

(42) 各種二枚貝における POPsの濃縮特性に関する研究

高部 祐剛^{1*}・津野 洋¹・西村 文武¹・谷井 信夫¹・
丸野 紘史¹・鶴川 正寛²・鈴木 元治²・松村 千里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@t02.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

日本の貝類消費量で高い割合を占めるカキ、アサリおよびホタテにおけるPOPs濃縮特性の検討を調査に基づき行った。二枚貝での(DDE+DDD)/DDT比で代表されるように、日本においても、地域によってDDTsおよびHCHsの組成に違いが見られることが明らかとなった。また、カキ、アサリ、ホタテ、シジミおよびムラサキイガイのそれぞれにおけるPOPs濃縮特性にオーダーの差がないことが分かり、広く分布し採取が容易であるムラサキイガイおよびシジミを対象としてPOPsのモニタリングを行うことで、食用として重要な二枚貝であるカキ、アサリおよびホタテにおけるPOPs濃縮特性が把握できることを明らかとした。

Key Words : Persistent organic pollutants, Bioaccumulation, Oyster, Clam, Scallop

1. はじめに

POPs とは、Persistent Organic Pollutants の略であり、日本語では「残留性有機汚染物質」と訳される。POPs は 1950 年代より世界中で使用され、残留性、長距離移動性、生物蓄積性および毒性という特徴を有しており、近年大きな関心を集めている^{1), 2), 3), 4)}。

POPs に指定されている DDTs, Chlordanes および HCHs といった物質群の異性体・代謝物組成は、それらが使用された時期、物質の特性や環境条件によって異なることが知られている^{5), 6), 7), 8)}。このことから、異性体・代謝物組成を考察することは、調査地点におけるこれらの物質による汚染の特性を把握する上で重要である。日本においては、過去に二枚貝等を用いての POPs を対象とした調査が行われてきたが^{9), 10), 11)}、これらの研究では限られた地域でのみ調査がなされており、また異性体・代謝物組成の観点から、日本の地域間での POPs 汚染特性の比較、検討がなされた例は少ない。

一方、ヒトへの POPs 曝露によるリスク評価において、POPs で汚染された食物の摂取はヒトへの曝露の重要な経路であり^{12), 13), 14)}、その中でも魚介類摂取による POPs 曝露は、ヒトへの POPs 曝露において寄与が高いことが知られている^{15), 16)}。これまでに、魚介類等の摂取による POPs 曝露におけるリ

スク初期評価が多くの研究でなされてきたが^{13), 17), 18), 19)}、これらの研究は、ある特定の魚介類中の物質濃度を調査し、その濃度に魚類あるいは貝類の摂取量に乗じて積算し、その値をもってリスク評価を行ったものである。しかし、魚類および貝類においても、種の違いによる濃縮の違いが存在する可能性が十分考えられ、結果として、リスクの過大あるいは過小評価をしてしまう可能性も否定できない。

日本での平成 20 年度における貝類消費量において²⁰⁾、カキ (*Crassostrea gigas*: 3 位 (18%))、アサリ (*Ruditapes philippinarum*: 1 位 (33%))、ホタテ (*Mizuhopecten yessoensis*: 2 位 (30%))およびシジミ (*Corbicula*: 4 位 (9.1%))の消費量が貝類全体の消費量の 90.1%を占めることから、貝類摂取を通じての POPs 曝露によるリスク初期評価を行う上で、これら 4 種の二枚貝は重要となると考えられる。これまでの研究では、シジミの POPs 濃縮特性に関する研究は行われている一方で^{9), 10), 21)}、カキ、アサリおよびホタテについては、これらの二枚貝を用いた調査が一部で行われているが^{22), 23)}、それぞれの二枚貝の POPs 濃縮特性について考察した論文や濃縮特性の比較にまで言及したものは少ない。

以上の背景を踏まえ、本研究においては、カキ、アサリおよびホタテを用いて、それぞれ瀬戸内海、伊勢湾・三河湾および北海道の 3 地域で環境調査を

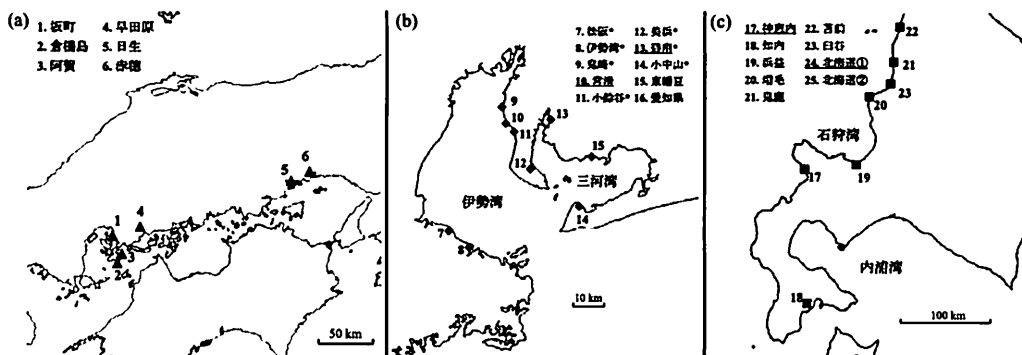


図-1 本研究における調査地点 (三角、ダイアおよび四角のプロットはそれぞれカキ、アサリおよびホタテを採取した地点を示す。また、地点名の下線および*印はそれぞれムラサキガイおよび底質を採取した地点を示す。なお、地点 16, 24, 25 については明記していない)

行った。そして、各地域における各媒体での各物質群の異性体・代謝物組成の比較、把握を行い、地域間での汚染特性の違いを把握する。また、各二枚貝での POPs 濃縮特性の把握を行い、海水域および淡水・汽水域でそれぞれ POPs モニタリングの指標生物として用いられるムラサキガイ (*Mytilus galloprovincialis*)⁹⁾ およびシジミ (*Corbicula*)¹⁰⁾ の濃縮特性との比較、検討を行うことを目的とする。

2. 調査方法

(1) 調査内容

本研究では、瀬戸内海、伊勢湾・三河湾および北海道において、各地点で水試料および二枚貝試料を、さらに一部の地点では底質試料も採取した。図-1に各地域での調査地点を示す。

瀬戸内海においては、カキ30匹程度および水12Lを対象に、2010年2月16日~26日の冬季に6地点で調査を行った。カキおよび一部の水試料の採取は漁業組合に依頼した。

伊勢湾・三河湾においては、アサリ 100 匹程度、水 12L および表層の底質 100g 程度を対象に、2010 年 6 月 11 日~16 日の初夏に 10 地点で調査を行った。アサリおよび底質の採取は、スコップ等を用いて行い、一部の地点でのアサリおよび水の採取は漁業組合に依頼した。また、採取したアサリは、採取後約 4 時間程度、採取地点の水に放置して砂抜きを行った。なお、10.常滑、15.東幡豆および 16.愛知県の 3 地点では底質を採取できなかった。

北海道においては、ホタテ30匹程度および水12Lを対象に、2010年8月18日~21日の夏季に9地点で調査を行った。ホタテおよび一部の水試料の採取は漁業組合に依頼した。なお、一般的に食されることの多い貝柱と貝柱以外の部位での POPs 濃縮の違いを把握するため、各地点のホタテ試料を貝柱および貝柱以外の部位に分けて、包丁で細切した後フードプロセッサにて粉碎・混合したものについて前処理を行い、それぞれの部位での POPs 濃度を測定した。

また、採取した地域の違いが二枚貝の POPs 濃縮

特性に与える影響を考察するため、伊勢湾・三河湾 (10.常滑および 13.碧南) および北海道 (17.神恵内および 24.北海道①) のそれぞれ 2 地点においてムラサキガイも採取し、津野ら⁹⁾ が過去に明らかにした瀬戸内海でのムラサキガイの濃縮特性と比較を行った。ムラサキガイは、熊手等を用いて採取した。

二枚貝試料は、ポリエチレン製のバック (Ziplock) または発泡スチロールに、水および底質試料はガラス瓶にそれぞれ入れ、冷蔵輸送した。

水試料については、実験室に持ち帰り次第、孔径1.0μmのGF/B (Whatman, USA) 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。

(2) 対象物質

Aldrin, Dieldrin, Endrin, Mirex, HCB, DDT, Chlordane, Heptachlor, Nonachlor および HCH, ならびにこれらの異性体および代謝物の測定を行った。

(3) POPs 前処理および測定方法

本研究では、クリーンアップスパイクおよびシリジンスパイクとして ES-5261-1.2 Persistent Organic Pollutants Clean-up Spike (Cambridge Isotope Laboratories, USA) および MBP-101 (¹³C₁₂-PCB #101) (Wellington Laboratories, Canada) をそれぞれ 4,000 pg および 500 pg 試料に添加した。二枚貝、ろ液、懸濁態および底質の前処理は既報¹⁰⁾ のとおり行った。対象物質の同定・定量は、HRGC/HRMS (HRGC: 6890N (Agilent, USA), HRMS: JMS-800D (JEOL, Japan)) を使用し、測定条件は既報¹⁰⁾ のとおりである。

各媒体を対象としたブランク試験を行った結果、二枚貝および底質試料では、検出下限値以下あるいは実環境試料とブランク値にオーダーの差が見られた。一方、ろ液試料および懸濁態試料のブランク試験において、HCB, *p,p'*-DDE, *cis*-Chlordane, *trans*-Chlordane, *cis*-Nonachlor および *trans*-Nonachlor がそれぞれ 1.9pg/L および 1.6pg/L, 2.3pg/L および 2.9pg/L, 1.3pg/L および 1.4pg/L, 0.93pg/L および 1.3pg/L,

0.47pg/Lおよびn.d., ならびに2.6pg/Lおよび1.1pg/Lで検出され, それ以外の物質については検出下限値以下あるいは実環境試料とブランク値にオーダーの差が見られた. なお, 本研究では「化学物質環境実態調査実施の手引き」²⁴⁾に従いブランク補正を行っていない. また, 各媒体での各物質のクリーンアップスパイクの平均回収率は, カキで29~69%, アサリで34~270%, ホタテ貝柱で27~110%, ホタテ貝柱以外の部位で37~76%, ムラサキイガイで35~200%, ろ液で60~270%, 懸濁態で56~260%および底質で9.0~71%であった. 各物質の回収率はいずれの媒体においても概ね50~120%の範囲にあった²⁴⁾. ただし, Aldrin, HCB, Mirexは二枚貝試料において回収率が低く, また*p,p'*-DDTは全般に50~120%の範囲から外れていた. 各媒体での各物質の検出下限値は既報¹⁰⁾のとおりである.

(4) 二枚貝における脂肪含量測定方法

各二枚貝における脂肪含量は, クロロホルム/メタノール抽出法²⁵⁾で行った.

(5) 水質および底質測定方法

各調査地点の水温, DOおよびpHは, 「マルチ水質モニタリングシステム U-21」(Horiba, Japan)を用いて水試料採取時に測定を行い, SSおよびVSSは, 「スタンダードメソッド」²⁶⁾に準拠して測定した. また, 底質の含水率および強熱減量は, 「モニタリング調査マニュアル」²⁷⁾に準拠して測定した.

3. 調査結果および考察

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.

(1) 水質および底質

各調査地域における水質を, 水温, DO, pH, SSおよびVSSの順で示すと以下のとおりであった. 瀬戸内海では11.0 (7.7~12.8)°C, 9.6 (8.9~9.9) mgO₂/L, 7.8 (7.7~8.1), 15.2 (3.2~19) mg/Lおよび3.4 (2.3~4.3) mg/Lで, 伊勢湾・三河湾では24.6 (21.5~28.5)°C, 7.0 (3.4~13.2) mgO₂/L, 7.9 (7.0~8.7), 32 (9.0~54) mg/L および8.9 (2.6~16) mg/Lで, そして北海道では23.0 (11.4~26.6)°C, 7.1 (5.9~8.7) mgO₂/L, 7.9 (7.6~8.2), 36 (16~67) mg/Lおよび12 (5.5~23) mg/Lであった. 水温は, 冬季に調査を行った瀬戸内海での値が他の地域での値より低い値となった. DOは各地域で飽和に近い状態であり, pHは同程度で通常の海水での値を示した. SSおよびVSSについては, 伊勢湾・三河湾および北海道で瀬戸内海より高い値となったが, 調査時期が初夏および夏季であったため, プラクトン等の懸濁態の濃度が高かった可能性が考えられる.

伊勢湾・三河湾での底質については, 含水率および強熱減量はそれぞれ19 (13~24)%および0.91 (0.63~1.2)%であった.

(2) 各二枚貝の殻長, 湿重および脂肪含量

各二枚貝の各調査地点での平均殻長, 湿重および脂肪含量の範囲はそれぞれ以下のとおりであった. カキにおいては, 12 (11~12) cm, 190 (180~200) g-wetおよび1.4 (0.68~2.2)%で, アサリにおいては, 3.4 (2.9~3.8) cm, 3.7 (2.3~5.6) g-wetおよび0.62 (0.44~0.79)%で, ホタテにおいては, 殻長は13 (12~14) cmで, 湿重および脂肪含量は, 貝柱および貝柱以外の部位でそれぞれ39 (30~43) g-wetおよび0.32 (0.27~0.36)%, ならびに68 (48~100) g-wetおよび1.2 (0.63~1.6)%であり, そしてムラサキイガイにおいては, 5.4 (4.4~6.2) cm, 10 (6.2~14) g-wetおよび0.76 (0.30~1.0)%であった. 二枚貝間で, 殻長および湿重に大きな違いが見られ, また, 脂肪含量は, カキおよびホタテ貝柱以外の部位で高い値となった.

(3) POPs分布特性

(3-1) POPs濃度

表-1に各地域の各媒体中のPOPs濃度を示す. なお, ホタテ全体における濃度は, 貝柱および貝柱以外の部位の濃度を用いて, 各々の部位の重量比を考慮し算出した. また, ホタテ貝柱以外の部位においては, Heptachlor-epoxideのクリーンアップスパイクが検出されなかった.

HCB, DDTs, ChlordanesおよびHCHsについて, カキ, アサリおよびホタテ(全体)の調査結果を環境省²⁸⁾が2008年度に二枚貝を用いて全国7地点で行ったモニタリング調査結果および世界での調査結果²⁹⁾, ³⁰⁾と比較して図-2に示す. 環境省²⁸⁾の調査報告での二枚貝の脂肪含量は, 津野ら⁹⁾が報告した瀬戸内海におけるムラサキイガイの平均脂肪含量である2.3%とした. 本研究で調査した各二枚貝でのHCB, DDTs, ChlordanesおよびHCHsの平均濃度について, 最大値を最小値で除した値が2.7~6.1となり, オーダーの違いはなかった. 各二枚貝の平均値を環境省²⁸⁾の値と比較すると, カキ, アサリおよびホタテ全体でそれぞれ0.22~0.63, 0.18~2.6および0.077~1.8となり, DDTsおよびChlordanesは環境省²⁸⁾の値より低く, HCBおよびHCHsも環境省²⁸⁾の結果の範囲内に収まっていた. 本研究でのHCB濃度はアジア諸国での濃度と同程度であった. 一方, HCHsは, 近年の使用が指摘されているインド²⁹⁾に比べ, 極めて低い濃度であり, ChlordanesおよびDDTsはそれぞれアジアの中で中程度および低い濃度レベルにあった.

(3-2) 二枚貝, 水および底質における代謝物・異性体組成

瀬戸内海でのカキおよび水, 伊勢湾・三河湾でのアサリ, 水および底質, ならびに北海道でのホタテ全体および水におけるDDTs, ChlordanesおよびHCHsの代謝物・異性体組成をそれぞれ図-3に示す. DDTs組成については, 各調査地域の各媒体において p,p' -DDEが最も高い割合を示しており, 次いで p,p' -DDDが高い割合を示していた. 一方で, 瀬戸内海のカキおよび伊勢湾・三河湾におけるアサリで

表-1 各地域の各媒体での POPs 濃度 (単位はそれぞれ各二枚貝で pg/g-lipid, 水で pg/L および底質で pg/g-dry である。また、各物質の logKow 値³¹⁾を記す)

対象物質 (logKow)	瀬戸内海		伊勢湾・三河湾		水	底質
	カキ	水	アサリ	ムラサキガイ		
Aldrin (6.41)	56 (n.d.-340)	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.
Dieldrin (4.90)	5,300 (1,400-6,700)	7.9 (4.7-10)	5,800 (n.d.-13,000)	23,000 (17,000-30,000)	47 (18-14)	24 (n.d.-48)
Endrin (5.05)	1,400 (740-2,200)	all n.d.	all n.d.	1,100 (n.d.-2,200)	1.2 (n.d.-12)	all n.d.
HCH (5.31)	730 (390-1,400)	17 (15-24)	4,500 (2,700-6,600)	1,400 (1,300-1,500)	13 (8.4-18)	20 (12-35)
Mirex (5.28)	270 (n.d.-960)	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.
DDTs	73,000 (49,000-110,000)	9.3 (2.9-23)	22,000 (10,000-39,000)	150,000 (150,000-150,000)	31 (12-62)	140 (46-210)
p,p'-DDT (6.53)	1,200 (n.d.-2,800)	all n.d.	56 (n.d.-560)	all n.d.	all n.d.	all n.d.
p,p'-DDT (6.36)	2,300 (270-5,300)	all n.d.	720 (n.d.-1,800)	all n.d.	all n.d.	all n.d.
p,p'-DDE (6.47)	1,900 (1,400-2,300)	all n.d.	400 (180-700)	7,100 (6,200-8,000)	2.5 (n.d.-5.8)	5.4 (1.7-15)
p,p'-DDE (6.96)	39,000 (26,000-57,000)	6.2 (2.9-14)	14,000 (5,500-23,000)	84,000 (80,000-87,000)	14 (4.8-30)	71 (23-110)
p,p'-DDD (6.42)	7,300 (4,700-12,000)	all n.d.	1,500 (n.d.-2,700)	17,000 (16,000-17,000)	3.0 (n.d.-9.1)	13 (n.d.-41)
p,p'-DDD (6.02)	21,000 (13,000-38,000)	3.1 (n.d.-9.0)	5,700 (3,700-11,000)	45,000 (43,000-47,000)	11 (n.d.-31)	53 (22-78)
Chlordane	33,000 (22,000-41,000)	12 (6.4-20)	31,000 (19,000-49,000)	170,000 (150,000-190,000)	54 (36-76)	91 (45-170)
cis-Chlordane (6.10)	11,000 (6,800-14,000)	4.0 (1.7-8.2)	9,200 (5,900-13,000)	53,000 (44,000-62,000)	17 (13-25)	27 (15-48)
trans-Chlordane (6.22)	6,400 (4,100-8,500)	3.8 (1.7-7.7)	4,800 (3,100-7,600)	39,000 (37,000-42,000)	18 (11-23)	28 (11-47)
oxy-Chlordane (記載なし)	980 (540-1,400)	all n.d.	1,100 (440-1,500)	4,200 (3,900-4,500)	0.27 (n.d.-2.7)	all n.d.
cis-Nonachlor (6.06)	5,700 (4,200-6,800)	1.5 (0.47-2.9)	5,400 (2,900-9,100)	23,000 (20,000-27,000)	6.3 (2.7-11)	13 (7.0-27)
trans-Nonachlor (6.22)	9,000 (6,000-11,000)	2.3 (1.3-4.2)	11,000 (5,600-18,000)	50,000 (49,000-52,000)	13 (7.5-18)	24 (12-47)
Heptachlor	700 (370-1,200)	0.58 (n.d.-1.2)	1,500 (610-4,900)	1,900 (950-2,900)	9.8 (1.2-68)	all n.d.
Heptachlor (6.66)	29 (n.d.-170)	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.
cis-Heptachlor-epoxide (5.74)	670 (370-980)	0.58 (n.d.-1.2)	1,500 (610-4,900)	1,900 (950-2,900)	9.8 (1.2-68)	all n.d.
trans-Heptachlor-epoxide (5.74)	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.
HCHs	4,000 (2,300-5,800)	96 (73-150)	7,000 (4,900-10,000)	13,000 (6,600-19,000)	250 (120-560)	53 (n.d.-98)
n-HCH (3.80)	1,000 (470-1,600)	27 (20-40)	1,800 (1,000-2,700)	2,900 (1,700-4,200)	71 (32-99)	19 (n.d.-45)
β-HCH (3.81)	2,700 (1,600-4,000)	55 (35-88)	4,100 (2,800-6,200)	7,600 (3,800-12,000)	140 (68-380)	30 (n.d.-50)
γ-HCH (3.55)	290 (n.d.-470)	14 (10-21)	860 (n.d.-1,900)	1,400 (630-2,100)	24 (16-40)	3.9 (n.d.-27)
δ-HCH (4.14)	all n.d.	all n.d.	250 (n.d.-1,000)	830 (480-1,200)	10 (n.d.-37)	all n.d.
対象物質 (logKow)	北海道		東京都		水	底質
	ホタテ	ホタテ以外の二枚貝	ホタテ	ムラサキガイ		
Aldrin (6.41)	40 (n.d.-360)	2.7 (n.d.-24)	11 (n.d.-83)	all n.d.	0.17 (n.d.-0.67)	all n.d.
Dieldrin (4.90)	10,000 (4,900-38,000)	4,400 (n.d.-15,000)	5,900 (1,800-20,000)	6,200 (3,900-8,500)	20 (15-29)	all n.d.
Endrin (5.05)	810 (n.d.-1,200)	320 (n.d.-1,400)	470 (180-2,000)	all n.d.	3.4 (n.d.-8.1)	all n.d.
HCH (5.31)	3,000 (2,000-4,300)	630 (350-1,100)	1,400 (900-2,000)	3,200 (1,300-3,400)	9.1 (5.8-12)	all n.d.
Mirex (5.28)	53 (n.d.-320)	40 (n.d.-120)	36 (n.d.-120)	380 (78-690)	0.051 (n.d.-0.35)	all n.d.
DDTs	56,000 (28,000-210,000)	52,000 (15,000-160,000)	51,000 (20,000-170,000)	310,000 (250,000-370,000)	33 (10-100)	all n.d.
p,p'-DDT (6.53)	3,400 (n.d.-19,000)	3,300 (n.d.-12,000)	3,200 (750-14,000)	7,900 (640-9,400)	0.51 (n.d.-2.5)	all n.d.
p,p'-DDT (6.36)	12,000 (2,600-42,000)	7,900 (n.d.-33,000)	8,900 (1,500-35,000)	94,000 (49,000-140,000)	1.7 (n.d.-8.8)	all n.d.
p,p'-DDE (6.47)	1,100 (600-3,800)	430 (n.d.-1,500)	650 (130-2,000)	3,200 (3,200-3,200)	1.7 (0.93-2.3)	all n.d.
p,p'-DDE (6.96)	26,000 (13,000-110,000)	25,000 (13,000-72,000)	24,000 (13,000-40,000)	150,000 (150,000-160,000)	14 (6.6-36)	all n.d.
p,p'-DDD (6.42)	5,400 (2,000-15,000)	3,800 (n.d.-17,000)	4,400 (440-17,000)	6,800 (5,100-8,500)	2.0 (n.d.-9.4)	all n.d.
p,p'-DDD (6.02)	8,600 (4,200-24,000)	12,000 (n.d.-39,000)	9,700 (1,300-22,000)	45,000 (38,000-52,000)	13 (n.d.-48)	all n.d.
Chlordane	12,000 (7,000-21,000)	12,000 (6,700-27,000)	12,000 (8,400-19,000)	24,000 (15,000-34,000)	27 (17-47)	all n.d.
cis-Chlordane (6.10)	4,000 (2,400-5,900)	3,500 (2,100-8,400)	3,600 (2,300-6,300)	6,900 (5,100-8,800)	8.6 (5.7-15)	all n.d.
trans-Chlordane (6.22)	1,800 (960-3,100)	1,200 (650-3,400)	1,300 (660-2,500)	5,900 (3,500-8,300)	9.2 (6.2-16)	all n.d.
oxy-Chlordane (記載なし)	1,500 (n.d.-3,800)	1,300 (n.d.-2,600)	1,300 (350-2,600)	1,500 (710-2,900)	all n.d.	all n.d.
cis-Nonachlor (6.06)	1,400 (460-2,100)	1,700 (1,000-3,900)	1,600 (1,200-2,800)	1,900 (950-3,300)	3.3 (1.5-9.8)	all n.d.
trans-Nonachlor (6.22)	3,500 (2,100-6,900)	4,100 (2,500-8,600)	3,900 (2,700-6,500)	8,000 (4,400-12,000)	6.1 (3.4-13)	all n.d.
Heptachlor	3,100 (1,700-7,400)	all n.d.	all n.d.	3,200 (1,600-4,700)	5.5 (3.0-13)	all n.d.
Heptachlor (6.66)	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.
cis-Heptachlor-epoxide (5.74)	3,100 (1,700-7,400)	all n.d.	all n.d.	3,200 (1,600-4,700)	5.5 (3.0-13)	all n.d.
trans-Heptachlor-epoxide (5.74)	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.	all n.d.
HCHs	14,000 (5,400-20,000)	9,900 (4,100-13,000)	11,000 (5,800-14,000)	9,400 (6,800-12,000)	310 (150-410)	all n.d.
n-HCH (3.80)	5,200 (910-9,200)	3,600 (1,500-6,300)	4,000 (1,900-6,900)	3,400 (1,600-5,200)	120 (46-200)	all n.d.
β-HCH (3.81)	5,500 (2,600-9,300)	5,300 (2,600-7,500)	5,300 (2,900-7,100)	4,700 (4,200-5,300)	140 (76-220)	all n.d.
γ-HCH (3.55)	2,800 (1,200-3,700)	930 (n.d.-1,400)	1,500 (400-2,200)	1,000 (980-1,100)	43 (20-61)	all n.d.
δ-HCH (4.14)	570 (n.d.-1,300)	87 (n.d.-380)	230 (n.d.-530)	210 (n.d.-420)	8.8 (5.1-16)	all n.d.

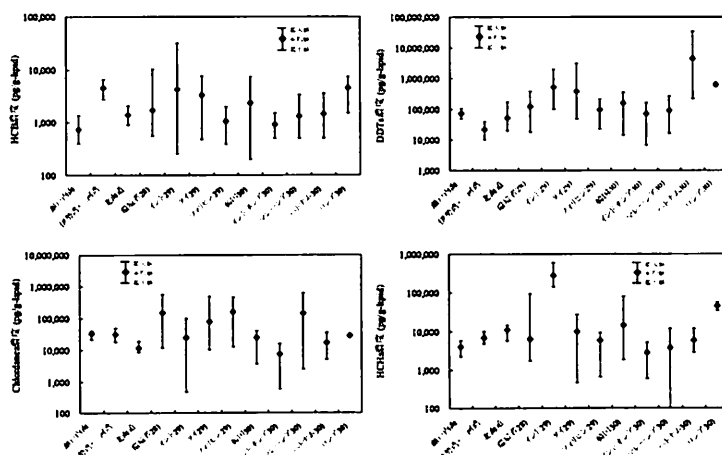


図-2 世界における二枚貝中HCB, DDTs, ChlordanesおよびHCHs濃度

の DDT の割合に比べ、北海道のホタテにおける DDT の割合が高いことも示されている。Chlordanes 組成については、各調査地域の二枚貝では、*cis*-Chlordane および *trans*-Nonachlor が高い割合を占めており、各調査地点における水および底質では *cis*-

Chlordane, *trans*-Chlordane および *trans*-Nonachlor が高い割合を占めていた。このことから、各種二枚貝における *trans*-Chlordane の割合は、それぞれの地域における水および底質の割合よりやや小さく、特にホタテにおいては、その傾向が顕著であった。さら

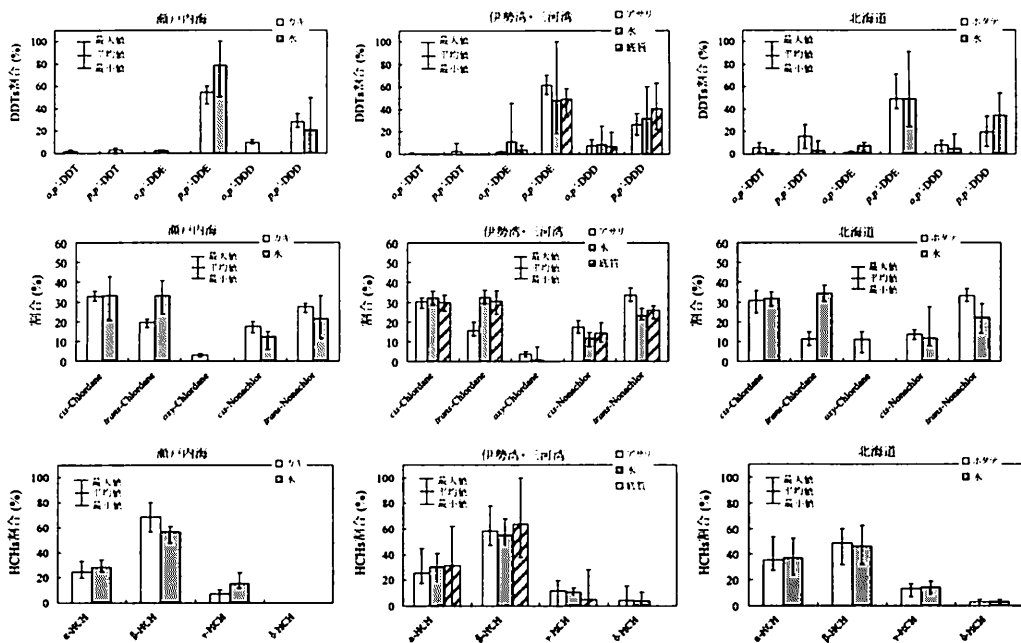


図-3 各調査地域における二枚貝、水および底質でのDDTs, ChlordanesおよびHCHsの組成

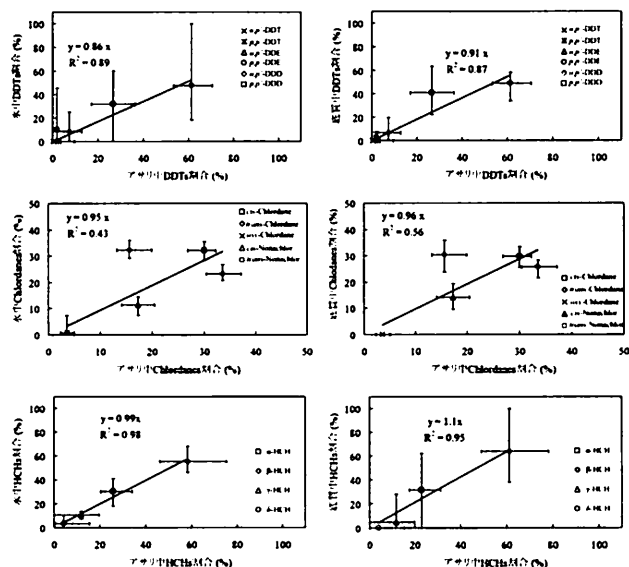


図-4 アサリおよび水、ならびにアサリおよび底質におけるDDTs, ChlordanesおよびHCHsの各物質の割合についての相関関係 (各プロットは平均値を、幅は最大値および最小値を示す)

に、ホタテにおいて、他の二枚貝よりも *oxy*-Chlordane の割合が高いことが明らかとなった。HCHs 組成については、各調査地域の各媒体において β -HCH が最も高い割合を示しており、次いで α -HCH が高い割合を示していた。一方で、北海道のホタテおよび水で、他の地域での各媒体に比べ、 α -HCH が高い割合を占めていることも示されている。

次に、カキ、アサリおよびホタテ中の DDTs, Chlordanes および HCHs 組成が、それぞれが生息す

る水域の水および底質中での組成を反映しているかどうかを把握するために、それぞれの物質群について、二枚貝での各物質の割合の平均値と水での割合の平均値との関係、また二枚貝での割合の平均値と底質の平均値での割合の関係について考察を行った。その代表例としてアサリの解析結果を図-4 に示す。DDTs について、二枚貝での割合および水または底質 (アサリのみ)での割合の関係において、傾きおよび決定係数がそれぞれ 0.86~1.2 および 0.65~0.89 と

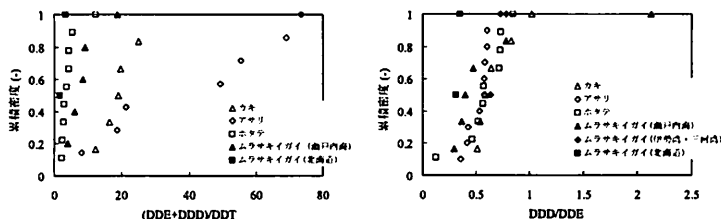


図-5 各二枚貝における(DDE+DDD)/DDT比およびDDD/DDE比の累積密度(瀬戸内海でのムラサキイガイについては津野ら⁹⁾のデータを用いた)

なり、それぞれの関係において1に近い傾きおよび高い相関が得られた。図-3で示されたように、ホタテにおいては、Chlordanesについて、*trans*-Chlordaneの割合が水より低く、また、*oxy*-Chlordaneの割合が高いことから、この2物質を除いて考察を行った。二枚貝での割合および水または底質(アサリのみ)での割合の関係において、傾きおよび決定係数がそれぞれ0.80~1.0および0.43~0.94となり、それぞれの関係において1に近い傾きおよび高い相関が得られた。HCHsについては、二枚貝での割合および水または底質(アサリのみ)での割合の関係において、傾きおよび決定係数がそれぞれ0.87~1.1および0.92~0.98となり、それぞれの関係において1に近い傾きおよび高い相関が得られた。

以上の結果から、DDTs, ChlordanesおよびHCHsについて、カキおよびホタテでの組成は、生息する水域での水での組成を、また、アサリでの組成は、生息する水域での水および底質での組成を概ね反映していることが明らかとなった。ただし、ホタテでの*trans*-Chlordaneの割合は、水での割合より低く、逆に、ホタテでの*oxy*-Chlordaneの割合が高かった。

魚や無脊椎動物は水生哺乳類や鳥類に比べ、Chlordaneを代謝する能力が小さく³²⁾、キタノムラサキイガイやシジミの体内での*oxy*-Chlordaneの割合が小さいことが報告されている^{10), 33)}。本調査結果から、カキおよびアサリにおいては、過去の知見と同様に、Chlordaneを代謝する能力が小さいことが明らかとなったが、ホタテは特異的にChlordane代謝能力を有している可能性が考えられる。

(3-3) 各地域におけるDDTs組成

環境中へのDDTの負荷の時期を示す指標として使われている⁹⁾DDTとDDDおよびDDEの和との比率(DDE+DDD)/DDTを用いて考察を行う。なお、ホタテについては、以下のChlordanesおよびHCHsの考察も含め、ホタテ全体での値を用いた。各地域での二枚貝における(DDE+DDD)/DDT比の累積密度を図-5に示す。また、津野ら⁹⁾のムラサキイガイを用いた瀬戸内海での調査において、本研究での調査地点に近かった岡山、呉および広島における結果も示し、以下のChlordanesおよびHCHsの考察でも同様である。水および底質ではDDTがほとんど検出されなかった。瀬戸内海(カキ: 59 (12~200))および伊勢湾・三河湾(アサリ: 42 (8.1~73))に比べ、北海

道(ホタテ: 4.5 (2.2~12))での値が小さいことが明らかとなった。また、ムラサキイガイについても、伊勢湾・三河湾でDDTが検出されず、瀬戸内海⁹⁾9.2 (3.9~19)に比べ、北海道2.5 (1.5~3.5)での値が小さかった。このことから、本研究における瀬戸内海および伊勢湾・三河湾での調査地点に比べ、北海道での調査地点ではDDTが高い割合で残留している可能性が提示された。なお、2008年度環境省²⁸⁾が行ったモニタリング調査における二枚貝中での(DDE+DDD)/DDT比は11 (2.1~37)と本研究と同様に日本内での比率の差が大きかった。一方で、近年のDDTの使用が指摘されているエジプトでの調査³⁴⁾における二枚貝での(DDE+DDD)/DDT比は0.31 (0.012~1.1)と本研究での値より明らかに小さかった。

DDTの代謝物であるDDD/DDEの比率についても考察を行い、例として各地域での二枚貝における累積密度を図-5に示す。瀬戸内海ではカキで0.69 (0.51~1.0)、ムラサキイガイ⁹⁾で0.74 (0.29~2.1)および水で0.37 (0~0.98)、伊勢湾・三河湾ではアサリで0.55 (0.35~0.78)、ムラサキイガイで0.68 (0.64~0.73)、水で1.0 (0~3.6)および底質で0.97 (0.59~1.7)、ならびに北海道ではホタテで0.59 (0.12~0.85)、ムラサキイガイで0.33 (0.31~0.35)および水で0.88 (0~2.1)となり、各地域の各媒体においてDDEがDDDに比して高い濃度であった。日本では1971年にDDTの農薬登録が失効し³⁵⁾、また、DDEはDDTやDDDに比して残留性が高いことが知られている^{36), 37)}。

以上のように日本の各地域の各媒体からDDEがDDTおよびDDDより高い濃度で検出されたが、このことは、日本においてDDTが長期間使用されていないこと、またDDEの残留性が高いことが原因であると考えられる。

(3-4) 各地域におけるChlordanes組成

過去に日本で使用されたTechnical-Chlordaneの組成(*cis*-Chlordane:*trans*-Chlordane:*cis*-Nonachlor:*trans*-Nonachlor=16:18:4.5:14)³⁸⁾と各地域の各媒体における組成を比較することで、各地域でのChlordanes汚染特性の把握を行う。

各地域での*cis*-Chlordane/*trans*-Chlordane比について検討を行い、例として二枚貝でのその比の累積密度を図-6に示す。瀬戸内海ではカキで1.7 (1.6~1.8)、ムラサキイガイ⁹⁾で1.3 (1.1~1.7)および水で1.1 (0.50~1.8)、伊勢湾・三河湾ではアサリで1.9

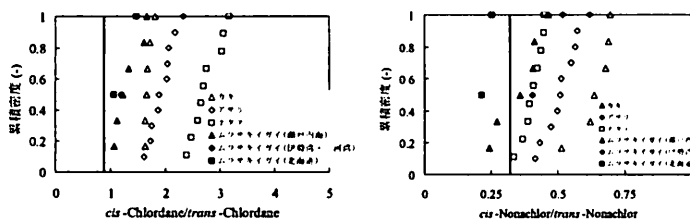


図-6 各二枚貝におけるcis-Chlordane/trans-Chlordane比およびcis-Nonachlor/trans-Nonachlor比の累積密度 (直線はTechnical-Chlordaneでの比率を表す³⁷⁾。瀬戸内海でのムラサキガイについては津野ら⁹⁾のデータを用いた)

(1.6-2.3), ムラサキガイで1.3 (1.2-1.5), 水で0.99 (0.87-1.2)および底質で1.0 (0.75-1.4), ならびに北海道ではホタテで2.8 (2.4-3.2), ムラサキガイで1.3 (1.1-1.5)および水で0.93 (0.73-1.2)となり, 各地域の各媒体での値は, Technical-Chlordaneにおける比率(0.89)³⁹⁾より高い値となった。このことから, 各地域においてtrans-Chlordaneに比べ, cis-Chlordaneの残留性が高いことが示された。これは過去の知見³⁹⁾および環境省²⁹⁾の2008年度モニタリング調査結果(二枚貝:3.9 (1.2-20), 水:1.3 (0.74-1.7), 底質:0.97 (0.40-1.5))と一致した。

各地域でのcis-Nonachlor/trans-Nonachlor比についても検討を行い, 例として二枚貝でのその比の累積密度を図-6に示す。瀬戸内海ではカキで0.64 (0.51-0.70), ムラサキガイ⁹⁾で0.36 (0.24-0.47)および水で0.67 (0.17-1.3), 伊勢湾・三河湾ではアサリで0.52 (0.41-0.62), ムラサキガイ⁹⁾で0.46 (0.41-0.52), 水で0.50 (0.31-0.69)および底質で0.55 (0.43-0.80), ならびに北海道ではホタテで0.41 (0.34-0.45), ムラサキガイ⁹⁾で0.23 (0.22-0.25)および水で0.60 (0.28-2.0)となり, 北海道でのムラサキガイを除いて, 各地域の各媒体での値は, Technical-Chlordaneにおける比率(0.32)³⁹⁾より高い傾向が見られた。このことから, 各地域においてtrans-Nonachlorに比べ, cis-Nonachlorの残留性が高い可能性が示された。なお, 2008年度に環境省²⁹⁾が行った調査においても, 二枚貝, 水および底質でのcis-Nonachlor/trans-Nonachlor比は, それぞれ0.42 (0.29-0.57), 0.38 (0.12-0.57)および0.71 (0.22-2.3)であり, 本研究と同様に, 各媒体においてtrans-Nonachlorに比べ, cis-Nonachlorの残留性が高い傾向が見られた。一方で, 本研究での北海道でのムラサキガイの様に, Technical-Chlordaneにおける比率より小さい値も見られた。

(3-5) 各地域におけるHCHs組成

日本で使用されたTechnical-HCHの組成は, α -HCH (65-70%), β -HCH (7-10%), γ -HCH (14-15%), δ -HCH (約7%)である一方で³⁹⁾, β -HCHはHCHsの中の他の異性体に比べ蒸気圧が低く沸点が高い⁴⁰⁾ことから環境中に残留しやすい物質であり, 土壌において, HCHsは散布終了後2-3年間で急速に減少し, その後は残留性の高い β -HCH

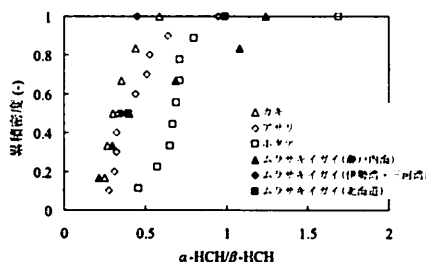


図-7 各二枚貝における α -HCH/ β -HCH比の累積密度 (瀬戸内海でのムラサキガイについては津野ら⁹⁾のデータを用いた)

の割合が経時的に増加することが知られている^{41, 42)}。そのため, α -HCH/ β -HCH比は, Technical-HCHの残留性を現す指標として使われている^{43, 44)}。そこで, α -HCH/ β -HCH比を用いて, 地域間でのHCHs組成の違いの把握を行う。

検討結果の例として, 各地域での二枚貝における α -HCH/ β -HCH比の累積密度を図-7に示す。瀬戸内海ではカキで0.37 (0.25-0.59), ムラサキガイ⁹⁾で0.65 (0.22-1.2)および水で0.50 (0.40-0.63), 伊勢湾・三河湾ではアサリで0.46 (0.28-0.95), ムラサキガイで0.40 (0.35-0.45), 水で0.57 (0.26-0.88)および底質で0.70 (0-1.6), ならびに北海道ではホタテで0.77 (0.46-1.7), ムラサキガイで0.69 (0.40-0.99)および水で0.89 (0.38-1.7)となり, 各地域での各媒体における α -HCH/ β -HCH比は, Technical-HCHでの比率(6.5-10)³⁹⁾に比べ明らかに低い値となった。 β -HCHは, HCHの中で最も残留性が高く⁴⁰⁾, また1971年に農薬登録が失効されてから³⁹⁾長時間が経過していることから, 日本において β -HCHが高い割合で残留していると考えられる。一方で, $p < 0.05$ の有意水準のもとWilcoxonの順位検定テストを行うことで, 北海道でのホタテおよび水での α -HCH/ β -HCH比は, 他地域のデータを合わせた二枚貝(カキおよびアサリ)および水での比率より有意に高いことが分かった(二枚貝: $p = 0.00051$, 水: $p = 0.018$)。また, ムラサキガイにおいても瀬戸内海ではややバラツキが見られたが, 北海道での値が高い傾向が見られた。この理由としては, 北海道は亜寒帯気候に属し, 温帯気候である本州に比べて寒冷であるために, 大気中へ揮発しやすい α -HCHの揮

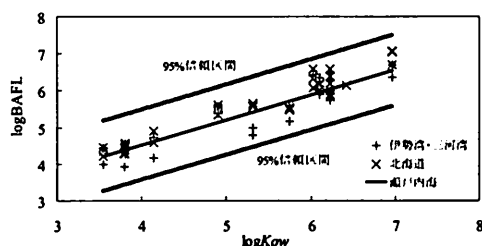


図8 各調査地域でのムラサキガイにおける $\log K_{ow}$ と $\log BAFL$ の関係 (図における3本の線は、瀬戸内海⁹⁾における回帰直線およびその95%信頼区間をそれぞれ示す)

散が抑制され、 $\alpha\text{-HCH}/\beta\text{-HCH}$ 比が高くなった可能性が考えられる。なお、2008年度に環境省²⁹⁾が行った調査においても、二枚貝、水および底質での $\alpha\text{-HCH}/\beta\text{-HCH}$ 比は、それぞれ0.37 (0.22-0.67)、0.60 (0.11-2.3)および0.89 (0-7.1)であり、本研究と同様に、各媒体で $\beta\text{-HCH}$ が高い割合で残留している傾向が見られた。

(4) 二枚貝のPOPs濃縮特性

(4-1) 各調査地域でのムラサキガイのPOPs濃縮特性

本調査では、カキ、アサリおよびホタテをそれぞれ瀬戸内海、伊勢湾・三河湾および北海道と異なる地域で採取を行った。そのため、これらの二枚貝の濃縮特性を比較する際、二枚貝の種および地域の違いが二枚貝の濃縮特性に与える影響それぞれについて考察することが難しい。そこで、海水域におけるPOPsモニタリングの指標生物としての有用性が提示されているムラサキガイについて⁹⁾、本研究での伊勢湾・三河湾および北海道でのムラサキガイのデータを、瀬戸内海でのデータ⁹⁾と比較することにより、ムラサキガイの地域間での濃縮特性の違いについて考察を行う。

濃縮に影響を与える生物学的な因子として、生物の脂肪含量が挙げられ、脂肪含量当たりの濃縮係数を用いた水中生物の濃縮の評価がなされている^{43,46)}。また、本研究で対象とする二枚貝は海水をろ過して摂餌しているため^{7,46)}、二枚貝中濃度は懸濁態中濃度の影響も受けていると考えられる。そこで、本研究では、各二枚貝について、脂肪含量当たりのPOPs濃度を水中濃度で除したBAFL [Bioaccumulation factor on a lipid basis ((pg/kg-lipid)/(pg/L))] を算出した。

図8に、横軸には各物質の $\log K_{ow}$ を、縦軸には伊勢湾・三河湾および北海道でのムラサキガイの $\log BAFL$ を示す。また、津野ら⁹⁾の研究における瀬戸内海でのムラサキガイでの $\log K_{ow}$ と $\log BAFL$ の回帰直線および回帰直線の95%信頼区間も図示する。なお、 $\log K_{ow}$ の値は、「Sangster Research Laboratories」の「Recommended

表2 カキ、アサリおよびホタテにおけるBAFL

対象物質	カキ	アサリ	
Dieldrin	740 (330-1,300)	190 (77-430)	
HCB	41 (23-84)	390 (160-710)	
<i>o,p'</i> -DDE	biqlw*	160 (92-290)	
<i>p,p'</i> -DDE	8,800 (3,100-20,000)	1,600 (280-4,300)	
<i>o,p'</i> -DDD	biqlw*	210 (93-270)	
<i>p,p'</i> -DDD	3,500 (2,600-4,200)	560 (140-960)	
<i>cis</i> -Chlordane	4,200 (830-8,000)	560 (330-990)	
<i>trans</i> -Chlordane	2,300 (650-4,200)	290 (140-590)	
<i>oxy</i> -Chlordane	biqlw*	400 (400-400)	
<i>cis</i> -Nonachlor	6,100 (1,500-12,000)	1,100 (410-2,600)	
<i>trans</i> -Nonachlor	4,700 (1,400-7,700)	920 (390-1,900)	
<i>cis</i> -Heptachlor-epoxide	460 (310-650)	350 (72-660)	
α -HCH	40 (18-80)	26 (16-34)	
β -HCH	52 (29-65)	35 (15-62)	
γ -HCH	25 (10-43)	40 (20-90)	
δ -HCH	biqlw*	56 (56-56)	
対象物質	ホタテ貝柱	ホタテ貝柱以外の部位	ホタテ全体
Dieldrin	520 (210-1,700)	300 (110-700)	380 (150-920)
HCB	340 (170-450)	76 (30-150)	170 (77-280)
<i>o,p'</i> -DDE	460 (460-460)	biqlw*	biqlw*
<i>p,p'</i> -DDE	1,700 (680-3,000)	2,100 (640-5,800)	1,900 (660-4,100)
<i>o,p'</i> -DDD	1,600 (210-3,200)	3,100 (2,600-3,500)	2,700 (2,000-3,400)
<i>p,p'</i> -DDD	770 (270-2,100)	1,400 (440-3,700)	1,100 (450-2,200)
<i>cis</i> -Chlordane	650 (280-1,400)	570 (160-1,200)	580 (200-1,100)
<i>trans</i> -Chlordane	210 (90-440)	140 (42-370)	160 (75-280)
<i>oxy</i> -Chlordane	biqlw*	biqlw*	biqlw*
<i>cis</i> -Nonachlor	310 (48-450)	290 (160-390)	300 (130-410)
<i>trans</i> -Nonachlor	760 (250-1,900)	870 (200-1,800)	820 (210-1,800)
<i>cis</i> -Heptachlor-epoxide	680 (140-1,000)		
α -HCH	45 (20-64)	36 (7.4-68)	38 (12-55)
β -HCH	41 (20-74)	42 (22-78)	41 (24-58)
γ -HCH	72 (37-110)	29 (17-38)	45 (30-65)
δ -HCH	130 (56-260)	24 (12-37)	35 (35-35)

*biqlw: 水中濃度が定値下限値以下

Value」を用い、「Recommended Value」が設定されていない場合は、最も新しく登録された値を用いた³¹⁾。また、水中濃度が定値下限値以下のものについては、BAFLが過大評価されてしまう可能性があるため、データから除いている。

伊勢湾・三河湾および北海道でのムラサキガイにおける各物質のBAFLはともに、瀬戸内海での回帰直線付近に分布し、また95%信頼区間内に存在することから、伊勢湾・三河湾、北海道および瀬戸内海でのムラサキガイにおけるBAFLには差がないことが提示された。このことから、二枚貝における地域的な濃縮特性の差はないと考え、瀬戸内海でのカキ、伊勢湾・三河湾でのアサリおよび北海道でのホタテでの濃縮特性の違いは二枚貝の種の違いによるものであると判断した。

(4-2) 各種二枚貝のPOPs濃縮特性

カキ、アサリ、ホタテ貝柱、ホタテ貝柱以外の部位およびホタテ全体それぞれにおいて各物質を対象に算出したBAFLを表2に記す。

各二枚貝における対象物質のBAFLについて、2地点以上で算出できた物質における最大値を最小値で除した値は、カキ、アサリ、ホタテ貝柱、ホタテ貝柱以外の部位およびホタテ全体それぞれにおいて、1.6-9.6、1.0-15、2.6-15、1.3-9.2および1.7-8.6となり、アサリでの *pp'*-DDEおよびホタテ貝柱での *op'*-DDDで10を超える値となったが、各二枚貝での各物質についてのBAFLは概ね同オーダーの範囲にあることが明らかとなった。

2地点以上で算出できた物質について、ホタテにおけ

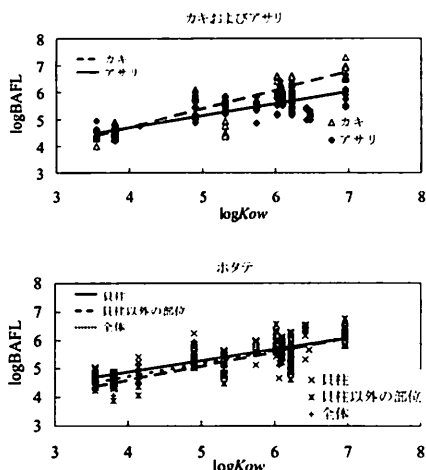


図9 カキ、アサリおよびホタテにおける $\log K_{ow}$ と $\log BAFL$ の相関関係

るホタテ貝柱、ホタテ貝柱以外の部位およびホタテ全体における $BAFL$ の平均値を比較すると、各物質における $BAFL$ の最大値を最小値で除した比率は、1.1~5.4 倍の範囲となり、ホタテの各部位における $BAFL$ の平均値は同程度の値であった。

すべての二枚貝で算出できた物質について、カキ、アサリ、ホタテ貝柱、ホタテ貝柱以外の部位およびホタテ全体における $BAFL$ の平均値を比較すると、1.5~16 倍の範囲となり、*op'-DDD* および *trans-Chlordane* については、10 倍以上となったが、各二枚貝種の $BAFL$ の平均値は概ね同オーダーの値であった。

次に、カキ、アサリおよびホタテにおいて $\log K_{ow}$ と $\log BAFL$ との間で回帰分析を行った。得られた回帰直線を以下の式(1)~(5)に示す。また、図-9 に各二枚貝における $\log K_{ow}$ と $\log BAFL$ の関係式を示す。なお、各回帰式の傾きは $p < 0.01$ で有意であった。

$$\text{カキ: } \log BAFL = 0.692 \times \log K_{ow} + 1.91 \quad (R^2 = 0.742) \quad (1)$$

$$\text{アサリ: } \log BAFL = 0.447 \times \log K_{ow} + 2.90 \quad (R^2 = 0.687) \quad (2)$$

$$\text{ホタテ貝柱: } \log BAFL = 0.401 \times \log K_{ow} + 3.29 \quad (R^2 = 0.648) \quad (3)$$

$$\text{ホタテ貝柱以外の部位: } \log BAFL = 0.500 \times \log K_{ow} + 2.61 \quad (R^2 = 0.668) \quad (4)$$

$$\text{ホタテ全体: } \log BAFL = 0.458 \times \log K_{ow} + 2.89 \quad (R^2 = 0.701) \quad (5)$$

各二枚貝において、 $\log K_{ow}$ および $\log BAFL$ の間に高い相関が得られた。このことから、各二枚貝中濃度は、

水中濃度を反映していることが明らかとなった。

カキは、潮間帯から潮下帯の浅い海に生息し、海水をろ過して摂餌し⁴⁷⁾、また、ホタテにおいても、本研究で採取したホタテは、垂下式で養殖していたため、カキと同様に海水をろ過して摂餌したと考えられる一方、アサリは底質に生息している。しかし、アサリもろ過食者であり、底質表面まで伸ばした入水管を通じて餌料や酸素を含んだ直上水を取り入れ、鰓で濾した後に入水管と並走する出水管を通じ底質上へ排出している⁴⁸⁾。以上のことから、カキ、アサリおよびホタテ中 $POPs$ 濃度は、それぞれ生息する水域での水中濃度の影響を受けているものと考えられる。

ホタテにおける貝柱、貝柱以外の部位および全体での濃縮を比較するため、貝柱、貝柱以外の部位および全体それぞれにおける回帰直線について、共分散分析を行い、3つの回帰直線の平行性について、 $p < 0.10$ の有意水準のもと検定^{49,50)}を行った。帰無仮説 H_0 : 「3つの回帰直線の回帰係数がそれぞれ等しい」を仮定し、共分散分析を行った結果、帰無仮説 H_0 は棄却されなかった ($p = 0.187$)。このことから、3つの回帰係数に有意な差は無いとし、3つの回帰直線の平行性を仮定した上で、貝柱、貝柱以外の部位および全体のそれぞれについて、以下の式(式(6)~(8))に表される新たな回帰直線が得られた。

$$\text{ホタテ貝柱: } \log BAFL = 0.450 \times \log K_{ow} + 3.03 \quad (6)$$

$$\text{ホタテ貝柱以外の部位: } \log BAFL = 0.450 \times \log K_{ow} + 2.85 \quad (7)$$

$$\text{ホタテ全体: } \log BAFL = 0.450 \times \log K_{ow} + 2.93 \quad (8)$$

切片の違いは最大で 0.178 と十分小さいことから、貝柱、貝柱以外の部位および全体の濃縮特性には差がないことが明らかになった。このため、ホタテを用いたリスク評価においては、ホタテ全体、貝柱および貝柱以外の部位のいずれを用いても同様の結果が得られると考えられる。

カキ、アサリ、ホタテ(全体)、シジミ¹⁰⁾、ムラサキイガイ⁹⁾および魚類⁵¹⁾それぞれにおける $\log K_{ow}$ と $\log BAFL$ との間での回帰直線を図-10 に示す。魚類のプロットでは、Meylan ら⁵¹⁾の研究における魚類の BCF と BAF は同じ値であるとし、また、魚類のデータの中で主と使われている Fathead minnow, Goldfish, Carp および Sunfish のそれぞれの脂肪含量が、10.5%、4.1%、2.2%と 4.4%および 5.7%と報告されているので^{52,53)}、これらの平均値である 5.4%を魚類の脂肪含量とし、 $BAFL$ を算出した。

各二枚貝について比較すると、カキ、ムラサキイガイおよびシジミと、アサリおよびホタテとは傾きがやや異なり、 $\log K_{ow}$ の大きい(7程度)物質においては最大で 7 倍程度、 $\log K_{ow}$ の小さな(3.5程度)物質においては最大

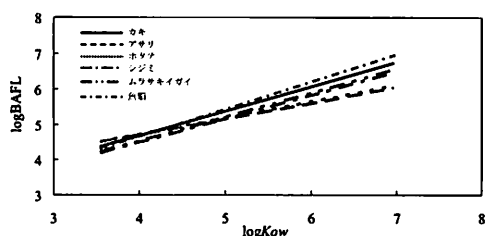


図-10 各二枚貝および魚類における $\log K_{ow}$ と $\log BAFL$ の間の回帰直線 (データ出典: ムラサキイガイ⁹⁾, シジミ¹⁰⁾, 魚類⁵⁰⁾)

で5倍程度、BAFLに差があった。しかし、各二枚貝のBAFLの差は1オーダーの範囲内には収まっており、カキ、アサリ、ホタテ、シジミおよびムラサキイガイの濃縮特性には、オーダーの差がないことが明らかとなった。

シジミは淡水域および汽水域に生息する一方で、ムラサキイガイ、カキ、アサリおよびホタテは海水域に生息している。また、ムラサキイガイ、カキおよびホタテ(垂下式での養殖)は水中で生息している一方、アサリおよびシジミは底質に生息している。さらには、各二枚貝の殻長および湿重には大きな違いが見られた。しかし、これらの生息水域の違いや生態の違いが、各二枚貝のPOPs濃縮にオーダーの差を生じないことが提示された。

以上のことから、ムラサキイガイおよびシジミのPOPsモニタリングを行うことで、食用として重要な二枚貝であるカキ、アサリおよびホタテにおけるPOPs濃縮特性が把握可能であることが明らかとなった。過去の研究において、ムラサキイガイおよびシジミはそれぞれが生息する地点の水中濃度を反映している等の指標生物として利点が提示されている^{9,10)}。さらに、本研究で得られた知見から、カキ、アサリおよびホタテでの濃度結果が無くとも、広く分布し、また採取が容易なムラサキイガイおよびシジミ中濃度を用いることで、貝類摂取によるPOPsのリスク評価が可能であることが明らかにされ、リスク評価の観点からも、ムラサキイガイおよびシジミを用いたモニタリングの有用性が提示された。

各二枚貝での濃縮特性と Meylan ら⁵⁰⁾の魚類での濃縮特性について、図-10から同様の傾向であることが明らかとなった。

最後にカキ、アサリ、ホタテ(全体)、シジミ¹⁰⁾およびムラサキイガイ⁹⁾を含めた二枚貝の $\log BAFL$ と $\log K_{ow}$ の回帰直線を式(9)に示す。

$$\text{二枚貝: } \log BAFL = 0.613 \times \log K_{ow} + 2.11 \quad (R^2 = 0.716) \quad (9)$$

4. 結論

本研究では、日本の貝類消費量で高い割合を占めるカ

キ、アサリおよびホタテ²⁰⁾を用いて、瀬戸内海、伊勢湾・三河湾および北海道の3地域で環境調査を行った。そして、濃度および異性体・代謝物組成の観点から、地域間でのPOPs汚染特性の違いを把握した。また、各二枚貝でのPOPs濃縮特性の把握を行い、ムラサキイガイ⁹⁾およびシジミ¹⁰⁾での濃縮特性との比較、検討を行った。以下に得られた主な成果をまとめる。

- (1) DDTs, ChlordanesおよびHCHsについて、カキおよびホタテでの組成は、生息する水域の水での組成を、アサリでの組成は、生息する水域の水および底質での組成をそれぞれ概ね反映していることが明らかとされた。
- (2) 各調査地域の各媒体において pp' -DDEが最も高い割合を示しており、次いで pp' -DDDが高い割合を示していた。一方で、二枚貝における(DDE+DDD)/DDT比は、瀬戸内海(カキ: 59 (12-200))および伊勢湾・三河湾(アサリ: 42 (8.1-73))に比べ、北海道(ホタテ: 4.5 (2.2-12))での値が小さいことが明らかとなった。このことから、本研究における瀬戸内海および伊勢湾・三河湾での調査地点に比べ、北海道での調査地点ではDDTが高い割合で残留している可能性が提示された。
- (3) 各調査地域の二枚貝で、*cis*-Chlordaneおよび*trans*-Nonachlorが高い割合を占めていた。二枚貝における *cis*-Chlordane/*trans*-Chlordane 比および *cis*-Nonachlor/*trans*-Nonachlor比は、瀬戸内海(カキ)では1.7 (1.6-1.8)および0.64 (0.51-0.70)、伊勢湾・三河湾(アサリ)では1.9 (1.6-2.3)および0.52 (0.41-0.62)、ならびに北海道(ホタテ)では2.8 (2.4-3.2)および0.41 (0.34-0.45)と、それぞれ Technical-Chlordaneでの比率0.89および0.32³⁷⁾より高い値となった。このことから、各地域で*trans*-Chlordaneに比べ*cis*-Chlordaneが、また*trans*-Nonachlorに比べ*cis*-Nonachlorがそれぞれ残留しやすい傾向が見られた。
- (4) 各調査地域の各媒体において β -HCHが最も高い割合を示しており、次いで α -HCHが高い割合を示していた。また、二枚貝における α -HCH/ β -HCH比は瀬戸内海(カキ)では0.37 (0.25-0.59)、伊勢湾・三河湾(アサリ)では0.46 (0.28-0.95)および北海道(ホタテ)では0.77 (0.46-1.7)となり、Technical-HCHでの比率(6.5-10)³⁸⁾に比べ明らかに低い値となった。一方で、北海道でのホタテおよび水での α -HCH/ β -HCH比は、他地域のデータを合わせた二枚貝(カキおよびアサリ)および水での比率より有意に高いことが分かった。
- (5) 伊勢湾・三河湾、北海道および瀬戸内海⁹⁾でのムラサキイガイにおけるBAFLには差がないことが提示され、二枚貝の地域的な濃縮特性に差はないと判断した。
- (6) 各二枚貝において、 $\log K_{ow}$ および $\log BAFL$ の間に高い相関が得られ、このことから、各二枚貝中濃度は、水中濃度を反映していることが明らかとなった。
- (7) ホタテにおける貝柱、貝柱以外の部位および全体の

BAFLには差がないことが明らかになった。

- (8) カキ、アサリ、ホタテ、シジミ¹⁰およびムラサキイガイ⁹それぞれにおけるPOPs濃縮特性について、これらの二枚貝での生息水域の違いや生態の違いが、各二枚貝のPOPs濃縮にオーダーの差を生じさせないことが分かり、広く分布し、また採取が容易であるムラサキイガイおよびシジミのPOPsモニタリングを行うことで、食用として重要な二枚貝であるカキ、アサリおよびホタテにおけるPOPs濃縮特性が把握可能であることが明らかとなった。

以上の成果から、日本においても、地域によってDDTsおよびHCHsの組成に違いが見られることが明らかとなった。また、カキ、アサリおよびホタテでの濃度結果が無くとも、広く分布し、また採取が容易なムラサキイガイおよびシジミ中濃度を用いることで、貝類摂取によるPOPsのリスク評価が可能であることが明らかになれば、リスク評価の観点からも、ムラサキイガイおよびシジミを用いたモニタリングの有用性が提示された。

参考文献

- 1) B. Jimenez: Environmental effects of endocrine disruptors and current methodologies for assessing wildlife effects, *Trends Anal. Chem.*, Vol.16, pp.596-606, 1997.
- 2) N. Yamashita, S. Tanabe, J.P. Ludwig, H. Kurita, M.E. Ludwig, R. Tatsukawa: Embryonic abnormalities and organochlorine contamination in double-crested cormorants (*Phalacrocorax Auritus*) and Caspian terns (*Hypobryonia Caspia*) from the upper Great Lakes in 1988, *Environ. Pollut.*, Vol.79, pp.163-173, 1993.
- 3) I. Monirith, H. Nakata, S. Tanabe, T.S. Tanax: Persistent organochlorine residues in marine and freshwater fish in Cambodia, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.38, pp.604-612, 1999.
- 4) G. Zhang, A. Parker, A. House, B. Mai, X. Li, Y. Kang, Z. Wang: Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.36, pp.3671-3677, 2002.
- 5) W.E. Pereira, J.L. Domagalski, F.D. Hostetler, L.R. Brown, 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.
- 6) M. Feroz, M.A.Q. Khan: Metabolism, tissue distribution, and elimination of cis-[14C] Chlordane in the tropical freshwater fish, *Cichlasoma species*, *J. Agric. Food Chem.*, Vol.27, pp.1190-1197, 1979.
- 7) H.R. Buser, 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.
- 8) K.L. Willett, E.M. Ulrich, R.A. Hites: Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, pp.2197-2207, 1998.
- 9) 津野洋, 中野武, 永禮英明, 松村千里, 鶴川正寛, 是枝卓成, 高部祐祐: POPsの二枚貝への濃縮特性に関する研究, 上木学会論文集, Vol.63, pp.179-185, 2007.
- 10) Y. Takabe, H. Tsuno, F. Nishimura, Y. Guan, T. Mizuno, C. Matsumura, T. Nakano: Applicability of *Corbicula* as a bioindicator for monitoring organochlorine pesticides in fresh and brackish waters, *Environ. Monit. Assess.*, On line first, 2010, <http://www.springerlink.com/content/6712gv181425u36/>
- 11) 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.
- 12) 森田昌敏, 高野裕久: 環境と健康, 岩波書店, 2005.
- 13) A. Gulkowska, Q. Jiang, M.K. So, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, N. Yamashita: Persistent Perfluorinated Acids in Seafood Collected from Two Cities of China, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, pp.3736-3741, 2006.
- 14) Q.T. Jiang, T.K.M. Lee, K. Chen, H.L. Wong, J.S. Zheng, J.P. Giesy, K.K.W. Lo, N. Yamashita, P.K.S. Lam: Human health risk assessment of organochlorines associated with fish consumption in a coastal city in China, *Environ. Pollut.*, Vol.136, pp.155-165, 2005.
- 15) 牛尾房雄, 菊谷典久, 野東由紀, 中川順一, 井口正雄, 門間公夫, 松島陽子, 植田忠彦: 東京都民の食品からのダイオキシン類一日摂取量調査, 東京衛研年報, Vol.54, pp.87-94, 2002.
- 16) C.P. Dougherty, S.H. Holtz, J.C. Reinert, L. Panyacosi, D.A. Axelrad, T.J. Woodruff: Dietary Exposures to Food Contaminants across the United States, *Environ. Res.*, Vol.84, pp.170-185, 2000.
- 17) U.H. Yim, S.H. Hong, W.J. Shim, J.R. Oh: Levels of Persistent Organochlorine Contaminants in Fish from Korea and Their Potential Health Risk, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.48, pp.358-356, 2005.
- 18) K.C. Cheung, H.M. Leung, K.Y. Kong, M.H. Wong: Residual levels of DDTs and PAHs in freshwater and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment, *Chemosphere*, Vol.66, pp.460-468, 2007.
- 19) S. Wei, R.K.F. Lau, C.N. Fung, G.J. Zheng, J.C.W. Lam, D.W. Connell, Z. Fang, B.J. Richardson, P.K.S. Lam: Trace organic contamination in biota collected from the Pearl River Estuary, China: A preliminary risk assessment, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.52, pp.1682-1694, 2006.
- 20) 農林水産省大臣官房統計部: ポケット農林水産統計 平成21年版, 農林統計協会, 2009.
- 21) P.B. McLeod, S.N. Luoma, R.G. Luthy: Biodynamic modeling of PCB uptake by *Macoma balthica* and *Corbicula fluminea* from sediment amended with activated carbon, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.42, pp.484-490, 2008.
- 22) T. Nakano, M. Fukushima, Y. Shibata, N. Suzuki, Y. Takazawa, Y. Yoshida, N. Nakajima, Y. Enomoto, S. Tanabe, M. Morita: POPs Monitoring in Japan - Fate and Behavior of POPs -, *Organohalogen Compounds*, Vol.66, pp.1464-1469, 2004.
- 23) T.L. Wade, J.L. Sericano, P. R. Gardinali, G. Wolff, L. Chambers: NOAA's Mussel Watch Project: Current use Organic Compounds in Bivalves, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.37, Nos 1-2, pp.20-26, 1998.
- 24) 環境省: 化学物質環境実態調査実施の手引き, <http://www.env.go.jp/chemi/anken/chosa/sebiki-h20.pdf>
- 25) 環境省: 野生生物中のダイオキシン類の分析方法, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h14-06/151-199.pdf>
- 26) APHA: Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed., American Public Health Association, 2005.

- 27) 環境省: モニタリング調査マニュアル,
<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/http2004/02moni-menu/000moni-menu.htm>
- 28) 環境省: 平成 20 年度モニタリング調査分析機関報告データ,
http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2009/shosai/3_7.pdf
- 29) I. Monirith, H. Nakata, S. Tanabe, T.S. Tana: Persistent organochlorine residues in marine and freshwater fish in Cambodia, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.38, pp.604-612, 1999.
- 30) S. Tanabe, M.S. Prudente, S. Kan-utirakap, A. Subramanian: Mussel watch: marine pollution monitoring of butyltins and organochlorines in coastal waters of Thailand, Philippines and India, *Ocean Coast. Manage.*, Vol.43, pp.819-839, 2000.
- 31) Sangster Research Laboratories: LOGKOW, <http://logkow.cisnrc.ca/logkow/>
- 32) B. Strandberg, C. Borch, B. van Bavel, P.-A. Bergqvist, D. Broman, C. Nilf, H. Petersen, C. Rappe: Concentrations, biomagnification and spatial variation of organochlorine compounds in a pelagic food web in the northern part of the Baltic Sea, *Sci. Total Environ.*, Vol.217, pp.143-154, 1998.
- 33) J. Falandysz, L. Strandberg, T. Puzyn, M. Gućia and C. Rappe: Chlorinated Cyclohexene Pesticide Residues in Blue Mussel, Crab, and Fish in the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, pp.4163-4169, 2001.
- 34) A. Khaled, A.E. Nemr, T.O. Said, A. El-Sikaily, A.M.A. Abd-Allah: Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in mussels from the Egyptian Red Sea coast, *Chemosphere*, Vol.54, pp.1407-1412, 2004.
- 35) 昆野信也, 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, 唐牛型文: 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.
- 36) A. Aguilar: Relationship of DDE/DDT in marine mammals to the chronology of DDT input to the ecosystem, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, Vol.41, pp.840-844, 1984.
- 37) Z.M. Gong, S. Tao, F.L. Xu, R. Dawson, W.X. Liu, Y.H. Cui, J. Cao, X.J. Wang, W.R. Shen, W.J. Zhang, B.P. Qing, R. Sun: Level and distribution of DDT in surface soils from Tianjin, China, *Chemosphere*, Vol.54, pp.1247-1253, 2004.
- 38) 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.
- 39) M. Feroz, M.A.Q. Khan: Metabolism, tissue distribution, and elimination of cis-[14C]Chlordane in the tropical freshwater fish, *Cichlasoma species*, *J. Agric. Food Chem.*, Vol.27, pp.1190-1197, 1979.
- 40) D. Mackay, W.Y. Shiu, K.C. Ma, S.C. Lee: Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Second Edition, CRC Press, 2006.
- 41) H.R. Buser, 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.
- 42) K.L. Willett, E.M. Ulrich, R.A. Hites: Differential toxicity and environmental fates of hexachlorocyclohexane isomers, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.32, pp.2197-2207, 1998.
- 43) A. Polder, J.O. Odland, A. Tlachev, S. Ferrel, T.N. Savinova, J.U. Skarre: Geographic variation of chlorinated pesticides, toxaphenes and PCBs in human milk from sub-arctic and arctic locations in Russia, *Sci. Total Environ.*, Vol.306, pp.179-195, 2003.
- 44) Z. Wang, W. Yan, J. Chi, G. Zhang: Spatial and vertical distribution of organochlorine pesticides in sediments from Daya Bay, South China, *Mar. Pollut. Bull.*, Vol.56, pp.1578-1585, 2008.
- 45) D. Mackay, A. Fraser: Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models, *Environ. Pollut.*, Vol.110, pp.375-391, 2000.
- 46) J.W. Nichols, P.N. Fitzsimmons, L.P. Burkhardt: In vitro-in extrapolation of quantitative hepatic biotransformation data for fish. II. Modeled effects on chemical bioaccumulation, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.26, pp.1304-1319, 2007.
- 47) 荒川好満, 山崎妙子: 杜鰲, 柴田書店, 1977.
- 48) 水産総合研究センター: 水産大百科事典, 朝倉書店, 2006.
- 49) 奥野忠一, 久米均, 芳賀敏郎, 吉澤正: 多変量解析法(改訂版), 日科技連出版社, 1981
- 50) W.M. Meylan, P.H. Howard, R.S. Boethling, D. Aronson, H. Printup and S. Gouchie: Improved method for estimating bioconcentration/ bioaccumulation factor from octanol/water partition coefficient, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.18, pp.664-672, 1999.
- 51) H. Geyer, I. Scheunert, F. Korte: Relationship between the lipid content of fish and their bioconcentration potential of 1,2,4-trichlorobenzene, *Chemosphere*, Vol.14, pp.545-555, 1985.
- 52) W.A. Bruggeman, L.B.J.M. Martron, D. Kooiman, O. Hutzinger: Accumulation and elimination kinetics of Di-, Tri- and Tetra-chlorobiphenyls by goldfish after dietary and aqueous exposure, *Chemosphere*, Vol.10, pp.811-832, 1981.

(2011. 5. 30 受付)

Bioaccumulation characteristics of POPs in various bivalves

Yugo TAKABE¹, Hiroshi TSUNO¹, Fumitake NISHIMURA¹, Nobuo TANII¹,
 Hirofumi MARUNO¹, Masahiro TSURUKAWA², Motoharu SUZUKI², Chisato MATSUMURA²

¹Department of Environmental Engineering, Kyoto University

²Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences

Field surveys were conducted with oysters, clams and scallops whose consumption amount accounted for much shares in the total consumption of shellfish in Japan. There were differences in isomer and metabolite compositions of DDTs and HCHs among the sampling areas, as represented by ratio of (DDE+DDD)/DDT in bivalves. It was found that there was no digit difference in bioaccumulation characteristics among oysters, clams, scallops, *Corbicula* and *Mytilus galloprovincialis*. Therefore, it was cleared that using the monitoring results with *Corbicula* and *Mytilus galloprovincialis* which are easily sampled in various water areas in the world, the bioaccumulation characteristics in oysters, clams and scallops, which are important for food, could be comprehended.