ゴルフ場農薬の土壌中における流出挙動

鳥羽 峰樹, 石黒 靖尚, 大野 健治, 近藤 紘之

福岡県保健環境研究所 (〒818-01 福岡県太宰府市大字向佐野39)

[平成 8 年11月18日受理]

Behaviour of Pesticides in Soil at Golf Links

Mineki TOBA, Yasuhisa ISHIGURO, Kenji OHNO and Hiroyuki KONDO

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences
(39 Mukaizano, Dazaifu, Fukuoka 818-01)

[Received November 18, 1996]

Summary

In the current investigation of the environmental water pollution by chemical compounds, some kinds of pesticide were detected from well water located in golf links. Among the pesticides detected from well water, terbucarb (2,6-ditert-butyl-p-tolyl methyl carbamate) was detected from 60% of the samples. To clarify the cause of high detection ratio of terbucarb, the behavior of 5 kinds of pesticide in some soils was examined using column system.

As a result, it was clarified that the mobility of terbucarb in fairway soil was almost same as that of simazine, but in masa (soil of weathered granite) the mobile velocity of terbucarb was faster than that of simazine. This seems to be the reason why terbucarb is frequently detected in the well water.

Key words: terbucarb, simazine, golf links, groundwater pollution, efflux of pesticides

1. はじめに

福岡県では平成3年4月に施行された「福岡県ゴルフ場農薬適正使用指導要綱」に基づき、県内の全ゴルフ場を対象として、ゴルフ場農薬環境影響調査を調整池からの排水及び場内の井戸水について実施した。対象農薬は、水道水の暫定水質目標が設定されている30農薬^{1,2)}に、シマジンの代替品として最近使用量が増加する傾向にあるジチオピル除草剤を加えた31種類とした。その結果、調査した農薬のうち9種類が井戸水から検出された。なかでもテルブカルブは、シマジンなど他農薬と比較してその使用量は特別多くはないが、調査数20件中12件と特異的に井戸水からの検出率が高く、その最高濃度は9.8

μg/l と他の農薬に比べて高濃度であった。

そこで、著者らは、井戸水からテルブカルブが特異的に検出される^{3,4)}原因を解明するため、テルブカルブのほか数種の農薬について土壌吸着係数を測定するとともに、Fig. 1 に示したカラム実験装置で土壌からの流出挙動の違いを検討した。

2. 実験方法

2. 1 試薬

使用した農薬は、シマジン、テルブカルブ、プロピザミド、ベンチオカーブ及びクロロタロニルが和光純薬製、ジチオピルは日本モンサント株式会社より入手した。また、塩化ナトリウム、*n*-ヘキサン、酢酸エチル、メタノー

ル及びアセトンは、和光純薬の残留農薬試験用を使用した。

2. 2 土壌吸着係数 (バッチ法)

土壌 2 g を 50 ml の遠沈管に採り、シマジン、テルブカルブ、プロピザミド、ジチオピル及びベンチオカーブの混合水溶液 (各 100 ng/ml) を 40 ml 加え、20℃で 4 時間振とう後 15 時間静置した。これを 3000 rpm で遠心分離した後、0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液中の農薬濃度 (C_1) を定量した。また、初期濃度と C_1 との差及び土壌の重量から土壌中に残留した農薬の量と土壌中の農薬濃度 (C_2) を求め、次式により土壌吸着係数を算出した。

$$\text{土壌吸着係数} = C_2 \text{ (mg/g)} / C_1 \text{ (mg/g)}$$

2. 3 農薬の土壌からの流出実験 (カラム法)

内径 20 mm のガラスカラムに土壌を約 10 cm (約 80 ~ 100 g) になるように充填し、その上部に農薬を添着させた少量の土壌を積層し、蒸留水を流出速度 1 ml/min 以下で通水した (Fig. 1)。カラムからの流出液を 20 ml ずつ分取し、それぞれのフラクションに塩化ナトリウム 1 g を加え、*n*-ヘキサン-酢酸エチル (4 : 1) 5 ml で抽出した後、窒素・リン検出器付きガスクロマトグラフ (GC-NPD) で定量した。

一方、通水後カラム下部を取り外し、カラム内の土壌をそのままの状態ですべて取り出して 2 cm 毎に 5 分割して、それぞれについて農薬含有量を次の方法で定量した。即ち、100 ml のガラス製遠沈管に土壌 (カラム内の土壌を 5 分割したもの) 及びメタノール 20 ml を入れ、20 分間振とう抽出後、固液分離し、メタノール層に塩化ナトリウム 15 g、水 40 ml 及び酢酸エチル 20 ml を加えて農

Fig. 1 Experimental device

薬を酢酸エチルに転溶した。酢酸エチル層 4 ml を正確に採り、濃縮乾固した後、残さを *n*-ヘキサン (内部標準として、クロタロニル 0.5 mg/l を含む) 1 ml に溶解し、GC-NPD で定量した。

なお、使用した農薬は、シマジン、テルブカルブ、プロピザミド、ジチオピル、ベンチオカーブの 5 種類で、実際の散布量を考慮して、それぞれの添着量をシマジン 20 μg、テルブカルブ 30 μg、プロピザミド 20 μg、ジチオピル 30 μg、ベンチオカーブ 20 μg とした。土壌に添着させる際使用したアセトンが残留しないようにロータリーエバポレーターを用いて、アセトンを完全に除去し実験に供した。また、検討した土壌は、北部九州に広く分布するマサ土、砂とマサ土の等量混合物、フェアウェイ土壌 (ゴルフ場のフェアウェイの表層約 10 cm)、コールサンド (石炭の燃え殻を粉碎したもの) の 5 種類で、それぞれをふるいにかけて粒径を 2 mm 以下とした。

2. 4 測定法

ガスクロマトグラフの条件は、次のとおりとした。

ガスクロマトグラフ: HP5890

検出器: NPD

カラム: J & W, DB5, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm

カラム温度: 50℃ (1 min) → (50℃/min) → 200℃ (8 min)

注入口及び検出器温度: 240℃

キャリアガス: ヘリウム, 1.2 ml/min.

3. 結果及び考察

3. 1 土壌吸着係数の比較

結果を Table 1 に示す。それぞれの農薬の土壌吸着係数は、土壌の種類に関係なく、ジチオピル及びベンチオカーブが、シマジン、プロピザミド及びテルブカルブに比較して大きかった。また、土壌の種類では、コールサンドが特に大きな土壌吸着係数を示し、次にフェアウェイ土壌であった。前者の係数が大きな理由は、コールサンドが石炭の燃え殻を粉碎したものであり、吸着表面積が大きいためと考えられ、後者の場合には、含有される有機物が影響しているものと推定された。

対象農薬の中で、一般的に合剤として使用されるテルブカルブとシマジンの吸着係数は、フェアウェイ土壌で若干の差がみられるもののほとんど差異はなく、この結果からテルブカルブが特異的に地下水から検出される理由を説明することは出来なかった。

3. 2 カラム実験による農薬の流出挙動

テルブカルブが特異的に地下水から検出される事実を、バッチ法による農薬の土壌吸着係数から検証しようと試みたが前述のとおりであったため、土壌に対する農薬の流出挙動を、Isensee らの実験⁵⁾を参考にしてカラ

Table 1 Adsorption coefficient of pesticides for each soil

pesticide	soil						solubility (ppm)
	coal sand	sand	masa	sand+masa	fairway1	fairway2	
simazine	620	0.4	4.5	1.0	2.7	2	5
terbucarb	500	2.7	4.0	1.1	9.3	14	7
propyzamide	1100	2.2	3.4	0.7	12	11	15
dithiopyr	5900	320	990	460	980	1600	1.4
benthiocarb	22000	58	150	120	520	730	30
ignition loss(%)	1.87	0.45	2.38	1.42	8.57	5.34	

ム法で検討し、結果を Fig. 2～5 に示した。マサ土での各農薬の流出挙動 (Fig. 2) では、プロピザミド、ベンチオカーブ及びテルブカルブは比較的早い段階に流出し終えるが、ジチオビル及びシマジンは少量ずつ流出し、流出終了まで長時間を要することが分かった。この挙動は、マサ土に砂を混ぜた場合 (Fig. 3) も同様の結果であり、マサ土だけの場合に比較して全体的に流出速度が速くなったが流出する順序は同じであった。これは、砂を混ぜることによって平均粒径が大きくなったため接触面積が低下し、吸着による影響が減少したためと考えられた。

このようにカラム実験で、土壌吸着係数が150ml/gと比較的大きなベンチオカーブが非常に早く流出したことは、プロピザミド及びテルブカルブの結果を併せ考慮すると、水に対する溶解度がカラム内での移動速度に大きく影響することが推定された。

一方、フェアウエイの土壌の場合 (Fig. 4, 5) は、場所の異なる2つのゴルフ場から採取した土壌を使用した、ともに同様の流出挙動を示し、ジチオビル及びベンチオカーブは全く流出せず、プロピザミド及びテルブカルブの流出速度もかなり遅くなった。しかし、シマジンの流出速度はマサ土の場合とほぼ同程度か、むしろ早くなった。このように、マサ土とフェアウエイの土壌で農薬の流出に差が認められた原因の一つとして土壌に含有される有機物量の違いが考えられた⁶⁾ (Table 1)。そこで、有機物含有量の多い腐葉土 (有機物含有量: 約30%) をマサ土に加えた土壌 (有機物含有量: 約6%) を用いて農薬の流出挙動を検討した。その結果、Fig. 6 に示すように、ジチオビル及びベンチオカーブは全く流出せず、シマジン、プロピザミド及びテルブカルブの流出速度もかなり遅くなり、フェアウエイの土壌と同様な流出挙動を示し、土壌中の有機物が農薬の流出速度に大きな影響を与えていることが認められた。

3. 3 テルブカルブの地下水検出の特異性

今回の実験結果では、農薬のゴルフ場での挙動は、バッチ法による土壌吸着係数よりもカラム実験の流出挙動の方が実態と一致する結果が得られた。即ち、芝生育成や水はけをよくする目的で土壌改良が行われたフェアウエイ土壌では、合剤として散布されたシマジン及びテルブカルブは、シマジンの方がより早く表層土壌中を移動するが、下層の有機物量が少ないマサ土に至ると、シマジンの移動速度は非常に遅くなるため、シマジンの多くは集水管を通して調整池、ゴルフ場外へと流出していくものと推定された。

一方、テルブカルブは表層フェアウエイ中の有機物に強く吸着されるため、その移動 (拡散) 速度は遅く、かつ環境での安定性が高いため長期間フェアウエイ中に残留するが、一旦マサ土に至るとシマジンとは異なり容易にマサ土中を移動するため、帯水層にまで到達し、地下水中から検出されるものと推定された (Fig. 7)。

謝 辞

本研究は「利水過程における農薬等化学物質の動態及び分解生成物等の評価に関する研究」(厚生省) に於いて実施したもので、多大なるご指導を戴きました国立公衆衛生院水道工学部真柄部長をはじめ諸先生方に深く感謝いたします。

要 約

ゴルフ場農薬による環境水の汚染に関する調査において、ゴルフ場内の井戸水から数種類の農薬が検出され、特にテルブカルブは検出率が60%と特異的に高かった。この原因を明らかにするために5種類の農薬について、土壌吸着係数及びカラム法による溶出実験を行った。その結果、有機物をより多く含むフェアウエイ表層の土壌ではテルブカルブとシマジンの挙動に大きな差は見られなかったが、フェアウエイ下部の有機物が少ないマサ土

Fig. 2 Efflux behavior of pesticide by column test (in case of masa)

Fig. 3 Efflux behavior of pesticide by column test (equivalent mixture of masa and sand)

Fig. 4 Efflux behavior of pesticide by column test (in case of fairway 1)

Fig. 5 Efflux behavior of pesticide by column test (in case of fairway 2)

Fig. 6 Efflux behavior of pesticide by column test (5 to 1 mixture of Masa and leaf mold)

Fig. 7 The efflux situation of pesticide in a golf links fairway (expectation)

ではテルブカルブの移動速度がシマジンより速いことが認められ、これが、テルブカルブが井戸水からしばしば検出される原因であると推定された。

文 献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について，衛水第152号，平成2年5月31日
- 2) 厚生省生活衛生局水道環境部長通知：ゴルフ場使用農薬に係る水道水の安全対策について，衛水第192号，平成3年7月30日
- 3) 鈴木俊也，矢口久美子，近藤治美，山岸達典：環境水中におけるテルブカルブの分解生成物，第27回日本水環境学会年会講演集，254-255（1993）
- 4) 大野健治，石黒靖尚，鳥羽峰樹，田中義人，永瀬誠，北森成治，近藤紘之：農薬の分解性と環境中での挙動に関する研究，第11回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集，17-20（1996）
- 5) Isensee, A. R. and Sadeghi, M.: Laboratory apparatus for studying pesticide leaching in intact soil cores, *Chemosphere*, **25**, 581-590（1992）
- 6) 鋤塚昭三：土壌と農薬，化学工業，**23**，1489-1496（1972）