# ニラの株元灌注,灌注,株元散布で適用のある

# 農薬8成分の残留リスクの検討

森田 展樹, 島本 文子

The residual tendency of pesticides in Chinese chive with drenching the soil, irrigation, and application the bases of plant

# Nobuki Morita and Fumiko Shimamoto

# 要 約

ニラについて、使用方法が株元灌注、灌注、株元散布で登録のある8種類の農薬を処理し、収穫時の残留濃度を調査した。ニラ葉に対する薬剤の付着の有無および農薬処理日から収穫日までの日数の違いによる残留濃度と残留基準値とを比較し、リスクの高い農薬を明らかにするとともに、リスクを軽減させる処理時期および方法について推察した。

- 1. ニラの葉に薬剤が付着した場合,使用時期に準じて使用しても,ブプロフェジン水和剤,プロチオホス乳剤,チオファネートメチル水和剤,フルアジナム粉剤は基準値を超過するリスクがあった.
- 2. ニラの葉に薬剤が付着した場合にリスクのある農薬は,前作のニラの刈り取り直後に農薬を処理することでリスクを軽減できる.
- 3. ジノテフラン水溶剤を除く全ての農薬について、ニラの生育期間中の平均気温が低い場合に残留濃度が増加する傾向があった.
- 4. 薬液が葉に付着した場合,処理してから収穫までの日数が長くなるほど,処理時に薬液が付着した 葉が収穫後の調製時に除去される割合が相対的に多くなるため,残留濃度が低い傾向にあった.

キーワード: ニラ,残留農薬,株元灌注,灌注,株元散布

## はじめに

ニラで登録のある農薬の中には、使用方法に「株元灌注」、「灌注」、「株元散布」といったものがある。このうち、「株元灌注」はニラの葉に薬液が付着することが想定されていない方法であり、残留基準値が低く設定されている場合がある。農林水産省が2015および2016年度に調査した国内農産物における農薬の残留状況の結果、ニラのプロチオホスについて基準値を超過した事例が2件発生しており、原因として処理時に薬液が葉に付着した可能性が示唆されている<sup>7)</sup>。プロチオホス乳剤は株元灌注でニラに登録があり、万が一薬液が葉に付着した場合、

先述したような基準値超過事例が発生するリスクがある.しかしながら、生産現場の実態として、葉が伸長した後のニラの葉に薬液が全く付着しないように農薬を処理することは困難である.そこで、農薬の処理時期やニラ葉への付着の有無の違いによる残留濃度について検討する必要があると考えられる.また、プロチオホス以外の株元灌注で登録のある農薬においても、同様のリスクがあると考えられる.

そこで、本研究では使用方法が「株元灌注」で登録のある農薬について、ニラ葉への薬液付着の有無の違いによる残留濃度を比較して、リスクを明らかにした。また、使用方法が「灌注」および「株元散

布」で登録のある農薬についても、同様に薬剤付着 の有無の違いによる残留濃度を明らかにするととも に、処理時期など残留濃度に及ぼす要因について検 討したので、その概要を報告する.

# 材料および方法

## 1. 試験概要

#### 1) 供試農薬

使用方法が「株元灌注」で5農薬(ジノテフラン水溶剤、トルクロホスメチル水和剤、ブプロフェジン水和剤、プロチオホス乳剤、DMTP乳剤)、「灌注」で2農薬(チオファネートメチル水和剤、メソミル水和剤)、「株元散布」で1農薬(フルアジナム粉剤)の合計8農薬を供試した。各農薬の登録内容およびニラに対する残留基準値を表1に、有効成分の理化学性を表2に示した。

#### 2) 耕種概要

試験は2017~2019年度に当センター内のガラスハウスで実施した.供試品種は生産現場で多く栽培されている 'スーパーグリーンベルト'又は 'ミラクルグリーンベルト'を用い,うね幅1.7m,株間28cm,条間28cmの4条で定植した.また,被覆資材にはこかげマルチ(大倉工業(株)製)を使用した.なお,冬期栽培におけるハウス内の加温は行わなかった.それぞれの試験実施年度における耕種概要を表3に示した.

#### 3) 試験区

ニラ葉への薬剤付着の有無の違いによって、次の試験区を設けた. すなわち、使用方法が「株元灌注」もしくは「灌注」の7種の農薬については、薬液がニラ葉に付着しない株元灌注区とニラ葉に付着する灌注区の残留濃度を比較した. また、使用方法が「株元散布」のフルアジナム粉剤に関しては、薬剤が葉に付着しない付着無し区、薬剤が葉に付着する付着有り区、付着してから約30分経過後に水道水500mL/株を灌水する付着後灌水区を設けた. さらに、薬剤を処理してから収穫までの日数が異なるように、各成分について2~6区画に分けて、それぞれ1回処理した(図1). 各試験のハウス内気温は、おんどとり(TR-72wf、(株)ティアンドデイ製)を用いて30分間隔で測定した.

各年度で供試した農薬は2017年度ではプロチオ

ホスおよび DMTP, 2018 年度ではジノテフラン,トル クロホスメチルおよびチオファネートメチル,2019 年度ではブプロフェジン、フルアジナムおよびメソ ミルであった. また, 各年度に高温期および低温期 にそれぞれ1回試験を実施した、各農薬の希釈倍数 および使用量は表1の登録要件に従い,ブプロフェ ジン水和剤については単位面積当たりの投下量が最 も多い 500 倍, 3L/m<sup>2</sup> とした. 試験区面積は 0.96~2. 4m² (1 区あたり 8~20 株) とした. なお, 株元灌注 区および灌注区に使用した薬液や付着後灌水区で使 用した灌水の処理方法は、株あたりに処理する薬液 量をポリプロピレン製のビーカーに量り取って処理 を行った. 試験は、前作のニラの刈り取り直後から 開始して、所定の日数経過後に各試験区のニラを一 斉に収穫し、収穫したニラ(葉数6~8枚程度)に対 して外葉3枚除去を基本としてそぐり(外葉を除去 する) 作業を実施して試料を調製した後, 残留農薬 分析を実施した.

#### 2. 残留農薬分析方法

### 1) 標準品

ジノテフラン標準品は林純薬工業(株)製,トルクロホスメチル,ブプロフェジン,プロチオホス,DMTP,チオファネートメチル,カルベンダジム(チオファネートメチルの変化生成物,以下MBC),メソミル,メソミルオキシム(メソミルの代謝物),フルアジナム標準品は富士フィルム和光純薬(株)製,全て残留農薬試験用の標準品を使用した.

#### 2) 試薬および器具類

アセトン,アセトニトリル,酢酸エチル,n-ヘキサン,ジクロロメタンはいずれも残留農薬試験用,メタノールは高速液体クロマトグラフ用,その他の試薬は全て試薬特級(富士フィルム和光純薬(株)製)を使用した.また,分析に使用した水は蒸留水を ar ium611DI (Sartorius 社製)で精製したものを用いた.ロータリーエバポレーターは N-2型,ウォーターバスは SB-55型 (いずれも東京理科器械(株)製),アスピレーターはソルキャッチ・ミニ SC907D型,ろ紙はNo.6型((有)桐山製作所製),液相分離ろ紙は 1PS (Whatman 製)を用いた.

表1 供試した農薬のニラにおける登録内容および残留基準値

使用方法	供試農薬	有効成分 含有率 (%)	適用病害虫	希釈倍数 (倍)	使用量	使用時期	本剤の 使用回数	ニラに対する 残留基準値 (mg/kg)
	ジノテフラン水溶剤 <sup>1)</sup>	20	ネギアザミウマ	400	$0.\;4\mathrm{L/m}^2$	生育期 (収穫14日前まで)	1回	10
Life and Attention	トルクロホスメチル水和剤	50	白絹病	1,000	$3L/m^2$	収穫21日前まで	2回以内	2.0
株元灌注	ブプロフェジン水和剤	20	ネダニ類	500~1,000	$1\sim 3L/m^2$	収穫14日前まで	1回	1
	プロチオホス乳剤	45	ネダニ類	2,000	$3L/m^2$	収穫21日前まで	1回	0.2
	DMTP乳剤	40	ネダニ類	2,000	$3L/m^2$	収穫30日前まで	1回	0.1
灌注	チオファネートメチル水和剤	70	乾腐病 白斑葉枯病	1,000	$3L/m^2$	収穫21日前まで	1回	$3^{2)}$
准仕	メソミル水和剤	45	ネダニ類 ネギアザミウマ	1,000	$1 L/m^2$	収穫21日前まで	2回以内	$2^{3)}$
株元散布	フルアジナム粉剤	0.5	白絹病	-	20kg/10a	収穫30日前まで	1回	0.05

- 注 1) 希釈倍数 2,000 倍、使用量 100~300L/10a、収穫前日まで、2 回以内、散布での登録あり
- 注 2) カルベンダジム、チオファネート、チオファネートメチルおよびベノミルの合算値
- 注3) チオジカルブおよびメソミルの合算値
- 注 4) 残留基準値は残留基準値検索システム 3) より引用

表2 供試した農薬の理化学性

	X 1 /	いてに成木・・土口、	1 1-1-2	
農薬成分名	蒸気圧(Pa)	水溶解度(mg/L)	logPow	土壤吸着性[Koc]
ジノテフラン	<1.7×10 <sup>-6</sup> (30℃)	40,000 (20°C)	-0. 549 (25°C)	23.3~33.6
トルクロホスメチル	1.84×10 <sup>-3</sup> (24.8℃)	1.10(25℃)	4. 56 (25°C)	1796∼5484 (25℃)
ブプロフェジン	1. 25×10 <sup>-3</sup> (25℃)	0.387(20℃)	4. 80	2230 (25℃)
プロチオホス	$3.0 \times 10^{-4}$	0.07(20℃)	5. 67 (20°C)	2636
DMTP	2. 25 × 10 <sup>-4</sup> (25°C)	200 (25℃)	2. 2 (25°C)	368~627
チオファネートメチル	<1. 3×10 <sup>-5</sup> (25℃)	40 (25°C)	1.47 (pH6、25°C)	377~707
メソミル	7. 2×10 <sup>-4</sup> (25°C)	46,000 (pH7.0, 25°C)	0.09(25℃)	41∼55 (25°C)
フルアジナム	2. 3×10 <sup>-3</sup> (25℃)	0.1(pH5, 20°C) 1.7(pH6.8, 20°C) >1000(pH11, 20°C)	4. 03 (25℃)	950∼2711(25℃)

注) 農薬ハンドブック(2016)9)より引用

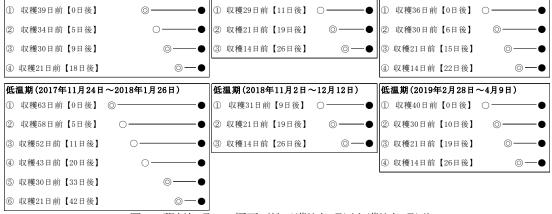
高温期(2017年9月14日~10月23日)

表 3 耕種概要

調査年度	対象農薬	試験時期	播種日	定植日	供試品種	試験期間	期間平均室温(℃)
2017	プロチオホス	高温期	2017年1月10日	2017年4月18日	'スーパーグリーンベルト'	2017年9月14日~10月23日	24. 3
2017 DMTP	低温期	2017年1月10日	2017年4月18日	'スーパーグリーンベルト'	2017年11月24日~2018年1月26日	13.6	
2018	ジノテフラン チオファネートメチル		2017年1月10日	2017年4月18日	'スーパーグリーンベルト'	2018年3月8日~4月17日	19.9
2016	トルクロホスメチル	低温期	2018年1月11日	2018年5月22日	'ミラクルグリーンベルト'	2018年11月2日~12月12日	15.8
2010	ブプロフェジン	高温期	2019年1月18日	2019年5月24日	'ミラクルグリーンベルト'	2019年9月3日~10月9日	28.6
2019 フルアジナム メソミル		低温期	2018年1月11日	2018年5月22日	'ミラクルグリーンベルト'	2019年2月28日~4月9日	16. 4

2017年度 2018年度 2019年度 高温期(2018年3月8日~4月17日)

高温期(2018年9月3日~10月9日)



- 薬剤処理日の概要(株元灌注処理区と灌注処理区) 図 1
- 注 1) ◎:農薬処理日(株元灌注区、灌注区)、○:農薬処理日(灌注区のみ)、●:収穫日
- 注2) 【】内は前作のニラ刈取後の日数
- 注3) 2017 年度の DMTP 乳剤の収穫 21 目前は調査未実施
- 注 4) 2018 年度のトルクロホスメチル水和剤、チオファネートメチル水和剤の収穫 14 目前は調査未実施
- 注 5) 2019 年度のメソミル水和剤の収穫 14 日前は調査未実施

## 3) 分析操作

チオファネートメチルおよび MBC を除く成分の分 析は、QuEChERS 法によるキットを用いた抽出および 精製にミニカラムによる精製工程を追加した方法を 用いた. また、チオファネートメチルの分析は、厚 生労働省の通知試験法「チオファネートメチル試験 法」を一部改良した5. 分析方法の概略はそれぞれ 図2および図3に示した. QuEChERS 法の抽出用キッ トは、サンプリーク QuEChERS EN メソッド抽出キッ ト(硫酸マグネシウム 4g, 塩化ナトリウム 1g, ク エン酸ナトリウム 1g,クエン酸二ナトリウムセスキ 水和物 0.5g, Agilent Technologies 製), 精製を目 的とした分散 SPE キットは、サンプリーク QuEChERS EN 分散 SPE キット (PSA 150mg, GCB 45mg, 硫酸マ グネシウム 800mg, Agilent Technologies 製), ミ ニカラムはGC/NH2ミニカラム (InertSep GC/NH2 1g/1g/20mL, GL Science 製) を供試した.

被験物質が含まれていないニラを用いて,ジノテフラン,トルクロホスメチル,プロチオホス,DMTP,フルアジナムは 0.1mg/kg 相当,ブプロフェジン,チオファネートメチル,MBC,メソミル,メソミルオキ

#### 試料

→ 磨砕均質化試料20g (試料10g相当)

## サンプリークQuEChERS ENメソッド抽出キット

- アセトニトリル10mL、1分間振とう抽出
- ↓ 遠心分離 (4000rpm、5分間)

### サンプリークQuEChERS EN分散SPEキット

- 上澄み液6mLを分取
- | 1分間振とう抽出
- ↓ 遠心分離 (4000rpm、5分間)

#### GC/NH2ミニカラム精製

- | アセトニトリル10mLでコンディショニング
- | 上澄み液3mLを分取し、負荷
- | アセトニトリル/トルエン(3:1(v/v))30mLで溶出a)
- ↓ 40℃以下で溶媒留去、窒素乾固

#### HPLC(UV) およびGC(FTD) 定量

残留物をアセトン3mLに溶解し、内1mLを分取してGC分析 40℃以下で残りのアセトン留去、窒素乾固 残留物をアセトニトリル/水の混液<sup>10</sup>2mLに溶解 メンブレンフィルターでろ過して、HPLC分析

## 図2 QuEChERS 法の分析フロー

- 注a) メソミルオキシムのみ溶出液 こアセトン : ポリエチレングリコール=98:2(v/v)を 100  $\mu$ L 添加した
- nsがいこ 注b) ジグテフランはアセトニトリル:水=1:9(v/v)、メソミルはアセトニトリル:水=1:1(v/v) に答解をせた。
- 注e) メソミルの分析法(通知法)では、チオジカルブ、メソミルおよびメソミルオキシム共通の 分析法であり、その概要は、対象成分を診断からアセトンで抽出し、酸性下でnーヘキサンで洗 浄した後、酢酸エチルで抽出した抽出物をアルカリで加水分解し、チオジカルブおよびメソミ ルをメソミルオキシムに変換した後、GCで測定する方法である。本分析法では、メソミルオ キシムへの変換操作を行わず、メソミルとメソミルオキシムをそれぞれ個別に測定した。

シムは 1.0 mg/kg 相当の添加回収試験を 3 連(但し、 チオファネートメチルおよび MBC は 2 連)で実施した

#### 4) 分析装置および操作条件

高速液体クロマトグラフおよびガスクロマトグラフの操作条件はそれぞれ表 4,5 に示した.

## 結 果

#### 1. 各農薬の添加回収率について

ニラにおける各農薬成分の添加回収試験の結果を表6に示した.供試した農薬成分の平均回収率は80~119%,変動係数は0.5~6.6%の範囲内にあった.農薬登録に必要な作物残留試験では,0.1超~1.0mg/kg以下の場合,回収率の平均が70~110%且つ併行相対標準偏差が15%以下,0.01超~0.1mg/kg以下の場合,回収率の平均が70~120%且つ併行相対標準偏差が20%以下の精度を有する必要がある<sup>8,11)</sup>.メソミルオキシムについてはやや高い回収率であったが,その他の成分では全てその範囲内であり,比較的良好な回収結果が得られた.なお,メソミルの添加回収試験において,分析操作過程におけるメソミルオキシムへの変換は確認されなかった(データ省略).

#### 試料

- - メタノール抽出
- メタノール100mL、30分間振とう後、吸引ろ過
- メタノールで200mLに定容、50mL(検体5g相当)を分取

## n-ヘキサン洗浄

- 10%塩化ナトリウム溶液100mLおよびヘキサン (50mL×2)
- を加え5分振とう、水層を分取、ヘキサン層捨てる
- 0.2mo1/L水酸化ナトリウムでpH6.8~7.0に調整

# ジクロロメタン転溶

- | ジクロロメタン (100mL×2) を加え5分振とう
- 液層分離ろ紙でろ過 (脱水)
- 酢酸2mLを加えて減圧濃縮、窒素ガスを通じて乾固
- アセトン1mLに溶解

#### 閉環反応

- 上記液に50%酢酸10mL、酢酸銅100mgを加える
- 加熱還流(マントルヒーター、30分) 冷却

## ジクロロメタン洗浄

- lmol/L塩酸50mLで冷却管を洗浄しながら分液ロートに移す
- ジクロロメタン (20mL×2) で洗浄
- 5mo1/L水酸化ナトリウムでpH6.8~7.0に調整

#### ジクロロメタン転溶

- ジクロロメタン (50mL×2) を加え5分振とう
- 液層分離ろ紙でろ過(脱水)
- 減圧濃縮、窒素ガスを通じて乾固

## HPLC(UV)定量

アセトニトリル:水 (50:50 (v/v)) 5mL定容 メンブランフィルターでろ過

図3 チオファネートメチルの分析フロー

表 4 高速液体クロマトグラフ(HPLC)の測定条件

項目		操作条件						
-20	ジノテフラン	メソミル	MBC					
	JASCO GULLIV	ERシリーズ(日	本分光社製)					
装置	ポンプ; PU-98	0、オートサンフ	プラー; AS-950					
	カラムオーブ	ン;CO-965、検	出器;UV-970					
検出器	UV							
カラム	Unison UK-C18 (Imtakt社製:							
<i></i>	内径4.6mm,	厚膜3.0μm, 县	<b>長さ250mm</b> )					
カラム温度		40℃						
流量	1.0mL/min	1.0mL/min	0.6mL/min					
注入量	20 μ L	20 μ L	40 μ L					
測定波長	270nm	233nm	285nm					
溶離液比	10:90	15:85	45 : 55					
_(アセトニトリル:水)	10:90	19:00	40.00					
保持時間	9.3min	10.2min	8.8min					

表 6 各農薬の回収率

農薬成分名	添加濃度		変動係数			
辰条队万名	(mg/kg)	1	2	3	平均値	(%)
ジノテフラン	0.1	112	112	111	112	0.5
トルクロホスメチル	0.1	81	81	79	80	1.4
ブプロフェジン	1.0	103	103	102	103	0.6
プロチオホス	0.1	102	98	97	99	2.7
DMTP	0.1	115	109	107	110	3.8
チオファネートメチル	1.0	104	102	-	103	1.4
MBC	1.0	104	98	-	101	4.2
メソミル	1.0	106	105	104	105	1.0
メソミルオキシム	1.0	120	120	118	119	1.0
フルアジナム	0.1	128	115	114	119	6.6

表 5 ガスクロマトグラフ(GC)の測定条件

項目	操作条件											
4月日	トルクロホスメチル	ブプロフェジン	フルアジナム	プロチオホス	メソミルオキシム	DMTP						
装置			GC-14A又はGC-14	4B(島津製作所製)								
検出器				FTD								
ガス流量		^	、リウム20mL/min, 空気	気150mL/min,水素4m	L/min							
注入量	2 μ L											
カラム	DB-5	DB-17	DB-17	TC-5	TC-FFAP	TC-5						
	注入口;280℃	注入口;280℃	注入口;280℃	注入口;250℃	注入口;250℃	注入口;250℃						
温度	カラム ; 160℃	カラム;210℃	カラム;170℃	カラム;220℃	カラム;120℃	カラム;220℃						
	検出器;300℃	検出器;300℃	検出器;300℃	検出器;280℃	検出器;280℃	検出器;280℃						
保持時間	1.5min	3.5min	1.3min	4.6min	4.8min	4.0min						

※各カラムの製造会社、内径、膜厚、長さは以下のとおり。 DB-5 (Agilent Technologies社製: 内径0.53mm, 膜厚1.5μm, 長さ10m) DB-17 (Agilent Technologies社製: 内径0.53mm, 膜厚1.0μm、長さ15m) TC-5 (GL Sciences社製: 内径0.53mm, 膜厚1.5μm, 長さ30m) TC-FFAP (GL Sciences社製: 内径0.53mm, 膜厚1.0μm, 長さ16m)

## 2. 農薬の残留濃度

# 1) 株元灌注で適用のある農薬

株元灌注区および灌注区の残留濃度を表7に示した. DMTP の残留濃度は両処理区で全て定量限界 未満であった. ジノテフランの残留濃度は、株元 灌注区で0.85~1.21mg/kg、灌注区で0.42~2.48 mg/kg であり、残留基準値以下であった.

トルクロホスメチル,ブプロフェジンおよびプロチオホスの残留濃度は、株元灌注区が灌注区よりも低く、処理後から収穫までの日数が長くなるほど減少する傾向が認められた。トルクロホスメチルの残留濃度は株元灌注区で定量限界未満~0.02mg/kg、灌注区で定量限界未満~0.78mg/kgであり、全て残留基準値以下であった。一方で、プロチオホスの残留濃度は、株元灌注区で定量限界未満~0.98mg/kgであり、基準値の0.2mg/kgを超える場合が認められた。また、ブプロフェジンの残留濃度は、株元灌注区で0.02~0.09mg/kg、灌注区で0.02~2.09mg/kgであり、基準値の1mg/kgを超える場合が認められた。

## 2) 灌注で適用のある農薬

チオファネートメチルおよびメソミルについて,

株元灌注区と灌注区の残留濃度を表8に示した. チオファネートメチル水和剤を収穫21日前に処理した場合の残留濃度は,株元灌注区で1.62~1.97mg/kg,灌注区で2.91~3.63mg/kgであり,基準値の3mg/kgを超過する場合が認められた.

メソミル水和剤を収穫21日前に処理した場合の残留濃度は、株元灌注区で定量限界未満~0.14 mg/kg、灌注区で定量限界未満~0.22mg/kg であり、 基準値の超過は確認されなかった。

# 3) 株元散布で適用のある農薬

フルアジナム粉剤について、付着無し区、付着有り区および付着後灌水区の残留濃度を表9に示した. 収穫30日前にフルアジナム粉剤を処理した場合、付着無し区の残留濃度は、高温期、低温期ともに定量限界未満であった。一方で、付着有り区は、高温期では定量限界未満であったが、低温期では0.26mg/kgであり、基準値0.05mg/kgを超過した. また、薬剤が付着してから約30分経過後に500mL/株の水道水を灌水した付着後灌水区は、収穫30日前の処理で0.10mg/kg、前作の刈り取り直後に相当する収穫40日前の処理で0.04mg/kgであった.

表7 株元灌注で適用のある農薬5成分の残留濃度

成分名	試験時期	前作のニラ 刈り取り後日数	収穫前日数	柞	未元灌注[	X		灌注区		残留基準
以分名	<b></b>	刈り取り仮日数 (日)	(目)	1	2	平均	1	2	平均	(mg/kg)
		11	29	-	-	-	0.44	0.42	0.43	
	高温期	19	21	1. 21	1. 20	1.20	1.10	1.06	1.08	-
ジノテフラン		26	14	0.85	0.85	0.85	1.01	1.01	1.01	- 10
2/1///		9	31	-	-	-	1.88	1.77	1.82	10
	低温期	19	21	1.08	1.07	1.08	2. 48	2. 43	2.46	=
		26	14	1. 17	1. 17	1. 17	1.71	1.66	1.68	
	高温期	11	29	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	_
トルクロホスメチル	同価別	19	21	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	0.13	0.14	- 2.0
F/20 1 W X X 7 /2	低温期	9	31	-	-	-	0.19	0.16	0.18	2.0
	仏価期	19	21	0.03	0.02	0.02	0.80	0.77	0.78	
		0	36	-	-	-	0.02	0.02	0.02	_
	高温期	6	30	0.03	0.02	0.02	0.10	0.08	0.09	- - 1 - -
		15	21	0.03	0.03	0.03	0.42	0.38	0.40	
ブプロフェジン		22	14	0.04	0.04	0.04	2.09	2.00	2.04	
J J 4 J ± J Z	低温期	0	40	-	-	-	0.25	0.24	0.24	
		10	30	0.09	0.06	0.08	0.59	0.58	0.58	
		19	21	0.09	0.06	0.08	0.87	0.81	0.84	
		26	14	0.09	0.07	0.08	2.02	2.00	2.01	
		0	39	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	_
	高温期	9	30	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02	0.02	_
		18	21	<0.01	<0.01	<0.01	0.07	0.07	0.07	_
		0	63	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	_
プロチオホス		5	58	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	0.2
	低温期	11	52	-	-	-	0.01	0.01	0.01	_
	化值别	20	43	-	-	-	0.12	0.11	0.12	
		33	30	0.01	0.01	0.01	0.58	0.57	0.58	-
		42	21	<0.01	<0.01	<0.01	0.99	0.96	0.98	_
	高温期	0	39	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	_
DMTP	同価期	9	30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	- 0.1
DMIP	低温期	0	63	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.1
	似值别	33	30	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	_

注)単位は mg/kg

表8 灌注で適用のあるチオファネートメチル水和剤およびメソミル水和剤の残留濃度

<b>₽</b> /\ <i>a</i>	B# ±n 444	前作のニラ	収穫前日数	株元灌注区				残留基準値			
成分名	試験時期	刈り取り後日数 (日)	(日)	1	2	平均	1	2	平均	(mg/kg)	
	高温期	11	29	-	-	-	2. 64	-	2.64		
チオファネートメチル	同	19	21	1.97	-	1.97	2. 91	-	2.91	3	
<b>リオファホードメリル</b>	低温期	9	31	-	-	-	3. 33	-	3.33	ა	
		19	21	1.66	1.59	1.62	3. 78	3.48	3.63		
	高温期	0	36	-	-	-	<0.05	<0.05	<0.05		
		6	30	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
メソミル	•	15	21	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	2	
メソミル	低温期	0	40	-	-	-	0.07	0.06	0.06	2	
		10	30	<0.05	<0.05	<0.05	0.08	0.07	0.08		
	·•	19	21	0.14	0.14	0.14	0. 23	0.21	0.22	•	

注 1)単位は mg/kg

表 9 株元散布で適用のあるフルアジナム粉剤の残留濃度

+ / / #	DH: +n AH 4-0	前作のニラ 時期 刈り取り後日数 (日)	収穫前日数 <u></u> (日)	作	付着無し区			付着有り区			付着後灌水区		
成分名	武鞅吁别			1	2	平均	1	2	平均	1	2	平均	(mg/kg)
	高温期	0	36	-	-	-	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	
フルアジナム		6	30	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.05
	低温期	0	40	-	-	-	-	-	-	0.05	0.04	0.04	- 0.05
		10	30	<0.02	<0.02	<0.02	0. 27	0.26	0. 26	0.12	0. 07	0.10	-

注)単位は mg/kg

注 2) チオファネートメチルは、チオファネートメチル及び MBC を全て MBC に変換して算出した。

注 3) メソミルは、メソミル残留濃度とメソミルオキシム残留濃度にメソミル換算係数(1.54)を乗じたものの合算値

「株元灌注」で適用のある5種類の農薬については、使用方法を遵守してニラの葉に付着しないように処理すれば、残留基準値を超過するリスクはないことが改めて確認された。しかし、実際にニラの生育中に薬剤を処理しようとすると葉に付着するおそれがあり、ブプロフェジンとプロチオホスの灌注では残留基準値を超過するリスクがあることが明らかとなった。株元灌注のように土壌表面に処理された農薬は、薬液が植物体に付着しないため、土壌からの経根的な吸収によって移動する。これに対して、灌注のように薬液が植物体に付着する処理では、一部は作物体に直接付着し、多くは土壌表面に落下する。この違いから灌注処理区で残留濃度が高くなったと考えられた。

残留基準値を超過するリスクが高い2剤は、低温期にそのリスクが高まることも明らかになった.一般的に、作物中の残留濃度は、農薬そのものの分解や作物の生育肥大に伴う重量の増加によって減少する.このことから、低温期で残留濃度が高かったのは、農薬の分解速度や作物の生育肥大が高温の場合と比較して緩やかであったことが要因として推察された.

ニラ葉に付着した場合の残留リスクが高い農薬も 処理時から収穫までの期間が長くなれば残留濃度が 低下し,前作のニラを刈り取ってから概ね10日以内 に灌注処理した場合には基準値以下に収まることが 明らかとなった. ニラは出荷調製時の作業としてそ ぐり作業を行うため、薬剤を処理した時期の葉数と 外葉の除去枚数によって残留濃度が異なると考えら える. 本試験では、収穫したニラ(葉数6~8枚程度) に対して外葉3枚除去を基本としてそぐり作業を実 施したが、生育状況の観察では、刈り取りしてから 10日以前のニラは、葉数3枚に満たないものがほと んどであった. このことから, 刈り取り後10日以前 に処理した灌注区は、そぐり作業によって付着した 葉が除去されており、ほぼ全ての農薬における残留 濃度が相対的に低くなった要因と推察された. 従っ て、処理してから収穫までの日数が長くなった場合 は、薬液が付着した葉が相対的に多く除去されるた め、残留濃度が低い傾向であったと考えられた.

「株元灌注」が葉への薬液の付着を前提としていないため、ニラの生育中後期で使用する場合は葉に付着しないような工夫を要する。前作のニラの刈り

取り直後に使用すれば葉にほとんど付着しないと考えられるので、残留リスクを低減するためには刈り 取りからできる限り早い時期に使用する必要がある.

「灌注」で登録がある農薬については、メソミルは残留基準値を超過するリスクがないことが確認された. チオファネートメチルは超過する場合が見られたが、株元灌注処理した場合の残留濃度は基準値以下であった. チオファネートメチル水和剤の過去の登録内容について確認すると、2009年以前では使用時期が刈り取り直後であったが、同年9月に収穫21日前までに変更されている。この変更理由は明らかではないものの、当初の使用時期は刈り取り直後、つまりニラの葉が伸長する前に処理するため、薬液が葉へ付着しないことが想定されていたと推察される. 以前の登録内容や本試験の結果を踏まえて、チオファネートメチルは「灌注」で登録があるものの、刈り取り直後に行い、葉に付着しないように処理する必要があると考えられた.

「株元灌注」や「灌注」で登録がある農薬の内、 基準値を超過するリスクの有無が明らかとなったが, その理由は農薬成分の特性に依存していると考えら れる. 作物中の農薬が消失する要因として, 作物表 面に付着したものは太陽光による分解、作物内部で は、酵素等による分解によって農薬が消失すると考 えられる10). 例えば、本試験において、特に灌注区 での残留濃度が低かった農薬(最高濃度)としては,D MTP(定量限界未満)やメソミル(0.22mg/kg)があり、 水中光分解性半減期はDMTPで40.1 日(緩衝液,pH7, 23°C, 40.4W/m², 300-400nm)¹), メソミルで13.7 日 (河川水, pH6.3, 27.0W/m², 285-385nm)<sup>2)</sup>である. これに対して、その他の成分の水中光分解性は先に 挙げた2剤よりも短いものが多いことから<sup>9</sup>, DMTP, メソミルの残留濃度の減衰にはその他の要因が影響 していると考えられ、ニラ中の酵素等で特異的に分 解した可能性も示唆された.

「株元散布」で登録があるフルアジナム粉剤も葉に付着しないように処理すれば残留基準値を超過するリスクがないが、葉に付着した場合には低温期にリスクがあることが明らかとなった。葉に付着した場合には、処理後に灌水すれば残留濃度が低下することも明らかになった。しかし、前作のニラの刈り取り直後の薬剤処理時に灌水をしても残留基準値以下であったが、依然として基準値を超過するリスクはあると考えられる。このことから、フルアジナム

粉剤を処理する場合は、低温期の使用を避け、刈り 取り直後に処理し、且つ、処理後に灌水する必要性 があると考えられた.本試験では、灌水量の検討に ついては未実施であるが、灌水量を増やすほど、薬 剤が洗い流されることによって残留濃度の低下が期 待できる一方で、薬効の低下や多湿条件による病害 の発生が懸念されるため、注意が必要であると考え られた.

## 引用文献

- 1) 環境省(2009). 水・大気環境局 土壌環境課 農薬環境管理室,水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準として環境大臣の定める基準の設定に関する資料,水・大気環境局土壌環境課 農薬環境管理室. p. 41-45.
- 2) 環境省(2013). 資料水産動植物の被害防止に係る 農薬登録保留基準の設定に関する資料,中央環境 審議会 土壌農薬部会 農薬小委員会(第35回).
- 3) 公益財団法人 日本食品化学研究振興財団 IP, 残留基準値検索システム, 食品に残留する農薬, 動物用医薬品および飼料添加物の限度量一覧表(2020年9月23日閲覧).
- 4) 厚生労働省(2005). 食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について: チオジカルブおよびメソミル試験法(農産物), 平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知.

- 5) 厚生労働省(2006). カルベンダジム, チオファネート, チオファネートメチルおよびベノミル試験法(農産物), 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知 食安発第 0315001 号(平成 18 年 3 月 15 日).
- 6) 日本曹達株式会社 HP, 適用拡大と変更のお知らせ,農林水産省登録:第11573号 (2009年9月2日付), https://www.nippon-soda.co.jp/nougyo/news/tekiyou2009\_02.html (2020年12月27日閲覧).
- 7) 農林水産省(2018).「国内産農産物における農薬 の使用状況および残留状況調査の結果について」 (平成27年度および28年度).
- 8) 農林水産省(2019). 農薬の登録申請において提出 すべき資料について,平成31年3月29日付け3 0消安第6278号農林水産消費・安全局長通知(令 和元年6月28日施行版).
- 9) 農薬ハンドブック(2016). 日本植物防疫協会.
- 10) 農薬工業会 HP, 残留農薬や食品における安全基準などについて, https://www.jcpa.or.jp/qa/a 2\_05.html (2020 年 7 月 31 日閲覧).
- 11)OECD Environment, Health and Safety Publications Series on Testing and Assessment
  No. 72 and Series on Pesticides No. 39 (2007).
  Guidance Document on Pesticide Residue Analytical Method, VALIDATION OFPRE-REGISTRATION METHODS: p. 23-28.

## Sumamary

Chinese chive was treated with eight types of registered pesticides by drenching the soil, irrigation, and application at the bases of the plants, and the residual concentrations in the plants at the time of harvest were investigated. By comparing the residual concentrations and standard values on the leaves in the presence or absence of pesticide and the differences in the number of days from pesticide treatment to harvest, pesticides with a high risk of exceeding the residual standard values were identified. We also inferred appropriate treatment time and methods, so that the residual standard values would not be exceeded.

- 1. When pesticides adhered to the leaves of Chinese chive, there was a risk that the buprofezin wettable powder, prothiofos emulsion, thiophanate-methyl wettable powder, and fluazinam powder would exceed the standard values, even if they were applied at the recommended times. In addition, it is unlikely that the standard values would be exceeded for the dinotefuran aqueous solvent, tolclofos-methyl wettable powder, DMTP emulsion, and methomyl wettable powder.
- 2. For pesticides that pose a risk when they adhere to Chinese chive leaves, it was thought that the risk could be reduced by treating the soil with pesticides immediately after harvesting Chinese chive.
- 3. For all pesticides except dinotefuran aqueous solvent, the residual concentration tended to increase when the average temperature was low during the growing period of Chinese chive.
- 4. For pesticides that adhere to leaves, the greater the number of days from treatment to harvest, the greater the amount of pesticide removed from the leaves during post-harvest preparation. In this case, the concentration tended to be low.

Key word: Chinese chive, pesticide redidues, drenching, application the base of plant.