

輸入レモンに残留する 2,4-D の測定

Analysis of 2,4-D in Imported Lemons

花井 義道*・柏倉 桐子*

Yoshimichi HANAI and Kiriko KASHIWAKURA

Synopsis

It had been well known that imported citrus fruits were treated with OPP and TBZ in order to protect from mold. Recently we heard imported lemons were also treated with 2,4-D (2,4-Dichlorophenoxyacetic acid). So we measured 2,4-D in lemons by the GC/MS-SIM method as follows.

Surface of lemons (10 g) were sliced and soaked in methanol (5 ml) and formic acid (1 ml) more than 24 hours. Extract solutions (2 ml) were added concentrated sulfuric acid (5 μ l) for esterification, and benzene (1 ml) for extract 2,4-D methyl ester. The layers of benzene were analyzed by GC/MS-SIM (m.u. 233.985 and 235.982).

We bought 53 samples of lemons in Tokyo area from Jul.1990 to Dec.1991 and analyzed. 2,4-D was detected from 39 samples (mostly Sunkist brand imported from USA), but not detected from 3 samples which indicated Japanese products.

1. はじめに

輸入される柑橘類に防かび剤として OPP・TBZ が使用されていることは広く知られている。レモンの袋に使用を表示してあるものもある。しかし、1974年当時は食品添加物として認められていなかったため輸入されても廃棄処分されたことさえあった。77年に認可され、その後当然のように使用されるようになった。OPP, TBZ およびジフェニルの含有量についてはすでに調査結果が報告されている。^{1) 2)} さらに最近となってポストハーベスト処理として 2,4-D も使われているのではないかとの情報が得られた。

2,4-D とは 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid または Sodium-2,4-dichloro phenoxy acetate の略称である。国内においても水田の除草剤として使用されているが、一般に注目されるようになったのはベトナム戦争でアメリカ軍が枯葉剤として使用した 2,4-

D, 2,4,5-T の不純物であるダイオキシンによる被害があまりにも大きかったことによる。

レモンから 2,4-D が検出されたのは 1983年の国立衛生試験所が初めてであったが、追試では検出されなかったためマスコミには報道されなかった。³⁾ そこで今回は感度と選択性の優れた GC/MS-SIM 法による分析方法を確立し市販のレモンを調べることにした。

2. 分析方法

2.1 エステル化の検討

遊離した有機酸を直接ガスクロマトグラフで測定することは可能であるが、1 ng レベルの分析となるとテーリングの影響が無視出来ず、正確で高感度の測定は困難である。そこで以下のような方法でエステル化してから測定することにした。

市販されている 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid (東京化成工業製) 10 mg を秤量して試験管に入れ、これにメタノール 10 ml を加えて標準溶液とする。標準溶液 5 ml をとり、これに蟻酸 1 ml を加え、この溶液を GC-FID で分析した。GC-FID は HP-5890A、カラムは HP-1 5 m \times 0.53 mm ϕ 膜厚 2.65 μ m を

* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science,
Institute of Environmental Science and Technology,
Yokohama National University 240 Yokohama
(1991年11月30日受領)

100°C → 10°C/min → 200°C まで昇温で分析した。2,4-D のピーク面積を記録後、分析した溶液に濃硫酸 5 μ l を加え、どの程度の時間でエステル化が終了するか調べた。10分後には2,4-D のピークが消え、2,4-D の少し前に同じ面積値のメチルエステルのピーク

が得られた。以後面積値に変化は見られず短時間でエステル化は終了することが判った。生成されたメチルエステルのMSスペクトルを図1に示す。分子イオンである234が基準ピークとなっている。

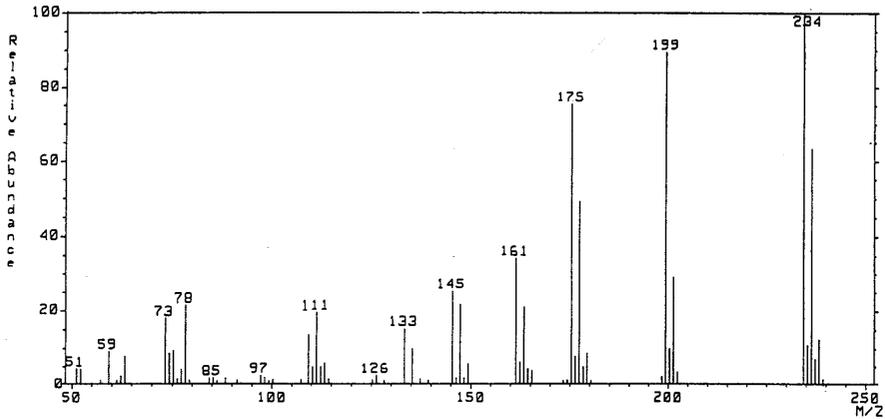


図1 2,4-D メチルエステルのMSスペクトル

2.2 抽出方法

ポストハーベスト処理は収穫後に実施するため処理剤は果実の表面に付着して内部まで浸透していない。²⁾ 抽出溶媒は親水性かつ親油性であり、2,4-D の溶解度が高いメタノールを選んだ。メタノールはメチルエステル化の原料ともなる。抽出溶媒に蟻酸を加えたのはナトリウム塩として使用された2,4-D を遊離酸にもどすためである。実際の試料からは次の様に抽出した。レモン1個の重量を測定し、約8分の1程度に分割し切り取ったレモンの重量が10gとなるようにする。このレモンの皮の部分の薄く切り細分割して10ml試験管に入れ、これに5mlのメタノールと蟻酸1mlを加え24時間以上浸透して抽出する。抽出液2mlを別の試験管にとり、濃硫酸5 μ lを加え抽出液中の2,4-Dをメチルエステル化する。さらにベンゼン1mlを加えて振とうした後、上部のベンゼン層を分析試料とした。ベンゼンを加えたのは硫酸を含むメタノール溶液はカラムを傷めるからである。

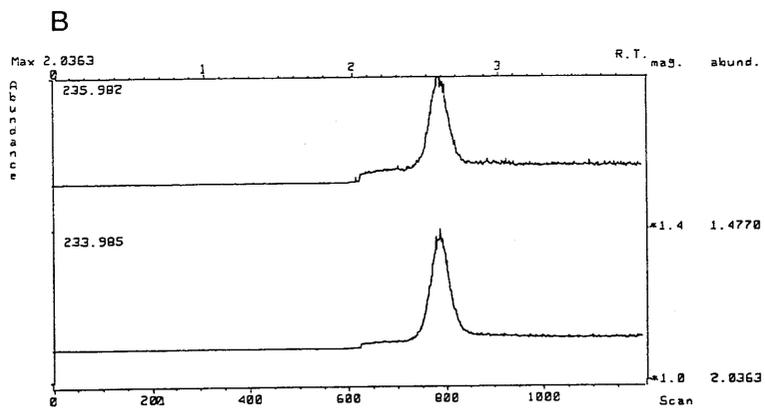
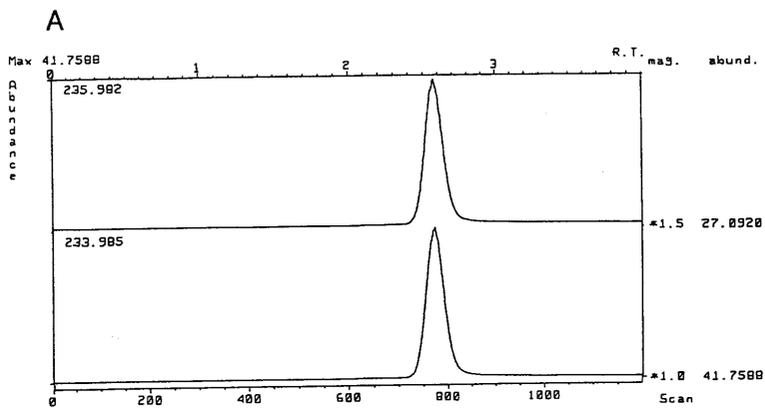
標準溶液は2,4-Dで処理されていない国内産のレモンの抽出液に前記の2,4-D標準溶液(10mg/10mlメタノール)を100 μ l加え、同様にエステル化してベンゼンを加えた試料を用いた。10gのレモンに2,4-Dichlorophenoxyacetic acidが100 μ g含有する、10ppmに相当する標準溶液である。

なお2.1でエステル化した試料と異なり実際の抽出液には水など多くの成分を含有しているが、無水硫酸ナトリウム添加による脱水は特に必要ではなく、エ

ステル化の反応時間も1時間で十分であった。また抽出しエステル化した試料溶液は栓をして冷蔵庫で保存するようにした。

2.3 GS/MS 分析条件

ガスクロマトグラフ質量分析計は日本電子(株)製のDX303HFを、カラムは2mm ϕ × 0.6mガラス製、充てん剤はPEG20M3% Chromosorb WHP 100/120 mesh, キャリアーガス He 15 ml/min, 140°C (1 min) → 20°C/min → 200°Cで使用した。設定質量数は233.985と235.982とし、SIM法で測定した。イオン化電圧は70V, フィラメント電流300 μ A, 分解能1500とした。分解能が500程度では妨害を受けやすい。注入口温度は240°C, セパレータ温度は200°Cとし、セパレータのシャッターは2分後に開くように設定した。図2に標準溶液とレモン抽出液のSIMクロマトグラムを示す。2,4-Dメチルエステルのピークの保持時間は2分35秒で、一検体の分析は5分以内に終了する。レモンの抽出液のM, M+2のピーク強度比は2つの塩素数の同位体比を示しており定性を確実にしている。標準溶液の導入量を1~5 μ lの範囲で変えて検量線を作成した結果を図3に示す。試料の導入量は5 μ lなので1 μ l導入は2ppmに相当する。レモン抽出液の低濃度の試料でもピークのテーリングは見られなかったので、通常の分析では10ppmとブランクの2点検量で定量した。10ppmの標準溶液を6回分析した時のピーク面積値の変動係数は1.3%で



A 標準溶液 (10 ppm)
B レモン抽出液 (0.22 ppm)

図2 2,4-D メチルエステルの SIM クロマトグラム

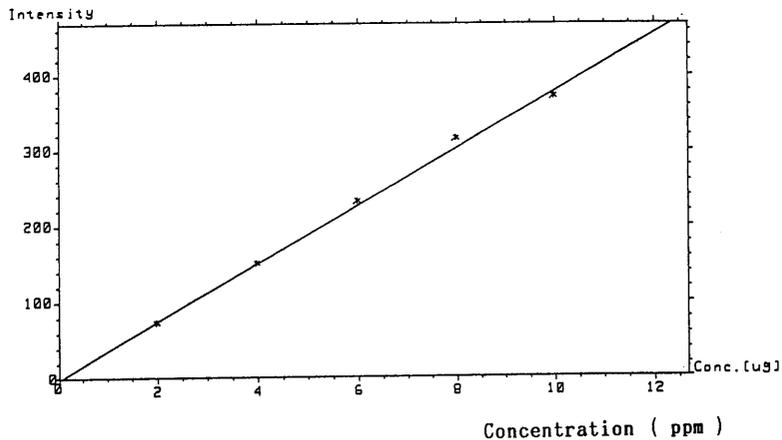


図3 2,4-D の検量線

表1 レモンに残留する2,4-D 測定結果

No.	濃度 ppm	商品名	購入時期	No.	濃度 ppm	商品名	購入時期
1	0.03	Sunkist	90.7	29	0.01	Sunkist	91.8
2	0.08	"	"	30	0.06	"	"
3	0.02	Sunkist	"	31	0.01	"	"
4	0.01	"	"	32	—	"	"
5	0.03	"	"	33	—	Sunkist	"
6	0.02	"	"	34	0.02	Dole	91.9
7	0.01	"	"	35	—	"	"
8	0.02	"	"	36	0.04	Sunkist	"
9	0.09	"	"	37	0.01	"	"
10	0.01	"	"	38	0.01	"	"
11	0.04	"	"	39	0.07	Sunkist	91.10
12	—	国産	"	40	0.03	"	"
13	0.20	Sunkist	91.5	41	0.22	"	"
14	—	"	"	42	—	"	"
15	0.15	"	"	43	—	Dole	"
16	0.06	"	"	44	0.01	"	91.11
17	—	国産	"	45	0.01	Sunkist	"
18	—	"	"	46	—	Sun World	"
19	0.20	Sunkist	91.6	47	0.01	Sunkist	"
20	0.08	Dole	"	48	—	Dole	"
21	0.10	Sunkist	"	49	—	"	91.12
22	0.17	"	"	50	—	"	"
23	0.09	"	"	51	0.01	Dole	"
24	0.02	"	91.7	52	0.01	Sun World	"
25	0.02	Sunkist	"	53	—	Sunkist	"
26	0.03	Dole	"				
27	0.06	Sunkist	"				
28	0.01	"	"				

—<0.01, 商品名 Sunkist, Dole はアメリカ産, 空欄は不明

あった。また低濃度の試料のクロマトグラムのピークとノイズを比較して0.01 ppmを検出限界とした。

3. 測定結果

測定対象としたレモンは東京、神奈川、埼玉で一般に市販されている商品で1990年7月から1991年12月までに53検体を購入して分析した。そのうち31検体はSunkist, 6検体はDoleと表示されておりアメリカ産である。国内産と表示してあるのは3検体のみであったが、これはアメリカ産が市場を占有しているという状況による。測定結果を表1に示す。2,4-Dは37検体から0.01~0.22 ppmの範囲で検出された。検出されたのはSunkistとDoleのアメリカ産のレモンからで、国内産からは検出されなかった。

4. おわりに

レモンに2,4-Dをポストハーベスト処理として使用する理由は、2,4-Dの植物ホルモンの作用を利用してレモンのヘタを落ちにくくし、長期保存するためと言われている³⁾。ポストハーベストは残留し効果を

発揮するためにとられる処理であり、測定結果のような微量でも生理作用を有するのであろう。2,4-Dは人体にも有害な芳香族塩素化合物の一種であり、問題にされずに長期間使用されていたのは意外であった。

謝辞

本調査はポストハーベストに関して海外へ取材を続けられている食品評論家の小若順一氏の助言によって始めたものです。

文献

- 1) 安田和男・西島基弘・冠政光・斉藤和夫・中沢久美子・上村尚・中里光男・菊地洋子・井部明広・藤沼賢司・永山敏廣・牛山博文・直井家壽太：かんきつ類中の防ばい剤に関する研究(1), 東京都衛研年報, 33, 191-197 (1982)
- 2) 花井 義道・井口 由紀：輸入農産物の残留農薬の調査, 横浜国大環境研紀要, 16, 29 (1989)
- 3) 小若 順一：食卓を脅かす「ポストハーベスト農薬」, エコノミスト 12月25日号 (1990)