技術資料

農薬の植物による取り込みモデル

藤 澤 卓 生

住友化学工業（株） 生物環境科学研究所

〒665-8555 兵庫県宝塚市高司 4-2-1

(平成 14 年 3 月 1 日受付, 平成 14 年 4 月 24 日受理)

Model of the Uptake of Pesticides by Plant

Takuo FUJISAWA*

Sumitomo Chemical Co., Ltd., Environmental Health Science Laboratory, 2-1, Takatsukasa 4-Chome, Takarazuka, Hyogo 665-8555, Japan

The government agencies for pesticide registration in USA and EU are now adopting a tiered approach to evaluate pesticides. In this system, they are beginning to allocate important roles to computer simulation models as a screening tool, in order to handle the vast number of pesticides waiting to be registered or re-registered. To date, a number of plant uptake models for pesticides have been published, although no plant uptake model is in practical use in risk assessment for regulatory purpose. Recently, EU authorities reported the usage of the PlantX model developed by Trapp *et al.* in the European Union System for Evaluation of Substances (EUSES). With this as a foothold, it is well predicted that the increasing demand for more accurate plant uptake models will evolve in the future. The basic concept adopted in these models is the partition-based theory which expresses translocation and distribution of the pesticides *via* changes in the equilibrium of concentration between different phases or adjacent compartments. This review will summarize the foundation of the partition theory including fugacity as well as applications to these models.

1. は じ め に

農作物の安定供給の為に散布される農薬の環境中での挙動ならびにその残留量を明らかにすることは様々な毒性評価とともに農薬の安全性評価を行う上で非常に重要である。農作物や土壌、各種水系における農薬の残留量は実場面（圃場、河川水など）から採取されたサンプルの残留分析により測定、定量されているが、これらモニタリングには多大な時間、費用、労力を必要とするとともに、得られた結果は散布形式（剤型、散布量・方式、回数など）や自然要因（各種気象要因、地形、地質など）など様々な条件に依存しており、潜在的にバラツキとなる要因を多大に含んでいる事から、その解釈には慎重を要する。

このような実測値データでの問題点に対応するため、欧米では農薬登録の際の環境影響評価についてシミュレ-

ションモデルが活用されており、特に湖沼や河川を含む表層水・地下水汚染性評価が各種の既存剤ならびに新規剤について実施されている。本格的なシミュレーションモデルの開発は主として米国 EPA (Environmental Protection Agency) にて始められた。Carsel ら (1984) により開発された体系的なシミュレーションモデルである PRZM¹⁾ (Pesticide Root Zone Model) は、土壌や植物に散布した農薬の根域および土壌不飽和層（土壌間隙が水により飽和されていない土壌層）での挙動を予測するもので、その後数回の改訂がなされている。現在は、水系に流入した農薬の分解・挙動を予測する EXAMS²⁾ (Exposure Analysis Model System) (1990) とともに PRZM/EXAMS モデルとして水生生物への影響評価、飲料水からの暴露評価について現実の農薬登録状況下で使用されている。

農薬の環境挙動評価におけるシミュレーションモデルは①実耕作場面を想定した様々な自然状況下での挙動を予測できる点、②複数の農薬を同一条件下において評価できる

* To whom correspondence should be addressed.

点, ③適切なモニタリング試験の設計に活用できる点, ④圃場試験に要する時間・費用・労力を軽減できる点等の長所が考えられる。一方, その反面入力データの信頼性ともより, 農薬及び環境挙動に関する知識とともに使用者のモデル原理の限界に対する十分な理解が必要とされ, 的確な使用により始めてシミュレーションモデルの有用性が発揮されることとなる。

PRZM, EXAMS に代表されるように, 移行, 分配, 分解過程に基づいた農薬の自然環境中での挙動を解析するシミュレーションモデルの例は多数報告され活用されている。環境を構成する個々の要素(大気, 土壌系, 水系, 生物系)に焦点を当てたシミュレーションモデルも研究されているが, 生物系, 特に植物に関して最も研究が進んでいるのは農薬の植物への取り込みモデルである。土壌ならびに植物に散布された農薬の植物への取り込みモデルについては partition-theory を基本概念としてこれまで数多くのシミュレーションモデル³⁻¹¹⁾が開発されてきたが, 実測値と予測値の乖離やパラメータ取得の難しさ等の理由からごく最近まで登録における判断基準値を得るための手法とはなり得なかった。そのような状況下, 1996年に欧州共同体(EU)で化学物質の環境中での挙動を総合的に予想するシミュレーションモデル EUSES¹²⁻¹⁴⁾(European Union System for Evaluation of Substances)が開発され, その中で Trapp & Matthies らの PlantX⁵⁾(1995)が植物への取り込みモデルとして初めて採用された。このように実際の登録場面にて植物への取り込みモデルが使用されるようになったことをきっかけとして, 今後ますます化学物質については農薬の登録に際して植物への取り込みモデルの重要性は高まっていくものと考えられる。

本レビューでは, 農薬および一般化学物質の植物への取り込み・分布に関する基本概念ならびにモデルへの応用について記述する。

2. 植物への取り込みモデル概要

既存の植物への取り込みモデルにおいて農薬の植物への取り込み経路は, 根からの吸収, ならびに植物表面(主として葉面)からの吸収に大別される。根からの取り込みを考えた場合, 農薬は葉面の気孔より植物体内の水が水蒸気として放出される際生じる蒸散流という水の流れによって根から水分とともに取り込まれる。空气中に存在する農薬, もしくは散布により直接植物に付着した農薬については, 例えば葉面を考えた場合, まず表面に存在するクチクラ層へ農薬が吸着分配され, 拡散浸透により更に植物体内に取り込まれる。植物への取り込みモデルを構築する上ではこれらの取り込みに関わる現象を如何にして数式に表すかが肝要であり, その基本概念として熱力学的平衡に基づく fugacity の概念を含む分配モデル(partition-theory)が多

されている。

2-1. PlantX モデルの概要

2-1-1. Briggs らのモデル(基本概念)

植物での分配モデルの基本となる考え方が, Briggs ら^{15,16)}により示されている。Briggs らは TSCF (Transpiration Stream Concentration Factor) という係数を用いて, 蒸散流を通じた非解離性農薬の根からの受動的な取り込み効率を示している(図1)。

$$\text{TSCF} = (\text{蒸散流中の農薬濃度})$$

$$/ (\text{根を取り囲む水溶液中の農薬濃度})$$

蒸散流中の農薬濃度については, 導管中より直接蒸散流をサンプリングし, その農薬濃度を求めるのは困難であるため, 通常植物中に取り込まれた農薬(g)を全蒸散流量(m^3)で除した値を用いる。

Briggs らは aldicarb, aldoxycarboxamyl, phenylurea 系化合物等の $\log K_{ow}$ (水/1-オクタノール分配係数)の異なる非解離性物質を用いて TSCF と $\log K_{ow}$ の関係式を求めた。オオムギにて測定した TSCF の値を縦軸, $\log K_{ow}$ を横軸にとり, その分布曲線をグラフ上に描いたところ, ガウス分布に従い $\log K_{ow}$ が 1.8 付近で TSCF は最大値となった(図

図1 Briggs らの取り込み概念図

植物の根を水溶液に浸すと, 葉面の気孔より植物体内の水が水蒸気として放出されるとともに根から水溶液が取り込まれ導管中に蒸散流という水の流れを生じる。農薬の根からの取り込みを考えた場合, 蒸散流によって農薬は植物茎葉部へ取り込まれる。植物の根を取り囲む水溶液中の農薬濃度を C_w とした場合, 蒸散流中に溶解する農薬濃度は $\text{TSCF} \cdot C_w$, 根に吸着される農薬濃度は $\text{RCF} \cdot C_w$ と表すことができる。

2). オオムギでの実測値をもとに最小二乗法により近似式を求めたところ,

$$\text{TSCF} = 0.784 \exp - [(\log K_{ow} - 1.78)^2 / 2.44]$$

が得られた.

一方, Hsu¹⁷⁾ らは oxabicycloalkane 化合物を用いてオオムギでの試験とは異なる圧力チャンバー法によって同様の関係式をダイズについて以下のように導き出している.

$$\text{TSCF} = 0.78 \exp - [(\log K_{ow} - 3.07)^2 / 2.78]$$

このように TSCF が $\log K_{ow}$ 2-3 付近で最大値を持つガウス分布で表記される理由としては, 高極性化合物は細胞壁を主経路として通過するアポプラスト (導管等の死滅細胞) 経由で根に流入するが, 内皮部分に存在するカスパリー線 (内皮細胞壁の木化したところ) に遮られ, 少量のみ細胞質・原形質連絡を通過するシンプラスト (篩管等の生細胞) 経由で取り込まれる. それに対して, 低極性化合物はシンプラスト経由で内皮を通過し蒸散流まで到達するが細

図2 TSCF と $\log K_{ow}$, RCF と $\log K_{ow}$ の関係

図3 根における化合物の二つの移動経路

化合物は内皮までは細胞壁中を通過して到達することができるが内皮の細胞壁内にはカスパリー線があるのでここから先は細胞壁を通過して内側に入っていくことができない. ①細胞質, 原形質連絡を通過して移動する一低極性化合物 (シンプラスト経由). ②通常細胞壁中を通過して移動するが内皮より内側に入る際に一度細胞膜を通過しなければならない一高極性化合物 (アポプラスト主体経由).

胞壁から蒸散流への再分配過程において取り込み量が著しく低下する (図3). このような2つの相反する取り込み経路において, $\log K_{ow}$ 2-3 付近の化合物が極性的なバランスを考慮した場合, 最も植物へ取り込まれやすいと考えられる.

また, Briggs らは TSCF と同様な考え方で外溶液から根への aldicarb, aldoxycarb, oxamyl, phenylurea 系化合物等の非解離性物質の受動的な吸着割合については RCF (Root Concentration Factor) という値を用いて表している.

$$\text{RCF} = (\text{根部での農薬濃度})$$

$$/ (\text{根を取り囲む水溶液中の農薬濃度})$$

RCF についても, その値は $\log K_{ow}$ に大きく影響を受け以下のような経験式が成り立つ.

$$\log \text{RCF} = 0.77 \log K_{ow} - 1.52$$

上記式からも判断できるように TSCF とは異なり, RCF 値は $\log K_{ow}$ が大きくなるにつれて指数級数的に増加する傾向が認められ (図2), 単純な液・液間分配モデルと同じ挙動を示す. 非解離性物質については根への吸着は根の水分含量, 化合物の $\log K_{ow}$ により支配されており, 化合物種・植物種には依存されず, 普遍的に適用できる.

Trapp¹⁸⁾ らは phenoxyacetic acid 系化合物 (弱酸性), phenethylamine 系化合物 (弱塩基性) 等の解離性物質の RCF と TSCF について pK_a , 化合物電荷, 膜電荷等を考慮しモデル式の作成を試みているが予測値と実測値との乖離はいまだ大きく, 特にイオン性化合物の膜透過性の検討を中心に今後大いに課題を残している.

2-1-2. PlantX モデル⁵⁾

Briggs らの TSCF の概念を取り入れて発展させたモデルが PlantX である. このモデルは Trapp により開発され, 現在のところ EU において EUSES という化合物の環境中での挙動を総合的に予想するシミュレーションモデルの中で植物への取り込みモデルとして使用されている. PlantX では植物の茎葉部への取り込み量を農薬の根を取り囲む水溶液中の濃度ならびに, 農薬の空気中の濃度を基本値として, TSCF や異なる 2 相間の分配指標を使用し求めている. 入力データは, 根を取り囲む水溶液中の農薬濃度・時間あたりに植物中に取り込まれる蒸散流量・水/1-オクタノール分配係数 ($=K_{ow}$)・ヘンリー一定数 ($=K_{AW}$)・分子量・脂肪含有量等である.

根を通じた農薬の土壌中から植物への取り込み量は Briggs らの定義する導管中の蒸散流中の農薬濃度 C_w ・TSCF が基本となり, $C_w \cdot \text{TSCF} \cdot Q_w$ で表される. ここで C_w は根を取り囲む水溶液中の農薬濃度 (g/m^3), Q_w は時間あたりに植物中に取り込まれる蒸散流の量 (m^3/sec) である. TSCF の実測値がない場合, 先ほど記載したオオムギとダイズで得られた TSCF と $\log K_{ow}$ との関係式を使用し,

取り込み量を計算することとなる。

化合物の空気中から葉面への流入ならびに葉面から空気中への流出の収支 N_A (g/sec) は次式で示される。

$$N_A = A \cdot J \cdot C_A (\text{流入}) - A \cdot J \cdot C_L / K_{LA} (\text{流出})$$

A は葉面の表面積 (m^2), J は農薬の葉内面への取り込まれやすさ (コンダクタンス, m/sec), C_A は農薬の空気中の濃度 (g/m^3), C_L は農薬の葉中の濃度 (g/m^3), K_{LA} は空気 (A) と葉 (L) における分配係数である。

分配係数 K_{LA} については実験により得ることが困難であるため、水と葉面との分配係数 K_{LW} と水と空気との分配係数 (ヘンリー一定数) K_{AW} を用いて次式により間接的に求める。

$$K_{LA} = K_{LW} / K_{AW} \quad (1)$$

ここで、熱力学的平衡状態にある葉 (L) と水 (W) の間の分配係数 K_{LW} については以下の計算式より得る。

$$K_{LW} = (W_L + L_L \cdot K_{ow}^b) \rho_L / \rho_W$$

W_L と L_L はそれぞれ葉中の含水率と脂肪含有率 (g/g), ρ_L と ρ_W は葉ならびに水の比重 (g/l), b は葉中の脂肪と1-オクタノールの相違を補正するための係数である。補正係数である b は植物部位により異なるが濃アルカリ処理 (マーセル化) した茎では 0.95¹⁹⁾, 根では 0.77¹⁵⁾, 破碎した根と茎では 0.75¹⁶⁾ という数字が得られている。

この基本関係式より得られた K_{LW} を用いて最終的に式

(1) より K_{LA} を求めることとなる。

なお、PlantX は農薬の分解消失要素として代謝による分解速度定数 λ_M , 光分解による分解速度定数 λ_P の必要性につき唱えているが、具体的な求め方については述べられていない。

以上に挙げた式をまとめると植物の地上部に取り込まれる農薬量 (g/sec) について算出する式は下記のように示される (図4)。

$$\begin{aligned} dm_L/dt = & C_W \cdot TSCF \cdot Q_W \quad (\text{根からの取り込み}) \\ & + A \cdot J \cdot (C_A - C_L / K_{LA}) \quad (\text{空気中からの取り込み}) \\ & - (\lambda_M + \lambda_P) \cdot m_L \quad (\text{代謝・分解による消失}) \end{aligned}$$

ここで m_L は葉の重さ (g) である。

これを取り込み濃度で表すと, $C_L = m_L / V_L$ として,

$$\begin{aligned} dC_L/dt = & C_W \cdot TSCF \cdot (Q_W / V_L) + A \cdot J \cdot [(C_A / V_L) \\ & - C_L / (K_{LA} \cdot V_L)] - (\lambda_E + \lambda_G) \cdot C_L \end{aligned}$$

V_L は葉の体積 (m^3), λ_G は成長速度定数 (1/sec) で $\lambda_G = \ln(V_{\text{end}}/V_0)/t$ と表される。 V_{end} と V_0 はそれぞれ成長終了時 (t), 成長開始時の植物の体積である。

この簡易型 PlantX モデルが現在唯一植物への化学物質の取り込みモデルとして EU の登録に正式に用いられているものである。改良型の新 PlantX モデル^{5,20)} では植物を根、葉、茎、実と4つの区画に分け、区画 (コンパートメント) 毎に農薬の残留量が求められるように各々計算式が構築されている。

Trapp らは化合物として bromacil, 植物としてダイズを使用し, 改良型 PlantX モデルでの予測値の妥当性 (Validation) を詳細に調べている²¹⁾。処理時間を x 軸, 植物中での bromacil の濃度を y 軸とし, PlantX より計算した根, 葉, 茎, 実における各々の取り込み濃度の予測値をグラフ上に実線で描き, 経時的に測定した実測値をグラフ中に併記することで, 視覚的に予測値と実測値のずれがわかるように表記している。予測値の妥当性を示す指標となる予測値と実測値の比 (= 予測値/実測値) は約 0.5~2.0 であり, モデルとして充分使用可能と考えられる。

2-2. Fugacity モデルの概要

2-2-1. Fugacity モデルの基本概念²²⁾

環境中での化合物の物質収支を考える場合, 良く用いられる概念として fugacity がある。Fugacity は化学物質が区画 (コンパートメント) から出て行こうとする圧力であり逃散能とも言われ, 単位はパスカル (Pa) である。1979 年 Mackay²³⁾ は低濃度であれば fugacity は区画中の化合物濃度に比例することを見出し, $C = f \cdot Z$ という式を立てた。ここで, C は区画中の化合物濃度 (mol/m^3) を意味し, f つまり fugacity (Pa) と比例している。 Z はその区画が化合物を保有することのできる能力 (化合物保有能: $\text{mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$) を意味し, 区画特有の値である。Fugacity モデルは濃度の異なる各区画特有の性質を考慮でき, かつ区画間の物質移

図4 Trapp らの Plant X モデル概要

V は各区画の体積, m は重さ。各式の表す意味については下記の通り。

$C_W \cdot TSCF \cdot Q_W$ (根からの取り込み), $A \cdot J \cdot C_A$ (空気から葉への取り込み), $A \cdot J \cdot C_L / K_{LA}$ (葉から空気への放出), $(\lambda_M + \lambda_P) \cdot m_L$ (代謝・分解による消失)。

動をある程度容易に予測することが可能といわれている。例えば隣接する2つの異なる区画が平衡状態にあるとき、fugacityも平衡状態となり、分配についてはZ値で表すことができる。化合物保有能Z値は化合物の物理化学的性質、温度、区画(空気、水、植物等)等に依存する。Z値が大きければ大きいほど、その区画の物質保有能は高い。Fugacityで実際にZ値を算出する際、まず空気、水でのZ値を求めてから、他の区画の固有値を2相間での分配係数を用いて求めていく方法がとられる。

2-2-2. Riederer のモデル^{3,7)}

Riedererは空気中から植物への農薬の取り込みについて空気(A)、水(W)、植物内脂質(G)、表面脂質もしくはクチクラ(C)と4つの区画に分けて考えた。

クチクラと空気の間での分配係数 K_{CA} は実験にて求めるのが困難なため、ヘンリー定数 K_{AW} 、クチクラと水の間の分配係数 K_{CW} を用いて間接的に求めている。

$$K_{CA} = K_{CW} / K_{AW}$$

Riedererは K_{AW} 、 K_{CW} 、植物内脂質と水の間での分配係数 K_{GW} (K_{OW} にて代用)を使用しfugacityモデルをもとにクチクラ(C)、ならびに植物内脂質(G)に取り込まれる農薬の濃度を計算する式を構築した。ちなみに主要な区画の化合物保有能Z値は以下のように定義される。

$Z_A = 1/(R \cdot T)$, $Z_W = 1/H$, $Z_C = Z_W \cdot K_{CW}$, $Z_G = Z_W \cdot K_{GW}$
植物内脂質とクチクラが植物内で均一に存在すると仮定した場合、平衡状態における葉全体のZ値は、 $Z_L = \sum_{i=1}^n V_i \cdot Z_i$ となる。なお、 V_i はそれぞれの区画の相対的体積を示す。

Riedererはfugacityを考えると、植物表面と空気の間で分配平衡到達に要する時間の重要性についても議論している。特に植物と空気間での化合物の分配については植物表面上に存在する化合物保有能の非常に高いクチクラ層の影響を大きく受けるため、単純にfugacityを応用すると予測値が過大評価となる可能性について触れている。しかし、Riedererの提案する分配平衡時間を考慮した式自体、化合物の移行・代謝による減少、もしくは植物の生長による見かけ上の濃度減少が含まれておらず、あまり正確な議論はできない。

なお、Riedererの取り込みモデルについては予測値の妥当性の評価は実施されておらず、理論優先のモデルとなっている。そのため、今後予測値の妥当性の評価も含めて大きな課題を残している。

2-2-3. Mackay らのモデル^{4,8)}

Mackayらは化合物の移行・消失による物質収支についてD値(mol/Pa·hr)、もしくは反応速度である $D \cdot f$ 値(mol/hr)を使い、取り込みモデルを構築した。このモデルでは散布等による化合物の初期流入量をE(mol/hr)と設定し、化合物は最も大きいD値の経路を通して移行並びに分解することとなる。

主要なD値をZ値から求める方法は以下のとおりである。

1. 区画間での拡散による移動は $D = k \cdot A \cdot Z$ (mol/Pa·hr)で表される。ここで、kは移行係数(mass transfer coefficient: m/hr)、Aは2つの異なる区画の接触面積(m²)を表す。
2. 水や空気のような一定の体積を持つ物質の流れ(bulk flow)に沿う拡散能は $D = G \cdot Z$ (mol/Pa·hr)で表される。ここで、Gは区画内の位相の流速(m³/hr)である。
3. 反応による(代謝を含む)化合物の消失は $D = k_R \cdot V \cdot Z$ (mol/Pa·hr)で表される。ここで k_R は一次反応速度定数(1/hr)、Vは区画の体積(m³)である。

次に上記の手法にて得られた個々のD値を組み合わせ、各区画中での化合物の移行・代謝による物質収支を総合的に表すD値を求める。具体的には、独立し連続して進行する移行・分解についてはD値の単純な和、平行して同時に進行する移行・分解についてはD値の逆数の和と定義した。

以上の概念をもとに、それぞれの区画における流入ならびに消失によるマスバランスは以下のような式で示すことができる(図5)。

$$d(V \cdot Z \cdot f) / dt = d(V \cdot C) / dt = E + \sum (D_i \cdot f_i) - f \cdot \sum D_o$$

図5 Mackay らの fugacity モデル概要

Vは各区画の体積、mは重さ、Eは目的の区画への散布等による直接的な化合物の初期流入量(mol/hr)、Dはfugacity f値を持つ各々の区画からの流入、流出ならびに分解による損失を示す値(mol/Pa·hr)である。

表1 Mackay らの fugacity モデル：各分画の計算式

		流入量					流出量					
		Air	Earth	Root	Stem	Leaf	Air	Earth	Root	Stem	Leaf	代謝消失
空気 (Air)	$V_A Z_A df_A/dt =$	E_A	$+f_E D_{EA}$			$+f_L D_{LA}$	$-f_A D_{AE}$				$-f_A D_{AL}$	$-f_A D_{AD}$
土 (Earth)	$V_E Z_E df_E/dt =$	E_E	$+f_A D_{AE}$	$+f_R D_{RE}$			$-f_E D_{EA}$		$-f_E D_{ER}$			$-f_E D_{ED}$
根 (Root)	$V_R Z_R df_R/dt =$	E_R	$+f_E D_{ER}$		$+f_S D_{SR}$		$-f_R D_{RE}$			$-f_R D_{RS}$		$-f_R D_{RD}$
茎 (Stem)	$V_S Z_S df_S/dt =$	E_S			$+f_R D_{RS}$	$+f_L D_{LS}$			$-f_S D_{SR}$		$-f_S D_{SL}$	$-f_S D_{SD}$
葉 (Leaf)	$V_L Z_L df_L/dt =$	E_L	$+f_A D_{AL}$		$+f_S D_{SL}$		$-f_L D_{LA}$			$-f_L D_{LS}$		$-f_L D_{LD}$

V, Z は各区画の体積 (m^3) および Z 値 ($mol/m^3 \cdot Pa$), E は目的の区画への散布等による直接的な化合物の流入量 (mol/hr), D は fugacity f 値を持つ各々の区画からの流入, 流出ならびに分解による損失を示す値 ($mol/Pa \cdot hr$) である。

ここで V は各区画の体積, E は目的の区画への散布等による直接的な化合物の流入量 (mol/hr), D_i は fugacity f_i 値を持つ他の区画からの流入を示す D 値, D_o は目的の区画から流出ならびに分解による損失を示す D 値である。

この基本式をもとに植物 (葉, 茎, 根), 空気, 土壌と 5 つ区画に分けて, それぞれの区画について化合物の流入ならびに流出を示す式を構築している (表 1)。

Mackay らの取り込みモデルについては Trapp らと同様, 予測値の妥当性の評価は bromacil を使用しダイズにて行っている²⁴⁾。測定点は取り込み後 72 時間後の一点のみであるが, 予測値の妥当性を示す予測値と実測値の比は葉で 1.53, 茎で 1.64, 根で 0.88 と良好な結果を得ている。

3. 植物への取り込みモデルの限界

以上のように植物への取り込みモデルについて述べてきたが, これらモデルには明らかに限界がある。よって, その限界を詳細に理解した上でモデルを使用するということは必須条件となる。

PlantX モデルの限界点

- モデルには実に該当する区画の計算式がなく, そのため実を生成する植物には適用不可である。
- 同様に根菜類根部には適用できない。
- モデルにおいて植物は幾何級数的に生長するものと仮定しているため, 成熟した植物には適用できない。
- 非解離性物質のみ扱える。
- TSCF については特に高脂溶性物質において適用できない場合が多い。

Fugacity モデルの限界点

Fugacity モデルは 2 つの異なる区画間での平衡状態が基本となっており, その平衡状態は一瞬にて到達するという大きな前提が必要となる。しかしながら, 自然界での物質交換反応が短期間に平衡状態に到達したか否かの判断を下すのは困難である。例えば, 揮発性が高く, 高脂溶性の化合物について植物表面上のクチクラ層と空気の間での平

衡を考えた場合, 事実上平衡状態に到達する為にはかなりの時間を要する。そのため, モデルにて予測される植物中への取り込み量は実際の取り込み量と比べて過大評価となる場合がある。また, fugacity モデルでは区画を構成する物質及びその配置が均一であり, かつ隣接する 2 つの区画間での物質のやり取りが均一に行われているという仮定が必要である。しかしながら, 植物のようにそれぞれの細胞が独立した働きを持ち, かつ様々な細胞と相互的に関わり合う形態を持つ対象においては, 大幅な簡素化・理想化が必要となってくる。

4. その他の最新の植物への取り込みモデル

4-1. Satchivi らのモデル⁹⁾

米イリノイ大学の Satchivi の取り込みモデルは主として茎葉処理した農薬の植物への取り込み, 移行について予測値を計算することを目的としており, 呼称は ERMESSE である。このモデルは化合物側のパラメータとして $\log K_{ow}$ だけでなくモル体積, pK_a を利用し, 植物側のパラメータとして導管・篩管のつながり, 細胞膜透過率, アポプラスト・シンプラスト・蒸散流中の pH 等を考慮したものとなっている。モデルの概念として葉面に付着した農薬を以下に示す 5 つの主要過程に分けて植物への取り込み・移行を論じている。具体的には①葉面に付着した農薬のクチクラ通過, ②葉肉細胞シンプラストへの取り込み, ③篩管への取り込み, ④篩管を通じた長距離輸送, ⑤篩管からの溶脱である。この基本概念に加えて代謝分解による消失, 篩管と導管の間での物質交換等を盛り込み, 非常に複雑なモデル構成となっている。このように ERMESSE は数多くの数式を活用しているため, 個々の数式に対していかに正確なパラメータを揃えることができるかが予測値の信憑性に大きく関わってくるものと考えられる。しかし, 現時点においてデータ不足の感は否めなく, また基礎データの収集はかなり困難な作業と思われるため, 実質的な活用性については時間を要するものと考えられる。

葉面に付着した農薬の植物内部への浸透率に関する ER-MESSE の予測値の妥当性を検討したところ、妥当性を示す指標となる予測値と実測値（文献値、17 化合物）の比は 0.7~3.7 であった²⁵⁾。しかしながら、ERMESSE の主目的である葉の表面に付着した農薬の他の植物部位への篩管を通じた移行に関する予測値の妥当性評価は行われていない。

4-2. Chiou らのモデル¹⁰⁾

Chiou らの取り込みモデルは植物への農薬の取り込み量を植物中の有機物質への化合物の分配、ならびに植物中に取り込まれる水に溶解する化合物の量から総合的に計算するモデルである。このモデルも分配の概念を応用しているため、基本となるのは植物の根の外溶液中での農薬濃度である。特に Chiou らは水耕液ではなく土壌から植物への取り込みについても考慮するため、根の周りの土壌間隙に存在する水の農薬濃度に注目し、その濃度については農薬の水と土壌有機物質への分配により求めている。しかし、このモデルでは植物中に取り込まれた化合物は植物中に均一に分散されていること、農薬の土壌/水への分配は単純に土壌の有機物含量に支配されていること等を前提としており、かつ代謝の要因が全く考慮されていないことから得られた予測値の精度については今後議論を要するものと考えられる。

なお、予測値の妥当性評価については実測値測定条件と予測値算出条件（土性等のパラメータ）に大きな違いがあるため、正確な議論はできないが、例えばニンジンおよびハツカダイコン中の dieldrin の予測値と実測値との比は各々 0.04~0.2, 0.08~0.38 という結果であった。

4-3. 著者らのモデル¹¹⁾

著者らの取り込みモデルでは農薬の植物中での残留量を表す際、取り込みによる農薬の増加量だけでなく、代謝・分解による損失量にも重点をおいた。化合物の分解速度定数は実験より得られた代謝データをもとに一次反応式より求める方法を採用し、特に代謝・分解を受けやすい農薬の植物中での残留量の予測が可能となった。また、農薬は蒸散流によって導管中を移動する際、導管の構成成分であるリグニンに吸着されるため、導管下部と上部での蒸散流中の農薬濃度が異なる²⁶⁾。この事実は特に実に流入する導管経由での農薬量に大きな影響を与えるため、新たに UTSCF (upstream TSCF) という導管上部での農薬の分配係数を実への取り込みモデルに導入した。現時点においては農薬の分解速度定数、UTSCF とともに実験により求める必要があるため予測値を計算する上での制約も多い。しかし今後これらのパラメータのデータベース化が進めば、より利用価値のある取り込みモデルとなる可能性があるものと考えられる。

なお、農薬 6 剤 (furametpyr, diethofencarb, procymidone, diclocymet, diniconazole-M, pyriproxyfen) でダイズおよび

ホウレンソウを使用し、茎葉部モデルの予測値の妥当性を評価したところ、その指標値となる予測値と実測値の比は 0.44~1.49 であった。

5. おわりに

農薬は植物防護という観点から非常に重要な化合物である。これら農薬は植物または土壌に直接散布されるため、農薬の登録取得にあたり、植物にどの程度残留するかを見極めることは農薬の開発会社ならびに一般消費者にとっても重大な関心事である。現在、圃場における残留試験のみにおいて植物中での残留量は求められているが、欧州、日本、米国において新規登録ならびに再登録に申請される莫大な数に上る農薬の安全性評価を効率よく、的確かつ短期間に進めるためには、今後中長期にわたりより精度の高い植物への取り込み（残留）モデルの開発が望まれる。

本稿の執筆に際してご協力をいただいた住友化学工業(株)の瀧本善之博士、片木敏行博士に感謝いたします。

引用文献

- 1) R. F. Carsel, J. C. Imhoff, P. R. Hummel, J. M. Cheplick and A. S. Donigan Jr.: "PRZM-3, A Model for Predicting Pesticide and Nitrogen Fate in the Crop Root and Unsaturated Soil Zones: Users Manual for Release 3.0," <http://www.epa.gov/ceampubl/przm3.htm>.
- 2) L. A. Burns: "Exposure Analysis Modeling System (EXAMS II) User's Guide for Version 2.97.5," United States Environmental Protection Agency, EPA600/R-97/047, March 1997.
- 3) M. Riederer: *Environ. Sci. Technol.* **24**, 829-837 (1990).
- 4) S. Paterson, D. Mackay and C. Mc Farlane: *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2259-2266 (1994).
- 5) S. Trapp and M. Matthies: *Environ. Sci. Technol.* **29**, 2333-2338 (1995).
- 6) S. Trapp: "Plant Contamination," ed. by S. Trapp and J. C. Mc Farlane, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, pp. 107-151, 1995.
- 7) M. Riederer: "Plant Contamination," ed. by S. Trapp and J. C. Mc Farlane, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, pp. 153-190, 1995.
- 8) S. Paterson and D. Mackay: "Plant Contamination," ed. by S. Trapp and J. C. Mc Farlane, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, pp. 191-214, 1995.
- 9) N. M. Satchivi, E. W. Stoller, L. M. Wax and D. P. Briskin: *Pestic. Biochem. Physiol.* **68**, 67-84 (2000).
- 10) C. T. Chiou, G. Sheng and M. Manes: *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1437-1444 (2001).
- 11) T. Fujisawa, K. Ichise, M. Fukushima, T. Katagi and Y. Takimoto: *J. Agric. Food Chem.* **50**, 532-537 (2002).
- 12) EUSES, European Union System for the Evaluation of Substances. National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Netherlands (1996).
- 13) T. G. Vermeire, D. T. Jager, B. Bussian, J. Devillers, K. den Haan, B. Hansen, I. Lundberg, H. Niessen, S. Robertson, H. Tyle and P. T. J. van der Zandt: *Chemosphere* **34**, 1823-1836 (1997).

- 14) S. Trapp and S. Schwarts: *Chemosphere* **41**, 965-971 (2000).
- 15) G. G. Briggs, R. H. Bromilow and A. A. Evans: *Pestic. Sci.* **13**, 495-504 (1982).
- 16) G. G. Briggs, R. H. Bromilow, A. A. Evans and M. Williams: *Pestic. Sci.* **14**, 492-500 (1983).
- 17) F. C. Hsu, R. L. Marxmiller and A. Y. S. Yang: *Plant Physiol.* **93**, 1573-1578 (1990).
- 18) S. Trapp: *Pest Manag. Sci.* **56**, 767-778 (2000).
- 19) S. Trapp and L. Pussemier: *Chemosphere* **22**, 327-339 (1991).
- 20) GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, UFIS model home page: "PlantX — chemical uptake in plants," <http://www.gsf.de/UFIS/ufis/modell15/modell.html>.
- 21) S. Trapp, C. Mc Farlane and M. Matthies: *Environ. Tox. Chem.* **13**, 413-422 (1994).
- 22) D. Mackay: "Multimedia Environmental Models, the Fugacity Approach," ed. by D. Mackay, CRC Press, LLC., Boca Raton, FL, 2001.
- 23) D. Mackay: *Environ. Sci. Technol.* **13**, 1218-1223 (1979).
- 24) H. Hung and D. Mackay: *Chemosphere* **35**, 959-977 (1997).
- 25) N. M. Satchivi, E. W. Stoller, L. M. Wax and D. P. Briskin: *Pestic. Biochem. Physiol.* **68**, 85-95 (2000).
- 26) M. Uchida: *Pestic. Biochem. Physiol.* **14**, 249-255 (1980).