農産物中の残留臭化メチル分析法

(昭和 54 年 3 月 8 日受理)

上村 尚* 西島基弘* 永山敏廣*
齊藤和夫* 安田和男* 井部明広*
牛山博文* 直井家壽太*

Analytical Procedure for Methyl Bromide Residues in Agricultural Products

Hisashi KAMIMURA, Motohiro NISHIJIMA, Toshihiro NAGAYAMA,
Kazuo SAITO, Kazuo YASUDA, Akihiro IBE,
Hirofumi USHIYAMA and Yasuta NAOI

(Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health:
24-1, Hyakunincho 3-chome, shinjuku-ku, Tokyo)

An analytical procedure was developed for the quantitative determination of residues of the fumigant methyl bromide in agricultural products by means of gas chromatography.

Methyl bromide was extracted with ethanol and transferred into a flask. It could be collected in ethanol in an absorption tube kept at -70° with acetone-dry ice by bubbling air (flow rate, 80 ml/min; bubbling time, 120 min) through the sample solution. Methyl bromide was then determined by gas chromatography using a hydrogen flame ionization detector.

The recoveries of methyl bromide added to wheat, unpolished rice, chestnut, cherry and plum were more than 89%, and the detection limit was 0.05 ppm. No methyl bromide was detected in a survey of commercial agricultural products by this procedure.

The present method was found to be satisfactory for the quantitative determination of methyl bromide in agricultural products.

(Received March 8, 1979)

まえがき

臭化メチルは、一般にコクゾウムシ、アズキノウムシおよびコクヌストなどの貯穀害虫やセンチュウ、ケラ、ネキリムシおよびネズミ、モグラなどの駆除に効果があり、くん蒸剤として各国で広く用いられている¹⁾。我が国においては、農業の取り扱いの中で果実類、穀類、種実類、たばこおよび土壌などの病害虫除去を目的として広く使用されている。

毒性についての報告は多く、成人に対する致死濃度は空気 1 L 中 35 mg であり^{2),3)}、また急性毒性としては肺の出血、水腫、大脳出血および肝臓のうっ血などを引き起こすことが知られている。慢性毒性としては、運動失調、倦怠および視覚減退などを呈することが報告され

ている^{3),4)}。

食品中の臭化メチル分析法は、有機溶媒で抽出する方法^{5),6)}、sweep codistillation 法⁷⁾または acid reflux 法⁸⁾などで捕集し、ガスクロマトグラフィー (以下 GC) で定量する方法が報告されている。これらの方法は抽出操作に有機溶媒を使用しているが、臭化メチルの沸点が非常に低い (bp 4.5°) ことから、実際には濃縮困難であり、また多くの天然成分が同時に抽出されるため、良好なガスクロマトグラムが得にくい。また特に sweep codistillation 法や acid reflux 法は操作が繁雑であるため、多数の試料を処理するには困難を伴う。

そこで我々は、果実や穀類などに使用された臭化メチルを簡便に、かつ精度良く定量するため、通気法により臭化メチルを追い出し、あらかじめ冷却したエタノール

* 東京都立衛生研究所: 東京都新宿区百人町 3-24-1

Fig. 1. Apparatus for methyl bromide

A, water bath; B, acetone—dry ice bath; C, flask (two necks, 200 ml); D, condenser (30 ϕ $\times$ 200 mm); E, adapter (vacuum take-off type); F, absorption tube (10 ϕ $\times$ 150 mm)

に捕集後、GC により定量する方法を検討したところ良好な結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料、試薬、標準溶液および装置

1.1 試料

試料は、臭化メチルによりぐん蒸処理を施す可能性のある果実類、種実類および穀類より次のものを対象とした。

1) 果実類: チェリー (アメリカ産および日本産) およびプラム

2) 種実類: くり

3) 穀類: 玄米および小麦

1.2 試薬および標準溶液

1) 試薬

エタノール: 市販特級品を用いた。

アセトン: 市販一級品を用いた。

臭化メチル: 帝人化成(株)製、メチブロ[®]、農林省登録第7817号。

2) 標準溶液

臭化メチル標準溶液: 100 ml のメスフラスコにエタノール 90 ml を入れ、アセトン・ドライアイス中で冷却し、あらかじめ破砕したドライアイスで冷却した臭化メチル 1 g をメスフラスコに精秤し、エタノールを用いて 100 ml とした。これを臭化メチル標準原液とし、冷凍庫に保存した。用時この原液を常温に戻し、その 1 ml を秤取りエタノールを用いて 100 ml とした。本液 1 ml は臭化メチル 100 μ g を含有する。

3) 装置

(1) 捕集装置: 捕集装置を Fig. 1 に示した。なお、

Fig. 2. Recovery of methyl bromide by various temperature of ethanol in the absorption tube

Temperature of water bath, 50°C; flow rate, 80 ml/min; bubbling time, 120 min

Fig. 3. Recovery of methyl bromide by various temperature of the water bath

Temperature of acetone—dry ice bath, -70°C; flow rate, 80 ml/min; bubbling time, 120 min

捕集エタノールはアセトン・ドライアイス槽で冷却した。

(2) ポンプ: (株)日本治生産業製, Air Pump NS-2 型

(3) ガスクロマトグラフ: (株)島津製作所製 GC-7A 型

(4) デジタルインテグレーター: (株)島津製作所製 ITG-2A

(5) ホモジナイザー: (株)日本精機製作所製

2. 試験溶液の調製

試料 50 g を 100 ml のホモジナイザー用カップに秤取りし、3°C 以下に冷却したエタノール 40 ml を加えた後、冷却槽にアセトンを入れ、さらにドライアイスを投入して冷却しながら、5 分間かくはん混和したものを 200 ml の二ロフラスコに冷却水 (3°C 以下) 約 120 ml を用いて移し、捕集装置に装着した。なお、捕集管にあらかじめエタノールを 2 ml 加え、アセトン・ドライアイス中に浸し、-70°C 以下に保持した。空気流量 80 ml/min、水

Fig. 4. Recovery of methyl bromide by bubbling time

Temperature of water bath, 50°C; temperature of acetone—dry ice bath, -70°C; flow rate; 80 ml/min

Fig. 5. Effect of concentration of ethanol in sample solution

Temperature of water bath, 50°C; temperature of acetone—dry ice bath, -70°C; flow rate, 80 ml/min; bubbling time, 120 min

浴温度50°の条件で120分間通気を行い、臭化メチルを捕集した後、エタノールを用いて一定量とし、GC 用試験溶液とした。

3. ガスクロマトグラフィー

2.の試験溶液を 5 μ l 注入して GC を行い、ピーク面積法により定量を行った。

測定条件

検出器: FID

充てん剤: 20% Ucon oil 50 LB 550X/Chromosorb WAW (80~100 mesh)

カラム管: 内径 3 mm, 長さ 3 m のガラス製

温度: 試料注入口および検出器 150°, カラム恒温槽 50~150° (初期温度保持時間 4 min 昇温スピード 16°/min)

キャリアーガス: N₂ 30 ml/min

結果および考察

1. 捕集装置

Fig. 1 に示した捕集装置を使用し、捕集溶媒の温度、試料浴槽 (水浴) の温度、通気量、通気時間および試料溶液に加えるエタノール濃度などについて検討を加えた。

1.1 捕集溶媒の温度

捕集管にエタノール 2 ml を秤取し、捕集浴槽の温度を 0~75°に変化させた後、二ロフラスコにあらかじめ 3°以下に冷却した冷却水 200 ml および臭化メチル標準溶液 5 ml を加え、試料浴槽温度 50°, 空気流量 80 ml/min の条件で 120 分間通気したときの回収率は Fig. 2 に示したとおりであり、捕集浴槽の温度が -65°以下ではほぼ 100% であったため、以後の実験では、捕集浴槽の温度を -70°以下に冷却することとした。

1.2 試料浴槽 (水浴) の温度

試料浴槽の温度を 20~100°に変化させたのち、1.1の項と同様に臭化メチル標準溶液 5 ml を二ロフラスコ中

に加え、捕集溶媒温度 -70°以下、空気流量 80 ml/min の条件で 120 分間通気したときの回収率を Fig. 3 に示した。40°以上ではほぼ 100% の回収率が得られたが、高温になるに従い他の揮発成分も蒸留される可能性があり、また試料が穀類などの場合は糊状になるなどの現象を生じるため、試料浴槽の温度は 50°とした。

1.3 通気量および通気時間

通気量は、1 分間に 100 ml 以上では捕集溶媒中のバブリングが不良であり、回収率の変動がみられた。また 1 分間に 40 ml 以下では、試料フラスコ中でのバブリングが不良であり、回収率の低下がみられた。通気量が 40~100 ml の範囲ではおおむねバブリングは良好であり、一定の回収率が得られた。しかし流量が少ない場合は、長時間を要するため、試料フラスコ中への空気の通気量は 80 ml/min とした。通気量を 80 ml/min とした場合のバブリング時間による臭化メチルの回収率を Fig. 4 に示した。60 分間の通気では 85%, 90 分間ではほぼ 100% の回収率が得られた。そこで以後の実験における空気通気時間は 100 分以上とした。

1.4 試料溶液中のエタノール濃度

試料をカップ中にかく拌混和する場合、臭化メチルの揮散を防止し、かつ抽出を容易にするためにエタノールを添加する。しかし臭化メチルはエタノールに易溶なため、試料溶液中に残存する可能性があり、試料溶液中のエタノール濃度が回収率に影響を及ぼすことが考えられる。そこで試料溶液中のエタノール濃度を 0~100% に変化させたところ、回収率は Fig. 5 に示したとおりの結果となった。すなわちエタノールの濃度が 0~30% の範囲では、ほぼ 100% の回収率が得られるが、30% 以上では回収率の低下がみられた。そこで以後の実験では、試料溶液中のエタノール濃度を 25% とした。

2. GC 用カラム充てん剤

充てん剤として、25% Polyethylene glycol 20 M (PEG 20 M), 20% Ucon oil 50 LB 550X (担体はい

Fig. 6. Gas chromatogram of methyl bromide (MB)

Fig. 7. Stability of methyl bromide in ethanol at room temperature

Fig. 8. Gas chromatograms of the extract from food (A), sample+methyl bromide (MB); (B), sample

ずれも Chromosorb W) および Porapak Q について比較検討したところ、最も高い感度を示すものは Ucon oil 50 LB 550X であり、次いで PEG 20 M, Porapak Q の順であった。いずれの充てん剤においても臭化メチルのピークはエタノールのそれより手前に出現するが、エタノールのピーク後に出現するピークの有無およびその保持時間も迅速に GC を行う上で重要な要素となる。そこで、これら充てん剤を用いて妨害ピークの有無およびその保持時間について検討したところ、比較的感度の良かった PEG 20 M では、エタノールのピーク出現後も数多くのピークが現れ、1 試料の分析に 1 時間以上を要し、実用上適さなかった。Ucon oil 50 LB 550X では、エタノールのピーク出現後には、ほとんどピークはみられず、1 試料の分析時間は 20 分程度と短く、Fig. 6 に示したとおり、良好なクロマトグラムが得られた。

そこで、充てん剤は 20% Ucon oil 50 LB 550X を用いることとした。

3. エタノール中での安定性

臭化メチル標準溶液を室温に放置したときの安定性を Fig. 7 に示した。室温放置後、時間の経過とともにガスクロマトグラムにおけるピーク面積は徐々に減少していく傾向がみられた。そこで、通気終了後、捕集管を捕集装置より取り出した後はなるべく速やかに GC に付することとした。

4. 妨害物質の検討

試料中の成分による妨害を考え、チェリー、プラム、くり、玄米および小麦について、実験方法 2. の項に従い試験溶液を調製し、それらについてのガスクロマトグラムを作成したが、いずれの試料とも Fig. 8 に示すように妨害を与えるピークはみられず、良好な結果が得られ

Table 1. Recovery of Methyl Bromide Added to Food

Sample	Methyl Bromide		
	Added (μ g)	Found (μ g)	Recovery (%)
Rice	100	90	90
	500	483	97
Wheat	100	98	98
	500	474	95
Cherry	100	97	97
	500	489	98
Chestnut	100	89	89
	500	468	94

た。

5. 添加回収実験

あらかじめ臭化メチルの存在しないことを確認した玄米、小麦、チェリーおよびくりのそれぞれ 50 g をホモジナイザー用カップに秤取して冷却した後、臭化メチル標準溶液 1 ml または 5 ml 添加し、冷エタノール 40 ml を加え、冷却しながらホモジナイズして本法に従い回収試験を行ったところ、それぞれの回収率は Table 1 に示したとおりであり、89~98%の回収率が得られた。

また、本法の確認限度は臭化メチルとして 0.05 ppm であった。

6. 市販品の実態調査

実験方法1.1に示した試料として、果実類については、チェリー（日本産1検体、アメリカ産3検体）、プラム2検体およびチェリー缶詰15検体、種実類については、くり18検体、穀類については、玄米6検体および小麦2検体について実態調査を行ったが、いずれからも臭化メチルは検出されなかった。

ま と め

穀類、種実類および果実類などに残留した臭化メチルの分析法を検討した。

試料に冷却したエタノールを加え、冷却しながらホモジナイズ後、捕集装置に移した。試料浴槽温度 50°, 通気量 80 ml/min, 通気時間 120 分および捕集管の冷却槽温度 -70° の条件で捕集後、20% Ucon oil 50 LB 550X を用いて GC を行った。

本法の回収率は 89~98% であり、確認限度は 0.05 ppm であった。試料の固有成分による妨害を考え、検討を行ったが、いずれも影響はみられなかった。以上の結果、本法は穀類、種実類、果実類などに臭化メチルをくん蒸剤として使用した場合の残留試験法として十分に適用できるものと思われる。

本研究の要旨は日本食品衛生学会第 36 回学術講演会 (1978年12月, 静岡) において発表した。

文 献

- 1) 上遠 章: "農薬総典" p. 271 (1956) 朝倉書店。
- 2) 米国国立労働安全衛生研究所編: "化学物質毒性データ総覧" p. 709 (1976) 日本メディカルセンター。
- 3) 後藤 潤, 池田正之, 原 一郎編: "産業中毒便覧" p. 568 (1977) 医歯薬出版。
- 4) "主要化学品1000種毒性データ特別調査レポート" p. 227 (1973) 海外技術資料研究所。
- 5) Heuser, S.G., Scudamore, K.A.: *Analyst.*, **93**, 252 (1968)。
- 6) 宮地宏幸, 井上市郎, 中沢博文, 鶴田 理: 食衛誌. **16**, 375 (1975)。
- 7) Malone, B.: *J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, **52**, 800 (1969)。
- 8) Malone, B.: *ibid.*, **53**, 742 (1970)。