 ppm, 0.001 ppm and 0.0005 ppm, respectively. 2, 4-D separated from a lemon sample was methylated with diazomethane and confirmed by comparing the mass spectrum and mass chromatograms obtained by GC-MS with those of the methyl ester of the authentic sample. Furthermore, in the surveillance of 2, 4-D residues in the citrus fruits imported from U.S.A. in 1979 to 1981, 2, 4-D was never detected in all of grapefruit and navel orange samples, but it was detected at the levels of 0.010 to 0.21 ppm in all of lemon samples.

Keywords—pesticide residue ; chlorinated phenoxy agricultural chemical ; 2, 4-D (2, 4-dichlorophenoxyacetic acid) ; 2, 4, 5-T (2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid) ; 2, 4, 5-TP [2-(2, 4, 5-trichlorophenoxy) propionic acid] ; plant growth regulator ; multi-residue analysis ; gas chromatography, ECD (ECD-GC) ; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

緒 言

2, 4-D (2, 4-dichlorophenoxyacetic acid, 登録名 2, 4-PA) は, 現在わが国では水田・畑地等の除草剤として使用が許可されているフェノキシ系農薬の一種であるが,²⁾ かつて昭和 40 年代には植物生長調節剤 (植物成長調整剤, 調節剤) としても登録されていた時期があり,³⁾ りんごや柑橘類の果実の落果防止剤ならびになすやトマトの果菜類の肥大促進剤としても使用されていた。⁴⁾

2, 4-D のわが国における食品 (農産物) 中の残留規制としては, 環境庁が昭和 49 年にコメ (玄米) について

0.2 ppm という値を暫定的な残留基準 (トレランス) として設定しているが,⁵⁾ 他の食品に対しては設定されていない。

一方, 米国では 2, 4-D は除草剤としてのほかに, レモン等の柑橘類の収穫後の品質保持を目的 (防バイ剤) として, わが国では食品添加物としての性格を有するいわゆる “post-harvest treatment” が容認されており, 柑橘類における 2, 4-D のトレランスは 5 ppm と定められている。⁶⁾

2, 4, 5-T (2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid) と

2,4,5-TP[2-(2,4,5-trichlorophenoxy) propionic acid] も 2,4-D と同様の塩素含有のフェノキシ系化合物であり、これらもまた同様に除草剤としての他に、りんご等の落果防止を目的とする調節剤として登録されていた時期があり、⁷⁾ わが国でも農薬として使用されていた。⁴⁾

しかしながら、これら3種のフェノキシ系農薬の工業原体中には、急性毒性が高い上に極めて強力な発癌性・催奇形性を有する tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin (TCDD、主成分 2,3,7,8-TCDD) が不純物として含まれていることが明らかにされており、⁸⁾ このために、2,4,5-T と 2,4,5-TP 両者は昭和49年に農薬取締法に規定される農薬の登録から削除され、同じ頃に 2,4-D の調節剤の登録が削除された。

しかるに、昭和56年2月、無登録農薬となっている 2,4,5-TP 製剤が山形県などのりんご産地で「フルチオン TP」の名で違法に販売されていた事実が報道された。⁹⁾ もしもこのような極めて毒性の高い TCDD を含んでいる可能性のある 2,4,5-TP 製剤等が違法に除草剤や落果防止剤として使用されたとしたら、それらが農作物中に残留することが懸念され、食品衛生上極めて重大な問題となることは明白である。

TCDD の食品中の残留分析法については、既に著者ら¹⁰⁾ は魚介類を分析対象として ECD 付きガスクロマトグラフィー (ECD-GC) による微量分析法およびマスフラグメントグラフィーによる超微量定量法を報告している。しかしながら、前述したように、TCDD が極めて毒性の高い物質であることから、TCDD そのものの食品中の残留分析は日常的業務にはそぐわない。

以上の観点から、今回著者らは、りんごや柑橘類等の果実類およびなすやトマトなどの果菜類を分析対象とした 2,4-D、2,4,5-T および 2,4,5-TP の3種のフェノキシ系農薬の日常的業務に適した残留分析法を確立するための検討を行った。

また、今回の残留分析法の検討中に、市販の米国産レモンから 2,4-D が微量ながら検出されたので、コンピューター付きガスクロマトグラフ・マススペクトロメーター (GC-MS-COM) を用いて 2,4-D の化学構造的な確認も行った。

さらに、米国産柑橘類中の 2,4-D 残留の普遍性の有無を把握するために、グレープフルーツ、レモンおよびネーブルオレンジ計46検体について 2,4-D 残留の実態を調査した。

以下に、この間の経過ならびに結果について報告する。

実験方法

1. 試薬 有機溶媒および無水硫酸ナトリウムは和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用を用いた。

ジアゾメタン試薬: *N*-methyl-*N'*-nitro-*N*-nitroso-guanidine (MNNG)、和光純薬工業(株)製。

シリカゲル: Merck 社製カラムクロマトグラフィー用シリカゲル 60 (extra pure, 70—230 メッシュ Art. 7754) を 130°C で一夜活性化したものを用いた。

その他の試薬は市販の特級品を用いた。なお、水は(株)藤原製作所製の全ガラス製二段式超高純度蒸留水製造装置による蒸留水を用いた。

2. 標準品および標準溶液 2,4-D: 西尾工業(株)より購入した微量分析用 (純度99.9%)。

2,4,5-T および 2,4,5-TP: 東京化成工業(株)製の特級試薬。

ガスクロマトグラフィー用標準溶液: 溶液 1 ml 中に各々のフェノキシ酢酸相当量として 2,4-D 1.0 μ g, 2,4,5-T 0.20 μ g および、あるいは 2,4,5-TP 0.10 μ g を含む各々のメチル化体の単独および3種混合のヘキサン溶液を、さらにヘキサンで順次等倍希釈して各々5段階濃度のものを調製した。

カラムクロマトグラフィー用標準溶液: 溶液 1 ml 中に各々のフェノキシ酢酸相当量として 2,4-D 10.0 μ g, 2,4,5-T 2.0 μ g および 2,4,5-TP 1.0 μ g を含む各々のメチル化体の3種混合のヘキサン溶液。

添加回収実験用標準溶液: 溶液 1 ml 中に各々のフェノキシ酢酸相当量として 2,4-D 1.0 μ g, 2,4,5-T 0.20 μ g および 2,4,5-TP 0.10 μ g を含む各々のメチル化体の3種混合のアセトン溶液。

GC-MS 用標準溶液: 溶液 1 ml 中に遊離酸相当量として 2,4-D 20.0 μ g を含むそのメチル化体のヘキサン溶液。

3. 装置 ガスクロマトグラフ: (株)島津製作所製 GC-4BM 型 (⁶³Ni-ECD 付き) にクロマトグラフ用データ処理装置として同社製クロマトパック C-R1A 型を接続して用いた。

ガスクロマトグラフ・マススペクトロメーター: Du Pont 社製 Dimaspec 321 型にデータ処理装置として同社製データシステム 320 型を接続して用いた。

4. 実験操作 1) 試料の前処理——柑橘その他の果実・果菜類を約 500 g 採取し、果皮も含めた全体を細切した後、ワーリングブレンダーにて破碎均一化したものを分析試料とした。

2) 抽出——試料 50 g を 500 ml の分液漏斗に採取し、1 N 塩酸 10 ml および アセトン 150 ml (2 回目は 100 ml)

を加えて振とう器で10分間振とうした。抽出液および内容物をセライト545約5mm積層させた漏斗上で吸引ろ過し、残留物をアセトン50mlで洗浄し、ろ液と合した。ろ液中のアセトンを減圧留去し、残留物にメタノールおよび1N水酸化ナトリウム溶液各25mlを加えて水浴上で30分間加熱還流した。放冷後、反応混液に1N塩酸約25mlを加えて強酸性(pH 2以下)とした後、5%塩化ナトリウム溶液100mlを加え、エーテル100mlずつで3回振とう抽出した。抽出液を約100mlに減圧濃縮した後、濃縮液を4%炭酸水素ナトリウム溶液50mlずつで2回逆抽出し、抽出液を6N塩酸約5mlを加えて強酸性とした後、飽和塩化ナトリウム溶液20mlを加えて再びエーテル100mlずつで3回振とう抽出した。抽出液を水50mlで洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、抽出液の溶媒を減圧留去した。

なお、この抽出過程での減圧濃縮・留去の操作は、いずれもロータリーエバポレーターを用いて水浴の温度を40℃以下に行なった。

3) ジアゾメタンによるメチル化——ジアゾメタン試薬(MNNG)を用いて常法に従ってジアゾメタンのエーテル溶液を調製し、その1mlを前項の操作で得られた抽出残留物(または農薬標準品)に加えてよく振り混ぜ、室温に2—3分放置した後、エーテルを蒸発乾固して得られた残留物にヘキサン5ml(農薬標準品の場合は所定の量)を加えてよく混和した。

4) シリカゲルカラムクロマトグラフィー——内径1cm、長さ約30cmのクロマト管に活性化したシリカゲル5gをヘキサンを用いて湿式で充填した。その際、シリカゲルカラムの両端には、高さ約1cm程度に無水硫酸ナトリウムを積層させた。こうして調製したシリカゲルカラムに前項3)の操作で得られたメチル化体のヘキサン溶液を静かに注入し、初めにエーテル—ヘキサン(5:95)の混合溶媒50mlで溶出し、次いでエーテル—ヘキサン(10:90)の混合溶媒で70ml溶出した。両画分を別個にKuderna-Danish濃縮器を用いて減圧下5mlに濃縮したものをガスクロマトグラフィー用試験溶液とした。

5) ガスクロマトグラフィー——2,4-D, 2,4,5-Tおよび2,4,5-TPのECDガスクロマトグラフィーによる測定条件はFig. 1の注に記した。

6) GC-MS——GC-MS-COMによる2,4-Dの測定条件はFig. 4の注に記した。

結果および考察

1. ガスクロマトグラフィー

食品中の2,4-Dの残留分析法にはブタノール・三フ

Fig. 1. ECD-Gas Chromatograms of Methyl Esters of 2,4-D, 2,4,5-T, and 2,4,5-TP Standards

D: 2,4-D, 2 ng, T: 2,4,5-T, 0.4 ng, TP: 2,4,5-TP, 0.2 ng; Analytical conditions: Apparatus: Shimadzu GC-4BM with Shimadzu Chromatopac C-R1A, Column: 3 mm i.d. $\times$ 1.5 m (glass), Column-packings: (A) 5% OV-17, (B) 2% DEGS + 0.5% H_3PO_4 on Gas-Chrom Q (80–100 mesh), Column oven temp.: (A) 210°C, (B) 160°C, Inlet and Detector temp.: 250°C, Carrier gas flow: N_2 (A) 20 ml/min, (B) 25 ml/min, Injection size: 2 μ l

ッ化ホウ素を用いて生成したブチルエステル体¹¹⁾あるいはクロルエタノール・三フッ化ホウ素を用いて生成したクロルエチルエステル体¹²⁾をECD付きガスクロマトグラフィーによって分析する方法が一般に知られているが、¹³⁾ フェノキシ系農薬の多成分残留分析法は未だ確立されていない。

今回、著者らは日常的業務に適した比較的操作の簡便なジアゾメタン試薬を用いてフェノキシ系農薬のメチルエステル体を生成させ、これらをECDガスクロマトグラフィーにより分析する方法を検討した。2,4-D, 2,4,5-Tおよび2,4,5-TPの3農薬についてはFig. 1に示したように、極めて良好な感度および分離能で分析できることがわかった。

今回検討した測定条件下では、カラム充填剤に用いた

TABLE I. Recovery of Methyl Esters of 2,4-D, 2,4,5-T and 2,4,5-TP from Silica Gel Column

Phenoxy compound	Added amount (μg)	Recovery (%)					
		Observed				Mean	
2,4-D	10.0	101.2	97.7	97.0	94.3	98.3	97.7 (2.48) ^{a)}
2,4,5-T	2.0	99.7	98.9	97.6	95.1	98.8	98.0 (1.80)
2,4,5-TP	1.0	99.2	98.1	95.7	95.1	97.6	97.1 (1.70)

^{a)} Standard deviation.

Condition of elution: See Chart 1.

Hexane solution (1 ml) containing mixture of methyl esters of three phenoxy compounds was poured onto silica gel column.

5% OV-17 および 2% DEGS + 0.5% リン酸の間には、3農薬に対する感度の差異はほとんど見受けられず、各農薬の最小検出量（遊離酸相当量として）は、2,4-D が 0.10 ng, 2,4,5-T が 0.02 ng, 2,4,5-TP が 0.01 ng であった。

2. シリカゲルカラムクロマトグラフィー

フェノキシ系農薬の残留分析におけるクリーンアップ法にはフロリジルカラムクロマトグラフィーが一般に知られているが、¹³⁾ フロリジルは応々にして活性の変動が見受けられるので、今回著者らは比較的活性の変動の少ないシリカゲルを充填剤にしたカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップの条件を検討した。

即ち、実験操作 3) に記した要領で調製したシリカゲルカラムにカラムクロマトグラフィー用標準溶液 1 ml を添加し、溶出液を 10 ml ずつ採取し、各溶出液中の 3 農薬の回収率を求めたところ、Fig. 2 に示した溶出パターンが得られた。

今回検討した溶出条件では、2,4,5-TP が最初のエーテル-ヘキサン (5:95) の溶出液 50 ml 中に、2,4-D が次のエーテル-ヘキサン (10:90) の溶出液 70 ml 中にいずれもほぼ定量的に溶出されることが見出された。また、2,4,5-T は第 1 画分に痕跡程度溶出され、第 2 画分に大部分が溶出した。従って、日常的業務においては、2,4,5-TP の分析には第 1 画分を、2,4-D および 2,4,5-T の分析には第 2 画分を取ればよいことがわかった。

さらに、本溶出条件下で、3 農薬のシリカゲルカラムからの溶出の再現性を検討したところ、Table I に示したように、いずれも 94% 以上の回収率を与え、また変動係数も 2.5% 以下と極めて再現性良く溶出されることが認められた。

ついで、今回設定した 3 種のフェノキシ系農薬のシリカゲルカラムによるクリーンアップの効果を見る目的で、市販のりんご、トマト、なす、およびレモンの 4 種

Fig. 2. Elution Patterns of Methyl Esters of 2,4-D, 2,4,5-T and 2,4,5-TP Standards from Silica Gel Column

Fraction volume: 10 ml

▨: 2,4,5-TP ▤: 2,4,5-T ▩: 2,4-D

の果実・果菜類を試料として実験操作の項に記した方法に従って抽出、メチル化、クリーンアップおよびガスクロマトグラフィーを行ったところ、Fig. 3 に示したようなガスクロマトグラムが得られた。

これらのクロマトグラムを精査するに、第 1 画分 (2,4,5-TP 画分) は、ほとんど夾雑ピークが認められず、極めて良好なクロマトグラムを与えることが認められた。第 2 画分 (2,4-D および 2,4,5-T 画分) は、試料の違いによって保持時間の異なる夾雑ピークが所々に観察されたものの、2,4-D および 2,4,5-T の分析にはほ

Fig. 3. Typical Gas Chromatograms of 2,4,5-TP Fractions (Upper) and 2,4-D and 2,4,5-T Fractions (Under) from Unfortified Fruit Samples

Column-packing: 5% OV-17

A: apple B: tomato C: egg apple D: lemon

とんど支障は認められなかった。

3. 添加回収実験

以上の結果を基にして、果実・果菜類中の 2,4-D, 2,4,5-T および 2,4,5-TP の 3 種のフェノキシ系農薬の日常的業務に適した簡便な残留分析法として Chart 1 に示した方法を作成した。

本法が上記 3 農薬の残留分析法として妥当な方法であるかどうかを判断するために、前項 2 で用いた市販のりんご、レモン、なす、およびトマトの 4 種の果実・果菜類を試料として、3 農薬の抽出分離操作全体における添加回収実験を検討した。

即ち、これらの果実・果菜類のホモジネート 50 g に添加回収実験用標準溶液 5 ml を添加し (2,4-D 5.0 μ g, 2,4,5-T 1.0 μ g および 2,4,5-TP 0.5 μ g), 室温に 1 時間放置した後、Chart 1 に示した操作を行って 3 種のフェノキシ系農薬を抽出分離して回収率を求めたところ、Table II に示したように、いずれの農薬も平均 87 % 以

上の、ほぼ満足する回収率が得られた。また、ガスクロマトグラム上には、これら 3 農薬の分析を妨害するような夾雑ピークは認められなかった。

以上のことから、本法は果実・果菜類中の 2,4-D, 2,4,5-T および 2,4,5-TP の残留分析法として日常的業務に充分供し得るものであることがわかった。

なお、本法における上記 3 農薬の検出限界は、2,4-D が 0.005 ppm, 2,4,5-T が 0.001 ppm, 2,4,5-TP が 0.0005 ppm であった。

4. GC-MS によるレモン中の 2,4-D の確認

前項 2 (Fig. 3 参照) において市販の米国産レモンを試料としてフェノキシ系農薬の残留分析を行った際に、2,4-D が 0.036 ppm と微量ながら検出されたが、この事例はわが国では恐らく初めてのことと思われたので、さらに化学構造上の確証を得るために、GC-MS-COM を用いて検討を行った。

即ち、レモン検体より抽出分離した 2,4-D 画分の

sample (50 g)
homogenize with blender
add 1 N HCl (10 ml)
extract with acetone (150+100 ml) by shaking for 10 min
filter on Celite-545 by suction

filtrate
evaporate acetone

aqueous residue
add MeOH (25 ml) and 1 N NaOH (25 ml)
reflux on water-bath for 15 min

reaction mixture
acidify to pH 2 with 1 N HCl
add 5% NaCl soln. (100 ml)
extract with ether (100 ml × 3)

extract
concentrate to about 100 ml

concentrate
extract with 4% NaHCO₃ soln. (50 ml × 2)

aqueous layer
wash with ether (50 ml)
acidify to pH 2 with 6 N HCl
add sat. NaCl soln. (20 ml)
extract with ether (100 ml × 3)

extract
wash with water (50 ml)
dry over anhyd. Na₂SO₄
evaporate ether

residue
treat with CH₂N₂ in ether
evaporate ether
add hexane (about 5 ml)

hexane soln.
pour onto silica gel column (5 g, 1 cm i.d.)
elute firstly with ether-hexane (5 : 95, 50 ml)
(2, 4, 5-TP fraction)
elute secondly with ether-hexane (10 : 90, 70 ml)
(2, 4-D and 2, 4, 5-T fraction)

eluate (each fraction)
concentrate to 5 ml by Kuderna-Danish evaporator

concentrate

ECD-GC

Chart 1. Analytical Method for Multi-residues of 2, 4-D,
2, 4, 5-T and 2, 4, 5-TP in Fruit Samples

TABLE II. Overall Recovery of Methyl Esters of 2,4-D, 2,4,5-T and 2,4,5-TP from Various Fortified Fruit Samples

Phenoxy compound	Fortified level (ppm)	Mean recovery ^{a)} (%)			
		Apple	Egg apple	Lemon	Tomato
2,4-D	0.1	91.9 (1.57) ^{b)}	88.6 (1.86)	87.5 (2.01)	87.2 (1.89)
2,4,5-T	0.02	96.3 (2.26)	95.4 (2.62)	93.4 (2.53)	92.0 (2.42)
2,4,5-TP	0.01	89.1 (2.57)	89.8 (2.77)	88.2 (2.38)	89.1 (2.24)

a) Given as the mean of five samples in each recovery test.

b) Standard deviation.

Acetone solution (5 ml) containing mixture of methyl esters of three phenoxy compounds (2,4-D; 5.0 μ g, 2,4,5-T; 1.0 μ g and 2,4,5-TP; 0.5 μ g) was fortified to each fruit sample homogenate (50 g) and 1 h after fortification the procedure of extraction was started.

None of phenoxy compounds was detected in the unfortified samples of apple, egg apple and tomato, but only 2,4-D was found at levels of 0.036 ppm in the unfortified lemon sample.

Fig. 4. Mass Spectra, Total Ion Chromatograms (TIC) and Mase Chromatograms (m/e 234) for Confirmation of 2,4-D in Lemon Sample by GC-MS-COM

Analytical conditions; Apparatus: Du Pont Dimaspec 321 with Du Pont Data System 320, Column: 3 mm i.d. $\times$ 0.5 m (glass), Column-packing: 2% OV-17 on Chromosorb W-HP (100–120 mesh), Inlet temp.: 200°C, Column oven temp.: 170°C, Separator temp.: 200°C, Ion source temp.: 180°C, Ionization voltage: 70 eV, Ionization current: 500 μ A, Carrier gas: He (3.6 kg/cm²), Injection size: 2–5 μ l, Integration time: 4 ms, Samples/AMU: 5, Delay time: 30 s

TABLE III. 2,4-D Residues in Citrus Fruits imported from U.S.A. in 1979 to 1981

Citrus fruit	Number of samples		Imported time		2,4-D residues (ppm)					
Grapefruit	8	1	Feb.,	1980	N.D. ^{a)}					
		4	June,	1981	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		
		3	Oct.,	1981	N.D.	N.D.	N.D.			
Lemon	13	1	Aug.,	1979	0.036					
		1	Nov.,	1979	0.053					
		2	March,	1980	0.020	0.041				
		6	June,	1981	0.016	0.21	0.081	0.080	0.081	0.083
		3	Oct.,	1981	0.050	0.013	0.010			
Navel orange	25	2	Apr.,	1980	N.D.	N.D.				
		3	Feb.,	1981	N.D.	N.D.	N.D.			
		6	June,	1981	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		14	Oct.,	1981	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
					N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

a) Not detected (minimum detectable residues; 0.005 ppm).

Each positive value of 2,4-D residues in lemon samples indicates the mean from the measurements in the different analytical conditions of the two kinds of column-packings of 5% OV-17 and 2% DEGS + 0.5% H₃PO₄ in ECD-gas chromatography.

ガスクロマトグラフィー用試験溶液（レモン検液）を約 0.5 ml に濃縮した後、実験操作 5) に示した操作条件で測定したところ、Fig. 4 に示すようなマススペクトル、全イオンクロマトグラム (TIC) およびマスクロマトグラム (MCG) (*m/e* 234, 2,4-D のメチルエステル分子イオン) が得られた。

これらのデータを 2,4-D 標品のメチルエステルから得られたデータと照合したところ、レモン検液の TIC および MCG に観察されたピークの位置は、標品のその位置 (Scan No. 6) に全く一致しており、しかも、Scan No. 6 におけるレモン検液のマススペクトルには 2,4-D のメチルエステルに由来するマスフラグメントイオン¹⁴⁾ が全て観察されており、それらの相対強度は標品のそれとほとんど完全に一致していた。これらのことから、ECD ガスクロマトグラム上でレモン検液から検出された 2,4-D に保持時間の一致するピークは GC-MS から 2,4-D であると確認同定することが出来た。

なお、本報には図示しなかったが、2,4,5-T および 2,4,5-TP についても 2,4-D の場合と同様の測定条件で、GC-MS-COM により確認同定することが可能である。¹⁵⁾

5. 輸入柑橘類中の 2,4-D 残留の実態

前述した市販の米国産レモンより微量ながら 2,4-D が検出されたことに鑑み、これが一時的なものであるかどうか、また他の柑橘類についても 2,4-D 残留が定常的に認められるかどうかを追求する目的で、1979年—1981年の3か年にわたってレモン13検体、グレープフルーツ

8検体、およびネーブルオレンジ25検体の計46検体の米国産柑橘類について、今回作成した残留分析法に従って 2,4-D 残留量を分析した結果を Table III に示した。

今回の実態調査においては、2,4-D はグレープフルーツおよびネーブルオレンジについては、いずれの検体からも不検出であったが、レモンについては 0.010—0.21 ppm の範囲で全検体から検出された。今回の実態調査成績に関する限り、レモン中の 2,4-D の残留量は米国のトレランス⁶⁾ の 1/25—1/500 程度であり、食品衛生上問題にする量ではなかった。

なお、本法で同時に分析可能な 2,4,5-T および 2,4,5-TP は、いずれの検体からも不検出であった。

要 約

1) 果実・果菜類中の 2,4-D, 2,4,5-T および 2,4,5-TP の3種のフェノキシ系農薬の多成分残留分析法として、これらの農薬をジアゾメタン試薬を用いてメチル化したものを ECD 付きガスクロマトグラフィーにより分析する方法を応用して、日常的業務に適した簡便な残留分析法を作成することが出来た。

本法における3農薬の検出限界は 2,4-D が 0.005 ppm, 2,4,5-T が 0.001 ppm, 2,4,5-TP が 0.0005 ppm であった。

2) 2,4-D が検出された唯一の試料であったレモンのガスクロマトグラフィー用検液についてコンピューター付きガスクロマトグラフ・マススペクトロメーターを用いて検討し、ガスクロマトグラム上で保持時間が 2,4-D に一致するピークのマススペクトルを標品（メチルエス

テル体)のものと照合したところ、観察されたマスフラグメントイオンの質量数ならびに相対感度がほとんど完全に一致していたことから、このものが 2,4-D そのものであると確認同定した。

3) 1979—1981年の3か年にわたり、市販の米国産柑橘類(グレープフルーツ8, ネーブルオレンジ25, レモ

ン13)計46検体について2,4-D 残留の実態を調査したところ、グレープフルーツおよびネーブルオレンジからは2,4-D はまったく検出されなかったが、試験したレモンの全検体から0.010—0.21 ppm の範囲で2,4-D が検出された。これらの残留値は米国で柑橘類に対して定められているトレランスの1/25—1/500程度であった。

引用文献および注

- 1) 第35報: 河村葉子, 関田 寛, 武田明治, 内山 充, 食衛誌, **23**, 81 (1982).
- 2) 日本植物防疫協会, “農薬便覧,” 1964年版, p. 204.
- 3) 日本植物防疫協会, “農薬便覧,” 1965年版, p. 231.
- 4) a) 山本 亮, “農薬学,” 南江堂, 東京, 1969, p. 236; b) 武藤聡雄, “農薬概説,” 技報堂, 東京, 1970, p. 694; c) 長沢正雄, 石井義男, “農薬の化学,” 大日本図書, 東京, 1971, p. 54; d) 鈴木直治, “農薬の生理作用,” 南江堂, 東京, 1976, p. 285.
- 5) 環境庁告示(昭和49年3月19日).
- 6) “Code of Federal Regulations” 40—Protection of Environment, The National Archives of the United States, pp. 549—551 (1980).
- 7) 日本植物防疫協会, “農薬便覧,” 1970年版, p. 312, p. 336.
- 8) a) E. A. Woolson, R. F. Thomas, D. J. Enson, *J. Agr. Food Chem.*, **20**, 351 (1972); b) J. S. Contrelland, N. C. Nebb, A. J. Mabis, *Acta Crystallog. Sect.*, **25**, 150 (1969).
- 9) 昭和56年2月19日付朝日新聞(東京版朝刊22面)ほか.
- 10) 福原克治, 武田明治, 内山 充, 田辺弘也, 衛生化学, **21**, 318 (1975).
- 11) 高野 順, 第1回農薬残留分析法談話会資料, 仙台, 1977年10月, p. 69.
- 12) 萩 勇, 大山 淳, 大給 温, 農薬科学, **1**, 82 (1973).
- 13) 後藤真康, 加藤誠哉, “残留農薬分析法,” ソフトサイエンス社, 東京, 1980, pp. 208—211.
- 14) S. I. M. Skinner, R. Greenhalgh, “Reference Guide, Mass Spectra of Insecticides, Herbicides and Fungicides and Metabolites,” Chemistry and Biology Research Institute, Research Branch, Agriculture, Canada, Ottawa, 1977, p. 37.
- 15) 関田 寛, 武田明治, 内山 充, 衛生試報, **100** (1982) 印刷中.