

[他誌掲載論文]

ぶんせき, 2016, No. 7, 257~264 より転載

農薬の環境モニタリングおよび残留農薬分析法の検討
河川水試料および土壌試料を中心に

岩船 敬¹, 元木 裕², 石原 悟²

¹内閣府食品安全委員会事務局評価第一課,

東京都港区赤坂 5-2-20 赤坂パークビル 22 階

²独立行政法人農林水産消費安全技術センター農薬検査部,

東京都小平市鈴木町 2-772

- 本論文の著作権は、公益社団法人日本分析化学会が所有していますが、
著作権所有者の転載許可を得て転載しています。

農薬の環境モニタリングおよび残留農薬分析法の検討に必要な情報

—河川水試料および土壌試料を中心に—

筆者らは、水環境中および土壌環境中の農薬の動態解明を目的として、農薬の河川水モニタリングや土壌中でのモニタリング等を行ってきた。本稿では、農薬の河川水モニタリングを行った際に活用した情報やモニタリングデータを得るための残留農薬分析法の検討に活用した関連情報の重要性等を述べつつ、今まで得られた知見について紹介する。

岩 船 敬，元 木 裕，石 原 悟

1 はじめに

農薬は作物を栽培する上で病害虫や雑草を防除する目的で使用されるため、安定的かつ効率的な農業生産に必要な不可欠な農業資材である。日本で使用される農薬については、農薬取締法に基づく登録制度によって登録審査が行われ、農薬の品質や安全性が確保されている。農薬の登録においては、農薬の品質や安全性を確認するための資料¹⁾として、病害虫や雑草への農薬の効果、農薬を使用する人への毒性、公共用水域に生息する水生生物への毒性、作物への残留性、土壌中での残留性、農耕地の一つである水田および公共用水域の環境媒体である水中での残留性等、農薬の人畜毒性、生態毒性、環境動態等に関する多くの試験成績が必要とされる。

農耕地において使用された農薬の多くは土壌に入り、畑地では散布された農薬量の約90%、水田では50~80%程度が土壌に分布することが知られている²⁾。畑地使用される畑地用農薬については、土壌および作物における消長や残留性等を把握するために、土壌モニタリング^{3~5)}や土壌および作物での残留実態に関する調査⁶⁾が行われてきた。水田で使用される水稲用農薬は、水田と河川等の公共用水域が農業用排水路を通じて直結しているため、畑地から降雨等の影響で農耕地外の河川等へ徐々に流出する畑地用農薬と比較して、水田からの排水等によって河川に直接流出しやすい状況にある。そのため、水稲用農薬については、河川への流出実態の把握等を目的として、河川水モニタリングが行われてきた^{7~11)}。

農薬の河川水モニタリングや土壌モニタリング等の環境モニタリングは各環境中の農薬の動態を把握すること等を目的として行われることから、モニタリングデータである各試料中の農薬濃度を求めるにあたって、分析精

度を適切に管理した残留農薬分析法が必要不可欠となる。農薬の環境モニタリングを行う以上、環境試料の残留農薬分析法の検討に対して必要な農薬の物理化学的性質に関する情報だけでなく、モニタリング対象となる環境の情報も欠かせない。例えば、農薬の河川水モニタリングの場合、調査河川流域における農業土地利用等の地理的情報や農薬の使用状況を詳細に把握することは、モニタリングの計画およびモニタリングから得られたデータの解析に対して極めて重要である。

本稿では、主に環境試料である河川水試料及び土壌試料に焦点をあて、一般的な当該試料の残留農薬分析の手順について概要を述べ、筆者らが実施した農薬の環境モニタリングの結果について紹介する。そして、モニタリングを行う上で有用であった各種情報を示すとともに、農薬の環境動態の把握に対し残留農薬分析から求める複数種のデータの収集に関する重要性について述べる。

2 河川水試料および土壌試料に関する一般的な残留農薬分析手順の概要

それぞれの試料中の農薬の分析は、試料の採取と調製、抽出・精製、機器分析による測定（定性・定量）の工程から構成される。

2.1 河川水試料の採取と調製および農薬の抽出・精製

採水地点において、河川の流心で最表面水を除く表層水（表層から50 cm程度の深さまで）の必要量を採水する¹²⁾。採水試料を褐色性のガラス瓶に移して速やかに実験室に持ち帰り、採水試料の調製や抽出等の操作を行う。ガラス繊維濾紙を用いて採水試料を濾過して、採水試料中の浮遊物等を除去する。濾液中の農薬の抽出・精製については、水と非水和性有機溶媒を用いた有機溶媒層へ転溶する液々分配もしくは固相カラムを用いたカラムクロマトグラフィーで行う。必要に応じてシリカゲ

ルカラム等の固相カラムによって抽出液をさらに精製する。

2.2 土壌試料の採取と調製および農薬の抽出・精製

農薬が散布された同一圃場^{ほじょう}において、圃場の中心および中心から等距離にある正方形もしくは長方形となるような周囲4ヶ所の「×」または「+」の形で計5ヶ所から試料を採取する¹²⁾。5ヶ所の各試料採取地点において、表層10 cmまで（必要に応じて表層10 cm以下も）を採土管で採取し、同一圃場内のすべての採取地点の土壌を合わせて200 g以上とする¹²⁾。採取試料をガラス瓶やポリエチレン製袋に移してよく混合した後、採取試料を風乾せずに土塊を細かく砕いた上で、ふるい（ふるい目は2~5 mm程度）を用いて礫および粗大有機物を取り除く。調製した試料に水を加えて膨潤させ、農薬の極性や溶解度を考慮して選択した水和性有機溶媒もしくは非水和性有機溶媒を加えて、振とう抽出やソックス

レー抽出等、適切な方法で土壌から農薬を抽出する。抽出液を液々分配や固相カラムによって精製する。

2.3 測定（定性および定量）

機器分析のために、適宜、精製液を試験溶液に調製し、ガスクロマトグラフ（GC）もしくは高速液体クロマトグラフ（LC）で試験溶液中の農薬を定性及び定量する。環境試料中の農薬濃度は比較的低いことから（水中濃度でng/L~μg/L、土壌中濃度でng/kg~mg/kg）、良好な定性および定量能力が求められるため、近年では、検出器として質量分析計（MS）やタンデム型質量分析計（MS/MS）が用いられる場合が多い。

3 農薬の河川水モニタリング

筆者らは水稲用農薬とその主要な代謝分解物について、茨城県南部の水稲栽培地域を流下する桜川の中流域

表1 農薬の河川水モニタリングを行う際に活用した情報

| 情報の分類 | 情報 | 情報の活用目的 | 情報源 |
|----------------|--|--|--|
| 地理 | 作物別作付面積 | 茨城県における水田作付面積を確認 | 農林水産省、統計情報： http://www.maff.go.jp/j/tokei/ |
| | 国土数値情報 | 流域界・非集水域データおよび流路データを基に、流域面積および河川全長等を算出。土地利用細分メッシュデータを茨城県の水田作付面積で補正して流域界の水田面積を算出 | 国土交通省国土政策局国土情報課、国土数値情報ダウンロードサービス： http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/ |
| | 一級河川における水文水質の観測情報 | 各年における採水地点付近の平水流量および平水位などを確認 | 国土交通省水管理国土保全局、水文水質データベース： http://www1.river.go.jp/ |
| 作物 | 作物別の作柄概況 | 各年における茨城県で栽培される水稲の苗の移植期、出穂期および収穫期などを確認 | 関東農政局、統計情報： http://www.maff.go.jp/kanto/to_jyo/ |
| | 作物別の病害虫の発生概況など | 各年における茨城県で栽培される水稲の病害虫の発生概況を確認 | 茨城県病害虫防除所業務年報：茨城県病害虫防除所編 |
| 農薬 | 農薬製剤別および都道府県別の出荷量 | 各年における茨城県での農薬製剤別の出荷量と農薬製剤中の有効成分含有率を基に、有効成分ベースの出荷量を算出 | 農薬要覧：一般社団法人日本植物防疫協会編 |
| | 各都道府県での作物栽培における防除に対して推奨される農薬 | 茨城県での水稲栽培において、病害虫および雑草の防除に推奨される農薬やその使用時期等を確認 | 農作物病害虫雑草防除指針：茨城県病害虫防除所 |
| | 農薬の使用法、使用時期など | 水稲栽培に使用可能な農薬の使用法、使用時期などを確認 | 農林水産消費安全技術センター、農薬登録情報提供システム： http://www.acis.famic.go.jp/searchF/vtllm001.html |
| | 日本で登録されている農薬の試験成績の概要（農薬抄録）および登録審査の結果の概要（農薬審査報告書） | 農薬の化学構造式、物理化学的性質などを確認 | 農林水産消費安全技術センター、農薬抄録： http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/index.htm 、農薬審査報告書： http://www.acis.famic.go.jp/shinsahokoku/index.htm |
| | 農薬等の食品健康影響評価に関する概要（農薬評価書） | 農薬の化学構造式、水中および土壌中での残留性などを確認 | 内閣府食品安全委員会、食品安全総合情報システム： http://www.fsc.go.jp/fscis/evaluationDocument/list?itemCategory=001 |
| | 日本で登録されている農薬の情報 | 農薬の化学構造式、物理化学的性質などを確認 | 農薬ハンドブック：日本植物防疫協会編 |
| | 世界で使用されている農薬の情報 | 農薬の化学構造式、物理化学的性質などを確認 | The Pesticide Manual: Edited by C. D. S. Tomlin (British Crop Protection Council) |
| 農薬の代謝・分解に関する概要 | 水中や土壌中などでの農薬の代謝・分解経路を確認 | Metabolic Pathway of Agro-chemicals Part 1 & 2: Edited by T. Roberts, D. Hutson (The Royal Society of Chemistry) | |



図1 桜川の流域概況⁷⁾

でモニタリングを行ってきた⁷⁾⁹⁾。モニタリングの目的は、水稲用農薬とその主要な代謝分解物に関する河川水中濃度の評価であるため、モニタリングの実施に先だつて行う (1) モニタリング対象河川流域の地理的情報等の把握、(2) 当該河川流域における農薬の使用状況の把握、(3) 残留農薬分析法の検討は極めて重要である。表1には、筆者らが農薬の河川水モニタリングを行った際に活用した情報について示した。

3.1 モニタリング対象河川流域の地理的情報および水稲栽培スケジュール

モニタリング対象河川とした茨城県南部に位置する桜川(図1)は、同県桜川市の鏡ヶ池を水源とし、霞ヶ浦に注ぐ全長53.4 km、流域面積335 km²の一級河川である。桜川流域には水田が分布しており、流域の水田面積は95 km²で流域面積に対し約3割を占めている。桜川流域における水稲作では、4月下旬に水田に水を入れ始めて、水田への苗の移植は5月上旬に最盛期を迎える。水田に水を溜めた状態と水田の水を排水させた状態を数日間隔で繰り返す水管理は、6月下旬頃から出穂最盛期を迎える8月初旬の約3週間後まで行われる。8月下旬には水田の水を排水し、9月上旬に収穫が始まる。

3.2 モニタリング対象河川流域における農薬の使用状況及びモニタリング対象農薬

桜川流域の水稲作における農薬散布体系は以下のとおりである。桜川流域では、除草剤として初期一発処理剤もしくは初・中期一発処理剤(一発処理剤)の散布、お

よび初期剤と中期剤などを組み合わせた体系処理が一般的であり、苗の移植が始まる5月上旬から下旬にかけて初期剤および一発処理剤が広範囲に散布される。初期剤と中期剤を組み合わせた体系処理が行われる場合、5月下旬から6月中旬に中期剤が散布される。また、6月以降は水田内の雑草の発生状況に応じて後期剤が散布される。殺菌剤と殺虫剤は、水田への苗の移植前に苗をあらかじめ栽培する育苗箱の中で散布される、もしくは苗の移植後から収穫直前にかけて病害虫の発生状況に応じて、水田の稲に直接散布される。

モニタリング対象農薬は、桜川流域における水稲用農薬の使用状況を考慮するため、つくば市農業協同組合であるJAつくば市への聞き取り調査⁹⁾、および茨城県における農薬製剤中の有効成分ベースの出荷量を踏まえて選定し、水田に散布可能な30種の除草剤、2種の殺菌剤、11種の殺虫剤とした。17種の代謝分解物については、農薬である親化合物から代謝分解物への水中や土壌中での光分解や加水分解等の分解経路や化学構造式が明らかにされていて、標準品として試薬メーカーから購入可能な化合物を対象とした。

3.3 河川水試料の採水と残留農薬分析

桜川中流域に位置する君島橋を採水地点とし(図1)、採水地点の流心において、当該流域の水田内で水稲用農薬が散布される毎年4月から8月まで毎週月曜日に表層水の採水を行った。表層水である河川水試料から低-中極性な農薬を抽出するため、過去のモニタリング¹⁰⁾や、飲用水中の残留農薬一斉分析法として厚生労働省が提示している水質管理目標設定項目の検査方法¹³⁾で用いられているスチレン-ジビニルベンゼン共重合体が充填された固相カラムを用いた。また、低-中極性な農薬だけではなく、代謝分解物のような高極性化合物を河川水試料から抽出するため、高極性化合物の保持能を有するジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン共重合体が充填された固相カラムを用いた。それぞれの固相カラムを用いて抽出した後、モニタリング対象とした水稲用農薬および代謝分解物の測定を主にLC-MS/MSで行った。

3.4 農薬の河川水モニタリングの結果例

桜川流域の地理的情報と農薬の使用状況等を踏まえた上で検討した残留分析方法を用いて、桜川中流域で行ったモニタリングの結果の一部が図2および図3である。図2には、2001年から2010年の10年間にわたって、水稲用除草剤の一例としてダイムロンの河川水中濃度を示した。また図2には、上記期間の茨城県におけるダイムロンの有効成分ベースでの出荷量の年次変動も示した。桜川中流域においてダイムロンの河川水中濃度は、毎年、おおむね移植直後の5月上旬から中旬に

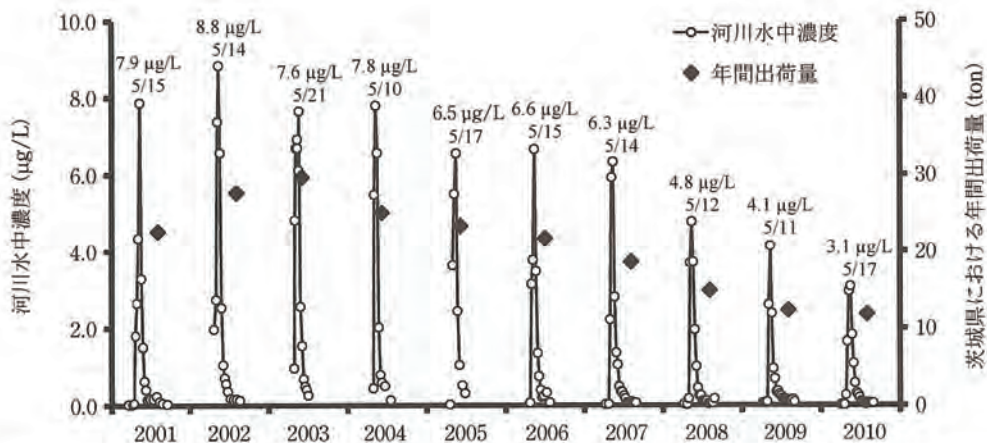


図2 桜川中流域における除草剤ダイムロンの河川水中濃度の年次変動および茨城県における年間出荷量の年次変動（2001-2010年）（各年の最高濃度に付随している数値および日付は検出ピーク濃度およびその検出日を示す）

ピークに達し、5月下旬には急速に減衰した。その他の除草剤についても、河川水中濃度がピークに達する時期は、除草剤の散布時期（初期剤および一発処理剤、5月初旬から中旬；中期剤、5月下旬から6月上旬；後期剤、6月以降）と一致していた⁷⁾。除草剤の河川水中濃度のピーク時期から判断すると年次を問わず毎年よく一致していたことから（図2）、桜川流域の水稲栽培スケジュールの日程および水稲用除草剤の使用時期が毎年ほぼ同じ時期であることを確認できた。

桜川中流域におけるダイムロンのピークに達した河川水中濃度（検出ピーク濃度）の年次変動について着目すると、年間出荷量の変動に連動して、検出ピーク濃度もおおむね同じように変動した（図2）。つまり、年間出荷量が多かった2003年前後の検出ピーク濃度は、2004年以降の年間出荷量の減少に伴って減少した。石原⁹⁾は、年間出荷量と検出ピーク濃度の年次変動の傾向は除草剤によって異なることを確認している。そして、ダイムロンのように都道府県単位における除草剤の出荷量情報を基にして、流域単位での除草剤の検出ピーク濃度の大きな予測が可能な場合もあるが、検出ピーク濃度の詳細な予測のためには、流域単位での各除草剤の出荷量情報等が必要であると考察している。したがって、各地域のJA等から農薬の出荷量に関する情報が入手できれば、流域単位の詳細な出荷量を把握することができ、除草剤の検出ピーク濃度の精緻な予測が可能と推察される。

次に桜川中流域における水稲用殺虫剤とその種々の代謝分解物のモニタリング結果の一例として、2008年および2009年におけるフェンチオンとその種々の代謝分解物の河川水中濃度を図3に示した。害虫の発生状況に応じて苗の移植後に水田へ散布されるフェンチオンでは、2008年における親化合物の河川水中濃度のピークは1回（6月中旬）、2009年においては2回（6月中旬及び7月下旬）見られた（図3）。また、土壤中などに

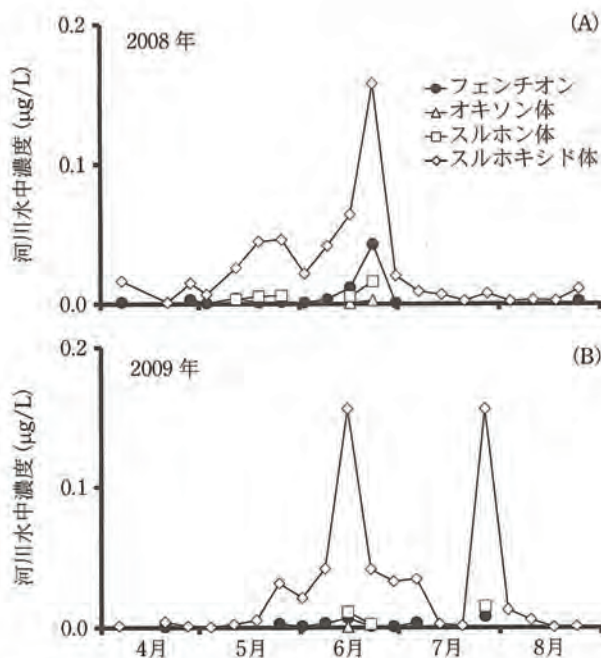


図3 2008年(A)⁷⁾および2009年(B)⁸⁾の桜川中流域における殺虫剤フェンチオンおよびその代謝分解物（オキシソニド体、スルホン体およびスルホキシド体）の河川水中濃度

において親化合物から速やかに生成されることが知られているスルホキシド体についても¹⁴⁾、両年における河川水中濃度のピークの数及び時期は親化合物のそれらと同じであった（図3）。2008年と2009年間における親化合物およびスルホキシド体の河川水中濃度のピーク数の違いは、フェンチオンの散布によって防除可能な害虫の発生頻度の違いによるものと推測された。また、両年のモニタリング期間中の河川水中濃度および検出頻度は親化合物よりスルホキシド体のほうが高かった。親化合物よりスルホキシド体の河川水中濃度および検出頻度が高かった原因として、土壤中などにおいて親化合物のフェンチオンはスルホキシド体に酸化されやすい上に¹⁴⁾、

水田土壌中における残留性は親化合物よりスルホキシド体のほうが長い等¹⁵⁾、スルホキシド体と親化合物では環境中での挙動が異なることが考えられる。

農薬およびその代謝分解物の河川水中濃度は、モニタリング対象河川流域内における農薬の使用状況および使用量に反映され得る都道府県内出荷量に加え、河川流域に占める作物の作付面積の割合や河川流域の特性、そして農薬の環境動態に影響を及ぼす各農薬の物理化学的性質（水への溶けやすさ、土壌中および水中における残留しやすさおよび代謝分解経路等）によって、大きく変動する。農薬の河川水中濃度のような環境モニタリングデータは、農薬の環境動態を把握するために活用されるにとどまらず、農薬の物理化学的性質、土壌の特性、気象要因などを用いて農耕地における農薬の動態を予測する数理モデルの開発研究を行う上で、開発された数理モデルの検証での重要な判断材料としても活用される。筆者らが実施した水稲用農薬の河川水モニタリングのデータについても、これまで、河川流域における農薬の動態予測数理モデルの検証に活用されてきた¹⁶⁾。そこでは、モニタリング対象環境領域でどのような農薬がどのような時期に検出されるのか等を踏まえて、適切なモニタリングデータを収集することが求められる。

農薬の河川水モニタリングの場合、河川流域の特性、農薬の使用状況、農薬の物理化学的性質等といった極めて重要な情報について、モニタリングを計画する際に十分に把握することにより、実施すべき時期や河川から検出され得る農薬とその代謝分解物を想定することが可能となるため、適切な残留農薬分析法を選択でき、不要なモニタリング対象農薬を選定することを未然に防ぐことができる。

4 土壌中農薬および作物中農薬のモニタリング—土壌に残留した農薬の作物アベイラビリティの評価—

農薬の土壌中でのモニタリングから得られる一般的なデータは、土壌に含まれている農薬量を乾燥土壌重量で除した値である土壌中濃度である。土壌中濃度は、既述のとおり、抽出条件を踏まえて決定した有機溶媒で土壌中の農薬を抽出し、抽出された農薬を定量して算出される。土壌表層 10 cm における農薬の土壌中濃度の減衰を確認することによって、土壌表層圏での農薬の消長を把握することができる。一方、農薬が散布された畑地では、過去に散布された農薬が土壌に残留し、土壌を介して次に栽培する作物（後作物）へ農薬が移行・残留する「後作物残留」によって、その後作物に対し農薬残留基準値を超過することが極めて希に起こる場合がある。後作物残留のメカニズムとして、土壌に残留する全ての農薬が作物体へ移行するわけではなく、主に土壌粒子から

土壌中の水分に溶出した農薬が作物に移行することが想定される。したがって、畑地土壌において農薬の後作物残留が起り得るのか否かについて判断する場合、土壌から後作物にどれくらいの農薬が移行するのか、という農薬の作物への可給性（アベイラビリティ）を評価することが重要である。特に作物を栽培する前に農薬の作物アベイラビリティを評価する場合は、土壌中の農薬濃度等のデータを利用して作物中の農薬濃度を予測することが望ましいと考えられる。

農薬等有機化学物質の作物アベイラビリティを評価した既往の研究例として、杉山ら¹⁷⁾は、イタリアンライグラスに対する除草剤ベンディメタリンの活性が土壌中のベンディメタリンを水で抽出して求めた水可溶性濃度との間で、高い相関関係を示したことを報告している。Sakai ら¹⁸⁾は、ベンディメタリンより疎水性が高いディルドリンについて、ウリ科作物のズッキーニ中のディルドリン濃度が土壌中のディルドリンを 50 % (v/v) メタノール・水で抽出した濃度との間で、高い相関関係を示したことを確認しており、ディルドリンのウリ科作物へのアベイラビリティに関する評価方法の一つとして、土壌を 50 % (v/v) メタノール・水で抽出する方法が適していることを報告している。

これまで筆者らは、土壌に残留した農薬の後作物への移行量に関する適切な評価法の構築を目的とし、農薬の作物アベイラビリティに関する基礎的な知見を収集するために室内試験を行ってきた¹⁹⁾。具体的には、後作物に移行され得る土壌中の農薬の濃度等のデータによって後作物中の農薬濃度を表現できるか否かについて確認するため、4 種の殺虫剤と 4 種の殺菌剤を散布した土壌でコマツナを栽培し、コマツナ中の農薬濃度と土壌から水およびアセトンを用いて逐次的に抽出した土壌中の農薬濃度の関係について調査した。

4.1 後作物へ移行され得る土壌中の残留農薬の分析—水とアセトンによる土壌中農薬の逐次抽出—

土壌に残留した農薬のうち、土壌粒子から土壌中の水分へ溶出した農薬が作物へ移行することが想定されるため、抽出力の強いアセトン等の有機溶媒を第一段階の抽出溶媒として使用すると、土壌へ吸着し後作物へ移行しない土壌中の農薬についても抽出してしまう可能性がある。筆者らが実施した室内試験¹⁹⁾では、後作物へ吸収移行され得る土壌中の農薬は水によって抽出されやすいと仮定したため、第一段階の抽出溶媒を水、第二段階の抽出溶媒をアセトンとして土壌中の農薬を逐次的に抽出し、土壌試料の残留農薬分析を行った。図 4 には、室内試験における土壌試料の残留農薬分析について、手順等の概略を示した。試験期間中に採取した土壌試料に固液比（土壌と水の比率）1:5 となるように純水を加え、25 °C で 24 時間振とう後、遠心分離を行った。上清を

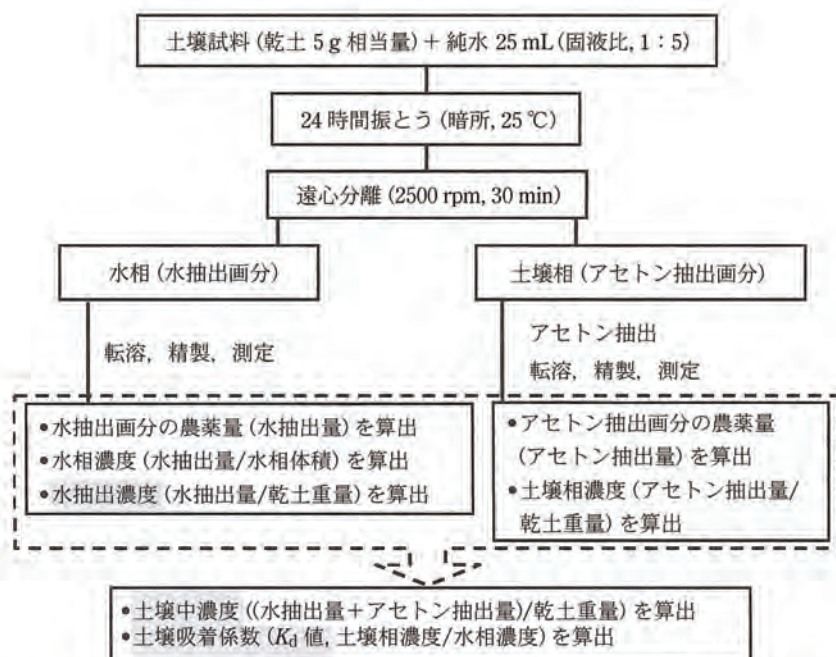


図4 水とアセトンでの逐次抽出による土壤中農薬の残留農薬分析手順および水抽出濃度、土壤中濃度、土壤吸着係数 (K_d 値) の算出手順の概略

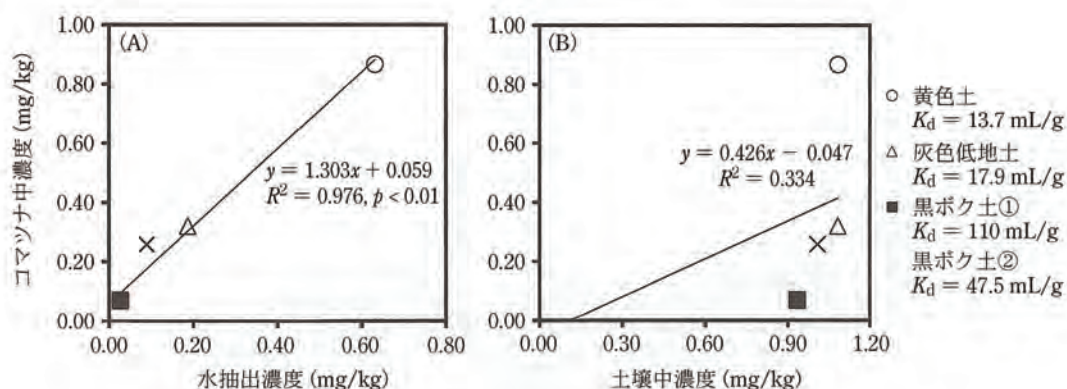


図5 異なる4種の土壤でコマツナを栽培した際、栽培期間における殺菌剤テトラコナゾールの土壤中の濃度平均値 (A, 水抽出濃度; B, 土壤中濃度) とコマツナ中濃度の関係¹⁹⁾

水抽出液とし、残りの土壤相についてはアセトンで抽出してアセトン抽出液を得た。水抽出液およびアセトン抽出液をそれぞれ精製した後、GC-MSおよびLC-MS/MSで農薬の定量分析を行い、定量結果から、各農薬の水抽出濃度および土壤中濃度（水抽出濃度+アセトン抽出濃度）を算出した。同じく定量結果を用いて、農薬の土壤への吸着のしやすさの指標で農薬の土壤と水への分配比率である土壤吸着係数 (K_d 値) についても算出した。

4.2 土壤から水抽出される農薬濃度と後作物中の農薬濃度の関係—コマツナでの例—

土壤に含まれる有機炭素含量等、理化学的特性が異なる4種の土壤に農薬を散布してから7日後に播種して28日間栽培したコマツナの農薬濃度と農薬の水抽出濃

度および土壤中濃度の関係についての例として、殺菌剤テトラコナゾールの結果を図5に示した。コマツナ中の濃度は、土壤中濃度よりも水抽出濃度との間で高い正の相関関係を示した。理化学的特性が異なる土壤における土壤中濃度はおおむね一定の値を示したが、水抽出濃度は K_d 値が大きい土壤ほど低い値を示し、これに伴ってコマツナ中の濃度も低下した。図6には、土壤に農薬を処理してから7日後、35日後および63日後に播種して28日間栽培したコマツナの農薬濃度と農薬の水抽出濃度および土壤中濃度の関係についての例として、テトラコナゾールの結果を示した。コマツナ中の濃度は土壤中濃度よりも水抽出濃度との間で正の相関関係を示した。土壤に農薬を処理してから播種までの期間が長くなるにつれて、農薬の土壤吸着が経時的に強まって栽培期間中の水抽出濃度が低くなり、コマツナ中の濃度も低下

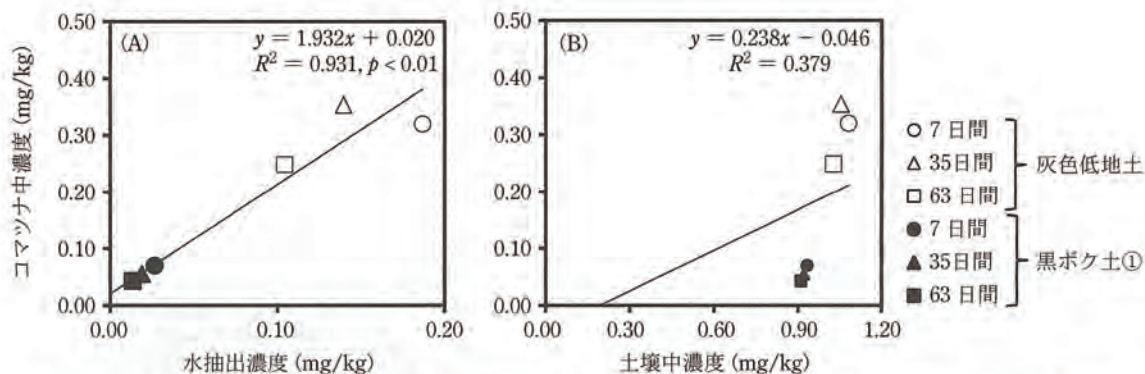


図6 土壌に農薬を処理してから播種までの期間が異なる条件でコマツナを栽培した際、栽培期間における殺菌剤テトラコナゾールの土壌中の濃度平均値 (A, 水抽出濃度; B, 土壌中濃度) とコマツナ中濃度の関係 (凡例中の期間は土壌に農薬を処理してから播種までの日数を示す)¹⁹⁾

した。したがって、土壌中農薬の水抽出濃度の消長に影響を及ぼす土壌の理化学的特性が異なる条件、そして土壌に農薬を処理してから播種までの期間が異なる条件等であっても、後作物中の農薬濃度は土壌中農薬の水抽出濃度に依存する、つまり土壌中農薬の水抽出濃度で後作物中濃度を表現できる可能性が示唆された。ゆえに、土壌に残留した農薬の作物アベイラビリティを評価するためには、土壌中農薬の水抽出濃度の消長に着目することが必要である。

土壌と作物間における農薬の動態を把握するために土壌試料中の農薬を分析する際、アセトン等の有機溶媒の他に水を抽出溶媒として土壌から農薬を逐次的に抽出する手順を組み込んだ残留農薬分析によって、(1) 土壌中の農薬の動態を把握するために極めて一般的なデータである土壌中濃度、(2) 土壌に残留した農薬の作物アベイラビリティを評価するために必要なデータである水抽出濃度、および (3) 水抽出濃度の消長に影響を及ぼすとともに土壌中の農薬の物理化学的性質を示す K_d 値等、複数種のデータを一遍に収集することが可能となる。土壌に残留した農薬の作物アベイラビリティの評価法の構築には、今後もさらなる知見の集積が必要であるが、後作物中の農薬濃度の予測には、土壌中農薬の水抽出濃度の消長の予測が重要と考えている。土壌中農薬の水抽出濃度を予測する数理モデルが構築された場合、その数理モデルの検証には、筆者らが収集した土壌中農薬の水抽出濃度の消長データ等が有用となるであろう。

5 おわりに

農薬の環境モニタリングを実施するにあたって、モニタリングの計画、試料採取、試料の前処理と測定、そして測定データの解析などに多大な労力、費用および時間を要する。農薬の環境モニタリングに要する労力等をできる限り抑えつつ効率良くモニタリングを実施するには、得られるモニタリングデータが特定の農薬、農薬の

使用条件および環境条件等におけるデータであることを十分に認識し、農薬の環境動態およびそれを支配する要因についての必要な情報をできる限り入念に収集することが望ましい。農薬の環境モニタリングに対して事前に収集された必要な情報が、モニタリングの計画やデータ収集のための残留農薬分析法の検討および得られたデータの解析に極めて有効となる。また、土壌と作物間等の農薬の複雑な動態を解析する上で、一つの分析方法によって複数種の有用なデータを収集する意義は大きいと考えられる。

本稿を通じて、農薬の環境モニタリングを実施する方々が、モニタリングデータを収集するために必要な残留農薬分析の手法についてだけでなく、モニタリングを実施するために必要な関連情報等の重要性について理解して下されば幸いである。

文 献

- 1) 平成12年11月24日付12農産第8147号農林水産省農産園芸局長通知“農薬の登録申請に係る試験成績について”(一部改正平成26年5月15日26消安第532号) <http://www.acis.famic.go.jp/shinsei/8147/8147.pdf> (2016年2月5日、最終確認)。
- 2) 鍛塚昭三, 山本広基: “土と農薬”, (1998), (一般社団法人日本植物防疫協会)。
- 3) J. Rouchaud, O. Neus, R. Bulcke, K. Cools, H. Eelen, T. Dekkers: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **39**, 60 (2000)。
- 4) A. Schaafsma, V. Limay-Rios, Y. Xue, J. Smith, T. Baute: *Environ. Toxicol. Chem.*, DOI: 10.1002/etc.3231, (2015)。
- 5) R. S. Kookana, H. J. Di, L. A. G. Aylmore: *Aust. J. Soil Res.*, **33**, 1019 (1995)。
- 6) N. Seike, M. Sakai, H. Murano, M. Okamoto, T. Saito, I. Narita, Y. Hashimoto, Y. Ikeda, M. Endo, T. Otani: *J. Pestic. Sci.*, **37**, 252 (2012)。
- 7) T. Iwafune, K. Inao, T. Horio, N. Iwasaki, A. Yokoyama, T. Nagai: *J. Pestic. Sci.*, **35**, 114 (2010)。
- 8) T. Iwafune, A. Yokoyama, T. Nagai, T. Horio: *Environ. Toxicol. Chem.*, **30**, 1834 (2011)。
- 9) 石原 悟: 農業環境技術研究所報告, **25**, 1 (2008)。
- 10) A. Tanabe, H. Mitobe, K. Kawata, A. Yasuhara, T.

Shibamoto : *J. Agric. Food. Chem.*, **49**, 3847 (2001).

- 11) Y. Nakano, A. Miyazaki, T. Yoshida, K. Ono, T. Inoue : *Water Res.*, **38**, 3017 (2004).
- 12) 日本農薬学会環境委員会・残留農薬分析検討委員会編：“残留農薬分析知っておきたい問答あれこれ 改訂3版 2012”，(2012)，(日本農薬学会).
- 13) 平成15年10月10日付健水発第1010001号「水道管理目標設定項目の検査方法」，(最終改正平成27年3月25日)，厚生労働省健康局水道課，<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000102486.pdf> (2016年2月5日，最終確認)
- 14) C. D. S. Tomlin：“The Pesticide Manual, 15th ed.”，(2009)，(British Crop Protection Council, Hampshire).
- 15) 平成25年9月30日付府食第810号内閣府食品安全委員会委員長通知“農薬評価書フェンチオン(第2版)”，<https://www.fsc.go.jp/fscis/evaluationDocument/show/kya20110117003>，(2016年2月5日，最終確認).
- 16) N. Iwasaki, K. Inao, T. Iwafune, T. Horio, H. Obara : *Limnology*, **13**, 221 (2012).
- 17) 杉山 浩，駒宮一雄，小林勝一郎：雑草研究，**35**，122 (1990).
- 18) M. Sakai, N. Seike, H. Murano, T. Otani : *J. Agric. Food. Chem.*, **57**, 11261 (2009).
- 19) Y. Motoki, T. Iwafune, N. Seike, T. Otani, Y. Akiyama : *J. Pestic. Sci.*, **40**, 175 (2015).



岩船 敬 (Takashi IWAFUNE)

内閣府食品安全委員会事務局評価第一課 (〒107-6122 東京都港区赤坂5-2-20 赤坂パークビル22階)。明治大学大学院農学研究科農芸化学専攻博士前期課程修了。博士(農学)(明治大学)。《現在の研究テーマ》水環境中及び土壌環境中の農薬の動態解明。《趣味》ランニング，波乗り(ボディボード)，テニス，水泳，温泉。
E-mail : takashi.iwafune.m3e@cao.go.jp



元木 裕 (Yutaka MOTOKI)

独立行政法人農林水産消費安全技術センター農薬検査部環境影響検査課 (〒187-0011 東京都小平市鈴木町2-772)。東京農工大学大学院生物システム応用科学教育部博士前期課程修了。《現在の研究テーマ》土壌および後作物における農薬の動態解明。《趣味》魚釣り。
E-mail : yutaka_motoki@acis.famic.go.jp



石原 悟 (Satoru ISHIHARA)

独立行政法人農林水産消費安全技術センター農薬検査部生態毒性検査課 (〒187-0011 東京都小平市鈴木町2-772)。東京学芸大学大学院修士課程教育学研究科理科教育専攻生命科学分野修了。博士(農学)(宇都宮大学)。《現在の研究テーマ》農薬の生態リスク評価，水生植物を用いた生長阻害試験法の開発。
E-mail : satoru_ishihara@acis.famic.go.jp