

有機リン殺虫剤の農作物における残留*

——ウメにおけるサリチオン・エストックス・スミチオンの残留——

町村德行 (福井県農業試験場)

N. MACHIMURA : The residue of organophosphorus insecticides in some crops.
—The residue of Salithion, Estox, Sumithion in Japanese apricot—

農業が農業生産に果たす役割は大きく、食糧の確保、生産の安定、省力化等に大きく貢献してきた。しかし、その結果、農業使用の増加に伴ってその残留毒性・環境汚染などが、社会的に大きな問題となってきた。

農作物に施用された農薬は、収穫までに自然条件のいろいろな要素によって分解をうけるが、一部は食品中に残留して人体に摂取され影響を与えることも懸念されており、病害虫防除上、必然的に農業を安全・効率的に使用する方向がすでに指向されつつある。

本県ではウメが嶺南地方で多く栽培されており、その害虫防除に有機リン殺虫剤が広く使用されている。したがって安全な使用方法の推進を図るために、樹内での薬剤散布による付着分布、果実での残留濃度を経時的に分析調査した。またウメではそのまま生食することはほとんどなく、ウメ漬・ウメ酒などに加工して賞味されることから、これら加工品への移行も併せて調査検討し、今後の農業の安全使用ならびに防除計画の基礎資料に供したいと思う。

本実験の実施にあたり適切な御助言をいただいた当県環境部長奈須田和彦博士、福井県立短期大学伊阪実人博士、福井県総合農政課専門員杉本達美専技、当県病理昆虫科今村和夫研究員、また試料の調製に協力いただいた当県病理昆虫科山本公志技師に謝意を表す。

I 実験材料および方法

1 試料の調製

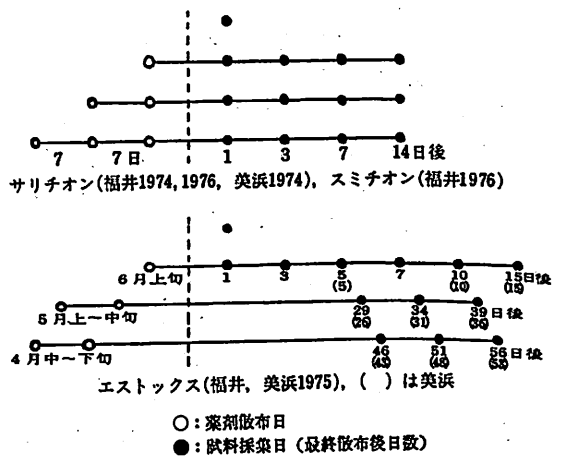
栽培概要： (1)福井市寮町，福井農試果樹科圃場，品種，紅サン，7～9年生樹，10a当り30本栽植，樹冠容量48m³。

(2) 美浜町久々子，一般農家圃場，品種，剣先，6～7年生樹，10a当り40本栽植，樹冠容量15m³。

供試農薬： サリチオン25%乳剤，エストックス45%

乳剤，スミチオン50%乳剤の各1000倍液を10a当り福井では150l，美浜では200lを手動式噴霧器で散布した。

試料調製の方法： 散布時期，回数および試料の採集時期は1図に示した。



第1図 薬剤散布時期および試料採集日

部位別付着調査： 農試のウメ樹(樹高3m)を用いそれぞれを上・中・下部に分け、各部位における供試農薬の付着量を調査するために、ろ紙(東洋ろ紙No5C, 直径9cm)をそれぞれ5枚ずつ吊り下げた後、スミチオン乳剤を散布した。散布後直ちに樹からそれを取りはずし分析に供した。

分析試料： 果梗および核を除いた果肉1kgをミキサーでホモジナイズし一定量を分析に用いた。

2 ウメの加工方法

ウメ漬

ウメ2kgに食塩300gを均一にふりかけ、ガラス製貯蔵ビンに入れて重しをし冷暗所に約10か月保存した後、その果肉を分析に供試した。

ウメ酒

* 福井県農業試験場環境部病理昆虫科第62(虫)

ウメ 2 kg に氷砂糖 2 kg, ホワイトリカー (アルコール含量 15%) 2 l をガラス製貯蔵ビンにつめ 冷暗所に 約 10 か月保存した後, そのウメ酒を分析に供した。

3 残留農薬の分析方法

1) サリチオン

試料をメチルアルコール・アセトニトリル混液でブレンダー抽出し, クロロホルムで転溶後, カラムクロマト (フロリジル) で精製し FPD—GLC にて定量した。

充填剤, 10% シリコン DC—200/ガスクロム Q, 60~80 メッシュ, 最小検出量 0.4 ng, 検出限界 0.004 ppm, 回収率 0.5 ppm 添加 84.3%。

2) エストックス

試料をアセトンでブレンダー抽出し, ジクロルメタンで転溶後, カラムクロマト (ダルコ G—60・アビセル) で精製し, FPD—GLC にてエストックス (P=O.SO₂) を直接定量した。次にこの試液に酸化剤を加えて酸化し FPD—GLC にて全エストックス量を定量した。エストックス (P=O.SO) の分析値は酸化して求めた全エストックス量より直接法で定量した エストックス (P=O.SO₂) を差し引いて算出した。

充填剤, 10% シリコン DC—200/ガスクロム Q, 80~100 メッシュ, 最小検出量 0.5 ng, 検出限界 0.003 ppm, 回収率 0.1 ppm 添加 エストックス (P=O.SO) 82.1%, エストックス (P=O.SO₂) 90.7%。

3) スミチオン

試料をアセトニトリルでブレンダー抽出し, ジクロルメタンで転溶後, カラムクロマト (ダルコ G—60, アビセル) で精製し FPD—GLC にて定量した。

充填剤, 3% NPGS/ガスクロム Q, 80~100 メッシュ, 最小検出量 0.2 ng, 検出限界 0.002 ppm, 回収率 0.1 ppm 添加 83.6%。

II 分析結果

1) 部位別付着量

部位別ろ紙付着量の分析結果は第 1 表のとおりである。

第 1 表 スミチオンの部位別付着量

項目	濃 度		
	木の上部	木の中部	木の下部
平均値	0.634ppm	0.843ppm	0.876ppm
最高値	0.833	1.04	1.22
最低値	0.424	0.605	0.637
標準偏差	0.143	0.161	0.198
変動係数(%)	22.6	19.1	22.6

部位別の付着量は, 樹木の下部に多く, 中・上部の順

に低くなる傾向がみられた。各部位間のバラツキを変動係数でみると, いずれもほぼ同じ値を示しており, バラツキの程度は同じものと思われる。サンプリング地点ごとの付着量ではかなりのバラツキがあり, 最小値と最大値の比は 2.9 と変動の幅が大きかった。

2) サリチオンの残留

サリチオン乳剤を 7 日間隔にそれぞれ 1, 2, 3 回散布し経時的に収穫した果実中の残留濃度を分析した。その結果は第 2 表のとおりである。

第 2 表 果実におけるサリチオンの残留濃度

採 集 地	散布回数	最終散布後経過日数 (日)				
		1	3	5	7	14
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
福井(1974)	1 回	1.38	0.849		0.225	
美浜(1974)		2.62	1.30		0.404	
福井(1976)		1.17	0.582	0.220	0.098	0.008
福井(1974)	2	2.13	1.17		0.371	
美浜(1974)		4.17	2.54		0.605	
福井(1974)	3	2.28	1.18		0.254	
美浜(1974)		3.99	1.10		0.315	
福井(1976)		1.54	0.538	0.316	0.126	0.007
福井・美浜(1974)	無散布	<0.004				

散布回数と残留濃度との関係では, 回数が多くなるにしたがって, その残留濃度はやや高くなる傾向がみられた。

最終散布後経過日数と残留濃度との関係は, 日数の経過と共に減少する傾向がみられた。同一樹内における年次間差は, 1976 年に比し, 1974 年の残留濃度がやや高い傾向がみられた。なお残留濃度に地域間差がみられ, 散布 1 日後における残留濃度は, 福井に比べ美浜は 1.8~2.0 倍と高かった。

無散布区は検出限界以下であった。

3) エストックスの残留

エストックス乳剤を, 4・5 月は 10 日間隔に 2 回, 6 月は 1 回散布し経時的に収穫した果実中の残留濃度を分析した。その結果は第 3 表のとおりである。

最終散布後経過日数と残留濃度との関係は日数の経過と共に減少する傾向がみられた。全エストックス量に占める酸化代謝物エストックス Sulfone (P=O.SO₂) の残留は日数の経過と共に増す傾向がみられた。

残留濃度に地域間差がみられ, 福井に比べ美浜は 4.5 倍と高かった。

無散布区は, 福井で 0.004 ppm 検出されたが, 美浜では検出限界以下であった。

第3表 果実におけるエストロックスの残留濃度 (1975)

採集地	散布回数, 散布月・旬	エストロックスおよび代謝物	最終散布後経過日数 (日)												
			1	3	5	7	10	15	29(26)	34(31)	39(36)	46(43)	51(48)	56(53)	
福井	1回, 6・上	P=O, SO P=O, SO ₂ 全—エストロックス	1.840 0.180 2.020	1.340 0.200 1.540	0.471 0.150 0.621	0.407 0.091 0.498	0.208 0.128 0.336	0.154 0.071 0.225							
	2回, 5・中, 中	P=O, SO P=O, SO ₂ 全—エストロックス							0.039 0.017 0.056	0.037 0.014 0.051	0.007 0.011 0.018				
	2回, 4・中, 下	P=O, SO P=O, SO ₂ 全—エストロックス										0.019 0.015 0.034	0.044 0.008 0.052	0.012 <0.003 0.012	
	無 散 布	P=O, SO P=O, SO ₂ 全—エストロックス	0.004 <0.003 0.004												
美浜	1回, 6・上	P=O, SO P=O, SO ₂ 全—エストロックス			2.090 0.733 2.823		0.795 0.251 1.046	0.334 0.099 0.433							
	2回, 5・上, 中	P=O, SO P=O, SO ₂ 全—エストロックス							0.033 0.047 0.080	0.016 0.052 0.068	0.078 0.036 0.144				
	2回, 4・下, 下	P=O, SO P=O, SO ₂ 全—エストロックス										0.027 0.039 0.066	0.044 0.016 0.060	0.057 0.019 0.076	
	無 散 布	P=O, SO P=O, SO ₂ 全—エストロックス	<0.003 <0.003 <0.003												

() は美浜の最終散布後経過日数

4) スミチオンの残留

スミチオン乳剤を7日間隔に、1または3回散布し経時的に収穫した果実中の残留濃度を分析した。その結果は第4表のとおりである。

第4表 果実におけるスミチオンの残留濃度 (1976)

採集地	散布回数	最終散布後経過日数 (日)				
		1	3	5	7	14
福井	1	1.630	0.644	0.328	0.204	0.024
福井	3	1.880	0.542	0.436	0.188	0.030
福井	無 散 布	<0.002				

散布回数と残留濃度との関係は、1日後では散布回数が多いと、その残留濃度はやや高いが、3日以降では、その関係は明らかでなかった。

最終散布後経過日数と残留濃度との関係は日数の経過と共に減少する傾向がみられた。

無散布区では検出限界以下であった。

5) 加工品における残留

ウメに残留する農薬の加工品への移行を調査するため、果実をウメ漬、ウメ酒に加工し分析した。その結果は第5表のとおりである。

ウメ漬・ウメ酒ともにいずれの供試農薬も検出限界以下であった。

第5表 加工品 (ウメ漬・ウメ酒) における農薬の残留濃度

供試農薬	散布回数・収穫日	加工品		
		処理前	ウメ漬	ウメ酒
サリチオン	6回散布, 1日後(福井)	ppm 1.17	ppm <0.004	ppm <0.004
エストロックス	1回散布, 1日後(福井)	2.02	<0.003	<0.003
スミチオン	3回散布, 1日後(福井)	1.88	<0.002	<0.002

注) 加工年次 サリチオン (1976), エストロックス (1975), スミチオン (1976)

III 考 察

安全な農産物の生産確保と生活環境の保全を図ることを目的として、おもな農薬の使用に当っては、作物への残留基準、および、安全使用基準が設定されているが、地域的な作物については登録保留基準、および、適正使用基準が設定されているにすぎず、農薬の残留性に関する調査はなお重視しなければならない。

本県ではウメの主要害虫であるアブラムシやカイガラムシ類の防除に、サリチオン・エストロックス・スミチオンが広く使用されている。そこで散布した農薬の、ウメ樹での付着分布、果実での残留消長、更に加工品における残留濃度について検討した。

1 サンプルング部位

散布された農薬の付着は作物の種類、農薬の種類、使

用方法、気象等が相互に関連すると思われる。

平松¹⁾らは果樹での付着性は樹冠の形、着果の状況、果皮組織構造等種々の要素が重なって決まり、また、川原³⁾らは果樹における残留分布は、木の下部に残留量が多く、樹間、部位間に有意な差は認められないと述べている。

部位別平均付着量の有意差をみるため、分散分析を行った結果、部位間には有意な差は認められなかった。このことは試料点数が少なく、バラツキがあったためと思われる。

このことから農薬の残留分析をする場合には、サンプリングの方法が残留分析値に影響を与えると思われるので、ランダムに採集する必要がある。

2 果実における残留濃度の消長

ウメにおける登録保留基準および適正使用基準は第6表のとおりである。

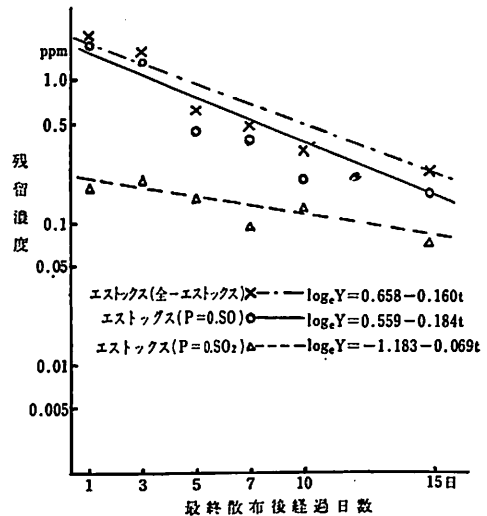
第 6 表 適正使用基準および登録保留基準

農 薬	作 物	使用 期 間	散布回数	登録保留基準 ppm
サリチオン	ウメ	収穫 14日 前まで	3回	0.1
エストックス	ウメ	収穫 75日 前まで	2	—
スミチオン	ウメ	収穫 21日 前まで	2	0.2

注) エストックスの登録保留基準は未設定

サリチオン・スミチオンにおいては、最終散布後14日以降であれば基準値を越えることはなかった。

最終散布後経過日数と残留濃度との間に負の直線関係がみられ、果実における残留農薬の消長は第2、3図、第7表に示したように、その減少は急速であった。作物



第 3 図 果実におけるエストックスの残留濃度の直線回帰

第 7 表 果実における農薬の残留半減期 (RL₅₀)

農 薬	採集地 (年次)	散布回数	残留半減期 日
サリチオン	福井 (1974)	1	2.26
	美浜 (1974)	1	2.24
	福井 (1976)	1	1.80
	福井 (1974)	3	1.88
	美浜 (1974)	3	1.70
	福井 (1976)	3	1.69
エストックス [※]	福井 (1975)	1	4.33
	美浜 (1975)	1	3.68
スミチオン	福井 (1976)	1	3.38
	福井 (1976)	3	2.29

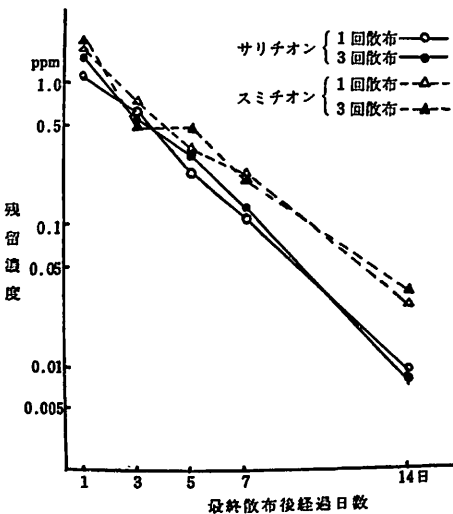
注) 残留半減期 $RL_{50} = T = 0.693/\lambda$ λ : 減退係数

※ 全エストックスの残留濃度

に付着した薬剤の残留性は、その物理・化学性が関与し、蒸気圧の高い農薬は空気中に揮散する率が高く、その消失が早い。薬剤間の残留性はエストックス・スミチオンに比して、サリチオンの減衰が早かったことは、農薬の蒸気圧をみるとエストックス・スミチオンはほぼ同じであるが、サリチオンは高いことなどが減衰を早めたものと考えられる。

有機リン化合物のうち thiophosphate 基を有するダイズン等⁵⁾は植物体内で急速に酸化され、sulfoxide (SO) となり最終的には sulfone (SO₂) に代謝される。

全エストックスが占める酸化代謝物エストックス (P=O, SO₂) の残留は、エストックス (P=O, SO) に比して日数の経過と共に増す傾向がみられたことは、もとの化合物の酸化代謝が代謝物の消失より早く、酸化代謝物の分解が遅いことによるものと思われる。



第 2 図 果実におけるサリチオン・スミチオンの残留濃度

サリチオンの残留が、1974年の調査に比し1976年の残留濃度が低かったことは、試料調製期間中における気象要因のうち、特に降水量が多く、降雨による流亡と考えられる。

散布回数と残留濃度との関係は明らかでなかった。このことは残留性の高い農薬では、散布回数との関係はみられるが、分解の早い有機リン剤では散布間隔が延びることにより、散布回数の多少による差はみられなかったものと考えられる。

福井に比べ美浜での残留濃度が高かったことは、樹冠容量当りの散布量が多く、枝葉の繁茂量や、品種間差等によるものと思われる。

3 加工品における残留

農作物は収穫後も酵素作用等により農薬を分解消失する。また農薬は食品中での残留基準が設定されているが、これらの残留基準は、農作物として収穫した直後の生鮮物についてのものであって、一般にはこれら生鮮物をそのまま摂取することは少なく、洗浄や加工調理して食用に供される。

金沢³⁾は炊飯による白米中の残留 BHC の減少を、Koivistoinen⁴⁾ はかん詰、加熱、搾汁、乾燥におけるマラソンの分解を認めていることなどから、保存、加工過程における農薬の分解、消失も立毛中の変化とならんで残留毒性を考察するうえに重要であろう。

本実験でもウメ果実をウメ漬・ウメ酒に加工しその残留移行を調査したがいずれも検出限界以下であった。このことは加工中に酸化、加水分解等により消失されたものと考えられ、残留農薬の消失方法としての食品加工技術も今後研究すべき課題であろう。

IV 摘 要

ウメに散布した有機リン殺虫剤（サリチオン・エスト

ックス・スミチオン）の残留濃度を分析しその消長、サンプリング部位における付着量、および加工品への移行について調査した。

1 スミチオンの部位別付着量は、樹木の下位の付着量が多い傾向であったが、分散分析の結果では、樹木の部位間に有意な差は認められなかった。

2 サリチオン・スミチオンにおいて、最終散布後14日以降であれば、登録保留基準を越えることはなかった。

3 散布後の経過日数と、果実の残留濃度との間には負の直線関係がみられ、その残留性はサリチオンに比べエストックス・スミチオンが高かった。

4 散布回数と残留濃度との関係は明らかでなかった。

5 加工品（ウメ漬・ウメ酒）における農薬の残留はいずれも検出限界以下であった。

引用文献

- 1) 平松礼治・古谷扶美枝 (1976) 果樹に散布した農薬の果実における付着、残留。農業科学 3(3): 145~151.
- 2) 金沢純・湯嶋健・桐谷圭治 (1973) 生態系と農薬, 92~94, 岩波書店, 東京, 214pp.
- 3) 川原哲城・後藤真康・藤本雄一・渡辺孝弘・前田博利 (1972) は場における農薬の残留量のバラツキについて。農業生産技術 27: 17~20.
- 4) Koivistoinen, P. M. et al. (1964) Stability of Malathion residues in food processing and storage. J. Agr. Food chem. 12: 557~560.
- 5) 宮本純之 (1971) 有機リン殺虫剤と環境保全 (II). 防虫科学 189~221.

(1977年7月20日受領)