

施設栽培ユズにおける殺ダニ剤の残留¹⁾

山本公昭・奴田原誠克・谷口 尚^{*}
(高知県農林技術研究所)

はじめに

本県の東部ではユズのビニールハウス栽培が行なわれており、5月上旬から7月中旬にかけて、直径3~4cm以上の未成熟の緑色果実(産地では黄色の成熟果と区別するため、この緑色果を青玉と呼んでいる)を出荷している。ハウス栽培ユズの果実肥大期の病害虫対策として、もっとも必要とされているのがハダニの防除である。防除薬剤の散布時期は出荷時期とあまり離れていないので、果実での農薬残留量が充分低下しないうちに出荷されるおそれがあり、この栽培型での殺ダニ剤の残留性について関係者の間で関心が持たれていた。

そこで、1980年度に数種の殺ダニ剤を用いて残留試験を実施し、ユズ果実での残留量を追跡し、実態を明らかにした。また、この残留量の減少速度と果実の肥大との関係をみたところ、両者間には密接な関係があることが判明した。ここにそれらの結果を報告する。

本試験の実施に当たり、種々の便宜をはかっていただいた安芸郡北川村産業経済課と安芸病害虫防除所の職員の方々に深甚の謝意を表する。

材料および方法

1. 供試薬剤と散布方法

供試薬剤名と使用希釈倍率は第1表に示したとおりであり、1980年5月13日に、1樹当たり8~9ℓを

第1表 供試農薬

農薬名	調査対象成分名	有効成分含有率	希釈倍率
ケルセン乳剤	ケルセン	40%	2,000倍
トーラック乳剤	ジアリホル	40%	800倍
マイトラン水和剤	CPCBS	25%	1,000倍
	BCE	25%	
ダニマイト水和剤	CPCBS	30%	800倍
	クロルプロピレート	20%	

1) Residue of Acaricides on Fruits of Yuzu (*Citrus junos* SIEB. ex TANAKA) Grown in Vinyl-houses.

By Masaaki YAMAMOTO, Masakatsu NUTAHARA and Hisashi TANIGUCHI.

Proc. Assoc. Plant Protec. Shikoku, No. 17: 29~34 (1982).

* 現在 高知県中央農業改良普及所吾北支所

動力噴霧機で散布し、その後、経時的に残留量を調べた。散布薬液には展着剤を加用しなかった。1区当たり供試樹は2本とした。

2. 試験ほ場の概要

安芸郡上川村のビニールハウスで、8年生の樹を10a当たり約100本栽植していた。1月中旬にビニールフィルムを張り、最低温度を15°Cとして温風暖房機を作動させ、天窗とサイドにて換気し、最高温度が30°C以上にならないように調整した。このハウスでの開花期は3月末、出荷始めは5月中旬であった。なお、降雨日数は5月が14日、6月が12日であり、日照時間は比較的短かった。

3. 試料の採取と保存

試料は薬剤散布後、1, 2, 3週目、1ヶ月目と5ヶ月目の5回にわたって採取した。第1回目は1区当たり20個の果実を、その後は15個を採取し、採取当日もしくは翌日に輪切りにし、同量の水を加え、電気ミキサーで磨砕均質化し、-20°Cで凍結保存した。

4. 残留分析法

(1) 抽出とクリアップ方法

i) ケルセン：アセトニトリル抽出、水を添加し、*n*-ヘキサンに転落、脱水、カラムクロマト(フロリジル5g, *n*-ヘキサンで洗浄、15%エーテル含有 *n*-ヘキサン200mlで溶出)、濃縮、乾固、*n*-ヘキサンに溶解し、ガスクロ試料とした。

ii) ジアリホール：後藤・加藤(1980)の方法。

iii) CPCBS：アセトニトリル抽出、水を加えて、*n*-ヘキサン分配による脱脂、脱水、濃縮、乾固、*n*-ヘキサン溶解、カラムクロマト(フロリジル10g, *n*-ヘキサン100mlで洗浄、ベンゼン200mlで溶出)、濃縮、乾固、*n*-ヘキサンで溶解しガスクロ試料とする。

iv) BCPE：抽出、脱脂とカラムクロマトはCPCBSの場合と同一方法。溶出液のベンゼンについて後藤・加藤(1980)の方法でクロム酸にて酸化し、ガスクロ試料とする。

v) クロルプロピレート：後藤・加藤(1980)の方法。ただし、カラムクロマトによるクリアップはフロリジル10g, *n*-ヘキサン50mlで洗浄、50%エーテル含有 *n*-ヘキサン200mlで溶出。

(2) ガスクロ条件、検出限界と回収率

実施したガスクロ条件、検出限界および回収率は第2表のとおりである。

第2表 ガスクロ条件、検出限界、回収率

	ケルセン	ジアリホール	CPCBS	BCPE	クロルプロピレート
ガスクロマトグラフ	島津GC-5A (ECD)	島津GC-3B (FPD)	島津GC-5A (ECD)	同 左	同 左
カラム液相	1.5% OV-17 または 2.5% DC-200 +5% QF-1	2% OV-1 または 2% XE-60	3% SE-30 または 2.5% DC-200 +5% QF-1	1.5% OV-17	1.5% OV-17
カラム温度	200°C	240°C	200°C	210°C	220°C
保持時間	混合カラム 2.8分	OV-1 5.2分	SE-30 2.3分	6.5分	3.4分
最小検出量	0.02 ng	1 ng	0.02 ng	0.04 ng	0.01 ng
検出限界	0.002ppm	0.02ppm	0.002ppm	0.004ppm	0.002ppm
回収率	89.2%	99.0%	93.3%	97.1%	78.8%

5. 果実の肥大調査

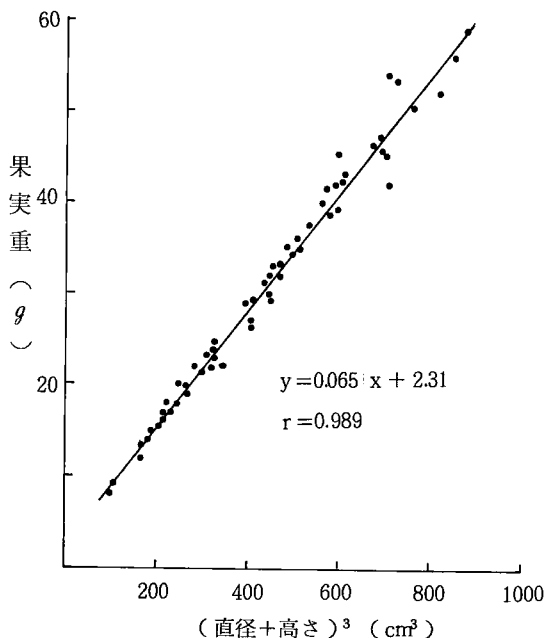
薬剤散布後の果実の大きさ(直径と高さ)から果実の重量を求める方法を先ず検討した。いろいろな大きさの果実60個について直径、高さおよび重量を測定し、(直径+高さ)³と重量との相関を検討したが、両者間には第1図のような関係がみられた。これらデータから最小自乗法を用い回帰直線式を求めると次のようになった。

$$y=0.065x+2.31$$

$$r=0.989$$

ここで y は果実重(g)、 x は(直径+高さ)³で単位は cm^3 。

試験ハウスにおける果実の肥大曲線は、試験区から無作為に選んだ果実13個の直径と高さを経時的に調査し、上式を用いて果実重を算出して求めた。



第1図 ユズ果実の(直径+高さ)³と重量との関係

試 験 結 果

1. 果実の肥大状況

経時的に果実13個について直径と高さを測定し、各果実での(直径+高さ)³を算出した(第3表)。なお、表中の推定果実重は(直径+高さ)³の値から前記相関式にて求めた値である。これによると、果実はほ

第3表 果実の肥大状況

	5月13日 (散布)	5月20日 (7日後)	5月27日 (14日後)	6月3日 (21日後)	6月12日 (30日後)	6月30日 (48日後)
果実の直径(mm) [*]	24.1	27.3	30.0	32.8	36.0	42.1
果実の高さ(mm) [*]	21.3	24.3	27.3	30.3	33.8	37.1
(直径+高さ) ³ (cm^3) [*]	96.2	140.5	190.7	255.4	345.0	502.4
推定果実重 (g)	8.6	11.5	14.7	18.9	24.8	35.0

* 測定した果実13個の平均値

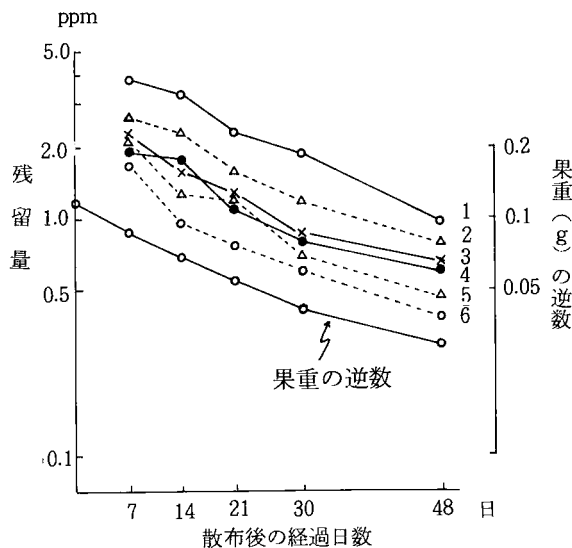
ばS字状を示して肥大するといえるが、果実の肥大速度と残留量の減少との関係を見るため、推定果実重の逆数(1/Wt)を求め、その推移を第2図に示した。この逆数と散布後の経過日数(t日)との間の回帰直線式および農薬の半減期(H.L.)は次のとおりであった。

$$\log 1/Wt = -0.01539t - 0.945 \quad H.L. = 19.5 \text{日}$$

2. 農薬残留量

残留量の推移は第2図のとおりであり、ジアリホール>CPCBS(ダニマイト)>BCPE(マイトラン)>クロルプロピレート(ダニマイト)>CPCBS(マイトラン)>ケルセンの順で残留量が多かった。一方、それぞれの農薬の残留量(Rppm)と農薬散布後の経過日数(t日)との関係を見るため、最少自乗法を適用して、回帰直線式を求めると、下記のような直線式が得られ、この式から残留量の半減期を求めた。半減期は19.7日から23.2日の範囲で、平均21.5日で、これらの値は果実重の逆数の半減期(19.5日)とほぼ同じであった。

ジアリホール	$\log R = -0.0147t + 0.691$	H.L. = 20.5日
CPCBS(ダニマイト)	$\log R = -0.0133t + 0.496$	H.L. = 22.7日
BCPE(マイトラン)	$\log R = -0.0132t + 0.391$	H.L. = 22.9日
クロルプロピレート(ダニマイト)	$\log R = -0.0130t + 0.366$	H.L. = 23.2日
CPCBS(マイトラン)	$\log R = -0.0153t + 0.362$	H.L. = 19.7日
ケルセン	$\log R = -0.0142t + 0.225$	H.L. = 21.3日



第2図 ハウス栽培ユズの実における殺ダニ剤の残留

1. ジアリホール
2. CPCBS(ダニマイト)
3. BCPE(マイトラン)
4. クロルプロピレート(ダニマイト)
5. CPCBS(マイトラン)
6. ケルセン

考 察

1. 農薬の残留量と散布薬液濃度との関係

前述した農薬間の残留量の順序は、次に示す散布薬液の成分濃度(農薬の成分濃度と希釈倍率から計算)の順序とよく似ており、この結果から残留量には散布薬液の成分濃度が強く影響するといえる。

ジアリホール	500 ppm
CPCBS(ダニマイト)	375 ppm
BCPE(マイトラン)	250 ppm
クロルプロピレート(ダニマイト)	250 ppm
CPCBS(マイトラン)	250 ppm
ケルセン	200 ppm

2. 残留量の減少速度と果実の肥大成長との関係

各農薬の減少速度はほぼ同じであり、半減期は19.7~23.2日の範囲であった。一方、果実重の逆数も指数関数的に低下し、半減期は19.5日となり、農薬残留量の半減期とほぼ同じであった。このことは、

供試農薬が果実に付着したままほとんど分解や揮散せず、残留量は果実の肥大に従って減少することを意味するものである。一般に、残留農薬の研究領域では残留量を濃度単位のppmで表示しているの、上記のように「果実の肥大に従って残留量が減少する」と表現する。これは、実は「果実の肥大に従って残留濃度が低下する」という意味である。

残留量の減少に関与する要因として後藤(1978)は農薬の揮散、光分解、雨による流亡、空気、水などによる化学分解および植物体内の酵素による分解などをあげ、さらに植物の肥大成長による残留濃度の低下をあげている。これら要因のうち、植物の肥大成長による濃度低下に関する報告は平松ら(1976)のキュウリにおけるキャプタンとTPNの残留解析があり、キュウリ果実1個に付着したこれら農薬の量は、果実が肥大してもほとんど減少せず、残留濃度は果実の肥大によって減少することを明らかにした。また筆者ら(1979)も施設野菜の果菜類(キュウリ、メロン、ナス、ピーマン、トマト、インゲンとオクラ)の果実肥大速度と7種農薬の残留量の減少速度を対比したところ、DDVPのように揮散性の強い農薬では残留量は果実の肥大の影響をあまりうけることなく減ったが、MEP、キノメチオネート、TPNおよびダイホルタンの減少速度は各作物の果実の肥大速度に大きく左右されることを示した。中村ら(1980)も残留解析を目的としてキュウリ、ナス、トマトの果実の肥大状況を調査している。さらに直田(1980)もTPNの施設トマトでの残留量を調べ、残留量の主要な減少要因は果実の肥大による濃度希釈であろうと考察している。

今回のユズでの残留試験はビニールハウス内で実施したため、降雨の影響はなく、日光、特に紫外線による分解や風(サイド換気による風)で揮散が露地栽培のものより少ないことが予想され、さらに供試農薬が揮散しにくいことも加わり、残留量はほとんど果実の肥大速度にしたがって低下したのでないかと考える。

3. 残留面からみた農薬の安全使用時期

収穫物の農薬残留量を基準値以下にするには、収穫の何日前までに農薬を散布しなければならないかという点を明らかにする必要がある。現在、ユズでの基準はないので、ミカンや夏ミカンの基準を適用することになるが、食品衛生法に基づく残留基準や環境庁告示の残留基準は次のとおりである。

CPCBS：ミカンで0.8ppm、BCPE：ミカンで3.0ppm、クロルプロピレート：ミカンで3.0ppm、ケルセン：ミカンで3.0ppm、ジサリホール：夏ミカン果肉0.04ppm、外果皮5ppm。

ユズ青玉の分析では果肉と果皮を分離するのが複雑なため、果実全体を磨砕均質化して分析したが、この分析値を夏ミカンの基準に当てはめるには分析値を果実と果皮に分割する必要がある。直径3cm以上の青玉では果肉と果皮の重量はほぼ同量であり、一方農薬はほとんどが果皮部分に残留していると予想されるので、果皮での残留値は果実全体の分析値の約2倍になる。したがって、ジサリホールの分析値の2倍値が外果皮の基準値(5ppm)以下になる時期を推定すべきである。

以上のような基準に適用して求めた供試農薬の安全使用時期は次のようであった。ただし、これらの時期は、それぞれの農薬の使用回数が1回の場合である。

トーラック乳剤：収穫の1ヶ月前まで、ダニマイト水和剤：収穫の1.5ヶ月前まで、マイトラン水和剤：収穫の1ヶ月前まで、ケルセン乳剤：収穫の7日前までの使用。

摘 要

施設栽培ユズの果実肥大期に4種の殺ダニ剤(内2種は混合剤)を、それぞれ1回散布した後、1, 2, 3週目、1ヶ月目および1.5ヶ月目に果実を採取し、残留分析を実施したところ、次のような結果が得られた。

1. 残留量はジサリホール>CPCBS(ダニマイト)>BCPE(マイトラン)>クロルプロピレート(ダニマイト)>CPCBS(マイトラン)>ケルセンの順で多い傾向が認められた。この順位はそれぞれの農薬の散布薬液

の成分濃度のそれとよく似ており、残留量は散布薬液の成分濃度に強く影響されることが判明した。

2. 残留量の減少速度は各農薬ともほぼ同じで、半減期は19.7～23.2日の範囲であった。また、ユズ果実の肥大に伴なう果実重の逆数の半減期は19.5日であり、農薬の半減期とほぼ同じ値となった。このことから、供試薬剤の残留濃度はほとんど果実の肥大にともない低下するものと推定された。

3. ユズの残留値をミカンまたは夏ミカンの残留基準に適用し、残留上からみでの安全な使用時期を提示した。

引 用 文 献

後藤真康(1978)：作物における農薬残留と安全使用.植物防疫, 32：95～99.

後藤真康・加藤誠哉(1980)：残留農薬分析法.ソフトサイエンス社, 東京.

平松禮治・古谷扶美枝(1979)：施設キュウリに散布されたキャブタン及びクロロタロニルの残留.山口農試報, 31：23～28.

中村幸二・柴英雄(1980)：果菜類の果実における農薬の残留に関する研究.埼玉農試報, 36：35～56.

直田朝子(1980)：施設トマトにおける殺菌剤(TPN)の残留について.長崎総合農試報(農業部門), 8：47～52.

山本公昭・谷口 尚・奴田原誠克(1979)：施設野菜の農薬残留に関する研究, 第1報 7種野菜果実間の残留比較.高知農林研報, 11：33～44.