

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

長野高専 正会員 ○酒井 美月
新潟大学 正会員 高橋 敬雄
(独) 農環研 清家 伸康, 大谷 卓

1. 目的

残留性有機汚染物質 (POPs) は、毒性、残留性、生物蓄積性、長距離移動性を有する物質群であり、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(2004 年 5 月発効) において 12 種類、2009 年 5 月には 9 種類の物質群の追加が決定され、国際的に削減、廃絶等が進められている。

これらのうちの多くは有機塩素系農薬(OCPs)として過去に農地で施用されていた。OCPs は一般的に疎水性で土壌粒子に吸着しやすい性質を有しており、水環境中では土壌粒子とともに移動しやすいと考えられるが、特に水田では農業用水を多く使用するため、土壌粒子に吸着したこれら物質の水を介した移動の可能性がある、挙動の解明が必要と考えられる¹⁾。そこで本研究では、底質の柱状試料を用いて OCPs 汚染の歴史的な変遷を明らかにするとともに、表層底質と周辺土壌中の濃度を測定し、その濃度分布と汚染経路について検討した。

2. 対象地域と方法

調査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。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。亀田郷内で水田土壌 (n=10, 2004 年 1 月採取)、鳥屋野潟で表層底質 (n=5, 2003 年 12 月採取) 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)、2000 年 12 月採取) とした。各試料中 OCPs を、高分解能 GC/MS (Agilent6890/ Micromass AutoSpec-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サイド、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シクロルデン, p,p'-DDT の代謝物である DDEs と DDDs, HCHs (α -, β -, γ -, δ -体) である。ここでは 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。

3. 濃度と組成

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ていた。底質コア試料による結果では過去 60 年の OCPs の野堆積濃度変化が確認できた。ドリソ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 1)。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

表 1 底質コア、底質表層、水田土壌における OCPs 濃度の範囲と平均値 (最小値—最大値 (平均値))

	底質コア	底質表層	水田土壌
HCB	0.34-0.93 (0.55)	0.084-0.73 (0.43)	0.19-4.1 (0.79)
HCHs	0.35-6.8 (3.7)	0.074-3.3 (1.5)	0.19-22 (3.8)
Chlordane	0.25-30 (5.3)	0.22-29 (9.7)	0.33-1.4 (0.67)
Nonachlor	0.10-23 (3.8)	0.10-9.3 (3.7)	0.18-0.76 (0.36)
DDEs	ND-14 (8.8)	ND-9.1 (3.4)	0.36-11 (2.2)
DDD	ND-11 (3.5)	ND-3.4 (1.6)	0.25-7.4 (1.8)
DDTs	ND-4.6 (1.8)	ND-5.7 (1.3)	ND
Drins	ND-0.55 (0.32)	0.14-2.6 (1.0)	0.16-0.34 (0.24)
Heptachlor	ND-0.035 (0.0043)	ND-0.19 (0.086)	ND-0.19 (0.019)

キーワード OCPs, 底質, 物質収支, 長期挙動

連絡先 〒381-8550 長野市徳間 716 長野工業高等専門学校環境都市工学科 TEL 026-295-7004

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 OCPs 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。

4. 長期物質収支

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²⁾³⁾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 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ としてそれらを乗

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、それらを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、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。土壌表面に散布された DDTs の半減期は 16～20 週で消散するとの報告⁴⁾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。

5. まとめ

過去に使用されていた OCPs について、そのほとんどは使用時から現在にかけて対象地域から消失していたものの、その堆積の経年変化から、水田に使用された OCPs の下流域における残留が確認された。また一方で農用地にはほとんど使用のない Chlordanes の残留も確認された。特に水田地域においては OCPs が農業用水などを介し移動するため、水田と水域の相互作用による汚染があることが確認された。これに関する量的な状態の把握がさらに必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 小林淳ら：水田土壌における残留性有機汚染物質 (POPs) の長期的消長- 秋田県米代川流域を例として -, 2008. 環境化学 vol.18, No. 1, pp.81-93
- 2) 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
- 3) 農薬要覧. 1963～1972. 日本植物防疫協会
- 4) 小林進：農薬の環境問題. 1988. 埼玉県公害センター研究報告

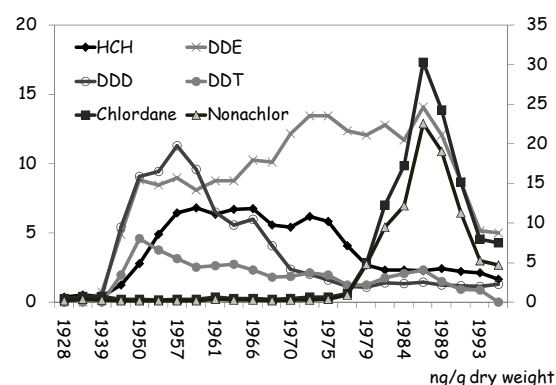


図1 HCH、DDTs (左軸) およびクロルデン類 (右軸) の底質コアにおける経年変化

表 2 HCHs, DDTs の亀田郷における長期物質収支推定結果

	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
Σ DDTs [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