

アシタバ (*Angelica keiskei*) における農薬残留性

橋本 良子

キーワード：アシタバ，農薬残留，マラソン，イプロジオン，クロルフェナピル

緒 言

近年，BSE（牛海綿状脳症）発生，輸入農産物における農薬残留，食品の不正表示等，国民の食に対する不安を著しく増大させる事態が相次いで発生し，国民の食の安全に対する関心が高まっている。これらの事態に対する行政対応の遅れや体制の不備に対する批判が集中する状況を背景に，農薬取締法が「農薬取締法の一部を改正する法律」によって2002年12月に改正され，2003年3月10日に施行された（日本農薬学会農薬レギュレトリーサイエンス研究会，2003）。改正によって，農薬の使用基準遵守が義務化され，違反に対する罰則が強化された。この結果，アシタバのように生産量が少なく，登録農薬が極めて少ない地域特産農作物（マイナー作物）は，病害虫が発生した場合，農業生産に著しい支障を来す可能性がある。そのため，農薬の登録適用の拡大が進むまでの当面の経過措置として，都道府県知事の申請による農林水産大臣の承認で，安全性確保及び登録拡大に必要な試験データの作成を前提に，一定期間農薬使用基準遵守の義務が猶予される措置が講じられた。

農薬取締法改正に伴い，アシタバには野菜類に対して作物群登録されている農薬の使用が可能となったが，生産現場で最も重要な防除対象病害虫である葉枯病およびウドノメイガに対しては使用可能な農薬が無いことから，東京都は葉枯病に対するイプロジオン，ウドノメイガに対するマラソンおよびクロルフェナピルの経過措置を申請するとともに，登録適用拡大を推進した。その中で，これまで，農薬の残留特性に関する知見が乏しかったアシタバの作物残留性について調査したので，報告する。

本試験の試料調製についてご協力いただいた星 秀男（東京都病害虫防除所；当時，東京都農業試験場八丈島園芸センター），野口 貴（東京都農業試験場八丈島園芸センター），沼沢健一（東京都農業試験場大島園

芸センター）の各氏に厚くお礼申し上げます。

材料および方法

1. 試料の栽培，調製および採取

(1) イプロジオン残留試験

栽培は大島および八丈島において，それぞれ，無処理区と処理区を設け，露地で行った。

大島では，処理区に2002年5月12日，20日，26日の3回，イプロジオン水和剤（有効成分：50.0%，商品名：ロブラール水和剤）を1000倍に希釈して，スプレー式手動噴霧器を用い，2 m²に0.8ℓ（300ℓ/10a）散布した。無処理区からは5月27日に，処理区からは最終散布日の1日後（5月27日），3日後（5月29日），7日後（6月2日），14日後（6月9日），および21日後（6月16日）に可食茎葉部を採取した。

八丈島においても，大島と同様の日程で散布および採取を行った。散布は背負式電動噴霧器を用い，16 m²に6.4ℓ（300ℓ/10a）散布した。

(2) マラソン残留試験

大島および八丈島において，それぞれ，無処理区と2000倍3回散布区，1000倍3回散布区，1000倍5回散布区を設け，露地で栽培した。大島では2 m²に0.8ℓ（300ℓ/10a）をスプレー式手動噴霧器で，八丈島では16 m²に6.4ℓ（300ℓ/10a）を背負式電動噴霧器で散布した。薬剤散布は両島とも同様の日程で行った。

2000倍3回散布区と1000倍3回散布区では，処理区に2002年5月26日，6月2日，9日にマラソン乳剤（有効成分：50.0%，商品名：マラソン乳剤）をそれぞれの倍率に希釈して散布し，無処理区からは6月10日に，処理区からは最終散布日の1日後（6月10日），3日後（6月12日），7日後（6月16日），14日後（6月23日），および21日後（6月30日）に可食茎葉部を採取した。

1000倍5回散布区では，処理区に2002年5月12日，

20日、26日、6月2日、9日に散布し、2000倍3回散布区と同様の日程で可食茎葉部を採取した。

(3) クロルフェナピル残留試験

栽培は八丈島において2回に分けて、露地で行った。アシタバは2年生株で過去1年間に農薬使用のないものを用いた。

1回目は2002年10月～11月に実施した。処理区に10月28日、11月4日にクロルフェナピル水和剤(有効成分:10.0%, 商品名:コテツフロアブル)を2000倍に希釈して、背負式電動噴霧器を用い、34.5㎡に10.35ℓ(300ℓ/10a)散布した。無処理区からは11月7日に、処理区からは最終散布日の3日後(11月7日)、7日後(11月11日)、14日後(11月18日)および21日後(11月25日)に可食茎葉部を採取した。

2回目は2003年2月～3月に実施した。処理区に2月16日、23日にクロルフェナピル水和剤を1回目と同様に散布した。無処理区からは2月26日に、処理区からは最終散布日の3日後(2月26日)、7日後(3月1日)、14日後(3月8日)および21日後(3月15日)に可食茎葉部を採取した。

(1)(2)(3)のいずれの採取試料も採取後速やかに冷蔵状態で東京都農業試験場(東京都立川市)に郵送し、試料の調整および分析を実施した。

2. 試料の調整

冷蔵輸送した茎葉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、その10gを分析に供した。

3. 添加回収試験

イプロジオン標準品(和光純薬, 純度99%)あるいは、イプロジオン代謝物(和光純薬, 純度99%)は、大島および八丈島の無処理区の磨砕液20gに、0.4ppmまたは16ppmの添加濃度になるように添加した。

マラソン標準品(和光純薬, 純度99.7%)は、大島および八丈島の無処理区の磨砕液20gに、0.1ppmまたは5ppmの添加濃度になるように添加した。

クロルフェナピル標準品(和光純薬, 純度99.7%)は、八丈島の2回の試験において採取した無処理区の磨砕液20gにそれぞれ0.3ppmの添加濃度になるように添加した。

農薬を添加した試料はそれぞれ下記の方法で分析し、

分析して得られた農薬量を添加した農薬量で除して回収率を算出した。

4. 保存安定性試験

冷蔵輸送後、ただちに磨砕した無処理区試料の磨砕液20gを50mlの広口ビンに測り入れ、イプロジオン標準品およびイプロジオン代謝物標準品は1ppm、マラソン標準品は5ppm、クロルフェナピル標準品は0.3ppmの添加濃度になるように添加し、それぞれ327日、35日、138日の期間、-20℃保存した後に下記の方法で分析し、分析して得られた農薬量を添加した農薬量で除して回収率を算出した。

5. イプロジオンおよびイプロジオン代謝物の分析

(1) 抽出および精製

磨砕試料20gを300mlの共栓付き三角フラスコに量りとり、アセトン100mlを加えて振とう機を用いて30分間激しく振とうした。吸引ろ過機を用いて抽出液をろ過し、フラスコおよび残さをアセトン50mlで洗浄した。ろ液、洗液を500mlのナス型フラスコにとり、減圧濃縮器を用いて40℃以下で約20mlまで濃縮した。濃縮液を多孔性ケイソウ土カラム(エキストレルートNT20:Merck製)に移し、15分間放置した後、フラスコ内を洗いながら酢酸エチル100mlを流下させ、イプロジオン及びイプロジオン代謝物を溶出させた。フロリジルミニカラム(メガボンドエリートFL5g/20ml:ジーエルサイエンス社製)にヘキサン30mlを流下させ、洗浄しておき、残留物にヘキサンを5ml加え、ミニカラムに移し流下させた。フラスコにヘキサン-酢酸エチル(95:5V/V)10mlを入れ、カラムから流下する液を捨て、次いでヘキサン-酢酸エチル(80:20V/V)30mlを入れ、カラムから流下する溶出液を100mlのナス型フラスコにとり、減圧濃縮器を用いて40℃以下で乾固し、残留物をヘキサンに溶解し5ml定容とした。

(2) 機器分析

この1μlをガスクロマトグラフィー質量分析計(6890N GC systemおよび5973 Network MSD:Agilent technologies製)に注入し、イプロジオンの重量の値とイプロジオン代謝物の重量の値を和し、これに基づき、試料中のイプロジオンの濃度を計算した。分離管はJ&W社製DB-XLB(内径0.25mm,長さ30m,膜厚0.1μm)を用い、超高純度ヘリウムガスを1分間に

1ml流し，分離管温度は，100℃で2分保持－10℃/minでの昇温－300℃，注入口温度および検出器温度は250℃とした。

6．マラソンの分析

(1) 抽出および精製

磨砕試料20 gはイプロジオンと同様にアセトンで抽出，濃縮する。濃縮液を多孔性ケイソウ土カラムに移し，15分間放置し，フラスコ内を洗いながらヘキサン100mlを流下させ，マラソンを溶出させた。フロリジルミニカラムにヘキサン－アセトン（90:10V/V）30mlを流下させ，洗浄しておき，残留物にヘキサン－アセトン（90:10V/V）を5 ml加え，ミニカラムに移し流下させた。フラスコを同混液5 mlで洗い込む操作を3回繰り返した後，ヘキサン－アセトン（90:10V/V）を1 mlを流下させ，流出液を捨て，次いで，ヘキサン－アセトン（90:10V/V）を30mlを流下させ，マラソンを溶出させた。溶出液を100mlのナス型フラスコにとり，減圧濃縮器を用いて40℃以下で乾固し，残留物をヘキサンに溶解し2 ml定容とした。

(2) 機器分析

この2 μ lをFTD検出器付きガスクロマトグラフィー（GC15A：島津製作所製）に注入し，試料中のマラソンの濃度を計算した。分離管はJ&W社製DB-17（内径0.32mm，長さ30m，膜厚0.5 μ m）を用い，ヘリウムガスを1分間に3～4 ml流し，分離管温度は，100℃で2分保持－10℃/minでの昇温－280℃で22分保持，注入口温度は250℃，検出器温度は280℃とした。

7．クロルフェナピルの分析

(1) 抽出および精製

磨砕試料20 gはマラソンと同様にアセトン抽出，多

孔性ケイソウ土カラムで精製した。フロリジルミニカラムにヘキサン30mlを流下させ，洗浄しておき，残留物を5 ml加え，ミニカラムに移し流下させた。フラスコにヘキサノージエチルエーテル（85:15V/V）50mlを入れ，そこからカラムに流下させ，流出液を捨て，次いで，ヘキサン－アセトン（90:10V/V）を30mlを流下させ，溶出液を100mlのナス型フラスコにとり，減圧濃縮器を用いて40℃以下で乾固し，残留物をヘキサンに溶解し2 ml定容とした。

(2) 機器分析

この1 μ lをガスクロマトグラフィー質量分析計に注入し，イプロジオンの場合と同じ条件で分析した。

結果および考察

1．分析の精度

本研究で分析対象にした3農薬の定量限界値（安藤，2001）はイプロジオンおよびイプロジオン代謝物が0.4ppm，マラソンが0.1ppm，クロルフェナピルが0.3ppmであった（表1）。3農薬のセリ科野菜に対する残留基準値はそれぞれ，5 ppm，2 ppm，3 ppmであるので，定量限界値は基準値の10分の1以下であり，分析の精度は満たされていた。無処理区の試料に定量限界値程度と高濃度程度の農薬を添加して得られた回収率はいずれの農薬も75～99%と良好であった（表2）。イプロジオンおよびイプロジオン代謝物試料は磨砕してから分析を開始するまで327日間，マラソン試料は44日間，クロルフェナピル試料は38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る（表3）。

表1 各農薬の検出限界および定量限界

対象農薬	試料採取量 (g)	最終液量 (ml)	注入量 (μ l)	最小検出量 (ng)	検出限界 (ppm)	定量限界 (ppm)
イプロジオン	10	5	1	0.2	0.10	0.4
イプロジオン代謝物	10	5	1	0.2	0.10	0.4
マラソン	10	2	2	0.5	0.05	0.1
クロルフェナピル	10	2	1	1.5	0.30	0.3

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)	平均回収率 (%)	変動係数 (%)
イプロジオン	大 島	10	0.4	82	1.5
	〃	10	16.0	75	3.3
	八丈島	10	0.4	77	4.9
	〃	10	16.0	77	2.7
イプロジオン代謝物	大 島	10	0.4	79	3.9
	〃	10	16.0	91	5.5
	八丈島	10	0.4	78	4.2
	〃	10	16.0	85	8.4
マラソン	大 島	10	0.1	78	5.6
	〃	10	5.0	99	5.6
	八丈島	10	0.1	75	6.1
	〃	10	5.0	79	10.9
クロルフェナピル	八丈島	10	0.3	99	6.1
	〃	10	0.3	99	0.2

表3 試料保存中の保存安定性

対象農薬	試料	添加濃度 (ppm)	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均回収率 (%)
イプロジオン	大 島	1.0	327	71 71	71
	八丈島	1.0	327	72 73	72
イプロジオン代謝物	大 島	1.0	327	71 71	71
	八丈島	1.0	327	73 73	73
マラソン	大 島	5.0	44	96 95	96
クロルフェナピル	八丈島	0.3	38	98 91	95

2. イプロジオンの残留性

イプロジオンおよびイプロジオン代謝物は大島試料も八丈島試料も、散布3日後まで減衰することなく、3.16~14.7ppmの残留が認められた。散布1日後から3日後までに残留値が増大している(図1)が、イプロジオンは植物への浸透移行性がなく(全農, 2003)、作物残留値は、主に散布時の農薬付着量に由来することから、残留値を増大させる要因は考えにくい。むしろ、散布3日後までは作物残留値の減衰傾向が無いために、散布むらによる試料間の付着量誤差が現れた結果と考えられる。散布3日後から7日後までには残留値は急激に減少し、基準値(5ppm)の50%よりも低くなり、7日後以降には、さらに緩やかに減衰した。また、すべての試料でイプロジオン代謝物は検出されなかったことから、植物体中でのイプロジオンの分解は速やかに進行すると考えられる。

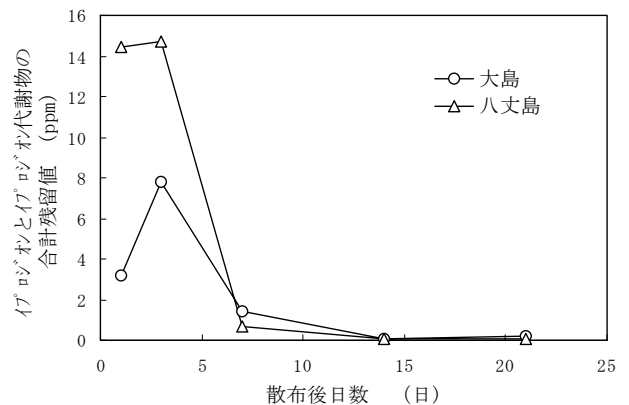


図1 アシタバにおけるイプロジオンとその代謝物の残留性
1000倍希釈液を7日間隔で3回散布した

3. マラソンの残留性

マラソンは、1000倍希釈液を1週間間隔で5回散布した場合と3回散布した場合および2000倍希釈液を3回散布した場合のそれぞれについて、残留性を調査

した。

八丈島試料では、1000倍希釈液を散布した場合の残留値は、散布回数に関わらず、同様の傾向を示し、散布1日後から7日後までに急速に減少した(図2)。散布7日後に基準値(2 ppm)の50%よりも低くなった。2000倍希釈液を散布した試料の残留値は1000倍希釈液の場合よりも低かったが、基準値(2 ppm)の50%よりも低い値となるのは、1000倍希釈液の場合と同じ散布7日後であった。マラソンは植物中への浸透移行性はあるが、植物体組織中での分解や植物体表面からの揮散による消失が速いことから、残留期間が短い(全農, 2003)。このような性質を持つ農薬の場合、その作物残留値は散布液の濃度には依存するが、散布回数には影響されないと考えられる。

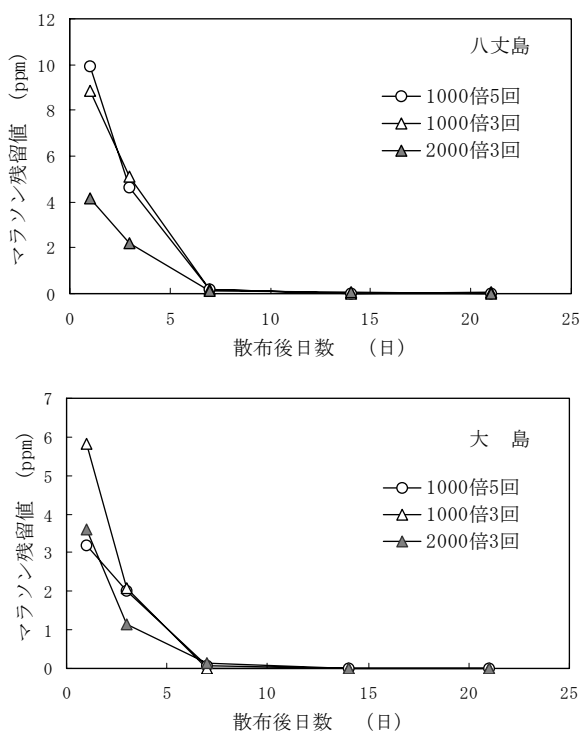


図2 アシタバにおけるマラソンの残留性

4. 農薬処理方法による残留性の違い

大島試料も八丈島試料と同様の傾向であったが、1000倍希釈液を5回散布した区の散布1日後の試料のみ、残留値が低めであった。これは八丈島の農薬処理が処理面積16㎡に対して動力噴霧器を用いて行われたのに対して、大島は2㎡に対して手動噴霧器で行われたことから、大島試料の農薬付着程度が弱く、散布直後の残留値が低くなり、また、散布3日後以降は、

マラソンの減衰が速やかなために2島間の差が小さくなったことによると考えられる。

マラソンの残留値のみならず、イプロジオンの残留値についても、大島試料は八丈島試料より低い傾向が認められる。散布農薬の残留値は、植物への付着量に依存し、また、付着量は散布方法によって違いがあることから(谷川, 2000)、イプロジオンの場合にも、農薬処理方法の違いが作物残留値に影響したと考えられる。

5. クロルフェナピルの残留性

アシタバは、夏季を除いて、秋から翌春にかけて収穫される。クロルフェナピルのアシタバにおける残留性は、同一場所で、秋季(10月~11月)と春季(2月~3月)に調査した(図3)。秋季の方が散布後まもなくの残留値が低かったことは、春季の気温が平均11.2℃だったのに対し、秋季は19.2℃と高かったためと考えられるが、その後の残留値の減少が春季の方が激しい要因は、本研究結果からは見出せなかった。両試験結果から、作物残留値が確実に基準値(3 ppm)の50%よりも低い値となるのは、散布7日後と判断される。

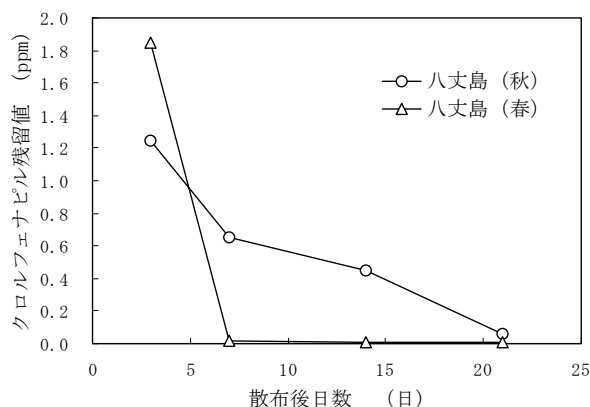


図3 アシタバにおけるクロルフェナピルの残留性
2000倍希釈液を7日間隔で2回散布した

まとめ

以上の分析結果より、アシタバに対して、イプロジオン水和剤は1000倍希釈、収穫7日前まで3回の散布で、マラソン乳剤は1000倍希釈、収穫7日前まで3回の散布で、クロルフェナピル水和剤は2000倍希釈、収

穫7日前まで2回の散布で、登録拡大が可能である。

作物残留値は処理農薬の希釈倍率に影響されるが、処理回数には影響されない。

摘 要

アシタバの葉枯病に対してイプロジオン水和剤、ウドノメイガに対してマラソン乳剤およびクロルフェナピル水和剤を適用拡大するため、農薬残留分析を行った。その結果、イプロジオンは1000倍希釈3回までの散布で、マラソンは1000倍希釈3回までの散布で、クロルフェナピルは2000倍希釈2回までの散布で、散布7日後にはセリ科野菜に対する残留基準値(それぞれ、5, 2, 3 ppm)の50%値よりも低く、その後も減衰が認められた。

農薬の作物残留値は散布方法によって異なり、噴霧機材の差異による農薬付着量の影響を受ける。

浸透移行性があり、かつ分解消失の速やかな農薬の

引用文献

安藤由紀子 (2001) 農水省新ガイドライン (農薬の登録申請に係る試験成績) について. 農薬誌26 : 409-412.

谷川元一 (2000) 農薬防除における散布法および草姿の管理に関する研究. 奈良県農技センター研報特別報告 : 5-91.

日本農薬学会農薬レギュレトリーサイエンス研究会 (2003) 農薬取締法改正の経緯およびその内容. 農薬誌28:365-368.

全農 (編) (2003) クミアイ農薬総覧 : p.468, 974.

Summary

Metropol.Agric.Exp.Sta.33 : 59-64. Yoshiko Hashimoto (2005) : Residues of Pesticides on *Angelica keiskei*. Bull.Tokyo (Received September 10, 2004 ; Accepted September 30,2004)

Key words : *Angelica keiskei*, Pesticide residue, Iprodione, Malathion , Chlorfenapyr

The residual examination of Iprodione, Malathion and Chlorfenapyr on *Angelica keiskei* was done. One thousand diluted Iprodione was treated three times and it was detected lower than 50% of the standard value at 7th day after the last treatment. One thousand diluted Malathion was treated three times and it was detected lower than 50% of the standard value at 7th day after the last treatment. Two thousand diluted Chlorfenapyr was treated two times and it was detected lower than 50% of the standard value at 7th day after the last treatment. Pesticide residual value was different from using power machinery and manual machine. Pesticide residual in crops was affected by not frequency of pesticide treatment but dilution.