

2 水質課

除草剤プロマシルによる水稲被害と プロマシルの土壌分析法について

水質課 古賀鉄也・馬場千枝子・光武隆久

1 はじめに

昭和56年8月下旬、佐賀市内の水田で部分的に水稲が枯れる被害が起こり、当センターへ佐賀市衛生課から水田土壌の検査依頼があった。土壌pHに異状はなく原因が不明であったが、被害の程度、周囲の状況などから付近にある石油会社の貯蔵タンクと何らかの関連があるものと考えられた。関係者で補償問題などについて話し合いが続いたが進展がみられなかったので、再度10月中旬に市衛生課及び県公害対策課などによる現地調査の結果次の3点から石油会社に散布したプロマシルが水田へ浸出し、被害を与えたものと考えられた。

(1) 被害水田部分に隣接する石油タンク敷地に

7月中旬から最初の被害届出があった8月上旬まで雑草防除のためプロマシルを散布していたこと。

(2) タンク敷地は水田より約30cm高い盛土となっており、ここからの排水がブロックへの排水管(穴)を通じて水田へ流入する構造となっていること。

(3) 稲の枯れた部分の土壌ではこれ以外の部分と比較してプロマシル濃度が高かったこと。

このようなことから、我々は原因物質と考えられたプロマシルの土壌分析を行ったところ、プロマシルを検出することができ、被害等の補償問題も解決することができた。

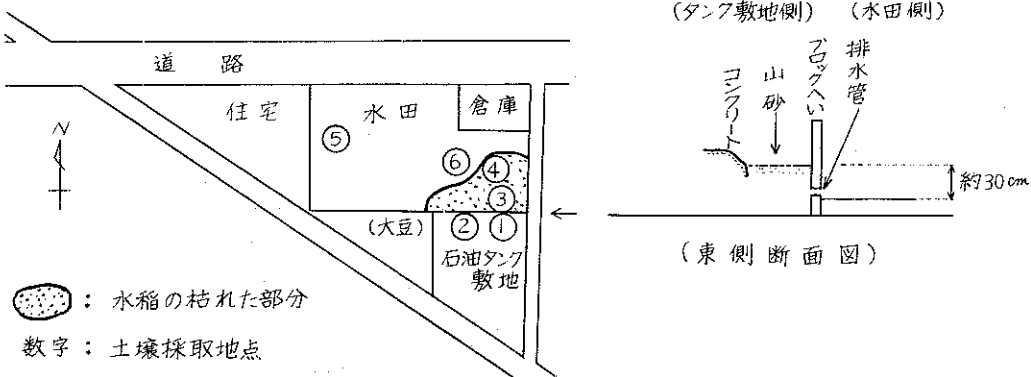


図1 付近見取図

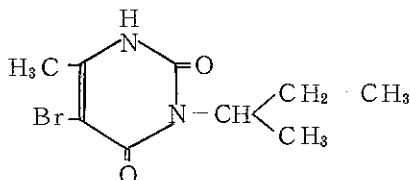
プロマシルの土壌分析については確立されたものがないため、抽出条件クレンジング操作方法な

どについて種々検討を行い、ほぼ満足すべき土壌分析法の開発を行ったので報告する。

2 ブロマシルについての概要

石油会社敷地に散布されたブロマシルは、非農耕地用の除草剤（ブロマシル含量5%、商品名ハイパーX）である。非農耕地に使用されるブロマシルの量など実態については不明であるが、ミカン、モモ及び畑作への使用量は55年全国で88トン（80%水和剤）となっており九州では佐賀県が4.9トンと最も多い。^{注1)}

ブロマシルの構造式は1個の臭素原子を有するウラシル誘導体でラットでの急性毒性LD₅₀^{注2)} 5,200mg/Kg、コイのTLM₁₀~40ppmを示し、また土壤中では残留性と下方移行性が大きいなどの特徴があるとされている。



5-bromo-3-sec-butyl-6-methyl-uracil

図2 ブロマシルの構造式

3 ブロマシルの土壌分析法の検討

ガスクロマトグラフ：島津GC-4BM(⁶³Ni)
 カラム { 充てん剤：DEGS + H₃PO(2 + 0.5%)
 Chromosorbw(AW-DMCS)
 80 ~ 100 mesh
 長さ：1.5m × 3mm ガラス
 温度：190℃
 キャリヤーガス：N₂ 1.6Kg/cm²

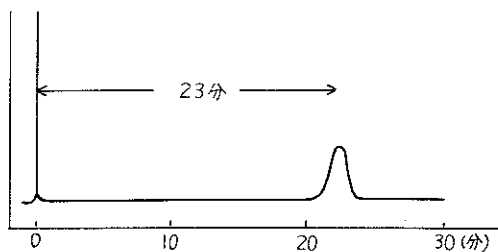


図3 ブロマシル標準品のガスクロマトグラム

ブロマシルは分子中にハロゲン（臭素）を有し電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ（ECD-GC）で高感度に検出できることを利用して以下の検討を行った。

(1) GC条件

GCは島津製作所GC-4BM（検出器は⁶³Ni）を用い、カラム温度190℃、キャリアガス窒素15Kg/cm²に設定し、カラム充てん剤液相にDEGS + H₃PO₄（2 + 0.5%）を用いた場合、カラム長さを2mとすると保持時間は約46分となった。そこでカラム長さを1.5mのものを調製し直したところブロマシルの保持時間は2分の1に短縮できた。液相にシリコンOV-17を用いた場合、カラム長さ2mでも保持時間は約17分となった。

ブロマシルの定量用標準液は、和光純薬製ブロマシル標準品を用いて0.1ppmのベンゼン溶液としたものを使用した。

(2) 水からの抽出条件の検討

表1 ブロマシルの抽出時のpHの影響

pH	添加量 (μg)	回収量 (μg)	抽出率 (%)
2	50.0	23.8	48
4	50.0	23.8	48
6	50.0	23.8	48
8	50.0	23.8	48
10	50.0	13.6	27
12	50.0	6.3	13

土壌からの抽出検討に先立ってこれより簡単な水についてブロマシルの抽出に及ぼすpHの影響及び抽出溶媒について検討した。

ア. pHの影響

ブロマシルのアセトン液10ppm5mlをpH2~12に調節した水300mlに添加した後、n-ヘキサン+ベンゼン（1+1）100mlで振とう抽出する。

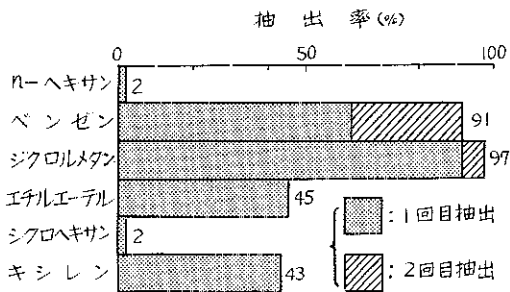


図4 各溶媒によるプロマシルの水からの抽出率

溶媒層を無水硫酸ナトリウムで脱水後GCに供した。その結果、酸性～弱アルカリ性 (pH 2～8) で抽出率が高かった。pH 10及び12の場合もpHを酸性側 (pH 6) に戻して抽出を行うと、最初から酸性で抽出する場合と同様に抽出された。これはプロマシルが弱酸性物質であることを示しており、強アルカリ性で分子中の1位のN-HからH⁺が遊離することによるものと考えられる。

イ。抽出溶媒 n-ヘキサン、ベンゼン、ジクロロメタン、エチルエーテル、シクロヘキサン、及びキシレンの6種について検討した。

水 (pH約6) にプロマシルのアセトン液10ppm 5 mlを加え、1回につき50mlの各溶媒で抽出した。その結果、抽出率はジクロロメタンでは1回で91%、2回で97%と最も高く、ベンゼンでは2回で91%の抽出率となった。

(3) 土壌からの抽出条件等の検討

ア。抽出溶媒

プロマシルを散布した石油会社敷地 (採取地点No.1表層) の土壌を風乾し、1mm網目のふるいを通したものをからよく混ぜて10gずつ秤取する。これに水、メタノール、エタノール、アセトニトリル、アセトン及びイソプロパノールの6種の各溶媒50mlを加えて1時間振とうする。5Aろ紙を通した抽出液30mlを分取し、水300mlを加えてジクロロメタン50mlずつで2回抽出する。その結果、アセトニトリルが最も抽出量が多く、水ではアセトニトリルの10分の1であった。

表2 各溶媒によるプロマシルの土壌からの抽出量

溶媒	抽出量 (μg)	順位
水	35.8	6
メタノール	250.9	4
エタノール	296.5	2
アセトニトリル	349.9	1
アセトン	246.9	5
イソプロパノール	291.3	3

イ 転溶率

プロマシルのアセトニトリル抽出液をジクロロメタンへ転溶する際の水の最適添加量について検討した。プロマシルのアセトニトリル液1ppm 30mlに対して15ml～600ml (アセトニトリルの2分の1～20倍量) の6段階の水を加え、1回につき50mlのジクロロメタンで抽出した。その結果、アセトニトリルと等量の水を加えた場合が最も転溶率が高く、2回抽出で100%となった。

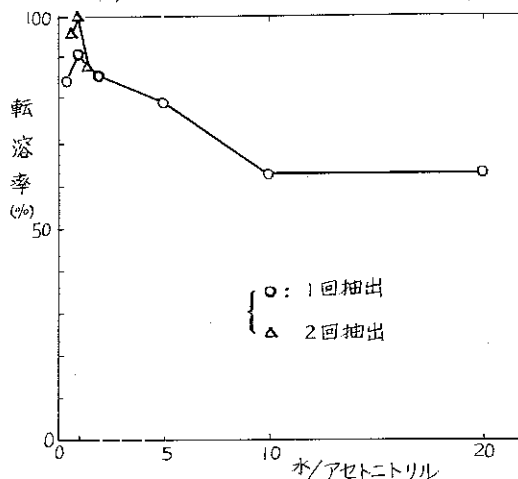


図5 プロマシルのジクロロメタンへの転溶率

ウ 振とう時間

アの抽出溶媒の検討で使用したのと同じ風乾土壌を10gずつ秤取し、アセトニトリル50mlを加えて、15分～60分の6段階の時間振とうした。ま

た、アセトニトリルを加える前に水 5 ml を加えて湿潤状態にした場合についても検討した。その結果、風乾及び湿潤状態ともに 30~60 分で平衡に達し、抽出量に大差は認められなかった。

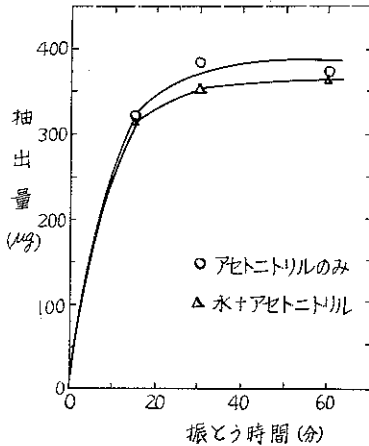


図6 各振とう時間によるプロマシルの土壌からの抽出量

エ. カラムクロマトグラフィー

プロマシルのカラムクリンアップを行う場合の吸着材の種類及び量並びに溶出条件について検討した。

130℃で3時間以上加熱し活性化したシリカゲル(ワコーゲルS-1)とフロリジルの各吸着材をn-ヘキサンで内径10mm, 高さ300mmのクロマト管につめる。プロマシルのベンゼン液2ppm 5mlをカラムにのせた後, 最初エチルエーテル含有ヘキサン, 次にエタノール含有ヘキサンを流下する。

その結果, プロマシルはシリカゲル1φを使用して最初15%エーテル含有ヘキサンを流した後の2%エタノール含有ヘキサン100ml画分に全量溶出した。

表3 フロリジル及びシリカゲルによるプロマシルのカラムクロマトグラフィー

吸着材(φ)	溶出液{第1画分 第2画分 (ml)}	回収率 (%)
フロリジル5	10%エチルエーテル, ヘキサン100	nd
	1%エタノール, ヘキサン100	nd
シリカゲル1	15%エチルエーテル, ヘキサン100	nd
	2%エタノール, ヘキサン100	109

nd: < 5%

4 プロマシルの土壌分析法

以上の検討結果に基づきプロマシルの土壌分析法を組み立てた。すなわち, 土壌10φを共栓三角フラスコ(200ml容)に秤取し, アセトニトリル50mlを加えて1時間振とうする。5Aろ紙を通したる液30mlを分取し, 土壌からの水分を考慮して, 全水分がアセトニトリルと等量となるように水を加えジクロロメタン50mlずつで2回抽出する。抽出液を合わせ無水硫酸ナトリウムで脱水後, KD濃縮器で溶媒を全部留去してからベンゼンで5mlに定容する。130℃で3時間以上加熱活性化したシリカゲル(ワコーゲルS-1)1φをn-ヘキサンで内径10mm, 高さ300mmのクロマト管につめて少量の無水硫酸ナトリウムを積層する。ベンゼン液の試料4mlをカラムにのせて最初15%エチルエーテル含有ヘキサン100mlを流した後, 2%エタノール含有ヘキサン100mlを流してプロマシル画分を得る。これをKD濃縮器で濃縮し(最終液はベンゼン液とする)ECD-GCに供する。

有明海(六角川地先)の風乾した底質10φにプロマシルのアセトニトリル液10ppm 2mlを添加しこの分析法による全工程回収率を求めた。

その結果, 平均106%(n=3, 標準偏差パーセント27)となった。

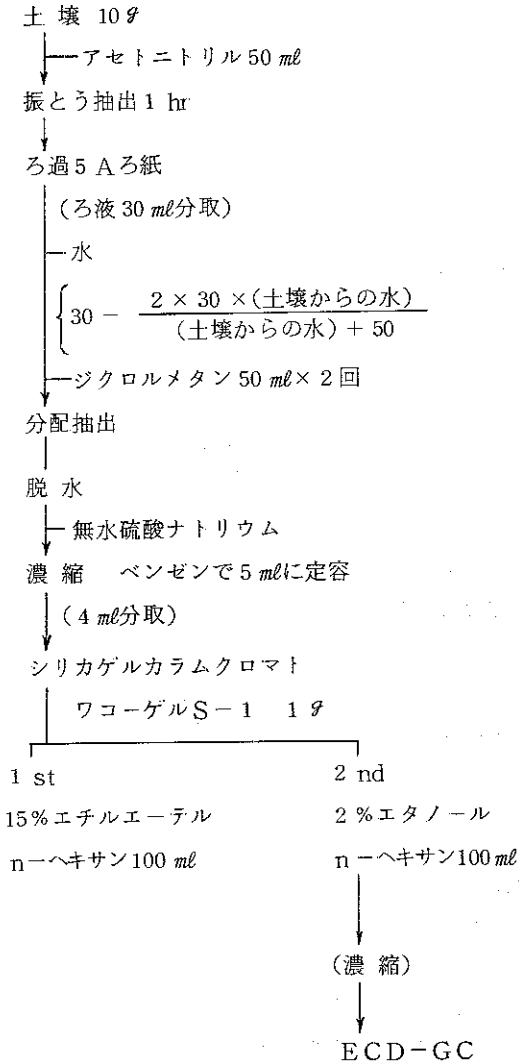


図7 プロマシルの土壌分析法フローシート

表4 被害時点の土壌(表層)中のプロマシル濃度

採取月日	地点 No.	プロマシル $\mu\text{g/g}$ 乾
S 56. 8. 22	4	0.25
"	5	0.16
"	6	0.13
S 56. 10. 19	1	17.2
"	2	0.29
"	3	1.07

5 被害水田土壌等の分析結果

(1) 被害時点のプロマシル濃度

図1の土壌採取地点で採取された土壌を湿潤状態で分析した。その結果、表4のとおりプロマシルは水稲の枯れた部分で0.25~1.07ppm, 石油会社敷地で0.29~17.2ppm検出された。

(2) 田植え前(S57 5月)のプロマシル残留濃度

最初の被害発生から約10カ月経過後の土壌中のプロマシルの残留状況について調査を行った。

ア. 試料の採取, 調製

被害水田の10mメッシュの中央地点12個所で、表層10cmまでの土壌を直径7.5cmの円筒形土壌採取器を用いて1個所につき2回サンプリングした。この中の1地点(南東隅のSt. A-1)では10cm毎に深度別のサンプリングを行った。試料はポリエチレン袋に入れて持ち帰りバットに移し3~4日風乾した後、乳鉢で粉碎、混合して分析に供した。

イ. 分析方法, 分析結果

風乾土壌では水分がほとんど含まれていないこと、また分析操作を簡単にするため 図7の分析フロー中のジクロロメタンによる分配抽出工程を省略する方法で行った。St. C-3の土壌にプロマシルのアセトン液10ppmを1ml添加後1夜放置してアセトンを除いた後分析した場合の全工程回収率は、平均92% (n=4 標準偏差パーセント1.7)となった。

この方法による分析結果は図8に示すとおりで56年8月水稲の枯れた部分のSt. A-1~A-6でプロマシルは0.02~0.08(平均0.05ppm), これ以外の地点でnd(<0.01)~0.01ppmとなり被害時点の10分の1以下に減少していた。St. A-1の20~60cmの下層の土壌ではプロマシルはすべて検出されなかった。

なお、湿潤な土壌を風乾することによる分析値への影響について検討したが、3~4日間の短期

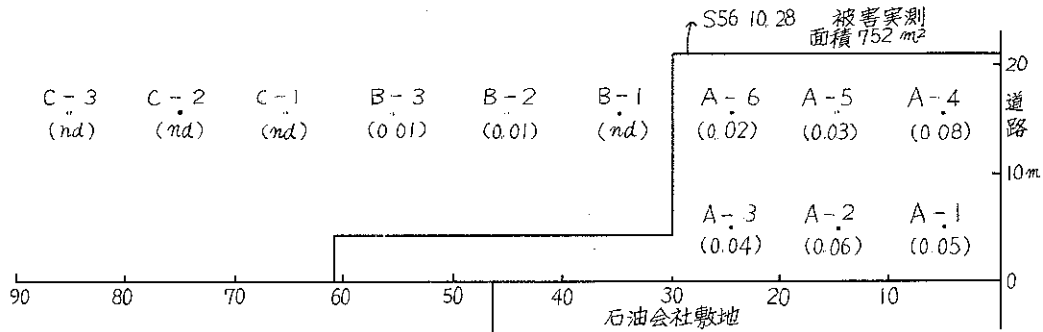


図8 田植え前 (S 57 5 25) の土壤中のプロマシル濃度

() : 表層10cm中プロマシル $\mu\text{g}/\text{g}$ 乾

間ではプロマシルの揮散等による損失は認められなかった。すなわち、ポリエチレン袋に入れて冷蔵庫に保存しておいた被害水田土壌 (採取地点 No. 3 表層) に水を加えてよく混ぜた後 2 等分し、一方は湿潤状態で分析に供した。他方は 4 日間室内で風乾した後、水を加えて風乾前の湿潤状態に戻して分析を行った。

GC条件

ガスクロマトグラフ：島津GC
 4 BM (^{63}Ni)
 カラム充てん剤：シリコンOV-17 2%
 chromosorbw(AW-DMCS), 60-80 mesh,
 長さ：2 m × 3 mm ガラス, 温度：190 °C,
 キャリヤガス N_2 1.5 Kg/cm^3

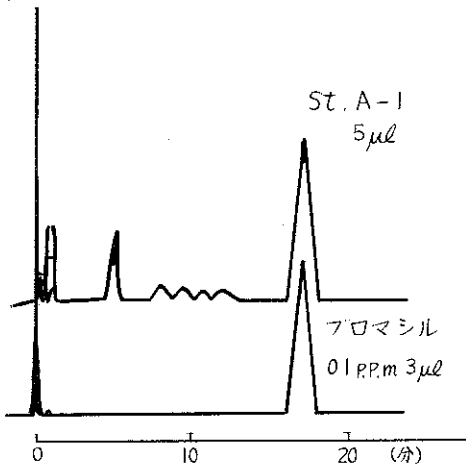


図9 土壤中のプロマシルのガスクロマトグラム (St. A-1 表層)

その結果、湿潤試料では平均 1.07 ppm ($n = 3$,

標準偏差パーセント 2.4), 風乾試料では平均 1.10 ppm ($n = 3$, 標準偏差パーセント 3.6) となった。

ところで 土壤中のプロマシル濃度と水稻の枯れる被害の関係については、長崎県総合農林センターの藤原氏の研究によると 10 アール当たり 50 g (プロマシル含量 80% 製剤) で葉枯れが発生するとされている^{注3)}。これを 土壤の比重 2.6、水分 37%、深さ 10 cm と仮定して換算すると被害発生濃度は、 $(50 \text{ g} \times \frac{80}{100}) / (1000 \text{ m}^2 \times 0.1 \text{ m} \times 2.6 \times \frac{100 - 37}{100}) = 0.24 \text{ ppm}$ となる。田植え前の残留濃度は、この濃度の 5 分の 1 (平均) と低く、水稻へ影響はほとんどないものと思われる。

6 おわりに

石油会社では、被害の補償のほか、プロマシルの新たな散布の中止と敷地のアスファルト舗装などの対策を実施しているが、今後プロマシル剤の保管等取扱いには十分な注意が望まれる。

この調査研究の内容は、第 7 回九州衛生公害技術協議会化学部会 (S57年 2 月, 福岡市) 及び第 19 回全国衛生化学技術協議会年会 (S57年 9 月, 京都市) で一部発表を行った。

文献

- 1) 植物防疫協会：“農薬要覧” (1981)。
- 2) 鈴木照磨：“農薬公定検査法註解”，南江堂 (1972)
- 3) 藤原帝見：九農研誌