

有機塩素系殺虫剤の農作物および土壌中における 残留に関する研究

第3報 土壌中の腐植含量がアルドリン、ディルドリンの 消長におよぼす影響

半川 義行

要 約

半川義行(1974)：有機塩素系殺虫剤の農作物および土壌中における残留に関する研究(第3報)土壌中の腐植含量がアルドリン、ディルドリンの消長におよぼす影響。広農試報告 35：69～72

腐植含量の異なる灰色低地土(腐植含量1.89%)および黒ぼく土壌(腐植含量15.29%)にアルドリン4%粉剤を200g/a, 1,800g/aの割合に処理し腐植含量がアルドリン、ディルドリンの消長におよぼす影響について試験した。

アルドリンの消失は、両処理区とも灰色低地土で早かったが黒ぼく土壌ではおそく灰色低地土よりも残留率は高く残留量も多かった。

アルドリンは土壌中でディルドリンに変化するのでディルドリンの消長も調査した。両土壌とも処理後3～5カ月までディルドリンの増加がみられたが、その後は漸減した。ディルドリンの消失は200g/a区では土壌による影響は見られなかったが、1,800g/a区では黒ぼく土壌での消失はおそかった。またディルドリンの消失はアルドリンよりもおそかった。

同一薬量の処理でも土壌によって残留量は異なったがこれは土壌の腐植含量が関係しているものと思われた。

I 緒 言

有機塩素系殺虫剤は土壌中に長期間残留することはKearney⁴⁾によって報告され、アルドリンの残留期間は比較的短いことが明らかにされている。しかしアルドリンは土壌中で酸化されてディルドリンに変化して長期間残留することが知られている。そのためアルドリン、ディルドリンによって汚染された土壌に農作物を栽培した場合には長期間にわたって農作物に吸収されて食品に残留するという食品衛生上の新たな問題が起った。

筆者は、ドリノ剤の農作物および土壌中の残留状況を把握して土壌汚染に基づく農作物汚染の軽減をはかるため一連の試験を実施している。この報告は広島県内に存在する代表的な二種類の土壌を選び土壌中の腐植含量がアルドリン、ディルドリンの残留消長におよぼす影響を調査し、腐植含量の多い土壌では両薬剤の残留量が多いという結果を得たので報告する。

II 実験材料および方法

1. 材料の調製

1971年5月11日に灰色低地土(湖成沖積)および腐植質火山灰土壌(以下黒ぼく土壌と呼ぶ)を、たて、よこ30cm、深さ20cmの木わくにつめて屋外の土壌中に埋めアルドリン4%粉剤を200g/a, 1,800g/aの割合で表面下約15cmの深さまでの土壌とよく混和した。

土壌の採取は地表面から10cmまでとし1回の採取量は約500gとした。採取は第1回を処理後10日目の5月21日に行ない、その後は6カ月までは毎月、以後は3カ月おきに採取した。採取した土壌は日陰で風乾したのち乳鉢で摩砕し2mmのふるいで篩別し分析に供した。供試土壌の粒径組成および腐植含量を第1表に示した。

2. 分析方法

ガスクロマトグラフィーによって分析を行なった。

1) 抽出精製法

前報³⁾と同じ方法により行なった。この抽出法による回収率は、灰色低地土でアルドリン97.5%、ディルドリン72.5%、黒ぼく土壌でそれぞれ79.1%、86.2%であった。

2) ガスクロマトグラフィーの条件

ガスクロマトグラフは島津製作所製GC-5AIEE、検

出器は $^{63}\text{NiECD}$ を使用した。カラムは内径 3mm, 長さ 1.5m のガラス製で 充てん剤は 10% DC-200+15% QF

Table 1. Physical characteristics of soil sample

Soil	Per Cent			
	Sand*	Silt*	Clay*	Humus
Gray lowland soil	68.4	15.9	15.5	1.89
Volcanic ash ando soil	48.6	38.2	13.2	15.29

*Particle size ranges in diameter are as follows:
Sand : 2-0.02mm, Silt : 0.02-0.002 mm, Clay : below 0.002mm.

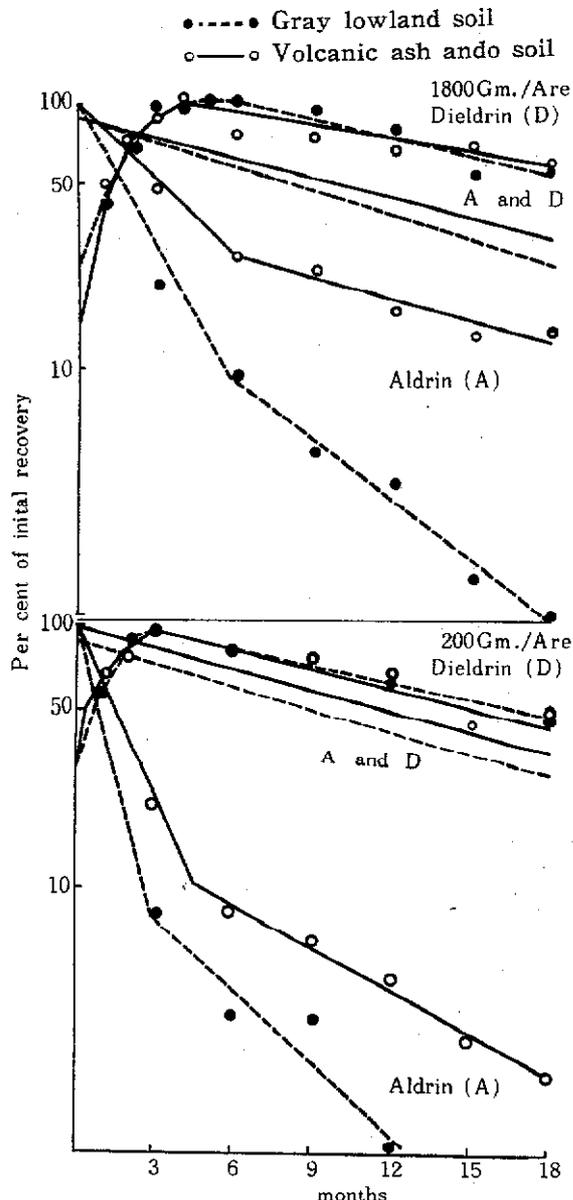


Fig. 1. Rate of loss of aldrin and dieldrin residues from gray lowland soil and volcanic ash ando soil.

-1 (1:1) クロモゾルプW, AW60~80メッシュを用いた。試料気化室温度240°C, カラム温度190°C, キャリヤーガスは N_2 40ml/min とした。

III 結果および考察

灰色低地土および黒ぼく土壌におけるアルドリン, ディルドリンの残留消長を第1図に示した。

アルドリンは, アルドリン粉剤の 200g/a区, 1,800g/a区ともに灰色低地土では残留率, 残留量が黒ぼく土壌よりも少なく消失が早い。灰色低地土では200g/a区では12カ月後には処理直後の 2.7% (0.006ppm) でその後は検出限界以下である。1,800g/a区では18カ月後で 2.6% (0.068ppm) まで消失している。一方黒ぼく土壌では18カ月後には200g/a区で 1.9% (0.006ppm), 1,800g/a区では 11.5% (0.628ppm) となっている。

また両土壌ともに200g/a区では処理後3カ月, 1,800g/a区では6カ月まで急激に残留量は減少するがその後の減少割合はゆるやかである。200g/a区で処理後3カ月を中心に前期と後期, 同様に1,800g/a区では処理後6カ月を中心に前期と後期にわけてアルドリンの半減期を見ると灰色低地土では200g/a区で前期0.82カ月, 後期3.32カ月, 1,800g/a区では1.73カ月と3.89カ月, 黒ぼく土壌では200g/a区でそれぞれ1.33カ月, 5.47カ月, 1,800g/a区では 3.11カ月, 10.37カ月で灰色低地土は黒ぼく土壌よりも半減期は短い。また両土壌とも処理量の少ないものが消失が早くなっている。(第2表)

一般に土壌中での農薬の消長は, 土壌粒子の吸着能の違いによって影響を受けることが知られており, Edwardsら¹⁾は土壌型の違いとアルドリン, リンデンの吸着率の関係は, 砂土, 細砂土, 砂壤土, 埴壤土の順に吸着率が高くなることを報告している。本試験においてもアルドリンの消失は腐植含量の高い黒ぼく土壌でおそく残留量も多いが, 黒ぼく土壌とは対照的な灰色低地土では残留率は小さい。また半減期も黒ぼく土壌は両処理区とも灰色低地土よりも長く, Edwardsらの結果と一致し土壌中のアルドリンは腐植に吸着されて残留していると考えられる。

アルドリンは, 土壌中でディルドリンに変化する²⁾ことが知られており, 本試験でも供試土壌中にディルドリンの生成が認められたのでディルドリンの消長も調査した。

両土壌ともに200g/a区では処理後3カ月までは増加しその後は減少している。18カ月後の残留率は, 灰色低地土で 45.3% (0.081ppm) 黒ぼく土壌で 47.1% (0.150ppm) である。1,800g/a区でも灰色低地土で処理後

5カ月、黒ぼく土壌では4カ月までは増加がみられその後は漸減し18カ月後の残留率は、灰色低地土で52.4% (0.709ppm) 黒ぼく土壌で 56.7% (1.118ppm) となった。

土壌の種類によるディルドリンの残留率の差はアルドリン程大きくない。しかし残留量は両処理区とも黒ぼく土壌の方が多くなっている。したがってディルドリンの場合もアルドリンと同様に腐植に吸着され残留しているものと考えられる。

またアルドリンのディルドリンへの変化は有機物含量が少なく砂の多い土壌や、土壌中のアルドリンの濃度の低い時に大きいことが Lichtenstein ら⁵⁾によって確められているが、本試験でのアルドリンとディルドリンの比 (dielddrin/aldrin) は 200 g/a 区 (12カ月後) では灰色低地土19.00, 黒ぼく土壌15.07, 1,800 g/a 区 (18カ月後) ではそれぞれ 10.43, 1.78で灰色低地土の方がディルドリンの割合が高くなっており Lichtenstein らと全く同様な結果が得られた。

ディルドリンの半減期は第2表から200 g/a 区では、アルドリンと異なり土壌の種類によって半減期には差はみられない。しかし1,800 g/a 区では腐植の多い黒ぼく土壌での半減期は灰色低地土よりも長い。したがってディルドリンの半減期は土壌中の濃度が低い場合には土壌の種類による影響はみられないが、高濃度の場合は土壌による差が現われるものと推察される。

つぎにアルドリンとディルドリンの合計値での消失は両土壌とも200 g/a 区の残留率がわずかに高くなっている。また半減期も両処理区間に明らかな差はないが灰色低地土では200 g/a 区が若干長く土壌中の濃度がある一定値まで下がると以後の消失割合は緩慢になるものと思われる。

Lichtenstein ら⁵⁾は農薬の中には土壌型によって消失に影響のあるもの (リンデン) とあまりないもの (DDT) があるとしているが、本試験の結果からアルドリンは前者にディルドリンは後者に属するようと思われる。

Table 2 Half life* of aldrin and dielddrin in gray lowland soil and volcanic ash ando soil.

Soil	Insecticide applied Gm./Are							
	Aldrin(A)		200 Dielddrin A and D (D)		Aldrin(A)		1,800 Dielddrin A and D (D)	
	First three months	Following fifteen months			First six months	Following twelve months		
Gray lowland soil	0.82	3.32	13.03	10.79	1.73	3.89	12.18	9.62
Volcanic ash ando soil	1.33	5.47	12.43	11.40	3.11	10.37	20.06	11.53

$$* \text{ Half life} = \frac{2.303 \times \text{Log } 2}{K} \text{ (month)}; K = \text{slope} \times 2.303$$

また土壌の種類によって残留率に差がなくても土壌に吸着されている量に問題がある。異なった種類の土壌に同一薬量処理しても Edwardsら¹⁾のいう土壌の吸着能のちがいで処理直後から残留量は異なっている。すなわち、腐植の多い黒ぼく土壌は、砂が多く腐植の少ない灰色低地土よりも吸着能が高いために残留量は多くなっている。土壌中での農薬の残留には農薬自身の化学的性質、降雨、日照等の気象条件、耕種条件、土壌微生物、土壌型等が影響をおよぼしていると思われるが、いま土壌型特に腐植含量と残留量との関係を考える場合には残留率だけで土壌中の農薬の残留量を想定することには危険がある。残留量は土壌の農薬の吸着能、農薬の残留率および半減期等の相互関係において定まるものと考えられる。

IV 摘 要

腐植含量の異なる灰色低地土 (腐植含量1.89%) と黒ぼく土壌 (腐植含量 15.29%) にアルドリン4%粉剤を200 g/a, 1,800 g/a 処理し、腐植含量の多少とアルドリン、ディルドリンの残留消長との関係について試験を実施し次の結果を得た。

1) アルドリンは、アルドリン粉剤の200 g/a 区, 1,800 g/a 区ともに灰色低地土で消失が早く残留量も黒ぼく土壌よりも少なかった。また両土壌とも200 g/a 区で消失が早かった。

2) アルドリン粉剤を土壌に混和すると土壌中にディルドリンの生成が認められた。200 g/a 区では両土壌とも処理後3カ月まで、1,800 g/a 区では灰色低地土で処

理後5カ月、黒ぼく土壌では4カ月までディルドリンの増加がみられたが、その後は漸減した。200g/a区での消失は土壌による差は明らかでなかったが、1,800g/a区では黒ぼく土壌での消失はおそかった。

3) アルドリンの消失はディルドリンよりも早く、土壌中の腐植含量によってディルドリンよりも強く影響を受けた。

4) 土壌別の残留率はアルドリンでは黒ぼく土壌で高かったが、ディルドリンでは土壌によって差はみられなかった。しかし残留量においてはアルドリン、ディルドリンともに黒ぼく土壌で多かった。このことは土壌中のアルドリン、ディルドリンは腐植に吸着されて残留しているものと思われた。

5) 土壌中の農薬の残留量は土壌の農薬の吸着能、農薬の残留率および半減期等の相互関係によって定まるものと考えられた。

謝 辞

本試験を実施するにあたり貴重な助言と校閲の労をとられた当场病害虫部中村啓二部長ならびに分析の過程でご援助いただいた多々富子女士に、また土壌の分類で種々ご配慮いただいた当场土壌肥料部植木博秀研究員に対し厚くお礼申し上げる。

引用文献

- 1) EDWARDS C. A., S. D. BECK, and E. P. LICHTENSTEIN : 1957. Bioassay of aldrin and lindane in soil. *Jour. Econ. Ent.* 50 : 622-626
- 2) CANNON N., and J. H. BIGGER : 1958. The conversion of aldrin and heptachlor to their epoxides in soil. *Jour. Econ. Ent.* 51 : 1-2
- 3) 半川義行 : 1973. 有機塩素系殺虫剤の農作物および土壌中における残留, 第2報 キュウリの収穫時期別のアルドリン, ディルドリンおよびエンドリンの吸収, *中国農業研究* 46 : 61-63
- 4) KEARNEY P. C., E. A. WOOLSON, J. R. PLIMMER, and A. R. ISENSEE : 1969. Decontamination of pesticides in soils. *Residue Review* 29 : 137-149
- 5) LICHTENSTEIN E. P., and K. R. SCHULZ : 1959. Breakdown of lindane and aldrin in soils. *Jour. Econ. Ent.* 52 : 118-123
- 6) ————— 1959. Persistence of some chlorinated hydrocarbon insecticides as influenced by soil types, rate of application and temperature. *Jour. Econ. Ent.* 52 : 124-131

Studies on the Residues of Organo Chlorine Insecticides in Crop and Soil by Electron-Capture Gas Chromatography

3. Persistence of aldrin and dieldrin as influenced by humus content of the soils

Yoshiyuki HANKAWA

Summary

This experiment was conducted to determine the effect of humus content of the soils on the persistence of aldrin and dieldrin under field conditions.

Aldrin powder formulation containing 4% of the active ingredient was incorporated in gray lowland soil (humus content : 1.89%) and volcanic ash ando soil (humus content : 15.29%) at rates of 200 and 1,800 grams per are.

The rate of loss of aldrin at both dosages was found to be fast in gray lowland soil and the amount of aldrin was smaller in gray lowland soil than in volcanic ash ando soil.

Some of the aldrin in the soil was converted into dieldrin, and then the amount of dieldrin in the soil increased with time. The Peak of dieldrin formation was reached 3 to 5 months after treatment, followed by a decrease. It was found that more dieldrin was formed in both gray lowland soil and the soil treated at a rate of 200 grams Per are.

The amount of aldrin and dieldrin recovered was smaller in gray lowland soil as compared with volcanic ash ando soil. It seemed that the persistence of aldrin and dieldrin in the soil was dependent on the humus content of the soil and that the insecticide was adsorbed by the humus present in the soil.