

ドリリン剤を含む土壌施用農薬の土壌残留特性の解明および 作物への吸収移行に関する研究*

橋本 良子

キーワード：土壌施用，農薬残留，浸透移行性，有機塩素系殺虫剤，ディルドリン，作物残留

目 次

1 章 研究の目的および背景

1 章 研究の目的および背景	
2 章 登録農薬の土壌施用後における残留性	
2.1 葉菜類（キャベツ）における土壌施用農薬の残留性	
2.2 果菜類（キュウリ，トマト）および根菜類（ダイコン，ニンジン）における土壌施用農薬ホスチアゼートの残留性	
2.3 果菜類（トマト）における土壌施用農薬の浸透移行性	
3 章 ドリリン剤の土壌残留実態	
3.1 東京都内農耕地土壌におけるドリリン剤の残留実態調査	
3.2 東京都内農耕地におけるドリリン剤の水平分布および垂直分布	
3.3 迅速な農薬残留実態把握のための分析法の効率化の検討	
3.4 ディルドリン土壌残留実態の発生要因の検討	
4 章 ディルドリンの作物残留実態	
4.1 野菜類におけるディルドリンの作物残留性	
4.2 キュウリにおけるディルドリンの残留実態	
5 章 キュウリへのディルドリン吸収回避法の検討	
5.1 隔離床栽培による吸収回避	
5.2 低吸収品種および活性炭の利用による吸収回避	
6 章 総合考察	
摘 要	
謝 辞	
文 献	
Summary	

農薬をまったく使用せずに農業生産を行おうとすれば，世界の穀物生産量は，害虫被害で14%，病気による被害で9%，雑草被害で11%減少し，総量として年間約5億トンの損害を被る。農薬を使用するならば，これらを回避することが可能である（Cramer 1967; 梅津 2003）。これは，農薬の必要性を説明する際に，よく使われる表現である。日本のコメ生産量は農薬を使わない場合に27.5%減少し，年間260万トンの損失となるとの調査結果（日本植物防疫協会 1993）は，我が国の食糧自給率が1998年以降，依然として40%と，先進国の中でも低い水準にあることと考え合わせると，日本の農業において，農薬使用はたやすく欠かせるものではないと示唆している（農林水産省 2004）。一方，消費者の80%が農薬に対して「不安」を感じ，農薬に関して取り組むべきこととして，農産物の残留農薬調査および消費者への情報提供を挙げている。また，ほとんどの消費者が必要最低限の農薬の使用を認めながらも，使用基準が守られていれば問題はないと考えているのは24%に留まる（中国四国農政局 2005）。農薬取締法では，作物と農薬の組み合わせごとに収穫物の安全性が確保できるよう，「使用基準」が設けられているが，消費者の意識調査結果は，農薬に対する「不安」を解消するためには，使用基準の安全性に関する情報を常に示し，さらにより多くの情報提供が必要であることを示している（Auld 1994）。

1938年にDDTが発明され，それ以降，多くの化学合成農薬が開発され使用されるようになった。日本では戦後の1948年に農薬取締法が制定され，農薬登録制度が始まり，1963年には魚毒性の高い農薬は登録しない，

*東京農工大学大学院生物システム応用科学府学位審査論文

1970年には農薬の使用目的を規定する、の改正がなされた。一方、1947年に食品衛生法が制定され、1956年にリンゴにヒ素やDDT、1964年にコメに有機水銀剤、1969年に稲わら給飼経路による牛乳のBHC等の残留が判明し、食品衛生法に基づく成分規格として農薬の残留基準値が設定されるようになった。1969年には農林水産省の補助事業として農薬分析機器設置事業が行われ、各都道府県に分析機器が設置されて、農薬残留基準設定農薬の残留調査、水産動植物に対する農薬汚染に関する化学的調査および農薬使用指導に関連する化学的調査が取り組まれた。翌1970年の事業運営状況報告では、全国で、作物残留調査15000点および土壌調査1600点の結果、ディルドリン（アルドリンを含む）、BHC、DDT、エンドリンが検出され、特にディルドリンおよびエンドリンの作物残留性が強いことが示された。

1948年から1970年までの間に、農薬に使用基準や残留基準値を踏まえての登録制度の基礎が固められ、登録後も残留実態調査等を行う中で常に登録の見直しが図られるような制度づくりがなされてきた。現在、日本で登録されている農薬の有効成分は約500種類あるが、農薬の登録は有効成分が同じであっても、剤型、有効成分の量、取扱メーカーが異なれば登録も異なるため、農薬登録数は2006年9月に4541件であった（日本植物防疫協会 2006）。登録期間は3年間で、更新しない場合には自動的に失効することから、1948年から2002年までに登録件数は21000件であり、失効農薬数は16000件と、入れ替わりが多いことがうかがわれる。

1970年以降、農薬開発には、より高い安全性が求められ、各都道府県では農林水産省や環境省の委託によって、地域ごとに使用の多い農薬の作物および土壌における残留実態把握調査や、様々な気候や栽培体系において新規登録農薬の残留実態を把握するなどの調査が継続的に取り組まれてきた。

しかしながら、近年になって、2001年に「残留性有機汚染物質（POPs）に関するストックホルム条約」が採択され、牛海綿状脳症（BSE）や輸入農産物の残留問題が発生し、2002年には国内でディルドリンおよびエンドリンの残留基準値を超える作物残留や無登録農薬の使用実態が明らかになり、食の安全性への関心が一層高まってきた。これらの問題に対応して、2002年12月に農薬取締法が使用者に対する罰則規定を盛り込んで改正され、2003年3月に施行された。また、

2003年5月に食品衛生法に基づく残留農薬監視体制が改正され、それまでは作物－農薬の組み合わせの一部に対して残留基準値が設定されて監視対象になっていたが、その後すべての作物に対して世界中で使用されるすべての農薬に基準値が設定され、監視対象が拡大したポジティブリスト制度として2006年5月に施行された。

このような農薬に係る規制強化の流れの中で、狭小農地で農業が営まれる都市農業においては、特に散布農薬の使用が飛散による近隣への農薬暴露の問題を引き起こす懸念が高まるなど、農薬使用に対して批判的な見方がますます強くなってきている。こうした状況の中で、土壌施用農薬の使用は農薬飛散の問題を回避しやすくて点で、環境に配慮した農薬使用方法であると考えられる。しかしながら、一方でPOPsに土壌施用農薬も含まれ、またそれらは土壌残留性が強いということに代表されるように、農薬を土壌に施用することに対する消費者等の理解は極めて得られにくい。その一因として、先に述べたように残留実態情報の不足がある。登録農薬は収穫された作物における残留濃度が残留基準値を超えないように使用基準が定められ、土壌残留性が疑われる農薬については土壌中半減期が180日を超えないといえることが必要とされており、収穫物としての作物の安全性は十分に確保されている。しかしながら、農薬がいつ、どの程度作物中に残留し、収穫に至るまでにどのように減少していくのかについて答えるデータが十分に示されておらず、農薬使用に対する理解の妨げになっている。そこで、東京都において使用頻度の高い数種の土壌施用農薬の土壌および作物（葉菜類、根菜類、果菜類）における栽培全期間の残留濃度を明らかにし、土壌施用農薬の使用後の消長を示すことを本研究の目的の一つとした。

一方、東京都において、2002年に、登録失効から約30年経過しているドリ剤が残留基準値を超えて作物から検出され、過去に使用されたドリ剤が土壌に今なお残留しており、それが作物へ吸収される可能性が疑われた。こうして、過去に使用された登録失効農薬であるドリ剤の、現在における残留問題が浮き彫りにされたことから、現在土壌に残留しているドリ剤の残留実態を明らかにし、土壌から作物への吸収移行を回避する対策を講じる必要性が急速に高まった。

そこで、土壌施用農薬の残留性を理解するもう一つの視点として、過去に使用された土壌施用農薬である

ドリン剤に着眼し、東京都における現在の土壌残留実態および作物吸収特性を明らかにすることとした。これらの実態を踏まえて、さらに、作物への吸収移行を回避する対策を検討し、現在の東京都内の農業生産現場において有効な回避策を提案することとした。

なお、農薬の残留濃度を表わす単位は、FAO（国際連合世界食料農業機関）／WHO（世界保健機関）合同残留農薬専門家会議では、食品中の残留濃度として、農産物kg当たりのmgの残留として表しており、日本の食品衛生法では農産物kg当たりのmgの残留としてppmで表している。本論文では、残留基準値に関する記載の場合にはppmとし、それ以外は $\mu\text{g/g}$ または ng/g で表すこととする。

2章 登録農薬の土壌施用後における残留性

農薬はそれぞれの作物について、収穫物としての作物の安全性が確認された使用基準が設定され、登録申請がなされ、作物ごとに登録されている。使用基準は農薬の使用量、作物一作期間中の使用限度回数および使用後の収穫可能時期を規定している。また土壌中半減期が180日を超えないことも確認されている。したがって、使用基準にしたがって登録農薬を使用すれば安全性が保障されるわけである。さらに、食品としての作物の安全性は食品衛生法に基づいて、販売箇所からの抜き取り収去試料について、残留農薬検査が行われ、検査の結果、残留基準値を超える場合には販売停止措置がとられることとなっている。このようにして農薬を使用した作物の安全性は確保されている。しかしながら、それでもなお、農薬使用に対して完全に容認しない世論も存在し、その一因は、農薬の使用から消失までの過程に関する情報提供が不十分であると考えられる。この点を明確に示すことが消費者等の農薬使用に対する理解を促す一方法である。

また、農薬の登録申請のための残留試験は2試験地で行うこととされているが（農林水産省 2000）、試験地は必ずしも日本国内のすべての農業地域における気候条件や栽培体系を網羅するものではない。そのため、農林水産省や環境省は、農薬が登録された後にも、各都道府県に登録農薬の安全追跡調査を委託し、農薬を使用した後の土壌、作物、河川等の水系および大気等における農薬の残留挙動を確認している。本研究は東

京都における農業を推進する目的で取り組むものであり、葉菜類、根菜類、果菜類のそれぞれに対して高頻度使用される土壌施用農薬の使用から消失までの過程を示す。

2.1 葉菜類(キャベツ)における土壌施用農薬の残留性

2.1.1 緒言

圃場に施用された農薬はどのような時間的経緯で衰退消失していくのか、作物に吸収された場合には作物中の残留濃度はどのように変化するのか、などの点に答える基礎的資料は、安全性の高い農作物を供給するうえで極めて重要であると考えられる。農薬の登録申請には、収穫期における作物残留データは必要とされているが、農薬を施用してから収穫期に至るまでの経時的消長をすべて網羅して求められているわけではない。また、農薬の残留性は土壌の種類、気候条件、栽培体系の違いによって異なる場合も考えられるため、東京都において実際に行われている農業の方法に合わせて農薬を使用した場合での安全性を示すことが、生産者に対しても、消費者に対しても、農薬使用への理解を促すために必要である。

そのため、東京都におけるキャベツ栽培で頻繁に使用される土壌施用農薬として、ネコブ病の防除に使用されるフルアジナム（フロンスайд粉剤）、フルスルフアミド（ネビジン粉剤）、アブラムシやコナガの類の防除に使用されるアセタミプリド（モスピラン粒剤）およびベンフラカルブ（オンコル粒剤）に着目し、その土壌中での消長過程を明らかにする（表2-1）。また、浸透移行性の極めて少ないフルアジナムおよびフルスルフアミドはキャベツに移行しないこと、および浸透移行性のあるアセタミプリドおよびベンフラカルブは移行することを確認し、これらの浸透移行性農薬のキャベツにおける濃度変化を示す。

2.1.2 材料および方法

(1) 試料調製

東京都農林総合研究センター（東京都立川市）内の圃場（表層腐植質黒ボク土）に土壌施用農薬を使用基準（全国農薬共同組合 1998）にしたがって施用し、キャベツ（品種「しずはま」）を定植し、露地にて慣行的に夏どり栽培を行った。フルアジナム粉剤は10a当たり20kgを、フルスルフアミド粉剤は10a当たり30kg

表2-1 2章で研究対象とする農薬に関する基本情報

名 称 分子式, 分子量	IUPAC	化学構造式	浸 透 移行性	対象作物
フルアジナム $C_{13}H_4Cl_2F_6N_4O_4$, 465.1	3-chloro-N-(3-chloro-2,6-di nitro-4- α,α,α -trifluorotolyl) -5-trifluoromethyl-2-pyridi namine		無	キャベツ
フルスルファミド $C_{13}H_7Cl_2F_3N_2O_4S$, 415.2	2',4-dichloro- α,α,α -trifluoro -4'-nitro-mtoluenesulfonan ilide		無	キャベツ
ベンフラカルブ $C_{20}H_{30}N_2O_5S$, 410.5	ethylN-[2,3-dihydro-2,2- d imethyl-benzofuran-7- ylo xycarbonyl(methyl) amino thio]N-isopropyl- β -alanina te		有	キャベツ
アセタミプリド $C_{10}H_{11}ClN_4$, 222.7	(E)-N(1)-[(6-chloro-3-pyrid yl)methyl]-N(2)-cyano-N (1)-methylacetamidine		有	キャベツ トマト
ホスチアゼート $C_9H_{18}NO_3PS_2$, 283.3	(RS)-S-sec-butyl O-ethyl 2-oxo-1,3-thiazolidin-3-yl phosphonothioate		有	キュウリ トマト ダイコン ニンジン
イミダクロプリド $C_9H_{10}ClN_5O_2$, 255.7	1-(6-chloro-3-pyridylmethy l)-N-nitroimidazolidin-2-yl ideneamine		有	トマト

表2-2 2章で研究対象とする農薬－作物の組み合わせに関する残留基準値

農薬 (ADI mg/kg体重/日)	対象作物	国別の残留基準値 (ppm ^a またはmg/kg ^b)					
		日本	Codex	アメリカ	オーストラリア	E U	カナダ
フルアジナム (0.01)	キャベツ	0.1					
フルスルファミド (0.001)	キャベツ	0.1					
ベンフラカルブ (0.015)	キャベツ	1				0.05	
アセタミプリド (0.066)	キャベツ トマト	5 5					
ホスチアゼート (0.001)	キュウリ トマト ダイコン ニンジン	0.2 0.2 0.2 0.2					
イミダクロプリド (0.057)	トマト	1	0.5	1	0.5		1

^a : 日本の残留基準値単位^b : 日本以外の国の残留基準値単位

を全面施用した。アセタミプリド粒剤は1株当たり1～2gを、ベンフラカルブ粒剤は1株当たり1～2gを株もとと施用した。栽培期間は4月上旬から7月中旬までとした。

フルアジナムとフルスルファミドを施用した試験区では、試験区内の無作為に選んだ10カ所の地点に直径10cmの円筒を差込み、深さ15cmまでの土壌を採り、よく混和した一部を2mmの篩いを用いて篩い別したものを試料とした。

アセタミプリドとベンフラカルブを施用した試験区では、試験区内の無作為に選んだ10株を引き抜き、株もと部分に直径10cmの円筒を差込み、深さ15cmまでの土壌を採り、よく混和した一部を2mmの篩いを用いて篩い別したものを試料とした。さらに引き抜いた10株の地上部を水洗した後に調理用ミキサー（ナショナル電気ミキサーMX-S3）にかけて磨砕均一化したものを試料とした。

(2) 分析方法

環境省告示法（農薬環境保全対策研究会 1995）に準じてフルアジナムは図2-1、フルスルファミドは図2-2、アセタミプリドは図2-3、ベンフラカルブは図2-4に示した方法で分析した。ベンフラカルブは代謝物であるカルボフランとヒドロキシカルボフランについても分析し、ベンフラカルブの分析値に、カルボフランの分析値に1.86を乗じた値とヒドロキシカルボフランの分析値に1.6を乗じた値を加算した合量を残留濃度とした。半減期は施用直後の残留濃度の2分の1の濃度になる日数を算出して求めた。

2.1.3 結果および考察

(1) 分析方法の検討

フルアジナム、フルスルファミド、アセタミプリドおよびベンフラカルブは図2-1から図2-4に示したように抽出、精製を行い、表2-3に示した条件でガスクロマトグラフィーを用いて分析した。試料の分析に先立って農薬標準品を添加して回収試験を行った結果、回収率は79%以上であり（表2-4）、環境省告示法に準じて分析した場合に、ガスクロマトグラフィーのチャートに妨害ピークはみられず、これらの方法で分析が可能と判断された。

(2) 土壌残留性

フルアジナム（Komyoji et al. 1995）、およびフルス

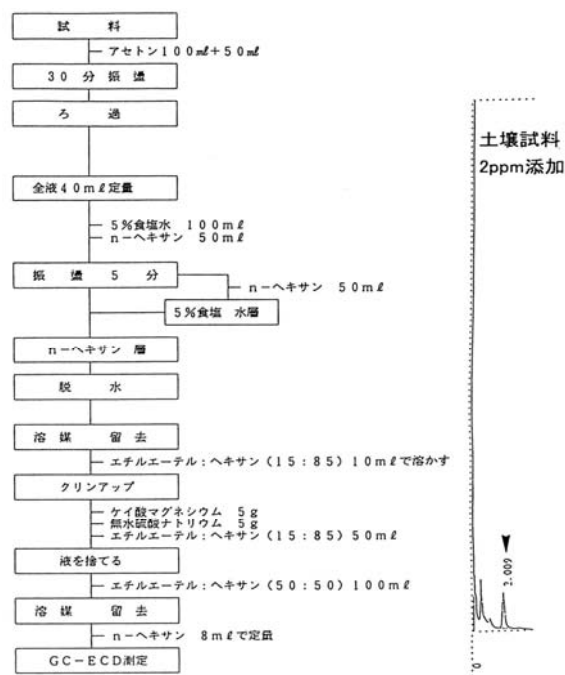


図2-1 フルアジナムの分析方法及び回収試験におけるガスクロマトグラム(橋本 2000)

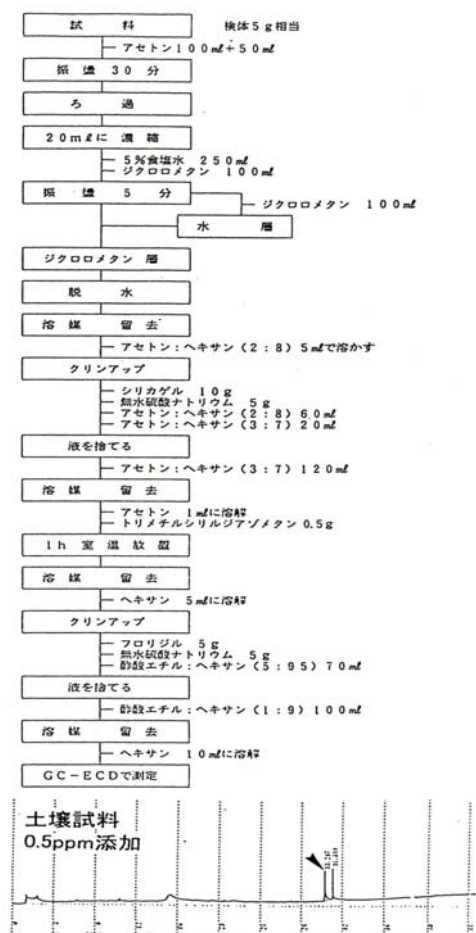


図2-2 フルスルファミドの分析方法及び回収試験におけるガスクロマトグラム(橋本 2000)

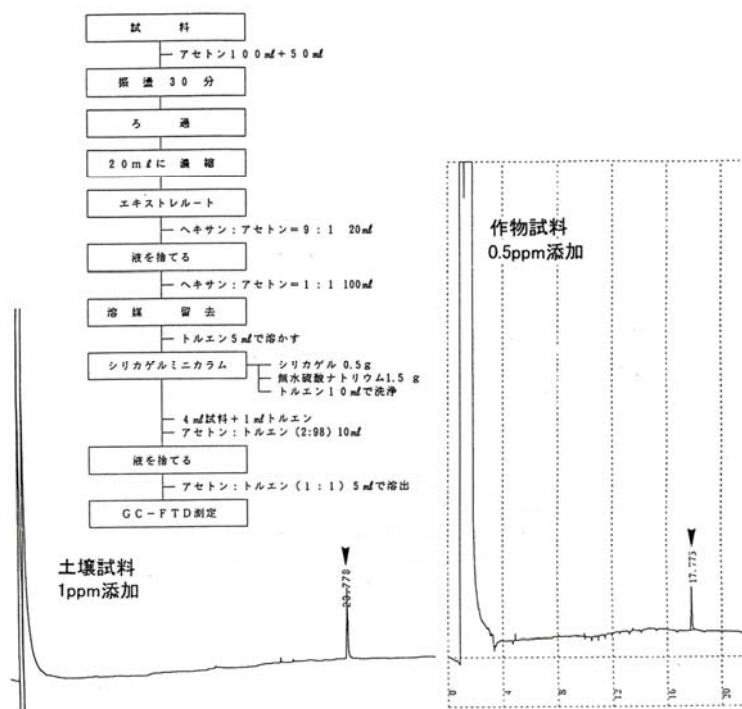


図 2-3 アセタミプリドの分析方法及び回収試験におけるガスクロマトグラム (橋本 2000)

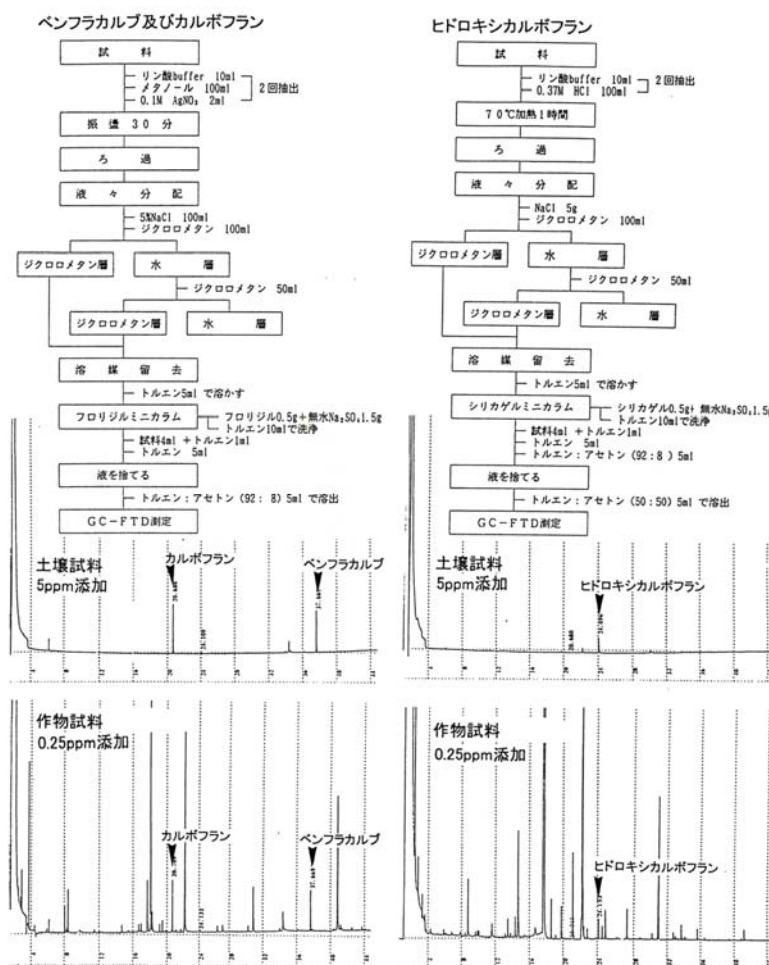


図 2-4 ベンフラカルブとその代謝物の分析方法及び回収試験におけるガスクロマトグラム (橋本 2000)

表 2-3 ガスクロマトグラフィーの分析条件（橋本 2000）

農 薬	フルアジナム	フルスルファミド	アセタミプリド	ベンフラカルブ
検出器	ECD	ECD	FTD	FTD
カラム	2%DEGS-H3P04	DB-1	DB-17	DB-5MS
カラムサイズ	100cm (packed)	0.32mm×30m	0.53mm×30m	0.32mm×30m
カラム膜圧 (μm)		0.5	0.5	0.5
カラム初期温度 (°C) (保持時間)	180	100 (1分)	100 (2分)	100 (2分)
カラム昇温 (°C/分)	恒温	5	10	5
カラム最終温度 (°C)		300	280	300
注入口温度 (°C)	230	200	200	280
検出器温度 (°C)	230	300	280	300

表 2-4 検出限界値及び回収率（橋本 2000）

農 薬	試料	検出限界値	添加濃度	回収率
		(μg/g)	(μg/g)	(%)
フルアジナム	土壌	0.08	2	100
フルスルファミド	土壌	0.04	0.5	93
アセタミプリド	土壌	0.1	1	102
	作物	0.2	0.5	96
ベンフラカルブ	土壌	0.2	5	79
	作物	0.02	0.25	86
カルボフラン	土壌	0.2	5	79
	作物	0.02	0.25	104
ヒドロキシカルボフラン	土壌	0.2	5	98
	作物	0.04	0.25	86

ルファミド（吉成ら 1997）は圃場に全面施用されたため、施用直後の残留濃度は $3.5\mu\text{g/g}$ あるいは $1.1\mu\text{g/g}$ と低かったが、施用後60日をすぎても検出された（図2-5，図2-6）。農薬の土壌中の残留消長の指標とされる半減期はフルアジナムが38日，フルスルファミドが60日であり（表2-5），この2農薬は土壌に残

留しやすいと考えられた。

アセタミプリド（高橋ら 1998）およびベンフラカルブは株もとに施用したため、施用直後の残留濃度は $69\mu\text{g/g}$ あるいは $306\mu\text{g/g}$ と高かったが、すみやかに減少し、施用後60日には検出限界未満になった（図2-7，図2-8）。半減期はアセタミプリドが16日，ベ

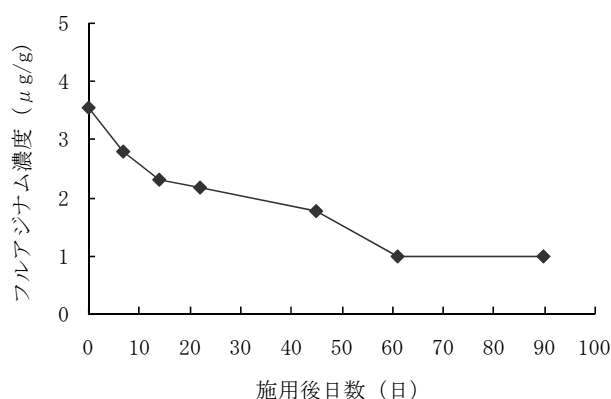


図2-5 フルアジナムのキャベツ栽培土壌における濃度変化 (橋本 2000)

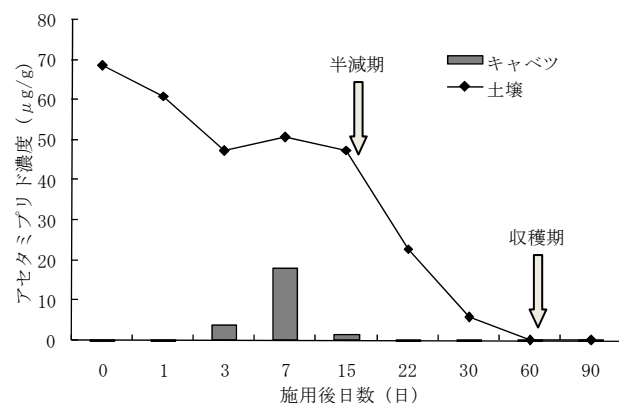


図2-7 アセタミプリドの土壌およびキャベツにおける濃度 (橋本 2000)

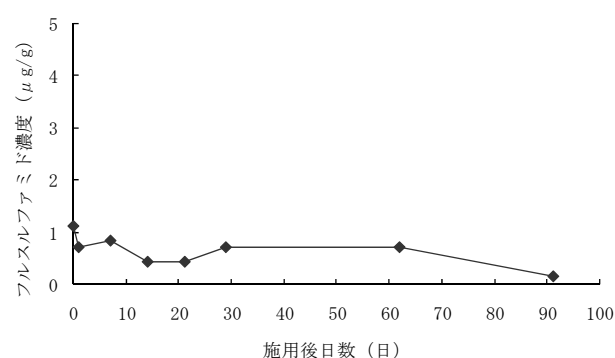


図2-6 フルスルファミドのキャベツ栽培土壌における濃度変化 (橋本 2000)

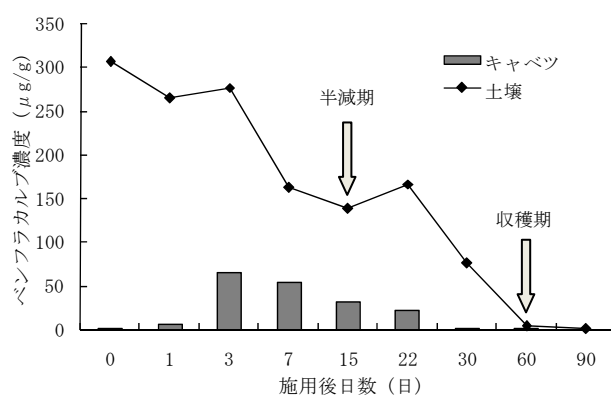


図2-8 ベンフラカルブの土壌およびキャベツにおける濃度 (橋本 2000)

表2-5 4種農薬の土壌における半減期 (橋本 2000)

農 薬	半減期 (日)
フルアジナム	38
フルスルファミド	60
アセタミプリド	16
ベンフラカルブ	12

ンフラカルブが12日であり (表2-5), この2農薬は残留しにくいと考えられた。調査した4農薬の中には半減期が180日を超えるような極めて残留性の強い農薬 (佐藤 1995) は認められなかった。

(3) 浸透移行性農薬の作物中の消長

アセタミプリドおよびベンフラカルブは浸透移行性農薬であるため、作物中の濃度消長についても調査した (図2-7, 図2-8)。いずれの農薬も施用後1～2週間にキャベツに吸収された。その濃度は土壌中の

残留濃度を超えることはなく、作物中に蓄積する様子はみられなかった。しかし、生育途中の作物中からは、残留基準値を超えるような濃度の農薬が検出される可能性があることから、生産者は、間引き菜等の扱いには十分に留意する必要がある。しかしながら、キャベツの収穫物における濃度は検出限界値未満であった。

2.1.4 要約

フルアジナム (フロンサイド粉剤), フルスルファミド (ネビジン粉剤), アセタミプリド (モスピラン粒剤), およびベンフラカルブ (オンコル粒剤) をキャベツに施用し、土壌中の残留濃度の変化を調査した。フルアジナムとフルスルファミドは残留しやすい農薬であった。一方、アセタミプリドとベンフラカルブは残留しにくい農薬であったが、この2農薬は浸透移行性を有するため、さらに作物残留について調査した。その結果、収穫物の残留濃度は検出限界値未満であったが、施用後1～2週間にキャベツに吸収されることが明ら

かとなった。

2.2 果菜類（キュウリ、トマト）および根菜類（ダイコン、ニンジン）における土壌施用農薬ホスチアゼートの残留性

2.2.1 緒言

東京都内では、多くの生産現場で植物寄生性線虫による被害が発生し、深刻な問題となっているが、これらに対しては、主にクロルピクリンや臭化メチル等のくん蒸剤を用いた土壌消毒によって防除対策がとられてきた。しかし、2005年にくん蒸剤として使用されてきた化合物の使用が制限され、また、住宅に隣接した東京都内の圃場では臭気を発生させる薬剤の使用は困難であることから、非くん蒸型の土壌施用農薬としてホスチアゼート（Fosthiazate）（有機リン系）への期待が高まった（石井 1994）。

ホスチアゼートは線虫類やハダニ類に対して高い防除活性を持つ浸透移行性の殺線虫剤であり（小柳ら 1998；佐野 1995；村上ら 1994；高橋ら 1994）、防除効果の点で優れている（Evans 1973；Wright 1981）。その一方で、この農薬は土壌から作物への浸透移行による可食部の残留が懸念されていることから（乙部および佐藤 1998）、東京都内のホスチアゼートを施用した圃場で、キュウリ、トマト、ダイコン、ニンジンを栽培し、土壌中の残留性および作物への浸透移行による残留性について検討する。さらに、キュウリにおいては、当時設定されていた残留農薬基準値を超過する作物残留濃度が認められたため、施用量を減少させることによって残留濃度の低減化が可能か否かを明らかにする必要がでてきた。それらの解明のため、薬剤施用量と作物残留濃度および防除効果との関係を示す。

2.2.2 材料および方法

(1) キュウリの試料調製

東京都農林総合研究センター（東京都立川市）内の圃場（表層腐植質黒ボク土）に1%ホスチアゼート粒剤（商品名：ネマトリン粒剤）30kg/10aを施用し、耕うん機で全面混和した翌日にキュウリ（品種：南極1号）の苗を定植し、露地にて5月上旬から7月下旬までの夏どり栽培をした。同時に無処理区を設け、同様に栽培した。

土壌試料は薬剤施用直前、直後、1、3、7、14、

21、28、40、50、60、70、80日後に採取した。土壌試料は試験区内の無作為に選んだ10カ所の地点に直径10cmの円筒を差込み、深さ15cmまでの土壌を採り、よく混和した一部を2mmの篩を用いて篩い別したものをを用いた。

キュウリの根部および茎葉部試料は、定植前、定植後7、14、21、28、40、50、60、70、80日に、また、果実部試料は定植後50、60、70、80日に採取した。作物試料は水洗後、調理用ミキサー（ナショナル電気ミキサーMX-3S）にかけて磨砕均一化したものをを用いた。

施用量が異なる栽培条件におけるホスチアゼートの残留調査のための試料は下記のように調製した。すなわち、1%ホスチアゼート粒剤を10a当たり10、20、30kg、それぞれ上記の圃場に全面混和し、直後にキュウリ「南極1号」の苗を定植し、露地にて夏どり栽培した。対照として無施用区を設けた。土壌試料は薬剤施用直前、直後、1、4、7、14、21、30、62、91日後に採取し、キュウリ果実部は定植後40、50、60、70、80日に採取した。試料は上記と同様に水洗、均一化した。

(2) トマトの試料調製

施用区には10a当たり30kgの1%ホスチアゼート粒剤（ネマトリン粒剤）を土壌施用し、全面混和してトマト苗「桃太郎」を定植し、施設内で5月下旬から8月中旬までの夏どり栽培した。「桃太郎」はネコブセンチュウに対して耐性を持つ抵抗性品種（小菅 1974）であるが、近年ではこの品種に対してもセンチュウ害をもたらす抵抗性打破センチュウが出てきている。したがって、東京都において頻繁に栽培されている「桃太郎」を試験対象とした。

土壌は施用後1日から施用後182日まで採取した。土壌は、トマトの株もとの土壌をキュウリ栽培土壌の採取と同様の方法で採取した。

トマト植物は定植1日後から21日後までは地上部と根を含んだ1個体全体を採取した。35日後以降は図2-18に示したように分割し、アルファベットで示したそれぞれを1区分として別個に採取した。その際に、茎葉部と果実は別々に試料とした。採取した試料は根および茎葉は等量の蒸留水を加え、果実はそのまま調理用ミキサー（ナショナル電気ミキサーMX-S3）を用いて磨砕均一化して分析に供した。

(3) ダイコンの試料調製

施用区には1%ホスチアゼート粒剤（商品名：ネマトリン粒剤）を10aあたりに40kgを土壌に全面混和し、ダイコン「新人総太り」を播種し、露地で9月上旬から11月下旬までの秋どり栽培した。

土壌は施用直後から施用後91日までに、キュウリ栽培土壌と同様の方法で採取した。

ダイコンは播種後10日から83日まで採取し、葉と根を分けて、葉部には等量の蒸留水を加え、根はそのまま、調理用ミキサー（ナショナル電気ミキサーMX-S3）を用いて磨砕均一化して分析に供した。

(4) ニンジンの試料調製

処理区には1%ホスチアゼート粒剤（商品名：ネマトリン粒剤）を10aあたりに30kg土壌に全面混和し、「向陽」および「べにこし」を播種し、露地で3月中旬から7月中旬までの夏どり栽培した。播種後60, 81, 99, 120日に土壌、葉部および根部を採取した。土壌はキュウリの場合と同様の方法で採取した。葉部には等量の蒸留水を加え、根はそのまま、調理用ミキサー（ナショナル電気ミキサーMX-S3）を用いて磨砕均一化して分析に供した。

(5) 分析

試料は環境庁告示法（全国農薬共同組合 1998）にしたがって抽出、精製し、炎光光度検出器（FPD-P）付きガスクロマトグラフィー（島津GC-14B）を用いて定量した（図2-9、図2-10）。ガスクロマトグラフィーはDB-1カラム（J&W社製：長さ30m、内径0.53mm、膜厚0.5μm）を用い、カラム温度は170℃（1分）→25℃/分→280℃（5分）、注入口および検出器温度は280℃の条件で分析した。

(6) キュウリ根部の被害調査

根部の被害の程度は、キュウリ定植後80日に調査した。各試験区からそれぞれ20株を無作為に選んで掘上げ、根部のネコブの着生程度を観察し、5段階に区分したうえで、次式よりネコブ指数を求めた。

$$\text{ネコブ指数} = \left\{ (4 \times \text{Aの個体数}) + (3 \times \text{Bの個体数}) + (2 \times \text{Cの個体数}) + (1 \times \text{Dの個体数}) \right\} / (4 \times \text{調査個体数}) \times 100$$

Aは根系全体に極めて多く大型のコブが認められる程度、Bは全体に多く寄生し、大型のコブが一部に認められる程度、CはBとDの中間程度、Dは少程度の寄生で、コブ数は10以下程度、およびEは寄生なし程

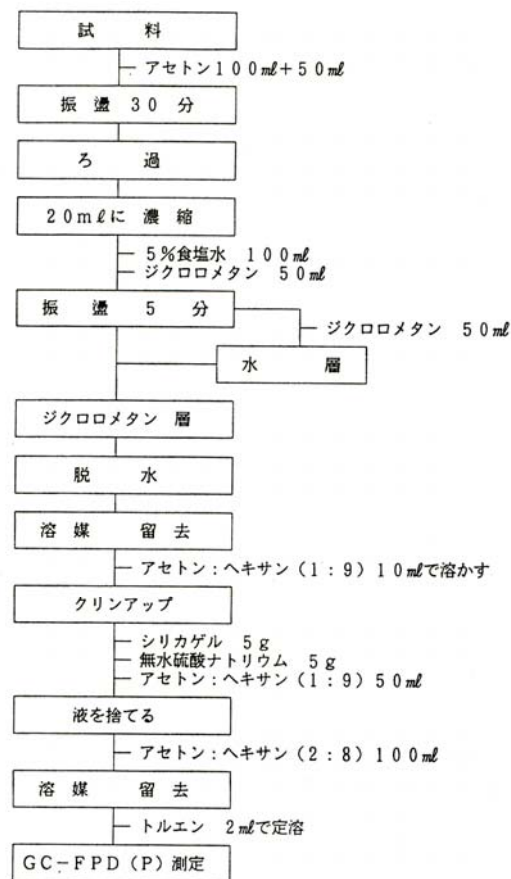


図2-9 ホスチアゼートの分析方法（橋本ら 2000）

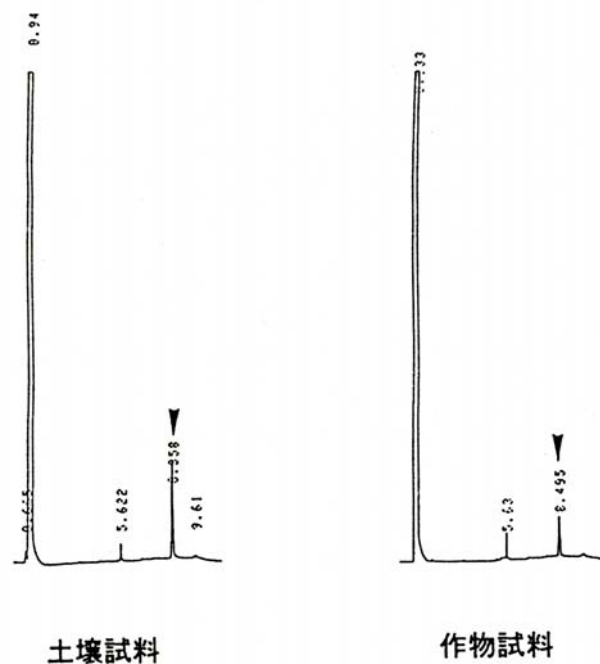


図2-10 キュウリ栽培土壌およびキュウリ試料を用いたホスチアゼートの回収試験におけるガスクロマトグラム（橋本ら 2000）

度とした。調査個体数は20とした。

2.2.3 結果および考察

(1) 分析方法および回収率

無施用区のキュウリ栽培土壌試料に $0.2 \mu\text{g/g}$ 相当、無施用区のキュウリ試料に $0.02 \mu\text{g/g}$ 相当のホスチアゼート標準品（和光純薬工業）を添加し、図2-9に示した分析方法で回収試験を行った。土壌試料における検出限界値は $0.004 \mu\text{g/g}$ 、回収率は92%であり、作物試料における検出限界値は $0.001 \mu\text{g/g}$ 、回収率は100%であった。土壌試料も作物試料も共に精製した試料のガスクロマトグラムに妨害ピークはなく（図2-10）、この方法で分析が可能と判断された。キュウリ以外の試料においても同様の精度が得られた。

(2) キュウリの栽培土壌および作物におけるホスチアゼートの残留と消長

土壌中のホスチアゼートの残留濃度は施用直後に $11.7 \mu\text{g/g}$ であり、7日後までに急速に減少した。半減期は4.5日であったが、ホスチアゼートの対線虫LC90値と考えられている土壌中有効成分濃度である $0.5 \sim 1 \mu\text{g/g}$ （小柳ら 1998）を1ヶ月以上維持していた（図2-11）。

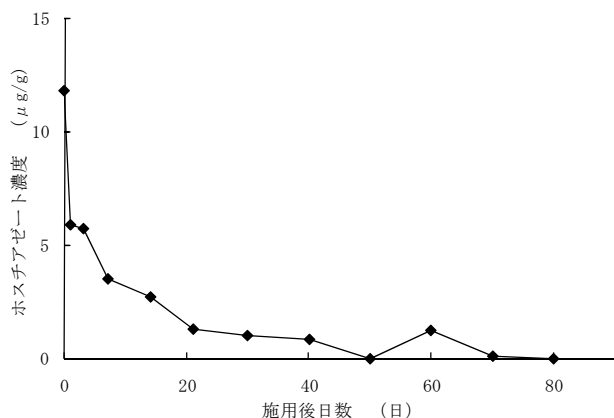


図2-11 キュウリ定植時に30kg/10aの量でホスチアゼートを施用した場合のキュウリ栽培土壌における残留濃度の変化（ $n = 2$ ）（橋本ら 2000）

ホスチアゼートはキュウリに浸透移行し、根部および茎葉部における濃度はいずれも施用後14日に最大になった。しかし、土壌の残留濃度を超えることはなく、キュウリの根部および茎葉中で濃縮蓄積する様子

は認められなかった。果実中の残留濃度は定植後50日（収穫前期）に $0.036 \mu\text{g/g}$ 、定植後60、70日（収穫中期）にそれぞれ $0.019 \mu\text{g/g}$ 、 $0.015 \mu\text{g/g}$ 、定植後80日（収穫後期）に $0.008 \mu\text{g/g}$ であった（図2-12）。

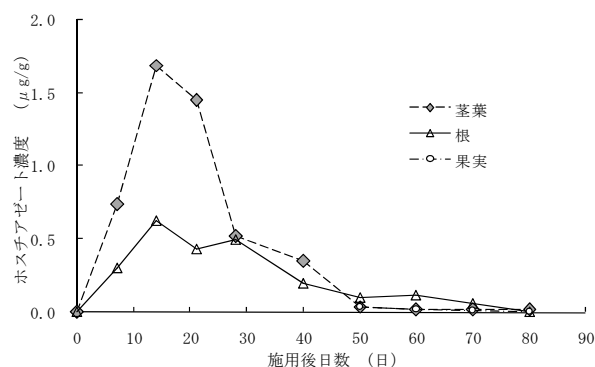


図2-12 キュウリ定植時に30kg/10aの量でホスチアゼートを施用した場合のキュウリにおけるホスチアゼート濃度の変化（ $n = 2$ ）（橋本ら 2000）

キュウリは有機塩素系農薬をよく吸収することが報告されているが（乙部および佐藤 1998）、有機リン酸アミド系のホスチアゼートもよく吸収した。ホスチアゼートは陰イオンになりやすいことから、土壌から作物へ移行しやすいと考えられた（表2-1）。しかし、有機塩素系農薬と同様に作物残留濃度が土壌残留濃度を超えて検出されることはなく、作物に蓄積する傾向は認められなかった。

(3) 施用量が異なるキュウリ栽培条件におけるホスチアゼートの残留性

10kg, 20kg, 30kg/10aの各施用区とも施用後1週間までに土壌の残留濃度は著しく減少し、その後、緩やかに減少し続け、施用後90日にはほぼ消失した。登録農薬には土壌中の半減期が180日以内であることが求められるが、ホスチアゼートは十分その範囲に入っている。施用量の違いによって施用直後の土壌残留濃度は異なったが、施用後30日以降に大きな差異はみられなかった（図2-13）。一方、作物残留濃度は施用量が多いほど高い傾向を示した。使用基準量（20kg～30kg/10a）を施用した区の作物残留濃度は、収穫適期（定植40～60日後）に $0.02 \mu\text{g/g}$ （1994年までのキュウリに対するホスチアゼートの残留基準値）を超えるものもあった。これに対して10kg/10a施用区の作物残留濃度は収穫前期から低く抑えられた（図2-14）。

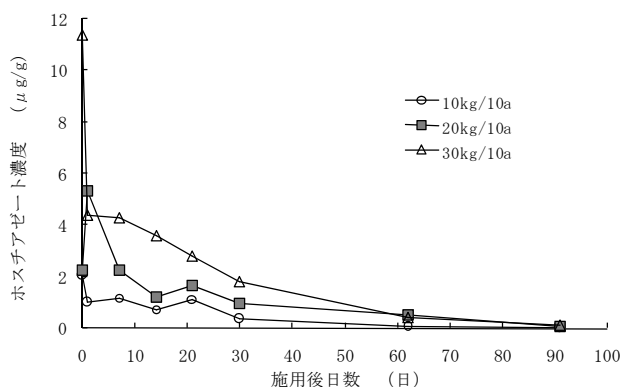
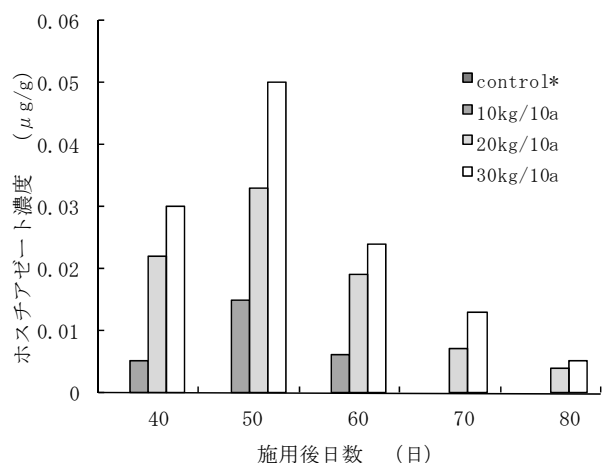


図2-13 異なる量のアゼート系殺虫剤を施用した場合の土壌中濃度変化 (橋本ら 2000)



*control 区のキュウリ中アゼート系殺虫剤はいずれの施用後日数においても検出されない

図2-14 異なる量のアゼート系殺虫剤を施用した場合のキュウリ果実中の濃度変化 (橋本ら 2000)

ホスチアゼートは1992年4月に登録認可され (小柳ら 1998), 当初, 作物残留に係る登録保留基準が $0.02 \mu\text{g/g}$ に設定されていた (農薬環境保全対策研究会 1995)。このことは, キュウリに対するホスチアゼートの登録申請のために行われた作物残留試験では, キュウリ果実中のホスチアゼート濃度が $0.02 \mu\text{g/g}$ を超えることが決してない程に低かった (通常, 残留基準値の2分の1を超えないことが求められる) ことを示している。しかし, ホスチアゼートに関しては, 本研究の他にも, 収穫物としての作物残留濃度が, 安全使用基準 (20kg~30kg/10a) に基づいて施用しても, 残留基準値を超えて検出される例があり, 1994年以降に食品衛生調査会にこの問題について諮問された。そ

の結果, 1997年より, 残留基準値が $0.2 \mu\text{g/g}$ に改正された (食品衛生調査会 1996)。残留基準値は複数食材からの同時摂取があってもADI (1日摂取許容量) を超えない範囲で定められているものであり, 残留基準値が高く設定されることとなっても, 食品としての作物の安全性は確保される。例えば, ホスチアゼートのADIは 0.001mg/kg 体重/日であることから, 仮に $0.2 \mu\text{g/g}$ のホスチアゼートが残留するキュウリを食用にした場合, 体重50kgの人が1本100gのキュウリを, 1日に250本食べなければ, 健康被害を生じないことになる。 $0.02 \mu\text{g/g}$ のホスチアゼートが残留するキュウリであれば2500本である。他方, 農薬使用の必要性の点においては, 使用基準を狭めることが農業上の損害をもたらすと判断されたと考えられる。

ホスチアゼートの残留基準値改正は, 登録データがその後のすべての農業活動における農薬の安全性を示すものではないことを表す一例である。そのため, 先に述べたように, 農林水産省や環境省の委託試験のような, 農薬の登録後の安全追跡調査は必要不可欠な試験と言える。

(4) 根部のネコブ被害調査

ホスチアゼートの使用基準は据え置かれたが, 消費者の安全性嗜好に応え, さらに生産者の労働安全性を確保するためにも, 農薬の施用量は低い方が好ましいと考えられる。そこで, 施用量を減らすことによる防除効果への影響を知るために, 根部の被害状況を調査した。本試験ではネコブの発生は少から中程度であったため, この程度の発生の場合には, 10kg/10aと少ない施用量でも20kg~30kg/10aを施用した場合と同程度の効果が認められた (表2-6, 図2-15)。

表2-6 異なる量のアゼート系殺虫剤を施用した場合の防除効果 (橋本ら 2000)

施用量 (kg/10a)	根こぶ指数
0	40.0
10	5.0
20	1.3
30	2.5

(5) トマト、ダイコンの栽培土壌におけるホスチアゼートの残留と消長

トマト栽培土壌中のホスチアゼートの残留濃度は、施用後1日に $3.93 \mu\text{g/g}$ であり、14日後までに急速に減少した。半減期は7日であったが、ホスチアゼートの対線虫LC90値と考えられている土壌中有効成分濃度である $0.5 \sim 1 \mu\text{g/g}$ の値(小柳ら 1998)を2ヶ月以上維持していた(図2-16)。一方、ダイコン栽培土壌

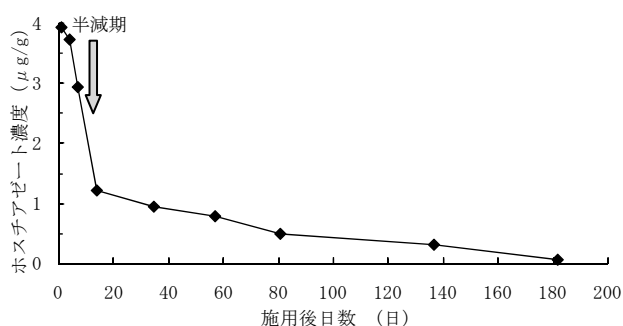


図2-16 トマト栽培土壌におけるホスチアゼート濃度(橋本2004)

中のホスチアゼートの残留濃度は施用後1日に $6.40 \mu\text{g/g}$ であり、10日後までに急速に減少した。半減期は5日であった(図2-17)。ダイコンに対する施用量は10a当たり40kgと、トマトに対する10a当たり30kgよりも多いことから、ダイコン栽培土壌の施用後1日における残留濃度は高かったと考えられる。しかし、その後の農薬の減少はダイコン栽培土壌の方がトマトに比べて速かったことから、露地栽培のダイコンの方が施設栽培のトマトより、農薬の減少は速かったと考えられる。

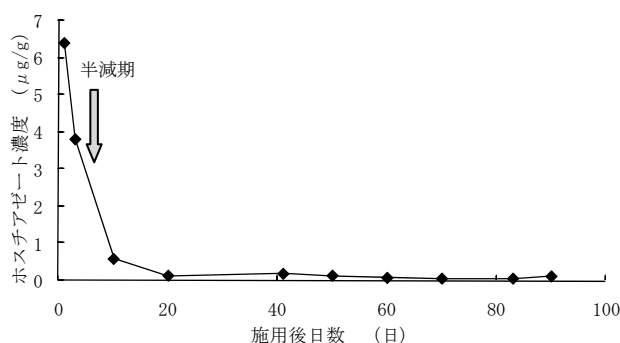


図2-17 ダイコン栽培土壌におけるホスチアゼート濃度(橋本 2004)

(6) トマト、ダイコンおよびニンジンにおけるホスチアゼートの残留濃度と消長

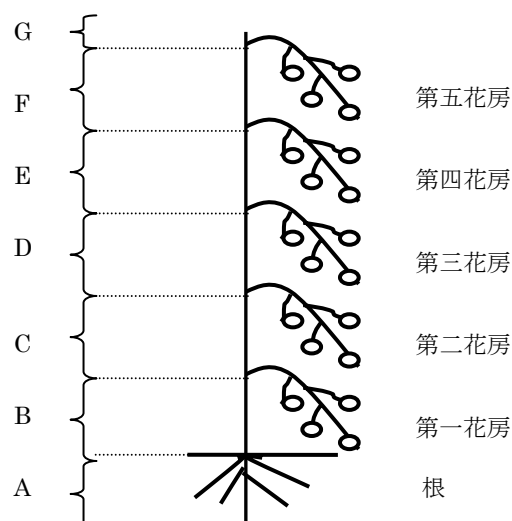


図2-18 トマト試料の分割方法(橋本 2004)

- A ; 根部 B ; 地表部分から第一花房直下まで
C ; 第一花房から第二花房直下まで
D ; 第二花房から第三花房直下まで
E ; 第三花房から第四花房直下まで
F ; 第四花房から第五花房直下まで
G ; 第五花房から先端まで

ホスチアゼートは、キュウリ(橋本 2000)と同様にトマトへも浸透移行し、その濃度は、薬剤施用および定植の7日後に最大となった。施用後35日には第二花房までホスチアゼートが検出されたが、その後、トマトの生長に伴って検出されなくなり、第二花房より上層位置からは検出されなかった(図2-18, 表2-7)。また、果実に関しては、いずれの花房の果実からもホスチアゼートは検出されなかった(結果省略)。ホスチアゼートは対線虫剤として根部で効果を発揮し、茎葉部への移行は大きくないと考えられる。

ダイコンにおけるホスチアゼートの残留濃度は、根部では播種後10日、20日にそれぞれ $0.17 \mu\text{g/g}$ 、 $0.24 \mu\text{g/g}$ で、その後の検出は基準値の10分の1以下のわずかなものであった。葉部では播種後10日、20日、30日にそれぞれ $0.17 \mu\text{g/g}$ 、 $0.24 \mu\text{g/g}$ 、 $0.18 \mu\text{g/g}$ を検出し、その後は徐々に減少し、播種後62日以降の検出はわずかであった(図2-19)。ダイコンが収穫可能となる時期は、播種から約60日後であるため、収穫作物における安全性は確認された。しかし、ホスチアゼートの使用にはつまみ菜や間引き菜は食用に適さないとの注意が示されているように(全農肥料農薬部 2003)、播

表2-7 トマトにおけるホスチアゼート濃度 (橋本 2004)

施用後日数	植物全体	(μg/g)						
		A ^a	B	C	D	E	F	G ^b
1	0.23	— ^c	—	—	—	—	—	—
4	0.89	—	—	—	—	—	—	—
7	1.11	—	—	—	—	—	—	—
14	0.26	—	—	—	—	—	—	—
21	0.11	—	—	—	—	—	—	—
35	—	0.06	0.02	0.04	—	—	—	—
57	—	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	—	—
81	—	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

^a ; A~Gは分析試料が図2-18のアルファベットの分画であることを示す

^b ; すべての分画から得た収穫可能な果実を試料とする

^c ; 表中の—は採取試料がないことを示す

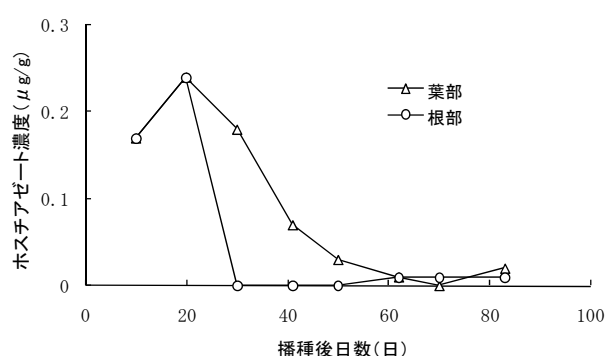


図2-19 ダイコンの葉部および根部におけるホスチアゼート濃度の変化 (橋本 2004)

種後30日までは登録保留基準値 (0.2ppm) を超えることが本研究の結果からも示唆される。

ニンジンにおいては、根部が5 cm程度の生育途中の播種後60日には「向陽」の根部と葉部にそれぞれ、0.11 μg/gと0.53 μg/gのホスチアゼートが検出され、「べにこし」についても同様に、それぞれ0.18 μg/gと0.39 μg/gが検出された。収穫期にあたる播種後80日以降は両品種の根部、葉部いずれも基準値の0.2ppm未満であり、安全性が確認された (図2-20)。

2.2.4 要約

ホスチアゼートは浸透移行性の土壌施用農薬であり、土壌中半減期は短い。作物へは生育初期に土壌から浸透し、作物中濃度が最大になるのは、キュウリで定植

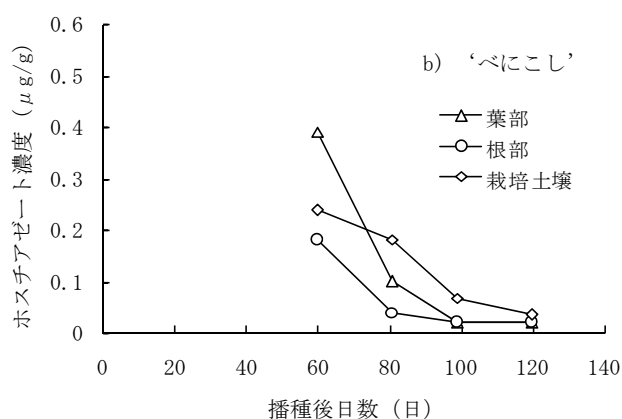
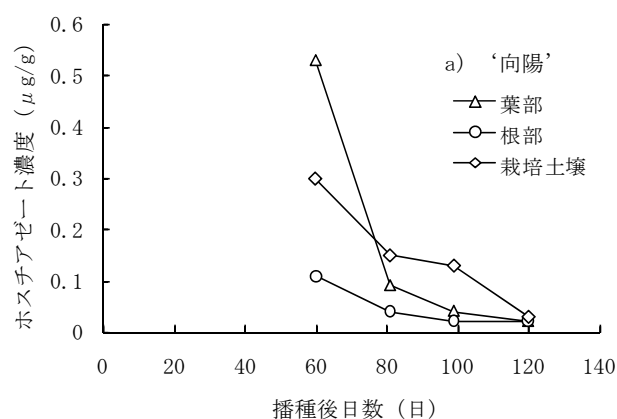


図2-20 ニンジンの葉部、根部および栽培土壌におけるホスチアゼート濃度の変化 (橋本 2004)

後14日、トマトで7日、ダイコンで20日後であった。ニンジンでは生育初期のデータは得ていないが、収穫

時期よりも早い時期の作物中濃度は高いことが示された。したがって、ホスチアゼートは、間引き菜等の生育初期時のものを食用にする場合の使用には適さないが、いずれの作物も収穫期には残留濃度が減少することを確認した。

農薬の施用量を少なくすることは、施用直後の土壌残留濃度を低下させるが、収穫期の土壌および作物中の残留濃度は著しく低くはならないことを明らかにした。

2.3 果菜類（トマト）における土壌施用農薬の浸透移行性

2.3.1 緒言

土壌施用農薬は、散布農薬と比較して薬液の飛散が回避でき、農薬臭の発生もほとんど問題とならない優れた病虫害防除方法と考えられる。しかしながら、土壌に施用された農薬が作物中へ浸透移行する過程における残留挙動や、施用後の土壌中の濃度消長に関する情報は極めて少なく、これが農薬を使用する際の不安要因の一つになっている。そこで、東京都で使用頻度が高く、浸透移行性を有する農薬であるアセタミプリドおよびイミダクロプリドを土壌に施用し、トマトの茎葉、根、果実等への浸透移行の過程およびトマト中での消長、さらに土壌における消長を明らかにし、安全性を確認することとする。

2.3.2 材料および方法

(1) 栽培

施設において、トマトの植穴に、モスピラン粒剤（アセタミプリド 2%）を適正施用量の 1 g、および別の植穴に、アドマイヤー 1 粒剤（イミダクロプリド 1%）を適正施用量の 2 g、土壌混和施用し、トマト苗「桃太郎」を定植して夏どり栽培した。土壌は腐植黒ボク土であった。

(2) 試料の採取

土壌は、直径 10cm、長さ 15cm の円筒を用いて株もとから採取し、生土のまま 2mm の篩を用いて篩い別したものを試料とした。作物は、施用後 14 日までは地上部と根を含んだ 1 株全体を採取し、施用後 35 日および 57 日には、茎葉部を採取し、図 2-18 に示したように分割してアルファベットで示したそれぞれを 1 区分とした。果実は施用後 57 日および 81 日に収穫適期となっ

たものを採取した。採取した試料は、根および茎葉については等量の蒸留水を加え、果実についてはそのまま、調理用ミキサー（ナショナル電気ミキサー MX-S3）を用いて磨砕均一化して分析に供した。

(3) アセタミプリドの分析

試料はアセトンで抽出し、ろ過および濃縮した。濃縮液をケイソウ土カラム（Merck 社製）に流し込み、ヘキサン/酢酸エチル（90/10, V/V）20ml で洗浄し、ヘキサン/酢酸エチル（50/50, V/V）100ml で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、ヘキサン 5 ml に溶解した試料を、下層にフロリジル（0.5 g）、上層に無水硫酸ナトリウム（1.5 g）を充填したカラムに流し込んだ。次いで、カラムにヘキサン/アセトン（85/15, V/V）20ml を流し、溶出液を除き、続いてヘキサン/アセトン（50/50, V/V）10ml で溶出した分画の溶媒を留去して、水/アセトニトリル（75/25, V/V）5 ml に溶解し、Shiseido SUPERIORIX ODS カラム（4.6 径×25cm、資生堂製）を装着した液体クロマトグラフィー（島津製作所製 LC-6A, UV246nm）で定量した。定量限界は 0.005 μ g/g であった。

(4) イミダクロプリドの分析

試料はアセトニトリルで抽出し、ろ過および濃縮した。濃縮液をケイソウ土カラム（Merck 社製）に流し込み、ヘキサン 50ml で洗浄した後、ヘキサン/酢酸エチル（50/50, V/V）100ml で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、ヘキサン/酢酸エチル（50/50, V/V）5 ml に溶解した試料を、下層に 10% 含水シリカゲル（10 g）、上層に無水硫酸ナトリウム（2 g）を充填したカラムに流し込んだ。カラムにヘキサン/酢酸エチル（50/50, V/V）45ml を流し、溶出液を除き、続いて酢酸エチル 120ml で溶出した分画の溶媒を留去して、水/アセトニトリル（75/25, V/V）7.5ml に溶解し、Shiseido SUPERIORIX ODS（4.6 径×25cm、資生堂製）を装着した液体クロマトグラフィー（島津製作所製 LC-6A, UV270nm）で定量した。定量限界は 0.04 μ g/g であった。

2.3.3 結果

(1) アセタミプリドの消長

トマトの株もとと土壌におけるアセタミプリドの残留濃度は施用後 4 日に 40.5 μ g/g であり、35 日後の 17.5 μ g/g まで速やかに減少した。土壌中半減期は 27 日であ

った。アセタミプリドはトマト中に浸透移行し、その濃度は、薬剤施用および定植の4日後に $0.153 \mu\text{g/g}$ 、7日後に $0.229 \mu\text{g/g}$ 、14日後に $0.180 \mu\text{g/g}$ となり、7日後に残留濃度は最大となった。施用後35日には、根部に $0.037 \mu\text{g/g}$ 、第一花房着生部位までに $0.015 \mu\text{g/g}$ 、第二花房着生部位までに $0.009 \mu\text{g/g}$ のアセタミプリド

が検出された。施用後57日には、根部に $0.017 \mu\text{g/g}$ 、第一花房着生部位までに $0.013 \mu\text{g/g}$ が検出されたが、第一花房着生部位より上層の茎葉からは検出されなかった。また、2試料の花房の果実からアセタミプリドは検出されなかった(表2-8)。

表2-8 トマトの株もとと土壌および植物体におけるアセタミプリド残留濃度 (橋本 2007)

($\mu\text{g/g}$)								
施用後日数	土壌	植物全体	A	B	C	D	E ^a	果実 ^b
4	40.50	0.153	— ^c	—	—	—	—	—
7	32.70	0.229	—	—	—	—	—	—
14	27.30	0.180	—	—	—	—	—	—
35	17.50	—	0.037	0.015	0.009	—	—	—
57	15.60	—	0.017	0.013	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
81	5.00	—	—	—	—	—	—	<0.005
182	1.35	—	—	—	—	—	—	—

^a ; A～Eは分析試料が図2-18のアルファベットの分画であることを示す

^b ; すべての分画から得た収穫可能な果実を試料とする

^c ; 表中の—は採取試料がないことを示す

表2-9 トマトの株もとと土壌および植物体におけるイミダクロプリドの残留濃度 (橋本 2007)

($\mu\text{g/g}$)								
施用後日数	土壌	植物全体	A	B	C	D	E ^a	果実 ^b
1	120.00	22.70	— ^c	—	—	—	—	—
4	—	63.40	—	—	—	—	—	—
7	82.70	87.30	—	—	—	—	—	—
14	—	8.76	—	—	—	—	—	—
35	62.40	—	1.21	0.68	—	—	—	—
57	—	—	0.99	0.19	0.49	0.14	0.11	<0.04
81	24.80	—	—	—	—	—	—	<0.04
182	4.37	—	—	—	—	—	—	—

^a ; A～Eは分析試料が図2-18のアルファベットの分画であることを示す

^b ; すべての分画から得た収穫可能な果実を試料とする

^c ; 表中の—は採取試料がないことを示す

(2) イミダクロプリドの消長

トマトの株もとと土壌におけるイミダクロプリドの残留濃度は施用後1日に $120 \mu\text{g/g}$ であり、35日後に約2分の1の $62.4 \mu\text{g/g}$ まで減少した。土壌中半減期は38日であった。イミダクロプリドはトマト中に浸透移行し、その濃度は、薬剤処理および定植の1日後に 22.7

$\mu\text{g/g}$ 、4日後に $63.4 \mu\text{g/g}$ 、7日後に $87.3 \mu\text{g/g}$ 、14日後に $8.76 \mu\text{g/g}$ となり、アセタミプリドを施用した場合と同様に、施用および定植7日後に残留濃度は最大となった。施用35日後には、根部に $1.21 \mu\text{g/g}$ 、第一花房着生部位までに $0.68 \mu\text{g/g}$ が検出され、施用57日後には、根部に $0.99 \mu\text{g/g}$ 、第一花房着生部位までに $0.19 \mu\text{g/g}$ 、

第二花房着生部位までに $0.49 \mu\text{g/g}$ 、第三花房着生部位までに $0.14 \mu\text{g/g}$ 、第四花房着生部位までに $0.11 \mu\text{g/g}$ と株の上層位置でも検出された。しかし、2試料の花房の果実からイミダクロプリドは検出されなかった(表2-9)。

2.3.4 考察

アセタミプリドおよびイミダクロプリドはいずれもアブラムシ類やコナジラミの防除に使用される浸透移行性の殺虫剤であり(高橋ら 1998; 時枝ら 1999, 2000; Takahashi et al. 1999), 東京都ではトマト, ナス, キュウリ等の果菜類に対する使用頻度が高い。

土壌施用したアセタミプリドは同じナス科野菜であるトマトおよびナスで、収穫果実から検出されず(時枝ら 1999), トマトについては土壌施用したカルボフランもまた収穫果実から検出されていない(Balinov et al. 1997; Callejas and Magallona 1984)。これらの報告は浸透移行性の土壌施用農薬が収穫物に残留しないことを示したが、浸透移行した農薬の栽培期間中の濃度変化については明らかにされていない。一方、イミダクロプリドについては、オクラの種子に処理して栽培すると、処理および播種後30日の作物中からは農薬は検出されるが、50日後の収穫時には検出されないことが示されている(Indumathi et al. 2001)。すなわち、土壌施用した農薬は収穫物には検出されず、収穫物の安全性は確認されているが、収穫にいたるまでの栽培期間中には作物中から検出されることが示唆されている。

本研究においても、土壌施用したアセタミプリドとイミダクロプリドは、トマト果実からは検出されず、収穫物の安全性を確認したが、両農薬ともに、施用後7日には作物中の残留濃度は高く、その後収穫期まで、根部および茎葉部には浸透移行することが認められた。特にイミダクロプリドは株の上層位まで移行した。アセタミプリドは有効成分2%の製剤を株当たり1g施用し、イミダクロプリドは有効成分1%の製剤を株当たり2g施用したことから、有効成分量としては同量が施用されたが、トマトのイミダクロプリドの残留濃度はアセタミプリドよりも高い傾向が認められた。イミダクロプリドはアセタミプリドと比較すると、水溶性も蒸気圧も共に10分の1と低いことから、土壌中での消失がゆるやかで、かつ、土壌からの流亡が抑えら

れてトマトの株もとの狭い範囲に農薬が集中して残留した結果、トマト中へ高濃度で浸透移行したと考えられる。しかしながら、両農薬ともに収穫終了後の土壌中の残留濃度は低いことから、長期間の土壌残留性はなく、連用しても土壌に蓄積しないと考えられる。トマトの場合は生育初期の作物を食用にすることはないが、浸透移行性農薬には間引き菜やつまみ菜を食用に供しない注意が明記されているものがある(全農肥料農薬部 2005)。本研究からも、アセタミプリドとイミダクロプリドは生育初期の作物中濃度が高いことが示されており、間引き菜等を食用に供する作物への使用は避けるべきである。

2.3.5 要約

東京都で使用頻度が高く、浸透移行性を有する農薬であるアセタミプリドおよびイミダクロプリドを土壌に施用し、トマトの茎葉、根、果実等への浸透移行の過程および作物中での消長、さらに土壌における濃度の消長を明らかにした。

アセタミプリドおよびイミダクロプリドの作物中残留濃度は、施用および定植後7日に最大となった。アセタミプリドは第一花房より上層では検出されなかったが、イミダクロプリドは株の上層でも検出された。しかし、両農薬ともに、果実からは検出されなかった。

3章 ドリン剤の土壌残留実態

1948年に農薬取締法が制定され、農薬行政が開始してまもない1950年代前半に、ドリン剤を含むいくつかの有機塩素系殺虫剤が農薬登録された。その後、この時期に登録されていた農薬が農作物や食品に残留する知見が多く見出され、1971年に農薬取締法の大きな改正が行われた。この改正によって、農薬の登録申請にあたっては、当該農薬の毒性および残留性に関する試験成績資料を提出することとされ、現在の農薬登録のあり方の基礎となっている(河野 1990)。したがって、1970年以降に登録された農薬はかなり厳しい安全性評価を経たものとなり、東京都の農地で使用した場合の安全性を2章で示した。

しかしながら、1970年以前に登録されていた農薬に関しては、登録に至るまでの安全性評価が現在のように十分ではなく、1970年代にすでに登録失効してはい

るが、現在でも土壌等に残留することが懸念されている。したがって、3章以降では、登録失効農薬であり、土壌残留性のあるドリリン剤に着目した。

3章では、現在の東京都の農地におけるドリリン剤の土壌残留実態の把握を中心に述べる。

3.1 東京都内農地土壌におけるドリリン剤の残留実態調査

3.1.1 緒言

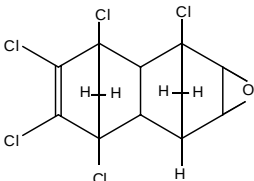
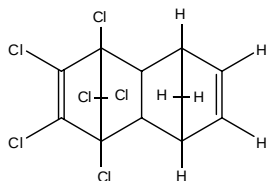
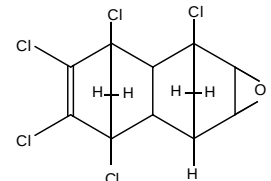
ドリリン剤にはディルドリン、アルドリン、エンドリンの3種類がある。これらの農薬は1948年から1951年にかけて、アメリカで、石油化学の副産物として得られたペンタジエンからディールス・アルダー反応によって合成された。ディルドリンはアルドリンが酸化されたものであり、エンドリンと異性体の関係にある。

3種を比較すると、蒸気圧は、アルドリンは高く、ディルドリンとエンドリンは低い。水溶性は、エンドリンが高く、ディルドリンはアルドリンよりも高い(表3-1)。

農薬取締法で、これらの農薬の毒性は、劇物であり魚毒性Cとされている。現在登録されている農薬のほとんどが普通物であり、魚毒性もA類あるいはB類であるものが多いのに対してドリリン剤の毒性は高い。

1日摂取許容量(ADI)も、ディルドリンおよびアルドリンでは0.0001mg/kg体重/日、エンドリンでは0.0002mg/kg体重/日であり、例えば2章で取り上げた、現在東京都の農地で頻繁に使われる農薬のADIが0.001~0.066mg/kg体重/日であるのと比べて低い値が設定されていることから毒性の強さがうかがわれる(表3-1)。

表3-1 ドリリン剤に関する基本情報

名 称	ディルドリン	アルドリン	エンドリン
化学構造式			
IUPAC	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-6, 7-epoxy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-1, 4-exo-5, 8-dimethanonaphthalene	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-hexahydro-1, 4-endoexo-5, 8-dimethanonaphthalene	1, 2, 3, 4, 10, 10-hexachloro-6, 7-epoxy-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-endo-1, 4-exo-5, 8-dimethanonaphthalene
分子量	380. 91	364. 91	380. 91
蒸気圧 (Pa)	4×10^{-4} (20°C) 1.78×10^{-7} mmHg (20°C)	$3 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ (20°C) 7.5×10^{-5} mmHg (20°C) 1.4×10^{-4} mmHg (25°C)	3×10^{-5} (25°C) 2×10^{-7} mmHg (25°C)
水溶性	0.25mg/L (25°C)	0.027mg/L (27°C)	2g/L (25°C)
ADI (mg/kg体重/日)	0.0001	0.0001	0.0002

(環境省第POPs対策検討会資料 <http://www.env.go.jp/chemi/pops/kento/index.html>) (国立医薬品研究所HP <http://nihs.go.jp>)

このような農薬が、日本では1954年に最初に登録され、登録失効の1975年までの22年間に、201剤が登録され、農地に投入されてきた（農林水産省）。例えば、1967年に日本では、これらの農薬の使用量は360トンであり、主に野菜栽培において用いられた。イタリアでは日本の10倍量のドリル剤が使用され、アメリカでは日本の100倍量がトウモロコシ栽培において使用されていた（後藤 1970 ; Jorgenson 2001）。1960年代の終わりには、キュウリにおけるアルドリルやディルドリンの基準値を超える残留が問題になり（後藤 1970 ; 丸および加藤 1977）、1970年に、農薬取締法が改正され、農薬残留に関する対策が推進された（石本ら 1973 ; 佐々木 1973 ; 末永 1973 ; 永井 1973 ; 山本ら 1973 ; 須田ら 1976 ; 丸および加藤 1977）。この時期に、作物や土壌中の残留農薬に関する調査が日本全国で行われ、ディルドリン（アルドリルを含む）やエンドリンはキュウリに強く残留する傾向が示唆された（佐々木 1973）。また、土壌中半減期が1年以上と、長いことも示唆された（堀田 1973 ; Nagami 1997）。このような背景から、アルドリル、ディルドリン、エンドリンは1975年に農薬登録が失効された（農林水産省）。登録失効から20年以上経過した1998年に北海道において、野菜中にディルドリンの残留が見出され（乙部および佐藤 1998）、また、2002年に東京都内で生産されたキュウリ中に残留基準値を超えるディルドリンの残留が見出された（近藤ら 2003）ように、失効後もドリル剤が作物から検出される事態が明らかとなった。

近年までは、農薬の使用者に対する罰則規定はなかったが、2002年12月に施行された改正農薬取締法には農薬使用者に対する罰則規定がもりこまれた。分析機器の精度はますます向上して、検出できるレベルは低くなってきている（Kobayashi et al. 1983）。また、現在では、消費者や世論の農薬に対する関心は非常に高く、過敏にさえなっている。その上、ディルドリンはPOPsの一つとして知られていることから（Jorgenson 2001）、キュウリに残留基準値を超えるディルドリンが残留するという事態は農業にとって極めて深刻な問題である。そこで、残留対策の手始めとして、現在の東京都における農地土壌中のドリル剤の残留実態を把握した。

3.1.2 材料および方法

(1) 試薬および機器

アルドリル、ディルドリン、エンドリンは関東化学(株)より購入し、ヘキサンに溶かして用いた。ケイソウ土カラム（エキストレルートNT20）はMerck社製（ドイツ）、メガボンドエリート（フロリジル 5 g/20 ml）はバリアン社製（USA）のものをを用いた。有機溶媒は和光純薬(株)から購入した残留農薬試験用を用いた。

(2) 土壌試料

土壌試料は2002年9月から10月に東京都内の814の農地から採取した。東京駅から15km以内の地域は、官庁街であり、また、東京駅から45kmより遠方に位置する地域は山間部であるため、この地域にはほとんど農地がない。東京都における農地の多くは、東京駅から15kmから45kmの地域で、住宅地の中に混在する形で存在している（図3-1）。したがって、この地域の農地の分布割合に従って土壌採取地点を選択した（図3-1▲）。農地は、概ね20m×20mの広さの圃場であり、圃場の中の放射状に位置する5箇所に直径10cm、長さ15cmの円筒をさしこんで土壌を採取した。採取土壌は2mmの篩いを用いて篩い別し、乾燥重量5 g相当を分析に供した。

(3) ディルドリンおよびエンドリンの抽出およびガスクロマトグラフィーでの定量

乾燥重量5 g相当の土壌に100mlのアセトンを加え室温で30分間振とう抽出した後に抽出液は濾紙（アドバンテック社製、No.6）で濾過し、濾液は濃縮し、蒸留水を加えて液量が20mlとなるようにした。それをケイソウ土カラムに流し15分間放置してから100mlのヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5 mlのヘキサンに溶解した液をメガボンドカラム（フロリジル）に流し、50mlのヘキサン：ジエチルエーテル（85:15）混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、2 mlのヘキサンに再溶解した（図3-2）。この溶液をガスクロマトグラフィー質量分析計で定性し、ECD検出器付きガスクロマトグラフィーで定量した。検出限界値は0.01 μ g/gであった。

(4) ガスクロマトグラフィーの分析条件

ガスクロマトグラフィーによる分析は以下の条件で行った。

ガスクロマトグラフィー質量分析計：ヒューレットパッカード社、HP 6890 GCシステムおよびHP

土壌 5 g (乾重量)
 |— アセトン 100ml
 |— 30分振とう
 濾過 (ADVANTEC No. 6, 径125mm濾紙を使用)
 |
 濾液
 濃縮 (20ml以下まで濃縮)
 蒸留水を加えて15~20mlにする
 |
 ケイソウ土カラム (エキストレールトNT20 MERCK社製)
 |— 15分放置
 100mlヘキサンで溶出
 |
 濃縮
 |
 ヘキサン 5mlに溶解
 |
 フロリジルカラム (メガボンドエールト 5 g/20ml VARIAN社製)
 |— ヘキサン30mlでカラムを洗浄
 |— 試料 5 ml (全部)
 |— ヘキサン : ジエチルエーテル (85 : 15) 50ml
 |
 溶媒留去
 |
 ヘキサン 2mlに溶解

図3-2 ディルドリン, アルドリンおよびエンドリンの抽出方法

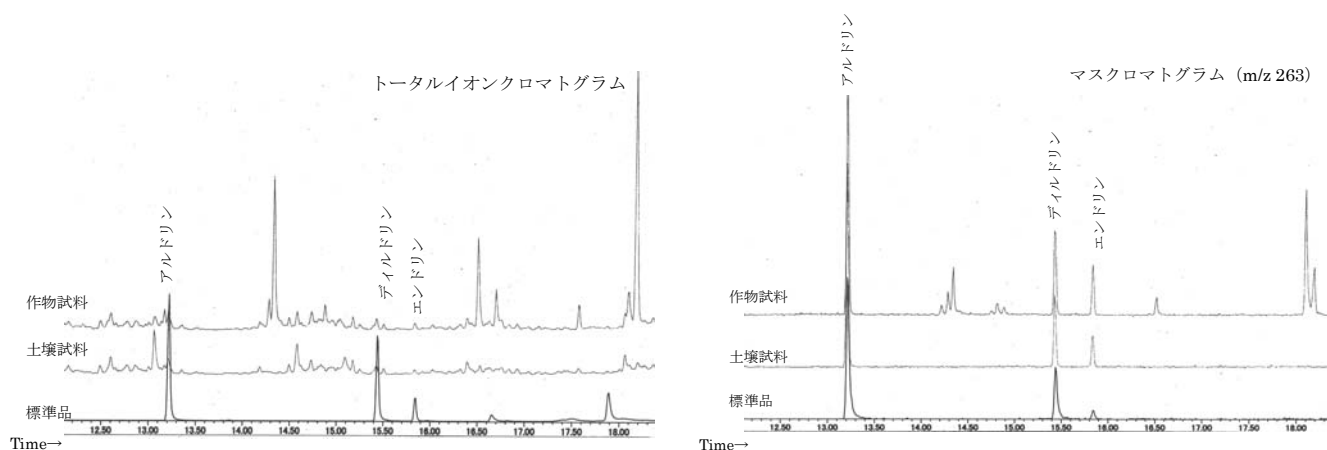


図3-3 農薬を添加した作物および土壌試料のガスクロマトグラフィー質量分析計によるディルドリン, アルドリン, エンドリンのトータルイオンクロマトグラムおよびマスククロマトグラムの例

5973質量選択検出器。カラム：ヒューレットパッカード社, HP-1MS, 内径0.25mm, 長さ30m, 膜圧0.25 μ m。カラム温度：初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度：280℃。検出器温度：300℃。注入量：1 μ l, スプリットレス。

ガス流量：He, 1 ml/分 (図3-3)。

ECD検出器付きガスクロマトグラフィー：島津製作所, GC-14。カラム：J&W社, DB-17, 内径0.32mm, 長さ30m, 膜圧0.5 μ m。カラム温度：初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度：280℃。検出器温度：300℃。注入量：2 μ l, スプリットレス。

ガス流量：He, 3 ml/分 (図3-4)。

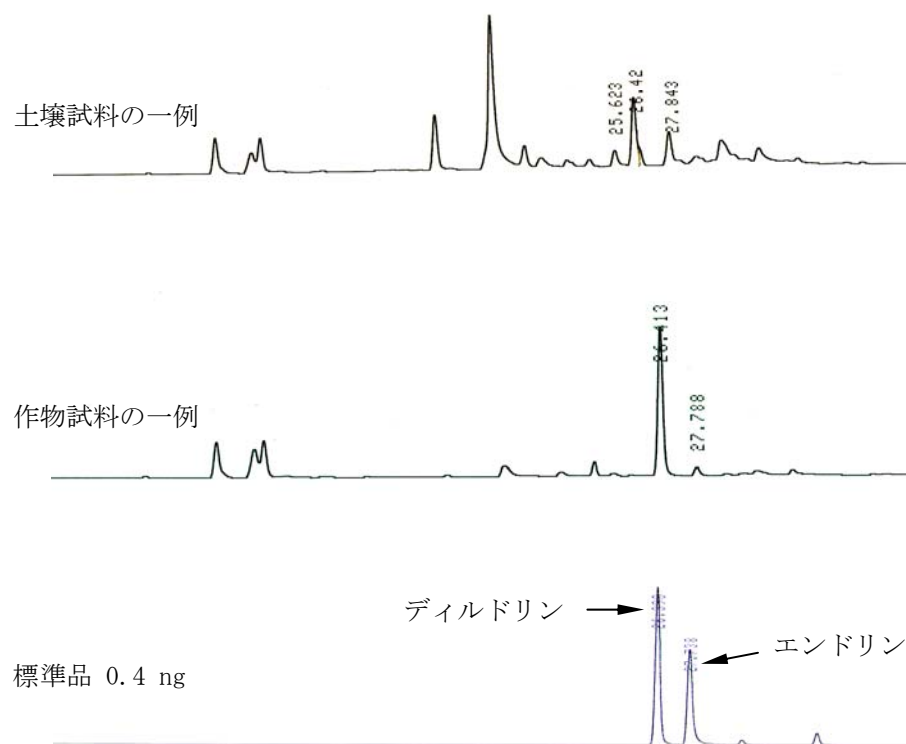


図 3-4 ECD検出器付きガスクロマトグラフィーによるディルドリンおよびエンドリンのガスクロマトグラム例

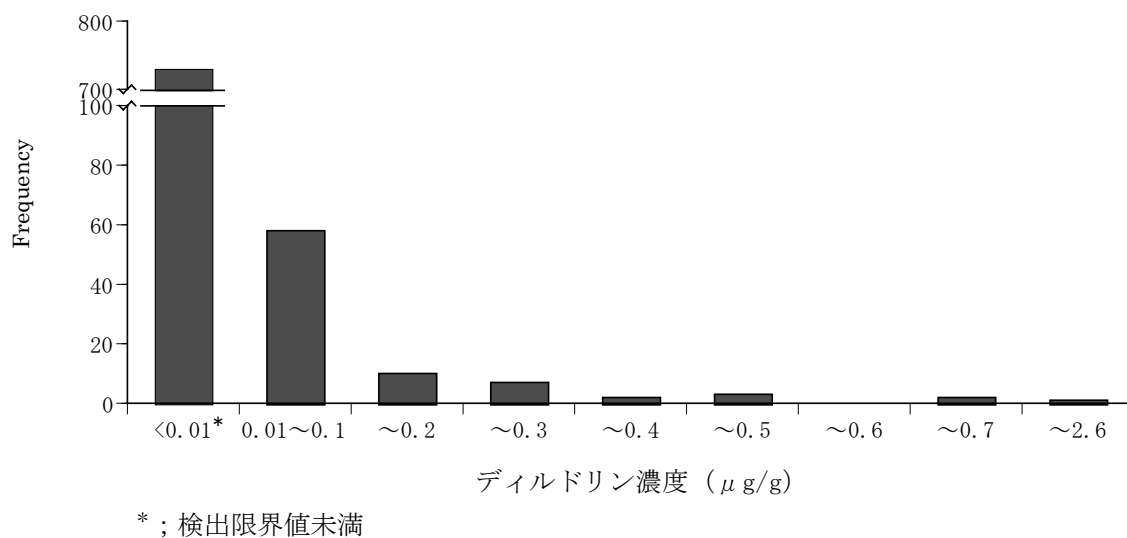


図 3-5 東京都内におけるディルドリン土壌残留実態 (Hashimoto 2005)

3.1.3 結果

(1) 土壌残留

ディルドリン、アルドリンおよびエンドリンは同一の方法で分析される。アルドリンはどの試料からも検出されず、エンドリンは3試料だけから検出された。

一方、ディルドリンは814検体のうち10.4%にあたる85検体から検出された。ディルドリンが検出された試料の70%は、その残留濃度が $0.1 \mu\text{g/g}$ 以下であり、また、95%までが、その残留濃度が $0.5 \mu\text{g/g}$ 以下であった (図 3-5)。

(2) ディルドリンの土壌群別検出割合

都内農地から採取した814検体の土壌を土壌群別に分類すると、269検体が黒ボク土、60検体が多湿黒ボク土であり、47検体が灰色低地土、37検体が腐植質黒ボクグライ土、20検体が人工改変土壌であり、都内農地は畑作土壌に適する黒ボク土や多湿黒ボク土の割合が水田土壌に適する灰色低地土等よりも多い(表3-2)。それぞれの土壌群検体のうち、ディルドリンが検

出された検体数は黒ボク土で61検体、多湿黒ボク土で13検体であり、灰色低地土では2検体と少なく、腐植質黒ボクグライ土と人工改変土壌では検出されていない。したがって、検出割合は黒ボク土と多湿黒ボク土では22~23%であったのに対し、灰色低地土では4%、腐植質黒ボクグライ土と人工改変土壌では0%と低かった(表3-2)。

表3-2 土壌残留ディルドリンの都内土壌群別検出割合 (Hashimoto et al. submitted)

土壌群	検体数 ^a	検出数 ^b	検出割合 (b/a%)
黒ボク土	269	61	23
多湿黒ボク土	60	13	22
灰色低地土	47	2	4
腐植質黒ボクグライ土	37	0	0
人工改変土壌	20	0	0
褐色森林土	7	0	0
細粒グライ土	1	0	0
黒泥土	1	0	0
暗赤色土	1	0	0
不明	372	2	0.5

3.1.4 考察

アルドリンは土壌中で1.5~5.2年の半減期でディルドリンに変化する。ディルドリンの土壌中半減期は2~15年と長く、さらに、土壌中ディルドリンの90%が消失するのに25年を要する(町村および那須田 1972; 石本 1973; Beyer and Gish 1980; Nagami 1997; Jorgenson 2001)。長野県では、1971年までの10年間にアルドリンが使用された圃場の1971年におけるアルドリンとディルドリンを合わせた残留濃度は $0.4 \mu\text{g/g}$ と報告されている(川原ら 1971)。2002年の時点で、東京都内のほとんどの土壌におけるディルドリン残留濃度は $0.1 \mu\text{g/g}$ 以下であったことから、長野県の事例と東京都の事例を直接比較することはできないが、現在の東京都におけるディルドリンの残留レベルは特別に高濃度の事例ではないと考えられる。ドリ剤は 0.6kg/ha の割合で施用された時、その半減期は2.6年であり、 2.2kg/ha の施用であると半減期は4.1年、 9.6kg/ha の施用であると半減期は12.5年になる(Beyer

and Gish 1980; Jorgenson 2001) ことから、土壌に投入される農薬量が多いほど半減期が長くなると考えられる(Jorgenson 2001)。本研究で見出されたディルドリン残留濃度には幅があったが、1960年代にドリ剤が大量に施用された圃場で、現在の残留濃度が高くなっていると考えられる。

一方、有機物に富む土壌である畑地として使用されてきた黒ボク土や多湿黒ボク土で、ディルドリンが残留される傾向があり、また、湿性の腐植質黒ボクグライ土や灰色低地土においてディルドリン検出割合が低いことから、ディルドリンの土壌中での分解は還元的(嫌氣的)環境下で進行しやすいと推察された。一般に、有機物含量の高い土壌は農薬を吸着しやすく、土壌吸着が大きいと農薬の分解が遅くなり、残留しやすくなると言われている(鉄塚 1981)。本研究において、黒ボク土および多湿黒ボク土における土壌中ディルドリンの検出が多かったことは、土壌の性質と残留性の間にも、何らかの関係があることを示唆しており、

東京都内の農地に残留するディルドリンの濃度が様々である要因の一つと考えられる。これらの要因解明については、3.4項で述べる。

3.1.5 要約

2002年に東京都内の814の農地土壌の10.4%からディルドリンが検出された。その濃度はほとんどが $0.1 \mu\text{g/g}$ 以下であり、過去に使われた農薬が減少する過程で予想できる範囲の濃度で残留していた。圃場ごとに残留濃度にばらつきがあったが、施用量が多かった圃場で現在の濃度が高いと考えられた。また黒ボク土および多湿黒ボク土において土壌残留ディルドリンが検出されやすかった。

3.2 東京都内農地におけるドリル剤の水平分布および垂直分布

3.2.1 緒言

農薬が土壌に全面施用される場合には、圃場全体にほぼ均一に農薬が施用される。したがって、施用直後の圃場では、まきむらはあるとしても、農薬は圃場に均一に残留する（山本および奴田原 1974）。しかし、ドリル剤は1975年に登録が失効してから約30年間施用されておらず、この間に、圃場では、耕うんや深耕等の土壌を攪拌させるような作業が繰り返されている場合もあることから、圃場内に必ずしも均一に残留しているとは限らない。そこで、東京都内のドリル剤が残留する圃場の水平分布を調査した。

もうひとつの土壌実態の把握として垂直分布を調査した。ドリル剤は水溶性が低いことから、土壌施用後は土壌中で移動することは少なく、土壌表層から15cm～30cmの深さの部分に残留する可能性が高い（川原ら 1971；桐谷 1971；川原 1973；大谷 1988）。現在でも土壌表層に集中的に残留していれば、土壌を除去して客土をする等の残留回避方法をとることが可能になると考えられる。しかしながら、施用後長期間を経た現在に至るまでには、圃場によっては深耕等の管理がされていたことが予想されるため、東京都内の現在におけるドリル剤の垂直分布の把握が必要である。そこで、深耕履歴のない圃場および深耕履歴がある圃場について、それぞれ垂直分布を調査した。

3.2.2 材料および方法

(1) 水平分布調査

水平分布調査のための土壌試料は都内のディルドリンが残留する3圃場から採取した。圃場A、圃場Bおよび圃場Cは、いずれも $10\text{m} \times 30\text{m}$ 、 $10\text{m} \times 36\text{m}$ および $20\text{m} \times 20\text{m}$ の広さであり、それぞれを $3\text{m} \times 6\text{m}$ を1区画とする15区画、 $3\text{m} \times 6\text{m}$ を1区画とする18区画、および $4\text{m} \times 4\text{m}$ を1区画とする25区画に分けて、全区画から土壌を採取した。

(2) 垂直分布調査

垂直分布調査のための土壌試料は、水平分布の調査圃場と異なる、都内のディルドリンが残留する6圃場から採取した。圃場Dは過去30年間に深耕履歴がなく、一方、圃場Eと圃場Fは定期的に深耕している。圃場D、E、Fでは、地表から1mの深さまで、圃場G、H、Iでは30cmの深さまでの穴を掘り、穴の側面から採取筒を差込み、地表から10cm間隔に土壌を採取した。

(3) 試薬および機器

アルドリル、ディルドリン、エンドリンは関東化学（株）より購入し、ヘキサンに溶かして用いた。ケイソウ土カラム（エキストレルートNT20）はMerck社製（ドイツ）、メガボンドエルート（フロリジル5g/20ml）はバリアン社製（USA）の物を用いた。有機溶媒は和光純薬（株）から購入した残留農薬試験用を用いた。

(4) ディルドリンおよびエンドリンの抽出およびガスクロマトグラフィーでの定量

土壌は2mmの篩を用いて篩い別し、乾燥重量5g相当を分析に使用した。

乾燥重量5g相当の土壌に100mlのアセトンを加え室温で30分間振とう抽出した後に抽出液は濾紙（アドバンテック社製、No.6）で濾過し、濾液は濃縮し、蒸留水を加えて液量が20mlとなるようにした。それをケイソウ土カラムに流し15分間放置してから100mlのヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5mlのヘキサンに溶解した液をメガボンドカラム（フロリジル）に流し、50mlのヘキサン：ジエチルエーテル（85：15）混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、2mlのヘキサンに再溶解した（図3-2）。この溶液をガスクロマトグラフィー質量分析計で定性し、ECD検出器付きガスクロマトグラフィーで定量した。検出限界値は $0.01 \mu\text{g/g}$ であった。

(5) ガスクロマトグラフィーの分析条件

ガスクロマトグラフィーによる分析は以下の条件で行った。

ガスクロマトグラフィー質量分析計：ヒューレットパッカード社, HP 6890 GCシステムおよびHP 5973 質量選択検出器。カラム：ヒューレットパッカード社, HP-1MS, 内径0.25mm, 長さ30m, 膜圧0.25 μ m。カラム温度：初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度：280℃。検出器温度：300℃。注入量：1 μ l, スプリットレス。ガス流量：He, 1 ml/分。

ECD検出器付きガスクロマトグラフィー：島津製作所, GC-14。カラム：J&W社, DB-17, 内径0.32mm, 長さ30m, 膜圧0.5 μ m。カラム温度：初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度：280℃。検出器温度：300℃。注入量：2 μ l, スプリットレス。

ガス流量：He, 3 ml/分。

3.2.3 結果

(1) 水平分布

圃場Aでは、ディルドリンは一様に分布しておらず、採取した試料の検出値は定量限界値 (0.01 μ g/g) から 0.73 μ g/gまでの幅があった。同様に、圃場Bでは、定量限界値 (0.01 μ g/g) から0.16 μ g/g, 圃場Cでは、0.06 μ g/gから0.26 μ g/gの幅があった (図3-6)。

300m²から400m²の圃場面積は東京都内で1種類の作物の栽培面積として一般的な広さである。それほど広くはないこれらの圃場のなかでさえ、僅か2～3m離れただけの採取地点の違いによってディルドリン残留濃度はかなり異なっていた。

(2) 垂直分布

圃場Dでは、ディルドリンは地表から30cmの深さまで検出された。一方、圃場Eと圃場Fでは、地表から50～70cmのかなり深い位置まで検出された (図3-7)。ディルドリンとエンドリンが残留する圃場における両農薬の垂直分布は極めて類似していた (図3-8)。

3.2.4 考察

1970年頃には、圃場の深耕はドリ剤の作物残留を抑制し、また、土壌中の残留濃度を希釈する効果があるとされた (山本および奴田原 1974)。しかし、圃場の深耕は残留回避のためというより、むしろ農業管理上の極めて一般的な方法であることから、多くの圃場

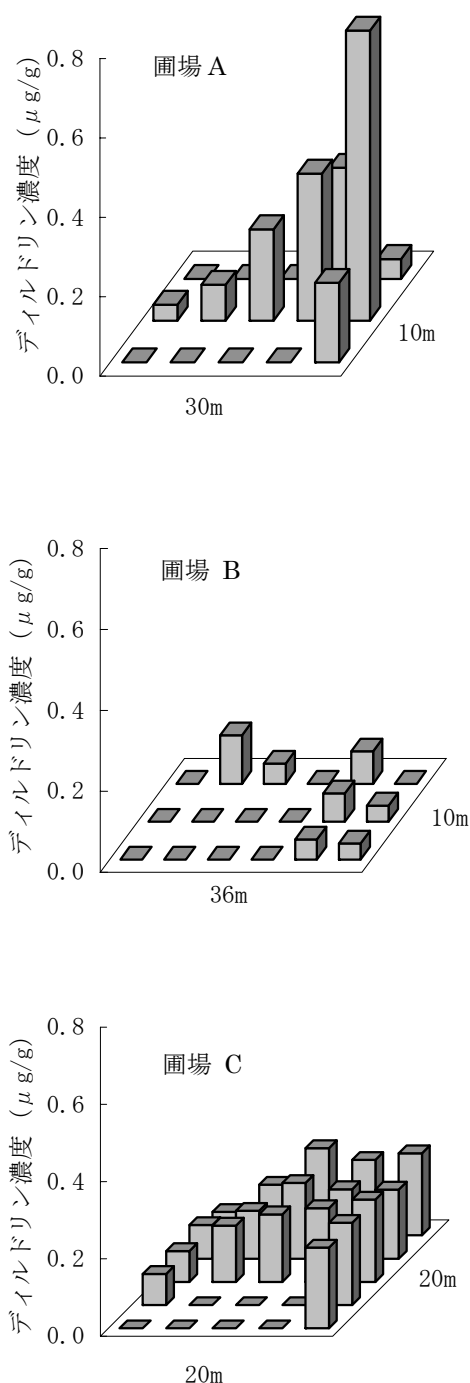


図3-6 東京都内の3圃場における土壌残留ディルドリンの水平分布調査圃場はすべて平坦であった (Hashimoto 2005)

で深耕策はとられてきたと思われる。このような圃場管理の方法が、現在の土壌中ディルドリンの垂直分布に影響を与えている。

現在、特に土壌中に残留するディルドリンがキュウリに吸収されて、基準値を超える作物残留を引き起こすことが問題となっている。一般に、キュウリの根は垂直、水平の両方向に1m程度の伸長をする。したが

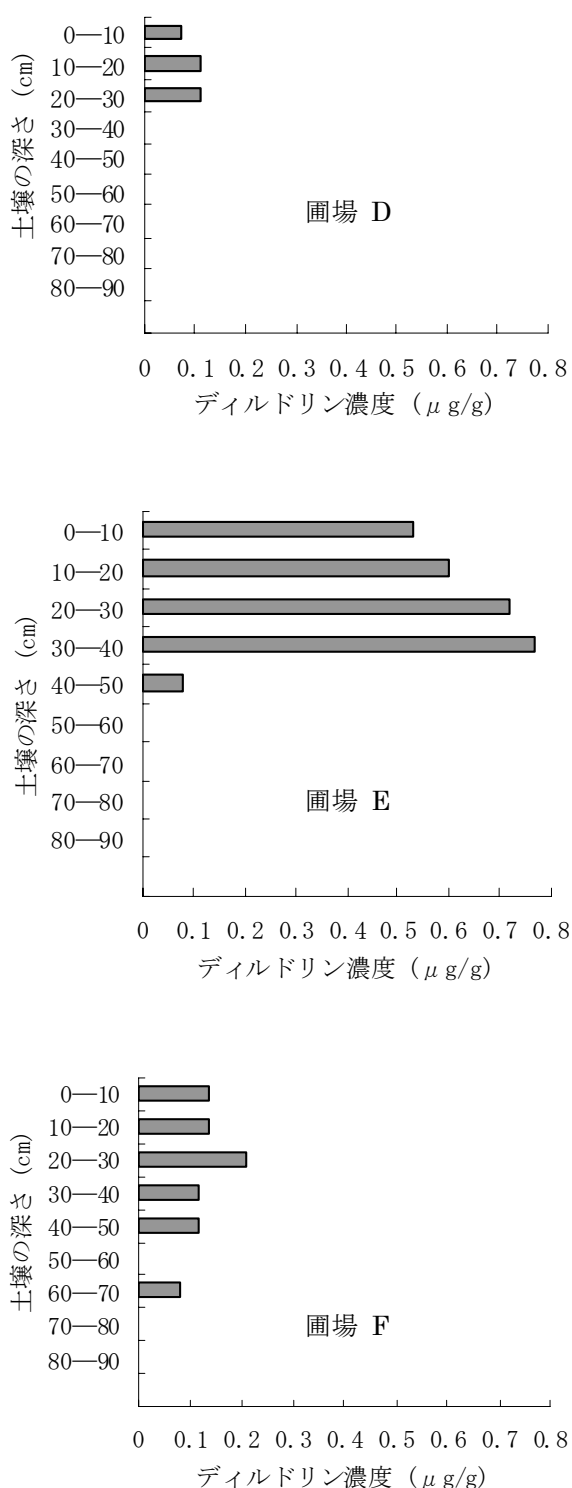


図 3-7 東京都内の 3 圃場における土壌残留ディルドリンの垂直分布 (Hashimoto 2005)

圃場 D は深耕履歴がない

圃場 E および F は定期的に深耕管理をしている

って、吸収回避策を検討していく際には、キュウリの株もとから少なくとも垂直、水平両方向に 1 m の範囲における土壌を研究対象とする必要がある。

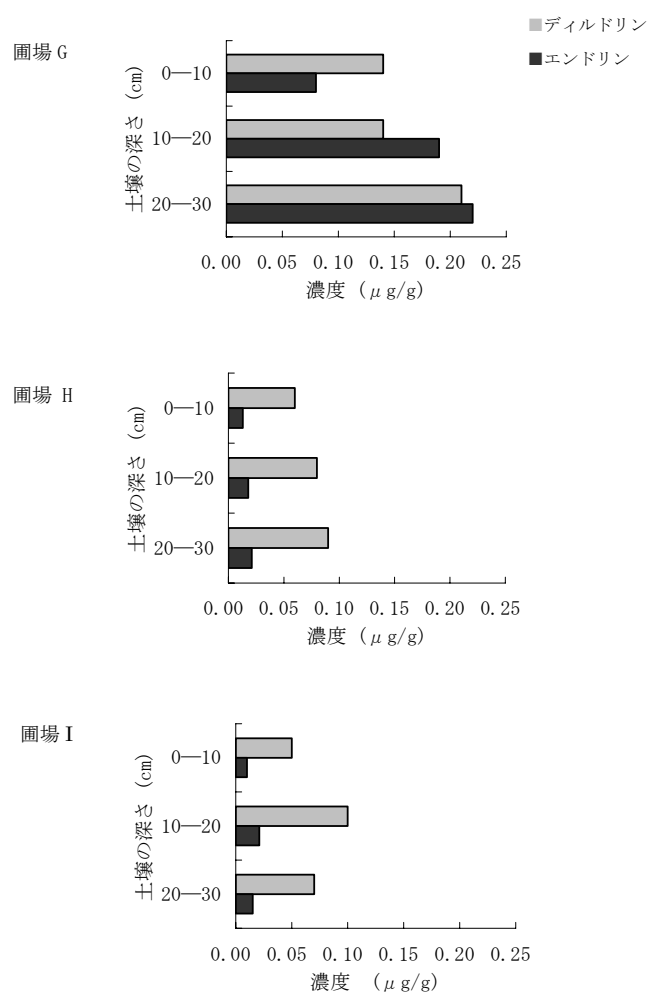


図 3-8 東京都内 3 圃場における土壌残留ディルドリンおよびエンドリンの垂直分布 (Hashimoto 2005)

最も確実な吸収回避方法は、ディルドリンが残留していない圃場でキュウリを栽培することであり、そのためには土壌を分析することによって残留の有無を判断することが必要である。通常、1 作に用いる圃場の中の数箇所から採取した土壌を集め、混和した土壌の分析結果が、その圃場における農薬の土壌残留濃度とされる。しかし、ディルドリンのように施用後長期間が経っている農薬の場合は、圃場内での濃度のばらつきが大きいことから、圃場内を細かく区切って土壌採取をし、それぞれの場所の残留濃度を把握する必要がある。

3.2.5 要約

土壌残留しているディルドリンおよびエンドリンの水平分布には、ばらつきがあったことから、土壌残留実態を把握するためには、試料採取を細かく行う必要

がある。さらに、垂直分布も圃場間で傾向が異なり、深耕の有無等、圃場管理の違いが、その要因と考えられた。

3.3 迅速な農薬残留実態把握のための分析法の効率化の検討

3.3.1 緒言

有機塩素系殺虫剤のディルドリンは、2001年に採択された残留性有機汚染物質 (POPs : Persistent Organic Pollutant) 条約で対象とされた12物質の中に含まれており、国際的に協調して廃絶、削減等を行う必要が唱えられている物質である (Jorgenson 2001)。東京都では2001年および2002年の食品衛生法に基づく残留農薬検査において、東京都産のキュウリから残留基準値を超えるディルドリンが検出された (近藤ら 2003)。ディルドリンは1975年に登録失効していることから、土壤に長期間残留していたものが農作物に吸収されて残留したと考えられた。この事態を受けて、東京都は都内全域の土壤調査および土壤試料採取を行ったが、調査した814検体の10.4%にあたる85検体からディルドリンが検出された。エンドリンは3検体、アルドリンは皆無と、他のドリノ剤の検出はほとんどなかった (東京都産業労働局報道発表 2003年2月)。ディルドリンはキュウリをはじめとする各種の農作物に吸収されることが報告されており (四国地域技術連絡会議 1973)、農作物の安全性を確保するには、今後さらに、土壤および作物におけるディルドリン分析を数多く、短時間に行うことが必要である。そのためには、分析の迅速化が求められる。

ディルドリンの分析は他の農薬と同様に機器分析で行われているが、時間と費用がかかることが指摘されている (Azza et al. 1994)。一方、近年イムノアッセイ法の使用が広まり、残留農薬分析法としての有効性の一部が解明されている (高橋ら 1995)。しかし、検体中の夾雑物が分析結果に影響を与え得ることから、実検体を用いて分析の精度を調べるのが非常に重要である (Kaufman and Clower 1995 ; 湯浅 1998)。そこで、市販の残留農薬測定キットを用いて土壤およびキュウリ試料におけるディルドリン残留分析の有効性について解明した。

3.3.2 材料および方法

(1) 試薬

アセトン、ヘキサン、ジエチルエーテルおよびメタノールは和光純薬製の残留農薬試験用300を用いた。ケイソウ土カラムはMerck社製のエキストレルートNT20、固相抽出用カラムはバリアン社製の充填量5 g/20mℓサイズのメガボンドエールートフロリジルFL、濾紙はアドバンテック社製 No.6濾紙、セライトは和光純薬製のNo.545を用いた。

(2) ガスクロマトグラフィー質量分析条件

ガスクロマトグラフィー質量分析条件は以下の通りである。

ガスクロマトグラフィー質量分析計：ヒューレットパッカード社, HP 6890 GCシステムおよびHP 5973 質量選択検出器。カラム：ヒューレットパッカード社, HP-1MS, 内径0.25mm, 長さ30m, 膜圧0.25 μ m。カラム温度：初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度：280℃。検出器温度：300℃。注入量：1 μ ℓ, スプリットレス。ガス流量：He, 1 ml/分。

(3) ガスクロマトグラフィー分析条件

ガスクロマトグラフィー分析条件は以下の通りである。

ECD検出器付きガスクロマトグラフィー：島津製作所, GC-14。カラム：J&W社, DB-17, 内径0.32mm, 長さ30m, 膜圧0.5 μ m。カラム温度：初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度：280℃。検出器温度：300℃。注入量：2 μ ℓ, スプリットレス。ガス流量：He, 3 ml/分。

(4) イムノアッセイ試薬

残留農薬測定キット：SDI社, シクロジエン系 (ドリノ類) 測定キット。チューブラック：SDI社, マグネットラック60チューブ用。吸光度計：セティカンパニー, ハンディフォトメーターModel-6 (フィルター450nmおよび角型セル用ホルダーを付属品として使用)。

(5) ガスクロマトグラフィーによる分析

土壤 (腐植質黒ボク土) およびキュウリ果実は東京都内の農地から、「農薬の登録申請に係る試験成績について」(12農産第8147号農林水産省農産園芸局長通知) に従って採取した。土壤は2mmの篩いを用いて篩い別し、キュウリ果実はぶつ切りにしたものをそのまま調理用ミキサー (ナショナル電気ミキサー MX-S3) を

用いて磨砕均一化して分析に供した。

土壌は乾燥重量 5 g に相当する量を、キュウリ果実は磨砕液 20 g を分析に用いた。土壌およびキュウリ磨砕液に 100ml のアセトンを加え室温で 30 分間振とう抽出した後に土壌抽出液は濾紙で濾過し、キュウリ抽出液はセライトを用いて吸引濾過した。濾液を濃縮し、蒸留水を加えて液量が 20ml となるようにした。それをケイソウ土カラムに流し 15 分間放置してから 100ml のヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5 ml のヘキサンに再溶解した液を固相抽出カラムに流し、50ml のヘキサン：ジエチルエーテル（85：15）混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、2 ml のヘキサンに再溶解したものをガスクロマトグラフィー質量分析計で定性し（図 3-3）、ECD 検出器付きガスクロマトグラフィーで定量した（図 3-4）。

添加回収試験には、あらかじめ上述の方法で分析し、ディルドリンが含まれていないことを確認した土壌およびキュウリ磨砕液を使用した。

乾燥重量 5 g に相当する土壌もしくは 20 g のキュウリ磨砕液にディルドリン標準品（和光純薬、残留農薬試験用）を $1 \mu\text{g/ml}$ の添加濃度になるように添加し、上述の方法で分析を行い、回収率を求めた。

(6) イムノアッセイ法による分析

ガスクロマトグラフ法による分析の結果、ディルドリンが検出された土壌およびキュウリ磨砕液を選び、イムノアッセイに供した。

検量線の作成および添加回収試験のための試料はガスクロマトグラフ法による分析の結果、本研究で用いたイムノアッセイキットでディルドリンおよびディルドリンと同様に抗体と反応する農薬（以後、交叉反応物質と呼ぶ）を含んでいないことが確認された土壌およびキュウリ磨砕液を用いた。

土壌は乾燥重量 10 g に相当する量に、キュウリ磨砕液は 10 g に 20ml のメタノールを加えて室温で 30 分間振とう抽出して濾過した後、シクロジエン系（ドリンドリン類）測定キット付属の希釈液/陰性標準液を加えて 25 倍に希釈した。希釈した液 240 μl に 10 μl のキット付属の希釈液/陰性標準液を加えて 250 μl とした液を試料としてキット付属のプロトコールに従ってイムノアッセイに供し、吸光度（B 値）を測定した。キット付属の希釈液/陰性標準液 250 μl を同様にイムノアッセイに供し、吸光度（B0 値）を測定した。測定した B 値

を B0 値で除して 100 をかけた値（% B/B0 値）をグラフにプロットしてディルドリンの濃度を求めた。すべてのキット付属の試薬と上述の方法で抽出した試料は室温状態（約 23℃）にし、同様にイムノアッセイも室温状態で行った。検量線作成用の試料として 240 μl のキット付属の抗原標準水溶液（1, 7.5, 20 ng/g の 3 種類の濃度の抗原標準水溶液が付属されている）に 10 μl のキット付属の希釈液/陰性標準液を加えて 250 μl とした液をイムノアッセイに供し、吸光度を測定した。メタノール、土壌抽出液およびキュウリ抽出液のイムノアッセイ系に及ぼす影響を調べるために、240 μl のキット付属の抗原標準水溶液にメタノール、ディルドリンと交叉反応物質が含まれていない土壌抽出液あるいはキュウリ抽出液を、それぞれ 10 μl 加えて 250 μl とした液をイムノアッセイに供し、吸光度を測定した。

ディルドリンと交叉反応物質が含まれていない乾燥重量 10 g に相当する土壌あるいは 10 g のキュウリ磨砕液にディルドリン標準品を 0.2 $\mu\text{g/g}$ の濃度になるように添加し、上述の方法でイムノアッセイを行い、回収率を求めた。

3.3.3 結果および考察

(1) イムノアッセイにおける検量線

メタノールはディルドリンの抽出に適し（Wheeler et al. 1982）、イムノアッセイに対する妨害が少ないことから（Azza et al. 1993）、本研究のイムノアッセイのための抽出溶媒としてメタノールを選択した。メタノール、土壌の抽出液あるいはキュウリ磨砕液の抽出液を加えて作成した検量線は希釈液/陰性標準液を加えて作成した検量線とは異なった（図 3-9）。Williams は

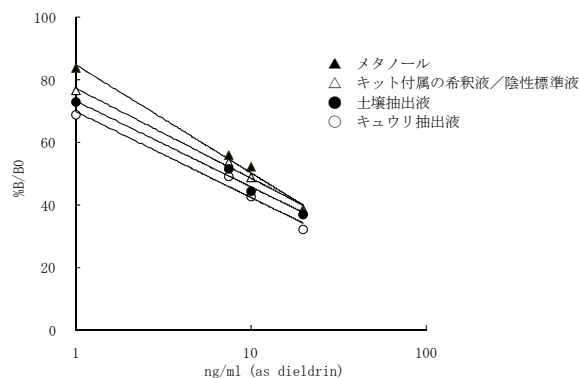


図 3-9 イムノアッセイ法による検量線
(橋本 2003)

表3-3 ガスクロマトグラフ法とイムノアッセイ法によるデイルドリンの回収率 (橋本 2003)

分析法	土 壤			キュウリ		
	供試量 (g)	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)	供試量 (g)	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)
ガスクロマトグラフ法	5	1	77	20	1	82
イムノアッセイ法	10	0.2	96	10	0.2	77

オレンジ中の2, 4-D分析について (Williams et al. 1996), Azzaは乳製品中のデイルドリン分析について (Azza et al. 1993), 本研究と同様に検量線がシフトすることを報告している。したがって, 本研究においても抗原標準水溶液に土壌の抽出液あるいはキュウリ磨砕液の抽出液を加えてイムノアッセイを行い, 検量線を作成した。

(2) 回収率

土壌およびキュウリ試料のガスクロマトグラフ法で分析した場合の回収率 ($1\mu\text{g/g}$ 添加) は, 土壌とキュウリでそれぞれ77%, 82%であった。一方, イムノアッセイ法の検量線はキット付属の抗原標準水溶液を用いて作成するために, その濃度範囲が低い範囲に限られることから, 添加濃度はイムノアッセイで得られる測定結果がキット付属の抗原標準水溶液を用いて作成した検量線の範囲に入るように $0.2\mu\text{g/g}$ にし, ガスクロマトグラフ法とは異なる添加濃度で回収率を求めた。イムノアッセイを用いた場合の回収率も土壌とキュウリで, それぞれ, 96%, 77%と良好であった (表3-3)。

(3) ガスクロマトグラフ法およびイムノアッセイ法による分析値の比較

土壌については $0.08\sim 0.3\mu\text{g/g}$ の範囲でガスクロマトグラフ法による分析値とイムノアッセイ法による分析値がほぼ同様の値を示し, 両者の間に高い相関が認められたが $0.08\mu\text{g/g}$ より低い範囲では相関が認められなかった (図3-10)。キュウリについては $0.01\sim 0.05\mu\text{g/g}$ の範囲でガスクロマトグラフ法による分析値とイムノアッセイ法による分析値を比較した結果, 相関は認められたものの, イムノアッセイ法による分析値がガスクロマトグラフ法による分析値よりすべて高くなり, ガスクロマトグラフ法で $0.01\mu\text{g/g}$ の試料がイムノアッセイ法では $0.01\sim 0.10\mu\text{g/g}$, ガスクロマト

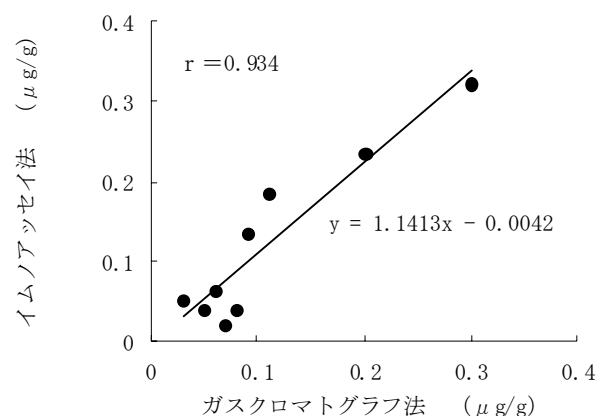


図3-10 土壌試料におけるガスクロマトグラフ法とイムノアッセイ法による分析結果の比較 (橋本 2003)

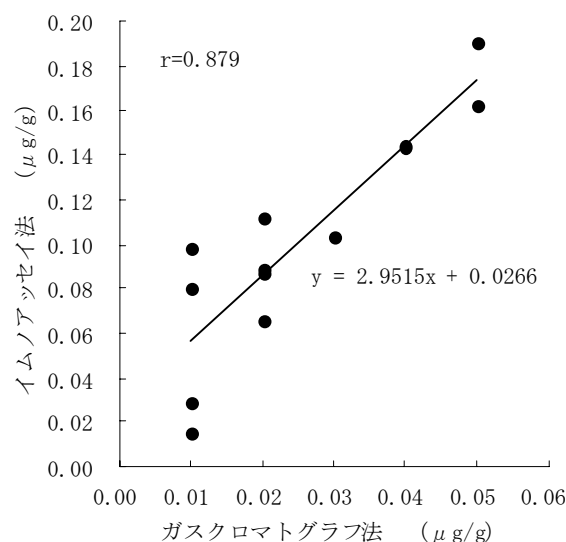


図3-11 キュウリ試料におけるガスクロマトグラフ法とイムノアッセイ法による分析結果の比較 (橋本 2003)

グラフ法で $0.02\mu\text{g/g}$ の試料がイムノアッセイ法では $0.06\sim 0.11\mu\text{g/g}$ と, キュウリにおけるデイルドリンの

残留基準値あたりの分析値のばらつきも大きかった（図3-11）。本研究ではイムノアッセイに供する試料の抽出を簡便にするために濃縮操作をしなかったが、低濃度の範囲でイムノアッセイ法による分析値を精度よくするためには濃縮操作が必要である。しかし、作物試料や水試料に含まれる残留農薬をイムノアッセイで測定した場合、得られた分析値が機器分析で得られる分析値よりも高くなる現象が認められ（Williams et al. 1996, Takahashi et al. 1999）、試料中の夾雑物がイムノアッセイに影響を及ぼすことが示唆されている。試料を濃縮すると、夾雑物の影響がさらに大きくなると予想されることから、したがって、夾雑物を取り除くための精製操作を検討することも、あわせて必要になる。

東京都が行った土壌調査（Hashimoto 2005）では、ディルドリンが検出された検体のうち残留値が $0.08 \mu\text{g/g}$ 以上の土壌はほぼ半数であり、残る半数は $0.08 \mu\text{g/g}$ 未満であったことから、イムノアッセイ法でスクリーニングをした場合に正しく検出できるのは残留土壌の約5割ということになる。また、キュウリ果実の実態調査結果からは、ディルドリンが検出された果実の多くが $0.05 \mu\text{g/g}$ 以下であり、残留基準値（キュウリ： 0.02ppm ）付近の分析値を把握することが重要であることから、スクリーニング法としてイムノアッセイ法を適用するためには低濃度の残留値を精度よく分析できるように試料の濃縮方法と精製方法について検討する必要がある。したがって、当面の緊急的なディルドリンの残留分析としては、従来の方法で抽出し（図3-2）、ガスクロマトグラフ法を用いることとする。イムノアッセイ法は生産現場に近い場所で、簡易に、かつ短時間に分析結果をだせることが大きな利点であるので、濃縮方法と精製方法を検討する際にはこの利点を生かせるよう、できるだけ簡便な方法を開発することが望ましい。

3.3.4 要約

土壌とキュウリ試料のディルドリン残留濃度を迅速にスクリーニングするために、農薬の精製に固相カラムを利用すると、精度は維持しながら分析の時間短縮を図ることが可能である。さらに分析を簡易にする目的で、ガスクロマトグラフ法の代替手法としてイムノアッセイ法適用の可能性を評価した結果、イムノアッ

セイ法は高濃度では使用できるが、低濃度では分析精度が不十分であった。したがって、ディルドリン分析はガスクロマトグラフ法で行うのが適切である。

3.4 ディルドリン土壌残留実態の発生要因の検討

3.4.1 緒言

残留性有機汚染物質（POPs）の残留問題は、地球規模での削減取り組みが必要とされている世界共通の課題である（Barra et al. 2006）。POPsの多くは諸外国と同様に日本でも1950年代から1970年代にかけて広く使用されていた有機塩素系殺虫剤であり、それらはすでに登録が失効しているが、非常に残留性が強く今なお環境中に残留している（Hashimoto 2005）。日本以外の多くの国でも残留実態が報告されており、南アメリカでは1980年代に行われた調査で、ディルドリンが土壌中に $0.004 \sim 11 \mu\text{g/g}$ の濃度で残留しており（Barra et al. 2006）、エジプトでは1995年から1996年にかけて行われた調査で土壌中に残留する有機塩素系農薬の総濃度が $0.01 \mu\text{g/g}$ であった（Ahmed et al. 1998）。また、中国では、2005年に河川水および河川低層における有機塩素系殺虫剤（アルドリン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド）の総濃度が $0.01 \sim 0.07 \mu\text{g/g}$ であったと報告されている（Zhou et al. 2006）。

東京都内の農地土壌の調査（2002年）では、814検体の10%から概ね $0.01 \sim 0.69 \mu\text{g/g}$ の濃度範囲のディルドリンが検出されており、1試料については $2.6 \mu\text{g/g}$ の高濃度で検出された（Hashimoto 2005）。このような残留濃度が著しく異なる原因についての報告がなされていないことから、東京都における土壌残留ディルドリンに焦点をあて、様々な残留濃度を生じた要因について検討した。

土壌中に残留するディルドリンの濃度が高いということは、土壌中での減少速度が低かったか、あるいは、多量の農薬が土壌に施用されたかのいずれかであると考えられる。Jorgenson（2001）は多量の農薬が土壌施用された場合にその半減期が長くなることを示した。このことは、農薬の施用量の違いが異なる残留濃度を引き起こすことを示唆している。本項では2種類の解析から、検討することとした。すなわち、第一の解析は、ディルドリンの残留濃度が異なる農地間で土壌中の農薬の減少の違いをもたらすような、土壌の化学性

の違いについて着目し、第二は、1960年代の東京都における農薬使用傾向の解析から、ディルドリンの当時の農薬使用量が農地間で異なっていたかに着目する。

3.4.2 材料および方法

(1) 土壌試料

土壌の化学性分析は2002年に採取した東京都内の814の農地土壌(図3-1)のうち、ディルドリンが残留する85の土壌試料について行った。土壌は黒ボク土、多湿黒ボク土、灰色低地土であった(表3-2)。pH、電導度(EC)、陽イオン交換容量は、0.01~0.02 $\mu\text{g/g}$ の濃度範囲でディルドリンが残留する8つのディルドリン低残留土壌(L)および0.3~2.6 $\mu\text{g/g}$ の濃度範囲でディルドリンが残留する8つのディルドリン高残留土壌(H)について分析した。土壌水分、陽イオン交換容量、全炭素含量は85のディルドリン残留土壌について分析した。

ディルドリンおよびアルドリンの過去の使用傾向は、土壌試料採取時に行ったアンケート調査に基づいて解析した。

(2) 土壌の化学性分析

土壌試料は風乾し、2mm目合いの篩を用いて篩い別して用いた。土壌の電気伝導度(EC)は5倍量の蒸留水を加えて60分間振とうした後にECメーター(DKK製)を用いて測定した。土壌pHは5倍量の蒸留水を加えた懸濁液と2.5倍量のKClを加えた懸濁液についてpHメーターを用いて測定した。土壌の水分含量は風乾土壌を105℃に4時間放置した後の重量変化から算出した。土壌中の交換性塩基(Na, K, Mg, Ca)は1M酢酸アンモニウム溶液(pH 7)を用いてセミクロシューレンバーガー法によって溶出された塩基を原子吸光度計(日立Z-2000)で測定した。陽イオン交換容量は酢酸アンモニウム溶液に溶出された塩基性イオンの総量として算出した。土壌中の全炭素含量はCNコーダー(ヤナコMT-700)で測定した。

(3) 土壌中ディルドリンの抽出およびガスクロマトグラフィーでの定量

土壌は2mmの篩を用いて篩い別し、乾燥重量5g相当を分析に使用した。乾燥重量5g相当の土壌に100mlのアセトンを加え室温で30分間振とう抽出した後に抽出液は濾紙(アドバンテック社製, No.6)で濾過し、濾液は濃縮し、蒸留水を加えて液量が20ml

となるようにした。それをケイソウ土カラムに流し15分間放置してから100mlのヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5mlのヘキサンに溶解した液をメガボンドカラム(フロリジル)に流し、50mlのヘキサン:ジエチルエーテル(85:15)混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、2mlのヘキサンに再溶解したものをガスクロマトグラフィー質量分析計で定性および定量した。検出限界値は0.01 $\mu\text{g/g}$ であった(図3-2)。

(4) ガスクロマトグラフィーの分析条件

ガスクロマトグラフィーによる分析は以下の条件で行った。

ガスクロマトグラフィー質量分析計: ヒューレットパッカード社, HP 6890 GCシステムおよびHP 5973 質量選択検出器。カラム: ヒューレットパッカード社, HP-1MS, 内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25 μm 。カラム温度: 初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度: 280℃。検出器温度: 300℃。注入量: 1 μl , スプリットレス。ガス流量: He, 1ml/分。

(5) 1960年代の東京における農業の傾向の解析

過去における東京都の農業の傾向は1965年発行の中間農業センサス(東京都 1965)から抜粋した情報に基づいて解析した。

3.4.3 結果

(1) ディルドリン残留土壌の化学性

L土壌試料およびH土壌試料の化学性分析の結果を表3-4に示した。

土壌の腐植度はL土壌とH土壌の双方で高く(8~19%), 腐植の多い地層の深さは土壌のディルドリン残留濃度にかかわらず、ばらつきがあった。

土壌pHはL土壌とH土壌も同様に酸性から中性の範囲であった。

ECおよび交換性塩基はL土壌でもH土壌でも同様の傾向を示した。土壌水分含量、陽イオン交換容量および炭素含量とディルドリン残留濃度との間に相関は認められなかった(図3-12, 図3-13, 図3-14)。

(2) 農薬使用の実態調査

土壌試料採取時に、各農家に対して、1960年代にどのような農薬を使用していたかのアンケート調査を実施した。個々人の記憶に頼る方法から得られる情報には限界があり、本アンケート調査結果においても、ア

表 3-4 東京都内のディルドリン検出土壌における土壌化学性 (Hashimoto et al. submitted)

試料名	ディルドリン濃度 ($\mu\text{g/g}$)	腐植含有量 ^a (%)	腐植層の深さ (cm)	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	EC (ms/m)	Na	K	Mg	Ca
							(cmolc/kg)			
L1	0.01	15.9	50	5.58	4.99	0.25	0.125	0.58	0.95	21.8
L2	0.02	16.2	20	5.85	5.61	0.21	0.542	3.79	1.41	16.8
L3	0.02	19.1	100	5.92	6.27	0.39	0.150	1.74	9.27	17.1
L4	0.02	15.2	50	5.99	5.45	0.41	0.144	2.58	3.96	26.7
L5	0.02	11.3	50	6.02	6.06	0.43	0.226	2.19	8.88	30.0
L6	0.02	7.7	30~50	6.29	5.36	0.58	0.079	1.35	2.71	31.5
L7	0.02	14.8	100	6.55	5.72	0.74	0.270	1.52	9.92	37.9
L8	0.02	10.1	100	6.68	5.35	1.99	0.130	1.95	5.29	51.6
H1	0.30	13.7	50	5.22	4.82	0.69	0.128	2.27	4.00	18.2
H2	0.34	8.3	30~50	5.84	5.09	0.25	0.075	2.18	1.28	17.2
H3	0.39	12.8	30~50	5.15	4.70	0.34	0.103	0.89	0.09	9.0
H4	0.41	18.2	30~50	5.72	5.25	0.71	0.260	1.95	4.81	33.6
H5	0.43	16.5	50	6.25	5.79	0.40	0.010	1.77	5.49	33.3
H6	0.49	16.1	30~50	6.15	5.56	0.41	0.154	1.91	5.81	30.8
H7	0.62	13.6	70~100	4.70	4.25	1.08	0.095	1.63	3.41	14.4
H8	0.69	15.2	50	5.26	4.77	0.33	0.169	0.65	2.77	10.5
H9	2.60	18.3	30~50	6.01	5.57	0.82	0.089	3.05	5.28	42.7

^a 腐植含有量は全炭素 (%) × 1.724 の式より算出する

L ; 低残留土壌, H ; 高残留土壌

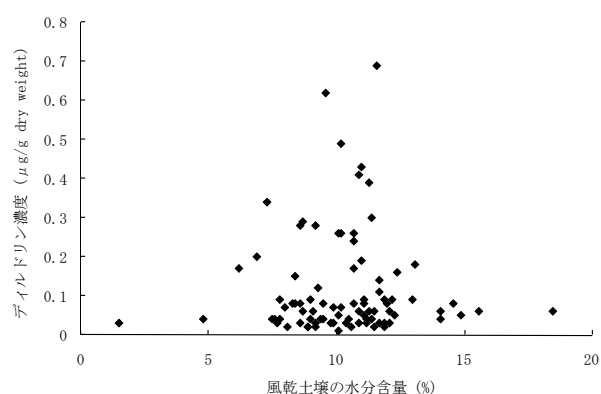


図 3-12 ディルドリン残留濃度と風乾土壌の土壌水分含量の相関 (Hashimoto et al. submitted)

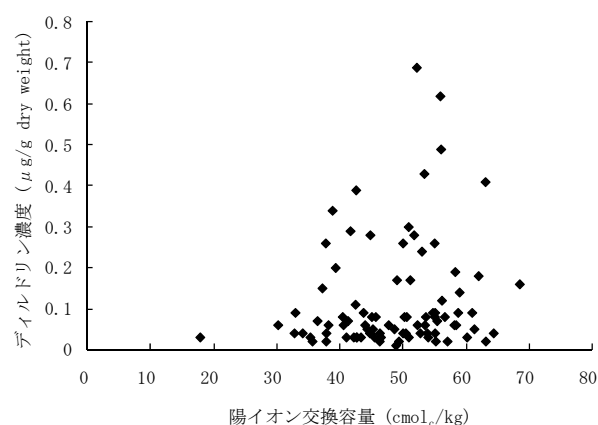


図 3-13 ディルドリン残留濃度と土壌の陽イオン交換容量の相関 (Hashimoto et al. submitted)

ルドリンやディルドリンを使用していたとの回答が、期待したほどに多くはない等の問題はあったが (図 3-15), しかしながら、いくつかの傾向を見出すことができた。

提供した土壌にディルドリンが残留していた農家は残留していなかった農家と比較して、アルドリリンおよびディルドリンを使用したという回答が多かった。また、全体的に、ディルドリンを使用したとの回答より

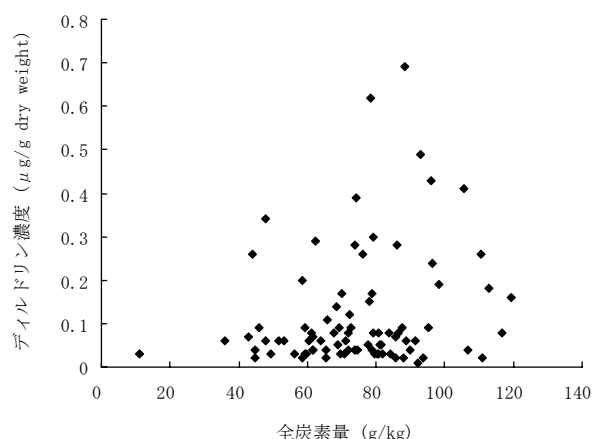
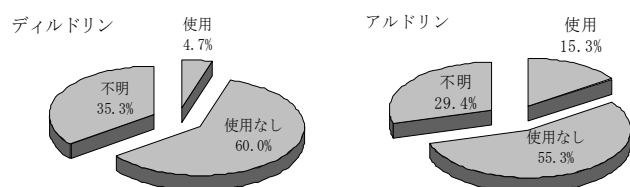


図3-14 ディルドリン残留濃度と土壤中全炭素含量の相関 (Hashimoto *et al.* submitted)

(a) ディルドリン検出農家 (n=85)



(b) ディルドリン非検出農家 (n=731)

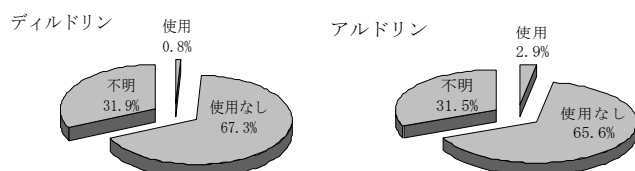


図3-15 土壌試料提供農家に対する1960年代のアルドリンおよびディルドリン使用に関するアンケート調査結果 (Hashimoto *et al.* submitted)

もアルドリンを使用したとの回答のほうが多かった (図3-15)。

(3) 1960年代における東京農業の動向

ディルドリンが検出された農家数が多い順に市区町村を配列し、「黒ボク土である耕地面積」,「総農薬販売金額」,「最大販売金額作物」,「最大収穫面積作物」を表3-5に示した。

ディルドリン検出数の多い市区町村では、検出農家数の少ないあるいは検出農家のなかった市区町村よりも総農薬販売金額が大きかった。No.37地区はディル

ドリン検出数がなかったにもかかわらず、総農薬販売金額が大きかった。この地区の最大収穫面積作物は果樹であり、果樹生産では他地域の野菜生産に比べて病害虫防除の必要性が高く、農薬使用が多かった結果と考えられる。

最大収穫面積作物に着眼すると、ディルドリン検出数の多い市区町村では、最大収穫面積作物がコムギであるという特徴が見出される。例外として、No.24およびNo.25地区ではディルドリン検出農家はなかったが、最大収穫面積作物はコムギである。しかし、これら2地区の最大販売金額作物は畜産物であり、ここで栽培されたコムギは飼料作物としてのコムギであったため、農薬使用の必要性は低かったと考えられる。したがって、ディルドリン検出農家数の多い地区では、1960年代において、食用作物としてのコムギ生産が盛んであったという特徴がある。

3.4.4 考察

土壤中残留農薬の濃度はその減少速度および初期濃度によって、あるいは減少速度と初期濃度のいずれかによって、影響を受ける。土壤中残留農薬の減少に影響を及ぼす要因として、土壌の温度、水分含量、腐植含量、pH、微生物活性等がある (Spencer and Clith 1969 ; Adams 1973 ; ElBeit *et al.* 1981)。例えば、DCPA (3',4'-dichloropropion anilide) の半減期は、土壌温度が10℃の時に92日、30℃の時に18日であり、土壌の水分含量が0.1kgH₂O/kgの時に49日、0.2kgH₂O/kgの時に33日、0.4kgH₂O/kgの時に31日であった (Choi *et al.* 1988)。有機物含量の影響として、土壌中のディルドリンの残留性は土壌中の有機物含量が1~70%の範囲で比較すると有機物含量が高いほど土壌中のディルドリン残留濃度は高くなったとの報告がある (Harris and Snas 1972)。pHに関しては、ディルドリンの殺虫剤としての効果は土壌のpHの増加につれて高まるとの知見がある (Hermason and Forbes 1966 ; Adams 1973)。このことは、pHが低いときにはディルドリンの土壌への吸着が強くなり、その結果、ディルドリンの作物への吸収が阻害されるなどの理由で殺虫効果が低くなると説明されている。また、BHC (1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclo-hexane) は砂質土壌よりも粘土質土壌において分解されやすいという報告がある。この現象は土壌中の窒素源が低いほ

表 3-5 農業センサスに基づく1960年代の東京農業の動向 (Hashimoto *et al.* submitted)

市区別 地域	ディルドリン 検出数	黒ボク土で ある耕地面積 (A)	総農薬販売金額 (B)	(B)/(A)	最大販売金額 作物	最大収穫面積 作物
No		(ha)	(1,000円)	(1,000円/ha)		
1	11	342	5,495	16.1	野菜	小麦
2	10	652	5,059	7.8	野菜	小麦
3	8	691	3,126	4.5	小麦	陸稲, 小麦
4	8	1,591	13,858	8.7	野菜	小麦
5	7	626	5,804	9.3	小麦	小麦
6	7	1,364	7,810	5.7	野菜	水稲, 小麦
7	5	440	4,511	10.3	野菜	陸稲, 小麦
8	3	600	1,781	3.0	小麦	小麦
9	3	371	4,038	10.9	野菜	小麦
10	2	272	1,846	6.8	花卉	芝, 小麦
11	2	468	3,826	8.2	野菜	小麦
12	2	247	4,359	17.6	稲	水稲
13	1	288	3,336	11.6	野菜	小麦
14	1	512	1,638	3.2	小麦	小麦
15	1	-	323	-	野菜	小松菜
16	1	395	7,446	18.9	野菜	キャベツ
17	1	103	1,412	13.8	野菜	うど
18	1	1,480	11,194	7.6	野菜	水稲, 小麦
19	0	204	1,470	7.2	畜産	陸稲
20	0	280	1,149	4.1	畜産	陸稲
21	0	989	3,811	3.9	畜産	陸稲
22	0	-	524	-	工芸作物	ばれいしょ
23	0	-	1,031	-	野菜	にんじん
24	0	-	443	-	畜産	小麦
25	0	699	2,024	2.9	畜産	小麦
26	0	-	1,700	-	野菜	キャベツ
27	0	139	381	2.7	養蚕	大麦
28	0	-	7,954	-	野菜	水稲
29	0	118	1,417	12.1	野菜	水稲
30	0	553	3,638	6.6	野菜	水稲
31	0	-	7,817	-	野菜	水稲
32	0	138	598	4.3	畜産	水稲
33	0	151	1,368	9.0	野菜	水稲
34	0	-	4,565	-	野菜	水稲
35	0	479	6,280	13.1	野菜	水稲
36	0	814	5,204	6.4	畜産	水稲
37	0	63	5,100	81.5	果樹	水稲
38	0	138	1,927	14.0	野菜	水稲
39	0	145	1,111	7.6	稲	水稲

ど、土壌微生物に利用可能な基質が不足した状態になるため、BHCが基質として利用されたと説明されている (Singh et al. 1989)。他にも、いくつかの有機塩素

系殺虫剤は土壌への吸着が弱い時に微生物に利用されやすく (Ghadiri et al. 1995)、水分含量が高い土壌や陽イオン交換容量が大きい土壌で、吸着が強い傾向が

ある (Choi et al. 1988; Kottler et al. 2001)。

本研究では、ディルドリンの残留濃度が異なっても、土壌の腐植含量、pH、EC、交換性塩基に違いは認められなかった。また、ディルドリン残留濃度と土壌の水分含量、陽イオン交換容量、全炭素含量の間に相関は認められなかった。したがって、今日の東京におけるディルドリン残留濃度に違いがみられるのは、以上に述べた土壌の性質よりも、むしろ、農薬が施用された量の違いに起因すると考えられる。土壌に投入される農薬の初期濃度が異なると、その後の土壌中残留濃度が幅広い値になることが数式モデルを用いても示されている (Helweg et al. 1998)。

ディルドリンは土壌中で安定であるが、アルドリンは土壌中で酸化されてディルドリンに変化することから、土壌残留ディルドリンの起源を考えると、それがディルドリンに由来するのか、アルドリンに由来するのかを判断する必要がある。本研究では、分析した土壌試料からアルドリンはまったく検出されなかったことから、1975年に登録が失効してからアルドリン、おそらくディルドリンも使用されていないと考えられる (Hashimoto 2005)。過去における農薬使用の傾向はアンケート調査からでは完全に明らかにできなかった。しかしながら、1960年代における東京都の農薬使用指導に用いられた資料である東京都発行の病害虫防除指針の1969年版には、多くの作物にアルドリン粉剤の使用は効果的があるとの記載がされているのに対して、ディルドリンに関する記載はスイカに対するディルドリン乳剤の使用の1項のみである。1960年代には今日のように農薬に関する情報が容易に手に入るということは少なく、農薬使用に関する農家指導がほとんどの場合、この指針を用いて、農業改良普及員等によって行われていたと推定される。したがって、この指針にディルドリンの記載が極めて少なく、アルドリンの記載が多いということは、当時アルドリンが高頻度で使用された状況証拠になり得ると考えられる。また、アンケート調査からもアルドリンの使用が多かったことがうかがわれ (図3-15)、したがって、現在土壌残留しているディルドリンは過去に土壌施用されたアルドリンに由来するものと推察・判断した。

ディルドリン検出農家数の多い地区の1960年代における主要作物はコムギであった。コムギ栽培では、播種後の生育初期に土壌害虫を防除することが極めて

重要であり、一方、ドリ剤は卓越した殺虫効果を持っている (高野および石川 1957; 正木 1958; 高野ら 1961; 藤吉ら 1984; 村上 1989)。アルドリンは酸性、アルカリ性の両条件で安定であることから、肥料と混合した製品として「三菱アルドリン化成3」の商品名で肥料複合農薬が1962年から1971年まで登録されていた。肥料複合農薬の使用は、まきむらを防ぎ、農作業の省力化も可能にする。以上のことから、コムギ生産が盛んだった地区ではアルドリンの土壌施用の投入量が多く、その結果、現在のディルドリン残留濃度が高い結果を生じさせたと考察した。

3.4.5 要約

現在、東京都内の農地土壌に残留するディルドリンの濃度範囲はかなりの幅があり、その濃度幅は農薬減少程度が圃場によって異なっていたのではなく、過去の農薬の使用量が圃場によって様々であったことに起因する。特に過去コムギ生産が盛んだった地区ではアルドリンの土壌施用の必要性が高く、アルドリンが多量に使用されたと推察される。したがって、現在の東京都の農地土壌に高濃度に残留するディルドリンは、アルドリンの多量な土壌施用の結果であると結論した。

4章 ディルドリンの作物残留実態

東京都の農地土壌にドリ剤のうち、特にディルドリンが残留していることが明らかになったことは、東京都の農業にとって、その存続を脅かす問題として捉えられた。このような状況においても、安全性を確保できる農業を推進していけるよう、対策を講じる必要がある。

本章では、現在の東京都におけるディルドリンの作物残留実態を把握し、対策の方向性を明らかにする。

4.1 野菜類におけるディルドリンの作物残留性

4.1.1 緒言

ディルドリンおよびアルドリンは残留性有機汚染物質 (POPs) であり、過去において有機塩素系殺虫剤として農薬登録されていた。アルドリンは土壌中で1.5～5.2年の半減期でディルドリンに変化し、ディルドリンはそのままディルドリンとして、現在でも土壌中に残留している (Jorgenson 2001)。

東京都内産キュウリから食品衛生法の残留基準値 (0.02ppm) を超える検出事例があることが明らかとされ (近藤ら 2003), さらに, 東京都内には土壌中に 0.01~2.6 $\mu\text{g/g}$ の濃度範囲でディルドリンが残留する農地が存在する実態を把握した (Hashimoto 2005)。土壌中にディルドリンが残留する農地であっても農業を継続させるためには, 現在土壌に残留しているディルドリンの作物への吸収特性を把握する必要がある。さらに, ディルドリン残留圃場での栽培において, 安全性を確保できない作物と, 安全性を確保することが可能な作物を明らかにすることによって, 栽培可能な作物を提示する。

4.1.2 材料および方法

(1) 野菜試料の調製

2003年から2006年の期間に, 19種類の野菜類 (ホウレンソウ, カブ, カリフラワー, コマツナ, ダイコン, ハクサイ, ブロッコリー, ゴボウ, レタス, ニンジン, トマト, ナス, ピーマン, イチゴ, エダマメ, タマネギ, カボチャ, ニガウリ, ブッキーニ) を東京都内のディルドリンが残留する圃場で慣行的に栽培した。各作物について, 収穫期に可食部および株もとの土壌を 3~16試料採取した。作物によっては全姿を採取し, 根部, 茎葉部, 花蕾部または果実部に分割して試料とした。試料は水分含量の多いものはそのまま, 水分含量の少ないものは等量の蒸留水を加えて家庭用ミキサーで磨砕均一化して分析した。

(2) ディルドリンの抽出およびガスクロマトグラフィーでの定量

作物試料の磨砕液 20 g を分析に用いた。磨砕液に 100ml のアセトンを加え室温で 30 分間振とう抽出した後, 抽出液はセライトを用いて吸引濾過した。濾液を濃縮し, 蒸留水を加えて液量が 20ml となるようにした。それをケイソウ土カラムに流し 15 分間放置してから 100ml のヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し, 5 ml のヘキサンに再溶解した液を固相抽出カラムに流し, 50ml のヘキサン: ジエチルエーテル (85: 15) 混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し, 2 ml のヘキサンに再溶解した (図 3-2)。この溶液をガスクロマトグラフィー質量分析計で定性および定量した。

(3) ガスクロマトグラフィー分析の条件

ガスクロマトグラフィー質量分析計による分析は以

下の条件で行った。

ガスクロマトグラフィー質量分析計: ヒューレットパッカード社, HP 6890 GC システムおよび HP 5973 質量選択検出器。カラム: ヒューレットパッカード社, HP-1MS, 内径 0.25mm, 長さ 30m, 膜厚 0.25 μm 。カラム温度: 初期温度 100°C, 5°C/分 で 300°C まで昇温。注入口温度: 280°C。検出器温度: 300°C。注入量: 1 μl , スプリットレス。ガス流量: He, 1 ml/分。

4.1.3 結果および考察

ディルドリンやアルドリノが登録されていた 1970 年代には, ニンジン, エダマメ, ピーナッツ, バレイショ, ラディッシュ, ムギ, トマト等の可食部からディルドリンが検出されている (Lee 1968; Beestman et al. 1969; Powell et al. 1970; Thompson et al. 1970; Wheeler 1970; Turner et al. 1972; Hotta et al. 1973; 山本ら 1973; Chaudry et al. 1976; Stratton et al. 1983; Khan et al. 1984; MacMonegle et al. 1984)。1970 年代に報告されている作物の残留性は, ドリノ剤が使用された直後に栽培された場合に得られたデータに基づいている。現在の土壌残留ディルドリンは施用後約 30 年を経過した後のものであるため, 土壌への吸着が強くなっている等, 施用直後とは土壌中での挙動が異なっている可能性がある。そうであれば, 土壌から作物への吸収程度も異なることから, 現在土壌に残留するディルドリンの作物への吸収特性を, 改めて把握する必要がある。

19種類の野菜類のうちウリ科の 3 種類 (カボチャ, ニガウリ, ブッキーニ) を除く 16 種類についてはディルドリンが残留する土壌で栽培しても, 可食部に残留は認められなかった。カボチャ, ニガウリ, ブッキーニについては, 可食部にディルドリンは検出されたが, 東京都のディルドリン土壌残留実態として検出された濃度範囲から判断して, かなり高濃度の土壌残留濃度条件における栽培にもかかわらず, これら 3 種類の作物は残留基準値 (0.1ppm) を超えることはなかった (表 4-1)。したがって, 本研究の栽培条件においては, 16 種類の野菜類は圃場にディルドリンが残留する場合でも, 収穫物の食品としての安全性は確保される。また, 3 種類のウリ科作物について, 東京都におけるほとんどの濃度のディルドリン残留圃場で栽培されても, 残留基準値を超えない収穫物を得ることが可能である。

表4-1 東京都内のディルドリン残留圃場で栽培した野菜類におけるディルドリン残留濃度 (Hashimoto 2007a)

作物	試料数	ディルドリン濃度 ($\mu\text{g/g}$)				
		栽培土壌	根部	葉部	果実	花蕾
ハウレンソウ	16	0.040 - 0.310	0.020 - 0.050	ND ^a		
カブ	10	0.030 - 0.310	ND ^a	ND		
カリフラワー	6	0.061 - 0.232	0.037 - 0.134	ND		ND ^a
コマツナ	8	0.040 - 0.730	0.010 - 0.060	ND ^a		
ダイコン	14	0.024 - 0.280	ND ^a	ND		
チンゲンサイ	8	0.100 - 0.343	0.028 - 0.220	ND ^a		
ブロッコリー	9	0.030 - 0.220	0.023 - 0.038	ND		ND ^a
ゴボウ	3	0.240 - 0.391	ND ^a			
サニーレタス	5	0.120 - 0.240	0.034 - 0.049	ND ^a		
ニンジン	9	0.086 - 0.323	ND ^a			
トマト	5	0.056 - 0.304			ND ^a	
ナス	7	0.021 - 0.285			ND ^a	
ピーマン	3	0.048 - 0.199			ND ^a	
イチゴ	7	0.030 - 0.040			ND ^a	
エダマメ	5	0.069 - 0.466	0.024 - 0.095	ND	ND ^a	
ネギ	6	0.006 - 0.149		ND ^a		
カボチャ	5	0.205 - 0.335			0.038 - 0.075 ^a	
ニガウリ	5	0.213 - 0.284			0.015 - 0.018 ^a	
ズッキーニ	12	0.205 - 0.335			0.026 - 0.052 ^a	

^a ; 可食部位であることを示す

ND ; 検出限界値未満であることを示す

空欄 ; 試料を得なかったことを示す

4.1.4 要約

東京都における現在のディルドリン残留濃度および東京都の農業で慣行的に用いられる栽培条件においては、ウリ科以外の16種類の野菜類はディルドリンのない収穫物を得ることができ、カボチャ、ニガウリ、ズッキーニはディルドリンの残留はあるものの、残留基準値を超えない収穫物を得ることが可能である。

4.2 キュウリにおけるディルドリンの残留実態

4.2.1 緒言

東京都内産キュウリから食品衛生法の残留基準値(0.02ppm)を超える検出事例があることが明らかとされ(近藤ら 2003), さらに, 東京都内には土壌中に0.01~2.6 $\mu\text{g/g}$ の濃度範囲でディルドリンが残留する農地圃場が存在している(Hashimoto 2005)。

前項で述べたように, 東京都内のウリ科以外の16種

類の野菜類は現在東京の農地に残留しているディルドリンを吸収せず, ウリ科のカボチャ, ニガウリ, ズッキーニについてもディルドリンが作物から検出される濃度は残留基準値(0.1ppm)を超える事例はほとんどないと考えられる(表4-1)。しかし, キュウリに関しては, 残留基準値が0.02ppmと低いことから, 収穫物の安全性確保には, より慎重にならざるを得ない。したがって, 東京都内で生産されているキュウリにおけるディルドリン残留実態を明らかにすることは消費者および生産者にとって有益な情報となる。また, 5章で土壌中ディルドリンのキュウリへの吸収回避方法を検討するが, 吸収を低減化する目標値を明らかにするためにも東京都内で生産されるキュウリにおけるディルドリン残留実態を把握する必要がある, 調査を行った。

4.2.2 材料および方法

(1) キュウリ試料

2002年9月に東京都内の351の農家で生産されたキュウリを採取した。すべての試料は1kg（キュウリ果実5～10本）を家庭用ミキサーで磨砕均一化して分析した。

(2) デイルドリンの抽出およびガスクロマトグラフィーでの定量

キュウリ試料の磨砕液20gを分析に用いた。磨砕液に100mlのアセトンを加え室温で30分間振とう抽出した後に、抽出液はセライトを用いて吸引濾過した。濾液を濃縮し、蒸留水を加えて液量が20mlとなるようにした。それをケイソウ土カラムに流し15分間放置してから100mlのヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5mlのヘキサンに再溶解した液を固相抽出カラムに流し、50mlのヘキサン：ジエチルエーテル（85：15）混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、2mlのヘキサンに再溶解した（図3-2）。この溶液をガスクロマトグラフィー質量分析計で定性および定量した。

(3) ガスクロマトグラフィー分析の条件

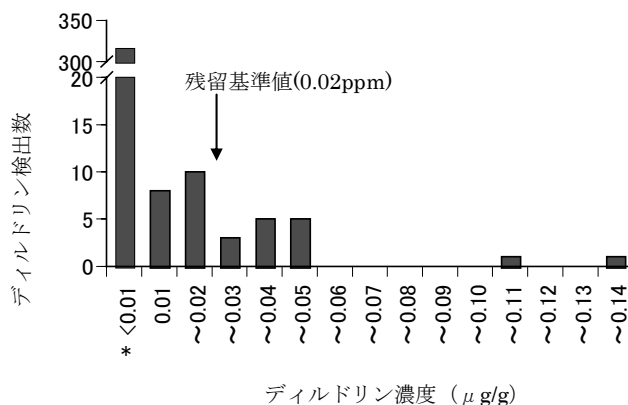
ガスクロマトグラフィー質量分析計による分析は以下の条件で行った。

ガスクロマトグラフィー質量分析計：ヒューレットパッカード社, HP 6890 GCシステムおよびHP 5973 質量選択検出器。カラム：ヒューレットパッカード社, HP-1MS, 内径0.25mm, 長さ30m, 膜厚0.25 μ m。カラム温度：初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度：280℃。検出器温度：300℃。注入量：1 μ l, スプリットレス。ガス流量：He, 1ml/分。

4.2.3 結果および考察

(1) 都内産キュウリから検出されたデイルドリンの濃度

ドリル剤が登録されていた1970年代においても、国内外のキュウリ果実にデイルドリンが吸収されやすいことは見出されていた（Lee 1968；Beestman et al. 1969；Powell et al. 1970；Thompson et al. 1970；Wheeler 1970；Turner et al. 1972；Hotta et al. 1973；山本ら 1973；Chaudry et al. 1976；Stratton et al. 1983；Khan et al. 1984；MacMonegle et al. 1984）。現在土壌に残留するデイルドリンもキュウリ果実に吸収されて、その果実中濃度が残留基準値を超える可能性が高い（近藤ら 2003）。



*；検出限界値未満

図4-1 東京都内農家で生産されたキュウリ果実中のデイルドリンの濃度別検出頻度 (Hashimoto 2007a)

351の東京都内で生産されたキュウリのうち、90%からデイルドリンは検出されなかったが、10%からは0.01～0.14 μ g/gの濃度範囲でデイルドリンが検出された（図4-1）。検出された試料は残留基準値にあたる0.02ppm以下のものが多く、これらは食品衛生法における基準値超過とはならない。一方、基準値超過となるものは、0.04～0.05 μ g/gの濃度で検出された試料が多く（67%）、現在の東京の農地土壌のデイルドリン残留条件においては、この範囲の残留濃度に焦点をあてて残留回避対策をとる必要がある。

4.2.4 要約

東京都内産の351のキュウリ試料を分析した結果、10%にデイルドリン残留が認められた。残留基準値を超える範囲で最も検出頻度が高かった濃度範囲は0.04～0.05 μ g/gであった。

5章 キュウリへのデイルドリン吸収回避法の検討

東京都における農業では、多品目作物が少量ずつ生産されている特徴がある。また、近年では直売型の販売形態が増加しており、そのような販売の中で、キュウリは欠かすことのできない主要な品目の一つである。したがって、デイルドリンが土壌に残留する農地であっても、キュウリ生産を可能にする方法を見出す必要がある。

本章では、土壌に残留するデイルドリンのキュウリへの吸収を回避する方法について検討し、東京都の農

業において有効な吸収回避方法を提案する。

5.1 隔離床栽培による吸収回避

5.1.1 緒言

東京都内には、土壤中に $0.01 \sim 2.6 \mu\text{g/g}$ の濃度範囲でディルドリンが残留する農地圃場が存在している (Hashimoto 2005)。前章で述べたように、このようなディルドリン残留圃場でキュウリを栽培すると、果実中のディルドリン濃度が残留基準値の 0.02ppm を超える場合がある。東京都の351農家で生産されたキュウリ検体のうち残留基準値を超えたものは4%の15検体であり、 $0.05 \mu\text{g/g}$ までの濃度に入るものがほとんどであった。したがって、現在収穫されているキュウリ果実中のディルドリン濃度を50%低減することができれば、東京都内で生産されるキュウリのほとんどが残留基準値を超えないものになると考えられる。キュウリにおけるいくつかの残留回避対策の一つとして、土壤中に残留するディルドリンのキュウリへの吸収を物理的に遮断することによって、キュウリ果実中のディルドリン濃度を低減できると期待される隔離床栽培における吸収回避効果を検討した。

5.1.2 材料および方法

(1) 隔離床の設置

東京都内3箇所のディルドリン残留圃場に幅1m、深さ30cmの溝を掘り、側面に木板を埋め込み、その内側に防根シート（東洋紡績株式会社製）を敷いた（図5-1 A）。用いた防根シートは厚みが 0.1mm のポリエステル薄地織物であり、その透水係数は 10^{-4}cm/s と、土壤の透水性と同等である。このシートの内側にディルドリンが残留していない土壤を入れ込んで隔離床を作成し（図5-1 B）、キュウリを定植し、夏どり栽培を行った（図5-1 C）。

(2) 試料調整

隔離床作成時に防根シート外側の土壤を採取し（図5-1 A）、収穫適期にキュウリ果実と株もとの土壤を採取した（図5-1 D）。土壤は2mm目合いの篩いにかけて篩い別し、キュウリ果実は家庭用ミキサーで磨砕均一化して、分析に供した。

(3) ディルドリンの抽出およびガスクロマトグラフィーでの定量

土壤は乾燥重量5g相当を、キュウリは磨砕液20g

を分析に用いた。試料に100mℓのアセトンを加え室温で30分間振とう抽出した後に、抽出液はセライトを用いて吸引濾過した。濾液を濃縮し、蒸留水を加えて液量が20mℓとなるようにした。それをケイソウ土カラムに流し15分間放置してから100mℓのヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5mℓのヘキサンに再溶解した液を固相抽出カラムに流し、50mℓのヘキサン：ジエチルエーテル（85：15）混合液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、2mℓのヘキサンに再溶解した（図3-2）。この溶液をガスクロマトグラフィー質量分析計で定性および定量した。

(4) ガスクロマトグラフィー分析の条件

ガスクロマトグラフィー質量分析計による分析は以下の条件で行った。

ガスクロマトグラフィー質量分析計：ヒューレットパカード社, HP 6890 GCシステムおよびHP 5973 質量選択検出器。カラム：ヒューレットパカード社, HP-1MS, 内径 0.25mm , 長さ30m, 膜厚 $0.25 \mu\text{m}$ 。カラム温度：初期温度 100°C , $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 300°C まで昇温。注入口温度： 280°C 。検出器温度： 300°C 。注入量： $1 \mu\text{l}$, スプリットレス。ガス流量：He, $1 \text{mℓ}/\text{分}$ 。

5.1.3 結果および考察

3箇所の試験区すべてで、隔離床の外側土壤にはディルドリンが 0.558 , 0.260 , $0.908 \mu\text{g/g}$ の濃度で検出されたが、隔離床の内側土壤からは検出されず、また、隔離床内で栽培したキュウリの果実からも、ディルドリンは検出されなかった（表5-1）。

ディルドリンは水溶解度が 0.25mg/l であり、まったく土壤水に溶け出さないということはないが、ディルドリンが登録されていた1970年前半にも、土壤に施用されたディルドリンは、土壤水に溶け出して土壤中で移動することはないことが見出されていた（川原ら 1971）。現在土壤に残留しているディルドリンは、1975年の登録

表5-1 隔離床栽培における土壤およびキュウリ中のディルドリン残留濃度

栽培場所No.	No. 1 ($\mu\text{g/g}$)	No. 2 ($\mu\text{g/g}$)	No. 3 ($\mu\text{g/g}$)
隔離床外側土壤	0.558	0.260	0.908
隔離床内側土壤	ND	ND	ND
キュウリ	ND	ND	ND

失効の後、長期にわたって土壌中に存在していることから、土壌への吸着が強くなっていると推察され、1970年代前半の状態よりも、さらに増して、土壌水へ溶出する可能性が低いと考えられる。結果として、ディルドリンは隔離床外部から内部へ移動することではなく、隔離床栽培によって、ほぼ完全に、土壌中ディルドリンのキュウリへの吸収移行を回避することが可能である。しかしながら、隔離床栽培や樽栽培等の根域を制限する栽培方法は、トマトおよびナス等のナス科作物では障害なく行う技術が確立している一方で、一般に、キュウリ等のウリ科作物では収量・品質を維持するのが困難であり、栽培技術の確立という課題が残されている。

5.1.4 要約

隔離床栽培によって土壌中ディルドリンのキュウリへの吸収回避は可能であるが、収量・品質を維持できる栽培技術の確立が課題である。

5.2 低吸収品種および活性炭の利用による吸収回避

5.2.1 緒言

都内産キュウリにおけるディルドリン残留実態調査からは、残留基準値を超えるディルドリンは、 $0.04 \sim 0.05 \mu\text{g/g}$ の濃度で、検出頻度が高かった(図4-2)。したがって、キュウリ中のディルドリン濃度を50%にできる吸収回避技術があれば、 $0.04 \sim 0.05 \mu\text{g/g}$ の残留濃度を残留基準値(0.02ppm)以下にする残留回避が期待できる。

前項で、隔離床栽培によって土壌に残留するディルドリンのキュウリへの吸収を完全に遮断できることを示した。しかし一般に、隔離床栽培はウリ科作物には適用されておらず、収量・品質を維持する技術開発等の、栽培技術の確立を待たねばならない。したがって、栽培環境は、今までどおりの慣行的な方法を変えずに、キュウリの収量や品質は維持しながら、土壌中ディルドリンのキュウリ果実への吸収を低減する方法が必要である。そのような方法として、低吸収品種および活性炭の利用による吸収回避方法を検討することとした。また、低減化の目標は、キュウリ果実のディルドリン濃度を「50%減少」させることとした。この目標が達成できれば、現在の東京都における残留基準値を超えるキュウリ果実の多くは、基準値を超えない濃度に抑えられると考えられる。

本項では、キュウリ穂木やキュウリのカボチャ台木の

品種の違いによる土壌中ディルドリンの吸収程度の違いを検討する。さらに、ディルドリン残留圃場に活性炭を施用することによる、土壌中ディルドリンのキュウリへの吸収抑制の可能性について検討する。これらの結果から、ディルドリン残留圃場でのキュウリ栽培において、東京都の残留実態を低減化できる方法を提案する。

5.2.2 材料および方法

(1) 実験圃場の土壌

キュウリ栽培に用いた土壌は黒ボク土であり、ディルドリン残留濃度が $0.25 \mu\text{g/g}$ である圃場(高濃度圃場)と $0.06 \mu\text{g/g}$ である圃場(低濃度圃場)であった。これらの圃場は、過去20~30年間、ディルドリンおよびアルドリノが施用されることはなかった圃場である。

(2) 活性炭のすき込み

液状活性炭(大塚化学、活性炭フロアブル、ヤシ殻活性炭20%)を蒸留水で25倍に希釈し、それぞれのディルドリン残留濃度の実験圃場の半分の区画に、 $300/\text{m}^2$ ($240 \text{g 活性炭}/\text{m}^2$)の割合で施用した。そのまま1日放置し、土壌が乾いてから、十分に耕うんした。3日間耕うんしながら放置した(図5-2)。

(3) キュウリの定植および試験品種

活性炭すき込み後3日目に自根キュウリの苗およびカボチャ台木にキュウリ穂木を接木した苗を無処理区と活性炭処理区に定植し、露地で夏どり栽培した。収穫適期にあたる定植20~49日後にキュウリ果実を採取し、家庭用ミキサーで磨砕均一化して分析した。

キュウリ(*Cucumis sativus* L.)穂木の品種として「シャープ1、夏すずみ、南極2号」を用い、カボチャ台木の品種として「きらめき、ゆうゆう一揮、新土佐」を用いた。

(4) ディルドリンの抽出およびガスクロマトグラフィーでの定量

土壌は乾燥重量5g相当を、キュウリは磨砕液20gを分析に用いた。試料に100mlのアセトンを加え室温で30分間振とう抽出した後に、抽出液はセライトを用いて吸引濾過した。濾液を濃縮し、蒸留水を加えて液量が20mlとなるようにした。それをケイソウ土カラムに流し15分間放置してから100mlのヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5mlのヘキサンに再溶解した液を固相抽出カラムに流し、50mlのヘキサン：ジエチルエーテル(85:15)混合液で溶出した。溶出

液の溶媒を留去し、2 mlのヘキサンに再溶解した(図3-2)。この溶液をガスクロマトグラフィー質量分析計で定性および定量した。

(5) ガスクロマトグラフィー分析の条件

ガスクロマトグラフィー質量分析計による分析は以下の条件で行った。

ガスクロマトグラフィー質量分析計：ヒューレットパッカート社, HP 6890 GCシステムおよびHP 5973 質量選択検出器。カラム：ヒューレットパッカート社, HP-1MS, 内径0.25mm, 長さ30m, 膜圧0.25 μ m。カラム温度：初期温度100℃, 5℃/分で300℃まで昇温。注入口温度：280℃。検出器温度：300℃。注入量：1 μ l, スプリットレス。ガス流量：He, 1 ml/分。

5.2.3 結果

(1) 異なる穂木品種のデイルドリン吸収

高濃度残留圃場 (0.25 μ g/g) で栽培した「シャープ1」の果実中のデイルドリン残留濃度は0.020～0.059 μ g/g, 「夏すずみ」では0.025～0.042 μ g/g, 「南極2号」では0.026～0.061 μ g/gであった(図5-3)。キュウリ穂木の3品種間のデイルドリン残留濃度には、有意な差異は認められなかった。低濃度残留圃場 (0.06 μ g/g) でも同様の試験を行ったが、3品種間に有意差は認められなかった(結果省略)。

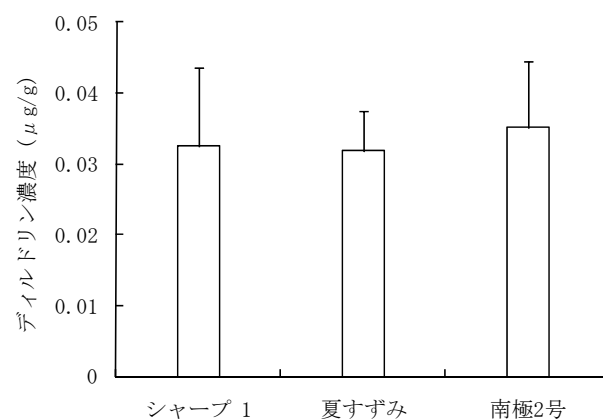


図5-3 高濃度のデイルドリン土壌残留圃場 (0.25 μ g/g乾重) で栽培した自根キュウリ3品種の果実中デイルドリン濃度 (Hashimoto 2007a)

誤差線は標準誤差を表す ($n=10$)
ANOVAテストでは、有意差を認めない

(2) 異なるカボチャ台木品種のデイルドリン吸収

高濃度残留圃場 (0.25 μ g/g) で栽培した「シャープ1」の果実中のデイルドリン濃度は、自根栽培のときに0.03～0.04 μ g/g, 「きらめき」台木に接木すると0.04～0.05 μ g/g, 「ゆうゆう一揮」台木に接木すると0.05～0.06 μ g/g, 「新土佐」台木に接木すると0.08～0.10 μ g/gだった(図5-4)。穂木が「夏すずみ」、あるいは「南極2号」の場合でも同様の傾向が認められた(図5-4)。

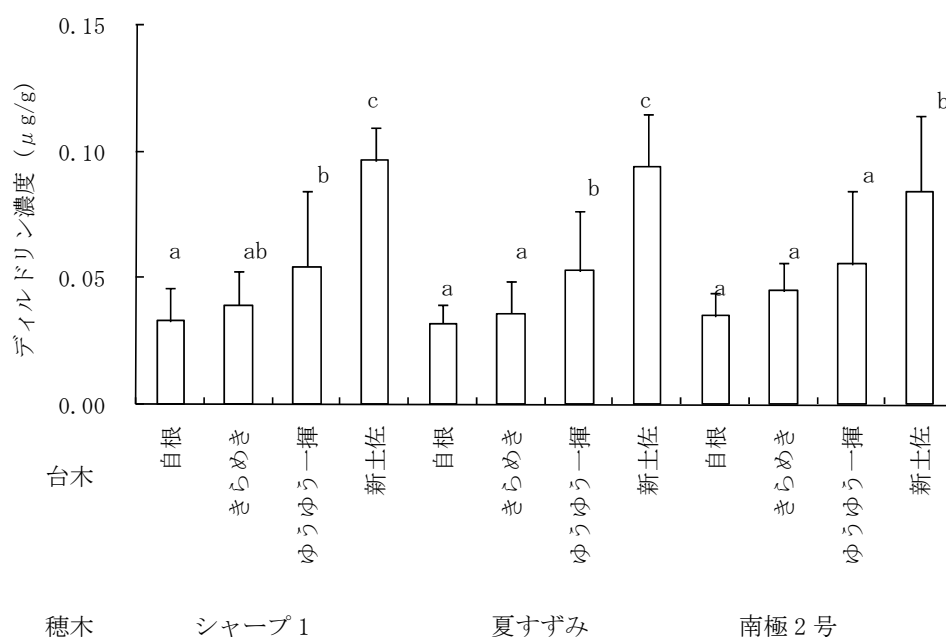


図5-4 高濃度デイルドリン土壌残留圃場 (0.25 μ g/g乾重) における異なる接木栽培キュウリ果実中のデイルドリン残留濃度 (Hashimoto 2007a)

a, b, c は、異なる文字間で有意差があることを示す ($n=6$)

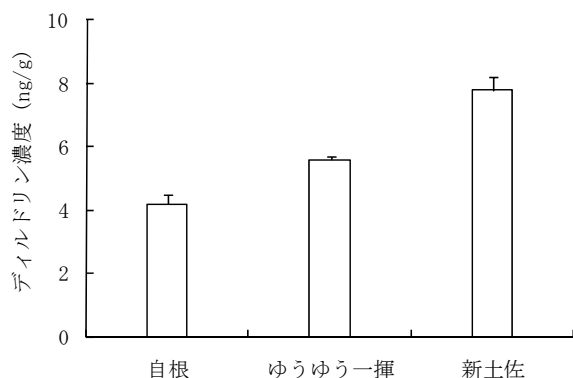


図 5-5 低濃度ディルドリン土壌残留圃場 ($0.06\mu\text{g/g}$ 乾重)における異なる接木栽培キュウリ果実中のディルドリン残留濃度 (Hashimoto 2007a)

a, b, c は異なる文字間で有意差があることを示す ($n=3$)

一方、低濃度残留圃場 ($0.06\mu\text{g/g}$) で栽培した「夏すずみ」は自根栽培したときに、ディルドリン残留濃度が低く、「ゆうゆう一揮」のとき、若干高く、「新土佐」のときに高い傾向が認められ、高濃度残留圃場 ($0.25\mu\text{g/g}$) における傾向とほぼ一致していた (図 5-5)。

(3) 活性炭フロアブルのディルドリン吸収抑制

高濃度残留圃場 ($0.25\mu\text{g/g}$) の活性炭処理区および無処理区、それぞれでキュウリを栽培した。穂木に「夏すずみ」を用いて得られた果実中残留濃度の結果を図 5-6 に示した。自根キュウリの場合、活性炭処理区

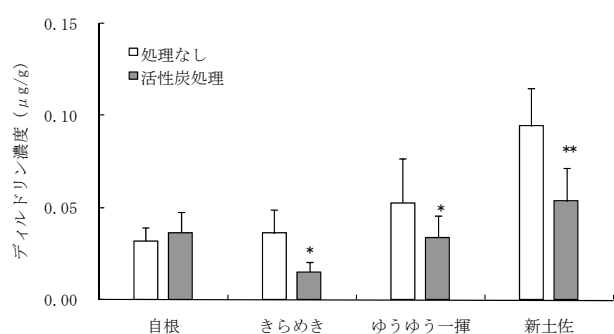


図 5-6 高濃度ディルドリン土壌残留圃場 ($0.25\mu\text{g/g}$ 乾重)における活性炭施用によるキュウリ果実への残留濃度の低減 (Hashimoto 2007a)

*および**は 5% 有意差および 1% 有意差を示す。

と無処理区で果実中ディルドリン濃度は変わらなかった。一方、カボチャ台木に接木した場合には、台木の

種類によって果実中ディルドリン含量の差はあったが、活性炭処理区の方が無処理区よりも、果実中ディルドリン残留濃度は低い値であった。「きらめき」台木に接木したキュウリ果実のディルドリン濃度は、活性炭処理区では無処理区の 42% であった (無処理 $0.036\mu\text{g/g}$: 活性炭処理 $0.015\mu\text{g/g}$)。「ゆうゆう一揮」の場合は 64% (無処理 $0.053\mu\text{g/g}$: 活性炭処理 $0.034\mu\text{g/g}$)、「新土佐」の場合は 56% (無処理 $0.094\mu\text{g/g}$: 活性炭処理 $0.054\mu\text{g/g}$) であった。

なお、穂木に「シャープ 1」や「南極 2 号」を用いて得られた結果も「夏すずみ」の場合と同様の傾向であったので結果は省略した。

低濃度残留圃場 ($0.06\mu\text{g/g}$) でも、自根栽培の場合は活性炭処理によるディルドリン残留低減効果は認められなかったが、「新土佐」台木に接木した場合は活性炭処理によって果実中ディルドリン残留が無処理区の 62% に減少した (図 5-7)。

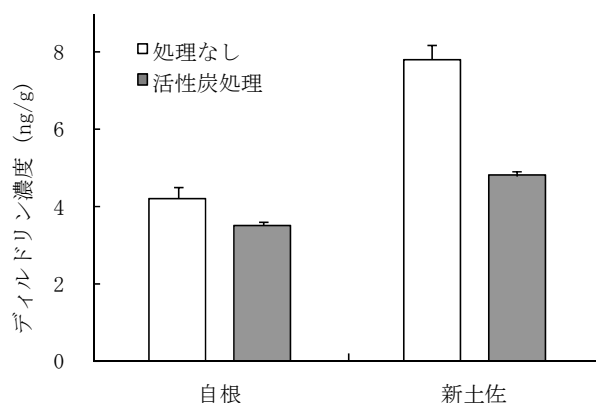


図 5-7 低濃度のディルドリン土壌残留圃場 ($0.06\mu\text{g/g}$ 乾重)における活性炭施用によるキュウリ果実への残留濃度の低減 (Hashimoto 2007a)

**は 1% 有意差を示す

5.2.4 考察

1970年代に、作物中からディルドリンが検出される事例は、ニンジン、エダマメ、バレイショ、ラディッシュ、ムギ、トマト等で報告されている (Lee 1968; Beestman et al. 1969; Powell et al. 1970; Thompson et al. 1970; Wheeler 1970; Turner et al. 1972; Hotta et al. 1973; 山本ら 1973; Chaudry et al. 1976; Stratton et al. 1983; Khan et al. 1984; MacMonegle et al. 1984)。しかしながら、東京都におけるディルド

リン残留圃場での作物栽培に関する前項までの実験結果をみると、キュウリ果実におけるディルドリン残留問題は、特に深刻な事態である。すなわち、土壤中に残留しているディルドリンがキュウリに吸収移行していると考えられることから、早急にこの移行を低減させるような方策を実験によって証明し、且つ、その情報を生産者や消費者に提供することが必要であると考えられる。

ディルドリンと同様、有機塩素系殺虫剤であるDDTの代謝物であるp, p'-DDEは、長期間土壤中に残留した場合にキュウリ、カボチャ、メロン等のウリ科作物、それぞれの品種間で残留濃度に違いがみられる(White 2002)。ディルドリンの化学的性状を考えると、長期間土壤中に残留したディルドリンは作物に吸収され、作物中の残留濃度はキュウリやカボチャの品種間で異なるものと予想される。

1998年の東京都における接木栽培に関する実態調査報告(野菜・茶業試験場 2001)によると、東京都内のキュウリ栽培面積は90haであり、作付け形態は40ha(キュウリ栽培面積の44%)の自根栽培と50ha(キュウリ栽培面積の56%)の接木栽培に分類される。ほとんどのキュウリの接木栽培ではカボチャ台木が使用されており、東京都で利用されるカボチャ台木の品種の内訳は「新土佐」30%、「きらめき」25%、「黒だね」15%、「ひかりパワー」15%、その他15%である。一方、日本全国で平均をとると、高頻度に利用されるカボチャ台木品種は「ゆうゆう一揮」21%、「ひかりパワー」16%である。

本研究の結果では、キュウリ穂木の3品種間ではキュウリ果実中のディルドリン残留濃度に差異はなく、この傾向はOtani and Seike (2006)が報告した幼植物を用いた実験結果と同様であった。したがって、キュウリ穂木の品種間で、果実中ディルドリン濃度に違いをもたらす品種間差はないと結論した。また、このことは土壤中のディルドリン残留濃度に依存していないことも明らかである。

一方、Otani and Seike (2006)や今回の実験結果に示したように、接木(カボチャ台木)したキュウリの果実中のディルドリン残留濃度は、台木の品種間で異なっていた。ディルドリン残留濃度の高い順からみると、「新土佐>ゆうゆう一揮>きらめき=自根」であった(図5-4)。「新土佐」は東京都で最も高頻度に

使用される台木であるが、ディルドリン高吸収台木である(図5-4)。「きらめき」は「新土佐」に次いで東京都でよく利用される台木であるが、こちらはディルドリン低吸収台木である(図5-4)。したがって、キュウリを栽培する時に、「新土佐」が台木に用いていた場合に、「きらめき」あるいは自根栽培に変更すれば、キュウリ果実中のディルドリン残留濃度は50%あるいはそれ以上低減させることが理論的には可能となる。すなわち、「新土佐」を台木に使って、残留基準値を超えるキュウリ果実を収穫している場合には、「きらめき」あるいは自根栽培にすることによって残留基準値を超えないキュウリの生産が可能になると期待できる。

ディルドリン低吸収台木である「きらめき」を台木に用い、圃場に活性炭を施用すると、約42%まで、キュウリ果実中のディルドリン残留濃度を抑制することができた(図5-6)。活性炭がキュウリやニンジンへのディルドリン吸収を抑制する効果を持つことは、ドリノ剤が農薬登録されていた1970年代に、すでに知られていた(Adams 1973; 半川および酒井 1975; Bhattacharya and Douglas 1996)が、長期間土壤中に残留して、1970年代とは、作物への吸収性が異なる現在残留しているディルドリンでも、また、現在頻繁に利用されている栽培品種についても、活性炭によるディルドリンの吸収低減効果が認められた(図5-6)。

以上の結果から、東京都においてキュウリ栽培を行う場合、果実中へのディルドリン吸収回避方法として次の具体的な提案ができる。すなわち、(1)現在「新土佐」を台木に利用している場合、「きらめき」あるいは自根栽培にすると約50%低減でき、活性炭を併用するとさらに低減が可能であり、(2)現在、「きらめき」を台木に利用している場合、圃場に活性炭を施用することによって42%のディルドリン吸収低減が期待でき、(3)現在、自根栽培している場合、「きらめき」を使用した台木栽培に変更し、さらに活性炭を施用することによって大幅に果実へのディルドリン吸収の低減化は可能となる。

本研究結果が示したように、品種間差および活性炭施用によって、完全には土壤中ディルドリンのキュウリ果実への吸収を抑制することはできないが、現在の残留レベルを概ね半減できる方法として、かつ農業生産を維持しながら利用できる方法として、農業現場に普及できる可能性が高いと考えられる。

5.2.5 要約

農地土壌に残留しているディルドリンに由来するキュウリ果実へのディルドリンの吸収は穂木による品種間差異は認められなかったが、キュウリ接木に用いる台木の品種間で明らかに差異が認められた。次に、活性炭のディルドリン残留圃場への施用は、土壌中ディルドリンのキュウリ果実への吸収抑制効果を持つことを明らかとした。これらの実験結果より、ディルドリン残留圃場におけるキュウリ栽培を行う場合、活性炭の施用とキュウリ接木台木を選定することによって、キュウリ果実中のディルドリン濃度を残留基準値以下にすることが可能であり、その提言を行った。

6章 総合考察

著者は東京都農林総合研究センターにて、主に土壌施用農薬の環境中あるいは栽培作物中の動態について研究を行ってきた。

狭小環境で農業が営まれている都市型農業現場において、施用された農薬類のその後の残留問題は、生産者・消費者にとって関心の深いものである。本研究は農業現場に施用された土壌施用農薬を取り上げ、その環境中および作物中の残留挙動を詳細に追跡調査し、生産者および消費者の農薬使用に対する、過去、現在そして将来にわたっての理解を深めることを目的として計画された。

登録農薬の残留性については、土壌施用農薬の使用から栽培終了時までの栽培全期間の残留挙動を明らかにし、安全性を再確認した。登録失効農薬の中で、土壌残留性の強い農薬については、ドリン剤に着目し、使用後長期間を経た現在における土壌残留実態を把握し、その発生要因を考察した。さらに、現在における作物残留実態の把握から、キュウリに対して土壌に残留するドリン剤の吸収回避対策の必要性が高いことを明らかにし、実用可能な吸収回避対策を提案した。

1章「研究の目的および背景」では、冒頭で、十分な食糧を確保するためには、農業現場での農薬使用は必要なものである一方で、農薬を使用することに対する消費者の意識は、厳しく、農薬に関する多くの情報が求められている状況を述べた。

次いで、近年の農薬行政の流れについて、農薬取締法の歴史的変遷を追いながら概観し、現在に至るまで

に、農薬の安全性確保のための制度が、いかにして構築されているか、また、現在起こりつつある農薬ドリフト等の問題を解決に導く可能性を持つ土壌施用農薬に対する期待について詳説した。

一方で、登録失効した土壌残留性農薬が大きな社会問題を引き起こしたことに触れ、特に、東京都の農業を支えるために、ドリン剤の残留問題に対処する必要があるとあり、対処の内容として、早急に、現在の残留実態把握および作物残留を回避する方法の確立が必要であることを示した。

2章「登録農薬の土壌施用後における残留性」では、葉菜類、果菜類、根菜類について、東京都において代表的な土壌施用農薬を施用し、栽培終了時までの栽培期間の残留挙動を調査した。浸透移行性のない土壌施用農薬は、土壌残留濃度が高いが栽培期間終了時には消失し、作物中には残留しないことを明らかにした。一方、浸透移行性の土壌施用剤は、土壌残留濃度は低いと作物中に移行し、生育初期時の作物における残留濃度は高く、収穫時まで減少し、収穫物および栽培終了時の土壌には残留しないという、時間的な残留濃度の変化の様相を明らかにした。農薬の作物残留濃度は、収穫物については、十分に調査されてきているが、生育初期時の作物中残留濃度およびその後の収穫にいたるまでの濃度変化は、ほとんど明らかにされていなかった。これを明らかにしたことによって、安全性が確保されない時期および確保される時期を明確化でき、生産者や消費者が農薬使用に対する理解を深めるための助けになるものと期待できる。

3章から5章では、2章で取り上げた登録農薬とは異なる、登録失効した土壌残留性農薬であるドリン剤の残留問題に着眼した。

3章「ドリン剤の土壌残留実態」では、現在の東京都における土壌残留実態を調査し、ドリン剤のなかで、ディルドリンが多くの農地土壌に残留していることを見出し、その残留濃度範囲、および圃場内の水平分布、垂直分布を明らかにした。ディルドリンの土壌残留実態、特に圃場内の水平分布は、圃場に施用された直後の農薬の濃度がほぼ均一であるのに反して、かなり不均一であった。このことは、圃場内の農薬濃度を把握する場合には圃場内の多くの位置で試料採取を行い、数多くの分析を効率的に行うことが求められることを示している。したがって、効率的な分析の検討を行い、

固相カラムでの効率的精製法を用いた機器分析法が適していることを明らかにした。

さらに、ディルドリン土壌残留実態の発生要因を考察し、過去に使用されたアルドリノ粉剤またはアルドリノ複合肥料の使用に由来し、その使用量が多かった場合に現在の残留量が多いと結論づけた。

4章「ディルドリンの作物残留実態」では、東京都における主要野菜をディルドリン残留圃場で栽培し、現在土壌に残留するディルドリンがもたらす作物残留実態を調査した。16種類の作物は、ディルドリン残留圃場でも安全な収穫物を得る栽培が可能であり、一方、キュウリは、その果実中ディルドリン濃度が残留基準値を超える可能性があることを示した。東京都内産キュウリで残留基準値を超える場合は、ほとんどが、 $0.04 \sim 0.05 \mu\text{g/g}$ の濃度であることを見出し、5章の吸収回避法の達成目標として50%低減化が適当であることを示した。

5章「キュウリへのディルドリン吸収回避法の検討」では、隔離床栽培によって土壌中ディルドリンのキュウリへの移行をほぼ完全に抑制できること明らかにした。しかしながら、隔離床栽培では、キュウリの品質や収量を維持する栽培技術が十分に確立されていないため、栽培環境を変えない吸収回避法として、低吸収品種や活性炭を利用して吸収回避効果を検討した。

キュウリのカボチャ台木「きらめき」は低吸収品種であることを明らかにした。さらに活性炭を土壌に施用するとキュウリ果実中のディルドリン残留濃度が低減できることを明らかにした。以上の結果および、現在の東京都におけるキュウリ栽培の実態をふまえて、台木の変更および活性炭の利用を組み合わせ、ディルドリン残留を低減できる方法を提案した。

この方法を東京都の農業現場に普及させるためには、いかにして経費を抑えるかの課題が残されている。この問題については、行政、普及、農業者との連携を持ちながら検討していく必要がある。

また、ディルドリンは、何故、ウリ科作物に吸収移行し、品種間で吸収量が異なるのか、活性炭を土壌施用するとキュウリへの吸収が低減されるのは何故か、といった作用機作の解明は、今後の重要な課題である。

摘 要

著者は東京都職員として、残留農薬研究に携わり、最終的な研究目標を都市農業振興に位置づけ、科学的データに基づいた農薬使用の安全性を明らかにした。

(1) 登録土壌施用農薬の安全性の検証

狭小農地で営まれる都市農業においては、ドリフト対策の一つとして土壌施用農薬の使用が期待できる。しかし、今までの残留農薬研究では栽培全期間にわたる残留挙動情報が不足しているため、消費者からは本農薬の安全性に対する理解が得にくい。この点に着目し、葉菜、根菜、果菜計10作目について6種の登録土壌施用農薬の土壌中・作物中における栽培全期間の残留挙動を分析データに基づき検証した。その結果、土壌施用農薬の安全性が高いことを示した。

(2) 登録失効の有機塩素系土壌施用剤（ドリノ剤）の残留特性解明と残留低減

1975年に失効したドリノ剤が2002年に都産キュウリで残留基準値を超える事例が発生し、社会問題化した。その解決を図るために集中的に研究を行い、下記を明らかにした。

①東京都で調査した約800農地の1割に $0.1 \sim 2.6 \mu\text{g/g}$ のディルドリン残留を確認し、現在における残留実態を明らかにした。

②土壌の化学性分析と1960年代の農薬使用傾向解析から、現在のディルドリン残留濃度に幅がある原因は、過去の土壌施用アルドリノ量によると結論した。

③土壌中の水平分布と垂直分布の残留実態は、農地の深耕の有無・程度により一様ではないことを明らかにした。

④東京都の主要19農作物をディルドリン残留圃場で栽培し、現在土壌残留しているディルドリンは、キュウリ以外の作物では基準値を超える作物残留を引き起こさないことを究明した。

⑤東京都内で無作為に抽出した約300農家で栽培されたキュウリについて、ディルドリンの残留実態を把握した。また、作物残留回避目標は現在の残留濃度の50%低減化であると結論し、低吸収カボチャ台木と活性炭施用の併用によって、この目標達成は可能であることを明らかにした。

謝 辞

本論文の遂行ならびに取りまとめにあたり、東京農工大学大学院生物システム応用科学府、岡崎正規教授、豊田剛己助教授、安藤 哲教授、および、東京農工大学大学院農学府、安部 浩教授、普後 一教授の御懇篤なる御教示と御高閲を賜りました。ここに深く謝意を表します。

本研究の遂行ならびに取りまとめにあたり、財団法人東京都農林水産振興財団東京都農林総合研究センター、加藤哲郎生産資源科長には終始懇切な御指導ならびに御鞭撻を頂きましたことを深く感謝いたします。また、川村眞次安全環境科長、堀江博道商品開発科長および安全環境科の職員の皆様に各種のご協力を頂きましたことに感謝いたします。さらに、現業職員の皆様には、圃場管理において細部にわたり多大な御助力を頂きましたことに深く感謝いたします。

ドリン剤に係る実態把握研究ならびに各種の実証研究の遂行にあたり、東京都産業労働局農林水産部食料安全室生産環境係、東京都農業改良普及センターおよび東京都農業振興事務所の職員の皆様には、多くの御助言、御協力を頂きました。ここに改めて謝意を表します。

本研究の一部は農林水産省委託プロジェクト「農林水産生態系における有害化学物質総合管理技術の開発」の一部援助を受け実施いたしました。本研究に御助言およびご協力頂いた皆様に感謝いたします。

本研究の取りまとめに至るまでには、その他にも多くの皆様に各種の御助言や御協力を頂きましたことに、心より感謝いたします。

文 献

- Adams RSJr. (1973) Factors influencing soil adsorption and bioactivity of pesticides Residue Review 47, 1-54
- Ahmed MT, Ismail SMM, Mabrouk SS (1998) Residues of some chlorinated hydrocarbon pesticides in rain water, soil and ground water, and their influence on some soil microorganisms Environmental International 24, 5-6
- Auld GW, Kendall PA, Chipman H (1994) Consumer and producer perceptions and concerns regarding pesticide use Food Technology March 100-109
- Balinov I, Balinova A, Nachkova V (1997) Behavior of some systemic soil applied N-methylcarbamate insecticides in greenhouse tomato plants. Bulgarian Journal of Agricultural Science 3, 551 - 555
- Barra R, Colombo JC, Eguren G., Gamboa N, Jardim WF, Mendoza G (2006) Persistent Organic Pollutants (POPs) in Eastern and Western South American Countries Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 185, 1-33.
- Beestman GB, Keeney DR, Chesters G. (1969) Dieldrin translocation and accumulation in corn Agronomy Journal 61, 390-392
- Bhattacharya R, Douglas LA, (1996) Dieldrin concentration in carrots grown in dieldrin contaminated krasnozen and solonized brown soils treated with brown coal Indian Agriculturist 40, 165-169
- Callejas EE, Magallona, ED (1984) Fate of the insecticide carbosulfan in tomato lycopersicon esculentum plants Proceedings 13th Anniversary and Annual Convention of the Pest control council of the Philippines pp. 68
- Chaudry MM, Nelson AI (1976) Distribution of aldrin and dieldrin in soybeans, oil, and by-products during processing Journal of American Oil Chemists Society 53, 695-697
- Choi JS, Fermanian TW, Wehner DJ, Spomer LA (1988) Effect of Temperature, Moisture, and Soil Texture on DCPA Degradation Agronomy Journal 80, 108-113
- Cramer HH (1967) Plant protection and world crop production Pflanzenschutz Nachr Bayer 20, 1-523
- ElBeit IOD, Wheelock JV, Cotton DE (1981) Factors affecting soil residues of dieldrin, endosulfan, γ -HCH, Dimethoate, and Pyrolan Ecotoxicology and Environmental Safety 5, 135-160

- Evans AF (1973) Mode of action of nematicides
Annals of Applied Biology 75, 469-473
- Ghadiri H, Rose CW, Connell DW (1995)
Degradation of Organochlorine Pesticides in
Soils Under Controlled Environment and
Outdoor Condition Journal of Environmental
Management 43, 141-151
- Harris CR, Snas WW (1972) Behavior of Dieldrin in
Soil: Microplot Field Studies in the Influence of
Soil Type on Biological Activity and Absorption
by Carrots Journal of Economic Entomology 65,
333-335
- Hashimoto Y (2005) Dieldrin residue in the soil and
cucumber from agricultural field in Tokyo
Journal of Pesticide Science 30, 397-402
- Hashimoto Y (2007a) Reduction of dieldrin
concentration in cucumber fruits using *Cucurbita*
rootstocks and activated carbon Journal of
Pesticide Science 32, 229-234
- Hashimoto Y (2007b) Drins residue in Tokyo soils
and regulation against soil pollution in Japan
Japanese journal of plant science 1, 36-41
- Helweg A, Fomsgaard IS, Reffstrup TK, Sorensen H
(1998) Degradation of mecoprop and isoproturon
in soil influence of initial concentration
International Journal of Environmental Analytical
Chemistry 70, 133-148
- Hermanson HP and Forbes C (1966) Soil properties
affecting dieldrin toxicity to *Drosophila*
melanogaster Soil Science Society American
Proceedings 30, 748
- Ibrahim AMA, Hewedi MM, Smith CJ (1993)
Detection of dieldrin in milk by (ELISA) Food
and Agricultural Immunology 5, 145-154
- Ibrahim AMA, Morsy MA, Hewedi MM, Smith CJ
(1994) Detection of aldrin and dieldrin in
Egyptian milk samples using a competitive
ELISA Food and Agricultural Immunology 6,
31-38
- Indumathi HR, Sharma D, Awasthi MD,
Siddaramappa R (2001) Uptake and dissipation
of imidacloprid residues in okra Pest
Management in Horticultural Ecosystems 7,
124-129
- Jorgenson JL (2001) Aldrin and dieldrin: a review of
research on their production, environmental
deposition and fate, bioaccumulation, toxicology,
and epidemiology in the United States
Environmental Health Perspectives 109,
113-139
- Kaufman BM and Clower MJr (1995) Immunoassay
of pesticides: an update Journal of AOAC
International 78, 1079-1090
- Khan SU, Stratton GDJr, Wheeler WB (1984)
Characterization of bound (nonextractable)
residues of dieldrin, permethrin, and carbofran
in radishes Journal of Agricultural and Food
Chemistry 32, 1189-1191
- Kobayashi H, Sato K, Matano O, Goto S (1983)
Determination of aldrin and dieldrin in soil by
mass chromatography Journal of Pesticide
Science 8, 105-110
- Komyoji T, Sugimoto K, Mitani S (1995) Biological
properties of a new fungicide, fluazinam
Journal Pesticide Science 20, 129-135
- Kottler BD, White JC, Kelsey W (2001) Influence of
soil moisture on the sequestration of organic
compounds in soil Chemosphere 42, 893-898
- Lee DF (1968) Pesticide residues in foodstuffs in
Great Britain IX Aldrin, dieldrin and other
organochlorine pesticide residues in potatoes
and carrots. Journal of the science of food and
agriculture 19, 701-705
- MacMonegle CWJr, Steffey KL, Bruce WN (1984)
Dieldrin, heptachlor, and chlordane residue in
soybeans in Illinois 1974 1980 Journal of
Environmental Science and Health Part B
Pesticides Food Contaminants and Agricultural
Wastes 19, 39-48
- Nagami, H., 1997. Dieldrin and chlordane residue
in agriculture fields Bulletin of Environmental
Contamination and Toxicology 59, 383-388
- Otani T, Seike N (2006) Comparative effects of
rootstock and scion on dieldrin and endrin

- uptake by garfies cucumber (*Cucumis sativus*)
Journal of Pesticide Science 31, 316-321
- Powell AJB, Stevens T, McCully KA (1970) Effects of commercial processing on residues of aldrin and dieldrin in tomatoes and residues in subsequent crops grown on the treated plots
Journal of Agricultural Food Chemistry 18, 224-227
- Singh VN, Prasad CR, Singh AK, Sinha RP (1989) Residue of Gamma BHC in Calcareous Soil under Different Levels of Nitrogen as Urea
Indian Journal of Entomology 51, 294-299
- Spencer WF and Cliath MM (1969) Vapor density of dieldrin
Environmental Science and Technology 3, 670-674
- Stratton GDJr, Wheeler WB (1983) Fate of dieldrin in radishes
Journal of Agricultural Food Chemistry 31, 1076-1079
- Takahashi H, Mitsui J, Yano M, Take T, Asai M, Yamada T (1999) Efficacy of acetamiprid 2 % granule against green peach aphid on cabbage by various soil application methods
Journal of Pesticide Science 24, 270-274
- Takahashi Y, Odanaka Y, Wada Y, Minakawa Y, Fukita T (1999) Pesticide runoff and mass balance in field model tests analyzed by commercially available immunoassay kits
Journal of Pesticide Science 24, 255-261
- Thompson NP, Wheeler WB, Norden AJ (1970) Residues in three peanut varieties grown in dieldrin treated soil
Journal of Agricultural Food Chemistry 18, 862-863
- Turner BC, Taylor AW, Edwards WM (1972) Dieldrin and heptachlor residues in soybeans
Agronomy Journal 64, 237-239
- Wheeler WB (1970) Environmental factors affecting dieldrin uptake by rye
Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 5, 463-467
- Wheeler WB, Thompson NP, Edelstein RL, Littell, Krause RT (1982) Influence of various solvent-water mixtures on the extraction of dieldrin and methonyl residues from radishes
Journal of the Association of Official Analytical Chemist 65, 1112-1117
- White JC (2002) Differential bioavailability of field-weathered p,p' -DDE to plants of Cucurbita and Cucumis genera
Chemosphere 49, 143-152
- Williams KJ, Thorpe SA, Reynolds SL (1996) Use of ELISA for the determination of pesticide residues in food
International Journal of Environmental Analytical Chemistry 65, 149-152
- Wright DJ (1981) Nematicides: mode of action and new approaches to chemical control
Plant Parasitic Nematodes Vol. III, pp. 421-449
- Zhou R, Zhu L, Yang K, Chen Y (2006) Distribution of organochloride pesticides in surface water and sediments from Qiantang river, east China
Journal of Hazardous Materials 137, 68-75
- 石井康雄 (1994) 臭化メチルルーその使用と代替農薬, および大気中の挙動 農業技術49, 268-272
- 石本 茂, 山本公昭, 奴田原誠克 (1973) 高知県における農薬残留対策 植物防疫 27, 425-427
- 梅津憲治 (2003) 農薬と食 ソフトサイエンス社 pp. 1-186
- 大谷良逸 (1988) 土壌処理農薬の土壌中での挙動 兵庫県立中央農業技術センター特別研究報告12, 133-147
- 乙部裕一, 佐藤龍夫 (1998) 作物の有機塩素殺虫剤 (ディルドリン) 吸収特性 北海道立農業試験場集報 75, 21-24
- 川原哲城, 高沼重義, 和田健夫, 呉羽好三, 中村広明 (1971) 作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 農薬検査所報告11, 67-72
- 川原哲城 (1973) 有機塩素殺虫剤の土壌中における残留と消長 植物防疫 27, 402-406
- 桐谷圭治 (1971) 塩素系殺虫剤の環境汚染 四国植物防疫研究6, 1-44
- 鋤塚昭三 (1981) 土壌中における農薬の移動・吸着 土壌の吸着現象 日本土壌肥料学会編 博友社 pp. 129-160
- 河野修一郎 (1990) 日本農薬事情 岩波新書 pp. 2-14
- 小菅悦男 (1976) とまと品種「あずま」の育成 野菜・

- 畑作技術事典Ⅱ pp. 12-13
- 後藤真康 (1970) 農薬使用の現状と問題点 植物防疫 24, 501-506
- 小柳徹, 今井修, 吉田潔充 (1998) 殺虫剤ホスチアゼートの開発 日本農薬学会誌23, 174-183
- 近藤治美, 天川映子, 佐藤 寛, 安田和男, 大貫憲一, 秋葉美智子, 金谷和明 (2003) 多摩地域産きゅうりにおけるディルドリン検出に関する事例研究 東京都健康安全研究センター年報 54, 132-135
- 佐々木 亨 (1973) 農薬残留対策とその現状 植物防疫 27, 395-396
- 佐野善一 (1995) ホスチアゼートの感染後のサツマイモネコブセンチュウに対する産卵抑制効果および土壌幼虫防除効果 九州病害虫研究会報 41, 88-92
- 四国地域技術連絡会議 (1973) ドリン系農薬と野菜栽培 四国農業の技術情報 5, 2-12
- 食品衛生調査会 (1996) 農作物に係る農薬の基準設定に関する答申
- 末永 弘 (1973) 福島県における農薬残留対策 植物防疫 27, 418-420
- 須田鉄弥, 岩田直記, 山田 要 (1976) ウリ科植物を接ぎ木台木としたキュウリによる土壌中のドリン剤の吸収 日本農薬学会誌 1, 59-63
- 全国農薬安全指導者協会 (1998) 農薬安全適性使用ガイドブック 全国農薬共同組合pp. 134-135
- 全農肥料農薬部農薬・技術安全課 (2002) クミアイ農薬総覧2003全国農村教育協会pp. 355-358
- 全農肥料農薬部農薬・技術安全課 (2005) クミアイ農薬総覧 2005 全国農村教育協会 pp. 37
- 高野光之丞, 石川元一 (1957) 麦トビムシモドキに対するドリン剤の効果 関東東山病害虫研究会報 8, 51
- 高野光之丞, 石川元一, 村上正雄 (1961) ムギトビムシモドキの防除薬剤 関東東山病害虫研究会報 4, 27
- 高橋和弘, 近岡一郎, 森雄三, 打土井利春, 藤間則和 (1994) ホスチアゼート粒剤の深層・混層施用によるキュウリのネコブセンチュウの防除効果 関東東山病害虫研究会報41, 299-301
- 高橋英光, 高草伸生, 鈴木順次, 岸本 孝 (1998) 殺虫剤アセタミプリドの開発 日本農薬学会誌 23, 193-200
- 高橋義行, 千田茂樹, 梅津 透, 河野敏郎 (1995) イムノアッセイキットを用いたベノミル (カーベンダジム) のトマト果実からの迅速・簡易検定 関東東山病害虫研究会報42, 297-299
- 東京都 (1965) 東京都農業経営基本調査報告・1965年中間農業センサス報告 pp. 1-91
- 中国四国農政局 (2005) 農薬に関する安全性確保に対する意向調査 <http://www.chushi.moff.go.jp/>
- 時枝正則, 小澤道弘, 小林 茂, 五明 健, 武田明治 (1999) 殺虫剤アセタミプリドの作物および土壌における残留実態 日本農薬学会誌 24, 115-122
- 時枝正則, 杉山裕隆, 橋本宏幸, 小澤道弘, 武田明治 (2000) 殺虫剤アセタミプリドの土壌中における挙動 環境化学 10, 307-318
- 永井洋三 (1973) 徳島県における農薬残留対策 植物防疫 27, 423-424
- 日本植物防疫協会 (1993) 農薬を使用しないで栽培した場合の病害虫等の被害に関する調査報告
- 日本植物防疫協会 (2006) 農薬便覧2006
- 農薬環境保全対策研究会 (1995) 残留農薬基準ハンドブックpp. 898-899
- 農林水産省 <http://www.acis.go.jp>
- 農林水産省 (2000) 12農産第8147号農林水産省農産園芸局長通知
- 農林水産省 (2004) 食料・農業・農村白書
- 農林水産省野菜・茶業試験場 (2001) 野菜の接ぎ木栽培の現状と課題 pp. 36-37
- 橋本良子 (2000) 殺線虫剤ホスチアゼートのキュウリ作物への吸収特性 東京都農業試験場研究報告 29, 15-19
- 橋本良子 (2000) キャベツに使用する4種の土壌施用剤の残留性 東京都農業試験場研究報告 29, 49-55
- 橋本良子 (2003) ガスクロマトグラフ法とイムノアッセイ法を用いた土壌およびキュウリ試料中のディルドリン分析の比較 関東東山病害虫研究会報 50, 185-188
- 橋本良子 (2004) 殺線虫剤ホスチアゼートの作物および栽培土壌における残留性 関東東山病害虫研究会報 51, 171-174
- 橋本良子 (2007) アセタミプリドおよびイミダクロプリドのトマトへの浸透移行性 東京都農林総合研

- 究センター研究報告 2, 115-118
- 半川義行, 酒井泰文 (1975) 活性炭処理によるアルドリル, デイルドリルの農作物における吸収抑制効果と殺虫剤および除草剤の効果に及ぼす影響 広島県立農業試験場報告36, 77-86.
- 藤吉 臨, 山中正博, 高崎登美雄 (1984) シロトビムシ類によるコムギの被害とその防除 福岡県農業総合試験場研究報告 4, 43-46
- 掘田徳治, 宮崎昭雄, 形山順二 (1973) 有機塩素系農薬の作物体への移行 大阪府農林技術センター研究報告 10, 31-35
- 正木十二郎 (1958) 麦の播種時の害虫防除 植物防疫 12, 437-440
- 町村徳行, 奈須田和彦 (1972) 有機塩素殺虫剤の土壌残留と吸収 北陸病害虫研究会報20, 71-75
- 丸 論, 加藤三奈子 (1977) キュウリによるデイルドリル, エンドリンの吸収 関東東山病害虫研究会報 24, 142-143
- 村上正雄 (1989) ムギの病害虫と対策 今月の農業 33, 46-50
- 村上芳照, 土屋重文, 市川和規, 舟久保太一 (1994) キュウリ栽培圃場における豚糞施用がネコブセンチュウの密度抑制に及ぼす効果 関東東山病害虫研究会報 41 303-305
- 山本公昭, 坂本信行, 奴田原誠克 (1973) 野菜の種類別にみた有機塩素系殺虫剤の残留比較 高知県農林技術研究報告 5 1-8
- 山本公昭, 奴田原誠克 (1974) 農耕地のデイルドリル残留調査におけるサンプリング誤差 高知県農林技術研究所研究報告, 6, 57-58
- 湯浅洋二郎 (1998) イムノアッセイによる残留農薬の分析 食品衛生学雑誌 39, 61-66
- 吉成正親, 久保田豊, 稲見俊一, 藤田高 (1997) フルスルファミドの開発 日本農薬学会誌22, 176-184

Summary

Yoshiko Hashimoto : Resolution of Persistence in Soil of Soil Applied Pesticides Containing Drins and Studies on the Uptake and Penetration of Them in Crops

Key Words : Soil applied pesticide, residue, penetration, dieldrin, insecticide.

Pesticide use is necessary for satisfactory agricultural production. However, pesticide residue is a very serious problem. In particular, agriculture in the major city of Tokyo, is conducted in small fields near residential areas, and in such a situation, exposure to pesticides outside agricultural areas may be a daily occurrence. In this agricultural environment, the use of soil applied pesticides will help to avoid this problem.

The aim of this study is to provide an in depth look at the behavior of soil applied pesticides regarding certain registered pesticides. In addition, the residual concentration of lapsed drins was investigated regarding current soil and crops. The results indicated the provisions required to avoid uptake into cucumbers from soil, and proposed various methods.

The change in residual concentrations in soil was investigated after treatment with fluazinam, flusulfamide, acetamiprid and benfuracarb for cabbage cultivation. High levels of fluazinam and flusulfamide remained in soil. On the other hand, the levels of acetamiprid and benfuracarb remaining in soil were low. Acetamiprid and benfuracarb, penetrating pesticides, were absorbed into cabbages within 1-2 weeks of application, although the residual concentration in cabbages at harvest was less the detection limits.

The change in the residual concentration of pesticides in soil of fields and in cucumbers which were treated with fosthiazate was investigated. The half-value period of fosthiazate was 4.5 days and the concentration was 0.5-1 µg/g. The effective element density, which was thought to be the LC90 value of

fosthiazate for nematodes had been maintained for one month or more. The residual concentration in cucumbers did not exceed the residual concentration in the soil. Therefore, fosthiazate was not concentrated in cucumbers even if it was absorbed into cucumbers. When 30 kg, 20 kg, and 10 kg of fosthiazate for each 10a were used, the lesser rate of application produced the lower residual concentration in cucumbers. In addition, the antagonistic effect for nematodes was admitted even when 10 kg of fosthiazate for 10a were used.

Penetration and translocation of acetamiprid and imidacloprid into tomatoes was studied after soil application in the tomato root zone. The acetamiprid concentration in soil was 40.5 µg/g on the fourth day after application and thereafter decreased. The acetamiprid concentration in tomatoes was 0.229 µg/g on the seventh day after application, but no residue was obtained in tomato fruits above the minimum detection limits of 0.005 µg/g. The imidacloprid concentration in soil was 120 µg/g on the first day after application and thereafter decreased. The imidacloprid concentration in tomatoes was 87.3 µg/g on the seventh day after application, but no residue was obtained in tomato fruits above the minimum detection limits of 0.04 µg/g. Both pesticides did not remain in tomato fruits at harvest, but remained in tomato plants in the growth period. Additionally, the half-life of these pesticides in soil was about 35 days, therefore, their residual concentration would not increase in soil if they were used continuously.

Soil samples were obtained from 814 farms in Tokyo in 2002. Dieldrin residue was detected in 85 soil samples at concentrations ranging from 0.01 µg/g to 2.6 µg/g. The residual amount in 70% of dieldrin-positive samples was 0.1 µg/g or less. Concentrations of dieldrin residue in cucumbers cultivated in Tokyo exceeded the tolerable level (0.02 µg/g) and ranged from 0.02 µg/g to 0.1 µg/g in 12 of 330 samples.

The horizontal distribution of dieldrin in fields is not uniform and the range varied from the quantitative limit (0.01 µg/g) to 0.73 µg/g. The vertical distribution of dieldrin was also inconsistent. With deeply plowed fields, the vertical distribution was from the surface to a depth of 70 cm, although dieldrin was detected at 30 cm in fields that had not been plowed. As the cucumber roots grew about 1 m in the horizontal and vertical directions, we need to analyze soil samples to a depth of 1 m to prevent dieldrin residue from contaminating cucumbers.

The validity of the immunoassay method as an alternative to the gas chromatographic analytical method for rapid screening of dieldrin residues in soils and cucumbers was evaluated. The analytical value by both methods indicated an almost similar value and a high correlation was observed between these methods for the soil samples within the range of 0.08–0.3 µg/g. There is no correlation between the analytical value by both methods within the range of 0.03–0.08 µg/g. As for the analytical value of cucumbers, the difference in the analytical value was large within the range of 0.01–0.05 µg/g, though the correlation was admitted. A concentrated sample is necessary to analyze low residual samples accurately by the immunoassay method. It is necessary to examine the clean up procedure to remove impurities when the sample is concentrated also, because impurities affect the analytical value when the sample is concentrated.

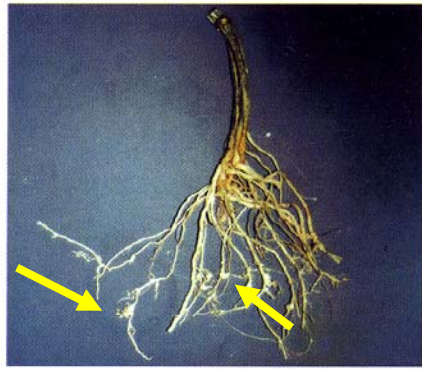
Previously 0.01–2.6 µg/gdw of dieldrin residue were detected in 10 % of 814 soil samples obtained from Tokyo farm 1 and. We studied the factors causing these different concentrations of dieldrin residue. Possible differences in the speed at which pesticides were reduced were examined by analyzing the chemical properties of the soils, and differences in the applied volumes of pesticides were investigated by studying historical pesticide use in the 1960s at individual sampling points. Soils with low residual dieldrin showed similar humus, pH, EC, base cations, soil moisture and CEC properties to soils with high residual dieldrin.

No correlation was found between the concentration of residual dieldrin and soil properties. On the other hand, the amount of pesticide purchased per cultivated acreage was higher in cities with high dieldrin residues than in cities with low dieldrin residues. This indicates that heavy total pesticide use was related to high dieldrin residues. Additionally, it was notable that the most widespread crop historically grown in cities with high dieldrin residues was wheat. Namely, there is a correlation between cities with high dieldrin residues and cities in which wheat was widely produced as a food crop in the 1960s. It is possible that aldrin was applied to the soil to prevent soil insects, as a dust for soil treatment or as a pesticide-fertilizer combination, to improve the work efficiency and to prevent uneven application. As a result, in areas where the area used for wheat production was large, the concentration of aldrin became very high, leading to the present high levels of residual dieldrin.

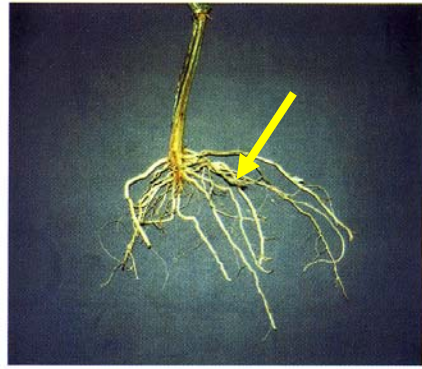
Different uptakes in main crops in Tokyo were examined. Residual dieldrin was detected in fruits of Cucurbitaceae. In particular, it is necessary to reduce its residue in cucumbers. Dieldrin was detected in 10 % of samples, and the dieldrin residual level in 4.8 % of the samples exceeded the tolerance level (0.02 ppm). Most samples exceeding the tolerance level contained 0.04–0.05 µg/g fw. Therefore, if we could obtain a method which reduces dieldrin uptake in cucumber fruits to 50 %, the dieldrin residual level of most of the cucumbers in Tokyo would be below the tolerance level.

To avoid dieldrin residue in fruit, cucumber cultivation using an isolated bed in dieldrin residual farm 1 and is ideal. The challenge is to maintain the quality and quantity of cucumber fruits using isolated beds.

Dieldrin uptake by cucumber fruits was examined using a variety of cucumber scions and squash rootstocks. The effect of activated carbon on reducing the uptake was also determined. Three varieties of cucumber (*Cucumis sativus* L.; Sharp 1, Natsusuzumi and Nankyoku 2) and three varieties of squash (*Cucurbita* spp.; Kirameki, Yuyuikki and Shintosa) were used. There was no significant difference in dieldrin uptake between the cucumber scion varieties. The order of uptake between the varieties of rootstock was Shintosa > Yuyuikki > Kirameki = self-rooted plants. In the case of Shintosa, a change to Kirameki or self-rooted plants reduced the dieldrin concentration to 50%, and treatment with activated carbon did so further. In the case of Kirameki, treatment of soil with activated carbon reduced the dieldrin concentration in the cucumber fruits to 42%. In the case of self-rooted plants, a change to grafting culture with Kirameki rootstock and treatment of soil with activated carbon was effective in reducing dieldrin concentration.



(1) 無施用区



(2) 10kg/10a施用区



(3) 20kg/10a施用区



(4) 30kg/10a施用区

図2-15 異なる量のホスチアゼートを施用した場合のキュウリ根部の被害程度（橋本ら 2000）

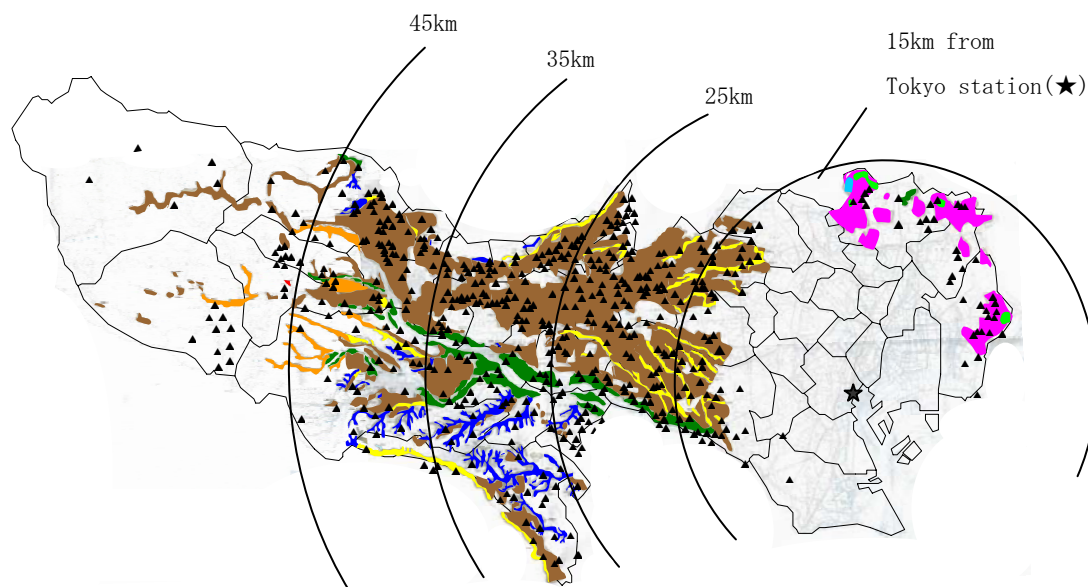


図3-1 土壌図上に示した土壌試料採取地点 (Hashimoto 2005)

土壌試料は▲で示した地点の農地から採取した

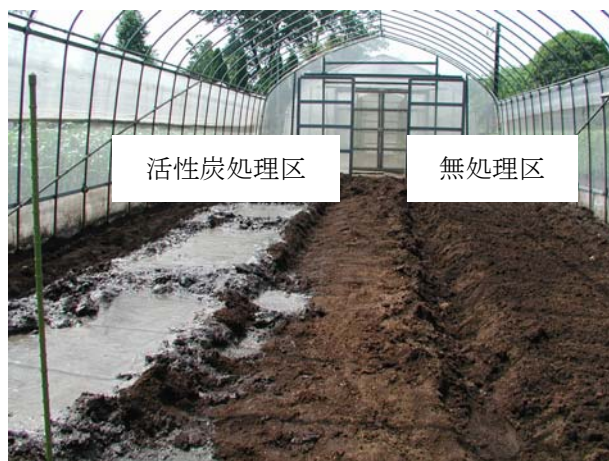
★は東京駅の存在位置を示し、東京駅からの距離を実線で区切って示す

色分けした部分は以下の土壌であることを示す

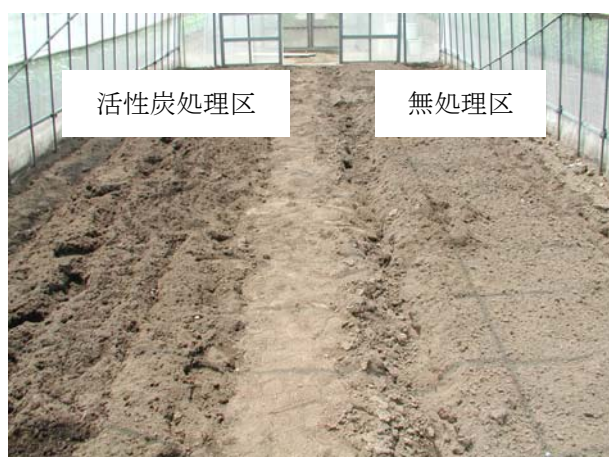
- ; 黒ボク土
- ; 多湿黒ボク土
- ; 腐植質黒ボクグライ土
- ; 褐色森林土
- ; 暗赤色土
- ; 灰色低地土
- ; 細粒グライ土
- ; 黒泥土
- ; 人工改変土壌



図5－1 ディルドリン土壌残留圃場における隔離床の設置および隔離床栽培したキュウリの様子



活性炭処理直後



処理3日後

キュウリ定植直前の土壌の様子



キュウリ収穫期の様子

図5-2 活性炭処理およびキュウリ生育の様子