

## 農地土壌中の有機塩素系殺虫剤

— 高知県香長平野での調査例 —<sup>1)</sup>

平野千里・鈴木秀昭・堀池道郎

(高知大学農学部)

残留性が高いとされた多数の塩素化炭化水素系殺虫剤が、わが国で農薬として使用されなくなって15年余りを過ぎようとしている。これら薬剤が長期間にわたって使用されてきた農地土壌中での残留レベル、あるいはその推移を記録しておくことは、環境中での化学物質の動向についてのわれわれの知識を蓄積する上から意味のあることと思う。本文は1981年4月に、高知県香長平野東南部の畑地から採取した土壌について、数種の有機塩素系殺虫剤の残留量を調査した結果である。

### 調 査 方 法

土壌試料：分析用土壌試料は、高知県香美郡野市町西部を中心にした7地点から採取した。すなわち1981年4月28日に、各地点で施設畑および露地畑各1枚を選び、それぞれより地表下3~10cmの部分の土壌を約1kgずつ2点、合計28点を採取した。採取時の各地点の状況を第1表にまとめる。

第1表 試料採取地点の概要

試料番号	採取地点	露地・施設の別	栽培作物	摘 要
1	吉川村	施設	—	
2	同上	露地	—	
3	野市町A	施設	サツマイモ	夏は湛水
4	同上	露地	サツマイモ	年により夏は水田
5	野市町B	施設	ニラ	通年して施設
6	同上	露地	ニラ・ナス	年により夏は水田
7	野市町C	施設	ニラ	年により夏は水田
8	同上	露地	—	
9	野市町D	施設	ニラ	
10	同上	露地	—	
11	野市町E	施設	—	年により夏は水田
12	同上	露地	—	
13	南国市物部	施設	ミカン	
14	同上	露地	ハクサイ	

1) Residues of organochlorine insecticides in soils collected from farms in Kochi, Japan.  
By Chisato HIRANO, Hideaki SUZUKI, and Michio HORIIKE.  
Proc. Assoc. Pl. Protec. Shikoku, No. 23 : 73 ~ 79 (1988).

土壌試料は直ちに実験室に持ち帰り、同一畑からの試料2点をよく混合し、室内にひろげて風乾、細かく砕いた。小石、木片、植物体などを篩別した後、500gをガラスビンに入れ、5℃に貯蔵、順次分析に供した。

抽出方法：あらかじめ各試料の少量をとり、105℃で恒量まで乾燥し、試料中の水分含量を求める。試料を絶乾重として20g秤取し、試料中の水分とあわせて60mlになるよう水を加える。アセトン140mlおよびセラライト(545)5gを加え、ホモゲナイザーで3分間高速攪拌し、グラスファイバー濾紙(GF/A)で吸引濾過する。濾液の半分(土壌10g相当量)を分液ロートに移し、ヘキサン100mlを添加し、1分間激しく振盪する。飽和食塩水20ml、水500mlを添加してさらに1分間激しく振盪する。水層を捨て、ヘキサン層に飽和食塩水10ml、水100mlを加えて緩く振盪する。水層を捨て、ヘキサン層を無水硫酸ソーダで脱水した後、加熱活性化したフロリジル15gをつめたガラスカラム(内径2cm、長さ30cm)に注ぐ。エーテル/ヘキサン(15:85)200mlを流し、流出液を減圧濃縮し、ヘキサンの10mlに定容してガスクロマトグラフ分析用濃縮試料とした。各土壌試料について以上の抽出操作を2回づつ繰り返した。

ガスクロマトグラフィー：上記分析用濃縮試料の5μlをマイクロシリンジでガスクロマトグラフに注入、分析した。ガスクロマトグラフの運転条件は第2表の通りである。化合物の同定は2種類の液相での保持時間を標準物と比較して、また定量はOV-17カラムでのピーク高さを標準濃度液のピーク高さと比較して行った。本分析条件下での調査対象化合物の検出限界は第3表の通りである。

第2表 ガスクロマトグラフ運転条件

機種：島津GC-5AP
検出器：電子捕獲型( <sup>63</sup> Ni線源)
分離カラム1：ガラス製内径3mm、長さ2m；充填剤2%OV-17/ガスクロムQ(80~100メッシュ)
分離カラム2：ガラス製内径3mm、長さ1.5m；充填剤1.5%DEGS/ガスクロムQ(80~100メッシュ)
キャリアーガス：窒素60ml/分
運転温度：試料注入部210℃、カラム槽180℃、検出器230℃

第3表 分析対象化合物の検出限界  
(OV-17カラム)

α-BHC.....0.6 ppb	β-BHC.....2 ppb
γ-BHC.....1 ppb	δ-BHC.....1 ppb
アルドリン.....1 ppb	ディルドリン.....4 ppb
エンドリン.....6 ppb	p, p'-DDT.....6 ppb
p, p'-DDE.....4 ppb	p, p'-DDD.....6 ppb

## 調査結果と考察

### BHC各異性体の残留状況

分析結果を第4表にしめす。BHC各異性体の残留濃度は、α体が1~21 ppb、β体が1~44 ppb、γ体が1~14 ppb、δ体が<1~3 ppbであり、β体の残留レベルが高い数点の試料が目

第4表 農地土壤中の有機塩素系殺虫剤残留濃度(乾燥土壤中 ppb)

試料番号	$\alpha$ -BHC	$\beta$ -BHC	$\gamma$ -BHC	$\delta$ -BHC	アルドリン	ディルドリン	エンドリン	p, p'-DDT	p, p'-DDE	p, p'-DDD	全 DDT
1	1	8	1	1	*	15	*	10	*	*	10
2	4	17	2	*	*	58	*	9	*	*	9
3	2	6	7	1	3	388	*	*	11	7	18
4	1	3	3	*	*	*	*	*	6	*	6
5	21	17	1	*	1	76	*	*	13	*	13
6	1	8	2	1	*	*	*	*	26	12	38
7	3	44	14	*	*	52	*	9	9	20	38
8	2	8	4	1	8	179	*	20	34	18	72
9	1	6	2	*	*	7	*	352	195	11	557
10	2	3	14	*	*	131	8	154	151	6	311
11	3	18	5	2	*	8	20	17	26	60	104
12	2	*	4	1	*	7	*	*	11	*	11
13	2	3	7	*	*	*	*	10	21	16	47
14	2	2	6	3	*	*	*	18	8	14	41

\* 検出限界以下

についた。

$\alpha$ 体についてみると、21 ppbが検出された試料#5を除くと、1~4 ppbの範囲内におさまり、半数以上の試料では2 ppb以下であった。全BHCに占める $\alpha$ 体の比率も、上記試料#5を除くと20%以下であり、製剤の全BHC中に占めていたであろう比率(BHC原体中の組成比で70%前後)に比べかなり低い。この異性体が環境中で比較的速やかに消失することを示している。BHC各異性体間の相互変換に関連して、湖底土や海底土中での $\gamma$ 体から $\alpha$ 体への異性化が報告されているが(Benezet & Matsumura, 1973)、ここで調査した土壤試料にかんする限り、 $\alpha$ 体の残留レベルをそのような異性化で説明する必要はない。 $\alpha$ 体の残留レベルを露地土壤と施設土壤の間で比較すると、全体的には特別な傾向はみられない。ただ、例外的に $\alpha$ 体が高濃度で検出され、全BHCの中の比率としても高い数値を示した試料#5が、周年施設栽培を行い湛水状態にならない圃場の土壤であったことを指摘しておく。

高濃度の $\beta$ 体を含む試料の存在についてはすでに述べたが、試料#7の44 ppbをはじめ、4試料から10 ppbをこえるレベルの $\beta$ 体が検出された。ただ単に残留レベルが高い傾向にあるだけではない。BHC原体中に含まれる $\beta$ 体は約9%とされているが、残留全BHC中の比率が20%以下の土壤試料は3点にすぎなかった。 $\beta$ 体は蒸気圧が低く、水に溶け難く、化学的に安定であるため、他の異性体にくらべて環境、特に土壤中での残留性が高いという既往の調査結果とよく符合する(湯嶋ら, 1973参照)。 $\beta$ 体の高い残留性を表すインデックス、 $\beta/\gamma$ 値はBHC原体では0.6前後であるが、使用後の年月の経過とともに高い値を示すのが一般的な傾向であり、この値から使用後の期間が推定できるという(川原, 1971a)。このような観点からすると、試料#10、#12、#13、#14などでみられた低い $\beta/\gamma$ 値はどのように理解したらよいのであろうか。

$\gamma$ 体の残留レベルは全体として $\alpha$ 体よりもやや高く、 $\beta$ 体よりもやや低いといえる。BHC剤使用後長い年月を経た畑土壤についての調査例では、 $\alpha$ 体よりも高レベルである場合と低レベルである場合があるが(例えば川原, 1971a; 川原・中村, 1971; 川原ら, 1971)、本調査の範囲では $\alpha$ 体よりも高いレベルで残留していた試料が11点、低いレベルの試料が2点であった。原体中の

組成比から考えると、畑土壌中での消失速度は $\alpha$ 体に比べてかなり遅いといえよう。湛水土壌中での微生物的分解速度が、各異性体間で大きい差のないことを示した実験結果（Mac Rae et al., 1967）とは、かなり様相を異にしている。

検出限界以上の $\delta$ 体が認められたのは14点の土壌試料中7点で、それらも検出限界をわずかに越す程度であった。原体中の $\delta$ 体濃度は $\beta$ 体とほぼ同程度であるが、蒸気圧が60倍高く、水にたいする溶解度も30倍高いという物理化学的性質の故に、環境中で $\beta$ 体と全く違った動向を示し、その結果何れの試料でも極めて低いレベルで残留するにとどまっているのであろう。

#### 環状ジェン類の残留状況

アルドリンとエンドリンは、14試料中それぞれ3点および2点で検出されたにすぎず、残留レベルも低い。しかし、土壌中でアルドリンから変化したと考えられるディルドリンは10試料から検出され、残留レベルも最高で388 ppbに達した。アルドリン施用後年数を経過した圃場から、高いレベルのディルドリンが検出された事例は多い（例えばLichtenstein & Polivka, 1959 ; Lichtenstein & Schulz, 1965 ; 山本・奴田原, 1974）。土壌中でのアルドリンからディルドリンへの酸化は *Trichoderma*, *Fusarium*, *Penicillium* などの糸状菌、あるいは *Nocardia*, *Streptomyces*, *Thermoactinomyces* などの放線菌によってすすめられる（Tu et al., 1968）。その速度はアルドリン投下量によって影響を受け、例えば0.1 ppmレベルに施用されると63日後には72%がディルドリンに変化するが、50 ppm施用区では4.7%しか変化しない（川原, 1971b）。同様の結果はLichtenstein et al. (1970)も得ている。しかし、生成するディルドリンの絶対量はもちろんアルドリン多用区で多い。しかも生成したディルドリンは微生物的に分解され難い（Chacko et al., 1966）ため、長い年月を経ても高いレベルで検出されるのであろう。なお本調査の範囲内では、ディルドリンの高残留レベルに関して露地土壌と施設土壌の間で差は無かった。

#### DDTの残留状況

p,p'-DDTおよびその代謝物の残留量は試料間でばらつきが大きい。たとえばDDT本体についてみると、検出限界以下の試料が5点もある一方、100 ppbを越える試料もあった。とくにDDT関連化合物が高いレベルで検出された2試料（#9, #10）が何れも野市町D地点で採取した試料であったことは、現在露地畑であるか施設畑であるかよりも、かつて使用されたDDT量そのものが、残留レベルに大きい関係をもつことを示していよう。残留する形態はDDTとその脱塩酸生成物であるDDEであり、両者の存在比はほぼ等しい。DDEが土壌中に残留する主要な分解産物であることは、多くの調査結果と一致する（例えばHarris & Sans, 1969 ; Kiigemagi & Terriere, 1972 ; Stringer et al., 1974 ; Dimond et al., 1975）。

一方、よく知られているもう一つの分解産物DDDは、全体的にみてDDTやDDEよりも低濃度で検出された。微生物によるDDDへの脱塩素反応は還元的な条件下で進む（Stenersen, 1965 ; Wedemeyer, 1966）。さらに還元的な条件下では鉄ポルフィリンの関与した電子の授受によって、DDTが非生物的にDDDへ変化することも示されている（Castro, 1964 ; Glass, 1972 ; Zoro et al., 1974）。したがって還元的な水田土壌ではDDEに比べてDDDの残留レベルが高い例もあるが（川原, 1972）、畑土壌中ではDDDは主要な残留物にならないのであろう。

#### 総合考察

本調査で対象とした有機塩素系殺虫剤にたいして、わが国で使用禁止またはそれに近い規制措置がとられたのは1971年4月であり、本調査の土壌試料採取はその丁度10年後にあたる（高知県では1969年4月、県独自の判断によって自主的使用規制にふみきり、使用量は1/3以下になった。それから数えれば12年が経過したことになる）。規制措置がとられた当時の高知県下の畑土壌の汚染レベルについては、必ずしも十分な公表された資料があるわけではないが、例えばBHCにつ

いては、 $\alpha$ 体 250 ppb,  $\beta$ 体 330 ppb,  $\gamma$ 体 30 ppb,  $\delta$ 体 130 ppb という数値が、またディルドリンについては 210 ppb という数値が残されている(湯嶋ら, 1973)。

本調査で得られた BHC 各異性体の土壤中濃度は、圃場間で大きな差はなく、10 年前の 1/10 から 1/100 である。規制措置当時、すでに問題となっていた  $\beta$  体の高い組成比は依然として解消されていないが、汚染の度合は確実に軽減されつつあるように思われる。

しかしディルドリンや DDT 関連化合物については様相がやや異なる。ディルドリンの濃度は全試料の平均値でみると 10 年前の 1/5 程度に低下しているが、試料間の差が大きく、高濃度の 6 試料だけの平均は 147 ppb となる。ディルドリン吸収力の高いキュウリの場合、土壤中の残留レベルが 60 ppb 以上であると、収穫物中のディルドリン濃度は厚生省告示の残留基準 20 ppb を越える可能性がある(山本, 1973)。本調査の範囲では 4 試料がこの残留レベル以上であり、一部の楽観的な観測(例えば Kearney et al., 1969; 永井, 1972)を裏切って、規制措置以来流れた 10 年という年月は畑土壌に残留するディルドリンの消失にとって必ずしも十分な時間とはいえないようである。Voerman & Besemer (1975) は砂質土壌に残留するディルドリン濃度が 4 年間経過しても変化しなかった実験結果を報告しているが、無視できない事例であろう。

規制措置当時、高知県下の畑土壌が DDT およびその関連化合物によってどの程度汚染されていたか判らない。散見する数字から 0.1 ~ 2 ppm 位ではなかったかと推定するだけであるが、本調査で得られた 10 ~ 500 ppb はそのおよそ 1/10 といえよう。ディルドリンと同様、試料間で濃度差が大きく、とくに高濃度で残留する試料に注目すれば、消失速度は Kearney et al. (1969) の推定よりもかなり遅いのではないと思われる。ただ作物による吸収は有機塩素系殺虫剤中でもっとも少なく(Beall & Nash, 1969; 川原ら, 1971; 川原・中村, 1971), 収穫物の汚染という観点からはあまり問題にならないのであろうか。

## 摘 要

高知県香長平野の農地から、1981年4月に採取した土壌試料について、有機塩素系殺虫剤の残留量を測定した。

BHC 各異性体の残留濃度は圃場間で大きな差がなく、 $\alpha$ 体 1 ~ 20 ppb,  $\beta$ 体 2 ~ 44 ppb,  $\gamma$ 体 1 ~ 14 ppb,  $\delta$ 体 < 1 ~ 3 ppb であった。この残留レベルは使用規制措置のとられた 10 年前の 1/10 ~ 1/100 程度であり、残留濃度は確実に低下しているとみられる。

ディルドリン濃度は平均値でみると 10 年前の 1/5 程度に低下している。しかし < 4 ~ 388 ppb と試料間の差が大きい。高濃度の試料だけの平均値は 150 ppb となり、10 年前に比較してあまり減少していない。ディルドリン以外の環状ジェン化合物として、アルドリンとエンドリンが一部の試料から低濃度で認められた。

DDT およびその分解産物 DDE の濃度はそれぞれ < 6 ~ 352, < 4 ~ 195 ppb であった。平均的にみれば 10 年前の 1/10 程度であるが、高濃度の試料の残留レベルは 10 年前に比べ、あまり低下していない。DDT の分解産物 DDD は DDE に比べて低濃度でみられた。

何れの有機塩素系殺虫剤の残留レベルも、試料採取場所の現在の使用形態(露地畑であるか施設畑であるか)と、特別な関係は認められなかった。

## 引 用 文 献

Beall, M. L., Jr. & R. G. Nash (1969) : Crop seedling uptake of DDT, dieldrin, endrin,

- and heptachlor from soils. *Agronomy J.* 61, 571-575.
- Benezet, H. J. & F. Matsumura (1973) : Isomerization of  $\gamma$  - BHC to  $\alpha$  - BHC in the environment. *Nature* 243, 480 - 481.
- Castro, C. E. (1964) : The rapid oxidation of iron (II) porphyrins by alkyl halides. A possible mode of intoxication of organisms by alkyl halides. *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2310-2311.
- Chacko, C. I., J. L. Lockwood, & M. Zabik (1966) : Chlorinated hydrocarbon pesticides : Degradation by microbes. *Science* 154, 893 - 895.
- Dimond, J. B., R. B. Owen, Jr., & A. S. Getchell (1975) : DDT residues in forest biota : Further data. *Bull. Environ. Contamination & Toxicol.* 13, 117-122.
- Glass, B. L. (1972) : Relation between the degradation of DDT and the iron redox system in soils. *J. Agr. Food Chem.* 20, 324 - 327.
- Harris, C. R. & W. W. Sans (1969) : Vertical distribution of residues of organochlorine insecticides in soils collected from six farms in southwestern Ontario. *Proc. Entomol. Soc. Ontario* 100, 156 - 164.
- 川原哲城 (1971a) : 有機塩素殺虫剤の土壤残留と作物による吸収. *植物防疫* 25, 362-366.
- 川原哲城 (1971b) : 作物および土壤に残留する有機塩素剤に関する研究 第12報 かぶによるアルドリッ、ディルドリンの吸収. *農薬検査所報告* 11, 81-86.
- 川原哲城 (1972) : 土壤および稲わら中の有機塩素剤の残留. *農薬検査所報告* 12, 101-102.
- 川原哲城・中村広明 (1971) : 作物および土壤に残留する有機塩素剤に関する研究 第6報 茶中のDDTとBHCについて. *農薬検査所報告* 11, 55-58.
- 川原哲城・高沼重義・和田健夫・呉羽好三・中村広明 (1971) : 作物および土壤に残留する有機塩素剤に関する研究 第9報 高冷地野菜地帯での有機塩素系殺虫剤の吸収. *農薬検査所報告* 11, 67-72.
- Kearney, P. C., E. A. Woolson, J. R. Plimmer, & A. R. Isensee (1969) : Decontamination of pesticides in soils. *Residue Rev.* 29, 137-149.
- Kiigemagi, U. & L. C. Terriere (1972) : Persistence of DDT in orchard soils. *Bull. Environ. Contamination & Toxicol.* 7, 348-352.
- Lichtenstein, E. P. & J. B. Polivka (1959) : Persistence of some chlorinated hydrocarbon insecticides in turf soils. *J. Econ. Entomol.* 52, 289-293.
- Lichtenstein, E. P. & K. R. Schulz (1965) : Residues of aldrin and heptachlor in soils and their translocation into various crops. *J. Agr. Food Chem.* 13, 57-63.
- Lichtenstein, E. P., K. R. Schulz, T. W. Fuhremann, & T. T. Liang (1970) : Degradation of aldrin and heptachlor in field soils during a ten-year period. Translocation into crops. *J. Agr. Food Chem.* 18, 100-106.
- MacRae, I. C., K. Raghuram, & T. F. Castro (1967) : Persistence and biodegradation of four common isomers of benzene hexachloride in submerged soils. *J. Agr. Food Chem.* 15, 911-914.
- 永井洋三 (1972) : アルドリッ・ディルドリンの土壤残留および作物による吸収とその対策. *徳島農試試験研究報告* 13, 12-16.
- Stenersen, J. H. V. (1965) : DDT-metabolism in resistant and susceptible stable-flies and in bacteria. *Nature* 207, 660-661.

- Stringer, A., J. A. Pickard, & C. H. Lyons (1974) : The accumulation and distribution of p,p'-DDT and related compounds in an apple orchard. I. Residues in the soil. *Pestic. Sci.* 5, 587 - 598.
- Tu, C. M., J. R. W. Miles, & C. R. Harris (1968) : Soil microbial degradation of aldrin. *Life Science* 7, 311 - 322.
- Voerman, S. & A. F. H. Besemer (1975) : Persistence of dieldrin, lindane, and DDT in a light sandy soil and their uptake by grass. *Bull. Environ. Contamination & Toxicol.* 13, 501 - 505.
- Wedemeyer, G. (1966) : Dechlorination of DDT by *Aerobacter aerogenes*. *Science* 152, 647.
- 山本公昭 (1973) : ドリン系農薬の土壌残留と栽培野菜の選定. *農業技術* 28, 542 - 545.
- 山本公昭・奴田原誠克 (1974) : 農耕地のディルドリン残留調査におけるサンプリング誤差. *高知農林技研研究報告* 6, 57 - 58.
- 湯嶋健・桐谷圭治・金沢純 (1973) : 生態系と農薬. 東京, 岩波書店, 214 pp.
- Zoro, J. A., J. M. Hunter, G. Eglinton, & G. C. Ware (1974) : Degradation of p,p'-DDT in reducing environments. *Nature* 247, 235 - 237.

### S u m m a r y

Organochlorine insecticide residues in farm soils of Kochi, southwestern Japan, were determined. Soil samples were collected in April, 1981, 10 years after the legal ban of agricultural use of these insecticides. Residues of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ -isomers of BHC were 1~20 ppb, 1~44 ppb, 1~14 ppb, and <1~3 ppb, respectively, the levels being some 1/10 of those found in years before the ban. Dieldrin residues (<4~388 ppb) averaged some 1/5 of those before the ban, but considerably high levels, comparable to the levels before the ban, were detected in some soil samples. Aldrin and endrin were detected in a few samples at lower levels. Residues of p, p'-DDT, p, p'-DDE, and p, p'-DDD were <6~352 ppb, <4~195 ppb, and <6~60 ppb, respectively. The determinations indicate that BHCs' levels in the farm soils may be declining regularly, but only limited degradations of dieldrin and DDTs' are occurring in certain soils.