

メトラクロール及びアトラジンの土壌残留性と 農作物への吸収移行性の検討

北原清志¹・宮川あし子¹・小山和志¹・安藤景子¹
高橋佳代子¹・鎌田光貴¹・宇都宮れい子¹・土屋としみ¹

食品収去検査において農薬の残留基準超過となったメトラクロール及び同時に検出されたアトラジンについて、当所敷地内にある葉草園の区画を用い、その土壌残留濃度、農作物への吸収移行性について調査し、残留要因を検討した。その結果、春季(2019年5月)に散布した両農薬は1～3週間で半減するのに対し、冬季(2018年12月)では14週間を要したことから、低温環境下ではより長期の残留性が確認された。また、栽培区画の土壌について深度毎に濃度を測定したところメトラクロール及びアトラジンが共に地表面に高濃度に残留していた。

冬季に基準使用量の最大量を散布した両農薬が残留した濃度と同等の濃度となるように春季に両農薬を散布した区画に、パセリを定植し、葉部の農薬濃度を測定した結果、土壌から吸収がみられた。最大でメトラクロールは0.033ppm、アトラジンは1.1ppmとなり、その後減衰したが、残留基準を下回るまでそれぞれ6週、15週を要し、一定期間残留することが示された。

キーワード：メトラクロール、アトラジン、土壌残留性、吸収移行性、後作物

1 はじめに

平成30年度、当所で実施した食品収去検査においてセロリ(セルリー)からメトラクロールが食品衛生法に基づく残留基準(以下「残留基準」という)の一律基準0.01ppmを超過して0.09ppm、アトラジンが残留基準の0.02ppm検出された(表1)。

メトラクロール及びアトラジンはともに発芽直後の植物を枯らす除草剤として用いられる。メトラクロールには光学異性体(R体及びS体)が存在し、両者を等量含むラセミ体制剤とS体のみの製剤が市販されており、後者が少ない使用量で効果が得られる¹⁾ことから、多く使用されている(食品衛生法では両者を合算した残留基準であるため、以下区別せずに「メトラクロール」とする)。これらの農薬の使用は農薬取締法により規制されているが、メトラクロールやアトラジンを含有する製剤の適用作物にセロリの登録はなく、セロリの栽培では使用できない。²⁾

基準超過となったセロリの圃場における聞き取り調査の結果、当該農薬を含有する製剤はセロリ圃場へは散布されていなかったが、隣接する圃場への散

布が確認された。このことから、今回の検出は農薬の風による飛散(ドリフト)によりセロリ表面への付着や圃場の土壌が汚染され、セロリに吸収移行した可能性が考えられた。あるいは、セロリは連作障害を防ぐため同じ圃場で栽培されることが少ないことから、前作物に使用された農薬の影響も考えられた。

清家ら³⁾は作物収穫後の農地に栽培した他の作物(以下「後作物」という)への農薬の残留について検討し、オクタノール/水分分配係数(log Pow)2～3の間の農薬は土壌から茎葉部への吸収移行性が高い傾向があると報告している。今回のメトラクロールのlog Powは3.0(25℃)(S-メトラクロールは3.05(25℃))¹⁾、アトラジンは2.5(25℃)⁴⁾であり、土壌に残留した場合、後作物へ移行する可能性があると考えられた。

メトラクロールは農薬抄録の残留性試験に土壌半減期が20日程度と報告³⁾がされている一方、土壌の質、温度、降雨等の様々な要因や条件でより長い半減期を示す報告⁵⁾もある。

本稿では、土壌に残留するメトラクロール及びアトラジンの農作物への吸収移行性を、パセリを用いてモデル実験により検討した結果と、冬季から春季

1 長野県環境保全研究所 食品・生活衛生部 〒380-0944 長野市安茂里米村 1978

表1 食品衛生法に基づく残留基準 (2018年違反発生時)

食品 分類名	残留基準値 (ppm)	
	メトラクロール	アトラジン
セロリ	一律基準 (0.01)	0.02
パセリ	一律基準 (0.01)	0.02

一律基準：残留基準が定められていない農薬等については、食品衛生法に基づき「人の健康を損なうおそれのない量」として一律に設定された残留基準 (0.01ppm)

にかけて土壤中の両農薬濃度推移を調査した結果を報告する。

2 方法

2.1 調査方法

違反となったセロリは、2018年4月に苗が定植され、6月中旬に収穫されていたため、前作物との間には冬季休耕期間があったと考えられる。そこで前作物栽培時に当該農薬が使用された場合、セロリを栽培する春季まで土壤に残留するか確認するため、2018年12月から2019年6月の間、当所敷地内にある薬草園の区画においてモデル実験を実施した。また2019年5月から8月の間、温暖な長野市では栽培が困難なセロリの代替作物として、同じせり科で栽培中に繰り返し採取可能なパセリを、当該農薬を散布した薬草園の区画に定植し、土壤から農作物への吸収移行性のモデル実験を実施した。

2.2 試料、試薬等及び測定機器

パセリ：市販苗（長野市内で購入）

培養土：1袋 25L入りの市販品（長野市内で購入）

メトラクロール及びアトラジン含有製剤：市販水和剤（S-メトラクロール 26.4%，アトラジン 27.8%）

ポータブル温度計：安立計器(株)製 THERMO PRINTER AP-210

採土管：東泉テクノ(株)製（直径 5cm，長さ 30cm）

メトラクロール：関東化学(株)製（残留農薬試験用、ラセミ体）

アトラジン：関東化学(株)製（残留農薬試験用）

グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム：シグマアルドリッチ合同会社（スペルクリン Envi-carb/NH2）

GC/MS：(GC部) アジレント・テクノロジー(株)製 6890N，(MS部) 日本電子(株)製 JMS-Q1000GC K9

2.3 栽培区画

薬草園は南北の建物、東側の低木林と裾花川堤防、西側の職員駐車場に囲まれ、コンクリートブロックで数十区画に仕切られている。1区画の大きさは120cm × 120cm、深さが約20cmまで砂質土が入っており、農薬の散布履歴はない。この3区画(A・B・C) (図1) に1区画当たり培養土を90L加え良く混合し、水を散布し1週間馴染ませた後、メトラクロール及びアトラジンが検出されないことを確認した。

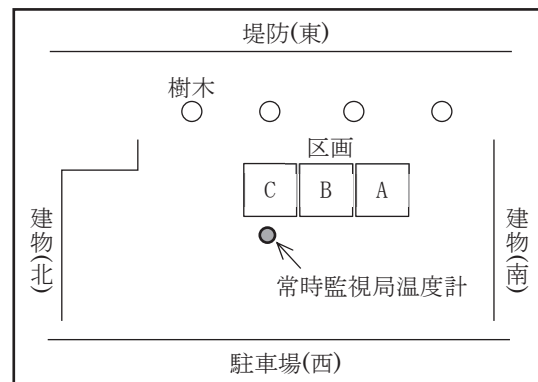


図1 パセリ栽培場所の見取り図
区画A：2018年12月農薬散布
区画B：2019年5月農薬散布，パセリ定植
区画C：農薬無散布，パセリ定植

2.4 農薬散布期間、散布濃度及びパセリの栽培

2018年12月20日に、メトラクロール及びアトラジンの含有製剤（以下「含有製剤」という）の農薬取締法で定められた使用基準（以下「使用基準」という）の最大量（260mL/10a）を、水で16000倍に希釈し区画Aに均等に散布した。

区画Aに散布した農薬が2019年4月15日時点で土壤中に初期濃度の約50%残留していたため、2019年5月8日に区画Bに区画Aの残留量とほぼ同じになるように、使用基準の半量（130mL/10a）の含有製剤を、水で同倍率に希釈し、散布区画に均等に散布した。

対照区画として農薬を散布しない区画を区画Cとした。区画B及び区画Cに、農薬を散布した日から1週間後（5月15日）にパセリの苗をそれぞれ16か所に定植した（図2）。その後栽培期間中、雨量や土の乾燥具合を見て、最小量の灌水を3区画均等に行った。

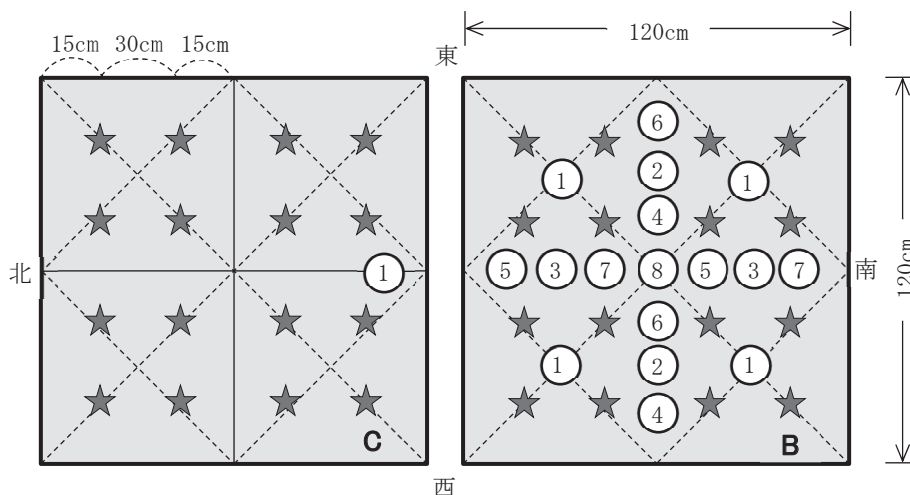


図2 散布(区画B)及び無散布(区画C)のパセリの定植位置及び土壌採取位置
 ★はパセリ, ○は土壌採取位置, 数字は採取の順番を表す。
 ①:2019/5/9, ②:5/16, ③:5/22, ④:5/30, ⑤:6/6, ⑥:6/12, ⑦:6/26, (7/10),
 (7/25), ⑧:8/27 ()は土壌採取なし

2.5 土壌及びパセリの採取方法

土壌は採土管を用いて、深さ 20cm までの土を採取した。採取地点及び採取日を図 2 及び図 3 に示す。採取後は表層土でならした。なお、冬季は地温が低く表層土が凍結していたため、採取時間は毎回 13 時とした。また、鉛直濃度分布を測定するため、区画 B において散布から 111 日後の土壌を地表から 5cm ごとに 20cm まで採取した。

パセリは定植時、1 週間後及びその後 1 ~ 4 週間ごとに、土壌と同様 13 時に 16 株のパセリからそれぞれ 10g 以上となるように、株の中でより大きく成長していた葉部を 1, 2 本採取した(農薬等の残留基準試験用検体に準ずる⁶⁾)。

また採取の際、地温はポータブル温度計を用いて深さ 10cm で測定した。気温については当所の大気常時監視局のデータを用いた。

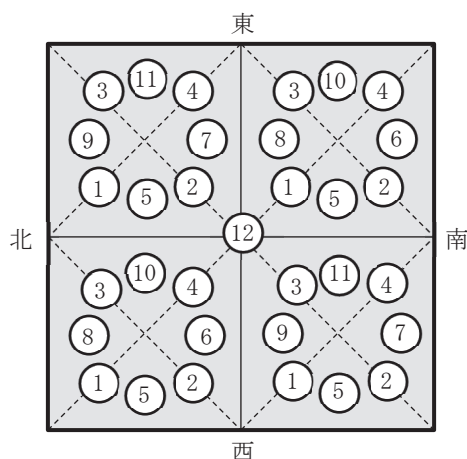


図3 区画 A の土壌採取位置
 ○は土壌採取位置, 数字は採取の順番を表す。①:2018/12/21, ②:12/28,
 ③:2019/1/11, ④:1/25, ⑤:2/18,
 ⑥:3/5, ⑦:3/15, ⑧:3/29, ⑨:4/15,
 ⑩:5/7, ⑪:5/22, ⑫:6/6

2.6 土壌及びパセリ中のメトラクロール、アトラジンの測定

土壌は環境省「農薬等の環境残留実態調査分析法 IV 土壌編」⁷⁾ 及び厚生労働省通知「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」⁸⁾ により実施した。採取した土壌(300 ~ 400g)は 2mm メッシュのふるいで異物を除去し、均一に混合して試料とした。分析は試料からアセトニトリルで農薬を抽出後、スベルクリン Envi-carb/NH₂ カラムで精製し、GC/MS で測定した(図 4)。今回用いた測定条件ではメトラクロールの異性体を分離して測定できないため、

異性体を合算して定量し、濃度は乾土当りの重量に換算した。土壌ブランク試料として農薬散布前の土壌 30g(乾土換算 20g 相当量)にメトラクロール及びアトラジン 4µg を添加し、回収試験を実施した結果、平均回収率がそれぞれ 88.3%, 85.1%, 相対標準偏差が 1.5%, 3.3% の良好な結果が得られた。

パセリ(10 ~ 20g)は、農産物の試験法⁷⁾に準じて付着している土を落とし、洗わずに細かく刻んだ後、厚生労働省通知「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」⁸⁾により測定した。パセリのブランク試料として区画 C に定植したパセリ 10g

にメトラクロール及びアトラジンをそれぞれ 2 μ g 添加し、回収試験をした結果、平均回収率が 89.2%、84.9%、相対標準偏差が 4.8%、2.5% の良好な結果が得られた (表 2)。

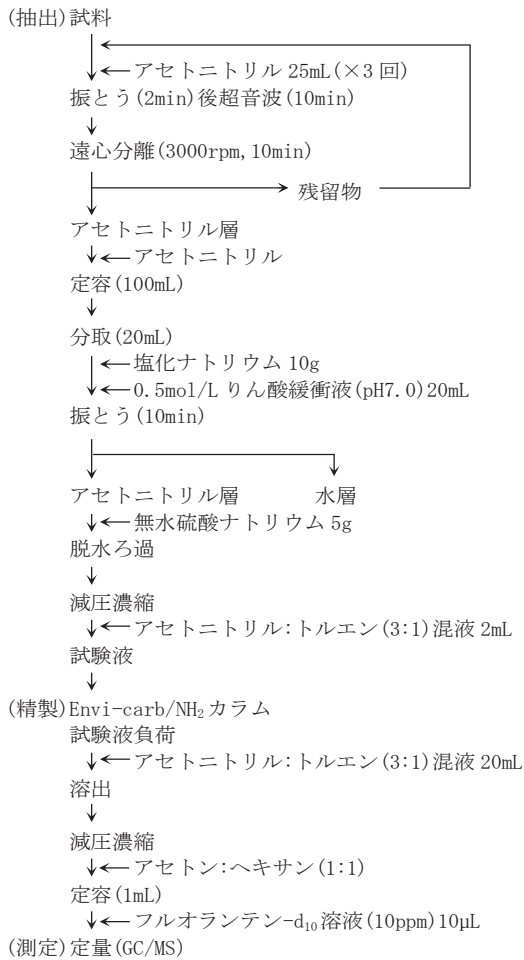


図 4 土壌の分析法フローチャート

表 2 添加回収試験結果

試料	平均回収率 (相対標準偏差)	
	メトラクロール	アトラジン
土壌 (n=5)	88.3% (1.5%)	85.1% (3.3%)
パセリ (n=3)	89.2% (4.8%)	84.9% (2.5%)

3 結果及び考察

3.1 土壌中の濃度推移

土壌中の農薬について区画 A で冬季から春季 (2018 年 12 月から 2019 年 6 月) の結果を図 5 に、区画 B,C で春季から夏季 (2019 年 5 月から 8 月) の結果を図 6 に示した。

メトラクロールについて区画 A では気温及び地温が 5℃ 以下だった散布翌日から 8 週目まで 0.32 ~ 0.40ppm で推移し (相対標準偏差最大 28%), 目立った減衰は見られなかった。気温及び地温が約 5℃ になった 10 週目以降は温度の上昇に伴い緩やかに濃度の減少が見られ始め、14 週目で初期濃度の 50% 以下になった。なお 8 週目で濃度のばらつきが大きくなったのは、気温の上昇により農薬の生分解が急速に進んだが、日の当たり方の違いにより土の凍結・融解にムラが生じたのではないかと推測される。その後地温上昇と共にばらつきは小さくなった。また、区画 B では散布 1 ~ 3 週間後に初期濃度の約 50% となり、農薬抄録²⁾ の土壌半減期に近い結果となった。

アトラジンはメトラクロール同様、区画 A では散布後 8 週目まで 0.36 ~ 0.43ppm で推移し (相対標準偏差最大 28%), 目立った減衰は見られなかった。10 週目以降は緩やかに減少し、14 週目で初期濃度の 50% 以下になった。区画 B ではメトラクロール同様、散布 1 ~ 3 週間後に初期濃度の約 50% となった。

区画 B における両農薬の鉛直濃度分布を表 3 に示した。両農薬共に地表から 5cm の層に多く分布し、深さが増すにつれて減少した。

3.2 パセリ中の濃度推移

区画 B に定植したパセリは 1 週間後からメトラクロール及びアトラジンが検出された。(図 6)。その後両農薬の濃度は上昇し、定植後 3 週でパセリ中の濃度はそれぞれ 0.033ppm、1.1ppm と最大となり、4 週で 0.017ppm、0.42ppm に半減した。メトラクロールは 6 週で残留基準 (一律基準 0.01ppm) 以下に、アトラジンは 15 週で残留基準 (0.02ppm) 以下になった。なお、区画 C に定植したパセリからは、両農薬は検出されなかった。

表 3 メトラクロール・アトラジンの土壌中濃度の鉛直分布 (春季散布 111 日後)

地表からの深さ (cm)	メトラクロール		アトラジン	
	濃度 (ppm)	濃度比 [※]	濃度 (ppm)	濃度比 [※]
0~5	0.023	100	0.025	100
5~10	0.003	13	0.010	40
10~15	0.003	13	0.006	24
15~20	0.002	9	0.002	8

※: 0~5cm の濃度を 100 とした濃度比

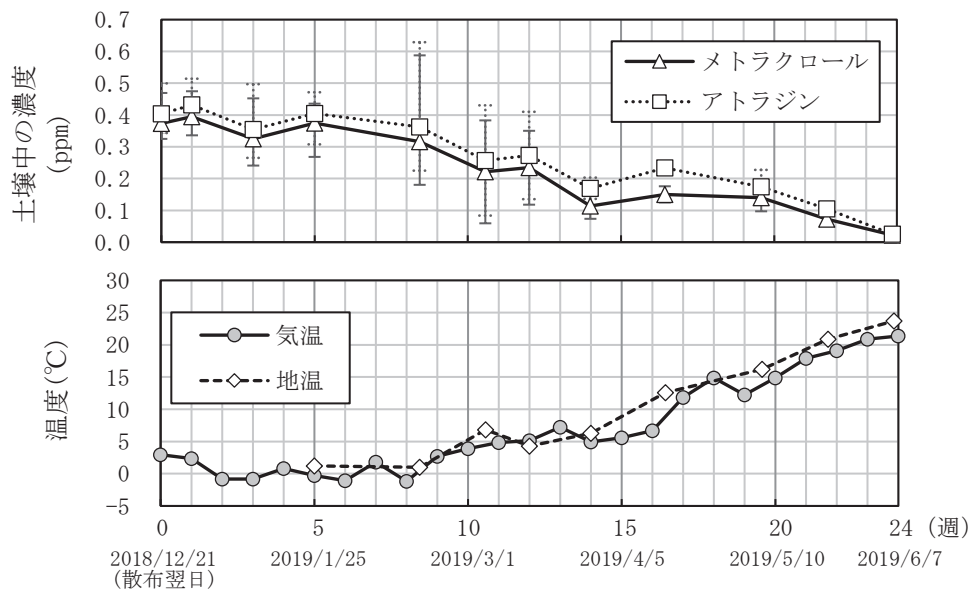


図5 冬季から春季における土壤中のメトラクロール、アトラジンの濃度（乾土当り）及び気温・地温の推移（区画A）
濃度範囲は最小、最大値を示す。気温は当所の大気常時監視局データを用いて、土壌試料採取開始日（散布翌日）から1週間ごとに前1週間の1時間値を平均した。

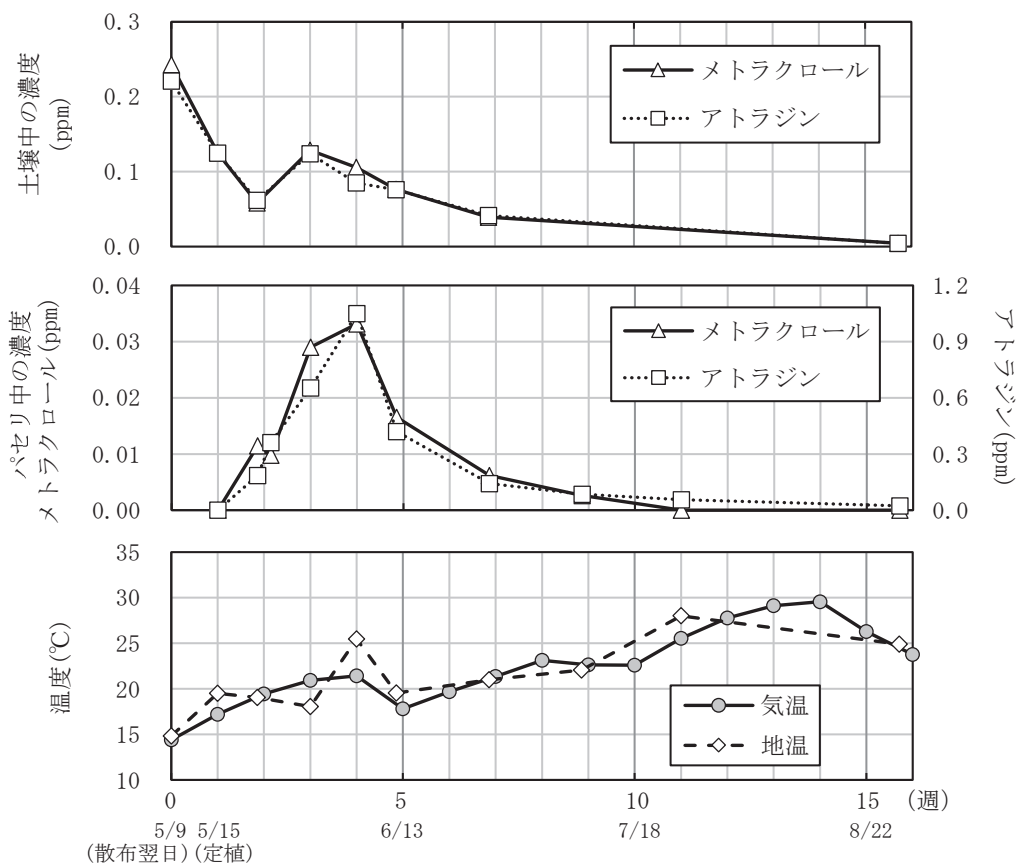


図6 春季から夏季における土壌及びパセリ中のメトラクロール、アトラジンの濃度（土壌は乾土当り）及び気温・地温の推移（区画B）
気温は当所の大気常時監視局データを用いて、土壌試料採取開始日（散布翌日）から1週間ごとに前1週間の1時間値を平均した。

3.3 両農薬の土壌残留性及びパセリへの吸収移行性

土壌中でメトラクロール及びアトラジンは同様の減衰を示したが、夏季と比較して冬季は長期間残留していた。土壌中のメトラクロール及びアトラジンの減衰は主に微生物活動によるものと報告⁹⁾されており、地温が低い条件ではその活動が抑えられることから夏季に比べて冬季では長期間残留すると考えられた。

土壌中の両農薬はパセリの根から吸収され、葉部への移行が確認された。鉢育苗のパセリの根は表層に根を張るとされ¹⁰⁾、本調査のパセリの根のほとんどが深さ0～10cmの表層に根を張っていた(図7)。定植初期は濃度が高い表層中の農薬を根から吸収して葉部に蓄積していき、成長とともに吸収量が増加する一方で土壌中の濃度の減少により徐々に蓄積する量が減り、成長に伴う重量増加による希釈等により葉部中の濃度が減衰したと考えられる。一方、土壌中の両農薬は調査期間中同程度の濃度変化を示したが、パセリ中のアトラジンはメトラクロールの約30倍の濃度だった。

今回の調査結果により、冬季に使用基準内で散布したメトラクロール及びアトラジンは土壌に残留し、春季に両農薬の適用作物でないパセリを定植した場合は収穫時期により残留基準を超えたことから、非意図的なリスクが生じることがわかった。基準超過の農産物の摂取は消費者の健康へのリスクが生じる可能性があり、またその農産物の回収など生産者に多大な経済的負担が生じることが多い。そうしたことを防ぐためにも当該作物に使用する農薬だけではなく、圃場の散布履歴等にも注意する必要があると推察された。



図7 区画Bに定植したパセリの根(2019年12月19日採取)

4 まとめ

- ①土壌中のメトラクロール及びアトラジンは、夏季は1～3週で、冬季は14週で初期濃度の50%と、冬季では減衰が緩やかに進み、冬季(12月)に散布した両農薬は翌年の春季まで土壌に残留していた。
- ②春季(5月)に散布したメトラクロール及びアトラジンの111日後の土壌の鉛直濃度分布は両農薬とも主に地表から5cmに多く残留し、深さが増すにつれて減少した。
- ③使用基準の最大値の半量をパセリ定植1週間前に散布した場合、定植後1週目から土壌からパセリへの移行が確認され、3週で最大となり、その後減少して残留基準を下回ったのはメトラクロールが6週、アトラジンが15週であった。

文 献

- 1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター、S-メトラクロール農薬抄録(2010年12月24日掲載)
- 2) 農林水産省消費安全技術センターホームページ、農薬登録情報提供システム：<http://www.acis.famic.go.jp/searchF/vtllm001.html>(2019年12月確認)
- 3) 環境省環境研究・技術情報総合サイト、清家伸康ら(平成25～27年度)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：https://www.env.go.jp/policy/kenkyu/special/houkoku/data_h27/5-1302.html(2019年12月確認)
- 4) 中央環境審議会土壌農薬部会農薬小委員会(第36回)水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準として環境大臣が定める基準値(案)の設定に関する資料アトラジン(平成25年9月25日)
- 5) ZEMOLIN,J.H., CAMARGO,E.R.(2014)Environmental fate of S-Metolachlor - A Review, Planta Deninha, Vicoso-MG, V.32, n.3, p.655-664
- 6) 日本食品化学研究振興財団、農薬等の残留基準試験用検体：<http://www.ffcr.or.jp/zanryu/positive/post-123.html>(2019年12月確認)
- 7) 環境省、農薬等の環境残留実態調査分析法IV 土 壌 編：<http://www.env.go.jp/water/dojo/>

- manual/book-bunseki/index.html (2019年12月確認)
- 8) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知(平成17年1月24日付け食安発第0124001号)「食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」
- 9) Shaner,Dale L., Henrr,W.Brien(2007)Field History and Dissipation of Atrazine and Metolachlor in Colorado, Journal of Environmental Quality, v.36, n.1, p.128-134
- 10) 社団法人農山漁村文化協会, 野菜園芸大百科14(第2版)レタス|ミツバ|シソ|パセリ:p.396

**Examination of pesticide residues, metolachlor and atrazine,
in soil and crop for absorption mechanism by model test**

Kiyoshi KITAHARA¹, Ashiko MIYAGAWA¹, Kazushi KOYAMA¹, Keiko ANDOU¹,
Kayoko TAKAHASHI¹, Kouki KAMATA¹, Reiko UTSUNOMIYA¹, Toshimi TSUCHIYA¹

*1 Food and Pharmaceutical Sciences Division, Nagano Environmental Conservation
Research Institute, 1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan*