

## 農薬の現地混用がネギ,日本ナシの農薬残留におよぼす影響

誌名	埼玉県農林総合研究センター研究報告 = Bulletin of the Saitama Prefectural Agriculture and Forestry Research Center
ISSN	13467778
著者	佐藤, 一弘
巻/号	11号
掲載ページ	p. 1-7
発行年月	2012年3月

## 農薬の現地混用がネギ，日本ナシの農薬残留におよぼす影響

佐藤 一弘\*

### Influence of Several Pesticide Mixing at Field on the Pesticide Residues in Leek and Japanese Pear

Kazuhiro SATO

**Abstract** Residual influence of pesticide mixing at field to leek and Japanese pear was investigated. When emulsifiable concentrate (EC) was mixed and sprayed to leek, residual density was increased, when wettable powder (WP) was mixed, it was decreased. Decrease by WP mixing was increased by the use of the Adjuvant. Each residues of main pesticide mixture which was sprayed to Japanese pear in proximity harvest-time were less than the residual standard value on the next day of dispersion. But it is necessary to inspect about control effect with pesticide mixing.

**要約** 異なる剤型の農薬混用の残留影響をネギについて調査した。乳剤同士の混用で残留が高まり水和剤の混用で低下した。水和剤混用の低下は展着剤添加により残留が増した。ナシ収穫期に近接して散布される主要な薬剤混用の残留影響を調査した。いずれの組み合わせも散布翌日から残留基準値以下であった。混用による残留濃度変化と防除効果の関連は別途検討の必要がある。

農薬の現地混用は、散布労力の軽減やドリフトの防止を目的に生産現場では広く実施されている。混合剤として正規に登録された農薬は限られており、農水省は農薬安全使用上の知見からその影響が確認されたものを除き農薬の現地混用を避けるよう指導している。しかし、農薬の現地混用の技術的指針は、農薬製造者や農業団体が作成した事例集など、薬効・薬害や物理化学性を根拠にまとめた混合可否指針は散見するが、農薬の残留性に関する現地農薬混用知見は極めて少ない。

そこで、本研究では農薬の現地混用の作物残留への影響を確認するために以下の二点について研究を行った。一はネギを対象に混用農薬の剤型および展着剤の影響について水和剤、乳剤に登録の

ある殺菌剤殺虫剤をモデルとして選定し調査した。二に、本県で最も防除回数が多い作物の一つである日本ナシについて、県内での散布実例を収集・整理するとともに、収穫期直前まで散布される薬剤群の混用による残留影響を調査した。ナシは防除回数と同時に、立体的な防除法によるドリフトが懸念される。また、近年は早生種、晩生種の混植園が増えており、収穫期近くの薬剤散布による早生種、晩生種間の意図せぬ薬剤のドリフトが想定されるため、薬剤群の混用による残留影響を把握することは重要な問題である。

なお、本報告は「農薬混用による野菜果樹の農薬残留に及ぼす影響解明（2007～2009）」による成果の一部であることを付記する。

\*農産物安全・土壌担当

材料および方法

1 混用する農薬の剤型と展着剤の影響(ネギ)

(1) 耕種概要 対象作物ネギは品種「冬扇」を用いて園芸研究所内露地畑(細粒褐色低地土)で栽培した。定植を平成19年7月26日(畝幅90cm株間7cm)平床栽培で行い、施肥・土寄せは(実施日・3要素施用 kg/10a) 9/3: 5kg, 10/10:10kg, 11/1:5kg, 12/1:5kg 計25kg 施用した。除草剤はトリフルラリン・ペンディメタリン粉粒剤4kg/10a 施用、試験以外の防除は、定植時にジノテフラン粒剤6kg/10a, ヨトウムシ防除にエマメクチン安息香酸塩1000倍液200L/10a(9/26)を施用した。

(2) 試験対象薬剤と散布方法

使用薬剤はネギに対し乳剤、水和剤両剤型の登録のある表1の殺虫剤(ダイアジノン)、殺菌剤(ミクロブタニル)を用いた。展着剤は機能性展着剤(ポリオキシエチレンヘキシタン脂肪酸エステル50%含有)を用いた。

表1 ネギ混用試験の薬剤設定

	原薬濃度 %	希釈倍率	散布液量 ml/m <sup>2</sup>	薬剤曝露量 mg/m <sup>2</sup>
ダイアジノン 乳剤	40	1000	200	0.0800
水和剤	34	850	200	0.0800
ミクロブタニル 乳剤	25	4000	200	0.0125
水和剤	10	2000	250	0.0125
展着剤	-	1000	200	0.2000

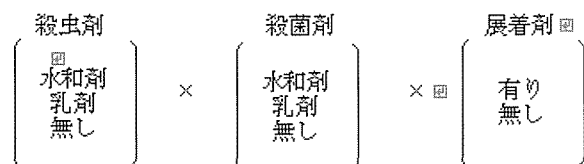


図1 ネギ混用試験の設定

これらの薬剤を図1の全ての組み合わせで混液を作成した。乳剤と水和剤は濃度が異なるため、希釈を変えて剤型が異なっても同一量が暴露されるよう調整した。この希釈濃度に調節し下表の全ての組み合わせで平成20年1月22日に薬剤散布した。散布14日後に植物体のサンプリングを行い、本葉3枚仕立てにし60cm長に切りそろえた。供試サンプルは分析まで-20℃に保った。

(3) 残留農薬分析法の概要

磨砕均一化した試料20gをアセトン100mlで抽

出した。濾過後アセトンを留去し、10%塩化ナトリウム100mlを添加して酢酸エチル/ヘキサン(1:1)液に液液分配(50ml×2回)した。脱水後濃縮乾固し、以下のようにシリカゲルミニカラムで精製した。カラムをヘキサンで調整し、試料をヘキサンでカラムに負荷しヘキサンでカラムを洗浄後、20%ジエチルエーテル/ヘキサン10mlでダイアジノンを溶出、20%アセトン/ヘキサン液10mlでミクロブタニルを溶出した。濃縮乾固後アセトンで定容し、GC(NPD)で定量した。

2 収穫期に近接散布する薬剤の混用影響(ナシ)

(1) 埼玉県内の防除暦の収集

農林振興センター(本庄、加須、春日部)管内のナシ防除暦を収集した。

(2) 収穫期近接散布薬剤の混用と残留

a 平成20年度

園芸研究所内のナシ(品種:長十郎)を用い、平成20年8月20日に下記試験薬剤を表2~4の薬剤、試験設計の組合せ及び散布方法によりナシに散布した。散布1日後、1週間後(収穫適期)に果実をサンプリングし、残留農薬分析用に供した。

表2 ナシ供試薬剤(平成20年度)

薬剤	剤型	対象	系統	収穫前使用日数
トラロメリン	乳剤	虫害防除	合成ピレスロイド	前日
"	水和剤	虫害防除	合成ピレスロイド	前日
クレソキシムメチル	水和剤	病害防除	ストロビルリン	前日
ヘキサコナゾール	水和剤	病害防除	EBI	7日前

表3 ナシ薬剤散布方法(平成20年度)

薬剤	剤型	有効成分 %	希釈倍率	散布液量 L/10a	薬剤曝露量 g/10a
トラロメリン	乳剤	1.6	2000	555	4.4
"	水和剤	1.4	1750	555	4.4
クレソキシムメチル	水和剤	50	2000	555	138.8
ヘキサコナゾール	水和剤	2	2000	555	5.6

表4 ナシ試験設計(平成20年度)

区名(処理農薬名)
1 殺菌剤(ヘキサコナゾール+クレソキシムメチル)
2 トラロメリン水和剤
3 トラロメリン乳剤
4 トラロメリン水和剤+殺菌剤(ヘキサコナゾール, クレソキシムメチル)
5 トラロメリン乳剤+殺菌剤(ヘキサコナゾール, クレソキシムメチル)

b 平成21年度

園芸研究所内のナシ(品種:長十郎)を用い、平成21年8月6日に下記試験薬剤を表5~7の薬剤、試験設計組合せ及び希釈法によりナシに散布した。散布1日後、7日後、14日後に果実をサンプリングし、残留農薬分析用に供した。

表5 ナシ試験薬剤（平成21年度）

薬剤	剤型	対象	系統	収穫前使用日数
ジノテフラン	水溶剤	虫害防除	ネオニコチノイド	前日
アセキノシル	水和剤	虫害防除	ナフトキノン	前日
クレソキシムメチル	水和剤	病害防除	ストロビルリン	前日
ジフェノコナゾール	水和剤	病害防除	EBI	14日前

表6 ナシ薬剤散布方法（平成21年度）

薬剤	剤型	有効成分 %	希釈倍率	散布液量 L/10a	薬剤曝露量 g/10a
ジノテフラン	水溶剤	20	2000	555	55.5
アセキノシル	水和剤	15	1000	555	83.3
クレソキシムメチル	水和剤	50	2000	555	138.8
ジフェノコナゾール	水和剤	10	4000	555	13.9

表7 ナシ試験設計（平成21年度）

区名(処理農薬名)
1 クレソキシムメチル単剤
2 ジフェノコナゾール単剤
3 アセキノシル単剤
4 ジノテフラン単剤
5 アセキノシル+ジノテフラン
6 アセキノシル+ジノテフラン+クレソキシムメチル
7 アセキノシル+ジノテフラン+ジフェノコナゾール

### C 残留農薬の分析方法

(a)20年度 磨砕均一化した試料20gをアセトンで抽出し濾過後、アセトンを留去してヘキサンに液液分配した。脱水濃縮後、ヘキサンに溶解してフロリジルミニカラムで以下のように精製した。ヘキサンでカラムを調整後試料液を添加し、以下の様に各フラクションを採取した。

F1：(10%エーテル/ヘキサン液 10ml)：トラロメトリン及びクレソキシムメチル

F2 (20%エーテル/ヘキサン液 10ml)：クレソキシムメチル

F3 (20%アセトン/ヘキサン液 10ml)：ヘキサコナゾール

トラロメトリンはヘキサンで定容しGC (ECD)で、クレソキシムメチルとヘキサコナゾールはアセトンで定容し、GC (NPD)で定量した (F1はヘキサンで定容した後一定量を分取してアセトン定容し、クレソキシムメチル分析用とした)。

(b)21年度 クレソキシムメチル、ジフェノコナゾールは、アセトンで抽出濾過しアセトン留去後ヘキサンに液液分配した。脱水濾過しフロリジルミニカラムで以下のように精製した。ヘキサンでカラム調整後ヘキサン液で試料を負荷し20%エーテル/ヘキサン液 10mlでクレソキシムメチルを、20%アセトン/ヘキサン液 10mlでジフェノコナゾールを溶出し、アセトン液で定容してGC (ECD)

で定量した。

アセキノシルはアセトンで抽出濾過後アセトンを留去し、ヘキサンに液液分配した。脱水濾過し、シリカゲルミニカラで以下のように精製した。カラムをヘキサンで調整後試料液負荷し、2%エーテル/ヘキサン液 10mlで洗浄し、10%酢酸チル/ヘキサン液で回収した。アセトニトリルで定容しHPLC (UV275nm, 溶離液：メタノール：水：リン酸=950：50：1混液)で定量した。

ジノテフランはアセトニトリルで抽出濾過して溶媒を留去し、多孔性珪藻土カラムでヘキサンで洗浄-酢酸エチルで溶出し固液分配した。以下の方法で2回精製した。精製1：EnviCarb/LCNH<sub>2</sub>ミニカラムを酢酸エチルで調整後試料液を負荷し、酢酸エチル/メタノール(9:1)10mlを回収した。濃縮乾固し、酢酸エチル/ジエチルエーテル(1:1)5mlで溶解した。精製2：フロリジルミニカラムを酢酸エチル/ジエチルエーテル(1:1)5mlで調整し、試料液をカラムに負荷する。さらに酢酸エチル/ジエチルエーテル(1:1)液5ml×2回で洗浄し、メタノール15mlでジノテフランを溶出した。濃縮・空気乾固し、水/アセトニトリル/メタノール(90:7:3)に定容した。水：アセトニトリル：メタノール(90:7:3)液を溶離液としHPLC (UV270nm)で定量した。

## 結果

### 1 混用する農薬の剤型と展着剤の影響(ネギ)

(1)ダイアジノン 単剤散布では乳剤の残留濃度が水和剤より高い値であった(図2)。

水和剤は、単剤および全ての混用組み合わせで検出限界値以下であった。ダイアジノンは蒸気圧が高く付着が弱いと気散すると考えられる。

乳剤は、マイクロタニル乳剤の混用により残留濃度が大きく増加し(組合せ中最大)、水和剤が混用されると低下した。展着剤の混用は乳剤単剤より残留濃度が低下し、試験中最も残留濃度が高い乳剤同士の混用への展着剤混用も残留濃度が低下した。水和剤混用に展着剤が混用されると、水和剤の混用時よりは残留濃度が増加した。

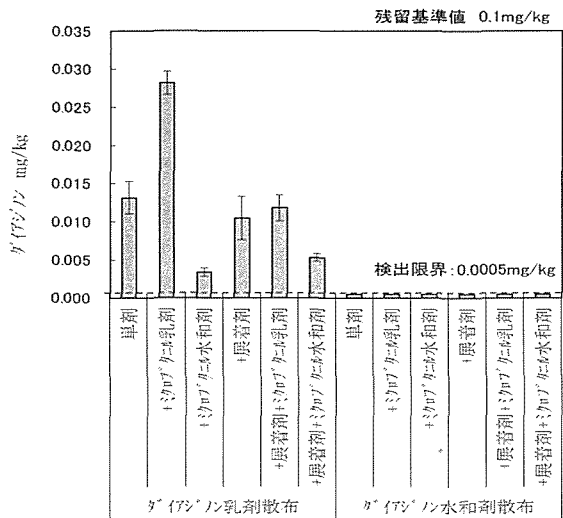


図2 ネギへのダイアジノン混用散布と残留

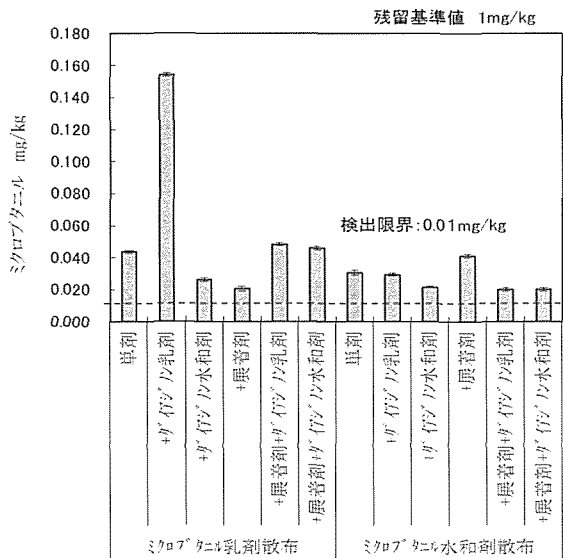


図3 ネギへのマイクロブタニル混用散布と残留

以上のように組合せにより残留濃度に差異が出るが、全ての組み合わせで残留基準値以下の値であった。

(2)マイクロブタニル 単剤散布では乳剤の残留が水和剤より増加した(図2)。

乳剤は、乳剤同士の混用により試験中最もマイクロブタニル残留濃度が増加し、水和剤が混用されると残留濃度が若干低下した。乳剤に展着剤を添加すると乳剤単剤よりも濃度が低下した。乳剤同士の混用への展着剤添加も農薬のみの混用よりも濃度が低下した。水和剤の混用に展着剤を添加すると、乳剤+水和剤時よりも濃度が増加した。

水和剤への混用は、ダイアジノン乳剤との混用

されるとほぼ水和剤単剤と同一濃度であった。ダイアジノン水和剤との混用では単剤よりも若干濃度が低下した。水和剤への展着剤添加は、濃度が単剤よりも高まったが、展着剤にダイアジノンが混用されると低下した。

全ての組み合わせで残留基準値以下であった。

## 2 収穫期に近接散布する薬剤の混用影響(ナシ)

### (1) 埼玉県内の防除暦の収集

県内3地域のナシ防除暦を収集した。薬剤の使用基準(収穫前使用日数・使用回数)に基づいた適切な薬剤の選択された防除暦となっていた。特に収穫直前には使用が可能な薬剤、殺虫剤では合成ピレスロイド剤などが選択され、使用日数の長いEBI系殺菌剤、有機リン系殺虫剤、有機塩素系殺菌剤は収穫期から期間をおくように設計されていた。7月以降に散布される薬剤の一覧を表8に示した。暦以外の薬剤や薬剤混用で防除する場合、収穫直前に収穫前使用日数の長い薬剤が混入される恐れや、早晚混植園などでは晩生種の農薬散布時に収穫中である早生種へのドリフトなどが起きる可能性が考えられた。

表8 埼玉県のナシ7月以降防除の使用薬剤

対象	商品名	成分名	系統	収穫前日数
殺虫剤	スカウト	トラロメトリン	合成ピレスロイド	1
	ダントツ	クロチアニジン	ネオニコチノイド	1
	アルパリン	ジノテフラン	ネオニコチノイド	1
	コチツ	クロルフェナビル	呼吸酵素阻害	7
	ダイアジノン	ダイアジノン	有機リン	14
	カネマイト	アセキノシル	ナフトキノン	1
	ロディニー	フェンプロパトリン	合成ピレスロイド	1
殺菌剤	ストロビー	クレソキシムメチル	ストロビリリン	1
	インダー	フェンプロナゾール	EBI	7
	オーソサイド	キヤブタン	有機塩素	7
	ナリア	ビ'テラクトロビ'シ'ホ'スクリト'	ストロビ'カリシ'ア'ニト'	1
	トップジンM	チオファネト'チル	ベンゾ'イミダゾール	1
	ベルコート	イ'メク'ジ'ン'アル'ベ'シ'ル'酸塩	グ'ア'ニ'シ'ン	14
	アンビル	ヘキサコナゾール	EBI	7
	スコア	ジ'フェ'ノ'ナ'ゾール	EBI	14

### (2) 収穫近接時期混用散布と残留影響

前項で調査された県内防除暦より収穫期に近接して散布される possible の薬剤を選定して混用の残留影響を調査した。

平成20年度は、収穫前日まで散布可能なピレスロイド剤トラロメトリンと殺菌剤クレソキシムメチル、使用時期が収穫7日前までのEBI系殺菌剤ヘキサコナゾールの混用影響を調査した。トラロメトリンは剤型についても検討した。全ての組み合わせで散布翌日から残留基準値以下であり、収穫前使用日数が長いヘキサコナゾールも散布翌日から検出限界以下であり残留上問題はなかった。

(図4～6)

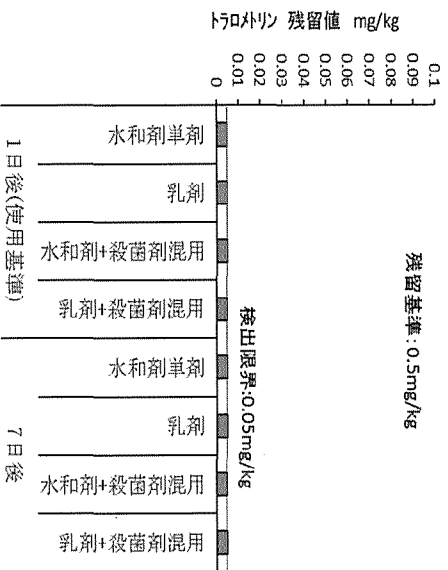


図4 ナジのトラロメトリン残留と混用 (H20)

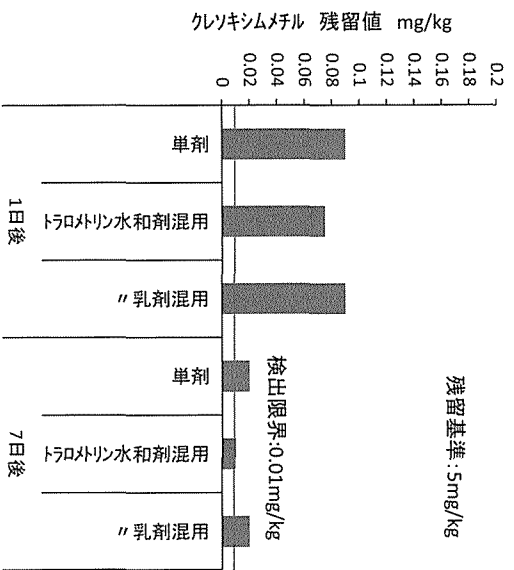


図5 ナジのクレソキシメチル残留と混用 (H20)

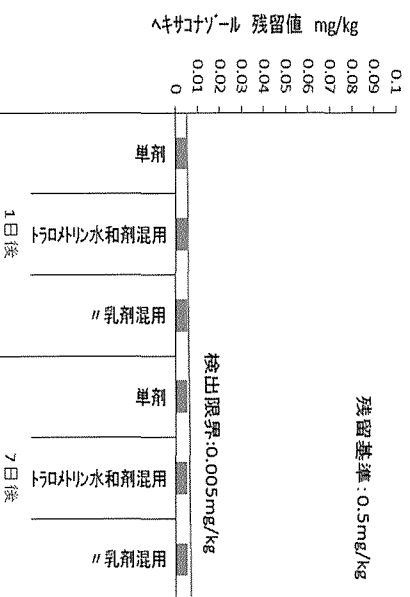


図6 ナジのヘキサコナゾール残留と混用 (H20)

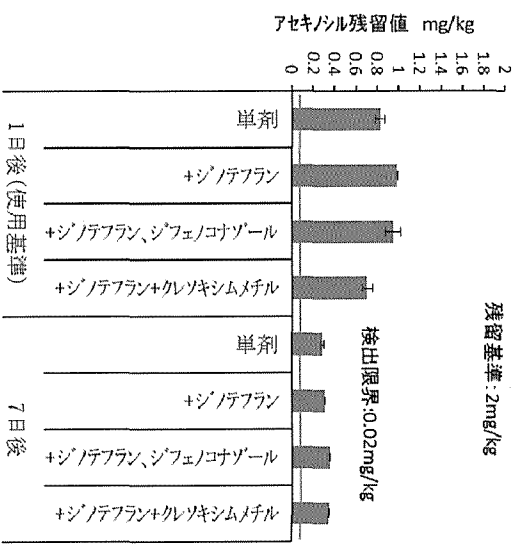


図7 ナジのアゼキシノシル残留と混用 (H21)

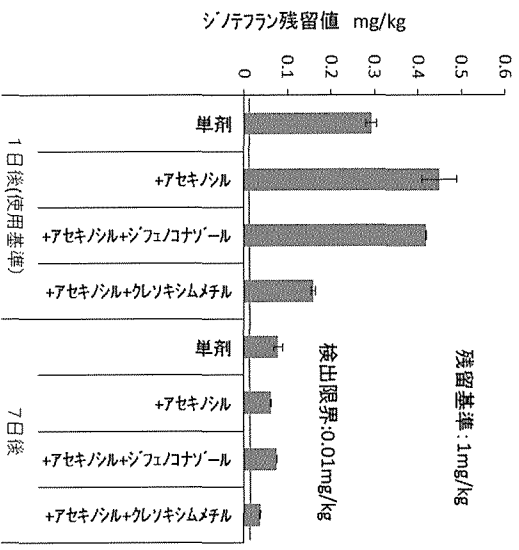


図8 ナジのジノテフラン残留と混用 (H21)

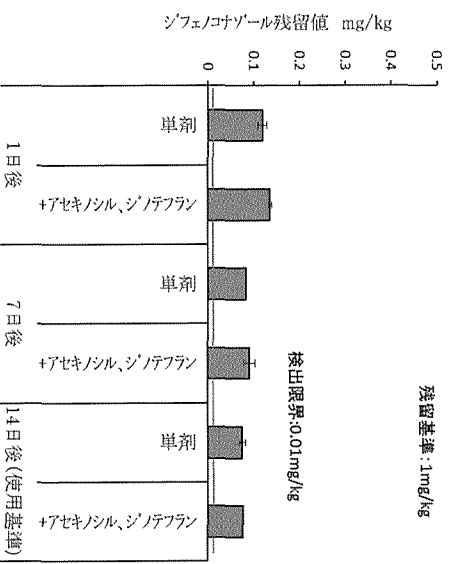


図9 ナジのジフェノコナゾール残留と混用 (H21)

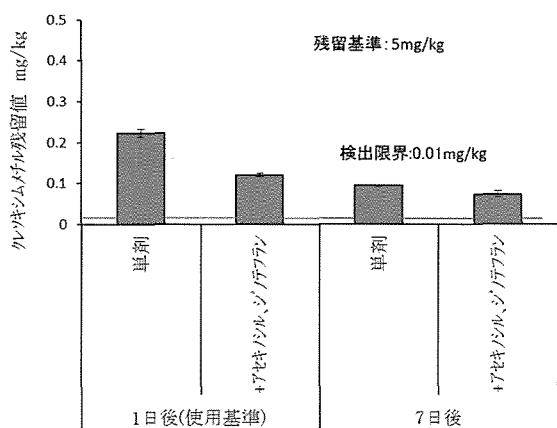


図10 ナシのクレソキシムメチル残留と混用 (H21)

平成21年度は、ネオニコチノイド系殺虫剤ジノテフラン、殺ダニ剤アセキノシル、殺菌剤クレソキシムメチル、EBI系殺菌剤ジフェノコナゾールの混用について試験を行った。収穫期前の防除ではピレスロイド・ネオニコチノド・ダニ剤等の収穫前日まで使用可能な薬剤と、EBI系殺菌剤のような収穫前使用日数が長い剤が混用される可能性がある。また、梨園では早生と晩生の混植があり、意図せぬドリフトを想定する必要もある。

全ての混用散布により（単剤施用含めて）、残留基準を超過することはなかった（図7～10）。

殺虫剤、殺ダニ剤はこれらの混用により単剤施用時よりも残留値が増加する傾向があり、殺菌剤クレソキシムメチルとの混用で減少する傾向があった。この傾向は特にジノテフランで顕著であった。

収穫前使用日数が14日と長いEBI系剤ジフェノコナゾールは、殺虫剤との混用により単剤よりもやや増加するが、また14日間の残留の減衰は緩慢ではあるが散布翌日から残留基準値以下であった。

殺菌剤クレソキシムメチルは、殺虫剤との混用により残留値が減少する傾向があった。

以上の結果、今回の混用組合せは農薬残留基準上問題がないと考えられた。しかし、組合せにより単剤施用よりも残留値が増減する場合があります、この現象と防除効果への影響を検証する必要があると考えられる。

### 考 察

農薬の剤型と混用方法が作物残留への影響を把握するため、撥水性が高くかつ立体的な作物であるネギを供試し、同一の殺虫剤（ダイアジノン）、殺菌剤（マイクロブタニル）の剤型を変えた混用散布試験を実施した。結果、乳剤同士は単剤よりも著しく残留濃度が増加した。水和剤が混用されるといずれの組合せも単剤施用時よりも残留濃度が低下した。混用が単剤より低下する場合、展着剤の添加により残留濃度がある程度増加した。乳剤は、製剤時に乳化剤が加えられている一方、水和剤は溶けにくい薬剤の水中での分散化を図るための界面活性剤が添加されている。乳剤そのものが付着性展着剤のような効果があると考えられ、水和剤は反対に混用される薬剤の残留濃度を低下させてしまう傾向があると思われる。また、今回用いた機能性展着剤（アジュバント）は、作物表面での薬剤浸透性を向上させる効果はあるとされるが、薬剤と不着性の点で競合してしまうことが考えられる。但し、水和剤が混合され残留濃度が低下する場合にはアジュバントを添加するとそれが防止される効果があると考えられた。

本県で最も農薬現地混用が行われる作物の一つであるナシについて、本県における収穫期近辺に防除される薬剤の実態を調査し、その代表的な薬剤の混用影響試験を行った。収穫期近接期に散布される薬剤の混用では、殺ダニ剤アセキノシル、ネオニコチノイド系殺虫剤ジノテフランは混用により濃度が高まる傾向があるが、総じて単剤と同程度かむしろ濃度が低下する傾向を示した。収穫期近接時期施用薬剤は、合成ピレスロイド剤など多くは収穫1日前まで使用できる薬剤が多い。しかしEBI系殺菌剤は収穫前使用日数が長いため、混植園では例えば収穫前7日の晩生種への散布が明日収穫の早生種にドリフトするという可能性がある。しかし今回の調査ではジフェノコナゾールおよびヘキサコナゾールでは単剤も含め混用であっても散布翌日には残留基準を下回っていた。

成田らは、ナス、キュウリ、ネギについて数種類の薬剤の混用による農薬残留への影響を調べ、混用により単剤時と大きく残留が高まる事例はなかったとしている（成田ら、2007）。今回の試験でも、混用により残留基準へ影響するような濃度の増加はなく、農薬の現地混用が農薬残留上問題に

なることは少ないと考える。

ネギでのモデル薬剤試験や、ナシでのクレソキシムメチル剤では組合せにより残留値が減少する傾向を認めた。農薬の混用により防除効果が低下する報告は、井手らのナシ黒星病へのジフェノコナゾール剤に混用処理が効果を低減させる報告や

(井手ら, 2007), 田代のミカン褐色腐敗病への混用影響などがある(田代ら, 2008)。この報告で田代は、防除効果が低下する要因を、混用により薬液の表面張力が低下するため薬剤の付着量が減少するためと推論している。本報告は、農薬混用が農産物の安全生産上の残留への影響を目的としたものである。以上のように、混用の組合わせにより、散布後の作物残留が変化する事例が明らか以上、今後はその防除効果への影響を検討する必要があると考える。その際、散布後の作物中にどのくらいの薬剤残留量があれば防除効果があるのか、これが解明されれば、植物防疫上の必要最低量の薬剤散布量を決定することになり、安全な農産物生産と散布者の安全作業上においても有効な情報となると考えられる。

## 引用文献

- 成田伊都美・清野英樹・中畝 誠・佐藤賢一・中村幸二(2007): 農薬残留への現地混用による影響: キュウリ, ナス, ネギの農薬混用について. 日本農薬学会講演要旨集 32,93
- 田代暢哉・山崎礼一・井手洋一(2008): マンゼブ水和剤に殺虫剤・殺ダニ剤を混用した場合の温州ミカン褐色腐敗病に対する防除効果の変動. 日本植物病理學會報 74(3), 269
- 井手洋一・富田恭範・大谷 徹・宮崎英一郎・田代暢哉(2007): ナシ黒星病の防除で使用するDMI 剤'ジフェノコナゾール水和剤'に対する各種薬剤の混用が防除効果に及ぼす影響. 日本植物病理學會報 73(3), 191