

# ヘプタクロル類の土壌中での動態把握

伊藤和男<sup>\*1</sup>、村岡美和<sup>\*1</sup>、池長 宙<sup>\*1</sup>、斎藤玲奈<sup>\*1</sup>、山田邦彦<sup>\*2</sup>

Kazuo ITOU, Miwa MURAOKA, Ozora IKENAGA, Rena SAITOU, Kunihiko YAMADA

(平成19年度実績)

## 要 約

ヘプタクロルの土壌中での動態を把握するため、容器内土壌残留試験を行った。4種類の土壌に一定量のヘプタクロルを添加して、異なる温度条件での減衰を添加240日後まで調査したところ、どの条件においてもヘプタクロル類の明確な減衰が認められ、さらに温度が高い方が減衰しやすい傾向が認められた。また、土壌の種類によって分解に差が認められた。

また、ヘプタクロル残留土壌を用いて異なる温度条件での減衰を調査したところ、培養した期間である239日間では、ヘプタクロル類の明確な減衰は認められなかった。

## はじめに

ヘプタクロルは、我が国では1975年に農薬登録を失効しているが、平成18年に北海道産カボチャから検出され問題となった。ヘプタクロル類（ヘプタクロル及びその代謝物であるヘプタクロルエポキシド）は土壌中で分解しにくく、消失の速度が極めて遅いため、登録失効後30年以上が経過した現在でも農地に残留し、作物に吸収されるものと考えられる。しかしながら、ヘプタクロル類については土壌中での動態など科学的知見が不足しており、土壌残留や作物残留を予測する上で支障になっている。このため、土壌への添加試験等を行い土壌中での動態を把握することを目的に調査研究を行った。

なお、本調査研究は、平成19年度先端技術を活用した農林水産高度化事業「ヘプタクロル類の土壌及び作物への残留予測と吸収抑制技術の開発」の一項目として実施した。

## 調査研究方法

### 1. 容器内試験1（添加試験）

各種土壌／温度におけるヘプタクロル消失の程度を調査した。土壌の培養を（独）農林

---

\*1(独) 農林水産消費安全技術センター農薬検査部検査技術研究課

\*2(独) 農林水産消費安全技術センター農薬検査部農薬環境検査課

水産消費安全技術センター (FAMIC) 農薬検査部、分析を(財)残留農薬研究所が担当した。

①培養条件：4種の土壌（黄色土、褐色低地土、普通黒ボク土、腐植質黒ボク土）を供試し、30℃および10℃で培養を行った。全ての試料は2連で培養した。100 mlのガラス遠沈管に土壌10 g（乾土換算）を計り取り、水分を調整して14日間のプレインキュベーションを行った後、2 mg/kgとなるようにヘプタクロルを添加してガラス棒で攪拌し、培養を開始した。培養は遠沈管にガラス棒を立てたまま、軽くアルミホイルでふたをし、高湿度に保ったインキュベーター（暗所）中に静置することで行った。インキュベーターは、EYELATRON FLI-301N(EYELA製、温度管理幅±1.0℃)及びSOFT INCUBATOR SLI-600ND(EYELA製、温度管理幅±1.0℃)を用いた。培養期間中は水分含量を、各土壌の最大容水量（表-1に示した）の50～60%に維持した。このため、週に1～3回（土壌、温度により異なる）、遠沈管をインキュベーターより取り出し、重量測定および水分補給の操作を行った。培養開始0、30、61、120、240日後の試料を以下の分析条件で処理し、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド B (cis)、ヘプタクロルエポキシド A (trans) の定量を行った。

②分析条件：ガラス遠沈管の土壌にアセトン50mlを添加し、30分振とう、GFPろ紙を用いて濾過を行った。一部を正確に計り取り、塩化ナトリウム溶液添加後ヘキサン80ml×2で転溶した。ヘキサンを脱水留去後、残留物をヘキサンに溶解し、連結したミニカラム（上からカーボン、NH<sub>2</sub>）に溶液を添加、ヘキサン5ml×2を流下した。溶出液を再度留去し、ヘキサン-エチルエーテル混液（98:2）に溶解し、フロリジルミニカラムに添加した。同混液5ml×2を流下して溶出液を分取し、溶出液を留去して適当な溶媒に定容し、ECD-GCにて定量を行った。ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド A、B 共、定量限界0.001 mg/kgとした。また、ヘプタクロル類含量値を求めるにあたり、ヘプタクロルエポキシドをヘプタクロル換算して計算した。

GC : Hewlett Packard 製 HP5890A +ECD

注入口：250℃

カラム：RESTEC 製 Rtx-35、15 m × 0.53 mm、i.d 1.0 μm

流量 : キャリヤー(He) 16 ml/min

メイクアップガス(N<sub>2</sub>) 50 ml/min

昇温 : 180℃、5 min - (10℃/min) → 260℃、0 min

## 2. 容器内試験2（残留土壌を用いた試験）

ヘプタクロル類含有の土壌における減衰の程度を調査した。土壌の培養、及び分析を(独)農林水産消費安全技術センター (FAMIC) 農薬検査部が担当した。

①培養条件：現地圃場より採取したヘプタクロル類残留土壌（黒ボク土、灰色台地土）を供試し、30℃および10℃で培養を行った。全ての試料は2連で培養した。100 mlのガラス遠沈管に土壌10 gを計り取り、水分を調整したのち培養を開始した。培養は容器内試験1と同じインキュベーターを用い、同様の操作を行った。培養開始0、120、239日後の試料を以下の分析条件で処理し、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド B (cis)、ヘプタクロルエポキシド A (trans) の定量を行った。

②分析条件：ガラス遠沈管の土壤に水 5 ml、アセトン 50 ml を添加し、30 分振とう、GFPろ紙を用いて濾過を行った。抽出液中のアセトンを留去したのちアセトニトリル 8 ml を添加し、ケイソウ土カラムに負荷、アセトニトリル-水混液（1：1）4 ml を添加した。静置後ヘキサン 50 ml で溶出し、ヘキサンを留去してヘキサン-アセトン混液（85:15）10 ml に溶解した。連結したミニカラム（上からカーボン、フロリジル、NH<sub>2</sub>）に溶液を添加して同混液 5 ml × 2 で洗いこみ、同混液 20 ml で溶出した。溶出液を留去して適当な溶媒に定容し、ECD-GC にて定量を行った。ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド A、B 共、定量限界 0.001 mg/kg とした。また、ヘプタクロル類含量値を求めるにあたり、ヘプタクロルエポキシドをヘプタクロル換算して計算した。

GC : Agilent 製 HP6890 Series +  $\mu$ -ECD

注入口：パルスドスプリットレス

カラム：HP-5、30 m × 0.32 mm、i.d 0.25 mm

流量 : 0.8 ml/min

昇温 : 50 °C、2 min - (30 °C/min) → 200 °C、1 min

- (10 °C/min) → 280 °C、2 min

- (40 °C/min) → 300 °C、5 min

#### 結果及び考察

容器内試験 1 の結果、全ての土壤、温度の条件において、今回の試験期間中においてヘプタクロルの明確な減衰が認められた。減衰傾向を図-1 に示した。それぞれの分析値から半減期を算出すると、全ての土壤において 30 °C よりも 10 °C の方が半減期は長くなり、低温下では消失速度が低下することが示された。また、今回供試の土壤間で最大 4 倍程度の半減期の開きが認められ、土壤によっても減衰に多大な影響があることが示された。半減期について、表-2 に示した。なお、試験に先立ち実施した添加回収試験の結果は、2 mg/kg 相当添加で回収率 105 ~ 114%、0.001 mg/kg 相当添加で 73 ~ 117% であり、今回分析した試料の濃度レベルでの分析法は妥当なものであった。

容器内試験 2 の結果、今回供試した土壤には、ヘプタクロルが 0.005 mg/kg 程度、ヘプタクロルエポキシドが 0.05 ~ 0.1 mg/kg 程度残留していることが判明したが、実施した試験期間内ではいずれの成分も明確な減衰傾向は認められず、温度の違いによる減衰傾向の違いも明確には認められなかった。減衰傾向を図-2 に、土壤中濃度を表-3 に示した。なお、試験に先立ち実施した添加回収試験の結果は、0.05 mg/kg 相当添加で回収率 69 ~ 146%、0.005 mg/kg 相当添加で 45 ~ 183% であり、定量下限付近での回収率は、ばらつきが大きかった。

表-1：供試土壌最大容水量

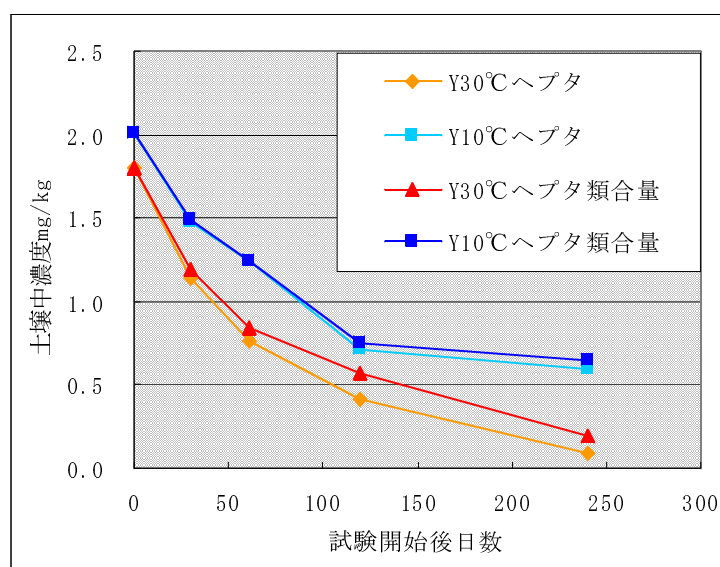
| 土壌名        | C 含量<br>(g/kg) | N 含量<br>(g/kg) | 最大容水量<br>(g/kg乾土) |
|------------|----------------|----------------|-------------------|
| 黄色土(Y)     | 7.3            | 0.9            | 483 <sup>*</sup>  |
| 褐色低地土(B)   | 6.2            | 0.6            | 446 <sup>*</sup>  |
| 普通黒ボク土(N)  | 51.8           | 3.5            | 983 <sup>*</sup>  |
| 腐植質黒ボク土(F) | 152.8          | 9.4            | 1382 <sup>*</sup> |
| 黒ボク土(BK)   | —              | —              | 970 <sup>*</sup>  |
| 灰色台地土(GY)  | —              | —              | 658 <sup>*</sup>  |

※ヒルガード法による

表-2：容器内試験1 半減期（一次反応速度で算出）

| 供試土壌       | 培養温度<br>(°C) | 半減期(day) |         |
|------------|--------------|----------|---------|
|            |              | ヘプタクロル   | ヘプタクロル類 |
| 黄色土(Y)     | 30           | 56.6     | 76.8    |
|            | 10           | 138.7    | 149.1   |
| 褐色低地土(B)   | 30           | 71.8     | 100.9   |
|            | 10           | 188.3    | 214.7   |
| 普通黒ボク土(N)  | 30           | 67.7     | 86.4    |
|            | 10           | 201.4    | 221.0   |
| 腐植質黒ボク土(F) | 30           | 245.4    | 290.3   |
|            | 10           | 741.7    | 784.6   |

図-1：容器内試験1 黄色土壌へプタクロル類減衰

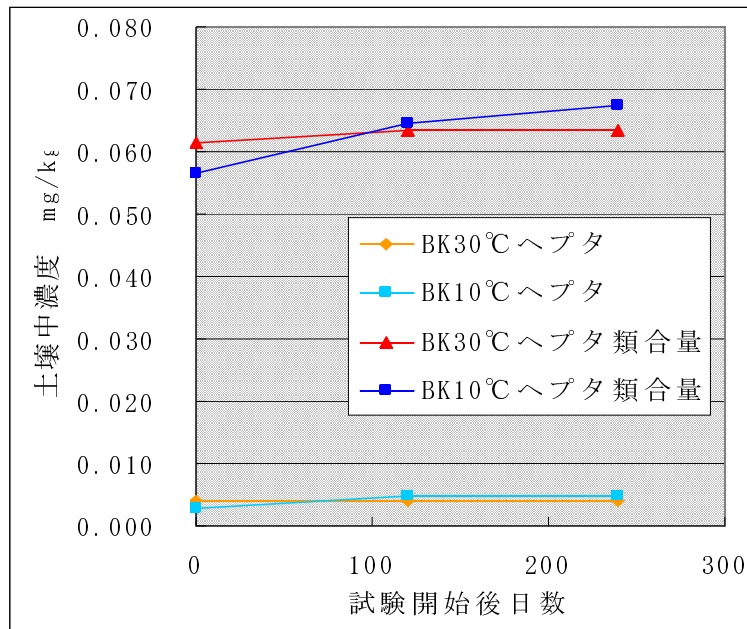


※ヘプタクロル類の含量値は、エポキシド体をヘプタクロル換算して算出した。

表-3：容器内試験 2 定量結果（単位 mg/kg）

| 黒ボク土<br>(BK)  | 30℃    |                    |                    |       | 10℃    |                    |                    |       |
|---------------|--------|--------------------|--------------------|-------|--------|--------------------|--------------------|-------|
|               | ヘプタクロル | エポキシド <sup>B</sup> | エポキシド <sup>A</sup> | 合量    | ヘプタクロル | エポキシド <sup>B</sup> | エポキシド <sup>A</sup> | 合量    |
| 0日後           | 0.004  | 0.058              | <0.001             | 0.062 | 0.003  | 0.054              | <0.001             | 0.057 |
| 120日後         | 0.004  | 0.059              | <0.001             | 0.063 | 0.005  | 0.059              | <0.001             | 0.064 |
| 239日後         | 0.004  | 0.059              | <0.001             | 0.063 | 0.005  | 0.062              | <0.001             | 0.067 |
| 灰色台地土<br>(GY) | 30℃    |                    |                    |       | 10℃    |                    |                    |       |
|               | ヘプタクロル | エポキシド <sup>B</sup> | エポキシド <sup>A</sup> | 合量    | ヘプタクロル | エポキシド <sup>B</sup> | エポキシド <sup>A</sup> | 合量    |
| 0日後           | 0.008  | 0.104              | 0.002              | 0.113 | 0.007  | 0.070              | 0.002              | 0.079 |
| 120日後         | 0.007  | 0.069              | 0.002              | 0.078 | 0.006  | 0.063              | 0.002              | 0.071 |
| 239日後         | 0.006  | 0.088              | 0.002              | 0.096 | 0.007  | 0.067              | 0.002              | 0.076 |

図 2：容器内試験 2 黒ボク土壤ヘプタクロル類減衰



※ヘプタクロル類の合量値は、エポキシド体をヘプタクロル換算して算出した。