

# 山地小流域における BHC の挙動

石丸 優・湊 和也・片山 幸士・青木 敦\*<sup>1</sup>

Behavior of BHC in a Small Wooded Watershed

Yutaka ISHIMARU, Kazuya MINATO, Yukio KATAYAMA and Atsushi AOKI\*<sup>1</sup>

## 要 旨

森林における BHC の挙動を知るために、過去に BHC が散布されたことがなく、水文観測のデータを得ることのできる山地小流域において、水を媒体とする BHC の流入および流出挙動を調査した。その結果、降水、樹冠通過雨および樹幹流などの流入水中には常に BHC が検出され、それらの濃度は本調査地における 9 年前の調査<sup>2)</sup> 時の濃度と比較して低下していない。これに対して、流出水中には BHC は痕跡程度しか検出されず、森林土壌に BHC に対する強い浄化機能があることがわかった。また、流入水中の BHC 組成は、9 年前の調査では、 $\alpha$  よりも環境中での分解が困難と考えられる  $\beta$  および  $\gamma$  異性体の比率が著しく高くなっていたが、今回の調査では、より工業原体の組成に近くなっていた。これらのことから、今回の調査結果は、過去の日本国内の局所的な汚染の影響にとどまらず、よりグローバルな汚染の影響を反映しているものと考えられる。とくに、dry fallout の影響を最も強く受けていると考えられる樹冠通過雨中の BHC 濃度が、降水中のそれと比べて著しく高い値を示す時期は、黄砂の降下量の多い時期に対応することから、中国大陸からの汚染の影響が示唆される。

## 1. はじめに

人工的な化学物質が環境に放出され、一たんそこを汚染すると、とくにその化学物質の分解性が低い場合、その影響は長期にわたって継続する。そうした分解性の低い化学物質の例として、1970 年以前に農薬 (BHC, DDT) や熱媒体など (PCB, PCT) に多量に用いられていた有機塩素系化合物が挙げられる。その多くは、わが国では 1971 年に使用禁止となったが、その後もアジアのいくつかの国では使用され続けてきた。なかでも BHC (1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane) は農薬として世界中で多量に使用されてきたとともに、その分析感度が著しく高いこともあって、いまだに広く環境を汚染し続けていることが知られている<sup>2)</sup>。ところで、散布された農薬は土壌中に残留するだけでなく、一部は水系によって移動するとともに、大気中にも拡散する<sup>3)</sup>。大気中に放出されたこれらの汚染物質は、降水や浮遊粉塵を媒体としてふたたび地上に降下する。したがって、国土の 6~7 割を森林が占めるわが国では、森林に降下した

本研究の一部は、日本化学会第 53 秋季年会 (1986 年, 名古屋) [地球環境と宇宙の化学] シンポジウムにおいて発表した。

\*<sup>1</sup> 京都府立大学生活科学部

BHC がそこでどのような挙動を示すかを把握しておくことは、今後出現する類似の化学物質の環境中での挙動を推測するうえで重要な意味を持つものとする。そこで本報では、BHC を過去において散布しておらず、付近に一次発生源のない山地小流域中における BHC の挙動を、森林への流入水およびそこから流出水中の濃度の面から、1985年10月31日から1986年10月30日の1年間にわたって調査した結果について報告する。

## 2. 調査地の概要

調査地は、滋賀県東南部（大津市瀬田町桐生）に位置し、標高190~255mにわたる山地小流域

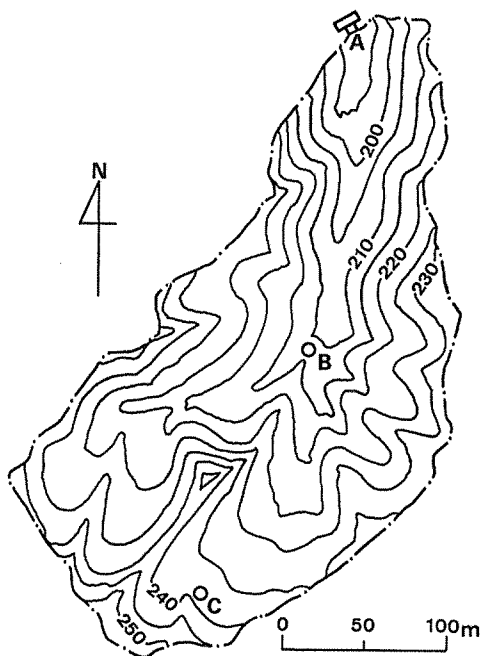


Fig. 1 Topographical map of Kiryu watershed.

- A: Sampling station for run-off stream water (S),
- B: Sampling station for precipitation (R),
- C: Sampling station for throughfall (TF) and stemflow (SF).

で、流域面積は5.99ha、花崗岩を母材とする深層風化地帯である。全域にわたってアカマツ、クロマツ、ヒノキの混じった林分を形成しており、樹冠はほぼ閉鎖した状態にある。Fig. 1 に調査地の流域図と各試料水のサンプリング地点を示す。本調査地では1968年以来、京都大学農学部砂防工学研究室の研究グループにより水文観測が続けられており、流域出口 (Fig. 1 A 地点) において量水堰を設けて流域からの流出水量の測定と、流域中央部のやや開けた部分を切り開いた露場で降水等の気象観測が継続されている。さらに、樹冠を通過して林床にいたる樹冠通過雨 (TF) や樹の幹をつたって林床にいたる樹幹流 (SF) の量についても、降水量および降水強度との関係式が確立されている<sup>4)</sup>。これらの水文観測の結果によれば、年間を通じて、降水として降下した水の約70%が TF として、約10%弱が SF として林地に至り、残りの約20%は樹体から直接大気中に蒸発散する。さらに、林床に至った水も、降水の約24%は林床および渓流水表面から大気中に蒸発散し、渓流水として系外に流出する量は降水の約

56%とされている<sup>5)</sup>。

## 3. サンプリングおよび分析方法

各試料水のサンプリング方法を模式図にして Fig. 2 に示す。流域出口に設けられた量水堰 (Fig. 1 A) で流出水 (S) をガラスびんに、露場 (Fig. 1 B) に設置したガラス製デポジットにより降水 (R) を採取した。また、林内 (Fig. 1 C) では TF を R と同様にデポジットで、SF は Fig. 2 に示すように樹幹に取り付けたアルミ製の導管を通して採取した。

上記のようにして得た各試料水0.5 l ~ 5 l を数回に分けて約200ml の n-ヘキサンとともに振

とうして分析目的物質をヘキサン相に転溶し、ヘキサン相を濃縮して正確に5mlとした。濃縮液を発煙硫酸法<sup>6)</sup>によりクリーンアップした後、電子捕獲検出器付きのガスクロマトグラフ（島津製作所製 GC 7AG あるいは GC 8A）にかけ、得られたクロマトグラムから BHC 濃度を求めた。ガスクロマトグラフィー条件は、カラム充填剤：OV-17 (Chromosorb W), カラム温度：200°C, キャリアーガス：窒素, 60ml/min とした。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 各試料水中の BHC 濃度

森林系への流入水 (R, TF, SF) 中には、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  の BHC 各異性体が常に検出されたが、 $\delta$ -BHC はほとんどの場合検出されなかった。Fig. 3 に調査期間中の各試料水中の全 BHC 濃度の変動を示す。まずこの図で気付くことは R, TF, SF などの流入水中の BHC 濃度 (それぞれ, MIN. ~AV.~MAX.: 10.1~23.8~36.7, 16.5~33.2~60.7, 18.0~32.1~51.4 ppt) と比較して、S中の BHC 濃度は最大でも 1 ppt 以下で、多くは痕跡 (<0.5ppt) を示す程度と、著しく低いことである。このことは、森林土壤に BHC に対する強い浄化機能があることを示しており、下流の水質に与える影響を考えたとき重要な意味を持つものといえる。

また、各流入水中の BHC 濃度に注目すると、TF, SF 中の濃度はほとんどの場合 R中の濃度よりも高い値を示している。この原因としては、まず樹体からの水分の蒸発散による濃縮が考えられる。しかしながら、先にも述べたように、樹体からの水分の蒸発散量は年間を通し降水量の約20%に過ぎない。しかも、BHC は低いながらも揮発性を有しており、水面あるいは植物体表面からガス化して大気中に放出されるとされており<sup>7)</sup>、本調査においても、一度樹体に付着した BHC もサンプリング期間中にある程度は大気中に再放出されているものと考えられるべきであろう。したがって、Fig.3の TF および SF と Rの濃度差、とくに、1月中旬ごろから4月にかけての TF と Rとの著しい濃度差は、水分の蒸発散による濃縮だけでは説明困難である。BHC は大気中で浮遊粉塵に吸着されるといわれており<sup>8)</sup>、その一部は降水に捕らえられて地上に降下し、その量は降水中の BHC として測定されるが、一部は無降水時にも浮遊粉塵とともに dry fallout として降下し、そこに森林があると樹体に付着すると考えられる。このようにして樹体に付着された BHC をふくむ粉塵は降水によって洗い流され、その結果、TF および

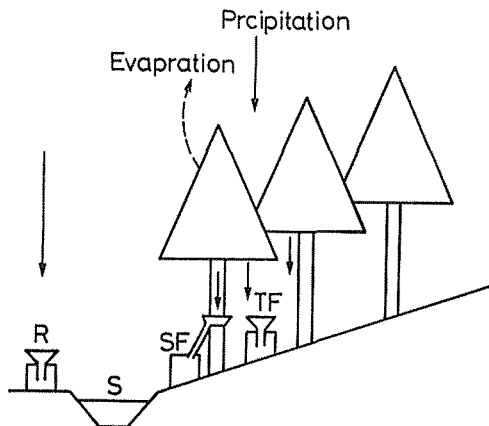


Fig. 2 Schematic illustration of sampling method.

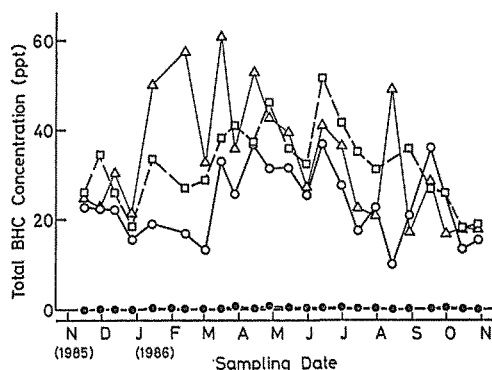


Fig. 3 Seasonal changes in total BHC concentration in R(○), TF(△), SF(□) and S(●).

SF 中の BHC 濃度を高めることになる。このことが R 中よりも TF および SF 中の BHC 濃度が高い値を示した主な原因であろう。

ここで、R、TF、SF の各試料水中の BHC 濃度に対する dry fallout の寄与について情報を得るために、各試料水中の BHC 濃度とそのサンプリング期間における各試料水の日平均降水量（前回のサンプリング期間中の最終降水時以降、問題とする試料水のサンプリングの最終降水時までの降水量をその間の日数で除した量）の逆数との相関を調べた。第一近似として浮遊粉塵の降水量とその中に含まれる BHC 濃度が日によって大差がないとすれば、それは降下した水の量にしたがって希釈されることになるから、dry fallout の影響を強くうけている試料ほど上記の相関は高い値を示すはずである。

検討の結果、相関係数は R: -0.38, TF: 0.42, SF: -0.43 となり、いずれも 95% 信頼レベルで有意の相関とはいえない。しかしながら、個々の相関係数を比較すると、TF についての相関係数は、R、SF いずれよりも有意に高いといえ、TF が R や SF よりも dry fallout の影響を強く受けていることが示唆される。

ところで、R および SF についての相関係数は、有意とはいえないにしても負の値、つまり、降水量が多いほどその中の BHC 濃度が高くなる傾向を示している。このことは、降水中の BHC 濃度は降雨初期において高く、その後次第に低くなっていくという報告<sup>9)</sup>と矛盾する。また、SF についても dry fallout の影響を全く受けていないとは考え難い。したがって上の結果には、dry fallout の影響を打ち消す他の因子が影響していると考えらるべきであろう。ちなみに、BHC はある程度の揮発性を有しているため、大気中の濃度は高温期に高い傾向にあるとされており<sup>9)</sup>、この影響で降水中の BHC 濃度も冬期において低く、夏期において高い傾向にあることが報告されている<sup>10)</sup>。本調査においても同様に、R 中の BHC の濃度は冬期に低く、春から夏にかけて高い値を示している (Fig. 3)。しかも、この BHC 濃度が高い時期は降水量の多い時期にも対応する (Fig. 6 参照)。したがって、上記の相関には、降水中の BHC 濃度は降水量の比較的多い春から夏にかけて高いという季節的変化の影響が dry fallout の影響とは逆に作用しており、このために明確な相関が認められなかったと考えられる。

さらに、全 BHC 濃度について、R、TF、SF 各流入水間の相関を調べると、Fig. 4 に示すように、いずれも相関係数は正の値を取っているが、R と TF の間の値は低く、有意な相関とはいえない。これに対して、R と SF 間の相関はかなり高く、99.9% 信頼レベルで有意である。また、TF と SF の相関も 95% 信頼レベルで有意といえる。以上の結果は、各試料水中で TF が

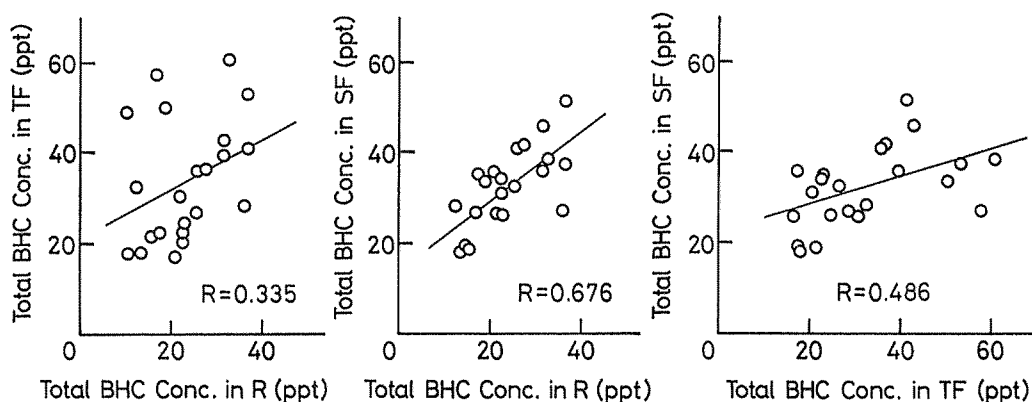


Fig. 4 Correlation between any two of total BHC concentrations in R, TF and SF.

dry fallout の影響を最も強く受けており、また、SF も R よりいくらか強くその影響を受けていることを示すものといえよう。

なお、Fig. 3 において、TF 中の BHC の濃度は R 中の濃度に比べて1月から5月にかけて著しく高い値を示しているが、この時期は中国大陸からの黄砂の降下量の多い時期にも対応する。使用量についての統計は得られないが、中国では1983年まで BHC が使用されていたことから、このことは中国大陸からの汚染の影響を示唆するものと考えられる。

#### 4. 2 流入水中の BHC 濃度と異性体比率

わが国では、BHC の使用は1971年に禁止となり、その後本調査時まですでに14年が経過している。この間 BHC による環境の汚染レベルがどの程度軽減されているかを知ることは重要なことといえよう。

Fig.3に示したように、各流入水中の BHC の濃度レベルは、9年前に本調査地で行った調査<sup>1)</sup>時の濃度レベルと比較して大差はなく、この9年間で決して低下しているとはいえない。しかし、前回および今回の降水中の BHC の濃度レベルは、BHC が使用中であった1970年頃の多くの研究者によって得られた濃度レベル<sup>10)</sup>と比べると1オーダー以上低くなっている。つまり、使用禁止から約5年で降水中の濃度レベルは1オーダー以上低下したにもかかわらず、それ以降9年間にはほとんど低下していないことになる。このことは、今回の調査結果が、日本国内の過去の汚染の影響のみを反映しているものではないことを示すものといえよう。

この点に関して、次に、各試料水中の BHC 組成について検討することにしよう。Fig. 5 には、一例として、R 中の BHC 各異性体濃度の変動を示す。全体的にみて、各異性体の濃度は互いにほぼ対応して変化しており、BHC 組成に季節的な差はみとめられない。TF および SF についても同様の結果が得られている。

さらに、Table 1 に示す各流入水とともに降下する BHC 各異性体の降下量のデータをもとに各流入水中の異性体比率を求めると、R では  $\alpha : \beta : \gamma = 70 : 8 : 23$ 、TF では  $73 : 7 : 21$ 、SF では  $71 : 8 : 21$  であり、試料水間に著しい差は認められない。これに対して、前回の調査<sup>1)</sup>における降水中の平均濃度から求めた異性体比率は、 $\alpha : \beta : \gamma = 48 : 19 : 33$  であり、今回の調査におけるよりも  $\beta$  および  $\gamma$  異性体の比率が著しく高い。BHC の工業原体中の異性体比率は、 $\alpha = 55 \sim 80\%$ 、 $\beta = 5 \sim 15\%$ 、 $\gamma = 8 \sim 15\%$  とされている<sup>7)</sup>。また一般に、降水の中では  $\beta$  および  $\gamma$  異性体が  $\alpha$  異性体に対して濃縮傾向にあることが認められている<sup>9)</sup>。このことは、 $\beta$  および  $\gamma$  異性体が環境中で  $\alpha$  異性体よりも分解されにくいことを意味するものと考えられる。したがって、降水中の BHC 異性体比についての上記の調査結果は、BHC の使用禁止から5年を経た前回の調査では、 $\alpha$  よりも分解が困難と考えられる  $\beta$  および  $\gamma$  異性体の比率が、工業原体中の比率よりもかなり高くなっていたにもかかわらず、それ以後9年を経過した今回の調査では、前回よりも再び工業原体の比率に近づいていることを示しており、このことから、今回の調査で得られた汚染状況は、日本国内の局所的な汚染状況にとどまらず、よりグローバルな汚染状況を反映していることは明かといえよう。

#### 4. 3 BHC 降下量と流出量

調査地の概要のところでも述べたように、本調査地では水文観測が続けられており、各流入水

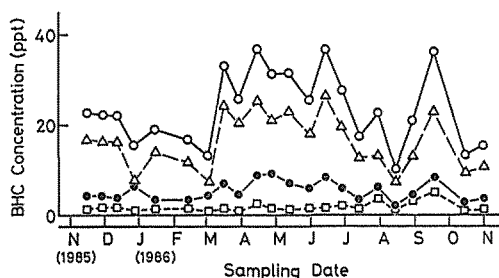


Fig. 5 Seasonal changes in total (○),  $\alpha$ - (△),  $\beta$ - (□) and  $\gamma$ - (●) BHC concentrations in R.

の降水量や流出水量が得られる。したがって、それらの量に各試料水中の BHC 濃度を掛け合わせると、各流入水とともに本調査地に降下した BHC 量およびそこから流出した BHC 量が求められる。Table 1は、水文データの提供された1985年10月末から1986年8月末までの期間について、各流入水とともに降下した BHC 量と流出した BHC 量をまとめたものである。ただし、流出量については、流出水中の BHC 濃度が痕跡値の場合には定量限界値 (0.5ppt) を、不検出の場合には検出限界値 (0.1 ppt) を入れて計算しているの、やや正確さに欠けるが、過大に見積っているとしても過小に見積っていることはないはずである。また、Fig. 6 は、同じく水文デ

Table 1 Input and Output of BHC in Kiryu watershed for the period from Oct. 31, 1985 to Aug. 29, 1986.

		$\alpha$	$\beta$ (mg/ha)	$\gamma$	Total
Input	with R	257	28	84	370
	with TF	233	21	66	321
	with SF	34	4	10	48
Output	with S	<4.0	<1.1	<3.4	<8.5

ータの得られている期間について、各試料水とともに降下あるいは流出した BHC 量の変動を降水量とともに示したものである。

Table 1 によれば、水文データの得られている全調査期間を通して、Rに含まれて本調査地に降下する全 BHC は 370 mg/ha であるのに対して、Sに含まれて流出する量は 8.5 mg/ha にすぎない。したがって、このことから、森林土壌に BHC に対する強い浄化機能、具体的には、吸着能があることは明らかである。

また、先にも述べたように、本調査地はほぼ全域にわたって樹冠が閉鎖しているの、森林上に降下した降水は、Rのままで林床に達するものはほとんどなく、TF あるいは SF に形を変えて林床に達する。そこで、Rとともに降下した全 BHC 量と、TF および SF とともに降下する量 (TF + SF) を比較すると、それぞれ 370 mg/ha、と 369 mg/ha であり、ほぼ等しいといえる。しかしながら、このことは森林への BHC の降下量に dry fallout が寄与していないことを意味するわけではない。なぜならば、先にも述べたように、BHC はある程度の揮発性を有しているため、一度樹体に付着した BHC も再び大気中に蒸発・放出されると考えられるためである。また、森林からの流出 BHC 量は森林への降下 BHC 量と比較すると著しく少ないものであったが、このことも BHC が森林内に一方的に蓄積することを意味するわけではなく、BHC はそうした大気中への再蒸発により環境中を循環しており、input-output バランスがある程度取れているものと考えられる。したがって、Rを媒体とした降下量と TF および SF を媒体とした降下量がほぼ等しいということは、むしろ森林への BHC の降下量には dry fallout が寄与していることを示すものといえよう。

先に、R中の BHC 濃度は冬期に低く春から夏にかけて高い傾向にあることを示したが、こ

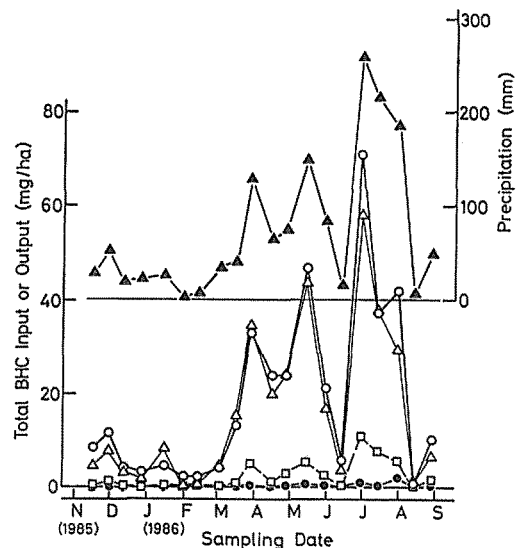


Fig. 6 Seasonal changes in total BHC input accompanied with R (○), TF (△) and SF (□), and output with S (●) in reference to precipitation (▲).

うした季節的变化は、Fig.6に示すように、降水量に換算するとさらに明確なものとなる。すなわち、Fig.6によれば、各流入水に含まれて降下する BHC 量は、11月から3月にかけての比較的寒冷な時期に比べて3月から8月にかけての比較的高温期に著しく高い値を示している。そこで、Rに含まれて降下する BHC 量を1985年10月31日から1986年3月17日までの期間とそれ以降7月31日までのほぼ日数の等しい2つの期間に分けて比較すると、寒冷期には55 mg/ha であるのに対して、高温期には304 mg/ha と寒冷期の5倍以上の値となる。したがって、降水を媒体として地上に降下する BHC 量は春から夏にかけての高温期に多く、冬期には少ないということが出来る。さらにこのことは、大気中の BHC 濃度が春期や夏期には高く、冬期には低いことを示す傍証といえよう。

## 5. お わ り に

以上、森林生態系における BHC の挙動を森林への各種の流入水と流出水中の BHC 濃度や、それらから得られる森林への BHC の降下量およびそこから流出量の面から見てきた。その結果、森林土壌には BHC に対する著しい浄化機能があることが確かめられた。しかしながら、そのうちどれだけが森林の存在によるものであるのか、いい方を変えれば、単なる土壌自体にもかなりの浄化機能があるのではないかといった疑問は残されている。この点を明らかにするためには、本調査地と母岩の種類の等しい裸地での調査が必要であると考えている。また、今回の調査で得られた汚染状況はわが国の過去の汚染状況の影響にとどまらず、よりグローバルな汚染状況を反映していることが明かとなった。とくに、dry fallout の影響をもっとも強く受けていると考えられる樹冠通過雨と黄砂との関係から、中国大陸からの汚染の影響が示唆される。しかしながら、中国においても1983年3月にすでに BHC の使用は中止されている。その効果がわが国の汚染状況にどのように現れてくるかは今後の継続的な検討に待たなければならない。幸いにも、本調査は現在も継続中であり、今後ともそれらの点については検討していく考えである。

本研究を行うに当たり、貴重な御教示を頂いた京都大学農学部 石田紀郎氏 ならびに、水文データを御提供頂いた 同 鈴木雅一氏 および福嶋義宏氏に深謝いたします。なお、本研究の一部は、昭和60年度および61年度、日本生命財団研究助成金（代表者：京都府立大学生活科学部、青木 敦）によって行われた。

## 引 用 文 献

- 1) 石田紀郎・石丸優・堤利夫：森林に降下する BHC. 京大演報. 50. 79~83, 1978
- 2) 例えば, Tanabe, S., *et al.*: Global distribution and atmospheric transport of chlorinated hydrocarbons: HCH(BHC) isomers and DDT compounds in the Western Pacific, Eastern Indian and Atlantic Oceans. J.Oceanogr. Soc. Jpn., 38, 137~147, 1982
- 3) 湯嶋健・桐谷圭二・金沢純：生態系と農薬. 岩波書店. 東京. pp 42~67, 1973
- 4) 鈴木雅一他：桐生試験地における樹冠通過雨量, 樹幹流下量, 遮断量の研究 (I), 樹冠通過雨量と樹幹流下量について. 日林誌. 61(6). 202~210, 1979
- 5) 福嶋義宏・鈴木雅一：山地流域を対象とした水循環モデルの提示と桐生流域の10年連続日・時間記録への適用. 京大演報. 57. 162~185, 1986
- 6) 脇本忠明・立川涼：PCB の分析方法 (下). P P M. 3号. 45~51, 1973
- 7) 立川涼・脇本忠明・小川恒彦：農薬 BHC による自然環境汚染. 食衛誌. 11. 1~8, 1970
- 8) 立川涼：農薬による環境の汚染. 化学と生物. 8. 539~547, 1970
- 9) 立川涼：BHC 汚染のメカニズム. 科学朝日. (12). 45~51, 1970
- 10) 例えば, 金沢純・湯嶋健・桐谷圭二：殺虫剤による生態系の汚染II, 有機塩素系殺虫剤による環境汚染. 科学. 41. 384~391, 1971

## Résumé

Behavior of BHC in a small wooded watershed was investigated over a year (from Oct. 31, 1985 to Oct. 30, 1986) in terms of BHC concentrations in input water to the watershed (precipitation, throughfall, stemflow) and output water from the watershed (run-off stream water). The watershed is located in Kiryu, southeast part of Shiga prefecture, where various hydrological measurements have been done. As the results, comparatively large amount of BHC was always detected in the input waters, while only trace amount was found in the output water. This indicates that the soil of the forest plays a very efficient purification role of water from BHC contamination. The levels of BHC concentrations in the input water have not decreased since the time of the previous study<sup>1)</sup> in 1976. With respect to BHC composition,  $\beta$  and  $\gamma$  isomers, which may be less degradative than  $\alpha$  isomer in the environment, were much more abundant in the previous study than those in the technical BHC. However, BHC compositions in the present study were comparable to that of the technical one. Thus, the present study shows that recent BHC contamination must be affected by the global contamination rather than the high level of contamination occurred in Japan. In particular, the contamination from mainland China is suggested, since BHC concentration in throughfall, which thought to be most influenced by dry fallout among the input waters, was much higher than that in precipitation in the season when large amount of "Kosa" (a kind of dry fallout originally composed of yellow colored fine sand in the north part of China) is conveyed into Japan.