

5．試料の採取

5.1 大気

日本各地における POPs 化合物の平均的な濃度把握を主目的として、モニタリングを行う。気象条件（主として温度）の季節変化に伴う大気・土壌間あるいは大気・水間の平衡の変化を考慮して、最低限夏冬 2 回、できれば春秋を含む年 4 回の採取を行い、結果を平均して年平均値とする。また、時間変動、日間変動が一般に大きいことを考慮して、各回ごとのサンプリングも 1 週間から 2 週間の長期連続捕集を原則とする。

(1) 捕集方法

サンプリング装置としては、対象化合物の揮発性の違いに応じて流速の異なる 2, 3 のシステムを併用する。特に長期のサンプリングを前提に、破過容量に達しないよう注意しながら試料捕集を行う。なお、安定同位体ラベル化合物が得られる試料については、捕集開始時に表のフィルター上に既知量のラベル化合物を添加し、捕集効率や捕集中の化学変化、サンプリングシステムからの抽出効率、前処理過程の回収率などを含めて補正できるようにする。各化合物ごとに最適捕集剤と破過容量を確認し、適用可能な手法を確認する。

なお、化合物によって程度の差はあるが、長期サンプリングの過程でフィルターに捕集された粒子状物質中の化合物が脱着して、後部のガス捕集剤に移行することを妨げることは困難と予想される。そのため、必ずしも粒子状、ガス状の区別をせずに両者の測定結果をまとめて表示するものとする。

また、化合物によっては非意図的発生源をもっていたり、他の物質の不純物として環境中に放出される可能性がある。さらに、諸外国における継続使用の可能性のあるもの、あるいは諸外国でかつて散布された物質の影響を受ける可能性が否定できないものもある。そうした場合は、気団の流れなどに対応して短時間に大きな変動を示したり、特定の季節、時期にのみ大きな影響が見られることもあろう。こうした現象の有無を確認し、国内 POPs 濃度の変動から主要な発生源に関する洞察を得るために、少数の場所で年間を通じたサンプリングの継続、あるいはハイボリュームサンブラを用いた高頻度サンプリングを行う必要があると考えられる。

(2) 捕集地点

● 大気移動性

捕集場所の選定にあたっては、対象物質の性状や移動性を考慮する必要がある。仮想的なモデル系での各種モデル計算による各化合物の大気移動性について Wania と Mackay がまとめた結果によれば (F. Wania, D. Mackay WECC Report 2/2000 (2000))、移動距離の絶対値に違いは見られるものの、化合物同士の移動性の順番はモデルによらず基本的にはほぼ同じで、まとめると以下のようなになる。

HCB > ヘプタクロル ~ クロルデン > TCDD > アルドリン

他にエンドリンをクロルデンとディルドリンの間に、また PCB > マイレックス > TCDF > TCDD の順に位置づけた報告が出されている(Rodan et al., ES&T(1999))。Rodan らは、HCB、低～中塩素化 PCB、マイレックス、DDE、トキサフェンあたりまでが、大気経由の真の長距離移動化合物と結論づけている。

Wania と Mackay がまとめた報告に引用されたものの一つで、彼ら自身の出した論文(Beyer et al., ES&T (2000)) によれば、仮想的条件の下での一次元の移動の過程で大気中濃度が半減する距離 (単位 km) は、以下のように計算される。

HCB	110,000	<i>p,p'</i> -DDT	830
TeCB	8,900	<i>p,p'</i> -DDE	2,800
HeCB	4,200	Toxaphene	2,500
DeCB	580	Dieldrin	1,100
TCDD	810	Chlordane	1,000
OCDD	460	Aldrin	100

ただし、これらは仮想的な条件での計算結果であり、絶対値に直接的な意味を持たせることは難しい。近年の精力的な国内モニタリングによってデータの蓄積が進んでいるダイオキシン類について見ると、塩素数によって違いはあるものの、全体としてみればアルドリンの次に移動性の少ない化合物群であり、同程度ないしもう少し高い移動性を持つものとして高塩素化 PCB やディルドリン、エンドリン、クロルデン、DDT などが考えられる。したがって、国内に発生源を持つ POPs 化合物の場合は、その大気中の平均濃度を明らかにするために、ダイオキシン類の平均的な移動到達距離と同程度の間隔で、大気捕集地点を設けることが一つの考え方のように思われる。

● 捕集地点

挙動予測モデルや実測データ同士の比較などから見る限りでは、ダイオキシン類の場合の大気移動距離は、1,000km 前後というより 100km 前後と言うべきであろう。例えば、100km 四方に 1 点の採取地点を考えると、日本全国に約 40 の採取地点が必要となる。これは都道府県数にほぼ同じ数である。すなわち、各都道府県ごとに 1 カ所程度採取地点を設ければ、大まかには上記の考え方を満足し、日本の平均値を求めるために適当な試料が得られるのではないかと期待されることになる。ちなみに、ダイオキシン類全国一斉調査においては、約 400 地点弱における調査が行われた (H10 年度)。また、別に降下煤じんの捕集も 200 カ所で実施されている (H10 年度)。前述のように、POPs の場合は発生源の特定より国内濃度の測定が主たる目的であるため、ダイオキシン類一斉調査の測定点ほど細かくサンプリング地点を設定する必要はないと思われるが、理想的には大気移動の際の平均的な半減期を超えない範囲に、次のサンプリング地点があることが望ましい。

本モニタリングで当対象とする POPs 10 物質は、農村部での使用実績が多いと思われる農薬類、他に都市部やその周辺でも多い可能性のある HCB、シロアリ防除剤、DDT、PCB など、さらに国内発生源はほとんどなく近隣諸国からの越境移動による広域的な分布が考えられるトキサフェン、マイレックスなどに分類できよう。このうち HCB については他と比較して揮発

性、長距離輸送性が高いこと、捕集方法も他と同一にはできないこと、焼却過程など現在も国内に発生源を持つと考えられることから、他の POPs と採取地点等の条件をあわせなくてもよいかもしれない。現在も発生源を持つことから見て、短期的に風向などで大きな変化を示す可能性は考えられるが、破過を防ぐために流量を落として長時間捕集を行った場合、一つの県の中で場所による差はほとんどなかったと報告されている。HCB については、もう少し地点数を減らしてもよいかもしれない。

一方、その他の農薬類については、国内で現在使用されていないことから強い発生源の存在は考えにくいものの、過去の使用実績情報が必ずしも十分とは言えず、またシロアリ駆除剤など農薬以外の目的での使用情報が整備されていないことなどの問題がある。廃農薬等のストックパイルの不明確なこととあいまって、発生源の現状に関する予測がたてにくい。

上記のように化合物によって移動距離が異なると考えられるものの、分析については前処理や測定を一斉に実施できる組み合わせが多く、HCB 等一部の化合物を除くと、大半の化合物については同じサンプリングポイントでの採取、一斉分析の考え方でまとめられるのではないかと思われる。理想を言えば上記の考え方に従い、間隔的に偏りの起きないように注意しながら、長期にわたる継続性を考慮して採取地点を決めることが望まれる。(1)都市部(工業地帯、人口密集地帯、商業地帯のいずれか)、(2)農村部、山間あるいは海岸等の過疎地、の2種類のカテゴリーの中から、隣接県を含めてカテゴリー的な偏りが起きないように適当に調整することが必要であろう。

むしろ、過去の散布物質の再蒸発を考えると、気温変化等に対応した季節的な変化が予想されることから、これらの場所では、各季節に1回ずつ条件をそろえて1、2週間の平均化捕集を行い、できれば年4回(各季節に1回ずつ)、少なくとも気温の最高最低(夏冬)の2回の測定結果を総合して、年間平均値として報告することが求められよう。なお、大気移流の時間的変動の早さから考えて、可能なら1回の捕集期間中に複数回の採取を繰り返して、その平均を求めるとともに、短期的な時間変化に関する情報も取得することが望ましいと考えられる。当面次の精査地点で基礎情報を獲得しながら、現実的な形を見極めて早期の実現を図ることが検討項目として挙げられる。

海外での継続使用に由来する越境移動などの可能性に対処する少数の精査地点の設置に関連して、国のレベルでのバックグラウンド値の取得を目指して、離島あるいは高山等にバックグラウンドモニタリングステーションを設置することも可能性として考えられる。さらに、降下煤じんなど大気から地上へのフラックスについてのモニタリングについても検討を行い、可能なら、例えば精査地点で基礎モニタリングを進めることが望ましいと考えられる。

5.2 水質

環境水のモニタリングについては、河川ならびに沿岸海水を中心とする。

(1) 河川水

河川については、全国の主要河川をできるだけカバーし、陸域から沿岸へのフラックスの把握を中心的な目標に据えながら、一部の河川については上流域、中流域についても試料を採取して、移動過程の解析のための基礎データの蓄積を図る。POPs の起源として、大気経由の移流、流域土壌からの流出のほか、長距離輸送試料の降雨による負荷、さらには降雪中の物質の融雪時の流下など、いくつかの可能性に配慮したサンプリング計画の策定が望まれる。河川水の POPs 関連化合物濃度については、大気と異なり大きな変動は示さないと報告されているが、温度や水量の季節的变化の影響を受ける可能性に配慮し、年間 4 回程度のサンプリングを基本として年平均値の算出を図る。また、流域の土地利用実態、廃棄物処分場の有無なども考慮してサンプリングサイトの決定を行う。

河川水についての具体的なサンプリングサイトの数については、大気と異なり平均的な移動距離を考えて決めることが難しい。基本的には、それぞれの河川の流域内に大きな発生源があるかどうかで濃度レベルに違いが生じると考えられる。また、一つの河川でも上流から下流まで均一と考える根拠は何もない。さらに、発電、農業用水、上水利用、支流の流れ込み等、途中流量にも水質についても大きな変動が予想される場合の方が多い。詳細に解析を行おうとすれば、一級河川一つについて数十のサンプリングポイントが必要になる。ここでは上記のように、陸域から沿岸海洋環境への負荷の把握を主要な目的として、全国の主だった河川について下流域にサンプリングポイントを設けて監視を行うとともに、内陸県についてはそれらの大きな河川の上流、中流域で一、二の補足的なサンプリングと測定を行うことが望ましいと考えられる。また、大都市近郊の沿岸域を中心に、河口の近辺で沿岸水の採取、測定をあわせて行い、底質ならびに生物試料の分析結果と比較して、これらの化合物の環境動態に関する基礎資料とする。

(2) 沿岸水

沿岸水については平均濃度の把握を中心とし、底質との交換、生物濃縮などに関する情報の取得に配慮して、これらの採取地点と共通の場所を用意する。また、大気の採取地点の近傍にもなるよう調整し、大気 - 水間の交換、平衡に関する基礎データの取得にも配慮する。なお、沿岸水については、河川水などよりさらに濃度レベルが下がると予想されることから、より本格的なサンプリングが必要と考えられる。また後述のように底質のサンプリングの問題もあり、沿岸水・底質のセットについては毎年全国で 5 カ所程度とし、場所を変えながら 5 年単位で元に戻る形式が当面適当ではないかと考えられる。

5.3 底質・土壌

(1) 底質

沿岸底質については、河川水の流下に伴う自然の、あるいは人為的な操作による影響を受けやすく、毎年その年にたまった分を採取して分析し、年変化を追跡することは一般に極めて難しい。さらに、嫌氣的な一部の環境を除くと、一般には底棲生物の影響による生物攪乱で、底質上層部の混合、攪乱がおき、表層から数年～10年程は絶えず混ぜ合わされている場合が少なくない。そのため、毎年の変化を追跡するための試料として、底質試料を用いることは一般に難しいと考えられる。

ここでは、都市周辺の大きな河川の流れ込む沿岸域を中心として、河川水ならびに海水、生物試料との同時採取に配慮しながら、数地点程度の少ない点でサンプリングを行い、分析を進めることとする。できるだけ堆積環境の変化が少ない場所でコア試料を採取し、 ^{210}Pb などを用いて堆積年代を求めながら、表面から数年分程度の混合層を採取して POPs の分析を行う。数年分の平均を見る以上、毎年同じ場所でサンプリングを行う必要はなく、例えば5カ所ずつ場所を変えて採取、分析を行い、5年間で全国25カ所をカバーして最初の場所に帰り、また同じ操作を繰り返す方法が一つの案として考えられる。あわせて、底質採取手法の将来像についても、中長期的に検討を継続することが必要であろう。

(2) 土壌

土壌については空間変動が極めて大きいと予想されること、また人為的変動要因の大きいことに配慮し、地方自治体との連携も考慮しつつ今後の検討課題とする。

5.4 生物

(1) 採取方法

生物の採取にあたっては、次のような点に留意して行う。なお、生物の採取後はできるだけ速やかに次の操作に移ることを原則とする。

特定の汚染源の影響の排除

生物モニタリングの主な目的が指標生物を用いた環境汚染の監視であるので、採取場所・時期等特定の汚染源の影響を受けず、その地域の一般的な環境を代表すると考えられる個体を採取する必要がある。

方法の統一¹

生物モニタリングでは経時的・地域的な比較を行う必要があることから、ある時、ある地域での分析結果の検体間変動をできるだけ小さくすることが望ましい。そのためには、採取場所、採取時期、採取個体の大きさなど採取方法を一定のものに統一することが極めて重要である。

まず、採取場所については可能な限り固定すべきである。もちろん、毎年同じ場所で採取できないこともあろうし、採取を漁協などを通じて行っている場合、必ずしも場所の特定ができないこともあろうが、依頼の際の説明等により、毎年あまり採取場所が動かないような措置を講ずるべきである。

次に採取時期については、これも毎年同じ時期の採取を原則とすべきである。生物は生殖周期などにより、脂肪などの体構成物質が季節的に変化したり、移動性が異なることもある。こうした影響を避けるためには一定の時期に採取することが必要なのである。

採取個体の大きさも揃えることが望ましい。それは物質によっては成長に伴って濃度が増加することが知られており、年によって採取個体の大きさが異なるとそれが変動の原因となり、経年変化を知ることが難しくなるからである。成長に伴う濃度の変化が定量的に知られていて、補正が可能であれば、個体の大きさが異なっても地域ないし年度間の比較が可能だが、生物モニタリングの対象物質に関してはこれは現在知られていない。今後の大きな検討課題である。また、環境の変化に対する応答は一般に若齢のものほど速いので、成長に伴って濃度が増加する物質については濃度が低くなるデメリットはあるが、若齢のものを採取することが望ましい。例えばスズキであれば、セイゴと呼ばれる当歳から2歳の20～30cm程度の大きさのものを採取するのがよい。濃度の個体間変動が大きいことがわかっている場合、検体間の変動を小さくするため、複数個体を合わせて1検体とする composite sample の検討も必要であろう。

関連情報の記録

生物の採取にあたっては、調査地域の環境に関する関連情報の記録を正確に残す必要がある。すなわち、採取日時、採取地域の名称と正確な位置（図面を添える）、地域区分、周辺環境、汚染の状況、採取場所の水深、水温、潮汐の状態、その他の気象条件などを記録する。

¹ 検体とは、分析の目的で環境から採取した生物をグループ分けしたもの。試料とは、分析の目的で検体中よりさらに特別に分割あるいは部分的に取り出したもの、とする。

(2) 測定および判別

体重、体長等の測定

採取した生物は原則として個体ごとに体重および体長、殻長、翼長などを測定する。そして可能であれば年齢査定と性の判別を行う。

年齢の査定

有機塩素化合物の多くのように、排泄速度の小さい物質の場合、暴露時間（年齢）が蓄積に大きな影響を持つ可能性がある。したがって、比較的寿命の長い生物種については年齢を知ることが結果の解釈に重要な手がかりとなる。

年齢の査定は、樹木の場合の年輪のように年齢の指標となる形質（年齢形質）を生物種ごとに見つけ、それを用いて行う。一般に硬組織は季節的な成長速度の差を反映した何らかの年単位の成長履歴を読み取れることが多く、年齢形質とされる。魚類の場合、鱗、耳石、脊椎骨、鰭条等、また、貝類は貝殻が用いられることが多い。鳥類では、雛または巣立ち間もない幼鳥を使う場合、年齢査定の方法はない。年齢査定の方法が確立している種については、その方法によって個体ごとに年齢を査定し、記録する。ただし、方法が確立しているといっても年齢の読み取りは一般に熟練を要するので、水産資源研究者の協力が得られる場合以外は難しいであろう。経年変化等の把握には、年齢したがって大きさが毎年同じであることが望ましく、先にも述べたが、若い個体で大きさを一定とすることを第一に考えるべきであろう。生物種によっては、年齢査定の方法が確立しておらず、知見のない種もある。

性の判別

現在まで、生物モニタリングの対象となるような化学物質の濃度が雌雄で異なるか否かについて確たる知見はない。しかし、雌雄で成長が異なり、それが原因となって同じ体長ないし体重でも、重金属や放射性核種の濃度が異なる例が知られており、本モニタリングの対象化学物質についても性が濃度に影響する可能性もある。したがって個体ごとの性を判別し、記録することが望ましい。ただ、魚類あるいは鳥類の中には成体あるいは特に繁殖期に雌雄の形態、色彩、斑紋等が異なり、外見的に性の判別が行える場合もあるが、一般には外部形態で雌雄を区別することは難しい。その場合、解剖した際に生殖腺を調べて性の判別を行うことになる。この場合も、未成熟個体、また、成熟個体でも繁殖期以外は生殖腺の外見からだけでは判別が難しいことが多い。組織切片を作成して顕微鏡で観察すれば判別は可能だが、本モニタリングでそこまでの必要はないであろう。

(3) 運搬および検体調製までの保管

採取した生物は、原則として氷冷して試験施設へ輸送する。魚類および貝類は凍結すると解凍に際し組織が破壊されることがあり、また水分含量が変化して誤差の原因になり易いので凍結は避ける。

生物には正確な記録を付し、輸送、保存にあたって各生物体の識別が確実に行われるよう注意する。

試験施設においては送達された生物の種類、数量に誤りのないことを確認の上、できるだけ速やかに試料調製にとりかかることが望ましい。試料調製まで一定期間保存する場合にも、生物体の前処理は生物体到着後直ちに行い、一定重量の試料を秤取後その試料を凍結して保存することが望ましい。保存期間終了後は凍結した試料を解凍してそのまま全体を次の操作、例え

ば均一化に使用する。

有機物を目的物質とする時は、別々の生物体はそれぞれアルミ箔に包み区分するとよい。

なお、生物体には次に示す記録を添付する。

種類名、採取場所の環境調査の記録、採取日時、採取者名、採取法、採取後の保存、運搬の条件、番号、個数

(4) 検体および試料調製方法

生物の前処理

魚類および貝類はいわゆる可食部、すなわち筋肉あるいはむき身の部分を検体とする。鳥類は全身あるいは胸筋を検体とする。詳細は第 部 1.4 項に示すが、前処理、検体の調製の過程で汚染が起きないように十分注意する。

検体として用いた個体数、個体別の大きさ、重量、試料の採取部位、採取量などを明確に記録しておくこと。

検体の調製

複数個体の試料を合わせて 1 検体とすることが多い。その際、1 検体の中では個体の大きさや年齢、性をなるべく揃える。鳥類の場合は採取の時期も揃えるべき要因の一つである。具体的には第 部 1.4 項に示す。

試料の均一化

試験溶液の調製に先立ち、試料を均一化する必要がある。よく混和し、必要に応じて適当なホモジナイザー等を用いるが、この過程でも汚染が生じないように器具を選び、なるべく短時間で処理する。

(5) 試料調製後の保管

分析開始時まで - 20 以下で凍結して保存する。均一化した試料を小分けして保存しておくこと、使用時ごとに解凍、凍結を繰り返すことがなく、試料の均一性が保たれる。

なお、保管容器は、試験の目的物質が無機物の場合はプラスチック(塩化ビニル以外の)製、有機物の場合は硬質一級ガラス製のものを用いることが望ましい。プラスチックのフィルムからは可塑剤が溶出することがあるので注意を要する。これらの器具、容器類は洗剤、次に HNO₃ (1 + 1) または HCl (1 + 1) で十分洗い、さらに水洗して用いる。ガラス製容器は 1 % ヘキサメチルジシラザン - エーテル溶液で内表面を浸し、のち風乾しておくことと長期間酸と接触しても亜鉛、鉛、ヒ素などを溶出するおそれが少なくなる。有機物を分析対象とする時は洗剤で洗い水洗後、アルコール、アセトン等の溶媒で洗い風乾後使用することが望ましい。