Note

琵琶湖産イサザへの除草剤 CNP 蓄積 に關与する環境要因

石田紀郎・赤羽耕介

Effects of Environmental Factors on Accumulation of CNP in Isaza (*Chaenogobius isaza*), a Freshwater Fish Living in Lake Biwa

Norio ISHIDA and Kousuke AKABA

Abstract

Isaza (*Chaenogobius isaza* TANAKA), a freshwater fish indigenous to Lake Biwa, was monitored for 25 years from 1963 to 1987 in order to examine the accumulation of CNP, a herbicide applied in paddy fields. CNP is a diphenyl ether that is sprayed only just before and after the rice planting season. The CNP concentration in Isaza showed a yearly fluctuation, which was poorly explained by the amount of CNP consumption in the area of the river systems surrounding Lake Biwa ($r=0.404$). The CNP concentration was slightly better explained by incorporating the effects of rainfall at the rice planting season (May and early June) ($r=0.527$). The relationship between the CNP concentration and CNP consumption was considered to be composed of two sub groups; the early stage (1965 to 1975) and the late stage (1976 to 1987). The difference between these two stages was suggested to correspond to the development of the modern irrigation system (Hojyo-Seibi-Jigyo). Therefore, the percentage of paddy fields that benefited from modern irrigation methods was also incorporated as a component of the variables. This resulted in a highly significant correlation ($r=0.851$), and therefore fully explained the yearly changes of CNP accumulation in Isaza. These results strongly suggest that dynamics of agro-chemicals accumulation on aquatic organisms is adequately understood by considering the various aspects of socio-environmental changes in the water system as well as the amount of the agro-chemicals consumption.

Key words: CNP, Isaza, land concentration, Lake Biwa

1. はじめに

環境中に放出された農薬は水系、土壌系、大気系を通じて広範囲に移動し、その過程で多くの生物に影響を与える。その環境中での移動の様相は農薬の種類や施用方法によって異なる。農薬の中でも大部分の殺虫剤、殺菌剤は作物の地上部に施用されるのに対して、除草剤は田面（水）に施用されるので、除草剤では農業用水とともに水系を

通じて環境中への移行が主経路となる。本稿で対象としているクロルニトロフェン (1, 3, 5-trichloro-2, 4-nitrophenoxy-benzen, 以下 CNP と記す) は粒剤あるいは乳剤として土壌に施用され、田面水に溶解して、除草効果を発揮する農薬であり、この農薬が河川湖沼に生息する魚類や藻類に吸収蓄積されたり、成育に影響を及ぼすことが知られている (中南, 1983)。本稿は滋賀県下 (琵琶湖周辺) で投下施用された CNP 量と琵琶湖に生

息する魚類（イサザ）中の農度の経年的変化と水系における農薬の動態に及ぼす環境要因の関連性を考察したものである。

本研究に供したイサザ（*Chaenogobius isaza* TANAKA）はハゼ科ウキゴリ属の琵琶湖固有種で、その体長は成魚で4~6 cmと小さい。イサザの生態はいまだ不明の部分が多いが、昼間は水深50~100 mの湖底に生息し、夜間に水面表層近くまで浮上して、ヨコエビや動物性プランクトンを摂餌する（中西・名越，1984）。成魚は琵琶湖の沖合を活動水域としているが、産卵期に入ると湖岸部に接近する。3月頃、湖岸に来遊し、4月末から5月初旬にかけて湖岸の砂礫の下に産卵する。産卵後は雄が巣を作り、孵化するまで卵を保護し、孵化した稚魚は他のハゼ科の魚が産卵のために湖岸に接近する6月頃には離岸して沖合に戻る（中西・名越，1984）。2年目の産卵を終えるとほとんどの個体が死亡する。水系に生息する生物はその水系の水質を体現しており、年々変化する農薬による環境汚染の実態を把握するための試料としては適していると考えられる。

琵琶湖は近江盆地の中心部に存在するため、滋賀県下の降水量の大部分が琵琶湖周辺の河川を通じて琵琶湖に流入する。このような水環境にあるため、滋賀県下で施用された農薬が水系を通じて移行する場合には、流下過程で分解、蒸発あるいは吸着の作用を受けながら琵琶湖に流入する。それゆえ、琵琶湖の湖水中の農薬濃度あるいは琵琶湖に生息する魚類への蓄積濃度は滋賀県下での当該農薬の使用量（農薬出荷量）に支配されると考えられる。とりわけ、田面施用される除草剤では植物体に散布する殺菌剤や殺虫剤と異なり、大気によって移動することが少ないため、その傾向が強いものと考えられる。

ところが、本稿で報告する除草剤CNPでは、イサザ体中の濃度の経年的変化とCNP使用量の増減との間には数年のずれが認められ、BHC、DDTなどとは相異した動態を示した（渡辺ら，1981）。そのようなずれがCNPの環境中での動態が他の農薬と異なることに起因するのか否かは先の報告では解明できなかったため、その後、調査を継続した結果を合わせて、琵琶湖産イサザ体中のCNP濃度の経年的変化に影響を及ぼす環境要因について考察を試みる。

2. 材料と方法

本研究に供した1963年から1970年までのイサザ試料は京都大学理学部付属臨湖実験所（当時）

に所蔵されていたものであり、1971年から1987年までの試料は筆者が購入し、保存したものである。試料は採取後、水道水で洗浄後、10%ホルマリン液に浸漬し、暗所に保管した。これら試料は琵琶湖北湖の湖中心部の漁場で底曳き漁法によって捕獲され、琵琶湖東北部にある尾上漁港に水揚げされたもので、各年度ともその漁区はほぼ一定であり、漁期には多少の相異はあるが概ね10月中旬から11月上旬の間である（渡辺ら，1981）。また、イサザ体中のCNPの濃度の季節的変動をみるため、1985年度についてのみ、8月に採取したイサザについても分析した。

分析に際して、ほぼ同一の成長段階にある1令魚（体長が約5 cm）を選び、湿重量として約10 g（4~5匹）を正秤した。イサザの雌雄によるCNP濃度に差が認められないことから（渡辺ら，1981）、雌雄をとくに定めずに供試した。分析方法は次のとおりである。

試料を細片したのち、無水硫酸ナトリウムを加えて乳鉢中で粉砕し、ついで残留農薬分析用ヘキサン中でホモジナイザーを用いて脂肪分とともに目的物質（有機塩素系化合物）を抽出した。この操作で得られたヘキサン溶液からアセトニトリルに転溶して脂肪分を除去し、さらにヘキサンに転溶し、フロリジルカラムでヘキサン分画とエーテル分画に分け、それぞれの画分を濃縮後、電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフによってCNPの定量を行った。ガスクロマトグラフの分析条件は以下のとおりである。カラム充填剤：OV-17、カラム温度：210°C、室素ガス流量：60 ml・min⁻¹。分析の全過程で使用した器具および試薬については、CNPが混入していないことをあらかじめ確認した。以上の分析方法は既報（渡辺ら，1981）と同一であり、全調査年度にわたってほぼ変更を加えなかった。

イサザ試料から保存液（10%ホルマリン水溶液）へのCNPの溶出の有無について検討を加えた結果（渡辺ら，1981）、ホルマリン溶液に保存中にイサザ体内からCNPの溶出は無視しうる程度であることを確認したので、すべての試料について残留値の補正は行っていない。また、ホルマリン溶液に浸漬保存した試料を用いているのでイサザ体中のCNP濃度は生重当たりを求めることはできないため、乾重当たりとして求めた。乾重の求め方は別報に記載したとおりである（渡辺ら，1979）。

イサザ体中CNP濃度と滋賀県下でのCNP使用量の関係を考察するため、CNP使用時期の降雨量および水田地帯から琵琶湖へのCNPの流入率

に関与すると考えられる圃場整備の進捗率を導入した。すなわち、滋賀県下での田植え時期(5月初旬から6月中旬まで)の降雨量と当該年度のCNPの使用量とを乗じて、1,000で除した値(CNP使用量 $\times$ 雨量/1,000)を求めてCNPの流出度数とし、また、流出度数に圃場整備進捗率を乗じて得られた数値(CNP使用量 $\times$ 雨量/1,000 $\times$ 圃場整備進捗率)をCNPの修正流出度数とした。

3. 結果と考察

水系に生息する生物への農薬蓄積の度合いに影響を与える因子は多いが、主なものには水系における農薬使用量、水系の農薬濃度、食物連鎖による生物濃縮の程度などが考えられる。このうち、水系の農薬濃度は農薬使用量のみで規定されるのではなく、流域の気象条件、栽培形態、水管理システムなどに強く支配されることは容易に想定されるところであるが、これらの要因を総合的にとらえた調査研究はいまだ行われていない。また、関連する要因は農業をとりまく状況とともに変化し、総合的に把握することは困難を伴う。本稿は種々の関連要因が総合的に反映した結果として表されるイサザ体中のCNP濃度の経年的変化の調査結果を用いて、農薬による水系汚染に関与する環境要因の解析を試みたものである。

イサザはプランクトンやヨコエビなどを餌としているのであるから、これらの現存量やこれらの生物を介したCNPの生物濃縮の程度がイサザ体中のCNP濃度に深く関係していると思われるが、これらに関する調査は存在せず、生物的要因からの解析を行なうことはできなかった。

滋賀県下で使用されているCNPを有効成分とする除草剤は4~5種類であり、年度によって使用される種類と量は変化する。また、それぞれの製剤形態および有効成分含有率は異なる。本稿で用いるCNP使用量は各年度の滋賀県への出荷製剤量(植物防疫協会, 1963-1989)にそれぞれの有効成分含有率を乗じて得た有効成分量(原体量)を各年度ごとの合計量として表した。CNPが滋賀県下で使用され始めたのは1965年であり、使用量もわずかに0.35トンであった。その後、使用量は急増し、1974年に最大使用量110トンになり、それ以降は減少傾向を示すが、1987年での使用量は42.65トンであり(Fig. 1a), 最大使用量の3分の1程度にまで減少したとはいえ、本研究期間内に滋賀県下で使用された除草剤のうちでは主要な農薬であった。

イサザ体中にCNPが最初に検出されたのは

Fig. 1. Annual change of CNP concentration in Isaza (open bar) and (a): the amount of CNP used in Shiga Pref. (solid line), (b): degree of runoff calculated being based on the amount of CNP used and rainfall (solid line), and (c): modified degree of runoff incorporating % of paddy field which benefited from modern irrigation method.

1970年であり、本剤使用開始後6年目からである。1970年以降はすべての年度の試料でCNPが検出され、各年度ごとに増減するが、経年的には増加傾向を示し、1976年に最高値110 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ が検出された。その後は減少傾向を示しているとはいえ、1987年の試料においても32.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ が検出された(Fig. 1a)。また、1985年の8月と11月に採取した試料について同じ方法で分析した結果、8月試料で35 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、11月試料で38 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ が検出された。

CNPが琵琶湖周辺で未だ使用されていない1963年、64年のイサザ体中に本剤が検出されなかったことは当然として、1965年から1975年までのイサザ体中のCNP濃度とCNP使用量の関

係をみると、使用量の経年的増加に比してイサザ中の濃度の経年的上昇は緩やかであり、CNPの最大使用年度（1974年）とイサザ体中の濃度が最大なる年度（1976年）とが一致していない。この理由として筆者らは、CNPが農薬として農地に施用される化学形態はニトロ体であるが、施用後、土壤中でアミノ体（大部分は土壤結合型アミノ体）に変化し、土壤中に残留するものが多い（山田，1976）こと、使用量に比べて農業排水によって流出しにくい農薬であるとの調査結果（丸，1985）から、琵琶湖へのCNPの流入が他の農薬と比して緩慢であるためではないかと考えてきた（渡辺・石田，1983）。

しかし、使用量とイサザ体中濃度との相関を全調査年度について求めると（Fig. 2a），1965年から1975年までと1976年から1987年までとはそれぞれ異なる傾向を示す2つのグループに分類されること、また、その相関係数が $r=0.404$ と低いことから、使用量以外の要因がイサザ体中濃度の増減に関与しているのではないかと推定できる。

水田から汚濁負荷物質の流出が降雨量や降雨強度に強く影響されることは多くの報告が示すとおりである（武田ら，1990）。そこで、前記した方法（CNP使用量 $\times$ 雨量/1,000）で求めた流出度数とイサザ体中の濃度の経年変化の関係をFigure 1bに、また、両者の相関関係をFigure 2bに示す。この流出度数とイサザ体中濃度との間の相関係数を求めると $r=0.527$ となり、使用量と体中濃度との相関係数（ $r=0.404$ ）よりも高くなり、CNP使用量のみよりもCNPのイサザ体への蓄積変化を合理的に説明することができるようになる。しかし、1976年以前と以降との流出度数はそれぞれ異なる傾向の2つのグループに所属し、使用量と降雨量以外の要因が関与しているのではないかと推測させる分布を示している。

農薬の内でも田面水に施用される除草剤は、農業用水の管理方法の差によって農地外への流出度合いが相異なることは容易に推察されるところである。近年、圃場整備事業の進展とともに農業用水の利用形態が用排水分離方式へと構造的に改変されてきた。その結果、従来の水田から水田への排水流下経路が減少し、農業排水は水田から排水路へと直接的に流れ、付近の河川あるいは琵琶湖へ流下するようになった。このような農業排水の流下過程の変化は琵琶湖への農業流入量に大きな影響をもたらすものと考えられる。そこで、滋賀県下での圃場整備事業の進捗率は農薬による琵琶湖の汚染に影響を与えるものと想定した。滋賀県

Fig. 2. The relation between CNP concentration in Isaza and CNP runoff

○: based on data from 1965-1975

●: based on data from 1976-1987

(a) The relationship between CNP concentration in Isaza and the amount of CNP used in Shiga prefecture

(b) The relationship between CNP concentration in Isaza and the degree of CNP runoff (CNP concentration $\times$ rainfall in May and June/1,000)

(c) The relationship between CNP concentration in Isaza and the modified degree of CNP runoff (the degree of CNP runoff $\times$ rate of paddy field benefited by modern irrigation method)

での圃場整備事業は、1960年代半ばから事業は開始され、1976年に整備率は30%以上となり、1980年には50%を超え、1987年の進捗率は73.6%となっている(滋賀県, 1990)。もちろん、その進展は琵琶湖周辺で地域的ばらつきはあるが、ここでは全県下で平均的に進捗したものとして取り扱った。

先に記した修正流出度数 (CNP 使用量 * 雨量 / 1,000 * 圃場整備進捗率) とイサザ体中の CNP 濃度との関係を考察する。修正流出度数とイサザ体中濃度の経年変化を Figure 1 c に、両者の関係を Figure 2 c に示した。両者の相関係数は $r=0.851$ となり、流出度数とイサザ体中濃度との相関係数 ($r=0.527$) よりも高い相関が得られ、1976年前後の2つのグループに分かれることなく、全調査期間を通してイサザ体中濃度変化を統一的に説明することが可能となった。

CNP は水稻移植前後に田面に施用される水田用除草剤であり、農業排水とともに河川湖沼へと流入する。農業排水あるいは農業排水が流れこむ河川での CNP 濃度は 1973 年以降各地で調査され、その結果をまとめた報告 (中南ら, 1985) によると、 $19 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の値が検出されている。そして、概ね田植え前後に高い値が記録され、秋から冬にかけては河川水から検出されなくなる。

琵琶湖周辺の水田地帯の水稲田植え時期は、北湖流域で5月上旬、南湖流域では5月下旬から6月上旬であり、この時期に河川水中の CNP 濃度は最大値を示す。筆者らが滋賀県下の河川で調べた結果でも同様の傾向が認められ (渡辺・石田, 1983)。8月以降に検出されることは極めてまれであった。すなわち、CNP の湖内への流入時期は5月から8月の間に集中しており、それ以外の時期は新たな流入がほとんどないか、あるいは河川水に溶解した状態ではなく、土壌粒子に吸着した状態で流入するものと思われる。CNP が河川水中で高い濃度で検出される5月から6月はイサザが湖岸近くに接近し、産卵し、孵化する時期と一致しており、この時にイサザは湖心部よりも高い濃度の CNP に暴露されることが考えられる。その後、湖岸から離れて湖心部へ移動し、成長する。筆者らが南湖に流入する真野川河口で1986年5月に調査した結果、真野川河川水中の CNP 濃度が $132 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ で、湖内沿岸部の濃度は $22 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、同時期の湖心部での濃度は $1 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下であった (筆者未発表)。イサザは次年度に湖岸に接近するまでは $1 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度の CNP 濃度環境下で生息しているが、CNP の化学的性質 (脂溶性) によって

生物体内に濃縮蓄積される。CNP の willow shiner での濃縮係数は 5,700 であると報告されており (Tsuda *et al.* 1991), 魚類への濃縮は高いことを示している。河川に生息する魚類中の CNP 蓄積について調査した報告によると、河川水中から CNP が検出されなくなると、ほとんど同時期に河川に生息する魚類体内からも検出されなくなることから、CNP の環境汚染は一過性であると考えられている (Watanabe, 1983)。これに対して、琵琶湖産のイサザでは10月から11月に採取した試料で CNP が検出され、さらに1985年に8月と11月に採取したイサザ体中の CNP 濃度は $35 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ と $38 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ とほぼ同じであった。これらの結果から、調査対象魚種の違いはあるが、琵琶湖のように水の滞留時間の極めて長い湖における CNP 汚染を河川と同一視することはできないと考えられる。

河川への流出濃度に影響を及ぼす要因として、その流域で使用された農薬量と使用形態、農薬の物理的・化学的性質の他に、施用時期における気象条件、とりわけ降雨が大きな影響を及ぼすことは容易に推察される。河川水中の農薬濃度と降雨量との関係を報告したもの (Sudo and Kunimatsu, 1992) によると、降雨後に流出濃度は最大となる。この傾向は水田のみならず、ゴルフ場などの非農耕地についても同様であり、また農薬のみならず窒素やリンなどの栄養塩類の水田からの流出についても適用される (武田ら, 1990)。これらのことから、CNP の水田からの流出量、琵琶湖への流入量ならびに琵琶湖内で本剤に暴露されるイサザ体中の濃度もまた支配されるものと推定されるが、Figure 2 b に示したように、降雨量を取り入れて求めた流出度数によってはイサザ体中濃度の経年変化を合理的に説明するには不十分であった。

農地に投下された農薬が農業用水とともに琵琶湖へと流下して行く経路は時代とともに変遷してきた。本調査を開始した1960年代以降でもっとも大きな変化を示したものとして、圃場整備事業による農業排水の流下経路の変更がある。この事業によって、それまでの基本的灌漑様式であった“田ごし灌漑”から“用排水分離”様式へと変化させた。“田ごし灌漑”様式では排水は隣接水田の用水となり、順次、水田を通過して河川湖沼に流下したのであるが、用水と排水が分離されたために、農業排水は再び農業用水となることは少なく、河川や琵琶湖に直接流入する経路を迎えることが多くなった。“田ごし灌漑”の場合には、水田から流出した農薬は次の水田へと流下し、そこで吸着・分

解されることが期待されるが、用排水分離による水管理システム下では、分解・吸着の機会が減少せざるを得ず、農薬や栄養塩類の河川湖沼への負荷量が増大することは予測される。Figure 2cで示したように圃場整備進捗率を取り入れて求めた修正流出度数はイサザ体中のCNP濃度の経年変化と高い相関($r=0.851$)を示し、圃場整備事業による水管理システムの変更が琵琶湖内への農薬の流入増大に強く影響していることを示唆するものである。

以上のように、イサザ体中のCNP濃度にはCNP使用量、使用時期の降雨量、農業灌漑様式の変化を反映していると考えられる。河川湖沼の農薬汚染の状況を推定するためには、使用量のみに着目するのではなく、個々の農薬の使用状況を総合的に把握することが必要である。

摘 要

琵琶湖産イサザ (*Chaenogobius isaza* TANAKA) に含まれる水田用除草剤CNPを1963年から1987年までの25年間にわたって分析した。CNPは1965年から使用されているジフェニル・エーテル系の除草剤であり、水田の田植え前後にのみ使用される。滋賀県下でのCNP使用量とイサザ体中の濃度との相関係数は0.404であり、CNPの使用量の変化だけではイサザ体中濃度の変化を合理的に説明することはできなかった。そこで、農薬の水田からの流出に大きな影響を及ぼす雨量(本剤が使用される5月と6月上旬の雨量)およびCNP使用量との関係を調べたところ、相関係数は0.527となった。しかし、1965年から1975年までと1976年から1987年までのイサザ体中の蓄積傾向は異なっており、使用量および雨量以外の要因が関与していると考えられたので、農業排水の琵琶湖への流入様態を大きく変えた圃場整備事業の進捗率を加味して考察した。使用量、雨量、進捗率から求めた係数とイサザ体中の濃度との間の相関係数は0.851となり、1965年から1987年までのイサザ体中のCNP濃度変化をかなりの程度説明することが可能となった。以上の調査結果および考察から、水生生物への農薬の蓄積動態には当該農薬の使用量のみならず水を取りまく環境の変化が大きな影響を及ぼすとの結論を得た。

文 献

- 中南 元 (1983): 除草剤CNPの毒性 葉のひろば 66: 4-24.
- 中南 元・石田紀郎・国松孝男・鶴山 茂 (1985): ジフェニル・エーテル系除草剤による琵琶湖・淀川水系、築後川および有明海周辺等の水系の汚染生態化学, 8 (1): 3-11.
- 丸 論 (1985): 千葉県内河川の農薬モニタリング 生態化学, 8 (3): 3-10.
- 中西 昇・名越 誠 (1984): 琵琶湖産イサザの食性の年変動 陸水学雑誌, 45: 279-288.
- 日本植物防疫協会編 (1963-1989): 農薬要覧
- 滋賀県 (1990): 滋賀県ほ場整備事業実施資料
- SUDO M. and T. KUNIMATSU (1992): Characteristics of pesticides runoff from Golg Links. Wat.Sci. Tech., 25 (11): 85-92.
- 武田育郎・国松孝男・小林慎太郎・丸山利輔 (1990): 降雨時における水田からの汚濁負荷出 農業土木学会論文集, 147: 79-85.
- TSUDA T. S. AOKI, M.KOJIMA and H. HARADA (1991): Accumulation and excretion of oxadiazon, CNP and chlomethoxynil by willow shiner. Pharmacol. Toxicol., 96: 373-376.
- 渡辺信英・石丸 優・石田紀郎・片山幸士・喜多山繁 (1979): イサザによるPCB汚染の追跡 陸水学雑誌, 40: 66-73.
- 渡辺信英・石田紀郎・石丸 優・片山幸士・喜多山繁 (1981): 淡水魚イサザによる有機塩素系農薬汚染の追跡 日本農薬学会誌, 6: 31-36.
- 渡辺信英・石田紀郎 (1983): 琵琶湖水系における有機塩素系化合物の追跡 生態化学, 6 (3): 28-36.
- WATANABE S. and K. ITO (1983): Investigation on the contamination of freshwater fish with herbicides (CNP, Chlomethoxynil, Benthocarb and Mokinate) J. Pesticide Sci., 8: 47-53.
- 山田忠男 (1976): ジフェニル・エーテル系除草剤の土壌中における動態 植物防疫, 30 (8): 312-318.
- (著者: 石田紀郎, 京都大学農学部, 〒606-01 京都市左京区北白川追分町, 赤羽耕介, 長崎県水産試験場, 〒850 長崎市松ヶ枝町7-29, Norio ISHIDA, Faculty of Agriculture, University of Kyoto, Kitashirakawa-Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto, 606-01. Kousuke AKABA, Nagasaki Fishery Experimental Station, 7-29 Matsugae-cho, Nagasaki 850, Japan)

1994年4月23日 受付

1994年7月9日 受理