

(様式第3号)

学 位 論 文 要 旨

氏名: 小高理香

題目: 水一底質系における農薬の挙動に関する研究

(Studies on Behavior of Pesticides in Water-Sediment Systems)

第1章 緒論

農薬の水一底質系における挙動を解明するための室内実験において、使用する底質および水試料の特性、農薬の物化性および実験の試験設計が結果に影響を及ぼす因子として考えられる。本研究では、各国ガイドラインにおいて異なる試験設計となっている水層への通気方法、使用する水一底質の種類、農薬の処理方法および光照射の有無が結果に及ぼす影響について調べると共に、農薬の物理化学的性質がその挙動に及ぼす影響について検討した。さらに、得られた結果について、Modelmakerなどの解析ソフトを用いて速度論的に解析した。

第2章 水層に処理された農薬の均一性

水層表面へ農薬処理液を添加した後の水層における農薬濃度の均一性について検討した。試験容器を静置した場合には農薬を添加した2日後においても水層中に十分に拡散していなかったが、底質をかき乱さない程度に系全体をゆっくり振とうすると2日後にはほぼ均一になっていた。農薬添加後に水層をスパーテルで攪拌する事により水層の農薬濃度を速やかに均一化することができた。

第3章 農薬の処理方法の影響

農薬の処理方法の違い(水層処置および底質処理)がその挙動に及ぼす影響をフェニトロチオンとジエトフェンカルブを用いて検討した。フェニトロチオンは水層処理で底質への速やかな移行を示し、底質処理では分解や抽出残渣の形成により水層への移行は少なかった。一方、より親水性の高いジエトフェンカルブは水層処理では顕著な分解は無く緩やかに底質に分配し、底質処理では水層へ顕著に移行した。このように農薬の吸着性や拡散性の違いが処理方法の違いによる影響に大きく関与した。

第4章 水層への通気方法の影響

水一底質系への通気方法が農薬の挙動に及ぼす影響をフェニトロチオンを用いて検討した。空気を水層中へ穏やかに通気する方法と水表面上に流す方法とを比較すると、代謝経路はほぼ同じであったが、水中への通気では嫌氣的な雰囲気減少によりフェノール体と二酸化炭素の生成量が増加し、還元的代謝分解が減少した。

第5章 光照射の影響

人工光を用いた光照射が挙動に及ぼす影響をウニコナゾールPを用いて検討した。ウニコ

ナゾールPは暗条件下の水一底質中ではほとんど分解が認められなかったが、光照射により2日以内の半減期で減衰した。ウニコナゾールPの底質への移行は明暗条件と同様であったが、分解物の種類は大きく異なり、光照射下ではZ体およびCYC-4Clが生成した。

第6章 底質の種類の影響

使用する底質および水試料の種類が挙動に及ぼす影響をフェニトロチオンをモデルとして土性が異なるフランスおよび日本の水一底質試料を用いて検討した。両水一底質系でのフェニトロチオンおよび代謝分解物の分布、代謝分解速度および分解経路に顕著な差異は認められず、水一底質試料の違いは大きく影響しなかった。

第7章 農薬の物化性の影響

物理化学的性質が異なる3種類の有機リン系農薬を用いて、それらの違いが挙動に及ぼす影響を検討した。log Pow値が大きいトルクロホスメチルおよびブタミホスでは水層から底質層への速やかな移行が起こり、一方、log Pow値が小さいシアノホスの分配はより緩やかで、底質への移行性とlog Pow値の相関関係が示唆された。トルクロホスメチルおよびブタミホスでは水との共沸によると考えられる揮散が認められた。また、フェニトロオキソンは、より親水性の主要代謝物であるフェノール体と比較して底質に移行しやすい傾向を示した。これは両化合物のKocの違いをよく反映した結果であった。水一底質系からの農薬の消失はその化学構造や物理化学的性質に影響される分配、代謝分解および揮散により支配されることが示唆された。

第8章 数理モデルによる解析

各実験で得られた農薬の分解挙動に関するデータからコンパートメントモデル (Modelmaker) を用いて農薬および分解代謝物の挙動を速度論的に解析した。フェニトロチオンは好気条件下でフェノール体の生成速度が増加した。また、同条件下で嫌気的な代謝物であるアミノ体などの分解速度が増加し、土壌への吸着速度は減少した。吸着性および分解性の異なるフェニトロチオンとジエトフェンカルブを比較すると、それらの違いは底質への吸着速度および底質での分解速度によく反映され、2剤の挙動の違いをよく説明できた。ウニコナゾールPについて光照射下での水一底質系試験では、シミュレーションで予測される以上に光分解物が生成し、水一底質境界面における光分解の促進が示唆された。

第9章 総合考察

水一底質系に添加された農薬はその性質に応じて吸脱着により系内に分布し、加水分解や微生物分解など様々な経路で代謝分解を受け、最終的に無機化するか強固に土壌に吸着して抽出残渣となった。このような実験系における種々の実験条件の違いが農薬の系内における分布、分解速度、代謝分解経路や分解物の種類・量に及ぼす影響について検討したところ、農薬の系内における分布には処理方法の違いが最も大きく影響し、分解速度および代謝分解経路や分解物の種類・量には通気方法が最も大きく影響した。底質の種類は分配挙動や代謝物の生成量に多少違いが見られるものの、代謝物の種類が異なるといったような大きな違いはみられなかった。人工光照射下では、暗条件下での分解がほとんど認められないウニコナゾールPの分解が促進され、シミュレーションで予測される以上の光分解物が検出され、底質の存在が光分解を促進している事が示唆された。本研究の結果は農薬の水一底質系における挙動を解明するための試験設計を適切に行う上での一助となると考える。