

|         |                                       |
|---------|---------------------------------------|
| 氏 名     | 金 澤 純<br>かな ざわ じゅん                    |
| 学位の種類   | 農 学 博 士                               |
| 学位記番号   | 論 農 博 第 236 号                         |
| 学位授与の日付 | 昭 和 44 年 5 月 23 日                     |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当               |
| 学位論文題目  | 作物の残留農薬に関する研究<br>とくに水稲について            |
| 論文調査委員  | (主 査)<br>教 授 中 島 稔 教 授 石井象二郎 教 授 三井哲夫 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

農薬は毎年多量に使用され、農業生産に大きい貢献をしているが、病虫害防除に使用された農薬が、微量ながらも長期間作物体に残留するため、その残留毒性が保健衛生上重大な問題となっている。

本論文は水稲に使用される主要農薬である有機水銀剤、BHC 剤、DDT 剤の残留分析に焦点をおき、まず作物に残留する農薬の微量分析法を検討した後、農薬の施用方法と作物収穫後の残留量との関係を詳細に調査した結果を6章にまとめたものである。

作物体中の農薬残留量は一般に微量であるので、残留分析法としてはその農薬に感度が高く、生体成分の影響の少ない方法が望まれるが、同時に多数の試料を分析するので、分析操作はできるだけ簡便で所要時間が短いことが必要条件となる。

著者は有機水銀剤についてはジチゾンを用いての吸光光度法を検討して従来の方法を改良し、正確で精度の高い作物体の残留水銀定量法を考案した。また定性分析法としてはペーパークロマトグラフ法や電子捕獲ガスクロマトグラフ法を検討し実用化できるようにした。著者はさらに11種類の塩素系殺虫剤について、電子捕獲ガスクロマトグラフ法を用いて内標準法による定量条件を詳細に検討し、BHC 剤や DDT 剤の有用な残留分析法を考案した。

著者はこれらの分析法を用いて、使用量が多く残留毒性上もっとも重要な有機水銀剤、BHC、DDT について、水稲および果樹における施用条件と残留量との関係を究明し、以下に述べる諸知見を得た。

水銀剤としてフェニル酢酸水銀粉剤を散布した水稲から収穫した32年度産の玄米中の水銀量は 0.05～0.60ppm で、無散布区の玄米からも 0.01～0.09ppm の水銀が検出された。玄米中の水銀量は生育の進んだ時期に散布するほど、また散布回数、水銀濃度が増すほど、増加する傾向が認められた。もみ中の水銀濃度は糠が最高で、もみがら、白米の順であるが、絶対量の分布は白米60%、糠40%であった。また水稲が根を通して土壌中の水銀化合物を吸収する現象が認められ、しかも玄米中の水銀浸透量は化合物の種類によって異なり、水に対する溶解度が高く解離度が小さくて、土壌粒子に吸着されにくい化合物ほど、

植物の根からよく吸収されることがわかった。また土壌中の有機水銀化合物は次第に無機化し、植物に吸収されにくい形態に変化していくことが認められた。

ポット植えの水稻に3% BHC 粉剤を散布した玄米中の全 BHC 量は0.41~1.42ppm,  $\gamma$ -BHC 0.07~0.16ppm であり、生育後期に散布するほど増加した。一方6%粒剤を水面施用した場合の玄米中全 BHC 量は0.25~0.60ppm で、粉剤の傾向とはほぼ逆に生育初期に施用したもののほど高い値を示した。これは BHC の根からの浸透量には処理後の生育期間が影響することを示している。玄米中の残留 BHC 中の各異性体の比率は一般に  $\gamma$ -BHC が高く、他の異性体よりも植物体に吸収され易い。

粉剤を散布した圃場産米ではポット試験の結果とほぼ同様であったが、粒剤の水面施用では、生育後期処理区の方が高い結果を得た。これは茎葉部に薬剤が付着するためと思われる。

DDT 粉剤や液剤を散布した水稻から収穫した玄米中の p, p'-DDT 量は0~0.53ppm で、その分布は糠に75%, 白米に25%であった。また玄米中の p, p'-DDE の比率が増加しているので、稲体においても脱塩酸反応がおこっているものと思われる。

### 論文審査の結果の要旨

病虫害防除に使用された農薬が、微量ながらも作物に残留することは、保健衛生上重要な問題である。近年各種農薬の1日当りの摂取許容量が国際的に決められつつあるが、農薬の安全で適切な使用法を確立するためには、各作物別に農薬の残留許容量を決め、この許容量をこえないように収穫前の使用禁止期間を設定する必要がある。このためには、基礎となる作物体の農薬残留量を調査し、とくに散布条件との関係を明確にしておかねばならない。

著者は残留毒性の面から、とくに問題となる有機水銀剤、BHC 剤、DDT 剤について、わが国民の主食である米を中心とし、その残留量と防除歴との関係を明確にした。すなわち水稻が水銀を吸収することは、トレーサー実験により明らかにされていたが、本研究の化学分析によりこの事実が、さらに詳細に量的にはあくされ、有機水銀剤の施用方法と穀粒中の残留水銀量との関係が明らかになった。また作物体が土壌中から水銀を吸収する事実も再確認され、水銀化合物の化学構造と作物体内への浸透性の関係についても究明している。トレーサー実験や本研究が契機となって、米の残留水銀が保健衛生上きわめて問題視され、昭和43年度から有機水銀剤散布剤として使用することが禁止されたのである。

BHC が水稻体内を浸透移行することが、本研究により量的に明らかにされたが、さらに著者は玄米中の BHC 残留量は、施用時期と回数とに支配され、濃度は糠に高いが、全量の60%が白米に存在することを明確にした。また立体異性体中  $\gamma$ -BHC が最も浸透移行性が大きいことを証明している。

著者はまた DDT は残留性の高い安定な化合物であるが、植物組織中への浸透性が少なく、ほとんど作物の表皮に付着し、白米中の残留量はきわめて少なく、残留毒性上あまり問題にはならないことを指摘している。

以上のように本論文は作物とくに水稻の残留農薬について、長年にわたり詳細な研究調査を行なったものであって、農薬の公害防止という立場から数多くの貴重な知見を得ており、農薬化学の分野に貢献するところが大きい。よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。