

湛水土壌中でのディルドリンのアルドリンへの変換とこれら農薬の分解

山本公昭・奴田原誠克

Conversion of Dieldrin into Aldrin and Their Degradation in Flooded Soils

Masaaki YAMAMOTO and Masakatsu NUTAHARA

高知県農林技術研究所研究報告 第6号 別刷

昭和49年3月

Reprinted from Bulletin of the Kochi Inst. Agr. & Forest Sci.

No.6 (March, 1974)

湛水土壤中でのディルドリンのアルドリンへの変換とこれら農薬の分解

*
山本公昭・奴田原誠克*

Conversion of Dieldrin into Aldrin and Their Degradation in Flooded Soils

Masaaki YAMAMOTO and Masakatsu NUTAHARA

はじめに

土壤中での有機塩素系殺虫剤の残留期間を紹介した Edward (1966) は、ディルドリンの減衰半減期が約 2 年であろうと述べている。一方、西本ら (1971) は高知県下におけるディルドリン・アルドリン含量でみた半減期は約 1 年であろうと報告し、山本 (1973) もこの値が妥当なことを確かめた。これら両半減期の差異は、Edward が畑土壌の残留を論じ、西本らが水田土壌を対象としていることから、湛水下の水田土壌中でディルドリンの嫌氣的分解が起きているために生じたのではないかと、筆者らは予想した。

有機塩素系殺虫剤の嫌氣的分解については、Stenersen (1965) が DDT から DDD への変換を報じて以来、多くの研究が行なわれている。BHC については Raghu ら (1966) が α 体の湛水土壤中での微生物による分解を、MacRae ら (1967) が α 、 β および δ 体の分解を、MacRae (1969) が嫌気性菌の *Clostridium sp.* による γ 体の分解を、Setunathan (1969) が土壌微生物による γ 体の代謝物の検討結果を、それぞれ報告している。また、Yoshida ら (1970) は湛水土壤中の γ -BHC の分解条件を検討し、通気や硝酸カリウムの添加で分解が抑制され、稲わらの添加で助長されると報じている。DDT の嫌氣的分解をみた Guenzi ら (1968) は、アルファルファの添加で DDD への変換が速くなるとした。

畑および湛水状態下の土壌中における分解を農薬の種類別に比べた Castro ら (1971) は、DDT、DDD、メトキシクロールおよびヘプタクロール区では、湛水下のほうが速く分解するが、ディルドリン区やクロールデン区では差がなかったと報告している。また

Guenzi ら (1971) は、 γ -BHC、DDT、エンドリンおよびヘプタクロールは湛水により土壌からの消失が速まるが、DDD やディルドリンは湛水土壤中でも分解しなかったと報じている。

筆者らは県下の土壌が Castro ら (1971) の用いたフィリピン土壌や Guenzi ら (1971) の用いた米国のコロラド土壌と性質を異にするであろうから、県下の土壌を供試するとディルドリンの分解が起こるかも知れないと考え、室内実験を行なったところ、ディルドリンの変化が認められたので、その結果を報告する。

本研究を遂行するに当たり、有益な助言をいただいた農林省農業技術研究所・農薬化学第 4 研究室の塚野豊室長に深く感謝の意を表する。

I 畑および湛水状態の土壌中におけるディルドリンの変化

有機物添加や殺菌処理を施した水田土壌を畑状態と湛水状態でインキュベーションして、土壌中のディルドリン量の推移をみた。

〔方法〕

供試土壌 当研究所の水田表土を風乾碎土し、2 mm の篩で通した。その性質は、土性 SiCL、pH (H₂O) 6.8、全炭素 2.04% であった。

処理方法 乾土として 40 g の土壌に下記の資材、肥料溶液およびディルドリンのアセトン溶液を加え、よく混合した。アセトン臭が無くなるのを待って、水を加え、再び混合した後、120 ml の広口試薬瓶に入れ、アルミ箔で蓋をして 30℃ の恒温室に静置した。畑系列の土壌水分は最大容水量の 60% とし、湛水系列には表面水の水深が約 2 cm になるように水を加えた (1 瓶中の水の合計は 60 ml となった)。

資材とその添加量 稲わら区：0.5 mm の篩を通した稲わら粉末を乾土に対して 0.5% になるよう添加した。澱粉区：可溶性澱粉を 0.5% 加えた。消石灰区：水酸

* 高知県農林技術研究所・農薬残留研究室

高知農林研報 第 6 号 (1974) 59~65.

Bull. Kochi Inst. Agr. & Forest Sci. No.6 (1974) 59~65.

化カルシウムを0.3%加えた。

肥料とその添加量 硫酸アンモニウム、磷酸2アンモニウムおよび硫酸カリウムの混合液を土壌に加え、N、 P_2O_5 、 K_2O がそれぞれ100ppmになるようにした。

ディルドリン添加量 残留
分析用標準品を用い、20ppmのアセトン溶液とし、この1mlを乾土40gに加え、土壌中濃度を0.5ppmとした。

土壌殺菌 資材、肥料および水を添加したのち、オートクレーブで殺菌し、無菌箱中で土壌にディルドリンを加えた。

反復数とインキュベーション期間 実験は2連で行ない、インキュベーション開始後、0、15、30および45日目に残留分析した。

分析方法 広口瓶中の土壌をアセトニトリル140mlでホモジナイザー中に洗い込み、その土壌に含まれている水と合計して60mlになるよう水を添加し（湛水系列にはこの水を加えない）、3分間攪拌し、その液を遠心分離した。上澄液100mlを1ℓの分液ロートに入れ、n-ヘキサン100mlを加え、1分間振とうした後、飽和食塩水約20mlと水約500mlを加え、1.5分振とうした。次に水層を捨て、再び水100mlと少量の飽和食塩水を加え、おだやかに振った。分液後ヘキサン層をとり、無水硫酸ソーダで脱水し、ガスクロ用試料とした。ガスクロ条件は次の通りである。

使用機種 島津GC-5A (ECD)

カラム ガラスカラム（内径3mm、長さ2m）
1.5%DEGS + 0.3% H_3PO_4 / Gas-chrom Q（80~100メッシュ）

キャリアーガス N_2 、120ml/分

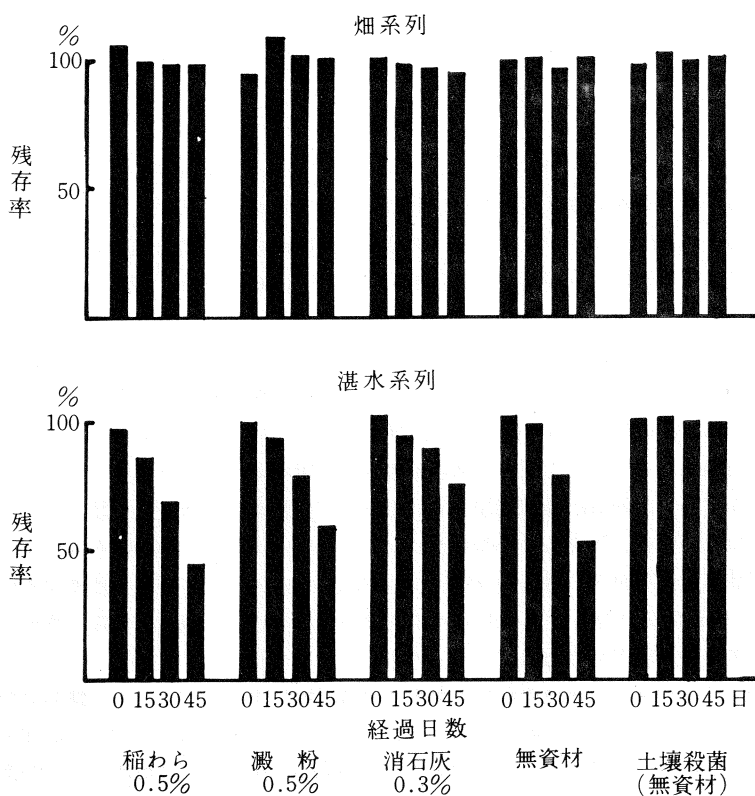
温度 注入口 230℃、カラム 190℃、検出器 240℃

以上の方法による回収率は、ディルドリン0.5ppm添加土壌の場合、95~102%の範囲であった。なお湛

水し、還元状態を示した土壌からの回収率も調べたが、上記範囲内であった。

〔結果〕

分析結果を第1図に示す。畑状態では全区ともディルドリン濃度の減少はみられず、湛水状態では殺菌区



第1図 土壌処理方法とディルドリンの変化

を除き、ディルドリンの一部消失が認められた。中でも稲わら添加区の減少は最もはげしく、45日後の残存率は44%であった。

湛水系列での資材添加の影響をみると、稲わら添加で消失助長がみられ、澱粉は影響を与えず、消石灰は消失を抑制した。

Ⅱ 土壌の種類とディルドリン変化との関係

土壌の種類によって、湛水下でのディルドリンの変化量が異なるのではないかと考え、県下の8種の土壌を用い、インキュベーション実験を行なった。

〔方法〕

第1表に示すような8種の水田土壌を採取し、軽く乾かし、手でほぐし、4mmの篩を通したものを使用した。

第1表 供試土壌の性質

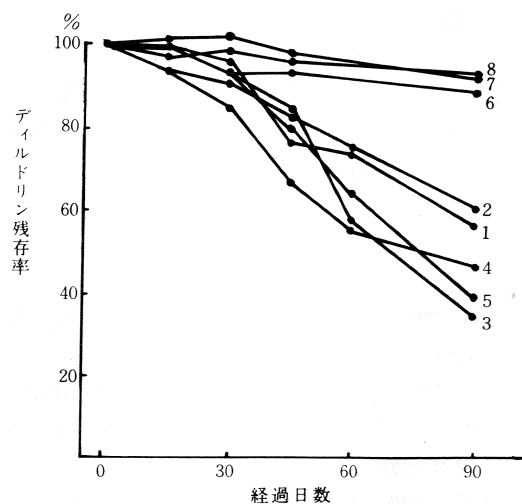
No.	地 質	土 性	pH (H ₂ O)	全炭素 (%)	ディルドリン (ppm)
1	沖 積 層	LiC	5.5	3.09	0.261
2	〃	SiCL	5.9	2.04	0.678
3	〃	L	5.3	5.21	0
4	洪積層(黒音地)	SiCL	6.6	5.43	0.054
5	沖 積 層	CL	6.4	6.30	2.900
6	〃	CL	6.1	3.08	0.295
7	〃	L	5.5	2.52	0.187
8	〃	L	4.8	2.39	0

乾土40 g相当量の土壌を120 mlの広口試薬瓶に入れ、全水分が60 mlになるように水を加え、ガラス棒でよく攪拌した後、アルミ箔で蓋をし、30℃の恒温室に静置した。ただしNo.3と8の土壌はディルドリンを含んでいなかったため、0.5 ppmになるようディルドリンをアセトン溶液で加えた。肥料や有機物などは添加しなかった。

1区につき10個の広口瓶を使用し、インキュベーション開始後、15、30、45、60および90日目に各区より2瓶宛取出し、分析した。

〔結 果〕

分析結果を第2図に示す。土壌によってディルドリンの消失量は大きく異なり、90日後の残存率は35%か



第2図 土壌の種類とディルドリン変化量との関係
(図中の数字は第1表に示した土壌番号)

ら92%の巾があった。土壌の性質と消失質量の関係をみると、全炭素含量が高い土壌ほど消失量が多い傾向がうかがわれた。土性やpHは影響を与えないようであった。

Ⅲ 湛水土壤中でのディルドリンのアルドリンへの変換とこれら農薬の消失

湛水土壤中でディルドリンはアルドリンに変換するのではないかと塚野(私信)の指摘があったので、これを検討すると共に、ディルドリン消失に及ぼす有機物や石灰の効果をも再検討した。

〔方 法〕

供試土壌 ディルドリン0.615 ppm、アルドリン0.020 ppmを含んだ当研究所の水田表土を用いた。性質は土性SiCL、pH 6.7、全炭素1.98%であった。日陰で軽く乾かし、手でほぐし、4 mmの篩を通した土壌を用いた。

土壌処理の方法 Ⅱ項の記載に準じた。

資材添加量 稲わら区：0.5 mmの篩を通過した稲わら粉末を乾土に対して0.25、0.5および1.0%になるよう添加。れんげ区：0.5 mmの篩を通過した乾燥粉末を0.25および0.5%添加。澱粉区：可溶性澱粉を0.5および1.0%添加。セルロース区：分析用紙をほぐし、乾燥後、粉細したものを0.5%および1.0%添加。デキストラン区：分子量が6万～9万のデキストランを0.5%添加。キシランおよびペクチン区：共に0.5%添加。消石灰区：水酸化カルシウムを0.25%および0.5%添加。

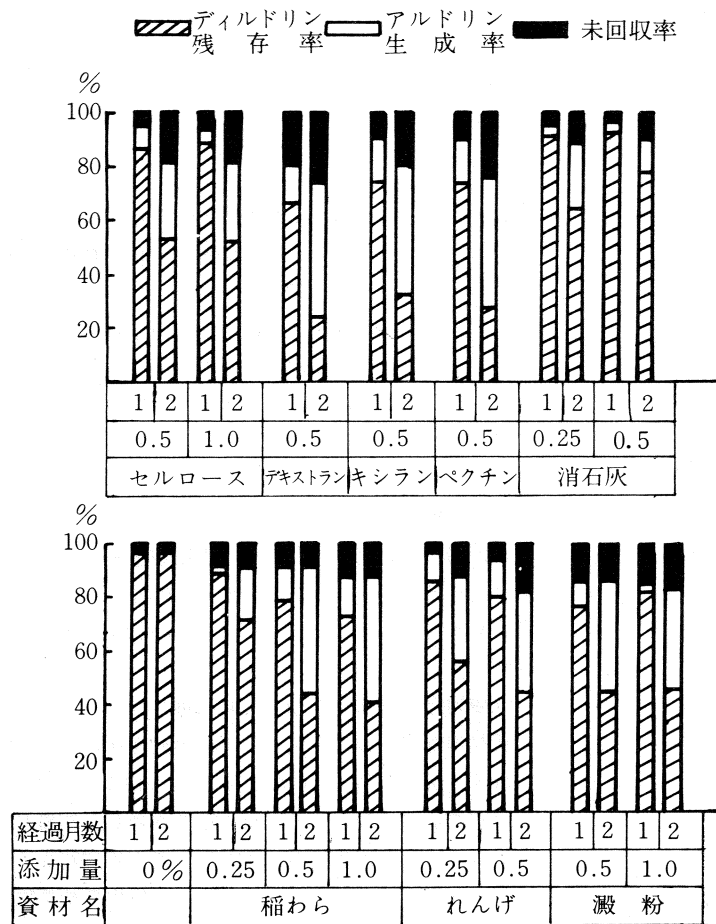
反復数とインキュベーション期間 実験は2連で行ない、インキュベーション開始後、30日目と60日目に分析した。

分析方法 Ⅰ項に示した方法に準じたが、ガスクロマトグラフィーのカラム温度を175℃に変更し、1.5% DEGS + 0.3% H₃PO₄ カラムと5% DC-200 カラムを用いた。

〔結 果〕

大部分の区において、湛水後30日および60日経過した土壌からアルドリンを検出した。そしてこれら土壌中に残存したディルドリンと、生成したアルドリンの合計量は、インキュベーション開始時のディルドリン量より少なかった。

そこで供試土壌のディルドリン量0.615 ppmを100



第3図 各種の資材添加と湛水土壤中でのディルドリン代謝

として、湛水土壤中のディルドリン残存量、アルドリン生成量および未回収量の比率を求め、それぞれ、ディルドリン残存率、アルドリン生成率および未回収率と呼び、結果を一括して第3図に示した。

まず、アルドリンの生成についてみると、資材無添加区を除いた全ての区でアルドリンが検出された。中でもデキストラン添加区で最も多く生じ、生成率は49%に對した。アルドリン生成に対する各資材の効果を0.5%添加区で比べると、デキストラン、キシラン、ペクチンおよび稲わら区で生成量が多く、次にれんげおよびセルロースであり、消石灰の効果は小さかった。

ついで未回収率をみると、全区とも未回収部分が認められ、中でもデキストラン区の未回収率が最も高く、その率は27%であった。各資材添加区間の未回収率を比べると、デキストランやペクチン区で最も高く、キシラン、セルロース、澱粉およびれんげ区がこれに次ぎ、稲わら区や消石灰区で低く、資材無添加区の未回

収率はさらに低く、数%しか示さなかった。

また資材の添加量を変えた場合の影響をみると、稲わら区やれんげ区では添加量を増すとアルドリン生成量や未回収量が多くなる傾向が認められ、澱粉区やセルロース区では添加量を増してもこれら量は変わらず、消石灰区ではむしろ多量添加でアルドリン生成量や未回収量が減少した。

I項またはII項の実験で、ディルドリンの変化は土壤の還元程度と関係があるのではないかと推定されたので、本実験では分析直前の試料について、土壤のグライ班や硫化鉄の生成程度およびガスの発生程度を観察し、その結果を第2表に示した。このグライ班生成、硫化鉄生成およびガス発生は、土壤の還元程度を判定する際の1つの目安と考えられている現象である。資材無添加区では60日目の試料で僅かにグライ班が認められる程度であり、土壤還元はあまり進んでいなかった。一方、有機物や消石灰添加区では程度の差はある

が、かなり還元しており、中でも稲わら1%区、れんげ0.5%区、セルロース1%区、デキストラン区およびペクチン区で還元が著るしいようであった。

第3図のアルドリン生成量と第2表の土壤還元程度の相関をみたところ、若干の例外はあるが、土壤還元が進んでいる区ほどアルドリン生成量が多い傾向が認められた。

IV 考 察

各種有機塩素系殺虫剤の湛水土壤中での分解を調べた Castro (1971) や Guenzi (1971) は、ディルドリンが湛水土壤中でも分解をうけない安定な農薬であると報告している。しかし今回の実験結果(第1図)では湛水土壤中ディルドリンが変化した。そして第2図では土壤によって多量変化する場合もあれば、ほとんど変化しない土壤も存在することを明らかにした。また第3図では、単なる湛水処理を施しただけではデ

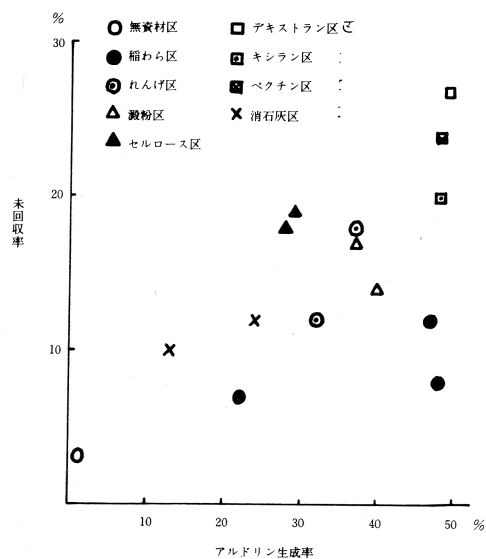
第2表 土壌の還元程度

処 理 区 名	30 日 目			60 日 目		
	グライ班*	硫 化 鉄**	ガ ス***	グライ班*	硫 化 鉄**	ガ ス***
無 添 加	—	—	±	+	—	±
0.25%	+	+	±	+++++	±	+
稲 わ ら 0.5	++	+	+	+++++	+	+++
1.0	+++++	+	+++	+++++	++	+++++
れ ん げ 0.25	+++	+	±	+++	+	++
0.5	+++++	+	+	+++++	++	+++++
澱 粉 0.5	+++++	+	++	+++++	+	+++
1.0	+++++	±	++	+++++	±	+++
セルロース 0.5	++	+	+	+++++	+	+++
1.0	+++	+	++	+++++	++	+++++
デキストラン 0.5	++	±	++	+++++	++	+++
キシラン 0.5	+++	+	+++	+++++	+	+++
ペクチン 0.5	+++	+	+++	+++++	++	+++
消 石 灰 0.25	+	+	±	+++	±	+
0.5	+	+	±	+++	±	+

* グライ班のないものを一，全層グライ化したものを+++++とし，その間を区分。

** 硫化鉄の見えないものを一，著るしく多量認められると+++++とし，その間を区分。

*** 有機物分解に伴うガスで，発生のないものを一，著るしく多いものを+++++とし，その間を区分。



第4図 湛水土壤中におけるディルドリン代謝物としてのアルドリン生成率と未回収率との関係

ィルドリンが変化しないような土壌でも、予め、有機物を加えて湛水すればディルドリンが変化するという現象も見出された。

湛水土壤中でディルドリンが変化する場合、如何なる化合物が生成するかは興味ある問題であったが、その代謝生産物の一つとしてアルドリンを検出した（第3図）。先に述べたとおり、第3図のアルドリン生成率と第2表の土壌還元程度との関係から、土壌還元がはげしいほどアルドリン生成量が多い傾向がみられた。ディルドリンから

アルドリンへの変化は還元反応であるから、還元土壌中でアルドリンが生成することは一応うなづける現象である。

また第3図はディルドリンの一部がアルドリン以外の化合物に変化することを示した。ガスクロのチャートに、この未回収部分に相当する化合物のピークが認められなかったので、この不明化合物はディルドリンやアルドリンとかなり性質の異なった化合物であろう。もし、この化合物（複数かも知れないが）がディルトリンとあまり分子量が変わらず、塩素を含み、極性を持たない脂溶性のものであれば、ガスクロのチャードにピークが見られるはずである。水溶性の化合物に変化し、抽出操作の段階で水層へ残ったか、または分子量がかなり小さい化合物に変わりガスクロのチャートの溶媒ピークに含まれてしまったのかも知れない。いずれにせよディルドリンが分解したものと考えてほぼ間違いなさであろう。この分解機構の手掛りを得るため、第3図で示したアルドリン生成率と未回収率との相関

をみたところ、第4図のような結果を得た。この図で両者間にかなり強い相関がみられたので、ディルドリンの分解はアルドリン生成と何らかの関係を有するものと考えられる。例えば、アルドリンを経由した分解とか、還元分解など考えられる。

アルドリンはディルドリンと同じく残留毒性が強いので、ディルドリン残留土壌の汚染除去を目的とする場合は、アルドリン以外の化合物にまで分解する必要がある。第3図の未回収率をみると、デキストラン区>ペクチン区>キシラン区>セルロース区>澱粉区>れんげ区>稲わら区の順で高い。この傾向は植物体の乾燥粉末より炭水化物純品のほうが効果的であることを示しているが、これはディルドリンやアルドリンの分解に関与する土壌微生物の栄養源として利用される場合の難易度を示しているのかも知れない。炭水化物の種類による効果の違いが何を意味するかは、今後に残された問題である。

第1図の土壌殺菌区において、ディルドリンが変化しなかったの、この変化は直接または間接的な微生物作用によるものと考えられる。先に、ディルドリンの変化が還元土壌中で進行するのではないかと考察したが、はじめに引用したBHCやDDTの研究結果とも考え併せ、ディルドリンの変化も嫌気性菌の作用によるのかも知れない。

V. 要 約

湛水土壌中におけるディルドリンの変化の代謝産物について検討した。

(1) ディルドリン添加の水田土壌を、畑状態と湛水状態で、30℃、45日間インキュベーションしたところ、ディルドリンは畑状態で安定であり、湛水状態で多量消失した。しかし土壌殺菌区では、この消失は認められなかった。

(2) 8種のディルドリン含有水田土壌を用い、湛水状態で90日間インキュベーションした結果、ディルドリン消失率の最高は65%であり最低は8%であった。そして有機物含量の高い土壌において、多量消失する傾向が認められた。

(3) 湛水土壌中でのディルドリンの代謝物を調べた結果、ディルドリンの一部はアルドリンに変換し、一部はガスクロマトグラフィーで検出できなかった。この未回収化合物への変化は、ディルドリンかまたはアルドリンの分解反応と考えられる。

(4) 湛水土壌中でのディルドリンのアルドリンへの

変換や、これら殺虫剤の分解に及ぼす有機物の影響を、30℃、60日間のインキュベーション実験でみたところ、有機物添加でこれら変換や分解を助長した。中でもデキストラン添加区で変換量と分解量が最高となり、60日目にはインキュベーション開始時のディルドリン量の49%がアルドリンとして検出され、27%が分解していた。またアルドリンへの変換が多い区において分解量も多い傾向が認められた。これら変換や分解は還元土壌中で進行するようであった。

文 献

- (1) Castro, T.E. & T.Yoshida (1971). Degradation of organochlorine insecticide in flooded soils in the Philippines. J. Agr. Food Chem. 19, 1168~1170.
- (2) Edward, C.A. (1966). Residue Reviews, 13, 86.
- (3) Guenzi, W.D. & W.E. Beard (1968). Anaerobic conversion of DDT to DDD and aerobic stability of DDT in soil. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 32, 522~524.
- (4) ———— & F.G. Viets, Jr. (1971). Influence of soil treatment on persistence of six chlorinated hydrocarbon insecticides in the field. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 35, 910~913.
- (5) MacRae, I.T. & K.Raghu & T.F.Castro (1967). Persistence and biodegradation of four common isomer of benzene hexachloride in submerged soils. J. Agr. Food Chem. 15, 911~914.
- (6) ———— & E.M. Bautisa (1969). Anaerobic degradation of the insecticide lindane by *Clostridium* sp., Nature 221, 859~860.
- (7) 西本孝男・上田雅彦・田植栄・近沢紘史 (1971). 食品中残留農薬の研究 (VI), 野菜類のドリル農薬汚染について. 食品衛生学雑誌 12, 56~61.
- (8) Baghu, K. & I.C. MacRae (1966). Biodegradation of the gamma isomer of benzen hexachloride in submerged soils. Science 154, 263~264.
- (9) Sethunathan, N., E.M. Bautista & T.Yoshida (1969). Degradation of benzen hexachloride by a bacterium. Canad. J. of Microbiol. 15, 1349~1354.
- (10) Stenersen J.H.V. (1965). DDT metabolism in resistant and susceptible stable flies and in

- bacteria. *Nature* (London) 207, 660~661. (12) Yoshida, T. & T.F. Castro (1970). Degradation of gamma-BHC in rice soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 34, 440~442.
- (11) 山本公昭 (1973) ドリン系農薬の土壌残留と栽培野菜の選定. *農業技術* 28, 542~545.

Summary

Studies were conducted on the degradation of dieldrin and the conversion of dieldrin to aldrin in flooded soils.

Persistence of dieldrin in the paddy soil was examined under upland and flooded conditions. Each of the following materials, i.e. the powder of rice straw, starch and slaked lime was added to air-dried Ino silty clay loam (dieldrin 0.5ppm, pH 6.8, organic matter 2.04%). During the 45 days of incubation at 30°C, dieldrin remained stable in the soils under upland conditions. By contrast, much of the insecticide disappeared in the flooded soils. The greatest loss of dieldrin was observed in the flooded soil mixed with rice straw, and 56% of the initial content was lost during the incubation period. No loss of dieldrin, however, occurred in the autoclaved soil even under flooded conditions. These facts may suggest that microorganisms in flooded soils were responsible for the disappearance of dieldrin.

In order to investigate the persistence of dieldrin in different soils under flooded conditions, eight paddy soil samples containing various amounts of organic matters were incubated for 90 days at 30°C. The highest rate of dieldrin loss was 65%, and the lowest was 8%. Dieldrin lost faster in soils which had a higher organic matter content.

The metabolites of dieldrin in the flooded soils were examined. It was demonstrated that some of the dieldrin converted to aldrin. The remainders of the disappeared dieldrin, however, could not be detected by gas-chromatography. It seemed that the change of dieldrin to undetectable compounds was due to the degradation of dieldrin and or aldrin.

The influence of organic matters on the conversion of dieldrin to aldrin and on the degradation of these insecticides were examined in the flooded paddy soil. Ino silty clay loam (weathered soil, dieldrin 0.615ppm, pH 6.7, organic matter 1.98%) mixed with organic matters such as carbonhydrates, rice straw and chinese milk vetch were incubated at 30°C for 60 days. The conversion and degradation were accelerated by the presence of these organic matters. The rate of these conversion and degradation for dieldrin was highest in the flooded soil which dextran was added in amounts equivalent to 0.5% of soil. In this soil, 49% of the initial dieldrin content was converted to aldrin during the incubation period, and 27% was degraded.

