

水田用除草剤のムラサキイガイへの 組織部位別濃縮及び排泄

(昭和 60 年 5 月 27 日受理)

渡辺 貞夫* 渡辺 重信* 伊藤 和敏*

Accumulation and Excretion of Herbicides in Various Tissues of Mussel

Sadao WATANABE, Shigenobu WATANABE and Kazutoshi ITO

(Kanagawa Prefectural Public Health Laboratory: 52-2,
Nakao-cho, Asahi-ku, Yokohama, Japan)

The accumulation and excretion of the herbicides molinate, benthicarb (thiobencarb), chlornitrophen (CNP) and chlomethoxynil in bivalve mussels (*Mytilus edulis*) were studied in the laboratory. An inverse correlation ($r=-0.96$) was observed between the bioconcentration ratio and the water solubility of these chemicals and it was found that they are concentrated at higher levels in adipose tissues.

Concerning excretion from the mussel, molinate was excreted quickly; the biological half-lives of the other herbicides in the whole body were 0.7 day for benthicarb, 4-8 days for CNP and 1.6 days for chlomethoxynil. The amounts of individual chemicals in various tissues did not differ markedly. It was suggested that over 90% of each chemical taken into mussels was excreted into the surrounding sea water without being metabolized.

(Received May 27, 1985)

Key words: ムラサキイガイ *Mytilus edulis*; 蓄積 accumulation; 排泄 excretion; 除草剤 herbicide; モリネート molinate; ベンチオカーブ benthicarb; クロロニトロフェン chlornitrophen; クロメトキシニル chlomethoxynil; 中腸腺 digestive gland; 生殖腺 gonad

緒 言

最近、魚介類にクロロニトロフェン (CNP) を初め数種類の水田用除草剤が検出され^{1)~6)}、特に水田への散布時期に高い濃度で検出されることからその由来は水田に使用された薬剤の一部が水の移動に伴い河川などに流入し^{7)~10)}、魚介類に直接あるいは間接的に取り込まれ蓄積したためであるといわれている。そこで、魚介類中での挙動をより詳しく調べるため、二枚貝のムラサキイガイ (*Mytilus edulis*) を用いて、室内実験によりその濃縮及び排泄を組織部位別に調べた。実験では国内で使用量の多いモリネート (S-ethyl N,N-hexamethylenethiocarbamate), ベンチオカーブ (チオベンカーブ, S-4-chlorobenzyl N, N-diethylthiocarbamate), CNP (2, 4, 6-trichlorophenyl 4'-nitro phenyl ether) 及びクロ

メトキシニル (2,4-dichlorophenyl 3'-methoxy-4'-nitrophenyl ether) の4種を接触薬剤とした。

実験方法

1. 試 薬

モリネート (純度 99% 以上) は八洲化学 (株) より、クロメトキシニル (99%) は石原産業 (株) より供与されたものを、ベンチオカーブ (98% 以上) 及び CNP (99%) は和光純薬 (株) 製農薬標準品を使用した。その他の試薬類は農薬残留分析用を用いた。

2. 装 置

N-P FID ガスクロマトグラフ (Hewlett Packard 社 5880 A 型, 検出器 N-P FID) 及び ECD ガスクロマトグラフ ((株) 島津製作所 GC-3 BE, 検出器 ⁶³Ni) の使用ケラム及び測定条件は既報⁴⁾ に同じ。

* 神奈川県衛生研究所: 横浜市旭区中尾町 52-2

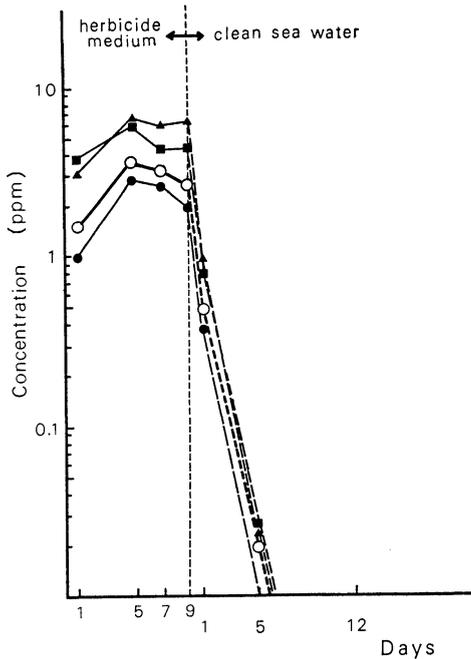


Fig. 1. Accumulation and excretion of benticarb in mussel
 ●: gill; ■: gonad; ▲: digestive gland;
 ○: whole body

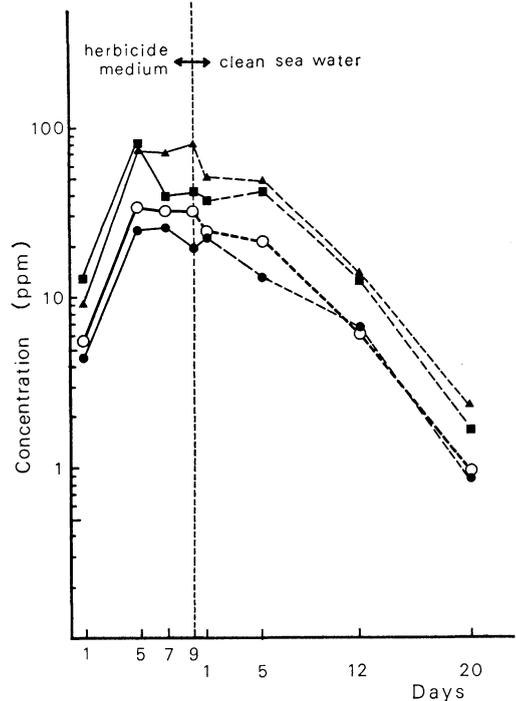


Fig. 2. Accumulation and excretion of CNP in mussel
 ●: gill; ■: gonad; ▲: digestive gland;
 ○: whole body

3. ムラサキガイへの薬剤接触

1) ムラサキガイの馴化

逗子海岸 (神奈川県) で採取したカイは、室内で人工海水 (アクアマリン®, (株)八洲薬品) 中で1日馴化させた後に実験に用いた。

2) カイに対する薬剤接触

人工海水を入れた 10 L のガラス製ビーカーに、殻長 5~7 cm の大きさのムラサキガイ 25 個体を入れ常時エアレーションをした。これにエタノールに溶解した一定濃度の除草剤 4 種混合溶液を添加するとともに、外部より 10 ml/min の流量で一定濃度の 4 種混合液を溶かした海水を定量ポンプにより送水した。同時に、サイホンの原理によりビーカー内が一定量になるように外部に排水した。定時的に水中濃度をモニターしながら、1, 5, 7, 9 日後にそれぞれ 2~3 個体をとった。採取日毎にエラ (gill), 生殖腺 (gonad), 中腸腺 (digestive gland) 部位とその残りの部位に 4 区分し、ろ紙上で余分な水分を吸収させ重量を測定した。摘出各部は既報⁴⁾の方法に、さらにヘキサソートニトリル分配の操作を加えた改良法⁶⁾で精製してガスクロマトグラフ用試料とし、N-P FID ガスクロマトグラフで 4 種類同時に定量した。さらに CNP, クロメトキシニルについてはより高感度な ECD ガスクロマトグラフでより低濃度まで測定した。

この実験は12月から3月にかけて行ったが、室内に放置していても水温は常時 10~15° の範囲内であった。なおカイへの薬剤接触はそれぞれについて1オーダーほど低い濃度でも行った。

4. カイからの薬剤排泄

上記の方法で一定濃度の薬剤溶液中で9日間接触させたカイを、清浄海水を満した 10 L のビーカーに移すとともに、外部より常時 10 ml/min で清浄海水を送った。1, 5, 12, 20 日後に2~3個体をとって、3の2)と同様4部位にわけ、それぞれについて残留量を測定した。なおビーカー内の海水も毎日新しく交換し、外部へオーバーフローしたのを合せて除草剤濃度を測定した。

結果及び考察

1. 除草剤の蓄積

エラ, 生殖腺, 中腸腺の3部位とその残りの部位への各除草剤の蓄積量より、それぞれについての3部位及び全組織 (whole body) での残留濃度を計算し、その結果を Fig. 1~3 に示した。この期間中の水中濃度は多少ばらついて一定ではなかったが、平均してベンチオカーブ 30 ppb, CNP 12 ppb, クロメトキシニル 17 ppb であった。モリネートは水中濃度約 35 ppb で接触させたがム

Table 1. Accumulation of Herbicides in Mussel after Exposing for 9 Days

Molinate		Benthiocarb		CNP		Chlomethoxynil	
Water (ppb)	Tissue (ppm)	Water (ppb)	Tissue (ppm)	Water (ppb)	Tissue (ppm)	Water (ppb)	Tissue (ppm)
3.0	wb 0.03	3.0	gi 0.15	0.8	gi 1.1	2.0	gi 0.37
			go 0.85		go 6.1		go 1.72
			dg 0.72		dg 5.0		dg 1.58
			wb 0.45		wb 2.2		wb 1.00
35	wb 0.20	30	gi 1.9	12	gi 19	17	gi 5.8
			go 4.3		go 41		go 12
			dg 6.1		dg 80		dg 23
			wb 2.6		wb 31		wb 8.0

gi: gill; go: gonad; dg: digestive gland; wb: whole body

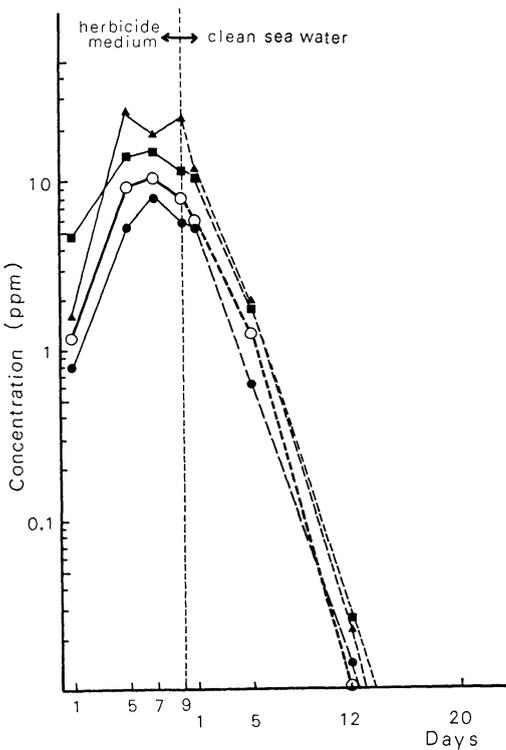


Fig. 3. Accumulation and excretion of chlomethoxynil in mussel

●: gill; ■: gonad; ▲: digestive gland; ○: whole body

マサキガイ中の濃度は最高 0.2 ppm とそれほど高くないが、従って全組織での測定しか行わずグラフには示さなかった。ムサキガイ中の濃度は、実験開始 1, 5, 7, 9 日後に測定したが、これら薬剤はほぼ5~9日で平衡状態に達していた。また、これよりほぼ1オーダー低い濃度ではそれに相応して蓄積されていた (Table 1)。

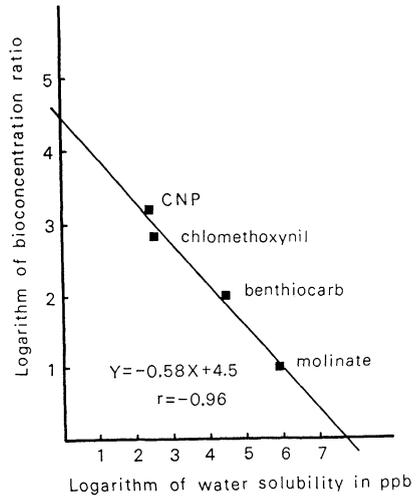


Fig. 4. Relationship between the water solubility and the bioconcentration ratio in mussel

薬剤の全組織中への生物濃縮係数 (生物中濃度/水中濃度) を求めると、モリネート、ベンチオカーブ、CNP、クロメトキシニルはそれぞれ順に 10, 100, 2,600, 500 であった。淡水魚のモツゴでは CNP 1,162, ベンチオカーブ 170 と報告されており¹¹⁾、生物種により濃縮率が異なると考えられる。ここで得られた結果を、水に対する溶解度を X 軸、生物濃縮係数を Y 軸にして両軸を常用対数化してグラフに表わすと (Fig. 4)、これらの間には相関係数 $r = -0.96$ の負の相関が認められ、従来からいわれているように水に対する溶解度の低いものほど生物濃縮係数が高い¹²⁾傾向を認めた。また各組織部位への蓄積率は脂肪含量 (ここでは粗脂肪を示す) の高い生殖腺 (脂肪含量 2.2~3.1%), 中腸腺 (3.6~4.6%) に高く、エラ (0.6~0.7%), 全組織 (1.5~1.7%) では低い傾向を示した。

2. 除草剤の排泄

9日間薬剤に接触させたカイを清浄海水に移した後に、経時的に各組織及び全組織中の濃度を測定し、その結果をベンチオカーブ、CNP、クロメトキシニルについて同じく Fig. 1~3 に示した。モリネートは図では示さなかったが、速やかに排泄され1日で検出限界(0.01 ppm)以下となった。ベンチオカーブも速やかに排泄され、生物学的半減期(体内濃度が半減するのに要する日数)で表わすと全組織で約0.7日、また組織別に見てもその半減期はほぼ同じ値であった。同様にCNP、クロメトキシニルの生物学的半減期はそれぞれ4~8日及び約1.6日で、組織別の半減期には有意な差は認められなかった。清浄海水へ移した後の1日、1~5日、5~12日及び12~20日の間のそれぞれでムラサキイガイ中の減少量を計算して、これを清浄海水中に検出された除草剤量と比べると、試験期間ごとの値に多少ばらつきは認められるものの、平均するとこの4種類の薬剤はいずれも未代謝のまま90%以上が海水中から検出された。宮内ら¹³⁾は、CNPのキンギョに対する蓄積及び排泄量を調べて、CNPの魚体中の減少は水中への排泄であって、キンギョではほとんど代謝されないことを報告している。一方、鈴木ら⁵⁾は宮城県内で採取したシジミ、フナ、ドジョウにCNPの代謝物のCNPアセトアミド(2,4,6-trichlorophenyl-4'-acetamide-phenyl ether)、CNPホルムアミド(2,4,6-trichlorophenyl-4'-formamide-phenyl ether)をCNP量の1/30~1/100検出したことを報告しているが、これが体内での代謝産物かあるいは外部から取り込まれたものかは明らかにしていない。今回の実験では代謝物については行っていないが、ムラサキイガイに取り込まれた4種類の除草剤は、90%以上が未代謝のまま体外へ排泄されることが示唆された。

要 約

室内実験条件下で二枚貝のムラサキイガイを使い、水田用除草剤モリネート、ベンチオカーブ、CNP、クロメトキシニルの蓄積及び排泄を組織部位別(エラ、生殖腺、中腸腺及び全組織)に調べた。

1) 4種の除草剤のカイへの生物濃縮係数はモリネート10、ベンチオカーブ100、CNP2,600、クロメトキシニル500で、水に対する溶解度と負の相関($r=-0.96$)を認め、脂肪含量の高い組織(生殖腺、中腸腺)への蓄

積性が高かった。

2) カイに蓄積された除草剤の排泄は、モリネートは速やかに、その他は生物学的半減期で表わすとベンチオカーブ約0.7日、CNP4~8日、クロメトキシニル1.6日であったが、各組織毎の半減期には有意な差は認められなかった。

3) ムラサキイガイに蓄積された4種の除草剤は、90%以上が未代謝のまま海水中へ排泄されることが示唆された。

文 献

- 1) Yamagishi, T., Akiyama, K., Morita, M., Takahashi, R., Murakami, H.: J. Environ. Sci. Health. B 13, 417~424 (1978).
- 2) 佐藤信俊, 石川 潔, 鈴木 滋, 高槻圭悟, 堺 敬一: 食衛誌. 22, 56~59 (1981).
- 3) 佐藤信俊, 鈴木 滋, 加茂えり子, 高槻圭悟, 牛 沢 勇, 堺 敬一: 同上 23, 456~461 (1982).
- 4) Watanabe, S., Watanabe, S., Ito, K.: J. Pesticide Sci. 8, 47~53 (1983).
- 5) 鈴木 滋, 佐藤信俊, 高槻圭悟, 加茂えり子, 菊池秀明, 牛沢 勇, 堺 敬一: 食衛誌. 24, 187~193 (1983).
- 6) Watanabe, S., Watanabe, S., Ito, K.: Bull. Kanagawa P. H. Lab. 14, 27~32 (1984).
- 7) Suzuki, M., Yamato, Y., Akiyama, T.: Water Res. 11, 275~279 (1977).
- 8) 飯塚宏栄, 岩撫才次郎: 用水と廃水 24, 629~635 (1982).
- 9) 渡辺貞夫, 渡辺重信, 伊藤和敏: 農薬誌. 9, 33~38 (1984).
- 10) 伏脇裕一, 田中克彦, 浦野紘平: 用水と廃水 27, 463~469 (1985).
- 11) 金沢 純, 田中二良編: "水生生物と農薬, 理論応用編" p. 25~26 (1979)サイエンティスト社.
- 12) Chiou, C. T., Freed, V. H., Schmedding, D. W., Kohnert, R. L.: Environ. Sci. Technol. 11, 475~478 (1977).
- 13) Miyauchi, M., Kondo, M., Takagi, M., Uematsu, T.: Bull. Japan Soc. Sci. Fish 47, 871~879 (1981).