

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 15 日現在

機関番号：53601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22780296

研究課題名（和文）新規残留性有機汚染物質指定農薬の水田地域における長期挙動の解明

研究課題名（英文）The elucidation of the long-period behaviors of persistent organic pollutants in Sediment and Paddy Soil at large paddy fields area

研究代表者

酒井 美月 （SAKAI MIZUKI）

長野工業高等専門学校・環境都市工学科・助教

研究者番号：50418688

研究成果の概要（和文）：水田で使用された残留性有機汚染物質（POPs）の流域圏における挙動、特に水域への流出過程の検討から、水田の二次発生源としての役割を明らかにすると共に、その長期挙動の解明を試みた。POPs（19物質）の分析を、過去に採取された底質の堆積物柱状試料（底質コア）と水田土壌試料について行い、対象流域内の時間・空間分布を明らかにし、物質別の残留状況と半減期などの挙動に関する知見を得た。

研究成果の概要（英文）：To clarify the behavior of POPs in waters, this study investigated the paddy soil collected from the lower basin in Niigata, Japan, and considered the concentration and changes of POPs in its sediment core. The analysis of sediment core confirmed the changes of POPs in the last 60 years. It is clarified time and spatial distribution in the basin, and obtained the knowledge about behavior, such as a remains situation and half-life according to compounds. It was made clear that paddy fields and waters interact because matter moves around through water.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,300,000	690,000	2,990,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：境界農学・環境農学

キーワード：残留性有機汚染物質, 長期的消長, 物質収支, 環境挙動, 堆積物柱状試料, 年代解析

1. 研究開始当初の背景

残留性、生物蓄積性、長距離移動性および毒性のすべての特性を有す環境汚染物質である物質残留性有機汚染物質 Persistent Organic Pollutants (POPs) は、2004年に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs条約)の発効により国際的に協

調して製造・使用の原則禁止、排出削減、適正管理及び処理、世界規模での監視がなされている物質である。さらに POPs 条約の第4回締約国会議(2009年)では、過去に日本を含む東アジアの水田で大量に使用された殺虫剤 HCHs (ヘキサクロロシクロヘキサン) 等9物質が追加して規制対象となることが決

定された。POPs はそのほとんどが過去に使用された農薬である。日本を含む東アジア地域では POPs の多くは水田で使用されており、それにより周辺流域への流出や海域への到達、さらには、POPs の有する残留性と長距離移動性という特性により、地球規模での広域移動が起こっている可能性がある。しかし、世界の POPs 研究は主に欧米の研究者により行われてきたため、アジア地域を対象とした水田を含む流域圏における POPs の挙動に関する知見は極めて少ない。

2. 研究の目的

本研究では、日本でも特に広大な水田地帯を抱える新潟市の河川流域を対象として、水田で使用された POPs の流域圏における挙動、特に水域への流出過程の検討から、過去に使用された POPs による、水田の現在の二次発生源としての役割を明らかにすることを目的とした。加えてその動態の予測、特に発生源となる地域における使用土壌からの初期段階の移行の詳細について、明らかにすることを試みた。

3. 研究の方法

3-1. 対象地域、試料および分析

水域における時間経過に伴う残留量の変遷を明らかにするために、底質の柱状試料を用いて POPs 汚染の歴史的な変遷を明らかにするとともに、集水域中の水田土壌を測定し、その濃度分布と汚染経路について検討した。対象地は新潟県下越地域に位置し、四方を川に囲まれた亀田郷内の水田と、その集水池の鳥屋野潟である(図1)。亀田郷の面積約111.5km²のうち、その4割強を農用地が占めており、農用地の85%が水田となっている。鳥屋野潟は1.37km²の水面積を有し、その集水面積は99.8km²、滞留時間は2.6日である。郷内でもっとも低い位置にあり、潟に集められた水は自然流下しないので、潟より西側に伸びた人工水路の末端に備え付けられたポンプにより排水されている。亀田郷内で水田

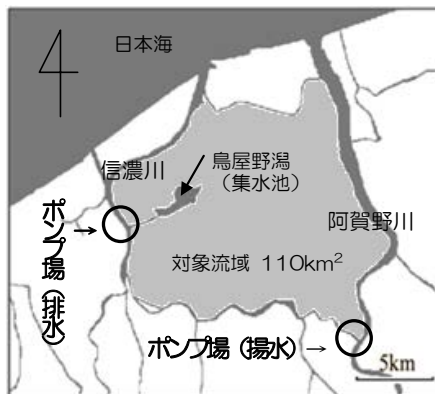


図1 試料採取地域

土壌 (n=10)、鳥屋野潟で表層底質 (n=5) と堆積物柱状試料(底質コア)を採取した。底質コア試料は表層から80cmの深さまで採取し、2cmの層厚にスライスして分析用試料(n=24(層数))とした。各試料中PCPsを、ソックスレー抽出、カラム精製、硫黄除去の前処理をした後、内部標準法にて高分解能GC/MS (Agilent6890/ Micromass utoSpec-Ultima)により測定した。分析対象とした物質は、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、クロルデン(cis-体, trans-体), p,p'-DDT, ヘプタクロル, HCBの7種類と、ヘプタクロルの代謝物であるヘプタクロルエポキシド、クロルデン剤に含まれたノナクロル(cis-体, trans-体)と代謝物であるオキソクロルデン、p,p'-DDTの代謝物であるDDEsとDDDs, HCHs(α-,β-, γ-, δ-体)である。ここでDDTsはp,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDT, o,p'-DDD, o,p'-DDEの合計を示し、HCHsはα-HCH,β-HCH, γ-HCH, δ-HCHの合計、Chlordanesはtrans-Chlordane, cis-Chlordane, trans-Nonachlor, cis-Nonachlor, Oxychlordaneの合計を示す。底質コア試料については各層の堆積年代を鉛210法により測定した。これにより使用開始から最盛期、停止後の流域における状況を明らかにする。

3-2. 解析

対象のPOPsについてインベントリ(排出量目録)データを整理し、対象地域への放出量の推定を行った。農薬として使用されていた物質については県別の出荷量目録(農薬要覧)を確認し、対象地域の使用状況と比較する。底質と水田土壌の分析結果から、現在の堆積量について推算が可能であり、これとインベントリデータを併せ、流域内の物質収支(環境投入量と環境残存量のバランス)を見積もることで、物質ごとの消失(流出・揮発)率を求めた。このデータは対象物質の使用開始から環境中での減衰を経て現在までの総量バランスとなる。

また、物質収支解析は、物性による挙動の変化を確認するため、物性が先の対象物質とは異なり、かつ同一試料より得られるポリ塩化ビフェニル(PCBs)の分析結果についても行った。PCBsもPOPs条約の対象とされている物質であるが、発生源の組成が複合的であり、インベントリデータの把握が難しいことから、物質収支解析が困難である。そのため、現存量より主成分分析およびケミカルマスバランス法による発生源からの寄与解析を各年代について行い、半減期を求めて再現予測に利用することを試みた。

4. 研究成果

4-1. 対象物質の濃度と組成

POPs 水田土壌試料では大半の地点におい

て DDTs, HCHs, HCB が確認されたが地点ごとに残留パターンは異なった。底質コア試料による結果では過去 60 年の PCPs の堆積濃度変化が確認できた。ドリン類およびヘプタクロルはほとんど検出されなかったが、DDTs, HCHs, HCB, Chlordanes は比較的多くの層で検出された (図 2)。HCHs, HCB, DDT および DDD の濃度は 1980 年代にピークを持ち、DDE はそれより遅れて近年まで濃度上昇を示した。底質コア中の HCHs, DDTs の経年変化はそれぞれの物質の生産量 (および出荷量) の経年変化と良い一致を示し、これらの物質の使用を反映していることが確認された。他方、Chlordanes の濃度は、1980 年代前半から増加し 1980 年代の終わりピークを持ち 1990 年代前半に向け減少した。Chlordanes も他の PCPs と同様に農薬としての使用は 1969 年に禁止されたが、その後 1986 年まで白アリ駆除剤として市街地で使用され、農薬としてよりも白アリ駆除剤としての使用量が圧倒的に多い。Chlordanes は水田土壌で検出されているが、その濃度は底質より低濃度であることから (表 1)、都市域で使用された Chlordanes が灌漑水を介して一部は水田土壌へ流入し、さらに、雨水排水とともに潟に流入し底質へ堆積したと考えられた。

表 1 底質および水田土壌中 POPs 濃度 (最小値-最大値 (中央値))

	底質コア	水田土壌
HCB	0.34-0.93 (0.55)	0.19-4.1 (0.79)
HCHs	0.35-6.8 (3.7)	0.19-22 (3.8)
Chlordane	0.25-30 (5.3)	0.33-1.4 (0.67)
Nonachlor	0.10-23 (3.8)	0.18-0.76 (0.36)
DDEs	ND-14 (8.8)	0.36-11 (2.2)
DDDs	ND-11 (3.5)	0.25-7.4 (1.8)
DDTs	ND-4.6 (1.8)	ND
Drins	ND-0.55 (0.32)	0.16-0.34 (0.24)
Heptachlor	ND-0.035 (0.0043)	ND-0.19 (0.019)

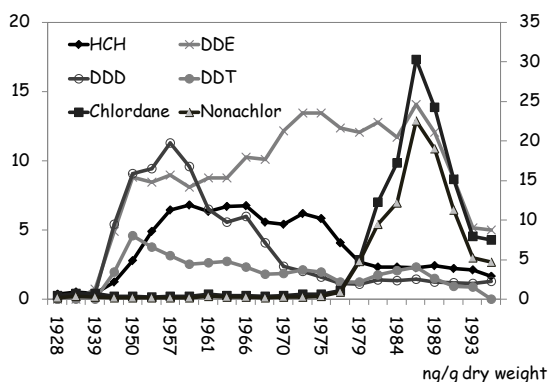


図 2 HCHs, DDTs (左軸) およびクロルデン類 (右軸) の底質コアにおける経年変化

PCBs 各試料における PCBs 濃度は水田土壌 (1.2-4.8)、底質 (0.97-1100) と共に他の調査結果 (水田土壌)、0.59-4.4、底質 0.038-1300) と同程度であった。底質コアでは、下層に高濃度の PCBs が堆積しており、濃度の経年変化は、1960 年代後半に急激に上昇し、1970 年代前半をピークに下降に転じ、1990 年以降ほぼ横ばいとなった。また水田土壌における濃度は一般土壌中の PCB 濃度の報告値 (0.23~2.9 ng/g, n = 13) と類似しており、水田土壌と一般土壌の PCBs 濃度に顕著な差異はみられなかった。水田土壌での同族体分布が地点により異なり、5CBs, 6CBs の全体に占める寄与が大きい地点が大半だったのに対し、底質ではすべての層で同様の傾向を示し、4CBs が最も高く、次いで 3CBs あるいは 5CBs であった。

4-2. POPs の長期挙動に関する検討

亀田郷内における過去 50 年間の DDTs および HCHs の収支を計算した。ここでの物質収支とは、解析期間中の環境への投入量とその残留量から総量で物質の挙動を推算することである。まず郷内への投入量は、それぞれの全国消費量¹⁾における新潟の比率、県内の耕地面積と郷内の耕地面積との比率から算出した。

水田におけるそれぞれの残留量は、採取、分析した土壌水田試料の平均濃度、郷内の水田面積 4000ha、作入れ深さを 15cm、土壌のかさ密度を 1.0g/cm³としてそれらに乗じて算出した。鳥屋野潟底質における残留量は、各堆積層の濃度、鳥屋野潟の水面積 160ha、層厚 2cm、底質のかさ密度を含水率と湿潤密度から算出し、それらに乗じて解析期間において積算した。物質収支の推定結果を表 2 に示す。1947 年~1971 年の間の投入量に対して、

表 2 POPs の長期物質収支計算結果

	製剤中 組成 (%)	投入量 1947-1971	残留量 2003		残留率 (%)
			水田	底質	
HCHs [ton]		190	0.0228	0.00100	0.0125
α-HCH	66	127	0.00533	0.000274	0.00442
β-HCH	10	19.4	0.0153	0.000432	0.0812
γ-HCH	15	29.8	0.00080	0.000107	0.00305
δ-HCH	7	13.6	0.02280	0.000191	0.169
ΣDDTs [ton]		14.4	0.0235	0.00387	0.190
o,p'-DDE	-	-	0.00101	0.000231	-
p,p'-DDE	-	-	0.0120	0.00218	-
o,p'-DDD	-	-	0.00215	0.000103	-
p,p'-DDD	4	0.575	0.00839	0.000868	1.61
o,p'-DDT	21	3.02	nd	0.000386	0.0128
p,p'-DDT	73	10.5	nd	0.000105	0.00100

ほとんどが亀田郷から消失しているが、残留分についてはその大半が水田に残留していることが分かった。土壤表面に散布された DDTs の半減期は 16~20 週で消散するとの報告³⁾から、亀田郷内で使用されたほとんどの HCHs や DDTs について散布時の大気への揮発や、耕作用水を介し水系へ流出した物質が鳥屋野潟を経た郷外への流出、分解等の事象が考えられた。

4-3. PCBs の長期挙動に関する検討

まず、主成分分析 (PCA) により汚染起源の同定を行った。解析には本研究での測定データに加え、Kanechlor (KC) 製剤、大気降下物中の PCBs のデータを用いた。同族体に 14congener を加えた 24 変数と全試料 30 ケースを対象とし解析を行った。抽出された主成分 (PC) のうち第 3 主成分 (PC3) までで全体の 75% が説明された。図 3 に因子スコア (PC1, PC3) を示す。因子負荷量から、PC1, PC2 は塩素数に応じて各同族体, congener と、PC3 は低塩素の同族体, #126, #169, #189 など特定の congener と強い負の相関があった。PC3 と相関の強い congener は燃焼過程で発生するとされるもので、起源データでは大気降下物が PC3 で負の因子スコアを示した。底質ではコアの最下層と表層で、水田土壤では半数ほどの地点で PC3 の因子スコアが負となり、大気降下物の影響が示された。

PCA の結果から、ケミカルマスバランス法にてそれぞれからの寄与を算出することとし、KC 製剤、大気降下物を発生源として仮定し、Fr-CMB⁴⁾により発生源からの寄与率の推定を行った。ここでは底質コアの結果を図 4 に示す。底質における PCBs の起源は 1959 年から 1999 年の堆積層で大半が KC 製剤とされ、表層では一部大気降下物の影響が見て取れた。一方、水田土壤では、起源の寄与率が地

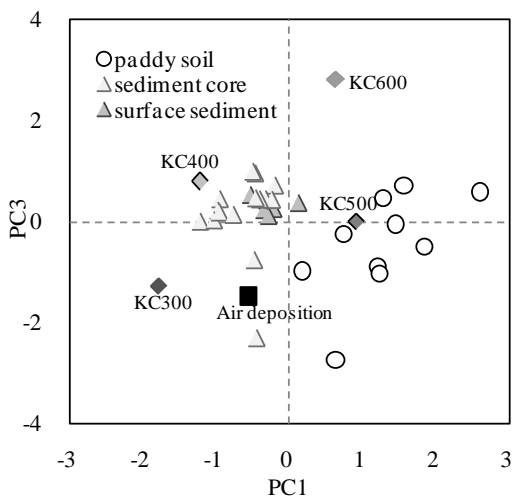


図 3 主成分分析結果 (因子スコア)

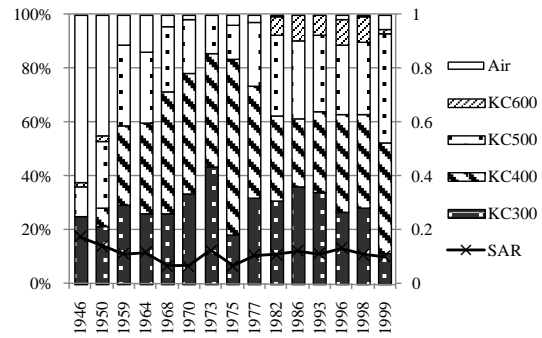


図 4 ケミカルマスバランスによる底質の経年変化別起源(左軸,寄与率 右軸: SAR)

点により大きく異なった。絶対残差和 (SAR) について、底質表層では目標値である 0.3 を下回り良好な数値を示したが、水田土壤では地点によって 0.3 を大きく上回った。本解析では、汚染起源の組成と現在の環境中での組成に変化がないとしているが、底質では仮定どおり起源組成のあてはまりが良く PCBs 組成が保持されていると考えられる。しかし水田では、土壤中の組成変化により、起源の PCBs 組成と異なってしまっていると考えられる。環境土壤中では低塩素化 CBs の減少について国内外で報告があり⁵⁶⁾、対象地域でも低塩素化 PCBs の揮発、分解反応等により同様の現象が起きていると考えられる。PCA の結果 (図 2) からは水田土壤と底質が異なる汚染起源を持ち、底質より高塩素体を多く含む KC 製剤の影響が大きいのかのように解釈できる。しかし、土壌では底質より大きな組成変化が生じているため、PCA のみによって PCBs の起源を議論することに注意が必要である。

底質の各堆積層中の PCBs は堆積後には安定であり、加えて堆積時にはその当時の環境中 PCBs 濃度を一部反映しているものと考えられる。そこで、各物質の環境中での減少速度を一次反応に基づくものと仮定して (1) 式より減少速度定数 (k) を求め、同族体別に半減期を算出した。

$$k = -\ln(C_t / C_0) / t \quad (1)$$

ここで、 C_t は当該物質の t 年後の底質中濃度、 C_0 は当該物質の底質中の初期濃度 (基準年) である。 t は基準年以降の経過年数 (年) を示す。各同族体のピーク濃度を基準年として、それ以降の各年のデータについて半減期を求めた。ここで求められるのは、底質中での半減期でなく、PCBs が環境中を循環している過程での包括的な半減期である。表 3 に 1999 年の堆積層濃度で求めた半減期を示す。塩素数の多い同族体ほど半減期が長くなり、先の低塩素化 CBs の減少を裏付ける結果となった。また全ての同族体で近年に向けて半

減期が長くなる傾向にあった。PCBs の使用停止直後には急激な環境中濃度の減少が起こったものの、近年では減少率が低下しており、半減期の長期化から今後、現状の汚染状態が継続される可能性が示唆された。

表 3 PCBs の同族体環境中減衰率(半減期)

Half Life (Year)	
1CBs	7.6
2CBs	5.6
3CBs	5.0
4CBs	5.9
5CBs	7.5
6CBs	10
7CBs	9.2
8CBs	10
9CBs	13
10CB	10

4-4. POPs の環境挙動に関するデータの検証

本研究では POPs、PCBs のそれぞれについて水田地帯集水域の底質の経時解析より、水田を発生源とした物質の水域への広がりについて検討した。先の分析・解析結果より、物質により残留性、半減期が大きく異なり、水田の二次発生源としての役割を一概に判断することが困難であることが明らかになった。一方で土壌への残留性の強い物質では水田への蓄積が続いておりなおかつ半減期が長期化していることが確認された。そこで河川水中の物質の一斉分析とその集水域の土地利用、および季節変化による濃度の変化についてデータを追加し検討を行った。対象を長野県内の河川水とカンボジア王国プノンペン特別市にて採取された河川水とし、物理化学特性の異なる、POPs を含む化学物質の他成分一斉分析を行い、土地利用変化および季節変化による濃度傾向の検討を行った。

POPs とあわせ一斉分析可能な多種の半揮発性有機化学物質の測定を行ったが、現状も使用されているそれらに比べ POPs 類は季節変化が少ないことがわかった。POPs は使用時期および使用停止直後に大半が水田から水域に流出し、PCBs も使用停止直後の減衰が大きい、物理化学特性によりまた近年の半減期の長期化により水田土壌および底質に残留する部分については、現状定常的な起源となっている可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 井上菅次：水銀剤の興廃 DDT, BHC, パラチオンの足跡. 1978. 日本植物防疫協会
- 2) 農薬要覧. 1963~1972. 日本植物防疫協会
- 3) 小林進：農薬の環境問題. 1988. 埼玉県

公害センター研究報告

4) Kashiwagi, N. et al. Japanese Journal of Applied Statistics, 31, 59-74.

5) 小林ら, 環境化学, Vol.18 No.1, 81-93, 2008

6) Lead, W.D. et al. The Science of the Total Environment, 193, 229-236, 1997

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

① Mizuki Sakai, Jun Kobayashi, Nobuyasu Seike, Yukio Takahashi、Time trends of concentrations and sources of polychlorinated biphenyls in lagoon sediment, Niigata, Japan, Southeast Asian Water Environment 5、査読有、(in press)

[学会発表] (計 5 件)

① 見波 梓、酒井 美月、門上希和夫、河川水中有機汚染物質の多成分一斉分析による環境調査、土木学会中部支部、2012/3/5、信州大学

② Mizuki Sakai, Jun Kobayashi, Nobuyasu Seike, Yukio Takahashi, Time trends of concentrations and sources of polychlorinated biphenyls in lagoon sediment, Niigata, Japan, The 9th international symposium on Southeast Asian Water Environment, 2011/12/2, Thai, Bangkok, Emerald Hotel

③ 酒井美月、水田土壌および河川底質における PCBs の残留特性と長期環境挙動、統計数理研究所研究報告会、2011/2/23、統計数理研究所 (東京)

④ Mizuki Sakai, Temporal Trends of OCPs in Sediment and Paddy Soil, Their Behavior in the Lower Basin, Niigata, Japan、日韓環境化学シンポジウム、2010/11/4、Sookmyung Women's University (韓国)

⑤ 酒井美月、大規模水田地域の下流水域における OCPs の残留特性と長期挙動、土木学会、2010/9/3、北海道大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 美月 (SAKAI MIZUKI)

長野工業高等専門学校・環境都市工学科・助教

研究者番号：50418688