

[農 環 研 報 23,
1 - 14 (2004)]

水稻収穫期における有機リン系および カーバメート系殺虫剤の残留特性

石 井 康 雄*

(2004 年 2 月 13 日受理)

物理化学性の異なる 4 種類の農薬 (fenitrothion, pyridaphenthion, fenobucarb, carbaryl) の水稻各部位への残留性を調査するために圃場試験を行った。これらの農薬の混合散布液を出穂期前後から約 10 日間の間隔で 1 回ずつ散布し、収穫期の玄米、もみ殻および稻わら中の残留農薬をガスクロマトグラフで測定した。玄米中の残留農薬濃度は carbaryl > fenobucarb = pyridaphenthion > fenitrothion の順に高く、特に carbaryl は出穂から 10 日前後の時期の散布により玄米およびもみ殻中の濃度が急速に高くなり、逆に稻わらでは低い濃度であった。このことは、carbaryl が茎葉部から稻体内に浸透・移行して代謝分解されるためである。また、玄米中の残留農薬濃度は、もみ殻中の残留農薬濃度との間に一次回帰で表す高い正の相関がみられた。

はじめに

食品中の残留農薬に対する消費者の関心は高く、最近では輸入農作物中の残留農薬の基準値超過や無登録農薬の使用問題が明るみに出て、食品としての農作物の安全性の確保が重要な社会的課題となった。農薬の作物への残留性に関する調査が実施されるようになって 40 年以上を経た今日、農薬の作物残留性は作物体への農薬の初期付着量、付着した農薬の消失速度、作物の肥大成長速度および農薬散布後の経過日数などの要因により変動することを我々は経験として承知している。金沢 (1971) は、水稻への BHC や DDT の残留性について処理量、処理回数、経過日数について解析を行い、最終散布から収穫までの期間が短いほど残留濃度が高いことを示した。農林省は、農薬の主流が有機塩素系農薬から有機リン系農薬やカーバメート系農薬へ変わる時代に残留農薬調査を実施した (1973)。この調査によると、水稻については、MEP (fenitrothion), MPP (fenthion), PAP (phenoxyoate) 等の有機リン系農薬の 1 回散布 7 - 14 日後の玄米中の残留濃度はおおむね 0.05 ppm を下回り、散布から収穫までの間隔が長くなるほど残留濃度は低下した。有機リン系農薬の場合は散布回数が増えてもそれに比例し

て玄米中の残留濃度が大幅に高くなることはなかった。カーバメート系殺虫剤である MPMC (xylylcarb) 粉剤は、収穫 15 日前 1 回散布の残留濃度は平均 0.255 ppm 、最大 0.866 ppm と比較的高い数値を示した。同様に、NAC (carbaryl) 粉剤の場合、残留濃度は散布から収穫までの間隔が 31 - 40 日の区が最も高く、 1 回散布で平均 0.26 ppm (最大 0.60 ppm) を示した。金沢らの報告 (1976) では、PHC (propocur) の水稻のわらとぬかへの残留濃度は 1 回散布 37 日後に平均 0.916 ppm および 0.322 ppm 、BPMC (fenobucarb) の場合は 0.641 ppm および 0.200 ppm であった。すべてのカーバメート系殺虫剤がこのように高い値を示すのではなく、MTMC (metolcarb) や MIPC (isoprocarb) は低い数値を示した。

平松の報告 (1990) では、有機リン系農薬の水稻への残留性は農林省の調査 (1973) と同様の結果であったが、metolcarb および fenobucarb の玄米中の残留濃度は metolcarb が 3 回散布 15 日後に 3.34 ppm 、 fenobucarb が 3 回散布 27 日後に 0.476 ppm と大きく異なることを報告した。

また、著者が行った carbaryl 水和剤の玄米への残留性調査 (石井ら , 1975) では、残留濃度は稻わらでは散布後の経過日数に応じて減衰するが、玄米中の残留濃度は収穫 30 日前散布区で最も高い値 (3.34 ppm) を示した。

* 元農業環境技術研究所環境化学分析センター長 (現農業環境技術研究所嘱託非常勤職員)

これらの事例は、水稻への農薬の残留性が農薬の物理化学性により異なることを示すものである。

同様の現象は、ひまわりの種子中のジカルボシキイミド系殺虫剤ビンクロゾリンの残留濃度について観察された(佐藤, 1992)。種子が肥大成長する時期にビンクロゾリンを散布すると種子中のビンクロゾリン濃度が増大した。

このような事例は、作物残留性試験の設計に際しては、農薬の特性、作物の栽培形態や農薬処理時の生育段階を十分に理解する必要があることを示している。

この報告では、水稻における残留農薬濃度が農薬の種類により大きく変動している要因について有機リン系殺虫剤fenitrothionおよびpyridaphenthionならびにカーバメート系殺虫剤carbarylおよびfenobucarbを用いて圃場試験を行い、得られた結果を基にして考察した。

実験の部

1 試料の調製

(1) 1992年の水稻栽培と農薬散布

農業環境技術研究所の5アールの水田を1アールずつ5区(A-E)に区切り、慣行により水稻(日本晴)を栽培し、農薬の散布を行った。水稻栽培の概略は、田植え6月2日、出穂8月22日、収穫10月7日であった。この間、試験農薬以外に除草剤、イネミズゾウムシおよびいもち病防除農薬を散布した。農薬の散布は無処理区(E区)を除いて、A区に8月24日(収穫44日前)、B区に8月31日(収穫37日前)、C区に9月7日(収穫30日前)、D区に9月14日(収穫23日前)に各1回ずつ実施した。散布した農薬は、スミチオン(MEP、fenitrothion)50%乳剤[®]、オフナック(pyridaphenthion)50%乳剤[®]、バッサ(BPMC、fenobucarb)50%乳剤[®]を1000倍に希釈し、背負い式動力噴霧器を用いて散布

した。散布後、タンク内の残液を計量し、最初の量(15リットル)から残量を差し引いた量を散布液量とした。A-D区の散布した農薬有効成分量はTable 1に示した。収穫は各実験区の中央付近の2m×3mの方形枠内の稻を手で刈り取り、屋内の乾燥場で10日間乾燥させた。その後、脱穀、もみすりを行った。わらは押し切りを用いて5mm程度の長さに細切した。

(2) 1993年の水稻栽培と農薬散布

1992年度と同じ圃場で同様に栽培した。6月4日に田植え、出穂8月28日、収穫10月13日であった。散布した農薬の種類は昨年の3剤にミクロデナポン(NAC、carbaryl)85%水和剤[®]を追加した。そのほかは1992年と同様に散布液を調製した。農薬散布は、各散布区に1回ずつ、8月19日(収穫55日前)、9月2日(収穫41日前)、9月10日(収穫33日前)および9月20日(収穫23日前)に15リットル/区を散布液が残らないようにして散布した。収穫と乾燥は、前年度と同様に行った。玄米の一部を精米し、ぬかと白米に分けた。

(3) 1994年の水稻栽培と農薬散布

前年度と同様に水稻を栽培し、農薬を散布した。田植え5月11日、出穂は8月5日であった。農薬散布は、8月9日(収穫48日前)、8月19日(収穫38日前)、8月29日(収穫28日前)および9月8日(収穫18日前)に1回ずつ行った。収穫は、9月26日に行い、玄米の一部を精米し、ぬかと白米に分けた。

2 残留分析法

(1) 試葉および機器類

有機溶媒類：アセトン、酢酸エチル、ジクロロメタン、

トルエンは試葉特級を使用した。

GPC移動相溶媒：トルエンおよび酢酸エチルの(50+50、

Table 1. Amounts of fenitrothion, pyridafenthion, fenobucarb and carbaryl applied to rice plants

pesticide	active ingredients at each spray application in 1992, (g/are)				active ingredients at each spray application in 1993 and 1994, (g/are)
	24-Aug	31-Aug	7-Sep	14-Sep	
fenitrothion	7	5.5	5	7.5	7.5
pyridaphenthion	7	5.5	5	7.5	7.5
fenobucarb	7	5.5	5	7.5	7.5
carbaryl	-	-	-	-	6.4

The field experiments were carried out at National Institute of Agro-Environmental Sciences, Japan in 1992, 1993 and 1994. The rice variety was Nihonbare. Rice plants were grown in 5 ares rice field. The field was divided into 5 one-are plots. Four plots were treated once with a aqueous mixture of fenitrothion 50% EC, pyridaphenthion 50% EC, fenobucarb 50% EC and carbaryl 85% WC in a single tank at a different day. An untreated plot was maintained as a control for each experiment.

v/v) 混合溶媒

揮散防止剤：1%流動パラフィン・ヘキサン溶液

塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム：試薬特級

ろ過助剤：ハイフロスуперセル

活性炭：ダルコG60

微結晶セルロース：アビセル(カラムクロマトグラフィー用、フナコシ薬品)

フロリジル：フロリジルPR(60 - 100メッシュ)

GPCゲル：Bio Beads SX-3

GPCガラスカラム：内径22 mm、長さ750 mm(桐山製作所製)

ミニカラム用ガラスカラム：内径8 mm、長さ300 mm、ガラス製

器具類：粉碎器、横型振盪機、分液漏斗振盪機、ロータリーエバポレーター

ガスクロマトグラフ：島津GC-15A、検出器 アルカリ

熱イオン検出器(AFID)

(2) ゲル浸透クロマトグラフィー用カラムの調製

乾燥ゲル(Bio Beads SX-3)100 gを1リットルの共栓付き三角フラスコにとり、ゲルが十分に漬かる程度にGPC用移動相溶媒を加えて攪拌し、栓をして翌日まで放

置した。膨潤した樹脂をカラムに流し込み、下端から溶媒を流出させ、樹脂をカラムの先端まで充填させた。カラムに定流量ポンプを接続し、使用時の流速(5 ml/分)で溶媒を流し、カラムの上端に隙間ができる場合は樹脂を追加充填した。このGPCカラムによる精製では、1試料について移動相溶媒300 mlを流した。

(3) ミニカラムの調製

内径8 mmのガラスカラムの下端に脱脂綿を硬く詰め、下から順に4%含水フロリジル0.5 g、活性炭/アビセル混合物(1+4, w/w)0.2 g、無水硫酸ナトリウム1.5 gを乾式で充填した。使用直前にトルエン10 mlを流してカラムを洗浄した。

(4) ガスクロマトグラフィーの操作条件

操作条件は、Fig. 1の脚注に記載した。

(5) 分析操作

粉碎した玄米および白米50 g、ぬか、粉碎したもみ殻および細切・粉碎したわらはそれぞれ10 gを500 mlの共栓付き三角フラスコに正確に計り取った。玄米と白米試料には2倍量の水を、ぬか、もみ殻およびわらが試料

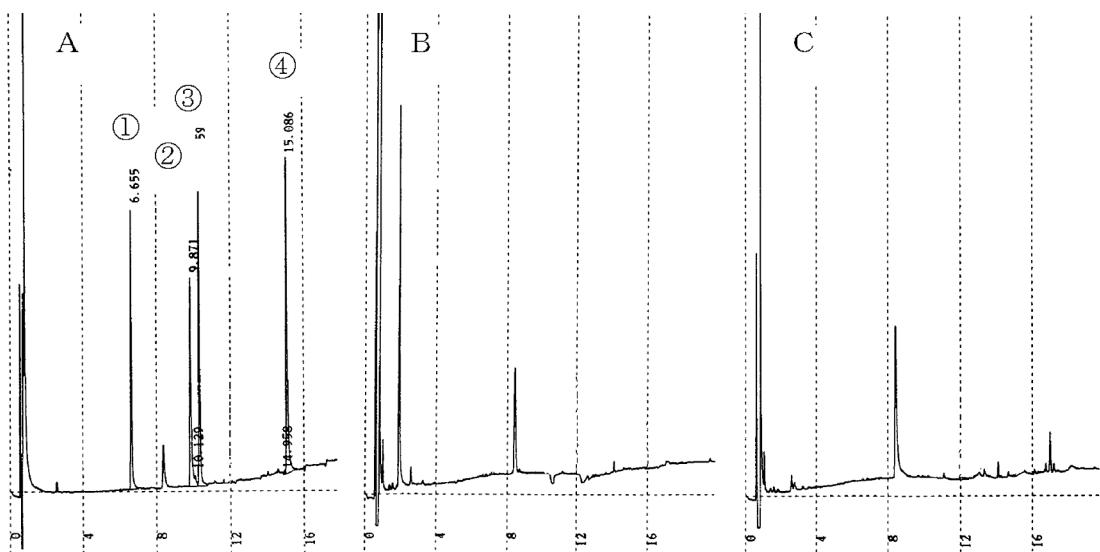


Fig. 1. Gas chromatograms obtained from a standard mixture of 4 insecticides (A) and control sample extracts of brown rice (B) and straw (C)

Standard mixture: fenobucarb 2.34 ng, carbaryl 2.08 ng, fenitrothion 0.182 ng, pyridaphenthion 0.105 ng

Operating conditions:

Column: Sperco SPB-5, 0.53 mm i.d., 15 m length, 0.5 μ m thickness; Injection: cool on, 2 μ l; Inlet temperature: initial, 110 $^{\circ}$ C, programmed 30 $^{\circ}$ /min to 290 $^{\circ}$ C and 290 for 14 min; Column temperature: initial 110 $^{\circ}$ C for 1 min, then programmed 10 $^{\circ}$ /min to 290 $^{\circ}$ C and 290 $^{\circ}$ C for 1 min.; Detector: alkali flame ionization detector; 300 $^{\circ}$ C; Gas: carrier gas He, 7 ml/min; make-up gas, He 40 ml/min; air, 150 ml/min; hydrogen, 4.2 ml/min.

の場合は、4倍量の水を加えて1時間室温で放置した。これらにアセトン150 mlを加え、栓をして60分間振とう機を用いて振り混ぜた。ろ過助剤を敷いた桐山漏斗を用いて抽出液を吸引ろ過し、漏斗上の残さを50 mlのアセトンで洗浄した。ろ液と洗液を合わせて500 mlのなす型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターを用いて40℃でアセトンを減圧留去した。

予め、20%塩化ナトリウム溶液200 mlが入っている500 mlの分液漏斗に濃縮液を移し、フラスコ内を少量の水およびアセトンで洗浄し、洗浄液を分液漏斗に移した。この分液漏斗にジクロロメタン50 mlを加えて3分間激しく振り混ぜ、静置して分液後、有機溶媒層を分取した。この操作をさらに2回繰り返した。抽出液を合わせて300 mlの三角フラスコに移し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。抽出液をろ過し、脱水剤を少量のジクロロメタンで洗浄した。ろ液と洗浄液を合わせて300 mlのなす型フラスコに移し、揮散防止剤2 mlを加えてロータリーエバポレーターを用いて40℃で数mlまで濃縮後、送風により溶媒を蒸発乾固させた。

フラスコ内の残留物をGPC用溶媒に溶かして10 mlに定容とし、その液を2連4方バルブに接続した試料導入管(容量3 ml)を介してGPCカラムに注入した。GPCカラムには、流速5 ml/分で移動相溶媒を流し、GPCカラムからの流出画分150 - 210 mlの60 mlを200 mlのなす型フラスコに取り、揮散防止剤2 mlを加えてロータリーエバポレーターを用いて40℃で数mlまで濃縮した後、送風により溶媒を蒸発乾固させた。フラスコ内の残留物を5 mlのトルエンを加えて溶解させ、その2 μlをガスクロマトグラフに注入して測定した。

ガスクロマトグラフの測定で妨害が見られる場合はこの溶液の一部(3 ml)をピペットで取り、予め用意したミニカラムに注入した。トルエン層がミニカラムの吸着剤の上端まで流下した時点でトルエン2 mlをカラムの壁面を洗い流すように注入した。トルエン層の上端が吸着剤の先端に達した時に4%メタノール・トルエン混合液5 mlを注入して流下させた。流出液を50 mlのなす型フラスコに取り、40℃で数mlまで濃縮した後、送風により溶媒を蒸発乾固させた。残留物を一定量のトルエン(3 ml)に溶解させ、この溶液の2 μlをガスクロマトグラフに注入して測定した。

結果

1 分析法

(1) GPCの溶出容量

fenitrothion、pyridaphenthion、fenobucarbおよびcarbarylの溶出容量は150 ~ 210 mlの範囲であった。なお、試料由来の油脂類や着色成分のほとんどは110 mlまでに溶出した。農薬の溶出画分を分取し、さらに90 mlの移動相溶媒を流してカラムを洗浄した後、新たな試料溶液を注入した。

(2) 添加回収試験

水稻各部位への添加回収試験の結果をTable 2に示した。いずれの農薬も80%以上の回収率を得た。GPCカラムおよびミニカラムを用いても除去できなかった夾雑物がガスクロマトグラム上で観察されたが、測定の妨害になるピークは観察されなかった。ガスクロマトグラフでの測定例をFig. 1に示した。

2 水稻における残留農薬の分布

(1) 水稻各部位への残留農薬の分布

1992年から1994年にかけて実施した4種類の農薬の水稻における残留濃度分布をTable 3に示した。

1992年度の試験では、出穂後から農薬を各区1回ずつ散布した。当初、1区あたり散布液15リットルを散布する予定であったが、残液が生じたのでその量を計測し、散布した有効成分量を算出した。その結果、有効成分量は当初予定の66 - 85%と少なくなった。この年度は、3カ年の試験期間中で最も少雨であった。3年間の気象観測結果をFig. 2に示した。農薬散布当日には降雨はなかった。

1992年の試験の特徴は次のとおりであった。

fenitrothionの玄米中濃度は収穫23日前散布区で0.02 ppmと極めて低く、わらにおける残留濃度も0.15 ppmと低い値であった。

pyridaphenthionの玄米中濃度は収穫23日前から44日前までほとんど変化がなく、0.05 - 0.06 ppmを示した。稻わらでは0.9 - 1.4 ppmと変化が少なく、濃度も高い値を示した。2回目(収穫37日前)と3回目(収穫30日前)の散布区で散布液量が他に比べて少なかった(Table 1)にもかかわらず、玄米中の残留濃度に変化が少なかった。

fenobucarbは収穫23日前散布でも玄米で0.003 ppm、稻わらでも0.03 ppmと最も低い値を示した。

Table 2. Recoveries obtained from fortified samples

pesticide	brown rice (50 g)			polished rice (50 g)			rice bran (10 g)		
	fortification level (ppm)	recovery (%)		fortification level (ppm)	recovery (%)		fortification level (ppm)	recovery (%)	
			average			average			average
fenitrothion	0.04	93 88	91	0.05	116 110	113	0.50	97 97	97
pyridaphenthion	0.04	96 90	93	0.07	105 105	105	0.66	96 98	97
fenobucarb	0.23	93 92	92	0.20	92 92	92	1.00	95 94	95
carbaryl	0.21	98 88	93	0.20	93 89	91	1.02	93 91	92

pesticide	rice husk (10 g)			straw (10 g)		
	fortification level(ppm)	recovery (%)		fortification level(ppm)	recovery (%)	
			average			average
fenitrothion	0.30	97 93	95	1.3	92 93	92
pyridaphenthion	0.28	107 107	107	1.6	97 104	100
fenobucarb	0.78	86 85	85	1.0	90 89	90
carbaryl	1.26	119 117	118	1.0	87 88	88

detection limits : fenitrothion and pyridaphenthion 0.0005 ppm/ 50 g samples, 0.002 ppm /10 g samples;

fenobucarb 0.002 ppm/50 g; carbaryl 0.004 ppm/50 g samples, 0.02 ppm/10 g samples

Table 3. Residues (ppm) of fenitrothion, pyridaphenthion, fenobucarb and carbaryl in and on rice plants at various application intervals prior to harvest by spraying the mixture of four pesticides in a single tank

	application date	1992								1993				1994				pesticide residue in ppm
		14-Sep	7-Sep	31-Aug	24-Aug	20-Sep	10-Sep	2-Sep	19-Aug	8-Sep	29-Aug	19-Aug	9-Aug	8-Sep	29-Aug	19-Aug	9-Aug	
		days prior to harvest	23	30	37	44	23	33	41	55	18	28	38	48				
brown rice	fenitrothion	0.0217	0.0056	0.0008	0.0006	0.0502	0.0068	0.0024	<0.0005	0.0370	0.0070	0.0020	0.0005					
	pyridaphenthion	0.0537	0.0507	0.0519	0.0609	0.0826	0.0729	0.0165	<0.0005	0.1558	0.1937	0.0520	0.0659					
	fenobucarb	0.003	0.035	0.004	0.015	0.166	0.013	0.003	<0.002	0.182	0.115	0.037	0.004					
	carbaryl*	-	-	-	-	1.80	1.01	0.095	<0.004	1.814	2.59	2.15	0.299					
rice husk	fenitrothion	-	-	-	-	0.872	0.168	0.021	0.010	1.230	0.668	0.226	0.020					
	pyridaphenthion	-	-	-	-	1.54	1.15	0.264	0.004	4.81	4.56	0.898	0.504					
	fenobucarb	-	-	-	-	1.29	0.27	0.05	<0.01	1.23	1.35	0.40	0.08					
	carbaryl*	-	-	-	-	9.66	4.76	0.74	<0.02	16.0	17.3	13.3	1.70					
straw	fenitrothion	0.149	0.062	0.048	0.050	0.548	0.287	0.085	0.042	0.352	0.122	0.116	0.032					
	pyridaphenthion	1.41	0.907	0.901	1.04	1.41	1.450	0.431	0.521	2.62	1.85	0.876	0.642					
	fenobucarb	0.035	0.034	0.042	0.017	0.05	0.02	<0.01	<0.01	0.27	0.10	0.16	0.08					
	carbaryl*	-	-	-	-	0.34	0.24	0.06	0.05	0.34	0.19	0.11	0.07					

Pesticide residues in ppm are average of two replications. All residues are uncorrected for absolute recovery. * indicates carbaryl was not used in 1992. - indicates the residues were not analyzed. Cultivation records of rice plants: in 1992, planting 4-June, heading 22-August; harvesting 7-November; in 1993, planting 4-June, heading 28-August, harvest 13-November; in 1994, planting 11-May, heading 5-August, harvest 26-September. Rice plant samples grown in a 2 m x 3 m square of the central part in 5 each plot by the hand. Samples were dried ten days in the shade for 10 days, and threshed.

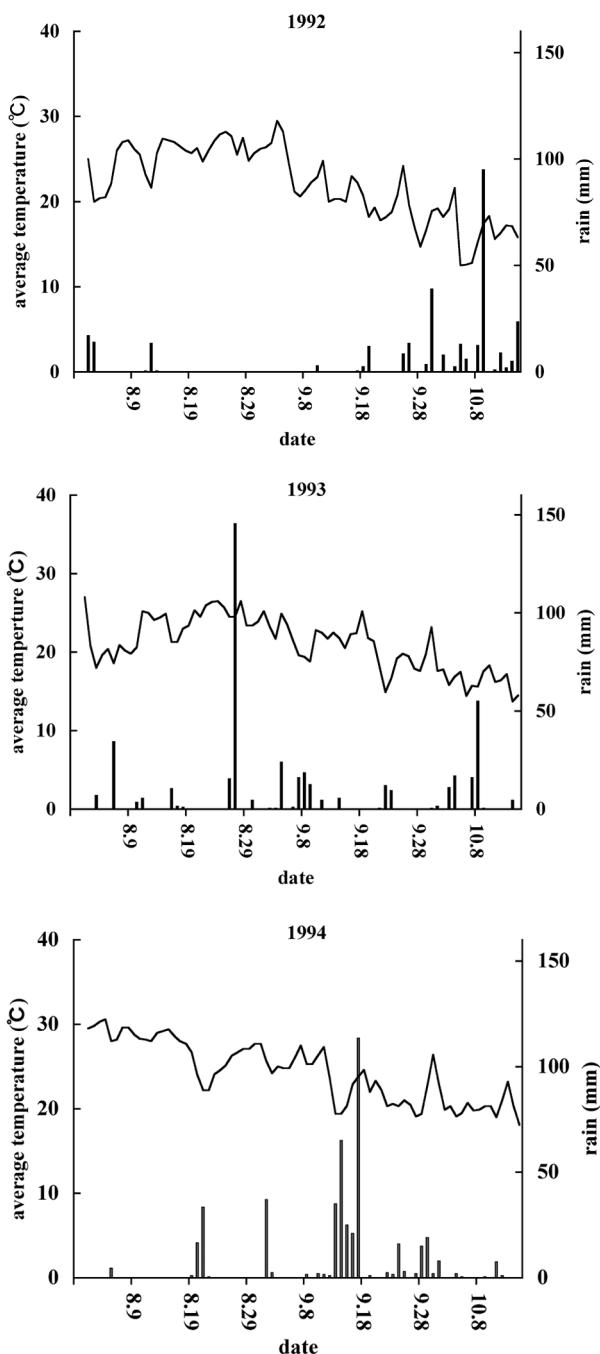


Fig. 2. Relationship of daily average climate conditions:
average temperature () and rain (mm).

Figures were drawn according to reference (14).

1993年の試験では、散布液15リットル/区を散布した。第1回の散布は出穂前の8月19日に行った。この年は、栽培期間中に2度の台風に見舞われ、降雨量が多くかった。2回目の散布の当日0.5 mmの降雨を観測したが、散布時刻から5 - 6時間後であった。

1993年度の農薬残留性の特徴は次のとおりであった。

fenitrothionのわらへの残留濃度はcarbarylと同程度であったが、玄米中濃度は4農薬中最も低く、収穫23日前

散布で0.05 ppmであった。このときのもみ殻の残留濃度は0.87 ppmであった。

pyridaphenthionは、収穫55日前散布区では玄米およびもみ殻への残留が認められなかった。わらでの残留濃度は、pyridaphenthionが4農薬中で最も高かった。収穫55日前の散布で0.52 ppm、収穫23日前の散布で稻わら1.41 ppm、もみ殻では1.50 ppmの残留濃度が検出された。

fenobucarbはわらへの残留濃度は試験農薬中で最も低かった。玄米中の残留濃度は、carbarylに次いで高く収穫23日前散布区では0.166 ppmの残留値を示した。

carbarylは玄米およびもみ殻で他の3農薬に比べて高い残留濃度を示した。収穫33日前散布区および23日前散布区では1.01 ppm、4.76 ppmおよび1.80 ppm、9.66 ppmを示した。一方、稻わらの残留濃度はそれぞれ0.238 ppmおよび0.342 ppmであった。

1994年度の試験結果の特徴は次のとおりであった。

fenitrothionは、収穫期に近い散布ほどすべての部位での残留濃度が高くなった。もみ殻およびわらへの残留性はfenobucarbと類似していたが、玄米への残留値は0.037 ppmと低い値に留まった。

pyridaphenthionの玄米の残留濃度は、出穂直後の散布で、carbarylに比べて少ないが、fenitrothionより残留濃度が高くなかった。わらへの残留性は4農薬中で最も高くなかった。

fenobucarbの玄米への残留性は、収穫38日前散布から28日前散布にかけて著しく増加した。もみ殻で同様の傾向が見られた。稻わらへの残留性はcarbarylと同等で、もみ殻に比べて低かった。

carbarylが他の3農薬に比べて玄米およびもみ殻での残留濃度が高く、収穫28日前散布区では2.59 ppmおよび17.3 ppmを示した。しかし、稻わらへの残留性は1993年度と同様に大きな値を示すことはなく、0.19 ppmであった。

なお、2回目と4回目の散布当日に1 mmの降雨があったが、散布時間帯とは5時間以上離れていたので影響はないと考えた。

(2) 玄米中の残留農薬の分布

玄米中の残留農薬の濃度分布割合をFig. 3に示した。1993年の試料は収穫33日前に、1994年の試料は収穫28日前に農薬を散布した試料であった。この時期は、出穂期2 - 3週間後にあたり、もみへの養分の転流が盛んに行われている時期である。

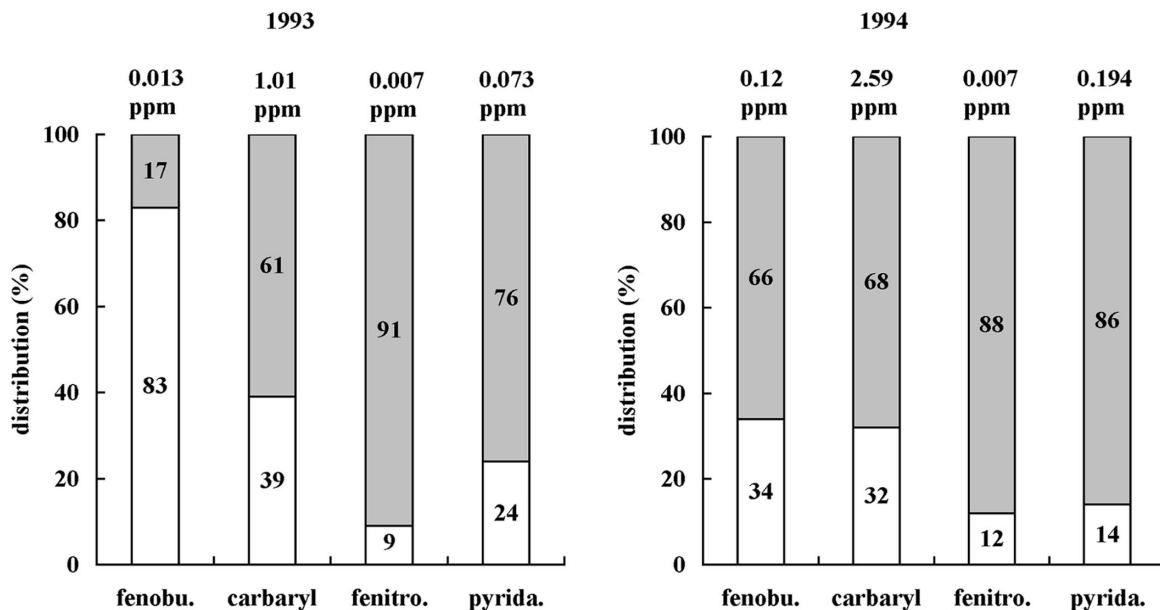


Fig. 3. Distribution of pesticide residues in brown rice at harvesting.

Sample identities: 1993 samples (weight ratio of polished rice / rice bran = 90 / 10); application, 33 days prior to harvesting; 1994 samples (polished rice / rice bran = 86 / 14); application, 28 days prior to harvesting; fenobu. = fenobucarb, feni-to. = fenitrothion, pyrida. = pyridaphenthion

□: residues in polished rice (percent total residues in brown rice)
■: residues in rice bran (percent total residues in brown rice)

1993年産の玄米中のfenobucarbのみがぬかよりも白米中に多く分布したが、これ以外の農薬では玄米中の残留農薬の60%以上がぬかに存在した。ぬかおよび白米の比率は、1993年および1994年の試験でそれぞれ10/90および14/86であった。

考 察

1 分析法について

玄米、もみ殻およびわらの残留農薬の分析にはGPC精製のみで測定の妨害となるピークは検出されなかつたが、より精製度を向上させるためにはミニカラムが有効な精製法であった。GPCとミニカラムを組み合わせた分析法は再現性の高い安価な精製手段として非イオン性の

多数の残留農薬の精製に有効である。

2 水稻各部位への4農薬の残留特性

この研究では、各農薬の残留性の特徴を明確にするため各農薬の使用時期に関しては安全使用基準 (Table 4) に必ずしも従わなかった。

水稻の部位への残留農薬濃度変化をFig. 4 - 6に示した。これらの図は片対数グラフで表されているので作図上の便宜のために検出限界以下の測定値はその1/2が残留していたとして作成した。

玄米中の残留濃度の経時的变化をFig. 4に示した。fenitrothion () とfenobucarb () の残留濃度は低く、散布から収穫までの間隔が長くなるにつれて片対数グラフ上で直線的に減衰した。一方、pyridaphenthion ()

Table 4. Standards for safe use to rice plant, maximum residue limits in rice grain and acceptable daily intakes for pesticides used in the experiments

pesticide	formulation	frequency	application prohibition period before harvest	maximum residue limit (ppm)	acceptable daily intake (mg/kg, body weight)
fenitrothion	emulsifiable concentrate	5	21 days	0.2	0.005
pyridaphenthion	emulsifiable concentrate	2	60 days	0.05	0.00085
fenobucarb	emulsifiable concentrate	5	1 week	1	0.012
carbaryl	wettable powder	5	45 days	1	0.02

cited from reference (11, 12, 13).

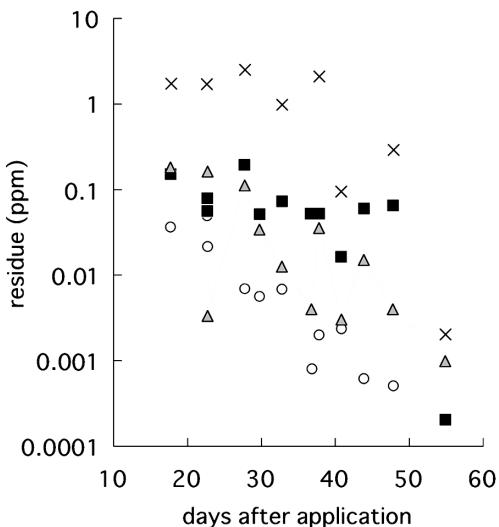


Fig. 4. Persistence of fenitrothion, pyridaphenthion, fenobucarb and carbaryl in brown rice (1992~1994)

: fenitrothion, : pyridaphenthion,
△ : fenobucarb, × : carbaryl

Regression equations between concentrations of pesticide residues and days later application are as follows:

$$\text{fenitrothion } Y = 0.7175 \exp(-0.1536 X) R^2 = 0.9159$$

$$\text{pyridaphenthion } Y = 1.833 \exp(-0.1097 X) R^2 = 0.4681$$

$$\text{fenobucarb } Y = 0.7663 \exp(-0.1127 X) R^2 = 0.5155$$

$$\text{carbaryl } Y = 111.19 \exp(-0.1569 X) R^2 = 0.6445$$

X:days after pesticide application

Y:predicted concentration of residue in brown rice

R²:coefficient of determination

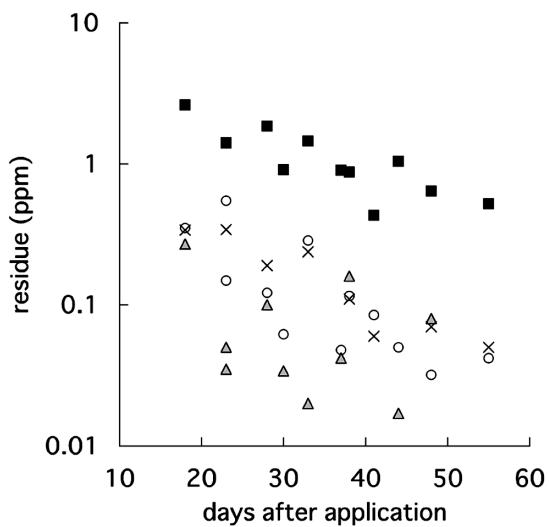


Fig. 6. Persistence of fenitrothion, pyridaphenthion, fenobucarb and carbaryl in straw (1992~1994)

: fenitrothion, : Pyridaphenthion,
△ : fenobucarb, × : carbaryl

Regression equations between residue concentration of pesticides and days later application are as follows:

$$\text{fenitrothion } Y = 1.0188 \exp(-0.065 X) R^2 = 0.6288$$

$$\text{pyridaphenthion } Y = 4.0613 \exp(-0.0393 X) R^2 = 0.6877$$

$$\text{fenobucarb } Y = 0.3448 \exp(-0.0638 X) R^2 = 0.3284$$

$$\text{carbaryl } Y = 1.093 \exp(-0.0586 X) R^2 = 0.8819$$

X:days after pesticide application

Y:predicted concentration of residue in straw

R²:coefficient of determination

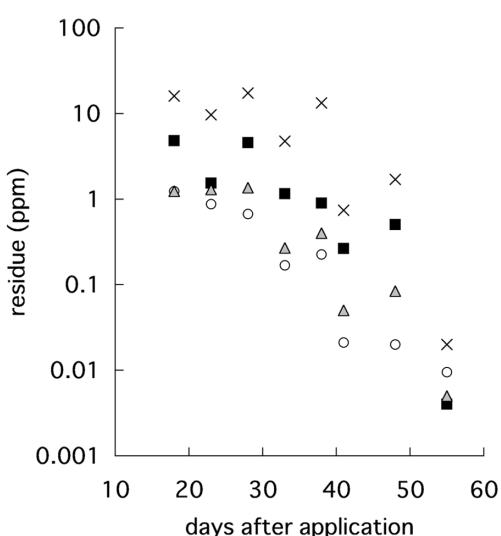


Fig. 5. Persistence of fenitrothion, pyridaphenthion, fenobucarb and carbaryl in husk (1992~1994)

: fenitrothion, : Pyridaphenthion,
△ : fenobucarb, × : carbaryl

Regression equations between residue concentration of pesticides and days later application are as follows:

$$\text{fenitrothion } Y = 23.085 \exp(-0.1449 X) R^2 = 0.9081$$

$$\text{pyridaphenthion } Y = 140.92 \exp(-0.1534 X) R^2 = 0.7232$$

$$\text{fenobucarb } Y = 36.702 \exp(-0.1446 X) R^2 = 0.8438$$

$$\text{carbaryl } Y = 628.85 \exp(-0.1521 X) R^2 = 0.6857$$

X:days after pesticide application

Y:predicted concentration of residue in husk

R²:coefficient of determination

と carbaryl (×) は収穫前 46 - 48 日を境に残留濃度が急速に低下した。出穂から収穫までの期間は 1992 年と 1993 年が 46 日、1994 年が 52 日であった。このことから出穂前に農薬を散布すると、穂に農薬が直接付着しないために残留濃度が低くなったものと考えられる。1993 年度の収穫 55 日前散布区の玄米では 4 農薬とともに検出限界以下であった。

玄米中の残留濃度と経過日数の関係を表す一次反応式では fenitrothion、carbaryl、fenobucarb および pyridaphenthion の R² 値は、それぞれ 0.9159、0.6445、0.5155 および 0.4681 であった。これらのこととは玄米での残留農薬濃度に影響する因子として農薬散布後の経過日数以外にも何らかの要因があることを示唆している。

もみ殻での残留性を Fig. 5 に示した。収穫 55 日前の散布では玄米およびもみ殻への残留濃度は検出限界付近の低い値を観測した。このことは農薬が穂に直接付着しなかったためである。もみ殻での残留性と経過日数との間の R² 値から判断して、もみ殻での残留濃度の減衰は時間の経過と密接な関係があった。もみ殻における 4 農薬の残留濃度の減衰定数は fenobucarb の -0.1446 から pyri-

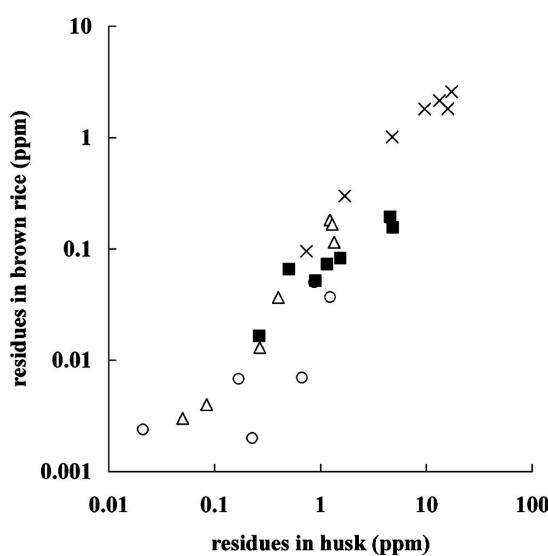


Fig. 7. Relationship between concentrations of pesticide residues in brown rice and husk

: fenitrothion, : Fpyridaphenthion,
: fenobucarb, × : carbaryl

Correlation equations between concentrations of pesticide residues in brown rice and husk are as follows:

fenitrothion $\log Y = 0.8216 \log X - 1.6596$ $R^2 = 0.7213$
 pyridaphenthion: $\log Y = 0.7004 \log X - 1.2083$ $R^2 = 0.8717$
 fenobucarb: $\log Y = 1.2657 \log X - 0.9825$ $R^2 = 0.9751$
 carbaryl: $\log Y = 0.9925 \log X - 0.7951$ $R^2 = 0.9692$

X:concentration of residues in husk

Y:concentration of residues in brown rice

R^2 :coefficient of determination

daphenthionの-0.1534の範囲にあって、近似していたが、初期付着量に相当するX=0のときのY値がfenitrothionの約23 ppmからcarbarylの約630 ppmと大きく開きがあった。

わらにおける残留傾向をFig. 6に示した。carbarylの一次反応式による減衰曲線が最も高い R^2 値(0.8819)を示したが、fenobucarbの減衰曲線の回帰式の R^2 値は0.3284と低く、残留濃度の減少傾向と経過日数の間に相関が低かった。fenitrothionおよびpyridaphenthionの残留濃度の減少の R^2 値は0.6288および0.6877であり、経過日数との間に相関が認められた。また、両農薬間では減衰速度定数が異なり、fenitrothionが-0.065、pyridaphenthionが-0.0393であった。この違いは、両者の蒸気圧の差と考えることができる。

Fig. 7に玄米およびもみ殻の残留農薬濃度の関係を示した。4種類の農薬のもみ殻の残留濃度と玄米中の残留濃度との間に次式で示す関係が見られた。

$$\log Y = a \cdot \log X + b$$

ここで、Yは玄米中の残留濃度、Xはもみ殻中の残留濃

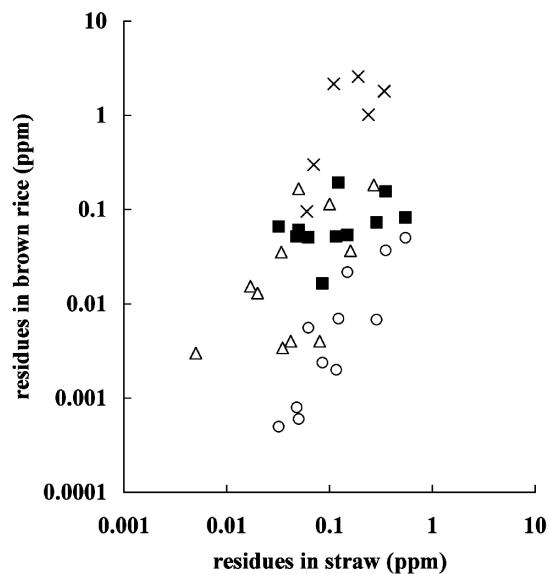


Fig. 8. Relationship between concentration of pesticide residues in brown rice and straw

: fenitrothion, : Fpyridaphenthion,
: fenobucarb, × : carbaryl

Correlation equations between concentrations of pesticide residues in brown rice and straw are as follows:

fenitrothion: $\log Y = 1.5908 \log X - 0.7823$ $R^2 = 0.7823$
 pyridaphenthion: $\log Y = 0.2783 \log X - 0.9255$ $R^2 = 0.1538$
 fenobucarb: $\log Y = 0.8558 \log X - 0.5585$ $R^2 = 0.3588$
 carbaryl: $\log Y = 1.306 \log X + 0.077$ $R^2 = 0.5834$

X:concentration of residues in straw

Y:concentration of residues in brown rice

R^2 :coefficient of determination

度、aは農薬の玄米／もみ殻間の分配係数、bは玄米中の農薬の残留特性(もみ以外からの転流あるいは玄米の残留農薬の保持しやすさ)を示す定数である。各農薬の玄米／もみ殻間の残留濃度の間に次の関係式が得られた。

fenitrothion	$\log Y = 0.8216 \log X - 1.6596$
	$R^2 = 0.7213$
pyridaphenthion	$\log Y = 0.7004 \log X - 1.2083$
	$R^2 = 0.8717$
fenobucarb	$\log Y = 1.2657 \log X - 0.9825$
	$R^2 = 0.9751$
carbaryl	$\log Y = 0.9925 \log X - 0.7951$
	$R^2 = 0.9692$

これらの関係式は、魚類等の水生生物の水中溶存有機物の濃縮係数とオクタノール／水分配係数との間の関係式に類似している(Esser, 1986; Connell, 1988)。

玄米とわらの残留農薬濃度の相関性をFig. 8に示した。fenitrothionの R^2 値は0.7823を示し、fenitrothionの玄米／わらの残留性の相関が高かったように見える。しか

し、わらに残留しているfenitrothionが玄米中の残留濃度に影響していたのではなく、fenitrothionの残留濃度の減衰がもみ殻およびわらでの相関があったために玄米／わら間も相関があるように見えたと考えられる。

pyridaphenthionは、わらの残留濃度にかかわらず玄米中濃度はほぼ一定の値を示し、 R^2 値は0.1538と相関性が極めて低かった。このことは、わらに付着したpyridaphenthionは残留しやすいが、移動性が小さく、玄米へ移行しなかったことを示している。

fenobucarbおよびcarbarylの玄米／わらの残留濃度の相関性は、 R^2 値がそれぞれ0.3588および0.5834を示し、2つの有機リン剤の中間値を示した。その理由としてわらに付着したこれらのカーバメート系農薬が稻体中に浸透移行し、代謝あるいは排出されてわらでの残留濃度の減衰が比較的に速やかであったために相関性が低い結果となったと考えられる。

Fig.9に示したもみ殻とわらにおける残留性の関係を示した。fenitrothionの R^2 値は0.6288を示し、両部所における減衰状況に相関があった。

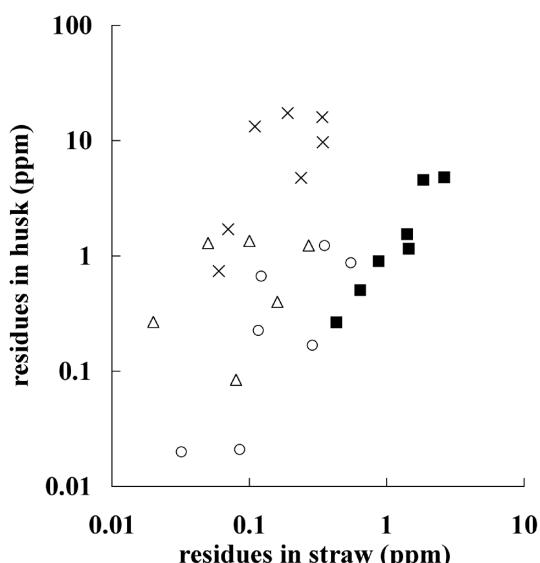


Fig. 9. Relationship between concentrations of pesticide residues in husk and straw

: fenitrothion, : Fpyridaphenthion,
: fenobucarb, × : carbaryl

Correlation equations between concentrations of pesticide residues in husk and straw are as follows:

fenitrothion: $\log Y = 1.4019 \log X + 0.4298 R^2 = 0.6388$
 pyridaphenthion: $\log Y = 1.6396 \log X + 0.0063 R^2 = 0.9262$
 fenobucarb: $\log Y = 0.6603 \log X + 0.395 R^2 = 0.4338$
 carbaryl: $\log Y = 1.2792 \log X + 1.7871 R^2 = 0.5687$
 X:concentrations of pesticide residues in husk
 Y:concentrations of pesticide residues in brown rice
 R^2 :coefficient of determination

pyridaphenthionの R^2 は0.9262で、4種類の農薬中最も相関が高く、もみ殻およびわらにおける残留農薬の減衰状況が似ていることを示した。

2種類のカーバメート剤のもみ殻／わらの残留の相関性はさらに劣る。このことは、もみ殻における消失要因と葉におけるそれが異なることを意味している。

4種類の農薬とも、もみ殻の減衰速度定数がわらのそれよりも大きく、もみ部分の肥大成長が影響していると考えられる。

農薬の植物表皮の透過の難易性についてBriggsら(1982)は、大麦の根を用いた研究から植物体内への農薬の浸透性は、オクタノール／水間の分配係数の対数値(P_{ow})が2附近にある農薬で浸透性が高いことを示した。また、大堀ら(1987)は、農薬のキュウリ葉のクチクラ膜透過性と P_{ow} との関連性を調査し、 P_{ow} が2前後の農薬の透過性が最も高く、これより低くても高くても浸透移行性が低下することを示した。Table 5(British Crop Protection Council, 2000)に試験に使用した農薬の物理化学性を示した。pyridaphenthionの P_{ow} が3.2、carbarylが1.6と大きく異なった。このことは、carbarylが植物組織に浸透しやすい特性を有することを示したFerreiraら(1981)の報告と一致する。イネ体内に浸透したcarbarylは葉の先端部や根部等へ運ばれ、イネ体外へ排出され、あるいはイネ体内で代謝を受けるために茎葉部での残留濃度がpyridaphenthionよりも低くなったと考えられる。

fenobucarbは、蒸気圧の比較的高い農薬である。わらおよびもみ殻への残留性は、fenitrothionがfenobucarbよりもやや高かったが、玄米中の残留濃度はfenobucarbがfenitrothionよりも高い値を示した。このことは、fenobucarbの $\log P_{ow}$ が2.79で、fenitrothionが3.43であることから、前者が後者より稻体内に浸透しやすく、しかもfenobucarbが葉の先端部分へ運ばれ、溢水とともに植物体外に排出され、高い蒸気圧により蒸散して茎葉部での残留濃度が低下するためと考えられる。

fenobucarbが稻の根部や葉面から容易に吸収され、地上部へ移行し、特に葉の先端へ移動する特性があることが報告されている(Ogawaら, 1976; Siddaramappaら, 1979; Uejiら, 1980)。さらに、これらのカーバメート剤は葉の先端から溢水とともに植物体外へ排出され、水分が蒸発した後に葉の先端部分に留まる性質があり、中でもcarbarylは蒸気圧が低いためにその場に析出する(Ferreiraら, 1981)。一方、fenobucarbは蒸気圧が比較的高いために葉面から揮散し、茎葉部に残りにくい。もみ殻には維管束があり、登熟期には養分の転流が盛んに起

Table 5. Physical chemical properties of pesticides used in the experiments

pesticide	molecular weight	vaper pressure (mPa)	water solubility (mg/L)	partition coefficient (Log P _{ow})	hydrolysis stability (DT ₅₀)
fenitrothion	277.2	18 (20)	14 (30)	3.43	84.3 days (pH 7)
pyridaphenthion	340.3	1.47x10 ⁻³ (20)	100 (20)	3.2	-
carbaryl	201.2	4.1x10 ⁻² (23.5)	120 (20)	1.59	12 days (pH 7)
fenobucarb	207.3	13 (20)	420 (20)	2.79	16.9 days (pH 9)

cited from reference (2).

こり（星川，1975）その際に穂に移動したcarbarylがもみ殻に集積することによりもみ殻への高濃度残留が説明できる。

pyridafenthionおよびfenitrothionを比較すると玄米、もみ殻およびわらの残留性は前者が非常に大きい。この差は、両者の蒸気圧の差による。同様の残留性の相違がcarbarylおよびfenobucarbで見られ、carbarylの残留性が大きかった。

以上のように、水稻での農薬の残留性については農薬の物理化学的特性が深くかかわっており、本研究の結果は農薬の安全使用基準を設定するための基礎的知見として活用できる。

結論

カーバメート系殺虫剤は作物の表皮を透過して内部に浸透する性質を持ち、出穂期から乳熟期にこれらの農薬を散布すると穂に農薬が付着し、もみの残留濃度が大きくなる。ここで用いたfenobucarbおよびcarbarylは作物体へ浸透移行するが、その蒸気圧の差が残留性の差として現れた。一方、fenitrothionおよびpyridaphenthionは脂溶性が高く、浸透性は少なく、初期付着量のほとんどがイネ表面に残留した。中でも、pyridaphenthionは蒸気圧が低く、わらともみ殻に安定に存在したが、そこから玄米への浸透移行性は少なかった。

これらの農薬の残留濃度の減衰は初期の農薬の付着量と時間の関数として一次反応式で近似できる。しかし、作物体の表面構造による農薬の初期付着量の違い、農薬の物理化学的性質と植物表皮の透過速度や代謝速度の違いなどにより作物残留性が大きく異なる。この研究では4種類の物理化学的性質の異なる農薬のイネ（日本晴）における残留実態を調査した。水稻の農薬使用では出穂期を挟んで残留農薬の状況が大きく異なる。早稻と晚生で

は出穂から収穫までの日数が異なり、農薬散布から収穫までの日数が等しくても残留性が異なることに配慮した試験の設計が必要である。

引用文献

- Briggs, Geoffrey G., Richard H. Bromilow and Avis A. Evan (1982) : Relationships Between Lipophilicity and Root Uptake and Translocation of Non-ionic Chemicals by Barley. *Pestic. Sci.*, **13**, 495-504
- British Crop Protection Council (editor: C D S Tomlin) (2000) : *Pesticide Manual*, 12th ed., p.133, 389, 391, 804, London
- Connell, D. W. (1988) : Bioaccumulation Behavior of Persistent Organic Chemical with Aquatic Organisms. *Review of Environmental Contamination and Toxicology*, **101**, 117-154
- Esser, H. O. (1986) : A Review of the Correlation Between Physicochemical Properties and Bioaccumulation. *Pestic. Sci.*, **17**, 265-276
- Ferreira, G. A. L. and J. N. Seiler (1981) : Volatilization and Exudation Losses of Three N-Methylcarbamate Insecticides Applied Systemically to Rice. *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 93-99
- 平松禮治 (1990) : 作物および環境における農薬の動態に関する実証的研究 第3章5節 水稻病害虫異常発生下における一般圃場産米中の残留農薬 . 山口県農業試験場特別研究報告 , **30** , 35-37
- 石井康雄・柘植真菜子・中村廣明 (1975) : カーバメート系殺虫剤の微量分析法に関する研究 第5報 NAC (carbaryl) の残留分析法と農作物中の残留 . 日本農芸化学会昭和50年度大会講演要旨集1B-2 , p.15

- 8) 金沢純(1971) : 作物残留農薬に関する研究 - とくに水稻について - . 農業技術研究所報告C, 25, 109-187
- 9) 金澤純・上路雅子・升田武夫・飯塚宏栄・滝川昇・大竹昭郎・釜野静也(1976) : 水稻における主要な8農薬の残留分析. 農業技術研究所報告C, 30, 65-82
- 10) 星川清親(1975) : 解剖図説 イネの生長. p.277-278, 農山漁村文化協会, 東京
- 11) 厚生労働省(2001) : 食品・食品添加物等規格基準(抄). 食品衛生学雑誌, 42, J-73 ~ J-75
- 12) 「今月の農薬」編集室編(1998) : 農薬登録保留基準ハンドブック. 改定3版, p.1194, 化学工業日報社, 東京
- 13) 日本植物防疫協会(2001) : 農薬登録一覧表. 1. 作物別適用のある病害虫防除表. 2001年版, p.18-21, 日本植物防疫協会, 東京
- 14) 農業環境技術研究所 : 農業環境技術研究所気象観測資料(1992-1994)
- 15) 農林水産省農林水産技術会議事務局(1973) : 農薬残留の緊急対策に関する調査研究. 研究成果65号
- 16) 大堀祐司・井橋義夫(1987) : 分離クチクラ膜による農薬の葉面透過性研究. *Mitsubishi Chemical R & D Review*, 1, 22-26
- 17) Ogawa, K., M. Tsuda, F. Yamauchi, I. Yamaguchi and T. Misato (1976) : Metabolism of 2-sec-Butylphenyl N-Methylcarbamate (Bassa, BPMC) in Rice Plants and Its Degradation in Soils. *J. Pesticide Sci.*, 1, 219-229
- 18) 佐藤龍夫(1992) : 油脂作物の残留農薬の消長について. 第16回農薬残留分析研究会資料集, 54-58
- 19) Siddaramappa, R. and I. Watanabe (1979) : Evidence for Vapor Loss of 14C-carbofuran from Rice Plants. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 23, 544-551
- 20) Ueji, M. and J. Kanazawa (1980) : Uptake and Translocation of o-sec-Butylphenyl N-Methylcarbamate (BPMC) and O,O-diisopropyl S-Benzyl Phosphorothioate (IBP) in Rice Plants Applied as Single and Mixed Preparation. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 24, 204-210

A Comparative Study of the Persistence of Organophosphorous and Carbamate Insecticides in Rice Plants at Harvesting

Yasuo Ishii

Summary

Rice plants were grown in paddy field divided to five plots (included a control plot) and sprayed once with a mixture of pesticides (fenitrothion, pyridaphenthion, fenobucarb and carbaryl) at a different day respectively. Samples were harvested at the same day and dried, threshed and hulled. Pesticide residues in brown rice, husk and straw were determined by gas chromatography using an alkali flame ionization detector after extraction with acetone and clean-up using GPC and charcoal-Florisil minicolumn chromatography.

Pyridaphenthion which has low vapor pressure, showed the persistence to straw that was higher than other pesticides and ranged from 0.52 ppm (pesticide applied on 55 days before harvest) to 2.62 ppm (pesticide applied on 18 days before harvest) In contrast, the persistence to straw was relatively low for carbaryl which has low vapor pressure. Carbaryl residues in straws ranged from 0.05 ppm (pesticide applied on 55 days before harvest) to 0.34 ppm (pesticide applied on 18 to 20 days before harvest) The residue data indicated a rapid dissipation which was due to a rapid adsorption and translocation of applied carbaryl in rice plants, resulting in accumulation of the residues in hulled rice. Carbaryl residues were highest in brown rice and husk, which is 2.6 ppm and 17 ppm at harvest of 28 days after application, respectively.

Fenobucarb residues in brown rice, husk and straw declined from application through harvest and were 0.003-0.18, 1.2-1.3 and 0.04-0.27 ppm respectively at harvest of 18-23 days after application. The residue levels of fenobucarb in husk were considerably higher than in straw. This is probably due to translocation of fenobucarb residues into husk and volatilization of fenobucarb from leaf surface

Residue levels of fenitrothion in the rice plants were considerably less than that of pyridaphenthion. The concentration of fenitrothion in the brown rice, husk and straw were 0.02 to 0.05 ppm, 0.87 to 1.23 ppm and 0.15 to 0.55 ppm respectively at harvest of 18-23 days after application.

Residue levels in husk were higher than in brown rice and straw. Those were probably due to higher initial deposits on husk when pesticides were sprayed on rice plants. In addition, it seemed that translocation from leaves concentrated the deposits in fenobucarb and carbaryl.

Residue values in brown rice and husk have a certain correlation. They gave correlation equation as follows: $\log Y = a \log X + b$, where Y is residue level in brown rice, X is residue level in husk, a and b are constants. This equation looks like a kind of distribution equation that expresses the concentration of organic chemicals in water to aquatic animals.

Investigation of residue distribution in brown rice showed that more than 80% of the residues of fenitrothion and pyridaphenthion, 60 to 70% of the residues of carbaryl, and 17% and 66% of residues of fenobucarb were located in bran.

Summarizing the findings, evidence was provided that systemically absorbed carbamate insecticides (carbaryl and fenobucarb) move within rice plants in accordance with their physical-chemical properties of $\log P_{ow} = 1.59$ and 2.79, respectively. Carbaryl, which has a partition coefficient suitable to penetrate the epidermal of the plant and low

vapor pressure of 4.1×10^{-2} mPa, showed high residues in brown rice and husk, and low residues in straw. Residue levels of fenobucarb in rice plant were lower due to a little higher P_{ow} and far higher vapor pressure of 13 mPa than carbaryl. Higher residue level of pyridaphenthion in husk and straw depend on low vapor pressure of 1.47×10^{-3} mPa. The higher $\log P_{ow}$ of 3.42, that caused lower penetration into plant epidermal, resulted in lower residue levels in brown rice than carbaryl. Residue levels of fenitrothion in rice plants were low because it has a higher partition coefficient of $\log P_{ow} = 3.7$ and higher vapor pressure of 18 mPa.