

## 有機スズ系農薬の環境および生体への影響：水酸化トリシクロヘキシルスズの果樹園における残留調査（第4報）

Environmental and Biological Effects of Organotin Pesticides :  
Residues of Tricyclohexyltin Hydrochloride in Orchard (Part IV)

神 和夫 兼俊 明夫 金島 弘恭

Kazuo Jin, Akio Kanetoshi and Hiroyasu Kaneshima

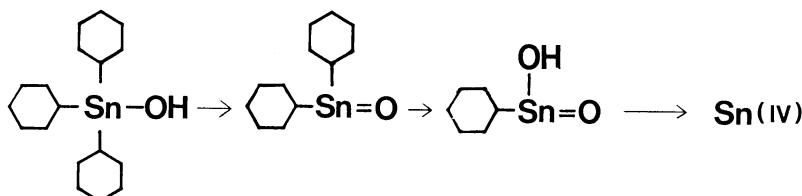
我々は、ハダニ駆除の目的でりんご等に使用される水酸化トリシクロヘキシルスズ（商品名ブリクトラン；以下TcH-Snと略す）のりんご園における残留調査を過去3年間実施し、TcH-Snの散布（7月）から約3ヶ月後の収穫期においても有機スズが表土、りんご果皮およびりんご葉に残留し、毒性の低い無機スズまで完全に分解されないと、また、この有機スズは次年度のTcH-Sn散布直前の表土からも検出されることなどを報告してきた<sup>1)~3)</sup>。今回はさらにその分解生成物の分別定量を行うこととした。

TcH-Snは環境において、主に日照による光分解などによって、図1に示すように順次シクロヘキシル基がはずれて、最終的に無機スズになると考えられている。しかし、環境での調査例はほとんど見当らない。これらの化学形のスズの分析法としては、塩基性アルミニカラムクロマトグラフィーによる分離後、炭素炉原子吸光法により定量する方法、および溶媒抽出により分離後、酸分解し、ジチオール比色法によりスズを定量する方法<sup>5)</sup>などがある。前者の方法ではモノシクロヘキシルスズ（McH-Sn）およびジシクロ

ヘキシルスズ（DcH-Sn）がアルミニカラムに吸着されてしまうので、これらの定量は困難である。従って、ここでは後者に類似した溶媒抽出による相互分離を行った後、酸分解により無機スズとし、水素化物発生原子吸光法で定量することとした。

試料の採取は北海道余市町の果樹園<sup>1)</sup>において、TcH-Sn散布前（昭和58年7月18日）と収穫期（同年10月7日）に行い、そのつど表土、りんごおよびりんご葉を採取した。

TcH-Snとその分解生成物の分離は図2に示した操作に従って行った。りんご葉は細断した試料10gを、りんご果皮および果肉は50gを用いた。表土は風乾後30gを塩酸・メタノール（1:99）150mlで還流抽出し、濃縮後、図2に示す操作を行った。各分画液は硝酸・過塩素酸・硫酸で分解したのち、約0.5規定の塩酸溶液とし、5%水素化ホウ素ナトリウムと反応させてスズ（IV）をスタナンとし、空気一アセチレン炎で加熱した石英管（14mmφ×114mm）に導いて原子化した。原子吸光分光光度計はVarian AA-175を、中空陰極ランプは浜松テレビ社製を用いた（分析線



TcH-Sn  
(水酸化トリシクロ  
ヘキシルスズ)  
DcH-Sn  
(ジシクロ  
ヘキシルスズ)  
McH-Sn  
(モノシクロ  
ヘキシルスズ)  
inorganic-Sn  
(無機スズ)

図1 水酸化トリシクロヘキシルスズとその分解生成物

224.6nm, スペクトル線幅0.5nm)。有機スズの標準品(TcH-Sn;和光純薬製, DcH-Sn, McH-Sn;ダウケミカル日本(株)製)を用いて回収率を求めた結果を表1に示す。実試料の分析では添加実験を行い、その回収率で補正した。画分1の無機スズ濃度算出にあたっては回収されずに残るMcH-Snの寄与を差し引いた。

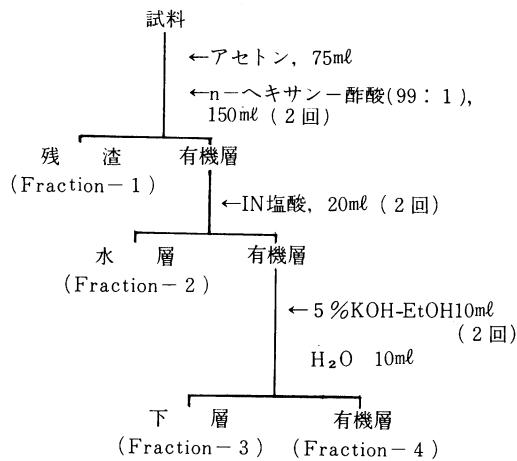


図2 有機スズの分離操作（概略）

表1 有機スズ（標準品）の回収率(%)

	Mch-Sn	Dch-Sn	Tch-Sn
Fraction-1	26.3	0	0
2	49.0	1.3	0
3	0	61.8	0
4	0	0	90

試料：水30mL

りんご葉に残留するスズの化学形を調べた結果を図3に示す。A, B, Cいずれの地点で採取した試料からも4種の化学形のスズが検出された。未変化体であるTcH-Snは3~9ppm程度残留していた。Mch-Snの濃度が比較的低いことから、TcH-Sn, DcH-Snに比べてMch-Snの分解又は流失が速いことが示唆された。

りんごに残留するスズの化学形を調べた結果を図4に示す。果皮と果肉に分けて分析した結果、果肉から有機スズは検出されず、果皮から4種の化学形のすべてが検出された。このことからTcH-Snとその分解生成物は果肉に浸透せずに、果皮に留まることが明らかである。しかしこの濃度はりんご葉の約100分1程度であり、りんごの場合には

TcH-Snの散布時点からりんご収穫期までの間にりんご自体が肥大するために生ずる物理的希釈の効果が大きいことが示唆された。

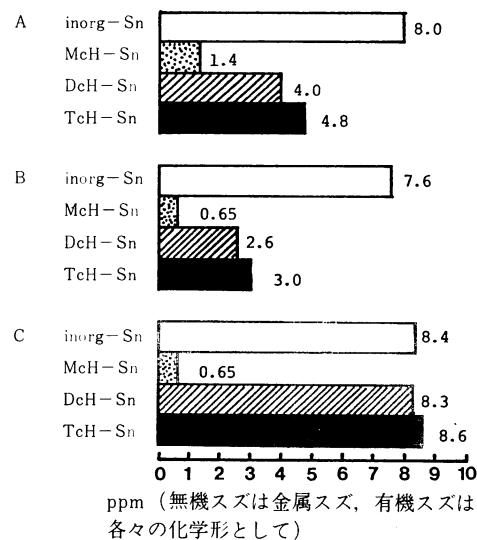


図3 りんご葉中のスズの化学形別残留量（収穫期）

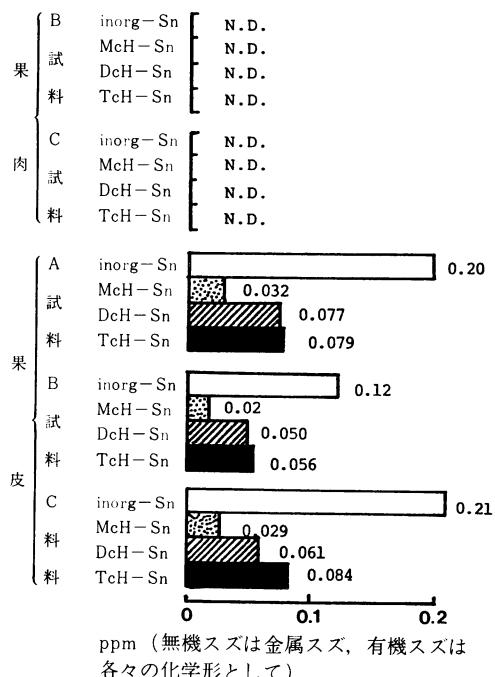


図4 りんご中のスズの化学形別残留量（収穫期）

表土に残留するスズの化学形を調べた結果を図5に示す。TcH-Sn 敷布の履歴のない表土からは有機スズは検出されないが、前年度に散布が実施された表土試料では本年度の散布前においても未変化体のTcH-Sn、および分解生成物であるDcH-Sn、McH-Sn が検出された。収穫期では約3

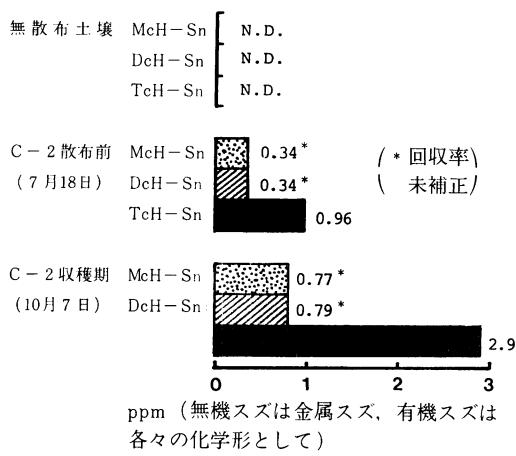


図5 表土におけるスズの化学形別残留量

ppmのTcH-Snが検出された。表土を用いたMcH-Sn、DcH-Snの添加回収実験では回収率にばらつきが認められたので、図5におけるこれらの値は未補正值を示した。

以上のように、TcH-Snの環境における分解は必ずしもすみやかに進行するわけではなく、翌年まで、しかも未変化体のままかなりの量が残留している点に留意すべきものと考える。しかし、昭和57年までの調査では、表土における有機スズ量が年々顕著に増加する傾向は認められなかつた。また、りんごに残留するTcH-Snの濃度は規制値2 µg/g(食品衛生法)に比べてはるかに低く、りんご1個(200~300 g)を皮ごと食べた時に2 µgに近いTcH-Snを摂取する程度である。

## 文 献

- 1) 神 和夫他：道衛研所報, 31, 52(1981)
- 2) 神 和夫他：道衛研所報, 32, 71(1982)
- 3) 兼俊明夫他：道衛研所報, 33, 107(1983)
- 4) 志賀直史他：日本農薬学会誌, 5, 255(1980)
- 5) 武田明治：食品衛生研究, 22, 1103(1972)