

# 香川県の土壌におけるブロッコリー根こぶ病防除薬剤フルアジナムおよびフルスルファミドの分析方法および挙動について

誌名	香川県農業試験場研究報告
ISSN	03748804
巻/号	63
掲載ページ	p. 27-36
発行年月	2013年3月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



# 香川県の土壌におけるブロッコリー根こぶ病防除薬剤フルアジナム およびフルスルファミドの分析方法および挙動について

中西 充

キーワード：フルアジナム，フルスルファミド，分析方法，挙動，土壌，ブロッコリー，根こぶ病

Analytical methods and behavior of chemicals fluazinam and flusulfamide to prevent  
broccoli clubroot in Kagawa Prefecture soil

Mitsuru NAKANISHI

Keywords: fluazinam, flusulfamide, analytical method, behavior, soil, broccoli, clubroot

## Abstract

In order to stably prevent broccoli clubroot by applying fluazinam and flusulfamide to soil, a test was conducted on the behavior of both chemicals in the soil. Also, prior to this test, we investigated methods to analyze both chemicals.

We drew the following conclusions from the obtained results.

1. A method to analyze soil was established using solid phase extraction and high performance liquid chromatographs of fluazinam and flusulfamide, which enabled soil to be analyzed faster than notified analytical method.
2. The number of days fluazinam and flusulfamide, which were added to the soil, took to break down until approximately half of the residue one day after application was left was 14 days for fluazinam and 45 days for flusulfamide.
3. When it comes to the downward movement of fluazinam and flusulfamide in the soil, less than 4% of the total residue sunk more than 5cm from the surface layer.
4. There was good uniformity of spraying the flusulfamide microgranules in powder material form.
5. It was found that in order to gain stable results, it is important to thoroughly till the soil after application and to carry out permanent planting soon after application.

## 摘 要

ブロッコリーの根こぶ病に対して、フルアジナムおよびフルスルファミドの土壌処理が安定的な防除効果を得るために、両農薬の土壌中の挙動についての試験を行った。また、試験に先立ち、両農薬の分析方法の検討を行った。その結果、以下のような結論を得た。

1. 土壌を分析対象に、フルアジナムおよびフルスルファミドの固相抽出および高速液体クロマトグラフを

使用した分析方法を確立し、通知試験法より迅速に分析可能となった。

2. 土壌に添加したフルアジナムおよびフルスルファミドが、処理1日後の残留量の約半分まで分解するのに要した日数は、フルアジナムで14日間、フルスルファミドで45日であった。
3. フルアジナムおよびフルスルファミドの土壌中での下方向の移動について、表層から5 cm以上移動したのは、最大で残留量全体の4%未満であった。
4. フルスルファミド微粒剤は、粉剤より手散布による

散布むらが小さかった。

5. 安定的な効果を得るためには、土壌処理後の耕うんを丁寧に行うこと、また、処理後速やかに定植を行うことが重要であると判断した。

## 緒言

近年、香川県のブロッコリーの生産量は増加傾向にある。ここ5年間の統計データによると、直近の平成22年産では、作付面積は5年前より約100ha増加して約700ha、出荷量は約1,500t増加して約6,500tで全国有数の産地となっている。これは、JAによる定植支援や出荷調整支援など、支援の充実、また、単価の安定によるものと思われる。

このような中、最近では、根こぶ病の発生が多く見受けられるようになり、ブロッコリーの安定生産に影響を及ぼしている。根こぶの着生が多くなると、根による養分や水分の吸収に支障をきたし、場合によっては萎凋症状を示し、収量が激減することもある。一方、ブロッコリーの根こぶ病に対して、複数の登録農薬があるが、その効果が低く、根こぶ病を抑制できていないという事例が現地から報告されている。

そこで、ブロッコリー根こぶ病に登録のあるもののうち、現場でよく使用されている農薬の有効成分であるフルアジナムおよびフルスルファミドの土壌中の挙動を確認することで、農薬の処理上の注意点等を抽出し、効果的な処理方法を提案するための試験を実施した。

一方、残留農薬分析は、前処理、抽出、精製、分析機器による定性・定量と多くの手順を必要とし、短時間に数多くの試料の分析を行うことが難しい。特に本試験の分析対象成分であるフルスルファミドの通知試験法<sup>1)</sup>では、メチル化の操作が必要とされており、煩雑である。一方、高速液体クロマトグラフを使用することでメチル化を省略して、フルスルファミドを直接測定する分析方法が報告されているが<sup>2), 4), 5), 6), 7)</sup>、一度に多数の精製が困難な液液分配の操作が含まれていること、一般的な農薬にはあまり使用されないイオン交換系のカラムが使用されていること等、検討課題もある。また、フルアジナムについては、通知試験法<sup>1)</sup>では液液分配等の精製後にガスクロマトグラフを使用することになっているが、固相抽出および高速液体クロマトグラフを使用した分析方法は、報告されていない。そこで、通知試験法や既報<sup>2), 3), 4), 5), 6), 7)</sup>を参考に、固相抽出と高速液体クロマトグラフを使用した分析方法を検討した。

なお、本研究は農林水産省委託プロジェクト研究「気

候変動に対応した循環型食料生産等の確立のための技術開発」の成果である。

## 材料および方法

### I. フルアジナムおよびフルスルファミド残留農薬分析方法の検討

フルアジナム分析方法は、通知試験法では、アセトン抽出後、n-ヘキサンによる液液分配を経て、ケイ酸マグネシウムを用いたオープンカラムによる精製を行った後、ガスクロマトグラフにより定性と定量を行うことになっている。フルスルファミド分析方法は、通知試験法では、メタノール抽出後、ジクロロメタンによる液液分配を経て、シリカゲルを用いたオープンカラムによる精製を行った後、メチル化し、ガスクロマトグラフにより定性と定量を行うことになっている。

簡便で迅速に多数の土壌試料を分析するために、液液分配やオープンカラムによる精製から、最近、よく使用されている固相を用いた精製方法を導入することを検討した。また、フルスルファミドについては、メチル化操作を省略し、高速液体クロマトグラフにより直接、定性と定量を行うための測定条件を検討した。その際には、フルアジナムも同時に測定可能になるように考慮した。

#### 1. 試薬等

n-ヘキサン、アセトン、酢酸エチル、リン酸、ジエチレングリコール：試薬特級（和光純薬工業）

ジエチルエーテル：残留農薬分析用（和光純薬工業）

アセトニトリル、蒸留水：高速液体クロマトグラフ用（和光純薬工業）

多孔性ケイソウ土カラム：Chem Elut CE1020 (Agilent Technologies) またはInertSep K-solute (ジエールサイエンス)

シリカゲルミニカラム：プレセップCシリカゲル（和光純薬工業）

ケイ酸マグネシウムミニカラム：プレセップCフロリジル（和光純薬工業）

シリンジフィルター：内径13mm, 孔径0.45 $\mu$ m, Millex-LH (Millipore)

#### 2. 標準品

フルアジナム標準品：純度99.6%，残留農薬試験用（林純薬工業）

フルスルファミド標準品：純度100.0%，残留農薬試験用（林純薬工業）

#### 3. 分析機器

高速液体クロマトグラフ：Prominence（島津製作所）

データ処理：Empower2 (Waters)

#### 4. 分析機器の操作条件

検出器：フォトダイオードアレイ検出器

測定波長：240nm

カラム：Mightysil RP-18 GP II 内径4.6mm, 長さ250mm, 粒径5.0 $\mu$ m (関東化学)

移動相：アセトニトリルおよび0.1%リン酸水溶液の混液 (4 : 1)

流速：1.0ml/min. (圧力：4.8MPa)

保温槽温度：40 $^{\circ}$ C

#### 5. 検量線の作成

フルアジナムおよびフルスルファミド5mgをアセトニトリルに溶解して、100ppm溶液をそれぞれ調製した。この100ppm溶液より、2.0, 1.5, 1.0, 0.5, 0.2, 0.1ppmの標準溶液をアセトニトリルおよび蒸留水の混液 (1 : 1) で希釈してそれぞれ調製した。各溶液の10 $\mu$ lを前記の分析機器の条件下で注入し、各々のクロマトグラムのピークの高さを求め、縦軸にピークの高さ (mAU), 横軸にフルアジナムおよびフルスルファミド重量 (ng) をとり、検量線を作成した。

#### 6. 分析方法

##### (1) アセトン抽出

2mmの篩に通した生土試料20gをアセトニトリルおよび蒸留水の混液 (1 : 1) 5mlとアセトン100mlを加え、振とう抽出した。振とう抽出後、吸引ろ過した。抽出液に2%ジエチレングリコールアセトン溶液0.2mlを添加して濃縮した。

##### (2) 多孔性ケイソウ土カラムによる精製

濃縮液を多孔性ケイソウ土カラムに移し10分間放置した後、n-ヘキサンおよび酢酸エチルの混液 (1 : 1) 125mlで展開溶出させた。その後、2%ジエチレングリコールアセトン溶液0.2mlを添加して濃縮し、窒素ガスで乾固した。残留物にn-ヘキサンを加えてシリカゲルミニカラム精製の供試液とした。

##### (3) シリカゲルミニカラムによる精製

シリカゲルミニカラムにn-ヘキサン5mlを流下させ、洗浄した。前記の供試液をミニカラムに移し流下させた。ついで、n-ヘキサン20mlを流下させた。次に、n-ヘキサンおよびジエチルエーテルの混液 (49 : 1) 20mlを流下させた。最後の流出液に2%ジエチレングリコールアセトン溶液0.2mlを添加して濃縮し、窒素ガスで乾固させ、フルアジナム画分とした。

さらに、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (19 : 1) 15mlを流下させた。次に、n-ヘキサンおよび

アセトンの混液 (17 : 3) 15mlを流下させた。最後の流出液に2%ジエチレングリコールアセトン溶液0.2mlを添加して濃縮し、窒素ガスで乾固させ、フルスルファミド画分とした。残留物にn-ヘキサンを加えて、ケイ酸マグネシウムミニカラム精製の供試液とした。

##### (4) ケイ酸マグネシウムミニカラムによる精製

ケイ酸マグネシウムミニカラムにn-ヘキサン5mlを流下させ、洗浄した。前記のフルスルファミド画分の供試液をミニカラムに移し流下させた。ついで、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (75 : 25) 15mlを流下させた。最後に、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (65 : 35) 20mlを流下させた。最後の流出液に2%ジエチレングリコールアセトン溶液0.2mlを添加して濃縮し、窒素ガスで乾固させ、フルスルファミド画分とした。

##### (5) 高速液体クロマトグラフによる定性・定量

残留物に、アセトニトリルおよび蒸留水の混液 (1 : 1) 4mlを加え、シリンジフィルターでろ過をした後、前記条件に設定した高速液体クロマトグラフに10 $\mu$ l注入した。ピークの高さを測定して、検量線よりフルアジナムおよびフルスルファミド重量を求め、試料中の濃度を算出した。

#### 7. 添加回収試験

2mmの篩に通した生土試料20gにフルアジナムおよびフルスルファミド10ppm溶液 (溶媒：アセトニトリルおよび蒸留水の混液 (1 : 1)) を0.5ml添加後、全操作を行い、回収率を測定した。

#### 8. 保存安定性試験

2mmの篩に通した生土試料20gにフルアジナムおよびフルスルファミド10ppm溶液 (溶媒：アセトニトリルおよび蒸留水の混液 (1 : 1)) を0.5ml添加後、-30 $^{\circ}$ Cで7日間保存した後、解凍し、前記操作を行い回収率を測定した。

## II. フルアジナムおよびフルスルファミドの土壤中の安定性確認

現場において、フルアジナムおよびフルスルファミドの効果が低いという事例の原因解明のために、両農薬の土壤中の安定性を確認した。

### 1. 対象農薬

- (1) フルアジナム0.5%粉剤 (フロンサイド粉剤)
- (2) フルスルファミド0.3%微粒剤 (ネビリュウ)

### 2. 供試土壌

香川県農業試験場内ほ場 (高松市仏生山町) の表層

から約10cmまでの土壌を採取し、2mmの篩いに通した。土壌水分が両農薬の土壌中の安定性に与える影響を小さくするために、最大容水量を測定し、最大容水量の60%になるように蒸留水を添加したものを供試した。

### 3. 処理方法

供試土壌を20g三角フラスコにとり、フルアジナム0.5%粉剤およびフルスルファミド0.3%微粒剤を各6.0mg添加した（フルアジナム30 $\mu$ g相当、フルスルファミド18 $\mu$ g相当）。

〔両農薬ともに、30kg/10a。作土層10cmとして  
100m<sup>3</sup>/10a（土壌約100t）。  
30kg/100t→30g/100kg→30mg/100g→6mg/20g〕

試料調整後、容器を軽く振とうして、混和した。保存中は、容器上方は解放し、好気条件下での試験とした。また、定期的に水分を補給して、最大容水量の60%を維持した。

処理1日後、3日後、7日後、14日後、21日後、30日後、45日後、60日後の合計8回、2連で分析を行った。

### 4. 処理日：2011年5月9日

## III. フルアジナムおよびフルスルファミドの土壌中の下方向の挙動確認

現場において、フルアジナムおよびフルスルファミドの効果が低いという事例の原因解明と効果的な処理方法の提案を行うために、両農薬の土壌中の下方向への移動性を確認した。

### 1. 対象農薬

- (ア) フルアジナム0.5%粉剤（フロンスайд粉剤）
- (イ) フルスルファミド0.3%微粒剤（ネビリュウ）

### 2. 供試土壌

試験1：香川県農業試験場内ほ場（高松市仏生山町）の表層から約30cmまでの土壌を、ライナー採土器を用いて、ふた付ライナーチューブ（直径50mm、長さ300mm）内に採取したものを供試した。

試験2：香川県農業試験場内ほ場（高松市仏生山町）の表層から約10cmまでの土壌を採取し、2mmの篩いに通したものを供試した。

### 3. 処理方法

試験1：供試土壌の表層から直径約10mm、深さ約20mmのくぼみを作り、そのくぼみにフルアジナム0.5%粉剤およびフルスルファミド0.3%微粒剤を各60mg添加した（フルアジナム300 $\mu$ g相

当、フルスルファミド180 $\mu$ g相当）。

〔両農薬ともに、30kg/10a。ふた付ライナー  
チューブの表面積が約20cm<sup>2</sup>→0.002m<sup>2</sup>。  
30kg/10a→30g/1m<sup>2</sup>→60mg/20cm<sup>2</sup>〕

添加後、軽く覆土した。覆土後、直ちに蒸留水30mlを添加した。その後、毎日、蒸留水を20ml添加した。ふた付ライナーチューブの底は、10カ所穴を開けて、余分な水分が下方に流出するようにした。また、周囲はアルミ箔で覆って遮光した。

処理1日後、3日後、7日後の合計3回サンプリングした。サンプリング日毎に表層から5cm、5-10cm、10-15cm、15-20cmの部分の土壌をサンプリングして、分析に供した。2連で行った。

試験2：供試土壌を20g三角フラスコにとり、フルアジナム0.5%粉剤およびフルスルファミド0.3%微粒剤を各6.0mg添加した（フルアジナム30 $\mu$ g相当、フルスルファミド18 $\mu$ g相当）。試料調整後、容器を軽く振とうして、混和した後、蒸留水30mlを添加して、30分間振とう抽出した。2連で行った。

### 4. 処理日：試験1～2011年6月13日、

試験2～2011年6月22日

## IV. フルスルファミドの剤型の違いによる処理ムラの確認

現場において農薬の効果が低い場合に、剤型の違いが原因ではないかとの懸念がある。そこで、微粒剤と粉剤の土壌残留量の違いを確認した。

1. 対象農薬：フルスルファミド0.3%微粒剤（ネビリュウ）およびフルスルファミド0.3%粉剤（ネビジン粉剤）
2. 処理量：30kg/10a（24g/0.8m<sup>2</sup>）
3. 処理方法：作条土壌混和（畝上散布）。処理面積は、両区ともに畝幅80cm×長さ1m（0.8m<sup>2</sup>）。手散布後、香川県農業試験場農業機械担当開発の処理機で耕耘した。
4. 採取方法：採土管（体積100ml、直径50mm）を用いて、うねの中心から横方向に無間隔で4箇所、地表から深さ約5cmまでの土壌を採取した。また、進行方向に10cm間隔で3箇所同様に採取した（図-1）。両区とも処理後直ちに採取した。
5. 処理日および採取日：2011年4月18日（天候曇り、気温14.7℃、湿度73%、風向NNE、風速1.9m/S）

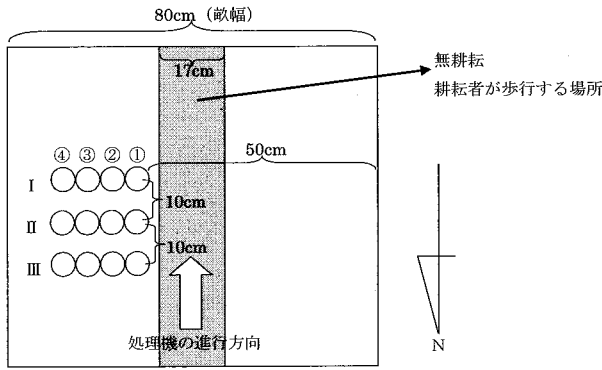


図-1 試験区の概要

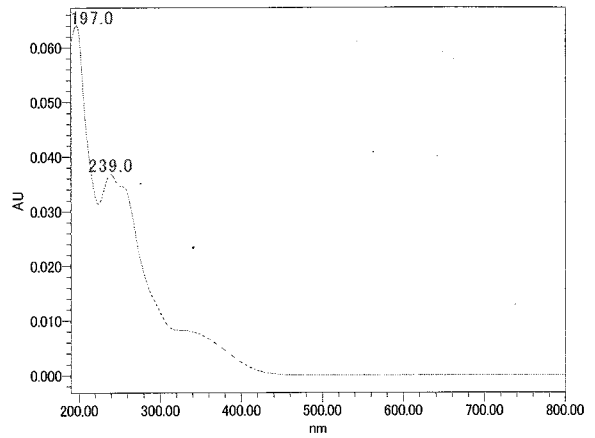


図-2 フルアジナム紫外可視吸収スペクトル

## 結果

### I. フルアジナムおよびフルスルファミド残留農薬分析方法の検討

#### 1. 分析法

##### (1) 測定波長

前記方法で190nm~800nmの波長範囲でのフルアジナムおよびフルスルファミドの感度を測定したところ、短波長側の感度が最も高かった(図-2, 3)。しかし、短波長側では、標準品由来の不要ピークも検出していた。

(2) 濃縮の際に、揮発によるロスが発生していた。

(3) 多孔性ケイソウ土カラムによる精製

n-ヘキサン100mlでは、フルアジナム回収率は100%、フルスルファミド回収率は17%であった。酢酸エチル100mlでは、両農薬ともに回収率100%であった。n-ヘキサンおよび酢酸エチルの混液

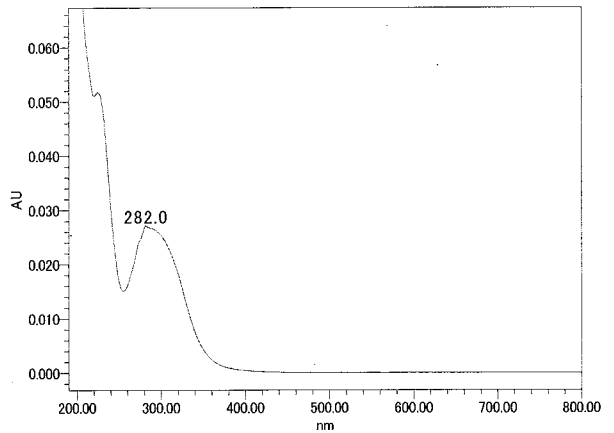


図-3 フルスルファミド紫外可視吸収スペクトル

(1 : 1) 100mlでは、フルアジナム回収率100%、フルスルファミド回収率89%であった。

(4) シリカゲルミニカラムによる精製

n-ヘキサンで前処理した後、表-2に記載した

表-1 多孔性ケイソウ土カラムによる精製検討結果

溶媒の種類及び量	フルアジナム回収率 (%)	フルスルファミド回収率 (%)
n-ヘキサン100ml	100	17
酢酸エチル100ml	100	100
n-ヘキサンおよび酢酸エチルの混液 (1 : 1) 100ml	100	89

表-2 シリカゲルミニカラムによる精製検討結果

溶媒の種類及び量	フルアジナム回収率 (%)	フルスルファミド回収率 (%)
① n-ヘキサンおよびジエチルエーテルの混液 (49 : 1) 20ml	100	0
② n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (19 : 5) 15ml	0	0
③ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (9 : 1) 15ml	0	90
④ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (17 : 3) 15ml	0	5
⑤ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (4 : 1) 15ml	0	0

種類と量の溶媒を①～⑤の順に流出させたところ、フルアジナムは、n-ヘキサンおよびジエチルエーテルの混液 (49:1) 20mlの画分で回収率100%となった。フルスルファミドは、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (9:1) 15mlの画分で回収率90%、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (17:3) 15mlの画分で回収率5%であった。

(5) ケイ酸マグネシウムミニカラムによる精製

n-ヘキサンで前処理した後、表-3に記載した種類と量の溶媒を①～⑧の順に流出させたところ、フルアジナムは、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (19:5) 15mlの画分で回収率41%、n-ヘキ

サンおよびアセトンの混液 (9:1) 15mlの画分で回収率50%、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (17:3) 15mlの画分で回収率6%、フルスルファミドは、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (3:1) 15mlの画分で回収率3%、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (7:3) 15mlの画分で回収率40%、n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (13:7) 15mlの画分で回収率49%であった。

(6) 土壤中におけるフルアジナムおよびフルスルファミドのクロマトグラム

土壌由来のピークと各成分のピークが分離できた (図4～6)。

表-3 ケイ酸マグネシウムミニカラムによる精製検討結果

溶媒の種類及び量	フルアジナム 回収率 (%)	フルスルファミド 回収率 (%)
① n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (19:5) 15ml	41	0
② n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (9:1) 15ml	50	0
③ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (17:3) 15ml	6	0
④ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (4:1) 15ml	0	0
⑤ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (3:1) 15ml	0	3
⑥ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (7:3) 15ml	0	40
⑦ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (13:7) 15ml	0	49
⑧ n-ヘキサンおよびアセトンの混液 (3:2) 15ml	0	0

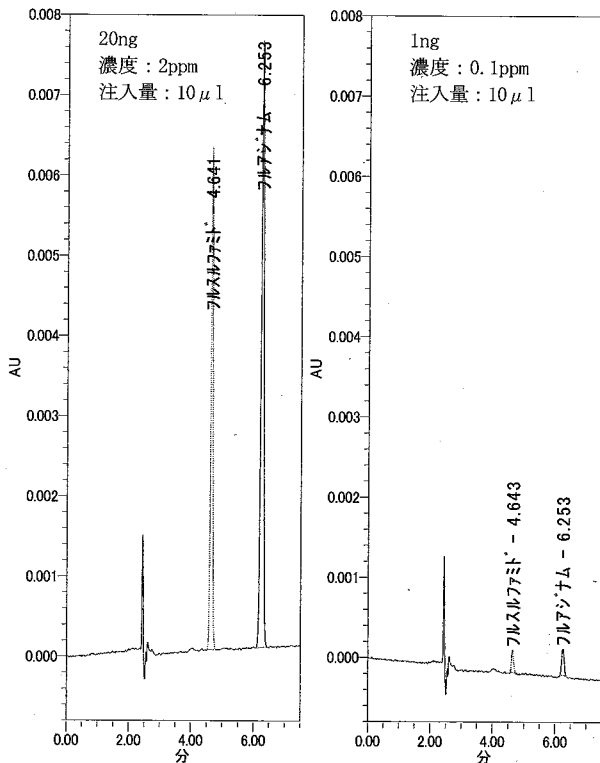


図-4 検量線のクロマトグラム

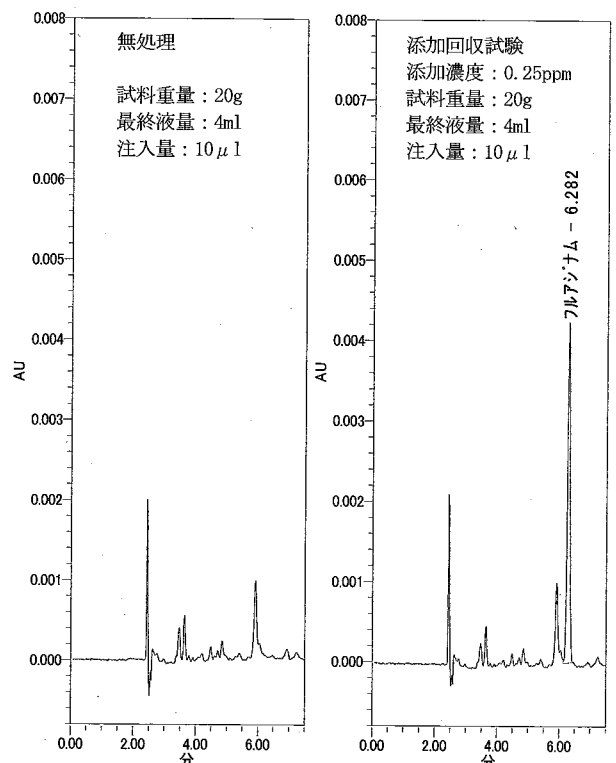


図-5 フルアジナム無処理および添加回収試験のクロマトグラム

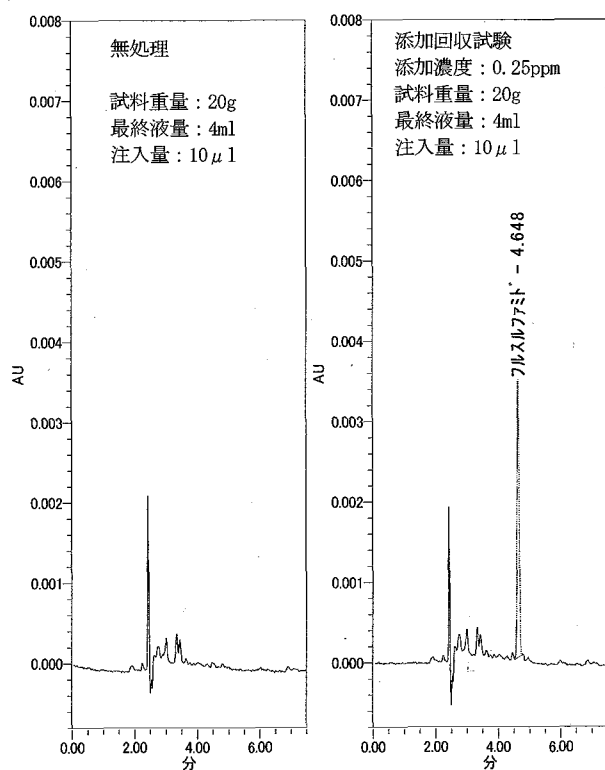


図-6 フルスルファミド無処理および添加回収試験のクロマトグラム

## 2. 添加回収試験結果

添加濃度0.25ppmで、フルアジナム回収率は89.0%、フルスルファミド回収率は89.8%であった(表-4)。

## 3. 保存安定性試験結果

添加濃度0.25ppm, -30℃7日間保存のフルアジナム回収率は84.9%、フルスルファミド回収率は85.9%であった(表-5)。

## II. フルアジナムおよびフルスルファミドの土壤中の安定性確認

処理1日後の残留量は、フルアジナム26.2μg、フルス

ルファミド22.2μgであった(表-6)。これは、フルアジナム添加量(30μg相当)の87.3%、フルスルファミド添加量(18μg相当)の123.3%であった。

フルアジナムは処理後14日で処理1日後の51%、フルスルファミドは処理後45日で処理1日後の54%となった(表-6)。処理60日後には、フルアジナムでは、処理1日後の3%、フルスルファミドでは、処理1日後の14%であった。

## III. フルアジナムおよびフルスルファミドの土壤中の縦方向の挙動確認

フルアジナムは、サンプリング期間を通じて、表層から5cmの深さで残留していた。5cmより深い位置に残留するフルアジナムは検出されなかった(表-7)。

フルスルファミドは、サンプリング期間を通じて、表層から5cmの深さに、最小で残留量全体の約96%残留していた。5cmより深い位置にも、最大で残留量全体の約4%残留していたが、投下量の1%程度と微量であった(表-8)。

土壤中のフルアジナムおよびフルスルファミドを水抽出したところ、回収率は、フルアジナムおよびフルスルファミドともに0%であった(表-9)。

## IV. フルスルファミドの剤型の違いによる処理ムラの確認

最大残留量は、ネビリュウで3.89ppm、ネビジン粉剤で3.47ppmであった。最小残留量は、ネビリュウで0.86ppm、ネビジン粉剤で0.32ppmであった。平均残留量は、ネビリュウで2.11ppm、ネビジン粉剤で1.72ppmであった(表-10)。

残留量の変動係数は、ネビリュウで38.8%、ネビジン粉剤で56.9%であった。(表-10)。

表-4 フルアジナムおよびフルスルファミド添加回収試験結果

試料	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	変動係数 (%)
無処理区	0.25	90.2, 87.8	89.0	1.8
		90.6, 89.6	89.8	1.3

上段の数値は、フルアジナム。下段の数値は、フルスルファミド。

表-5 フルアジナムおよびフルスルファミド保存安定性試験結果

試料	添加濃度 (ppm)	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	変動係数 (%)
無処理区	0.25	7 (23/4/25~23/5/2)	85.7, 84.1	84.9	1.3
			88.7, 83.0	85.9	4.7

上段の数値は、フルアジナム。下段の数値は、フルスルファミド。



表-6 処理したフルアジナムおよびフルスルファミドの残留量の推移

処理後日数	分析月日	日積算気温 (°C)	残留量 (μg)			
			フルアジナム		フルスルファミド	
1日	5月10日	26	26.2 0.5%	(100)	22.2 1.1%	(100)
3日	5月12日	79	22.2 1.8%	(85)	18.6 1.4%	(84)
7日	5月16日	178	22.1 10.2%	(84)	16.8 8.0%	(76)
14日	5月23日	363	13.4 7.4%	(51)	15.9 10.1%	(72)
21日	5月30日	520	10.6 6.8%	(40)	14.5 0.8%	(65)
30日	6月8日	746	6.6 1.3%	(25)	13.0 7.6%	(59)
45日	6月23日	1138	2.8 0.0%	(11)	11.9 8.0%	(54)
60日	7月8日	1603	0.8 31.1%	(3)	3.1 20.5%	(14)

1. 残留量の下の数値は、変動係数。
2. 残留量の右の ( ) 内の数値は、処理1日後の残留量を100としたときの相対値
3. 検出限界：0.4μg

表-7 フルアジナム残留量の推移

残留量, 単位: μg

表層からの深さ	処理後日数					
	1日		3日		7日	
表層～5cm	232.1	(2.0%)	219.7	(15.9%)	229.4	(9.6%)
5～10cm	<1.6	(-)	<1.6	(-)	<1.6	(-)
10～15cm	<1.6	(-)	<1.6	(-)	<1.6	(-)
15～20cm	<1.6	(-)	<1.6	(-)	<1.6	(-)

1. ( ) 内の数値は変動係数
2. 検出限界：1.6μg
3. 添加量：60mg (フルアジナム300μg)

表-8 フルスルファミド残留量の推移

残留量, 単位: μg

表層からの深さ	処理後日数					
	1日		3日		7日	
表層～5cm	152.6	(10.1%)	153.8	(17.1%)	129.5	(0.2%)
5～10cm	1.8, <1.6	(-)	3.8	(21.0%)	1.6, <1.6	(-)
10～15cm	<1.6	(-)	2.5, <1.6	(-)	<1.6	(-)
15～20cm	<1.6	(-)	<1.6	(-)	<1.6	(-)

1. ( ) 内の数値は変動係数
2. 検出限界：1.6μg
3. 添加量：60mg (フルスルファミド180μg)

表-9 土壤中に残留するフルアジナムおよびフルスルファミドの水抽出量

	単位: $\mu\text{g}$	
	水抽出量	
フルアジナム	<0.4	(-)
フルスルファミド	<0.4	(-)

1. ()内の数値は変動係数 2. 検出限界:  $0.4\mu\text{g}$   
 3. 添加量:  $6\text{mg}$  (フルアジナム $30\mu\text{g}$ , フルスルファミド $18\mu\text{g}$ )

## 考 察

フルアジナムおよびフルスルファミドの通知試験法は、分析機器がガスクロマトグラフを使用する方法となっている。ガスクロマトグラフによる分析は、試料成分由来のピークとの分離が容易で、精製過程が省略可能な場合がある等の利点があるものの機器の安定までの時間が比較的長い、分析途中の感度の変化が比較的大きい等の課題がある。一方、高速液体クロマトグラフによる分析は、分離が困難になる傾向にあるものの、安定が早く、感度変化が小さいというメリットがある。土壌は農産物と比較して、試料由来の不要なピークが発生しにくいので、一般的によく使用されている多孔性ケイソウ土カラム、シリカゲルミニカラム、ケイ酸マグネシウムミニカラムを使用して抽出精製し、最終液を高速液体クロマトグラフで定量する分析方法を確立することができた。これにより、土壌中のフルアジナムおよびフルスルファミド残留量を通知試験法より、簡便で迅速に分析することができるようになった。

土壌中の安定性を確認した試験では、フルアジナムはフルスルファミドより低く、14日間で処理1日後の残留量の半分程度にまで低減していた。現場ではJAによる定植支援も行われており、施肥、農薬処理、耕うん、畝立て等の定植前の準備が早くなる場合がある。このような場合、農薬処理から定植までの期間が長くなり、効果が低下する可能性があることが示唆された。したがって、特にフルアジナムを使用する場合は、定植時期を見計らって土壌処理をする必要があると考えられた。なお、本試験は、 $2\text{mm}$ の篩を通した土壌を用いたプラスチック内の試験であるため、ほ場での条件と完全には一致しないが、水分や通気条件に配慮した試験であるので、ほ場に反映できる試験結果であると思われた。ただし、処理から定植までの期間の積算温度によって、農薬の分解速度は異なると思われるので、この点には注意が必要であると考えられた。

表-10 処理したフルスルファミドの残留量

サンプリング場所	フルスルファミド残留濃度 (ppm)		
	ネビリュウ	ネビジン粉剤	
I	①	1.58	0.78
	②	3.89	2.47
	③	2.01	2.56
	④	2.34	3.47
II	①	1.16	1.37
	②	1.49	1.06
	③	0.86	1.84
	④	2.63	0.32
III	①	2.29	2.45
	②	2.38	0.41
	③	1.82	2.39
	④	2.86	1.49
平均	2.11	1.72	
変動係数	38.8%	56.9%	

次に、土壌中の下方向の挙動について確認したところ、両成分ともに水による下方向への移動は、ほとんどなかった。また、土壌から水抽出されることもなかったことから、水による拡散はほとんどないと考えられた。したがって、土壌中のフルアジナムおよびフルスルファミド濃度を均一化するためには、均一な散布や散布後の耕うん作業が重要と考えられた。

最後に、フルスルファミドを主成分とする異なる剤型の農薬を使用して、手散布による散布むらを確認する試験では、微粒剤が粉剤より散布むらが小さいという結果であった。これは、粉剤が微粒剤より散布しにくいという生産者の感覚に近い結果が得られたと思われた。また、先の結果同様、散布後の耕うん作業が重要と考えられた。

ブロッコリー根こぶ病防除薬剤フルアジナムおよびフルスルファミドの土壌を対象とした分析方法を確立し、土壌中での安定性や下方向への移動性、剤型による散布むらの違いを確認した。今後は、各農薬が、どの程度残留していれば、根こぶ病の防除効果があるのかの試験を行うことで、より安定的な効果を得るために必要な防除方法の提案が可能になると思われる。

## 引用文献

- 1) 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 第3章-個別試験法-(通知試験法)フルアジナム試験法、フルスルファミド

ド試験法（平成17年1月24日食安発第0124001号）（別添）

- 2) 上路雅子・小林裕子・中村幸二（2001）：2002年版  
残留農薬分析法，フルスルファミド，ソフトサイエ  
ンス社：269～270
- 3) 武田明治・小田中芳次・小松一裕・前川吉明（2006）：  
最新 農薬の残留分析法 改訂版，フルアジナム，中  
中央法規：445～447
- 4) 武田明治・小田中芳次・小松一裕・前川吉明（2006）：  
最新 農薬の残留分析法 改訂版，フルスルファミ  
ド，中央法規：460～461
- 5) 吉井公彦・津村ゆかり・中村優美子・石光進・外海  
泰秀（2000）：HPLCによる農作物中ベンタゾン，イ  
ナベンフィド，フルスルファミドの定量およびLC/  
MSによる確認試験，食衛誌，41（4）：268～273
- 6) 中村優美子・石光進・津村ゆかり・吉井公彦・開原  
亜樹子・外海泰秀（2001）：HPLCによる農作物中フ  
ルスルファミド分析時におけるイオン交換系ミニカ  
ラムを用いた試料精製の工夫について，食衛誌，42  
（6）：398～403
- 7) 北山恭子・永山敏廣・高野伊知郎・小林麻紀・田村  
康宏・富澤早苗・立石恭也・木村菜穂子・斉藤和夫：  
農産物中フルスルファミドの分析における精製の検討  
（2002），東京衛研年報，53：83～86