

第I章 序 論

第1節 研究の背景

農薬は、農業生産を維持する上で必要不可欠な資材である(松中、1998)。一方、農薬は、一定量以上の暴露により生理活性を示す合成化学物質である。このため、その使用に当たっては、農作物に対する薬害や残留は勿論、農地や周辺環境の汚染、非標的生物への影響等、農薬が持つ危険性を適切に管理する必要がある。そのためには、農薬による農地と環境への負荷の実態と許容水準の解明、流出対策の策定等に関する研究が重要である。

Rachel Carson (1989) は、1962年に「SILENT SPRING (邦訳：沈黙の春)」を著し、DDT、BHC等の化学物質による環境汚染問題に警鐘を鳴らした。我が国でも環境中の化学物質に対する規制が進められ、現在、農薬に関係するものとして、水質汚濁に係る環境基準(環境庁、1993)、地下水の水質汚濁に係る環境基準(環境庁、1997)、水道法における水質管理目標設定項目(厚生労働省健康局水道課長、2003)、オゾン層保護法における臭化メチルの指定(平成6年政令、1994)などが制定されている。また、1999年にはPRTR制度が導入され、化学物質の排出源と排出量をより厳格に監視する体制が採られるようになった(平成11年法律、1999a)。

1996年にはTheo Colbornら(1996)が、「OUR STOLEN FUTURE (邦訳：奪われし未来)」を発表し、内分泌攪乱化学物質による微量域での生殖異常などの問題を提起した。我が国では、この問題に対応するため1998年に「環境ホルモン戦略計画SPEED'98」を立ち上げた。この中で、複数の農薬が「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」としてリストアップされ(環境庁、2000)、環境における農薬の動態に対して社会的関心を高めた。

我が国の植物防疫を法制度の面から支える農薬取締法は、1948年に不正粗悪な農薬の取締りとその品質向上を目的として制定された。しかし、上述のような環境汚染問題に対する社会的な関心の高まりとともに改正され、作物残留性、土壌残留性、水質汚濁性に問題がある農薬の登録や使用が規制されるようになった(石谷、1997)。さらに、2003年に施行された改正農薬取締法では、農薬の使用者に対し、「航空散布時のドリフト」、「住宅に近接した農地で散布する際のドリフト」、「水田からの流出」、「土壌消毒時の揮散」に対して対策を講じるよう求めている(農林水産省・環境省、2003)。

また、食品衛生法では、飲食に起因する衛生上の危害

の発生を防止するため、残留農薬基準を定めている(石谷、1997)。2006年にはその残留農薬基準にポジティブリスト制度が導入されたことから(平成15年法律、2003)、隣接農地からドリフトした農薬により農作物の残留濃度が基準値を超過する可能性が高まり、農業関係者の中で重要な問題となっている。

一方、農薬と並んで重要な農業資材である肥料の分野、特に、窒素肥料を取り巻く環境に視点を移すと、窒素肥料を施用した農地から発生する亜酸化窒素(N_2O)は、温暖化ポテンシャルが二酸化炭素の296倍という強力な温室効果ガスであり、その発生抑制が望まれる(秋山、2005)。また、1999年に水質汚濁に係る環境基準(環境庁、1999a)と地下水の水質汚濁に係る環境基準(環境庁、1999b)に「硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素」が追加され、基準値が 10mg L^{-1} 以下と定められた。1999年に施行された家畜排せつ物法では、家畜排せつ物の利用促進が謳われており(平成11年法律、1999b)、今後、農地に家畜排せつ物由来の有機物資材を施用する機会が増えると考えられる。畑土壌中の有機態窒素は、アンモニア化成(無機化)と硝酸化成を経て作物に吸収され、一部が脱窒作用を受ける(甲斐、1994)。この中で、硝酸化成は、畑地で栽培される農作物の多くが好硝酸性植物であること(河崎・森次、1990)、アンモニアから硝酸に変化することにより溶脱や脱窒が生じやすくなること、また、反応途中で亜酸化窒素を生じることから重要である(陽ら、1983)。環境への窒素負荷を減らし、法令を遵守しながら農業生産を維持するには、窒素肥料の有効利用により施用量を削減すると共に(松丸、2003)、窒素循環における各作用の活性を適切に管理する必要がある。

第2節 供試薬剤「クロロタロニル」

有機塩素系殺菌剤クロロタロニル(tetrachloroisophthalonitrile、農林水産省登録名TPN、商品名ダコニール、ダコソイル等)は、抗菌スペクトラムが広く、野菜、花、芝、水稻、果樹など広範な作物の病害防除に用いられている(第1-1表)。剤型は多様で、水和剤、フロアブル剤、粉剤、くん煙剤などがある(米山ら、1990)。茎葉処理剤として広く普及している他、キントゼン(農林水産省登録名PCNB)の農薬登録失効(農林水産省生産局、2002)と前節で述べた臭化メチルの規制から、土壌処理剤としても重要度を増している。平成16年度におけるクロロタロニルの国内への出荷量は、有効成分換算で

445.4Mg、製剤換算で1912.8Mgであり、「殺菌剤」と「殺虫殺菌剤」の合計に占める割合で2.1%（製剤換算）である（日本植物防疫協会、2005）。

クロロタロニルは、水質汚濁に係る要監視項目に指定されており、公共用水域および地下水における指針値が $50\mu\text{g L}^{-1}$ 以下となっている（環境省水環境部長、2004）。我が国における農業による地下水汚染事例としては、各務原台地におけるEDB汚染（各務原市地下水汚染研究会、1990）、浅間山北麓におけるPCNB汚染（田瀬ら、1989）、沖永良部島における数種類の農業による汚染（田代・谷山、1996）などが報告されている。このため、農地におけるクロロタロニルの鉛直浸透について実態を把握する必要がある。

土壌中のクロロタロニルは、主に土壌微生物によって分解されるが（Katayamaら、1991）、物理化学的な分解機構についても報告されている（Katayamaら、1995）。クロロタロニルは、連用により土壌中の分解速度が低下することが報告されており（Katayamaら、1991；Takagi、1991；高木1991）、その理由が土壌中の分解産物（4-hydroxy-2,5,6-trichloroisophthalonitrile、以下、TPN-OH）の蓄積によることが明らかにされている（Motonagaら、1998）。これらのことから、今後、実際の農地やその周辺環境において農業の動態を調査するに当たり、濃度低減の機構と分解産物の動態を明らかにすることが重要と考える。このために、確立するべき方法の一つが、物質の反応過程における安定同位体自然存在比の変化、すなわち、同位体分別の利用である。同位体分別は、物理化学的または生化学的反応において、軽い同位体を含む分子の反応

が重い同位体を含む分子の反応より速いことにより生じる（程・中島、2005）。同位体分別の程度は、反応の種類により一定の範囲に収まることから、自然生態系における物質循環の解析等に利用されてきた（米山、1987；米山、1994）。しかし、従来、自然界に混在する特定の物質の安定同位体自然存在比を測定することは、単離・精製の操作中に同位体分別を生じやすく、注意と熟練を要した。近年、こうした問題点が、ガスクロマトグラフ/燃焼/安定同位体比質量分析計（gas chromatograph/combustion/isotope ratio massspectrometry、以下、GC/C/IRMS）の開発により改善された（田中ら、2000；米山、1996）。テトラクロロエチレン等の有機塩素系化合物で汚染された地下水の修復技術では、脱塩素の際に生じる同位体分別を利用して分解が確実に進行しているか否か評価されている（Hunkeler、1999）。この手法は、農地と環境における農業の動態把握、汚染修復技術の評価等に利用できると考える。しかし、現在までに、農業の消失過程における同位体分別を報告した事例はない。


土壌中の硝酸化成の重要性については前節で述べたが、農作物の生産性と環境保全の両面から硝酸化成を適正に管理する必要性が高まる中、農業の施用により硝酸化成を攪乱することは避けなければならない。そのためには、農業が土壌中の硝酸化成に及ぼす影響を把握する必要がある。現在までにクロロタロニルが硝酸化成に及ぼす影響については、高木（1991）がクロロタロニルの長期連用圃場において土壌中の硝酸化成能が著しく低下したことを報告し、堆肥の施用により回復したことを報告している。加藤・豊田（1991）とTu（1993）は、クロロタロニルによる土壌中の各種微生物活性への影響を調査する中で、硝酸化成阻害は認められなかったとしている。

以上のように、本研究では、農業生産現場で広く使用され、今後も殺菌剤として重要な位置を占めること、水質汚濁に係る要監視項目の一つとなっていること、土壌における挙動や分解経路、分解産物の挙動の研究が進んでいること等の理由により、クロロタロニルを供試薬剤とした。

第3節 研究の目的

本研究は、畑土壌におけるクロロタロニルの動態と生理作用を明らかにすることを目的とした。具体的には、地下水への負荷を考察するため、砂質露地畑における鉛直浸透状況を調査すること、環境における濃度低減の機構を推測する上で有用と考えられる同位体分別の存在を確認すること、畑土壌中の硝酸化成と作物生育に及ぼす影響を明らかにすることである。また、比較対照区に他の農業を供試し、物性や生理活性の相違から各種考察を加えた。

第1-1表 クロロタロニルの性状*

一般名	chlorothalonil
農林水産省登録名	TPN
化学名	tetrachloroisophthalonitrile
分子式	$\text{C}_8\text{Cl}_4\text{N}_2$
分子量	265.9
化学構造	
融点	250-251 °C
沸点	350 °C
蒸気圧	1.3 Pa (40°C)
オクタノール・水分配係数	4.34
水溶解度	0.6 mg L^{-1}
毒性指定	普通物
魚毒性	C類
ADI	0.003 mg

*上杉ら（1997）から引用。