

# 第3 調查研究業績

# 講演発表表

## 包括分析による河川水中の化学物質の調査

○原口公子

飯田義和（環境局監視指導課）

肥塚隆男（保健福祉局西部生活衛生課）

陣矢大助（北九州市立大学アクア研究センター）

門上希和夫（北九州市立大学大学院国際環境工学研究科）

第 17 回環境化学討論会

平成 20 年 6 月（神戸市）

### 【はじめに】

福岡県内の一河川において局所的に汚濁が進んでいる支川を中心に化学物質汚染を総合的に把握するため、門上らが開発した化学物質の包括的分析システム<sup>1)</sup>を利用して実態調査を行った。併せて、支川に設置している河川浄化施設の流入水、放流水を測定しその処理効果を検証した。

### 【方法】

(1) 調査地点：調査場所の概略を図 1 に示す。対象河川は上流域から農業、上水道、工業用にと繰り返し利用され利水率が高く、しかも流域の下水道整備率は低く家庭排水による汚濁が進んでいる。

調査は中流域で本川に流れ込んでいる 2 つの支川と下流地点の合計 4 箇所で行った。A 支川の流域は大半を農業用地、住宅地が占めているが、採取地点の上流側に小規模な食品加工場が立地している。この地点には本川への流入前に土壌による河川浄化施設が設置されており、その流入・放流地点を No1・No2 とした。

B 支川の流域も農業用地、住宅地が混在しているが、採水地点 No3 の約 500m 上流部にし尿処理施設の放流口がある。また、本川の河口部から約 8km 上流の地点を No4 とした。この地点は、本川の最下流部に位置し局所的な汚染は見られない。流域は農業・商業・住宅地が混在している。

No1～3 地点では、2007 年 5 月、8 月、10 月、2008 年 2 月に、No4 地点は 10 月、2 月にそれぞれ採水を行った。

(2) 包括分析：試料 1L を陣矢らの方法<sup>2)</sup>に従って抽出、前処理し GC/MS 測定・データベースシステム<sup>1)</sup>により同定・定量を行った。

### 【結果と考察】

#### (1) 包括分析結果の概要

測定した全検体から対象の 947 物質のうち 106 物質が検出された。検出頻度が高い化合物は、n-アルカン、難燃剤のリン酸エステル類、加硫促進剤のベンゾチアゾール類、コレステロール類、PPCPs であった。なお、フタル酸類、炭素数が偶数の n-アルカン類も高頻度で検出されたが、抽出操作等での汚染の恐れがあるため<sup>2)</sup>今回の測定対象から除外した。

測定対象物質を発生源別に 5 種類に分類した場合、各分類別の検出数は、工業系(以下 IND)：11、商業・生活系(以下 B/H)：41、医薬品(以下 PPCPs)：7、農薬(以下 PEST)：47、農業・動植物系(以下 AGR)：7(検出された物質はすべてステロイド)であった。各分類別に高頻度で検出された物質は、IND：Naphthalene, Dibenzylether, B/H：n-アルカン類, Benzyl alcohol, Acetophenone, Benzothiazole, Tris-(2-chloroethyl)phosphate, Squalane, PPCPs：Menthol, Crotonamiton, Caffeine, PEST：Pyroquilon, Bromobutide, Flutolanil, AGR：Coprostanol, Cholesterol, Chorestanol, Stigmasterol であった。これらは、北九州市の河川調査<sup>3)</sup>や全国 11 河川での調査<sup>4)</sup>の検出例とほぼ同様の結果であった。

#### (2) 地点別濃度

各地点の季節別化学物質濃度を図 2 に示す。地点別の総濃度は地点 No1 と No3 はほぼ同レベルであり最大値は 5 月で、各々 81  $\mu\text{g/L}$ 、88  $\mu\text{g/L}$  であった。この値は、全国の河川調査で得られた検出最大値 317  $\mu\text{g/L}$ <sup>4)</sup>の約 40%程度であっ

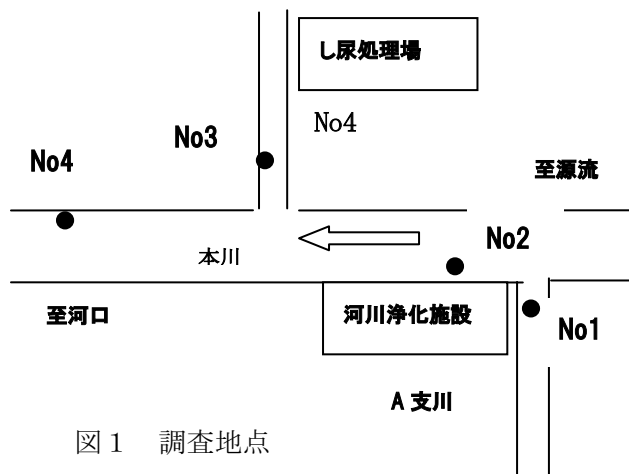


図 1 調査地点

### Study on 900 chemicals in river water by comprehensive analysis.

K. Haraguchi<sup>1)</sup>, K. Iida<sup>2)</sup>, T. Koezuka<sup>3)</sup>, D. Jinya<sup>4)</sup>, K. Kadokami<sup>4)</sup>: 1) Kitakyushu City inst. of Environmental Sciences, 1-2-1 Shinike, Tobataku, Kitakyushu 802-0082, Phone +81-93-882-0333, Fax:+81-93-871-2535, 2) Kitakyushu City Environmental Bureau, Environmental Inspection Division, 1-1 Jyounai, Kokurakitaku, Kitakyushu 803-8501, Phone +81-93-582-2177, 3) Kitakyushu City Public Health Center, 15-1, Tsutsui, Yahatanisiku, Kitakyushu 806-0032, Phone +81-93-642-1441, 4) The University of Kitakyushu, 1-1 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu 808-0135, Phone +81-93-695-3739

た。No4 は 10 月・2 月のみの比較であるが、10 月は No3 と同程度、2 月は No2 より高めであった。季節別では、5 月の総量が最も高くその他の季節の総濃度は 5 月の 1/2~1/4 で大きな変動は見られなかった。5 月の高濃度については、各採水日の雨量や流量を検討した結果、降雨によるものではないと考えられるが原因は不明である。今後のデータの集積が必要である。地点別では、No1 は AGR が高く全体に占める割合も高い。次いで B/H、PPCPs が同程度であった。これは支川 A の流域が主に農業、住宅地であり、生活排水や農業用水の流入によるものと考えられる。No3 では AGR と B/H がほぼ同レベルで AGR のなかでも非自然発生の Cholestane が検出されている。また、PPCPs も B/H に次いで高く、上流にあるし尿処理場からの放流水の影響を受けているものと考えられる。No4 では AGR の比率は少なく B/H と PPCPs が大半を占めた。IND はすべての検体において非常に低濃度で全体に占める割合も 0.3~1.4%であった。また、PEST は使用量の多い 8 月に高めであったが全体的に低濃度であった。しかし、検出されたすべての物質の水生生物に対する予測無影響濃度を越えたものは 3 種類の PEST で Fenobucarb, Chlorpyrifos methyl, Fenitrothion であった。

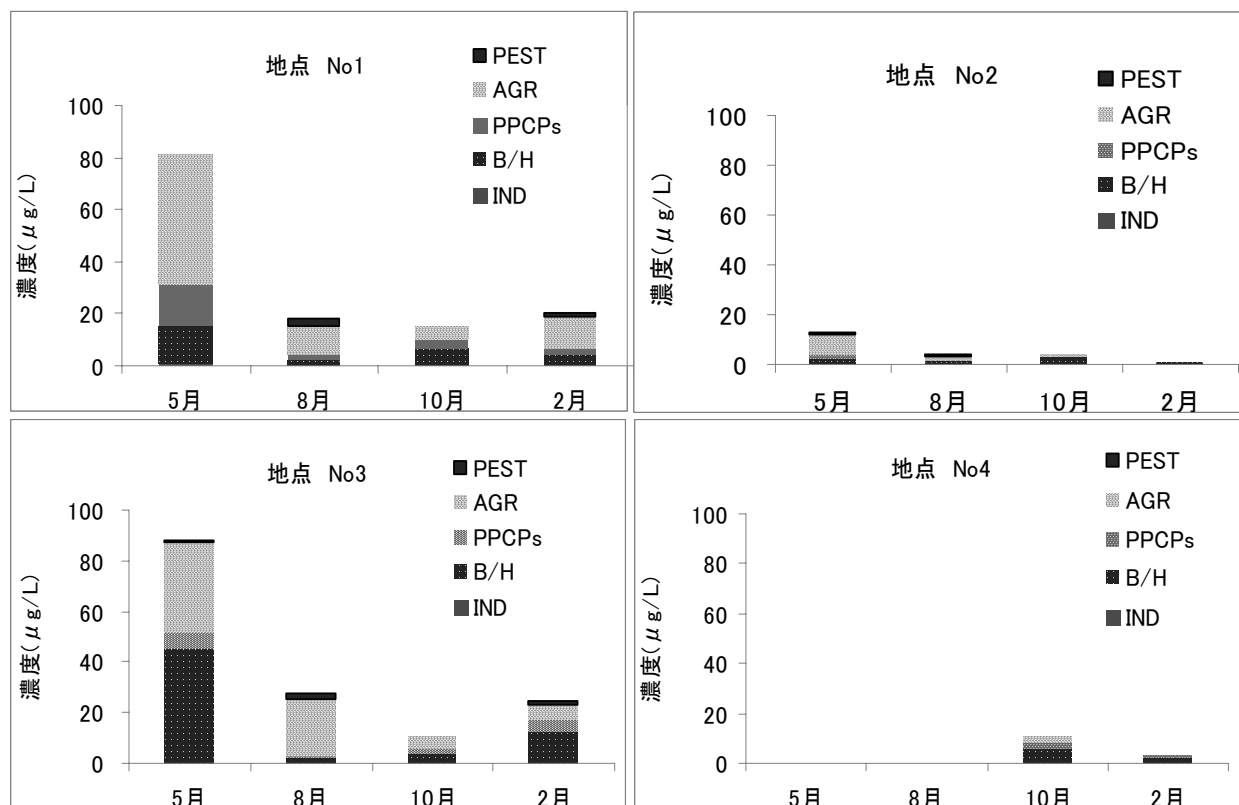


図2 各地点の季節別物質分類毎の検出濃度 μg/L

### (3)河川処理施設の効果

A 支川の処理施設の処理状況を見ると、平均の除去率は 80~90%と非常に効率が高かった。ただし、8 月の除去率は AGR 以外は 58~73%と他の季節よりも幾分低めであった。処理効率が高かった物質は、Quinoline, BenzoThiazole, Caffeine や Cholesterol などのステロイド類であった。

#### 【結論】

対象河川からは 106 種類の化学物質が検出された。総濃度は全国河川の最高濃度に比べ約 1/4 程度であった。流域からの家庭排水・農業用水が流入する支川では AGR が高く、上流にし尿処理場のある支川では、PPCPs, B/H が高濃度であった。全体的に IND を発生源とする物質の濃度は非常に低濃度であった。対象河川の汚染は生活系、農業系によるものであることが化学物質の検出状況からも示唆された。河川処理施設での処理効果は非常に高く、検出総濃度に対し平均で 80~90%の除去率を示した。

#### 【参考文献】

- 1 K. Kadokami et al., *J. Chromatogr A*, 1089, pp219-226, 2005.
- 2 陣矢ら, 第 16 回環境化学討論会講演要旨集(演題番号 P155) 2007.
- 3 陣矢ら, 第 4 回 A77 研究発表会講演要旨集 1997.
- 4 門上ら, 第 41 回日本水環境学会年会講演集 (p601) 2007.

# 日本における淡水魚中のポリ臭素化ジフェニルエーテル蓄積量調査

梶原葉子

○岩村幸美, 陣矢大助 (北九州市立大学アクア研究センター)

門上希和夫 (北九州市立大学大学院国際環境工学研究科)

第 17 回環境化学討論会

平成 20 年 6 月 (神戸市)

## 【はじめに】

臭素系難燃剤であるポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)は、生産量は減少傾向にあるものの、難分解性で残留性が高く、環境中や野生生物、ヒトへの蓄積が明らかになっている。我々は、日本に生息する淡水魚(ギンブナ)を対象に難分解性化学物質の蓄積量調査を実施しており、これまでにダイオキシン類及び有機塩素系農薬類の調査を行っている<sup>[1][2]</sup>。今回は、保存試料を用いてPBDEs蓄積量を調査した結果を報告する。

## 【調査方法】

### (1) 調査地点及び採取試料

日本全国の河川及び湖沼 14 地点を選定して試料を採取した。平成 15 年～平成 17 年の秋期に、体長 20～25cm のギンブナ(琵琶湖のみニゴロブナ)を各地点 30 個体以上採取し、筋肉部を等量混合して分析に供した。また、産卵期の性差及び卵への移行を調査するため、調査地点の 1 つである北九州市の紫川で平成 15 年 4 月にオス 10 個体と産卵前のメス 20 個体を採取し、それぞれの筋肉部を等量混合したもの及び卵塊について分析を行った。

### (2) 分析方法

分析は、杉山らの方法<sup>[3][4]</sup>を参考に、図 1 に示すフローチャートに従って行った。試料 20g にサロゲート物質(<sup>13</sup>C ラベル化物)を添加し、1MKOH-エタノールを加えて 15 時間室温アルカリ分解した。分解液にヘキサン及び精製水を加えて抽出後、硫酸処理、フロリジルカラムクリーンアップ及び Supelclean Sulfoxide カートリッジカラムによるクリーンアップを経て、高分解能 GC/MS-SIM(JEOL JMS-700、分解能 10,000 以上)で測定した。GC/MS 測定条件は環境省化学物質分析法開発調査報告書<sup>[4][5]</sup>に準じて設定し、1、4～6 臭素化物と 2、3、7～10 臭素化物の 2 回に分けて測定を行った。

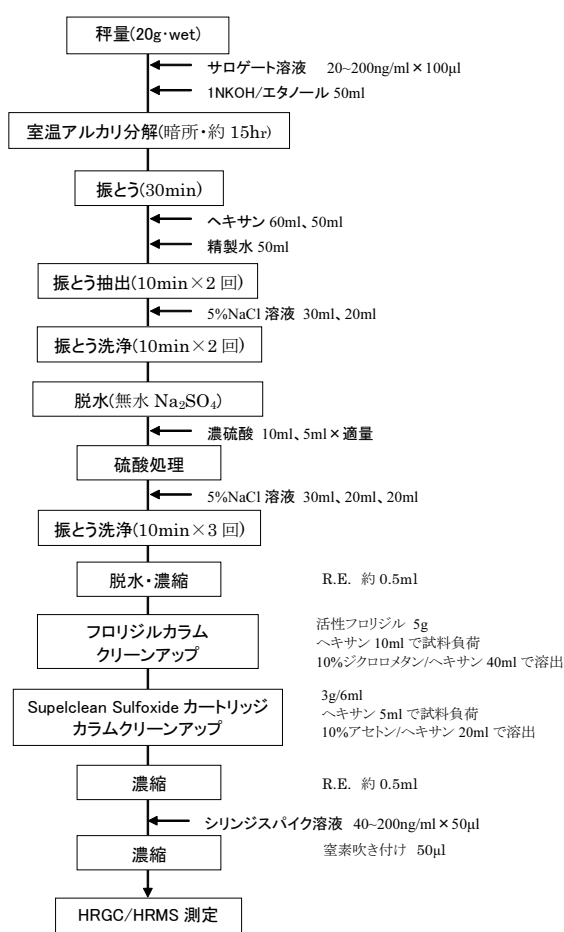


図 1 分析法フローチャート

## Nationwide study of polybromodiphenylethers in *Carassius auratus langsdorffii* (crucian carp) in Japan

Tomomi IWAMURA<sup>1</sup>, Daisuke JINYA<sup>1</sup>, Kiwao KADOKAMI<sup>2</sup>, Yoko KAJIWARA<sup>3</sup> <sup>1</sup>Aqua Reserch Center, The University of Kitakyushu, <sup>2</sup>Graduate School of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, <sup>3</sup>Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences, <sup>1,2</sup>Hibikino1-1, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135, TEL +81-93-695-3739, FAX +81-93-695-3787, <sup>3</sup>Shin-ike 1-2-1, Tobata, Kitakyushu, Fukuoka 804-0082, TEL +81-93-882-0333, FAX +81-93-871-2535, <sup>1</sup>Email: t-iwamura@env.kitakyu-u.ac.jp

## 【結果及び考察】

### (1) クリーンアップの検討

当初はフロリジル及びシリカゲルカラムを用いたクリーンアップを検討したが、精製が不十分であった。魚試料中の PBDEs 分析に DMSO/ヘキサン分配が有効である<sup>[6]</sup>ことから、Supelclean Sulfoxide カートリッジカラム (3g/6ml) の使用を検討した。その結果、10%アセトン/ヘキサン 20ml で 77-104%回収できた。溶出パターンを図 2 に示す。そこで、ヘキサン 5ml を用いて試料を負荷し (Fr. 1、保存用)、10%アセトン/ヘキサン 20ml (Fr. 2、GC/MS 測定用) で溶出することとした。対象物質を 5~25ng 添加した試料の 4BDEs の SIM クロマトグラムを図 3 に示す。ロックマスの落ち込みは見られず、良好な結果が得られた。

### (2) ギンブナ筋肉中の PBDEs 濃度

ギンブナ筋肉中の PBDEs 濃度 (脂肪重量換算) を図 4 に示す。大都市及び中小都市の一部で高濃度の PBDEs が蓄積されていた。一方、八郎潟、霞ヶ浦及びリモート地では低い値を示した。異性体別では、全地点で 2, 2', 4, 4'-TeBDE (#47) が最も高濃度であった。他は、2, 4, 4'-TriBDE (#28)、2, 2', 4, 4', 6-PeBDE (#100)、2, 2', 4, 4', 5, 6'-HexBDE (#154) が主に検出された。1BDEs、8BDEs、9BDEs 及び 10BDE はすべての地点で検出されなかった。

本調査は、環境省「内分泌かく乱物質に関する日韓共同研究」の一環として、国立環境研究所及び釜山大学と共同で行った。

## 【参考文献】

- [1] Yoko Kajiwara, Nobuhisa Kashiwagi, Kiwao Kadokami: Chemosphere, 69, 1177-1187 (2007)
- [2] 岩村幸美、陣矢大助、門上希和夫、福本真紀、布川徹、肥塚隆男: 第 16 回環境化学討論会講演要旨集 (2007)
- [3] 杉山広和、剣持堅志、吉岡敏行、浦山豊弘、藤原博一、林隆義: 岡山県環境保健センター年報, 28, 23-31 (2004)
- [4] 環境省環境保健部環境安全課: 平成 16 年度化学物質分析法開発調査報告書 (2005)
- [5] 環境省環境保健部環境安全課: 平成 14 年度化学物質分析法開発調査報告書 (2003)
- [6] Yuki Ashizuka, Reiko Nakagawa, Kazuhiro Tobiishi, Tsuguhide Hori, Takao Iida: J. of Agric. Food Chem., 53, 3807-3813 (2005)

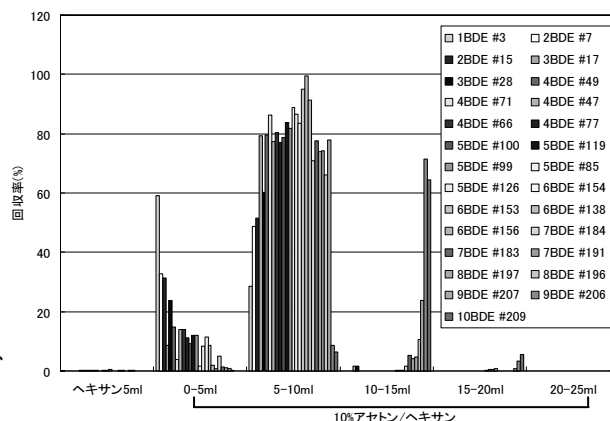


図 2 Supelclean Sulfoxide からの溶出パターン

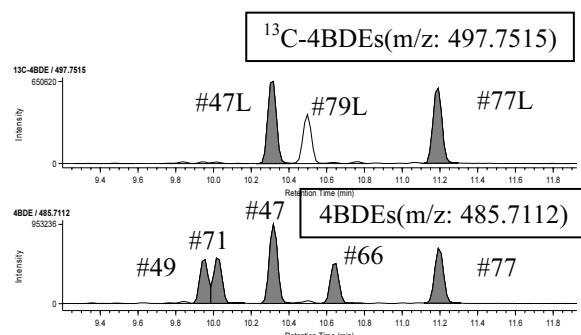


図 3 ギンブナ(八郎潟、5-25ng 添加)の SIM クロマトグラム

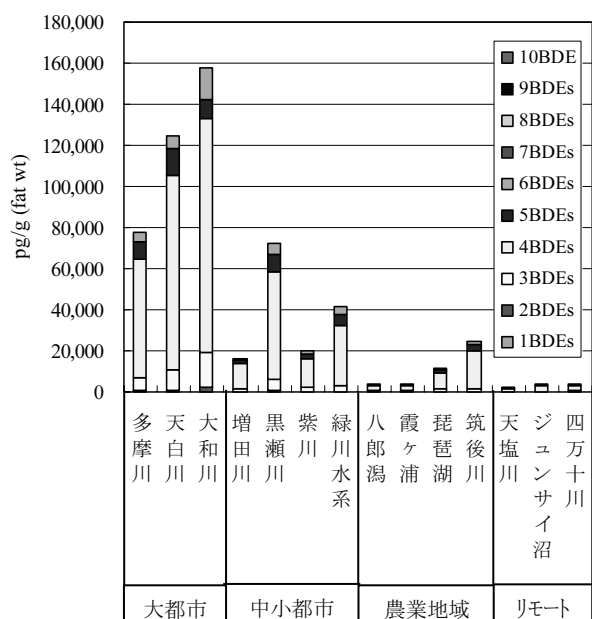


図 4 ギンブナ筋肉中の PBDEs 蓄積量 (pg/g、脂肪重量換算)

# 北九州市における光化学オキシダントの汚染特性解明調査

○寺師朗子、原口公子

第1回北九州市立大学アクア研究センターとの合同発表会

平成20年8月（ウエル戸畑）

## 1 はじめに

近年、光化学オキシダント濃度は上昇傾向にあり、120ppbを越えて光化学スモッグ注意報の発令回数が増加するなど全国各地で問題となっている。本市においても2007年（10年ぶり2回目の発令）、2008年と2年連続して注意報の発令があり、特に2007年5月8、9日は西日本や関東地方など広域での発令となった。この原因については、五島や壱岐など離島においても高濃度が観測されていることや高濃度域が西から東に移っていることなどから、中国大陸からの移流の影響が大きいと考えられている。

一方、NO<sub>x</sub> 排出源となる工場を多く抱える本市としては、地域内で発生するオキシダントにより、他の地域より高濃度になる可能性もあるため、広域におけるオキシダントの挙動に加え、地域における汚染特性の解明が必要である。

## 2 調査方法

2007年度の本市14箇所の自動観測点（図1）の測定データを用いて、解析を行った。

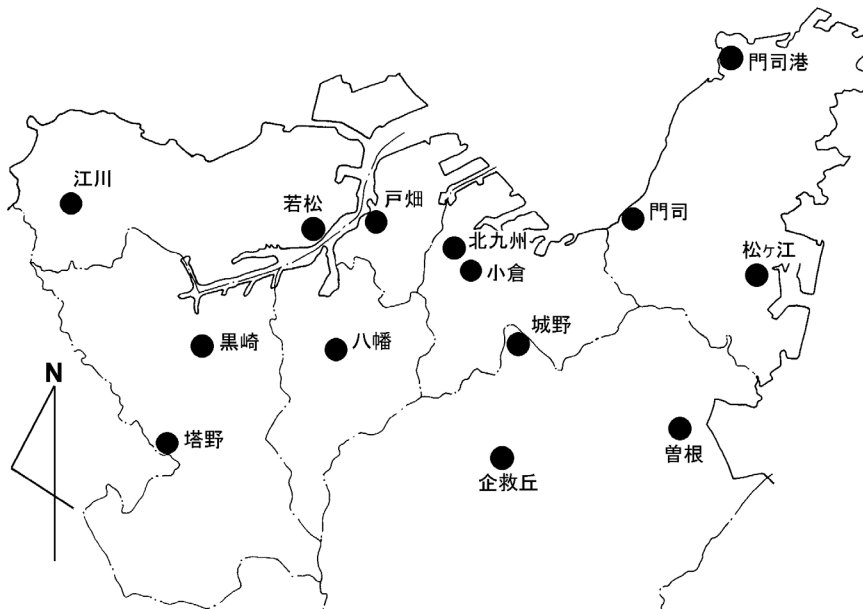


図1 市内大気観測局

### 3 結果と考察

#### 3-1 オキシダント濃度レベル

図2に2007年度の観測点ごとのオキシダント濃度平均値の月変化を示す。

西日本地域では、夏と冬に低く、春に最大となり秋に小さな極大を示す春秋型のパターンとなることが知られており、本市の2007年の状況もほぼ同様のパターンを示したが、秋のピークについてはあまり明確ではない観測局も見られた。

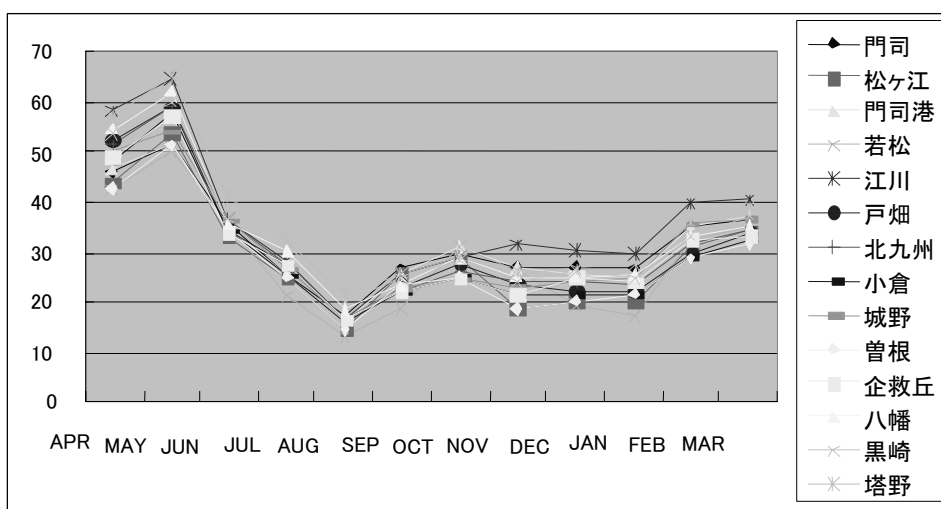


図2 OX濃度月変化

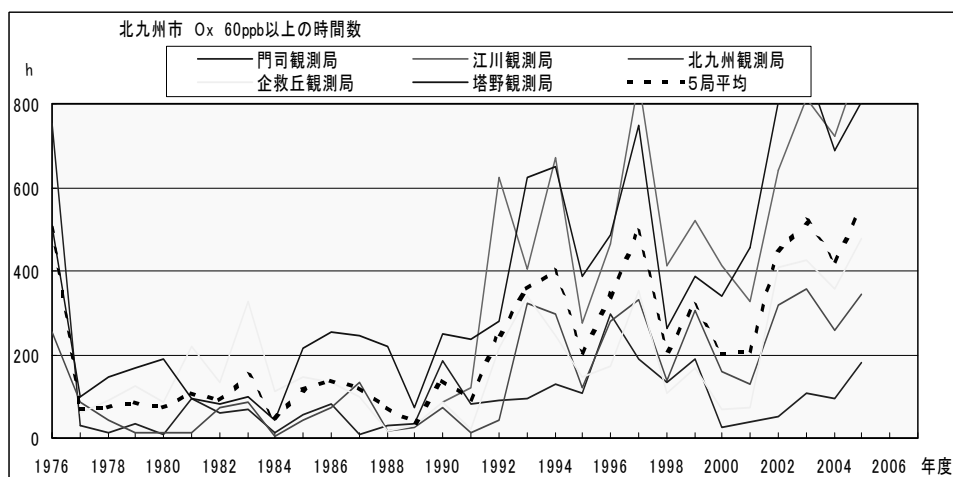


図3 60ppb以上観測時間数の経年変化  
(2007年度C型共同研究報告書より)

高濃度（60ppb以上）出現の時間数は、14局の平均で840時間となり、図3の経年変化（1976年から2005年までの5局のデータ）と比較して、さらに増加していた。高濃度出現時間は春に集中しており、4、5月で全体の71%を占め、3-6月では87%となった（いずれも14局平均）。



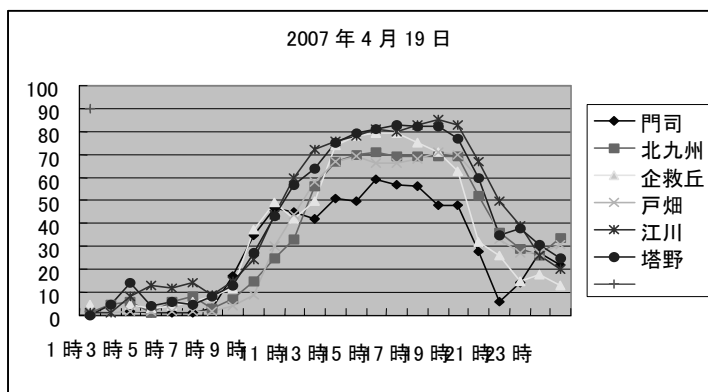
### 3-2 一日の濃度変化

平均濃度の最も高い4,5月の一日の濃度変化の例を図4に示す。

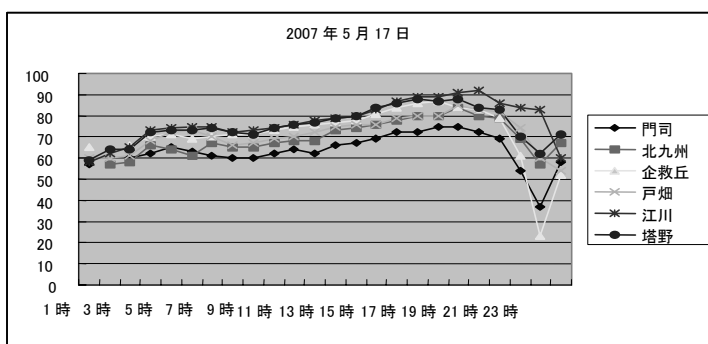
夜低く昼間に高いパターン

(a) (オキシダントは日射による光化学反応で生成するため、通常のパターンと考えられる)のほか、夜になっても高濃度が継続するパターン(b, c)も多く見られた。このような昼間に明確なピークを示さないパターンの出現率は、夏場(7, 8, 9月)には少なく(20%以下)、濃度レベルの差はあるが春秋冬には(晴天日のデータで)50%程度見られた。

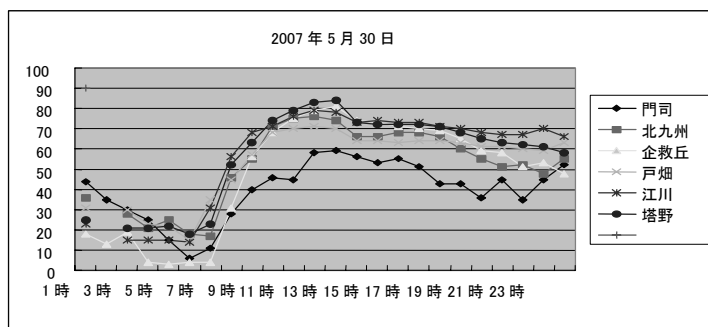
一方、7-9月では多くが図5に示すような濃度変化を示した。夏場は成層圏からのオゾン降下も少なく、太平洋高気圧に覆われることが多いため、大陸からの移流(西風)の影響を受けることも少ないと考えられることから、この季節のデータを詳しく解析することで地域的汚染の寄与率に関する知見が得られるのではないかと考えられる。



(a)



(b)



(c)

図4 2007年4,5月に観測された一日のOX濃度変化(例)

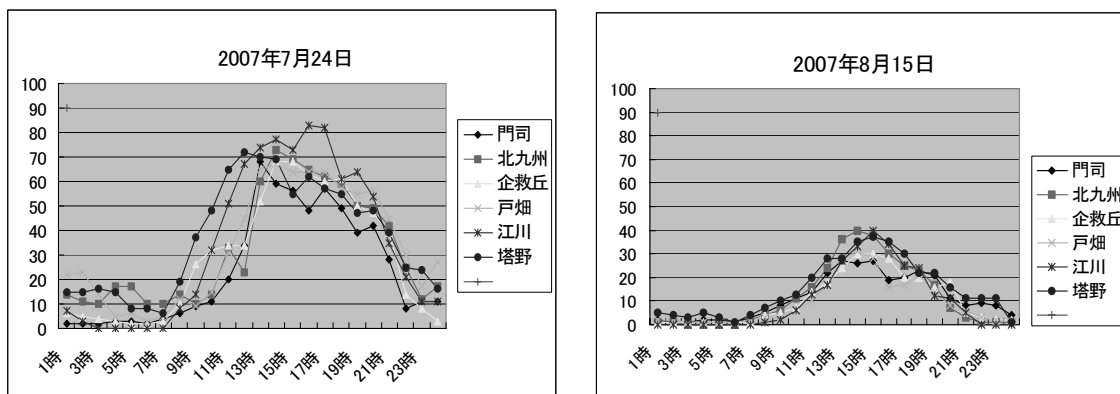


図5 2007年7,8月に観測されたOX濃度変化(例)

図6は局ごとの1日の時間変化を年間平均値で示したものである。江川と塔野が他の観測局に比べて高濃度を記録した。また、このグラフの形状から、昼と夜の差の大きい地点と少ない地点とに分けることができた(図6(a)、(b))。

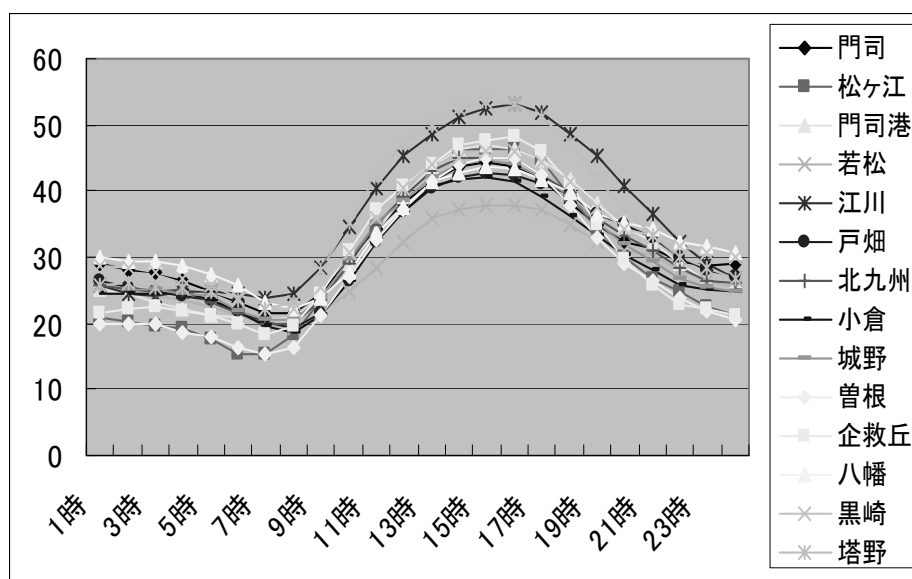


図6 観測局(14局)におけるOX時間変化(年平均)

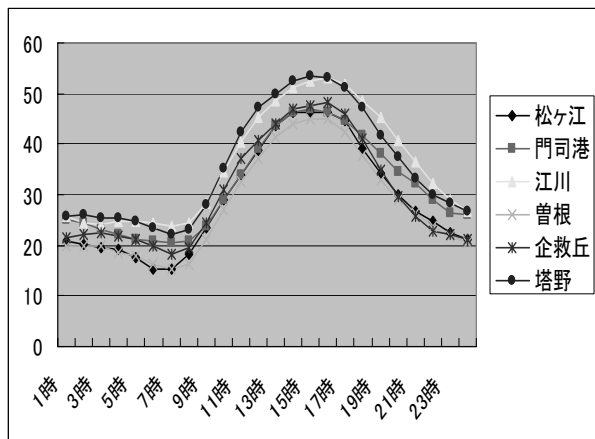


図 6(a) OX 時間変化 (6 局)

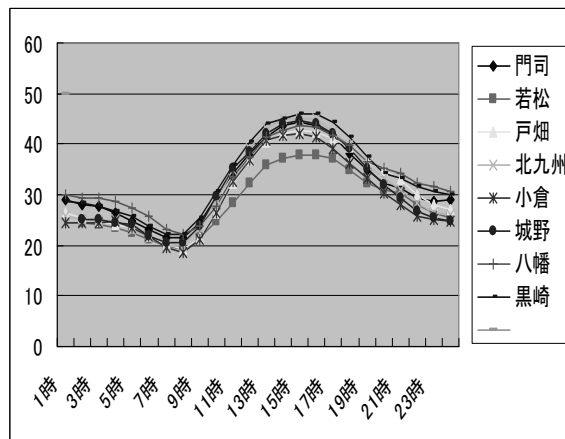


図 6(b) OX 時間変化 (8 局)

差の大きいグループには、市の西側に位置する江川・塔野と東側に位置する門司港、松ヶ江、曾根、企救丘が含まれていた。これらの地域はいずれも海に近い、もしくは海陸風の影響を受けやすい地形であることを特徴としている。夜間の陸から海への風がスムーズに流れ、オキシダントが海に運ばれ、夜間濃度が低くなる結果と考えられる。

### 3-3 オキシダント濃度と風

表 1 に、各観測局におけるオキシダント高濃度観測時の風向の割合をまとめた。

いずれの観測局においても、西よりの風のときに高濃度オキシダント出現率が高いことが分かる。

一般にオキシダント濃度は、海風の影響を受けやすい地域で高濃度となることが知られており、本市における 1986 年の調査でも、曾根、企救丘の東側の観測局では、東風（海風）の吹くときにオキシダント高濃度が観測されると報告されていた。今回の解析では、曾根において東風のときの割合が高いものの、全体として西風（西南西から北西）のときの割合が大きく上回った。また、塔野では北西の風（海風）のときに高濃度オキシダントが観測される傾向は変わらないものの、今回の調査では南風（陸風）のときにも多く観測された。この 20 年間で汚染傾向が変わってきているものと考えられる。

なお、江川観測局では、春季の高濃度オキシダントが観測された時間と風速との間に関連が見られた。表 2 に 4 月の数日間の事例を示す。網掛け部分はオキシダント濃度 60ppb 以上及び風速 0.5m/s 以上を示している。オキシダントが風で運ばれ、風が止むと減少していく様子が伺える。

## 4 まとめ

- ① 2007 年度のオキシダント濃度の季節変化・時間変化について解析したところ、ここ数年の傾向である 60ppb 以上の高濃度出現率が増加していた。
- ② 一日の濃度変化のパターンから昼夜の差の大きい 6 局と少ない 8 局に分類できた。6 局はいずれも海風の影響を受けやすいとされる地区であった。
- ③ 高濃度 (60ppb 以上) を観測した時間の風向を調べると、約 70% が西よりの風となっていた。1986 年の本市における調査報告 (海風のときに高濃度となる) とは異なった結果であり、汚染傾向が変わってきていることが示唆された。

表 1 OX 濃度 60ppb 以上観測時の風向 (%)

	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW
門司	2 (3)	1 (4)	5 (8)	4 (8)	10 (12)	3 (4)	1 (4)	1 (3)	2 (2)	5 (5)	14 (9)	12 (8)	6 (6)	8 (6)	17 (11)	8 (7)
松ヶ江	3 (7)	1 (3)	1 (4)	5 (7)	6 (8)	3 (4)	1 (2)	2 (2)	2 (3)	3 (8)	5 (15)	12 (9)	19 (9)	16 (7)	13 (7)	6 (5)
門司港	0 (1)	2 (1)	3 (3)	12 (19)	7 (16)	3 (5)	1 (4)	1 (3)	1 (4)	1 (2)	2 (2)	11 (11)	51 (26)	2 (1)	2 (1)	0 (0)
若松	14 (8)	4 (4)	1 (3)	1 (6)	1 (3)	1 (2)	2 (7)	2 (6)	1 (6)	5 (8)	17 (11)	11 (11)	6 (5)	6 (4)	11 (6)	18 (7)
江川	7 (5)	5 (5)	5 (10)	1 (3)	2 (4)	3 (4)	4 (5)	3 (10)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2 (2)	43 (34)	20 (15)	6 (4)
戸畑	1 (3)	0 (2)	0 (2)	0 (3)	1 (6)	7 (23)	1 (4)	2 (2)	3 (4)	34 (20)	10 (8)	2 (2)	1 (1)	2 (1)	6 (3)	30 (15)
北九州	4 (4)	1 (4)	1 (4)	0 (2)	2 (4)	4 (4)	5 (7)	5 (14)	5 (15)	4 (4)	3 (3)	12 (5)	11 (7)	13 (10)	15 (8)	15 (7)
小倉	9 (8)	2 (4)	0 (2)	1 (2)	4 (3)	7 (7)	2 (16)	4 (13)	6 (7)	4 (3)	5 (3)	21 (10)	9 (7)	5 (3)	15 (7)	6 (5)
城野	7 (5)	2 (3)	1 (2)	1 (1)	0 (1)	3 (2)	4 (6)	4 (5)	7 (8)	5 (18)	4 (11)	5 (5)	14 (7)	16 (8)	13 (9)	13 (8)
曾根	4 (3)	3 (4)	1 (3)	4 (11)	15 (18)	2 (3)	1 (2)	0 (1)	1 (1)	1 (2)	4 (6)	19 (18)	13 (8)	7 (6)	19 (12)	6 (3)
企救丘	4 (2)	6 (11)	7 (16)	2 (4)	0 (2)	1 (1)	3 (6)	3 (7)	2 (5)	4 (4)	5 (4)	14 (10)	21 (13)	12 (6)	10 (4)	6 (3)
八幡	12 (7)	6 (4)	1 (2)	0 (2)	2 (6)	3 (13)	1 (5)	0 (4)	2 (10)	3 (2)	5 (3)	9 (5)	24 (11)	17 (14)	7 (6)	7 (4)
黒崎	4 (4)	1 (3)	1 (6)	1 (8)	3 (9)	2 (3)	0 (1)	0 (0)	1 (2)	15 (16)	19 (17)	12 (7)	9 (6)	9 (7)	11 (6)	10 (5)
塔野	8 (8)	1 (3)	0 (2)	2 (2)	3 (4)	4 (5)	3 (4)	3 (5)	19 (31)	3 (5)	6 (4)	9 (5)	8 (5)	4 (4)	10 (5)	17 (8)

上段 : OX濃度60ppb以上を観測した時間における風向 (%)  は10%以上  
 下段 : 全観測時間における風向 (%)

表 2 オキシダント濃度と風速 (江川観測局)

項目	単位	月	日	01h	02h	03h	04h	05h	06h	07h	08h	09h	10h	11h	12h	13h	14h	15h	16h	17h	18h	19h	20h	21h	22h	23h	24h
OX	PPB	4	9	71	56	40	32	26	17	7	18	39	74	93	93	95	97	98	98	97	93	87	71	61	58	39	30
WS	0.1m/s	4	9	1	0	1	0	0	0	0	2	5	16	18	25	23	25	23	15	18	11	3	0	0	0	0	0
OX	PPB	4	10	30	22	18	16	15	13	11	16	16	26	45	52	64	83	92	90	90	91	80	68	48	40	39	27
WS	0.1m/s	4	10	0	0	0	0	0	0	1	2	3	5	10	16	17	12	13	16	12	6	1	0	0	0	0	0
OX	PPB	4	11	10		5	9	16	12	8	9	34	85	81	94	94	92	89	91	91	94	92	90	72	61	48	29
WS	0.1m/s	4	11	0	0	0	0	0	0	0	1	11	14	19	19	22	20	23	22	26	17	10	2	2	0	0	0
OX	PPB	4	12	23	30	26	28	21	18	15	16	21	58	55	82	75	88	108	111			87	63	47	33	47	48
WS	0.1m/s	4	12	0	0	0	0	0	0	2	5	5	5	14	19	15	12	11	8	7	0	0	0	0	0	0	2
OX	PPB	4	13	56	56	61	67	64	64	66	66	63	63	63	64	66	67	69	66	61	68	71	76	76	77	79	79
WS	0.1m/s	4	13	1	3	5	5	6	7	10	10	11	10	9	11	12	12	12	16	13	21	18	10	13	11	10	12
OX	PPB	4	14	73	70	70	69	67	66	65	68	76	81	86	89	94	98	103	106	109	109	105	85	71	60	53	50
WS	0.1m/s	4	14	8	14	11	11	9	2	7	14	19	20	19	18	21	19	16	15	14	6	1	1	0	0	0	0
OX	PPB	4	15	50	52	45	47	45	42	42	47	57	68	81	86	89	90	92	93	95	93	92	102	97	93	84	75
WS	0.1m/s	4	15	0	0	0	0	0	0	1	1	2	6	16	20	18	25	20	20	14	11	5	3	9	7	3	0

# 日本における淡水魚中の残留性有機汚染物質 (POPs) 蓄積状況

梶原葉子

○岩村幸美、陣矢大助（北九州市立大学アクア研究センター）

門上希和夫（北九州市立大学大学院国際環境工学研究科）

第1回北九州市立大学アクア研究センターとの合同発表会

平成20年8月（ウェル戸畑）

## 1 はじめに

ダイオキシン類等の残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants、以下 POPs) は、汚染の拡大を防止するために2004年に発効したストックホルム条約で製造・使用が原則として禁止され、その効果を確認するため経年変化が調べられている。日本においても、環境省による「POPs モニタリング調査」等が行われ、環境中の存在量が明らかになりつつあるが、淡水域を対象とした調査は少ない。そこで我々は、条約発効時における日本の淡水域での POPs 汚染レベルや地域差の把握、発生源推定を目的として、統一した調査法を用いて日本全国の淡水魚を調査した。また、産卵期における性差についても検討したので併せて報告する。

## 2 調査方法

### 2・1 調査地点及び採取試料

調査地点は、地理的分布、産業や人口及び対象魚の生息を考慮して図1の14地点とした。調査対象生物は、日本全国に広く分布するギンブナ *Carassius auratus (gibelio) langsdorfii* とした。ギンブナは、河川下流の淀みや支流の合流点に近い水域、平地の低湿地帯や沼地に生息する。メスだけで子孫を残せるため、生息しているギンブナのほとんどがメスである。繁殖期は4月～6月で、食性は雑食性である。2003年から2005年の秋期に、体長20～25cmのギンブナ（琵琶湖のみニゴロブナ）を各地点30個体以上採取し、筋肉部を等量混合して分析に供した。

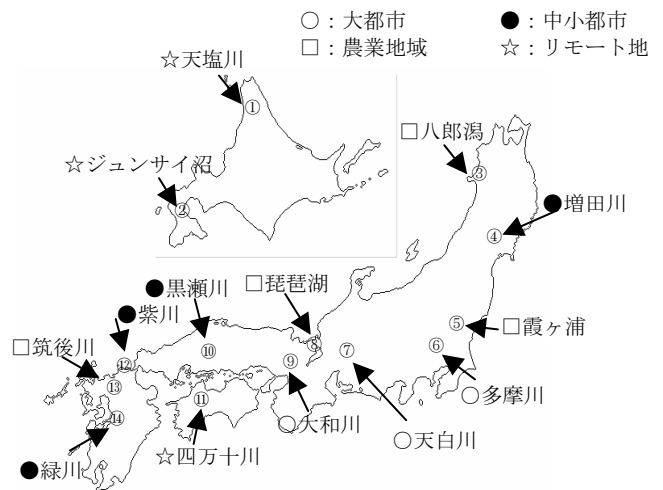


図1 試料採取地点

また、産卵期の性差及び卵への移行を調査するため、北九州市の紫川で、2003年4月にオス10個体と産卵前のメス20個体を採取し、それぞれの筋肉部を等量混合したもの及び卵塊を分析した。

調査対象物質は、POPs 条約で指定されているダイオキシン類 {ポリ塩化ジベンゾジオキシン (PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF)、コプラナーPCB (Co-PCB)}、DDT 類 (*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD)、クロルデン類 (*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル、*cis*-ノナクロル、オキシクロルデン)、ドリン類 (アルドリン、ディルドリン、エンドリン)、ヘプタクロル類 (ヘプタクロル、*trans*-ヘプタクロルエポキシド、*cis*-ヘプタクロルエポキシド)、ヘキサクロロベンゼン (HCB)、マイレックス、

POPs 候補物質であるヘキサクロロシクロヘキサン類 ( $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -HCH)、ポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs、1~10 臭素化物) とした。

## 2・2 分析方法

### 2・2・1 ダイオキシン類

ダイオキシン類の分析は、「食品中のダイオキシン類およびコプラナーPCBs の測定法暫定ガイドライン (厚生省 1999)」に準拠して行った。ホモジナイズした試料 100g を 1MKOH-エタノール溶液でアルカリ分解後、クリーンアップスパイクを添加し、ヘキサンで抽出した。抽出液を硫酸洗浄した後、多層シリカゲル、アルミナ及び活性炭分散シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、シリンジスパイクを添加して高分解能 GC/MS (日本電子 JMS-700、以下同じ) で測定した。

### 2・2・2 有機塩素系農薬類

有機塩素系農薬類は、「POPs モニタリング調査方法 (環境省 2005 年度)」に準拠して分析した。ホモジナイズした試料 20g にサロゲート物質を添加してよく混合し、アセトンを加えて振とう抽出した。遠心分離後、上澄液を回収し、残渣はジクロロメタンでソックスレー抽出した。アセトン抽出液とジクロロメタン抽出液を合わせて 5%NaCl 溶液を加えて振とうし、有機層を分離して脱水した。ヘキサンを加えて濃縮後、フロリジルカラムクリーンアップを行い、シリンジスパイクを加えて高分解能 GC/MS で測定した。

### 2・2・3 PBDEs

PBDEs の分析法は、環境省の「化学物質分析法開発調査報告書 (2003、2004 年度)」を参考にした。ホモジナイズした試料 20g にサロゲート物質を添加してよく混合し、1M KOH-エタノール溶液を加えてマグネチックスターラーで攪拌しながら 15 時間以上室温アルカリ分解した。ヘキサン及び精製水を加えて抽出・脱水後、硫酸洗浄を行った。さらに、フロリジルカラム及び Sulfoxide カートリッジカラムで精製し、シリンジスパイクを加えて高分解能 GC/MS で測定した。なお、一部の物質が光分解しやすいため、可能な限りアルミホイルで遮光して全操作を行った。

## 3 結果及び考察

### 3・1 調査地点毎の濃度レベル及び同族体・異性体構成比

#### 3・1・1 ダイオキシン類

脂肪重量当たりのダイオキシン類の毒性 (TEQ) 濃度を図 2 に、調査地点毎の TEQ の構成比を図 3 に示す。リモート地において、他の地域より低い濃度が得られたが、その他の地点では地域による特徴は見られなかった。全調査地点の平均値は、湿重量換算で 0.57 pgTEQ/g、脂肪換算で 47.5pgTEQ/g であり、環境省が 2004 年度に実施した「臭素系ダイオキシン類調査結果」における塩素系ダイオキシ

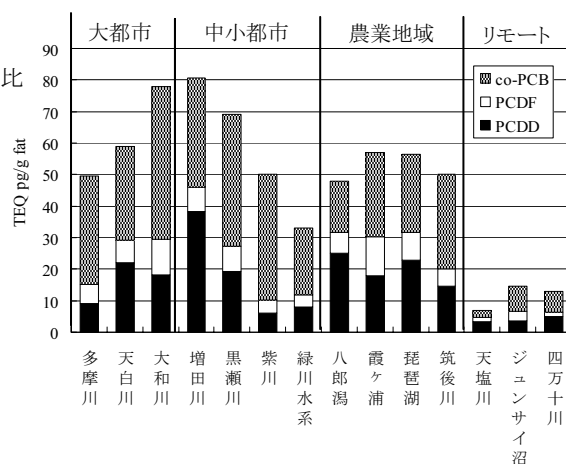


図 2 調査地点毎のダイオキシン類の TEQ 濃度

ン類測定結果（ギンプナ、0.75及び0.25pgTEQ/g、湿重量換算）と同程度であった。TEQ濃度はリモート地を除く全国でほぼ同レベルであったが、その組成は異なっていた。PCDD及びPCDFの異性体濃度構成から発生源を推定し、さらにクラスター分析を行った結果、各調査地点は燃焼由来、過去に使用されていた除草剤であるCNP由来、燃焼及びCNP両方の影響、その他の4つに分類された。Co-PCBの異性体組成は、いずれの地点もPCB製品に類似したパターンを示した。

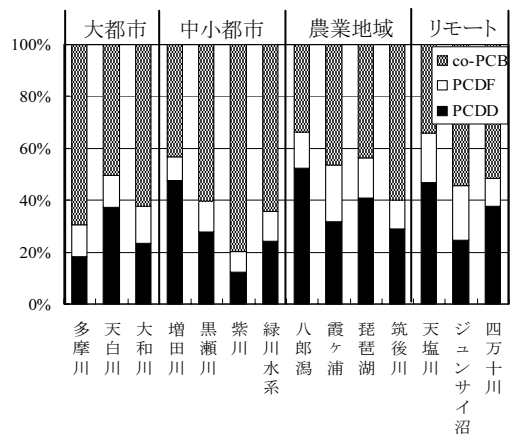


図3 ダイオキシン類のTEQ濃度構成比

### 3・1・2 有機塩素系農薬

有機塩素系農薬類濃度(脂肪重量換算)を図4に、物質群別濃度構成比を図5に示す。クロルデン類とDDT類の合計が総濃度の52%~96%を占めていた。大都市、中小都市、四万十川ではクロルデン類の割合が高く、農業地域及び北海道ではDDT類の寄与が大きかった。クロルデン類は過去にシロアリ駆除剤として使用されていたため、都市部において高濃度に残留していると考えられる。物質別では、*p, p'*-DDE、*trans*-ノナクロル、*cis*-クロルデン等が高濃度に蓄積されていた。日本国内で使用実績のないマイレックスが濃度は低いものの検出された。地点別の特徴は、多摩川においてHCBの占める割合が他の地点より顕著に高く、何らかの発生源の存在が示唆された。また、八郎湯のHCH類は、八郎湯を除く全地点の平均値の5倍から10倍高かった。

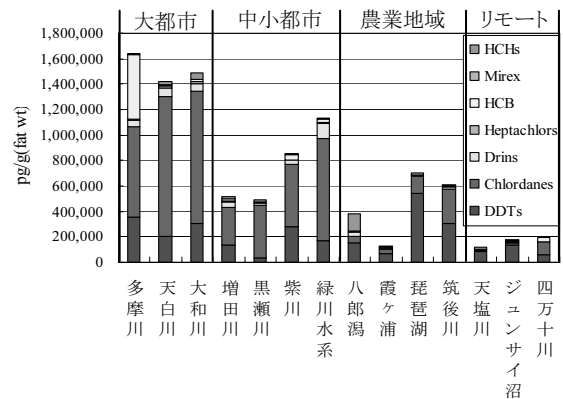


図4 調査地点毎の有機塩素系農薬類濃度

### 3・1・3 ポリ臭素化ジフェニルエーテル類

脂肪重量当たりのPBDEs濃度を図6に、同族体濃度構成比を図7に示す。大都市及び中小都市の一部で濃度が高く、八郎湯、霞ヶ浦及びリモート地では低い値を示した。PBDEsは難燃剤として家電製品のプラスチック等に広く使用されており、DeBDE、OBDE、PeBDE及びTeBDEの生産が報告されている。地域によるPBDEsの使用量や種類の差が蓄積量の差に反映されたと考えられる。PBDEs総濃度(湿重量換算)の全地点平均値は390pg/g-wetで、環境省の「臭素系ダイオキシン類調査(2006年度)」におけるギンプナ中のPBDEs濃度(790、150pg/g-wet)と同レベルの値が得られた。同族体別では、

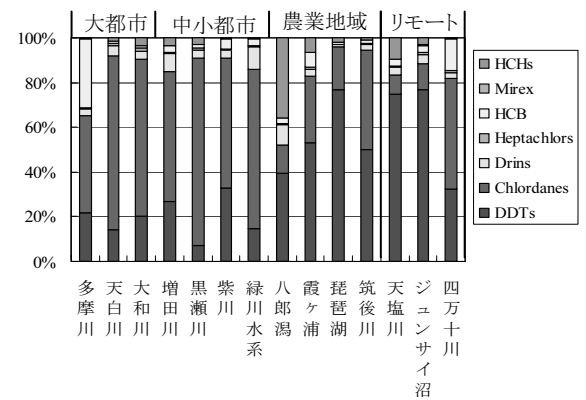


図5 有機塩素系農薬類の物質群別濃度構成比

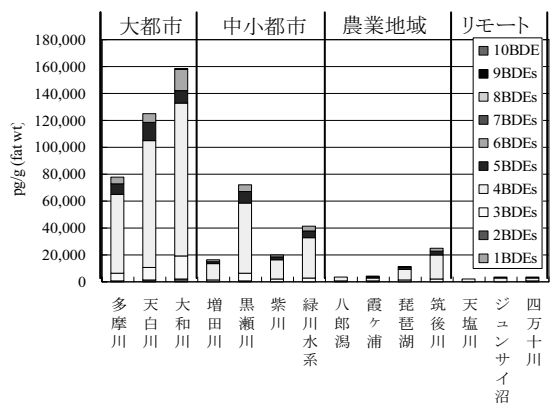


図6 調査地点毎のPBDEs濃度

いずれの地点も 4BDEs が主成分であり、総濃度の 54%~75% を占めていた。異性体別では 2, 2', 4, 4' -TeBDE (BDE-47)、2, 2', 4, 4', 6-PeBDE (BDE-100)、2, 4, 4' -TriBDE (BDE-28)、2, 2', 4, 4', 5, 6' -HexBDE (BDE-154) の順に高濃度であった。1BDEs、8BDEs、9BDEs 及び 10BDE はすべての地点で検出されなかった。臭素数の増加に伴い、分子サイズ及び疎水性が増大するため、高臭素化体は生物濃縮されにくいと報告されており、本調査においても同様の傾向が見られた。

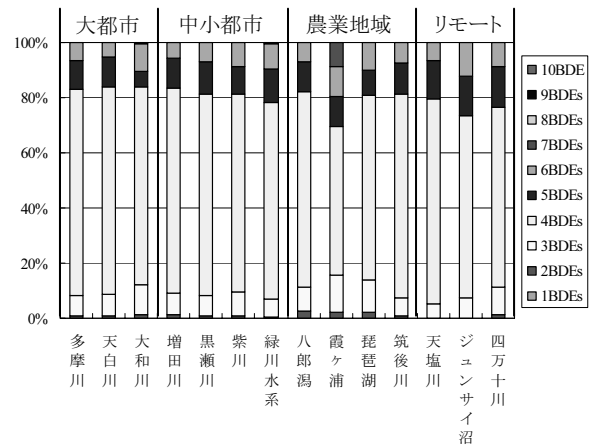
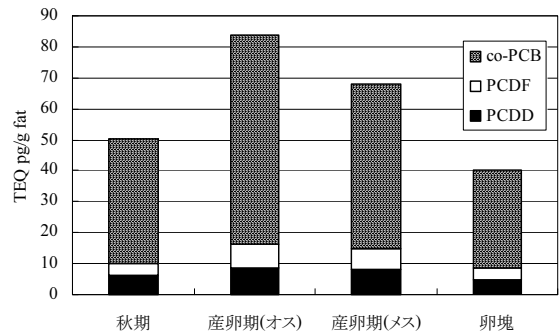


図 7 PBDEs 同族体濃度構成比

### 3・2 産卵期における性差

北九州市の紫川において秋期に採取したメス、産卵期に採取したオス、メス及び卵塊中のダイオキシン類、有機塩素系農薬類及び PBDEs の蓄積量 (脂肪換算) を図 8(a)~(c) に示す。いずれも、産卵期においてはオスよりもメス筋肉中の濃度が低く、母体からの卵への移行が示唆された。また、ダイオキシン類及び PBDEs は、秋期よりも産卵期の方が高濃度であった。一方、有機塩素系農薬類では、秋期と産卵期のメス筋肉中濃度がほぼ同程度であったが、母体から卵への移行があることから、産卵期の方がメスの体全体の蓄積量が多くなっていたことが示唆された。



(a) ダイオキシン類

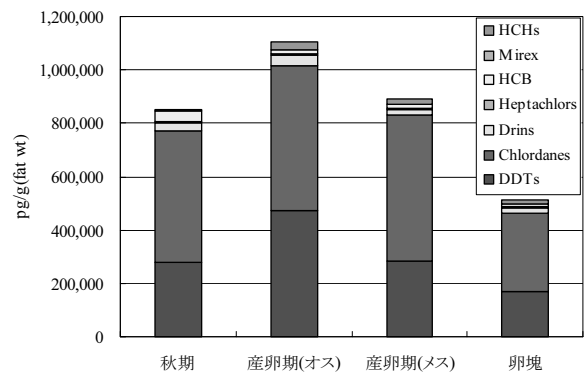
### 謝辞

本調査は、環境省による「内分泌攪乱物質に関する日韓共同研究」の一環として国立環境研究所、釜山大学と共同で行った。

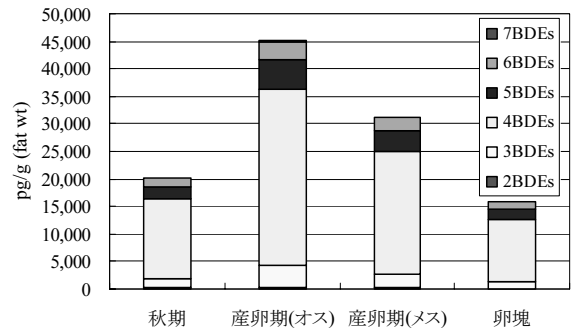
調査地点の選定に関して、大学及び関係自治体からご助言をいただいた。

北九州市の山田傑氏、田中英俊氏にダイオキシン類の分析で、また福本真紀氏、布川徹氏、肥塚隆男氏に有機塩素系農薬類の分析でご協力いただいた。

記して深謝いたします。



(b) 有機塩素系農薬類



(c) PBDEs

図 8 産卵期における濃度比較



## 絶滅危惧種「ガシャモク」の生育池調査

○佐藤尚之 森下正人 桃原信一 原口公子  
北九州市立自然史・歴史博物館 眞鍋 徹  
福岡県保健環境研究所 須田隆一 中村朋史  
水草研究家 大野睦子  
ガシャモク再生の会 清水啓司  
第1回北九州市立大学アクア研究センターとの合同発表会  
平成20年8月（ウェル戸畑）

### 1 はじめに

ガシャモク *Potamogeton dentatus* Hagstr (図1) はヒルムシロ科の沈水性の多年生植物であり、環境庁のレッドデータブックでは絶滅危惧 I A にランクされている。

本種は利根川水系の霞ヶ浦、印旛沼、手賀沼及び琵琶湖内湖などに生育記録があるが、水質汚濁の進行などによりこれらの生育池から消滅した。

現在、ガシャモクは北九州市の農業用ため池一ヶ所のみ自然状態で生育している。しかし、平成12年以降生育量、生育面積の減少が続いており、その原因調査の一環としてため池の水質及び底質の調査を行ったので報告する。

なお、ため池の状況を改善する目的で、平成19年1月～3月及び平成19年11月～平成20年1月にかけて水落としを行った。



図1 ガシャモクとその花（写真中央）

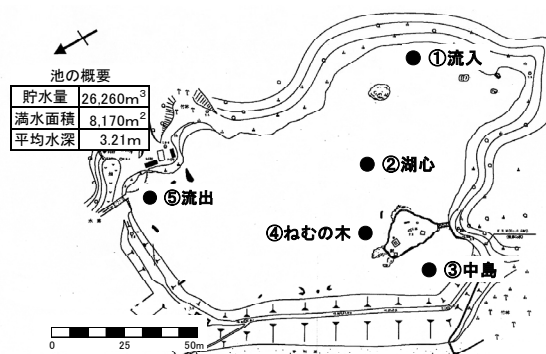


図2 ため池の形及び調査地点

### 2 ため池の概況及び調査地点

この池は、約300年前に築造された灌漑用ため池（図-2）である。標高100mの石灰岩台地にあり、台地を伏流する地下水のみが本池に流入している。

#### (1) 調査地点の概要

- ①流入：伏流水が唯一本池に流れ込む場所
- ②湖心：ため池のほぼ中心で最深部
- ③中島：過去にガシャモクが繁殖していた場所
- ④ねむの木：現在ガシャモクが生育している場所(湖心に近いため底質のみ調査)
- ⑤流出：池からのオーバーフロー地点

#### (2) 調査期間

平成16年9月から平成20年5月

#### (3) 調査内容

- ①水質：COD、T-N、T-P（平成16年より）、水温、pH、DO、クロロフィルa、プランクトン（平成18年より）
- ②底質：成分試験（含水率、強熱減量）、粒度分布（平成19年2月、5月、9月、平成20年5月）

### 3 結果

#### (1) 水質測定結果（平成18年9月～20年5月）

CODは平成18年3月より10月まで実験事故により欠測、平成19年12月の湖心底層は浮泥を含む高濁度水を採水したため、T-N、T-P、COD、濁度及びクロロフィルaを除外した。

平成17年2月、6月の流入、平成17年12月、平成18年1月の中島、流入は水位低下のため採水できなかった。

①水温：流入は年間を通して一定（14.0～15.2℃）である。その他の地点は季節変化（7.3℃～23.2℃）を示した（図3）。

②pH、電気伝導度：pHは流入が他地点より低く、他地点は同様な推移を示した。電気伝導度は全測点で同一の推移を示し、地点間の差は殆ど見られなかった（pH:7.9～8.2、電気伝導度:217～317 $\mu$ s/cm）（図4）。

③T-N：地点間、季節別の傾向は見られなかった。特に湖心底が高めで変動も大きい（ND～0.4mg/l）（図5）。

④T-P：流入が全期間を通じて低い値を示したが、他の地点はほぼ同様に推移し、季節別の傾向は見られなかった。平成20年2月に流入以外の地点が高い値を示したのは、水落としの影響と推測される（水落としが終了し満水になった時に高い値となり、その後平状値に戻った。）（ND～0.023mg/l）（図6）。

⑤COD、濁度：測定期間のCODをみると、流入ではしばしば検出限度以下であった。中島表層と湖心底層が比較的高い値を示した。濁度は中島表層、湖心底層が幾分高めであった。平成19年1月からの水落とし

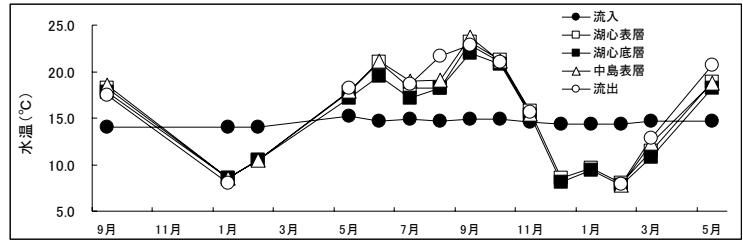


図3 水温の変化

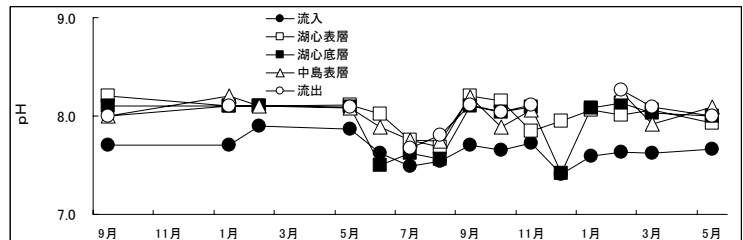


図4 pHの変化

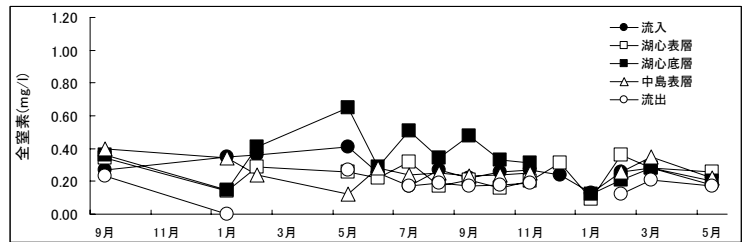


図5 T-Nの変化

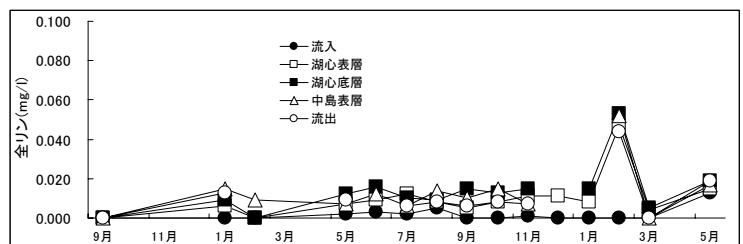


図6 T-Pの変化

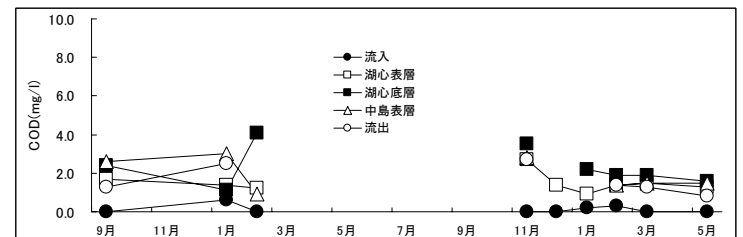


図7 CODの変化

後、5～7月は流入が低い以外殆ど同一レベルで推移し、9～11月にかけて上昇している。しかし11月～平成20年1月の水落としし後2月～5月にかけて流入以外は一致した(図7、8)。

⑥クロロフィルa：流入では検出されなかった。他の地点は夏から秋に高い値を示した。プランクトンと同様な動きをした。平成18年9月はプランクトン数は少ないが植物の破片が多数観察された。

⑦プランクトン：流入ではほとんど出現していない。その他の地点では、平成18年1月に珪藻ニッチア、平成19年5月に黄金藻ディノブロン、8月に珪藻シネドラが繁殖した。8～10月に珪藻アクナンテスが大量繁殖したが、どの種類も小型であった。緑藻は少なく、ワムシ等の動物プランクトンは1mlに1個体以下であった(図10)。

⑧湖心表層水質の経年変化：平成14年～19年の水質の測定結果<sup>2)</sup>によると、CODは概ね増加傾向を示し、透明度は減少傾向を示した(図11)。

なお、中島でのCOD測定結果も湖心と同様に増加傾向を示した。

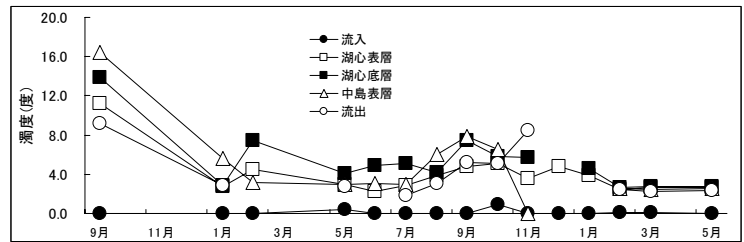


図8 濁度の変化

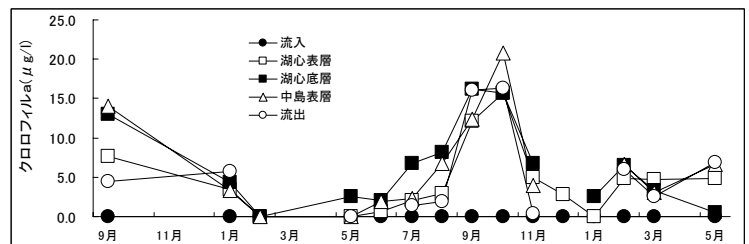


図9 クロロフィルaの変化

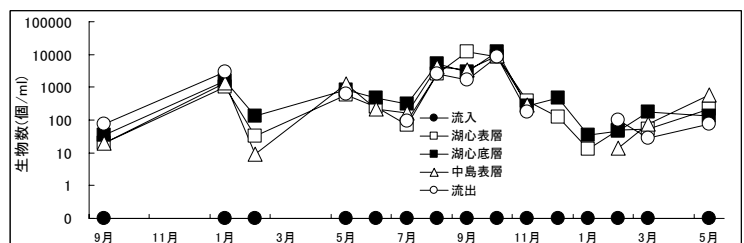


図10 プランクトンの変化

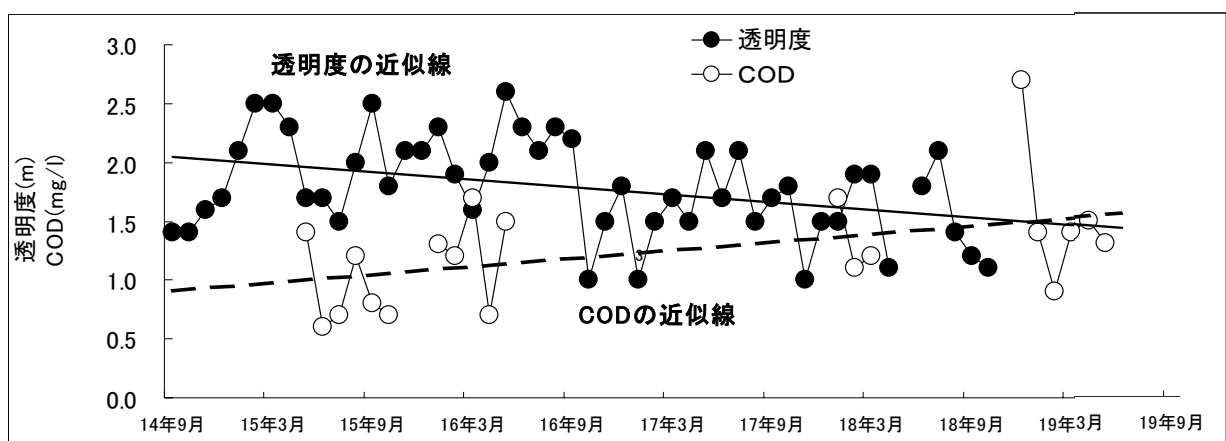


図11 湖心の透明度とCODの経年変化

(2)底質測定結果

①含水率、強熱減量：湖心及び中島では高い値を示した（含水率：56.9～50.5%、強熱減量：9.9～21.6%）。流入、ねむの木及び流出の3地点では、低い値であった（含水率：13.4～39.2%、強熱減量：2.7～8.3%）（図12、13）。

②粒度分布：湖心及び中島は、シルト・粘土の割合が高いが、流入、ねむの木及び流出の3地点では、礫、砂の割合が高かった（図14、15、16、17、18）。

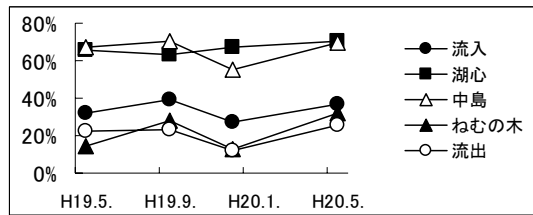


図12 含水率の変化

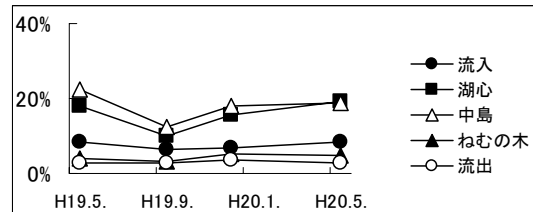


図13 強熱減量の変化

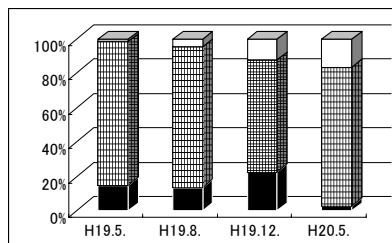


図14 流入の粒度分布の変化

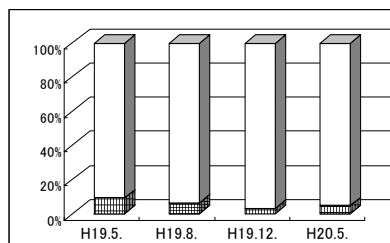


図15 湖心の粒度分布の変化

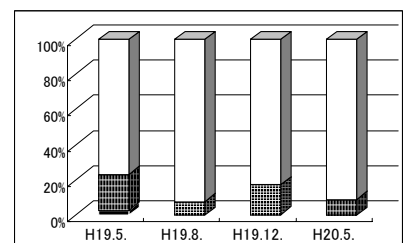


図16 中島の粒度分布の変化

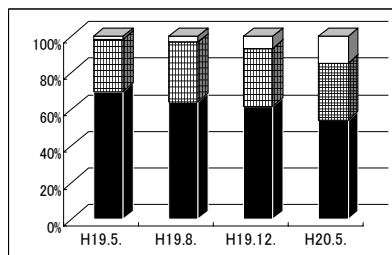


図17 ねむの木の粒度分布の変化

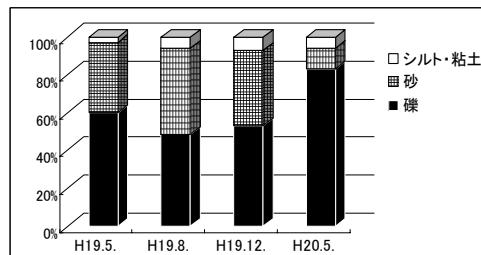


図18 流出の粒度分布の変化

(3)ガシャモクの繁殖と底質の関係

ガシャモクは平成12年頃より減少し始めており<sup>3)</sup>、平成14年にはため池流入付近、南西側の島（中島）の周辺及び流出付近に生育していた。<sup>2)</sup>

また、平成14年の中島での底質の粒度分布調査は、礫が50%を超え、シルト・粘土は20%程度であった<sup>2)</sup>（図19）。

平成19年、ガシャモク島の東側（ねむの木）と流出付近のみで観察され、中島周辺には生育していないことがわかった<sup>4)</sup>。

平成19年の中島の底質の粒度分

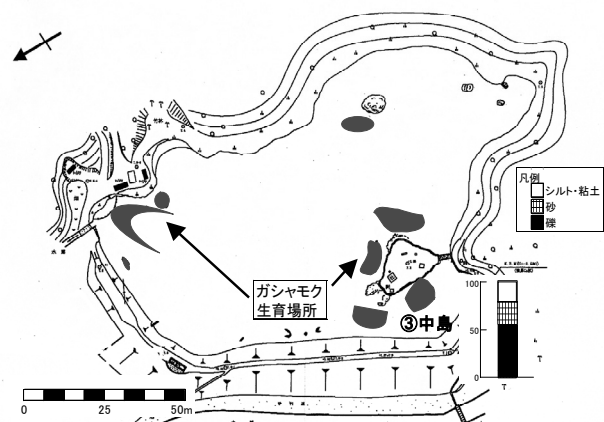


図19 平成14年ガシャモクの繁殖状況と底質の状況

布はシルト・粘土が90%を超えている。 (図16、20)。

これまでの調査結果から、ガシャモクは、ねむの木、流出付近に生育しており<sup>3)</sup>、この地点の底質は礫、砂の割合が高い。ガシャモクが生育していない湖心、中島ではシルト・粘土の割合が高いことがわかった。これより、ガシャモクは底質がシルト・粘土の場所には生育していないことが判明した。

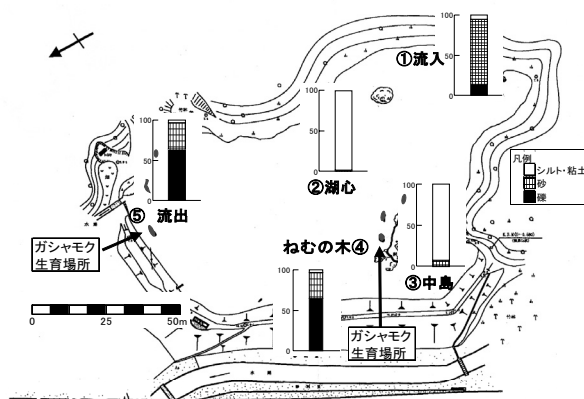


図20 平成19年ガシャモクの繁殖状況と底質の状況

#### (4) 水落としの結果

本ため池は、昭和25年を最後に水落としを行っていない

そこで、平成19年1月から3月にかけて、地元の協力を得て第1回目の水落としを行った。湖心の水深が1.9mと満水時の半分まで下がり、池の約20～30%が干上がったが、中島の採泥地点は干上がらなかった。

水落としが終了後、粒度分布を測定した (図14、15、16、17、18) が、変化は見られなかった。透明度も水落とし後に1mを超えることもあったが、夏から秋にかけて野プランクトンの繁殖等のためはっきりした影響はわからなかった (図11)。

第1回目の水落としは平成19年11月より平成20年1月末まで、最下層の取水口を開けた。平成20年1月には湖心の水深が70cmまで下がり、池の約60%程度が干上がり、中島の地点も干上がった。平成20年5月に粒度分布調査を行ったが変化は見られなかった (図14、15、16、17、18)。

## 4 考察

- (1) ガシャモクは底質がシルト・粘土の場所には生育していない。根腐れや種子の発芽不良、シルト・粘土の巻き上がりによる透明度の低下による光量不足がガシャモクの生育を阻んだ要因の一つと推察される。
- (2) 本ため池の流入水の水質は非常に良く変化は見られないが、池全体の水質は徐々に悪化していると考えられる。
- (3) 本ため池は、近年、水の使用量が減少し、水の入れ替わりが殆どないため、水位が一定となり、岸辺の同じ高さの場所が侵食され、シルト・粘土が流入し、堆積したと考えられる。このシルト・粘土が巻き上がり、CODの上昇、透明度の低下を引き起こしたと思われる。
- (4) 中島でシルト・粘土の堆積状況について調査を行ったところ、平成14年に約35cm堆積していたが<sup>2)</sup>、平成20年には約70cmの深さに堆積していることが確認された。  
近年、堆積の早さが増していると考えられた。
- (5) 水落としは直接的に底泥の粒度分布の改善はつながらず、シルト・粘土層の浚渫が必要であることがわかった。

## 5 保全のための方策

- (1) ガシャモクの一部が切れて流れていたものを集め、北九州市農事センター、山田緑地で増殖を図っている。また地元の小学校と協力してガシャモクの生育、環境教育をおこなっている。
- (2) 水落とし期間中に中島のシルト・粘土層を採取し、地元の人の協力により、休耕田を借りて池を作り、その池に採取したシルト・粘土を撒き、ガシャモク埋土種子からの発芽実験を行っている。

## 参考文献

- 1) 大野睦子. 1988. 北九州市の植物(12)ガシャモク. わたしたちの自然史. 27:22
- 2) 平成15年度自然環境ふれあい推進事業調査業務委託報告北九州市
- 3) 須田隆一. 絶滅危惧種ガシャモクの生育状況と生育環境. 第11回アクア研究センター研究発表会要旨集. pp. 35-38
- 4) 佐藤尚之、森下正人、原口公子. 絶滅危惧種ガシャモク生育池調査. 第42回水環境学会年会講演集. p540