

# 農薬の動態予測とコンピュータシミュレーション

住友化学工業株式会社生物環境科学研究所 まつ お まさ とし  
大阪大学先端科学技術共同研究センター 松 尾 昌 季

## はじめに

環境における農薬の動態を定量的に予測しようとする試みは、1970年代後半にさかのぼる。1979年 MACKAY はいわゆる Fugacity モデルを開発した。このモデルは化学物質が大气、水、土壌、生物よりなる環境に流入した場合、化学物質の物理化学的性質 Fugacity (逃避力; 単位圧力) によって各相への分配が決まるとするものである。

モデルは、化学物質に変化のない分配平衡を扱うレベル I から、流出、分解を伴う非平衡・非定常状態を扱うレベル IV まで展開を見た (MACKAY and PATERSON, 1982)。

一方、本格的なコンピュータソフトの開発はアメリカ EPA で行われた。EPA の最初のモデルは PRZM と呼ばれ、CARSEL ら (1984) により開発された。このモデルは土壌や植物に散布した農薬の土壌表層での挙動や溶脱をシミュレーションするもので、その後 (1993) バージョンアップ (ver. 2.0) がなされた。

さらに水系に流入した農薬の移動と分解挙動を予測する EXAMS (1990) および EXAMS II (1993) が開発された。また最近 (1995)、米生産に多い水田圃場での農薬挙動をシミュレートするモデル (RICEWQ) も開発されている。

ドイツでは地下水汚染を意識した PELMO が 1991 年 KLEIN により開発され、最近ではこの Monte Carlo 版 (MCPELMO; KLEIN, 1997) が発表された。

一方、室内環境での殺虫剤などの挙動を記述する試みは最近になって開始された。

アメリカ EPA の SCIES (Versar Inc., 1992) や MCCEM (Geomet Technol., Inc., 1995) がこれで、共に気中濃度を予測するが、後者では曝露量の推定が可能となっている。

このほか、オランダの RIVM が開発した CONSEX-PO (1995) がある。このモデルは消費者製品を使用した際の吸入、経皮、経口曝露と体内取込量の評価が可能

である。日本では MATOBA et al. (1995) が開発したソフト InPest が有名である。

このソフトは殺虫剤の室内での挙動を極めて正確にシミュレートするのみならず、吸入、経皮、経口による曝露量を算出し、有害性データと組み合わせることにより、散布者、居住者のリスクアセスメントを実施することができる。以上、コンピュータソフトの展開を時系列的に見てきたが、今日これらは農薬登録やリスクアセスメントで有力なツールとなっており、アメリカ EPA では URBAN and COOK (1986) が提案したリスクアセスメントのティアシステム (Tier System) のレベル 3 に組み込まれている。ここでは、特に PRZM/EXAMS の組み合わせが推奨され、これらがより現実的な EEC (推定環境濃度) を算出するため、リスク判定に用いられる。EU においても、次章 2 節の図-3 に示すようにコンピュータシミュレーションが農薬登録の許認可の判断に用いられている。このように、コンピュータシミュレーションによる農薬の動態予測は開発品のリスクアセスメントに、また既存剤の再点検に活用することができる。

小稿は、このような背景の下で 1998 年 3 月 29 日松江で行われた、日本農薬学会第 23 回大会シンポジウムで公表された当該分野における国際的な先端技術の紹介である。

## シンポジウム講演概要

### 1 コンピュータシミュレーションによる土壌環境中の農薬の動態予測—現状と今後の研究課題—

高木和広 (農業環境技術研究所)

高木 (1998) は、

- (1) シミュレーションモデルについて
- (2) 畑土壌 (不飽和下層土) 環境中での農薬の動態 (主に分解・吸着) とその予測について
- (3) 水田土壌環境中での農薬の動態とその予測について
- (4) 今後の課題と方向性について論じた。

(1) ではシミュレーションモデルの分類について述べ、分配平衡論モデルには Fugacity モデル レベル I, II が、速度論モデルには PRZM, EXAMS,

Prediction of Environmental Behavior of Agrochemicals by Computer Simulation. By Masatoshi MATSUO

(キーワード: 農薬, 動態予測, コンピュータシミュレーション, 水田環境, 土壌環境, 室内環境, モンテカルロ分析)

PELMO, MACRO, RICEWQ などがあることを紹介した。

(2)ではEUにおける共同研究の成果について述べた。

(3)においては次の水田環境のコンパートメントモデルを紹介した(図-1)。

この数理モデルは、水田田面水と土壤表層での農薬の挙動を記述する(高木ら, 1996)。

コンパートメント1は田面水と土壤表層0~5mmよりなり、コンパートメント2は土壤表層5~10mmよりなる。さらにコンパートメント1における土壤表層は水相と固相の2相に分割される。コンパートメント1および2での農薬の挙動を記述する微分方程式は次のとおりである。

農薬の挙動を記述する微分方程式

田面水および土壤(水相)中:

$$V \frac{dC_w}{dt} = V \cdot K_s \cdot (C_{ws} - C_w) - Q \cdot C_w - M \cdot k_{des} \cdot (K \cdot C_w^{1/n} - C_s) - K_L \cdot A \cdot C_w - V \cdot k_{dw} \cdot C_w$$

土壤(固相)中:

$$M \frac{dC_s}{dt} = M \cdot k_{des} \cdot (K \cdot C_w^{1/n} - C_s) - M \cdot k_{ds} \cdot C_s$$

これらの微分方程式に基づいてシミュレーションを行うには、農薬の物性や環境条件に関する15種のパラメータが必要である。しかし、感度分析の結果、シミュレーションに大きく影響するパラメータは物性では水溶解度、土壤吸着係数、土壤分解速度、環境条件では水の収支(降下浸透速度、表面流出速度)であることがわかった。

具体例として、除草剤プレチラクロール(粒剤)が示された。15種のパラメータは、①室内実験による実測値と②文献からの計算値とし、シミュレーション結果を比較することとした(表-1)。

シミュレーション結果は、別に行われた圃場試験(1995, 1996)による動態解析や農薬残留調査の結果と比較・検証された。圃場田面水中でのプレチラクロールの挙動は、実測値および文献値パラメータのいずれの入力による予測でも比較的良好に記述された(図-2)。

土壤表層中の挙動では、実測値パラメータ入力によるシミュレーションがより良い結果を与えた。

高木氏は、最後に(4)日本における今後の課題と方向性について、次のように述べた。

畑土壌では、①日本における気象条件と土壌条件に沿った既存モデルの見直しとライシメーターによる検証・評価、②不飽和下層土(1m以下)での分解・吸脱着の研究

水田土壌では、①水田版PRZM(溶脱と流出を予測)の開発とライシメーターによる検証・評価、②還元層、耕盤、暗きよの考慮

動態予測全般として、①農薬環境特性のデータベースの整備・公開、②気象および土壌に関するデータベース

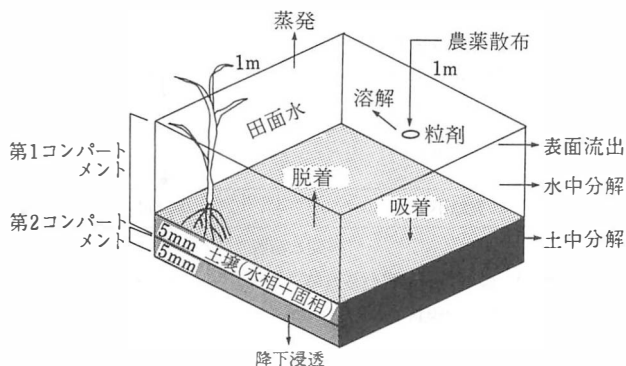


図-1 水田環境中での農薬動態予測のためのコンパートメントモデル

表-1 コンピュータシミュレーションに必要なパラメータとプレチラクロールの挙動を予測する際に入力した数値(実測値と文献値)(いずれも代表例)

パラメータ	単位	実測値		文献値	
		第1コンパートメント	第2コンパートメント	第1コンパートメント	第2コンパートメント
水溶解度	$C_{ws}$ mg/l	50.0	—	50.0	—
降下浸透速度(田面水)	$m^3/day$	0.004	0.004	0.006	0.006
表面流出速度	$Q$ $m^3/day$	0.012	—	0.006	—
土壤吸着係数	$K$	13.03	13.03	9.29	9.29
非線形度	$n$	1.08	1.08	1.0	1.0
土中分解速度	$k_{ds}$ /day	0.0368	0.0368	0.0866	0.0866

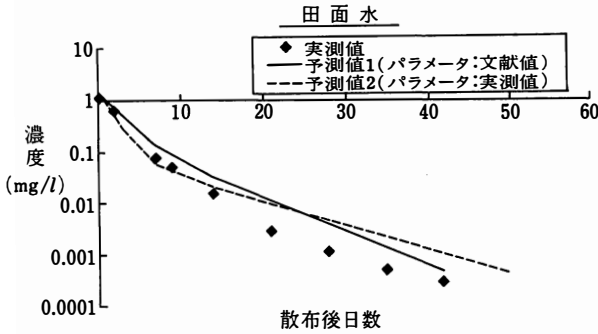


図-2 田面水中のプレチラクロール濃度の実測値と予測値の比較

の整備・公開が必須である。

2 Monte Carlo Analysis Using Pesticide Leaching Model (PELMO) (PELMOを使った溶脱農薬の Monte Carlo 分析)

Michael KLEIN (Fraunhofer-Institut, ドイツ)

ヨーロッパでは農薬などによる地下水汚染が重大関心事である。このため溶脱モデルが多数開発された。しかし、これらのモデルは決定論的 (deterministic) で、単一のシナリオで通常単一のデータが入力され、単一の結果が出力される。しかしながら、実際の環境はそれ程単純ではなく、諸因子がしばしば変動するため出力の結果の解釈をめぐって議論が起こる。このため、単一データではなくその分布を入力することでこれらの変動幅をカバーする推計学的 (Stochastic) アプローチが展開されることとなった。このたび、PELMO を用いてまず、気象条件 (ドイツ9地域における降水量と気温) をデータベース化し、土壌 (5種) からの溶脱を推計する Monte Carlo シミュレーションを開発した (KLEIN, 1997, 1998)。

本論に入る前に、KLEIN は EU での農薬登録でコンピュータシミュレーションがいかに重要なステップにあるかの説明をした。そのフローを図-3 に示す。

本論ではまず、基礎データの集積を行った。

表-2 に示すドイツの代表9地域の、過去30年間にわたる気象条件 (降水量と気温) をデータベース化した。また、代表的な土壌型5種 (表-3) を選んだ。次に9地域と5土壌型の組み合わせにより、ドイツ全土をカバーする13のシナリオを作成した。

Monte Carlo シミュレーションは

- (1) 気象条件を変動 (1,000回シミュレーション)
- (2) 土壌型を変動 (500回シミュレーション)

して行った。散布は春と秋の2回とし、農薬は、溶脱濃

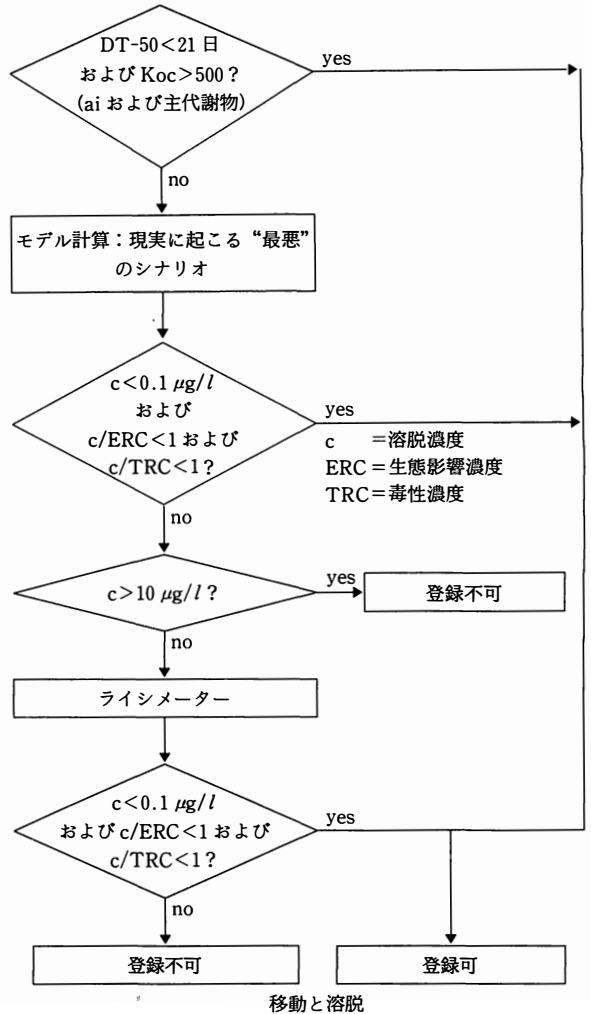


図-3 農薬登録に用いられるシミュレーションモデル EU の現状

度の異なる3種類 (0.01 μg/l, 0.1 μg/l および 1.0 μg/l) とした。

代表的なシナリオの例 (シナリオ No. 11) について述べる。シナリオ No. 11 は、南部のカルスト地域を表す No. 8 Nurnberg と土壌型 No. 5 Rendzina の組み合わせである。

シミュレーション結果は、

(1) 溶脱濃度はいずれの農薬でも log normal の分布を示す。

(2) 溶脱濃度の幾何標準偏差 (広がり, Sgeom) は農薬の幾何平均溶脱濃度 (Cmean) が大きいほど小さい。

シナリオ No.11 では、

春:  $S_{geom} = 0.28836 - 0.0796178 \log C_{mean}$

表-2 ドイツの代表的な地域での年間降水量 (mm) と気温 (°C)

No.	地域	平均降水量	標準偏差	平均年間気温
1	Schleswig (シュレスヴィヒ)	926.2	145.5	7.1
2	Teterow (テテロヴ)	544.0	88.5	8.0
3	Hamburg (ハンブルク)	770.3	113.1	8.4
4	Berlin (ベルリン)	583.8	102.5	8.9
5	Magdeburg (マクデブルク)	494.0	110.1	8.1
6	Frankfurt (フランクフルト)	657.8	152.5	10.4
7	Bad Marienberg (バートマリーエンベルク)	1,168.7	244.5	7.4
8	Nurnberg (ニュルンベルク)	644.2	117.9	7.9
9	Oberstdorf (オベルストドルフ)	1,831.3	268.17	6.2

表-3 本研究で用いた土壌型

No.	土壌型	深さ[cm]	砂[%]	クレイ[%]	有機炭素[%] <sup>a)</sup>	pH
1	Marshy Gleysol (マーシグレイゾル)	70	21	19	1.9	6.5
2	Podzol (ポドゾル)	110	85	3	1.5	5.1
3	Luvisol (ルヴィゾル)	100	6	11	1.0	6.5
4	Cambisol (カンビゾル)	60	45	20	1.9	6.3
	Rendzina (レンジーナ)	30	18	25	2.2	7.5

<sup>a)</sup>: 水平表層土壌.

$$r = -0.9993$$

$$\text{秋: Sgeom} = 0.30602 - 0.0757241 \log C_{\text{mean}}$$

$$r = -0.99878$$

となる。

溶脱濃度の異なる3種類の農薬 (0.01 μg/l, 0.1 μg/l および 1.0 μg/l) の分布を図-4 に示す。これらの分析結果より、溶脱の小さい農薬ほど気象条件、特に降水量の影響を受けやすく、溶脱の大きいものほど影響が小さいことがわかる。ドイツ当局は、このような Monte Carlo 分析結果を考慮し、ステップを進める (例えば、ライシメーター試験) か否かの決定を下す。

### 3 家庭用殺虫剤の室内挙動予測モデル InPest の開発

的場好英, 吉村 淳, 大西純一, 三上信可, 松尾昌季 (住友化学工業(株))

的場ら (1998) は、一般家庭で行われる小規模な室内殺虫剤散布での居住者に対する安全性を検討するため、上記予測モデル (InPest) を開発した。

室内散布方法には

- (1) ハエ蚊用エアゾール
- (2) 液体蚊取り
- (3) 床等への全域噴霧
- (4) ゴキブリ用エアゾール

などがあるが、これらに対して Fugacity モデル (レベルIV, 非平衡非定常) を拡大適用し、散布後の殺虫剤の空気, 床, 壁, 天井での濃度の経時変化を予測する新規

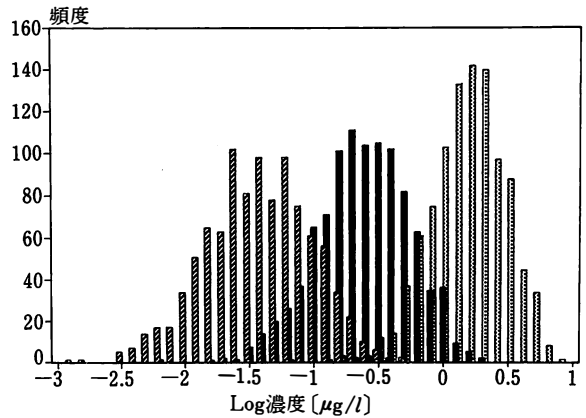


図-4 溶脱農薬濃度の対数分布 (シナリオ 11, 秋散布)

なモデルを開発した。

この数理モデルは、殺虫剤や溶媒の移動, 拡散, 分解や室内の気流 (換気), 温湿度変化などを粒子運動, 蒸発理論, 流体力学などに基づいて記述し, その量的変化を微分方程式で求めることによる。

以下, ハエ蚊用エアゾールを例にとり, 具体的に説明する。殺虫剤の室内での挙動は図-5 に示すコンパートメントに分け, コンパートメント間の移動や分解などを考慮して次の微分方程式で記述した。

殺虫剤の挙動を記述する微分方程式

粒子中 (大・中・小) :

$$\frac{df_i}{dt} V_i Z_i = -D_{i,4}(f_i - f_4) - K_{if_i} V_i Z_i + \frac{\pi}{2} \alpha d_i Z_i$$

空气中:

$$\frac{df_4}{dt} V_4 Z_4 = -\sum_{i=1}^3 n_i D_{i,4}(f_4 - f_i) - \sum_{k=5}^7 D_{4,k}(f_4 - f_k) - (K_4 + G) f_4 V_4 Z_4$$

内装材 (床・壁・天井):

$$\frac{df_k}{dt} V_k Z_k = -D_{4,k}(f_k - f_4) - K_{kf_k} V_k Z_k - \sqrt{\frac{D_k}{t}} A_{kf_k} Z_k + \sum_{i=1}^3 n_i \frac{V_i}{HS_i} f_i V_i Z_i$$

これらの式への入力データは殺虫剤の物理化学的性質:分子量,蒸気圧,水溶解度,オクタノール/水分配係数,さらに,散布時の諸条件:散布量,頻度,製品(油,水ベース),床材質(畳,フローリング,カーペット),換気率,温湿度である。

出力データは殺虫剤の空気,床,壁,天井における濃度の経時変化である。

この予測モデルを検証するため,ネオピナミンフォルテを用いて所定条件下の室内実験を行い出力データに対応する実測値を取得した。

予測値と実測値の比較を図-6に示す。

図に示すように,本モデルによる予測は実測値を良好に記述する。

本モデルの特徴は,さらにこれらの経時的な予測濃度から,①散布者,②居住者,③散布者+居住者,④日本人/欧米人,⑤大人/幼児の曝露量を自動的に算出することにある。

曝露量は,呼吸量(吸入),床との接触量(経皮),口からの摂取量(経口)を考慮して推定する。

本モデルは,最終的にはこれらの曝露量と別に入手できる毒性データ(例えば無影響量 NOEL)から,安全率(MOS)を算出することができる。

このように殺虫剤の室内挙動を正確に予測することにより,曝露量-有害性アセスメントに基づく,いわゆるリスクアセスメントを実施することが可能である。

InPestは殺虫剤の種類(ピレスロイド,有機リン剤

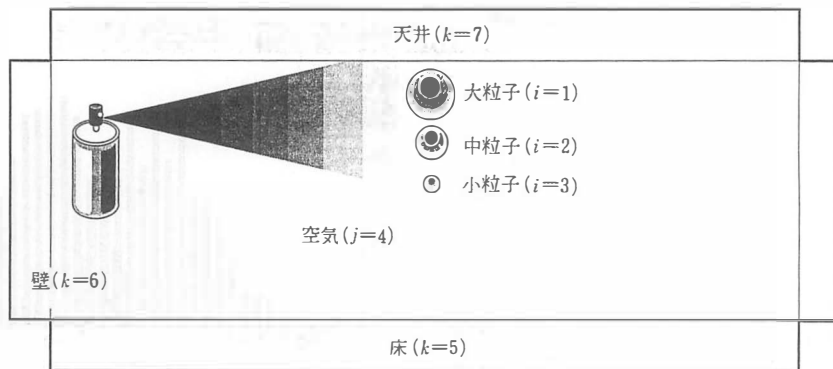


図-5 エアゾール空間散布に関するコンパートメント

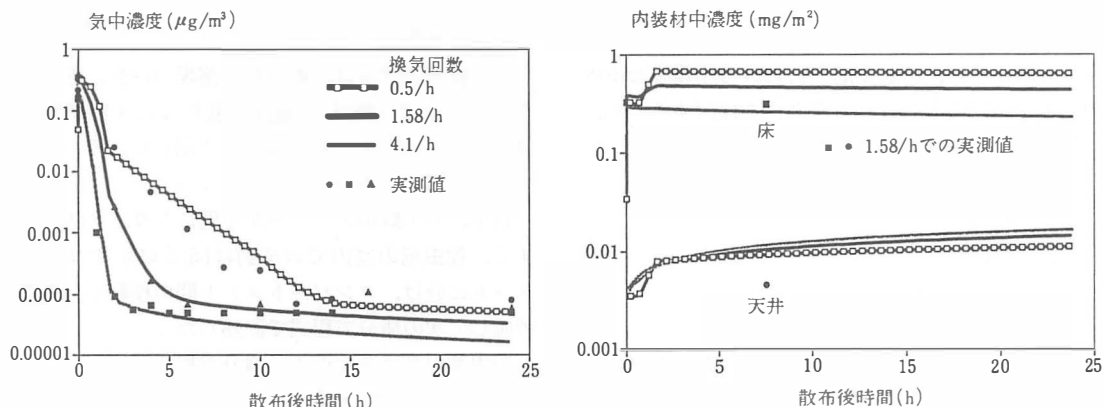


図-6 InPestによる殺虫剤挙動予測(エアゾール空間散布)

など)や散布条件,室内条件,居住者などを変えたシミュレーションが可能なることから,既存品のみならずR&Dにおける開発品の安全性評価のための有用なツールとなる。

#### 4 Photochemical Processes Influencing Pesticide Degradation in Rice Paddies (水田における農薬の分解に及ぼす光化学反応過程)

Kevin L. ARMBRUST (DuPont, アメリカ)

ARMBRUST (1998) は水田 (Rice Paddies) での農薬の分解挙動予測には地理的条件,環境条件,規模および農作業の実際を考慮しなければならないことを述べた。ことに,アメリカ,イタリア,日本での水田の規模の大きな違いに言及した。コンピュータモデルは,このような多数の地域での異なる条件下での挙動予測を時間とコストを節約して実行できる。使用するソフトは,EXAMS IIが有望であるが,ここで働くパラメータのうち,

- (1) 加水分解 (田面水は pH が中性~9.5 と日変化する)
- (2) 光分解 (水深が 3~15 cm で日光が浸透する。直接および間接光分解が考えられる)
- (3) 微生物分解 (土壌に吸着する場合,嫌氣的/好氣的に分解する)
- (4) 土壌への吸脱着 (Koc 値)
- (5) 揮散 (Henry 定数)
- (6) 水管理 (水深,保水期間など)

が重要である。

具体的には,室内実験で得た各パラメータを用い,除草剤ベンスルフロン・メチルの田面水での分解をEXAMS IIでシミュレーションし,圃場実験でのデータと比較したところ,実測値はシミュレーション値より大きく,圃場ではより分解が速いことが判明した。

ARMBRUST はこの理由を(2)光分解での間接光分解によるとした。

一般に直接光エネルギーを吸収しない分子でも,自然水中に含まれ,かつ光エネルギーを吸収し,これを水酸基ラジカル( $\cdot\text{OH}$ )生成に使う物質と共存する場合,分解が起こる。事実,田面水中では $\cdot\text{OH}$ は $10^{-17}\text{M}$ 程度定常的に生成し,農薬を分解するのに十分な濃度に達している。

EXAMS IIにこの定常的に発生する $\cdot\text{OH}$ 濃度(OXRAD)およびベンスルフロン・メチルの水酸化速度(KOX)を組み込むことで散布7日および14日後の圃場での半減期および田面水中濃度を良好に記述でき

た。これらの新しいパラメータは新しい追加の室内実験を要求することとなる。

### おわりに

コンピュータのハード/ソフトの発展とその応用には,近年著しいものがある。

特に数値計算のくり返しを要する農薬の動態予測やシミュレーションの世界ではその恩恵は多大といわざるを得ない。言い換えれば,コンピュータを使用する場合,ものの考え方—logicや入力データが即座に成果の成否を決する時代となっているといえよう。

入力データに関していえば,これが現実に近いものであればあるほどその出力は現実的である。したがって入力データは,室内実験のみならず圃場実験のデータも活用すべきであろう。この意味で,過去から集積されている気象条件や土壌特性のデータベース化は必須であり,これらが実質的に環境中での動態予測の命運を握っているといえる。

このようにコンピュータシミュレーションは的確なlogicとより現実的なデータ入力で正確な動態予測を可能にするものであり,新製品の開発・登録に,既存剤の再評価に極めて信頼性の高い省資源的なツールとなりうる。日本においてもデータベース化を含む独自モデルの開発とその積極的な活用が望まれるところである。

### 引用文献

- 1) ARMBRUST, K. L. (1998): 日本農薬学会第23回大会講演要旨集: 36~37.
- 2) BURNS, L. (1990): EXAMS II Exposure Analysis Modeling System ver. 2. 94.
- 3) CARSEL, R. F. et al. (1984): Pesticide Root Zone Model (ver. 1.0).
- 4) Geomet Technologies, Inc. (1995): MCCEM (Multi-Chamber Concentration and Exposure Model): User's Guide Version 2. 4.
- 5) KLEIN, M. (1997): Chemosphere 35: 379~389.
- 6) ——— (1998): 日本農薬学会第23回大会講演要旨集: 34.
- 7) MACKAY, D. and S. PATERSON (1982): Environ. Sci. Technol. 16: 654 A~660 A.
- 8) MATOBA, Y. et al. (1995): Chemosphere 30: 933~952.
- 9) 的場好英ら (1998): 日本農薬学会第23回大会講演要旨集: 35.
- 10) URBAN, D. J. and N. J. COOK (1986): EPA 540/9-85-001. OPP.
- 11) 高木和広ら (1996): 農薬環境科学研究 第4号: 65~80.
- 12) ——— (1998): 日本農薬学会第23回大会講演要旨集: 33.
- 13) Versar Inc. (1992): Screening-Level Consumer Inhalation Exposure Software (SCIES): Description & User's Manual Version 3.0.