

東京湾産アサリ中の有機塩素系農薬残留実態 - 平成6年度～平成11年度 -

橋本 秀樹*, 橋本 常生*, 笹本 剛生*, 鎌田 国広**, 宮崎 奉之*

Organochlorine Pesticide Residues in Short-necked Clam from Tokyo Bay - April 1994 ~ March 2000 -

HIDEKI HASHIMOTO*, TSUNEO HASHIMOTO*, TAKEO SASAMOTO*,
KUNIHIRO KAMATA** and TOMOYUKI MIYAZAKI*

Keywords : 有機塩素系農薬 organochlorine pesticides, アサリ short-necked clam, 東京湾 Tokyo Bay, 内分泌かく乱化学物質 endocrine disruptors, ガスクロマトグラフ/質量分析計 GC/MS, 選択イオン検出 selected ion monitoring (SIM)

はじめに

環境中に放出された化学物質の中には、生態系で濃縮され、食物連鎖を介し、魚介類などに残留するものがある。ヒトがこれらを食物として摂取することにより何らかの危害を受けるおそれがある。とりわけ、有機塩素系農薬は化学的に安定で、分解されにくく、脂溶性が高い化合物である。そのため、環境中に長期間残留する可能性が高く、生態系において食物連鎖及び生体濃縮により生物中に蓄積される。特に、脂肪含量の高い家畜類や魚介類中に蓄積されやすく、ヒトが食物として摂取した場合、人体に蓄積される。その結果、微量の摂取であっても、長期間の暴露により人体に何らかの影響を及ぼすことが考えられる。

著者らは、動物性食品の安全性を確保する一助として、昭和50年より東京湾で採取したアサリ中の有機塩素系農薬の汚染実態の把握に努めてきた。アサリは採取が容易で移動が少なく、生息地の汚染状況をよく反映すると考えられる。そこで、著者らはアサリを指標生物として、東京湾内等の定点（9地点）で海水等とともに採取し、汚染実態の調査を行ってきた。

一方、有機塩素系化合物の中には、近年、内分泌かく乱化学物質（「環境ホルモン」）として注目されているものも多く含まれていることから、これら化合物の汚染実態を把握しておくことは、行政施策上ますます重要とな

ってきている。

本報告は、平成6年度から平成11年度まで、東京湾で採取したアサリ、海水等中の有機塩素系農薬についての調査結果をまとめたものである。

実験方法

1. 試料

東京湾岸の6地点（金沢八景、羽田、三枚洲、船橋、木更津及び富津）、多摩川下流域（府中及び田園調布）及び荒川河口付近の3地点、計9地点（図1）でそれぞれ平成6年度から平成11年度までの計6年間、年3回

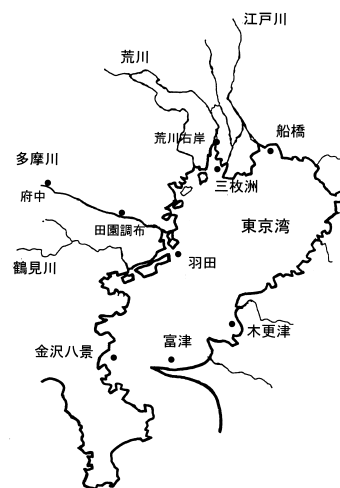


図1. 試料の採取地点

* 東京都立衛生研究所生活科学部乳肉衛生研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

** 東京都立衛生研究所生活科学部食品添加物研究科

(5, 7及び9月), アサリ(107試料), 海水(108試料), 河川水(54試料)及びその他魚介類(シジミ10試料, カキ10試料, アユ1試料, 計21試料)を採取し, 試料とした。

アサリ等の生物試料は -20℃ で凍結し, 分析時に解凍, むき身としたものを試料とした。

2. 調査対象農薬

総HCH (α -HCH, β -HCH, γ -HCHの総和), 総DDT (p , p' -DDT, p , p' -DDD, p , p' -DDEの総和), デイルドリン, ヘプタクロルエポキサイド, クロロニトロフェン(CNP), ニトロフェン(NIP), オキサジアゾン, ヘキサクロロベンゼン(HCB), クロルピリホス, 総クロルデン (*cis*-クロルデン, *trans*-クロルデン, *cis*-ノナクロル, *trans*-ノナクロル, オキシクロルデンの総和)

3. 試薬及び標準品

1) 試薬

アセトニトリル, メタノール, *n*-ヘキサン, ジクロロメタン及び無水硫酸ナトリウムはいずれも市販の残留農薬試験用を, フロリジルはフロリジル® P R (残留農薬試験用, 和光純薬工業(株)製)をそれぞれ用いた。水はMilli-Q®水を残留農薬試験用*n*-ヘキサンの洗浄して使用した。

2) 標準品

和光純薬工業(株)及び林純薬工業(株)製を用いた。

4. 装置

- (1) 自動ゲル浸透クロマトグラフ(GPC): abc Laboratories社製Auto-vap AS-2000
- (2) ガスクロマトグラフ - 質量分析計: ガスクロマトグラフはHewlett Packard社製HP5890, 質量分析計はVG Masslab社製TRIO-1000 ガスクロマトグラフはHewlett Packard社製HP6890, 質量分析計はHewlett Packard社製HP5973MSD

5. 分析方法

アサリ及び海水・河川水の分析方法をそれぞれ図2, 図3に示した。

(1) GPC分析条件

GPCカラム: Bio-Beads S-X3 Beads 300×15 mm(200-400mesh), 移動相: 酢酸エチル - *n*-ヘキサン(1:1), 流速: 2.0ml/min, ダンプ時間: 18分, コレクト時間: 18分, コレクト時間の分画を濃縮し, イソオクタンに溶解して, GC/MS分析用の試験溶液とした。

(2) GC/MS測定条件

GCカラム: HP-5MS (内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25 µm) Hewlett Packard社製, カラム温度: 50

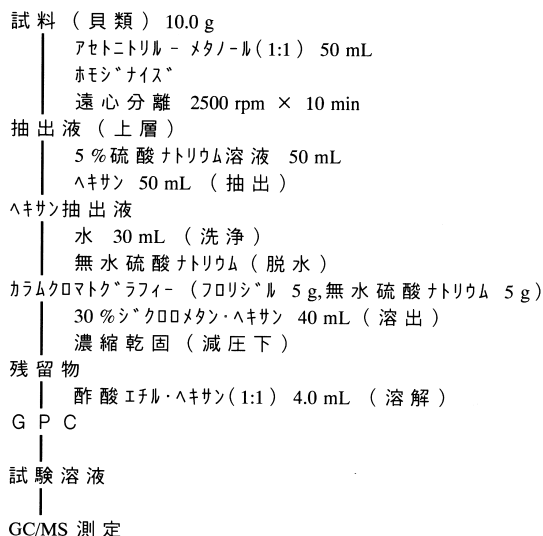


図2. 貝類の分析法

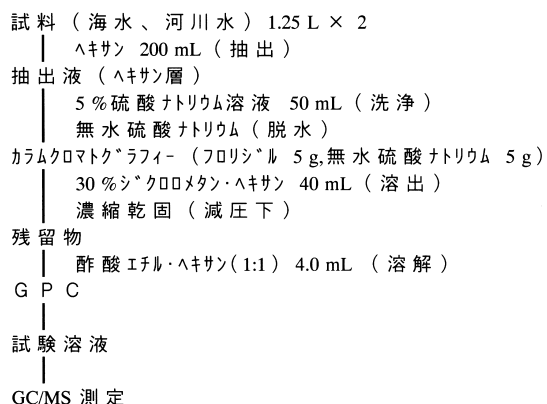


図3. 海水, 河川水の分析法

(0.50min) - 15 /min - 130 (0 min) - 5 /min - 180 (1.0min) - 5 /min - 250 (0 min) - 67 /min - 290 (5.0min), 注入口温度: 250, 注入量: 1 µL, 測定モード: EI, イオン化電圧70 eV, モニターイオン: 表1に示した。

結果及び考察

1. アサリ中の残留農薬

平成6年度から平成11年度までの調査でアサリから検出された有機塩素系農薬を採取地別に表2に示した。この6年間の調査で, 総DDT及び総クロルデンは, 毎年, いずれかの地点で検出された。金沢八景, 羽田, 三枚洲では, 毎年いずれも0.001ppm以上検出された。船橋, 富津, 木更津の3地点での平均検出濃度や検出頻度は前3地点のそれを下まわった。

DDTは有機塩素系の殺虫剤であり, DDEとDDDはその代謝物である。DDTの農薬登録は1971年に失効したが, その後も木材のシロアリ駆除剤として使用された。

表1. GC/MS測定 (SIM) のモニターイオン

農薬	モニターイオン(m/z)
-HCH	182.9, 180.9
-HCH	218.9, 216.8
-HCH	218.9, 180.9
<i>p,p'</i> -DDE	246.0, 315.9
<i>p,p'</i> -DDD	235.0, 237.0
<i>p,p'</i> -DDT	235.0, 237.0
Dieldrin	262.8, 278.8
Heptachlor Epoxide	352.9, 355.0
CNP	316.8, 318.8
NIP	202.0, 283.0
Oxadiazon	302.0, 344.1
HCB	283.8, 285.8
Chlorpyrifos	313.9, 198.9
<i>cis</i> -Chlordane	372.8, 374.8
<i>trans</i> -Chlordane	372.8, 374.8
<i>cis</i> -Nonachlor	406.8, 408.8
<i>trans</i> -Nonachlor	406.8, 408.8
Oxychlordane	386.8, 388.8

1981年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)による「第1種特定化学物質」に指定され、すべての用途での製造、販売、使用が禁止された。また、「陸上活動からの海洋環境の保護に関する世界行動計画(POPs)」で「残留性有機汚染物質」に指定された。このように使用が禁止されているにもかかわらず、本調査で検出されたのは、分解されにくいなど、その化学的性質によるものと考えられる。

クロルデンは有機塩素系の殺虫剤であり、1968年に農薬取締法により農薬としての登録が抹消された後もシロアリ駆除剤などとして使用量が急増した。1986年化審法による「第1種特定化学物質」に指定され、製造、販売、使用が禁止された。これ以降、宮崎ら^{1,2)}の報告によると、羽田、三枚洲、金沢八景のアサリからの検出濃度は大きく減少し、その後も低レベルで検出されている。この傾向は、この6年間の調査でも変わらず、同程度、あるいはそれ以下の濃度で検出されている。

この6年間の総DDT及び総クロルデンの年次推移は、

表2. アサリから検出された有機塩素系農薬(1994~1999)

単位: ppm

測定項目 採取地	総DDT	ディルドリン	総クロルデン	CNP	オキサジアゾン	HCB	クロルピリホス
金沢八景	0.004 ^a	0.004	0.008	0.003	0.029	nd ^d	0.013
	0.001-0.030 ^b	0.004	0.001-0.046	0.003	0.029		0.013
	(11/18) ^c	(1/18)	(8/18)	(1/18)	(1/18)		(1/18)
羽田	0.002	nd	0.003	nd	0.003	nd	nd
	0.001-0.004		0.001-0.005		0.003		
	(17/18)		(15/18)		(1/18)		
三枚洲	0.002	nd	0.003	nd	0.006	0.002	nd
	0.001-0.012		0.001-0.005		0.002-0.012	0.001-0.002	
	(14/17)		(12/17)		(3/17)	(2/17)	
船橋	nd	nd	0.002	nd	0.002	nd	nd
			0.001-0.003		0.002		
			(6/18)		(1/18)		
富津	0.001	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	0.001						
	(3/18)						
木更津	0.001	nd	0.002	nd	0.005	nd	nd
	0.001		0.002		0.002-0.012		
	(2/18)		(1/18)		(3/18)		

a: 陽性試料の平均濃度, b: 濃度範囲, c: (陽性試料数 / 試料数), d: <0.001ppm

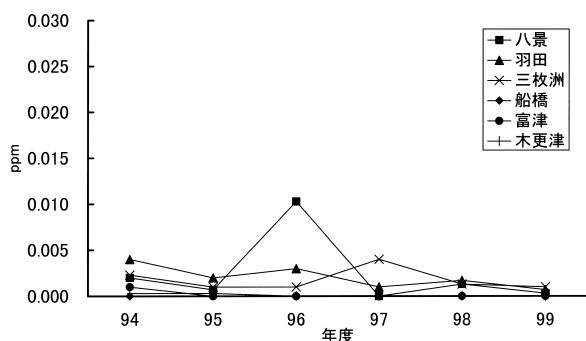


図4 . アサリ中の総DDT検出量の年次推移

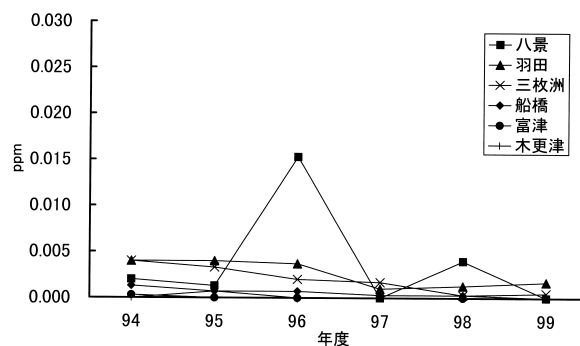


図5 . アサリ中の総クロルデン検出量の年次推移

1996年の金沢八景で両化合物いずれも0.010ppm以上と高い値を示した以外は、0.005ppm以下で推移している。1990年頃より同様の傾向を示している³⁾が、このことは、環境中に残留してはいるものの、新たな汚染の可能性は低いということを示唆している(図4, 図5)。

オキサジアゾンも富津を除く5地点のアサリから、わずかながら検出されたが、オキサジアゾンの農薬としての登録が1995年に抹消されたことから、これまでに水田などに除草剤として使用されたものがアサリ中に残留したものと考えられる。オキサジアゾンは海水や河川水からは検出されず(表3, 表4), アサリのみから検出された。このように、オキサジアゾンはすでに失効し、現

在では使用されていないが、環境中において食物連鎖を経て、生物中に広く残存していると考えられる。

他に、ディルドリン, CNP, HCBが金沢八景や三枚洲のアサリから検出されたが、それらの濃度, 検出頻度ともに低かった。また、総HCH, ヘプタクロルエポキサイド, ニトロフェンはいずれも検出限界値(0.001 ppm)未満であった。

調査対象とした化合物のうち, HCH類, DDT類, クロルデン類, ディルドリン, ヘプタクロルエポキサイドは内分泌かく乱作用が疑われている⁴⁾。その作用がいかなる濃度で発揮されるのかは、現時点では明確になっていないが、これらの化合物が微量ながら検出されている

表3. 海水から検出された有機塩素系農薬(1994~1999)

単位: ppb

採取地	総DDT	ディルドリン	総クロルデン	CNP	オキサジアゾン	HCB	クロルピリホス
金沢八景	0.003 ^a 0.002-0.003 ^b (2/18) ^c	nd ^d	nd	nd	nd	nd	nd
羽田	nd	nd	0.003 0.002-0.003 (2/18)	nd	nd	nd	0.007 0.001-0.020 (4/18)
三枚洲	nd	0.003 0.002-0.003 (2/18)	0.003 0.001-0.004 (2/18)	nd	nd	nd	0.003 0.002-0.005 (3/18)
船橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
富津	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
木更津	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

a: 陽性試料の平均濃度, b: 濃度範囲, c: (陽性試料数 / 試料数), d: <0.001ppb

表4. 河川水から検出された有機塩素系農薬(1994~1999)

単位: ppb

測定項目 採取地	総DDT	ディルドリン	総クロルデン	CNP	オキサジアゾン	HCB	クロルピリホス
府中	nd ^a	nd	0.001 ^b 0.001-0.002 ^c (7/18) ^d	nd	nd	nd	0.004 0.001-0.009 (9/18)
田園調布	0.001 0.001 (3/18)	nd	0.002 0.001-0.003 (8/18)	nd	nd	nd	0.009 0.002-0.021 (10/18)
荒川右岸	0.001 0.001 (6/13)	0.007 0.007 (1/13)	0.002 0.002 (1/13)	nd	nd	nd	0.006 0.005-0.006 (2/13)

a: <0.001ppb, b: 陽性試料の平均濃度, c: 濃度範囲, d: (陽性試料数/試料数)

ことから、何らかの形で、人類がこれらの化学物質の暴露を受けていると考えられ、その事実に注目する必要がある。

2. 海水及び河川水中の残留農薬

過去6年間に海水から検出された有機塩素系農薬を採取地別に表3に示した。金沢八景、羽田、三枚洲でわずかに検出されたが、陽性となった試料数は少なかった。羽田ではクロルピリホスが最高で0.020ppb検出された。

河川水からの検出状況を表4に示した。総クロルデン及びクロルピリホスが多摩川下流域の試料から高頻度で検出された。クロルピリホスは総クロルデンに比べ、やや高い濃度で検出された。これは、クロルデンの使用禁止後、シロアリ駆除剤としてクロルピリホスが使用されているためと考えられる。クロルピリホスは、果樹害虫

防除用の殺虫剤で、農薬としての登録(1971年)もあるが、シロアリ防除剤として多用されている。2000年6月、米国環境保護局(EPA)はその毒性からクロルピリホスの残留基準を強化する方針をとった。

3. アサリ以外の生物試料中の残留農薬

アサリ以外にシジミ(10試料)、カキ(10試料)、アユ(1試料)についても調査を行い、これらの結果を表5に示した。アサリと比較して、検出濃度の高い試料が多く、検出頻度も高かった。総DDT及び総クロルデンはシジミ、カキともに10試料すべてから比較的高い濃度で検出された。多摩川下流域(府中)で1995年9月に採取されたアユから0.085ppmの総クロルデン、0.021ppmの総DDTが検出された。また、荒川河口付近で採取されたシジミから最高0.044ppmの総DDT、0.039ppmの総ク

表5. シジミ、カキ及びアユから検出された有機塩素系農薬(1995~1998)

単位: ppm

測定項目 試料(採取地)	総DDT	ディルドリン	総クロルデン	CNP	オキサジアゾン	HCB	クロルピリホス
シジミ(荒川右岸)	0.023 ^a 0.002-0.044 ^b (10/10) ^c	0.004 0.002-0.005 (4/10)	0.022 0.009-0.039 (10/10)	0.004 0.002-0.005 (3/10)	nd ^d	0.001 0.001 (6/10)	0.001 0.005-0.030 (7/10)
カキ(荒川右岸)	0.010 0.001-0.022 (10/10)	0.002 0.002 (1/10)	0.018 0.002-0.034 (10/10)	nd	0.004 0.004 (1/10)	nd	0.004 0.002-0.009 (6/10)
アユ(多摩川下流域) ^e	0.021 0.021 (1/1)	0.009 0.009 (1/1)	0.085 0.085 (1/1)	0.010 0.010 (1/1)	nd	0.001 0.001 (1/1)	0.009 0.009 (1/1)

a: 陽性試料の平均濃度, b: 濃度範囲, c: (陽性試料数/試料数), d: <0.001ppm, e: 1995.9採取

ロルデンが検出された。これらは、河川の汚染により生物濃縮されたものと考えられる。ここで検出されたクロルデンの成分は、いずれも*trans*-クロルデン>*cis*-クロルデン>*trans*-ノナクロル>*cis*-ノナクロル>オキシクロルデンであったが、これは工業用クロルデンの成分¹⁾と類似していた。このことから、シジミやカキの代謝能も、アサリ同様に低いものと考えられる。

ま と め

東京湾岸6地点に生息するアサリ及び海水、河川水中に残留する有機塩素系農薬について、平成6年度から平成11年度まで、過去6年間の調査結果を報告した。

アサリから総DDT(0.001-0.030ppm)、総クロルデン(0.001-0.046ppm)、オキサジアゾン(0.002-0.029ppm)などが検出された。その濃度は特に大きな経年変化をすることもなく、徐々に低くなる傾向にあり、多くは検出限界値付近であった。海水、河川水からもこれらの農薬が検

出されたが、同様に検出限界に近い値であり、その検出頻度も低かった。有機塩素系農薬の中には内分泌かく乱化学物質として問題となっているものも多く含まれているため、この点からもこれらの化学物質に対する実態調査が重要であると考えられる。

(本調査は東京都食品環境指導センターと協力して実施したものである。)

文 献

- 1) 宮崎 奉之：東京都立衛生研究所，プロジェクト研究報告書 食品中の環境汚染物質のモニタリング，27-37，1994。
- 2) 宮崎 奉之，橋本 常生，笹本 剛生，他：食衛誌，36(6)，738-742，1995。
- 3) 早矢仕裕子，上村 恵彬，大久保 智，他：東京都衛生局学会誌，97，78-79，1996。
- 4) 環境庁：環境ホルモン戦略計画SPEED'98，1998.5。