

土壌を経由した後作物への農薬残留に関する調査研究（第二報）

元木 裕[†], 岡 美和^{††}, 平林太輔^{†††}, 西岡暢彦, 北村恭朗

独) 農林水産消費安全技術センター 農薬検査部

[†]独) 農業環境技術研究所 有機化学物質研究領域

^{††}農林水産省 消費安全局

^{†††}環境省 水・大気環境局

4種の育苗箱施用剤について、土壌からカブおよび小麦への吸収移行性をポット試験により調査した結果、水溶解度が高く、水・オクタノール分配係数(log Pow)が低い農薬の吸収移行性は高かった。次に、農薬の水溶解度およびlog Powと吸収移行性の関係についてより詳細に把握するため、4種の育苗箱施用剤の中で最も高い吸収移行性を示した農薬と水溶解度及びlog Powが異なる4種の農薬について、土壌からカブおよびホウレンソウへの吸収移行性をポット試験により調査した。水溶解度が500 mg/l以上で、log Powが1以下の農薬で吸収移行性は顕著に高かった。農薬の土壌吸着性(Koc)に着目すると、Kocが低い農薬ほど吸収移行性が高くなる傾向を示したため、水溶解度とlog Powに加え土壌吸着性が農薬の作物への吸収移行性に関与していることが考えられた。ポット試験と同一の農薬を用いて圃場で後作物残留性の検証を行ったところ、ポット試験で土壌から作物への吸収移行性が高かった農薬は、圃場試験での作物中濃度が高かったため、極性が高く、土壌吸着性が低い農薬は後作物へ残留しやすいことが考えられた。

Keywords : 後作物残留性, 育苗箱施用剤, 物理化学的性状, 土壌残留性

結 言

作物中に残留する農薬の安全性は、農薬登録申請時に提出される作物残留性試験によって確認されている。しかし、当該作物の栽培が終了した後、土壌に残留した農薬が次に栽培する作物(後作物)に残留すること(後作物残留性)については、後作物として栽培される可能性のある作物が多く、組み合わせや栽培条件も多様であることから、後作物残留性に関する全ての試験データを求めることは現実的ではない。このため、農薬登録申請時に、圃場における半減期に基づいて土壌残留性の高いと考えられる農薬についてのみ、代表的作物を用いた後作物残留性試験の実施を求め、後作物への残留の可能性を判断している。2007年、経済協力開発機構(OECD)は、後作物残留性試験に関する新たなテストガイドライン(OECD-TG)^{1,2)}を発行したため、日本では当該ガイドラインを利用した規制の実施について検討を進めている。

一方、平成18年5月からポジティブリスト制度が施行され、基準値がない作物と農薬の組み合わせには一律基準(0.01 mg/kg)が適用されるようになり、国産農作物について一律基準値を超過するいくつかの事例があった。超過事例の一つとして、ビニールハウスで使用した育苗箱施用剤が育苗箱下の土壌へ残留し、その後同ハウス内で栽培した野菜から一律基準値を超えて検出された。こ

のような超過事例に対し、原因の解明と防止対策が求められている。

本研究では、後作物残留性試験に関する検査技術向上を目指すため、土壌中の農薬濃度と後作物における残留濃度の関係について把握し、OECD-TGに基づいた我が国のテストガイドライン改訂案の作成に寄与する知見を得ることを目的としている。

平成21年度は、(1)ワグネルポットを用いて育苗箱施用剤の作物体への吸収移行性試験を実施すると共に、(2)農薬の水溶解度と水・オクタノール分配係数(log Pow)に着目し、水溶解度とlog Powの違いが吸収移行性に及ぼす影響について調査した。さらに、(3)圃場(露地、ビニールハウス)を用いて後作物残留性試験を行い、ポット試験の結果と比較した。

材料および方法

1. 育苗箱施用剤の作物への吸収移行性試験(試験1)

1.1. 供試農薬

育苗箱施用剤として一般的に用いられている箱粒剤1(農薬Aの単剤)、および箱粒剤2(農薬B、農薬C、農薬Dの混合剤)を使用した。供試農薬のlog Powおよび水溶解度を表1に示した。

表 1. 供試農薬の log Pow と水溶解度³⁾

農薬名	log Pow	水溶解度 (mg/l)
農薬 A	0.57	510
農薬 B	3.97	6.38
農薬 C	4.00	3.78
農薬 D	2.36	225

1.2. 供試作物

OECD-TG において対象作物となっている根菜類および穀類の中から、カブ(品種:たかふじ) および小麦(品種:農林 61 号)を用いた。

1.3. 試料調製

1/2000 a サイズ(直径 25 cm, 深さ 30 cm) のワグネルポットを用い(7-9 ポット/処理区), 供試土壌は木更津矢部土壌とした(表 2)。ポット上層より 15 cm を農薬添加土壌, 下層 10 cm を非添加土壌とし, 添加土壌は濃度区毎に製剤を混和して, 作物栽培の開始時まで 29 日間のエージングを行った。試験区は 3 濃度区(公比 10)とし, 処理区 1(各粒剤 10 g/ポット), 処理区 2(1 g/ポット), 処理区 3(0.1 g/ポット) および無処理区を設けた。処理区 1 の農薬添加土壌における各農薬の理論濃度(土壌の比重を 1 として算出)は, 農薬 A ; 26.7 mg/kg, 農薬 B ; 40.0 mg/kg, 農薬 C ; 13.3 mg/kg, 農薬 D ; 53.3 mg/kg であった。供試作物の栽培は, カブはガラス温室内で加温(昼間 25°C, 夜間 20°C)して行い, 小麦は雨よけハウス内で行った。カブは直径約 15 cm の円周上に 30 粒播種し, 1-2 葉展開期および 3-4 葉目展開期にそれぞれ各ポット 15 株および 6-8 株を残して間引きした。小麦は各ポット 20 粒(10 kg/10a 相当)を土壌表面全体に播種した。栽培期間はカブで約 4 ヶ月(平成 20 年 12 月 10 日-平成 21 年 4 月 3 日), 小麦で約 7 ヶ月(平成 20 年 12 月 10 日-平成 21 年 6 月 25 日)であった。

カブ栽培区および小麦栽培区において, 農薬処理日に 500 ml の灌水を行い, その後, 作物栽培開始時まで灌水しなかった。作物の栽培期間中は週 2-3 回の頻度で, 1 ポットあたり約 100-200ml を

灌水した。

1.4. 試料採取

カブは間引き菜として 5-6 葉展開期 に 2 ポットから全株, 5 ポットから 3 株残して採取し(平成 21 年 2 月 19 日), 根部および葉部を 5 ポットから全株採取した(平成 21 年 4 月 3 日)。水洗いした後, ミキサー(BÜCHI 製 B-400)で磨砕均一化した。小麦は収穫後, 脱穀および粉すりを手作業で行い, 玄麦をドライアイスと共にミキサー(BÜCHI 製 B-400)で磨砕均一化した。

土壌試料は農薬添加時, 播種時および作物収穫時に, 表層土(深さ 10 cm)を内径 5 cm の採土器(DAIKI 製 DIK-110C)により採取した。採取後 2 mm の篩を用いて篩い別したものを分析試料とした。

1.5. 作物試料の分析

作物試料 10 g に蒸留水(カブは 5 ml, 麦は 10 ml) およびアセトン 100 ml を加えて 20 分間振とうし, GFP ろ紙(KIRIYAMA 製, Φ60 mm)を用いて吸引ろ過後, ろ紙上の残渣をアセトン 50 ml で洗浄した。ロータリーエバポレーター(BÜCHI 製)によりろ液を留去後, 多孔性ケイソウ土カラム(VARIAN 製, CE1020)に負荷した。10 分間静置後, 酢酸エチル 100 ml で溶出し, 濃縮乾固後にヘキサン 5 ml で溶解した。あらかじめヘキサン/アセトン(50:50, v/v)混液 10 ml, およびヘキサン 10 ml を流下して前処理を行った連結カラム(上から順に SUPELCO 製 Envi-carb, Waters 製 Sep-Pak Plus Florisil)にヘキサン溶解液を負荷し, 流出液を廃棄した。次にヘキサン/アセトン(50:50, v/v)混液 30 ml で溶出し, 溶出液を濃縮乾固後, アセトニトリルで定容した。定量は LC-MS/MS で行い(測定条件; 表 4), 定量限界は 0.01 mg/kg とした。農薬 D については, 代謝物の OH 体も分析対象とし, OH 体を親換算して農薬 D と合算した。分析操作は 2 連で実施した。

表 2. 供試土壌の理学特性

土壌名	土性	有機炭素 (g/kg)	最大容水量 (g/kg)	試験名
木更津矢部	壤質砂土	0.3	392	試験 1 および試験 2(ホウレンソウ)
木更津田川	壤質砂土	0.2	524	試験 2(カブ)
小平	軽埴土	74.9	1090	試験 2(カブ)および試験 3

表 3. 測定条件

LC	装置	: Waters製 Alliance 2695
	カラム	: Waters製 Atlantis dC18 150 mm×2.1 mm, 3 μm
	移動相	: 水:アセトニトリル (0.2 ml/min) 0 - 12.5 分 60:40 → 5:95 - 15.0 分 5:95 - 20.0 分 5:95 → 60:40
	注入量	: 2 μl
MS/MS	装置	: Waters製 Quattro micro
	測定方法	: ESI(+), MRM

1.6. 土壌試料の分析

土壌試料 50 g にアセトン 200 ml を加えて 20 分間振とうし、GFP ろ紙を用いて吸引ろ過を行い、ろ紙上の残渣をアセトン 50 ml で洗浄した。ろ過残渣を回収し、再びアセトン 150 ml を加えて 20 分間振とうした。吸引ろ過後、1 回目のろ液と合わせ、アセトンで 500 ml に定容した。定容した 500 ml から 25 ml を正確に採取し、蒸留水 10 ml を加え、アセトン留去後、多孔性ケイソウ土カラムに負荷した。これ以降の分析操作は前述「1.5.作物試料の分析」に準じた。分析操作は 2 連で実施した。

1.7. 添加回収試験

均一化した無処理区の試料（カブ葉部、カブ根部、木更津矢部土壌）10 g に、標準品のアセトン溶液を作物試料には 0.01 および 10 mg/kg となるように、また土壌試料には 0.01, 1 および 10 mg/kg となるように添加し、分析の全操作を行った（試行回数；3 回）。回収率は 70–120%，変動係数は 24% 以下で概ね良好であった。

2. 水溶解度と水・オクタノール分配係数が異なる農薬の作物への吸収移行性試験（試験 2）

2.1. 供試農薬

log Pow および水溶解度が異なる 5 農薬をそれぞれ含む水和剤もしくは水溶剤を使用した。このうち農薬 A については試験 1 で供試したものと同一の成分である。供試農薬の log Pow および水溶解度を表 4 に示した。

2.2. 供試作物

OECD-TG において対象作物となっている根菜類および葉菜類の中から、カブ（品種：たかふじ）およびホウレンソウ（品種：サンライト）を用いた。

表 4. 供試農薬の log Pow と水溶解度³⁾

農薬名	log Pow	水溶解度 (mg/l)
農薬 E	-0.55	4000
農薬 A	0.57	510
農薬 F	2.5	6
農薬 G	3.30	2.46
農薬 H	5.67	0.07

2.3. 試料調製

試験は 1/2000 a サイズ（直径 25 cm、深さ 30 cm）のワグネルポットを用いて行った（7 ポット/処理区）。供試土壌は木更津矢部土壌、木更津田川土壌、および農薬検査部圃場内の小平土壌とし（表 2）、それぞれの土壌を深さが 25 cm となるようにポットへ充填した。5 農薬を混合した水溶液を調製し、設定濃度となるように適宜希釈液を作成の上、ジョーロを用いてその 250 ml を土壌表面に散布した。設定濃度は、散布した液が深さ 10 cm の表層土に均一に分布した場合の理論濃度（土壌の比重を 1 として算出）とし、無処理区、10 mg/kg 区、3 mg/kg 区、1 mg/kg 区、0.3 mg/kg 区および 0.1 mg/kg 区の 5 濃度区を設けた。試験 1 と同様に作物栽培の開始時まで約 1 ヶ月間（カブ；30 日間、ホウレンソウ；31 日間）のエージング期間を設けた。供試作物の栽培は、カブおよびホウレンソウともガラス温室で加温（昼間 25℃、夜間 20℃）して行った。両作物とも、直径約 15 cm の円周上に 30 粒播種し、2–3 葉展開期および 4 葉目展開期にそれぞれ各ポット 15 株および 6–8 株を残して間引きした。栽培期間はカブで約 4 ヶ月間（平成 21 年 12 月 10 日–平成 22 年 3 月 30 日）、ホウレンソウで約 3 ヶ月間（平成 21 年 10 月 2 日–12 月 24 日）であった。

カブ栽培区およびホウレンソウ栽培区において、エージング期間中に 1 ポットあたり約 250 ml の灌水を 1 回行った。作物の栽培期間中は週 1–2 回の頻度で、1 ポットあたり約 250 ml を灌水した。

2.4. 試料採取

カブは間引き菜として 5–6 葉展開期に 2 ポットから全株、5 ポットから 3 株残して採取し（平成 22 年 1 月 28 日）、根部および葉部を 5 ポットから全株採取した（平成 22 年 3 月 30 日）。ホウレンソウは間引き菜として 5–6 葉展開期に 2 ポットから全株、5 ポットから 3 株残して採取し（平成 21 年 11 月 13 日）、茎葉部を 5 ポットから全株採取した（平成 21 年 12 月 24 日）。いずれの

試料も水洗いした後、ミキサーで磨砕均一化した。

土壌試料は、カブ栽培区においては農薬散布時、播種時および作物収穫時に、ハウレンソウ栽培区においては作物収穫時に表層土（深さ 10 cm）を内径 5 cm の採土器で採取した。採取後 2 mm の篩を用いて篩い別したものを試料とした。

2.5. 作物試料の分析

作物試料 10 g に蒸留水（カブ葉部とハウレンソウは 2 ml、カブ根部は無添加）およびアセトン 50 ml を加えて 15 分間振とうし、GFPろ紙を用いて吸引る過後、ろ紙上の残渣をアセトン 40 ml で洗浄した。あらかじめアセトン 10 ml で前処理した tC18 カラム (Sep-Pak Vac tC18) に抽出液を通液し、溶出液を回収した。さらに蒸留水/アセトン (50:50, v/v) 混液 15 ml およびアセトン 25 ml で順次溶出し、溶出液を合わせた。ロータリーエバポレーターによりアセトンを留去後、多孔性ケイソウ土カラムに負荷した。10 分間静置後、酢酸エチル 100 ml およびジクロロメタン 100 ml で順次で溶出し、濃縮乾固後にヘキサン/アセトン (90:10, v/v) 混液 10 ml で溶解した。次に、あらかじめヘキサン/アセトン (60:40, v/v) 混液 10 ml、およびヘキサン/アセトン (90:10, v/v) 混液 10 ml を流下して前処理を行った連結カラム（上から順に Envi-carb, Sep-Pak Plus Florisil, Sep-Pak Plus NH₂）に溶解液を加えて溶出し、さらに同混液 20 ml を加えて溶出液を合わせた (GC 画分)。次にヘキサン/アセトン (60:40, v/v) 混液 30 ml を加えて溶出した (LC 画分)。それぞれの溶出液を濃縮乾固後、GC 画分はアセトンで、LC 画分はアセトニトリルで定容した。定量は、GC 画分は GC-ECD (測定条件；表 5) もしくは GC-MS (測定条件；表 6) で行い、LC 画分は LC-MS/MS (測定条件；表 7) で行った。定量限界は両画分ともに 0.01 mg/kg とした。分析操作は 2 連で実施した。

表 5. GC 画分 (GC-ECD) の測定条件

GC	装置	: Agilent Technologies製 6890N
	検出器	: μ ECD
	カラム	: Agilent Technologies製 DB-17ms 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m
	昇温	: 50°C (1 min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 190°C (1min) \rightarrow 5°C/min \rightarrow 240°C (8 min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 320°C (5 min)
	注入法	: パルススプリットレス
	注入量	: 1 μ l

表 6. GC 画分 (GC-MS) の測定条件

GC	装置	: Agilent Technologies製 6890N
	カラム	: Agilent Technologies製 DB-5ms 30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m
	昇温	: 50°C (1 min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 190°C (1 min) \rightarrow 5°C/min \rightarrow 240°C (3 min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 290°C (5 min)
	注入法	: パルススプリットレス
	注入量	: 1 μ l
MS	装置	: Agilent Technologies製 5973
	測定方法	: SIM

表 7. LC 画分の測定条件

LC	装置	: Waters製 Acquity UPLC
	カラム	: Waters製 Acquity UPLC HSS T3 100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μ m
	移動相	: 水 : アセトニトリル (0.2 ml/min) 0 - 4.00 分 100 : 0 \rightarrow 5 : 95 - 14.00 分 5 : 95 - 14.01 分 5 : 95 \rightarrow 100 : 0 - 24.00 分 100 : 0
	注入量	: 5 μ l
MS/MS	装置	: Waters製 Quattro PremierXE
	測定方法	: ESI (+), MRM

2.6. 土壌試料の分析

土壌試料 10 g に蒸留水 4 ml およびアセトン 50 ml を加えて 15 分間振とうし、GFPろ紙を用いて吸引る過後、ろ紙上の残渣をアセトン 40 ml で洗浄した。小平土壌についてはろ過残渣を回収し、再びアセトン 50 ml を加えて 15 分間振とうした。吸引る過後、1 回目のろ液と合わせ、ロータリーエバポレーターによりアセトンを留去し、多孔性ケイソウ土カラムに負荷した。これ以降の分析操作は前述「2.5.作物試料の分析」に準じて行った。分析操作は 2 連で実施した。

2.7. 添加回収試験

均一化した無処理区の試料(カブ葉部、カブ根部、ハウレンソウ、木更津矢部土壌、木更津田川土壌、小平土壌)10 g に、標準品のアセトン溶液を 0.01, 1 および 10 mg/kg となるように添加し、分析の全操作を行った(試行回数；3 回)。回収率は 73–114%，変動係数は 19% 以下で概ね良好であった。

3. 水溶解度と水・オクタノール分配係数が異なる農薬の圃場での後作物残留性試験 (試験 3)

3.1. 供試農薬および供試作物

試験 2 と同一のものを供試した。

3.2. 試料調製

農薬検査部 (東京都小平市) 内の露地圃場

(50 m²/区) およびビニールハウス (21.6 m²/区) を用いて試験を実施した (供試土壌; 小平土壌, 表 2). 平成 21 年 8 月 4 日に 5 農薬を混合した希釈水溶液を調製し, 両圃場の土壌表面に散布した. 各圃場とも農薬の散布量は各農薬の登録されている使用方法における最大量とし, 散布回数が複数回設定されている場合, 一括散布した (例: 散布回数が 2 回の場合, 2 倍量を処理した). 各圃場の散布量と, また, 散布した液が深さ 10 cm の表層土に均一に分布した場合の理論設定濃度を表 8 に示した.

農薬散布後, 38 日間のエージング期間を設けて露地圃場にはカブを, ビニールハウスにはホウレンソウを播種した. カブは条間 0.3–0.5 m, 株間 0.2 m とし, 各株 3 粒播種した. ホウレンソウは条間 0.2 m, 株間 0.2 m とし, 各株 3 粒播種した. 両作物とも 2–3 葉展開期に各株 1 本となるように間引きした. 栽培期間はカブおよびホウレンソウ共に約 2 ヶ月間 (カブ; 平成 21 年 9 月 11 日–10 月 29 日, ホウレンソウ; 平成 21 年 9 月 11 日–10 月 27 日) であった. 両圃場とも作物収穫後に耕耘 (深さ約 15 cm) して 2 期目の栽培を行った. 2 期目は露地圃場でホウレンソウを, ビニールハウスでカブをそれぞれ栽培した. 両作物の播種は農薬散布から 97 日後に行った. ホウレンソウは条間 0.2 m, 株間 0.2 m とし, 各株 3 粒播種した. カブは条間 0.5 m, 株間 0.2 m とし, 各株 3 粒播種した. 両作物とも 2–3 葉展開期に各株 1 本となるよう間引きした. 栽培期間は両作物共に約 3 ヶ月間 (カブ; 平成 21 年 11 月 9 日–平成 22 年 1 月 29 日, ホウレンソウ; 平成 21 年 11 月 9 日–平成 22 年 1 月 26 日) であった (図 1).

ハウス栽培区は, エージング期間中に 1 回の灌水を行なった. 作物の栽培期間中は, 2 週間に 1–2

回の頻度で灌水した. 露地栽培区は, 播種時のみ 1 回灌水した.

表 8. 圃場試験の散布量と設定濃度*

農薬名	散布量 (g)		設定濃度 (mg/kg)
	ハウス	露地	
農薬E	28.1	65.0	2.60
農薬A	9.70	22.5	0.45
農薬F	73.4	170	6.80
農薬G	38.9	90.0	9.00
農薬H	32.4	75.0	6.75

* 設定濃度は, 土壌の比重を 1 として算出した.

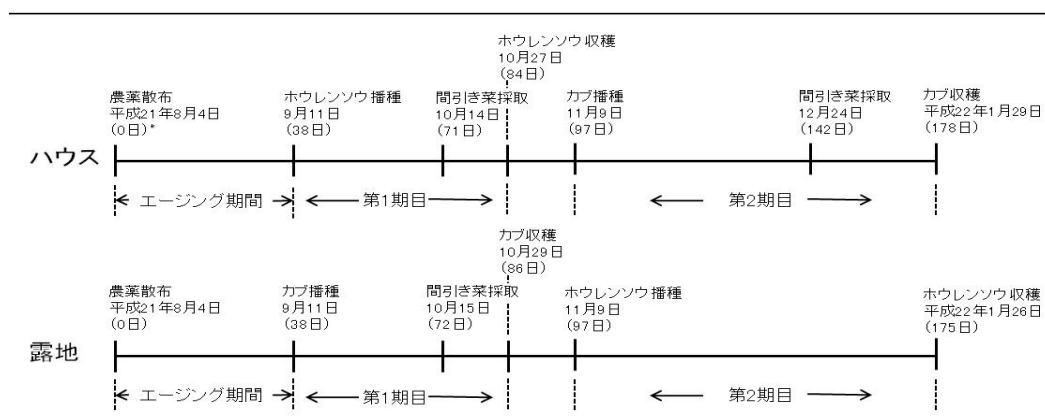
3.3. 試料採取

カブは間引き菜 (5–6 葉展開期, 露地; 平成 21 年 10 月 15 日, ハウス; 平成 21 年 12 月 24 日), 根部および葉部を採取した (露地; 平成 21 年 10 月 29 日, ハウス; 平成 22 年 1 月 29 日). ホウレンソウは間引き菜 (5–6 葉展開期, ハウス; 平成 21 年 10 月 14 日, 露地; 虫害による生育不良のため未採取), 茎葉部を採取した (ハウス; 平成 21 年 10 月 27 日, 露地; 平成 22 年 1 月 26 日). いずれの試料も水洗いした後, ミキサーで磨砕均一化した.

土壌試料は農薬散布時, 播種時および作物収穫時に, 表層土 (深さ 10 cm) を内径 5 cm の採土器により採取した. 採取後 2 mm の篩を用いて篩い別したものを試料とした.

3.4. 作物試料および土壌試料の分析

2.5. および 2.6. に準じた.



* 括弧内に農薬散布後の経過日数を示した.

図 1. 圃場試験の栽培スケジュール

結果および考察

1. 育苗箱施用剤の作物への吸収移行性試験 (試験1)

1.1. 土壌中の農薬濃度

各農薬の50%減衰期間(以下DT₅₀)を表9および表10に示す。各農薬の土壌中での減衰を処理区毎に比較したところ、農薬Aは全ての処理区でDT₅₀が60日未満となり、農薬B、C、Dよりも速やかな減衰が認められた。農薬Aは農薬B、C、Dに比べ水溶解度が高いことから(表1)、灌水により土壌下層へ移動した量が多かったと考えられた。農薬B、C、Dについて、処理量が少ない処理区3のDT₅₀は90日未満であったが、処理区1では140日以上であった。処理区1のDT₅₀が大きかった要因として、供試農薬の中に殺菌剤が含まれているため、処理量の増大にともなって土壌中の微生物相に影響を及ぼした結果、微生物を介した農薬の分解が遅くなったことが考えられた。

表9および表10のDT₅₀はポットを用いた作物栽培下の土壌中の減衰期間であるため、本試験における土壌中での農薬の減衰には、作物による農薬の吸収が関与している可能性がある。しかし、本試験では、各農薬の全収支や裸地条件下でのDT₅₀を算出していない。したがって1.2.では、土壌中での農薬の減衰と、土壌から作物への農薬の吸収移行性との関連性について考察できなかった。

表9. カブ栽培区のDT₅₀ (days)

	処理区1	処理区2	処理区3
農薬A	39.4	43.3	41.5
農薬B	>143	127	78.8
農薬C	>143	138	83.4
農薬D	>143	>143	54.2

表10. 小麦栽培区のDT₅₀ (days)

	処理区1	処理区2	処理区3
農薬A	31.7	41.8	51.5
農薬B	>226	77.9	79.6
農薬C	>226	80.6	82.2
農薬D	>226	>226	64.1

1.2. カブと小麦における農薬の吸収移行性

作物中の農薬濃度および作物採取時の土壌中の農薬濃度を表11に示す。カブにおける農薬濃度を可食部別で比較すると、カブ(間引き菜) ≧カブ(葉部) >カブ(根部)となり、主に茎葉部で高かった。作物間で比較すると、玄麦における農薬濃度はカブ(根部)よりも低い濃度を示した。

土壌から作物への農薬の吸収移行の指標を作物中の農薬濃度/作物採取時の土壌中農薬濃度とし、農薬の種類別に比較した処理区2の結果を図2-4に示す。小麦における農薬の種類別の吸収移行性は、処理区1では農薬A、処理区2では農薬B、処理区3では農薬Dがそれぞれ高い値を示し、処理区によって異なる傾向を示した。カブの葉部および根部における吸収移行性は、水溶解度が高く、log Powが低い農薬Aが高い吸収移行性を示した。一方、水溶解度が低く、log Powが高い農薬Cは他の農薬と比較して、いずれの部位においても吸収移行性は低かった。カブにおける処理区1および3の結果は、処理区2の結果と概ね同様であった。農薬の水溶解度と吸収移行性の関係については、奴田原ら⁴⁾もポット試験で検討を行っており、水溶解度とキュウリおよびナスの可食部における吸収量の間には正の相関関係が見られたことを報告している。以上のことから、農薬の水溶解度が高く、また、log Powが低くなるにつれて、作物体への農薬の吸収移行性は高くなる傾向が示された。

前年度実施した育苗箱からの農薬溶出量試験では、各農薬の累積農薬溶出率は農薬A;76%、農薬B;1.5%、農薬C;1.2%、農薬D;9.3%となり、溶出率は水溶解度に依存して高くなった⁵⁾。前年度と今年度の結果から、水溶解度が高くlog Powが低い農薬は、育苗箱からの溶脱性だけでなく、作物体への吸収移行性も高くなる可能性が示唆されたため、育苗跡地で栽培される作物への残留に対し特に注意が必要であり、育苗期間中は育苗床にビニールシートを敷く等、土壌への農薬流出を防止する対策をとる必要があると考えられた。

表 11. カブと小麦における農薬濃度および作物採取時の土壌中農薬濃度 (mg/kg)

処理区	作物	農薬A		農薬B		農薬C		農薬D		
		作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌	
処理区1	カブ	開引き葉	244	6.55	10.9	50.1	1.08	12.4	90.1	49.8
		葉部	214	2.47	18.7	26.3	0.35	7.11	160	28.8
	小麦	玄麦	0.80	0.33	0.07	29.3	0.07	7.45	3.05	29.7
		根部	0.4E		1.66		0.20		4.10	
処理区2	カブ	開引き葉	21.4	0.43	1.21	4.47	0.05	1.22	8.33	1.40
		葉部	12.9	0.12	1.44	2.71	0.03	0.88	8.88	8.83
	小麦	玄麦	<0.01	0.02	0.78	0.41	<0.01	0.13	0.34	3.53
		根部	0.3E		0.79		0.01		0.28	
処理区3	カブ	開引き葉	0.21	0.02	0.22	0.11	0.01	0.05	0.83	0.07
		葉部	0.1C	0.01	0.72	0.05	<0.01	0.03	0.58	0.03
	小麦	玄麦	0.01	0.01	0.88	0.03	<0.01	0.01	0.09	0.02
		根部								

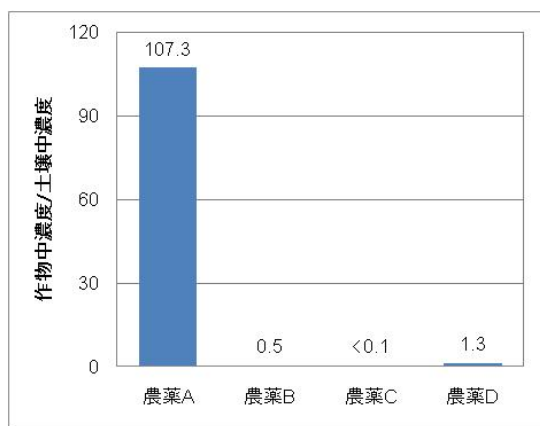


図 2. カブ葉部と土壌の濃度比 (処理区 2)

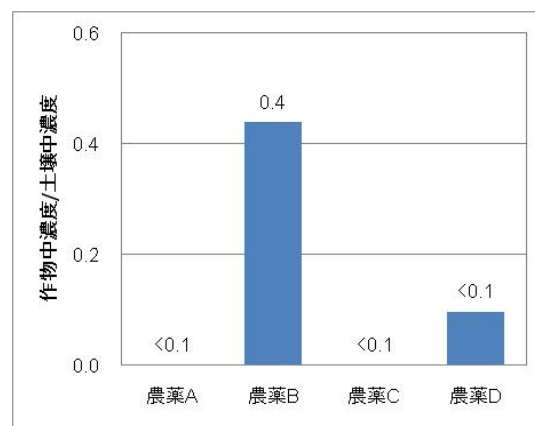


図 4. 玄麦と土壌の濃度比 (処理区 2)

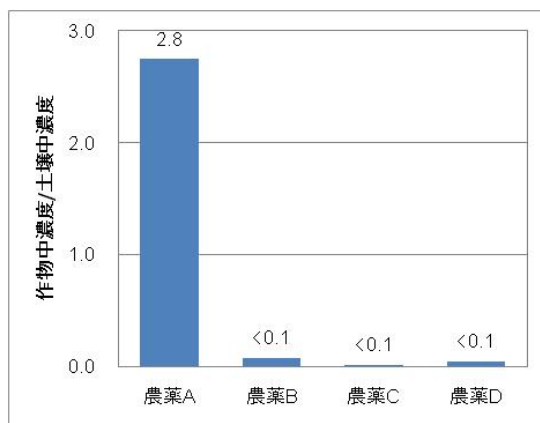


図 3. カブ根部和土壌の濃度比 (処理区 2)

2. 水溶解度と水・オクタノール分配係数が異なる農薬の作物への吸収移行性試験 (試験 2)

2.1. 土壌中の農薬濃度

カブ栽培に供した小平および木更津土壌における各農薬のDT₅₀を表 12 および 13 に示す。木更津土壌でのDT₅₀は全ての試験区で概ね 100 日未満であったのに対し、小平土壌でのDT₅₀は、10 mg/kg処理区および 0.1 mg/kg処理区において 100 日以上であった。木更津土壌に比べて小平土壌のDT₅₀が大きかった要因として、小平土壌は木更津土壌よりも有機炭素含量が多いため (表 2)、農薬の土壌吸着が強く、灌水による農薬の流亡が少なかったことが推察された。

試験 1 と同様に、本試験における土壌中での農薬の減衰と、土壌から作物への農薬の吸収移行性との関連性について考察できなかった。

表 12. 小平土壤（カブ栽培区）でのDT₅₀ (days)

	10 mg/kg	3 mg/kg	1 mg/kg	0.3 mg/kg	0.1 mg/kg
農薬E	111	48.9	32.8	105	125
農薬A	>140	24.4	42.3	>140	>140
農薬F	>140	76.0	48.4	131	>140
農薬G	104	47.1	47.6	19.5	>140
農薬H	126	34.8	41.1	25.3	63.1

13. 木更津土壤（カブ栽培区）でのDT₅₀ (days)

	10 mg/kg	3 mg/kg	1 mg/kg	0.3 mg/kg	0.1 mg/kg
農薬E	73.6	78.6	69.6	95.8	89.4
農薬A	72.4	90.5	34.0	94.6	95.8
農薬F	68.3	>140	67.9	123	75.7
農薬G	57.0	19.1	47.5	65.6	71.1
農薬H	50.5	38.2	30.1	38.2	45.3

2.2. カブとホウレンソウにおける農薬の吸収移行性

作物中の農薬濃度および作物採取時の土壤中の農薬濃度を表 14 に示す。カブにおける農薬濃度を可食部別で比較すると、カブ（間引き菜）>カブ（葉部）>カブ（根部）となり、試験 1 と同様な傾向を示した。ホウレンソウでは、間引き菜と茎葉でほぼ同じ値を示した。作物間で比較すると、木更津土壤で栽培したカブの間引き菜の濃度はホウレンソウの間引き菜の濃度より同程度-6 倍高い値を示した。ホウレンソウよりもカブの濃度がやや高い値を示した要因の一つとして、農薬の吸収能の作物種間差が考えられた。植物による化学物質の吸収能は、カドミウムやドリソリン類を用いて検討されており、化学物質の吸収能に作物種間差、さらには品種間差があることが報告されている^{6) 7)}。

作物への農薬の吸収移行性を農薬の種類別に比較すると（図 5-9、試験区濃度；3 mg/kg）、水溶解度が高く log Pow が低い農薬 E および農薬 A は作物への高い吸収移行性を示し、試験 1 と同様な結果が得られた。農薬 E および農薬 A に比べて水溶解度が低く log Pow が高い農薬 F および農薬 H の吸収移行性は低い傾向を示した。農薬 G は供試農薬の中でも比較的水溶解度が低く、log Pow が高いため、農薬 F および農薬 H のように吸収移行性が低くなると推察されたが、実際の吸収移行性は、農薬 E および農薬 A と同様に高い傾向を示した。農薬 G の吸収移行性が高くなった要因の一つとして土壌吸着性 (K_{oc}) が考えられた。吸収移行性が高い農薬 E、A および G の K_{oc}（農薬 E；低吸着のため測定不能⁸⁾、A；175-376⁸⁾、G；199-513³⁾）はいずれも低いのに対し、吸収移行性が低い農薬 F および H の K_{oc}（農薬 F；270-4500³⁾、H；高吸着のため測定不能³⁾、⁹⁾）は高いことから、

土壌吸着性が低い農薬ほど吸収移行性が高くなる傾向が示唆された。

カブへの農薬の吸収移行性を供試土壤間で比較すると、土壌から作物への吸収移行の指標が 0.1 未満と低かった農薬 F と H を除いた 3 種の農薬については、小平土壤よりも木更津土壤の方が高い値を示した（図 5-8）。木更津土壤よりも小平土壤の方が、農薬は吸着しやすいことが考えられたため、小平土壤に強く吸着した農薬は、作物体へ移行しにくいことが考えられた。Sakai¹⁰⁾らは、キュウリへのディルドリンの移行率を、有機炭素含量が異なる土壤を用いて検討しており、有機炭素含量が多い土壤ではディルドリンが強く吸着し、キュウリへ移行しにくいことを示している。

試験 1 および 2 の結果から、作物における農薬の吸収移行性には、農薬の水溶解度と log Pow に加え土壌吸着性が関与していることが考えられた。

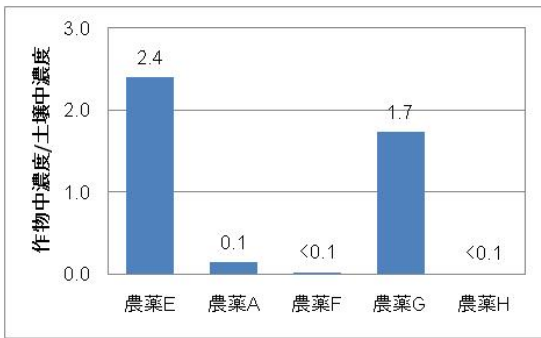


図 5. カブ葉部と土壌の濃度比
(小平土壌, 3 mg/kg 区)

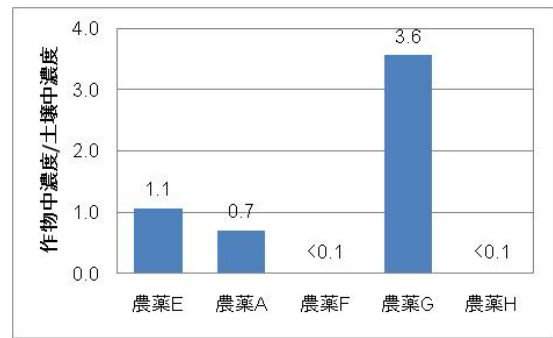


図 8. カブ根部と土壌の濃度比
(木更津土壌, 3 mg/kg 区)

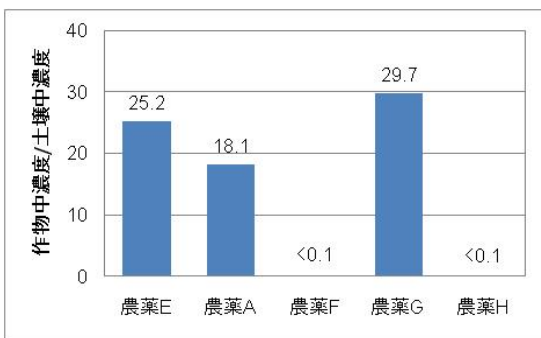


図 6. カブ葉部と土壌の濃度比
(木更津土壌, 3 mg/kg 区)

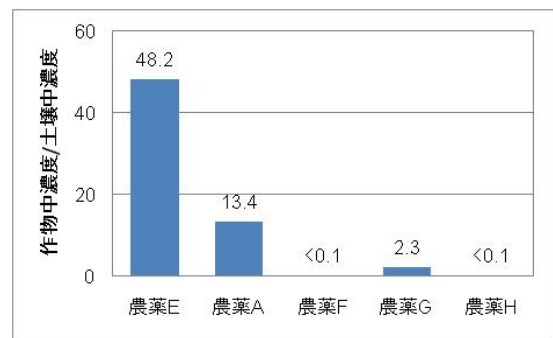


図 9. ホウレンソウと土壌の濃度比
(木更津土壌, 3 mg/kg 区)

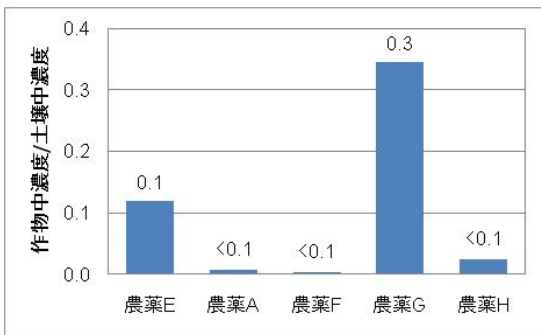


図 7. カブ根部と土壌の濃度比
(小平土壌, 3 mg/kg 区)

表 14. カブとホウレンソウにおける農薬濃度および作物採取時の土壤中農薬濃度 (mg/kg)

			農薬E		農薬A		農薬F		農薬G		農薬H	
			作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌
カブ 小平土壌	0.1 mg/kg	間引き菜	0.07	0.13	<0.01	0.12	<0.01	0.18	0.02	0.11	<0.01	0.05
		葉部	0.04	0.07	<0.01	0.10	<0.01	0.10	0.04	0.08	<0.01	0.03
		根部	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	0.3 mg/kg	間引き菜	0.25	0.27	0.01	0.28	<0.01	0.37	0.09	0.23	<0.01	0.14
		カブ葉	0.19	0.18	<0.01	0.30	<0.01	0.28	0.18	0.25	<0.01	0.07
		カブ根	<0.01	0.18	<0.01	0.30	<0.01	0.28	0.03	0.25	<0.01	0.07
	1 mg/kg	間引き菜	1.14	0.78	0.07	0.55	0.02	0.83	0.19	0.33	<0.01	0.55
		カブ葉	0.78	0.57	0.03	0.84	<0.01	0.82	0.28	0.29	<0.01	0.33
		カブ根	0.03	0.57	<0.01	0.84	<0.01	0.82	0.04	0.29	<0.01	0.33
	3 mg/kg	間引き菜	6.75	2.37	0.51	2.98	0.08	3.34	0.88	1.58	0.04	1.81
		カブ葉	3.85	1.52	0.38	2.84	0.04	2.90	1.51	0.07	<0.01	1.88
		カブ根	0.18	1.52	0.02	2.84	0.01	2.90	0.30	0.04	0.04	1.88
10 mg/kg	間引き菜	31.2	10.40	2.79	14.2	0.27	14.7	1.35	5.83	0.24	8.73	
	カブ葉	12.3	5.48	3.53	8.99	0.20	9.47	2.94	1.75	0.02	5.85	
	カブ根	0.82	5.48	0.17	8.99	0.02	9.47	0.47	1.75	0.12	5.85	
カブ 木更津土壌	0.1 mg/kg	間引き菜	0.78	0.08	0.29	0.07	<0.01	0.05	0.37	0.02	<0.01	<0.01
		カブ葉	0.27	<0.01	0.04	0.01	<0.01	0.03	0.28	<0.01	<0.01	<0.01
		カブ根	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01
	0.3 mg/kg	間引き菜	2.13	0.22	1.23	0.15	0.01	0.17	0.92	0.08	<0.01	0.03
		カブ葉	1.08	0.03	0.33	0.08	<0.01	0.11	0.81	0.03	<0.01	0.01
		カブ根	0.03	0.03	0.02	0.08	<0.01	0.11	0.06	0.03	<0.01	0.01
	1 mg/kg	間引き菜	7.33	0.38	5.85	0.28	0.03	0.38	3.08	0.07	<0.01	0.13
		カブ葉	3.19	0.10	1.89	0.13	0.03	0.34	2.80	0.08	<0.01	0.08
		カブ根	0.11	0.10	0.07	0.13	<0.01	0.34	0.24	0.08	<0.01	0.08
	3 mg/kg	間引き菜	18.0	1.22	18.1	1.89	0.12	1.88	7.02	0.30	0.08	0.78
		カブ葉	7.81	0.31	7.25	0.40	0.07	1.34	7.43	0.25	<0.01	0.54
		カブ根	0.33	0.31	0.28	0.40	0.02	1.34	0.89	0.25	0.01	0.54
10 mg/kg	間引き菜	-	4.59	-	4.88	-	4.90	-	2.20	-	2.78	
	カブ葉	-	3.02	-	3.02	-	4.44	-	0.87	-	3.11	
	カブ根	-	3.02	-	3.02	-	4.44	-	0.87	-	3.11	
ホウレンソウ 木更津土壌	0.1 mg/kg	間引き菜	0.45	0.02	0.14	0.03	<0.01	0.02	0.08	0.02	<0.01	<0.01
		茎葉	0.48	0.03	0.21	0.04	<0.01	0.04	0.03	0.03	<0.01	0.01
	0.3 mg/kg	間引き菜	2.27	0.12	1.03	0.14	0.01	0.08	0.29	0.08	<0.01	0.02
		茎葉	2.18	0.07	1.51	0.18	<0.01	0.12	0.11	0.08	<0.01	0.01
	1 mg/kg	間引き菜	8.13	0.48	4.38	0.48	0.02	0.45	1.10	0.32	<0.01	0.11
		茎葉	4.54	0.28	4.35	0.44	<0.01	0.48	0.35	0.35	<0.01	0.10
	3 mg/kg	間引き菜	18.8	1.58	9.12	1.93	0.02	2.00	5.83	1.01	0.01	0.44
		茎葉	21.7	0.45	18.1	1.35	0.02	2.02	2.31	1.01	<0.01	0.50
	10 mg/kg	間引き菜	-	7.80	-	8.38	-	5.33	-	4.81	-	2.52
		茎葉	-	2.74	-	4.35	-	4.30	-	4.81	-	2.68

*木更津土壌の10 mg/kg区では、カブおよびホウレンソウの発芽が見られなかった。

3. 水溶解度と水・オクタノール分配係数が異なる農薬の圃場での後作物残留性試験 (試験3)

3.1. 土壌中の農薬濃度

各農薬のDT₅₀を表15に示す。露地圃場およびビニールハウスにおける各農薬の土壌中でのDT₅₀はいずれも90日未満であった。圃場の土壌中でのDT₅₀と、圃場試験の散布時の設定濃度(表8)に近い試験2のポット試験区(農薬E; 3 mg/kg区, A; 0.3 mg/kg区, F; 10 mg/kg区, G; 10 mg/kg区, H; 10 mg/kg区)における土壌中のDT₅₀を比較すると、いずれの農薬においても圃場試験の方が小さい値を示した。ポット試験に比べて圃場試験で農薬の減衰が速かった要因として、圃場試験では灌水や降雨によって土壌中の農薬が下方移動したこと、圃場試験の第1期目を夏から秋(平成21年8月4日-10月29日)にかけ

て実施したため、夏期の高温下における農薬の揮発や微生物分解が促進されたことなどが考えられた。

表 15. 圃場試験でのDT₅₀ (days)

	ビニールハウス	露地圃場
農薬E	28.0	30.7
農薬A	24.5	33.6
農薬F	30.1	89.5
農薬G	29.4	46.6
農薬H	16.7	89.4

3.2. カブとホウレンソウの農薬濃度

作物中の農薬濃度および作物採取時の土壌中の農薬濃度を表16および表17に示す。作物中

濃度を農薬の種類別で比較すると、試験 2 において吸収移行性が高かった農薬 E および農薬 G の作物中濃度が高い傾向を示した。また、農薬 E および農薬 G は、2 期目の作物中で検出されたため、微量ながら長期にわたって後作物中で残留することが示唆された。農薬 E および農薬 G と同様に吸収移行性が高かった農薬 A の作物中濃度はいずれの作物においても検出限界未満となった。農薬 A の作物中濃度が検出限界未満であった要因として、農薬 A の散布濃度が他の供試農薬に比べて低かったことが考えられた (表 8)。

作物中の農薬濃度を残留農薬基準値 (以下基準値、表 18) と比較したところ、カブの葉部と根部、およびホウレンソウの茎葉において、1 および 2 期目の作物中の濃度は基準値を超えなかった。カブおよびホウレンソウの間引き菜については、いずれの農薬においても個別の基準値は設定されていない。ダイコンでは間引き菜について、葉部の基準値で評価されていることを参考に、本研究では、カブの間引き菜についてはカブの葉部の基準値で、ホウレンソウの間引き菜についてはホウレンソウの基準値で評価した。カブの間引き菜の濃度をカブの葉部の基準値と比較すると、第 1 期目の露地試験から農薬 H が一律基準値 (0.01 mg/kg) を超えて検出されたが、他の 4 種の農薬は基準値を超えなかった。ホウレンソウの間引き菜の濃度は、いずれの農薬において

も基準値未満であった。

試験 2 の結果から、作物中の農薬濃度と農薬散布時の土壌中濃度の間で直線回帰分析を行った結果、正の相関関係が認められた (表 19)。この回帰式に、圃場試験の農薬散布時の土壌中濃度を代入し、ポット試験 (小平土壌) での作物中理論濃度を算出したところ、カブの間引き菜では農薬 E, A, F, G および H でそれぞれ 4.23, <0.01, 0.17, 2.19, 0.11 mg/kg となった。これらの濃度とエージング期間がほぼ同じである露地圃場第 1 期目のカブの間引き菜の実測濃度を比較すると、検出限界未満となった農薬 A を除き全ての農薬で露地圃場の方が低い値を示した。ポット試験に比べて圃場試験での作物中濃度が低くなった主な要因として、ポット試験より圃場試験の DT₅₀ の値が小さく、作物採取時の土壌中濃度が低いことが考えられた。

ポット試験および圃場試験の結果から、作物中の農薬濃度は、土壌中濃度に依存して増減することが考えられた。また、ポット試験で土壌から作物への吸収移行性が高かった農薬 E および農薬 G は、他の農薬に比べて圃場試験での作物中濃度が高かったため、極性が高く、土壌吸着性が低い農薬は、後作物に残留しやすいことが考えられた。

表 16. ビニールハウスにおける作物中農薬濃度および作物採取時の土壌中農薬濃度 (mg/kg)

			農薬E		農薬A		農薬F		農薬G		農薬H	
			作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌
第1期	ホウレンソウ	間引き菜	0.21	0.99	<0.01	0.19	0.02	3.58	0.20	2.77	<0.01	1.22
		茎葉	0.13	1.46	<0.01	0.51	<0.01	8.73	0.10	5.30	<0.01	2.51
第2期	カブ	間引き菜	0.07	0.70	<0.01	0.17	<0.01	4.02	0.25	2.37	<0.01	1.91
		根筋	0.02	0.72	<0.01	0.14	<0.01	3.80	0.03	1.71	<0.01	1.83
		葉筋	0.10		<0.01		<0.01		0.12		<0.01	

表 17. 露地圃場における作物中農薬濃度および作物採取時の土壌中農薬濃度 (mg/kg)

			農薬E		農薬A		農薬F		農薬G		農薬H	
			作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌	作物	土壌
第1期	カブ	間引き菜	0.01	0.36	<0.01	0.14	0.01	2.52	0.75	2.79	0.02	1.89
		根筋	<0.01	0.46	<0.01	0.50	<0.01	7.42	0.07	5.70	<0.01	6.08
		葉筋	<0.01		<0.01		<0.01		0.42		<0.01	
第2期	ホウレンソウ	茎葉	0.01	0.33	<0.01	0.51	<0.01	3.57	<0.01	0.53	<0.01	2.28

表 18. 各農薬の残留農薬基準値¹¹⁾ (mg/kg)

農薬名	カブ(葉部)	カブ(根部)	ホウレンソウ
農薬E	5	0.5	15
農薬A	2.8	0.4	2.5
農薬F	15	0.5	30
農薬G	5	0.5	5
農薬H	0.01	0.01	0.01

表 19. ポット試験(試験 2)における農薬処理時の小平土壌中農薬濃度とカブ(間引き菜)中農薬濃度の相関性

農薬	回帰式	R ²
E	$Y = 2.133X - 2.509$	0.9573
A	$Y = 0.181X - 0.322$	0.9547
F	$Y = 0.018X - 0.026$	0.9477
G	$Y = 0.188X - 0.024$	0.9963
H	$Y = 0.022X - 0.058$	0.9418

引用文献

- 1) OECD: "Metabolism in Rotational Crops (No.502)"
- 2) OECD: "Residues in Rotational Crops (No.504)"
- 3) 農薬ハンドブック 2005年版, 社団法人日本植物防疫協会
- 4) 奴田原誠克: 高知農林研報 13, 49-54 (1981)
- 5) 岡 美和, 伊藤和男, 斎藤玲奈, 池長 宙, 北村恭朗, 西岡暢彦, 山田邦彦, 元木 裕: 農薬調査研究報告 1, 14-18 (2009)
- 6) 織田(渡辺)久男, 荒尾和人: 日本土壌肥科学雑誌 77 (4), 439-449 (2006)
- 7) 大谷 卓, 清家伸康: 農業および園芸 83 (4), 449-456 (2008)
- 8) <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/index.htm/>
2010年12月2日閲覧
- 9) "The Pesticide Manual," ed. by C. Tomlin, 12th Ed., British Crop Protection Council
- 10) M. Sakai, N. Seike, H. Murano, T. Otani: *J. Agric. Food Chem.* 57, 11261-11266 (2009)
- 11) <http://www.ffcr.or.jp/zaidan/FFCRHOME.nsf/pages/MRLs-n/>
2010年12月2日閲覧