

高知県における生物モニタリング調査

三宅 教 資

1. はじめに

化学物質が製造、使用、廃棄の過程で環境中に放出された場合、生物に特定の化学物質が濃縮し蓄積することが知られている。

PCBの環境汚染問題を契機として国は化学物質審査規制法（以下「化審法」）を制定し、環境庁（現環境省）は化学物質の環境中における挙動状況調査を実施してきた。

このなかで、生物濃縮性及び環境残留性が高い物質について、環境汚染の進行を未然防止するためモニタリング調査が行われてきた。

生物におけるモニタリングを系統的かつ継続的に行えば、人の健康や生態系に影響のあると考えられる化学物質の環境中の挙動や汚染レベルの把握が可能となる。

高知県は、この生物モニタリングを1984年から実施しており、今回第二次化学物質環境安全性総合点検調査（1989～2001年）までの結果をとりまとめたので報告する。

2. 調査内容

2. 1 調査対象地点及び対象生物

調査対象地点の四万十川河口を図1に示す。

対象生物は四万十川河口付近で採取したスズキである。

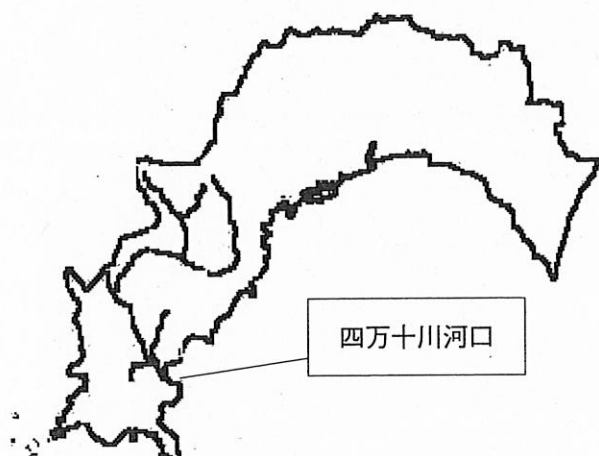


図1 調査対象地点

2. 2 調査対象物質

(1) PCB及びその類似物質 3種

PCB, HCB, PCN

(2) ドリン類 3種

アルドリン, ディルドリン, エンドリン

(3) DDT及びその誘導体 6種

o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDE

p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD

(4) クロルデン類 5種

trans-クロルデン, cis-クロルデン

trans-ノナクロル, cis-ノナクロル

oxy-クロルデン

(5) HCH類 4種

α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH

(6) 塩素化ベンゼン類 10種

o-DCB, m-DCB, p-DCB, 1,2,3-TrCB

1,2,4-TrCB, 1,3,5-TrCB, 1,2,3,4-TeCB

1,2,3,5-TeCB, 1,2,4,5-TeCB, PeCB

(7) フタル酸エステル類 2種

DnBP, DEHP

(8) リン酸トリブチル

(9) 有機スズ化合物 2種

TBT, TPT

なお、上記対象物質のうち、検出頻度の低い物質は調査を中止、又は適当な期間をおいて調査した。

3. 分析方法

3. 1 試料の調整

スズキの筋肉部分をホモジナイズし5検体とした。

1個体で1検体の必要量を採取できない場合は、複数試料を混合し分析検体とした。

3. 2 分析検体の調整方法

生物試料中化学物質系統分析方法（環境庁 昭和57年）、生物モニタリング調査マニュアル（環境庁環境保健部保健調査室 昭和62年）並びに化学物質分析法開発調査報告書（環境庁環境保健部保健調査室 平成10年度）に従って調整した。

3. 3 検出方法

有機塩素系化合物及びフタル酸エステル類についてはGC/ECD又はGC/MSにより、リン酸トリブチルはGC/FPD又はGC/MS、有機スズ化合物についてはGC/ECD, GC/FPD, GC/MSにより分析した。

4. 結果及び考察

表1に体長、脂肪の経年推移を示す。

平均体長は調査開始の1984年から1990年までは57.6～31.9cmと比較的大きい。

1991年以降の平均体長は、26.4～15.6cmとセイゴクラスの大きさである。

採取個体の大きさの相違は、調査開始当初はセイゴクラスの入手が困難であったことによる。

平均脂肪も体長の大きさを反映し、1990年までは5.3～2.1%と高いが、1991年以降は1.4～0.5%と低下している。

表1 調査年度における平均体長及び平均脂肪

年度	平均体長(cm)	平均脂肪(%)	年度	平均体長(cm)	平均脂肪(%)
1984	57.6	5.3	1993	20.1	1.2
1985	53.4	4.8	1994	17.5	0.7
1986	46.1	3.2	1995	15.6	0.9
1987	31.9	2.4	1996	19.3	1.1
1988	38.1	2.4	1997	18.6	1.1
1989	33.7	2.1	1998	19.0	0.9
1990	32.3	3.9	1999	21.5	0.9
1991	23.2	1.4	2000	17.9	1.0
1992	18.2	1.1	2001	26.4	0.5

経年推移の濃度の算定は平均値を用いた。

測定値がtr（測定値が当該モニタリングの検出限界値より低い場合）、nd（検出限界値以下）の場合は当該モニタリング物質の検出限界値の1/2を与え算出した。

なお、比較のため国が公表しているデータ¹⁾から、魚介類のうちスズキについて各年度ごとに検出頻度を抽出し、四万十川河口におけるスズキ（以降四万十）の検出頻度と比較した。

抽出に用いたスズキの調査地域は四万十を含め東京湾、大阪湾、瀬戸内海、山陰沖、祝言島地先（小値賀島地先）、薩摩半島西岸、仙台湾である。

以下2. 2の調査対象物質ごとに測定結果及び考察を示す。

4. 1 PCB及びその類似物質

表2にPCB類似物質の経年推移を、図2にPCBの経年変化を示す。

PCBは1972年に製造禁止となり、それ以降は開放系では使用されていない。

なお、1974年に化審法の第1種特定化学物質に指定された。

四万十のPCBは、1984年に0.28 $\mu\text{g/g}$ と最高値を示したが、その後徐々に減少し近年は検出限界値以下で推移した。

表2 PCB類似物質の検出頻度とPCBの経年推移

	PCB		PCN	HCB	
	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	検出頻度	$\mu\text{g/g}$
1984	5/5	0.28	0/5	5/5	0.0012
1985	5/5	0.12	0/5	1/5	0.0006
1986	5/5	0.042		0/5	0.0005
1987	5/5	0.080	0/5	0/5	0.0005
1988	2/5	0.009		0/5	0.0005
1989	1/5	0.008	0/5	0/5	0.0005
1990	5/5	0.098		0/5	0.0005
1991	2/5	0.009	0/5	0/5	0.0005
1992	0/5	0.005		0/5	0.0005
1993	2/5	0.013	0/5	0/5	0.0005
1994	0/5	0.005		0/5	0.0005
1995	0/5	0.005		0/5	0.0005
1996	1/5	0.006		0/5	0.0005
1997	1/5	0.010			
1998	0/5	0.005		0/5	0.0005
1999	0/5	0.005			
2000	0/5	0.005		0/5	0.0005
2001	0/5	0.005		0/5	0.0005
四万十	34/90	—	0/30	6/80	—
全地域	500/595	—	0/185	41/524	—

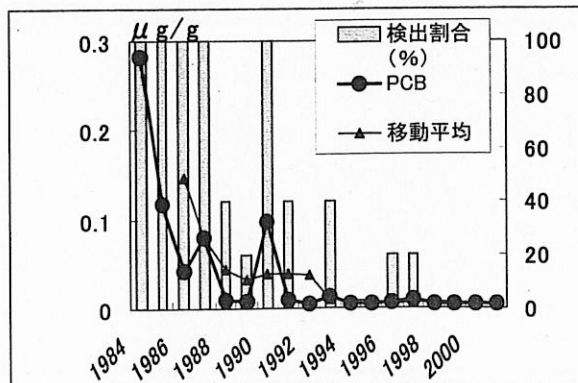


図2 PCBの経年変化

四万十の検出頻度（検出検体/総検体以降同様）は1990年までは28/35と高いが、1991年以降の検出頻度は6/55と低い。

全地域の検出頻度は500/595であり、PCB が未だ環境中に残留していることを示している。

現在の四万十におけるPCBの汚染レベルは、検出限界値以下であるが、環境ホルモンとして疑われている物質であり、今後もモニタリングすることが必要と考える。

PCNは1979年に化審法の第1種特定化学物質に指定された。

PCNは1984年には全調査地域で検出されず、その後隔年調査となり、1993年で調査が中止された。

四万十の検出頻度は0/30、全地域0/185であった。

PCBに比較してPCNが検出されないのは生産量の差と考えられる。

HCBは1979年に化審法の第1種特定化学物質に指定された。

HCBは日本では農薬として使用されておらず、環境中での残留は工業原料の中間体によるものとされる。

HCBは1984年には5検体から、1985年には、1検体から検出限界値レベルで検出されたが、その後は検出されていない。

四万十の検出頻度は6/80、全地域41/524であった。

四万十のHCBの残留レベルは低いと考えられる。

4. 2 ドリン類

表3にドリン類の経年推移を、図3にディルドリンの経年変化を示す。

ドリン類は農薬として1971年に使用禁止（登録失効1975年）となったが、ディルドリンは白蟻の防除剤としてその後も使用され続けた。

ドリン類は1981年に化審法の第1種特定化学物質に指定された。

アルドリン、エンドリンは四万十及びその他の地域からも検出されず、1994年から調査が中止された。

四万十のディルドリンは1984年、1993年共に0.0012 $\mu\text{g/g}$ 検出されたが、その他の調査年度は検出限界値以下であった。

四万十の検出頻度は9/80、全地域では218/525であった。

四万十のディルドリンは全調査地域と比較して検出頻度も低く、近年は検出されないことから残留レベルは低いと考えられる。

ディルドリンが他のドリン類と比較して検出されるのは、アルドリンからのディルドリンへの代謝による環境中への残留と、農薬として使用禁止後も白蟻の防除剤として使用され続けたことが一因であると考えられる。

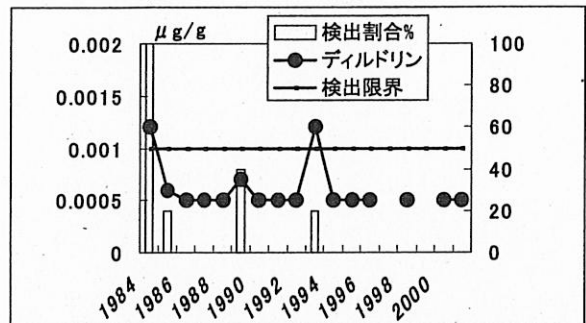


図3 ディルドリンの経年変化

表3 ドリン類の検出頻度とディルドリンの濃度推移

	アルドリン	エンドリン	ディルドリン	
	検出頻度	検出頻度	検出頻度	$\mu\text{g/g}$
1984	0/5	0/5	5/5	0.0012
1985	0/5	0/5	1/5	0.0006
1986	0/5	0/5	0/5	0.0005
1987	0/5	0/5	0/5	0.0005
1988	0/5	0/5	0/5	0.0005
1989	0/5	0/5	2/5	0.0007
1990			0/5	0.0005
1991	0/5	0/5	0/5	0.0005
1992			0/5	0.0005
1993	0/5	0/5	1/5	0.0012
1994			0/5	0.0005
1995			0/5	0.0005
1996			0/5	0.0005
1997				
1998			0/5	0.0005
1999				
2000			0/5	0.0005
2001			0/5	0.0005
四万十	0/40	0/40	9/80	—
全地域	0/245	0/245	218/525	—

4. 3 DDT類

DDT原体中の異性体含有率はo, p'-DDT20~30%, p, p'-DDT70~80%とされる。²⁾

DDTは代謝によりDDEとDDDからDDAになる経路がある。

DDTは防疫や農薬（登録失効1971年）に、その

後白蟻防除剤として使用された。

DDTは1981年に化審法の第1種特定化学物質に指定された。

DDT類の検出頻度及び経年推移を表4-1, 表4-2に示す。

表4-1 DDT類の検出頻度と経年推移

	o,p'-DDT		p,p'-DDT		o,p'-DDE	
	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$
1984	0/5	0.0005	5/5	0.012	5/5	0.0034
1985	0/5	0.0005	5/5	0.007	0/5	0.0005
1986	0/5	0.0005	5/5	0.0066	0/5	0.0005
1987	1/5	0.0006	5/5	0.005	0/5	0.0005
1988	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1989	0/5	0.0005	2/5	0.0009	0/5	0.0005
1990	0/5	0.0005	5/5	0.0052	0/5	0.0005
1991	0/5	0.0005	1/5	0.0008	0/5	0.0005
1992	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1993	0/5	0.0005	1/5	0.0018	0/5	0.0005
1994	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1995	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1996	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1997			0/5	0.0005		
1998	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1999			0/5	0.0005		
2000	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
2001	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
四万十	1/80	—	29/90	—	5/80	—
全地域	32/524	—	348/594	—	99/524	—

表4-2 DDT類の検出頻度と経年推移

	p,p'-DDE		o,p'-DDD		p,p'-DDD	
	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$
1984	5/5	0.088	4/5	0.0025	5/5	0.017
1985	5/5	0.042	1/5	0.0006	5/5	0.0062
1986	5/5	0.050	0/5	0.0005	5/5	0.0038
1987	5/5	0.012	2/5	0.0009	5/5	0.0094
1988	5/5	0.0048	0/5	0.0005	2/5	0.0009
1989	5/5	0.0038	0/5	0.0005	4/5	0.0013
1990	5/5	0.013	0/5	0.0005	5/5	0.009
1991	5/5	0.0024	0/5	0.0005	1/5	0.0008
1992	5/5	0.0010	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1993	3/5	0.0018	0/5	0.0005	1/5	0.0018
1994	1/5	0.0016	0/5	0.0005	1/5	0.0006
1995	5/5	0.0016	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1996	4/5	0.0009	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1997	1/5	0.0006			0/5	0.0005
1998	5/5	0.0012	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1999	1/5	0.0006			0/5	0.0005
2000	4/5	0.0017	0/5	0.0005	4/5	0.0017
2001	1/5	0.0008	0/5	0.0005	0/5	0.0005
四万十	70/90	—	7/80	—	38/90	—
全地域	556/594	—	141/524	—	424/594	—

① DDT類のうちo,p'体は調査開始当初わずかながら検出されているが, 1988年以降は全て検出限界値以下であった。

② DDT類のうちp,p'-DDTは1984年0.012 $\mu\text{g/g}$ と最高値を示し全検体から検出されたが, その後減少し近年は全検体から検出されていない。

p,p'-DDEは1984年に他のDDT類と比較して0.088 $\mu\text{g/g}$ と最高濃度を示すが, その後減少し近年は検出限界値レベルまで低下した。

又検出頻度は調査開始時と比較して低下傾向にあるが, DDT類のうち最も高い頻度で検出されている。

p,p'-DDDは1984年0.017 $\mu\text{g/g}$ と最高値を示し全検体から検出され, その後減少傾向を示すが, 近年もわずかながら検出される。

③ 四万十及び全地域の検出頻度はo,p'-DDT (1/80, 32/524), p,p'-DDT (29/90, 348/594), o,p'-DDE (5/80, 99/524), p,p'-DDE (70/90, 556/594), o,p'-DDD (7/80, 141/524), p,p'-DDD (38/90, 424/594)であった。

④ 四万十のDDT類の検出割合は全地域と比較してo,p'体が低く, p,p'-DDEが高い傾向にある。

⑤ DDT類の合計を総DDTとして表5に検出頻度及び経年推移を示す。

表5 総DDTの検出頻度及び経年推移

	四万十		全地域
	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度
1984	5/5	0.12	30/30
1985	5/5	0.055	30/30
1986	5/5	0.022	30/30
1987	5/5	0.027	30/30
1988	5/5	0.0054	30/30
1989	5/5	0.0056	30/30
1990	5/5	0.027	30/30
1991	5/5	0.0032	30/30
1992	5/5	0.001	35/35
1993	3/5	0.0046	33/35
1994	2/5	0.0017	32/35
1995	5/5	0.0016	35/35
1996	4/5	0.0009	34/35
1997	—	—	—
1998	5/5	0.0016	35/35
1999	—	—	—
2000	4/5	0.0033	29/34
2001	1/5	0.0008	31/40
計	69/80	—	504/524

四万十の総DDTは1984年 $0.12\mu\text{g/g}$ と最高値を示し、その後低下傾向を示すものの、検出限界値をわずかながら超える濃度で検出されている。

近年の検出頻度も調査開始当初と比較すると緩やかな減少傾向にある。

四万十の検出頻度は69/80、全地域は504/524であり、全地域での検出頻度は高く未だに残留していることを示している。

現在の四万十のDDT類は、POPs対象物質である(o,p',p,p')-DDTは検出されないが、総DDTとして検出限界値を超え検出されており今後ともモニタリングすることが必要と考える。

4. 4 クロルデン類

クロルデンの工業原体はクロルデン(trans及びcis)を主成分としクロルディーン異性体やヘプタクロル、ノナクロル等を含む混合物である。

trans-クロルデンとヘプタクロルは酸化されオキシクロルデンとヘプタクロルエポシドとなる。

クロルデンは農薬(登録失効1968年)にその後も白蟻防除剤として使用され続けた。

クロルデンは1986年に化審法の第1種特定化学物質に指定された。

クロルデン類の検出頻度及び経年推移を表5-1、表5-2に示す。

- ① trans-クロルデンは1984年、1985年 $0.0012\mu\text{g/g}$ 、cis-クロルデンは1984年 $0.0043\mu\text{g/g}$ と最高値を示すが、その後減少し近年は検出されていない。

cis-クロルデンはtrans-クロルデンと比較して検出頻度、濃度レベルともに高い傾向を示した。

trans-クロルデン、cis-クロルデンの検出頻度は四万十、全地域(8/90、272/594)、(34/90、382/594)であった。

- ② trans-ノナクロルはクロルデン類のなかで、1984年に $0.016\mu\text{g/g}$ と最高値を示すが、その後減少し近年は検出限界値レベルである。

検出頻度は緩やかな低下を示し、クロルデン類のなかで検出頻度は最も高い。

cis-ノナクロルは1985年 $0.003\mu\text{g/g}$ と最高値を示すが、その後減少し近年は検出されていない。

trans-ノナクロル、cis-ノナクロルの検出頻度は四万十、全地域(59/90、501/594)、(31/90、369/594)であった。

- ③ oxy-クロルデンは調査開始当初検出限界値レベルで検出されるが、近年は検出されていない。

oxy-クロルデンの検出頻度は四万十、全地域(6/90、169/594)であった。

表5-1 クロルデン類の検出頻度及び経年推移

	trans-クロルデン		cis-クロルデン		trans-ノナクロル	
	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$
1984	3/5	0.0012	4/5	0.0043	5/5	0.016
1985	3/5	0.0012	5/5	0.0036	5/5	0.011
1986	0/5	0.0005	5/5	0.0018	5/5	0.0072
1987	1/5	0.0006	5/5	0.0020	5/5	0.0070
1988	0/5	0.0005	1/5	0.0006	5/5	0.0040
1989	1/5	0.0008	4/5	0.0011	5/5	0.0032
1990	0/5	0.0005	5/5	0.0010	5/5	0.0038
1991	0/5	0.0005	1/5	0.0006	3/5	0.0010
1992	0/5	0.0005	0/5	0.0005	1/5	0.0006
1993	0/5	0.0005	1/5	0.0008	1/5	0.0018
1994	0/5	0.0005	3/5	0.0008	1/5	0.0012
1995	0/5	0.0005	0/5	0.0005	5/5	0.0024
1996	0/5	0.0005	0/5	0.0005	1/5	0.0006
1997	0/5	0.0005	0/5	0.0005	1/5	0.0006
1998	0/5	0.0005	0/5	0.0005	5/5	0.0014
1999	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0.0005
2000	0/5	0.0005	0/5	0.0005	5/5	0.0010
2001	0/5	0.0005	0/5	0.0005	1/5	0.0006
四万十	8/90	—	34/90	—	59/90	—
全地域	272/594	—	382/594	—	501/594	—

表5-2 クロルデン類の検出頻度及び経年推移

	cis-ノナクロル		oxy-クロルデン	
	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$
1984	3/5	0.0028	0/5	0.0005
1985	5/5	0.0030	4/5	0.0011
1986	5/5	0.0012	1/5	0.0006
1987	5/5	0.0020	1/5	0.0006
1988	2/5	0.0007	0/5	0.0005
1989	1/5	0.0006	0/5	0.0005
1990	5/5	0.0012	0/5	0.0005
1991	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1992	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1993	1/5	0.0008	0/5	0.0005
1994	4/5	0.0009	0/5	0.0005
1995	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1996	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1997	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1998	0/5	0.0005	0/5	0.0005
1999	0/5	0.0005	0/5	0.0005
2000	0/5	0.0005	0/5	0.0005
2001	0/5	0.0005	0/5	0.0005
四万十	31/90	—	6/90	—
全地域	369/594	—	169/594	—

- ④ 検出されたクロルデン類の検出割合を図4に示す。

四万十と全地域における検出頻度を比較すると、四万十がtrans-クロルデン、oxy-クロルデンが低く、trans-ノナクロルの割合が高い。

これは四万十のクロルデン類の汚染レベルが、全地域と比較して低いことを示している。

又、クロルデン類のうち、trans-ノナクロルの残留性が高いことを示している。

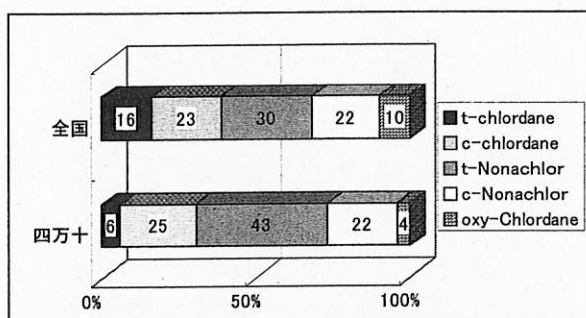


図4 クロルデン類の検出割合

現在の四万十のクロルデン類はtrans-ノナクロルのみ検出され、その濃度も検出限界レベルである。

しかし、環境中でのtrans-ノナクロルの残留性から考えて今後ともモニタリングが必要であると考えられる。

4.6 HCH類

国内で生産されたHCH原体は α -HCH65~70%、 β -HCH6~14%、 γ -HCH10~13%、 δ -HCH5~8%とされる。²⁾

HCHは殺虫剤として使用されたが、1981年以降使用禁止となった。

表6にHCH類の検出頻度と経年推移を示す。

- ① α -HCHは調査開始当初の1984年5検体、1985年4検体、又 β -HCHは1984年5検体から検出限界レベルで検出されるが、それ以降は検出されていない。
- ② γ -HCH及び δ -HCHは調査開始当初から検出されず、 γ -HCHは1997年、 δ -HCHは1993年以降調査は行われていない。

現在の四万十のHCH類は、残留性の強い β -HCHが検出されないことから残留レベルは低いと考えられる。

表6 HCH類の検出頻度と経年推移

	α -HCH		β -HCH		γ -HCH	δ -HCH
	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	検出頻度
1984	5/5	0.0022	5/5	0.0012	0/5	0/5
1985	4/5	0.0009	0/5	0.0005	0/5	0/5
1986	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0/5
1987	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0/5
1988	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0/5
1989	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0/5
1990	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0/5
1991	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	
1992	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	0/5
1993	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	
1994	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	
1995	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	
1996	0/5	0.0005	0/5	0.0005	0/5	
1997						
1998	0/5	0.0005	0/5	0.0005		
1999						
2000	0/5	0.0005	0/5	0.0005		
2001	0/5	0.0005	0/5	0.0005		
四万十	9/80	—	5/80	—	0/65	0/40
全地域	96/524	—	123/524	—	10/415	0/245

4.7 塩素化ベンゼン類

塩素化ベンゼン類10種はHCBが調査対象物質となり、その後1978年に追加対象物質となった。

塩素化ベンゼン類の検出頻度を表7に示す。

四万十の塩素化ベンゼン類はp-ジクロロベンゼンが1検体検出されたのみで、それ以外は検出されていない。

四万十における塩素化ベンゼン類の残留レベルは低いと考えられる。

表7 塩素化ベンゼン類の検出頻度

	<i>o</i> -DCB	<i>m</i> -DCB	<i>p</i> -DCB	1,2,3-TrCB	1,2,4-TrCB
四万十	0/45	0/45	1/45	0/45	0/45
全地域	11/290	10/290	31/290	1/290	44/290
	1,3,5-TrCB	1,2,3,4-TcCB	1,2,3,5-TcCB	1,2,4,5-TcCB	PeCB
四万十	0/45	0/45	0/45	0/45	0/45
全地域	5/290	0/290	0/290	0/290	0/290

4.8 フタル酸エステル類及びリン酸トリブチル

フタル酸エステル類はプラスチックの可塑剤とし、リン酸トリブチル (TBP) は可塑剤や難燃加工剤として使用される。

フタル酸エステル類及びリン酸トリブチルの検

出頻度を表8に示す。

四万十のフタル酸エステル類及びリン酸トリブチルはジエチルヘキシルフタレートが1検体検出されたのみで、それ以外は検出されない。

四万十におけるフタル酸エステル類及びリン酸トリブチルの残留レベルは低いと考えられる。

表8 フタル酸エステル類及びTBPの検出頻度

	DnBP	DEHP	TBP
四万十	0/40	1/40	0/35
全地域	0/255	3/255	9/220

4. 9 有機スズ化合物

有機スズ化合物のうちトリブチルスズ化合物は船底塗料や漁網防汚剤に、トリフェニルスズ化合物はその他に農薬として使用された。

トリブチルスズ化合物は1985年から、トリフェニルスズ化合物は1989年から調査が開始された。

トリブチルスズ化合物のうちビス（トリブチルスズ）オキシド（TBTO）は1990年に化審法の第1種特定化学物質に指定された。

その他のトリブチルスズ化合物13物質は1990年に指定化学物質から第2種特定化学物質に指定された。

トリフェニルスズ化合物は1990年に7物質が第2種特定化学物質に指定された。

有機スズ化合物の検出頻度及び経年変化を表9に示す。

トリブチルスズ化合物は他の調査物質と異なり、調査当初より1990年及び1991年に濃度、検出頻度が高い傾向を示した。

特に1991年0.12 $\mu\text{g/g}$ と高濃度を示すが、近年は検出限界値以下である。

なお、2001年以降検出限界値が0.05から0.01 $\mu\text{g/g}$ に下げられている。

検出頻度は四万十、全地域（15/85、335/565）であり、全地域は四万十と比較すると高い傾向にある。

トリフェニルスズ化合物は1990年0.08 $\mu\text{g/g}$ 、1993年0.02 $\mu\text{g/g}$ と検出されるが、近年は検出されない。

検出頻度は四万十、全地域（7/65、242/445）であり、全地域は四万十と比較すると高い傾向にある。

表9 有機スズ化合物の検出頻度及び経年推移

	TBTO		TPT	
	検出頻度	$\mu\text{g/g}$	検出頻度	$\mu\text{g/g}$
1984				
1985	0/5	0.025		
1986	2/5	0.043		
1987	0/5	0.025		
1988	1/5	0.03		
1989	0/5	0.025	0/5	0.01
1990	5/5	0.07	5/5	0.08
1991	3/5	0.12	0/5	0.01
1992	0/5	0.025	0/5	0.01
1993	2/5	0.071	2/5	0.02
1994	0/5	0.025	0/5	0.01
1995	0/5	0.025	0/5	0.01
1996	0/5	0.025	0/5	0.01
1997	0/5	0.025	0/5	0.01
1998	0/5	0.025	0/5	0.01
1999	0/5	0.025	0/5	0.01
2000	0/5	0.025	0/5	0.01
2001	2/5	0.009	0/5	0.01
四万十	15/85	—	7/65	—
全地域	335/565	—	242/445	—

ある。

このことから現在の四万十における有機スズの汚染レベルは低いと考えられる。

竹内³⁾によれば有機スズの濃縮経路は食物連鎖が主要経路であるが、直接吸収も無視できないとされる。

環境省の調査¹⁾によれば、トリブチルスズ化合物及びトリフェニルスズ化合物は、水質、底質から検出されており特に底質の検出頻度が高く、依然として環境中に残留していることから今後ともモニタリングすることが必要であると考えられる。

5. まとめ

四万十川河口のスズキを対象としたモニタリング物質は、調査開始当初から検出されないか、又は比較的高濃度で検出された物質も低下傾向を示し、近年は検出限界値を下回る物質がほとんどである。

今なお検出限界値を超え微量ながら検出される物質は、p,p'-DDD, p,p'-DDE, trans-ノナクロールである。

四万十川河口におけるスズキのモニタリング対象物質の残留レベルは、他の調査地域と比較して低いと考えられる。

しかしながらこれらの物質は、POPs対象物質を含み又環境ホルモンと疑われる物質も含まれており定量可能な濃度把握が望まれる。

環境省はこれまでの分析法を改訂し2002年から検出限界値を従来の方法から切り下げてモニタリングを行っている。

汚染レベルの推移を把握するためにも、継続して四万十河口地域のモニタリングを行うことが必要である。

参考文献

- 1) 化学物質と環境 昭和60年版－平成11年版
環境庁環境保健部環境安全課
平成12年版－平成14年版
環境省環境保健部環境安全課
- 2) 生物モニタリングマニュアル 昭和62年、
環境庁環境保健部保健調査室
- 3) 有機スズ汚染と水生生物影響 平成4年
恒星社厚生閣