

4種のネオニコチノイド系農薬の黄色土での吸着・分解と 有機物によるジノテフランの分解促進

吉村幸江¹⁾・大竹敏也¹⁾・糟谷真宏¹⁾

摘要：黄色土におけるネオニコチノイド系農薬4剤の挙動について、土壌吸着性と分解性の面から明らかにした。

4剤ともに、黄色土に対する土壌吸着係数は黒ボク土より小さく、黄色土への吸着が弱いことを確認した。

牛ふん堆肥施用量の程度により土壌炭素含量が異なる黄色土壌間において、イミダクロプリド、ジノテフランでの土壌吸着に顕著な差は認められなかった。

黄色土中での推定半減期は、クロチアニジンが97日と4剤のうちで最長であり、次いでイミダクロプリドが85日、ジノテフランは72日であった。アセタミプリドは極めて短く、4日であった。また、牛ふん堆肥連用土壌では分解が促進され、半減期が短縮した。特に、ジノテフランの短縮は著しかった。有機物の添加により、ジノテフランの分解が速く進んだ期間の土壌バイオマス炭素量が高い値を示したことから、ジノテフランの分解促進には、土壌微生物相の発達が関与していると推察された。

キーワード：ネオニコチノイド系農薬、黄色土、土壌吸着性、土壌中半減期、
土壌バイオマス炭素量

Adsorption and Degradation of Four Neonicotinoid Insecticides in Yellow Soil, and Accelerated Degradation of Dinotefuran through the Application of Organic Matter

YOSHIMURA Yukie, OOTAKE Toshiya and KASUYA Masahiro

Abstract: We clarified the adsorption and disappearance curves of four neonicotinoid insecticides (acetamiprid, imidacloprid, clothianidin, and dinotefuran) in yellow soil.

We determined low soil sorption constants (K_{oc}) and weak adsorption in yellow soil for all four of the neonicotinoid insecticides. In addition, we showed that adsorption was weaker in yellow soil than in andosol. In yellow soil with variable soil carbon content through the application of cattle manure, we found no marked differences between the adsorption of imidacloprid and dinotefuran.

The estimated half-life of clothianidin in yellow soil was approximately 97 days, which was the longest in the present study. Imidacloprid and dinotefuran had estimated half-lives of approximately 85 days and 72 days, respectively. Acetamiprid had the shortest half-life of approximately 4 days.

In yellow soil that was continuously supplemented with cattle manure, pesticide degradation was accelerated and the half-lives were shortened. In the case of dinotefuran, the reduction in the half-life was statistically significant.

Accelerated degradation of dinotefuran resulted in an increase in soil biomass carbon content. Thus, the remaining dinotefuran in the soil will continue to be decomposed by soil microorganisms.

Key Words: Neonicotinoid insecticide, Yellow soil, Soil adsorption, Half-life in soil, Soil biomass carbon

緒言

農作物の安定生産のためには、農薬による病虫害防除が不可欠である。農耕地で使用される農薬は作物表面に付着し、植物に吸収、また、光分解されるが、大部分は土壌表面に落ちる。土壌に到達した後は土壌に吸着されるほか、移流・拡散し、その過程で分解・消失する。

前作に散布された農薬が土壌中で後作物栽培時まで残留し、それが後作物に移行する場合、作物残留基準値が設定されていなければ、0.01 ppmという厳しい一律基準が適用される。一律基準を超過すれば、出荷が制限されることになり、産地に与える影響は大きい。そのため、農薬の土壌中での挙動と後作物への残留の関連性は重要視されている。

農耕地土壌は多種多様であり、それぞれ土壌構成成分や化学性が異なる。そして、そこに散布された農薬の挙動、消失速度も様々である。愛知県内の主要な野菜産地である東三河地域の畑土壌の多くは黄色土に分類される。農薬登録申請時には、農薬取締法¹⁾に基づき、農薬の薬効、薬害、毒性及び残留性に関する試験を行う必要がある。農薬の残留性試験では、土壌中での挙動や消失に関する運命試験が行われる。この試験で供試されている土壌には、黄色土はほとんど使用されていない²⁻⁵⁾。そのため、黄色土での農薬の挙動は明らかにされていない。

農作物の残留農薬は、行政機関による収去検査や生産者団体などによる自主検査の結果、基準値超過事例として報告されることがある。このうち、原因を特定できないものの中には、以前に施用されて土壌に残留している農薬が後作物に吸収されることも想定されるが、黄色土については、多くの農薬で土壌残留に関する知見が乏しく、原因の特定が困難な状況にある。

以上のことから、土壌残留性の有無を判断し対応策を講ずるには、黄色土での農薬の挙動を明らかにすることが必要である。

農薬の土壌残留性は、土壌吸着性と分解性で判断される。本研究では、近年、使用量が増加しているネオニコチノイド系農薬のうち4剤について、黄色土での土壌吸着性と分解性を調査した。さらに、土壌中の農薬分解における微生物の関与を知るため、農薬の分解と土壌バイオマス炭素量の関係を調査したので報告する。

材料及び方法

1 土壌吸着試験

(1) 供試土壌

供試した黄色土は愛知県農業総合試験場東三河農業研究所（以下、東三河農研。所在地：豊橋市）の細粒質台地黄色土である。

東三河農研で栽培履歴のない場所の土壌（以下、無施肥土壌）を2011年5月、2012年4月に採取し、供試した。対照として、青森県十和田市の栽培履歴がない黒ボク土を供試した。

農薬の土壌吸着と土壌中炭素含量の関係を調査するため、炭素含量の異なる黄色土として、東三河農研の無施肥土壌に加え、2005年から冬作にキャベツ、夏作にスイートコーンを栽培する、堆肥連用試験7年目のほ場⁶⁾で無堆肥区と牛ふん堆肥区（15、30、45 Mg-FW ha⁻¹y⁻¹）の土壌を2012年4月に採取し、供試した。

土壌の化学性は表1のとおりである。吸着試験には、風乾し2 mmのふるいを通したものを供試した。

(2) 供試農薬

アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン純品を使用した。供試農薬のlogPowおよび水溶解度は表2とおおりである。

(3) 土壌吸着係数 (K_F)、土壌吸着定数 (K_{oc}) の算出

土壌吸着試験はOECDのガイドライン⁷⁾に準拠して行った。各農薬を0.01 M CaCl₂溶液に0.04、0.2、1、5 μg mL⁻¹になるように調整し、各々20 mLを風乾土壌5 gに添加した。これを20°Cで24時間振とう後、遠心分離（3000 rpm、10分×2）した。上清を孔径0.2 μmのセルロース混合エ

表1 供試土壌の特性

採取地	土壌群	施肥状況	採取年	pH (H ₂ O)	EC (dSm ⁻¹ kg ⁻¹)	全炭素 (g kg ⁻¹)	全窒素 (g kg ⁻¹)	CEC (cmol _c kg ⁻¹)	
豊橋 ¹⁾	細粒質台地黄色土 ²⁾	無施肥	2011	5.9	0.04	9.1	0.97	11.5	
			2012	5.2	0.03	4.2	0.56	9.3	
		無堆肥	2012	5.7	0.12	20.1	1.92	13.9	
			牛ふん15	2012	5.9	0.17	25.1	2.37	14.9
			牛ふん30	2012	6.4	0.08	28.9	2.67	16.8
牛ふん45	2012	6.9	0.16	36.7	3.39	19.5			
青森	黒ボク土	無施肥	2011	5.9	0.08	56.0	3.76	21.9	

1) 東三河農業研究所。

2) 堆肥施用量と施肥量。

無堆肥：夏期（スイートコーン作）N 250、P 100、K 250 (kg ha⁻¹)、冬期（キャベツ作）N 300、P 150、K 300 (kg ha⁻¹)

牛ふん15：8月 牛ふん堆肥15 Mg-FW ha⁻¹、夏期 N 200、P 100、K 250 (kg ha⁻¹)、冬期N 300、P 75、K 150 (kg ha⁻¹)

牛ふん30：8月 牛ふん堆肥30 Mg-FW ha⁻¹、夏期 N 130、P 100、K 250 (kg ha⁻¹)、冬期N 240、P 0、K 0 (kg ha⁻¹)

牛ふん45：8月 牛ふん堆肥45 Mg-FW ha⁻¹、夏期 N 100、P 100、K 125 (kg ha⁻¹)、冬期N 210、P 0、K 0 (kg ha⁻¹)

表2 供試農薬の特性と2土壌での土壌吸着係数 (K_f) の比較

	logPow	水溶解度 (g/L)	K_f		細粒台地黄色土 の Koc ^{注)}
			黒ボク土	細粒質台地 黄色土	
アセタミプリド	0.80	4.25	5.2	2.6	289
イミダクロプリド	0.57	0.61	11.6	3.8	422
クロチアニジン	0.70	0.327	3.6	0.8	200
ジノテフラン	-0.55	40	1.6	1.0	250

注) $Koc = (K_f \times 100) / \%0.C$ 。

アセタミプリド、イミダクロプリド：2011年土壌（炭素含量 0.9%）

クロチアニジン、ジノテフラン：2012年土壌（炭素含量 0.4%）

ステルタイプメンブレンフィルターでろ過した後、平衡溶液中の農薬を分析した。

土壌吸着濃度は、農薬添加量から平衡溶液中の農薬検出量を差し引いて求めた。また、平衡溶液濃度および土壌吸着濃度をフロイントリッヒ吸着等温式(次式)に当てはめ、フロイントリッヒ土壌吸着係数(K_f)および土壌吸着定数(Koc)を算出した。なお、試験は2連で実施した。

$$\log C_s(\text{eq}) = \log K_f + 1/n \times \log C_{\text{aq}}(\text{eq})$$

$$Koc = (K_f \times 100) / \%0.C$$

ここで、 $C_s(\text{eq})$ は土壌吸着濃度($\mu\text{g g}^{-1}$)、 $C_{\text{aq}}(\text{eq})$ は平衡溶液中農薬濃度($\mu\text{g mL}^{-1}$)、 K_f はフロイントリッヒ吸着係数、 $1/n$ は定数項、 $\%0.C$ は土壌に含まれる有機炭素含量(%)を示す。

2 ネオニコチノイド系農薬4種の黄色土での減衰

(1) 容器内試験

ア 供試土壌

5 mmのふるいを通した細粒質台地黄色土の無施肥土壌および牛ふん堆肥区(30 Mg -FW ha⁻¹y⁻¹)の湿潤土壌を供試した。なお、アセタミプリドについては、無施肥土壌のみで試験を行った。

イ 培養方法

土壌の培養は、平成12年農林水産省農産園芸局長通知「農薬の土壌残留試験実施に関する指針」の3.容器内試験⁸⁾に準じて行った。

50 mL容褐色ビンに乾土相当20 gの湿潤土壌を量りとり、最大容水量の60%となるように水を加えた。ビンの開口部をアルミホイルで覆い、25℃暗条件で1週間前培養を行った。その後、各農薬の純品水溶液を添加し、静置培養を行った。土壌中の初期農薬濃度は農薬の標準施用量から以下のとおりとした。

アセタミプリド：0.1 mg kg⁻¹

イミダクロプリド：0.1 mg kg⁻¹

クロチアニジン：0.3 mg kg⁻¹

ジノテフラン：0.5 mg kg⁻¹

初期水分含有量を保持するように適宜水を加えながら150日から180日まで培養し、継続的に土壌中の農薬を測定した。なお、試験は2連で行った。

(2) 推定半減期の算出

2(1)で測定した土壌中の農薬濃度と薬剤処理後日数

表3 細粒質台地黄色土無施肥土壌への有機物等の混和

試験区	混和物	添加量 (g kg ⁻¹ -DW)
無混和	—	—
化学肥料	硫安	1.4(300) ^{注)}
	過リン酸石灰	0.2
	硫酸カリ	0.4
牛ふん	牛ふん堆肥	18.0(300)
キャベツ	外葉乾燥粉末	10.0(300)

注) ()内数字はN添加量(mg-N kg⁻¹-DW)。

からDFOPモデル計算式⁹⁾を用いて推定半減期(DT50)を算出した。

3 有機物添加によるジノテフラン分解促進の評価

細粒質台地黄色土無施肥土壌の湿潤土壌(乾土相当50 g)を200 mL容ガラスビンに量りとり、2(1)と同条件で前培養した。

前培養1週間後に、キャベツ外葉(乾燥粉末)、化学肥料または牛ふん堆肥を窒素量が300 mg-N kg⁻¹となるように混和し(表3)、さらに1週間培養した。

その後ジノテフランを0.5 mg kg⁻¹なるように純品水溶液を添加し、前培養と同条件で静置した。静置培養後、土壌中の農薬濃度と土壌バイオマス炭素量を農薬添加後90日まで継続的に測定した。

土壌バイオマス炭素量は、Jenkinson and Powlsonのクロロホルムくん蒸法¹⁰⁾により測定し、自動炭素分析計TOC-V CSN(島津製作所、京都)を用いて測定した。

4 農薬の分析

(1) 抽出

乾土相当20 gの各土壌試料に10 mLの蒸留水を加えて30分間静置した後、アセトン100 mLを加えて30分間振とうした。吸引ろ過器を用いて抽出液をろ過後、アセトンで200 mLに定容し、抽出液とした。

(2) 精製および分析

分取した抽出液を多孔性ケイソウ土カラムCHEM ELUT-20 ML(Agilent、サンタクララ、米国)で精製後さらにフロリジルミニカラム、PSAミニカラム、シリカゲルミニカラムのいずれかで精製した。

その後、HPLC-UV（日本Water、東京）で各農薬を測定した。

使用した精製カラム、HPLCカラム、測定波長は次のとおりである。

アセタミプリド：Sep-Pak Plus Florisil（日本Waters、東京）とMightysil RP-18 GP Aqua φ4.6×150 mm、S-5 μm（関東化学、東京）、246 nm

イミダクロプリド：PSA 500 mg（GL Sciences、東京）とMightysil RP-18 GP Aqua φ4.6×150 mm、S-5 μm（関東化学、東京）、270 nm

クロチアニジン：Sep-Pak Silica Cartridge（日本Waters、東京）とAquity UPLC[®] BEH C18 φ2.1 mm×50 mm、S-1.7 μm（日本Waters、東京）、265 nm

ジノテフラン：Sep-Pak Silica Cartridge（日本Waters、東京）とAquity UPLC[®] BEH C18 φ2.1 mm×50 mm、S-1.7 μm（日本Waters、東京）、270 nm

なお、各農薬の定量限界は0.01 μg mL⁻¹であり、検出限界は0.005 μg mL⁻¹であった。また、各農薬を土壌に0.01 mg kg⁻¹になるように添加したときの回収率は80～110%であった。

試験結果

1 黄色土への吸着

(1) 細粒質台地黄色土と黒ボク土における吸着係数の比較

供試した4剤の土壌への吸着はフロイントリッヒ吸着等温式によく適合し、平衡溶液中農薬濃度と土壌吸着農薬濃度の関係は直線性を示した(図1)。それぞれの土壌吸着係数(K_p)を表2に示した。4剤ともに、細粒質台地黄色土の土壌吸着係数(K_p)は黒ボク土よりも低い値を示した。また、細粒質台地黄色土に対する土壌吸着定数

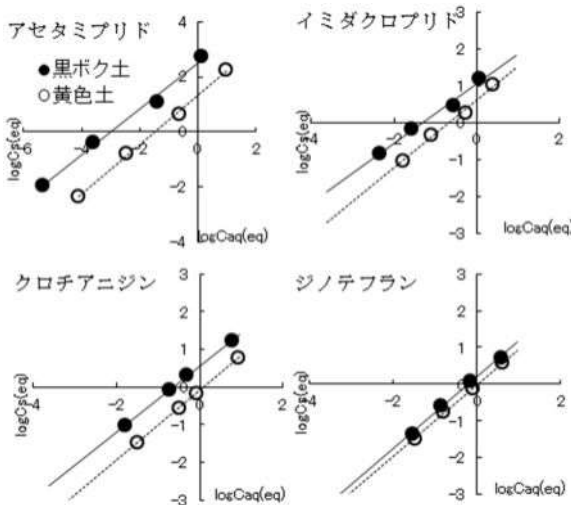


図1 細粒質台地黄色土での各農薬のフロイントリッヒ吸着等温式

注) logCaq(eq)：平衡溶液中農薬濃度の対数値、
logCs(eq)：土壌吸着濃度の対数値。

(Koc) は200～422であった。

(2) 炭素含量の異なる細粒質台地黄色土での土壌吸着

細粒質台地黄色土の無施肥土壌、無堆肥区、牛ふん堆肥区の全炭素含量とそれら土壌におけるイミダクロプリド、ジノテフランの土壌吸着係数を表4に示した。

作土の全炭素含量は無施肥土壌で最も低い値を示した。また、牛ふん投入量が多いほど土壌中炭素含量は高い値を示した。

これらの細粒質台地黄色土におけるイミダクロプリドとジノテフランの土壌吸着をみると、無施肥土壌での土壌吸着係数はやや低い値を示したが、それ以外の土壌では顕著な差は認められず、土壌全炭素含量と土壌吸着係数との間に相関は認められなかった。

2 黄色土中での消長と推定半減期

細粒質台地黄色土での4剤の容器内試験における消長を図2に、推定半減期を表5に示した。

アセタミプリドを無施肥土壌へ0.1 mg kg⁻¹になるように添加したところ、10日後には0.01 mg kg⁻¹まで速やかに分解された。この消長から算出したアセタミプリドの推定半減期は4日であり、供試した4剤で最も短かった。

その他の3剤は無施肥土壌と牛ふん堆肥区(30 Mg-FW ha⁻¹y⁻¹)で試験を行った。

イミダクロプリドは初期濃度0.1 mg kg⁻¹に対し、添加10日後までは無施肥土壌、牛ふん堆肥区での消長が一致していた。その後、無施肥土壌の分解は緩やかに進み、添加90日後に0.05 mg kg⁻¹まで減少した後の変化はほとんど認められなかった。牛ふん堆肥区では、農薬添加10日以降の分解は無施肥土壌より速く、90日後に0.03 mg kg⁻¹まで減少した。しかし、その後は無施肥土壌と同様に分解は進まなかった。イミダクロプリドの無施肥土壌での半減期は72日、牛ふん堆肥土壌での半減期は37日と推定された。

クロチアニジンとジノテフランの消長をみると、無施肥土壌と牛ふん堆肥区との間での残留濃度の差はイミダクロプリドでの差よりも大きかった。

初期濃度0.5 mg kg⁻¹のクロチアニジンは、無施肥土壌では7日後から分解が進んだが緩やかであり、添加後60

表4 炭素含量の異なる細粒質台地黄色土での農薬の土壌吸着係数(K_p)

供試土壌 ¹⁾	全炭素 (g kg ⁻¹)	土壌吸着係数 (K _p)	
		イミダクロプリド	ジノテフラン
黄色土 無施肥	9.1	3.8	1.0
無堆肥	20.1	5.1	1.3
牛ふん 15	25.1	4.9	— ²⁾
牛ふん 30	28.9	5.6	1.2
牛ふん 45	36.7	4.9	— ²⁾

1) 供試土壌は表1と同じ。

2) —：未測定。

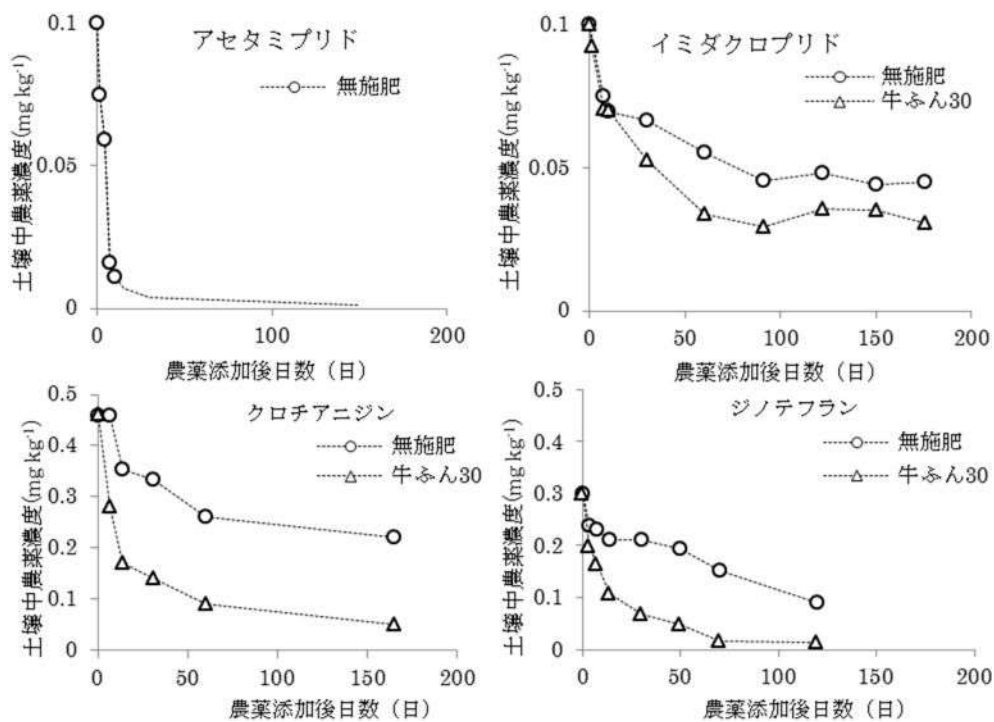


図2 4農薬の細粒質台地黄色土壌中での消長

注) 供試土壌は表1と同じ。

表5 4農薬の細粒質台地黄色土壌中での推定半減期(DT50) (日)

供試土壌 ¹⁾	アセタミプリド	イミダクロプリド	クロチアニジン	ジノテフラン
無施肥	4	72	97	85
牛ふん30	— ²⁾	37	10	7

1) 供試土壌は表1と同じ。

2) —: 未測定。

日を経過しても半量値の 0.25 mg kg^{-1} には至らなかった。一方、牛ふん堆肥区では、直ちに分解が進み、添加14日後には 0.2 mg kg^{-1} 以下に減少した。無施肥土壌、牛ふん堆肥区で算出されたクロチアニジンの推定半減期はそれぞれ97日と10日であった。

ジノテフランの無施肥土壌での消長はクロチアニジンと同様に分解が緩やかであった。添加3日後に初期濃度 0.3 mg kg^{-1} から 0.23 mg kg^{-1} に減少したが、その後30日まではほとんど変化がなかった。添加後30日以降は分解が進み、120日後には 0.1 mg kg^{-1} 以下となった。牛ふん堆肥区では、クロチアニジンと同様に直ちに分解が進み、添加14日後に半量値以下に、70日後には 0.01 mg kg^{-1} 程度に減少した。算出された推定半減期は無施肥土壌で85日であり、牛ふん堆肥区では7日であった。イミダクロプリド、クロチアニジンと比べ、牛ふん堆肥区での分解促進はジノテフランが最も顕著であった。

3 有機物の土壌への混和とジノテフランの分解促進

牛ふん堆肥施用による分解促進効果が最も高かったジノテフランについて、有機物施用と分解の関係を調べるため、細粒質台地黄色土無施肥土壌に化学肥料または

有機物(牛ふん堆肥、キャベツ外葉)を混和した土壌でのジノテフランの消長を調査した。ジノテフランを初期濃度が 0.5 mg kg^{-1} になるように添加した後の残留量の推移を図3に示した。

化学肥料混和区と無混和区は30日後までに4割ほどが分解されたが、その後の減少は緩やかで80日後では 0.2 mg kg^{-1} 程度が残留した。これらに対して、キャベツ混和区と牛ふん堆肥混和区での分解は培養開始後30日以降も進んだ。

キャベツ混和区のジノテフランの減衰は培養期間を通して最も速かった。特に、農薬添加14日後からの減衰の速さが顕著であった。牛ふん混和区は添加30日以降に分解が急激に進み、56日後にはキャベツ混和区と同等の 0.1 mg kg^{-1} 以下まで減少した。

農薬添加時と添加56日後のそれぞれの区での土壌バイオマス炭素量を図4に示した。

農薬添加時のキャベツ混和区の土壌バイオマス炭素量は他の区より突出して高い値を示した。添加56日後はキャベツ、牛ふん混和区でジノテフランの著しい減少がみられたが、この時の両区の土壌バイオマス炭素量は、無混和区、化学肥料区よりも高い値を示した。

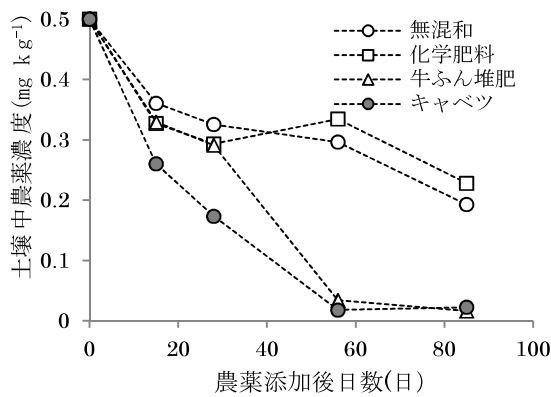


図3 有機物を添加した細粒質台地黄色土でのジノテフランの消長

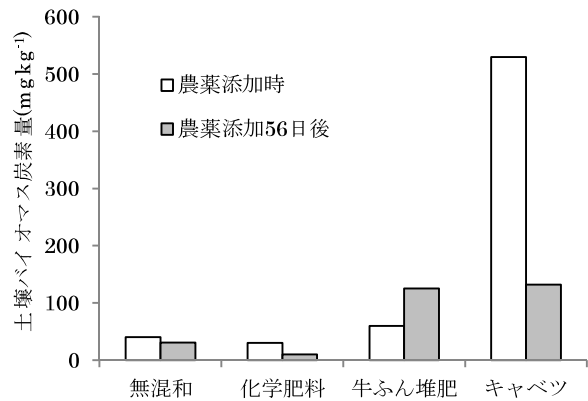


図4 ジノテフラン添加後の土壌バイオマス炭素量

考 察

1 黄色土への吸着

土壌に達した農薬は土壌に吸着されるか土壌間隙を移流・拡散しながら次第に分解消失していく。農薬の土壌への吸着は薬剤の防除効果だけでなく、土壌残留性を判断するうえで重要な要因である。フロイントリッヒ吸着等温式は農薬の土壌吸着について、化学結合のような強い結合ではなく、濃度依存性の吸着を判断する場合に用いられる。そして、その吸着の程度は等温式から導かれる吸着定数 (K_{oc}) で表される。また、フロイントリッヒ吸着係数 (K_f) は種々の土壌間での農薬の吸着の程度を比較する場合に用いられる。本研究で供試した4剤は全てこの等温式に適合した。したがって、4剤は濃度依存的に黄色土に吸着することを示した。そして、等温式から求められた K_f 値により、4剤の黄色土への吸着が黒ボク土よりも弱いことが明らかとなった。また、それぞれの農薬登録申請時に開示されている吸着係数²⁻⁵⁾の範囲と比べると、アセタミプリドは1.5~7.7に対して2.6、イミダクロプリドは1.9~8.3に対して3.8、クロチアニジンは1.1~1.4に対して0.8、ジノテフランは0.2~0.8(海外土壌(参考値))に対して1.0であった(表2)。ジノテフランは開示値が海外土壌であるため比較が難しいが、粒質台地黄色土の K_f 値は開示値の中では低い値に位置付けられ、本研究で用いた黒ボク土だけでなく、他の土壌よりも吸着が弱いと考えられる。 K_{oc} は1000以上であると土壌に吸着されやすく、400以下は吸着されにくいとされる¹¹⁾。細粒質台地黄色土で算出されたアセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフランの K_{oc} は300以下であり、3剤は黄色土には吸着されにくいと判断された。イミダクロプリドの K_{oc} は422であった。イミダクロプリドは黄色土へ多少吸着されるものの、その程度は弱いと考えられる。

農薬の土壌への吸着は土壌有機物と密接な関係にあると言われている^{11, 12)}。Dermiyatiら¹²⁾は炭素含量などの化学性が異なる全国の様々な土壌を対象とした試

験により、除草剤ハロスルフロンメチルの土壌吸着の主要因は、 K_f 値と有機炭素含量の正の相関関係から、有機炭素であると考察している。本研究では、土壌炭素含量の低い黄色土の方が土壌炭素含量の高い黒ボク土よりも明らかに吸着が弱いことを示した(表2)。しかし、同一の黄色土で、施肥および有機物施用により全炭素含量が異なる土壌を対象とした吸着試験では、イミダクロプリド、ジノテフランの K_f 値と全炭素含量に相関は認められず、両剤の土壌吸着は炭素含量では説明できなかった(表4)。

鋤塚と山本¹¹⁾は、農薬の土壌への吸着と密接に関係する要因は粘土鉱物と土壌有機物であると説明しているが、「農薬の化学構造や物理化学的性質が多様であるため、土壌への吸着の機構は単純ではない」とも述べている。本研究の結果からも、農薬の土壌吸着には、全炭素含量として表される有機物量だけでなく、有機物の形態などその他の要因が関与していることが示唆された。

2 黄色土での分解

土壌吸着性と並んで農薬の土壌残留判断に欠かせない要因は分解性である。本研究で得られたアセタミプリドが速やかに分解された結果はこれまでの知見と一致した^{2, 13)}。

本研究から、その他の3剤についても細粒質台地黄色土での半減期が明らかとなったが、牛ふん堆肥土壌と無施肥土壌では顕著な違いがあった。半減期の判断には、対象土壌の施肥状況を考慮する必要があると考えられる(表5)。

牛ふん施肥区での農薬の分解は無施肥土壌に対し劇的に速く進んだ。多くの薬剤にとって、有機物含量が多い土壌では各農薬の分解菌の生育が活発となるため、農薬の消失が速まることが知られている¹¹⁾。本研究で確認した分解の促進は牛ふん等有機物の投入により、農薬分解を助長する土壌環境が作られた可能性を示唆した。

3 ジノテフランの有機物による分解促進と土壌バイオマス

ジノテフランの推定半減期は無施肥土壌の85日に対

し、牛ふん堆肥区では7日であり、供試した剤のうちで最も有機物施用の効果が大きいと考えられた(表5)。これは、施肥により変化した土壤環境が分解に深く関与しているためと考えられる。

土壤中の農薬の変化のうちで最も大きな働きをしているのは土壤微生物であり、微生物による農薬の代謝や分解についての研究は重要視されている¹¹⁾。稲わら、堆肥等の有機物施用と農薬の分解について、有機物施用により、土壤微生物数、土壤微生物数の指標となる土壤バイオマス炭素量および炭酸ガス発生量が増加し、農薬分解活性が高まることが報告されている¹⁴⁻¹⁸⁾。時枝¹³⁾はアセタミプリドの消長を容器内試験、ほ場試験で比較し、両者は一致したと報告している。また、この結果と土壤からの炭酸ガス発生量から、アセタミプリドの消長は主に微生物によるものであると考察している。そこで、ジノテフランの分解に関して、微生物の関与を調べるため、ジノテフラン添加後の農薬の消長と土壤バイオマス量を測定した。

本研究では、牛ふん堆肥区の細粒質台地黄色土で農薬の分解促進が確認された(図2、表5)。しかし、この結果は無施肥土壌と牛ふん堆肥区との比較を行ったものである。牛ふん堆肥区の土壌は、堆肥に加えて化学肥料も投入されている。そのため、それらの総合的な土壤管理の影響が現れていると考えられる。そこで、有機物施用の影響をより厳密に評価するため、無施肥土壌に化学肥料、牛ふん堆肥、または、キャベツ外葉をそれぞれ混和してジノテフランの消長を調査した。併せて、土壤バイオマス量を測定し比較した(図3、4)。

農薬分解促進効果が最も高かったのはキャベツ外葉であった。この結果は孫¹⁴⁾が稲わらの添加がγ-BHCの分解を促進し、その効果は堆肥よりも高かったとの報告と同様であった。キャベツに次いで、牛ふん堆肥混和区でジノテフランの分解が速く進んだ。また、農薬添加時の土壤バイオマス炭素量は、キャベツ混和区で顕著に多く、次いで牛ふん堆肥混和区が多かった。キャベツ混和区のジノテフラン分解が最も速かったのは、牛ふん等の堆肥に比べ、キャベツは易分解性画分が多く、混和初期から土壤バイオマスが急激に増大していたためと考えられる。

それぞれの処理における土壤中のバイオマス炭素量をみると、キャベツ混和区は他の処理より農薬添加時から土壤バイオマス炭素量が顕著に多かった。分解に明確な差が認められた56日後の土壤バイオマス炭素量を比較すると、キャベツおよび牛ふん堆肥区の土壤バイオマス炭素量は他の2区よりも高い値を示した。このことは、ジノテフランの分解には、微生物の関与が大きいことを示し、土壤中の微生物量が多いと、その土壌で農薬分解が促進されると考えられた。キャベツ混和区の土壤バイオマス炭素量は微生物の栄養源が減少して56日後には減少したが、依然として高い微生物量を保っていたため、ジノテフラン分解の速度は緩まらずに進んだと考えられる。

除草剤ペントキサザンは微生物源となる土壤接種に

より急速に分解されたことから、土壌中に存在する微生物に容易に分解される農薬であるとの報告がある¹⁹⁾。本研究で供試したジノテフランは、分解の主要因が微生物によるものと推測された。無混和区および化学肥料混和区ではジノテフランの分解が緩やかであり、土壤バイオマス炭素量は低い値を示したことから、微生物による分解が主要因と考えられる農薬にとって、キャベツや牛ふん等の有機物施用は、土壤中の微生物群の発達に影響し、土壌中に残留した農薬の分解を促進すると考えられる。

4 後作物残留対策

農薬の土壌への吸着が強ければ、防除効果は維持できるが、土壌に長く残留し、環境負荷要因となり得る。逆に吸着が弱いと土壌間隙に自由に存在することとなる。この場合、分解が遅く、水溶解度が大きくて水溶性が高い剤¹¹⁾は、後作物に容易に吸収され、後作物残留として問題が生じることとなる。

本研究で調査した4剤は全て黄色土への吸着が強くなかった。また、水溶解度が比較的高い剤である。

本研究から、アセタミプリドは散布後直ちに分解され、後作物残留の危険性は低い剤であると考えられた。しかし、他の3剤は黄色土での分解が比較的遅く、後作物残留の危険性が否定できないと考えられる。

イミダクロプリド、クロチアニジン牛ふん堆肥区で分解が促進されたことから、微生物分解を促進させることに加え、農薬散布後一定期間栽培を行わないことで後作物残留リスクを回避することができると考えられる。

ジノテフランは水溶解度が非常に高く、土壌中に存在する場合、後作物への移行率が極めて高い剤である²⁰⁾。そのため、後作物残留を回避するためには、分解を促す必要がある。本研究から、ジノテフランの分解は微生物分解が主要因であると示唆された。従って、ジノテフランに対しては、土壤微生物群を発達させるような土壤環境を作ることが重要であると考えられる。

謝辞: 本研究を行うにあたり、独立行政法人農林水産消費安全技術センター中村正宏氏、並びに岐阜県農業技術センター天野昭子氏からご指導いただいた。また、青森県産業技術センター大川郁子氏並びに谷川法聖氏から黒ボク土を分譲頂いた。ここに記して謝意を表する。

引用文献

1. 農林水産省. 農薬取締法. 昭和三十二年七月一日法律第八十二号
2. 農林水産消費安全技術センター. アセタミプリド農薬抄録. <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/aceta miprd/index.htm>. (2014. 5. 15参照)
3. 食品安全委員会. イミダクロプリド農薬評価書. www.mhlw.go.jp/shingi/2009/06/d1/s0619-5c.pdf. (2014. 5. 15参照)

4. 農林水産消費安全技術センター. クロチアニジン農薬抄録. <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/clothianidin/>. (2014. 5. 15参照)
5. 農林水産消費安全技術センター. ジノテフラン農薬抄録. <http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/dinotefuran/index.htm>. (2014. 5. 15参照)
6. 糟谷真宏, 荻野和明, 廣戸誠一郎, 石川博司, 鈴木良地. 牛ふん堆肥または豚ふん堆肥を連用する黄色土野菜畑における5年間の養分動態. 愛知農総試研報. 43, 137-149(2011)
7. OECD. Estimation of the Adsorption Coefficient (K_{oc}) on Soil and on Sewage Sludge using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). OECD guideline for the testing of chemicals. 121. <http://www.oecd-ilibrary.org/docserver/download/9712101e.pdf?expires=1400221943&id=id&accname=guest&checksum=CAEA50003273694E182D1A61D6EC6F18>. (2014. 5. 16参照)
8. 環境省. 農薬の登録申請時に提出される試験成績の作成に係る指針. 平成12年11月24日付け12農産第8147号農林水産省農産園芸局通知. https://www.env.go.jp/council/10dojo/y100-16/mat_04-1.pdf (2014. 5. 13 参照)
9. NAFTA. Guidance for evaluating and calculating degradation kinetics in environmental media.
10. Jenkinson, D. S. and Powlson, D. S. The effect of biocidal treatments on metabolism in Soil, V. A method for measuring soil biomass. *Soil Biol. Biochem.* 8, 209-213(1976)
11. 鉦塚昭三, 山本広基. 土と農薬. 社団法人日本植物防疫協会. 東京. p. 65-89(1998)
12. Dermiyati. 日本土壌における除草剤ハロスルフロンメチルの土壌特性と土壌吸着の関連性. *日本農薬学会誌*. 22, 4, 288-292(1997)
13. 時枝正則. 殺虫剤アセタミプリドの作物及び土壌における残留実態. *日本農薬学会誌*. 24, 2, 115-122(1999)
14. 孫鉄珩. 各種有機質資材の投与が農薬連用土壌の微生物相および活性に及ぼす影響. *日本土壌肥料学雑誌*. 56, 1, 31-36(1985)
15. 塩田悠賀里. 4農薬および堆肥連用畑土壌における微生物バイオマス. *日本土壌肥料学会講演要旨集*. (31), 281(1985)
16. Stephen, D. 土壌中の農薬分解に及ぼす有機物および肥料の影響 (4. 土微生物). *日本土壌肥料学会講演要旨集*. (25), 50(1979)
17. 北田敬宇. 転換畑土壌における微生物フローラおよび土壌バイオマスの変動と有機物施用の影響. *石川農試研報*. 17, 21-30(1993)
18. 日本土壌肥料学会編. 土壌のバイオマス. 博友社. 東京. p. 141-167, 169-194(1984)
19. 薩摩孝次. 土壌微生物による除草剤ペントキサゾンの分解. *日本農薬学会誌*. 25, 2, 89-93(2000)
20. 環境省. 平成25年度農薬残留対策総合調査環境負荷解析調査, 最終報告書. (2013)