

報告号	2762	号
-----	------	---

海洋環境におけるPCBの分布
と挙動に関する地球化学的研究

名古屋大学図書	
和	941690

田邊信介

目 次

省略表現リスト	1
緒 言	3
第 1 章 PCBの微量分析法	13
第 1 節 PCBの分離定量法	14
第 2 節 分析操作の概要	21
第 3 節 試薬、試料採取用具および ガラス器具の調整	24
第 1 項 試薬の精製と洗浄	24
第 2 項 試料採取用具およびガラ ス器具の洗浄	26
第 4 節 試料の採取（捕集）および 保存法	26
第 1 項 大気試料の捕集法	27
第 2 項 水試料の捕集法	29
第 3 項 土壌および底質試料の採 取と保存法	31
第 4 項 生物試料の採取と保存法	32
第 5 節 PCBおよび有機塩素系農	

	葉の同時分析法	34
第1項	抽出法	34
第2項	フロリジルドライカラム による生物試料の脂質除去	38
第3項	シリカゲルカラムクロマト グラフィーによるPC Bと有機塩素系農薬の分離	40
第4項	発煙硫酸クリーンアップ	43
第5項	小容量濃縮装置による検 出感度の向上	44
第6節	アルカリ分解法によるPC Bのみの分析法	45
第1項	試料の分解・抽出	45
第2項	クリーンアップ	47
第7節	回収試験および検出感度	48
第8節	要約	52

第2章 大気, 水, 土壌, 生物系にお

ける PCB の一般的物質特性	54
第 1 節 大気・水系における性質	56
第 1 項 水に対する溶解度	56
第 2 項 大気への揮散性	60
第 2 節 土壌および底質系における性質	63
第 1 項 底質粒子への吸着性	63
第 2 項 湛水土壌中における分解性	66
第 3 節 生物系における性質	70
第 1 項 脂溶性	70
第 2 項 消化系を通じた吸収性	73
第 3 項 代謝分解性	81
第 4 節 要約	86
第 3 章 河口域および沿岸域における PCB の分布と挙動	90
第 1 節 沿岸河口域における汚染の実態	92
第 1 項 河口水および海水の汚染	92

第2項	底質の汚染	96
第3項	魚介類の汚染	98
第2節	沿岸海洋への輸送ルートと 河口域における動態	102
第1項	輸送のルート	102
第2項	河口域における動態	104
第3節	陸域および沿岸海域におけ る分布特性とゆくえ	110
第1項	濃度分布	110
第2項	残留特性	114
第3項	残留量とゆくえ	116
第4節	要約	118
第4章	外洋環境におけるPCBの分 布と挙動	121
第1節	外洋環境における汚染の実 態	123
第1項	大気環境における濃度分 布	123
第2項	表層海水環境における濃	

	度分布	126
第3項	生物環境における濃度分布	128
第2節	外洋大気中における挙動	135
第1項	季節変動	135
第2項	PCBの組成	138
第3節	外洋海水中における挙動	140
第1項	表層海水中のPCB組成	140
第2項	海水中の懸濁粒子による 除去過程とその機構	144
第3項	生物生産層における滞留 時間	151
第4節	要約	158
第5章	外洋生態系によるPCBの生 物濃縮	162
第1節	小型歯鯨類スジイルカにお ける蓄積特性	164
第1項	体内分布の特性と総体内 濃度および総体内負荷量	

	の推定	164
第2項	蓄積量の雌雄差	170
第3項	出産による排泄	174
第4項	授乳による排泄	177
第5項	年齢による蓄積変動	182
第2節	海産哺乳動物の薬物代謝能力	188
第1項	小型齒鯨類における薬物代謝能力の種間差	188
第2項	海産哺乳動物と陸上高等動物における薬物代謝能力の比較	195
第3節	西部北太平洋の外洋食物連鎖系における生物濃縮過程とその機構	197
第1項	供試試料の概要と生物濃縮の実態	197
第2項	プランクトンの生物濃縮機構	204
第3項	魚介類の生物濃縮機構	206

第4項	海産哺乳動物の生物濃縮 機構	212
第4節	要約	215
第6章	地球環境におけるPCBの中 くえと海洋汚染の将来	219
第1節	外洋環境におけるPCBの 現存量	220
第2節	地球環境におけるPCBの 現存量	224
第3節	PCBの中くえと海洋汚染 の将来	227
第4節	要約	230
第7章	総合考察	232
第1節	海洋環境におけるPCBの 分布	233
第2節	海洋環境におけるPCBの 動態	238
第3節	地球環境におけるPCBの	

中く元

247

要 約

252

謝 辞

258

文 献

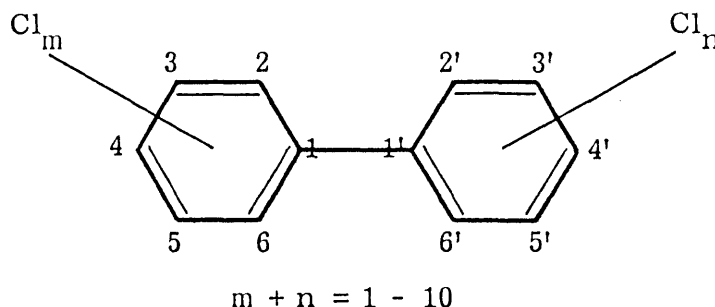
260

報文目録

参考論文目録

省略表現リスト

PCB: Polychlorinated biphenyls



KC-300: Kanechlor 300 (chlorine content 42 %)

KC-400: Kanechlor 400 (chlorine content 48 %)

KC-500: Kanechlor 500 (chlorine content 54 %)

KC-600: Kanechlor 600 (chlorine content 60 %)

p,p'-DDT: 2,2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane

p,p'-DDD: 2,2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-1,1-dichloroethane

p,p'-DDE: 2,2-Bis-(*p*-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene

Σ DDT: Total of *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD and *p,p'*-DDE

HCH (BHC): 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane

Σ HCH: Total of α -HCH, β -HCH, γ -HCH and δ -HCH

PCDF: Polychlorinated dibenzofuranes

PCDD: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxines

PCT: Polychlorinated terphenyls

Freon: Trichlorofluoromethane (Freon 11), Dichlorofluoromethane (Freon 12),
Tetrafluoromethane (Freon 14), 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane
(Freon 114) etc.

Tri-Clene: Trichloroethylene

Perclene: Tetrachloroethylene

Vinyl chloride: Chloroethylene

LMCH: Low molecular weight chlorinated hydrocarbons; Chloroform, Dichloro-
methane, Carbontetrachloride etc.

CBN: Chlorobenzene

CP: Chlorinated paraffin
Toxaphene: Polychlorocamphene
GC: Gas chromatograph
GC-MS: Gas chromatograph-mass spectrometer
ECD: Electron capture detector
FID: Flame ionization detector
SIM: Single ion monitor
CB %: Chlorobiphenyl content (%)
KD concentrator: Kuderna-Danish concentrator
TOC: Total organic carbon
ppm: parts per million
ppb: parts per billion
ppt: parts per trillion

緒言

現在 Chemical Abstract に記載されている化学物質の数は500万種にのぼり、このうち約6万5000種は人間に対する毒性影響が懸念されている¹⁾。1974年の通産省の集計²⁾によると、わが国で市販されている化学物質の数は1万9263種で、922種の無機化合物を除けばそのほとんどすべてが人工有機化学物質である。GeissとBourdeau³⁾によれば、全世界における人工有機化学物質の生産量は、1950年に700万トン、1970年では6300万トンであったが、1985年には2億5000万トンに達すると推定されている。人工有機化学物質の生産と使用は、第二次世界大戦後急速に増大し、快適で便利な人間生活に大きな貢献を果たしてきたが、反面予期せぬ環境の汚染や人間を含む生態系への影響が派生したことも厳然たる事実である。

人工有機化学物質の生産と使用が人類にと

って不可欠である以上、環境中における化学物質の動態を予測し、その生産・使用および廃棄に対する安全性を明確にする必要があるが、膨大な数にのぼる人工有機化学物質のすべてについて調査・研究を行なうことは不可能に近い。最も賢明な対応は、代表的な人工有機化学物質について詳細な調査・研究を行ない、得られた成果をもとに、他の化学物質の環境動態を予測するシステムの確立をめざすことであろう。無数ともいえる人工有機化学物質のなかから、環境や生物に対する影響が憂慮される物質を選択し評価する基準については、世界中のさまざまな組織や研究者によって提示されているが、共通していえることは、人工有機化学物質の代表として有機塩素化合物がとりあげられていることである^{4~6)}。

。これまで社会問題となった環境汚染の事例をみると、Trihalomethane、Tri-Clene、Perclene、Freon、HCH(BHC)、PCB、DDT、PCDF、PCDD、PCT、

Vinyl chlorideなど有機塩素化合物が多い。有機塩素化合物が世界的関心を集めてきたのには、いくつかの理由がある。

- 1). 生産量、種類が多く、生産の現場から生活の末端まで広く使用されている。
- 2). 有機塩素、つまり炭素と塩素の共有結合は、一般には生物になじみのない構造で、当然の帰結として、生物はある種の有機塩素化合物を分解する酵素系をもたないか、弱い。
- 3). レタがって有機塩素化合物の一部は、環境で比較的安定で、食物連鎖を通して生物に高濃縮される。
- 4). 発癌性や催奇性など毒性上問題となる物質が少なくない。
- 5). 高感度の分析法が確立されている。ECDを検出器とするガスクロマトグラフィで比較的簡単に微量定量ができる ($10^{-9} \sim 10^{-12}$ g)。

有機塩素化合物は分子量の幅が広く、物理

化学性や生物化学性の異なる多種多様な物質から構成されているが、生態系も含めた環境全般にわたる汚染が問題となったものは、中間的な分子量(約200~500)や物理化学性(例えば、水に対する溶解度では $10^{-5} \sim 10^{-9}$ g/ml程度)をもつPCB、DDT、HCHなどに集中している。この種の有機塩素化合物はわずかに水に溶け、大気へ揮散する。また脂質との親和性が高く、生体内での分解消失が遅い。さらに大量に生産され、世界中のいたるところで使用されたため、大気・水・土壌・底質、生物など地球上のあらゆる環境相に分布した。またカネミ油症や農薬中毒など人間に対する急性的な毒性影響をはじめ、野生生物の行動や繁殖の異常など慢性的な毒性影響も多数報告され、大きな社会問題として世界の注目を集めた。この種の物質群について最も憂慮されていることは、人間への蓄積と毒性影響である。化学物質が使用の場から流出し、自然環境を經由して人間

に至るまでには、量的・質的な変化がおこる。人間は生態系の一構成要員であり、自然環境との相互作用が、化学物質による人体汚染の消長を決める。したがって、人間に対する化学物質の安全性や環境の保全を考える場合、自然環境における化学物質の動態とゆくえを、幅広い時間的・空間的スケールで理解することが肝要になる。

以上のような観点に立って、本研究では、代表的な残留性人工有機化学物質であるPCBをとりあげ、これまで調査・研究例の少なかった海洋環境を対象に、その分布と挙動を地球化学的な視点で研究した。

PCBとは、ビフェニールの水素が塩素で置換されたものの総称で（省略表現リスト参照）、1塩素化物から最高10塩素化物まで理論的に209個の異性体と同族体が存在する。製法はビフェニールに鉄を触媒として塩素をふきこむが、単一の化合物を作ることは困難で、通常数種以上の化合物の混合物が得られ

る⁸⁾。1881年、ドイツの科学者 Schmidt と Schultz⁷⁾ は、初めて PCB を合成したが、その利用上の価値が見出され、商業ベースの生産を開始したのは、1929年アメリカのスワン社（1932年モンサント社と合併）であった⁸⁾。日本では1950年頃から電気機器関係で輸入が開始され、1954年には鐘淵化学により国内生産が始まり、1969年頃から三菱モンサントも生産に加わった⁹⁾。PCB は7ヶ国で生産され、製品名は Kanechlor (日本)、Aroclor (アメリカ)、Clophen (ドイツ) など国によってちがう。Kanechlor (以下 KC と略す) には、KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 などの製品があり、それぞれ 42%, 48%, 54%, 60% の塩素含量をもっている。酸、アルカリ、熱に強く、水に溶け難く油によく溶ける、プラスチックとの相和性がよい、接着性、伸展性に富み電気絶縁性が高いなど、工業用材料として優れた物質特性をもつ PCB は、変圧器、コンデンサーの絶縁油、熱媒

体、機械油、可塑剤、塗料、複写紙のインクなど、きわめて多岐の用途に使用された⁸⁾。

1966年、スウェーデンのJensen¹⁰⁾は、オジロワシの体内からPCBを検出し、世界で初めてPCBによる環境汚染を明らかにした。その後、世界中で精力的な調査・研究が行なわれ、PCBによる環境汚染が広範囲かつ深刻であることが指摘された。脂溶性が高く、土壌粒子との親和性が強いPCBは、陸域・沿岸域の生物や底質から高濃度で検出され、調査・研究のほとんどがここに集中した。一方PCBは水に難溶、大気へ揮散しにくいなどの性質をもつため、低濃度の海水や大気の実分析は困難をきわめた。したがって大気環境・水環境の調査例はきわめて少なく、とくに外洋大気や海水のPCB実測値は、これまでに数例しか報告されていらない。PCBによる環境汚染が地球的規模で広がり、外洋環境が寿命の長い汚染物質の最終的な到達点となることは早くから指摘されたが¹¹⁾、分析法上の難点

からこのことを証明するまでには至らなかった。

このような背景のもとに、本研究では、多様な環境試料に残留するPCBを微量($10^{-6} \sim 10^{-12}$ g)まで定量できる分析法について検討した(第1章)。先に述べたように、PCBには多種類の異性体と同族体があり、ビフェニールに置換する塩素原子の数と位置によって物理化学性や生体内安定性が異なる。市販のPCB製品では、100を超える化合物が確認されている¹²⁾。したがって自然環境から検出されるPCBの組成は複雑で、多様な環境動態を示すことが予想される。環境中におけるPCBの分布と挙動を明らかにするには、従来のPCB分析法では不十分で、さらに細かい分離定量法を開発する必要があった。そこで本研究では、ガスクロマトグラフ法およびマスフラグメントグラフ法により、カネクロール製品に含まれる各PCB化合物の分離定量法にとりくんだ(第1章)。また各P

ＣＢ化合物の物質特性についても研究した（第２章）。これらの方法と知見をもとに、沿岸河口環境（第３章）、外洋環境（第４章）におけるＰＣＢの分布と挙動、および外洋生態系によるＰＣＢの生物濃縮（第５章）について研究し、地球環境におけるＰＣＢのゆくえと海洋汚染の将来（第６章）について考えた。

地球環境におけるＰＣＢ汚染の全貌を解明することは、残留性の高い人工有機化学物質の環境分布や動態を、広い空間スケールで予測・評価する際に有効な指針として活用できる部分があろう。また自然生態系を対象にしたＰＣＢの生物濃縮に関する研究は、野生生物の保護や人間への蓄積と毒性影響を考える際に、基礎的な情報を提供するものと思われる。さらにＰＣＢの環境動態を解析することにより明らかにできる自然現象や生物過程は、地球化学や生態学の学問分野に新たな知見を提供できる部分もあると考え、以下の研究を

行なつた。

第1章 PCBの微量分析法

PCBによる地球的規模の環境汚染について研究するには、あらゆる環境試料に対処できる分析法を開発することが必要になる。微量まで精度よく定量できる方法は、広範囲な環境を対象とした研究を可能にする。PCBの残留濃度は環境試料によって異なり、陸域沿岸域では大気や水試料でppt ~ ppb, 土壌、底質および生物試料でppb ~ ppm程度であるが、外洋域の試料になるとさらに1 ~ 3桁低い濃度になる。したがって地球環境におけるPCB汚染の全貌を知るには、pptあるいはそれ以下の濃度まで測定できる分析法が要求される。

本章では、大気、水、土壌、底質、生物など、各種環境試料に残留するPCBの微量分析法について研究した結果を記述する。

PCBの環境動態について詳細な知見を得るため、本研究では総PCB量だけでなく、

多種類のPCB化合物をできるだけ個別に分離定量できる方法について、まず検討した。また試料の採取・捕集法、処理法、分析法についても工夫した。さらにPCBの類縁化合物であるDDTやHCH(BHC)の環境動態について、以降の章で記述した部分があるため、この種の物質の微量分析法についても本章に併記した。

第1節 PCBの分離定量法

ガスクロマトグラフによるPCBの分離定量法では、従来Methylsilicone oilやFluorosilicone oilなどのカラム液相が多用され、クロマトグラム上に10~20のピークを分別することができた^{(13),(14)}。しかし、この個々のピークの大半は2種以上のPCB化合物を含んでいるため、各化合物について議論することは不可能であった。その後、Jensenら⁽¹⁵⁾や中村ら⁽¹⁶⁾は、精製Apiezone L greaseをカラム液相として用いたGC-ECDにより、

市販のPCB製品を約60のピークに分離するとともに、各ピークのPCB含量(CB%)を求め、一部の環境試料の定量標準品として用いている。ECDを検出器として用いたガスクロマトグラフは、高感度でPCBを定量できるが、低濃度の一般環境試料では妨害物質の共存により、ECD法の適用が困難な場合も少なくない。またApiezone LカラムによるGC-ECD法でもすべてのPCB化合物が分離されているわけではなく、いくつかのピークは2種以上のPCB化合物を含んでいる。そこで本研究では、上記のような問題を解消すべく、またさらに多くのPCB化合物を分離させるため、マスフラグメントグラフ法によるPCBの分離定量法を開発した。

まずGC-MS-計算機系により、標準品として使用するカネクロール製品(KC-300, KC-400, KC-500, KC-600)から1CB=1, 2CB=5, 3CB=10, 4CB=14, 5CB=12, 6CB=13, 7CB=12, 8C

B = 9, 9CB = 3, 計79本のピークを分離確認し(図1), GC-FIDを併用して各ピークのPCB含量割合(CB%)も求めた(表1)。さらに、若干の単一PCB標準品のマスフラグメントグラムおよびJensenら¹⁵⁾やSissonsら¹⁷⁾の報告を参照して各ピークのPCB化合物を特定した。

環境試料の定量には、KC-300, KC-400, KC-500, KC-600の等量混合物を標準品として使い、GC-MS-SIMにより測定した。GC-MS-SIMの定量条件を表2に示す。最良の検出感度を得るため、各塩素化PCBは、最もイオン強度の強い質量数(m/z)を指定して定量した。数値化は、ピーク高法¹⁶⁾によった。

GC-MS-SIMによる定量法では、妨害物質等の影響を受けないばかりでなく、1本のピークに複数のPCB化合物が存在しても、それが置換塩素数の異なる化合物であれば、確実に分離定量が可能である。このよう

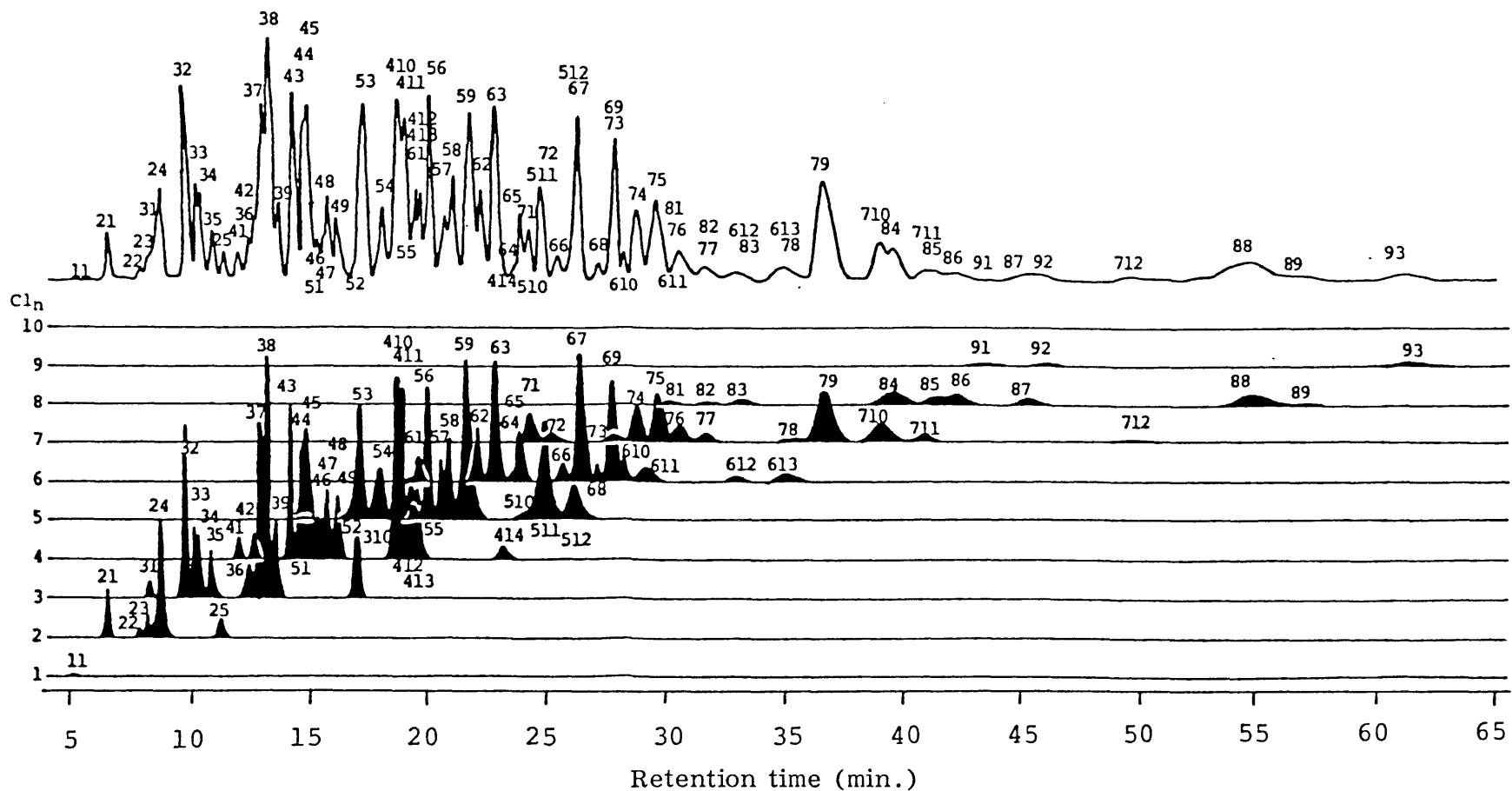


Figure 1. Typical mass fragmentographic separation of PCBs in the equivalent mixture of KC-300, KC-400, KC-500 and KC-600. Initial and following digits of the peak number show the chlorine numbers substituted in the biphenyl rings and the order of elution on mass fragmentogram of each chlorine numbers of chlorobiphenyls, respectively. Column: 5 m x 2 mm ϕ glass column packed with 2 % Apiezone L grease. Selected m/z : 1 CB=188, 2 CB=222, 3 CB=256, 4 CB=292, 5 CB=326, 6 CB=360, 7 CB=394, 8 CB=430, 9 CB=464, 10 CB=498. GC-MS-SIM condition: See Table 2.

Table 1. Chlorobiphenyl composition (CB %) and chemical structure of Kanechlor products obtained from mass fragmentography on 2 % Apiezone L grease packed in 5 m x 2 mm \varnothing glass column.

Peak No.	R. R. T. ^a	KC-300 CB%	KC-400 CB%	KC-500 CB%	KC-600 CB%	KC-Mix ^b CB%	Structure ^c
11	0.247	0.03					
21	0.311	4.02	0.29	0.11	0.11	1.13	2,2'
22	0.380	0.20	0.03			0.06	2,5
23	0.395	1.31	0.10	0.01	0.01	0.36	2,4 2,3'
24	0.412	7.13	0.74	0.25	0.20	2.08	2,4'
25	0.547	1.42	0.28	0.08	0.08	0.46	[4,4']
31	0.403	1.46	0.17	0.02	0.02	0.42	2,2',6
32	0.470	11.23	3.55	0.39	0.28	3.86	2,2',5
33	0.491	4.66	1.14	0.16	0.13	1.52	2,2',4
34	0.500	4.92	1.27	0.16	0.14	1.62	2,2',3 2,3',6
35	0.526	2.53	0.94	0.11	0.09	0.92	2,4',6
36	0.601	1.82	0.67	0.05	0.05	0.65	2,3',5' 2,3',5
37	0.624	6.17	3.81	0.32	0.19	2.62	2,3',4
38	0.638	13.57	6.78	0.54	0.33	5.30	2,3,3' 2,4,4'
39	0.656	3.06	1.54	0.13	0.11	1.21	2,3',4'
310	0.820	0.88	1.37	0.26	0.08	0.65	3,4,4'
41	0.582	0.58	0.96	0.10	0.06	0.43	2,2',4,6
42	0.611	1.73	2.02	0.07	0.03	0.96	
43	0.685	2.71	6.75	5.34	0.44	3.81	2,2',5,5' 2,2',3,5
44	0.709						2,2',4,5' 2,2',4,5
45	0.715	5.56	11.64	2.75	0.38	5.08	2,3,3',6 2,3',4,6
46	0.738	0.85	1.49			0.58	2,2',3,5' 2,3',4,6 2,2',4,4' 2,3',5',6 2,4,4',6
47	0.746	0.89	1.43	0.16	0.04	0.63	2,2',3,4'
48	0.757	2.12	3.88	0.25	0.11	1.59	2,2',3,3' 2,2',3,4
49	0.776	1.38	3.04	0.41	0.14	1.24	
410	0.898	3.11	8.21	2.80	0.32	3.61	2,3',4',5 2,4,4',5
411	0.905	4.07	8.73	0.63	0.18	3.40	2,3',4',5' 2,3,3',4
412	0.930	1.27	2.76	0.50	0.11	1.16	2,3,4,4'
413	0.944	1.14	2.23	0.73	0.27	1.09	2,3,3',4'
414	1.116	0.46	0.67	0.07		0.30	[3,3',4,4']
51	0.711		0.21	0.04		0.06	
52	0.800		0.05	0.03		0.02	
53	0.823	1.93	2.25	7.88	2.44	3.62	2,2',3,5',6
54	0.864	0.45	1.76	3.00	0.22	1.38	2,2',3,3',6
55	0.936	0.14	0.43	1.47	0.29	0.58	2,2',3,5,5'
56	0.961	0.67	2.32	7.67	2.51	3.29	2,2',4,5,5'
57	0.989	0.22	1.11	1.55	0.09	0.74	2,2',4,4',5
58	1.002	0.70	2.56	6.48	0.45	2.55	2,2',3,4',5' 2,2',3,4,5'
59	1.038	1.18	4.54	10.51	1.06	4.32	2,2',3,3',4 2,3,3',4',6
510	1.163	0.08	0.11	0.16		0.09	[2,3,3',4',5]
511	1.198	0.76	2.14	6.11	0.35	2.34	2,3',4,4',5
512	1.255	0.42	1.24	2.23	0.34	1.06	2,3,3',4,4'
61	0.947	0.06	0.15	0.97	1.39	0.64	2,2',3,3',6,6'
62	1.060	0.15	0.33	2.14	4.65	1.82	2,2',3,3',5,6'
63	1.098	0.38	0.57	6.20	9.57	4.18	2,2',3,4',5,6' 2,2',3,5,5',6
64	1.133			0.14		0.04	2,2',3,3',5,6
65	1.149	0.19	0.33	3.10	2.06	1.42	2,2',3,3',4,6'
66	1.234	0.08	0.07	0.78	1.07	0.50	2,2',3,4',5,5'
67	1.269	0.43	0.67	5.28	10.94	4.33	2,2',4,4',5,5' [2,2',3,4,5,5']
68	1.305		0.13	0.42	0.32	0.22	2,2',3,3',4,5'
69	1.334	0.69	0.93	7.65	6.53	3.95	2,2',3,4,4',5'
610	1.361	0.16	0.16	0.63	0.22	0.29	
611	1.409	0.30	0.31	1.68	0.46	0.69	2,2',3,3',4,4'
612	1.593			0.51	0.17	0.17	2,3',4,4',5,5'
613	1.690	0.32	0.34	1.49	0.53	0.67	2,3,3',4,4',5
71	1.168			0.05	2.54	0.85	2,2',3,3',5,6,6'
72	1.211			0.09	0.52	0.15	2,2',3,3',4,6,6'
73	1.334			0.19	1.09	0.32	2,2',3,3',5,5',6
74	1.393		0.16	0.48	5.49	1.53	2,2',3,4',5,5',6
75	1.436		0.22	0.86	6.75	1.96	2,2',3,3',4,5,6' 2,2',3,4,4',5',6
76	1.478			0.40	2.35	0.69	2,2',3,3',4,5',6'
77	1.531			0.38	1.20	0.40	2,2',3,3',4,4',6
78	1.706			0.10	0.77	0.22	2,2',3,3',4,5,5'
79	1.773	0.41	0.42	1.49	12.39	3.68	2,2',3,4,4',5,5'
710	1.889			0.87	3.95	1.20	2,2',3,3',4,4',5
711	1.974			0.25	0.67	0.23	
712	2.406				0.40	0.10	2,3,3',4,4',5,5'

Table 1 (continued)

Peak No.	R.R.T. ^a	KC-300 CB%	KC-400 CB%	KC-500 CB%	KC-600 CB%	KC-Mix ^b CB%	Structure ^c
81	1.456				0.53	0.13	2,2',3,3',5,5',6,6'
82	1.535				0.40	0.10	2,2',3,3',4,5',6,6'
83	1.601				0.74	0.19	2,2',3,3',4,5,6,6'
84	1.914			0.32	2.52	0.71	2,2',3,3',4,5,5',6'
85	1.993				0.76	0.19	2,2',3,3',4,4',5,6'
86	2.037				1.68	0.42	2,2',3,4,4',5,5',6'
87	2.187				1.42	0.36	2,2',3,3',4,4',5,6'
88	2.647				2.82	0.70	2,2',3,3',4,4',5,5'
89	2.748				0.19	0.05	
91	2.085				0.35	0.09	(2,2',3,3',4,5,5',6,6')
92	2.221				0.08	0.02	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
93	2.985				0.84	0.21	(2,2',3,3',4,4',5,5',6)
1 CB		0.03				0.01	
2 CB		14.08	1.44	0.45	0.39	4.09	
3 CB		50.30	21.24	2.14	1.42	18.77	
4 CB		25.87	53.81	13.81	2.08	23.88	
5 CB		6.55	18.72	47.13	7.75	20.03	
6 CB		2.76	3.99	30.99	37.91	18.92	
7 CB		0.41	0.80	5.16	38.12	11.13	
8 CB				0.32	11.06	2.85	
9 CB					1.27	0.32	
Total		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	

a : Relative retention time (*p,p'*-DDE = 1.00)

b : Equivalent mixture of KC-300, KC-400, KC-500 and KC-600

c : Identified structures by Jensen *et al.* (15) and Sissons *et al.* (17)

(): Tentative structures reported by Jensen *et al.* (15)

[] : Tentative structures assigned by present study

Table 2. GC-MS-SIM conditions for PCB analysis

Model: Shimadzu LKB-9000

Column: 2 mm i.d. x 5.0 m length glass column packed with 2 % Apiezon L grease on Chromosorb W (100/120 mesh, AW HMDS)

Temperature: Column programmed from 190 to 250°C at 2°C/min.

Injection 250°C

Separator 270°C

Ion source 270°C

Carrier gas: He 30 ml/min.

Acceleration voltage: 3.5 kV

EI ionization energy: 35 eV

Selected ion (*m/z*): 1 CB = 188, 2 CB = 222, 3 CB = 256, 4 CB = 292,
5 CB = 326, 6 CB = 360, 7 CB = 394, 8 CB = 430,
9 CB = 464, 10 CB = 498

にマスフラグメントグラフ法によるPCBの定量は、ガスクロマトグラフ法に比べ入手できる情報が多く、精度・感度ともにすぐれており（定量限界は一化合物あたり 2×10^{-12} g程度）、PCBの詳細な挙動を研究する際、有効な手法と思われる。

一般にPCBの残留濃度が1 ppt以下で、置換塩素数の少ない化合物が主組成である大気や水試料では、ガスクロマトグラム上に多数の未同定ピークが出現し、PCBの定量を妨害する場合が多い。したがって本研究の大気と水試料は、すべてマスフラグメントグラフ法により定量した。一方置換塩素数の多いPCB化合物を主成分とする土壌、底質、生物試料の定量は、マスフラグメントグラフ法とガスクロマトグラフ法¹⁶⁾を併用した。また有機塩素系農薬の定量は、ガスクロマトグラフ法によった¹⁸⁾。GC-ECDの定量条件は、表3にまとめた。

Table 3. GC-ECD conditions for PCB, DDT and HCH analyses

	P C B s	DDT and HCH
Model:	Shimadzu GC-5A	Shimadzu GC-4BME
Detector:	^{63}Ni	^3H
Column:	glass column (2 mm i.d. x 5 m length)	glass column (3 mm i.d. x 1.8 m length)
Liquid phase:	2 % Apiezone L grease	2 % QF-1 + 1.5 % OV-17
Solid support:	Chromosorb W (100-120 mesh, AW HMDS)	Chromosorb W (80-100 mesh, AW HMDS)
Carrier gas:	N_2 , 40 ml/min.	N_2 , 55 ml/min.
Detector temp.:	260° C	190° C
Column temp.:	250° C	190° C
Injection temp.:	260° C	200° C

第2節 分析操作の概要

大気・水・土壌・底質・生物など各種環境試料について、分析操作の概要を図2および図3にまとめられた。

環境試料に残留するPCBを分析する場合、共存する有機塩素系農薬や妨害物質を分離する必要がある。この分離には、シリカゲルカラムクロマトグラフィー¹⁹⁾ (図2) とアルカリ分解法^{20, 21)} (図3) がある。前者の方法は、PCBと有機塩素系農薬を同時に分析することができる。後者の方法は、アルカリに対し

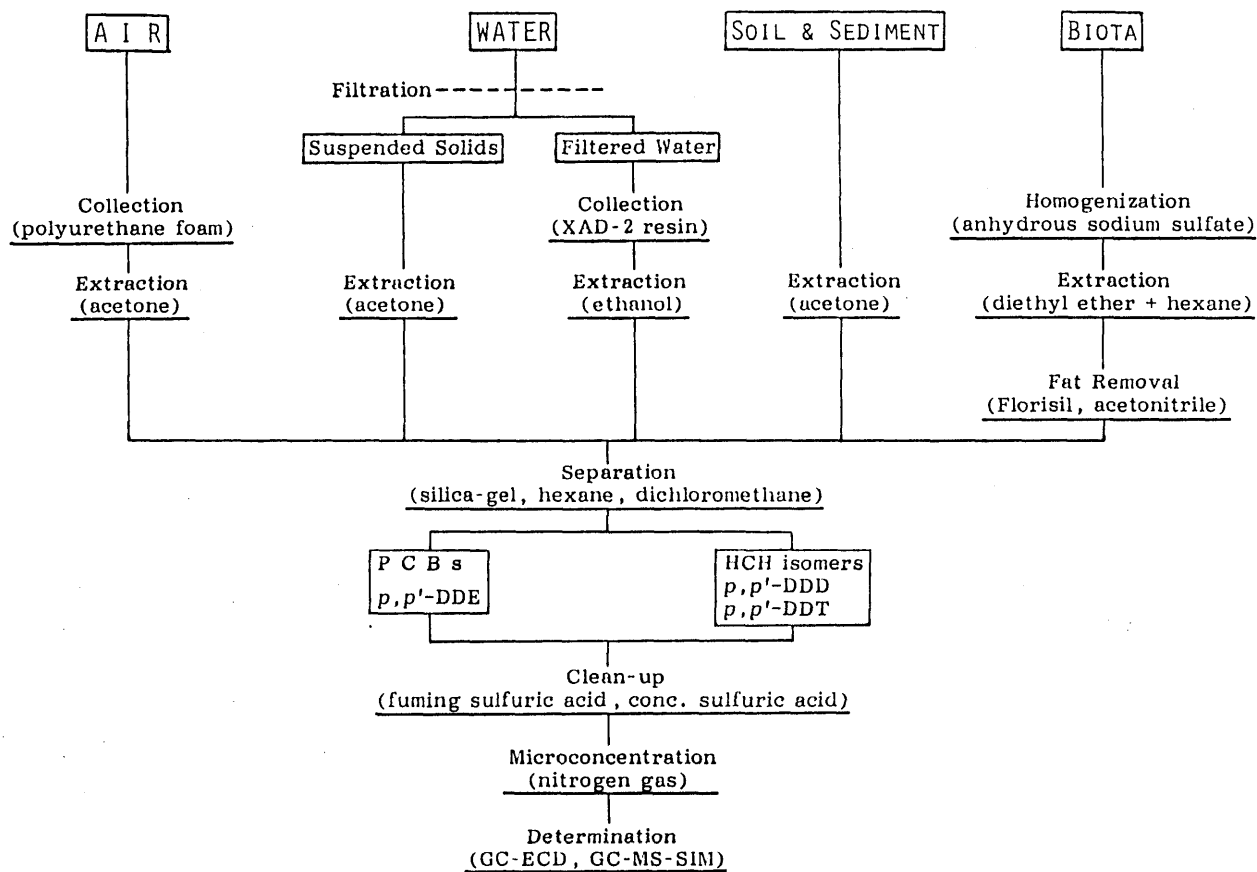


Figure 2. Outline of analytical methods of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in environmental samples.

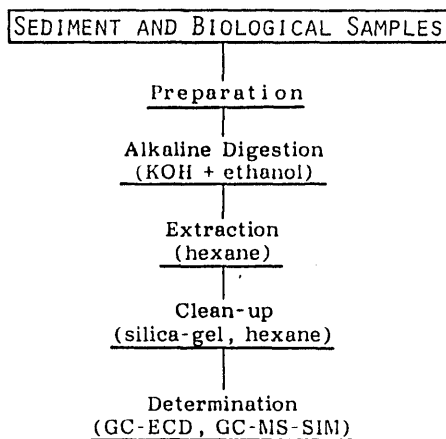


Figure 3. Outline of PCB analysis in sediment and biological samples by the "Alkaline Digestion Method".

PCBが安定、有害物質の一部や有機塩素系農薬が不安定（HCH異性体や p,p' -DDDは分解され、 p,p' -DDTは p,p' -DDEに変化する）な性質を利用したもので、分析操作も比較的簡単なことから、PCBのみを迅速に定量する場合有用である。本研究で採取した大気および水試料は前者の方法で、土壌・底質、および生物試料は両方の方法を用いて分析した。

PCBと有機塩素系農薬の同時分析法（図2）は、1). 試料の捕集（採取）、2). 抽出および溶出、3). 脂質の除去（生物試料の場合のみ）、4). 分画、5). クリーンアップ、6). 小容量濃縮（濃度の低い試料に適用）、7). 定量などの基本的な過程から構成されている。アルカリ分解法による土壌・底質および生物試料の分析（図3）は、1). 試料の調整、2). アルカリによる分解、3). 抽出、4). クリーンアップ、5). 定量などの過程がある。各操作過程で用いた装置、試薬、ガラス

器具、測定器機は、試料の種類および分析目的によつて使いわけた。とくに大気および水試料に残留する有機塩素化合物は、pptレベルの低濃度であるため、捕集装置や分析操作に若干の工夫を加えた。以下に分析操作の詳細を述べる。

第3節 試薬、試料採取用具およびガラス器具の調整

第1項 試薬の精製と洗淨

本研究に供試した有機溶剤（アセトン、ヘキサン、エチルアルコール、ジエチルエーテル、ジクロルメタン、アセトニトリルなど）は、和光純薬工業製1級試薬を蒸留して用いた。いずれの有機溶剤も1000倍に濃縮し、ガスクロマトグラム上に有機塩素化合物や妨害物質が存在しないことを確認したのち分析に供した。無水硫酸ナトリウム（和光1級）、水酸化カリウム（和光特級）、発煙硫酸（和光特級）、硫酸（和光精密分析用）などの試

葉は、分析に必要な量を分取し、有機塩素化合物による汚染がないことを予め検査して用いた。カラムクロマトの充填剤として用いたシリカゲル（ワコーゲル S-1）やフロリジールは、ソックスレー抽出器に移しヘキサンで24時間洗浄したのち、汚染がないことを確かめて分析に供した。

大気や水に残留する有機塩素化合物の吸着ろ材として用いたポリウレタンフォームやAmberlite XAD-2樹脂（Rohm & Hass社製）は、GC-ECDに感度を有する多くの共存物質を含んでいるため、予め充分な洗浄を行なった。市販のこれらのろ材を水洗し、ソックスレー抽出器を用いて、アセトン、エチルアルコール、ヘキサンの順で洗浄し、有機塩素化合物の濃度が、最終ヘキサン濃縮液200 μ l中10 μ g以下になるまで洗浄を繰り返した。

なお分析過程で使用した水やガラスウールは、予めヘキサンで洗浄したものを用いた。

また小容量濃縮に使用した窒素ガスは、流路の途中にフロリジルを充填したガラスカラムを装着し、妨害物質や有機塩素化合物を除去した。

第2項 試料採取用具およびガラス器具の洗淨

試料採取用具およびガラス器具は、洗剤、水道水、アセトン、ヘキサンの順で洗淨し、乾燥後分析に供した。ただし、試料の濃度レベルがほぼ均一と予想され、採取用具およびガラス器具をくり返し使用しなればならない時は、使用開始時のみ上記の方法で洗淨し、以降は少量のアセトンおよびヘキサンで各2~3回づつ洗淨して用いた。試料採取用具およびガラス器具は、有機溶剤による洗淨後、有機塩素化合物や妨害物質の汚染がないことを確かめてから使用した。

第4節 試料の採取(捕集)および保存法

第1項 大気試料の捕集法

大気中に残留する有機塩素化合物の捕集法には、インペンジャー法²²⁾や乾式法²³⁾などがあるが、いずれも採気量の範囲が少なく、検出感度が悪いため、低濃度の環境大気の採気法としては難点が多い。最近SimonとBidleman²⁴⁾は、ポリウレタンフォームを吸着ろ材として用いたPCBの捕集法を開発し、大容量の採気による高感度定量法を可能にした。本研究では、この方法を一部改良し、海洋大気中のPCBおよび有機塩素系農薬の捕集に適用した。

図4に捕集装置の概要を示す。PCBとDDT化合物の捕集には、ハイボリウムエアサンプラー（Staplex社製）を用いた。直径55mm、高さ50mmの円柱状ポリウレタンフォーム4個を真鍮のカセットチューブにつめ、これをアルミ製シリンダーを装着したハイボリウムエアサンプラーに挿入し、毎分550～650ℓの流速で約1000m³の大気を吸引した。一方

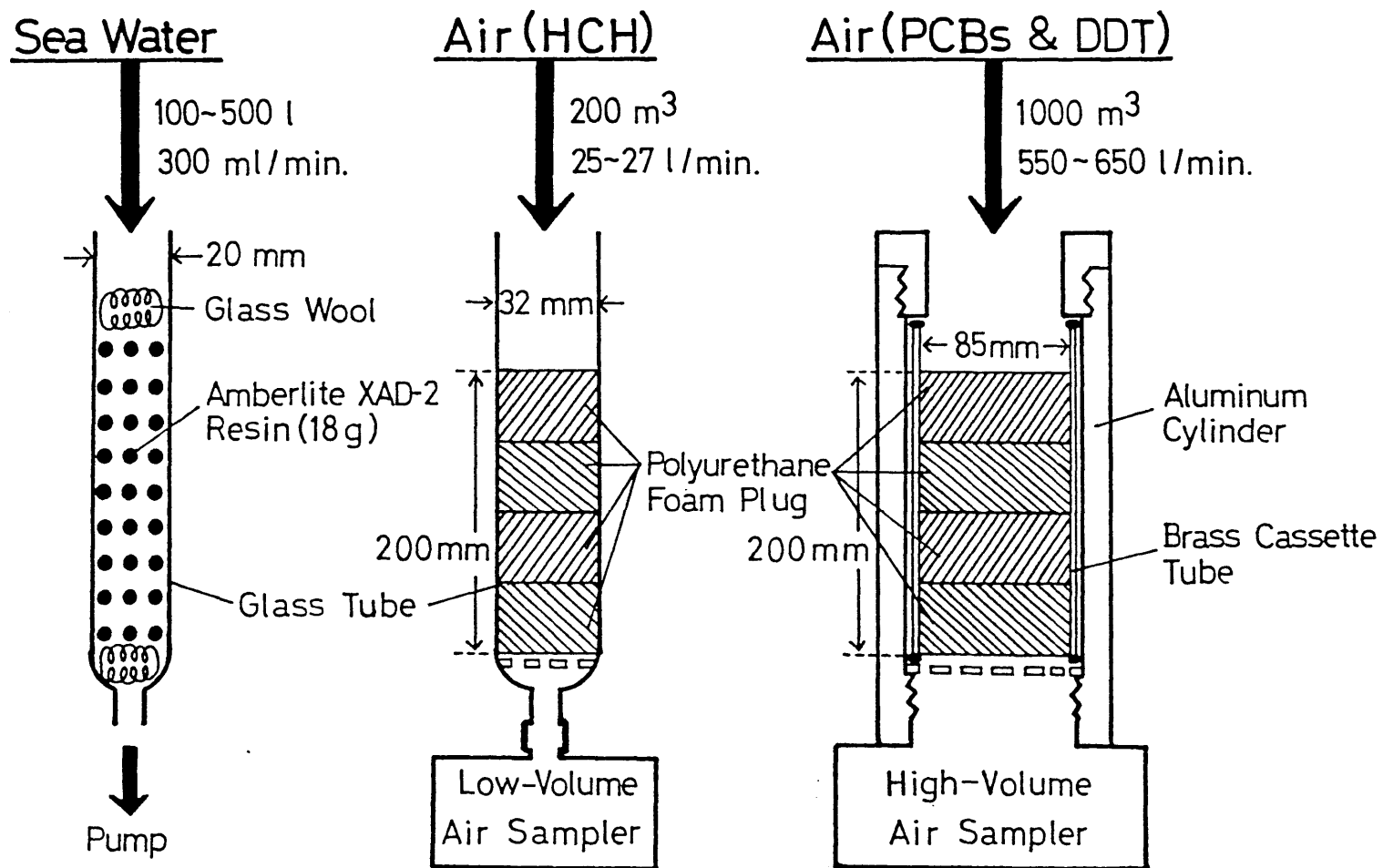


Figure 4. Apparatus for the collection of chlorinated hydrocarbons in water and air.

HCH異性体は、PCBおよびDDT化合物に比べ蒸気圧が高いため、ハイボリウムエアサンプラーによる採気法では捕集効率の悪いことが、予め行なった採気試験で明らかになった。そこでHCH異性体の捕集は、別途ローボリウムエアサンプラー（岩城AP-220）により行なった。直径32mm、高さ50mmのポリウレタンフォーム4個をガラス管につめ、これをローボリウムエアサンプラーに装着し、25~27ℓ/分の流速で約200m³の大气を吸引した（図4）。

有機塩素化合物を捕集したポリウレタンフォームは、採気後直ちに次節で述べる抽出操作を行ない、抽出液は分析時までガラス瓶に密栓保存した。

第2項 水試料の捕集法

河川水および表層海水の採水は、金属製のバケツを使用した。この際、水表面に油膜や浮遊物のないことを確かめて採水を行なった。

深層海水の採水は、転倒温度計付大容量採水器(200 l)により採取した。水試料は、100~1000 lを採水し、ガラス繊維口紙(東洋GC-50, ϕ 293 mm)を装着した加圧口過器(東洋KS-293, DV-40)により直ちに口過の操作を行なった。口過後口紙はポリ袋に入れ、分析時まで -18°C で冷凍保存した。口過水は、以下に述べる操作にしたがい有機塩素化合物を捕集した。

水試料に残留する有機塩素化合物の捕集には、活性炭やケイソウ土を用いた吸着法^{25), 26)}があるが、定量的な有機塩素化合物の脱離に難点がある。また活性汚泥生物²⁷⁾や海洋細菌²⁸⁾を用いた生物学的な捕集法もあるが、大容量の試水を処理する場合には不向きなものが多し。Junkら²⁹⁾は、環境中に存在する多様な有機物の捕集に、Amberlite XAD-2樹脂が有効であることを報告している。またこの樹脂を、海水中に残留するPCBやDDT化合物の捕集に適用した報告もある^{30~32)}。

本研究では、これらの報告に準じ、有機塩素化合物濃度の低い外洋海水にも適用できるように、若干の改変を加えた捕集法を工夫した(図4)。

内径20mm、高さ300mmのガラス製クロマト管に、Amberlite XAD-2樹脂18gを充填し、先の口過水100~500lを250ml/分の流速でポンプにより吸引させた。PCB、DDT、HCHなどは、いずれも500lの試水量までであれば、効率よくこの樹脂に吸着される。500lを越える試水を分析する場合には、複数のXAD-2樹脂カラムを使用した。

吸引後、クロマトカラムをポンプからとりはずし、コックを装着して次節で述べる抽出操作に供した。抽出液は、分析時までガラス瓶に密栓保存した。

第3項 土壌および底質試料の採取と保存法

土壌試料は、金属製のスコップを用い、表層10 cmを採取した。水田や畑土壌に残留する有機塩素化合物の濃度は、場所により大きな変動を示すことがあるため、サンプリングは1測点につき6ヶ所以上で行なった。採取した土壌は、アルミバットに移し、石礫、粗大有機物などを除いたのち、9号フルイ(2mm)を通して、風乾することなく湿潤な状態でポリ袋に移し、 -18°C で冷凍保存した。

底質試料は、エクマンバージ型採泥器で採取したあと、アルミバットに移し、小石、貝殻、動植物などを除いてよく攪拌した。採取した底質はポリ袋に移し、湿潤な状態で冷凍保存した。

第4項 生物試料の採取と保存法

動物プランクトンの試料は、0.3 mmメッシュのネットを用い、海面より100~150 mの深度の鉛直曳きで採取した。捕集した動物プランクトンは、ゴミなど異物をポンセットで

除き、充分水切りをしてポリ袋に移し、分析時まで -18°C で冷凍保存した。

魚介類試料は、釣り、網、延縄などにより捕獲し、体重、体長などを測定したあと、一個体づつポリ袋に入れ、冷凍保存した。

鳥類試料は、銃により捕殺したものを入手し、体重、体長などを測定したあと、一個体づつポリ袋に入れ冷凍保存した。

海産哺乳動物は、突きん棒、追い込み漁法、電気捕殺などにより捕獲したもののほか、サケの流し網や集団上陸など偶発的な事故により捕獲されたものも入手した。大部分の検体は、個体をそのまま研究室へ運び解剖を行なったが、一部の試料は捕獲した現場で解剖し、脂皮、筋肉、肝臓、腎臓、脳などの主要臓器・組織を持ち帰った。解剖は金属ナイフにより行ない、各臓器・組織はその一部をポリ袋に入れ、分析時まで冷凍保存した。なおすべての検体について体重、体長を測定したほか、研究室に運んだ検体は、各臓器・組織の重量

を詳細に測定記録した。歯による年齢の同定は、国立科学博物館・宮崎信之博士により行われた。

人体試料は、大学病院で法医学解剖に処された検体から採取した。主として腹腔内脂肪を採取し、ポリ袋に入れ冷凍保存した。

第5節 PCBおよび有機塩素系農薬の同時分析法

第1項 抽出法

〔大気〕

ハイボリウムエアサンプラー（PCBおよびDDT化合物捕集用）に挿入したポリウレタンフォームは、採気後真鍮カセットチューブのままとりはずし、内径90mm、高さ250mmのコック付ガラスカラムに移した。アセトン1.5mlを入れた分液ロートをガラスカラム上端に装着し、下端コックを調節して1滴/秒の流速でポリウレタンフォームに捕集したPCBとDDT化合物を抽出した。一才、ロー

ポリウムエアサンプラーにより捕集したHCH異性体は、採気後ポリウレタンフォームをつめたガラス管をとりはずし、下端にコックを装着して、アセトン300 mlを1滴/秒の速度で流下させることにより抽出した。抽出液はガラス瓶に密栓保存した。

研究室に持ち帰った双方のアセトン抽出液は、KD濃縮器を用いて5 mlに濃縮した。この濃縮液を、予めヘキサン10 mlと水50 mlを入れた100 mlの分液ロートに注ぎ、1分間振とうして有機塩素化合物を上層のヘキサン層に転溶した。30分間静置したあと、下層の水・アセトン層を捨て、ヘキサン層を以降のシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供した。

〔水〕

口過により水中の懸濁粒子を捕集したガラス繊維口紙は、細断後アセトン500 mlを入れた1 lの共栓付三角フラスコに移し、1時間振とう抽出した。アセトン抽出液を回収したのち、新たにアセトン500 mlを加え、再び1

時間振とう抽出を行なった。1回目と2回目のアセトン抽出液を合量し、回収量を測定したあと、KD濃縮器を用いて5mlに濃縮した。以降は、大気試料と同様な操作にしたがい、ヘキサンへの転溶と水洗を行なった。

XAD-2樹脂から溶出した口過水のエタノール抽出液は、予め200mlのヘキサンと1.5lの水を入れた2l分液ロートに移した。その後分液ロートを5分間振とうし、有機塩素化合物をヘキサンに転溶させた。30分以上静置後、下層の水・エタノール層を捨て、新たに水200mlを加えてヘキサン層を水洗した。同様の操作を2回繰り返したのち、下層の水を捨て、ヘキサン層をKD濃縮器により5mlに濃縮した。

懸濁粒子および口過水のヘキサン溶液は、以降に述べるシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供した。

〔土壌および底質〕

共栓付500ml三角フラスコに土壌または底

質試料を湿潤状態のまま30~50g秤取し、アセトン150mlを加えて之時間振とう抽出した。アセトン抽出液は、口紙(東洋、No. 5A)を用いて口過し、100~120mlを回収した。1ℓの分液ロートに予めヘキサン100mlと水600mlを入れておき、これにアセトン抽出液を注ぎこみ、5分間振とうしてヘキサンに有機塩素化合物を転溶させた。30分以上静置後下層の水、アセトン層を捨て、新しく水100mlを加え、ヘキサン層を水洗した。この操作をさらに之回繰り返したのち、下層の水を捨て、KD濃縮器を用いて、ヘキサン層を5mlに濃縮した。ヘキサン濃縮液は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに供した。

なお、土壌および底質試料は、その一部を別途秤取し、 $100^{\circ}\sim 105^{\circ}\text{C}$ で5時間乾燥させ、含水率を求めた。

[生物]

生物試料の抽出には、500ml容のソックスレー抽出器を用いた。細切した生物組織を15

~20g 秤取し、無水硫酸ナトリウム約100g を加え、乳鉢ですりつぶして粉状にした。フランクトンヤ生物の脂肪組織を分析する場合は試料約1~2g を秤取し、無水硫酸ナトリウム30g を加えて同様の操作を行なった。この粉状試料を円筒口紙(東洋、No. 86R, 40 × 150 mm)に移し、エチルエーテルとヘキサンの混合溶媒(3:1) 400ml でソックスレー抽出を行なった。還流速度は、1サイクルあたり15~20分程度とし、6時間以上抽出した。抽出液の一部を分取して脂肪重量を測定し、残りはKD濃縮器で10ml に濃縮後、フロリジルドライカラムによる油除去の操作に供した。

脂肪重量の測定は、予め秤量してある50ml のビーカーに抽出液を分取し、熱風により溶媒を除去したのち乾燥器に入れ(80°C, 1時間)、デシケーター内で冷却後秤量した。

第2項 フロリジルドライカラムによる

生物試料の脂質除去

PCB および有機塩素系農薬はきわめて脂溶性が高いため、その大部分は生物の脂質に溶解して存在している。したがって有機塩素化合物の分析法では、脂質との分離操作が必須となる。

脂質除去の方法としては、アセトニトリル・ヘキサンによる液々分配法³³⁾が報告されているが、有機塩素化合物を定量的にアセトニトリル層へ移行させることは困難とされている。そこで本研究では、再現性および定量性に優れ、脱脂効果も高いフロリジルドライカラム法³⁴⁾を一部改変して用いた。

ガラス製クロマト管（内径20mm、高さ300mm）の底部にガラスウールをつめ、これにフロリジル20gを充填した。生物試料の抽出で得られたヘキサン濃縮液10mlを静かにフロリジル上に流しこみ（脂質重量が1gをこえた時は適宜希釈した）、少量のヘキサンでクロマト管内壁を洗ったあと、窒素ガスを30分間

通気した。その後、15%含水アセトニトリル150 mlを300 mlの共ずり付分液ロートにとり、クロマト管上端に装着して、1滴/秒の速度で流下させた。溶出液は、予めヘキサン100 mlと水600 mlを入れた1 l分液ロート内に受けた。溶出後2~3分間分液ロートを振とうし、30分間静置した。下層のアセトニトリル水層を捨て、水100 mlを加えてヘキサン層を水洗した。同様の操作を2回繰り返したあと、下層の水を捨て、ヘキサン層をKD濃縮器で5 mlに濃縮した。ヘキサン濃縮液は、次項で述べるシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供した。

第3項 シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるPCBと有機塩素系農薬の分離。

本項で述べるシリカゲルカラムクロマトグラフィーでは、PCBと p,p' -DDEの分離は不可能であるが、他の農薬(p,p' -DDD,

p,p'-DDT および HCH 異性体) との分離は可能である。混在した p,p'-DDE は、ガスクロマトグラム上の PCB 化合物の一部ピークと重なるが、PCB の定量を著しく妨害することはない。また p,p'-DDE は PCB 各化合物に比べ約 10 倍程度 GC-ECD 感度が高いことに加え、現実の環境試料に残留する p,p'-DDE は PCB 化合物と同程度あるいはそれ以上多量に含まれるため、p,p'-DDE も充分な精度で定量することができる。なおマスフラグメントグラフ法で PCB を定量する場合は、p,p'-DDE の影響は全くない。以下シリカゲルカラムクロマトグラフィーの操作手順について述べる。

シリカゲルを 130°C で 3 時間活性化し、その 1.5 g をヘキサソ 10 ml を入れたビーカーに秤取した。ビーカー内のシリカゲルをゆるやかに攪拌して気泡を除き、ガラスウールを底部につめたコック付クロマト管 (内径 13 mm, 高さ 300 mm) に充填した。少量のヘキサソでビ

ーカーに付着したシリカゲルをクロマト管に洗ハニんだあと、直ちにクロマト管のコックを開き、ヘキサンを落下させ、ヘキサン液面がシリカゲルの上層1cm程度に達したら少量のヘキサンでクロマト管に付着したシリカゲルを洗ハ落とし、シリカゲル層を安定させた。無水硫酸ナトリウムを約5mm程度の厚さになるようシリカゲルの上に加え、ヘキサンを無水硫酸ナトリウム表面まで落下させたのちコックを閉じた。供試試料のヘキサン濃縮液を静かにカラム内に移し、コックを開ハ濃縮液を無水硫酸ナトリウム面まで落下させた。カラムのガラス壁を少量のヘキサンで洗ハ、液面を無水硫酸ナトリウム面まで流下させたあとコックを閉じ、ヘキサン10mlをカラム内に加えた。カラム上端に200mlのヘキサンを入れた300ml分液ロートを装着し、クロマト管のコックを調節レマ1滴/秒の流速でヘキサンを流下させた。このヘキサン画分には、PCBとp,p'-DDEが含まれる(第1画分)。

この第1画分を分取後、20%ジクロロメタン含有ヘキサン溶液200mlを分液ロートに入れ、1滴/秒で落下させて他の有機塩素化合物(p,p' -DDD, p,p' -DDT, HCH異性体)を溶出させた(第2画分)。第1および第2画分は、それぞれKD濃縮器で5mlに濃縮し、発煙硫酸クリーンアップに供した。

第4項 発煙硫酸クリーンアップ

シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離した各画分のKD濃縮液は、まだ共存物質を含み、とくに第2画分は比較的極性の高いジクロロメタンで溶出させるため、このままGC-ECDに注入しても良好なクロマトグラムはほとんど得られない。そこで発煙硫酸を用いたクリーンアップ³⁵⁾を行なった。

予め50%発煙硫酸を濃硫酸で10%に希釈しておき、この5mlを15mlの共栓付試験管に加えた。この試験管に試料の最終濃縮液を加え、1分間振とうしたのち30分間静置した。上層

のヘキサン層をピペットで別の共栓付試験管に分取したあと、水3 mlを加えてヘキサン層を水洗し、GCおよびGC-MS供試液とした。有機塩素化合物の残留濃度がppt以下の大気や水試料、およびppb以下の土壌、底質、生物試料については、定量の前に次項で述べる小容量濃縮を行なった。

第5項 小容量濃縮装置による検出感度の向上

さわめて濃度の低い試料を充分な感度で定量するためには、大量の試料を抽出するか、抽出液を小容量まで濃縮することが必要となる。本研究では、図5に示すような小容量濃縮装置を工夫し、大気、海水および外洋の一部生物試料の濃縮に適用した。

小容量濃縮管に最終ヘキサン濃縮液1~5 mlを入れ、窒素ガスを400 ml/分の流速でヘキサン液面にふきつけ（注射針の先端は、ヘキサン液面より1 cmほど離す）、200 mlまで

濃縮した。小容量濃縮後、濃縮液は直ちにGC-ECDおよびGC-MS-SIMに注入した。

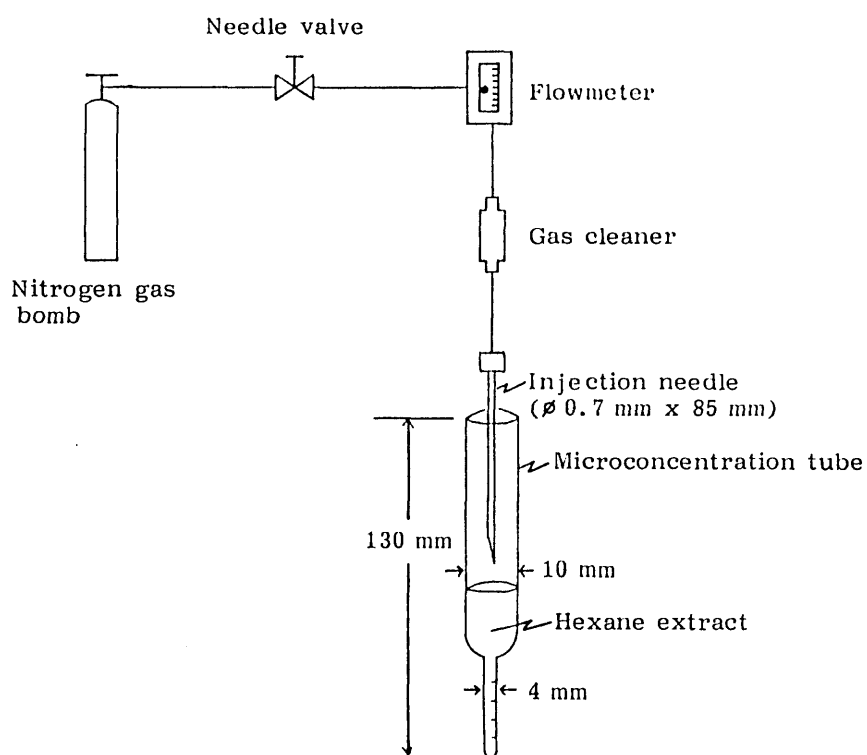


Figure 5. Apparatus for the microconcentration of chlorinated hydrocarbons in the hexane extracts.

第6節 アルカリ分解法によるPCBのみの分析法

第1項 試料の分解・抽出

本法は試料をアルカリアルコールでケン化

することにより、脂質や多くの農薬およびその他の妨害物質を分解除去し、PCBのみを分析する方法である。わが国におけるPCBの公定分析法^{36), 37)}は、この方法を採用している。

予めよくホモゲナイズした土壌・底質および生物試料10~30gを500ml三角フラスコに分取し、これに1N・KOH・エチルアルコール溶液200mlを加え、還流冷却器をつけて湯せん上(100°C)で1時間煮沸した。煮沸後50°C付近まで冷却し、ヘキサン50mlおよび水200mlを加えて振とうした。5分間静置後上澄のヘキサン層を予め水50mlを加えた300ml共栓付分液ロートに移し、1分間振とうした。静置後下層の水を捨て、新たに水50mlを加えて振とうし、ヘキサン層を水洗した。この操作を再度繰り返したのち、下層の水を捨てヘキサン層をKD濃縮器で5mlに濃縮した。ヘキサン濃縮液は、次項のクリーンアップに供した。

第2項 クリーンアップ

アルカリ分解抽出液はオレド多くの共存物質を含んでいるため、シリカゲルカラムクロマトグラフィーおよび発煙硫酸処理などのクリーンアップ操作を行なった。

第5節第3項で述べた操作にしたがってシリカゲルカラムを準備し、アルカリ分解で得られたヘキサン濃縮液をこのカラムに供した。ヘキサン200 mlを1滴/秒の流速で流下させ、PCBを溶出させた。この画分には、 p,p' -DDEも含まれる。アルカリ分解法では、 p,p' -DDTが p,p' -DDEに定量的に変化するため、 p,p' -DDTと p,p' -DDEの合量を p,p' -DDEとして定量できる。

ヘキサン溶出液はKD濃縮器で5 mlに濃縮し、GC-ECDおよびGC-MS-SIMに供した。ガスクロマトグラム上にPCBの定量を妨害するピークが認められた時は、発煙硫酸クリーンアップ(第5節第4項参照)を行なった。オレド濃度の低い試料については、

小容量濃縮（第5節第5項参照）を行ない、感度の向上をかけた。

第7節 回収試験および検出感度

PCB (KC-300 ~ KC-600 の等量混合物 1 ppm), p,p'-DDE (0.1 ppm), p,p'-DDD (0.1 ppm), p,p'-DDT (0.1 ppm), α -HCH (0.1 ppm), β -HCH (0.5 ppm), γ -HCH (0.1 ppm), δ -HCH (0.1 ppm) の混合アセトン溶液を調整し、試料に添加して回収試験を行なった。大気試料の回収試験は、混合アセトン溶液 1 ml をポリウレタンフォーム先端に添加し、ハイボリウムエアサンプラーの場合は 1000 m³ の大気を、ローボリウムエアサンプラーでは 200 m³ の大気を吸引した。水試料の回収試験は、水道水 500 l に混合アセトン溶液 500 μ l を添加し、XAD-2 樹脂カラムにより捕集した。土壌、底質、生物試料の回収試験は、それぞれ 20 g の水田土壌、海洋底質、スジイルカの

筋肉に混合アセトン溶液10mlを添加して行なった。添加後、いづれの試料も第5節で述べた分析方法にしたがって回収試験を行ない、回収率を求めた。土壌、底質、生物試料については、アルカリ分解法(第6節)による回収試験も行なった。

全分析行程の回収率を表4に示す。PCBについては、総PCBとともに各ピークの回収率も求め、各塩素数毎にCB% (カネクロール等量混合物に含まれる各PCB化合物の含量割合)の最も大きいピークと最も小さいピークについて得られた結果を表にまとめた。大気試料の場合、ピークNo. 21のPCB成分が若干低い回収率(85.6%)を示したが、その他のPCB化合物および有機塩素系農薬については、いづれも良好な結果が得られた。ピークNo. 21のPCB化合物は、ハイボリウムエアサンプラーによる捕集の際にウレタンフォームから一部抜け出ることで、別の試験により明らかになっている。土壌、底質、生

Table 4. Recovery percentage (average±SD) of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in the overall analytical process.

Chemicals	Air	Water	Soil		Sediment		Biota	
	A (4)	A (3)	A (3)	B (3)	A (5)	B (3)	A (4)	B (3)
PCBs								
Peak 21	85.6±4.3	91.1±1.1	95.1±2.8	92.8±3.2	93.4±1.5	98.3±1.6	93.1±1.3	96.3±1.9
22	92.5±5.9	93.3±3.2	94.4±2.9	91.6±2.3	90.3±4.9	99.3±2.1	95.4±3.6	95.5±3.9
24	98.1±1.1	92.3±1.3	96.5±1.4	98.9±1.1	100.6±1.5	98.6±2.1	99.9±1.6	98.3±1.6
31	92.6±4.9	93.3±3.8	99.3±4.1	95.7±3.8	94.3±3.8	99.2±3.3	96.5±4.8	92.5±4.6
38	96.7±2.0	99.9±1.1	97.3±2.1	96.6±1.1	99.8±2.9	99.4±1.3	95.4±1.2	97.4±1.9
44, 45	98.3±3.1	97.6±2.0	101.7±1.1	100.6±3.0	96.5±1.7	97.1±1.3	97.3±1.9	96.5±1.8
414	91.3±4.8	92.6±4.3	90.1±4.4	96.1±5.1	93.4±3.9	98.3±5.2	92.4±5.3	95.3±4.1
52	93.6±4.4	93.3±4.1	92.8±1.1	95.5±4.3	96.3±3.8	92.9±4.1	93.3±3.8	96.0±3.5
58	95.9±1.6	96.7±1.1	98.9±1.2	96.6±2.1	100.6±1.1	99.3±2.1	94.0±1.8	96.1±1.4
63	98.9±1.2	99.3±1.5	101.1±2.3	97.3±2.4	98.6±1.7	97.4±2.1	98.8±1.2	99.6±1.7
64	94.3±5.1	93.3±3.2	94.1±4.3	97.6±5.1	98.6±5.3	92.3±5.3	96.1±3.8	94.2±3.9
79	101.0±2.7	101.6±1.5	98.6±1.2	98.3±2.1	97.5±1.8	96.3±1.9	93.4±1.8	96.3±2.1
712	98.7±6.9	96.5±4.8	93.3±4.9	94.6±4.4	91.3±2.6	97.3±5.0	96.3±4.8	95.1±5.1
88	95.3±4.0	94.3±2.9	93.8±1.9	94.6±2.9	95.3±3.3	101.3±4.1	95.4±4.6	92.9±3.3
89	102.3±3.9	98.3±4.3	95.9±2.9	91.6±2.7	95.1±3.9	96.4±5.1	97.2±4.8	93.3±4.7
92	97.1±4.3	92.3±4.1	93.6±5.1	70.3±9.8	93.4±3.9	76.5±8.2	93.5±4.1	80.1±4.3
93	97.5±5.1	96.3±4.3	91.3±4.1	69.3±7.3	94.3±2.9	72.3±9.6	93.9±3.2	74.6±9.2
Total	93.8±3.4	95.7±2.9	95.2±2.4	94.9±2.8*	96.1±3.3	96.8±3.1*	95.5±2.7	94.8±2.1*
<i>p, p'</i> -DDE	99.3±1.3	101.3±1.1	101.2±1.6	98.1±2.1	96.5±1.6	97.7±1.7	101.3±1.6	98.6±2.1
<i>p, p'</i> -DDD	100.3±2.1	97.1±2.7	93.6±4.2		95.6±3.3		97.3±2.2	
<i>p, p'</i> -DDT	97.4±3.0	96.5±2.7	92.3±1.6		99.1±1.1		100.7±1.8	
α-HCH	91.6±1.2	91.3±2.6	94.5±1.7		96.3±1.5		94.1±2.3	
β-HCH	97.3±2.2	98.3±2.4	97.4±1.3		102.3±3.1		99.3±2.7	
γ-HCH	92.5±1.6	93.3±3.1	93.6±2.6		94.1±3.3		94.5±1.7	
δ-HCH	90.5±2.7	91.1±2.1	92.1±3.7		91.3±2.9		90.5±2.6	

A: Cooperative analytical method of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides

B: Alkaline digestion method

(): Number of experiments

* Excluding the values of chlorobiphenyls fully chlorinated on one ring

物試料の回収試験では、いづれの物質も90%以上の回収率を示し、ばらつき、再現性ともに良好であった。一方アルカリ分解法による土壌、底質、生物試料の回収率もPCBの9塩素化成分を除けば良好な結果が得られた。9塩素化PCBの3成分および8塩素化PCBの一部(ピークNo. 83, 86, 87)は、片方のベンゼンリングが全て塩素原子で置換しており、この種のPCB化合物はアルカリにより分解されやすいため、回収率が低い。したがってアルカリ分解法により分析した環境試料については、この6種のPCB化合物を除外して考察した。

なお回収試験と同時に、全分析行程のブラ

Table 5. Detection limit of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides.

Chemicals	Air [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Water [$\mu\text{g}/\text{l}$]	Soil [ng/g]	Sediment [ng/g]	Biota [ng/g]
	(1000 m^3)	(200 m^3)	(500 l)	(30 g)	(30 g)	(30 g)
PCBs						
Min. peak	50		80	15	15	20
Max. peak	0.1		0.2	0.04	0.04	0.08
Average	2.0		3.0	0.5	0.5	0.8
<i>p,p'</i> -DDE	0.1		0.2	0.2	0.2	0.4
<i>p,p'</i> -DDD	0.2		0.3	0.3	0.3	0.6
<i>p,p'</i> -DDT	0.2		0.3	0.3	0.3	0.6
α -HCH		1.0	0.5	0.1	0.1	0.2
β -HCH		2.5	1.5	0.3	0.3	0.6
γ -HCH		1.5	0.8	0.2	0.2	0.4
δ -HCH		1.5	0.8	0.2	0.2	0.4

(): Used volume of sample

ンク試験も行った。PCBおよび有機塩素系農薬の検出限界(表5)は、ブランク値およびノイズ値の3倍に定めた。

第8節 要約

本章では、PCBの環境動態を研究する際に用いた微量分析法について記述した。

まずGC-ECDおよびGC-MS-SIMなどの機器によるPCBの分離定量法について検討し、総PCB量とともに79のPCB化合物の分離定量を可能にした。

環境大気および水試料中のPCBは、ppt以下のきわめて低い濃度で残留していることが予想されたため、ポリウレタンフォームおよびAmberlite XAD-2樹脂を用いた大容量の試料捕集法を開発し、検出感度の向上をかけた。土壌、底質、生物試料についても、ppt ~ ppmレベルのPCBが定量できるよう分析法の検討を行った。試料採取時には、均質なサンプリングが行えるよう充分

配慮した。また試料採取用具、捕集装置、ガラス器具、試薬などは事前にブランクチェックを行ない、PCBによる汚染の無いことを確認して使用した。

PCBの分析法は、1) 有機塩素系農薬との同時分析法、2) アルカリ分解法、を併用した。1)は、抽出、フロリジルドライカラムによる脱脂、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるPCBと有機塩素系農薬の分離、発煙硫酸クリーンアップ、小容量濃縮などの諸過程から構成されている。2)は、試料の分解、抽出、クリーンアップなどの操作を含む。

試料の捕集、抽出から定量までの全分析行程における回収試験では、PCBおよび有機塩素系農薬ともに良好な回収率が得られた。

また本分析法は、再現性、精度、感度ともに優れ、ppt以下のPCB濃度を示す環境試料に対しても適用できる結果を得た。

第二章 大気、水、土壌、生物系におけるPCBの一般的物質特性

本研究でとりあげた有機塩素化合物の生産量と物理化学的性質³⁸⁾を表6にまとめた。

自然環境におけるPCBの動態を考える場合、その生産使用量、使用形態、物理化学的性質、生物分解性などは重要な指標になる。

わが国における有機塩素化合物の累積生産量は、PCBが約6万トン、DDTが約3万トン、HCHが約40万トンと見積られている。

Table 6. Estimated cumulative production and physicochemical data of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides.

Chemicals	Total amounts of production (10 ³ ton)		Physicochemical data	
	Japan	World	Water solubility (27°C, mg/l)	Vapor pressure (15°C, mm Hg)
PCBs	60	1200		
KC-300	27.6		0.42	320 x 10 ⁻⁶
KC-400	10.8		0.21	190 x 10 ⁻⁶
KC-500	18.6		0.071	41 x 10 ⁻⁶
KC-600	3.0		0.037	2.8 x 10 ⁻⁶
DDT comp.	30	3000		
<i>p,p'</i> -DDE			0.0032	2.5 x 10 ⁻⁵
<i>p,p'</i> -DDD			0.015	2.9 x 10 ⁻⁶
<i>p,p'</i> -DDT			0.0047	3.2 x 10 ⁻⁶
HCH isom.	400	>1000		
α-HCH	260		1.9	1.6 x 10 ⁻⁴
β-HCH	40		0.21	0.23 x 10 ⁻⁴
γ-HCH	60		6.3	1.8 x 10 ⁻⁴
δ-HCH	40		11.5	0.76 x 10 ⁻⁴

世界的にみると、DDTの累積生産量は約300万トン、PCBは約120万トンにものぼる。HCHについては公表されていないが、100万トンを越えることは確実とみられている。

農薬として使用されたDDTやHCHは、その使用の場が農耕地であるため、生産使用量がそのまま開放環境投入量となる。一方工業用材料として使用されたPCBは、閉鎖系用途としての使用がある。わが国では約6万トンの生産量のうち、1~1.5万トンが開放環境に流出したものと見積られている⁹⁾。

一般にPCB、DDT、HCHなどの有機塩素化合物は、蒸気圧や水に対する溶解度が低く、脂溶性や生体内安定性が高い。しかしこれらの有機塩素化合物の間では、物理化学性や生物分解性に明らかな差が認められ、蒸気圧や水に対する溶解度は、HCH異性体 > PCB > DDT化合物の順で高いが、脂溶性や生体内安定性は逆の関係にある。

PCBの物理的、化学的、生物学的性質は、

総PCB量として報告されたものが多く、市販のPCB製品に含まれる各種異性体や同族体について個別に測定した例は少ない。本章では、マスフラグメントグラフ法で分離した多種類のPCB化合物について、大気、水、土壌、底質、生物系における一般的な性質を記述した。なお、実験はいずれも室内系で行なった。

第1節 大気・水系における性質

第1項 水に対する溶解度

PCBの水に対する溶解度は実験条件によつて多少異なるが、Ar-1254で $10 \sim 70 \mu\text{g}/\text{l}$ 程度の値が報告されている^{39~44)}。PCB単一化合物の水溶解度についてもいくつかの報告があるが^{8), 45), 46)}、置換塩素の数や位置が異なる多種類の異性体や同族体について測定した例は少ない。本項では、市販のカネクロール製品に含まれる各PCB化合物の水溶解度を求め、水を媒体とした環境へのPCBの流出

過程にっいて考えた。

〔方法〕

KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 およびこの4種のカネフロール製品の等量混合物各10gを12lのガラス瓶に秤取り、TOC濃度3ppm以下の蒸留水10lを加え、攪拌後27°Cの恒温室に静置した。定期的に水を分取し、ガラス繊維ろ紙でろ過したのち、ヘキサソド振とう抽出した。抽出液は濃縮後、第1章第1節に記したマスフラグメントグラフ法で定量した。

〔結果および考察〕

実験開始後水中のPCB濃度は上昇し、140日目にほぼ平衡濃度に到達した。水溶液はその後さらに1ヶ月静置し、170日目のPCB濃度を飽和溶解度とした。

測定結果を表7および図6に示す。各PCB製品の水溶解度は、KC-300で421 μ g/l, KC-400で206 μ g/l, KC-500で71 μ g/l, KC-600で37 μ g/l、等量混合

物で 186 ug/l の値が得られた (表 7)。実験時の温度条件が異なるため、厳密な比較は困難であるが、本実験により得られた KC-300 と KC-500 の水溶解度は、最近 Lee と Chian⁴⁶⁾ によって測定された Ar-1242 (703 ug/l) と Ar-1254 (70 ug/l) の値に近い。先に述べたように、PCB の製法は、鉄を触媒としてビフェニールに塩素をふきこむ。KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 など市販の PCB 製品は、製造時にふきこむ塩素含量によって銘柄が分けられており、数字の大きいものほど塩素含量が多い。したがって KC-300 など塩素含量の少ない製品は、置換塩素数の多い異性体や同族体の種類が限定され、その存在量も少ない。一方 KC-600 など塩素含量の多い製品は、置換塩素数の少ない PCB 化合物で同様な傾向がある。表 7 に示すように、同じ置換塩素数の PCB でも銘柄によって水溶解度に差があるのは、塩素含量の大小により生成される PCB 異性

Table 7. Water solubility ($\mu\text{g}/\text{l}$) of PCBs with different chlorine substitutions contained in Kanechlor products.

Cl_n	KC-300	KC-400	KC-500	KC-600	KC-Mix [*]
2 CB	197.4	25.4	7.36	11.3	64.6
3 CB	187.2	94.9	8.75	10.4	68.3
4 CB	32.0	75.7	21.3	3.40	34.4
5 CB	3.69	9.07	26.8	4.81	12.1
6 CB	0.60	0.60	5.78	5.42	4.61
7 CB	0.072	0.57	0.54	1.48	1.82
8 CB			0.018	0.11	0.43
9 CB					0.038
Total	420.9	206.3	70.6	36.9	186.4

* Equivalent mixture of KC-300, KC-400, KC-500 and KC-600

体の数と種類が異なるためと考えられる。したがって PCB の環境動態と水溶解度との関係を考える場合は、すべての PCB 化合物が含まれる等量混合物の水溶解度を採用した。

PCB 等量混合物で得られた各化合物の水溶解度 (図 6) は、最高が 2,2'-dichlorobiphenyl の $31.6 \mu\text{g}/\text{l}$ 、最低が 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-nonachlorobiphenyl の $0.0014 \mu\text{g}/\text{l}$ で、 10^4 倍をこえる大きな差が認められた。PCB の水溶解度は、置換塩素の数と位置によりかなり異なるが、一般に置換塩素数の少ない PCB 化合物ほど水によく溶け、塩素数の増加に伴って水溶解度は減少する傾向を示し

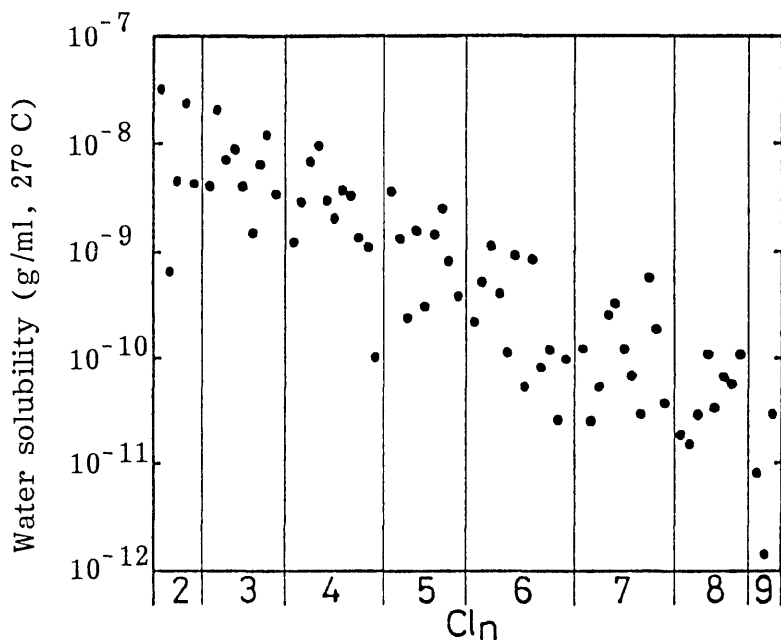


Figure 6. Water solubility of PCB isomers and congeners contained in the equivalent mixture of KC-300, KC-400, KC-500 and KC-600. Solid circles show the water solubility of individual PCB isomers and congeners.

た。

以上の結果から、さわめて幅広い水溶解度をもつPCBは、水系環境における動態が化合物間でかなり異なることを予想させる。また置換塩素数の少ないPCB化合物は、多いもの compared to 水系へ流出しやすく、水を媒体として輸送しやすいことが推察される。

第二項 大気への揮散性

PCBによる自然環境汚染の経路として、PCBの製造・使用工場および多数の末端製品からの大気への放出がある。また排水など水を媒体として環境へ流出したPCBが、大気へ揮散していく経路もある。一般にPCBの大気への揮散性は、塩素含量の少ない製品ほど大きいことが知られている⁴⁷⁾。

本項では、大気へのPCBの移行様式を解明する一つの方法として、PCB飽和水溶液を用いて、水系からの揮散速度を各PCB化合物について求めた。

〔方法〕

前項で作製したPCB等量混合物の飽和水溶液を7つのビーカーに分取し、無風の27.5°C恒温室に静置した。0, 3, 6, 12, 24, 48, 96時間毎に水溶液中の残存PCB量を測定し、半減期を計算した。水試料はヘキサソド抽出したのを濃縮し、マスフラグメントグラフ法で定量した。

〔結果および考察〕

水溶液中における各PCB化合物の半減期を図7に示す。

2~5塩素PCB化合物の半減期は、置換塩素数により大きな差は認められないが、6塩素化合物以上のPCB化合物と比較すると、その半減期はきわめて短い。このことは、置換塩素数2~5のPCB化合物は、6以上の化合物に比べ、大気中へ揮散しやすいことを

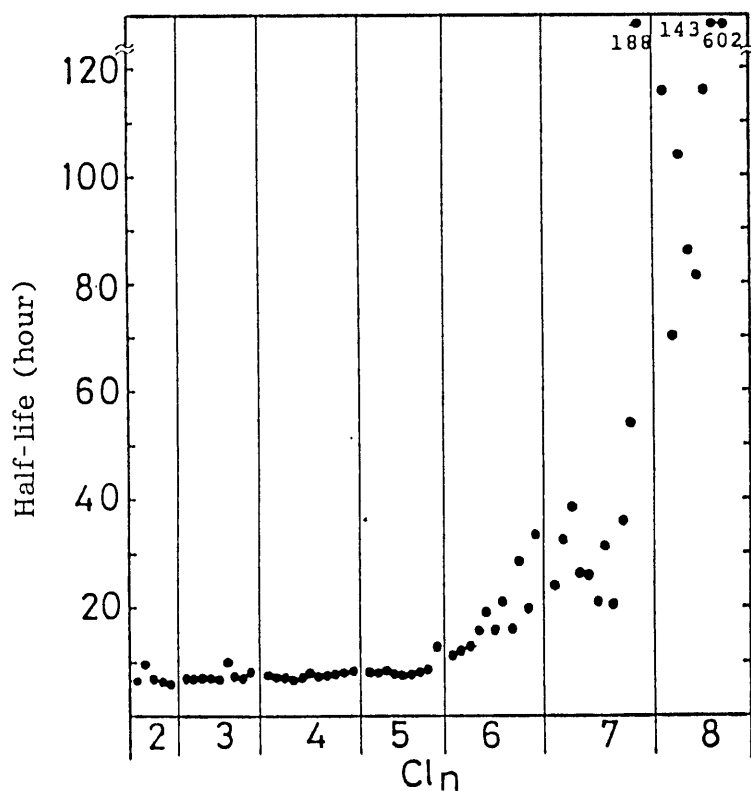


Figure 7. Volatilization rate of PCB isomers and congeners from water to air. Values in the vertical line show the half-life of PCB residues in water.

示している。日本および米国で開放系用途として使用されたPCBは、KC-300, KC-400, Ar-1242, Ar-1248など塩素含量の少ない製品が大半を占めている^{8), 48)}。2~5塩素PCB化合物の間の揮散性に顕著な差がないことは、自然大気中のPCB組成が、開放系用途として使用されたPCB製品の組成に近くなることを示唆している。

第2節 土壌および底質系における性質

第1項 底質粒子への吸着性

水系環境へ流出したPCBの一部は、水中の懸濁粒子などに吸着し、底質として沈積する過程がある。一般に水に難溶性性質をもつPCBは、水中に共存する油分や懸濁粒子と強い親和性を示し、吸着態として存在する部分^{49~51)}がかなりある。

本項では、海洋底質を用いて、水-泥系における各PCB化合物の移行率を求めた。

〔方法〕

第1節第1項で作製したPCB等量混合物の飽和水溶液400mlを500mlの共栓付三角フラスコに分取し、風乾した海洋底質4gを加えて3時間振とうした。12時間静置後、上澄液をガラス繊維口紙で口過し、口液をヘキサンで抽出した。口液に含まれるPCBの分析は、第1章で述べた水の分析法にしたがい、定量はマスフラグメントグラフ法により行なった。底質粒子に移行したPCB量は、別途分析した飽和水溶液400mlに含まれるPCB量から、口液中に残存したPCB量を差し引くことにより求めた。

〔結果および考察〕

図8に、水から底質粒子に移行したPCB量の割合を示す。

水溶液中のPCB化合物は、いずれも70%をこえる量が底質粒子に吸着された。この結果は、水系環境に流出したPCBがそこに共存する懸濁粒子に吸着し、底質として沈積しやすいことを示唆している。2~5塩素PC

B化合物は、置換塩素の多いものほど高い移行率を示したが、6~8塩素化合物では、4および5塩素化合物よりもむしろ低い移行率が得られた。一般にPCBは、置換塩素数の多いものほど懸濁粒子に対する親和性が高く、吸着平衡に到達する時間も長いことが知られている⁵²⁾。本実験の結果、高塩素PCB化合物の移行率が低い値を示したのは、この種のPCB化合物が吸着平衡に到達するまで水-

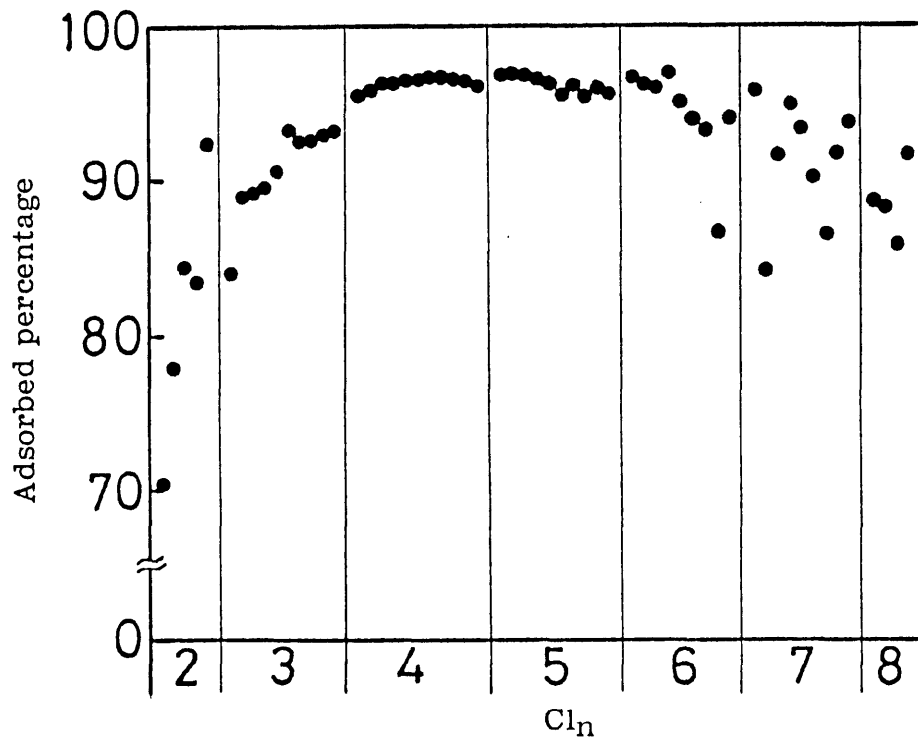


Figure 8. Percentage of PCB isomers and congeners adsorbed on sediment particles from water.

泥系を放置しなかったためと考えられ、自然の水系環境では、置換塩素数の多いPCB化合物ほど懸濁粒子に吸着態として存在する割合が多いと推察される。

第2項 湛水土壤中における分解性

自然環境において、大気と水はPCBを輸送する媒体であるが、土壌および底質は吸着、保持能力が強く、PCBの高濃度局在化、蓄積の場であるとともに、微生物による代謝分解が期待できる場でもある。農業と異なり、PCBは大都市・工業地帯で多用され、水系へ流出しやすい状況で使用されたため、河川、湖、沿岸の底質汚染が著しい。したがってPCBの場合は、還元状態下の土壌・底質における分解消失に最も興味をもたれる。

DDTやHCHなど有機塩素系農薬は、湛水土壤中で比較的速やかに分解消失することが知られている⁴⁸⁾。一方PCBは、ほとんど分解しないという報告が多い^{8), 53), 54)}。しかし、

多種類のPCB化合物について検討した例は少ない。そこで本項では、湛水土壤中における各種PCB化合物の分解消失について研究した。

〔方法〕

供試土壌は、愛媛大学農学部附属農場の水田から、秋期稲刈後に採取した。土壌試料は風乾後細砕し、 $>2\text{mm}$ の篩を通して用いた。

供試土壌 10g を 100ml のビーカーに秤取し、 2000ppm のPCBアセトン標準液(KC-300~KC-600の等量混合物) 1ml を添加した。アセトンが完全に蒸発したのち、さらに上記土壌 10g を加え、ガラス棒でよく混合した。これを内径 $>3\text{mm}$ の共栓付試験管に移し、土壌表面より 1cm の高さまで水を加えた。試験管は密栓し、 37°C の暗所に一年間静置した。

PCBの分析法は、第1章で述べたアルカリ分解法にしたがい、定量はマスフラグメントグラフ法によった。

〔結果および考察〕

土壌中に添加したPCB量に対する一年後の土壌残留PCB量の割合を、図9に示す。

よおよび3塩素PCB化合物の一部を除けば、いずれのPCB化合物も90%以上の残留率を示し、湛水状態の土壌中におけるPCBの分解は、さわめて遅いことが明らかになった。よ~3塩素PCB化合物の一部はやや残留率が低く、この種のPCB化合物では、土壌微生物による分解が示唆される。下水汚泥にAr-1242を添加した実験では、置換塩素数の少ないPCB化合物の一部が分解している

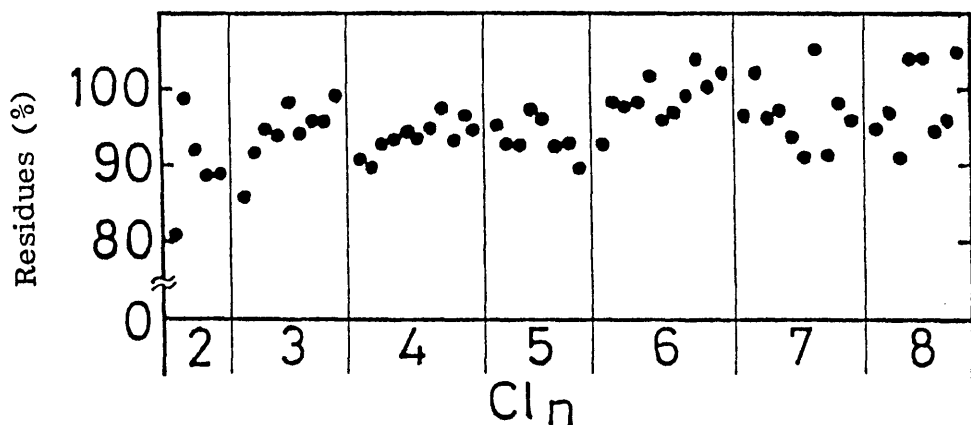


Figure 9. Degradation of PCB isomers and congeners in water logged paddy soil. Values in vertical line show the percentage of PCB amounts found in soil after one year of incubation.

8) 。またその代謝様式は、水酸化に続き片方のベンゼン環が開裂し、最終的に塩素化安息香酸を生成することが報告されている。一方畑状態の土壤にPCBを添加した実験でも、置換塩素数の少ないPCB化合物の消失が認められているが、この消失は微生物による分解よりも大気へ揮散したことによるとされている⁹⁾。

本実験に供した土壤は、一度風乾したものを再び湛水状態にもどし、しかも37°Cの温度条件を設定したため、土壤微生物の活性はかなり高くなっていると考えられる。同時に行なったHCHの分解試験では、添加量の90%以上が消失している。このように微生物活性を最大に發揮させた条件下でさえPCBの分解がほとんどおこらないことは、自然環境の底質に残留しているPCBの分解は、はるかに遅いと考えられる。PCBの吸着保持能が強く、しかも代謝分解がほとんど期待できない底質は、自然環境におけるPCB蓄積の

場として機能していることが推察される。

第3節 生物系における性質

第1項 脂溶性

生物による化学物質のとりこみと排泄に
 与する物質側の重要な性質として、脂溶性が
 あげられる。Leoら⁵⁵⁾は、化学物質の脂溶性
 をあらわす指標として、オクタノール/水系
 における分配係数(K_{ow})が有効であること
 を最初に提示した。その後PCBについても
 K_{ow} 値が測定され、この係数が生物濃縮現象
⁵⁶⁻⁵⁸⁾だけでなく、PCBの水溶解度を推定し
 たり^{57), 59)}、底質/水系における挙動^{60), 61)}や毒
 性影響⁶²⁾を評価する指標としても有効なこと
 が報告されている。

本実験では、カネクロール製品に含まれる
 各PCB化合物について K_{ow} を測定し、これ
 までの総PCB量としての脂溶性に新たな知
 見を加えた。

〔方法〕

PCBの等量混合物(KC-300 ~ KC-600) 2.4g を240mlのオクタノールに溶かした。TOC濃度3ppm以下の蒸留水400mlを加えた1l分液ロートを5本用意し、これにPCBオクタノール溶液を40mlづつ加え、30分間振とう後20°Cの恒温室に静置した。静置後、7, 15, 40, 80, 160日目に恒温室から1本づつ分液ロートをとり出し、下層の水300mlを別の1l分液ロートに分取した。この分液ロートにヘキサン100mlを加えて30分間振とうし、水層に残留するPCBを抽出した。ヘキサン抽出液は、濃縮後マスフラグメントグラフ法でPCBを定量した。

〔結果および考察〕

各塩素化PCBについて得られたLog Kow値の経時的な変化を表8に示す。

Log Kow値は、いずれの置換塩素数のPCBも、実験開始後40日目で平衡状態に達した。そこで、40, 80, 120日目のLog Kow値の平均をPCBのオクタノール/水分配係数とし

た。各PCB化合物のLog K_{ow}値を図10に示す。PCB化合物のLog K_{ow}値は、置換塩素

Table 8. Time trend of the partition coefficient (Log K_{ow} in octanol/water at 20° C) of PCBs with different chlorine substitutions.

Cl _n	7 days	15 days	40 days	80 days	160 days	Mean*
2 CB	5.16	5.28	5.30	5.34	5.26	5.30
3 CB	5.66	5.62	5.78	5.79	5.75	5.77
4 CB	5.92	5.88	6.18	6.25	6.12	6.18
5 CB	6.10	6.05	6.38	6.50	6.27	6.38
6 CB	6.20	6.02	6.41	6.53	6.47	6.47
7 CB	6.16	6.04	6.44	6.60	6.52	6.52
8 CB	5.99	6.13	6.64	6.58	6.41	6.54
Total	5.88	5.86	6.16	6.23	6.11	6.17

* Calculated from the data of 40, 80 and 160 days

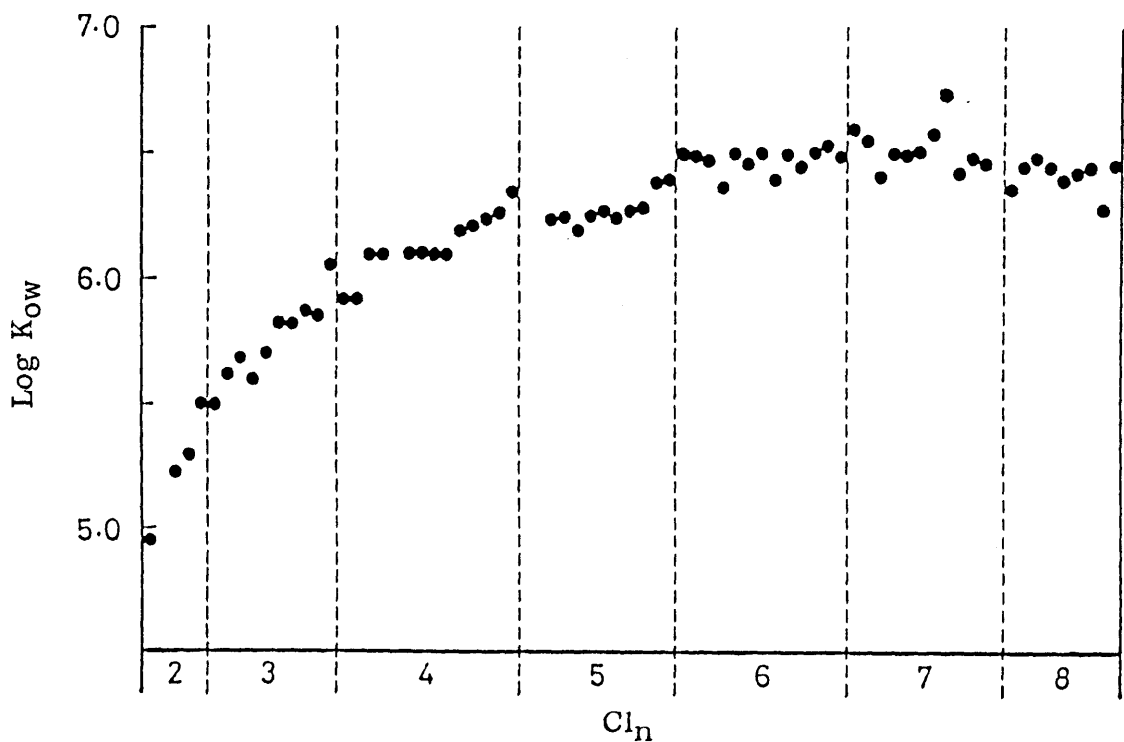


Figure 10. Partition coefficient (Log K_{ow} in octanol/water at 20° C) of PCB isomers and congeners.

数の増加にともない大きくなる傾向を示した。このことは、置換塩素数の多いPCB化合物ほど脂溶性が高いことをあらわしており、水に対する溶解度と逆の関係にある。

このオクタノール/水分配係数は、水圏生態系、とくに水から汚染物質をとりこむプランクトンや魚介類の生物濃縮を評価する指標として、その有効性が注目されている。この種の生物による水を媒体としたPCBのとりこみは、置換塩素数の多い化合物ほど顕著なことが予想される。また環境水中の油状成分や懸濁粒子表面の有機成分との親和性も、置換塩素数の多いPCB化合物ほど強いことが示唆される。

第2項 消化系を通じたの吸収性

一般に有機塩素化合物は、消化系を通じた効率よく吸収される。AlbroとThomal⁶³⁾は、HCH異性体とHCB (Hexachlorobenzene) をラットに経口投与し、投与量の80%以上が

吸収されたことを報告している。さらに Albro と Fishbein⁶⁴⁾ は、1~6塩素 PCB 化合物について同様な実験を行ない、いずれの PCB 化合物も 90%以上の吸収率を示したことを報告している。

先に述べたように、PCBの物理化学的性質は化合物によつてかなりちがう。生体内における PCB の挙動についても、置換塩素の数と位置によつて異なることが予想される。本項では、カネクロール製品をコイとラットに経口投与し、消化系経由の吸収効率を各 PCB 化合物について求めた。

〔方法〕

体長約 10 cm, 体重約 25g の当才魚のコイ (Cyprinus carpio) 40尾を 10尾づつ 50ℓ水槽に入れ、20°Cの水温で2週間飼育した。その後 15ℓ水槽に 1尾づつコイを分けて移し、さらに3日間馴致した。この間、コイに毎日 0.5g づつペレット状コントロール餌を与え、完全に摂餌することを確認するとともに、糞

を除去する操作にも馴らした。3日間の馴致後、180 ppm の PCB 等量混合物 (KC-300 ~ KC-600) 添加餌を、0.3 g づつ5尾のコイに5日間連続投与した。5尾のコイについては、PCB 無添加の餌を投与した。投与期間中は、すべてのコイが完全に摂餌したことを確認した。連続投与後、1, 3, 7, 15, 30, 60, 90日目に各5尾づつコイを取り出し、PCB の分析に供した。投与期間中および投与終了後は糞も採取した。糞は、飼育水をガラス繊維ろ紙でろ過することにより採集し、分析に供した。

一オラットは、体重72~91g のウィスター系雄45匹を実験に供した。一匹づつケージに収容し、5日間固型飼料および水を自由に摂取させ馴致した。その後 PCB 等量混合物濃度が3000 ppm になるよう調整したコーンオイルを、1 ml / 匹 / 日で5日間40匹のラットに経口投与した。なお5匹のラットには、PCB を含まないコーンオイルを同量投与した。

投与終了後、3, 6, 12時間、さらに1, 3, 7, 15, 45, 90日目に一群5匹づつフラットを取り出して殺し、各検体を十分にホモゲナイズしたのち、PCBの分析に供した。

分析法はアルカリ分解法にしたがい、定量はマスフラグメントグラフ法で行なった。

〔結果および考察〕

実験期間中糞中に排泄されたPCB量と投与量に対するその割合を、コイとフラットについてそれぞれ表9と表10に示す。

投与終了後1日目までに糞中に排泄されたPCB量は、投与量に対してコイが17.3%、フラットが14.7%で、以後長期にわたり少量のPCB排泄が認められた。GuineyとPeterson⁶⁵⁾は、魚に4塩素PCB化合物を経口および腹腔内注射で投与した結果、糞中排泄量が双方の投与方法で同じであったことから、餌経由で一度体内に吸収されたPCBは再び糞中に排泄される可能性があることを報告している。またYoshimuraとYamamoto⁶⁶⁾は、ラ

Table 9. Amounts and percentage of PCBs excreted in the feces of carp during and after administration.

	Administration period		Post-administration (days)							
	5 days		1	2	3	4	7	15	20	30
Amounts of PCBs excreted in feces (μg)	46.8		0.43	0.33	0.25	0.11	0.14	0.066	0.063	
Percentage of PCBs excreted (%) *	17.3		0.16	0.12	0.09	0.04	0.05	0.02	0.02	

* (amounts of PCBs excreted in feces / administered amounts of PCBs for 5 days [270 μg]) x 100

Table 10. Amounts and percentage of PCBs excreted in the feces of rats during and after administration.

	Administration period		Post-administration (days)													
	5 days		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	89	90	91
Amounts of PCBs excreted in feces (mg)	2.2		0.05			0.03			0.01							0.001
Percentage of PCBs excreted (%) *	14.7		0.3			0.2			0.1							0.01

* (amounts of PCBs excreted in feces / administered amounts of PCBs for 5 days [15 mg]) x 100

ットでも PCB の腸管排泄があることを明らかにしている。このようなことから考えると、本実験で投与終了後之日日以降に排泄された少量の PCB は、一度体内に吸収されたあと再び消化管を通して糞中に排泄されたものと思われる。そこで、投与終了後1日目までに糞中に排泄された量を未吸収の PCB 量とし、これを投与量から差し引くことにより各 PCB 化合物の吸収率を求め、結果を図11に示した。コイおよびラットによる各 PCB 化合物の吸収率は、それぞれ67~93%、66~96%の範囲で、置換塩素数の多い化合物ほど低い吸収率を示した。

一般に中性の脂溶性化学物質の腸管細胞膜通過様式は、濃度勾配による受動輸送、つまり単純拡散のプロセスに似たが、主に化学物質の脂溶性と分子サイズに依存することが知られている⁶⁷⁾。したがって脂溶性が高く、分子サイズの小さいものほど細胞膜の透過性がよくなる。PCBの場合、置換塩素数の多

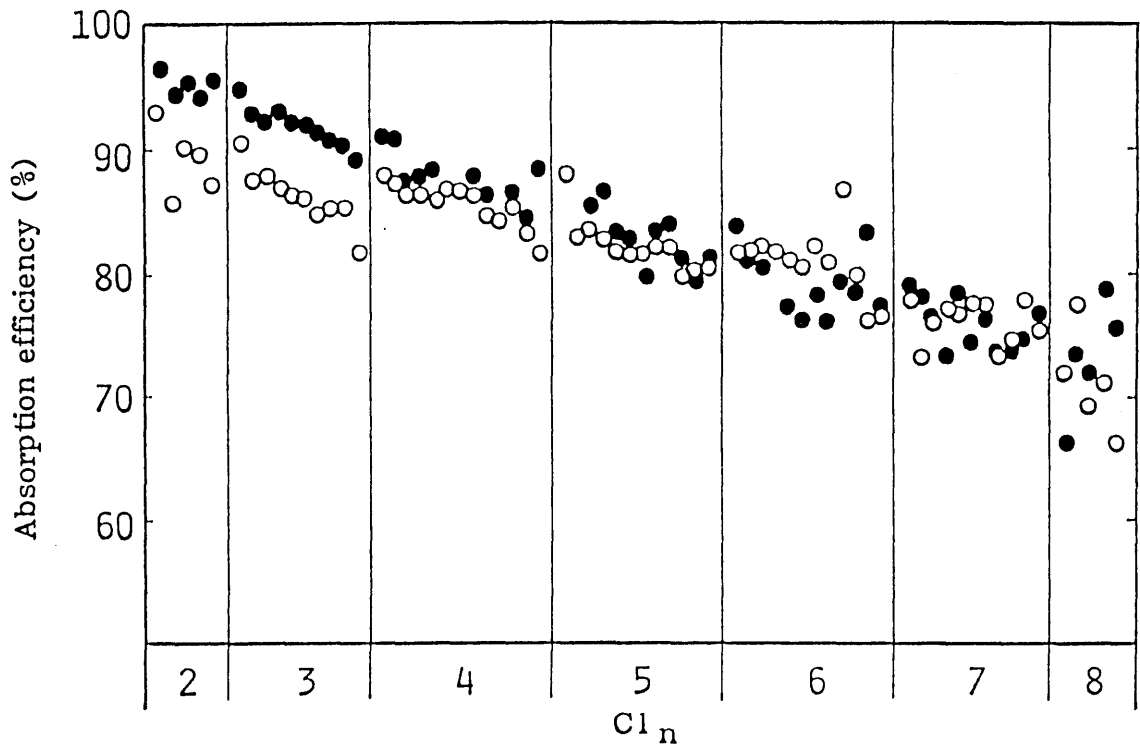


Figure 11. Absorption efficiency of PCB isomers and congeners through digestive tracts in carp (O) and rats (●).

いものほど脂溶性が高いことは前項で述べた（図10）。ところがコイおよびラットによるPCBの吸収率は、置換塩素数の多い化合物ほど低い（図11）。このことは消化管細胞膜のPCB透過性が、その脂溶性よりもむしろ分子サイズの大小に依存していることを示唆している。もしPCBの腸管吸収が分子サイズに依存しているのであれば、その吸収率は分子の大きさに逆比例し、次式のような関係

が成り立つと考えられる。

$$A \times M^{\frac{1}{2}} = \text{Constant}$$

ここで A は吸収率、 $M^{\frac{1}{2}}$ は分子量の平方根を示す。そこで各 PCB 化合物について $A \times M^{\frac{1}{2}}$ の値を計算し、図 12 に示した。各 PCB 化合物の $A \times M^{\frac{1}{2}}$ の値は、コイ、ラット共にほぼ一定となり、PCB の消化管吸収が分子サイズに依存していることを強く支持している。

本実験により、餌経路による PCB の吸収率はきわめて高く、しかもコイとラットの間でほとんど差のないことが明らかになった。

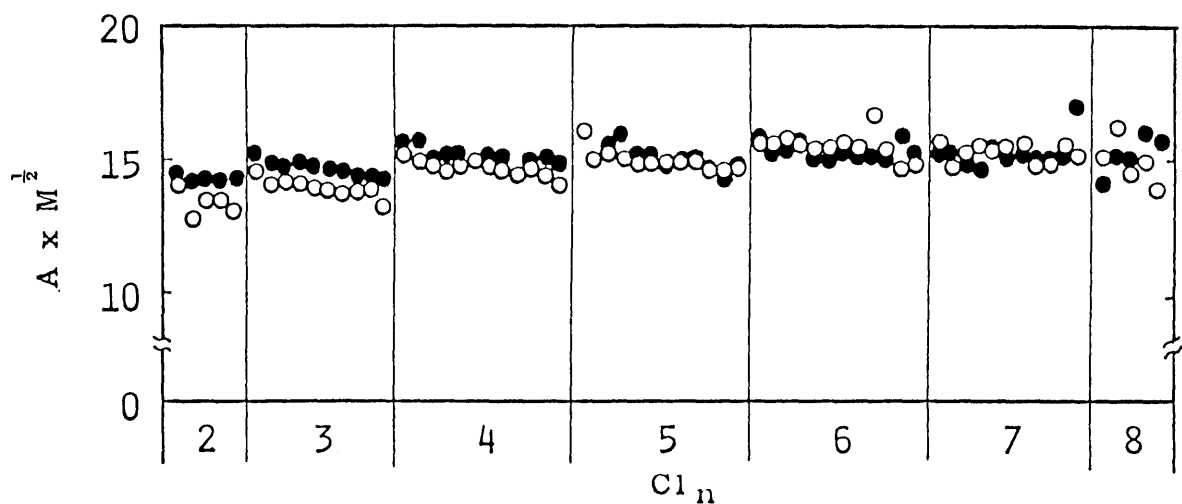


Figure 12. Absorption efficiency (A) x molecular weight (M)^{1/2} of PCB isomers and congeners in carp (O) and rats (●). Showing absorption efficiency to be a function on molecular weight.

また PCB のように脂溶性の高い物質の消化管吸収は、物質の分子サイズに依存していることもわかった。一般に魚介類による PCB のとりこみは、餌経由と水経由があり、後者のルートが主体と考えられている^{56~58)}。したがって魚介類における生物濃縮過程では、消化管吸収よりも前項で述べたオクタノール/水分配係数の方がより重要な意味をもつ。一方鯨をもたない高等動物では、餌経由による PCB のとりこみが主体であり、本項で得られた結果は、高等動物の生物濃縮過程を考える際に考慮されねばならない事象と思われる。

第3項 代謝分解性

環境中における PCB の消失には、光分解および生物による代謝分解があげられる。通常の自然環境では、光分解による PCB の消失はあまり期待できず⁶⁾、生物学的な分解が主体である。また自然生態系における PCB の生物濃縮過程は、一方的なとりこみだけでな

く、生体内での代謝分解による排泄も含まれる。したがってとりこみ量と代謝による排泄量のバランスが、生体内におけるPCB蓄積量を決める。この代謝による分解過程は、PCB化合物間および生物種間で異なることが予想される。

本項では、カネクロール製品に含まれる各PCB化合物の生体内安定性と、生物種間におけるPCB代謝力のちがいを明らかにするため、コイトラットにPCBを投与し、残留量の変化を経時的に測定した。

〔方法〕

前項の実験で用いたコイトラットを供試し、投与終了後における各PCB化合物の残留量を経時的推移から、生物学的半減期を計算した。

〔結果および考察〕

投与終了後、コイおよびラット体内から検出された総PCB量を経時的な変化を、表11に示す。

コイとラットに投与したPCB量のうち、糞中に排泄された量は、それぞれ約18%、15%であった(表9, 表10)。このうち大半は投与終了後1日目までに排泄されており、以降実験終了時までの総排泄量は、投与量の1%程度と推定される。一方投与終了後90日目のコイとラットに残留するPCB量は、それぞれ平均125 μ g, 2.33mgで、この量は投与量(コイ270 μ g, ラット15mg)の46%, 16%に相当する。したがって実験期間中コイおよ

Table 11. Time trend of residual PCB amounts in carp and rats after administration.

Days after administration	Carp (μ g)		Rat (mg)	
	Range	Mean \pm SD	Range	Mean \pm SD
0.13			3.61 - 5.43	4.43 \pm 0.64
0.25			3.75 - 4.41	4.14 \pm 0.22
0.5			3.46 - 4.14	3.78 \pm 0.24
1	190 - 222	208 \pm 11.7	2.73 - 4.29	3.33 \pm 0.52
3	199 - 232	210 \pm 13.1	2.49 - 3.21	2.78 \pm 0.28
7	138 - 212	187 \pm 29.8	2.10 - 3.41	2.61 \pm 0.50
15	138 - 185	163 \pm 21.2	1.99 - 2.97	2.54 \pm 0.32
30	121 - 180	156 \pm 22.9		
45			2.13 - 2.49	2.43 \pm 0.28
60	131 - 156	143 \pm 8.9		
90	113 - 141	125 \pm 11.5	2.32 - 2.34	2.33 \pm 0.02

びラット体内において糞中排泄によらないうで消失したPCB量は、それぞれ投与量の36%、69%になり、代謝分解によるかなりの量のPCBの排泄が示唆される。表11に示した総PCB量の経時的な減少は、この代謝分解によって生じた結果と考えてよい。

一般にPCBは生体内で安定とされているが、野生生物から検出されるPCBの組成は多様である^{68~70)}。このPCB組成のちがいを招いた一要因として、生物種間における代謝力の差が指摘されている。Hutzingerら⁷¹⁾は、数種のPCB単一化合物をラット、ハト、マスに投与した結果、ラットとハトでは排泄物からPCBの代謝物が検出されたが、マスからは全く検出されなかったことを報告している。魚介類は鳥類や哺乳類に比べれば代謝力が弱いが、ある種のPCB化合物を代謝できるといふ報告もある^{72~74)}。

コイおよびラット体内における各PCB化合物の生物学的半減期(図13)を求めると、

置換塩素数の多い化合物は少ないものに比べ半減期が長く、相対的に代謝分解を受けにくいことがわかる。さらに、コイが代謝分解できるPCBは置換塩素数の少ない化合物に限定されており、しかもラットに比べると半減期が長い。このことは、ラットに比べコイのPCB代謝力が弱いことを示しており、自然環境に生息する魚介類の体内には、置換塩素数の多いPCB化合物だけでなく、少ないPCB化合物もかなり残留していることが予想

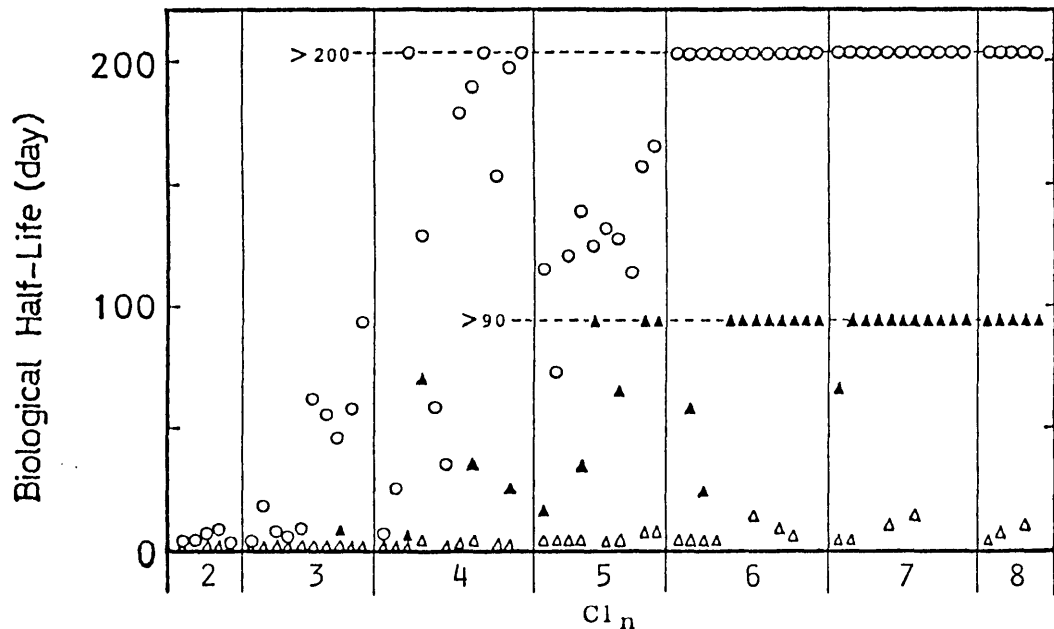


Figure 13. Biological half-life of PCB isomers and congeners in carp (○) and rats (Δt_1 , $\blacktriangle t_2$). The biphasic decrease was found in some PCB isomers and congeners in rats: t_1 and t_2 show the biological half-lives obtained from primary (Δ) and secondary (\blacktriangle) regressions in a biphasic line, respectively.

される。レオラットは、置換塩素数の少ないPCB化合物を活発に代謝していることに加え、高塩素化合物の一部も代謝できる能力がある。このことから考えると、野生の高等動物から検出されるPCBは、その組成が単純化し、置換塩素数の多い化合物を主体にしていることが推察される。

高等動物では、PCBの生体内安定性に加え先に述べた消化管吸収率のちがひもその組成に影響を与える。レオラットでは、PCB化合物の消化管吸収率の範囲は66~96%で(図11)、生物学的半減期の範囲(0.15~90日以上)に比べるとずっと狭い。したがって高等動物のPCB組成は、主としてPCB化合物の生体内安定性の大きさによって決まり、消化管吸収率の大きさが影響するのは、高等動物の中でもかなり代謝力の弱い生物種に限定されるものと考えられる。

第4節 要約

本章では、大気、水、土壌、底質、生物系におけるPCBの一般的な物質特性について、室内実験系で研究した結果を記述した。

PCBは置換塩素の数と位置により物理化学性や生体内安定性が大きく異なり、一般に置換塩素少ないPCB化合物は多い化合物に比べ、水に対する溶解度が高く、大気へ揮散しやすいことが明らかになった。一方置換塩素数の多いPCB化合物は、水中の懸濁粒子や油状成分との親和性が強く、水を媒体とした生物濃縮過程が主体であるプランクトンや魚介類への蓄積性も高いことが示唆された。

土壌および底質は、微生物によるPCBの代謝分解が期待できる場であるが、湛水状態にした土壌中にPCBを添加した実験では、ほとんどのPCB化合物が分解されずに残存した。またPCB飽和水溶液に底質粒子を添加したところ、いずれのPCB化合物も70%を越える量が底質粒子に吸着された。

コイトラットにPCBを経口投与し、消化

管經由の吸収を調べた結果、いずれのPCB化合物も高い吸収率を示したが、置換塩素数の増加にともない吸収率は低下した。このことより腸管細胞膜のPCB透過性は、その脂溶性よりもむしろ分子サイズの大小に依存していることが示唆された。また同時に行なったPCBの代謝実験では、コイよりもラットの牙が強い代謝力を示し、置換塩素数の少ないPCB化合物ほど生体内で代謝されやすいことが明らかになった。

以上のようなPCBの物質特性からその環境動態を予測すると、置換塩素数の少ないPCB化合物は、自然大気や水系へ流出しやすいが、広く環境へ拡散するが、置換塩素数の多いPCB化合物は、主に汚染源とその周辺環境にとどまることが予想される。底質はPCBの吸着・保持能が強く、微生物による分解もほとんど期待できないため、自然環境中におけるPCBの長期的な蓄積場所として機能すると考えられる。主に水經由でPCBをと

リニミ、しかもPCBを代謝する能力が弱い魚介類では、水溶解度や脂溶性などPCBの物理化学性が生物濃縮過程を支配し、置換塩素数の多い化合物だけでなく少ない化合物の残留も認められることが予想される。一方餌経由でPCBをとりニミ、活発な代謝能力をもつ高等動物は、PCBの生体内安定性が生物濃縮過程を決め、高塩素PCB化合物を主体とした残留組成が推察される。

第3章 河口域および沿岸域におけるPCBの分布と挙動

陸水と海水の境界領域である沿岸河口域は、栄養塩や陸起源物質の流出の場であるため、動植物プランクトンの繁殖が著しいことに加え、陸上より運ばれてきた粘土粒子や様々な有機物が塩分の存在により凝集沈殿するなど、元素有機物が富化しやすい、外海とは異なる特徴的な自然現象がある。さらに沿岸域は水深が浅く、地形が閉鎖的あるいは半閉鎖的で、海水の交換が悪いため、人間活動や産業活動の影響があらわれやすく、近年都市周辺海域における富栄養化や工業地帯周辺海域の汚染など、深刻な公害問題に直面している。

化学物質は、その生産・使用・廃棄にともない、多かれ少なかれ開放環境に流出し、河川・河口を経て海洋へ運ばれる。PCBの場合、湖沼・河川・河口・沿岸域など水圏環境の底質と生物の汚染がとくに進行しており⁹⁾

40), 75), 76) 、陸上から沿岸海洋へ至る間の輸送過程とそこでの動態にとりわけ興味をもたれる。沿岸河口域におけるPCBの調査例は膨大な数にのぼるが、その大半はモニタリング調査が主体で、環境諸相間の相互作用を考慮してその輸送過程と動態を包括的に整理したものは、これまで数例しか報告されていない^{77), 78)}。自然環境に流出したPCBは、環境の物理的、化学的、生物学的過程によって分布が決まり、物質側の物理化学的、生物化学的性質もこれに関与すると考えられる。沿岸河口環境におけるPCB汚染の低減をはかるためには、PCBの環境動態を支配する環境側および物質側の要因や特性を明らかにすることが肝要であろう。

このような考えのもとに、本章では瀬戸内海を調査対象域として選び、河口域、沿岸域におけるPCBの分布と挙動について研究した。調査は1973～1977年に行ない、ほぼ瀬戸内海全域にわたって河口、沿岸、沖合の海水

と底質を採取した。各年における試料採取地点を図14に示す。魚介類試料については、瀬戸内海のほか西日本一帯で入手した。本章に記載したその他の試料は、いずれも瀬戸内地域を中心に1973年以來採取したものである。

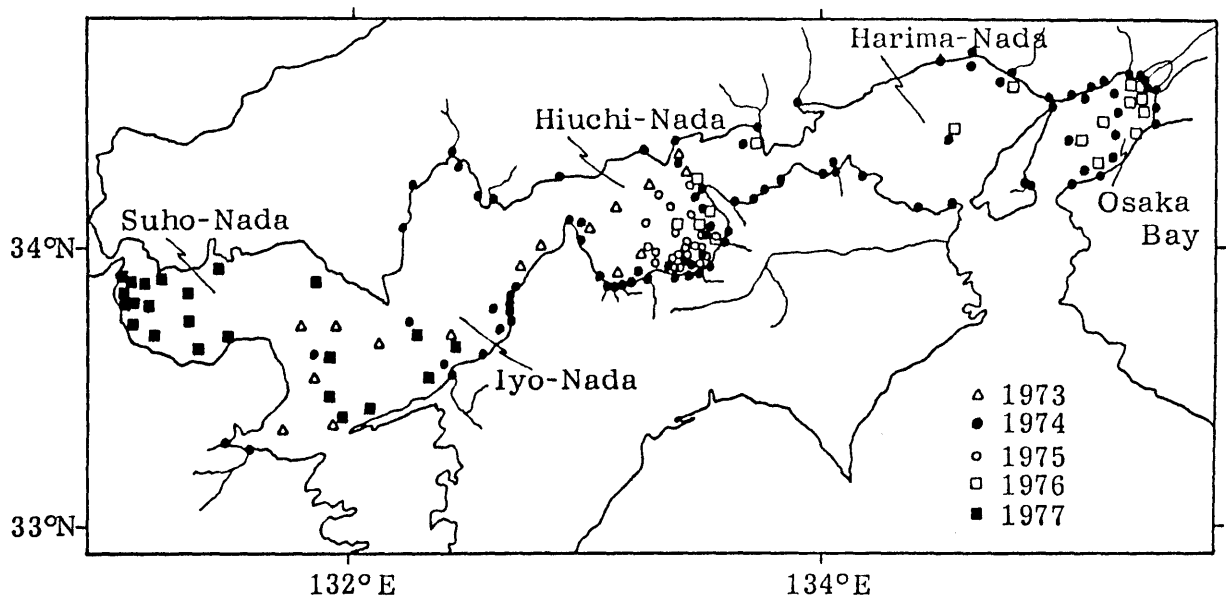


Figure 14. A map showing sampling stations of water and sediment samples in the Seto-Inland Sea.

第1節 沿岸河口域における汚染の実態

第1項 河口水および海水の汚染

表12に瀬戸内の河口水および海水に残留するPCBと有機塩素系農薬のΣDDT (p,p'-

DDT, p,p'-DDD および p,p'-DDE の合量) および Σ HCH (α , β , γ および δ -HCH の合量) 濃度を示す。

PCBは、大阪湾、燧灘など大都市、工業地帯の沿岸河口域で濃度が高く、汚染源に近いところでは、集中的局在的な汚染が認められた。PCBの汚染源は全国各地に無数に存在するが、環境への最大の放出源は、PCB製造・使用工場からの排水である。例えば、製紙工場が集中する愛媛県川之江市、伊予三島市の再製紙排水混入河川では、環境基準の $0.5 \mu\text{g}/\text{l}$ を大幅に上回る最高 $400 \mu\text{g}/\text{l}$ の PCB 濃度が検出されたこともある⁷⁹⁾。同様な事態は、他の製紙工業地帯をはじめコンデンサー工場周辺の水系などいたるところで認められてきた^{80), 81)}。一般の河川水や海水は、工場排水、生活排水、または下水処理などの各施設排水の影響を大なり小なり受けている。1973～1974年に環境庁により行われた全国各地の水質と底質の調査⁸²⁾では、之港湾、8

海域で $0.5 \mu\text{g}/\text{l}$ 以上の海水中 PCB 濃度を検出している。地域別にみると、東京湾、大

Table 12. Concentrations (ng/l) of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in estuarine, shore and offshore water of the Seto-Inland Sea.

Locality	Sampling date	No. of samples	PCBs	Σ DDT	Σ HCH
<u>Estuarine and shore water</u>					
Osaka Bay	May 1974	13	$\frac{2.8 - 120}{27}$	$\frac{0.2 - 11}{3.9}$	$\frac{11 - 260}{104}$
Harima-Nada	May 1974	10	$\frac{<1.0 - 25}{8.7}$	$\frac{<0.1 - 10}{2.4}$	$\frac{8.3 - 64}{21}$
Hiuchi-Nada	May 1974	23	$\frac{<1.0 - 160}{24}$	$\frac{<0.1 - 1.4}{0.6}$	$\frac{5.3 - 69}{19}$
Iyo-Nada	June 1974	17	$\frac{<1.0 - 17}{6.2}$	$\frac{<0.1 - 6.6}{1.7}$	$\frac{5.2 - 51}{15}$
<u>Offshore water</u>					
Osaka Bay	Aug. 1974	8	$\frac{5.1 - 14}{9.8}$	$\frac{<0.1 - 0.4}{0.3}$	$\frac{18 - 83}{47}$
	June 1977	9	$\frac{0.6 - 11}{3.9}$	$\frac{0.24 - 1.5}{0.61}$	$\frac{11 - 80}{34}$
Harima-Nada	Aug. 1974	6	$\frac{1.9 - 7.4}{5.4}$	$\frac{<0.1 - 0.3}{0.1}$	$\frac{16 - 30}{19}$
	June 1977	3	$\frac{0.4 - 1.3}{0.8}$	$\frac{0.17 - 0.26}{0.21}$	$\frac{9.6 - 13}{11}$
Hiuchi-Nada	Dec. 1973	8	$\frac{1.2 - 3.3}{2.0}$	$\frac{<0.1 - 0.2}{0.1}$	$\frac{4.5 - 6.7}{5.5}$
	Aug. 1974	12	$\frac{4.5 - 13}{6.8}$	$\frac{<0.1 - 0.3}{0.1}$	$\frac{8.3 - 21}{17}$
	Sept. 1975	30	$\frac{1.3 - 12}{4.3}$	$\frac{0.17 - 0.49}{0.29}$	$\frac{8.5 - 32}{12}$
	July 1977	6	$\frac{0.5 - 1.8}{0.9}$	$\frac{0.13 - 0.28}{0.18}$	$\frac{10 - 18}{15}$
Iyo-Nada	Sept. 1973	9	$\frac{1.0 - 4.0}{3.1}$	$\frac{<0.1 - 0.4}{0.1}$	$\frac{7.8 - 15}{10}$
	Aug. 1974	5	$\frac{1.5 - 1.9}{1.7}$	$\frac{<0.1 - 0.3}{0.1}$	$\frac{11 - 14}{13}$
	July 1976	7	$\frac{0.9 - 1.6}{1.3}$	$\frac{0.14 - 0.31}{0.23}$	$\frac{10 - 24}{16}$
Suho-Nada	June 1976	16	$\frac{0.9 - 1.4}{1.2}$	$\frac{0.06 - 0.19}{0.12}$	$\frac{13 - 53}{31}$

Range

Mean

$$\Sigma \text{ DDT} = p, p' \text{-DDT} + p, p' \text{-DDD} + p, p' \text{-DDE}$$

$$\Sigma \text{ HCH} = \alpha \text{-HCH} + \beta \text{-HCH} + \gamma \text{-HCH} + \delta \text{-HCH}$$

阪湾など大都市、工業地帯沿岸の汚染が著しい。局所的には、電気機器工場、熱媒体使用工場、故紙再生工場などの排水域に濃厚汚染地が分布している。一方都市工業地帯から離れた地域では、海水中のPCB濃度は低い。本研究で行なった瀬戸内海の調査でも、農漁村地域が多い伊予灘では、相対的に低いPCB濃度が認められた。

瀬戸内海海水中の有機塩素化合物濃度は、 $\Sigma HCH > PCB > \Sigma DDT$ の順で、この種の物質の中で最も大量に使用され水溶解度の高いHCH（表6参照）の汚染が進んでいる。沿岸河口域と沖合海域の海水から検出された有機塩素化合物の濃度を比較すると、HCHに比べPCBやDDTは、両水域間の濃度差が著しい。このことは、水を媒体とした輸送過程で、PCBやDDTが消失除去されやすいことを示唆している。PCBやDDTは、HCHに比べ水に対する溶解度が低く、懸濁粒子との親和性が強い。この種の物質は、沿

岸河口域から沖合海域への輸送過程で懸濁粒子に吸着し、底質として沈積していることが推察される。

第之項 底質の汚染

表13に瀬戸内海の底質に残留する有機塩素化合物の濃度を示す。

大阪湾や燧灘など人口が密集し、産業活動の活発な地域では、高濃度のPCBが検出され、水質汚染と同様な傾向が認められた。一方播磨灘や伊予灘などPCBの顕著な汚染源が存在しない海域では、濃度は低い。日本の代表的製紙工業地帯である富士市や川之江、伊予三島市付近、および大手の電気機器メーカーがある豊中市や草津市周辺の排水路とその流入河川、河口の底質では、 $1000 \mu\text{g/g}$ (乾重当り) を越える高濃度のPCBが報告されており⁸⁰⁾、海洋底質のPCB汚染源として寄与している。さらに、下水、し尿、ゴミ処理場などからも高い濃度のPCBが検出され

83) とくに欧米都市では、生活排水、工場排水のほとんどが下水道に流入しているため、ここからの流出が大きな底質汚染源として注目を集めている^{84), 85)}。

前章で述べたように、水-泥系においては、PCBはきわめて泥へ移行しやすいが、泥中での分解消失はほとんどおこらない。現実の水環境におけるPCBの消失は、ここでの分

Table 13. Concentrations (ng/g on dry weight basis) of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in estuarine, shore and offshore sediments of the Seto-Inland Sea.

Locality	Sampling date	No. of samples	PCBs	Σ DDT	Σ HCH
<u>Estuarine and shore sediment</u>					
Osaka Bay	May 1974	7	12 - 4300 2000	1.3 - 320 119	1.4 - 100 36
Harima-Nada	May 1974	4	74 - 390 190	21 - 89 48	0.4 - 6.9 3.5
Hiuchi-Nada	May 1974	7	7 - 5700 1200	2.4 - 550 130	1.0 - 21 6.8
Iyo-Nada	June 1974	7	8 - 480 220	23 - 360 160	0.8 - 14 7.7
<u>Offshore sediment</u>					
Osaka Bay	Aug. 1974	7	2 - 240 110	2.4 - 9.3 5.1	0.2 - 12 5.0
Harima-Nada	Aug. 1974	3	2 - 70 31	0.9 - 7.8 3.9	0.3 - 2.4 1.1
Hiuchi-Nada	Aug. 1974	10	45 - 160 83	1.4 - 6.3 4.1	0.2 - 1.4 0.7
Iyo-Nada	Aug. 1974	1	2	0.1	0.6

Range
Mean

Σ DDT = p,p'-DDT + p,p'-DDD + p,p'-DDE

Σ HCH = α-HCH + β-HCH + γ-HCH + δ-HCH

解が遅いとすれば、大気への揮散と懸濁粒子への吸着が主要要因としてあげられる。室内実験の結果によると、懸濁粒子が共存する場合、水中のPCBは大気への揮散が抑制され、むしろ懸濁粒子へ吸着されることが確かめられている^(50, 86)。つまり水中に流出したPCBは、大部分が懸濁粒子に吸着され、最終的には河口部や海洋の堆積物とともに蓄積されていくと考えられる。

瀬戸内海の底質では、HCHよりもPCBやDDTの濃度が高く、海水の汚染と逆の傾向が認められた。またHCHに比べPCBやDDTは、沿岸河口域と沖合海域の間で濃度差が著しい。このことは、水を媒体とした輸送過程でPCBやDDTが懸濁粒子に吸着し、底質として沈積していることを示唆しており、前項で述べた沿岸河口水と沖合海水に残留するこの種の物質の濃度差を説明できる。

第3項 魚介類の汚染

表14に瀬戸内海のボラ (Mugil cephalus) から検出された有機塩素化合物の濃度を示す。また図15には、西日本各地で採取した魚介類に残留するPCBの濃度と組成を示した。

魚介類中のPCB濃度は、海水や底質の汚染状況と同様に、大都市工業地帯で高く農漁村部で低い。PCBによる生物汚染について、最も調査研究例が多いのは魚介類である。わが国でも多くの研究機関により調査研究が行なわれ、全国的な魚介類汚染の状況が明らかにされている。1971~1973年に行なわれた全国調査では、分析に供したすべての魚介類からPCBが検出され、関東以西の大都市工業地帯周辺に高濃度汚染域の集中していることが明らかにされた^{87~89)}。世界的にみても、魚介類のPCB汚染は、大都市工業地帯周辺で著しく、カリフォルニア沿岸、バルト海、ニューイングランドからカナダ東部工業地帯^{90~92)}などは、高濃度汚染域として知られている。

魚介類に残留するPCBは、地域によって

特徴的な組成を示した(図15)。都市工業地帯では複雑なPCB組成が認められ、多様な

Table 14. Concentrations (ng/g on wet weight basis) of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in striped mullets (*Mugil cephalus*) from the Seto-Inland Sea.

Locality	Sampling year	No. of samples	P C B s	Σ D D T	Σ H C H
Matsuyama	1973	20	10 - 3000	43 - 1200	8 - 79
			720	210	42
	1974	12	160 - 6800	44 - 180	9 - 23
			1700	110	18
1975	2	110 - 1200	9 - 79	3 - 19	
			660	44	11
Takamatsu	1973	10	59 - 3400	23 - 200	6 - 30
			990	79	13
	1974	6	250 - 4300	45 - 380	4 - 71
			1500	170	28
1975	5	330 - 2100	55 - 130	7 - 54	
		970	77	35	
Iwakuni	1972	2	460 - 3600	4 - 26	13 - 13
			2100	15	13
	1974	5	200 - 9300	30 - 160	8 - 61
			3300	99	22
Takasago	1972	10	200 - 2300	5 - 160	6 - 48
			1200	30	19
	1974	5	400 - 6700	24 - 160	
			2600	93	
Takasago	1976	5	60 - 2000	9 - 54	4 - 11
			480	26	9

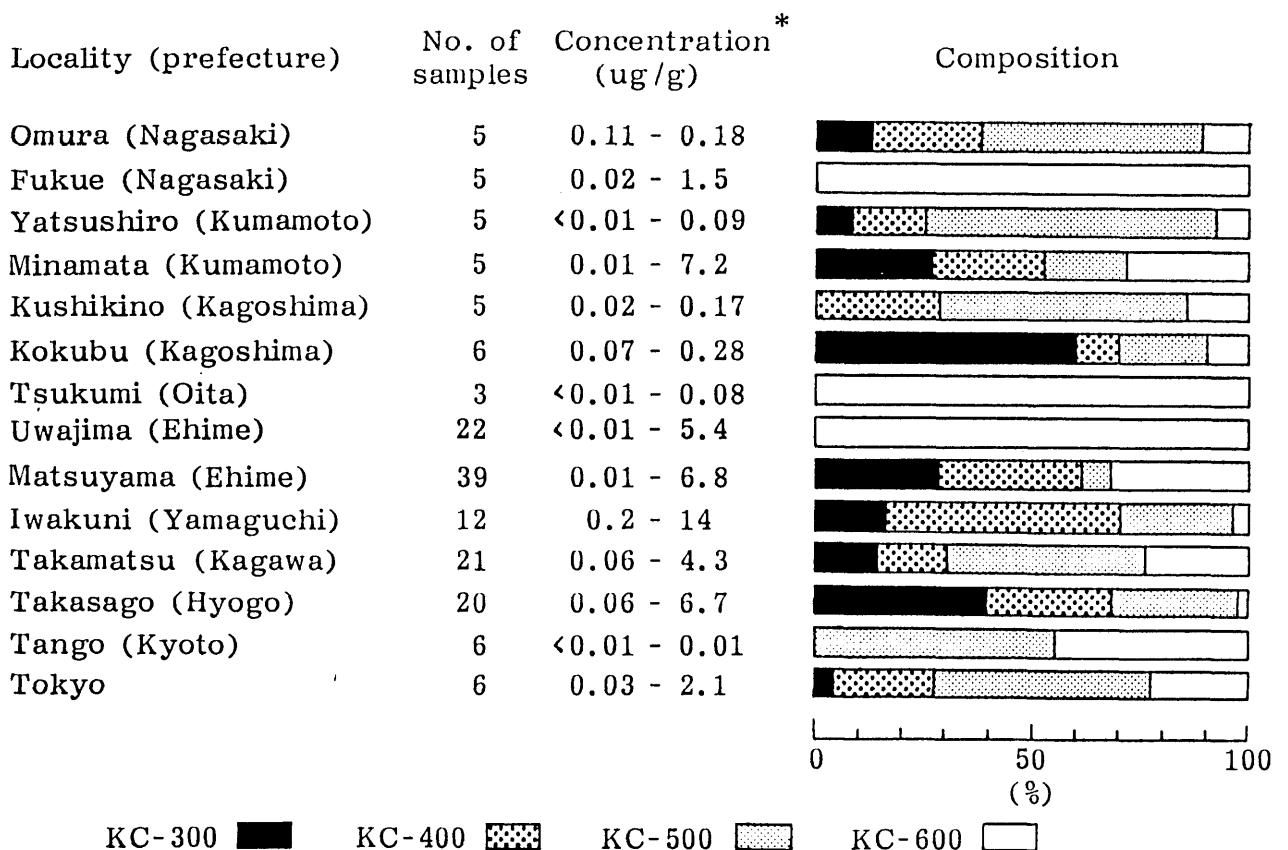
Range
Mean

$$\Sigma \text{DDT} = p, p' \text{-DDT} + p, p' \text{-DDD} + p, p' \text{-DDE}$$

$$\Sigma \text{HCH} = \alpha \text{-HCH} + \beta \text{-HCH} + \gamma \text{-HCH} + \delta \text{-HCH}$$

汚染源が存在することを示している。一方長崎県福江市、大分県津久見市、愛媛県宇和島市、京都府丹後町などの港湾漁村域では、KC-500やKC-600などの組成が得られ、船底塗料として使用されたPCB汚染の影響を受けていることが推定される。

瀬戸内海のボラに残留する有機塩素化合物



* Wet weight basis

Figure 15. PCB concentrations and compositions in coastal fishes from the western part of Japan (1972 - 1977).

(表14)は、HCHに比べPCBやDDTの汚染が進んでおり、脂溶性の高い物質ほど魚介類に濃縮蓄積されやすいことを示している。

第2節 沿岸海洋への輸送ルートと河口域における動態

第1項 輸送のルート

図16に、瀬戸内海海水中の塩分濃度とHCHおよびPCB濃度との間の関係を示す。

海水中のHCH濃度は、塩分濃度と逆相関の関係にあり、沿岸海洋へのHCHの供給が主として河川経由であることを示唆している。一方PCBは、塩分濃度との間の逆相関が弱く、海洋への供給ルートが河川だけではないことを示している。

沿岸海洋への有機塩素化合物の輸送ルートは、河川経由の他に大気経由が考えられる。DDTやHCHなど有機塩素系農薬の場合、農耕地から大気中への揮散量は、散布量のかなりな割合を占めることが知られているが^{93),94)}、

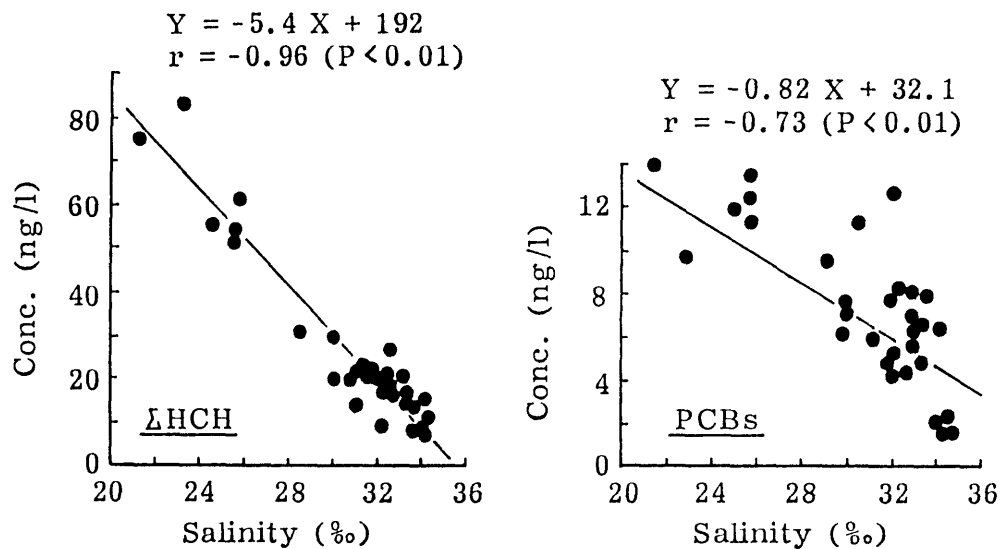


Figure 16. Relationship between the concentrations of PCBs and Δ HCH and the salinity in seawater of the Seto-Inland Sea (Aug. 1974).

大気はきわめて拡散が速く、均一化されやすいため、大気経由による沿岸海水への供給は、雨水供給分も含めてそれほど多くないと予想される。瀬戸内海海水の塩分濃度とHCH濃度との間で高い負の相関性が認められたことは、大気経由による沿岸海洋への輸送量が少ないことを支持している。一方PCBは農薬と異なり全量が開放系用途でないことに加え、HCHに比べ蒸気圧も低いことから(表6)、汚染源から大気へ揮散する割合は、HCHより

りもずっと少ないと考えられ、大気による沿岸海水への供給は主なルートではないと推察された。PCBの場合、最大の使用は工業地帯にある。わが国におけるPCB使用工場の多くは、沿岸河口域に集中している。海水の塩分濃度とPCB濃度との間の相関性が弱いのは、PCBの輸送が河川経由というよりは、工場から直接沿岸河口水あるいは海水に投入されていることを示唆している。

わが国では、1972年にPCBの生産と新たな使用が禁止された。したがってPCB使用工場からの流出は、これ以降徐々に減少したと考えられ、沿岸海洋へのPCB供給は、現在では別のルートが主体になっているかもしれない。

第2項 河口域における動態

本項では、徳島県吉野川河口域におけるPCBの分布と挙動について記述した。なお調査は、1980年5月に行なった。

吉野川は、四国石鎚山系に端を発し、幹線流路延長194 kmで、全国で17番目の流域面積をもつ大川である⁹⁵⁾。試料採取時には安定な塩水楔が形成され、河口部 (Stn. 9付近) では、明瞭なフロント (潮目) が観察された (図17)。

吉野川河口水から検出されたPCBの濃度分布を図18に示す。

溶解態として残留するPCBの分布は、濃度変化が小さいが、懸濁粒子に吸着態として

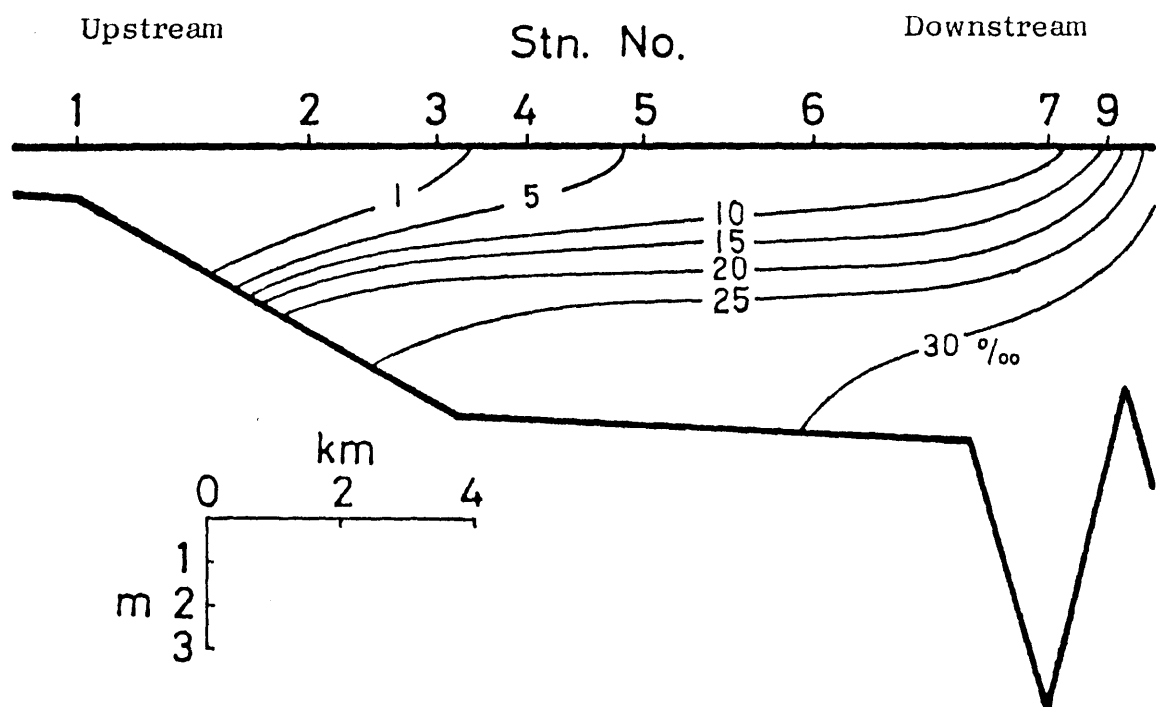


Figure 17. A profile showing salinity distribution in the Yosino River estuary (May 1980).

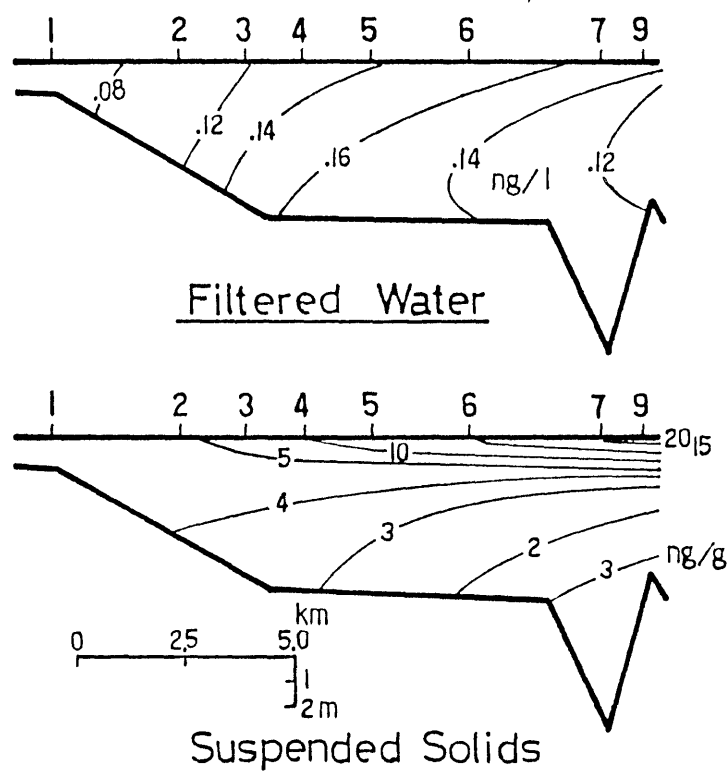


Figure 18. Profiles showing the distribution of PCBs in the dissolved (filtered water) and adsorbed (suspended solids) fractions of the Yoshino River estuarine water (May 1980).

残留するPCBは、フロント付近で高い濃度分布が認められた。第2章で述べたように、PCBの物理化学的性質は、置換塩素の数と位置によって大きく異なる。吉野川河口水に残留する溶存態と吸着態PCBの組成には、明らかな違いが認められ、溶存態は低塩素化合物を主体にしているが、吸着態は高塩素化

合物の残留が著しい（図19）。このことは、置換塩素数の多いPCB化合物ほど懸濁粒子に吸着しやすいことを示しており、図8に示した吸着実験の結果とよく一致する。

通常、高濃度汚染域の水や底質から検出されるPCBの組成は複雑であるが、低塩素含量のPCB（主としてKC-300）による汚

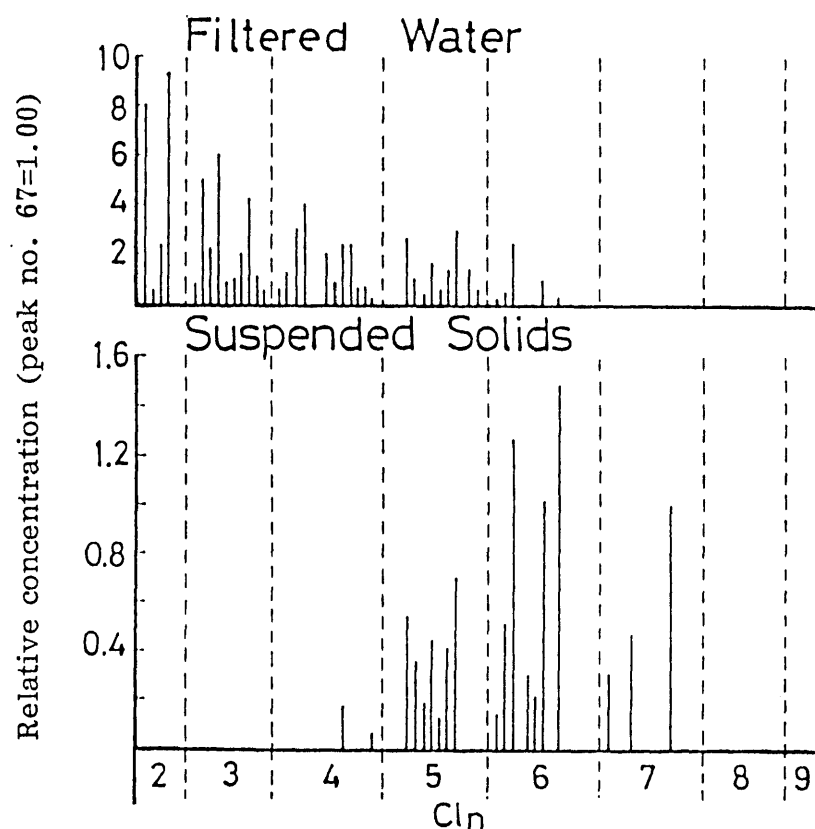


Figure 19. PCB isomer and congener compositions in the dissolved (filtered water) and adsorbed (suspended solids) fractions of the Yoshino River estuarine water (Stn. 9, May 1980). Bars show the relative concentration of individual PCB isomers and congeners.

染が著しい製紙工業地帯の燧灘でさえ、底質中のPCB組成は、海水に比べると高塩素化の傾向が認められ(図20)、水と懸濁粒子の間におけるPCB化合物の分配が底質のPCB組成にも反映していることを示している。このような分配現象を説明する物質側の要因

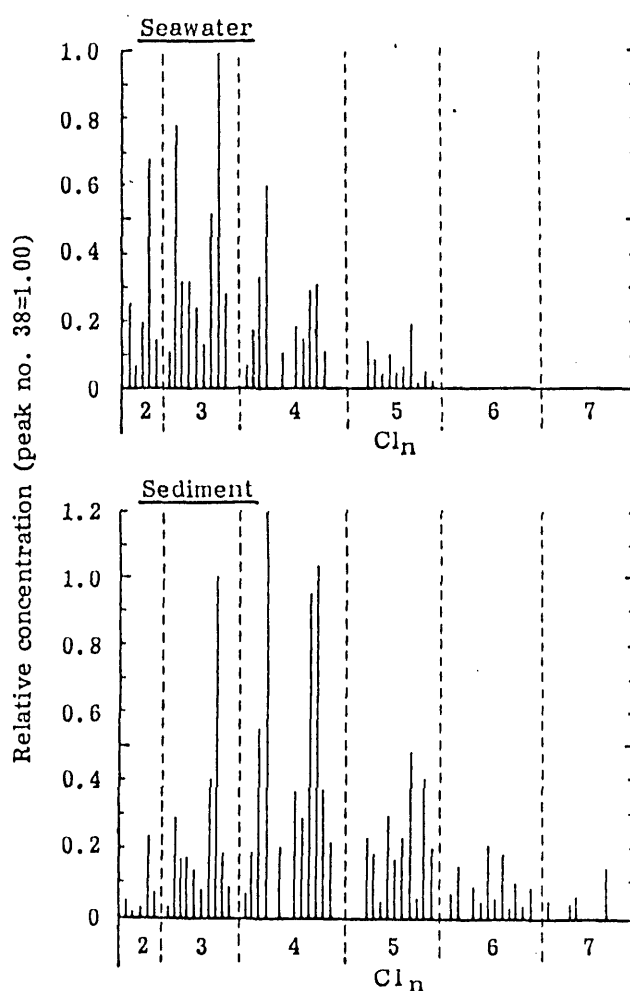


Figure 20. PCB isomer and congener compositions in seawater and sediment samples of the Hiuchi-Nada (34°01.3'N, 133°33.5'E; Sept. 1975).

として水に対する溶解度とオクタノール/水分配係数（脂溶性の指標として有効な係数、第2章参照）があげられる。この両者の要因は、負の相関関係にあることが知られている^{57), 59)}。

ところで吉野川河口域では、フロント部分で吸着態PCBの高濃度分布が認められた（図18）。河口域のフロントに、懸濁粒子や油状成分が集積する現象は、多くの研究者によって報告されている^{96~98)}。そこでPCB化合物および有機塩素系農薬の吸着態/溶存態濃度比とオクタノール/水分配係数との関係を求めてみた。図21に示すように、両者の間にはさわめてよい負の相関が得られ、脂溶性が高く、水に対する溶解度の低い物質ほど懸濁粒子や油状成分に保持されやすいことが明らかになった。

懸濁粒子への難溶性物質の吸着は、水系環境一般でおこっていると考えられるが、河口域で形成されるフロントは、汚染物質の挙動や輸送過程にとりわけ重要な役割を果たして

いるように思われる。

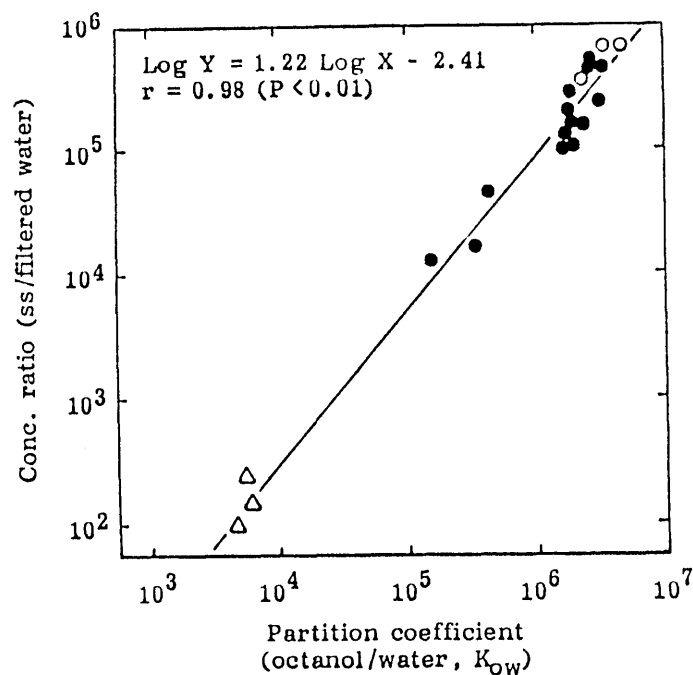


Figure 21. Relationship between the concentration ratio of PCB isomers and congeners (●), DDT compounds (○) and HCH isomers (Δ) in suspended solids to those in filtered water of the Yoshino River estuary (Stn. 9, May 1980) and the partition coefficient of these chemicals.

第3節 陸域および沿岸海域における分布特性とゆくえ

第1項 濃度分布

有機塩素化合物による陸域および沿岸海域の汚染は、日本をはじめ世界各地で認められているが、その濃度分布は物質の使用状況、

物理的、化学的、生物学的性質、および環境の条件によって異なる。

瀬戸内地域の環境諸相に残留する有機塩素化合物の分布(図22)をみると、一般に大気や水環境の濃度が低く、陸地土壌、海洋底質、生物環境の濃度が高い。この結果は、水に難溶で大気へ揮散しにくい、土壌粒子や水中の懸濁粒子に対する親和性が高い、脂溶性に富み生体内で安定であるなどの一般的有機塩素化合物の物質特性をよく反映している。

農薬として使用されたDDTやHCHなどは、水田土壌など農耕地の汚染が著しい。わが国では、DDTよりもHCHの使用量が圧倒的に多かったために、農耕地土壌に残留するHCHの濃度はDDTよりも高い。さらにHCHは、蒸気圧や水に対する溶解度がDDTに比べ高いため、大気や水環境における汚染も相対的に進んでいる。一方DDTは、HCHに比べ水中の懸濁粒子や脂質との親和性が高いことに加え、生物分解性が乏しいため、

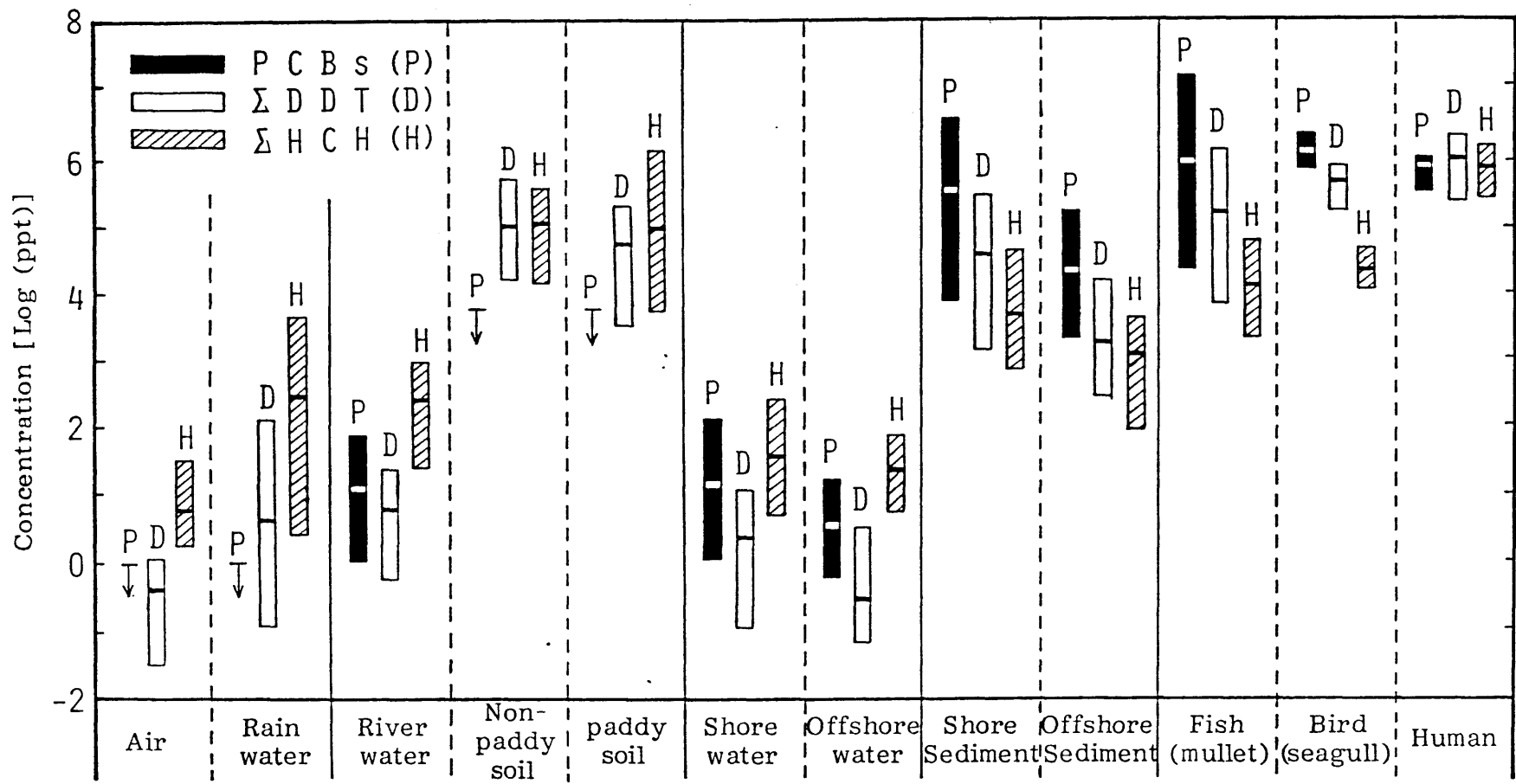


Figure 22. Environmental distribution of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in the Seto-Inland regions (1973 - 1977).

海洋底質や生物環境で顕著な残留が認められる。つまり、瀬戸内地域の環境諸相におけるDDTとHCHの濃度分布のちがいは、両者の使用量、物理化学的性質、生物化学的安定性の差でほぼ説明できる。

ところでPCBとDDTの濃度分布を比較すると、PCBは海水、底質、生物環境の濃度が相対的に高い。PCBは、DDTに比べ環境放出量が少ない（PCB：1～1.5万トン、DDT：約3万トン）。また置換塩素数の少ないPCB化合物は、DDTに比べ懸濁粒子や脂質に対する親和性が乏しいことに加え、生物分解も受けやすい。したがって瀬戸内海洋環境におけるPCBとDDTの分布特性を、両者の物理化学性と生物化学性の差で説明することはむづかしい。PCBの場合、その製造、使用工場からの排水が主な環境放出源になっていること、さらにこれらの工場が都市工業地帯の沿岸部に集中していることについては先に触れた。つまりPCBは、D

DDTなどの農薬に比べると、水系環境に流出しやすくしかも海洋までの距離がはるかに短い場所で使用されている。したがって海洋へのPCBの流出量は、DDTよりも多いことが推定され、このような両者の使用状況の違いが、瀬戸内海洋環境におけるPCBとDDTの濃度分布の差を招いたものと考えられる。

第2項 残留特性

有機塩素化合物の残留特性を明らかにするため、瀬戸内環境諸相に残留する各物質の平均濃度をその物質の環境放出量で除し、得られた数値を残留指数として表15に示した。環境放出量で除してあるため、使用量の大小による変動が消去され、物質のもつ残留性の大小と環境諸相の特性が評価できる。

有機塩素化合物間の残留指数を比較すると、ほとんどの環境相で $PCB > DDT > HCH$ の順となり、PCBやDDTは残留性に富むことがわかる。環境諸相間を比べると、大気

や水環境の残留指数は小さく、これらの環境相は有機塩素化合物の蓄積の場ではなく、移動媒体として機能していることが示唆される。生物環境は、いずれの物質も残留指数が大きく、この種の物質による生物濃縮現象の重要性が理解できる。底質は生物と比べると残留指数の値が小さいが、移動拡散性に乏しいため、生物分解を受けにくい物質がいったんここに蓄積されると、長期間残留し続けるものと推定される。

Table 15. Residue index (showing the values divided by the residual concentrations of the used amounts) of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in the environment of Seto-Inland regions.

Environment	P C B s	£ D D T	£ H C H
Air	0.023	0.020	0.030
Rain	0.11	0.13	0.32
River water	0.25	0.08	0.14
Paddy soil	23	310	28
Non-paddy soil	23	720	42
Seawater	0.15	0.0031	0.020
Sediment	3000	120	0.62
Fish	52000	1900	13
Bird	68000	14000	18
Human	64000	93000	12000

第3項 残留量とゆくえ

表16は、実測値をもとに、瀬戸内環境諸相における有機塩素化合物の残留量を推定した結果である。

PCBは海洋の底質、DDTとHCHは陸地土壤に最大の蓄積量がある。底質中の残留量はいずれの物質も多いが、とくにPCBは、環境総残留量の94%が底質にある。これに海水と魚中に残留する量を加えると、海洋環境中のPCB量は、総残留量の98%にもなる。DDTとHCHの海洋環境残留割合がそれぞれ25%、26%であるのと比べると、PCBの汚染は海洋に集中していることがわかる。

陸上で使用された有機塩素化合物は、いずれも海洋に流出すると考えられる。底質は有機塩素化合物の保持力が強く、分解力に乏しいため、汚染の消失が遅い。したがって底質は、この種の物質の蓄積場所として、長期的に機能することが予想される。わが国では、1972年にPCBの生産と新たな使用が禁止された

Table 16. Estimated residual amounts (metric tons) of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in the environment of Seto-Inland regions.

Environment	P C B s	Σ D D T	Δ H C H
Air	0.27	0.10	1.45
Rain water *	0.08	0.26	21.5
River water *	0.49	0.17	8.99
Paddy soil	0.45	4.05	20.3
Non-paddy soil	3.45	50.7	50.7
Seawater	3.44	0.22	11.4
Sediment	220	24.6	14.8
Fish	6.17	0.34	0.06
Human	0.58	0.74	0.54
Total **	234	81	99
Amounts of use	1900	4200	86800
Residues/amounts of use (%)	12	1.9	0.11

* One year total

** Excluding rain and river water

が、魚介類や人間のPCB濃度には、明瞭な減少傾向が認められていない⁹⁹⁾。人間によるPCBの蓄積は、食品の汚染、とくに魚介類の汚染が主な経路である¹⁰⁰⁾。したがって人体汚染の低減をはかるには、環境への新たなPCBの漏出と、底質からの溶出を防ぐことが必要であろう。

ところで、瀬戸内自然環境には、この地域

における推定使用量に対し、PCBが12%、DDTが1.9%、HCHが0.11%しか残存していない。この種の有機塩素化合物は、自然環境中における分解がきわめて遅いため、残余の大半は、地球規模で拡散したことが示唆される。そこで以降の章では、PCBによる地球規模の環境汚染について記述した。

第4節 要約

本章では、河口域および沿岸域におけるPCBの分布と挙動について、瀬戸内海を中心に記述した。

PCBによる汚染は、瀬戸内全域におよび、とくに大都市工業地帯の沿岸河口域で、集中的・局在的な汚染が認められた。海水および底質中のPCBは、沿岸河口域に比べ沖合海域の濃度が低く、水を媒体とした輸送過程で懸濁粒子に吸着し、底質として沈積していることが示唆された。魚介類の高濃度汚染域も都市工業地帯に集中し、しかも多様な汚染源

を反映して、複雑なPCB組成が認められた。

瀬戸内海海水中の塩分濃度とPCB濃度の間の逆相関は弱く、海洋へのPCBの輸送が河川経由だけでなく、沿岸河口域に集中するPCB使用工場の排水を介して、直接海水へ投入されるルートもあることが示唆された。置換塩素数の少ないPCB化合物は、溶解態として水中に存在し、置換塩素数の多い化合物は、懸濁粒子に吸着態として存在することが、河口域の調査で明らかになった。また水と懸濁粒子および水と底質との間のPCBの分配を支配する物質側の要因として、水に対する溶解度とオクタノール/水分配係数があげられ、水に難溶で脂溶性の高いPCB化合物ほど懸濁粒子に吸着されやすく、底質として沈積しやすいことがわかった。さらに河口域で形成されるフロントは、PCBの吸着と底質への輸送に重要な役割を果たしていることが示唆された。

瀬戸内地域の環境諸相に残留するPCBは、

大気や水環境の濃度が低く、海洋の底質や生物環境で顕著な蓄積が認められた。また瀬戸内環境における総PCB残留量のうち、94%が海洋底質に存在し、海水と魚中に残留するPCB量を合わせると、総残留量の98%が海洋環境に残存していた。このような海洋環境におけるPCBの集中的蓄積は、PCBの物質特性と、海洋へ流出しやすい使用状況によって起こったものと推察された。沿岸海洋の底質は、環境中におけるPCBの蓄積場所として機能し、魚介類や人体汚染の今後の消長を左右する重要な環境相であると結論された。

第4章 外洋環境におけるPCB の分布と挙動

1972年、Risebrough と Carmignani¹⁰¹⁾ は、南極域に生息する鳥類からPCBを検出し、PCBによる環境汚染が地球的規模で進行していることを初めて明らかにした。以来、外洋の大気^{102~105)}、海水^{30), 103), 106)}、生物^{107~110)}を中心にPCBによる地球規模の環境汚染について調査が行なわれ、外洋環境に残留するPCBの濃度は陸域・沿岸域に比べ1~3桁低いこと、グローバルなPCBの輸送ルートは主として大気経由であること、外洋大気中のPCBは大部分ガス体として存在していること、などが明らかにされた。

陸上および沿岸海洋に比べると、外洋環境のPCB実測例はきわめて乏しく、しかもそのほとんどは北大西洋に集中しており、全地球的な汚染状況については、依然として不明なままであった。1978年、米国のNational

Academy of Sciences¹¹⁾ は、有機塩素化合物による海洋汚染についてこれまでの報告をまとめ、地球環境におけるPCBのゆくえを明らかにするには、広大な容積を占める外洋の気候と海水の調査が必要なることを強調した。具体的には、1)、微量分析法の開発、2)、南北両半球における分布、とくに南半球の調査、3)、水平および鉛直輸送のメカニズムとその速度、4)、海洋汚染の将来予測、などの課題を挙げています。

このような事態をふまえて、本研究では、地球環境におけるPCB汚染の全貌とそのゆくえを明らかにする目的で、1975年以来、ベーリング海、西部太平洋、インド洋、南極海などの外洋域で調査を行なった。調査はいずれも大学や水産庁の研究船により行ない、航路図を図23に示した。本章では、外洋の気候、海水および生物環境におけるPCBの分布と挙動について記述し、外洋生態系によるPCBの生物濃縮については、第5章で詳述する。

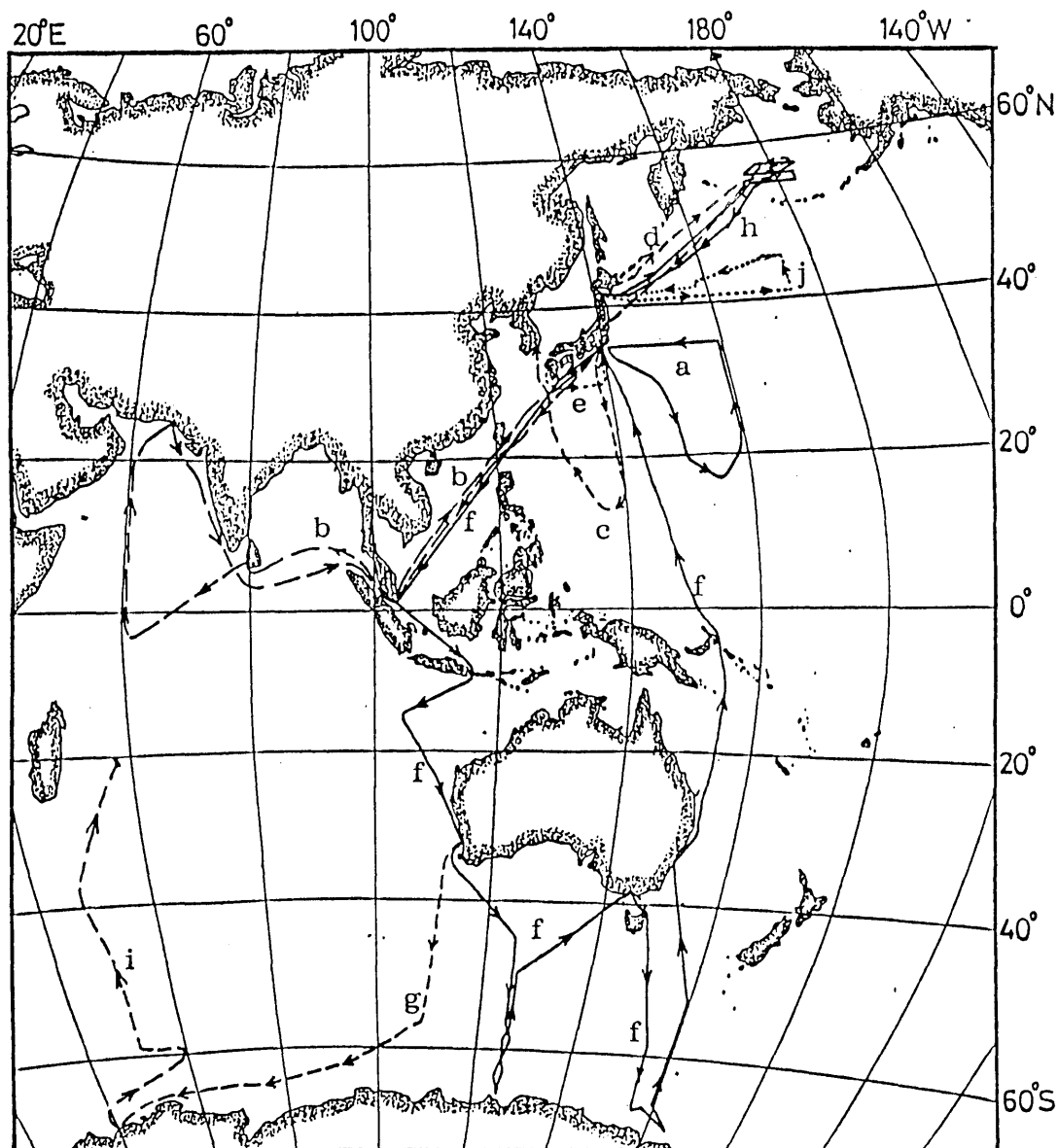


Figure 23. A map showing survey cruise routes during 1975 to 1982.
 a: May 1975, b: Oct. 1976 - Jan. 1977, c: Jan. - Feb. 1978, d: June - July 1979, e: July 1979, f: Nov. 1980 - Mar. 1981, g: Dec. 1980 - Jan. 1981, h: July - Aug. 1981, i: Feb. - Mar. 1982, j: April - May 1982.

第1節 外洋環境における汚染の実態
 第1項 大気環境における濃度分布

表17に、本調査により得られたベーリング海、西部太平洋、インド洋、南極海の外洋大気に残留するPCBの濃度と、これまでに報告された測定例をまとめ示した。

既報のPCB測定例は、いずれも北半球に集中しており、南半球の実測例は、本研究結果が最初と思われる。外洋大気中のPCB濃度は、ほとんどの海域で $1 \text{ ng} / \text{ m}^3$ 以下の値を示し、きわめて濃度が低いものの広く大気中に分布していることが明らかになった。また南極周辺の大気中にもPCBの残留が認められ、人間活動や産業活動による汚染が地球規模で進行していることを裏付けている。北半球中緯度域のPCB濃度は、他の海域に比べ相対的に高く、PCBが北半球中緯度域の先進工業国を中心に生産・使用されてきたことを反映している。また北大西洋と北太平洋を比べると、前者の濃度が高く、この差はアジア大陸よりも欧米諸国におけるPCBの生産・使用量が多いことによると考えられる。

Table 17. PCB concentrations in open ocean atmosphere.

Locality	Year	N	PCB conc. (ng/m ³)		Ref.*
			Range	Mean	
<u>North Atlantic</u>					
Bermuda	1973	4	0.15 - 0.50	0.30	102
Bermuda	1973	8	0.21 - 0.65	0.51	103
Bermuda - U.S.A.	1973	4	0.72 - 1.6	0.99	103
Grand Banks (45°N, 52°W)	1973	5	0.05 - 0.16	0.086	102
Newfoundland	1977	6	0.042 - 0.15	0.12	105
Gulf of Mexico	1977	10	0.17 - 0.79	0.35	112
Barbados	1977 - 1978	17	<0.005 - 0.37	0.057	105
<u>North Pacific</u>					
Enewetak Atoll (12°N, 162°E)	1979	14	0.35 - 1.0	0.54	104
Western Pacific (3° - 35°N, 105° - 151°E)	1980 - 1981	7	0.089 - 0.74	0.25	P
Western Pacific (43° - 53°N, 154° - 172°E)	1981	2	0.041 - 0.061	0.051	P
Western Pacific (41° - 46°N, 144° - 174°E)	1982	5	0.022 - 0.095	0.043	P
Bering Sea	1981	3	0.026 - 0.059	0.041	P
<u>South Pacific</u>					
Western Pacific (1° - 46°S, 151° - 157°E)	1981	5	0.083 - 0.50	0.27	P
<u>Indian</u>					
Eastern Indian (1° - 44°S, 104° - 125°E)	1980	5	0.066 - 0.33	0.15	P
Western Indian (20° - 54°S, 48° - 57°E)	1982	4	0.060 - 0.24	0.16	P
<u>Antarctic</u>					
53° - 65°S, 125° - 161°E	1980 - 1981	5	0.056 - 0.18	0.091	P
54° - 68°S, 38° - 58°E	1982	4	0.076 - 0.11	0.091	P
Syowa Station (69°S, 39°E)	1981 - 1982	11	0.017 - 0.17	0.061	P

* P shows the present study

一般に対流圏では、東西方向の大気の循環は速いが、南北方向の循環は Hadley Cell と呼ばれる熱帯空気塊の存在により、きわめて遅いことが知られている¹¹³⁾。南北半球間で認められる PCB 濃度の差は、北半球におけ

る活発なPCBの使用に加え、南北間の大気の交換が速いことも関与しているものと推定される。

第2項 表層海水環境における濃度分布

外洋の表層海水から検出されたPCBの濃度を、これまでに報告された実測値とともに表18に示す。北大西洋では、1973年以前に測定された例^{115~117)}もあるが、1973年以降のものとは比べると10~100倍程度濃度が高く、分析法上の難点から信頼性に欠けるものが多いため、表には記載しなかった。

本研究により調査した海域では、すべての試木からPCBが検出され、大気同様、外洋海水の汚染も地球規模で広がっていることが明らかになった。一般に外洋表層海水中のPCB濃度は数ng/l以下で、沿岸海水に比べ1~2桁程度低い値が得られた。北半球に比べると南半球の濃度は低く、最も低い値は南極周辺の表層海水から検出された。北大西洋

Table 18. PCB concentrations in open ocean surface water.

Locality	Year	N	PCB conc. (ng/l)		Ref. *
			Range	Mean	
<u>North Atlantic</u>					
Sargasso Sea	1973	8	<0.9 - 3.6	1.0	103
Sargasso Sea - New York	1973	9		0.8	114
9° - 55°N, 9° - 73°W	1973 - 1975	39	0.4 - 8.0	2.9	30
North Sea and Scottish coast	1974	5	<0.15 - 0.52	0.23	32
<u>South Atlantic</u>					
11° - 36°S, 2°E - 33°W	1975	8	0.3 - 3.7	1.0	30
<u>North Pacific</u>					
Western Pacific (22° - 35°N, 141° - 154°E)	1975	13	0.25 - 0.56	0.41	P
Western Pacific (32° - 42°N, 133° - 143°E)	1976	8	0.29 - 1.1	0.54	P
Western Pacific (12° - 33°N, 129° - 138°E)	1978	6	0.23 - 0.59	0.35	P
Western Pacific (29° - 34°N, 137° - 146°E)	1979	5	0.27 - 0.38	0.33	P
Western Pacific (5° - 31°N, 107° - 152°E)	1980 - 1981	9	0.039 - 0.15	0.089	P
Bering Sea	1981	3	0.073 - 0.13	0.10	P
<u>South Pacific</u>					
Western Pacific (2° - 41°S, 152° - 156°E)	1981	5	0.081 - 0.21	0.12	P
<u>Indian</u>					
Eastern Indian	1980	6	0.057 - 0.25	0.14	P
<u>Antarctic</u>					
48° - 65°S, 124° - 163°E	1980 - 1981	7	0.042 - 0.072	0.058	P
Syowa Station (69°S, 39°E)	1981 - 1982	3	0.035 - 0.069	0.053	P

* P shows the present study

表層海水に残留するPCB濃度は、他の海域に比べ高く、欧米諸国におけるPCBの使用量が多いことを反映している。

ベーリング海から南極海に至る西部太平洋では、北半球中緯度海域で表層海水中のPCB濃度が高い(図24)。HarveyとStein-

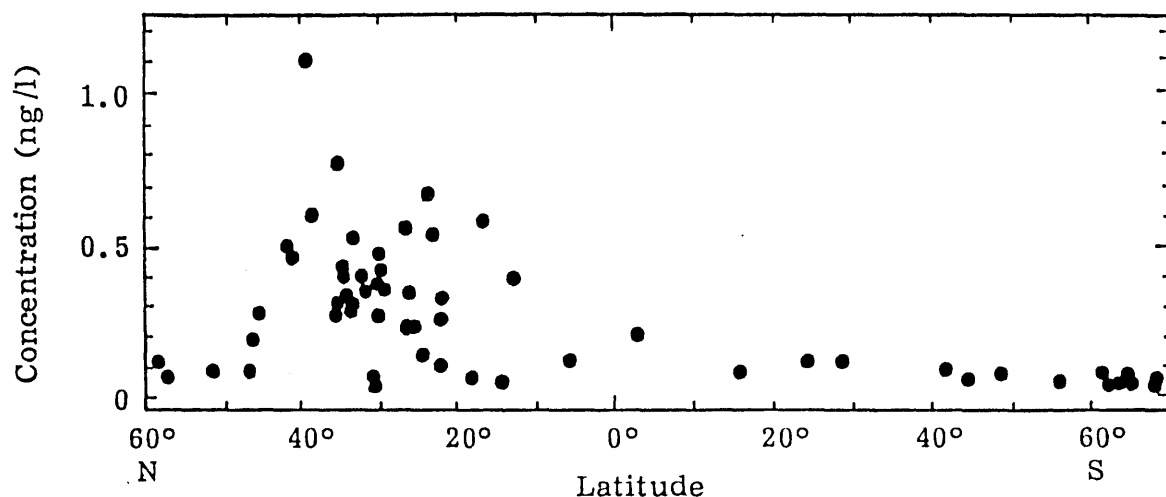


Figure 24. Latitudinal distribution of PCBs in open ocean surface seawater from the western Pacific (1975 - 1982).

hauer³⁰⁾ は、大西洋の $10^{\circ} \sim 20^{\circ} \text{N}$ および $45^{\circ} \sim 55^{\circ} \text{N}$ の海域で表層海水中の PCB 濃度が高いことを発見し、この海域における降雨量が蒸散量よりも多いことで説明している。一方西部北太平洋では、PCB の濃度分布と降雨量および蒸散量の間には明瞭な関係は認められなかった。西部北太平洋中緯度海域における高い濃度の PCB 分布は、大気経由による日本からの輸送の影響が強くあらわれているものと推定される。

第3項 生物環境における濃度分布

表19~21には、それぞれ外洋性のプランクトン、魚介類、小型海産哺乳動物に残留するPCB濃度について、既報のデータと本研究で得られた実測値を示した。

プランクトンは、海水中に残留する汚染物質を最初に濃縮する重要な生物相であるが、PCBの調査例はきわめま少ない。プランクトンで地球規模のPCB汚染を考えることはむづかしいが、ベーリング海、西部太平洋、南極海など広い海域にわたって、プランクトンからPCBが検出された(表19)。1970~

Table 19. PCB concentrations in open ocean plankton.

Locality	Year	N	PCB conc. (ng/g) [*]		Ref. ^{**}
			Range	Mean	
North Atlantic	1970		300 - 450	380	118
North - East Atlantic	before 1972	22	10 - 110		119
North and South Atlantic	1970 - 1972	53		200	108
South Atlantic	1971	4	18 - 640	200	118
Western North Pacific	1981	1		1.8	P
Bering Sea	1982	3	1.0 - 1.6	1.3	P
Western South Pacific	1981	3	1.2 - 2.3	1.7	P
Antarctic (Ross Sea)	1972	1		<3	107
Antarctic (50° - 65°S, 124° - 126°E)	1981	3	0.2 - 1.0	0.5	P

* On wet weight basis

** P shows the present study

1972年に測定された大西洋のプランクトンは、
さわめて濃度が高く、当時の測定技術から考
えると、データの信頼性に疑問が残る。本
研究により得られたデータおよび表層海水
の調査結果から考えると、外洋プランクトン
のPCB濃度は、数 ng/g 程度と推察される。

プランクトンに比べると、魚介類や海産哺乳
動物の調査例は多い。魚介類の場合、同一
海域の魚種間でPCB濃度にかなりな違いが
認められるが、南半球に比べ北半球の魚介類
のPCB濃度が高いことは明らかである(表
20)。魚種間で認められるPCB濃度の差は、
分析部位のちがいや魚体内の脂質含量のちが
いによると思われる。

—オアガラシやイルカなど外洋性の小型海
産哺乳動物に残留するPCBの濃度には、海
域間の差が明瞭にあらわれている。南半球に
比べ北半球に生息する種は、明らかに濃度が
高く、とくに北半球中緯度域に分布する種は
PCBの残留蓄積が著しい(表21)。海産哺乳

Table 20. PCB concentrations in open ocean fishes.

Locality Species	Year	N	Analyzed portion	PCB conc. (ng/g)*		Ref. **
				Range	Mean	
<u>North Atlantic</u>						
Flying fish	1970 - 1971		whole		50	108
Flying fish (<i>Cypselurus exsilens</i>)	1970 - 1971		muscle		1.4	108
Flying fish (<i>Prognichthys rondeletii</i>)	1970 - 1971		muscle		4	108
Trigger fish (<i>Canthidermis maculatus</i>)	1970 - 1971		muscle		1.9	108
<u>Western North Pacific (off Japan)</u>						
<i>Emmelichthys struhsakeri</i>	1980	3	whole	12 - 75	44	P
<i>Tropidinis amoenus</i>	1979	3	whole	17 - 71	35	P
<i>Priacanthus boops</i>	1979	3	whole	12 - 73	45	P
<u>Bering Sea</u>						
Herring (<i>Clupea pallasii</i>)	1973	1	muscle		80	120
Walleye pollock (<i>Theragra chalcogramma</i>)	1973	2	muscle	40 - 40	40	120
Flatfish (<i>Limanda aspera</i>)	1973 - 1974	7	muscle	20 - 130	50	121
Chum salmon (<i>Oncorhynchus keta</i>)	1980	1	whole		5.0	P
Sockeye salmon (<i>Oncorhynchus nerka</i>)	1980	1	whole		15	P
Chum salmon (<i>Oncorhynchus keta</i>)	1982	3	whole	5.3 - 9.8	7.3	P
Walleye pollock (<i>Theragra chalcogramma</i>)	1982	4	whole	9.8 - 13	11	P
<u>Eastern South Pacific (off Chile)</u>						
<i>Cheilodactylus</i> sp	1978	5	muscle	1.2 - 2.2	1.5	P
<i>Merluccius australis</i>	1977	5	muscle	0.3 - 0.6	0.4	P
<i>Brama</i> sp	1978	5	muscle	0.6 - 1.6	0.9	P
<i>Neophrynichthys marmoratus</i>	1978	4	muscle	0.2 - 0.3	0.2	P
<i>Coelorhynchus fasciatus</i>	1978	5	muscle	0.1 - 0.2	0.2	P
<i>Micromesistius australis</i>	1977	3	whole	0.11 - 0.33	0.19	P
<i>Coelorhynchus fasciatus</i>	1978	4	whole	0.06 - 0.11	0.09	P
<u>North Indian (Arabian Sea)</u>						
<i>Argyrops spinifer</i>	1976	2	whole	0.74 - 1.4	1.1	P
<i>Thryssa vitrirostris</i>	1976	3	whole	0.93 - 2.0	1.6	P
<u>South Indian (off Australia)</u>						
<i>Coryphaena hippurus</i>	1980	5	whole	0.02 - 0.05	0.03	P
<u>Antarctic</u>						
Two whole fish	1972				2.0	108
<i>Pagothenia borchgrevinki</i>	1981	21	whole	0.18 - 0.77	0.31	P
<i>Trematomus bernacchii</i>	1981	5	whole	0.12 - 0.24	0.17	P
<i>Trematomus hansonii</i>	1981	4	whole	0.28 - 0.59	0.48	P
<i>Trematomus newnesi</i>	1981	2	whole	0.08 - 0.33	0.21	P

* On wet weight basis

** P shows the present study

Table 21. PCB concentrations in the blubber of male pinnipeds and cetaceans.

Locality	Species	Year	N	PCB conc. ($\mu\text{g/g}$)*		Ref. **
				Range	Mean	
<u>Arctic</u>						
Canada	Ringed seal	1972	4	0.05 - 1.5	0.58	109
Canada	Ringed seal	1972	15	1 - 6	4.1	122
North Greenland	Atlantic walrus	1975 - 1977	8	0.16 - 1.1	0.36	123
<u>North Atlantic</u>						
Newfoundland	Harp seal	1970	1		26	124
Gulf of St. Lawrence	Harp seal	1971	7	6 - 22	13	125
Nova Scotia	Atlantic white-sided dolphin	1972	1		37	126
Rhode Island	Striped dolphin	1972	1		39	126
Caribbean	Long-snouted dolphin	1972	1		5.0	127
<u>South Atlantic</u>						
Uruguay	Franciscana dolphin	1974	5	3.2 - 18	6.8	110
<u>North Pacific</u>						
Bering Sea	Dall's porpoise	1982	1		5.6	P
Northern Pacific	Dall's porpoise	1980	3	3.5 - 6.8	5.1	P
Japan	Finless porpoise	1968 - 1975	2	64 - 96	80	110
Japan	Pilot whale		1		2.0	110
Japan	Dall's porpoise	1980	1		11	P
Japan	True's porpoise	1980	1		10	P
Japan	Pacific white-sided dolphin	1981	5	32 - 44	38	P
Japan	Striped dolphin	1978	4	15 - 23	21	P
Japan	Melon-headed whale	1982	5	15 - 19	18	P
California	Common dolphin	1974 - 1976	10	80 - 300	120	110
California	Pilot whale		1		14	110
Hawaii	Rough-toothed dolphin	1976	3	7.0 - 14	9.4	110
Eastern tropical	Striped dolphin	1973 - 1976	3	2.6 - 7.6	5.7	110
<u>South Pacific</u>						
Eastern tropical	Fraser's dolphin	1973 - 1976	1		5.2	110
Eastern tropical	Striped dolphin		1		5.0	110
New Zealand	Dusky dolphin	1980	1		1.4	P
<u>Antarctic</u>						
Syowa Station	Weddell seal	1981	1		0.038	P

* On wet weight basis

** P shows the present study

乳動物で認められるPCBの濃度分布は、表層海水中の濃度分布(表18)とよく対応しているように思われる。そこでベーリング海、西部太平洋、南極海に生息する小型海産哺乳動物と、同海域の表層海水に残留するPCBについて濃度分布の状況を比較したところ、両者の間にはきわめてよい対応関係が認められた(図25)。またPCBだけでなく、DDTやHCHなど有機塩素系農薬についても同

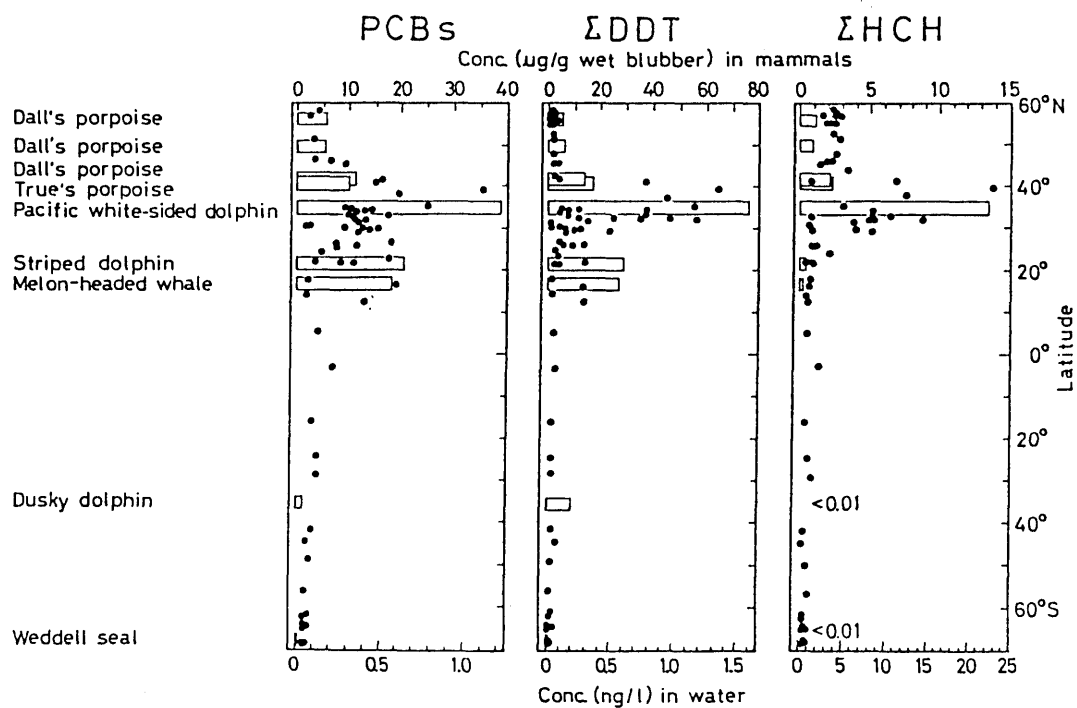


Figure 25. Latitudinal variation of PCBs, Σ DDT and Σ HCH concentrations in marine mammals (\square) and surface seawater (\bullet) from the Bering Sea, western Pacific and the Southern Ocean.

様な傾向が観察され、海産哺乳動物による生物濃縮が、グローバルな海水汚染の状況をよく反映していることが明らかになった。

海水中のPCBや有機塩素系農薬はさわめて残留濃度が低いため、正確に測定するには高度の技術が要求され、信頼性のある実測値はこれまで数例しか報告されてない。一方海産哺乳動物は、食物連鎖を通してこの種の物質を高い濃度で濃縮・蓄積しているため、分析は比較的簡単に行なえる。したがって生息域や分布が明らかにされている海産哺乳動物を指標にすれば、残留性の高い人工有機化学物質による外洋汚染の現状を、大規模なスケールで明らかにできる。また海産哺乳動物の中には、生息域や分布など生態学的行動の不明な種が少なくない。有機塩素化合物によるグローバルな海水汚染の状況が明らかにできれば、この種の物質を指標にして、海産哺乳動物の生態を解明することも可能であろう。

第2節 外洋大気中における挙動

第1項 季節変動

図26は、1981年1月から1982年1月の間、南極の昭和基地で調査した大気中のPCBと有機塩素系農薬の濃度変化を示している。科学観測調査のみで農業および工業活動が行われていない南極大陸は、有機塩素化合物の人為的な汚染が最も小さい場であるため、外洋環境と同様な視点でこの種の物質の挙動を考察することができる。

人間活動により大気中へ放出される汚染物質は、その使用状況や自然条件によって濃度に変動する。この変動は、陸上環境だけでなく、グローバルな規模でおこる。例えば、冬期における化石燃料の増大により、北極域では2~3月に大気中のバナジウム濃度が最大値を示す⁽²⁸⁾。南極昭和基地で測定した大気中の有機塩素化合物濃度にも明らかな季節変動が観察された。物質により季節変動のパターンは多少異なるが、一般に夏期に濃度が高く、

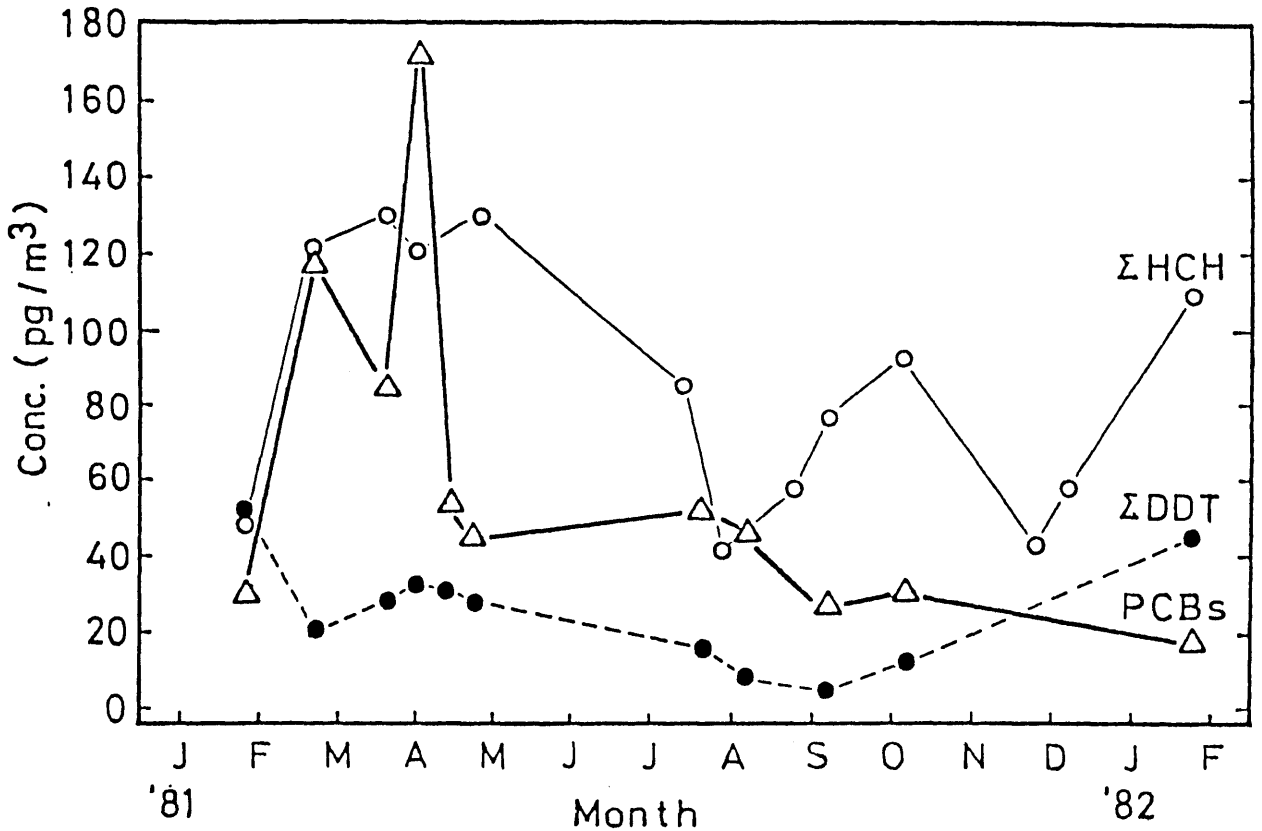


Figure 26. Seasonal variation of PCBs, Σ DDT and Σ HCH concentrations in Antarctic atmosphere (Syowa Station: 69°00'S, 39°35'E).

冬期に低い傾向が認められた。先に述べたバナジウムの場合、大気中のエアロゾルに含まれているため、降雪により大気から除去されることが明らかにされている。また北極では、冬期の降雪量が少ないため、バナジウムの除去率はこの時期に最低となる。一方南極域では、秋から冬にかけて降雪量が多い⁽²⁹⁾。大気中の有機塩素化合物は大部分ガス体として存

在しているが、秋から冬にかけて濃度が減少しており、降雪による大気からの除去が示唆される。

OehmeとStray⁽³⁰⁾は、北極域のBear IslandとSpitzbergenで大気中の有機塩素化合物を測定し、HCHの濃度が冬期よりも夏期に高いことを報告している。またBidlemanら⁽¹⁰⁵⁾が測定した大西洋熱帯海域の大気中PCB濃度も夏期に高い。したがって南極域の大気で観察された有機塩素化合物の季節的な濃度変化は、この地域だけの特有な現象でなく、グローバルな規模でおこっていることが示唆される。一般に農耕地における農薬の散布は、夏期に集中する。また大気による輸送速度はきわめて速いため、陸上におけるDDTやHCHの使用の影響が同時に外洋大気にもあらわれるものと推定される。しかしPCBの場合、その使用が夏期に集中することはない。おそらく夏期の気温上昇にともない、汚染源から大気へのPCBの揮散量が増大し、この

影響が外洋や南極大気中のPCB濃度の上昇を招いたものと推察される。

Bidleman ら¹⁰⁵⁾は、外洋大気中におけるPCBの滞留時間を46~70日程度と見積っている。南極大陸で認められた夏期の高いPCB濃度は、2~3ヶ月程度しか継続していない。この結果は、大気中におけるPCBの滞留時間が短いことを示唆しており、Bidleman らの見積りが妥当なことを支持している。

第2項 PCBの組成

外洋大気中のPCB組成は、1980年代になって初めて明らかにされた。AtlasとGiam¹⁰⁴⁾は、中部太平洋熱帯域のEnewetak環礁で大気中のPCBを測定し、ガスクロマトグラム上に30のピークを認め、その組成が塩素含量の少ないAr-1242に似ていることを報告した。またBidleman ら¹⁰⁵⁾も、北大西洋NewfoundlandとBarbados諸島周辺で大気中のPCBを測定し、置換塩素数の少ない化合物

が富化していることを明らかにした。マスフラグメントグラフ法により定量した本調査試料でも、ベーリング海、太平洋熱帯海域、南極海の大气から35~40のPCB化合物が検出され、いずれの海域も置換塩素数の少ない化合物を主体にしていることが確認できた。また大气中のPCB組成には、海域間の差がほとんど認められなかった。

外洋大气中のPCBが置換塩素数の少ない化合物を主体にしていることは、その蒸気圧が高いことから考えれば当然であろう。図7に示すように、置換塩素数の少ないPCB化合物の間では、大气への揮散速度に大きな差が認められない。また半球内における大气の拡散速度はきわめて速く、30日程度でほぼ均質に混合することが知られている¹¹³⁾。このようなPCBの性質と自然大气の大循環は、大气を媒体とした輸送過程で、その組成があまり変化しないことを示唆しており、本研究で調査した外洋大气中のPCB組成に、海域間

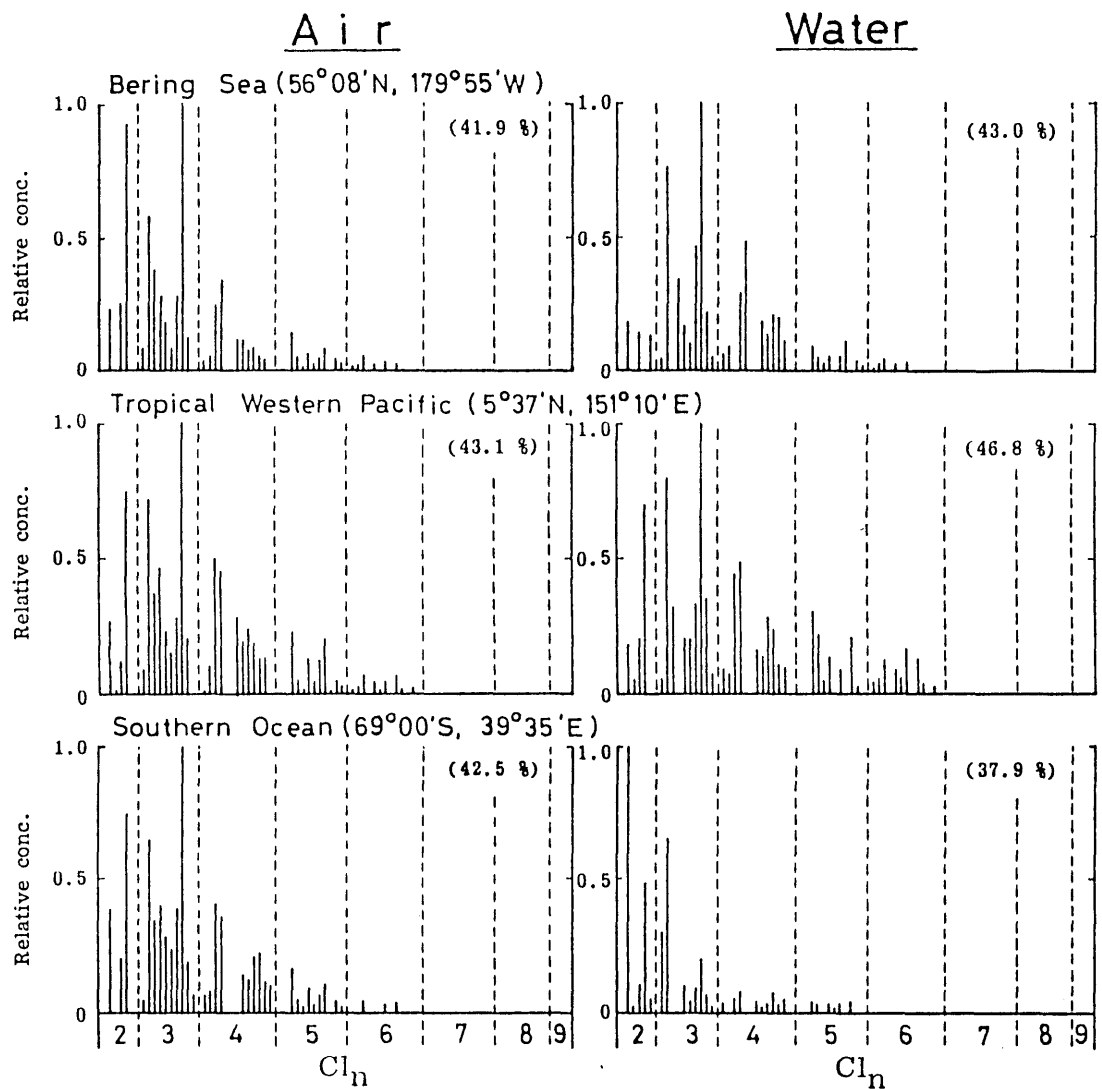


Figure 27. PCB isomer and congener compositions in open ocean atmosphere and surface seawater. Small brackets show the chlorine contents. Bars show the relative concentration (highest peak = 1.0) of individual PCB isomers and congeners.

の差が認められなかったことを説明できる。

第3節 外洋海水中における挙動

第1項 表層海水中のPCB組成

図27に示すように、外洋表層海水に残留するPCBの組成は、大気同様置換塩素数の少ない化合物を主体にしており、外洋海水へのPCBの供給ルートが大気経由であることを支持している。外洋海水中のPCB組成を明らかにした例は、これまでに報告されていない。おそらく、本研究の結果が最初と思われる。

前節で述べたように、大気中のPCB組成には、海域間で顕著な差が認められなかった。ところが表層海水中のPCB組成には明らかな違いが観察され、ベーリング海や南極海の表層海水は、西部太平洋熱帯海域に比べ、置換塩素数の多いPCB化合物の残留割合が相対的に少なかった。また南極海では、定着氷がない海域で採取した表層海水よりも、昭和基地近辺の定着氷下で採取した表層海水の方が、5塩素、6塩素PCB化合物に関して低い残留濃度を示した(表22)。さらに興味あることに、ベーリング海など冷水域に生息す

Table 22. Concentrations of PCBs with different number of chlorines in surface seawater from the Southern Ocean.

Locality	Sampling date	PCB conc. (pg/l)					Total
		2 CB	3 CB	4 CB	5 CB	6 CB	
<u>Under fast ice</u>							
Tottuki Point*	July 1981	26	21	4.8	1.8	<0.2	54
Langhovde*	Oct. 1981	16	13	4.2	1.3	<0.2	35
Kitano-ura Cove*	Jan. 1982	25	33	9.6	1.4	<0.2	69
<u>Outer margin of pack ice</u>							
64°55'S, 124°40'E	Jan. 1981	11	17	12	8.2	3.7	52
62°37'S, 157°38'E	Jan. 1981	8.0	14	11	7.1	1.7	42
62°00'S, 160°06'E	Feb. 1981	18	26	15	11	2.3	72

* Near Syowa Station (69°00'S, 39°35'E)

るイルカは、西部北太平洋暖水域に生息するイルカに比べ、置換塩素数の多いPCB化合物の残留割合が少なく、表層海水で認められたPCB組成の海域差と同様な関係が得られた(図28)。

外洋表層海水で認められたPCB組成の海域差は、大気による輸送過程で生じた変化ではなく、海水中における生物学的あるいは化学的過程によって起こった変化であることが推察される。一般に外洋では、暖水域に比べ冷水域の方が一次生産性が高い^{(131), (132)}。また南極海の定着氷下における植物プランクトンの生

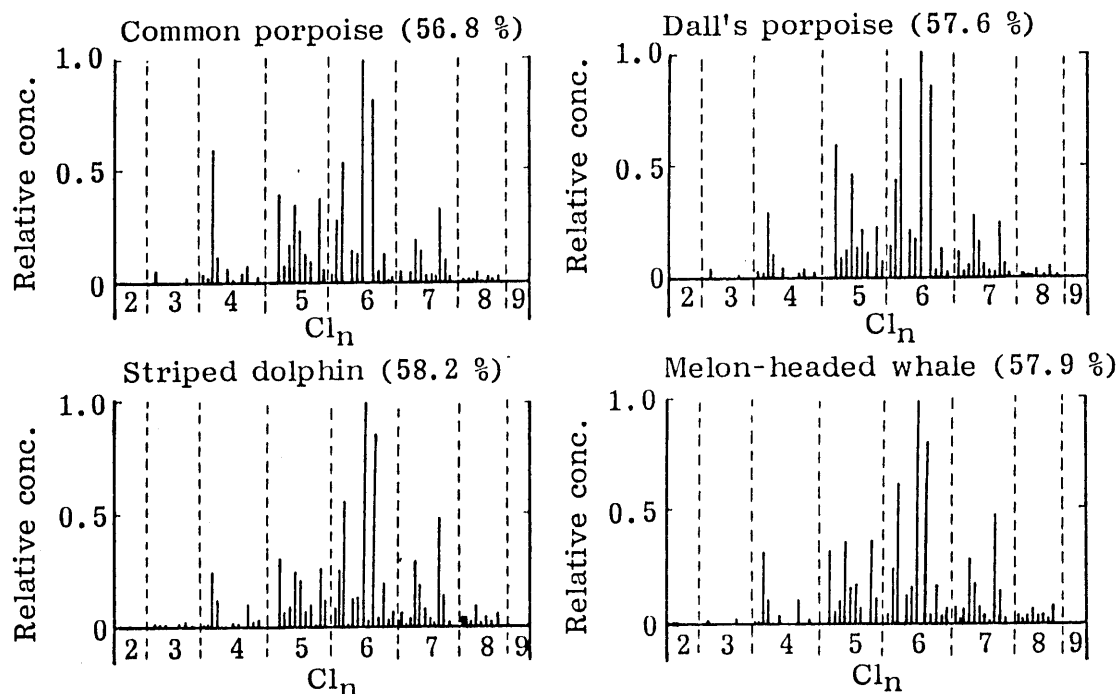


Figure 28. PCB isomer and congener compositions in several species of small cetaceans. Common porpoise (*Phocoena phocoena*) and Dall's porpoise (*Phocoenoides dalli*, *dalli*) inhabit in cool waters. Striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*) and melon-headed whale (*Peponocephala electra*) migrate in the range of temperate and tropical waters. All specimens are adult males.

産性は、さわめて高いことが知られている¹³³⁾。
 一方 PCB は、置換塩素数の多い化合物ほど
 水中の懸濁粒子に吸着されやすい。したがっ
 て海域間で認められた組成の差は、各 PCB
 化合物の物理化学性のちがいと、海洋の一次
 生産力の海域差によって生じた可能性が高い。
 一次生産性の高い海域では、置換塩素数の多
 い PCB 化合物が懸濁粒子に吸着し、粒子の

沈降にともなって表層から下層へ除去されていると推察される。

第2項 海水中の懸濁粒子による除去過程とその機構

図29に、西部北太平洋、東部インド洋、南極海の海水柱における、PCBと有機塩素系農薬の鉛直分布を示す。

PCB、DDT、HCHなどの有機塩素化合物は、数千メートルの深層海水中でもその残留が認められ、表層から深層まで広く分布していることが明らかになった。外洋深層水が表層へ移動し、再び深層へもどるには、約1000年の時間を要する⁽³⁴⁾。ところでPCB、DDT、HCHなどの有機塩素化合物は、その生産・使用が開始されて40~50年しか経過していない。したがって深層水に残留する有機塩素化合物の輸送を、海水の大循環で説明することはできない。有機塩素化合物の鉛直輸送を担っているのは、表層での活発な生物

過程によって生産される懸濁粒子以外に考えられない。ElderとFowler¹³⁵⁾は、動物プランクトンの糞粒から高濃度のPCBを検出し、生物起源の粒子が海水柱におけるPCBの鉛直輸送に重要な役割を果たしていることを指摘した。外洋海水柱におけるPCBとDDTの鉛直分布については、これまでに数例の報告があり、表層から深層まで比較的均質な濃度分布を示すことが明らかにされている^{30), 114), 136)}。同様な傾向は、本調査により測定したPCB

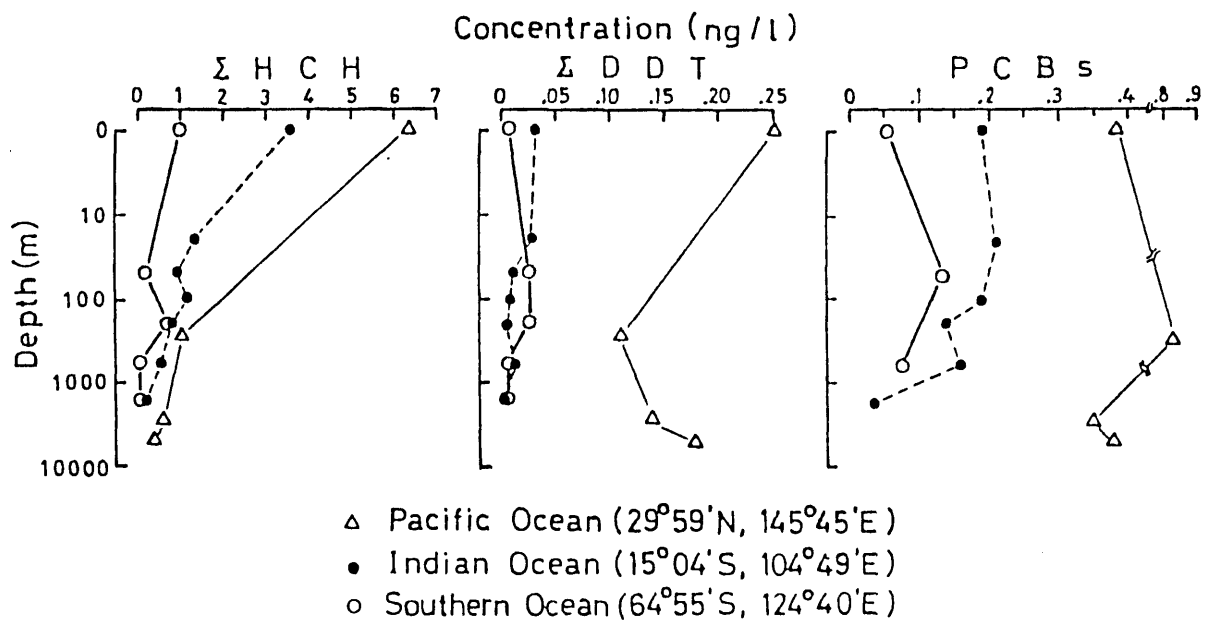


Figure 29. Vertical profiles of PCBs, ΣDDT and ΣHCH in the open ocean water column.

とDDTの鉛直分布でも認められた。ところがHCHは、PCBやDDTの分布と異なり、深度とともに濃度が減少した。PCBやDDTと比べると、HCHは水に対する溶解度が高い(表6参照)。したがってHCHは、懸濁粒子に対する親和性が乏しいため、沈降粒子による鉛直輸送が活発でないと推察された。

そこで図30に示した海域で大容量の表層海水を口過し、有機塩素化合物の存在形態を調べた。その結果、表層海水に残留する有機塩素化合物の存在形態は物質によって明らかで違いが認められ、PCBとDDTは相対的に吸着態として存在する割合が多いが、HCHの大部分は溶解態として存在していた(図31)。このことは、PCBやDDTは懸濁粒子の沈降にともないかなりな部分が表層から下層へ輸送されることを示し、一方HCHは輸送が緩慢であることを示唆しており、図29に示した海水柱における有機塩素化合物間の鉛直分布の違いを説明できる。

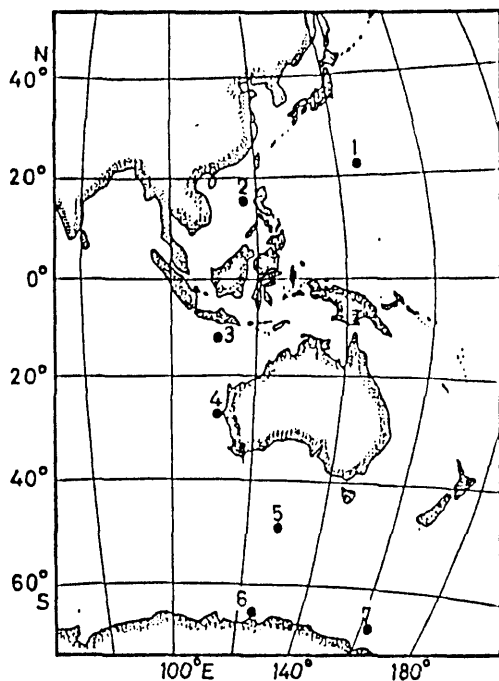


Figure 30. A map showing sampling stations of surface seawater for the determination of the present form of chlorinated hydrocarbons.

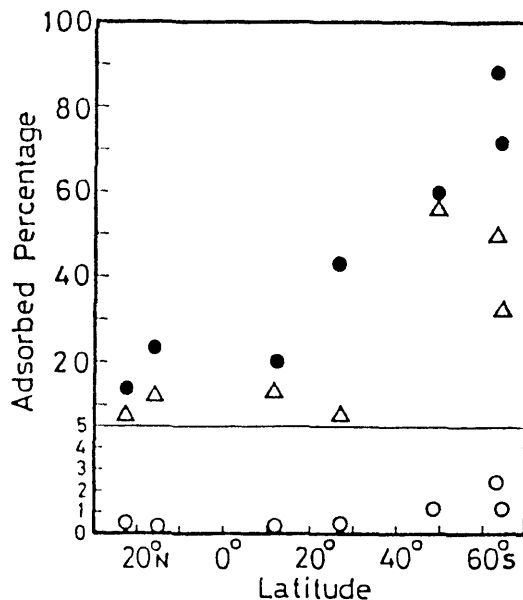


Figure 31. Latitudinal variation of the percentage of PCBs (Δ), DDT (\bullet) and HCH (\circ) adsorbed on suspended solids in surface seawater.

さらに図31から明らかのように、吸着態として存在する有機塩素化合物の割合は、一次生産性の高い高緯度海域ほど増大する傾向を示した。Biggsら⁽¹³⁷⁾は、水-懸濁粒子系におけるPCBの分配について研究し、水中の懸濁粒子濃度が高いほど、吸着態として存在するPCBの割合が増大することを報告している。当然のことながら、一次生産性の高い海域は、懸濁粒子の濃度が高い。したがって、

Biggsらの研究は、一次生産性の高い海域ほど吸着態として存在する有機塩素化合物の割合が増えることを支持していると考えられる。

図32に示すように、溶解態として存在するPCBは置換塩素数の少ない化合物を主体にしているが、吸着態として存在するPCBは置換塩素数の多い化合物が富化していた。このPCB組成のちがいは、各化合物の水に対

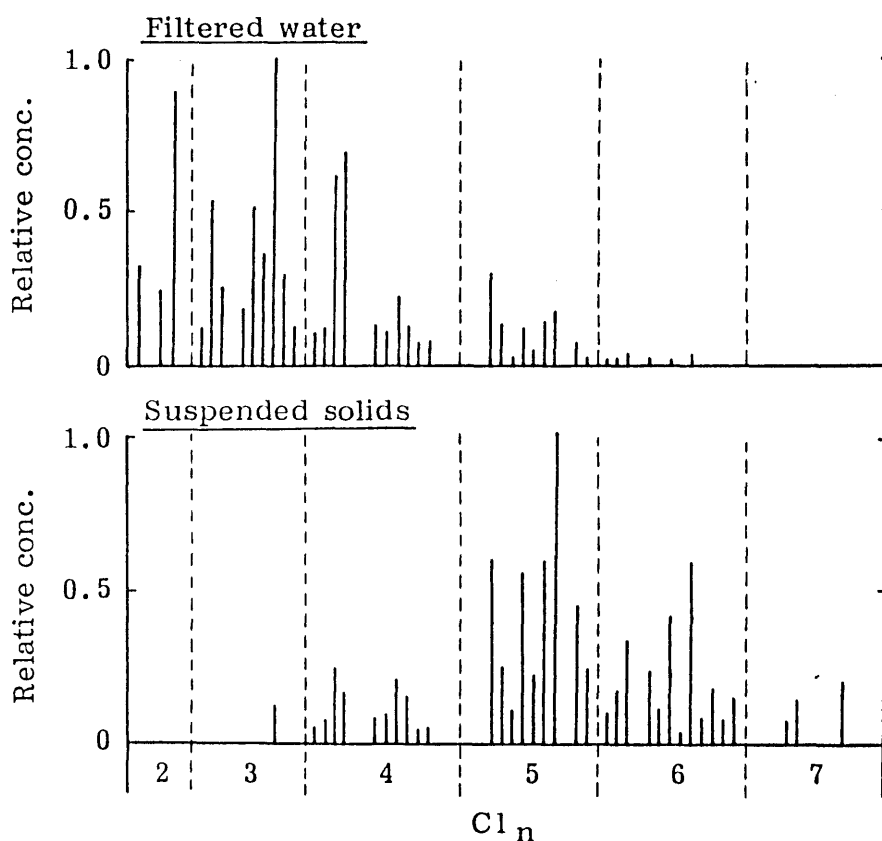


Figure 32. PCB isomer and congener compositions in filtered water and suspended solids in surface seawater at Stn. 5 ($48^{\circ}59'S$, $127^{\circ}31'E$).

する溶解度が関与しているものと推定された。そこで外洋海水中の懸濁粒子に残留する有機塩素化合物濃度を口過水に残留する濃度で割った値と、各有機塩素化合物の水に対する溶解度との間の関係を求めたところ、両者の間には明瞭な負の相関が得られ、水に溶けにくい有機塩素化合物ほど懸濁粒子に対して高い親和性をもつことが確かめられた(図33)。

以上の結果から海水中におけるPCBの挙動を考えると、水に難溶性置換塩素数の多いPCB化合物ほど懸濁粒子に対する親和性が高いため、粒子の沈降にともなう表層から下層への除去が活発なことで、さらにこの吸着沈降は、一次生産性の高い高緯度冷水域ほど顕著なことで、などが強く示唆される。したがって暖水域に比べ冷水域の表層海水は、置換塩素数の多いPCB化合物の割合が相対的に小さくなるはずである。図27に示した海域間における表層海水中のPCB組成のちがいは、このようなPCBの吸着・沈降・除去機構を

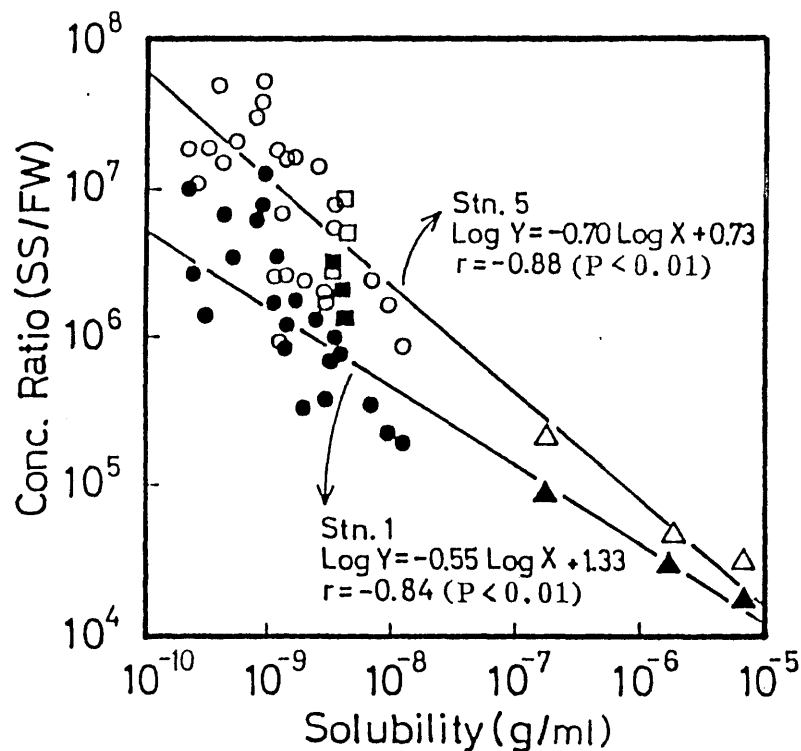


Figure 33. Relationship between the water solubilities of PCBs (○●), DDT compounds (□■) and HCH isomers (△▲) and the ratios of their concentrations in suspended solids to those in filtered water. The closed and open symbols indicate the Stn. 1 (22°05'N, 145°02'E) and Stn. 5 (48°59'S, 127°31'E), respectively.

よく反映している。

外洋の生物生産活動は、表層から100 mまでの海水深度に集中している¹³⁸⁾。一次生産性の高い冷水域は、暖水域に比べ、この生物生産層における高塩素PCB化合物の滞留時間が短いと考えられる。したがって冷水域のプランクトンや魚介類では、置換塩素数の多い

PCB化合物の濃縮効率が下がり、この影響は食物連鎖を通して高等動物にまでおよぶことが予想される。図28に示したように、暖水域に生息するイルカに比べ、冷水域のイルカに残留する高塩素PCB化合物の割合が少ないのは、冷水域の懸濁粒子によるこの種のPCB化合物の活発な沈降除去効果の結果と考えられる。

第3項 生物生産層における滞留時間

外洋の生命活動は、0~100 mの海水深度に集中しているため、この層位における汚染物質の流入量と流出量のバランスが海洋生態系汚染の消長を決定する。この流入量と流出量を推定するためには、汚染物質の大気-海水間における交換速度と0~100 mの海水層から下層への移行速度を求めることが必要となる。現在、外洋環境におけるPCBの研究は、大気-海水間における交換の問題に集中し⁽¹³⁹⁻¹⁴¹⁾、海水柱における鉛直輸送については、

ほとんど関心がはらわれていない。そこで本研究では、西部太平洋および南極海で得られた調査結果をもとに、生物生産層（0～100 mの海水深度）におけるPCBと有機塩素系農薬の滞留時間を推定した。

定常状態の海水柱における有機塩素化合物の滞留時間（ R ）は、次式で表わされる。

$$R = N / CH_{flux} \quad (1)$$

ここで N は面積 1 m^2 、 $0\sim 100\text{ m}$ の海水柱における有機塩素化合物の総残留量（ $\mu\text{g}/100\text{ m}^3$ ）を、 CH_{flux} は 100 m の深度における有機塩素化合物の沈降束（ $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{年}$ ）を示している。前項で述べたように、有機塩素化合物の鉛直輸送は、もっぱら海水中の懸濁粒子が担っている。したがって懸濁粒子の沈降束と、そこに残留する有機塩素化合物の濃度がわかれば、海水柱における有機塩素化合物の沈降束を求めることができる。最近 Suess⁽¹⁴²⁾ は、海洋の一次生産力と海水柱における懸濁粒子の沈降束の間に、次のような関係式が成

り立つことを報告した。

$$C_{flux}(z) = C_{prod.} / (0.0238z + 0.212) \quad (2)$$
 ここで z は海水深度を、 $C_{flux}(z)$ は深度 z m における懸濁粒子の沈降束を有機炭素量 ($g/m^2/年$) として示している。 $C_{prod.}$ は、海洋の一次生産力を有機炭素量に換算した値 ($g/m^2/年$) である。この式から 100 m の深度における有機炭素の沈降束を計算すると、次のようになる。

$$C_{flux} = 0.386 C_{prod.} \quad (3)$$

ここで有機塩素化合物の滞留時間を見積るにあたり、次のような仮定をおいた。

- 1)、 0 ~ 100 m の外洋表層海水中の懸濁粒子は、10% の有機炭素を含んでいる。
- 2)、 0 ~ 100 m の海水柱に残留する溶存態および吸着態有機塩素化合物は、均質に分布している。

このような仮定をおくと、有機塩素化合物の沈降束 (CH_{flux}) は次のように表わせる。

$$CH_{flux} = 10 CH_{ss} C_{flux} \quad (4)$$

ここで CH_{ss} は、表層海水中の懸濁粒子に残留する有機塩素化合物濃度 ($\mu g/g$) を示している。(3) および (4) 式を (1) 式に代入すると、0~100 m の海水柱における有機塩素化合物の滞留時間 (R) は、

$$R = N / (3.86 CH_{ss} C_{prod.}) \quad (5)$$

となる。

この (5) 式をもとに、貧栄養および富栄養海域の生物生産層における有機塩素化合物の滞留時間を推定した。Koblentz - Mishke ら⁽³¹⁾ が報告している世界の海洋の一次生産量を参照して、西部太平洋熱帯海域および南極海をそれぞれ貧栄養海域、富栄養海域として選んだ。この両海域における有機塩素化合物の濃度を表23に示す。またこの測定値をもとにして見積った有機塩素化合物の滞留時間を表24にまとめた。

各有機塩素化合物の滞留時間は、 $\Sigma HCH > PCB > \Sigma DDT$ の順で長く、この差は海水中に吸着態として存在する割合の大小によ

Table 23. Concentrations of PCBs, Σ DDT and Σ HCH in dissolved (filtered water) and adsorbed (suspended solids) fractions of surface seawater from the oligotrophic and eutrophic oceans.

Ocean (Station)*	Locality	Fraction	PCBs	Σ DDT	Σ HCH
Oligotrophic (Stn. 1)	22°05'N 145°02'E	dissolved (ng/l)	0.080	0.029	0.52
		adsorbed (μ g/g)	0.058	0.046	0.027
		whole (ng/l)	0.086	0.033	0.53
Eutrophic (Stn. 6)	64°42'S 124°15'E	dissolved (ng/l)	0.058	0.0079	0.41
		adsorbed (μ g/g)	0.13	0.089	0.022
		whole (ng/l)	0.085	0.027	0.42

* See Figure 30

る。また海域間における滞留時間の差は、一次生産力のちがいによって生じている。PCBの滞留時間は、南極海富栄養海域で26~44日、西部太平洋貧栄養海域で139~277日と見積られた。一方 Σ HCHの滞留時間は、南極海で2~3.4年、西部太平洋で5.1~10年と計算され、PCBに比べると大幅に長い。また Σ DDTの滞留時間は最も短く、南極海では11~19日、西部太平洋では69~135日の値を得た。水に難溶で懸濁粒子に対する親和性の高い物質は、急速に表層海水から除去されていくことがこの見積りにより明らかにな

Table 24. Estimated residence time of PCBs, Σ DDT and Σ HCH in the open ocean euphotic zone (0 - 100 m deep).

Ocean (Station)*	C_{prod}	P C B s			Σ D D T			Σ H C H		
		N	CH_{SS}	R	N	CH_{SS}	R	N	CH_{SS}	R
Oligotrophic (Stn. 1)	50 - 100	8.6	0.058	0.38 - 0.76	3.3	0.046	0.19 - 0.37	52	0.027	5.1 - 10
Eutrophic (Stn. 6)	150 - 250	8.5	0.13	0.070 - 0.12	2.7	0.089	0.031 - 0.052	42	0.022	2.0 - 3.4

C_{prod} : primary production rate ($\text{g}/\text{m}^2/\text{yr}$) of carbon at the surface, data from Koblenz-Mishke *et al.* (131).

N : residual amounts ($\mu\text{g}/100 \text{ m}^3$) of chlorinated hydrocarbons in a water column 1 m^2 by 100 m deep, calculated from the data of "whole fraction" in Table 23.

CH_{SS} : concentrations ($\mu\text{g}/\text{g}$) of chlorinated hydrocarbons in suspended solids interpolated from the data of "adsorbed fraction" in Table 23.

R : residence time (years).

* See Figure 30

った。Fowler と Small¹⁴³⁾ によると、オキアミの糞粒は、一日に数百メートル沈降するものがあることを報告している。生物資源量が豊富な南極海では、生物起源の有機物粒子による有機塩素化合物の活発な沈降除去がおこっていると考えられる。一方熱帯の貧栄養海域は、相対的に滞留時間が長い。このことは熱帯域の表層海水における有機塩素化合物の消失が遅いことを意味しており、今後陸上におけるPCBや有機塩素系農薬の使用が継続するならば、表層海水中におけるこの種の物質の濃度が上昇する局面もあるだろう。

ここで見積った有機塩素化合物の滞留時間は、今後修正されるべき部分がいくつかある。例えば、懸濁粒子中の有機炭素量は5~30%程度の値が報告されており、海域や季節によって異なる^{144~146)}。また表層海水に残留する有機塩素化合物が定常状態にあるとは考え難いことに加え、0~100 mの海水柱における分布についてもさらに調査が必要である。外洋

の生物生産層における有機塩素化合物の滞留時間については、1971年にWoodwellら⁽⁴⁷⁾がDDTで見積った4年という値が唯一の報告例と思われる。本研究で得られたDDTの滞留時間は、様々な誤差を考慮してもWoodwellらの値よりずっと短い。有機塩素化合物の正確な滞留時間については今後の調査研究を待たねばならないが、従来考えられてきた値より短いことは確実であろう。

第4節 要約

本章では、外洋環境におけるPCBの分布と挙動について、ベーリング海から南極海に至る西部太平洋海域を中心に記述した。

外洋環境に残留するPCBは、沿岸域に比べればはるかに濃度が低いものの、大気、海水および各種生物中に広く分布していることが明らかになった。本研究により、南極周辺の大気や海水に検出可能な濃度でPCBの残留があることを初めて証明できたが、その他

南北両半球の外洋環境からも検出され、PCBによる汚染が地球的規模で進行していることを明らかにした。

大気、海水、生物環境におけるPCBの分布は、南半球に比べ北半球の濃度が高く、過去PCBが北半球の先進工業国を中心に生産・使用されてきたことをよく反映している。ベーリング海から南極海までの西部太平洋では、北半球中緯度海域で表層海水中のPCB濃度が高く、日本からの流出の影響が示唆された。また表層海水と同様な分布パターンは、海産哺乳動物でも認められ、海水の汚染が外洋生態系汚染の起点になっていることを証明した。

南極昭和基地の大気試料では、PCB濃度の季節変動が観察され、夏期における気温の上昇と降雪による大気からの除去が、季節変動の主要因として考えられた。また陸上における有機塩素化合物使用の影響は、比較的速やかに外洋環境にあらわれることも明らかになった。大気および海水から検出されたP

PCBは、置換塩素数の少ない化合物を主体にしており、蒸気圧の高い化合物ほど大気を媒体として輸送されやすいこと、および外洋海水へのPCBの供給ルートが主として大気経路であることなどがあらためて確認できた。

ベーリング海、西部太平洋熱帯海域、南極海の熱帯海域に残留するPCBの組成について調べたところ、冷水域の表層海水は、暖水域に比べ高塩素PCB化合物の割合が相対的に少なかった。またPCBは、数メートルの深層海水にも分布していることが明らかになった。これらのことより表層海水に残留するPCBは、生物起源の懸濁粒子により深層へ輸送されていること、またこの輸送速度は海域によって異なることなどが推察された。そこで表層海水に残留するPCBの存在形態を調べたところ、一次生産性の高い高緯度冷水域ほど、懸濁粒子に吸着態として存在するPCBの割合の多いことが明らかになった。また水に対する溶解度が低い高塩素PCB化

化合物ほど、懸濁粒子に対する吸着依存性が強いことも明らかになった。したがって PCB の場合、置換塩素数の多い PCB 化合物ほど懸濁粒子の沈降にともなう除去効率が高いこと、さらにこの傾向は一次生産性の高い高緯度冷水域ほど顕著であることが示唆された。

本研究により得られた実測値をもとに、生物生産層（0～100 m の海水深度）における PCB の滞留時間を見積ると、西部太平洋の貧栄養海域で 139～277 日、南極海の富栄養海域で 26～44 日となった。熱帯域の表層海水では PCB の消失が遅く、今後陸上における PCB の使用が継続すれば、表層海水中の PCB 濃度がさらに上昇していく可能性もあると推察された。

第5章 外洋生態系によるPCBの 生物濃縮

化学物質が生物に濃縮蓄積していく過程は複雑で、さまざまな要因の相互作用の結果として把握されねばならない。生物濃縮に関与する要因は、1)、化学物質、2)、生物の生息環境、3)、生物の生理生態に大別され、これらは、

- 1)、物質の生産・使用量、使用形態、物理化学的・生物化学的性質
- 2)、大気・水・土壌および生物を一体とした生態系
- 3)、生物種、年齢、成長段階、性、生殖、授(受)乳、食性、薬物代謝能力などの因子を含んでいる。

有機塩素化合物による生態系の汚染とその生物濃縮現象についてはこれまで多くの報告があるが、その大半は室内実験系や陸上・沿岸域を対象にしている。実験動物を用いた生

物濃縮の研究は、限定した要因について詳細な知見を得ることができるが、長い食物連鎖系における物質の動態を理解するのは困難である。また陸域・沿岸域の自然生態系では、人間活動や産業活動の影響が強くあらわれるため、データのバラツキが著しく、生物濃縮の一般則を見つけることがむづかしい。一方外洋環境には、幅広い栄養段階の生物種が生息しており、人間活動や産業活動による直接的な影響が小さいうえ、環境諸条件の変動が比較的穏やかであるため、生物濃縮の諸現象を包括的に理解する場として適している。

このような背景をもとに、本章では、西部北太平洋の外洋生態系を対象に、PCBの生物濃縮について記述した。まず外洋生態系の高次栄養段階に属する海産哺乳動物の蓄積特性について述べ、次に食物連鎖系における生物濃縮過程とその機構について考察した。

第1節 小型齒鯨類スジイルカにおける蓄積特性

第1項 体内分布の特性と総体内濃度および総体内負荷量の推定

生物種間における化学物質の蓄積特性を考える際、特定の臓器・組織を用いて物質の残留濃度を比較することは、誤った結論を導く可能性がある。PCBなどの有機塩素化合物は脂溶性が高いため、一般に脂質含量の多い臓器・組織で残留濃度が高い。生体内の脂質含量は、臓器・組織によって大きく異なり、生物種間でも分布の様式がちがう。したがって食物連鎖系における化学物質の生物濃縮現象を正しく理解するためには、総体当りの濃度で生物種間の蓄積特性を比較することが望ましい。また生体内における化学物質の収支を研究する場合、例えば年齢による蓄積量の変化や出産・授(受)乳による摂取量および排泄量を考える際には、総体内負荷量を知ることが必要になる。小型生物の場合は、比較

的簡単に総体内濃度や負荷量を求めることが出来るが、海産哺乳動物など大型生物では、容易でない。本章では、一連の生物濃縮の研究にスジイルカ (Stenella coeruleoalba) を用いた。そこでまず、スジイルカ体内におけるPCBの分布特性を明らかにし、総体内濃度と負荷量を求める方法について検討した。

和歌山県太地沖の黒潮域で捕獲したスジイルカ成熟雄を詳細に解剖し、各臓器、組織の重量を測定した(表25)。このうち、体重に占める重量割合が多い部位および脂質含量が高いと思われる部位について、PCBの分析を行なった。分析に供した部位の総重量は、体重の84.2%であった。

スジイルカ体内における湿重当りのPCB濃度(表26)は、脂皮(blubber)、肝臓、腎臓などで高く、各臓器、組織の脂質含量(表25)にみあう分布が観察された。同様な傾向は、DDTやHCHなどの有機塩素系農薬でも認められた。したがって脂肪重当りの濃

Table 25. Fresh-weight and lipid content of organs and tissues in a striped dolphin (specimen no. 781219-19)*.

Organs & tissues	Fresh-weight (kg)	Percentage to body weight	Lipid content		
			(kg)	(%)	
Blubber	front center rear mean	} 27.6	} 17.2	} 20.3	72.2
					75.4
					73.3
					73.6
Muscle	dorsal front ventral front dorsal center ventral center dorsal rear ventral rear mean	} 89.2	} 55.6	} 1.51	1.13
					4.19
					1.04
					1.13
					1.47
					1.19
					1.69
Kidney	0.821	0.51	0.069	8.40	
Liver	2.00	1.25	0.092	4.60	
Intestine	3.10	1.93	0.052	1.68	
Lung	2.80	1.74	0.033	1.18	
Heart	1.28	0.80	0.024	1.88	
Stomach	1.19	0.74	0.009	0.74	
Blood	6.20	3.86	0.008	0.13	
Cerebrum	0.729	0.45	0.063	8.64	
Cerebellum	0.177	0.11	0.016	9.04	
Medulla oblongata	0.056	0.03	0.010	17.0	
Spleen	0.070	0.04	} Not analyzed		
Bladder	0.033	0.02			
Pancreas	0.165	0.10			
Adrenal gland	0.016	0.01			
Diaphragm	0.971	0.60			
Testis	0.249	0.16			
Bone	18.9	11.8			
Others**	2.68	1.67			
Total	158.2	98.6	22.2	14.0 ^a	

* Mature male; age 16.5 years, body weight 160.5 kg, body length 238 cm.

** Including tongue, eyes, teeth and trachea etc.

a: Percentage of the total lipid weight to the total organ and tissue weight.

度(表27)は、ほぼ均質な分布を示したが、脳は他の部位に比べ濃度が低く、PCBなど有機塩素化合物の移行を防御する機構があるように思われた。脳中の有機塩素化合物濃度

Table 26. Concentrations (ng/g on wet weight basis) of PCBs, Σ DDT and Σ HCH in organs and tissues of a striped dolphin (specimen no. 781219-19).

Organs & tissues	PCBs	Σ DDT	Σ HCH	
Blubber	front	23600	33700	463
	center	23300	33900	513
	rear	20800	31100	435
	mean	22600	32900	470
Muscle	dorsal front	232	335	7.8
	ventral front	855	1116	22.3
	dorsal center	166	227	4.4
	ventral center	233	317	8.2
	dorsal rear	314	463	11.4
	ventral rear	209	326	8.9
	mean	335	464	10.5
Kidney	940	2679	61.0	
Liver	304	959	57.5	
Intestine	165	262	11.8	
Lung	137	166	12.9	
Heart	223	326	17.0	
Stomach	67	97	26.1	
Blood	16	37	1.0	
Cerebrum	122	187	21.3	
Cerebellum	139	242	22.2	
Medulla oblongata	205	320	40.2	

$$\Sigma\text{DDT} = p,p'\text{-DDE} + p,p'\text{-DDD} + p,p'\text{-DDT}$$

$$\Sigma\text{HCH} = \alpha\text{-HCH} + \beta\text{-HCH} + \gamma\text{-HCH} \quad (\delta\text{-HCH was not detected})$$

Table 27. Concentrations (ng/g on lipid weight basis) of PCBs, DDT compounds and HCH isomers in organs and tissues of a striped dolphin (specimen no. 781219-19).

Organs & tissues	PCBs	p,p' -DDE	p,p' -DDD	p,p' -DDT	Σ DDT	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	Σ HCH	
Blubber	front	32700	38500	1500	6600	46600	73	540	27	640
	center	30900	37000	1500	6100	44600	76	576	30	682
	rear	28400	36400	1200	4800	42400	67	503	25	595
	mean	30700	37300	1400	5800	44500	72	540	27	639
Muscle	dorsal front	20500	26200	1300	2000	29500	76	575	36	687
	ventral front	20400	23300	900	2300	26500	60	442	28	530
	dorsal center	16600	20400	1500	800	22700	47	368	22	437
	ventral center	20500	25000	800	2100	27900	73	621	35	729
	dorsal rear	21300	28000	2300	1100	31400	83	650	38	771
	ventral rear	17600	24200	2300	1000	27500	80	628	39	747
	mean	19500	24500	1500	1600	27600	70	547	33	650
Kidney	11200	27600	1200	3100	31900	33	670	13	716	
Liver	6600	17400	3400	14	20814	27	1203	15	1245	
Intestine	9900	14000	1200	500	15700	31	667	13	711	
Lung	11600	12300	800	1000	14100	30	1041	18	1089	
Heart	12100	18700	1900	400	21000	56	841	29	926	
Stomach	9200	11800	400	1000	13200	47	3465	22	3534	
Blood	12800	21800	1200	5500	28500	114	506	76	696	
Cerebrum	1410	1890	70	210	2170	184	54	7	245	
Cerebellum	1530	2410	70	180	2660	180	59	7	246	
Medulla oblongata	1200	1690	70	150	1880	196	37	4	237	

が低いことは、これまでオットセイ⁽¹⁴⁸⁾やハイイロアザラシ⁽¹⁴⁹⁾で確認されている。Frankら⁽¹²⁴⁾

は、この脳の特性を脳血管関門 (blood brain barrier) の機能で説明している。一方、Reijnders⁽¹⁵⁰⁾は、極性が高く脳に多く含まれているリン脂質の影響を指摘している。スジイルカの場合、脳中の総有機塩素化合物量に占めるHCHの割合が、他の部位に比べ多い。さらに脳中のHCH異性体組成も他の部位と明らかに異なり、 β -HCHに比べ α -HCHの割合が富化していた。この結果は、極性の高い有機塩素化合物ほど相対的に脳に移行しやすいことを示しており、脳血管関門よりもリン脂質の方が有効な防御機構として働いていることを示唆している。

表28に分析に供した臓器・組織に残留するPCBと有機塩素系農薬の負荷量を示した。体重に占める重量割合が多く、脂質含量も高い脂皮には、総負荷量の90%を占める残留が認められ、有機塩素化合物の蓄積部位として

機能していることが明らかになった。一方筋肉は、体重の50%以上を占めるが、脂質含量が少ないため、脂皮に比べれば有機塩素化合物の負荷量がかかるかに少ない。また他の部位

Table 28. Burdens (mg) of PCBs, Σ DDT and Σ HCH in organs and tissues of a striped dolphin (specimen no. 781219-19).

Organs & tissues	PCBs	Σ DDT	Σ HCH
Blubber	624 (95.01)	909 (95.00)	13.1 (91.26)
Muscle	29.9 (4.55)	41.5 (4.34)	0.937 (6.53)
Kidney	0.77 (0.12)	2.19 (0.23)	0.050 (0.35)
Liver	0.61 (0.09)	1.92 (0.20)	0.115 (0.80)
Intestine	0.51 (0.08)	0.81 (0.08)	0.037 (0.25)
Lung	0.38 (0.06)	0.47 (0.05)	0.036 (0.25)
Heart	0.29 (0.04)	0.42 (0.04)	0.022 (0.15)
Stomach	0.08 (0.01)	0.12 (0.01)	0.031 (0.22)
Blood	0.10 (0.02)	0.23 (0.02)	0.0055 (0.04)
Cerebrum	0.089 (0.01)	0.14 (0.01)	0.016 (0.11)
Cerebellum	0.025 (<0.01)	0.043 (<0.01)	0.0039 (0.03)
Medulla oblongata	0.011 (<0.01)	0.017 (<0.01)	0.0022 (0.01)
Total burden	657 (100)	957 (100)	14.4 (100)

Parentheses show the percentage of each organ or tissue burden to total burden.

の負荷量はさらに少なく、分析に供さなかった臓器や組織を含めても脂皮の負荷量に比べれば、無視しうる程度の量しか残留してはいないように思われる。したがって脂皮中に残留する有機塩素化合物の負荷量を、総体内負荷量としてもさしつかえないと考えられる。

ところで、性や成長段階を異にするスジイルカについて、体重に対する脂皮重量の割合を調べたところ、胎児を除く未成熟および成熟個体の間ではバラツキが小さく、平均17.3 (範囲 14.0 ~ 19.2% SE ± 0.9%) の重量割合が得られた (図34)。この結果より、未成熟および成熟個体に残留する有機塩素化合物の総体内負荷量 (CH_{WB}) と総体内濃度 (CH_{WC}) は、以下の式より推定できる。

$$CH_{WB} = 0.173 CH_{CB} \cdot W$$

$$CH_{WC} = CH_{WB} / W = 0.173 CH_{CB}$$

ここで CH_{CB} は脂皮中の有機塩素化合物濃度を、 W はスジイルカの体重を示している。一方胎児は、体重に対する脂皮重量割合のバラ

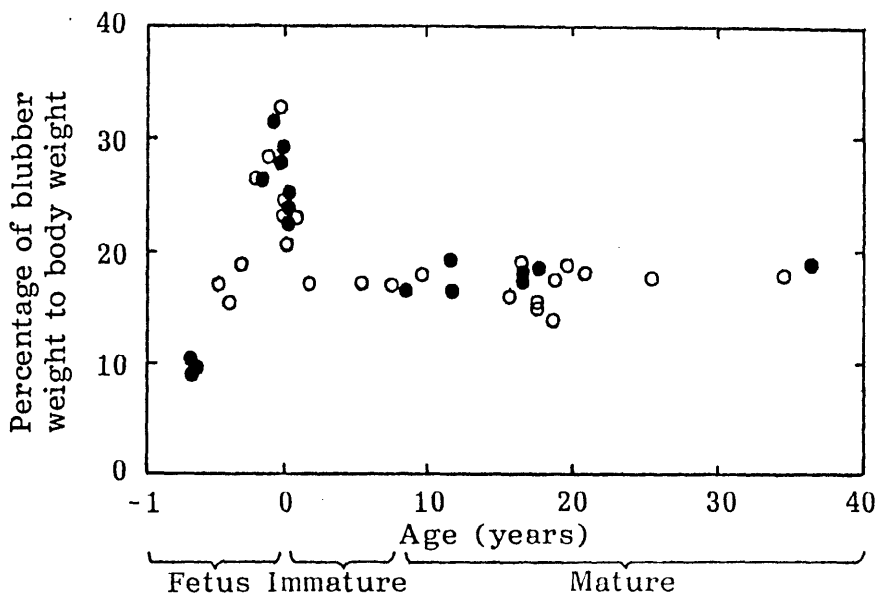


Figure 34. Age trend of the percentage of the blubber weight to the body weight of striped dolphins. ● male, ○ female.

ツキが著しいため、上記の式が適用できない。
 また表29に示すように、胎児の筋肉に残留する有機塩素化合物の負荷量は、未成熟および成熟個体に比べて多い。したがって胎児の場合は、個々の検体について脂皮重量と筋肉重量を測定し、そこに残留する有機塩素化合物の濃度を乗じて合量したものを、総体内負荷量とした。

第2項 蓄積量の雌雄差

表30に、スジイルカの成熟雄、成熟雌および

Table 29. Burdens (mg) of PCBs, Σ DDT and Σ HCH in blubber and muscle of striped dolphins in different life stages.

Specimen No. (age, sex)		PCBs	Σ DDT	Σ HCH
781219-30 ^a (11.6 months, female)	Blubber	5.92	6.40	0.60
	Muscle	0.95	0.92	0.14
	Total	6.87	7.32	0.74
	% in muscle*	13.8	12.6	18.9
781219-12 ^b (0.25 years, male)	Blubber	73.9	89.2	6.92
	Muscle	2.6	2.0	0.11
	Total	76.5	91.2	7.03
	% in muscle*	3.4	2.2	1.6
781219-3 ^c (5.5 years, female)	Blubber	518	797	17.7
	Muscle	8.8	12	0.24
	Total	526.8	809	17.94
	% in muscle*	1.7	1.5	1.3
781219-10 ^d (25.5 years, female)	Blubber	166	147	7.53
	Muscle	12	13	0.49
	Total	178	160	8.02
	% in muscle*	6.7	8.1	6.1
781219-20 ^d (36.5 years, male)	Blubber	455	672	7.15
	Muscle	14	19	0.74
	Total	469	691	7.89
	% in muscle*	3.0	2.7	9.4

a: Fetus

b: Newborn calf

c: Immature

d: Mature

* [Burden in muscle/burden in (blubber + muscle)] x 100

び新生児に残留するPCBと有機塩素系農薬の総体内負荷量を示す。

成熟雌の負荷量は成熟雄に比べ明らかに小さく、とくにPCBと Σ DDTの差が著しい。また成熟雌と同程度の負荷量が新生児に認められた。成熟個体における Σ HCHの雌雄差が小さいのは、この種の物質がPCBやDD

Table 30. Whole-body burdens (mg) of PCBs, Σ DDT and Σ HCH in the mature male, mature female and calf of striped dolphins.

Specimen No.	Stage	Sex	Age(yr)	PCBs	Σ DDT	Σ HCH
781219-15	Mature	Male	11.5	434	581	10.1
781219-19	Mature	Male	16.5	624	908	13.0
781219-18	Mature	Male	17.5	649	903	13.0
781219- 8	Pregnant	Female	17.5	61	51	3.6
781219-10	Pregnant	Female	25.5	166	147	7.5
781219- 7	Lactating	Female	34.5	157	135	8.3
781219-12	Calf	Male	0.25	74	89	6.9
781219-13	Calf	Male	0.40	85	100	7.5
781219- 2	Calf	Female	1.8	170	162	8.0

Tに比べ代謝分解されやすいためと推定される。

海産哺乳動物による有機塩素化合物蓄積の雌雄差については、多くの報告がある。Addison と Smith⁽¹²²⁾ は、北極域のワモンアザラシの脂皮に残留するPCBとDDT濃度に、雌雄差が認められたことを報告している。同様な雌雄間の濃度差は、Fundy湾のネズミイルカ⁽¹⁵¹⁾、Norway沿岸のゴマフアザラシ⁽¹⁵²⁾、Farne Islandsのハイイロアザラシ⁽¹⁵³⁾でも認められている。一方バルト海のワモンアザラシ⁽¹⁵⁴⁾とハイイロアザラシ⁽¹⁵⁵⁾などでは、脂皮中のPCBとDDT濃度に雌雄差のないことが報告されている。このように有機塩素化合

物蓄積の雌雄差については、研究者によって見解が分かれるが、二の原因として海域や種による特異的な蓄積が考えられる他、特定の臓器・組織における残留濃度で比較している点にも問題があるように思われる。

スジイルカの成熟個体で観察された負荷量の雌雄差は、出産や授乳により成熟雌の体内から、PCBやDDTが排泄されていることを示唆している。

第3項 出産による排泄

海産哺乳動物について、胎盤を經由したPCBの母子間移行を指摘した例^{124), 157-159)}は多いが、移行率を明らかにした報告はない。そこで本研究では、出産直前のスジイルカ妊娠雌とその胎児を用いて、PCBおよび有機塩素系農薬の移行率を求めた(表31)。

母親と胎児の総体内負荷量から計算した移行率は、PCBが4%、 Σ DDTが4.7%、 Σ HCHが8.9%となった。薬師寺¹⁶⁰⁾は、人

間におけるPCBの胎児移行率を0.5~0.7%と推定し、この値が胎児と母親の体重比に近いことを報告した。スジイルカの場合、母親の体重(163.2 kg)に対する胎児の体重(10.0 kg)の割合は6.1%となり、有機塩素化合物の移行率が母子間の体重比に見合っていることを確認できた。

ところでスジイルカでは、PCBや Σ DDTに比べ Σ HCHの移行率が若干高く、先に述べた有機塩素化合物の脳への移行様式と似た傾向が観察された。そこで負荷量の80%以上が残留する脂皮について、各PCB化合物

Table 31. Whole-body burdens* of PCBs, LDDT and LHCH in the pregnant striped dolphin and her fetus, and their transfer rates through parturition.

Specimen	PCBs	LDDT	LHCH
Mother ^a burden (mg)	166	147	7.49
Fetus ^b burden (mg)	6.9	7.28	0.734
Transfer rate** (%)	4.0	4.7	8.9

a: Specimen no. 781219-10; age 25.5 yrs, body weight 163.2 kg, body length 232 cm.

b: Specimen no. 781219-30; age in pregnancy 11.6 month, body weight 10.0 kg, body length 96 cm, female.

* Whole body burdens were calculated as follows:

Mother = blubber wt. x conc. in blubber,

Fetus = blubber wt. x conc. in blubber + muscle wt. x conc. in muscle.

** [Burden in fetus/ burden in (mother + fetus)] x 100.

の母子間における濃度比（胎児／母親）を計算すると、低塩素化合物ほど大きい値を示し、置換塩素数の少ないPCB化合物ほど胎児へ移行しやすいことが明らかになった。KawaiとFukushima¹⁶⁾は、スジイルカの臓器・組織中の脂質組成について研究し、妊娠雌に比べ胎児の脂皮には、極性の高いリン脂質の含量が多いことを報告している。このことは、極性の高い物質ほど胎盤を經由した母子間移行が容易なことを示唆しており、HCHや置換塩素数の少ないPCB化合物で認められた高

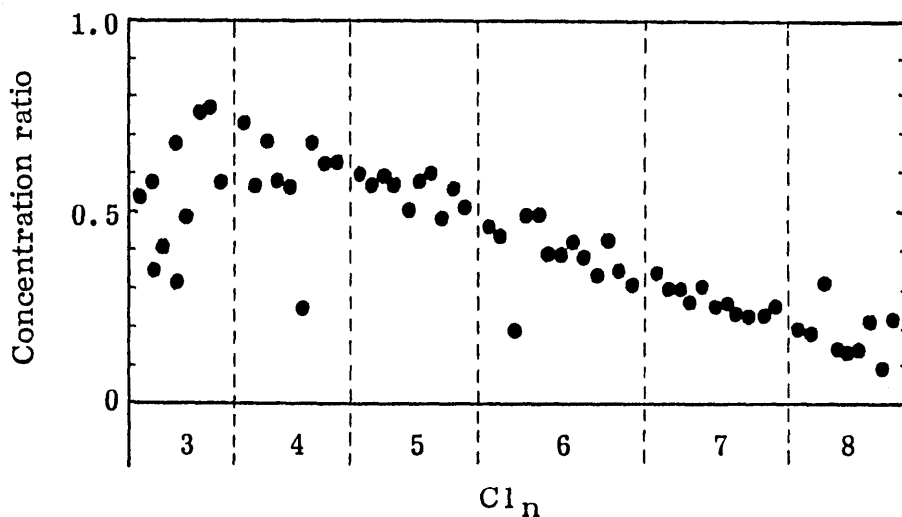


Figure 35. Concentration ratios of PCB isomers and congeners in the blubber of the fetus to that of the pregnant striped dolphin. Solid circles show the ratio of individual PCB isomers and congeners.

い母子間の移行率を説明できる。

スジイルカにおける胎盤経由のPCB移行率はきわめて小さい。したがって表30に示したPCB負荷量の雌雄差は、出産よりも授乳による排泄量の差が多いことを示唆している。

第4項 授乳による排泄

一般に海産哺乳動物の乳は、脂質含量が高い。ハイイロアザラシの乳には、脂質が30~60%含まれている⁽¹⁵⁹⁾。スジイルカの場合も乳の約30%が脂質で⁽¹⁶¹⁾、人乳⁽¹⁶²⁾に比べると10倍以上多い。このことより、海産哺乳動物の成熟雌では、授乳による有機塩素化合物の排泄量がとりわけ多いと推察される。AddisonとBrodie⁽¹⁵⁹⁾は、ハイイロアザラシの乳と餌に残留する有機塩素化合物の濃度から授乳による排泄率を推定し、PCBで15%、DDTで30%の値を報告している。海産哺乳動物に関して授乳による有機塩素化合物の排泄率を見積った例は、他にない。そこで本項では、総

体内負荷量をもとに、授乳によるスジイルカ成熟雌のPCB排泄率を推定した。

PCB排泄率の推定には、表30に示した17.5歳の成熟雌(781219-8)、17.5歳の成熟雄(781219-18)および11.5歳の成熟雄(781219-15)を供した。推定方法の概要を図36に示す。

17.5歳の成熟雌は、卵巢に4個の黄体・白体が認められ、過去最高4回出産していることが推察された。スジイルカの雌は8~10歳で成熟年齢に達し、妊娠期間は12ヶ月であることが知られている¹⁶³⁾。このことを考慮して、17.5歳の成熟雌は、11.5歳、13.5歳、15.5歳、17.5歳で出産したと仮定し、出産・授乳が終了した時点のPCB負荷量をそれぞれA, B, C, Dとした。また最初の出産時(11.5歳)までに蓄積したPCBの負荷量をFとした。スジイルカ成熟個体の体重は、ほぼ一定であることが知られている¹⁶⁴⁾。したがって授餌量は成熟個体間で差がないと考え、出産から次

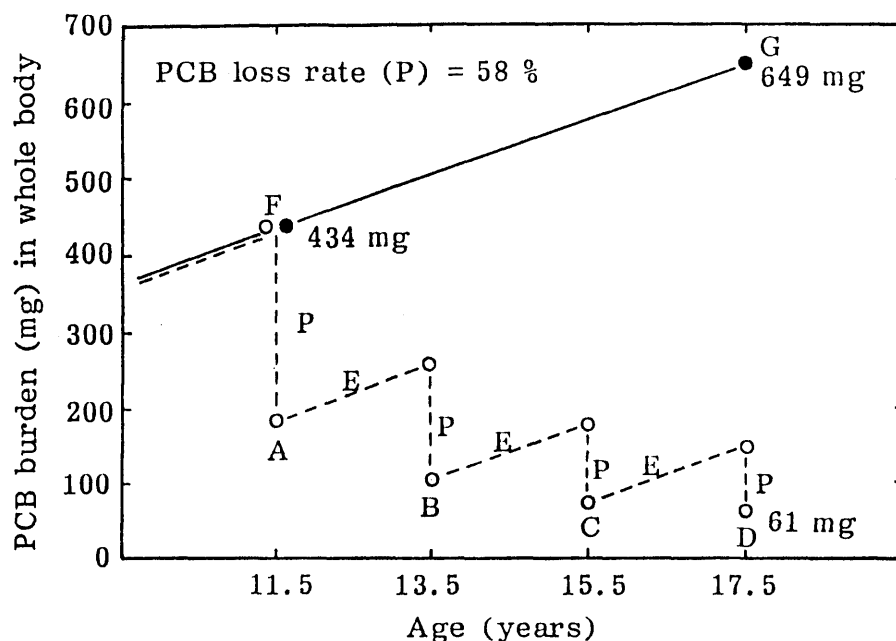


Figure 36. Schematic description of the lactational and parturitional loss of PCB burdens in the mature female striped dolphin. Open and closed circles indicate the age trends of PCB burdens in the mature female and male, respectively. A, B, C and D show PCB burdens in different ages of mature female after parturition and lactation. F and G show PCB burdens at the age of 11.5 and 17.5 years of mature males, respectively. E shows the PCB amounts ingested from food [$E = (G - F)/3$]. P represents the percentage of PCB burdens lost from mature female through lactation and parturition. Loss rate (P) was calculated by the following formula: $D = F(1 - 0.01 P)^4 + E(1 - 0.01 P)^3 + E(1 - 0.01 P)^2 + E(1 - 0.01 P)$

の出産までの間に餌から摂取するPCB量をEと定めた。ここで出産および授乳によるPCBの排泄率をPとすると、出産・授乳が終了した時点における成熟雌のPCB負荷量は、次のように表わすことができる。

$$A = F(1 - 0.01 P)$$

$$B = (A + E) \cdot (1 - 0.01P)$$

$$C = (B + E) \cdot (1 - 0.01P)$$

$$D = (C + E) \cdot (1 - 0.01P)$$

この式を整理すると次のようになる。

$$D = F(1 - 0.01P)^4 + E(1 - 0.01P)^3 \\ + E(1 - 0.01P)^2 + E(1 - 0.01P)$$

ここでDの値は、成熟雌(781219-8)のPCB負荷量(61 mg, 表30参照)を代入した。またFの値は、11.5歳の成熟雄(781219-15)のPCB負荷量、434 mgを用いた。さらにEの値は、17.5歳の成熟雄(781219-18)のPCB負荷量(649 mg)から11.5歳の成熟雄のPCB負荷量(434 mg)を差し引き、これを出産間隔数(3回)で除して求めた(E=72 mgとなる)。このようにして得られたD, E, Fの値を上式に代入し、PCBの排泄率を計算した結果、58%となった。ところで、n回目の出産・授乳によるPCBの排泄率(H_n)は次式により計算できる。

$$H_1 = 0.42F, \quad H_n = 0.42(H_{n-1} + E) \quad n \geq 2$$

これまでに捕獲したスジイルカの成熟雌の卵巣からは、最高12個の黄体・白体数が確認された。このことは、成熟雌が一生涯のうち10回程度出産していることを示唆している。そこで上式より、出産・授乳によるPCBの排泄量を、最初の出産、2回目、5回目、10回目について計算すると、それぞれ182 mg, 107 mg, 56 mg, 52 mgの値が得られた。この量は、実測により得られた新生児のPCB負荷量(74~170 mg, 表30参照)に近い。したがって本項で推定したPCBの排泄率は、妥当性があるものと考えられる。

ここで得られたPCBの排泄率58%は、授乳だけでなく出産による排泄も含まれているが、前項で述べたように、出産によるPCBの排泄率は、わずか4%であった。したがって授乳による排泄率は54%と推定され、スジイルカ成熟雌の体内から排泄されるPCB量のほとんどは、授乳のルートによるものと考えられる。陸上の哺乳動物でも授乳によるPCB

の排泄が指摘されているが、その量は少ない
 (160), (165), (166)。授乳による多量のPCBの排泄は、
 海産哺乳動物特有の現象といえよう。

第5項 年齢による蓄積変動

図37に、スジイルカの雌に残留するPCB
 の総体内濃度と負荷量の年齢変動を示した。

未成熟の雌に比べ成熟雌のPCB蓄積量は
 きわめて少なく、授乳により多量のPCBが
 排泄されていることを示している。10歳~20
 歳の成熟雌では、年齢の増加にともないPC
 Bの蓄積量が減少し、出産授乳を繰り返すこ
 とにより漸次体内から排泄されていく様子が
 理解できる。一般に海産哺乳動物の雌では、
 PCBの残留濃度と年齢との間に正の相関が
 認められないことを指摘した報告が多い^{(122), (124),}
^{(125), (155)}。授乳により多量のPCBが排泄される
 雌で、年齢に比例した蓄積が認められないの
 は当然であろう。スジイルカの雌でも、年齢
 とPCBの濃度および負荷量の間には正の相関

は認められなかった。しかし20歳以降の成熟雌では蓄積量の漸増が観察され、出産授乳による排泄量よりも、餌からとりこむPCB量の方が多いいことを示唆している。図39に示すように、成熟雌の体重は、20歳以降やや減少傾向にある。したがって加齢とともに摂餌量

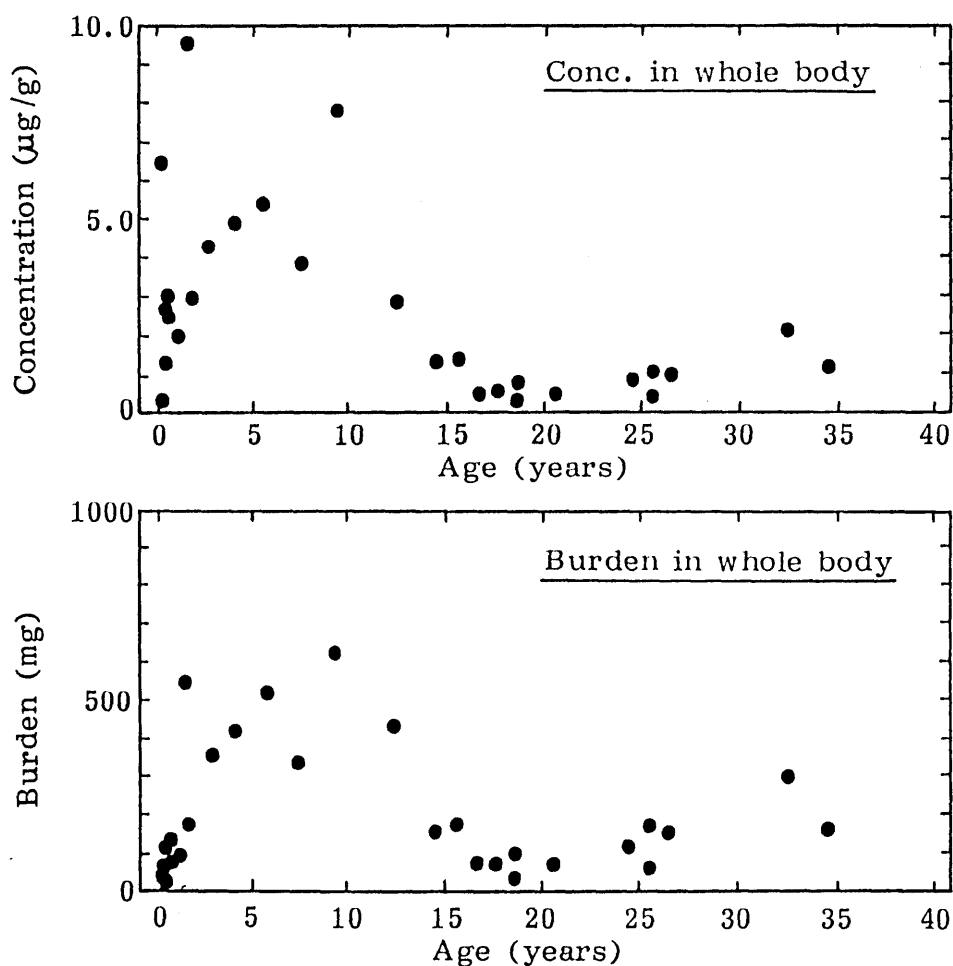


Figure 37. Age trend of PCB concentrations and burdens in the whole body of female striped dolphins collected at Kawana ($34^{\circ}56'N$, $139^{\circ}09'E$) and Taiji ($33^{\circ}35'N$, $135^{\circ}57'E$) on the Pacific coast of Japan between 1977 and 1979.

が増加し、PCBのトリニミ量が増えることは考え難い。20歳以降で認められたPCB蓄積量の増加は、排泄量の減少によると推定される。このことは、高齢化にともない、スジイルカの雌の出産頻度が減少することを示唆している。

図38には、雄と出産授乳によるPCBの排泄がないと思われる未成熟雌(10歳以下)について、総体内PCB濃度と負荷量の年齢変動を示した。

PCBの総体内濃度は、新生児で幅広い分布を示したあとほぼ同じレベルで推移し、20歳以降でやや減少する傾向が認められた。一方総体内負荷量は20歳まで増加し、以降加齢にともない減少した。

出産授乳によるPCBの排泄は、母親の体内濃度が減少するだけでなく、新生児の体内濃度にも影響する。たとえば、初産の母親と数回出産を経験した母親では、PCBの体内蓄積量が異なるため、それぞれから生まれて

くる新生児は、濃度レベルのちがう乳を受乳することになる。同じ時期に多くの母親から生まれてくる新生児は、この変動要因が反映されるため、受乳期間に相当する年齢（0～2歳）で体内濃度と負荷量にかなりな幅が認

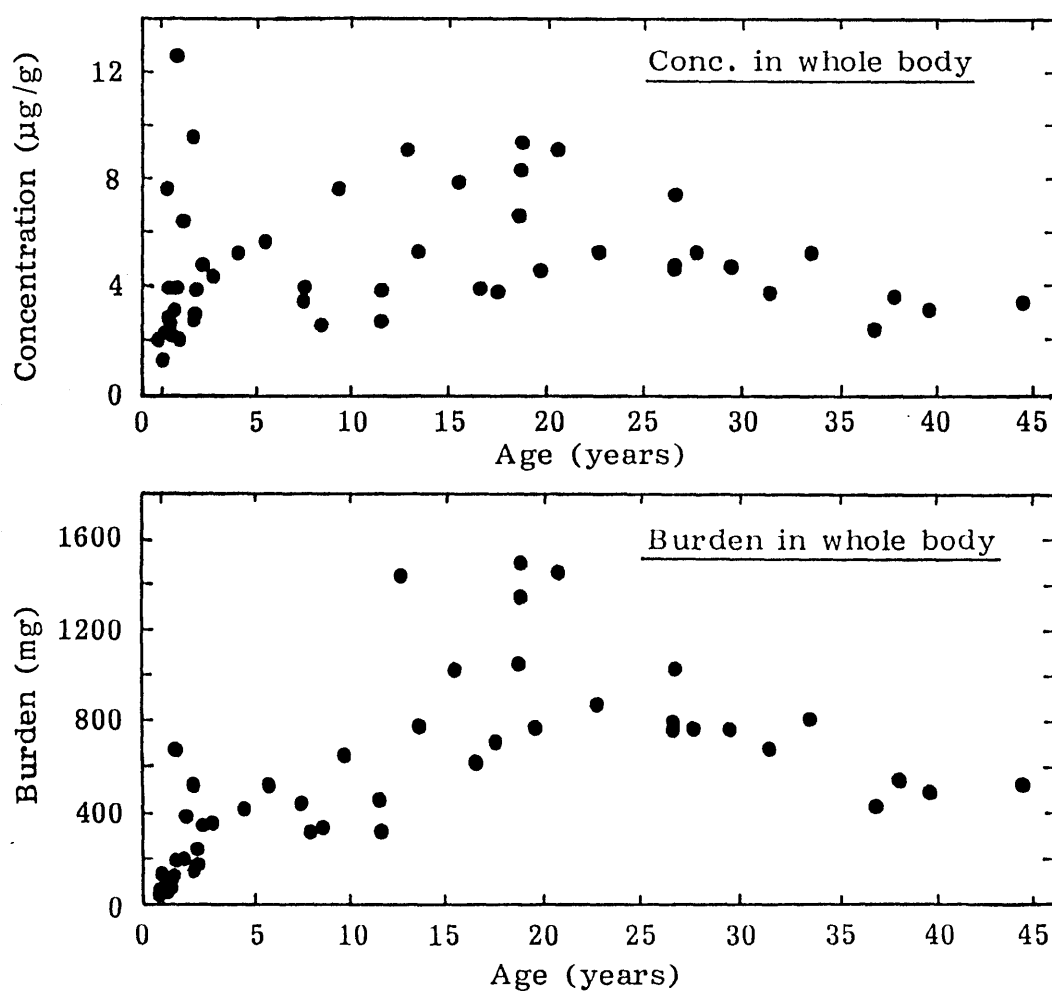


Figure 38. Age trend of PCB concentrations and burdens in the whole body of male and immature female striped dolphins collected at Kawana (34°56'N, 139°09'E) and Taiji (33°35'N, 135°57'E) on the Pacific coast of Japan between 1977 and 1979.

められることになる。

受乳期が終了した幼兎は、以降摂餌により PCB を蓄積する。したがって PCB の体内負荷量は、年齢とともに増加した。しかし未成熟個体の体重増加はさわめて著しいため（図39）、PCB の物理的な希釈がおこり、10歳近くまで総体内濃度が増加しなかったと考えられる。スジイルカの体重は20歳付近まで増加するが、10歳以降は成長がゆるやかになる

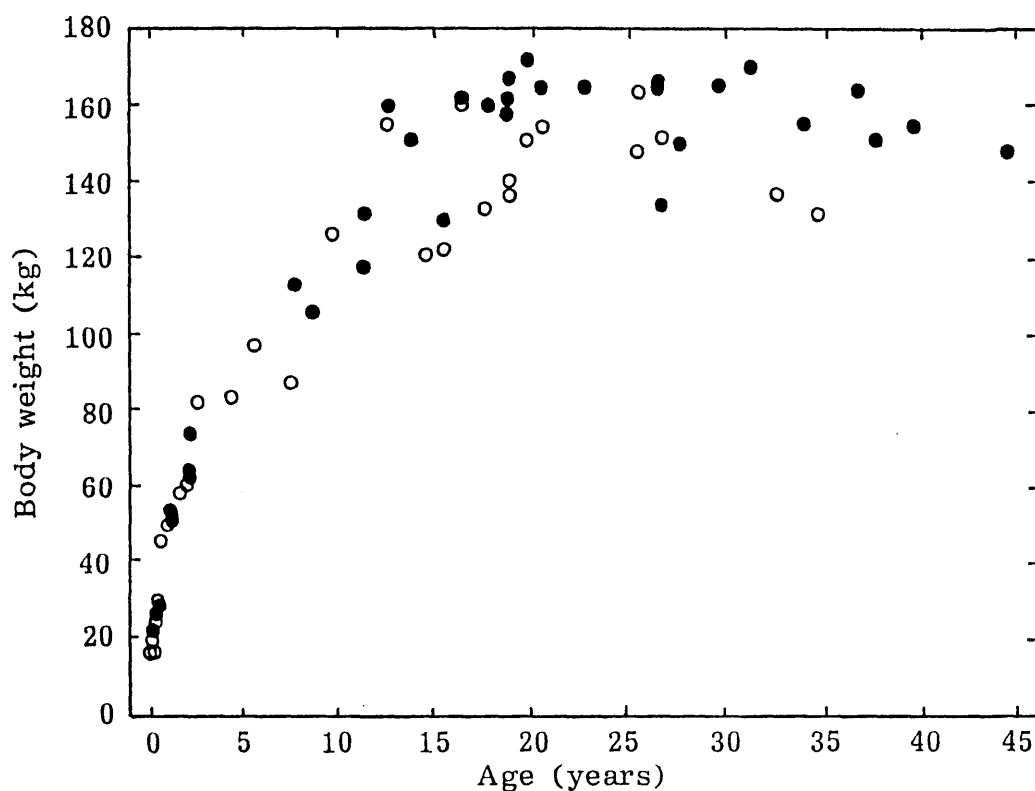


Figure 39. Age trend of body weights in the striped dolphin off the Pacific coast of Japan. Open and closed circles indicate female and male animals, respectively.

る。10歳~20歳の検体で、PCBの総体内濃度にやや上昇の傾向が認められるのは、成長にともなうPCB蓄積量の物理的希釈が緩和されたためと思われる。

ところで20歳以降の成熟雄に残留するPCBは、総体内濃度だけでなく、負荷量も減少した。雄の場合、PCBの排泄ルートは代謝分解以外考えられない。スジイルカでは20歳以降体重の減少が認められ、高齢化にともなう摂餌量の減少が示唆される。したがって餌経路によるPCBのとりこみ量が減少し、代謝分解により排泄されるPCB量がとりこみ量を上回ったため、総体内濃度と負荷量が年齢とともに漸減したと推察される。

海産哺乳動物の雄について、年齢とPCB濃度との関係を研究した例は多いが、正の相関を示したもの^{122), 124), 125), 125)}と示さないもの^{154), 167~170)}があり、得られた結果に十分な考察を加えたものは少ない。スジイルカの場合、年齢と総体内PCB濃度の間に明瞭な相関は認めら

れなかったが、総体内負荷量との間に0~20歳の年齢で正の相関、20歳以降で負の相関が認められた。また生物側の特性とPCB蓄積の推移を関連づけることにより、出産授乳による母子間のPCB移行や成長にともなうスジイルカの体重増加および摂餌行動の変化が、PCB濃度や負荷量の年齢変動に、大きな影響を与えていることが示唆された。海産哺乳動物の年齢とPCBの蓄積変動との関係について、これまで統一的な見解が得られていない主な原因は、生物側の情報が乏しいことに加え、体内負荷量の推移を考慮していない点にあると思われる。

第2節 海産哺乳動物の薬物代謝能力

第1項 小型齒鯨類における薬物代謝能力の種間差

図28に示すように、海産哺乳動物小型齒鯨類に残留するPCBの組成は、種によって異なる。冷水域に生息するネズミイルカ (co-

mmon porpoise) やイシイルカ (Dall's porpoise) は、暖水域に生息するスジイルカ (striped dolphin) やカズハゴンドウ (melon-headed whale) に比べ、7塩素および8塩素PCBなど置換塩素数の多い化合物が相対的に少なく、3塩素、4塩素、5塩素など置換塩素数の少ない化合物が富化していた。そこで西部太平洋で捕獲した各種イルカ類の雄(表22)に残留するPCBの組成についてクラスター分析を行ない、種間の類似性を検討した。その結果、図4に示すように、クラスターは冷水域に生息する種と暖水域に生息する種に二分された。さらに興味あることに、同じ系統群であることが指摘されているベーリング海と北部北太平洋のイシイルカ (Dall's porpoise)⁽¹⁷¹⁾ の間、東部北日本沿岸に出現するイシイルカと同海域に出現しイシイルカの亜種であることが示唆されているリクゼンイルカ (True's porpoise)⁽¹⁷²⁾ の間、温帯海域を共通の回遊場所とするアメリカマ

Table 32. Collection record of male small cetaceans and concentrations of PCBs, DDT and HCH in their blubber.

Species	Sampling location	Sampling date	Migra- tion*	n	Concentration in blubber** ($\mu\text{g/g}$ on wet weight basis)		
					PCBs	DDT	HCH
Dall's porpoise	Bering Sea (57°00'N, 179°59'W)	July, 1982	C	1	5.6	5.2	1.1
Dall's porpoise	Northern North Pacific (50°12'N, 172°45'E)	July, 1980	C	3	3.5 - 6.8 5.1	3.7 - 8.7 6.8	0.87 - 1.0 0.93
Dall's porpoise	Pacific coast of northern Japan (39°22'N, 141°51'E)	Mar., 1980	C	1	11	14	2.2
True's porpoise	Pacific coast of northern Japan (39°22'N, 141°51'E)	Mar., 1980	C	1	10	17	2.3
Common porpoise	Pacific coast of northern Japan (42°58'N, 144°24'E)	Dec., 1979	C	1	5.2	22	2.3
Pacific dolphin	Northern North Pacific (40°00'N, 175°32'E)	July, 1982	W	1	7.7	15	0.90
Pacific white-sided dolphin	Off Iki Island, Japan (33°51'N, 129°42'E)	Feb., 1981	W	5	32 - 44 38	57 - 99 76	13 - 15 14
Striped dolphin	Pacific middle coast of Japan (33°35'N, 135°57'E)	Dec., 1978	W	4	15 - 23 21	21 - 33 29	0.23 - 0.50 0.41
Melon-headed whale	Pacific coast of southern Japan (31°52'N, 131°27'E)	Jan., 1982	W	5	15 - 19 18	22 - 29 27	0.040 - 0.19 0.11
Dusky dolphin	Southwestern South Pacific (49°06'S, 166°29'E)	Dec., 1980	W	1	1.4	9.6	<0.01

* C: Cool waters
W: Warm waters

** Range
Mean

イルカ (Pacific dolphin) とカマイルカ (Pacific white-sided dolphin)¹⁷³⁾ の間、熱帯から温帯海域を回遊するスジイルカ (striped dolphin) とカズハゴンドウ (melon-headed whale)^{174), 175)} の間で近い類似性が得られた。

置換塩素数の多い PCB 化合物は、生体内でほとんど代謝分解されないことが知られて

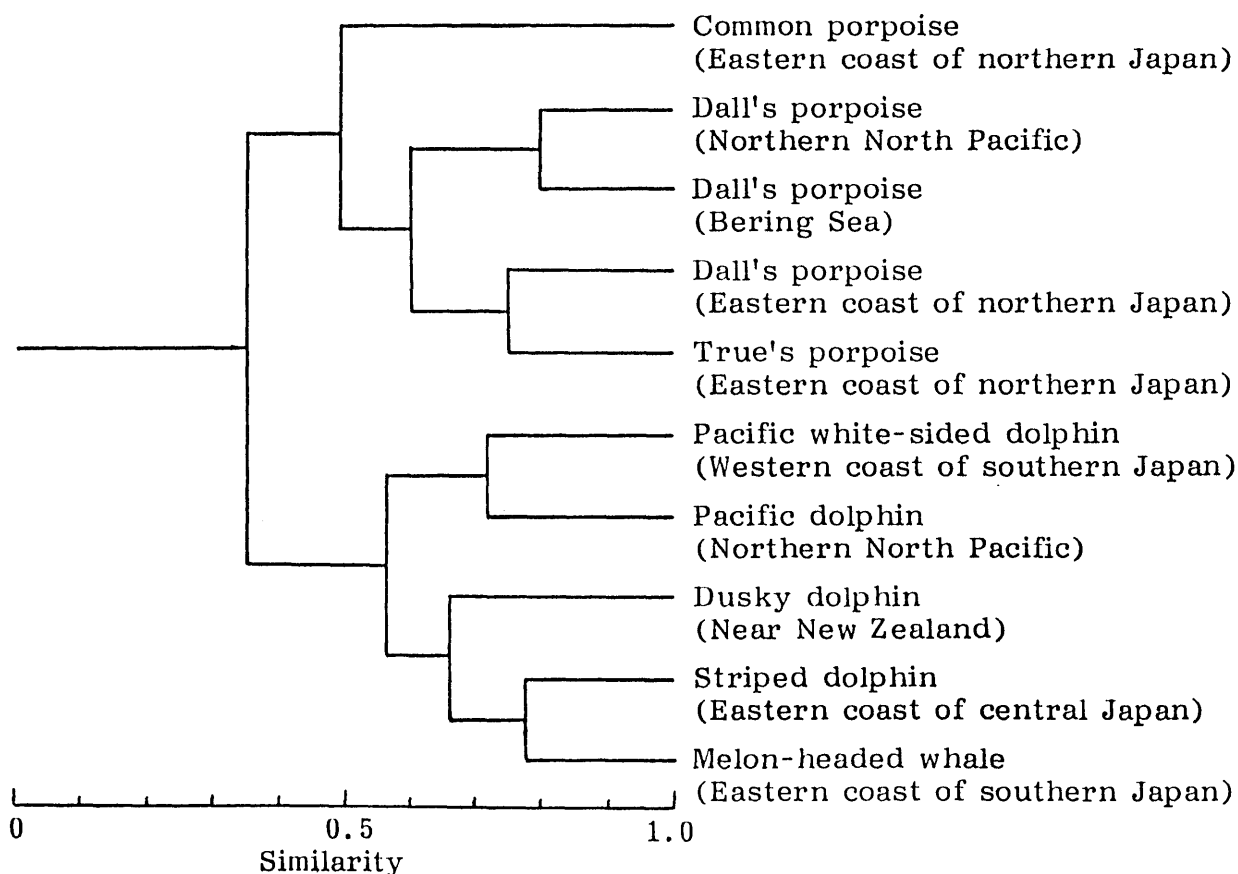
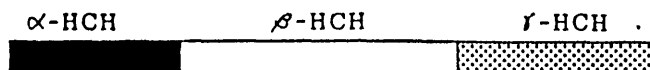
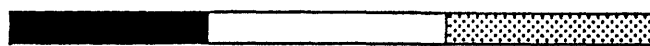
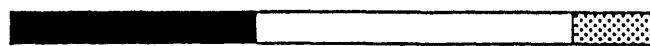
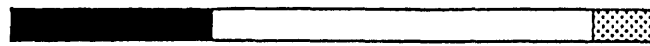
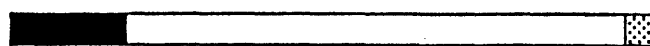
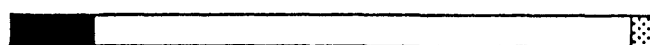
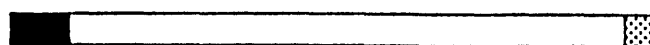


Figure 40. Dendrogram of hierarchical cluster analysis on PCB isomer and congener compositions in some species of male small cetaceans.

いる。したがってイルカ種間で認められた高塩素PCB化合物の組成のちがいは、第4章で述べたように、海水中におけるPCB沈降速度の海域差を反映している。一方置換塩素数の少ないPCB化合物は、生体内で代謝分解を受けやすい。したがって低塩素PCB化合物の組成のちがいは、イルカ種間における代謝能力の差を示唆している。クラスター分析の結果(図40)は、海水中におけるPCB化合物の挙動のちがいに加えて、イルカ種間における薬物代謝能力の差も含んでいると考えられる。暖水域に生息する種は、冷水域に生息する種よりも低塩素PCB化合物の残留割合が少ない(図28)。さらにHCH異性体(図41)およびDDT化合物(図42)の組成をみても、暖水域に生息する種は冷水域に生息する種に比べ、生体内で安定な β -HCHやp,p'-DDEの残留割合が顕著であった。また冷水域と暖水域の海水に残留するHCH異性体とDDT化合物の組成に大きな差が認

Cool waterDall's porpoise
(Bering Sea)Dall's porpoise
(Northern North Pacific)Dall's porpoise
(Eastern coast of northern Japan)True's porpoise
(Eastern coast of northern Japan)Warm waterPacific white-sided dolphin
(Western coast of southern Japan)Striped dolphin
(Eastern coast of central Japan)Melon-headed whale
(Eastern coast of southern Japan)

0 50 100
Composition (%)

Figure 41. HCH isomer compositions in small cetaceans.

Cool waterDall's porpoise
(Bering Sea)Dall's porpoise
(Northern North Pacific)Dall's porpoise
(Eastern coast of northern Japan)True's porpoise
(Eastern coast of northern Japan)Warm waterPacific white-sided dolphin
(Western coast of southern Japan)Striped dolphin
(Eastern coast of central Japan)Melon-headed whale
(Eastern coast of southern Japan)

0 50 100
Composition (%)

Figure 42. DDT compound compositions in small cetaceans.

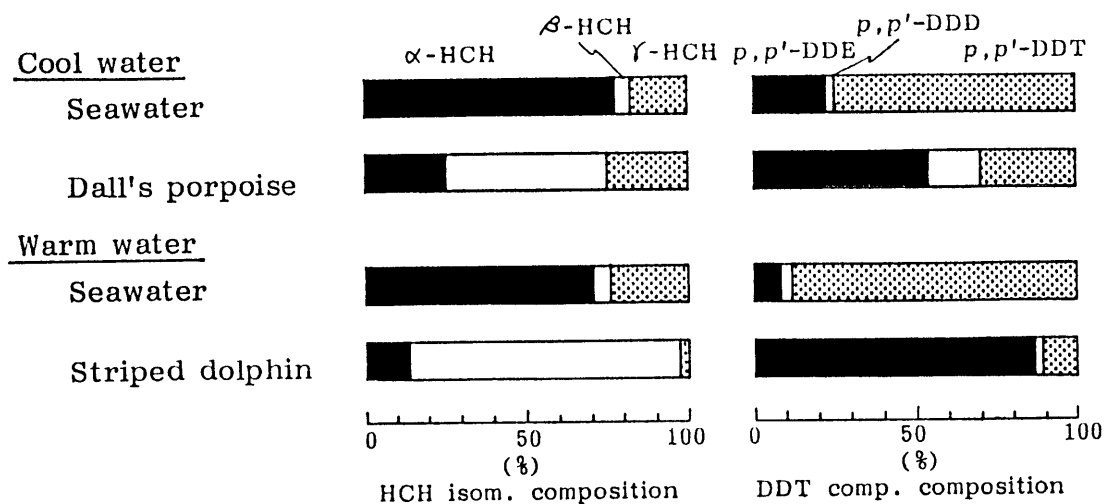


Figure 43. HCH isomer and DDT compound compositions in small cetaceans and ambient seawater.

められなかったことから(図43)、イルカ種間で観察された組成のちがいは、代謝力の差によって生じたと結論され、暖水域の種は、冷水域の種よりも強い薬物代謝能力をもつことが示された。

ここで得られた結果は、PCBの組成が海洋哺乳動物の生理生態を明らかにする指標として有効であることを示唆しており、地球化学だけでなく生態学の分野でもPCBをトレーサーとして活用できるものと考えられる。

第2項 海産哺乳動物と陸上高等動物に おける薬物代謝能力の比較

図44に、スジイルカ、人間および沿岸域で捕獲したウミネコに残留するPCBの組成を示した。

この3種の生物は、いずれも魚介類を食べることによりPCBを蓄積している。したがって餌生物に残留するPCBの組成が、この種の生物のPCB組成を決める一要因となるが、沿岸魚は多様なPCB汚染源の影響を受けるため、外洋魚に比べれば一般に置換塩素数の少ないPCB化合物の残留が著しい¹⁷⁶⁾。つまり沿岸魚を食べる人間やウミネコは、外洋魚を食べるスジイルカに比べ、低塩素PCB化合物のとりこみ量が多いと考えてよい。しかし、人間やウミネコに残留しているPCBの組成は、スジイルカに比べ低塩素化合物が少なく、その組成もかなり単純化している。このことは、鳥類や哺乳動物で認められるPCB組成のちがいが、食性の差によって生じ

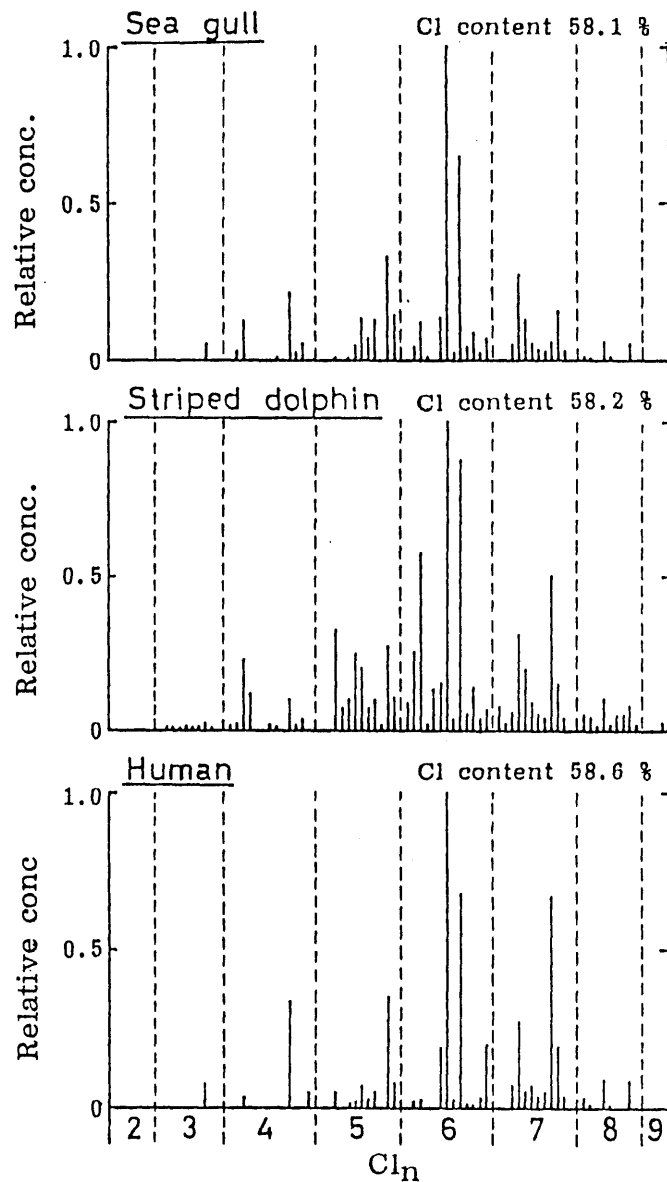


Figure 44. PCB isomer and congener compositions in the sea gull, striped dolphin and human. Bars show the relative concentration of individual PCB isomers and congeners.

たのびなく、種のもつ個有な薬物代謝能力のちがいによって起こったことを示している。したがってスジイルカの薬物代謝能力は、人間やウミネコなど陸上高等動物よりも弱いこ

とが推察される。

自然生態系において、これまで明瞭な PCB の毒性影響が観察されているのは、主として海産哺乳動物である^{(155), (177), (178)}。これらはいずれも PCB が、海産哺乳動物の早産や不妊と関連のあることを指摘している。PCB で観察された生物種間における薬物代謝能力の強弱は、代謝酵素系の種類とその発達の過程が生息環境により異なることを示しているかもしれない。このことは PCB など残留性有機塩素化合物の毒性影響が、野生生物種間、とくに海洋と陸上の哺乳動物種間でかなり異なることを推測させる。

第3節 西部北太平洋の外洋食物連鎖系における生物濃縮過程とその機構

第1項 供試試料の概要と生物濃縮の実態

一般に PCB などの有機塩素化合物は、河

川、湖沼、海洋の汚染が著しいため、生物濃縮に関する研究は、水圏生態系を対象にしたものが多¹⁷⁹⁾い。Woodwellら¹⁷⁹⁾による米国 Long Island 河口域の水圏生態系における DDT 汚染の研究は、自然の食物連鎖系による生物濃縮の実態を、初めて明らかにした例として高く評価されている。PCB については、イギリス¹⁸⁰⁾やスウェーデン¹⁸⁰⁾の沿岸海洋生態系における調査例があり、生物の栄養段階が上がるごとに濃縮のすすむことが明らかにされている。最近、Phillips¹⁸¹⁾は、生物濃縮に関するこれまでの報告をまとめ、野生生物による生物濃縮の機構とそれに関与する要因がきわめて複雑であることを強調した。生物濃縮に関する報告は膨大な数にのぼるが、水から始まり哺乳動物に至るまでの連続的な食物連鎖系を対象にして、濃縮過程とその機構を包括的に明らかにした例は少ない。また外洋生態系による生物濃縮の実態と機構については、ほとんど知られていない。そこで本項で

は、西部北太平洋黒潮域の外洋生態系を構成する代表的な水圏生物各種を対象に、PCBによる生物濃縮について研究した。

供試した生物試料の概要を表33にまとめた。これらの生物はいずれも捕食、被捕食の関係にある。動物プランクトンおよびハダカイワシ (Diaphus suborbitalis) は、複数個体を一括して分析に供した。スルメイカ (Todarodes pacificus) およびスジイルカ (Stenella coeruleoalba) は、一頭ずつ分析した。なお海水試料は、前章で記述したデータを用いた。

PCBおよび有機塩素系農薬の残留濃度(

Table 33. Collection record and biometry of biological samples from the western North Pacific waters.

Organisms	Sampling location	Sampling date	n	Body weight* (kg)	Body length* (cm)
Zooplankton (mainly copepods)	29° 59'N, 145° 45'E	July, 1979	-	-	-
Myctophid (<u>Diaphus suborbitalis</u>)	34° 52'N, 138° 20'E	Dec., 1976	5	<u>0.0020 - 0.0034</u> 0.0027	<u>6.0 - 7.3</u> 6.8
Squid (<u>Todarodes pacificus</u>)	33° 35'N, 135° 57'E	Dec., 1979	6	<u>0.225 - 0.385</u> 0.319	<u>22.4 - 26.3</u> 24.6
Striped dolphin** (<u>Stenella coeruleoalba</u>)	33° 35'N, 135° 57'E	Dec., 1978	4	<u>116 - 165</u> 151	<u>223 - 239</u> 233

* Range
Mean

** All specimens are adult males.

湿体重当り) と生物濃縮係数(生物中の濃度を水中の濃度で割った値) を表34に示す。

一般に水中に残留する有機塩素化合物の一部は、細菌やプランクトンにとりこまれ、まず最初の濃縮がおこる。これらを甲殻類や小型魚類が捕食し、さらに大型魚類、魚食性の鳥類あるいは哺乳動物へと濃縮されていく。

Table 34. Concentrations (wet weight basis as whole body) and bio-concentration factors of PCBs, Σ DDT and Σ HCH in biological samples.

	P C B s	Σ D D T	Σ H C H
<u>Concentration*</u>			
Surface seawater (ng/l)	$\frac{0.04 - 0.59}{0.28}$	$\frac{0.006 - 0.48}{0.14}$	$\frac{0.52 - 8.2}{2.1}$
Zooplankton ($\mu\text{g/g}$)	1.8	1.7	0.26
Myctophid ($\mu\text{g/g}$)	48	43	2.2
Squid ($\mu\text{g/g}$)	$\frac{35 - 95}{68}$	$\frac{16 - 28}{22}$	$\frac{0.93 - 1.5}{1.1}$
Striped dolphin ($\mu\text{g/g}$)	$\frac{2800 - 4100}{3700}$	$\frac{4200 - 6000}{5200}$	$\frac{48 - 89}{77}$
<u>Bioconcentration factor**</u>			
Zooplankton	6.4×10^3	1.2×10^4	1.2×10^2
Myctophid	1.7×10^5	3.1×10^5	1.0×10^3
Squid	2.4×10^5	1.6×10^5	5.2×10^2
Striped dolphin	1.3×10^7	3.7×10^7	3.7×10^4

* Range
Mean

** Ratios of the mean concentration in organisms to that in surface seawater.

魚介類では、水からの直接濃縮もある。西部北太平洋の水圏生態系でも同様な濃縮過程が考えられ、栄養段階が上がるごとに残留濃度および濃縮係数の上昇が認められた。とくに高次栄養段階に属するスジイルカの濃縮は著しく、PCBと Σ DDTの生物濃縮係数は、 10^7 にも達した。海水に残留する有機塩素化合物の濃度順位は、 Σ HCH \gg PCB $>$ Σ DDTであったが、生物では Σ HCHよりもPCBや Σ DDTの残留濃度が高かった。また海水中のPCB組成は、置換塩素数の少ない成分を主体にしていたが、ムダカイワシやスルメイカは、置換塩素数の多い化合物の残留が著しく、スジイルカでは高塩素化の傾向がさらに顕著であった(図45)。さらにDDT化合物(図46)およびHCH異性体(図47)の組成は、栄養段階の高いものほどp,p'-DDEと β -HCHの割合が上昇した。

ここで観察された生物濃縮の特性は、生物の生理生態と物質の物理化学的・生物化学的

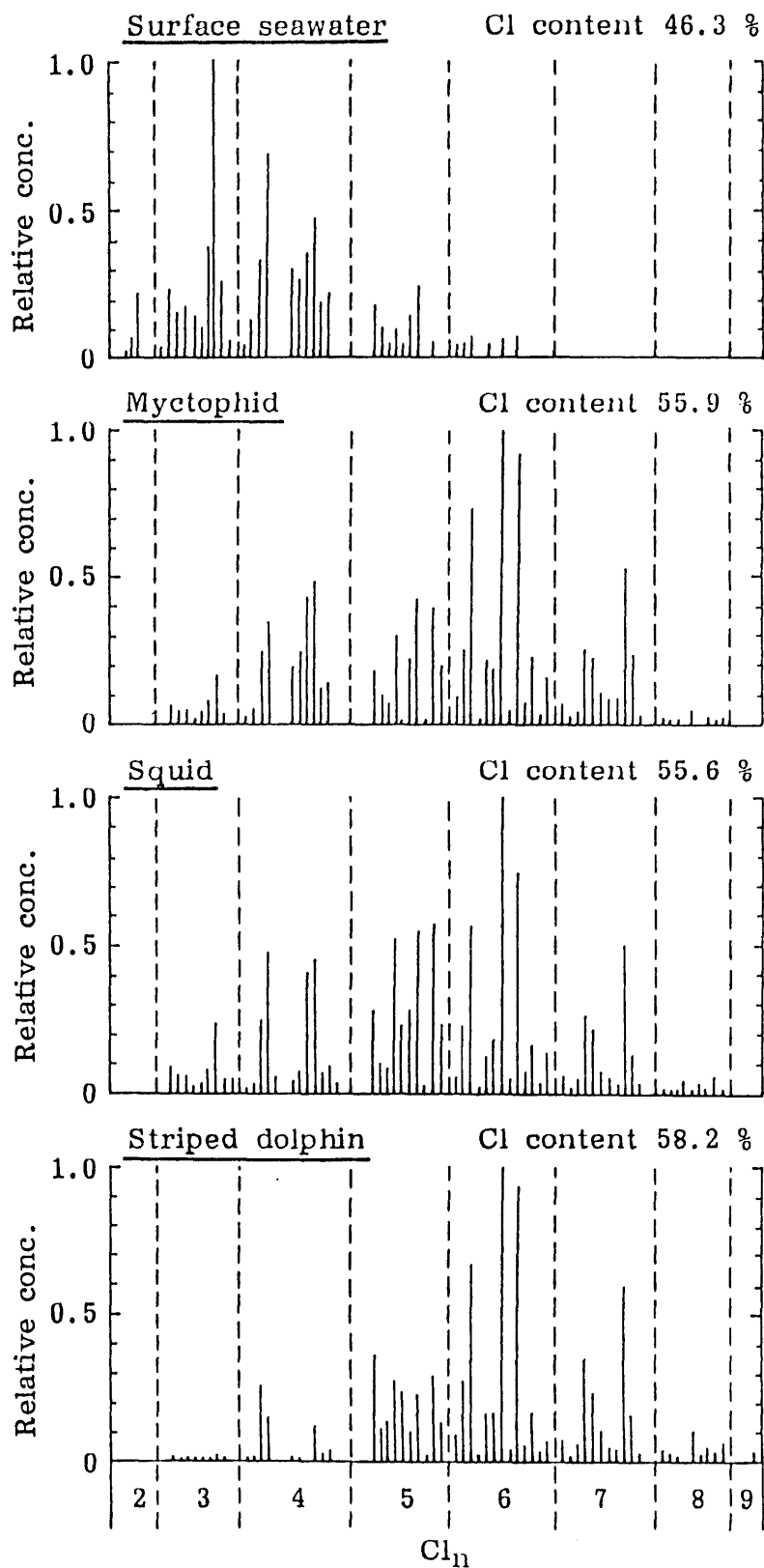


Figure 45. PCB isomer and congener compositions in surface seawater and biological samples from the western North Pacific waters.

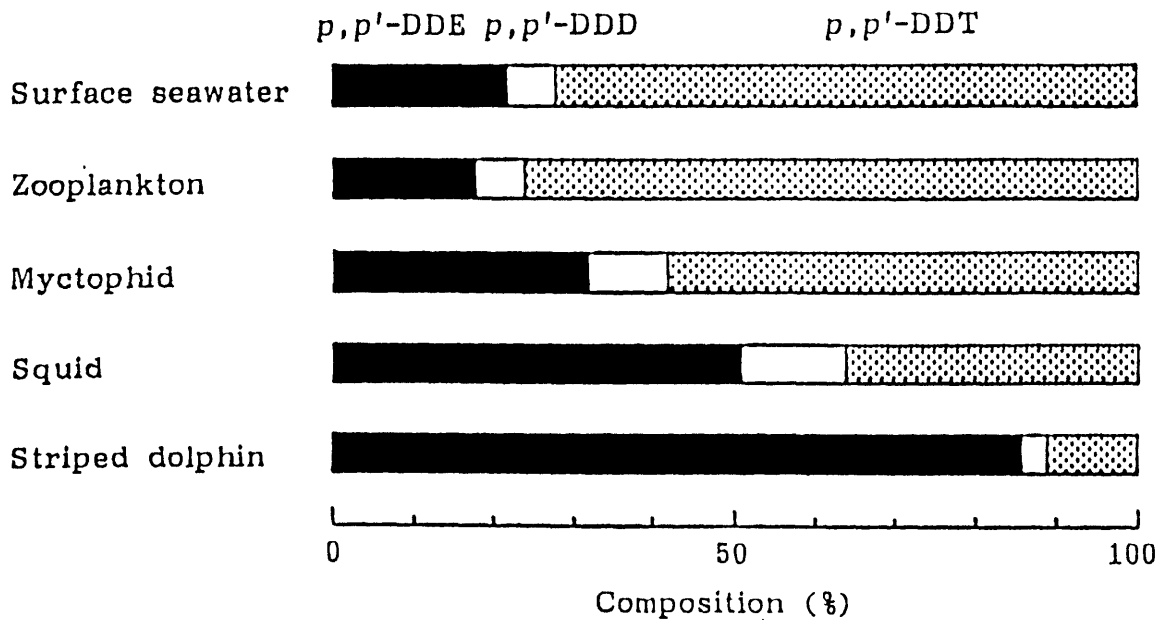


Figure 46. DDT compound compositions in surface seawater and biological samples from the western North Pacific waters.

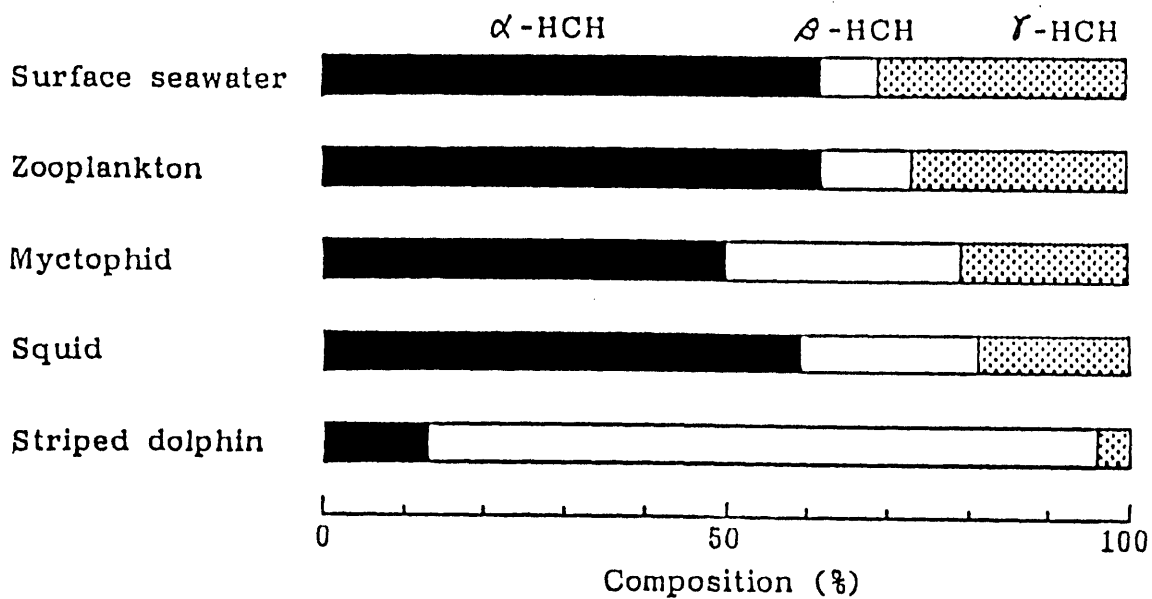


Figure 47. HCH isomer compositions in surface seawater and biological samples from the western North Pacific waters.

性質との相互作用によって生じたと考えられる。そこで以下の項では、各栄養段階における

る生物濃縮の機構と、それに関与する生物側および物質側の要因について考察した。

第2項 フラクトンの生物濃縮機構

フラクトンについて、これまで報告されてゐるPCBの生物濃縮係数は、植物フラクトンで $10^2 \sim 10^4$ 、動物フラクトンで $10^3 \sim 10^4$ 程度である^{(51), (137), (182)}。これらの結果はいずれも室内実験系で得られた値で、一般自然環境におけるフラクトンの生物濃縮係数は報告されてゐない。これは、自然水に残留するPCBの測定が困難なことによる。西部北太平洋の動物フラクトンから得られたPCBの生物濃縮係数は、 6.4×10^3 (表34)で、この値は室内実験の結果とよく一致していた。

ところで動物フラクトンで得られた生物濃縮係数は、物質によつて差が認められ、PCBに比べDDTは濃縮されやすく、HCHは濃縮されにくい。この原因の一つとして、

プラントンの代謝に対する物質の安定性に
 難易のあることが推察された。しかし動物プ
 ラントンと海水の間では、DDT化合物（
 図46）およびHCH異性体（図47）の組成に
 ほとんど差が認められなかった。このことは、
 動物プラントンの代謝力がきわめて弱いこ
 とを示唆しており、物質間で認められた濃縮
 係数の差が、プラントンの代謝によるもの
 でないことを示している。C Laytonら⁽¹⁸³⁾ およ
 びPavlouとDexter⁽¹⁸⁴⁾ は、プラントンの
 脂質と水との間における物質の分配が、この
 種の生物における生物濃縮過程の主な機構で
 あることを指摘し、蓄積の難易は物質の脂溶
 性あるいは水溶性の大小によって決まること
 を報告している。DDTのオクタノール/水
 分配係数は、HCHよりも約 10^2 倍高く、P
 CBの5塩素化合物とほぼ同程度であること
 が知られている^{(185), (186)}。この脂溶性のちがいは、
 西部北太平洋の動物プラントンで認められ
 た Σ DDTと Σ HCHの濃縮係数の差を説明

できる。一オミ DDT に比べ PCB の濃縮係数が低いのは、海水中の PCB 組成が脂溶性の低い 3~4 塩素化合物を主体にしているためと考えられる。

以上のことより、プランクトンによる PCB の濃縮は、体表面あるいは体内の脂質への吸収から始まり、水と脂質との間の平衡分配により蓄積濃度が決まると推定される。したがってプランクトンの生物濃縮機構は、物質の物理化学性に依存していると考えられる。

第3項 魚介類の生物濃縮機構

ハダカイワシおよびスルメイカの生物濃縮係数は、PCB と Σ DDT が 10^5 、 Σ HCH が $10^2 \sim 10^3$ の値を示し（表34）、室内実験で求められている魚介類の生物濃縮係数^{187~189)}と比較的よく一致した。

Neely ら⁵⁶⁾、Chiou ら⁵⁷⁾ および Veith ら¹⁸⁸⁾ は、魚介類の生物濃縮係数と化学物質の水に対する溶解度あるいはオクタノール/水分配

係数との間に相関性のあることを報告している。本研究でも有機塩素化合物の生物濃縮係数と水溶解度との間に負の相関が認められ、水溶解度が低く脂溶性が高い物質ほど、魚介類に濃縮されやすいことを確認した(図48)。またこの結果より、魚介類の生物濃縮機構もプランクトン同様、物質の物理化学性に依存していることが推察された。

一般に有機塩素化合物は脂溶性が高いため、生体内の脂質含量の大小によって湿重当りの

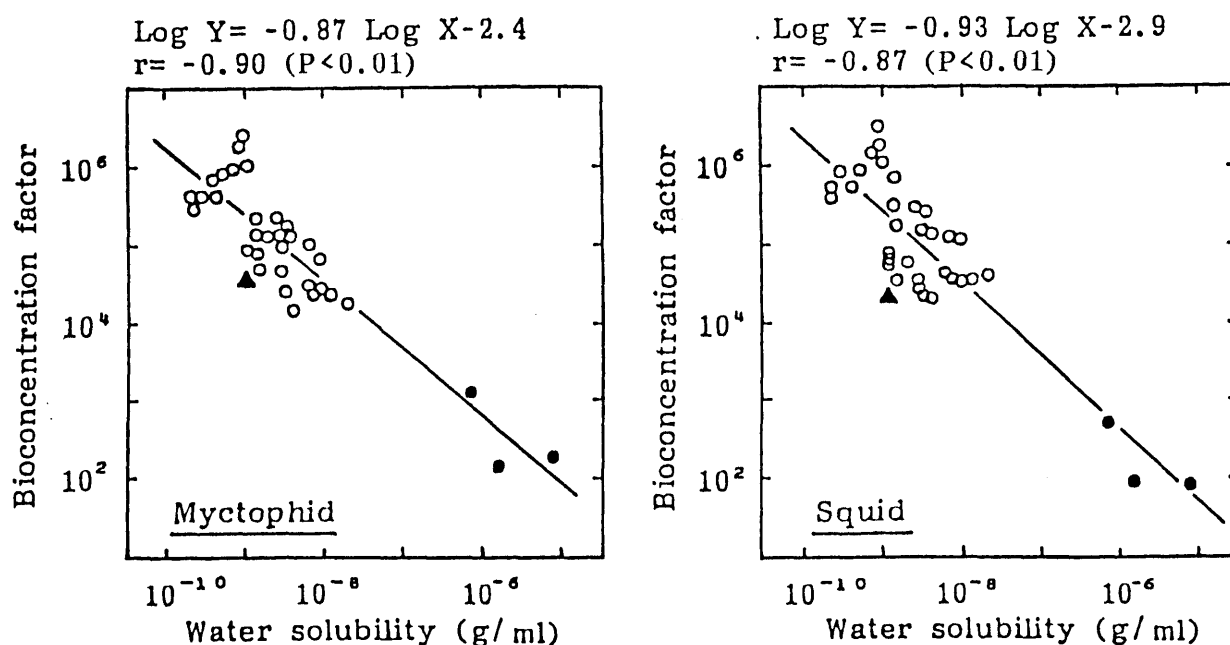


Figure 48. Relationship between the bioconcentration factors in myctophid (left) and squid (right) samples from the western North Pacific waters and the water solubilities of PCB isomers and congeners, IDDT and HCH isomers. ○ PCB isomers and congeners, ▲ IDDT ● HCH isomers.

濃度が変動する。したがって脂肪重当りの濃度で表示すれば、脂質含量の大小による変動が消え、生物種間における濃縮機構のちがいが理解しやすい。表35に、脂肪重当りの有機塩素化合物濃度を示した。

Claytonら⁽⁸³⁾は、魚によるPCBの濃縮過程について研究し、魚へのPCBの濃縮は、食物連鎖を経由するものでなく、プランクトンと同様水と脂質との間の平衡分配によって行なわれ、魚の鰓がその交換の場であることを指摘している。食性が異なるムダカイワシとスルメイカから検出された有機塩素化合物

Table 35. Concentrations ($\mu\text{g/g}$ on lipid weight basis as whole body) of PCBs, ΣDDT and ΣHCH in biological samples.

Organisms	P C B s	Σ D D T	Σ H C H	Lipid content in whole body (%)
Zooplankton	0.46	0.44	0.067	0.4
Myctophid	1.5	1.3	0.069	3.3
Squid*	$\frac{1.5 - 4.5}{2.9}$	$\frac{0.57 - 1.2}{0.93}$	$\frac{0.034 - 0.064}{0.048}$	$\frac{2.1 - 2.9}{2.4}$
Striped dolphin*	$\frac{19 - 32}{28}$	$\frac{28 - 44}{40}$	$\frac{0.32 - 0.74}{0.58}$	$\frac{11.7 - 14.8}{13.3}$

* $\frac{\text{Range}}{\text{Mean}}$

の脂肪重当りの濃度は、ほぼ同じ値を示しており、このことは Clayton らの指摘を支持しているように思える。ところで魚介類による生物濃縮の機構がプランクトン同様平衡分配によるものであるならば、脂肪重当りの濃度レベルは双方の生物種間で同じになるはずである。しかし魚介類から検出された PCB と Σ DDT の濃度は、動物プランクトンよりも高い。ところが Σ HCH の濃度には顕著な差が認められなかった。同様な傾向は、北海とオランダの Wadden Sea で調査したプランクトンと魚介類でも観察されている¹⁹⁰⁾。Elle-gehausen ら¹⁹¹⁾は、低次栄養段階の水圏生物を用いて水経由による各種農薬の濃縮試験を行ない、脂溶性の高い物質ほど蓄積平衡に到達する時間が長いことを報告している。Mayer ら¹⁸⁷⁾の channel catfish に PCB をばく露した実験では、77 日後でも平衡濃度に到達しなかった。これらの結果は、寿命の短い生物の場合、脂溶性の高い物質ほど蓄積平衡に到達

れない可能性があることを示唆している。

魚介類に比べれば、動物プランクトンの寿命はずっと短い。したがって脂溶性の高いPCBや Σ DDTの濃度が、魚介類に比べ動物プランクトンで低いのは(表35)、動物プランクトンによるこの種の物質の濃縮が蓄積平衡に到達していないためと考えられる。一方脂溶性の低いHCHは、短期間で蓄積平衡に到達するため、その残留濃度に顕著な生物種間差が生じなかったものと推察される。

ところで、魚介類の生物濃縮機構に関与する一要因として代謝があげられる。ハダカイワシとスルメイカのDDT化合物組成(図46)およびHCH異性体組成(図47)では、海水やプランクトンに比べ p,p' -DDEや β -HCHの割合がやや多い。DDT化合物間およびHCH異性体間の物理化学性の差が小さいことから考えると、魚介類で認められる p,p' -DDEと β -HCHの富化は、代謝によると推察される。低塩素PCB化合物の割合が海

水に比べ魚介類で減少していることも(図45)一部代謝の寄与が考えられる。魚介類は有機塩素化合物を代謝できるが、その能力はきわめて弱いことが知られている^{73), 192), 193)}。有機塩素化合物の物理化学性と魚介類の生物濃縮係数の間により相関が認められることは(図48)魚介類の代謝力が弱いことを支持している。

以上の結果から考えると、魚介類によるPCBのとりこみは、餌経由と水経由があるが、最終的に体内濃度を決めるのは、水と脂質との間でおこる平衡分配によると思われる。この際鰹はPCBのとりこみ器官として働くだけでなく、排泄器官としても機能する。この排泄は、海水と魚体内の脂質との間におけるPCBの平衡濃度が脂質側に偏った時、例えば餌から高濃度のPCBがとりこまれた時におこるが、最終的には平衡濃度に到達すると考えられる。したがって魚介類では無制限にPCBが蓄積することはないが、脂溶性の高い化合物ほど平衡濃度のレベルが高くなると

推察される。魚介類の生物濃縮機構は、一部代謝の寄与があるものの、主体はプランクトン同様物質の物理化学性が支配的な要因となっている。

有機塩素化合物の局所的な汚染により、場所によって異なったばく露を受ける沿岸魚では、平衡分配の概念で生物濃縮の機構を説明できないケースが多い。人間活動や産業活動の影響が最も平均化され、その変化の速度も遅い外洋環境は、生物濃縮の機構を理解する場として適切であることが確認できた。

第4項 海産哺乳動物の生物濃縮機構

海産哺乳動物による有機塩素化合物のとりこみは、主に餌経由である。スジイルカとその餌生物（ハダカイワシとスルメイカ）との間の有機塩素化合物の濃度比は 10^2 程度（表34）で、水経由のとりこみルートが主体であるプランクトンや魚介類の濃縮係数が $10^3 \sim 10^5$ に及ぶことを考えると、餌経由による有

機塩素化合物の濃縮効率はい低いことがわかる。しかしスジイルカに残留する有機塩素化合物の濃度は、さわめて高い（表34, 表35）。これは、低次栄養段階の生物に比べスジイルカの寿命が長いこと、長期的な蓄積量の負荷が反映された結果と考えられる。

スジイルカとその餌生物との間の濃度比はΣHCHよりもPCBやΣDDTの方が高い（表34, 表35）。またスジイルカの体内に残留するPCBの組成（図45）は、置換塩素数の少ない化合物の消失が著しい。さらにDDT化合物（図46）およびHCH異性体（図47）の組成は、p,p'-DDEやβ-HCHの割合がさわめて多い。スジイルカは魚のような鰓をもたないため、水と体内の脂質との間で平衡分配がおこることはない。したがってスジイルカで認められた有機塩素化合物間の濃度比の差や組成の特徴は、代謝によって生じたことが示唆される。

哺乳類によるPCBの代謝様式は、水酸化

の反応が主体とされている¹⁹⁴⁾。Janson ら⁶⁸⁾は、バルト海産のアガラシから多量のPCB水酸化物と少量のメチルスルホン化代謝物を検出している。また Duinker と Hillebrand⁷⁰⁾は、栄養段階の異なる海洋生物についてPCBの組成を比較し、ネズミイルカに残留する低塩素PCB化合物の割合がきわめて少ないことを報告している。同様な傾向は、オランダ沿岸のゴマフアガラシでも認められている¹⁹⁵⁾。さらにイルカやアガラシに残留するDDT化合物の組成は、大半が安定代謝物であるp,p'-DDEで占められている^{110), 125), 150), 158)}。これらの報告は、海産哺乳動物の体内で、活発な有機塩素化合物の代謝があることを支持している。

以上のことより、海産哺乳動物におけるPCBの生物濃縮機構は、薬物代謝酵素に対する各PCB化合物の安定性の大小に加え、寿命や薬物代謝能力など生物側の条件も関与していると考えられる。体内で代謝分解を受け

やすい低塩素 PCB 化合物の蓄積は、ゆるやかに進行するが、代謝されにくい高塩素 PCB 化合物は、摂餌によるとりこみ量に比例して一生の間蓄積され続けることが推定される。

第4節 要約

本章では、外洋食物連鎖系における PCB の蓄積特性と生物濃縮過程について研究した。

外洋食物連鎖系の高次栄養段階に属するスジイルカの場合、総体内 PCB 負荷量の 90% 以上が脂皮に認められた。このことより脂皮中の残留濃度から、スジイルカ体内における総 PCB 負荷量と、総体当りの PCB 濃度を推定することが可能になった。

スジイルカ成熟個体に残留する PCB の総体内負荷量には明瞭な雌雄差が認められ、成熟雌は、出産授乳により多量の PCB を排泄してゐることが示唆された。そこで出産直前の妊娠雌とその胎児および数例の成熟個体を用いて、出産授乳による PCB の排泄率を推

定したところ、出産による排泄率はわずかに4%であったが、授乳による排泄率は54%にも及ぶことが明らかになった。

スジイルカの雌に残留するPCBの総体内負荷量は、成熟年齢を境に激減し、出産授乳による多量のPCBの排泄が、加齢にともなう雌のPCB蓄積過程に大きな影響を与えていることがわかった。また新生児では、PCBの総体内濃度に大きなバラツキが認められ、授乳によるPCBの排泄は、新生児の蓄積濃度にも影響していることが明らかになった。20歳以降の成熟雌では、加齢にともなうPCB負荷量の漸増が観察され、高齢化にともなう出産頻度の減少が示唆された。一方雄と未成熟雌で得られたPCBの総体内負荷量は、20歳まで増加し、以降減少する傾向を示した。0~20歳までの負荷量の増加は、摂餌によりとりこまれるPCBが蓄積されていく過程を反映している。スジイルカは20歳以降体重が減少しており、高齢化にともなう摂餌量の漸

減がPCB蓄積の推移から予想された。

小型齒鯨類に残留するPCBの組成は種によって異なり、暖水域に生息する種は、冷水域に生息する種よりも葉物代謝能力の強いことが示唆された。さらに小型齒鯨類とウミネコおよび人間に残留するPCB組成には、明らかちがいが認められ、海産哺乳動物の葉物代謝能力は、陸上高等動物よりも弱いことが推察された。

西部北太平洋の海洋食物連鎖系に残留するPCBは、高次栄養段階の生物ほど著しい濃縮が認められ、とくに海産哺乳動物スジイルカでは、PCBの生物濃縮係数が 10^7 にも達した。また海水中のPCB組成は、置換塩素数の少ない化合物を主体にしたが、魚介類は置換塩素数の多い化合物の残留が著しく、スジイルカではさらに高塩素化の傾向が認められた。海洋生態系によるPCBの濃縮機構は生物種により異なり、低次栄養段階の生物は、PCBの水溶解度や脂溶性など物質側の

条件が、一方高次の生物は、寿命や薬物代謝能力など生物側の条件が生物濃縮過程の基本的な要因となっているものと推定された。

第6章 地球環境におけるPCBの ゆくえと海洋汚染の将来

これまで述べたように、PCBによる環境汚染は、全地球的規模で進行している。地球環境におけるPCBのゆくえと汚染の将来を明らかにすることは、環境保全対策やPCB処理対策に貴重な情報を提供するばかりでなく、残留性の高い人工有機化学物質の環境分布や動態を予測・評価したり、安全な使用や廃棄の方策を確立する際に一助となるであろう。そのためには、環境諸相におけるPCBの現存量を、地球規模で推定することが必要である。

本章では、これまでに公表された実測値および本研究で得られた測定結果をもとに、地球環境に残留するPCBの現存量を推定し、海洋環境汚染の将来について考えた。

第1節 外洋環境におけるPCBの現存量

外洋環境が、残留性の高い化学物質の最終的な到達点となることは、早くから予測された¹¹⁾。最近米国政府の Environmental Studies Board¹⁹⁶⁾ は、PCBのゆくえについて報告書をまとめ、アメリカ国内の自然環境に残留するPCB量の50~80%が、北太平洋西部海域の外洋海水に残存していることを指摘した。第4章で述べたように、外洋海水の循環速度はさわめて遅く、安定な化学物質を長期間保持する機能と容量をもっている。したがって相当量のPCBの残存が、外洋環境にあると予想された。そこでまず、外洋環境諸相におけるPCBの平均的濃度レベルを推定し、これをもとに現存量を見積った。

これまで報告されている外洋環境の調査データおよび本研究で得られた実測値を、表17~21に示した。またこの数値をもとに推定した外洋環境諸相の平均的濃度レベルを、表

36に示す。

外洋環境のPCB実測例はきわめて乏しい。うえ、調査海域が限定されているため、世界の大洋について広く平均的濃度レベルを推定することは、かなりむづかしい。とくに南大西洋については、大気、海水、生物など環境全般にわたり実測値が不足している。したがって南大西洋の濃度は、南太平洋の推定濃度レベルをあてはめた。また外洋底質の実測例は、北大西洋で調査したHarveyとSteinhauer¹⁹⁷⁷⁾の報告が唯一である。他の海域における底質中のPCB濃度は、海水の汚染にみあっていると仮定し、北大西洋の海水と上記

Table 36. Estimated concentration levels of PCBs in different compartment of the open ocean environment.

Compartment \ Ocean	North Pacific	South Pacific	North Atlantic	South Atlantic	Indian	Antarctic
Air (ng/m ³)	0.3	0.2	0.5	0.2	0.2	0.1
Water (ng/l)	0.2	0.1	0.6	0.1	0.1	0.05
Sediment (ng/g, dry wt.)	0.4	0.2	1.0	0.2	0.2	0.1
Plankton (ng/g, wet wt.)	2.0	1.0	5.0	1.0	1.0	0.5
Fish (ng/g, wet whole body wt.)	10	2.0	30	2.0	2.0	0.2
Mammal (μg/g, wet whole body wt.) ^a	2.0	0.5	5.0	0.5	0.5	0.05

a: Values show the PCB concentrations of male specimens.

の底質データの関係から推定した。またプランクトンの実測例も不足しているため、実測値がそろっている海域のプランクトンと海水の間の相対的な濃度関係から推定した。

以上のような過程により推定した各海域の環境諸相におけるPCBの平均的濃度レベル(表36)と、環境の容量(表37)から、外洋環境諸相におけるPCBの現存量を計算し、結果を表38に示した。

外洋環境に残存するPCB量は、約23万トンと見積もられ、このうち99%は海水中に存在していることが推定された。生物に残留す

Table 37. Estimated masses of different compartments in the open ocean environment.*

Compartment \ Ocean	North Pacific	South Pacific	North Atlantic	South Atlantic	Indian	Antarctic
Air ($\times 10^{16} \text{ m}^3$) ^a	70	76	38	35	58	46
Water ($\times 10^{19} \text{ l}$)	30	33	15	14	23	19
Sediment ($\times 10^{15} \text{ g, dry wt.}$) ^b	70	76	38	35	58	46
Plankton ($\times 10^{15} \text{ g, wet wt.}$)	48 (whole ocean)					
Fish ($\times 10^{14} \text{ g, wet wt.}$)	26 (whole ocean)					
Mammal ($\times 10^{12} \text{ g, wet wt.}$)	85 (whole ocean)					

* Data of surface area and mean depth in each ocean for the calculation of masses of air, water and sediment were adapted from Sugimura (198). Biomass of biological samples were modified from Bowen (199).

a: Estimated in troposphere (10 km height).

b: Estimated in upper 1 mm of sediment layer. Sediment was assumed to contain about 50 % of water and have a mass density of 2.

Table 38. Estimated PCB loads (metric tons) in different compartment of the open ocean environment.

Compartment	Ocean	North Pacific	South Pacific	North Atlantic	South Atlantic	Indian	Antarctic	Total load
Air		210	150	190	70	120	50	790
Water ^a		60,000	33,000	90,000	14,000	23,000	10,000	230,000
Sediment		28	15	38	7	12	5	105
Plankton ^b				20 - 240 (whole ocean)				130 ^c
Fish ^b				1 - 80 (whole ocean)				40 ^c
Mammal ^b				2 - 200 (whole ocean)				100 ^c
							Total	231,000

a: PCB loads in water were estimated on the assumption that the concentrations of PCBs are vertically uniform in water column.

b: PCB loads in organisms were estimated from the following probable concentrations (Table 36); plankton 0.5 - 5 ng/g, fish 0.2 - 30 ng/g, mammal (male) 0.05 - 5.0 µg/g. The concentration in mammals was multiplied by half of the biomass data (43×10^{12} g in Table 37) to get the total PCB load in mammals. PCB loads in mammals was not taken into account of female specimens since they have generally low concentrations of PCBs in their bodies than in males' due to the lactational and parturitional loss.

c: Values in medium.

るPCBの濃度は、海水に比べると $10^3 \sim 10^7$ 倍高いが、現存量はきわめて少ない。これは海水の容量に比べ生物量が少ないことによる。北半球の外洋環境には、約15万トンのPCBが現存しており、この量は全外洋環境現存量の2/3に相当する。最大のPCB現存量は北大西洋にあり、約9万トンと推定された。米国の Environmental Studies Board¹⁹⁶⁾は、北大西洋西部海域に、約6万6千トンのPCBが残留することを報告しており、この

海域におけるPCB濃度が大西洋全体の中で比較的高いことを考慮すると、本研究により得られた北大西洋全体のPCB現存量(9万トン)は、ほぼ妥当な推定値と考えられる。

第2節 地球環境におけるPCBの現存量

表39に、全地球環境におけるPCB現存量の推定値を、陸域・沿岸域と外洋域に分けて示した。

第3章で述べたように、瀬戸内環境諸相に残留するPCBは、この地域における推定使用量の12%であった。陸域・沿岸域におけるPCB現存量を推定した例は、他にみあたらない。そこで、瀬戸内環境で得られたPCBの残留率と全世界におけるPCBの累積生産量(約120万トン)²⁰⁰⁾から、地球環境の陸域・沿岸域に残留するPCB量を推定した結果、約14万トンとなった。この量と前節で述べた外洋環境のPCB現存量を合わせると約37万

Table 39. Estimated PCB loads in the terrestrial, coastal and open ocean environment.

Compartment	PCB load (metric tons)	Percentage in total PCB load (A+B)	Percentage in world production
<u>Terrestrial and coastal</u>			
Air	500	0.13	
River and lake water	3,500	0.94	
Seawater	2,400	0.64	
Soil	2,400	0.64	
Sediment	130,000	35	
Biota	4,300	1.1	
Total (A)	143,000	39	
<u>Open ocean</u>			
Air	790	0.21	
Seawater	230,000	61	
Sediment	110	0.03	
Biota	270	0.07	
Total (B)	231,000	61	
Total loads escaped into the environment (A+B) from world production	374,000	100	31
Degraded and incinerated	43,000		4
Land-stocked*	783,000		65
World production	1,200,000		100

* Still in use in electrical equipments and other products, and deposited in landfills.

トンになり、全世界におけるPCBの累積生産量のうち、約31%が地球環境に流出したことになる。Miller²⁰¹⁾は、米国国内の環境中で分解消失したPCB量および焼却処分されたPCB量は、米国で生産されたPCB量(約61万トン)のわずか4%程度であることを報告している。このことから考えると、世界的にみても分解消失したPCBの量はきわめて少ないことが予想され、約4万トン程度と推定される。

結局、PCBの世界累積生産量から環境流出量と分解消失量を差し引いた残余、約78万トンは、まだ環境に流出していない形態で陸上に残っているPCB量ということになる。わが国では、6万トンのPCB生産量のうち、約62%に相当する3万7千トンが、熱媒体や大型変圧器など電気機器を中心とした閉鎖系用途に使用されている²⁰²⁾。米国でも、生産量の54%に相当する34万トンのPCBが現在陸上にあり、その大半はトランスやコンデンサ

ーなど電気機器に使用されている¹⁹⁶⁾。したがって、現在陸上で使用されている大量のPCBが、地球環境におけるPCB汚染の将来を決めると考えてよい。

第3節 PCBのゆくえと海洋汚染の将来

表39から明らかなるように、環境に流出したPCB量のうち、大半は沿岸の底質と外洋海水に残存している。沿岸域の底質に残留しているPCBは、いずれ海水へ溶出し外洋へ流出していくと考えられる。また現在陸上環境に残留するPCBおよび使用中のPCBも、終局的には大気や水を媒体として外洋へ運ばれることが予想される。これまで世界で生産されたPCBの全量が外洋へ流出したと仮定して、海水中のPCB濃度を計算すると、約1 pptになる。この濃度は、PCBの飽和溶解度の1万~10万分の1程度にすぎない。またPCBはきわめて安定であるため、海水

中における分解消失は、ほとんど期待できない。このことより、PCBを長期間保持できる場として、外洋海水がすぐれた機能をもつことがわかる。ところで外洋海中に残留するPCBは、生物に濃縮される。したがって外洋生物資源の利用は、外洋から陸上へPCBが還元される唯一のルートと考えられる。しかしながら、外洋生物に現存するPCB量は、きわめて少ない。生物を介して外洋から陸上へ還元されるPCB量は、大気や水を媒体として陸上から外洋へ運ばれる量に比べ、はるかに少ないと考えてもよい。以上のことより外洋海水は、地球環境におけるPCBのたまり場であり、最終的な到達場所であると推察される。

DDTやHCHなどの有機塩素系農薬は、現在でも一部の開発途上国を中心に使用されているが、環境や人間に対する影響が懸念されはじめたため、その使用量は今後減少していくことが予測されている²⁰³⁾。PCBの環境

影響と毒性影響についても近年社会的関心が急速に高まり、その生産量や新たな使用量は縮小の方向にある。ところがPCBは、これまで閉鎖系用途として使用されてきた量が膨大なため、ここからの流出は新たな環境汚染を引き起こす可能性がある。前節で述べたように、現在陸上で使用されているPCB量は約78万トンと推定され、この量は海洋環境に現存するPCB量の約2倍に相当する。したがってPCBによる海洋汚染の将来は、現在陸上で使用されているPCBの消長に委ねられる。陸上におけるPCBの推定使用量78万トンのうち、大半は耐用年数の長い電気機器に使用されており、その廃棄にともなう環境へのPCBの漏出は、今後長期にわたり継続するおそれがある。この電気機器の廃棄は、1990年代にピークに達するという予測²⁰⁰⁾もあり、PCBを安全に処理する技術、あるいは新たな漏出を抑える方法が開発されなければ、海洋環境中のPCB濃度が、今後上昇してい

くことは避けられないものと考えられる。

第4節 要約

本章では、地球環境に残留するPCBの現存量を推定し、そのゆくえと海洋環境汚染の将来について考察した。

これまで公表された実測値、および本研究により得られた測定結果をもとに、地球環境に残留するPCBの現存量を推定したところ、陸上および沿岸域が約14万トン、外洋域が約23万トンと見積られた。環境中で分解消失したもの、および焼却処分されたもの（約4万トン）を含めると、PCBの環境流出量は約42万トンと推定され、この量は世界の総PCB生産量（約120万トン）の35%を占めている。環境に流出したPCBの大半は、沿岸域の底質と外洋の海水に残留しているが、最終的なPCBのゆくえは、外洋海水であることが推察された。

現在陸上で使用されているPCB量（約78

万トン)は、すでに海洋環境へ流出したPCB量の約2倍に相当し、大半はトランスやコンデンサーなど耐用年数の長い電気機器に使用されている。PCBの生産と新たな使用は、世界的に禁止あるいは規制されたが、電気機器の廃棄にとまない、今後とも長期にわたり環境中へ漏出するおそれがある。したがってPCBによる海洋環境汚染の将来は、現在使用されているPCBの确实な回収と安全な処理に委ねられる。

第7章 総合考察

人工有機化学物質の生産と使用は、第二次世界大戦後急速に進展し、便利で快適な人間生活を支えてきたが、反面予期せぬ環境の汚染や人間への被害が派生したことも厳然たる事実である。人工有機化学物質の使用が人間社会にとって必須のものであるならば、その環境動態、ゆくえ、生物影響などを予測・評価するシステムの開発は肝要な課題であるが、無数とも言える人工有機化学物質のすべてについて検討することは不可能に近い。最も賢明な対応は、人間の環境にとって影響を及ぼすと考えられる代表的な人工有機化学物質について、その環境分布や挙動を詳細に調査し、その成果をもとに一般化しうる予測・評価システムの確立をめざすことであろう。

このような考之のもとに、本研究では人工有機化学物質の代表としてPCBをとりあげ、これまで調査・研究例の少なかった沿岸河口

環境および外洋環境におけるPCBの分布と挙動について研究した。これらの研究結果を総合して、PCBの海洋環境における分布と動態および地球環境におけるゆくえについて考察した。

第1節 海洋環境におけるPCBの分布

図49に、環境中におけるPCBの分布と輸送経路の概要を示す。

化学物質がその使用の場から流出し、広く環境に分布するためには、多少なりとも水に溶け、大気に揮散することが必要である。また、脂溶性が高く、代謝分解を受けにくい物質ほど生物にとりこまれやすく、長期間残留しやすい。本研究でとりあげたPCBは、一般に水に難溶で大気へ揮散しにくい性質をもつが、わずかなではあるが水に溶け、大気へ揮散する(第2章第1節)。また塵質粒子との親和性が高く、湛水状態の土壌中ではほとんど分解されない(第2章第2節)。さらに脂

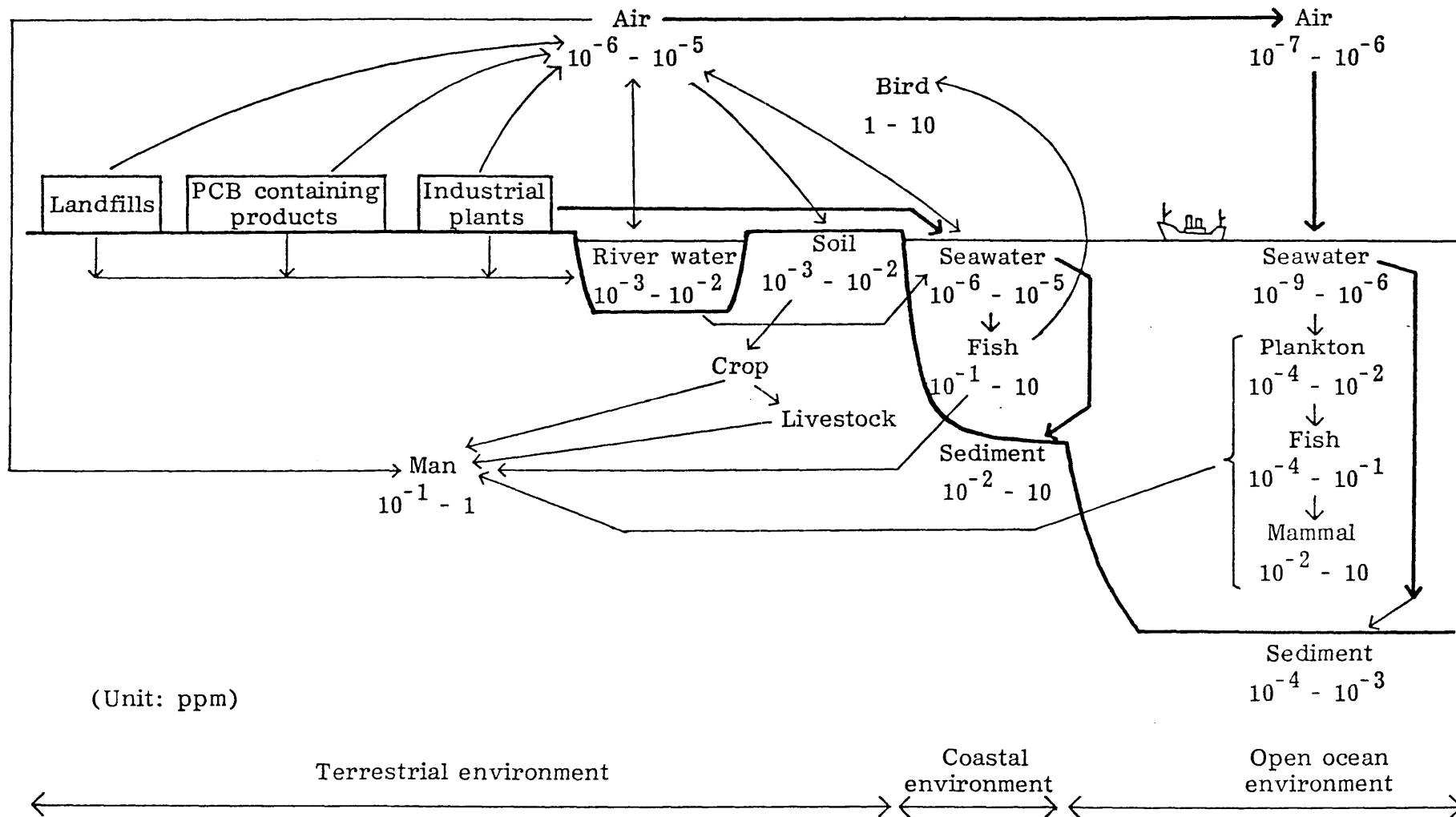


Figure 49. Conceptual distribution and transport pathways of PCBs in the environment.

溶性に富み、消化系経由の吸収率が高く、生体内での分解消失はかなり遅い(第2章第3節)。このような物質特性に加え、PCBは大量に生産され、先進工業国を中心に世界中で使用されたため、陸上沿岸域をはじめ(第3章第1節)、南極海、太平洋、インド洋など外洋域(第4章第1節)のあらゆる環境相から検出され、その汚染は全地球的規模で進行していることが明らかになった。

生産および使用の場から海洋環境へのPCBの輸送ルートは、大気経由と陸水経由が考えられる。瀬戸内海の調査では、大都市工業地帯周辺で局所的、集中的なPCBの汚染が認められた(第3章第1節)。また海水中のPCB濃度と塩分濃度との間の相関は、陸水経由の輸送が主体である有機塩素系農薬に比べ低かった(第3章第2節第1項)。工業用材料として生産されたPCBは、その用途が多岐にわたるため、汚染源は無数に存在するが、沿岸海洋汚染に寄与している主なPCB

源は、沿岸河口域に集中するPCB使用工場と推察された。したがって沿岸海洋へのPCBの輸送は、大気や陸水によるものよりも、PCB使用工場から排水を介して直接海洋へ投入されるルートが主体であると考えられた。一方外洋環境では、大気と海水中のPCB組成がよく類似しており、しかも蒸気圧の高い塩素PCB化合物が富化していたことから（第4章第2節第2項および第3節第1項）、大気経由による輸送が主体であると推察された。

瀬戸内地域環境の環境諸相に残留するPCBは、大気や水環境の濃度が低く、海洋の底質や生物環境で顕著な汚染が認められた（第3章第3節第1項）。一方外洋環境に残留するPCBも、大気・海水と生物の間で明瞭な濃度差が認められた（第4章第2節）。このような環境諸相間における濃度レベルのちがいは、前述した一般的なPCBの物質特性をよく反映している。

一般に外洋環境では、南半球に比べ北半球のPCB濃度が高く、西部太平洋の表層海水では、北半球の中緯度海域で高い濃度分布が観察された(第4章第1節)。同様なPCBの分布パターンは、西部太平洋で捕獲した小型の海産哺乳動物でも認められ(第4章第1節第3項)、海水の汚染が外洋生態系汚染の起点になっていることを証明できた。外洋環境におけるPCBの分布パターンは、北半球の先進工業国を中心に活発なPCBの使用があることを示唆している。

このようなPCBの分布に関する研究結果から考えると、化学物質の環境分布は、生産使用量、使用場所、用途、物理化学的性質、生物化学的性質、など主に物質側の要因によって決まるように思われる。PCBのように、生産使用量が多く、安定で、程度の大小はともかく大気、水、泥、脂質などに移行できる物質は、大規模な空間的スケールで環境中に分布する。同様な分布が予想される人工有機

化学物質は、他にもある。Mirex, Toxapheneなどの殺虫剤や白蟻駆除剤としての用途もあるChlordaneなどは、大量に生産され、現在でも世界的な場で使用があり、環境や生態系への蓄積と毒性影響が懸念されている^{204), 205)}。これらの物質による自然環境の汚染については、まだ包括的な調査研究が行われていない。PCBの研究で得られた知見は、残留性の高い人工有機化学物質の環境分布を予測・評価する際に、有効な指針として活用できる部分がある。

第2節 海洋環境におけるPCBの動態

市販のPCB製品には、多くの異性体や同族体が含まれ(第1章第1節)、ゼフエニールに置換している塩素の数と位置によって、物理化学的性質や生物化学的性質が大きく異なる(第2章)。置換塩素数の少ないPCB化合物は、多いものには比べ水に溶けやすく、大気へ揮散しやすい(第2章第1節)。一方

置換塩素数の多いPCB化合物は、水中の懸濁粒子に吸着しやすく（第2章第3節第1項）、脂質との親和性も高い（第2章第3節第1項）。また生体内における代謝分解は、置換塩素数の少ないPCB化合物ほど著しい（第2章第3節第3項）。このようにPCBは、化合物間の物質特性の幅が広いこと、多様な環境動態を示す。

外洋大気中のPCB組成は、置換塩素数の少ない化合物が主体で、海域間における組成のちがいは、ほとんど認められなかった（第4章第2節第2項）。また南極の昭和基地では、大気中のPCB濃度に季節変動が観察され、陸上におけるPCB放出の影響が短期間で南極まで及ぶことを示唆している（第4章第2節第1項）。外洋大気中に残留するPCBが、置換塩素数の少ない化合物を主体にしていることは、その蒸気圧が高いことから考えれば当然である。また海域間のPCB組成に差がないこと、およびPCB濃度に季節変

動があることは、半球内における大気の循環速度がきわめて速いことによると考えられる。

海水中のPCB組成も置換塩素数の少ない化合物を主体にしていたが、懸濁粒子や底質は置換塩素数の多い化合物の残留が著しかった(第3章第2節第2項, 第4章第3節第1項)。瀬戸内海の海水と底質に残留するPCBは、沿岸河口域に比べ沖合海域の濃度が低く、水を媒体とした輸送過程で、海水中のPCBが懸濁粒子に吸着し、底質として沈積しているものと考えられた(第3章第1節第1項および第2項)。また吉野川河口域の調査では、フロント(潮目)付近で吸着態PCBの高濃度分布が観察され、河口域におけるフロントの形成が、懸濁粒子へのPCBの吸着に重要な役割を果たしているものと推察された(第3章第2節第2項)。またフロント部分の海水に残留するPCBの吸着態/溶解態濃度比とオクタノール/水分配係数の間には、正の相関が認められ、水に難溶で脂溶性の高

い高塩素PCB化合物ほど懸濁粒子に吸着しやすいことが明らかになった(第3章第2節第2項)。一方外洋の表層海水では、置換塩素数の多いPCB化合物の割合が、熱帯海域に比べ冷水海域で少なかった(第4章第3節第1項)。同様の傾向は、暖水域と冷水域に生息する小型歯鯨類の間でも認められた(第4章第3節第1項)。また表層海水中の吸着態PCBの割合は、高緯度冷水域ほど増大した(第4章第3節第2項)。さらに水に対する溶解度が低い高塩素PCB化合物ほど、懸濁粒子に対する吸着依存性の強いことも明らかになった(第4章第3節第2項)。このことより、外洋では、一次生産性の高い高緯度冷水域ほど懸濁粒子によるPCBの沈降除去が活発なこと、さらにこの除去は置換塩素数の多いPCB化合物ほど顕著なこと、などが示唆された。

海洋生物に残留するPCBの組成は、栄養段階によって異なる。西部北太平洋の食物連

鎖系では、高次栄養段階の生物ほど置換塩素数の多いPCB化合物の残留が顕著であった（第5章第3節第1項）。また栄養段階が上がるごとに、PCBの残留濃度と濃縮係数が上昇した（第5章第3節第1項）。フランクトンによるPCBの濃縮は、体表面あるいは体内の脂質への吸収から始まり、水と脂質との間の平衡分配により蓄積濃度が決まると推測された（第5章第3節第2項）。魚介類によるPCBのとりこみは、餌経由と水経由があるが、最終的に体内濃度を決めるのは、水と脂質との間でおこる平衡分配で、鰓がPCB交換の場として機能していると考えられた。魚介類の場合、PCBの水溶解度と生物濃縮係数の間に負の相関が認められ、置換塩素数の多い化合物ほど濃縮蓄積されやすいことが明らかになった。またこのことより、魚介類の代謝能力は弱く、PCB組成の変化に大きな影響を与えていないことが示唆された（第5章第3節第3項）。物質の平衡分配が

主な生物濃縮機構となっている低次栄養段階の海洋生物は、無制限にPCBを蓄積することはないが、水溶解度が低く脂溶性が高い化合物ほど平衡濃度が高くなると推察された。海産哺乳動物スジイルカに残留するPCBは、置換塩素数の少ない化合物の消失が著しく、この種のPCBを活発に代謝していることが示唆された(第5章第3節第4項)。海産哺乳動物は鰓をもたないため、平衡分配によるPCBのとりこみと排泄はない。したがってPCBのとりこみは摂餌により、排泄は肝臓の薬物代謝酵素による代謝分解に依存していると考えられた。

海産哺乳動物の生物濃縮過程では、上記のような要因に加えて、出産、授(受)乳、性、年齢などの生物過程が考慮されねばならない。スジイルカ成熟個体のPCB蓄積量には明瞭な雌雄差が認められ(第5章第1節第2項)、成熟雌は授乳により多量のPCBを排泄していることが明らかになった(第5章第1節第

4項)。またスジイルカの雌では、成熟年齢を境にPCB蓄積量の激減が認められ、授乳による多量のPCBの排泄は、雌におけるPCB蓄積の年齢変動に大きな影響を与えていることが示唆された。さらに高年齢の雌では、加齢にともないPCB蓄積量が増加し、高齢化にともなう出産頻度の減少が推察された(第5章第1節第5項)。一方雄と未成熟雌で得られたPCB蓄積量の年齢変動は、0~20歳付近まで上昇し、以降高齢化にともない漸減傾向を示した(第5章第1節第5項)。0~20歳までのPCB蓄積量の増加は、摂餌によるトリニミ量が代謝による排泄量よりも多いことを示している。また20歳以降でみられたPCB蓄積量のゆるやかな減少は、高齢化にともなう摂餌量の減少により、代謝によるPCBの排泄量が餌からとりこむPCB量を上回ったためと推察された。年齢とともにPCB蓄積量が増加し、摂餌量が減少しても蓄積量の低減がゆるやかなことは、置換塩素数

の多いPCB化合物の分解消失がきわめて遅いことを示しており、高塩素PCB化合物の蓄積量は、寿命の長い高等動物ほど増大することが予想された。

以上PCBの環境動態について考察したが、大気および海水環境では、蒸気圧や水溶解度などPCBの物理化学性に加えて、大気の循環、河口域におけるフロントの形成、海洋の一次生産力など環境側の特性もPCBの動態を決める重要な要因となっている。一方生物環境では、栄養段階によってもPCBの動態を決める要因が異なる。食物連鎖の低次の生物は、PCBの水溶解度や脂溶性など物質側の条件が基本的な要因となっているが、高次の生物は、寿命、薬物代謝能力、摂餌量、出産、授乳など、主に生物側の要因がPCBの動態を決めている。

本研究により得られた知見から考えると、人工有機化学物質の環境動態は、物質サイドの要因と環境サイドの要因の相互作用の過程

として理解される。この過程は、図50のよう
にまとめられる。PCBよりも水溶解度の高
い物質、例えばHCHやChlorobenzeneなど
は、水中に溶存状態で存在するため、主とし
て水汚染物質として機能する。しかしさらに
水溶解度の高い物質、例えばChloroformや
Dichloromethaneなどの低分子量塩素化炭化
水素は、蒸気圧も高くなるため、水中に存在
するよりはむしろ大気へ揮散し、大気汚染物
質として機能する。一方PCBよりも水溶解
度が低いPCTやChlorinated paraffinな
どは、水を媒体とした移動拡散性が乏しいた
め、発生源近辺にとどまり、底質汚染物質と
して機能する。またこの種の物質は分子量が
大きいため、水棲生物に吸収されにくく、そ
れほど生物濃縮性を示さないと考えられる。
環境汚染上最も注目すべき物質群、つまり広
く環境に分布し、生物にも蓄積される物質は、
 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ g/ml程度の水溶解度をもつ。こ
の範囲に属する人工有機化学物質の代表が、

Chlordane, DDT, PCBであり、幅広い物質特性をもつPCBがその典型といえる。

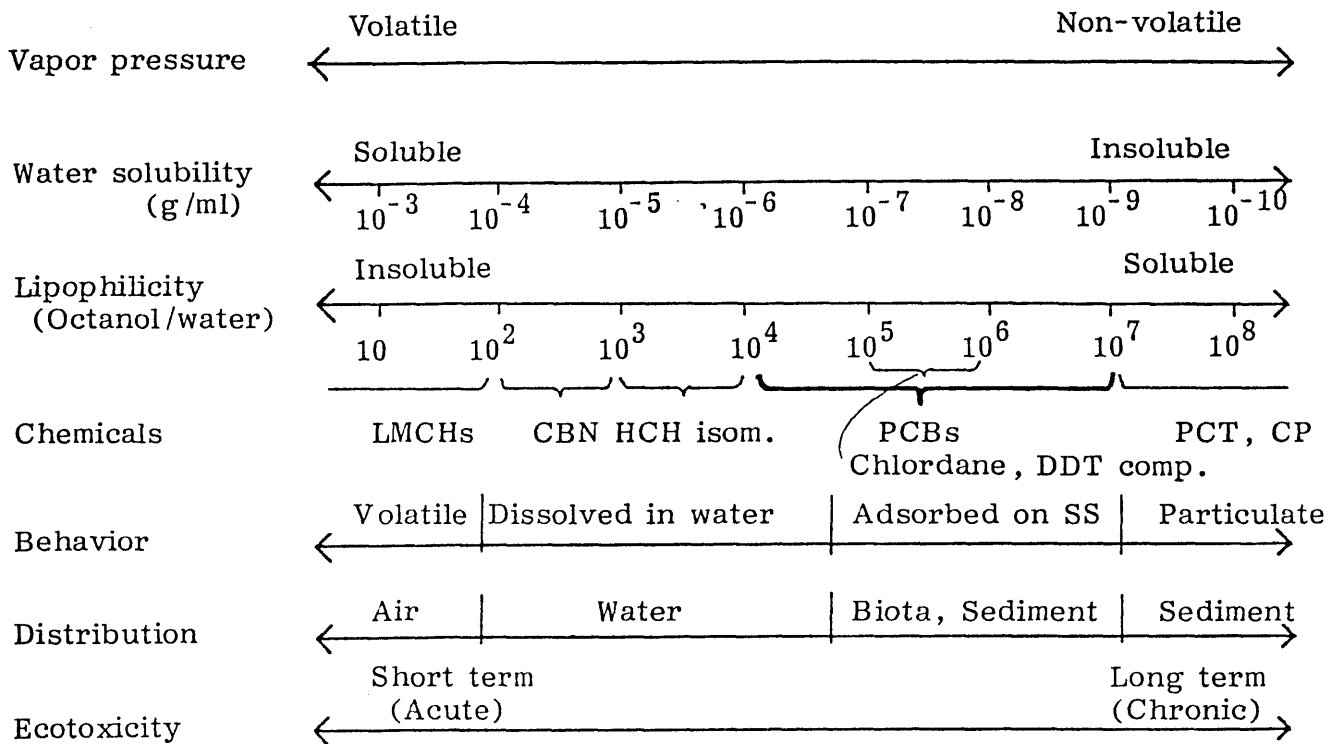


Figure 50. Schematic environmental behavior of man-made organics. LMCHs; Low molecular weight chlorinated hydrocarbons (Chloroform, Carbon tetrachloride etc.), CBN; Chlorobenzene, PCT; Polychlorinated terphenyl, CP; Chlorinated paraffin.

第3節 地球環境におけるPCBのゆくえ

瀬戸内地域をモデルにした陸域・沿岸域の調査では、環境中に残留する総PCB量の94

%が海洋底質に分布していた。さらに海水と魚介類に残留するPCB量を合わせると、総残留量の98%が海洋環境に存在し、PCBによる陸域周辺の汚染は、沿岸海洋に集中していることが明らかになった(第3章第3節第3項)。一方外洋環境では、総PCB残留量の99%が海水中に存在し、PCBを長期間保持できる場として、外洋海水がすぐれた機能をもつことがわかった(第6章第1節)。

沿岸海洋底質のPCBの集中的な蓄積は、海洋へ流出しやすい使用状況(第3章第2節第1項)と懸濁粒子に吸着しやすい性質(第2章第2節第1項)によって生じたと考えられる。一方外洋海水への集中は、その広大な容量、表層から下層への懸濁粒子の沈降と懸濁粒子に対するPCBの高い親和性、などが大きく影響している(第4章第3節)。

これまでに公表された実測値および本研究で得られた測定結果をもとに、地球環境に現存するPCB量を見積ったところ、陸上およ

び沿岸域が約14万トン、外洋域が約23万トンと推定された。環境中で分解消失したもの、および焼却処分されたもの（約4万トン）を含めると、PCBの環境流出量は約42万トンと推定され、この量は世界の総PCB生産量（約120万トン）の約1/3を占めるにすぎなかった（第6章第2節）。生産量の2/3に相当する残余約78万トンは、耐用年数の長い電気機器を中心に、現在もなお陸上で使用されていることが推察された（第6章第3節）。この量は、海洋環境に現存するPCB量の約2倍に相当することから、PCBによる海洋汚染の将来は、現在陸上で使用されているPCBの消長に委ねられると結論された。電気機器に使用されているPCBは、その廃棄に伴わない今後とも長期にわたり環境へ漏出するおそれがあり、PCBを安全に処理する技術、あるいは新たな漏出を抑える方法が開発されなければ、海洋環境中のPCB濃度がさらに上昇する局面もあると考えられた。Bidle-

man ら¹⁰⁵⁾は、外洋大気中におけるPCBの滞留時間を46~70日と見積っている。本研究で推定した西部太平洋貧栄養海域の表層海水中におけるPCBの滞留時間は139~277日（第4章第3節第3項）、大気中の滞留時間より長い。このことは、陸上におけるPCBの使用が継続すれば、熱帯外洋域の表層海水中のPCB濃度が上昇していく可能性もあることを示唆している。

沿岸域の底質に残留しているPCBは、海水の交換により、いずれ外洋へ流出していくと考えられる。外洋の海水は、PCBを保持できる機能と容量をもっている。また海水中におけるPCBの分解消失は、ほとんど期待できない。しかも、外洋から陸上へPCBが還元される量はきわめて少ない（第6章第3節）。このようなことから考えると、外洋環境は、地球環境におけるPCBのたまり場であり、最終的な到達点として機能すると結論される。

以上、地球環境におけるPCBの分布と挙動およびゆくえについて考察したが、人類にとって人工有機化学物質の生産と使用が不可欠である以上、今後ともPCBのような残留性の高い化学物質が生産されることは避けられない。したがってこのような物質群が人間社会に流通し、自然環境へ流出する以前に、その環境動態や生物影響を予測・評価し、安全な使用や廃棄の方策を確立する体制が必要であろう。本研究により得られた知見は、人工有機化学物質の環境分布や挙動の予測、およびその安全な使用と環境の保全に対する指針として活用できる基礎的資料を提供したものと考えられる。また本研究により明らかにできた自然現象や生物過程は、地球化学や生態学の学問分野に、新たな知見を提供したと考えられる。

要 約

1929年以來、先進工業国を中心に大量に生産・使用されたPCBは、地球的規模の環境汚染と生物に対する長期的・慢性的な毒性影響が懸念されている代表的な人工有機化学物質である。PCBによる環境と生物の汚染については、膨大な調査資料が集積されているが、海洋環境における分布と挙動については、調査研究例がきわめて乏しい状況にあった。

本論文では、地球環境におけるPCBの分布と挙動およびゆくえを包括的に理解するため、海洋環境におけるPCBの分布を地球的規模で調査し、その環境動態と物質特性とのかがわりあい、および海洋生態系とその周辺環境との相互作用について地球化学的に研究した。以下にこれを要約する。

第1章：PCBの分離定量法および微量分析法について検討した結果を記載した。マスフラグメントグラフ法およびガスクロマトグ

ラフ法により、市販のPCB製品に含まれるPCB異性体と同族体を79のピークに分離定量する方法を開発した。大気、海水、土壌、底質、生物などの環境試料に残留する微量のPCBを捕集する装置とサンプリング方法を確立した。PCBの微量分析法は、1)、有機塩素系農薬との同時分析法、2)、アルカリ分解法によるPCBのみの分析法を検討し、回収率、再現性、精度、感度について良好な結果を得た。

第2章：室内実験系により、大気、水、土壌、底質、生物系におけるPCBの物質特性について研究した。置換塩素数の少ないPCB化合物は、多いものに比べ水に対する溶解度が高く、大気へ揮散しやすいことがわかった。一方置換塩素数の多い化合物は、底質粒子や脂質との親和性が強く、生物蓄積性や生体内安定性も高いことが明らかになった。

第3章：河口域および沿岸域におけるPCBの分布と挙動について、瀬戸内海を中心に

論じた。PCBによる沿岸海洋の汚染は、都市工業地帯周辺に集中していることを認めた。沿岸海洋へのPCBの輸送ルートは、PCB使用工場からの排水が主体であると考えられた。河口域で形成されるフロントは、PCBの懸濁粒子への吸着と底質への沈積に重要な役割を果たしていることが示唆された。瀬戸内地域の環境諸相に残留するPCB総量の94%は海洋底質に存在し、ここが陸域および沿岸域におけるPCBの蓄積場所として機能していると考えられた。

第4章：外洋環境におけるPCBの分布と挙動について研究した。ベーリング海から南極海に至る西部太平洋およびインド洋の大気海水、生物試料から広くPCBが検出され、地球規模でPCBによる環境汚染が進行していることを認めた。北半球中緯度海域の表層海水と海産哺乳動物に残留するPCBは、高い濃度分布を示した。低緯度暖水域は高緯度冷水域に比べ、表層海水中におけるPCB

の滞留時間が長いと推察された。

第5章：西部北太平洋の外洋生態系を対象に、PCBの生物濃縮について研究した。食物連鎖系に残留するPCBは、栄養段階が上がるごとに、残留濃度および生物濃縮係数の上昇が認められた。低次栄養段階の生物によるPCBの濃縮機構は物質側の条件が、一方高次栄養段階の生物は生物側の条件が、基本的な要因として関与していると考えられた。高次栄養段階のスジイルカでは、年齢によりPCBの蓄積量に変動が認められた。また成熟雌は、授乳により多量のPCBを排泄していることが明らかになった。生物種間のPCB組成を比較した結果、暖水域に生息する小型齒鯨類は、冷水域のものに比べ薬物代謝能力の強いことが示唆された。また海産哺乳動物の薬物代謝能力は、陸上高等動物よりも弱いことが推察された。

第6章：地球環境に残留するPCBの現存量を見積り、海洋環境汚染の将来について論

じた。自然環境に流出したPCBの量は、世界総生産量の約35%で、その大半は沿岸の底質と外洋海水に存在していることが推定された。外洋海水は、地球環境におけるPCBのたまり場であり、最終的な到達点として機能すると考えられた。現在陸上で使用されているPCB量は、すでに海洋環境に流出したPCB量の約2倍に相当すると推定された。したがってPCBによる海洋汚染の将来は、現在陸上で使用されているPCBの消長に委ねられると結論された。

第7章：第6章までの結果にもとづき、PCBの分布と挙動およびゆくえについて総合的に考察した。PCBによる環境汚染は、地球的規模で進行していることが明らかになった。人工有機化学物質の環境分布は、主に物質側の要因によって決まると考えられた。PCBの環境動態は、物質特性に加え、環境側の条件も関与していることがわかった。PCBと同様な物質特性をもつ人工有機化学物質

は、環境汚染上最も問題となることが示唆された。地球環境におけるPCBのゆくえは、外洋海水と推定された。海洋環境におけるPCB汚染の低減をはかるためには、現在陸上で使用されているPCBを安全に処理する技術あるいは環境への新たな漏出をおさえる方法の開発が急務な課題と考えられた。

以上、本研究により得られた知見は、地球環境におけるPCBの分布と挙動を包括的に解明できたばかりでなく、人工有機化学物質の環境動態や安全な使用法および環境の保全を予測・評価する指針として有効な情報を提供したものと考える。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、御便宜を戴いた、東京大学海洋研究所、堀部純男教授、田中昌一教授、東京水産大学、村野正昭教授、国立極地研究所、松田達郎教授、千葉工業大学、鳥居鉄也教授、遠洋水産研究所、大隅清治博士および粕谷俊雄博士、琉球大学理学部、藤山虎也教授に厚く御礼申し上げます。また試料採取に際し御協力いただいた、京都大学農学部、中村 泉助教授、国立科学博物館、宮崎信之博士、国立極地研究所、吉田栄夫教授、愛媛大学農学部、日高秀夫研究員および本田克久研究員に深謝いたします。さらに研究を行なうにあたり終始有益な御助言を賜った、愛媛大学農学部、脇本忠明助教授に厚く御礼申し上げます。このほか多大な御協力を賜った、愛媛大学農学部環境化学研究室の院生、学生の方々に御礼申し上げます。

なお、本研究は、愛媛大学農学部環境保全

学科環境化学研究室、立川 涼教授の御指導の下に行なわれたものであり、同教授に心から御礼申し上げます。また、論文作製にあたり御教示を賜った、名古屋大学農学部農芸化学科土壌学教室、鉦塚昭三教授に深甚の謝意を表します。

文 献

- 1) L. Ember: Study confirms paucity of chemical toxicity data. Chem. Engineer. News 62, 12 (1984)
- 2) 通商産業省：既存化学物質名簿（1974）
- 3) F. Geiss and Ph. Bourdeau: ECDIN, An EC data bank for environmental chemicals. Environ. Qual. Safety 5, 15 (1976)
- 4) SCOPE: Global Environmental Monitoring. A Report Submitted to the United Nations Conference on the Human Environments, Stockholm (1972)
- 5) Ocean Science Committee of the NAS-NRC Ocean Affairs Board: Marine Environmental Quality, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1971, 107 pp.
- 6) GESAMP: Report of an Ad Hoc Panel of IMCO and GESAMP Experts to Review the Environmental Hazards of Noxious Substances Other than Oil Transported by Ships (1972/73)
- 7) H. Schmidt and G. Schultz: Ueber benzidin-(α -di-amidodiphenyl). Ann. Chem. Liebigs 207, 320 (1881)
- 8) O. Hutzinger, S. Safe and V. Zitko: The Chemistry of PCBs, CRC Press, Cleveland, 1974, 269 pp.

- 9) 上田喜一, 南部祥一, 吉田多摩夫, 立川涼, 藤井藤雄, 及川紀久雄: 化学物質の使用量とその環境レベル, I. PCBおよび水銀, 公害と対策 12, 1254 (1976)
- 10) S. Jensen: A new chemical hazard. *New Scientist* 32, 612 (1966)
- 11) E. D. Goldberg, P. Butler, P. Meire, D. Menzel, R. Risebrough and L. F. Stickel: Chlorinated Hydrocarbons in the Marine Environment, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1971, 42 pp.
- 12) M. Zell, H. J. Neu and K. Ballschmiter: Identifizierung der PCB-komponenten durch retentionsindexvergleich nach kapillar-gaschromatographie. *Chemosphere* 6, 69 (1977)
- 13) 立川 涼, 脇本忠明: ホリ塩化ビフェニール — アルカリ分解法 —, 公害分析指針, 水・土壌編, 3-a, 共立出版, 東京, 1972, pp. 45~56
- 14) 鶴川昌弘, 中村彰夫, 榎本 隆: PCBの数值化法に関する研究, 食品衛生学雑誌 14, 415 (1973)
- 15) S. Jensen and G. Sundström: Structure and levels of most chlorobiphenyls in two technical PCB products and in human adipose

tissue. *AMBIO* 3, 70 (1974)

- 16) 中村彰夫, 榎本 隆: PCBの数値化法に関する研究 — Apiezon Lカラムによる解析 —, *食品衛生学雑誌* 18, 1 (1977)
- 17) D. Sissons and D. Welti: Structural identification of polychlorinated biphenyls in commercial mixtures by gas-liquid chromatography, nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 60, 15 (1971)
- 18) 立川 涼, 田辺信介, 吉田多摩夫: 人工有機化合物, 海洋環境調査法, 日本海洋学会編, 恒星社厚生閣, 東京, 1979, pp. 232 ~ 269
- 19) 脇本忠明, 福島 実, 立川 涼, 小川恒彦: 調整シリカゲルによるPCBとDDEおよび他の有機塩素殺虫剤との分離, *日本農芸化学会誌* 49, 499 (1975)
- 20) 脇本忠明, 立川 涼, 小川恒彦: PCBの残留分析法, *公害と対策* 7, 517 (1971)

- 21) 脇本忠明, 立川 涼, 小川恒彦: "アルカリ分解法" による PCB, PCT 分析法の補遺, 日本農芸化学会誌 49, 57 (1975)
- 22) J. M. Miles, L. F. Fetzer, G. W. Pearce: Collection and determination of trace quantities of pesticides in air. Environ. Sci. Technol. 4, 420 (1970)
- 23) 脇本忠明, 立川 涼, 小川恒彦, 渡辺 功: 乾式採気法による大気中の有機塩素化合物の定量法, 分析化学 23, 790 (1974)
- 24) C. G. Simon and T. F. Bidleman: Sampling airborne polychlorinated biphenyls with polyurethane foam — chromatographic approach to determining retention efficiencies. Anal. Chem. 51, 1110 (1979)
- 25) J. W. Eichelberger and J. J. Lichtenberg: Carbon adsorption for recovery of organic pesticides. J. Amer. Water Works Ass. 63, 25 (1971)
- 26) E. D. Scura and V. E. McClure: Chlorinated hydrocarbons in sea water: Analytical method and levels in the Northeastern Pacific. Mar. Chem. 3, 337 (1975)

- 27) 南部 祥一, 相沢 貴子: 蓄積性汚染物質の予測システムの確立に関する研究, 環境庁企画調整局報告書 (1976)
- 28) 吉田 多摩夫: 同上 (1975)
- 29) G. A. Junk, J. J. Richard, M. D. Grieser, D. Witiak, M. D. Arguello, R. Vick, H. J. Svec, J. S. Fritz and G. V. Calder: Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. *J. Chromatogr.* 99, 745 (1974)
- 30) G. R. Harvey and W. G. Steinhauer: Transport pathways of polychlorinated biphenyls in Atlantic water. *J. Mar. Res.* 34, 561 (1976)
- 31) D. L. Elder and J. P. Villeneuve: Polychlorinated biphenyls in the Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 8, 19 (1977)
- 32) R. Dawson and J. P. Riley: Chlorine-containing pesticides and polychlorinated biphenyls in British coastal waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 4, 55 (1977)
- 33) 千葉 幹雄: PCB汚染とその分析法, ライスイス, 東京, 1973, 235 pp.
- 34) 立川 涼: PCBの分析法 (I), *PPM* 4, 56 (1973)

- 35) 脇本忠明, 立川 涼: PCBの分析法(II), PPM 4, 46 (1973)
- 36) 公害関係法令・解説集: 水質汚濁に係る環境基準について, ぎょうせい社, 東京, 1978, pp. 52~59
- 37) 公害関係JIS要覧2: K0093工場排水中のホリ塩化ビフェニール(PCB)の試験方法(1979)
- 38) 田中信介, 立川 涼: 沿岸域および河口域における人工有機化合物の動態, 沿岸海洋研究ノート 19, 9 (1981)
- 39) N. Nelson: Chairman, panel on hazardous substances, polychlorinated biphenyls — environmental impact. Environ. Res. 5, 249 (1972)
- 40) I. C. T. Nisbet and A. F. Sarofin: Rates and routes of transports of PCBs in the environment. Environ. Hlth Perspect. 1, 21 (1972)
- 41) D. Mackay and A. W. Wolkoff: Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere. Environ. Sci. Technol. 7, 611 (1973)
- 42) R. Haque, D. W. Schemedding and V. H. Freed: Aqueous solubility,

- adsorption, and vapor behavior of polychlorinated biphenyl Aroclor 1254. *Environ. Sci. Technol.* 8, 139 (1974)
- 43) J. Lawrence and H. M. Tosine: Adsorption of polychlorinated biphenyls from aqueous solutions and sewage. *Environ. Sci. Technol.* 10, 381 (1976)
- 44) R. N. Dexter and S. P. Pavlou: Mass solubility and aqueous activity coefficients of stable organic chemicals in the marine environment: polychlorinated biphenyls. *Mar. Chem.* 6, 41 (1978)
- 45) R. Haque and D. W. Schemedding: A method of measuring the water solubility of hydrophobic chemicals: Solubility of five polychlorinated biphenyls. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 14, 13 (1975)
- 46) M. C. Lee and E. S. K. Chain: Solubility of polychlorinated biphenyls and capacitor fluid in water. *Water Res.* 13, 1249 (1979)
- 47) 立川 涼: 現状にみる PCB 汚染の問題点, *PPM* 3, 1 (1972)
- 48) 立川 涼: PCB による環境と生物の汚染, *日本生態学会誌* 23, 74 (1973)
- 49) G. S. Sayler and R. R. Colwell: Partitioning of mercury and polychlorinated biphenyl by oil, water, and suspended sediment.

- Environ. Sci. Technol. 10, 1142 (1976)
- 50) 児玉剛則, 萩田晴久: PCBの地球化学的サイクル, 地球化学 12, 18 (1978)
- 51) Y. Hiraizumi, M. Takahashi and H. Nishimura: Adsorption of polychlorinated biphenyls onto sea bed sediment, marine plankton, and other adsorbing agents. Environ. Sci. Technol. 13, 580 (1979)
- 52) R. Haque and D. Schemedding: Studies on the adsorption of selected polychlorinated biphenyl isomers on several surfaces. J. Environ. Sci. Hlth B11, 129 (1976)
- 53) Y. Iwata, W. E. Westlake and F. A. Gunther: Varying persistence of PCBs in six California soils under laboratory conditions. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 9, 204 (1973)
- 54) E. S. Tucker, W. J. Litschgi and W. M. Mees: Migration of polychlorinated biphenyls in soil induced by percolating water. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 13, 86 (1975)
- 55) A. Leo, C. Hansch and D. Elkins: Partition coefficients and their uses. Chem. Rev. 71, 525 (1971)
- 56) W. B. Neely, D. R. Branson and G. E. Blau: Partition coefficient to measure bioconcentration potential of organic chemicals in fish. Environ. Sci. Technol. 8, 1113 (1974)

- 57) C. T. Chiou, V. H. Freed, D. W. Schemedding and R. L. Kohnert: Partition coefficient and bioaccumulation of selected organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 11, 475 (1977)
- 58) D. Mackay: Correlation of bioconcentration factors. *Environ. Sci. Technol.* 16, 274 (1982)
- 59) D. Mackay, A. Bobra, W. Y. Shiu and S. H. Yalkowsky: Aqueous solubility of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere* 9, 257 (1980)
- 60) S. W. Karickhoff, D. S. Brown and T. A. Scott: Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.* 13, 241 (1979)
- 61) R. P. Schwarzenbach and J. Westall: Transport of nonpolar organic compounds from surface to groundwater, laboratory sorption study. *Environ. Sci. Technol.* 15, 1360 (1981)
- 62) R. W. Gossett, D. A. Brown and D. R. Young: Southern California Coastal Water Research Project Report, pp.149-156 (1981-1982)
- 63) P. W. Albro and R. Thomal: Intestinal absorption of hexachlorocyclohexane isomers in rats. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 12, 289 (1974)
- 64) P. W. Albro and L. Fishbein: Intestinal absorption of polychlorinated biphenyls in rats. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8, 26 (1972)
- 65) P. D. Guiney and R. E. Peterson: Distribution and elimination of a

- polychlorinated biphenyl after acute dietary exposure in yellow perch and rainbow trout. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 9, 667 (1980)
- 66) H. Yoshimura and H. Yamamoto: A novel route of excretion of 2,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl in rats. Bull Environ. Contam. Toxicol. 13, 681 (1975)
- 67) 鈴木泰三, 田崎京一, 星 猛: 一般生理学入門. 南山堂, 東京, 1979, pp. 328 ~ 337.
- 68) B. Janson, S. Jensen, M. Olsson, L. Renberg, G. Sundström and R. Vaz: Identification by GC-MS of phenolic metabolites of PCB and *p,p'*-DDE isolated from Baltic guillemot and seal. AMBIO 4, 93 (1975)
- 69) M. Zell and K. Ballschmiter: Baseline studies of the global pollution, III. Trace analysis of polychlorinated biphenyls by ECD glass capillary gas chromatography in environmental samples of different trophic levels. Fresen. Z. Anal. Chem. 304, 337 (1980)
- 70) J. C. Duinker and M. T. J. Hillebrand: Composition of PCB mixtures in biotic and abiotic marine compartments (Dutch Wadden Sea). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 31, 25 (1983)
- 71) O. Hutzinger, D. M. Nash, S. Safe, A. S. W. Defrinas, R. J. Nor-

- strom, D. J. Wildish and V. Zitko: Polychlorinated biphenyls: Metabolic behavior of pure isomers in pigeons, rats, and brook trout. *Science* 178, 312 (1972)
- 72) M. J. Melancon, Jr. and J. J. Lech: Isolation and identification of a polar metabolite of tetrachlorobiphenyl from bile of rainbow trout exposed to ^{14}C -tetrachlorobiphenyl. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 15, 181 (1976)
- 73) R. H. Hinz and F. Matsumura: Comparative metabolism of PCB isomers by three species of fish and the rat. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 18, 631 (1977)
- 74) A. J. Niimi and B. G. Oliver: Biological half-lives of polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in whole fish and muscle of rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Can. J. Fish. Aquatic Sci.* 40, 1388 (1983)
- 75) D. B. Peakall: PCBs and environmental effects. *CRC Critical Review in Environmental Control*, September 1975, CRC Press, Florida, pp. 469-508
- 76) R. Tatsukawa and T. Wakimoto: The fate of PCB's in the environment. *Environ. Qual. Safe.* 4, 188 (1975)
- 77) U.S. National Research Council: Polychlorinated Biphenyls, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1979, 182 pp.

- 78) D. Mackay, S. Paterson, S. J. Eisenreich and M. S. Simmons:
Physical Behavior of PCBs in the Great Lakes, Ann Arbor Science,
Michigan, 1983, 442 pp.
- 79) 立川 涼, 渡辺 功: 水質のPCB汚染,
食の科学 8, 55 (1972)
- 80) 磯野直秀, 藤原邦達: PCBによる汚染
I — 性状・用途・環境汚染, 科学 42,
312 (1972)
- 81) 福島 実, 川合真一郎, 小田国雄, 宇野
源太: 琵琶湖, 淀川水系および大阪湾に
おける人工有機化学物質の分布と挙動に
ついて, 生活衛生 20, 127 (1977)
- 82) 環境庁: 昭和48年度全国環境(水質・底
質)調査結果の概要(PCB編), (1974)
- 83) 立川 涼: 水質汚濁 — 特にPCB汚染
について —, 環境情報科学 1, 21
(1972)
- 84) A. V. Holden: Source of polychlorinated biphenyl contamination in
the marine environment. Nature 228, 1220 (1970)
- 85) T. T. Schmidt, R. W. Risebrough and F. Gress: Input of polychlori-

- nated biphenyls into California coastal waters from urban sewage outfalls. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 6, 235 (1971)
- 86) 石丸 優, 片山幸士, 喜多山 繁, 石田 紀郎, 高橋信義, 松崎 隆: 故紙再生におけるPCB, PCTによる環境汚染(Ⅲ) — 底質中のPCBの組成変化 —, 京都大学農学部附属演習林報告 50, 231 (1978)
- 87) 環境庁企画調整局: ポリ塩化ビフェニール(3), 生物汚染(7), (1973)
- 88) 水産庁: 昭和47年度魚介類のPCB汚染状況実態調査結果(1973)
- 89) 水産庁: 昭和48年度漁業公害調査(PCB)結果の概要(1973)
- 90) V. Zitko and P. M. K. Choi: PCB and other industrial halogenated hydrocarbons in the environment. Fish. Res. Board Can., Technical Report 272 (1971) [訳: 公害と対策 8, 347 (1972)]
- 91) S. Jensen, A. G. Johnels, M. Olsson and G. Otterlind: DDT and PCB in herring and cod from the Baltic, the Kattegat and the

- Skagerrak. AMBIO Special Report (1), 71 (1972)
- 92) R. W. Risebrough: Chlorinated hydrocarbons in marine ecosystems. In, Chemical Fallout, M. W. Miller and G. G. Berg eds., Charles C Thomas Publish., Illinois, 1969, pp. 5-23
- 93) C. A. Edwards: Insecticide residues in soil. Residue Rev. 13, 83 (1966)
- 94) J. Perfect: The environmental impact of DDT in a tropical agro-ecosystem. AMBIO 9, 16 (1980)
- 95) 高橋 裕, 阪口 豊: 日本の川, 科学 46, 488 (1976)
- 96) L. V. Sick, C. C. Johnson and R. Engel: Trace metal enrichment in the biotic and abiotic components of an estuarine tidal front. J. Geophys. Res. 83, 4659 (1978)
- 97) S. P. Murray: The effects of weather systems, currents, and coastal processes on major oil spills at sea. In, Pollutant Transfer and Transport in the Sea, Vol. 2, G. Kullenberg ed., CRC Press, Boca Raton, 1982, pp. 169-227
- 98) 前田 勝: 物質輸送と潮目, 沿岸海洋 / -ト 21, 139 (1984)
- 99) 榎本 隆: 有機塩素化合物の食品・人体

汚染, 環境技術 13, 389 (1984)

- 100) 立川 涼, 川北啓子, 脇本忠明: 食事から摂取するPCB量, 家政学雑誌 24, 466 (1973)
- 101) R. W. Risebrough. G. W. Carmingnani: Chlorinated hydrocarbons in antarctic birds. In, Proc. Colloq. Conserv. Problems in Antarctica, P. B. C. Lawrence ed., Allen Press, Kansas, 1972, pp. 63-70
- 102) G. R. Harvey and W. G. Steinhauer: Atmospheric transport of polychlorobiphenyls to the North Atlantic. Atmos. Environ. 8, 777 (1974)
- 103) T. F. Bidleman and C. E. Olney: Chlorinated hydrocarbons in the Sargasso Sea atmosphere and surface water. Science 183, 516 (1974)
- 104) E. Atlas and C. S. Giam: Global transport of organic pollutants: ambient concentrations in the remote marine atmosphere. Science 211, 163 (1981)
- 105) T. F. Bidleman, E. J. Christensen, W. N. Billings and R. Leonard: Atmospheric transport of organochlorines in the North Atlantic Gyre. J. Mar. Res. 39, 443 (1981)
- 106) P. M. Williams and K. J. Robertson: Chlorinated hydrocarbons in

- sea-surface films and subsurface waters at nearshore stations and in the north central Pacific Gyre. U.S. NOAA Fish. Bull. 73, 445 (1975)
- 107) C. S. Giam, R. L. Richradson and M. G. Wong: Polychlorinated biphenyls in antarctic biota. *Antarctic J. U.S.* 8, 303 (1973)
- 108) G. R. Harvey, H. P. Miklas, V. T. Bowen and W. G. Steinhauer: Observations on the distribution of chlorinated hydrocarbons in Atlantic Ocean organisms. *J. Mar. Res.* 32, 103 (1974)
- 109) G. W. Bowes and C. T. Jonkel: Presence and distribution of polychlorinated biphenyls (PCB) in arctic and subarctic marine food chains. *J. Fish. Res. Board Can.* 32, 2111 (1975)
- 110) T. J. O'Shea, R. L. Brownell, Jr., D. R. Clark, Jr., W. A. Walker, M. L. Gay and T. G. Lamont: Organochlorine pollutants in small cetaceans from the Pacific and South Atlantic Oceans, November 1968 - June 1976. *Pest. Monit. J.* 14, 35 (1980)
- 111) Ocean Science Board: Halogenated hydrocarbons. In, *The Tropospheric Transport of Pollutants and Other Substances to the Oceans*, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1978, pp. 146-168
- 112) C. S. Giam, E. Atlas, H. S. Chan and G. S. Neff: Phthalate esters, PCB, and DDT residues in the Gulf of Mexico atmosphere. *Atmos.*

- Environ. 14, 65 (1980)
- 113) G. Czeplak and C. Junge: Studies of interhemispheric exchange in the troposphere by a diffusion model. *Advances in Geophysics* 18B, 57 (1974)
- 114) G. R. Harvey, W. G. Steinhauer and H. P. Miklas: Decline of PCB contaminations in North Atlantic surface water. *Nature* 252, 387 (1974)
- 115) G. R. Harvey, W. G. Steinhauer and J. M. Teal: Polychlorobiphenyls in North Atlantic Ocean water. *Science* 180, 643 (1973)
- 116) C. E. Olney and T. L. Wade: Chlorinated hydrocarbon in the marine atmosphere and sea surface microlayer. IDOE Workshop on Baseline Measurement, Brookhaven, N. Y., May 22-26, 1972
- 117) T. F. Bidleman, C. P. Rice and C. E. Olney: High molecular weight chlorinated hydrocarbons in the air and sea: Rates and mechanisms of air/sea transfer. In, *Marine Pollution Transfer*, H. L. Windon and R. A. Duce eds., Heath & Co., Lexington, 1976, pp. 323-334
- 118) R. W. Risebrough and V. Vreeland: PCB residues in Atlantic zooplankton. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 8, 345 (1982)
- 119) E. D. Goldberg: Halogenated hydrocarbons, In, *The Health of the Oceans*, The Unesco Press, Paris, 1976, pp. 47-77

- 120) 村山花子, 相馬すが, 飯田 優, 高木光造: オホーツク海およびベーリング海産魚類筋肉中のPCB含量について, 函館短期大学研究報告 17, 1 (1976)
- 121) 高木光造, 村山花子, 相馬すが: 東部ベーリング海産数種カレイ類のPCB含量について, 日本水産学会誌 41, 685 (1975)
- 122) R. F. Addison and T. G. Smith: Organochlorine residue levels in Arctic ringed seals: variation with age and sex. *Oikos* 25, 335 (1974)
- 123) E. W. Born, I. Kraul and T. Kristensen: DDT and PCB in the Atlantic walrus (*Odobenus rosmarus rosmarus*) from the Thule district, North Greenland. *Arctic* 34, 255 (1981)
- 124) R. Frank, K. Ronald and H. E. Braun: Organochlorine residues in harp seal (*Pagophilus groenlandicus*) caught in eastern Canadian waters. *J. Fish. Res. Board Can.* 30, 1053 (1973)
- 125) R. F. Addison, S. R. Kerr, J. Dale and D. E. Sergeant: Variation of organochlorine residue levels with age in Gulf of St. Lawrence harp seals (*Pagophilus groenlandicus*). *J. Fish. Res. Board Can.*

30, 595 (1973)

- 126) A. G. Taruski, C. E. Olney and H. E. Winn: Chlorinated hydrocarbons in cetaceans. *J. Fish. Res. Board Can.* 32, 2205 (1975)
- 127) D. E. Gaskin, G. J. D. Smith, P. W. Arnold, M. V. Louisy, R. Frank, M. Holdrinet and J. W. Mcwade: Mercury, DDT, Dieldrin and PCB in two species of odontoceti (cetacea) from St. Lucia, Lesser Antilles. *J. Fish. Res. Board Can.* 31, 1235 (1974)
- 128) K. A. Rahn: Relative importance of North America and Eurasia sources of Arctic aerosol. *Atmos. Environ.* 15, 1447 (1981)
- 129) 上田 豊: 東南極みづほ高原付近の気象状況, 南極資料 41, 42 (1971)
- 130) M. Oehme and H. Stray: Quantitative determination of ultra-traces of chlorinated compounds in high-volume air samples from the Arctic using polyurethane foam as collection medium. *Frezen. Z. Anal. Chem.* 31, 665 (1982)
- 131) O. J. Koblentz-Mishke, V. V. Volkovinsky and J. G. Kabanoba: Plankton primary production of the world ocean. In, *Scientific Exploration of the South Pacific*, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1970, pp. 183-193
- 132) D. Lal: The oceanic microcosm of particles. *Science* 198, 997 (1977)

- 133) O. Holm-Hansen, S. Z. El-Sayed, G. A. Franceschini and R. L. Cuhel: Primary production and the factors controlling phytoplankton growth in the Southern Oceans. In, Adaptations within Antarctic Ecosystems: Proceeding of the Third SCAR Symposium on Antarctic Biology, G. A. Llano ed., Gulf Publishing Co., Houston, 1977, pp. 11-50
- 134) 角皆静男, 栗木新一郎: 海洋化学 — 化学で海を解く, 西村雅吉編, 産業図書, 東京, 1983, 286 pp.
- 135) E. L. Elder and S. W. Fowler: Polychlorinated biphenyls: Penetration into the deep ocean by zooplankton fecal pellet transport. *Science* 197, 459 (1977)
- 136) R. B. Jonas and F. K. Pfaender: Chlorinated hydrocarbon pesticides in western North Atlantic Ocean. *Environ. Sci. Technol.* 10, 770 (1976)
- 137) D. C. Biggs, C. D. Powers, R. G. Lowland, H. B. O'Connors, Jr. and C. F. Wurster: Uptake of polychlorinated biphenyls by natural phytoplankton assemblages: field and laboratory determination of ^{14}C -PCB particulate-water index of sorption. *Environ. Pollut. Ser. A* 22, 101 (1980)

- 138) 関 文威：海の中の物質交代，海と人間，佐々木忠義編，岩波，東京，1981，pp. 79 - 98
- 139) V. E. McClure: Transport of heavy chlorinated hydrocarbons in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 10, 1223 (1976)
- 140) C. E. Junge: Basic considerations about trace constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In, *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments*, I. H. Suffet ed., Part 1, Wiley-Interscience, N.Y., 1977, pp. 7-25
- 141) P. V. Doskey and A. W. Andren: Modeling the flux of atmospheric polychlorinated biphenyls across the air/water interface. *Environ. Sci. Technol.* 15, 705 (1981)
- 142) E. Suess: Particulate organic carbon flux in the oceans — surface productivity and oxygen utilization. *Nature* 288, 260 (1980)
- 143) S. W. Fowler and L. F. Small: Sinking rates of euphausiid fecal pellets. *Limnol. Oceanogr.* 17, 293 (1972)
- 144) S. Tsunogai, N. Uematsu, N. Tanaka, K. Harada, E. Tanoue and N. Handa: A sediment trap experiment in Funaka Bay, Japan: "Upward Flux" of particulate matter in sea water. *Mar. Chem.* 9, 321 (1980)

- 145) S. Honjo: Material fluxes and mode of sedimentation in the meso-pelagic and bathypelagic zones. *J. Mar. Res.* 38, 53 (1980)
- 146) 田上英一郎, 半田暢彦: 北部北太平洋海域における有機物の鉛直輸送、地球化学 14, 16 (1980)
- 147) G. M. Woodwell, P. P. Craig and H. A. Johnson: DDT in the biosphere: Where does it go? *Science* 174, 1101 (1971)
- 148) B. J. Le Boeuf and M. L. Bonnel: DDT in California sealions. *Nature* 234, 108 (1971)
- 149) A. V. Holden: Pollutants and seals — A review. *Mammal Rev.* 8, 53 (1978)
- 150) P. J. H. Reijnders: Organochlorine and heavy metal residues in harbour seals from the Wadden Sea and their possible effects on reproduction. *Netherlands J. Sea Res.* 14, 30 (1980)
- 151) D. E. Gaskin, M. Holdrinet and R. Frank: Organochlorine pesticide residues in harbour porpoise from the Bay of Fundy region. *Nature* 233, 499 (1971)
- 152) E. B. Ofstad and K. Martisen: Persistent organochlorine compounds in seals from Norwegian coastal waters. *AMBIO* 12, 262 (1983)
- 153) P. Donkin, S. V. Mann and E. I. Hamilton: Polychlorinated biphenyl,

- DDT and dieldrin residues in grey seal (*Halichoerus grypus*) males, females and mother-fetus pairs samples at the Farne Islands, England, during the breeding season. *Sci. Total Environ.* 19, 121 (1981)
- 154) M. Olsson, A. G. Johnels and R. Vaz: DDT and PCB levels in seals from Swedish waters. The Occurrence of aborted seal pups. In, *Proceedings from the Symposium of the Seal in the Baltic, Lidingö, Sweden SNV PM 591, 1975, pp. 43-65*
- 155) H. Helle, M. Olsson and S. Jensen: PCB levels correlated with pathological changes in seal uteri. *AMBIO* 5, 261 (1976)
- 156) A. Knap and T. Jickells: Trace metals and organochlorines in the goosebeaked whale. *Mar. Pollut. Bull.* 14, 271 (1983)
- 157) D. E. Gaskin, R. Frank, M. Holdrinet, K. Ishida, C. J. Walton and M. Smith: Mercury, DDT and PCB in harbour seals (*Phoca vitulina*) from the Bay of Fundy and Gulf of Maine. *J. Fish. Res. Board Can.* 30, 471 (1973)
- 158) D. Jones, K. Ronald, D. V. Lavigne, R. Frank, M. Holdrinet and J. F. Uthe: Organochlorine and mercury residues in the harp seal (*Pagophilus groenlandicus*). *Sci. Total Environ.* 5, 181 (1976)
- 159) R. F. Addison and P. E. Brodie: Organochlorine residues in mater-

- nal blubber, milk and pup blubber from grey seals (*Halichoerus grypus*) from Sable Island, Nova Scotia. J. Fish. Res. Board Can. 34, 937 (1977)
- 160) 葉師寺 積: PCBの母子間移行に関する分析化学的研究, 学位論文, 名古屋大学農学部, 1982, 297 pp.
- 161) S. Kawai and M. Fukushima: Relation between the lipid composition and the concentrations of organochlorine compounds in the various organs of striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*). In, Studies on the Levels of Organochlorine Compounds and Heavy Metals in the Marine Organisms, T. Fujiyama ed., University of Ryukyus, Okinawa, 1981, pp. 85-96
- 162) 山内邦男: 人乳成分の化学 — 牛乳成分とどう違うか, II. 脂質、糖質、無機質およびビタミン, 日本農芸化学会誌 53, 47 (1979)
- 163) N. Miyazaki: Growth and reproduction of *Stenella coeruleoalba* off the Pacific coast of Japan. Sci. Rep. Whales Res. Inst. 29, 21 (1977)
- 164) N. Miyazaki, Y. Fujise and T. Fujiyama: Body and organ weight of

- striped dolphins off the Pacific coast of Japan. Sci. Rep. Whales Res. Inst. 33, 27 (1981)
- 165) D. R. Clark, Jr. and T. G. Lamont: Organochlorine residues in female and nursing young of the big brown bat (*Eptesicus fuscus*). Bull. Environ. Contam. Toxicol. 15, 1 (1976)
- 166) H. Kodama and H. Ota: Transfer of polychlorinated biphenyls to infants from their mothers. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 35, 95 (1980)
- 167) A. V. Holden: Monitoring organochlorine contamination of the marine environment by the analysis of residues in seals. In, Marine Pollution and Sea Life, M. Ruivo ed., FAO, London, 1972, pp. 266-271
- 168) P. B. Heppleston: Organochlorines in British grey seals. Mar. Pollut. Bull. 4, 44 (1973)
- 169) H. E. Drescher, U. Harms and E. Huschenbeth: Organochlorines and heavy metals in the harbour seal (*Phoca vitulina*) from the German North Sea coast. Mar. Biol. 41, 99 (1977)
- 170) U. Harms, H. E. Drescher and E. Huschenbeth: Further data on heavy metals and organochlorines in marine mammals from German coastal waters. Meeresforschung 26, 153 (1977)
- 171) T. Kasuya: The life history of Dall's porpoise with special reference

- to the stock off the Pacific coast of Japan. Sci. Rep. Whales Res. Inst. 30, 1 (1978)
- 172) W. J. Houak: The taxonomic status of the species of the porpoise genus *Phocoenoides*. Proceedings of the Scientific Consultation on Marine Mammals, FAO, 1976, pp. 1-13
- 173) 西脇昌治: 鯨類・鰭脚類, 東京大学出版会, 東京, 1965, 439 pp.
- 174) N. Miyazaki, T. Kasuya and M. Nishiwaki: Distribution and migration of two species of *Stenella* in the Pacific coast of Japan. Sci. Rep. Whales Res. Inst. 26, 227 (1974)
- 175) 宮崎信之: カズハゴンドウの集団上陸, 動物と自然 13, 2 (1983)
- 176) 真鍋武彦: PCB分布の地域的特性, 1. 近海, 水産学シリーズ18, 海洋生物のPCB汚染, 日本水産学会編, 恒星社厚生閣, 東京, 1977, pp. 79~93
- 177) R. T. Delong, W. G. Gilmartin and J. G. Simpson: Premature births in California sealions: Association with high organochlorine pollutant residue levels. Science 181, 1168 (1973)
- 178) E. Helle, M. Olsson and S. Jensen: DDT and PCB levels and repro-

- duction in ringed seal from the Bothnian Bay. *AMBIO* 5, 188 (1976)
- 179) G. M. Woodwell, C. F. Wurster, Jr. and P. A. Issacson: DDT residues in an east coast estuary: A case of biological concentration of a persistent insecticide. *Science* 15, 821 (1967)
- 180) S. Jensen, G. Johnels, M. Olsson and G. Otterlind: DDT and PCB in marine animals from Swedish waters. *Nature* 224, 247 (1969)
- 181) D. J. H. Phillips: Quantitative Aquatic Biological Indicators, K. Mellanby ed., Appl. Sci. Publisher, London, 1980, 488 pp.
- 182) J. E. Keil, L. E. Priester and S. H. Sandifer: Polychlorinated biphenyl (Aroclor 1242): Effects of uptake on growth, nucleic acids, and chlorophyll of a marine diatom. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6, 156 (1971)
- 183) J. R. Clayton, Jr., S. P. Pavlou and N. F. Breitner: Polychlorinated biphenyls in coastal marine zooplankton: Bioaccumulation by equilibrium partitioning. *Environ. Sci. Technol.* 11, 676 (1977)
- 184) S. P. Pavlou and R. N. Dexter: Distribution of polychlorinated biphenyls (PCB) in estuarine ecosystems. Testing the concept of equilibrium partitioning in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 13, 65 (1979)
- 185) G. D. Veith, N. M. Austin and R. T. Morris: A rapid method for

- estimating log P for organic chemicals. *Water Res.* 13, 43 (1979)
- 186) 田上 昭：化学物質の分配係数・水溶解度データ集，生態化学 5，48 (1982)
- 187) F. L. Mayer, P. M. Mehrle and H. O. Sanders: Residue dynamics and biological effects of polychlorinated biphenyls in aquatic organisms. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 5, 501 (1977)
- 188) G. D. Veith, D. L. Defoe and B. V. Bergstedt: Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. *J. Fish. Res. Board Can.* 36, 1040 (1979)
- 189) P-D. Hansen: Uptake and Transfer of the chlorinated hydrocarbon lindane (γ -HCH) in a laboratory fresh water food chain. *Environ. Sci. Pollut. Ser. A* 21, 97 (1980)
- 190) W. F. Ten Berge and M. Hillebrand: Organochlorine compounds in several marine organisms from the North Sea and the Dutch Wadden Sea. *Nether. J. Sea Res.* 8, 361 (1974)
- 191) H. Ellegehausen, J. A. Guth and H. O. Esser: Factors determining the bioaccumulation potential of pesticides in the individual compartments of aquatic food chain. *Ecotoxicol. Environ. Safe.* 4, 137 (1980)
- 192) R. F. Addison and M. E. Zink: The metabolism of some DDT-type

- compounds by brook trout (*Salvelinus fontinalis*). Environ. Qual. Safe. 3, 500 (1975)
- 193) J. J. Lech and J. R. Bend: Relationship between biotransformation and the toxicity and fate of xenobiotic chemicals in fish. Environ. Hlth Perspect. 34, 115 (1980)
- 194) 吉村英敏: PCBの代謝と毒性, 化学と生物 14, 70 (1976)
- 195) T. V. D. Zande and E. D. Ruiter: The quantification of technical mixtures of PCBs by microwave plasma detection and the analysis of PCBs in the blubber lipid from harbour seals (*Phoca vitulina*). Sci. Total Environ. 27, 133 (1983)
- 196) Environmental Studies Board: PCB transport throughout the environment. In, Polychlorinated Biphenyls, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1979, pp. 11-76
- 197) G. R. Harvey and W. G. Steinhauer: Biochemistry of PCB and DDT in the North Atlantic. In, Environmental Biochemistry, J. O. Nriagu ed., Vol. 1, Ann Arbor Sci., Michigan, 1976, pp. 203-221
- 198) Y. Sugimura: Personal communication (1983)
- 199) H. J. M. Bowen: Living organisms and elementary cycles. In, Trace Elements in Biochemistry, Academic Press, N.Y., 1966,

pp. 42-60

- 200) J. D. Bletchly: Polychlorinated biphenyls: Production, current use and possible rates of future disposal in OECD member countries. Proceedings of PCB-Seminar, M. C, Barros, H. Könemann and R. Visser eds., Sept. 28-30, 1983, Scheveningen, Ministry of Housing, The Netherlands, 1984, pp. 343-372
- 201) S. Miller: The persistence PCB problem. Environ. Sci. Technol. 16, 98A (1982)
- 202) 立川 涼: PCBの処理, PCB, 日本化学会編, 丸善, 東京, 1980, pp. 42~47
- 203) U.S. Council on Environmental Quality and Department of State: The food and agriculture projections and the environment: Ecological effect of fertilizers and pesticides. In, The Global 2000 Report to the President, Vol. 2, Technical Report, Washington, Government Printing Office, 1980, pp. 283-288
- 204) M. Zell and K. Ballshmiter: Baseline studies of the global pollution. II. Global occurrence of hexachlorobenzene (HCB) and polychloro-camphens (Toxaphene[®]) (PCC) in the biological samples. Frezen. Z. Anal. Chem. 300, 387 (1980)
- 205) M. Kawano, T. Inoue, H. Hidaka and R. Tatsukawa: Chlordane

compounds residues in Weddell seals (*Leptonychotes weddelli*) from the Antarctic. *Chemosphere* 13, 95 (1984)

報 文 目 録

- 1) 立川 涼, 田辺信介, 吉田多摩夫: 7.4. 人工有機化学物質, 海洋環境調査法, 日本海洋学会編, 恒星社厚生閣, 東京, 1979, pp. 232 ~ 269.
- 2) 田辺信介, 田中博之, 立川 涼, 中村 泉: 干潟-沖産魚類による有機塩素化合物の蓄積, 日本水産学会誌 46, 763 ~ 769 (1980)
- 3) S. Tanabe and R. Tatsukawa: Chlorinated hydrocarbons in the North Pacific and Indian Oceans. J. Oceanogr. Soc. Jpn. 36, 217-226 (1980)
- 4) 田辺信介, 立川 涼: 沿岸域および河口域における人工有機化合物の動態, 沿岸海洋研究ノート 19, 9 ~ 19 (1981)
- 5) S. Tanabe, Y. Nakagawa and R. Tatsukawa: Absorption efficiency and biological half-life of individual chlorobiphenyls in rats treated

- with Kanechlor products. Agric. Biol. Chem. 45, 717-726 (1981)
- 6) S. Tanabe, R. Tatsukawa, H. Tanaka, K. Maruyama, N. Miyazaki and T. Fujiyama: Distribution and total burdens of chlorinated hydrocarbons in bodies of striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*). Agric. Biol. Chem. 45, 2569-2578 (1981)
 - 7) S. Tanabe, K. Maruyama and R. Tatsukawa: Absorption efficiency and biological half-life of individual chlorobiphenyls in carp (*Cyprinus carpio*) orally exposed to Kanechlor products. Agric. Biol. Chem. 46, 891-898 (1982)
 - 8) S. Tanabe, R. Tatsukawa, K. Maruyama and N. Miyazaki: Trans-placental transfer of PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides from the pregnant striped dolphin (*Stenella coeruleoalba*) to her fetus. Agric Biol. Chem. 46, 1249-1254 (1982)
 - 9) S. Tanabe, M. Kawano and R. Tatsukawa: Chlorinated hydrocarbons in the Antarctic, western Pacific and eastern Indian Oceans. Trans. Tokyo Univ. Fisher. 5, 97-109 (1982)
 - 10) S. Tanabe, H. Hidaka and R. Tatsukawa: PCBs and chlorinated hydrocarbon pesticides in Antarctic atmosphere and hydrosphere. Chemosphere 12, 277-288 (1983)
 - 11) S. Tanabe and R. Tatsukawa: Vertical transport and residence time

- of chlorinated hydrocarbons in the open ocean water column. *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* 39, 53-62 (1983)
- 12) H. Hidaka, S. Tanabe and R. Tatsukawa: DDT compounds and PCB isomers and congeners in weddell seals and their fate in the Antarctic marine ecosystem. *Agric. Biol. Chem.* 47, 2009-2017 (1983)
- 13) S. Tanabe, T. Mori, R. Tatsukawa and N. Miyazaki: Global pollution of marine mammals by PCBs, DDTs and HCHs (BHCs). *Chemosphere* 12, 1269-1275 (1983)
- 14) S. Tanabe and R. Tatsukawa: Chlorinated hydrocarbons in the Southern Ocean. *Memoir. National Inst. Polar Res.* 27, 64-76 (1983)
- 15) B. R. Subramanian, S. Tanabe, H. Hidaka and R. Tatsukawa: DDTs and PCB isomers and congeners in Antarctic fish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 12, 621-626 (1983)