

水田除草剤CNPの河川水および 淡水魚における残留実態調査

Residue of CNP in River Water and Freshwater Fish

金島 弘恭, 小川 廣, 長南 隆夫, 兼俊 明夫
西沢 信, 姉帶 正樹, 桂 英二, 杉井 孝雄

Hiroyasu Kaneshima, Hiroshi Ogawa, Takao Chonan, Akio Kanetoshi, Makoto Nishizawa, Masaki Anetai, Eiji Katsura and Takao Sugii

はじめに

CNP (Chlornitrofen) はわが国で広く使用されているジフェニルエーテル系の水田除草剤で、移植水田の初期除草に用いられる。近年、CNPおよびその分解物により河川水や魚介類が汚染されていることが報告されている。^{1)~7)}

一方、CNPは急性毒性値(例えばラットの経口 LD₅₀: 10800mg/kg)⁸⁾などから比較的低毒性であると考えられるが、その化学構造から様々な毒性を示すことが懸念される。CNPが有するニトロ基は環境中で容易に還元され、⁹⁾生成するニトロソ体、アミノ体などの中间体が変異原性やメトヘモグロビン形成能などの毒性を示すことが報告されている。^{10), 11)}

われわれは、北海道においてもCNP剤が広範囲に使用されている¹²⁾ことから、CNP剤による道内の水源および生物汚染状況を把握するため、昭和57年から3回にわたり、河川の表流水を水源とする3ヶ所の上水道の原水と浄水および水産生物のCNP残留量について調査を行ったので報告する。

方 法

1. 調査地区および試料

道内の水系のうち上流域における水稻作付面積が多く、またCNP剤出荷量の(対面積量が)多い地域から図1および表1に示す4地区を選定した。水道水は各河川とも原水および浄水各1試料とし、それぞれの地点で10ℓずつ採水した。水産生物はウグイおよびヤツメウナギを捕獲(重量として380~3300g)し試料とした。

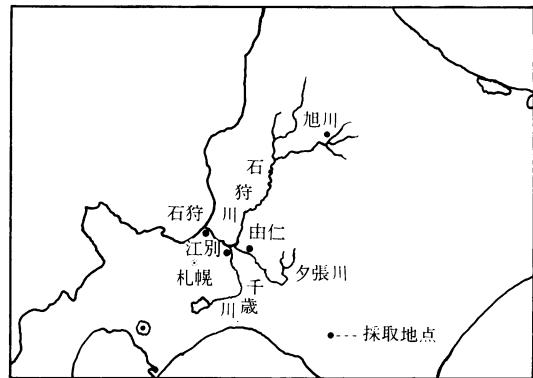


図1 試料採取地点

表1 試料採取地区

河川名 試 料	千歳川	夕張川	石狩川	石狩川
水道水	江別市 浄水場	長沼町 長幌水道 企業団	旭川市 東鷹栖 浄水場	—
水道原水 および 水産生物	同上取水 口附近	同上取水 口附近	同上取水 口附近	河口附近

2. 調査時期

北海道におけるCNPの散布時期は5月中旬から下旬であり、それ以降の残留の推移を知る意味から、昭和57年10月上旬および昭和58年6月下旬の2回にわたり試料採取を行った。また、バックグラウンドレベルを知るために、ブランクとしての試料(水道水および河川水のみ)を昭和59年

5月上旬に採取した。

3. 分析方法

1) 原水および浄水

a. 抽出・精製：試料5 ℥を1 ℥ずつ2 ℥の分液ロートにとり、ヘキサン 150mℓを加え、5分間振とうする。水層は再度、ヘキサン 150mℓで同様に処理する。ヘキサン層を水洗したのち、合わせてブナーロートでろ過する。ろ液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、2~3mℓに減圧濃縮する。

長さ30cm、内径15mmのクロマト管にフロリジル10gをヘキサンで充てんし、上端に無水硫酸ナトリウム5gを積層する。先の濃縮液をカラムに吸着させたのち、ヘキサン100mℓを流下させ流出液は捨てる。ついで5%エーテル含有ヘキサン 100mℓでCNPを溶出させる。溶媒を減圧留去後、内部標準物質(4,5,2',4'-tetrachloro-2-nitro-diphenyl ether)を含むヘキサンで一定量にメスアップし、ガスクロマトグラフィー(GLC)試験液とする。

b. GLC: GLC試験液をガスクロマトグラフ(EC-D, ⁶³Ni)に注入し、CNPの定量を内部標準法により行った。GLCの条件は以下のとおりである。

機種：日立 163型ガスクロマトグラフ、カラム：2%O V-1/クロモソルブW AW DMCS, 3mm×2m, 温度：カラム 215°, 検出器 260°, キャリヤーガス：N₂ 80mℓ/min.

C. 添加回収試験；蒸留水1 ℥にCNPの1ppmアセトニ溶液1mℓを添加し、上述の操作により定量したところ、その回収率は99.8%（2回の平均）であった。

2) 魚肉および肝臓

水産生物としてウグイ、ヤツメウナギを捕獲し、背の筋肉と肝臓を摘出したのち、それぞれをポリトロンで均一にホモジナイズし、分析試料とした。

a. 抽出：筋肉からの抽出操作は石川ら¹³⁾の方法を準用した。すなわち、分析試料10gを100mℓの共栓付遠心管にとり、アセトニトリル20mℓ、無水硫酸ナトリウム15gを加えて5分間よく振とうする。吸引ろ過後、アセトニトリル層を500mℓの分液ロートに移す。残渣に対してさらに2回上記の操作を繰り返したのち、アセトニトリル層を合わせこれに蒸留水150mℓ、無水硫酸ナトリウム3g、ヘキサン100mℓを加えて激しく振とうする。静置分離後、ヘキサン層を分取し、無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、KD濃縮器で5mℓに濃縮する。

肝臓の場合は分析試料5gを50mℓの共栓付遠心管にとり、以下筋肉と同様に抽出を行い、ヘキサン濃縮液30mℓを得る。この濃縮液を100mℓの分液ロートに移し、ヘキサン飽和アセトニトリル30mℓで分配を3回行う。アセトニトリル層を合わせてアセトニトリル飽和ヘキサンで洗浄後、KD濃縮器で濃縮乾固する。残渣をヘキサンに溶解し、5mℓにメス

アップする。

b. 精製； Suzuki ら¹⁴⁾の方法に従って調製した硝酸銀フロリジル3gを長さ30cm、内径1.0cmのカラム管にヘキサンで充てんし、無水硫酸ナトリウム3gを上積する。先のヘキサン濃縮液2mℓをカラムに負荷し、酢酸エチル-ヘキサン混液(2:98)100mℓで溶出後、KD濃縮器で5mℓに濃縮しGLC試験液とした。

c. GLC; GLC試験液をガスクロマトグラフ(EC-D, ⁶³Ni)に注入し、CNPの定量を絶対検量線法により行った。GLCの条件は以下のとおりである。

機種：島津GC-5AおよびGC-7A型ガスクロマトグラフ、カラム：(I) 2%DEGS+0.5% H₃PO₄/クロモソルブW, 4mm×2m, カラム温度190° (II) 2%QF-1/ガスクロームQ, 4mm×2m, カラム温度210°

d. 添加回収試験；予めCNPが検出されないことを確認した分析試料(ウグイのホモジネート)にCNP80ppbのアセトニトリル溶液5mℓを添加し、上述の操作により定量したところ、その回収率は魚肉で96.8%、肝臓で84.6%（いずれも2回の平均）であった。

結果および考察

北海道内の3河川に由来する水道原水、浄水、河川水およびそれらの河川で捕獲された淡水魚について、CNPの残留分析を行った結果を表2、3に示した。水道水、淡水魚とともに石狩川河口の河川水を除いて、6月に採取した試料が10月のそれに比べて全般にやや高いCNP残留レベルを示した。また、CNP散布前の5月に採取した水道水、河川水ではCNPはいずれも不検出か、若しくはごく微量しか検出されなかった。

表2 水道原水、浄水および河川水中のCNP濃度

河川名	採取時期	pH		CNP濃度(ppb)	
		原水	浄水	原水	浄水
千歳川	57. 10	7.5	7.5	5	8
	58. 6	7.4	7.2	110	60
	59. 5	6.9	6.4	N.D.	N.D.
夕張川	57. 10	7.5	7.4	3	2
	58. 6	8.0	7.0	540	22
石狩川 (上流)	57. 10	6.6	6.7	2	4
	58. 6	7.7	7.1	89	7
	59. 5	6.7	6.4	N.D.	N.D.
石狩川 (河口)	57. 10	7.1		33	
	58. 6	7.4		17	
	59. 5	6.9		trace	

N.D. : 検出限界(0.2ppb)

trace : 1ppt 未満

表3 魚類中のCNP濃度

河川名	魚種	捕獲時期	捕獲数(匹)	総重量(g)	CNP濃度(ppm)	
					肉部	肝部
千歳川	ヤツメウナギ	57. 9	10	2,090	0.003	N.D.
		58. 6	6	1,380	0.52	0.22
夕張川	ウグイ(No.1)	57. 10	25	1,031	0.012	0.028
	ウグイ(No.2)	57. 10	26	379	0.002	
	ウグイ	58. 6	19	2,000	1.1	11
石狩川 (上流)	ウグイ	57. 10	52	2,700	0.004	0.020
		58. 6	60	3,300	0.28	0.94
石狩川 (河口)	ウグイ	57. 10	7	2,050	0.001	0.008
		58. 6	3	2,020	0.14	4.5

N.D. : 検出限界(可食部 0.001ppm, 肉部 0.002ppm)

CNPの環境中や魚介類における残留については、前述のとおりいくつかの報告があるが、われわれも先にCNPの水中における消長について実験を行い、河川水での半減期が比較的短く、2週間弱であることを認めている。¹⁵⁾一方、Watanabeらはオイカワなど4魚種の淡水魚を7月から9月または12月に捕獲し、それらのCNP残留量を測定した結果からCNPの淡水魚への蓄積残留は比較的短期間であると考えた。⁷⁾今回の調査で、6月の試料が10月の試料より比較的高いCNPの残留レベルを示したことは、これららの知見に加えて、北海道におけるCNPの散布時期が5月中旬から下旬に集中していることを反映しているものと考えられる。

表2から明らかなように6月と10月の水中のCNP濃度は水道原水で2~540ppt、浄水で2~60ppt、河川水では17~33pptといずれもpptオーダーの極めて低い残留レベルを示した。また浄水は同時期に採水した原水より低レベルの傾向を示したが、pptオーダーのごく微量なCNPの除去は通常の水処理方式では困難であることを示唆していると思われる。この点については高橋らも東京都の水道原水と浄水についてCNP分析を行ない、同様な考えを示している。⁴⁾

淡水魚については表3に示すように、10月に採取したヤツメウナギの肝臓を除いた他の試料の総てからCNPが検出され、6月の試料では筋肉が0.14~1.1ppm、肝臓は0.22~11ppmの範囲を示した。今回、河川水に比べて魚体組織中により多いCNPの残留量が認められたが、これはCNPが脂溶性であることからDDTなど他の有機塩素系農薬と同様に、河川水中のCNPが魚体内に漸次蓄積され、いわゆる生物濃縮が行われた結果によるものと考えられる。Watanabeらは淡水魚におけるCNPの生物濃縮係数は

420~8000と想定しており、⁷⁾金沢もコイ科のモツゴを用いた吸収実験でCNPは生物濃縮係数の高い農薬であると報告している。¹⁶⁾

本調査で、10月の試料中のCNP濃度が6月に比較して減少を示し、また農薬散布前の5月初旬の水道水、河川水でCNPは殆ど検出されなかったことから、環境中に放出されたCNPは水圏において漸次低レベルに移行するものと推測される。一般に多量に使用された農薬の一部は河川水へ流入し、水系汚染および水産生物への影響が懸念されている。CNPについても広く使用されている現状から、その毒性評価へのアプローチとともに今後共、引き続き環境における残留調査を実施することが望ましいと考える。

要 約

わが国で多用されている水田除草剤CNPの汚染実態調査を北海道内の3河川の水道原水、浄水、河川水および淡水魚について実施し、次の結果を得た。

1. 石狩川河口の河川水を除いて、6月に採取した試料中のCNPは10月のそれに比べてやや高い残留レベルを示した。またCNP散布前の5月に採取した水道水、河川水ではCNPはいづれも不検出か若しくはごく微量であった。

2. 6月と10月の水中のCNP濃度は水道原水で2~540ppt、浄水で2~60ppt、河川水では17~33pptといずれもpptオーダーの極めて低い残留レベルを示した。淡水魚では10月に採取したヤツメウナギの肝臓を除いた他の試料の総てからCNPが検出され、6月の試料では筋肉が0.14~1.1ppm、肝臓では0.22~11ppmの範囲を示した。

3. 今回の調査結果から環境中に放出されたCNPは水圏において漸次低レベルに移行するものと推測されたが、CNPが広く使用されている現状から、今後共引き続き環境

における残留調査を実施することが望ましいと考えられた。

この調査は、北海道衛生部薬務課、衛生施設課、食品衛生課のご協力によるものであり、3課の関係各位に深謝致します。

文 献

- 1) Yamagishi, T. et al. : J. Environ. Sci. Health B **13**, 417 (1978)
- 2) 山岸達典他：東京衛研年報, **30**, 123 (1979)
- 3) 山岸達典他：東京衛研年報, **30**, 127 (1979)
- 4) 高橋保雄他：東京衛研年報, **30**, 224 (1979)
- 5) Yamagishi, T. et al. : Arch. Environm. Contam. Toxicol., **10**, 627 (1981)
- 6) 鈴木 滋他：食衛誌, **24**, 187 (1983)
- 7) Watanabe, S. et al. : J. Pesticide Sci., **8**, 47 (1983)
- 8) 富沢長次郎他編：最新農薬データブック, 48, ソフトサイエンス社, 東京 (1982)
- 9) 鍛塚昭三：日本農薬学会誌, **2**, 201 (1977)
- 10) Miyauchi, M, et al. : Biochem. Pharmacol., **30**, 3341 (1981)
- 11) 渡辺美智江他：第10回環境汚染物質とそのトキシコロジーシンポジウム講演要旨, 東京, 29 (1983)
- 12) 昭和57年度植物防疫事業関係資料（北海道）, 85 (1983)
- 13) 石川 潔他：食衛誌, **22**, 56 (1981)
- 14) Suzuki, T. et al. : J. Assoc. Offic. Chem. **62**, 689 (1979)
- 15) 小川 廣他：道衛研所報, **33**, 145 (1983)
- 16) 金沢 純他：水産生物と農薬, 24, サイエンティスト社, 東京 (1979)