

## 野生生物モニタリング手法の標準化

# 有機ハロゲン化合物による韓国の沿岸海洋汚染 —イガイを指標生物とした環境汚染モニタリング—

田辺信介(愛媛大学沿岸環境科学研究センター)

## 要約

韓国沿岸域における臭素系難燃剤および有機塩素化合物汚染の現状を理解するため、ムラサキイガイ (*Mytilus edulis*) を指標生物として用いた広域モニタリングを実施した。沿岸の 20 地点でムラサキイガイを採取し、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs)、ヘキサブROMシクロドデカン (HBCD)、ポリ塩化ビフェニル (PCBs)、および有機塩素系農薬 (OCs) を分析した。PBDEs (5.9–420 ng/g lipid wt.) および HBCD (6–500 ng/g lipid wt.) は分析した全ての試料から検出され、臭素系難燃剤による韓国沿岸域の広域汚染が明らかになった。ムラサキイガイ中の PBDEs 濃度は、他の国で報告されている濃度よりも高く、韓国における PBDEs の使用量が多いことを示唆している。PBDEs の異性体組成を解析したところ、BDE-47、BDE-99 および BDE-100 が全体の 90%以上を占めていた。また、BDE-209 などの高臭素化 PBDEs も検出され、ムラサキイガイ体内に取り込まれた粒子の影響が考えられた。一方 HBCD の異性体では、 $\alpha$ -HBCD が最も卓越していた。検出された有機塩素化合物のなかでは、PCBs および DDTs の濃度が最も高く、次いで CHLs、HCHs、HCB の順であった。都市化・工業化の著しい韓国の南東部沿岸では、全ての汚染物質の濃度が高く、とくに臭素系難燃剤の汚染が顕著であった。本研究は、ムラサキイガイを用いて韓国沿岸域の臭素系難燃剤汚染を明らかにした初めての報告であり、急速な経済成長を続ける韓国でその汚染が深刻化していることが判明した。

## はじめに

人間活動や産業活動の進展にともない多様な化学物質が生産・利用され、環境中へ放出されてきた。中でもポリ塩化ビフェニル (PCBs) や DDT などの残留性有機汚染物質 (POPs) は、生物蓄積性が高く慢性的な毒性を有するため、大きな学術的・社会的関心を集めている (Tanabe et al., 2000)。POPs の生産と使用は大半の先進国において 1970 年代に禁止されたが、これらの POPs は依然として環境中から検出され、生物に蓄積されている。また最近では臭素系難燃剤 (BFRs) などの新たな有機ハロゲン化合物が登場し、ヒトや野生生物から相当濃度で検出されるため POPs 候補物質としてその環境リスクが懸念されている (de Wit, 2002)。BFRs は、引火性低減や延焼防止の目的で、家電製品や OA 機器、建築材料や室内装飾品、自動車の内装など様々な生活用品に使用されている (de Wit, 2002)。なかでも、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) やヘキサブロモシクロデカン (HBCD) などの BFRs は、広域利用され化学的に結合していない形態で製品に添加・配合されるため、製造・使用・廃棄の過程で環境中に漏出する可能性が高い。事実、PBDEs は、世界中で種々の環境媒体や生物種から検出されており、その広域汚染の実態が徐々に明らかになってきた (de Wit, 2002, de Wit, 2006, Law, 2006)。また最近では、ヒトや野生生物に対するリスクも議論されるようになった (Darnerud, 2003)。このような報告を受けヨーロッパの RoHS 指令をはじめとして先進国では PBDEs の使用規制が始まり、その生産・使用量は減少傾向にある (Watanabe, 2003)。それに対して、PBDEs の代替物質として登場した HBCD は、今なお使用量が増加している (Watanabe, 2003)。バルト海ウミガラス (*Uria algae*) の卵を用いた研究では、PBDEs 濃度は 80 年代半ば以降減少傾向であるのに対して、HBCD のレベルは現在でも上昇し続けていることが報告されている (Sellström et al., 2003)。こうした状況すなわち既存の POPs に比べ最近の汚染実態が顕在化しているこれら臭素系難燃剤は、さらにモニタリングデータを集積し、その環境分布や挙動、生態リスクの詳細を理解することが求められる。

ところで韓国は東西および南方を海に囲まれ、その沿岸部には様々な工業地域や都市が集中しており、また全人口の 33% が沿岸域に集中しているため海洋汚染が深刻化している。例えば二枚貝を指標生物として用いた有機塩素化合物 (OCs) の全国調査によると、沿岸の工業地域周辺で高濃度の PCBs が検出されている (Kim et al., 2002)。しかし他の先進国に比べ韓国の有害物質汚染報告、とくに海域のモニ

タリング調査例は少なく、これまでの研究は工業化された港湾や河口域に限定されている。また、韓国では急速な工業化と都市化が進行しているにも関わらず、PBDEsやHBCDなどの臭素系難燃剤による沿岸域汚染に関する研究は報告されていない。

イガイなどの二枚貝は、世界のいたるところに分布しており、固着性であるために地域の汚染を反映しやすい、簡単に採取できる、広塩分域で生息できる、環境ストレスに対する耐性が高い、様々な化学物質を高濃度で蓄積する、などの多様な利点から、沿岸環境における指標生物として有害物質のモニタリングに用いられてきた (Goldberg et al., 1978, Tanabe and Subramanian, 2006)。

本研究では、ムラサキイガイ(*Mytilus edulis*)を指標生物として、PBDEs、HBCD、PCBsおよび有機塩素系農薬による韓国沿岸汚染の実態解明を試みた。

## 試料および方法

### 試料

2005年に、韓国沿岸域 20 地点でムラサキイガイ(*Mytilus edulis*)を採取した (Figure 1・Table 1)。試料は軟体部を取り出してホモジナイズし、ポリエチレンバッグに封入して分析時まで-20°Cで凍結保存した。

### 分析方法

PBDEsおよびHBCDは、Ueno et al. (2004)のPBDEs方法を一部改変して分析した。ホモジナイズした試料 20~30g (湿重) を、無水硫酸ナトリウムで脱水し、ヘキサン/ジエチルエーテル混合溶剤により 7 時間ソックスレー抽出した。抽出液の一部に内部標準として炭素安定同位体ラベルした PBDEs ( $^{13}\text{C}_{12}$ -, BDE-3, BDE-15, BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-197, BDE-207, BDE-209) および HBCD ( $^{13}\text{C}_{12}$ -,  $\alpha$ -HBCD,  $\beta$ -HBCD,  $\gamma$ -HBCD) をそれぞれ 5ng と 10ng 添加し、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により脱脂した。目的成分を含む画分を分取後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、シリカゲルカラム (和光ゲル S-1, 1.5g) により分画・精製した。ヘキサン溶液でクリーンアップ後、5%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 80ml

で PBDEs を、20%ジクロロメタン／ヘキサン溶液 100ml で HBCD をそれぞれ溶出させた。

PBDEs 画分は、濃縮後シリンジスパイクとして  $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-139 を 5ng 添加し、GC-EI-MSD で同定・定量した。1~7 臭素化体を Agilent 製 GC-MSD (Agilent 5973N) で、8~10 臭素化体は日本電子製の GC-MS (GCmate II) でそれぞれ定量した。1~7 臭素化体測定用の GC カラムは Agilent 製 DB-1 (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness) を、8~10 臭素化体は DB-1 (15 m x 0.25 mm i.d. x 0.1  $\mu\text{m}$  film thickness) を用いた。本研究では 14 種の PBDEs 異性体 (BDE-3, BDE-15, BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-196, BDE-197, BDE-206, BDE-207, BDE-209) を分析対象とし、内部標準としてそれぞれの異性体の  $^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル体を添加して同位体希釈法により定量した。 $^{13}\text{C}_{12}$ -ラベル体の回収率は 60~120% の範囲を得た。

HBCD 画分は、蒸発乾固後にメタノールで再溶解し、シリンジスパイクとして  $d_{18}$ -でラベルした  $\alpha$ -HBCD,  $\beta$ -HBCD,  $\gamma$ -HBCD を 10ng 添加し、LC-MS-MS で同定・定量した。LC は Waters 製 Alliance 2795、質量分析計は Micromass 製 Quattro Micro API を用い、分析条件は既報に従った (Tomy et al., 2004)。HBCD の異性体分離には Agilent 製 Extend-C18 (2.1 mm i.d. x 150 mm, 5  $\mu\text{m}$  particle size) LC カラムを用い、移動相として水、アセトニトリル、メタノールを用いた。

PCBs、DDTs (DDT および代謝産物)、HCHs、CHLs (クロルダン関連物質)、HCB は、既報に従って分析した (Kajiwara et al., 2003)。ソックスレー抽出液を GPC で脱脂後、活性化フロリジルカラムにより分画・精製した。同定・定量には、Agilent 製 GC-ECD または GC-MSD を、カラムは Agilent 製 DB-1 (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25  $\mu\text{m}$  film thickness) を用いた。

5 サンプルを 1 組として前処理を行い、各バッチ毎に操作ブランクを併行して分析し、行程における二次汚染がないことを確認した。ソックスレー抽出液の一部を分取して脂肪含量を測定し、測定対象物質の濃度は脂肪重量あたりの値として表記した。分析精度の確認のため、National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, USA) および Marine Mammal Health and Stranding Response Program of the National Oceanic and Atmospheric Administration's National Marine Fisheries Service (Silver Spring, MD, USA) が主宰するインターラボキャリブレーション

ン (Intercomparison Exercise for Persistent Organochlorine Contaminants in Marine Mammals Blubber) に参加し、良好な成績を得た。また、Standard Reference Material (SRM 1945) を分析して PCBs および有機塩素系農薬の保証値と一致することを確認した。

## 結果および考察

### 汚染の実態

韓国沿岸で採取したムラサキイガイのPBDEs濃度をTable 1に示す。本研究で分析したイガイは、採取後に砂吐き処理(清浄な水槽等で一定期間飼育すること)していないので、高臭素化異性体が蓄積する堆積物粒子の影響を避けるために、総PBDEs濃度の算出は2~7臭素化体の総計を用いた。高臭素化異性体は環境中では懸濁粒子などに強く結合した形態で存在しており、ろ過食性であるイガイ内臓中にも粒子とともに蓄積しているが、生物利用能や生体への吸収割合は低いことが知られている。また1臭素化体は全試料で検出下限値未満であった。本研究で分析に供した全てのムラサキイガイからPBDEsが検出され、その濃度は5.9~420 ng/g lipid wt.の範囲であった。PBDEs濃度は試料採取地点によって大きく変動し、韓国南東部沿岸では、他の地域よりも高い濃度のPBDEsが検出された。韓国南東部は造船業や自動車産業など様々な工場が集中する工業化地域として知られている。シンガポールでも、工業化地域で採取したイガイ (*Perna viridis*) から高濃度のPBDEsが検出されている (Bayen et al., 2003)。同様に、香港のPearl River河口域 (Zheng et al., 2004) やコペンハーゲン港 (Christensen and Platz, 2001) の工業や海運業地域など、人間活動や産業活動が集中している海域の堆積物から、比較的高い濃度のPBDEsを検出したという報告もある。これらの結果は、造船業や自動車産業、石油化学工業などが、韓国沿岸域のPBDEs汚染源であることを示唆している。

さらに、韓国産イガイのPBDEs汚染レベルを評価するため、本研究の結果をこれまでに他の研究で報告された二枚貝のPBDEs濃度と比較した (Table 2)。分析対象としているBDE異性体が研究事例によって異なるため厳密な比較は難しいが、韓国産イガイのPBDEs濃度は、他の地域と同程度あるいは相対的に高いことが判明した。1999年のPBDEs消費統計情報(ペンタ製剤、オクタ製剤、デカ製剤の総計) によると、

アジア地域における消費量は世界全体の40%を占めることが報告されている (BSEF, 2004)。このように、アジアで大量のPBDEsが使用されているにも関わらず、国別の消費量や環境汚染の実態についてはほとんど公表されていない。最近の研究では、韓国の一般市民の血液から高濃度のPBDEsが検出され、この物質による環境汚染の深刻化が指摘されている (Kim et al., 2005)。Wang et al. (2005) は、極東アジア地域のエアロゾルから高濃度のPBDEsが検出された原因として、中国、韓国、ロシアにおけるPBDEsの広域使用を挙げている。これらの結果および知見から推察すると、アジア地域では韓国が主要なPBDEs消費国の一つであり、その使用・放出に伴う沿岸海洋汚染の進行が考えられる。本研究は、韓国沿岸のPBDEs汚染実態解明を試み、南東部沿岸の工業地域でその汚染が顕在化していることを明らかにした初めての報告である。

HBCDも、今回分析した全てのムラサキイガイ試料から検出され、この臭素系難燃剤による韓国沿岸環境の汚染も広域化していることが明らかとなった (Table 1)。2001年におけるHBCDの世界使用量は約17000トンであり、そのうち57%がヨーロッパで最も多く、次いでアジア地域で23%消費されている (BSEF, 2004)。このように、HBCDもPBDEsと同様にアジアで大量に使用されているにも関わらず、その広域モニタリング例は報告されていない。本研究で検出された総HBCD濃度 ( $\alpha$ -,  $\beta$ -, および  $\gamma$ -HBCD異性体の総計) は6–500 ng/g lipid wt. で、Onsan Bayの試料から最高濃度が検出された。Onsan Bayは高度に都市化／工業化した地域で、建築材料や室内装飾品を大量に生産・利用している。HBCDはこれらの製品に添加・使用されることから、Onsan BayにおけるHBCD汚染顕在化の一因となっている可能性がある。Ueno et al. (2006) はカツオ (*Katsuwonus pelamis*) を指標生物とした研究で、日本や韓国周辺海域のHBCD濃度が高いことを報告しており、都市化／工業化の進んだ先進諸国からの環境放出量が多いことを示唆している。都市域からのHBCD放出量が多いことを示唆した報告は他にもいくつかある (Remberger et al., 2004; Marvin et al., 2006)。ムラサキイガイのHBCD汚染に関する報告は、オランダでの調査例が唯一である (van Leeuwen, 2002)。この報告では、オランダの3地点で採取したイガイを分析し、それぞれ51、0.4、 $<0.1$  ng/g wet wt. の濃度でHBCDが検出されている。これまでに報告されている低次無脊椎動物中のHBCDレベルは、オランダのWestern Scheldtで採取したヒトデ ( $<30$ –84 ng/g lipid wt., *Asterias rubens*) および、北海で採

取したバイ貝 (29–47  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , *Buccinum undatum*) のみである (Morris et al., 2004)。二枚貝を指標生物とした広域モニタリングをアジア地域で実施し、HBCDの汚染源を究明する必要がある。

韓国各地点のHBCD/PBDE濃度比を求めたところ、0.17–18 の値が得られた (Table 1)。この濃度比はOnsan BayとGamag Bayで高く、これらの地域でPBDEsを上回るHBCDの使用が示唆された。2001年のHBCD世界使用量(約17000トン)は、既にPBDEのペンタ製剤(約8000トン)を上回っており (BSEF, 2004)、PBDEs代替品としてのHBCD消費量の増加を示唆している。次に、本研究で分析したムラサキイガイ中PBDEsおよびHBCD濃度と人間活動・産業活動との関係を解析したところ、工業地域で採取したムラサキイガイの濃度は有意に高いことが判明した (Figure 2)。本研究は、韓国沿岸のHBCD汚染レベルを明らかにした初めての報告であり、アジア沿岸域の生物からHBCDを検出した最初の調査例でもある。

#### PBDEs 同族異性体の残留組成

本研究で分析したイガイの試料には、BDE-47が最も高い割合で残留しており、次いでBDE-99 および BDE-100が卓越した異性体として検出された (Figure 3)。また、このパターンは概ね他の報告と一致していた (Oros et al., 2004; Johansson et al., 2006)。これまでに報告されているイガイのデータを解析したところ、PBDEs同族異性体の中で、BDE-47, BDE-99 および BDE-100の割合は約90%を占め、そのうち60%以上はBDE-47によって占められている (Hites, 2004)。デカBDE製剤中で最も卓越した異性体である10臭素化体 (BDE-209) も、11地点の試料から有意に検出された。一般に高臭素化異性体は粒子吸着性が強いため、環境中では粒子状有機炭素に結合した形態で存在している。ムラサキイガイはろ過食性であるため、体内に取り込んだ懸濁粒子や植物プランクトンの寄与を反映してBDE-209が検出される。懸濁粒子は高臭素化同族体の重要な輸送媒体であることが報告されている (de Boer et al., 2003)。本研究で分析したイガイは、分析前に砂吐き処理をしていないため、検出された高臭素同族体は粒子由来であると考えられる。ムラサキイガイ中のBDE-209は24時間の砂吐き処理によって劇的に減少することが報告されている (Booij et al., 2002)。このような理由から、本研究においてPBDEsの総濃度の算出や異性体組成を比較する際は、高臭素化異性体を含まずに議論した。

## HBCD異性体の残留組成

韓国沿岸で採取したムラサキイガいの異性体別HBCD残留濃度をTable 3に示した。検出されたHBCD異性体のなかでは、概ね $\alpha$ -HBCDが卓越しており、続いて $\gamma$ -、 $\beta$ -の順であった。魚類やエビなどの水棲生物試料の分析事例でも、 $\alpha$ -HBCD異性体の卓越的な残留が報告されている (Tomy et al., 2004; Morris et al., 2004; Janak et al., 2005)。魚類やエビと比較した場合、イガイでは $\gamma$ -HBCDの割合が相対的に高く、いくつかの検体では $\gamma$ -HBCD >  $\alpha$ -HBCDのパターンがみられた。 $\alpha$ -、 $\beta$ -、および $\gamma$ -HBCD異性体の水溶解度はそれぞれ48.8, 14.7, および 2.1  $\mu\text{g/l}$ という報告がある (Hunziker et al., 2004)。HBCDは水溶性が低いため、環境中では堆積物や土壌粒子に吸着した形態で存在している。イガイ中で $\gamma$ -HBCDの割合が他の水棲生物より高値を示したのは、体内に堆積物粒子を取り込んでいるためと考えられる。イギリスのTees川河口で採取したヒトデでも $\gamma$ -HBCD異性体と $\alpha$ -HBCD異性体が同程度の割合で検出され、汚染されたエサの摂餌か腸管内に蓄積した堆積物粒子の影響と推察されている (Morris et al., 2004)。HBCDの工業製剤中には $\alpha$ 、 $\beta$ 、および  $\gamma$ -HBCDの3種の異性体が含まれ、 $\gamma$ -HBCD異性体は全体の約80%を占めている (Alaee et al., 2003)。この $\gamma$ -HBCD異性体は、160°C以上で熱異性化反応を起こし、 $\alpha$ -HBCD異性体に変換されることが知られている。製品化工程における加温によって、最終製品中の異性体組成は変動する可能性がある (Tomy et al., 2004)。このことは、試料中の異性体組成からHBCDの汚染源を推定することを困難にしている。韓国産ムラサキイガイで観察されたHBCD異性体組成の違いは、製品中に含まれる異性体組成の多様化、あるいは環境中での蓄積特性の違いを反映している。

## POPsの汚染実態

韓国産イガイから検出されたPCBsおよび有機塩素系農薬 (DDTs, HCHs, CHLs, HCB) の残留濃度をTable 1に示す。韓国ではほとんどの有機塩素化合物の生産・使用を1970年代以降中止しているにも関わらず、依然としてこれらPOPsによる汚染が広く認められ、その高い環境残留性と生物蓄積性が示された。今回分析した物質のうち、DDTsおよびPCBsが最も高いレベルで検出され、続いてCHLs > HCHs >

HCBの順であった。イガイ (Monirith et al., 2003) や魚類 (Yim et al., 2005) を用いた研究でも同様の傾向が観察されている。

#### *PCBs*

韓国では、絶縁油としてのPCBsの利用は1979年に禁止されたが、その後1984年まで輸入が継続され (Hong et al., 2006)、他の先進国に比べると使用中止時期が遅れた。本研究では最高1000 ng/g lipid wt.の高レベルPCBsが南東沿岸 (Ulsan Bay, Masan Bay, Busan Bay and Youngil Bay) のムラサキイガイから検出された。南東部は鉄鋼業など国内屈指の工業地域である。一方で、工業化が進んでいない地点 (Uljin, Ganggu and Wonmunpo) では、低濃度のPCBsが検出された。二枚貝 (Kim et al., 2002) や堆積物 (Hong et al., 2005) を対象にした研究でも、同様の地域分布が報告されている。Ulsan Bayの湾内と湾外で採取したイガイ試料のPCBs分析値を比較すると、その濃度は湾内 (1000 ng/g lipid wt.) のほうが湾外 (500 ng/g lipid wt.) よりも明らかに高値であった。Ulsan Bay は石油化学、自動車、造船などの産業が活発であり、Hong et al. (2005) の研究でも、本調査結果と同様に湾内の堆積物から高濃度のPCBsが検出されている。様々な工業が集中していることと、湾が閉鎖性水域であるため海水交換速度の小さいことが、Ulsan Bay のPCBs汚染が顕在化している一因と考えられる。

#### *DDTs*

韓国では、DDTの農業目的での使用を1971年に禁止したが、イガイから依然として検出された。PCBsと同様、韓国南東部沿岸で相対的に高い濃度のDDTsが検出された。DDE、DDD、DDTの相対割合は、それぞれ58% ± 18%, 22% ± 13%, 21% ± 12%で、DDTの分解産物であるDDEが最も高い割合を示した。このことは、韓国沿岸環境において、近年のDDT汚染負荷がほとんどないことを示唆している。

#### *他の有機塩素系殺虫剤*

他の有機塩素系農薬 (CHLs, HCHs, HCB) は、PCBsやDDTsに比べ低濃度で検出された。CHLsはDDTsと同様に、人口密集地域あるいは工業化地域で相対的に高い濃度がみられた。それに対して、HCHsは全ての地点でほぼ一定濃度であり、その高い揮発性のために大気経由で輸送され、環境中に広く分布していることを示唆している。HCB濃度は本研究の対象物質の中で最も低く (0.31-50 ng/g lipid wt.)、韓国で使用実績がないことを反映している。イガイから検出されたHCBは、大気や

水を経由して海域に輸送されたか、他の製品の副産物として使用され環境中に放出されたと考えられる。今回の分析結果を、アジア地域で実施されたAsian Mussel Watch Program (Monirith et al., 2003) と比較したところ、韓国のPCBs濃度についてはアジア諸国の汚染レベルとほぼ同程度であったのに対し、DDTs, CHLs, HCHsおよびHCBについては明らかに低いレベルで検出された。この結果は、韓国における有機塩素系殺虫剤の使用量が少なかったことに加え、早期に中止されたことを反映している。

## 結 論

本研究により、PBDEsおよびHBCDによる韓国沿岸域の環境汚染実態がはじめて明らかにされた。分析した全てのムラサキイガイからPBDEsおよびHBCDが検出され、韓国における臭素系難燃剤の広域汚染が示唆された。とくに南東部沿岸のムラサキイガイは高い濃度を示し、この地域の都市化および工業化と関わっていることが示唆された。今後は同じ先進国である日本沿岸の調査を実施し、韓国沿岸域の汚染と比較することが課題である。

## 文 献

- Alaee, M., Arias, P., Sjodin, A., Bergman, A., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29, 683-689.
- Allchin, C.R., Law, R.J., Morris, S., 1999. Polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota downstream of potential sources in the UK. *Environment Pollution* 105, 197-207.
- Bayen, S., Thomas, G.O., Lee, H.K., Obbard, J.P., 2003. Occurrence of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in green mussels (*Perna viridis*) from Singapore, Southeast Asia. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 2432-2437.

- Bethune, C., Nielsen, J., Julshamn, K., 2004. Current levels of primary polybrominated diphenyl ethers in Norwegian seafood. *Organohalogen compounds* 66, 3861-3866.
- Booij, K., Zegers, B.N., Boon, J.P., 2002. Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*). *Chemosphere* 46, 683-688.
- BSEF, 2004. <http://www.bsef.com/>.
- Christensen, J.H., Glasius, M., Pecseli, M., Platz, J., Pritzl, G., 2002. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish and blue mussels from Southern Greenland. *Chemosphere* 47, 631-638.
- Christensen, J.H., Platz, J., 2001. Screening of polybrominated diphenyl ethers in blue mussels, marine and freshwater sediments in Denmark. *Journal of Environment Monitoring* 3, 543-547.
- Darnerud, P.O., Eriksen, G.S., Johannesson, T., Larsen, P.B., Viluksela, M., 2001. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environmental Health Perspectives* 109, 49-68.
- de Boer, J., Wester, P.G., Horst, A.V., Leonards, P.E.G., 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environmental Pollution* 122, 63-74.
- de Wit, C.A., 2002. An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* 46, 583-624.
- de Wit, C.A., Alae, M., Muir, D.C.G., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in Arctic. *Chemosphere in press*.
- Goldberg, E.D., Bowen, V.T., Farrington, J.W., Harvey, G., Martin, J.H., Parker, P.L., Risebrough, R.W., Robertson, W., Schneider, E., Gamble, E., 1978. The mussel watch. *Environment Conservation* 5, 101-125.
- Hites, R.A., 2004. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations. *Environmental Science and Technology* 38, 945-956.
- Hong, S.H., Kim, U.H., Shim, W.J., Oh, J.R., 2005. Congener-specific survey for polychlorinated biphenyls in sediments of industrialized bays in Korea:

- Regional characteristics and pollution sources. *Environmental Science and Technology* 39, 7380-7388.
- Hong, S.H., Yim, U.H., Shim, W.J., Li, D.H., Oh, J.R., 2006. Nationwide monitoring of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediments from coastal environment of Korea. *Chemosphere* (in press).
- Hong, S.H., Yim, U.H., Shim, W.J., Oh, J.R., Lee, I.S., 2003. Horizontal and vertical distribution of PCBs and chlorinated pesticides from Masan Bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin* 46, 244–253.
- Hunziker, R.W., Gonisor, S., MacGregor, J.A., Desjardins, D., Ariano, J., Friederich, U., 2004. Fate and effect of hexabromocyclododecane in the environment. *Organohalogen Compounds* 66, 2300-2305.
- Johansson, I., Moisan, K.H., Guiot, N., Munsch, C., Tronczyński, J., 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003. *Chemosphere* (in press).
- Kajiwara, N., Ueno, D., Monirith, I., Tanabe, S., Pourkazemi, M., Aubrey, D.G., 2003. Contamination by organochlorine compounds in sturgeons from Caspian Sea during 2001 and 2002. *Marine Pollution Bulletin* 46, 741-747.
- Khim, J.S., Lee, K.T., Kannan, K., Villeneuve, D.L., Giesy, J.P., Koh, C.H., 2001. Trace organic contaminants in sediment and water from Ulsan Bay and its vicinity, Korea. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 40, 141–150.
- Kim, B.H., Ikononou, M.G., Lee, S.J., Kim, H.S., Chang, Y.S., 2005. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in human blood samples from Korea. *Science of the Total Environment* 336, 45-56.
- Kim, S.K., Oh, J.R., Shim, W.J., Lee, D.H., Yim, U.H., Hong, S.H., Shin, Y.B., Lee, D.S., 2002. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea. *Marine Pollution Bulletin* 45, 268-279.
- Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C.A., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere in press*.

- Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., 2001a. Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. *Marine Pollution Bulletin* 42, 273–279.
- Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., 2001b. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. *Environmental Pollution* 114, 207–213.
- Marvin, C.H., Tomy, G.T., Alae, M., MacInnis, G., 2006. Distribution of hexabromocyclododecane in Detroit River suspended sediments. *Chemosphere* (in press).
- Monirith, I., Ueno, D., Takahashi, S., Nakata, H., Sudaryanto, A., Subramanian, An., Karuppiyah, S., Ismail, A., Muchtar, M., Zheng, J., Richardson, B.J., Prudente, M., Hue, N.D., Tana, T.S., Tkalin, A.V., Tanabe, S., 2003. Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries. *Marine Pollution Bulletin* 46, 281-300.
- Morris, S., Allchin, C.R., Zegers, B.N., Haftka, J.J.H., Boon, J.P., Belpaire, C., Leonards, P.E.G., Van Leeuwen, S.P.J., de Boer, J., 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environmental Science and Technology* 38, 5497-5504.
- Oros, D. R., Hoover, D., Rodigari, F., Crane, D., Sericano, J., 2005. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments and bivalves from the San Francisco Estuary. *Environmental Science and Technology* 39, 33-41.
- Remberger, M., Sternbeck, J., Palm, A., Kaj, L., Stromberg, K., Brorstrom-Luden, E., 2004. The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden. *Chemosphere* 54, 9-21.
- Sellström, U., Bignert, A., Kierkegaard, A., Haggberg, L., de Wit, C., Olsson, M., Jansson, B., 2003. Temporal trend studies on tetra- and pentabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in guillemot eggs from the Baltic Sea. *Environmental Science and Technology* 37, 5496-5501.
- Tanabe, S., Prudente, M., Kan-atireklap, S., Subramanian, An., 2000. Mussel watch: marine pollution monitoring of butyltins and organochlorines in coastal waters of Thailand, Philippines and India. *Ocean Coastal Management* 43, 819-839.
- Tanabe, S. and Subramanian, An., 2006. Bioindicators of POPs: Monitoring in Developing Countries. Kyoto University Press, Kyoto, Japan, 190pp.

- Tomy, G.T., Budakowski, W., Halldorson, T., Whittle, D.M., Keir, M.J., Marvin, C., Macinnis, G., Alae, M., 2004. Biomagnification of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -hexabromocyclododecane isomers in a Lake Ontario food web. *Environmental Science and Technology* 38, 2298-2303.
- Ueno, D., Alae, M., Marvin, C., Muir, D.C.G., Macinnis, G., Reiner, E., Crozier, P., Furdui, V.I., Subramanian, An., Fillmann, G., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., Muchtar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K.H., Tanabe, S., 2006. Distribution and transportability of hexabromocyclododecane (HBCD) in the Asia-Pacific region using skipjack tuna as a bioindicator. *Environmental Pollution* (in press).
- Ueno, D., Kajiwara, N., Tanaka, H., Subramanian, An., Fillmann, G., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., Muchtar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K.H., Tanabe, S., 2004. Global pollution monitoring of polybrominated diphenyl ethers using skipjack tuna as a bioindicator. *Environmental Science and Technology* 38, 2312-2316.
- van Leeuwen, S.P.J., 2002. The Netherlands Institute for Fisheries Research. Report No. C023/02, 12 pp.
- Wang, X.M., Ding, X., Mai, B.X., Xie, Z.Q., Xiang, C.H., Sun, L.G., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Zeng, E.Y., 2005. Polybrominated diphenyl ethers in airborne particulates collected during a research expedition from the Bohai Sea to the Arctic. *Environmental Science and Technology* 39, 7803-7809.
- Watanabe, I., Sakai, S., 2003. Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environmental International* 29, 665-682.
- Yim, U.H., Hong, S.H., Shim, W.J., Oh, J.R., 2005. Levels of persistent organochlorine contaminants in fish from Korea and their potential health risk. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 48, 358-366.
- Zheng, G. J., Martin, M., Richardson, B. J., Yu, H., Liu, Y., Zhou, C., Li, J., Hu, G., Lam, M. H. W., Lam, P. K. S., 2004. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Pearl River Delta sediments. *Marine Pollution Bulletin* 49, 520-524.

Table 1. 韓国産ムラサキイガイから検出された有機ハロゲン化合物の濃度(ng/g lipid wt.)(2005年の調査)

ID	Location	Lipid (%)	PBDEs	HBCD	PCBs	DDTs	CHLs	HCHs	HCB	HBCD/PBDE
1	Uljin A	0.78	24	12	17	24	6.8	20	0.93	0.5
2	Ganggu, Yandok M-3	1.7	8.7	6.0	30	130	50	38	0.31	0.69
3	Yeongil Bay, Pohang M-2	0.93	140	na	200	66	14	82	2.6	na
4	Guryongpo	1.6	27	66	89	100	62	15	50	2.4
5	Welseong B	1.8	83	45	130	99	36	6.8	2.3	0.54
6a	Ulsan Bay, M-8	1.0	250	na	1000	250	33	5.2	9	na
6b	Ulsan Bay, M-6	2.1	120	39	500	240	47	8.9	9.9	0.33
7a	Onsan Bay, M-1	0.81	38	na	220	120	14	8.0	17	na
7b	Onsan Bay, M-2	1.8	27	500	170	114	52	5.6	7.2	18
8	Kori, Ulju County A	2.1	23	21	62	63	42	13	1.9	0.91
9	Busan Bay, M-1	2.3	420	73	660	400	33	6.0	2.1	0.17
10	Wonmunpo, M-1	1.9	6.0	53	40	21	2.6	3.6	0.67	8.8
11	Kohyonsong Bay, Geoje M-3	1.4	180	na	60	190	46	7.9	1.2	na
12	Okpo Bay, M-2	1.2	41	na	200	56	6.6	5.9	0.43	na
13	Masan Bay, M-2	0.75	250	140	1000	400	23	6.4	3.2	0.56
14	Haengam Bay, Jinhae	1.2	130	30	200	180	6.3	4.9	2.5	0.23
15	Gwangyang Bay	0.86	17	49	210	67	24	5.5	2.1	2.9
16	Gamag Bay, Yeosu	1.3	24	350	270	86	23	1.1	1.1	15
17	Sacheon Bay, Sacheon	0.72	5.9	42	99	58	5.9	5.7	1.6	7.1
18	Chihwa Lake, Incheon	1.3	39	52	450	44	8	5.1	1.6	1.3
19	Garolim Bay, Dangjin	1.2	14	18	67	110	21	19	6.5	1.3
20	Chunsoo Bay, Hongseong	0.95	13	38	104	56	5	6.9	1.3	2.9

na: not analyzed

Table 2. イガイから検出された PBDEs 濃度(ng/g wet wt.) の国際比較

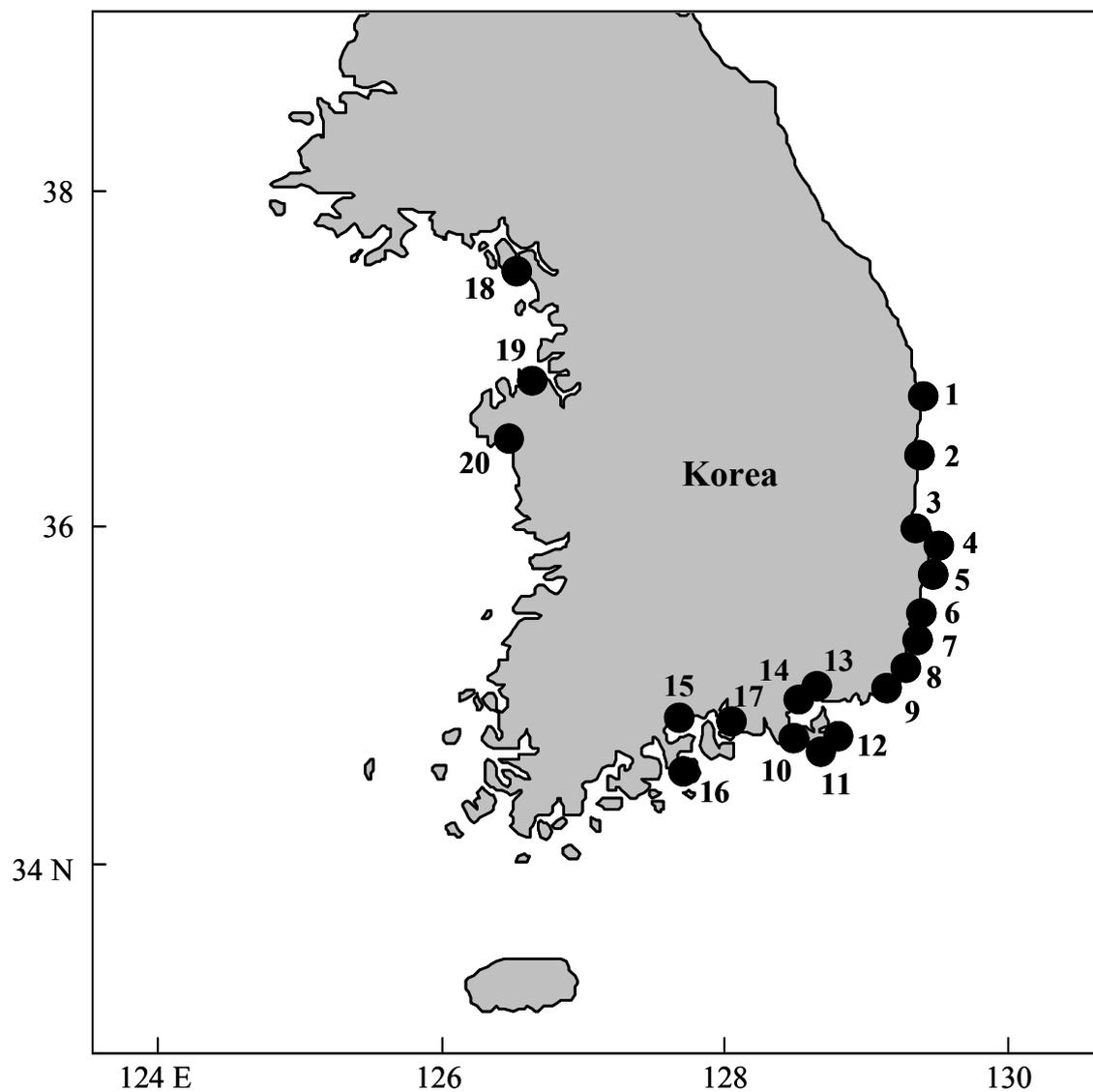
Location	Year	Species	BDE-15	BDE-28	BDE-47	BDE-99	BDE-100	BDE-153	BDE-154	BDE-183	PBDEs	Reference
Korea	2005	<i>M. edulis</i>	BDL-0.03	0.002-0.09	0.02-3.3	0.009-4.4	0.006-1.1	BDL-0.22	0.002-0.33	BDL-0.04	0.04-9.5	Present study
Singapore	2002	<i>P. viridis</i>	na	na	0.09-2.5	0.08-4.0	0.02-1.2	BDL-0.14	0.007-0.1	na	0.22-8.3	Bayen et al., 2003
UK	1996	<i>M. edulis</i>	na	na	3.5	3.9	na	na	na	na	9.4	Allchin et al., 1999
Denmark	2000	<i>M. edulis</i>	na	na	0.05-0.49	0.02-0.25	0.004-0.05	0.005-0.03	na	na	0.080-0.81	Christensen and Platz (2001)
Greenland	2000	<i>M. edulis</i>	na	na	0.10	0.02	<0.02	<0.05	na	na	0.11	Christensen et al., 2002
Norway	2003	<i>M. edulis</i>	na	na	0.03-0.12	0.01-0.07	<0.01-0.04	<0.01-0.03	<0.01-0.04	na	0.06-0.25	Bethune et al., 2004
France	2001/02	<i>M. edulis</i>	na	<0.003-0.13	0.11-1.5	0.02-0.62	<0.003-0.41	<0.003-0.09	<0.003-0.12	<0.003-0.04	0.14-3.8	Johansson et al., 2006
USA	2002	<i>M. californianus</i>	na	nd	BDL-3.7	BDL-2.0	BDL-0.70	nd	nd	nd	BDL-6.4	Oros et al., 2005

na: not analyzed  
nd: not detected

Table 3. 韓国産ムラサキイガイから検出された HBCD の濃度(ng/g lipid wt.)

(2005 年の調査)

<b>ID</b>	<b>Location</b>	<b><math>\alpha</math>-HBCD</b>	<b><math>\beta</math>-HBCD</b>	<b><math>\gamma</math>-HBCD</b>	<b><math>\Sigma</math>HBCD</b>
1	Uljin A	7	BDL	4	11
2	Ganggu, Yandok M-3	4	BDL	2	6
4	Guryongpo	33	2	31	66
5	Weolseong B	24	1	20	45
6	Ulsan Bay, M-6	22	2	15	39
7	Onsan Bay, M-2	247	31	218	496
8	Kori, Ulju County A	9	1	11	21
9	Busan Bay, M-1	28	3	43	73
10	Wonmunpo, M-1	24	2	27	53
13	Masan Bay, M-2	89	8	42	140
14	Haengam Bay, Jinhae	16	1	13	30
15	Gwangyang Bay	31	2	15	49
16	Gamag Bay, Yeosu	99	21	227	347
17	Sacheon Bay, Sacheon	11	4	27	42
18	Chinwa Lake, Incheon	42	2	8	52
19	Garolim Bay, Dangjin	12	1	4	18
20	Chunsoo Bay, Hongseong	19	2	17	38



**Figure 1.** ムラサキイガイの試料採取地点。図中の番号は Table 1 の試料番号に相当。

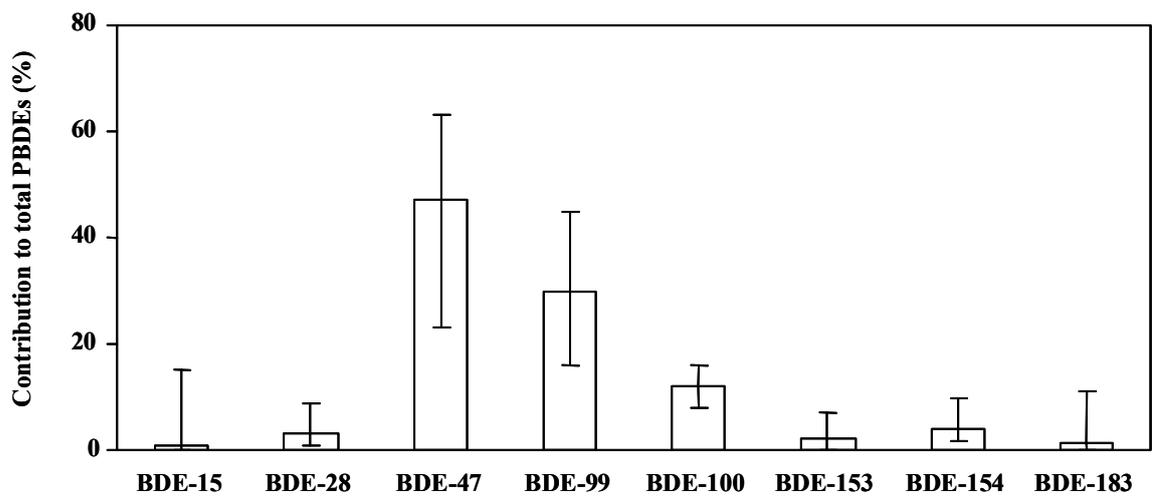


Figure 2. ムラサキイガイから検出されたPBDEs異性体の残留組成

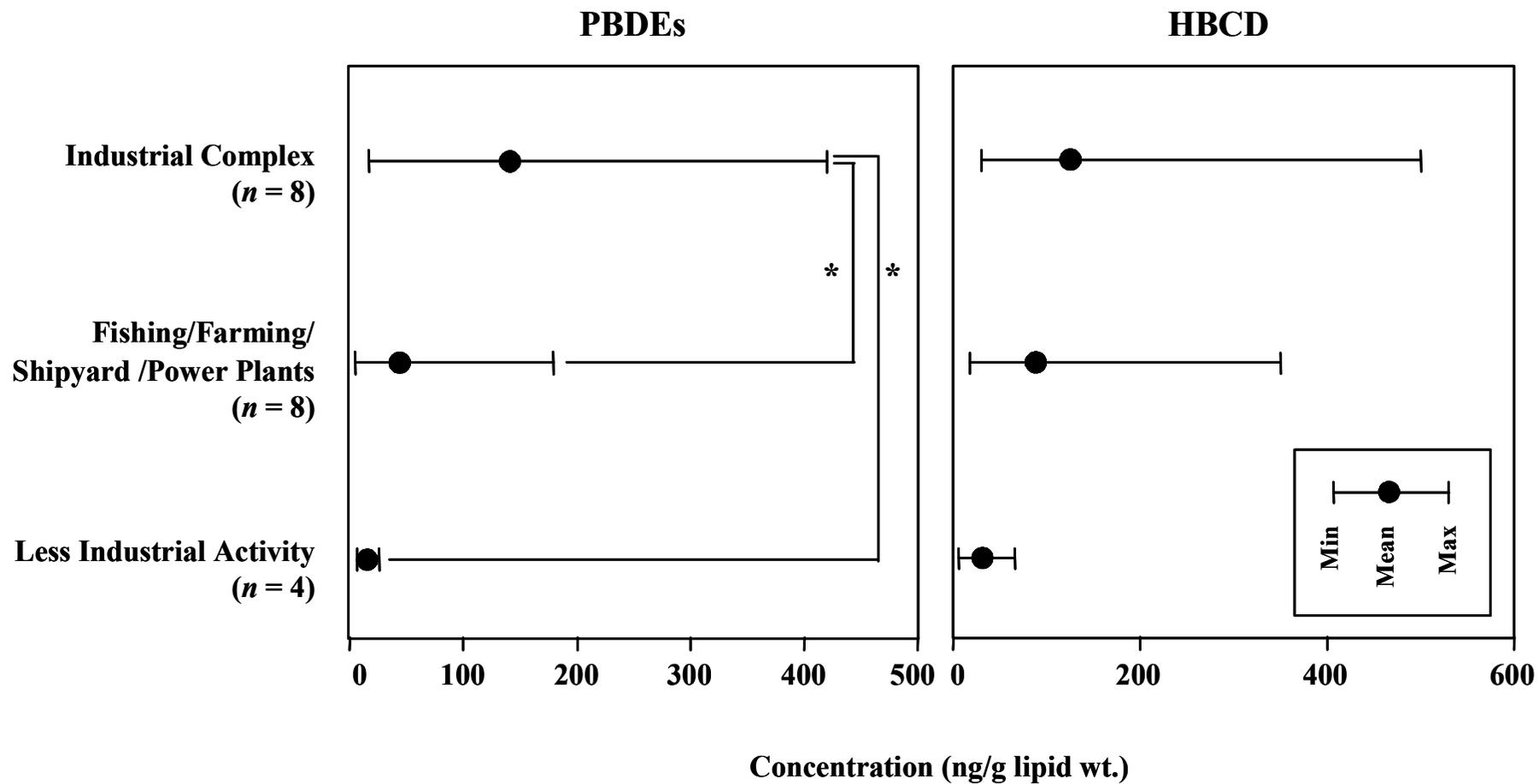


Figure 3. 地域の産業活動と有機臭素化合物濃度の関係(\*  $p < 0.05$ , Mann-Whitney  $U$ -test)