

除草剤の水および土壌中における分解

農業環境技術研究所 除草剤動態研究室 上路 雅子

1. はじめに

農薬の使用は、多くの場合、開放された空間で行われ環境中に広く揮散することから、生物への影響、環境汚染などが懸念され、そのために、いろいろな側面から農薬の環境動態に関する研究が進められている。除草剤は土壌に直接施用されることが多く、さらに、茎葉散布された場合でも作物に付着されない大部分が土壌に落下する。水系に関してみると、地下水への移行のほか、水田用除草剤では直接水系に投入され河川水の地表水にいろいろの経路を通じて薬剤が入り込むことになる。除草剤の安全で適正な使用を論じるためにも、除草剤の化学、環境要因、非標的生物との関係などから総合的に問題を解明することが必要とされている。

環境中における除草剤は、蒸散、化学的・生物的・あるいは光による分解、土壌吸着、土壌溶脱など様々な過程を経て消失する。その過程において除草剤の施用方法、気象条件、土性や薬剤の散布前歴など土壌条件そして除草剤の物理化学性及び生物的特性などが大きく関与してくる¹⁾。ここでは、水および土壌中における除草剤の質的変換、すなわち、化合物が構造変換して得られる分解物の生成要因や分解物の生成機構などを中心にしてまとめたので紹介したい。

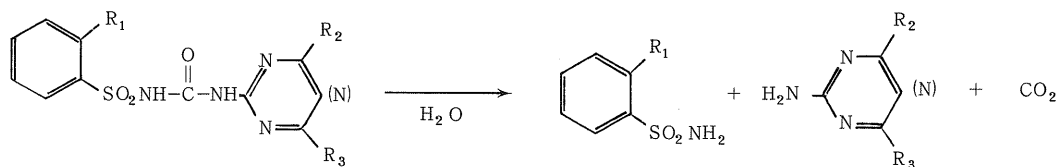
2. 水中における分解

稲作栽培で除草剤を施用した直後に田面水中の濃度が高いもので10ppmをこえる報告もあり²⁾、水田周辺の環境に与える影響が危惧される場合がある。使用された除草剤は、田面水中に浮遊したり底土に吸着するほか、水とともに複雑な行動をとることが予想される。土壌浸透水による地下浸透や水尻から排水路への流出が考えられるが、このような過程における水中の除草剤の分解には、加水分解などの化学反応、光化学反応、あるいは水生生物等が関与する。

加水分解反応は、化合物の構造・特性に依存するが温度、pHなどによっても影響を受ける。ごく微量で高い効果を発揮する殺草活性と高い選択性由来して、近年、使用量が飛躍的に増加しているスルフォニル尿素系除草剤について表1にまとめた。一連の化合物は、加水分解によってカルボニル・炭素部位で分解を受けスルフォンアミド、ヘテロ環アミド、二酸化炭素が生成される。この反応においては、表1に示すとおり酸性側において、また、温度が高いほど分解が進行することが明らかにされており³⁾、水田での使用において適切な水管理が必要であることを示唆している。

太陽光のエネルギーによる除草剤の分解は、水中ばかりか植物体表面や土壌中での大きな分解要因で、各環境場面における光反応に関する研究が盛んに行われている。実験室的には系を

表1. スルフォニル尿素系除草剤の加水分解におけるpHと温度の効果



温度 (°C)	除 草 剤 名	R ₁	R ₂	R ₃	半 減 期 (日)			
					pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
25	Sulfometuron methyl	C O ₂ C H ₃	C H ₃	C H ₃	18	—	—	—
	Bensulfuron methyl	C O ₂ C H ₃	O C H ₃	O C H ₃	11	—	143	—
35	Chlorsulfuron	C l	C H ₃	O C H ₃	6.0	53	256	208
	Chlorimuron ethyl	C O ₂ C ₂ H ₅	C l	O C H ₃	2.4	7	64	89
45	Sulfometuron methyl				1.8	6	15	20
	Chlorsulfuron				1.7	14	51	58
	Chlorimuron ethyl				0.6	4	14	18
	Sulfometuron methyl				0.4	1	6	7

ヘテロ環: Chlorsulfuron はトリアジン, その他はピリミジン.

単純にするため, 溶液に光源として自然光あるいは紫外線ランプなどの人口灯を照射し化合物の分解を経時的に追い, 同時に生成物を各種機器によって同定する。自然界においては光化学反応に影響を与える因子が存在し, これらが量的, 質的に変化することによって化合物の反応がさらに複雑になる。因子として, 天然の光増感剤, 酸素, pH, 酸化剤などが挙げられている。太陽光照射条件下でプロモブチドの光分解が検討された結果, 半減期が約13週(蒸留水), 12週(海水), 11週(水田水), 1.3週(2%アセトン水)の速度で分解した⁴⁾。また, MCPAでは約20日(蒸留水), 6日(滅菌した水田水)の報告があり⁵⁾, 薬剤の光分解を促進する物質の含有や使用する有機溶媒による光増感剤としての影響が示唆されている。さらに, 水素イオン濃度を変えた場合にも光反応に対する影響が認められている。トリフルラリンは酸性とアルカリ性条件下での光照射により分解生成物の生成量, 反応経路が異なることが明らかに

されている⁶⁾。

さらに, 光反応の多くがラジカル反応であるため, ジフェニルエーテル系・フェノキシ酢酸系除草剤では, pHの違いや塩基あるいは陰イオンなどの触媒が共存する場合に生成する物質が異なることがある。なお, 光反応によってチオリン酸エステルの酸化的脱イオウ, チオエーテルの酸化, アルキル基・アリル基の酸化, 脱ハロゲン, 還元, 転移, 異性化などさまざまな反応が起こり, これらによる分解生成物は動植物の代謝物と同一であることも多い。

田面水, 河川水中の水生生物によっても除草剤は分解を受けていると考えられるが, これに関する報告は研究の進んだ殺虫剤と比較しても極めて少ない。アトラジンの水中での分解物である脱アルキル体が緑藻 *Chlorella pyrenoidosa*, *Scenedesmus quadricuda* の光合成を阻害し生育障害を起こすことが報告されているが⁷⁾, 環境生物への影響を考慮する点からも除草剤の代謝研究の対象生物を拡大する

ことが望まれる。

ゴルフ場での農薬使用により排出水中に薬剤が流出し社会問題になったことから、環境庁では水質汚濁を防止するため、除草剤については現在まで11薬剤の排出水中における指針値を設定し、これに基づいて薬剤に関する排水口での水質調査とゴルフ場下流の水道水源における水質監視が続けられている。

3. 土壌中における分解

土壌に施用された農薬は、土壌吸着、ガス化による大気への拡散、水系への移行そして土壌中での分解によって消失する。土壌吸着は土壌有機物あるいは粘土鉱物等の微細粒子にイオン結合、共有結合などにより結合することで起こるもので農薬が生物活性を失って土壌中に長期間保持される結果になる。パラコートのように陽イオン性のものは吸着性が強い。土壌からの主な消失要因として、土性、粘土鉱物の種類、pH、有機物含量、水分含量、土壌温度などがあげられる。

土壌中における分解は、光分解・加水分解などの非生物分解と生物的分解に大きく分けられる。ここでは、土壌中での生物的分解、特に分解に大きな役割を果たしている微生物による分解を中心にまとめた。1949年 Audus が 2,4-D の分解に微生物が関与することを示唆したことが除草剤の微生物分解の最初の報告であり⁸⁾、その後、多くの研究者によって分解菌の分離が行われ、これをもとにして除草剤の代謝研究が進められた。分解には、細菌、放線菌、糸状菌、酵母など多数の分解菌が関与することが知られている。

微生物分解には土壌の酸化還元状態が最も強く影響する。ベンチオカーブでは土壌の種類に

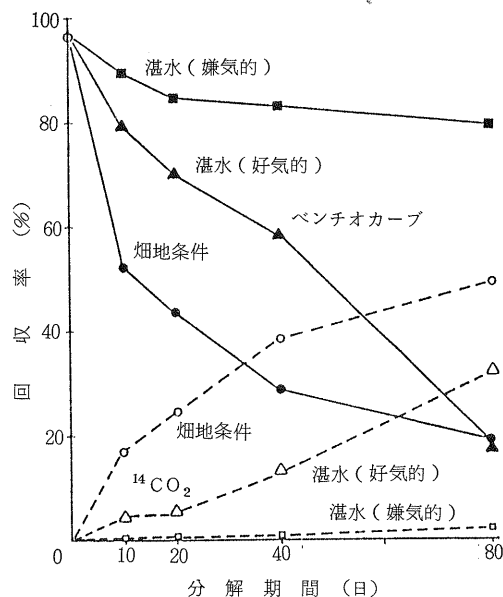


図1. 各種土壌条件下における¹⁴C-ベンチオカーブの消失と¹⁴CO₂の生成

関係なく、酸化的（好氣的）条件で速やかに分解して¹⁴CO₂が顕著に生成したのに対し還元的（嫌氣的）条件では分解が遅い（図1）⁹⁾。これと反対に、NIP、CNPなどのジフェニルエーテル系除草剤では還元的である湛水土壌の方が速やかに減少し、主反応としてニトロ基が還元されたアミノ体が生成される¹⁰⁾など化合物によって分解条件が著しく異なり、生存する分解微生物の種類の多様性を示している。さらに、有機物含量の多い土壌では微生物が多くいることから、除草剤分解菌の活性が高い可能性が大きく分解が速いことが一般的であり、堆肥、グルコースなどの微生物栄養源を添加することで大部分の薬剤は分解が促進される。また、分解菌の至適 pH に関連して土壌 pH が分解速度に影響をおよぼすこともある。

同一種の除草剤を繰り返し施用した場合、その薬剤の分解が著しく速まることがある。有機リン系・カーバメイト系殺虫剤では多くみられる現象であるが、除草剤でもいくつかの薬剤で

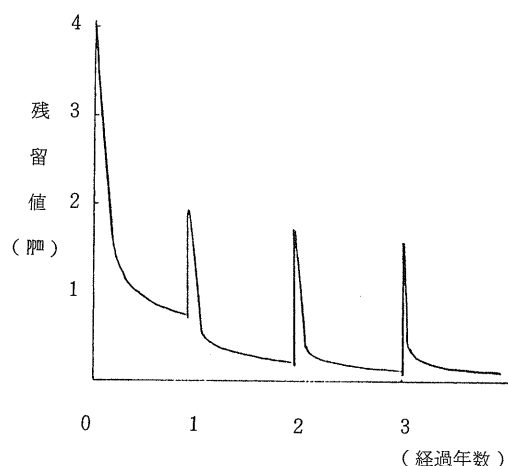


図2. EPTCの毎年1回反復施用による分解

認められており土壤中に薬剤分解菌が集積し分解活性が高まったこと (enhancement) を示している。チオカーバメート系除草剤EPTCの分解菌として *Rhodococcus* sp. が分離され毎年EPTCを反復施用することでDickらの結果¹¹⁾から図2のような分解の速度が作図された。さらに、構造の類似している化合物でも「交叉分解性」の現象である分解促進があり、EPTCを4年間連用した土壤ではチオカーバメート butylateでもEPTCと同様の速度で分解が進行することが明らかにされている¹¹⁾。

このように同一種の薬剤の連用土壤では分解菌の活性が著しく高まることによって、除草剤の消失が速まり薬剤の効力の持続性が期待できなくなり対策を講じる必要性が生じてくる。なお、実験室的にはChloramphenicolを添加することでEPTCの分解活性を抑制する結果が得られている。

土壤微生物による分解機構についてはすでに膨大な研究が行われている。土壤中に薬剤を添加するとチオエーテルの酸化、エポキシドの生成、脱アルキル、脱アリル、脱ハロゲン、チオエーテルの生成、還元、アゾ化合物の生成、縮

合、異性化など多くの反応を受け、最終的には CO_2 まで分解される。一つの薬剤が完全に分解されるまで種類の分解菌だけが関与する場合と、複数種の菌によって諸反応が進行する場合とがあり、土壤環境が異なると菌のすみわけによって薬剤の分解経路に差異がみられる。また、この生物的な分解と同時に微生物が関与しない化学反応も関与しながら、薬剤は分解されていくものと考えられる。

除草剤の分解が進行すると、生成される分解物は親化合物に比較して生物活性が低くなるのが一般的である。ベンチオカーブを施用した水田で起きた矮化現象について、嫌気性細菌による脱ハロゲン体の生成に起因することが明らかにされたが、すでに、本菌の増殖を選択的に阻害する添加剤が矮化防止剤として開発されている¹²⁾。また、ニトロ基をもつCNP、トリフルラリンのようなジニトロアニリン系除草剤では、ニトロ基が還元されアミノ体が生成されるが、この分解物は土壤に吸着されやすく比較的長い間土壤に残留することになる^{13, 14)}。

4. お わ り に

これからの除草剤は、毒性、分解性、選択性などの点でますます改善が加えられ、さらに、従来と比較して極めて低薬量で高活性を示す環境低負荷型の化合物を開発することが目標であると思われる。同時に、環境生態系への影響、環境中での動態に関する今まで以上の配慮が強く望まれている。除草剤の化学構造の変換は開発研究において重要な課題であるが、さらに、難分解性の除草剤については、分解微生物を育成し分解遺伝子の解明、利用することも一つの研究方向である。また、環境中における分解が速すぎるため薬効が発揮されないことも大きな

問題であり、分解抑制剤などの添加による制御法の開発や製剤化の面からの解決なども期待される。

引用文献

- 1) Nash, R. G.,: In *Environmental Chemistry of Herbicides*, Vol.1; Grover, R., Eds., CRC Press: 131~169 (1988).
- 2) 丸 論: 千葉県農業試験場特別報告, 18, 1~62 (1991).
- 3) Beyer, E. M., Duffy, M. J., Hay, J. V. and Schlueter, D. D.: In *Herbicides: Chemistry, Degradation and Mode of Action*, Vol. 3; Kearney, P. C. and Kaufman, D. D., Eds., Marcel Dekker, Inc., New York: 117~190 (1987).
- 4) Takahashi, N., Mikami, N., Yamada, H. and Miyamoto, J.: *J. Pesticide Sci.*, 10, 249~256 (1985).
- 5) Soderquist, C. J. and Crosby, D. G.: *Pestic. Sci.*, 6, 17~33 (1975).
- 6) Crosby, D. G. and Leitis, E.: *Bull. Environ. Cont. Toxicol.*, 10, 237~247 (1973).
- 7) Stratton, G. W.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 13, 35~45 (1984).
- 8) L. J. Audus: *Plant Soil*, 2, 31~36 (1949).
- 9) 鍬塚昭三: 農薬—デザインと開発指針—, 山本出, 深見順一編集, ソフトサイエンス社: 1083~1105 (1979).
- 10) Oyamada, M. and Kuwatsuka, S.: *J. Pesticide Sci.*, 4, 157~164 (1979).
- 11) Dick, W. W., Ankuwah, R. O., McClung, G. and Abou-Assaf, N.: In *Enhanced Biodegradation of Pesticides in the Environment*; Racke, K. D. and Coats, J. R., Eds., American Chemical Society, Washington. D. C.: 98~112 (1990).
- 12) 山田忠男: 植物防疫, 44, 62~66 (1990).
- 13) 山田忠男: 植物防疫, 30, 312~318 (1976).
- 14) Wheeler, W. B., Stratton, G. D., Twilley, R. R., Ou, L. T., Carlson, D. A. and Davidson, J. M.: *J. Agric. Food Chem.*, 27, 702~705 (1979).

新刊

SHIBUYA INDEX

(英語版)

—Index of Pesticides— 1991年版

渋谷成美・ほか／編集 A 4判 778頁 定価30,000円(税込)

1978年に第1版を発行して以来、簡便に使える農薬リストとして知られていた本書の第5版。世界の農薬すべてを網羅し、一般名、商品名、コードナンバー、メーカー名、構造式、適用場面、特性を記載。単剤3,000余種を構造別に整理し、関連化合物の検索も容易にできる。また、混合剤で3,700余種も掲載。

呈内容見本

全国農村教育協会

〒110 東京都台東区台東1-26-6(植調会館) 電話/03-3833-1821 FAX/03-3833-1665