

(66) 環境条件の異なる地域への二枚貝を用いたPOPs モニタリング手法の適用に関する研究

高部 祐剛^{1*}・津野 洋¹・西村 文武¹・
管 運涛¹・水野 忠雄¹・松村 千里²・中野 武²

¹京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

²兵庫県環境研究センター (〒654-0037 兵庫県神戸市須磨区行平町3-1-27)

* E-mail: takabe.yugo@i02.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタにおいて、二枚貝を用いたPOPsモニタリングを行い、汚染特性の把握およびモニタリング手法の適用の検討を行った。二枚貝での(DDE+DDD)/DDTが、琵琶湖・淀川水系で2.4~23、珠江デルタで1.1~2.4であり、珠江デルタでDDTがより残留していることが分かり、*p,p'*-DDTが1.9~4.3であることから、珠江デルタではTechnical-DDTの影響を受けていることが示された。両水系では水中DO濃度および水中POPsの存在形態が異なっていたが、両水系でのBCFLに有意な差がないと判断でき、これらの環境条件およびPOPs使用時期が異なる地域において、本手法を用いての水中POPs濃度のモニタリングが可能であることが提示された。

Key Words : Persistent Organic Pollutants, The Lake Biwa-Yodo River System, The Pearl River Delta, *Mytilus galloprovincialis*, *Corbicula*, *Perna viridis*

1. 背景および目的

残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants: POPs)などの微量汚染物質に対する取り組みが活発となっている。POPsとして、PCBsやPCDD、PCDFの他、DDTやChlordane等の塩素系農薬などが挙げられ、それらは、長距離移動性や、生体内での難分解性、高蓄積性などの特徴をもつ有害性の高い有機汚染物質であり、世界的な制御・モニタリングが必要となっている。

水、底質、大気など環境中においては、これらの化学物質の濃度は低く、濃度を測定する際には、多量の試料が必要である場合が多い。その為、生物濃縮を利用した生物モニタリングを行うことが有効であり、特に二枚貝を指標生物としたモニタリングが提唱されている¹⁾。

これまで、海水域におけるイガイを用いたモニタリングが多く地域で行われ²⁾³⁾⁴⁾、淡水域においては、イガイを用いたモニタリングに比べ数は多くないものの、シジミを用いたモニタリングが行われている⁵⁾⁶⁾。

生物モニタリングを行う際には、生物濃縮特性を考慮することが重要であり、化学的因子として物質の疎水性(logKow)、生物学的因子として脂肪含量が、生物の濃縮

に影響を与えていることが知られている⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。また、モニタリングを行う上で、ムラサキイガイおよびシジミのPOPs濃縮特性の違い、およびシジミの種の違いは結果に影響を与えないことが知られている⁹⁾。

しかし、環境条件、POPsの使用履歴の異なる地域で生物モニタリングを行う際の、モニタリング手法の適用性という観点での研究は、あまり行われていない。

そこで本研究では、日本の琵琶湖・淀川水系において、ムラサキイガイ(*Mytilus galloprovincialis*)およびシジミ(*Corbicula sandai*, *Corbicula leana*, *Corbicula japonica*)を、中国の珠江デルタにおいては、ミドリイガイ(*Perna viridis*)およびシジミ(*Corbicula fluminea*, *Corbicula fluminalis*)を用いて、それぞれ調査を行った。本研究ではシジミ、ムラサキイガイおよびミドリイガイを総称して二枚貝とする。

琵琶湖・淀川水系は、日本で最も重要な水系の一つであり、飲料水や工業用水のほか、下水処理水、し尿処理水、工場排水、畜産排水の主要経路としても機能している¹¹⁾。また、上流域には、比較的耕作地が広がるが、下流域では、住宅地や商・工業地帯が広がっている。この水域の一部でPOPsモニタリング調査が行われているも

の⁷⁾, 包括的な調査は行われていない。

珠江デルタは、中国の南部に位置し、広州市や深圳市等の大都市を含む中国で最も発展した地域の1つであり¹²⁾、北江、西江、東江および珠江の4河川で構成されている¹³⁾。珠江デルタでは、急激な経済発展や人口増加に伴う工場や家庭排水量の上昇が原因で、水質汚濁が深刻な問題となっているだけでなく、中国で最も農薬が使用された記録が残されている。1980年から1995年にかけての年平均農薬使用量が372 kg/haであり、これは中国全体での年平均使用量の4倍である¹⁴⁾。さらに、シロアリの被害が深刻な地域では、クロルデンが未だに使用されているといった現状が報告されており¹⁵⁾、POPsモニタリング調査が必要な地域であると考えられる。しかし、水や底質試料を対象とした調査は行われているものの¹⁶⁾、生物モニタリングはほとんど行われていない。

本研究では、POPs濃度および異性体や代謝物との組成に着目して、両水系でのPOPs汚染特性の違いについて把握を行う。そして、環境条件およびPOPs使用状況の異なる地域でのムラサキイガイおよびシジミを用いたPOPsモニタリングの適用性について検討を行う。

2. 調査方法

(1) 調査試料

POPs濃度および脂肪含量測定に必要な25 g-wetの軟体部を集められるだけの二枚貝の個体および12 Lの水試料を各調査地点で採取した。また、淡水および汽水域では、100 g程度の表層底質を採取した。調査は「環境省モニタリング調査マニュアル」¹⁶⁾に準じて行った。

水試料については、実験室に持ち帰り次第、GF/B (Whatman社) でろ過し、ろ液と懸濁態試料に分離した。前処理を行うまでの間、採取した二枚貝および底質試

料は-20℃で、水試料は4℃でそれぞれ保存した。水試料は採取後、2日以内に前処理を行った。また、淀川下流のシジミの一部に外来種が混在している可能性がある。

(2) 水質

水中DO濃度を、琵琶湖・淀川水系では「マルチ水質モニタリングシステム U-21」(堀場製作所) を、珠江デルタでは「LDO HQ10」(Hach社) を用いて測定した。また、SSおよびVSS量を「上水試験方法」¹⁷⁾ に準拠して測定した。

(3) 調査内容

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタでの調査地点を、それぞれ図-1および図-2に示す。琵琶湖・淀川水系内の11地点において、2007年6月7日から9月5日にかけてそれぞれ1回の調査を行った。珠江デルタにおいては、2007年10月24日から11月30日にかけて、11地点でそれぞれ1回の調査を行った。二枚貝を採取できなかった地点については、海域では水試料のみを採取した。

(4) 対象物質

ストックホルム条約で定められた12種類からPCDD、PCDFおよびToxapheneを除き、NonachlorおよびHCHを加えた、Aldrin, Dieldrin, Endrin, Mirex, HCB, PCBs, DDT, Chlordane, Heptachlor, NonachlorおよびHCH, そしてこれらの異性体および代謝物の測定を行った。PCBsは全異性体を対象とし、PCBs以外の物質を本研究ではまとめてOCPs (Organochlorine Pesticides) と定義する。

(5) 前処理方法

ろ液、懸濁態および二枚貝試料の前処理、および二枚貝の脂肪含量測定は、既報の方法で行った³⁾。底質試料の前処理については、底質20 g-wetを対象に、既報の懸濁態と同様の方法で行い³⁾、底質の含水率の測定結

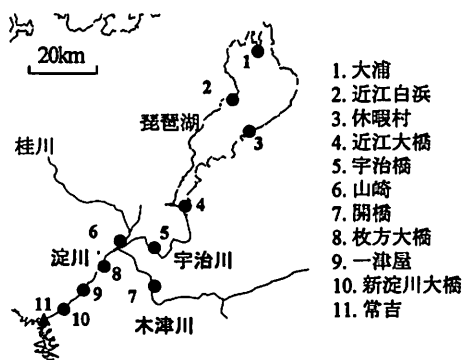


図-1 琵琶湖・淀川水系での調査地点。●はシジミを、▲はムラサキイガイを採取した地点を示す。

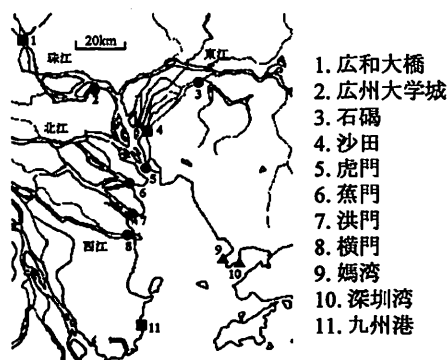


図-2 珠江デルタでの調査地点。●はシジミを、▲はミドリイガイを、■は二枚貝を採取できなかった地点を示す。

表 - 1 クリーンアップスパイクの組成

対象物質	クリーンアップスパイク	対象物質	クリーンアップスパイク
Aldrin	Aldrin ($^{13}\text{C}_{12}$)	α -HCH	α -HCH ($^{13}\text{C}_{12}$)
Dieldrin	Dieldrin ($^{13}\text{C}_{12}$)	β -HCHおよび γ -HCH	β -HCH ($^{13}\text{C}_{12}$)
Endrin	Endrin ($^{13}\text{C}_{12}$)	γ -HCH	γ -HCH ($^{13}\text{C}_{12}$)
HCB	HCB ($^{13}\text{C}_{12}$)	Mono-CBs	#3 ($^{13}\text{C}_{12}$)
DDT	p,p' -DDT ($^{13}\text{C}_{12}$, Ring)	Di-CBs	#15 ($^{13}\text{C}_{12}$)
DDE	p,p' -DDE ($^{13}\text{C}_{12}$, Ring)	Tri-CBs	#31 ($^{13}\text{C}_{12}$)
DDD	p,p' -DDD ($^{13}\text{C}_{12}$, Ring)	Tetra-CBs	#52 ($^{13}\text{C}_{12}$)
Chlordane	trans-chlordane ($^{13}\text{C}_{12}$)	Penta-CBs	#118 ($^{13}\text{C}_{12}$)
oxy-chlordane	oxy-chlordane ($^{13}\text{C}_{12}$)	Hexa-CBs	#153 ($^{13}\text{C}_{12}$)
Heptachlor	Heptachlor ($^{13}\text{C}_{12}$)	Hepta-CBs	#180 ($^{13}\text{C}_{12}$)
Heptachlor-epoxide	cis-heptachlor-epoxide ($^{13}\text{C}_{12}$)	Octa-CBs	#194 ($^{13}\text{C}_{12}$)
Nonachlor 30 & UFMirex	trans-nonachlor ($^{13}\text{C}_{12}$)	Nona-CBs	#206 ($^{13}\text{C}_{12}$)
		Deca-CBs	#209 ($^{13}\text{C}_{12}$)

果から、g-dry当たりの濃度を算出した。珠江デルタでの前処理では、アセトンの代わりに、アセトニトリルを用いた。定量分析では、GC/MS (GC: 6890N, Agilent社, MS: JMS-800D, 日本電子) を使用した。

(6) 測定条件

本研究では、OCPsのクリーンアップスパイクとして ES-5261-1.2 Persistent Organic Pollutants Clean-up Spike (Cambridge Isotope Laboratories社) を、PCBsのクリーンアップスパイクとして MBP-CG (Wellington Laboratories社) をそれぞれ2,000 pg試料に添加し、またGC/MSで測定する前に MBP-101 ($^{13}\text{C}_{12}$ -PCB #101) (Wellington Laboratories社) をシリンジスパイクとして500 pg添加した。クリーンアップスパイクの組成を表-1に記す。各物質の回収率の平均値は、ろ液で43~105%、懸濁態で47~115%、二枚貝で44~106%、底質で44~104%であり、概ね50~120%の間に収まっていた。

各物質の検出下限値を表-2に示す。PCBsの検出下限値は、各同族体に属する異性体それぞれの検出下限値である。底質については、g-wetの検出下限値を含水率で補正したものである。検出下限値は、各物質0.8 pg/ μL を7回測定し、標準偏差に(6,0.05)をかけたものの2倍の値である。また、定量下限値は標準偏差の10倍である。

各媒体を対象としたブランク試験を両水系で行った結果、珠江デルタにおいて、HCBが調査試料中濃度と同程度に検出され、珠江デルタでのHCB濃度は記載していない。他の物質については、無視しうる濃度であった。

3. 結果および考察

本研究では、ある値の平均値およびその範囲を記述する際、平均値(最小値~最大値)と記すこととする。

(1) 各水系での水質条件

水中DO濃度は、琵琶湖・淀川水系では9.7 (8.4~12) mgO_2/L で、概ね全ての地点で飽和か過飽和の状態であったのに対して、珠江デルタにおいては3.6 (1.4~7.0)

表 - 2 各媒体での検出下限値

対象物質	ろ液(pg/L)	懸濁態(pg/L)	二枚貝(pg/g-wet)	底質(pg/g-dry)
Aldrin	0.46	0.91	0.27	0.32~0.60
Dieldrin	0.41	0.83	0.25	0.30~0.56
Endrin	1.6	3.1	0.94	1.1~2.1
HCB	0.16	0.33	0.098	0.12~0.22
Mirex	0.17	0.34	0.10	0.12~0.22
PCBs				
Mono-CBs	0.33	0.67	0.20	0.24~0.45
Di-CBs	0.33	0.67	0.20	0.24~0.45
Tri-CBs	0.33	0.67	0.20	0.24~0.45
Tetra-CBs	0.83	1.7	0.50	0.60~1.1
Penta-CBs	0.83	1.7	0.50	0.60~1.1
Hexa-CBs	0.83	1.7	0.50	0.60~1.1
Hepta-CBs	0.83	1.7	0.50	0.60~1.1
Octa-CBs	0.83	1.7	0.50	0.60~1.1
Nona-CBs	0.83	1.7	0.50	0.60~1.1
Deca-CBs	0.83	1.7	0.50	0.60~1.1
DDTs				
α,p' -DDT	0.79	1.6	0.47	0.56~1.0
p,p' -DDT	4.5	9.0	2.7	3.2~6.0
α,p' -DDE	0.21	0.41	0.12	0.14~0.27
p,p' -DDE	0.26	0.53	0.16	0.19~0.35
α,p' -DDD	0.24	0.48	0.14	0.17~0.31
p,p' -DDD	0.45	0.90	0.27	0.32~0.60
Heptachlors				
heptachlor	0.40	0.79	0.24	0.29~0.54
cis-epoxide	0.21	0.43	0.13	0.15~0.29
trans-epoxide	0.20	0.40	0.12	0.14~0.27
Chlordanes				
Chlordane cis	0.39	0.79	0.24	0.29~0.54
trans	0.12	0.23	0.069	0.082~0.15
oxy	0.48	0.95	0.29	0.34~0.64
Nonachlor	0.33	0.65	0.20	0.24~0.45
trans	0.35	0.70	0.21	0.25~0.47
HCHs				
α	0.34	0.68	0.21	0.25~0.47
β	0.60	1.2	0.36	0.43~0.80
γ	0.55	1.1	0.33	0.39~0.73
δ	0.41	0.82	0.24	0.29~0.54

mgO_2/L で、特に河川では2.6 (1.4~5.4) mgO_2/L と低い値となった。また、水中SSおよびVSS量が、琵琶湖・淀川水系でそれぞれ12 (1.6~23) mg/L および32 (1.1~5.5) mg/L であったのに対して、珠江デルタにおいては、それぞれ77 (28~180) mg/L および27 (8.1~52) mg/L であり、SS、VSS量ともに琵琶湖・淀川水系に比べ、珠江デルタで高い値となった。

(2) 二枚貝の特徴

各調査地点での、二枚貝試料の殻長、湿重および脂肪含量を表-3に示す。

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタでの各調査地点の殻長の変動係数は、それぞれ0.06~0.22および0.07~0.11と小さい値であった。このことや成長過程における体内濃度の変動が小さいことから¹⁰⁾、本調査では殻長の違いが二枚貝中POPs濃度に与える影響は無視しうるものと考えられる。脂肪含量は、琵琶湖・淀川水系において、地点による差異が比較的大きかった。また、各地点のPOPs濃度測定に用いた二枚貝の個体数は、7~70個体であり、媽湾のみ220個体であった。

(3) POPs濃度

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタにおける各媒体中の各物質の異性体および代謝物の濃度を、表-4および

表 - 3 各調査地点での二枚貝の各種特徴

調査地点	体重 (g-wet)		殻長 (cm)		脂肪含量 (%)
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	
大浦	0.98	0.19	2.0	0.13	1.53
近江白浜	1.0	0.24	1.9	0.18	0.51
休眠村	0.49	0.16	1.5	0.12	0.68
近江大橋	3.0	1.0	2.7	0.43	0.78
宇治橋	0.28	0.092	1.3	0.10	0.96
山崎	0.33	0.14	1.3	0.13	0.93
開橋	0.47	0.21	1.4	0.17	1.89
枚方大橋	0.45	0.37	1.5	0.33	0.35
一津屋	0.74	0.19	1.7	0.15	0.76
新淀川大橋	2.4	0.25	2.6	0.15	0.79
常吉	0.82	0.30	2.6	0.21	1.10
広州大学城	0.43	0.11	1.4	0.11	1.05
石碓	0.57	0.17	1.6	0.16	1.12
虎門	0.33	0.09	1.3	0.088	0.80
蕉門	0.61	0.21	1.6	0.17	0.76
洪門	1.4	0.30	2.3	0.17	0.75
橫門	0.59	0.15	1.6	0.13	0.86
媽湾	0.091	0.05	1.5	0.17	0.96
深圳湾	0.53	0.18	2.4	0.19	1.00

表 - 5に示す。Chlordanesは*cis*-chlordane, *trans*-chlordane, *oxy*-chlordane, *cis*-nonachlorおよび*trans*-nonachlorの合計値とし、DDTs, HCHsおよびHeptachlorsはそれぞれの異性体または代謝物の合計値とする。また、PCBsは全異性体の合計値である。なお、平均値を求める際、n.d.は0であるとして算術平均を用いた。

a) 水中POPs濃度

本研究では、溶存態POPs濃度と懸濁態POPs濃度の合計値を水中POPs濃度とする。

琵琶湖・淀川水系においては、水中濃度ではHCHs (平均値: 2,500 pg/L) およびPCBs (1,500 pg/L) の平均濃度が高かった。異性体および代謝物については、 β -HCH (1,900 pg/L) が高濃度に検出された。

珠江デルタにおいては、水中濃度ではDDTs (2,200 pg/L) およびHCHs (1,400 pg/L) の平均濃度が高かった。異性体および代謝物については、*p,p'*-DDT (940 pg/L) , *p,p'*-DDD (640 pg/L) および α -HCH (800 pg/L) が高濃度に検出された。

溶存態濃度 (pg/L) /懸濁態濃度 (pg/L) の琵琶湖・淀川水系での比は、PCBsで1.82 (0.68~3.48), DDTsで2.51 (0.79~4.99)およびChlordanesでは1.58 (0.82~3.37)であり、一方、珠江デルタでは、それぞれ 0.46 (0.11~1.49), 0.55 (0.09~1.70), 0.64 (0.35~1.05)であった。このことから、琵琶湖・淀川水系に比べて、珠江デルタにおいては、水中POPsに占める懸濁態POPsの割合が高いことが明らかとなった。この理由の1つとして、上記した両水系の水中SSおよびVSS量の違いが挙げられる。疎水性有機物質は粒子中の有機物に分配すると考えられ、珠江デルタではVSS量が高かったことから、琵琶湖・淀川水系に比べ、懸濁物質にPOPsが吸着しやすく、さらにSS量も多かつ

表 - 4 琵琶湖・淀川水系における各媒体中の物質濃度

対象物質	水 (pg/L)			二枚貝 (pg/g-wet)			底質 (pg/g-dry)		
	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrin	110	20	490	240	20	1,100	17	n.d.	53
Endrin	6.6	n.d.	30	11	n.d.	47	n.d.	n.d.	n.d.
Mirex	n.d.	n.d.	n.d.	4.7	n.d.	9.9	n.d.	n.d.	n.d.
HCB	120	4.4	250	230	14	1,400	65	1.2	300
PCBs	1,500	360	3,700	15,000	830	77,000	1,100	200	3,200
DDTs	140	14	430	2,100	240	7,500	180	11	850
<i>o,p'</i> -DDT	n.d.	n.d.	n.d.	68	n.d.	210	n.d.	n.d.	n.d.
<i>p,p'</i> -DDT	3.0	n.d.	20	200	n.d.	740	n.d.	n.d.	n.d.
<i>o,p'</i> -DDE	15	n.d.	32	51	n.d.	210	5.3	n.d.	110
<i>p,p'</i> -DDE	79	10	240	1,300	240	4,600	100	5.4	360
<i>o,p'</i> -DDD	17	n.d.	59	160	n.d.	650	23	n.d.	270
<i>p,p'</i> -DDD	29	n.d.	98	290	n.d.	1,100	45	4.2	340
Chlordanes	300	62	900	3,900	400	14,000	440	12	2,700
Chlordane <i>cis</i>	110	15	320	1,100	120	4,000	140	2.8	880
<i>trans</i>	85	18	300	880	69	3,500	120	2	830
<i>oxy</i>	7.4	n.d.	23	72	n.d.	220	4.8	n.d.	25
Nonachlor <i>cis</i>	27	5.4	68	490	53	1,500	43	1.7	240
<i>trans</i>	70	16	190	1,300	140	4,300	130	3.3	770
HCHs	2,500	110	4,700	270	15	1,700	83	4.5	340
α	380	27	1,200	46	n.d.	180	8.0	n.d.	20
β	1,900	42	4,200	190	3.8	1,500	68	1.7	310
γ	140	17	410	22	n.d.	78	4.7	n.d.	10
δ	120	n.d.	570	11	n.d.	59	2.7	n.d.	13
Heptachlors	16	n.d.	54	40	n.d.	120	n.d.	n.d.	n.d.
heptachlor	1.0	n.d.	7.0	13	n.d.	46	n.d.	n.d.	n.d.
<i>cis</i> -epoxide	15	n.d.	54	27	n.d.	79	n.d.	n.d.	n.d.
<i>trans</i> -epoxide	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

表 - 5 珠江デルタにおける各媒体中の物質濃度

対象物質	水 (pg/L)			二枚貝 (pg/g-wet)			底質 (pg/g-dry)		
	平均	最小	最大	平均	最小	最大	平均	最小	最大
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrin	13	n.d.	43	18	n.d.	44	3.4	n.d.	19
Endrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mirex	24	7.2	86	37	7.6	69	67	8.7	310
HCB									
PCBs	970	310	2,900	3,100	1,300	6,600	2,400	160	10,000
DDTs	2,200	220	6,300	12,000	2,500	31,000	26,000	330	170,000
<i>o,p'</i> -DDT	190	23	660	1,300	200	4,200	2,700	8.4	19,000
<i>p,p'</i> -DDT	940	73	3,600	3,700	540	9,900	13,000	29	84,000
<i>o,p'</i> -DDE	30	11	59	190	110	340	150	9.2	540
<i>p,p'</i> -DDE	270	43	880	2,100	820	4,200	3,100	84	19,000
<i>o,p'</i> -DDD	160	15	540	1,300	160	5,900	1,000	27	6,300
<i>p,p'</i> -DDD	640	54	2,000	3,400	620	7,600	6,500	100	42,000
Chlordanes	150	58	360	870	330	1,900	170	21	490
Chlordane <i>cis</i>	55	15	150	370	140	850	66	n.d.	190
<i>trans</i>	56	17	140	310	120	640	71	7.1	200
<i>oxy</i>	6.2	n.d.	12	13	2.6	31	n.d.	n.d.	n.d.
Nonachlor <i>cis</i>	11	5.1	22	49	13	96	10	3.2	27
<i>trans</i>	21	13	41	130	53	310	23	4.1	73
HCHs	1,400	270	7,500	150	47	610	200	60	490
α	800	44	5,400	69	9.2	400	88	27	220
β	310	97	1,100	40	14	130	76	16	200
γ	200	63	650	30	11	64	23	11	53
δ	100	14	400	8.2	n.d.	24	11	n.d.	59
Heptachlors	4.9	2.3	18	7.6	1.5	16	n.d.	n.d.	n.d.
heptachlor	n.d.	n.d.	n.d.	3.8	n.d.	15	n.d.	n.d.	n.d.
<i>cis</i> -epoxide	4.9	2.3	18	3.8	1.1	8.7	n.d.	n.d.	n.d.
<i>trans</i> -epoxide	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

たことから、水中POPsにおいて、懸濁態POPsの占める割合が高くなったと考えられる。

b) 二枚貝中POPs濃度

琵琶湖・淀川水系において、PCBs (平均値: 15,000 pg/g-wet) の平均濃度が高く、異性体および代謝物については、*p,p'*-DDE (1,300 pg/g-wet) , *cis*-chlordane (1,100 pg/g-wet) および*trans*-nonachlor (1,300 pg/g-wet) が高濃度に検出された。地点間での比較においては、山崎でDDTsが7,500 pg/g-wet, Chlordanesが14,000 pg/g-wetで高い濃度で検出された。PCBsについては、新淀川大橋で34,000 pg/g-wet, 常吉で77,000 pg/g-wetと高濃度に検出された。

珠江デルタにおいては、DDTs (12,000 pg/g-wet) の平

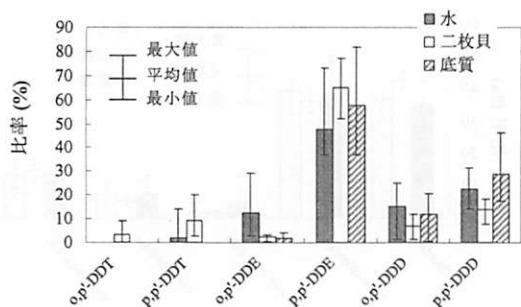


図 - 3 琵琶湖・淀川水系におけるDDTs組成

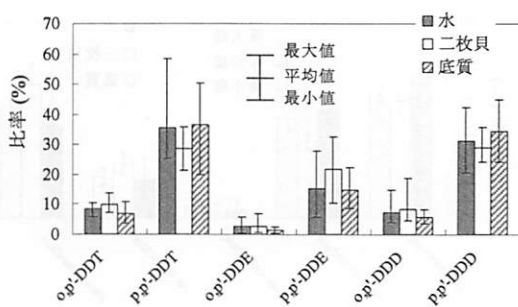


図 - 4 珠江デルタにおけるDDTs組成

均濃度が高く、異性体および代謝物については、*op'*-DDT (1,300 pg/g-wet), *pp'*-DDT (3,700 pg/g-wet), *pp'*-DDE (2,100 pg/g-wet), *op'*-DDD (1,300 pg/g-wet) および *pp'*-DDD (3,400 pg/g-wet) が高濃度に検出された。地点間での比較においては、DDTsが洪門で31,000 pg/g-wet, ChlordanesおよびPCBsが広州大学城でそれぞれ1,900 pg/g-wetおよび6,600 pg/g-wetで高濃度に検出された。

環境省が2006年に行ったモニタリング調査において¹⁹⁾、貝類からは、PCBsが6,400 (690~77,000) pg/g-wet, DDTsが1,900 (530~8,700) pg/g-wet, Chlordanesが2,300 (240~23,000) pg/g-wetで検出されている。本研究の琵琶湖・淀川水系で得られた二枚貝中濃度と比較すると、PCBsおよびChlordanesの本研究での平均値が環境省の結果よりやや高くなったものの、ほぼ同程度の値であったと言える。

PCBsが韓国では5,800~99,000 pg/g-wet²⁰⁾、南アドリア海では、1,200~103,600 pg/g-wet²¹⁾、ロシアでは56,000~70,000 pg/g-wet²²⁾、それぞれ二枚貝から検出されている。琵琶湖・淀川水系の二枚貝中濃度は、他国の結果とほぼ同様であるが、珠江デルタにおける二枚貝からは、やや低い濃度でPCBsが検出された。DDTsについては、韓国で1,100~20,000 pg/g-wet²⁰⁾、トルコの黒海沿岸で*pp'*-DDT, *pp'*-DDEおよび*pp'*-DDDがそれぞれ240~1,800 pg/g-wet, 240~5,400 pg/g-wetおよび70~2,800 pg/g-wet⁴⁾、香港では7,000~1,000,000 pg/g-wet、ベトナムでは2,400~310,000 pg/g-wetで、それぞれ検出されている²⁾。琵琶湖・淀川水系の結果は、韓国およびトルコと同程度、香港やベトナムより低い濃度レベルであったのに対して、珠江デルタでの結果は、香港やベトナムよりやや低い濃度レベルであった。

c) 底質中POPs濃度

琵琶湖・淀川水系において、PCBs (平均値: 1,100 pg/g-dry) の平均濃度が高く、次いでChlordanes (440 pg/g-dry) となった。異性体および代謝物については、*pp'*-DDE (100 pg/g-dry), *cis*-chlordane (140 pg/g-dry), *trans*-chlordane (120 pg/g-dry) および*trans*-nonachlor (130 pg/g-dry) が高濃度に検出された。

珠江デルタにおいては、DDTs (26,000 pg/g-dry) の平均濃度が高く、異性体および代謝物については、*op'*-DDT (2,700 pg/g-dry), *pp'*-DDT (13,000 pg/g-dry), *pp'*-DDE (3,100 pg/g-dry), *op'*-DDD (1,000 pg/g-dry) および *pp'*-DDD (6,500 pg/g-dry) が高濃度に検出された。

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタの両水系で、各媒体での物質濃度は1桁から2桁の幅をもっており、各水系内でも濃度の範囲が大きいことが明らかとなった。両水系の間には、DieldrinおよびDDTsの濃度に比較的大きな違いが見られた。また、DDTs, ChlordanesおよびHCHsの組成についても、両水系で大きな違いが見られた。

(4) DDTs組成

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタにおける、各媒体中のDDTs濃度に対する各異性体の濃度の割合を、図 - 3および図 - 4に示す。

琵琶湖・淀川水系においては、DDTs濃度に対して、*pp'*-DDE濃度の割合が他の物質の割合に比べて、各媒体で高かったのに対して、珠江デルタにおいては、*pp'*-DDTおよび*pp'*-DDDが各媒体で高い割合を占めていた。

媒体間での組成の違いについては、二枚貝中の*pp'*-DDEの割合が、他の2媒体に比べやや高くなっているものの、際立った違いは見られなかった。

早くからDDTの使用を禁止した先進国の河川の底質および水中では、DDEがDDTおよびDDDに比べ高濃度であり、DDEとDDDの和がDDTの10倍以上となることが報告されている^{13) 22)}。琵琶湖・淀川水系においては、底質中からDDTは検出されず、水からは、2地点で*pp'*-DDTが検出され、(DDE+DDD)/DDTの値は、7.8および20であり、二枚貝では、9.7 (2.4~23)であった。一方、珠江デルタにおいては、水、二枚貝および底質でそれぞれ1.4 (0.45~1.9), 1.7 (1.1~2.4), 1.5 (0.61~3.3)であった。このことから、琵琶湖・淀川水系に比べて、珠江デルタでは、DDTが残留していることが明らかになった。日本では1971年にDDTの農薬登録が失効し、少量がシロアリ防除

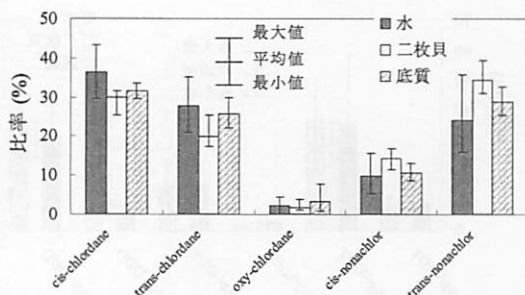


図 - 5 琵琶湖・淀川水系におけるChlordanes組成

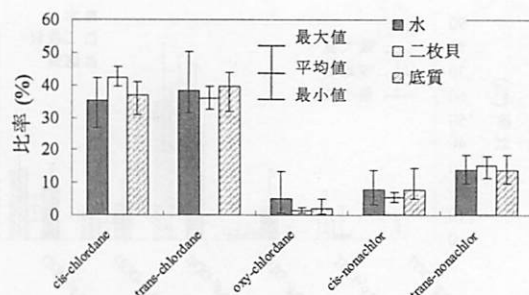


図 - 6 珠江デルタにおけるChlordanes組成

に使われた以外に使用されなかったのに対して²³⁾、中国では、1983年に生産および使用が禁止されており^{13), 14), 15)}、このDDT規制の取り組みの時期が異なることが、珠江デルタでのDDT残留の1つの原因であると考えられる。また、中国では、その後の使用も指摘されており^{13), 15)}、珠江デルタにおいてもその影響を受けている可能性が考えられる。

珠江デルタのDDT汚染について、中国では、Technical-DDTとDicofolが汚染原因であることが知られている^{14), 24)}。また、Technical-DDTは、*pp'*-DDT (≈85%) を *op'*-DDT (≈15%) より多く含んでおり、Dicofolの組成は逆のパターンであることが知られている^{14), 24)}。*pp'*-DDT/*op'*-DDTは水、二枚貝および底質でそれぞれ4.4 (2.6-5.5), 3.1 (1.9-4.3), 4.9 (3.9-6.2)であった。*op'*-DDTおよび*pp'*-DDTの土壌中の半減期は同程度であることを考慮すると²⁵⁾、珠江デルタにおいてはTechnical-DDTの影響が大きいことが示された。

DDT使用から長時間が経過するとDDEが残留することが知られている^{23), 26)}。琵琶湖・淀川水系におけるDDD/DDEは、水、二枚貝および底質でそれぞれ0.57 (0.31-0.82), 0.31 (0.11-0.45), 0.44 (0.21-0.86)であり、DDEがDDDより残留している傾向が見られた。一方、珠江デルタにおけるDDD/DDEは、水、二枚貝および底質でそれぞれ2.6 (0.98-5.7), 1.9 (0.78-3.8), 2.7 (2.0-4.3)であり、多くの地点で、DDDがDDEより高濃度に検出された。DDTは嫌気条件下でDDDに優先的に代謝されることが知られている²⁷⁾。珠江デルタは亜熱帯地方に属し、特に夏季の多くの期間、農耕地は嫌気条件下にあり¹³⁾、上記したとおり、河川での水中DO濃度は低く、特に河川中の底質においても、嫌気条件になっている可能性が考えられ、これらのことから、珠江デルタでは、DDTはDDDに優先的に代謝されたと考えられる。

(5) Chlordanes組成

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタにおける、各媒体中のChlordanes濃度に対する各異性体の濃度の割合を、

図 - 5および図 - 6に示す。

琵琶湖・淀川水系では、*cis*-chlordane, *trans*-chlordaneおよび*trans*-nonachlorの割合が同程度に高かったのに対して、珠江デルタでは、*cis*-chlordaneおよび*trans*-chlordaneが高い割合を示した。

媒体間での組成の違いについては、琵琶湖・淀川水系において、水および二枚貝において、*cis*-chlordaneおよび*trans*-nonachlorの割合が逆転していることが分かる。濃縮に影響を与えるlogKowについて、“Sangster Research Laboratories”²⁷⁾が推奨するRecommended valueが*cis*-chlordaneは6.10, *trans*-nonachlorは6.22であるが、*trans*-chlordaneのlogKowもまた6.22である。そのため、物質の疎水性の違いによる濃縮の違いが理由であれば、二枚貝中の*trans*-chlordaneの割合も高くなると考えられるが、本研究ではその傾向はみられなかった。また、珠江デルタでは、二枚貝中の*cis*-chlordaneの割合が水中に比べて高くなっており、琵琶湖・淀川水系においては*trans*-nonachlorが、珠江デルタにおいては*cis*-chlordaneがやや選択的に二枚貝に濃縮された可能性が示唆された。

oxy-chlordaneの割合は、両水系とも各媒体で低かった。魚や無脊椎動物はChlordaneを代謝しにくいことが知られており²⁸⁾、本結果からムラサキイガイ、ミドリイガイおよびシジミにおいても、Chlordaneを代謝しにくいことが明らかになった。

日本では、Chlordaneの農薬登録が失効された1968年以降、1986年に全面禁止となるまで、シロアリ防除の用途で使われた²³⁾。日本で使用されたTechnical-chlordaneの組成は、*cis*-chlordane:*trans*-chlordane:*cis*-nonachlor:*trans*-nonachlor = 16:18:4.5:14であることが知られている²⁹⁾。*cis*-chlordane/*trans*-chlordaneの比は、水、二枚貝および底質でそれぞれ1.3 (0.89-2.1), 1.5 (1.2-1.8), 1.3 (1.1-1.5)であり、Technical-chlordaneでの0.89より高い値となった。また、*cis*-nonachlor/*trans*-nonachlorの比は、それぞれ0.37 (0.20-0.59), 0.41 (0.39-0.66), 0.38 (0.26-0.52)であり、Technical-chlordaneでの0.32²⁹⁾より大きな値となった。この結果から、琵琶湖・淀川水系において、水、二枚貝および底質において、

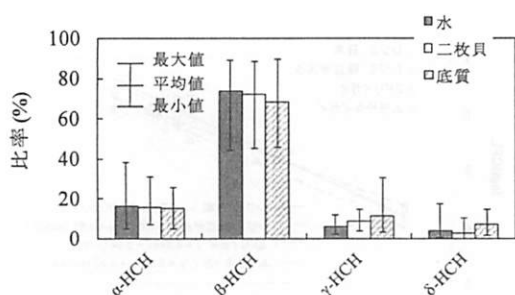


図 - 7 琵琶湖・淀川水系におけるHCHs組成

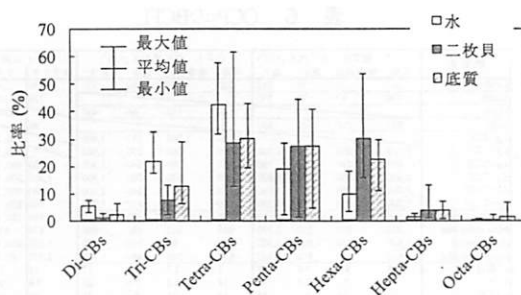


図 - 9 琵琶湖・淀川水系におけるPCB同族体組成

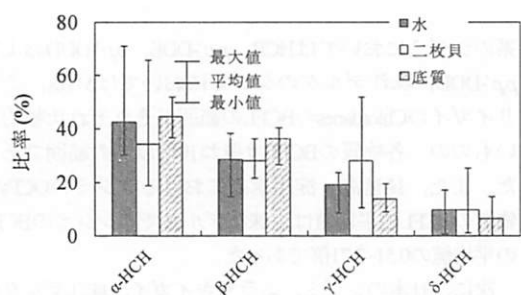


図 - 8 珠江デルタにおけるHCHs組成

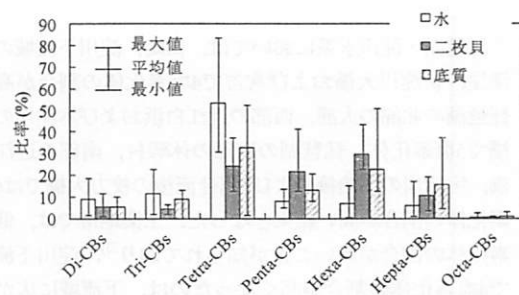


図 - 10 珠江デルタにおけるPCB同族体組成

*cis*体の方が*trans*体より残留性が高いことが示された。

珠江デルタにおける Technical-chlordane での *cis*-chlordane/*trans*-chlordane の比は、1.2~1.3 であることが知られている¹⁴⁾。水、二枚貝および底質でそれぞれ0.93 (0.72~1.1), 1.2 (1.0~1.3), 0.93 (0.80~1.0)であり、特に水および底質では、Technical-chlordane に比べて、*trans*-chlordane の割合が*cis*-chlordane より高い結果となった。

(6) HCHs組成

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタにおける、各媒体中のHCHs濃度に対する各異性体の濃度の割合を、図 - 7 および図 - 8 に示す。

琵琶湖・淀川水系においては、各媒体中で、β-HCH が高い割合を示したのに対して、珠江デルタにおいては、α-HCH の割合が高く、次いでβ-HCH およびγ-HCH となった。

媒体間での組成の違いについては、珠江デルタでの二枚貝中のγ-HCH の割合が他の2媒体に比べやや高くなっているものの、際立った違いは見られなかった。

日本における Technical-HCH の組成は、αβγδ = 67.7:1:0.5 であり³⁰⁾、中国での Technical-HCH においても同様の組成が得られている¹⁴⁾。琵琶湖・淀川水系の各媒体において、Technical-HCH に比べ、β-HCH が高い割合を占めていた。β-HCH は、HCH の中で最も残留しやすく、揮発しにくい物質であり³²⁾、また1971年に農薬登録が失効されてから²³⁾長時間が経過していることから、β-HCH が琵琶湖・淀川水系に特異的に残留していると考えられる。一方、

珠江デルタの試料は、琵琶湖・淀川水系に比べ、より製品の影響を受けていることが図 - 7 および図 - 8 より分かる。中国では Technical-HCH の生産および使用が1983年に禁止され^{13) 14) 15)}、また、Lindane (γ-HCH) の使用が2000年頃まで続いており³¹⁾、この規制の取り組みの時期の違いが影響しているものと考えられる。

本研究の結果では、琵琶湖・淀川水系での二枚貝および水中HCHs濃度が、珠江デルタより比較的高濃度であったが、これは、琵琶湖・淀川水系で過去に大量のHCHsが使用され、長時間が経過した現在でも、珠江デルタより高い濃度で残留している可能性が考えられる。

(7) PCB同族体組成

琵琶湖・淀川水系および珠江デルタにおける各媒体中のPCB同族体組成を図 - 9 および図 - 10 に示す。1, 9 および10塩素化体については、濃度が低いため除いた。

両水系ともに水においては、4塩素化体が高い割合を示した。一方、二枚貝および底質試料においては、両水系において、4塩素化体、5塩素化体および6塩素化体が比較的高い割合を示したが、図から分かるように、これらの塩素化体の割合の範囲が広く、3者間の割合の高低が調査地点によって異なることが明らかとなった。これは、近辺で使われていたPCB製品の違いが影響している可能性が考えられる。ムラサキイガイは各地点でのPCBsの特性を示すことが知られており³³⁾、二枚貝での組成を用いて、地点のグルーピングを行った。

表 - 6 OCPsのBCFL

物質名	シジミ 琵琶湖・淀川水系 (n=10)	シジミ 珠江デルタ (n=10)	イガイ (n=10)
	平均 標準偏差 最小 最大	平均 標準偏差 最小 最大	ムラサキガイ ミドリ
Dieldrin	240 140 95 350	220 69 160 330	290 120 110, 190
Chlordane	170 87 78 300	190 150 66 430	220 320, 520
Mirex	220 200 62 630		90
pp'-DDT	2,700 1,800 1,500 4,000	1,300 1,000 710 3,400	830, 2,300
pp'-DDE	450 240 230 780	830 560 270 1,900	730, 1,800
pp'-DDD	2,800 1,800 760 6,900	1,300 970 500 3,900	130 960, 1,100
pp'-DDD	1,700 1,200 510 3,600	1,100 530 540 2,100	1,300 200, 1,500
pp'-DDD	1,700 970 390 3,200	740 340 410 1,200	400 900, 1,400
cis-chlordane	1,100 780 440 2,600	770 230 480 1,100	540 830, 1,700
trans-chlordane	1,000 830 390 2,700	660 210 420 990	950 130, 1,100
cis-nonachlor	1,800 830 1,000 2,900	360 92 200 420	870 91, 650
trans-nonachlor	1,600 820 870 2,900	600 100 480 720	1,100 230, 1,400
α-BHC	15 8.6 7.5 18	9 3.7 7.1 17	2,500 140, 1,100
β-BHC	14 7.1 7.5 32	14 6.3 7.6 22	15 21, 26
γ-BHC	21 10 8.1 43	18 11 9.4 21	7.8 34, 30
δ-BHC	30 10 10 48	10 4.4 7.5 16	20 16, 41
cis-heptachlor-epoxide	340 110 130 440		10 77

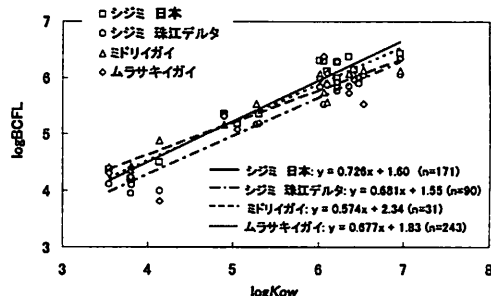


図 - 11 logBCFLとlogKowの相関関係

琵琶湖・淀川水系においては、山崎、淀川下流域の一津屋、新淀川大橋および常吉で4塩素化体の割合が高く、琵琶湖の北部の大浦、西部の近江白浜および木津川の開橋で5塩素化体、琵琶湖の東部の休暇村、南部の近江大橋、宇治川の宇治橋および3川合流後の枚方大橋では6塩素化体の割合が高い結果となった。工業地帯では、低塩素化体の割合が高いことが知られており³⁰、淀川下流域で4塩素化体の割合が高くなったのは、下流域に広がる工業地帯からの影響を受けている可能性が考えられる。

珠江デルタにおいては、東江に位置する石礪では5塩素化体の割合が高く、珠江に位置する広州大学城および珠江と東江の合流後の地点である虎門および深圳湾で4塩素化体の割合が、北江または西江の河口である蕉門、洪門および横門そして媽湾で6塩素化体の割合が高い結果となった。中国では、主にPCB₃およびPCB₂がPCB工業製品として使われており³⁰、それらの組成はそれぞれAroclor 1242およびAroclor 1254と類似していることが報告されている³⁰。従って、特に4塩素化体中心の地点はPCB₃の、6塩素化体中心の地点はPCB₂の影響を受けている可能性が示唆された。

(8) 環境条件の違いによる二枚貝のPOPs濃縮への影響

OCPsの各物質について、二枚貝中の脂肪重量当たりの濃度と水中濃度の比であるBCFL (Bioconcentration Factor on a Lipid basis : (gOCPs/g-lipid wt.)/(gOCPs/mL)) を求めた。水中濃度は、溶存態OCPs濃度と懸濁態OCPs濃度の合計値とした。なお、BCFLの過大評価を避ける為に、水中濃度が定量下限値以下であるデータは除いた。その為、琵琶湖・淀川水系においては、Aldrin, Mirex, *op'*-DDT, *α*-chlordane, Heptachlor および *trans*-heptachlor-epoxide, 珠江デルタにおいては、Aldrin, Endrin, *α*-chlordane, Heptachlor, *cis*-heptachlor-epoxide および *trans*-heptachlor-epoxideのBCFLが算出できなかった。表 - 6に各物質のBCFLの平均値、標準偏差および範囲を示す。

標準偏差に着目すると、各水系において、BCFLはある程度の差異があることが分かる。特に琵琶湖・淀川水

系のシジミにおいてはHCB, *pp'*-DDE, *op'*-DDDおよび*pp'*-DDD, 珠江デルタのシジミにおいてはMirex, ミドリイガイのChlordanesのBCFLの範囲がそれぞれ比較的広いものの、各物質のBCFLは概ね10倍以内の範囲であった。また、琵琶湖・淀川水系におけるシジミのOCPs各物質のBCFLの平均値は、珠江デルタでのシジミのBCFLの平均値の0.51-3.71倍であった。

次に、日本のシジミ、ムラサキイガイ、珠江デルタのシジミおよびミドリイガイについて、各物質のlogKowとlogBCFLの相関関係を図 - 11に示す。図では、各物質のlogBCFLの平均値のみ示す。logKowは“Sangster Research Laboratories”を参照とし²⁷、Recommended valueを用いた。Recommended valueが記載されていない物質については、データベースに登録されている値の中で、最も新しく測定された値を用いた。また、日本のシジミおよびムラサキイガイについては、過去の日本での調査で得られたデータも加えている⁹。

各二枚貝で高い相関が得られた。以下に式を示す。

$$\text{シジミ 日本: } \log \text{BCFL} = 0.726 \times \log \text{Kow} + 1.60 \quad (R^2 = 0.866) \quad (1)$$

$$\text{シジミ 珠江: } \log \text{BCFL} = 0.681 \times \log \text{Kow} + 1.55 \quad (R^2 = 0.900) \quad (2)$$

$$\text{ミドリイガイ: } \log \text{BCFL} = 0.574 \times \log \text{Kow} + 2.34 \quad (R^2 = 0.870) \quad (3)$$

$$\text{ムラサキイガイ: } \log \text{BCFL} = 0.677 \times \log \text{Kow} + 1.83 \quad (R^2 = 0.727) \quad (4)$$

次に、これら4つの式について共分散分析を行い、平行性の検定を0.05の有意水準のもとに行った³⁰。結果、帰無仮説H₀:「変数logKowの係数がそれぞれ等しい」は棄却されなかった。このことから、これら4つの式は平行ではないと積極的に言えない結果となり、本研究では、これら4つの式は平行であるとし、それぞれについて新たな直線式が得られた。

$$\text{シジミ 日本: } \log \text{BCFL} = 0.687 \times \log \text{Kow} + 1.81 \quad (5)$$

$$\text{シジミ 珠江: } \log \text{BCFL} = 0.687 \times \log K_{ow} + 1.52 \quad (6)$$

$$\text{ミドリイガイ: } \log \text{BCFL} = 0.687 \times \log K_{ow} + 1.77 \quad (7)$$

$$\text{ムラサキイガイ: } \log \text{BCFL} = 0.687 \times \log K_{ow} + 1.71 \quad (8)$$

環境中POPs濃度は非常に低濃度であるため、モニタリングにおいては、対象物質の濃度をオーダー単位で把握することが重要である。このことから、式(5)-(8)の定数項に有意な差はないと判断できる。

以上のことから、式(1)-(4)の間に有意な差はないと判断でき、日本および珠江デルタのシジミ、ムラサキイガイおよびミドリイガイの濃縮レベルに有意な差がないことが提示された。

次に、両水系におけるPCBsの2塩素化体から8塩素化体までのBCFLを表-7に示す。なお、1, 9および10塩素化体については、濃度が低いため除いた。

標準偏差から、各水系において、BCFLはある程度の差異があることが分かり、特に琵琶湖・淀川水系のシジミにおいて、各同族体のBCFLの範囲が広がっているが、同族体を用いての解析であることを考慮すると、妥当な範囲であると考えられる。両水系において、2塩素化体から6塩素化体までは、BCFLは増加傾向にあるが、6塩素化体を境に、BCFLが減少している。過去に同様の報告があり²⁰⁾、シジミ、ムラサキイガイおよびミドリイガイにおける7, 8塩素化体の取り込み阻害、またはそれらが体内で代謝され易いという可能性が示唆された。

琵琶湖・淀川水系におけるシジミのPCB各同族体のBCFLの平均値は、珠江デルタにおけるシジミのBCFLの平均値の0.87-3.66倍であり、ムラサキイガイおよびミドリイガイにおいても同程度の値であった。上記した通り、モニタリングにおいては、対象物質の濃度をオーダー単位で把握することが必要であり、このことから、両水系でのBCFLはオーダーが変わる程の差ではなく、有意な差はないと判断できる。なお、ミドリイガイはサンプル数が比較的少なく、今後より多くの試料について、解析を行う必要があると考えられる。

上記のとおり、両水系では、水中SSおよびVSS量の違いから、溶存態濃度が水中濃度に占める割合に違いが見られ、また、珠江デルタでは水中DO濃度が2 mgO₂/L程度であったのに対して、琵琶湖・淀川水系では概ね飽和か過飽和の状態であった。しかし、これらの環境条件の違いは、モニタリングを行う上で、二枚貝中POPs濃縮レベルに有意な差を生じさせないことが明らかとなった。

4. 結論

本研究では、琵琶湖・淀川水系および珠江デルタにお

表-7 PCB同族体のBCFL

同族体	シジミ 琵琶湖・淀川水系 (×10 ³)				シジミ 珠江デルタ (×10 ³)				イガイ (×10 ³)	
	平均	標準偏差	最小	最大	平均	標準偏差	最小	最大	ムラサキ	ミドリ
Di-CBs	210	85	100	390	280	150	98	430	320	69, 320
Tri-CBs	610	550	97	1,600	240	100	110	400	1,000	140, 280
Tetra-CBs	1,200	950	240	2,800	410	210	190	750	1,700	220, 250
Penta-CBs	2,400	1,600	490	5,000	1,400	790	350	2,200	2,600	790, 960
Hexa-CBs	4,300	2,900	360	8,800	1,900	1,300	660	4,100	2,900	960, 1,200
Hepta-CBs	2,700	1,700	490	5,800	920	700	390	2,300	1,200	250, 460
Octa-CBs	1,200	660	470	1,700	230	160	160	380	170	250, 420

いて、ムラサキイガイ、ミドリイガイおよびシジミを用いたPOPsモニタリング調査を行い、両水系でのPOPs汚染特性の把握、環境条件およびPOPs使用状況の異なる地域での二枚貝を用いたPOPsモニタリング手法の適用性について検討を行った。以下に本研究で得られた成果を記す。

(1) 水中DO濃度は、琵琶湖・淀川水系では9.7 (8.4-12) mgO₂/Lと飽和か過飽和であったのに対して、珠江デルタにおいては3.6 (1.4-7.0) mgO₂/Lと低い値であった。また、水中SSおよびVSS量が、琵琶湖・淀川水系でそれぞれ12 (1.6-23) mg/Lおよび3.2 (1.1-5.5) mg/Lであったのに対して、珠江デルタにおいては、それぞれ77 (28-180) mg/Lおよび27 (8.1-52) mg/Lであり、SS、VSS量の違いにより琵琶湖・淀川水系では、溶存態POPs濃度が水中POPs濃度に占める割合が概ね60-80%であったのに対して、珠江デルタでは概ね10-40%であった。

(2) 琵琶湖・淀川水系においては、水中ではHCHs (平均値: 2,500 pg/L) およびPCBs (1,500 pg/L) が、二枚貝および底質中ではPCBs (15,000 pg/g-wetおよび1,100 pg/g-dry) が、他の物質より高濃度に検出された。珠江デルタにおいては、水、二枚貝および底質すべてでDDTs (2,200 pg/L, 12,000 pg/g-wetおよび26,000 pg/g-dry) が他の物質に比べ高濃度であった。

(3) DDTの残留性の指標である(DDE+DDD)/DDTについて^{21, 22)}、琵琶湖・淀川水系では底質中から、DDTは検出されず、水からは、2地点で pp' -DDTが検出され、(DDE+DDD)/DDTの値は、7.8および20であり、二枚貝では、平均が9.7であった。一方、珠江デルタにおいては、水、二枚貝および底質でそれぞれ平均1.4, 1.7, 1.5であった。このことから、琵琶湖・淀川水系に比べて、珠江デルタではDDTが残留していることが明らかになった。また、珠江デルタにおいて、 pp' -DDT/ op' -DDTは、水、二枚貝および底質でそれぞれ平均4.4, 3.1, 4.9であり、土壌中での op' -DDTおよび pp' -DDTの半減期は同程度であることから²³⁾、珠江デルタではDicofolよりもTechnical-DDTの影響をより受けていることが示された。

(4) 琵琶湖・淀川水系において、*cis*-chlordane/*trans*-

chlordanesの比は、水、二枚貝および底質でそれぞれ1.3, 1.5, 1.3であり、日本で使用されたTechnical-chlordaneでの0.89²⁹⁾より高い値となった。また、cis-nonachlor/trans-nonachlorの比の平均値は、水、二枚貝および底質でそれぞれ0.37, 0.41, 0.38であり、全体的にTechnical-chlordaneでの0.32²⁹⁾より大きな値となった。このことから、琵琶湖・淀川水系において、水、二枚貝および底質において、cis体の方がtrans体より残留性が高いことが示された。珠江デルタにおいては、cis-chlordane/trans-chlordaneの比の平均値は、水、二枚貝および底質でそれぞれ0.93, 1.2, 0.93であり、珠江デルタで使用されたTechnical-chlordaneでの比は、1.2-1.3であることから¹⁹⁾、特に水および底質では、Technical-chlordaneに比べて、trans-chlordaneの割合がcis-chlordaneより高い結果となった。

(5) 琵琶湖・淀川水系においては、各媒体中で、 β -HCHが高い割合を示したの対して、珠江デルタにおいては、 α -HCHが高い割合を示し、次いで β -HCHおよび γ -HCHとなった。日本におけるTechnical-HCHの組成は、 $\alpha:\beta:\gamma=67.7:1.0:5$ であり³⁰⁾、中国でも同様の組成が得られており¹⁹⁾、これらのことから、珠江デルタの試料は、琵琶湖・淀川水系に比べ、より製品の影響を受けていることが明らかとなった。

(6) 琵琶湖・淀川水系でのシジミ、珠江デルタでのシジミおよび日本でのムラサキガイにおけるOCFsおよびPCB同族体のBCFLを算出し、比較を行った結果、両水系でのBCFLには有意な差はないと判断できた。

以上の成果から、水中POPsに占める溶存態中POPsの割合が10-80%程度の範囲、水中DO濃度が2 mgO₂/L程度から飽和・過飽和の範囲の環境において、ムラサキガイおよびシジミを用いたモニタリングが適用可能であることが示された。また、POPsの使用が1970年代に禁止された地域、そして1980年代さらには近年までの使用が示唆される地域の間で、物質の異性体組成が異なる場合においても、ムラサキガイおよびシジミでの組成は、代謝・分解の影響を大きく受けることなく、それぞれの地域の水中での組成を概ね反映しており、POPs使用時期が異なる地域においても適応可能であることが分かった。従って、これらの環境条件、地域において、二枚貝を用いて、オーダーが変わらない程度に水中POPs濃度をモニタリングすることが可能であることが提示された。

謝辞：本研究の一部は、独立行政法人 科学技術振興機構(JST)および中国国家科学基金委員会(NSFC)の日中戦略的国際科学技術協力推進事業の助成を受けて行われたものである。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) E. D. Goldberg : The Mussel Watch - A first step in global marine monitoring, *Marine Pollut. Bull.*, Vol.6, p.111, 1975.
- 2) I. Monirith, D. Ueno, S. Takahashi, H. Nakata, A. Sudaryanto, A. Subramanian, S. Karupiah, A. Ismail, M. Muchtar, J. Zheng, B. J. Richardson, M. Prudente, N. D. Hue, T. S. Tana, A. V. Tkalin, S. Tanabe : Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries, *Marine Pollut. Bull.*, Vol.46, pp.281-300, 2003.
- 3) C. Munschy, N. Guio, K. H. Moisan, C. Tixier and J. Tronczynski: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in marine mussels from French coasts: Levels, patterns and temporal trends from 1981 to 2005, *Chemosphere*, Vol.73, pp.945-953, 2008.
- 4) P. B. Kurt and H. B. Ozkoc: A survey to determine levels of chlorinated pesticides and PCBs in mussels and seawater from the Mid-Black Sea Coast of Turkey, *Marine Pollut. Bull.*, Vol.48, pp.1076-1083, 2003.
- 5) 津野洋, 新海貴史, 中野武, 永禮英明, 松村千里, 是枝卓成: 瀬戸内海における PCB の分布とムラサキガイへの濃縮特性に関する研究, 土木学会論文集 G, Vol.63, pp.149-158, 2007.
- 6) R. Zhou, L. Zhu, Y. Chen and Q. Kong: Concentrations and characteristics of organochlorine pesticides in aquatic biota from Qiantang River in China, *Environ. Pollut.*, Vol.151, pp.190-199, 2008.
- 7) T. Tsuda, A. Nakajima, M. Kojima and H. Harada: Polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticides residues in fish and shellfish from Lake Biwa, *Toxicol. Environ. Chem.*, Vol.71, pp.309-317, 1999.
- 8) 津野洋, 中野武, 永禮英明, 松村千里, 鶴川正寛, 是枝卓成, 高部祐剛: POPs の二枚貝への濃縮特性に関する研究, 土木学会論文集 G, Vol.63, pp.179-185, 2007.
- 9) D. Mackay and A. Fraser: Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models, *Environ. Pollut.*, Vol.110, pp.375-391, 2000.
- 10) M. G. Baron: Bioconcentration, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.24, pp.1612-1618, 1990.
- 11) 扇間昌規, 伊藤啓志男, 中室克彦, 佐谷戸安好: 京都市, 大阪市及び神戸市の水道水中のイオン成分から見た琵琶湖・淀川水系の特徴, 衛生化学, Vol.42, pp.67-73, 1996.
- 12) S. C. Wong, X. D. Li, G. Zhang, S. H. Qi and Y. S. Min: Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China, *Environ. Pollut.*, Vol.119, pp.33-44, 2002.
- 13) G. Zhang, A. Parker, A. House, B. Mai, X. Li, Y. Kang, and Z. Wang: Sedimentary Records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.36, pp.3671-3677, 2002.
- 14) J. Li, G. Zhang, S. Qi, X. Li, X. Peng: Concentrations, enantiomeric compositions, and sources of HCH, DDT and chlordane in soils from the Pearl River Delta, South China: *Sci. Total Environ.*, Vol.372, pp.215-224, 2006.
- 15) J. Fu, B. Mai, G. Sheng, G. Zhang, X. Wang, P. Peng, X. Xiao, R. Ran, F. Cheng, X. Peng, Z. Wang and U. W. Tang: Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview, *Chemosphere*,

- Vol.52, pp.1411-1422, 2003.
- 16) 環境省: 環境省モニタリング調査マニュアル, 2004.
 - 17) 社団法人日本水道協会: 上水試験方法-2001年, 2001.
 - 18) 津野洋, 中野武, 田中康寛, 松村千里, 天野幹大, 新海貴史: ムラサキイガイの成長過程での PCB の濃縮特性に関する研究, 土木学会論文集, No. 797, pp.63-70, 2005.
 - 19) 環境省: 環境と化学物質, 2006.
 - 20) J. S. Khim, D. L. Villeneuve, K. Kannan, W. Y. Hu, J. P. Giesy, S. G. Kang, K. J. Song and C. H. Koh: Instrumental and Bioanalytical Measures of Persistent Organochlorines in Blue Mussel (*Mytilus edulis*) from Korean Coastal Waters, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.39, pp.360-368, 2000.
 - 21) I. Corsi, M. Mariottini, V. Menchi, C. Sensini, C. Balocchi and S. Focardi: Monitoring a Marine Coastal Area: Use of *Mytilus galloprovincialis* and *Mytilus borbatus* as Bioindicators, *Mar. Ecol.*, Vol.23, pp.138-153, 2002.
 - 22) W. E. Pereira, J. L. Domagalski, F. D. Hostettler, L. R. Brown and J. B. Rapp: Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the San Joaquin river and tributaries, California, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.15, pp.172-180, 1996.
 - 23) 昆野伯也, 斎藤茂雄, 杉崎三男, 倉田泰人, 細野繁雄, 渡辺洋一, 高橋基之, 長森正尚, 唐牛聖文: 有機塩素剤の環境残留状況, 埼玉県環境科学国際センター報, Vol.1, pp.82-92, 2000.
 - 24) X. Qiu, T. Zhu, B. Yao, J. Hu and S. Hu: Contribution of Dicoofol to the Current DDT Pollution in China, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.39, pp.4385-4390, 2005.
 - 25) S. N. Meijer, C. J. Halsall, T. Hamer, A. J. Peters, W. A. Ockenden, A. E. Johnston, and K. C. Jones: Organochlorine Pesticide Residues in Archived UK Soil, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, pp.1989-1995, 2001.
 - 26) R. K. Hinch and H. R. Day: Unusual Persistence of DDT in Some Western USA Soils, *Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.48, pp.259-264, 1992.
 - 27) Sangster Research Laboratories: LOGKOW, <http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/>
 - 28) J. Falandysz, L. Strandberg, T. Puzyn, M. Gućia and C. Rappe: Chlorinated Cyclo-diene Pesticide Residues in Blue Mussel, Crab, and Fish in the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, pp.4163-4169, 2001.
 - 29) 中野武, 松村千里, 鶴川正寛: 環境試料中クロルデン類の異性体分布, 第 15 回環境化学討論会講演要旨集, pp.68-69, 2006.
 - 30) 清家伸康: 農耕地における残留性有機汚染物質 (POPs) の消長, *THE CHEMICAL TIMES*, Vol.192, pp.2-5, 2004.
 - 31) F. Wang, X. Jing, Y. Bian, F. Yao, H. Gao, G. Yu, J. C. Munch and R. Schroll: Organochlorine pesticides in soils under different land usage in the Taihu Lake region, China, *J. Environ. Sci.*, Vol.19, pp.584-590, 2007.
 - 32) H. R. Buser and M. D. Mueller: Isomer and Enantioselective Degradation of Hexachlorocyclohexane Isomers in Sewage Sludge under Anaerobic conditions, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.29, pp.664-672, 1995.
 - 33) 津野洋, 中野武, 天野幹大, 松村千里, 田中康寛, 新海貴史: 海水中の PCB 測定におけるムラサキイガイの指標生物としての適用に関する研究, 土木学会論文集, No. 797, pp.71-79, 2005.
 - 34) B. Mai, E. Y. Zeng, X. Luo, Q. Yang, G. Zhang, X. Li, G. Sheng, and J. Fu: Abundances, Depositional Fluxes, and Homologue Patterns of Polychlorinated Biphenyls in Dated Sediment Cores from the Pearl River Delta, China, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.39, pp.49-56, 2005.
 - 35) Z. F. Qin, J. M. Zhou, S. G. Chu, and X. B. Xu: Effects of Chinese Domestic Polychlorinated Biphenyls (PCBs) on Gonadal Differentiation in *Xenopus laevis*, *Environ. Health Perspect.*, Vol.111, pp.553-556, 2003.
 - 36) 奥野忠一, 久米均, 芳賀敏郎, 吉澤正: 多変量解析法(改訂版), 日科技連, 1981.

(2009.5.22 受付)

Applicability of POPs monitoring method with bivalves in areas with different environmental conditions

Yugo TAKABE¹, Hiroshi TSUNO¹, Fumitake NISHIMURA¹, Yun Tao GUAN¹,
Tadao MIZUNO¹, Chisato MATSUMURA² and Takeshi NAKANO²

¹Department of Urban and Engineering, Kyoto University

²Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences

POPs monitoring with bivalves was conducted in the Lake Biwa-Yodo River System in Japan and the Pearl River Delta in China. Distribution of POPs in the two water systems and applicability of this monitoring method in areas with different environmental conditions were discussed. In bivalves, a ratio of (DDE+DDD)/DDT ranged from 2.4 and 23 in the Lake Biwa-Yodo River System and from 1.1 to 2.4 in the Pearl River Delta, and this result indicated that more DDT should remain in the Pearl River Delta. Because the ratio of *p,p'*-DDT/*o,p'*-DDT ranged from 1.9 to 4.3 in bivalves, it was likely that Technical-DDT contributed to the DDT pollution in the Pearl River Delta. DO concentrations and existence form of POPs in water were different between the two water systems; however, it was likely that the difference between BCFL in the two water systems should not be significant for conducting the monitoring. Thus, it was suggested that it would be possible to monitor POPs in water with this monitoring method in the areas with the different environmental conditions and different periods of POPs use.