

環境試料中における殺菌剤の溶存態濃度と 懸濁物(SS)吸着態濃度の相関

永洞 真一郎 三上 英敏 阿賀 裕英 村田 清康

要 約

北海道では、ゴルフ場で使用される農薬の大部分が雪腐病防除のための殺菌剤であり、そのほとんどが10月から12月にかけての降雪期に使用される。ここで使用される殺菌剤は一般に水溶解性が低く、河川などに流出しにくい化学構造になっている。しかしこの時期に河川水などで殺菌剤が検出されることがある。このことから、河川などで検出される殺菌剤が微小な懸濁粒子(Suspended Solid: SS)に吸着した状態で流出している恐れがある。このため環境水試料における殺菌剤の濃度を溶存体と懸濁粒子吸着体とそれぞれ測定した。この結果、殺菌剤によっては溶存態濃度とSS吸着態濃度の間に正の相関がみられた。さらに正の相関が見られた殺菌剤に関して、吸着におけるSS中の有機炭素画分の影響を評価したところ、トルクロホスメチルでは有機炭素画分の影響が大きく、メプロニルでは有機炭素画分の影響は小さいという結果が得られた。

Key words: 殺菌剤、懸濁粒子、水オクタノール分配係数(logPow)、有機炭素吸着係数(Koc)

1 はじめに

北海道ではゴルフ場で使用される農薬による環境汚染の未然防止を図るため、平成2年4月から「ゴルフ場で使用される農薬などに関する環境保全指導要項」を施行し、ゴルフ場排水などの水質調査を実施している。この間、本道におけるゴルフ場当たりの農薬の使用量は、図1に示すとおり平成5年ころまで減少し、それ以降はほぼ横ばい状態で推移している¹⁾。しかし、融雪状況や降雨状況などの気象条件により、一時的に農薬が流出することは起こりうることである。実際、毎年、いくつかのゴルフ場から農薬の流出が環境庁が定めた指針値以下ではあるが検出されている。特に、北海道においては、図1に示すとおり、殺菌剤の使用が農薬使用量全体の80%以上を占めており、その殺菌剤のほとんどが、芝の雪腐れ病防除のために積雪直前の時期に使用される。このため、秋の降雪期に殺菌剤が検出される事例が多い。ゴルフ場

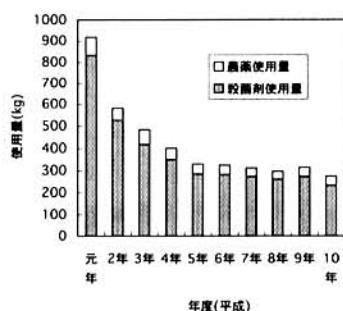


図1 18ホールあたりの農薬使用量と殺菌剤の占める割合

からの殺菌剤の流出に関しては、過去に「ゴルフ場の環境保全対策技術に関する研究開発」として調査が実施されている。しかし、流出する殺菌剤のよりミクロな視点での化学的形態に関しては実態が把握されていない。流出する殺菌剤が、懸濁粒子に吸着することにより殺菌剤の分析が妨害されるという報告も過去に当センターの沼辺らによって報告されている²⁾。これらに基づき、秋のゴルフ場農薬水質調査の試料において、懸濁粒子(Suspended Solid: 以後SSと略記する)に対する吸着態農薬の濃度と溶存態農薬とを測定し、その濃度関係から環境中における農薬の分配に関する考察を試みたので報告する。

2 調査方法

毎年実施されている「ゴルフ場使用農薬水質調査」に基づいて21ずつガラス瓶に採取された(採取年月日1998年10月29日～1998年12月4日)ゴルフ場排水、貯留水及び河川水16検体(10ゴルフ場分、サンプルNo.5とNo.15は貯留水、サンプルNo.12は河川水)について調査を行った。

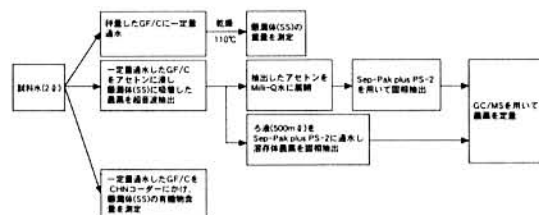


図2 実験調査の流れ

表1 殺菌剤の構造式と科学的特性

殺菌剤名称	分子量	構造式	魚毒性	logPow	Koc	水溶性(mg/l)
トルクロホスメチル	301.13	<chem>CC1=C(Cl)C(Cl)=C(OP(=S)(OC)OC)C1</chem>	A	4.56	1400	0.3~0.4(23℃)
メプロニル	269.34	<chem>CC(C)OC(=O)Nc1ccc(C)cc1</chem>	B	3.66	414	12.7(20℃)
フルトラニル	323.31	<chem>CC(C)OC(=O)Nc1ccc(C(F)(F)F)cc1</chem>	B	3.70	457	9.6(20℃)
プロピコナゾール	342.22	<chem>CCN1C=NC=N1CCOC2=CC(Cl)=C(Cl)C2</chem>	B	3.65~2.53	100	110(20℃)
イプロジオン	330.17	<chem>CC(C)C(=O)N1C(=O)N(C1)c2ccc(Cl)c(Cl)c2</chem>	B	3.10	410	12(20℃)

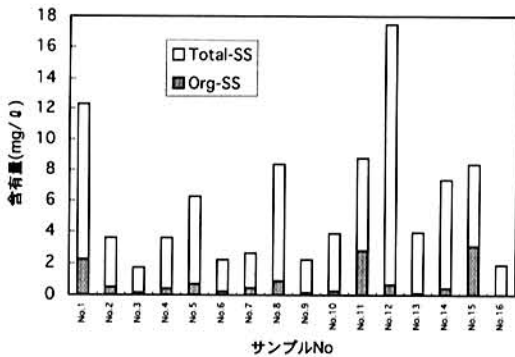


図3 試飲水のSS含量と有機炭素含量

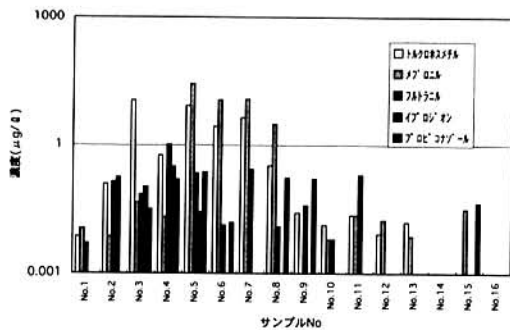


図4 各サンプルにおける殺菌剤の溶存態濃度

調査手順は、図2に示す³⁰⁾。

検体はあらかじめMilli-Q水で洗浄乾燥の後、秤量した47mmφガラスフィルターWhatman GF/C(保持粒子サイズ:1.2μm)に一定量通水した後、ガラスフィルターを乾燥、秤量しSS重量を測定した。さらに、25mmφガラスフィルターWhatman GF/Cに一定量通水した後、ガラスフィルター上のSSの有機炭素含量をCHNコーダー(ヤナコMT-5)を用いて測定した。さらに、47mmφガラスフィルターWhatman GF/Cに一定量通水した後、ガラス

フィルターをアセトンに浸し、超音波抽出法によってSS吸着態農薬の抽出を行った。また、ガラスフィルターWhatman GF/Cのろ液を固相抽出カラムSep-Pak Plus PS-2を用いて溶存態農薬の抽出を行った。抽出した農薬の定量は、JEOL社製Automass-2 ガスクロマトグラフィ/質量分析装置(GC/MS)を用いて定量を行った。

3 結果と考察

調査を行ったゴルフ場における、分析対象農薬(殺菌剤)の構造および化学的特性を、表1に示す³⁰⁾。表1から、トルクロホスメチルは、疎水性が高いためSS吸着態が多く、特に、有機炭素吸着係数(Koc)も高いことからSS含量(特にSS中の有機炭素の含量)に依存すると予測された。一方、プロピコナゾールは水溶性が比較的高く、Kocが他の農薬に比べて小さいことから、SS吸着態に比べて溶存態の比率が高いと予測された。

図3に、試料水1リットル当たりのSS含有量とその中の有機炭素含量を示す。この図から、SS中における有機炭素はおよそ40%程度であった。図4に、各殺菌剤の溶存態として検出された濃度を示す。この結果から、トルクロホスメチル及びメプロニルが比較的高い濃度で検出された。これは、該当するゴルフ場での使用量に起因するものと考えられる。次に、SS吸着態として検出された殺菌剤の濃度とサンプル1リットル当たりのSS含有量を図5に示す。図4と図5の比較から、溶存態として高い濃度で検出される場合には、SS吸着態としても高い濃度で検出されている。このことは、液相と固相の間の分配が起こっていると考えられる。そこで、殺菌剤ごとに溶存態濃度とSS吸着態濃度の間の相関を表したもの

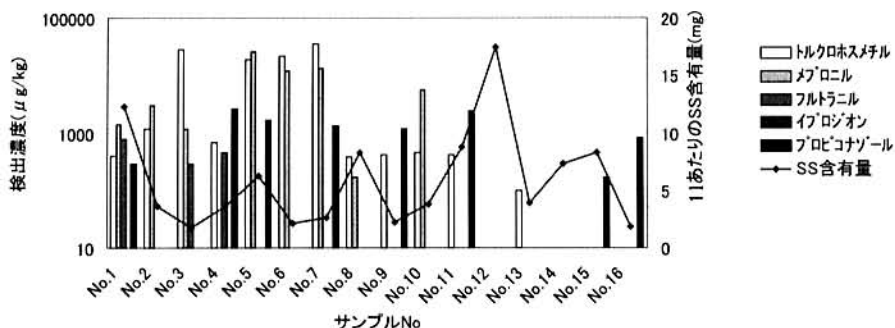


図5 各サンプルにおける殺菌剤のSS吸着態濃度とサンプル1リットル当たりのSS含有量

を、図6に示す。この図における相関性は、固相-液相間の分配平衡の到達度を示すことになる。この結果、メプロニルが高い相関性 (R=0.9657) を示し、トルクロホスメチルも比較的良い相関 (R=0.7894) を示した。フルトラニルは正の相関が得られなかった。プロピコナゾールは正の相関は得られたが、相関性は高くなかった (R=0.6541)。この結果から、メプロニルとトルクロホスメチルに関して、一般に、農薬が土壌等への吸着を解析する際に用いられるFreundlichの吸着等温式(1)に従ってサンプルの有機炭素含量から相関性を求めた⁷⁾。この結果を図7に示す。

$$S = k \cdot C^{-1/n} \dots\dots\dots(1)$$

式(1)で、Sは吸着態濃度、Cは溶存態濃度、kは吸着係数(ここでは有機炭素吸着係数Kocを表す)、nは定数であ

り、農薬の場合はn=1とされている。この結果から、トルクロホスメチルは非常に良好な相関 (R=0.9086) を示し、Kocの値は30290であった。一方メプロニルの相関性は若干低く (R=0.6181)、Kocの値は8894.6であった。ここで求められたKocの値が表1の値と大きく異なっているのは、一般にKocの測定が行われる濃度域よりもはるかに希薄な溶液において解析しているためと推察される。しかし、トルクロホスメチル、メプロニルそれぞれの殺菌剤のKocの比をとると、表1の値とよく一致するのは興味深い。このことから、希薄な溶液中においてもKocの大小関係は変化しないのかも知れない。これらの結果から、トルクロホスメチルのSS吸着は有機炭素含量に強く依存し、一方、メプロニルのSS吸着は、有機炭素画分があまり関与しないと推察された。今後は、より多くの農薬に関して同様の調査を行い、SSの粒子サイズによる農薬の吸着特性の違いの解明²⁾⁸⁾なども含めた詳細な調査

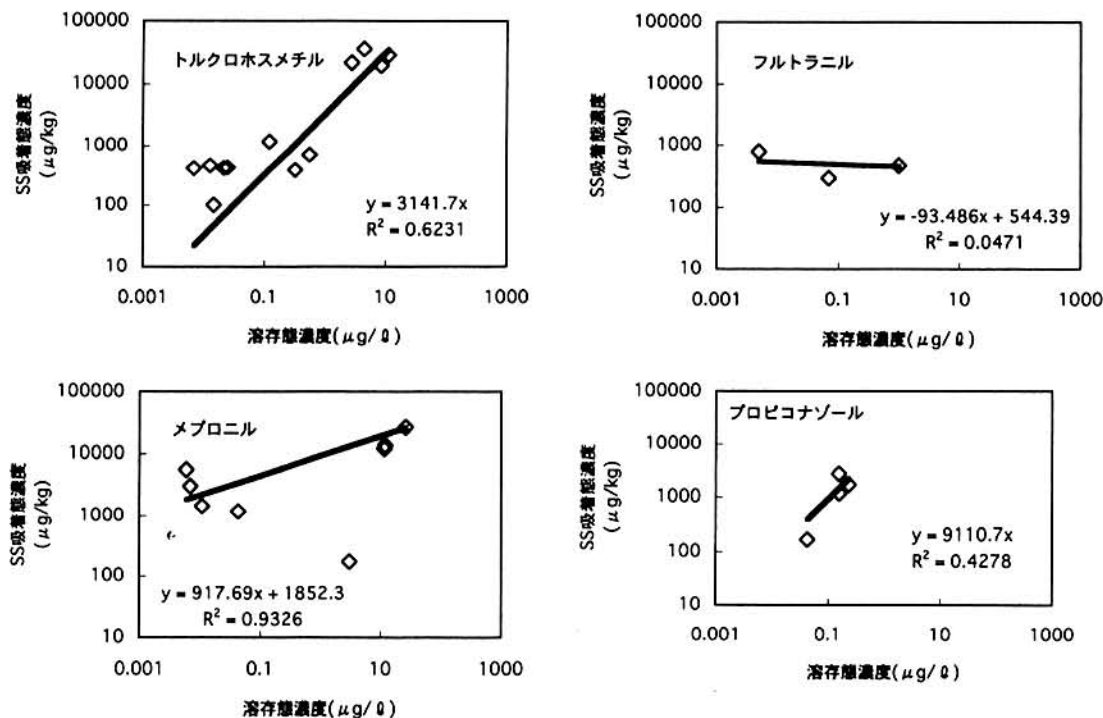


図6 溶存態濃度とSS吸着態濃度の相関

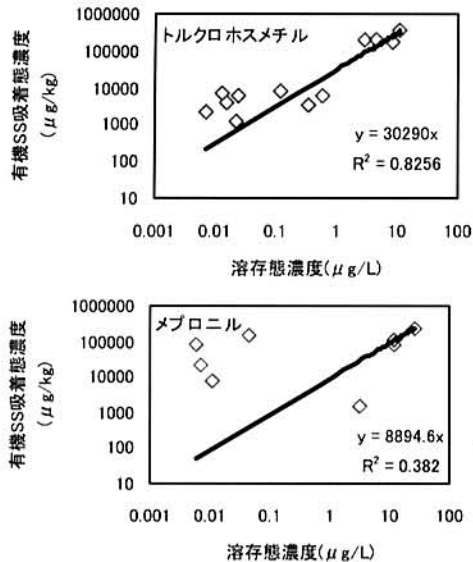


図7 トルクロホスメチルとメプロニルの有機炭素画分への吸着

を実施し、農薬を含めた多くの化学物質の流出メカニズムを解明することが必要と考えられる。そのことによって、農薬を含めた化学物質の環境への残留や河川などへの流出事故の未然防止への提言を行っていくことができると考えられる。

4 まとめ

北海道のゴルフ場における排出水、貯留水およびゴルフ場下流の河川水において、存在形態ごとに殺菌剤の定量を試みた。そして、その存在形態から殺菌剤ごとの土壌微粒子への吸着機構の解明を試みた。その結果、固相-液相間の分配平衡が比較的成立していると考えられた。さらに、固相への吸着形態は殺菌剤ごとに異なることが示唆された。すなわち、トルクロホスメチルとメプロニルを比較すると、トルクロホスメチルは固相の有機炭素画分の存在に大きく影響を受けることが示され、メプロニルは、むしろ有機炭素画分以外の影響を受けていると考えられる。一般に、ゴルフ場等で使用される殺菌剤は、疎水性が高くかつ水溶性が低く、河川などに流出しにくいように設計されているし、その使用に際しては展着剤を併用するなど、流出事故防止には細心の注意が払われている。しかし河川水において高濃度で検出されたという報告事例も散見される。また、自然環境への残留も危惧される。こういった事態を防ぐためにも、殺菌剤を含めた農薬などの化学物質が、環境中に放出されたときにどのような化学的挙動をとるかを解明することは非常に重要であると考えられる。

5 謝辞

本研究に当たり、試料水の採取を担当していただきました各支庁の環境生活課環境保全係の皆さま、そして

CHNコーダーを用いた有機炭素含量測定の前処理を担当していただきました当センター環境科学部臨時職員の南向きち子さんに深謝いたします。

6 参考文献

- 1) 北海道環境白書'99, 北海道(1999)
- 2) 沼辺明博, 村田清康: 環境試料中の有機銅(オキシ銅)分析における懸濁物(SS)の影響, 北海道環境科学研究センター所報, vol.20, 35-39(1993)
- 3) 早川修二, 佐来栄治, 荒木志一: 農薬の河川底質への吸着性に関する検討, 三重県環境科学センター研究報告, 17-21(1994)
- 4) 北野肇一, 南由美子: 水・底泥系における農薬の挙動に関する研究, 石川県保健環境センター年報, 79-85(1996)
- 5) 「最新農薬の残留分析法」, 中央法規出版(1995)
- 6) 金澤純「農薬の環境特性と毒性データ集」, 合同出版(1996)
- 7) 金澤純「農薬の環境科学」, 合同出版(1992)
- 8) R. J. FARCASANU, Toshio YAMAGUCHI, P. MOLDRUP, L. W. de JONGE, Takehiko FUKUSHIMA: Simazine Sorption and Transport in Soils and Soil Particle Size Fractions, 環境化学, vol.8, 769-779(1998)

The concentration correlation of dissolved state and suspended particulate adsorbed state of the Fungicides in the environmental samples.

Shinichiro NAGAHORA,
Hidetoshi MIKAMI, Hirohide AGA,
and Kyoyasu MURATA.

Abstract

In order to prevent the grass disease, most of fungicides (disinfectants) scattered on golf course before snowfall in Hokkaido. In general, almost fungicides have low solubility to the water. But often fungicides are detected in the surface water downstream of golf course. This implies fungicides elutes not only dissolved-state but also adsorbed-state on the suspended particle. Some pesticides have high affinity to organic carbon (dissolved or suspended). So we quantified fungicides both dissolved-state and adsorbed-state in the golf course reservoir, drainage and river water. And we evaluated the relationship between adsorption of fungicides to the suspended solid and organic carbon content. The results