

第6表 葉におけるTPN残留濃度の直線回帰

| 稀釈倍率 | 散布回数 | 直線回帰 | 残留半減期 |
|------------------|----------|---|---------|
| 400倍 | 1 | $\log_e y = 4.479 - 0.167 t$ | T=4.15日 |
| 400倍展着剤加用 (%) | 1 (1) | $\log_e y = 4.162 - 0.098 t$ $(\log_e y = 5.527 - 1.325 \log_e t)$ | T=7.07 |

加用により長くなったことからもうかがえる。

作物に残留する農薬の摂取を少なくするうえからも、農作物として収穫した果実の保存、加工過程での消失および洗浄、皮むきによる除去など、このような過程での残留農薬の変化もしらべる必要がある。

中性洗剤によるその除去率は約70%、また果肉への移行率は約2%であることから、果実表面附着が多く果肉への移行はあまりないものと考えられる。このようなことから洗浄・皮むきをすることによって、体内に摂取される量は軽減されるものと思われる。今後さらに残留と防除効果、土壌残留および代謝等について検討する必要がある。

IV 摘 要

モモにTPN水和剤を散布し、果実および葉における残留消長を調査分析した。

1. 果実において、散布回数が多くなるにしたがって

残留濃度高く、稀釈濃度との関係は400倍区は800倍区に比して平均2.8倍と高かった。

2. 果実の残留濃度は日数の経過と共に漸減する傾向がみられた。有袋による残留濃度は、無袋に比して約1/5であった。

3. 葉の残留濃度は展着剤加用により残留濃度が高まる傾向がみられ、薬剤単用区では $\log_e y = 4.479 - 0.167 t$ 、展着剤加用区では $\log_e y = 4.162 - 0.098 t$ で、 RL_{50} は4.15日および7.07日であった。展着剤加用両対数変換において $\log_e y = 5.527 - 1.325 \log_e t$

4. 洗剤による洗浄除去率は68.7%であった。また果肉への移行率は1.8%で果肉への移行はほとんどないと思われる。

引用文献

- 1) 出浦浩 (1972) 野菜に残留する農薬の除去に関する研究 (I) コマツナに残留する農薬の洗浄除去性について。食衛誌 13: 63~67.
- 2) 金沢純 (1971) 作物の農薬残留に関する研究——とくに水稻について——農技研報 C 25: 109~187.
- 3) Koivistoinen, P. M. et al. (1964) Stability of Malathion residues in food processing and storage. J. Agr. Food Chem. 12: 557~560.
- 4) 武藤聡雄 (1970) 農薬概説 324~334, 技報堂, 東京, 1042pp.

有機リン殺虫剤の農作物における残留*

——安全使用基準散布における残留——

町村徳行・奈須田和彦 (福井県農業試験場)

農薬が豊かな食生活を確保するために果たした役割は大きい。しかし、人間の環境保健衛生上、これ以上農薬による汚染を高めないことから、残留性の高い有機塩素系殺虫剤の使用停止に伴い、有機リン系・カーバメート系農薬の使用が増加している。そこで安全な使用を推進する観点より、農薬取締法の規定により定められた安全使用基準に基づいて、農薬を散布した場合の農作物中に残留する農薬の残留・消長を調査し、今後の農薬の安全使用ならびに防除計画に供したい。

I 実験方法

調査地点および試料 県下の散布歴の明らかな圃場より、3~4ヶ所から農作物を採集し分析試料とした。

残留農薬分析法 試料をメタノール・アセトニトリルで抽出し、クロロホルム転溶後、アピセル・ダルコーGクロマトで精製し、ろ液をマイクロ注射器でガスクロマト装置に注入してガスクロマトグラムを記録し、絶対検量線法により各薬剤の含有量を測定した。

ガスクロマトグラフ: マイクロテック社 MT-220/DPEN型, FPD (P用526mμ), カラム温度 180°C,

* 福井県農業試験場附属昆虫科薬検No. 36 (3)

注入口温度225°C, 検出器温度175°C, キャリヤーガス N₂ 120ml/min., H₂ 80ml/min., O₂ 20ml/min., air 15ml/min., アテネーション10³×32, レンジ 2mV, カラム長さ 2m, 固定相 2%DEGS/ガスクロムQ.

回収率試験 供試試料に0.1ppm添加して本法による回収試験を行なった結果, マラソン(ハクサイ・イチゴ)で平均86.3%, MEP(ナン・ブドウ・イチゴ)で平均82.9%であった。

洗浄試験 洗浄による除去効果を調べるため, 試料を食品洗浄用中性洗剤0.1%水溶液にときどきかくはんしながら10分間浸漬したのち, 流水中で中性洗剤が完全に除かれるまで水洗した。

II 分析結果

マラソン乳剤散布のハクサイにおける残留 品種, 長岡交配60日にマラソン50%乳剤1000倍液を10aあたり100l, 7日間隔におおの1・2・4回散布し最終散布3日後に分析した。

第1表 ハクサイにおけるマラソンの残留濃度

| 薬剤散布日 | 散布回数 | 最終散布後経過日数 | 残留濃度 (ppm) | | |
|--------------------------|------|-----------|------------|--------|-------|
| | | | A | B | 平均 |
| 10.7, 11.3, 11.11, 11.17 | 4回 | 3日 | 0.103 | 0.114 | 0.109 |
| 11.11, 11.17 | 2 | 3 | 0.076 | 0.080 | 0.078 |
| 11.17 | 1 | 3 | 0.059 | 0.052 | 0.056 |
| 無散布 | | | <0.004 | <0.004 | |

注) 検出限界0.004ppm

マラソン乳剤50%の1000倍液を100l/10a散布

残留分析の結果は第1表のとおりである。ハクサイにおけるマラソンの残留濃度は0.114ppm~0.052ppmであった。散布回数が多くなるにしたがってその残留濃度は多くなる傾向がみられ, 散布回数4回で0.109ppm, 2回散布で0.078ppm, 1回散布で0.056ppmであり, 無散布区では検出限界以下であった。

第2表 イチゴにおけるマラソンの残留濃度および洗浄効果

| 薬剤散布日 | 最終散布後経過日数 | 残留濃度 (ppm) | | |
|-----------------|-----------|------------|--------|-------------|
| | | A | B | 平均(除去率) |
| 5.7, 5.14, 5.21 | 1日 | 1.56 | 1.41 | 1.49 (0) |
| " (洗浄) | 1 | 1.08 | 1.02 | 1.05 (29.5) |
| " | 3 | 0.221 | 0.247 | 0.234 |
| " | 5 | 0.106 | 0.095 | 0.101 |
| " | 7 | 0.005 | 0.005 | 0.005 |
| 無散布 | | <0.004 | <0.004 | |

注) 検出限界0.004ppm

マラソン乳剤50%の2000倍液を100l/10a散布

マラソン乳剤散布のイチゴにおける残留 品種, 神戸1号にマラソン50%乳剤2000倍液を10aあたり100l 7日間隔に3回散布し, 最終散布1・3・5・7日後に分析した。

残留分析の結果は第2表のとおりである。

イチゴにおけるマラソンの残留濃度は1.56ppm~0.005ppmであった。最終散布後経過日数との関係は日数の経過と共に急激に減少した。無散布区では検出限界以下であった。また, 洗剤による除去率は29.5%であった。

MEP乳剤散布のナンにおける残留 品種, 二十世紀・幸水にMEP50%乳剤1000倍液を10aあたり150l, 10日間隔に4回散布し, 最終散布7日後に分析した。

残留分析の結果は第3表のとおりである。

第3表 ナンにおけるMEPの残留濃度

| 品種 | 栽培法 | 薬剤散布日 | 最終散布後経過日数 | 残留濃度 (ppm) | | |
|------|-----|-----------------------|-----------|------------|--------|-------|
| | | | | A | B | 平均 |
| 二十世紀 | 有袋 | 7.19, 8.2, 8.9, 8.23 | 7日 | 0.012 | 0.019 | 0.016 |
| " | 無袋 | " | " | 0.041 | 0.033 | 0.037 |
| " | 有袋 | 7.23, 8.3, 8.13, 8.23 | " | 0.022 | 0.027 | 0.025 |
| " | 無袋 | " | " | 0.082 | 0.078 | 0.080 |
| 幸水 | 有袋 | " | " | 0.011 | 0.010 | 0.011 |
| " | 無袋 | " | " | 0.059 | 0.049 | 0.054 |
| 二十世紀 | 有袋 | 無散布 | | <0.005 | <0.005 | |

注) 検出限界0.005ppm

MEP乳剤50%の1000倍液を150l/10a散布

ナンにおけるMEPの残留濃度は無袋で0.082ppm~0.033ppm, 有袋で0.027ppm~0.010ppmで無袋に比して有袋での残留濃度は約1/3であった。また, 同一圃場における品種間の残留濃度は幸水に比して二十世紀が多かった。無散布(有袋)では検出限界以下であった。

MEP乳剤散布のブドウにおける残留 品種, デラウェアおよびネオマスカットにMEP50%乳剤1000倍液を10aあたり150l, 10~20日間隔に3回散布し, 最終散布21日後に分析した。

残留分析の結果は第4表のとおりである。

第4表 ブドウにおけるMEPの残留濃度および洗浄効果

| 品種 | 薬剤散布日 | 最終散布後経過日数 | 残留濃度 (ppm) | | |
|---------|-----------------|-----------|------------|-------|--------------|
| | | | A | B | 平均(除去率) |
| デラウェア | 7.3, 7.30, 8.9 | 21日 | 0.126 | 0.108 | 0.117 (0) |
| " (洗浄) | " | " | 0.083 | 0.073 | 0.078 (33.3) |
| " | 6.29, 7.26, 8.9 | " | 0.102 | 0.093 | 0.097 |
| ネオマスカット | " | " | 0.082 | 0.091 | 0.086 |

注) 検出限界0.005ppm

MEP乳剤50%の1000倍液を150l/10a散布

ブドウにおけるMEPの残留濃度は、0.126ppm~0.082ppmで、品種間の残留濃度はネオマスカットに比してデラウェアがやや多かった。また洗剤による除去率は33.3%であった。

MEP乳剤散布のイチゴにおける残留 品種、神戸1号にMEP50%乳剤1000倍液を10aあたり100l、7日間隔に3回散布し、最終散布1・3・5・7日後に分析した。

残留分析の結果は第5表のとおりである。

第5表 イチゴにおけるMEPの残留濃度および洗浄効果

| 薬剤散布日 | 最終散布後経過日数 | 残留濃度 (ppm) | | |
|-----------------|-----------|------------|--------|------------|
| | | A | B | 平均(除去率) |
| 5.7, 5.14, 5.21 | 1日 | 2.42 | 2.33 | 2.38(0) |
| " (洗浄) | 1 | 1.82 | 1.96 | 1.89(20.6) |
| " | 3 | 1.46 | 1.52 | 1.49 |
| " | 5 | 0.410 | 0.458 | 0.434 |
| " " | 7 | 0.062 | 0.084 | 0.073 |
| 無散布 | | <0.005 | <0.005 | |

注) 検出限界0.005ppm
MEP乳剤50%の1000倍液を100l/10a散布

イチゴにおけるMEPの残留濃度は2.42ppm~0.062ppmであった。最終散布後経過日数との関係は日数の経過と共に急激に減少した。無散布区では検出限界以下であった。また洗剤による除去率は20.6%であった。

III 考 察

農作物に散布された農薬の経時変化は、施用法・栽培様式・気象・作物の種類等が相互に関連して次第に分解・消失するがその一部は作物中にも残留し、あるいは食物連鎖を通して生体内に摂取され健康に影響を及ぼすことも懸念されることから、厚生省より昭和43年以来、昭和48年1月10日厚生省告示第2号および3号までに、32食品・17農薬について284種の許容量が定められている。一方、農林省からは許容量を越えることのないよう農薬の安全使用基準が示され、残留農薬に関する食品の安全性が確保されている。

有機リン剤は一般的に、特に経皮的な急性毒性が強いが、経口的、経肺的にも体内に吸収される。したがって慢性毒性(作物残留)についても健康保持の上から調査する必要がある。そこで有機リン殺虫剤マラソンおよびMEPについての安全使用基準をもとに散布し4農作物についての残留濃度を調査し安全性の検討を行なった。

農薬の残留基準および安全使用基準は第6表のとおりである。

第6表 農薬安全使用基準および残留基準

| 農薬(剤型) | 作物 | 使用期間 | 散布回数 | 残留基準 |
|-----------|---------|----------|------|--------|
| マラソン(乳・粉) | ヘクサイ | 収穫3日前まで | 回 | 2.0ppm |
| " (") | イチゴ | " | " | 0.5 |
| MEP(乳・水和) | ナシ | 収穫7日前まで | 6 | 0.2 |
| " (") | ブドウ | 収穫21日前まで | 3 | " |
| " (乳) | イチゴ(露地) | 収穫7日前まで | 4 | " |

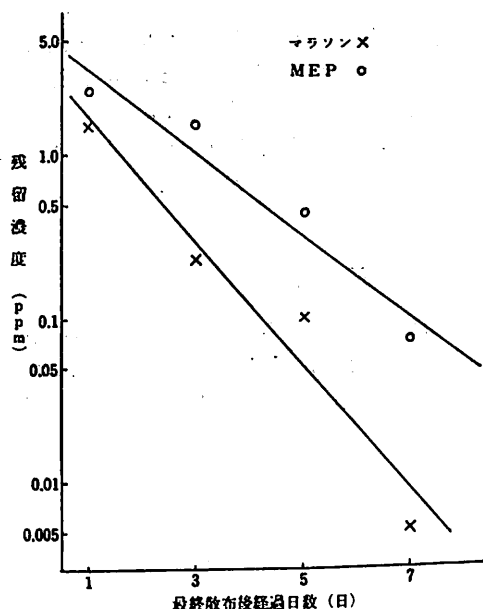
安全使用基準により散布したその残留濃度は、今回の調査においては残留基準の1/2~1/10で、全く安全な範囲の残留量であった。

イチゴにおける供試農薬の残留は、経過日数と残留濃度の対数との間に、第7表、第1図の直線関係がえられた。残留農薬の残留半減期(RL₅₀)は回帰式の勾配から求められ、マラソンのRL₅₀は0.773日、MEPは、1.19日と減少速度は急激であった。

第7表 イチゴにおけるマラソン・MEPの残留濃度の直線回帰

| 農薬 | 直線回帰 | 残留半減期 |
|------|------------------------------|----------|
| マラソン | $\log_e y = 1.427 - 0.897 t$ | T=0.773日 |
| MEP | $\log_e y = 1.789 - 0.584 t$ | T=1.19日 |

注) 残留半減期RL₅₀=T=0.693/λ λ=減速係数



第1図 イチゴにおけるマラソン・MEPの残留濃度

散布された農薬の残留は、(i)農薬自身の分解、気象・微生物など自然環境による分解、(ii)土壌残留よりの吸

取、(v)作物の成長肥大による稀釈が考えられる。本試験のイチゴの残留に関する要因としては、(i)・(v)の影響が大きく、とくに高温時に茎葉散布した農薬は揮散や、酵素による分解等が農薬の減衰を早めたものと思われる。

薬剤間の残留はMEPに比して、マラソンの減少が早かった。

ハクサイにおけるマラソンの場合、外部形状から薬剤の附着量が多く、また試験が低温時にもかかわらず残留濃度が低かったことは、低温でも分解されやすいことと、散布1時間後よりの降雨(17.5mm)による農薬の流亡も考えられる。

散布回数と残留との関係は回数が多くなるにしたがって残留濃度はやや多くなるが、その比は顕著でない。このことは本剤のように分解消失の早いものでは、散布間隔がある程度開けばその残留濃度は、散布回数の多少による差はみられないと考えられる。

ナシの袋掛けによるMEPの残留濃度は、無袋に比して約1/3で、袋掛けにより残留濃度が減少した。しかし有袋においても残留をみたことは、有機リン系農薬は作物への浸透移行が大きいことから、枝葉に附着した農薬の果実中への移行も考えられよう。

ナシ・ブドウにおいて、同一圃場での残留濃度に品種間差がみられたことは、品種による物理的な外部形状による附着量の差など多くの要因が考えられ、さらに検討する必要がある。

残留農薬が人体に及ぼす影響は、食品として摂取される種類と量とによって決定されることから、作物に残留した農薬の体内摂取量を少なくする上からも、洗剤による除去が考えられ、農薬・作物・散布後経過時間などによって異なると思われるが、20~30%の洗浄効果がみられた。

IV 摘 要

安全使用基準に基づいて、農薬を散布し農作物中に残留する有機リン殺虫剤の残留・消長を調査分析した。

1. 安全使用基準により散布した場合その残留濃度

は、残留基準の1/2~1/10であった。

2. ハクサイにおけるマラソンの残留濃度は、0.114 ppm~0.052ppmで、散布回数が多くなるにしたがって、その残留濃度は多くなる傾向がみられた。

3. イチゴにおけるマラソンの残留濃度は、1.56ppm~0.005ppmで、経過日数と残留濃度の対数とに $\log_e y = 1.427 - 0.897 t$ の直線関係が成り立ち、残留半減期(RL₅₀)は0.773日であった。

4. ナシにおけるMEPの残留濃度は、無袋で0.082 ppm~0.033ppm、有袋で0.027ppm~0.010ppmで有袋で少なく、また、同一圃場において品種間差がみられ、幸水に比して二十世紀の残留濃度が高かった。

5. ブドウにおけるMEPの残留濃度は0.126ppm~0.082ppmで、ネオマスカットに比してデラウェアがやや高かった。

6. イチゴにおけるMEPの残留濃度は、2.42ppm~0.062ppmで、経過日数と残留濃度の対数とに $\log_e y = 1.789 - 0.584 t$ の直線関係が成り立ち、残留半減期(RL₅₀)は1.19日であった。

7. イチゴ・ブドウでは、洗剤による洗浄効果は20~30%であった。

引用文献

- 1) Gunther, F. A (1969) Insecticide residues in California citrus fruits and products. Residues Reviews 28: 1~119.
- 2) 升田武夫・金沢純(1972) 粒剤として処理された有機リン殺虫剤の作物への残留. 農薬生産技術 29: 29~38.
- 3) 武藤聡雄(1970) 農薬概説, 324~334, 技報堂, 東京, 1042pp.
- 4) 豊田一郎ほか4名(1972) アイソトープ利用による農作物の農薬残留に関する研究 (I) 葉菜類におけるマラソンとその代謝物の消長. 愛知農試報 B 4: 59~67.
- 5) 山本亮(1958) 新農薬研究法, 241~256, 南江堂, 東京, 817pp.
- 6) 山内正雄(1966) 稲および白菜におけるマラソンの残留量の定量. 防虫科学 31: 67~77.