

## 東京湾産ムラサキガイ中の残留農薬調査

加藤 嘉久 保坂 久義 吉岡 康 佐伯 政信

Investigation of pesticide Residues in Mussel at Tokyo Bay

Yoshihisa KATO, Hisayoshi HOSAKA, Yasushi YOSHIOKA and Masanobu SAEKI

## I はじめに

1971年に使用禁止の措置が取られるまで主に稲作でのニカメイチュウやウンカ等の防除目的で使用してきたBHC等の有機塩素系農薬が、河川や海等の環境を汚染し、これらの水域に生息する生物にまで蓄積残留していることは周知の事実である。

また、水田用除草剤のCNPが散布され、農業排水路を経て河川や海域に生息する魚介類を汚染していることが報告<sup>1)~3)</sup>されて以来、CNPをはじめクロメトキシニル、モリネート、ベンチオカーブ、オキサジアゾン等の除草剤を、河川水<sup>3)~7)</sup>、海水<sup>3)</sup>および魚介類中<sup>8)~16)</sup>から検出した例が数多く報告されている。

今回は、東京湾に広く分布し二枚貝の一種であるムラサキガイを用いて、有機塩素系農薬(BHC, DDT, ディルドリン等)および除草剤(NIP, CNP, クロメトキシニル, モリネート, ベンチオカーブ)の残留実態調査を行い、あわせて、ECDガスクロマトグラムの解析について検討したので報告する。

## II 実験方法

## 1. 機器

## 1) ガスクロマトグラフ(GC)

イ) 電子捕獲検出器(ECD-<sup>63</sup>Ni)付ガスクロマトグラフ、島津製作所製GC-4CM型

ロ) フレームサーミオニック検出器(FTD)付ガスクロマトグラフ、島津製作所製GC-7AG型

2) ガスクロマトグラフ、質量分析計(GC/MS) 日立製作所製M-60型に002B型データ処理器を接続したもの

## 3) クロマトパック島津製作所製C-R1A型

## 2. 試薬

1) 有機塩素系農薬( $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\beta$ -,  $\delta$ -BHC,

pp'-DDE, pp'-DDD, pp'-DDT, ディルドリン, エンドリン, アルドリン, ヘプタクロルエポキシサイド) および除草剤(NIP, CNP, クロメトキシニル, モリネート, ベンチオカーブ)の標準品:すべて和光純薬工業製を用いた。

2) 硝酸銀フロリジル:鈴木ら<sup>17)</sup>の方法により調整した。すなわち、硝酸銀5gに蒸留水5mlを加え溶解しアセトン25mlを加えて混和したあと、活性フロリジル50gを加えて良く混合する。次にロータリーエバポレーターを用いて、アセトンを完全に留去する。

3) 活性フロリジル:60~100meshのフロリジル(関東化学製)を130°Cで1晩加熱後、放冷した。

4) 硝酸銀:和光純薬工業製、試薬特級

5) 有機溶媒:すべて残留農薬分析用(和光純薬工業製)を用いた。

## 3. 試料

千葉市稲毛海岸(以下稲毛海岸)、千葉中央港(以下中央港)、市原市臨海公園(以下臨海公園)および小糸川河口(以下小糸川)の4ヶ所の観察地点(図1)より、1983年4月から1984年3月までの期間にムラサキガイの大きさを定めずに原則として毎月1回の割合で採取した。しかし、地点によっては工事や潮位の関係で毎月観察できない場所もあった。このムラサキガイのむき身を細切混和後、10gを供試々料とした。

## 4. 抽出方法

石川ら<sup>18)</sup>および佐藤ら<sup>9)</sup>の方法によった。フロシートは図2に示した。

## 5. 検出、定量

抽出法でえられた第1画分5mlについてECD-GCにより有機塩素系農薬、NIP, CNPおよびクロメトキシニルを、更に第1画分と第2画分を合わせ1mlに濃縮しFTD-GCによりモリネートおよびベンチオカーブをそれぞれ定量した。各GCの測定条件は次のとおりである。

## ① ECD-GC

イ) 2%OV-17, クロモソルブWAW-DMCS,

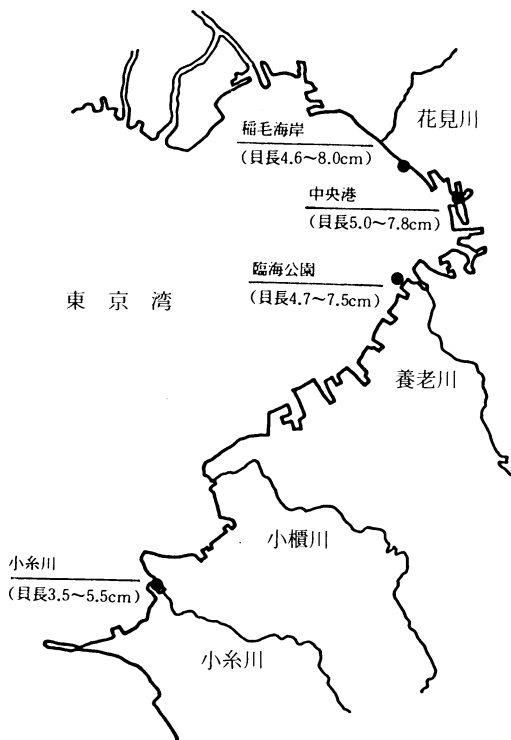


図1. ムラサキイガイの観察地点

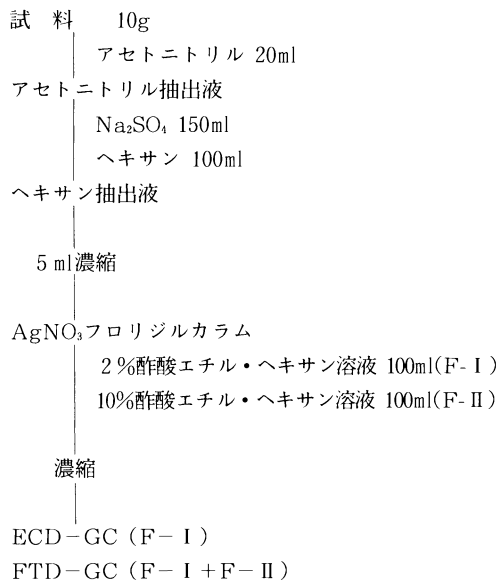


図2. 農業分析法

60/80mesh, 3 mm (i.d) × 1.5~2.0m, 180~230°C  
 ロ) 2%DEGS+0.5% $H_3PO_4$ , クロモソルブWAW-DMCS, 60/80mesh, 3 mm (i.d) × 1.5~2.0m, 180~205°C

② FTD-GC

イ) 2%OV-17, クロモソルブWAW-DMCS, 60/80mesh, 3 mm (i.d) × 1m, 200°C  
 ロ) 5%OV-210, クロモソルブWAW-DMCS, 60/80mesh, 3 mm (i.d) × 2.5m, 200°C

更に, CNPを高濃度で検出した検体についてGC/MSを用いて次の測定条件で確認を行った。

(SCAN)

カラム: 2%OV-1 Uniport HP, 60/80mesh, 3 mm (i.d) × 1 m

カラム温度: 180°C 注入口温度: 250°C

イオン化電圧: 20eV イオン化法: EI

(SIM)

カラム, その他の条件は上記と同じである。

使用質量数 (m/z): 287, 289, 317, 319

III 結果および考察

1. 有機塩素系農薬の経時変化

結果を表1に示した。ディルドリン, エンドリン, アルドリンおよびヘプタクロルエポキシサイドは, いずれの検体からも検出されなかった。

BHCは各観察地点ともnd~0.006ppmの範囲であり, 経時変化および観察地点別の差異は認められなかった。異性体は $\alpha$ -および $\gamma$ -BHCが検出され, 検出率はそれぞれ78%, 50%であり, その組成比は7:3であった。DDTは各観察地点ともnd~0.006ppmの範囲であり, BHCと同様の傾向が認められた。近縁化合物はpp'-DDEおよびpp'-DDTが検出され, 検出率はそれぞれ78%, 9%であり, pp'-DDEの占める割合は全体の92%であった。

BHCやDDTは1971年に使用が禁止されていて10数年を経過していること, 今回の調査では濃度範囲が狭いことなどを考えると, この結果は東京湾沿岸に生息するムラサキイガイのバックグラウンド値であると推察される。すなわち, 平均値でBHCが0.002ppm, DDTが0.002ppmであった。

表1. 観察地点別のムラサキガイ中の有機塩素系農薬

(ppm 全量当り)

観察地点	農薬	採取月 (1983年4月~1984年3月)											
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
稲毛海岸	BHC	0.002	0.002	0.006	0.002	0.005	-	-	-	-	-	-	-
	DDT	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	-	-	-	-	-	-	-
中央港	BHC	0.003	0.003	0.006	0.001	0.005	nd	0.003	0.003	0.001	0.001	nd	0.001
	DDT	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.006	0.002	0.001	0.001	0.001
臨海公園	BHC	0.002	0.001	0.004	0.001	0.004	0.004	-	-	-	-	-	-
	DDT	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	-	-	-	-	-	-
小糸川	BHC	nd	0.001	0.003	nd	0.003	nd	0.003	-	-	-	nd	0.001
	DDT	0.001	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	-	-	-	0.001	0.001

ディルドリン、エンドリン、アルドリン、ヘプタクロルエポキシドは不検出

nd: 不検出

-: 採取できなかった

2. 除草剤の経時変化

図3に示したように、CNP、モリネートおよびベンチオカーブが検出されたが、NIPとクロメトキシニルはいずれの観察地点からも検出されなかった。

1) CNP

全観察地点で4~7月にかけてtr~0.20ppmの範囲で検出された。稲毛海岸を除く3地点で、5月に最高値を示し6月以降は減少の傾向を示した。地点別の残留量は小糸川が最も高く0.01~0.20ppm、次いで臨海公園がtr~0.02ppm、中央港がtr~0.01ppm、稲毛海岸がtrで

あった。

2) モリネート

全観察地点で6~7月にかけて0.01~0.04ppmの範囲で検出された。地点別の残留量は小糸川が最も高く0.01~0.04ppm、次いで中央港が0.01~0.02ppm、稲毛海岸と臨海公園がそれぞれ0.01ppmであった。

3) ベンチオカーブ

全観察地点で6月および8~9月にかけてtr~0.01ppmの範囲で検出された。地点別の残留量は稲毛海岸、中央港および臨海公園が0.01ppm、小糸川がtrであった。

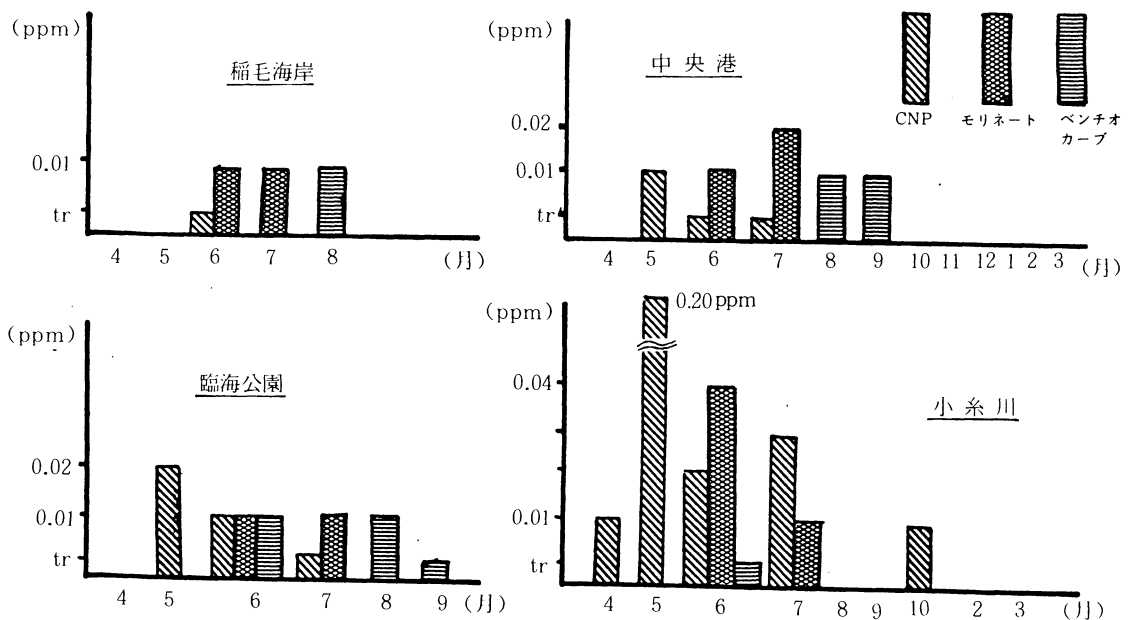


図3. 観察地点別の除草剤の経時変化

各観察地点のなかで最も除草剤の影響を受けていたのは小糸川であり、検出時期は5月～8月であった。小糸川の場合、その流域に水田地帯があること、観察地点が直接河川の影響を受けていたことにより、他地点よりも高い値を示したと考えられる。除草剤の検出時期をみると、観察地点ごとの違いはあるがほぼ次のようになる。CNPは5～6月、モリネートは6～7月、ベンチオカーブは6月および8～9月である。県内では、CNPは初期除草剤として田植前後の5月上旬に、モリネートおよびベンチオカーブは中期除草剤として5月末から6月上旬にかけてそれぞれ散布しており、これら除草剤の散布時期と今回の検出時期がほぼ一致していると考えられる。また、観察地点と時期により除草剤の残留量に差異のあることが認められた。

ムラサキイガイにおける除草剤の残留量は、次に述べる3つの要因により決定されるものと考えられる。第1の要因は除草剤の使用量であり表2に示した。今回の調査では、使用量の多いCNP、モリネートおよびベンチオカーブは検出されたが、逆に使用量の少ないクロメトキシニルや使用されていないNIPは不検出であった。第2の要因は生息水域である。このことは前述したとおり、水田に近い水域に生息するほど除草剤の残留量は高いと考えられる。第3の要因は濃縮係数である。渡辺ら<sup>10)</sup>は、CNPが2750、クロメトキシニルが500、ベンチオカーブが150、モリネートが10と報告している。これらの要因をもとに考えると、5月の各観察地点でのCNP残留量の差は生息水域によるものと解釈できるし、小糸川にみられた各除草剤の残留量の差は使用量と濃縮係数に大きく左右された例と解釈できる。

表2. 主要除草剤の使用量 (農業要覧1984年版より作製) (t)

除草剤	千葉県*	全国*
C N P	927 (76.3)	26034
N I P	0	0
クロメトキシニル	149 (10.5)	11483
モリネート	840 (66.5)	14702
ベンチオカーブ	713 (50.7) dl	30266
ブタクロール	496 (30.3)	23241
オキサジアゾン	144 (12.2)	2363
シメトリン	1930 (30.4)	40859

\*有効成分を含有するすべての製剤を合計したもので、重複するものもある

( ): 有効成分の含有量を合計したものの出荷数量を使用量とみなした

山岸ら<sup>11)</sup>は、1977年7月に中央港付近で採取したムラサキイガイのCNPは1.04ppmと報告している。今回の調査では、最高値で0.01ppm(5月)と約1/100の値となり著しく減少した。これは、使用量が減少したことが原因の一つと考えられる。すなわち、CNPの原体生産量<sup>12)</sup>は約4000t(1977年)から約1/2の約2000t(1983年)に減少した。

### 3. GC/MSによるCNPの確認

小糸川において5月に採取した検体(CNP0.20ppm)について、GC/MSを用いてCNPの確認を行った。測定に際し、再度硝酸銀フロリジルカラムによる精製を行い、ヘキサン画分を0.5mlに濃縮し試験溶液とした。その結果、検体からえられたマスペクトルは、分子イオンピークがm/z317、同位体によると思われるピークがm/z319および321に、フラグメントイオンピークがm/z287、289などにみられた。(図4)更にSIM法を行ったところ図5に示した結果がえられた。以上のように、CNP標準品とのマスペクトルの比較およびSIMによる標準品との各ピーク強度比並びに保持時間の比較により、この成分はCNPと同定した。

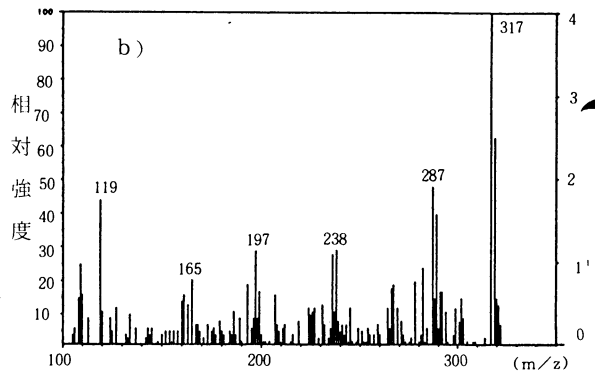
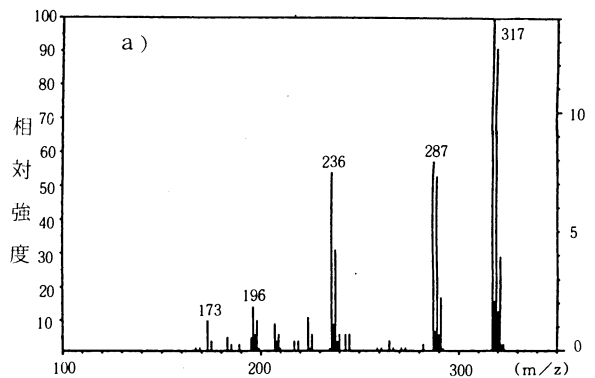


図4. CNPのマスペクトル

a) CNP標準品のマスペクトル

b) 試料よりえられたマスペクトル

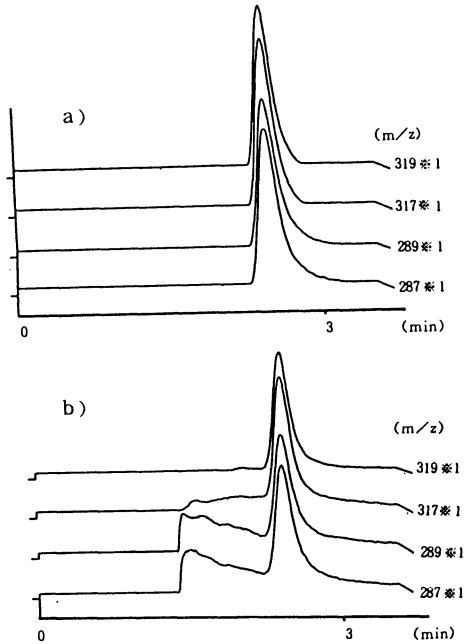


図5. CNPのマスフラグメントグラム  
a) CNP標準品 b) 試料

4. ECDガスクロマトグラム数値化の試み

葉師寺ら<sup>20)</sup>の方法によりECDガスクロマトグラム(以下クロマトグラム)の数値化を試みた。2%OV-17を装着したECD-GCにより分析を行い、えられたクロマトグラムについて次のように数値化した。pp'DDE(以下DDE)と保持時間が一致するピークを単一成分とし、その他のピークについてもDDEと同一感度であると仮定し、ピークごとに定量を行いDDE換算濃度を合計し、観察地点、月別に表わしたが表3である。各観察地点の合計値は、他の月と比べて5月と7月に高かった。最高値を示した5月の小糸川の場合、CNPが0.20ppm検出されこの値がDDE換算濃度合計値の約1/2を占めていた。しかし、他地点の5月および7月ではCNPは極く微量しか検出されておらず、ECD-GCに感度のある物質が他に存在することを示唆している。この期間は、除草剤の散布時期とほぼ一致することから、今回の調査項目になくECD-GCに感度がある除草剤等を含めた物質が未知物質として検出されていたことが推測されよう。

DDE換算濃度の合計値が高い5月および7月の各観察地点について、相対保持時間値(DDE=100)を横軸に、DDE換算濃度(ppb)を縦軸にとり、クロマトグラムのピークごとに濃度換算して描いたのが図6である。この図のパターンにより、同月の各観察地点におけるクロマトグラムの相違について検討した。各観察地点ともムラサキイガイから検出された物質は濃度に差がみられるものの同一のものであった。

このような方法を用いてクロマトグラムを解析することは、既知物質に限定されず未知物質をも含めた総合的な判断ができるため、環境試料等を分析するのに有用な手段であると考えられる。今後は、パックドカラムに限らず分離能の優れたキャピラリカラムの検討を行うとともに、Retention Indexによるクロマトグラムのプロフィール化の方法<sup>21)</sup>についても検討を行う予定である。

IV まとめ

1983年4月から1984年3月までの期間に東京湾沿岸4ヶ所に生息するムラサキイガイを用いて、有機塩素系農薬および除草剤について経時的に観察を行った。

1. 有機塩素系農薬はBHCおよびDDTが各観察地点で0.001~0.006ppmの範囲で検出されたが、地点別の差異や経時変化は認められなかった。
2. 除草剤はCNP、モリネートおよびベンチオカーブが5月から8月にかけて各観察地点でtr~0.20ppmの範囲で検出され、除草剤の散布時期とほぼ一致した結果がえられた。また、CNPは小糸川で最高値を示し、他地点との差が顕著であった。
3. 各観察地点のクロマトグラフを数値化し経時変化をみたところ、各地点とも5月か7月に最高値を認めた。また、同月の各地点のクロマトグラムを比較したところ、検出された物質は濃度に差があるものの同一のものであった。
4. 今後は、使用量の多いブタクロールやシメトリン、使用量は少ないが魚介類からの検出例があるオキサザゾンなどについても調査する必要があると思われる。

表3. 観察地点別のムラサキイガイ中のDDE換算濃度 (ppb)

観察地点	採取月 (1983年4月~1984年3月)											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
稲毛海岸	118	150	85	200	77	-	-	-	-	-	-	-
中央港	118	169	88	139	76	87	91	113	82	52	49	75
臨海公園	94	151	84	97	71	92	-	-	-	-	-	-
小糸川	69	232	78	207	73	145	91	-	-	-	73	72

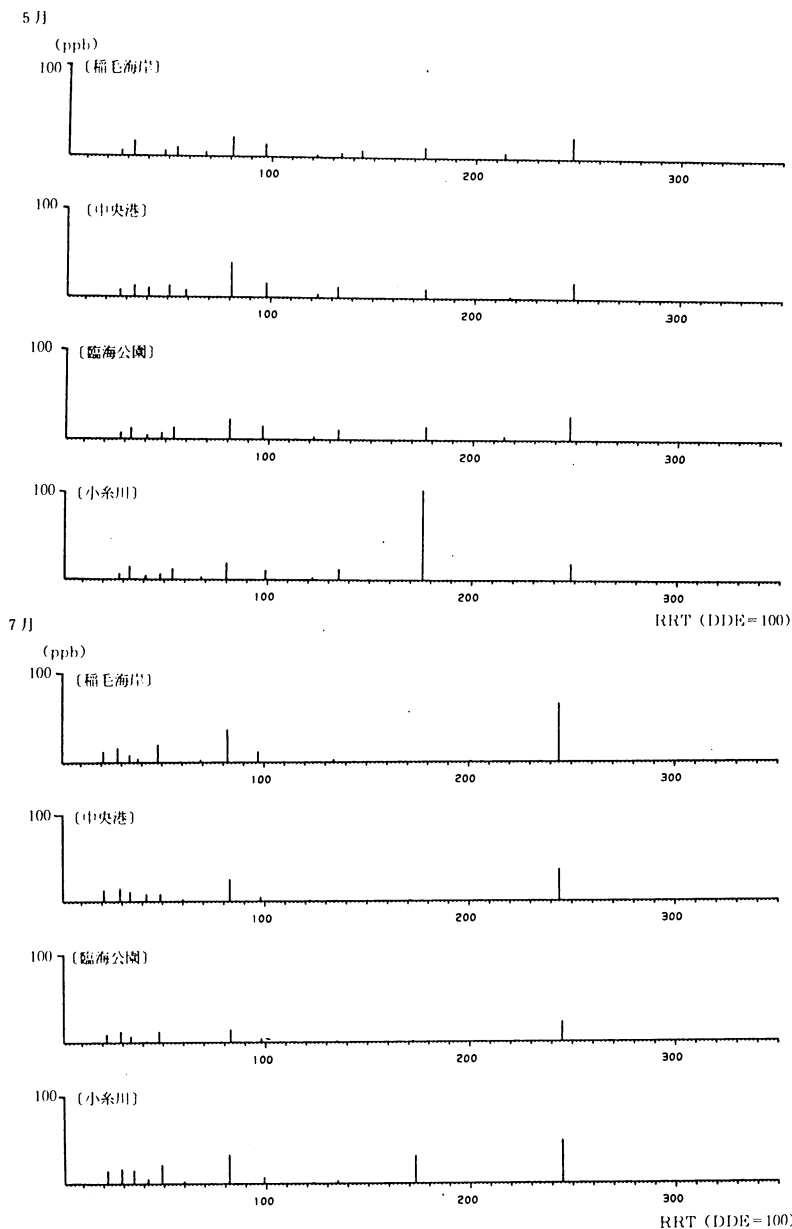


図6. ガスクロマトグラムをパターン化したもの

## V 文献

- 1) Yamagishi, T., Akiyama, K., Morita, M., Takahashi, R and Murakami, H (1978): Isolation and Identification of 1, 3, 5-Trichloro-2-(4-nitrophenoxy) Benzene (CNP) in Shellfish, J. Environ. Sci. Health, B13, 417-424.
- 2) Gretch, F. M., Barry, T. L., Petzinger, G and Geltman, J. (1979): Identification of the Herbicide 2, 4, 6-Trichlorophenyl-P-Nitrophenyl Ether in Imported Rainbow Trout, Bull. Environ. Contam. Toxicol, 23, 165-169.
- 3) 山岸達典, 秋山和幸, 金子誠二, 堀井昭三, 宮崎奉之, 森田昌敏 (1979): 1, 3, 5-Trichloro-2-(4-Nitrophenoxy) Benzene (CNP) の東京湾アサリ, 底質, 海水中での残留濃度の推移, 東京衛研年報, 30-1, 123-126.
- 4) 山岸達典, 秋山和幸, 金子誠二, 堀井昭三, 宮崎奉

- 之, 森田昌敏 (1979): 1, 3, 5-Trichloro-2-(4-Nitrophenoxy) Benzene (CNP) による東京湾産魚介類の汚染, 東京衛研年報, 30-1, 127-132.
- 5) 加藤三奈子, 丸論 (1978): 水田除草剤使用時における河川水のベンチオカーブとモリネートの消長, 千葉農試研報, 19, 127-132.
- 6) 高橋保雄, 森田昌敏, 土屋悦輝 (1979): 水中の 1, 3, 5-トリクロル-2-(4-ニトロフェノキシ) ベンゼン (CNP) と 1, 3-ジクロル-2-(4-ニトロフェノキシ) ベンゼン (NIP), 東京衛研年報, 30-1, 224-226.
- 7) Suzuki, M., Yomato, Y and Akiyama, T. (1977): Occurrence and Determination of a Herbicide Benthocarb in River and Agricultural drainages, Water. Research, 11, 275-279.
- 8) 佐藤信俊, 石川潔, 鈴木滋, 高槻圭悟, 堺敬一 (1981): シジミからのCNP, ChlomethoxynilおよびTCNPの同定, 食衛誌, 22, 50-55.
- 9) 佐藤信俊, 鈴木滋, 加茂えり子, 高槻圭悟, 牛沢勇, 堺敬一 (1982): 魚介類からのMolinate, Benthocarb及びButachlorの検出及び定量法の検討, 同上, 23, 456-461.
- 10) Imanaka, M., Matsunaga, K., Shigeta, A and Ishida, T. (1981): Oxadiazon Residues in Fish and Shellfish, J. Pesticide. Sci, 6, 413-417.
- 11) 宮崎奉之, 山岸達典, 松本昌雄 (1983): オイカワ (淡水魚) より同定した除草剤 (Benthocarb, CNP, Chlomethoxynil, Oxadiazon) について, 東京衛研年報, 34, 155-158.
- 12) Watanabe, S., Watanabe, S and Ito, K. (1983): Investigation on the Contamination of Freshwater Fish with Herbicides (CNP, Chlomethoxynil, Benthocarb and Molinate), J. Pesticide. Sci, 8, 47-53.
- 13) 鈴木滋, 佐藤信俊, 高槻圭悟, 加茂えり子, 菊地秀明, 牛沢勇, 堺敬一 (1983): CNP代謝物の魚介類残留, 食衛誌, 24, 187-193.
- 14) Watanabe, S., Watanabe, S and Ito, K. (1984): Investigation on the Contamination Fish with Herbicides (II), Bull. Kanagawa P. H. Lab, 14, 27-32.
- 15) 今中雅章, 日野誠二, 松永和義, 石田立夫 (1983): 食品中の有害化学物質に関する研究第7報, 除草剤オキサジアゾンのフィールドにおける消長について, 岡山県環境保健センター年報, 7, 153-162.
- 16) 佐藤信俊, 鈴木滋, 牛沢勇 (1984): 水田用農薬の魚介類汚染, 除草剤オキサジアゾンの検出, 宮城県環境保健センター年報, 2, 112-114.
- 17) Suzuki, T., Ishikawa, K., Sato, N and Sakai, K. (1979): Determination of Chlorinated Pesticide Residues in Foods. III. Simultaneous Analysis of Chlorinated Pesticide and Phthalate Ester Residues by Using AgNO<sub>3</sub>-Coated Florisil Column Chromatography for Cleanup of Various Samples, J. Assoc. Off. Anal. Chem, 62, 689-694.
- 18) 石川潔, 鈴木滋, 佐藤信俊, 高槻圭悟, 堺敬一 (1981): 魚介類中ジフェニールエーテル系除草剤の分析法, 食衛誌, 22, 56-59.
- 19) 日本植物防疫協会編 (農林省監修): 農薬要覧1978年版, 1984年版.
- 20) 薬師寺積, 前田浩一郎, 中村彰夫, 宮田秀明, 田中涼一, 櫻本隆 (1984): ムラサキイガイを用いた環境汚染物質のモニタリングシステムに関する研究 (第3報) ECD-GCによる検討, 日本食品衛生学会第48回学術公演会講演要旨, 14.
- 21) 中村彰夫 (1984): 環境管理の手法 Retention Indexの利用, 生態化学, 6, 37-49.