

## 第 3 講演発表・報告書

## 日本における淡水魚中のPCB蓄積量調査

○梶原葉子<sup>1</sup>, 岩村幸美<sup>2</sup>, 寺師明子<sup>1</sup>, 門上希和夫<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>北九州市環境科学研究所, <sup>2</sup>北九州市立大学アクア研究センター, <sup>3</sup>北九州市立大学国際環境工学部)

第18回環境化学討論会 ポスター発表  
平成21年6月(つくば市)

【はじめに】PCBは、難分解性、生物蓄積性、長距離移動性及び有害性を有する代表的な残留性有機汚染物質(POPs)で、過去に多量に使用され、製造・使用が禁止された後も自然界に広範囲に残留し、人体や環境に与える影響が懸念されている。我々は日本における淡水魚のPOPsの汚染実態を解明するために、淡水魚(ギンブナ)の汚染物質濃度を調査している。これまでにダイオキシン類や有機塩素系農薬、臭素系難燃剤の蓄積量を調査してきたが[1][2][3]、今回は保存試料を用いてPCB全異性体(209種類)の分析を行ったので結果を報告する。

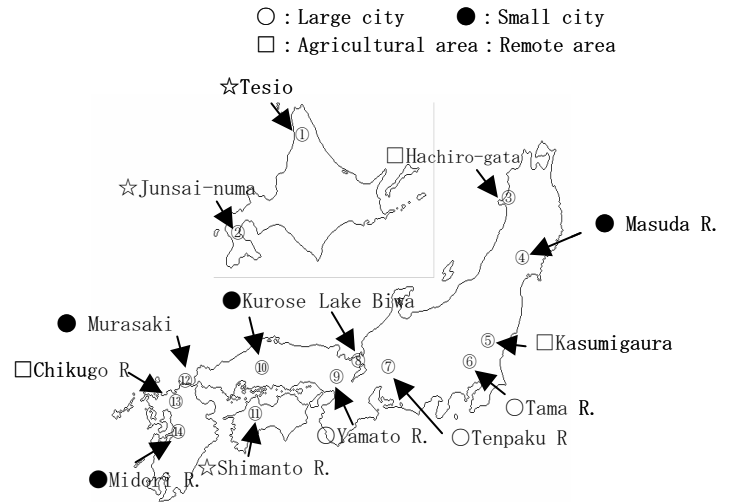


Fig.1 The locations of the 14 sampling sites in Japan.

【方法】調査地点としては、大都市、農業地域、中小都市及びリモート地の4分類を想定し、Fig. 1に示す14地点とした。平成15年から平成17年の秋(9月~11月)に各地点で30個体以上のギンブナ(琵琶湖はニゴロブナ)を採取し、筋肉部を等量混合後、1試料として分析した。

PCBの分析は「平成14年度化学物質分析法開発調査報告書(環境省2003)」を参考にして行った。ホモジナイズした試料20gにサロゲート物質を添加して、アルカリ分解後、ヘキサンで抽出した。抽出液を硫酸洗浄、スルホキシドカラム、フロリジルカラム及びシリカゲルカラムで精製し、シリンジスパイクを添加して高分解能GC/MSで測定した。

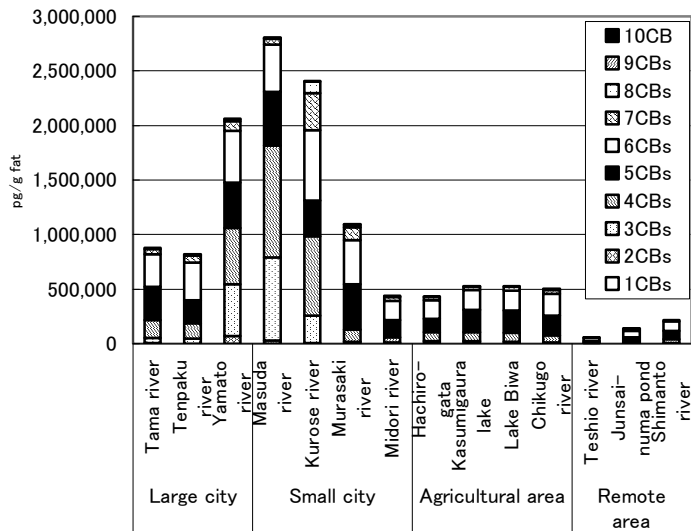


Fig.2 Concentration of PCBs in crucian carp.

### Nationwide study of PCBs in *Carassius auratus langsdorfii* (crucian carp) in Japan

Yoko KAJIWARA<sup>1</sup>, Tomomi IWAMURA<sup>2</sup>, Akiko Terashi<sup>1</sup>, Kiwao KADOKAMI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences, <sup>2</sup>Aqua Reserch Center, The University of Kitakyushu, <sup>3</sup>Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, <sup>1</sup>Shin-ike 1-2-1, Tobata, Kitakyushu, Fukuoka 804-0082, TEL +81-93-882-0333, FAX +81-93-871-2535 <sup>2,3</sup>Hibikino1-1, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135, <sup>2</sup>TEL +81-93-695-3732, FAX +81-93-695-3790, <sup>3</sup>TEL +81-93-695-3739, FAX +81-93-695-3787,

<sup>1</sup>Email: Youko-kajiwara01@city.kitakyushu.lg.jp

## 【結果と考察】

### 1 ギンブナ中の PCB 濃度

調査地点のギンブナの PCB 総濃度は湿重量換算で 520~41,000 pg /g-wet (平均: 11,000 pg /g-wet)、脂肪換算では 61,000~2,800,000 pg/g fat(平均: 920,000 pg/g fat) であった。この濃度は環境省の平成 12 年度調査によるフナの濃度 5,000~130,000 pg /g-wet (平均: 44,000 pg /g-wet) と比較して低い値であるが、ギンブナとフナ属との違い、調査時期及び調査地点の違いが影響していると考えられる。

脂肪重量あたりの PCB 濃度を Fig.2 に示す。ギンブナの PCB 濃度はリモート地で低く、大都市及び中小都市において高い傾向があり、大和川、増田川、黒瀬川では高濃度の蓄積が見られた。

塩素数ごとでは 1,2 塩素化物と 9,10 塩素化物は濃度が低く、特に 1 塩素化物が検出された地点は大和川 1 地点のみであった。2 塩素化物が検出されなかった地点は天塩川と緑川であった。3 塩素化物以上の PCB は全地点で検出された。ギンブナ中の主要な異性体はほとんどが PCB 製品の主要な異性体であったが、2 塩素化物では PCB 製品中では存在量が非常に少ない #11 が主要な異性体として検出された。

### 2 ギンブナ中の塩素数別組成

調査地点毎のギンブナ中の PCB の塩素数別の組成を Fig. 3 に示す。大和川、増田川、黒瀬川においては 3,4 塩素化物の割合が多く、他の 11 地点では 5,6 塩素化物が多くなっていた。

ギンブナ中の PCB の異性体構成比を基準化し、クラスター分析による調査地点のグループ化を行ったところ、調査地点は大きく 2 つに分類された (Fig. 4)。大和川、増田川、黒瀬川は KC-300, 400 と同じグループに分類され、その他の地点は KC-500, 600 と同一グループとなった。3 地点以外の 11 地点は多摩川、天白川、八郎潟、霞ヶ浦、四万十川の東北から近畿、四国のグループ、紫川、筑後川、緑川及び琵琶湖という九州と関西のグループ、リモート地の天塩川、ジュンサイ沼という 3 グループに分かれた。このように地域により PCB 汚染の状況が異なることが確認された。

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] 岩村幸美、陣矢大助、門上希和夫、梶原葉子：第 17 回環境化学討論会講演要旨集(2008)

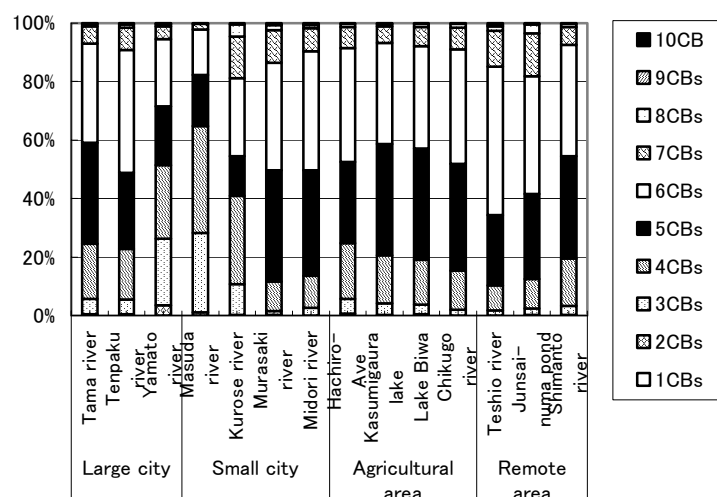


Fig.3 Homologue distribution of PCBs in crucian carp.

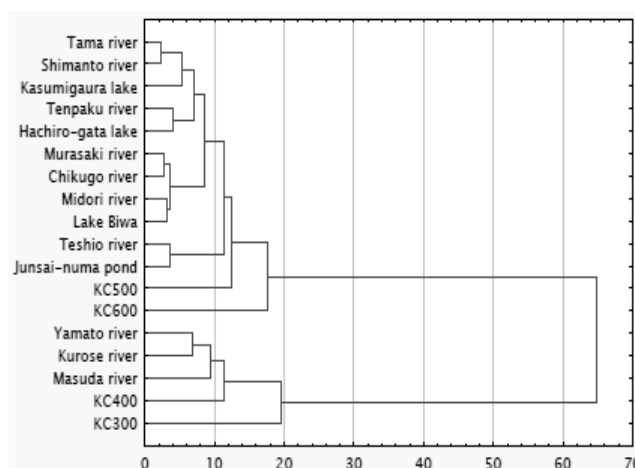


Fig.4 Dendrograms of PCBs in crucian carp by cluster analysis. Euclidean Distance, Wood method.

## 日本における淡水魚中の残留性有機汚染物質 (POPs) 蓄積量調査

—底質-生物蓄積係数による蓄積特性評価と産卵期における卵への移行—

○岩村幸美<sup>1</sup>, 梶原葉子<sup>2</sup>, 陣矢大助<sup>1</sup>, 門上希和夫<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>北九州市立大学アクア研究センター, <sup>2</sup>北九州市環境科学研究所, <sup>3</sup>北九州市立大学国際環境工学部)

第 18 回環境化学討論会 ポスター発表  
平成 21 年 6 月 (つくば市)

### 【はじめに】

ダイオキシン類やクロルデン等の残留性有機汚染物質(POPs)は、地球規模で環境中に残留していることが知られており、各種環境媒体の汚染実態とその空間的及び時間的推移、生物中に蓄積した POPs の次世代への移行を含む環境動態等について検討する必要がある。我々は、調査があまり行われていない淡水魚に注目し、時期、個体数、サイズなどを統一して淡水魚及び生息場所の底質中 POPs の全国調査を行い、これまでにダイオキシン類(DXNs)<sup>1)</sup>、有機塩素系農薬類(OCPs)<sup>2)</sup>及びポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)<sup>3)</sup>の濃度実態、底質-生物濃縮係数(BSAF)及び母体から卵への移行について一部報告した。今回は、新たに得られたポリ塩化ビフェニル(PCBs)調査結果<sup>4)</sup>を加えて、生物への POPs 蓄積特性及び卵への移行について検討を行ったので報告する。

### 【調査方法】

#### (1) 調査地点及び試料の採取

全国 14 箇所の淡水域において 2003 年から 2005 年の秋期にギンブナ(琵琶湖のみニゴロブナ)及び底質試料を採取した。また、北九州市の紫川で 2003 年 4 月に産卵前のメス及びオスを採取し、筋肉部と卵塊を分析して産卵期の卵への移行を調査した。調査地点及び試料の採取についての詳細は既報<sup>1)</sup>のとおりである。

#### (2) 分析方法

調査物質は、トキサフェンを除く POPs 条約対象物質、HCHs 及び PBDEs である。DXNs の分析は「食品中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法暫定ガイドライン(厚生省)」に、OCPs は「モニタリング調査マニュアル(環境省)」に準拠して行った。また、PBDEs は杉山らの方法<sup>5)6)</sup>を、PCBs の分析は「平成 14 年度化学物質分析法開発調査報告書(環境省)」を参考にした<sup>4)</sup>。測定は高分解能 GC/MS を用い、分解能 10,000 以上で行った。

#### (3) BSAF の算出と母体から卵への移行の検討

BSAF は、ギンブナ筋肉中の脂肪重量換算濃度を底質中の強熱減量換算濃度で除して求めた。卵への移行は、メス筋肉中の濃度を体全体の濃度であると仮定してメス体内と卵の POPs の存在比を算出した。なお、BSAF 及び卵への移行率は、いずれも魚、底質及びメス、卵の両方から検出された物質について算出した。

---

**Nationwide Study of Persistent Organic Pollutants(POPs) in *Carassius auratus langsdorfii* (Crucian Carp) in Japan –Biota-Sediment Accumulation Factor of POPs and Maternal Transfer of Crucian Carp-**  
Tomomi IWAMURA<sup>1</sup>, Yoko KAJIWARA<sup>2</sup>, Daisuke JINYA<sup>1</sup>, Kiwao KADOKAMI<sup>3</sup>, <sup>1</sup>The University of Kitakyushu, <sup>2</sup>Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences, <sup>3</sup>Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, <sup>1</sup>Hibikino1-1, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135, TEL +81-93-695-3732, FAX +81-93-695-3790, <sup>2</sup>Shin-ike 1-2-1, Tobata, Kitakyushu, Fukuoka 804-0082, TEL +81-93-882-0333, FAX +81-93-871-2535, <sup>3</sup>Hibikino1-1, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135, TEL +81-93-695-3739, FAX +81-93-695-3787, <sup>1</sup>Email: t-iwamura@env.kitakyu-u.ac.jp

**【結果と考察】**

(1) 環境からのギンブナへの濃縮特性の検討

各調査地点で得られた BSAF 値の物質別平均値を Fig.1 に示す。PCDDs/PCDFs の BSAF は、2,3,7,8-体が非 2,3,7,8-体比べて大きく、2,3,7,8-体間では水溶解度が高いほど大きくなることが報告されており<sup>7)</sup>、本調査においても同様であった<sup>1)</sup>。OCPs については、*trans*-Heptachlor epoxide を除くすべての対象物質の BSAF 値が得られた。OCPs の中では生体内で DDE への代謝を受ける DDT、魚及び底質中の蓄積量が低い Aldrin 及び Heptachlors、沸点が低く揮散しやすい HCHs の BSAF が小さかった。OCPs の BSAF は、水溶解度との明確な相関は見られなかった。PBDEs では 2~7 臭素化体のみ BSAF が算出され、魚試料中で最も蓄積量が多かった 2,2',4,4'-TeBDE (#47)が顕著に大きい値を示した。また、臭素数別の BSAF 値の平均値は 4Br>3Br>2Br>5Br>6Br>7Br であった。PCBs では、1 塩素化体以外の BSAF が得られ、各異性体の塩素数別平均値は 6Cl>4Cl>5Cl>3Cl>7Cl>8Cl>10Cl>2Cl>9Cl であった。

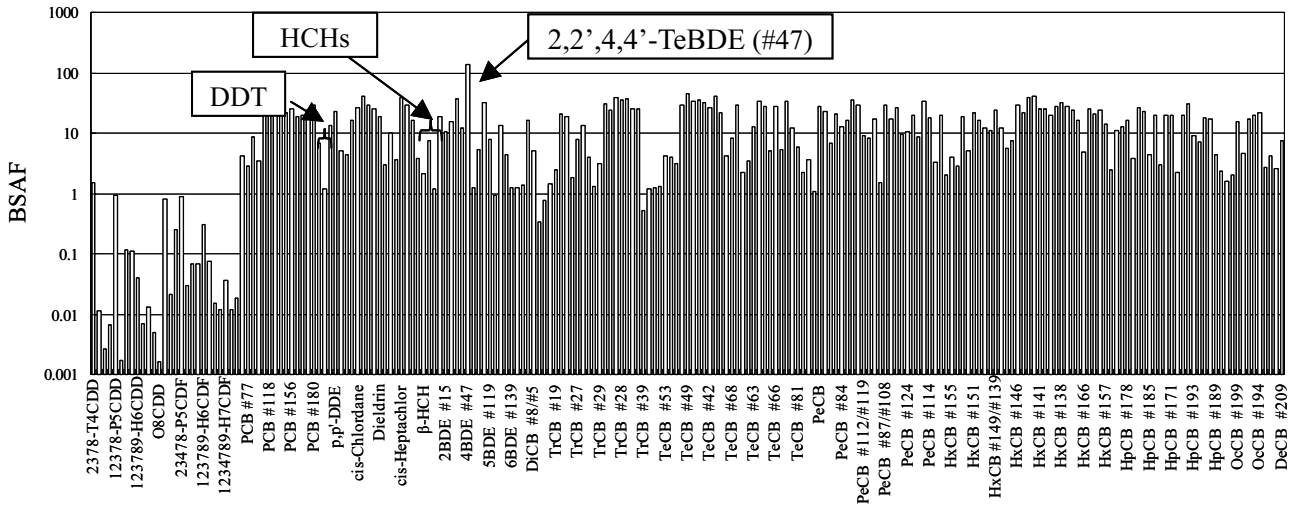


Fig.1 BSAF of DXNs, OCPs, PBDEs and PCBs in crucian carp

(2) 産卵期における卵への移行

産卵期のオスとメスの筋肉中 POPs 濃度(脂肪重量当たり)を比較した結果、DXNs、OCPs 及び総 PBDEs はオスの方が高濃度であったが、総 PCBs はオスの方がやや低い濃度であった。卵を持ったメス体内における物質群別の POPs の存在比を Fig.2 に示す。DXNs は 21%、OCPs は約 20~30%が 1 回の産卵で母体から卵に移行することを既に報告した<sup>12)</sup>が、PBDEs 及び PCBs についても卵への移行率は同等であることが確認された。

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 *et al.*: Chemosphere, 69, 1177-1187(2007), 2)岩村幸美他: 第 16 回環境化学討論会講演要旨集(2007), 3)岩村幸美他: 第 17 回環境化学討論会講演要旨集(2008), 4)梶原菓子他: 第 18 回環境化学討論会講演要旨集(2008), 5)杉山広和他: 岡山県環境保健センター年報, 28, 23-31(2004), 6)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), 7)Wataru Naito *et al.*, Chemosphere, 53, 347-362(2003)

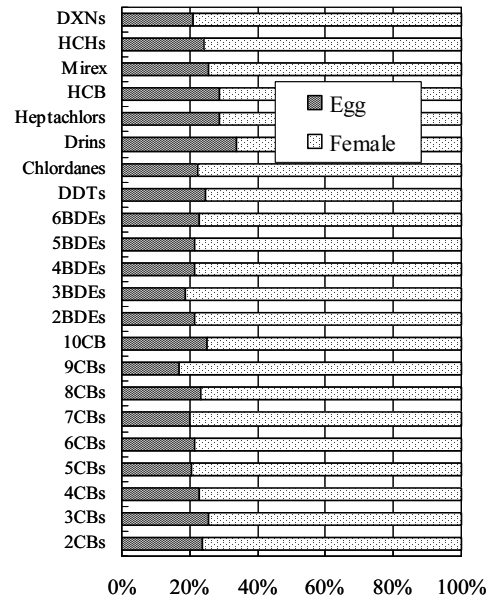


Fig.2 Abundance ratio between mother and egg in the breeding season

# In vitro バイオアッセイを用いる河川水の曝露モニタリングに関する基礎的研究

—その2：全国河川水試料の年変動（2年間の比較）—

○白石不二雄<sup>1</sup>、中島大介<sup>1</sup>、鎌田 亮<sup>1</sup>、影山志保<sup>1</sup>、小塩正朗<sup>1</sup>、大金仁一<sup>2</sup>、永洞真一郎<sup>3</sup>、高橋 悟<sup>4</sup>、東海林香代<sup>5</sup>、田子 博<sup>6</sup>、堀内孝信<sup>7</sup>、今津佳子<sup>8</sup>、山守英明<sup>9</sup>、一二三純子<sup>10</sup>、北本寛明<sup>11</sup>、生嶋一貴<sup>12</sup>、福田武史<sup>13</sup>、原口公子<sup>14</sup>、末吉恵子<sup>15</sup>、沢辺昭義<sup>12</sup>、門上希和夫<sup>16</sup>、後藤純雄<sup>17</sup>、滝上英孝<sup>1</sup>、鎌迫典久<sup>1</sup>、白石寛明<sup>1</sup>、鈴木規之<sup>1</sup>

（<sup>1</sup>国環研、<sup>2</sup>宮城県保環セ、<sup>3</sup>北海道環科研、<sup>4</sup>岩手県環保研セ、<sup>5</sup>山形県環科研セ、<sup>6</sup>群馬県衛環研、<sup>7</sup>長野県環保研、<sup>8</sup>静岡県環衛科研、<sup>9</sup>名古屋市環科研、<sup>10</sup>京都府保環研、<sup>11</sup>兵庫県健環科研セ、<sup>12</sup>近畿大、<sup>13</sup>鳥取県衛環研、<sup>14</sup>北九州市環科研、<sup>15</sup>鹿児島県環保セ、<sup>16</sup>北九州大、<sup>17</sup>麻布大）

第18回環境化学討論会、ポスター発表

平成21年6月（つくば市）

## 【はじめに】

我々は、昨年（2008年）の本学会（神戸市）で13都道府県から採取した80河川水（2007年）について、ホルモン受容体を導入した酵母アッセイなど *in vitro* バイオアッセイ手法を用いる包括的な曝露モニタリングを行い、本システムが機器分析や水質一般調査項目などでは把握できない河川水中の化学物質の複合による選択的な生態系への曝露が調査できる可能性を報告した<sup>1)</sup>。今回、昨年と同様のシステムを用い、河川水のバイオアッセイによる活性値の年変動を調査する目的でモニタリングを試みたので報告する。

## 【方法】

モニタリングに供した河川水は、2007年に供した13都道府県80検体に加えて、新たに山形県、愛知県、兵庫県18検体の他、県別に追加した8検体の16都道府県106検体である。採水地点の設定および採水方法は2007年の調査に準じ、採取時期も同様に9月あるいは10月とした。採取した河川水は、水温、pH、電気伝導率、DOを現場で測定後、国環研へ冷蔵で搬入した。河川水の濃縮・抽出は、これまで本学会で報告している手法に準じて行い、DMSOに溶解してバイオアッセイに供した<sup>1),2)</sup>。

モニタリングに用いた *in vitro* バイオアッセイは、発光細菌毒性試験（Photobacterium Toxicity test; P.B. test）、ヒト・エストロゲン受容体 $\alpha$ 酵母アッセイ（hER Y.A.）、メダカ・エストロゲン受容体酵母アッセイ（medER Y.A.）、レチノイン酸受容体 $\gamma$ 酵母アッセイ（RAR Y.A.）、アрилヒドロカーボン受容体酵母アッセイ（AhR Y.A.）、甲状腺ホルモン受容体酵母アッセイ（TR Y.A.）、及び発光 *umu* 試験の7種類である。

## 【結果と考察】

---

Basic study on exposure monitoring of river waters using an *in vitro* bio-assay system. Part 2: Annual alteration of river water samples in Japan (Comparison of 2 years)

Fujio SHIRAISHI\*, Daisuke NAKAJIMA, Ryo KAMATA, Shiho KAGEYAMA, Masaaki KOSHIO, Jin-ichi OGANE, Shin-ichiro NAGAHORA, Satoru TAKAHASHI, Kayo TOKAIRIN, Hiroshi TAGO, Takano Horiuchi, Yoshiko IMAZU, Hidetomo YAMAMORI, Junko HIFUMI, Hiroaki KITAMOTO, Kazuki IKUSHIMA, Takashi FUKUTA, Kimiko HARAGUCHI, Keiko SUEYOSHI, Kiwao KADOKAMI, Sumio GOTO, Hidetaka TAKIGAMI, Norihisa TATARAZAKO, Hiroaki SHIRAISHI, Noriyuki SUZUKI

\*National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba 305-8506, Japan,

TEL: +81-29-850-2454, FAX: +81-29-850-2870, E-mail: fujios@nies.go.jp

Table 1には2007年と2008年の両年ともモニタリングした全国80河川水の4種類の受容体酵母アッセイによる活性の平均値とそれらの検出率を示した。2008年の平均活性値は、AhR活性以外は2007年に比べて低い傾向が見られ、medER活性は3分の1近い減少を示した。また、検出率も下がる傾向が見られた。一方、TOC、T-N、T-Pなど水質の一般項目は兩年間の差違は少ないことが示された。平均活性値と検出率の低下の原因として、2008年は、サンプリング時期の9月、10月は全国的に雨天が多く、雨水による希釈効果によるものと推察された。バイオアッセイによるモニタリングの例として、Fig.1に2007年の80検体と2008年の106検体について、河川番号順にhER Y.A.による各河川のhER活性を示した。2007年の試料が比較的強い活性を示す中で、群馬県の利根川水系(No.35-40)や東京都の河川(No.41-47)は兩年とも強弱はあるが比較的強いhER活性が検出された。一方、2008年については、北海道の厚別川(No.4)や新たに2008年に調査を開始した兵庫県の猪名川(No.73)や鹿児島県の肝属川(No.105)で比較的強い活性が検出された。なお、他のバイオアッセイによるモニタリング結果については、討論会ポスターで発表する予定である。

**【結論】**

*in vitro* バイオアッセイによる曝露モニタリング手法を用いて、全国河川水80検体について、2007年と2008年の活性を比較したところ、AhR活性以外の相等性は確認できなかった。

Table 1. Comparison of mean of binding activity by various yeast assays and the detected ratio(%) in Japanese 80 river waters

| Year                         | Mean value of binding activity |      | Detected Ratio (%) |      |
|------------------------------|--------------------------------|------|--------------------|------|
|                              | 2007                           | 2008 | 2007               | 2008 |
| hER activity ( ppt as E2)    | 0.54                           | 0.32 | 54                 | 33   |
| medER activity ( ppt as E2)  | 1.6                            | 0.67 | 31                 | 28   |
| RAR activity ( ppt as at-RA) | 3.1                            | 2.6  | 74                 | 43   |
| AhR activity ( ppt as BNF)   | 40                             | 38   | 100                | 100  |

hER ; human estrogen receptor  $\alpha$                       medER ; medaka estrogen receptor  $\alpha$   
RAR ; retinoic acid receptor                              AhR ; arylhydrocarbon receptor  
E2 ; 17- $\beta$ -estradiol    at-RA ; all trans-retinoic acid                      BNF ;  $\beta$ -naphthoflavone

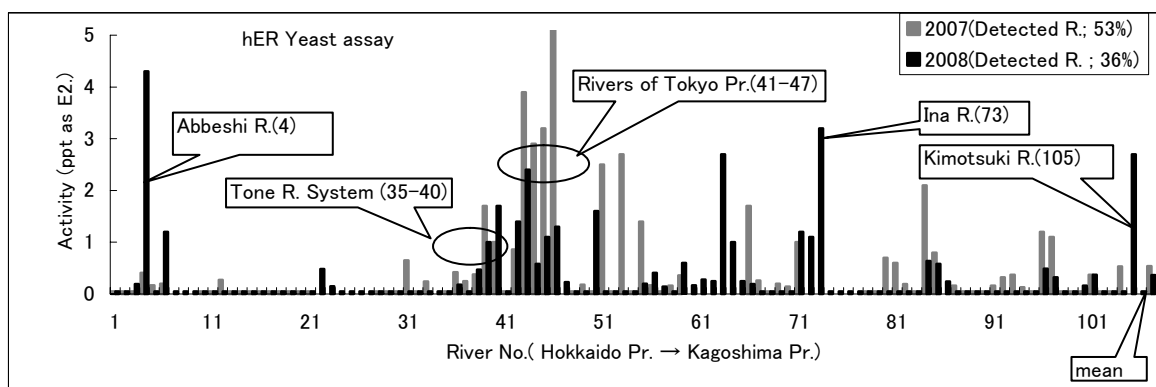


Fig. 1 Binding activities by hER yeast assay of Japanese river waters at 2007 and 2008

**【参考文献】**

- 1) 白石不二雄ら、第17回環境化学討論会講演要旨集(演題番号; P125) 神戸市、2008
- 2) 白石不二雄ら、第16回環境化学討論会講演要旨集(演題番号; P174) 北九州市、2007

日本の 16 都道府県 108 河川水の GCMS 一斉分析データベースを用いた測定  
○中島大介<sup>1</sup>, 白石不二雄<sup>1</sup>, 鎌田 亮<sup>1</sup>, 影山志保<sup>1</sup>, 永洞真一郎<sup>2</sup>, 高橋 悟<sup>3</sup>, 東海  
林香代<sup>4</sup>, 大金仁一<sup>5</sup>, 田子 博<sup>6</sup>, 堀内孝信<sup>7</sup>, 今津佳子<sup>8</sup>, 山守英朋<sup>9</sup>, 一二三純子<sup>10</sup>,  
北本寛明<sup>11</sup>, 福田武史<sup>12</sup>, 原口公子<sup>13</sup>, 末吉恵子<sup>14</sup>, 門上希和夫<sup>15</sup>, 生嶋一貴<sup>16</sup>, 沢  
辺昭義<sup>16</sup>, 鐘迫典久<sup>1</sup>, 白石寛明<sup>1</sup>, 鈴木規之<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>国環研, <sup>2</sup>北海道環科研, <sup>3</sup>岩手県環保研, <sup>4</sup>山形県環科研, <sup>5</sup>宮城県環保セ, <sup>6</sup>群馬  
県衛環研, <sup>7</sup>長野県環保研, <sup>8</sup>静岡県環衛研, <sup>9</sup>名古屋市環科研, <sup>10</sup>京都府保環研, <sup>11</sup>兵  
庫県立健環研, <sup>12</sup>鳥取県衛環研, <sup>13</sup>北九州市環科研, <sup>14</sup>鹿児島県環保セ, <sup>15</sup>北九州市大  
院, <sup>16</sup>近畿大学)

### 【はじめに】

これまで我々は、国内数十河川の汚染について、酵母や細菌を用いるバイオアッセイを用いて評価して来た<sup>1,2)</sup>。これらの調査は、生物影響のあるエンドポイントに対する活性値として表現され、その汚染を総合的に評価するものであると考えられる。しかし一方では、その原因となる物質は明らかでなく、発生要因や汚染源の推定、或いは汚染抑制対策のための直接的な情報を得ることができないという短所もある。従って現段階では、化学物質汚染についても可能な限りの情報を併せて得ることは重要な課題であるといえる。本研究では、国内 16 都道府県の 108 河川水について、GCMS 一斉分析データベースを用いて含有化学物質の半定量を試みた結果について報告する。

### 【方法】

今回の測定に供した河川水試料は、北海道(9、うち製紙工場廃水 1 件を含む)、岩手(6)、宮城(6)、山形(6)、茨城(7)、群馬(6)、東京(9、うち下水処理場廃水 2 件を含む)、長野(6)、静岡(6)、愛知(6)、京都(6)、兵庫(6)、奈良(9)、鳥取(6)、福岡(6)及び鹿児島(8)の各都道府県内で採取した合計 108 試料である。採取期間は 2008 年 9 月から 11 月の間とし、原則として晴天が数日続いた日に採取した。河川水試料は採取後 2 日間以内に抽出操作を行うこととし、それまでの間は冷蔵保管した。試験に供した河川水は、常法に従って前処理した。即ち、試料 10 をガラス繊維濾紙で吸引濾過して SS 分を除去した後、酢酸-水-メタノール(1:9:90, v/v) 10 ml を添加し、あらかじめメタノールでコンディショニングした C18FF ディスク(3M 社製)に通し、メタノールで溶出した。これを窒素ガスで乾固させて固相抽出試料とした。これに 1mL の n-ヘキサンを加えて溶解させ、うち 100 $\mu$ l を正確に採り、内部標準液 10 $\mu$ l を添加して GCMS 分析に供した。GCMS には Shimadzu QP-2010、カラムに DB-5ms(30 m $\times$ 0.25 mm ID $\times$ 0.25  $\mu$  m FT)を使用した。

### 【結果と考察】

本データベースによる定量対象物質は 942 成分であるが、ブランク試料からも検出されるアルカン類とフタル酸エステル類については結果から除外した。 pharmaceuticals and personal care products

#### Simultaneous determination of hazardous chemicals in 108 river waters in Japan by GC/MS database

Daisuke NAKAJIMA\*, Fujio SHIRAISHI, Ryo KAMATA, Shiho KAGEYAMA, Shinichiro NAGAHORA, Satoru TAKAHASHI, Kayo TOHKAIRIN, Jinichi OGANE, Hiroshi TAGO, Takanobu HORIUCHI, Yoshiko IMAZU, Hidetomo YAMAMORI, Junko HIFUMI, Hiroaki KITAMOTO, Takashi FUKUTA, Kimiko HARAGUCHI, Keiko SUEYOSHI, Kiwao KADOKAMI, Kazuki IKUSHIMA, Akiyoshi SAWABE, Norihisa TATARAZAKO, Hiroaki SHIRAISHI, Noriyuki SUZUKI

\*National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, TEL 0298-50-2984, FAX 0298-50-2849, E-mail: [dnakaji@nies.go.jp](mailto:dnakaji@nies.go.jp)



(PPCPs) として 14 成分を測定したが、108 試料のうち最も検出頻度が高かったのはジエチルトルアミド (昆虫忌避剤) で 50%、次いでカフェインが 46%、クロタミトン (疥癬治療薬) が 40%であった。上記の 3 化合物は、東京都内河川水からは 1 河川を除き、全ての河川から検出された。その他、検出頻度は低かったが L-メントール (6%)、チモール (7%) 及びニコチン (2%) が検出された他、アスピリン、イブプロフェン、フェノプロフェン、カルバマゼピン、エテンザミド及びプロピフェナゾンも検出された。

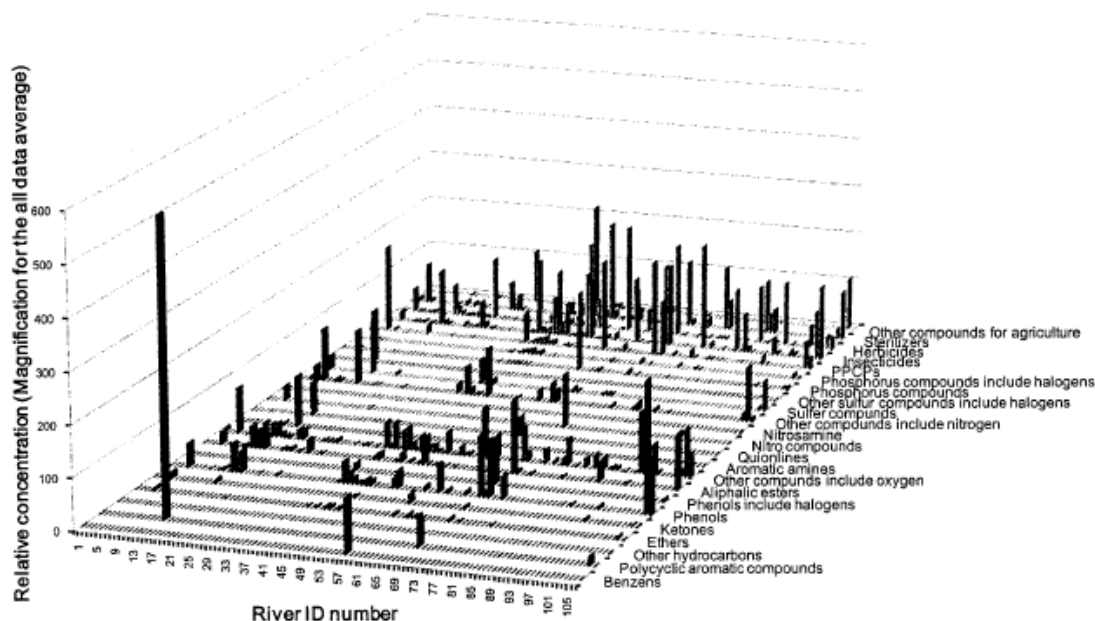


Fig. 1 Relative concentrations of chemicals in rivers

殺虫剤ではアレスリン、ピリダベン及び 3-ヒドロキシカルボフランが比較的高頻度で検出され、除草剤ではメチルダイムロン、プロファム及びオキサベトリニルがいずれも 30%以上の頻度で検出された。抗菌剤ではピロキロン、イソプロチオラン及びプロパモカルブ等が 10%程度の頻度で検出された。殺虫剤濃度の合計は 6ppb 程度であり、1ppb 以上の河川は 12 試料あったのに対し、除草剤、抗菌剤の合計濃度は 1 河川を除いて 1ppb 以下であった。

その他の測定結果の概要を Fig. 1 に示す。縦軸は各化合物の全国平均値に対する比の和で示してある。なお、製紙工場廃水が多量に混入している 1 河川からは、フェノール類が平均値の約 100 倍濃度で検出されるなど、多種の化合物群が高濃度であったため、本図からは除いてある。

今回検出された各化合物濃度については、各河川の上流域の情報と併せ、その発生源の推定を進めてゆく予定である。

#### 【参考文献】

- 1) 白石不二雄ら、第 17 回環境化学討論会講演要旨集 p.594-595 (2008)
- 2) 中島大介ら、第 16 回環境化学討論会講演要旨集 p.664-665 (2007)
- 3) 門上希和夫、棚田京子、種田克行、中川勝博、有害化学物質一斉分析ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発、分析化学 53 (6) 581-588 (2004)
- 4) Kadokami K *et al.*, Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, *J. Chromatogr. A*, **1089**, 219-226 (2005)

## 国内 11 地点における大気粉じん及びガス状成分の遺伝毒性

○影山志保<sup>1</sup>、中島大介<sup>1</sup>、白石不二雄<sup>1</sup>、永洞真一郎<sup>2</sup>、佐久間隆<sup>3</sup>、渡邊英治<sup>4</sup>、熊谷貴美代<sup>5</sup>、河合渉<sup>6</sup>、吉田篤史<sup>7</sup>、原口公子<sup>8</sup>、茶屋典仁<sup>9</sup>、矢島博文<sup>10</sup>、後藤純雄<sup>11</sup>、白石寛明<sup>1</sup>、鈴木規之<sup>1</sup> ( <sup>1</sup>国環研、北海道環科研<sup>2</sup>、宮城県保環セ<sup>3</sup>、山形県環科研<sup>4</sup>、群馬県衛環研<sup>5</sup>、静岡県環衛研<sup>6</sup>、鳥取県環衛研<sup>7</sup>、北九州市環科研<sup>8</sup>、鹿児島県保環セ<sup>9</sup>、東京理科大<sup>10</sup>、麻布大学<sup>11</sup>)

第 18 回環境化学討論会，ポスター発表

平成 21 年 6 月（つくば市）

### 【はじめに】

環境中の化学物質は発生源や挙動が複雑であるため、その成分や個々の毒性に関しては不明な点が多い。このため、曝露リスク等を総合的に把握するためには化学分析法ばかりでなく生物評価試験を用いる必要がある。そこで我々は発光 *umu* 試験法を用いて大気粉じん及びガス状成分の遺伝毒性を評価することを試みた。大気粉じんの遺伝毒性については、培養細胞を用いた細胞遺伝毒性の評価が報告されているほか<sup>1), 2)</sup>、工場や繁華街で集めた大気浮遊粉じんとガス状成分の遺伝毒性についての報告があるが<sup>3)</sup>、一般環境空気の遺伝毒性による地域差についての報告はない。このことから、本研究では、国内における遺伝毒性の分布を把握するためのアプローチとして、国内 11 地点において夏季及び冬季に連続 4 日間の大気試料の捕集を行った試料について遺伝毒性の評価を行ったので報告する。

### 【方法】

**捕集地点：**捕集地点は北海道札幌市、宮城県仙台市、山形県村山市、群馬県前橋市、茨城県つくば市、東京都新宿区、神奈川県相模原市、静岡県静岡市、鳥取県東伯郡、福岡県北九州市、鹿児島県鹿児島市の 11 地点とした。**大気試料の捕集：**大気試料は石英フィルター（大気粉じん）の後段にポリウレタンフォーム(PUF)（ガス状成分）を 2 段装着したハイポリウムエアサンプラーで捕集した。流速は 700 L/min とした。捕集時間は各日午前 10 時から翌日午前 9 時までの 23 時間とし、2007 年から 2008 年にかけて夏季（2 回）と冬季（1 回）に計 3 回行った。**捕集試料の抽出及び前処理：**石英フィルター及び PUF は秤量後、必要量を裁断し、アセトンで 24 時間ソックスレー抽出した。ロータリーエバポレーターで約 2 mL まで濃縮した後、300  $\mu$ L の DMSO を添加してから、窒素気流下でアセトンを留去し試験に供した。**発光 *umu* 試験法：**発光 *umu* 試験は TG 培地を用いて前培養した *S. typhimurium* TL210 株を同培地で希釈し、OD = 0.2 に調整した。黒色 96 穴プレート上で自動希釈装置 (NSP-7000R, ATTO) を用いて公比 2 で試料を段階希釈した。これに等量の菌液を加え、良く混合した後 30°C で静置培養した。反応開始後 240 分における発光量をルミネッセンスリーダー (JNR AB2100, ATTO) を用いて測定した。発光量は 1 ウェルあたり 1 秒の積算値とした。各試料の比活性値は陽性対照（-S9mix は 4NQO、+S9mix は BaP）に対する換算値として表した。

---

### Genotoxicity of Total Suspended Particulates and Gaseous Components simultaneously collected in Summer and Winter at 11 sites in Japan

Shiho KAGEYAMA\*, Daisuke NAKAJIMA, Fujio SHIRAIISHI, Shin-ichiro NAGAHORA, Takashi SAKUMA, Eiji WATANABE, Kimiyo KUMAGAI, Wataru KAWAI, Atsushi YOSHIDA, Kimiko HARAGUCHI, Norihito CHAYA, Hirofumi YAJIMA, Sumio GOTO, Hiroaki SHIRAIISHI, Noriyuki SUZUKI

\*National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, TEL 029-850-2186, FAX 029-850-2849, E-mail: [Shiho.kageyama@nies.go.jp](mailto:Shiho.kageyama@nies.go.jp)

## 【結果と考察】

Fig.1 には、国内 11 点における大気粉じん及びガス状成分の遺伝毒性試験結果を 4 日間の平均値で示した。a) は 2007 年夏季、b) は 2008 年冬季、及び c) は 2008 年夏季の結果である。まず、2007 年夏季の結果では、鹿児島県の -S9mix 系で非常に強い遺伝毒性が検出された。この遺伝毒性はガス状成分よりも大気粉じんによる強い活性を示していた。他の捕集地点では両添加系で、大気粉じんよりもガス状成分で強い遺伝毒性を示す傾向が認められた。また、関東地方の捕集地点で比較的強い活性を示す傾向にあった。2008 年冬季の遺伝毒性は、両添加系で活性の傾向が異なっていた。-S9mix 系では、活性の大部分が大気粉じん由来であるのに対し、+S9mix 系では大気粉じんよりもガス状成分から強い活性が検出された。捕集地点別では、九州地方で低い値になったものの、他地点間の差は顕著ではなかった。冬季における北海道の遺伝毒性は同時期の関東地方の値とほぼ同程度であった。次に、2008 年夏季の遺伝毒性は、2007 年夏季と同様に、両添加系で大気粉じんよりもガス状成分の活性が強い傾向が認められた。また、+S9mix 系では鹿児島県で非常に強い活性が認められた。以上の結果から、大気中の遺伝毒性は、夏季の -S9mix 系では比較的関東地方で活性値が高い傾向にあった。また、2008 年冬季の -S9mix 系では活性の殆どが大気粉じんだったが、それ以外では大気粉じんよりもガス状成分で強い活性を示すことが認められた。大気粉じんとガス状成分の変異原性については、大気粉じんは冬季に高まる傾向にあり、ガス状成分は夏季に高まる傾向があるとの報告がある<sup>4)</sup>が、大気粉じん及びガス状成分の遺伝毒性は変異原性の挙動とは異なる傾向を示していた。これについてはさらにサンプリングデータを蓄積し検討を進める予定である。

## 【参考文献】

- 1) 白石不二雄ら、大気汚染学会講演要旨集、34、550(1993)
- 2) 白石不二雄ら、大気汚染学会講演要旨集、33、379(1992)
- 3) FOUR V A D et al., *Mutat Res.*, 558, 1-2, 155-167(2004)
- 4) 中島大介ら、日本環境変異原学会第 37 回大会要旨集 p.172 (2008)

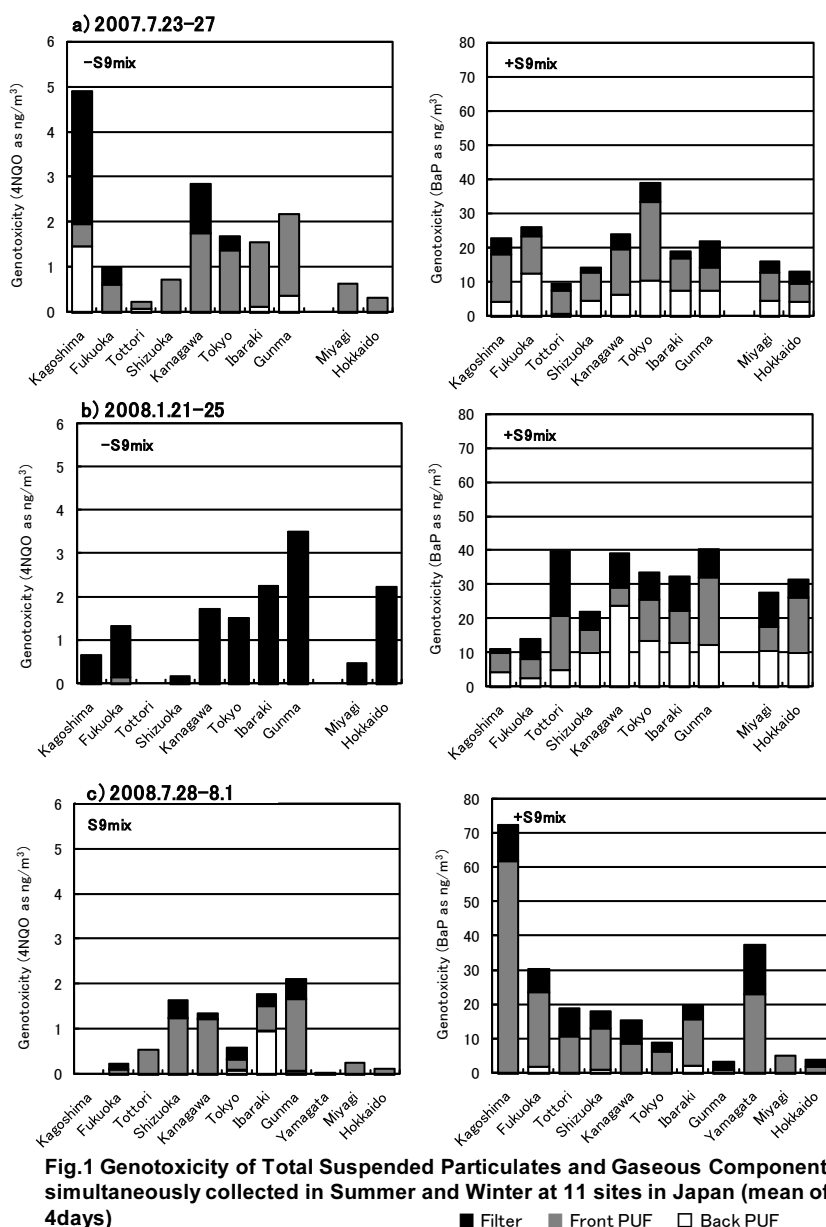


Fig.1 Genotoxicity of Total Suspended Particulates and Gaseous Components simultaneously collected in Summer and Winter at 11 sites in Japan (mean of 4days)

■ Filter ■ Front PUF □ Back PUF

# 絶滅危惧種「ガシャモク」の生育池調査

北九州市環境科学研究所 ○佐藤尚之 原口公子

北九州市環境局環境首都政策課 山口新一 野尻まちこ 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 35 回九州衛生環境技術協議会  
平成 21 年 10 月 (大分市)

## 1 はじめに

ガシャモク *Potamogeton dentatus* Hagstr.(写真 1)はヒルムシロ科の沈水性の多年生植物で、環境省のレッドデータブックでは絶滅危惧種に指定されている。現在、北九州市の農業用ため池一ヶ所のみで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、その原因調査のため水質及び底質の調査を行った。



写真 1 ガシャモクの花

## 2 ため池の概況及び調査地点

このため池は、石灰岩台地の麓、標高約 100m の場所にあり、形状、試料採取場所は図 1 のとおりである。「流入」は、台地を伏流する地下水がため池に唯一流れ込む場所である。「湖心」は、ため池の中心で最深部である。「中島」は、過去にガシャモクが繁茂していた場所で、「ねむの木」は、現在ガシャモクが生育している地点である。「流出」は、オーバーフロー地点である。試料採取は平成 18 年 9 月から 21 年 3 月の間に 18 回行った。水質は水温、pH、電気伝導度、濁度、COD、T-N、TP、クロロフィル a 及びプランクトンを、底質は平成 19 年 2 月、5 月、9 月、20 年 5 月及び 21 年 3 月に採取し、含水率、強熱減量及び粒度分布を測定した。

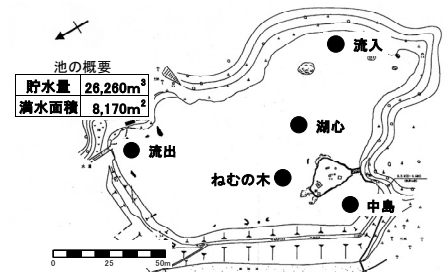


図 1 ため池の形状及び調査地点

## 3 結果

### (1)水質測定結果

「流入」の水温は年間を通して一定であるが、他の地点では季節変化を示した(図 2)。pH、電気伝導度はほぼ同一の推移を示し、季節変化や地点間の差は殆ど見られなかった(pH:7.4~8.2、電気伝導度:187~317  $\mu$ s/cm)。COD、濁度は「流入」ではしばしば検出限度以下で、季節変化は見られなかったが、湖心底層と中島が幾分高めであった(COD:0.8~4.1mg/l、濁度:0.0~16.4 度)。T-N は変動が大きく地点別、季節別の傾向は見られなかった(T-N:ND~0.65 mg/l)。

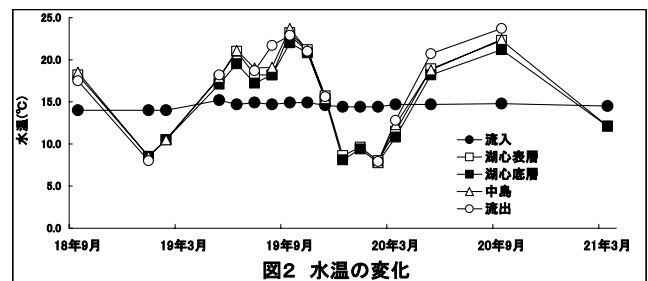


図 2 水温の変化

TP は「流入」ではしばしば検出限度以下で、他の地点はほぼ低い値で推移し季節変化は見られなかった(TP:ND~0.053mg/l)。クロロフィル a 及びプランクトンは「流入」では検出されず、その他の地点は、両項目ともほぼ同様な傾向を示し夏から秋にかけて高い値を示した(図 3、プランクトン:9~13,000 個体/ml)。

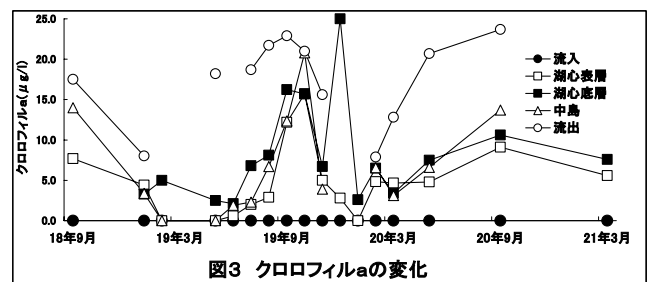


図 3 クロロフィルaの変化

平成 15 年~20 年の「湖心」の COD と透明度の経年変化を図 4 に示した。COD は増加傾向を、透明度は減少傾向を示した。「中島」の COD も「湖心」と同様な傾向を示した。

## (2)底質測定結果

「湖心」及び「中島」では、含水率(55.6～70.6%)、強熱減量(9.9～22.3%)が高く、粒度分布はシルト・粘土(76.7～99.1%)の割合が高い。他の3地点では、含水率(14.2～39.2%)、強熱減量(2.8～8.3%)が低く、粒度分布は礫、砂(71.2～99.7%)の割合が高い事がわかった。

## (3)ガシャモクの生育と底質の関係

平成14年のガシャモクの生育は「湖心」周辺、「中島」付近、「ねむの木」付近及び「流出」付近で確認された。この時の「中島」の底質の粒度分布は、礫が50%を超え、シルト・粘土は20%程度であった(図5)。

平成19年、ガシャモクは「ねむの木」及び「流出」のみで観察され、「湖心」、「中島」では確認されなかった(図6)。ガシャモクの生育状況と平成19年の底質試験の結果から、ガシャモクは底質が礫、砂の割合が高い地点で生育し、シルト・粘土の割合の高い地点では生育していないことがわかった。

## (4)水落としの効果

本ため池では、昭和25年を最後に水抜きや泥さらえなどの伝統的な管理が行われていない。底質にシルト・粘土が堆積していることが判明したため、以下のとおり地元の協力を得て水落としを行った。第1回:平成19年1月～3月(湖面の約20%が干上がった。)第2回:平成19年11月～20年3月(湖面の約60%が干上がった。)第3回:平成20年12月～21年3月(湖面の約60%が干上がった。)いずれの水落とし後も底質の粒度分布に変化はなく、透明度、濁度に若干の改善が見られたのみであった。

## 4 考察とまとめ

- (1) 流入水の水質は非常に良く経年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。
- (2) 当池は、近年、水の使用量が減少し、水抜き泥さらえもされていないため、水の入替わりが殆どなく、水位が一定である期間が長くなっている。そのため、岸辺の同じ水位帯が侵食され、シルト・粘土が流入し、堆積したためと考えられる。このシルト・粘土が巻き上がり、COD上昇、透明度の低下を引き起こしたものと思われる。
- (3) 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。根腐れや種子の発芽不良、シルト・粘土の巻き上げによる透明度の低下に起因す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。
- (4) 水落としによる水質、底質の明らかな改善効果は見られなかった。ガシャモクの生育を促進するには、底さらえなどにより、底質を改善をすることが必要と考えられる。

## 5 保全の取り組み

現在、切れ藻の栽培実験、底土の埋土種子の発芽試験などを地元住民の協力を得て行っている。

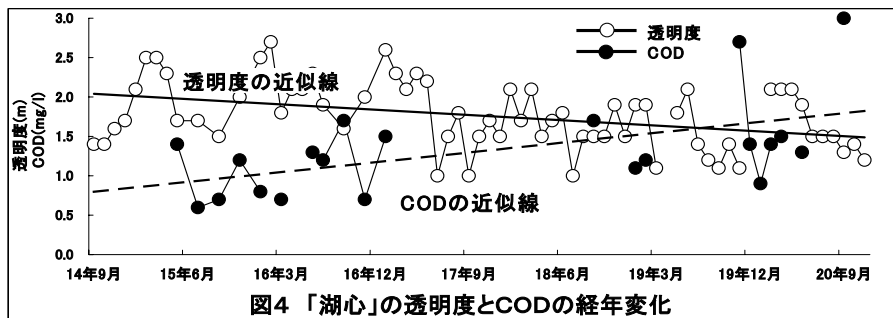


図4 「湖心」の透明度とCODの経年変化

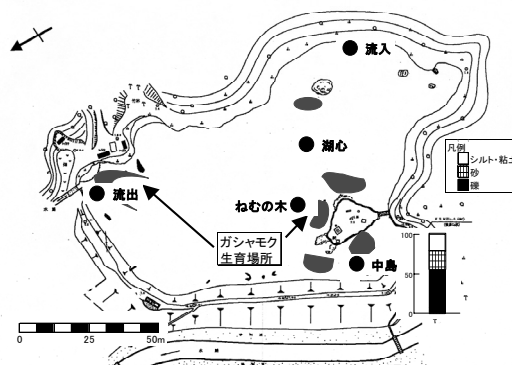


図5 平成14年度粒度分布及びガシャモクの生育場所

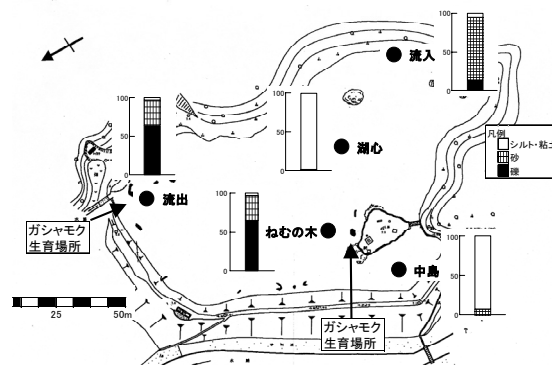


図6 平成19年度粒度分布及びガシャモクの生育場所