

(出典：平成元年度～平成3年度厚生省生活衛生局水道環境部水道整備課「公共用水域における開放系使用化学物質の動態及び安全性等に関する委員会」報告書より抜粋)

環境水中における農薬の生物分解特性

国立公衆衛生院 真柄泰基 相沢貴子
高木博夫 惣名史一

1. はじめに

昨年度は酸化剤による農薬の分解性を検討したが、実際の水環境中での挙動が不明確であり、その中で分解され生成する分解生成物についても検討する必要があると考えられた。そこで比較的使用量が多く、過去に水道水源等から検出されたことのある農薬について、水質等の異なる河川水および湖沼水中での生物分解、及び農薬の生物に対する影響について調査し、塩素処理による化学分解の結果と比較検討を行った。

2. 実験方法

2-1 生物による農薬の分解実験

(1) 対象農薬(初期濃度)

B P M C	(0.38 mg/l)
ダイアジノン	(0.95 mg/l)
M P P	(0.14 mg/l)
イソプロチオラン	(0.47 mg/l)
イプロジオン	(0.02 mg/l)
シマジン	(0.02 mg/l)
ブタクロール	(0.45 mg/l)
M B P M C	(0.10 mg/l)

(2) 試料水

河川水：群馬県 藤沢川(利根川支流)

湖沼水：千葉県 手賀沼

精製水

(3) 実験操作

各農薬を精製水に溶解させたものを同量の試料水に加え、25℃の恒温室で、12時間ごとに2500ルクスの蛍光灯を点灯し、振とうさせた。

調整直後の濃度を、各農薬の初期濃度とした。

実験期間は7日間とし、1日、3日、5日、7日後に、それぞれ試料20mlを共栓付試験管に分取し、ヘキサン2mlで抽出を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下GC-MSと略す)で測定した。

(4) GC-MS 分析条件

GC : HP5890

MS : HP5971MSD
カラム : Ultra-1, 25m x 0.20mm x 0.11µm
カラム温度 : 60 - 250 15 /min.
注入口温度 : 250
注入法 : スプリットレス
注入量 : 1 µg/l
キャリアガス : ヘリウム
キャリアガス流量 : 17 psi

2 - 2 農薬の生物に対する影響調査

(1) 試験水

振とう培養前の湖沼、河川試料水

振とう培養後（7日後）の湖沼、河川試料水

農薬（シマジン）添加、振とう培養後（7日後）の湖沼、河川試料水

(2) 試験項目

植物プランクトン = 藻類 =

（試料水をルゴール固定液で固定し、遠心分離機で濃縮後、顕微鏡で定量試験：上水試験法 1985）

大腸菌群数

（最確数「MPN」による方法・推定試験及び確定試験：上水試験法 1985）

一般細菌数

標準寒天培地を用いて 36 ± 1、24 ± 2 時間重層培養後計数：上水試験法 1985）

3 . 結果および考察

まず、試料水（河川水、湖沼水）の実験初日と7日後における一般的水質を表 - 1 に示す。

実験初日には、河川水は pH 7.3 でほぼ中性であり、湖沼水は pH 8.7 と弱アルカリ性であった。濁度、藻類総数、一般細菌数および大腸菌群数についてみると、河川水は比較的清澄であるのに対し、湖沼水はかなり生物相に富んだ水と言えた。

振とう培養した7日後には、両試料の pH の差は少なくなり、濁度はそれぞれほぼ2倍になった。これらは、生物相の変化に起因するものと考えられた。藻類等の変化については、後述する。

3 - 1 生物による農薬の分解実験

各農薬の生物分解試験結果を図 - 1 ~ 8 に示す。

(1) B P M C

カーバメート系殺虫剤である B P M C は、毒性が強いにもかかわらず、最近の使用量は多い農薬である。水に対する溶解度は大きく、水中での半減期は 125 日と報告されている⁶⁾。一方、金沢の水中における農薬の生物分解能試験においては、好氣的条件下の活性汚泥中で、4 日目以降急速に減少している⁷⁾。

図 - 1、より精製水では全く減少しなかった。河川水では3日目以降、湖沼水でも5日目以降急速に減少し、それぞれ5日目、7日目には完全に分解した。

これらのことより、BPMCは水中において安定であり、塩素剤では化学的に分解しないが、環境水中では生物分解する。この急速な分解は次のように考えられた。分解に関与する菌は、農薬添加後の初期段階では、その活性は極めて弱い、ある時間経過後、分解菌が急激に増殖し、活性が高まることによる。また、この分解菌は、それほど特殊な菌ではなく普遍的に存在する種類の菌である。生物量が少ない河川の方がBPMCを早い時期に分解し始めたことは、この河川よりBPMCが検出されていることから、すでにBPMCにより馴致された微生物が生息していた可能性があると考えられる。

(2)ダイアジノン

有機リン系殺虫剤であるダイアジノンも、毒性が強く、使用量の多い農薬である。図 - 2より、精製水、河川水中ではほとんど分解しなかったが、湖沼水中では5日目以降急速に減少し、7日目には完全に分解した。ダイアジノンの7日目における河川水中での微生物分解性は明らかでない¹⁰⁾と報告されているが、今回の実験では、生物相の異なる湖沼水において生物分解が促進されたものと思われた。

生物分解物中にはダイアゾクソンの生成を示すM/Z:273のフラグメントイオンが全くみられなかった。このことより、塩素による分解とは分解経路が異なり、図 - 9に示すように、化学分解ではダイアゾクソンに、また、生物分解では加水分解を受けピリミジノールに分解されたものと思われるが、ピリミジノールの確認までには至らなかった。

(3)MPP

MPPは、ダイアジノンと同じ有機リン系殺虫剤である。図 - 3より、生物分解試験において、精製水中では7日後に約80%残存しているのに対し、河川水、湖沼水中では徐々に減少し、7日後には80~90%が分解した。

これらのことより、MPPは化学分解ほど急速ではないが、環境水中で徐々に生物分解し、その半減期は約2日であった。また、河川水と湖沼水中での差異は認められなかった。

(4)シマジン

トリアジン系除草剤のシマジンは、水中において安定であり、塩素および微生物による分解は受けないといわれている¹⁰⁾。その一方で、土壌中においては、非生物的化学反応であるClのOH置換と、糸状菌、細菌、放線菌などのトリアジン分解菌による脱アルキル化によって分解されるという報告もある⁴⁾。

図 - 4より、生物分解試験においてMPPと同様に、河川水、湖沼水中での減少が精製水中と比べ大きかった。シマジンは、難分解性農薬といわれているが、水質によっては生物分解すると思われた。

また、シマジンは水への溶解度が小さいため、濁質などへの吸着が起こりやすく、分解がゆっくり進むことも考えられた。

(5)ブタクロール

アセトアニリド系除草剤であるブタクロールも、シマジン同様、難分解性の農薬で

ある。

図 - 5 より、湖沼水中においては、7日間で約半分に減少したが、河川水では、精製水とほぼ同じ挙動であった。このことより、湖沼水における生物分解が確認できた。

(6) イソプロチオラン

ジチオラン系殺菌剤であるイソプロチオランは、水系からの検出率が高く、高濃度の検出もされている⁶⁾。また、環境中での安定性が高く、土壌中での半減期は3カ月以上に及び、水系に流出しやすい農薬といわれている¹¹⁾。

本生物分解試験においても図 - 6 に示したように、水中での生物分解はほとんどみられなかった。

(7) イプロジオン

イプロジオンは、ジカルボキシイミド系殺菌剤である。

塩素およびオゾン処理では、ほとんど分解しないことが知られている¹⁰⁾。しかし、今回の生物分解試験では、図 - 7 より、河川水、湖沼水ともわずか1日で完全に分解した。精製水中においても3日目には残存しなかった。水中において不安定な物質であると考えられた。

(8) MBPMC

MBPMCは、カーバメート系除草剤である。図 - 8 より、河川水、精製水中では全く変化しなかった。MBPMCの構造は、BPMCと類似しているが、その分子量は大きく、水に対する溶解度はBPMCの1/100と非常に小さい。この化学的特性のため、生物分解を受けやすいBPMCと対照的に、水中において生物分解を受けにくいと考えられた。

一方、湖沼水中では、マスペクトルのフラグメントイオンの増加がみられ、7日後には約4倍にまでなった。この特異な現象は、生物代謝による類縁物質の影響によるものか明らかでなく、今後の検討を要する。

(9) まとめ

各農薬の生物及び化学分解の評価を表3に示す。生物で分解されるとすると、生物量の多い湖沼水の方が農薬の分解が早いと一般的に考えられたが、その様な結果を示した農薬はダイアジノン、ブタクロールのみであった。MPPやシマジンは湖沼水、河川水の間で分解速度に違いがみられなかった。さらに、BPMCのように河川水の方が早く農薬の分解を始めたものもあった。

水質で分解速度に差がでたものとそうでないものとは、明らかに分解の形態が異なるように考えられた。すなわち、水質により分解速度が異ならなかったMPPやシマジンの分解は、時間と共に分解速度が遅くなり、微生物濃度に依存しない1次反応として表せ、水質に依存しないことと一致した。一方、明らかに精製水中での分解速度とはことなり、分解速度は早くなっているため、自己分解だけでは説明できず、微生物や濁質の影響があると思われるが、この実験だけからは原因については言及できない。

一方、水質により分解速度に差がでたダイアジノンやBPMCでは分解曲線がこれらとは明らかにことなり、時間ともに分解速度が早くなり4、5日後急速に分解する傾向を示した。これは明らかに微生物の馴致が行われたと考えられ、水質による分解の違いは、微生物の影響と考えられた。特にBPMCの分解では、実験に供した河川水を採水

した河川でB P M Cが検出されており、河川水の生物相にB P M Cに対する分解活性の高いものが存在していたことが推察できた。

3 - 2 農薬の生物に対する影響

ここでは、添加された農薬（シマジン：0.02mg/l）によりその水中の生物相がどのような影響を受けるのか調査した。湖沼水および河川水の生物試験結果を表-3、表-4に示す。

(1) 湖沼水

振とう培養前（12/2 採水）の湖沼水（手賀沼水温：13.0）の藻類は、珪藻類（Cyclotella, Melosira）が優先し緑藻類も見られた。しかし、振とう培養後（12/9 採水：25.0 ・ 7日間）、緑藻類は約2倍に増加したが、珪藻類は1/36に減少し、新たに藍藻類（Phormidium）が出現した。手賀沼あるいは印旛沼などの富栄養化の進んだ湖沼では、春季から夏季へかけて同じような藻類の変遷がみられ、この藻類の変化は湖沼水（手賀沼）の藻類の季節変遷をシミュレートしたものと考えられた。しかし、シマジンを添加し振とう培養した湖沼水（12/9 採水）では珪藻類は農薬を添加しなかったときとほぼ同じ値であったが、その他の植物プランクトンでは、藍藻類がみられず、緑藻類も約1/7に減少していた。

(2) 河川水

河川水の振とう培養前（12/2 採水）の藻類は、ほぼ珪藻類（Melosira）だけで、振とう培養後（12/9 採水：25.0 ・ 7日間）も珪藻類だけが約200倍に増加していた。一方、シマジンを添加し振とう培養した河川水（12/9 採水）でも、同種だけが増加し、農薬を添加しないで振とう培養した時の約2.3倍の値を示した。

(3) まとめ

すなわち、シマジンは藍藻類及び緑藻類の増殖に対しては阻害要素となっているが、珪藻類の増殖に対しては阻害要素となっていないと考えられた。

シマジンは、大腸菌群及び一般細菌の増殖に対しても湖沼水および河川水とも明らかに阻害していた。

シマジンの生物分解の経時変化（図-4）をみると、湖沼水と河川水との間に分解速度の差はほとんどなく、今回実施した生物試験結果による両者の生物相の大きな違いから、微生物が最も少ない状態でもシマジンの分解に対して微生物量が過剰であるのか、あるいは積極的関与をしていないのかは不明であった。

残留する農薬が、その水中に生活する生物にどのように影響し、それによってどのように分解されるのかは、残留する農薬の種類、その濃度、あるいはそこに生活する生物の種類、その各々の量、さらに環境条件（天候、水温、日照）など数多くの要因で決まるものである。しかし、本生物調査は、諸事情により1種類1濃度の農薬添加で、試験可能な生物試験項目についての調査となり、明確な結果を得られなかった。

高い濃度の農薬や、低濃度でも特定の生物に大きな影響を与える農薬の流入は、その生態系を変えてしまう恐れもある。従来魚毒性だけでなく、生物個々に対する各種農薬の毒性を実験調査する必要がある。

4. 結論

今回行った実験の結果、次のことが明らかになった。

BPMC、ダイアジノンは、環境水中で生物分解を受ける。さらに、この分解生成物は化学分解によるものと異なる。また、分解菌の増殖やその活性の上昇により、ある時期において急激に分解が起こる。

MPP、シマジンは、分解の際微生物相の変化の影響を受けず、分解は一次反応として表せた。

イプロジオンは、短期間のうちの急速な分解、ブタクロールは、ゆっくりとした分解が起こる。しかし、これらの分解が必ずしも生物作用によるものとは言い難い。

イソプロチオラン、MBPMCは、環境水中で分解せず、安定な農薬である。

生物相の異なる河川水、湖沼水による分解特性の有意差が確認できた。

藍藻及び緑藻類は、珪藻類より農薬の影響を受けやすい。

BPMCでは生物による分解速度が、馴致した場合、農薬濃度 0.03-0.38 mg/l の範囲で変化しないことから農薬の分解に関しては今回の実験濃度で問題はないように考えられるが、全体的に、まだ実際の環境中の濃度に比較し濃度が高いと考えられる。生物に対する影響については、馴致期間の長さや、阻害の強さ等に農薬濃度が影響すると考えられ、さらに環境中に近い濃度での実験が必要と考えられる。

表 1 . 河川水および湖沼水野水質変化
略

表 2 . 各農薬の生物および化学分解の評価
略

図 9 . ダイアジノンの生物および化学分解経路
略

参考文献

- 1) 戸張真臣ら, (1) 農薬の洗浄除去, 食品衛生研究, 40(1990), No.2, 67-84
- 2) 厚生省, ゴルフ場農薬にかかる調査結果及び暫定水質目標の追加について, 水道, 36 (1991), No.8, 32-36
- 3) E.L.Madsen, Determining in situ biodegradation, Environ.Sci.Technol. 25(1991), 1663-1676
- 4) 山本出, 深見順一編, 農薬 - デザインと開発指針 -, ソフトサイエンス社, (1979)
- 5) 日本植物防疫協会, 農薬ハンドブック(1989),
- 6) 高木博夫, 水系汚染農薬とその使用実態, 水質汚濁研究, 14 (1991), 510-515
- 7) J.Kanazawa, Biodegradability of pesticides in water by Microbes in activated sludge, soil and sediment, Environ.Monit.Assessment 9(1987), 57-70

- 8) 眞柄泰基，相沢貴子，浄水処理における農薬の制御，水質汚濁研究，14(1991)， 532-535
- 9) 公共用水域における開放系使用化学物質の動態および安全性 等に関する研究，平成元年度報告書
- 10) 同上，平成2年度報告書
- 11) 大崎靖彦ら，河川水および海水中における殺菌剤イソプロチオランの残存，水質汚濁研究，8(1985)，676-682
- 12) 広瀬弘幸，日本淡水藻図鑑，内田老鶴圃新社，(1977)
- 13) 水野，日本淡水プランクトン図鑑，保育社，(1979)
- 14) 上水試験方法，日本水道協会，(1985)
- 15) C.M.Palmar，用廃水藻類学，産業用水調査会，(1972)
- 16) 微生物の生態 5，微生物生態研究会，(1978)

生物分解は、生物の関与しない有機、無機、光、触媒、吸着反応などと区別され、Madsen³⁾は次のように定義している。「生態内変換(変化)の一つであり、有機化合物構造の分子内結合切断による低分子化を起こすもの。この低分子化は難解複雑であり、単なる官能基の置換から、非常に進んだ無機化合物化まで含むものである。」農薬の生物分解も、ニトロ基の還元、アミノ基のアシル化、酸アミドの加水分解、脱塩素、ベンゼン環の水酸化、エーテル結合の開裂、ベンゼン環の酸化開裂などの諸反応を含み、大部分は最終的にCO₂にまで分解される⁴⁾。

本研究では、主構造、用途、特性のそれぞれ異なる数種の農薬を対象にその生物分解について実験した。表 - 1 に、今回実験に供した農薬の特性等を示す。

2 - 3 化学分解試験

(1) 対象農薬(初期濃度)

B P M C (0.51 mg/l)

ダイアジノン (0.90 mg/l)

M P P (0.82 mg/l)

イソプロチオラン (0.18 mg/l)

(2) 実験操作

各農薬の水溶液を残留塩素濃度 10 mg/l、pH 7 に調整した。

調整直後の濃度を、農薬の初期濃度とした。

室温で、30分、1時間、2時間、5時間、24時間反応後に、試料20mlを共栓付試験管に分取し、亜硫酸ナトリウム溶液を加え脱塩素後、ヘキサン2mlで抽出を行い、GC - MSで測定した。

(3) GC - MS 分析条件

生物分解試験と同様である。

P = S 結合を持つ有機リン系農薬は塩素で容易に酸化され、P = O 結合を持つオキソン形に変化することが知られている⁸⁾。その分解経路の詳細な研究もされており、中間生成物のダイアゾクソンは比較的安定であるといわれている^{9,10)}。図 - 9 より今回の化学分解試験においても同様に、わずか1時間のうちに完全に分解することが確認できた。

イソプロチオランは、化学分解を受けやすく、反応時間5分でほとんど分解すると報告されている¹⁰⁾。しかし、図 - 9 より今回の化学分解試験では、5時間で約50%、24時間後には完全に分解し、比較的ゆっくりと減少した。