

## 9517 有機塩素系有害物質による熱帯アジア・オセアニアの海水汚染

助成研究者：田辺 信介（愛媛大学 農学部）

共同研究者：立川 涼（高知大学）

岩田 久人（北海道大学大学院）

## 目的

人工有機化合物の生産と利用はこれまで先進工業国に集中し、ここを発生源とした広域汚染が問題にされてきた。ところが、近年熱帯地域における化学物質の使用量が急増し、その結果地球規模での影響の拡大、とくに極域周辺の汚染が深刻化したため、広域汚染の現状と将来をあらためて見なおす必要性が問われはじめた。同時に地球規模の汚染を包括的に理解するには、長距離輸送の態様とそのゆくえ、とくに海洋の役割を鮮明にする研究が欠かせないこともわかってきた。

そこで本研究では、熱帯地域を中心に大気、水、堆積物およびそこに生息する魚介類について、有害物質（PCB、DDTなどの有機塩素化合物）の化学分析を行ない海洋汚染の実態とそこでの動態、つまり沿岸域における移動・集積・拡散の態様について明らかにすることを計画した。具体的には、アジア・オセアニアの沿岸河口域を調査し、地球汚染の発生源としての熱帯の役割について考えた。

## 結果と考察

アジア・オセアニアの熱帯・亜熱帯沿岸域では、有機塩素系殺虫剤HCH（ヘキサクロロシクロヘキサン）とDDTによる大気および水質汚染が顕在化していた。意外なことに先進工業国型の化学物質として注目を集めてきたPCBやクロルデン（CHL）も、熱帯・亜熱帯地域で相当の汚染が認められた。熱帯・亜熱帯地域の堆積物および魚介類も、有機塩素化合物による汚染が認められたが、残留濃度の南北差は、大気や水汚染ほど顕著ではなく、熱帯・亜熱帯地域における水圏生物および堆積物の汚染は、温帯地域に比べ進行しにくいことが示唆された。

そこで数値モデルを用いて、大気-水間および水-堆積物間における有機塩素化合物のフラックス（移動量）を計算したところ、水から大気への活発な移行が熱帯・亜熱帯地域で認められた。しかし、水-堆積物間のフラックスは小さかった。このことより高温の熱帯では、水環境に残留する有害物質の大半が大気に揮散し、堆積物として残存する量はきわめて少ないことが判明した。つまり熱帯地域では、水圏環境における有害物質の滞留時間が短いため、生物濃縮も進行しないものと推察され、魚介類の汚染レベルが低いことはこのことを反映しているものと考えられた。大気に移行した汚染物質は、気流により短時間で世界中に広がる。このことは、熱帯地域における化学汚染の影響は比較的短命であるが、そこでの無秩序な利用は、地球規模の汚染に大きな負荷をもたらすことを意味している。

熱帯起源の有機塩素化合物が地球規模で広がる態様を理解するため、小笠原諸島で周年にわたり大気汚染の調査を実施したところ、南西～南方向の風（熱帯アジアからの風）が観察された月に、相対的に高い濃度のDDTやHCHが検出された。このことは、熱帯アジアにおける化学物質使用の影響が大気の長距離輸送により地球規模で広がっていることを示唆している。

熱帯アジア・オセアニアの魚介類からブチルスズ化合物が検出され、この物質による海洋汚染が途上国にまで広がっていることを検証できた。しかしその汚染レベルは、先進諸国に比べ低い値であった。

以上の研究により、高温・多雨といった熱帯固有な自然条件は、そこでの化学汚染を軽減する効果はあるが、地球規模の汚染に大きな負荷をもたらしており、その環境インパクトはグローバルな視点で考える必要があると結論された。



## 9517 有機塩素系有害物質による熱帯アジア・オセアニアの海水汚染

助成研究者：田辺 信介（愛媛大学 農学部）

共同研究者：立川 涼（高知大学）

岩田 久人（北海道大学大学院）

### 1. 研究目的

人工有機化合物の生産と利用はこれまで先進工業国に集中し、ここを発生源とした広域汚染と生態系への蓄積および影響が問題にされてきた。ところが、近年熱帯地域における化学物質の使用量が急増し、その結果北極の汚染が深刻化するなど地球規模で汚染が拡大したため、低緯度地域の化学汚染を理解する必要がでてきた<sup>1)</sup>。とくに有害物質の最終到達点、すなわち海洋の役割を鮮明にする研究が欠かせないこともわかってきた。

そこで本研究では、好調な経済成長により産業活動の進展が著しい熱帯アジア・オセアニアを中心に、有機塩素系有害物質による海洋汚染の実態とそこでの動態、つまり沿岸域における移動・集積・拡散の態様について明らかにすることを計画した。具体的には、この地域の都市工業地帯、農耕地帯を中心に水質汚染のモニタリング調査を実施するとともに、大気や堆積物汚染の現状も把握し、水圏における挙動とゆくえの包括的な理解を試みた。また、魚介類を指標生物として有害物質の蓄積と拡がりを検討し、海水汚染の地域比較を補足した。さらに最近注目されはじめた有機スズ化合物による海洋汚染についても、魚介類試料で検証した。

### 2. 研究方法

調査は、アジア・オセアニアの10ヶ国21地域で行ない（Fig. 1）、都市近郊の沿岸河口域を中心に大気21点、水56点、河川および海洋堆積物63点の試料を採取した。このほか魚介類試料も入手し、可食部114点を化学分析に供した。

分析した有機塩素化合物は、工業用材料として利用されたPCB、殺虫剤として利用されたDDT、HCH（BHC：ヘキサクロロシクロヘキサン）、CHL（クロルデン）などで、いずれも地球規模の環境汚染と生態系への蓄積や影響が懸念されている。先進諸国におけるこの種の物質の生産・使用はすでに規制されたが、開発途上国では今なお利用が続いている。一方ブチルスズ化合物は、防汚剤やプラスチックの安定剤として利用され、

インボセックスなど貝類の異常を誘発している。先進諸国では一部使用の規制が始まったが、途上国の状況は不明である。

有機塩素化合物の分析法は既法<sup>2-4)</sup>に従い、捕集(吸着)、抽出、クリーンアップ、分画の後、電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ(GC-ECD)により定量した。ブチルスズ化合物(BT:TBT+DBT+MBT)の分析も既法<sup>5)</sup>に従い、蛍光光度検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FPD)で定量した。

### 3. 研究結果

分析に供したすべての水試料から有機塩素化合物が検出され、その残留濃度は、HCH(0.079~1,900ng/l)が最も高く、続いてDDT(0.013~120ng/l)、PCB(<0.05~48ng/l)、CHL(0.002~2.8ng/l)であった。最高濃度が検出された地域は、HCHがマレーシア、DDT、PCB、CHLがインドであった。

また、この種の有機塩素化合物は大気試料でも残留が認められ、水試料と同様に有機塩素系殺虫剤HCH(0.013~12,000ng/m<sup>3</sup>)の濃度が最も高く、次いでPCB(0.074~17ng/m<sup>3</sup>)、DDT(0.009~12ng/m<sup>3</sup>)、CHL(0.006~20ng/m<sup>3</sup>)の順であった。各物質の最高濃度は、有機塩素系殺虫剤がインド、PCBがオーストラリアで検出された。

一方、堆積物の汚染は、DDT(0.1~1,700ng/g乾重)、PCB(0.5~1,000ng/g乾重)、HCH(0.1~38ng/g乾重)、CHL(0.1~230ng/g乾重)の濃度順位で、大気や水質と異なる汚染パターンが観察された。その最高値はDDTとCHLがオーストラリア、PCBとHCHがインドで検出された。

有機塩素化合物による汚染は魚介類でも認められ、その濃度順位はPCB(0.2~720ng/g湿重)、CHL(<0.01~720ng/g湿重)、HCH(<0.01~380ng/g湿重)、DDT(0.1~230ng/g湿重)であったが、物質間の濃度差は小さい。HCHの最高濃度はインドの魚介類から検出されたが、PCB、DDT、CHLはオーストラリア産の検体からみいだされた。

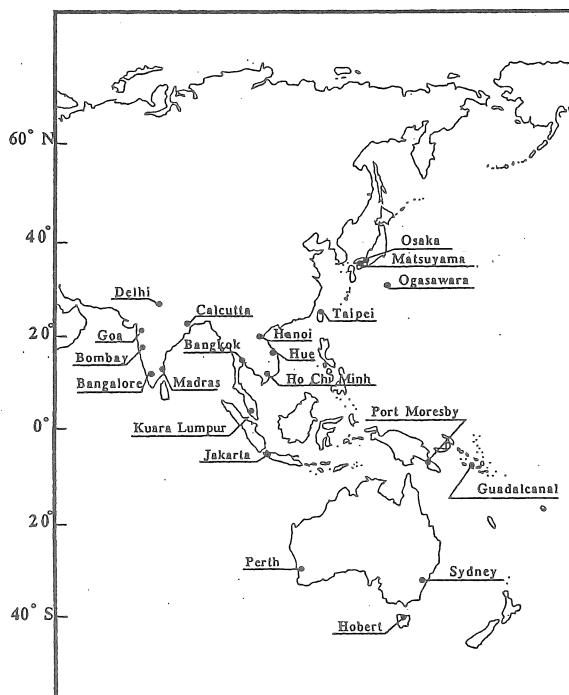


Fig.1. Sampling location.



B T (ブチルスズ化合物) も魚肉から  $<0.2\sim 190\text{ng/g}$  (湿重) の濃度範囲で検出され、最高値はバングラデシュ産であった。

#### 4. 考察

##### 4.1. 汚染分布の特徴

アジア・オセアニアの熱帯・亜熱帯沿岸では、有機塩素系殺虫剤HCHとDDTによる水質汚染が顕在化している (Fig. 2)。類似のパターンは大気汚染の分布 (Fig. 3) にも認められ、この種の農薬が、依然として途上国で利用されていることを窺わせる。意外なことに、先進工業国型の化学物質として注目を集めてきたPCBやCHLも熱帯・亜熱帯地域で相当な汚染を示した。かつて、この種の物質の生産と使用は先進工業国に集中したため、北半球中緯度域で最高の汚染が認められた<sup>6)</sup>。ところが先進工業国における規制の強化と、途上国における産業活動の進展とともに、汚染の南北分布は変化したことが予想される。インドでは1980年代になって相等量のHCHやDDTが使用され<sup>7)</sup>、その影響は本研究で行なった大気や水質の調査結果でも認められる。有機塩素系農薬の利用が最近まで続いた事実は、他の途上国でも報告されている<sup>8)</sup>。工業用材料PCBの途上国での使用状況は明らかではないが、タイでは

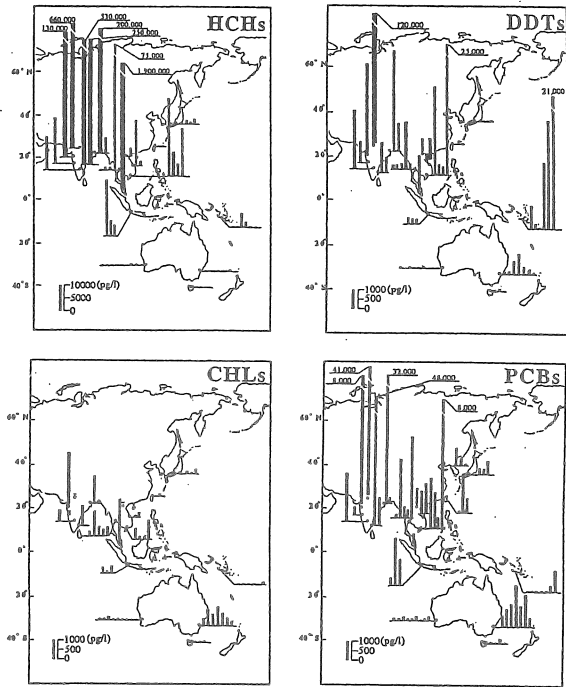


Fig.2. Concentrations of persistent organochlorines in urban and coastal water from eastern, southern Asia and Oceania

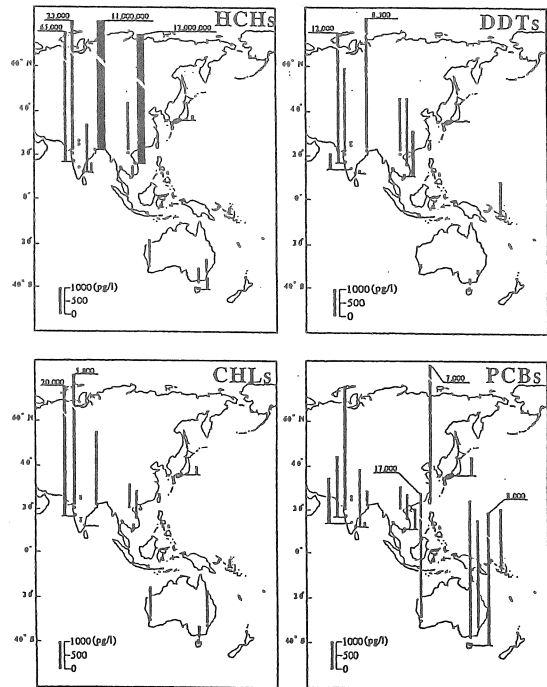


Fig.3. Concentrations of persistent organochlorines in urban air from eastern, southern Asia, and Oceania

廃棄トランスやコンデンサーから漏出したPCBによる環境汚染が大きな社会問題となっている<sup>9)</sup>。

有機塩素化合物による汚染の南北差は、アジア・オセアニア地域のヒトの母乳<sup>10)</sup>、野鳥<sup>11)</sup> などでも観察されている。しかし、一部の試料、たとえば魚介類などは、顕著な南北差を示さないことが指摘されている<sup>11)</sup>。有機塩素化合物によるアジア・オセアニアの汚染は、本研究で調査した魚介類 (Fig. 4) でも認められたが、残留濃度の南北差は、大気や水質汚染ほど顕著ではなかった。また沿岸堆積物の汚染分布 (Fig. 5) も南北差は小さいことがわかった。このことは、熱帯・亜熱帯地域における水圏生物および沿岸堆積物の汚染が、温帯地域に比べ進行しにくいことを示唆している。

#### 4.2. 熱帯地域におけるゆくえ

熱帯・亜熱帯地域の魚介類や堆積物で有機塩素化合物の汚染が顕在化しない理由を調べるため、Fig. 6 にまとめた数値モデルを用いて大気-水間および水-堆積物間におけるフラックス (物質移動量) を見積もった。その結果、Fig. 7に示すように、有機塩素系殺虫剤HCHの場合、熱帯・亜熱帯地域では大気-水間で大きな正の値が得られ、この物質が水から大気へ活発に移動していることがわかった。一方、温帯地域では負のフラックスが得られ、大気から水

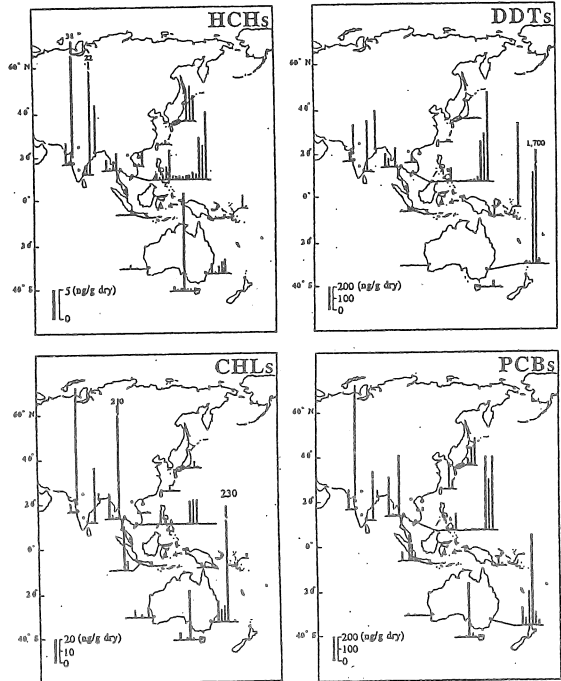


Fig. 4. Concentrations of persistent organochlorines in urban and coastal sediment from eastern, southern Asia and Oceania

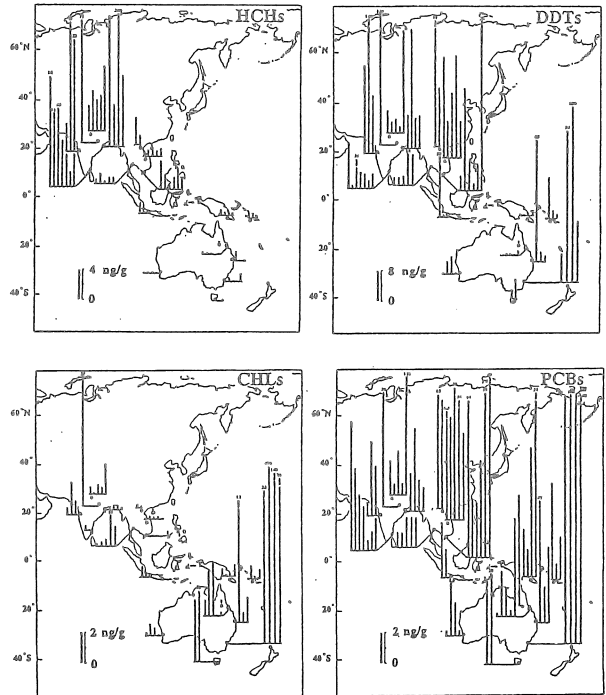


Fig. 5. Concentrations of persistent organochlorines in fish from tropical Asia and Oceania

$$\begin{aligned}
 &\text{Air-Water} \\
 &F_{aw} = K_{ol}(10^3 \times C_{diss-w} - C_g \times RT/H) \\
 &\text{Water-Sediment} \\
 &F_{sw} = 1/(1/k_w + Y/B_w) \times (C_{diss-pw} - C_{diss-w}) \times 10^3 \\
 &F_{ws} = U(C_{diss-w} \times K_{oc-sp} \times f_{oc-sp} \times 10^{-3}) \\
 &F_{net} = F_{sw} - F_{ws}
 \end{aligned}$$

- $K_{ol}$  : Overall mass transfer coefficient (m/s)
- $C_{diss-w}$  : Concentration of dissolved organochlorines in water (pg/l)
- $C_g$  : Concentration of gas phase organochlorines in air (pg/m<sup>3</sup>)
- $C_{diss-pw}$  : Concentration of organochlorines dissolved in pore water of sediment (ng/l)
- $k_w$  : Water-side mass-transfer coefficient over sediment (m/day)
- $Y$  : Diffusion path length in sediment (m)
- $B_w$  : Molecular diffusivity in water (m<sup>2</sup>/day)
- $U$  : Mass flux of sinking particles (g/m<sup>2</sup>/day)
- $K_{oc-sp}$  : Organic-carbon-normalized distribution coefficient between sinking particle and water phases
- $f_{oc-sp}$  : Content of organic carbon in sinking particle

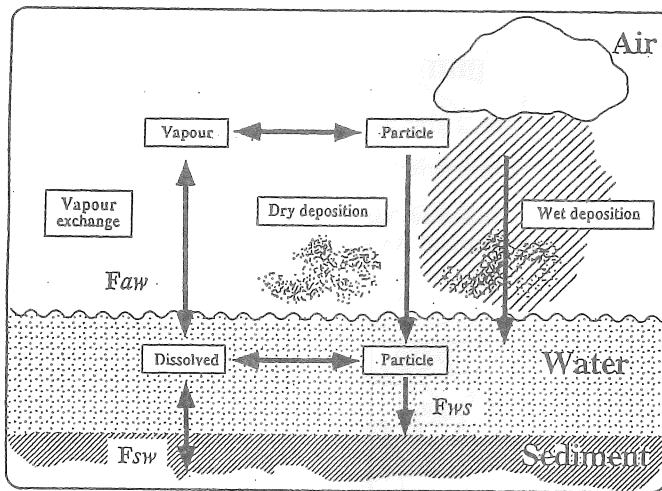


Fig.6. Schematic representations of air water and water-sediment transfer of organochlorines

への移行が示唆された。水-堆積物間のフラックスは、大気-水間のそれと比べると小さく、堆積物へのHCHの移動は相対的に少ないことが明らかとなった。同様の数値モデルにより、PCBのフラックスを求めたところ、やはり大気-水間の移動量は水-堆積物間のそれに比べ格段に大きく、とくに熱帯・亜熱帯地域では水から大気への活発な移動が認められた (Fig. 8)。

高温の熱帯・亜熱帯では水環境に残留する有害物質の大半が大気に揮散し、堆積物として残存する量はきわめて少ない。低緯度地域では、水圏環境における有害物質の滞留時間が短いため、生物濃縮も進行しないことが予想され、魚介類の汚染レベルの南北差が小さいのは、このことを反映しているものと考えられる。南インドで行なった調査では、水田に散布した殺虫剤HCHの90%以上がわずか2週間で大気に揮散している<sup>12)</sup>。また、こ

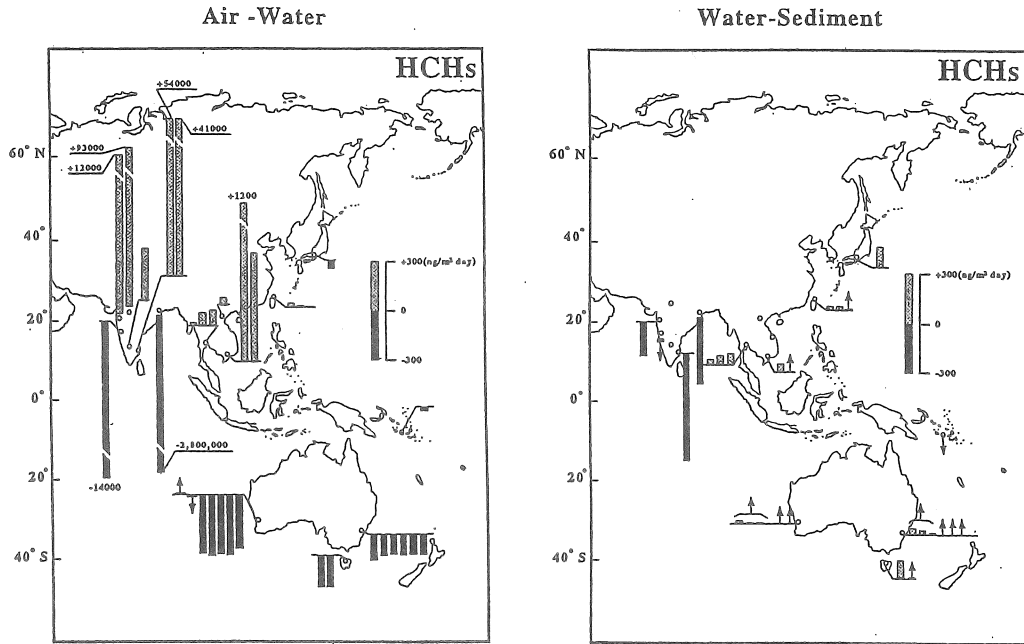


Fig.7. Fluxes of HCHs across air-water and water-sediment interfaces in tropical Asia and Oceania.

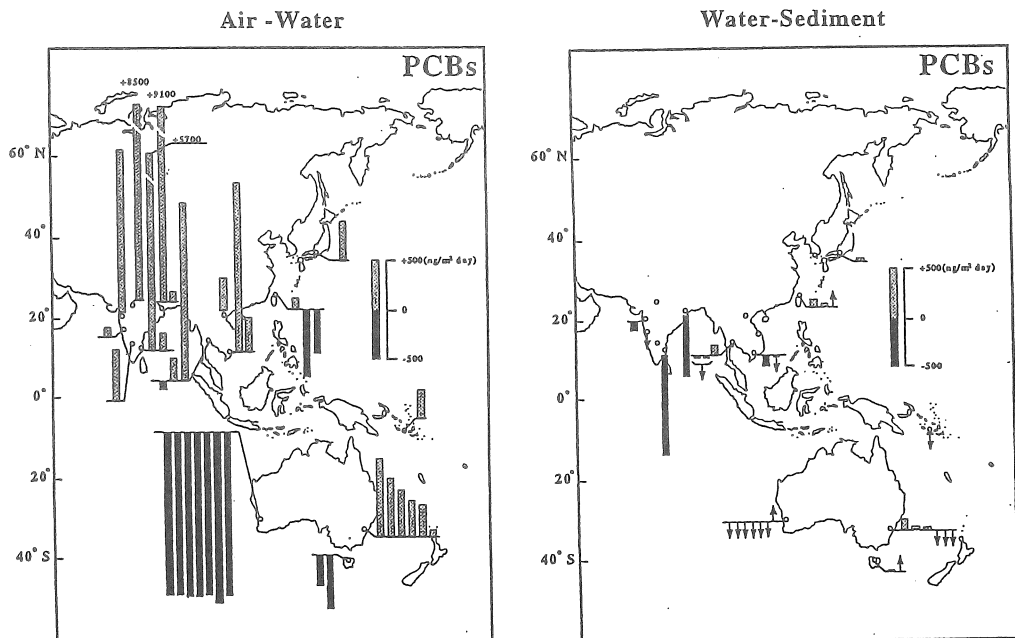


Fig.8. Fluxes of PCBs across air-water and water-sediment interfaces in tropical Asia and Oceania.

の地域の河川集水域でHCHの物質収支を求めた研究では、散布した薬剤の99%が大気へ移行し、沿岸域に流入した量は1%以下にすぎず、しかも水圏に流入した量のほとんどがさらに水表面から大気に揮散している<sup>13)</sup>。

#### 4.3. 地球汚染への影響

大気に移行した汚染物質は、気流により短時間で世界中に拡がる。この種の物質による汚染は沿岸域だけでなく、南極や北極を含む外洋域から広く検出されている<sup>1)</sup>。熱帯起源の有機塩素化合物が地球規模で拡がる態様の詳細を理解するため、小笠原諸島(父島)で周年にわたり大気汚染の調査を実施したところ、南西～南方向の風が観察された月に、相対的に高い濃度のDDTやHCHが検出された(Fig. 9)。本研究の結果は、熱帯地域における化学汚染の影響は比較的短命であるが、そこでの無秩序な利用は、地球規模の汚染に大きな負荷をもたらすことを示唆している。

#### 4.4. 有機スズ化合物による汚染

有機スズ化合物による汚染研究は、これまで先進諸国に集中し、途上国の調査例はきわめて少ない。本研究では、ほとんどの途上国産魚介類からBTを検出し、この物質による海洋汚染が低緯度地域まで拡がっていることを検証できた。しかし、これまでに報告され

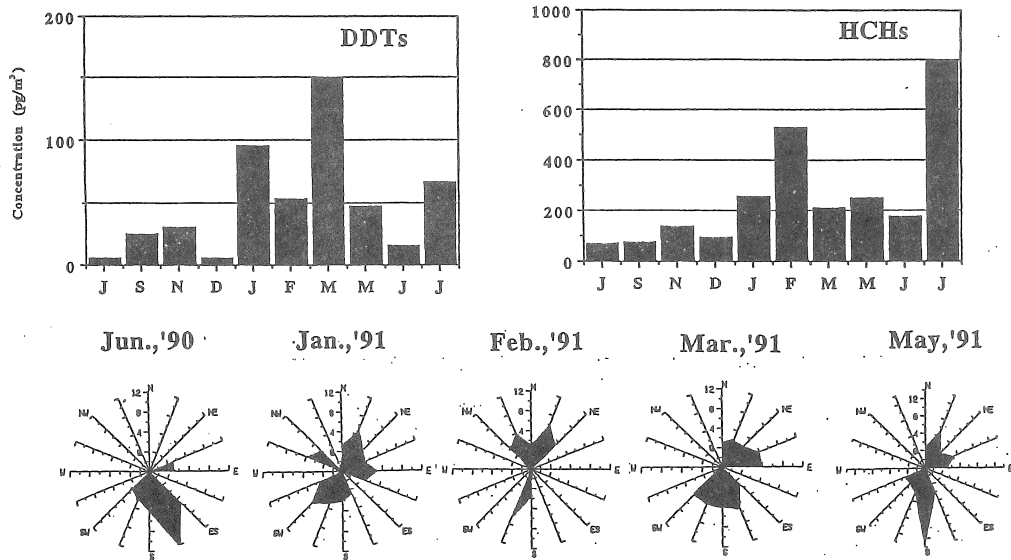


Fig.9. Seasonal variations in atmospheric HCH and DDT concentrations with wind direction and frequency in Ogasawara, Japan

た先進諸国の分析結果<sup>14-17)</sup>と比べると、アジア・オセアニア地域の途上国汚染は低レベルであった (Fig. 10)。

有機塩素化合物汚染がかって先進諸国で顕在化し、最近になって途上国に汚染の主体が移行したように、有機スズ化合物による汚染も同様の経緯を辿る可能性がある。先進諸国では有機スズ化合物の使用規制が始まったが、途上国ではまだ法的規制の対象になっていない。途上国沿岸海域における有機スズ汚染のモニタリング調査の継続が望まれる。

## 5. 今後の課題

途上国における化学物質の生産と利用は急速に拡大し、好調な経済成長をみせるアジアには、現在世界最大の市場がある<sup>18)</sup>。こうした化学物質流通の現状は、相応の環境汚染を予想させ、法的規制の整備が遅れているアジアの途上国ではさまざまな影響が懸念される。熱帯における化学物質利用の増大は、地球規模の汚染をさらに拡大し、海洋生態系に対する影響を一層顕在化させるおそれがある。有機塩素化合物や有機スズ化合物による海洋汚染の現状は多様な化学物質によるアジアの汚染を代弁するものであり、途上国における環境監視システムの構築や海洋環境保全対策を具体化する国際協力が今後の課題であらう。

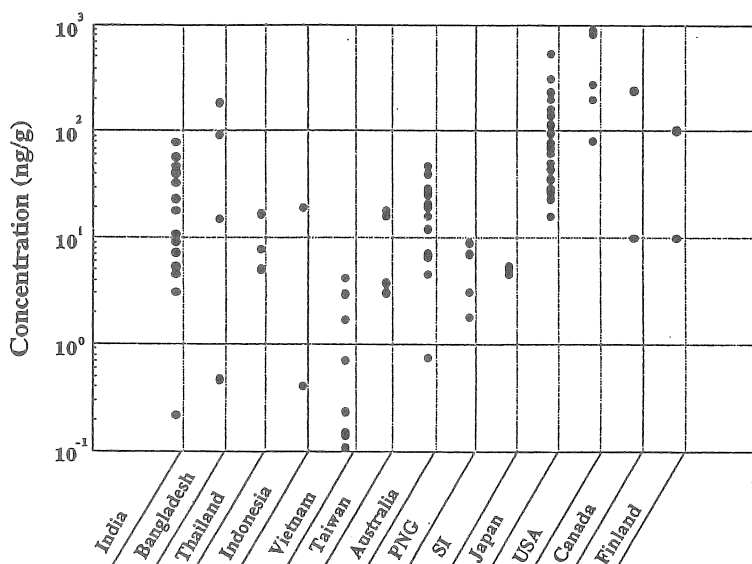


Fig.10. Comparison of butyltin concentrations in fish from tropical Asia and Oceania with those from Japan, USA and Canada

## 6. 文献

- 1) Iwata, H., Tanabe, S., Sakai, N. and Tatsukawa, R. (1993): Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ. Sci. Technol.*, 27(6), 1080-1098.
- 2) 田辺信介 (1986): 堆積物分析, 「沿岸環境調査マニュアル-底質・生物編」, 日本海洋学会編, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 69-72.
- 3) 田辺信介 (1990): 有機汚染物質の分析, 「沿岸環境調査マニュアルII, 水質・微生物編」, 日本海洋学会編, 恒星社厚生閣, 東京, pp. 249-253.
- 4) Kannan, K., Tanabe, S., Ramesh, A., Subramanian, A. N. and Tatsukawa, R. (1992): Persistent organochlorine residues in foodstuffs from India and their implications on human dietary exposure. *J. Agric. Food Chem.*, 40(3), 518-534.
- 5) Kannan, K., Yasunaga, H., Iwata, H., Ichihashi, H., Tanabe, S. and Tatsukawa, R. (1995): Concentrations of heavy metals, organochlorines, and organotins in horseshoe crab, *Tachypleus tridentatus*, from Japanese coastal waters. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 28(1), 40-47.
- 6) Tatsukawa, R., Yamaguchi, Y., Kawano, M., Kannan, N. and Tanabe, S. (1990): Global transport of organochlorine insecticides - an 11 year case study (1975-1985) of HCHs and DDTs in the open ocean atmosphere and hydrosphere. In, Long Range Transport of Pesticides, Kurtz, D. A. (Ed.), Lewis, Chelsea, MI, pp. 127-141.
- 7) Gupta, P. K. (1986): Pesticide in the Indian Environment. Interprint, New Delhi, India.
- 8) Forget, G. (1991): Pesticides and the third world. *J. Toxicol. Environ. Health*, 32, 11-31.
- 9) Watanabe, S., Laovakul, W., Boonyathumanondh, R., Tabucanon, M. S. and Ohgaki, S. (1996): Concentrations and compositions of PCB congeners in the air around a strage of used capacitors containing PCB insulator oil in the suburb of Bangkok, Thailand. *Environ. Pollut.*, in press.
- 10) Tanabe, S., Gondaira, F., Subramanian, A. N., Ramesh, A., Mohan, D., Kumaran, N., Venugopalan, V. K. and Tatsukawa, R. (1990): Specific pattern of persistent organochlorine residues in human breast milk from South India. *J. Agric. Food Chem.*, 38(3), 899-903.

- 11) Ramesh, A., Tanabe, S., Kannan, K., Subramanian, A. N., Kumaran, P. L. and Tatsukawa, R. (1992): Characteristic trend of persistent organochlorine contamination in wildlife from a tropical agricultural watershed, South India. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 23, 26-36.
- 12) Tanabe, S., Ramesh, A., Sakashita, D., Iwata, H., Mohan, D., Subramanian, A. N. and Tatsukawa, R. (1991): Fate of HCH (BHC) in tropical paddy field: application test in South India. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 45(1), 45-53.
- 13) Takeoka, H., Ramesh, A., Iwata, H., Tanabe, S., Subramanian, A. N., Mohan, D., Magendran, A. and Tatsukawa, R. (1991): Fate of the insecticide HCH in the tropical coastal area of South India. *Mar. Pollut. Bull.*, 22(6), 290-297.
- 14) Suzuki, T., Matsuda, R. and Saito, Y. (1992): Molecular species of tri-*n*-butyltin compounds in marine products. *J. Agric. Food Chem.*, 40, 1437-1443.
- 15) Short, J. W. and Thrower, F. P. (1986): Accumulation of butyltins in muscle tissue of chinook salmon reared in sea pens treated with tri-*n*-butyltin. *Mar. Pollut. Bull.*, 17, 542-545.
- 16) Maguire, R. J. (1991): Aquatic environmental aspects of non-pesticidal organotin compounds. *Water Pollut. Pestic. J. Can.*, 26, 243-360.
- 17) Yla-Mononen, L. (1988): Finnish studies on the use, occurrence and effects of organic tin compounds. Presented at the OECD Workshop on Monitoring, Chemical Analysis and Leaching Rates of TBT, Pairs, 30 November-2 December 1988, 9pp.
- 18) Anderson, E. (1993): Developing nation's chemical exports surge. *Chem. Engineer. News*, Aug. 2, 14-15.



No. 9517

Contamination by Persistent Toxic Organochlorines  
in Tropical Asian and Oceanian Coastal Waters

Shinsuke Tanabe  
Department of Environment Conservation,  
Faculty of Agriculture, Ehime University

Ryo Tatsukawa  
Kochi University

and

Hisato Iwata  
Department of Environmental Veterinary Medical Sciences,  
Graduate School of Veterinary Medicine, Hokkaido University

Summary

Persistent toxic organochlorines in air, water, sediment and fish samples were analyzed from eastern and southern Asia and Oceania to elucidate their geographical distribution in tropical marine environment and its global implication. Atmospheric and hydrospheric concentrations of HCHs (hexachlorocyclohexanes) and DDTs (DDT and its metabolites) in the tropical developing countries were apparently higher than those observed in the developed nations, suggesting extensive usage of these chemicals in the lower latitudes. CHLs (chlordane compounds) and PCBs (polychlorinated biphenyls) were also occasionally observed at higher levels in the tropics, implying that their usage area is also expanding southward.

Distribution patterns of organochlorines in sediment and fish samples showed smaller spatial variations on global terms, indicating that the chemicals released in the tropical environment are dispersed rapidly through air and water and retained less in sediments and aquatic organisms. The flux modelling in the tropical agroecosystem further illustrated that the insecticides budget to the coastal water bodies through water was less significant and its residence time in the aquatic environment was quite short, whereas transfer to the atmosphere was much larger in tropical areas.

All these findings concluded that low residue levels and shorter residence time of toxic contaminants in the tropical water bodies might be favourable from the viewpoint of environmental quality and animal health, while instead of contamination from tropical point-source areas, more accelerated pollution is probable on global terms through long-range atmospheric transport and may facilitate greater impacts on ecotoxicological concern.

The present study also detected butyltin compounds in fish samples from tropical Asia and Oceania, indicating the expansion of contamination by these chemicals over developing countries. However, butyltin residue levels in fish were lower than those from developed nations.