

—レビュー—

Review

総説：南極における有機塩素化合物の研究

日高秀夫*・立川 涼**

Review: Environmental Pollution by Chlorinated Hydrocarbons in the Antarctic

Hideo HIDAKA* and Ryo TATSUKAWA**

Abstract: Papers published in 1966-1979 on the environmental pollution by chlorinated hydrocarbons in the Antarctic are reviewed and the investigation plan on the environmental pollution of the 22th Japanese Antarctic Research Expedition (JARE-22) 1980-1982 is introduced. The relevant original papers of eighteen have been published since 1966, which were pertinent to residual analyses of wildlife in the Antarctic, except three papers on analyses of the Antarctic snow. The studies so far were undertaken mostly by the expeditions of the United States, United Kingdom and New Zealand. There is only one paper on Syowa Station, which dealt with PCB's in an Adelie penguin and a Weddell seal. JARE-22 will attempt to collect the environmental materials around Syowa Station in the Antarctic, including air, snow, sea water, sediment, soil, plankton, fishes, penguins and seals. Their chlorinated hydrocarbon analysis will be expected to make clear the environmental concentrations, global distribution and transport, and pollution dynamics in the Antarctic food webs.

要旨: 南極地域における有機塩素化合物の研究を概観するとともに、第 22 次隊の調査計画を紹介した。

1966 年以來、有機塩素汚染関係の原著論文は 18 編見つけたが、雪の分析が 3 論文ある他は、すべて野生生物の残留分析である。そのほとんどがアメリカ、イギリス、ニュージーランドの観測隊によって行われたもので、昭和基地周辺ではアデリーペンギンとウェッデルアザラシ、各 1 個体ずつの PCB 分析値しかない。

第 22 次隊では、大気、雪、海水、底質、土壌、生物など、あらゆる環境分析試料を採取し、南極地域における汚染の実態を明らかにするとともに、汚染物質のグローバルな移動拡散、食物連鎖系における動態なども解明したい。

* 第 22 次南極地域観測越冬隊員、環境科学部門担当。

*, ** 愛媛大学農学部環境保全学科環境化学研究室。Department of Environment Conservation, Ehime University, 5-7, Tarumi 3-chome, Matsuyama 790.

1. 緒 言

第 22 次南極地域観測計画では、環境科学部門の研究の 1 つとして「有機塩素化合物および重金属類の環境動態に関する研究」を行う予定である。計画の実施に先がけ、これまでの南極地域における有機塩素汚染の研究を概観するとともに、第 22 次隊の計画を紹介したい。

1980 年 3 月中旬、国立極地研究所にて Antarctic bibliography の電算機による文献検索*を行った。その結果、有機塩素汚染関係では 1966 年以来 32 の文献があることがわかった。そのなかには他の文献の紹介やデータの無い単なる調査報告等も含まれており、分析データのある原著論文は 18 編であった。雪の分析が 3 論文ある他は、すべて野生生物の残留分析である。

これまでの研究のほとんどがアメリカ、イギリス、ニュージーランドの観測隊によって行われたもので、調査地域は Ross 海、南極半島が最も多く、South Orkney 諸島、チリ、ニュージーランドに及んでいる。昭和基地周辺では、アデリーペンギンとウェッデルアザラシ、各 1 個体ずつの PCB 分析値しかない。

人工有機塩素化合物の生産使用地域から遠く離れている南極の環境諸相の汚染レベルは非常に低く、厳しい自然条件は野外での研究を困難なものにしている。試料の採取、保存、運搬、分析を通して各操作中の 2 次的汚染は極低濃度レベルの分析の場合、ことのほか深刻な問題である。また、その極低濃度に対処しうる高感度かつ精度の良い分析法が必要となる。有機塩素化合物の分析法の技術的進歩はガスクロマトグラフ・質量分析計の登場もあって、ここ数年めざましいものがあり、今日の分析技術水準からみれば、今までの極地で行われた調査の分析法には時代的制約を感じ、疑問のあるデータも少なくない。

しかし、いずれも南極の厳しい条件のもとで数々の困難を克服して得られた貴重なデータである。本文ではできるだけデータを網羅するように努めた。部分的には原著論文が入手できず、電算機で打ち出した要約しか参照できなかったものもある（文献欄に明記した）。また、南極観測に従事する前の計画段階での総説であるためフィールドに対する誤解があるかもしれない。あらかじめお断りしたい。

2. 初期の研究 (1966~1967)

南極の野生生物から DDT を初めて検出したのはアメリカ隊であり、1966 年に 2 報文があいついで出された。

* 1970 年以降の南極関係の文献が事項および著者名で検索でき、引き出した論文の要約が入手できる。

最初の報告は SLADEN *et al.* (1966) によるもので、Ross 島の Cape Crozier (77°27'S, 169°14'E) で 1964 年 2 月に採取した 6 羽のアデリーペンギン (*Adelie penguin, Pygoscelis adeliae*, adult, male) のすべてから肝臓 13~115 ng/g (湿重当たり, 以下 (w) と略す. なお脂肪重量当たりを (l) と略す). 脂肪組織 24~152 ng/g (w) の DDT 化合物 (以下, Σ DDT=DDE+DDD+DDT とする) を検出した (表 1). また, カニクイアザラシ (*Crabeater seal, Lobodon carcinophagus*, young, male, $n=1$) は肝臓 13 ng/g (w), 脂肪組織 39 ng/g (w) であった (表 1).

ここでは, 生理学的条件の差が顕著にあらわれるような生活段階のペンギンを選んで分析している (表 1). ひなに給餌を行っている時期の親は体脂肪を蓄積していない (体重 4.0~4.5 kg, 皮脂の厚み 2 mm). ひなが成長した換羽前には腹いっぱいえさを食べ, 体重と脂肪量は急増する (6.0~6.5 kg, 10~20 mm) が, 換羽により激減している (2.9 kg, 2 mm). Σ DDT 濃度は換羽後に最も高く, 脂肪組織で 152 ng/g (w) であった.

アデリーペンギンは南極の生物中ではその生活史, 生態が比較的良好に知られており, 給餌, 換羽のみならず, 産卵, 抱卵期にも体重および脂肪量が激変する. 生活段階によって生理状態が極端に変わるアデリーペンギンでは汚染物質の体内濃度もまた, 生活段階によって異なることが示された. このことは, 汚染物質の濃度比較をしたり, 生物影響をみる場合, 同種であっても, その生活段階を考慮しなければ, 厳密な比較や正しい影響評価ができないことを示している.

また, Σ DDT は肝臓より脂肪組織に蓄積しやすく, 各化合物の濃度は DDE が最も高く,

表 1 アデリーペンギンとカニクイアザラシの DDT 分析 (SLADEN *et al.*, 1966) Cape Crozier で 1964 年 2 月採取

Table 1. DDT and its metabolites in six adult male Adelie penguins and a young male crabeater seal from Cape Crozier, Antarctica, February 16-20, 1964.

生活段階	分析数	体 重 (kg)	皮脂の厚み (mm)	分析組織	分 析 値 ng/g (w)			
					DDE	DDD	DDT	Σ DDT
給 餌 期	2	4.0, 4.5	2, 2	肝 臓	20, 28	0, 0	0, 8	20, 36
	換 羽 前	3	6.0~6.5	10~12	肝 臓	10~15	0~2	1~13
脂 肪					19~63	0~6	0~18	24~87
換 羽 後	1	2.9	2	肝 臓	83	16	16	115
				脂 肪	83	0	69	152
カニクイアザラシ				肝 臓	7	2	4	13
				脂 肪	17	7	15	39

次いで DDT, DDD の順であることは南極以外の野生生物で見い出されている知見と同様である (DDT 各化合物の組成割合は汚染の新旧, 代謝の程度など多くの情報を与えてくれ, 濃度とともに重要である).

SLADEN *et al.* (1966) は表 1 以外に 1911 年 6 月, SCOTT の最後の調査旅行時に採取され氷室に冷凍保存されていた 1 羽のコウテイペンギン (*Emperor penguin, Aptenodytes forsteri*) の flipper の脂肪組織を分析したが Σ DDT は検出できなかった. このペンギンは DDT の生産・使用の 30 年以上も前の試料であり, 現在までに分析された南極の生物中で年代的に最も古いものであろう.

次いで, 1964 年 11 月~1965 年 1 月にアメリカ隊によって雪, 水, 植物, 無脊椎動物, 魚, ペンギン, アザラン, トウゾクカモメの大規模なサンプリングが行われた. 雪は南極点 (90°S), Byrd 基地 (80°S), McMurdo 基地 (78°S) 付近から 15 点採取され, 他の試料は McMurdo 基地のある Ross 島周辺から多数採取された. しかし, GEORGE and FREAR (1966) による Σ DDT の分析では, それらの試料のほとんどが, 水 0.5 ng/g (w), 生物 5 ng/g (w) の検出限界以下であった. 雪と無脊椎動物 (4 動物門 7 種, $n=8$) とコウテイペンギン ($n=1$) では Σ DDT はまったく検出されず, 魚類 3 種 8 試料中 1 試料にのみ 440 ng/g (w) の DDT を検出し, アデリーペンギンは 16 羽中 4 羽 (脂肪組織 15~180 ng/g (w)), 16 頭のウェッデルアザラン (*Weddell seal, Leptonychotes weddelli*) のうち 4 頭 (脂肪組織 42~120 ng/g (w)) に DDT のみを検出し, DDE は検出されなかった. ナンキョクオオトウゾクカモメ (*Skua, Catharacta skua maccormicki*) はペンギン, アザランより濃度が高く, 成鳥 14 羽のすべてから DDT と DDE を検出し (最高濃度, じん臓 2800 ng/g (w)), 2 羽のひなのうち 1 羽から DDE のみを検出している.

この調査では南極の食物網の低次のものから高次のものまで網羅的にいろんな種を集め, 生活段階の異なったものを採取し, かつ, 各臓器, 組織に分けて全部で 200 点余り分析しているが, そのほとんどは検出限界以下であり, 得られた情報はあまりにも少ない. これは分析法の感度, 精度が良くないためであり, データに信頼性が乏しいのは 1966 年という時代の制約によるものであろう.

以上のアメリカによる初期の 2 つの調査は南極で最大の McMurdo 基地がある Ross 島周辺で行われたため, 観測基地による汚染があるのではないかと考えられた. イギリスの TATTON and RUZICKA (1967) は基地による局所的汚染の少ないと考えられる South Orkney 諸島の Signy 島で生物調査を行い, DDT 汚染がグローバルなものであることを確認した.

ヒゲペンギン (*Chinstrap penguin, Pygoscelis antarctica*) の成鳥と卵, ペンギンの胃内容物だったオキアミ (*Krill, Euphausia sp.*), ノトセニア科の魚類 (*Notothenia neglecta*), トウゾクカモメ科 *Brown skua*, ペリカン目 *Blue eyed shag (Phalacrocorax atriceps)* から Σ DDT だけでなく, BHC 異性体, ヘプタクロール・エポキサイド, デイルドリンをも検出した (表 2). 掃除屋である捕食者のトウゾクカモメには 730 ng/g (w) のヘプタクロール・エポキサイド, 26000 ng/g (w) の *p, p'*-DDE, 2500 ng/g (w) の *p, p'*-DDT と非常に高濃度の農薬残留物が検出されている. 南極圏から北方へのわたりをしない *Blue eyed shag* は *p, p'*-DDE と *p, p'*-DDT がわずかに高い他はヒゲペンギンと同等である. ヒゲペンギンの農薬残留レベルは *p, p'*-DDE が数十 ng/g (w) レベルであるが, 他の農薬はそれより1けた低い. 換羽前の体重が増加し脂肪に富んだ時期に採取しているが, 年齢は 1~8 才で一定していない. 胃内容物のオキアミ, 魚類からも低濃度ではあるが検出されている.

また, 表 2 の他に原因不明で死亡していた 3 羽のサヤハシチドリ (*Sheathbill, Chionis alba*, 留鳥) の肝臓を分析したところ, すべてに *p, p'*-DDE (14, 30, 100 ng/g (w)) と 2

表 2 South Orkney 諸島の Signy 島の野生生物中の有機塩素農薬残留 (TATTON and RUZICKA, 1967)

Table 2. Organochlorine pesticide residues in Antarctic wildlife from Signy Island in the South Orkneys.

		分析数	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	ヘプタクロールエポキサイド	デイルドリン	DDE	DDD	DDT
ヒゲペンギン	肝臓	11	1 (0~2)	5 (2~8)	2 (0~3)	2 (0~6)	2 (1~6)	6 (1~18)	ND	5 (1~10)
	皮脂	10	2 (1~2)	3 (0~6)	1 (1~2)	2 (1~3)	7 (4~10)	32 (13~48)	3 (0~6)	8 (5~12)
	腹腔内脂肪	5	1 (1~2)	1 (0~4)	1 (0~2)	2 (1~2)	8 (6~10)	39 (29~48)	1 (0~4)	8 (6~11)
	胃内容物	2	1, 1	5, ND	1, 1	ND	1, 1	1, 1	ND	1, 1
	卵	3	4 (3~5)	ND	4 (3~5)	ND	5 (3~8)	21 (14~32)	4 (3~5)	8 (5~8)
魚類		4	3 (1~7)	5 (2~8)	3 (1~4)	3 (2~4)	3 (1~9)	7 (2~13)	7 (0~18)	11 (6~20)
Brown skua	肝臓	2	ND	ND	ND	100, 35	ND	4000, 890	ND	330, 230
	脂肪	2	4, ND	40, ND	6, ND	120, 730	ND	5800, 26000	ND	890, 2500
Blue eyed shag	肝臓	2	1, 2	6, 3	1, 3	2, ND	2, 1	11, 15	ND	3, 9
	脂肪	2	ND	9, 10	ND, 2	ND	4, 6	51, 140	9, 18	12, 23

単位: ng/g(w)

羽にディルドリン (12, 15 ng/g (w)) を検出したが他の農薬は検出できなかった。

この報文は南極の生物で DDT 以外の有機塩素農薬を検出した最初の文献であり、その後も、BHC, ヘプタクロール・エポキサイドなどはほとんど検出例がない。

3. 観測基地の人間活動による汚染

南極大陸では有機塩素化合物の殺虫剤としての使用はないが、常時 800 人、夏は 4000 人以上の人が滞在しており、その食糧、衣類、器材などとともに有機塩素化合物も基地にもちこまれている可能性がある。南極の環境汚染を考える場合、この基地の人間活動による局所的な汚染を評価する必要がある。

BREWERTON (1969) は 1967 年に Ross 島の McMurdo 基地の近くで採取されたアデリーペンギンの脂肪中の DDT 濃度が、基地から約 640 km 離れた Cape Hallett のペンギンより約 6 倍高いと報告し、このことから、McMurdo 基地の人間活動による DDT 汚染が推測されるとしている。

また、RISEBROUGH *et al.* (1976) は 1975 年 2 月に採取した Palmer 基地から 0.5~1.5 km の表層の雪 4 点を分析したところ、高濃度の PCB と多量のすすを検出した。これは、Palmer 基地での廃棄物の燃焼によるものであり、近くの島で検出した雪の中の DDT と PCB 濃度に影響を与えている可能性があるとしている (8. 雪の項参照)。

以上の 2 論文以外は直接基地の人間活動による局所的汚染を論じたものはない。人間活動による局所的汚染を正しく評価するとともに、極力、その影響の少ない試料を採取する必要があるらう。

4. PCB の検出 (1972~1974)

1960 年代おわりの南極汚染に関する初期の研究では、PCB についてまったく触れていない。PCB 汚染が初めて JENSEN によって報告されたのは 1966 年のことであり、まだ念頭になかったとおもわれる。

1968 年 RISEBROUGH *et al.* はグローバルな生態系で PCB が検出されたという報告をしているが、その中に、1967 年 10 月 Cape Crozier で採取されたアデリーペンギンの 5 個の卵の分析値がある。ΣDDT 128 ng/g (l), うち DDE の組成割合は 74% であったが、PCB は GC チャート上に妨害ピークがあり検出できなかった。

RISEBROUGH and CARMIGNARI (1972) は 1970 年に Ross 海の Hallett 基地で 3 種、

南極半島の Palmer 基地で 6 種の鳥類とその卵を採取し DDT と PCB を分析した。南極地域で産卵し、非産卵シーズンは南極収束線を越えて北へ移動するわたり鳥から PCB を検出し、その濃度は DDE よりも高かった。おそらく、これは南極の生物で PCB を検出した最初の報告であろう。また、南極地域の留鳥の DDT 濃度は北へわたりをする種よりも約 1 けた低かった。

GIAM *et al.* (1973) は 1972 年 1 月～3 月 Ross 海で採取した各種海洋生物の DDT と PCB を分析したが、検出限界が高すぎて (試料 50 g を使った場合, p, p' -DDE 0.05 ng/g (w), PCB 1 ng/g (w)), ほとんどが検出限界以下であった。1971 年～72 年にメキシコ湾と北カリブ海で採取した動物プランクトンと魚の分析値との比較の結果、南極海の海洋生物は約 2 オーダー低かった。

CONROY and FRENCH (1974) は南極のオオフルマカモメ (Giant petrel, *Macronectes giganteus*) とコウテイペンギンを分析したが、オオフルマカモメから p, p' -DDE を検出したのみで、PCB は検出できなかった。コウテイペンギンからは有機塩素化合物はまったく検出できなかった。

5. RISEBROUGH *et al.* の研究 (1976)

南極における有機塩素汚染関係で最も多く原著論文を出しているのは RISEBROUGH *et al.* であり、すでに紹介した 2 報文 (1968, 1972) に加え、1973, 1975, 1976 と計 5 つの報告がある。そのほとんどは鳥類の分析結果であるが、RISEBROUGH *et al.* (1976) は積雪中の DDT, PCB を測り、ペンギン、アザラン、オキアミのデータと結びつけ、また、亜南極地域でのデータと関連させて、南極への汚染物質のグローバルな流入径路を論じている。

1975 年 1 月～2 月、南極半島の Doumer 島 ($63^{\circ}35.5'W$, $64^{\circ}51.3'S$) で層位別に表層から 6 m の深さまで採取した積雪中の Σ DDT は $0.5\sim 4$ pg/g (w), PCB $0.03\sim 1.2$ pg/g (w), Σ DDT/PCB の中央値は 6.2 であった (8. 雪の項参照, 表 3)。

一方、セライト、硫酸、発煙硫酸混合物によるスルホン化の操作で妨害物を除去できたため、それまでできなかったペンギンの卵の PCB が測定できるようになった (RISEBROUGH *et al.*, 1976)。表 4 は南極半島の島々で採取した各種ペンギンの卵の p, p' -DDE と PCB の分析結果である。 p, p' -DDT は p, p' -DDE に比べ非常に低濃度だった。ペンギンの種間に有意な差はないが、アデリーペンギンの PCB 濃度は 1970 年に採取したものに比べ 1975 年のものが明らかに低くなっている (WILCOXON 2 試料検定, 有意水準 0.1% で有意)。雪の

表 3 Doumer 島の雪の DDT と PCB の層位別分析 (RISEBROUGH *et al.*, 1976)
 Table 3. DDT and PCB in Antarctic snow from Doumer Island, January-February 1975.

深 さ (m)	<i>p, p'</i> -DDT	<i>p, p'</i> -DDE	PCB	Σ DDT/PCB
0~0.5	0.50	0.13	0.30	2.1
0~0.5	0.55	0.058	0.17	3.6
0~0.5	0.44	0.054	0.03	16
0.5~1.0	0.45	0.067	0.057	9.1
1.0~1.5	1.3	0.062	0.22	6.2
1.3~1.6	2.7	0.22	1.2	2.4
3.5~4.0	4.0	0.27	0.40	11
4.0~4.5	3.0	0.24	0.68	4.8
4.5~5.0	2.8	0.17	0.43	6.9
5.0~5.5	3.4	0.38	0.81	4.7
5.5~6.0	2.1	0.21	0.28	13

単位: pg/g

層位の年代は不明であるが、表層近くは深層より Σ DDT, PCB とともに濃度が低く (表 3), これらの有機塩素化合物の主要な使用・生産地域での制限の効果があらわれているのかもしれない。ペンギンの卵の DDE/PCB の中央値は 3.0 であった。

1975 年 10 月、南極半島の近くの海域で採取したオキアミとそれを主に食するヒョウアザラシ (Leopard seal, *Hydrurga leptonyx*) の分析値はそれぞれ, *p, p'*-DDE 14, 48 (単位は ng/g (l) 以下同じ). *p, p'*-DDT 19, 33, PCB 3, 43, DDE/PCB 4.7, 1.1 であった。

また、亜南極地域 Auckland 島 (50°40'S, 166°05'E) で 1972 年~73 年に採取したイワ

表 4 南極半島の各種ペンギンの卵の PCB と DDE 濃度 (RISEBROUGH *et al.*, 1976)
 Table 4. PCB and DDE concentrations in eggs of penguins from the Antarctic Peninsula.

種 類	採 取 時	場 所	分析数	水分含量 (%)	脂質含量 (%)	<i>p, p'</i> -DDE ng/g (l)	PCB ng/g (l)
アデリー	1970. 1	Anvers 島	14	—	11.8 (7.0~14.6)	137 (65~330)	81 (40~180)
	1973. 12	"	15	74.4 (69~80)	8.2 (5.5~10.6)	204 (86~310)	73 (27~160)
	1975. 1	"	12	73.0 (70~78)	9.7 (5.6~13.0)	139 (72~200)	56 (27~93)
ヒゲ	1975. 1	Gibbs 島	10	75.1 (69~78)	10.8 (4.9~16.4)	172 (90~380)	43 (21~80)
ペンツ	1975. 1	Doumer 島	8	75.0 (73~79)	9.0 (6.5~10.8)	168 (110~310)	72 (27~140)

トビペンギン (*Rockhopper penguin, Eudyptes crestatus*) の4個の卵の p, p' -DDE は 104~181 (単位は ng/g (l) 以下同じ), PCB 75~132, DDE/PCB 1.3~2.2 であり (BENNINGTON *et al.*, 1975). 両化合物とも南極半島のペンギンの卵の濃度 (表 4) と同レベルである. 同様に Auckland island shag (*Phalacrocorax carunculatus*) の4個の卵の DDE/PCB は 3.2~4.0, Hooker's sea lion は 5.1 であった.

北半球の海洋試料ではふつう PCB の方が濃度が高いが, 南極の生物では DDT の方が高かった. また, 南極収束線の南と北でペンギンの卵などの野生生物中の DDT と PCB の濃度レベルと化合物比がほぼ同じであり, 南極の大気中の濃度を反映している雪でも DDT の方が PCB より濃度が高かった. さらに南極海は南極収束線によって明瞭に海域が分かされており, RISEBROUGH *et al.* (1976) は南極への汚染物質の径路が主に大気であろうと考察した.

6. 最近の野生生物の報告 (1978)

LUKOWSKI (1978a) は南大西洋側の南極海域で 1976 年 2 月~3 月に採取したオキアミの Σ DDT を分析した. その結果, South Georgia 海域 4.5 (単位 ng/g (w) 以下同じ), South Sandwich 4.0 であるのに対し, Drake 海峡 64.5, Bransfield 海峡 23.1 と高く, これはチリ, アルゼンチンなどでの DDT 汚染を反映しているのであろう.

また, LUKOWSKI (1978b) は同時期に Palmer 群島, King George 島, South Georgia 島で採取した9種の鳥の肝臓, 筋肉, 脂肪組織の Σ DDT を分析した. 最高値は Palmer 群島の *Catharacta skua* で, 肝臓 1560 (単位 ng/g (w), 以下同じ), 筋肉 1570, 脂肪組織 6590 と非常に高濃度であった.

DONNEWALD *et al.* (1978) は南極のゼンツーペンギン (*Gentoo penguin, Pygoscelis papua*) の脂肪組織を分析し, p, p' -DDE 86 (単位 ng/g (l) 以下同じ), p, p' -DDT 30, ディルドリン 31, ヘキサクロロベンゼン 222, 微量の p, p' -DDD, エンドリン, PCB を検出した. 南極の生物からヘキサクロロベンゼンとエンドリンを検出した例は他にはみあたらない.

7. 昭和基地周辺 (1979)

芦山他 (1979) は 1976 年 9 月, 昭和基地の南方の海氷上で死んでいたウェッデルアザラシ 1 頭とオングルカルベンで採取したアデリーペンギンの雌 1 体を解剖し, その所見と臓器

中の PCB と重金属類 (Zn, Cu, Cd, Pb) を測定した。その結果、アザランの PCB 濃度は各臓器とも検出限界以下 (脂肪組織で 1 ng/g (w) 以下) だった。アデリーペンギンの肝臓、筋肉とも検出限界以下であったが、皮下脂肪からは 70 ng/g (w) の PCB を検出した。これが、日本の観測隊による昭和基地周辺の有機塩素化合物に関する唯一の分析例のようである。

8. 雪

南極の DDT 汚染の最初の報告で SLADEN *et al.* (1966) は私信として NICHOLSON の 2 つの雪の分析結果を紹介している。それによれば、サンプルは Byrd 基地から得たもので 1 つは 1940 年以前、もう 1 つは最近のものである。両方とも DDT は検出されなかった。検出限界は 50 pg/g である。

GEORGE and FREAR (1966) は南極点、Byrd 基地、McMurdo 基地の周辺から 15 点の表層の雪を採取し、その DDT 濃度を分析したが、すべて検出限界 500 pg/g 以下であった。

以上 2 つの初期の試みはサンプル量も少なく、南極の雪を分析するには分析法の感度が十分でなかった。PETERLE (1969) は Plateau 基地で 1966 年 11 月～67 年 1 月初旬に降った雪の融解水を carbon adsorption filter に吸着させ DDT を分析した。試水量を 321～429.6 l と非常に多量に用いたので、検出限界は 5 pg/g となった。分析結果は 5 つの試料中 3 つに *p,p'*-DDT が検出され、40 pg/g のレベルであった。しかし、この濃度レベルは当時報告されていたロンドンやオハイオの雨水中の濃度と同レベルであり、明らかに高すぎる。この試料は Plateau 基地での融水を使っており、試料採取時に汚染があったのではないかとおもわれる。生物試料に比べ雪などの環境試料は一般により低濃度であり、汚染のないように試料を採取し、取り扱い、高感度で精度良く分析することは非常に難しいことが多い。これが、南極の研究のほとんどが生物の分析であることの主要な理由であろう。

PEEL (1975) は 1969 年 12 月、Halley Bay 基地 (75°31'S, 26°42'W) から 360～400 km 内陸に入ったところで 1965 年～69 年に積った雪の大きなブロックを採取し、氷結したまま英国に運んだ。-10°C の浄化した窒素気流中のグローブボックスの中で雪のブロックを削って分析用サンプルを得、実験室内大気に触れないように密閉式全ガラスシステムで融雪、抽出、濃縮操作を行い、GC で分析した。検出限界は DDT, DDE とも 0.03 pg/g, PCB, 0.1 pg/g である。その結果、10 個の雪試料の Σ DDT 濃度は 0.1～2.0 pg/g であった。*p,p'*-DDE の方が *p,p'*-DDT より 1.3～1.8 倍多かった。PCB は検出限界以下であった。

RISEBROUGH *et al.* (1976) は 1975 年 1 月南極半島の Doumer 島で 99 l の融雪をポリウレタンフォームを詰めたガラスカラムを通して現場で抽出した。器具のバックグラウンドは DDT, PCB とも 100 l 試料につき, 0.01 pg/g 以下であった。6 m までの層位別の結果が得られた (表 3)。*p, p'*-DDE より *p, p'*-DDT の方が濃度が高く, PEEL (1975) とは異なっている。PCB 濃度は 0.03~1.2 pg/g で Σ DDT より低い。

また, Anvers 島 (64°3'W, 64°46.3'S) の Palmer 基地から 0.5~1.5 km 離れたところの表層の雪から 4~10 pg/g の PCB と高濃度の粒子, 主にすすを含んだものを検出した。これは基地での廃棄物燃焼による汚染であろう。Doumer 島の雪の PCB 濃度にも, この基地汚染が関与しているかもしれない。

そこで, RISEBROUGH (1977) は 3700 m の厚い氷床におおわれ, 3.7 g/cm²・年, 10 cm/年と積雪量が少なく, 年平均気温が -53.5°C と極低温で化学物質の歴史的研究に適している dome C (74°30'S, 123°10'E) で 50 年分の積雪の採取をした。その結果はまだ公表されていないようである。

9. 第 22 次隊の調査計画

愛媛大学農学部環境保全学科環境化学研究室では, これまで大気・水・土壌, 生物などの環境諸相における有機塩素化合物の環境動態について調査・研究を行い, この種の物質が環境各相に広く分布していることを明らかにしてきた (TATSUKAWA *et al.*, 1972, 1976; 立川・田辺, 1980)。外洋環境についても, 日本周辺および北太平洋を中心に調査・研究を行い, 海洋環境が安定で寿命の長い汚染物質の終局的な到達点として機能していることなど, いくつかの重要な知見や問題点を提示し, 継続的かつ包括的な外洋環境調査が必要なことを強調した (立川・田辺, 1979, 1980; TANABE and TATSUKAWA, 1980)。

環境汚染物質のグローバルな移動拡散および外洋生物による濃縮蓄積とその影響などについては, 世界的にも重要かつ緊急な研究課題として注目されているが, 以上みてきたように, 南半球, 南極地域における研究は少なく, 環境諸相を網羅した総合的な調査・研究はほとんど行われていない。第 22 次隊では大気, 雪, 海水, 底質, 湖沼, 岩石, 土壌, 生物 (プランクトン, 魚介類, 鳥類, 哺乳類など) など, あらゆる環境分析試料を採取し, 南極地域における汚染の実態を明らかにするとともに, 汚染物質の移動拡散, 食物連鎖系における動態などについても解明したい。

著者らの計画では, これまでまったく分析例がない南極地域の大气, 水, 底質なども分析

する予定である。大気中の PCB, DDT はウレタンフォームを吸着剤とした大容量エアサンプレーで捕集し、現地で抽出する。BHC はグリセリンをコーティングしたフロリシルカラム吸着法（立川, 1973）を用いる。いずれも 1 回 24 時間採気したものを 5 日分合わせて分析する。水は 200 l~1000 l を XAD-2 カラムに吸着させ、現地で抽出する（立川・田辺, 1979）。このように、大量の試料を分析に供するとともに、抽出液を 100 μ l まで小容量濃縮（立川・田辺, 1979）することにより分析感度を向上させる。大気の検出限界は DDT, PCB, BHC とも 0.02 pg/g, 水は 0.01 pg/g となる。

生物以外の南極の試料では GC 定量の際の妨害はほとんどないと予想され、試料の捕集から抽出-濃縮-機器分析までの分析法の工程を簡単にすることによって、また、現地で抽出することで、操作上の汚染を減らすことができよう。

PCB は分離の良い Apieson L grease をカラム液相として用いた GC-MS-MID 法により、感度、精度を増すとともに、約 80 種の個別化合物の分離定量が可能となり（立川・田辺, 1979）、今までの総量だけのデータに比べ情報量が飛躍的に増大する。

雪は、昭和基地周辺の表層の雪を約 1 トン採取して融かし、PCB の個別化合物の組成分析も行う。また、内陸のみずほ基地で表層から約 10 m までの深さの積雪を層位別に採取する。これにより、人工有機汚染物質の生産・使用前から現在までの層位分布や積雪の様相が明らかになることを期待している。

生物は南極の食物網を形成する多くの生物を網羅的に採取するとともに、とくに、アデリーペンギンのルッカリーで、ペンギンの集合時、産卵直後、ふ化後の 3 回調査して、おす、めす、卵、ひなの生活段階による質的および量的変化を明らかにしたい。また、えさであるオキアミ、ペンギンの排泄物、土壌等も採取し、ペンギンルッカリーを中心とする有機塩素化合物の環境動態を追求したい。

ウェッデルアザランは妊娠めす 1 頭とおす 1 頭を採捕し、各組織を分析し、全負荷量を求めるとともに、親から胎児への汚染物質の移行を明らかにしたい。

また、1980 年 11 月~81 年 3 月の東京水産大学海鷹丸による BIOMASS 計画にも当研究室から参加する。この研究航海調査とタイアップし、すでに調査・研究している北半球の測定結果も参照して、グローバルな環境における汚染物質の分布や挙動について総合的な解析を試みたい。

これまでの南極での有機塩素化合物の研究は主に生物汚染のモニタリングであった。第 22 次隊ではグローバルな立場での環境諸相における動態を研究するのが目的であり、それは、

今後のより進んだ研究，南極地域独自の研究のための概査となるであろう。

文 献

- 芦山辰朗・徳岡昭治・児玉哲郎・赤水博史・西田俊博・江藤良三・海佐裕幸・森本一義・中村寿夫・児玉陽太郎 (1979): 昭和基地周辺のアザラシとペンギンの生体内重金属と PCB の分析. 広島医学, **32**, 50-53.
- BENNINGTON, S. L., RISEBROUGH, R. W., CONNORS, P. G. and CONNORS, C. W. (1975): Patterns of chlorinated hydrocarbon contamination in New Zealand sub-antarctic and coastal marine birds. Environ. Pollut., **8**, 135-148.
- BREWERTON, H. V. (1969): DDT in fats of antarctic animals. N. Z. J. Sci., **12**, 194-199. (Antarctic, **5**(7), 328, (1969) を参照した).
- CONROY, J. W. H. and FRENCH, M. C. (1974): Organochlorine levels in two species of Antarctic birds. Br. Antarct. Surv. Bull., **38**, 43-47 (要約のみ).
- DONNEWALD, H., ASTOLFI, E., BELIERA, J. C., GARCIA FERNANDEZ, J. C. and FONTANA, L. R. (1978): Environmental contamination in the Argentine Antarctic. I. Organochloride pesticides in Gentoo penguin fat. Contribuciones Cientificas, Instituto Antartico Argentino, **2**, 111-119 (要約のみ).
- GEORGE, J. L. and FREAR, D. E. H. (1966): Pesticides in the Antarctic. J. Appl. Ecol., **3** (Supple.), 155-167.
- GIAM, C. S., RICHARDSON, R. L., WONG, M. K. and SACKETT, W. M. (1973): Polychlorinated biphenyls in antarctic biota. Antarct. J. U.S., **8**, 303-305.
- LUKOWSKI, A. B. (1978a): DDT and its metabolites in antarctic krill (*Euphausia superba dana*) from South Antarctic. Pol. Arch. Hydrobiol., **25**, 663-668 (要約のみ).
- LUKOWSKI, A. B. (1978b): DDT and its metabolites in antarctic birds. Pol. Arch. Hydrobiol., **25**, 729-737 (要約のみ).
- PEEL, D. A. (1975): Organochlorine residues in Antarctic snow. Nature, **254**, 324-325.
- PETERLE, T. J. (1969): DDT in Antarctic snow. Nature, **224**, 620.
- RISEBROUGH, R. W. (1977): Investigations at dome C in the austral summer of 1976-1977. Antarct. J. U.S., **12**, 131-132.
- RISEBROUGH, R. W. and CARMIGNANI, G. M. (1972): Chlorinated hydrocarbons in antarctic birds. Proceedings of the Colloquium on Conservation Problems in Antarctica, ed. by PARKER, B. C. Lawrence, Kansas, Allen Press, 63-78 (要約のみ. ただし, RISEBROUGH, R. W. (1972): Organochlorine pollutants in southern oceans. Antarct. J. U.S., **7**, 182-184. に内容紹介がある).
- RISEBROUGH, R. W., RIECH, P., PEAKALL, D. B., HERMAN, S. G. and KIRVEN, M. N., (1968): Polychlorinated biphenyls in the global ecosystem. Nature, **220**, 1098-1102.
- RISEBROUGH, R. W., WALKER, W. II., SCHMIDT, T. T., DE LAPPE, B. W. and CONNORS, C. W. (1976): Transfer of chlorinated biphenyls to Antarctica. Nature, **264**, 738-739.
- SLADEN, W. J. L., MENZIE, C. M. and REICHEL, W. L. (1966): DDT residues in Adelie penguins and a crabeater seal from Antarctica. Nature, **210**, 670-673.
- TANABE, S. and TATSUKAWA, R. (1980): Chlorinated hydrocarbons in the North Pacific and Indian Oceans. J. Oceanogr. Soc. Jpn., **36**, 217-226.
- 立川 涼 (1973): PCB の分析方法, PPM, **1973** (1), 56-61.

- TATSUKAWA, R. (1976): PCB pollution of the Japanese environment. *PCB Poisoning and Pollution*, ed. by K. HIGUCHI. Tokyo, Kôdansha, 147-179.
- TATSUKAWA, R., WAKIMOTO, T. and OGAWA, T. (1972): BHC residues in the environment. *Environmental Toxicology of Pesticides*, ed. by F. MATSUMURA. *et al.* New York, Academic Press, 229-238.
- 立川 涼・田辺信介 (1979): 人工有機化合物. 海洋環境調査法, 日本海洋学会編. 東京, 恒星社厚生閣, 232-269.
- 立川 涼・田辺信介 (1980): PCB, 日本化学会編. 東京, 丸善, 10-41 (環境汚染物質シリーズ).
- TATTON, J. O. G. and RUZICKA, J. H. A. (1967): Organochlorine pesticides in Antarctica. *Nature*, **215**, 346-348.
- WALKER, W. II., RISEBROUGH, R. W., MENDOLA, J. T. and BOWES, G. W. (1973): South American studies of the peregrine, an indicator species for persistent pollutants. *Antarct. J. U.S.*, **8**, 29-31.

(1980年7月28日受理)