

農耕地に残留する POPs の動態解明とリスク低減化技術の開発

清家 伸康 ((独) 農業環境技術研究所)

seike@affrc.go.jp

わが国の農耕地に長期間残留しているダイオキシン、1970年代初頭まで農薬として使用されたディルドリン、ヘプタクロル等の残留性有機汚染物質 (POPs) について、1) 超微量分析法を確立し、分析データと統計的手法を組み合わせた新規解析手法により、農業環境における将来にわたるリスクを評価するとともに、2) 作物汚染の診断技術を含むリスク低減のための実用的技術を開発した。

はじめに

ダイオキシン、ディルドリン、ヘプタクロルは、2004年に発効した国際条約 (ストックホルム条約) において、環境残留性、生物濃縮性、長距離移動性、毒性の観点から、残留性有機汚染物質 (POPs) に指定され、国際的に協調して廃絶・排出削減が求められている物質である。国内では、1990年代後半以降、食の安全に対する関心が非常に高くなりつつあった。特に、所沢におけるダイオキシン問題や、過去に農薬として投入されたディルドリンやヘプタクロルがキュウリやカボチャから作物残留基準値を上回る濃度で検出されるなど、農作物の POPs による汚染が国民的な関心事として強く懸念されていた。演者らは、汚染実態の把握 (現時点でどの程度の汚染か?)、経年変化の把握に基づく将来予測 (今後どうなるのか?)、対策技術の開発 (解決する手段は?)、を念頭に置きつつ、研究・開発を行ってきたので以下に紹介したい。

水田土壌中のダイオキシン

ダイオキシンの汚染起源として、都市ゴミ等廃棄物の燃焼・焼却過程は良く知られているが、歩履塩化ビフェニル (PCBs) 等の有機塩素系化合物の製造過程においても生成する。特に、農業に関しては、全国の水田で除草剤として使用されたペンタクロロフェノール (PCP)、クロロニトロフェン (CNP) の製剤中にダイオキシン類が不純物として含まれていた¹⁾。汚染対策を講ずる上で、ダイオキシンがどこから来たのか (汚染起源) を明らかにすることは最も重要な課題である。ダイオキシンは210の異性体を有するため、その組成情報から汚染起源を同定することが可能となると考えた。まず、ダイオキシン異性体の分離・定量法を確立した。次いで、農耕地土壌中のダイオキシン濃度と汚染起源の経年変化を解明するため、1960年前後から定期的に採取・保存された全国の水田土壌中のダイオキシンを分析した。その結果、ダイオキシン濃度1960~70年代をピークに現在にかけて減少していること、水田土壌中の半減期が15~20年程度であることを明らかにした。さらに、各異性体の濃度をプロファイル化し、関数関係解析によるケミカルマスバランス法により汚染起源の寄与率を定量化した。その結果、日本の水田土壌に残留しているダイオキシンは、95%以上が過去に使用されたPCPとCNPの製剤に含まれる不純物由来であることを判明した。これらの農薬は既に農薬登録が失効していること、現行の農薬登録においては、ダイオキシン類の含有についても検査し、データの提出が行われていることから、今後、農耕地への新たなダイオキシンの投入は無く、水田土壌中のダイオキシン濃度はさらに減少すると推定した²⁾。

農作物中のダイオキシン

次に、農作物（穀類、豆類、野菜、茶、果樹）におけるダイオキシンの汚染状況について調査した。各作物におけるダイオキシン濃度の平均値は 1pg-TEQ/g を大きく下回っていることが分かった。これらの濃度に国民栄養調査による食品群摂取量を乗じ、それらの総和から得られる農作物を経由するダイオキシンの一日摂取量は、0.174 pg-TEQ/kg 体重/日であり、耐用一日摂取量（TDI；4 pg-TEQ/kg 体重/日）の 4.3% に過ぎないことが分かった。特に、わが国の主食である米には極めて微量のダイオキシンが含まれているに過ぎず、その一日摂取量は 0.0031 pg-TEQ/kg 体重/日であり、TDI の 0.08% に過ぎないことを明らかにした^{3,4)}。水稻のダイオキシンの体内分布は、茎葉、籾殻といった大気に接触している部位で濃度が高い傾向にあり、導管液からはダイオキシンが検出されなかった。さらに、土壌、大気、作物中の異性体組成を基に主成分分析を行った結果、水稻は水田土壌に残留するダイオキシンを吸収せず、玄米へ移行しないこと、土壌粒子の付着、および、燃焼・焼却過程で生成し大気中に存在しているダイオキシンの植物体表面への付着であることを解明した⁵⁾。

現在、ダイオキシン類対策特別措置法に基づく排出規制により、大気中ダイオキシン濃度は減少傾向にある。したがって、わが国の農作物のダイオキシン汚染はこれ以上深刻化することは無いと結論付けた。

農耕地土壌の有機塩素系農薬

ディルドリンやヘプタクロルは 1970 年代に農薬登録が失効したにもかかわらず、近年でもキュウリやカボチャから作物残留基準値を上回る濃度で検出され、産地では出荷自粛や出荷前検査等の対応を余儀なくされている。演者らは、汚染の将来予測を行うため、農耕地土壌に残留するディルドリンやヘプタクロルだけではなく POPs に指定されている DDT や HCH、クロルデンといった有機塩素系農薬の経年変化の解明に着手した⁶⁾。1960 年前後から採取・保存された全国の農耕地（水田・畑）土壌中の有機塩素系農薬を分析した結果、それらの濃度推移は、その使用実態を反映していることが分かった。すなわち、ディルドリンやヘプタクロル、DDT や HCH は、農薬登録が失効となった 1960～70 年代をピークに現在にかけて濃度が減少しているが、1980～90 年代以降、有機塩素系農薬の残留濃度の減少が極めて鈍化していた。一方、農耕地よりもシロアリ等衛生害虫対策として家屋等に使用されたクロルデンは使用禁止となる 1980 年代中頃まで農耕地土壌中の残留濃度は増加し、それ以後、減少傾向にあることが分かった。これらの実測データと使用量等の統計資料を基に、By-phase モデルにより過去 40 年間の有機塩素系農薬の物質収支を計算したところ、現在の農耕地土壌には累積使用量の、概ね 90% 以上が消失（揮発、流出、分解）していることが明らかになった。しかし、特に注目しなければならないのは、1980～90 年代以降、有機塩素系農薬の土壌中での減衰が極めて鈍化している点である。これは、今後、有機塩素系農薬の農耕地土壌からの消失が大きく期待出来ないことを意味している。したがって、現在、作物残留基準値を上回る濃度で有機塩素系農薬が農作物から検出される土壌（圃場）では、何らかの対策を講じなければならないと考えられる。

リスク低減化技術

前述のように、ダイオキシン等 POPs の農作物中への主要な移行経路は、大気からの付着と考えられている。しかし、ディルドリンやヘプタクロルがキュウリやカボチャから残留基準値を上回る濃度で検出される現象は、これでは説明できない。そこで、ディルドリン汚染土壌で 17 科 32 作物の栽培試験した結果、ウリ科作物のみからディルドリンが検出され、ウリ科作物には他科作物には有しない

土壤中 POPs を吸収する特異的なメカニズムが存在することが示された⁷⁾。さらに、この結果は、リスク低減化対策として、ウリ科以外の作物を代替作物として栽培できること、ウリ科作物中のディルドリンやヘプタクロルの残留濃度を下げるには、土壤浄化といったリスク低減化技術の適用が必要である、ということを示している。しかし、土壤に長期残留する POPs の分解技術や客土は、農耕地土壤としての再生やコストを考慮すると適用するのは極めて難しい。そこで演者らは、特別な技術や装置が不要で、かつ、現地での導入が容易な、①作物汚染の診断方法の開発、②低吸収性品種の選抜、③作物吸収を抑制する資材の開発を行ってきた。

①については、“栽培前の土壤中濃度、収穫後の作物中濃度を予測する”をコンセプトに研究を進めた。まず、各種土壤中ディルドリンのキュウリへの移行程度を確認した結果、土壤中炭素含量が多い土壤ではディルドリンが強く吸着され、キュウリへ移行しにくい傾向にあることを確認した。そこで、土壤中炭素含量に応じたディルドリンの抽出率が得られる方法を検討した結果、50%メタノール・水による土壤の抽出は植物体中ディルドリン残留濃度を予測できる最適な抽出方法であることが分かった(図1)⁸⁾⁹⁾。この技術を利用すれば、栽培前に作物の作付けの適否の判定が可能であり、実用化が期待されている。

②については、日本のキュウリ栽培は概ね80%がカボチャ品種を用いた接木栽培であることに着目し、低吸収性台木の選抜を行った。その結果、キュウリによるディルドリン吸収能力は、穂木品種ではなく台木品種に依存すること、「ゆうゆう一輝黒」が低吸収性台木として有望であることを示した¹⁰⁾。

③については、木炭や活性炭等の各種炭化資材をヘプタクロル汚染土壤に混和し、カボチャによるヘプタクロル吸収試験を行った。その結果、炭化資材の比表面積が大きいほどヘプタクロルはカボチャに移行しにくい傾向にあり、中でも活性炭が POPs の吸収を抑制する資材として有望であることを示した¹¹⁾。以上①～③の技術は、ポットレベルでの試験結果であるため、現在、現地圃場において実証試験を行っているところである。

おわりに

概ね10年間、ダイオキシン、そして、ディルドリンやヘプタクロルを対象に食の安全に関する研究・開発を行うとともに、関係者との意見・情報交換をする機会に恵まれた。その過程で、食の安全に関する問題解決のために最も大切な点は、4者(消費者、行政、生産者、そして研究者)間の“信頼関係”であると感じている。そして、その信頼関係の構築こそが、問題解決の始まりであり終わりでもある。現在進行中の自身の研究課題であるリスク低減化技術の開発については、最終的に消費者、行政、生産者とともに「ありがとう」が言える仕事に仕上げたいと思っている。

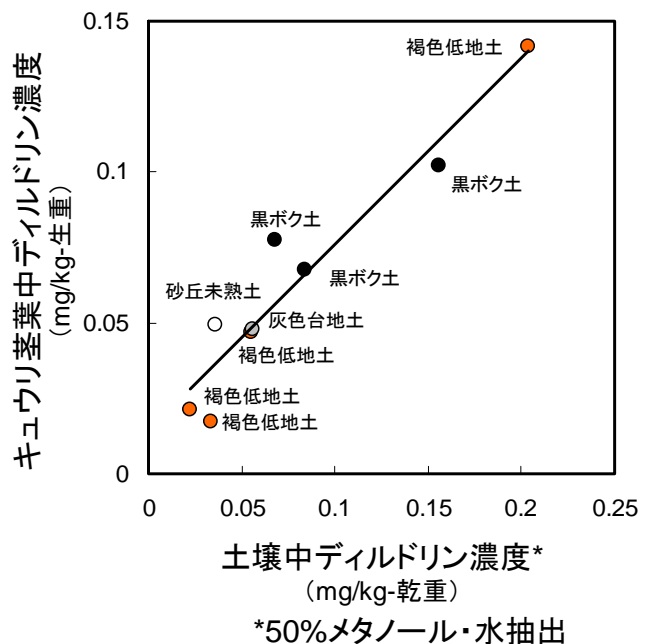


図1 50%メタノール・水により抽出した土壤とキュウリ中ディルドリン残留濃度との関係

謝辞

本研究を遂行するにあたり、独立行政法人農業環境技術研究所内外の多数の方々のご協力とご助言をいただきました。特に、大谷卓上席研究員（独立行政法人農業環境技術研究所）とは、上司と部下という関係から始まり、異なる分野の専門家でも同じ最終目標を持てば研究が高度に進展できることを実感として教えていただきました。ここに、皆様に深く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 清家伸康, 大谷 卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸 (2003) 水田土壌中ダイオキシンの起源と推移, *環境化学*, 13, 117-131
- 2) Nobuyasu SEIKE, Nobuhisa KASHIWAGI and Takashi OTANI (2007 年) PCDD/F Contamination over Time in Japanese Paddy Soils, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2210-2215
- 3) Nobuyasu SEIKE Tetsuhisa MIWA, Takashi OTANI and Masako UEJI (2005) Levels of Dioxins in Japanese fruit in 1999 to 2002 and Estimation of Their Intake, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 46, 256-262
- 4) Takashi OTANI, Nobuyasu SEIKE and Tetsuhisa MIWA (2006) Levels of Dioxins in Rice, Wheat, Soybean, and Adzuki Bean Cultivated in 1999 to 2002 in Japan and Estimation of Their Intake, *J. Food Hyg. Soc. Japan*, 47, 182-188
- 5) Ryuichi UEGAKI, Nobuyasu SEIKE, Takashi OTANI (2006) Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in rice plants: Possible contaminated pathways, *Chemosphere*, 65, 1537-1543
- 6) Nobuyasu SEIKE, Heesoo EUN and Takashi OTANI (2007) Temporal Change in organochlorine pesticides contamination in Japanese paddy soil., *Organohalogen Compounds*, 69, 28-31
- 7) Takashi OTANI, Nobuyasu SEIKE and Yoshiteru SAKATA (2007 年) Differential uptake of dieldrin and endrin from soil by several plant families and *Cucubita* genera, *Soil Sci. Plant Nutri.*, 53, 86-9
- 8) 清家伸康、大谷卓、酒井美月、村野宏達 (2008) 特願 2008-199462 「土壌中の塩素化シクロジエン系農薬の抽出分析方法、土壌中の塩素化シクロジエン系農薬の抽出剤、土壌のウリ類栽培適正鑑別方法および収穫するウリ類中の塩素化シクロジエン系農薬濃度の予測方法」
- 9) 清家伸康、大谷卓、酒井美月、村野宏達 (2009) キュウリのディルドリン残留濃度を予測できる土壌抽出法, 平成 20 年度研究成果情報 (第 25 集), 農業環境技術研究所, 2-3
- 10) Takashi OTANI and Nobuyasu SEIKE (2007) Rootstock control of fruit dieldrin concentration in grafted cucumber (*Cucumis sativus*). *J. Pestic. Sci.*, 32, 235-242
- 11) Hirotsu MURANO, Takashi OTANI, Tomoyuki MAKINO, Nobuyasu SEIKE and Mizuki SAKAI (2009) Effects of the application of carbonaceous adsorbents on Pumpkin (*Cucurbita maxima*) uptake of heptachlor epoxide in soil *Soil Sci. Plant Nutri.*, 55, 325-332

Elucidation of fate and development of risk reduction technology for POPs in agro-environment

Nobuyasu Seike (National Institute for Agro-Environmental Sciences)

seike@affrc.go.jp