

(17) 日本で使用された有機塩素系農薬類の北極域への移動に関するマルチメディアモデル解析

西森基貴^{1*}・小原裕三²・魏永芬³

¹(独)農業環境技術研究所 大気環境研究領域 (〒305-8604茨城県つくば市観音台3-1-3)

²(独)農業環境技術研究所 有機化学物質研究領域 (〒305-8604茨城県つくば市観音台3-1-3)

³岐阜大学流域圏科学研究センター (〒501-1193岐阜県岐阜市柳戸1-1)

* E-mail: mnishi@niaes.affrc.go.jp

主に日本・アジア域で使用される農薬を対象に、実際の使用実態を考慮して長距離移動性と環境中残留性を同時に評価できるマルチメディアモデル(NIAES-MMM-global)を開発した。このモデルを用い、まず日本で農薬として使用されたHCH類およびドリノ類などのいわゆるPOPs様農薬を対象とし、日本での正確な出荷量データのみを入力としたモデル計算を行った結果、リンデン(γ -HCH)は北緯65度以北の極域でより高濃度で蓄積され続けていることがわかった。さらに現在でも日本などで使用されており、かつ北極域で実際に検出されている農薬について、仮想的な放出シナリオによってその長距離移動性と環境中残留性を比較した結果、現在使用されている農薬の中でもクロロクロニルは、他の農薬に比べて広範囲に移動し、高濃度で北極域に到達することがわかった。

Key Words: organochlorine pesticides, multi-compartments model, long-range transport, the Arctic

1. はじめに

残留性有機汚染物質(POPs)が使用地域から遠い北極域でも検出されるなど、地球規模の環境汚染が問題となっている中で、このような有害化学物質の持つ長距離移動性や環境中残留性という新たな視点からのリスクを評価し、またその適切な管理を行うために最も確実な方法は、直接測定(モニタリング)である。しかしながら多種多様な化学物質に対し、時空間的な変動の大きい測定を高密度・高頻度で行うことは現実的には困難であり、数値モデリング手法は、現実的かつ有効な手段として今後の応用が期待されている。日本では未だモニタリングを重視する傾向が強いが、欧米ではモデリングが行政施策立案にも用いられるのが一般的である。

実際にアジア域起源の農薬やPOPsに関する広域の環境動態研究は不十分であり、わが国に対しても多種多様な物質に対するスクリーニングレベル評価が可能な動態予測モデルを構築することが求められている。経済開発協力機構(OECD)の報告によれば、環境挙動の既知な物質についてある地域の特定媒体における濃度分布を予測するためには拡散モデルが有効であるが、環境媒体間の分配傾向が未知な物質の動態予測やスクリーニング、分

類化およびリスクアセスメントに使用するためには、媒体間の移動や媒体中での消長、および移動媒体による移流プロセスを持つ、フガシティ理論に基づいた「マルチメディアモデル(MMM)」¹⁾の利用が有効である。

ここで、以前より主に欧米諸国で開発されてきた全球規模のMMM²⁾では、農耕地を取り扱わないかまたは畑地のみのモデルであったため、水田が主要な土地利用を占め、またそこが汚染物質の放出源ともなる日本などアジアモンスーン地域へ適用することができなかった。また、主に非極性物質である現在のストックホルム条約指定POPsを対象としており、極性物質が多い農薬としての化学物質を対象としていないという問題があった。さらに既存モデルでは、海洋水中における化学物質の塩析効果³⁾を含んでおらず、全球規模の長距離移動性の評価に疑問が残る。そしてこれまで、既存モデルのほとんどが全球規模でも南北方向のみを考慮しており、化学物質の東西方向の全球動態まで考慮したモデルは、BETR-Global⁴⁾やG-CIEMS⁵⁾など最近のものに限られているのが現状である。

著者らはこれまでの一連の研究で、化学物質の塩析効果を含み、東西一様で南北方向のみの動態を考慮したMMMについて報告し⁶⁾、さらにそれを東西方向も含め

た形で拡張した全球規模MMM(NIAES-MMM-Global)を構築してきた⁷⁾が、本稿ではそれらに引き続き、日本において過去に使用された農薬の実際の施用実態を考慮した長期間のモデルによる評価結果、および現在使用されている農薬で現に北極に達しているものを対象にして、その物質の長距離輸送性を主な指標とした一次的なスクリーニング結果を、それぞれ示す。

2. 方法

我々が開発したモデルNIAES-MMM-Global⁹⁾は、上層大気・下層大気、非農耕地・森林・畑地農耕地・水田、陸水・陸水底質および海洋の9媒体からなるフガシテリ理論⁹⁾に基づいたモデルであり、現状では、全球を緯度15度および経度30度の東西南北各12個ずつに分割したものの(図-1)である。OECD等の国際機関でPOPsの指定に関して標準ツールとして用いられているMMM⁸⁾は、定常状態のみの計算を行っているのに対し、本モデルは非定常状態の計算にも対応しており、化学物質の実際の放出量および気温や風などの自然環境の季節変化に対応していることが特徴である。また本モデルは水田を扱っているため、物質の放出量も作物の成長過程に応じた季節変化を評価することが可能である。大気温度、海洋を含む地表面温度および大気風速の外部条件としては、米国環境予測センターと米国大気海洋庁(NCEP/NCAR)の作成した全球再解析データ⁹⁾を用いた。また海流については、G. A. Meehl作成の永年平均データセット¹⁰⁾を使用した。

本研究における評価対象物質として、まず過去に使用された農薬では、日本において正確な出荷記録のあるものの中で、現在POPsとして指定されている化合物、および今後、指定が想定されるものを含めたジクロロジフ

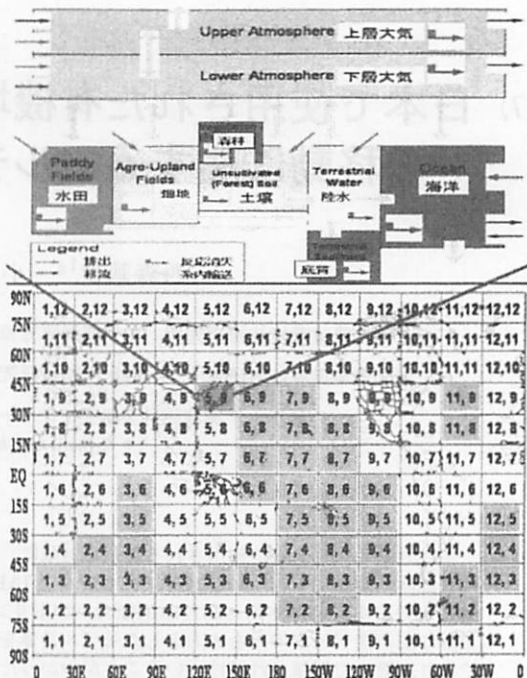


図-1 NIAES-MMM-global の模式図。下段に示す12*12=144の各領域ごとに、上段に拡大したように全9媒体から成り立つ。ここで最濃色のエリア(5,9)は放出源をおく日本を、他の濃色域は、領域全てが海洋であるエリアを、それぞれ示す。

ェニルトリクロロエタン(DDT)類、ヘキサクロロシクロヘキサン(HCH)類、ヘプタクロロ(HPTL)、クロルデン(CHL)およびドリノ類(aldrinやdieldrin)の有機塩素系殺虫剤を扱う。これら物質については年次の正確な出荷記録があることから、非定常シミュレーションによる各媒体中濃度の年々変化および季節変化を扱うことが可能であり、モデルの検証にも用いることが出来る。

表-1 北極域で実際に検出された前述のPOPs様農薬を含む13農薬についてのモデル入力物性値。出典については11)のほか本文を参照。

	Molar mass (g/mol)	Water solubility (g/m ³)	Vapor pressure (Pa)	Log Kow	Melting point (°C)	Reaction half-lives (h)			
						Air	Water	Soil	Sed.
α -HCH	290.85	4.044E-0	4.70E-3	4.26	157.0	1834	4320	8640	3888
γ -HCH	290.85	4.044E-0	3.74E-3	4.26	112.5	1040	17000	17000	55000
dieldrin	380.93	1.700E-1	5.00E-3	5.20	176.0	55	17000	17000	55000
triflurarin	355.50	6.269E-1	1.47E-2	5.31	48.5	11 (170)	4320 (1700)	8640 (1700)	38880 (55000)
molinate	187.30	9.825E+1	7.46E-1	2.91	25.0	8	900	1800	8100
chlorothalonil	265.91	2.396E+1	7.60E-5	3.66	250.5	41540	4320	8640	38880
dichlorvos	220.98	2.632E+4	21.06E-1	0.60	25.0	27	900	1800	8100
chlorpyrifos	350.59	3.017E-0	2.30E-3	4.66	41.5	3	4320	8430	38880
fenitrothion	277.23	5.819E+1	7.20E-3	3.30	3.40	4	900	1800	8100
simazine	201.66	3.504E+2	2.94E-6	2.40	226.0	23	1440	2880	12960
p, p-DDT	354.50	2.050E-2	2.00E-6	6.19	108.5	170	5500	17000	55000
heptachlor	373.40	5.600E-2	5.30E-2	5.27	95.0	55	550	1700	5500
methoxychlor	345.66	2.775E-1	1.91E-4	5.67	87.0	5	4320	8640	38880

各物質の物性値としてまず文献値を検索したが、それら文献による物性値データには不確実性が大きかったため、構造物性相関法EPI Suite²⁾により推算した上で、D. Mackeyのリスト³⁾で得られたデータの信頼性の確認を行った。またこれらの物性値は、25℃条件のものが基本であるが、モデル中では反応速度など温度に依存するパラメータは全て温度の関数となっている。そのため、これら温度依存の係数および係数式については、既存の(全球)モデル研究の値¹⁰⁾を参照した。

まず過去に日本で使用された有機塩素系殺虫剤農業について、モデルによる評価結果を示す。環境中への放出量は、1970年代半ばの農業登録失効前は、日本における実際の出荷量データ(有効成分量)を用い、それ以降は環境中への放出は無いとして、現在まで約60年間にわたる計算を行った。放出源の日本域における各物質の水田土壤中濃度の経年変化(図-2上)によると、いずれの農薬も、その濃度は1970年頃の出荷停止時をピークに、その後は緩やかな減少を続けている。濃度減少期において、日本域における水田濃度の実測値(図-2下)¹²⁾と比較した結果は、ドリノ類の濃度がやや過大評価であるほかはおおむね一致している。モデル中におけるこの濃度推移の傾向(図-2上)は、低濃度領域での反応消失速度を低減化することで再現できた。これは、現実の環境下における長期にわたる水田土壤中濃度の測定結果から得られた、低濃度になると土壤中半減期が高濃度の時に比較して長くなっているという推定結果¹²⁾に基づいている。

Figure 1 consists of two line graphs showing the temporal distribution of organochlorine pesticides in the sediments of the Yangtze River from 1955 to 2005. The y-axis for both graphs is concentration in ng/g on a logarithmic scale from 0.001 to 1000. The x-axis represents years from 1955 to 2005 in 5-year increments.

The top graph displays four data series: HCHs (solid line with open circles), DDTs (solid line with open squares), Drins (solid line with open triangles), and HPCLs (dashed line). HCHs and DDTs show a significant peak around 1970, with HCHs reaching nearly 1000 ng/g and DDTs around 200 ng/g. Drins and HPCLs show lower concentrations, with Drins peaking around 1970 at approximately 15 ng/g and HPCLs peaking around 1970 at approximately 1 ng/g.

The bottom graph displays six data series: HCHs (solid line with open circles), Σ DDTs (solid line with open squares), HCB (solid line with open triangles), Drins (solid line with open diamonds), Wirex (solid line with open circles), and CHLs (solid line with open circles). HCHs and Σ DDTs show a general decline from 1955 to 1970, followed by a slight increase and then a decline. HCB and Drins show a general decline from 1955 to 1970, followed by a slight increase and then a decline. Wirex and CHLs show a general decline from 1955 to 1970, followed by a slight increase and then a decline.

海洋中濃度の実測調査のまとめ¹³⁾とも一致する。

日本における農薬としてのリンデンの出荷は1968年がピークであり、1971年には農薬としての登録が失効している。日本付近の海洋における濃度ピークは出荷量のピークからやや遅れ、1969～1970年頃である(図-3)。そのピーク時期である1969年8月の海洋中における濃度の全球分布(図-4)によると、リンデンは排出源である日本付近より黒潮に運ばれてオホーツク海に高濃度域が拡がり、

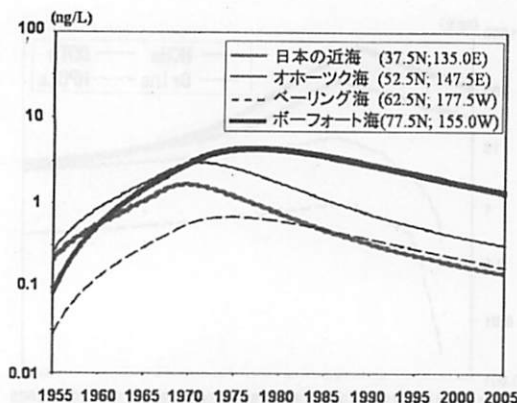


図-3 日本における出荷記録を基にしたリンデンの長期間シミュレーションによる物質の海洋水中の濃度 ($\log_{10}$ pg/L) の経年変化(計算期間前半の高濃度順に、オホーツク海、日本の近海、ボーフォート海およびベーリング海における値を表す。

さらにベーリング海峡を通過して、北極海・ボーフォート海にまで達していることがわかる。つまり日本で使用された農薬は、当初の予想以上に広範囲に達していることが示唆された。

ここで大気中濃度についても、図-3と同様の図を作成したが、ボーフォート海上の大気中濃度のピークは海洋水中と同様に1975年付近にあり、かつ季節的な変化が極めて大きい(図略)。このことからリンデンの日本から北

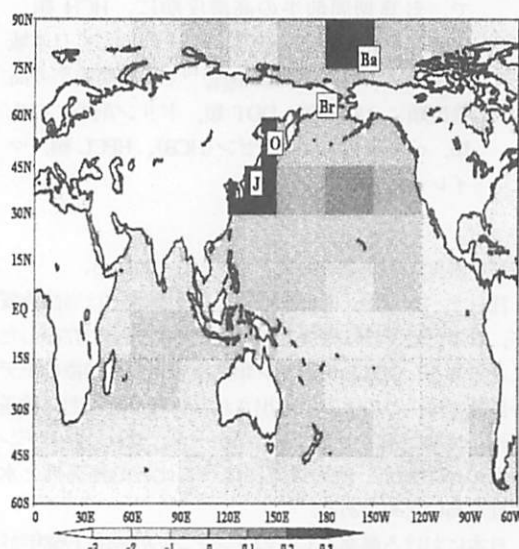


図-4 図-3 のうち日本域で最も高濃度であった 1969 年 8 月における海洋水中のリンデンの濃度 ($\log_{10}$ pg/L) の全球分布。図中の略号は図-3 で示した 4 カ所であり J(日本の近海)、O(オホーツク海)、Br(ベーリング近海)および Ba(ボーフォート海)を示す。

極域への輸送には、海洋経路の寄与が大きいことが推察される。

4. 定常状態実験をもとにした日本で現在使用されている農薬の一次スクリーニング

ここでは、現在も日本で使用されているものを含めた 13 農薬について、定常状態で全て日本域のみの大気に 1000t/year を放出したと仮定したときの、水田および海洋における濃度分布を計算した。そして放出源の日本からは遠く離れたボーフォート海 (72.5N; 172.5W) における濃度を長距離移動性の指標、また放出源の日本のうちおおむね中心となる東日本 (37.5N; 142.5E) の水田中濃度を環境中残留性の指標と仮定し、物質ごとの比較を行った。

その結果、クロロタロニルは、すでに使用が停止された POPs 様農薬と同様に、日本域水田への高い残留性と、極を含む広範囲な海洋への移動を示した(表-2および図-5)。これはクロロタロニルの大気中半減期が、他の物質に比べて極端に長く設定されている(表-1)ためと推察される。

なおこのほかの現行農薬では蒸気圧の高いモリネートやトリフルラリン、ジクロロボスは長距離移動性が弱く、また残留性も低い結果となった(表-2)。

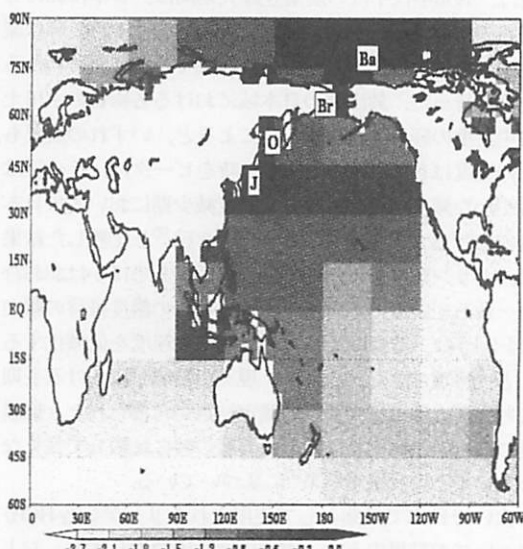


図-5 定常状態においてクロロタロニルを日本域下層大気に、1000t/year の割合で放出したときの海洋水中の濃度 ($\log_{10}$ pg/L) の全球分布。図中の略号は図-4 に同じ。

表-2 定常状態において各物質を、日本域下層大気に1000/yearの割合で全て同じ量を放出したときの、日本域水田土壤中濃度(ng/g)、およびポーフート海海洋水中濃度(ng/L).

Steady-state Concentrations	Paddy Soil in Japan (ng/g)	Beaufort Sea Water (ng/L)
α -HCH	0.15	0.32
γ -HCH	0.30	2.71
dieldrin	0.16	1.21
triflurarin	0.01 0.00	0.02 0.05
molinate	0.00	0.00
chlorothalonil	1.69	4.23
dichlorvos	0.03	0.01
chlorpyrifos	0.02	0.05
fenitrothion	0.04	0.00
simazine	0.38	0.03
p, p-DDT	1.17	1.66
heptachlor	0.00	0.00
methoxychlor	0.08	0.06

5. 考察

4. 節の最後で述べたクロロタロニルの極端に長い大気中半減期について、そもそも、それに関する文献情報は存在しない。そこで本研究で用いる物性値を推定したEPI Suite¹²では、クロロタロニルの分子構造上、水素原子を有していないことにより、ヒドロキシルラジカル(OHラジカル)による反応を受けにくいと、大気中半減期が大きく見積もられる結果となる。ただ今後は、複数の値を入力した感度実験が必要であろう。またこの定常シミュレーションにおけるクロロタロニルの海洋水中濃度分布は、非定常シミュレーションにおけるリンデンのそれと類似しており、正確な判断は非定常シミュレーションの結果を待つ必要があるものの、リンデンと同様、海洋の寄与が大きいと推測できる。

ところで、3節で示した過去のPOPs様農薬を用いたシミュレーション(図-2)では、特にドリン類において、水田土壤中濃度の減少速度が小さく、結果的に濃度を過大評価している。この原因として、本モデル中でのドリン類に関しての反応消失作用が、半減期調整後には小さくなり過ぎることが考えられる。これは、本シミュレーションでは中国など日本周辺領域での排出を考慮していないため、大気中の物質濃度が実測よりも小さくなって、土壌から大気への正味の移行が過大に評価され、シミュレーションによる土壌中濃度はより小さくなることが予想されたためである。これら2つの問題をより正確に検証するため、地球上での全排出源を対象とした同時シ

ミュレーション結果を行うことも必要である。

なお今回の解析では、大気境界条件として使用したNCEP/NCARデータについても、1968-96年の平均値を使用した。海流と違い、大気および海洋表層に関しては年々変動や長期変化も化学物質動態に重要であるが、この点に関しては、今後の課題とする。また北極域における化学物質の正確な動態評価のためには、雪氷圈における物質の挙動をモデル化することが重要であり¹⁰、この点においてさらにモデルの改良を進めていく必要がある。

6. まとめ

本稿ではまず、日本で農薬として使用されたいわゆるPOPs様農薬を対象とし、日本での正確な出荷量データのみを入力としたモデル計算を行った結果、リンデンが北緯60度以北の極域でより高濃度で蓄積され続けていることがわかった。次に、現在でも日本などで使用されており、かつ北極域で実際に検出されている農薬について、仮想的な放出シナリオによってその長距離移動性と環境中残留性を比較した結果、現在使用されている農薬の中でもクロロタロニルは、他の農薬に比べて広範囲に移動し、また高濃度で北極域に到達することがわかった。

謝辞：本研究は、平成15年～19年度農林水産省農林水産技術会議委託プロジェクト「農林水産生態系における有害化学物質の総合管理技術の開発」および平成18年～22年度農業環境技術研究所リサーチプロジェクト「有機化学物質リスク管理」の中で行われたものである。また編集委員および査読者各位には、有益なコメントをいただき、感謝する次第である。

参考文献

- 1) Mackay D.: Multimedia Environmental Models. The fugacity approach. Second Edition, Lewis Publisher, 261p, 2001.
- 2) Wania F. and Mackay D.: A global distribution model for persistent organic chemicals, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 115, pp. 1390-1399, 1999.
- 3) Xie WH, Shiu WY. and Mackay D.: A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater, Marine Environmental Research, Vol. 44, pp. 429-444, 1997.
- 4) MacLeod M, Riley WJ and McKone TE: Assessing the influence of climate variability on atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls using a global-scale mass balance model (BETR-Global), Environmental Science and Technology, Vol. 39, 6749-6756, 2005.
- 5) Suzuki N, Murasawa K, Sakurai T, Nansai K, Matsuhashi K, Moriguti Y, Tanabe K., Nakasugi O. and Morita M.: Geo-referenced multimedia

- environmental fate model (G-CIEMS): model formulation and comparison to the generic model and monitoring approaches. *Environmental Science and Technology*, Vol.38, pp. 5682-5693, 2004.
- 6) Nishimori M., Wei Y. F. and Kobara Y.: Simulation of the effects of salting-out in the meridional transportation of pesticides and POPs by a new fugacity-based multimedia environmental fate model. *Organohalogen Compounds*, vol.68, pp. 1151-1154, 2006.
 - 7) Nishimori M., Wei Y.F. and Kobara Y.: Simulating the deposition and zonal/meridional long-range transport of legacy pesticides in Japan by a new fugacity-based multimedia environmental fate model, *Organohalogen Compounds*, Vol. 69, pp. 1461-1464, 2007.
 - 8) Bennett D.H., McKone T.E. and Kastenber W.E.: Evaluating multimedia chemical persistence: classification and regression tree analysis, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 19, pp. 810-819, 2000.
 - 9) Kahnay E., Kanamitsu M., Kistler R., Collins W., Deaven D., Gandin L., Iredell M., Saha S., White G., Woollen J., Zhu Y., Chelliah M., Ebisuzaki W., Higgins W., Janowiak J., Mo K.C., Ropelewski C., Wang J., Leetmaa A., Reynolds R., Jenne R. and Joseph D.: The NCEP/NCAR 40-year reanalysis project. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, vol. 77, pp. 437-471, 1996.
 - 10) Meehl G.A.: Characteristics of surface current flow inferred from a global ocean current data set. *J. Phys. Oceanogr.*, vol. 12, pp. 538-555, 1982.
 - 11) The EPI Suite™: The EPI (Estimation Programs Interface) Suite™ is a Windows®-based suite of physical/chemical property and environmental fate estimation programs developed by the EPA's Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC). <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>
 - 12) Seike N., Eun H. and Otani T.: Temporal change in organochlorine pesticides contamination in Japanese paddy soils, *Organohalogen Compounds*, Vol. 69, pp. 28-31, 2007.
 - 13) Wania F. and Mackay D.: Tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Ambio*, Vol. 30, pp. 390A-396A, 1996.
 - 14) Stocker J., Wegmann F., Scheringer M. and Hungerbühler K.: Effects of snow and polar ice on the deposition and long-range transport of current-use pesticides and other organic pollutants, *Organohalogen Compounds*, Vol. 69, 324-327, 2007 .

(2010.05.21 受付)

A simulations on multi-compartments environmental fate model for the long-range transport of various pesticides used in the Asian countries to the Arctic

Motoki NISHIMORI¹, Yuso KOBARA² and Yongfen WEI³

¹Division of Agro-Meteorology, National Institute for Agro-Environmental Sciences

²Division of Organochemicals, National Institute for Agro-Environmental Sciences

³ River Basin Research Center, Gifu University

The aims of this work are 1) to simulate the environmental fate (potentials of long-range transport (LRT) to the Arctic region and accumulation to agricultural land) of legacy (historic-use) and current-use pesticides, and 2) to try to screen or regulate their pesticides by using a fugacity-based multi-compartments environmental fate model incorporating both zonal and meridional transports (NIAES-MMM-global). The model, at first, was verified from the viewpoint of the changes of concentration of POPs (persistent organic pollutants)-like pesticides in Japanese paddy soils and in the coastal areas from the North Pacific to the Arctic Ocean. Next, we simulated that some legacy pesticides such as dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT), heptachlor and some drins' insecticides (aldrin, dieldrin and endrin) were accumulated in Japanese paddy fields and were not widely distributed when the actual usage data (Active Ingredient: A.I.) of their pesticide were emitted for the period from the late of 1940's to the first half of 1970's. In the similar simulations of hexachlorocyclohexanes (HCHs), on the other hand, lindane (γ -HCH) was transported to the Arctic Ocean such as the Beaufort Sea around 1980, about ten years later than the emission peak of the actual usage data. Thus, it is found that the NIAES-MMM-global model is able to evaluate the spreading of POPs and pesticides, and is useful to regulate current-use pesticides. Actually, the LRT of various current-use pesticides, which were detected over the Arctic region, was further simulated based on hypothetical emission scenarios. As the result, chlorotalonil was shown its remarkable LRT as same as those of legacy pesticides such as HCHs.