

第8回国際農薬化学会議に出席して

—Residues—

財団法人残留農薬研究所化学部 小田中芳次

国際農薬化学会議 (ICPC) では, Symposium 及び Poster Session の形式で発表が行われたが, ここでは Poster Session についてだけ言及する。

ICPC 全体の総演題数 (Poster Session) は 813 題あり, その内 Residues (Main topic 8) の分野で発表された演題数は 147 題 (18%) であった。この数は 4 年前 (ハンブルク: 独) の演題数 177 に比べ数的には若干減少していた。

Residues の発表は, 以下に示す六つの subtopic に分類されており, 以下, 各 subtopic ごとに内容を要約した。

1 Trial Design, Sampling, Statistics, Modeling, QA (9 題)

ここでは, Sampling 及び Modeling に関する発表が多くみられた。Sampling に関しては, 作物試料や土壌試料の採取方法の違いによって残留値が異なることが報告された。

Modeling に関しては, simulation model を利用して, 環境 Risk assessment を行う際の問題点や EPA としての基本姿勢, 実際の評価データの紹介などの報告があった。

2 Analytical Methodology (50 題)

ここでは, 残留分析法全般に関する報告が多くみられた。内容的には, Multiresidue analysis (MRA) の手法に関する報告が大部分を占めており, このほか, 個別分析法 (代謝物含む), 誘導体化法, 比較的新しい検出手法に関する報告がみられた。MRA の精製方法として, 前回の ICPC では GPC を利用した分析法が多く報告されていたが, 今回は固相抽出カラムを利用した方法が数多く紹介された。比較的新しい検出法として, LC/MS (/MS) を高極性の農薬に応用した報告があり, 感度や精度のデータからみて実用段階に来ているものと思われる。その他, GC を用いた分析法において, 回収試験の結果が 100% を大きく上回る現象をよく経験するが, その原因を調査した報告では, 高回収率を予防するために septum purge off の条件で Toluene を使用する方法を推奨している。

3 Environmental Media (17 題)

ここでは, 環境中における農薬の残留実態調査や試験的な動態調査に関する報告が多くみられた。残留実態調査では, 河川水等における過去 2~3 年間の各国の調査結果が報告され, 比較的高頻度に検出される農薬として triazines, anilides, phenoxy acetic acids がみられるが, 濃度的にはここ数年減衰傾向を示していた。試験的な環境動態調査としては, 圃場やゴルフ場で使用される農薬の流亡, 移行, 分解, 揮散等に関する報告があり, 流亡は buffer zone の設定により軽減されること, 大気への揮散量 (Me-Br) は plastic film で被覆すると 1/4 に軽減されること, 揮発量 (TPN) は葉上の残留量と相関があることなどが示された。その他, 合成ピレスロイド系農薬の加水分解性試験と光分解性試験に関する報告, 針葉樹の葉における農薬の存在状態を調査することにより, 森林の大気汚染状態を把握するのに利用した報告, 農薬散布後の廃液処理方法に関する報告などがみられた。

4 Food/Feed (27 題)

ここでは, 農産物等における農薬の残留実態調査, 残留試験 (登録用), 洗浄・調理・加工過程における農薬残留に関する報告が多くみられた。残留実態調査に関しては, 過去 2-3 年間の各国の調査結果 (ca. 100~350 種農薬, 2~5 万試料を分析) が報告され, 残留濃度が MRL を超えた比率は各国で異なる (<1%~17%) が, 検出率や MRL に対する超過率は国内産よりも輸入品で高い傾向を示し, 登録外農薬を検出した例も報告された。一方, Total diet study (約 70~130 種農薬, 約 50 種試料) を調査した報告では, 大部分の農薬は ADI の 1% 以下であることを示していた。その他, 洗浄・調理の過程 (果物, 野菜等) における農薬残留を 130 種農薬で検討した報告, 米の炊飯試験における残留をポストハーベスト農薬で検討した報告, パンやワインの製造工程における農薬残留を検討した報告があった。

5 Biotechnology-Based Approaches (29 題)

ここでは, Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA) 及びその他の生体反応を利用した検出方法に関する報告が多くみられた。ELISA に関しては, 内容的に, ELISA kit の開発と市販 kit の応用に関する報

告に分けられるが、後者に関する報告が圧倒的に多くみられた。分析対象試料としては、水や土壌などの環境試料ばかりでなく、比較的マトリックスの多い作物試料に応用した例も数多くあり、従来法(GC, HPLC)と比較したデータから実用可能であることを強くアピールする報告が目立っていた。ELISA法は、迅速、簡便、低コストであり、機器分析と比較しても遜色のない結果が示されているが、現在、分析可能な農薬の種類が30種程度と少ない。なお、ELISA法が登録用データの分析法として採用された報告があった。これまで、日本ではこのような例は認められていないが、米国では環境試料用の分析法として認められた例が数例ある。その他の測定法として、cyanobacteriaに対する農薬の蛍光発生遅延効果を利用した方法、Anticholinesterase反応を利用した方法、Quartz Crystal Microbalanceと抗体反応を利用した方法、Benomylの*P. expansum*菌に対する菌体合成阻害反応を利用した方法などがみられた。ただし、これらの方法はいずれもELISA法よりも選択性に乏しい。

6 Advances in Extraction (15題)

ここでは、超臨界流体抽出法(SFE)と固相抽出法(SPE)に関する報告が多くみられた。SFEに関しては、抽出率に影響を与える種々の要因に関する報告がほとん

どで、流体の密度や流量、温度、modifierの種類と混合比、流出成分の捕集方法、試料の水分含量等の要因が関与していることを示していた。また、抽出条件は農薬化合物(物性)によって異なるが、回収率は多くの農薬(約50種)で80~100%であること、抽出成分は比較的簡単な精製法(ex. SPE等)だけで機器分析が可能で、作物の種類によっては直接測定が可能であるなど、SFEの有用性を強調する報告が目立っていた。ただし、従来の抽出方法と比較して、SFEのほうがむしろ抽出効率が悪い場合があることを示唆する報告もみられた。

SPEに関しては、Multiresidue analysis用に利用した例がいくつかみられた。各種のSPEカラムを用いて約180種(GC用)農薬の溶出パターンを調べ、これらのデータをパソコンを活用して作物別の溶出パターンとして処理する方法が紹介された。また、水試料をDisk(C₁₈, styrene divinyl-benzen)やGCB(Carbopak B)で抽出する方法もみられた。その他、極性溶媒と非極性溶媒とを同時に混合して抽出する方法、Luke法の縮小版(ca. 300種農薬で検討)、Automated preconcentration sampler (APS) system(触媒捕集法;水25lを処理可能→ppt levelの分析可)に関する報告もみられた。

—Fate and Behavior (運命および動態)の紹介を中心に—

財団法人残留農薬研究所化学部代謝第2研究室 佐 藤 清

プログラム10のFate and Behavior(運命及び動態)は、環境中での農薬の分解や動態などに関する研究報告を集めたセクションであり、次の6項目のサブプログラムで構成されていた(括弧内の数字は報告数)。

- A. 移動性——モデリング (20)
- B. 移動性——ライシメーター (24)
- C. 選択的流動の関与 (報告なし)
- D. 下層土および地下水 (21)
- E. 水/沈殿物系 (21)
- F. 大気 (22)
- G. 土壤中での結合および分解 (38)

1 サブプログラム B

サブプログラムBでは、ライシメーターによる移動性研究が、単独のセクションとして取り上げられていた。これは1990年にドイツのBBAにより出されたライシメーター試験要求に添って実施された試験成果が今回多数出されたためであろう。BBAガイドラインは、野外条件下の0.5~1m²のライシメーターに¹⁴C-標識農薬を処

理し、その動態を長期間観察するものであり、当然のことながらドイツからの発表数が圧倒的に多く、その中でも特定の研究機関に集中していた(Institute of Radioagronomyから11題、Fraunhofer Instituteから3題)。内容的には、被験薬剤が異なるのみで同じスタイルの報告例が多く、その点ではやや面白みに欠けたが、長期間にわたる実験データを多数蓄積しつつある実績に対する重みを感じた。そのほかでは、より小規模で簡易なライシメーターを用いた試験方法に関する研究報告が数例見られた。惜しむらくは、日本からの報告が1題のみであったことである(No. 88)。野外で¹⁴C-標識農薬を使用できないハンデはいかんともし難いが、今回のミーティングでは、世界的にはユニークといえる水田ライシメーターに関する研究例がもっと多く報告されることを期待したい。

2 サブプログラム A

ライシメーターによる移動性研究に関連して、サブプログラムAではモデリング(シミュレーションモデル)