

農地に残留するディルドリンに関する研究*

齋藤 隆**

Study on Dieldrin Residue in Farmland*

Takashi SAITO**

目次

第1章 研究の背景および目的……………1	3.4 ほ場におけるズッキーニによるディルドリン 吸収除去効果の検証……………19
第2章 各種農作物のディルドリン吸収移行特性の解明と ディルドリン残留ほ場における代替作物の選定…5	第4章 吸着資材を利用したキュウリのディルドリン 吸収抑制……………21
2.1 各種農作物のディルドリン吸収特性……………6	4.1 各種炭化資材のディルドリン吸収抑制効果…21
2.2 各種農作物におけるディルドリン吸収移行特 性の解明およびキュウリ代替作物の選定…10	4.2 スクリーニングされた炭化資材の改良…………23
第3章 高吸収作物によるディルドリンのファイトレメ ディエーション技術の開発……………12	4.3 改良した炭化資材と活性炭の比較……………24
3.1 ズッキーニ幼植物の品種間ディルドリン吸収 除去能の比較……………13	4.4 ほ場における活性炭を用いたキュウリ果実中 ディルドリン吸収抑制効果および持続効果…26
3.2 ディルドリン吸収除去に最適なズッキーニの 施肥法の検討……………14	第5章 総合考察……………28
3.3 ディルドリン吸収除去に最適なズッキーニの 栽培条件の検討……………16	謝辞……………31
	引用文献……………32
	Summary……………35

Key word : dieldrin, cucumber, tolerance limit over factor, zucchini, phytoremediation, activated carbon, adsorbent

キーワード:ディルドリン、キュウリ、tolerance limit over factor、ズッキーニ、ファイトレメディエーション、活性炭、吸着剤

第1章 研究の背景および目的

わが国における「農薬」の使用は、17世紀後半、イネ害虫のウンカ類防除のために用いられた鯨油が最初とされる。明治以降、第2次世界大戦までの間には、除虫菊粉、デリス根、ボルドー液、石灰硫黄合剤、硫酸ニコチン、砒素剤など、天然物および無機化合物を主体とする農薬が用いられるようになった。戦後は、食糧増産という国家的な要請の中で害虫の防除対策が強く求められ、その当時開発、実用化された DDT、

BHC、パラチオンなどの殺虫剤、有機水銀剤などの殺菌剤、2,4-D などの除草剤が使用されるようになり、有機合成農薬を中心とする農薬使用量が飛躍的に増加していった。有機合成農薬は病虫害に卓効を示し、効果も安定していることから農作物の安定生産と品質向上に大いに貢献した。その一方、急性毒性に起因する危被害の発生や長期残留性による環境負荷などの社会問題が深刻化し、1962年にはR. カーソンの「サイレント・スプリング」が刊行されるなど、農薬の有害性について指摘されるようになった。このため、国内で

受理日：平成25年11月25日

* 本論文は、東京農工大学大学院生物システム応用科学府審査学位論文を基に編集・加筆したものである。なお、本報告の一部は Soil Science and Plant Nutrition で報告した。

** 福島県農業総合センター生産環境部

も毒性や残留性の高い農薬については、次々と使用禁止措置がとられた。DDTやBHCはイネ害虫に卓効を示し、コメの安定生産に大いに貢献したが、牛乳や母乳汚染の実態が判明し、1971年に農薬登録が失効した。同様に、有機塩素系殺虫剤のアルドリン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロルも残留性の観点から1975年に農薬登録が失効した。有機リン系殺虫剤のパラチオンは哺乳動物に対する急性毒性が強く、中毒事故が多発したため、1972年に農薬登録が失効した。殺菌剤として稲のいもち病に卓効があった有機水銀剤も米穀中の残留性が問題となり1973年に失効した。また、水田用除草剤として広範に使用されたPCP、CNP、野菜の土壤病害防除に使用されたPCNBには製造工程での不純物としてダイオキシン類が含まれており、製造業者に対して回収指示の措置がとられた。日本の水田土壌中のダイオキシン類の95%以上はPCPおよびCNP剤中の不純物由来と推定されている(Seike *et al.* 2007a)。

国際的な動向では、有機塩素系化合物による地球規模の環境汚染が世界各地で指摘されている。化学物質の中には、環境中で分解されにくく、地球上で長距離を移動して人体の健康や生態系に悪影響を及ぼすものがある。このような物質による汚染の拡大を防止するためには、一国のみの取組では不十分であり、国際的な強調のもとに廃絶・削減を行う必要がある。このようなことから、「残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants以降POPsと表記)(United Nations Environment Programme 2001)に関するストックホルム条約(POPs条約)」が採択され、2004年5月に発効した。日本はPOPs条約加盟国であり、POPsの製造・使用・輸出入の原則禁止、ダイオキシン類等非意図的生成物質の排出削減、在庫・廃棄物質の適正管理および処理、調査研究・モニタリング等の実施などの対策が義務づけられている。

POPsとは残留性有機汚染物質の略称で、残留性、生物濃縮性、長距離移動性、高い毒性のすべてを有する物質と定義され、現在のところ22種類の物質(図1-1)が規制対象となっている。日本ではPOPsのうちDDT、クロルデン、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロルが1940-50年代に農薬として登録され、有機塩素系殺虫剤として多くの農作物で用いられた。アルドリン(1,2,3,4,10,10-hexachloro-1,4,4a,5,8,8a-hexahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalene)やディルドリン(1,2,3,4,10,10-hexachloro-6,7-epoxy-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-endo,exo-1,4:5,8-dimethanonaphthalene)(表1-1)は1971年に使用禁止されるまで、卓越した殺虫効果を持っていることか

ら土壌害虫の防除のため、農耕地土壌にて多くの農作物を対象に用いられた(高野および石川 1957; 正木 1958; 高野ら 1961; 藤吉ら 1984; 村上 1989)。日本では製造されていないが、1958年~1972年までアルドリンが3,300 t、ディルドリンが683 t 輸入された(日本植防協会1958-1972)。環境中での高い残留性(Nash and Woolson 1967)や作物への濃縮性が人体への潜在的な被害を及ぼす(World Health Organization 1989)ことから、日本政府は1971年に作物への使用を禁止し、1975年には農薬としての登録が失効した。ドリリン剤にはディルドリン、アルドリンおよびエンドリンの3種類がある。ドリリン類の一日摂取許容量(ADI)はディルドリンおよびアルドリンが0.0001mg/kg、エンドリンが0.0002mg/kgであり、現行の農薬と比べ低い値が設定されていることから現行の農薬と比べ毒性も強いものと考えられる。ドリリン剤のうち、アルドリンは土壌中で比較的容易にディルドリンへと酸化され(Barrie *et al.* 1992)、さらにディルドリンは土壌中で極めて安定的な状態で存在している(Ritter *et al.* 1998; Meijer *et al.* 2001)。このため、ディルドリンは使用禁止後40年近くが経過した現在でも、農耕地土壌にその多くが残留しており、農作物への汚染が懸念されている。

土壌中に高濃度のディルドリンが残留していた場合、その土壌で栽培されたキュウリ果実からディルドリンが高濃度で検出されることは1960年代にはすでに指摘されていた(Lichtenstein and Schulz 1965; Lichtenstein *et al.* 1965)。日本でも1970年代にディルドリンの吸収に関する研究が行われ(石本ら 1973; 佐々木 1973; 末永 1973; 永井 1973; 山本ら 1973; 須田ら 1976; 丸および加藤 1977)、キュウリ(*Curcumas sativa* L.)やメロン(*Curcumas melon* L.)などのウリ科作物にはドリリン類の残留量が多いことが指摘されていた(永井 1973; 末永 1973; 山本ら 1973)。1990年以降、海外ではダイオキシン類のズッキーニ(*Cucurbit pepo* L.)による吸収が報告され(Hülster *et al.* 1994)、さらに、クロルデン(Mattina *et al.* 2000)、DDT(White 2001)などのズッキーニによる吸収に関する研究が行われている。

キュウリが作付できるかどうかの判断は、今のところ、土壌におけるディルドリン残留基準値が設定されていないことから、キュウリを栽培し、分析してみないと作付できるか判断することができない。このため、1970年代に行われた高知・徳島の実態調査から[キュウリ果実中濃度/土壌中濃度]が最高で約0.3、平均で0.13というデータをもとに、経験的に「キュウリ果実の残留基準値(0.02ppm:mg/kg生重)をクリアす

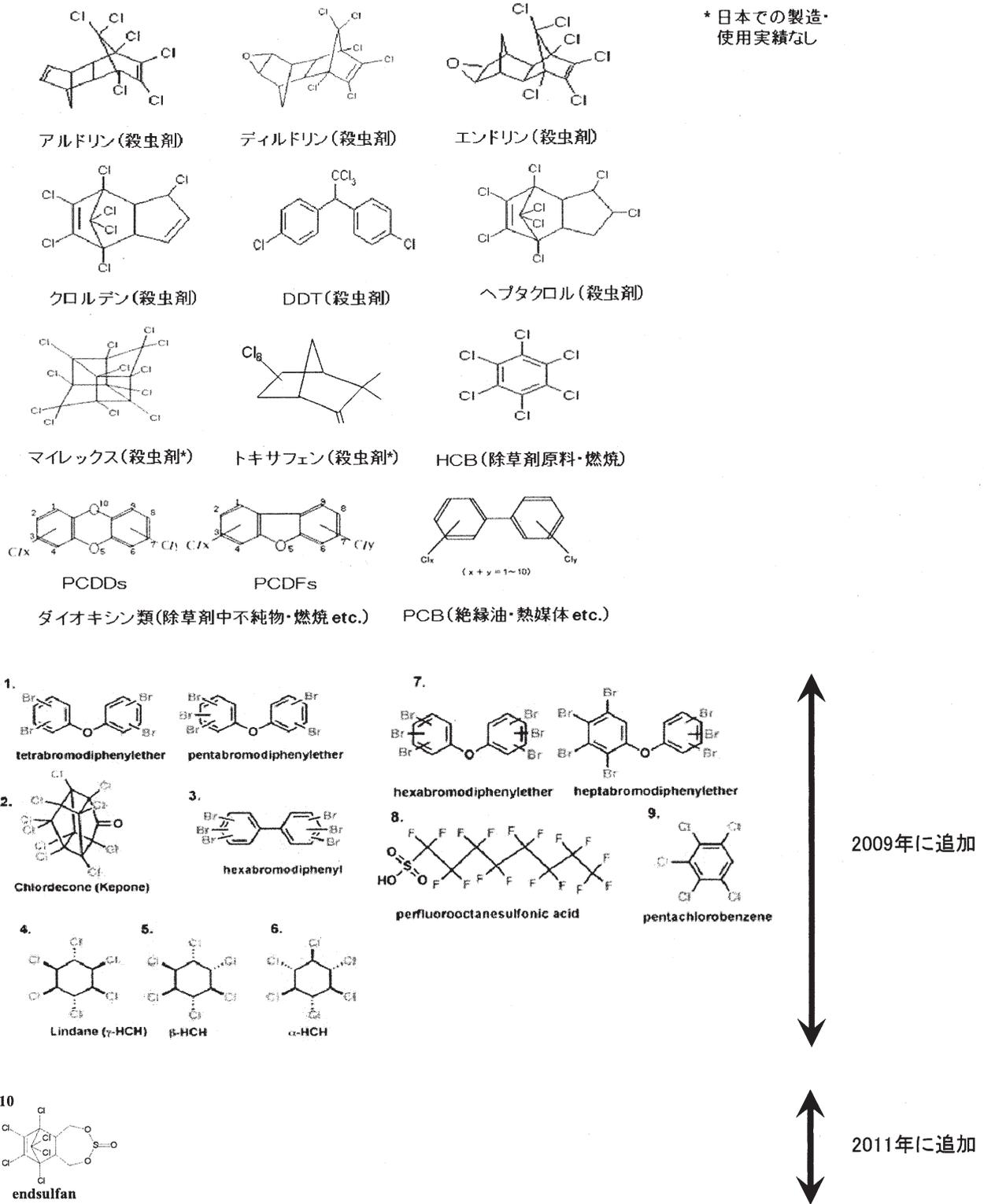
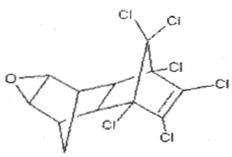
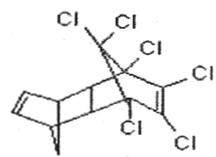
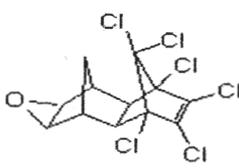


図1-1 POPs 指定物質一覧 (22物質)

表1-1 ドリン剤に関する基本情報

名 称	ディルドリン	アルドリン	エンドリン
化学構造式			
IUPAC	1,2,3,4,10,10-HEXACHLORO-6,7-EPOXY-1,4,4A,5,6,7,8,8A-OCTAHYDRO-1,4-ENDO,EXO-5,8-DIMETHANONAPHTHALENE	1,2,3,4,10,10-HEXACHLORO-1,4,4A,5,8,8A-HEXAHYDRO-1,4-ENDO,EXO-5,8-DIMETHANONAPHTHALENE	1,2,3,4,10,10-HEXACHLORO-6,7-EPOXY-1,4,4A,5,6,7,8,8A-OCTAHYDRO-1,4-ENDO,ENDO-5,8-DIMETHANONAPHTHALENE
分子量	380.91	364.91	380.91
蒸気圧(Pa)	4.0×10^{-4} (20°C)	9.0×10^{-3} (20°C)	-
水溶性	0.022-0.25 mg/L(25°C)	0.2-17 mg/L(27°C)	0.024mg/L
ADI(mg/kg/日)	0.0001	0.0001	0.0002

環境省第2回POPs対策検討会資料

る土壤残留濃度の目安は0.06ppm (mg/kg - 乾土) 以下」とする指針が設けられた(四国地域技術連絡会議 1973)。この値は近年までキュウリ作付の可否を判断するための土壤基準値として日本国内で広く用いられてきた。しかしながら、この値は土壤の種類、炭素含量等土壤の特性を考慮して決められていない判断法であることから、日本の一部の地域ではキュウリにおいて食品衛生法で定められた残留基準値を超えるディルドリンが検出され、産地を揺るがす社会的な問題となった(近藤ら 2003)。ウリ科作物は土壤から特異的にディルドリンを吸収することから、早急な対策としてキュウリから非ウリ科作物への作付転換が農作物中のディルドリンの残留を回避するのに最も有効な手段であると考えられている。しかしながら、日本の一部の地域ではジャガイモ (*Solanum tuberosum* L.) において食品衛生法で定められた残留基準値を超えるディルドリンが検出されたことから、ウリ科作物だけでなく、非ウリ科作物で残留基準値が低く設定されている農作物については、さらなる検討が必要であると

の指摘がされている (Saito *et al.* 2012)。また、キュウリは露地栽培では比較的収益性の高い換金作物であることから、生産者からはキュウリ果実へのディルドリン残留を防ぐ新たな対策が求められている。このため、1970年代の研究では、堆肥などの有機物を投入することによりディルドリンの吸収を抑制させる目的で試験が行われた(中村1990)。しかしながら、投入された資材の種類や投入量が統一されておらず、効果が判然としなかった。また、Hashimoto (2007) はキュウリ栽培において活性炭を用い、ディルドリンの吸収抑制効果を検証している。この結果、液状活性炭(大塚化学、活性炭フロアブル、ヤシ殻活性炭20%)を1 m²当たり 1 L 投入すれば効果がみられたが、1 m²当たりの価格が5000円以上となり、価格が高価であることから露地キュウリ栽培では実用的でないことがわかっている。Murano *et al.* (2009) はポット試験にて吸着資材を施用し、カボチャ幼植物におけるヘプタクロル吸収抑制効果を検証した。この結果、活性炭の施用により、ヘプタクロルの吸収抑制効果がみられたが、

木炭などの炭化資材は効果がみられなかったと報告されている。

ディルドリンは1948年～1951年にかけてアメリカにて、石油化学の副産物として得られたペンタジエンからディールス・アルダー反応によって合成された物質で、自然界には全く存在しない人間が作り出したいわば‘負の遺産’である。現行の農薬は薬効以外に、使用後は環境中での分解のし易さが求められているが、当時の農薬は、環境中での残留性よりも殺菌効果や殺虫効果が求められていた。したがって、ドリリン問題は明らかな人災であるといえる。ドリリン剤は長期残留性が高く、選択吸収性が高いことが当時海外からのいくつかの報告で明らかになっていった。しかし、これらの報告に注意を払うこともなく、キュウリ生産農家に多大な損害を与えた。多くの地域では長期にわたりディルドリン残留問題による風評被害が発生することを懸念し、ほとんどディルドリン対策を行わなかった。このため、東京都、山形県、新潟県でキュウリ果実中ディルドリンの残留問題が発生した際、早急に効果的な対策が打ち出せなかった。この結果、キュウリを作付けする際のは場選定のガイドラインがディルドリンでは0.06mg/kgから0.01mg/kgに改正され、キュウリ生産者は土壌のディルドリン分析費用を負担するとともに、は場の移転やキュウリ以外への作付転換、さらには排土・客土をするに至っている。また、近年、食の安心安全に関する国民の関心が高まっていることや分析機器の精度はますます向上し、定量限界値が低くなっている (Kobayashi *et al.* 1983) ことから、農作物からディルドリンが検出される可能性が高まる危険性が指摘されている。さらに、キュウリは福島県における基幹作物で、大規模な産地があることからディルドリン汚染地域を含む農地では今後もキュウリの作付を継続しなければならない。

これらのことを踏まえ、本研究では、土壌から農作物へのディルドリン吸収移行・残留を回避する対策を講じる必要があることから農業の現場で使用できるディルドリン対策技術を提案する。この研究により、ディルドリン汚染レベル0.06mg/kg以下の低レベルは場で、キュウリ作付を可能にするとともに、0.06mg/kgを越える中～高レベルは場ではディルドリン吸収抑制技術を利用したキュウリの栽培や栽培可能な農作物の選定が行えるよう対策を講じたい。

第2章 各種農作物のディルドリン吸収移行特性の解明とディルドリン残留ほ場における代替作物の選定

土壌中のディルドリン残留が高濃度であるためキュウリが作付できない場合、キュウリ以外の作物を選択して栽培しなければならない。この場合、キュウリ以外のどのような農作物でディルドリンの残留特性が高く、ディルドリン残留ほ場にどのような農作物を代替作物として作れば良いかという情報を、生産現場に提供することが極めて重要である。

ディルドリンはキュウリ、メロン、カボチャ (*Cucurbita maxima*) などのウリ科作物 (*Cucurbitaceae*) でよく吸収され、トマト (*Solanum lycopersicum*)、ナス (*Solanum melongena*) などの非ウリ科作物ではほとんど吸収されないことはすでに報告されている (Otani *et al.* 2007)。一般的に、ディルドリンなどのPOPs物質は水-オクタノール分配係数 (Kow) 値が高く、 $\log Kow > 4$ にも達する高い物性値を有しているため、土壌に強く吸着され、さらに根にも強く吸着されることから茎葉・果実部にはほとんど移行しないと考えられる。しかしながら、ウリ科作物に属する植物に関しては根を介して土壌からディルドリンを吸収し、茎葉・果実部に移行するため、この理論が成り立たない。大谷ら (2008) はウリ科植物が茎葉部にディルドリンを吸い上げるためには①土壌に強く吸着したディルドリンの脱着もしくは溶解と根による吸収、②膜透過→シンプラスト→維管束への到達、③導管を経由した茎葉部への輸送の3つの過程を経る必要があると報告している。このため、ウリ科植物と非ウリ科植物の吸収メカニズムの違いを示す研究が進められている。

キュウリから非ウリ科作物への作付転換はほ場における早急な対策として農作物中のディルドリン残留を回避するための最も有効な手段であると考えられている (Saito *et al.* 2012)。このため、キュウリ生産者からは早急にディルドリン残留ほ場で栽培できるキュウリ代替作物の選定が求められている。

第2章ではディルドリン残留ほ場にてキュウリ代替作物の選定を行うため、試験ほ場における土壌中ディルドリンの水平分布を調査するとともに、各種農作物のディルドリン吸収移行特性を比較した。一部の農作物については部位別のディルドリン残留特性を比較し、各種野菜のディルドリン吸収・残留特性について考察した。

2.1 各種農作物のディルドリン吸収特性

2.1.1 緒言

ウリ科作物は土壌から特異的にディルドリンを吸収することから、早急な対策としてキュウリから非ウリ科作物への作付転換が、農作物中のディルドリン残留を回避するための最も有効な手段であると考えられている (Saito *et al.* 2012)。しかしながら、日本の一部地域ではジャガイモ (*Solanum tuberosum* L.) において食品衛生法で定められた残留基準値 (< 0.005mg/kg fw) を超えるディルドリンが検出され、非ウリ科作物以外でも、残留基準値の低く設定された農作物については、残留基準値を超過して検出される可能性が指摘されている (Saito *et al.* 2012)。このため、ディルドリン残留ほ場において、キュウリ以外のどのような農作物でディルドリンの残留がみられ、どのような農作物を代替作物として作れば良いのかという情報を現場に提供することが極めて重要である。これらのことから、ディルドリン残留ほ場にてキュウリ代替作物の選定を行うため、試験ほ場における土壌中ディルドリンの水平分布を調査するとともに、各種農作物のディルドリン吸収移行特性を比較した。

2.1.2 材料および方法

(1) 試験ほ場および供試植物、供試土壌

試験ほ場の土壌は淡色黒ボク土であった。土壌分析のため、作付前の各種野菜の株元から54プロットの土壌 (0-15cm) を採取した。試験ほ場は1960年後半から1970年代前半にホワイトアスパラガスが栽培されてい

たとき、害虫駆除のためにアルドリルが定期的に散布されていたことを確認している。採取した土壌は2mmのふるいを通し、分析試料とした。調製された土壌はポット試験でも使用し、採取土壌のディルドリン濃度は0.064~0.120mg/kgであり、アルドリルは検出されなかった。

メロン、スイカ (*Citrullus lanatu*)、カボチャ (*Cucurbita maxima*)、ズッキーニ (*Cucurbita pepo* L.) およびキュウリ (*Cucumis sativus* L./*Cucurbita moschata*) の5種類のウリ科作物およびブロッコリー (*Brassica oleracea* var. *italica*)、カリフラワー (*Brassica oleracea* var. *botrytis*)、キャベツ (*Brassica oleracea* var. *capitata*)、水菜 (*Brassica campestris* var. *laciniifolia*)、ダイコン (*Raphanus sativus* L. var. *longipinnatus* L. H. Bailey)、ミツバ (*Cryptotaenia japonica* Hassk)、ニンジン (*Daucus carota* L.)、セロリ (*Apium graveolens* L. var. *dulce*)、レタス (*Lactuca sativa* L.)、ホウレンソウ (*Spinacia oleracea* L.)、サツマイモ (*Ipomoea batatas* L.)、アスパラガス (*Asparagus* L.)、ジャガイモの残留基準値の低い13種類の非ウリ科作物をディルドリン残留ほ場 (324m²) の2.0m×0.8m (1.6 m²) のプロットで栽培した。供試農作物の栽植密度は表2-1に示した。供試農作物の収穫部位は食品衛生法で定められた可食部を用い、分析を行った。各プロットに高度化成肥料 (N-P₂O₅-K₂O: 15-15-15) を施用し、施肥量は福島県施肥基準 (2006) または、それに準じた値を基に算出した。

表2-1 ほ場試験による供試植物の栽培条件

作物名	科名	学名	品種	栽植密度 (株/m ²)	施肥量 (N-P ₂ O ₅ -K ₂ O) (g/m ²)	育苗期間 (日)	栽培期間 (日)	
ウリ科	メロン	Cucurbitaceae	<i>Cucumis melo</i> L.	プリン	1.67	10-10-10	27	77
	スイカ	Cucurbitaceae	<i>Citrullus lanatus</i> Matsum. et Nakai	マダーボール	1.67	10-10-10	21	75
	カボチャ	Cucurbitaceae	<i>Cucurbita maxima</i> Duch.	エビス	1.25	15-15-15	21	69
	ズッキーニ	Cucurbitaceae	<i>Cucurbita pepo</i> L.	ブラックトスカ	1.25	60-60-60	21	24-87
	キュウリ	Cucurbitaceae	<i>Cucumis sativus</i> L. / <i>Cucurbita maxima</i> Duch.	シャープ1/ひかりパワーG	2.50	30-30-30	35	33-36
非ウリ科	ブロッコリー	Brassicaceae	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i>	緑嶽	3.75	15-15-15	25	63
	カリフラワー	Brassicaceae	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i>	スノークラウン	3.75	15-15-15	25	63
	キャベツ	Brassicaceae	<i>Brassica oleracea</i> var. <i>capitata</i>	中早生2号	3.75	15-15-15	25	56
	ミズナ	Brassicaceae	<i>Brassica campestris</i> var. <i>laciniifolia</i>	京みぞれ	250	15-15-15	-	39
	ダイコン	Brassicaceae	<i>Raphanus sativus</i> L.	YRテング	5.00	15-15-15	-	66
	ミツバ	Apiaceae	<i>Cryptotaenia japonica</i> Hassk.	柳川2号	250	15-15-15	-	105
	ニンジン	Apiaceae	<i>Daucus carota</i> L.	時無五寸	7.50	15-15-15	-	99
	セロリ	Apiaceae	<i>Apium graveolens</i> L. var. <i>dulce</i>	トップセラー	3.75	15-15-15	46	80
	レタス	Asteraceae	<i>Lactuca sativa</i> L.	サリナス88	3.75	15-15-15	25	68
	ホウレンソウ	Chenopodiaceae	<i>Spinacia oleracea</i> L.	まほろば	7.50	15-15-15	-	43
	サツマイモ	Convolvulaceae	<i>Ipomoea batatas</i> L.	紅あずま	3.75	15-15-15	-	129
	アスパラガス	Liliaceae	<i>Asparagus officinalis</i> L.	ウエルカム	1.00	30-30-30	-	-
	ジャガイモ	Solanaceae	<i>Solanum tuberosum</i> L.	キタアカリ	2.38	10-10-10	-	128

(2) 土壌および植物の分析

1. 土壌中のディルドリン抽出・精製法

10 g の風乾土壌に10mL の蒸留水および150mL のアセトンを加え、常温で30分浸とうした。濾紙 (No. 5B; Kiriya Glass, Tokyo, Japan) で濾過した抽出液は Celite 545® (Kanto Kagaku, Tokyo, Japan) に通した。土壌抽出物はロータリーエバポレーターにより40℃で20mL に濃縮した。濃縮液はケイソウ土カラム (Chem Elut®; Varian, Palo Alto, CA, US) に流下させ、15分放置後、120mL の *n*-ヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5 mL のヘキサンに溶解した液を ENVI-CARB/PSA カラム (Supelco, Bellefonte, PA, US) に流し、20mL の *n*-ヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、1 mL の *n*-ヘキサンで再溶解したものを分析試料とした。

2. 植物体中のディルドリン抽出・精製法

植物体はよく粉碎し、生重で20 g 採取し、150mL のアセトンを加え、ホモジナイズした。濾紙 (No. 5B; Kiriya Glass, Tokyo, Japan) で濾過された抽出液はロータリーエバポレーターにより40℃で20mL に濃縮した。濃縮液はケイソウ土カラム (Chem Elut®; Varian, Palo Alto, CA, US) に流し、15分放置後、120mL の *n*-ヘキサンで溶出した。溶出液の溶媒を留去し、5 mL の *n*-ヘキサンに溶解した液を graphite carbon カラム (Supelco, Bellefonte, PA, US) および florisil カラム (5 g) (Varian, Palo Alto, CA, US) に流し、50mL の *n*-ヘキサン: ジエチルエーテル (85:15) 溶液で溶出した。溶出液の溶媒を留去し、1 mL の *n*-ヘキサンで再溶解したものを分析試料とした。

添加回収試験には、あらかじめ上記の方法で分析し、ディルドリンが含まれていないことを確認した土壌およびキュウリ磨砕液を使用した。乾土あたり10 g に相当する土壌および生重20 g のキュウリ磨砕液にディルドリン標準品0.2 μg/mL を2 mL 添加し、上記の方法で分析を行い、回収率を求めた。

3. ディルドリンの分析および定量

ディルドリンの定量はキャピラリーカラム (ENV-8MS, 30m × 0.25mm i.d. × 0.25 μm film thickness; Kanto Kagaku, Tokyo, Japan) を装着した GC/MS (HP6890-5975N; Agilent Technologies, Santa Clara, CA, US) で行った。土壌および植物体の定量限界値はそれぞれ0.001mg/kg dw、0.001mg/kg fw であった。なお、ディルドリン標準品の添加試験による回収率は、土壌で87.9 ± 5.3%、植物体で83.2 ± 3.2% であった。

4. 土壌の化学性

ほ場試験で用いられた土壌の化学性は表2-2に示し、以下の方法は土壌環境分析法 (博友社、1997) で述べられている。土壌 pH は固液比 1:2.5 で測定した。全炭素および全窒素量は乾式燃焼法で測定した。アンモニウム態窒素および硝酸態窒素は 2 mol/L 塩化カリウムで抽出後、オートアナライザー (Bran+Luebbe AutoAnalyzer 3; BLTEC, Osaka, Japan) にて測定した。可給態リン酸はトルオーグ法にて測定した。交換性カリウム、交換性カルシウムおよび交換性マグネシウムや陽イオン交換容量 (CEC) はセミマイクロ Schollenberger 法により抽出・溶出させ、原子吸光光度計 (AA280FS; Varian Technologies Japan Ltd. Tokyo, Japan) により測定した。

2.1.3 結果および考察

(1) 試験ほ場における土壌中ディルドリンの水平分布

試験ほ場の土壌中ディルドリン濃度は0.064-0.120mg/kg dw であったことから、試験ほ場は水平方向に約2倍のディルドリン濃度の幅がみられた (表2-3)。アルドリンやディルドリンが散布された後、30年間以上も耕起し各種作物を栽培し続けたにもかかわらず、ほ場中ではディルドリンが均一に分布していなかった。このほ場では、アスパラガスが栽培されたとき、アルドリンやディルドリンが植え穴や畦状に部分的に散布されたため、ディルドリン残留にばらつきがでたものと考えられる。一方、山本ら (1974) は施用直後のほ場では、まきむらがあると看做しても、農薬は均

表2-2 試験ほ場における表層土壌の化学的特性

pH(H ₂ O)	T-C	T-N	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Truog-P	交換性陽イオン			
						K	Ca	Mg	CEC
						(cmol _c kg ⁻¹)			
5.6	38.5	3.4	24.1	6.8	33.9	0.60	10.4	3.84	22.3

一に残留すると報告している。これは、山本らがドリ
ン剤を全面施用し、ほ場に均一に散布した条件で試験
したためと考えられる。Hashimoto (2005) はディ
ルドリン残留ほ場では耕うんや深耕などの土壌攪拌によ
りディルドリン濃度にばらつきがでると報告してい
る。

(2) 各種農作物の可食部中ディルドリン濃度と BCF
(生物濃縮係数)

ブロッコリー、カリフラワー、キャベツ、水菜、ミ
ツバ、セロリ、レタス、ハウレンソウ、サツマイモお

よびアスパラガスなど大部分の非ウリ科作物ではディ
ルドリンは検出されなかった(表2-3)。これに対し、
ニンジン、ダイコンおよびジャガイモの一部の非ウリ
科作物では僅かにディルドリンが検出された。ニンジ
ン、ダイコンおよびジャガイモのディルドリン濃度は
それぞれ0.012、0.004および0.002mg/kg fwであつた。
一方、メロン、スイカ、カボチャ、ズッキーニおよび
キュウリ等のウリ科作物ではディルドリンが検出され
た。さらに、試験ほ場ではディルドリン濃度の水平分
布が不均一であつたことから、正確に各種農作物によ

表2-3 各種農作物および土壌中のディルドリン濃度

作物名	品種名	可食部中ディルドリン濃度(mg/kg-fw) (A)	土壌中ディルドリン濃度(mg/kg-dw) (B)	
メロン	プリンス	0.011	0.066	
ウ リ 科	スイカ	マダーボール	0.001	0.064
	カボチャ	エビス	0.049	0.113
	ズッキーニ	ブラックトスカ	0.021	0.080
キュウリ	シャープ1/ひかりパワーG	0.022	0.085	

ブロッコリー	緑嶺	< 0.001	0.104	
カリフラワー	スノークラウン	< 0.001	0.092	
キャベツ	中早生2号	< 0.001	0.070	
非 ウ リ 科	ミズナ	京みぞれ	< 0.001	0.070
ダイコン	YRテング	0.012	0.104	
ミツバ	柳川2号	< 0.001	0.099	
ニンジン	時無五寸	0.004	0.068	
セロリ	トップセラー	< 0.001	0.105	
レタス	サリナス88	< 0.001	0.092	
ハウレンソウ	まほろば	< 0.001	0.099	
サツマイモ	紅あずま	< 0.001	0.105	
アスパラガス	ウェルカム	< 0.001	0.120	
ジャガイモ	キタアカリ	0.002	0.110	

表2-4 各種農作物の残留基準値および BCFs、TOFs

作物名	品種名	BCFs* (C)	残留基準値(mg/kg fw) (D)	TOFs(C/D)
メロン	プリンス	0.17	0.1	1.7
ウ リ 科	スイカ	マダーボール	< 0.005	2.8**
	カボチャ	エビス	0.1	4.3
	ズッキーニ	ブラックトスカ	0.26	0.1
キュウリ	シャープ1/ひかりパワーG	0.26	0.02	13.1

ブロッコリー	緑嶺	< 0.01	< 0.005	NC
カリフラワー	スノークラウン	< 0.01	< 0.005	NC
キャベツ	中早生2号	< 0.01	0.02	NC
非 ウ リ 科	ミズナ	京みぞれ	< 0.005	NC
ダイコン	YRテング	0.12	0.02	5.8
ミツバ	柳川2号	< 0.01	< 0.005	NC
ニンジン	時無五寸	0.06	0.1	0.6
セロリ	トップセラー	< 0.01	< 0.005	NC
レタス	サリナス88	< 0.01	0.02	NC
ハウレンソウ	まほろば	< 0.01	< 0.005	NC
サツマイモ	紅あずま	< 0.01	0.1	NC
アスパラガス	ウェルカム	< 0.01	< 0.005	NC
ジャガイモ	キタアカリ	0.02	< 0.005	4.0*

NC: not calculated

*BCF=可食部中ディルドリン濃度/土壌中ディルドリン濃度

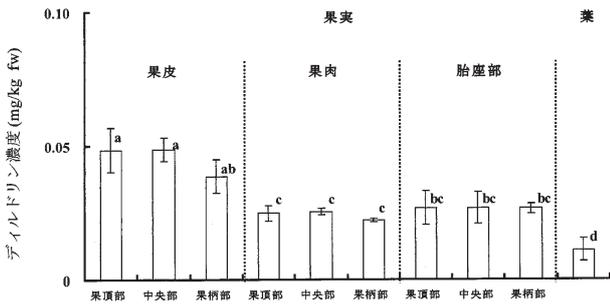
** TOFsを計算するため残留基準値として0.005ppmを用いた。

るディルドリン吸収能を評価するため、BCF（生物濃縮係数：植物中ディルドリン濃度／土壤中ディルドリン濃度）（White *et al.* 2003, 2005）を指標として用いた（表2-4）。非ウリ科作物のBCFはダイコンが0.12、ニンジンが0.06およびジャガイモが0.02であった。一方、ウリ科作物はスイカが最も低く0.02、次いでメロンが0.17であった。それ以外のウリ科作物はズッキーニが0.26、キュウリが0.26、カボチャが0.43であった。スイカを除くウリ科作物のBCFは非ウリ科作物のBCFより高く、カボチャ、ズッキーニおよびキュウリのBCFはメロンやスイカのBCFより高かった。山本ら（1973）は可食部が地下部にあるものはディルドリンが検出されやすいと報告している。Otani *et al.*（2007）の報告ではウリ科作物だけが特異的に吸収すると報告しているが、本研究ではウリ科作物のスイカと比べると非ウリ科作物のジャガイモやダイコンのBCFの方が高かった。非ウリ科作物でディルドリンの残留が見られた作物はいも類や根菜類など可食部が土壌と接する農作物であることから可食部の皮に土壌が付着した可能性も考えられる。このた

め、ウリ科作物および非ウリ科作物で可食部が土壌と接する作物でディルドリン残留特性を明らかにする必要がある。

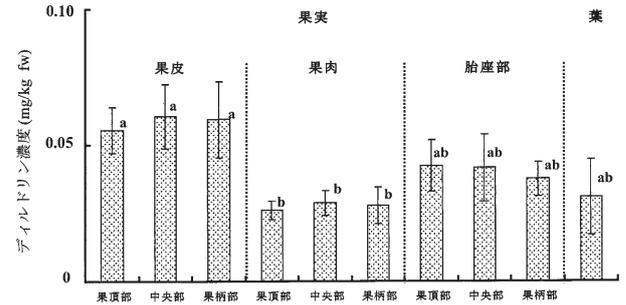
2.1.4 要約

試験ほ場における土壤中ディルドリン濃度のばらつきは2倍程度であった。このため、正確に各種農作物によるディルドリン吸収能を評価するためBCF（生物濃縮係数：植物中ディルドリン濃度／土壤中ディルドリン濃度）を指標として用い、各種農作物のディルドリン吸収能の比較を行った。この結果、大部分の非ウリ科作物ではディルドリンの残留がみられなかったが、ニンジン、ダイコン、ジャガイモなど一部の非ウリ科作物やウリ科作物でディルドリンの残留がみられた。非ウリ科作物でディルドリンの残留が見られた作物はいも類や根菜類など可食部が土壌と接する農作物であることから可食部の皮にディルドリンが付着した可能性も考えられる。このため、ウリ科作物および非ウリ科作物で可食部が土壌と接する作物でディルドリン残留特性を解明する必要がある。



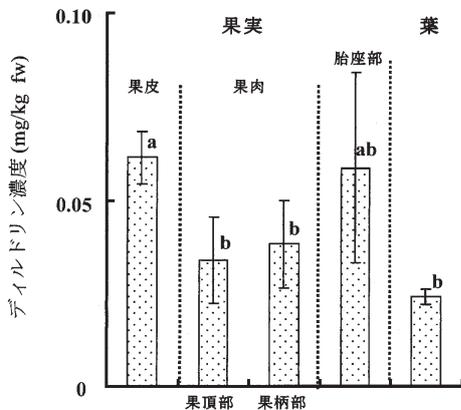
※ エラーバーは標準誤差を示す（n = 4）
 ※※ Tukeyの多重検定法により、試験区内の同符号間に5%水準で有意差なし

図2-1 キュウリの部位別ディルドリン濃度



※ エラーバーは標準誤差を示す（n = 4）
 ※※ Tukeyの多重検定法により、試験区内の同符号間に5%水準で有意差なし

図2-2 ズッキーニの部位別ディルドリン濃度



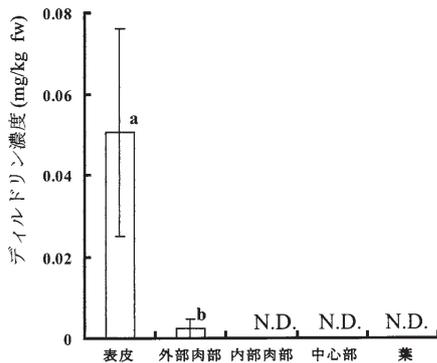
※ エラーバーは標準誤差を示す（n = 4）
 ※※ Tukeyの多重検定法により、試験区内の同符号間に5%水準で有意差なし

図2-3 カボチャの部位別ディルドリン濃度

2.2 各種農作物におけるディルドリン吸収移行特性の解明およびキュウリ代替作物の選定

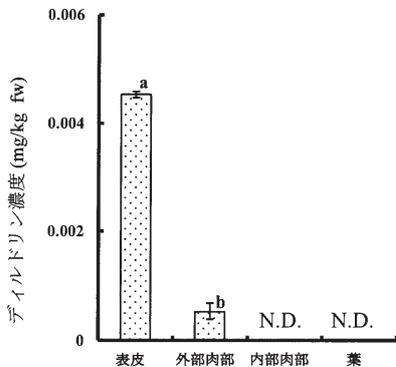
2.2.1 緒言

2.1ではウリ科作物および非ウリ科作物のいずれでもディルドリンの残留が認められた。山本ら(1973)は非ウリ科作物でも可食部が地下部のものはディルドリンが検出されやすいと報告している。可食部全体の分析だけではディルドリンが吸収されたのかあるいは付着していたのかを判別できない。このため、キュウリ、ズッキーニ、カボチャのウリ科作物および非ウリ科作物で可食部が土壌と接する作物であるニンジン、ダイコンおよびジャガイモがディルドリンを吸収しているかどうかを調べるため、それぞれの部位別ディルドリン残留特性を比較し、各種農作物のディルドリン移行特性について考察した。さらに、この試験の結果から、実用的で食品衛生法で定められた残留基準値を考慮したキュウリ代替作物を選抜する。



※ エラーバーは標準誤差を示す (n = 3)
 ※※ Tukeyの多重検定法により、試験区内の同符号間に5%水準で有意差なし

図2-4 ニンジンの部位別ディルドリン濃度



※ エラーバーは標準誤差を示す (n = 3)
 ※※ Tukeyの多重検定法により、試験区内の同符号間に5%水準で有意差なし

図2-6 ジャガイモの部位別ディルドリン濃度

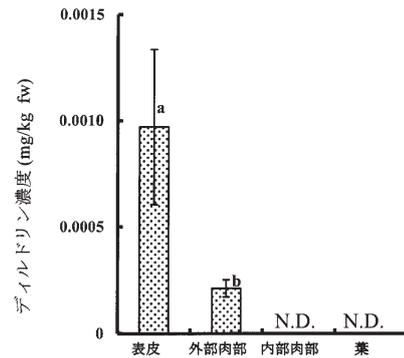
2.2.2 材料および方法

(1) 各種農作物の部位別ディルドリン濃度

ウリ科作物のキュウリ、ズッキーニおよびカボチャは可食部の果実と非可食部の茎葉に分別した。さらに、キュウリおよびズッキーニの果実は9部位(果皮、果肉、胎座部のそれぞれ果頂部、中央部、果柄部)、カボチャの可食部は4部位(果皮、果肉の果頂部、果柄部および胎座部)に分け(菅野ら1978)、ディルドリンの分析を行った。非ウリ科作物はジャガイモでは可食部の茎と非可食部の茎葉部、ニンジンでは可食部の根部と非可食部の茎葉部、ダイコンでは可食部の根部、非可食部の茎葉部を分析した。ニンジンの可食部は4部位(表皮、外部肉部、内部肉部、中心部)、ダイコンおよびジャガイモの可食部は3部位(表皮、外部肉部、内部肉部)に分け、ディルドリンの分析を行った。表皮は土壌の影響が完全に排除できるように洗浄し、分別した。

(2) 各植物の部位別ディルドリン抽出・精製法

2.1.2のディルドリン抽出・精製法と同様の方法で行った。



※ エラーバーは標準誤差を示す (n = 3)
 ※※ Tukeyの多重検定法により、試験区内の同符号間に5%水準で有意差なし

図2-5 ダイコンの部位別ディルドリン濃度

2.2.3 結果

(1) 各種農作物の部位別デイルドリン濃度

キュウリ、ズッキーニおよびカボチャのウリ科作物は各部位ともデイルドリンが残留していた（図2-1～図2-3）。

キュウリにおける果皮の果頂部、中央部および果柄部のデイルドリン濃度はそれぞれ0.049、0.049および0.039mg/kg fwで、ほぼ均一に分布していた。キュウリにおける果肉の果頂部、中央部および果柄部のデイルドリン濃度はそれぞれ0.025、0.025および0.022mg/kg fwで、ほぼ均一に分布していた。胎座部の果頂部、中央部および果柄部はそれぞれ0.027、0.027および0.026mg/kg fwで、果皮、果肉と同様にほぼ均一に分布していた。葉部は0.011mg/kg fwであった。キュウリ果実の果皮は果肉や胎座部と比べデイルドリン濃度が高かった。

ズッキーニにおける果皮の果頂部、中央部および果柄部のデイルドリン濃度はそれぞれ0.056、0.061および0.059mg/kg fwで、ほぼ均一に分布していた。ズッキーニにおける果肉の果頂部、中央部および果柄部のデイルドリン濃度はそれぞれ0.026、0.029および0.028mg/kg fwで、ほぼ均一に分布していた。胎座部の果頂部、中央部および果柄部はそれぞれ0.042、0.041および0.037mg/kg fwで、ほぼ均一に分布していた。葉部では0.031mg/kg fwであった。ズッキーニ果実の果皮や胎座部は果肉と比べデイルドリン濃度が高かった。

カボチャにおける果皮、果肉の果頂部、果柄部および胎座部のデイルドリン濃度はそれぞれ0.061、0.034、0.038および0.059mg/kg fw、葉部では0.024mg/kg fwであった。カボチャにおける果皮および胎座部は果肉よりもデイルドリン濃度が高かった。

一方、ジャガイモ、ダイコン、ニンジンなどの非ウリ科作物は表皮や外部肉部でデイルドリンが検出されたが、内部肉部、中心部および茎葉部では検出されなかった（図2-4～図2-6）。ニンジンにおける表皮および外部肉部のデイルドリン濃度はそれぞれ0.0510、0.0025mg/kg fwであった。ダイコンにおける表皮および外部肉部のデイルドリン濃度はそれぞれ0.00097、0.0002mg/kg fwであった。ジャガイモにおける表皮および外部肉部のデイルドリン濃度はそれぞれ、0.0045、0.0006mg/kg fwであった。

2.2.4 考察

Otani *et al.* (2007) の報告ではウリ科作物だけが特異的にデイルドリンを吸収すると報告しているが、山本ら (1973) は可食部が土壌と接する作物であるニ

ンジン、ダイコンおよびジャガイモでデイルドリンが残留することを報告している。このため、ウリ科作物および非ウリ科作物で可食部が土壌と接する作物であるニンジン、ダイコンおよびジャガイモが、デイルドリンを吸収しているかどうかを調べるため、それぞれ可食部と非可食部のデイルドリン濃度を調べた。この結果、ウリ科作物であるキュウリ、ズッキーニおよびカボチャでは可食部だけではなく、土壌と接していない非可食部である葉でもデイルドリンが検出された。一方、非ウリ科作物であるニンジン、ダイコンおよびジャガイモは、可食部ではウリ科作物ほどではないがデイルドリンの残留が見られた。しかし、土壌と接していない茎葉部ではデイルドリンの吸収は見られなかった。このことから、ウリ科作物はデイルドリンを根から吸収し、非ウリ科作物はデイルドリンを根から吸収していないことが示唆された。さらに、非ウリ科作物でデイルドリンが検出されたのは、可食部の表皮に土壌が付着していたため、検出されたのではないかと推測した。これらのことを明らかにするため、ウリ科作物および非ウリ科作物で可食部が土壌と接する作物の部位別デイルドリン濃度分布を比較した。キュウリ、ズッキーニおよびカボチャでは果皮、果肉、胎座部のいずれでもデイルドリンの残留が見られた。キュウリでは果実の果頂部、中央部、果柄部で濃度のばらつきは見られなかった。果皮が最も高く、果肉が最も低かった。ズッキーニやカボチャでも同様に果皮が最も高く、果肉が最も低い傾向がみられた。デイルドリンは油に溶けやすい性質を持っているため、ワックス成分を含んだ果皮や種子のある胎座部が高いのではないかと推測している。一方、ニンジン、ダイコンおよびジャガイモでは表皮が最もデイルドリン濃度が高く、内部肉部や中心部ではデイルドリンの吸収は見られなかった。このことから、ウリ科作物はデイルドリンを根から吸収し、非ウリ科作物はデイルドリンを根から吸収していないことがわかり、非ウリ科作物でデイルドリンが検出されたのは、可食部の表皮に土壌が付着したため検出されたと推測される。

また、食品衛生法では各作物ごとにデイルドリンの残留基準値が設定されているため、デイルドリン濃度が高くて残留基準値が高ければ、基準値超過のリスクは少ないが、分析値が低くても残留基準値が低ければ基準値超過のリスクが高まる。このため、食品衛生法で定められた基準値が低い作物ではウリ科作物以外でもデイルドリン濃度が基準値を超える可能性がある。それゆえ、各種野菜におけるデイルドリンの基準値超過リスクを評価する指標として、TOF (Tolerance limit over factor: BCF/各種野菜の残留基準値) を提

案する（表2-4）。この指標を用いると、BCFはウリ科ではキュウリ、ズッキーニ、カボチャで高いが、TOFは残留基準値の低いキュウリが高く、残留基準値の高いズッキーニやカボチャが低い値を示した。一方、非ウリ科では可食部が土壌と接するニンジン、ダイコンおよびジャガイモではBCFが低く、残留基準値が低いことからTOFはズッキーニやカボチャと同等の値となった。これらのことから、デイルドリン残留ほ場におけるキュウリ代替作物として、他のウリ科作物および残留基準値が低く、可食部が土壌と接する根菜類やイモ類は、TOFが高いことから、栽培は避けるのが適切であると提案する。

2.2.5 要約

ウリ科作物はデイルドリンを根から吸収し、非ウリ科作物はデイルドリンを根から吸収していないことがわかった。非ウリ科作物でデイルドリンが検出されたのは、吸収されたのではなく、可食部の表皮に土壌が付着したため検出されたと考えられる。

各種野菜におけるデイルドリンの基準値超過リスクを評価する指標として、TOF（Tolerance limit over factor: BCF/各種野菜の残留基準値）を提案する。この値から判断すると、デイルドリン残留ほ場におけるキュウリ代替作物として、他のウリ科作物、および残留基準値が低く可食部が土壌と接する根菜類やイモ類などの栽培は避けるのが適切であることを提案する。

第3章 高吸収植物によるデイルドリンのファイトレメディエーション技術の開発

第2章で述べたようにデイルドリン残留ほ場で代替作物や低吸収品種を導入しても依然として土壌中にデイルドリンが残留するため、根本的な解決策にはならない。このため、ほ場からデイルドリンを除去すること（除染）が求められる。ほ場からデイルドリンを除去する技術として最も効果的な除染技術は排土・客土である。デイルドリン残留土壌をほ場外に持ち出してしまえば、キュウリにおけるデイルドリン吸収の可能性はほとんどゼロに近くなる。実際に10aのほ場を深さ1m排土・客土してキュウリを生産している生産者も存在するが、排土・客土は労力やコストがかかることからキュウリを生産するだけでは経済的に見合わない。このため、微生物を用いたバイオレメディエーションや植物を用いたファイトレメディエーション技術が期待される。バイオレメディエーションは微生物を用い、ほ場内のデイルドリンを分解する技術であり、すでにデイルドリン分解能を有する糸状菌の単離・同定（Kataoka *et al.* 2010）されているが、実用化には至っていない。一方、植物を利用して土壌中から有害物質を吸収浄化するファイトレメディエーションは、水田土壌中に存在するカドミウムの研究では高吸収水稲品種や高吸収植物を用いる方法が実用化技術として期待されている（Murakami *et al.* 2009; Ibaraki *et al.* 2009）。

土壌残留デイルドリンの吸収に関して、ウリ科植物が普遍的に高い吸収能を持ち、他科にはない特異的なメカニズムの存在が示唆されている（Lichtenstein *et al.* 1965, Otani *et al.* 2007, 永井1973）。このため、デイルドリンに関して、ウリ科植物以外はファイトレメディエーション植物としてはほとんど効果がないものと考えられる。ウリ科植物はイネ科植物と比べ、粗放的な栽培がしにくいことからファイトレメディエーション植物として最適とはいえないが、現時点では土壌中からのデイルドリン吸収量を考慮すると、ウリ科植物から選択せざるをえない。1990年代以降、ダイオキシン類のズッキーニによる吸収が報告され（Hülster *et al.* 1994）、さらにクロルデン（Mattina *et al.* 2000）、DDT（White 2001）、PAHs（Parrish *et al.* 2006）などズッキーニによる吸収に関する研究が行われている。Otani *et al.*（2007）はウリ科植物の中でもズッキーニが最も土壌中のデイルドリン吸収量が高いと報告している。

これらのことから、第3章ではズッキーニをデイル

ドリンのファイトレメディエーション植物として実用化するため、高吸収品種の検索およびデイルドリン吸収に最適なズッキーニの施肥法、栽植密度、栽培時期・期間の検討を行い、この結果を基に試験ほ場におけるズッキーニのデイルドリンのファイトレメディエーション効果を検証した。

3.1 ズッキーニ幼植物の品種間デイルドリン吸収除去能の比較

3.1.1 緒言

ウリ科植物がデイルドリンを特異的に吸収し、特にズッキーニの吸収能が最も高いことはすでに報告されているが、ズッキーニのデイルドリン吸収能の品種間差については検討が行われていない。Otani *et al.* (2007) が報告したように、キュウリ台木のデイルドリン吸収能に品種間差があることから、ズッキーニのデイルドリン吸収能についても品種間差を確認する必要がある。このため、ズッキーニによるファイトレメディエーション効果を検証するため、まず始めにズッキーニ幼植物を用いたデイルドリン吸収能の品種間差の検討を行った。

3.1.2 材料および方法

(1) 幼植物の栽培および試料調製

パーライトにズッキーニを10品種（‘ブラククトスカ’、‘Raven’、‘Gold Rush’、‘Costata Rom’、‘Zephyr’、‘Patty Green’、‘ゴールドトスカ’、‘グリーントスカ’、‘オーラム’、‘ダイナー’）播種し、7日間育苗した。土壌270gをプラスチックポット（400mL）に詰め、硫酸アンモニウム（窒素成分当たり）0.5g、過リン酸石灰（リン成分当たり）0.22g、塩化加里（カリウム成分当たり）0.42gを施肥し、十分に混和した。育苗したズッキーニを定植し、21日間栽培した。使用した土壌は褐色低地土で、農耕地の表層（0-15cm）から採取した。採取された土壌は風乾後、2mmの篩を通した。デイルドリンの濃度は0.594mg/kg dwであったが、アルドリンは検出されなかった。ポット試験は自然光の条件下で（独）農業環境技術研究所のガラス温室で、1品種当たり3反復で行った。その後、植物体を採取し、水分含量測定用とデイルドリン分析用試料に分け、水分含量用の試料は70℃で乾燥させ測定した。デイルドリン分析用試料はアセトン添加後、ホモジナイザーにて粉碎し、100mLに定容し、5℃の冷蔵庫にて保管した。

(2) ズッキーニ幼植物のデイルドリン抽出・精製法

2.1.2のデイルドリン抽出・精製法と同様の方法で行った。

3.1.3 結果および考察

10品種のズッキーニ幼植物によるデイルドリン吸収除去能の比較を行った。ズッキーニ幼植物の生育量は茎葉部が266-322g fw/pot、根部分が20.9-31.2g fw/potであった（図3-1）。

‘ブラククトスカ’を含む8品種の茎葉部中デイルドリン濃度は0.591-0.723mg/kg dwであった（図3-2）。これに対し、‘Zephyr’の茎葉中デイルドリン濃度は0.475mg/kg dwと比較的低く、‘Patty Green’は0.033mg/kg dwと特異的に低い値を示した。根部中デイルドリン濃度は‘Patty Green’を除く9品種では0.769-1.70mg/kg dwであった（図3-3）。一方、‘Patty Green’の根部中デイルドリン濃度は3.15mg/kg dwと高い傾向がみられた。‘ブラククトスカ’を含む8品種の茎葉部中デイルドリン含量は16.7-22.2 μ g/potであった（図3-4）。一方、‘Zephyr’の茎葉中デイルドリン含量は14.6 μ g/potで、‘Patty Green’は0.90 μ g/potと特異的に低い値を示した。‘Patty Green’を除く9品種は根部より茎葉部のデイルドリン含量が高いことから、根部で吸収したデイルドリンの大部分を茎葉部に分配しているものと思われる。Murano *et al.* (2010) は根から茎葉へのデイルドリンの移行は導管液中の疎水性有機物質が関与していると報告している。一方、‘Patty Green’は根部のデイルドリン濃度が高く、茎葉部でデイルドリンがほとんどみられないことから、デイルドリンの吸収移行のメカニズムは他の9品種と異なるものと考えられる。‘Patty Green’のような異なる吸収移行メカニズムを持ったズッキーニはファイトレメディエーション植物としては効果が期待できない。デイルドリンのファイトレメディエーションで利用するズッキーニは8品種とも吸収除去能に大差ないことから、種子が確保しやすい‘ブラククトスカ’をファイトレメディエーション植物として選抜することとした。

3.1.4 要約

ズッキーニ幼植物を用い、デイルドリン吸収能の品種間差の検討を行った結果、‘Zephyr’および‘Patty Green’は他の8品種と比べ、茎葉中デイルドリン濃度が低いことが明らかになった。さらに、‘Patty Green’の根部中デイルドリン濃度は高い傾向がみられた。‘Patty Green’はキュウリ台木の低吸収品種としての可能性が示唆された。一方、他の8品種はデイルドリン吸収能にほとんど差がないことから‘ブラククトスカ’をファイトレメディエーション植物として選抜した。

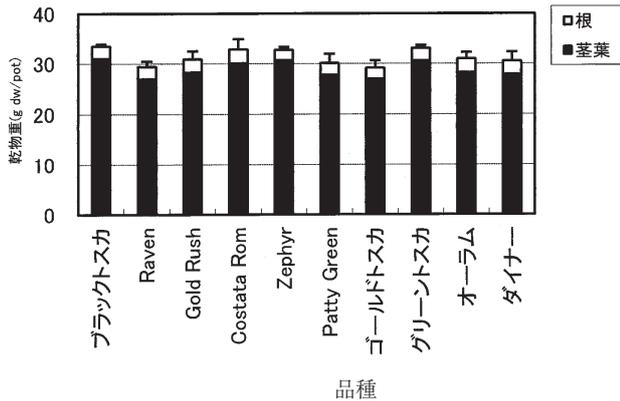


図3-1 ズッキーニ幼植物の部位別生育量の比較

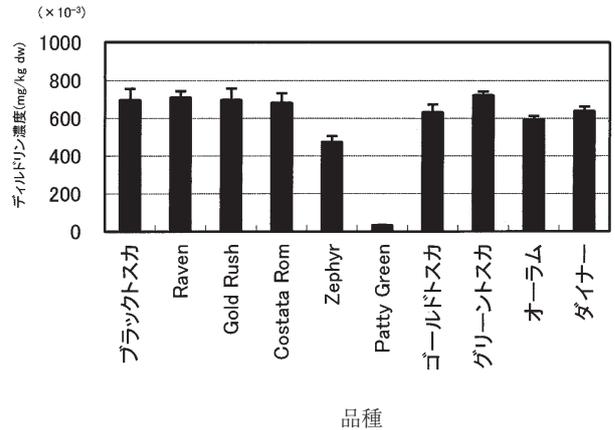


図3-2 ズッキーニ幼植物の茎葉部中ディルドリン濃度の比較

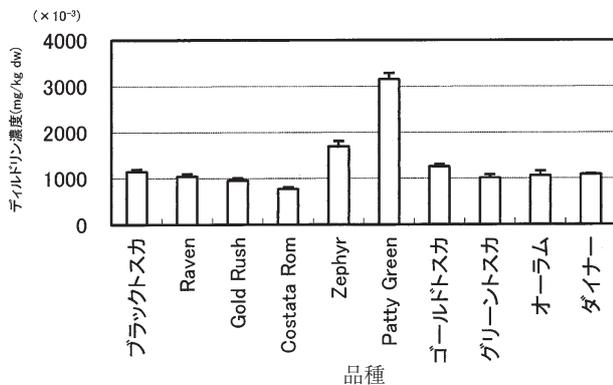


図3-3 ズッキーニ幼植物の根部中ディルドリン濃度の比較

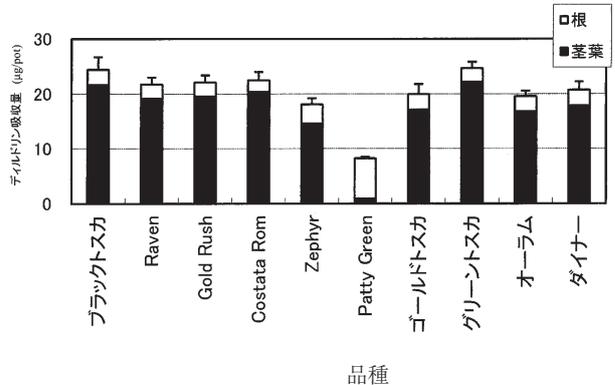


図3-4 ズッキーニ幼植物の茎葉部・根部中ディルドリン吸収量の比較

3.2 ディルドリン吸収除去に最適なズッキーニの施肥法の検討

3.2.1 緒言

食用作物としてのズッキーニの栽培法はすでに確立されているが、ディルドリンを吸収除去するファイトレメディエーション植物としての栽培法についてはこれまでほとんど検討されていない。ファイトレメディエーション植物として利用する場合、生育量を増やし、ディルドリンの濃度をより高めることが求められる。これらのことから、最も効率的にディルドリンを吸収するズッキーニの施肥法について検討を行った。

3.2.2 材料および方法

(1) 栽培方法

育苗培土（スーパー子床H品®）200 gをプラスチックポット（400mL）に詰め、ズッキーニ（品種：'ブラックトスカ'）を播種し、21日間育苗した。ズッキーニの栽培には淡色黒ボク土（ディルドリン濃度：0.119mg/kg）を30cm充填したライシメーター（2.25

m²：1.5m×1.5m）を用い、30kg Nには硫安321 g、60kg Nには硫安642 g、30kg N+ ケイ酸カルシウム：硫安321 g、ケイ酸カルシウム300 gを施用し、十分に混和した。

育苗したズッキーニは、耕起したライシメーターに定植し、90日間栽培した。その後、植物体を採取し、水分含量測定用とディルドリン分析用試料に分け、水分含量用の試料は70℃で乾燥し測定した。ディルドリン分析用試料はアセトン添加後、ホモジナイザーにて粉碎し、100mLに定容し、5℃の冷蔵庫にて保管し、分析に供した。

(2) ズッキーニのディルドリン抽出・精製法

2.1.2の植物体のディルドリン抽出・精製法と同様の方法で行った。

3.2.3 結果および考察

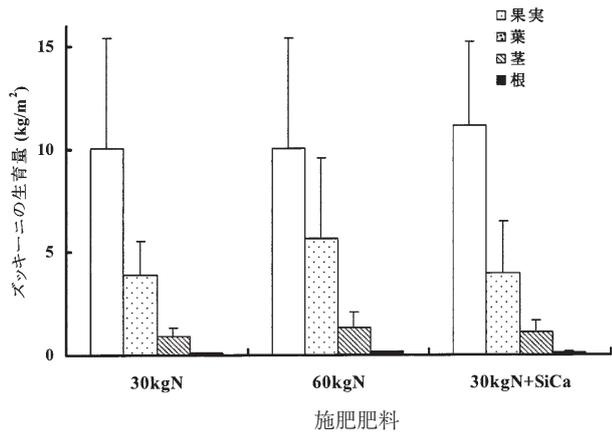
ズッキーニの生育量は30kg N < 30kg N+ ケイ酸カルシウム < 60kg Nの順に高い傾向がみられた（図3-5）。部位別にみると30kg Nでは果実、葉、茎、根でそれぞれ10.0、3.90、0.96、0.12kg /m²、60kg Nでは果実、

葉、茎、根でそれぞれ10.0、5.65、1.32、0.16kg/m²、30kg N+ ケイ酸カルシウムでは果実、葉、茎、根でそれぞれ11.1、3.99、1.13、0.12kg/m²であり、いずれの区でも根<茎<葉<果実の順に増加した。60kg Nは30kg N と比べ、葉および茎の生育量が増加し、30kg N+ ケイ酸カルシウムは30kg N と比べ、果実の生育量が増加する傾向がみられた。また、全体の生育量は30kg N、60kg N、30kg N+ケイ酸カルシウムでそれぞれ15.0、17.2、16.4kg/m²であった。ケイ酸カルシウムはそれ自身生育量を増加させる資材ではないが、茎葉のケイ酸含量を高めることにより、茎葉を丈夫にさせ、病害虫への抵抗性が増すことが一般的に知られている。

部位別ディルドリン濃度は30kg Nでは果実、葉、茎、根でそれぞれ0.028、0.020、0.050、0.15mg/kg、60kg Nでは果実、葉、茎、根でそれぞれ0.038、0.040、0.070、0.19mg/kg、30kg N+ケイ酸カルシウムでは果実、葉、茎、根でそれぞれ0.024、0.020、0.079、0.19mg/kgであり、葉=果実<茎<根の順に高い傾向

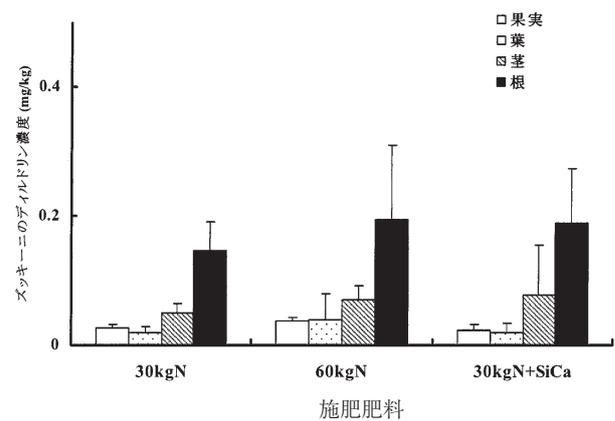
がみられた(図3-6)。また、処理区間にディルドリン濃度の差はみられなかった。

ズッキーニの生育量とディルドリン濃度から土壌からのディルドリン吸収量を算出した(図3-7)。部位別にみると30kg Nでは果実、葉、茎、根でそれぞれ258、65、48、18μg/m²、60kg Nでは果実、葉、茎、根でそれぞれ364、134、83、29μg/m²、30kg N+ケイ酸カルシウムでは果実、葉、茎、根でそれぞれ268、72、106、26μg/m²であり、根<茎<葉<果実の順に高い傾向がみられた。全体のディルドリン吸収量は30kg N、60kg N、30kg N+ケイ酸カルシウムでそれぞれ389、610、472μg/m²であり60kg Nが30kg Nおよび30kg N+ケイ酸カルシウムより多かった。これらの結果から、より効率的にディルドリンの吸収除去効果を高めるためには生育量を増加させる施肥法を確立させる必要があることがわかった。



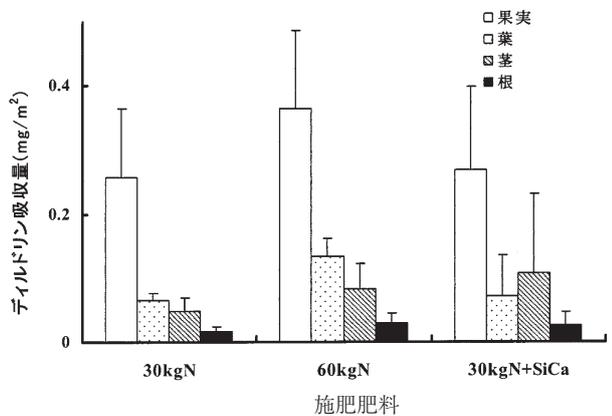
※ エラーバーは標準偏差を表す (n = 3)

図3-5 硫安およびケイ酸カルシウム施用下におけるズッキーニの部位別生育量の比較



※ エラーバーは標準偏差を表す (n = 3)

図3-6 硫安およびケイ酸カルシウム施用下におけるズッキーニの部位別ディルドリン濃度の比較



※ エラーバーは標準偏差を表す (n = 3)

図3-7 硫安およびケイ酸カルシウム施用下におけるズッキーニによるディルドリン吸収量の比較

3.2.4 要約

最も効率的にデイルドリンを吸収するズッキーニの施肥法について検討を行った。ズッキーニによる土壌からのデイルドリン吸収量はズッキーニの生育量に依存することから、より効率的にデイルドリンの吸収除去効果を高めるためには生育量を増加させる施肥法を確立させる必要があることがわかった。

3.3 デイルドリン吸収除去に最適なズッキーニの栽培条件の検討

3.3.1 緒言

3.2ではデイルドリンの吸収除去に最適なズッキーニの施肥条件について検討したが、最も効果的にデイルドリン吸収除去のできる栽培条件（栽培時期、栽培期間、栽植密度）について検討する必要がある。一般的に露地栽培における植物の栽培条件は地域の気候や気象条件により様々である。このため、この地域におけるウリ科植物の定植時期をもとにデイルドリン吸収量を高めるために最も効率的なズッキーニの栽植密度、栽培期間および定植時期等の栽培条件について検討した。

3.3.2 材料および方法

(1) 栽培方法

育苗培土（スーパー子床H品®）200gをプラスチックポット（400mL）に詰め、ズッキーニ（品種：'ブラクトスカ'）を播種し、21日間育苗した。ズッキーニの栽培期間、栽培時期および栽植密度は表3-1および表3-2に示した。1.6㎡（2.0m×0.8m）の各プロットに640gの高度化成肥料（N-P₂O₅-K₂O：15-15-15）を施用し、十分に混和した。

表3-1 ズッキーニの栽植密度および栽培期間

区名	栽植密度 (株/㎡)	栽培期間	栽培日数 (日)
30d	1.25	7月下旬～8月下旬	30
60d	1.25	6月下旬～8月下旬	60
90d	1.25	5月下旬～8月下旬	90
30d	2.50	7月下旬～8月下旬	30
60d	2.50	6月下旬～8月下旬	60
90d	2.50	5月下旬～8月下旬	90

育苗したズッキーニは各プロットに定植し、栽培した。その後、1週間に1回程度ズッキーニの果実を収穫し、茎葉部および根部は所定の日数で採取した。収穫した試料は水分含量測定用とデイルドリン分析用試料に分け、水分含量用の試料は70℃で乾燥させ、測定した。デイルドリン分析用試料はアセトン添加後、ホモジナイザーにて粉碎し、100mLに定容し、5℃の冷蔵庫にて保管した。

(2) ズッキーニのデイルドリン抽出・精製法

2.1.2の植物体のデイルドリン抽出・精製法と同様の方法で行った。

3.3.3 結果および考察

(1) 栽植密度と栽培期間

栽植密度が1.25株/㎡の場合、ズッキーニの部位別生育量は30d（栽培日数：30日、栽培時期：7月下旬～8月下旬）の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.131、0.013、0.063、0.002kg dw/㎡、60d（栽培日数：60日、栽培時期：6月下旬～8月下旬）の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.698、0.130、0.592、0.011kg dw/㎡、90d（栽培日数：90日、栽培時期：5月下旬～8月下旬）の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.718、0.118、0.898、0.009kg dw/㎡であった。ズッキーニの部位別生育量は3.2のライシメーター試験と同様に根<茎<果実<葉の順に増加した。ズッキーニの全生育量は30d、60d、90dでそれぞれ0.21、1.43、1.74kg dw/㎡であり、栽培期間が長いほど生育量が増加した（表3-1、図3-8）。

30d、60dおよび90dの部位別デイルドリン濃度は30dの葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.357、1.27、0.965、1.13mg/kg dw、60dの葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.388、1.34、0.754、2.21mg/kg dw、90d

表3-2 ズッキーニの栽植密度および栽培時期

区名	栽植密度 (株/㎡)	栽培期間	栽培日数 (日)
60d ①	1.25	5月下旬～7月下旬	60
60d ②	1.25	6月下旬～8月下旬	60
60d ③	1.25	7月下旬～9月下旬	60
60d ①	2.50	5月下旬～7月下旬	60
60d ②	2.50	6月下旬～8月下旬	60
60d ③	2.50	7月下旬～9月下旬	60

の葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.316、1.44、0.714、1.96mg/kg dwであった(図3-9)。ズッキーニの部位別ディルドリン濃度は3.2のライシメーター試験(図3-6)と同様に概ね葉<果実<茎<根の順に濃かった。

30d、60dおよび90dの部位別ディルドリン吸収量は30dでは葉、茎、果実、根でそれぞれ0.046、0.016、0.061、0.003mg/m²、60dでは葉、茎、果実、根でそれぞれ0.268、0.166、0.441、0.024mg/m²、90dでは葉、茎、果実、根でそれぞれ0.223、0.177、0.639、0.018mg/m²であった。30d、60dおよび90dのディルドリン全吸収量はそれぞれ0.126、0.521、1.06mg/m²であった(図3-10)。栽培期間が長いほど生育量が増え、それに伴いディルドリン吸収量も増加する傾向がみられた。

栽植密度が2倍の2.5株/m²の場合、ズッキーニの部位別生育量は30dの葉、茎、果実、根でそれぞれ0.174、0.015、0.064、0.003kg dw/m²、60dの葉、茎、果実、根でそれぞれ0.870、0.167、0.640、0.015kg dw/m²、90dの葉、茎、果実、根でそれぞれ1.019、0.160、1.113、0.011kg dw/m²であった。ズッキーニの部位別生育量は根<茎<果実<葉の順に増加した。ズッキーニの全生育量は30d、60dおよび90dでそれぞれ0.26、1.69、2.30kg dw/m²であった(図3-8)。栽植密度が密植になるほどズッキーニの生育量が増える傾向がみられた。しかしながら、栽植密度が2倍になっても生育量は1.2~1.3倍程度にしか増加しなかった。

栽植密度を2倍の2.5株/m²にした場合、30d、60dおよび90dの部位別ディルドリン濃度は30dの葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.229、1.46、0.979、1.64mg/kg dw、60dの葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.477、1.20、0.780、1.80mg/kg dw、90dの葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.355、1.09、0.759、1.98mg/kg dwであった(図3-9)。ズッキーニの部位別ディルドリン濃度は概ね葉<果実<茎<根の順に濃かった。栽植密度が密植になってもズッキーニのディルドリン濃度の違いはみられなかった。

栽植密度を2倍の2.5株/m²にした場合、部位別ディルドリン吸収量は30dでは葉、茎、果実、根でそれぞれ0.040、0.022、0.063、0.004mg/m²、60dでは葉、茎、果実、根でそれぞれ0.394、0.198、0.498、0.027mg/m²、90dでは葉、茎、果実、根でそれぞれ0.363、0.178、0.852、0.023mg/m²であった。30d、60dおよび90dのディルドリン全吸収量はそれぞれ0.129、1.12、1.42mg/m²であった(図3-10)。栽培期間が長いほど生育量が増え、それに伴いディルドリン吸収量も増加した。しかしながら、栽植密度が2倍になってもズッキーニの吸収量は1.0~1.3倍で、増加傾向は判然とし

なかった。これらのことから栽培期間は長いほどディルドリン吸収量は増加するが、栽植密度を増やしても効果的なディルドリンの吸収量増加には結びつかなかった。

(2) 栽植密度と栽培時期

栽植密度が1.25株/m²の場合、ズッキーニの部位別生育量は60d①(栽培日数:60日、栽培時期:5月下旬~7月下旬)の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.432、0.055、0.398、0.005kg dw/m²、60d②(栽培日数:60日、栽培時期:6月下旬~8月下旬)の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.698、0.130、0.592、0.011kg dw/m²、60d③(栽培日数:60日、栽培時期:7月下旬~9月下旬)の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.284、0.059、0.161、0.004kg dw/m²であった。ズッキーニの部位別生育量は根<茎<果実<葉の順に多かった。60d①、60d②、60d③のズッキーニの全生育量はそれぞれ1.43、0.89、0.51kg dw/m²であった(図3-11)。栽培期間が現地慣行の露地キュウリ栽培時期(5月下旬定植)に近いほど生育量が増加した。

60d①、60d②、60d③の部位別ディルドリン濃度は60d①の葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.264、1.78、0.804、2.29mg/kg dw、60d②の葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.388、1.34、0.754、2.21mg/kg dw、60d③の葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.182、1.11、0.632、1.03mg/kg dwであった(図3-12)。ズッキーニの部位別ディルドリン濃度は概ね葉<果実<茎<根の順に濃かった。

60d①、60d②、60d③の部位別ディルドリン吸収量は60d①では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.103、0.086、0.322、0.011mg/m²、60d②では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.268、0.166、0.441、0.024mg/m²、60d③では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.054、0.064、0.100、0.004mg/m²であった。60d①、60d②、60d③のディルドリン全吸収量はそれぞれ0.899、0.521、0.223mg/m²であった(図3-13)。栽培期間が現地慣行の露地キュウリ栽培時期に近いほど吸収量が増加した。

栽植密度を2倍の2.5株/m²にした場合、ズッキーニの部位別生育量は、60d①では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.504、0.077、0.430、0.005kg dw/m²、60d②では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.870、0.167、0.640、0.015kg dw/m²、60d③では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.565、0.105、0.293、0.007kg dw/m²であった。ズッキーニの部位別生育量は根<茎<果実<葉の順に多かった。60d①、60d②、60d③のズッキーニの全生育量はそれぞれ1.69、1.02、0.97kg dw/m²であった(図3-11)。栽植密度が密植になるほどズッキー

ニの生育量が増える傾向がみられた。定植時期が通常の露地キュウリ栽培より遅く、生育量が少ない場合は栽植密度が2倍になった場合、生育量が1.9倍に増加したが、それ以外ではほとんど差がみられなかった。

栽植密度を2倍の2.5株/m²にした場合、60d①、60d②、60d③の部位別のデイルドリン濃度は60d①の葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.296、1.75、0.780、2.26mg/kg dw、60d②の葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.477、1.20、0.780、1.80mg/kg dw、60d③の葉、

茎、果実、根ではそれぞれ0.213、1.52、0.762、1.34mg/kg dwであった(図3-12)。ズッキーニの部位別デイルドリン濃度は概ね葉<果実<茎<根の順に濃かった。栽植密度が密植になってもズッキーニのデイルドリン濃度の違いはみられなかった。

栽植密度を2倍の2.5株/m²にした場合、部位別のデイルドリン吸収量は60d①では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.152、0.132、0.333、0.012mg/m²、60d②では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.394、0.198、0.498、

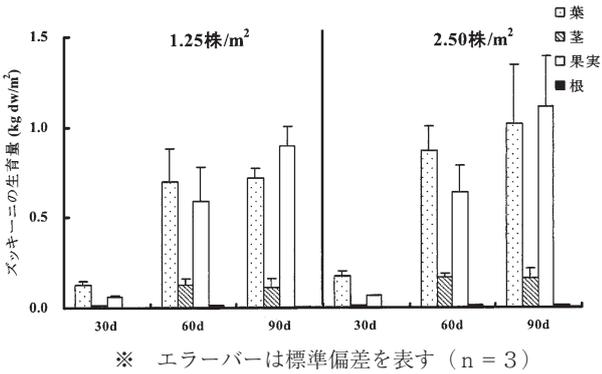


図3-8 栽植密度と栽培期間の違いによるズッキーニの部位別生育量の比較

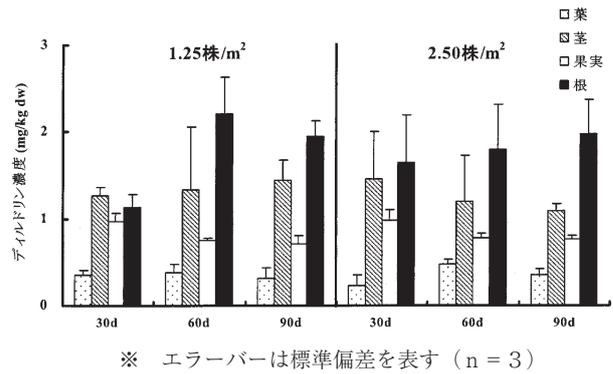


図3-9 栽植密度と栽培期間の違いによるズッキーニの部位別デイルドリン濃度の比較

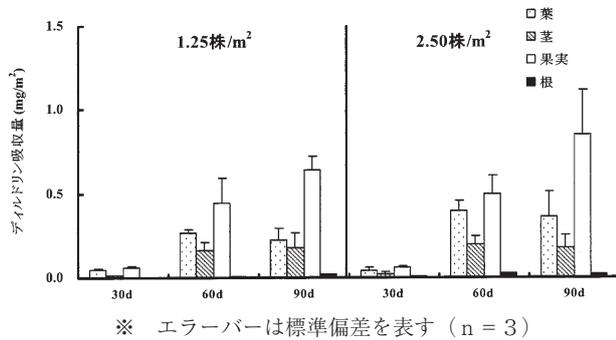


図3-10 栽植密度と栽培期間の違いによるズッキーニの部位別デイルドリン吸収量の比較

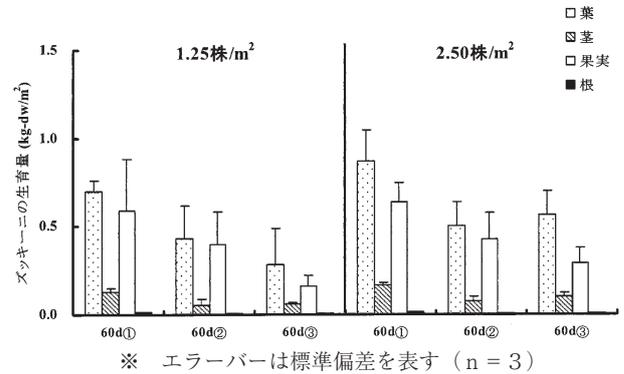


図3-11 栽植密度と定植時期の違いによるズッキーニの部位別生育量の比較

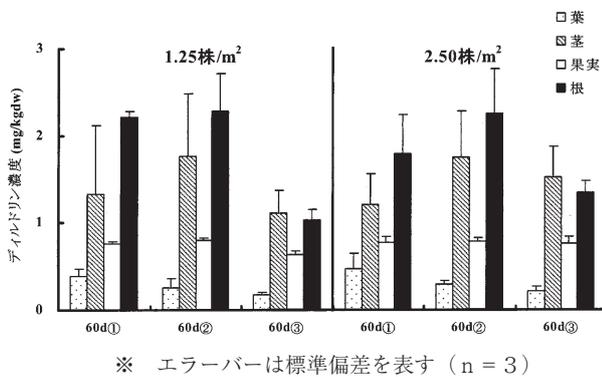


図3-12 栽植密度と定植時期の違いによるズッキーニの部位別デイルドリン濃度の比較

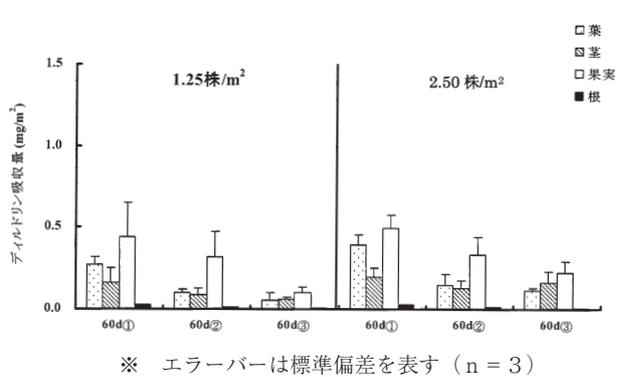


図3-13 栽植密度と定植時期の違いによるズッキーニの部位別デイルドリン吸収量の比較

0.027mg/m²、60d③では葉、茎、果実、根でそれぞれ0.115、0.163、0.224、0.010mg/m²であった。60d①、60d②、60d③のデILDロリン全吸収量はそれぞれ1.12、0.629、0.512mg/m²であった(図3-13)。栽培期間が長いほど生育量が増え、それに伴いデILDロリン吸収量も増加した。定植時期が通常の露地キュウリ栽培より遅く、生育量が少ない場合は栽植密度が2倍になった場合、デILDロリン吸収量が2.3倍になったが、それ以外は差がみられなかった。

これらのことから、ズッキーニの最適な栽培条件下ではズッキーニの栽植密度を密植にしてもデILDロリン吸収量が大幅に増加することが期待できないことが明らかになった。さらに、密植区ではうどんこ病やアブラムシなどの病害虫の発生が多発したため、慣行の栽植密度で栽培することがより効果的であることがわかった。また、栽培期間は定植後90日栽培することがより効果的であることが明らかになった。栽培時期は現地慣行の5月下旬定植が6月下旬定植および7月下旬定植と比べデILDロリン吸収量が高まることが明らかになった。

3.3.4 要約

デILDロリン吸収量を高めるために最も効率的なズッキーニの栽植密度、栽培期間および定植時期等の栽培条件について検討した。ズッキーニの栽植密度は密植にしてもデILDロリン吸収量が大幅に増加することが期待できないことや密植区はうどんこ病やアブラムシなどの病害虫の発生が多発したことから現地慣行の露地キュウリ栽培の栽植密度で栽培するのが適切である。また、栽培期間は定植後90日栽培、栽培時期は現地慣行の5月下旬定植が6月下旬定植および7月下旬定植と比べ、デILDロリン吸収量が高まることが明らかになった。

3.4 ほ場におけるズッキーニによるデILDロリン吸収除去効果の検証

3.4.1 緒言

3.2および3.3ではポットおよびライシメーターにて、デILDロリンの吸収除去に最適なズッキーニの施肥法および栽植密度、栽培期間、栽培時期について検討したが、これらの検討の結果をもとに、試験ほ場においてデILDロリン吸収除去効果を検証した。

3.4.2 材料および方法

(1) 吸収除去率の算出

ズッキーニの栽培は同一ほ場にて4作栽培し、デ

ILDロリン吸収除去率を算出した。1年目、2年目、3年目、4年目における作付前の土壤中デILDロリン濃度はそれぞれ0.08、0.08、0.06、0.06mg/kgであった。土壤からのデILDロリン吸収除去率を求めるため、プロットあたりの吸収量として算出した。1.6m²(2.0m×0.8m)を1プロットとし、ズッキーニ根の伸びた深さを20cmと仮定した。これにより土壤容積は320Lで、試験ほ場の土壤は淡色黒ボク土で仮比重が0.6904kg/Lであったことから、プロット内の土壤の重量を221kgとして、デILDロリン吸収除去率を算出した。

(2) 栽培条件

育苗培土(スーパー子床H品®)200gをプラスチックポット(400mL)に詰め、ズッキーニ(品種:‘ブラックトスカ’)を播種し、21日間育苗した。試験ほ場に設定した各プロットに640gの高度化成肥料(N-P₂O₅-K₂O:15-15-15)を施用し、十分に混和した。

育苗したズッキーニは各プロットに定植し、栽培期間は5月下旬から90日間で、栽植密度は1.25株/m²で栽培した(図3-14)。その後、植物体を採取し、水分含量測定用とデILDロリン分析用試料に分け、水分含量用の試料は70℃で乾燥させ測定した。デILDロリン分析用試料はアセトン添加後、ホモジナイザーにて粉碎し、100mLに定容し、5℃の冷蔵庫にて保管した。

(3) 土壤およびズッキーニのデILDロリン抽出・精製法

2.1.2のデILDロリン抽出・精製法と同様の方法で行った。



図3-14 ズッキーニの現地試験

3.4.3 結果および考察

作付1年目、2年目、3年目および4年目のズッキーニの部位別生育量は作付1年目のズッキーニの葉、茎、果実、根ではそれぞれ12.8、2.6、29.0、0.2kg fw/m²、作付2年目の葉、茎、果実、根でそれぞれ6.9、1.6、15.6、0.2kg fw/m²、作付3年目の葉、茎、

果実、根でそれぞれ25.1、5.2、27.9、0.3kg fw/m²、作付4年目の葉、茎、果実、根でそれぞれ26.3、1.6、6.6、0.2kg fw/m²であった(図3-15)。作付1年目、2年目、3年目および4年目のズッキーニの全生育量はそれぞれ44.6、24.3、58.6、34.6kg fw/m²であった。

作付1年目、2年目、3年目、4年目のズッキーニの部位別デイルドリン濃度は作付1年目のズッキーニの葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.031、0.102、0.035、0.164mg/kg fw、作付2年目の葉、茎、果実、根ではそれぞれ0.030、0.168、0.021、0.180mg/kg fw、作付3年目の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.013、0.047、0.029、0.224mg/kg fw、作付4年目の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.011、0.039、0.020、0.192mg/kg fwであった(図3-16)。

作付1年目、2年目、3年目、4年目のズッキーニの部位別デイルドリン吸収量は作付1年目のズッキーニの葉、茎、果実、根でそれぞれ0.223、0.177、0.639、0.018mg/m²、作付2年目の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.130、0.171、0.203、0.021mg/m²、作付3年目の葉、茎、果実、根でそれぞれ0.198、0.145、0.509、0.041mg/m²、作付4年目の葉、茎、果実、根でそれ

ぞれ0.119、0.042、0.084、0.013mg/m²であった(図3-17)。作付1年目、2年目、3年目、4年目のズッキーニのデイルドリン全吸収量はそれぞれ1.06、0.525、0.893、0.258mg/m²であった。

作付1年目、2年目、3年目、4年目の土壤中デイルドリン含量はそれぞれ17.2、17.7、13.3、13.3mg/m²であった。

ズッキーニのデイルドリン吸収量と土壤中デイルドリン含量からズッキーニによる土壤からのデイルドリン吸収除去率を算出すると作付1年目、2年目、3年目、4年目および4年間通算のデイルドリン吸収除去率はそれぞれ6.2、4.8、10.7、3.1および25.4%と算出された(図3-18)。放射性Csの土壤からのファイトレメディエーション効果と比べるとこれらの値はファイトレメディエーションにより有害物質を吸収除去する技術としては高い吸収除去率であるといえる。しかしながら、実際の現場ではファイトレメディエーションは処理している間、生産者の収入がゼロになってしまう。したがって、処理期間が長いほど非現実的な技術になってしまう。このため、ファイトレメディエーション単独の技術ではなく、低吸収台木品種の導

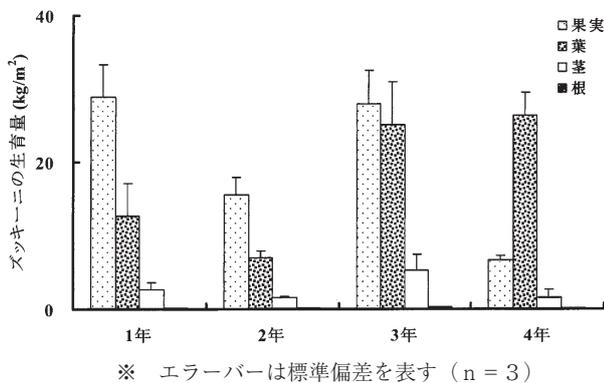


図3-15 試験ほ場におけるズッキーニの生育量

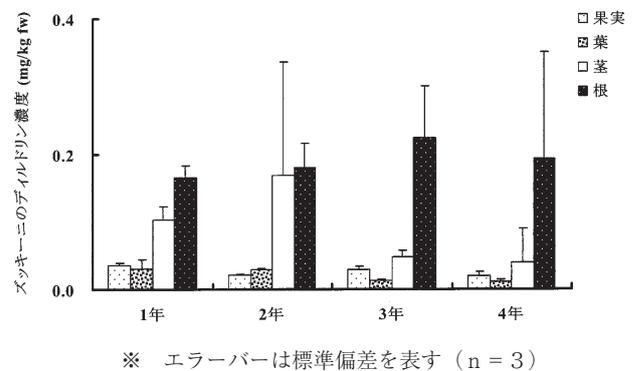


図3-16 試験ほ場におけるズッキーニ中デイルドリン濃度の推移

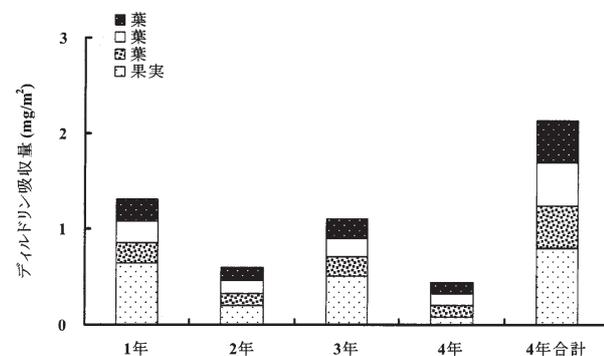


図3-17 試験ほ場におけるズッキーニによるデイルドリン吸収量の推移

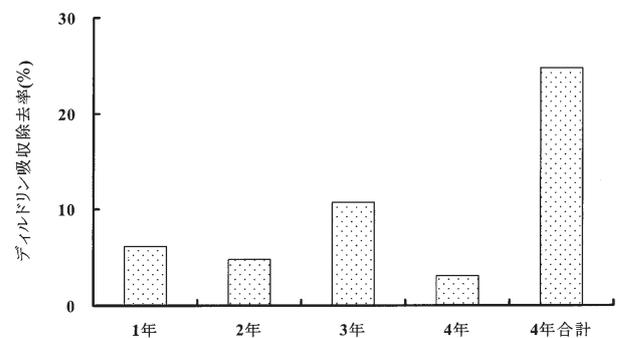


図3-18 試験ほ場におけるズッキーニによる土壤からのデイルドリン吸収除去率

入等を組み合わせて評価する必要があると考えられる。

今後は、ファイトレメディエーションによりデILDロリンを吸収除去したほ場にてキュウリを栽培して、キュウリ果実中のデILDロリン吸収低減効果を検証する必要がある。

3.4.4 要約

ズッキーニによる土壤中デILDロリンのファイトレメディエーション効果を検証した結果、作付1年目、2年目、3年目、4年目および4年間通算のデILDロリン吸収除去率はそれぞれ6.2、4.8、10.7、3.1および25.4%と算出された。比較的高いデILDロリン吸収除去率を示したが現場ではファイトレメディエーションは処理している間、生産者の収入がゼロになってしまうことからファイトレメディエーション単独の技術ではなく、低吸収台木品種の導入等を組み合わせて評価する必要がある。

第4章 吸着資材を利用したキュウリのデILDロリン吸収抑制

有機汚染物質は炭化資材のような炭素質吸着材に強く吸着されることが知られている (Bucheli and Gustafsson 2000; Cornelissen *et al.* 2006; Koelmans *et al.* 2006; Ghosh 2007; Yu *et al.* 2009)。さらに、いくつかの報告では活性炭はキュウリに対するデILDロリンの吸収抑制に効果があると報告されている (Hashimoto 2007; Hilber *et al.* 2009)。露地栽培ではキュウリは最も収益性の高い農作物の一つであることから、生産者はデILDロリン残留ほ場でキュウリ以外の代替作物の作付に難色を示している。このため、土壌改良資材等の木炭や活性炭などの吸着資材を投入し、土壤中デILDロリンを吸着させ、キュウリ果実におけるデILDロリンの残留を防止する試みが行われてきた。1970年代の研究では、堆肥などの有機物を投入することによりデILDロリンの吸収を抑制させる目的で試験が行われた (中村 1990)。しかしながら、投入された資材の種類や投入量が統一されておらず、効果が判然としなかった。また、Hashimoto (2007) はキュウリ栽培において液状活性炭 (大塚化学、活性炭フロアブル、ヤシ殻活性炭20%) を用い、デILDロリンの吸収抑制効果を検証した。この結果、 m^2 あたり1 Lの投入で効果がみられた。しかし、活性炭フロアブルは1 Lの価格が2500円で、高価であることから、露地キュウリ栽培では実用的でないことが明らかになって

いる。キュウリ生産者からは活性炭が高価であることから木炭のように比較的安価な資材の効果を検証してほしいとの要望が強い。このため、木炭のような炭化資材や安価な活性炭を用い、キュウリにおけるデILDロリン吸収抑制効果の比較検証をする必要がある。さらに、デILDロリン残留ほ場に資材投入後、デILDロリン吸収抑制効果の持続性も評価する必要がある。しかしながら、このような課題に対してはほとんど情報がない。

このため、本章ではポット試験にて①比較的手に入りやすい安価な炭化資材 (木炭、竹炭および籾殻燻炭) を用い、キュウリ果実におけるデILDロリンの吸収抑制効果を検証、②①より選抜された炭化資材を強化し、キュウリ果実中デILDロリンの吸収抑制効果を検証、③強化された炭化資材と活性炭を用い、キュウリ果実中デILDロリンの吸収抑制効果を検証した。この試験結果を基に実用的な資材を選抜し、4年間にわたるほ場試験でキュウリ果実中デILDロリン吸収抑制効果を検証した。さらに、実用化した際のコスト計算も行った。

4.1 各種炭化資材のデILDロリン吸収抑制効果

4.1.1 緒言

ポット試験にて比較的手に入りやすい安価な炭化資材 (木炭、竹炭および籾殻燻炭) をデILDロリン残留土壌に混和し、キュウリ果実へのデILDロリンの吸収抑制効果を検証し、資材の選抜を行った。

4.1.2 資材および方法

(1) 炭化資材

本研究では3種類の炭化資材を用いた。木炭チップ (450°C加工: 以後 WC450と表記) は福島県の伊達森林組合で製造したものを用いた。籾殻燻炭 (以後 RCと表記) および竹炭 (以後 BCと表記) は福島県農業総合センターで製造したものを使用した。これらの炭化資材は JIS A1204で定められた粒径組成を求めため、75、106、250、425、850、2000 μm の篩を通過させた。炭化資材の pH (H₂O) は固液比 1:10 (solid: water) で測定した (表4-1)。全炭素量および全窒素量は乾式燃焼法で測定した (Sumigraph NC Analyzer NC-220F; Sumika Chemical Analysis Service, Ltd., Osaka, Japan)。リン酸含量は硝酸-過塩素酸分解後、バナドモリブデン法により分析した。カリウムは硝酸-過塩素酸分解後、原子吸光度計により分析した (AA280FS; Varian Technologies Japan Ltd., Tokyo, Japan)。比表面積 (SSAs) は比表面積計 (Autosorb-1; Quantachrome Instruments, FL,

表4-1 炭化資材の物理化学的特性

資材	pH(H ₂ O)	T-C	T-N	T-P	T-K	比表面積 (m ² /g)	粒径 (μm)						
							-75	75-106	106-250	250-425	425-850	850-2000	2000-
		(g/kg)				(%)							
WC450	8.0	746	2.7	0.32	11.5	2	2.8	5.8	12.5	14.7	25.7	28.3	10.2
WC1000	8.0	818	2.4	0.15	4.7	149	1.6	0.6	3.1	9.3	26.5	46.2	12.6
WC1000C	7.9	833	2.5	0.15	4.7	215	38.4	5.5	15.3	18.6	18.8	3.4	0.0
RC	6.6	404	5.2	0.85	12.4	46	0.0	0.0	0.0	0.7	11.0	59.3	28.9
BC	7.2	719	2.7	1.39	13.9	2	22.7	5.4	29.1	39.2	3.6	0.0	0.0
AC	11.2	858	2.2	6.3	11.6	780	94.7	3.7	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0

※WC450：伊達森林組合産の木炭で450℃で焼成
 WC1000：WC450を再度1000℃で焼成
 WC1000C：WC1000を粉砕
 RC：粗殻燻炭
 BC：竹炭
 AC：粉末活性炭

USA) を用い、-196℃の窒素吸着により測定した。

(2) ガラス温室によるポット試験

使用した土壌は淡色黒ボク土で、2003年に農耕地の表層(0-15cm)から採取した。この場合は1960年代後半から1970年代前半にかけてホワイトアスパラガスの生産で使用されており、害虫防除の際にアルドリンが使用された。採取された土壌は風乾後、2mmの篩を通した。ディルドリンの濃度は0.110mg/kg dwであったが、アルドリンは検出されなかった。

土壌(10.2kg dw)はワグネルポット(1/2000: 15L、幅25.2cm、高さ30cm)に詰め、供試資材とともに、十分に混和した。各ポットには66.7gの高度化成肥料(N-P₂O₅-K₂O: 15-15-15)を施肥した。接木キュウリ(台木:ときわパワー Z2、穂木:金星114)を供試植物として使用した。キュウリ果実はディルドリン濃度の高い主枝の下段(7節から9節)から収穫した(岡本ら、2010)。試験は自然光の条件下で福島県農業総合センターのガラス温室で行った(図4-1)。1区当たり3反復で行った。キュウリ果実試料はディルドリン抽出まで-20℃で保管した。この試験は2005年の4月27日~6月25日に行った。試験期間中の平均気温は21℃であった。3種類の炭化資材は土壌に十分混和した。各種炭化資材の施用量はポットあたりWC450およびRCが0.22kg dwでRCは0.23kg dwとした。無処理区として資材を施用していないポットも準備した。供試植物の種子は非ディルドリン残留土壌に播種し、播種後、穂木を9日間、台木を8日間育苗し、接木が行われ、非ディルドリン残留土壌で栽培した。接ぎ木21日後に準備したポットに移植した。キュウリ果実は移植28~38日後に収穫した。

(3) 土壌および植物体の分析

1. ディルドリンの抽出・精製法



図4-1 ポット試験における活性炭施用試験

2.1.2のディルドリン抽出・精製法と同様の方法で行った。

2. 土壌の化学性

2.1.2の土壌の化学性と同様の方法で行った。

4.1.3 結果

(1) 炭化資材の物理化学的特性

供試炭化資材の物理化学的特性を表4-1に示した。炭化資材(WC450、RCおよびBC)のpHは中性からややアルカリ性であった。WC450、RCおよびBCの全炭素含量はそれぞれ75%、40%、72%であった。全窒素、リン酸含量、カリウム含量はそれぞれ約2-5%、0.3-3%および5-14%であった。WC450、RCおよびBCの比表面積(SSAs)はそれぞれ2、46および2m²/gであった。WC450、RCおよびBCの粒径はそれぞれ425-2000μm、850-2000μm、および100-425μmの範囲に大部分が分布していた。

(2) 炭化資材によるキュウリ果実中のディルドリン吸収抑制

3種類の異なる炭化資材(WC450、RCおよびBC)

を用い、キュウリ果実中のディルドリン吸収抑制効果を比較した。無処理区で栽培したキュウリ果実中ディルドリン濃度は0.055mg/kg fwであった。WC450施用区のキュウリ果実中ディルドリン濃度は0.005mg/kg fwであった。一方、RC施用区およびBC施用区の果実中ディルドリン濃度はともに0.045mg/kg fwであった。このことから、供試した炭化資材の中でWC450は最も高いディルドリン吸収抑制効果が見られ、RCおよびBCはディルドリン吸収抑制効果がほとんど見られなかった(図4-2)。

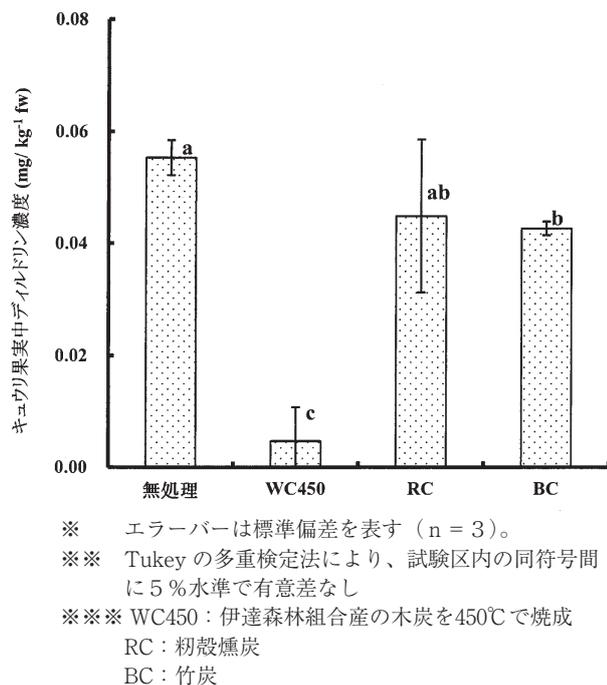


図4-2 炭化資材施用によるキュウリ果実中ディルドリン濃度の低減効果

4.1.4 考察

様々な吸着資材は植物による農薬のような有機汚染物質の吸収を効果的に抑制できることが報告されている。Yu *et al.* (2009) は土壌に炭を投入したとき、たまねぎの Carbofuran や Chlorpyrifos の吸収が減少したと報告している。同様に、中村 (1990) はコンポストの施用により、カブ (*Brassica rapa* L. var. *rapifera*) によるアルドリノリンやディルドリンの吸収が減少したと報告している。Amorphous carbons (Guo *et al.* 1991; Martinez-inigo and Almendros 1992; Slusznny *et al.* 1999) の投入や Condensed carbons (Guo *et al.* 1991) の投入は農薬の吸着能力を増加させることが明らかにされている。さらに、活性炭がキュウリによるディルドリン吸収を減少させること (Hashimoto 2007; Saito *et al.*, 2011) やカボチャによ

るヘプタクロルエポキシドの吸収 (Murano *et al.* 2009) を減少させることがすでに報告されている。しかしながら、活性炭は通常、炭化資材と比べ、高価である。それゆえ、安価で入手しやすい炭化資材が効果的にキュウリ果実への効果的なディルドリン吸収抑制ができるかどうか調査した。調査した3種類の炭化資材の中で、WC450が最も効果的にキュウリ果実ディルドリン濃度を減少させた(図4-2)。炭化資材による有機化合物の吸着の効果はその比表面積との関連性が報告されている (Chun *et al.* 2004; Yu *et al.* 2006)。RCの比表面積はWCやBCの比表面積よりも高かったが、キュウリによるディルドリン吸収抑制効果は低かった。RCの比表面積が高いのは、ディルドリン吸着能力のないケイ酸塩の存在が関連しているのではないかと推測している。

4.1.5 要約

ポット試験にて比較的手に入りやすい安価な炭化資材(木炭、籾殻燻炭および竹炭)を用い、キュウリ果実におけるディルドリンの吸収抑制効果を検証し、資材の選抜を行った。この結果、炭化資材の比表面積は50以下であり、すべての資材で小さかったが、WC450を用いた場合、ディルドリン吸収抑制効果がみられた。

4.2 スクリーニングされた炭化資材の改良

4.2.1 緒言

炭化資材は高温処理により表面積が増加し、農薬等の吸着能が高まることが報告されている (Miura *et al.* 2007)。そこで、4.1でディルドリン吸収抑制効果のみられたWC450を高温処理や粉碎処理により加工し、ディルドリン残留土壌に混和し、キュウリ果実におけるディルドリンの吸収抑制効果を検証した。

4.2.2 資材および方法

(1) 木炭資材

この研究ではWC450および1000℃加工の木炭(以後WC1000と表記)は福島県の伊達森林組合で購入したものをを用いた。WC1000を家庭用ミキサーにて粉碎し、粉末にしたものをWC1000Cとした。吸着資材の分析については4.1と同様に行った。

(2) ガラス温室でのポット試験

4.1と同様の方法で行った。

(3) 接木キュウリの栽培条件

4.1と同様の方法で行った。

(4) 土壌および植物体の分析

4.1と同様の方法で行った。

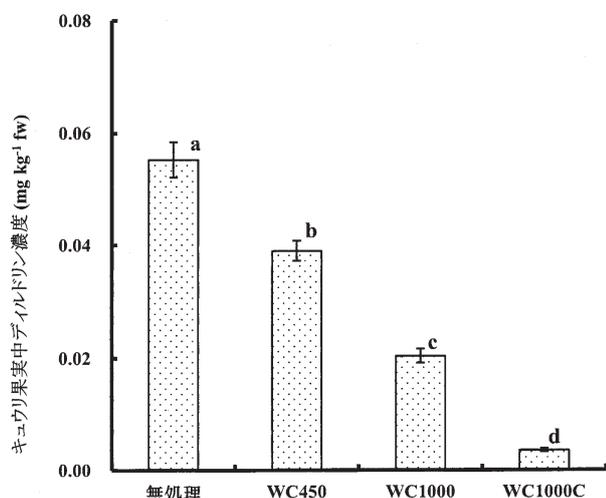
4.2.3 結果

(1) 木炭資材の比表面積

木炭資材の物理化学的特性を表4-1に示した。WC450、WC1000およびWC1000Cの比表面積(SSAs)はそれぞれ2、149および215 m^2/g であった。WC450およびWC1000の粒径はそれぞれ250-2000 μm 、425-2000 μm の範囲に大部分が分布していた。WC1000Cは粒径の大部分が粉碎処理によって75 μm 以下となり、比表面積(215 m^2/g)はWC1000より大きくなったと考えられる。

(2) 最適化された木炭資材によるキュウリ果実へのデILDリン吸収抑制

異なる処理を行った木炭チップ(WC450、WC1000、WC1000C)を用い、キュウリ果実中デILDリン吸収抑制効果を比較した。無処理区の果実中デILDリン濃度は0.055 $\text{mg}/\text{kg fw}$ であった。一方、WC450施用区のキュウリ果実中デILDリン濃度は0.040 $\text{mg}/\text{kg fw}$ に減少した。WC1000施用区のキュウリ果実中デILDリン濃度は0.020 $\text{mg}/\text{kg fw}$ に減少し、WC1000C施用区のキュウリ果実中デILDリン濃度は0.004 $\text{mg}/\text{kg fw}$ に減少した(図4-3)。このことからWC450の高温処理や粉碎処理はキュウリ果実中デILDリン濃度を低減させることがわかった。



- ※ エラーバーは標準偏差を表す (n = 3)
- ※※ Tukeyの多重検定法により、試験区内の同符号間に5%水準で有意差なし
- ※※※ WC450: 伊達森林組合産の木炭を450℃で焼成
WC1000: WC450を再度1000℃で焼成
WC1000C: WC1000を粉碎

図4-3 木炭の加工方法の違いがキュウリ果実中デILDリン濃度に及ぼす影響

4.2.4 考察

3種類の炭化資材(WC450、RC、BC)で最も効果

のあったWC450に対してデILDリンの吸収抑制効果を高めるため、1000℃で燃焼したもの(WC1000)、さらに粉碎したもの(WC1000C)を作成した。WC1000の場合、WC450に対する比表面積は75倍に増加し(表4-1)、その施用によるキュウリ果実中デILDリン濃度は、WC450と比べ50%減少した。さらに、WC1000の粉碎処理により作成したWC1000Cの比表面積はWC1000の1.4倍に増加し、その施用によるキュウリ果実中デILDリン濃度はWC1000と比べ80%減少した。木炭を高温で燃焼させると、ChlorpyrifosやCarbofuranを吸着する能力は増加することが報告されている(Yu *et al.* 2009)。木炭を高温で燃焼させたり、粉碎処理することによりデILDリンの吸着能力が向上することがわかった。

4.2.5 要約

4.1で効果のみられたWC450を高温処理や粉碎処理により比表面積を高め、キュウリ果実におけるデILDリンの吸収抑制効果を検証した。この結果、WC450を1000℃で高温処理した場合、WC450の比表面積は75倍に増加し、キュウリ果実中デILDリン濃度は50%減少した。さらに、WC1000を粉碎処理して施用した場合、比表面積がWC1000と比べ1.4倍に増加し、キュウリ果実中デILDリン濃度を80%減少させることができた。

4.3 改良した炭化資材と活性炭の比較

4.3.1 緒言

4.2のポット試験で最もデILDリン吸収抑制効果のみられたWC1000Cと活性炭SS1(以後ACと表記)をデILDリン残留土壌に混和し、キュウリ果実におけるデILDリンの吸収抑制効果を検証した。さらに、コスト的視点から両資材の有用性について考察した。

4.3.2 資材および方法

(1) 吸着資材

WC1000Cは福島県の伊達森林組合で製造し、家庭用ミキサーにて粉碎したもの、粉末活性炭(AC)は味の素ファインテクノ株式会社製を用いた。吸着資材の分析は4.1と同様に行った。

(2) ガラス温室でのポット試験

4.1と同様の方法で行った。

(3) ポット試験

この試験は4.2と同じ時期に行った。WC1000CとACは異なる添加量とした。WC1000Cの土壌への添加量は54.5、109、218g dw、ACの土壌への添加量は6.25、12.5、25および50g dwであった。資材を施用

していないポットも準備した。供試植物の種子は非ディルドリン残留土壌に播種した。播種後、穂木を8日間、台木を7日間育苗し、接木を行い、非ディルドリン残留土壌で栽培した。接ぎ木15日後に準備したポットに移植した。キュウリ果実は移植28~37日後に収穫した。

(4) 土壌および植物体の分析

4.1と同様の方法で行った。

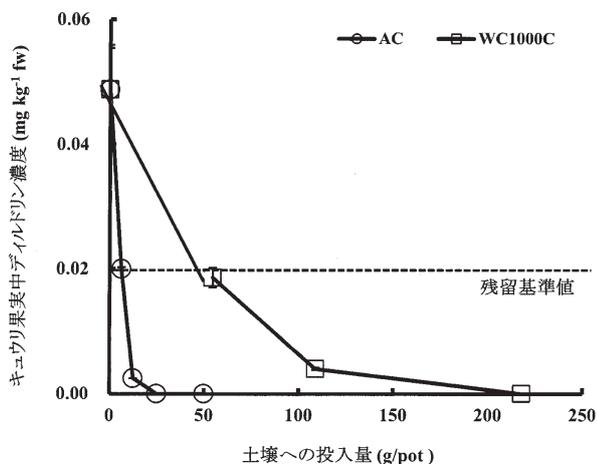
4.3.3 結果

(1) 吸着資材の物理化学的特性

供試吸着資材の物理化学的特性を表4-1に示した。ACのpHはアルカリ性(11.2)で、炭素含量は94%でWC1000Cより高かった。窒素およびカリウム含量はWC1000Cと比べ大きな違いはみられなかったが、リン酸含量はより高かった。ACの比表面積は相対的に大きく(780 m^2g^{-1})、粒径の大部分が75 μm 以下であった。

(2) WC1000C および AC 施用によるキュウリ果実中ディルドリン吸収抑制効果の比較

WC1000CとACの施用量を変え、キュウリ果実中ディルドリン吸収抑制効果を比較した(図4-4)。無処理区のキュウリ果実中ディルドリン濃度は0.049 mg/kg fw であった。ACをポットに6.25、12.5、25 and 50 g dw 施用したとき、キュウリ果実中ディルドリン濃度はそれぞれ0.020、0.001、 <0.001 、and $<0.001\text{mg/kg}$ に減少した。一方、WC1000Cをポットに54.5、109 and 218 g 施用したとき、キュウリ果実中ディルドリン濃度はそれぞれ0.019、0.001 and $<0.001\text{mg/kg}$ に減少した。それゆえ、WC1000Cのディ



※ エラーバーは標準偏差を表す (n = 3)

※※ WC1000C : WC1000を粉砕

AC : 活性炭

図4-4 改良した木炭施用によるキュウリ果実中ディルドリン濃度

ルドリン吸収抑制効果はACより明らかに低いことがわかった。

4.3.4 考察

WC1000CとACのキュウリ果実中ディルドリン濃度の吸収抑制効果を比較した。両資材とも、土壌に投入する量の増加に伴い、キュウリ果実中ディルドリン濃度は減少した(図4-4)。また、ACはキュウリによるディルドリン吸収抑制に対し、高い能力を持つことがわかった。残留基準値(dieldrin $<0.02\text{mg/kg fw}$)を下回る水準まで少なくするためにはWC1000Cは54.5 g 必要なのに対し、ACは6.25 g だけ必要である。WC1000Cの比表面積はACの約25%であるため、キュウリ果実中ディルドリンの吸収を抑制するのに必要なWC1000Cの量はACの約4倍と推測される。しかしながら、ACは明らかに少ない量でWC1000Cの抑制効果を示した。ACの特異的な能力は比表面積の影響だけではなく、孔のサイズのような他の要因がディルドリン吸着能に影響しているものと考えられる。ディルドリン吸着能は比表面積の比較だけでは推察できないことが示された。このため、ディルドリン吸着能の評価法の開発が強く求められる。

また、コストの観点から吸着資材の有用性について考察した。WC1000の価格は1 kg 当たり261円であるのに対し、ACの価格が1 kg 当たり500円であり、ACはWC1000の約2倍の価格であった。これを基に、同じ効果を得るために必要なACとWC1000Cのコストを比較した。WC1000を自ら粉砕しWC1000Cを準備したため、WC1000Cの正確な価格は算出できない。それゆえ、使用したWC1000Cの価格はWC1000の価格を使用した。無施用と比較して、キュウリ果実中ディルドリン濃度を50%以上削減を達成するためにはWC1000Cのコストがポット当たり14.2円必要なのに対し、ACのコストは3.1円であった。それゆえ、キュウリ果実中ディルドリン汚染を抑制するのに必要なACのコストはWC1000Cと比較してかなり低いことがわかった。

4.3.5 要約

4.2のポット試験で最も効果的にディルドリン吸収抑制効果のみられたWC1000CとACを用い、キュウリ果実におけるディルドリンの吸収抑制効果を検証した。さらに、コスト的視点から両資材の有用性について検討した。この結果、ACはキュウリ果実に対するディルドリン吸収抑制効果が非常に高いことがわかった。キュウリ栽培において残留基準値(dieldrin $<0.02\text{mg/kg fw}$)を下回る水準までディルドリンを少

なくするためには WC1000C では54.5 g 必要であったのに対し、AC は6.25 g であった。AC の比表面積は WC1000C の4倍であるため、キュウリ果実へのディルドリン吸収を抑制するために必要な AC の量は WC1000C の約1/4倍と算出できる。しかしながら、AC は明らかに少ない約11%の量で WC1000C と同等の抑制効果を示したことから、ディルドリン吸着能は比表面積の比較だけでは推察できないことが示された。このため、ディルドリン吸着能の評価法の開発が強く求められる。

また、無施用と比較して、キュウリ果実中ディルドリン濃度50%以上の削減を達成するためには、WC1000C のコストがポット当たり14.2円必要なのに対し、AC のコストは3.1円と、かなり低いことがわかった。

4.4 ほ場における活性炭を用いたキュウリ果実中ディルドリン吸収抑制効果および持続効果

4.4.1 緒言

ポット試験にて最もキュウリ果実中ディルドリン吸収抑制効果のみられた活性炭 (AC) をディルドリン残留ほ場に施用し、キュウリ果実中ディルドリン吸収抑制効果および持続効果について検証するとともにコスト的視点から資材の有用性について考察した。

4.4.2 資材および方法

(1) ほ場試験

ほ場試験は福島県内の農耕地で行った (図4-5)。ポットで使用した土壌はこのほ場から採取した。表面から100cm深までの土壌は淡色黒ボク土で、pH は5.0-5.5、炭素含量は36-38g/kg、土性は表層から80cmまでが CL、80-100cm は LiC であった。ディルドリンの残留は深さ80cmまでみられ、0.006-0.08mg/kg の濃度範囲であった (図4-6)。ポット試験のキュウリでディ



図4-5 現地ほ場における活性炭施用試験

ルドリン吸収抑制効果がみられた AC は2006年5月31日に12.5m² (2.5m×5.0m) のプロットに0、0.25、0.5 kg dw/m² 施用した。キュウリの栽培試験は2006年、2007年、2009年に行った。2008年は休耕地として維持した。また、このほ場は AC を十分に混和するため、表層から15cm深まで3回耕起し、さらに各プロットの土壌にはキュウリ栽培の各年に200g/m²の割合で高度化成肥料 (N-P₂O₅-K₂O: 15-15-15) を施用した。使用した接ぎ木キュウリは台木が‘ひかりパワーゴールド’、穂木が‘フロンティア’である。供試植物の苗は福島県農業総合センターのガラス温室にて自然光および常温条件下で育苗した。2006年は5月8日に、2007年は5月7日に、2009年は5月3日に、ディルドリン非汚染土壌にキュウリ (*Cucumis sativus* L.) の種子を播種した。キュウリ播種の1日後にカボチャ台木 (*Cucurbita maxima* Duch.) を同じ方法で播種した。キュウリ播種の8日後、カボチャ台木の播種7日後に、接木し、非汚染土壌で栽培した。接木キュウリは2006年および2007年は5月31日に、2009年は6月7日に、ほ場へ移植した。栽植密度はプロットあたり15株とした。接木キュウリは露地で栽培した。キュウリ果実は2006年は7月6-10日に、2007年は6月25日～7月3日に、2009年は6月29日～7月7日に主枝の7～9節に着果したものを収穫した。すべての処理は3反復とした。果実試料はポット試験と同様の処理を行った。

(2) 土壌および植物体の分析

2.1と同様の方法で行った。

4.4.3 結果

このほ場におけるディルドリンの残留は深さ80cmまで存在していた (図4-6)。試験ほ場において AC によるキュウリ果実中ディルドリンの低減効果を調査した (図4-7)。無処理区で栽培したキュウリ果実中ディルドリン濃度は0.022mg/kg fw で、キュウリのディルドリン残留基準値を超えた。一方、AC 施用区 (0.25、0.5kg dw/m²) では施用初年目のキュウリ果実中ディルドリン濃度は両施用区とも0.001mg/kg fw であった。さらに、AC の持続効果を調査した結果、AC 施用1年後では無処理区のキュウリで0.026mg/kg fw であったのに対し、0.25および0.5kg dw/m²施用区とも0.004mg/kg fw であった。AC 施用3年後では無処理区のキュウリで0.020mg/kg fw であったのに対し、0.25および0.5kg dw/m²では、それぞれ0.008mg/kg fw および0.006mg/kg fw であった。

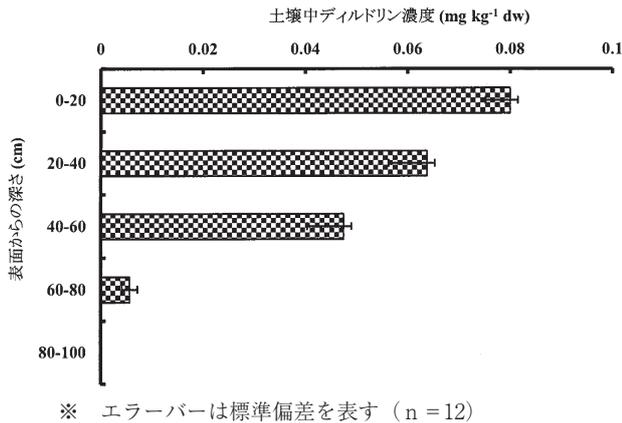


図4-6 試験ほ場の土壤中デILDリン濃度の垂直分布

4.4.4 考察

試験ほ場におけるデILDリンの残留はACを混和した作土層(0-15cm深)だけではなく、80cmまで存在していた(図4-6)。これは1970年代にホワイトアスパラガスを栽培したとき土寄せを行い、その際、深さ30cmよりも深い部分まで深耕したためであると推測している。過去の研究ではDリン剤はKowが高いことから、水にはほとんど溶解せず(Mackay 1997)、土壌施用後は土壌内で移動することは少なく、土壌表層から深さ30cmまでに大部分が残留することが報告されている(川原ら 1971; 桐谷 1971; 川原 1973; 大谷 1988)。

ポット試験の結果を基に、ACをキュウリによるデILDリン吸収に最も効果的な資材として選択し、デILDリン汚染ほ場でキュウリ果実中デILDリン濃度の低減効果を検証した。ポット試験ではACは土壌と十分に混和されたが、ほ場試験では15cmの深さまでしか混和できなかった。しかし、ほ場にACを0.25もしくは0.5kg dw/m²施用した場合、ポット試験同様にキュウリ果実中デILDリン濃度を抑制することができた(図4-7)。一般的にキュウリの根の分布は主に作土層にあることが報告されている(Saito *et al.*, 2011)。そのため、ACの施用により1年目はキュウリへのデILDリン吸収抑制効果が十分にみられた。施用1年後以降は、デILDリン吸収抑制効果が年々低下する傾向にあった。この低下現象の原因として2つ考えられた。一つ目は活性炭の表面が土壌中の有機物や根の分泌物により飽和状態になり、デILDリン吸着能が減少してしまうこと、もう一方は、土壌中に施用した活性炭が、耕起により散乱し、試験区から流出したと考えられる。抑制効果は時間とともに減少する傾向にあるが、実用的な観点から考えると、ACの抑制効果が施用後少なくとも4年間持続することは非常に重要である。Murano *et al.* (2009) はすでに、

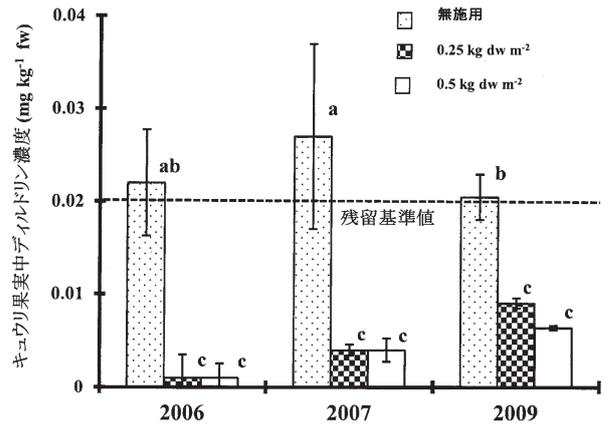


図4-7 試験ほ場における活性炭施用によるキュウリ果実中デILDリンの吸収抑制

ACの土壌への施用によって土壌のpHやCEC、カボチャの生育への影響は見られなかったと報告している。したがって、この試験で土壌に施用したAC量では、養分の利用や植物の成長にはほとんど影響がないと考えられる。次に、コストの観点から吸着資材の有用性について考察した。ほ場試験の結果から、ACの0.25kg施用はキュウリ果実中デILDリン濃度を抑制するのに十分な量であることが明らかになった。したがって、ACの単価は5000円/10kgであることから、ACのコストは10aあたり125,000円で、農業資材としては高価である。しかしながら、抑制効果が少なくとも4年間持続することから、年間あたりのコストは10aあたり30,000円程度となる。これは、キュウリ生産者が受け入れられるコストと思われる。結論として、デILDリン汚染土壌へのACの施用は迅速かつ継続的にキュウリ果実中デILDリン濃度を低下させ、さらに年間のコストもそれほど高くないことがわかった。それゆえ、デILDリン汚染ほ場におけるキュウリ栽培に役立つ、実用的な技術である。しかしながら、この研究では1種類の土壌しか用いていないため、今後の研究では異なるタイプの土壌を用いたACの効果を確認する必要がある。さらに、異なるタイプの土壌でのAC施用量や効果の持続性を調査する必要がある。

4.4.5 要約

ACを用い、現地ほ場にてキュウリ果実中デILDリン吸収抑制効果および持続効果について検証するとともにコスト的視点からACの有用性について検討した。0.25kg施用した場合、無施用と比較して施用1年

後にはディルドリン吸収量が85%に減少し、施用3年後には60%に減少した。0.5kg施用した場合、無施用と比較して施用1年後にはディルドリン吸収量が85%に減少し、施用3年後には70%に減少した。ACのコストは10aあたり125,000円で、農業資材としては高価である。しかしながら、抑制効果が少なくとも4年間持続することから、年間あたりのコストは10aあたり30,000円程度となる。それゆえ、ディルドリン汚染ほ場におけるキュウリ栽培に役立つ実用的な技術であると結論できる。

第5章 総合考察

ディルドリンは K_{ow} （水-オクタノール分配係数）値が高く、土壤に強く吸着することから、水には溶けにくい。このため、降雨や灌水などの水の動きでは流出せず、土壤中での残留性が高いことから、40年以上前に使用禁止となり、現在でも日本の多くの農耕地土壤に残留したままである。さらに、ディルドリンはウリ科植物で特異的に吸収される性質を持っている。土壤中のディルドリンは土壤における残留基準値が設定されていないことから、1970年代に四国地域技術連絡会議では地域における土壤およびキュウリ果実中ディルドリン濃度の関係からキュウリの残留基準値(0.02mg/kg fw)をクリアできるキュウリ作付対策技術を作成した。これによると、土壤中ディルドリン濃度が0.06mg/kg dwを下回るほ場であればキュウリ果実中ディルドリン濃度は残留基準値を超えないと判断され、これが全国的なキュウリ作付判断基準となった。しかしながら、この判断基準値はこの地域で得られたデータをもとに作成されたことから土壤の種類や特性についてほとんど考慮されていないものと考えられる。このため、この判断基準値を用いてキュウリを栽培していた東京都をはじめとするキュウリ産地では出荷したキュウリ果実から残留基準値を超えるディルドリンが検出され、産地を揺るがす大きな社会問題となった。このことから、キュウリ産地では、キュウリ果実におけるディルドリン残留リスクを回避するため、土壤分析を行いディルドリンが検出された場合、作付転換、ほ場転換、深耕、排土・客土などの対策が行われてきた。しかしながら、特に露地栽培のキュウリは収益性の高い作物であることから、ディルドリン残留ほ場においてもキュウリの作付け可能な技術対策の開発が求められている。このため、本研究では土壤中ディルドリン分析値からキュウリ果実中ディルドリン濃度を予測し、汚染レベルに応じたディルドリン対

策技術の開発を試みた。ここでは、各章において十分にふれなかった点についても補足しつつ、全体を通じた総括的な議論を行い、今後の展開の可能性と問題点について述べる。

1. ディルドリン残留ほ場における対策技術について

(1) 各種農作物のディルドリン残留基準値を考慮したキュウリ代替作物の選定

キュウリを作付できない程度にディルドリン汚染レベルが高い土壤についてはキュウリの作付を見送らなければならない。後で述べる低吸収台木品種、吸収浄化技術、吸着資材施用の技術は低汚染レベル(0.005-0.06mg/kg dw)から中汚染レベル(0.06-0.1mg/kg dw)を想定しており、高い汚染レベルであれば、キュウリ中ディルドリン濃度が残留基準値を超えるリスクが高まることから作付転換が望ましい。2010年に北海道ではバレイショから残留基準値(<0.005mg/kg)を超えるディルドリンが検出された。このため、作付転換にあたっては作付品目に注意する必要がある。排土・客土という選択肢もあり、実際に10aのほ場の1m深土壤を入れ替え、キュウリ生産を可能にした生産者も存在するが、キュウリ生産では回収できない程度の費用がかかることから現実的ではない。

以上のようなことを踏まえ、各種農作物の残留基準値を考慮したキュウリ代替作物の選定について考察した。食品衛生法では各作物ごとにディルドリンの残留基準値が設定されているため、対象品目のディルドリン分析値が高くても残留基準値が高ければ、基準値超過のリスクは少ないが、分析値が低くても残留基準値が低ければ基準値超過のリスクが高まる。このため、食品衛生法で定められた残留基準値が低い作物ではウリ科作物以外でもディルドリン残留の可能性が高まる。それゆえ、各種野菜におけるディルドリンの残留基準値超過リスクを評価する指標として、TOF(Tolerance limit over factor: BCF/各種野菜の残留基準値)を提案する。この指標を用いた場合、BCF(生物濃縮係数)はウリ科ではキュウリ、ズッキーニ、カボチャで高いが、TOFは残留基準値の低いキュウリが高く、残留基準値の高いズッキーニやカボチャで低い値を示した。すなわち、キュウリは残留基準値を超えるリスクが高く、ズッキーニやカボチャはキュウリと比べ残留基準値を超えるリスクは低いことがわかる。一方、非ウリ科作物については、可食部が土壤と接するニンジンではBCFはウリ科作物よりも低く、残留基準値も0.1mg/kg fwと高いため、TOFも低い。このため、ニンジンは残留基準値を超えるリスクは低

いと考えられる。これに対し、ダイコンおよびバレイシヨではBCFは低いが、残留基準値が低い (< 0.005mg/kg fw) ことからTOFはズッキーニやカボチャと同等の値となった。これはダイコンやバレイシヨはウリ科作物であるズッキーニやカボチャと同様のデイルドリン残留リスクがあると考えられる。このため、デイルドリン残留ほ場におけるキュウリ代替作物として、他のウリ科作物および残留基準値が低く、可食部が土壌と接する作物の栽培は避けるのが適切であると提案する。

(2) デイルドリン高吸収植物によるファイトレメディエーション技術の開発

土壌中のデイルドリンの吸収に関して、ウリ科植物が普遍的に高い吸収能を持ち、他科にはない特異的なメカニズムの存在が示唆されている (Lichtenstein *et al.* 1965, Otani *et al.* 2008, 永井 1973)。このため、デイルドリンに関してウリ科植物以外はファイトレメディエーション植物としてはほとんど効果がないものと考えられる。ウリ科植物はイネ科植物と比べ、粗放的な栽培がしにくいことからファイトレメディエーション植物として最適とはいえないが、現時点では土壌中からのデイルドリン吸収量を考慮するとウリ科植物から選択せざるをえない。このため、Otani *et al.* (2007) はウリ科の中でも比較的デイルドリン吸収能の高いカボチャ属に着目した。そこで、カボチャ属の中で通常栽培で用いられるセイヨウカボチャ (*C. maxima*)、ニホンカボチャ (*C. moschata*)、ペポカボチャ (*C. pepo*) およびキュウリ台木として用いられるフィソフォリア (クロダネカボチャ: *C. ficifolia*)、これに加えミキスタカボチャ (*C. mixita*) とフォエティディシマ種 (*C. foetidissima*) の6種34原種・系統の種子をデイルドリン残留土壌で栽培し、茎葉部デイルドリン濃度を比較した。この結果、ズッキーニ (*C. pepo*) のデイルドリン濃度が最も高いことがわかった。ズッキーニはペポ種であり、ペポ種が他種と比べデイルドリン吸収能の高い傾向を見出せたのであればペポ種に絞ってスクリーニングを行ったが、カボチャ属各種間のデイルドリン吸収能に一定の傾向がみられなかった。

また、Otani *et al.* はズッキーニ品種間のスクリーニングは行っていない。第3章で述べたようにファイトレメディエーションでは濃度だけではなくバイオマス量が重要である。ウリ科作物は水稻や大豆などと異なり、仕立て方一つで多くのバイオマス量を得ることができる。さらに、収穫する生産物を考慮する必要があるればさらにバイオマス量を増やす栽培体系を追求することができる。しかしながら、ほ場レベルでバイ

オマス量の比較を行うには広大な面積のほ場が必要となる。デイルドリン汚染の問題は風評被害を引き起こす可能性を含んでいることから広大なほ場を確保するのが難しい。このため、Otani *et al.* はバイオマス量については触れていない。しかしながら、デイルドリン吸収能は使用した作物または品種固有のものであり、さらにウリ科作物は仕立て方一つでバイオマス量を増やすことができることから、第3章ではズッキーニを用い、高吸収品種の選抜をするとともに、最も効果的にデイルドリンを吸収除去するためのズッキーニ栽培法の検討を行った。この結果、品種の選抜については特異的に吸収能の高い品種は見当たらなかった。施肥量については露地キュウリ標準栽培の窒素施肥量 30kg / 10 a の2倍である60kg / 10 a が適当であると考えられた。60kg / 10 a 以上の施肥については実施していないが、窒素施肥量の増加は生育促進による密植で、うどんこ病やアブラムシの発生が著しく増加し、期待できるほどの増収効果が得られないと考えられる。また、ファイトレメディエーションは作付けしている間、生産者の収入が皆無になってしまうことから、コスト的に多量の農薬を散布することはできない。このため、60kg / a が適当であると判断した。また、栽植密度については露地キュウリ標準栽培の栽植密度と同レベルが効果的で、密植しても過繁茂になりすぎ、これに伴いうどんこ病やアブラムシの発生が著しく増加し、高い収奪効果が得られなかった。栽培時期についてはキュウリ露地栽培と同様に5月下旬定植が最も効果的であった。栽培期間については90日間が最も効果的であった。90日間より長い期間栽培を試みたがうどんこ病やアブラムシを介したウイルス病の発生により、露地栽培では90日より長い期間栽培することは難しいことがわかった。以上の結果から、最適な条件を基にズッキーニを栽培し、ズッキーニのデイルドリン吸収量と土壌中デイルドリン含量からズッキーニによる土壌からのデイルドリン吸収除去率を算出すると作付1年目、2年目、3年目、4年目および4年間通算のデイルドリン吸収除去率はそれぞれ6.2、4.8、10.7、3.1および25.4%と算出された。ひまわりによる放射性Csのファイトレメディエーション効果と比べるとこれらの値はファイトレメディエーションにより有害物質を吸収除去する技術としては高い吸収除去率であるといえる。しかしながら、前にも述べたとおり、実際の現場ではファイトレメディエーションは処理している間、生産者の収入が皆無になってしまう。したがって、処理期間が長いほど非現実的な技術になってしまう。このため、ファイトレメディエーション単独の技術ではなく、低吸収台木品種の導入等を組

み合わせて評価する必要があると考えられる。

(3) 炭化資材および活性炭を利用したキュウリによる ディルドリンの吸収抑制

低吸収台木品種の導入やズッキーニによるファイトレメディエーションにしても直ちにディルドリン問題を解決できる技術ではない。吸着資材によるディルドリン吸収抑制については Hashimoto (2007) が用いた液状活性炭(大塚化学、活性炭フロアブル、ヤシ殻活性炭20%)を1㎡当たり1L投入すれば効果がみられたが、1L当たり2500円と高価であることから露地キュウリ栽培では実用的でない。キュウリ生産者からは液状活性炭が高価であることから木炭のように比較的安価な資材の効果を検証してほしいとの要望が強い。このため、木炭のような炭化資材と活性炭を用いて、キュウリにおけるディルドリン吸収抑制効果比較を検証する必要があった。さらに、ディルドリン残留ほ場に資材投入後、ディルドリン吸収抑制効果がどのくらい持続するかを検証する必要があった。しかしながら、このような問題に対しほとんど情報がなかった。このため、第4章ではポット試験にて①比較的手に入りやすい安価な炭化資材(木炭、竹炭および籾殻燻炭)を用い、キュウリ果実におけるディルドリンの吸収抑制効果を検証、②①より選抜された炭化資材を改良し、キュウリ果実中ディルドリンの吸収抑制効果を検証、③改良された炭化資材と活性炭を用い、キュウリ果実中ディルドリンの吸収抑制効果を検証した。この結果、木炭でも大量に投入すれば効果が得られる資材もあった。さらに、高温処理や粉碎処理などにより改良することでさらにディルドリン吸収抑制効果が高まることわかった。このため、改良した木炭(WC1000C)と活性炭SS1(味の素ファインテクノ:AC)でのディルドリン吸収抑制効果の検証とそれに対するコスト計算を行った。残留基準値(dieldrin < 0.02mg/kg fw)を下回る水準までディルドリンの吸収を抑えるためにはWC1000Cが54.5g必要であったのに対し、ACは6.25gであった。ACの比表面積はWC1000Cの約4倍であるため、キュウリ果実へのディルドリンの吸収抑制に必要なACの量はWC1000Cの約1/4と推測される。しかしながら、ACは明らかに1/4より少ない量でWC1000Cの抑制効果を示した。ACの特異的な能力は比表面積の影響だけではなく、孔のサイズのような他の要因がディルドリン吸着能に影響しているものと思われる。

また、コストの観点から吸着資材の有用性について考察した。木炭チップ(WC450)1kgあたりの価格は169円で、1000℃加工の木炭(WC1000)の価格は261円である。ACの価格は500円で供試資材の中で最

も高い。しかしながら、WC450、籾殻燻炭(RC)、竹炭(BC)等の吸収抑制効果はほとんど認められなかったため、WC1000CとACのコストを比較した。WC1000を筆者自ら粉碎しWC1000Cを準備したため、WC1000Cの正確な価格は算出できない。それゆえ、使用したWC1000Cの価格はWC1000の価格を使用した。無施用と比較して、キュウリ果実中ディルドリン濃度を50%以上削減するためには、WC1000Cのコストは、ポット当たり14.2円必要であるのに対し、ACのコストは3.1円であった。それゆえ、キュウリ果実中ディルドリン汚染を抑制するのに必要なACのコストはWC1000Cと比較してかなり低いことがわかった。この結果を基に、ACをキュウリによるディルドリン吸収に最も効果的な資材として選択した。

ディルドリン汚染ほ場でACの抑制効果を検証した。ほ場にACを0.25もしくは0.5kg dw/㎡施用した場合、ポット試験同様に2006年の試験でキュウリ果実中ディルドリン濃度を抑制することができた。キュウリの根の分布は主に作土層にあることが推測される。そのため、ACの施用により、1年目はキュウリによるディルドリン吸収抑制効果が十分にみられた。施用1年後以降は、ディルドリン吸収抑制効果が年々低下する傾向にあった。この低下現象の原因として2つの要因が考えられた。一つ目は活性炭の表面が土壌中の有機物や根の分泌物により飽和状態になり、ディルドリン吸着能が減少してしまうこと。もう一方は、土壌中に施用した活性炭が、耕起により散乱し、試験区から流出したと考えられる。抑制効果は時間とともに減少する傾向があるが、0.25kg施用した場合、無施用と比較して施用1年後には85%に減少し、施用3年後には60%に減少した。0.5kg施用した場合、無施用と比較して施用1年後には85%に減少し、施用3年後には70%に減少した。実用的な観点から考えると、ACの抑制効果が施用後少なくとも4年間持続することが非常に重要である。さらに、それぞれの年次で供試植物の成長や歩留まりに対する活性炭施用の影響は観察されなかった。Murano *et al.* (2009) はすでにAC吸着剤の土壌への施用は土壌のpHやCEC、カボチャの生育への影響は見られなかったと報告している。したがって、この試験で土壌に施用した活性炭量は、養分の利用や植物の成長にはほとんど影響がないことがわかった。

また、ほ場で十分に抑制効果の得られるのに必要なAC施用のコストを計算した。ほ場試験の結果から、ACの0.25kg施用はキュウリ果実中ディルドリン濃度を抑制するのに十分であることがわかった。したがって、ACの単価は10kg当たり5000円で、そのコストは

表5-1 ディルドリン汚染レベルとその対策

汚染レベル	汚染範囲	対策技術
無	<0.005mg/kg	そのままキュウリを作付する。
低	0.005mg/kg～0.06 mg/kg	低吸収台木品種を導入する。
中	0.06mg/kg ～0.1mg/kg	粉末活性炭を施用する。
高	0.1mg/kg～0.5 mg/kg	キュウリ代替作物を選択する。
極高	0.5mg/kg～	排土・客土により土壌を入れ替える。

10 aあたり125,000円であることから、農業資材としては高価である。しかしながら、抑制効果が少なくとも4年持続することから、年間あたりのコストは10 aあたり30,000円程度である。これは、キュウリ生産者が受け入れられることのできる費用であると思われる。結論として、ディルドリン汚染土壌へのACの施用は迅速かつ継続的にキュウリ果実中ディルドリン濃度を低下させ、さらに年間のコストもそれほど高くない。それゆえ、ディルドリン汚染ほ場におけるキュウリ栽培のために役立つ実用的な技術である。

2. ディルドリン汚染レベルに応じた対策技術の提案

以上のデータを基に土壌のディルドリン汚染レベルに応じた対策技術を提案したい。土壌のディルドリン濃度が0.10mg/kg dw以上の高汚染土壌ではキュウリ代替作物の作付を推奨する(表5-1)。キュウリ代替作物としてはカボチャやメロンなどのウリ科作物や残留基準値が低く、可食部が土壌と接するいも類や根菜類を除く作物を推奨する。土壌のディルドリン濃度が0.06mg/kg dw以上0.10mg/kg dw未満の中汚染土壌では粉末活性炭SS1の施用を推奨する。粉末活性炭の投入量は0.25kg/m²で、持続効果が低下する4年に一回投入する。土壌のディルドリン濃度が0.06mg/kg dw未満の低汚染土壌ではディルドリン低吸収台木品種の導入を推奨する。低吸収品種としてはOtani *et al.* (2007) が選抜した‘ゆうゆう一輝黒’, Hashimoto が選抜した‘きらめき’があげられる。ズッキーニによるファイトレメディエーションについては中～高汚染土壌で行い、この結果、土壌中のディルドリン濃度が0.06mg/kg dw未満の低汚染土壌になれば、ディルドリン低吸収台木品種を導入する。0.06mg/kg dw以上0.10mg/kg dw未満の中汚染土壌であれば粉末活性炭SS1を施用する。引き続き0.10mg/kg dw以上の高汚染レベルであればキュウリ代替作物の作付を行う。

謝 辞

本論文の作成および取りまとめにあたり、適切なご指導を賜りました東京農工大学大学院生物システム応用科学府、岡崎正規教授、安藤哲教授、佐藤令一教授、豊田剛己准教授および東京農工大学大学院農学府夏目雅裕教授に深甚の謝意を表します。農業環境技術研究所、大谷卓領域長、清家伸康氏、名城大学村野宏達助教には論文作成にあたり有益な御助言を頂きました。

また、福島県農業総合センター、門馬信二前所長、荒川市郎副所長、平子喜一安全農業推進部長、吉岡邦雄生産環境部長、佐藤睦人環境・作物栄養科長および環境作物栄養科の皆様には各種のご協力を頂きましたことに感謝致します。栽培試験においては、福島県農業総合センター村田栄治氏、遠藤信一氏、阿部勇氏に多大なる御尽力を頂きました。土壌分析においては、福島県農業総合センター大越聡氏、根本知明氏、野木照修氏および元福島県農業試験場の菅野忠教農芸化学部長に御助言を頂きました。現地試験の遂行にあたり、福島県北農林事務所安達農業普及所の皆様およびJAみちのく安達農業協同組合の渡辺習氏には多くの助言、ご協力を頂きました。ここに改めて謝意を表します。

本研究は農林水産省委託プロジェクト「生産・流通・加工工程における体系的な危害要因の特性解明とリスク低減技術の開発(野菜等におけるPOPsのリスク低減技術の開発)」で実施いたしました。本研究に御助言およびご協力頂いた皆様に感謝いたします。本研究の取りまとめに至るまでには、その他にも多くの皆様に各種の御助言や御協力を頂きましたことに、心より感謝いたします。

引用文献

- Arao T, N.Ae, M.Sugiyama and M.Takahashi 2003: Genotypic differences in cadmium uptake and distribution in soybean. *Plant soil* 251:247-253
- Barrie LA, Gregor D, Hargrave B, Lake R, Muir D, Shearer R, Tracey B, Bidleman T 1992: Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways. *Sci. Total Environ* 122, 1-74.
- Bucheli TD, Gustafsson Ö 2000: Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environ. Sci. Technol.* 34, 5144-5151
- Chun Y, Sheng G, Chiou CT, Xing B 2004: Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4649-4655.
- Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli TD, Jonker MTO, Koelmans AA, Van Noort PCM 2005: Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation and biodegradation. *Environ Sci Technol.* 39, 6881-6895
- Cornelissen G, Breedveld GD, Kalaitzidis S, Christanis K, Kibsgaard A, Oen AMP 2006: Strong sorption of native PAHs to pyrogenic and unburned carbonaceous geosorbents in sediments. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1197-1203
- Ghosh U 2007: The role of black carbon in influencing availability of PAHs in sediments. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 13, 276-285
- Guo L, Bicki TJ, Hinesly TD, Felsot AS 1991: Bound pesticide residues in soils: a review. *Environ. Pollut.* 108, 3-14
- Hashimoto Y 2005: Dieldrin residue in the soil and cucumber from agricultural field in Tokyo. *J. Pestic.Sci.* 30,397-402
- Hashimoto Y 2007: Reduction of dieldrin concentration in cucumber fruits using Cucurbita rootstocks and activated carbon. *J. Pestic. Sci.* 32, 229-234
- Hülster A, Marschner H. 1994: The influence of root exudates on the uptake Of PCDD/PCDF by plants. *Organohalogen Compd*, 20:31-3.
- Hilber I, Wyss GS, Mäder P, Bucheli TD, Meier I, Vogt L, Schulin R 2009: Influence of activated charcoal amendment to contaminated soil on dieldrin and nutrient uptake by cucumbers. *Environ. Pollut.* 157, 2224-2230
- Ibaraki T, Kuroyanagi N, Murakami M 2009: Practical phytoextraction in cadmium-polluted paddy fields using a high cadmium accumulating rice plant cultured by early drainage of irrigation water. *Soil Sci. Plant Nutr.* 55, 421-427.
- Ishikawa S, N.Ae and M.Yano 2005:Chromosomal regions with quantitative trait loci controlling cadmium concentration in brown rice(*Oryza sativa*). *New Phytol.* 168:345-350
- Jorgenson JL 2001: Aldrin and dieldrin:A review of research on their production, environmental deposition and fate, bioscummulation, toxicology, and epidemiology. *Environ. Health Perspect.* 109,113-139
- Kataoka R, Takagi K, Kamei I, Kiyota H and Sato Y 2010: Biodegradation of dieldrin by a soil fungus isolated from a soil with annual endosulfan applications *Environ. Sci. Technol.* 44, 6343-6349
- Kobayashi H, Sato K, Makano O, Goto S 1983: Determination of aldrin and dieldrin in soil by mass chromatography. *J.Pestic.Sci.* 8, 105-110
- Koelmans AA, Jonker MTO, Cornelissen G, Bucheli TD, Van Noort PCM, Gustafsson Ö 2006: Black carbon: The reverse of its dark side, *Chemosphere.* 63, 365-377
- Lichtenstein EP 1959: Absorption of some chlorinated hydrocarbon insecticides from soils into various crops. *J. Agric. Food Chem.* 7, 430-433.
- Lichtenstein EP 1960: Insecticidal residues in various crops grown in soils treated with abnormal rate of aldrin and heptachlor. *J. Agric. Food Chem.* 8, 448-451.
- Lichtenstein EP, Schulz KR 1965: Insecticide persistence and translocation, residues of aldrin and heptachlor in soils and their translocation into various crops. *J. Agric. Food Chem.* 13, 57-63.
- Lichtenstein EP, Sculz KR, Skrentny RF, Stitt PA 1965: Insecticidal residues in cucumbers and alfalfa grown on aldrin- or heptachlor-treated soils. *J. Econ. Entomol.* 58, 742-746
- Mackay D, Shiu WY, Ma KC 1997: Insecticides. In

- Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals Vol. V Pesticide Chemicals, pp 334-648. Lewis Publishers, New York.
- Mattina MJI, Iannucci-Berger W, Dykas L 2000: Chlordane uptake and its translocation in food crops. *J. Agri. Food Chem.* 48, 1909-1915
- Martinez-iñigo MJ, Almendros G 1992: pesticide sorption on soils treated with evergreen oak biomass at different humification stages. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23, 1717-1729
- Meijer SN, Halsall CJ, Harner T, Peters AJ, Ockenden WA, Johnston AE, Jones KC 2001: Organochlorine pesticide residues in archived UK soil. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1989-1995
- Miura A., Shiratani E., Yoshinaga I., Hitomi T., Hamada K. and Takaki K 2007 Characteristics of the Adsorption of Dissolved Organic matter by Charcoals Carbonized at Different Temperatures. *Jpn. Agric. Res. Q.* 41(3). 211-217
- Murakami M, Nakagawa F, Ae N, Ito M, Arao T 2009: Phytoextraction by rice capable of accumulating Cd at high levels: Reduction of Cd content of rice grain. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5878-5883.
- Murano H, Otani T, Makino T, Seike N, Sakai M 2009: Effects of application of carbonaceous adsorbents on pumpkin (*Cucurbita maxima*) uptake of heptachlor epoxide in soil. *Soil Sci. Plant Nutr.* 55, 325-332.
- Murano H, Otani T, Makino T, Seike N, Sakai M 2010: Dieldrin uptake and translocation in plants growing in hydroponic medium. *Environ. Toxicol. Chem.* 29, 142-148
- Nakamura K 1990: [Behavior of pesticides in soil and other environment.] *J. Pestic. Sci.* 15, 271-281 (in Japanese with English abstract).
- Nash RG, Woolson EA 1967: Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils. *Science*, 157, 924-926
- Otani T and N.Seike 2006: Comparative effects of rootstock and scion on dieldrin and endrin uptake by grafted cucumber (*Cucumis sativus*). *J. Pestic. Sci.* 31:316-321
- Otani T and N.Seike 2006: Rootstock control of fruit dieldrin concentration in grafted cucumber. *J. Pestic. Sci.* 32, 235-242
- Otani T, Seike N, Sakata Y 2007: Differential uptake of dieldrin and endrin from soil by several plant families and *Cucurbita* genera. *Soil Sci. Plant Nutr.* 53, 86-94.
- Parrish, Z. D, J. C. White, M. Isleyen, M. P. N. Gent, W. Iannucci-Berger, B. D. Eitzer, J. W. Kelsey and M. I. Mattina 2006. Accumulation of weathered polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) by plant and earthworm species. *Chemosphere.* 64:609-618
- Ritter L, Solomon KR, Forget J, Stemeroff M, O'Leary C 1998: Persistent organic pollutants. Prepared for the International Programme on Chemical Safety (IPCS) within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC). United Nations Environment Programme (UNEP), Montreal
- Saito T, Otani T, Seike N, Murano H, Okazaki M. 2011: Suppressive effect of soil application of carbonaceous adsorbents on dieldrin uptake by cucumber fruits. *Soil Sci. Plant Nutr.* 57, 157-166
- Saito T, Otani T, Seike N, Okazaki M. 2012: A comparison of dieldrin residues in various vegetable crops cultivated in a contaminated field. *Soil Sci Plant Nutr.*
- Sakai M, Seike N, Murano H and Otani T. 2009: Relationship between dieldrin uptake in cucumber and solvent-extractable residue in soil, *J. Agric. Food Chem.* 57, 11261-11266
- Seike N, Kashiwagi N, Otani T. 2007. PCDD/F contamination over time in Japanese paddy soils. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2210-2215.
- Sluszny C, Graber ER, Gerstl Z 1999: Sorption of s-triazine herbicides in organic matter-amended soils: Fresh and incubated systems. *Water Air Soil Poll.* 115, 395-410
- United Nations Environment Programme 2001: Final Act of the Conference of Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants: Conference of Plenipotentiaries on the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, United Nations, NY.
- White, J. C. 2001: Plant-facilitated mobilization and translocation of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene (p,p'-DDE) from an agricultural soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 20:2047-2052

- White JC, Wang X, Gent MPN, Iannucci-Berger W, Eitzer BD, Scultes NP, Arienzo M, Mattina MI 2003: Subspecies-level variation in the phytoextraction of weathered p,p'-DDE by Cucurbita pepo. Environ. Sci. Technol. 37, 4368-4373.
- White JC, Parrish ZD, Isleyen M, Gent MPN, Iannucci-Berger W, Eitzer BD, Mattina MI 2005: Influence of nutrient amendments on the phytoextraction of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene by cucurbits. Environ. Toxicol. Chem. 24, 987-994.
- World Health Organization 1989: Environmental Health Criteria 91; Aldrin and Dieldrin. World Health Organization, Geneva.
- Yu XY, Ying GG, Kookana RS 2006: Sorption and desorption behaviors of diuron in soils amended with charcoal. J. Agri. Food Chem. 54, 8545-8550.
- Yu XY, Ying GG, Kookana RS 2009: Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. Chemosphere, 76, 665-671.
- 石本茂, 山本公昭, 奴田原誠克 1973: 高知県における農薬残留対策 植物防疫 27, 425-427
- 大谷卓, 清家伸康 2008: 植物の力で農耕地のPOPsリスクを低減する農業および園芸 83, 449-456
- 大谷良逸 1988: 土壌処理農薬の土壌中での挙動 兵庫県立中央農業技術センター特別報告 12, 133-147
- 乙部裕一, 佐藤龍夫 1998: 作物の有機塩素殺虫剤(ディルドリン)吸収特性 北海道立農業試験場集報 75, 21-24
- 川原哲城, 高沼重義, 和田健夫, 呉羽好三, 中村広明 1971: 作物および土壌に残留する有機塩素剤に関する研究 農薬検査所報告 11, 67-72
- 川原哲城 1973: 有機塩素殺虫剤の土壌中における残留と消長 植物防疫 27, 402-406
- 桐谷圭治 1971: 塩素系殺虫剤の環境汚染 四国植物防疫研究 6, 1-44
- 環境省 2004. POPs-残留性有機汚染物質 -<http://www.env.go.jp/chemi/pops/pamph/index.html>
- 菅野紹雄, 上村昭仁 1978: キュウリの果皮・果肉の硬さ測定法とその品種間差異 野菜試験場報告 B2: 25-42
- 近藤治美, 天川映子, 佐藤寛, 安田和男, 大貫憲一, 秋葉美智子, 金谷和明 (2003): 多摩地域産きゅうりにおけるディルドリン検出に関する事例研究 東
- 京健安研七年報 54, 132-135
- 佐々木亨 1973: 農薬残留対策とその現状 植物防疫 27, 395-396
- 四国地域技術連絡会議 1973: ドリン系農薬と野菜栽培 四国農業の技術情報 5, 2-12
- 末永弘 1973: 福島県における農薬残留対策 植物防疫 27, 418-420
- 須田鉄弥, 岩田直記, 山田要 1976: ウリ科植物を接ぎ木台木としたキュウリによる土壌中のドリン剤の吸収 農薬誌 1: 59-63
- 高野光之丞, 石川元一 1957: 麦トビムシモドキに対するドリン剤の効果 関東東山病害虫研究会報 8, 51
- 高野光之丞, 石川元一, 村上正雄 1961: ムギトビムシモドキの防除薬剤 関東東山病害虫研究会報 4, 27
- 永井洋三 1973: ドリン系農薬の土壌残留と野菜の安全栽培対策 農業および園芸 48: 1312-1316
- 永井洋三 1973: 徳島県における農薬残留対策 植物防疫 27, 423-424
- 日本植物防疫協会 1958-1972: 農薬要覧 1958-1972 「農林水産省野菜・茶業試験場2001: 野菜の接ぎ木栽培の現状と課題 36-37」
- 橋本良子 2008: ドリン剤を含む土壌施用農薬の土壌残留特性の解明および作物への吸収移行に関する研究 東京都農林総合研究センター研究報告 3
- 藤吉臨, 山中正博, 高崎登美雄 1984: シロトビムシ類によるコムギの被害とその防除 福岡県農業総合試験場研究報告 4, 43-46
- 正木十二郎 1958: 麦の播種時の病害防除 植物防疫 12, 437-440
- 丸論, 加藤三奈子 1977: キュウリによるディルドリン, エンドリンの吸収 関東東山病害虫研究会報 24, 142-143
- 村上正雄 1989: ムギの病害虫と対策 今月の農業 33, 46-50
- 福島県農林水産部 2006: 福島県施肥基準
- 山本公昭, 坂本信行, 奴田原誠克 1973: 野菜の種類別にみた有機塩素系殺虫剤の残留比較 高知農林研報 5: 1-8
- 山本公昭, 奴田原誠克 1974: 農耕地のディルドリン残留調査におけるサンプリング誤差 高知県農林技術研究所研究報告, 6 57-58

Summary

Aldrin and dieldrin, categorized as a group of persistent organic pollutants (POPs), are insecticides used on crops. In Japan, aldrin and dieldrin were registered in 1954, and were used extensively on arable land for insect control. Although they were not manufactured in Japan, 3,300 t of aldrin and 683 t of dieldrin were imported from 1958 to 1972. Because of their extreme persistence in the environment and the fact that their accumulation in crops poses a potential threat to human health, the Japanese Government banned the use these chemicals for food crops in 1971, and their use as pesticides was prohibited in 1975. Aldrin is easily oxidized to dieldrin in soil, and dieldrin is extremely stable in soil. As a consequence, soils continue to remain contaminated with dieldrin, even though aldrin and dieldrin have not been used for the past 40 years. In recent years, dieldrin at concentrations exceeding the limit set by the Food Sanitation Law of Japan (dieldrin <0.02 mg kg⁻¹ fresh weight) has been detected in cucumber fruits produced in some areas of Japan. It is known that cucurbits take up considerable amounts of dieldrin from the soil. Therefore, changing from cucumber to non-cucurbits would appear to be an effective strategy for avoiding dieldrin pollution in food crops. However, cucumber is a profitable crop, and therefore farmers require an alternative means of reducing dieldrin uptake in cucumber plants. In this study, we carried out soil diagnostics in dieldrin contaminated field and then suggested development of technical measures depending on the level of dieldrin contamination in field.

1) Selection of alternative crop of cucumber in dieldrin contaminated field and investigation of dieldrin absorption characteristics of various crops

As a result of soil diagnostic, high levels of dieldrin in field contamination is to avoid planting and we should produce alternate crop. Therefore, we compare the dieldrin absorption characteristics with various crops, select practical crops, and then we selected considering MRLs prescribed in the Food Sanitation Law. As a result of this, Considering these TOF values, we propose that Cucurbitaceae crops,

root crops (especially Japanese radish), tubers (especially potato), and leafy vegetables (especially komatsuna), in which dieldrin tolerance limits are set at low concentrations, are not appropriate for cultivation in dieldrin-contaminated fields.

2) Development of phytoremediation with dieldrin by high absorption plant

We suggested that dieldrin in contaminated field was absorbed and remediated by zucchini with high absorption capacity of dieldrin. As a result of this, we were able to remove dieldrin from the soil of about 25% in the 4 years.

3) Suppressive effect of soil application of carbonaceous adsorbents on dieldrin uptake by cucumber fruits

In pot experiments, we investigated the capacity of carbonaceous adsorbents (biochars and activated carbon) to sequester dieldrin, attempted to optimize the capacity of a biochar, and compared the suppressive effect of the optimized biochar with that of activated carbon on dieldrin uptake in cucumber fruits. On the basis of the results of these experiments, we selected a practical adsorbent and then examined its effect in a field experiment for 4 years. And we also calculated the cost of the selected adsorbent necessary to maintain a sufficient suppressive effect in the field for considering the practicality.