

論文題目: OCCURRENCE OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES (OCPs) IN THE AQUATIC ENVIRONMENT OF OKINAWA ISLAND, JAPAN

(沖縄本島の水圏環境中における有機塩素系農薬に関する研究)

Water quality in aquatic and coastal areas is changing in response to rapidly increasing use of chemical organic substances such as pesticides and herbicides. Coastal coral reefs, like marine coastal ecosystems are increasingly exposed to growing loads of these organic substances from the land. Terrestrial runoff is therefore a growing concern for most nations endowed with coral reefs including Okinawa Island. This study evaluates the current status of contamination with Organochlorine pesticides (OCPs) in water, sediments, representative biota and air samples collected in Okinawa Island. The possible eco-toxicological effects of Organochlorine pesticides on marine life including corals are also discussed. The Aja River, Asato River, Houtoku River, Kokuba River and Okukubi River were selected for water, sediments and biota sampling and the campus of the University of the Ryukyus for air sampling. As stated in Chapter Three the detected pesticide compounds in the river water were Aldrin, $\alpha,\beta,\delta,\gamma$ -BHC, Dieldrin, Heptachlor epoxide (isomer B) and Methoxychlor. The highest concentration of Organochlorine pesticides were 101.2 ngL^{-1} (Aldrin) (Oku); 84.9 ngL^{-1} (α -BHC) (As); 62.6 ngL^{-1} (β -BHC) (Aj); 50.0 ngL^{-1} (δ -BHC) (Ko); 53.4 ngL^{-1} (γ -BHC) (As); 178.7 ngL^{-1} (Dieldrin) (Oku); 38.0 ngL^{-1} (Heptachlor epoxide) (Ko) and 39.0 ngL^{-1} (Methoxychlor) (Oku). It was suggested that the possible sources of these compounds may have come from the runoffs near residential areas (Aja, Asato, and Houtoku), commercial and naval ports (Kokuba) or agricultural activities (Okukubi). Some concentrations of the toxic organic compounds found in this study are likely pose a threat to the health of marine organisms such as mollusks and possibly corals. In the surface sediments, the detected compounds were Aldrin, $\alpha,\beta,\delta,\gamma$ -BHC, Dieldrin, and Methoxychlor as described in Chapter Four. The OCPs concentration of the surface sediments for the selected rivers ranged from ND-112.6 ngg^{-1} (dry weight). The highest concentration of Organochlorine pesticides were 112.6 ngg^{-1} (dry weight) (Dieldrin) (Oku); 85.4 ngg^{-1} (dry weight) (Aldrin) (Oku); 81.3 ngg^{-1} (dry weight) (α -BHC) (Asato); 66.2 ngg^{-1} (dry weight) (β -BHC) (Aja); 47.8 ngg^{-1} (dry weight) (γ -BHC) (Asato); 52.0 ngg^{-1} (dry weight) (δ -BHC) (Ko); 4.8 ngg^{-1} (dry weight) (Heptachlor epoxide) (Asato); 69.4 ngg^{-1} (dry weight) (Methoxychlor) (Oku). The Organochlorine pesticide residues were detected due to re-adsorption in sediments. The possible sources of these OCP compounds are still unknown but they may be come from similar sources as water. The detected compounds in biota samples (tilapia and oysters) which were Aldrin, α,β,γ -BHC, Endrin and Dieldrin as elucidated in Chapter Five. The concentrations of Organochlorine pesticides ranged from ND-34.1 ngg^{-1} (Dieldrin) (Okukubi River), ND-15.3 ngg^{-1} (Aldrin) (Kokuba River), ND-25.6 ngg^{-1} (α -BHC) (Kokuba River), ND-3.70 ngg^{-1} (β -BHC) (Kokuba River) and ND-3.20 ngg^{-1} (Endrin) (Okukubi River). Due to previous agricultural applications, residential discharge and difficulty of degradation, there still exists a variety of OCPs residues in fish and aquatic invertebrates such as oysters. Chapter Six, revealed the detection of Organochlorine pesticides such as cis-Chlordane, trans-Chlordane, Endosulfan II and Heptachlor in air samples. The OCPs concentration ranged from ND- 4.67 pg/m^3 (cis-Chlordane) (Week 3), ND-0.66 pg/m^3 (trans-Chlordane) (Week 2), ND-0.56 pg/m^3 (Endosulfan II) (Week 1) and ND-0.36 pg/m^3 (Heptachlor) (Week 1). The concentrations of OCPs detected are very low compared to the study done by Primbs, 2004 in the northern part of Okinawa. It is clear that OCPs detected in the northern part comes from the long range atmospheric transport from other regions. The level of OCPs are generally below the threshold level (100 ngL^{-1}) set by the WHO and Japanese Ministry of Environment, however some sites showed the concentration detected were higher than the permissible level set by the WHO and Japanese Ministry of Environment especially for the cases of Dieldrin (178.7 ngL^{-1}) (water); (112.6 ngg^{-1}) (sediments) and Aldrin (101.2 ngL^{-1}) (water). Overall, this study shows that the aquatic ecosystems around the Okinawa Island are contaminated by toxic organic contaminants (OCPs) which may pose a risk to the health of marine life.

Name Taema Sia Imo

平成20年2月15日

琉球大学大学院
理工学研究科長 殿

論文審査委員			
主査 氏名	大森	保	
副査 氏名	渡久山	章	
副査 氏名	大出	茂	
副査 氏名	新垣	雄光	



学位（博士）論文審査及び最終試験の終了報告書

学位（博士）の申請に対し、学位論文の審査及び最終試験を終了したので、下記のとおり報告します。

記

申請者	専攻名 海洋環境学, 氏名 Taema Sia Imo 学籍番号 058557C		
指導教員名	大森 保		
成績評価	学位論文 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格	最終試験 <input checked="" type="radio"/> 合格 <input type="radio"/> 不合格	
論文題目	Occurrence of Organochlorine Pesticides (OCPs) in the Aquatic Environments of Okinawa Island, Japan (沖縄本島の水圏環境中における有機塩素系農薬に関する研究)		
<p>審査要旨（2000字以内）</p> <p>1) 提出された学位論文の概要は以下の通りである。</p> <p>有機塩素系農薬は、人間活動によって殺虫剤や除草剤、防黴剤等として使用され、環境中に残留して、野生生物などの生態系への重大な影響を与えることが危惧されている。また、熱帯・亜熱帯の浅海に広く分布するサンゴ礁は、地球温暖化や人間活動等のさまざまな影響を受けて衰退傾向にある。</p> <p>本研究は、水圏生物の生態系に影響を与えると思われる有機塩素系農薬について。主として沖縄本島の河川水域における残留の実態・分布と挙動について明らかにし、生態系への影響についての知見を得ることを目的として行われた。</p>			

(次頁へ続く)

(審査要旨つづき)

試料は、2005年7月～2006年2月の8ヶ月間に、沖縄本島南部の代表的な4つの都市河川と北部の農業域の1河川の各々8地点から、河川水(296試料)、堆積物(296試料)および水圏生物(12試料)が採集された。またグローバルな物質循環過程で輸送される有機塩素系化合物との比較のために大気粉塵(3試料)が採集された。

有機塩素系農薬の分析は、固相抽出—アセトン溶離による精製濃縮し、電子捕獲型検出器(ECD)付ガスクロマトグラフ装置にて行われた。この装置による有機塩素系農薬の検出限界は、水試料で $0.03-0.1 \text{ ngL}^{-1}$ 、固体試料で $0.03-0.9 \text{ ngg}^{-1}$ であった。その結果、水圏環境試料および大気粉塵試料から12種類の有機塩素系農薬が検出された。

まず第3章では、OCPsの河川水中の上流から下流にかけての空間分布と月変動について議論された。河川水試料中においては、高いOCPs濃度は、都市河川では、安里川： α -BHC(84 ngL^{-1})、 γ -BHC(53 ngL^{-1})、安謝川： β -BHC(62 ngL^{-1})、国場川： δ -BHC(50 ngL^{-1})、Heptachlor epoxide(4 ngg^{-1})で測定され、人口密集地や港湾地域で高い傾向を示した。北部河川では億首川でAldrin(101 ngL^{-1})、Dieldrin(178 ngL^{-1})、Methoxychlor(9 ngL^{-1} 億首川)が測定され、農業活動に由来する可能性が示唆された。これらは10月採集された試料で高い傾向を示した。

第4章では、河川堆積物中のOCPsの空間分布と月変動について議論された。都市河川における高いOCPs含有量は、安里川： α -BHC(81 ngg^{-1})、 γ -BHC(47 ngg^{-1})、安謝川： β -BHC(66 ngg^{-1})、国場川： δ -BHC(52 ngg^{-1})、Heptachlor epoxide(4 ngg^{-1})が検出され水試料と比較して約1000倍高い値を示した。北部河川では億首川でAldrin(85 ngg^{-1})、Dieldrin(112 ngg^{-1})、Methoxychlor(69 ngg^{-1})が検出された。堆積物試料も10月に高い値を示した。代表的なOCPsである α -BHC含有量は、各河川において堆積物中の有機炭素含有量(OC)との強い正の相関を示した。

第5章では、国場川および億首川で採集された生物試料(魚6試料および貝6試料)中のOCPsについて議論された。生物試料中では、Aldrin($0-15 \text{ ngg}^{-1}$)、 α -BHC($0-25 \text{ ngg}^{-1}$)、 β -BHC($0-3 \text{ ngg}^{-1}$)、Dieldrin($0-28 \text{ ngg}^{-1}$)、Endrin($0-3 \text{ ngg}^{-1}$)が検出された。国場川の生物試料では河川水および堆積物中のOCPs濃度に対応した濃度を示した。しかし億首川では顕著な関係は視られなかった。

第6章では、2007年3月～4月にかけて採集された大気粉塵中のOCPについて議論された。検出されたOCPsは、cis-Chlordane(ND- 4.67 pg/m^3)、trans-Chlordane(ND- 0.66 pg/m^3)、Endosulfan II(ND- 0.56 pg/m^3) (Week 1) and Heptachlor(ND- 0.36 pg/m^3)であり、沖縄本島水圏環境で検出されたOCPsと組成が異なるものであった。

以上の結果より、有機塩素系農薬の使用が禁止されているが、沖縄本島の水圏環境に残留して存在することが明らかにされた。

2) 学位論文の審査

本学位論文の研究内容は、サンゴ礁周辺環境中における有機塩素系農薬の残留の実態、分布と挙動に関する重要な知見を与えるものであり、本学位論文で得られた成果の多くは、国際学会および国際学術雑誌において公表されており、国際的に認められる水準にあると判断できる。

学位論文および参考論文として提出された4編の査読付き学術論文(1編は印刷中)、および、平成20年2月5日(火)13時00分～14時00分に理系複合棟202教室において行われた博士論文の口頭発表による最終試験を厳正に審査した結果、提出された学位論文が博士の学位論文として十分な内容を持つものであることを全員一致で認め、学位論文および最終試験を合格とした。