

パッションフルーツにおける TPN 水和剤および アゾキシストロビン水和剤の残留特性

橋 本 良 子

キーワード：パッションフルーツ，農薬残留，TPN，アゾキシストロビン，疫病，円斑病

緒 言

パッションフルーツ (Passion fruit, *Passiflora edulis* Sims; トケイソウ科) は東京都では八丈島、青ヶ島や小笠原諸島で栽培される代表的な果実である。パッションフルーツに発生する菌類病については、疫病 (堀江・飯島, 1992)、灰色かび病・菌核病 (鍵渡, 1988)、円斑病 (久保田ら, 1996) などが報告されている。しかし、これまで登録農薬は皆無であった。2003 年 3 月の農薬取締法改正によってパッションフルーツに果樹類に登録のある農薬の使用が可能になったが、その殺菌剤の種類はチオファネート塗布剤のみである。そのため薬剤効果と安全性の両方を直接確認した登録農薬を増やすことは、上質で安全な収穫物を供給するために必要なものと考えられる。2000 年にパッションフルーツ果実に斑点を生じる円斑病および立枯れ、枝枯れ、果実腐敗などを起こす疫病を対象に農薬登録の適用拡大を図るため、TPN およびアゾキシストロビンのパッションフルーツに対する残留試験を行い、両剤の残留特性に関する知見を得たので報告する。

本試験の試料調製についてご協力いただいた竹内 純 (当時、東京都農業試験場八丈島園芸センター)、井川 茂・大林 隆 (当時、小笠原亜熱帯農業センター) の各氏に厚く御礼申し上げます。

材料および方法

1. 栽 培

パッションフルーツは八丈島園芸技術センター (東京都八丈町; 以下、八丈島) および小笠原亜熱帯農業センター (東京都小笠原父島; 以下、小笠原) において、平棚仕立て、露地・無袋栽培した。

2. 試料の調整および採取

(1) TPN 残留試験

八丈島では無処理区と 2 区の処理区を設けた。処理 A 区には 2000 年 7 月 5 日、12 日、19 日に、処理 B 区には 2000 年 5 月 10 日、21 日、30 日にダコニール 1000 (TPN 40.0%) を 1000 倍に希釈して、背負い式動力噴霧器を用い、10a 当たり 300 l 散布した。A 区からは最終散布日の 14 日後 (8 月 2 日)、30 日後 (8 月 18 日) に、B 区からは最終散布日の 45 日後 (7 月 17 日) に果実を収穫した。無処理区からは 8 月 3 日に果実を収穫した。収穫した果実は冷蔵状態で東京都農業試験場 (東京都立川市) に郵送された。

小笠原では無処理区と処理区の 2 区を設け、処理区には 2000 年 5 月 2 日、6 月 9 日にダコニール 1000 (TPN 40.0%) を 1000 倍に希釈して、背負い式動力噴霧器を用い、10a 当たり 300 l を散布した。処理区からは最終散布日の 30 日後 (7 月 9 日)、45 日後 (7 月 24 日) に果実を収穫した。無処理区からは 7 月 9 日に果実を収穫した。収穫した果実は冷蔵状態で東京都農業試験場に郵送された。

(2) アゾキシストロビン残留試験

八丈島では無処理区と処理区の 2 区を設け、処理区には平成 12 年 6 月 26 日、7 月 3 日、10 日にアミスター 10 フロアブル (アゾキシストロビン 10.0%) を 1000 倍に希釈して、背負い式動力噴霧器を用い、10a 当たり 300 l を散布した。処理区からは最終散布日の 1 日後 (7 月 11 日)、3 日後 (7 月 13 日)、7 日後 (7 月 17 日) に果実を収穫した。無処理区からは 7 月 11 日に果実を収穫した。収穫した果実は冷蔵状態で東京都農業試験場に郵送された。

小笠原では無処理区と 3 区の処理区を設けた。処

理 A 区には 2000 年 7 月 10 日, 14 日, 21 日に, 処理 B 区には 2000 年 7 月 10 日, 18 日, 25 日に, 処理 C 区には 2000 年 7 月 14 日, 21 日, 27 日にアミスター10 フロアブル (アゾキシストロビン 10.0%) を 1000 倍に希釈して, 背負い式動力噴霧器を用い, 10a 当たり 300 l 散布した。無処理区と 3 区の処理区から 7 月 28 日に果実を収穫し, 冷蔵状態で東京都農業試験場に郵送された。

3. 試薬および機器

(1) 試料抽出

アセトン, ヘキサン, ジエチルエーテルおよびメタノールは和光純薬, 残留農薬試験用 300 を, ケイソウ土カラムはメルク社製エキストレルート NT20 を, 固相抽出用カラムはバリアン社製メガボンデュールトフロリジル PR の充填量 5g/20ml のものを, 濾紙はアドバンテック社製 No.6 濾紙を, セライトは和光純薬製 No.545 を用いた。

(2) ガスクロマトグラフィー分析

FTD 検出器付きガスクロマトグラフィーは島津製作所製 GC-14B に J&W 社製 DB-17 カラム (内径 0.32mm, 長さ 30m, 膜厚 $0.5\mu\text{m}$) を装着して用いた。カラム温度は初期温度を 100°C とし, 初期時間 2 分において, $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 300°C まで昇温し, 最終温度で 15 分保持した。注入口温度および検出器温度は 300°C とした。試料は $2\mu\text{l}$ をスプリットレス注入し, ガスは He を $10\text{ml}/\text{分}$, 水素を $3.5\text{ml}/\text{分}$, 空気を $150\text{ml}/\text{分}$ で流した。

(3) 高速液体クロマトグラフィー分析

高速液体クロマトグラフは島津製作所製 LC-6A にカラム: Shinwa pack NUCLEOSIL 5 C18 カラム (内径 4mm, 長さ 20cm) を装着し, 島津製作所製 SPD-6AV 検出器で測定波長を 235nm とし, 試料は $10\mu\text{l}$ を注入し, アセトニトリル-水 (1:1V/V) を溶離液として $0.8\text{ml}/\text{分}$ の流速で流した。

4. TPN の分析

(1) 試料の採取および調整

冷蔵輸送された果実は 300g に 30g の 85% リン酸溶液と 170ml の蒸留水を加えて調理用ミキサー (ナショナル電気ミキサーMX-S3) を用いて磨砕均一化

して分析に供した。

(2) 分析方法

磨砕液 20g に 100ml のアセトンを加え, 室温で 30 分振とう抽出した後に, セライトを 1cm の厚さに敷いた濾紙を用いて吸引濾過した。濾液は液量が 20ml となるまで濃縮した。濃縮液を 100ml の 5% 塩化ナトリウム溶液と 100ml のヘキサンで分液ロートに洗い入れ, 振とう機を用いて 5 分間激しく振とうした。15 分間放置した後, ヘキサン層を分取し, 残った水層に 50ml のヘキサンを加えて同様の操作を繰り返した。全ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムをのせた濾紙を用いて濾過し, 溶出液の溶媒を留去し, 5ml のヘキサン/ジエチルエーテル (95:5 v/v) に溶解した。フロリジル 0.5g とその上層に無水硫酸ナトリウム 1.5g を内径 8mm, 長さ 25cm のガラスカラムに乾式で充てんし, 10ml のヘキサンを流下して洗浄した後, 試料液と 15ml のヘキサン/ジエチルエーテル (95:5 v/v) を順次流し, 溶出した液を捨て, 次いで 10ml のヘキサン/アセトン (85:15 v/v) で溶出した。溶出液の溶媒を留去し, 12ml のトルエンに溶解したものをガスクロマトグラフィーで定量した。

(3) 添加回収試験

20g の磨砕液に TPN 標準品 (和光純薬, 残留農薬試験用) を 1ppm の添加濃度になるように添加し, 上述の方法で分析を行い, 回収率を求めた。

(4) 保存安定試験

冷蔵輸送で到着してただちに磨砕した試料の磨砕液 20g を 50ml の広口ビンに測り入れ, TPN 標準品を 1ppm の添加濃度になるように添加し, -20°C に 26 日間ないしは 35 日間保存した後に上述の方法で分析し, 保存中の安定性を調べた。

5. アゾキシストロビンの分析

(1) 試料の採取および調整

冷蔵輸送された果実は等量の蒸留水を加えて調理用ミキサー (ナショナル電気ミキサーMX-S3) を用いて磨砕均一化して分析に供した。

(2) 分析方法

磨砕液 20g に 100ml のアセトンを加え室温で 30 分振とう抽出した後にセライトを 1cm の厚さに敷いた濾紙を用いて吸引濾過した。濾液は濃縮し, 蒸

留水を加えて液量が 20ml となるようにした。それをケイソウ土カラムに流し 15 分放置してから 100ml の酢酸エチルで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5ml のヘキサンに溶解した。あらかじめ 5ml のヘキサンに溶解した試料液、15ml のヘキサン/アセトン (95:5 v/v), 10ml のヘキサン/アセトン (90:10 v/v) を順次流し、溶出した液を捨て、次いで 10ml のヘキサン/アセトン (70:30 v/v) 混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5ml のヘキサンに溶解した。次に、シリカゲル 0.5g とその上層に無水硫酸ナトリウム 1.5g を内径 8mm, 長さ 25cm のガラスカラムに乾式で充てんし、10ml のヘキサンで洗浄した後、5ml の試料液、10ml のヘキサン/酢酸エチル (90:10 v/v) 流して溶出した液を捨て、次いで 10ml のヘキサン/アセトン (70:30 v/v) 混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5ml のアセトニトリル/水 (1:1 v/v) に溶解したものを液体クロマトグラフィーで定量した。

(3) 添加回収試験

20g の磨砕液にアゾキシストロビン標準品 (和光

純薬, 残留農薬試験用) を 0.5ppm の添加濃度になるように添加し、上述の方法で分析を行い、回収率を求めた。

(4) 保存安定試験

冷蔵輸送で到着してただちに磨砕した試料の磨砕液 20g を 50ml の広口ビンに測り入れ、アゾキシストロビン標準品を 1ppm の添加濃度になるように添加し、 -20°C に 64 日間ないしは 83 日間保存した後上述の方法で分析し、保存中の安定性を調べた。

結果および考察

TPN の分析の検出限界値は 0.05ppm, 回収率は 1ppm 添加で 90% であり、アゾキシストロビンの分析の検出限界値は 0.03ppm, 回収率は 0.5ppm 添加で 82% といずれも良好であった (表 1, 2)。また、試料は磨砕してから分析を開始するまで 35~83 日間、冷凍保存したが、試料中の農薬の安定性は高く、試料到着から分析までの保存期間によって分析値は影響されないと判断された (表 3)。

表 1 検出限界値

対象農薬	試料採取量 (g)	最終液量 (ml)	注入量 (μl)	最小検出量 (ng)	検出限界 (ppm)
TPN	12	12	2	0.1	0.05
アゾキシストロビン	10	5	20	1	0.03

表 2 回収試験結果

対象農薬	試料採取地	分析試料量 (g)	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)	平均回収率 (%)
TPN	八丈島	12	1	94 92	90
	小笠原	12	1	88 86	
アゾキシストロビン	八丈島	10	0.5	85 88	82
	小笠原	10	0.5	75 78	

表 3 試料保存中の安定性試験

対象農薬	試料	添加濃度 (ppm)	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均 (%)	補正回収率 ^{a)} (%)
TPN	八丈島	1	35	80 78	79	85
	小笠原	1	26	106 102	104	120
アゾキシストロビン	八丈島	1	83	85 88	86	105
	小笠原	1	64	85 93	89	109

a) 分析操作の回収率での補正值

TPNは散布14日後に0.28~0.51ppmの残留が認められたが、この残留値は第二大粒果実に対する登録保留基準値の2ppmの50%値より低く、また散布30日以上経過した試料からは残留は認められなかった(表4)。アゾキシストロピンは散布1日後に0.25~0.36ppm、3日後に0.25~0.30ppm、7日後に0.08~0.17ppmの残留がみられた(表5)。小笠原の試料

は散布1日後から3日後に横ばいであったが、7日後には減少が認められた。また、八丈島の試料では散布1日後から7日後までの残留値に減衰が認められた。さらに、いずれの試料もアゾキシストロピンの第二大粒果実に対する登録保留基準値の2ppmの50%よりも低かった。

表4 TPN分析結果

試料	処理量	処理回数 (回)	経過日数 (日)	分析値 (ppm)		
				実測値	平均値	
八丈島	-	0	-	<0.05	<0.05	-
	1000倍希釈	3	14	0.51	0.48	0.50
	300 l / 10a	3	30	<0.05	<0.05	-
		3	45	<0.05	<0.05	-
	-	0	-	<0.05	<0.05	-
	1000倍希釈	3	14	0.28	0.29	0.29
	300 l / 10a	3	30	<0.05	<0.05	-
		3	45	<0.05	<0.05	-

表5 アゾキシストロピン分析結果

試料	処理量	処理回数 (日)	経過日数 (日)	分析値 (ppm)		
				実測値	平均値	
八丈島	-	0	-	<0.03	<0.03	-
	1000倍希釈	3	1	0.36	0.31	0.33
	300 l / 10a	3	3	0.25	0.29	0.27
		3	7	0.09	0.08	0.09
		0	-	<0.03	<0.03	-
	1000倍希釈	3	1	0.25	0.25	0.25
小笠原	300 l / 10a	3	3	0.30	0.26	0.28
		3	7	0.14	0.17	0.15

以上のパッションフルーツ果実の農薬残留分析および別途報告予定の病害防除試験結果によって、TPN水和剤(40.0%, ダコニール1000)はパッションフルーツの疫病および円斑病に対して、1000倍希釈で、収穫14日前まで、3回まで散布の使用基準で2002年12月20日に、また、アゾキシストロピン水和剤(10.0%, アミスター10フロアブル)はパッションフルーツの疫病および円斑病に対して1000倍希釈で、収穫前日まで、3回まで散布の使用基準で2001年8月16日に、登録拡大された(東京都農林水産部, 2003)。

摘 要

1. パッションフルーツの疫病および円斑病に対してTPNおよびアゾキシストロピンを適用拡大するため、農薬残留分析を行った。その結果、TPNは散布14日後には第二大粒果実に対する登録保留基準値(2ppm)の50%値よりも低く、30日以上経過後では残留は認められなかった。アゾキシストロピンは散布翌日には第二大粒果実に対する登録保留基準値(2ppm)の50%値よりも低く、その後7日までに減衰が認められた。
2. 以上の分析結果をもとに、TPN水和剤(40.0%, ダコニール1000)および、アゾキシストロピン水

和剤（10.0%，アミスター10フロアブル）はパッションフルーツの疫病および円斑病に対して登録拡大された。

引用文献

堀江博道・飯嶋 勉（1992）パッションフルーツの疫病及び本病菌による流通中の果実腐敗．東京農試研報 24：87

鍵渡徳治（1988）灰色かび病菌および菌核病菌によるパッションフルーツの実腐れ．日植病報 54:69

久保田まや・星 秀夫・堀江博道・平野壽一（1996）パッションフルーツ円斑病（新称）の発生（講要）．日植病報 62:606.

東京都産業労働局編（2003）平成 15 年版病害虫防除基準：pp.385

Summary

Yoshiko Hashimoto (2004) : Residues of TPN and azoxystrobin in passion fruit. Bull.Tokyo Metro.Agric.Exp.Sta. 32 : 141-145. (Received November 17, 2003 ; Accepted December 5, 2003)

Key words : passion fruits, pesticide residue, fungicide, TPN, azoxystrobin

The residual examination of TPN and azoxystrobin on passion fruit was done. TPN were detected lower than 50% of the standard value at 14th day after pesticide treatment. When 30 days or more have passed since TPN was processed, the residual pesticide is not detected in passion fruit. Azoxystrobin was detected lower than 50% of the standard value the processed next day, and attenuation of the residue was admitted by the seventh afterwards. As a result, the use of TPN to passion fruit became three possible times by harvest 14 days ago. The use of azoxystrobin to the passion fruits became three possible times the harvest one day ago.