

<分析・測定>

雨水中の農薬に関する研究*

宇野正清**・陰地義樹**
永美大志**・上田保之**

1. はじめに

人類は今世紀の初頭以来、多くの化学物質を合成し、環境に放出してきた。もちろん、この中には毒性の低いものや、易分解性で食品や人体を汚染しないものも多い。しかし、PCBや一部の農薬では、生体濃縮系の最終ターゲットとなる人体をも汚染しており、十数年来大きな問題となっている¹⁾²⁾。

著者らは過去に、汚染物摂取量調査を通じて、PCB・農薬・金属・かび毒・多環芳香族などの食品汚染を調査してきたが³⁾⁴⁾、食品の汚染が判明した時点では、すでに人体もかなり汚染されている例が多く、もっと早いス

テップでのモニタリングが必要と思われる。とくに、DDTやBHC等の農薬は、雨水中において比較的汚染の初期からモニタリングが可能である。

そこで本稿では、農薬の環境モニタリングを雨水で検討するための基礎資料として、奈良地区において雨水中の農薬を測定した結果を報告する。

2. 調査方法

2・1 調査期間および調査地点

1984年6月より、奈良市内の降雨を当研究所屋上（地上約10m）にて採取した。その他、当研究所より約60

表1-(1) 雨水中の農薬 気象条件（奈良地区）

年-月	総雨量mm	気温℃	湿度%	風速m/s	日照時間h
84-7	111.5	26.0	77	1.6	191.4
84-8	37.5	27.6	71	1.4	258.7
84-9	113.5	22.0	74	1.4	186.9
84-10	45.5	15.6	73	1.3	183.3
84-11	31.0	11.0	74	1.2	175.0
84-12	41.5	5.7	68	1.8	142.9
85-1	21.0	2.3	66	1.8	160.2
85-2	63.5	5.0	69	2.3	102.9
85-3	174.5	7.6	72	1.9	139.2
85-4	155.5	13.9	65	2.1	225.6
85-5	114.0	18.6	69	1.4	223.6
85-6	324.5	21.0	78	1.5	143.3
合計	1448.5				

*Studies on Pesticide Residues in Rain Water

**Masakiyo UNO, Yoshiki ONJI, Hiroshi NAGAMI, Yasuyuki UEDA. (奈良県衛生研究所) Nara Prefectural Institute of Public Health.

表 1-(2) 雨水中の農薬 上段 濃度 (pg/ml) 下段 (g/km²)

年-月	ダイアジノン	スミチオン	キタジnP	マラチオン	DMTP	CYAP
84-7	5.6	7.3	12	1.3	2.7	1.0
	0.62	0.81	1.3	0.14	0.30	0.11
84-8	28	9.0	150	2.4	4.3	-
	1.1	0.34	5.6	0.09	0.16	-
84-9	5.4	3.8	6.5	1.7	1.7	-
	0.61	0.43	0.74	0.19	0.19	-
84-10	6.6	3.6	3.0	3.3	0.96	-
	0.30	0.16	0.14	0.15	0.044	-
84-11	-	0.43	-	-	-	-
	-	0.013	-	-	-	-
84-12	-	-	-	-	-	-
85-1	-	-	-	-	-	-
85-2	-	-	-	-	-	-
85-3	-	-	0.45	-	-	-
	-	-	0.079	-	-	-
85-4	-	1.9	0.25	0.63	-	-
	-	0.30	0.04	0.098	-	-
85-5	1.1	5.4	0.47	1.4	-	-
	0.13	0.62	0.05	0.16	-	-
85-6	5.0	6.9	0.80	0.50	-	-
	1.6	2.2	0.26	0.16	-	-
合計 (g)	4.4	5.0	8.1	0.99	0.69	0.11

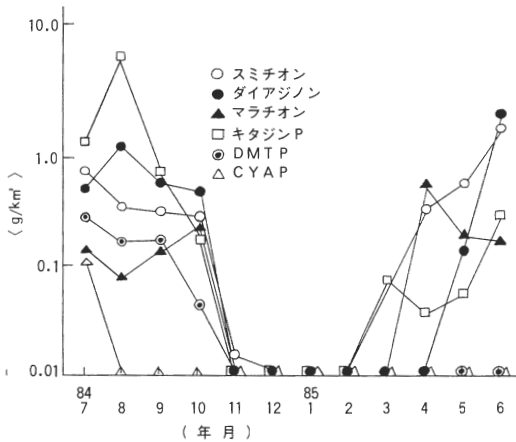


図 1 雨水中の有機リン系農薬の経月変化

km 南下した山岳地の大台ヶ原でも採取した。

2.2 雨水の採取

雨水は50 cm×100 cmの陶製角型ロートで採取したものを、冷蔵保存 (4℃) し、1カ月分を合わせて検体とした。毎月20~100 lの採取量を得た。

2.3 分析法

試料水20 lをn-ヘキサンで、また5 lをジクロロメタンで2回振とう抽出し、脱水、濃縮後フロジルカラムで

精製して、測定用検液とした。

検液はキャピラリーカラム付ガスクロマトグラフで定量し、マスフラグメントグラフィーで確認した。使用装置およびカラムを以下に示した。

ガスクロマトグラフ：〔装置〕ヒューレットパカード社製5890型 (日本クロマト工業(株)製 CDS86型データ処理システム付), [カラム] 5%フェニルメチルシリコン 0.2 mm×25 m, PEG 20 M 0.25 mm×25 m

ガスクロマトグラフ質量分析計：〔装置〕島津製作所(株)製 GC/MS AUTO 6020型 (SCAP 1123ミニコンピュータ付), [カラム] 2%OV-17 2.6 mm×2 m, 2% SE 30 2.6 mm×2 m

3. 結果および考察

3.1 雨水中の有機リン系農薬

表 1-(2)に奈良市の雨水中の濃度と平方キロメートルあたりの量を、図 1、に1年間の経時変化を示した。なお表 1-(1)に気象条件も併記した。

1平方キロメートルあたりの年間量では、キタジnP、スミチオン、ダイアジノン、マラチオン、DMTP (スプラサイド)そしてCYAP (サイアノックス)の順に多く、8.1~0.11 gの範囲であった。その他、イソキサ

表1-(3) 雨水中の農薬 上段 濃度 (pg/ml) 下段 (g/km²)

年-月	オキサジアゾン	ディルドリン	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Σ -BHC
84-7	5.9	0.28	8.8	3.9	-	13
	0.66	0.031	0.98	0.43	-	1.4
84-8	3.1	-	12	11	-	23
	0.21	-	0.45	0.40	-	0.85
84-9	8.1	0.28	25	4.3	12	41
	0.92	0.032	2.8	0.51	1.4	4.7
84-10	4.1	0.23	16	3.7	5.3	25
	0.19	0.010	0.73	0.17	0.24	1.1
84-11	0.82	-	4.2	1.1	-	5.3
	0.025	-	0.13	0.033	-	0.16
84-12	-	-	2.0	-	-	2.0
	-	-	0.083	-	-	0.083
85-1	-	-	1.8	-	-	1.8
	-	-	0.038	-	-	0.038
85-2	-	-	2.1	-	-	2.1
	-	-	0.13	-	-	0.13
85-3	0.32	-	5.3	1.5	-	6.8
	0.056	-	0.92	0.26	-	1.2
85-4	0.48	0.12	3.8	1.5	1.5	6.8
	0.075	0.019	0.59	0.23	0.23	1.1
85-5	1.4	0.19	8.3	2.5	-	11
	0.16	0.018	0.95	0.29	-	1.2
85-6	1.6	0.12	5.2	1.6	-	6.8
	0.52	0.039	1.7	0.50	-	2.2
合計 (g)	2.8	0.15	9.5	2.8	1.9	14

チオンも痕跡量検出された。

濃度では1984年8月のクタジンPの150 pptを最高に、同月のダイアジノン28 ppt, スミチオン9 pptが高い値を示した。これらの有機リン系農薬は8月に最高値を示し、11～2月の冬季にはほとんど検出されなかった。

また湿度、日照時間、降水量等の気象条件や、農薬原体の蒸気圧および水への溶解度等からは、相関が得られなかった。しかし、気温に関しては比較的高い相関が得られたが、これは春から夏の高温時に農薬が散布されるためと思われる。

奈良県内で多く使用されている有機リン系農薬は、ダイアジノン、クタジンP、スミチオン、エチルチオメトンであり、エチルチオメトンを除いてすべて高濃度で検出されている。

以上のことより、検出された有機リン系農薬は、種類量そして検出時期ともに、奈良県内の使用実態をよく反映しているものと思われる。

3・2 雨水中の有機塩素系農薬

表1-(3)に奈良市雨水中の濃度と平方キロメートルあたりの量を、図2、に一年間の経時変化を示した。

1平方キロメートルあたりの年間量では、 α -BHC、 β -BHC、オキサジアゾン、 γ -BHCそしてディルドリンの順に多く、9.5～0.15 gの範囲で検出された。その

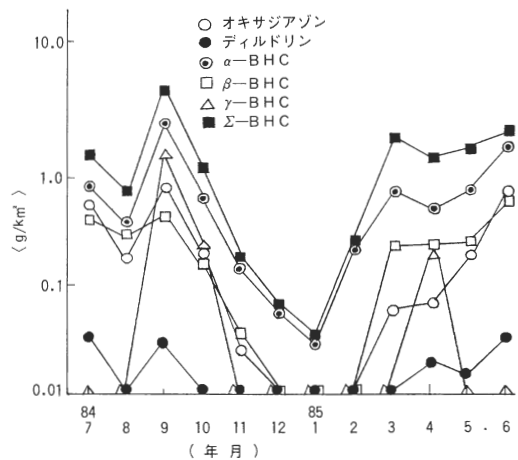


図2 雨水中の有機塩素系農薬の経月変化

他 CNP やカーバーメイト系殺虫剤の BPMC も痕跡量検出された。

濃度はどれも9月に最高値を示したが、オキサジアゾンは有機リン系農薬と類似した経時変化を示し、 α -BHCは年間を通じて検出された。

雨水中のBHC異性体比をみると、年間量は α -体が68%、 β -体が20%そして γ -体が12%であり、以前使用されていた工業用原体(α -体65～70%、 β -体6～14%、

表2 雨水中農薬の地域差 上段 濃度 (pg/ml) 下段 (g/km²)

採水地	オキサジアゾン	ディルドリン	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	Σ -BHC
奈良市	0.21	0.44	16	2.9	2.8	22
(85/9)	0.038	0.080	2.9	0.53	0.51	3.9
大台ヶ原	-	0.52	15	1.5	3.5	20
(85/9)	-	0.15	4.3	0.43	1.0	5.7

採水地	ダイアジノン	スミチオン	キタジンP	マラチオン	DMTP
奈良市	2.6	4.3	5.4	2.2	0.62
(85/9)	0.47	0.78	0.98	0.40	0.11
大台ヶ原	-	-	0.47	-	-
(85/9)	-	-	0.13	-	-

γ -体10~13%, δ -体5~8%)の異性体比とよく一致している。また蒸気圧は mm/Hg 20° で α -体が 2.5×10^{-5} , β -体が 2.8×10^{-7} , γ -体が 9.4×10^{-6} そして δ -体が 1.7×10^{-5} で α -体が最も蒸散しやすい。またBHCは国内で十数年前より使用禁止になっている農薬であることなどより、雨水のBHC汚染の原因としては、現在も多量に使用している外国の影響によるものと思われる。とくに、西日本では東日本よりも雨水および水道水ともに、 β -体の検出量が多い傾向にあるため⁵⁻⁸⁾、今後広域調査が望まれる。

3・3 雨水の地域差

奈良市内より約60 km南下した山岳地の大台ヶ原の雨水と比較したものを表2に示した。BHCやディルドリンは同じレベルであったが、オキサジアゾンや有機リン系殺虫剤はほとんど検出されなかった。このことは比較的狭い地域でも、農薬の使用実態がその地域の雨水によく反映されることを示している。

今後は雨水、河川水、水道水中の農薬等の化学物質をさらに精査し、水環境における動向を把握したい。

4. ま と め

奈良市の降雨中の農薬を測定した結果、ダイアジノン、キタジンP、マラチオン、スミチオン、DMTP、CYAP等の有機リン系農薬と、BHC、オキサジアゾン、

ディルドリン等の有機塩素農薬が検出された。経時変化のパターンは、年間を通じて検出されるBHC型と春~夏期のみに検出される有機リン系殺虫剤型に大別され、後者は使用実態をよく反映していた。

なお、本研究の遂行にあたり貴重なご助言をいただいた当所板野龍光所長、当所大気係松本光弘氏に感謝いたします。

一 引 用 文 献

- 1) 早津彦哉:「生体濃縮」, pp.1~27, 講談社サイエンティフィック, 東京, 1975.
- 2) 日本化学会:「化学生態の展望」, pp.1~107, 東京大学出版会, 東京, 1973.
- 3) 宇野正清, 陰地義樹:奈良地区の環境化学物質の一日摂取量について, 奈良県衛生研究所報, 16, pp.109~117, 1982.
- 4) 宇野正清, 岡田作:幼児における環境化学物質の摂取量について, 食衛誌, 25, pp.549~556, 1984.
- 5) 斎藤行雄, 山本敦, 牧野正雄:農薬の環境内動態について, 富山県衛生研究所報, 10, pp.202~205, 1984.
- 6) 高橋保雄, 笹野英雄:ヘキサシン抽出により濃縮した水道水中の有機物の固定と分析法の検討, 第42回日本公衆衛生学会総会講演集, 30, pp.578, 横浜市, 1983.
- 7) 足立一彦, 三橋隆夫, 大國信行:水道水中の農薬および有機リントリエステルについて, 兵庫県衛生研究所報, 19, pp.1~6, 1984.
- 8) 河村太郎:雨水中から検出されたHCHについて, 第22回全国衛生化学技術協議会年会講演集, pp.166~167, 名古屋市, 1985.