

## 高知県香長平野水系の有機りん系殺虫剤による汚染<sup>1)</sup>

平野千里・園田耕作

(高知大学農学部)

有機塩素系殺虫剤についての環境毒物学的調査は従来数多く行われ、水系の汚染についてもかなりの知識が得られている (BROWN, 1978; EDWARDS, 1973; HARTUNG, 1975)。これに反し、有機りん系殺虫剤による水系の汚染については、十分な資料が得られているとはいえない。数少ないこれまでの報告によれば、多くの有機りん系殺虫剤は水中で化学的に、あるいは微生物の作用によって比較的短い期間内に分解されるようである (BROWN, 1978; PIONKE & CHESTERS, 1973)。しかし調査の行われている欧米と異なり、大面積の水田をもつわが国では、使用された殺虫剤が直接水系を汚染する度合が大きく、その実態を把握しておくことは重要な意味をもつといえよう。

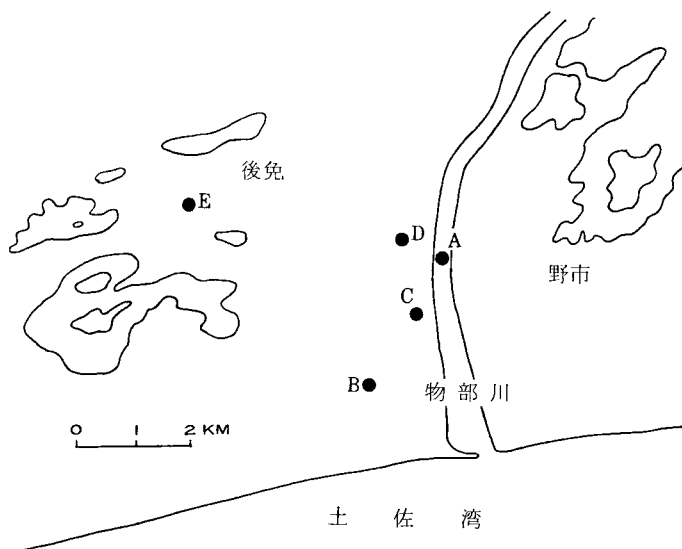
本報告は高知大学農薬化学研究室で行っている殺虫剤の環境毒物学的調査の一環として、高知県南国市内を流れる1河川と4つの農業用水路を選び、有機りん系殺虫剤による河川水の汚染の実態を調査した結果である。

### 調査方法

調査試料を採取した5箇所 (A地点～E地点)は、高知県最大の農耕地帯である香長平野の中心にあたり、周辺では水稲の二期作も行われている (第1図参照)。

A地点: 一級河川物部川。河口より3.2 km上流で、平常時の川幅 (流水部) は約150 m。

B地点: 秋田川中流。源佐井川および王子川の下流にあたり、川幅は約10 m。



第1図 採水地点

1) Water pollution by organophosphorus insecticides in an agricultural river basin in Kochi, Japan.  
By Chisato HIRANO and Kosaku SONODA.  
Proc. Assoc. Plant Protec. Shikoku, No.15: 23-27 (1980)

C地点：源佐井川。高知大学農学部キャンパスの西北隅付近で、川幅は約2 m。

D地点：王子川。旧国道55号付近で、川幅は約1 m。

E地点：明見川上流。川幅は約1 m。

1977年4月20日から11月14日までの約7か月間に、約2週間おきに合計15回試料を採取した。採水量は1回に1地点から2点(各1 l)で、全試料数は146点である。採取した試料はただちに研究室に持帰り、濾過して浮遊物を除き、次の方法で各有機りん系殺虫剤の濃度を測定した。

すなわち、濾液の500 mlを1 l容量の分液ロートに取り、ヘキサン100 mlと飽和食塩水20 mlを加え、2分間振盪する。水層(I)とヘキサン層(I)に分離するのを待ち、水層(I)を別の分液ロートに移す。ヘキサン層(I)に新しい試料500 mlと飽和食塩水20 mlを加え、振盪後、静置してヘキサン層(I)と水層(II)に分離するのを待つ。一方、水層(I)にはヘキサン100 mlを加えて振盪、静置した後、水層(I)を捨てる。残ったヘキサン層(II)に水層(II)を加えて振盪、静置して水層(II)を捨てる。ヘキサン層(I)と(II)を合わせ、無水硫酸ソーダで脱水し、減圧濃縮して液量を1 mlとする。その5 μlをとり、蛍光光度型検出器(Pフィルター装填)を具えたガスクロマトグラフ(島津GC-3BPF型)に注入した。ガスクロマトグラフ運転条件は第1表に示す。

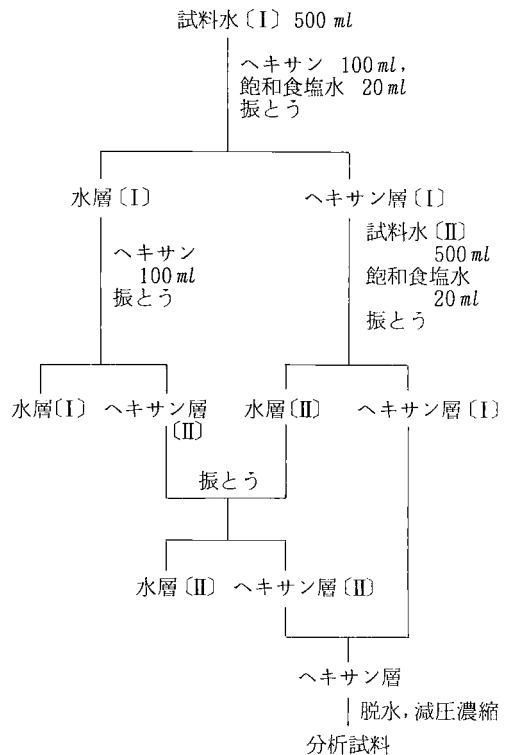
第1表 ガスクロマトグラフ運転条件

機種：島津GC-3BPF型
キャリアガス(窒素)流量：120 ml/分
水素ガス流量：140 ml/分
空気流量：40 ml/分
カラム：ガラス製、内径3 mm、長さ1,200 mm
カラム液相(担体) ≪カラム槽温度≫
2.5% DC-200 / 5% QF-1
(ガスクロムQ) ≪170 °C≫
3% SE-52 (クロモソルブ
W-AW-HMDS) ≪160 °C≫
1.5% DEGS (ガスクロムQ) ≪130 °C≫

第2表 有機りん系殺虫剤の最少検出量および検出限界(DC-200/QF-1カラム)

殺虫剤	最少検出量	検出限界*
イソキサチオン	0.3 ng	0.06 ppb
サリチオン	0.05	0.01
ジメトエート	0.5	0.1
ダイアジノン	0.05	0.01
フェニトロチオン	0.1	0.02
フェンチオン	0.1	0.02
マラソン	0.1	0.02

$$* \text{最少検出量} \times \frac{1000 \mu\text{l}}{5 \mu\text{l}} \times \frac{1}{1000 \text{ g}}$$



第2図 有機りん系殺虫剤抽出手順

同定は3種類の液相での保持時間を標準化合物と比較して、また定量はDC-200/QF-1カラムでのピーク高を標準化合物の検量線と比較して行った。本実験で用いた標準化合物のうち、以上の実験条件で検出可能なものはイソキサチオン、サリチオン、ジメトエート、ダイアジノン、フェニトロチオン、フェンチオン、およびマラソンであった。DC-200/QF-1カラムでのこれ

ら殺虫剤の最少検出量と検出限界は第2表のとおりである。

## 結果および考察

5箇所の採水地点から約7か月にわたってとった146点の試料から検出・同定された有機りん系殺虫剤はダイアジノン、フェニトロチオンとフェンチオンの3種類であった。このうちフェニトロチオンとフェンチオンはごく一部の試料から検出されたにすぎず、濃度も検出限界付近であることが多かった(第3表および第4表)。ダイアジノンは物部川本流を含むほとんどの試料から検出された。とくに6月には各用水中に高濃度にみられ、最高で0.7 ppbに達した(第5表)。

第3表 フェニトロチオン検出記録

採水日	採水地点	濃度
5月6日	C	0.02
5月20日	A	0.02
7月1日	E	0.02
7月15日	E	0.11
9月2日	E	0.08

第4表 フェンチオン検出記録

採水日	採水地点	濃度
7月15日	B	0.25
7月15日	C	0.02
7月15日	D	0.03
7月15日	E	0.02

すでに述べたように、有機りん系殺虫剤は一般に水中で比較的速かに分解消失する。たとえば、WARNICKら(1966)はボウフラの駆除のため10aあたり約10gのフェンチオンを沼沢地に投入し、水中の濃度が散布直後の50 ppbから、1日後には10 ppb前後に低下し、1か月後には全く検出されなくなることを認めた。パラチオンを10aあたり約110g投入した池の場合も、直後の水中濃度450 ppbから、2週間後には3 ppbまで低下する(MULLAら, 1966)。このような分解は主に水系中の微生物の作用によるもので、パラチオンの場合は*Bacillus subtilis*などによるアミノパラチオンへの還元が最初にみられる主要な変化である(GRAETZら, 1970)。

有機りん系殺虫剤はまた、化学的な分解もおこし易く、とくにアルカリ下では多くの化合物は速かに加水分解する。しかし大部分の水系が該当するpH 6.0~8.5の範囲内では分解速度はゆるやかである(PIONKE & CHESTERS, 1973)。たとえばアジンホスメチルを用いた室内試験によると、pH 9.6の水中での半減期は25°Cで2.4日と短く、強アルカリ下での分解は急速に進行するが、pH 8.6では半減期は28日となり、分解速度はきわめて遅い(HEUERら, 1974)。もちろん化合物によって水解速度は異なり、pH 7.3~8.0の河川水を用いた室温下で行った実験では、メチルパラチオン、マラソン、フェンチオン、カルボフェノチオンは2週間で90%が消失するが、エチオンやジメトエートは20%前後消失するにすぎない(EICHELBERGER & LICHTENBERG, 1971)。いずれにし

第5表 河川水中のダイアジノン濃度(ppb)

地点 採水日	A	B	C	D	E
4月20日	0.01	0.01	0.01	0.02	*
5月6日	< 0.01	0.06	0.01	0.06	0.06
5月20日	0.01	0.07	0.01	0.11	0.06
6月3日	0.01	0.10	0.39	0.71	0.33
6月17日	0.04	0.51	0.12	0.07	0.24
7月1日	0.06	0.12	0.05	0.10	0.14
7月15日	0.02	0.44	0.02	0.03	0.04
7月29日	0.04	0.05	0.03	0.08	0.02
8月16日	0.02	0.08	0.03	0.04	0.13
9月2日	0.02	0.59	0.09	0.06	0.06
9月16日	< 0.01	0.02	0.11	0.01	0.01
9月30日	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
10月17日	< 0.01	0.02	< 0.01	< 0.01	< 0.01
10月28日	< 0.01	0.03	0.01	0.01	< 0.01
11月14日	< 0.01	0.01	0.01	0.01	*

\* 試料を採取できず。

ても、よほどアルカリ性の強い水系でない限り、化学的分解だけで有機りん系殺虫剤の急速な消失を説明することは困難である。ただ微生物的分解がそれ程急速でなくても、化学的加水分解が加わって、全体として速かな消失をもたらす可能性は十分ある (PARIS & LEWIS, 1973)。多くの農作物に使用されているであろう各種の有機りん系殺虫剤が、ダイアジノンを除いてほとんど検出されなかった理由のひとつに、水中での速かな分解があることは確実であろう。

他の有機りん系殺虫剤ときわだった違いをみせたのはダイアジノンであり、ほとんどの試料から検出された。この殺虫剤は1973年に行った高知県香宗川の水質調査でも検出された唯一の有機りん系殺虫剤であった (平野・片田, 1975)。

第5表に示したダイアジノンの季節的消長は、ほぼ水田での使用量の季節的变化を反映したものである。恐らくダイアジノン粒剤およびカーバメイトとの混合剤に由来するものが中心であろうが、その高知県での使用量が、水田で用いられる他の有機りん系殺虫剤にくらべて、とくに多いわけでないとするれば、ダイアジノンは、その水系での動向に他の有機りん系殺虫剤と違ったものをもっていなければならない。<sup>32</sup>P 標識ダイアジノンを用いた詳細な実験により、粒剤として水面施用されたダイアジノンは約5日の半減期で灌漑水中から消失していくことが示されている (平野・湯嶋, 1969)。この実験では灌漑水の出入を止めたため日照により水温がかなり高くなっており、微生物的分解や水面からの揮散が非常に盛んであったと推定される。さらに水稻による積極的な吸収も消失を早める方向に働いているなど、消失を促進する条件の多かった実験の結果であることを考えれば、水中でのダイアジノンの消失速度は、前出のフェンチオンやパラチオンよりもかなり遅いとみることができる。水中 (pH 6.4~6.8) でのダイアジノンの消失がマラソンやフェニトロチンにくらべて遅いことは、KANAZAWA (1975) も報告している。

毒性面からみると、モッグでの実験によれば、ダイアジノンはマラソンやフェニトロチオンよりも魚体内へ取込まれる量が多く、体内での分解速度が遅く、さらに恒久的な脊椎骨の彎曲を引起こす作用の強いことも認められている (KANAZAWA, 1975)。本調査で検出された河川水のダイアジノン濃度は最高でも0.7 ppbであり、検出頻度が高かったことを除けば、とくに問題にすることはないといえるかもしれない。しかし使用直後の、使用場所付近での水中濃度はこれよりもはるかに高いはずである。

水中での安定性が高く、魚類への影響も大きいダイアジノンの水田での使用にあたっては、配慮しなければならない問題が多いように思う。そのひとつに灌漑水の管理があげられる。筆者は以前、ダイアジノン粒剤の水面施用試験を行い、薬剤の水中濃度が処理直後から約1週間にわたってかなり高いことから、より高い殺虫効果をあげるために施用後の数日間は灌漑水の流出を止めるべきであると述べた (平野・湯嶋, 1969)。今回は、ダイアジノンによる水系の汚染を防ぐというまったく違った目的のために、施用後の灌漑水の流出をしばらくの間止めるべきであると指摘しておきたい。

最後に、殺虫剤以外の有機りん化合物として、りん酸トリブチルが物部川本流を含

第6表 河川水中のりん酸トリブチル濃度 (ppb)

地点 採水日	A	B	C	D	E
4月20日	1.00	1.10	0.90	2.13	*
5月6日	0.51	0.61	0.67	0.31	0.38
5月20日	0.90	0.46	0.46	0.60	0.46
6月3日	0.56	0.89	0.50	0.70	0.53
6月17日	0.70	0.54	0.50	0.51	0.08
7月1日	0.10	0.07	0.08	0.07	0.49
7月15日	0.05	0.06	0.02	0.02	0.06
7月29日	0.09	0.06	0.02	0.02	0.03
8月16日	0.06	0.03	0.05	0.03	0.05
9月2日	0.08	0.04	0.19	0.06	0.07
9月16日	1.55	1.21	0.45	1.15	0.29
9月30日	0.09	0.05	0.03	0.02	0.05
10月17日	0.11	0.26	0.28	0.23	0.62
10月28日	0.11	0.08	0.05	0.05	0.04
11月14日	0.05	0.03	0.03	0.03	*

検出限界は0.01 ppb。  
\*は試料を採取できず。

めたすべての試料から、かなり高濃度に検出されたことをつけ加えておきたい（第6表）。季節的に4月～6月と9月～10月に高い濃度を示したこの化合物は、その起源や汚染経路については明らかでないが、今後環境毒物学的に注目せねばならない可能性もあるように思われる。

## 摘 要

1977年4月から11月にかけて15回にわたり、南国市内の農業用水路の4箇所と、一級河川物部川に1地点の合計5箇所から、のべ146点の水試料を採取して、有機りん系殺虫剤による汚染の実態を調査した。

試料中から検出された薬剤はダイアジノン、フェニトロチオンとフェンチオンの3種類であった。このうち後2者は、ごく一部の試料から検出されたにすぎず、濃度も検出限界（いずれも0.02ppb）をわずかに越える程度である場合が多かった。これに反し、ダイアジノンは5月から9月にかけて、ほとんどすべての試料から検出され、0.1 ppb以上の濃度もしばしば認められた。

殺虫剤以外の有機りん化合物として、りん酸トリブチルがすべての試料からかなり高濃度に検出された。

## 引 用 文 献

- BROWN, A.W.A. (1978): Ecology of Pesticides. John Wiley & Sons, New York. 526 pp.
- EDWARDS, C.A. (1973): Pesticide residues in soil and water. In Environmental Pollution by Pesticides. Ed. C.A. EDWARDS. Plenum Press, London and New York. pp. 409~458.
- EICHELBERGER, J.W. and J.J. LICHTENBERG (1971): Persistence of pesticides in river water. Environ. Sci. Technol. 5: 541~544.
- GRAETZ, D.A., G.CHESTERS, T.C.DANIEL, L.W.NEWLAND, and G.B.LEE (1970): Parathion degradation in lake sediments. J. Water Pollut. Control Fed. 42: R76~R94.
- HARTUNG, R. (1975): Accumulation of chemicals in the hydrosphere. In Environmental Dynamics of Pesticides. Eds. R.HAQUE and V.H.FREED. Plenum Press, New York and London. pp. 185~198.
- HEUER, B., B.YARON, and Y.BIRK (1974): Guthion half-life in aqueous solutions and on glass surfaces. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 11: 532~537.
- 平野千里・片田京子 (1975): 有機塩素系殺虫剤による農地小河川の汚染の実態 — 1973年高知県香宗川での調査例. 防虫科学 40: 132~137.
- 平野千里・湯嶋 健 (1969): 灌漑水へ施用されたダイアジノンのイネ体内への移行. 応動昆 13: 174~184.
- KANAZAWA, J. (1975): Uptake and excretion of organophosphorus and carbamate insecticides by fresh water fish, motsugo, *Pseudorasbora parva*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 14: 346~352.
- MULLA, M.S., J.O.KEITH, and F.A.GUNTHER (1966): Persistence and biological effects of parathion residues in waterfowl habitats. J. Econ. Entomol. 59: 1085~1090.
- PARIS, D.F. and D.L.LEWIS (1973): Chemical and microbial degradation of ten selected pesticides in aquatic systems. Residue Rev. 45: 95~124.
- PIONKE, H.B. and G.CHESTERS (1973): Pesticide-sediment-water interactions. J. Environ. Quality 2: 29~45.
- WARNICK, S.L., R.F.GAUFIN, and A.R.GAUFIN (1966): Concentrations and effects of pesticides in aquatic environments. J. Amer. Water Works Assoc. 58: 601~608.