

[総合報告]

## 有機塩素剤の環境残留状況

昆野信也 斎藤茂雄 杉崎三男 倉田泰人 細野繁雄  
渡辺洋一 高橋基之 長森正尚 唐牛聖文

### 要 旨

旧埼玉県公害センターでは、化学物質環境調査の一環として、平成4年から8年にかけて「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の指定する第1種特定化学物質とその関連物質について環境残留状況調査を行った。この調査の一部は既に簡易な報告書としてまとめているが、全体像については未発表のままであった。これらのデータは平成12年度に開設した環境科学国際センターに引き継がれたので、その全体像を整理するとともに改めて解析を行ったところ、以下の4点が明らかになった。

一般環境大気中からPCBとクロルデン類は常時検出された。捕集法はウレタンフォームを吸着材とするハイポリウムエアサンプリングが有効であったが、夏季には trans-Chlordane に若干の破過が認められた。

大気中から検出されるクロルデン類の組成は、かつて白蟻防除に使用されていた工業用クロルデンの組成とは著しく異なり、ノナクロルの比率が高くなっていた。

各河川から捕獲されたコイ科魚類(5種、40体)は全てPCBとDDEを蓄積しており、38体はクロルデン類も蓄積していた。

魚類に蓄積されたクロルデン類の組成は大気中における組成ともかなり異なるが、魚種毎に特徴があって、河川環境における食物連鎖の栄養段階を反映しているものと考えられた。

キーワード：ハイポリウムエアサンプラー、環境中のPCB、環境中のクロルデン、コイ科魚類の食性

### 1 はじめに

旧埼玉県公害センターでは行政依頼により、平成2年度からクロスメディアの研究班を発足させ、大気、水質、底質、魚類を対象に未規制化学物質の調査を開始した。この事業は5ヶ年計画で、60余りの物質の分析法を年次計画に沿って研究開発し、確立した分析法による調査結果を毎年報告するというものであった。2～3年度は未規制で使用量の多い物質順に分析法の開発と同時並行で調査を行ったが、平成4年度からは化学物質の使用量より毒性に注目するよう計画変更となって、すでに使用禁止となっている有機塩素剤の環境残留状況も調査対象となった。

そこで研究班では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」の指定する第1種特定化学物質とその関連物質のうち、いずれかの調査媒体から検出されそうな20物質を選定し、急遽、分析手順を整えて5ヶ年計画に編入した。しかしながら、単年度では状況把握は難しいため、5年度からは別枠の継続事業「GC/MSモニタリング調査」として8年度まで、従来の計画に並行して実施することとした。

平成6年度までの5ヶ年計画の実施において、研究班では24件の分析法を採用し、副次的に分析可能となった物質も加え、117物質の環境濃度を測定した。これらの分析手順とそれによる定量結果は、平成7年度に「化学物質環境モニタリング調査(平成2～6年度報告)<sup>1)</sup>」としてまとめた。その中にGC/MSモニタリング調査の前半部分は分析例として収録されているが、報告書作成後も継続された調査の後半2年分の原データは行政報告以外には未発表のままであった。そこで改めて平成4年度以降の5年分のデータを総合的に再検討したところ、大気試料採取における技術的知見、魚類に蓄積した各種有機塩素化合物における生態学的知見が得られたので、GC/MSモニタリング調査全体の紹介を兼ねて、報告する。

### 2 調査対象物質

我国において、現在では製造・輸入が禁止されているが、過去における使用で環境中に放出され、現在でも環境に残留しつづける毒性物質を調査対象とした。具体的な薬剤名

表1 対象とした有機塩素剤の使用期間

物質名	農薬用途		他の用途	化審法指定年
	登録期間	禁止年		
アルドリン	1954 ~ 1975	1971	-	1981
ディルドリン	1954 ~ 1973	1971	白蟻防除	1981
エンドリン	1954 ~ 1975	1971	-	1981
DDT	1948 ~ 1971	1971	白蟻防除	1981
ヘプタクロル	1957 ~ 1972	1972	-	クロルデンに編入
クロルデン	1950 ~ 1968	1968	白蟻防除	1986
HCH	1948 ~ 1971	1971	-	-
PCB			使用期間 1948 ~ 1972	1974

は表1に示す通りであるが、DDTにはo,p'体とp,p'体が、クロルデンにはtrans-Chlordane(t-C)、cis-Chlordane(c-C)、trans-Nonachlor(t-N)、cis-Nonachlor(c-N)が、HCHには体、体、体、体がそれぞれ含まれる。またDDTの代謝物質としてp,p'-DDEとp,p'-DDDを、ヘプタクロルの代謝物質としてHeptachlor epoxideを、クロルデンの代謝物質としてOxychlordaneを選定しており、PCBについては、要監視の意味でPCTも加えて、分析項目は20項目とした。

なお、これらの構造式は巻末の付図1に示す。

### 3 分析法

各媒体試料から調査対象物質を抽出し、内標準を加えたヘキサン溶液として、必要に応じた濃縮を行い、GC/MS(SIM法)で定量を行った。なお分離カラムとしては塩素系農薬類にはPTE-5(0.25mm-id×30m)を、PCB・PCTにはDB-1(0.25mm-id×30m)を用いた。

GC/MSに導入するための試料形態に持ち込む手順については、媒体毎に異なり、また年度毎に改良を加えたりしており、各個に紹介するには繁雑であるので、ここではアウトラインを示すにとどめ、詳細は先に紹介した報告書<sup>1)</sup>を参照されたい。

#### 3.1 大気

大気試料はハイボリウムエアサンプラーを用い、24時間で1,000 m<sup>3</sup>以上通気させて浮遊粉塵を捕集する。捕集材として石英繊維濾紙(QFF)を、バックアップ吸着材としてウレタンフォーム(PUF)を用いた。捕集後のQFFとPUFは別々に5%Ether/Hexaneで24時間ソックスレー抽出を行い、それぞれの抽出液を濃縮してシリカ系とアルミナ系のカートリッジで順次クレンジングをかけ、溶出液に内標準を加える。塩素系農薬分析後、余量に硫酸処理とシリカゲルクレンジング

をかけ、PCB・PCT分析を行った。

#### 3.2 雨水

雨水は、口径4.2cmのガラスロートを備えた雨水採取装置を4基用い、1mm毎に分画採取した。各分画雨水はヘキサン抽出し、大気と同じ手順で分析した。ただし雨水は少量のため塩素系農薬のみを定量した。

#### 3.3 水質及び底質

環境庁の「水質・底質モニタリング調査マニュアル(1991)」に準拠して、河川水については試料1,000mlをヘキサン抽出し、河川底質については試料25gから有機成分をディーンスターク蒸留でヘキサン溶液に移し、共に1mlまで濃縮した。これを分割して、塩素系農薬分析とPCB・PCT分析に供した。

#### 3.4 魚類

平成4年度は「衛生試験法・注解(1980)」に準拠して、魚肉40gをAcetone/Hexaneでホモジナイザー抽出して水洗後、Acetonitrile/Hexaneの相間移動を利用して目的成分をヘキサン相に集める方法を採用したが、操作が煩雑なため、平成5年度からは魚肉をホモジナイザー抽出して水洗するまでは同じであるが、その後は脂肪層のみを回収して、ここから透析によって目的成分をヘキサン相に集める方法に変えた。このことにより試料量を2.5倍にでき、ブランクレベルも下がり、全成分について検出限界を従来の1/3に設定できた。

### 4 媒体別検出概要

#### 4.1 大気

本調査を実行するために改造を施したハイボリウムエアサンプラーは1基のみで、サンプリングは運用実験も兼ねていたため、旧公害センター(浦和市:付図2参照)の屋上を観測

定点とした。平成4年10月から平成8年2月までの41ヶ月の間に、ランダムに20回の24時間採気を行った。観測結果は付表1に示すが、各回すべてでPCBとクロルデン類が検出された。またドリン類、DDTとその代謝物、HCH、PCTはすべてで検出されなかった。

PCBの定量値は0.041~0.48ng/m<sup>3</sup>の範囲であり、平均値0.208ng/m<sup>3</sup>、中央値0.134ng/m<sup>3</sup>であった。高値の出現は夏季に集中しており、冬季から春季に低値を与える傾向にあるが、年度間で明らかな差は見出されなかった。

クロルデン類は t-C、c-C、t-N、c-N の合計で 0.007~1.57ng/m<sup>3</sup> と非常に大きな変動幅を持つが、平均値 0.276 ng/m<sup>3</sup>、中央値 0.152ng/m<sup>3</sup>であった。とびぬけた高値は平成4年秋と5年夏に観測されており、それ以後は夏季に若干高い値を示すものの、年を追って低下の傾向にあった。また平成7年には降雨を採取して、1mm毎に分画して分析したが、付表2に示すように、クロルデン類として7.44~13.37ng/m<sup>2</sup> Rainfall (1降雨として1m<sup>2</sup>の土地に降下した量)の定量値が得られている。

#### 4.2 水圏

水圏においては河川水、河川底質、魚類を調査媒体としたが、調査の定点として、利根川・利根大堰、荒川・親鼻橋、荒川・秋ヶ瀬堰、新河岸川・笹目橋、入間川・入間大橋、中川・八条橋、綾瀬川・内匠橋の7地点(付図2参照)を選定し、河川水は年2回、河川底質は年1回の試料採取を行い、魚類は当該地点の漁場を管理する漁業協同組合に、魚種を特定せずに採捕を依頼した。

##### 4.2.1 河川水

5年間で70体の河川水を分析したが、全地点で全成分が不検出であった。

##### 4.2.2 河川底質

5年間で34体の底質を分析したが、砂質の試料では全成分が検出限界以下であり、多少なりともヘドロを含む15体から、いくつかの成分が検出された。結果は付表3に示すが、表には検出限界以下の参考値も含めた。この15体のうち検出成分としてはクロルデン類が最も頻度が高く(15/15)、次いでPCB(12/15)、そして p,p'-DDTの代謝物としての p,p'-DDE(5/15)、p,p'-DDD(1/15)で、p,p'-DDTも1体から検出されている。ドリン類、HCH、PCTについては全て不検出であった。

クロルデン類ではクロルデンのみからノナクロルを含むものまであって、総クロルデンとして0.26~22.8 μg/kg·dry の範囲であるが、2 μg/kg·dry を超えるものは3体のみで、15体の中央値は1.0 μg/kg·dryであった。

PCBは採取地点によって非常に大きな差があり、検出値の半数が検出限界(1.7 μg/kg·dry)の2倍以内であるのに比

べ、内匠橋では5回共に74~780 μg/kg·dry(5回平均値365 μg/kg·dry、中央値150 μg/kg·dry)という高い値を記録した。これに次ぐのは平成4年の笹目橋での41 μg/kg·dry のみであった。

DDEについても検出地点は限定され、内匠橋で3回(1.1~8.3 μg/kg·dry)、笹目橋で2回(0.49、4.0 μg/kg·dry)であった。なお、DDTは平成4年に入間大橋で 3.3 μg/kg·dry が、DDDは平成6年に笹目橋で1.0 μg/kg·dry が検出されたのみであった。

##### 4.2.3 魚類

5年間で40体のコイ科魚類を分析したが、その内訳はコイ13体、ゲンゴロウブナ(表中ではヘラブナと表記)11体、ギンブナ7体、ウグイ6体、ニゴイ3体である。分析結果は付表4に示すが、すべての検体からPCBとp,p'-DDEが検出され、38体からクロルデン類が検出された。

以上の三群が主要な汚染物質と見られるが、魚体へのそれぞれの蓄積量は幅が広く、個体差が大きい。魚種毎に見ても大型ほど蓄積量が増加するということはなく、またそれぞれの群の蓄積量には一般に相関は認められない。ただし例外的に三群共にとびぬけて高い蓄積量を持つ個体(平成8年中川産ギンブナ)があり、PCB 330、総クロルデン 409、p,p'-DDE 208(いずれも単位は μg/kg·whole)であった。

魚種毎の汚染状況を概観するために平均値での比較を試みたが、この個体の様にとびぬけて高い値をとるものの影響を除くため、魚種毎の全平均をとって、その3倍以上の値は特異値として除外した後、改めて平均値を求めると表2の様になる。

表2 魚種毎の平均蓄積量(μg/kg·whole)

魚種	PCB(算入体)	DDE(算入体)	総クロルデン(算入体)
コイ	21.2(10)	10.7(12)	14.7(10)
ヘラブナ	21.7(10)	5.9(10)	15.5(10)
ギンブナ	28.3(6)	5.5(6)	10.1(6)
ウグイ	6.3(6)	5.1(6)	5.0(5)
ニゴイ	3.5(3)	2.8(3)	1.9(3)

魚種毎では相対的にギンブナはPCBを、コイはDDEを、ゲンゴロウブナはクロルデン類を蓄積しやすい傾向が窺える。ウグイとニゴイは小型の試料が多かったことから、各群とも蓄積は低水準であった。

以上の他に p,p'-DDDが半数の20体から検出され(詳細は後述)、p,p'-DDTは3体から検出された。この3体はコイ2体とゲンゴロウブナ1体であるが、コイは2体ともディルドリンを伴っており、ゲンゴロウブナではアルドリンとヘブタクロル

を伴っていた。アルドリンとヘプタクロルはこの1体のみからの検出であるが、ディルドリンはこの他にコイ2体、ギンブナ2体、ウグイ1体からも検出されている。またヘプタクロルの代謝産物であるヘプタクロルエポキサイドはコイ2体から検出されたが、うち1体は -HCHを伴うとともにコイとしては最も高いPCB蓄積量を持ち、もう1体のコイもPCB蓄積量についてはこれに次ぐものである(この2体のPCB量は表2に不算入)。HCHについては 体と 体を持つコイが1体あった。

## 5 検討

### 5.1 大気試料採取法の検証

過去に使用禁止となりながら、現在も環境中に残留していると考えられる有機塩素剤を系統的に大気中から検出定量しようという試みは初めてのものであり、平成4年時点では確立された測定方法は無かった。そこで大気中のPCBを捕捉する方法として従来より検討されていた、ウレタンフォームをバックアップ吸着材とするハイボリウムエアサンプラーによる捕集法を試みることにした。

この捕集法では、大気中のPCBが前段の石英繊維濾紙(QFF)と後段のウレタンフォーム(PUF)にどの程度の比率で配分されるかについて確定的な情報は無く、また常温での蒸気圧がPCBより一般的に高いと見られる塩素系農薬の捕捉にPUFが有効に働くか否かも未知であった。

このため、本調査では後段のPUFを二枚重ねとして運用し、大気吸引後のPUFとQFFを別々に抽出して分析したが、これはそれぞれへのPCBの配分を確認する目的を持っていた。またどのような塩素系農薬が捕捉されるか、捕捉された場合はPUFからの破過の有無について、検討が可能であるか否かといった採取技術上の問題も存在していた。

先に述べたように、20回の採気のすべてでPCBとクロルデン類が捕捉されたが、これが大気中の存在状態を反映したものであったかは検証しておかなければならない課題である。

#### 5.1.1 PCBの濾紙透過率

大気中のPCBを分析するには、検出感度からの要求で24時間に1,000m<sup>3</sup>以上を採取する必要がある。その際、分析対象成分は浮遊粉塵に付着して大気中を運ばれるとの前提で、まずQFFに粉塵を捕集するが、400cm<sup>2</sup>の捕集面に700L/min(1,008m<sup>3</sup>/day)で通気させると、線速度は29cm/secとなる。大気中の濃度が低い場合には通気量を増加させて対応することとなるが、24時間に1,400m<sup>3</sup>とすると線速度は40cm/secを超えることとなる。捕捉された粒子は運転終了までこの風速に晒され、表面に付着した成分は徐々に吹き払われるので、これを再捕捉するためにバックアップ吸着材を必要としている。この効果を検証する目的もあって、20回の

大気捕集では毎回の設定流量を少しずつ変えたが、結果的には24時間通気量として1,008~1,568m<sup>3</sup>の範囲の実験となった。

ここでPUFの再捕捉量をQFFとPUFによる総捕捉量で除せば、対象成分の濾紙透過率が算出されるが、各回のPCBの透過率を求め、24時間通気量でプロットすると図1が得られる。

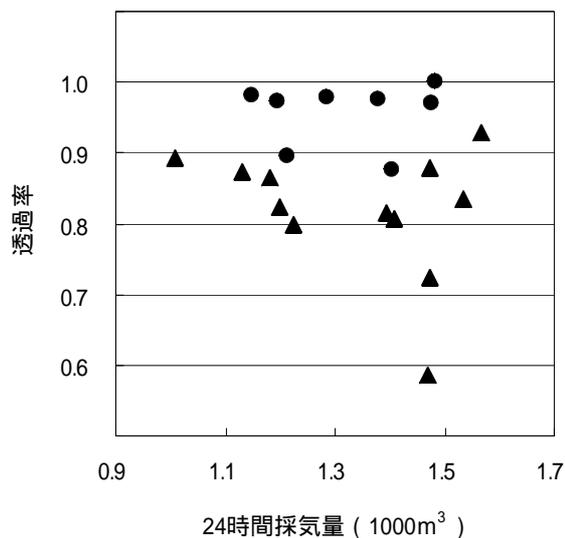


図1 PCBの濾紙透過率 夏期 冬期

調査開始当初には、対象成分の濾紙透過率は流速に依存すると考えたが、結果を集計すると流速依存性は否定された。そこで、図に示したように、5月から10月に行われた8回と12月から4月に行われた12回を、仮に夏期と冬期とに分けて平均透過率を求めると、夏期が95.6%、冬期が80.4%となり、透過率の温度依存性が明らかとなった。

#### 5.1.2 クロルデン成分の存在比

大気試料から検出されるクロルデン類としてはt-C、c-C、t-Nが中心で、c-Nは全体のレベルが高い場合にのみ検出された。前三者の定量値の揃うのは20回のうち15回であったが、平成5年度まではクロルデンに比べてノナクロルの検出限界を高く設定せざるを得ない条件にあったため、一部にt-Nを過小評価している場合があって、それを除いた13回分で各成分の値とc-C及びt-Nのt-Cに対する存在比をまとめると表3のようになる。

ここで平均的な三者の存在割合としてt-C40%、c-C35%、t-N25%が得られるが、表を詳細に見ると、平成7年8月の4回はt-Nの存在比が平均値を大きく離れ、最高グループを形成している。またc-Cの存在比についても、平均値との乖離は大きくないが、同様の傾向にある。

表3 大気中のクロルデン成分

採取年月	クロルデン成分 (ng/m <sup>3</sup> )			c-C/t-C	t-N/t-C
	t-C	c-C	t-N		
H4 10	0.408	0.353	0.255	0.88	0.63
H5 2	0.069	0.061	0.046	0.88	0.67
5	0.252	0.209	0.118	0.83	0.47
8	0.581	0.509	0.381	0.88	0.66
H7 4	0.024	0.021	0.013	0.88	0.54
4	0.028	0.023	0.016	0.82	0.57
4	0.054	0.044	0.032	0.81	0.59
4	0.047	0.037	0.026	0.79	0.55
5	0.071	0.057	0.042	0.80	0.59
8	0.087	0.082	0.064	0.94	0.74
8	0.098	0.091	0.072	0.93	0.73
8	0.071	0.064	0.050	0.90	0.70
8	0.116	0.103	0.083	0.89	0.72
平均	0.147	0.127	0.092	0.86	0.63

平成7年の4月に比べて8月にはt-Cの大気中における存在比が相対的に低かった可能性はあるが、PCBの濾紙透過率に温度依存性が認められたように、8月にはt-Cの一部がPUFを破過していた可能性も否定できない。そこで、この時期の4回分を除外して存在割合を求めるとt-C41%、c-C35%、t-N24%となった。

平成7年にはエアサンプリング終了後、降雨についても3回分析を試みているが、ここにおいてもクロルデン類は検出されている。降雨の採取には破過の問題は存在しないが、酸性降下物との対応を検討する目的もあって、1mm毎の分取としたため、サンプルサイズが小さく、相対的に存在比の低いノナクロルに対しては過小評価の傾向がでている。

降雨中の粉塵は1mm目に集中しており、2mm目以降は粉塵量が少なく、成分の検出率は低下する。そこで、ノナクロルの過小評価の影響を軽減するために、3mm目までを算入し、4mm目以降は棄却するとして、三者の存在割合を求め、降雨3回分の平均をとるとt-C41%、c-C36%、t-N23%となった。

これよりt-C41%が大気中での平均的な存在割合と考えられ、平成7年8月のエアサンプリングでのt-C38%(4回平均)は破過の結果であったと考えられる。大気中クロルデン類の移送状況、発生源の追及等は今後の課題となるが、ハイボリュームエアサンプラーの現在の運用法では、夏季の破過対策として、PUFを三枚重ねとすることについて検討する必要がある。

## 5.2 有機塩素剤の起源と環境中の存在状況

### 5.2.1 ドリン類

ドリン類の基本構造はビシクロ環の両環に架橋されたジメタノナフタレンの片側6個の水素(架橋部も含む)を塩素に置換したもので、架橋の状態がビシクロ環面に対し交互となるエキソ・エンド型がアルドリンであり、アルドリンの無塩素環側の二重結合にエポキシ基を導入したのがディルドリンである。またディルドリンの架橋の状態がエンド・エンド型のものがエンドリンであり、薬剤としての名称が異なっても立体異性体の関係にある。

我国においてドリン類三品は1954年に農薬登録されたが、それぞれの原体は国産されたことは無く、1958年から72年までの間に、アルドリン原体3,312t、エンドリン原体1,360t、ディルドリン原体683tがそれぞれ輸入された<sup>2)</sup>。1971年にアルドリンとディルドリンは土壌残留性農薬に、エンドリンは作物残留性農薬にそれぞれ指定され、農薬としての使用は禁止されたが、ディルドリンのみは白蟻防除の用途があって、1981年に全面禁止となるまでさらに358tの原体輸入があった。

本調査の開始時点でアルドリンとエンドリンは実質的に使用されなくなって20年以上を経過していたので、どの媒体からも不検出となる可能性があったが、平成8年の荒川産ゲンゴロウブナ(体重590g)からアルドリンが0.74 μg/kg・w 検出された。この個体からはヘプタクロル1.1 μg/kg・w、p,p'-DDT 3.3 μg/kg・wが同時に検出されたが、本調査の範囲では特異な1体である。環境庁の毎年実施している生物モニタリング<sup>2)</sup>でも魚類からのアルドリン検出例は無く、アルドリンは環境中では酸化によって、生体中では代謝によってディルドリンに変化することが知られており、この個体はアルドリンを摂取してから比較的短期間に捕獲されたものと推定される。なお、ゲンゴロウブナには野生のもの、釣魚として放流された蓄養種のあることが知られているが、他に例を見ない汚染物質の蓄積は河川環境からのものとは考えにくい。

ディルドリンについては、先に引用した環境庁の生物モニタリングでは、淡水魚として琵琶湖のウグイを毎年5体ずつ分析しているが、平成元年から8年まで、全個体からディルドリンを検出している。

本県の調査では平成4年に利根川産のコイ1体から検出して以来、26体の不検出が続き、平成7年に人間川産のギンブナ、中川産のコイから検出限界の2倍以内の量を検出した。しかしながら、平成8年は7体中4体から、前年の検出例より一桁高いレベルで検出した。ディルドリンの最高値を与えたのは新河岸川産のコイ(体重4,000g)で9.9 μg/kg・w、そしてこの個体からはアルドリンを検出したゲンゴロウブナと同レベルのp,p'-DDTも検出されている。

### 5.2.2 HCH

HCH(ヘキサクロロシクロヘキサン)はかつてその製造工程(ベンゼンの光塩素化)からBHC(ベンゼンヘキサクロライド)と呼称されたが、後に生産されたヘキサクロロベンゼンと区別するため、正式には構造名で表記されることとなった。ただしBHC名称は現在でも通用している。

HCHには4種の異性体(、)、(、)、(、)があって、体(商品名リンデン)のみが殺虫剤として有効であるが、体の精製はコスト高となるため、我国の原体メーカーは混合物(粗BHC)のまま出荷した。この粗原体は1948年から71年までに389,000t生産され<sup>2)</sup>、28,000t余りが輸出されている。

HCHの異性体のうち体の急性毒性は1940年代から知られていたが、1966年頃から体が乳製品等を通して人体に蓄積されて慢性毒性を示すことが明らかとなり、同時期にDDTの環境汚染と食物連鎖による人体汚染が問題化して、1970年には農林省が「BHC、DDTの使用規制について」との通達を出しているが、結局1971年の農薬登録の失効を待って、農薬取締法により販売禁止となった。

我国の環境においては、原体が混合物であったことが後々まで尾を引き、使用されなくなっても、慢性毒性のある体が生物に残留しつづけることとなった。環境庁の生物モニタリングにおける琵琶湖のウグイを例に採ると、調査開始当初は4異性体とも検出されていたが、体は昭和57年より不検出、体は昭和63年より不検出、平成元年にはそれまで体より多かった体が減少に転じ、平成5年からは体の検出率の低下も起こっているが、体は依然として昭和63年当時のレベルと変わっていないのである。

本県の調査では、平成5年に荒川産のコイ(体重2,480g)から体1.9 $\mu$ g/kg $\cdot$ w、中川産のコイ(体重690g)から体と体をそれぞれ0.48、0.28 $\mu$ g/kg $\cdot$ wを検出した以外検出されていない。

### 5.2.3 DDT

DDTの製造は抱水クロラールとクロロベンゼンの硫酸存在下での縮合反応によるが、ジフェニル形成時にクロロベンゼンのp-位のみが働く場合と、p-位とo-位が働く場合があって異性体を生じ、製品中のp,p'-DDTとo,p'-DDTは概ね3:1の比率となる。殺虫剤としてはp,p'-体が有効で、生体蓄積もp,p'-体が優越する。

第二次世界大戦中、アメリカは防疫用薬剤としてDDTを大量生産したが、戦後は進駐軍の防疫政策のため日本に持ち込んだ。日本側でも都市防疫に使用する一方、稲のニカメイチュウへの有効性に着目し、1948年に農薬登録した。DDT原体は登録に先立つ1947年から国産化され、1971年までの25年間の累積生産量は43,579tあったとされ<sup>2)</sup>、その内の約30%は輸出されたと見られている。

DDT使用禁止への動きは、環境残留性から食物を通しての人体蓄積が問題化したことによるが、時期的にはHCHと

連動した農薬取締法による販売禁止であった。HCHは1972年以降無使用であったが、DDTには農薬以外の用途として白蟻防除があって、少量が継続使用されていたため、1981年化審法の指定を受けて、改めて全面禁止となった。

生体内でのDDTの代謝経路には二種類あって、脱塩酸反応でDDEに、還元的脱塩素反応でDDDに変化するが、共に脂溶性のため脂肪組織に蓄積される。ただし、DDDの方は酸化を受けると、DDA(ジクロロジフェニル酢酸)となって水溶性が生じ、体外排出の道が開ける。

本調査では魚類の40体すべてからDDEが検出され、半数の20体からDDDが検出されたことは既に述べたが、DDDでは魚種毎に検出個体数の比率に差がある。コイでは77%(10/13)、フナ属では50%(9/18)、ニゴイでは33%(1/3)からの検出で、ウグイからは検出されなかった。ウグイとニゴイは小型の試料が多かったことによるとも考えられるが(フナ属でも300g以下の個体からは不検出)、同じコイ科でも種によって食性の違いがあり、このことが反映している可能性がある。その理由は、現時点で魚類に蓄積しているDDEやDDDは、DDTを摂取して自らの代謝経路でDDEやDDDに変えて蓄積したとは考えにくく(DDTの検出が特異的で、所見は4.2.3に既述)、DDEやDDDを餌料から摂取したと推定されるからである。

分析したコイ科魚類は5種であるが、亜科の段階で分類すると、コイ、ギンブナ、ゲンゴロウブナがコイ亜科、ニゴイがカマツカ亜科、ウグイがウグイ亜科に属する。コイ科の特徴は顎に歯が無く、咽頭歯が発達していることにあり、種の分類の手掛かりは成魚の咽頭歯の形状である。また胃に相当する器官が無く、食道が直接、腸に連結しているため、咽頭歯の咀嚼性能が食性を規定することになる。

中島<sup>4)</sup>の研究によれば、コイ科魚類の咽頭歯は幼魚から成魚に成長する間、大きさを更新するため何度も生え換わるが、成魚で最も複雑な形状をとるコイ亜科では、幼魚のうちにウグイ亜科、レンギョウ亜科、カマツカ亜科の成魚と同じ形状の段階を経る。つまり、コイの咽頭歯の発達段階はコイ科の進化の道程を示しているわけであるが、同時にコイ科の稚魚がすべて動物プランクトン食性である理由(固い食物からは栄養摂取ができない)を明らかにしている。また、成魚では同じ様な形状の咽頭歯をもつコイ亜科同士でも、大きさにそれぞれ違いがあって、ゲンゴロウブナは植物プランクトン食性、ギンブナはベントス食性、コイはベントス食性にデトリタス食性も持つが、これが同水域で三種が棲み分けられる理由であろう。

コイ亜科は河川における生息環境として、ゆるやかな流れとなる中・下流の砂泥底の水域を好むが、上流に比べてプランクトンやデトリタスに富み、ベントスとしては貝類、環形動物、小昆虫の幼生等が生息している。

ここでコイ亜科のDDD検出個体について、DDDのDDEに対する比率を求めると、表4のようになる。

表4 コイ亜科のDDD保有比率

魚種	捕獲場所(年度)	体重(g)	DDD/DDE
コイ	利根大堰(H4)	900	0.50
	八条橋(H4)	1,270	0.55
	内匠橋(H4)	1,460	0.24
	八条橋(H4)	690	0.52
	笹目橋(H6)	2,160	0.49
	秋ヶ瀬堰(H7)	3,600	0.34
	笹目橋(H7)	2,350	0.60
	八条橋(H7)	1,280	0.83
	秋ヶ瀬堰(H8)	1,630	0.33
ギンブナ	笹目橋(H8)	4,000	0.51
	八条橋(H5)	380	0.35
	八条橋(H6)	440	0.39
	笹目橋(H6)	800	0.21
ヘラブナ	八条橋(H8)	640	0.55
	秋ヶ瀬堰(H4)	740	0.33
	笹目橋(H4)	1,280	0.32
	八条橋(H5)	360	0.42
	秋ヶ瀬堰(H6)	1,000	0.31
	秋ヶ瀬堰(H7)	900	0.33

DDD保有個体は利根大堰のコイを除き、ほかはすべて河川の感潮域での捕獲である。従って、感潮域での餌料を考慮する必要があるが、流下域よりデトリタスの溜まりやすい水域であるため、環形動物の生育には良好な環境ではある。しかしながら、同水域でもDDD不検出のコイ亜科5体があり、DDD保有は個々の摂食行動に由来すると考えざるを得ない。

コイのDDD保有比率は10体の平均で0.49、フナ属では9体の平均が0.36となるが、分散ではコイが大きく、ギンブナがこれに次ぎ、ゲンゴロウブナでは小さい。コイの保有比率の幅が広いのは食性の幅の広さを反映すると考えられるが(生息場所毎に餌料が限定されても生きられる)、ゲンゴロウブナは植物プランクトン食に適應した種とされているにもかかわらず、DDDを持たないグループと保有比率0.3台のグループに別れる。これは動物プランクトンの豊富な水域ではこちらを餌料とする(摂食行動としては同一)ことによって、ある程度の蓄積が起ると考えられる。

なお、カマツカ亜科やウグイ亜科は砂礫底の水域を好み、ここにおける主たるベントスは水生昆虫と甲殻類で、これらは付着藻類やデトリタスに依存している。

#### 5.2.4 クロルデン類

我国においてクロルデンは1950年に農薬登録されてより殺虫剤として販売されていた。1968年には登録が失効して農薬としては使用できなくなったが、農薬以外の用途として木材の白蟻防除があって、このための薬剤が多品種開発され、1986年に全面禁止となるまで多量に使用されていた。クロルデン原体については国産されたことは無く、米国産品を輸入していたが、1973年以降輸入量は急激に伸び、1986年までの14年間に累積輸入量は16,000t余り<sup>2)</sup>にのぼった。

クロルデンはメタインデンの8塩素化体の名称で、ヘキサクロロシクロペンタジエンとシクロペンタジエンの縮合で生成されるクロルディーンを塩素化することにより合成される<sup>5)</sup>。このため、製品としては合成中間体のクロルディーンの各異性体、塩素化不足のヘブタクロル、過剰塩素化のノナクロル等をかなりの割合で含んでいたようである。米国産工業用クロルデンの組成については1981年に大城<sup>6)</sup>が報告しているが、これによればクロルディーン異性体合計で約24%、ヘブタクロルが7%、主成分としてのクロルデンにt-Nを合せて50%前後、その他には分離不能のc-Nを含めて19%である。ここで、t-C、c-C、t-Nの三者の比率(%)はロット毎の変動を加味して、 $24 \pm 2:19 \pm 3:7 \pm 3$ と表記されている。

現在の大气中のt-C、c-C、t-Nの存在割合は、概数として8:7:5となることは既に述べたが(詳細は5.1.2参照)、c-C/t-C比としては原体中の比率とさして変らない。しかしながら、t-N/t-C比では原体中のt-Cが大幅に失われた(約半分まで)としなければ説明がつかない。大气中から検出されるクロルデン類の起源としては、クロルデンを含浸させた木材による建築物が耐用年限を過ぎ、廃木材となって焼却処分される際に、大气中に放出されるルートが考えられる。この場合でも直接木材に塗布された薬剤と合板用に防虫接着剤として使用された薬剤とがあって、それらは十数年は環境に晒されていたはずで、廃材となった時点では蒸気圧の高い成分は失われていたであろうし、失われ方にも種々のケースがあったと考えられる。

そこで、現時点でのクロルデン環境汚染の原点を大気環境に求め、魚類を最終蓄積者とみなして、その間の成分構成の変遷を追う目的にクロルデン三成分の比率を用いるが、各環境媒体中で三成分の定量値の存在する検体毎に  $x = c-C/t-C$ 、 $y = t-N/t-C$  を算出してプロットすると図2が得られる。

大气における比率は両軸ともt-Cの卓越した領域にあり、底質はその外側を囲むように、両軸とも1近辺に分布する。しかしながら魚類は底質の分布域から始まって、 $x = 2.5$ 、 $y = 6$ に向かって広く展開する。これを魚種別に見れば、コイの分布範囲内にギンブナとゲンゴロウブナが含まれるが、ニゴイと

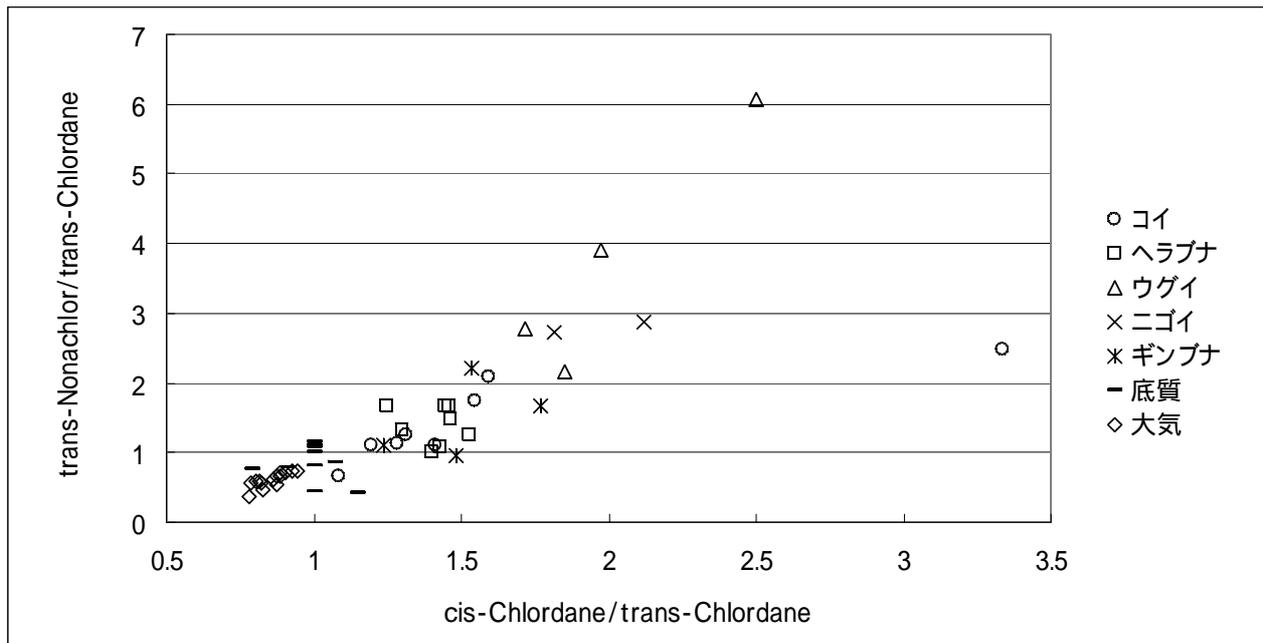


図2 魚類中のクロルデン成分比

ウグイは別の領域を形成する。つまりコイ亜科とその他では t-N の蓄積割合に大差がでている。このことは、食物を通しての t-N の生物濃縮の結果と見ることができ、更に c-C にもこれに連動するような生物濃縮が見られており、これは食物連鎖における栄養段階<sup>7)</sup> の概念に当てはまると考えられる。魚種毎の栄養段階の違いは一般食性によるし、同種の個体毎の違いは生息環境から得られる餌料の質の違いに由来すると考えられる。端的には水生昆虫を主たる餌料とするかしないかにかかっているように見える。

河川環境中での食物連鎖の底辺には、一次生産者として植物プランクトンがあり、付着藻類があり、またリサイクル餌料としてデトリタスがある。その上に動物プランクトンやベントス(水生昆虫を含む)の生活があるが、この範囲においては大型の水生昆虫は食物連鎖の頂点に立ちうる。一概に水生昆虫と云えども大小様々、多種にわたり<sup>8)</sup>、互いに生態的地位を求めて棲み分けているものの、小型の種は大型の種の餌料でもある。しかしながら、これらを捕食する魚類としては特に種の選択はしない(結果的に偏ることはある)。例えば、図中のウグイでは座標(1.7, 2.8)から座標(2.5, 6.1)の間に3個体が並ぶが、高い栄養段階の餌ばかり摂食した個体と、さほどでもない餌で凌いできた個体で生ずる差であると考えられる。

なお、ニゴイの食性は図鑑によればコイと同様に雑食性とされているが、主食は水生昆虫と甲殻類で他の魚種の幼魚を捕食している例も見られるように、肉食性が強いと考えた方が良い様である。つまり、ニゴイはコイより栄養段階の高い魚種ということになる。また、ウグイは水生昆虫が主食と見られるが(咽頭歯の発達段階で)、陸棲昆虫も水面で捕食することは良く知られている。

## 6 おわりに

平成2年に開始した環境モニタリング調査は環境中における化学物質の現存負荷量を把握することが目的であったが、その実行に当たっては分析法の開発とその検証が大きな要素を占めていた。この調査の平成4年度課題として始まり、後に5年継続の並行課題となったGC/MSモニタリング調査においても、サンプリング方法や試料処理法、分析感度の設定等は試行錯誤の繰り返しで、他の化学物質の分析法研究の成果も逐次採り入れ、同じ物質に対しても、5年間に検出限界の設定は度々変更した。本報告では、これらを踏まえたうえで定量結果を再評価して使用しているが、本文中でも断ったように、棄却せざるを得ないデータがいくつか生じた。

なお、GC/MSモニタリング調査の最終年度に所沢市周辺でのダイオキシン汚染問題が持ち上がり、所沢市民から知事宛てに調査請求がだされた。旧環境部としてはダイオキシン環境汚染を重大問題として捉え、平成8年度の所沢市周辺の環境調査は委託事業とするものの、9年度以降は直営で全県調査を行うと決定した。この調査を担当することとなった旧公害センターには、急遽、補正予算で新規に高分解能GC/MSが装備され、当研究班がGC/MSモニタリング調査の事業枠を延長して対応することとなった。このような事情があったため、8年度には水質、底質、魚類の調査は実施したものの、大気調査は中止となり、またその後の総合データ解析も3年間棚上げ状態であった。

環境科学センターが開設されたのを機に、過去のデータを活用して環境情報を整理することとし、本報告をまとめた。その結果、以下の諸点が明らかとなった。

一般環境大気中からPCBとクロルデン類は常時検出された。捕集法はウレタンフォームを吸着材とするハイボリウムエアサンプリングが有効であったが、夏季にはトランスクロルデンに若干の破過が認められた。

大気中から検出されるクロルデン類の組成は、かつて白蟻防除に使用されていた工業用クロルデンの組成とは著しく異なり、ノナクロルの比率が高くなっていた。

各河川から捕獲されたコイ科魚類(5種、40体)は全てPCBとDDEを蓄積しており、38体はクロルデン類も蓄積していた。

魚類に蓄積されたクロルデン類の組成は大気中における組成ともかなり異なるが、魚種毎に特徴があって、河川環境における食物連鎖の栄養段階を反映しているものと考えられた。

## 文 献

- 1) 埼玉県公害センター化学物質調査研究チーム(1996) 化学物質環境モニタリング調査(平成2~6年度報告)
- 2) 植村振作ほか(1988) 農薬毒性の事典, 三省堂
- 3) 環境庁保健調査室(1982~93) 化学物質と環境 各年版 環境庁環境安全課(1994~98) 化学物質と環境 各年版
- 4) 中島経夫(2000) コイの咽頭歯と地球の歴史, 日高敏隆編, 水と生命の生態学, 講談社, 188-199
- 5) 環境庁環境化学物質研究会編(1988) 環境化学物質要覧, 丸善株式会社, 120
- 6) 大城善昇(1981) クロルデンと環境汚染, 沖縄県公害衛生研究所報, No.14, 1-16
- 7) 吉岡崇仁(2000) 安定同位体生態学, 日高敏隆編, 水と生命の生態学, 講談社, 176-187
- 8) 前川光司, 後藤晃(1982) 川の魚たちの歴史, 中央公論社, 160

## Environmental Residual of Chlorinated Organic Agents

Shinya KONNO, Shigeo SAITO, Mitsuo SUGISAKI, Yasundo KURATA, Shigeo HOSONO,  
Youichi WATANABE, Motoyuki TAKAHASHI, Masanao NAGAMORI and Masafumi KARAUSHI

### Abstract

A chain of monitoring for environmental residual of chlorinated organic agents was done in 1992 to 1996. Annual reports about determined data of this monitoring have already been published, but the entire portrait has not been reported. Now we inquired into the whole monitored data to find any information about movement of chlorinated agents across each environmental medium. Then we found information of technical issue in sampling method, ecological issue of ichthyology and outlook on fresh water ecology. They are as follows.

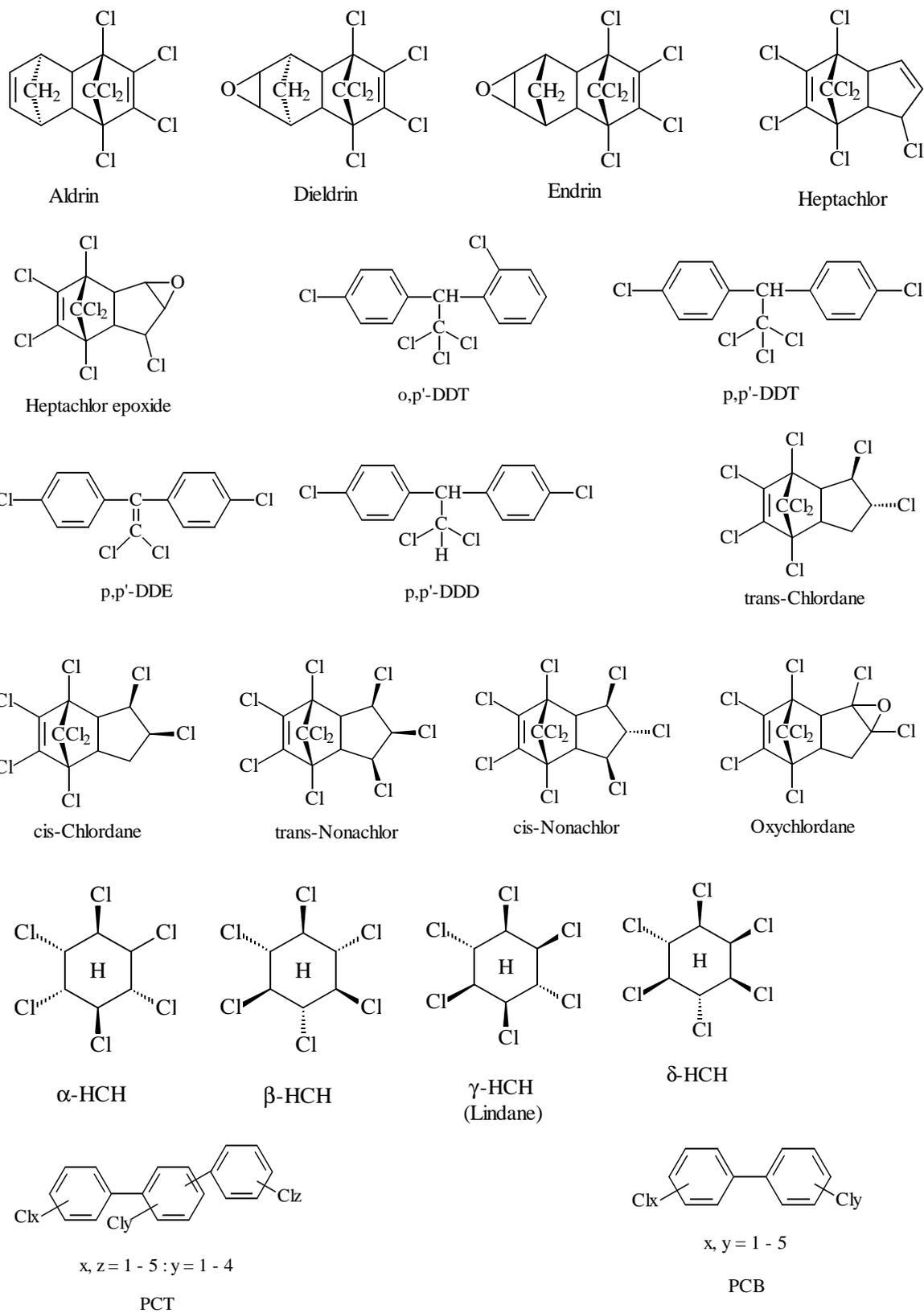
In the air sampling, atmospheric Chlordanes were caught by a high-volume air sampler using urethane form plug. But in summer seasons, several percentage of trans-Chlordane broke through the plug.

General composition of atmospheric Chlordanes was far from that of chlordane for industrial use, which was used formerly as pesticide.

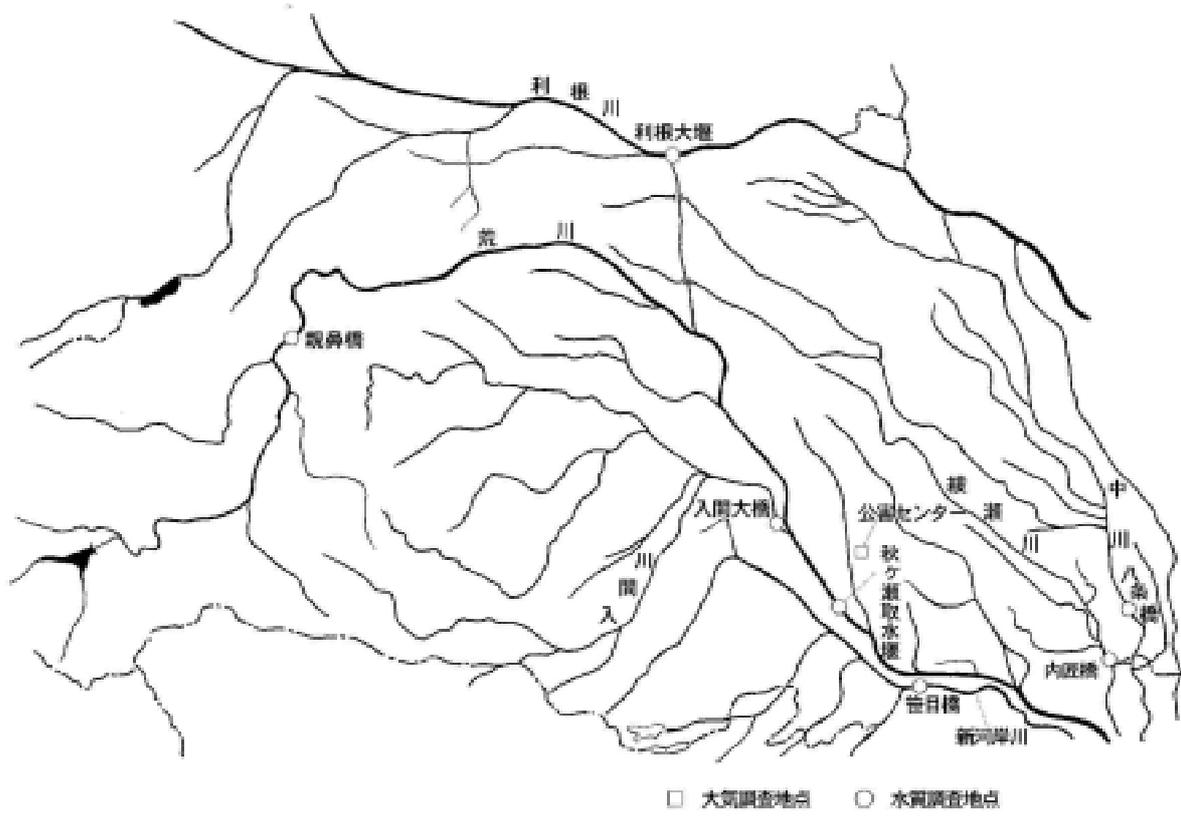
All of cyprinoids (5 species, 40 individuals) accumulated PCB and DDE, and 38 individuals also accumulated Chlordanes.

Each composition of Chlordanes accumulated in cyprinoids had peculiarities in every species, and it might have reflected nutrition steps of food chain in fresh water ecosystem.

**Key words:** High volume air-sampler, PCB in environment, Chlordanes in environment, Feed habits of cyprinoids



付図1 GC / MSモニタリング調査対象物質



付図2 調査地点