



Title	大気および降水中の有機塩素系農薬類の測定
Author(s)	長谷川, 啓; 深澤, 達矢; 清水, 達雄 他
Description	第10回衛生工学シンポジウム (平成14年10月31日 (木) -11月1日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 環境保全 . 2-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 10, 33-36
Issue Date	2002-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7094
Type	departmental bulletin paper
File Information	10-2-2_p33-36.pdf



2-2 大気および降水中の有機塩素系農薬類の測定

○長谷川啓 深澤達矢 清水達雄 橘 治国 (北海道大学大学院工学研究科)
永淵 修 (福岡保険環境研究所) 藤沼康実 (国立環境研究所)

1. はじめに

DDT, BHC をはじめとする有機塩素系農薬類は, 1970 年代に世界各国で使用や製造が禁止されるようになった. 有機塩素系農薬類は残留性が高く, また近年では環境ホルモン作用を有すると疑われ, ごく微量であっても生体へ悪影響を及ぼす可能性が指摘されている. 有機塩素系農薬類は揮発と沈着を繰り返しながら越境移動をする大気汚染物質という一面も持つ. 近年, 水系の濃度が低レベルながら一定で推移している¹⁾一因として, 大気からの沈着が考えられている.

本研究では, 有機塩素系農薬類の沈着評価のため大気および降水中の濃度を測定した. また, 有機塩素系農薬類を環境中から検出する際に抽出等に用いる有機溶媒にも有害なものが多いことから, 簡便かつ使用溶媒量の少ない分析法として固相抽出法を用いることとし, 従来の固相抽出法と比べ溶媒使用量が半分前後の分析法を提案し評価した.

2. サンプルング

1) 大気

固相には住友 3M 社製の Empore SDB-XD ディスク(以下 Empore)を使用した. 大気中における有機塩素系農薬類の存在形態は, ガス状か粒子状(粒子に付着して存在)であり, これらを別々に測定するため石英繊維ろ紙を併用した. 大気サンプルング用の装置を図 1 に示す. フィルターホルダーを 2 個直列に接続し, 前段に石英繊維ろ紙を, 後段に Empore をセットしポンプで吸引した. Empore は使用前にヘキサン(5ml×2回)→メタノール(5ml×2回)→超純水(5ml×2回)の順に一定速度で通液しコンディショニングとし, 減圧乾燥させた. 石英繊維ろ紙は使用前にアセトンで洗浄し, 電気炉で 2 時間 830℃で焼き出した. サンプルングは北海道のバックランド地域である釧路支庁美羅尾山山頂(N43° 30', W144° 24')において, 2000 年 2 月から 2001 年 12 月まで行った. フィルターの交換は基本的に約 1 ヶ月おきに行うこととしたが, 2000 年 3 月, 2001 年 3, 4 月はフィルターの交換を行えなかったためこの間のデータは参考値とした.

2) 降水

固相には大気と同様, Empore を使用した. アセトン, ヘキサンで洗浄したステンレス製の容器(直径 5.8 cm)を周囲に障害物のない屋外に置き, 1 降雨ごとに容器内にたまったものを回収しサンプルとした. 得られたサンプル

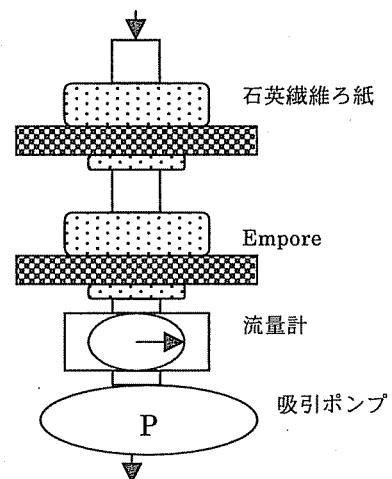


図 1. 大気捕集装置

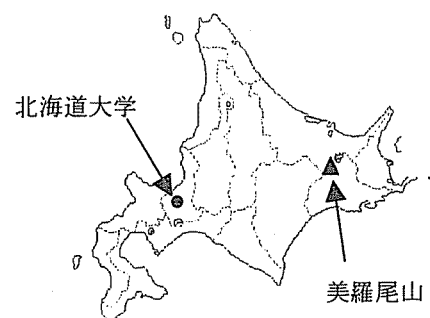


図 2. サンプルング地点

は、ヘキサン(10ml)→メタノール(10ml)→超純水(10ml)の順に一定速度で通液しコンディショニングした Empore に通液した。容器の設置地点は北海道大学工学部A棟屋上 (N43° 4', W 141° 20') とし、2001年6月から11月までの期間に13のサンプルが得られた。

3. 分析方法

ディスクによる捕集後は図3、図4のフローチャートにしたがって分析した。測定対象成分は、 α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC, 4'-DDE, 4'-DDD, 4'-DDT, エンドリン, アルドリン, ディルドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, エンドサルファン, エンドサルファンII, エンドサルファンサルフェート, エンドリンアルデヒドの16成分とした。検量線作成にはSUPELCO社製の農薬標準溶液 EPA Pesticide Mix10-60 $\mu\text{g/L}$ を用いた。

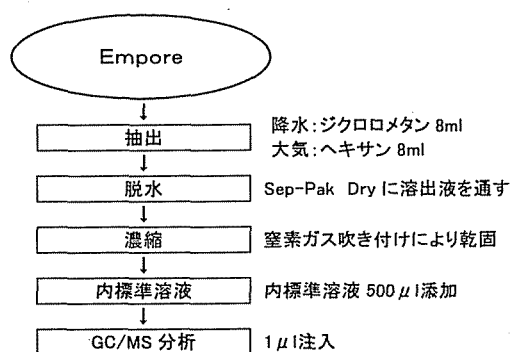


図3. Empore 分析方法

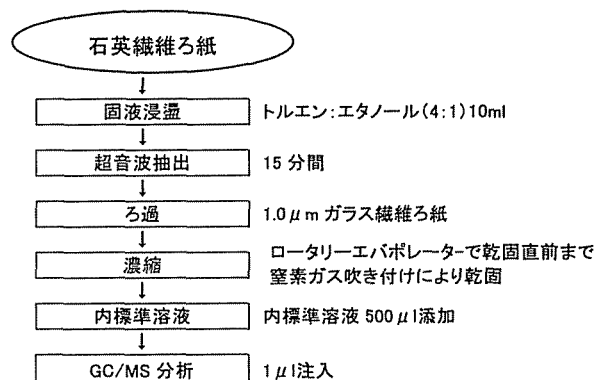


図4. 石英繊維ろ紙分析方法

GC/MS 分析条件

GC : G5000M (日立製作所製)	MS : 7200M (日立製作所製)
Column : J&W 社製 122-5532 DB5-MS(5%Phenyl Methyl Silicone 30m×0.25mm×0.25m)	
Oven : 80°C(1min)→15°C/min→210°C(0min)→3°C/min→250°C(3min)→20°C/min→270°C(3min) ⁵⁾	
Carrier gas:He	Head Pressure:100kPa
Inject:Splitless 1 μ l	Purge time:1min
Inject Temp.:250°C	Interface Temp.:250°C
Detect Temp :120°C	Ion Source Temp:180°C
Ionization Energy:70eV	
Emission Current:30 μ A	EI Scan Range:40 - 450
ASC:5000	Measurement :Total Ion Monitoring

<ブランク試験>

- ①大気：コンディショニングただけの Empore と石英繊維ろ紙を分析した。クロマトグラム上に問題となるピークは存在しなかった。
- ②降水：超純水1Lを通水した Empore を分析したところ、 β -BHC と同じ保持時間に β -BHC の定量、定性イオンをもつピークが存在した。これはその他のイオン強度から β -BHC とは異なる物質であった。

<添加回収試験>

- ①大気：石英繊維ろ紙に農薬標準溶液 100ng を添加し、15L/min で外気を24時間図1の装置で吸引した後の「(Empore・石英ろ紙上の残留量/添加量) × 100」を回収率とした。

②降水:アセトンで10倍希釈した農薬標準溶液50μlと超純水1Lを混合したものをEmporeに通液し、「(Emporeからの検出量/添加量)×100」を回収率とした。

上記の試験を3回行った結果の平均を表1に示す。水からのβ-BHCの回収率はブランク試験で検出した物質の影響を差し引いていない値である。分析精度の観点から、回収率が良好とされる70%から120%の範囲に納まったものを今回の測定対象成分とした。その結果、測定対象となり得たのは大気、降水とも7成分であり、大気、降水とも回収率が良好だった成分はBHC類(β体除く)とエンドサルファンであった。これらの物質は溶媒使用量が少ない簡便な方法でも環境中から検出可能であった。

表1.添加回収試験結果(%)

	大気 回収率	水 回収率		大気 回収率	水 回収率
α-BHC	92	78	イブドリ	80	66
β-BHC	78	171	イブドリ/α-BHC	25	76
γ-BHC	89	71	イブドリ/β-BHC	83	96
δ-BHC	95	87	イブドリ/γ-BHC	43	81
γ-BHC	54	36	イブドリ/δ-BHC	50	74
β-BHC	65	67	DDE	39	50
イブドリ	2	34	DDD	52	62
イブドリ	41	57	DDT	87	50

4. 結果と考察

美羅尾山山頂において採取した大気サンプルを分析した。保持時間とピークのマスペクトルによって定性可能な場合に、ピーク面積比を用いて定量した。定量下限値は0.005~0.01ng/m³であった。回収率が良好であった7成分の濃度を表2に示す。Emporeによる捕集量が全捕集量の大半を占めた(表3)。Emporeからの検出量は夏季に多くなる傾向が見られ、全捕集量に対する石英繊維ろ紙による捕集量の割合は、冬季に大きくなる傾向があった。

表2.美羅尾山大気中の有機塩素系農薬類濃度(ng/m³)

Total	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	δ-BHC	endosulfan	endrin	p,p'-DDT
00 FEB	0.33	0.25	0.20	0.37	0.09	0.11	0.04
参APR	0.74	0.11	0.04	0.12	0.06	0.06	0.01
MAY.	1.2	1.0	0.13	0.46	0.11	0.23	0.01
JUN.	1.2	0.93	2.4	0.45	0.41	0.45	0.04
JUL.	5.0	4.7	3.0	1.2	0.51	0.98	0.22
AUG.	5.8	2.9	1.4	1.7	1.4	0.74	0.26
SEP.	3.0	5.0	5.2	1.5	0.59	0.45	0.21
OCT.	1.7	1.3	0.67	0.37	0.73	0.34	0.13
NOV.	3.2	1.3	0.88	0.45	0.19	0.25	0.10
DEC.	0.48	0.50	0.29	0.41	0.01	0.02	0.06
01 JAN	0.50	0.10	0.05	0.23	0.04	0.10	0.01
FEB.	0.52	0.74	0.45	0.30	0.06	0.11	0.03
参MAY	2.1	0.59	1.2	0.69	0.38	0.24	0.02
JUN.	0.59	1.6	1.6	1.1	0.21	0.86	0.09
JUL.	0.93	0.63	1.1	0.01	-	0.01	0.12
AUG.	2.3	3.7	3.5	-	0.01	-	0.10
SEP.	1.4	1.5	0.61	-	0.03	-	0.16
OCT.	1.1	3.1	0.76	0.66	0.02	0.25	0.11
NOV.	1.9	0.56	-	0.63	0.25	0.75	0.09
DEC.	0.43	0.49	0.55	0	0.18	0.39	0.05
最大	5.8	5.0	5.2	1.7	1.4	0.98	0.26
最小	0.33	0.10	-	-	-	-	0.01

: 検出限界以下

表3.全捕集量に対する石英捕集量の割合(%)

石英捕集量%	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	δ-BHC	endosulfan	endrin	p,p'-DDT
00 FEB	1	7	2	0	7	7	10
参APR	0.5	5	7	1	21	9	10
MAY.	0	0	2	1	38	2	11
JUN.	0.1	0	0	0	11	2	0
JUL.	0.1	0	0	1	7	1	0
AUG.	0.1	0	0	0	1	0	0
SEP.	0.1	0	0	0	4	3	1
OCT.	0.3	1	0	1	3	4	2
NOV.	0.1	0	0	1	0	2	1
DEC.	2	5	3	5	100	100	3
01 JAN	0.3	19	0	4	34	0	10
FEB.	0.6	5	0	2	5	0	5
参MAY	0.03	1	0	0	1	2	2
JUN.	0.7	0	0	1	0	0	2
JUL.	0.4	0	0	100		100	1
AUG.	0	0	0		100		0
SEP.	0.7	0	1		100		0
OCT.	0.5	0	0	0	100	0	0
NOV.	0	0		0	8	0	0
DEC.	0	0	0		36	0	7
最大	2	19	7	100	100	100	11
最小	0	0	0	0	0	0	0

空欄: Empore, 石英とも未検出

工学部屋上にて採取した降水13サンプルについて濃度を測定した。定量下限値はサンプル

の水量によって大きく左右される。サンプル水量が 5L の場合で定量下限値は 0.4ng/L であった。結果、回収率が良好であったもののうち、 α -BHC と γ -BHC が比較的高い頻度で検出された。 α -BHC は 7 サンプル、 γ -BHC は 5 サンプルから検出され、濃度範囲はそれぞれ 0.1~19ng/L, 0.1~7.1ng/L であった。 β 体と δ 体は降水中の濃度が α 体と γ 体に比べ非常に低い。そのため、図 5 には α 体と γ 体の濃度の和を Σ BHCs という意味で示した。

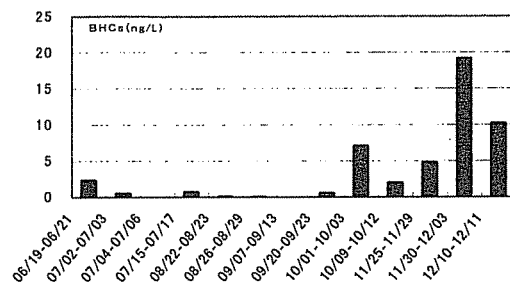


図 5. 降水中の α -BHC と γ -BHC の濃度和 (ng/L)

BHC 類に関しては、15℃付近を境に温度の低下に伴いガス状で存在する割合が小さくな

っていくという測定報告がある³⁾。今回も冬季に石英繊維ろ紙による捕集割合が増加し、それに近い結果となった。また、BHC 類は冬季に降水中の濃度が高くなる傾向があったことから、通常水に取り込まれにくい BHC 類だが温度の低下により粒子に付着し、その粒子が湿性沈着が起ることで大気中から除去されていることが推測される。その他の成分に関しては検出頻度が少なく、沈着量や季節変動についての評価には至らなかった。

今回測定された濃度は、降水はヨーロッパなどの報告例とほぼ同じオーダーであったが、大気は国内、海外の報告例と比べ BHC 類が 1 オーダー程度高かった。大気の Empore の GC/MS 分析において、BHC 類とフラグメントイオンの特徴が異なる非常に大きなピークが、BHC 類とかなり近い保持時間で存在しており、この物質の干渉を受けている可能性が考えられる。

大気、降水の両者から高い頻度で検出された BHC は α 体と γ 体で、量的にはやや α 体のほうが多く、 γ 体のほうが多いというヨーロッパやアメリカにおける測定の報告とは異なった。これは、アジア地域においては BHC 使用の際、 α 体が 65~70% を占める粗製品を使用していたのに対し、他地域においては殺虫性のある γ 体を 90% 以上にまで高めたリンデンを使用していたことによる⁴⁾と考えられる。とくに日本からインドにかけての地域は過去の工業用 BHC 負荷量が世界で最も大きな地域⁵⁾であり、現在大気輸送され日本で観測される BHC 類の起源はこれらの地域であることが考えられる。

5. おわりに

BHC 類に関しては今回示した方法でも高い回収率が得られた。また、冬に粒子側に移行し湿性沈着することが示唆された。加えて BHC 類の中でも α 体濃度が高いというアジアにおける特性も見られた。BHC 類以外の成分については回収率や検出頻度に問題があったため、今後は分析法およびサンプリング法を改良し、今回より多くの物質について検討し季節変動、沈着量やそのメカニズムについて評価していきたい。

参考文献

- 1) 福島 実：「注目うすい農業系環境ホルモンと分析法」, ECO INDUSTRY 第 4 巻 3 号(1999)
- 2) 吉川 健多郎：「固相抽出カートリッジを用いた大気中有機塩素系化合物の測定法検討」, 平成 10 年度卒業論文
- 3) Astrid Sanusi, Maurice Millet, Philippe Mirabal, Henri Wortham : Gas-Particle Partitioning of Pesticides in atmospheric samples, Atmospheric Environment 33 4941-4951(1999)
- 4) 宇野 正清：「雨水中の農薬に関する研究」, 全国公害研究誌第 11 巻第 1 号 23-26 (1986)
- 5) Y.F.Li : Global technical hexachlorocyclohexane usage and its contamination consequences in the environment from 1948 to 1997, The Science of the Total Environment 232 121-158(1999)