

あんずから検出された除草剤について

藤本 和司¹⁾・中村 正規²⁾

A Case Study of Herbicide Sprayed on Apricot in the Garden

Kazushi FUJIMOTO and Masanori NAKAMURA

誤施用された市販除草剤のあんず果実への移行調査を実施した。除草剤の成分は、ジウロン、DPA、2,4-P Aであるが、いずれも食品衛生法の残留基準は設定されていない。そこで、農薬登録保留基準の分析法等を参考に試験法を検討し、あんず果実に適用したところ、ジウロン及び2,4-P Aは検出されなかったが、DPAは0.26 mg/kg検出され、移行・残留が認められた。

Key words : あんず apricot, 除草剤 herbicide, ジウロン diuron (DCMU), DPA dalapon, 2,4-P A

I はじめに

現在、厚生省は食品衛生法における農薬残留基準の改正作業中で、平成6年6月末現在での基準設定農薬は103種類に増加している。しかし、国内で登録され、使用されている農薬は約300種類、世界中では数百種類にも及び、食品の安全性の確保のため、今後も順次基準が追加される予定である。

一方、都市生活に潤いをもとめるための家庭園芸が盛んになり、一般の園芸材料店では目的に応じた各種の農薬が販売され、容易に入手・使用が可能な状況となっている。これらの農薬の使用法・安全性等に関する市民からの問い合わせは増加傾向にあり、的確な分かりやすい説明・指示が求められている。

今回、城南区の市民からの要望により、あんずの農薬検査を実施したところ、市販除草剤の移行が認められ、その後の経過を確認することができたので報告する。

II 事例の内容

(平成5年5月31日受付)

苦情者からの説明によると、平成5年3月に市販除草剤(商品名:クサノン)を、殺虫剤と誤って庭のあんず

の木の根元・葉に散布した。5月末現在、実が成っているが食べても大丈夫かどうか検査してほしいとのことであった。

そこで、保健所からメーカー(タケダ園芸:大阪)に問い合わせたところ、残留している可能性があるので食用にしないよう指示してくれとのこと。

製品に含まれている農薬は、ジウロン、DPA、2,4-P Aで、いずれも食品衛生法の残留基準は設定されていない。

III 残留試験

1 「クサノン」に含まれる除草剤の概要¹⁾

1) ジウロン(DCMU:3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチル尿素)

尿素系除草剤で、選択性は少なく、茎葉・根から吸収され、葉に集積し、光合成を阻害することにより一年生雑草に対し緩慢だが強い殺草力を示す。効力持続期間は長い。魚毒性B、果実に対する農薬登録保留基準0.05 ppm。

2) DPA(2,2-ジクロロプロピオン酸ナトリウム)

脂肪酸系除草剤で、イネ科植物に対して選択的、茎葉から吸収され、根に移行してアミノ酸合成を阻害することにより殺草力を示す。効力持続期間は約20日。魚毒性A、登録保留基準はない。

3) 2,4-P A(2,4-D:2,4-ジクロロフェノキシ酢酸ナトリウム)

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

2. 福岡市衛生試験所 理化学課

(現所属 福岡市下水道局管理部 水質管理課)

フェノキシ系除草剤で、1940年代の前半開発された。広葉植物に選択的、莖葉から吸収され、分裂組織に作用して成長異常を起こすことにより殺草力を示す。効力持続期間は約20日、魚毒性A、登録保留基準は米について0.2 ppm。

2 試薬

- ・農薬標準品：ジウロン；林純薬工業製，DPA；東京化成工業製，2,4-PA；和光純薬工業製
- ・標準溶液：各標準品を3.0 mg精秤し，アセトンで30 mlに定容し，適宜希釈して用いた。
- ・TMSDM：東京化成工業製トリメチルシリルジアゾメタン10%ヘキサン溶液を使用した。
- ・5%含水フロリジル：和光純薬工業製フロリジル60~100メッシュを450℃1夜加熱後，130℃で1時間放冷し，フロリジル重量の5%の水を加え，十分攪拌混合し，48時間以上放置後使用した。
- ・水：蒸留水をn-ヘキサンで2回洗浄して使用した。
- ・塩化ナトリウム：関東化学製残留農薬試験用
- ・有機溶媒類は全て和光純薬工業製残留農薬試験用を，その他の試薬は市販特級品を使用した。

3 装置・器具

使用した装置及び測定条件を表1に，カラムクロマトグラフィーに用いたカラムを図1に示す。

4 試験方法の検討

これらの農薬は食品衛生法の残留基準が設定されていないので，登録保留基準の試験法等に準拠し，試験方法

を検討した。

1) ジウロン

登録保留基準の試験方法²⁾は，細切試料からアセトンで抽出し，アセトンを留去した後，ジクロロメタンに転溶し，脱水・濃縮後フロリジルカラムクロマトグラフィーで精製し，DMSOの中で水素化ナトリウムとヨウ化メチルでメチル化を行い，メチル化物をヘキサンで抽出し，GC-NPDで検出する方法である。

この方法は過激な条件でのメチル化操作が必要でTMSDMでのメチル化を試みたが反応せず，また，キャピラリーカラムを用いてもジウロンを直接分析することは不可能だった。このため，反応操作なしにジウロンを検出できるUV-HPLC法を検討した。採用した試験法フローシートを図2に示す。

2) DPA

公定法としての試験法はなく，最初，食品中のプロピオン酸の試験法を参考にしたが，GCカラムへの吸着が大きく，GC-ECDを用いても，微量のDPAを検出することができなかった。そこで，食品分析法の有機酸の試験法³⁾を参考に検討を行った。この方法は80%エタノールで有機酸を抽出し，水酸化ナトリウムで中和後，陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を通して精製し，ブチルエステル化を行いGC-FIDで測定する方法である。

今回は，抽出を50%メタノールで行ったところ，ろ過速度は速かったが，TMSDMが多く必要で，メチル

表1 各除草剤の測定装置及び測定条件

ジウロン：HPLC	DPA-A)：GC-ECD
ポンプ：Waters 510型	装置：YANACO G-2800
UV検出器：Waters 490型	カラム：KOCL-FF 10% 1.7 m×2.5 mm φ
インジェクター：Waters 7125型	ガス：Carrier；N ₂ 1.4 atm, Ion；N ₂ 0.4 atm
カラム：Unisil Q NH ₂ 4.6 mm φ×25 cm	カラム温度：90℃
移動相：10%エタノール含有ヘキサン 1 ml/min	保持時間：7.2 min
保持時間：13.5 min	
検出条件：UV 250 nm, 0.01AUFS	
DPA-B)：GC-ECD	2,4-PA：GC-ECD
装置：HP 5890 series II	装置：HP 5890 A
インテグレータ：HP 3396型	インテグレータ：HP 3396型
カラム：MP 50 HT 0.25 mm φ×25 m, df=0.1 μm	オートサンプラ：HP 7673型
ガス：Carrier；He 2 ml/min, Make up； N ₂ 35 ml/min	カラム：MP50HT 0.25 mm φ×25 m, df=0.1 μm
カラム温度：40℃	ガス：Carrier；He 20 psi, Make up； N ₂ 35 ml/min
保持時間：4.9 min	カラム温度：100℃ (3 min) - 10℃/min - 270℃
Inj.：split ratio 2/32	保持時間：9.8 min
	Inj.：split less for 3 min

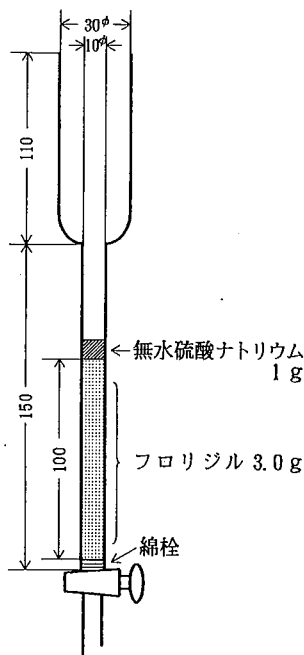


図1 使用したガラスカラム

試料*1 20 g (100 ml比色管)

アセトンで60 mlに定容し、一夜放置

NaCl 5 g

20% CH₂Cl₂・ヘキサン 30 ml × 2 で抽出

脱水・減圧で溶媒留去

20%アセトン・ヘキサン 1 mlで溶解

フロリジルカラム (5%含水フロリジル 3 g)*2

F1 20%アセトン・ヘキサン 10 ml

F2 20%アセトン・ヘキサン 20 ml*3

F2の溶媒を留去し、ヘキサン 1 mlで溶解しHPLCで測定

*1 細切した検体をジューサーでホモジナイズし、分析試料とする。

*2 第1溶離液の20%アセトン・ヘキサンで湿式充填する。

*3 10~20 mlに97%溶出する。

図2 ジウロン試験法フローシート

試料*1 10 g (100 ml比色管)

1% NaOHで微アルカリ性

水で100 mlに定溶し、一夜放置

No.5 Aろ紙でろ過

ろ液を20 ml分取*2 (試料2 g相当, 30 ml試験管)

NaCl 5 g, 微アルカリ性を確認

エーテル 10 + 5 mlで洗浄*3

2N HCl 1 ml

エーテル 2.0 ml

エーテル層を1 ml分取 (10 mlスピッツ管)

メタノール 100 μl

TMSDM 25 μl*4

GC-ECDで測定

*1 細切した検体をジューサーでホモジナイズし、分析試料とする。

*2 DPA 0.4 μgと5 μgを試験管に取り水で20 mlとし、以下、試料と同様に操作する。

*3 界面に浮遊物が見られた場合、エーテルと共に除去する。

*4 今回は25 μlで充分だったが、淡黄色を帯びるまで加える必要がある。

図3 DPA試験法フローシート

化した液が白濁したため、水抽出法を採用した。また、イオン交換樹脂を使用する代わりに、液々分配を用いた精製を行い、TMSDMでメチル化を行い、GC-ECDで検出する方法を検討した。採用した試験法フローシートを図3に示す。なお、今回の試料からDPAが検出されたため、GCは定量を表1のA)、確認をB)により行った。

3) 2,4-PA

登録保留基準の試験方法⁴⁾は試料を塩酸酸性にしアセトンで抽出する。ろ過後、アセトンを留去し、メタノールを加えNaOHでアルカリ性にし70℃、15分加水分解する。塩酸で酸性にした後、エーテルで抽出し、脱水後、減圧乾固しブチル化試薬を加えてブチル化を行う。

2,4-PAブチルをヘキサンで抽出し、フロリジルカラムクロマトグラフィーで精製し、GC-ECDで検出する。

キャピラリーカラムではエステル化しなくても検出が可能であるが、精製を容易にするため操作が簡単なTM

試料*¹ 20 g (100 ml 比色管)

2 N HCl 5 ml
 アセトンで60mlに定容し、一夜放置
 20% CH₂Cl₂・ヘキサン 30 ml × 2 で抽出

減圧で溶媒留去

メタノール 10 ml で 100 ml 比色管に移す
 1 N NaOH 10 ml + 水 10 ml

水浴中で70°C, 15分加熱

20% CH₂Cl₂・ヘキサン 50 ml で洗浄*²
 1 N HCl 14 ml
 20% CH₂Cl₂・ヘキサン 30 ml × 2 で抽出

脱水, 減圧で溶媒留去

20% メタノール・酢酸エチル 2 ml
 TMS DM 100 μ ml

1 hr 後, 減圧で溶媒留去

ヘキサン 1.5 ml で溶解

フロリジルカラム (5% 含水フロリジル 3 g)*³

F 1 6% エーテル・ヘキサン 30 ml
 F 2 15% エーテル・ヘキサン 30 ml*⁴

F 2 を GC-ECD で測定

- * 1 細切した検体をジューサーでホモジナイズし、分析試料とする。
- * 2 エマルジョン化して、遠心分離しても分離が不可能な場合は、洗浄操作をやめ、次の操作に移る。
- * 3 第1 溶離液の6% エーテル・ヘキサンで湿式充填する。
- * 4 0~10 ml に23%, 10~20 ml に61%, 20~30 ml に10% 溶出する。

図4 2,4-P A 試験法フローシート

S DMによるメチル化を行い測定した。採用した試験法フローシートを図4に、GC条件を表1に示す。

IV 試験結果と考察

試験結果を表2に、HPLC, GCのクロマトグラムを図5~7に示す、ジウロン, 2,4-P Aは検出されなかったが、DPAが微量検出され、除草剤の移行・残留が認められた。

除草剤の概要に示したとおり、DPAはイネ科植物に対しては茎葉から吸収され、根に移行し、効力を発揮するとされているが、誤用により果実に移行・残留したもののと思われる。また、効力持続期間である20日間を大幅に過ぎても微量残留していたことは興味深い。

ジウロンは登録保留基準値が0.05 ppmであることから、定量下限値を0.01 ppmに設定したが、標準を0.01 ppm添加した回収実験の回収率は92%であった。

DPAの定量下限値は魚毒性もAと低いことから0.05 ppmに設定した。標準を0.2 ppm添加した回収実験の回収率は84%であった。

2,4-P Aは登録保留基準値が0.2 ppmであることから、定量下限値を0.01 ppmに設定したが、標準を0.02 ppm添加した回収実験の回収率は98%であった。

今回検出されたDPAは国内外とも残留基準値が設定されておらず、ADI値も公表されていない。その毒性に関しては魚毒性A, 急性毒性(LD₅₀)はラットの経口投与で6.6~9.0 g/kgと報告されており、比較的毒性の農薬である。しかし、変異原性がみられるとの報告もある⁵⁾。

平成6年6月2日、1年後の経過を知るため、同一あんに成った果実のDPAの残留試験を実施した。その結果、定量下限値以下ではあったが0.02 ppmと極微量のDPAが検出された。今回の事例は残念ながら正確な施用量が不明で、土壤中濃度の測定もしておらず、定量的な考察はできないが、DPAの長期間の残留が示唆された。

表2 アンズの残留除草剤試験結果及び添加回収実験結果

農薬名	試験結果	定量下限	添加回収		登録保留基準
			添加濃度	回収率(%)	
ジウロン	検出せず	0.01ppm	0.01ppm	92	0.05ppm (果実)
DPA	0.26ppm	0.05ppm	0.20ppm	84	設定なし
2,4-P A	検出せず	0.01ppm	0.02ppm	98	0.2ppm (米)

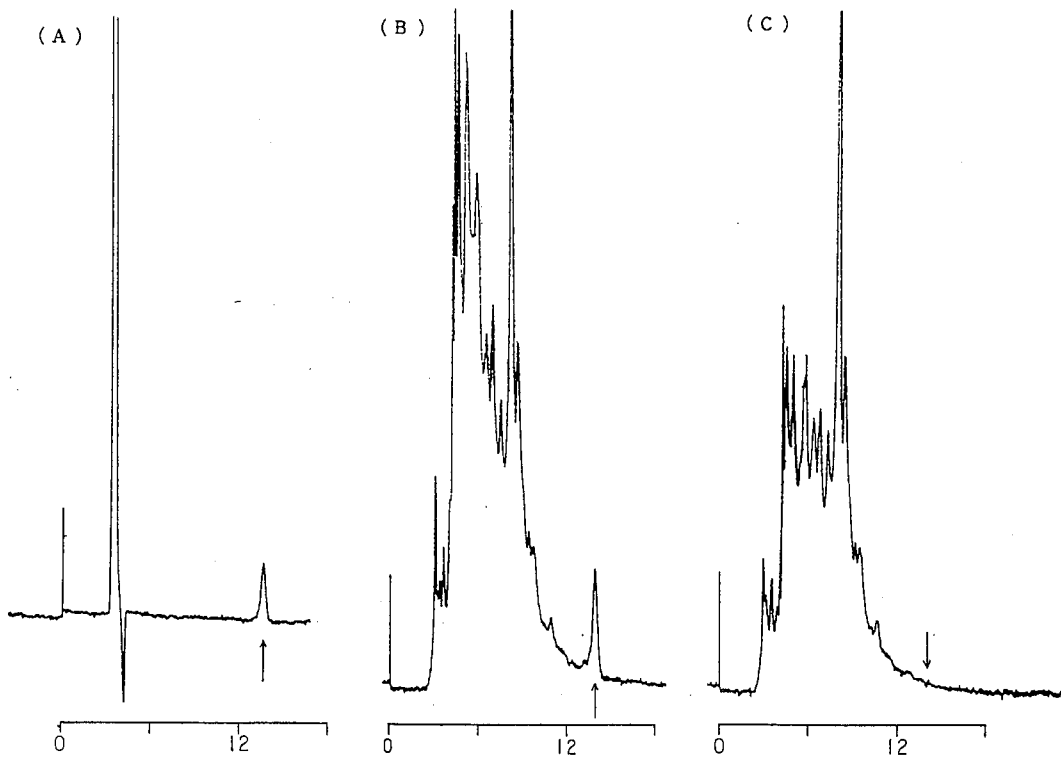


図5 ジウロンのHPLCクロマトグラム

(A) 標準 : 0.2 ppm, 20 μ l (B) 試料 20 g + 標準 0.2 μ g (C) 試料 20 g
 → 1.0 ml, 20 μ l → 1.0 ml, 20 μ l

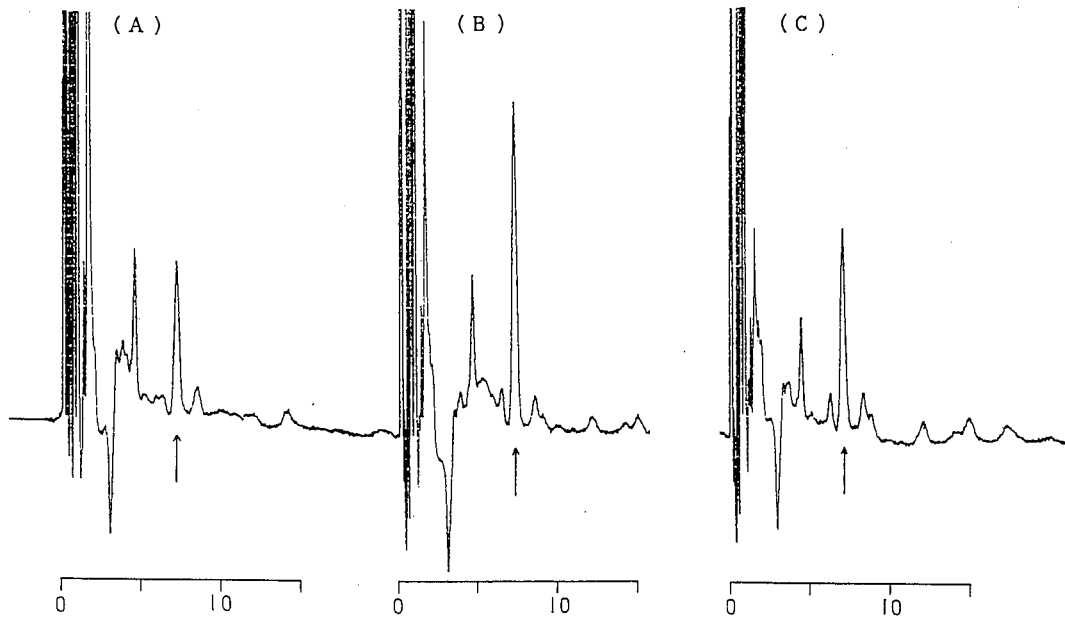


図6 DPAのGC-ECDクロマトグラム

(A) 標準 : 0.2 ppm, 2 μ l (B) 試料 10 g + 標準 0.4 μ g (C) 試料 10 g
 → 1.0 ml, 2 μ l → 1.0 ml, 2 μ l

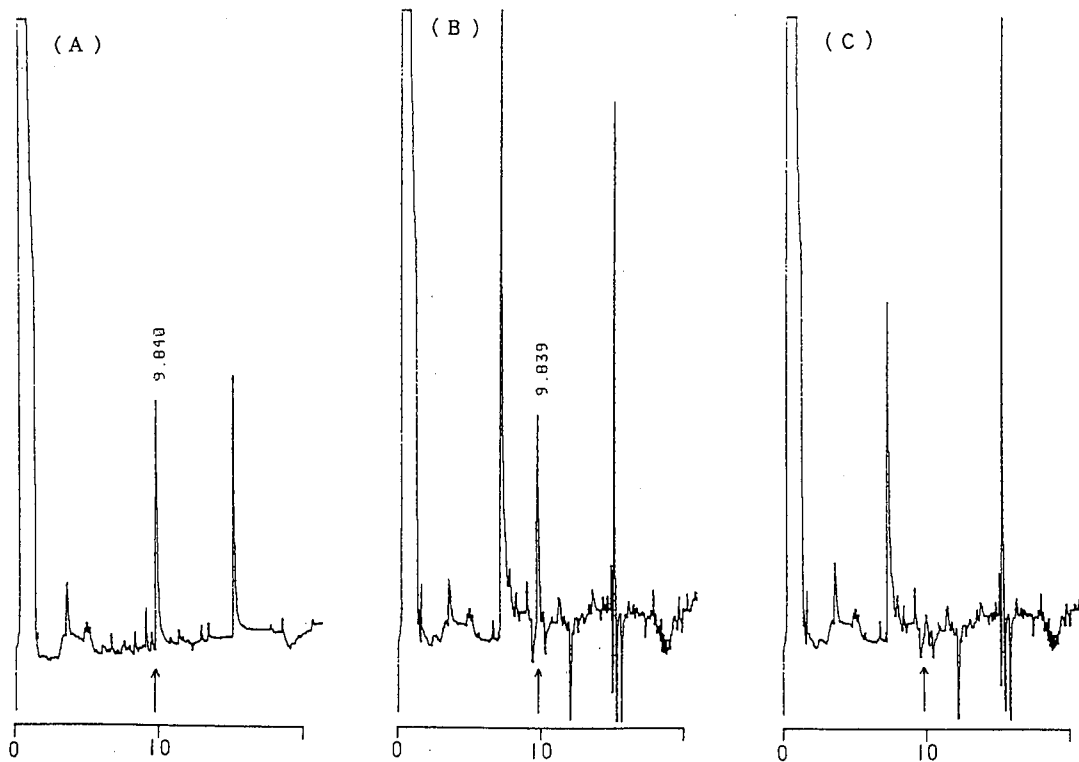


図7 2,4-PAのGC-ECDクロマトグラム

(A) 標準 : $0.5 \mu\text{g} / 30 \text{ml}$, $1 \mu\text{l}$

(B) 試料 20 g + 標準 $0.4 \mu\text{g}$
→ 30ml , $1 \mu\text{l}$

(C) 試料 20 g
→ 30ml , $1 \mu\text{l}$

文 献

- 1) 農薬ハンドブック編集委員会編：農薬ハンドブック
日本植物防疫協会，1992
- 2) 農薬環境保全対策研究会編：農薬登録保留基準ハン
ドブック，139，化学工業日報社，1990
- 3) 日本食品工業学会食品分析法編集委員会編：食品分
析法，536，光琳，1984
- 4) 農薬環境保全対策研究会編：農薬登録保留基準ハン
ドブック，208，化学工業日報社，1990
- 5) 植村振作，河村 宏，他：農薬毒性の事典，162，
三省堂，1988