

作物残留性の外挿に係る検討（第三報）

斎藤玲奈[†]，石原 悟，横山武彦^{††}，染谷 潔，藤本明日香，泉澤 努，
高嶺祥子，工藤喜彦^{†††}，高梨雅美，北村恭朗，亀田 浩

独) 農林水産消費安全技術センター 農薬検査部
†独) 農林水産消費安全技術センター 神戸センター
†† 農林水産省 横浜植物防疫所 調査研究部
††† 内閣府 食品安全委員会事務局 評価課

だいこんおよびかぶについて作物残留試験を同一圃場にて行い、両作物における6成分の農薬濃度を比較した。根と葉に分けて部位別に農薬濃度を比較したところ、根の農薬濃度はだいこんよりかぶの方が高い傾向が見られ、根の平均個体重量の差（かぶの方が約6倍小さい）が主な要因と考えられた。一方、葉の農薬濃度は、根での結果と異なり、葉の平均個体重量の大きいだいこんの方が高い値を示した。個体当たりの重量が大きいだいこんの葉で農薬濃度が高くなった要因として、だいこんとかぶで葉の形状が異なり、だいこんの葉の方がかぶの葉に比べて、散布溶液が葉に付着しやすい形状であることが考えられた。また、だいこんとかぶでは葉の展開の仕方が異なり、水平方向へ展開する葉の面積がかぶよりだいこんの方が大きいため、散布溶液がだいこんの葉に留まりやすいことが考えられた。だいこんおよびかぶにおいて作物のグループ化および作物残留性の外挿を検討する際には、作物の重量だけでなく、葉の形状や展開の仕方による薬剤の留まりやすさに留意し、根と葉それぞれの残留性を考える必要性が示唆された。

Keywords : 作物のグループ化，残留農薬，作物形状

結 言

作物残留試験成績を基に定められる農薬使用基準を遵守することで、作物中に残留する農薬の安全性が担保されている。現在、作物残留試験成績は、農薬の登録申請時に、作物と農薬の組合せごとに2例以上提出することとなっている。農林水産省の関連通知が改正され、平成26年には作物残留試験の例数が多いもので3倍程度増加することから、今後、農薬登録申請者の負担増大が見込まれる。

負担増大により農薬の開発・上市に支障をきたす可能性があるため、農林水産省では試験の例数増加を進める一方、申請者への負担軽減策の検討を進めている¹⁾。主な負担軽減策として、農薬登録における作物のグループ化およびグループ内での作物残留試験成績の外挿がある。農薬登録における作物のグループ化は、喫緊の課題である生産量が少ないマイナー作物に使用可能な農薬の確保に対しても有効な対策である。日本では既に農薬登録において15の作物グループが設定されているが、今後さらなる作物グループの設定が求められている。現在、農林水産省では、国際食品規格を定めるコーデックス委員会の食品分類 (Classification of Foods and

Animal Feeds²⁾) を踏まえて新たな作物グループの検討を進められている。

本研究は、国際的な動向を踏まえつつ、日本に適した作物のグループ化や作物残留性の外挿法について基礎的な知見を得ることを目的とした。平成20年度および21年度は、カリフラワーとブロッコリー間およびなす科果菜類（ナス、ピーマン、トマト）間における作物中農薬濃度を比較した。重量が小さい作物で農薬濃度が高くなる傾向が見られ、作物のグループ化および作物残留性の外挿を検討する際には、生長時の葉の状態（カリフラワーとブロッコリー）や重量変化（なす科果菜類）について考慮する必要性が示唆された^{3,4)}。

平成22年度は、あぶらな科根菜類で形状が類似しているだいこんとかぶにおける農薬の作物残留性を比較した。

材料および方法

1. 供試作物および農薬

供試作物はだいこん（青首大根，品種：耐病総太り），かぶ（小かぶ，品種：耐病ひかり）とした。供試農薬はだいこんに適用がある，農薬A（有機リン系殺虫剤），農薬B（有機リン系殺虫剤），農薬C

(ピレスロイド系殺虫剤)，農薬 D (酸アミド系殺菌剤)，農薬 E (有機塩素系殺虫剤)，農薬 F (ネオニコチノイド系殺虫剤) とした。農薬 B と C は混合剤であり，6 成分，5 種類の農薬を使用した。

2. 作物試料の調製

供試作物の栽培は，農薬検査部（東京都小平市）圃場内のビニールハウス（各作物 28 m²/処理区）にて行った。

平成 22 年 9 月 29 日にだいこんを，同年 10 月 14 日にかぶを播種した。だいこんおよびかぶはそれぞれ条間 70 cm，1 条植え 4 畝とした。食用サイズまで作物が生長した平成 23 年 1 月 4 日に無処理区試料を採取した後，表 1 の散布濃度になるように 5 農薬（6 成分）混合液を調製して，背負式動力噴霧器で作物に散布した。試料採取は，農薬散布 3 時間後（0 日後），3 日後，7 日後および 14 日後に行った。採取量は，だいこんで 5 本，かぶで 10 本とした。

根に付着した土は水で軽く洗い落とし，それぞれ根と葉に分け，重量および長さを測定した。作物試料は 4 分割した一片をフードプロセッサー（SUN 製，FP-360A）により粉碎し，分析時まで -30℃ にて保存した。

表 1. 農薬製剤の種類および散布条件

農薬	農薬製剤の有効成分濃度および剤型	希釈倍数	散布液量
A*	50% 乳剤	1000倍	
B**	30% 水和剤	1000倍****	だいこん:
C	10% 水和剤		357 l/10a
D	75% 水和剤	1000倍	かぶ:
E	15% 乳剤	1000倍	286 l/10a
F***	20% 水溶剤	2000倍	

* 前々報⁴⁾における農薬 A と同成分，** 前報³⁾における農薬 A と同成分

*** 前報³⁾における農薬 E，前々報⁴⁾における農薬 D と同成分

**** 農薬 B, C は混合剤

散布時に展着剤を使用

3. 分析方法

粉碎試料 20 g にアセトン 100 ml を加えてカップ型ホモジナイザー（SMTcompany 製，PH91）で 5 分間攪拌した後，内容物を GFP ろ紙（KIRIYAMA 製，Φ60 mm）を用いて吸引ろ過し，残渣をアセトン 50 ml で洗浄した。ろ液と洗浄液を合わせてアセトンを留去し，得られた濃縮液を多孔性ケイソウ土カラム（VARIAN 製，Chem Elut，20 ml）に負荷した。10 分放置後，ヘキサン 100 ml で農薬 A，B，

C，D，E を溶出した（画分 I）。次にヘキサン/酢酸エチル（1:1，v/v）100 ml で農薬 F を溶出した（画分 II）。濃縮乾固後，画分 I にはヘキサン 5 ml，画分 II にはヘキサン/アセトン（85:15，v/v）5 ml を加え溶解した後，以下の手順でそれぞれ精製した。

画分 I：予めヘキサン 5 ml で洗浄した連結ミニカラム（上から順に SUPELCO 製，Envi-Carb，500 mg/カラム；Waters 製，Sep-Pak Plus Florisil，910 mg/カラム）に負荷した。ヘキサン 15 ml で連結カラムを洗浄後，ヘキサン/アセトン（95:5，v/v）20 ml で農薬 A，B，C，D，E を溶出した。

画分 II：予めアセトンおよびヘキサン各 5 ml で順次洗浄した連結ミニカラム（上から順に SUPELCO 製，Envi-Carb，250 mg/カラム；Waters 製，Sep-Pak Plus Florisil，910 mg/カラム）に負荷した。ヘキサン/アセトン（85:15，v/v）15 ml で連結カラムを洗浄後，ヘキサン/アセトン（6:4，v/v）20 ml で農薬 F を溶出した。

各溶出液を濃縮乾固した後，画分 I はアセトン，画分 II はアセトニトリルで 2 ml に定容し，分析試料とした。

画分 I は GC-NPD（農薬 A，B，C，D，E，測定条件；表 2），画分 II は HPLC-PDA（農薬 F，測定条件；表 3）で定量した。

表 2. GC (NPD) の測定条件

GC	: 6890N (Agilent Technologies製)
カラム	: DB-5 (J&W Scientific製) 内径 0.25 mm 長さ 30 m 膜厚 0.25 μm
温度	: カラム 50°C(2min)→40°C/min→230°C(1min) →5°C/min→300°C(10min)
ガス流量	: 注入口 250°C，検出器 320°C キャリアーガス(He) 1.0 ml/min 水素 3 ml/min，空気 60 ml/min メークアップガス(He) 10 ml/min
注入方法	: パルスドスプリットレス
注入量	: 1 μl

表 3. HPLC (PDA) の測定条件

HPLC	: LC-20A (SHIMADZU製)
PDA	: SPD-M20A (SHIMADZU製)
カラム	: CAPCELLPAK C18 UG120 (SHISEIDO製) 内径 4.6 mm 長さ 250 mm 粒子径 5 μm
移動相	: 蒸留水/アセトニトリル (85:15, v/v)
流速	: 1 ml/min
カラム温度	: 40°C
注入量	: 10 μl
測定波長	: 246 nm

4. 添加回収試験

無処理区の粉碎試料 20 g に標準品のアセトン溶液を添加して 0.05 mg/kg となるように調製し，上

記「3. 分析方法」の全操作を行った。定量限界は、0.05 mg/kg とした。回収率は、かぶ根の農薬 C (回収率 ; 62.2%) を除いて、76.5-107.2%，変動係数 0.7-11.6%であった。

回収率が低かったかぶ根における農薬 C の作物中濃度は参考値とした。

結果および考察

1. 作物試料

採取した作物試料の平均個体重量および平均の長さを表 4, 5 に示した。だいこんとかぶの個体重量を部位別に比較すると、根ではかぶよりだいこんの方が約 6 倍大きく、葉ではだいこんの方が約 2 倍大きかった (表 4)。根の長さは、かぶよりだいこんの方が約 5 倍長く、葉の長さは同程度の長さであった (表 5)。両作物とも重量の個体差が大きく、同日に採取した作物試料間の重量差は平均で約 2 倍、最大で 3 倍であったが、試料採取日間で平均個体重量の変動は小さかった (表 4 および 5)。

本研究では、だいこんは播種 97-111 日後、かぶは播種 82-96 日後に試料採取を行った。本研究で使用した品種の収穫適期は、だいこん、かぶともに播種 75 -135 日後であり^{5,6)}、収穫適期内にすべての作物試料を採取した。一般的に、だいこんおよびかぶにおける播種後の葉の重量は、両作物ともに播種 50 日後頃には緩やかに増加し、根の重量は播種 70 日後頃においても増加することが知られている (図 1, 2)⁷⁾。したがって、本研究の収穫期において、両作物の葉の重量増加は小さかったことが考えられるが、根の重量増加の大小を推察できなかった。

収穫期の圃場におけるだいこんおよびかぶの状態を図 3, 4 に示した。今回使用した品種では、だいこんの葉は垂直方向だけでなく水平方向にも展開しているのに対し (図 3 右)、かぶの葉は垂直方向に集中して展開していた (図 4 右)。また、だいこんの葉は根の近くまで羽状に深裂した葉身が認められたのに対し (図 3 右)、かぶの葉は紡錘形で根の近くに葉身は認められなかった (図 4 右)。

表4. 採取作物試料の平均個体重量

処理区分	農薬散布後日数	だいこん 根	かぶ 根	だいこん 葉	かぶ 葉
無処理区	—	833.4±79.9	113.8± 7.1	254.9±11.5	130.8± 7.2
処理区	0日後	820.5±57.7	113.8±12.7	235.3±24.1	139.7±12.3
	3日後	743.3±74.3	130.2±12.8	229.0±22.1	119.6± 9.9
	7日後	951.0±75.5	171.0±16.7	259.8±13.4	135.5± 7.6
	14日後	954.4±77.3	154.6±13.2	220.4±20.7	146.2± 9.7

平均重量 (g/個体) ±標準誤差, だいこん n=5, かぶ n=10

表5. 採取作物試料の平均の長さ

処理区分	農薬散布後日数	だいこん 根	かぶ 根	だいこん 葉	かぶ 葉
無処理区	—	35.4±1.7	5.7±0.1	48.0±2.8	46.4±0.6
処理区	0日後	29.3±0.9	5.5±0.2	48.4±2.1	45.3±0.9
	3日後	30.4±1.4	5.9±0.2	47.2±1.5	45.8±0.8
	7日後	32.7±1.8	6.3±0.2	47.8±0.9	46.1±0.7
	14日後	29.9±0.9	5.9±0.1	46.2±1.8	45.4±0.7

平均の長さ (cm/個体) ±標準誤差, だいこん n=5, かぶ n=10

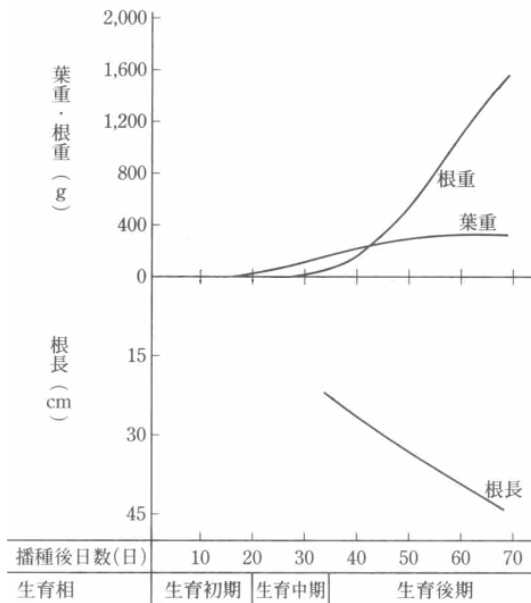
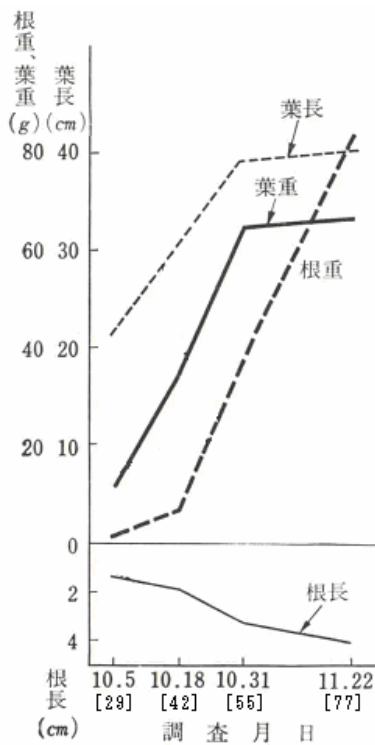


図1. だいこんにおける生長過程, 出典: 農業技術大系 野菜編 9 (1974)に加筆修正



9月6日播種, []内は播種後日数
図2. かぶにおける生長過程, 出典: 農業技術大系 野菜編 9 (1974)に加筆修正



図3. 収穫期におけるだいこん (左: 上から見た様子, 右: 根元の様子)

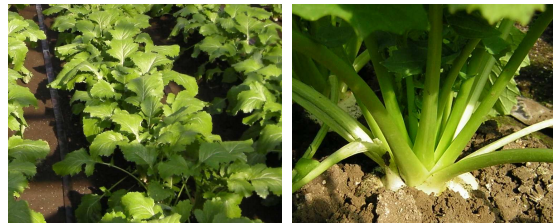


図4. 収穫期におけるかぶ (左: 上から見た様子, 右: 根元の様子)

2. 作物中の農薬濃度

作物中の農薬濃度を表 6 に示した。だいこんおよびかぶの葉は、農薬散布から試料採取までの期間における重量変化が小さいことから(表 4), 作物重量の増加に伴う農薬の希釈率は小さいことが予測され、その傾向は農薬 C, D, E, F の葉における濃度の緩やかな減衰から認められた(農薬 D; 図 5)。一方、農薬 A, B の濃度は農薬散布後の日数の経過に伴い速やかな減衰が認められた(農薬 A; 図 5)。その要因としては、有機リン系農薬である農薬 A, B の植物体組織中における易分解性⁸⁾、浸透移行⁸⁾、葉上における揮発による消失⁹⁾などが考えられた。

だいこんおよびかぶの根の農薬濃度は、葉に比べて 1-2 桁低い値を示した(表 6)。根における農薬濃度の推移は、だいこんの根では定量限界 (0.05 mg/kg) 付近で増減した後、農薬散布 14 日後には全ての農薬で定量限界未満となった(表 6)。かぶの根では農薬 A, D, E, F の濃度が農薬散布 3 日後に最も高く、その後減衰した(農薬 A; 図 6, 農薬 D; 図 6)。かぶの根で散布当日より 3 日後で農薬濃度が高くなった要因として、植物体中での浸透移行と植物表面での移動が考えられたが、当該試験では、後者の要因の寄与が大きいと考えられた。即ち、かぶでは葉が垂直方向に集中して展開していることから(図 4 右)、葉に付着した散布溶液が重力によって葉を伝い、下方へ移動して根の上部に散布溶液が徐々に集まったため、散布直後ではなく 3 日後に根の農薬濃度が高くなったことが考えられた。

表6. だいこん(葉・根)およびかぶ(葉・根)の農薬濃度(mg/kg)

		農薬A	農薬B	農薬C	農薬D	農薬E	農薬F	
だいこん 根	無処理区	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	処理区	0日後	0.18	0.10	<0.05	0.13	0.06	<0.05
		3日後	0.13	<0.05	<0.05	0.09	<0.05	<0.05
		7日後	0.14	<0.05	<0.05	0.15	0.06	<0.05
		14日後	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
かぶ 根	無処理区	<0.05	<0.05	<0.05*	<0.05	<0.05	<0.05	
	処理区	0日後	0.26	0.12	<0.05*	0.26	0.08	<0.05
		3日後	0.50	0.08	0.06*	0.54	0.14	0.10
		7日後	0.42	<0.05	0.06*	0.50	0.12	0.06
		14日後	0.16	<0.05	<0.05*	0.25	0.06	<0.05
だいこん 葉	無処理区	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	処理区	0日後	38.7	20.8	7.04	60.8	11.0	8.28
		3日後	35.4	15.8	7.30	63.9	10.8	7.38
		7日後	24.6	7.94	7.39	59.9	11.2	6.49
		14日後	15.8	3.64	7.68	64.6	11.8	6.42
かぶ 葉	無処理区	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	処理区	0日後	28.2	14.4	5.71	42.5	8.49	5.12
		3日後	20.0	6.85	5.02	38.6	6.76	4.84
		7日後	13.4	2.59	5.24	38.2	6.64	4.16
		14日後	4.20	0.68	3.88	27.1	5.14	3.62

*かぶ根の農薬Cは低回収率のため参考値とした

だいこんおよびかぶの両作物間で部位ごとに農薬濃度を比較すると、根ではだいこんよりかぶの方が高い値を示したが、その要因として、だいこんに比べてかぶの重量が小さく(表4)、長さが短い(表5)ため根の成長に伴う希釈効果が小さいことが考えられた。一方、葉の重量はだいこんの方がかぶに比べて約2倍大きく(表4)、長さは同程度であったが(表5)、葉の農薬濃度はかぶよりだいこんの方が高い値を示した。この要因として、以下の事が考えられた、(1) だいこんの葉は水平方向に展開しているため(図3右)、葉に付着した散布溶液が葉を伝い下方の根へ移動しにくく、だいこんの葉に散布溶液が留まりやすい、(2) 水平方向に展開している葉の面積はかぶよりだいこんの方が大きい(図3左、4左)、だいこんの葉身は根の付近までであるため(図3右)、散布溶液がだいこんの葉に留まりやすい。つまり、両作物間の葉の形状や展開の仕方による薬剤の葉への留まりやすさが異なったので、葉の単位重量当たりの農薬の付着量はかぶよりだいこんの方が多かった可能性が考えられた。

だいこんおよびかぶにおいて作物のグループ化および作物残留性の外挿を検討する際には、作物の重量だけでなく葉の形状や展開の仕方による散布薬剤の留まりやすさに留意し、根と葉それぞれの残留性を考慮する必要性が示唆された。

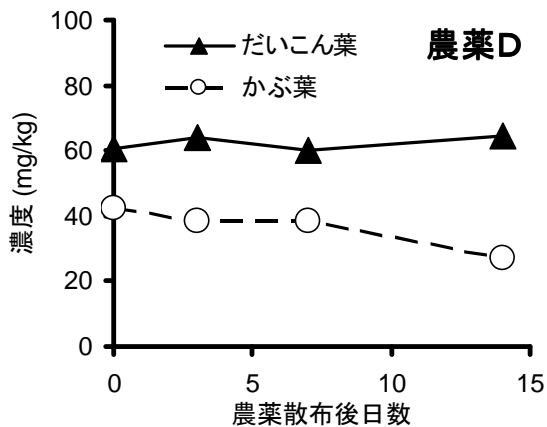
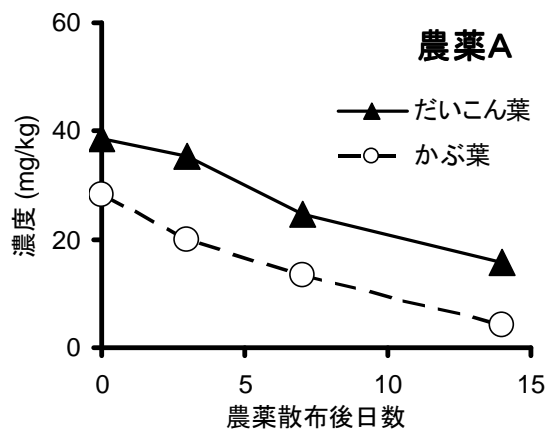


図5. 葉における農薬Aおよび農薬Dの濃度推移

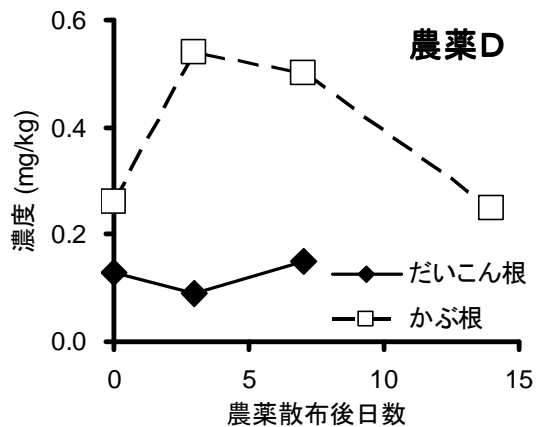
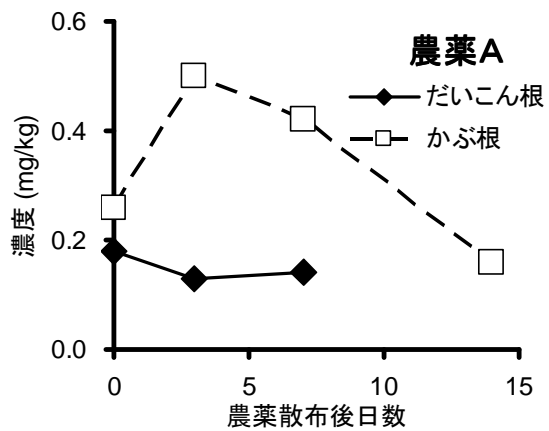


図6. 根における農薬Aおよび農薬Dの濃度推移

引用文献

- 1) 農林水産省：我が国における農薬登録制度上の課題と対応指針 19-20 (2009)
- 2) http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.do?lang=en 2011年3月14日閲覧
- 3) 斎藤玲奈, 石原 悟, 岡 美和, 藤本明日香, 泉澤 努, 高嶺祥子, 工藤喜彦, 横山武彦, 池田淳一, 亀田 浩：農薬調査研究報告 2, 13-18 (2010)
- 4) 斎藤玲奈, 池長 宙, 伊藤和男, 岡 美和, 柳澤芳江, 星野敏彦, 泉澤 努, 横山武彦, 池田淳一, 亀田 浩：農薬調査研究報告 1, 19-23 (2009)

- 5) http://www.takii.co.jp/CGI/tsk/shohin/shohin.cgi?breed_seq=00000132&hinmoku_cd=ADA&area_cd=6&daigi_flg=0/ TAKII Seed net 耐病総太り 標準栽培適期表, 2011年3月14日閲覧
- 6) http://www.takii.co.jp/CGI/tsk/shohin/shohin.cgi?breed_seq=00000268&hinmoku_cd=AKA&area_cd=5&daigi_flg=0/ TAKII Seed net 耐病ひかり 標準栽培適期表, 2011年3月14日閲覧
- 7) 農業技術大系 野菜編 9 ダイコン ニンジン カブ ゴボウ, 社団法人 農山漁村文化協会, ダイコン 基 101-127, カブ 基 51-78 (1974)
- 8) 農薬ハンドブック 2005年度版, 社団法人 日本植物防疫協会
- 9) M. A. Al-Omar, R. H. Al-Suhaily, Y. Kamel.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 73, 825-831 (2004)