

23 農薬による中毒防止に関する研究（第13報）

水田地帯における水銀の残留について

北海道立衛生研究所 斎藤守民 北山正治
森三佐雄 橋高毅

緒 言

農薬による病害虫防除は農業生産に大きな効果をもたらしたが、これらの農薬には高等動物にも高い毒性を示すものが少くなく、その一つとして水銀農薬も上げられている。水銀農薬は從来穀類種子の消毒にのみ使用されていたが、1954年ごろより水稻の病害であるイモチ防除のため生育中の水稻に散布されるようになり、毎年かなり多量に全国的に使用されるようになった。北海道においても1962年には水銀農薬は乳剤2トン、水和剤32トン、粉剤3,225トンが使用されている。

したがって、水銀農薬が多年にわたって散布された水田地帯においては、土壤などに水銀が蓄積して、稲など植物体あるいは農業用水さらには河川水などを汚染するおそれがあるので、道内の水田地帯における水銀残留の実態を1967年から1968年にわたって調査した。

調査方法

水銀農薬が散布された水田地帯において、水田を中心とした農業環境から試料を採取し、試料中の全水銀をジチゾン法にて測定することにより残留水銀を調査した。

1967年に道内の水田地帯より名寄、旭川（2）、中富良野、深川、新十津川、長沼、蘭越、鶴川、北檜山、大野（2）の12地点をえらび、6～12月に隨時2～5回にわたって試料を採取した。採取試料数は280である。

また1968年には上記の地点より、前年に水銀農薬が散布された長沼、蘭越、大野、鶴川、散布されなかつた旭川の5地点をえらび、4～10月に4～7回にわたって試料を採取した。採取試料数は287である。（第1表）

採取試料は水田水、水田土壤、水田水草、畦土壤、畦草、水田排水落口土壤、排水溝の水、泥土、水草、水稻（葉・茎・根・穗）などである。その採取試料数は第2表および第3表のとおりである。そのほか、対照試料として水田用水12、用水路泥土4、用水路水草3を採取した。

試料中の水銀の定量は試料を酸化分解し^り、AOACのジチゾン法²⁾により行なった。その概要はつぎのとおりである。

試料を30%過酸化水素水および硫酸と加熱して酸化分解し、さらに過マンガン酸カリウムにて酸化、過剰の過マン

ガン酸カリウムを塩酸ヒドロキシルアミンにて脱色し、1N程度の酸度とした。この分解液より水銀をジチゾン・クロロホルム液にて抽出し、0.1N塩酸で洗い、チオ硫酸ナトリウム液を加えて0.1N塩酸に転溶し、さらに次亜塩素酸にて分解、過剰の次亜塩素酸を塩酸ヒドロキシルアミンで除き、一定量のジチゾン・クロロホルム液と反応させて490mμにし比色定量した。

なお、試料採取地点に散布されていた水銀農薬は1965年まではフェニル水銀化合物の製剤（水銀0.17～0.30%）が大部分で、1966年からはプラスチサイシンS、カスガマイシンなどの抗生素質にフェニル水銀化合物が配合された製剤（水銀0.1%）に転換され、また一部では散布が中止された。さらに1968年には水銀農薬の散布はすべて中止された。

第1表 試料採取地点と採取試料数

試料採取地点	試料採取年月と採取試料数													
	1967					1968								
※	6	7	8	9	10	11	12	4	5	6	7	8	9	10
名寄市18線6号	●			12		11								
旭川市永山9丁目	○	9			10		4		11		7		11	19
旭川市東旭川町愛宕	●	9			7		2							
中富良野町2線12号	●			12			4							
深川市芽生	○			8			4							
新十津川町下徳富川1線	△			12			4							
長沼町東6線北15号	●			11	12	12	10	5	12	7	8	11	11	13
蘭越町大谷	●	10		11			6		10	7	7	10	11	18
鶴川町田浦	●	11		12	10		5		10		8		10	12
北檜山町愛知	△			11		10								
大野町清水川	●	7		9		8			10	7	7	10	10	16
大野町三角	●	10					2							

※ ● 水銀農薬 '66 '67 敷布 '68 無敷布
 △ " " '66 敷布 '67 '68 無敷布
 ○ " " '66 '67 '68 無敷布

調査結果および考察

残留水銀の分布

1967年、1968年に水田地帯において採取した試料中の水

銀を測定した結果を試料の種類によってまとめたものは第2表、第3表ならびに第1図、第2図のとおりである。

試料の種類、採取日、採取数などが一定していないので正確には比較できないが、試料中の残留水銀の分布をみることができる。

1967年においては、全試料についての水銀検出率は47.8%におよんでいる。これを試料の種類別にみると、残留水銀は、水稻、水田水草、畦草、排水溝水草など植物体に多く分布し、その検出率は54~76%となっている。植物体における水銀検出量の最高は、長沼水田水草（まつばい）の1.67 ppmである。

この水田では試料採取の8日と1日前にプラエスM粉剤

第2表 水田地帯における水銀の残留

(1967年)

試料の種類	試料数	水銀検出数	水銀検出率%	水銀検出量ppm
水田水	10	4	40	0.01~0.02
水田土壤	33	9	27	0.05~0.20
"水草	28	20	71	0.08~1.67
畦草	33	23	70	0.05~0.23
稻葉	17	13	76	0.05~0.91
"茎	17	10	59	0.06~0.61
"根	25	17	68	0.06~0.30
"穂	18	10	56	0.05~0.24
水田排水落口土壤	27	7	26	0.06~2.32
排水溝水	25	2	8	0.01
"泥	25	5	20	0.06~0.28
"水草	22	14	64	0.08~0.16
計	280	134	47.8	0.01~2.32

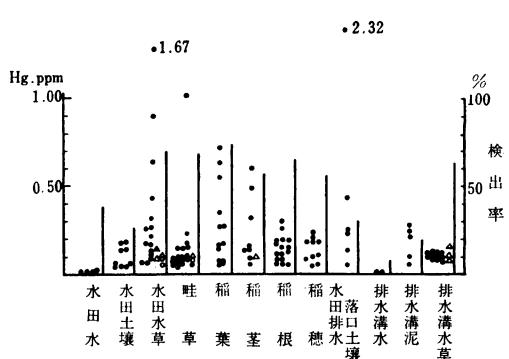
第3表 水田地帯における水銀の残留

(1968年)

試料の種類	試料数	水銀検出数	水銀検出率%	水銀検出量ppm
水田水	11	0	0	
水田土壤	69	10	14	0.05~0.09
"水草	8	2	25	0.06~0.10
畦土	44	4	9	0.06~0.08
"草	27	5	19	0.08~0.14
稻葉	12	1	8	0.12
"茎	12	0	0	
"根	12	1	8	0.10
"穂	10	1	10	0.05
水田排水落口土壤	28	4	14	0.08~0.20
排水溝水	21	0	0	
"泥	33	7	21	0.05~0.90
計	287	35	12.2	0.05~0.20

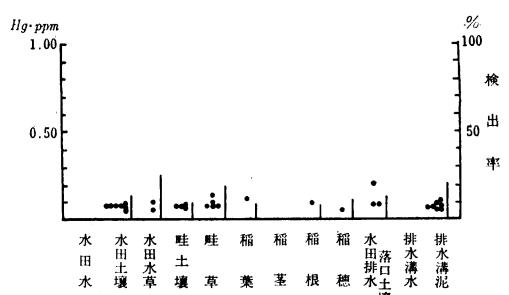
第1図 水田地帯における残留水銀の分布と検出率

(1967)



第2図 水田地帯における残留水銀の分布と検出率

(1968)



が3 kg/10 a散布されており、稲の葉に0.91 ppm、茎に0.61 ppm、根に0.30 ppmとそれぞれ最高の水銀が検出され、2カ月後の穂に0.20 ppmの水銀が検出された。

水田水については、水銀農薬散布時期の4試料に0.01~0.02 ppmの微量水銀が検出され、その水田排水の流入する排水溝の水2試料にも0.01 ppmの水銀が検出されたが、水銀農薬散布時期以外では残留水銀は検出されなかつた。

水田土壤、水田排水落口土壤、排水溝泥土についての水銀検出率はそれぞれ27%、26%、20%と植物試料にくらべるとあまり高くないが、鶴川の排水落口土壤(7月採取)に2.32 ppmと異常に高い水銀量が検出された。

以上のように1967年における水銀検出率はかなり高いがこれはまだこの年には水稻いもち病防除に有機水銀(酢酸フェニル水銀・ヨウ化フェニル水銀)がプラスチサイシンSまたはカスガマイシンなどの抗生物質に配合されて、または単独に散布された地区が多いためと考えられる。また鶴川の水田排水落口土壤に異常に高い水銀量が検出されたのは水銀農薬が散布時に過量に落下したためか、補助剤の作用により水田水に浮上したまま流出して落口で沈降したためのいずれかであろうと考えられる。

1968年においては、全試料における水銀検出率は12.2%と前年の1/4に低下している。植物体における水銀の検出

は81試料中10試料であり、その検出水銀量も最高で畠草の0.14 ppmと大きく減少し、稲穂における水銀も鶴川において0.05 ppmが検出されたに過ぎない。

水田水、排水溝の水については水銀は検出されなかった。

水田土壤については、27試料中7試料に0.05~0.08 ppmの水銀が検出されたが、8月以降の試料には検出されなかつた。また、水田土壤の表土下5 cmより10 cm刻みにて45または55 cmの深さまでの土壤42試料を採取して水銀の検出を試みたところ、5月には5~15 cm層に大野で0.08 ppm、鶴川で0.07 ppm、10月には15~25 cm層に大野で0.05 ppmの水銀が検出された。

排水溝の泥土については、33試料中7試料に0.05~0.09 ppmの水銀が検出されたが、7月以降の試料には検出されなかつた。

水田排水落口土壤については、前年異常に水銀が検出された鶴川において10月になつても0.08 ppmの水銀が検出されたが、そのほかの地点においては検出されなかつた。

畠土壤については、蘭越、大野において0.08 ppmの水銀が検出されたが、7月以降の試料には検出されなかつた。また、10月には表土下5 cmより10 cm刻みで35~55 cmの深さまで土壤を採取して試験したが、水銀は検出されなかつた。

以上のように1968年においては前年にくらべて試料の採取地点、採取数などに違いがあるにしても残留水銀は大巾に減少している。これは1968年には行政指導により水銀農薬の散布が行なわれなかつたためであり検出された水銀は前年までに散布された農薬の残留によるものと考えられる

残留水銀の推移

水銀農薬散布後の残留水銀の推移を長沼の道立中央農業試験場水田圃場における例についてみると第4表のことおりである。この圃場の水田土壤はグライ土壤粘土斑鐵型で、水銀農薬としてブレエスM粉剤が1967年8月1日、8月9日、8月29日に3 kg/10 a散布され、1968年には散布されていない。

第4表 残留水銀の推移(長沼)

単位ppm

試料の種類	試料採取年月日	1967						1968					
		8 10	9 12	10 11	11 14	12 15	4 25	5 24	6 24	7 26	8 27	9 27	10 24
水田水		0.02						0	0	0			
水田土壤	0~5cm	0	0	0.05	0	0.07	0.07	0.09	0	0	0	0	0
"	5~15						0						0
"	15~25						0						0
"	25~35						0						0
"	35~45						0						0
"	45~55						0						0
水田水草	まつばい	1.67	0.66	0.28	0			0.10	0	0	0	0	
	その他		0.18	0.08									
畠土壤	0~5cm						0	0	0	0	0	0	0
"	5~15												0
"	15~25												0
"	25~35												0
"	35~45												0
"	45~55												0
畠草		1.01	0.15	0.19	0.23	0.11	0.14	0.10	0	0	0	0	0
稻葉		0.91	0.64	0.23						0	0	0	
"	茎	0.61	0.49	0.13	0.32					0	0	0	
"	根	0.30	0.12	0.13	0.09					0	0	0	
"	穂	0	0.09	0.18	0.18					0	0	0	
水田排水落口土壤		0.06	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
排水溝水		0	0	0	0	0		0	0	0	0	0	0
"	泥土 0~5 cm	0	0	0.06	0.11	0	0.06	0.09	0.05	0	0	0	0
"	" 5~10												0
"	" 10~15												0
"	水草	0.10	0.10	0.13	0								

第5表 残留水銀の推移(蘭越)

単位ppm

試料の種類	試料採取年月日	1967			1968					
		7 26	9 13	11 1	4 25	5 24	6 25	7 25	8 26	9 25
水田水		0.01				0	0	0		
水田土壌	0~5cm	0.15	0.05	0.05	0.08	0.05	0.05	0	0	0
"	5~15				0					0
"	15~25				0					0
"	25~35				0					0
"	35~45				0					0
水田水草	まつばい	0.91	0.45	0.24				0		
"	その他	0.13	0							
畦土壌	0~5cm				0.06	0.08	0	0	0	0
"	5~15									0
"	15~25									0
"	25~35									0
"	35~45									0
畦草		0.17	0.09	0.08	0.08	0.08	0	0	0	0
稻葉		0.17	0.05				0	0	0	0
"	茎		0				0	0	0	0
"	根		0.07	0.07				0.10	0	0
"	穂		0.06					0	0	0
水田排水落口土壌		0.26	0.24	0.17	0	0	0	0	0	0
排水溝水		0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
"	泥	0.25	0.22	0.28	0.08	0.05	0.06	0	0	0

第6表 残留水銀の推移(大野)

単位ppm

試料の種類	試料採取年月日	1967			1968					
		6 28	9 28	11 16	5 1	6 3	7 1	8 1	9 2	10 26
水田水		0				0	0	0		
水田土壌	0~5cm	0	0.06	0	0	0.08	0.08	0	0	0
"	5~15				0.08					0
"	15~25				0					0.05
"	25~35				0					0
"	35~45				0					0
水田水草		0.08		0						
畦土壌	0~5cm				0.07	0.07	0	0	0	0
"	5~15									0
"	15~25									0
畦草		0.09	0.18	0.14	0.08	0	0	0	0	0
稻葉		0.55					0	0	0	0
"	茎	0.09					0	0	0	0
"	根	0.09	0.18				0	0	0	0
"	穂	0.24	0.18					0	0	0
水田排水落口土壌		0	0	0	0	0	0	0	0	0
排水溝水		0	0	0	0	0	0	0	0	0
"	泥	0	0	0	0	0	0	0	0	0

この例においても植物体における水銀残留が多く、8月10日では水田水草（まつばい）に 1.67 ppm, 畦草に 1.01 ppm, 稲葉に 0.91 ppm の水銀が検出されたが、月日の経過とともに次第に減少の推移をたどっている。畦草については次年の6月で、水田水草については次年の7月で残留水銀が検出されなくなっている。稲穂については散布年に堀³⁾ 藤村⁴⁾などの報告と同様に 0.18 ppm の残留水銀が検出されたが、次年の稲穂には残留水銀がみとめられなかつた。

水田水については、散布後 0.02 ppm の水銀が検出されたが、次年には検出されなかった。また、水田水の流入する排水溝の水には水銀は検出されなかった。

水田土壤、排水溝泥土については、散布後すぐには水銀は検出されないで40日以上経過後検出され、次年7月には検出されなくなっている。荒木らの報告⁵⁾によれば酢酸フェニル水銀散布2カ月後の土中における²⁰³Hgは深さ35~40 cm 層でその大部分が検出されているので、長沼の水田土壤について散布次年の4月と10月に表土下5 cm より10 cm 刻みで 55 cm まで土壤を採取して試験したが、水銀は検出されなかった。

つきに蘭越（第5表）、大野（第6表）、鶴川における残留水銀の推移をみると、植物体については長沼と同様な推移をたどっているが、水田土壤、水田排水落口土壤、排水溝泥土については1967年に水銀農薬散布直後から水銀が検出され、水銀農薬の散布されなかった1968年の10月においても大野水田土壤（地表下 15~25 cm 層）に 0.05 ppm、鶴川の排水落口土壤に 0.08 ppm の水銀が検出された。しかし、そのほかの試料については8月には検出されなくなっている。

また1966年以降に水銀農薬が散布されなかった旭川の永山地区では1968年にはまったく水銀が検出されていない。

水銀農薬の粉剤（水銀 0.2%）を 3 kg/10 a 敷布するとき落下する水銀の量は 6 g/10 a 前後である。水田水に落下した水銀の一部は水田土壤に沈降し、一部は水田水とともに流出して排水溝に入り、さらに稀釀されて沈降したりまたは流出する。そして土壤における有機水銀は比較的速かに分解吸着が進行し、無機水銀に変化すると考えられる⁶⁾。また、水田が乾田状態では水銀は徐々に消失するとの報告があり、酢酸フェニル水銀の畑状態における消失については28日後に全水銀残量86%、酢酸フェニル水銀残量61%⁷⁾とも報告されている。

この調査においても、水銀農薬の散布が中止された1968年にはすでに残留水銀のいちじるしい減少がみられ、水田水、排水溝の水にはまったく水銀が検出されていない。土壤には微量の水銀が検出されているが、稲穂については鶴川を除き水銀が検出されていない。これにしても、ほかの例と考えあわせると1969年またはそれ以後には残留水銀が検出されなくなることが期待できる。

したがって、水銀農薬の散布が中止されている現在では農業環境特に水系においては残留水銀による危害はまずないと考えられる。

要 約

多年にわたって水田地帯に散布された水銀農薬の農業環境における残留を道内の米作地において調査した。

水田水、稻、土壤など農業環境から採取した試料における水銀の検出率は1967年においては 47.8%（試料 280）であったが、水銀農薬の散布が中止された1968年には 12.2%（試料 287）に減少している。

また、1966年以降水銀農薬を散布していない地点の試料については1968年にはまったく水銀が検出されなかった。

したがって、水銀農薬の散布が中止されている現在では農業環境特に水系においては残留水銀による危害はまずないと考えられる。

この調査にご援助いただいた衛生部薬務課、企画部公害課、道立中央農業試験場の関係各位ならびに試料の採取を許された各位に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 厚生省編：農薬衛生試験法 62 (1963)
- 2) Official Methods of Analysis of A. O. A. C. 327 (1960)
- 3) 堀正侃：日本植物病理学会報 29(4) 175 (1964)
- 4) 藤村豊：日本衛生学雑誌 18(6) 402 (1964)
- 5) 日本植物防疫協会：散布水銀剤の生物体における動態と残留 10 (1965)
- 6) 福永一夫：農薬研究 No. 51 39 (1967)
- 7) 能勢和夫・鈴木降之：農業生産技術 No. 17 29 (1967)
- 8) Y. Kimura, V. L. Miller : J. Agr. Food Chem. 12 253 (1964)
- 23 Studies on Prevention of Poisoning by Agricultural Chemicals (Part 13)
Mercury Residues in Paddy-field Regions
Moritami Saito, Masaharu Kitayama, Misao Mori and Takeshi Kitsutaka
(Hokkaido Institute of Public Health)

Mercury residue in paddy-field regions were investigated on 567 samples such as rice plant, grass, soil and water collected at 12 spots in Hokkaido.

Residual mercury were detected in 134 (47.8%) of 280 samples collected in 1967, and in 35 (12.2%) of 287 samples collected in 1968.

However, residual mercury were not detected in 48 samples collected in 1968 at a spot where mercury fungicides have been unused since 1966.