

東シナ海における残留性有機汚染物質（POPs）の分布状況について

渡邊奈保子：海洋汚染調査室

山尾 理：国際業務室

清水潤子：環境調査課

高橋 真：愛媛大学沿岸環境科学研究センター

Distribution of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the East China Sea

Naoko WATANABE: Marine Pollution Research Laboratory

Satoshi YAMAOKA: International Affairs Office

Junko SHIMIZU: Environmental and Oceanographic Research Division

Shin TAKAHASHI: Center for Marine Environmental Studies, Ehime University

Abstract

Japan Coast Guard carries out the project to establish a monitoring system for Persistent Organic Pollutants (POPs) in the offshore waters and to clarify their distribution and fate around Japan from 2008 to 2010 in cooperation with Ehime University and Kyoto University.

In this report, the distribution of POPs in the East China Sea derived from the field survey in 2008 and 2009 is shown. And the origins of HCHs and DDTs are supposed.

1 はじめに

平成19年の海洋基本法に基づき策定された海洋基本計画において、「海洋の総合管理」として海洋環境の保全や海域の監視等に積極的に取り組むことの必要性が掲げられている。同計画は、総合的かつ計画的に講ずべき施策の一つに「海洋環境保全のための継続的な調査・研究の推進」を挙げており、ここでは沖合の海洋汚染物質の発生源解明や分析のための情報収集・取りまとめについて触れられている。日本周辺海域での海洋環境の管理・監視の徹底は、早急に取り組まれるべき課題の一つといえる。

残留性有機汚染物質（POPs）は環境残留性や生物濃縮性が高く、環境中を長距離輸送される。この性質から、POPsが海洋を通じて越境汚染している可能性は高いと考えられる。特に東アジア諸国では急

激な経済成長に伴って有害物質に起因する環境問題が顕在化しており（徐他，2001）、黒潮上流に位置するこれらの国から日本への越境汚染の蓋然性が高まっている。

以上のような背景をふまえ、海上保安庁では愛媛大学、京都大学と共同で、「沖合海域におけるPOPsの汚染実態解明に関する研究」を平成20年度より実施している。本共同研究は環境省の地球環境保全等試験研究費により実施されており、沖合海域におけるPOPs分析手法の確立、東シナ海におけるPOPs汚染実態の把握、汚染史の解明等を目的としている。

沖合海域におけるPOPs濃度は沿岸域にくらべ非常に低濃度であると考えられ、その検出には大量の海水を必要とする。本研究初年度に、約2000 Lの海水を船上にくみ上げ、海水中に含まれる微量の

POPsを現場（船上）で濃縮する，現場ろ過採水システムを開発した．平成20年度，21年度の調査では，本システムを用いて実際に試料採取を行い，沖合海域における有効なPOPs分析手法であることを確認している（清水ら，2010）．本稿では，平成20年度，21年度の調査結果から，東シナ海におけるPOPs汚染の現状について報告する．

2 方法および試料採取

2.1 海域調査概要

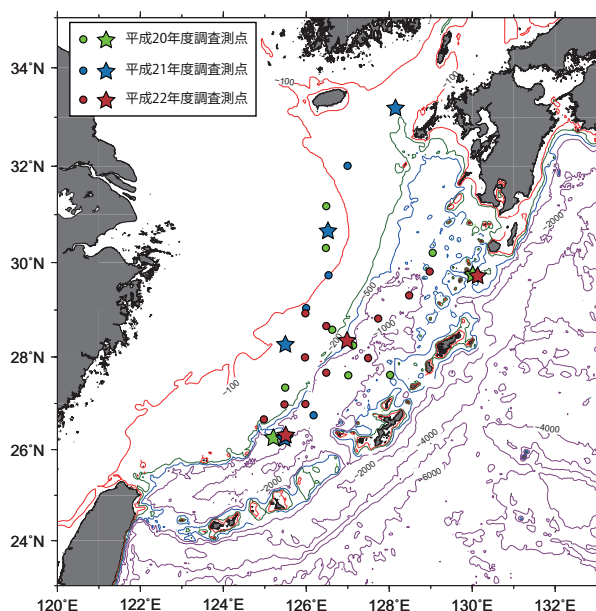
平成20年度～22年度までの各年の測点を第1図に示す．各年の調査概要は下記のとおりである．

①平成20年度調査（海上保安庁海洋情報部測量船「拓洋」）

測点：EP-1～EP-12（平成20年12月8日～12月22日）

項目：現場ろ過採水，各層採水，表層採泥，コア採泥，プランクトンネット

②平成21年度調査（海上保安庁海洋情報部測量船「昭洋」）



第1図 東シナ海における調査測点図（平成20年から平成21年）

星印は，現場ろ過採水実施測点を示す。
 Fig. 1 Sampling points in the East China Sea (2008-2010).
 Star indicates the point for the on-site large volume water sampling.

測点：ES-1～ES-8（平成21年7月2日～7月17日）

項目：現場ろ過採水，各層採水，表層採泥，コア採泥，プランクトンネット

③平成22年度調査（同上「昭洋」）

測点：ET-1～ET-14（平成22年7月29日～8月11日）

項目：現場ろ過採水，各層採水，表層採水，プランクトンネット

2.2 分析対象POPs

本共同研究においては，2004年に発効した残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書A（製造・使用，輸出入の原則禁止），附属書B（製造・使用，輸出入の制限）及び附属書C（非意図的生成物の排出削減・廃絶）として指定されている物質及び今後対象物質となる可能性の高い物質を分析対象とした．その物質は以下に示すとおりである．

アルドリン，ディルドリン，エンドリン，クロルデン，ヘプタクロル，DDTs,HCB，トキサフェン（平成20年度のみ），マイレックス，PCBs，PCDDs，PCDFs，HCHs，PBDEs，HBCD，PFCs

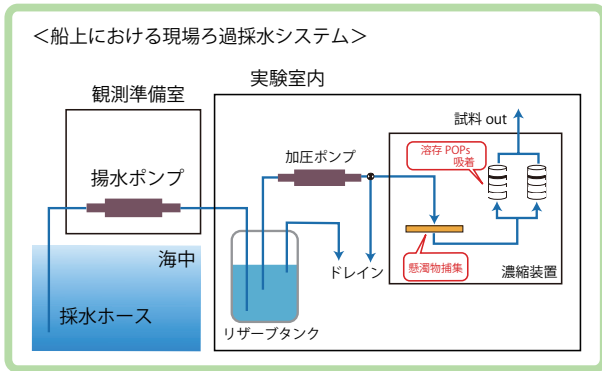
本稿においては，これらのうち，以下の物質の分析結果について示した．

PCDDs，PCDFs，DL-PCBs，PCBs，アルドリン，クロルデン類，DDTs，ディルドリン，エンドリン，ヘプタクロル類，HCB,HCHs，マイレックス，DeBDE

分析は，環境省マニュアル（2006，2008）又は厚生労働省マニュアル（2007）に従い実施した．ダイオキシン類，アルドリン，ディルドリン，エンドリン，クロルデン類，ヘプタクロル類，HCB，DDTs，マイレックス，PCBs，HCHsをHRGC/HRMS-EI法，DeBDEをHRGC/HR MS-EI法で測定した．

2.3 現場ろ過採水

現場ろ過採水とは，海中に投入した採水ホースより実験室に設置した濃縮装置に海水を導入してPOPsをろ過・ポリウレタンフォームプラグ及び活



第2図 船上における現場ろ過採水システムの概要
Fig. 2 Schematic view of on-site large volume water sampling system for POPs.

性炭フィルターに吸着させるシステムである（第2図）。ろ過・吸着試料を陸上へ持ち帰り、ダイオキシン類分析の公定法に準拠して高分解能ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計（HRGC-HRMS）等を用いて測定する。本システムについては、清水ら（2010）に詳細が記述されている。

現場ろ過採水は、平成20年度に2測点、平成21年度に4測点において実施された（第1図）。平成20年度には黒潮上流側及び下流側の状況を把握するため、平成21年度には陸棚上でのPOPs分布を把握するために各測点を配置した。

表層（海面下約5 m）と下層（海面下約100 m）で現場ろ過採水試料を採取した。1層あたり2000 Lの海水を実験室に導入し、ガラス繊維フィルター（GFF；φ300 mm，保留粒子径0.5 μm）によってろ過した後、フィルターを通過したPOPsをポリウレタンフォームプラグ及び活性炭フィルターに吸着させることにより、懸濁態及び溶存態別のPOPsを捕集した。捕集材は回収後直ちに冷凍保管した。

現場大気に暴露させ、試料採取に用いなかったガラス繊維フィルター、ポリウレタンフォームプラグ及び活性炭フィルターを試料と同様の方法で分析し、その結果をトラベルブランク値とした。トラベルブランクによって、器具準備から分析時までのPOPs汚染の有無を確認した。

2.4 各層採水

各測点において、表層及び底上10～50 mと、水深

に応じて0，20，30，50，100，200，500 mの各層での採水を実施した。表層水採取にはポリバケツ（ポリエチレン製，20 L）を用い、各層の採水には離合社製ニスキンX採水器（10 L）をCTDにとりつけて使用した。採取した海水は、分析項目に応じてポリエチレンバッグ，ガラス瓶等にとりわけた。

2.5 表層採泥

平成20年度には8測点，平成21年度には7測点で、スミスマッキンタイヤ型採泥器で表層堆積物を採取した。堆積物の表面0～2 cmを分析項目別に褐色ガラス瓶，ポリエチレンバッグに分取し，分析まで冷凍保管した。海水試料と同方法でPOPs分析を実施した。

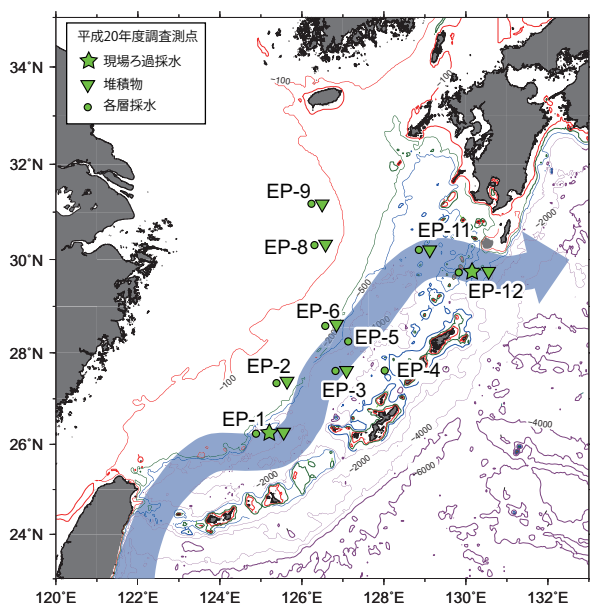
3 結果及び考察

3.1 各観測点と水塊分布

平成20年度及び21年度の測点と，その期間における黒潮流路（海上保安庁海洋速報による）を第3，4図に示す。

平成20年度には，黒潮上流側，下流側でのPOPs濃度の差異を調査するため，宮古島真北の沖縄トラフ内に1点（EP-1），黒潮の太平洋への出口であるトカラ海峡に1点（EP-12）を設定した。観測結果を検討した結果，平成20年度の各測点のうち，EP-1，EP-3，EP-5，EP-12の4点が黒潮上の測点であったことが確認されている（山尾ほか，2010）。

平成21年度の調査においては，陸棚上でのPOPs分布を把握するため，水深200 m以浅の陸棚上に合計6測点を設定した（第4図）。平成21年度の各測点において，水温・塩分の鉛直分布の連続測定（SeaBird社製SBE 9Plus使用）を実施した。その結果を第5図に示す。各測点における表層の塩分濃度をみると，最も高い塩分はES-1で34.04，最も低い塩分はES-6で30.93であった。事前に十一管区海洋速報で黒潮上であることを確認した沖縄トラフを横切るように，船で西向きに約3時間半航走し，流速と水温の観測結果から黒潮上測点として最も妥当であると判断された場所にES-1を設定した。現場ろ過採水終了後の測量船の到着地点をES-1'とし，



第3図 平成20年度の調査測点図
青い矢印は、平成20年12月11日～24日までの黒潮流路を示している（12月25日十一管区海洋速報による）。

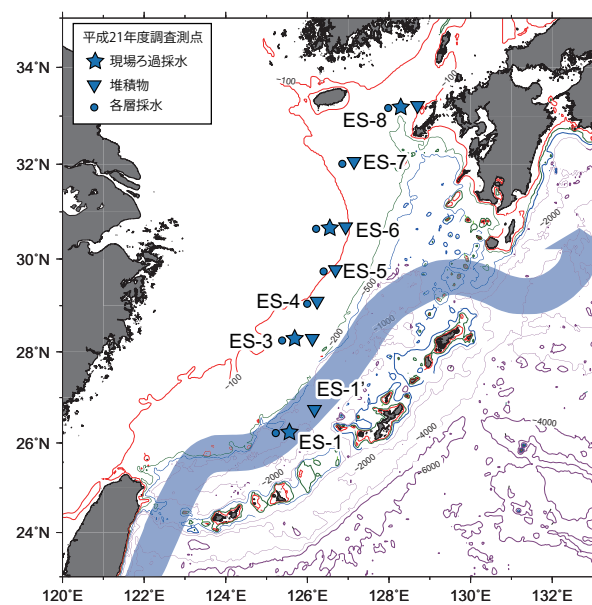
Fig. 3 Sampling points in 2008.
Star indicates the on-site large volume water sampling point, triangle indicates the sediment sampling point and circle indicates the water sampling point respectively. Blue arrow shows Kuroshio path on December 11-24, 2008 (from 11th Regional Coast Guard Headquarters Quick Bulletin of Ocean Conditions issued on Dec. 25, 2008).

各層採水及び現場ろ過採水をES-1で、表層採泥をES-1'にて実施した。また、陸棚上のうち、事前にMODIS（中分解能撮像分光放射計）から得られたクロロフィルa分布から推測される低塩分海域を北向きに約5時間半航走し、最も低塩分の海水が観測された場所にES-6を設定した。

海上保安庁海洋情報部では、海洋速報ホームページにおいて、緯度毎の黒潮流軸通過経度情報を毎日公開している（海洋速報ホームページ）。各測点の位置情報と黒潮流軸通過経度情報から求めた、各測点の流軸からの距離を計算し、海洋速報HPにある「黒潮流軸から北縁までを13海里、南縁までを27海里」とする定義にあてはめると、平成21年度の測点ではES-1のみが黒潮上の測点であった。

3.2 POPs分析結果

平成20年度、21年度に採取した現場ろ過採水試料



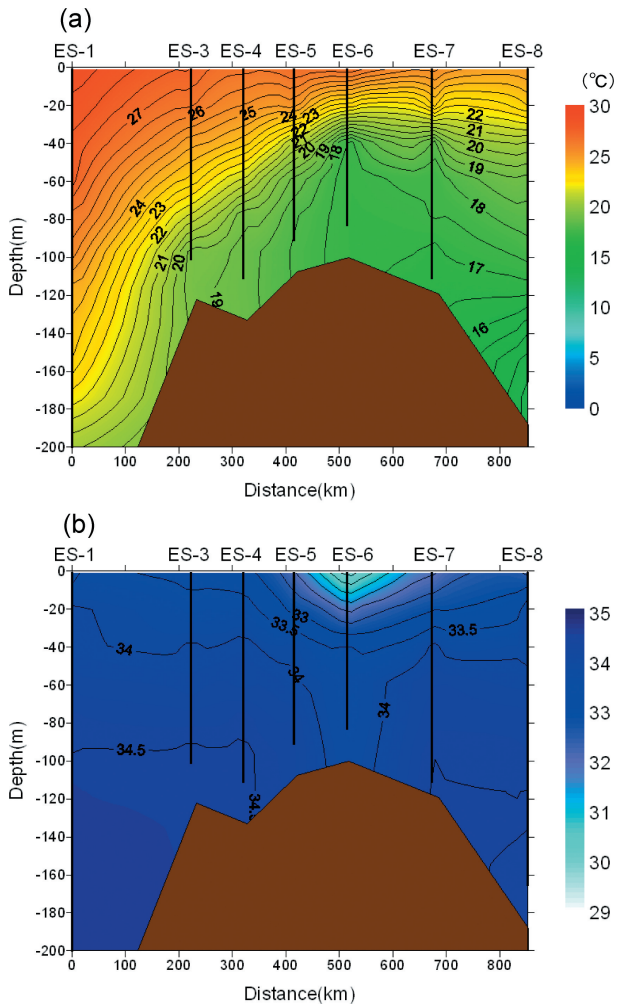
第4図 平成21年度の調査測点図
青い矢印は、平成21年7月2日～8日までの黒潮流路を示している（7月9日十一管区海洋速報による）。

Fig. 4 Sampling points in 2009.
Star indicates the on-site large volume water sampling point, triangle indicates the sediment sampling point and circle indicates the water sampling point respectively. Blue arrow shows Kuroshio path on July 2-8, 2009 (from 11th Regional Coast Guard Headquarters Quick Bulletin of Ocean Conditions issued on July 9, 2009).

及び表層堆積物試料について、POPsの分析結果を海水（懸濁態・溶存態）及び堆積物別に第6図、第7図にそれぞれ示す。

平成20年度の懸濁態では、ダイオキシン類、PCBs、クロロデン類、DDTs、デイルドリン、HCHs、DeBDEが検出されたが、アルドリリン、エンドリン、HCB、マイレックスは検出できなかった。平成20年度の溶存態では、特にPCBsやクロロデン類、デイルドリン、HCHsが懸濁態よりも高い濃度で検出されており、特にPCBsやデイルドリン、HCHsの一部異性体については、懸濁態に比べワンオーダー以上高い値であった。さらに、懸濁態では検出下限以下であったアルドリリン、エンドリン、ヘプタクロル類、HCBも検出されている。PCBsは懸濁態、溶存態とも検出されているが、いずれの試料でもトラベルブランクが高かった。

平成20年度の堆積物では、クロロデン類の一部異



第5図 平成21年度調査における各測点の (a) 水温、(b) 塩分鉛直分布

Fig. 5 Vertical profile of (a) water temperature and (b) salinity at each sampling point in 2009.

性体、エンドリン、ヘプタクロル類が不検出であった以外は、多くの物質が定量された。

平成21年度の分析結果では、懸濁態、溶存態とも平成20年度に比べて多くの物質が検出されている。さらに、懸濁態、溶存態とも、ES-6において最も高濃度に検出されている物質が多く見られた。特に、DDTsは、いずれの異性体についても、ES-6の水深100 m地点における試料で最も高い濃度を示した。平成21年度の懸濁態及び溶存態の分析結果を見ると、全体的な傾向として、ES-6、ES-8がES-1、ES-3よりも高い濃度を示していることがわかり、その傾向は特に溶存態において顕著であった（第6図、第7図）。また、平成20年度と同様に、PCBsは懸濁態、溶存態ともトラベルブランクが高かった。PCBs

以外にも、懸濁態のヘプタクロル類、ディルドリン、エンドリンはトラベルブランクが高かった。

平成21年度の堆積物の分析結果では、平成20年度の結果と同様に多くの物質が定量された。アルドリリン、クロルデン類の一部異性体、エンドリン、ヘプタクロル類、マイレックスは不検出であった。

3.3 考察

平成20年度、21年度の海水試料（懸濁態・溶存態）の分析結果において比較的高濃度に検出されたPCBs、HCHs、DDTs、HCB、クロルデン類の各物質について、測点・水深別の濃度分布を第8図に示した。

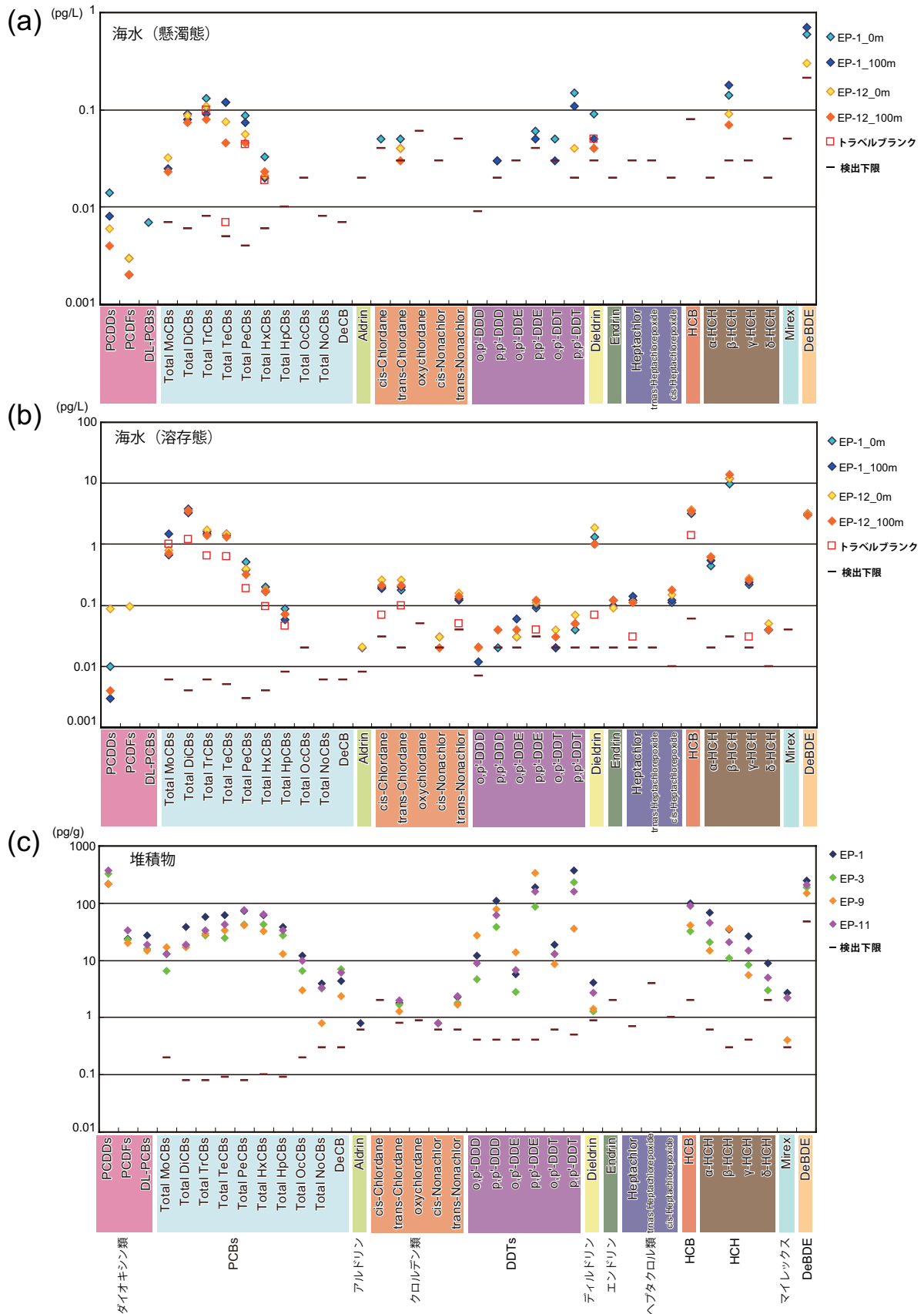
懸濁態では、ES-6の水深100 mにおいてはDDTsが最も高濃度であったが、それ以外の測点・水深ではPCBsが最も高濃度に検出された。溶存態では、いずれの測点、いずれの水深においても、HCHsが最も高濃度であった。特にES-6、ES-8では、HCHsの濃度が2番目に高かったPCBsの濃度の5倍以上の値であった。

続いて、各測点間における各POPs濃度の差異について検討する。ES-1、EP-1、EP-12の各測点は黒潮流路上に設定された測点であり、一方でES-3、ES-6、ES-8は200 m等深線より大陸側に設定された測点である。また、前述の通り、表層において最も低い塩分が観測された場所にES-6を設定した。ES-6表層での塩分は30.93であり、黒潮流路上のES-1と比較すると塩分差は約3であったことから、ES-6のサンプルは最も強く淡水の影響を受けていると考えられる。現場ろ過採水を実施した各測点において、表層の塩分はES-6で最も低く、ES-8、ES-3、ES-1、EP-1、EP-12の順に高くなっている。

ここで、懸濁態、溶存態それぞれで高濃度に検出されたPCBs及びHCHsのうち、分析値に比べ検出下限が低くトラベルブランクも低いことから値の信頼性が高いと考えられる溶存態のHCHsに着目する。水深0 mと100 mの値の平均をとり各測点間で比較すると、ES-1で最も低く、EP-1、EP-12、ES-3、ES-8、ES-6の順に濃度が高くなっていた。

以上の表層塩分と溶存態のHCHs平均濃度の結果

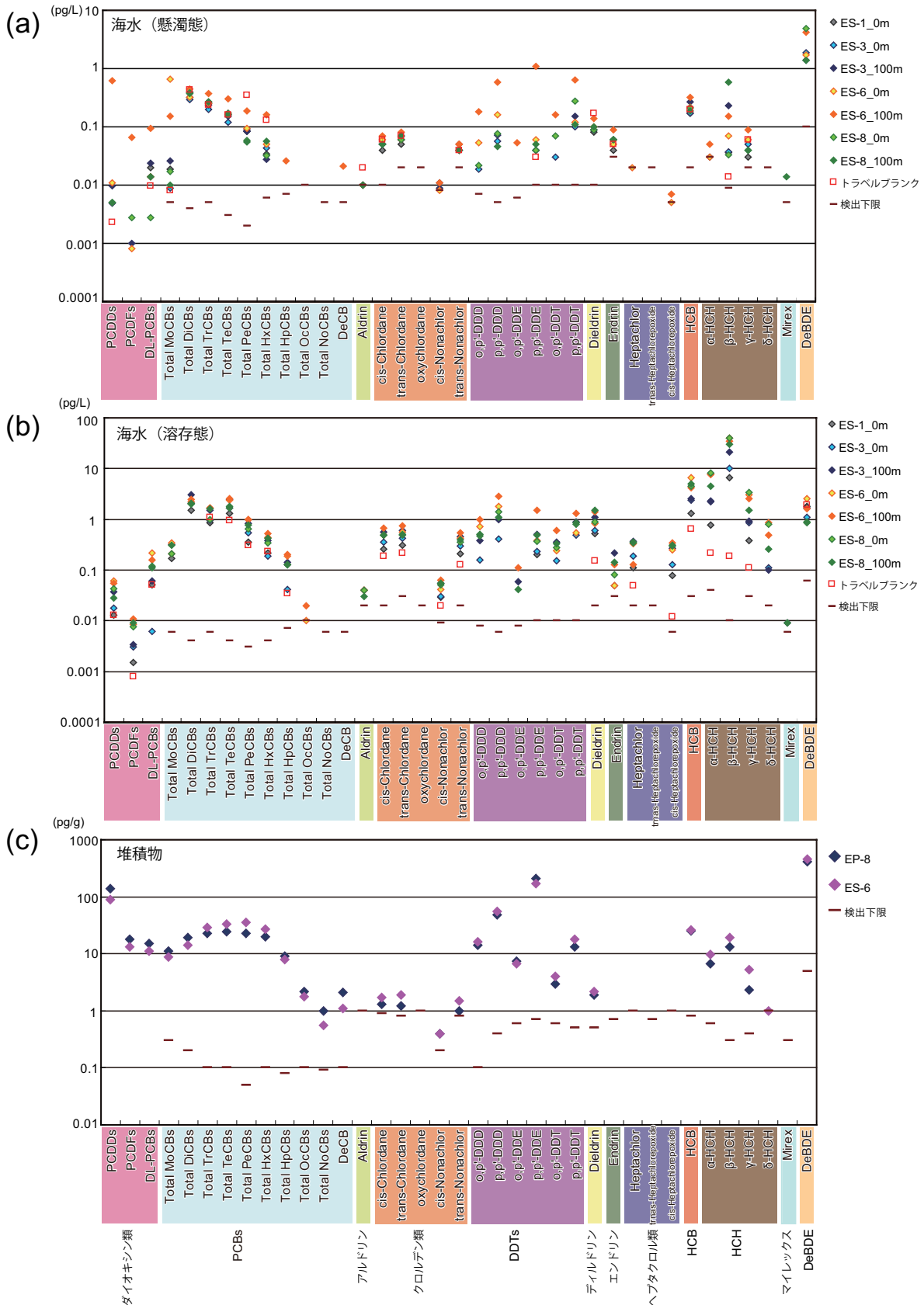
東シナ海における残留性有機汚染物質 (POPs) の分布状況について



第 6 図 海水及び堆積物中の塩素系 POPs, 臭素系 POPs 濃度 (平成20年度)

(a) 懸濁態試料, (b) 溶存態試料, (c) 堆積物試料.

Fig. 6 Concentrations of POPs in (a) the particulate phase, (b) the dissolved phase and (c) the surface sediments in 2008.



第7図 海水及び堆積物中の塩素系POPs, 臭素系POPs濃度 (平成21年度)

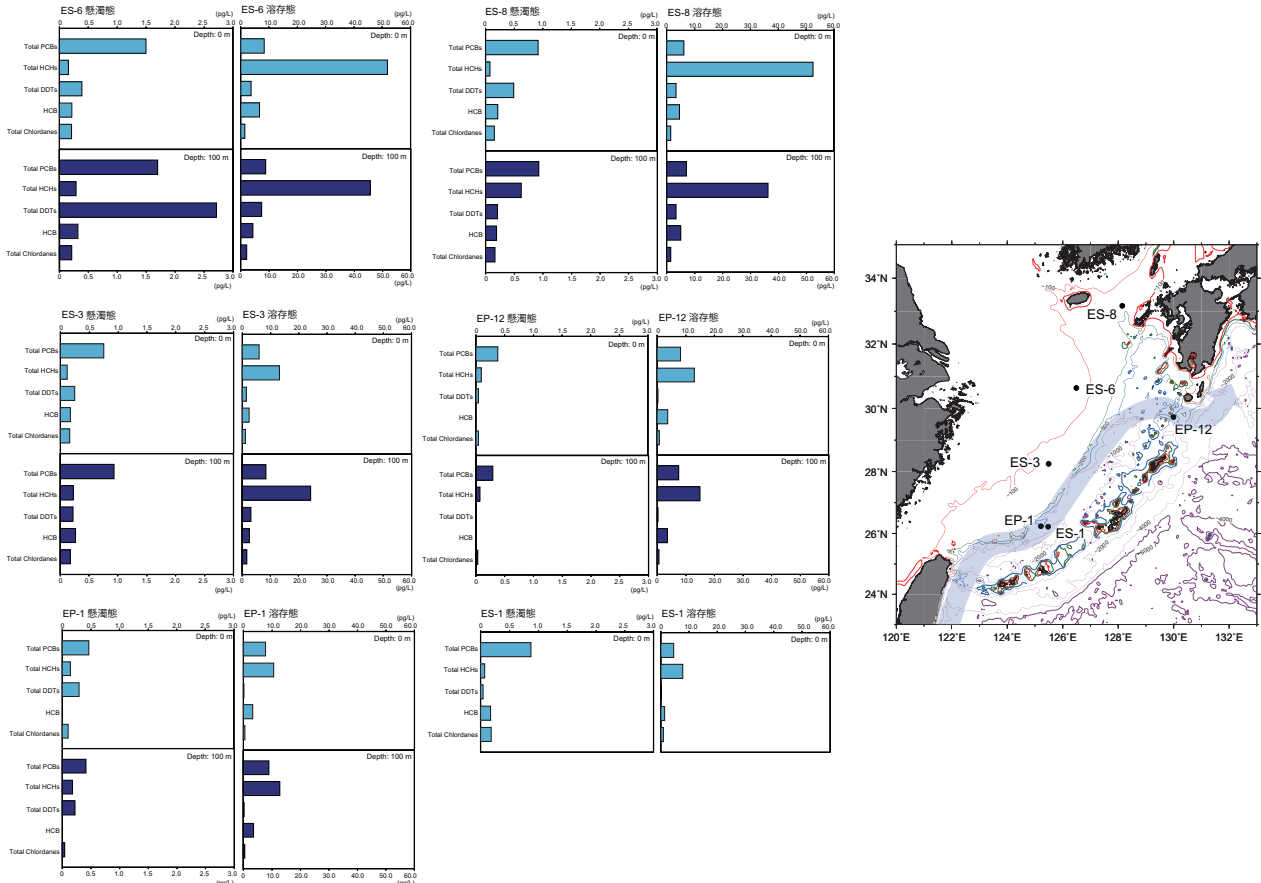
(a) 懸濁態試料, (b) 溶存態試料, (c) 堆積物試料.

EP-8は、平成20年度にサンプリングを、平成21年度に分析を実施した。

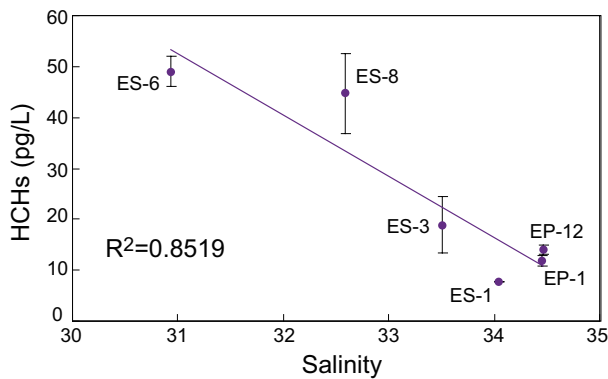
Fig. 7 Concentrations of POPs in (a) the particulate phase, (b) the dissolved phase and (c) the surface sediments in 2009.

The sample of EP-8 was taken in 2008 and analyzed in 2009.

東シナ海における残留性有機汚染物質 (POPs) の分布状況について



第 8 図 各測点における、海水試料中の PCBs, HCHs, DDTs, HCB, クロルデン類の濃度
Fig. 8 Concentrations of PCBs, HCHs, DDTs, HCB and Chlordanes in the water column at each sampling point.



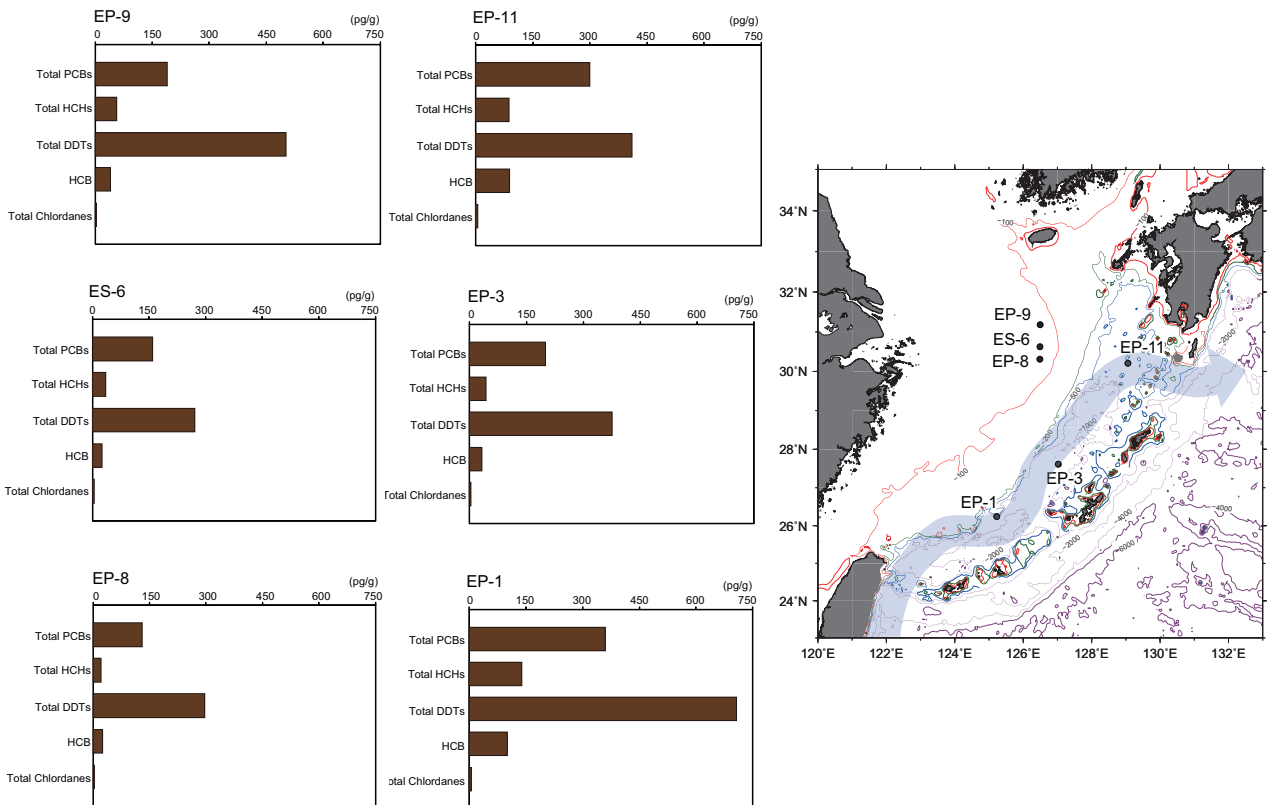
第 9 図 各測点における表層塩分濃度と PCBs と HCHs 濃度
Fig. 9 Surface salinity and concentration in PCBs and HCHs at each sampling point.

から、塩分が低いほど溶存態の HCHs が高濃度であることがわかる。各測点における溶存態の HCHs について、水深 0 m と 100 m の平均値を水中における HCHs の代表値とした。この値と表層塩分との散布

図を第 9 図に示す。水中の HCHs 濃度と塩分との間には強い負の相関がある。この関係から、大陸から東シナ海へ流入する淡水が HCHs 負荷源となっている可能性が示唆される。

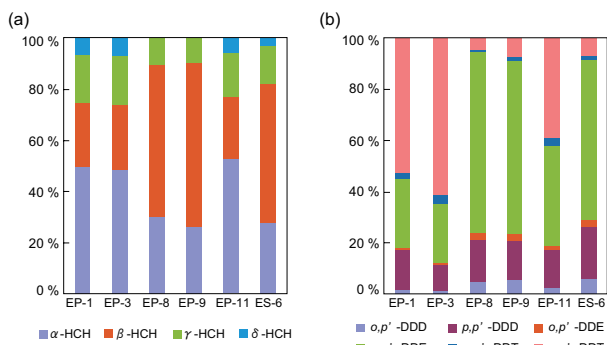
同様に、各測点における堆積物中の POPs 分析結果を第 10 図に示す。DDTs は、ES-6 の水深 100 m を除き、懸濁態、溶存態とも他の物質に比べ低濃度であったが、堆積物ではいずれの測点においても最も高濃度に検出された。測点ごとの DDTs の濃度を比較したところ、ES-6 で最も低く、EP-8, EP-3, EP-11, EP-9, EP-1 の順に濃度は高くなり、海水試料とは逆の傾向を示した。すなわち、表層塩分が高い、黒潮流路上の測点であるほど高い濃度で DDTs が検出された。

さらに、各測点の堆積物における DDTs 及び HCHs の異性体組成に注目すると、陸棚上から採取した試料 (EP-8, EP-9, ES-6) と沖縄トラフ内の深



第10図 各測点における、堆積物試料中のPCBs, HCHs, DDTs, HCB, クロルデン類の濃度

Fig. 10 Concentrations of PCBs, HCHs, DDTs, HCB and Chlordanes in the surface sediments at each sampling point.



第11図 海底堆積物中の (a) HCHs, (b) DDTs異性体組成

Fig. 11 Ratio of isomers of (a) HCHs and (b) DDTs in the surface sediments.

海底から採取した試料 (EP-1, EP-3, EP-11) とでは異なる傾向が見られた。陸棚上の堆積物試料では p,p' -DDE や β -HCH の組成比が深海底の堆積物試料よりも高かった (第11図)。

HCH 工業製剤中の異性体組成は α , β , γ , δ の含有量がそれぞれ65~70%, 7~10%, 14~15%, 7% である (EHCs, 1991)。この割合に比べ陸棚上の堆

積物では β -HCH の割合が高かった。上述のように溶存態 HCHs 濃度と塩分には負の相関が認められる (第8図), HCHs の負荷源は低塩分域にあると考えられる。また, 海水中の HCH 異性体濃度に注目すると, 概して β -HCH が α -HCH よりも高濃度で検出されている (第6および第7図)。 β -HCH は α -HCH よりも環境や生体内で安定であることから, HCH 製剤の使用後, 陸上・沿岸生態系で変性を受けるほど β -HCH の割合が相対的に高くなる。すなわち, 現在の海水中の HCH 異性体組成 ($\alpha < \beta$) は, HCHs が使用されてから陸上・沿岸生態系で長期間変性を受けたことを示唆している。陸棚上の表層堆積物に含まれる HCHs も, その使用後長期間変性を受けた HCHs が堆積していると考えられる。一方, 沖縄トラフ内の深海底から採取された堆積物中の HCH 異性体組成は, 相対的に工業用製剤中の割合に近い傾向を示した。Takeoka ら (1991) は, 熱帯地域で使用された HCHs の大部分は, 陸上や沿岸部に長期間留まることなく, 主に大気経由で拡散・長距離輸送さ

れることを指摘している。よって、中国などで使用されたHCHsも、その使用後早い時期に大気経由で東シナ海の外洋域まで輸送され、大気-海水間の分配や粒子吸着等を経て、深海底に堆積した可能性が考えられる。すなわち、沖縄トラフ内の堆積物で確認されたHCH異性体の組成は、長距離輸送を経て深海底に堆積したHCHsが冷暗な環境下でほとんど変成を受けずに残留していることを示唆すると考えられる。

同様のことは陸棚と沖縄トラフ内の堆積物におけるDDTs組成の違いにおいても推察できる。DDT工業製剤中の化合物組成は、*p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDDが、それぞれ77.1%, 14.9%, 4%, 0.1%, 0.3%, 0.1%である (EHCs, 1989)。また、*p,p'*-DDEは*p,p'*-DDTの安定分解物であり、DDT製剤の使用後、陸上・沿岸生態系で変性を受けるほど*p,p'*-DDTに対する*p,p'*-DDEの割合が相対的に高くなる。よって、陸棚上の堆積物試料で*p,p'*-DDEの割合が高く、沖縄トラフ内の深海堆積物で*p,p'*-DDTの割合が高いことは、HCHsと同様に陸棚上では相対的に変性の進んだDDTsが堆積し、沖縄トラフの深海底堆積物ではかつて長距離輸送されたDDTsがあまり変成を受けずに残留していることを示唆する結果と考えられる。

4 今後の展望

本稿では、過去二年間の調査結果概要を報告した。平成22年度の海域調査では、黒潮のPOPs輸送過程への影響をさらに検証するため、黒潮流路上に加え、陸棚上に黒潮と並行するように複数の測点を設定した (第1図)。今後は、本稿で報告した結果及び最終年度である平成22年度の分析結果、さらに本共同研究において別途進められているPOPs輸送モデル (Ono et. al., 2009) をあわせてPOPsの三次元的な環境挙動を検証する。さらに、平成21年度の調査で得られた堆積物コア (ES-6) について年代分析を実施しており、今後当該コアについてPOPs分析を実施予定である。それらをふまえ、今後はPOPsの越境汚染の実態や汚染史解明を進める。

謝 辞

本研究は、環境省の移替研究経費である公害防止等試験研究費 (公害一括) により実施されています (「沖合海域におけるPOPsの汚染実態解明に関する研究」)。本研究の海域調査は、海上保安庁海洋情報部所属の測量船「昭洋」「拓洋」により実施されました。測量船「昭洋」「拓洋」の船長をはじめ乗組員の皆様、著者らと共に海域調査に従事した海洋情報部環境調査課・海洋汚染調査室の皆様のご協力に厚く感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 徐開欽, 張継群, 渡辺正孝 (2001), 中国における水環境の現状—200年「中国環境状況公報」より—, *用水と廃水*, 43, 9, 781-786.
- 清水潤子, 杉本綾, 山尾理, 高橋真 (2010), 東シナ海における残留性有機汚染物質 (POPs) 調査—2008年12月, 測量船拓洋, *海洋情報部研究報告*, 46, 1-12.
- 環境省環境保健部環境安全課 (2006), 平成18年度版化学物質と環境, p.336.
- 環境省水・大気環境局水環境課 (2008), ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (平成20年3月), p.47.
- 厚生労働省健康局水道課 (2007), 水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル (改訂版) (平成19年11月), p.107.
- 山尾理, 清水潤子, 郭新宇, 田中周平, クナチワチナガン, 藤井滋穂 (2010), 東シナ海におけるペルフルオロ化合物 (PFCs) の分布及び起源推定, *海洋情報部研究報告*, 46, 13-24.
- 海洋速報ホームページ: <http://www.1.kaiho.mlit.go.jp/KANKYO/KAIYO/qboc/index.html>
- ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 83 (1989), World Health Organization.
- ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 123 (1991), World Health Organization.
- Ono, J., D. Takahashi, X. Guo, S. Takahashi and H. Takeoka (2009), Development of a Mathematical Model for 3D-Dynamics of Persistent

Organic Pollutant in the East China Sea, Organohalogen Componds, 71001314-001317.

Takeoka H, Ramesh A, Iwata H, Tanabe S, Subramanian AN, Mohan D, Magendran A, Tatsukawa R (1991), Fate of the insecticide HCH in the tropical coastal area of South India, *Marine Pollution Bulletin*, 22, 290-297.