

農薬の分解・挙動に関する研究

佐々木 裕子 和田 照美* 木瀬 晴美*
(*非常勤研究員)

要 旨

都市空間での農薬使用場所のひとつである公園と水系への農薬流出寄与率の高い水田において、除草剤（シマジン、ピラゾキシフェン、ブロモブチド）の分解・挙動の検討を行った。公園の土壌（芝地）に散布されたシマジンは、1カ月後に濃度は10分の1に減少したが、6か月経過しても土壌中に残留が認められた。また、雨水などを介して散布後池に流入し、さらに底質へ移流することが明らかとなった。水田調査では、ピラゾキシフェンがブロモブチドに比べ土壌吸着能が高く、それが水田からの流出に影響を与えている可能性が示唆された。農薬の分解生成物の検討では、ブロモブチドの脱臭素体が田面水、水田土壌から確認された。また、固相抽出法がブロモブチド、ピラゾキシフェンの分析の前処理に有効であること、ブロモブチド、ピラゾキシフェン及びその代謝物に変異原性がないことが認められた。

Study on Fate and Degradation of the Pesticides

Yuko Sasaki, Terumi Wada* and Harumi Kise*

* Associate Researcher

Summary

Behaviour of three herbicides, simazin(CAT), bromobutide and pyrazoxyfen, were investigated using GC/MS. CAT sprinkled on lawn at the park was found in pond water and pond sediment due to runoff. About 90% CAT in soil was either degraded or flowed after 1 month of application, but residue was still observed even after 6 months. Comparative fate of bromobutide and pyrazoxyfen sprinkled on the experimental paddy-field showed that pyrazoxyfen seemed to have higher soil absorption than bromobutide, and bromobutide decreased more rapidly than pyrazoxyfen. Therefore, runoff characteristics were estimated to be under the influence of soil adsorption. Debromination-metabolite of bromobutide was observed in water and soil of the paddy-field. In addition, solid extraction method was efficacious against bromobutide and pyrazoxyfen. These herbicides and their metabolites were shown to be non-mutagenic using Ames Salmonella assay.

1 はじめに

近年、農薬による環境汚染に対し社会的関心が高まり、対策の推進が求められている。農薬は使用時に環境への排出が避けられないだけに、汚染対策を進める上では、環境中での分解・挙動の把握は重要な課題である。

また、農薬は農耕地のみならず都市空間においても公園・街路樹の管理¹⁾や衛生害虫駆除などに広く使用されている。環境への影響を考える際には、こうした広義の農薬を含めた調査が必要である。

そこで今回、景観維持のために比較的農薬を使用する

文化財的な公園と水系への農薬の流出寄与率が大きいと考えられる水田との2か所を選び、3種類の除草剤の散布後の分解・挙動について調査を実施したので報告する。

本報告のうち水田調査は平成6年度環境庁委託事業農薬残留対策調査（水質農薬残留調査のうち試験水田調査）を取りまとめたものである。

なお、試験水田調査で対象とした農薬の前処理方法は、「公共用水域等における水質評価指針」及び「農薬登録保留基準」において、溶媒抽出法が定められている。しかし、溶媒抽出法は、ジクロロメタンなど有機溶媒を多量に使用するため、実験室内大気や排出水の汚染防止などの観点から、使用する有機溶剤が極めて少量で済む固相抽出法の本農薬への有効性について検討した。また、対象農薬及びその代謝物の変異原性も検討したのでこれらの結果も併せて報告する。

2 都内公園における農薬調査

(1) 調査対象農薬

シマジン（トリアジン系除草剤）

散布状況：水和剤0.02kg/aを芝地（20a）に散布

(2) 調査場所

水質：3か所

（中央池：125a、水深3m—芝地隣接、

菖蒲田池：4a、水深0.5m—芝地隣接）

土壌：3か所

（散布地：20a、散布隣接地、非散布地）

底質：1か所（菖蒲田池）

(3) 調査期間・回数

採水期間：散布前～散布後3ヵ月 回数：5回

採泥期間：散布前～散布後6ヵ月 回数：6回

(4) 調査方法

ア 使用試薬、ガラス器具類

農薬標準品は和光純薬（株）製、その他の試薬のうち溶媒、硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を用い、銅粉末は残農用アセトンで洗浄して使用した。ガラス器具、石英ウール、ガラス繊維ろ紙は電気炉で450℃で5時間加熱もしくはアセトンで洗浄して使用した。

イ 試料の採取方法

水質試料は、池表層水をガラス製採水ビンに直接採水した。土壌試料は、測定地点ごとに各3か所から径5cmのステンレス製打ち抜き管で表面から5cmまで柱状に採

取し、混合して実験に供した。底質は、ステンレス製採泥器で採泥した。

(3) 前処理法

ア 水質

試料200mlは、あらかじめ活性化し、上部に石英ウールを詰めたポリメタクリレート系固相カラム（SPE-GLF、シリンジ型）に流速15ml/分程度で通水した。通水後、石英ウールはジクロロメタンで超音波抽出し、固相カラムはN₂ガスで乾燥後、ジクロロメタンで溶出し、両抽出液を併せ、硫酸ナトリウムで脱水し、N₂ガスで定容にして分析に供した。

イ 土壌・底質

試料50g（湿重量）を共栓三角フラスコに秤量し、アセトン：ヘキサン（1：1）150mlを加え、1時間振とう抽出し、上清を分液ロートに入れた。残渣に再びヘキサン100mlを加え、1時間振とう抽出後、先の上清に加えた。これに、超純水を加えて振とう後、ヘキサン層を分取し、硫酸ナトリウムと銅粉末を加え、一晚冷蔵保管した。ろ過後、40℃以下で溶媒を減圧留去し、溶媒が少なくなった時点で、N₂ガスで定容にし、分析に供した。

(4) 分析条件・使用機器

GC/MS：GC HP5980、MS HP5971

カラム DB-1 30m×0.25mm×0.25μm

INJ：150℃ DET：280℃

昇温条件：40℃（2分）-30℃/分-200℃（0）-5℃/分
-215℃

注入条件：スプリットレス

m/z：201、186、173、

3 試験水田調査

(1) 調査対象農薬

・ピラゾキシフェン（ピラゾール系除草剤）

・プロモブチド（アミド系除草剤）

(2) 固相抽出法、変異原性の検討

ア 固相抽出法の検討

(ア) 固相の種類

3種類のカラム（ODS-C18：Accubond、ポリメタクリレート：SPE-ENV、ポリスチレンゲル：Sep-Pak PS-2）を使用して各々の抽出率を検討した。各農薬標準液（1000ppm/アセトン）を超純水に溶解して10ppb溶液を調製し、固相カラム

にゴンセントレーター（ウォーターズ製）を用い、加圧式で200mlづつ通水して各5回の回収率、変動係数を検討した。

(イ) PHの影響

PHの抽出率に及ぼす影響を検討するため、各農業標準液（1000ppm/アセトン）を超純水に溶解し、2ppm溶液を調整した。この溶液を3分割し、PH無調整（PH5.8）、PH3（HCl 1+11で調整）、PH10（1N NaOHで調整）の溶液にし、それぞれを固相カラム（PS-2）に200mlづつ通水して各3回の回収率を検討した。

(ウ) 破過容量

破過容量を検討するため、固相カラム（Sep Pak PS-2）を直列に2個接続し、農業標準液を通水し、第1段目と第2段目のカラムの回収率を比較検討した。

イ 変異原性の検討

(ア) 使用菌株、試験方法

Amesらのサルモネラ TA100、TA98の2菌株を用い、±S9（PB+5, 6BF誘導）の条件でプレインキュベーション法で行った。

(イ) 試料

農業の標準品（ピラゾキシフェン、プロモブチド、プロモブチド脱臭素体）及び散布前、散布後1カ月の土壌抽出物（分析試料の一部）をジメチルスルフォキシドに溶解し、ろ過滅菌したものを試料とした。

(3) 調査場所

農業試験場圃場：水田（約3a）2枚
 土壌の種類、土性：灰色低地土、壤土
 用排水の状況：多摩川本川より取水、
 多摩川支川残堀川へ排水

(4) 散布状況

- ・3aの水田1枚にピラゾキシフェン粒剤（ワンオー
 ルRO、6.3%含有）を1.2kg散布
- ・隣接する3aの水田1枚にプロモブチド粒剤（サ
 リオ、5%含有）を1kg散布。

(5) 調査期間・回数

採水期間：散布前～散布後1ヵ月 回数：7回
 採泥期間：散布前～散布後1ヵ月 回数：5回

(6) 調査方法

ア 使用試薬、ガラス器具類

公園の農業調査と同様な試薬、器具を用いた。

イ 水田試料の採取方法

流入水は、試料用ガラス瓶で直接採水した。田面水は注射器（容量600ml）を用い、水田ごとに5か所から水面下約3cmの深さで採水し、混合して試料とした。

土壌試料は水田ごとに3か所から表面土壌を採取し、混合して試料とした。

(7) 前処理法

水質試料0.5～3ℓは、採取後直ちに1μmのガラス繊維ろ紙でろ過した。ろ紙はN₂ガス気流で乾燥後、ジクロロメタンで3回超音波抽出し、N₂ガスで定容にして、懸濁物質吸着態（以下、「懸濁態」とする。）分析試料とした。ろ液0.5ℓはあらかじめ活性化した固相カラム（PS-2）に流速約15ml/分で通水した。通水後、カラムをN₂ガスで乾燥し、無水硫酸ナトリウムカラムを接続させ、ジクロロメタンで溶出し、N₂ガスで定容にして溶存態試料とした。

土壌試料前処理は、公園の土壌試料に準じて行った。

(8) 分析条件・使用機器

使用機器、カラム等は、公園の農業調査に準じた。

・ピラゾキシフェン分析条件

INJ：280℃、DET：280℃、
 注入条件：スプリットレス法
 昇温条件：100℃(2分)-20℃/分-280℃(8分)
 m/z：105、91、173

・プロモブチド、プロモブチド脱臭素体分析条件

INJ：250℃、DET：280℃、
 注入条件：スプリットレス法
 昇温条件：70℃(2分)-30℃/分-280℃(0分)
 m/z：プロモブチド 119、232、296
 プロモブチド脱臭素体 119、177、133

4 結果と考察

(1) 公園調査結果

表1に、公園芝地に散布されたシマジンの土壌中における6か月間の濃度推移を示す。この結果をみると、農業散布前の土壌からもシマジン（9.8～26μg/kg・乾重量）が検出されている。同公園では、年2回シマジン散布を行っているが、これは以前の散布の残留と考えられる。散布後の濃度推移では、散布後1～7日ではあまり変化がなく、1か月後には約10分の1、3か月後には

100分の1に減少し、以後は急激な減少は見られなかった。

表1 公園土壤中のシマジン残留濃度
〔 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{乾重量}$ 〕

調査時期	散布地	散 接 布 地 隣	池 菖 底 蒲 質 田	非 布 散 地
散布前	9.8	26	ND	ND
散布1日後	2000	17	ND	ND
散布1週後	2500	15	9.8	ND
散布1月後	380	Tr	26	ND
散布3月後	33	14	ND	ND
散布6月後	95	21	ND	ND

*検出限界 シマジン $4\ \mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{湿重量}$

シマジンの土壌中半減期については、検討数が少ないが1カ月未満という結果が得られた。これは、畑土壌中のシマジンの半減期が43~180日のクラスであるという農業土壌残留専門委員会の報告²⁾に比べ、かなり短い結果であった。しかし、土壌からの流出や分解は、地形、日照、降雨といった気象条件、土壌の質など様々な要因が関与することが知られている。この公園で比較的シマジンの消失が速い原因としては、隣接した池への流入や連続散布によってシマジンの分解に適応した微生物が土壌中に増殖している可能性が考えられる。

半年前に散布され、今回散布されなかった隣接地土壌（散布地から1~2m）では、シマジンが調査開始後6カ月間検出され続けたものの、明確な濃度変化は認められず、散布地からの拡散・移流の確証は得られなかった。また、散布地から約50m離れた非散布地からは、調査期間中シマジンが検出されなかった。

表2に、池の水のシマジン濃度変化、図1に、シマジン散布土壌と移流先の各池の水質、底質の濃度推移を示す。菖蒲田池、中央池ともに散布後シマジンの水への移行が認められた。Moriokaらは降雨によるシマジンの池や河川への流出を報告している³⁾。今回の調査においても散布直後と、2、3日目に降雨（降雨量：23mm、37mm、4mm）があり、この降雨が流出にかなり関与したと

考えられる。また、水質の濃度は、面積が小さく、水深も浅い菖蒲田池は、翌日に最高濃度の6.3ppbが検出されているのに対し、中央池の両岸で最高濃度に達したのは散布後7日であった。この原因は、中央池では、移行してきたシマジンが広い池全体に拡散・希釈され、濃度上昇に時間がかかったと考えられる。

また、シマジンは池の水のみならず、底質からも検出された。図1に示すとおり、菖蒲田の水質と底質の濃度ピーク値、濃度推移から見て、シマジンは散布後池の水に流出し、更に底質へ移行していったと考えられる。

表2 公園の池の水中シマジン残留結果
〔 $\mu\text{g}/\text{l}$ 〕

調査時期	中央池 入口側	菖蒲田池 側	菖蒲田池
散布前	ND	ND	ND
散布1日後	0.2	ND	6.3
散布1週後	1.3	1.5	1.4
散布1月後	1.3	1.4	ND
散布3月後	ND	ND	ND

*検出限界 シマジン $0.5\ \mu\text{g}/\text{l}$

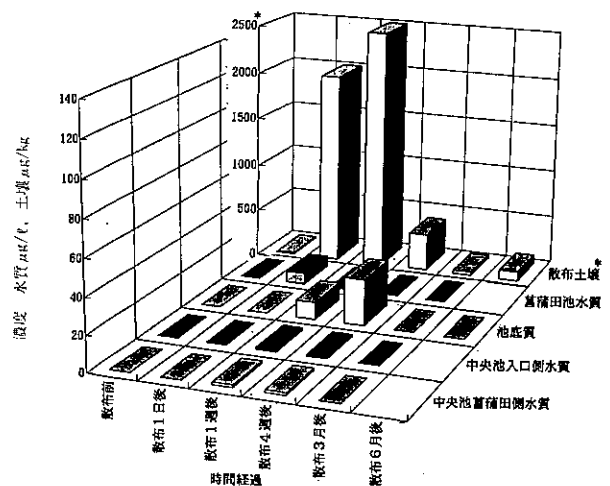


図1 公園の散布農薬濃度推移

Buserは、シマジン等トリアジン系農薬の環境中の挙動を検討し、大気中への揮散分の落下などで汚染が広

域に広がることを報告している。しかし、今回の散布量程度では非散布地からは痕跡も検出されず、大気中への揮散分の落下や土壤中の拡散による寄与が大きいとは考えにくいのに対し、水を介した拡散・移流には注意を払う必要性が認められた。

なお、シマジンは環境基準、排水基準が設定されているだけでなく、公共用水域からの高い検出状況により1994年4月に水質汚濁性農薬として指定されており、公園でも1994年度以降は使用を中止している。

(2) 試験水田調査

ア 固相抽出法

抽出法の予備調査として3種類の固相カラムを用いて検討した結果、表3に示すとおり、ポリメタクリレート系とポリスチレン系のカラムは、高い回収率が認められた。また、PHも表4に示すとおり、回収率に影響を与えず、試料をPH調整する必要がないことも明らかとなった。次に、破過容量の検討では、ピラゾキシフェン、プロモブチドの各2ppmの標準液を200mlと1000ml通水した結果、どちらも1段目のカラムで回収され(回収率85~101%)、2段目のカラムは検出限界以下であった。この結果、本農薬の前処理に固相抽出法は有効であることが明らかとなった。

表3 固相カラムの種類別回収率(%, n=5)

	ピラゾキシフェン	プロモブチド	プロモ脱臭素体
	回収率(CV)	回収率(CV)	回収率 (CV)
PS-2	85.4 (5.1)	91.8(3.9)	102 (7.8)
ENV	84.6 (3.0)	79.8(9.4)	103 (4.6)
C18	- (-)	77.2(8.1)	52.2 (10)

イ 変異原性試験結果

ピラゾキシフェン、プロモブチド、同脱臭素体、及び散布前土壌と環境中での農薬の代謝産物を含むと考えられる散布後土壌の抽出物を検討した結果、いずれも±S9(代謝活性化の有無)にかかわらず、TA100、TA98両菌株で変異原性は認められなかった。

ウ 水田調査結果

農薬散布後の田面水濃度は、表5、図2に示すとおり、

表4 固相カラムの回収率に及ぼすpHの影響(%, n=3)

		ピラゾキシフェン	プロモブチド
pH無調整	回収率	91.7	101.3
	CV	5.4	7.0
pH3	回収率	93.5	83.8
	CV	7.5	6.8
pH10	回収率	85.3	90.2
	CV	7.8	11.6

表5 田面水農薬残留濃度(μg/l)

	調査時期	ピラゾキシフェン	ピラゾキシフェン懸濁物質	総プロモブチド*
		(懸濁態の割合%)	中の濃度 μg/g	(懸濁態の割合%)
流入水	散布前	ND	ND	ND
	散布後2週	ND	ND	ND
田面水	散布前	ND	ND	ND
	散布後1時間	23.9(16.3)	62	140 (0.1)
	散布後1日	44 (6.8)	330	70 (0.1)
	散布後3日	40 (2.7)	270	20 (0.0)
	散布後1週	69 (0.65)	47	12 (0.0)
水	散布後2週	1.2 (0.0)	ND	5.5 (0.0)
	散布後4週	0.7 (0.0)	ND	1.4 (0.0)

* 総プロモブチド濃度は、プロモブチドとプロモブチド脱臭素体のプロモブチド換算濃度(プロモブチド脱臭素体×1.34)の和。

** 検出限界 ピラゾキシフェン 0.1 μg/l
プロモブチド 0.1 μg/l

ピラゾキシフェンは1週間後が最大濃度となり、2週以降濃度は減少した。一方、プロモブチドは散布1週間後が最大濃度で、1日後には半減し、以後徐々に減少した。

水田土壌の各農薬の濃度推移を表6に示す。ピラゾキシフェンは1週間後は4.5mg/kg乾重量という高い土壌吸着能を示した。一方、プロモブチドは散布量に大きな

違いがないにもかかわらず、最高濃度は0.4mg/kg乾重量とピラゾキシフェンの最高濃度の約10分の1であった。土壤の質で吸着等が大きく影響を受けることは知られているが⁵⁾、今回散布した2枚の水田は隣接しており、土壤の質はほぼ同一である。このため、両農薬の土壤への吸着能自体にかなり違いがあることが示唆された。

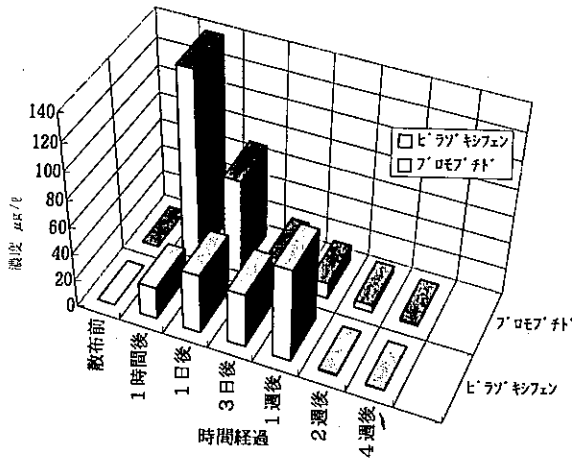


図2 田面水の残留農薬濃度

表6 水田土壤中農薬残留濃度
〔μg/kg乾重量〕

調査時期	ピラゾキシフェン	総プロモブチド * (脱臭素体%)
散布前	ND	ND
散布後1日	480	419
散布後1週	4530	418 (4.3)
散布後2週	1070	362 (7.7)
散布後4週	610	71(12.7)

*総プロモブチド濃度は、表5に準じて算出した。

なお、調査期間中、水田は水が流れた状態であったが、今回の両農薬の田面水濃度の変化パターンはかなり異なっており、これは、プロモブチドがより早くから水田系外への流出したためと考えられる。流出は、水溶解度と関係が深いという報告^{5,6)}があるが、両農薬の水溶解度(ピラゾキシフェン0.9mg/l、プロモブチド1~3mg/l)^{7,8)}には大きな違いはない。一方、土壤の濃度の

違いから両農薬は土壤への吸着能がかなり異なることが示唆され、この違いが系外への流出速度の違いを生んだ一つの要因と考えられる。すなわち、多量の降水時などの流出には、水溶解度などとともに、土壤吸着能等の物性も関与することが推測される。

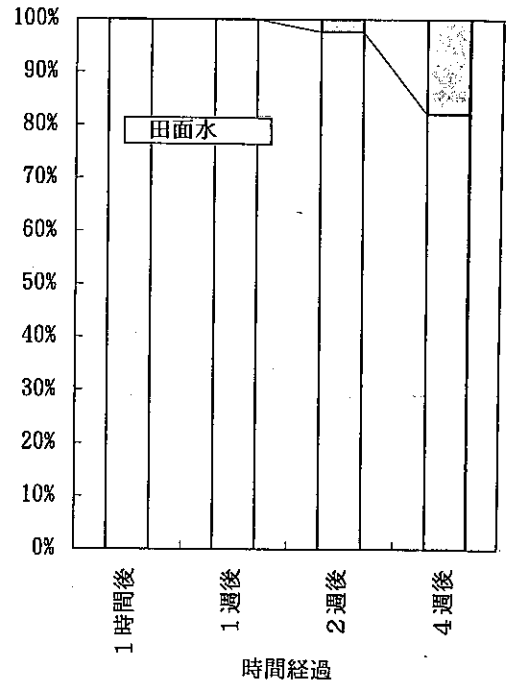
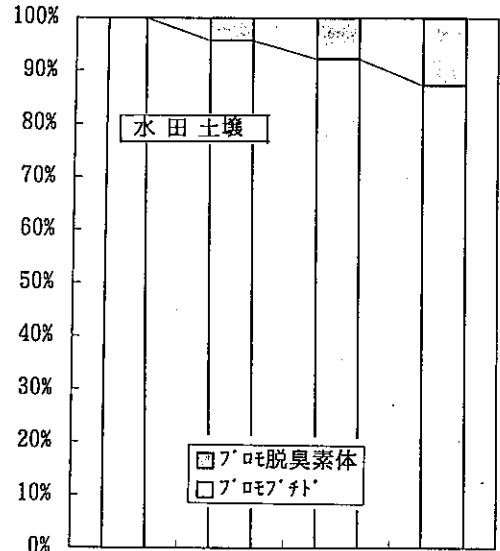


図3 水田土壤、田面水中のプロモブチドの分解
(総プロモブチドに対する脱臭素体の割合)

各農薬が田面水中で溶存態と懸濁態いずれの形態で存在しているかの検討でも、表5に示すとおりピラゾキシフェンの場合は、懸濁態の割合が1時間後 16.3%、1日後 6.8%と高かった。プロモブチドの場合は最高でも0.1%で、懸濁物質への吸着能は土壤と同様に少ない

という結果が得られた。

また、ピラゾキシフェンの懸濁態の割合は1時間後が最も高かった。しかし、この原因は農薬散布作業に伴う田面水中の土壌の舞い上がり総量が多いため、単位懸濁物質当たりの濃度で比較すると、表5に示すとおり、むしろ散布後1日以降、懸濁物質への吸着は増加するということが認められた。

次に、流出・拡散とともに農薬の濃度減少の原因である分解については、プロモブチドの場合は図3に見られる通り、水質から2週間目以降、土壌からは1週間目以降脱臭素体が検出された。また、水質、土壌ともに総プロモブチド濃度は減少しても、総プロモブチドに占めるプロモブチド脱臭素体の割合は上昇し、光などによる分解^{9,10)}が進んでいることが認められた。

今回、公園、水田の2か所で3種の除草剤の検討を行ったが、環境中での農薬の挙動に水の果たす役割の大きさが改めて明らかとなった。最近使用されている農薬は、薬効だけでなく環境にも配慮し、以前の農薬に比べ毒性、残留性、蓄積性も低くなってきている。しかし、一方では水溶性の比較的高いものが増加してきており、環境への拡散を危惧する声もある¹¹⁾。今回検討した農薬にも登録されて比較の日も浅い農薬もあるが、今後も新たに開発された農薬も含め環境中での農薬の分解・挙動の解明に努めていかなければならない。

謝 辞

公園調査の実施に際し、ご協力いただいた建設局南部公園緑地事務所、公園管理所の各位に深謝致します。

水田調査は環境庁委託事業として行われた。事業実施に際し、ご指導、ご協力下さった環境庁土壌農薬課、都環境保全局水質保全部の関係各位に謝意を表します。

水田調査を行うにあたり、農薬のご提供いただいた石原産業(株)、住友化学(株)の各社には深謝致します。

また、調査場所の提供、ご指導、ご助言をいただいた東京都農業試験場の各位、実験室を提供して下さった多摩環境保全事務所水質保全課の各位に深謝致します。

参考文献

- 1) 東京都環境科学研究所：化学物質による環境汚染に関する研究(第4報)東京都環境科学研究所年報1992 p291-300.
- 2) 金沢純：農薬の環境科学 合同出版 96 (1992).

- 3) Buser.H: Atrazine and Other s-Triazine Herbicides in Lakes and in Rain in Switzerland, *Environ.Sci.Technol.* **24** 049-1058 (1990).
- 4) Morioka.T. & H.S.Cho, : Rainfall Runoff Characteristics and Risk Assessment of Agrochemical Sused in Golfink, *Water Science and Technology*, **25** No.11 77-84 (1992).
- 5) 丸論：水田ライシメーターからの農薬流出と水溶解度、*日農誌*、**15** 385-394 (1990).
- 6) 沼辺明博ら：田園地河川における水稲移植後の農薬流出量の評価、*水環境学会誌***15** 662-671 (1992)。
- 7) Arita.H., & S.Kuwatsuka : Relation between the Degradation Rate of the Herbicide Pyrazoxyfen and Soil Properties, *J.Pesticide Sci.***16** 71-76 (1991).
- 8) 石原産業：ピラゾキシフェンの毒性試験の概要、*日農誌***13** 167-169 (1988).
- 9) Takahasi.N., et al. : Photodegradatio of the Herbicide Bromobutide in Water, *J.Pesticide Sci.***10** 247-256(1985)
- 10) Katagi.T., et al., : Quantum Chemical Studies on Photolysis and Meta-bolic degradation of the Herbicide Bromobutide, *J.Pesticide Sci.* **13** 133-136 (1988).
- 11) Richard.R.P., et al., : Pesticides in rainwater in the northeastern United States, *Nature*, **327** 129-131 (1987).