

# 野菜・果実中に残留する酸化フェンブタスズと水酸化トリシクロヘキシルスズの測定法

中村 正規<sup>1</sup>・江崎 好美<sup>2</sup>

## Determination of Fenbutatin Oxide and Cyhexatin in Vegetables and Fruits

Masanori NAKAMURA, Yoshimi ESAKI

野菜・果実中に残留する、酸化フェンブタスズと水酸化トリシクロヘキシルスズの同時検査法について検討を行った。試料からアセトンと酢酸含有ヘキサンの抽出液を濃縮後フレイムレス原子吸光法によりスクリーニングを行った。油分量の多い試料は酢酸含有ヘキサンとヘキサン飽和のアセトニトリルで脱脂した後、原子吸光用の検液とした。原子吸光での有機スズの検出には炭素炉の温度条件やパージガスの条件は大きな要因となった。硫黄化合物を多く含む試料では灰化温度を通常より高い1,300℃程度に設定した場合に検出することが可能であった。

有機スズが検出された試料は、プロピルマグネシウムプロマイドでプロピル化を行い、分離カラムにキャピラリーカラムを用いたFPDガスクロマトグラフにより定性と確認を行った。

りんご等の果実5種類、たまねぎ等の野菜5種類に0.05 ppmを添加し回収率を測定したところ80～95%であり、0.02 ppmが検出可能であった。平成4年度から5年度の野菜・果実46件の検査結果は、りんご15件から4件検出され濃度は0.07～0.65 ppmであった。梨、いちご、みかん、ぼんかん(全果)、ほうれん草、にんじん、たまねぎ、大根、白菜からは検出されなかった。

**Key Words:** 酸化フェンブタスズ Fenbutatin Oxide, 水酸化トリシクロヘキシルスズ Cyhexatin, 原子吸光光度計 Atomic Absorption Spectrometry, FPDガスクロマトグラフ FPD Gaschromatograph, 有機スズ化合物 Organic Tin Compound

### I はじめに

有機スズ化合物はプラスチックの安定剤や船底塗料などの殺菌剤や汚れ防止剤として、さらに農作物の殺菌剤や殺ダニ剤として広範囲に使用されている<sup>1)</sup>。

酸化フェンブタスズ(以下PBSnと略す)と水酸化トリシクロヘキシルスズ(以下CHSnと略す)は食品衛生法で残留基準値が設定されている有機スズ系の農薬であり、PBSnは規制されているほとんどの農産物に基準が設定されている。CHSnは現在、果実2種のように規制されているが、規制作物の拡大も告示されている<sup>2)</sup>。告示されている試験方法<sup>3)</sup>はそれぞれに異なっており、酸化フェンブタスズはエーテルで抽出後、シリカゲルカラム

処理を行いフレイムレス原子吸光により測定する方法、水酸化トリシクロヘキシルスズはアセトンと酢酸含有ヘキサンで抽出し、液液分配でトリ体を精製し分解後比色法で測定する方法である。このため、検査の効率が非常に悪くなっており、今後農産物の残留農薬の規制数が増加していく中、簡易なスクリーニング法と確認法を合わせた検査方法の確立が必要とされる。

そこで、同時に抽出を行い、フレイムレス原子吸光法でスクリーニングを実施し、報告下限を超えた試料はFPD-GCで確認する検査方法について検討したので報告する。

### II 実験方法

1. 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)
2. 福岡市衛生試験所 理化学課

#### 1. 試料

平成4年度より平成5年度までに、青果市場で収去された野菜・果実及び依頼検査で持ち込まれた野菜・果実

計46件を使用した。

## 2. 試薬

標準品は和光純薬製を使用し、1%酢酸含有アセトンを用いて溶解と希釈を行った。プロピルマグネシウムブロマイド溶液(2M/l in テトラヒドロフラン)は東京化成製、溶媒は市販の残留農薬分析用、その他は市販特級品を用いた。

## 3. 装置及び測定条件

フレームレス原子吸光:

日本ジャーレルアッシュAA-781

ランプ電流: 10 mA, 測定波長: 224.6 nm

温度: DRY 20 A (180°C)/20 sec

ASH 90 A (1250°C)~100 A (1,380°C)/30sec

ATOMIZE 220 A (2700°C)/10 sec; RAMP2

パージガス: AUTO-2: 窒素 2 l/min

注入量: 20 µl

FPD-GC:

島津GC14 A (Sn/610nm) + C-R4 A

カラム: Rtx-200 (0.32mm φ \* 30m), df=0.25 µm

キャリアーガス: He; 1.9 kg/cm<sup>2</sup>

カラム温度: 120°C (2 min) → 10°C/min → 260°C (5 min)

注入方法: 2 µl (Split less for 2 min)

## 4. 分析方法

細切しホモジナイズした試料20gを分取しアセトンを30ml加える。1%酢酸含有ヘキサン40mlで2回抽出し、抽出液を減圧で留去する。残渣を1%酢酸含有アセトン2mlで溶解し、原子吸光用の検液とする。油分量の多い試料は1%酢酸含有ヘキサン10mlで溶解し、ヘキサン飽和のアセトニトリル70mlで1回抽出し、アセトニトリルを減圧で留去する。有機スズが検出された試料は溶媒を留去後、テトラヒドロフラン2mlで溶解し、プロピルマグネシウムブロマイド2mlを加える。30分後1N硫酸10mlを徐々に加えて反応を停止させ、冷却後、水20mlを加え、ヘキサン10mlで2回抽出する。抽出液を減圧で留去しアセトン2mlで溶解しFPD-GCの検液とする。

## III 結果および考察

### 1. 抽出方法の検討

公定法ではPBSnの抽出はエーテルが用いられCHSnの抽出にはアセトンと酢酸含有ヘキサンが用いられている。そこで、PBSn-トリ体、PBSn-ジ体、CHSnの標準品

1 µgをりんご20gに添加し抽出率を測定した。結果を表-1に示したが、トリ体はどちらの方法も定量的に抽出されているが、PBSnのジ体はアセトンと酢酸含有ヘキサンで68%、エーテルで28%と抽出率に差がみられた。PBSnが検出された試料ではジ体の検出濃度は低く、抽出溶媒による差は見られなかった。

通常、抽出液の脱水操作が必要であるが無水硫酸ナトリウムによる脱水操作でスズ剤の回収率の低下が見られたため、脱水操作が必要のない、アセトンと酢酸含有ヘキサンによる抽出法を用いた。また、少量の水分が残っても定容に支障がないように1%酢酸アセトンを用いて溶解を行った。

表-1 抽出溶媒の違いによる有機スズの回収率(%)

	アセトン+1% 酢酸含有ヘキサン	エーテル
PBSn-トリ体	98	95
PBSn-ジ体	68	28
CHSn	97	102

### 2. 脱脂操作の検討

油分の多い試料は定容が困難であり、原子吸光の測定でも灰化が不十分となり検出できない場合が見られた。そこで操作の簡便なアセトニトリル・ヘキサン分配による脱脂を試みた。表-2に示すようにヘキサンとアセトニトリルではアセトニトリル層への分配率は53~68%と低かったが、ヘキサンの代りに1%酢酸ヘキサンを用いたところ分配率が88~100と向上した。

表-2 酸化フェンブタスズのアセトニトリル・ヘキサン分配率

溶解用溶媒	ヘキサン飽和 アセトニトリル量	アセトニトリル 層への分配率(%)
ヘキサン	30ml * 2	53
10ml	70ml * 1	68
1%酢酸ヘキサン	30ml * 2	88
10ml	70ml * 1	100

### 3. フレームレス原子吸光の条件の検討

たまねぎや大根等の硫黄化合物を多く含む試料では、指定された条件<sup>3)</sup>では有機スズを検出することができず、パラジウム塩の炉内添加も報告されているが<sup>4,5)</sup>、測定機器の違いもあり良い結果は得られなかった。

パージガスは図-1のAUTO-1モード(測定中の全ステップにガスが流れる)とAUTO-2モード(灰化の後半からガスが流れる)の設定が可能でありその比較を

行った。灰化温度が700℃程度では、AUTO-1モードでは70%程度のピーク高しか得られず、灰化温度が1,200℃程度ではピークを検出することができなかった。このため、ガスモードはAUTO-2モードで行った。次に、灰化条件の検討を行った。通常60A~70A(700~1,000℃)程度が指定されているが、90A~100A(1,250~1,380℃)の高温に設定した時に検出することができた。図-2に検体3種の分析例を示した。

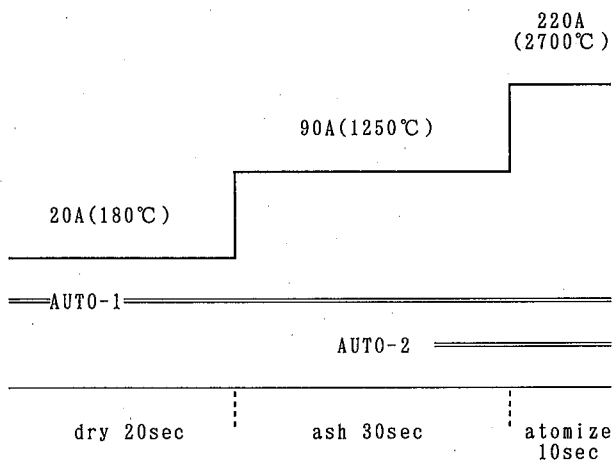


図-1 フレームレス原子吸光の測定条件  
AUTO-1, AUTO-2: パージガスのモード

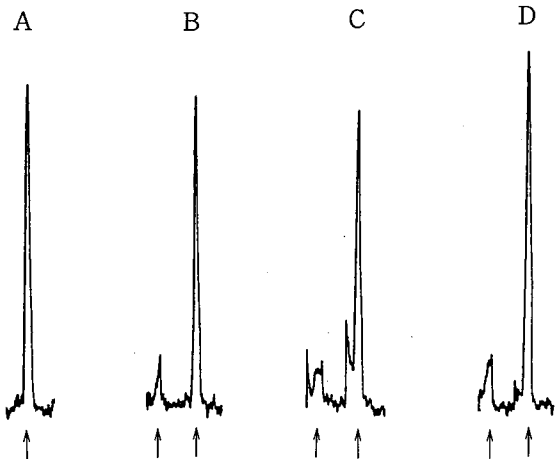


図-2 有機スズの分析例  
(左が無添加, 右が0.05 ppm量添加)  
A: PBSn 0.5 ppm, B: たまねぎ  
C: ほんかん, D: りんご

#### 4. FPD-GCによる確認方法

原子吸光法では抽出された有機スズ化合物の全てが同時に検出されるため短時間にスクリーニングが可能であるが物質の定性ができない。そのため、プロピルマグネシウムブロマイドでプロピル化を行い、キャピラリーカラムを使用したFPD (Sn)-GCにより確認を行った<sup>6)</sup>。図-3に標準品とスズが検出されたりんごのクロマトグラムを示した。フレームレス原子吸光で測定が困難であった硫黄化合物を多く含む作物においてもFPD-GC法は容易に測定が可能であった。

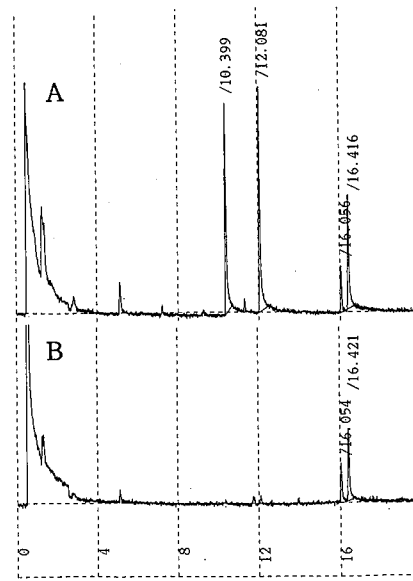


図-3 FPD (Sn)-GCのクロマトグラム  
A: ST 各0.2 μg/ml  
RT=10.40/CHSn, 12.08/PBSn-Di  
16.06; 16.42/PBSn-T  
B: りんご

#### 5. 添加回収率実験

りんご, ほんかん (全果), 梨, いちご, みかんの果実5種類, たまねぎ, ほうれん草, にんじん, 大根, 白菜の野菜5種類に0.05 ppm量のPBSnを添加し回収率を測定したところ80~95%と良好な結果であった。厚生省通知の報告下限は0.05 ppmに設定されているが、フレームレス原子吸光法で0.02 ppmが検出可能であった。

#### 6. 検査結果のまとめ

平成4年度から5年度に検査を行った野菜・果実計46件の検査結果を表-3にまとめた。すず剤が検出されたのはりんごだけで15件中4件から検出され、検出された有機すずは全てPBSnであった。検出濃度は0.07~0.65 ppmで、食品衛生法の基準5 ppmの約1/8であった。

表-3 有機すずの検査結果

作物名	検出数/検体数	検出濃度 (ppm)
りんご	4/15	0.07 ~ 0.65 (全てPBSn)
梨	0/8	
いちご	0/1	
みかん	0/1	
ぼんかん(全果)	0/1	
ほうれん草	0/4	
にんじん	0/4	
たまねぎ	0/4	
大根	0/4	
白菜	0/4	

文 献

- 1) 荒木 峻, 他: 環境科学辞典, p 793 ~ 794, 1985, 東京化学同人
- 2) 厚生省告示第 199 号: 食品, 添加物等の規格基準の一部を改正する件, 平成 6 年 6 月 9 日
- 3) 厚生省告示第 239 号: 食品, 添加物等の規格基準の一部を改正する件, 平成 4 年 10 月 27 日
- 4) 高畑寿太郎: 酸化フェンブタスズ試験法, 第 1 回食品残留農薬分析法講習会講義資料, p 45 ~ 54, 平成 5 年 4 月 27, 28 日
- 5) 菊池正行, 等: 酸化フェンブタスズの分析におけるファーンズ原子吸光測定時の問題点, 仙台市衛生研究所報, 22, 226 ~ 232, 1992
- 6) 高見勝重, 他: 塩化ビニル樹脂中における有機スズ化合物のガスクロマトグラフィーによる定量, 分析化学, 37, 117 ~ 122, 1988