

土壤処理したエチルチオメトンとジメトエートのニラでの残留

山本公昭 ・ 奴田原誠克 ・ 谷口 尚

Residues in Chinese Chives of Disulfoton and Dimethoate
Applied to Soils

Masaaki YAMAMOTO, Masakatsu NUTAHARA and Hisashi TANIGUCHI

土壌処理したエチルチオメトンとジメトエートのニラでの残留

山本公昭*・奴田原誠克*・谷口 尚*

Residues in Chinese Chives of Disulfoton and Dimethoate Applied to Soils

Masaaki YAMAMOTO, Masakatsu NUTAHARA and Hisashi TANIGUCHI

はじめに

ニラは高知県内で約190ha栽培されているが、全国的にみれば栽培面積は狭く、いわゆるマイナー作物であるため、農薬登録面でニラへの適用拡大が積極的に行われていない。そのため、病虫害防除の適切な指導ができない場面がしばしばある。ニラの根を食害するネダニの防除についても、使用農薬の残留データが不足だったために、指導方針を明らかにすることができなかった。筆者らはこれらの問題点に対処するため、ネダニ防除に有効とされていたエチルチオメトン剤およびジメトエート剤について、数年前からビニールハウス栽培のニラを供試して残留試験を実施してきた。また、これらと併行して両農薬の土壌中の分解についても県内の代表的な土壌を供試し、容器内試験を行ったので今回一括して試験成績を報告し、ニラにおけるエチルチオメトンとジメトエートの残留性について考察することとした。

なお、ここで報告する作物残留試験は農林省の補助事業である農薬残留特殊調査事業で実施したものであることを付記すると共に、エチルチオメトンとその酸化物の標品を恵与くださった日本特殊農薬製造株式会社に感謝する。また、本試験の実施に当たりご協力をいただいた香美郡野市町農協営農課の窪田弘和、大倉孝男、井沢幹夫の諸氏、さらには土壌の残留分析に協力していただいた矢間秀樹氏（現、高知市三里農協）に謝意を表する。

材料および方法

1. エチルチオメトン粒剤施薬後のニラでの残留

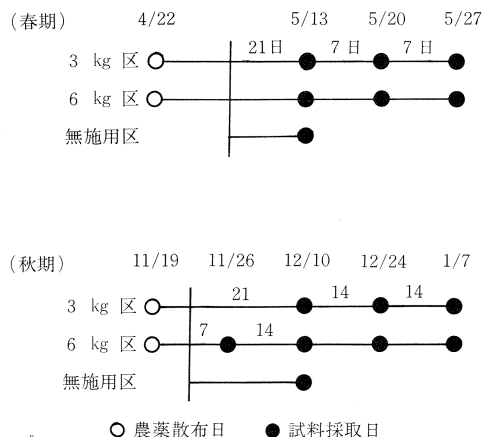
1) 試料調製

当研究所内のビニールハウスで昭和50年の春と秋の2回に残留試験を行った。2回ともニラ刈取直後に株

間へ、エチルチオメトン剤（ダイシストン粒剤[®]、有効成分5%）を散布した。処理区として10a当たり3kg散布区と6kg区を設けた。農薬の散布日および試料採取日は第1図の通りであった。

施設栽培では、春に苗の植付け、または株分けを行い、春から秋にかけて株の肥大をはかり、10月～11月に刈取り、ポリエチレンフィルムのマルチを行う。普通はこのマルチを行う前にネダニ防除薬剤の処理をする。刈株から再生するニラは約1ヶ月で出荷可能な大きさとなる。以後、刈取り、再生を繰り返し、春まで栽培する。本試験でも、先ず、春に試料調整を行い、その後、株を掘り取り、株分けをして秋まで株の養成をはかり、秋の試料調整に備えた。また、秋の試験で、施薬後49日目（1月7日）の試料は、35日目に刈取った後に再生した株から採取したものである。

なお、研究所圃場は沖積層の水田土壌で、土性は埴土であり、ビニールハウスへ転換して2年目であった。



第1図 エチルチオメトン粒剤の散布日と試料採取日

* 高知県農林技術研究所 農薬残留研究室
高知農林研報・第12号（1980） 47～52.
Bull. Kochi Inst. Agr. & Forest Sci. No. 12（1980） 47～52

2) 残留分析法

エチルチオメトンとその酸化代謝物の分析は、高瀬ら(1970)の方法に準じ、過マンガン酸カリで酸化したのち、エチルチオメトン・スルホン ($P=S, SO_2$) とデメトン・スルホン ($P=O, SO_2$) をガスクロマトグラフで測定した。求めた $P=S, SO_2$ と $P=O, SO_2$ の合計量を、以後、全エチルチオメトンと呼ぶこととする。なお、秋期のニラについては、過マンガン酸カリで酸化する前のアセトン溶液をガスクロマトグラフに注入し、エチルチオメトン ($P=S, S$) も求めた。ガスクロマトグラフィーの条件は次の通りであった。機種：島津GC-3BFp (FPD, Pフィルター)、カラム：内径3mm、長さ1.2m、カラム充填剤：10%DC-200/クロモソルブW、カラム恒温槽温度：200℃、ガス流量：窒素1kg/cm²、水素115ml/分、空気53ml/分、エレクトロメータ：10MΩ×0.08V、保持時間： $P=S$, 1.2分、 $P=S, SO_2$ 3.9分、 $P=O, SO_2$ 2.9分。

検出限界は3成分とも0.02ppmであり、回収率は0.2ppm添加で $P=S$, 72%, $P=S, SO_2$ 94%, $P=O, SO_2$ 85%であった。

2. ジメトエート粒剤施薬後のニラでの残留

1) 試料調製

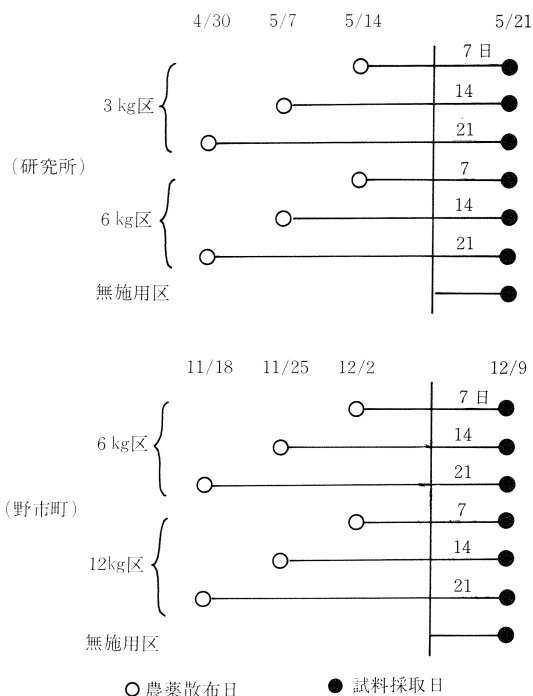
昭和51年の春に研究所圃場で、秋に香美郡野市町で分析試料を調製した。共にビニールハウス栽培のニラを共試した。研究所圃場はエチルチオメトン粒剤の試料調製と同一圃場であり、野市町の圃場は黒色火山灰土を混じた洪積層の水田土壌で、土性は埴壤土であった。

ジメトエート粒剤(有効成分5%)を10a当たり3, 6および12kg施用する区を設けた。農薬散布日と試料採取日は第2図の通りであった。

2) 残留分析法

ジメトエートとその酸化代謝物であるジメトキシソンの分析は、アセトニトリルで抽出し、塩化メチレンに転溶し、脱水、濃縮、乾固して、アセトンに溶解し、ガスクロマトグラフィーの試料とした。

ガスクロマトグラフィーの条件は、前述のエチルチオメトンの測定条件とほぼ同じで、カラム恒温槽の温度のみ185℃に変更した。保持時間はジメトエートが約2.6分、ジメトキシソンが2.2分であった。検出限界は両成分共に0.07ppmであった。なお、ジメトエート0.4ppm添加の場合の回収率は99.2%であった。



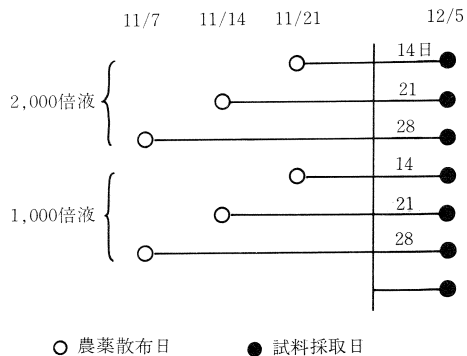
第2図 ジメトエート粒剤の散布日と試料採取日

3. ジメトエート乳剤かん注後のニラでの残留

1) 試料調製

昭和52年の秋に、研究所と野市町のビニールハウスで試料を調製した。研究所の圃場は粒剤の試験圃と同じであり、野市町の圃場は粒剤の試験圃とは位置を異にしたが、土壌型は同じであった。

ジメトエート乳剤(有効成分43%)の2,000倍液かん注区と1,000倍液かん注区を設けた。かん注量はm²当たり3ℓとし、ジョウロで薬液を畦上に散布した。農



第3図 ジメトエート乳剤の散布日と試料採取日
(研究所, 野市町共通)

薬処理日と試料採取日は第3図の通りであった。処理区のうち、収穫の28日前かん注区は刈取直後に処理したので葉への薬液の付着はほとんどなかったが、21日前と14日前処理区では葉が生長しつつある時期なので、葉に薬液が直接付着した。従って、後者の区の残留は葉に付着した農薬と根から吸収される農薬との合量で考える必要がある。

2) 残留分析法

第1表 供試土壌

土 壌 名	地質・母材	土性	採土場所	地目
黒色火山灰水田土	洪積, 火山灰	SiCL	南国市小籠	水 田
粘 質 水 田 土	沖 積 層	SiCL	伊野町波川(農林技研)	"
砂 質 水 田 土	"	S	土佐市宇佐	"
粘 質 畑 土	洪 積 層	LiC	高知市朝倉(果試)	果樹園
壤 質 畑 土	中 生 層	L	香我美町山北	"
砂 質 畑 土	沖 積 層	S	土佐市宇佐	普通畑

前述の粒剤の残留試験と同じ方法を用いた。

4. 各種土壌中でのエチルチオメトンとジメトエートの分解(容器内試験)

1) 供試土壌

第1表に示す6種の土壌を軽く風乾し、手でもみほぐし、2mmのふるいを通した。

2) 供試農薬

エチルチオメトン粒剤とジメトエート粒剤を、乾土50g相当量の土壌に各々10mg加えた。この添加量は成分量で乾土当たり10ppmに相当する。

3) 処理方法とインキュベーション期間

120mlの広口試薬瓶へ、乾土50g相当量の土壌を入れ、農薬を加え、よく混合し、水を加えて畑水分状態とし、アルミ箔でふたをした後、30℃の恒温室へ放置した。エチルチオメトン系列ではインキュベーション開始後21日目と42日目の2回、ジメトエート系列では3, 8, 16および24日目の4回にわたって各土壌での残留量を調べた。実験は2反覆で実施した。

4) 分析法

エチルチオメトンとその酸化代謝物の分析は、その抽出溶媒であるアセトンに30%の水を添加したこと以外は、前述のニラの分析法に準じた。ジメトエートとジメトキシソンの分析も抽出時に水を添加する以外は、ニラの分析方法と同じであった。回収率は1ppm添加で

エチルチオメトン・スルホン96%, デメトン・スルホン96%, ジメトエート89%であった。

実 験 結 果

1. エチルチオメトン粒剤施薬後のニラでの残留

春期の試験結果を第2表へ、秋期のそれを第3表へ、そして、全エチルチオメトン量(P=S体とP=O体の合計)を第4図へ示した。これらの図表から残留状

況をみると、秋期では施薬後7日目から49日目までの間で明らかな減少傾向が認められたが、春の試験ではこの傾向は判然としなかった。また3kg区より6kg区のほうが残留量が高く経過し、特に秋期では6kg区が3kg区の約2倍の残留量を示した。

P=S体とその酸化代謝物であるP=O体の存在比をみると、春の試験では施薬後21日目から35日目にかけてP=S体

第2表 春期試験でのエチルチオメトンの残留

(単位はppm)

		21日後	28日後	35日後
無 施 用 区	P=S体	<0.02		
	P=O体	<0.02		
粒 剤 3 kg区	P=S体	0.10	0.06	0.12
	P=O体	0.11	0.08	0.13
粒 剤 6 kg区	P=S体	0.11	0.12	0.14
	P=O体	0.09	0.10	0.14

第3表 秋期試験でのエチルチオメトンの残留

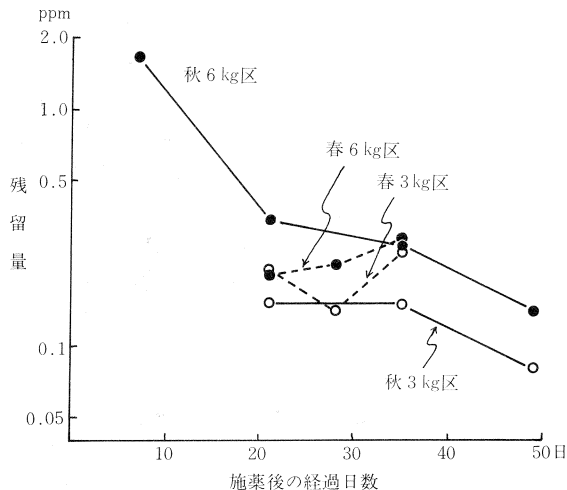
(単位はppm)

		7日後	21日後	35日後	49日後
無 施 用 区	P=S, S		<0.02		
	P=S体		<0.02		
	P=O体		<0.02		
粒 剤 3 kg区	P=S, S		<0.02	<0.02	<0.02
	P=S体		0.07	0.04	0.02
	P=O体		0.08	0.11	0.06
粒 剤 6 kg区	P=S, S	0.05	<0.02	<0.02	<0.02
	P=S体	0.40	0.16	0.05	0.02
	P=O体	1.28	0.18	0.22	0.12

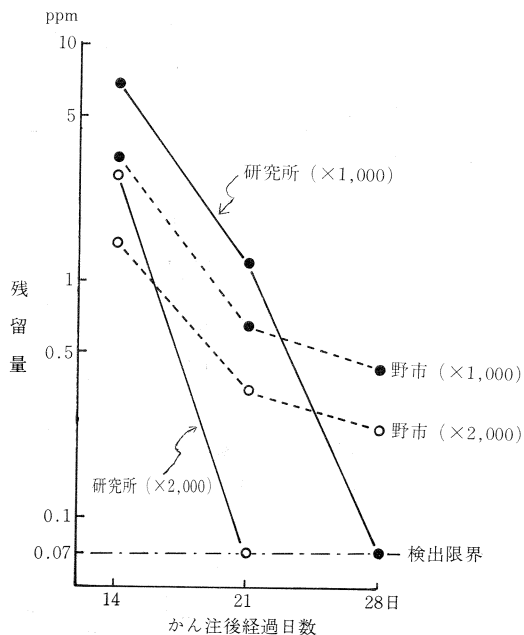
とP=O体がほぼ同量であったが、秋期においては7日目以降、P=O体がP=S体より多い傾向が認められた。なお、秋の試験で親化合物のP=S、Sの残留をみたところ、21日目以後、この化合物は検出されなかった。

2. ジメトエート粒剤施薬後のニラでの残留

春に研究所圃場で試験した場合は3kg区、6kg区共



第4図 エチルチオメトン粒剤施用後のニラでの残留
(P=S体とP=O体の合計値を図示)



第5図 ジメトエートの土壌かん注後のニラでの残留

に施薬後7日目以降、21日目まで、ジメトエートおよびジメトキソンを検出できなかった。一方、秋の野市町の圃場では6kg区と12kg区を設けたが、12kg区の7日目の試料で0.56ppmのジメトエートが検出されたのみで、その他の試料中からは検出されなかった。

3. ジメトエート乳剤かん注後のニラでの残留

分析結果を第5図に示した。施薬後14日目の残留量は1.5~7 ppmで、研究所圃場のほうが野市町のものより約2倍多く、また1,000倍液かん注区は2,000倍液区の約2倍の残留を示した。その後の残留量の減少速度は研究所のほうが速く、2,000倍液区では21日目に、また、1,000倍液区では28日目に検出限界量以下に減少していた。野市町のものでは28日後でも、2,000倍液区で約0.2ppm、1,000倍液区で約0.4ppmが検出された。

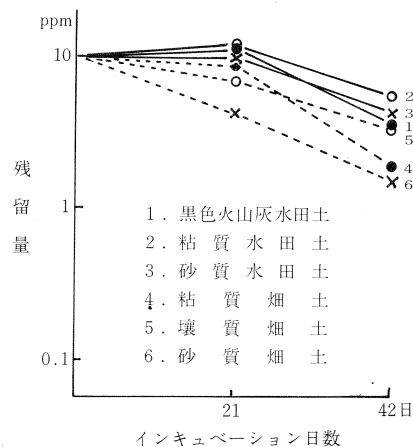
なお、ジメトキソンについては全試料とも検出限界(0.07ppm)以下であった。

4. 各種土壌中でのエチルチオメトンとジメトエートの分解

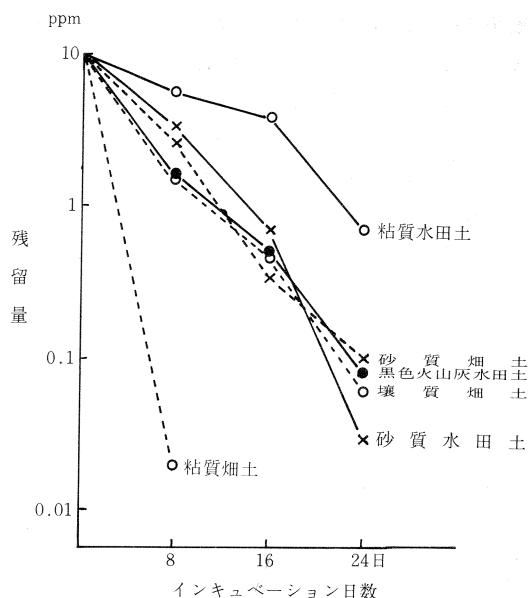
1) エチルチオメトンの残存量を第6図に示した。この図から先ず指摘されるのは、分解速度が遅いことであり、最も速い砂質畑土でも半減期は約2週間、最も遅い粘質水田土では約6週間であった。そして土壌間の差をみると、畑土壌のほうが水田土壌より速く分解する傾向が認められた。

2) ジメトエートの分解

ジメトエートの残存量を第7図に示した。この図に



第6図 各種土壌中でのエチルチオメトンの分解
(残存量は全エチルチオメトンで図示)



第7図 各種土壌中でのジメトエートの分解

よると、土壌間で分解速度に著しい差がみられ、粘質畑土で最も速く減少し、半減期は約1日であり、最も遅かったのは粘質水田土で、半減期は約8日であった。その他の土壌では、ほぼ似た分解速度を示し、半減期は3～4日であった。畑土壌が水田土壌よりも速く分解するというような傾向は認められなかった。なおジメトキソンは、ごく少量しか検出されず、最も多い場合でも0.07ppmであった。

考 察

まず、分回報告した今農薬について残留面からみた適切な使用法を考えてみたい。収穫物の農薬残留量の多少を判断する際の根拠となる数値として、厚生省の設定した農薬残留基準か、または環境庁の設定した農薬登録保留基準がある。

エチルチオメトンでは登録保留基準があり、野菜については全エチルチオメトンで0.1ppmと定められている。エチルチオメトン粒剤を施用した場合、0.1ppm以下になるのは3kg施用区の49日目の試料のみであったので、「収穫の50日前までに10a当たり3kg以下を使用すること」となる。ニラは刈取日から次の刈取日まで約30日であるので、収穫の50日前までに使用することは実際面で無理である。6kg使用の場合は50日経過しても基準値より低くならないので、なおさら使用はむずかしい。残留面に加えて、最近ではネダニに抵抗性が生じたためか効果の点でも問題があるので

現在はニラ栽培にこの粒剤は使用されていない。

ジメトエートについても農薬登録保留基準があり、野菜で1ppmと定められている。ジメトエート粒剤を10a当たり3または6kg使用した場合は、7日目以降の試料中から検出されず、12kg区の7日目に0.56ppmが検出されたのみである。この値も基準値以下なので使用法は「収穫の7日前までに12kg以下を株間へ散粒すること」となる。ただし、この粒剤の殺ダニ効果が場所によって十分でない場合があるということなので、注意を要する。

一方、ジメトエート乳剤の1,000倍液かん注の場合は野市で21日、研究所で28日経過すれば1ppm以下に減少した。また、2,000倍液の場合は収穫の21日前までに使用すれば基準値以下になっていた。従って、使用法は「収穫の28日前までに1,000倍～2,000倍液を㎡当たり3ℓかん注すること」となる。実際の指導に当たっては、1,000倍液かん注では薬害をおこす心配があるので、「刈取後直ちに2,000倍液を㎡当たり3ℓかん注すること」としている。

次にエチルチオメトン粒剤とジメトエート粒剤との残留性について比較する。10a当たり3～6kg施薬で全エチルチオメトンは50日経過しても、なお0.1ppm前後残留していたが、ジメトエートは7日後で、すでに検出されなかった。これほど著しい差異が生じた原因としては、第6図と第7図の土壌中での分解速度をみたインキュベーション試験の結果から考えると、土壌中での残留性の違いがニラへの吸収量に大きく影響したものだと思われる。高瀬(1976)は土壌中の全エチルチオメトン濃度と作物(ニンジン、ダイコン、ジャガイモ)中の残留量との間に高い相関を認めている。また高瀬ら(1971)は5種の土壌を用いてエチルチオメトンの分解をみたところ、28日後に全エチルチオメトンで76%以上の残存がみられたとしているので、半減期は1ヶ月以上となるようである。今回報告した県内土壌を用いた実験でも全エチルチオメトンの半減期は約2週から6週であり、ジメトエートの約1日から8日に比べて明らかに長かった。

供試農薬の分解速度と土壌の種類との関係をみたところ、全エチルチオメトンの場合、水田土壌より畑土壌のほうが速く分解する傾向が認められたが、ジメトエートではこのような傾向がみられなかった。また、母材や土性の違いで、一定の傾向がみられるようなこともなかった。

次に、ジメトエート乳剤かん注区の残留が、粒剤施

科区に比べて多かった点について考察したい。施用された成分量は乳剤の2,000倍区と粒剤の12kg区が、ほぼ同じ量であるにもかかわらず、ニラでの残留が異なった理由は、乳剤かん注の実験方法のところで述べたように、葉へ直接薬液がかかり付着、残留したことが大きく影響したと考えられるが、葉への付着がほとんどなかった収穫28日前の処理区の比較から考えると、かん注区のニラは根からもジメトエートを吸収しているようである。別に当研究所の昆虫研究室が昭和52年度に土佐山田町で実施したニラのネダニ防除試験（未発表）で、粒剤区より乳剤区で高い防除効果が得られていることから考えても、作土層の根圏域へのジメトエートの浸透量が乳剤区で多かったのではないかと考えられた。

ジメトエートのオキシソニ体であるジメトキシソニはニラからわずかに検出されたのみである。一方、エチルチオメトンを使用した場合にニラから検出された化合物のほとんどが酸化代謝物であり、親化合物のP=S、Sは7日目にわずかに検出されたのみである。升田ら（1972）はエチルチオメトン粒剤を使用した場合、コマツナやカブの葉でP=S体より多いP=O体を検出しており、ナスへの吸収、移行、分布を調べた奴田原ら（1974）は茎や根ではP=O体がP=S体より多くなることはなかったが、葉や果実でP=O体がP=S体を大きく上回ったことを報じている。今回報告したニラの葉でもP=S体と同量か、またはそれより多量のP=O体が検出された。

摘 要

ニラの根を食害するネダニ防除のために土壌処理されたエチルチオメトンとジメトエートがニラに吸収され、残留する状況を調べると共に、これら農薬の土壌中での分解についても若干の実験を行った。

1) エチルチオメトン粒剤を10a当たり3または6kg施用し、49日後まで残留量を調べたところ、酸化代謝物を含めた全エチルチオメトンのニラでの残留量は

施薬後21～35日の試料中では0.14～0.34ppmの範囲であった。また、登録保留基準（0.1ppm）以下になったのは、3kg区の49日目の試料のみであった。

2) ジメトエート粒剤を10a当たり3、6および12kg施用し、7日後から21日後までの残留量を調べたところ、12kg区の7日後の試料から0.56ppmが検出されたのみであった。

3) ジメトエート乳剤の2,000倍液と1,000倍液を m^2 当たり3ℓかん注し、14日後から28日後までの残留量を調べたところ、14日後では1.5～7ppmの残留がみられたが、2,000倍液かん注区では21日後に、また1,000倍液かん注区では28日後に登録保留基準（1ppm）以下に減少していた。

4) 県内の6種の土壌を用いてエチルチオメトン粒剤とジメトエート粒剤の土壌中での残留性をみたところ、半減期は全エチルチオメトンで約2週～6週であったが、ジメトエートは約1日～8日であった。これら土壌中での残留性の差異がニラでの残留量を大きく左右したものと考えられた。

引 用 文 献

- 1) 升田武夫・金沢 純（1972）. 粒剤として処理された有機リン殺虫剤の作物への残留. 農業生産技術 29, 29～35.
- 2) 奴田原誠克・山本公昭・坂本信行（1974）. 土壌処理農薬の作物体内残留分布に関する研究・第2報, 有機リン剤のナスへの移行. 高知農林研報 6, 51～56.
- 3) 高瀬 巖（1976）. 有機リン系農薬の土壌中における動態. 植物防疫 30, 302～306.
- 4) 高瀬 巖・津田秀子・中村楨子・久山真平（1970）. ガスクロマトグラフィーによる微量分析法. 農業生産技術 22, 13～21.
- 5) 高瀬 巖・津田秀子・吉本佳文（1971）. エチルチオメトンの土壌中での動向. 応動昆 15, 63～69.