

ふりがな           こばやし じゅん  
氏名               小林 淳  
学位               博士 (工学)  
学位記番号        新大院博(工)第198号  
学位授与の日付   平成17年3月23日  
学位授与の要件   学位規則第4条第1項該当  
博士論文名

米代川流域水田における残留性有機汚染物質の環境動態に関する研究

論文審査委員       主査 教授 高橋敬雄  
                      副査 教授 大熊 孝  
                      副査 教授 杉山博信  
                      副査 教授 大川秀雄  
                      副査 教授 益永茂樹(横浜国立大学)  
                      副査 助教授 梶原秀夫

## 博士論文の要旨

### 1. はじめに

残留性有機汚染物質とは、毒性、残留性、生物蓄積性、長距離移動性を有する物質であり、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(以下 POPs 条約)では、ダイオキシン類(PCDDs、PCDFs)、PCBs、HCB、アルドリン、エンドリン、ディルドリン、DDTs、クロルデン、ヘプタクロル、マイレックス、トキサフェンの12種の化学物質(群)が指定されている。これらの物質の多くは有機塩素系農薬であり、またダイオキシン類については水田除草剤のペンタクロロフェノール(PCP)とクロロニトロフェン(CNP)に不純物として含有していたことが明らかになっている。

本研究では「米どころ」である東北地方の河川流域水田を対象に、残留性有機汚染物質およびPCP、CNPの濃度と流域内分布の経年変化、物質収支から、それらの環境動態を明らかにすることを目的とした。

### 2. 研究対象地域について

秋田県北部の米代川流域を研究対象地域とした。対象地域選定理由は、①秋田県が農薬多消費地域であること、②1980年から1984年にかけて当流域において重金属調査を目的に採取した水田土壌試料が当研究室に保管してあったこと、である。

### 3. 方法

分析対象の水田土壌は米代川流域全体にわたる22地点の水田から、1982年、1984年(以下「1980年代前半」)および2000年、2002年(以下「2000年代前半」)に土壌表層5~10cmを採取したものをを用いた。分析対象物質は、POPs条約対象物質から日本での使用実績のないマイレックス、トキサフェンを除き、PCP、CNP、HCHを加えた13種の化学物質(群)とした。「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(環境省)」、「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(環境省)」などを参考に化学物質の定性・定量分析を行った。

#### 4. 結果と考察

水田土壌試料からはダイオキシン類 (PCDDs, PCDFs)、PCBs、HCB、ディルドリン、DDTs、クロルデン、ヘプタクロル、PCP、CNP、HCHs の 11 物質 (群) が検出され、アルドリン、ディルドリンは検出されなかった。1980 年代前半から 2000 年代前半にかけてダイオキシン類については顕著な減少がみられなかったのに対して、他の物質では顕著な減少がみられた。また、物質により減少の大きさが異なっていた。ダイオキシン類の地点平均濃度は 61 pg-TEQ/g(1980 年代前半)、80pg-TEQ/g(2000 年代前半)であった。

水田土壌中のダイオキシン類の汚染源について主成分分析を用いて解析した結果、PCP と CNP にそれぞれ不純物として含まれていたダイオキシン類が汚染源であり、焼却によって生成するダイオキシン類の寄与は小さいと推察された。次に、各試料に対する汚染源の寄与を重回帰分析から見積もったところ、多くの試料では CNP の不純物としてのダイオキシン類の影響が大きいが、下流域の水田で採取された一部の試料においては PCP の不純物に由来するものの寄与が大きいことがわかった。

米代川流域の水田におけるダイオキシン類、PCP、CNP の投入量と残存量を見積もった結果、PCP、CNP は投入量の 99%以上が消失していたが、ダイオキシン類は投入量のほとんどが残留していることがわかった。

各物質 (群) の経年的な残存傾向の特徴を把握するために、各物質 (群) の 2000 年代前半の平均濃度と 1980 年代前半の平均濃度との比 (残存率) と物性との関係を調べたところ、水溶解度、オクタノール/水分配係数、蒸気圧との相関が高いことがわかった ( $r=0.79\sim 86$ )。水に溶けにくく有機物に吸着しやすく揮発しにくい物質が残存しやすい傾向にあることが示唆された。ダイオキシン類はそれらの性質を全て持つことから今後も水田土壌に残留し続けると考えられた。

#### 審査結果の要旨

本研究は米どころであり農薬多消費地域でもある日本の東北地方の水田土壌を対象に、ダイオキシン類をはじめとする残留性有機汚染物質の環境動態について明らかにすることを目的としている。具体的には 1980 年代前半と 2000 年代前半に採取された秋田県北部米代川流域の 22 地点の水田土壌中に含まれる、ダイオキシン類他 13 種類の残留性有機汚染物質の濃度を測定し、発生源解析、物質収支、残存傾向などについて考察を行ったものである。

主な成果は以下のとおり

- ① 主成分分析などの多変量解析の方法により、水田土壌中に含まれる高濃度のダイオキシン類は 2 種類の農薬 (PCP、CNP) に含まれていた不純物としてのダイオキシン類が起源であることが明らかとなった。
- ② 1980 年代前半から 2000 年代前半の約 20 年間にダイオキシン類以外の残留性有機汚染物質の濃度は大幅な減少傾向であったが、ダイオキシン類濃度は顕著な減少が見られなかった。
- ③ 米代川流域全体へのダイオキシン類およびダイオキシン類含有農薬 (PCP、CNP) の過去から現在までの累積投入量と現在の残留量を見積もり比較したところ、農薬は 99%以上が水田土壌から消失していたが、ダイオキシン類は投入量の大半が残存していることが明らかとなった。
- ④ 水田土壌への物質の残存しやすさは、水への溶解度の低さ、有機物への分配傾向の高さ、揮発性の低さに強い関係を持っており、それらの性質を併せ持つダイオキシン類は今後も長期間水田土壌中に残存し続けることが予測された。

本研究は、日本の水田土壌におけるダイオキシン類をはじめとする残留性有機汚染物質の環境動態について、多くの測定データを用いて明らかにしたものでありその意義は大きい。よって博士論文に十分値すると判定された。