

## 第4章 土壤中におけるプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの挙動を支配する要因

### 4-1 はじめに

水耕法において、プレチラクロールのイネ生育抑制作用に対するダイムロンとフェンクロリムの軽減効果が認められ、また、フェンクロリムの活性がダイムロンよりも大きいことを明らかにした(第2章)。一方、土耕法におけるプレチラクロールのイネ生育抑制作用に対するダイムロンとフェンクロリムの軽減効果について調べ、土壌表層の処理層中に存在する土壌水中に溶存する薬剤の濃度に依存して軽減効果が発現し、取手土壌に比べて竜ヶ崎土壌の大きい軽減効果も、土壌水中濃度の差異により発現することを明らかにした。また、こうした土耕法における軽減効果の低下において、ダイムロンと比較し、フェンクロリムの軽減効果の低下が著しいのは、フェンクロリムの高い土壌吸着と分解性に支配される土壌水中濃度に依存すること、さらに、土壌表面の位置するイネの薬剤吸収部位、すなわち茎葉基部および根部と処理層における土壌水中に溶存する薬剤との接触(Murakami 1990; Kobayashi *et al.* 1999a; Takahashi *et al.* 2000)も関連して発現することも明らかにした(第2章および第3章)。

しかし、土壌間および薬剤間での吸着・脱着ならびに分解性の差が、どのような要因によって起こっているかを、軽減効果との関連から明らかにした研究はない。プレチラクロールの土壌間での吸着の差が、土壌中の土壌有機物に主として依存することは、Kobayashi *et al.* (1999a)の報告によって明らかにされており、その他の除草剤についても、テニルクロール(Kobayashi *et al.* 1994; Onoe *et al.* 1995)やメフェナセット(Kobayashi *et al.* 1996; Nakamura *et al.* 1996)、クロメプロップ(Kobayashi *et al.* 1999b)、カフェンストロール(Takahashi *et al.* 2000)についても、土壌有機物吸着が主体であることが明らかにされている。また、土壌中

における薬剤の挙動は、微生物分解を主因とする場合が多く(Kobayashi *et al.* 1999b; Fajardo *et al.* 2000)、クロメプロップは微生物による加水分解を受けて活性本体である DMPA に変化するという報告もある(Kobayashi *et al.* 1999b)。そこで、本章ではプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの土壌中における挙動がどのような要因により支配されているかを調べることにし、特に土壌中におけるイネの生育抑制軽減効果を支配する土壌水中濃度に注目し、この濃度が土壌吸着をはじめ、脱着および分解によって、どのように支配されているかについて、薬剤間ならびに土壌間の差異から検討した。

#### 4-2 土壌吸着量の経時変化および各薬剤の吸着特性

##### 1) 材料および方法

従来から行われた鍬塚(1981)による方法(以下「従来法」とする)に基づき、土壌吸着量を求めた。風乾した竜ヶ崎および取手の両土壌 2.5 g と 10 nmol/ml に調製したプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの各溶液 50 ml(アセトン 1.0 %および Tween20 0.1%)をフラスコに入れ、混和した。これを 30℃ の恒温器中で振とうし、0.5、1、3、6、10、24、32 時間後に上澄みを採取し、HPLC で測定することにより上澄み中の各薬剤の濃度を定量した。土壌吸着量は以下の計算式により算出した。

$$\text{土壌吸着量(nmol/g 乾土)} = [\text{添加濃度(nmol/ml)} - \text{振とう後の濃度(nmol/ml)}] \\ \times \text{添加溶液量(ml)} / \text{乾土重量(g)}$$

上記の吸着速度に関する実験結果を踏まえ、所定濃度に設定した各薬剤 50 ml と各風乾土壌 2.5 g を混和・振とうし、吸着平衡時間到達後に上澄みを採取し、各薬剤の濃度を HPLC で定量した。乾土当たりの吸着量は上記の計算式から、有機炭素あたりの吸着量は以下の計算式から算出した。

有機炭素あたりの吸着量(nmol/g 有機炭素)

$$=[\text{土壤吸着量}(\text{nmol/g 乾土})/\text{土壤中の有機炭素含有率}(\%)]\times 100$$

なお、本実験では微生物分解の因子を排除するために、土壤はオートクレーブで 121℃、20 分で 3 日間間欠滅菌したものをを用い(仁王 1977)、振とう中は光による薬剤の分解を排除するために溶液の入ったフラスコをアルミホイルで覆い遮光条件とした。

## 2) 結果および考察

プレチラクロール、ダイムロン、フェンクロリムの吸着経時変化を Fig. 4-1 に示す。ダイムロンは竜ヶ崎土壤で、振とう後 1 時間で急激に土壤吸着量が増加し、その後、ほとんど増加が見られなかった。すなわち 1 時間で吸着平衡に達することが分かった。これに対してプレチラクロールとフェンクロリムは、竜ヶ崎土壤においては、ダイムロンに比べて振とう後 6 時間まではゆるやかに吸着量が増加し、その後、増加が見られなかった。すなわち 6 時間で吸着平衡に達することが分かった。一方、取手土壤では、竜ヶ崎土壤に比べて吸着平衡に達するまでに時間がかかり、各薬剤とも約 10 時間を要した。従って、竜ヶ崎土壤において、ダイムロンはプレチラクロールとフェンクロリムに比べて早く吸着平衡に達することが分かった。また、いずれの薬剤も、竜ヶ崎土壤が取手土壤に比べ、早く吸着平衡に達した。以上の結果を踏まえて、「従来法」による吸着等温線作成実験に要する振とう時間は 10 時間と設定した。

従来法による吸着等温線の結果を Fig. 4-2 および Fig. 4-3 に示す。この結果から、乾土あたりの吸着の強さ(土壤吸着平衡係数、Kd 値)は、竜ヶ崎土壤においてプレチラクロールで 7、ダイムロンで 8、フェンクロリムで 18 とフェンクロリムがプレチラクロールとダイムロンに比べて 2.2~2.6 倍と高い吸着を示した。

取手土壌においても同様の傾向が見られ、プレチラクロールで 18、ダイムロンで 17、フェンクロリムで 33 と竜ヶ崎土壌よりも 1.8~1.9 倍高かった(Fig. 4-2)。なお、各薬剤の  $K_d$  値は以下のように算出した(金沢 1992; 稲生 2001)。

$$K_d = \text{乾土あたり吸着量}(\text{nmol/g}) / \text{平衡溶液濃度}(\text{nmol/ml})$$

一方で、有機炭素あたりの吸着の強さ(土壌吸着平衡定数、 $K_{oc}$  値)は、竜ヶ崎土壌ではプレチラクロールが 830、ダイムロンが 945、フェンクロリムが 2027、取手土壌ではそれぞれ 934、1126、1652 と各薬剤とも土壌間で差が小さかった(Fig. 4-3)。ここで  $K_{oc}$  値は以下のように算出した(金沢 1992; 稲生 2001)。

$$K_{oc} = K_d \times 100 / \text{土壌有機炭素含量}(\%)$$

以上の結果から、従来法による吸着の強さは、有機物含量の高い取手土壌が低い竜ヶ崎土壌に比べて高いほか、薬剤間では、フェンクロリムがダイムロンやプレチラクロールよりも高く、第 3 章の土壌水中濃度と逆の結果となった。従来法による吸着量の評価には、処理濃度から上澄みの濃度を差し引いた値であるので、除草剤の代謝または分解による量が過剰に評価されるという欠点がある(中村 1996)が、本実験ではすべて微生物の因子を排除したので、その点は排除できるものとする。しかし、薬液：土壌=20:1 という条件で行ったため、実際の水田における水分条件と異なることや、土壌吸着量を直接測定していないので、土壌水中濃度と土壌吸着量の直接的な関係が明確でないという欠点がある。本章 4.3 では、これらの問題点を改良し、活性の要因である土壌水中濃度との関係を直接的に定量した「二層遠心管法」による吸着等温線について述べる。

#### 4.3 プレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの土壌水中濃度と土壌吸着との関係

## 1) 材料および方法

500 ml の薬液と 200 g の風乾した竜ヶ崎および取手土壌をよく混和し、1 時間以上静置後上澄みおよび重力水を除去し、「処理土壌」を調製した。「処理土壌」は二層遠心管に入れて 13,000×g、30 分で遠心分離し土壌水と遠心分離土壌に分け、後者はさらに 80%アセトニトリルで抽出後、それぞれを HPLC で定量した。

土壌固相あたりの薬剤存在量すなわち「固相吸着量」および有機炭素あたりの吸着量は以下の計算式から算出し、さらに、横軸に土壌水中の薬剤存在量を、縦軸に固相および有機炭素あたりの吸着量をとることにより吸着等温線を作成した。

固相吸着量(nmol/g 乾土) =

$$\frac{[\text{遠心分離土中の薬剤存在量(nmol)} - \text{遠心分離土中の土壌溶液に含まれる薬剤存在量(nmol)}] / \text{土壌固相重量(g 乾土)}}{}$$

有機炭素あたりの吸着量(nmol/g 有機炭素) =

$$\frac{[(\text{遠心分離土中の薬剤存在量(nmol)} - \text{遠心分離土中の土壌溶液に含まれる薬剤存在量(nmol)}) / \text{土壌中の有機炭素含有率(\%)}] \times 100}{}$$

なお、両土壌とも遠心分離土中の土壌溶液に含まれる薬剤存在量は、第 3 章 3-2 に示したように、プレチラクロール、ダイムロン、フェンクロリムの 3 剤とも遠心力の違いに関係なくほぼ一定であると考えられるので、遠心土壌中に含まれている土壌溶液の濃度は土壌水中濃度と同程度と見なして差し支えないと判断し、以後はそれに従って土壌吸着量を計算した。

## 2) 結果および考察

遠心法による固相あたりの吸着等温線の結果を Fig. 4-4 に示す。竜ヶ崎土壌での K<sub>d</sub> 値はプレチラクロールで 9、ダイムロンで 10、フェンクロリムで 28 と

なった。一方、取手土壌における  $K_d$  値はそれぞれ 16、18、66 となり、薬剤間および土壌間比較では本章 4-2 の従来法と同様の傾向が確認された。その一方、有機炭素あたりで求めた吸着等温線の結果(Fig. 4-5)から、竜ヶ崎土壌の  $K_{oc}$  値はプレチラクロールで 997、ダイムロンで 1137、フェンクロリムで 3176 となり、取手土壌の  $K_{oc}$  値はそれぞれ 812、901、3278 となり両土壌間でほとんど差がなかった。遠心法における  $K_d$  値および  $K_{oc}$  値を従来法の場合と比較すると、プレチラクロールとダイムロンはともにほぼ同じ値を示したが、フェンクロリムは遠心法の方が従来法に比べて高い値を示した。この理由として、従来法による土壌吸着量の測定に関しては、微生物や光などによる分解量が吸着量として評価される欠点があるので、それらを誘発する要因を極力排除して行ったのに対し、遠心法は滅菌操作をしなかったので 24 時間重力水を除去する間に、微生物や光などの代謝および分解による要因が加わることが推定される。しかし、実際の水田は滅菌条件ではないので、遠心法の  $K_{oc}$  値の方がより実際の水田での状況を反映していると考えられる。また、プレチラクロールやダイムロンと比べて、フェンクロリムの遠心法での高い  $K_d$  および  $K_{oc}$  値は、微生物分解以外に化学分解に依存するところも大きいことも第 3 章 3-3 から示唆された。

実験操作上の点から見ると、この他にも、従来法では処理溶液を過剰に必要とするため、現場の水分状態と異なる条件で行うことになるという問題点が挙げられる(中村 1996)。これに対して、二層遠心管による土壌吸着量の測定は、この点の解決と共に、土壌中における活性の主要因となる土壌水中濃度との関係を直接的に説明することが可能であり、また、土壌固相中に吸着している薬剤の存在量を直接定量することができる(Kobayashi *et al.* 1994、1996)。さらに、従来法における吸着は吸着平衡条件下における状態を前提としているが、実際の使用現場における土壌水分含量、土壌水中濃度ならびに土壌吸着量は常に吸

着平衡状態の関係ではなく絶えず変化しており、直接的に測定する遠心分離法による測定は、土壤中の薬剤の動態がより明瞭に把握できると考えられる (Kobayashi *et al.* 1994; Kobayashi 1996, 1999; 小林 2002)。このような理由から、土壤吸着の評価に関して、二層遠心管法は従来法における測定法の欠点を克服した方法であり、より適切であると考えられる。

以上より、プレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの土壤吸着は土壤中の有機物に依存することが確認された。二層遠心管法による薬剤の土壤中の有機物に依存した吸着はメフェナセット (Nakamura *et al.* 1996) の先行研究でも確認されているが、メフェナセットの  $K_{oc}$  値は 3063 であり、フェンクロリムはほぼ同程度であったが、プレチラクロールとダイムロンはメフェナセットの 1/5 と吸着が比較的低いことが示された。従って本章 4-3 までを総合すると、土壤中におけるイネのプレチラクロール生育抑制作用に対するダイムロンとフェンクロリムの軽減効果の直接的要因となる土壤水中濃度は、主に有機物を吸着体した土壤吸着に支配されていることが示唆された。

#### 4-4 プレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの土壤水中濃度と脱着との関係

##### 1) 材料および方法

最初に、脱着平衡を調べるために、各薬剤の脱着経時変化に関する実験を行った。実験は Fig. 4-6 (A) に示すように、本章 4-2 の「従来法」に準じて行い、プレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリム 10 nmol/ml 溶液 50ml (アセトン 1.0% ならびに Tween20 0.1% 含む) と竜ヶ崎および取手風乾土壌 2.5 g を混和し、30℃ の恒温器中に入れて、その時点を 0 時間とした。振とう開始後 0.5、3 時間 (吸着平衡前) および 10 時間 (吸着平衡時) 後、脱着操作に入ったものをそ

れぞれ A、B、C 処理区とした。振とう後直ちに減圧ろ過により上澄みを除去した。除去後の土壌残さに上澄みと同量の水を添加し(この時点を取着開始 0 時間とする)、10、30 分ならびに 1、3、6 時間 30℃の恒温器中で振とう後、上澄みを採取した。本章 4-2 と同様の方法で HPLC により上澄み中の各薬剤の濃度を定量して、土壌吸着量を算出し、本章 4-2 の実験で算出した吸着処理後 0.5、3、10 時間後の吸着量(それぞれ A、B、C 処理区を取着開始時の吸着量)との差から、脱着量を算出、脱着平衡に達する時間を求めた。なお、本実験は本章 4-2 の実験と同様にすべて滅菌ならびに遮光条件であり、光および微生物の影響をすべて排除したため、脱着開始時の吸着量は本章 4-2 の吸着経時変化で求めた値と同じであると見なした。

次に、プレチラクロール、ダイムロン、フェンクロリムの脱着率を竜ヶ崎、取手の各土壌についてそれぞれ調べた。実験は Onoe *et al.* (1995)の方法に準じて行った。Fig. 4-6(B)より、プレチラクロール、ダイムロン溶液 5、10 nmol/ml およびフェンクロリム溶液 10、20 nmol/ml 各 200 ml と竜ヶ崎および取手土壌 80g を第 3 章 3-2 と同様の方法で混和し、24 時間上澄みおよび重力水を除去して、「処理土壌」を調製した。「処理土壌」は直ちに 13000×g、30 分遠心し、土壌水と遠心土壌に分離後、それぞれ HPLC で定量した。また、これとは別に分離した遠心土壌に分離された土壌水と同量の蒸留水を加え、本章 4-4 で求めた脱着平衡時間(結果および考察で述べる)後に再度遠心分離して、土壌水と遠心土壌に分離し、HPLC で定量した。この操作を 2 回繰り返して、脱着率は以下のようにして求めた。

脱着率(%) = 脱着平衡時の土壌水中濃度 (nmol/ml) / 土壌中の全存在量 (nmol/ml)

なお、本実験は各薬剤、各土壌とも 3 連で行われた。



## 2) 結果および考察

プレチラクロール、ダイムロン、フェンクロリムの脱着経時変化を Figs. 4-7 ~9 に示す。プレチラクロール(Fig. 4-7)は、A 処理区において、振とう後 10 分まで、急激な脱着量の増加が見られ、その傾向は竜ヶ崎土壌で顕著であった。両土壌とも脱着平衡に達するまでに 30 分を要した。一方、B および C 処理区では、10 分で脱着平衡に達した。両土壌で、ダイムロン(Fig. 4-8)およびフェンクロリム(Fig. 4-9)では、A、B、C の各処理区とも振とう後 10 分で脱着量の増加が見られなくなり、ダイムロンでは A 処理区の脱着量が少し多いが、フェンクロリムでは各処理区の脱着量の差は小さかった。すなわち、薬剤間ではプレチラクロールの脱着量が最も多く、ダイムロン、フェンクロリムの順に小さくなった。一方、土壌間では、プレチラクロールとダイムロンが取手土壌より竜ヶ崎土壌で脱着量が多かったのに対し、フェンクロリムではほとんど差が見られなかった。これらの結果から、次に述べる各薬剤の脱着性を調べる実験(Fig. 4-10 および Fig. 4-11)に関して、脱着に要する時間を 30 分と設定した。

プレチラクロール、ダイムロン、フェンクロリムの遠心回数に対する脱着率の変化について、Fig. 4-10 および Fig. 4-11 に示す。3 回遠心を繰り返した場合、竜ヶ崎土壌(Fig. 4-10)における脱着率は、プレチラクロールが 1 回目 5.1 %、2 回目 5.1 %、3 回目 5.0 %、ダイムロンが 1 回目 5.0 %、2 回目 5.0 %、3 回目 4.8 %、フェンクロリムが 1 回目 1.6 %、2 回目 1.6 %、3 回目 1.6 %と脱着回数に関係なく一定を示した。また、取手土壌(Fig. 4-11)でも、プレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの 1~3 回目の脱着率は、それぞれ順に 3.8、3.8、3.9 %、3.9、3.9、4.1 %、1.1、1.1、1.2 %と、やはり脱着回数に関係なく一定を示したが、竜ヶ崎土壌と比較すると脱着率はいずれも低下した。さらに、薬剤間で比較した場合には、吸着の高いフェンクロリムよりも、吸着が低いプレチラクロールとダイムロンの脱着率が大きかった。以上の結果から、プレチラクロール、

ダイムロンおよびフェンクロリムの脱着は、吸着の強さと逆の関係にある。従って、フェンクロリムの土壌水中濃度の低下が著しいのは、分解によって低下しても、脱着による補填が少ないことも関与していると思われる。また、Figs. 3-9 ~11 の湛水処理での薬剤の挙動に関して、ダイムロンとプレチラクロールの下方移動性がフェンクロリムよりもやや大きい結果にも、脱着が関係していると考えられる。以上の結果から、脱着特性をまとめると、3 薬剤の中ではフェンクロリムが最も吸着が強いので、脱着による土壌水への溶出が小さくなり経時的にも土壌水中濃度が最も低く、また、土壌間では、吸着の高い取手土壌の土壌水中濃度が低くなったものと考えられる。

#### 4-5 プレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの土壌水中濃度におよぼす代謝・分解の影響

##### 1) 材料および方法

供試土壌として、竜ヶ崎、取手の風乾土壌の滅菌土壌を用いた。本章 4-2 と同様に、各土壌は 121℃、20 分で 3 日間間欠滅菌したものを用いた。第 3 章 3-2 と同様に、薬液 500 ml と土壌 200 g を混和し、上澄みおよび重力水を除去した「処理土壌」を調製した。処理土壌は第 3 章 3-2 と同様の条件に設定したグロースチャンバー内(25℃、明期 14 時間)に置き、0、1、3、6 日目に二層遠心管で遠心分離し、土壌水と遠心分離土に分けて測定した。なお、プレチラクロール、ダイムロンならびにフェンクロリムの処理濃度は、竜ヶ崎土壌ではそれぞれ 5、5、10 nmol/ml、取手土壌ではそれぞれ 5、5、20 nmol/ml に設定した。

なお、これらの滅菌実験に関しては、対照実験として非滅菌条件下での実験を行った。各処理区、各土壌とも 3 連で行った。

## 2) 結果および考察

各薬剤の土壌水中濃度、固相吸着量ならびに処理土壌中の全存在量を Figs. 4-12~14 に示す。土壌水中濃度に関しては Fig. 4-12 に示すように、処理直後の非滅菌土壌ではプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムでそれぞれ 1.1、1.1、0.6 nmol/ml(竜ヶ崎)、0.5、0.6、0.6 nmol/ml(取手)であったのに対し、滅菌土壌ではそれぞれ 1.4、1.4、0.7 nmol/ml(竜ヶ崎)、0.7、0.9、0.7 nmol/ml(取手)と非滅菌土壌の場合よりも高かった。処理直後における各薬剤の水中濃度の差は、薬剤混和後から重力水除去までの間に、非滅菌土壌で分解が進行したためであると考えられる。次に経時的減少を見ると、非滅菌条件下では竜ヶ崎ならびに取手の両土壌ともプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムのいずれもが経時的な減少を示した。竜ヶ崎土壌ではプレチラクロールの減少が最も大きく、フェンクロリム、ダイムロンの順に減少したが、取手土壌では薬剤間の差は小さく、第 3 章 3-2 の混和処理での経時変化の場合と同様な傾向を示した。これに対して、滅菌土壌では各薬剤ともほとんど経時的減少を示さず、処理後 6 日目までほぼ一定の値を保った。このような経時的減少の差は、各薬剤とも主として土壌微生物による分解と考えられる。

非滅菌土壌においてプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムでそれぞれ 9.7、12.6、19.1 nmol/g 乾土(竜ヶ崎)、9.7、10.4、34.5 nmol/g 乾土(取手)、滅菌土壌ではそれぞれ 10.3、13.0、18.5 nmol/g 乾土(竜ヶ崎)、9.9、10.1、35.2 nmol/g 乾土(取手)となった。Fig. 4-13 より、土壌吸着量は処理直後から 3 日目まで、非滅菌土壌と滅菌土壌の間で差が見られず、土壌吸着量の処理後 3 日目以降の経時的減少は、滅菌土壌ではほとんど変化しないのに対し、非滅菌土壌では明瞭な減少を示し、処理後 6 日目でプレチラクロール(竜ヶ崎、取手)とダイムロン(竜ヶ崎)で顕著な減少が認められた。このような経時変化の傾向は、Fig. 4-14 の生土壌当たりの各剤の全存在量の経時変化でも同様であり、処理直後から 3

日目までの全存在量は、非滅菌土壌と滅菌土壌の間の差は見られず、経時的には3日目以降において、非滅菌土壌で、また、特に処理後6日目のプレチラクロールとダイムロンで顕著な減少が見られた。このように、非滅菌土壌での固相吸着量ならびに全存在量の経時的な減少は、土壌水中濃度の微生物分解によって低下しても脱着による補填が不十分なためと思われる。しかし、微生物分解が比較的小さいと想定されるダイムロン(保古 1994)で、脱着による固相吸着量の減少が見られたが、このことは、Fig. 4-10 および Fig. 4-11 よりダイムロンの脱着率が、竜ヶ崎、取手両土壌とも大きいことと関係しているものと推察される。プレチラクロールの固相吸着量の減少についても、微生物分解のほかに、本章 4.4 に示したように脱着が大きいことも一因として考えられる。

以上の結果から、土壌中でのイネのプレチラクロール生育抑制作用に対するダイムロンとフェンクロリムの軽減効果を直接的に支配する土壌水中濃度は、土壌吸着および脱着が主要因であることと共に、微生物による分解も関与しているものと思われる。

#### 4.6 要約

生育抑制軽減効果の直接的要因となる土壌水中濃度を支配する土壌吸着・脱着および分解について調べ、これらの要因が土壌水中のプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムにどのような影響と関わっているかを明らかにした。その結果を以下に要約する。

1. 従来法により求めた乾土あたりの吸着の強さ( $K_d$  値)は、プレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムとも竜ヶ崎土壌より取手土壌で高かった。薬剤間では、両土壌ともフェンクロリムがダイムロンやプレチラクロールより高かった。
2. 遠心分離法により求めたプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロ

リムの土壌固相あたりの  $K_d$  値は土壌間および薬剤間とも従来法と同様の傾向を示した。

3. 従来法ならびに遠心分離法の両方から求めた、有機炭素あたりの吸着の強さ( $K_{oc}$  値)は竜ヶ崎ならびに取手の両土壌とも  $K_d$  値に比べて薬剤間差がきわめて小さく、各剤の土壌吸着は主として有機物を吸着体とした吸着であることが示された。
4. プレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの脱着の強さは、土壌吸着と逆に、薬剤間ではダイムロンとプレチラクロールがフェンクロリムより大きく、土壌間では竜ヶ崎土壌が取手土壌よりやや大きく、いずれも第 2、3 章の生育抑制軽減効果および土壌中における移動性の差と密接に関係していた。
5. 滅菌土壌と比べて、非滅菌土壌のプレチラクロール、ダイムロンおよびフェンクロリムの土壌水中濃度の著しい経時的減少は、主として微生物分解に起因するものと考えられた。一方で、各薬剤の固相吸着量ならびに全存在量は、滅菌土壌に比べ非滅菌土壌で小さく、また、その減少程度は土壌水中濃度の場合ほど顕著でなかったが、その減少は微生物分解による土壌水中濃度の低下によって脱着が起こった結果と考えられた。

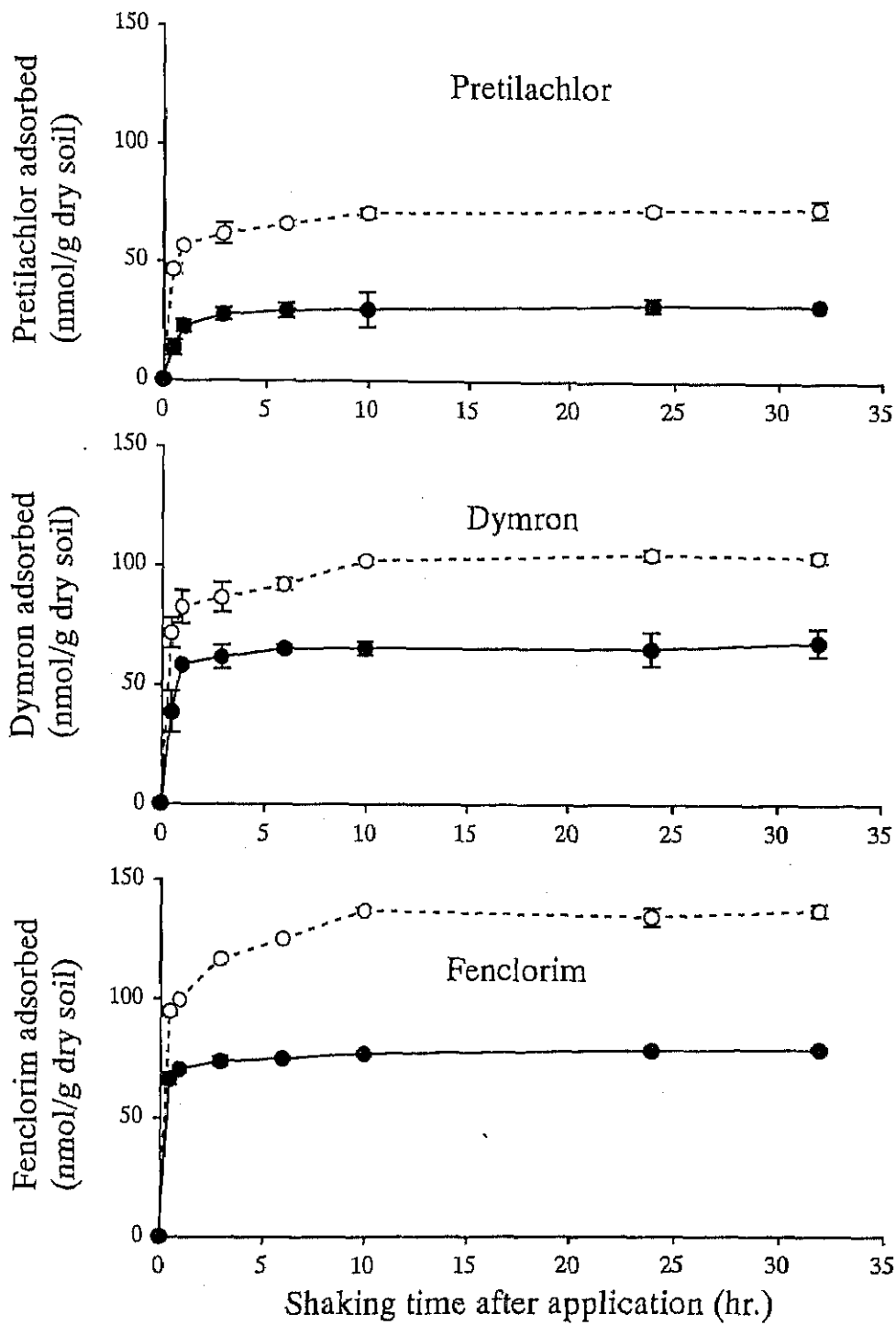


Fig. 4-1. Time course of the adsorption of pretilachlor, dymron and fenclorim in Ryugasaki and Toride soils.

—●— Adsorption in Ryugasaki soil  
 ---○--- Adsorption in Toride soil

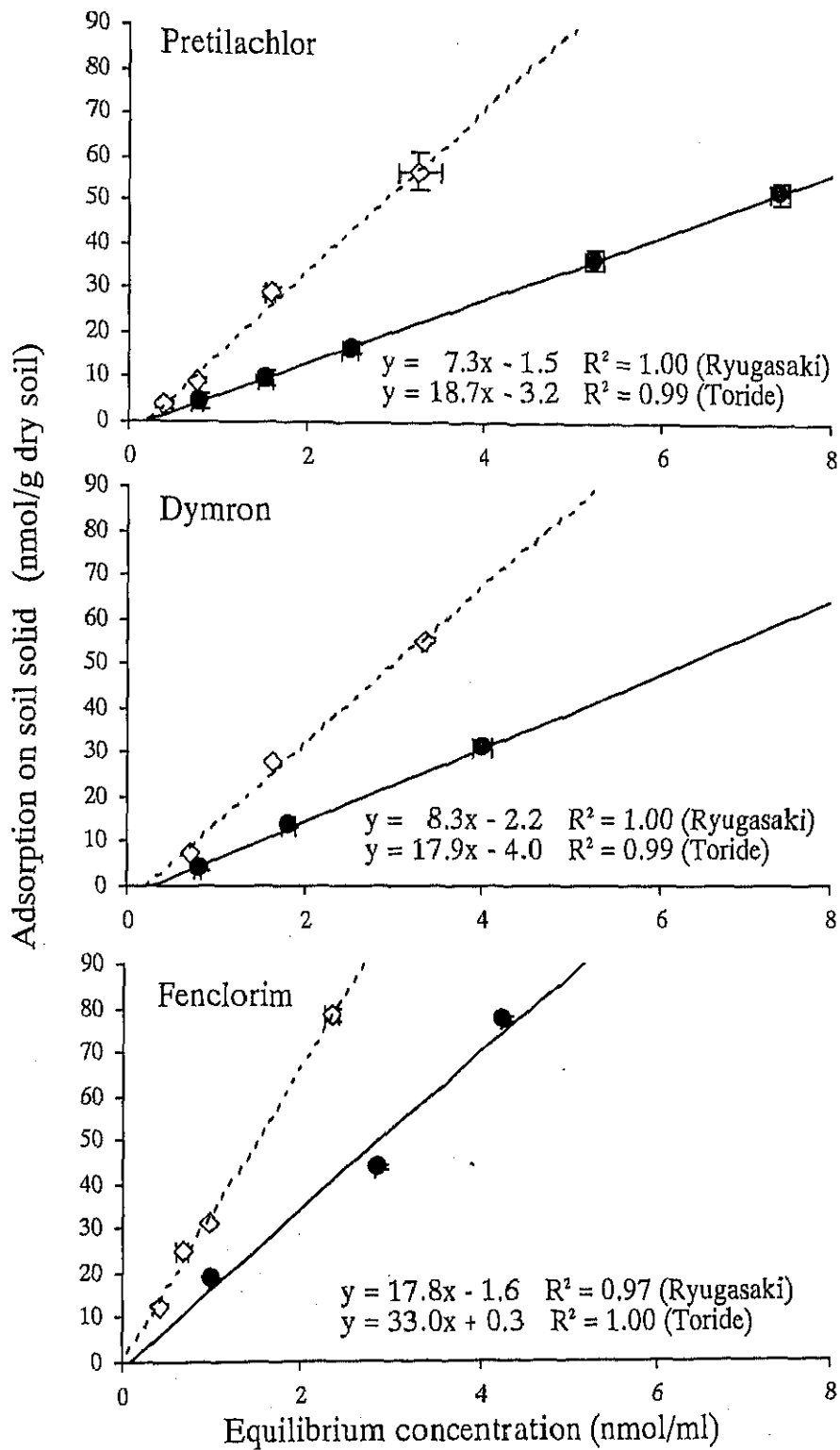


Fig. 4-2. Adsorption of pretilachlor, dymron and fenclorim on soil solid in Ryugasaki and Toride soils (Batch method).

—●— Ryugasaki    ---◇--- Toride

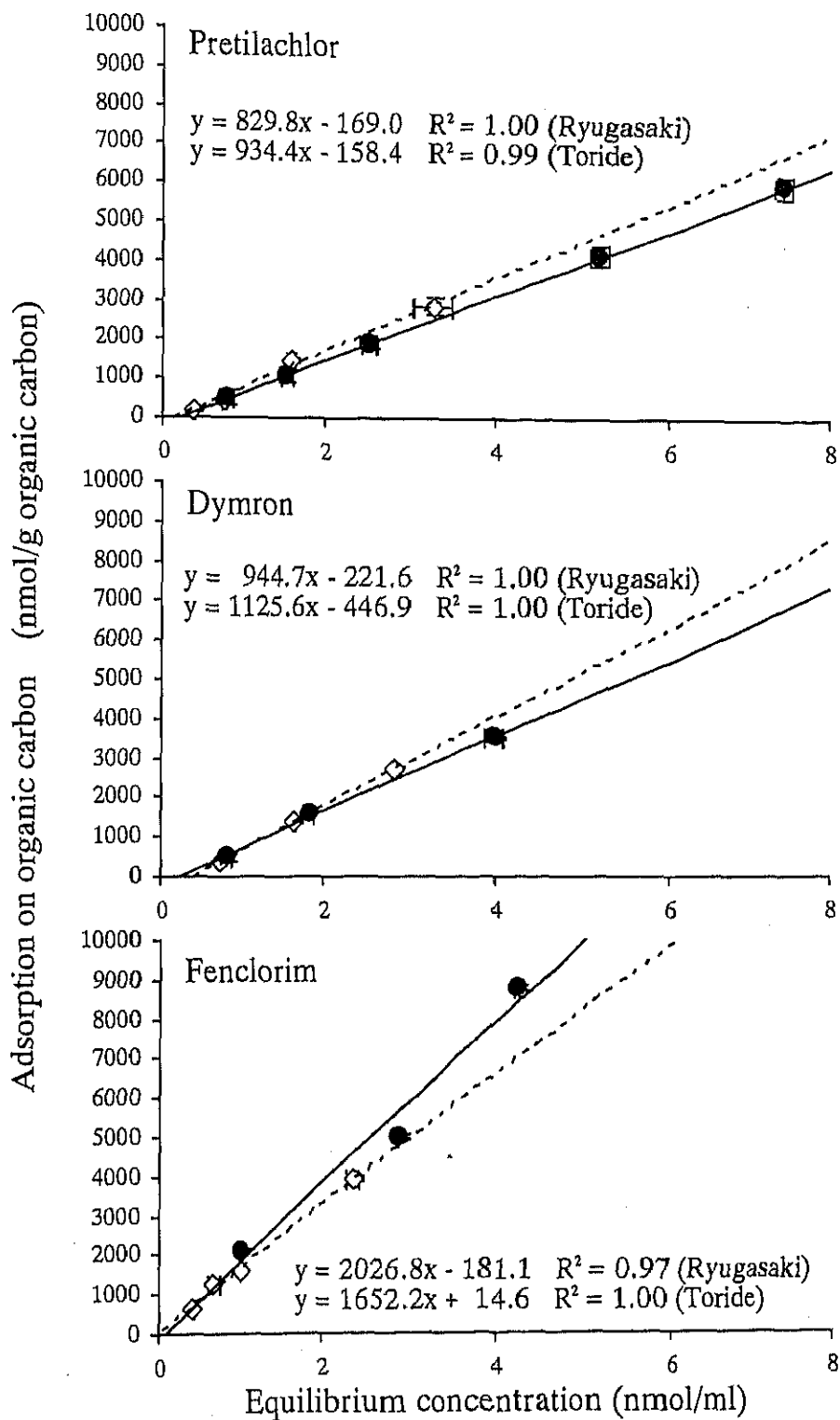


Fig. 4-3. Adsorption of pretilachlor, dymron and fenclorim on organic carbon in Ryugasaki and Toride soils (Batch method).

—●— Ryugasaki ---◇--- Toride



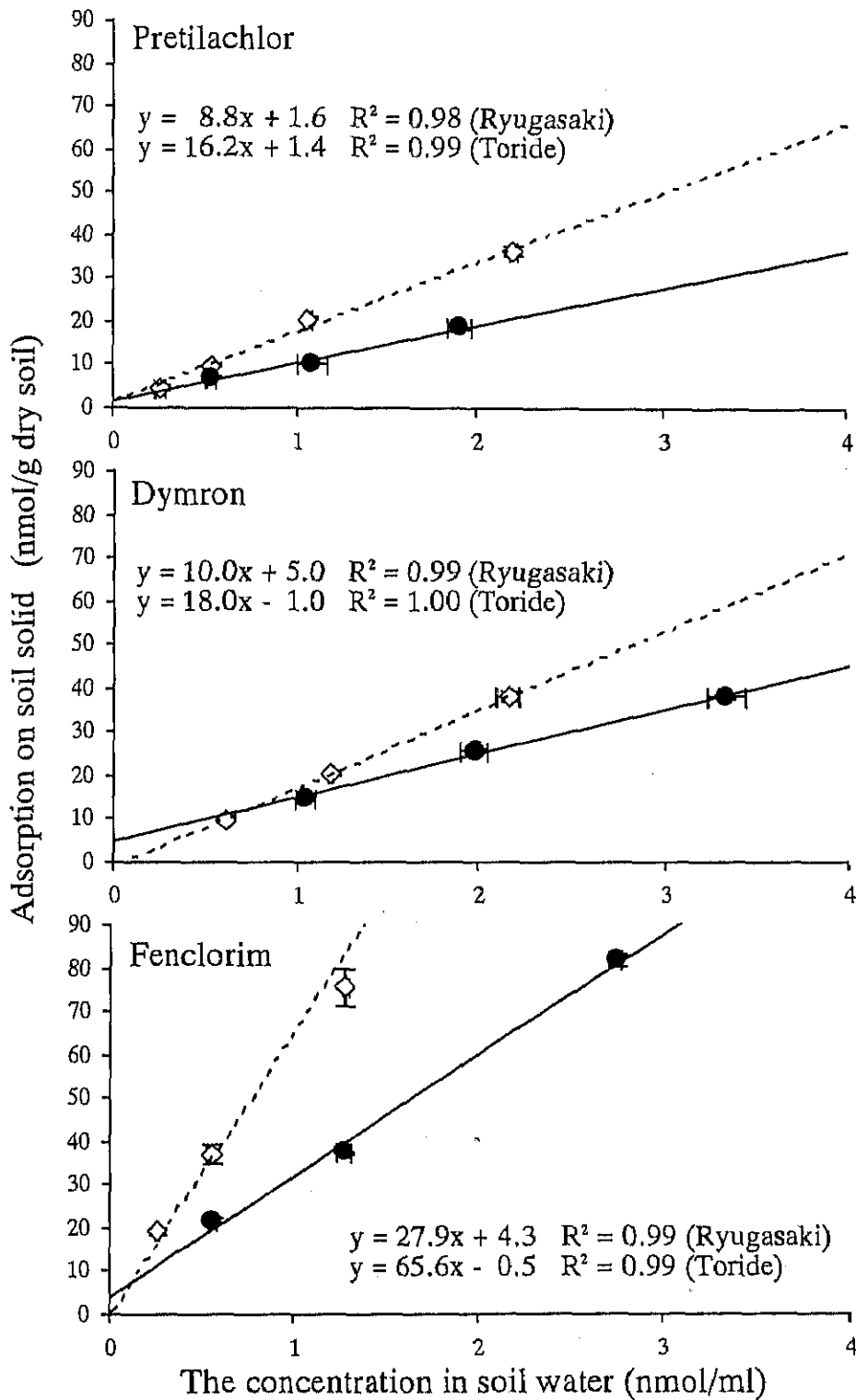


Fig. 4-4. Adsorption of pretilachlor, dymron and fenclorim on soil solid in Ryugasaki and Toride soils (Centrifugal method).

—●— Ryugasaki    ---◇--- Toride

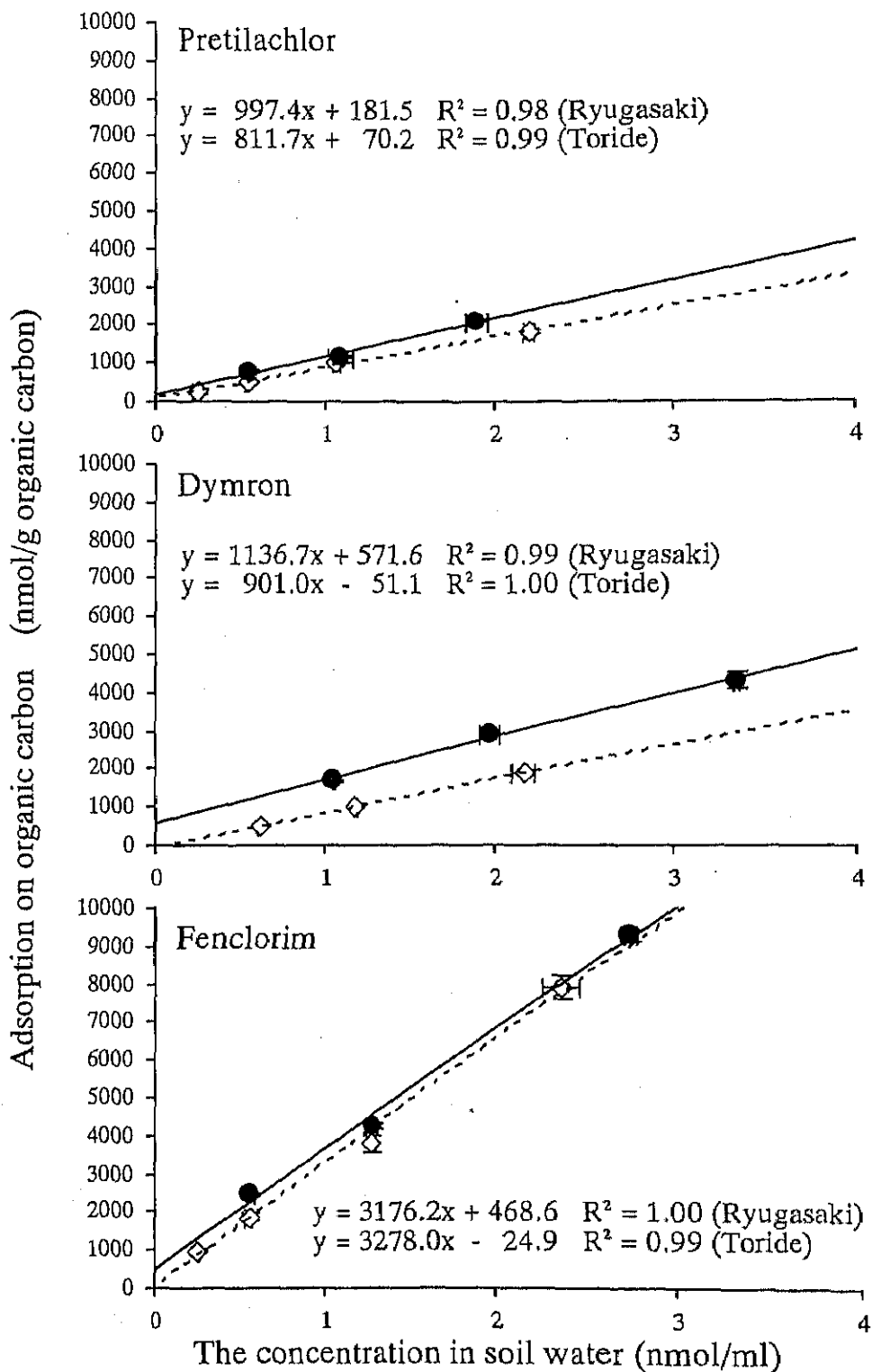


Fig. 4-5. Adsorption of pretilachlor, dymron and fenclorim on organic carbon in Ryugasaki and Toride soils (Centrifugal method).

—●— Ryugasaki    ---◇--- Toride

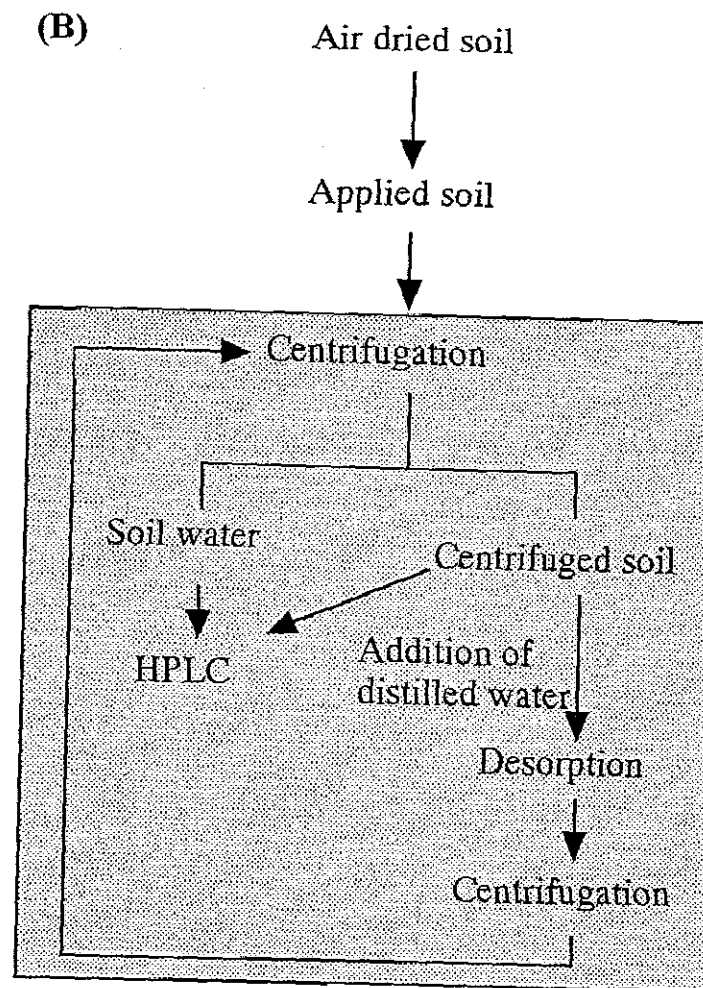
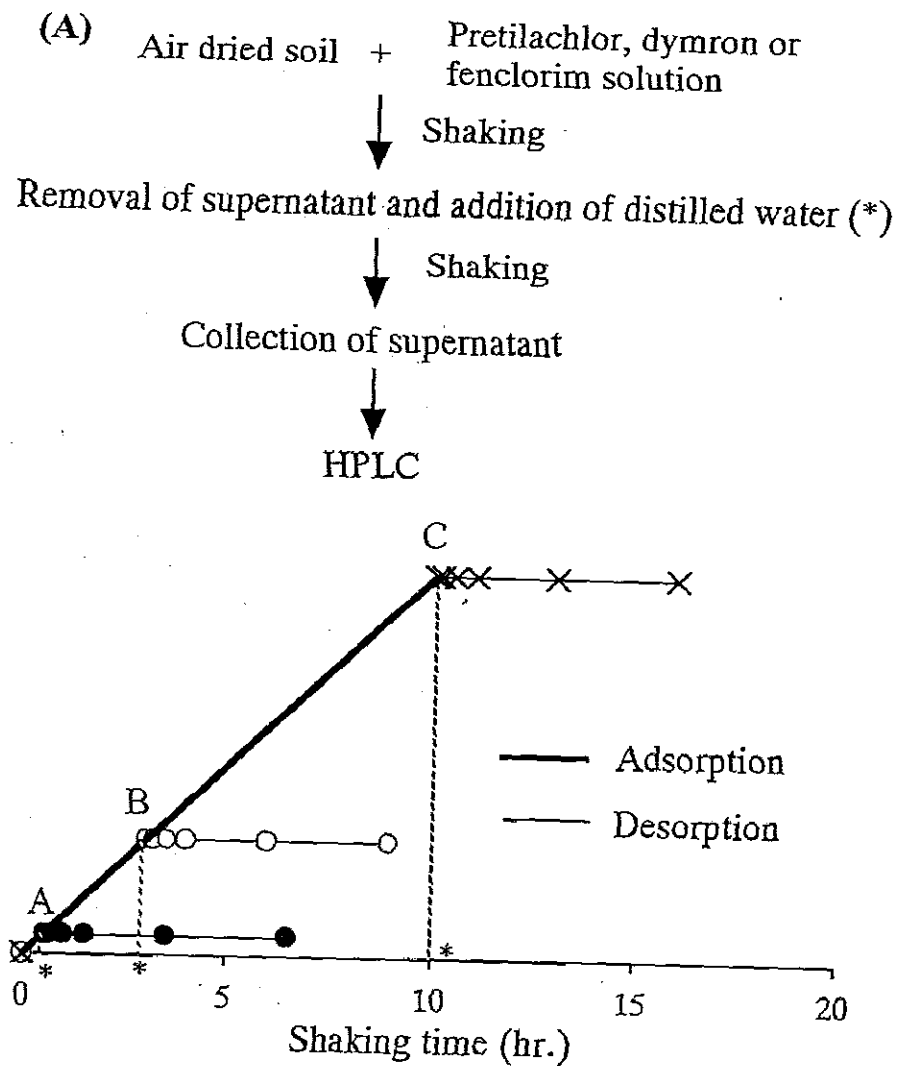


Fig. 4-6. Scheme for determining the time course of desorption (A) and the desorption rate (B).

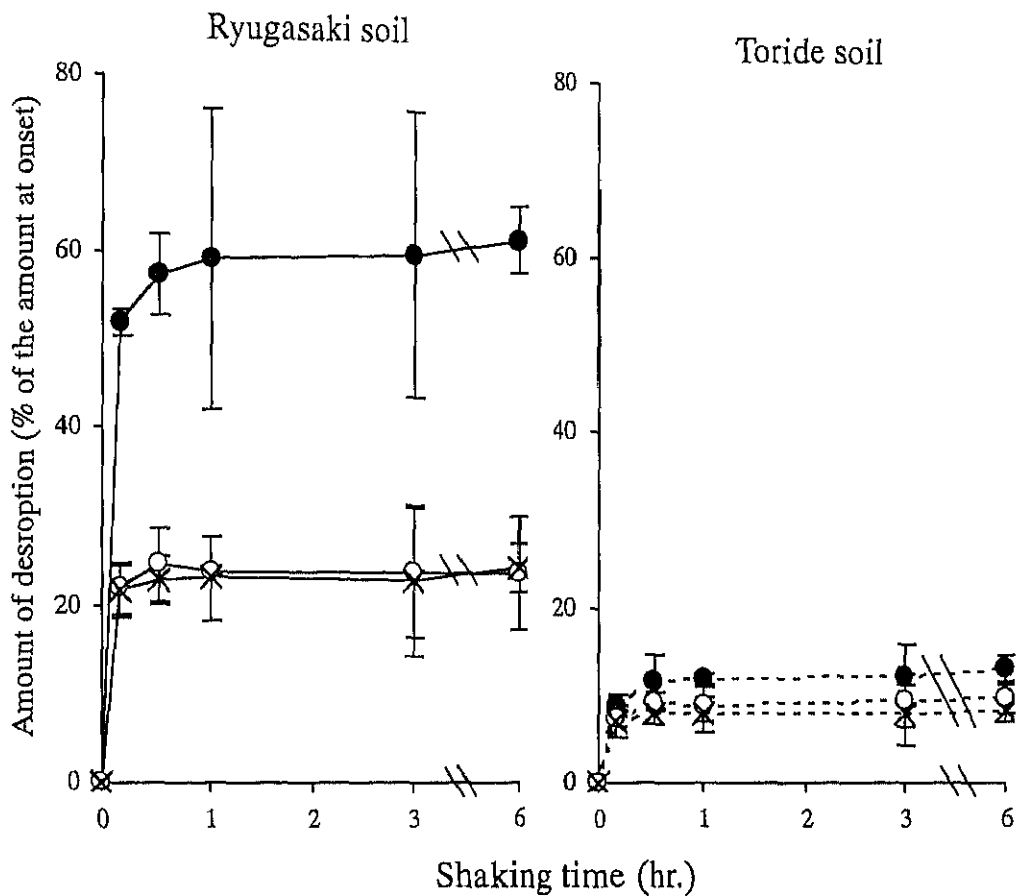


Fig. 4-7. Time course of the desorption of pretilachlor in Ryugasaki and Toride soils.

(a) The shaking time for adsorption (hour) and (b) the adsorbed amount of pretilachlor (nmol/g dry soil) at the onset of desorption.

Ryugasaki soil

A : —●— (a) 0.5, (b)  $13.0 \pm 3.2$

B : —○— (a) 3.0, (b)  $27.4 \pm 7.4$

C : —×— (a) 10.0, (b)  $29.4 \pm 7.4$

Toride soil

A : ---●--- (a) 0.5, (b)  $46.1 \pm 2.0$

B : ---○--- (a) 3.0, (b)  $61.4 \pm 4.4$

C : ---×--- (a) 10.0, (b)  $70.2 \pm 1.8$

A, B and C are shown in Fig. 4-6.

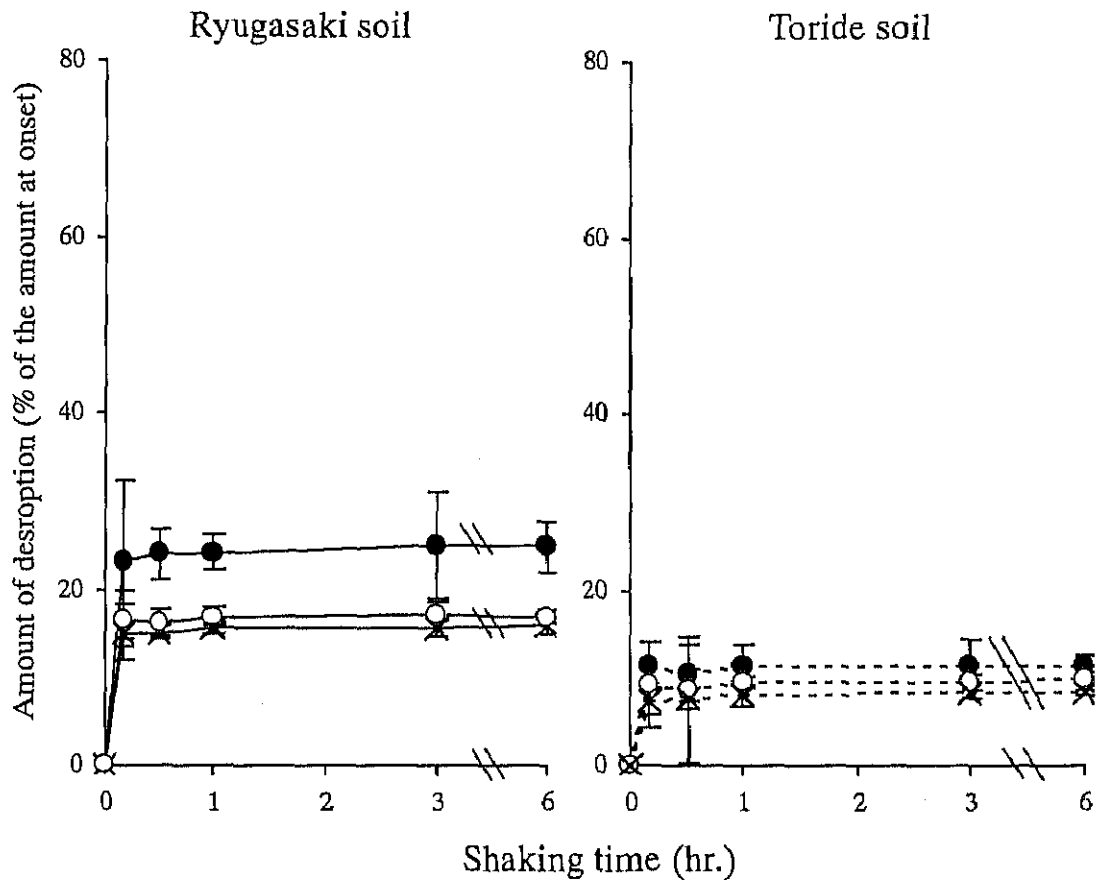


Fig. 4-8. Time course of the desorption of dymron in Ryugasaki and Toride soils.

(a) The shaking time for adsorption (hour) and (b) the adsorbed amount of dymron (nmol/g dry soil) at the onset of desorption.

Ryugasaki soil

A : —●— (a) 0.5, (b)  $38.2 \pm 8.6$       B : —○— (a) 3.0, (b)  $61.2 \pm 4.9$

C : —×— (a) 10.0, (b)  $64.9 \pm 7.1$

Toride soil

A : ---●--- (a) 0.5, (b)  $71.1 \pm 6.4$       B : ---○--- (a) 3.0, (b)  $86.0 \pm 6.2$

C : ---×--- (a) 10.0, (b)  $101.5 \pm 1.4$

A, B and C are shown in Fig. 4-6.

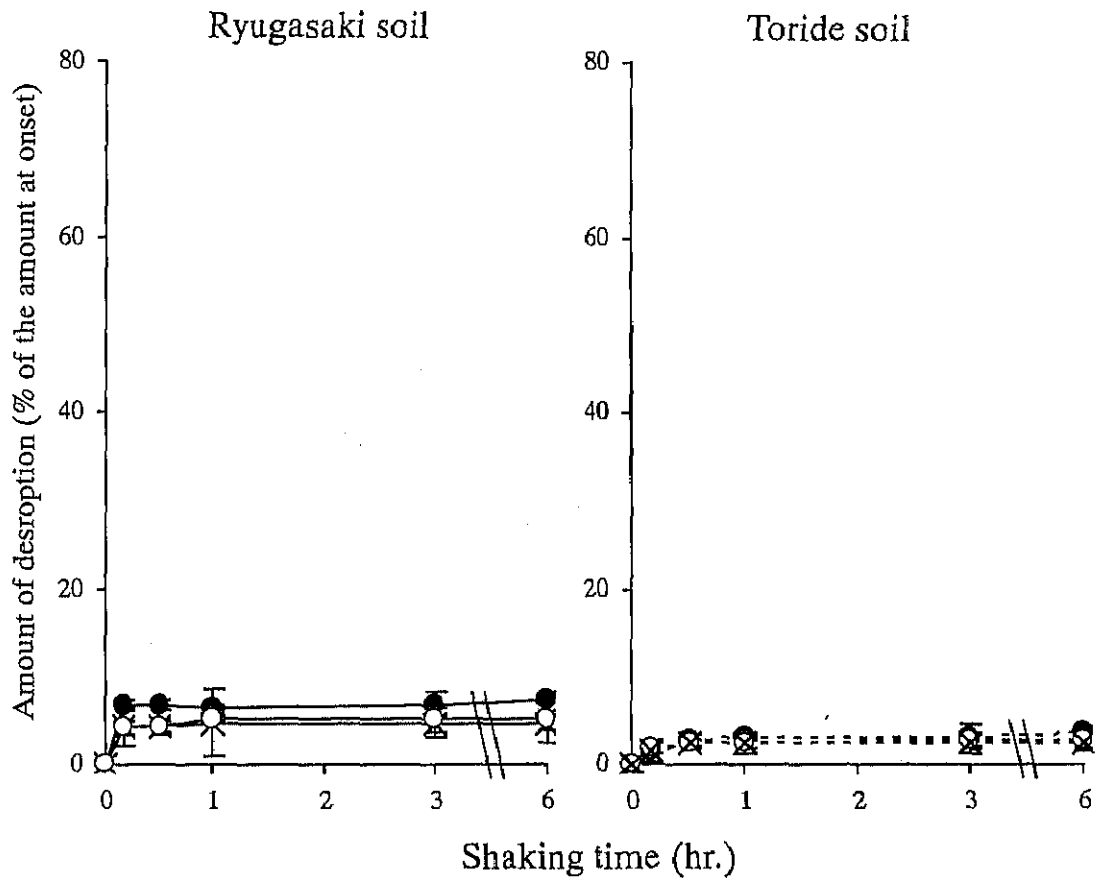


Fig. 4-9. Time course of the desorption of fenclorim in Ryugasaki and Toride soils.

(a) The shaking time for adsorption (hour) and (b) the adsorbed amount of fenclorim (nmol/g dry soil) at the onset of desorption.

Ryugasaki soil

A : —●— (a) 0.5, (b)  $66.0 \pm 2.5$

B : —○— (a) 3.0, (b)  $73.4 \pm 1.9$

C : —×— (a) 10.0, (b)  $76.5 \pm 0.2$

Toride soil

A : ---●--- (a) 0.5, (b)  $94.2 \pm 1.9$

B : ---○--- (a) 3.0, (b)  $116.3 \pm 0.7$

C : ---×--- (a) 10.0, (b)  $136.8 \pm 1.2$

A, B and C are shown in Fig. 4-6.

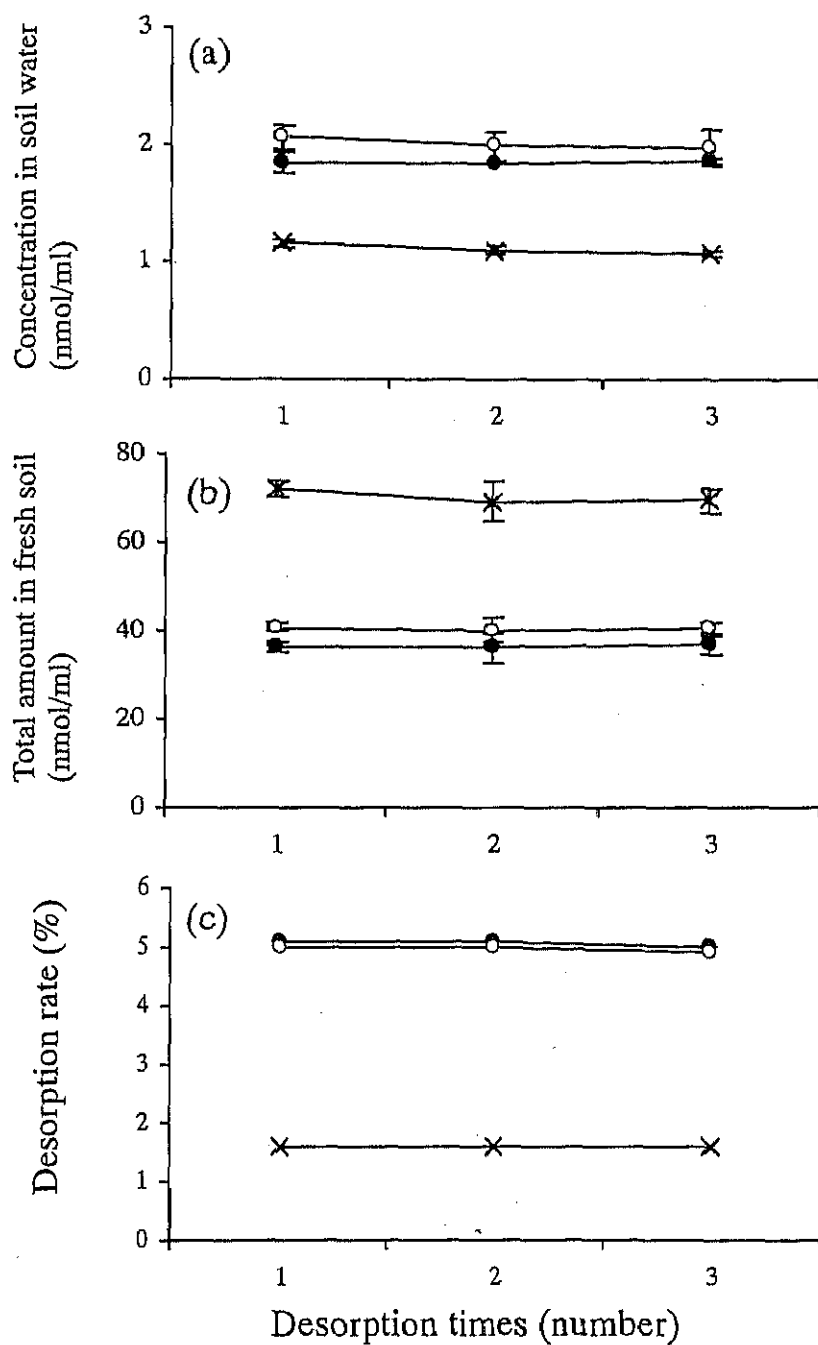


Fig. 4-10. Relationship of (a) the concentration in soil water, (b) the total amount in fresh soil and (c) the desorption rate in Ryugasaki soil.

—●— Pretilachlor      —○— Dymron      —×— Fenclorim  
 $\text{Desorption rate (\%)} = (\text{Total amount in soil water}) / (\text{Total amount in fresh soil})$

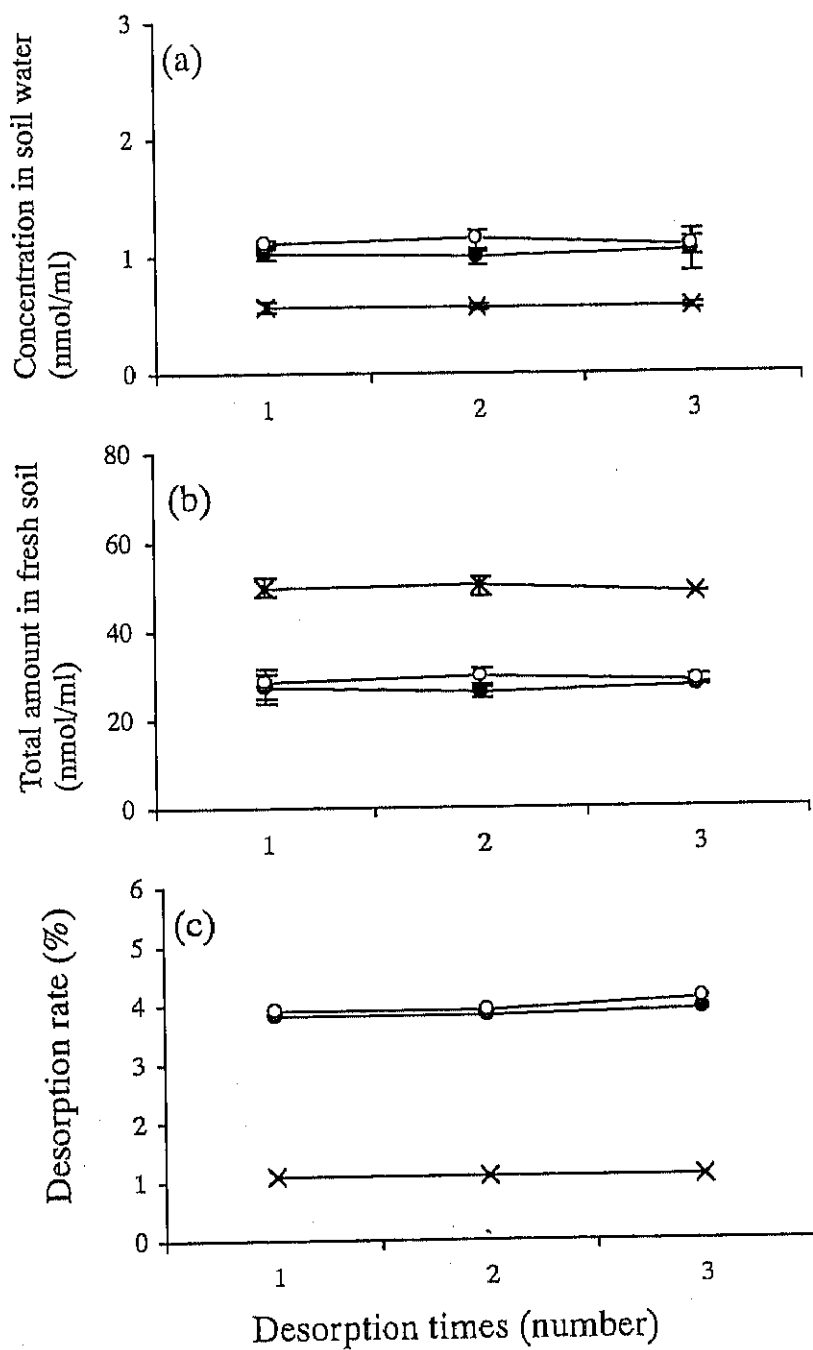


Fig. 4-11. Relationship of (a) the concentration in soil water, (b) the total amount in fresh soil and (c) the desorption rate in Toride soil.

—●— Pretilachlor      —○— Dymron      —×— Fenclorim  
 Desorption rate (%) was calculated as shown Fig. 4-10.



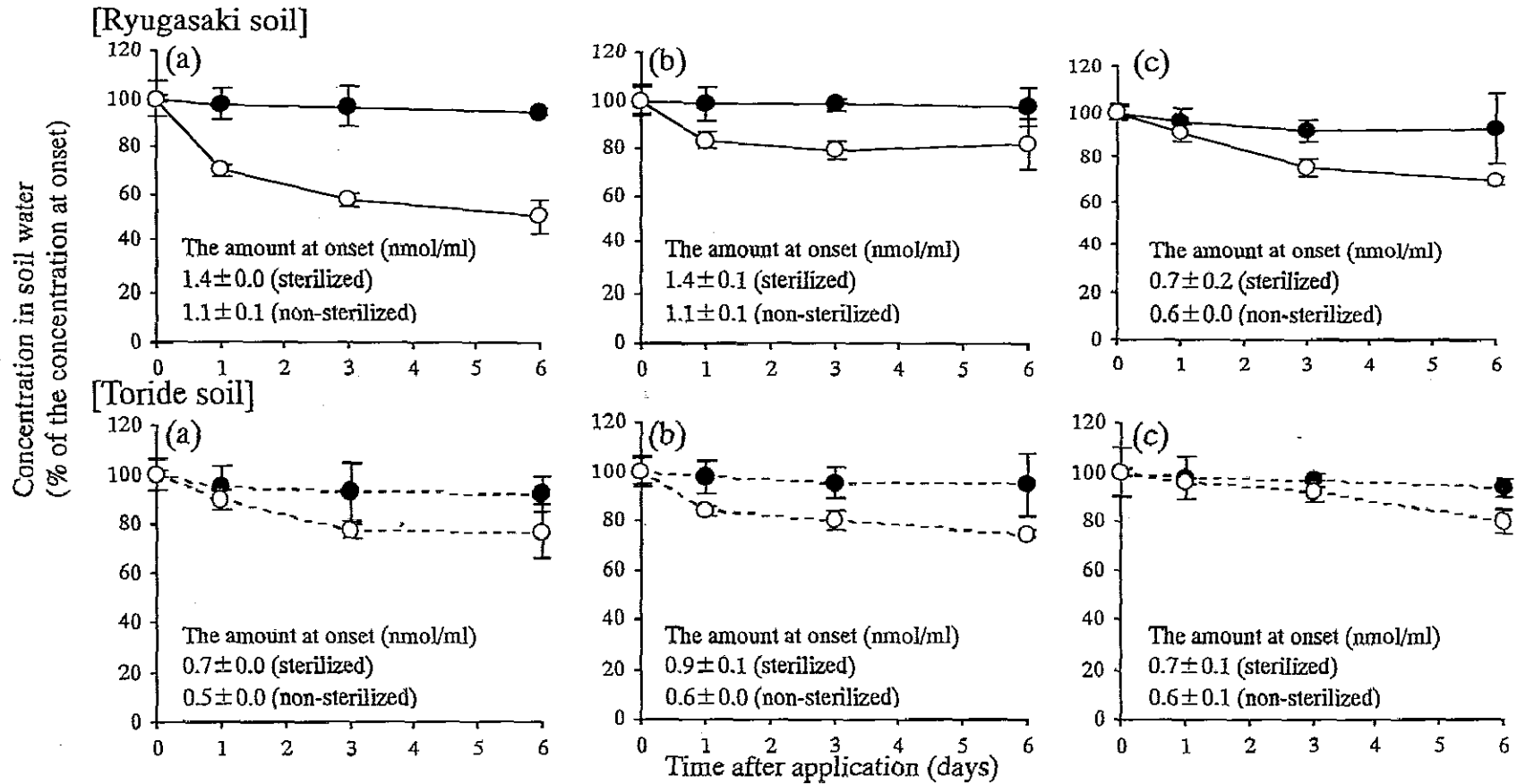


Fig. 4-12. Time-course of the concentration of (a) pretilachlor, (b) dymron and (c) fenclorim in soil water in Ryugasaki and Toride soils. Vertical bars indicate standard errors. Applied concentration of the herbicides (nmol/ml); 5.0 (pretilachlor and dymron), 10.0 (fenclorim in Ryugasaki soil), 20.0 (fenclorim in Toride soil), respectively.

—●— Ryugasaki (sterilized) —○— Ryugasaki (non-sterilized) ---●--- Toride (sterilized) ---○--- Toride (non-sterilized)

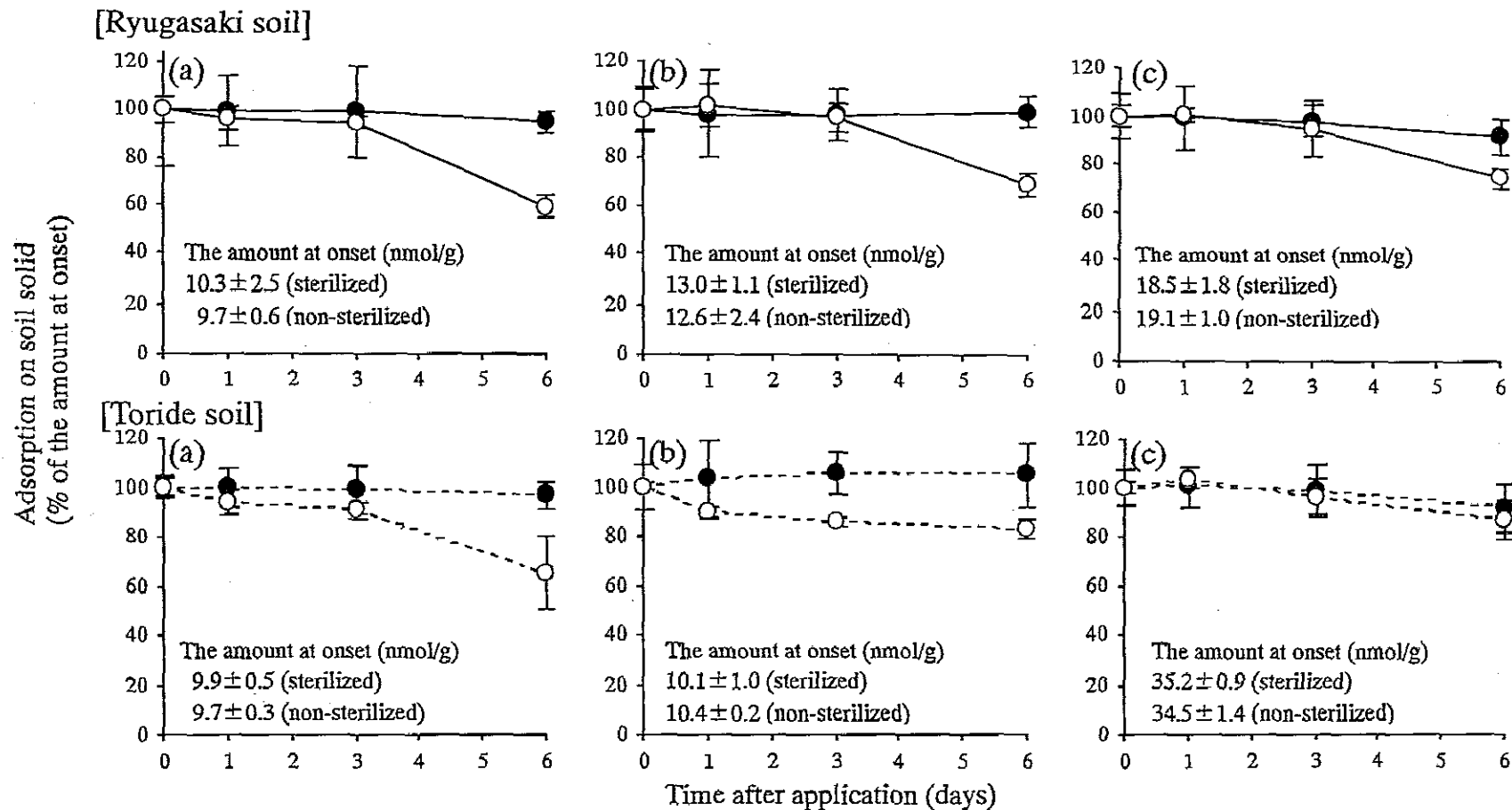


Fig. 4-13. Time-course of the amount of adsorption of (a) pretilachlor, (b) dymron and (c) fenclorim on soil solid in Ryugasaki and Toride soils. Vertical bars indicate standard errors. Applied concentration of the herbicides (nmol/ml); 5.0 (pretilachlor and dymron), 10.0 (fenclorim in Ryugasaki soil), 20.0 (fenclorim in Toride soil), respectively.

—●— Ryugasaki (sterilized)    —○— Ryugasaki (non-sterilized)    ---●--- Toride (sterilized)    ---○--- Toride (non-sterilized)

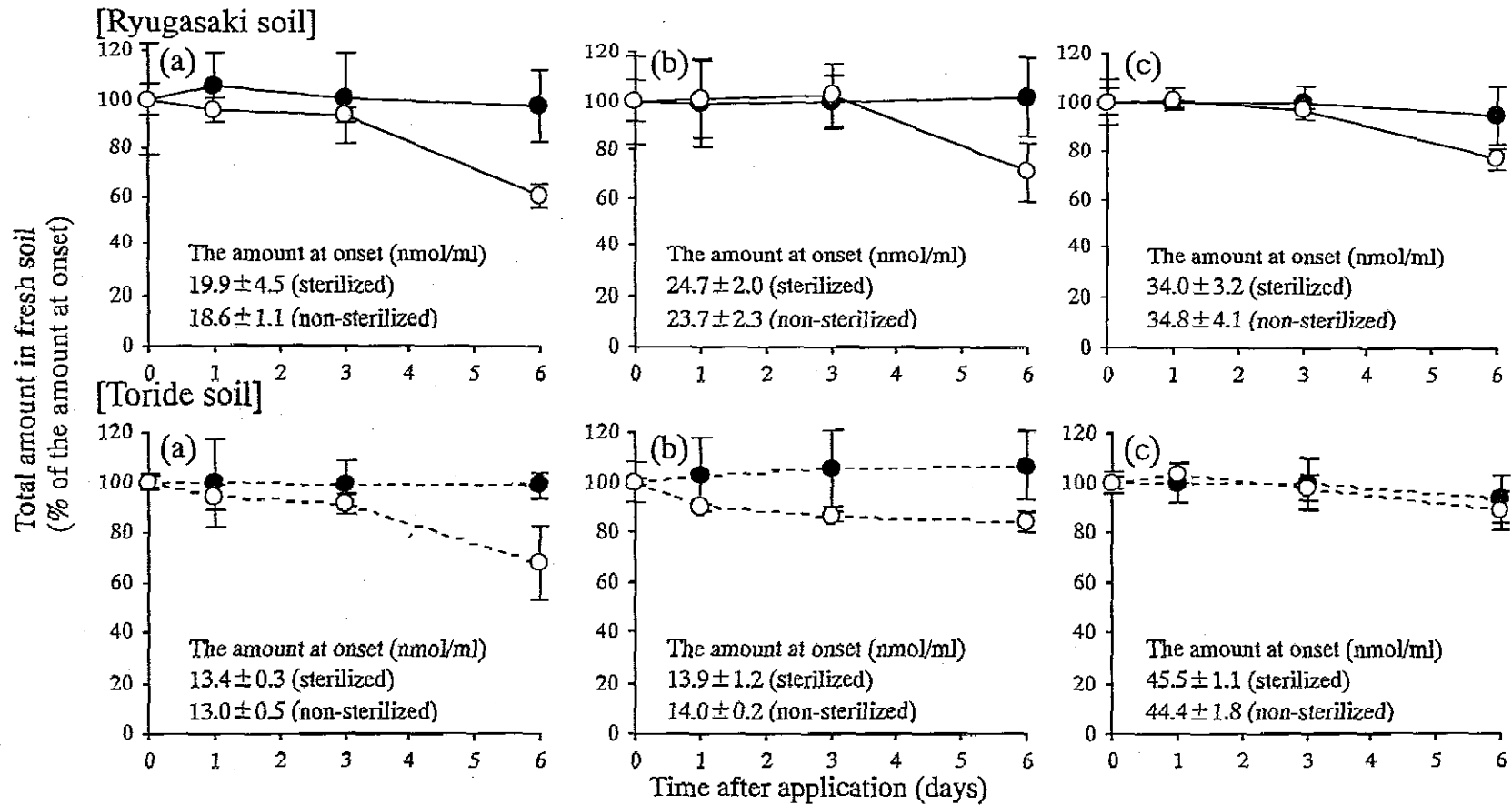


Fig. 4-14. Time-course of the total amount of (a) pretilachlor, (b) dymron and (c) fenclorim in fresh soil in Ryugasaki and Toride soils. Vertical bars indicate standard errors. Applied concentration of the herbicides (nmol/ml); 5.0 (pretilachlor and dymron), 20.0 (fenclorim), respectively.

—●— Ryugasaki (sterilized) —○— Ryugasaki (non-sterilized) ---●--- Toride (sterilized) ---○--- Toride (non-sterilized)