

D-2 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究

(1) 東アジア海域における有害化学物質の時空間変動機構に関する研究

② 東シナ海における有害化学物質の時空間変動機構に関する研究

研究代表者 水産庁西海区水産研究所 東シナ海海洋環境部 生物環境研究室 清本容子

水産庁西海区水産研究所

東シナ海海洋環境部 生物環境研究室 清本容子・岡村和麿・横内克巳・長田 宏

平成 10-11 年度合計予算額 9,887 千円
(平成 11 年度予算額 4,878 千円)

[要旨] 東シナ海的环境保全のためには、海域に流入する汚染物質の挙動解明と海洋生態系への影響評価が不可欠である。そこで、東シナ海における有害化学物質の分布を把握するため、1998 年 9~10 月および 1999 年 10~11 月に東シナ海の陸棚中央部から沖縄舟状海盆に至る海域で実施された調査船航海において、海水の濃縮捕集試料、エアロゾル試料及び海底堆積物を採取し、分析を行った。海水及びエアロゾル試料からは、濃度はきわめて低いものの有機塩素系の有害化学物質であるヘキサクロロシクロヘキサン類（以下 HCH と略）、クロルデン及びノナクロル類が検出された。これら有機ハロゲン化合物の分析結果と、同時に得られた水温・塩分等の関連データ及び本課題 1 期（1996~1997 年）の観測結果を総合し、東シナ海における有機ハロゲン化合物の分布特性及びそれらの供給源について検討した。エアロゾル及び表層海水中における分布特性及び異性体比の特徴から、HCH 類の海域への供給経路の主体は α -HCH が大気、 β -HCH が陸水であることが示唆された。また、夏季の表層海水においては β -HCH 類濃度と塩分との間に明瞭な負の相関関係が認められることから、長江河川水が主要な供給源として寄与していると考えられた。クロルデン及びノナクロル類については、降雨・強風時に大気を経由した供給が行われている可能性が示唆された。一方、これらの有機ハロゲン化合物は海底堆積物中からは検出されなかったこと、また表層水と比べて底層水中で高濃度となる傾向は β -HCH を除いては認められないことから、今回観測した海域においては、海底堆積物がこれら有機ハロゲン化合物の供給源となっている可能性は低いと考えられた。一方、 β -HCH は底層水中で、クロルデン及びノナクロル類は夏季の躍層付近で比較的高濃度となるなど、物質により異なる鉛直分布を示したことから、有害化学物質が海域に供給された後、海水中でどのような挙動をするかに関しては、より詳細な調査・解析が必要と考えられた。

[キーワード] 東シナ海、有害化学物質、有機ハロゲン化合物、供給経路

1. 序

近年、東アジアの急速な経済発展に伴い、海域に流入する産業廃棄物、農薬等の量が増大する傾向があり、これらの有害化学物質による海洋汚染は東シナ海においても深刻な問題となりつつある。海水中の有害化学物質の濃度は一般に極めて低いことから外洋水における実測はこ

れまで困難とされてきたが、近年ごく微量でも環境汚染物質が内分泌攪乱物質（いわゆる環境ホルモン）として作用している例が多数報告されており、東シナ海の環境保全のためには、河川・大気等を経由して海域に供給される汚染物質の動態解明と海洋生態系への影響評価が不可欠である。1992年の国連環境開発会議でまとめられた「アジェンダ 21」の第 17 章は海洋及び海洋資源の保護について記述しており、この中で、海洋汚染の 70%は陸上活動に起因していること、また、大きな脅威となっている汚染物質の一つとして「合成有機化合物」が挙げられている。

HCH は、我が国では 1971 年以降、中国では 1983 年以降使用が禁止されているものの、かつては水田・畑地等で最も多く使用されていた代表的な有機塩素系農薬の一種であり、過去の大量使用及び化学的安定性のために環境中に広く残存していると考えられている^{1), 2), 3)}。

クロルデンは、我が国では白アリ駆除剤等として 1986 年まで使用されていた有機塩素系殺虫剤の一種である。1995 年に米国国務省と UNEP の共催により開催された政府間会合で採択された「ワシントン宣言」中に記載された POPs（残留性有機汚染物質）対象 12 物質のうちの一つであり、現在世界的な規制に向けての政府間交渉が続けられている。

2. 研究目的

本研究の基礎となった「東シナ海における有害化学物質の挙動とサンプリング技術開発」では、東シナ海において有害化学物質の分布を調査するために必要な海水の濃縮捕集装置を開発し、これまで困難とされていた海水に含まれる極めて低濃度の有機ハロゲン化合物の検出が可能となった。具体的な成果として長江河川水が東シナ海への供給源の一つとして寄与している可能性が示唆されたが⁴⁾、供給源や供給経路を特定するまでには至っていなかった。本研究では、東シナ海の海水、大気及び海底堆積物における有機ハロゲン化合物の時空間分布と環境条件との関連を調査することにより、その変動特性を把握し、供給源及び供給経路を推定することを目的とした。

3. 研究方法

東シナ海の大陸棚上（陸棚縁辺部主体）から沖縄舟状海盆にかけての海域において、1998 年 9 月 30 日～10 月 12 日及び 1999 年 10 月 21 日～11 月 8 日に西海区水産研究所調査船「陽光丸」を用いて現場観測を実施した。1 期（1996～1997 年）の結果も併せ、各航海の観測点位置を図 1 に、観測時期及び採取した試料の種類と数を表 1 に示した。また、海洋環境を把握するため、CTD（フォルマウス・サイエンティフィック社製）もしくは TCTD（アレック電子社製）による水温・塩分の鉛直分布調査を実施した。

表層海水（水面下 1～2m）試料は、水中ポンプを舷側から海中に垂下し、本課題 1 期で開発した PUF カラムを用いた濃縮捕集装置に 1 L/min 以下の流量で 40～50 L/カラムの海水を通水して濃縮捕集を行うことにより採取した（図 2）。なお、懸濁粒子除去のためのプレフィルタは、1996 年は 10 μ m、3 μ m、1 μ m の 3 段階、1997 年は 3 μ m、1998 年及び 1999 年は 10 μ m のメッシュサイズのものを使用した。本サンプリングシステムの技術開発の詳細は、第 1 期最終報告書^{4), 5)}に記述済みである。

各層採水については、1998 年までは水中ポンプを採集予定深度まで吊下する方法で実施した

が、潮流や水圧の影響で予定通りのサンプリングが行えなかったことも多く、1999年には30Lのゴーフロ―採水器で採取した海水を船上で濃縮捕集装置に通水する方式を採用した。また1998年には、エアロゾル試料を採取するため上部甲板の船首部分に PUF カラムを装着した吸引捕集装置 (Graseby PUF Sampler Model GPS-1) を設置し、航走中に採気速度 $0.3 \text{ m}^3/\text{min}$ で1日毎にカラムを交換する方法により、大気 $400\sim 500 \text{ m}^3$ /カラムの連続捕集を実施した。堆積物は、小型の重力式コア採泥器で採取し、表層から5 cm までの層を厚さ1 cm 毎に分けて冷凍保存した。なお、PUF 抽出剤は、予めアセトン及びメタノールで洗浄したものを使用し、捕集後の抽出剤は、アセトンで抽出後、濃縮、ヘキサン転溶、 Na_2SO_4 脱水、濃縮 (最終濃縮液量 1 ml) の一連の処理を行った後、測定用試料とした。堆積物試料については、湿泥をアセトニトリルを用いて振とう及び超音波抽出し、抽出液をヘキサンで洗浄後塩化ナトリウム水溶液へ移し、ヘキサン抽出、 Na_2SO_4 脱水、濃縮 (最終濃縮液量 1 ml) の処理を行ったものを測定用試料とした。以上の前処理及び GC/MS-SIM 法による試料の分析は兵庫県立公害研究所において実施した。

4. 研究結果

4.1. 水温・塩分の分布

試料採取地点の海洋環境の把握のため、4か年の各航海の表層における塩分分布を図1に、1998年秋季及び1999年秋季航海の陸棚上における水温・塩分の鉛直断面分布の一例を図3及び図4にそれぞれ示した。また、1997年、1998年及び1999年に各層採水を行った地点に関しては、鉛直的な水塊構造を詳細に把握するため、水温、塩分及び濁度の鉛直分布を図8に示した。

4.1.1. 1期期間中における水温・塩分分布 (概要)

1996年春季及び1997年夏季航海における水温・塩分の鉛直分布の詳細は第1期最終報告書⁴⁾に記述済みであるが、2期との比較のため以下に概要のみ記載する。

1996年春季の観測時には、表面水温は沖繩舟状海盆の測点F1から陸棚中央部の測点の測点F12に向かって徐々に低下する傾向があった。また全域で弱い水温躍層の形成が認められた。表面塩分は陸棚上の測点F11及びF12では $33.7\sim 33.9$ とやや低塩分で大陸沿岸系水の影響が認められ、これ以外の測点で観測された高塩分水 ($34.5\sim 34.6$) との間で塩分前線を形成していた (図1a、第1期成果報告書 図3)。

1997年夏季の観測時には、表面水温は全域で 28.0°C 以上と高温であった。表面塩分は測点a12及びA12の表層で 28.6 以下と極めて低塩分であり、陸棚の広域で長江起源の低塩分水の影響が強く示唆された (図1b)。鉛直的には、全域で季節的な水温躍層の出現がみられるとともに、北部の中国大陸寄りの海域では表層の高温で低塩分の長江起源水と底層の黄海底層冷水起源の低温水及び黒潮系水との間で顕著な密度躍層が形成されていた。一方陸棚縁辺部及び沖繩舟状海盆内では黒潮系水の影響が強く示唆された (第1期成果報告書 図4)。

4.1.2. 1998年秋季航海における水温・塩分分布

表面水温は $23.4\sim 28.1^\circ\text{C}$ の範囲で全域で比較的高温であるが、地理的には観測海域の南部及び陸棚縁辺部で高く、後述の低塩分水の分布に対応する観測海域の北部 (大陸棚上) で低い

傾向が観測された。表面塩分は、観測海域の北部（測点 a11）の表層に長江起源と考えられる塩分 31.8 以下の低塩分の海水が観測され、この周辺に顕著な塩分前線の形成が認められた。一方、観測海域の南部及び陸棚縁辺部には塩分 34.0 以上の高塩分水の出現があり、黒潮分派及び対馬暖流起源の海水と考えられる（図 1c）。鉛直断面で見ると、全域で水深 40~60 m 付近に温度躍層が認められた。また、測点 a11 の躍層付近には、黄海底層冷水起源と考えられる水温 17.0℃以下、塩分 32.8 以下の水塊が孤立して存在していた。水温は、躍層の上層では鉛直的に均一な構造を示し、秋季の冷却による鉛直混合の始まりが示唆される（図 3）。この表層混合層の発達により低塩分水が希釈され、同年夏季に東シナ海及び日本海の表層で報告されたような長江洪水由来のごく表層における異常低塩分水の広域出現⁶⁾は認められなかったものと考えられる。以上の観測結果から、1998 年秋季の観測海域では、季節的な鉛直混合が始まっているものの、北部の中国大陸寄りの海域においては表層に長江起源の低塩分水の張り出しが残存していること、観測海域の南部及び陸棚縁辺部では黒潮分派及び対馬暖流起源と推定される高温・高塩分水の影響が強いことが示唆された。

4.1.2. 1999 年秋季航海における水温・塩分分布

表面水温は 22.6~26.9℃の範囲、表面塩分は 33.6~34.5 以下の範囲であり、いずれも空間的差異は小さかったが、観測海域の南東部（沖縄舟状海盆）及び陸棚縁辺部で高温高塩分、観測海域の北西部（大陸棚上）で低温・低塩分となる傾向があった（図 1d）。断面図を見ると、陸棚上では、30~70 m 深に温度躍層が認められたが（図 4a）、塩分躍層は観測海域の北部で水深 40m 付近に弱い塩分躍層が見られた以外は不明瞭であった（図 4b）。1999 年夏季においては、前年に引き続き長江流域では歴史的な規模の洪水が報告されているが⁷⁾、本航海においては、陸棚表層での塩分の空間変動は小さく、長江起源水の直接的な影響は観測海域の北部（大陸棚上）でわずかに認められたのみであった。これは、観測時期が 1998 年よりさらに約 3 週間遅く、季節的な水塊の鉛直混合が観測海域北部では表層から 30m 深、南部では 70m 深程度まで及んでいたためと考えられる。一方、沖縄舟状海盆内の 150~200m 以深には塩分 34.8 以上の高塩分水が出現しており、黒潮系水の影響が示唆された。以上の観測結果から、1999 年秋季の観測海域では、季節的な鉛直混合がやや進んだ状態であり、陸棚表層における長江起源の低塩分水の張り出しは希釈されて直接的な影響はわずかに残存するのみであること、沖縄舟状海盆内では黒潮系水の影響が強いことが示唆された。

4.2. 試料採取及び分析精度

本課題 1 期（1996~1997 年）及び 2 期（1998~1999 年）に東シナ海で採取した海水の濃縮試料からは、有機塩素系の有害化学物質であるヘキサクロロシクロヘキサン類（以下 HCH と略）、クロルデン類及びノナクロル類が検出された。1 期に実施したシステム性能試験において、本研究で用いた海水濃縮カラムの試料回収率は 90%以上であることが確認されている⁴⁾。分析時における海水濃縮カラムのブランク値（測定用試料中の絶対値）は、HCH 類では 1、2 期を通じて 12pg 以下（ α -HCH=0.8±0.8 pg、 β -HCH=7.8±4.1 pg、 γ -HCH=3.2±3.4 pg（平均±標準偏差、以下同じ））の低いレベルであった。一方、クロルデン及びノナクロル類のブランク値は、1998 年以外の測定では 7pg 以下（t-クロルデン=3.1

± 2.2 pg、 c -クロルデン= 2.6 ± 0.8 pg、 t -ノナクロル= 1.7 ± 1.0 pg、 c -ノナクロル= 0.4 ± 0.2 pg)の低レベルで安定していたのに対し、1998年のブランク値(t -クロルデン= 26.0 ± 4.8 pg、 c -クロルデン= 15.7 ± 8.8 pg、 t -ノナクロル= 16.3 ± 4.3 pg、 c -ノナクロル= 2.8 ± 0.3 pg)は他の3か年に比べて6~10倍程度高かった。この理由は不明であるが、1998年の海水中のクロルデン及びノナクロル類濃度に関しては解析の対象外とした。エアロゾル捕集カラムのブランク値は、各物質とも検出限界以下の低いレベルであった。

4.3. 有機ハロゲン化合物の分布

表層海水中のHCH類の濃度を測点別に図5に、表層水及び大気中のHCH類の異性体組成を図6に、クロルデン及びノナクロル類の濃度を図7に示し、分布の時空間変動についての検討を行った。なお1996年春季及び1997年夏季航海における表層海水中の濃度分布は第1期最終報告書⁴⁾に記述済みであるが、2期の結果との比較のため、両年の結果についても再構成して以下に記載する。

4.3.1. 1996年春季航海における有機ハロゲン化合物の分布

1996年春季の測線Fにおける表層海水からのHCH類の検出量は、 α -HCHが24~56 pg/L、 β -HCHで46~70 pg/L、 γ -HCHで7~17 pg/Lであり、いずれも最も中国大陸寄りの観測点である測点F12で最大値となった(図5a)。 α -HCHでは九州西岸沖合の測点b及び沖縄舟状海盆から陸棚縁辺部にかけては24~30 pg/Lとほぼ一定レベルであったのに対し、陸棚上の測点F11~12では48~56 pg/Lと沖合域の約2倍の濃度であった。 β -HCHでは、九州西岸の測点bと比較して測線Fの全点で明らかに高濃度であった。一方、 γ -HCHは他の2種の異性体と比較すると全体的に低濃度であり、地理的変動は明瞭ではなかった。異性体組成比は、測線Fでは α -HCHが $33 \pm 4\%$ 、 β -HCHが $57 \pm 5\%$ 、 γ -HCHが $10 \pm 2\%$ で β -HCHが優占しているのに対し、測点bでは α -HCHが74%、 β -HCHが20%、 γ -HCHが6%で α -HCHが優占しており、他とは異なる組成比であった(図6a)。一方クロルデン及びノナクロル類の検出量は、 t -クロルデンで2~4 pg/L、 c -クロルデン及び t -ノナクロルで1~4 pg/L、 c -ノナクロルでは1 pg/L以下といずれもごく低濃度で検出限界に近い値であったため、海域による変動は明瞭ではなく、九州西岸域と比較して陸棚上で高濃度となるような傾向も特に認められなかった(図7a)。

4.3.2. 1997年夏季航海における有機ハロゲン化合物の分布

1997年度には夏季に大陸棚上の表層水についてより広範な調査を実施するとともに、陸棚中央部の測点F12においては鉛直分布及び短期変動など、より詳細な調査を実施した。表層海水からのHCH類の検出量は、 α -HCHが12~144 pg/L、 β -HCHが65~458 pg/L、 γ -HCHが9~89 pg/Lであった(図5b)。HCH類の各異性体の濃度はいずれも表層に低塩分水の張り出しが見られた測点A12で最大であり、陸棚上の測線12及び測線10'ではいずれも北高南低となる傾向がみられた。また、東西方向では西寄りの浅海域で高濃度、沖合の沖縄舟状海盆内で低濃度となる地理的な変動傾向が認められた。観測海域北部の測点A12における濃度は、沖縄舟状海盆と比較すると α -HCHで約12倍、 β -HCHで約7倍、 γ -HCHで約6倍に達していた。最大値

を前年春季と比較すると、1桁程度高い値であった。測線 F の値で前年の観測結果と比較すると、 α -HCH では測点 F4 でやや高濃度となった以外はほぼ同レベルであったのに対し、 β -HCH 及び γ -HCH では全体的に濃度が上昇しており、特に陸棚上の測点 F10~F12 では β -HCH で 2~3 倍、 γ -HCH では約 2 倍の濃度であった。異性体組成比は、 α -HCH が $19 \pm 6\%$ 、 β -HCH が $68 \pm 5\%$ 、 γ -HCH が $13 \pm 3\%$ でいずれの測点でも β -HCH が優占しており、1996 年春季の観測時よりも β -HCH の比率が高い傾向が認められた (図 6b)。

表層海水からのクロルデン及びノナクロル類の検出量は、*t*-クロルデン 5~52 pg/L、*c*-クロルデン 3~30 pg/L、*t*-ノナクロル 4~35 pg/L、*c*-ノナクロル 1~13 pg/L で、各物質の濃度はいずれも陸棚斜面域の測点 F6 で最大であった (図 7b)。最高値は HCH 類と同様に 1996 年春季の観測と比べて 1 桁高い値であり、測線 F で比較しても全体的に濃度の上昇が認められた。しかしながら、観測点による濃度の変動幅は約 10 倍と高いものの、HCH 類のような明瞭な地理的分布の傾向は見られなかった。

陸棚中央部の測点 F12 (水深 82 m) における鉛直分布についてみると (図 8a)、 α -HCH では各層の濃度変動は比較的小さく 32~44 pg/L とほぼ一定であるのに対し、 β -HCH 及び γ -HCH では各々 92~248 pg/L 及び 23~55 pg/L の濃度変動があり、35 m 層では表層のほぼ 2 倍の濃度であった。クロルデン及びノナクロル類に関しては、各物質とも水深の増加に伴い濃度が増加傾向であり、35 m 層では表層の 5 倍程度まで濃度が上昇していた。水塊構造との関連を見ると (図 9a)、中層に弱い躍層が認められ、この付近で高濃度となる鉛直分布パターンであった。ただし、これ以深の観測値が得られなかったこと、観測の前後に躍層の深度が変化していることから、中層の高濃度分布の起源については不明である。各層における HCH 類の異性体組成は図 10 に示した。

次に、測点 F12 における定点観測 (約 4 時間間隔) での表層水中の各物質濃度の短期変動及び観測前後の風速の変化を図 11 に示した。HCH 類に関しては、 α -HCH で 29~42 pg/L と変動幅が比較的小さかったのに対し、 β -HCH では 77~152 pg/L と約 2 倍、 γ -HCH では 9~38 pg/L と約 4 倍の濃度変動が見られた。異性体組成比は、 α -HCH が $20 \pm 7\%$ 、 β -HCH が $67 \pm 5\%$ 、 γ -HCH が $13 \pm 5\%$ で、濃度変化に伴い組成比も変動していた。クロルデン及びノナクロル類については、*t*-クロルデンで 5~52 pg/L、*c*-クロルデンで 5~30 pg/L、*t*-ノナクロルで 10~33 pg/L、*c*-ノナクロルでは 2~13 pg/L と変動幅は 3 倍~10 倍に達しており、いずれも濃度の短期変動が大きい事が明らかとなった。定点観測中の表層における水温・塩分の変動幅は、水温で $28.3 \sim 28.7^{\circ}\text{C}$ 、塩分で $33.46 \sim 33.52$ と非常に小さく、濃度変動と水塊構造との間には明瞭な関係は認められなかった。一方、観測前後の風速の変化と表層のクロルデン及びノナクロル類の濃度は同じような変動傾向を示し、風が強いときに一時的に高濃度となり、風がおさまると速やかに濃度が減少していた。風向との関連は明瞭ではなかった。なお、観測期間中の天候は晴れ一時曇りで降雨はなかった。

4.3.3. 1998 年秋季航海における有機ハロゲン化合物の分布

1998 年度には秋季に大陸棚上の表層水について引き続き広域調査を実施するとともに、航走中にエアロゾルのサンプリングを実施した。また、陸棚中央部の測点 A11 においては鉛直分布調査及び海底堆積物のサンプリングを実施し、より詳細な分布パターンの把握を試みた。表層

海水からの HCH 類の検出量及び最大値が観測された地点は、 α -HCH が 10~64 pg/L (測点 a11)、 β -HCH が 27~183 pg/L (測点 a11)、 γ -HCH が 5~121 pg/L (測点 T3) であった。各物質の濃度は、1997 年夏季と同様低塩分水が出現した観測海域北方の測点 a11 もしくは T3 で最大となった (図 5c)。各々の最大値を 1997 年夏季のそれと比較すると、 α -HCH 及び β -HCH では約 4 割程度の濃度であった。一方 γ -HCH の最大値は 1997 年夏季の約 1.4 倍であった。水平分布パターンをみると、南北方向では、測線 11 では低塩分水の出現があった北部で高くなる傾向が見られる一方、測線 10 及び 9 では逆に北部で低濃度となる傾向が見られた。東西方向では、1997 年夏季のような明瞭な地理的な変動傾向 (浅海域で高濃度、沖合の沖縄舟状海盆内で低濃度) は認められなかった。異性体組成比は、 α -HCH が $21 \pm 5\%$ 、 β -HCH が $56 \pm 6\%$ 、 γ -HCH が $23 \pm 8\%$ で、いずれの測点でも β -HCH が優占していることは他の 3 か年の調査と同じであるが、一部の測点では γ -HCH の比率が α -HCH よりも高くなっており、これは他の 3 か年とは異なる結果であった (図 6c)。

表層海水からのクロロデン及びノナクロル類の検出量は、最大で t -クロロデンが 112 pg/L (測点 T3)、 c -クロロデンが 59 pg/L (測点 T3)、 t -ノナクロルが 29 pg/L (測点 D11)、 c -ノナクロルが 17 pg/L (測点 D11) であり他航海と比べてやや高めの値が局所的に検出されているが、海水濃縮カラムのプランク値が他の航海に比べて高かったため、検出濃度の信頼性及び分布パターンについての詳細な解析は困難であった。

陸棚上の測点 A11 (水深 85 m) では、表層 (2m 深) と 10m 深の 2 層で有機ハロゲン化合物の濃度を比較した (図 8b)。これ以深に関しては、装置の不調によりサンプリングが行えなかった。本観測点における水塊の鉛直プロファイル (図 9b) を見ると、いずれの採水層も表層混合層内に位置し、水温・塩分で見るとほぼ均質 (25.0°C 、 $33.84 \sim 33.85$ PSU) であるが、HCH 類の濃度を見ると、 α -HCH では表層の 32 pg/L が 10m 深では 13 pg/L、 β -HCH では表層の 77 pg/L が 10m 深では 28 pg/L と $1/2 \sim 1/3$ 程度まで濃度が減少しており、鉛直的に不均質な濃度分布を示した。一方 γ -HCH では表層で 24 pg/L、10m 深で 20 pg/L で濃度変動は小さく、異性体組成比も両層で若干変動していた。

また、大気中のエアロゾルからも HCH 類及びクロロデン及びノナクロル類が検出された (表 2)。HCH 類の検出量は、 α -HCH が $23 \sim 37$ pg/m³、 β -HCH が検出限界以下 ~ 5 pg/m³、 γ -HCH が $10 \sim 21$ pg/m³ で、海水中とは異なり α -HCH の比率が $62 \pm 5\%$ といずれのサンプルでも最も高かった。これを瀬戸内海におけるエアロゾルの観測結果⁸⁾と比較すると、 α -HCH は瀬戸内海の約 $1/2$ 、 β -HCH はいずれもほぼバックグランドレベル、 γ -HCH は約 $1/2 \sim$ 同程度となっており、全般としては瀬戸内海よりも若干低いレベルであった。クロロデン及びノナクロル類では、 t -クロロデンが $2 \sim 19$ pg/m³、 c -クロロデンが $2 \sim 19$ pg/m³、 t -ノナクロルが $1 \sim 16$ pg/m³、 c -ノナクロルが検出限界以下 ~ 3 pg/m³ であった。観測中の天候は、期間の中頃に降雨があったがこれ以外はほぼ晴れが続いた。風は風力 2 (風速 $1.6 \sim 3.3$ m/s) から風力 6 (風速 $10.8 \sim 13.8$ m/s) まで変動していた。気象条件との関連を見ると、HCH 類では関連は認められなかったが、クロロデン及びノナクロル類では、雨天で風速 12 m/sec 以上の強風が観測された日に大気中での最高濃度が検出された。海底堆積物からは、これらの有機ハロゲン化合物は検出されなかった。

4.3.4. 1999 年秋季航海における有機ハロゲン化合物の分布

1999 年度には秋季に大陸棚から沖縄舟状海盆にかけての海域で表層水の広域調査を実施するとともに、陸棚上の測点 27 及び測点 29 において鉛直分布調査を実施した。1999 年の観測時における表層海水からの HCH 類の検出量及び最大値が観測された地点は、 α -HCH が 8~21 pg/L (測点 12)、 β -HCH が 41~88 pg/L (測点 42)、 γ -HCH が 2~12 pg/L (測点 32) であった (図 5d)。これらの値は 1997 年夏季及び 1998 年秋季の結果と比較すると著しく低い値であり、1996 年の結果と比較しても、 β -HCH 及び γ -HCH ではほぼ同程度、 α -HCH では 1/2 程度の低い濃度レベルであった。これは、1999 年の観測域は若干沖合側に偏っているため陸棚中央部の測点が少ないことが結果に影響していると考えられた。全体的に低濃度であったため、地理的な変動傾向は明瞭ではなかった。異性体組成比は、 α -HCH が $17 \pm 3\%$ 、 β -HCH が $74 \pm 5\%$ 、 γ -HCH が $9 \pm 3\%$ で、いずれの測点でも β -HCH が優占し、次いで α -HCH、 γ -HCH の順であった (図 6d)。

表層海水からのクロロデン及びノナクロル類の検出量は、*t*-クロロデンが 3~28 pg/L、*c*-クロロデンが 1~23 pg/L、*t*-ノナクロルが 2~21 pg/L、*c*-ノナクロルは検出限界以下~3 pg/L であった (図 7c)。最大値はいずれもやや低温・低塩分の水塊が分布した測点 9 (表層水温 22.9 °C、表層塩分 33.67) で観測されたが、一方で約 100 km 離れた測点 12 では、表層水温 (22.9 °C)、表層塩分 (33.68) とともに前出の測点とほとんど同じであるのに対し、各物質の濃度は前出の測点の 1/3~1/10 程度の低いレベルであった。このようにクロロデン及びノナクロル類では、HCH 類に比べて観測点による濃度の変動幅が約 10 倍と大きいことが特徴であったが、濃度変動と水塊構造との間には明瞭な関係は認められなかった。

測点 27 及び測点 29 では各層採水を実施した (図 8c、8d)。両測点における水塊構造は表層混合層と底層混合層との 2 層構造となっていたため (図 9c、9d)、上 2 層の採水層 (水深 2 m 及び 10 m) を表層混合層内に、下 2 層の採水層 (海底上 10 m 及び海底上 5 m) を底層混合層内に設定し、大気及び海底堆積物からの供給の可能性を検討するための材料とした。両測点における HCH 類の検出量は、 α -HCH 及び γ -HCH では、表層 (2 m 深) で最低 (α -HCH; 9~11 pg/L、 γ -HCH; 2~7 pg/L)、10m 深で最大 (α -HCH; 43~47 pg/L、 γ -HCH; 23~40 pg/L) となり、海底付近の 2 層では両者の中間的な値 (α -HCH; 22~40 pg/L、 γ -HCH; 10~30 pg/L) であった。一方 β -HCH では、表層付近の 2 層 (37~50 pg/L) よりも海底付近の 2 層 (45~69 pg/L) で若干濃度が上昇する傾向が認められた。一方クロロデン及びノナクロル類については、濃度が全般に低く、明瞭な分布の傾向は認められなかった。

5. 考察

5.1. HCH 類の挙動及び起源の推定

HCH 類の分布及び異性体組成の特徴としては、 α -HCH は大気中及び春季九州西岸域の表層水中で優占し、一部の測点では中層水中で濃度の増加が認められた。 β -HCH は分布の偏りが顕著であり、夏季の陸棚表層に出現する低塩分水中で特に高濃度になるとともに、躍層付近及び底層でも濃度の上昇が認められた。また β -HCH は大部分の海水試料中で優占しており、70%を越える高い含有率は 1997 年夏季航海及び 1999 年秋季航海の表層及び 1997 年夏季航海の中層で得られた。一方 γ -HCH は海中ではほぼ α -HCH と同じ濃度レベル、大気中では α

-HCH に次ぐ濃度レベルであり、鉛直分布の特徴としては表層よりも中層で濃度が高い傾向が見られた。

環境中に放出された HCH 類の各異性体は、それぞれの物理化学的特性と生物学的安定性に依存した挙動を見せると考えられる。基本的な物性に基づくそれぞれの異性体の環境中での挙動としては、 α -HCH 及び γ -HCH は水溶解度と蒸気圧が比較的高く、より環境流出量が多い α -HCH が水中と大気中で優占すること、 β -HCH は水溶解度と蒸気圧が低く、生物体内では難分解性であるため底泥や生物体内で優占することが報告されている³⁾。中国国内で生産された HCH 原体の組成比は、 α -HCH が 65~70%、 β -HCH が 5~6%、 γ -HCH が 13%、 δ -HCH が 6%であるが¹⁰⁾、中国国内における環境中の HCH 類の存在比については、それぞれの異性体の物性に依存してこれとは異なる存在比を示すことが報告されており、長江河口域の海底堆積物中に存在する HCH 類の起源は、その異性体組成比から、陸上からの土壌流入によるものと考えられている¹¹⁾。また日本国内での調査結果でも、大気及び降雨中では α -HCH 及び γ -HCH が優占的であり β -HCH はほとんど検出されないのに対し、河川水中では β -HCH の比率が高いことが報告されており⁹⁾、河川水中の β -HCH については、陸上の土壌中に残留しているものが懸濁態の形で河川に流入したのと考えられている¹²⁾。東シナ海においても異性体存在比及び分布特性等を検討することにより、海域の HCH 類の供給経路及び起源を推定することが可能であると考えられる。

まず陸水からの供給について検討する。 β -HCH では空間的な分布の偏りが顕著で、特に夏季の長江起源の表層低塩分水の張り出し域で高濃度となることから、陸水が東シナ海への β -HCH の主要な供給経路となっていることが示唆される。日本近海での観測事例によれば、供給源が単一の流入河川水のみ限定される河口域では HCH 類濃度と塩分との間に回帰直線が得られ、塩分ゼロの値が供給源である河川水中の HCH 類濃度にほぼ一致することが報告されているが¹³⁾、今回の観測では、夏季の東シナ海表層における β 体濃度と塩分値の間には明瞭な負の回帰直線 ($y=-58x+2113$ 、 $r^2=0.870$) が得られており (図 12)、夏季の東シナ海陸棚表層における β -HCH 類の濃度は、長江河川水からの供給及び海水との混合希釈でほぼ説明が可能であることが明らかとなった。一方秋季の観測 (1998 年航海及び 1999 年航海) では表層での濃度が低下しているが、これは季節的な鉛直混合により希釈されるためであると考えられる。また、 α -HCH 及び γ -HCH も夏季の表層低塩分水中ではやや高濃度となる傾向が認められたが、これは河川水中に含まれる HCH 類濃度が夏季に高く冬季に低くなる季節変動傾向をもつことに加え¹⁴⁾、長江河川水の流出量が夏季に最大になるため¹⁵⁾、 β -HCH 同様河川経由の供給量の季節的な増加によるものと考えられる。

次に大気からの供給について検討する。エアロゾル試料中の組成比は、 α -HCH が優占し、次いで γ -HCH、 β -HCH の順であることから、大気からの降下による供給は α -HCH で最も大きいと考えられる。本課題サブテーマ 1 の九州沿岸から琉球列島沿いの海域における観測結果では、強風時に表層で α -HCH が β -HCH よりも優占すること、大雨に伴う陸域からの土壌流出時には表層での α -HCH の濃度が 190 pg/L と極めて高くなることが報告されており、 α -HCH の海域への供給経路として、陸域に残留しているものが降雨や強風時に負荷される可能性が示唆されているが⁵⁾、本調査では、海水中で α -HCH が β -HCH よりも優占したのは

ごく一部の地点のみであり、大気中の HCH 類濃度と気象条件との関連は明瞭ではなかった。このため、東シナ海の陸棚域においてはエアロゾルは陸水に比べて供給源としての寄与は相対的に小さいものと推定されたが、降雨や強風時には大気経由の負荷が一時的に高くなる可能性も考えられる。また東シナ海においては、春季の黄砂の降下に伴う大気からの供給量の増加も考慮する必要があると思われる。

最後に、海底堆積物からの供給及び懸濁粒子に吸着した形での挙動の可能性について検討する。海底堆積物の分析を行ったのは秋季の 1 試料のみであるが、堆積物中からは有機ハロゲン化合物は検出されなかった。また鉛直分布を見ても、 β -HCH 以外の物質では海底付近で高濃度となるような分布特性は認められず、今回観測した海域においては、海底堆積物から海水中への溶出は少ないと考えられた。一方、 β -HCH は海底堆積物中からは検出されなかったものの、底層で表層の 1.5 倍程度の濃度となっており、海底付近での挙動が他の物質とは異なる可能性が考えられた。 β -HCH は水溶解度の低さから水中では懸濁態として存在する傾向が強く、また環境中での安定度が高く高残留性であるため、流域からの土壌流入や底泥の舞い上がりなどにより水中濃度が上昇することが報告されている¹²⁾。また海底堆積物中に蓄積されものが海水中に回帰する可能性も示唆されている^{5)・9)}。東シナ海陸棚域では、成層期に発達する海底近くの高濁度層において河川から供給された浮遊性堆積物が沈降と再懸濁を繰り返していることが報告されており¹⁶⁾、我々が各層採水を行った地点でも海底付近で濁度の上昇が認められた(図 9)。1999 年の本調査では海水濃縮捕集時にプレフィルターを用いて 10 μ m 以上の粒子は除去しているためこれ以上の粒子サイズの懸濁物は除去されていると考えられるが、底層では高濃度で存在する懸濁物から溶出したことにより海水中の β -HCH 濃度が上昇していた可能性が考えられた。

5.2. クロロデン及びノナクロル類の挙動及び起源の推定

クロロデン及びノナクロル類については、いずれの観測でも表層における濃度と塩分値との間には明瞭な相関関係は認められず、陸水の供給源としての寄与は小さいものと推察された。一方陸棚における定点観測の結果、強風時に表層水中のクロロデン及びノナクロル類が高濃度となる傾向が見られた(図 11)。また、大気からの検出量の日間変動と気象との関連について検討した結果(表 2)、荒天(降雨及び強風)の日に大気中での最高濃度が検出された。これらの事実から、クロロデン及びノナクロル類が降雨・強風時に大気を経由して海域の表層に供給されている可能性が示唆された。鉛直分布については、表層と海底付近で特に目立った濃度変動が無いこと(図 8)、海底堆積物中からはこれらの物質が検出されなかったことから、海底堆積物から海水中への溶出は小さいものと推察された。一方、夏季の躍層付近では表層の 5 倍程度の濃度であったが、この起源については今回の調査では明確にできなかった。

6. まとめ

東シナ海の海水濃縮試料、エアロゾル試料及び海底堆積物中の HCH 類、クロロデン及びノナクロル類の分布特性及び異性体存在比を調査することにより、これら有機ハロゲン化合物の海域への供給経路及び起源についての知見を得た。HCH 類の海域への供給経路の主体は、 α -HCH が大気、 β -HCH が陸水であること、特に夏季には長江河川水が主要な供給源として寄

与していることが示唆された。クロルデン及びノナクロル類については、降雨・強風時に大気を経由した供給が行われている可能性が示唆された。一方、一部の物質では底層や躍層付近で高濃度となるなど、物質により異なる鉛直分布を示したことから、有害化学物質が海域に供給された後、海水中でどのような挙動をするかに関しては、より詳細な調査・解析が必要と考えられた。

7. 参考文献

- 1) 上田喜一・南部祥一・吉田多摩夫・立川涼・藤井光雄・及川紀久夫 (1976): 化学物質の使用量とその環境レベル, II. BHC 及び DDT. 公害と対策, 12, 1419-1429.
- 2) 若代直哉 (1995): 農業と環境問題. 中国の環境問題, 中国研究所編, p23-33, 新評論社.
- 3) Tatsukawa, R., T. Wakimoto and T. Ogawa (1972): BHC Residues in the Environment. In: Matsumura, F., G.M. Boush, and T. Misato, (Eds.) Environmental Toxicology of Pesticides, pp 229-238, Academic Press, Inc., New York and London.
- 4) 清本容子・岡村和麿・長田宏・井関和夫 (1998): 東シナ海における有害化学物質の挙動とサンプリング技術開発. GEF 報告書 D-2 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究, 65-71.
- 5) 功刀正行・原島省・藤森一男・中野武 (1998): 有機ハロゲン化合物を中心とする有害化学物質の時空間変動機構に関する研究. GEF 報告書 D-2 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究, 6-21.
- 6) 木谷浩三・清本容子・長田宏 (2000): 東シナ海沖合域における近年の海況変動の特徴-特に1999年の長江大洪水に関連して-. シンポジウム「長江大洪水と東シナ海の海洋環境」講演要旨集, 6-7.
- 7) 皆川昌幸 (2000): 中国大陸における近年の降水量及び長江の流量について. シンポジウム「長江大洪水と東シナ海の海洋環境」講演要旨集, 1-2.
- 8) 功刀正行・原島省・利安忠夫(1999): 有機ハロゲン化合物を中心とする有害化学物質の時空間変動機構に関する研究. 地球環境研究総合推進費 平成 10 年度研究成果報告集 (中間報告 III) , 60-64.
- 9) 藤森一男・松村千里・中野武・功刀正行 (1997): 海域における有機塩素系化学物質の調査. 第 6 回環境化学検討会講演要旨集, 119-120.
- 10) Li, Y.F., Cai, D.J. Singh, A. (1998): Thechnical Hexachlorocyclohexane use trends in China and their impact on the environment, Arch. Environ. Contam. Toxicol. 35, 688-697.
- 11) Watanabe, M. (1999): Database of Marine Environment and Circulation Simulation in East China Sea. GEF 報告書 D-1 渤海・東シナ海における河川経由の環境負荷が海洋生態系に与える影響評価手法に関する研究, 114-146.
- 12) 桐谷圭治 (1974): 生態学からみた蓄積性生物活性物質の残留. 科学, 44, 434-443.
- 13) 福島実・川合真一郎・小田國雄・宇野源太 (1976): 琵琶湖, 淀川水系及び大阪湾における人工化学物質の分布と挙動について. 生活衛生, 20, 127-134.
- 14) Suzuki, M., Y. Yamato and T., Akiyama (1974): BHC (1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane) Residue Concentrations and their Seasonal Variation in Aquatic Environments in the

- Kitakyushu District, Japan, 1970-1973. *Wat. Res.*, 8, 643-649.
- 15) Beardsley, R. C., R. Limeburner, H. Yu and G. A. Cannon (1985): Discharge of the Changjiang (Yangtze River) into the East China Sea. *Continental Shelf Res.*, 4, 57-76.
- 16) Hoshika, A., T. Tanimoto, Y. Mishima, K. Iseki and K. Okamura (1995): Bottom turbid layer in the East China Sea. In: Tsunogai, S., K. Iseki, I. Koike and T. Oba (Eds.) *Global Fluxes of Carbon and Its Related Substances in the Coastal Sea-Ocean-Atmosphere System*, pp 171-176. M&J International, Yokohama, Japan.

[国際研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(論文発表)

清本容子・岡村和麿・長田宏・井関和夫（1998）：東シナ海における有害化学物質の挙動とサンプリング技術開発. GERP 報告書 D-2 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究, 65-71.

(口頭発表)

清本容子・長田宏・岡村和麿・井関和夫・功刀正行・原島省・藤森一男・中野武（1998）：夏季の東シナ海における有機ハロゲン化合物の分布と挙動, 1998 年度水産海洋学会研究発表大会

(その他)

清本容子・岡村和麿・横内克巳（1999）：東シナ海における有機ハロゲン化合物の分布, 西海区水産研究所主要研究成果集第 1 号

清本容子・岡村和麿・横内克巳・功刀正行（2000）：東シナ海における有機ハロゲン化合物の分布, 平成 10 年度水産研究成果情報第 4 号

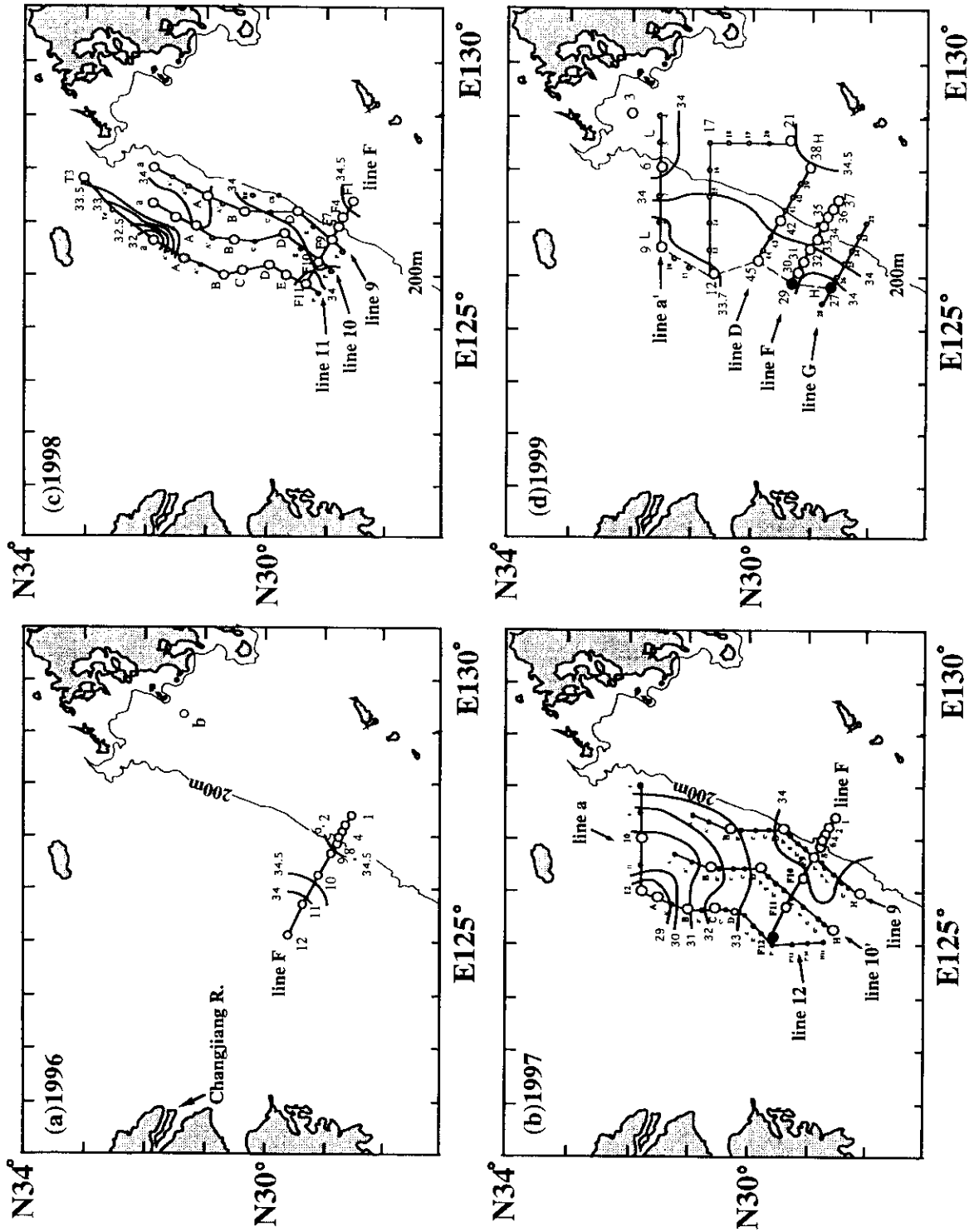


図1 観測点位置、観測項目及び表層塩分分布 (1996~1999年)
 ○;表層塩分、○;表層ポンプ採水及び海洋観測、●;重点観測

表1 観測内容

観測年度	観測期間	ポンプ(表層) 回	短期変動		鉛直分布		エアロゾル		表層堆積物	
			測点	測点	水深 (m)	回	測点	回	測点	
1996	5.18-19	10	-	-	-	-	-	-	-	
1997	7.25-8.5	20	F12	F12	2,9,26,35	-	-	-		
1998	9.30-10.12	22	-	A11	2,10	8	航走中	1	A11	
1999	10.21-11.8	18	-	27,29	2,10,海底上10,海底上5	-	-	-		

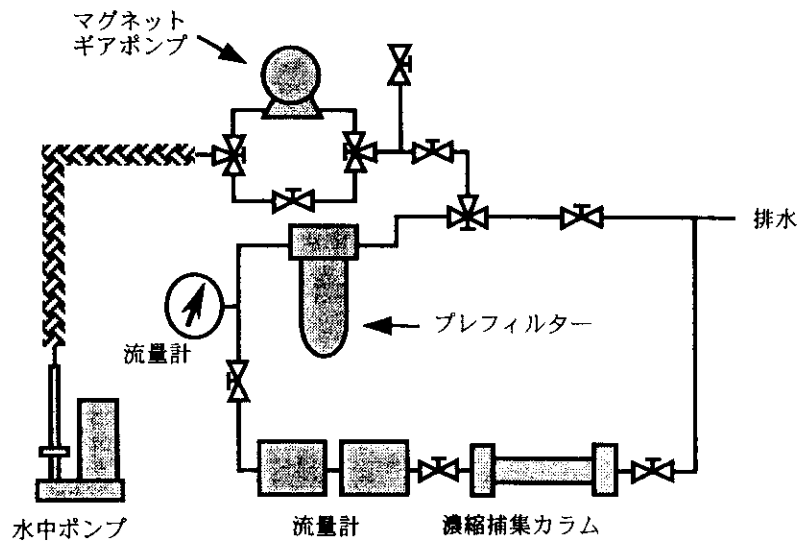


図2 海水濃縮捕集装置の概略図

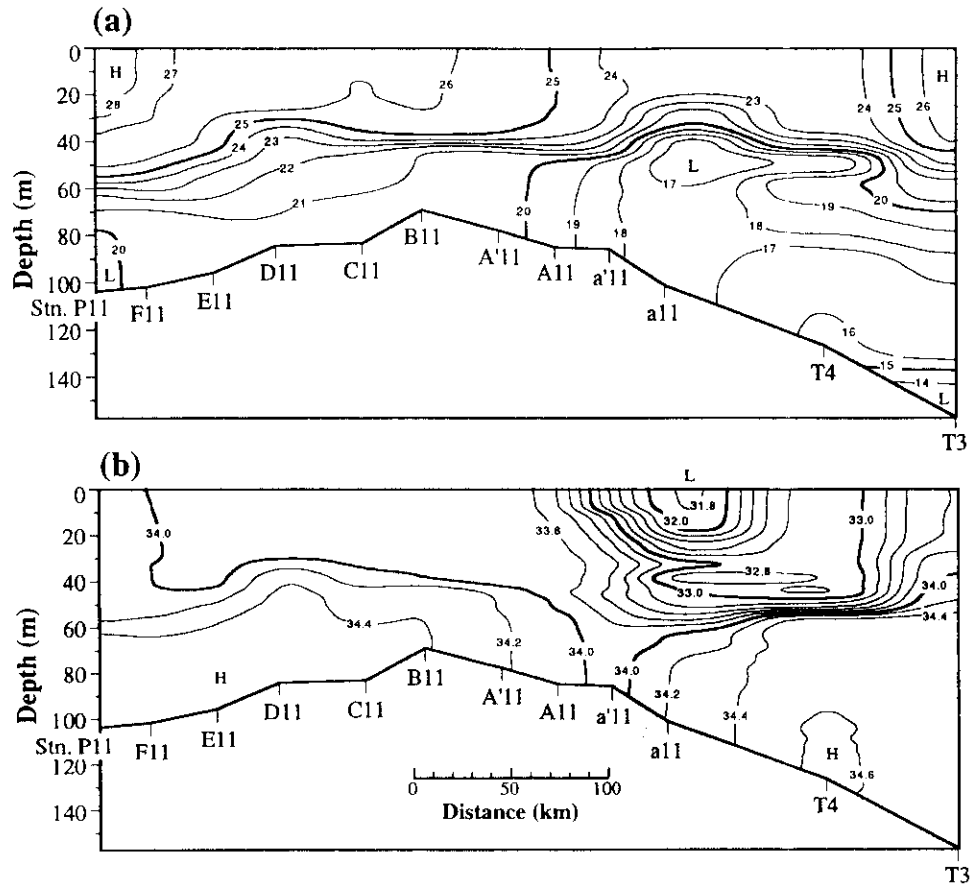


図3 1998年9～10月の測線11における水温(a)及び塩分(b)の鉛直断面

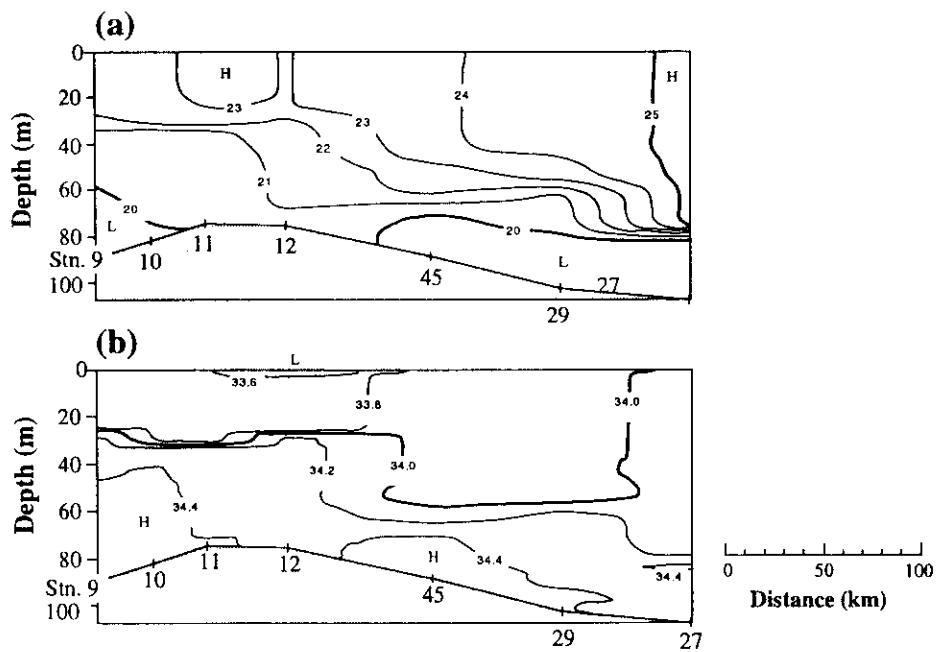


図4 1999年10～11月の測点9から27を結んだ測線における水温(a)及び塩分(b)の鉛直断面

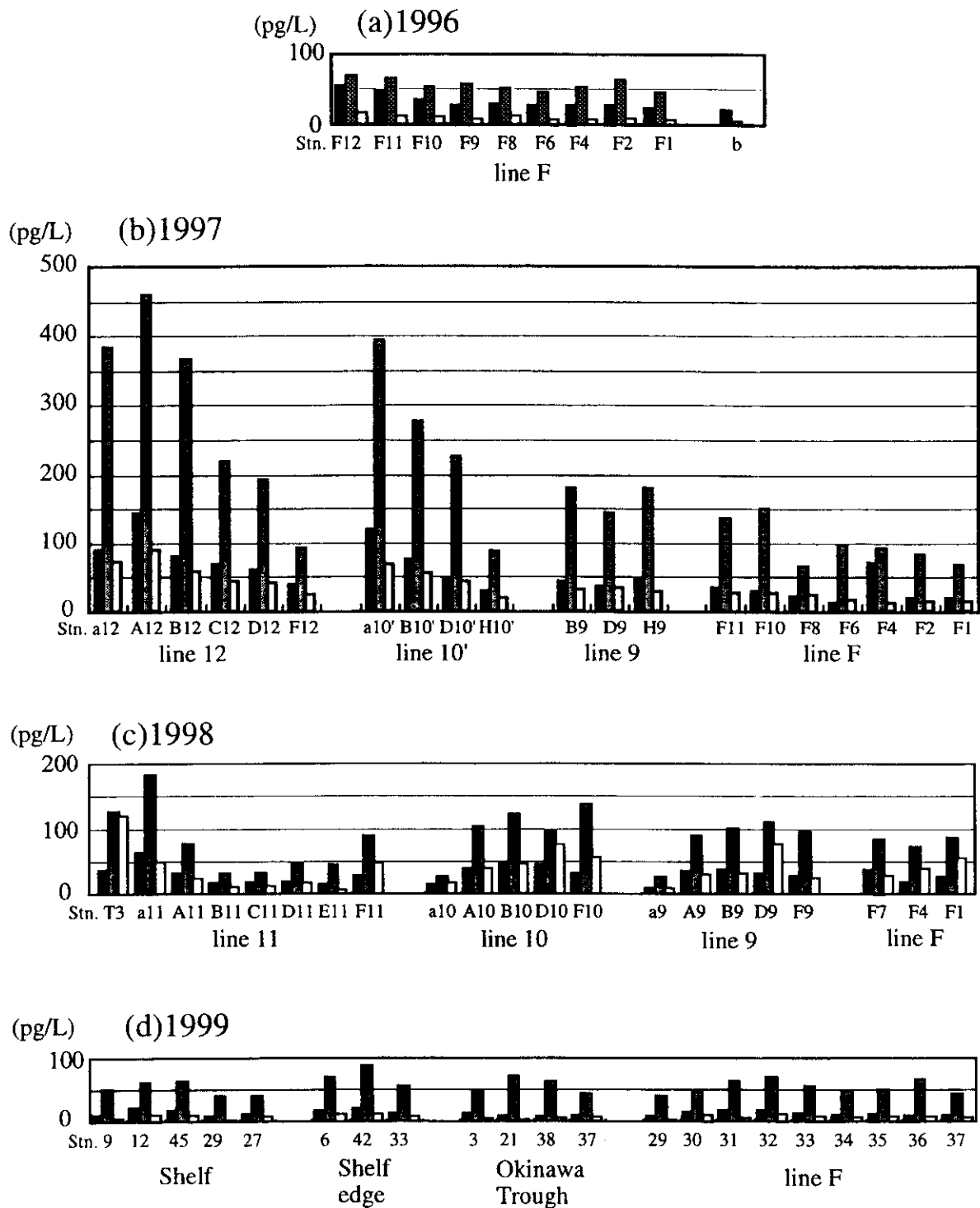


図5 表層水中のHCH類の濃度 (1996~1999年)
 ■; α -HCH、■; β -HCH、□; γ -HCH

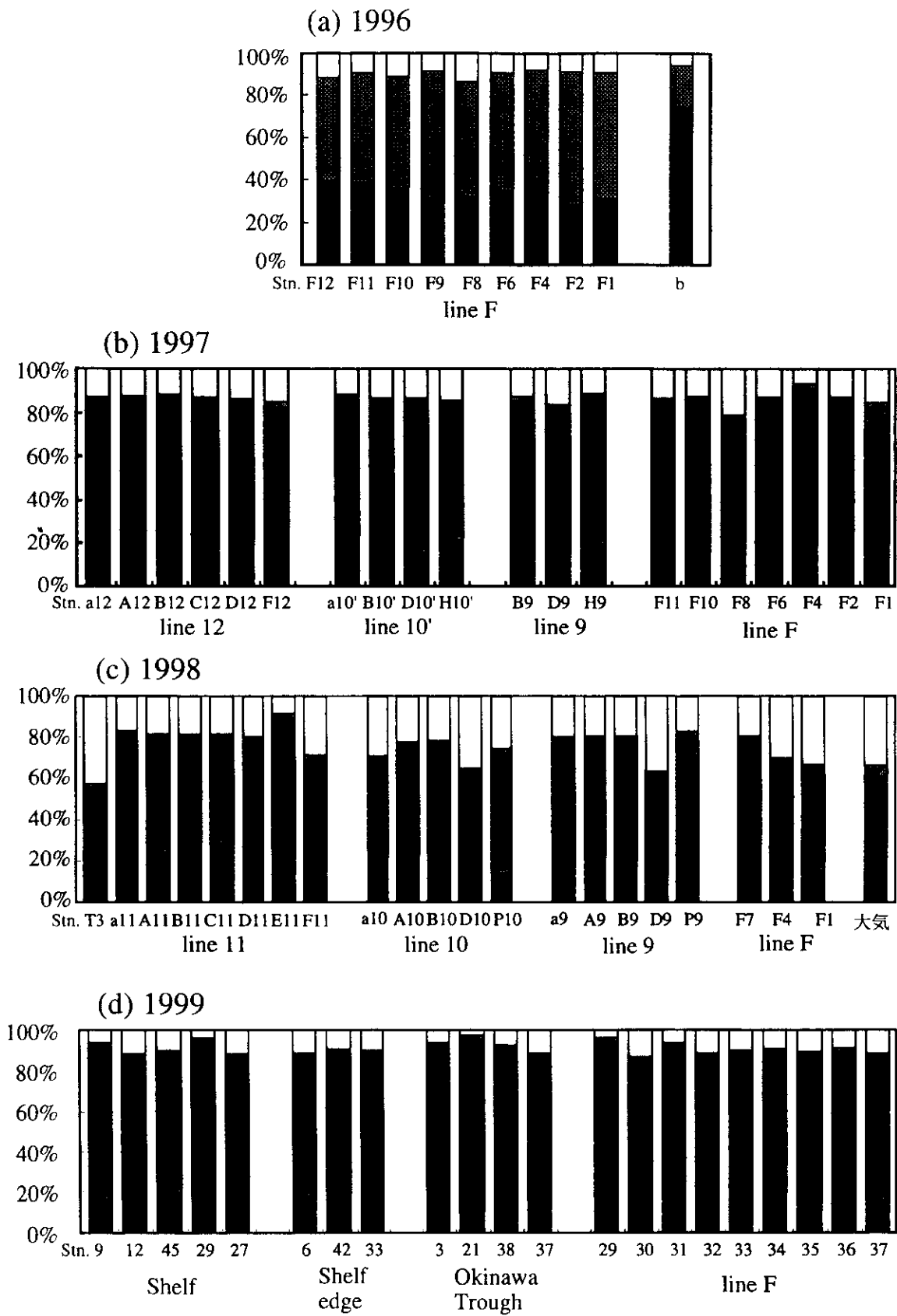


図6 表層水及び大気中のHCH類の異性体組成 (1996~1999年)
 ■; α -HCH、▨; β -HCH、□; γ -HCH

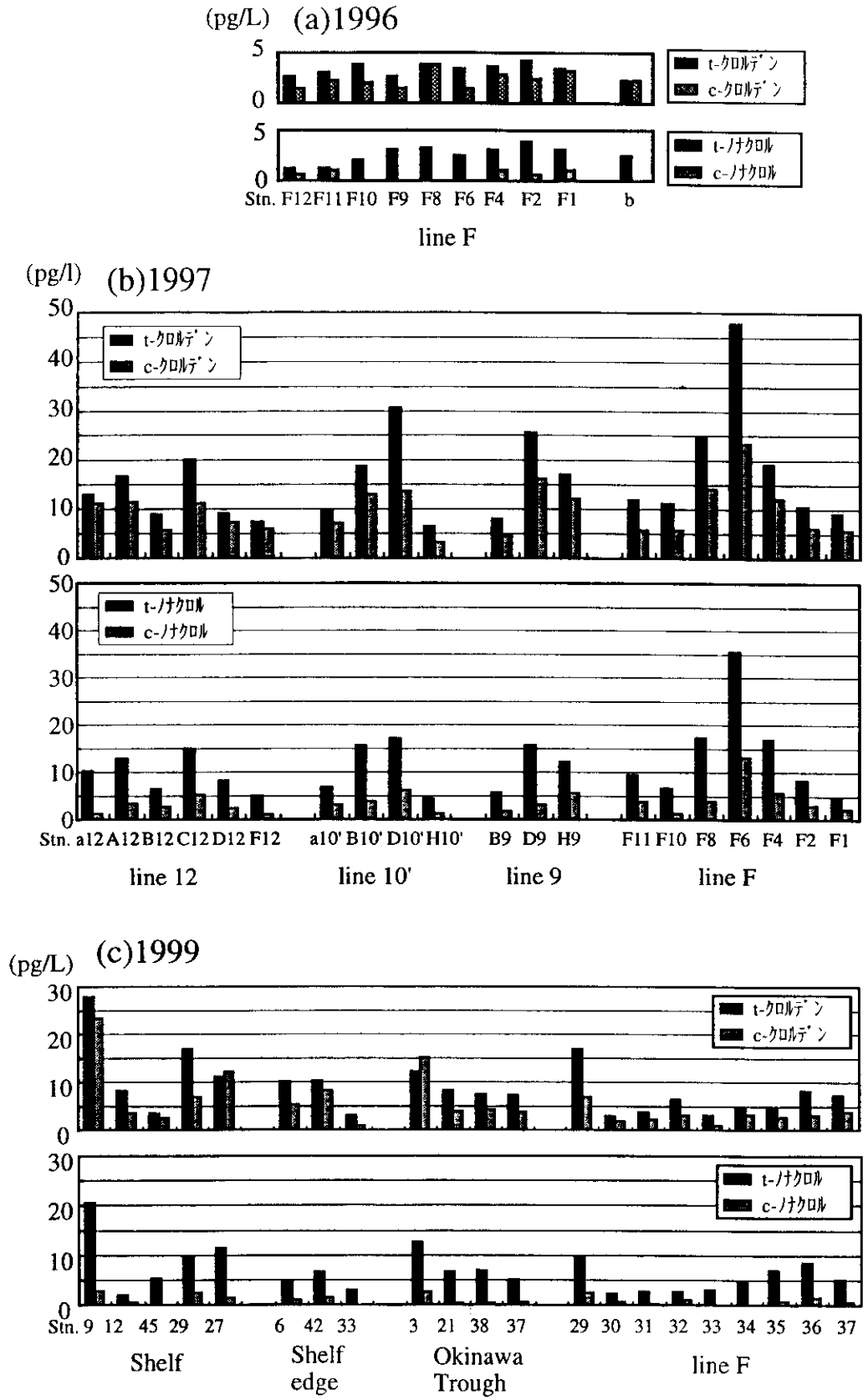


図7 表層水中のクロロデン類（上段）及びノナクロル類（下段）の濃度（1996、1997、1999年）

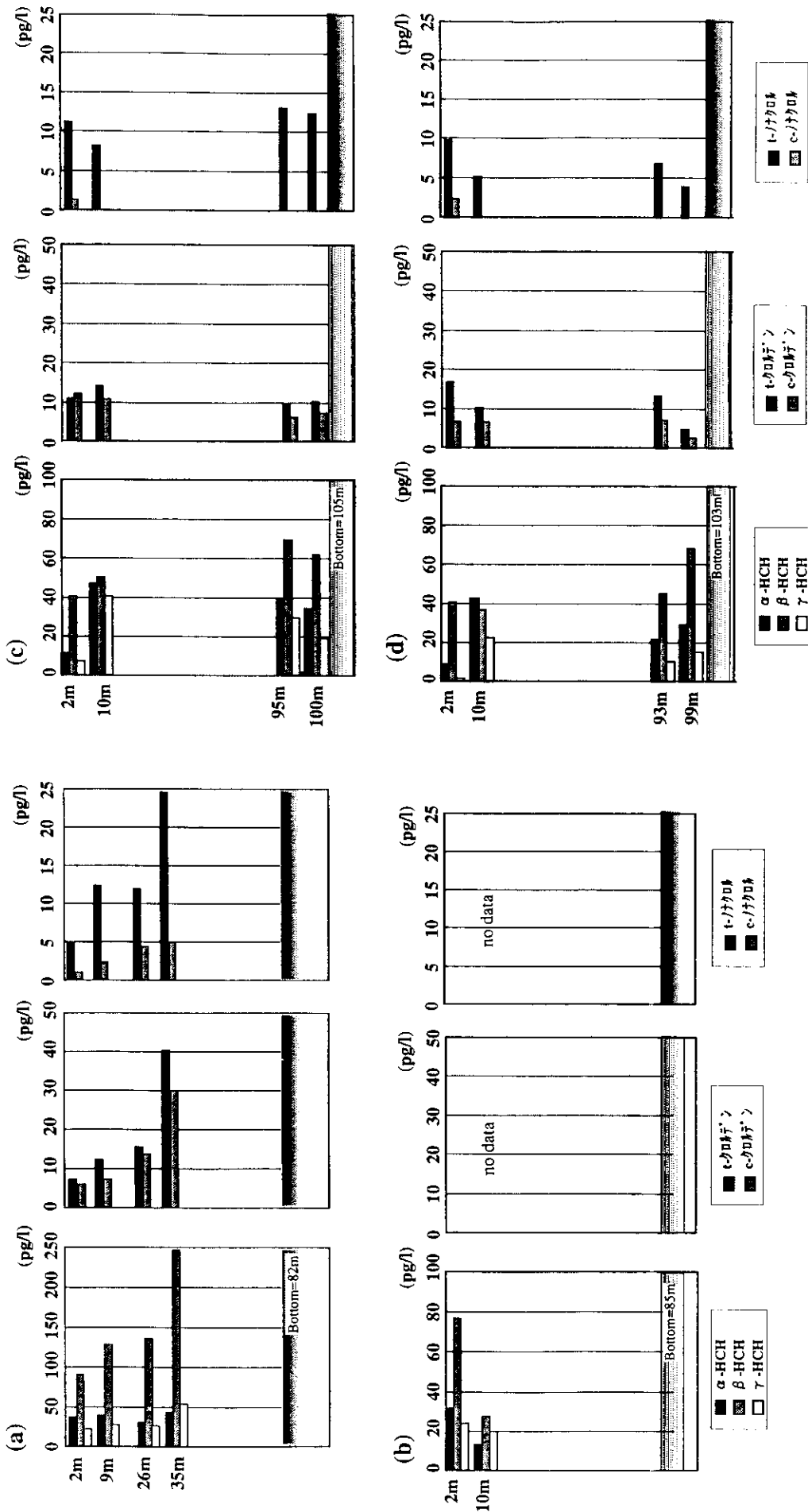


図8 有機ハロゲン化合物の鉛直分布
 (a) 1997年測点F12、(b) 1998年測点A11、(c) 1999年測点27、(d) 1999年測点29

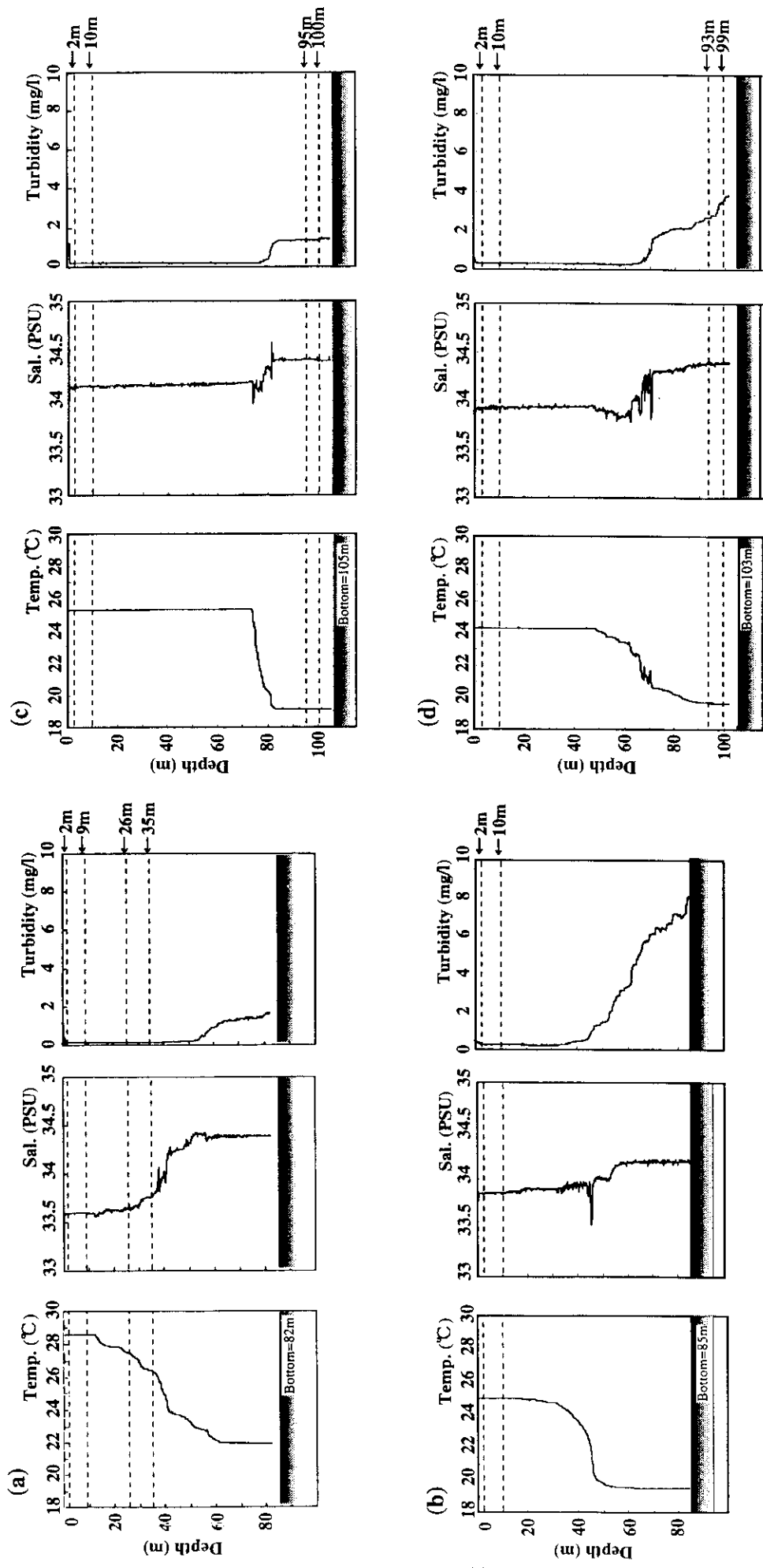


図9 各層採水点における水温・塩分及び濁度の鉛直分布
 (a) 1997年測点F12、(b) 1998年測点A11、(c) 1999年測点27、(d) 1999年測点29
 矢印と破線で採水層を示した。なお、観測はTCTDで実施した。

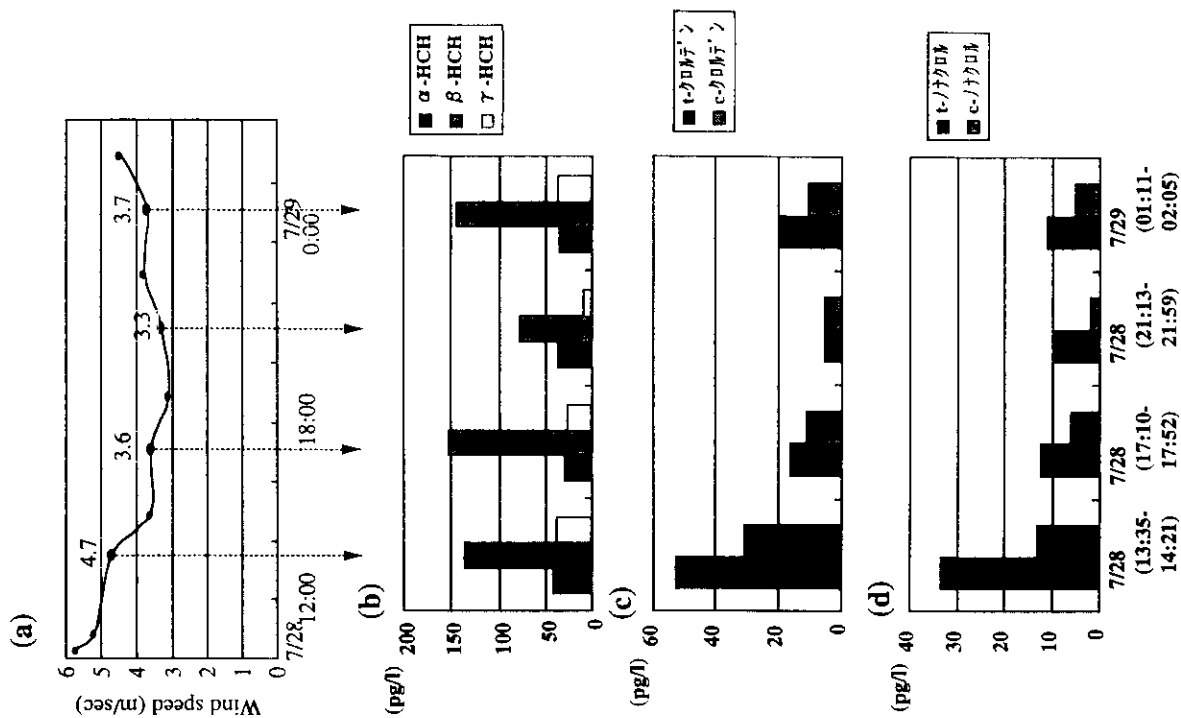


図11 1997年の測点F12における風速の変化(a)と表層水におけるHCH(b)、クロルデン(c)及びノナクロル(d)の短期変動

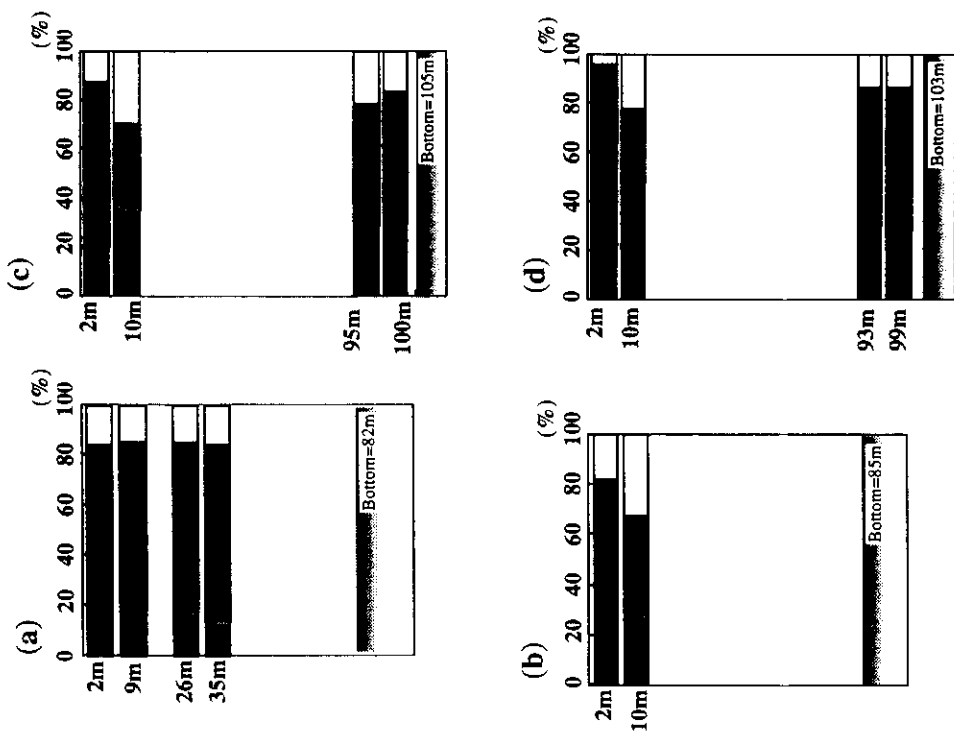
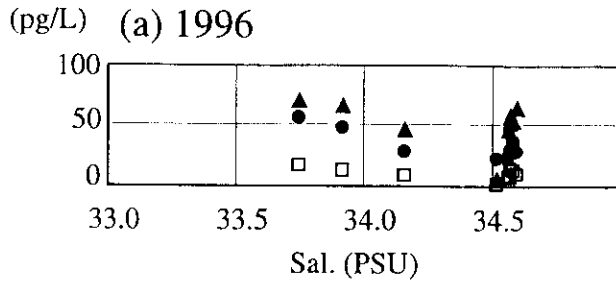


図10 各層採水におけるHCH類の異性体組成 (a) 1997年測点F12、(b) 1998年測点A11、(c) 1999年測点27、(d) 1999年測点29

表2 1998年におけるエアロゾルサンプル中の有機ハロゲン化合物濃度と気象条件の関係

採気時間		検出値 (pg/m ³)			組成比 (%)			検出値 (pg/m ³)			気象条件		
開始日時	終了日時	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	α -HCH	β -HCH	γ -HCH	t-カドリン	c-カドリン	c-カドリン	月日	正午天候	正午風力
10/2 5:42~10/3 12:38		23	0	17	57	0	43	4	3	1	9/30	雨	5
10/3 12:46~10/4 16:15		27	4	18	55	8	37	5	4	1	10/1	晴	2
10/5 17:20~10/6 16:02		33	2	18	62	5	33	19	19	3	10/2	快晴	3
10/6 16:04~10/7 15:20		34	3	12	69	7	24	10	11	1	10/3	晴	4
10/7 15:20~10/8 15:12		27	5	10	65	11	24	6	7	0	10/4	晴	5
10/8 15:15~10/9 15:24		34	2	18	62	4	33	2	2	1	10/5	快晴	2
10/9 15:25~10/10 15:50		37	1	21	62	2	36	5	5	4	10/6	雨	6
10/10 15:54~10/11 15:12		27	2	17	60	4	37	10	11	1	10/7	晴	5
											10/8	晴	4
											10/9	晴	3
											10/10	晴	4
											10/11	本曇	5



35.0

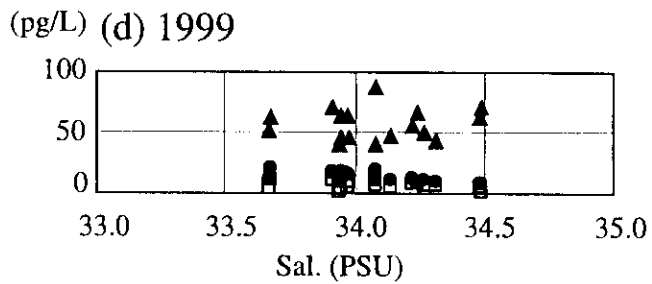
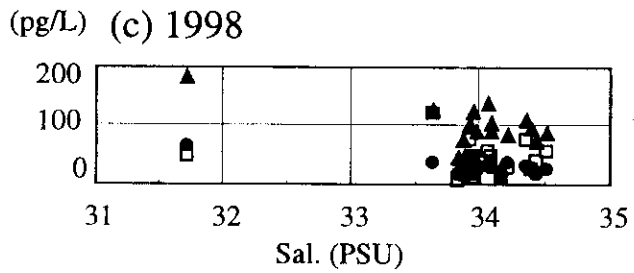
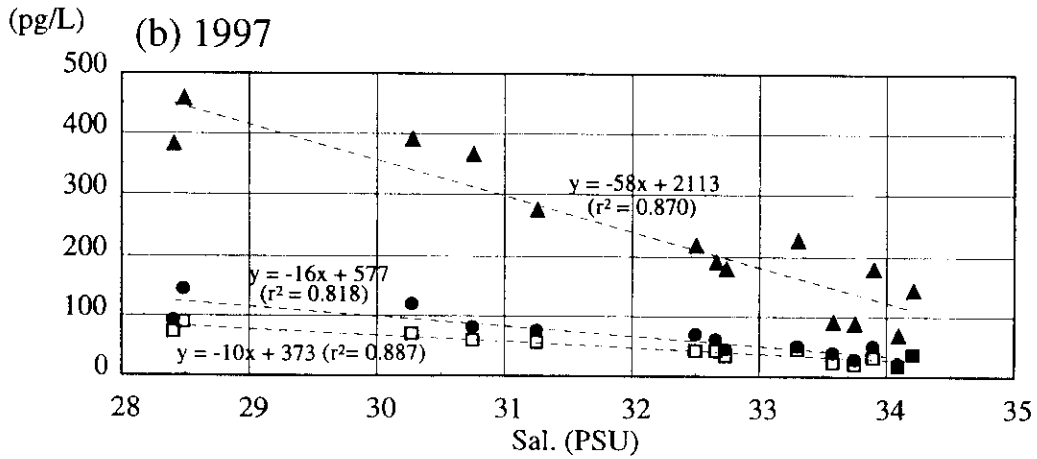


図12 表層におけるHCH類濃度と塩分との関係 (1996~1999年)

● ; α -HCH、▲ ; β -HCH、□ ; γ -HCH