

4 降下物中のHCH調査(第2報)

【大気騒音科】

佐藤 白・洞崎和徳・畦崎俊敬

【食品化学科】

油井磊輔・太田垣初恵・藤井宣人

I はじめに

今日、酸性雨・フロンガスなど地球規模の環境汚染が問題となっている中で、かつて農薬として使用され、現在わが国では使用禁止(昭和46年)されているHCHが、未だ、動植物性食品から僅かながら検出されることがある。また、人間活動の最も低い世界的にきれいな湖として名高い北海道の摩周湖もHCH汚染が進んでいることを明らかにし、これら原因の一つに国外で使用されているHCHが、偏西風によって運ばれ、雨水等の降下物と共に到達していると推定している。^{1) 2)}

そこで、我々は昭和62年度に引続き本県における降

下物中のHCH調査を行ったので、その結果を報告する。

II 調査方法

1 調査期間

昭和62年5月1日～平成元年3月31日

2 試料

採取地点：鳥取市松並町2丁目 衛生研究所

倉吉市巖城町2 倉吉保健所

米子市西福原444 米子保健所

鳥取県東部・中部・西部3ヶ所の上記屋上に、ポリエチレン製採取器を設置し、毎月取替え、これを分析した。受器口径は16.5cmであった。

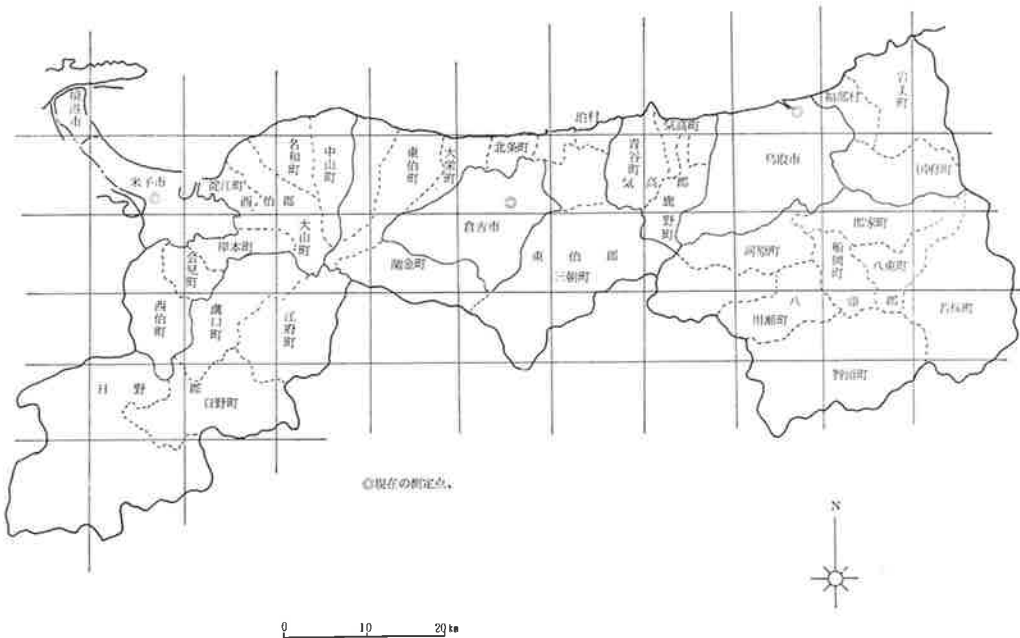


図-1 試料の採取地点

3 試薬及び分析機器等

(1) 試薬

和光純薬製残留農薬分析用を用いた。

(2) 分析機器等

ガスクロマトグラフ：ECD (63Ni)付島津

GC-4 BMP, E

カラム： ϕ 3mm \times 1.5mmガラスカラム

液相：2%OV-17及び2%QF-1

担体：Gas Chron Q, Mesh 60~80

温度：注入口及び検出器 240℃

カラム 201℃(2%OY-17)

179℃(2%QF-1)

キャリアガス：窒素 1.4 kg/cm²(2%OV-17)

1.1 kg/cm²(2%QF-1)

4 試料溶液の調製

(1) 抽出：試料1 ℓ を分液ロートにとり、n-ヘキサン 200mlで2回15分間振盪抽出を行った。

溶剤層を2%食塩水 200mlで2回、純水で1回洗浄し、脱水してKD濃縮する。

(2) クリーンアップ：20mm ϕ \times 300mmのガラス吸

着管に活性化フロリジル(450℃、1夜)を20g充填したものに、上記濃縮液を注入し、n-ヘキサン 200mlを流出させて捨てた後、エチルエーテル及びn-ヘキサン混液(1:2.4)300mlを注入し、最初の流出液 300mlをとる。さらにエチルエーテル及びn-ヘキサン混液(3:17)300mlを注入し、最初の流出液 300mlをとった。これらをKD濃縮装置で2mlに濃縮し、試験溶液とした。

III 測定結果と考察

昭和63年度の各地点の調査結果は表-1のとおりである。測定期間中の降水量は1,900~2,200mmで昨年11ヶ月間(1,600~1,700mm)より多く、月間平均降雨量は172.7mmで前年の151.0mmに比べ21.7mm(12.6%)上回った。

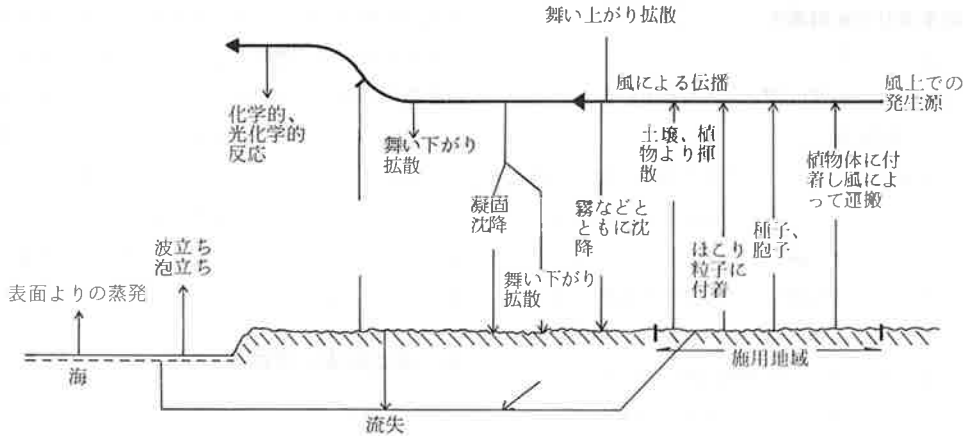
HCHの降下については図-2のような移動にあずかる要因が考えられているが、それに加えて、レインアウト、レインウォッシュなど、さらに複雑な拡大が推測される。

また、世界各国の農薬の使用状況については、未だ

表-1 月間降下物中のHCH量(昭和63年度)

単位： μ g/m²

| 年 月 | 鳥 取 | | | | 倉 吉 | | | | 米 子 | | | |
|---------|-------------|----------|----------|--------|-------------|----------|----------|--------|-------------|----------|----------|--------|
| | 降水量 (mm) | α | γ | Total | 降水量 (mm) | α | γ | Total | 降水量 (mm) | α | γ | Total |
| 63 4 | 98.7 | 0.730 | 0.572 | 1.302 | 81.6 | 0.326 | 0.326 | 0.652 | 66.2 | 0.298 | 0.304 | 0.602 |
| 5 | 131.4 | 0.644 | 0.499 | 1.143 | 127.2 | 0.611 | 0.382 | 0.993 | 136.6 | 0.655 | 0.451 | 1.106 |
| 6 | 215.1 | 0.796 | 0.968 | 1.764 | 217.0 | 1.128 | 1.671 | 2.799 | 239.9 | 0.552 | 1.176 | 1.728 |
| 7 | 260.5 | 1.537 | 2.787 | 4.324 | 333.5 | 1.934 | 3.335 | 5.269 | 296.5 | 1.601 | 3.143 | 4.744 |
| 8 | 205.1 | 2.276 | 1.846 | 4.122 | 126.3 | 0.594 | 0.669 | 1.263 | 180.8 | 0.940 | 1.085 | 2.025 |
| 9 | 178.2 | 1.051 | 2.406 | 3.457 | 173.5 | 0.868 | 2.152 | 3.020 | 269.4 | 1.401 | 5.684 | 7.085 |
| 10 | 153.4 | 0.905 | 1.733 | 2.638 | 168.8 | 0.979 | 2.330 | 3.309 | 123.5 | 0.407 | 1.025 | 1.432 |
| 11 | 188.0 | 1.542 | 3.027 | 4.569 | 93.1 | 0.484 | 0.661 | 1.145 | 102.0 | 0.571 | 1.009 | 1.580 |
| 12 | 134.2 | 0.483 | 0.685 | 1.168 | 84.2 | 0.236 | 0.370 | 0.606 | 62.4 | 0.200 | 0.306 | 0.506 |
| 1 | 183.8 | 1.103 | 1.434 | 2.537 | 145.4 | 0.495 | 1.120 | 1.615 | 183.8 | 0.992 | 2.169 | 3.161 |
| 2 | 333.9 | 1.469 | 1.870 | 3.339 | 246.9 | 0.840 | 1.358 | 2.198 | 271.3 | 1.004 | 1.600 | 2.604 |
| 3 | 107.6 | 0.204 | 1.334 | 1.538 | 112.2 | 0.135 | 0.292 | 0.427 | 186.1 | 0.279 | 1.936 | 2.215 |
| 計 | 2,189.9 | 12,740 | 19,161 | 31,901 | 1,909.7 | 8,630 | 14,666 | 23,296 | 2,118.5 | 8,900 | 19,888 | 28,788 |



図一 2 殺虫剤の環境中での移動にあずかる要因(上杉ほか、1983)

HCHの使用国のあることがうかがわれる。

(表一2)

今回の調査では、年間の総降下量については、63年度は62年度より α 型 $23.9 \mu\text{g}/\text{m}^2 \rightarrow 30.3 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 、 γ 型 $22.7 \mu\text{g}/\text{m}^2 \rightarrow 53.7 \mu\text{g}/\text{m}^2$ で両異性体とも大巾に増えており、このことは、何処かに大きな供給源のあることを示唆するものである。

我国では、使用禁止後17年を経過し、土壌及び周辺海域等においても元より減衰傾向にあることは明らかことから、遠距離からの移動によるものと推察される。

63年度1年間の全降下量は、鳥取 $32 \text{g}/\text{km}^2$ ～米子 $29 \text{g}/\text{km}^2$ ～倉吉 $23 \text{g}/\text{km}^2$ で東部域が多く、前年度 $18.6 \text{g}/\text{km}^2$ ～ $12.8 \text{g}/\text{km}^2$ で中部域が多かったのとは一致しなかった。

本県で検出されたHCHは、全調査期間を通して α 型及び γ 型の2種異性体が検出された。(図一3)

一方、横浜市(S.58)河村¹⁾の報告によるとHCHは春先から増え始め、7月に最高濃度(180 ppt)となり、以後低濃度を示し、異性体の検出状態は2～8月に α -HCH、 β -HCH、 γ -HCHが検出され、9～1月には α -HCHしか検出されていない。

また、尼崎市(S.61)藤本³⁾の調査によれば、 α 型 β 型 γ 型の3異性体が検出された月は4月だけ

で、 α 型だけの検出は2月であり、その他の10ヶ月間は α 及び γ 体が検出されていた。

HCHの各異性体の物理的・化学的性質を(表一3)に示すが、これらは、冬期においては大気中への蒸散は減るものと考えられ12月～1月にその傾向が認められるようである。

γ -HCHについては、降水量との間に相関は認められなかった。

HCHの調査3地点の平均降下量を見ると、62年度には α 型が γ 型より僅かに上回っているが、63年度では γ 型が大巾に増加していた。(図一4)

このことは、我国のHCHが散布されて久しく、異性体の蒸気圧の高い α 異性体は揮散分解され、変って水に溶けやすく蒸気圧の次に高い γ 異性体の占める割合が多くなったものと考えられる。

そしてまた、河村¹⁾の報告のように工業用農業として使用された組成比濃度で測定されるのは、かなり近距離の移動にあずかっていたものではないかと推察され、現在近隣の韓国及び中国なども使用禁止されていることから、組成比が年々変ってきたものと思われる。

このことは、代表値の(表一4)に見られる如く、全HCHと γ -HCHの最大値月が、 α -HCHの量に関係なく一致をみていることから推定され、鈴木らの報告による摩周湖や琵琶湖の異性体存在順位にも表われている。(表一5)

表一 2 世界各国の農薬使用量

| 農薬 | 国名 | | | ジ | メ | ア | アル | ス | ウ | 香 | イ | イ | イ | 日 | 韓 | パ | タ | ト | オ | チ | ハ | イ | ノ | ポ | ス | ス |
|-------------|----|---|---|---|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | ン | キ | メ | リ | ル | ン | ゼ | ル | グ | イ | ン | ド | ス | 本 | 国 | キ | イ | ル | ス | エ | ン | タ | ル | ー | ス | ウ |
| | バ | シ | リ | ン | グ | ン | ン | グ | ア | ド | ネ | ラ | 国 | 本 | 国 | ン | ン | コ | ト | コ | ス | ロ | ガ | ウ | ラ | ウ |
| | ブ | コ | カ | チ | ア | ム | ム | ア | イ | ア | シ | エ | 本 | 国 | タ | タ | コ | ア | ア | バ | リ | エ | ン | ド | エ | ン |
| × D D T | C | C | | D | | | | | | B | | | | | C | C | D | | | | | | | | | D |
| × B H C | | B | C | C | | | | | | A | | | | | C | B | | | | | | | | | | |
| × リンデン | | C | D | | | | | | | D | | | | | | | D | D | | C | B | | C | D | | |
| × アルドリン | D | | D | D | D | | | | | | | | | | D | | | D | | | | | | | | |
| × トキサフェン | | B | | | | | | | | | | | | D | D | | | | | D | D | | | | | |
| ○ その他塩素剤 | C | B | C | D | D | D | | | D | D | | C | D | B | C | | D | D | D | C | C | D | C | D | | D |
| × パラチオン | D | B | A | B | D | | | | D | B | | | | C | D | C | | D | D | B | B | | | | | B |
| ○ マラソン | D | B | B | C | | | | | | B | | | | C | D | C | | D | | | C | C | | D | D | |
| ○ その他有機リン剤 | C | B | A | C | D | | | | D | D | B | B | A | B | C | | B | D | C | B | A | D | C | C | | C |
| △ カバメート系殺虫剤 | C | B | A | C | | | | | D | D | B | C | B | B | C | | D | D | D | C | B | | C | D | | D |
| ○ マシン油剤 | | | | | | | | | D | | | B | A | C | D | | D | C | C | C | B | | | | | D |
| ○ その他殺虫剤 | D | D | A | C | C | | | | D | D | B | C | B | C | D | A | | D | D | B | B | | D | D | C | |
| ○ 無機イオウ剤 | D | B | | B | | | | | D | | | C | B | | | | | C | C | B | A | | C | D | C | |
| ○ 有機銅剤 | | B | B | B | | | | | D | B | C | | D | | | C | | C | C | B | A | D | C | D | C | |
| ○ 有機イオウ剤 | | B | B | C | | | | | D | B | C | | B | | | C | | C | C | B | A | D | B | B | | |
| ○ その他殺虫剤 | | B | A | | C | | | | C | D | C | B | C | A | B | D | B | D | C | C | B | A | D | B | D | C |
| × 種子粉衣剤 | | C | | | | | | | | D | | | | | D | | D | D | D | | | | | | | D |
| ○ その他殺菌剤 | D | | | | | | | | D | | | | | D | D | | C | | | | | | | | | D |
| ○ 2・4-D | D | B | | D | C | | | | | | C | | | D | C | | C | | | | B | | D | | | B |
| ○ M C P A | D | | | C | | | | | D | | | | | C | | | | | | C | B | | C | | | B |
| × 2・4・5-T | | | | | | D | | | | | | | | | | | | | | D | D | | | | | |
| ○ トリアジン系除草剤 | C | C | | C | | | | | D | D | | C | D | D | | | | | | C | B | B | B | D | | B |
| ○ カバメート系除草剤 | D | C | A | C | C | | | | D | | | D | B | | | | | | | D | C | C | B | D | | C |
| ○ 尿素系除草剤 | D | C | B | D | | | | | D | | C | C | C | D | | | | | | D | C | B | C | D | | C |
| ○ その他除草剤 | C | B | A | B | C | | | | C | D | B | C | A | B | D | A | C | | | C | B | A | A | C | | B |
| ○ ブロムくん蒸剤 | | B | A | C | | | | | D | D | C | C | A | C | D | C | | | | D | D | | B | | | D |
| ○ 殺そ剤 | | D | | D | | | | | | C | C | D | B | | D | | | | | D | D | C | C | | | D |

○ 日本で使用されている農薬

△ 日本で使用許可されているが、ほとんど使用されていない農薬

× 日本では使用禁止している農薬

A : 100,000トン以上 B : 1,000~10,000トン C : 100~1,000トン

D : 100トン以下 (FAO・1981)

* 浅川(1985)⁵⁾

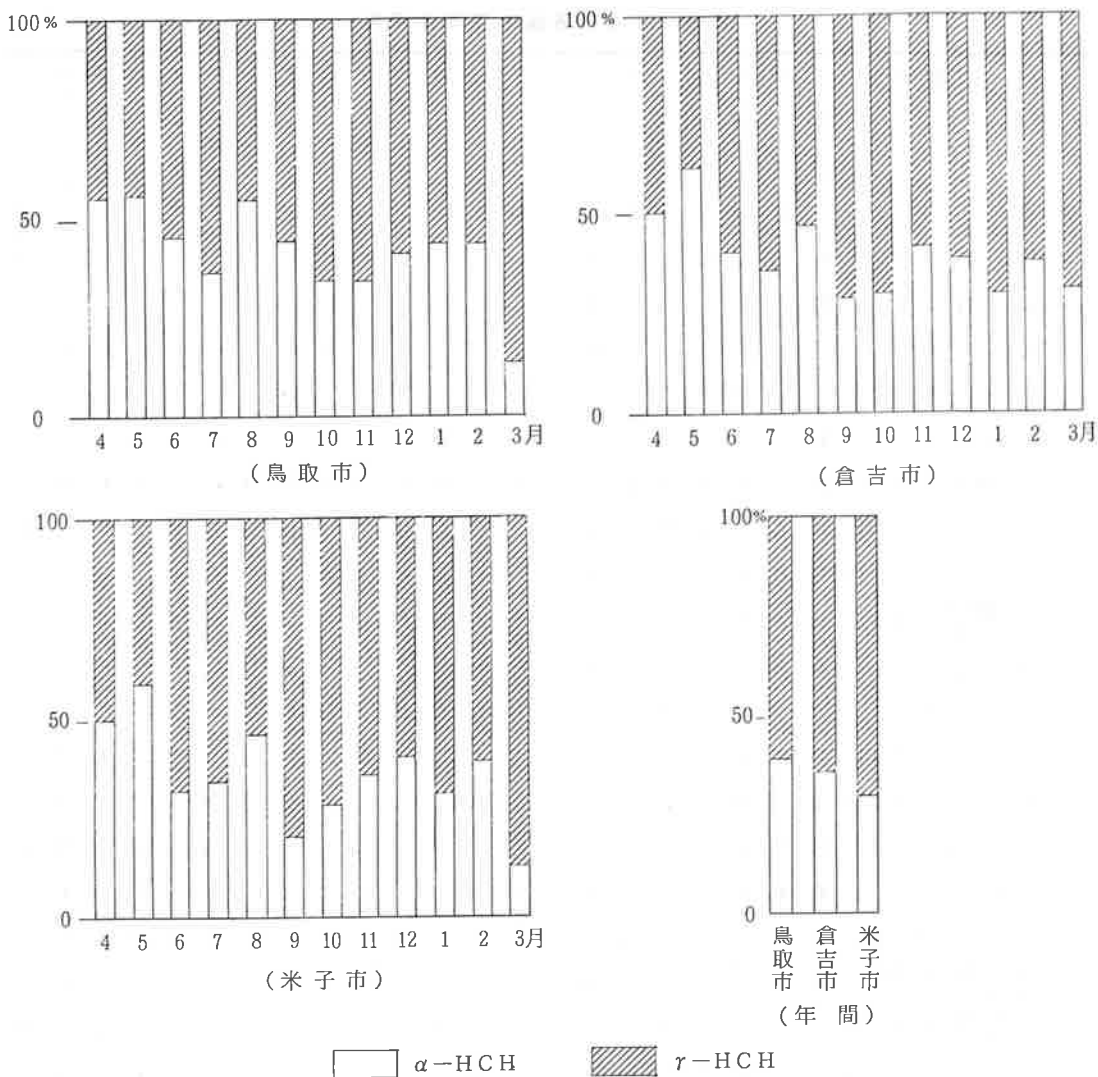


図-3 63年度HCH異性体比

表-3 BHCの各異性体の物理化学的性質

| | 蒸気圧(mm Hg、20℃) | 水に対する溶解度 (ppd、25℃) |
|---------------|----------------------|-----------------------|
| α -BHC | 2.5×10^{-5} | 1,630 |
| β -BHC | 2.8×10^{-7} | 700 |
| γ -BHC | 9.4×10^{-6} | 7,900 |
| δ -BHC | 1.7×10^{-5} | 21,300 |

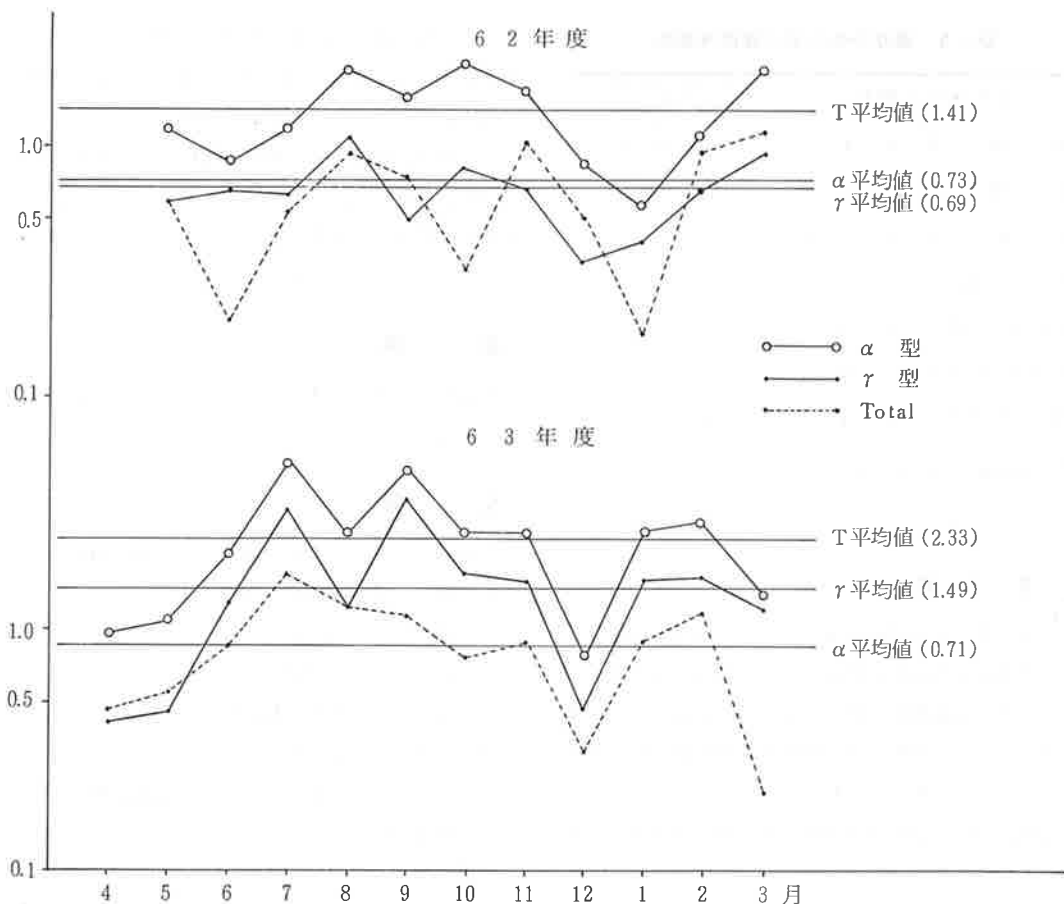


図-4 HCHの3地点平均降水量

表-4 月間の代表値

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

| 63年度 | 鳥取(東部) | | | | 倉吉(中部) | | | | 米子(西部) | | | |
|--|-------------|----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| | 降水量 (mm) | α | γ | Total | 降水量 | α | γ | Total | 降水量 | α | γ | Total |
| 最大 | 333.9(2) | 2.276(8) | 3.027(11) | 4.569(11) | 333.5(7) | 1.934(7) | 3.335(7) | 5.269(7) | 271.3(2) | 1.601(7) | 5.684(9) | 7.085(9) |
| 最小 | 98.7(4) | 0.204(3) | 0.499(5) | 1.143(5) | 81.6(4) | 0.135(3) | 0.292(3) | 0.427(3) | 66.2(4) | 0.200(2) | 0.304(4) | 0.506(2) |
| 平均 | 182.5 | 1.062 | 1.597 | 2.658 | 159.1 | 0.319 | 1.222 | 1.941 | 176.5 | 0.742 | 1.657 | 2.399 |
| 降水中含有量 ($\mu\text{g}/\text{mm}/\text{m}^3$) | - | 0.58 | 0.87 | 1.45 | - | 0.45 | 0.77 | 1.22 | - | 0.42 | 0.94 | 1.36 |
| 62年度 | 鳥取 | | | | 倉吉 | | | | 米子 | | | |
| | 降水量 | α | γ | Total | 降水量 | α | γ | Total | 降水量 | α | γ | Total |
| 最大 | 252.5(2) | 1.268(3) | 1.072(3) | 2.340(3) | 335.8(8) | 1.807(8) | 2.111(8) | 3.918(8) | 2044(6) | 1.560(0) | 0.975(0) | 2.535(0) |
| 最小 | 94.0(5) | 0.215(6) | 0.212(12) | 0.518(1) | 65.5(5) | 0.071(1) | 0.262(5) | 0.517(5) | 73.4(5) | 0.143(6) | 0.225(12) | 0.407(12) |
| 平均 | 154.0 | 0.759 | 0.625 | 1.384 | 154.6 | 0.823 | 0.871 | 1.694 | 1445 | 0.594 | 0.569 | 1.163 |
| 降水中含有量 ($\mu\text{g}/\text{mm}/\text{m}^3$) | - | 0.49 | 0.41 | 0.90 | - | 0.53 | 0.56 | 1.09 | - | 0.41 | 0.39 | 0.80 |

()内は測定月を示す。

表一 5 陸水中のBHC異性体組成

| 異性体存在順位 | 平均濃度 ($\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$) |
|-----------------------------------|---|
| 摩 周 湖 $\alpha > \gamma > \beta$ | 2.6, 6.8, 1.8 |
| 支 笏 湖 $\alpha > \gamma > \beta$ | 1.9, 7.9, 3.9 |
| 本 栖 湖 $\alpha > \gamma > \beta$ | 1.9, 4.2, - |
| 琵琶湖(北湖) $\beta > \alpha > \gamma$ | 2.4, 2.0, 9 |
| 琵琶湖(南湖) $\beta > \alpha > \gamma$ | 2.2, 2.0, 1.0 |
| 北九州河川* $\beta > \alpha > \gamma$ | 6.0, -, - |
| 北九州貯水池* $\beta > \alpha > \gamma$ | 5.0, -, - |

* Suzuki *et al* (1974)

IV ま と め

昭和62年5月～平成元年3月の2ケ年間、鳥取県におけるHCH降下の実態について調査を行った。

1. 現在も諸外国においては、なお使用している国もあり、今回の調査では、HCHの降下量が減少する傾向はとらえられなかった。

なお、県内には(年間20～30 g / km^2)の降下量のあることが判った。

2. 県内に降下したHCHは、 α 体及び γ 体の2種類であり、遠距離からの移動にあずかるところが多く、組成比も年々変っているものと推察された。

HCHは、我国では使用禁止後17年間も経過したとはいえ、諸外国で、未だ使用している国もあり、現在、地球的規模の環境汚染の一端を担っていることは否定できない。よって今後逐次調査の必要がある。

謝 辞

本調査は、関係保健所担当者方々の御援助に負うところが大きい。

文 献

- (1) 河村太郎：雨水中から検出されたHCHについて 全国衛生化学技術協議会年会、1985。
- (2) 大槻 晃：環境汚染モニタリングステーションとしての湖沼：環境情報科学、14-4、1985。
- (3) 藤本文一：雨水中のHCHについて：尼崎市衛生研究所報第13号、1986。
- (4) 日本科学技術情報センター：大気汚染物質のレビューー農薬の健康影響、昭和63年度環境庁委託業務結果報告書：1989。