

農薬の作物残留濃度推定モデルに関する国内外の研究の動向調査

坂部亮介¹，松野倫也¹，塩澤明日香²，田中稔³，早川泰弘¹

¹独) 農林水産消費安全技術センター 農薬検査部

²農林水産省消費・安全局農産安全管理課

³元 独) 農林水産消費安全技術センター 農薬検査部

作物における農薬残留濃度の推定は、作物における農薬残留試験の効率的な実施、農薬のリスク管理等において応用が期待される。我々は作物における農薬残留濃度推定モデルに関する文献を収集し、その中から選抜した17報の文献（海外文献11報、国内文献6報）を対象に、これらの研究の流れ、推定モデルの開発の考え方、実測値との適合度等について調査を行った。各研究において様々な推定モデルが検討されていた中で、多くの研究は初期付着量（率）および作物の成長速度を重要なパラメータとしていることを確認した。また、2相モデルが様々な状況に対応可能な包括的なモデルであることを確認した。

Keywords : 作物残留濃度，初期付着量，作物成長，数学的モデル，2相モデル

緒言

作物に残留した農薬は、農産物や畜産物を通じて人が摂取するため、作物における残留農薬の濃度の確認および評価は農薬の安全性評価の重要な分野の一つとなっている。また、作物における残留農薬濃度を測定することにより、農薬が適正に使用されているか確認することができる。

しかしながら作物残留試験は、経費、時間等の観点から手軽に実施できるものではない。したがって、実際に残留試験を実施しなくても作物残留農薬濃度や残留消長を推定できれば、効率的な作物残留試験の実施やドリフト・誤散布対策等のリスク管理への利用も期待される。

そこで、我々は現在までに報告されている農薬の作物残留濃度推定モデルに関する文献を収集し、その開発の考え方、実測値との適合度等に関する調査を行った。

調査方法

農薬の作物残留濃度推定モデルの研究に関する国内外の文献を収集し、その中から関連性が深いと思われる17報（海外文献11報、国内文献6報）を選抜した（表1）。これらの文献を研究グループ毎に分類し、モデルの開発の考え方・原理、実測値との適合度の検証、他のグループによる研究との関連性等について調査を行った。

表1. 調査対象文献一覧

| 区分 | 研究グループ | 文献番号 | 著者 | 発表年 | タイトル | 雑誌名 | 巻(号) | 頁 |
|----|---------------|------|----------|------|--|---------------------------------------|------|---------|
| 海外 | バイエル (ドイツ) | 1 | Timme ら | 1980 | Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behavior of pesticide residues. I. | Pflanzenschutz-nachrichten Bayer | 33 | 47-60 |
| | | 2 | Timme ら | 1986 | Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behavior of pesticide residues. II. | Pflanzenschutz-nachrichten Bayer | 39 | 187-203 |
| | | 3 | Walter ら | 1993 | Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behaviour of pesticide residues III. Extension of the formal description of degradation | Pflanzenschutz-nachrichten Bayer | 46 | 265-288 |
| | | 4 | Quest ら | 1993 | Statistical interpretation and graphic representation of the degradational behaviour of pesticide residues IV. Physically based models | Pflanzenschutz-nachrichten Bayer | 46 | 289-314 |
| | | 5 | Frehse ら | 1994 | The behaviour of pesticide residues in fruits and vegetables: evaluation by decline curves | Residuos de Plaguicidas ⁹⁴ | III | 35-85 |

| | | | | | | | | |
|----------|----------------------|------|---------------|--------------------------|--|------------------------|--------|-----------|
| | アルメリア大学 (スペイン) | 6 | Real ら | 1999 | Behavior of methamidophos residues in peppers, cucumbers, and cherry tomatoes grown in a green house: evaluation by decline curves | J. Agric. Food Chem. | 47 | 3355-3358 |
| | | 7 | Lopez-Lopez ら | 2003 | Benzoylephenylurea residues in peppers and zucchinis grown in greenhouses: determination of decline times and pre-harvest intervals by modelling | Pest. Manag. Sci. | 60 | 183-190 |
| | | 8 | Galera ら | 2003 | Dissipation of pyrethroid residues in peppers, zucchinis, and green beans exposed to field treatments in greenhouses: evaluation by decline curves | J. Agric. Food Chem. | 51 | 5745-5751 |
| | ニューージーランド 政府系研究機関 | 9 | Holland ら | 1996 | Modelling of pesticide residues on fruit II: persimmon | Plant Protec. Conf. | 49 | 192-197 |
| | イタリア政府系 研究機関 | 10 | Montemurro ら | 2002 | Chlorpyrifos decline curves and residue levels from different commercial formulations applied to oranges | J. Agric. Food Chem. | 50 | 5975-5980 |
| | JMPR 専門家 | 11 | Maclachlan ら | 2010 | A new tool for the evaluation of crop residue trial data (day-zero-plus decline) | Food Add. and Contami. | 27(3) | 347-364 |
| 国内 | 高知県農業技術 センター | 12 | 山本公昭 | 1982 | 果実の肥大成長に伴う農薬残留量の推移 | 植物防疫 | 36(12) | 555-560 |
| | | 13 | 市原勝 | 1992 | 施設野菜の残留農薬に影響を及ぼす諸因子 | 農業研究 | 38(4) | 42-48 |
| | | 14 | 島本文子 | 2007 | シントウおよび未成熟ササゲにおける農薬残留濃度の推定 | 高知県農業技術センター 研究報告 | 16 | 31-38 |
| | | 15 | 島本文子 | 2009 | シュンギクにおける農薬残留濃度の推定 | 高知県農業技術センター 研究報告 | 18 | 9-16 |
| | | 16 | 島本文子 | 2012 | ハナニラの農薬残留解析およびニラとの比較 | 高知県農業技術センター 研究報告 | 21 | 25-32 |
| 日本植物防疫協会 | 17 | 藤田俊一 | 2013 | 農薬残留推定モデルによるマイナー作物の残留性評価 | 植物防疫 | 67(2) | 55-61 | |

調査結果

1. 海外文献

1.1. バイエルグループ (ドイツ) の研究 (文献 1-5)

ドイツの農薬メーカーであるバイエルの Timme らのグループは、1980 年に農薬残留濃度の減衰を 1 次の反応速度論的にとらえ、数学的モデルを提案した (文献 1)。さらに 1986 年には、次数を 1.5 次, 2 次等様々に変え、6 種類の数学的モデルを提案し適合度の検証を行った (文献 2)。同グループの Walter らは、1993 年に 6 種類の数学的モデルについて、残留濃度の分析誤差を考慮して補正を行い適合度の精度を高めた。また、Quest らは、1993 年に、残留濃度の概念が (植物体中の農薬量) ÷ (植物体の重量) であることから、植物体中の農薬量の変化 (分解) と植物体の重量の変化 (増加) をそれぞれ関数化し、残留量を推定する物理的モデルを提案した。さらに、植物体中の農薬の分解は植物体の表面と内部とでは異なる挙動を示すと考えられることから、その両者を精緻に表現して残留濃度を導出する 2 相モデルを提案した (文献 4)。なお、Frehse らによる文献 5 は、文献 1~4 の内容をまとめてわかりやすく解説したものであり内容的に同じものである。これらについて以下にその概要を述べる。

1.1.1. 数学的モデル (文献 1,2)

農薬残留濃度の減衰は数学的には多くの場合 1 次の反応速度論的に記述できるという仮説が、1955 年に Gunther らによって初めて提案された。Timme らは、1980 年にこの仮説を踏まえ、残留量の時間に応じた減少を指数関数 (反応速度論における一次反応式) で表現できると仮定し、時間 t における残留濃度 R を微分方程式 (1) で表現した。

$$\frac{dR}{dt} = -kR \quad (k: \text{定数}) \quad (1)$$

この微分方程式を解くと式 (2) が得られた。

$$R = R_0 \exp(-kt) \quad (R_0: \text{初期濃度}) \quad (2)$$

式 (2) による近似は、散布後短期間に速やかに減衰するケースについてはあてはまらないことがあったため、Timme らはそれらに対応するために次数を様々に変え、さらに 5 種類の反応モデル式を提案した。これらの 6 種類の反応型モデル式を表 2 にまとめた。また、これらの関数をグラフとして表したものを図 1 に示す。同じ次数では平方根型の減衰曲線の方が初期における減衰が大きくなる。

なお、これらの「次数」厳密には反応速度論における「次数」を意味するものではないことに注意されたい。

表 2. 提案された数学的モデル

| | |
|--------------------------------------|---|
| 1 次反応型 $R = 10^{a+bt}$ | 平方根 1 次反応型 $R = 10^{a+b\sqrt{t}}$ |
| 1.5 次反応型 $R = \frac{1}{(a+bt)^2}$ | 平方根 1.5 次反応型 $R = \frac{1}{(a+b\sqrt{t})^2}$ |
| 2 次反応型 $R = \frac{1}{a+bt}$ | 平方根 2 次反応型 $R = \frac{1}{a+b\sqrt{t}}$ |

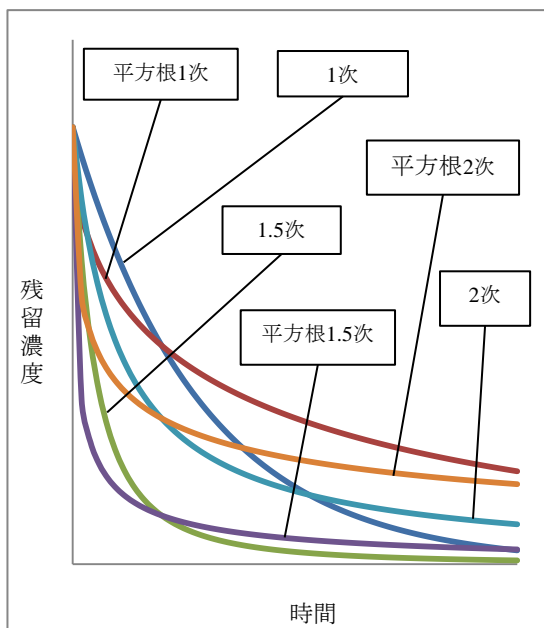


図 1. 提案された数学的モデルの減衰曲線 (筆者により作成)

Timme らは、入手した 423 例の作物残留試験結果がどのモデルと最も適合するかを検証した。その結果を表 3 に示す。これによると、最も多くの試験結果が適合したのが 1 次および平方根 1 次反応型モデルであり、それぞれ全体の 35% であった。

表 3. 423 例の作物残留試験の検証結果 (文献 2 から転載)

| 数学的モデル | 最も合致した割合(%) |
|--------------|-------------|
| 1 次反応型 | 35 |
| 1.5 次反応型 | 6 |
| 2 次反応型 | <5 |
| 平方根 1 次反応型 | 35 |
| 平方根 1.5 次反応型 | 11 |
| 平方根 2 次反応型 | 8 |

Walter らは、これらの数学的モデル式について、現実的な分析誤差の程度（残留値が小さくなるほど分析誤差は大きくなる等）により重み付けをし、より精度の高い推定を試みている。そのような重み付けの具体例の一つとして「Horwitz のトランペット」で有名な Horwitz による分析値の程度と室間再現相対標準偏差の関係の経験則も取り入れている。また、これらを考慮し、推定される残留値の信頼区間、推定区間の導出も試みている（文献 3）。

1.1.2. 物理的モデル (文献 4)

数学的モデルは、実際の残留データのあてはめにより導出したものであり、反応論速度論やモデルの理論に関する解釈を行ったものではなかった。同グループは、その後、作物の成長による農薬残留濃度の希釈（以下「作物希釈」という。）と作物の表面および内部における農薬の消失に着目した、より理論的な「物理的モデル (physically based model)」を提案した。

物理的モデルでは、はじめに作物の成長を次の手順でモデル化した。

- ①ある時点 (T) における作物の成長パラメータ (Y) について、成熟時のそれぞれを T_{max} , Y_{max} と表記して、 T/T_{max} , Y/Y_{max} の関数で表現した。
- ②過去の文献から、成長パラメータ (Y) の指標を表 4 のとおり選定した。

なお、 Y/Y_{max} と表現することにより、成長パラメータ (Y) は、作物重量、体積、果実直径等成長に関するものであればどのようなパラメータでも可能となる点、品種間差異の影響を受けない点等が特徴として挙げられる。

表 4. 各作物の成長パラメータ (文献 4 から転載)

| 作物 | 文献 | 品種数 | 調査年数 | T_{max} (日) | 成長パラメータ Y |
|-------|------------------------------------|-----|------|---------------|-------------|
| リンゴ | Kolbe ¹⁸⁾ | 5 | 14 | 105 | 直径 D |
| ナシ | Nii ¹⁹⁾ | 2 | 3 | 126 | 直径 D |
| モモ | Roversi ²⁰⁾ | 3 | 3 | 104 | 直径 D |
| ネクタリン | Fogle and Faust ²¹⁾ | 7 | 1 | 68 | 直径 D |
| キュウリ | Tazuke and Sakiyama ²²⁾ | 2 | 1 | 48 | 体積 V |
| レタス | Gray and Morris ²³⁾ | 1 | 2 | 60 | 乾重量 |
| 白キャベツ | Herzog ²⁴⁾ | 1 | 1 | 102 | 生重量 |
| トマト | Klapwijk ²⁵⁾ | 1 | 2 | 40 | 生重量 |

③具体的な関数の一般形として

$$\frac{Y}{Y_{max}} = b \left(\frac{T}{T_{max}} - c \right)^d + a$$
 を導出した。

この関数は、 $0.5 \leq \frac{T}{T_{max}} \leq 1$ (成育後期) の場合は成長曲線がほぼ 1 次関数に近似できることから、

$$\frac{Y}{Y_{max}} = B \left(\frac{T}{T_{max}} \right) + A$$

と近似することが可能である。それぞれの作物について、定数 b, c, d, a, A, B を算出することによりそれぞれの作物の成長を表す関数が得られる。

文献 4 ではこれを基に、次のようにリンゴを例にして 1 次反応型と任意の次数での反応型による推定式を導出し、実測値との適合度の検証を行っている。

1.1.2.1. 1 次反応型による残留濃度の推定式の導出

リンゴ果実を球体とみなすと、体積 V と直径 D との関係は、

$$V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 = \frac{\pi}{6} D^3$$

前述の式における定数 b, c, d, a, A, B を求め代入すると、次の式が得られる。

$$\frac{V}{V_{max}} = 1.09^3 \left(\frac{T}{T_{max}} \right)^{2.4} \quad (3)$$

ここで

V_{max} : 成熟時の体積

T_{max} : 成熟に要する日数

また、リンゴ果実中の残留農薬濃度 V_C は生物学的消失 (酵素による分解等) より減衰すると考え、次の一次反応式で表現した。

$$\frac{d}{dt}(Vc) = -Vkc \quad (4)$$

ここで

V : リンゴの体積

t : 最終散布時 T_p からの時間 ($T - T_p$)

c : 残留濃度

k : 反応速度定数

式 (4) にリンゴの体積 V の時間による関数である式

(3) を代入して微分方程式を解くと、残留濃度 $C(t)$ は次のようになる。

$$C(t) = \frac{C_0 \exp(-kt)}{\left(1 + \frac{t}{T_p}\right)^{2.4}} \quad (5)$$

ここで

t_0 : 最初の試料採取時点

C_0 : 最初の試料採取時点 t_0 における残留濃度

Quest らは、実際のリンゴの残留試験結果を式 (5) にあてはめて k を求めている。式 (5) によると $k=0$ (果実中での農薬の消失はない) とした場合における残留濃度 $C(t)$ は果実の成長による希釈のみに影響を受け、分母 (果実の成長) を考慮しない場合における残留濃度 $C(t)$ は果実中の農薬の消失のみに影響を受けることがわかる。文献 4 では、このような実際の残留濃度の減衰、果実の成長による残留濃度の減衰および果実中の農薬の消失による残留濃度の減衰を同一の座標上にプロットし、相互の関係を視覚的に表現している。

1.1.2.2 任意の次数の反応型による残留濃度の推定式の導出

Quest らはさらに、式 (4) を任意の次のような次数 n に一般化している。

$$\frac{d}{dt}(Vc) = -Vkc^n$$

n : 次数

について、最終散布から T_{max} までの体積を $V=A+Bt$ とすると、残留濃度 $C(t)$ は n に応じ次のようになる。

$$n=1 \text{ のとき, } \frac{C}{C_0} = \frac{V_0}{V} \exp(-kt)$$

V_0 : 最終散布時 T_p における体積

$1 < n < 2, B \neq 0$ のとき、

$$\frac{C}{C_0} = \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-n} - \frac{1-n}{2-n} \times \frac{k}{C_0^{1-n}} \times \frac{V}{B} \right) \times \left(1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2-n} \right)^{\frac{1}{1-n}}$$

$n=2, B \neq 0$ のとき、

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{\frac{V_0}{V} + \frac{V}{B} \times C_0 \times k \times \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)}$$

$B=0, n \neq 1$ のとき、

$$\frac{C}{C_0} = (1 + (n-1) \times C_0^{n-1} \times k \times t)^{\frac{1}{1-n}}$$

これらから、 $n=1, 1.5, 2$ とした場合の 3 種類の反応型モデルを導出し、これらを用いて、表 4 の各作物における計 139 例の残留試験結果を基に、数学的モデルと物理的モデルの適合度の比較を行った。

その結果、物理的モデルの方が数学的モデルよりも適合度が概ね高かった。例えば、数学的モデルで最も適合度が高かったものは 1 次反応型であったが (139 例中 76 例が適合)、これらに物理的モデルをあてはめた場合、76 例中 67 例で物理的モデルの方がさらに適合度が高かった。67 例の内訳は 1 次反応型が 61 例、

1.5 次反応型が 6 例であった。また、数学的モデルで 2 番目に適合度が高かったものは平方根 1 次反応型であったが (139 例中 28 例が適合)、これらに物理的モデルをあてはめた場合、28 例中 21 例で物理的モデルの方がさらに適合度が高かった。21 例の内訳は 1 次反応型が 2 例、1.5 次反応型が 1 例、2 次反応型が 18 例であった。

1.1.3.2 相モデル (文献 4)

Quest らはさらに物理的モデルの改良を試みた。彼らは、植物中の農薬の消失は植物の表面と内部とは異なった作用により生じると考えた。具体的には、植物表面では光分解、生化学的な分解、揮散等によるものであり、植物内部ではほとんどが生化学的な分解であるとした。そして散布直後では、表面における農薬の消失の方が内部における消失よりも大きいと考え、図 2 の 2 相モデルの概念を考えた。

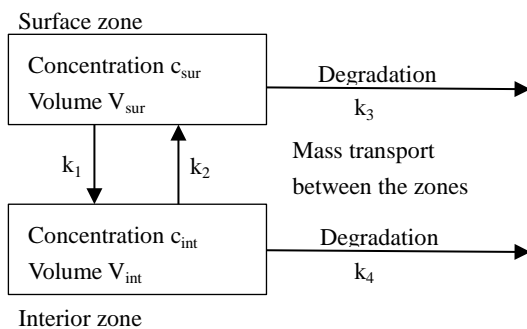


図 2.2 相モデルの概念 (文献 4 から転載)

このモデルにおいて、作物表面および内部における農薬残留量の減衰はそれぞれ次の式で表される。

表面における消失

$$\frac{d(cV)_{sur}}{dt} = -(k_1 + k_3)(cV)_{sur} + k_2(cV)_{int}$$

内部における消失

$$\frac{d(cV)_{int}}{dt} = k_1(cV)_{sur} - (k_2 + k_4)(cV)_{int}$$

これらの式より、作物全体における残留濃度 c は

$$c = \frac{c_{sur}V_{sur} + c_{int}V_{int}}{V_{sur} + V_{int}}$$

この式に作物の体積の合計 $V_{tot} = V_{sur} + V_{int}$ をあてはめると、

$$c = \frac{(cV)_{sur,0}}{V_{tot}} \times \frac{k_1 e^{-k_4 t} + (k_3 - k_4) e^{-(k_1 + k_3) t}}{k_1 + (k_3 - k_4)}$$

各項の係数を整理し $P_1 \sim P_4$ とすると、

$$c = \frac{P_1 e^{-P_2 t} + P_3 e^{-P_4 t}}{V_{tot}(t)}$$

$V_{tot}(t)$ は、過去のデータから、次のように近似される (K は作物固有の定数)。

$$\text{リンゴ} : K(0.3 + 0.7(t/105 + 0.55))^3$$

$$\text{ナシ} : K(0.7 + t/126)^3$$

$$\text{モモ} : K(0.5 + t/104)^3$$

$$\text{ネクタリン} : K(0.2 + 0.8(t/68 + 0.5))^3$$

作物の成長要因を考慮しなければ (V_{tot} : 一定と仮定)、次のようになる。

$$c = P'_1 e^{-P'_2 t} + P'_3 e^{-P'_4 t}$$

この 2 相モデルの減衰曲線を図 1 の 6 種類の数学的モデル式による減衰曲線と比較できるよう図 1 に重ねてプロットする (図 3)。

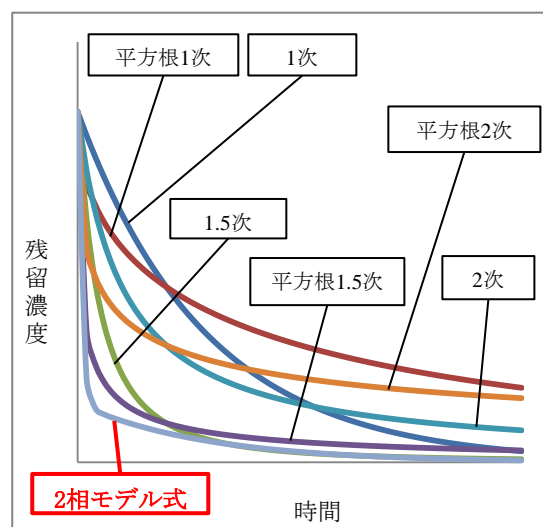


図 3.2 相モデルの減衰曲線 (筆者により作成)

Quest らは、280 例の作物残留試験結果により検証した結果、次の知見を得ている。

- ①全体の 70% は残留濃度の減衰要因として作物希釈が考えられた。
- ②約 90% において 2 相モデルは物理的モデルよりもよく適合した。
- ③平方根型モデルに適合した事例の 98% において 2 相モデルの方の適合度が高かった。

1.2. アルメリア大学グループ (スペイン) の研究 (文献 6~8)

アルメリア大学のグループは、性質の異なる農薬の有効成分の果菜類における残留試験を実施し、1.1.1 で述べた Timme らの 6 種類の数学的モデル式への適合度について研究した。具体的には、Real らは殺虫剤の有効成分メタミドホス (文献 6)、ベンゾイルフェニル尿素系殺虫剤 (文献 7) およびピレスロイド系殺虫剤 (文献 8) を対象物質として、トウガラシ、キュウリ、ミニトマト、ズッキーニ、サヤインゲンについて

て実施した. その結果を表 5 にまとめた. この結果をみると, Timme らの結果 (文献 2) と概ね同様の傾向であったといえる.

表 5. 推定モデルの適合度検証結果 (文献 6~8 を基に作成)

| 文献番号 | 農薬有効成分 | 作物 | 最適モデル式 | |
|------|---|--------|-----------------|--|
| 6 | メタミドホス | トウガラシ | 1.5 次 | |
| | | キュウリ | 1 次 | |
| | | ミニトマト | 平方根 1 次 | |
| 7 | ベンゾイルフェニル尿素系殺虫剤 (ルフェヌロン, ジフルベンズロン, フルフェノクスロン, トリフルムロン, ヘキサフルムロン) | トウガラシ | 平方根 1 次 | |
| | | ズッキーニ | ルフェヌロン: 平方根 1 次 | その他の有効成分: 1 次 |
| 8 | ピレストロイド系殺虫剤 (フェンプロパトリン, シフルトリン, デルタメトリン, フェンバレレート, アクリナトリン, フルバリネート, ビフェントリン) | サヤインゲン | 1 次 | フェンプロパトリン, フェンバレレート, アクリナトリン, フルバリネート, ビフェントリン |
| | | | 平方根 1 次 | シフルトリン |
| | | | 1.5 次 | デルタメトリン |
| | | トウガラシ | 1 次 | フェンプロパトリン, ビフェントリン |
| | | | 平方根 1 次 | シフルトリン, フェンバレレート, フルバリネート |
| | | | 平方根 1.5 次 | デルタメトリン |
| | | | 2 次 | アクリナトリン |
| | | ズッキーニ | 1 次 | フェンプロパトリン, シフルトリン |
| | | | 平方根 1 次 | フェンバレレート, フルバリネート, ビフェントリン |
| | | | 平方根 1.5 次 | デルタメトリン |
| | | | 2 次 | アクリナトリン |

1.3. ニュージーランド政府系研究機関 (Plant & Food Research) の研究 (文献 9)

ニュージーランド政府系研究機関である Plant & Food Research の Holland らは, Quest らの 2 相モデル (文献 4) とは類似ではあるが, 独自の 2 相モデルを提案し, 実際の残留試験結果により適合度の検証を行った. これらについて以下にその概要を述べる.

1.3.1. 2 相モデルの考え方および内容

カキを対象として, 果実に付着した農薬がまず速やかな消失 (第 1 段階) が起こり, その後緩やかな消失 (第 2 段階) が起こると考えた. そして, (農薬残留量)

= (農薬付着量) ÷ (果実重量) と定義し, 次の手順で推定式を導出した.

① 農薬散布時の農薬付着量の算出

果実における農薬散布時の農薬付着量

$$D(t_1) = 2 \times W \times A(t_1) \quad (6)$$

ここで, t_1 : 農薬散布日

W : 有効成分投下量 [kg a.i./ha]

$A(t_1)$: 散布日 t_1 における果実の表面積 [cm²] 【実測値】

- 2 : 農薬の単位有効成分投下量 1kg a.i./haを散布した場合に作物の単位表面積(1cm²)に付着する農薬の付着量[μg]【経験値】

②収穫時の農薬付着量の算出

散布時の農薬付着量 $D(t_1)$ が 2 段階で消失し収穫時 (t_2) の果実における有効成分付着量 $D(t_2)$ になると仮定し、次のモデル式 (7) を提案した。

$$D(t_2) = \frac{D(t_1)}{1+R} \left(R e^{-k_1(t_2-t_1)} + e^{-k_2(t_2-t_1)} \right) \quad (7)$$

↑ ↑
 第1段階 (速い消失) 第2段階 (遅い消失)
 R, k_1, k_2 : 経験則による消失定数

式 (7) に式 (6) を代入すると

$$D(t_2) = \frac{2 \times W \times A(t_1)}{1+R} \left(R e^{-k_1(t_2-t_1)} + e^{-k_2(t_2-t_1)} \right) \quad (8)$$

③果実重量の算出

果実を完全な球体とみなし、直径 d および半径 r とすると、

$$\text{体積 } V = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3$$

これに、カキの比重 (実測値約 0.92) を乗じると

$$\text{果実重量 } M = 1.22\pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \quad (9)$$

ここで Holland らは、カキの成長を指数関数で近似するのではなく、カキの開花からの日数 t (日) を 3 段階に場合分けし、果実直径 d をそれぞれ次の 3 種類の t の 1 次関数で近似する工夫をしている。

$$\left. \begin{aligned} d &= 1.0 + 0.061t \quad (0 < t < 69) \\ d &= 3.7 + 0.024t \quad (70 < t < 155) \\ d &= 7.4 + 0.0002t \quad (t > 155) \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

④果実の残留濃度の推定式の導出

散布日 t_1 , 収穫日 t_2 , 収穫日 t_2 における農薬付着量 $D(t_2)$, 収穫日の果実重量 $M(t_2)$, 収穫日における残留量を $P(t_2)$ は次のようになる。

$$P(t_2) = \frac{D(t_2)}{M(t_2)} \quad (11)$$

これに式 (8) を代入すると $P(t_2)$ は最終的に次のようになる。また $M(t_2)$ は実際の t_2 に応じて、式 (9) および式 (10) から算出する。

$$P(t_2) = \frac{2 \times W \times A(t_1)}{M(t_2)(1+R)} \left(R e^{-k_1(t_2-t_1)} + e^{-k_2(t_2-t_1)} \right) \quad (12)$$

1.3.2. モデルの適合度の検証

Holland らは、揮発性の比較的高い (第 1 段階の消失が大きい) ダイアジノン (R 値=3.4), ピリミホスメチル (R 値=3) および揮発性の低い (第 1 段階の消失が小さい) ペルメトリン (R 値=0) をカキに散布して得られた 15 例の残留試験結果を基に実測値と 2 相モデルによる推定値を比較し、次の結果を得た。

- ① 3 成分とも全体的には予測値が実測値を超えた。
- ② (予測値) ÷ (実測値) の比は平均で 3~5 であった。
- ③ ペルメトリンでは、4 例で予測値が実測値を大きく下回った。

1.4. イタリア政府系研究機関(ISPA) の研究 (文献 10)

イタリア政府系研究機関の Istituto di Scienze delle Produzioni Alimentari の Montemurro らは、残留農薬の人および環境への曝露の観点から、剤型の異なる農薬製剤を散布した場合の残留濃度の変化を把握するため、オレンジに散布された殺虫剤の有効成分であるクロルピリホスの残留濃度について、果実では 2 相モデル、葉および土壌では 1 次反応型モデルを用い、実測値との適合度を検証した。剤型は、乳剤、顆粒水和剤等を使用した。

1.4.1. 果実中の残留量推定モデル (2 相モデル)

Montemurro らは最適なモデルを求めるため、乳剤と顆粒水和剤による残留試験結果を用いて、1 次反応型モデル $C = C e^{-kt}$ と 2 相モデル $C = C_1 e^{-k_1 t} + C_2 e^{-k_2 t}$ の適合度を比較した。その結果、回帰式の決定係数 R^2 は表 6 のとおりとなり、2 相モデルの方がより適合度が高いことが確認された。これはクロルピリホスが比較的揮発性が高い (蒸気圧が高い) ため、散布後比較的速やかに消失することを示している。

表 6. 2 相モデルと 1 次反応型モデルによる回帰式の決定係数 R^2 の比較 (文献 10 を基に作成)

| 剤型 | 2 相モデル | 1 次反応型モデル |
|-------|--------|-----------|
| 乳剤 | 0.95 | 0.90 |
| 顆粒水和剤 | 0.94 | 0.91 |

1.4.2. 葉および土壌中の残留量推定モデル (2 相モデル)

葉および土壌については、1 次反応型モデル $C = C e^{-kt}$ の適合度が表 7 のとおり高かった。

表 7. 1 次反応型モデルによる回帰式の決定係数 R^2 (文献 10 を基に作成)

| 剤型 | 葉 | 土壌 |
|-------|------|------|
| 乳剤 | 0.98 | 0.99 |
| 顆粒水和剤 | 0.98 | 0.97 |

1.5. JMPR 専門家の研究 (文献 11)

FAO/WHO 残留農薬専門家会合 (Joint Expert Meeting for Pesticide Residues : JMPR) の専門家である Maclachlan ら (オーストラリア) は、農薬の残留基準値 (Maximum Residue Limits : MRL) 案導出の観点から、初期付着濃度および複数回散布後の残留濃度の推定方法について、過去に JMPR で評価された膨大な残留試験データおよび関連する公表文献を基にとりまとめた。彼らは、これまでに Timme らが提案した基本モデルを基に、初期付着濃度の複数の推定方法と複数回散布後の残留濃度の推定方法 (「day-zero-plus-decline」法と命名している。) の提案と適合度の検証を行った。これらについて以下にその概要を述べる。

1.5.1. 残留濃度推定のモデル式

バイエルの研究グループが提案した推定モデル (文献 1.2.4) を基に次の推定モデルを提案した。

$$\text{一次反応型モデル: } C(t) = C_0 \exp(-kt) \quad (13)$$

$$\text{高次反応型モデル: } C(t) = \frac{C_0}{(1 + \frac{t}{\beta})^\alpha} \quad (14)$$

$$\text{2相モデル: } C(t) = C_0 \times (g \times e^{-k_1 t} + (1-g) \times e^{-k_2 t}) \quad (15)$$

ここで、 C_0 : 初期付着濃度
 $k, k_1, k_2, \alpha, \beta$: 減衰定数

1.5.2. 初期付着濃度 C_0 の推定方法

Maclachlan らは初期付着濃度 C_0 の推定方法として次の3種類を提案した。

①推定方法 I

この方法は、実際の残留データから C_0 を推定しようとしたものである。具体的には、次の手順で行った。

(i) 1993~2007年までに JMPR で評価された残留試験データを対象に、残留性の観点から同等とみなせる剤型、収穫前日数が14日以内 (ほとんどの作物) または7日以内 (生育の早い作物) のデータで、散布後0日 (day-zero) のデータ C_0 を約4,600例抽出した。

(ii) 異なった有効成分投下量による残留濃度を標準化するために、 C_0 を有効成分投下量 1kg/ha の濃度 $C_{0,norm}$ に補正した。

(iii) これらのデータを、作物ごとに中央値、90パーセンタイル値および95パーセンタイル値を算出した。なお、1.5.1における C_0 には、90パーセンタイル値の $C_{0,norm}$ を用いた。

②推定方法 II

この方法は、作物全体に散布した農薬が作物の可食部にどの程度付着したか (すなわち可食部の被覆率) を基に C_0 を推定するというものである。具体的には、次の式で表した。この C_0 値も実際の残留量の推定に用いる場合は、①のように有効成分投下量 1kg/ha の濃度 $C_{0,norm}$ に補正する (推定方法 III についても同様)。

$$C_0 = \frac{D \times 1000 \times f_{int} \times f_{commodity}}{Y_{commodity}}$$

ここで、 D : 有効成分投下量

f_{int} : 作物体への付着割合

$f_{commodity}$: 作物体に占める可食部の割合

$Y_{commodity}$: 可食部の単位面積当たりの収量 (t/ha)

f_{int} の具体的な数値は、Linders らが様々な作物について公表している²⁶⁾。 $f_{commodity}$ および $Y_{commodity}$ は作物学や農業統計から推定することになる。なお、 $f_{commodity}$ のデータがない場合には、Maclachlan らはデフォルト値として果実類については0.1、葉菜類については1.0を提案している。

③推定方法 III

この方法は、前述の Holland らがカキの残留濃度推定に用いた、カキの果実の単位面積当たりの有効成分の初期付着量の経験値 $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ を様々な作物に外挿し、 C_0 を推定するというものである。具体的には、次の式で表した。

$$C_0 = 2 \times \frac{f_{int,x}}{f_{int,persimmon}} \times \frac{LAI_x}{LAI_{persimmon}}$$

ここで、2: カキにおける単位面積当たり有効成分付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

$f_{int,x}$: 作物 x への付着割合

$f_{int,persimmon}$: カキにおける付着割合

LAI_x : 作物 x の圃場被覆割合

$LAI_{persimmon}$: カキの圃場被覆割合

Maclachlan らは $f_{int,persimmon}=0.8$, $LAI_{persimmon}=2.5$ としている。また、様々な作物の $f_{int,x}$ および LAI_x については、Lee らが報告している²⁷⁾。

1.5.3. 複数回散布による残留濃度の推定と適合度の検証

1.5.3.1. 複数回散布による残留濃度の推定

Maclachlan らは次の手順で複数回散布による残留濃度の推定を行った。

①i回目の散布における農薬の初期付着濃度 C_{0i} の導出

C_{0i} を以下のように導出した。

$$C_{0i} = C_{0,norm} \times D_i$$

ここで、 D_i は i 回目の有効成分投下量 (kg a.i./ha)

②i回目の散布における残留濃度 C_i の導出

C_{0i} を 1.5.1 の残留濃度推定のモデル式 (13) ~ (15) に代入し C_i を導出した。1次反応モデルである式 (13) の場合は、次のようになる。

$$C_i = C_{0i} \times e^{-kt}$$

③ i回散布における総残留濃度 C_{total} の導出

第1回目の散布から第i回目までの散布を行った場合における総残留濃度 C_{total} は各 C_i を足し合わせて導出した。

$$C_{total} = \Sigma C_i$$

1.5.3.2. 適合度の検証

実際のデータを用いて各推定モデルによる推定の適合度を検証した。なお、 $C_{0,norm}$ は推定方法Iを用いている。

① 1次反応型モデル

仁果類（リンゴ、ナシ）およびサヤインゲンにおけるスピロテラマトの残留濃度について、1次反応型モデルを用いて推定を行った結果、実測データの半分以下が推定中央値以下となり、実測値の最大値は推定最大値を下回った（図4）。

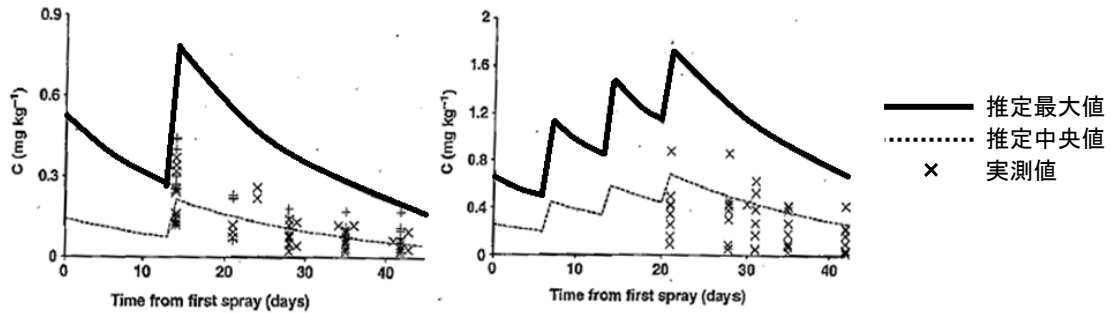
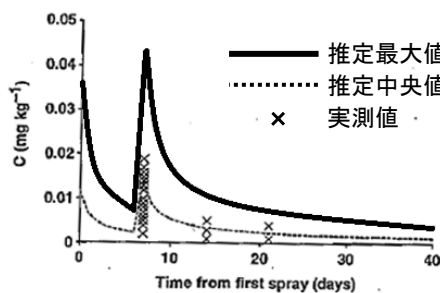


図4. 一次反応型モデルにより推定したスピロテラマトの残留濃度（左：仁果類，右：サヤインゲン）【文献14から転載】

② 高次反応型モデルおよび2相モデル

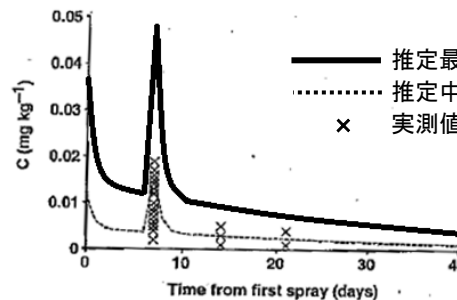
散布初期に光分解により速やかに消失し、その後緩やかに消失することが知られているアバメクチンは1

次反応型モデルでの適合度が低かったため、高次反応型モデルおよび2相モデルにより推定を行ったところ、実測値を反映した適切な推定が可能となった(図5,6)。



$$\begin{aligned} \text{推定式 } C(t) &= \frac{0.8 \times C_0}{t + 0.8} \\ \alpha &= 1 \\ \beta &= 0.8 \end{aligned}$$

図5. 高次反応型モデルにより推定したアバメクチンの残留濃度（リンゴ）



$$\begin{aligned} \text{推定式 } C(t) &= C_0 \times (g \times e^{-1.386t} + (1-g) \times e^{-0.033t}) \\ k_1 &= 1.386 / \text{day} \\ k_2 &= 0.033 / \text{day} \end{aligned}$$

図6. 2相モデルにより推定したアバメクチンの残留濃度（リンゴ）

【図5,6ともに文献14から転載】

2. 国内文献

2.1. 高知県農業技術センターグループの研究（文献12～16）

我が国におけるこの分野の研究は、前述の海外の研究とは別個に、高知県農業技術センターのグループが1970年代から取り組んできた。山本らは、まずキュウリ、トマト等果実の肥大が速い果菜類に注目し、それらに散布した農薬の残留濃度の減少は、農薬自体の消失のみならず、果実の肥大に伴う希釈が大きな要因で

はないかと考え、それらの関係を解明した(文献12,13)。また初期付着量をモデル的に調査する手法も提案した。島本は、これらの知見を踏まえ、さらに同県特産のマイナー作物である果菜類（シントウ、未成熟ササゲ）と葉菜類（シュンギク、ハナニラ）を対象に、1次反応型モデルによる残留濃度の推定と適合度の検証を行った（文献14～16）。これらについて以下にその概要を述べる。

2.1.1. 果菜類の果実の肥大速度と残留濃度の関係の解明および農薬の初期付着率のモデル化 (文献 12,13)

2.1.1.1. 果菜類の果実の重量増加速度と残留濃度の半減期の関係の解明

山本らは、キュウリ、メロン、ナス、ピーマン、トマト、インゲンおよびオクラについて、果実の重量の

増加が開花後日数のほぼ指数関数になっていることに着目し、果実の重量が2倍になる日数(果重倍増日数)を算出した。その結果と実際に散布した農薬の有効成分(TPN, ダイホルタン, キノメチオネート, MEP)の残留濃度の半減期を比較した。表8に果重倍増日数と半減期により順列を付けた農薬の有効成分の比較を示す。

表 8. 果重倍増日数と半減期による順列 (文献 12 を基に作成)

| 果重倍増日数 | | キュウリ<オクラ<インゲン<ピーマン<ナス<トマト<メロン |
|--------|----------|-------------------------------|
| 半減期 | TPN | キュウリ<オクラ<ナス<インゲン<ピーマン<トマト<メロン |
| | ダイホルタン | オクラ<インゲン<ナス<キュウリ<ピーマン<トマト |
| | キノメチオネート | オクラ<キュウリ<ナス<ピーマン<インゲン<トマト<メロン |
| | MEP | オクラ<キュウリ<ナス<インゲン<ピーマン<トマト<メロン |

山本らは、これにより、農薬有効成分の半減期による順列と果重倍増日数による順列の傾向は概ね似ており、果実の肥大が残留濃度の減少に大きく影響していると述べている。

(()内は付着率を示す)。オクラ (2.13%), ピーマン (1.14%), インゲン (0.73%), ナス (0.48%), キュウリ (0.34%), トマト (0.25%), メロン (0.19%)。

この順列とTPN, ダイホルタン, キノメチオネート, MEP およびダイホルタンを散布して1日経過した後の各作物の残留濃度による順列を表9に示す。山本らは、DDVPを除く農薬の有効成分では両者は概ね似た傾向があるが、DDVPは著しい揮散性があるためこの傾向はあてはまらなかったとしている。

2.1.1.2. 果菜類の果実の農薬の初期付着率のモデル化

山本らは、農薬の散布液の果実表面への付着率をモデル化するため、展着剤を加えた水に果実を浸漬し、付着した水の重量を果実重量で除した値を付着率とした。その結果、付着率の高い順に次のとおりとなった

表 9. 付着率と農薬の有効成分散布1日後の残留濃度による順列 (文献 12,13 を基に作成)

| 付着率 | | オクラ>ピーマン>インゲン>ナス>キュウリ>トマト>メロン |
|------|----------|-----------------------------------|
| 残留濃度 | TPN | オクラ>ピーマン>インゲン>ナス>キュウリ>トマト>メロン |
| | ダイホルタン | オクラ>ピーマン>ナス>インゲン>キュウリ, トマト, メロン |
| | キノメチオネート | オクラ>ピーマン>インゲン>キュウリ>トマト>ナス>メロン |
| | MEP | オクラ>ピーマン>インゲン>トマト>キュウリ>ナス>メロン |
| | DDVP | キュウリ>ナス, トマト, ピーマン>オクラ, インゲン, メロン |

2.1.2. シントウおよび未成熟ササゲにおける残留濃度の推定 (文献 14)

島本は、これまでの知見を踏まえ同県特産のマイナー作物であるシントウおよび未成熟ササゲの残留濃度の推定を次のように行った。

関数で近似した。シントウの近似式は、4月の調査の結果を基にしているが、定数は平均気温により異なるため、この他に5, 6, 8月における調査の結果から近似した4種類の式も提示している。

$$\text{シントウ: } W = 0.1430e^{0.2197T} \quad (\text{調査月: 4月の例})$$

$$\text{未成熟ササゲ: } W = 0.0376e^{0.4123T} \quad (\text{調査月: 11~12月})$$

2.1.2.1. 初期付着率

果実を展着剤の5,000倍液に浸漬し付着した水の重量を果実重量で除したものを付着率とし、次のように付着率(y)を果実重量(x)で近似した。

$$\text{シントウ: } y = 0.1430x^{-5.765}$$

$$\text{未成熟ササゲ: } y = 5.2017x^{-0.4393}$$

2.1.2.3. 残留濃度の推定

以下の手順で最終残留濃度を推定した。

①散布時の果実重量 W_{pre} と収穫時の果実重量 W_{crop} を推定し、果実肥大に伴う農薬残留濃度の減少割合 $Dec(\%) = W_{pre} / W_{crop}$ を算出。

②1回散布1日後の推定残留濃度 $PPRC_1$ を、 $PPRC_1 = (\text{有効成分含有率 } E_{conc}, \%) \div (\text{希釈倍率 } Dil) \times (\text{薬$

2.1.2.2. 果実重量

果実の重量が(果実の長さ) × (直径)²と相関が高いことに着目しそれらを測定することにより、次のように果実の重量(W)を開花後の経過日数(T)の指数

液付着率 $SDep, \%$) \times (果実肥大に伴う農薬残留濃度の減少割合 Dec_1) により算出。

③i回目の散布における残留濃度の推定値 $PPRC_i$ とし、複数回散布における最終的な残留濃度の推定値 $PPRC$ を以下により算出。

$$PPRC = \sum PPRC_i$$

2.1.2.4. 適合度の検証

シントウでは12有効成分、未成熟ササゲでは5有効成分について、最終散布1日後の残留濃度 ($APRC$) を測定し、それぞれ2.1.2.3の方法により推定した最終散布1日後の残留濃度 ($PPRC$) と比較した。比較は、 $APRC$ (実測値) \div $PPRC$ (推定値) $\times 100$ により算出した数値により行った。

その結果、両作物とも推定 \gg 実測値の傾向であったが、シントウでは、12~88%、未成熟ササゲでは49~74%とバラツキが大きかった。島本は、バラツキの原因として、有効成分の性質よりも、試験時期、栽培状況、葉の重なり、散布者による差等数値化できない要因が大きく絡んでいると考えられ、残留推定が進歩しない一因であると述べている。

2.1.3. シュンギクにおける残留濃度の推定 (文献 15)

島本は、それまで果菜類を対象に研究してきたが、この文献では初めて葉菜類であるシュンギクを対象に残留濃度の推定を行った。

2.1.3.1. 初期付着率

可食部である側枝 (分枝基部からその側枝の頂部まで) を展着剤の5,000倍液に5秒間浸漬し付着した水の重量を果実重量で除したものを付着率とし、葉の長さが7cmから収穫適期の20cmまでの付着率を測定しその平均値である28.4%を推定に用いた。

2.1.3.2. 側枝重量

側枝の重量が側枝の長さとの相関が高いことに着目しそれらを測定することにより、次のように側枝の重量 (W) を分枝後経過日数 (T) の指数関数で表した (λ : 成育速度定数)。

$$W = ae^{\lambda T} \quad (16)$$

ここで、島本は成育速度定数 λ が平均気温 (T) に依存することに着目し、実際の測定により次の近似式を得ている。

$$\lambda = 0.1266T - 0.05299 \quad (17)$$

式 (17) を用い実際の平均気温から λ を算出し、その値を式 (16) に代入することにより式 (16) の定数が定まる。例えば、2006年3月17日~4月17日までの調査では、平均気温が15.9°Cであったので式 (17) に代入して $\lambda = 0.1667$ となり、この数値と実際の重量測定から得られた結果を踏まえ、式 (16) は次のようになる。

$$W = 0.0709e^{0.1667T}$$

島本はこのようにして計6つの調査時期についてそれぞれ近似式を得ている。

2.1.3.3. 残留濃度の推定

以下の手順で最終残留濃度を推定した。

①推定式として次の1次反応型モデルを用いた。

$$C = C_0 \exp(-\lambda t)$$

ここで、 C_0 : 初期付着濃度

λ : 生育速度定数

②初期濃度 $C_0 =$ (有効成分含有率) \div (希釈倍率) \times (初期付着率=28.4) により算出。

③生育速度定数 λ は、2.1.3.2により算出。

2.1.3.4. 適合度の検証

算出した推定値 C を、8有効成分による残留試験を実施した結果と比較した値 (実測値 \div 推定値) により適合度を検証した。

その結果、採取散布直後では、0.1~1.7、散布1日後では0.7~1.2、散布3日後では0.9~1.5、散布7日後では0.8~1.7、散布14日後では0.5~1.8、散布21日後では0.8~2.1、散布28日後では0.1~2.6となり、全体としては0.5~2.0の範囲内に入っており、適合度は高かったと報告している。

2.1.4. ハナニラ (文献 16)

島本は、シュンギク (文献 15) と同様の方法により高知県の新たな有望品目としてのハナニラ (可食部: 花茎) を対象に残留濃度の推定を行った。

2.1.4.1. 初期付着率

シュンギクと同様の方法により、花茎重量が収穫直前から収穫期までのもの (1.5~3g) の付着率を測定しその平均値である4.2%を推定に用いた。

2.1.4.2. 花茎重量

花茎重量が花茎長との相関が高いことに着目しそれらを測定することにより、シュンギクと同様の方法で花茎重量を花茎形成後の経過日数で近似した (近似式は示されていない.)。

2.1.4.3. 残留濃度の推定

シュンギクと同様に次の推定式として1次反応型モデル $C = C_0 \exp(-\lambda t)$ を用いて推定しているが、具体的な推定式は示されていない。生育速度定数 λ は、2.1.4.2により算出した。

2.1.4.4. 適合度の検証

6有効成分による残留試験を実施した実測値と推定値をグラフ化し、適合度は高かったと考察している。ただし、シントウ、未成熟ササゲおよびシュンギクの

ように（実測値÷推定値）のような具体的な数値での検証は文献 16 の中では行っていなかった。

2.2. 日本植物防疫協会グループの研究（文献 17）

農業環境技術研究所は日本植物防疫協会と共同し、マイナー作物の効率的な登録促進のために、作物残留試験データのある作物からデータのない他の作物への外挿の可能性を判断する手法として研究を行った。この研究は藤田らによって再整理され公表されたが、果菜類および葉菜類を対象として薬液付着率をモデル試験により算出し、農薬散布時および収穫時における作物重量を基に作物の成長による希釈効果を考慮して収穫時の農薬残留濃度を推定するものである。作物重量は実測値を用いるか、肥大成長曲線を用いて得られる推定値を用いることとしている。したがって、実測値を用いた場合は当然に残留濃度推定の精度は上がることになる。この推定モデルは、これまで述べてきた推定モデルのような散布後の経過日数を独立変数とした関数という形にはこだわらずに、付着率と作物重量について原則として実測値を用いて残留濃度を高い精度で推定しようとしたものである。さらに精度を向上させるため、農薬自体の減衰も考慮した「残存係数」という概念も導入している。これらについて以下にその概要を述べる。なお、この研究では分析試験経費をかけられないマイナー作物の残留濃度を高い精度で予測する目的から、残留分析技術者以外でも比較的容易に取得可能な実測値を組み込むアプローチが採用されている。このため、薬液付着率を取得する手法の標準化も図られている。

2.2.1. 果実類モデル

2.2.1.1. 初期付着率

薬液付着率は、果実を水に瞬間浸漬して水を切ったのち浸漬前後の重量を測定し、果実重量で除して求めている。この検討に当たり実際の果実で残留分析を実施し検証した結果、極端に小さい果実でない限りこの方法が実際の薬液付着率を最も反映していることを確認している。この方法により果樹については延べ 29 作物、野菜（果菜類）については 11 作物について具体的な付着率を得ている。

なお、実際の農薬散布では浸漬ほどの付着率は得られないため、スプレー法による付着率も調査した結果、実際の付着率は浸漬によるものの 0.8 倍以内であることを確認した。このため後述の残農濃度の推定に用いる付着率は、この係数 (0.8) により補正している。

2.2.1.2. 残留濃度の推定

農薬の分解を考慮しない単回散布モデルでは、果実表面への推定農薬付着量を収穫期の果実重量で除すことにより、果実の推定残留濃度が得られる。しかし、より一般的な複数回散布モデルを構築するためには、果実の肥大成長と農薬の分解消失を考慮する必要があ

るとして、藤田らは推定モデル式（3 回散布の場合）を提案した。推定モデル式を式 (18) に示す。

$$C_{t3} = \frac{P \cdot 0.8 \left((S1 \cdot W1 \cdot D^{t1} + S2 \cdot W2) D^{t2} + S3 \cdot W3 \right) D^{t3}}{100 \cdot W_{t3}} \quad (18)$$

C_{t3} : 最終散布 $t3$ 日後の推定残留濃度 (mg/kg)

P : 薬液濃度 (ppm)

0.8 : 浸漬による付着率の実際の農薬散布への補正係数

S : 浸漬による付着率 (実測値)

$S1, S2, S3$: 1, 2, 3 回目散布時の各付着率

t : 経過日数 (日)

$t1$: 1 回目散布から 2 回目散布までの日数

$t2$: 2 回目散布から 3 回目散布までの日数

$t3$: 3 回目散布から収穫までの日数

W : 果実重量 (g)

$W1, W2, W3$: 1, 2, 3 回目散布時の各果実重量 (実測値または肥大成長曲線から推計)

W_{t3} : 最終散布 $t3$ 日後の果実重量 (実測値または肥大成長曲線から推計)

D : 残存係数 ($1 \leq$) (1 日当たりの残存割合。日 5% 消失であれば 0.95)

なお、藤田らは残存係数を次のように定義し算出しているが、確立した方法がないので適用は慎重に行う必要があると述べている。

$$D = 1 - (\text{濃度減衰率} - \text{重量増加率})$$

$$\text{濃度減衰率} = \frac{d1 \times \left(\frac{c1}{c2}\right)^{\frac{1}{d1}} + d2 \times \left(\frac{c2}{c3}\right)^{\frac{1}{d2}}}{d1 + d2}$$

$$\text{重量増加率} = \frac{d1 \times \left(\frac{w2}{w1}\right)^{\frac{1}{d1}} + d2 \times \left(\frac{w3}{w2}\right)^{\frac{1}{d2}}}{d1 + d2}$$

$c1, c2, c3$: 最終散布後 1 回目, 2 回目, 3 回目の各採取日の残留濃度 (実測値)

$w1, w2, w3$: 最終散布後 1 回目, 2 回目, 3 回目の各採取日の果実重量 (実測値肥大成長曲線から推計)

$d1$: 1 回目採取から 2 回目採取までの日数

$d2$: 2 回目採取から 3 回目採取までの日数

2.2.1.3. 適合度の検証

適合度の検証のため、実際の農薬を様々な濃度で散布して得た実測濃度と推定濃度から平均乖離度 (各経過日における推定濃度を実測濃度で除した値の平均値) を算出した。その結果として以下のように非常に高い適合度が得られたと報告している。なお、果実重量と付着率は実測値を用いている。

ウメ 0.5~1.4, リンゴ 0.6~0.9, カリン 0.6~0.8, トマト (L サイズ) 0.7~1.5, トマト (M サイズ) 0.5~1.3, トマト (S サイズ) 0.7~1.9, キュウリ 1.0~1.1, ピーマン 0.8~1.3, インゲン (L サイズ) 0.8~1.5, インゲン (M サイズ) 0.7~1.2, イチゴ 1.8

2.2.2. 葉菜類モデル

2.2.2.1. 初期付着率

葉菜類の初期付着率の算出に当たっては、表面構造等が作物によって異なるので果実類のような浸漬法は適用できなかった。そのため、円形のろ紙およびそれと同型に切り出した作物葉片とを横一列に並べハンドスプレーを用いて一定速度で移動させながら水を散布し散布前後の重量変化から付着量を求め、ろ紙の付着量に対する割合を付着率とした。

2.2.2.2. 残留濃度の推定

藤田らは、葉菜類の残留推定のモデルの構築に当たって、葉菜類の繁茂状態は果実類のように単純でないこと等から、検討の結果、単位面積当たりの散布量、作物体の散布液補足率(被覆面積率)、葉面の葉液付着率および単位面積当たりの株数から初期付着率を求めることにより、葉菜類の初期濃度の再現性が高まったとしている。このように作物による被覆面積率を考慮する考え方は、Maclachlanら(文献11)による初期残留濃度の推定方法Ⅱの考え方に類似している。具体的な推定モデル式として式(19)を提案した(3回散布の場合)。

2.2.2.3. 適合度の検証

適合度の検証のため、実際の農業を様々な濃度で散布して得た実測濃度と推定濃度から平均乖離度(各経過日における推定濃度を実測濃度で除した値の平均値)を算出した。その結果は、コマツナ 1.0~1.2, シュンギク 1.4~1.5, 金時草 0.9~1.0 となり、果実類と同様に非常に高い適合度が得られたと報告している。

$$C_{t3} = \frac{(A_1 \cdot \frac{V_1}{100} \cdot Q \cdot D^{t_1} + A_2 \cdot \frac{V_2}{100} \cdot Q) D^{t_2} + A_3 \cdot \frac{V_3}{100} \cdot Q \cdot D^{t_3}}{100 \cdot N \cdot W_{t3}} \quad (19)$$

C_{t3} : 最終散布 t_3 日後の推定残留濃度(mg/kg)

A : 面積当たりの有効成分投下量(mg/m²)

A_1, A_2, A_3 : 1, 2, 3回目散布の有効成分投下量

V : 被覆面積率(%)

V_1, V_2, V_3 : 1, 2, 3回目散布時の各被覆面積率

Q : 付着率(%) ろ紙に同一条件で散布した場合の付着率

D : 残存係数(≤1)

t : 経過日数(日)

t_1 : 1回目散布から2回目散布までの日数

t_2 : 2回目散布から3回目散布までの日数

t_3 : 3回目散布から収穫までの日数

N : 面積当たり株数(株/m²)

W_{t3} : 最終散布 t_3 日後の果実重量(実測値)

おわりに

今回の調査により、作物の残留濃度の推定モデルに関して海外および我が国での研究の流れとその概要について把握できた。特に海外では、1次反応型モデルから出発し様々な検討が行われ、現在では2相モデルが農薬自体の消失や作物の成長による残留濃度の希釈も含めて説明できる包括的なモデルとして位置付けられていると考えられた。また、モデルの適合の精度を上げるためには、初期付着量(率)に関するデータの蓄積、作物の成長のパラメータ化およびその蓄積、残留濃度のバラツキの評価等が重要になると考えられた。ただし、モデルに求められる精度はその用途によっても異なることから、精度の向上に関する検討はモデルの用途を十分考慮した上で行う必要があると考えられる。

今回の調査において我々は必ずしも関連文献を網羅的に収集できたとは認識していないので、重要な文献を見落としていたおそれは否定できないと考えている。また、本稿における各文献の紹介についても意を尽くしていない部分も多々あったと感じている。しかしながら、これまで我が国においてこの分野における国内外の動向をまとめた調査、文献等はなかったと思われるので、本稿が我が国におけるこの分野の今後の研究の一助になれば、我々の所期の目的を果たせたのではないかと考えている。

引用文献

- 1) Timme, G., and Frehse, H. (1980); Pflanzenschutz-nachrichten Bayer, 33, 47-60
- 2) Timme, G. (1986); Pflanzenschutz-nachrichten Bayer, 39, 187-203
- 3) Walter, H. F. (1993); Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 46, 265-288
- 4) Quest, S. (1993); Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 46, 289-314
- 5) Frehse, H. and Walter, H. F. (1994); Residuos de Plaguicidas'94, III. Seminario Internacional Sobre Residuos de Plaguicidas, 35-85
- 6) Real, A.A. (1999); J. Agric. Food Chem., 47, 3355-3358
- 7) Lopez-Lopez, T. (2003); Pest Management Science, 60, 183-190
- 8) Galera, M.-M. (2003); J. Agric. Food Chem., 51, 5745-5751
- 9) Holland, P. T. (1996); Plant Protection Conf., 49, 192-197
- 10) Montemurro, N. (2002); J. Agric. Food Chem., 50, 5975-5980
- 11) Maclachlan, D. J. and Hamilton, D. (2010); Food Additives and Contaminants, 27 (3), 347-364
- 12) 山本公昭(1982); 植物防疫, 36 (12), 555-560

- 13)市原勝(1992) ; 農薬研究, 38 (4), 42-48
- 14)島本文子(2007) ; 高知県農業技術センター研究報告, 16, 31-38
- 15)島本文子(2009) ; 高知県農業技術センター研究報告, 18, 9-16
- 16)島本文子(2012) ; 高知県農業技術センター研究報告, 21, 25-32
- 17)藤田俊一ら(2013) ; 植物防疫, 67 (2), 55-61
- 18)Kolbe, W.(1979) ; Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 32, 97-163
- 19)Nii, N.(1980) ; J. Horticulture Sci. 55, 385-396
- 20)Roversi, A.(1978) ; Annali della Facolta de Agraria, Universita Cattolica del Sacro Cuore, Milano, 18, 165-191
- 21)Fogle,H.W. and Faust, M.(1976) ; J. Ameri.Soc.Horticultural Sci. 101, 434-439
- 22)Tazuke, A. and Sakiyama, R.(1984) ; J. Jap.Soc.Horticultural Sci. 53, 30-37
- 23)Gray, D. and Morris, G.E.L.(1978) ; J. Agri. Sci. 91, 523-529
- 24)Herzog, F.-N. (1982) ; Gartenbau 29, 323-325
- 25)Klapwijk, D. (1981) ; Neth. J. Agri. Sci. 29, 179-188
- 26)Linders, J. (2000) ; Pure. Appl. Chem. 72, 2199-2218
- 27)Lee, W.-T. (1983) ; J. Agricult. Res. China. 32, 292-302