

〈地域汚染〉

環境における農薬に関する研究 (第1報)*

—有明海産魚貝類, 海水, 底質への除草剤 NIP, CNP, クロメトキシニルの残留—

大崎 靖彦**・中村 又善**

1. まえがき

現在, わが国の水田にはその残留性が厳密に検討され, 易分解性とされる農薬が使用されているが, それだけに残効性がなく, その使用量が増加する傾向にある。使用された農薬は水田から流出し, 河川を經由して海域へと拡散するものと考えられるが, その過程において分解, 吸着等により消失することが多い。しかしながら, 農薬の多量散布およびその安定性等によっては環境汚染を引き起こす一因をなすこともある。最近ノビエなどの防除に繁用されているジフェニルエーテル系除草剤の CNP (2, 4, 6-trichlorophenyl-4'-nitrophenyl ether) については, すでに河川水^{1,2)}, 淡水魚貝類³⁻⁶⁾, 海水⁷⁾, 底質⁷⁾, 海産魚貝類⁷⁾への残留など, 比較的広範囲にわたる調査がなされ, その汚染レベルが報告されている。しかし, クロメトキシニル (2, 4-dichlorophenyl-3'-methoxy-4'-nitrophenyl ether) については, 佐藤ら^{4,9)}が河川水, 淡水魚貝類への残留を報告しているにすぎない。今回, 筆者らは有明海の海水, 底質, 魚貝類に残留するクロメトキシニルを調査し, 併せて CNP, NIP (2, 4-dichlorophenyl-4'-nitrophenyl ether) も調査し, 若干の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2・1 試料

有明海における試料の採取場所を Fig. 1 に示した。

海水：有明海沿岸に設定した7測定点でその表層水を昭和55年6月から翌年3月まで4回採取した。

底質：前記7測定点のうち4測定点で昭和55年6月から翌年3月まで5回採取した。

魚貝類：前記測定点周辺で昭和55年11月から昭和57年

9月まで採取し, 一部市販品 (有明海産) を購入した。

2・2 試薬

ヘキサン, 無水硫酸ナトリウム, メチルアルコール, エチルアルコール, ベンゼンは残農用, 硫酸, 水酸化ナトリウムは特級 (以上和光純薬製) を用いた。標準品は NIP, CNP (和光純薬製), クロメトキシニル (三笠化学製) を使用した。

2・3 装置および操作条件

ガスクロマトグラフの操作条件を Table 1 に示した。ガスクロマトグラフ—質量分析計の操作条件は次の通りであった。ガスクロマトグラフ：日本電子 JGC20K, 3%OV-17, ガスクロム Q, 80—100メッシュ, ガラスカラム, 2 mm×2 m, カラム温度240℃, 注入口温度270℃。質量分析計：日本電子 O1SG, イオン化電圧75

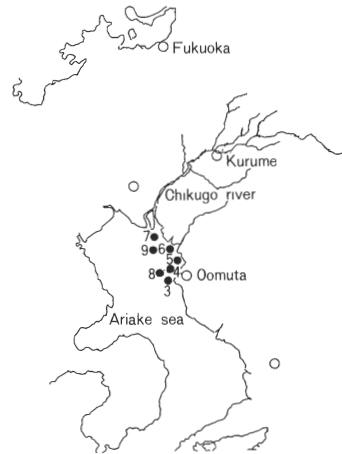


Fig. 1 Sampling sites in Ariake sea

* Studies on Pesticide Residues in Aquatic Environment (I) —Residues of Herbicides, NIP, CNP and Chlomethoxynil in Sea Water, Sediment, Fishes and Shellfishes Collected in Ariake Sea—

** Yasuhiko ŌSAKI, Matayoshi NAKAMURA (福岡県衛生公害センター) Fukuoka Environmental Research Center

Table 1 Gas chromatographic conditions for diphenylether herbicides

Liquid phase of column packings	Injector, Detector temp. (°C)	Column temp. (°C)	Carrier gas (N ₂ , ml/min)
2 % Apiezon L + 0.5 % H ₃ PO ₄	220	195	60
3 % OV-17	250	210→235(4°C/min)	50

Apparatus : Shimadzu GC-7A (electron capture detector, ⁶³Ni)
 Column (glass) : 1.5 m long 3 mm dia
 Column support : Gaschrom Q, 80-100 mesh

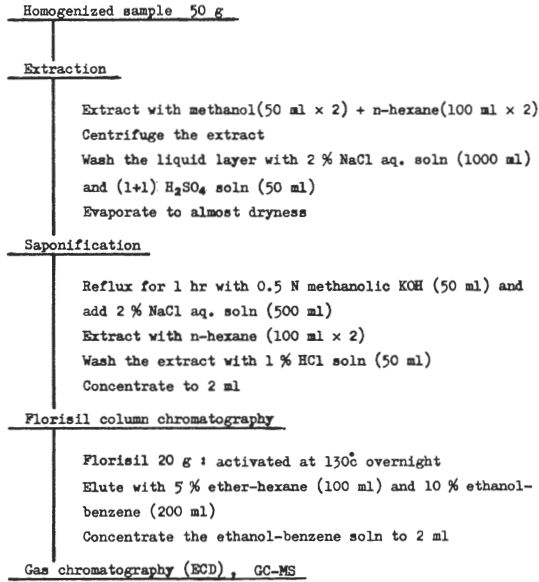


Fig. 2 Scheme of NIP, CNP and chlomethoxynil analysis in fish, shellfish and sediment

eV, イオン化電流 200 μA

2・4 分析法

2・4・1 海水

海水 2 l を 3 l の分液ロートにとり、ヘキサン 100 ml を加え、10分間振とうし抽出した。溶媒層を分離後、水層を同量のヘキサンで再び抽出した。抽出液は合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターを用いて 2 ml に濃縮し、ガスクロマトグラフ (ECD) で測定し、ガスクロマトグラフ-質量分析計で確認した。添加回収率は NIP, クロメトキシニル各 96%, CNP 92% (n=3) であった。また、検出限界はいずれも 0.0005 ppb であった。

2・4・2 底質および魚貝類

底質および魚貝類の分析法の概略を Fig. 2 に示した。この分析法で、試料をメチルアルコール、ヘキサンを用いて抽出すると分離がよくなかったので、遠心分離を行った。水溶性物質は水で除去し、塩基性物質、酸化分解されやすい物質は硫酸洗浄で除去した。脂質等はアル

カリ分解で除き、PCB, DDE 等はフロリジルクリーンアップの 5 % エーテル・ヘキサン画分に溶出させ、NIP, CNP, クロメトキシニルは 10 % エタノール・ベンゼンで溶出させた。

この分析法を確立するにあたり、ジフェニルエーテル系除草剤のなかでもクロメトキシニルは、NIP, CNP に比較して極性が強く、不安定であるため、従来報告された分析法⁸⁻¹¹⁾では十分ではなかったので若干の検討を行った。まず、フロリジルクリーンアップにおいて、NIP, CNP は 30 % エーテル・ヘキサン溶出で好結果が得られたが、クロメトキシニルの溶出には不十分で、10 % エタノール・ベンゼンを用いた方がより有効であった。なおフロリジルの活性度はあらかじめチェックする必要がある。つぎにアルカリ分解の場合、CNP は IN メタノール性水酸化カリウム溶液を用いても安定であったが、クロメトキシニルの回収率はアルカリの濃度を 0.5 N 以上にすると低下した。また、硫酸で洗浄する場合、硫酸の濃度を 48 % 以上にすると、CNP, NIP は比較的安定であったが、クロメトキシニルは酸化され損失が大きくなった。添加回収率は魚貝類、底質の順に NIP 85%, 87%, CNP 97%, 96%, クロメトキシニル 87%, 89% (n=3) であり、検出限界は魚貝類、底質とも各除草剤 0.0005 ppm であった。

3. 結果および考察

わが国におけるジフェニルエーテル系除草剤生産量の経年変化¹²⁾を Table 2 に示した。この調査研究を行った昭和 55 年およびその前年における CNP の生産量は 4700, 3800 トンで、クロメトキシニルはその約 1/2 および 1/3 であった。また、NIP の生産量が非常に少なかったことがわかる。福岡県におけるこれら除草剤の使用量(出荷量)¹²⁾は昭和 55 年 CNP 107 トン、クロメトキシニルはその約 1/3 で全国の生産量の比と同様な値となっている。

3・1 海水

海水 28 例の分析結果を Table 3 に示した。CNP, クロメトキシニルは 6 月にはすべての測定点で検出され、その最高濃度は CNP 0.035 ppb, クロメトキシニル

0.014 ppb であった。これら除草剤はカヤツリ草などの1年生雑草の発芽初期に有効¹³⁾であるため、田植前後に散布されることからこの時期に検出されたものと考えられる。また、この時期には有明海の広範囲にわたって、両除草剤が存在するものと考えられる。しかしながら、8月末の調査ではほとんど検出されなくなり、11月末、翌年の3月にはまったく検出されなかった。この原因については土壌への吸着、あるいは、これら除草剤の半減

期を7~35日とした鍬塚の報告¹⁴⁾のように環境水中で分解消失したものと考えられる。6月における測定点 No. 6, No. 7, No. 9 での両除草剤の濃度は他の測定点における値より高く、流入河川による影響が大きいことを示唆している。海水中の CNP については山岸ら⁹⁾が東京湾で nd-1.9 ppb の範囲で、5月に最高値を検出している。有明海における CNP の検出濃度を東京湾のそれと比較すると、同程度のレベルであった。しかし、最

Table 2 Annual production of diphenylether herbicides in Japan

	1976	1977	1978	1979	1980
C N P	5249	4035	3973	3789	4755 (107)*
Chlomethoxynil	0	1762	2360	1808	1436 (30)*
N I P	34	0	0	6	12 (1)*

Unit : ton, as technical product (from NOYAKUYORAN¹²⁾)
* : total output of the herbicides in Fukuoka prefecture

Table 3 Residue concentrations of NIP, CNP and chlomethoxynil in Ariake sea water

Sampling site	Herbicide	Sampling date			
		1980 30, Jun.	28, Aug.	27, Nov. 1981	10, Mar.
3	A	0.001	0.001	ND	ND
	B	0.005	0.002	"	"
4	A	0.001	ND	"	"
	B	0.003	0.001	"	"
5	A	0.001	ND	"	"
	B	0.006	"	"	"
6	A	0.022	0.001	"	"
	B	0.014	0.001	"	"
7	A	0.001	ND	"	"
	B	0.011	"	"	"
8	A	0.005	"	"	"
	B	0.006	"	"	"
9	A	0.035	"	"	"
	B	0.001	"	"	"

A : C N P B : chlomethoxynil ND : <0.0005 (ppb)
NIP was not detected in all samples

Table 4 Residue concentrations of NIP, CNP and chlomethoxynil in Ariake sea sediment

Sampling site	Herbicide	Sampling date				
		1980 Jun.	Aug.	Sept.	Nov. 1981	Mar.
4	A	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001
	B	ND	ND	ND	ND	ND
5	A	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001
	B	ND	0.001	0.001	ND	ND
6	A	ND	0.001	0.002	ND	0.001
	B	"	ND	0.001	"	ND
7	A	ND	0.001	0.002	0.001	0.002
	B	"	ND	0.001	0.001	ND

A : C N P B : chlomethoxynil ND : <0.0005 (ppm, wet base)
NIP was not detected in all samples

Table 5 Residue concentrations of NIP, CNP and chlomethoxyinil in fishes and shell-fishes caught in Ariake sea

	Tissue	N I P	C N P	Chlome- thoxyinil	Sampling area	Sampling date
Shert-necked clam	M+V	ND	0.002	ND	Unknown	Aug.,1980
"	"	"	ND	"	"	Nov.,1980
Goby	"	"	"	"	"	"
Fan shell	"	"	"	"	"	"
Razer clam	"	0.004	0.135	0.054	"	"
Goby	"	ND	0.001	ND	"	Mar.,1981
Razer clam	"	"	0.001	"	"	"
Short-necked clam	"	"	0.002	"	"	"
Fan shell	M	"	0.001	"	"	Jul.,1981
"	V	"	0.006	"	"	"
Flathead	M	"	ND	ND	Off Oemuta	Sept.,1981
Grey mullet	"	"	0.011	"	"	"
Sea bass	"	"	0.009	0.001	Off Chikugo Riv.	"
Croaker	"	"	0.010	0.002	"	"
Fan shell	M	"	0.002	"	Unknown	Nov.,1981
"	V	"	0.004	0.001	"	"
Gray mullet	M	0.005	0.009	0.001	Off Oemuta	Sept.,1982
Sea bass	"	ND	0.001	0.001	"	"
Croaker	"	0.002	0.015	0.002	"	"
"	"	ND	0.002	0.001	"	"
"	"	0.001	0.015	0.001	"	"
"	"	ND	0.016	ND	"	"
"	"	0.001	0.002	"	"	"
"	"	0.001	0.004	"	"	"
"	"	ND	0.004	0.001	"	"
Gray mullet	"	0.001	0.021	0.002	Off Chikugo Riv.	"
"	"	0.001	0.050	0.004	"	"
Sea bass	"	ND	0.007	ND	"	"
"	"	0.006	0.260	0.012	"	"
"	"	0.007	0.295	0.009	"	"
Croaker	"	ND	0.048	0.005	"	"

M : muscle V : viscera ND : <0.0005 (ppm, wet base)
 Short-necked clam (*Venerupis philippinarum*), Goby (*Acanthogobius hasta*)
 Fan shell (*Pinna pectinata japonica*), Razor clam (*Sinonovacula constricta*)
 Sea bass (*Lateolabrax japonicus*), Croaker (*Argyrosomus argentatus*)
 Flathead (*Platycephalus indicus*), Gray mullet (*Mugil cephalus*)

高濃度の検出時期は東京湾と異なり、筑後川におけるそれ¹⁵⁾と同様に6月であり、検出時期が遅くなっていることが判明した。また、NIPはすべて検出限界以下であったが、これはTable 2に示すように散布量が少なかったことに起因するものと考えられる。

3・2 底 質

底質20例の分析結果をTable 4に示した。CNPは、ND-0.002 ppmの範囲で17例、クロメトキシニルは、ND-0.001 ppmの範囲で5例に検出された。海水の場合、水田使用時期の6月に主に検出され、8月末にはほとんど検出されなくなったが、底質の場合、9月を中心に低レベルではあるが検出され、かつ各測定点における濃度も同程度のレベルであった。これらのことから除草剤は、そのままあるいはSSに付着して河川から海域へと流入し、底質に沈着するまでに2~3カ月間浮遊し、その間分解等で次第に消失しながら、潮流によって広範囲に拡散するものと考えられる。また、底質中のCNPは年間を通じて検出され、比較的安定であるものと考えられる。東京湾底質中のCNPはtrace-0.001 ppmとの報告⁷⁾があるが、有明海での値も同程度のレベルであった。NIPはまったく検出されなかったが、海水の場合

と同様な理由によるものと考えられる。

3・3 魚 貝 類

魚貝類31例を分析し、その結果をTable 5に示した。

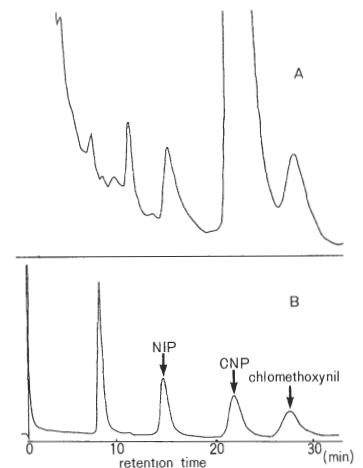


Fig. 3 Gas chromatograms of diphenylether herbicides

A : n-hexane extract of muscle of Sea bass
 B : diphenylether herbicides standard

またスズキの筋肉のヘキサソ抽出物と標準品の Apiezon L+H₃PO₄(2%+0.5%)カラムでのガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した。Fig. 3 では濃度の高い CNP の前後に、NIP とクロメトキシニルが微量検出されていることがわかる。Table 5 から CNP は検体の約90%から ND-0.293 ppm の範囲で、クロメトキシニルは約50%から ND-0.034 ppm, NIP は約30%から ND-0.007 ppm の範囲で検出された。また、これら除草剤は6月に散布されるが、魚貝類への残留は底質同様若干遅れるものと考えられ、9月に採取した試料からも、かなりの数量検出されている。しかし、冬期には例数、量とも少なくなった。これら除草剤の海水から魚貝類への濃縮率は、過去に問題となった BHC, DDT と比較するとはるかに低く、Table 2 に示すように水田使用量の影響が大きいものと考えられる。山岸ら⁷⁾の報告によると、東京湾で捕獲されたスズキの筋肉に残留する CNP の濃度は 0.043 ppm で、アサリでは 0.002~0.242 ppm であったとしている。これらの値は有明海産魚貝類への CNP の残留値と同じレベルである。Gretchら⁸⁾は日本から輸入したニジマス中に 0.2~0.6 ppm の CNP を検出した。また、石川ら¹⁰⁾は宮城県内の河川で採取したシジミから CNP 21.9 ppm, クロメトキシニル 0.24 ppm とかなり高い値を検出している。有明海での検体採取海域が明確に筑後川沖と大牟田沖とに区別できる魚貝類への薬剤の残留量を比較すると、大牟田沖で採取されたものより、筑後川沖で採取され、しかも汽水域に生息するボラ、スズキに高い値が検出された。また、種類別では前記以外にもアゲマキに高い例があった。このように淡水、あるいは汽水域に生息する魚貝類は水田から河川へ流入した除草剤に曝露されやすく、これらを取り込み濃縮するが、散布時期が終り水田からの流入がなくなると、体内に蓄積したものを次第に排出し、残留量は漸減するものと考えられる。ちなみに、東京湾でのアサリの残留 CNP 濃度の半減期は平均34日と報告¹⁰⁾している。以上のことから、これらジフェニルエーテル系除草剤の魚貝類への残留性は、過去の塩素系殺虫剤ほどではないにしても、時期的、地域的な影響が大きな要因となっているものと考えられる。

つぎに海水および底質では全く検出されなかった NIP が魚貝類では検出された。この原因については、Table 2 から NIP は少量ではあるが使用されていること、CNP から塩素原子が水素原子に置換され、NIP に変化する可能性が指摘されている¹⁷⁾ことなどにより、魚貝類に濃縮し若干残留したのと考えられる。

以上、有明海の海水、底質、魚貝類の分析結果から、ジフェニルエーテル系除草剤はこれらに残留していた

が、比較的分解消失しやすいことも判明した。また、遠山ら¹⁸⁻²⁰⁾も毒性は低いと報告している。しかしながら、立川ら²¹⁾は環境中の嫌気性条件下で還元されてアミノ態となったものは安定であると報告していること、および、これら除草剤の分解生成物としてのクロルフェノール等¹⁴⁾の挙動については不明な点が多いこと、さらに、水道水においても CNP, NIP の検出例がある²²⁾ことなどを勘案すると、これら除草剤の安易な大量散布は注意する必要があるものと考えられる。

4. まとめ

有明海の海水、底質、魚貝類中の除草剤 NIP, CNP, クロメトキシニルを調査した結果、次のことが判明した。

(1) 海水では NIP は全く検出されなかったが、CNP ND-0.035 ppb, クロメトキシニル ND-0.014 ppb の範囲で主に夏期に検出された。

(2) 底質では CNP ND-0.002 ppm, クロメトキシニル ND-0.001 ppm の低レベルの範囲で検出されたが、NIP はすべて検出されなかった。また、検出時期に季節的な差異はみられなかった。

(3) 魚貝類では NIP ND-0.007 ppm, CNP ND-0.293 ppm, クロメトキシニル ND-0.034 ppm の範囲で検出された。これらの除草剤が比較的高濃度に検出された魚貝類はアゲマキ、ボラ、スズキなどであった。また、この残留量は捕獲時期および生息地域によって大きく異なった。

謝 辞

この調査研究を進めるにあたり、ご指導を頂いた福岡県衛生公害センター、猿田南海雄所長、高橋克巳副所長、ご校閲を頂いた森 彬環境科学部長、松浦聰朗水質課長に深く感謝いたします。

一引用文献一

- 1) Manabu SUZUKI, Yasuhiro YAMATO and Takashi AKIYAMA: Fate of herbicide CNP in rivers and agricultural drainages, Water Research, Vol. 12, pp. 777-781, 1978.
- 2) 御厨初子, 宮原和夫: クリーク水中の農薬の消長について, 第3報, 除草剤とカーバメイト系殺虫剤について, 九州病害虫研究会報, 24巻, pp. 85-87, 1978.
- 3) 渡辺信英, 石田紀郎, 石丸 優, 片山幸士, 喜多山 繁: 淡水魚イサザによる有機塩素系農薬汚染の追跡, 日本農業学会誌, Vol. 6, pp. 31-36, 1981.
- 4) 佐藤信俊, 石川 潔, 鈴木 滋, 高槻圭悟, 堺 敬一: シジミからの CNP, Chlormethoxynil および TCNP の同定, 食品衛生学雑誌, Vol. 22, No. 1, pp. 50-55, 1981.
- 5) 佐藤信俊, 鈴木 滋, 加茂えり子, 石川 潔, 高槻圭悟, 堺 敬一: 水田除草剤の魚介類中残留, 第18回全国衛生化学技術協議会講演集, pp. 104-105, 1981.

- 6) F. M. Gretch, T. L. Barry, G. Petzinger, J. Gelman : Identification of the Herbicide 2,4,6-Trichlorophenyl p-Nitrophenyl Ether in imported Rainbow trout, Bull. Environm. Contam. Toxicol., Vol. 23, pp. 165-169, 1979.
- 7) 山岸達典, 秋山和幸, 金子誠二, 堀井昭三, 宮崎奉之, 森田昌敏 : 1,3,5-Trichloro-2-(4-Nitrophenoxy) Benzene (CNP) による東京湾産魚貝類の汚染, 東京衛研年報, 30-1, pp. 127-132, 1979.
- 8) 後藤真康, 加藤誠哉 : 「残留農薬分析法」, p. 348, ソフトサイエンス社, 東京, 1972.
- 9) 田中文隆, 足立明朗 : ガスクロマトグラフィーによる土壌および稲体中のジフェニルエーテル系除草剤の残留分析法, 農業生産技術, No. 27, pp. 25-28, 1972.
- 10) 石川 潔, 鈴木 滋, 佐藤信俊, 高槻圭悟, 堺 敬一 : 魚介類中ジフェニルエーテル系除草剤の分析法, 食品衛生学雑誌, Vol. 22, No. 1, pp. 56-59, 1981.
- 11) T. Yamagishi, K. Akiyama, M. Morita, R. Takahashi, T. Miyazaki and S. Kaneko : Determination Method for Residual 1,3-Dichloro- and 1,3,5-Trichloro-2-(4-nitrophenoxy) benzene (NIP and CNP) in Fish and Shellfish, Bull. Environm. Contam. Toxicol., Vol. 23, pp. 57-63, 1979.
- 12) 農林水産省農蚕園芸局植物防疫課監修 「農薬要覧」 p. 512, 日本植物防疫協会, 東京, 1981.
- 13) 福永一夫 「農業ハンドブック」 p. 493, 日本植物防疫協会, 東京, 1981.
- 14) 鍬塚昭三 : 土壌環境中における除草剤の分解, 農業科学, Vol. 3, No. 3, pp. 107-122, 1976.
- 15) 中村又善, 大崎靖彦 : 河川水系における農薬の実態調査, 全国公害研究会誌投稿中.
- 16) 山岸達典, 秋山和幸, 金子誠二, 堀井昭三, 宮崎奉之, 森田昌敏 : 1,3,5-Trichloro-2-(4-Nitrophenoxy) Benzene (CNP) の東京湾産アサリ, 底質, 海水中での残留濃度の推移, 東京衛研年報, 30-1, pp. 123-126, 1979.
- 17) 保坂 洋, 石塚皓造 : 日本雑草防除研究会第12回講演要旨集, p. 76, 1973.
- 18) 遠山輝彦, 高沢良夫 : CNP (MO[®]), 農業生産技術, No. 23, pp. 1-14, 1971.
- 19) 遠山輝彦, 玉川重雄 : 除草剤 CNP (MO[®]), の残留性, 農業科学, Vol. 3, No. 4, pp. 178-184, 1976.
- 20) 大島秀彦, 今井正之 : ジフェニルエーテル系除草剤 X-52 の毒性について, 愛知医科大学医学会雑誌, Vol. 7, No. 2, pp. 91-97, 1979.
- 21) 立川 涼, 楠 憲一 : 日本農芸化学会第48回講演要旨集, p. 36, 1973.
- 22) 高橋保雄, 森田昌敏, 土屋悦輝 : 水中の1,3,5-トリクロル-2-(4-ニトロフェノキシベンゼン CNP) と1,3-ジクロル-2-(4-ニトロフェノキシ)ベンゼン(NIP), 東京衛研年報, 30-1, pp. 224-226, 1979.