

農耕地における残留性有機汚染物質(POPs)の消長

Temporal Change of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Agricultural Soil

独立行政法人 農業環境技術研究所 研究員 清家 伸康
NOBUYASU SEIKE

National Institute for Agro-Environmental Sciences

1. はじめに

残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)が、極域の大気、水だけではなく、海棲哺乳類等の野生生物から高濃度で検出され、地球規模で汚染が拡大していることが明らかにされている。そこで、国際的に協調してPOPsの削減、廃絶等を推進するため、2001年5月、「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)」が採択され、我が国は2002年9月に批准した。このPOPsとは、①残留性(難分解性)、②生物蓄積性、③長距離移動性、④毒性、の全ての特性を有する物質と定義されている。現在のところ、非意図的生成物質としてポリ塩化ジベンゾ-*p*-ダイオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン(ダイオキシン類)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)の3種類、意図的生成物質としてポリ塩化ビフェニール(PCBs)、DDT、クロルデン、トキサフェン、アルドリリン、デイルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、マイレックスの9種類、合計12物質が対象となっている。

この条約では、各国が講ずべき対策として、POPsの製造・使用の原則禁止、排出削減、適正管理及び処理、環境モニタリング等が挙げられ、今後、これらに関する調査研究・技術開発が必要となる。特に、農耕地に関しては、過去にダイオキシン類を不純物として含む農薬が使用されたこと、そして、POPs対象物質のほとんどが有機塩素系農薬であることから、POPsの分布実態を全国規模で明らかにし将来にわたる汚染変動を予測することは、極めて重要である。

(独)農業環境技術研究所では、農耕地土壌を1960年前後から採取・保存している。このような保存試料を用

いた研究は世界でも例が少なく¹⁾、保存試料の分析により、過去の汚染状況の把握、および将来予測を行うことが可能となる。本稿では、水田土壌試料の一部についてPOPsを分析し、濃度及び組成の経年変化について若干の知見が得られたので紹介する。

2. ダイオキシン類

2.1 農薬中ダイオキシン類について

ダイオキシン類の主な起源として、燃焼・焼却過程、PCBsや農薬といった化学製品の製造過程が考えられている。ダイオキシン類を不純物として含む農薬はいくつか挙げられているが、ダイオキシン類の含有量および出荷量から、ペンタクロロフェノール(PCP)製剤とクロルニトロフェン(CNP)製剤に由来するダイオキシン類の推移について考察する。

我が国では、PCPおよびCNP製剤は主に水田除草剤として使用された。PCP製剤は1960年頃から使用が開始されたが、魚介類に対する毒性回避のため、1970年代前半に水田への使用が急減し、1990年に農薬登録が失効した。CNP製剤は1960年代後半からPCP製剤に代わって使用されるようになったが、1996年に農薬登録が失効し、現在は使用されていない。

農林水産省による、両製剤に含まれるダイオキシン類の調査結果を基に、1958年から1994年におけるPCPおよびCNPに由来するダイオキシン類の総量を、両製剤中のダイオキシン類濃度に各年度の国内出荷量²⁾を乗じることにより推定した(図1)³⁾。その結果、1960年代前半はPCP製剤に由来するダイオキシン類で占められ、1960

年後半からCNP製剤に由来するダイオキシン類が増加し、1970年代以降はCNP製剤由来で占められていた。また、両製剤に由来するダイオキシン類の総量は、PCPでは0.84~1,300kg-TEQ(平均120kg-TEQ)、CNPでは50~760 kg-TEQ(平均180kg-TEQ)と算出された。

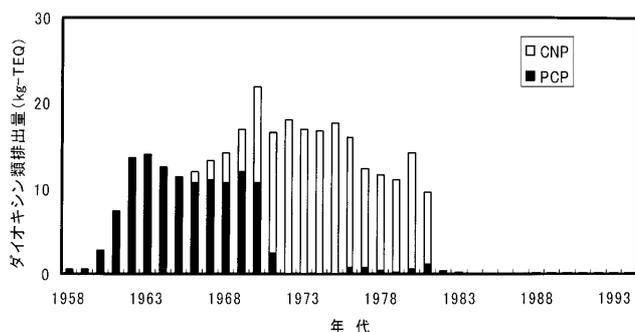


図1 PCP、CNP製剤に由来するダイオキシン類総量の推移

2.2 水田土壌中のダイオキシン類濃度と組成の推移

(独) 農業環境技術研究所で1960年から経年的に保存された全国の水田土壌試料を分析し、ダイオキシン類の消長について解析した。ここでは、5地点の試料を1960年から3年おき、計70検体を分析した結果について報告する。なお、1999年採取試料の分析値は20~130pg-TEQ/g、平均55pg-TEQ/gであり、環境省・農林水産省による農耕地土壌中ダイオキシン類調査結果⁴⁾(5.3~180pg-TEQ/g、平均値44pg-TEQ/g)と比較すると、当該保存試料は、我が国の現在の水田土壌における汚染実態をよく反映しているものと考えられる。

1960年から1999年における5地点の水田土壌中ダイオキシン類濃度(最大値、最小値及び平均値)の推移を

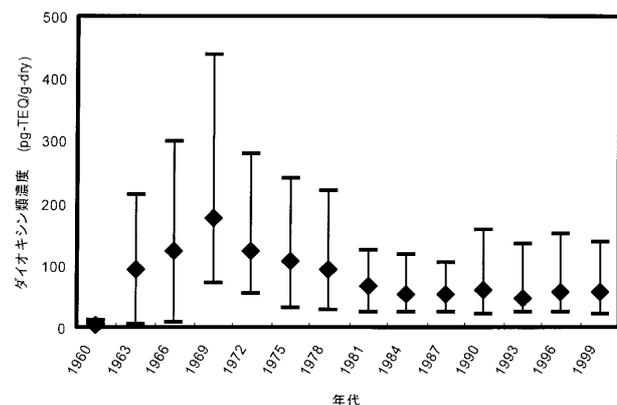


図2 水田土壌中ダイオキシン類濃度の推移

示す(図2)。ダイオキシン類濃度は1960年代初期から急激に上昇し、1970年前後をピークにその後現在に至るまで緩やかに減少している。この結果から、水田土壌においてダイオキシン類濃度が半減するのに、10年以上を要すると推定された。

図3に1960年からのPCPおよびCNP製剤の原体としての出荷量および5地点の水田土壌中OCDDと1,3,6,8-/1,3,7,9-TeCDD濃度の推移を示した。OCDDはPCP製剤中に、1,3,6,8-/1,3,7,9-TeCDDはCNP製剤中にそれぞれ主に含まれる異性体である。OCDD濃度は1960年代後半から1970年前半がピークで、その後減少傾向にある。一方、1,3,6,8-TeCDD濃度は1970年代前半がピークで、その後緩やかに減少している。これらの異性体濃度の推移は、PCPとCNP原体の出荷量の推移と一致している。また、両製剤がほとんど使用されなかった1960年の土壌試料ではダイオキシン類濃度は非常に低い。これらのことから、水田土壌中のダイオキシン類濃度の推移は、両製剤の使用を明確に反映している。

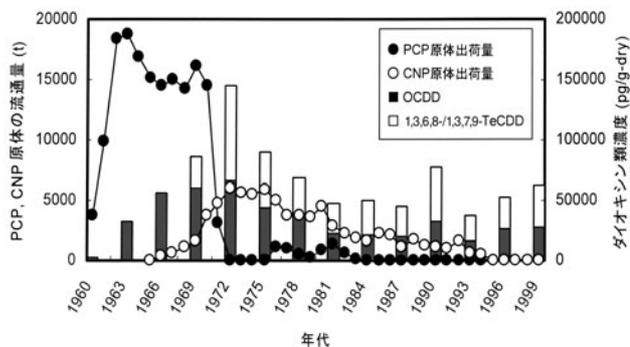


図3 PCP、CNP原体の出荷量および水田土壌中ダイオキシン類(1,3,6,8-/1,3,7,9-TeCDD, OCDD)濃度の推移

次に、水田土壌中ダイオキシン類の組成の推移について、主成分分析を用い検討した(図4)。なお、解析には、水田土壌、PCP、CNP製剤および非農耕地土壌⁵⁾中ダイオキシン類組成のデータを用いた。この図は、水田土壌中のダイオキシン類組成が経時的に変化していることを示している。すなわち、1960年では非農耕地土壌のプロットに近く、主な起源が燃焼・焼却過程で生成されたダイオキシン類であり、以後PCP製剤とCNP製剤の使用により組成が劇的に変化し、1980年代以降は、再び

非農耕地土壌の組成に近づいている。

これらのことから、水田土壌におけるダイオキシン類の消長について、以下のようなことが分かった。

1. PCP、CNP製剤が使用される以前は、燃焼・焼却過程が主な起源である。
2. 1960～1970年代にはPCP、CNP製剤の使用により、ダイオキシン類の濃度および組成が大きく変化した。
3. 1980年代以降は、PCP、CNP製剤の影響が減少し、燃焼・焼却過程で生成するダイオキシン類の影響が増加している。

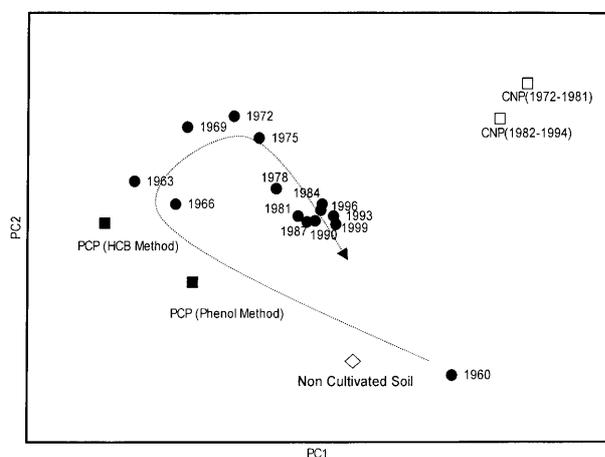


図4 水田土壌中ダイオキシン類組成の主成分得点によるプロット

3. 有機塩素系農薬

POPs条約で対象となっている有機塩素系農薬は、1960年代から1970年代に農薬登録が失効している（DDT、クロルデン、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロル）、あるいは日本では農薬登録されていない（トキサフェン、マイレックス）。本稿では、DDT、POPs対象物質ではないが水田において使用量の多いヘキサクロシクロヘキサン（HCH）、そして、その他の有機塩素系農薬に分類して考察する。

3.1 DDT

図5に水田土壌中のDDT関連化合物（DDTs: p,p' -DDT+ p,p' -DDD+ p,p' -DDE）の濃度の推移を示した。DDTs濃度は1960年代をピークに、その後指数関数的に減少していた。農薬登録失効（1971年）後の1972年

では p,p' -DDD> p,p' -DDT> p,p' -DDEの濃度順であり、 p,p' -DDTの代謝産物である p,p' -DDDがもっとも濃度が高かった。1999年では p,p' -DDD> p,p' -DDE> p,p' -DDTの濃度順であり、DDTsの中で残留性の高い p,p' -DDEの占める割合が増加していることが分かった。

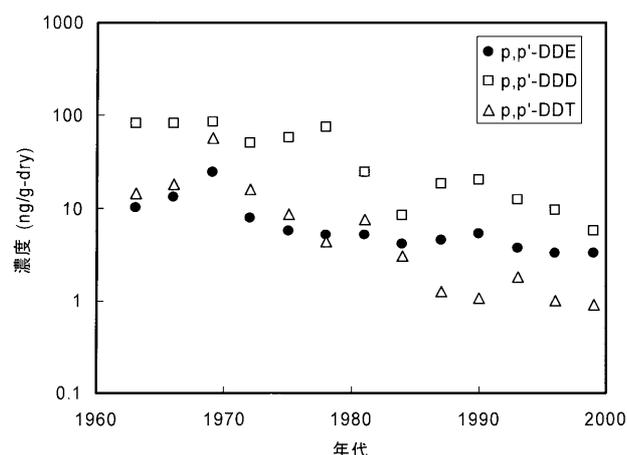


図5 水田土壌中DDT関連化合物濃度の推移

3.2 HCH

HCH異性体（HCHs: α -HCH+ β -HCH+ γ -HCH+ δ -HCH）の水田土壌中濃度は1960年代をピークに、その後指数関数的に減少していた（図6）。飯塚⁶⁾もHCHsは散布終了後2～3年間で急速に減少し、その後は減少が非常に緩慢であることを報告している。農薬登録失効（1971年）後の1972年では β > α > γ > δ 体の濃度順で検出されたが、1990年以降は β -HCHのみが検出された。

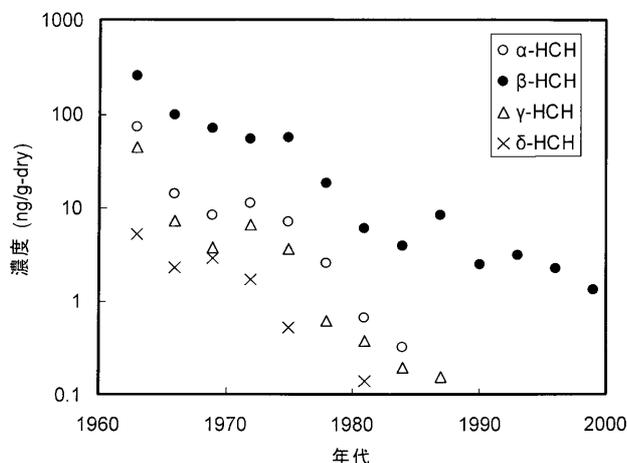


図6 水田土壌中HCH異性体濃度の推移

HCH原体中のHCHs組成は $\alpha:\beta:\gamma:\delta=67:7:1:0.5$ であることから、 α -HCHや γ -HCHの割合が減少し、残留性の高い β -HCHの割合が経時的に増加していることが分かった。

3.3 その他の有機塩素系農薬

図7にアルドリン、ディルドリン、エンドリン (Drins)、HCB、クロルデン (CHLs)の水田土壤中の濃度推移を示した。Drinsではディルドリンのみが検出された。ディルドリンは、HCHsやDDTsと同様に1960年代をピークに、その後指数関数的に減少していた。英国ローザムステッド農業試験場の畑土壌におけるデータでは、ディルドリンの半減期が25年程度⁷⁾とされ、長期に残留するのに対し、本供試土壌では比較的速やかに消失していた。

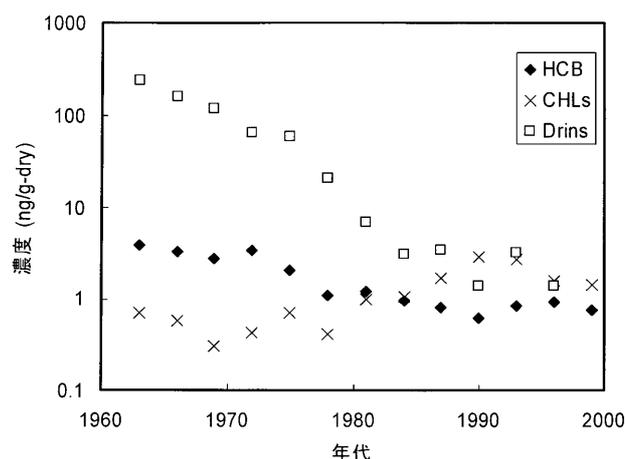


図7 水田土壌中Drins、HCB、CHLs濃度の推移

HCBも1960年代をピークに、その後ゆるやかに減少していた。HCBの起源として、PCPの製造過程が指摘されており、除草剤として使用されたPCP製剤が寄与していると推察される。

CHLsでは、他の有機塩素農薬より濃度は遙かに低いが、1980年代から濃度が上昇し始め、1990年前後をピークに減少傾向にあった。CHLsは1968年農薬登録が失効されたが、白アリ防除剤として1986年まで使用が続いた。このことから、CHLsは大気および水系を介して水田へと移入してきたことが推察される。

4. おわりに

本稿では、保存農耕地土壌中のPOPsの経年変化について一部であるが紹介した。今後、さらにPOPsの分析を進めていくことで、全国規模の年次変動および地理的分布の変動を明らかにすることができる。また、これらの結果に基づき、環境動態モデルを開発し、POPsの全国の農耕地土壌から系外への汚染拡散や将来にわたる汚染変動を明らかにする予定である。

参考文献

- 1) Kjeller et al. : Environ. Sci. Technol., 25, 1619-1627 (1991)
- 2) 日本植物防疫協会:農薬要覧(1958-2000)
- 3) 清家伸康ら:環境化学, 13, 117-131(2003)
- 4) 環境省・農林水産省:平成12年度農用地土壌および農作物に係るダイオキシン類実態調査結果, 2001年8月
- 5) 環境庁:ダイオキシン類緊急一斉調査結果について(平成10年度実施), 1999年9月
- 6) 飯塚宏栄:農業技術研究所報告第35号, 73-82 (1981)
- 7) Meijer et al. :Environ. Sci. Technol., 35, 1989-1995 (2001)