

課題名 5-1302 適切な農薬の後作物残留リスク評価に基づく実効的な管理技術の開発

課題代表者名 清家 伸康（国立研究開発法人農業環境技術研究所有機化学物質研究領域）

研究実施期間 平成25～27年度

累計予算額 77,880千円（うち平成27年度：25,960千円）

予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 農薬、後作物残留、リスク評価、アベイラビリティ、PBI、土壌診断

## 研究体制

（1）適切な農薬の後作物残留リスク評価に基づく実効的な管理技術の開発（国立研究開発法人有機化学物質研究領域）

## 研究概要

### 1. はじめに（研究背景等）

農薬の後作物残留（作物収穫後の農地に栽培した他の作物への農薬の非意図的残留）により、食品衛生法における残留基準値を超過する事例が発生している（図1）。産地では農作物の出荷停止や基準値を超過した農作物の自主回収等の緊急対応を余儀なくされ、風評被害が生じれば、極めて大きな経済的損失を被ることになる。

我が国では、農薬の後作物残留と関連が深い土壌残留に係る農薬登録保留基準が2005年に改訂され、農薬の土壌中半減期が180日を超える場合には登録が保留される。一方、経済開発協力機構のテストガイドライン（OECD-TG）では後作物残留試験が要求されているが、大規模農場における輪作体系を想定しているため、適用できる作物および農薬が限定されている。しかし、我が国のような小規模農場で多様な作物を栽培し多種類の農薬を使用する農業体系には、OECD-TGを適用することは現実的ではない。さらに、これまで様々な化学構造を有する農薬原体が新規に開発されてきた（10～20成分／年）が、現在適用されている農薬の環境動態に関する科学的知見は、主に1970～80年代に集積されたものである。このような背景のもと、最新の科学的知見に基づく環境行政に役立つ技術や、農業生産現場における実効性の高い管理技術開発が望まれている。

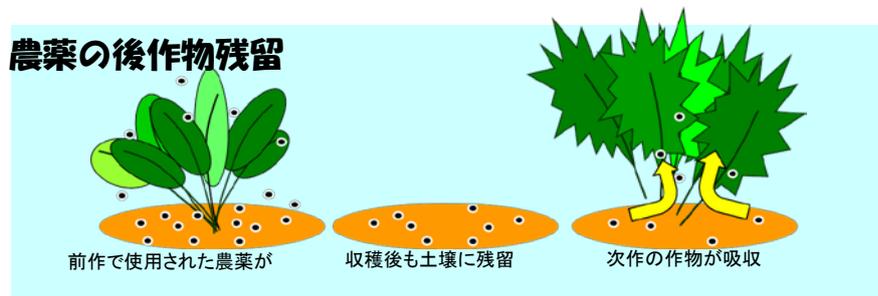


図1 農薬の後作物残留が生じるスキーム

### 2. 研究開発目的

本研究では、環境行政に役立つ技術（後作物残留リスクの高い農薬を選定するための評価技術、後作物残留試験条件の提示）および、生産現場で実行できる農薬の後作物残留防止技術（土壌診断法、PBIの提示等）を開発するため、3つの試験項目（Ex1：土壌残留性、Ex2：作物吸収性、Ex3：リスク評価）を設けて研究を推進した。

Ex1では、土壌中農薬の作物への可給性（アベイラビリティ）に着目し、新しい土壌残留性の評価法について検討を行うとともに、安価・迅速に行える土壌診断法を確立するため、ELISAを用いた土壌中のアベイラブルな農薬の検出法について検討した。

Ex2では、我が国の主要作物について農薬の吸収特性の作物間差を解明し、農薬登録申請時の供試作物（標準植物）として提示する。また、農薬の物理化学的性質と植物体の吸収・移行特性を解明するため、標準植物としてコマツナを用い、水耕試験により異なる生育段階における各種農薬の吸収速度の比較、および、人工気象室内での土耕試験により栽培環境と農薬の吸収・移行性との関係を比較した。

Ex3では、農薬登録申請時に提出される物理化学的性質等のデータから農薬の後作物残留リスクの高低を評価する方法を検討した。また、Ex1とEx2より得られた知見を考慮して、農薬の土壌残留性と作物移行性を基にした後作物残留リスクが高い栽培条件を提示するとともに、土壌および作物中農薬濃度の推移予測モデルを開発し、PBIの提示が可能となるシミュレーションモデルを開発した。

### 3. 研究開発の方法

通常、土壌残留性の評価には、抽出力の強いアセトン等の有機溶媒が使用され、概ね全量が抽出されている。しかし、土壌に残留する全ての農薬が作物体へ吸収されるわけではなく、土壌水へ溶解した一部の農薬が作物体へ移行することが想定される。そこでEx1では、土壌から作物体へ移行する農薬の抽出法、すなわち、土壌中のアベイラブルな農薬の抽出法を検討するとともに、その消長を追跡した。さらに、ELISAを用いたアベイラブルな農薬の簡易・迅速な検出法を検討した。具体的な方法は以下のとおりである。

我が国に分布する主要な4種の炭素含量の異なる農耕地土壌(黄色土、灰色低地土、黒ボク土①と②)に、オクタノール・水分配係数( $\log P_{ow}$ )が異なる8種の農薬を添加し、人工気象室内(25℃、明期13時間)で28日間コマツナを栽培した。灰色低地土および黒ボク土①については、農薬の散布日から播種日までの期間の違いがコマツナ中濃度に及ぼす影響を明らかにするため、同温度条件でさらに35日間および63日間のインキュベーションを行い、同様にコマツナを栽培、茎葉部を収穫した。これらの土壌に残留する農薬を水およびアセトンで抽出し、アベイラビリティ評価法の適切性を評価した。なお、次に、5種の土壌に $\log P_{ow}$ が異なる27種の農薬を添加し、120日間、10℃、25℃および35℃の恒温槽内でインキュベートしてその消長を追跡した。さらに、後作物残留が疑われ、かつ使用量が多いジノテフラン、クロチアニジンおよびイミダクロプリドについて、市販されているELISAキット(堀場製作所製)を用いてアベイラブルな農薬を簡易・迅速に検出する条件すなわち、土壌診断法について検討した。なお、本試験ではELISA分析時の妨害成分の有無に主眼を置くため管理方法の異なる国内21種の農耕地土壌を対象とした。

Ex2では、我が国の主要作物9科16種(オオムギ、トウモロコシ、ダイズ、インゲン、キャベツ、コマツナ4品種、シュンギク、レタス、ネギ、セロリ、トマト、ピーマン、キュウリ、カボチャ、ハウレンソウ、フダンソウ)における作物間および品種間での農薬の吸収・移行性の差異を明らかにするため、 $\log P_{ow}$ が異なる10種の農薬を土壌添加し、人工気象室内(20℃、明期16h・暗期8h)で21日間生育させた。なお、収穫時における各作物のバイオマス揃えるため、異なる育苗期間・栽植密度で栽培した。次いで、標準作物をコマツナとして、生育ステージの異なる作物体における各種農薬の吸収・移行性を比較するための水耕試験を行った。コマツナ種子をパーライトに播種、7日後に幼植物を水耕装置に移植し、7日間(播種後14日: 14 DAS)および21日間(播種後28日: 28 DAS)前培養を行った。前述と同様に、 $\log P_{ow}$ が異なる10種の農薬を添加した4Lの試験液を満たしたステンレス製水耕装置に移植し、24時間農薬を吸収させた後、茎葉部、根部を収穫した。さらに、コマツナの栽培環境と農薬の吸収・移行性との関係を明らかにするため、人工気象室内で温度(15℃、20℃、25℃)・日長(8-16h、12-12h、16-8h)・土壌水分(60%、75%、90%)を変えて吸収試験を行った。

Ex3では、まず、農薬登録申請時に提出される物理化学的性質等のデータから農薬の後作物残留リスクの高低の評価する方法を検討するため、平成22年度環境省農薬残留対策総合調査で供試された農薬類を対象に各種物性値と後作物からの検出状況について解析した。次いで、Ex1とEx2より得られたデータを基に農薬の土壌残留性と作物移行性を考慮した後作物残留リスクが高い栽培条件を検討するとともに、その考え方を検証するため、間引き区・遅延作付け区季節変動区を設定したほ場試験を行った。各試験区の概要は以下のとおりである。

- ・間引き区: 農薬散布とコマツナの播種を同日に行い、2w、3w、4w、5w後にコマツナを収穫。
- ・遅延作付け区: 農薬散布を行い、2w、3w、4w、5w後にコマツナを播種、全て4w後にコマツナを収穫。
- ・季節変動区: 5月、6月、7月にそれぞれ農薬散布を行い、コマツナを播種、全て4w後にコマツナを収穫。

農薬は $\log P_{ow}$ 、土壌中半減期、後作物からの検出状況考慮した10種(ジノテフラン、イミダクロプリド、クロチアニジン、チアクロプリド、ホスチアゼート、メタラキシル、フェノブカルブ、フルトラニル、プロシミドン、トルクロホスメチル)の混合液を土壌に散布した。

土壌および後作物における農薬濃度の推移予測モデルの開発に資するため、本研究における対象農薬(27種類の殺虫、殺菌剤)の物理化学性に関するデータを収集した。データの信頼性に関しては、OECDの高生産量化学物質点検マニュアルに準じて情報源を4段階にスコア化し、スコアが1または2に分類される信頼性がある情報源を採用した。土壌および作物中農薬濃度の推移予測モデルに関しては、基本的な概念は図2に示したとおりである。特徴的な点は、農薬の土壌中濃度および土壌溶液濃度は経時変化が二相性を表現するDouble first-order in parallel model (DFOP)を、コマツナなど葉菜類の茎葉部における農薬濃度はコンパートメントモデルにより予測することである。

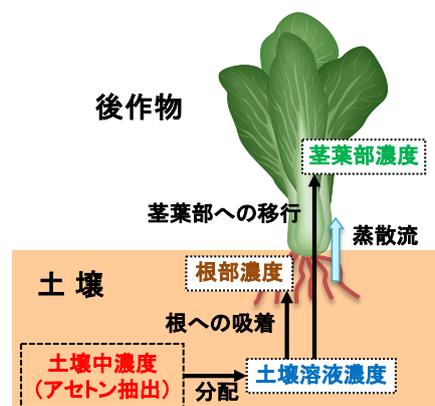


図2 土壌中農薬の根を通じた茎葉部への取り込みの概念図

#### 4. 結果及び考察

Ex1において、4種の土壌で栽培したコマツナ中濃度は、土壌の種類によって異なる値を示し、砂丘未熟土等の有機炭素含量が少なく土壌吸着の弱い土壌ほど高い傾向にあった。コマツナ中濃度と土壌中の農薬濃度の関係に着目すると、土壌から抽出された全農薬濃度（全抽出濃度）よりも、水抽出された農薬濃度（水抽出濃度）との間でより高い正の相関を示した。すなわち、土壌の水抽出法は、土壌に残留した農薬のアベイラビリティを評価する上で有機溶媒抽出法よりも優れた手法であることが明らかとなった。また、農薬散布日から播種日までの期間が長いほどコマツナ中濃度は低下したが、この場合においてもコマツナ中濃度と水抽出濃度の間には良好な正の相関関係が確認された。したがって、水抽出した土壌農薬濃度が得られればコマツナ中濃度を推定できる可能性が示された。

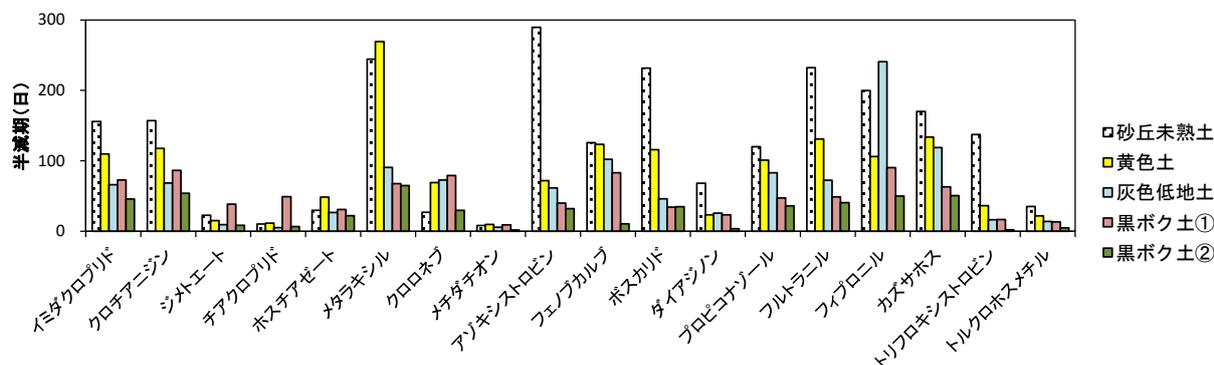


図3 各種土壌中農薬の水抽出濃度の半減期の比較

次に、120日間恒温槽内でインキュベートして土壌中農薬の消長を追跡した結果、水抽出濃度および全抽出濃度は経時的に減衰し、その減衰傾向は概ね一次反応式に従った。一次反応式から算出した水抽出濃度の半減期は、水抽出濃度の方が全体的に短い値を示した。また、水抽出濃度の半減期を土壌間で比較すると、有機炭素含量が少なく農薬の土壌吸着が弱い砂丘未熟土等の半減期が長い傾向にあった（図3）。一般に土壌中農薬の減衰要因としては、微生物分解や加水分解、揮発が知られているが、水抽出濃度の減衰にはこれらの要因に加えて農薬の土壌吸着が寄与し、吸着サイトが少ない砂丘未熟土等では半減期が長くなると推察された。

農薬の土壌吸着における経時変化を確認するため、各サンプリング時点における土壌吸着係数（ $K_d$ ）を算出した。この結果、 $K_d$ 値は経過日数（ $t$ ）の平方根に比例して直線的に増加したため、 $K_d$ （mL/g）の経時変化は次式（式1）により表現することが出来た。

$$K_d = K_{d_0} + c \times t^{0.5} \quad (1)$$

ここで、 $K_{d_0}$ : 初期土壌吸着係数（農薬処理0日目の $K_d$ ）、 $c$ :  $K_d$ の増加速度（ $1/t^{0.5}$ ）である。農薬の土壌吸着の経時的な増加要因の一に、農薬の脱着が起こりやすい土壌粒子表面から、脱着が起こりにくい土壌粒子内部（細孔や土壌有機物内部）への拡散がある。また、粒子内拡散に起因する化学物質の吸着量の増加は、時間の平方根と正の比例関係にあることが理論的に導かれており、本結果は農薬の土壌への吸着過程において粒子内拡散が関与したことを示唆している。農薬の $K_d$ 値は経時的に増加する傾向を示したが、土壌種別に見ると有機炭素含量が少なく土壌吸着の弱い砂丘未熟土では増加速度が小さく、反対に有機炭素含量が多く土壌吸着が強い黒ボク土の増加速度は大きい値を示した。また、農薬種別に見ると、 $\log P_{ow}$ の値が高い疎水性の農薬ほど $K_d$ の増加速度が大きい傾向にあった。 $K_d$ の増加速度（ $c$ ）と初期土壌吸着係数（ $K_{d_0}$ ）の関係に着目すると、両者の間には良好な正の相関関係が認められたため（図4）、得られた回帰式（式2）を用いて $K_{d_0}$ 値から $c$ を推定し、さらに式（1）から $K_d$ 値の経時変化の予測を可能とした。

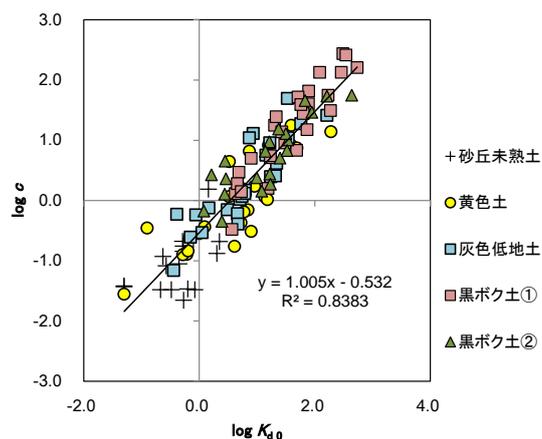


図4 初期土壌吸着係数（ $K_{d_0}$ ）と $K_d$ の増加速度（ $c$ ）との関係

$$\log c = 1.005 \times \log K_{d_0} - 0.532 \quad (2)$$

以上のように、 $K_d$ の増加速度( $c$ )は $K_{d,0}$ 値が小さい場合、すなわち土壌粒子への初期吸着量が少ない場合に遅く、水抽出濃度の半減期も長くなる。したがって、このような土壌では後作物残留リスクが高いと考えられることから、農薬登録申請時の後作物残留試験の供試土壌として、有機炭素含量が少なく農薬の土壌吸着が弱い砂丘未熟土等を提案する。

一方、ELISAを用いたアベイラブルな農薬の簡易・迅速な検出法については、21種の供試土壌水抽出液と精製水(マトリクスフリー)中で調製した各対象農薬のスタンダード希釈系列溶液を用いて、検量線を作成し、双方の一致度からマトリクス妨害の有無を判定した。その結果、供試した全ての土壌試料において、検量線がマトリクスフリーの検量線と概ね一致した。すなわち、土壌水抽出液中には雑多な測定妨害成分が共存しているにも関わらず、実質的にマトリクス妨害を受けずに各対象農薬の測定が可能であった。そこで、供試土壌水抽出液に既知量の対象農薬を添加して調製した添加試料を用いて繰り返し精度を確認した結果、ほぼすべての土壌種ならびに添加濃度レベルで良好な結果が得られた。さらに、21種の土壌における $K_d$ を、ELISA法ならびに機器分析(ここではHPLCを使用)によりそれぞれ算出した結果、双方の測定方法で試算した $K_d$ は良好な相関関係( $r^2 > 0.85$ )が認められた。したがって、得られた $K_d$ 値を式(1)と式(2)に代入することで、 $K_d$ 値の経時変化すなわち、アベイラブルな農薬の経時変化を予測することが可能となった。ゆえに、ELISAを用いて、農薬分析では必須の多段階の精製工程を省略した、安価・迅速な土壌診断が可能となった。

Ex2における農薬の吸収・移行性における作物間差について、供試した9科16種の作物の茎葉部中茎葉部中農薬濃度には2から10倍程度、根部中農薬濃度には4倍程度の作物間差が存在し、概してコマツナ、シュンギク、ホウレンソウ等の葉菜類の濃度が高い傾向にあった。一部、ウリ科2作物(キュウリ、カボチャ)において $\log P_{ow}$ が高い農薬で濃度が高かった。根への取込み性の指標として根部濃度を栽培期間中の平均濃度で除したRoot Concentration Factor (RCF、図5)、根から茎葉部への移行性の指標として茎葉部/根部濃度比(S/R濃度比、図6)を算出した。RCFは $\log P_{ow}$ が高くなるに従い、すなわち親水性から疎水性に向かって上昇しており、根への取込み性は $\log P_{ow}$ に強く依存していることがうかがわれた。次に、S/R濃度比をみると、物質の $\log P_{ow}$ が高くなるにつれて指数関数的に減少した。すなわち、作物の科や種に関わらず、吸収される物質の $\log P_{ow}$ によって根部と茎葉部の濃度比が決定され、親水性(低 $\log P_{ow}$ )の物質ほど茎葉部へ移行しやすく、物質の疎水性が高まる(高 $\log P_{ow}$ )に従い根に蓄積して茎葉部へは移行しにくくなる、という関係が成り立っていた。一般に、コマツナ、シュンギク、ホウレンソウ等の葉菜類における、は種から収穫までの栽培期間は30~50日程度であるのに対し、ウリ科作物等では100日前後である。土壌中農薬濃度が経時的に減少すること(特に、高い $\log P_{ow}$ の農薬ほど土壌吸着した農薬の割合が増加し吸収できなくなる)、栽培期間の長い作物は葉菜類に比べバイオマス量が飛躍的に増加すること、作物体内での代謝等により、栽培期間が長くなるほど作物中濃度が低くなる傾向にある。したがって、栽培期間の長い作物は代替作物として、コマツナ、シュンギク、ホウレンソウ等の葉菜類は農薬登録申請時の後作物残留試験の供試作物として適切であると判断し、以後、コマツナについて吸収性と移行性について検討した。

各農薬濃度を生育初期(14 DAS)と生育盛期(28 DAS)で比較してみると、茎葉部・根部ともに、大きな濃度差は確認できなかった。各農薬の植物体中全含量(茎葉部+根部)を培地(試験水)からの農薬吸収速度( $\mu\text{g}/24\text{h}$ )とみなすと、28 DASは14 DASに比べて100 - 200倍の吸収速度を示していることになる。このように、植物の農薬吸収速度は生育量に大きく依存しており、生育が旺盛な時期ほど培地から植物体への吸収・移行性は高いことが明らかとなった。ただし、培地から植物体への取込み性の指標として単位根重あたりの全植物体含量を算出すると、14 DASと28 DASではほぼ同等となった。次

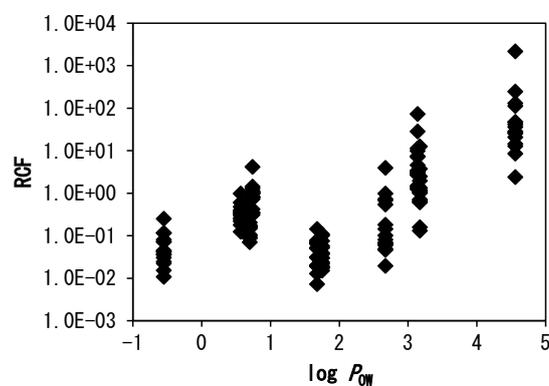


図5 農薬の $\log P_{ow}$ と作物吸収性(RCF)との関係

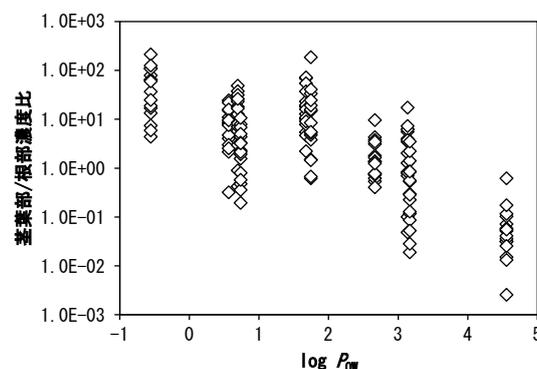


図6 農薬の $\log P_{ow}$ と作物移行性(S/R濃度比)との関係

に、各農薬の根部濃度を試験水中濃度で除したRCF、茎葉部含量を蒸散量で除して仮想的な蒸散流濃度を求め、さらに試験水中濃度で除したTranspiration Stream Concentration Factor (TSCF) を求め、各農薬の  $\log P_{ow}$  との関係解析した。各農薬の根部濃度および蒸散流濃度を試験水中濃度で除すことによって補正しているため、RCFは根への、TSCFは茎葉部への、各農薬の吸収・移行性の高低を比較できる。RCFは、14 DAS、28 DASともに親水側（低  $\log P_{ow}$ ）から疎水側（高  $\log P_{ow}$ ）に向かい指数関数的に増加した。一方、TSCFは親水側（低  $\log P_{ow}$ ）から疎水側に向かって一度上昇し、 $\log P_{ow}$  が1.7程度のホスチアゼートで極大になり、さらに疎水側に行くに従って減少するという現象が認められた。RCFおよびTSCFは、14 DASと28 DASの間で農薬による増減の傾向が類似しているだけではなく、その絶対値もほぼ同等の値を示した。すなわち、生育段階が異なる植物体においても、培地から植物体への各種農薬の吸収・移行性については、 $\log P_{ow}$  依存的という定性的な面のみならず、定量的にも同様であるとみなすことができる。

農薬の作物による吸収・移行性と栽培環境との関係については、農薬の作物による吸収・移行性は栽培環境によって異なり、温度との関係は不明瞭だが、短日や土壤水分が多い条件で茎葉部濃度が高くなることが示唆された。また、有機化学物質の植物による吸収・移行性を評価する指標に用いられるRCF、TSCFおよびS/R濃度比についても温度、日長といった栽培環境によって変動することが明らかとなった。このことは、植物の農薬吸収モデルの作成にあたり、植物の栽培環境による差異を考慮する必要があると考えられた。

Ex3において開発する農薬登録申請時の物性値データから後作物残留リスクの高低を評価する方法について、Ex1とEx2で得た知見から、土壤残留性については土壤中半減期（DT50）、作物移行性については  $\log P_{ow}$  との間に負の相関関係あった事（図6）に着目し、平成22年度環境省農薬残留対策総合調査で供試された農薬類の土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  との関係を見た。その結果、両者の間には関係性は確認できなかったが、同調査結果において、農薬の検出事例の多少に応じて2つに分けた結果、 $\log P_{ow}$  の大小に応じて土壤中半減期が変動する農薬（I群、検出例が多い）と  $\log P_{ow}$  は大きい半減期は短い農薬（II群、検出事例が少ない）の2グループに分けることが可能であった。次に、土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  の逆数を相対値に変換し（トルクロホスメチルの土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  をそれぞれ1とした）、両者を乗じた。その結果、I群の農薬の残留リスクは、 $\log P_{ow}$  が1~2付近を極大にしたカーブを描いたのに対し、II群の農薬では、相対的にリスクが低いことがうかがわれた（図7）。この傾向を検証するために、平成22年度環境省農薬残留対策総合調査結果を用いて、栽培期間中の平均土壤中濃度と収穫物濃度から農薬の移行率を算出し、それに土壤中半減期を乗じた（図8）。その結果、極大となる  $\log P_{ow}$  が若干異なるものの、おおむね図6と同様な傾向を示した。以上の事から、農薬登録申請時の物性値データ、特に、農薬類の土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  の逆数を乗じることで残留リスクの評価およびその順位づけが可能となると考えた。そこで、平成18年度から平成21年度に行われた環境省農薬残留対策総合調査で供試された農薬について、農薬登録申請時に提出された土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  の逆数を乗じ、残留リスクランクを作成した。残留リスクランクで上位を占めた農薬類は、同調査で後作物からの検出事例がある農薬であり、本法の有用性を確認することができた。

一方、農薬の土壤残留性と作物移行性を基にした後作物残留リスクが高い栽培条件について、前者は、Ex1において土壤中のバイオアベイラブルな農薬濃度が経時的に指数関数的に減少することを確認している。また、作物による農薬の吸収速度は作物の成長の程度（ここでは蒸散量）に応じて大きく変化することを確認している。バイオアベイラブルな土壤中の農薬の経時変化と作物の成長の程度（蒸散量）の経時変化を重ね合わせることで、栽培期間中の作物吸収可能な農薬量を表現できることが分かった。これを後

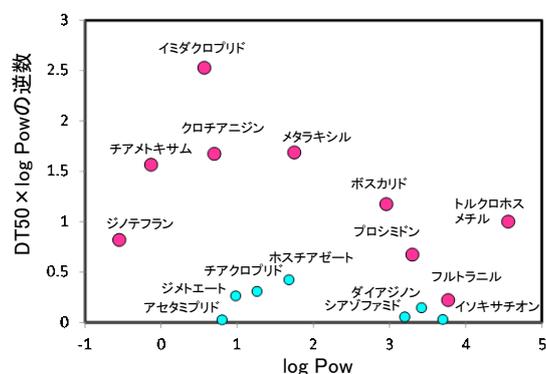


図7 農薬類の土壤中DT50と  $\log P_{ow}$  の逆数を乗じた値と  $\log P_{ow}$  との関係（ピンク：I群、水色II群）

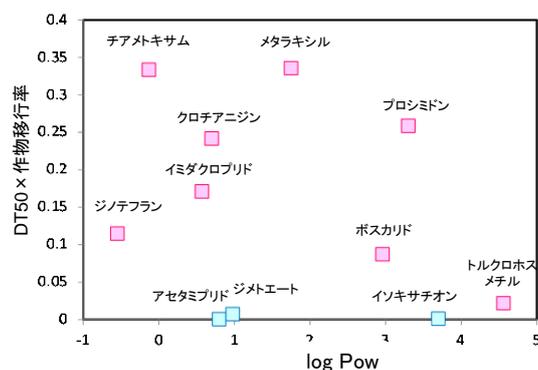


図8 農薬類の土壤中DT50と作物移行率\*と  $\log P_{ow}$  との関係（ピンク：I群、水色II群）

\*平成22年度環境省農薬残留対策総合調査結果から算出した実測値

作物残留リスク定義し、定量化することで、様々な場面での比較が可能となる（図9）。

この考え方を検証するため、間引き区・遅延作付け区等を設定したほ場試験を行った。土壤中農薬の水抽出濃度は経時的に減少していることを確認した。一方、遅延作付け区のコマツナ中の農薬濃度は作付け時期が遅いほど低くなること、間引き区のコマツナ中の農薬濃度は経時的に低くなることを確認した。そこで、コマツナ中濃度に重量を乗じ吸収量を算出した。後作物残留リスクとした土壤中アベイラブル農薬量および作物重量（または蒸散量）の重なり部分の面積は、間引き区および遅延作付け区のコマツナ吸収量と正の相関関係にあり、作物吸収量を後作物残留リスクとして評価が可能であることを確認した。

シミュレーションモデルに関しては、土壤濃度（全量抽出）、土壤溶液濃度（水抽出）およびコマツナ茎葉部における農薬濃度を推定し、ほ場試験結果を用いて検証した。その結果、土壤濃度（全量抽出）、土壤溶液濃度（水抽出）の予測値と実測値はほぼ一致し、DFOPモデルおよび室内試験で得られた $K_d$ の経時変化のデータを用いることにより土壤中での農薬の消長を表現できることが示された。コマツナ茎葉部における農薬濃度の予測値と実測値は十分に一致せず、作物体内での農薬の代謝分解を考慮していないこと等が理由として考えられた。しかし、PBIを変えた場合のコマツナ茎葉部における濃度について、構築した予測モデルで計算した結果、収穫時におけるコマツナ茎葉部濃度は、PBIが長くなるほど減少する傾向を示し、ほ場試験で得られた傾向と一致した（図10）。今後、作物体内での代謝等のパラメータを入力可能とすることで、より正確な残留基準値を超過する恐れがないPBIを提示することが可能となるとと思われる。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

土壤から水抽出した農薬、すなわち、土壤中の作物が吸収可能（アベイラブル）な農薬が存在することを明らかにした上で、その経時変化（エージング過程）を解明し、初期（0日）の土壤吸着係数（ $K_{d0}$ ）を算出することによりその後の経時変化を予測できる回帰式を作成できたことは極めて科学的に重要であると思われる。また、ELISAの有用性は過去に検討されてきたものの、ELISAを農薬の検出に使うには通常使用されている機器分析と同様な前処理工程が必要なため、普及してこなかったのが現状である。しかし、本研究によりELISAキットにより精製工程不要で迅速・安価に土壤中のアベイラブルな農薬を検出し、 $K_{d0}$ を算出できることを確認できた。すなわち、本法は栽培前の土壤診断法として適用可能であることを示しており、その概念を含め、世界でも例を見ない画期的な方法であると思われる。

また、農薬の作物移行に関する研究は、30年前に提示された一部の作物におけるRCFやTSCFの算出のみであったのに対し、本研究で様々な作物および生育段階におけるRCFやTSCFを得た。さらに重要な点は、農薬の作物による吸収・移行性と栽培環境との関係を明らかにしつつある点である。おそらく、作物体内での代謝の解明が今後の重要なポイントと思われるが、現時点でも、短日や土壤水分が多い条件で茎葉部濃度が高くなることが示唆できた。このようなきめ細かいデータ取得は世界でも行われておらず、農薬製造者にも有益なデータであると思われる、今後の発展が期待される分野である。

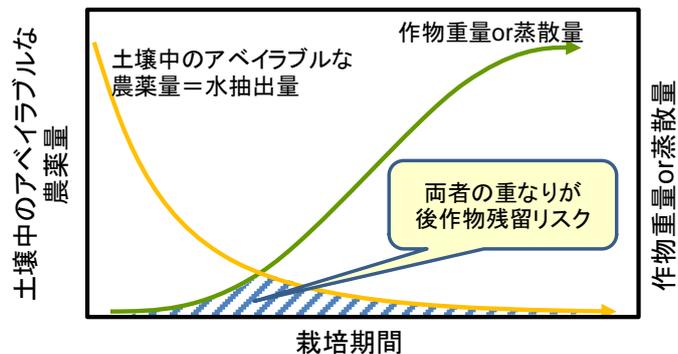


図9 農薬の土壤残留性と作物移行性を基にした後作物残留リスクが高い栽培条件の概念図

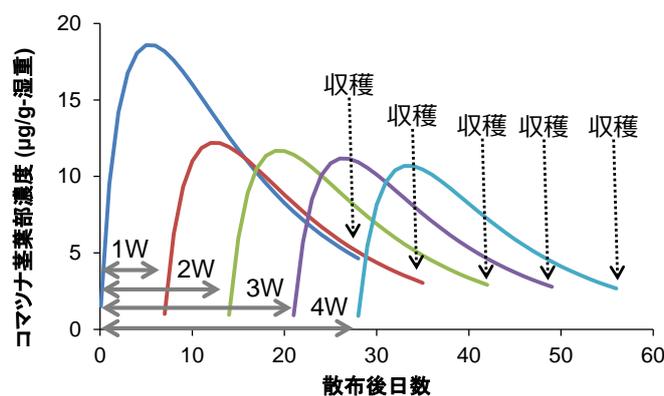


図10 PBIを想定した農薬散布後から作付けまでの期間を変えた場合のコマツナ茎葉部濃度の推定結果（農薬：メタラキシル、作物：コマツナ）

## (2) 環境政策への貢献

### <行政が既に活用した成果>

本研究開始以前にも、農薬の物性値データから後作物残留リスクを有する農薬を見つけようとした試みは行われていたが、1つの物性値との関係（単回帰）のみの評価であり、明確な関係性は見いだせずにいた。しかし、本研究により物性値データ、特に、土壤残留性と時間の経過の概念を含む土壤中半減期と作物移行性の概念を含む  $\log P_{ow}$  の両者を同時に考慮することで、後作物残留リスクを有する農薬を見出すことを可能とした。すなわち、土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  の逆数から後作物残留リスクを有する農薬を判別する方法である。環境省平成28年度農薬残留対策総合調査では、環境省が100種程度の農薬の土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  からグループ分けを行い、受託者がそのグループの中から供試農薬を選定する方式がとられている。これは、本研究の考え方が活用された結果であり、環境行政に大きく貢献できたと判断できる。

### <行政が活用することが見込まれる成果>

現在の農薬登録制度において、後作物残留に関する試験条件は、根菜類が指定されているのみであり、その根拠もない。本研究では、土壤中のアベイラブルな農薬および作物移行速度の経時変化を考慮した後作物残留リスクが高い条件を評価した上で、すなわち、科学的根拠を評価した上で、土壤中のアベイラブルな農薬の半減期が長い炭素含量が少ない土壤を供試土壤として、栽培期間が短いコマツナ等葉菜類を供試作物として提案している。これらの提案は室内試験を基にしているため、実ほ場での検証試験が必要であるが、今後、環境省が掌握する土壤残留に係る登録保留基準等、農薬登録制度に組み込むことは可能である。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

#### <査読付き論文>

- 1) Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE, T. OTANI and M. ASANO: J. Pestic. Sci. 39, 2, 105–114 (2014)  
Effects of Organic Carbon Quality on the Sorption Behavior of Pesticides in Japanese Soils.
- 2) Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE and T. OTANI: J. Pestic. Sci. 40, 4, 175–183 (2015) Relationship between Plant Uptake of Pesticides and Water-extractable Residue in Japanese Soils.
- 3) Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE, K. INAO and T. OTANI: J. Agric. Food Chem. 2016, 64, 4478–4486 (2016) Effect of Time-Dependent Sorption on the Dissipation of Water Extractable Pesticides in Soils
- 4) E. WATANABE, N. SEIKE, Y. MOTOKI, K. INAO and T. OTANI: Ecotoxicol. Environ. Saf. 132, 288–294 (2016) Potential Application of Immunoassays for Simple, Rapid and Quantitative Detections of Phytoavailable Neonicotinoid Insecticides in Cropland Soils.

#### <査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

### (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 元木裕、岩船敬、清家伸康、大谷卓：第36回農薬残留分析研究会（2013）  
「pH変化が農薬の土壤残留性に及ぼす影響」
- 2) 元木裕、岩船敬、清家伸康、大谷卓：日本農薬学会第39回大会（2014）  
「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第4報 温度変化が農薬の土壤残留性に及ぼす影響」
- 3) Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE and T. OTANI: 13th IUPAC INTERNATIONAL CONGRESS OF PESTICIDE CHEMISTRY (2014)  
“Effect of aging time on water-extractability of pesticide residues in Japanese soils.”
- 4) 元木裕、岩船敬、清家伸康、大谷卓、秋山嘉大：日本農薬学会第40回大会（2015）  
「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第5報 コマツナ中農薬濃度と水抽出された土壤中農薬濃度の関係」
- 5) 並木小百合、大谷卓、元木裕、清家伸康、岩船敬：日本土壤肥料学会（2015）  
「農薬の物理化学性の違いが土壤溶液中濃度に及ぼす影響」
- 6) 清家伸康：第33回農薬環境科学研究会・第38回農薬残留分析研究会合同シンポジウム(2015)  
「農薬の後作物残留—環境省農薬残留対策調査結果から読み取れること—」

- 7) 元木裕、岩船敬、清家伸康、稲生圭哉、大谷卓:日本農薬学会第41回大会(2016)  
「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第6報 土壌吸着係数(Kd)の経時変化」
- 8) 渡邊栄喜、清家伸康、元木裕、稲生圭哉:日本農薬学会第41回大会(2016)  
「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究—第7報 ELISAによる土壌中の水抽出可能な農薬の簡易定量法および土壌診断への適用可能性」
- 9) 並木小百合、大谷卓、元木裕、清家伸康、岩船敬:日本農薬学会第41回大会(2016)  
「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第9報 土耕試験における農薬の各種作物による吸収・移行性の比較」
- 10) 清家伸康、元木裕、並木小百合、稲生圭哉、岩船敬:日本農薬学会第41回大会(2016)  
「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第11報 ほ場試験によるコマツナの土壌中農薬の吸収性評価」

## 7. 研究者略歴

課題代表者:清家 伸康

愛媛大学農学部卒業、農学博士、現在、国立研究開発法人農業環境技術研究所主任研究員

研究分担者

- 1) 大谷 卓  
東北大学理学部卒業、農学博士、現在、国立研究開発法人農業環境技術研究所領域長
- 2) 稲生 圭哉  
関西大学工学部卒業、農学博士、現在、国立研究開発法人農業環境技術研究所主任研究員
- 3) 渡邊 栄喜  
星薬科大学薬学部卒業、薬学博士、現在、国立研究開発法人農業環境技術研究所主任研究員
- 4) 元木 裕  
東京農業大学応用生物科学部卒業、農学修士、現在、国立研究開発法人農業環境技術研究所研究員
- 5) 並木 小百合  
山形大学農学部卒業、農学博士、現在、国立研究開発法人農業環境技術研究所任期付研究員

**5-1302 適切な農薬の後作物残留リスク評価に基づく実効的な管理技術の開発**

国立研究開発法人農業環境技術研究所

有機化学物質研究領域

清家 伸康・大谷 卓・渡邊 栄喜・並木小百合

農業環境インベントリーセンター

稲生 圭哉

平成25年度～27年度累計予算額：77,880千円（うち平成27年度：25,960千円）

予算額は、間接経費を含む。

**[要旨]**

環境大臣が定める農薬登録保留基準を満たし農薬登録されているにもかかわらず、当該作物の栽培で適切に使用された農薬が収穫後の土壌に残留し、次作の作物に移行する（農薬の後作物残留）事例が報告されている。本研究では、最新の科学的知見に基づいて後作物残留リスクが高い農薬の評価法を構築するとともに、後作物残留試験に供試すべき土壌種および作物種を提示し、環境行政に貢献する技術を開発する。さらに、土壌診断技術や代替作物等の農業生産現場における実効性の高い管理技術を開発することを目的とした。

農薬の土壌残留性については、作物への可給性（アベイラビリティ）に着眼し、水抽出法にその評価が可能であり、土壌中農薬の水抽出画分の半減期は炭素含量が少ない土壌で長い傾向にあったため、後作物残留試験に供試すべき土壌種として提案した。さらに、水抽出される土壌中農薬量の経時変化は土壌吸着係数（ $K_d$ ）から予測可能であること、 $K_d$ をELISAで実測することにより、安価で迅速に行える土壌診断法として応用可能であることを明らかにした。

農薬の作物移行性について、我が国の主要な9科16種の作物を用いて吸収試験を行った結果、農薬のオクタノール・水分配係数（ $\log P_{ow}$ ）に従って根への蓄積と茎葉部への移行程度が決定されることが分かった。さらに、生育時期別の農薬濃度の変動を考慮すると、生育期間の短い葉菜類が後作物残留試験に供試すべき作物種として適切であると提案するとともに、生育期間の長い作物は代替作物として適用可能と考えられた。

本研究で得られた農薬の土壌残留性と作物移行性、および過去の公表データによる検証から、農薬登録申請時に提出される土壌中半減期と $\log P_{ow}$ の逆数の積から後作物残留リスクの高低が判断可能であることを示した。また、シミュレーションモデルを構築し、適切なPlant Back Interval（PBI、農薬の最終散布から次の作物の作付けまでの期間）の提示を可能とした。

**[キーワード]**

農薬、後作物残留、リスク評価、アベイラビリティ、PBI、土壌診断

## 1. はじめに

農薬の後作物残留（作物収穫後の農地に栽培した他の作物への農薬の非意図的残留）により、食品衛生法における残留基準値を超過する事例が発生している（図1）。産地では農作物の出荷停止や基準値を超過した農作物の自主回収等の緊急対応を余儀なくされ、風評被害が生じれば、極めて大きな経済的損失を被ることになる。

我が国では、農薬の後作物残留と関連が深い土壌残留に係る農薬登録保留基準が2005年に改訂され、農薬の土壌中半減期が180日を超える場合には登録が保留される。一方、経済開発協力機構のテストガイドライン（OECD-TG）では後作物残留試験が要求されているが、大規模農場における輪作体系を想定しているため、適用できる作物および農薬が限定されている。しかし、我が国のような小規模農場で多様な作物を栽培し多種類の農薬を使用する農業体系には、OECD-TGを適用することは現実的ではない。さらに、これまで様々な化学構造を有する農薬原体が新規に開発されてきた（10～20成分／年）が、現在適用されている農薬の環境動態に関する科学的知見は、主に

1970～80年代に集積されたものである。このような背景のもと、最新の科学的知見に基づく後作物残留リスクが高い農薬を選定するための評価法や、農業生産現場における実効性の高い管理技術開発が望まれている。

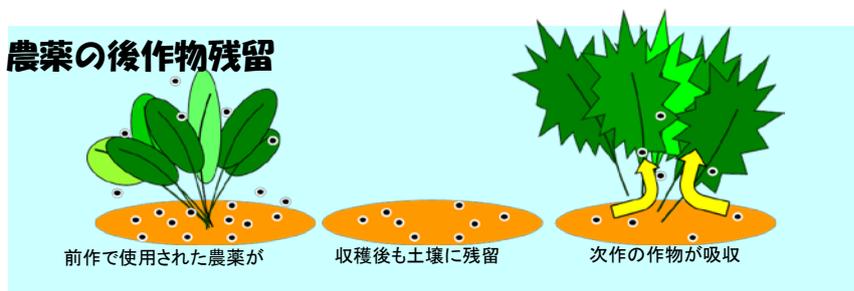


図1 農薬の後作物残留が生じるスキーム

## 2. 研究開発目的

本研究では、環境行政に役立つ後作物残留リスクの高い農薬を選定するための評価技術、および、生産現場で実行できる農薬の後作物残留防止技術を開発するため、3つの試験項目（Ex1：土壌、Ex2：作物、Ex3：リスク評価）を設けて研究を推進した。

Ex1では、農薬の後作物残留リスクを評価する上で土壌における農薬の残留特性を解明することは不可欠であり、我が国の登録制度においても、後作物残留性試験成績の提出を要するか否かの判断に農薬の土壌中半減期が使用されている。土壌残留農薬の分析にあたっては、通常、抽出力の強いアセトン等の有機溶媒が使用され、その概ね全量が抽出されている。しかし、土壌に残留する全ての農薬が作物体へ吸収されるわけではなく、主に土壌粒子から土壌中の水分へ溶出した農薬が作物体へ移行することが想定される。そのため、本研究では、通常の有機溶媒抽出された土壌中の農薬濃度（全抽出濃度）に加えて、土壌から水によって抽出される農薬濃度（水抽出濃度）を定量することで、作物への可給性（アベイラビリティ）を考慮した土壌残留性の評価法について検討するとともに、アベイラブルな農薬の消長を追跡した。また、安価・迅速に行える土壌診断法を確立するため、後作物残留が疑われる農薬のうち、使用量が多くかつ市販ELISAキットで測定可能な3種類のネオニコチノイド系殺虫剤（ジノテフラン、クロチアニジンおよびイミダクロプリド）に着目した。ELISAの基本的な分析性能の評価、土壌に起因するサンプルマトリクス妨害の有無の確認、標的農薬添加土壌を用いた添加回収試験を行い、分析精度を評価した。さらに、非意図的な作物残留リスクの初期評価のパラメータとなりえる土壌吸着係数（ $K_d$ ）の試算も試みた。

Ex2では、我が国の主要作物について農薬の吸収特性の作物間差を解明し、高吸収性作物を農薬登録申請時の供試作物（標準植物）として提案し、低吸収性作物を代替作物として提示した。また、農薬の物理化学的性質と植物体の吸収・移行特性を解明するため、標準植物としてコマツナを用い、水耕試験により異なる生育段階における各種農薬の吸収速度の比較、および、人工気象室内での土耕試験により栽培環境と農薬の吸収・移行性との関係を比較した。

Ex3では、農薬登録申請時に提出される物理化学的性質等のデータから農薬の後作物残留リスクの高低の評価する方法、ならびに、農薬の土壌中消長と作物吸収を基にした後作物残留リスクの概念を提示するとともに、ほ場試験を行い、その考え方を検証した。さらに、Ex1とEx2より得られるデータを基に土壌および作物中農薬濃度の推移予測モデルを開発し、農薬－作物－土壌の様々な組み合わせに対し、残留基準値超過リスクの評価や基準値を超過しないPBI（農薬の最終散布から次の作物の作付けまでの期間）の提示を可能とする土壌および作物中の農薬濃度予測モデルを開発・検証した。

### 3. 研究開発方法

Ex1では、室内試験により土壌中農薬の作物アベイラビリティと消長を明らかにし、ほ場試験により室内試験が再現するかを確認するとともに、ELISAを用いた土壌診断法を検討した。

我が国に分布する5種の農耕地土壌（表1）にオクタノール・水分配係数（ $\log P_{ow}$ ）が異なる農薬（表2）を風乾土あたり約1 mg/kgとなるように処理し、600 mL容ポットに充填した。25 °Cで7日間のインキュベーションを行った後、コマツナを播種し、グロースチャンバー内（25 °C、明記13時間）で28日間生育させた。灰色低地土および黒ボク土①については、同温度条件でさらに35日間および63日間のインキュベーションを行い、同様にコマツナを栽培、茎葉部を収穫した。

表1 供試土壌の理化学性

土壌群名	採取地	土性	有機炭素含量 (%)	粘土含量 (%)	陽イオン交換容量 (cmol (+)/kg)	pH (H <sub>2</sub> O)	電気伝導度 (mS/cm)
砂丘未熟土	茨城県	砂土	0.1	2.4	3.4	7.5	0.041
黄色土	愛知県	軽埴土	1.0	39.0	11.4	5.3	0.094
灰色低地土	茨城県	シルト質壤土	1.4	25.3	18.2	5.8	0.169
黒ボク土①	茨城県	壤土	5.2	10.8	33.8	5.5	0.145
黒ボク土②	栃木県	シルト質壤土	8.7	1.8	35.4	5.8	0.048

表2 供試農薬

化合物名	CAS no.	用途	系統	$\log P_{ow}$
イミダクロプリド	138261-41-3	殺虫剤	ネオニコチノイド	0.57
クロチアニジン	210880-92-5	殺虫剤	ネオニコチノイド	0.7
チアクロプリド	111988-49-9	殺虫剤	ネオニコチノイド	1.26
ホスチアゼート	98886-44-3	殺虫剤	有機リン	1.68
メタラキシル	57837-19-1	殺菌剤	フェニルアミド	1.75
プロシミドン	32809-16-8	殺菌剤	ジカルボキシイミド	3.3
テトラコナゾール	112281-77-3	殺菌剤	トリアゾール	3.53
フルトラニル	66332-96-5	殺菌剤	フェニルベンズアミド	3.77

収穫したコマツナ茎葉部は磨砕後、アセトンによる抽出を行った。土壌試料のサンプリング用にコマツナ無栽培区を別途設け、栽培区と同様の条件でインキュベートした。全土壌区について農薬を処理してから、7、14、21、35日後に、灰色低地土および黒ボク土①についてはさらに63、91日後（コマツナの播種日、収穫日を含む）に土壌サンプルを回収した。土壌試料の抽出には、蒸留水とアセトンを用いた逐次抽出法を採用した。固液比が1:5 (w/v) となるように蒸留水を加え、25°Cで24時間振とう後、遠心分離を行い、上清を水抽出液とした。残りの土壌相はさらにアセトンによる抽出を行った。土壌試料の水抽出液、コマツナおよび土壌試料のアセトン抽出液は、それぞれミニカラムで精製後、GC-MSおよびLC-MS/MSによって農薬を定量し、土壌の水抽出濃度および全抽出濃度（水抽出濃度+アセトン抽出濃度）、コマツナ茎葉部における農薬濃度（コマツナ中濃度）を算出した。

次いで、表1の土壌を使用し、容器内土壌残留性試験を実施した。供試農薬としてlog  $P_{ow}$ および化学構造が異なる27種の殺虫・殺菌剤（殺虫剤15種、殺菌剤12種；表3を選定し、分析法の違いにより3つのグループに分けた。乾土8 g相当の風乾土を50 mLガラス製遠沈管へ秤取し、最大容水量の60%となるように土壌水分含量を調節した。10°C、25°Cおよび35°Cの温度区を設け、各温度

表3 供試農薬

化合物名	CAS no.	用途	系統	log $P_{ow}$
ジノテフラン	165252-70-0	殺虫剤	ネオニコチノイド	-0.55
イミダクロプリド	138261-41-3	殺虫剤	ネオニコチノイド	0.57
クロチアニジン	210880-92-5	殺虫剤	ネオニコチノイド	0.7
ジメトエート	60-51-5	殺虫剤	有機リン	0.98
チアクロプリド	111988-49-9	殺虫剤	ネオニコチノイド	1.26
ホスチアゼート	98886-44-3	殺虫剤	有機リン	1.68
メタラキシル	57837-19-1	殺菌剤	フェニルアミド	1.75
クロロネブ	2675-77-6	殺菌剤	有機塩素	1.9
メチダチオン	950-37-8	殺虫剤	有機リン	2.2
アゾキシストロビン	131860-33-8	殺菌剤	メトキシアクリレート	2.5
フェノブカルブ	3766-81-2	殺虫剤	カーバメート	2.67
エチプロール	181587-01-9	殺虫剤	フェニルピラゾール	2.9
ボスカリド	188425-85-6	殺菌剤	ヒリソンカルホキサミド	2.96
プロシミドン	32809-16-8	殺菌剤	ジカルボキシイミド	3.3
クレソキシムメチル	143390-89-0	殺菌剤	オキシミノ酢酸	3.4
ダイアジノン	333-41-5	殺虫剤	有機リン	3.42
フェニトロチオン	122-14-5	殺虫剤	有機リン	3.43
テトラコナゾール	112281-77-3	殺菌剤	トリアゾール	3.53
プロピコナゾール	60207-90-1	殺菌剤	トリアゾール	3.72
フルトラニル	66332-96-5	殺菌剤	フェニルベンズアミド	3.77
テトラジホン	116-29-0	殺虫剤	有機塩素	3.95
ジクロシメット	139920-32-4	殺菌剤	カルボキサミド	3.97
フィプロニル	120068-37-3	殺虫剤	フェニルピラゾール	4
カズサホス	95465-99-9	殺虫剤	有機リン	4.08
トリフロキシストロビン	141517-21-7	殺菌剤	オキシミノ酢酸	4.5
トルクロホスメチル	57018-04-9	殺菌剤	有機リン	4.56
フェンチオン	55-38-9	殺虫剤	有機リン	4.84

表4 供試農薬

化合物名	CAS no.	用途	系統	log $P_{ow}$
ジノテフラン	165252-70-0	殺虫剤	ネオニコチノイド	-0.55
イミダクロプリド	138261-41-3	殺虫剤	ネオニコチノイド	0.57
クロチアニジン	210880-92-5	殺虫剤	ネオニコチノイド	0.70
チアクロプリド	111988-49-9	殺虫剤	ネオニコチノイド	1.26
ホスチアゼート	98886-44-3	殺虫剤	有機リン	1.68
メタラキシル	57837-19-1	殺菌剤	フェニルアミド	1.75
フェノブカルブ	3766-81-2	殺虫剤	カーバメート	2.67
プロシミドン	32809-16-8	殺菌剤	ジカルボキシイミド	3.30
フルトラニル	66332-96-5	殺菌剤	フェニルベンズアミド	3.77
トルクロホスメチル	57018-04-9	殺菌剤	有機リン	4.56

に設定した恒温槽（暗所）で約10日間のプレインキュベーションを行い、乾土あたり1 mg/kgとなるようにグループ毎に農薬を添加した。再び各温度条件下でインキュベーションを行い、農薬の処理後0、2、7、14、30、60、120日後に土壌試料を回収した。土壌試料は前述と同様の方法で逐次抽出（抽出時の温度は全試験区で25 °C）および抽出液の分析を行い、水抽出濃度、全抽出濃度および $K_d$ を算出した。

農業環境技術研究所敷地内の圃場（有機炭素含量（%）= 4.93、pH = 6.3、シルト質壤土）を使用し、コマツナの栽培試験を実施した（2015年5月～8月）。極性が異なる10種の農薬（水和剤もしくは乳剤、log  $P_{ow}$  = -0.55～4.56；表4 を各試験区(1 m<sup>2</sup>/区画、 $n = 3$ ) にジョーロで散布し、耕うん機により約20 cmの深さまでを耕起した。仮比重 (0.45 g/cm<sup>3</sup>)より計算した理論土壌中濃度は、2.2 mg/kg-乾土重量 (DW : dry weight) であった。農薬散布0 (散布日)、2、3、4、5週間後にコマツナを播種し、播種から4週間後に茎葉部を収穫した。コマツナ中濃度の分析は、(一財) 日本食品分析センターに委託した。土壌試料の採取にあたっては作物無栽培区を別途設け、農薬散布0、2日後、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12週間後（コマツナの播種日、収穫日を含む）に円柱缶（内径8 cm×高さ10 cm）を用いて表層10 cmの土壌を採取し（4点/区画）、区画毎によく混合した。土壌試料は前述の方法で逐次抽出および抽出液の分析を行い、水抽出濃度、全抽出濃度および $K_d$ を算出した。

後作物残留が疑われ、かつ使用量が多いジノテフラン、クロチアニジンおよびイミダクロプリドの測定用に市販されている ELISA キット（堀場製作所製）を用いて土壌診断法を検討することとした。試料は、化成肥料、堆

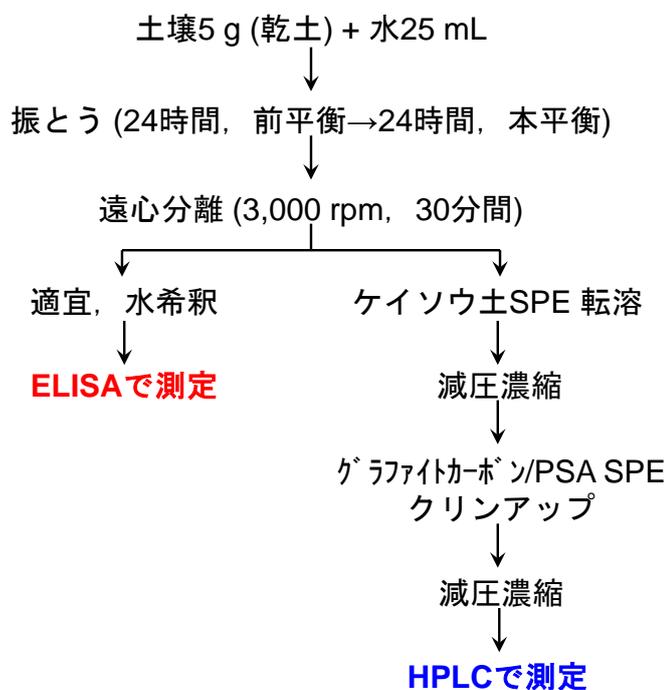


図2 ELISAおよびHPLC分析における試料の調整方法

表5 供試土壌の理化学性

番号	土壌群名	土性	有機炭素含量 (%)	粘土含量 (%)	pH (H2O)	電気伝導度 (mS/cm)	備考
So1	砂丘未熟土	砂土	0.1	2.4	7.5	0.04	
So2	灰色低地土	砂壤土	0.9	14.6	4.8	0.26	化成肥料連用区
So3	黄色土	軽埴土	1.0	27.8	4.4	0.23	化成肥料連用区
So4	黄色土	軽埴土	1.0	39.0	5.3	0.09	
So5	灰色低地土	砂壤土	1.3	13.5	6.1	0.12	豚ふん連用区
So6	灰色低地土	砂壤土	1.3	14.8	5.3	0.17	牛ふん連用区
So7	灰色低地土	シルト質壤土	1.4	25.3	5.8	0.17	
So8	黄色土	埴壤土	1.6	23.3	6.0	0.09	豚ふん連用区
So9	黄色土	埴壤土	1.6	24.6	5.1	0.10	牛ふん連用区
So10	黒ボク土	埴壤土	2.9	15.9	5.5	0.22	化成肥料連用区
So11	黒ボク土	壤土	3.2	12.4	6.3	0.13	
So12	黒ボク土	埴壤土	3.6	17.5	6.6	0.11	豚ふん連用区
So13	黒ボク土	埴壤土	3.6	18.8	6.1	0.13	牛ふん連用区
So14	黒ボク土	埴壤土	4.1	15.5	6.4	0.20	作物残渣投入区 (20 t/10 a)
So15	黒ボク土	壤土	5.1	12.3	6.6	0.21	作物残渣投入区 (40 t/10 a)
So16	黒ボク土	壤土	5.2	10.8	5.5	0.15	
So17	黒ボク土	壤土	5.5	14.8	4.9	0.32	化成肥料連用区
So18	黒ボク土	壤土	5.8	14.2	6.0	0.13	豚ふん連用区
So19	黒ボク土	壤土	6.0	13.3	5.5	0.17	牛ふん連用区
So20	黒ボク土	埴壤土	7.1	21.4	6.5	0.35	作物残渣投入区 (80 t/10 a)
So21	黒ボク土	シルト質壤土	8.7	1.8	5.8	0.05	

肥を長期連用した土壌を含む全 21 種類の土壌（有機炭素含量：0.06–8.65%、pH：4.42–7.52、電気伝導度：0.041–0.351 mS/cm）を試験に供試した（表 5）。

試料調製方法（図 2）について概説する。供試土壌 5 g（乾土）に水 25 mL を加えて、室温（~25°C 前後）で 24 時間、振とう（前平衡）後、再度、24 時間、振とうした（本平衡）。試料混合物を遠心分離（3,000 rpm、30 分間）後、得られた上清を土壌水抽出液とした。上清を西洋わさびペルオキシダーゼで標識した各対象農薬の水溶液と等量混和したものを、ELISA 測定に供した。なお、分取した上清は必要に応じて水で希釈した。一方、上清 15 mL をケイソウ土充填固相抽出カートリッジに負荷、10 分後に、ヘキサソール 50 mL で洗浄し、対象農薬をジクロロメタン 100 mL で溶出した。溶出液を減圧濃縮後、アセトニトリル 2 mL に再溶解した試料溶液を、予めアセトニトリル 4 mL で洗浄したグラファイトカーボン/PSA 充填固相抽出カートリッジに負荷し、対象農薬をアセトニトリル 8 mL で溶出した（土壌水抽出液のクリンアップ）。溶出液を減圧濃縮、窒素乾固後、残留物を水-アセトニトリル（75:25）150  $\mu$ L に溶解し、ろ過（0.45  $\mu$ m）したものを HPLC 測定に供した。

土壌吸着試験での対象農薬の物質収支を確認するため、本平衡後の土壌残渣に、アセトン 30 mL を加えて、室温で 30 分間、振とう後、遠心分離（3,000 rpm、10 分間）した。アセトン抽出液を分取後、同様の操作を再度繰り返した。アセトン抽出液を減圧濃縮して得られた濃縮液を土壌水抽出液と同様に、クリンアップ後、HPLC 測定に供した。各供試土壌における物質収支は、ジノテフランで 90–107%、クロチアニジンで 75–109%、イミダクロプリドで 82–111%であり、試験中における対象農薬の加水分解や微生物分解等による損失の寄与は少ないと考えられた。また、対象農薬の供試土壌水抽出液中濃度が 2、5 および 10 ng/mL となるように、本平衡後の上清にスタンダード水溶液（100  $\mu$ L）を添加し、図 2 の手順に従って、ELISA および HPLC 測定溶液を調製した。反

復は5とし、ELISAおよびHPLC測定の繰り返し精度を確認した（供試土壌21種×添加濃度レベル3×反復数5＝全315試料/測定法）。

$K_d$ を算出するため、3種の農薬の水相中濃度が0.1  $\mu\text{g/mL}$ となるように、前平衡後の試料混合物にスタンダード水溶液（100  $\mu\text{L}$ ）を添加した。その後、再度、24時間、振とうした（本平衡）。得られた土壌水抽出液を用い、前述の手順に従いELISAおよびHPLC測定溶液を調製した。反復は3とした。

Ex2では、農薬の後作物に対する残留リスクを検討する上で、農薬の吸収・移行性に関する作物間差等について検討した。

まず、我が国の主要作物9科16種および品種間で農薬の吸収・移行性の差異を明らかにするため、土壌に農薬等の有機化学物質を添加し、人工気象室内で各種作物を一定条件で栽培した。土壌（黒ボク土; Texture: Loam、炭素: 5.21%、pH: 5.5）に10種類の農薬および $\beta$ -HCH、ディルドリン（表6）を添加した。供試物質は、 $\log P_{ow}$ が-0.55（ジノテフラン）から5.20（ディルドリン）まで広範な幅を持つよう選択した。試験土壌は、各物質50 mg/Lのアセトン溶液をセライトに添加し、室温でアセトンを揮散させ900  $\mu\text{g}/5\text{ g}$ 相当に調整したセライトを作成し、12薬剤添加セライト5 gを450 g/potあたりの土壌に全層混和して作成した。調製中の薬剤の揮散がないと仮定すると、土壌中で各物質は2 ppm（2 mg/kg soil）相当となる。試験土壌450 gを600 mL容ポリポットに充填し、無添加土壌で育苗した9科16種の作物およびコマツナのみ4品種（表7）の幼植物を移植した。なお、各作物は収穫時のバイオマスを揃えるため異なる

表6 作物吸収試験に用いた農薬類

物質名	種類	$\log P_{ow}$
ジノテフラン	ネオニコチノイド	-0.55
イミダクロプリド	ネオニコチノイド	0.57
クロチアニジン	ネオニコチノイド	0.70
チアクロプリド	ネオニコチノイド	0.74
ホスチアゼート	有機リン	1.68
メタラキシル	酸アミド	1.75
フェノブカルブ	カーバメート	2.67
フルトラニル	酸アミド	3.14
プロシミドン	ジカルボキシイミド	3.17
$\beta$ -HCH	有機塩素	3.78
トルクロホスメチル	有機リン	4.56
ディルドリン	有機塩素	5.20

表7 供試作物の科、品種、育苗期間、栽植密度、植物重量、蒸散量

供試作物	科	品種	育苗期間 days	栽植密度 /pot	乾物重		蒸散量 (L/21d)
					莖葉部 g-dw/pot	根部 g-dw/pot	
オオムギ	イネ科	二条大麦はやどり2	7	10	7.59	1.91	1.42
トウモロコシ	イネ科	ゴールドントKD640	7	2	7.12	3.90	0.83
ダイズ	マメ科	フクユタカ	14	3	6.29	1.65	1.25
インゲン	マメ科		10	3	4.24	1.22	0.74
キャベツ	アブラナ科	いろどり	14	3	9.55	1.40	1.7
コマツナA	アブラナ科	よかつた菜	21	3	7.73	1.58	1.55
コマツナB	アブラナ科	はっけい	21	3	7.09	1.57	1.56
コマツナC	アブラナ科	極楽天	21	3	7.70	1.83	1.62
コマツナD	アブラナ科	裕次郎	21	3	7.26	1.33	1.62
シュンギク	キク科	さとゆたか	21	3	5.51	1.63	1.68
レタス	キク科	サンパレー (KA-1219)	21	2	5.01	0.81	0.71
ネギ	ユリ科	若香ゴールド	28	20	2.67	0.64	0.36
セロリ	セリ科	トップセラー	28	10	1.71	0.73	0.4
トマト	ナス科	マグネット	21	3	8.60	2.03	1.49
ピーマン	ナス科		21	3	2.90	0.75	0.52
キュウリ	ウリ科	Sharp-1	14	2	7.57	1.21	1.37
カボチャ	ウリ科	えびす	10	2	8.23	1.16	1.11
ハウレンソウ	アカザ科	サマーズ	28	5	3.40	1.20	1.03
フダンソウ	アカザ科		14	5	4.10	1.11	1.06

育苗期間・栽植密度を与えた。移植後は、土壌水分を最大容水量の50 - 70%となるように維持し、人工気象室内（20 °C、明期16 h - 暗期8 h）で21日間生育させ（ $n = 4$ ）茎葉部および根部を収穫した。供試した作物の生育状況を表7に示す。収穫した作物試料は茎葉部と根部のそれぞれについて各農薬および $\beta$ -HCH、ディルドリン含量を測定した。

次にコマツナを標準作物とし、生育段階の異なる作物体における各種農薬の吸収・移行性を比較するための水耕試験を行った。コマツナ (*Brassica rapa* L. var. *perviridis*)、品種: よかった菜 (カネコ種苗) を農薬無添加の培地で水耕栽培した (図3)。コマツナ種子をパーライトに播種、7日後に幼植物を水耕装置に移植、1/2強度の大塚培養液B組成で7日間 (播種後14日: 14 DAS) および21日間 (播種後28日: 28 DAS) 前培養を行った。14 DASは50個体、28 DASは1個体を、10種の農薬 (表1、 $\beta$ -HCHとディルドリンを除く) を添加した4 Lの試験液[0.5 mM  $\text{CaCl}_2$ および2 mM MES buffer (pH 5.8) 含有] を満たしたステンレス製水耕装置に移植し、24時間農薬を吸収させた後、茎葉部、根部を収穫した。供試した作物の生育状況を表8に、試験液中の吸収試験前後の農薬濃度を表9に示す。吸収試験後の作物体は茎葉部と根部に分け、含有する農薬量をそれぞれについて測定した。

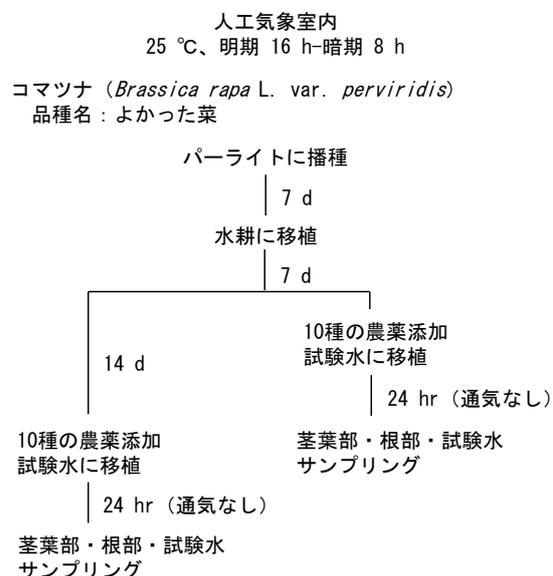


図3 コマツナを用いた水耕試験のフロー

表8 農薬吸収試験に用いたコマツナの生育状況

試料名	播種後 日数	個体数 n/pot	植物重		蒸散量	
			g-fw/pot	g-fw/plant	mL/pot	mL/plant
14DAS	14	50	27.67	0.55	148.3	3.0
28DAS	28	1	99.47	99.47	511.6	511.6

表9 試験水中の農薬濃度

	ジノ フラン	イミダ プロリド	クロ ニジン	ア プロリド	ホス ゼート	メ キシル	フェ カルブ	フル ニル	プロ シム ドン	トル ロ ス メ チル
水耕液中濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )										
14 DAS-栽培前	9.210	0.945	0.975	0.943	9.570	10.167	1.035	0.139	0.107	0.024
28 DAS-栽培前	9.120	0.986	0.972	0.973	9.723	10.026	1.022	0.139	0.106	0.025
14 DAS-栽培後	9.543	0.971	0.970	0.966	9.439	9.915	1.069	0.136	0.108	0.021
28 DAS-栽培後	9.951	1.001	0.982	0.991	9.495	10.004	1.051	0.145	0.105	0.016

表 10 農薬吸収試験におけるコマツナの生育状況

栽培条件		茎葉部乾物重 (dw-g/pot)	根部乾物重 (dw-g/pot)	蒸散量 (L/pot)
温度	15 °C	4.71 ± 0.09	1.10 ± 0.07	0.85 ± 0.01
	20 °C	5.49 ± 0.21	1.17 ± 0.13	1.59 ± 0.02
	25 °C	6.73 ± 0.06	0.98 ± 0.06	2.12 ± 0.02
日長	8-16 h	4.18 ± 0.07	0.68 ± 0.06	1.16 ± 0.04
	12-12 h	5.49 ± 0.21	1.17 ± 0.13	1.59 ± 0.02
	16-8 h	7.21 ± 0.12	1.97 ± 0.08	1.66 ± 0.03
土壌水分	60 %	5.49 ± 0.21	1.17 ± 0.13	1.59 ± 0.02
	75 %	7.99 ± 0.34	1.46 ± 0.16	2.95 ± 0.10
	90 %	8.85 ± 0.25	1.55 ± 0.06	3.82 ± 0.06

コマツナについては、さらに、栽培環境と農薬の吸収・移行性との関係を明らかにするために人工気象室内で温度・日長・土壌水分を変えて土耕試験を行った。コマツナを育苗培土に播種し、20 °C、明期12 h - 暗期12 hで21日間育苗した。4種の農薬（フェノブカルブ、フルトラニル、プロシミドン、トルクロホスメチル）を添加した試験土壌にコマツナを移植、温度（15 °C、20 °C、25 °C）、日長（8-16 h、12-12 h、16-8 h）、土壌水分（60 %、75 %、90 %）を変えて21日間栽培し、茎葉部、根部を収穫した。供試植物の生育状況を表10に示す。収穫した作物試料は茎葉部と根部に分け、各農薬含量を定量した。あわせて、別途調製した農薬添加土壌を温度と土壌水分を変えて21日間培養し、土壌溶液中の各農薬濃度を測定した。

なお、作物中農薬濃度の分析は、(一財) 日本食品分析センターに委託した。

Ex3 では、物理化学的性質等のデータから農薬の後作物残留リスクの高低の評価する方法、なわびに、農薬の土壌中消長と作物吸収を基にした後作物残留リスクの概念を提示するとともに、土壌および作物中の農薬濃度の推移を予測するシミュレーションモデルを開発した。

農薬の物理化学的性質から評価した後作物残留リスクについては、農薬登録申請時の物性値データから残留リスクを有する農薬の判別方法について検討した。さらに、その考え方に基づいた農薬の残留リスクランキングを算出するとともに、平成18年度から平成21年度に行われた環境省農薬残留対策総合調査同調査結果を解析し検証した。

一方、土壌・作物残留性から評価した後作物残留リスクについては、農薬の土壌濃度の変動と作物吸収を基にした後作物残留リスク評価法に関する概念を整理した。土壌中の農薬濃度に関しては、通常測定される全量抽出に基づいた濃度ではなく、アベイラブルな土壌中の農薬が重要な概念である。これは、作物吸収だけではなく、易（微生物）分解、下方移動や揮発など、他媒体に移動しやすい農薬を指す。したがって、土壌に残留（吸着）した農薬のうち、土壌溶液に溶解できる一

部を指し、土壌種や農薬の物性値、気象条件によってその量は変化し、さらに土壌への吸着等により経時変化すると仮定できる。一方、作物中濃度に関しては、農薬は受動吸収されるとした場合、その吸収量は蒸散量との間に正の相関関係にあり、地上部への移行しやすさは、Dettenmairら<sup>1)</sup>が検討した実測値から得られた関係式に従うと仮定した。

2016年5月から8月にかけて、農業環境技術研究所のほ場（淡色黒ボク土、炭素含量 4.9%）において、以下の試験区を設け（ $n = 3$ ）後作物残留リスク評価について検証した。各区画は、乱数表に基づいてランダム配置した（図4）。各試験区における試験内容の概要は以下のとおりである。

- ・裸地区： 農薬散布とコマツナ栽培を行わず、5月12日に土壌採取。
- ・無栽培区： 農薬散布を行い、0d、2d、1wから12wにおいて1週おきに土壌を採取。
- ・間引き区： 農薬散布とコマツナの播種を行い、2w、3w、4w、5w後にコマツナを収穫。
- ・遅延作付け区： 農薬散布を行い、2w、3w、4w、5w後にコマツナを播種、全て4w後にコマツナを収穫。
- ・季節変動区： 5月12日（5月区）、6月9日（6月区）、7月7日（7月）にそれぞれ農薬散布を行い、コマツナを播種、全て4w後にコマツナを収穫。土壌採取はコマツナ播種と収穫直後。

農薬は $\log P_{ow}$ 、土壌中半減期、後作物からの検出状況考慮した10種（ジノテフラン、イミダクロプリド、クロチアニジン、チアクロプリド、ホスチアゼート、メタラキシル、フェノブカルブ、フルトラニル、プロシミドン、トルクロホスメチル）の水和剤もしくは乳剤を土壌となるようにジョーロで散布（1L/区画）した。30分から1時間程度土壌を乾燥させた後、耕うん機で20cm深まで土壌を攪拌した（均一に攪拌された場合、土壌中の農薬濃度が各々2 mg/kg-DWとなる）。コマツナ（よかった菜）を株間5 cm、条間20 cmでシーダーテープを用い4条播種した。なお、コマツナ中農薬の分析は、（一財）日本食品分析センターに委託した。

1-1		2-1		3-1		4-1		5-1		6-1
36 季節(6月) 3		23 遅延作付け 区(2w)2		20 間引き区 (5w)2		4 無栽培区1		30 遅延作付け 区(4w)3		33 遅延作付け 区(5w)3
1-2		2-2		3-2		4-2		5-2		6-2
16 間引き区 (4w)季節 (5月)1		7 無散布区1		38 季節区(7 月)2		39 季節(7月) 3		19 間引き区 (5w)1		1 裸地区1
1-3		2-3		3-3		4-3		5-3		6-3
18 間引き区 (4w)季節 (5月)3		6 無栽培区3		17 間引き区 (4w)季節 (5月)2		37 季節(7月) 1		32 遅延作付け 区(5w)2		22 遅延作付け 区(2w)1
1-4		2-4		3-4		4-4		5-4		6-4
14 間引き区 (3w)2		10 間引き区 (2w)1		41 FAMIC2		26 遅延作付け 区(3w)2		28 遅延作付け 区(4w)1		21 間引き区 (5w)3
1-5		2-5		3-5		4-5		5-5		6-5
9 無散布区3		35 季節区(6 月)2		5 無栽培区2		29 遅延作付け 区(4w)2		2 裸地区2		31 遅延作付け 区(5w)1
1-6		2-6		3-6		4-6		5-6		6-6
40 FAMIC1		11 間引き区 (2w)2		12 間引き区 (2w)3		42 FAMIC3		24 遅延作付け 区(2w)3		13 間引き区 (3w)1
1-7		2-7		3-7		4-7		5-7		6-7
15 間引き区 (3w)3		25 遅延作付け 区(3w)1		3 裸地区3		34 季節(6月) 1		27 遅延作付け 区(3w)3		8 無散布区2

図4 各試験区の配置図

表 11 OECD 信頼性スコア

信頼性	スコア	条件
信頼性あり	1	文献又は試験報告から得られた研究又はデータで、検証された又は国際的に認められたガイドライン（GLPが望ましい）、又は試験条件が特定のガイドライン（GLPが望ましい）、又はすべての試験条件がガイドラインに関連づけられ／比較可能で実施されたもの。
信頼性あり (制限付き)	2	特定の試験指針と完全には一致していないが、専門家により科学的に受け入れられると判断された研究又はデータ。
信頼性なし	3	試験に障害または不適切な箇所があり、専門家の判断用としては容認できない研究またはデータ（例：不適切な実験方法で実施された実験結果、評価のために記載が不十分、実験結果の解釈に確実性を欠く等）。
評価不能	4	十分な実験の詳細のない、短い要約または二次的文献（本、レビュー等）にリストアップされているだけの研究又はデータ（例：実験結果の詳細が不明、アブストラクト・二次資料等）。

土壌および後作物における農薬濃度の推移予測モデルの開発に資するため、本研究における対象農薬（27種類の殺虫、殺菌剤）の物理化学性に関するデータを収集した。データの信頼性に関しては、OECDの高生産量化学物質点検マニュアル（OECD HPV マニュアル）<sup>2)</sup>に準じて情報源を4段階にスコア化し（表 11）、スコアが1または2に分類される信頼性がある情報源を採用した。

次に、Gustafson ら<sup>3)</sup>が提案した二相性を表現するモデルの一つである First-order multi-compartment model (FOMC)を基に、土壌に投入された農薬濃度の推移予測モデルのフレームワークを構築した。FOMC モデルによる農薬の土壌中濃度（ $C_s$ 、 $\mu\text{g/g}$ -乾重=アセトン全量抽出濃度）は次式で表される。

$$C_s(t) = C_{s,0} \left( \frac{t}{\beta} + 1 \right)^{-\alpha} \quad (1)$$

ここで、 $C_{s,0}$ ：初期土壌中濃度( $\mu\text{g/g}$ -乾重)、 $t$ ：散布後日数、 $\alpha$ ：Shape parameter、 $\beta$ ：Location parameter である。

Ex1 で得られる農薬の土壌中分解試験（容器内試験）の結果から、 $K_d$ の経時的な変化を解析した結果、 $K_d$ 値は経過日数の平方根に比例して直線的に増加することが解明された。土壌粒子と土壌溶液間の農薬の分配が濃度に依らず一定と仮定すると、土壌溶液中の農薬濃度（ $C_{sw}$ 、 $\mu\text{g/mL}$ ）は次式で表される。

$$C_{sw}(t) = \frac{C_s(t)}{K_{d,0} + c\sqrt{t}} \quad (2)$$

ここで、 $K_{d,0}$ ：初期土壌吸着係数、 $c$ ：農薬に依存する係数である。

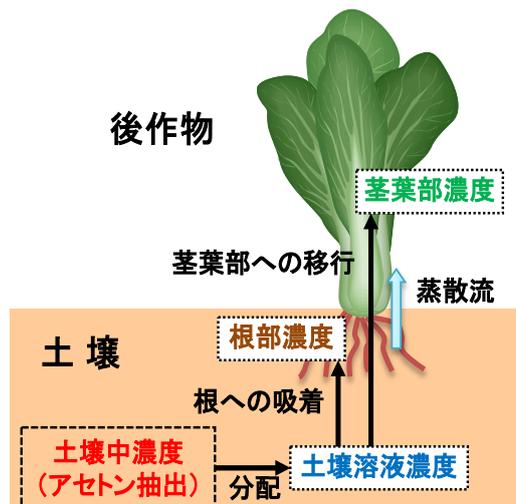


図5 農薬の根を通じた茎葉部への取り込みの概念図

非解離性の農薬について、図5に示す蒸散流を通じた根から作物茎葉部への取り込みを考える場合、分配モデルの基本となる考え方がBriggsらにより示されている。Briggsら<sup>4)</sup>は、農薬の根からの受動的な取り込み効率を表す係数として、次式で表される *TSCF* (Transpiration Stream Concentration Factor、蒸散流濃縮係数) を用いている。

$$\begin{aligned}
 TSCF &= \frac{\text{蒸散流中の農薬濃度}}{\text{土壤溶液中の農薬濃度}} \\
 &= \frac{\text{茎葉部農薬濃度} \times \text{茎葉部重量} / \text{全蒸散流量}}{\text{土壤溶液中農薬濃度}}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

また、Briggsら<sup>4)</sup>は農薬の土壤溶液から根への受動的な吸着割合を表す係数として、次式で表される *RCF* (Root Concentration Factor) を用いている。

$$RCF = \frac{\text{根部の農薬濃度}}{\text{土壤溶液中の農薬濃度}}
 \tag{4}$$

本研究では、コマツナなど葉菜類の茎葉部における農薬濃度を図6に示すコンパートメントモデルにより予測する。根を通じた土壤中から作物への取り込まれる農薬量 ( $N_P$ 、 $\mu\text{g/day}$ ) は、*TSCF* を用いて次式で表される<sup>5)</sup>。

$$N_P = Q_T \cdot TSCF \cdot C_{sw}
 \tag{5}$$

ここで、 $Q_T$  : 蒸散流量 (Transpiration stream、 $\text{mL/day}$ ) である。

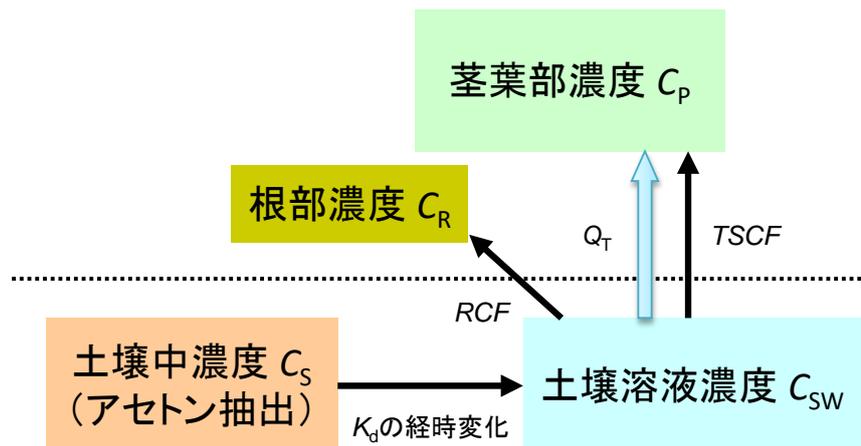


図6 農薬の根からの取り込みによる作物濃度予測のためのコンパートメントモデル

前作で使用した農薬が土壌に残留し、次作の農作物に移行する場合を想定する。茎葉部からの農薬の取り込みがないと仮定すると、作物体の茎葉部における農薬濃度 ( $C_P$ ,  $\mu\text{g/g}$ -湿重) は次式で表される。

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{Q_T}{m_P} TSCF \cdot C_{SW} - k_{\text{deg}} \cdot C_P - \frac{1}{m_P} \frac{dm_P}{dt} C_P \quad (6)$$

ここで、 $m_P$  : 植物体の茎葉部重量 (g-湿重)、 $k_{\text{deg}}$  : 植物体における農薬の分解速度定数 ( $\text{day}^{-1}$ ) である。

作物体の茎葉部における農薬濃度の推定にあたり、本研究では以下の仮定を適用した。

①作物茎葉部の成長による湿重量の増大は一次式で表される。

$$m_P(t) = m_{P,0} \exp(\lambda \cdot t) \quad (7)$$

ここで、 $m_{P,0}$  : 初期作物湿重量、成長速度定数 :  $\lambda$ 、 $1/\text{day}$ ) である。

②作物茎葉部における分解はない ( $k_{\text{deg}} = 0$ ) 。

以上の仮定により、作物茎葉部における農薬濃度の推移は次式で表される。

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{Q_T}{m_P} TSCF \cdot C_{SW} - \lambda \cdot C_P \quad (8)$$

(8)式を解くことにより、作物茎葉部における農薬濃度の推移は次式で表される。

$$C_p(t) = \frac{Q_T \cdot TSCF \cdot C_{sw}(t)}{m_p(t) \cdot \lambda} [1 - \exp(-\lambda \cdot t)] \quad (9)$$

確立した予測手法の妥当性を検証するため、コマツナのポット試験や農環研のほ場（黒ボク土）で実施したコマツナ栽培試験により得られた実測値と開発したモデルによる計算値を比較した。

#### 4. 結果及び考察

コマツナ茎葉部の農薬濃度（コマツナ中濃度）と水とアセトンによる逐次抽出で求めた土壌中の農薬濃度との関係を、8種類の農薬および5種類の土壌について調査した。コマツナの生育は砂丘未熟土を除く4種の土壌においては概ね良好であり、収穫したコマツナ茎葉部の重量はポットあたり59.7 g ~ 87.8 gであった。一方、砂丘未熟土においては発芽率が著しく低く、発芽した個体でも生育は不良であった。供試した砂丘未熟土は他の土壌に比べてpHが高いことから（pH = 7.52）、土壌pHの違いがコマツナの発芽および生育に影響したことが考えられ、以降の解析からは除外した。コマツナ中濃度は土壌の種類によって異なる値を示し、有機炭素含量が高く土壌吸着の強い黒ボク土ほど低い傾向にあった（図7）。コマツナ中濃度と土壌中の農薬濃度の関係に着目すると、土壌から抽出された全農薬濃度（全抽出濃度）よりも、水抽出された農薬濃度（水抽出濃度）との間でより高い正の相関を示した（表12）。したがって、土壌の水抽出法は、土壌に残留した農薬の植物アベイラビリティを評価する上で有機溶媒抽出法よりも優れた手法であり、水抽出濃度を指標としてコマツナ中濃度を推定できる可能性が示された。

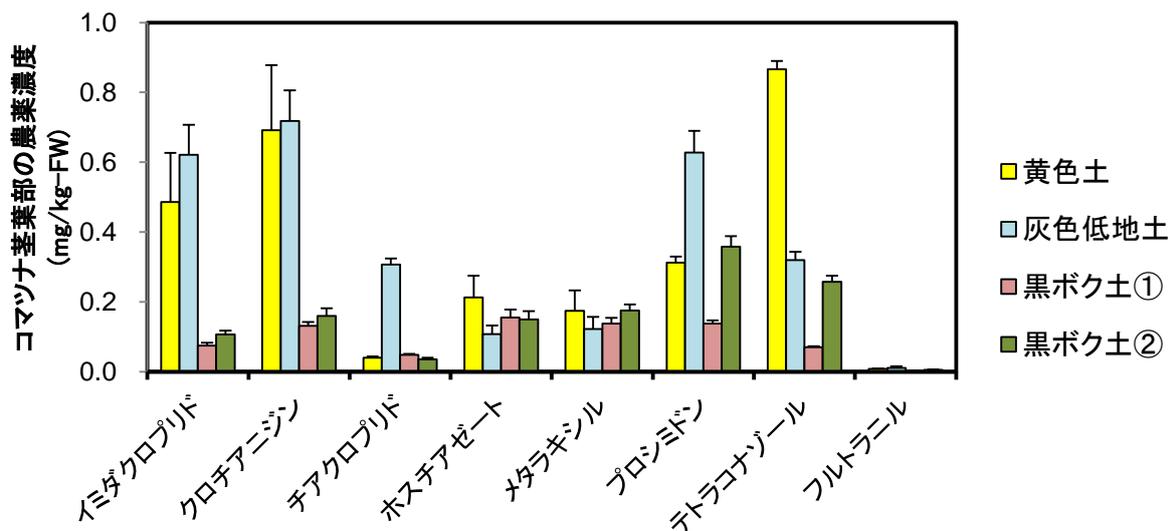


図7 4種の土壌で栽培したコマツナ茎葉部における農薬濃度

表 12 4種の土壌で栽培したコマツナ茎葉部の農薬濃度と  
土壌中農薬濃度の相関関係

	$R^2$	
	水抽出濃度 <sup>a)</sup>	全抽出濃度 <sup>a)</sup>
イミダクロプリド	0.733	0.332
クロチアニジン	0.918*	0.462
チアクロプリド	0.975**	0.123
ホスチアゼート	0.466	0.732
メタラキシル	0.648	0.844*
プロシミドン	0.714	0.489
テトラコナゾール	0.976**	0.334
フルトラニル	0.566	0.543

\* p<0.05; \*\* p<0.01

a)コマツナ栽培期間中の平均濃度を用いた。

農薬の散布日から播種日までの期間（Soil-aging periods、SAPs）の違いがコマツナ中濃度に及ぼす影響を検討したところ、SAPが長いほどコマツナ中濃度は低下し（図8）、この場合においてもコマツナ中濃度と水抽出濃度の間には良好な正の相関関係が確認された（図9）。以上より、水抽出濃度から作物中の農薬濃度を推定し、さらに適切なSAPを設定することで、土壌残留農薬による作物の汚染を防止できる可能性が示された。しかし、コマツナ中濃度と水抽出濃度の相関、およびSAP設定によるコマツナ中濃度の低減効果は農薬の種類によって異なっていた。また、農薬の散布日から播種日までの期間このため、土壌の水抽出法の適用性は、調査対象の各農薬について検証する必要があると考えられた。

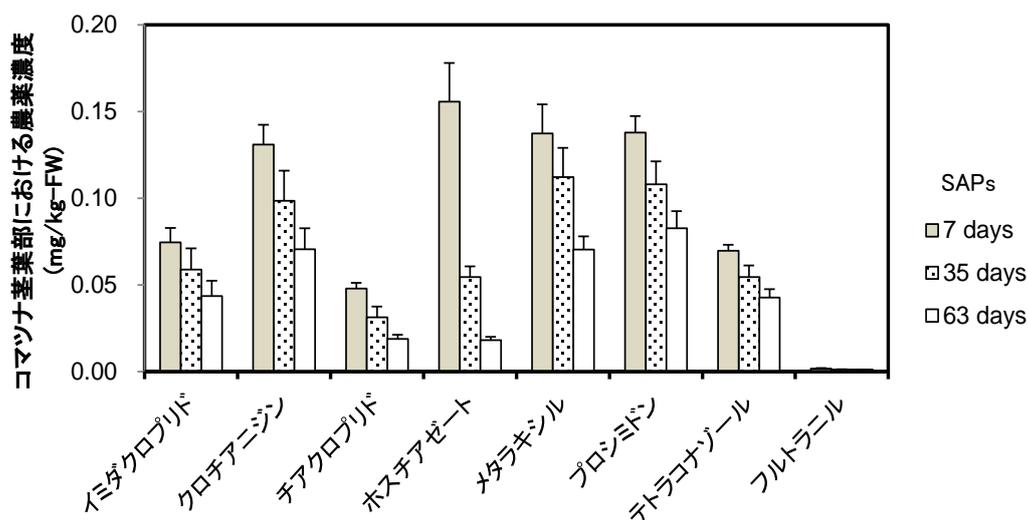


図 8 Soil-aging periods (SAPs; 農薬散布から播種までの期間) の違いが  
コマツナ茎葉部における農薬濃度に及ぼす影響 (黒ボク土①の例)

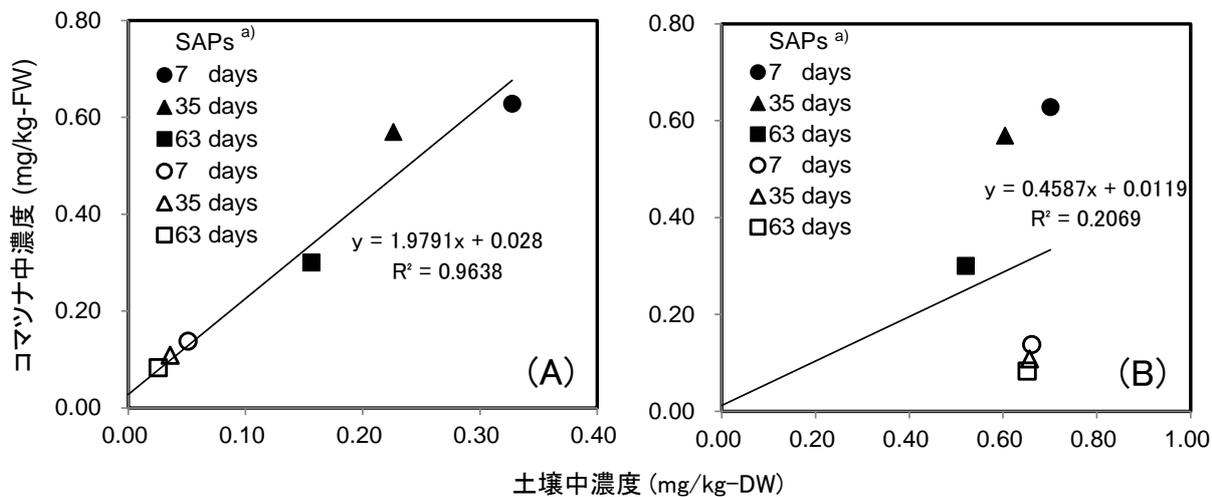


図9 2種の土壌(黒ボク土①: ●、▲、■; 灰色低地土: ○、△、□)における農薬濃度(A: 水抽出濃度、B: 全抽出濃度)とコマツナ茎葉部における農薬濃度の関係(プロシミドンの例)<sup>a)</sup> Soil-aging period (SAP): 農薬散布から播種までの期間

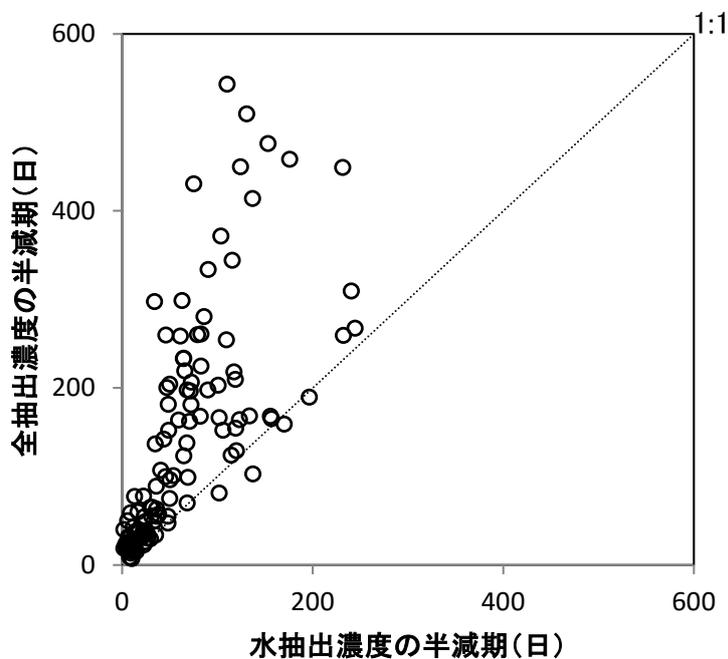


図10 水抽出濃度と全抽出濃度の半減期の比較

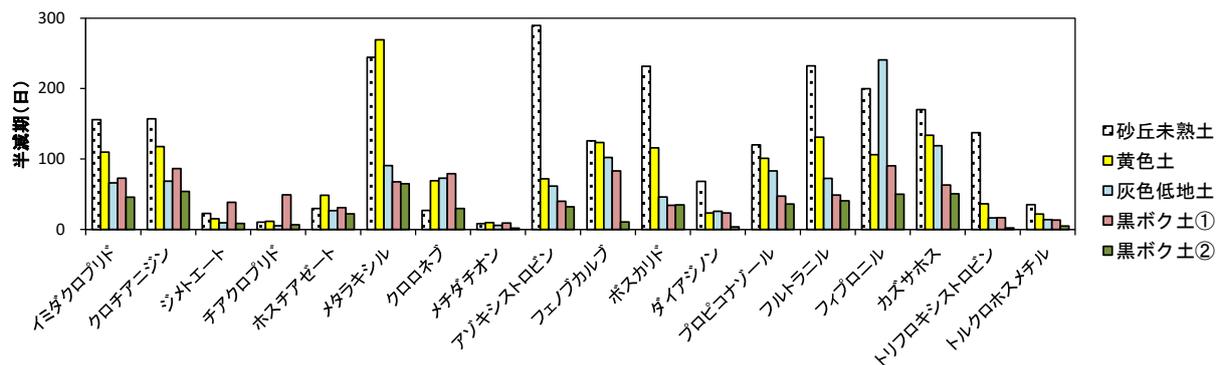


図 11 水抽出濃度の半減期の比較

現在、日本では農薬登録時に容器内土壌残留試験は求められておらず、当該ガイドラインも存在しない。このため、農林水産省の旧テストガイドライン<sup>6)</sup>に準拠し、基本的な環境条件下(温度: 25°C; 土壌水分: 圃場含水量の60%)のもとで容器内土壌残留試験を実施した。その結果、土壌中農薬の水抽出濃度および全抽出濃度は経時的に減衰し、その減衰傾向は概ね一次反応式に従った。一次反応式から算出した水抽出濃度および全抽出濃度の半減期を図10に示す。水抽出濃度と全抽出濃度の半減期を比較すると、水抽出濃度の方が全体的に短い値を示した。また、水抽出濃度の半減期を土壌間で比較すると、有機炭素含量が少なく農薬の土壌吸着が弱い砂丘未熟土の半減期が長い傾向にあった(図11)。一般的に土壌中農薬の減衰要因としては、微生物分解や加水分解、揮発等が知られているが、水抽出濃度の減衰にはこれらの要因に加えて農薬の土壌吸着が寄与したものと推察された。

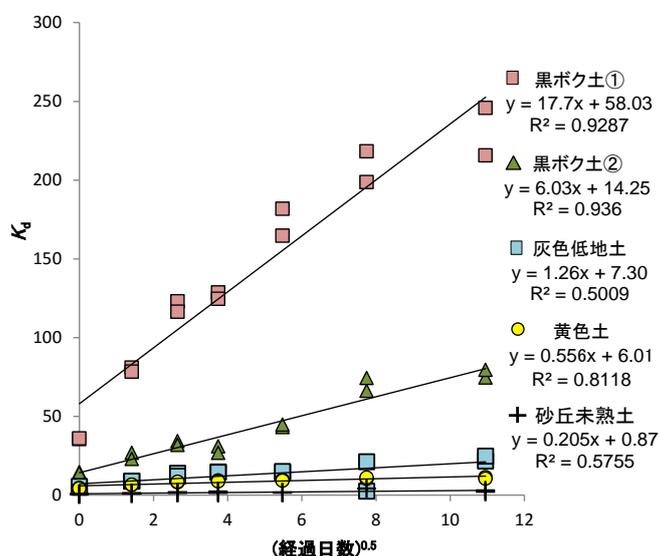


図 12 プロシミドンにおける  $K_d$  の経時変化

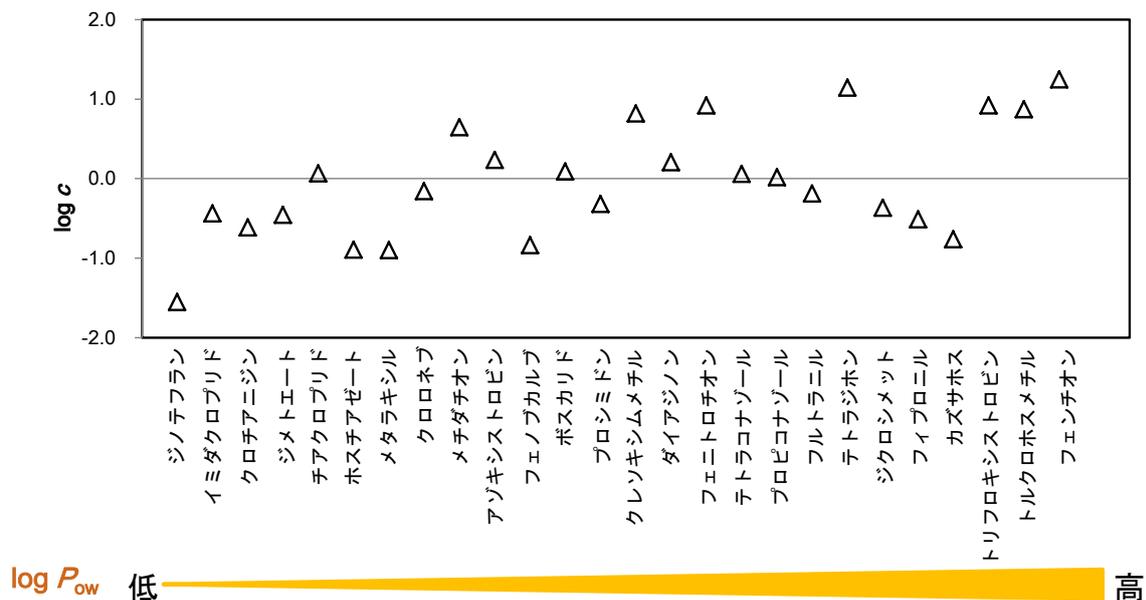


図 13 黄色土における  $K_d$  の増加速度 ( $c$ ) と農薬の  $\log P_{ow}$  の関係

農薬の土壌吸着における経時変化を明らかにするため、各サンプリング時点における土壌吸着係数 ( $K_d$ ) を算出した。この結果、 $K_d$ 値は経過日数 ( $t$ ) の平方根に比例して直線的に増加したため、 $K_d$  (mL/g) の経時変化は次式 (式10) により表現することが出来た。

$$K_d = K_{d,0} + c \times t^{0.5} \quad (10)$$

ここで、 $K_{d,0}$ ：初期土壌吸着係数（農薬処理0日目の $K_d$ ）、 $c$ ： $K_d$ の増加速度 ( $1/t^{0.5}$ )である。農薬の土壌吸着の経時的な増加要因の一つとして、農薬の脱着が起りやすい土壌粒子表層から、脱着が起りにくい土壌粒子内部（細孔や土壌有機物内部）への拡散が指摘されている<sup>7)</sup>。さらに、粒子内拡散に起因する化学物質の吸着量の増加は、時間の平方根と正の比例関係にあることが理論的に導かれており<sup>8)</sup>、本結果は農薬の土壌への吸着過程において粒子内拡散が関与したことを示唆している。 $K_d$ 値の経時変化についてプロシミドンの例を図12に示す。プロシミドンの $K_d$ 値は経時的に増加する傾向を示したが、土壌種別に見ると有機炭素含量が少なく土壌吸着の弱い砂丘未熟土では増加速度が小さく、反対に有機炭素含量が多く土壌吸着が強い黒ボク土の増加速度は大きい値を示した。また、農薬種別に見ると、 $\log P_{ow}$ の値が高い、すなわち極性が低い農薬ほど $K_d$ の増加速度が大きい傾向にあった（図13）。一般に非イオン性農薬の土壌吸着は土壌の有機炭素含量が多く、農薬の $\log P_{ow}$ が高い条件で強くなることが知られており<sup>9)</sup>、農薬の土壌吸着の強弱が $K_d$ の増加速度に影響していることが推察された。 $K_d$ の増加速度 ( $c$ ) と初期土壌吸着係数 ( $K_{d,0}$ ) の関係に着目すると、両者の間には良好な正の相関関係が認められたため(図14)、得られた回帰式 (式11) を用いて $K_{d,0}$ 値から $c$ 値を推定し、式 (10) から $K_d$ 値の経時変化の予測を可能とした。

$$\log c = 1.005 \times \log K_{d_0} - 0.532 \quad (11)$$

以上のように、 $K_d$ の増加速度は $K_{d_0}$ 値が小さい場合、すなわち土壌粒子への初期吸着量が少ない場合に遅くなることが明らかとなった。従って、砂丘未熟土のような有機炭素含量が少ない土壌において $\log P_{ow}$ が低い農薬が散布された場合は $K_d$ の経時変化が小さく、結果として水抽出濃度の半減期も長くなることから、後作物残留に対して注意が必要であると考えられた。

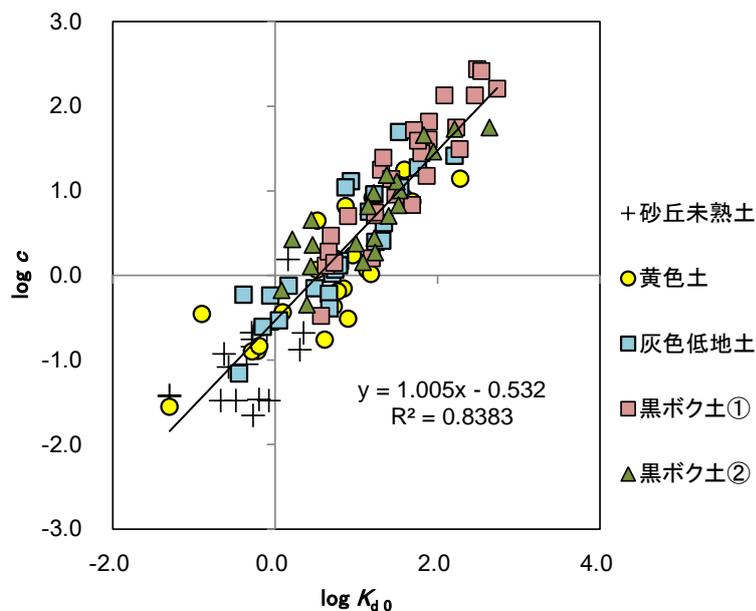


図 14 初期土壌吸着係数 ( $K_{d_0}$ ) と  $K_d$  の増加速度 ( $c$ ) の関係

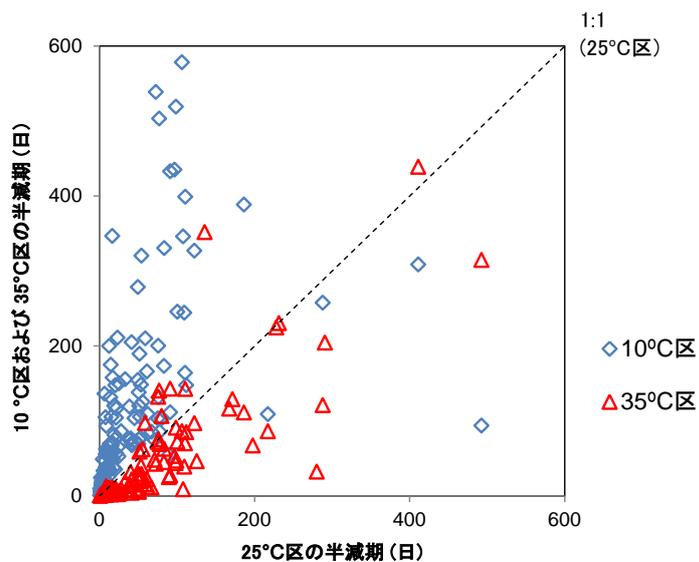


図 15 温度の違いが水抽出濃度の半減期に及ぼす影響

一方、温度変化が土壤中農薬の減衰および $K_d$ の経時変化に及ぼす影響を検討するため、低温下(10°C)および高温下(35°C)のもとで容器内土壌残留試験を実施した。既述の25°C区の結果も含めて各温度区を比較すると、水抽出濃度の半減期はインキュベーション温度が高くなるほど短い値を示したため(図15)、温度上昇に伴い、微生物分解や加水分解、揮発等が促進されたことが示唆された。さらに、 $K_d$ の増加速度と温度の関係に着目すると、温度が高い試験区ほど $K_d$ の増加速度は大きい値を示し(10°Cの温度上昇で平均約1.7倍)、土壌吸着の経時的な増加は高温下で促進されることが示された(図16および図17)。Cox(1999)ら<sup>10)</sup>はリニュロンおよびイソプロツロンといった除草剤を用いて容器内試験を実施し、本結果と同様にインキュベーション温度が高い試験区ほど時間経過に伴う $K_d$ の増加率が大きかったことを示している。したがって、水抽出濃度の減衰が高温下で速まる要因の一つに、土壌吸着の経時変化も寄与していることが示唆された。

以上より、土壤中農薬の水抽出濃度(作物が吸収可能な画分)の減衰は温度の影響を受け、低温条件下では減衰速度が遅く、その半減期も長いことが明らかとなった。このため、農薬の土壌残留性の観点からみると、特に気温の低い冬季おにおいては、作物が吸収可能な土壤中農薬の減衰が遅く、後作物における農薬の残留リスクが高くなると推察された。

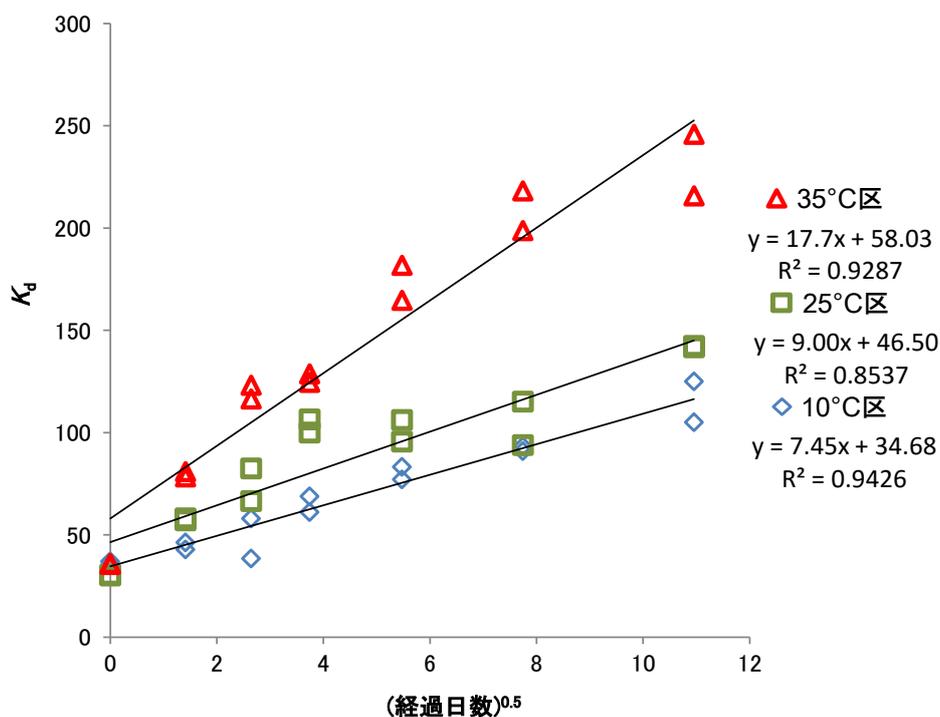


図 16 異なる温度条件下における  $K_d$  の経時変化  
(黒ボク土①におけるプロシミドンの例)

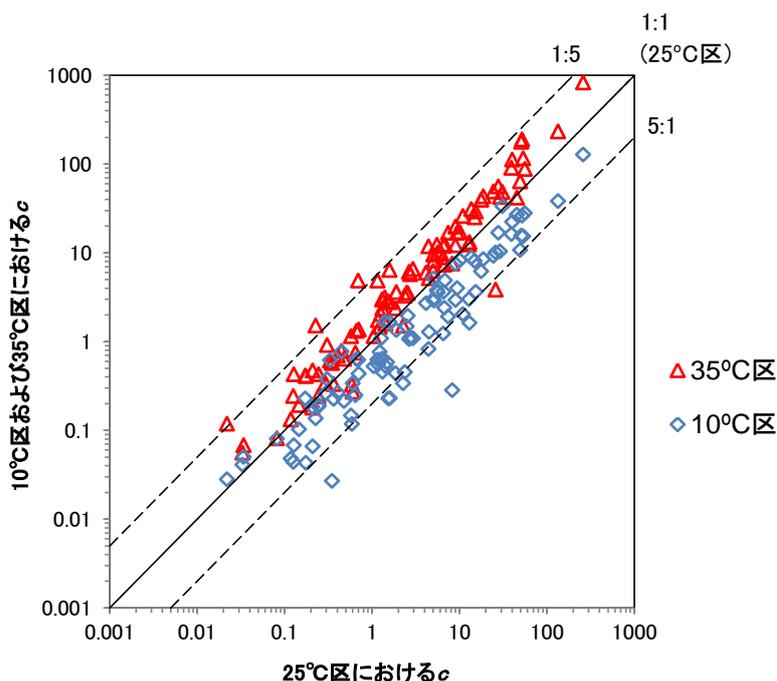


図 17 温度の違いが  $K_d$  の増加速度 ( $c$ ) に及ぼす影響

次に、土壌中農薬の減衰特性および土壌吸着の経時変化について実ほ場における検証を行った。土壌中農薬の水抽出濃度および全抽出濃度の半減期を比較したところ、容器内試験の結果と同様に水抽出濃度の半減期が短い傾向にあった (図18)。また、 $K_d$ 値は経過日数の平方根に比例して直線的に増加したため、 $K_d$ の経時変化は式-1に従うことが示された (図19)。従って、水抽出濃度は全抽出濃度よりも速く減衰し、その要因として $K_d$ の経時的な増加が寄与していることがほ場においても確認された。さらに、ほ場試験で実測された $K_d$ の増加速度 ( $c$ ) について、式 (11) より算出された $c$ の推定値と比較したところ、両者は概ね一致した (図20)。このため、実ほ場においても $K_d$ の増加速度は $K_{d,0}$ を指標として推定できた。

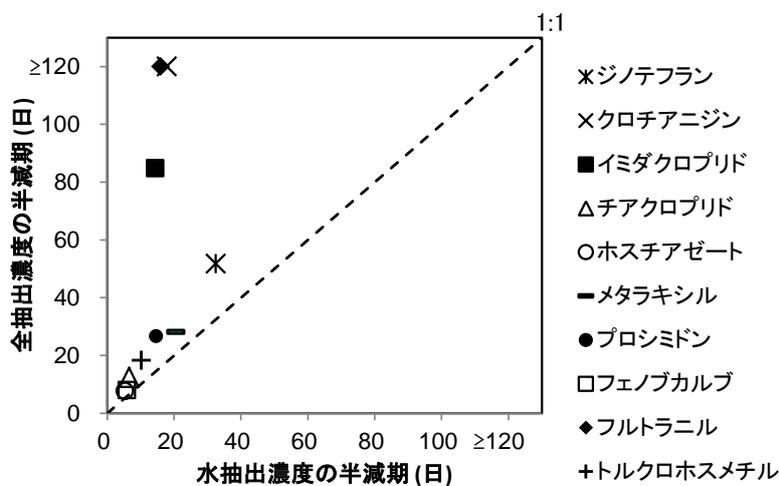


図 18 水抽出濃度と全抽出濃度の半減期の比較 (ほ場試験)

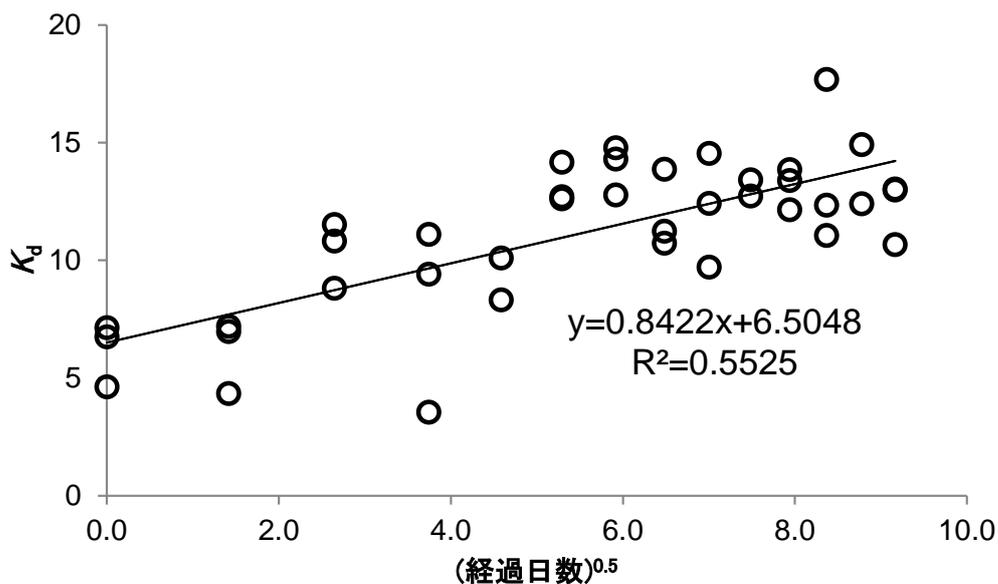


図 19  $K_d$ の経時変化  
(ほ場試験におけるクロチアニジンの例)

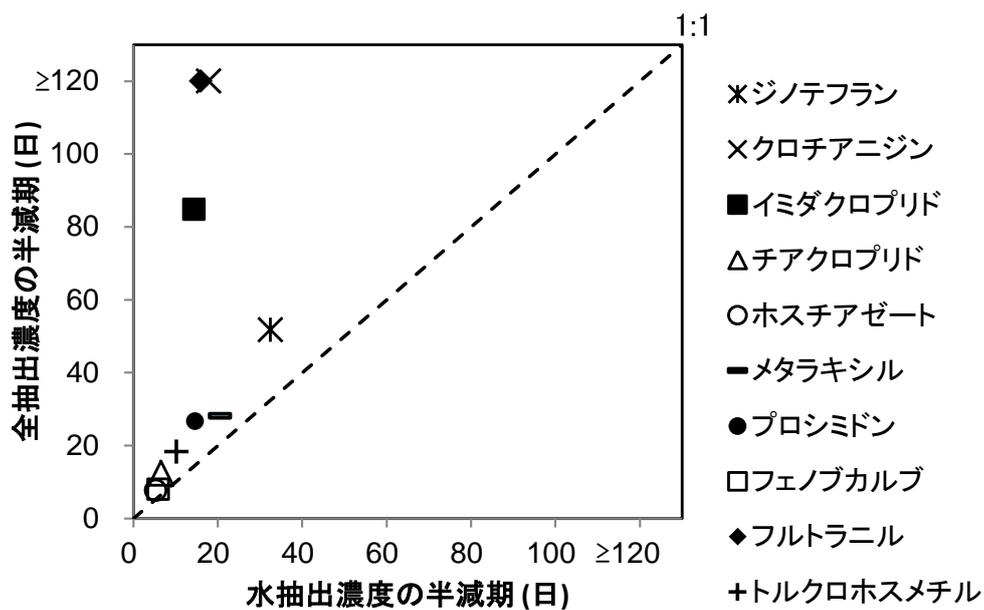


図 20  $K_d$ の増加速度 (c) の実測値と推定値の比較 (ほ場試験)

また、SAP設定による作物中農薬濃度の低減効果についてコマツナを用いて検証を行った。供試した10種の農薬のうち $\log P_{ow}$ が最も大きいトルクロホスメチルについては、農薬散布日にコマツナを播種した場合 (SAP = 0 days) においても、コマツナ中濃度は定量下限値を下回っていた。他の供試農薬のコマツナ中濃度は、SAPが長いほど低い傾向を示しており (図21)、容器内試験の結果

を支持するものであった。従って、適切なPlant Back Interval (PBI、後作物作付け禁止期間) を設けることで農薬の後作物残留リスクを低減できる可能性が示された。一方、コマツナ中濃度と土壌中濃度の相関関係を確認すると、全抽出濃度よりも水抽出濃度を用いた場合の相関係数が高かった(図22)。このため、土壌中農薬の作物が吸収可能な画分の評価にあたって、土壌の水抽出法が有効であることが圃場試験によっても実証された。

以上の結果より、土壌の水抽出濃度を指標として後作物残留濃度の推定が可能であること、さらに当該推定値に基づく適切なPBIの設定は、後作物残留リスクを管理する上で有効な手段の一つになりえることが示唆された。

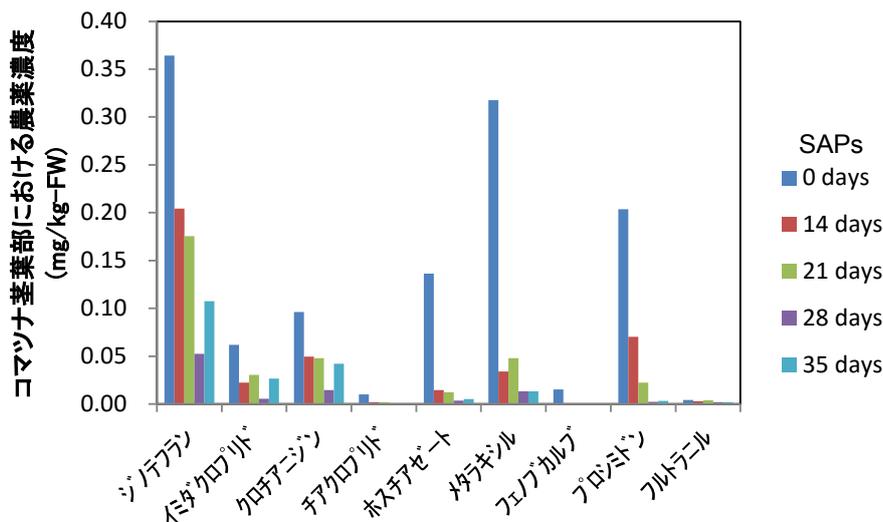


図 21 Soil-aging periods (SAPs; 農薬散布から播種までの期間) の違いがコマツナ茎葉部における農薬濃度に及ぼす影響 (圃場試験)

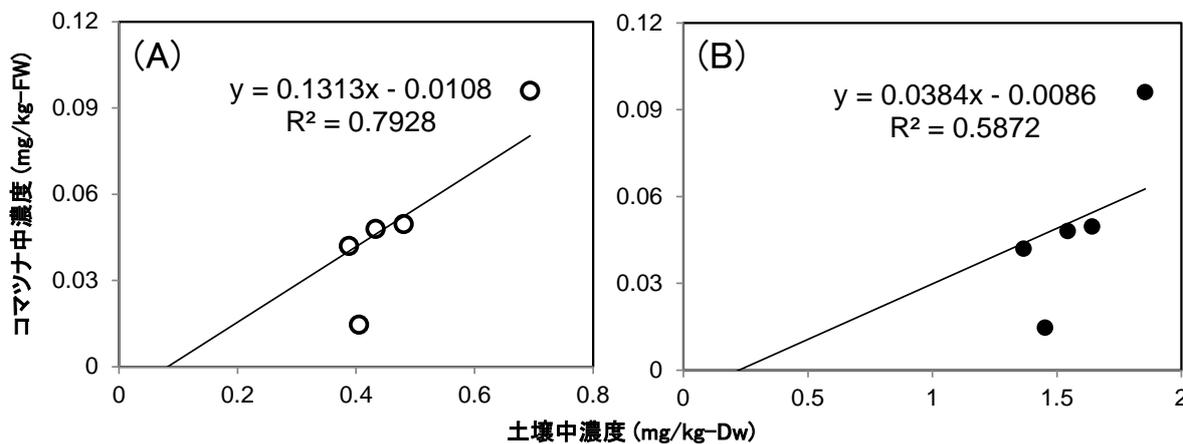


図 22 土壌中の農薬濃度 (A: 水抽出濃度、B: 全抽出濃度) とコマツナ茎葉部における農薬濃度の関係 (圃場試験におけるクロチアニジンの例)

対象農薬測定用に開発・市販されている ELISA キットについて、各対象農薬のスタンダード水溶液の希釈系列を調製し、基本的な分析性能を評価した（図 23）。今日までの圃場試験で得られた水抽出液中の各対象農薬の濃度レベルは、ジノテフランで 70–400 ng/mL、クロチアニジンで 40–210 ng/mL、イミダクロプリドで 20–180 ng/mL（いずれも処理 0 日–12 週間後の濃度）であり、試験に供試した各 ELISA キットは、これらの濃度レベルを十分に検出できるパフォーマンスを有していると考えられる。しかし、ダイナミックレンジが HPLC 等クロマトグラフィーのように広くないため、未知試料測定時は、農薬濃度が当該レンジに収まるように、試料毎に段階的に水で希釈することが必要である。

ELISA 法は化学構造が類似した物質に対する交差反応に因る擬陽性が課題である。我が国で登録されているネオニコチノイド系殺虫剤を用いて、供試 ELISA キットの交差反応性を確認した（表 13）。ジノテフラン測定用 ELISA キットはクロチアニジン（交差反応率 141%）に対して、著しい交差反応を示すことが分かった（表中の太字は顕著な交差反応率を示す）。ELISA 法には物質の同定能力が無い場合、このように標的農薬以外に顕著な交差反応を示す ELISA キットを使用する場合、擬陽性が生じることを念頭に置く必要がある。また、生産現場等での利用に際しては、農薬の散布履歴等を確認することが不可欠である。

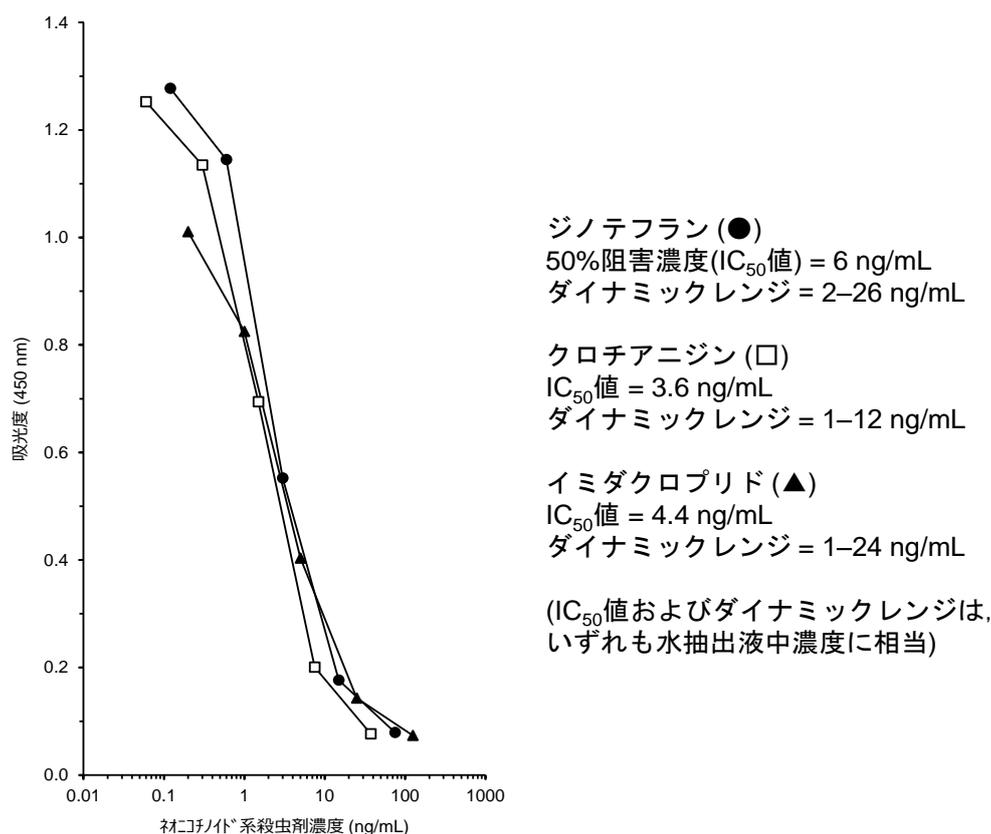


図 23 対象農薬測定用 ELISA キットの基本的な分析性能

表 12 各 ELISA キットの交差反応性 (%)

	ジノテフラン 測定用ELISA	クロチアニジン 測定用ELISA	イミダクロプリド 測定用ELISA
ジノテフラン	100	52	<0.16
クロチアニジン	141	100	13
イミダクロプリド	<0.03	<0.03	100
チアクロプリド	0.04	<0.03	1
アセタミプリド	0.03	<0.03	0.62
チアトキサム	<0.03	<0.03	<0.16
ニテンピラム	<0.03	<0.03	<0.16

交差反応性 (%) = (対象殺虫剤のIC50値/化学構造類似ネオニコチノイド系殺虫剤のIC50値) × 100

ELISA法は特定の農薬に対する高い選択性を利用した測定方法であるが、実際は土壤水抽出液中に共存する腐植質等により抗原-抗体反応や酵素反応が阻害（マトリクス妨害）を受け、測定結果が影響を受けることが知られている。そこで、供試土壤水抽出液と精製水（マトリクスフリー）中で調製した各対象農薬のスタンダード希釈系列溶液を用いて、検量線を作成し、双方の一致度からマトリクス妨害の有無を判定した。その結果、供試した全土壤試料において、検量線がマトリクスフリーの検量線と概ね一致した。すなわち、土壤水抽出液中には雑多な測定妨害成分が共存しているにも関わらず、実質的にマトリクス妨害を受けずに各対象農薬の測定が可能であることが考えられた（図24から図26）。

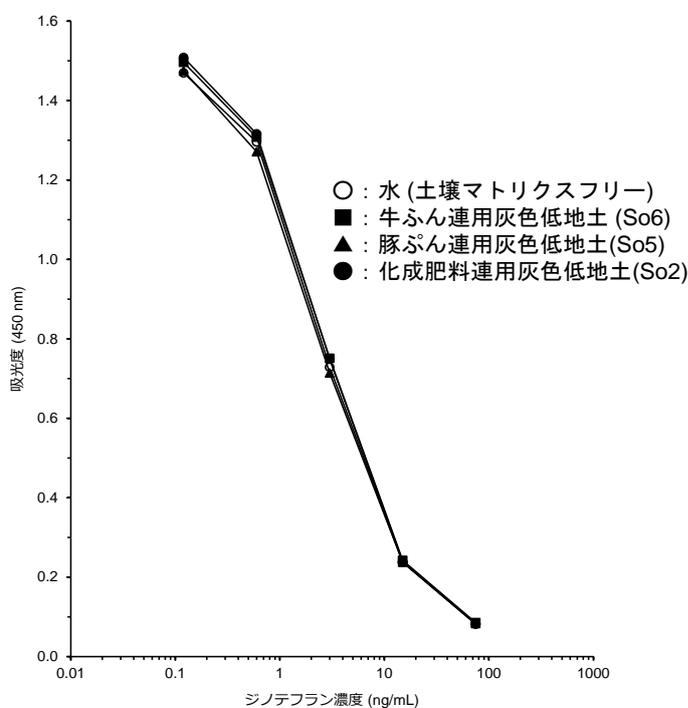


図 24 土壤水抽出液中に共存する測定妨害成分の影響（ジノテフラン）

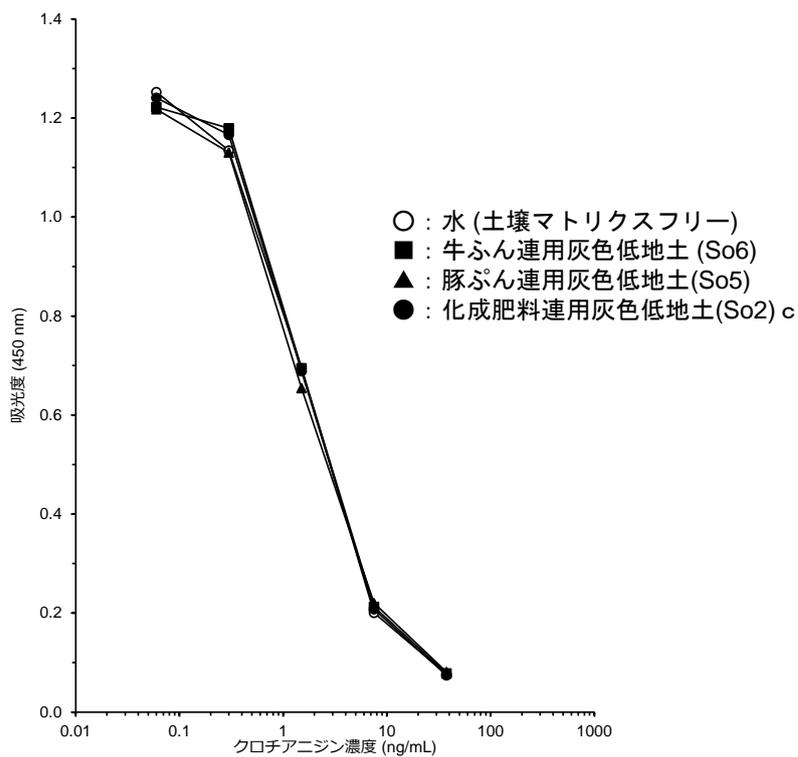


図 25 土壤水抽出液中に共存する測定妨害成分の影響（クロチアニジン）

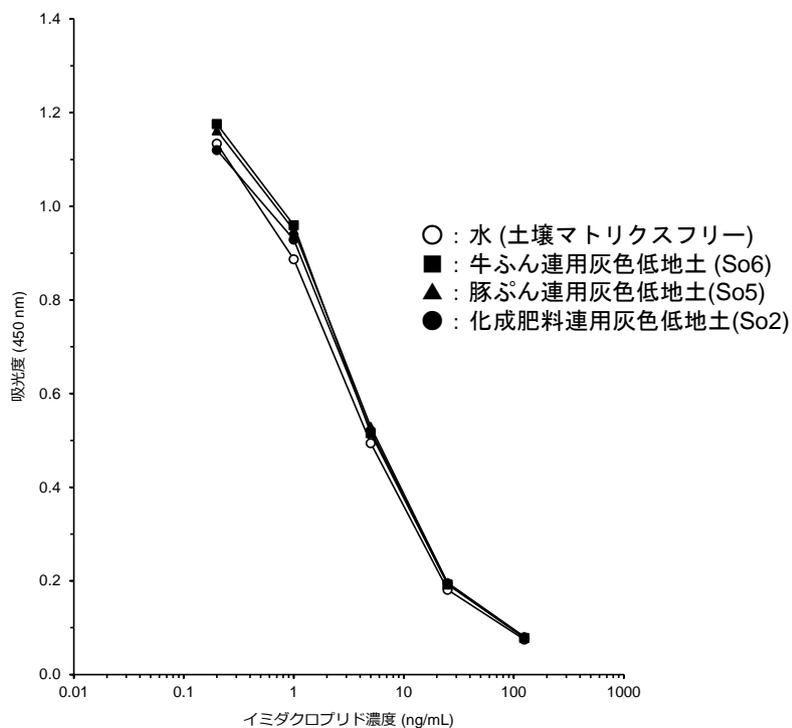


図 26 土壤水抽出液中に共存する測定妨害成分の影響（イミダクロプリド）

供試土壌水抽出液に既知量の対象農薬を添加して調製した添加試料を用いて、ELISA および HPLC 測定の一連の繰り返し精度を確認した結果を表 14 に示した。ELISA では一部の添加試料（イミダクロプリド添加 So8 および So20）で、許容できる回収率の範囲（70–120%）から外れたが、他の土壌種ならびに添加濃度レベルでは、良好な結果が得られた。また、相対標準偏差 RSD は 15%以下であった。ELISA 法は特定の農薬に対する高い選択性を利用した測定方法であるため、HPLC 測定前の試料調製方法に見るような多段階の工程を省くことができる。すなわち、得られた土壌水抽出液を直接測定に供することが可能である。さらに、土壌の特性（有機炭素含量、土壌 pH 等）に左右されず、簡易かつ迅速に土壌水抽出液中の対象農薬を精度良く検出できる性能を有していることが考えられた。

表 14 添加回収試験による ELISA 測定の一連の繰り返し精度の確認 (n = 5)  
(ジノテフラン 土壌 So1~So11)

番号	添加 濃度 (ng/mL)	ジノテフラン			
		ELISA		HPLC	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
So1	2	76	6	90	2
	5	84	5	81	9
	10	93	5	89	2
So2	2	91	5	77	14
	5	98	4	75	10
	10	101	2	84	8
So3	2	92	10	77	9
	5	88	8	74	12
	10	99	3	85	10
So4	2	84	4	88	12
	5	83	9	86	5
	10	88	7	83	3
So5	2	81	11	71	6
	5	86	9	86	6
	10	83	11	82	12
So6	2	101	5	86	11
	5	77	7	82	6
	10	79	4	88	2
So7	2	82	10	90	15
	5	88	9	84	9
	10	104	6	84	4
So8	2	99	5	75	8
	5	88	3	69	17
	10	101	1	84	5
So9	2	97	3	79	15
	5	96	4	75	6
	10	102	2	93	2
So10	2	86	7	90	8
	5	89	10	93	2
	10	95	8	91	9
So11	2	85	12	78	17
	5	83	2	76	8
	10	100	1	87	7

表 14 つづき 添加回収試験による ELISA 測定の繰り返し精度の確認 (n = 5)  
(ジノテフラン 土壌 So12~So21)

番号	添加 濃度 (ng/mL)	ジノテフラン			
		ELISA 回収率 (%)	RSD (%)	HPLC 回収率 (%)	RSD (%)
So12	2	73	4	101	3
	5	86	5	90	9
	10	88	11	91	6
So13	2	85	12	89	8
	5	90	5	94	4
	10	91	15	83	15
So14	2	94	5	75	10
	5	88	3	88	4
	10	101	2	74	12
So15	2	80	8	91	5
	5	84	5	83	8
	10	98	3	83	8
So16	2	110	11	88	3
	5	96	6	88	3
	10	111	12	84	5
So17	2	75	8	84	5
	5	95	13	79	8
	10	103	6	78	12
So18	2	99	7	79	9
	5	88	9	78	10
	10	106	1	85	8
So19	2	106	2	72	17
	5	94	5	75	3
	10	102	3	63	6
So20	2	94	10	94	4
	5	86	3	93	4
	10	100	1	87	14
So21	2	89	8	85	8
	5	83	4	75	13
	10	86	9	87	7
平均回収率 (%) (n = 315)		91		83	
回収率の範囲 (%)		73-111		63-101	
RSDの範囲 (%)		1-15		2-17	

表 14 つづき 添加回収試験による ELISA 測定 of 繰り返し精度の確認 (n = 5)  
 (クロチアニジン 土壌 So1~So11)

番号	添加 濃度 (ng/mL)	クロチアニジン			
		ELISA		HPLC	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
So1	2	83	5	82	7
	5	98	4	83	6
	10	101	1	89	2
So2	2	88	1	76	11
	5	103	3	79	8
	10	108	3	87	3
So3	2	72	5	84	7
	5	87	2	73	10
	10	99	2	86	4
So4	2	79	8	86	4
	5	94	6	86	5
	10	97	6	85	3
So5	2	94	6	94	3
	5	111	6	84	5
	10	107	2	86	9
So6	2	94	12	85	4
	5	107	6	84	4
	10	110	3	83	9
So7	2	79	7	81	3
	5	96	3	83	3
	10	105	1	82	3
So8	2	84	4	84	11
	5	98	3	76	8
	10	101	1	85	4
So9	2	96	6	87	2
	5	102	4	82	3
	10	108	5	97	4
So10	2	102	3	91	6
	5	99	3	95	4
	10	96	3	88	5
So11	2	88	8	88	4
	5	100	1	86	7
	10	101	8	84	4

表 14 つづき 添加回収試験による ELISA 測定 of 繰り返し精度の確認 (n = 5)  
 (クロチアニジン 土壌 So12~So21)

番号	添加 濃度 (ng/mL)	クロチアニジン			
		ELISA		HPLC	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
So12	2	94	4	87	5
	5	92	5	91	6
	10	90	1	87	5
So13	2	88	8	74	2
	5	106	6	85	3
	10	96	3	79	9
So14	2	92	6	83	8
	5	110	5	86	2
	10	108	3	83	9
So15	2	86	4	90	5
	5	98	4	86	5
	10	104	2	89	7
So16	2	89	7	89	6
	5	113	3	90	3
	10	109	3	86	2
So17	2	87	10	86	3
	5	95	6	81	6
	10	106	3	81	10
So18	2	81	3	83	10
	5	102	7	77	9
	10	103	2	86	8
So19	2	89	7	76	7
	5	101	2	79	5
	10	105	1	71	13
So20	2	74	3	89	3
	5	94	4	92	3
	10	102	1	93	4
So21	2	75	6	81	7
	5	98	6	78	4
	10	106	4	89	4
平均回収率 (%)		97		85	
(n = 315)					
回収率の範囲 (%)		72-113		71-97	
RSDの範囲 (%)		1-12		2-13	

表 14 つづき 添加回収試験による ELISA 測定の繰り返し精度の確認 ( $n = 5$ )  
(イミダクロプリド 土壌 So1~So11)

番号	添加 濃度 (ng/mL)	イミダクロプリド			
		ELISA		HPLC	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
So1	2	93	9	87	3
	5	107	11	86	3
	10	105	4	90	1
So2	2	95	9	80	6
	5	84	5	80	5
	10	91	6	89	2
So3	2	92	6	83	5
	5	90	4	78	10
	10	88	4	90	1
So4	2	106	4	89	3
	5	104	9	88	3
	10	112	6	88	2
So5	2	99	6	88	11
	5	103	9	88	5
	10	101	1	88	5
So6	2	106	2	89	4
	5	97	5	87	4
	10	99	2	89	4
So7	2	80	15	89	3
	5	78	5	86	4
	10	96	7	86	3
So8	2	118	9	84	12
	5	115	6	80	2
	10	126	8	90	3
So9	2	102	5	83	13
	5	92	4	84	4
	10	114	6	95	3
So10	2	87	10	97	3
	5	99	12	96	4
	10	97	6	95	5
So11	2	106	6	88	5
	5	104	10	86	3
	10	117	3	91	3

表 14 つづき 添加回収試験による ELISA 測定 of 繰り返し精度の確認 (n = 5)  
 (イミダクロプリド 土壌 So12~So21)

番号	添加 濃度 (ng/mL)	イミダクロプリド			
		ELISA		HPLC	
		回収率 (%)	RSD (%)	回収率 (%)	RSD (%)
So12	2	91	9	98	7
	5	92	12	90	4
	10	92	9	92	2
So13	2	90	11	103	6
	5	76	7	100	4
	10	95	9	88	4
So14	2	109	10	85	8
	5	91	7	90	6
	10	98	4	87	8
So15	2	119	3	91	4
	5	93	9	89	1
	10	106	8	92	7
So16	2	95	7	93	3
	5	102	13	91	2
	10	111	7	86	3
So17	2	81	1	89	13
	5	85	12	84	7
	10	91	7	84	5
So18	2	81	11	83	3
	5	82	5	79	12
	10	83	4	87	4
So19	2	94	11	86	13
	5	82	3	84	4
	10	88	10	79	7
So20	2	126	8	96	4
	5	106	11	96	2
	10	108	3	93	9
So21	2	104	9	85	6
	5	109	8	86	2
	10	112	5	92	2
平均回収率 (%)					
(n = 315)		98		88	
回収率の範囲 (%)		76-126		78-103	
RSDの範囲 (%)		1-15		1-13	

ELISA 法は土壌水抽出液 (=吸着平衡後の水相) 中の対象農薬を精度良く検出できる性能を有していることから、土壌吸着係数  $K_d$  の算出にも適用できる。前述した試験方法に従って、21 種の供試土壌中における対象農薬の  $K_d$  を ELISA 法ならびに HPLC 法でそれぞれ試算した結果を表 15 に示した。双方の測定方法で試算した  $K_d$  値は良好な相関関係 ( $r^2 > 0.85$ ) が認められ、また、イミダクロプリドを除くと統計学的にも同等 ( $p > 0.1$ ) であることが示された。この結果から、ELISA 法は簡易に土壌中の対象農薬の  $K_d$  値を算出できる方法であるといえる。

表 15 土壌吸着係数 ( $K_d$ ) の試算結果 (ジノテフラン)

番号	ジノテフラン	
	ELISA	HPLC
So1	-0.188 ± 0.19	0.222 ± 0.21
So2	0.457 ± 0.44	0.739 ± 0.44
So3	0.599 ± 0.65	0.449 ± 0.37
So4	0.181 ± 0.15	0.738 ± 0.47
So5	0.118 ± 0.03	0.432 ± 0.23
So6	0.558 ± 0.17	1.00 ± 0.70
So7	0.697 ± 0.06	0.766 ± 0.15
So8	0.467 ± 0.05	1.30 ± 0.79
So9	0.132 ± 0.05	0.519 ± 0.53
So10	0.961 ± 0.01	1.84 ± 1.13
So11	1.06 ± 0.16	1.36 ± 0.24
So12	0.961 ± 0.28	2.26 ± 0.54
So13	0.965 ± 0.02	1.59 ± 0.68
So14	0.965 ± 0.02	1.30 ± 0.19
So15	0.415 ± 0.03	1.59 ± 0.09
So16	5.73 ± 0.55	5.31 ± 0.33
So17	1.48 ± 0.40	1.82 ± 0.79
So18	2.04 ± 0.14	2.30 ± 0.79
So19	1.21 ± 0.05	1.33 ± 0.08
So20	1.22 ± 0.48	1.59 ± 0.38
So21	1.56 ± 0.02	3.05 ± 0.08
回帰式, 決定係数 (ELISA (x) vs. HPLC (y)) p値	$y = 0.8629x + 0.6133,$ $r^2 = 0.8553$ 0.197	

表 15 つづき 土壌吸着係数 ( $K_d$ ) の試算結果 (クロチアニジン)

番号	クロチアニジン	
	ELISA	HPLC
So1	-0.527 ± 0.24	0.452 ± 0.12
So2	2.51 ± 0.27	1.75 ± 0.41
So3	2.65 ± 0.14	1.07 ± 0.17
So4	0.359 ± 0.13	1.11 ± 0.43
So5	3.20 ± 0.19	2.35 ± 0.26
So6	3.56 ± 1.34	3.22 ± 0.51
So7	4.33 ± 0.24	4.25 ± 0.50
So8	5.63 ± 0.23	2.71 ± 0.35
So9	3.43 ± 0.17	2.09 ± 0.45
So10	9.33 ± 0.08	6.63 ± 0.78
So11	7.40 ± 0.18	8.14 ± 0.48
So12	11.0 ± 0.29	7.90 ± 0.40
So13	12.0 ± 0.33	7.95 ± 0.71
So14	8.28 ± 0.21	8.92 ± 0.57
So15	10.1 ± 0.91	10.7 ± 0.42
So16	45.6 ± 4.32	51.9 ± 1.15
So17	7.24 ± 0.07	7.19 ± 0.56
So18	14.1 ± 1.59	12.4 ± 1.30
So19	10.5 ± 0.72	10.5 ± 2.03
So20	14.0 ± 1.09	14.3 ± 0.96
So21	12.2 ± 0.62	17.8 ± 0.16

回帰式, 決定係数  $y = 1.1359x - 1.379,$   
 (ELISA (x) vs. HPLC (y))  $r^2 = 0.9624$   
 p値 0.758

表 15 つづき 土壌吸着係数 ( $K_d$ ) の試算結果 (イミダクロプリド)

番号	イミダクロプリド	
	ELISA	HPLC
So1	-0.123 ± 0.07	0.875 ± 0.07
So2	1.40 ± 0.01	2.61 ± 0.34
So3	4.87 ± 0.22	1.56 ± 0.19
So4	0.350 ± 0.03	1.45 ± 0.28
So5	3.20 ± 0.19	4.14 ± 0.33
So6	3.91 ± 0.61	5.35 ± 0.29
So7	5.72 ± 0.35	7.08 ± 0.73
So8	7.54 ± 0.07	4.20 ± 0.36
So9	3.55 ± 0.63	3.45 ± 0.48
So10	10.1 ± 1.12	10.9 ± 0.68
So11	10.5 ± 0.56	13.8 ± 0.24
So12	14.0 ± 0.86	13.0 ± 0.09
So13	15.2 ± 1.86	13.6 ± 0.61
So14	11.2 ± 0.09	15.4 ± 0.84
So15	12.9 ± 1.10	18.3 ± 0.38
So16	57.3 ± 0.36	89.8 ± 4.20
So17	6.21 ± 0.60	9.25 ± 0.05
So18	15.6 ± 1.00	18.5 ± 1.37
So19	11.3 ± 0.15	14.4 ± 1.73
So20	20.3 ± 3.87	23.7 ± 0.98
So21	16.4 ± 0.27	23.5 ± 0.25

回帰式, 決定係数  $y = 1.5298x - 2.8222,$   
 (ELISA (x) vs. HPLC (y))  $r^2 = 0.9682$   
 p値 0.07

農薬の吸収・移行性における作物間差について、供試した9科16種の作物の茎葉部中の10種の農薬および $\beta$ -HCH、ディルドリンの濃度を表16に示す。茎葉部濃度を物質ごとに作物間での傾向をみると、特に、ホスチアゼート、メタラキシル、フェノブカルブ、フルトラニルといった $\log P_{ow}$  1.5 - 3程度の農薬ではシュンギクが顕著に高く、ディルドリンではキュウリおよびカボチャが顕著に高かった。これらの特徴的な事例を除いた場合でも、茎葉部中農薬濃度には2 - 10倍程度の作物間差が存在した。同様に、9科16種の作物の12種類の供試物質について、根部中濃度を表17に示す。物質ごとに作物間での傾向をみると、フェノブカルブおよびそれよりも $\log P_{ow}$ が高い物質ではシュンギクが他の作物に比べて顕著に高い値となった。これらの農薬において、シュンギクを除くと、ウリ科2作物（キュウリ、カボチャ）が他の作物よりも高濃度の傾向がみられた。これらの特徴的な事例を除くと、根部中農薬濃度には4倍程度の作物間差が存在した。次に、品種間差については、検討を行ったのはコマツナのみであるが、4品種間で茎葉部中濃度（表16）および根部中濃度（表17）に差は認められなかった。この結果から、少なくともコマツナに関しては、品種間における茎葉部および根部中の農薬濃度はほぼ同等と考えられる。

表 16 各種作物の茎葉部中の農薬濃度(mg / kg-DW)

供試植物	茎葉部濃度 (mg/kg dw)					
	ジノテフラン	イタクトプロリト	クロチアジン	チアクトプロリト	ホスチアゼート	メタラキシル
オオムギ	5.03	0.32	0.86	0.11	0.47	1.04
トウモロコシ	4.06	0.21	0.31	0.13	2.90	2.37
ダイズ	4.76	0.36	0.05	0.20	1.55	2.41
インゲン	0.66	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.62	0.13
キャベツ	9.52	0.54	0.81	0.47	3.15	2.47
コマツナA	6.22	0.38	0.88	0.27	1.47	0.87
コマツナB	5.59	0.35	0.78	0.22	1.69	0.77
コマツナC	6.97	0.40	1.08	0.25	1.40	1.08
コマツナD	6.07	0.41	1.03	0.37	1.63	0.51
シュンギク	8.53	1.10	1.35	0.68	12.70	9.29
レタス	0.67	0.14	0.07	0.05	0.12	0.26
ネギ	4.23	0.29	0.52	0.02	1.02	0.10
セロリ	5.65	0.27	0.55	0.11	7.69	1.09
トマト	5.39	0.60	0.57	0.15	0.99	0.04
ピーマン	3.44	0.44	0.22	0.01	0.45	0.20
キュウリ	2.58	0.24	0.28	0.09	0.77	0.93
カボチャ	2.40	0.24	0.20	0.12	2.30	1.36
ハウレンソウ	6.11	0.56	1.54	0.02	0.14	0.10
フダンソウ	5.04	0.17	0.49	0.03	1.56	1.68

表 16 つづき 各種作物の茎葉部中の農薬濃度(mg / kg-DW)

供試植物	茎葉部濃度 (mg/kg dw)					
	フェノカルブ	プロシトリン	フルニル	β-HCH	トルコホスチル	ディルトリン
オオムギ	0.24	2.11	0.15	1.84	< 0.01	0.32
トウモロコシ	0.95	1.66	0.57	1.36	< 0.01	0.19
ダイズ	0.58	1.85	< 0.01	1.36	< 0.01	0.32
インゲン	0.14	0.26	< 0.01	1.05	< 0.01	0.12
キャベツ	0.24	2.09	0.05	1.77	< 0.01	0.15
コマツナA	0.15	2.20	< 0.01	1.54	< 0.01	0.13
コマツナB	0.16	2.12	0.02	1.43	< 0.01	0.16
コマツナC	0.20	2.41	0.02	1.84	< 0.01	0.20
コマツナD	0.33	2.60	0.03	1.85	< 0.01	0.28
シュンギク	4.80	0.98	0.86	0.85	0.06	0.13
レタス	0.02	0.35	0.04	0.52	< 0.01	0.11
ネギ	0.57	2.07	0.41	1.86	< 0.01	0.61
セロリ	5.74	0.20	< 0.01	0.02	0.04	0.08
トマト	0.54	1.82	0.12	0.94	< 0.01	0.27
ピーマン	0.08	1.26	0.04	0.96	< 0.01	0.18
キュウリ	0.37	1.62	< 0.01	1.72	0.03	2.18
カボチャ	1.24	0.89	< 0.01	0.87	< 0.01	5.05
ハウレンソウ	0.05	0.42	0.12	2.25	< 0.01	0.14
フダンソウ	0.15	0.90	0.17	1.01	< 0.01	0.07

表 17 各種作物の根部中の農薬濃度(mg / kg-DW)

供試植物	根部濃度 (mg/kg dw)					
	ジメトラン	イダクロリト	クロアジジン	チアクロリト	ホスチアゼート	メラキシル
オオムギ	0.16	0.03	0.03	0.03	0.07	0.06
トウモロコシ	0.39	0.07	0.05	0.07	0.20	0.20
ダイズ	0.16	0.20	0.13	0.33	0.17	0.39
インゲン	0.29	0.08	0.06	0.12	0.12	0.17
キャベツ	0.10	0.06	0.04	0.08	0.06	0.07
コマツナA	0.11	0.05	0.04	0.07	0.08	0.11
コマツナB	0.10	0.05	0.03	0.07	0.07	0.09
コマツナC	0.08	0.07	0.04	0.09	0.06	0.13
コマツナD	0.09	0.05	0.03	0.08	0.07	0.08
シュンギク	0.06	0.07	0.05	0.09	0.26	0.07
レタス	0.12	0.08	0.03	0.04	0.07	0.09
ネギ	1.24	0.17	0.15	0.09	0.32	0.27
セロリ	0.41	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.18	0.07
トマト	0.27	0.07	0.06	0.08	0.11	0.12
ピーマン	0.27	0.04	0.03	0.03	0.06	0.06
キュウリ	0.05	0.06	0.03	0.08	0.32	0.35
カボチャ	0.20	0.06	0.06	0.08	0.59	0.50
ハウレンソウ	0.07	0.08	0.08	0.07	0.02	0.10
フダンソウ	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04	0.06

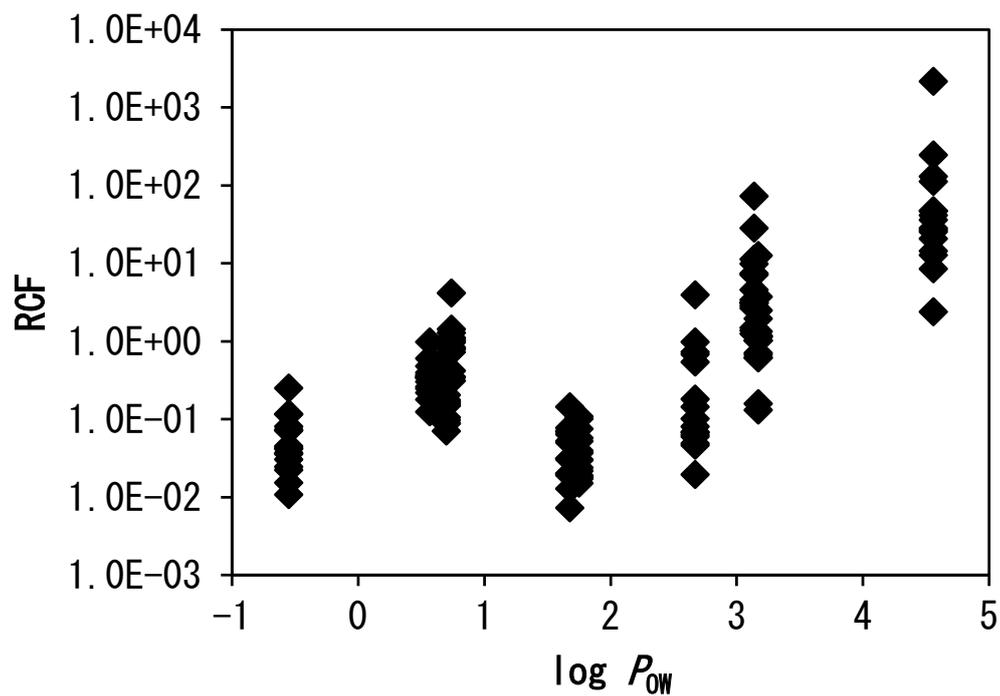
表 17 つづき 各種作物の根部中の農薬濃度(mg / kg-DW)

供試植物	根部濃度 (mg/kg dw)					
	フェノカルブ	プロシメトン	フルフェニル	$\beta$ -HCH	トルクロスチル	ディルトリン
オオムギ	0.15	0.24	0.21	1.07	0.04	9.19
トウモロコシ	0.28	0.53	0.33	2.26	0.40	7.93
ダイズ	0.39	1.37	0.21	3.87	0.70	17.23
インゲン	0.15	0.63	0.05	1.94	0.34	3.63
キャベツ	0.17	0.46	0.26	5.36	0.57	13.60
コマツナA	0.12	0.39	0.26	2.60	0.31	9.17
コマツナB	0.12	0.32	0.20	4.14	0.34	8.69
コマツナC	0.13	0.32	0.19	3.53	0.33	8.87
コマツナD	0.13	0.43	0.25	3.91	0.36	9.98
シュンギク	8.96	14.08	4.19	37.93	34.22	85.00
レタス	0.04	0.66	0.39	5.99	0.66	46.37
ネギ	1.59	1.78	0.85	12.14	0.74	18.46
セロリ	2.05	5.01	0.41	5.45	3.58	12.26
トマト	0.10	0.55	0.39	4.34	0.42	13.61
ピーマン	0.16	0.26	0.18	2.78	0.20	9.83
キュウリ	1.76	2.48	1.41	5.68	2.34	29.49
カボチャ	1.86	2.17	0.94	5.86	2.02	21.92
ハウレンソウ	0.09	0.73	0.20	8.51	0.16	18.35
フダンソウ	0.11	0.21	0.04	1.02	0.11	8.73

ここまで、物質ごとに作物間差を比較したが、供試物質間での作物による吸収・移行性については栽培期間における土壤溶液中の濃度が物質によって大きく異なるため（表18）解析できなかった。そこで、根への取込み性の指標として根部濃度を栽培期間中の平均濃度で除したRoot Concentration Factor (RCF、図27)、根から茎葉部への移行性の指標として茎葉部/根部濃度比 (S/R濃度比、図28) を算出し、解析した。なお、コマツナで各農薬の茎葉部および根部中濃度に品種間差がないことが明らかとなっているため、コマツナは品種A (よかった菜) を代表させている。RCFは $\log P_{ow}$ が高くなるに従い、すなわち親水性から疎水性に向かって上昇しており、根への取込み性は $\log P_{ow}$ に強く依存していることがうかがわれた。次に、S/R濃度比をみると、物質の $\log P_{ow}$ が高くなるにつれて指数関数的に減少した。すなわち、作物の科や種に関わらず、吸収される物質の $\log P_{ow}$ によって根部と茎葉部の濃度比が決定され、親水性（低 $\log P_{ow}$ ）の物質ほど茎葉部へ移行しやすく、物質の疎水性が高まる（高 $\log P_{ow}$ ）に従い根に蓄積して茎葉部へは移行しにくくなる、という関係が成り立っていた。

表 18 栽培期間中における供試物質の平均土壌溶液中濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )

物質名	土壌溶液平均濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )
ジノテフラン	335.18
イミダクロプリド	17.55
クロチアニジン	29.31
チアクロプリド	7.51
ホスチアゼート	314.30
メタラキシル	356.99
フェノブカルブ	179.58
フルトラニル	26.04
プロシミドン	15.43
$\beta$ -HCH	15.32
トルクロホスメチル	1.16
ディルドリン	0.86

図 27 農薬の  $\log P_{ow}$  と作物吸収性との関係

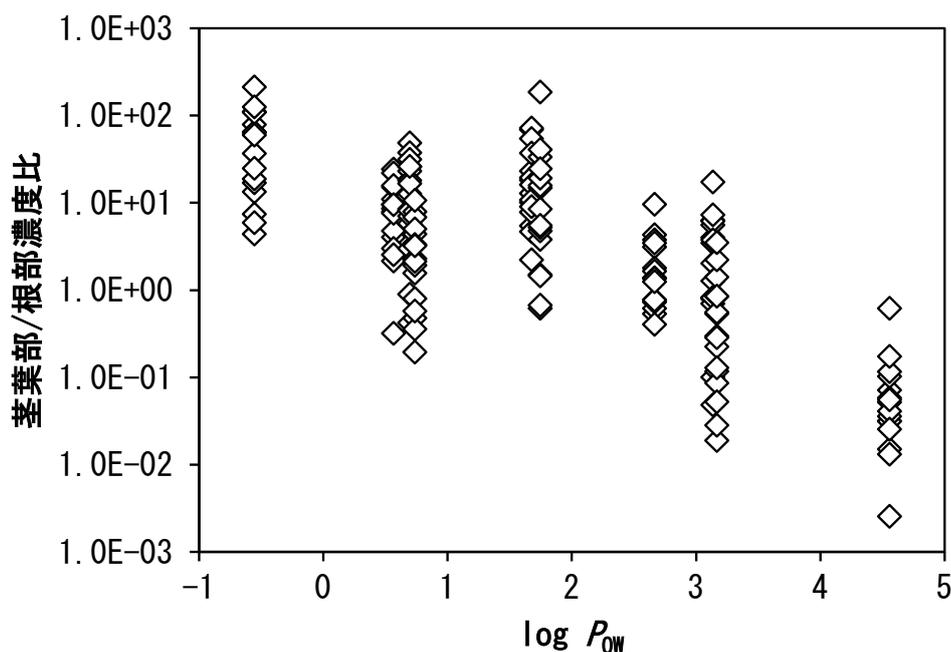


図 28 農薬の  $\log P_{ow}$  と作物移行性との関係

次に、生育段階の異なる植物体における各種農薬の吸収・移行性を農薬の吸収・移行性が比較的高いコマツナを用いて検討した。生育段階の異なるコマツナに10種の農薬を添加した試験水を24時間吸収させた時の茎葉部および根部の濃度を表19に示す。各農薬濃度を生育初期（14 DAS）と生育盛期（28 DAS）で比較してみると、茎葉部・根部ともに、農薬によっては2倍程度の差が認められるものがあり、概して14 DASの方が若干高濃度になった。しかし、1個体あたりの植物体の大きさに200倍もの差があったことを考慮すると、生育段階別での濃度差はほぼ同等とみなして良い。ここで、各農薬の茎葉部・根部濃度および植物体重量から、植物体の農薬吸収・移行量を算出した（表20）。生育段階別の農薬濃度がほぼ同等であったため、茎葉部および根部の農薬含量は概ね生育量に応じたものとなった。また、各農薬の植物体中全含量（茎葉部+根部）を培地（試験水）からの農薬吸収速度（ $\mu\text{g}/24\text{ h}$ ）とみなすと、28 DASは14 DASに比べて100 - 200倍の吸収速度を示していることになる。このように、植物の農薬吸収速度は生育量に大きく依存しており、生育が旺盛な時期ほど培地から植物体への吸収・移行性は高いことが明らかとなった。ただし、培地から植物体への取込み性の指標として単位根重あたりの全植物体含量を算出すると、14 DASと28 DASではほぼ同等となった。また、表19中で農薬は左から右に $\log P_{ow}$ の小さいものから大きいものへと順番に並べているが、各農薬について根から茎葉部への移行性の指標として茎葉部と根部の濃度比（S/R濃度比）をとると、親水側（低 $\log P_{ow}$ ）から疎水側に向かって一度上昇し、 $\log P_{ow}$ が1.7程度のホスチアゼートで極大になり、さらに疎水側に行くにつれ減少していく傾向が認められた。このことから農薬の茎葉部への移行性は農薬の $\log P_{ow}$ に依存していることが示唆された。

表 19 コマツナ中の農薬濃度および茎葉部/根部濃度比

	ジノテ フラン	イミダク プリド	クロチ ニジン	チアコ プリド	ホスチ ゼート	メタ キシル	フェノ カルブ	フル ニル	プロシ ドン	トルコ ホス メチル
茎葉部濃度 (μg/g)										
無添加	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14 DAS	8.624	1.536	2.734	2.971	35.440	31.425	2.331	0.131	0.331	0.005
28 DAS	5.709	1.235	2.116	2.484	29.486	23.985	2.106	0.088	0.306	0.011
根部濃度 (μg/g)										
無添加	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14 DAS	23.109	1.890	1.541	1.718	7.705	9.519	0.926	0.476	0.428	1.192
28 DAS	9.297	0.938	0.964	1.207	6.568	7.361	0.928	0.320	0.341	0.918
茎葉部/根部濃度比										
14 DAS	0.373	0.812	1.774	1.730	4.600	3.301	2.518	0.276	0.772	0.004
28 DAS	0.614	1.316	2.195	2.059	4.489	3.258	2.269	0.274	0.898	0.012

表 20 生育段階別のコマツナ中農薬含量および取込み量

	ジノテ フラン	イミダク プリド	クロチ ニジン	チアコ プリド	ホスチ ゼート	メタ キシル	フェノ カルブ	フル ニル	プロシ ドン	トルコ ホス メチル
茎葉部含量 (μg/plant)										
14 DAS	4.75	0.84	1.51	1.64	19.58	17.35	1.29	0.07	0.18	0.00
28 DAS	561.10	122.44	209.84	246.29	2931.30	2383.71	210.12	8.67	30.47	1.08
根部含量 (μg/plant)										
14 DAS	2.81	0.23	0.19	0.21	0.93	1.15	0.11	0.06	0.05	0.14
28 DAS	255.96	25.91	26.83	33.59	183.29	205.30	25.85	8.91	9.51	25.71
1個体あたり24hの吸収量 (茎葉部含量+根部含量 : μg/plant・24h)										
14 DAS	7.56	1.07	1.70	1.85	20.51	18.51	1.40	0.13	0.23	0.15
28 DAS	817.06	148.35	236.67	279.88	3114.59	2589.00	235.96	17.58	39.99	26.80
g根あたり24hの取り込み量 (μg/g-fw root・24h)										
14 DAS	62.14	8.83	13.98	15.22	169.15	152.55	11.57	1.08	1.94	1.21
28 DAS	29.86	5.36	8.53	10.10	111.89	93.06	8.43	0.63	1.43	0.96

ここまでは主に生育段階の違いについて比較してきたが、農薬間の吸収・移行性については培地に添加した農薬濃度が大きく異なるため解析できなかった。そこで、各農薬の根部濃度を試験水中濃度で除したRCF、茎葉部含量を蒸散量で除して仮想的な蒸散流濃度を求め、さらに試験水中濃度で除したTranspiration Stream Concentration Factor (TSCF) を求め、各農薬の $\log P_{ow}$ との関係を解析した (図29)。

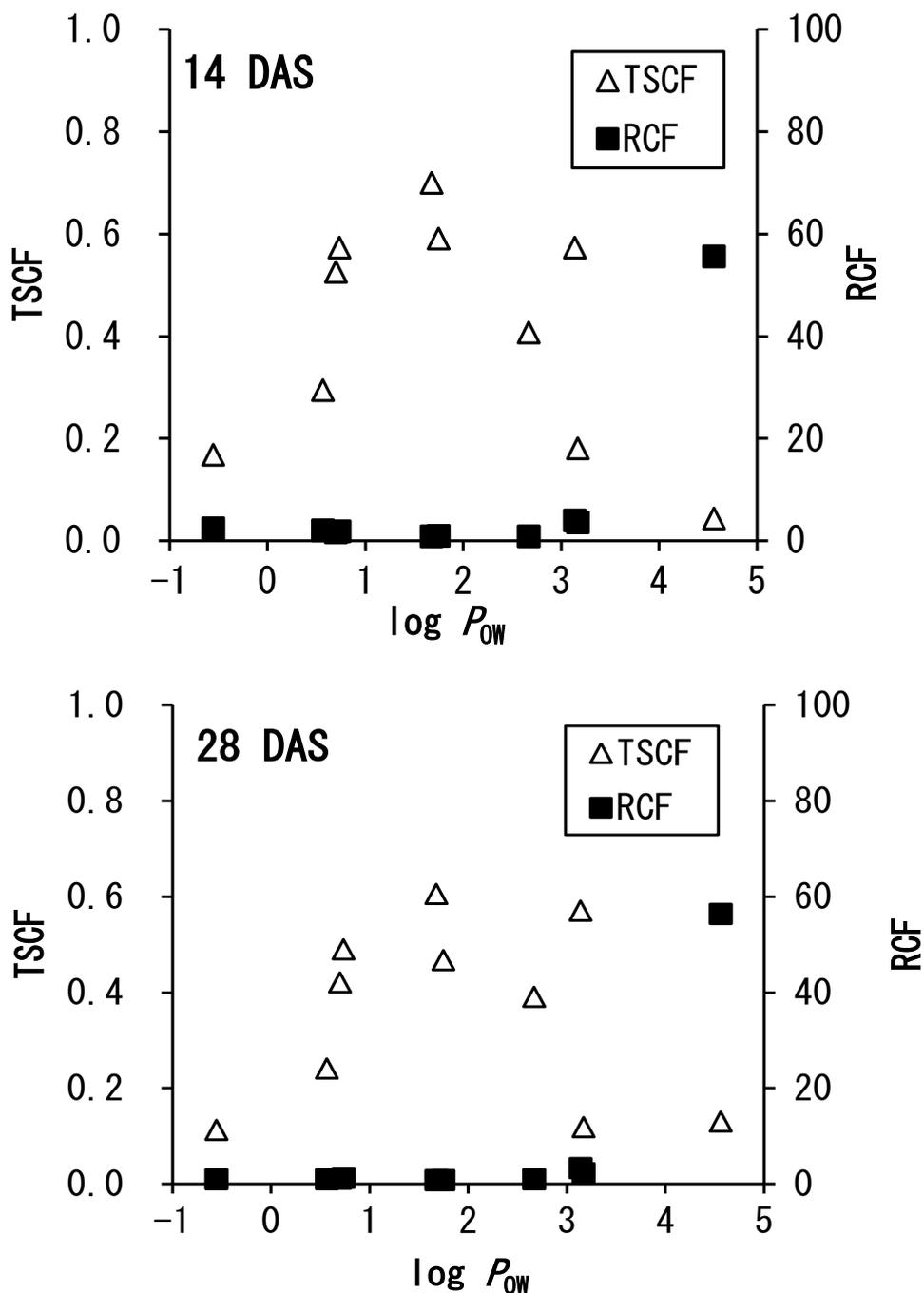


図 29 農薬の  $\log P_{ow}$  と作物吸収・移行性との関係 (上図: 14DAS、下図: 28DAS)

各農薬の根部濃度および蒸散流濃度を試験水中濃度で除すことによって補正しているため、RCFは根への、TSCFは茎葉部への、各農薬の吸収・移行性の高低を比較できる。RCFは、14 DAS、28 DASともに親水側（低log  $P_{ow}$ ）から疎水側（高log  $P_{ow}$ ）に向かい指数関数的に増加した。一方、TSCFは親水側（低log  $P_{ow}$ ）から疎水側に向かって一度上昇し、log  $P_{ow}$ が1.7程度のホスチアゼーで極大になり、さらに疎水側にいくに従って減少するという現象が認められた。これらの現象はBriggsら<sup>4)</sup>がオオムギを用いて有機化学物質の植物への吸収・移行性とlog  $P_{ow}$ との関係を解析した報告を支持するものであり、本実験で用いたコマツナは既存の報告と同様のレスポンスが得られることが確認された。また、RCFおよびTSCFは、14 DASと28 DASの間で農薬による増減の傾向が類似しているだけではなく、その絶対値（グラフ縦軸）もほぼ同等の値を示した。すなわち、生育段階が異なる植物体においても、培地から植物体への各種農薬の吸収・移行性については、log  $P_{ow}$  依存的という定性的な面のみならず、定量的にも同様であるとみなすことができる。

表 21 茎葉部および根部における農薬濃度（上段：茎葉部、下段：根部）

栽培条件		茎葉部濃度 ( $\mu\text{g/g-dw}$ )			
		フェノブカルブ	フルトラニル	プロシミドン	トルクロホスメチル
温度	15 °C	1.47 ± 0.13	0.08 ± 0.01	2.08 ± 0.15	0.007 ± 0.001
	20 °C	0.73 ± 0.08	0.06 ± 0.01	2.34 ± 0.24	0.008 ± 0.001
	25 °C	0.49 ± 0.01	0.07 ± 0.00	2.89 ± 0.13	0.006 ± 0.001
日長	8-16 h	1.40 ± 0.08	0.14 ± 0.01	3.34 ± 0.15	0.012 ± 0.001
	12-12 h	0.73 ± 0.08	0.06 ± 0.01	2.34 ± 0.24	0.008 ± 0.001
	16-8 h	0.65 ± 0.02	0.05 ± 0.00	2.21 ± 0.05	0.007 ± 0.000
土壌水分	60 %	0.73 ± 0.08	0.06 ± 0.01	2.34 ± 0.24	0.008 ± 0.001
	75 %	0.58 ± 0.13	0.14 ± 0.02	4.38 ± 0.18	0.008 ± 0.000
	90 %	0.65 ± 0.08	0.12 ± 0.01	4.30 ± 0.12	0.012 ± 0.001

栽培条件		根部濃度 ( $\mu\text{g/g-dw}$ )			
		フェノブカルブ	フルトラニル	プロシミドン	トルクロホスメチル
温度	15 °C	0.10 ± 0.01	0.32 ± 0.02	0.44 ± 0.03	0.43 ± 0.01
	20 °C	0.08 ± 0.01	0.22 ± 0.03	0.26 ± 0.04	0.35 ± 0.04
	25 °C	0.17 ± 0.02	0.66 ± 0.07	0.67 ± 0.06	0.33 ± 0.02
日長	8-16 h	0.16 ± 0.01	0.64 ± 0.06	0.66 ± 0.06	0.40 ± 0.03
	12-12 h	0.08 ± 0.01	0.22 ± 0.03	0.26 ± 0.04	0.35 ± 0.04
	16-8 h	0.08 ± 0.01	0.26 ± 0.03	0.31 ± 0.03	0.32 ± 0.03
土壌水分	60 %	0.08 ± 0.01	0.22 ± 0.03	0.26 ± 0.04	0.35 ± 0.04
	75 %	0.18 ± 0.01	0.47 ± 0.03	0.53 ± 0.02	0.40 ± 0.03
	90 %	0.14 ± 0.02	0.45 ± 0.04	0.54 ± 0.07	0.55 ± 0.04

さらに、農薬の作物吸収・移行性と栽培環境との関係について、4種の農薬を添加した土壌で生育条件を変えて栽培したコマツナの茎葉部および根部濃度を比較した(表21)。温度については、茎葉部濃度では、フェノブカルブは温度が高いほど減少、プロシミドンは増加、フルトラニルとトルクロホスメチルは変わらず、根部濃度ではフェノブカルブ・フルトラニル・プロシミドンで温度上昇につれ増加、トルクロホスメチルで減少と、農薬により反応が異なった。日長については、茎葉部・根部ともに短日条件(8-16h)で濃度が高まる傾向が認められた。土壌水分については、茎葉部・根部ともに高水分条件で濃度が高かった。

ここで、土壌溶液中における栽培期間中の平均農薬濃度(表22)を比較したところ、供試した全ての農薬で温度が高くなるほど低下し、土壌水分との関係は判然としないものの、環境条件の変化によって土壌溶液濃度も変動するため、温度や土壌水分による土壌溶液中濃度の増減が茎葉部や根部の農薬濃度に影響したことが考えられた。そこで、土壌溶液濃度で根部濃度および茎葉部濃度をそれぞれ除したRCFおよびShoot Concentration Factor (SCF)で解析した。RCFはトルクロホスメチルを除き、温度では25℃、日長では短日、土壌水分では高水分ほど高くなった(図30)。RCFは根部濃度を土壌溶液中濃度で補正していることから、根への取込み性を評価しているといえる。したがって、高温や短日条件による根部濃度の増加は土壌溶液中濃度の差異によるものではなく、栽培環境要因によって影響され得る作物側の生理的な要因により根への取込み性が増加したためと推察された。次に、茎葉部濃度についてSCFでみると(図31)、SCFと温度との関係は、フェノブカルブでは温度が高いほど低下し、フルトラニル、プロシミドンおよびトルクロホスメチルでは温度が高いほど増加する傾向がみられた。また、日長では供試した全ての農薬について短日条件で高かった。土壌水分では、フルトラニルとプロシミドンでは土壌水分量が多いほど増加、トルクロホスメチルでは減少する傾向がみられ、フェノブカルブは変わらなかった。したがって、茎葉部濃度の差異も土壌溶液中濃度の差異だけでは説明がつかない。

表 22 栽培期間中における各種農薬の土壌溶液中平均濃度

処理条件	平均濃度( $\mu\text{g/L}$ )				
	フェノブカルブ	フルトラニル	プロシミドン	トルクロホスメチル	
温度	15 °C	363.27	87.20	35.08	1.33
	20 °C	330.08	53.50	22.65	0.55
	25 °C	252.45	50.21	18.43	0.68
土壌水分	60 %	330.08	53.50	22.65	0.55
	75 %	344.32	82.47	27.63	1.03
	90 %	276.86	57.52	23.34	1.06

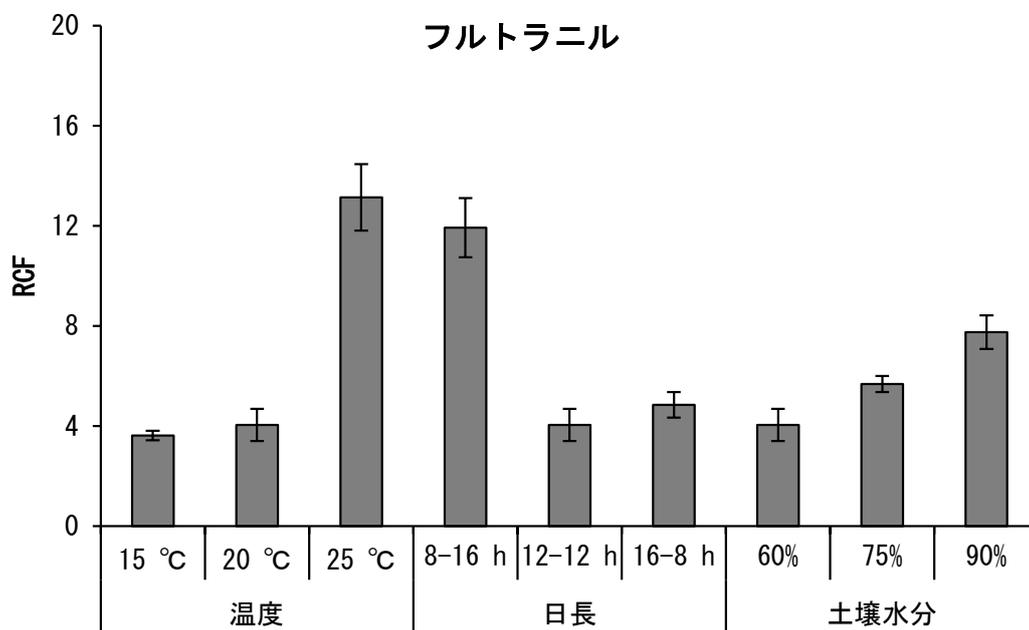
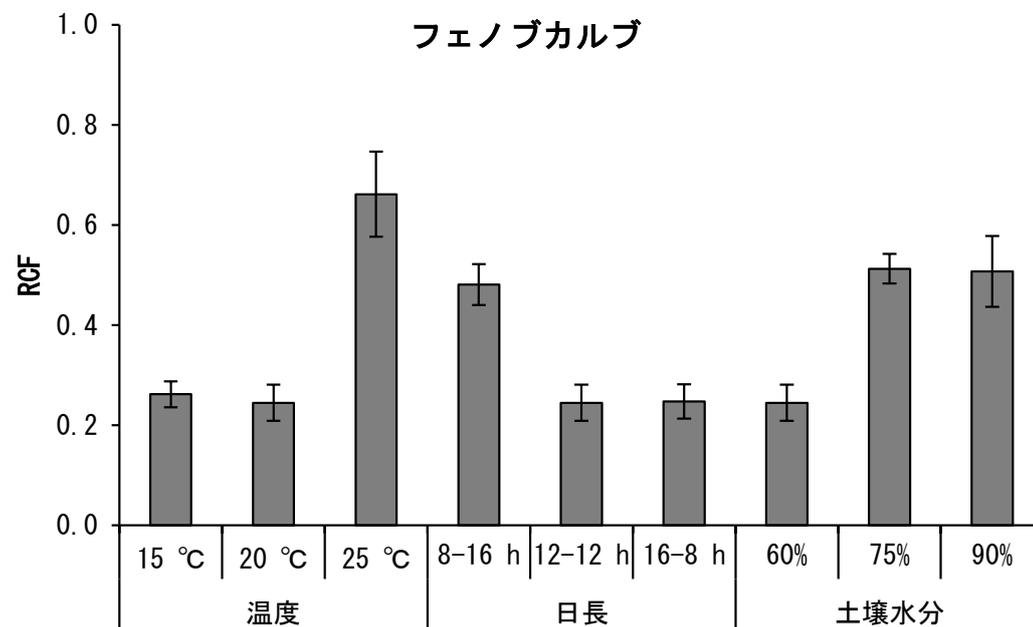


図 30 各種農薬の Root Concentration Factors (RCF)  
 (上図：フェノブカルブ、下図：フルトラニル)

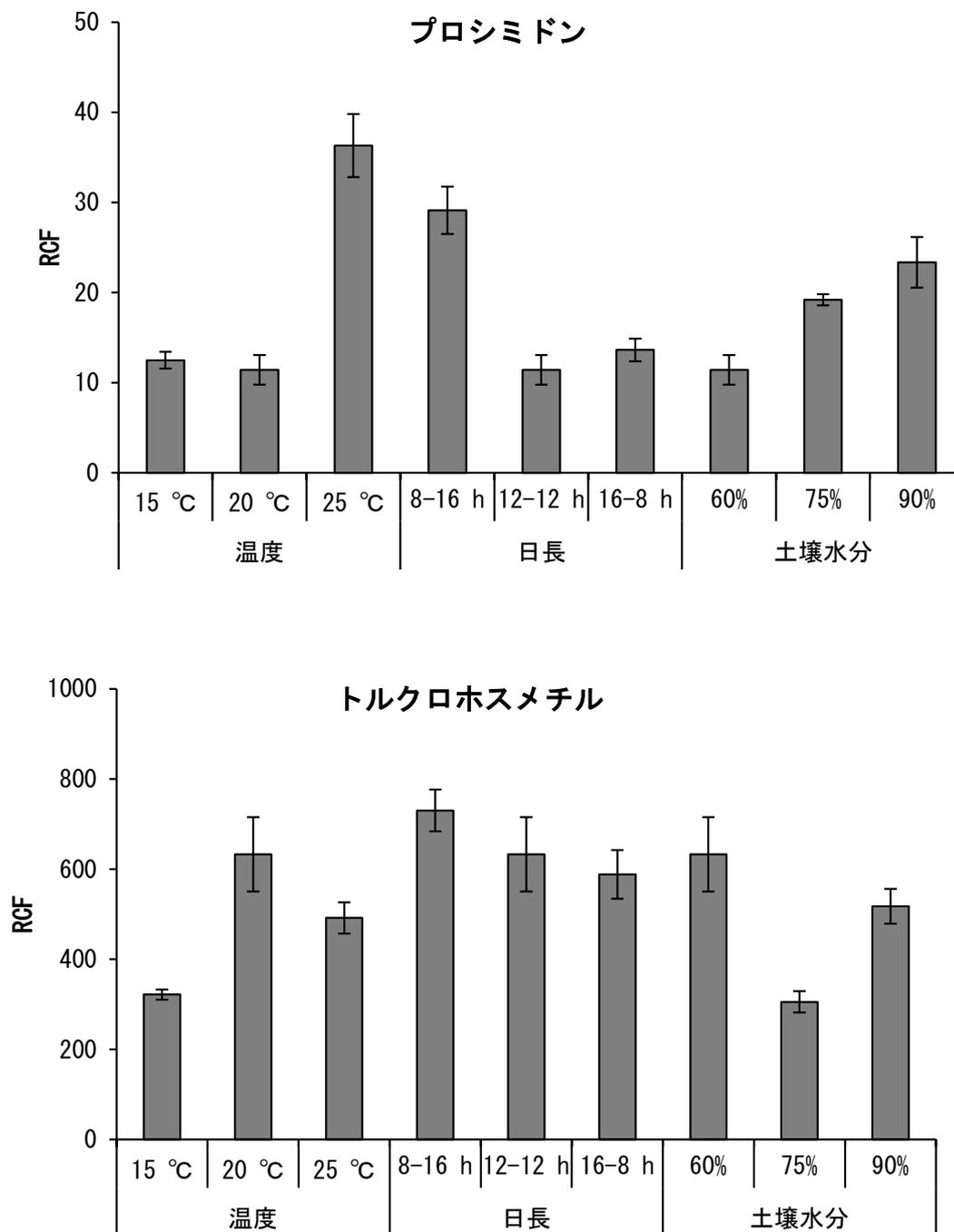


図 30 つづき 各種農薬の Root Concentration Factors (RCF)  
 (上図：プロシミドン、下図：トルクロホスメチル)

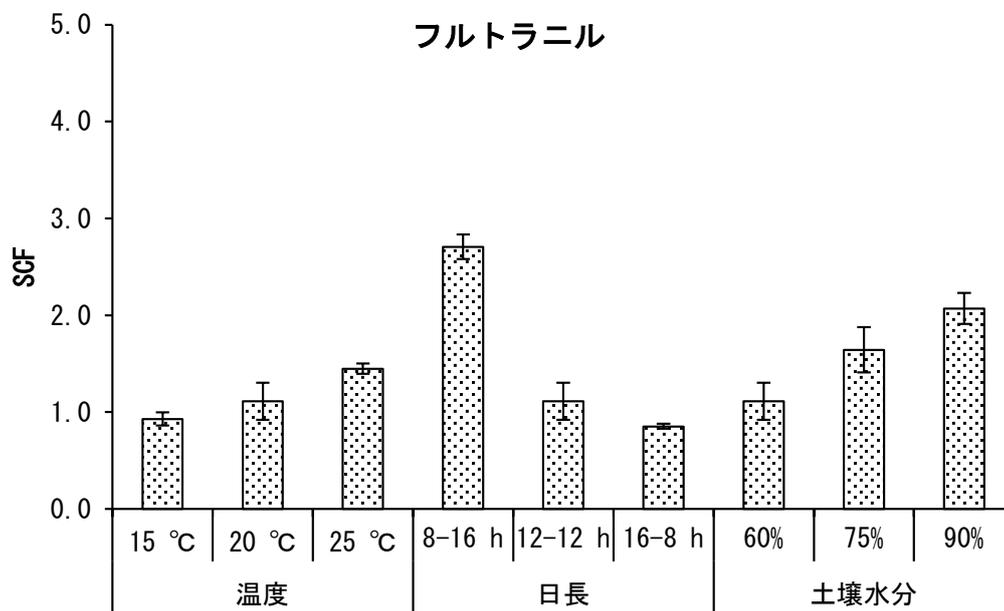
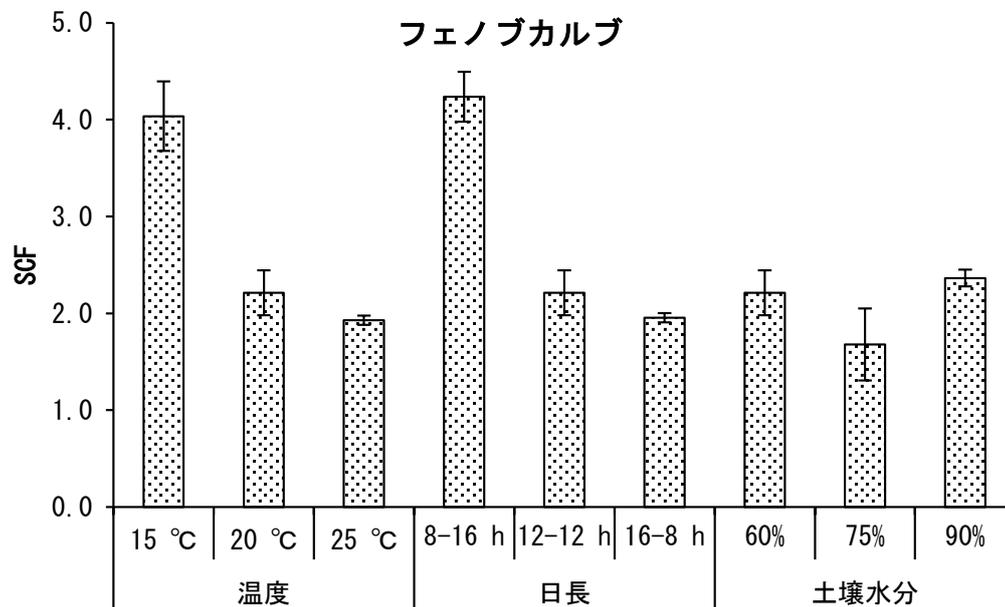


図 31 各種農薬の Shoot Concentration Factors (SCF)  
 (上図：フェノブカルブ、下図：フルトラニル)

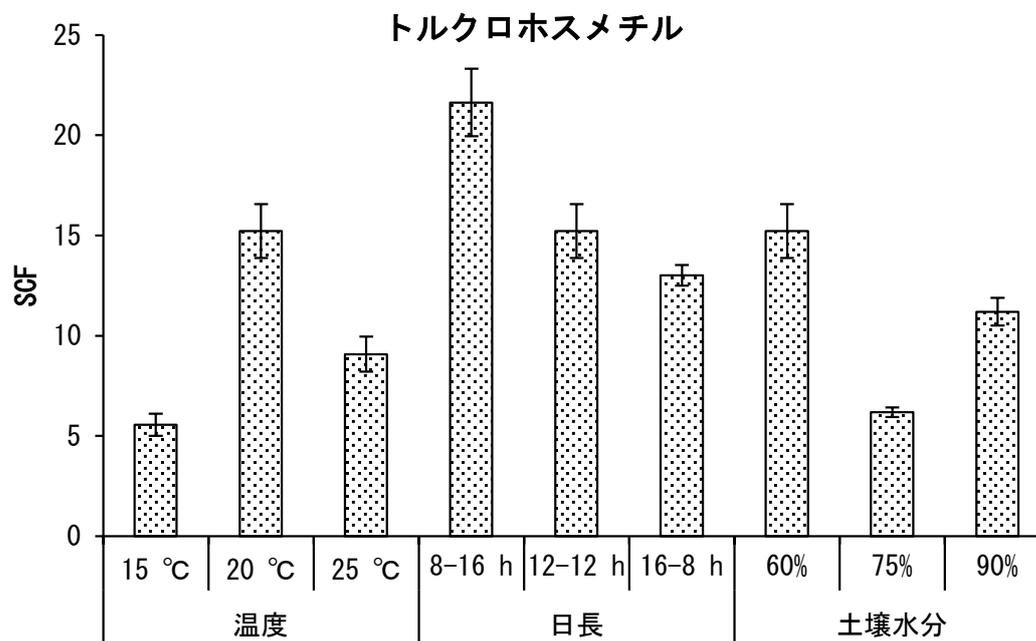
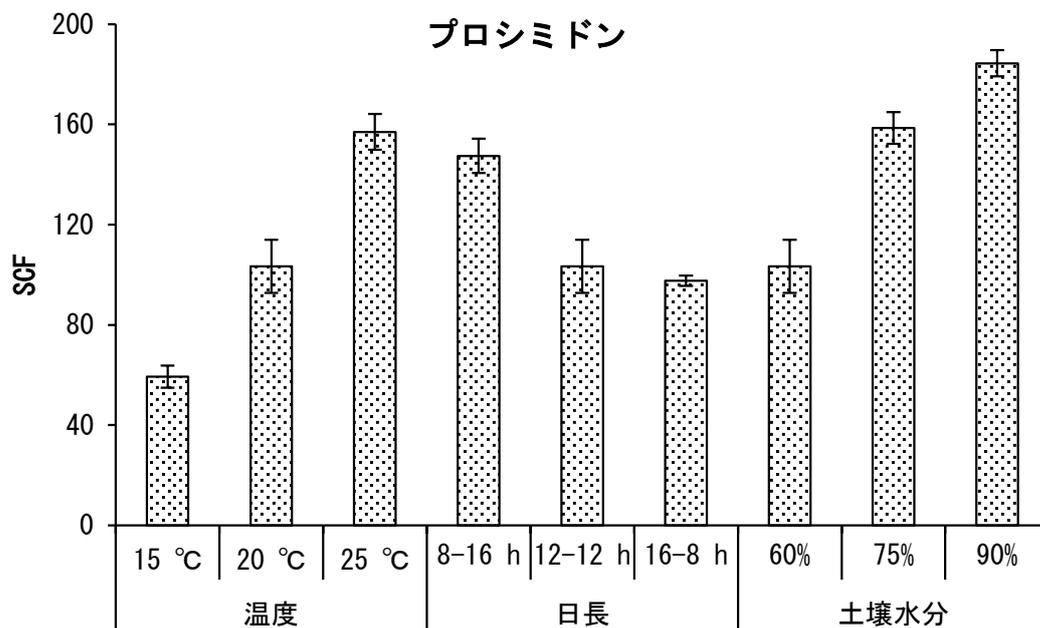


図 31 つづき 各種農薬の Shoot Concentration Factors (SCF)  
 (上図：プロシミドン、下図：トルクロホスメチル)

これらの農薬は導管を介して蒸散により茎葉部へ輸送されると考えられる。そこで、茎葉部への移行性を（茎葉部含量/蒸散量）/土壤溶液中濃度で得られる TSCF で解析した（図 32）。温度について、TSCF はフェノブカルブでは 15 °C で高かったが、プロシミドンでは 25 °C で高く、フルトラニルとトルクロホスメチルは変わらないというように、農薬によって反応が異なる。日長については、いずれの農薬においても短日条件で TSCF が高かった。土壤水分についてはトルクロホスメチルを除き、TSCF の顕著な差異は認められなかった。TSCF と同様に根部から茎葉部への移行性を示す指標として、茎葉部/根部濃度比（S/R 濃度比）を用いて解析を行った（図 33）。S/R 濃度比と温度との関係では、フェノブカルブとフルトラニルは温度が高いほど低下し、プロシミドンとトルクロホスメチルは変わらないというように、農薬間で S/R 濃度比が高くなる条件が異なっていた。日長については、S/R 濃度比は日長による明瞭な影響は観察されなかった。このことから、短日条件で茎葉部濃度が高いのは根部から茎葉部への移行性が高まったわけではなく、根への取込み性自体が高まった結果である可能性が示唆された。土壤水分については、フェノブカルブを除き、S/R 濃度比は一定であり、茎葉部濃度の差異は、根への取込み性と土壤溶液中濃度の差異で説明できることが示唆された。

以上の結果より、作物間差については、同一の栽培条件で各種作物に物性値（ $\log P_{ow}$ ）の異なる 12 種の有機化学物質を吸収させた場合、供試した全作物および全物質について概観すれば、物質の  $\log P_{ow}$  に従って根への蓄積と茎葉部への移行程度が決定されることが明らかとなった。しかしながら、詳細にみると各農薬の茎葉部及び根部濃度には 2 - 10 倍程度の差異が認められた。また、コマツナ 4 品種間において各物質の茎葉部および根部濃度に差異が認められなかったことから、少なくともコマツナに関しては、品種間差はないと考えられた。

次に生育段階の違いについて、生育段階の異なるコマツナでは各種農薬の吸収速度は植物体の成長の程度に応じて大きく異なった。しかし、単位根重当たりの植物体への取込み量、S/R 濃度比はほぼ同等であり、植物による有機化学物質の吸収・移行性を表現する際に良く用いられる RCF、TSCF についても同等とみなすことができた。したがって、これらの指標を用いた植物の農薬吸収モデルの作成に際し、植物の生育段階による違いを考慮する必要がないことが示された。

農薬の作物による吸収・移行性と栽培環境との関係については、農薬の作物による吸収・移行性は栽培環境によって異なり、温度との関係は不明瞭だが、短日や土壤水分が多い条件で茎葉部濃度が高くなることが示唆された。また、有機化学物質の植物による吸収・移行性を評価する指標に用いられる RCF、TSCF および S/R 濃度比についても温度、日長といった栽培環境によって変動することが明らかとなった。このことは、植物の農薬吸収モデルの作成にあたり、植物の栽培環境による差異を考慮する必要があることを示している。

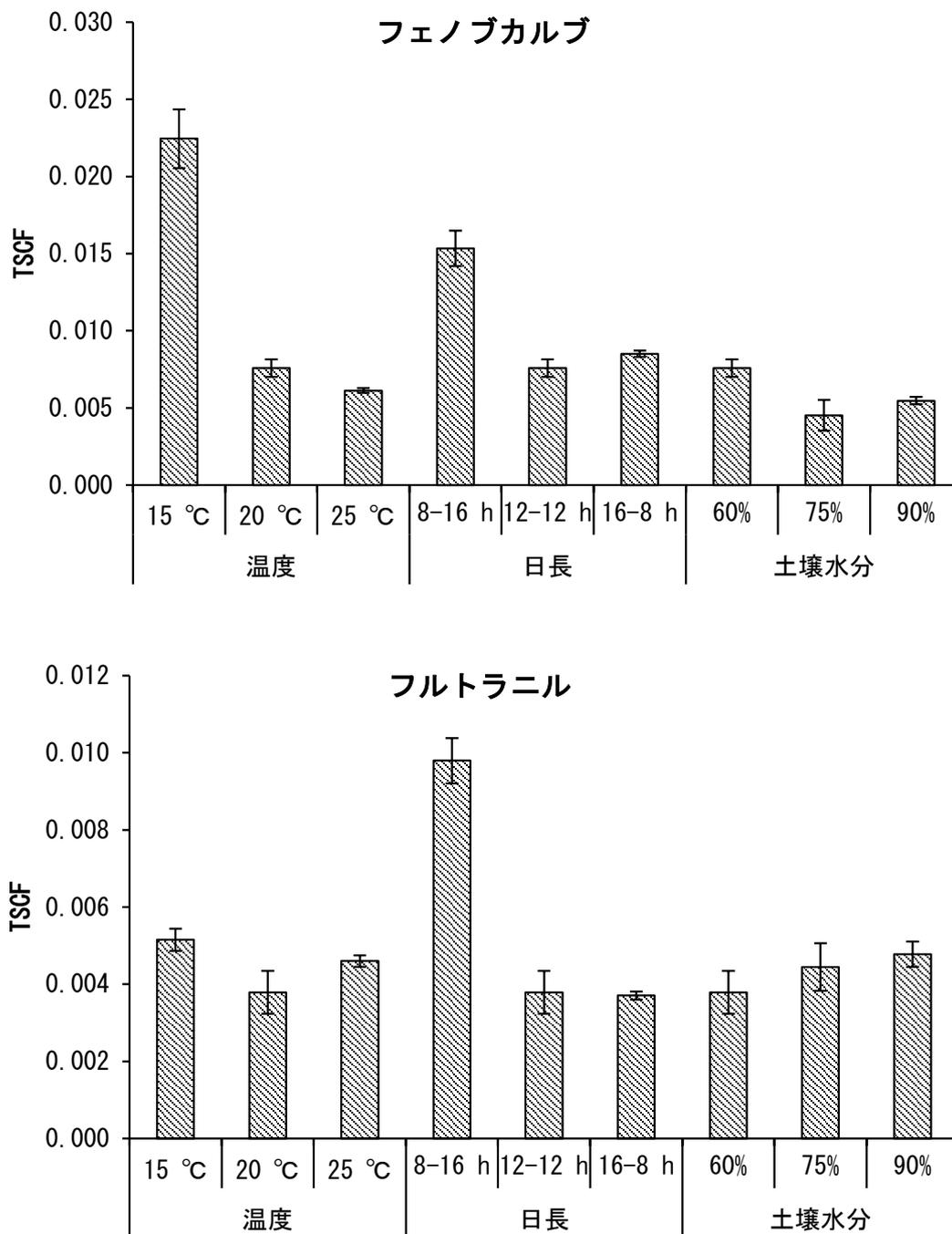


図 32 各種農薬の Transpiration Stream Concentration Factors (TSCF)  
 (上図：フェノブカルブ、下図：フルトラニル)

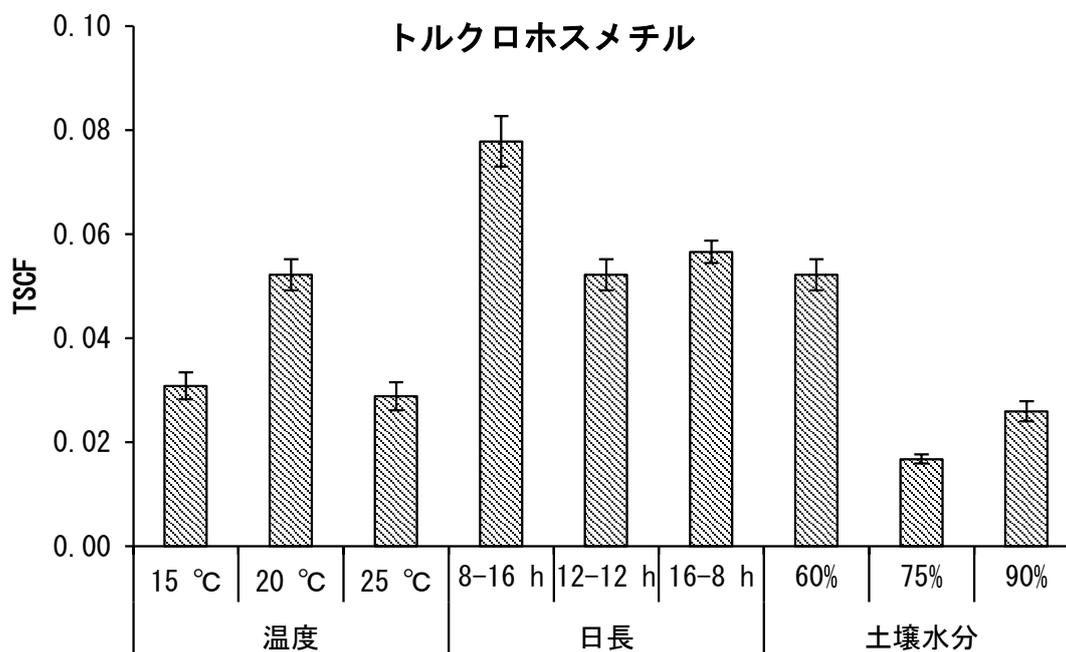
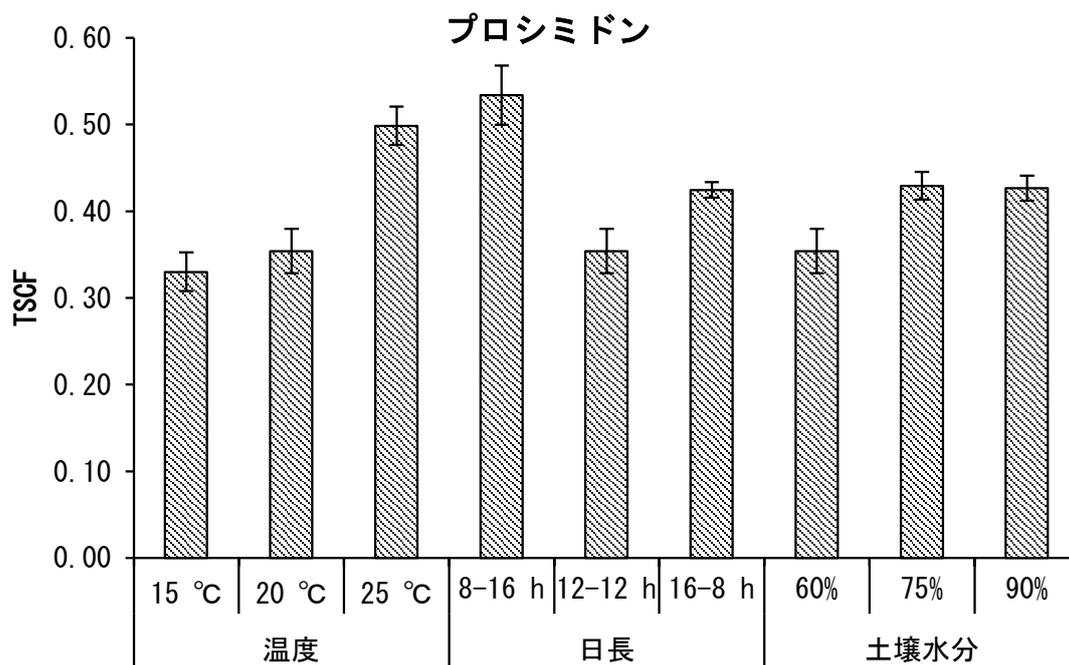


図 32 つづき 各種農薬の Transpiration Stream Concentration Factors (TSCF)  
 (上図：プロシミドン、下図：トルクロホスメチル)

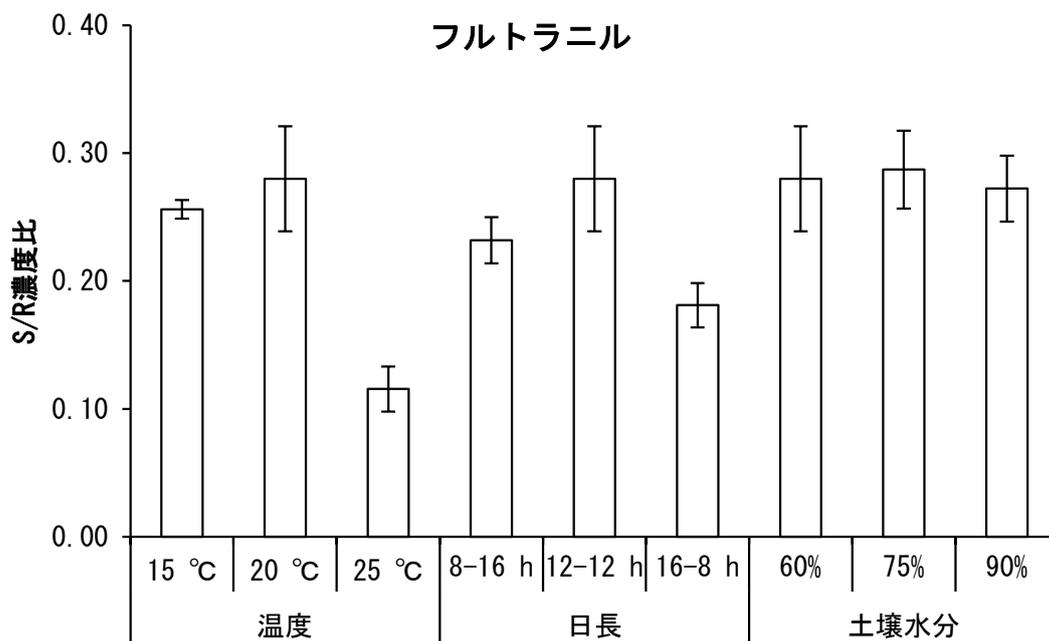
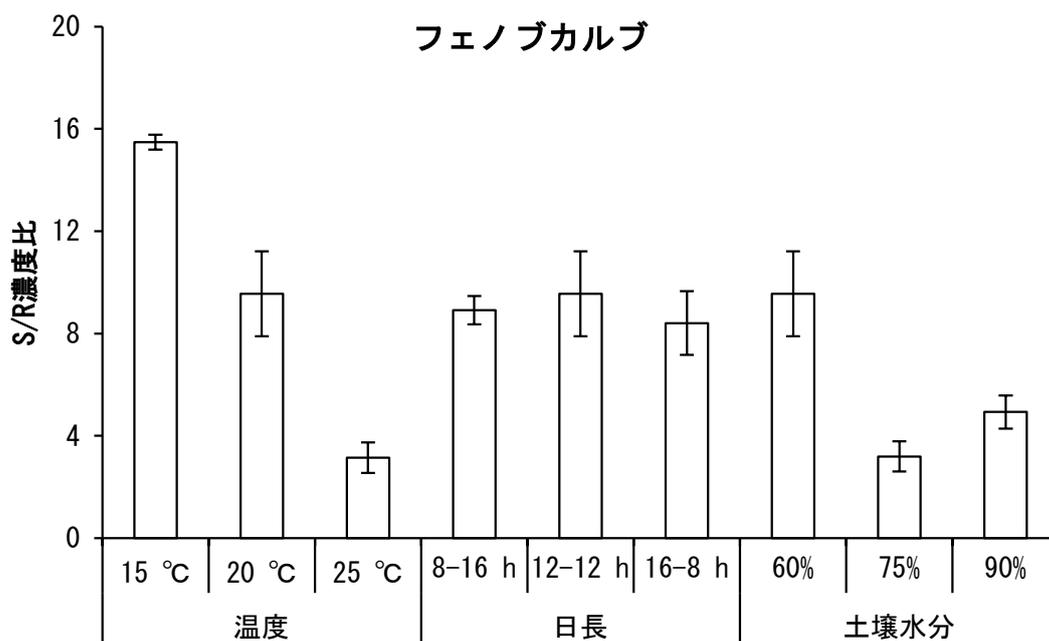


図 33 各種農薬の茎葉部/根部濃度比 (S/R 濃度比)  
(上図: フェノブカルブ、下図: フルトラニル)

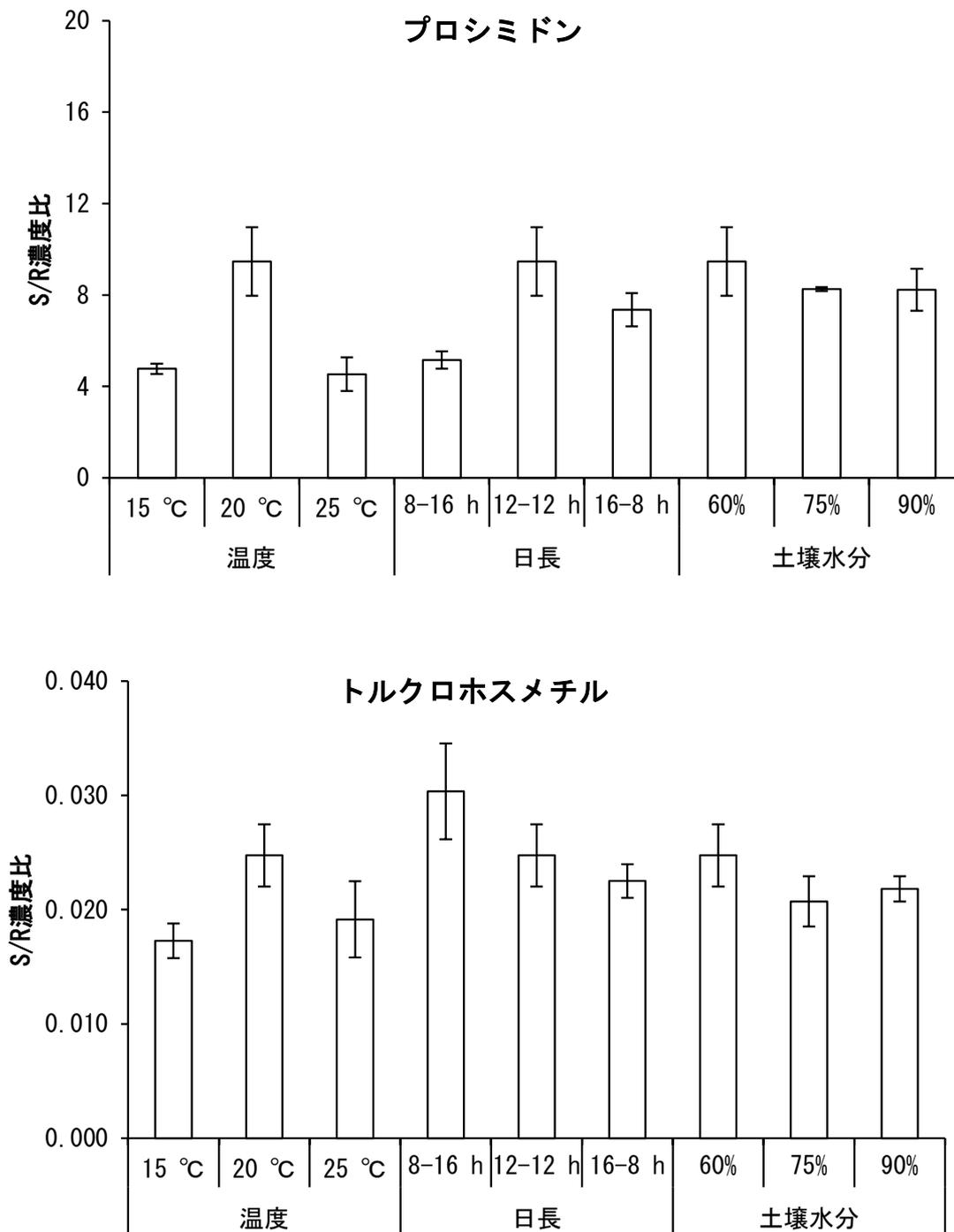


図 33 つづき 各種農薬の茎葉部/根部濃度比 (S/R 濃度比)  
(上図：プロシミドン、下図：トルクロホスメチル)

農薬登録申請時の物性値データから残留リスクを有する農薬の判別方法に関して、まず、平成22年度環境省農薬残留対策総合調査で供試された農薬類の土壌中半減期と $\log P_{ow}$ との関係を見た。その結果、両者の間には関係性は確認できなかったが（図34）、同調査結果において、農薬の検出事例の多少に応じて2グループに分けた結果、 $\log P_{ow}$ の大小に応じて土壌中半減期が変動する農薬（Ⅰ群、検出例が多い）と $\log P_{ow}$ は大きい半減期は短い農薬（Ⅱ群、検出事例が少ない）の2グループに分けることが可能となり、以下、この2グループで考察した（図35）。次に、土壌中半減期と $\log P_{ow}$ の逆数を相対値に変換し（トルクロホスメチルの土壌中半減期と $\log P_{ow}$ をそれぞれ1とした）、両者を乗じた。その結果、Ⅰ群の農薬の残留リスクは、 $\log P_{ow}$ が1～2付近を極大にしたカーブを描いたのに対し、Ⅱ群の農薬では、相対的にリスクが低いことが分かった（図36）。この傾向を検証するために、平成22年度環境省農薬残留対策総合調査結果における実測値（栽培期間中の平均土壌中濃度と収穫物濃度）から農薬の作物移行率を算出し、それに土壌中半減期を乗じた。その結果、極大となる $\log P_{ow}$ が若干異なるものの、おおむね図36と同様な傾向を示した（図37）。土壌中半減期の長短はある時点の土壌中濃度の大小に置き換えることが可能であり、作物移行率は作物中濃度を土壌中濃度で除した値であることから、土壌中半減期と $\log P_{ow}$ の逆数を乗じた値は作物中濃度の大小を示すことが分かった。作物移行率を算出するために、農薬数×作物数の組み合わせの数の試験例が不要であることを意味している。

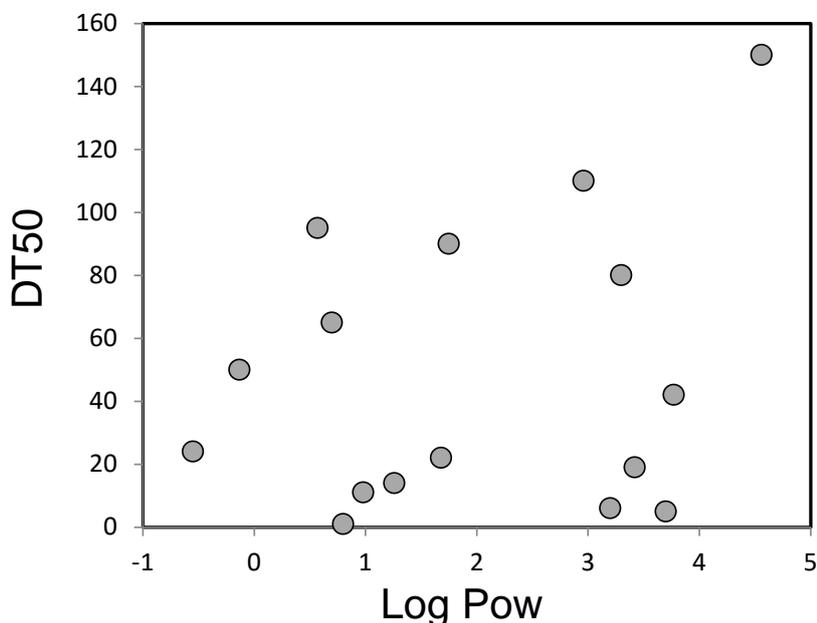


図 34 平成 22 年度環境省農薬残留対策総合調査で供試された農薬類の土壌中半減期（DT50）とオクタノール・水分配係数  $\log P_{ow}$  との関係

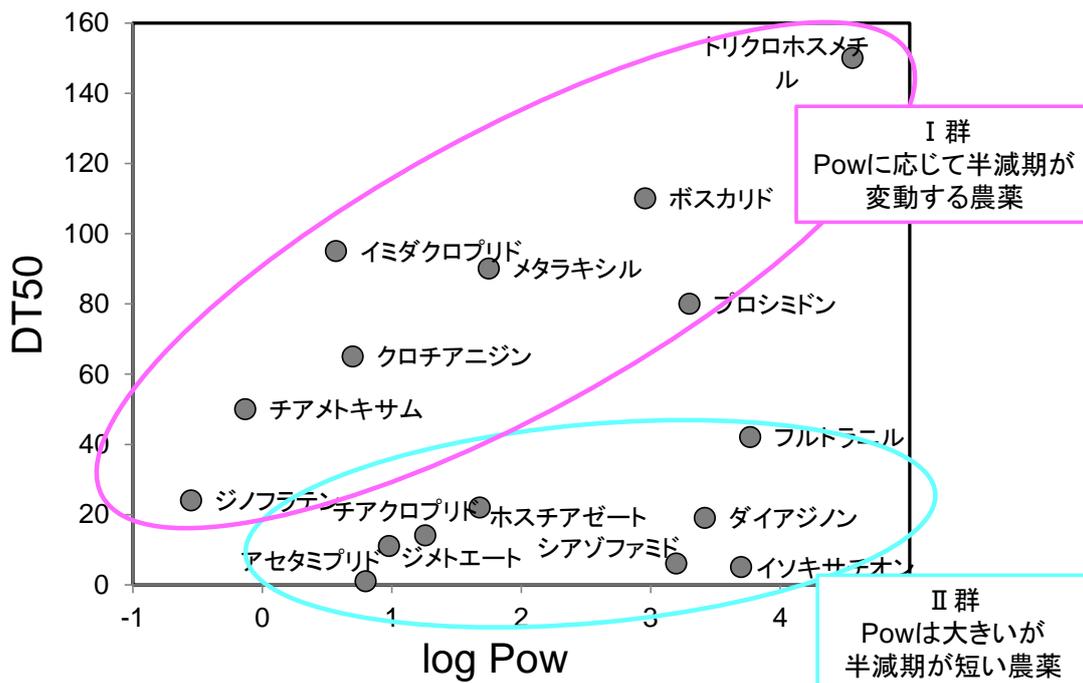


図 35 平成 22 年度環境省農薬残留対策総合調査で供試された農薬類の土壌中 DT50 と log Pow との関係  
(作物からの検出事例数に応じて 2 グループに分けた場合)

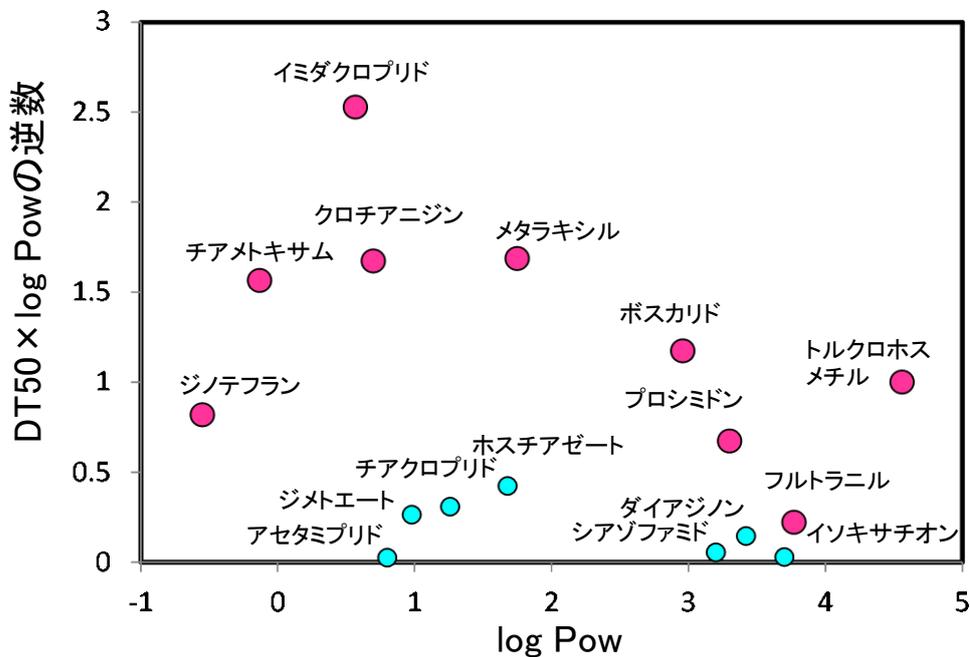


図 36 農薬類の土壌中DT50とlog Powの逆数を乗じた値とlog Powとの関係  
(ピンク : I群, 水色 II 群)

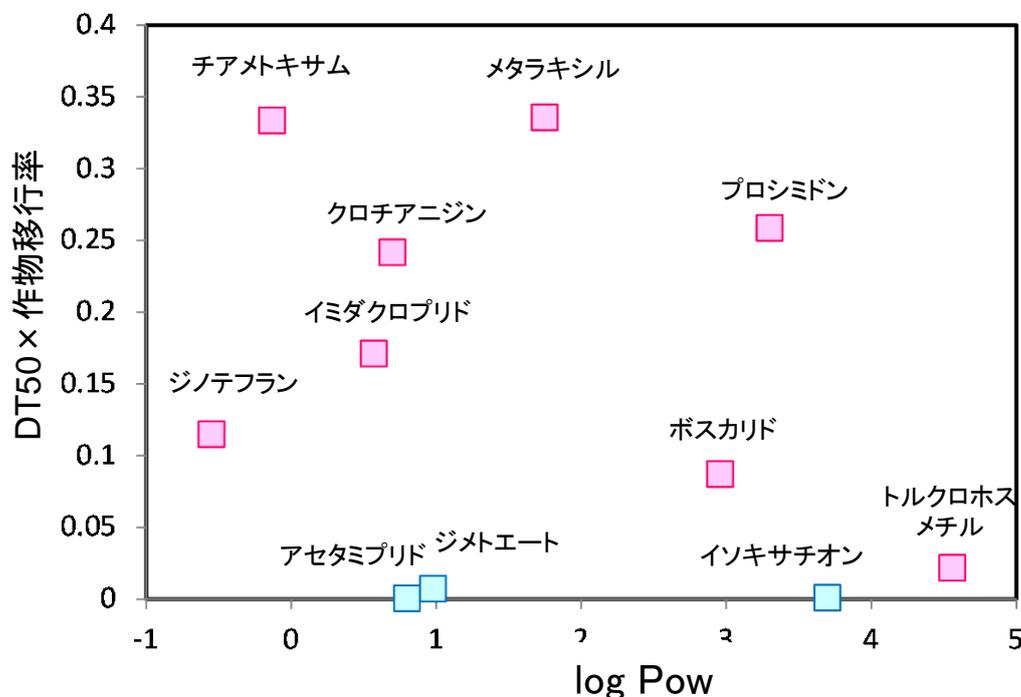


図37 農薬類の土壤中DT50と作物移行率（平成22年度環境省農薬残留対策調査結果より算出）を乗じた値と $\log P_{ow}$ との関係  
（ピンク：I群，水色II群）

そこで、農薬登録申請時の物性値データ、特に、農薬類の土壤中半減期と $\log P_{ow}$ の逆数を乗じることで残留リスクの評価およびその順位づけが可能となると考えた。ここでは、平成18年度から平成21年度に行われた環境省農薬残留対策総合調査において供試された農薬を対象に、農薬登録申請時の物性値データ（土壤中半減期と $\log P_{ow}$ の逆数）を用いて残留リスクランクを示した（表23）。同調査結果において後作物からの検出事例がある農薬は、アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、チアメトキサム、トルクロホスメチル、フルトラニル、ホスチアゼート、ミクロブタニル、メタラキシルであった。これらの農薬のほとんどは、土壤中半減期と $\log P_{ow}$ の逆数から算出した残留リスクランクの上位を占めた。しかし、検出事例があるアセタミプリド等いくつかの農薬についてはランキングが低かった。これは、土壤への投入量や剤型の違いが関係していると推察された。

表 23 土壌中半減期と log Pow の逆数から算出した残留リスクランク  
 \*は平成 18 年度から平成 21 年度に行われた環境省農薬残留対策総合調査  
 において後作物からの検出事例がある農薬

ランク	農薬名	ランク	農薬名
1	イミダクロプリド*	21	フィプロニル
2	チアメトキサム*	22	イプロジオン
3	ジノテフラン*	23	トリフルラリン
4	ニテンピラム*	24	チオファネートメチル
5	クロチアニジン*	25	テフルトリン
6	メタラキシル*	26	ダイアジノン
7	フェナリモル	27	クレソキシムメチル
8	トルクロホスメチル*	28	ジメテナミド
9	ミクロブタニル*	29	カルバリル
10	アセフェート	30	ペルメトリン
11	プロシミドン*	31	メプロニル
12	ペンディメタリン	32	シアゾファミド
13	プロピサミド	33	シペルメトリン
14	フルアジナム	34	BPMC
15	フルオルイミド	35	イソキサチオン
16	ピリミホスメチル	36	トルフェンピラド
17	アトラジン	37	アセタミプリド*
18	フルトラニル*	-	クロルプロファム
19	クロルフェナピル		
20	ホスチアゼート*		

次に、土壌・作物残留性から評価した後作物残留リスクについて検討した。土壌中のアベイラブルな農薬濃度は、経時的に指数関数的に減少する（図 11）。一方、作物による農薬の吸収速度は作物の成長の程度（ここでは蒸散量）に応じて大きく変化する。アベイラブルな土壌中の農薬の経時変化と作物の成長の程度（蒸散量）の経時変化を重ね合わせることで、栽培期間中の作物吸収可能な量を表現できる（図 38）。これを後作物残留リスクと定義し、リスクを定量化することで、様々な場面での比較が可能となる。例えば、ケース 1（図 39）：作物（品種）の作付けと収穫時期が同じ場合、播種（移植）後の初期生育が早い作物（品種）ほど後作物残留リスクが大きくなることが推察される。ケース 2（図 40）：同一作物で播種（移植）日が異なる場合は、農薬散布日に播種日が近いほど後作物残留リスクが大きくなることを推察され、逆に言えば、農薬散布後に十分な日数を確保して播種を行えば、後作物残留リスクは小さくなると考えられる。ケース 3（図 41）：播種後間引きを行う場合もリスクが経時的に異なると推察される。また、土壌中のアベイラブルな農薬の変動にも対応できる。例えば、ケース 4（図 42）：同一作物で土壌種が異なるためアベイラブルな農薬量の変動が異なる場合は、栽培期間を通じてアベイラブルな農薬量が多くなる土壌において後作物残留リスクが高いと推察される。ケース 5（図 43）：同一作物、同一土壌で季節が異なり、土壌中消長に影響を与える場合は、土壌中のアベイラブルな農薬量が多くなる季節で後作物残留リスクが高いと推察される。したがって、これらの考え方に基づいて、後作物残留リスクが最大になる作物種および土壌種および環境条件を農薬登録時の試験作物および試験土壌として提案することが可能となる。

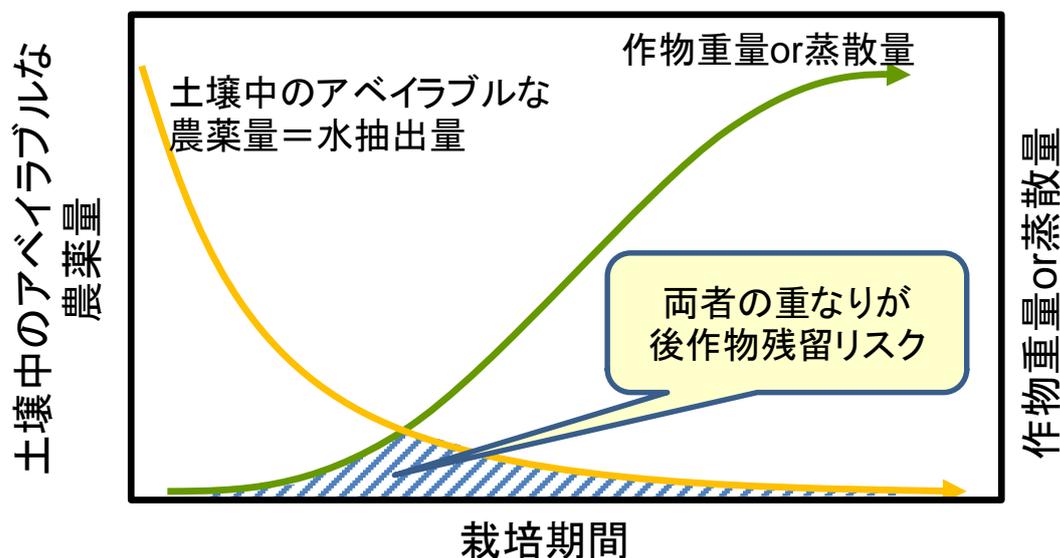


図38 アベイラブルな農薬の土壌中消長と作物吸収を基にした後作物残留リスクの概念図

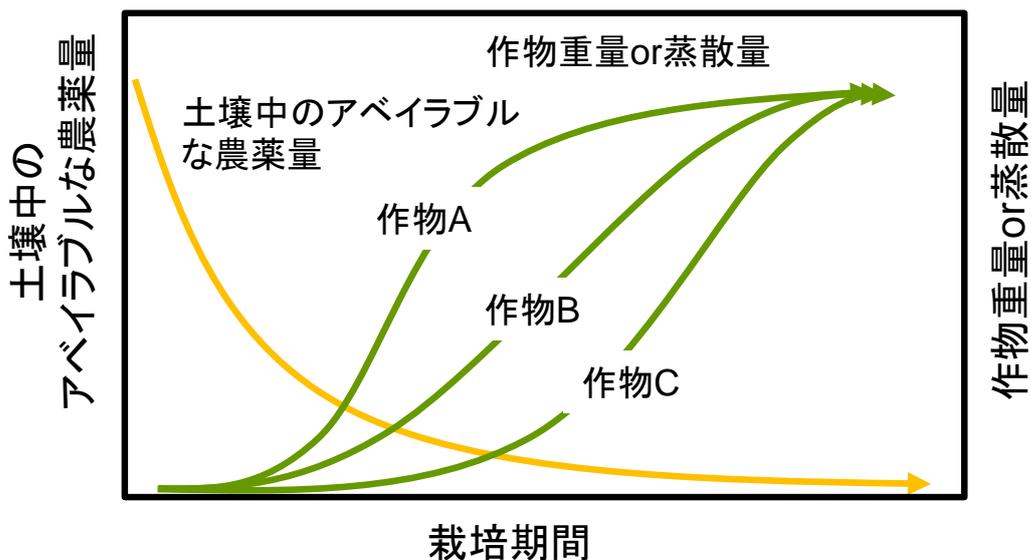


図39 アベイラブルな農薬の土壌中消長と作物吸収を基にした  
後作物残留リスクの概念図  
ケース1：播種（移植）後の初期生育の違い

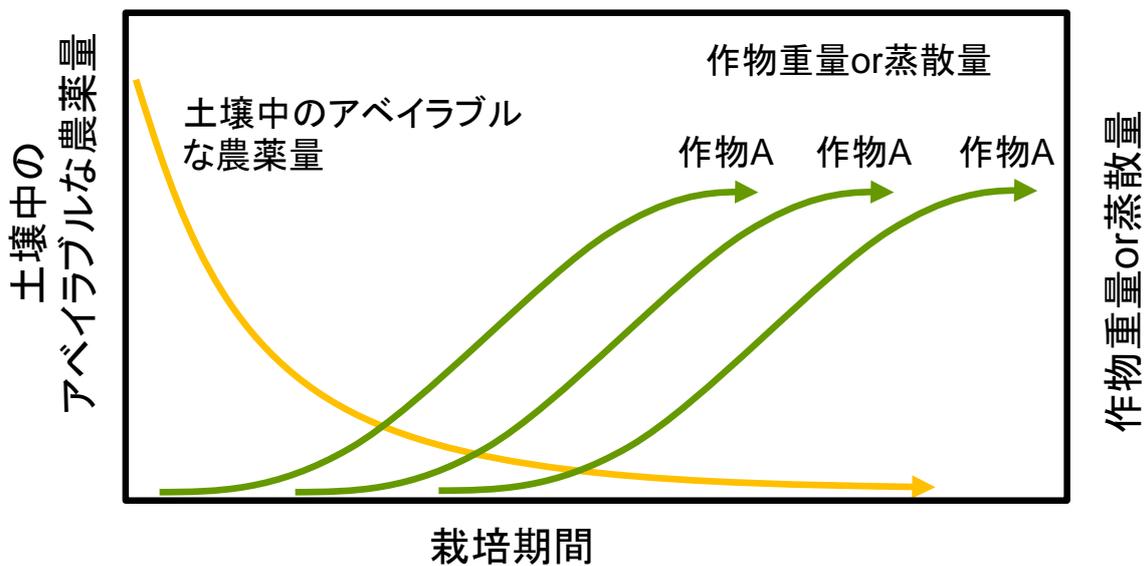


図40 アベイラブルな農薬の土壌中消長と作物吸収を基にした  
後作物残留リスクの概念図  
ケース2：同一作物で播種（移植）日が異なる場合

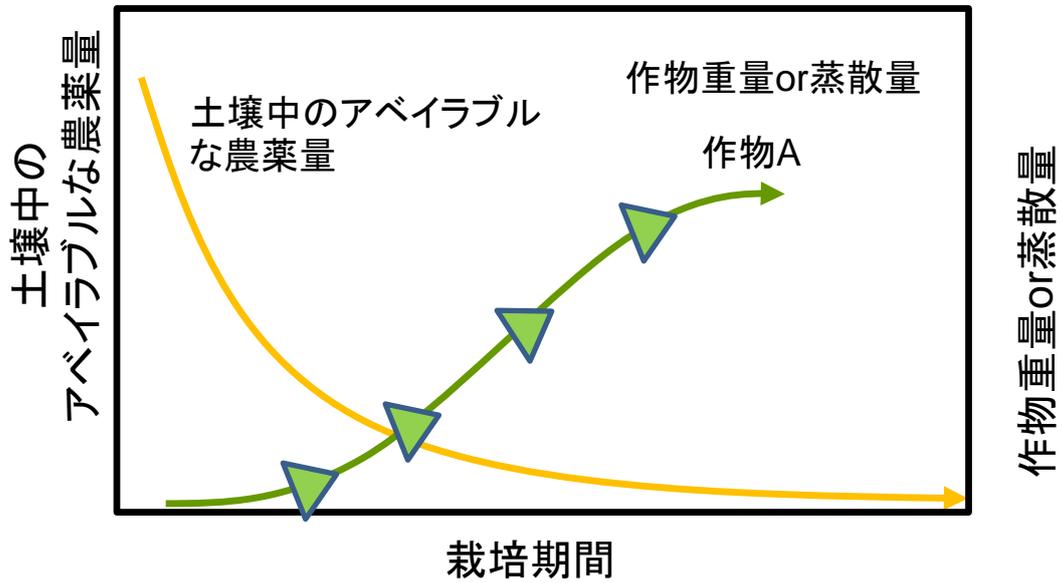


図41 アベイラブルな農薬の土壤中消長と作物吸収を基にした  
後作物残留リスクの概念図

ケース3：播種（移植）後、間引きを行う場合

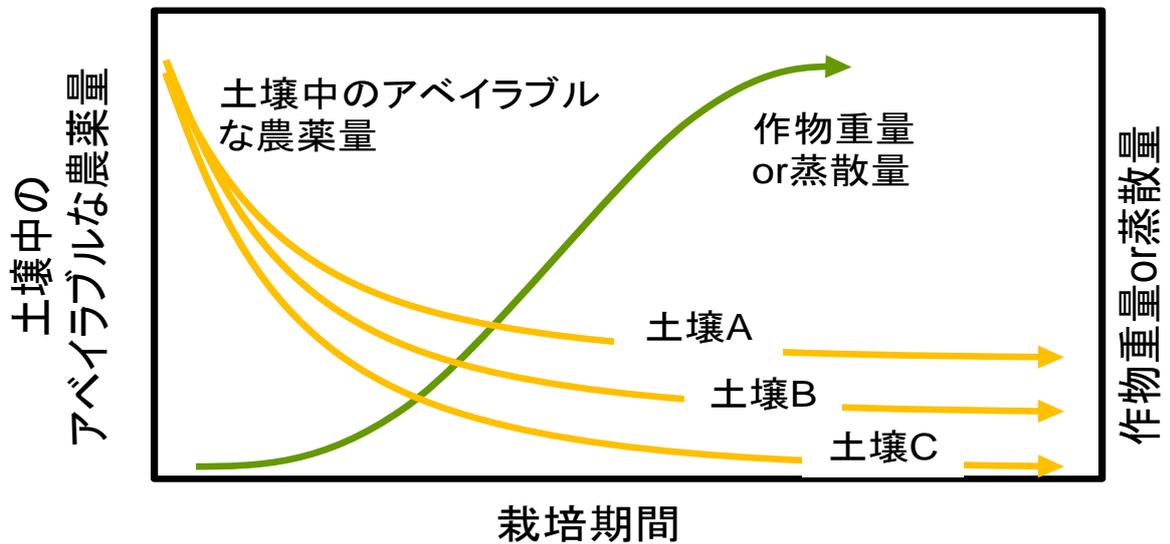


図42 アベイラブルな農薬の土壤中消長と作物吸収を基にした  
後作物残留リスクの概念図

ケース4：土壌種が異なる場合

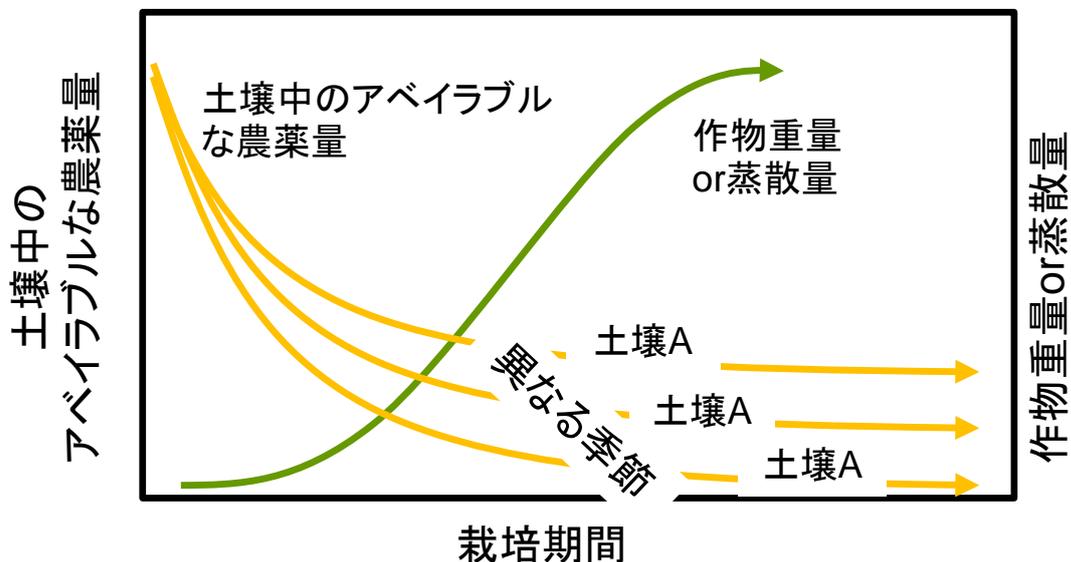


図43 アベイラブルな農薬の土壌中消長と作物吸収を基にした  
後作物残留リスクの概念図  
ケース4：季節が異なる場合

次いで、土壌・作物残留性から評価した後作物残留リスクについて、ほ場試験を行いケース2（遅延作付け区）とケース3（間引き区）について検証した。コマツナの生育状況については、表24に示した。土壌中農薬の全抽出濃度および水抽出濃度は、経時的に減少していた（図44と図45）。一方、コマツナ中の農薬濃度は、ケース2では、作付け時期が遅いほど低くなることを確認した（図46）、ケース3では、コマツナ中の農薬濃度は、経時的に低くなることを確認した（図47）。そこで、コマツナ中濃度に重量を乗じ吸収量を算出した。後作物残留リスクとした土壌中アベイラブル農薬量および作物重量（または蒸散量）の重なり部分の面積は、間引き区および遅延作付け区のコマツナ吸収量と正の相関関係にあった（図48）。すなわち、作物吸収量を後作物残留リスクとして評価が可能である。しかし、リスク評価のエンドポイントを残留基準値のような作物中濃度にした場合は、作物重量で除す等が必要になることが分かった。

表24 ほ場試験におけるコマツナの生育状況

株数	葉数			生重量		
	合計値	平均値	SD	合計値	平均値	SD
#7	63	671	10.7	2897.2	46.0	23.7
#8	63	741	11.8	4182.1	66.4	27.0
#9	72	805	11.2	3959.4	55.0	26.1
#10	75	289	3.9	82.2	1.1	0.8
#11	83	305	3.7	86.6	1.0	0.4
#12	75	272	3.6	61.4	0.8	0.4
#13	63	424	6.7	683.9	10.9	4.7
#14	69	483	7.0	716.2	10.4	4.6
#15	77	561	7.3	866.0	11.2	4.6
#16	64	735	11.5	3678.4	57.5	31.7
#17	64	794	12.4	4481.3	70.0	28.0
#18	59	729	12.4	3742.5	63.4	28.6
#19	48	809	16.9	8878.66	185.0	82.4
#20	55	808	14.7	6910.7	125.6	46.3
#21	52	881	16.9	9991.45	192.1	71.9
#22	55	724	13.2	3592.75	65.3	19.3
#23	62	732	11.8	2810.95	45.3	15.7
#24	58	738	12.7	3345.53	57.7	22.8
#25	60	811	13.5	4662.79	77.7	23.6
#26	67	892	13.3	4879.36	72.8	28.2
#27	63	829	13.2	5033.31	79.9	26.8
#28	65	821	12.6	3816	58.7	16.0
#29	64	737	11.5	3182.473	49.7	15.4
#30	66	727	11.0	2880.9	43.7	12.0
#31	77	941	12.2	3019.93	39.2	11.2
#32	82	998	12.2	3088.25	37.7	11.8
#33	80	939	11.7	2500.73	31.3	9.8
#34	59	701	11.9	3229.05	54.7	14.7
#35	58	756	13.0	3229.72	55.7	13.4
#36	64	734	11.5	2449.3	38.3	10.0
#37	25	335	13.4	1066.45	42.7	13.8
#38	40	524	13.1	1927.23	48.2	11.5
#39	31	416	13.4	1385.98	44.7	14.4

株数

合計値

平均値

SD

合計値

平均値

SD

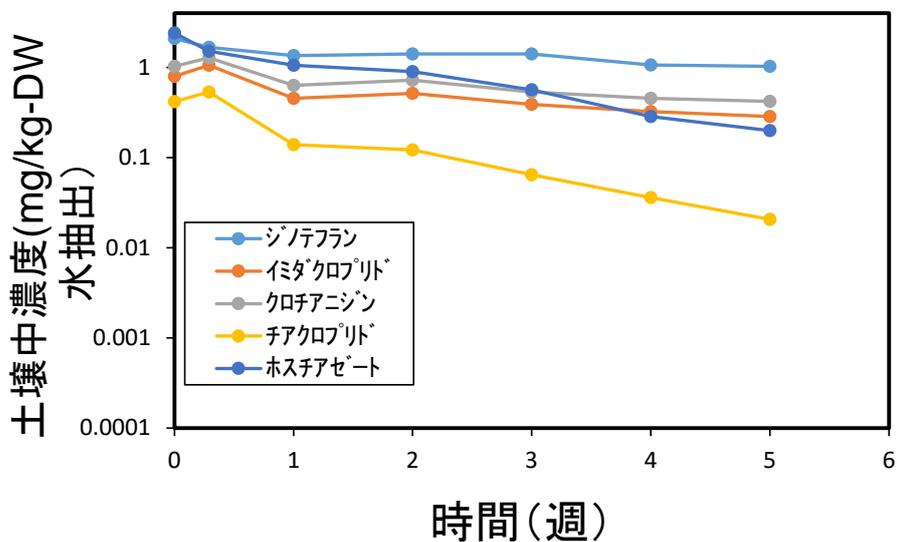


図44 ほ場試験における土壤中水抽出濃度の経時変化

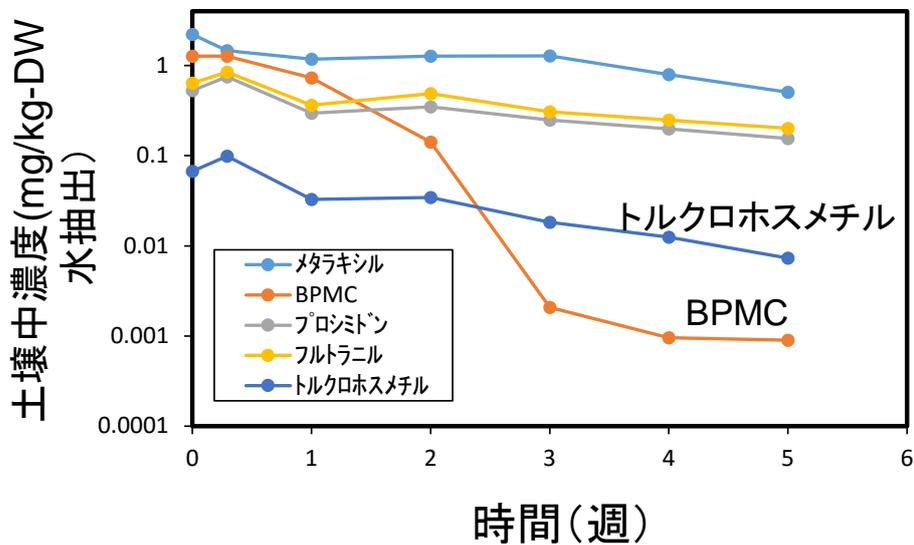


図45 ほ場試験における土壤中水抽出濃度の経時変化

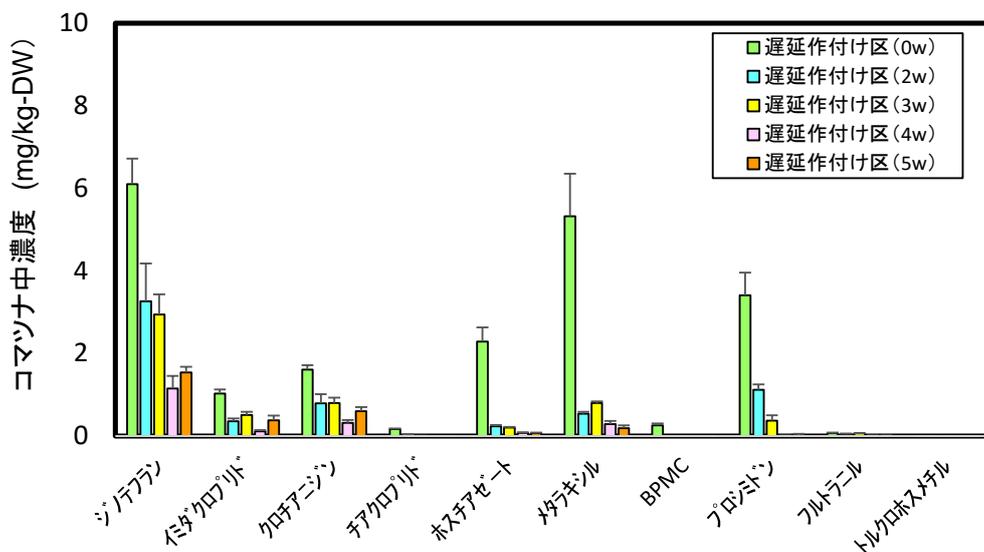


図46 ほ場試験におけるコマツナ中濃度の経時変化（ケース2：遅延作付け区）

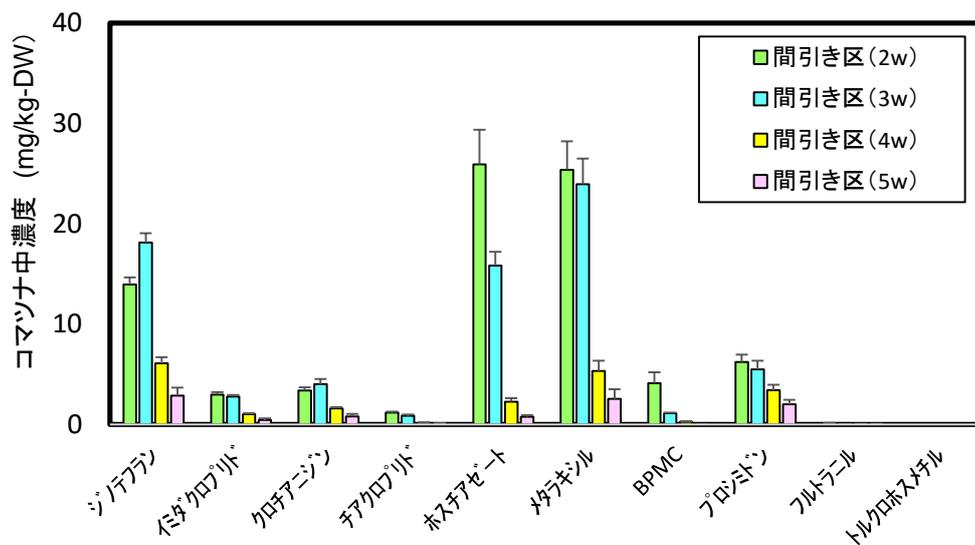


図47 ほ場試験におけるコマツナ中濃度の経時変化（ケース3：間引き区）

さらに、今回のほ場試験で得られた詳細について報告する。コマツナ中濃度は経時的に低くなることを確認したが、ここでは、土壌中農薬の水抽出濃度とコマツナ中濃度から移行係数（コマツナ中濃度/水抽出濃度）を算出した。なお、ここで用いた水抽出濃度は、コマツナのは種時と収穫時の幾何平均値とした。その結果、移行係数と  $\log Pow$  とは明確な関係性見いだせないこと、栽培期間が長くなるにつれ各農薬の移行係数が小さくなることが確認された（図49）。

すなわち、濃度ベースのデータ解析では限界があるため、間引き区のデータを用いて土壌中農薬の水抽出濃度とコマツナ中濃度にそれぞれ土壌量と作物重量を乗じた土壌中の供給量とコマツナ中残留量について解析した。その結果、コマツナ中残留量は経時的に増加している、ある時点から横ばい、ある時点から減少していることが確認された（図 50）。そこで、土壌中の供給量とコマツナ中残留量との関係を見たところ、土壌中の供給量が増加しているにもかかわらずコマツナ中残留量が経時的に横ばい（イミダクロプリド、メタラキシル、チアクロプリド）、減少（ホスチアゼート、BPMC）している農薬が確認された（図 51）。この現象の要因として、コマツナに吸収された農薬の体内での代謝が挙げられる。代謝が乗じているのなら、シミュレーションモデルでの濃度予測に大きく影響を与える可能性があり、今後の課題の大きなポイントとなりえると思われる。

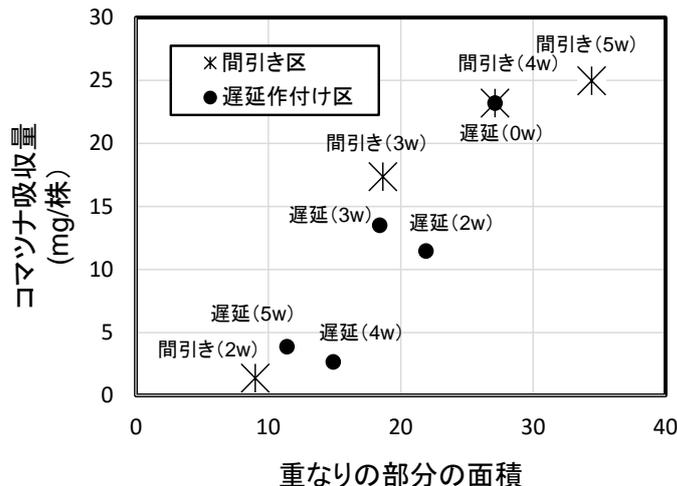


図 48 重なり部分の面積とコマツナによるジノテフランの吸収量 (mg/株) の関係

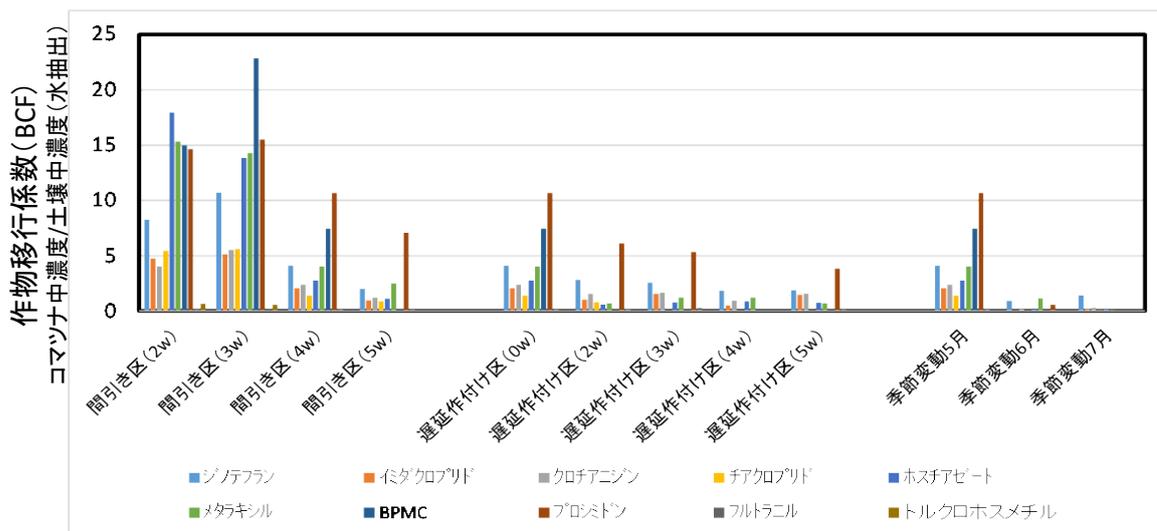


図 49 ほ場試験におけるコマツナ中農薬の作物移行係数

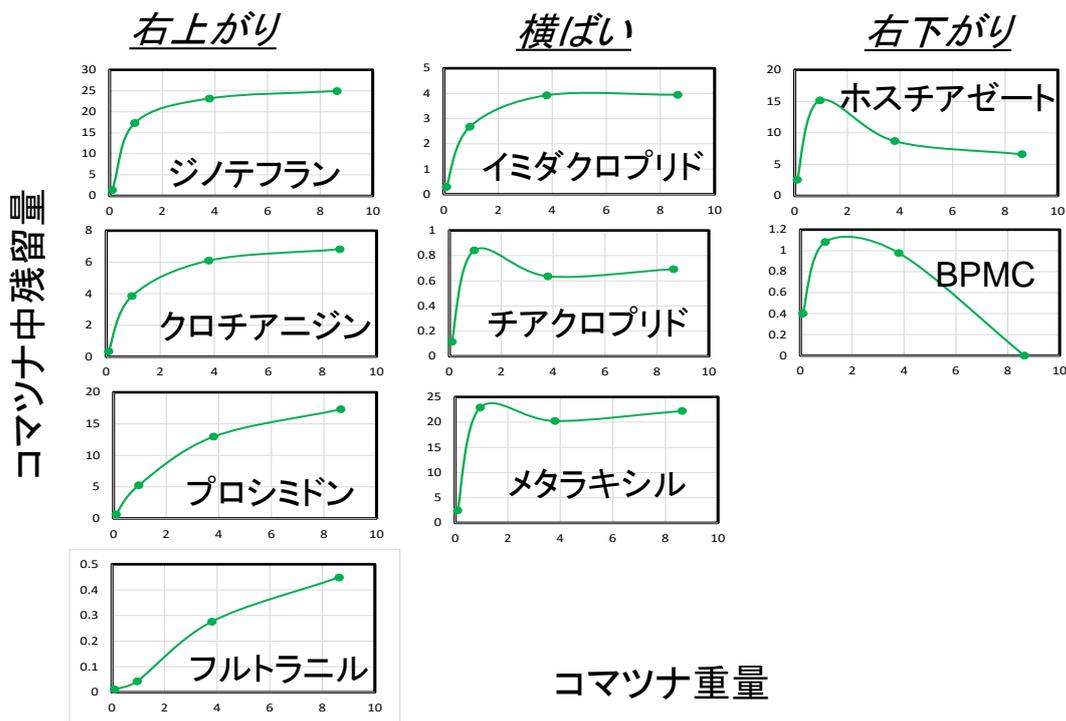


図 50 ほ場試験におけるコマツナ重量を残留量の関係

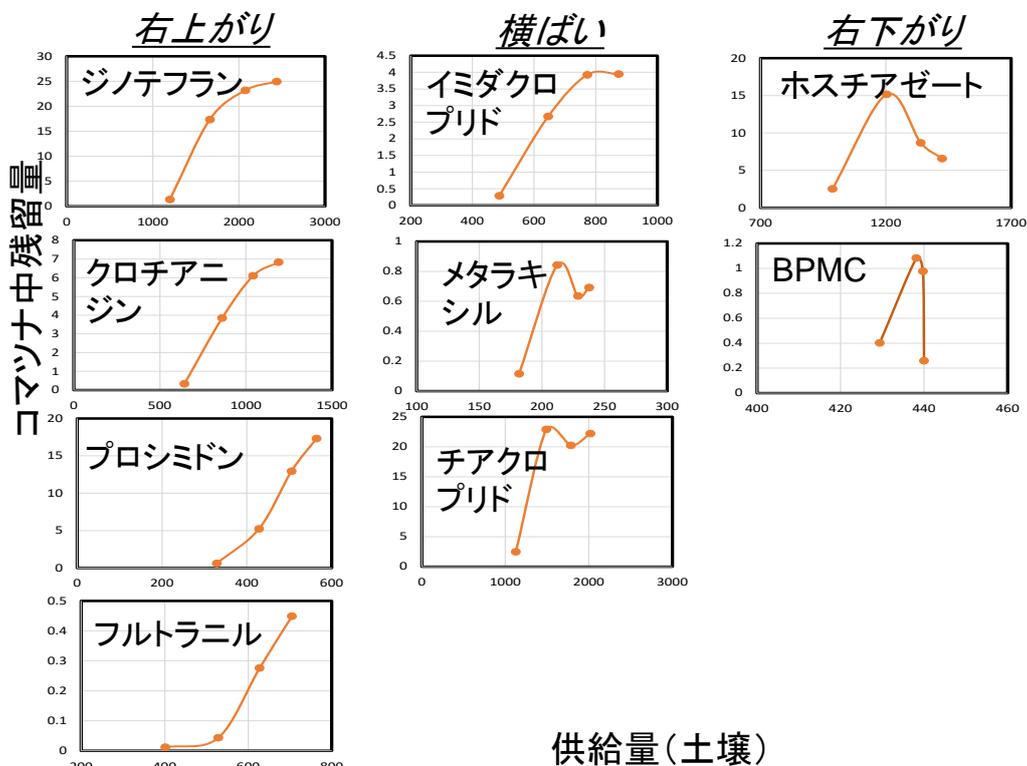


図 51 ほ場試験における土壌中農薬供給量とコマツナ中残留量の関係

農薬の物理化学性に関するデータの収集については、OECD HPVマニュアル<sup>2)</sup>に準じた。スコアが1または2に分類され、信頼性のあるとされた情報源は、農薬抄録<sup>1)</sup>、水産評価書<sup>12)</sup>、農薬ハンドブック<sup>13)</sup>等であり(表25)、これらの情報源から、27農薬の物理化学的性質の基本物性(水溶解度、蒸気圧、log Pow) および土壌吸着性について収集した(表26、27)。これにより、土壌および後作物における農薬濃度の推移予測モデルの計算に際し、信頼性の高い入力データを得ることが出来た。

表25 農薬の物理化学性に関する情報ソースの信頼性評価

情報ソース	スコア	信頼性に関するコメント	公表状況
農薬抄録	1	農薬メーカーが登録申請に際し作成。各種試験成績の概要が記載されている。試験は農水省テストガイドラインに従い、GLPで実施されたデータである。	食品安全委員会で評価終了後、随時公表
農薬評価書	1	食品安全委員会がADI(一日摂取許容量)の設定に際し評価結果をまとめたもの。情報は農薬メーカーから提出される登録申請データ。	食品安全委員会で評価終了後、随時公表
水産評価書	1	環境省が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際し評価結果をまとめたもの。情報は農薬メーカーから提出される登録申請データ。	環境省で評価終了後、随時公表
水濁評価書	1	環境省が水質汚濁に係る農薬登録保留基準の設定に際し評価結果をまとめたもの。情報は農薬メーカーから提出される登録申請データ。	環境省で評価終了後、随時公表
農薬ハンドブック	2	編集元の一般社団法人日本植物防疫協会は、農薬に関する専門知識を有しており、長年の編集実績あり。データは農薬メーカー等から提供。	約5年ごとに改訂
Pesticide Manual	2	編集元のBritish Crop Protection Councilは、農薬に関する専門知識を有しており、長年の編集実績あり。	数年ごとに改訂

表26 対象農薬の物理化学性 (27農薬)

用途	CAS No	有効成分名	分子量 (g/mol)	水溶解度 (mg/L)	温度 (°C)	pH	蒸気圧① (Pa)	温度① (°C)	蒸気圧② (Pa)	温度② (°C)	log Pow	温度 (°C)	pH	情報ソース	信頼性
菌	131860-33-8	アジキストロピン	403.4	6	20		1.10E-10	20			2.5	20		農薬抄録	1
虫	138261-41-3	イダクローリン	255.7	480	20		2.00E-07	20			0.57	21		農薬抄録	1
虫	181587-01-9	エチロール	397.2	9.2	20		9.10E-08	25			2.9	20		農薬抄録	1
虫	95465-99-9	加入サホス	270.04	241	20		1.50E-01	25		室温	4.08	25		農薬抄録	1
菌	143390-89-0	クレキシムチル	313.4	2	20		2.30E-06	20			3.43	25		農薬抄録	1
虫	210880-92-5	クロアジン	249.68	327	20		1.30E-10	25			0.7	25		農薬抄録	1
菌	2675-77-6	クロネブ	207.1	6.42	20		1.70E-02	25			1.9	25		ハンドブック2011	2
菌	139920-32-4	ジクロンメト	313.23	6.38	25		2.60E+04	25			-3.97	25		農薬抄録	1
虫	165252-70-0	ジラフリン	202.21	40000	20	6.98	<1.7E-06	30			-0.549	25		農薬抄録	1
虫	60-51-5	ジメトト	229.3	15900	20		2.17E-04	20	3.01E-04	25	0.98	25		水産評価書	1
虫	333-41-5	ダイアジノ	304.3	55	25		1.20E-02	25			3.42			ハンドブック2011	2
虫	111988-49-9	チクロロリド	252.7	185	20	7	3.00E-10	20	8.00E-10	25	1.26	20		水産評価書	1
菌	112281-77-3	テトラコザール	372.1	156	20		1.80E-04				3.53	23		ハンドブック2011	2
菌	116-29-0	テトラホス	356.1	1	20		3.20E-08	20			3.95			ハンドブック2011	2
菌	141517-21-7	トリロキシストロピン	408.38	0.61	25	7.6	3.40E-06	25			4.5	25	7.5	農薬抄録	1
菌	57018-04-9	トルクロホスチル	301.1	1.1	25		1.84E-03	24.8			4.56	25		ハンドブック2011	2
虫	120068-37-3	ワゾロニル	437.1	3.78	20	6.6	<2E-6	25			4	20		水産評価書	1
虫	122-14-5	フェニトチオン(MEP)	277.2	19	20		1.57E-03	25			3.43	20		ハンドブック2011	2
虫	3766-81-2	フェノカルブ(BPMC)	207.3	420	20		9.90E-03	20			2.67	25		水産評価書	1
虫	55-38-9	フェチオン(MPP)	278.3	4.2	20		7.40E-04	20			4.84	20		農薬抄録	1
菌	66332-96-5	フルトニル	323.3	6.63	20		6.54E+06	25			3.77	25		農薬抄録	1
菌	32809-16-8	フルミドン	284.14	2.46	20		2.30E-05	25			3.3	25		水産評価書	1
菌	60207-90-1	フルコザール	342.2	100	20		5.60E-05	25			3.72			ハンドブック2011	2
菌	188425-85-6	ホスホリド	343.21	4.64	20		7.00E-07	20	2.00E-06	25	2.96	21		農薬抄録	1
虫	98886-44-3	ホスチアト	283.4	9000	25	7	5.60E-04	25			1.68	25		水産評価書	1
菌	57837-19-1	メチキシル	279.34	8400	22		7.50E-04	25			1.75	25		農薬抄録	1
虫	950-37-8	メチチオン(DMTP)	302.33	200	25		2.25E-04	25			2.2	25		水産評価書	1

表27 対象農薬の土壌吸着性 (13農薬、一部抜粋)

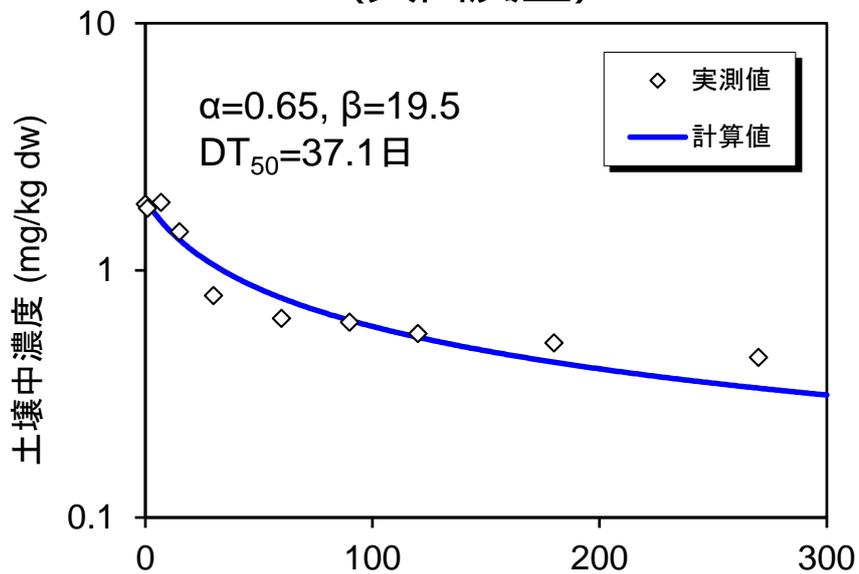
用途	有効成分名	供試化合物	土壌採取場所	K <sub>F</sub> <sup>ads</sup>	K <sub>F</sub> <sup>ads</sup>	1/n	測定温度 (°C)	土壌(統)群名	土性	砂%	シルト%	粘土%	有機炭素含有率 (%)
菌	アジメスタロピン	標識物	植調研古川	4500	150	0.97	20±2	細粒強グライ土	シルト質埴壤土				3.4
菌	アジメスタロピン	標識物	植調研岡山	560	13	0.95	20±2	灰色低地土	砂壤土				2.3
菌	アジメスタロピン	標識物	日植防牛久	380	16	0.91	20±2	褐色火山灰土	シルト壤土				4.1
菌	アジメスタロピン	標識物	日植防宮崎	270	4.3	1.00	20±2	砂丘未熟土	砂土				1.6
虫	バクダロピド	標識物	石川農試(水田)	376	4.59	0.848	25	細粒灰色低地土	軽粘土				1.22
虫	バクダロピド	標識物	植調研究所(水田)	183	4.76	0.807	25		軽粘土				2.6
虫	バクダロピド	標識物	福島農試(畑地)	175	1.89	0.852	25	細粒黄色土	埴質壤土				1.08
虫	バクダロピド	標識物	日植防牛久(畑地)	231	8.33	0.801	25	褐色火山灰土壌	SILS				3.61
虫	エチアロール	標識物	Painesville, ohio St., U	158	4.9	0.921	25		Clay Loam	32	36	32	3.1
虫	エチアロール	標識物	Washington Country, O	96.4	2.12	0.935	25		Silt Loam	22	60	18	2.2
虫	エチアロール	標識物	栃木県鹿沼市	53.9	5.93	0.899	25		Clay Loam	31	44.5	24.5	1.1
虫	エチアロール	標識物	宮崎県砂土原町	154	1.48	1.01	25		Sand	90.1	5.2	4.7	0.96
虫	カサハス	非標識	日植防研牛久	279	6.27	0.996	25	黒ホウ土	シルト質埴壤土	26.2	50.9	22.9	2.25
虫	カサハス	非標識	愛知農総試	282	3.13	1.01	25	灰色台地土	砂質埴壤土	68	14.5	17.5	1.11
虫	カサハス	非標識	和歌山農試	187	2.49	1.05	25	洪積埴壤土	軽粘土	41.7	29.4	28.9	1.33
虫	カサハス	非標識	日植防研高知	287	3.82	0.965	25	沖積礫質土壌	軽粘土	47.6	27.2	25.2	1.33
菌	クニキムチル	非標識	福島農試	762	7.32	1.01	25		埴壤土	53.4	22.8	23.8	0.96
菌	クニキムチル	非標識	日植防牛久	343	14.39	1	25		微砂質埴壤土	26.2	50.9	22.9	4.19
菌	クニキムチル	非標識	愛知農総試	428	4.75	0.83	25		砂質埴壤土	68	14.5	17.5	1.11
菌	クニキムチル	非標識	日植防宮崎	243	3.8	0.87	25		砂土	87.1	5.7	7.2	1.56
虫	クワアミン	Ni- <sup>14</sup> C標識	日植防牛久	183	5.29	0.782	25		重粘土			45.6	2.89
虫	クワアミン	Ni- <sup>14</sup> C標識	香川県農試	90	1.12	0.836	25		砂壤土			13.9	1.24
虫	クワアミン	Ni- <sup>14</sup> C標識	武田薬品茨城真壁圃場	133	4.33	0.803	25		軽粘土			31.8	3.25
虫	クワアミン	Ni- <sup>14</sup> C標識	宮崎県総合農試	250	14.8	0.773	25		軽粘土			30.4	5.92
菌	シクロメト	アザイル-2- <sup>14</sup> C標識	植調古川	912	30.7	0.961	25±2	細粒強グライ土	軽粘土	14	44.1	41.9	3.37
菌	シクロメト	アザイル-2- <sup>14</sup> C標識	石川農試	1060	12.9	0.923	25±2	細粒灰色低地土	軽粘土	45.8	25.6	28.6	1.22
菌	シクロメト	アザイル-2- <sup>14</sup> C標識	植調研圃場	531	15	0.927	25±2	洪積埴壤土	軽粘土	39.8	24	36.2	2.83
菌	シクロメト	アザイル-2- <sup>14</sup> C標識	宮崎試験農場	741	11	0.965	25±2	灰色低地土	砂質壤土	73.2	13.5	13.3	1.49
虫	シリアリン	非標識	日植防牛久	23.3(Koc)	0.6(Kd)	-	25	沖積埴壤土	Lic	28	35.4	36.6	2.6
虫	シリアリン	非標識	日植防高知	31.4(Koc)	0.4(Kd)	-	25	沖積礫質土壌	Lic	42.2	31.9	25.9	1.21
虫	シリアリン	非標識	日植防牛久	33.6(Koc)	1.1(Kd)	-	25	淡色黒灰土	HC	24.8	27.5	47.7	3.33
虫	シリアリン	非標識	日植防宮崎	25.3(Koc)	0.4(Kd)	-	25	砂丘未熟土壌	SICL	86	7.1	6.9	1.5
菌	トリロキシトピソ	非標識	日植防牛久	5510	124	0.997	25±2		SICL	26.2	50.9	22.9	2.25
菌	トリロキシトピソ	非標識	愛知農総試	5840	64.8	1.09	25±2		SCL	68	14.5	17.5	1.11
菌	トリロキシトピソ	非標識	日植防高知	7290	97	1.02	25±2		Lic	47.6	27.2	25.2	1.33
菌	トリロキシトピソ	非標識	日植防宮崎	1320	20.6	0.836	25±2		S	87.1	5.7	7.2	1.56

次に、土壤に散布された農薬濃度の推移予測モデルのフレームワークを構築するために、農薬抄録<sup>1)</sup>により収集した13農薬の土壤残留濃度の実測値(アセトン全量抽出濃度、表28)を用い、非線形最小二乗法による(1)式へのあてはめを行った。その結果、FOMCモデルにより土壤中での濃度消長を表現できることが示された(図52と図53)。また、Ex1の容器内試験結果から導かれた土壤吸着係数( $K_d$ )の経時変化を考慮することにより、FOMCモデルで推定したアセトン全量抽出濃度から、土壤溶液中の農薬濃度( $C_{sw}$ ,  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )を推定する手法を確立することができた(図54から図56)。

表28 対象農薬の土壤残留試験成績(クロチアニジン)

用途	殺虫剤		殺虫剤		殺虫剤	
	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン
有効成分名(JMAFF)	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン
水田/畑	畑	畑	畑	畑	畑	畑
圃場/容器内	圃場	圃場	圃場	圃場	圃場	圃場
推奨半減期(day)	27	—	26	65	—	—
土壤採取場所	日補防牛久	日補防牛久	日補防牛久	日補防宮崎	日補防牛久	日補防宮崎
成因	火山灰	火山灰	火山灰	火山灰	火山灰	火山灰
土壤(統)群名	軽埴土	軽埴土	軽埴土	軽埴土	軽埴土	軽埴土
土性	1+3	1+3	1+3	1+3	1+3	1+3
使用回数	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液
供試農薬	10kg/10a(1回)→2000倍200L/10a(3回)	10kg/10a(1回)→2000倍200L/10a(3回)	10kg/10a(1回)→2000倍200L/10a(3回)	10kg/10a(1回)→2000倍200L/10a(3回)	10kg/10a(1回)→2000倍200L/10a(3回)	10kg/10a(1回)→2000倍200L/10a(3回)
濃度・量	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液	0.5%粒剤+16%水溶液
温度(°C)	20	20	20	20	20	20
分析対象物質	クロチアニジン	MNG	クロチアニジン+MNG	クロチアニジン	クロチアニジン	クロチアニジン
分析値	経過日数	経過日数	経過日数	経過日数	経過日数	経過日数
	0	0	0	0	0	0
	1	1	1	1	1	1
	7	7	7	7	7	7
	15	15	15	15	15	15
	30	30	30	30	30	30
	60	60	60	60	60	60
	90	90	90	90	90	90
	120	120	120	120	120	120
	180	180	180	180	180	180
	270	270	270	270	270	270
	平均値(ppm)	平均値(ppm)	平均値(ppm)	平均値(ppm)	平均値(ppm)	平均値(ppm)
	1.850	0.025	0.025	1.910	0.968	0.968
	1.780	0.030	0.030	1.820	0.882	0.882
	1.880	0.015	0.015	1.980	0.706	0.706
	1.430	0.021	0.021	1.460	0.594	0.594
	0.790	0.017	0.017	0.837	0.630	0.630
	0.638	0.017	0.017	0.669	0.531	0.531
	0.615	0.044	0.044	0.674	0.248	0.248
	0.554	0.008	0.008	0.570	0.228	0.228
	0.508	0.021	0.021	0.537	0.203	0.203
	0.443	0.013	0.013	0.463	0.177	0.177

## クロチアニジン (火山灰土)



## (砂丘未熟土)

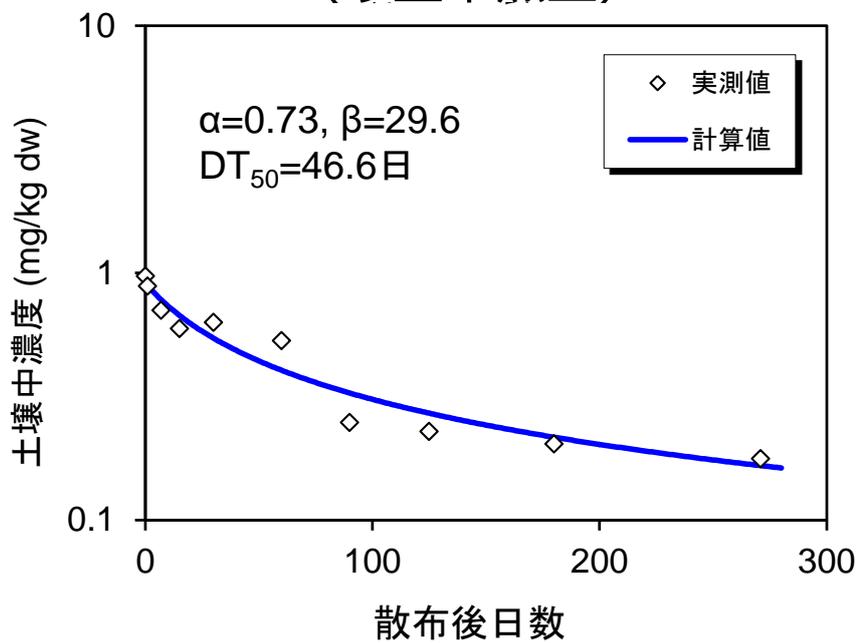


図 52 FOMC モデルによる土壤中濃度の解析結果（農薬：クロチアニジン）

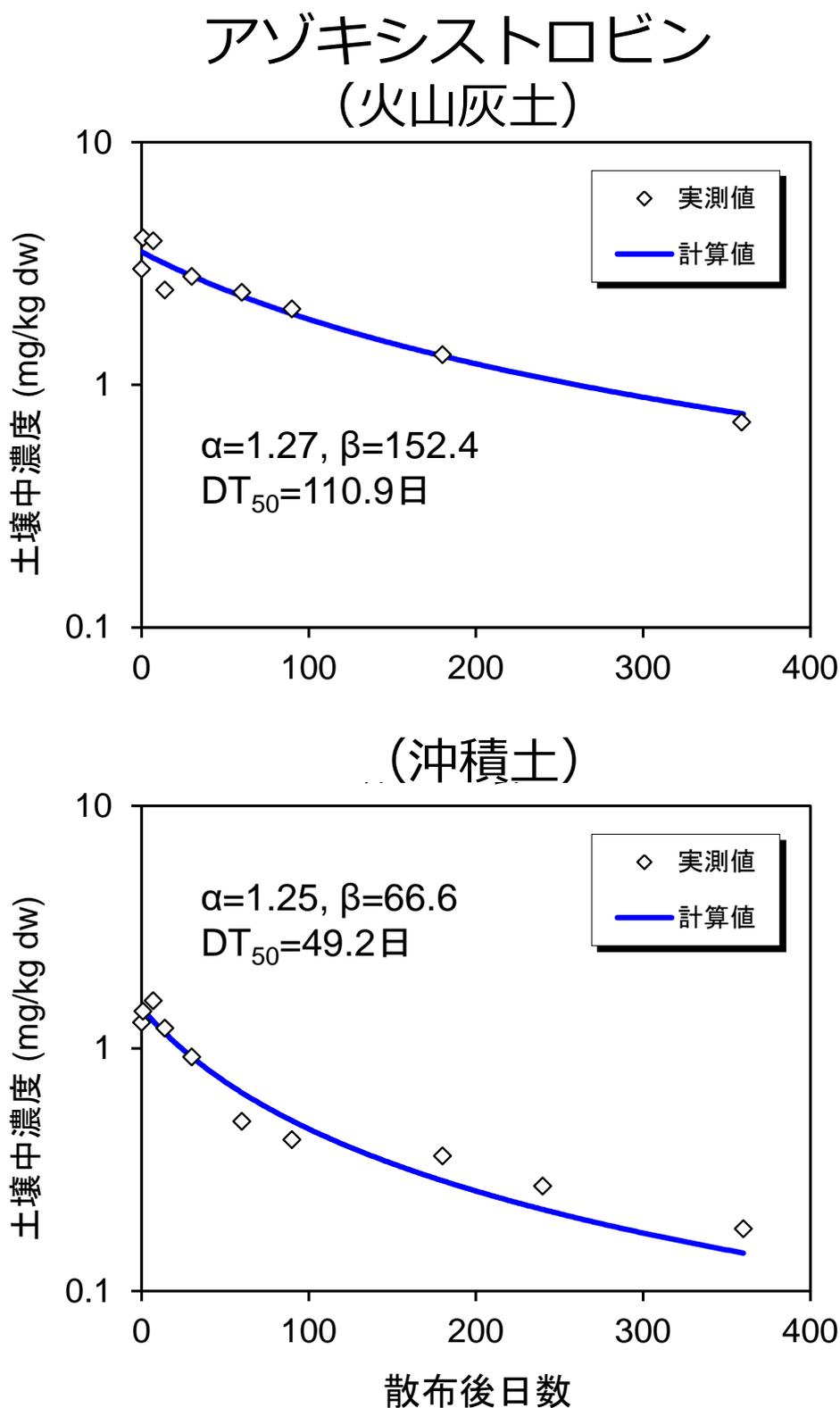
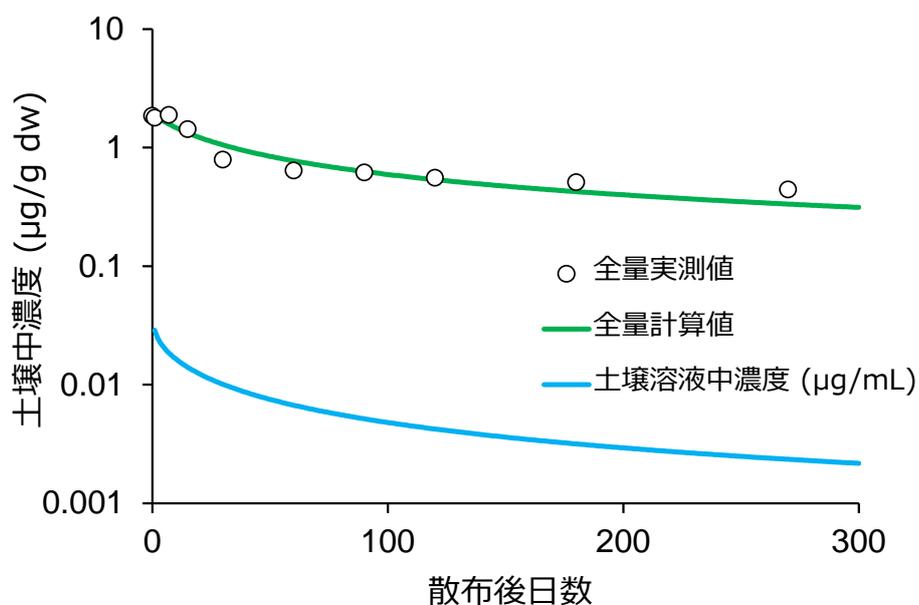


図 53 FOMC モデルによる土壌中濃度の解析結果 (農薬：アゾキシストロビン)

# クロチアニジン

Log Pow=0.7

## 火山灰土



## 砂丘未熟土

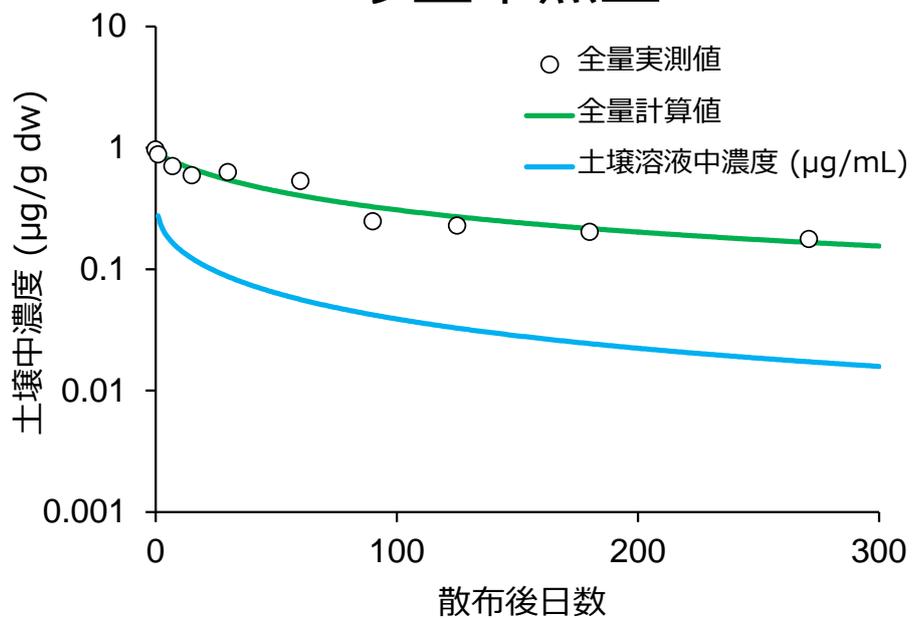
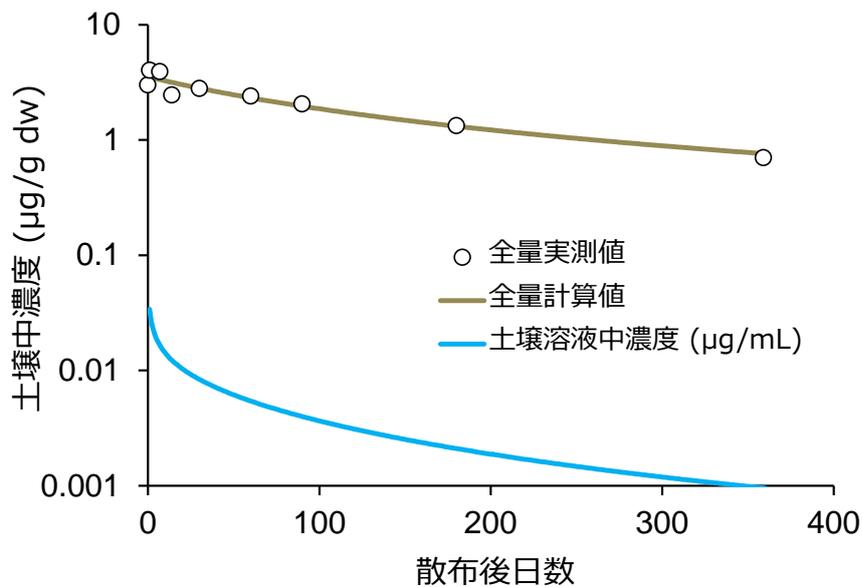


図 54 FOMC モデルによる土壌溶液中濃度の推定結果 (農薬: クロチアニジン)

# アゾキシストロビン

Log Pow=2.5

## 火山灰土



## 沖積土

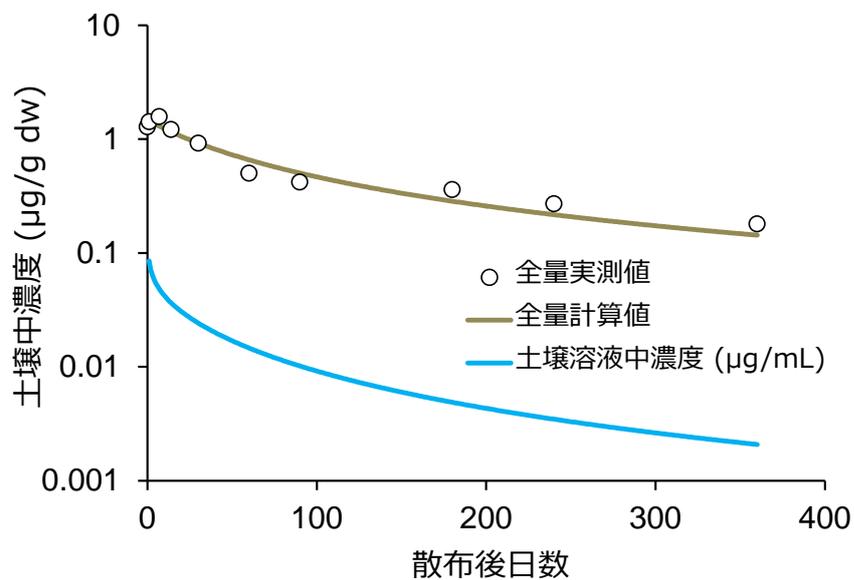
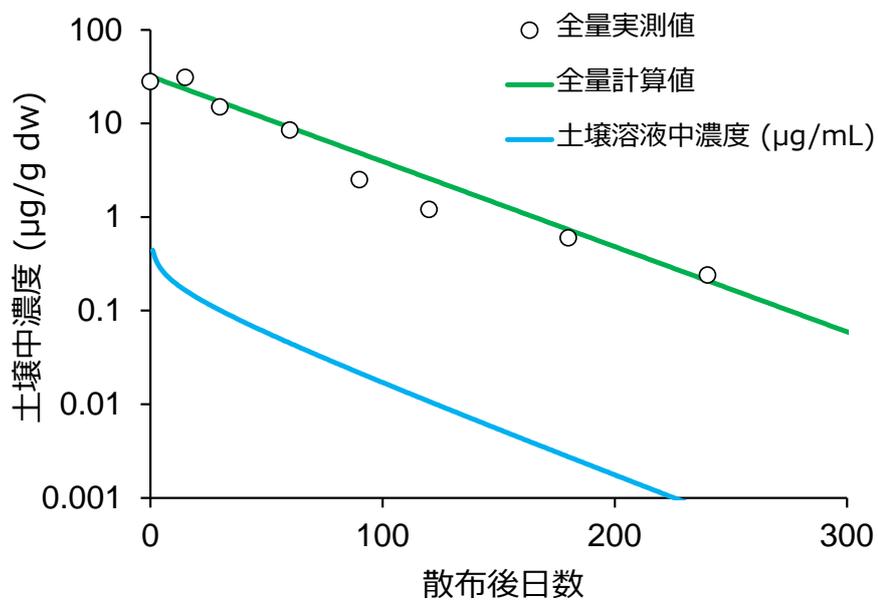


図 55 FOMC モデルによる土壌溶液中濃度の推定結果  
(農薬：アゾキシストロビン)

# フルトラニル

Log Pow=3.77

## 火山灰土



## 沖積土

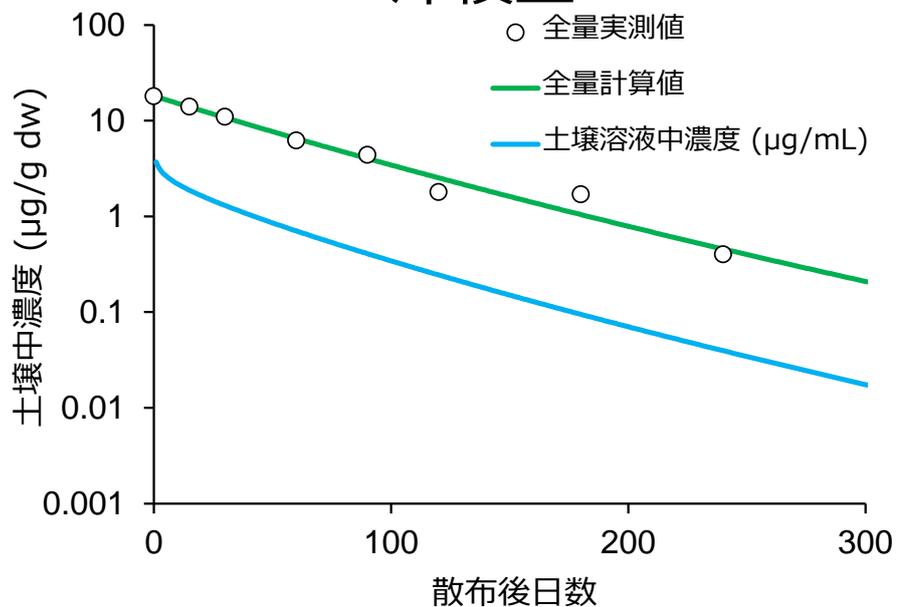


図 56 FOMC モデルによる土壌溶液中濃度の推定結果 (農薬：フルトラニル)

作物茎葉部における農薬濃度の推移を予測する(9)式の妥当性を検証するため、Ex2のポット試験結果から得られた土壌、土壌溶液およびコマツナ茎葉部濃度の実測値を用いた。コマツナ茎葉部における殺虫剤クロチアニジン濃度の経時変化を推定するために必要なパラメータを表29に示す。これらの値は、Ex2において農薬の根からの移行性をポット試験により把握した結果から推定した。表29のパラメータを用いて、土壌、土壌溶液およびコマツナ茎葉部におけるクロチアニジンの濃度を推定した結果を図57に示す。

表29 農薬の根からの取り込みによる作物濃度予測のためのパラメータ

パラメータ	単位	値
Shape parameter $\alpha$ (FOMCパラメータ)	—	0.20
Location parameter $\beta$ (FOMCパラメータ)	—	14.1
土壌吸着係数 $K_d$	mL/g	55.3
農薬に依存する係数 $c$	—	6.81
成長速度定数 $\lambda$	1/day	0.31
蒸散流量 $Q_T$	mL/day	73.9
蒸散流濃縮係数 $TSCF$	—	4.37

ポット試験の結果から得られたクロチアニジンの土壌濃度（アセトン全量抽出）の実測値は、DFOPモデルにより濃度消長を表現できることが示された（図57）。一方、土壌溶液濃度における計算値は、実測値に比べて若干過小評価する結果となった（図57）。これは、推定に用いたクロチアニジンの土壌吸着係数 ( $K_d$ ) は、室内試験による固液比が1:5の条件で求めた値であるのに対し、ポット試験での実測値は、土壌水分が最大容水量の50~70%の条件での土壌溶液濃度であるため、かい離が生じたものと考えられた。従って、一般的な畑状態の土壌における土壌溶液濃度を適切に推定するためには、室内試験で得られた土壌吸着係数を補正する必要があることが示唆された。

クロチアニジンのコマツナ茎葉部濃度における計算値は、定植直後より急激に上昇した後減少傾向を示した（図57）。これは、土壌溶液から茎葉部へ移行した農薬が、作物の生長に伴い湿重が増大し、濃度が希釈されていくことを示していると考えられた。生育21日後のコマツナ茎葉部におけるクロチアニジン濃度の計算値は0.16  $\mu\text{g/g}$ -湿重と推定され、実測濃度の0.11  $\mu\text{g/g}$ -湿重とほぼ同じ値となった。この結果から、開発した後作物における農薬濃度の予測モデルは、ポット試験における収穫時のコマツナ茎葉部濃度を予測できることが示唆された。

以上により、土壌溶液中の農薬濃度の推移を予測するモデルをベースにし、Ex2で得られた農薬の作物移行性に関するパラメータを考慮することにより、作物茎葉部における農薬濃度の推移を予測するモデルのフレームワークを構築することができた。

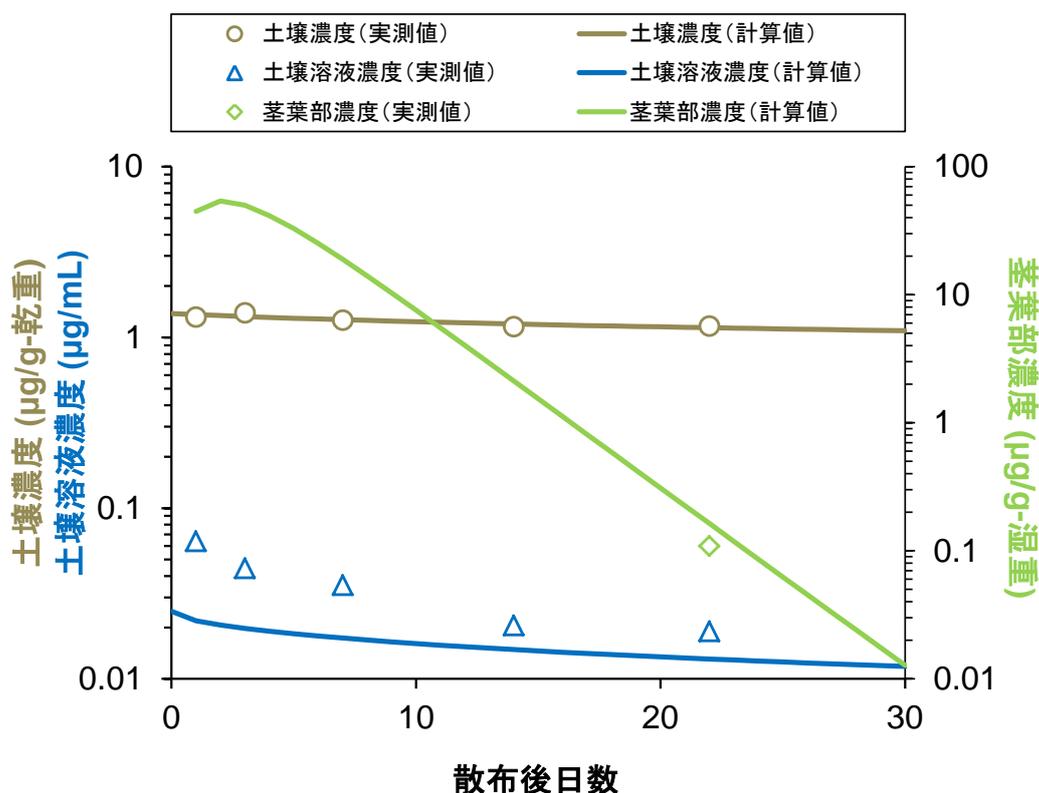


図 57 農薬の根からの取り込みによる作物濃度の推定結果  
(農薬:クロチアニジン、作物:コマツナ)

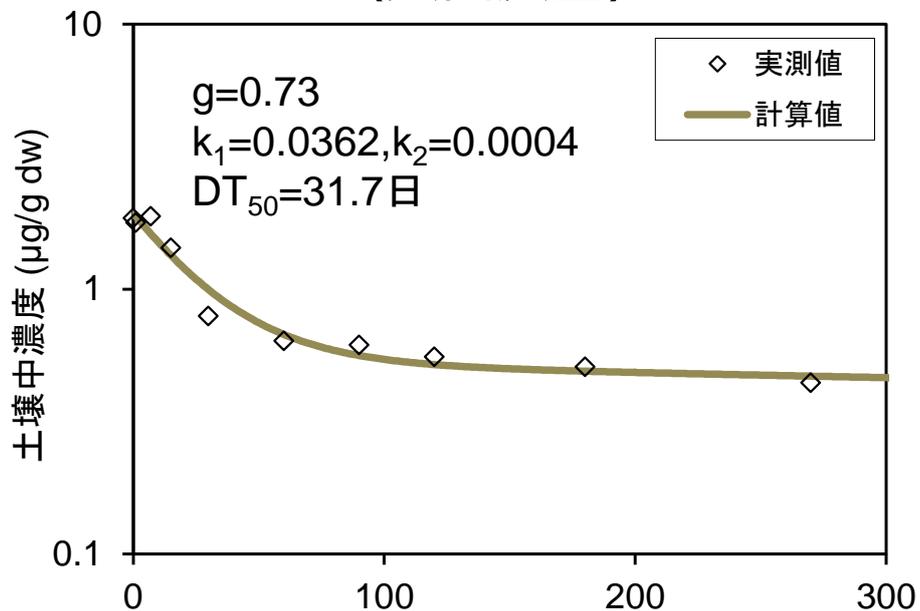
(1)式で表される FOMC モデルは、二相性を示す農薬濃度の減衰曲線から半減期を求めるのに有効であるが、その後の検討の結果、温度や土壤水分の違いによる FOMC パラメータ ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) の補正を行うことは困難であることが判明した。そこで、FOMC モデルと同様に二相性を表現する Double first-order in parallel model (DFOP)<sup>12)</sup>により、農薬の土壤中濃度 ( $C_s$ ,  $\mu\text{g/g}$ -乾重=アセトン全量抽出濃度) を(12)式で表現することとした。

$$C_s(t) = C_{s,0} [g \cdot e^{-k_1 t} + (1-g) \cdot e^{-k_2 t}] \quad (12)$$

ここで、 $g$ : 第 1 相に分布する農薬の割合 (dimensionless)、 $k_1$ : 第 1 相における消失速度定数 (1/day)、 $k_2$ : 第 2 相における消失速度定数 (1/day) である。DFOP モデルは一次反応速度式で表現されることから、温度や土壤水分の違いによるパラメータ ( $k_1$ ,  $k_2$ ) の補正が容易である。

FOMC モデルと同様に、農薬抄録により収集した土壤残留濃度の実測値 (表 28) を用い、非線形最小二乗法による(12)式へのあてはめを行った結果、DFOP モデルにより土壤中での農薬濃度(アセトン全量抽出濃度)の消長を表現できることが示された (図 58 と図 59)。また、土壤吸着係数 ( $K_d$ ) の経時変化を考慮することにより、DFOP モデルで推定したアセトン全量抽出濃度から土壤溶液中の農薬濃度 ( $C_{sw}$ ,  $\mu\text{g/mL}$ ) を推定する手法を確立することができた (図 60 と図 61)。

## クロチアニジン (火山灰土)



## (砂丘未熟土)

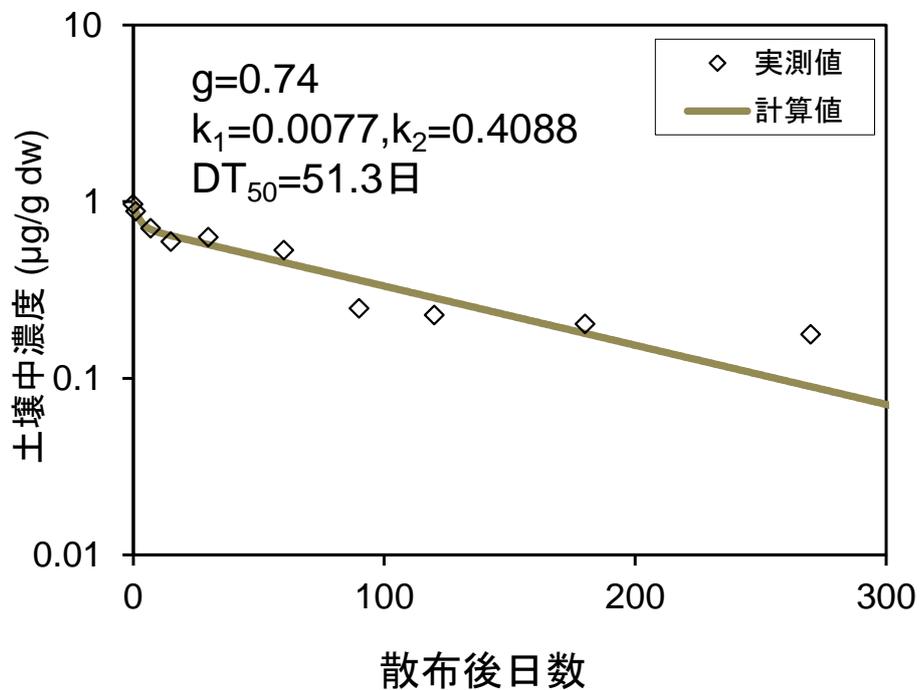
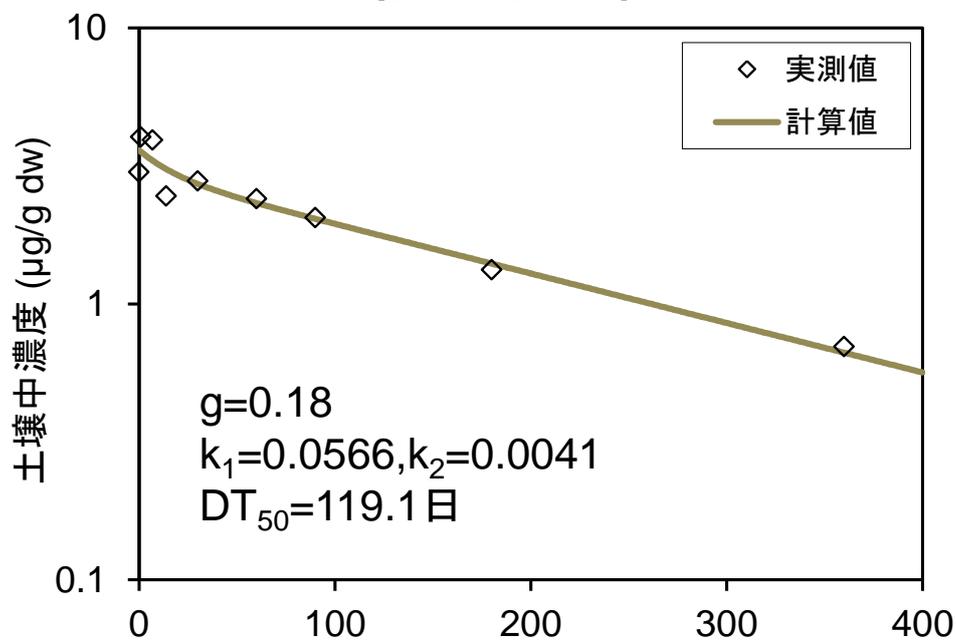


図 58 DFOP モデルによる土壤中濃度の解析結果 (農薬: クロチアニジン)

## アゾキシストロビン (火山灰土)



## (沖積土)

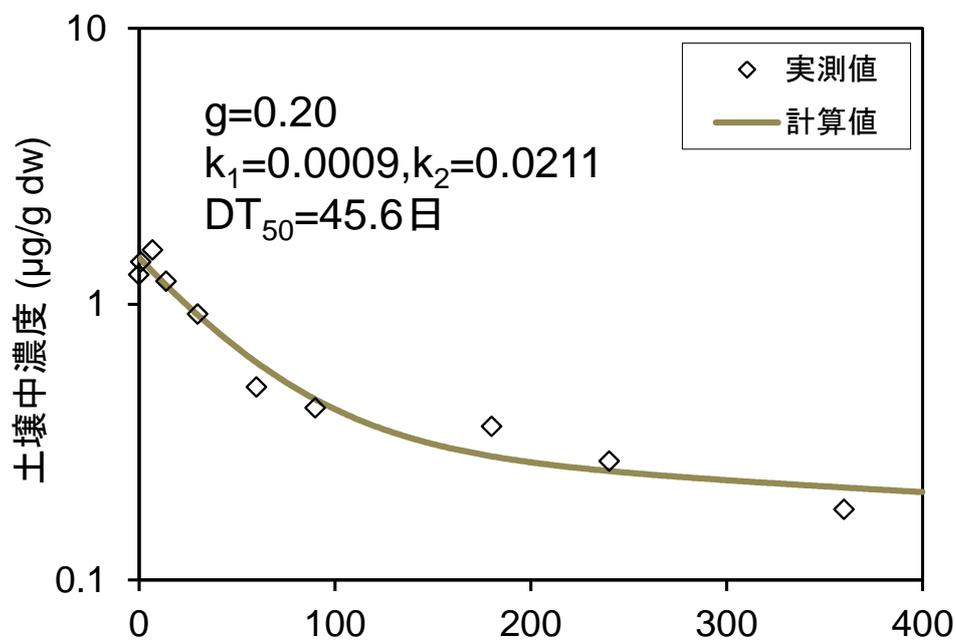


図 59 DFOP モデルによる土壤中濃度の解析結果 (農薬: アゾキシストロビン)

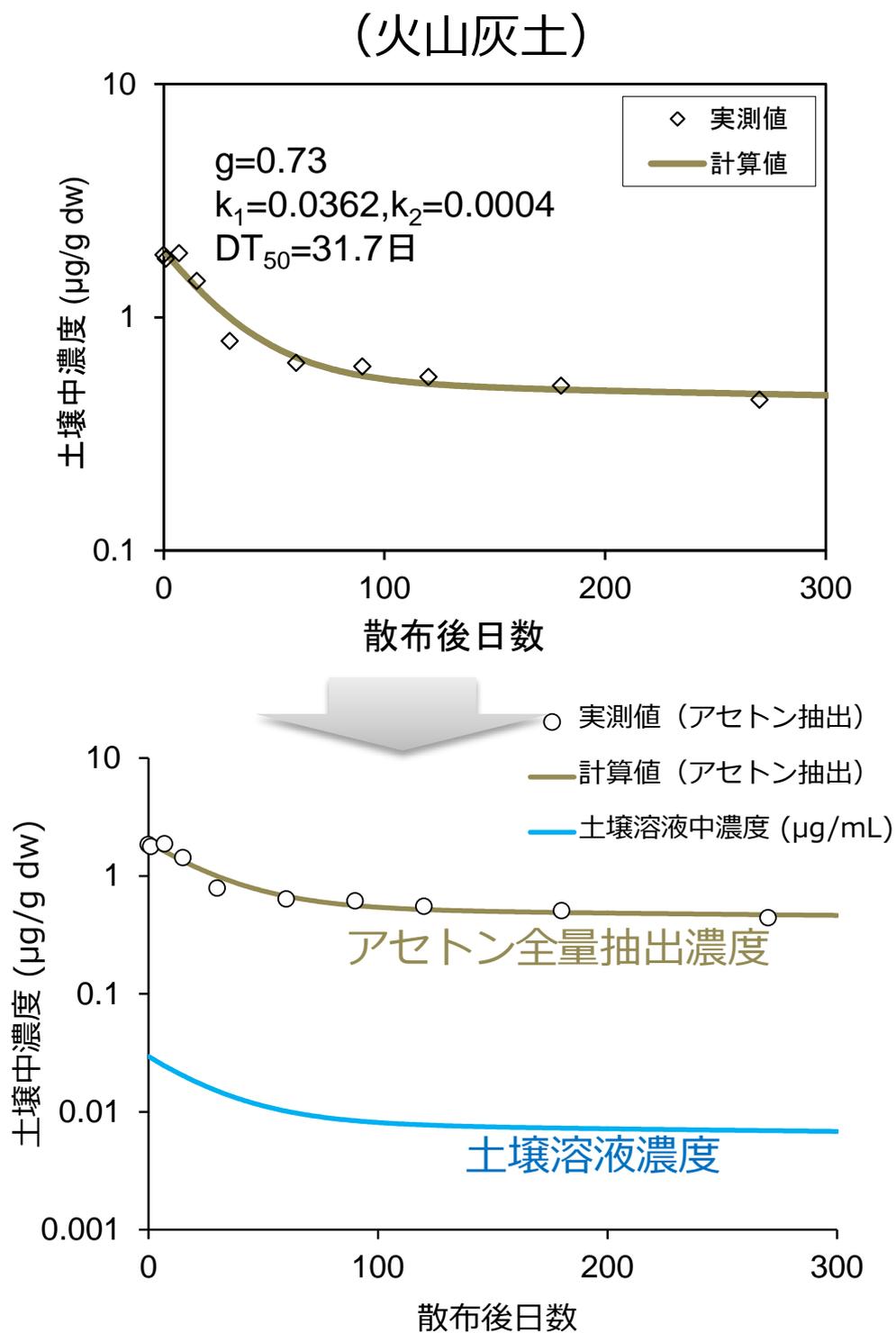


図 60 DFOP モデルによる土壌溶液中濃度の推定結果  
(農薬：クロチアニジン、土壌：火山灰土)

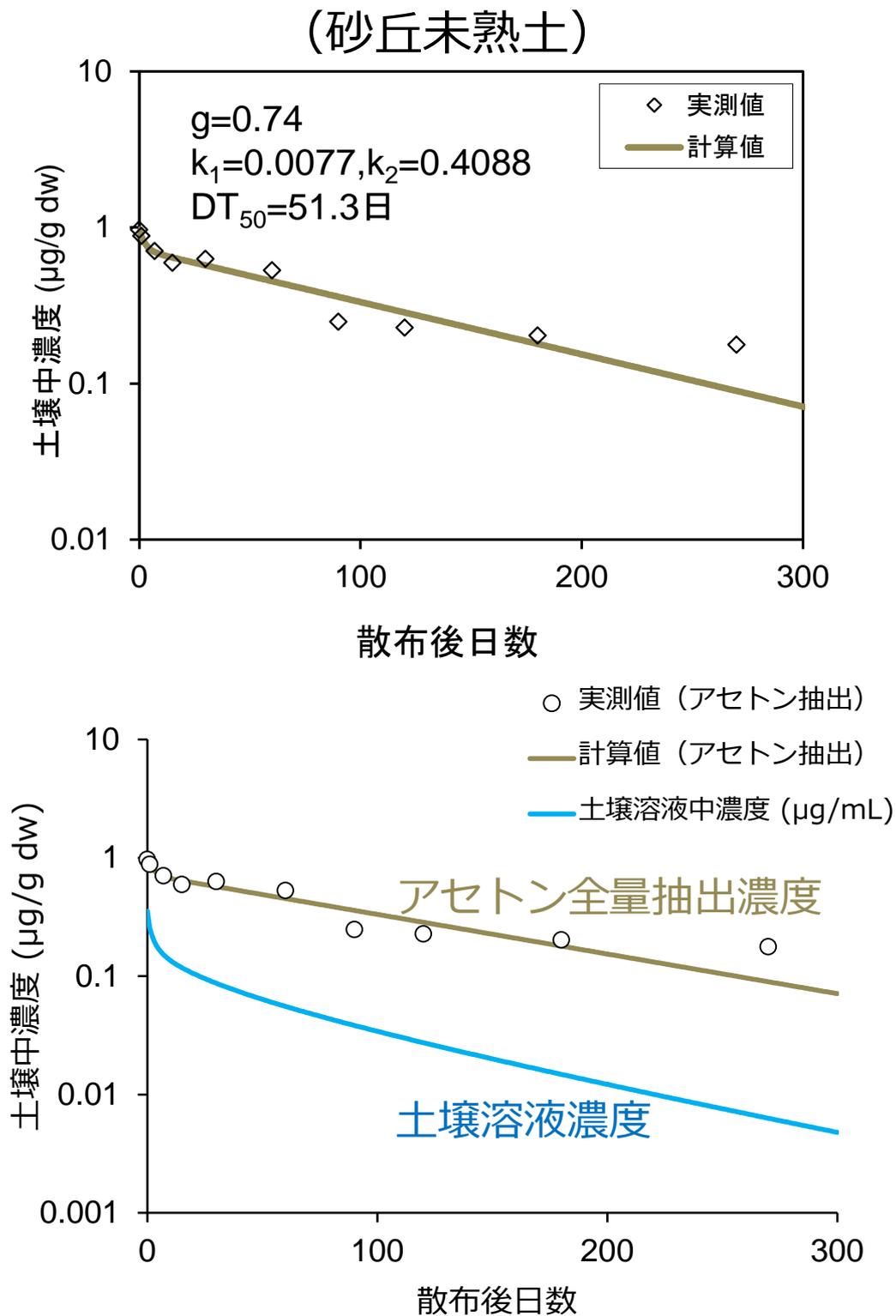


図 61 DFOP モデルによる土壌溶液中濃度の推定結果  
(農薬：クロチアニジン、土壌：砂丘未熟土)

また、 $K_d$ の経時的な変化を考慮し、土壌溶液中の経時的な農薬濃度を(2)式で示したが、Ex1の水抽出法による場合と実際の圃場条件では土壌の固液比が異なり、土壌溶液中の農薬濃度は異なる。そこで、土壌の固液比を考慮した土壌溶液中の農薬濃度 ( $C_{sw}$ ,  $\mu\text{g/mL}$ ) を(13)式で表現することとした。

$$C_{sw}(t) = \frac{C_s(t)}{\frac{\theta}{\rho_b} + (K_{d,0} + c\sqrt{t})} \quad (13)$$

ここで、 $\theta$  : 体積含水率 (dimensionless)、 $\rho_b$  : 仮比重 (g/mL)である。

さらに、作物茎葉部における農薬濃度の推移を(9)式で表していたが、主要な入力パラメータである作物の蒸散流量は収穫時の値を用いて計算を行った。しかし、Ex2のポット試験結果によれば、作物重量(湿重)あたりの蒸散流量は、生育段階によらずほぼ一定であることが判明した。そこで、作物湿重あたりの蒸散流量 ( $q_T$ , mL/day) を入力パラメータとした場合の作物茎葉部における農薬濃度 ( $C_P$ ,  $\mu\text{g/g}$ -湿重) の推移は次式で表される。

$$C_P(t) = \frac{q_T \cdot TSCF \cdot C_{sw}(t)}{\lambda} [1 - \exp(-\lambda \cdot t)] \quad (14)$$

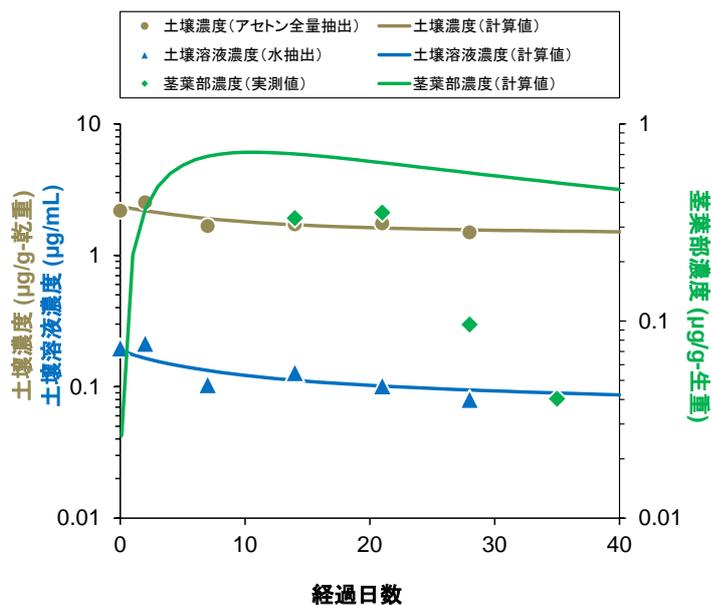
開発した土壌および後作物における農薬濃度の推移予測モデルによる予測結果の妥当性を検証するため、農環研の圃場で実施したコマツナの栽培試験結果を用いた。コマツナ茎葉部におけるクロチアニジン濃度の経時変化をモデルで推定するために必要なパラメータを表30に示す。これらの値は、Ex1の容器内試験結果およびEx2のポット試験結果から算定したものである。

表30 農薬の根からの取り込みによる作物濃度予測のためのパラメータ  
(農薬：クロチアニジン、作物：コマツナ)

パラメータ	単位	値
第1相消失速度定数 $k_1$ (DFOPパラメータ)	1/day	0.13
第2相消失速度定数 $k_2$ (DFOPパラメータ)	1/day	0.002
第1相に分布する農薬の割合 $g$ (DFOPパラメータ)	—	0.31
土壌吸着係数 $K_d$	mL/g	6.5
農薬に依存する係数 $c$	—	0.84
成長速度定数 $\lambda$	1/day	0.16
蒸散流量 (作物湿重あたり) $q_T$	mL/day	2.0
蒸散流濃縮係数 $TSCF$	—	0.46

これらのパラメータを用いて土壌濃度（アセトン全量抽出）、土壌溶液濃度（水抽出）およびコマツナ茎葉部におけるクロチアニジンおよびプロシミドンの濃度を推定した結果を図62に示す。その結果、ほ場試験結果から得られた土壌濃度（アセトン全量抽出）の実測値についても、DFOPモデルにより土壌中での濃度消長を表現できることが示された。また、土壌溶液中における濃度（水抽出）の計算値は、室内試験で得られた $K_d$ の経時変化のデータを用いることにより、水抽出による実測値の傾向をほぼ再現できることが示された（図62）。

## クロチアニジン



## プロシミドン

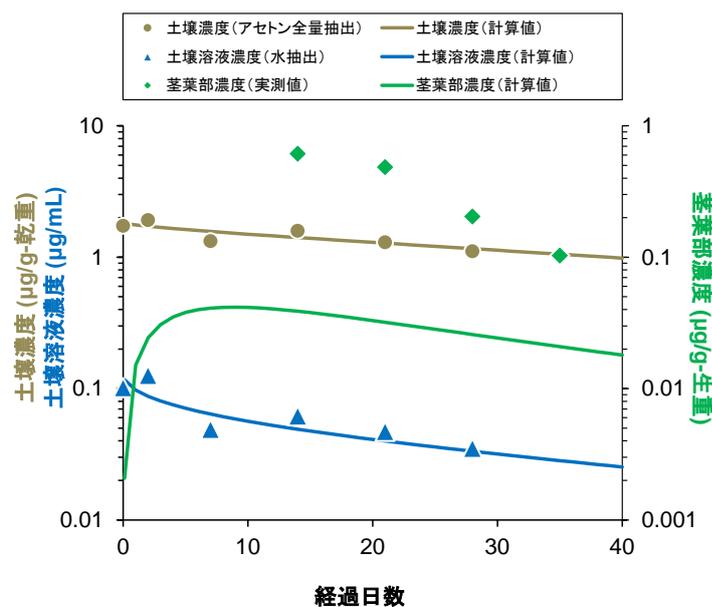


図 62 農薬の根からの取り込みによるコマツナ中濃度の推定結果  
(上段：クロチアニジン、下段：プロシミドン)

コマツナ茎葉部における濃度の計算値は、定植直後より急激に上昇した後減少傾向を示した(図62)。これは、土壌溶液から茎葉部へ移行した農薬が、作物の生長に伴い湿重量が増大し、濃度が希釈されていくことを示していると考えられた。実測値と比較すると、クロチアニジンでは過大評価、プロシミドンでは過小評価する結果となり、減衰パターンも一致しなかった。これは、①固液比1:5での水抽出による農薬濃度が、実圃場における土壌溶液中の農薬濃度とかい離している可能性があること、②農薬のTSCF値は水耕栽培試験の結果を用いており、実圃場の土耕条件でのTSCF値を表現できていない可能性があること、③作物体における農薬の代謝分解を考慮していないこと、などが考えられた。

後作物の収穫時における農薬残留濃度は、栽培する季節(温度など)の違い、すなわち、作物の成長速度の違いにより大きく変動することが想定される。そこで、構築した予測モデルを用いて、成長速度の違いによる作物残留濃度を推定した(図63)。作物の播種から収穫までの日数(デフォルトで29日)は、生育速度が1.3倍の場合で22日、0.7倍の場合で41日となり、これに伴い、作物残留濃度(デフォルトで4.3  $\mu\text{g/g-FW}$ )は、生育速度が1.3倍の場合で5.6  $\mu\text{g/g-FW}$ 、0.7倍の場合で3.0  $\mu\text{g/g-FW}$ となり、生育速度が速くなるほど、すなわち、栽培期間が短くなるほど残留濃度が高くなる傾向を示した。

さらに、農薬散布後から作付けまでの期間(PBI)を変えた場合のコマツナ茎葉部における濃度について、構築した予測モデルで計算した(図64)。収穫時におけるコマツナ茎葉部濃度は、PBIが長くなるほど減少する傾向を示した。これらの推定濃度と残留農薬基準値と比較することにより、基準値を超過する恐れがないPBIを提示することが可能となった。

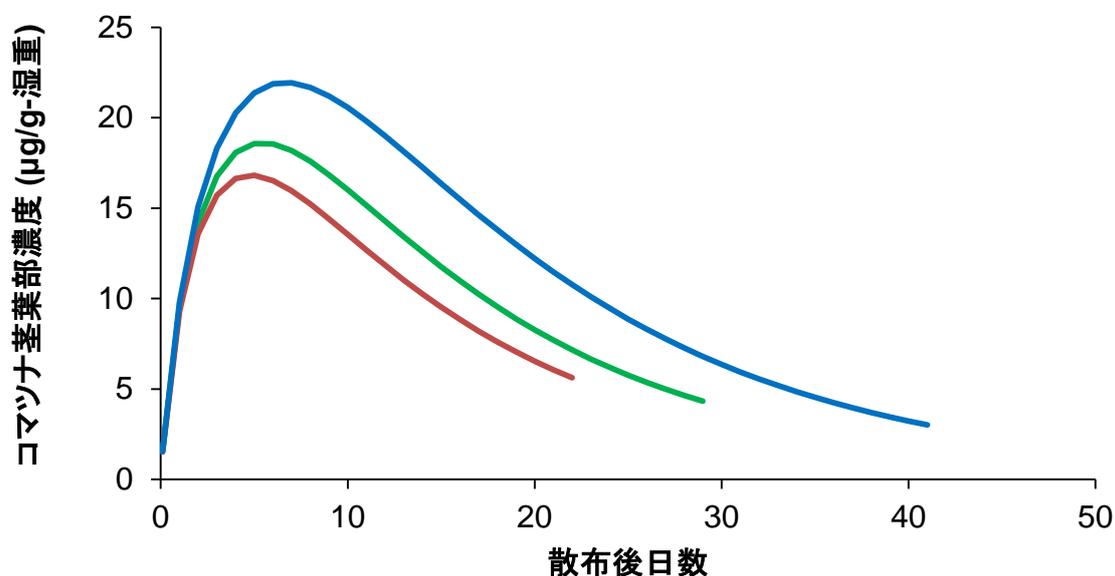


図 63 成長速度(温度)の違いによる作物残留濃度の推定結果  
(農薬:メタラキシル、作物:コマツナ)

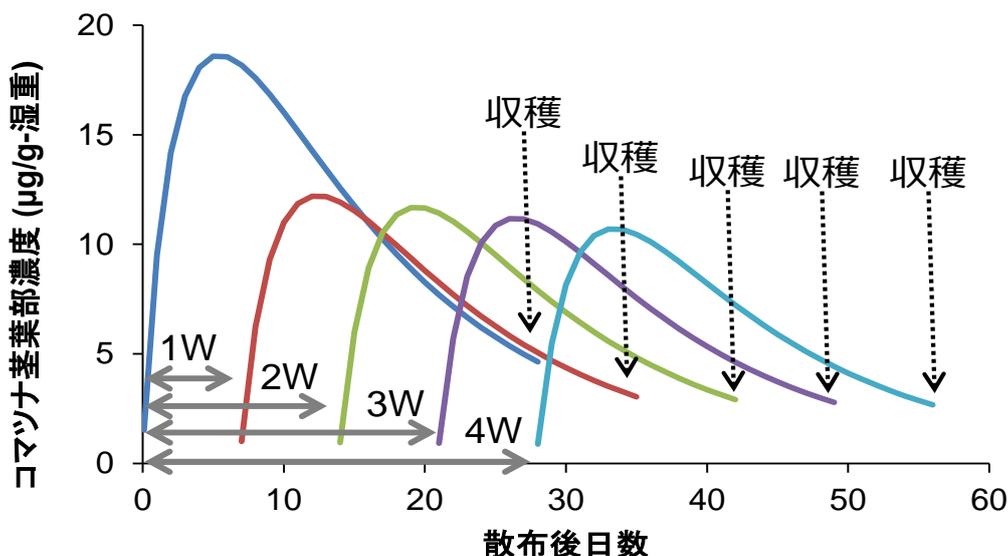


図 64 農薬散布後から作付けまでの期間を変えた場合のコマツナ茎葉部濃度の推定結果（農薬：メタラキシル、作物：コマツナ）

以上により、Ex1で得られた $K_d$ の経時変化のデータおよびEx2で得られた農薬の作物移行性に関するパラメータを考慮することにより、今後の改良の余地は残されているものの、作物茎葉部における農薬濃度の推移を予測するモデルのフレームワークを構築することができた。

構築したモデルの実圃場での実用化を図るための今後の課題として、①実圃場における土壌溶液中農薬濃度の予測結果の検証、②土壌中での分解速度、 $K_d$ 値などの温度補正、適切なTSCF値、作物中での分解性を考慮したモデルの改良、③異なる土壌の種類、季節（温度）でのほ場試験結果によるモデルの有効性の検証、などがある。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

土壌から水抽出した農薬、すなわち、土壌中の作物が吸収可能（アベイラブル）な農薬が存在することを明らかにした上で、その経時変化（エージング過程）を解明し、初期（0日）の土壌吸着係数（ $K_{d_0}$ ）を算出することによりその後の経時変化を予測できる回帰式を作成できたことは極めて科学的に重要であると思われる。また、ELISAの有用性は過去に検討されてきたものの、ELISAを農薬の検出に使うには通常使用されている機器分析と同様な前処理工程が必要なため、普及してこなかったのが現状である。しかし、本研究によりELISAキットにより精製工程不要で迅速・安価に土壌中のアベイラブルな農薬を検出し、 $K_{d_0}$ も算出できることを確認できた。すなわち、本法は栽培前の土壌診断法として適用可能であることを示しており、その概念を含め、世界でも例を見ない画期的な方法であると考えられる。

## (2) 環境政策への貢献

### <行政が既に活用した成果>

本研究開始以前にも、農薬の物性値データから後作物残留リスクを有する農薬を見つけようとした試みは行われていたが、1つの物性値との関係（単回帰）のみの評価であり、明確な関係性は見いだせずにいた。しかし、本研究により物性値データ、特に、土壤残留性と時間の経過の概念を含む土壤中半減期、作物移行性の概念を含むオクタノール・水分配係数 ( $\log P_{ow}$ ) の両者を同時に考慮することで、後作物残留リスクを有する農薬を見出すことを可能とした。すなわち、土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  の逆数から後作物残留リスクを有する農薬を判別する方法である。環境省平成28年度農薬残留対策総合調査では、100種程度の農薬の土壤中半減期と  $\log P_{ow}$  からグループ分けを行い、受託者がそのグループの中から供試農薬を選定する方式がとられており、葉菜類の前作で使用されている農薬のうち、後作物残留リスクが高い農薬を明らかにするためである。これは、本研究の考え方が活用された結果であり、環境行政に大きく貢献できたと判断できる。

### <行政が活用することが見込まれる成果>

現行の農薬登録制度において、後作物残留に関する試験条件は、根菜類が指定されているのみであり、その根拠もない。本研究では、土壤中のアベイラブルな農薬および作物移行速度の経時変化を考慮した後作物残留リスクが高い条件を評価した上で、すなわち、科学的根拠を評価した上で、土壤中のアベイラブルな農薬の半減期が長い炭素含量が少ない土壤を供試土壤として、栽培期間が短いコマツナ等葉菜類を供試作物として提案している。これらの提案は室内試験を基にしているため、ほ場での検証試験が必要であるが、今後、環境省が掌握する土壤残留に係る登録保留基準等、農薬登録制度に組み込むことは可能である。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

#### <論文（査読あり）>

- 1) Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE, T. OTANI and M. ASANO: J. Pestic. Sci. 39, 2, 105-114 (2014) Effects of Organic Carbon Quality on the Sorption Behavior of Pesticides in Japanese Soils.
- 2) Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE and T. OTANI: J. Pestic. Sci. 40, 4, 175-183 (2015) Relationship between Plant Uptake of Pesticides and Water-extractable Residue in Japanese Soils.
- 3) Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE, K. INAO and T. OTANI: J. Agric. Food Chem. 2016, 64, 4478-4486 (2016) Effect of Time-Dependent Sorption on the Dissipation of Water Extractable Pesticides in Soils
- 4) E. WATANABE, N. SEIKE, Y. MOTOKI, K. INAO and T. OTANI: Ecotoxicol. Environ. Saf. 132,

288-294 (2016) Potential Application of Immunoassays for Simple, Rapid and Quantitative Detections of Phytoavailable Neonicotinoid Insecticides in Cropland Soils.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

1) 元木裕、岩船敬：植調、49、11、7-13 (2016)

「温度変化が農薬の土壌残留性に及ぼす影響」

(2) 口頭発表（学会等）

1) 元木裕、岩船敬、清家伸康、大谷卓：第36回農薬残留分析研究会 (2013)

「pH変化が農薬の土壌残留性に及ぼす影響」

2) 元木裕、岩船敬、清家伸康、大谷卓：日本農薬学会第39回大会 (2014)

「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第4報 温度変化が農薬の土壌残留性に及ぼす影響」

3) Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE and T. OTANI : 13th IUPAC INTERNATIONAL CONGRESS OF PESTICIDE CHEMISTRY (2014)

“Effect of aging time on water-extractability of pesticide residues in Japanese soils.”

4) 元木裕、岩船敬、清家伸康、大谷卓、秋山嘉大：日本農薬学会第40回大会 (2015)

「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第5報 コマツナ中農薬濃度と水抽出された土壌中農薬濃度の関係」

5) 並木小百合、大谷卓、元木裕、清家伸康、岩船敬：日本土壌肥料学会 (2015)

「農薬の物理化学性の違いが土壌溶液中濃度に及ぼす影響」

6) 清家伸康：第33回農薬環境科学研究会・第38回農薬残留分析研究会合同シンポジウム (2015)

「農薬の後作物残留—環境省農薬残留対策調査結果から読み取れること—」

7) 元木裕、岩船敬、清家伸康、稲生圭哉、大谷卓：日本農薬学会第41回大会(2016)

「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第6報 土壌吸着係数 (Kd) の経時変化」

8) 渡邊栄喜、清家伸康、元木裕、稲生圭哉：日本農薬学会第41回大会(2016)

「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究—第7報 ELISAによる土壌中の水抽出可能な農薬の簡易定量法および土壌診断への適用可能性」

9) 大谷卓、並木小百合、清家伸康：日本農薬学会第41回大会(2016)

「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第8報 植物における有機化学物質の吸収および体内移行」

10) 並木小百合、大谷卓、元木裕、清家伸康、岩船敬：日本農薬学会第41回大会(2016)

「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第9報 土耕試験における農薬の各種作物による吸収・移行性の比較」

11) 岩船敬、元木裕、清家伸康：日本農薬学会第41回大会(2016)

「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第10報 土壌から水抽出される農薬の消長—黒ボク土圃場における深度別評価—」

- 12) 清家伸康、元木裕、並木小百合、稲生圭哉、岩船敬：日本農薬学会第41回大会(2016)  
「農薬の後作物残留リスク評価に関する研究 第11報 ほ場試験によるコマツナの土壌中農薬の吸収性評価」

### (3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

### (4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない

### (5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

### (6) その他

- 1) 平成27年度日本農薬学会論文賞（平成27年3月18日）Y. MOTOKI, T. IWAFUNE, N. SEIKE, T. OTANI and M. ASANO: J. Pestic. Sci. 39、 2、 105-114 (2014) Effects of Organic Carbon Quality on the Sorption Behavior of Pesticides in Japanese Soils..

## 8. 引用文献

- 1) E. M. Dettenmaier, W., J. Doucette and B Bugbee.: Chemical hydrophobicity and uptake by plant roots. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 324-329 (2009)
- 2) 経済産業省：OECD高生産量（HPV）化学物質点検マニュアル（仮訳）  
[http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/int/hpv.html](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/hpv.html)
- 3) D. I., Gustafson and L. R. Holden: Nonlinear pesticide dissipation in soil: A new model based on spatial variability. *Environ. Sci. Technol.* 24:1032-1038 (1990)
- 4) G.G Briggs, R.T. Bromilow and A. Evans: Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pestic. Sci.* 13、 495-504 (1982)
- 5) S.Trapp and M Matthies: Generic one-compartment model for uptake of organic chemicals by foliar vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 29、 2333-2338 (1995)
- 6) 鍬塚昭三、山本広基：土と農薬、（社）日本植物防疫協会、69-73 (1998).
- 7) M. Alexander: Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34、 4259-4265 (2000)
- 8) R. S. Kookana, L. A. G. Aylmore and R.G. Gerritse: Time-dependent sorption of pesticides during transport in soils *Soil Sci.* 154、 214-225 (1992)
- 9) R. D. Wauchope, S. Yeh、 J. B. Linders, R. Kloskowski, K. Tanaka, B. Rubin, A. Katayama, W. Kordel, Z. Gerstl, M. Lane and J. B. Unsworth: Pesticide soil sorption parameters: theory、 measurement、 uses、

limitations and reliability. *Pest. Manage. Sci.* 58、 419-445 (2002)

10) L. Cox and A. Walker: Studies of time-dependent sorption of linuron and isoproturon in soils. *Chemosphere* 38、 2707-2718 (1999)

11) 農林水産消費安全技術センター : <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/index.htm>

12) 環境省 : <http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>

13) 日本植物防疫協会 : 農薬ハンドブック 2011

14) FOCUS: Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration, Report of the FOCUS Work Group on Degradation Kinetics、 EC Document Reference Sanco/10058/2005 version 2.0. 2006

## **Development of Risk Management Program for Avoiding Pesticide Residue in Succeeding Crops**

Principal Investigator: Nobuyasu SEIKE

Institution: National Institute for Agro-Environmental Sciences  
(NIAES)  
3-1-3 Kannondai, Tsukuba, 305-8604, JAPAN  
Tel: +81-29-838-8329 / Fax: +81-29-838-8199  
E-mail: seike@affrc.go.jp

[Abstract]

**Key Words:** Pesticide、Residue in succeeding crop、Risk evaluation、Availability、Plant back interval、Soil diagnosis

In Japan, some pesticides were recently detected in crops exceeding the maximum residue limits set by the Japanese Food Sanitation Law. One of the reasons for this could be that succeeding crops take up residual pesticides applied to previous crops from the soils. Under the Japanese registration system for newly developed pesticides, data (or studies) for pesticide residue in succeeding crops are required only if the half-lives of pesticides in soils are longer than 100 days. Furthermore, the registration system is based on knowledge of the scientific studies performed in the last century, yet approximately 100 new pesticides have been developed every year since then.

In this study, we elucidated pesticide aging processes in soil and uptake mechanisms in crops in order to develop a risk management program for avoiding pesticide residues in succeeding crops. We focused particularly on techniques for evaluating the potential for pesticide residues in succeeding crops, to make them available for setting appropriate plant back intervals (PBIs). Further, we proposed alternative crops, methods of soil diagnosis and protocols for pesticide residue testing using suitable crops and soil.

In order to elucidate pesticide aging processes in soil, at first, extraction method from soil for evaluating phytoavailability was tested. The highest positive correlation with concentrations of water-extractable pesticide from soil and the plant indicated that water is the most suitable solution for evaluating the phytoavailability. The longer half-lives of water-extractable pesticide was found in soil with low carbon content, i.e. sandy soil, could be proposed as the suitable soil for pesticide residue testing. Additionally, we could predict the time-dependent increase of soil sorption coefficient ( $K_d$ ) values and dissipation behavior from the results of temporal change in water extractable pesticides that could be detected by ELSA kit without purification. This indicated simple and faster soil diagnosis can be achieved.

Differential uptake of pesticides by 16 crops was indicated that leafy vegetable such as Komatsuna, was a suitable crop for pesticide residue testing. Uptake of pesticide in crops in early and late growth stage from soil was depend on pesticide's octanol-water partition coefficient.

Taking into account for pesticide residue in soil and uptake mechanism in crops, we developed the techniques for evaluating the potential for pesticide residues in succeeding crops using half-lives in soil and octanol-water partition coefficient. Further, we also developed the frameworks of a simulation model for estimating pesticides concentration in soil and crops, and the suitable PBIs.