中国における底質中の有機塩素系化合物類及び 多環芳香族炭化水素類の分布

川田 邦明, 及川紀久雄*

新潟県保健環境科学研究所 (〒950-2144 新潟県新潟市曾和314-1)

*新潟薬科大学応用生命科学部 (〒956-0841 新潟県新津市東島265-1)

[平成14年 5 月27日受理]

Distribution of Organochlorines and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediment in China

Kuniaki KAWATA and Kikuo OIKAWA *

Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences
(314-1 Sowa, Niigata, Niigata 950-2144)

*Faculty of Applied Life Sciences,
Niigata University of Pharmacy and Applied Life Sciences
(265-1 Higashijima, Niitsu, Niigata 956-0841)

[Received May 27, 2002]

Summary

Studies on distributions of toxic chemicals in sediment in China were reviewed to evaluate their concentration levels in China by comparing those in Japan. The target compounds were PCBs, DDTs, HCHs, PCP, HCB, PCDD/Fs and polycyclic aromatic hydrocarbons. Although most of the studies have been achieved at east part of China, concentration levels of the target compounds in China were almost comparable to those in Japan. Moreover, the target compounds were detected more frequently in China than in Japan, suggesting that they could be distributed widely in China.

Key words: China, DDT, PAH, PCB, PCDD/Fs, POPs, Sediment

1. はじめに

中国はその経済的規模、人口、面積などから、その環境がアジアや地球全体に及ぼす影響は極めて大きい。中国における環境汚染は中国国内の問題にとどまらず、例えば、中国で排出された二酸化硫黄や二酸化炭素などの一部が日本の環境にも影響を及ぼしていると考えられている¹⁾。中国の環境問題は一国のみで対応するのには限界があるため、国際協力が不可欠となっており、日本で

もこれまでに様々な協力を行ってきた。特に、大気汚染や酸性雨の観点から、主に二酸化硫黄について中国における調査や排出規制のための研究や対策が検討されてきた²⁾。

一方、WTO 加盟などの国際化の動きに伴い中国では化学物質規制が重要となっており、これをささえるための分析体制や研究体制などの整備が急務とされているなど、化学物質に対する認識が高まっている³⁾。水環境については、DDT, HCH (BHC), ヘキサクロロベン

ゼン (HCB), ポリ塩素化ビフェニル (PCB), ペンタクロロフェノール (PCP), ベンゾ[a]ピレン (BaP) など40種の化学物質について表層水における環境基準が示されているが³⁾, 環境中の化学物質に関する調査や研究の報告例は必ずしも多くはなく, 中国国内における水環境中における化学物質の分布状況については不明な点も多い。そこで, 水環境における汚染状況を把握するために, 中国国内における河川, 湖沼, 沿岸部などにおける底質中の化学物質について, 中国内外で1994年以降に発表された論文のうち, 入手可能なものについてとりまとめた。なお, 底質を対象とした理由は, 化学物質は一般に疎水性の物質が多く, 水環境中では底質に移行しやすいため, 水よりも長期にわたり化学物質が存在するなど, 汚染状況を反映していると考えられるためである。そして, 中国における化学物質の濃度レベルを, 日本国内における濃度レベルと比較することにより評価を試みた。なお, 底質試料における濃度については乾重量で, また, 生物試料については湿重量で示す。

対象とした物質はPCB類, DDT類と分解物 (DDE 及びDDD), HCH類, ペンタクロロフェノール (PCP), ヘキサクロロベンゼン (HCB), ダイオキシン類及び多環芳香族炭化水素 (PAH) 類である。これらの物質は残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants; POPs) に指定されたり, 内分泌攪乱作用の疑いが指摘

されるなど, 最近, 人への健康影響や環境保全などの観点から問題となっている物質である。

2. 中国における底質中の対象化学物質の分布

中国の主要な河川及び都市を Fig. 1 に示す。中国における底質中の PCB 類の報告例を Fig. 2 に, DDT 類を Fig. 3 に, HCH 類を Fig. 4 に, ダイオキシン類, PCP 及び HCB を Fig. 5 に, また, PAH 類を Fig. 6 に示す。これらの研究は主に中国の東側の地域に集中している。この背景には, 中国の西側は山間地であるために調査が困難であり, 研究例の少ないことが想定される。これに対して, 東側の地域では工業化などの経済発展が著しく, 人口も集中していることなどから, 化学物質による水環境汚染の状況を把握するためにはこれらの地域における研究が重要であると判断される。

なお, 中国の内陸部における研究例として, 環境汚染物質の長距離輸送の検討を目的としたチベットにおける土壌中の HCH 類 (α -, β -, γ -及び δ -) 及び DDT 類 (p,p' -DDT, o,p' -DDT, p,p' -DDE 及び p,p' -DDD) の調査例がある。Fu ら⁴⁾によれば, DDT 類は検出限界未満 $\sim 2.83\text{ng/g}$ であり, DDT を散布していた地域に比べはるかに低い値であった。HCH 類は $0.18\sim 5.38\text{ng/g}$ であり, 農作地帯の $1/70\sim 1/150$ の値であった。また農作地

Fig. 1 Map of China

Fig. 2 Distribution of PCBs (ng/g dry weight) in China

*: Ref. 7), #: ref. 15), \$\$: ref. 12), &: ref. 8), +: ref. 9), ++: ref. 5), ***: ref. 6).

Fig. 3 Distribution of DDTs (ng/g dry weight) in China

*: Ref. 7); DDE, **: ref. 16); DDE+DDD+DDTs, #: ref. 10); DDE+DDD+DDTs, #: ref. 15); DDE+DDD+DDTs, \$: ref. 17); DDE+DDD+DDTs, \$\$: ref. 12); DDE+DDD+DDT, &: Ref. 8); DDE+DDD+DDT.

Fig. 4 Distribution of HCHs (ng/g dry weight) in China

** : Ref. 16); $\alpha+\beta+\gamma+\delta$, #: ref. 10); $\alpha+\beta+\gamma+\delta$, ##: ref. 15); $\alpha+\beta+\gamma+\delta$, \$: ref. 17); $\alpha+\beta+\gamma+\delta$, \$\$: ref. 12); $\alpha+\beta+\gamma+\delta$, &: ref. 8); $\alpha+\beta+\gamma+\delta$, &&: ref. 18); $\alpha+\beta+\gamma$, +: ref. 9); $\alpha+\beta+\gamma$.

Fig. 5 Distribution PCDDs/PCDFs (ng-TEQ/g dry weight), PCP and HCB (ng/g dry weight) in China

+ : Ref. 9), +++ : ref. 20), || : ref. 21), #: ref. 10).

Fig. 6 Distribution of PAHs (ng/g dry weight) in China

#: Ref. 10); 17 kinds of PAHs, &: ref. 8); 16 kinds of PAHs, ###: ref. 23); 16 kinds of PAHs, \$\$\$: ref. 24); 14 kinds of PAHs, &&&: ref. 22); 13 kinds of PAHs.

帯から遠隔の山岳地帯の値と近かった。HCH 類のうち、揮発性の α -HCH と γ -HCH はいずれの試料でも検出されたこと、HCH 製品中の α -HCH/ γ -HCH の値は5.3~6.67であるのに対し試料中の平均値は0.77であったことから、チベットにおける HCH 類は長距離移動したものであると考察している。

中国における水環境中の化学物質に関する研究のうち、本稿で対象とした論文の概要を以下に紹介する。山東省東營行政区域（黄河デルタ地帯）において水、底質及び魚などの PCB 類（6 化合物）の濃度が報告されている⁹⁾。水試料中の PCB 濃度は検出下限値未満（ $<0.05 \mu\text{g/l}$ ）であったが、底質からは最大で 48.5ng/g の総 PCB 類が検出された。一方、魚からは 43.1ng/g 、カニからは $1,900\text{ng/g}$ の総 PCB 類が検出された。

Kang ら¹⁰⁾は香港とマカオを抱える珠江（広州市）の河口デルタとその沖合いで底質中の PCB 類を調査した。その結果、PCB 濃度は、広州の産業区域に近い地点で 485ng/g と最高値であり、下流に向かって距離と共に急速に低下したと報告している。

Qi ら¹¹⁾は中国の12河川において、流域の主要な都市の上流側と下流側で底質中の PCB 類と DDE の濃度を測定している。PCB 類は $10\sim 22\text{ng/g}$ 、DDE は $0.89\sim 7.62\text{ng/g}$

であった。12河川における PCB 濃度レベルや組成は類似しており、特に4 塩化物及び5 塩化物が卓越しているという特徴があった。これらの結果から、中国東部の12河川における PCB 汚染は点汚染源よりもむしろ大気沈降によるものと考察している。

Zhou ら¹²⁾はアモイ経済特別区のアモイ港で、水質及び底質中の PCB 類、DDT 類（ p,p' -DDT, p,p' -DDE 及び p,p' -DDD）、HCH 類（ α -, β -, γ -及び δ -）、PAH 類16種などを測定した。その結果、対象とした物質は表層水よりも底質の間隙水中に高いレベルで存在していることから、間隙水から表層水へ対象物質が流れ込んでいると推定した。また調査した1998年における底質中の濃度は1993年の調査時よりも1~数桁低下したことから、汚染物の流入が削減されたと考察している。

揚子江下流で湖北省武漢市東部に位置する Ya-Er 湖地域の底質及び土壌中における PCB 類、HCH 類（ α -, β -, γ -及び δ -）、ダイオキシン類（PCDD 類及び PCDF 類）及び HCB の調査結果が Wu ら¹³⁾により報告されている。全 PCB については底質では $9.90\sim 5,970\text{ng/g}$ 、土壌では $7.10\sim 8.20\text{ng/g}$ 、HCH 類については底質では $3.82\sim 21.2\text{ng/g}$ 、土壌では $1.26\sim 5.66\text{ng/g}$ 、HCB については底質では $31,500\sim 57,100\text{ng/g}$ 、土壌では $35,400\sim$

37,700ng/g, また, ダイオキシン類については, 底質では0.00016~0.0797ng-TEQ/g (0.16~79.7pg-TEQ/g), 土壌では0.00011~0.00015ng-TEQ/gであった。これらのうち, ダイオキシン類とPCB類については7塩素化ダイオキシンと8塩素化ダイオキシン, 並びに塩素数の少ないPCB類の濃度が高いことから, これらの化合物は排水により供給され, 微生物分解を受けたものと推定している。

Xuら^{10,11)}は揚子江の南京付近で底質中のPCB類(6種), DDT類(*p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE及び*p,p'*-DDD), HCH類(α -, β -及び γ -), HCB及びPAH類17種などを測定した。その結果, いずれの地点でも対象化合物濃度の割合は類似しており, 塩素系化合物濃度は南京の下流側で特に高濃度であった。また, DDT類とHCH類については過去において大量に使用されたにもかかわらず, DDT類とHCH類の濃度は比較的低かった。さらに, PAH類の高濃度地点は造船所, 道路又は石炭炉の影響を受けていると推定した。

Hongら¹²⁾は珠江の河口部で, DDT類(*p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE及び*p,p'*-DDD), HCH類(α -, β -, γ -及び δ -)及びPCB類を対象として, 底質とともに河川中の浮遊粒子状物質における濃度を測定することにより, これらの物質が複数の河川から浮遊粒子状物質に吸着して運ばれ, 河口部に堆積することを示した。また, Jiangら^{13,14)}は揚子江の南京付近で河川水中のDDT類, HCH, HCB類について調査した結果, 各々, 57~65%, 47~54%, 85~94%が粒子状物質(径0.7 μ m以上)に存在することを示している。

Zhuら¹⁵⁾は, 河北省の白洋淀湖集水域で採取した底質, 水および魚中のPCB類, DDT類(*p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE及び*p,p'*-DDD)及びHCH類(α -, β -及び γ -)の測定結果から, DDTは1983年の生産および使用禁止にも関わらず広く分布しており, 特に魚中に高レベルで存在していることを示した。そして, 底質及び魚中の*pp'*-DDT/*pp'*-DDE比が低いことから, DDT類の集水域への流入が最近起こったものでないとしている。

Chenら¹⁶⁾は揚子江河口部(杭州湾)におけるDDT類(*p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE及び*p,p'*-DDD)及びHCH類(α -, β -, γ -及び δ -)濃度の垂直分布について報告している(Fig. 7)。これによれば, DDT類については1960年代前半, 1970年代前半及び1970年代後半に20ng/gを超える高濃度であり, HCH類については1970年代前半及び1970年代後半に10ng/gを超える高濃度であった。しかし, 1980年代後半以降はDDT類については0.10~0.36ng/g, HCH類については0.043~0.22ng/gの範囲で推移していた。

Zhangら¹⁷⁾は, マカオ河口におけるDDT類(*p,p'*-

DDT, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDE及び*p,p'*-DDD)及びHCH類(α -, β -, γ -及び δ -)濃度の垂直分布について報告している。DDT類は, 1993年に79ng/gと最高値となった以外は1960年代以降1994年までの間は定量下限値未満~28.9ng/gの範囲で推移しており, 1995年~1996年は2.5~2.8ng/gであった。この理由として1992~1994年の珠海における農耕地の急速な減少や建設への投資の拡大した時期を反映したものであり, (DDD+DDE)/DDTやDDE/DDDの値から1985年以降に蓄積したDDT類はそれ以前に蓄積したものに比べて陸上でより多く分解を受けていることを示した。そして, 土壌に残る対象物質が大規模な土壌移動によって移動し, マカオ河口の底質中の分布に寄与しているものと推定している。一方, HCH類は1970年代から1992年の間は11~44ng/gの範囲で推移し, 1993年に82.3ng/gと最高濃度となった後は, 定量下限値未満となった。

Ya-Er湖地域におけるHCH類(α -, β -及び γ -)の調査結果がXuら¹⁸⁾により報告されている。それによれば, HCH類濃度は, 土壌では1.30~5.75ng/g, 泥では0.90~5.35ng/g, 米では1.05~1.55ng/g, 種もみでは0.66~1.03ng/g, 底質では2.22~7.96ng/g, カタツムリでは4.30~23.1ng/g, また, 魚類では5.10~50.15ng/g

Fig. 7 Vertical distribution of DDTs and HCHs in sediment from Changjiang Estuary

で、底質、カタツムリ及び魚類の結果から、地点により HCH 濃度が大きく異なっていた。このうち、種もみ中の HCH 類は土壤汚染が主因と推定している。

HCH 類については禁止令の出た1983年までの生産状況が報告されている。Li ら¹⁹⁾によれば、中国では1952年から1983年の間に4460kt が使用され、単位面積あたりの平均使用量は1.34t/kha/年であった。この値は、日本における1946年～1970年における3.65t/kha/年の2.7分の1に相当する。食品中の HCH 残留量は1978年と1992年の間に米で1/5、魚で1/127、鶏卵で1/32、食肉で1/32に低下した。

珠江河口デルタ地域における底質中のダイオキシン類調査 (PCDD 類及び PCDF 類) が Zheng ら²⁰⁾により報告されている。その結果によれば、河川から0.0007～0.0102ng-TEQ/g、湾内で0.0044～0.0175ng-TEQ/g のダイオキシン類が検出され、その分布は PCB 類の分布と類似していた。

Zheng ら²⁰⁾は、洞庭湖の水、底質及び魚中の PCP 濃度を調査した。その結果、水から<0.005～103.7 μ g/l、底質から180～42,700ng/g、また、魚から<10～630ng/g の PCP が検出された。

Chen²¹⁾は江蘇省の大運河で採取した底質中に含まれる44種の PAH 類を定量した。このうち最も高濃度であったのはピレン (4.91ng/g) で、代表的な PAH である BaP は0.15～0.63ng/g であった。Ya-Er 湖地域において柱状採取された底質中に含まれる16種の PAH 濃度が Chen ら²¹⁾により報告されており、底質中の全 PAH 量は68～2,242ng/g で、このうち BaP は18.7～49.2ng/g であった。また、1970年以降、PAH 濃度が増加しており、その原因として湖内への産業排水の流入を指摘している。

Liu ら²²⁾は揚子江河口の下水排出口付近の底質中における14種の PAH 類の垂直分布を調べた。対象とした PAH 類は2環 (ナフタレン、メチルナフタレンなど) ～4環 (ベンズ[e]アセナフテン) の化合物で、5環の BaP などは含まれていない。その結果、PAH 類濃度は深さにより大きく異なり、1980～90年代の下水放出時期に高いことがわかった。また、PAH 類の由来として、石油由来の汚染によるもののほかに、石炭等の燃焼による大気汚染によるものがあるとしている。

3. 日本における底質中化学物質の分布

日本では多くの研究結果が報告されているが、ここでは環境省の実施した全国調査のうち主なものについてとりまとめた。対象化合物のうち PCB 類、DDT 類、HCH 類、PCP、HCB 及び BaP については環境ホルモン調査として1998年に全国調査が行われた^{25, 26)}。DDT 類、HCH 類、HCB 及び BaP については1986年度から毎年底質調査を全国約20地点で実施されている²⁷⁻²⁹⁾。ダイオキシン

類については、様々な調査が行われてきたが²⁹⁾、1998年度に全国一斉緊急調査が実施され³⁰⁾、1999年度に全国の公共用水域で行われた調査結果が公表されている³¹⁾。これらの調査結果を基に、日本国内における対象物質の濃度レベルをまとめ Table 1に示す。

PCB 類については検出率が比較的高いのにに対し、DDT 類、HCH 類及び HCB については、大部分の地点では検出下限値未満であり、一部の地点で検出されているにすぎない。これらの地点では長期にわたり様々な排水が流入したため、過去においてその中に含まれていた対象物質の一部が底質に吸着し、現在は使用されていないにもかかわらず、依然として存在しているものと考えられる。なお、PCP については対象とした調査では検出されていない。

ダイオキシン類は多くの地点で検出されている。1997年度及び1998年度の中央値 (コプラナー PCB を含まない) は0.007205ng-TEQ/g (7.205pg-TEQ/g) 及び0.00023ng-TEQ/g (0.23pg-TEQ/g) であり、1998年度及び1999年度の平均値 (コプラナー PCB を含む) は各々0.0077ng-TEQ/g (7.7pg-TEQ/g) 及び0.0054ng-TEQ/g (5.4pg-TEQ/g) であった。このうち、特に1997年度については調査地点数が少ないため単純な比較はできないが、概ね同レベルで推移しているものと考えられる。ダイオキシン類の発生源や汚染機構については十分解明されているわけではないが、農薬などの不純物由来や燃焼由来などが指摘されている³¹⁾。

BaP などの PAH 類は多くの地点で検出されている。これは、PAH 類は燃焼などに伴い過去から現在に至るまで環境中に排出されているためであり³²⁾、測定地点における汚染状況などを反映して濃度が大きく異なっている。

4. 日本と中国における底質中化学物質濃度の比較

底質中の化学物質について、前述の中国における報告値 (Fig. 2～6) を日本の全国調査の結果 (Table 1) と比較することにより、濃度レベルや検出率の特徴などについて考察する。なお、日本の場合と同様に、中国においても、地域により化学物質濃度が大きく異なっている場合があった。例えば、既に紹介したように、揚子江下流の Ya-Er 湖地域の底質からは、他の地域と比較して高濃度の PCB 類 (9.90～5,970ng/g)、HCH 類 (3.82～21.2ng/g) 及び HCB (31,500～57,100ng/g) が検出されていることから⁹⁾、この湖沼の流域において、相当量のこれらの物質が使用されたことを反映しているものと考えられる。

4.1 PCB 類

PCB は熱媒体や絶縁油として使用されたほか、ノー

Table 1 Concentrations of target compounds in Japan. (in ng/g dry weight or ng-TEQ/g dry weight for PCDD/PCDFs)

Chemical	FY	Sample	Frequency*	Minimum	Maximum	Maximum site
PCBs ²⁶⁾	1998	River	103/128	<0.02	1500	Neya R, Osaka
PCBs ²⁶⁾	1998	Sea	18/19	<0.02	120	Tokyo Bay
PCBs ²⁶⁾	1998	Lake	5/5	0.34	22	Tega Marsh, Chiba
DDTs(DDT, DDD, DDE) ²⁵⁾	1998	River	0/84	<5**	<5**	—
DDTs(DDT, DDD, DDE) ²⁵⁾	1998	Sea	0/4	<5**	<5**	—
DDTs(DDT, DDD, DDE) ²⁵⁾	1998	Lake	0/6	<5**	<5**	—
DDTs(DDT, DDD, DDE) ²⁹⁾	1997	All* ³	13/18	ND* ⁴	33	Sumida R., Tokyo
DDTs(DDT, DDD, DDE) ²⁸⁾	1998	All* ³	13/18	ND* ⁴	43	Sumida R., Tokyo
DDTs(DDT, DDD, DDE) ²⁷⁾	1999	All* ³	11/18	ND* ⁴	27	Sumida R., Tokyo
HCHs(α -, β -, γ - and δ -) ²⁵⁾	1998	River	0/84	<10**	<10**	—
HCHs(α -, β -, γ - and δ -) ²⁵⁾	1998	Sea	0/4	<10**	<10**	—
HCHs(α -, β -, γ - and δ -) ²⁵⁾	1998	Lake	0/6	<10**	<10**	—
HCHs(α - and β -) ²⁹⁾	1997	All* ³	4/18	ND* ⁴	10	Sumida R., Tokyo
HCHs(α - and β -) ²⁸⁾	1998	All* ³	1/18	ND* ⁴	2.5	Yamato R., Osaka
HCHs(α - and β -) ²⁷⁾	1999	All* ³	1/18	ND* ⁴	16	Dokai Bay, Fukuoka
HCB ²⁵⁾	1998	River	0/84	<10	<10	—
HCB ²⁵⁾	1998	Sea	0/4	<10	<10	—
HCB ²⁵⁾	1998	Lake	0/6	<10	<10	—
HCB ²⁹⁾	1997	All* ³	3/18	ND* ⁴	7.5	Dokai Bay, Fukuoka
HCB ²⁸⁾	1998	All* ³	3/18	ND* ⁴	7.8	Dokai Bay, Fukuoka
HCB ²⁷⁾	1999	All* ³	5/18	ND* ⁴	4.1	Dokai Bay, Fukuoka
PCP ²⁵⁾	1998	River	0/84	<10	<10	—
PCP ²⁵⁾	1998	Sea	0/4	<10	<10	—
PCP ²⁵⁾	1998	Lake	0/6	<10	<10	—
PCDD/PCDFs ²⁹⁾	1997	River	14/14	0.000002	0.01999	Shinano R., Niigaata
PCDD/PCDFs ²⁹⁾	1997	Sea	21/21	0.0000115	0.04932	Osaka Bay, Osaka
PCDD/PCDFs ²⁹⁾	1997	Lake	5/5	0.0161	0.05068	Kasumigaura L., Ibaraki
PCDD/PCDFs/co-PCBs ³⁰⁾	1998	All* ³	204/205	<0.0000018	0.26	A river, Osaka
PCDD/PCDFs/co-PCBs ³⁰⁾	1999	All* ³	542/542	0.000066	0.23	Kurashiki R., Okayama
BaP ²⁶⁾	1998	River	98/128	<1	3800	Neya R, Osaka
BaP ²⁶⁾	1998	Sea	19/19	25	940	Dokai Bay, Fukuoka
BaP ²⁶⁾	1998	Lake	5/5	10	160	Suwa Lake, Nagano
BaP ²⁹⁾	1997	All* ³	15/18	ND* ⁴	1500	Dokai Bay, Fukuoka
BaP ²⁸⁾	1998	All* ³	15/18	ND* ⁴	2100	Osaka Bay, Osaka
BaP ²⁷⁾	1999	All* ³	14/18	ND* ⁴	1700	Dokai Bay, Fukuoka

* Number of detected samples/number of samples, *² minimum detection limit of each compound, *³ river, sea and lake,

*⁴ not detected; minimum detection limits are not reported.

カーボン紙などにも使用された。POPsに指定され、製造・使用が禁止されるとともに、非意図的な生成の削減が求められている。また、内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質のひとつである。日本においては、1972年に製造が中止され、1974年に第1種特定化学物質に指定され、閉鎖系での使用を除き製造、輸入、使用が禁止されている。しかし、国内ではPCBを含有するトランス、コンデンサ、感圧紙などが保管されたり、使用されているほか、PCB（液状）やPCBを含む汚泥などがある。PCBの適正な保管・管理・回収が必要とされ、さらに、適正な処理技術の確立が望まれている。中国においては1965年から1975年の間に10,000tが製造されるなど過去において製造・使用されてきたとされ⁹⁾、表層水について国家基準が定められている¹⁾。

環境庁の調査では²⁰⁾、PCBは日本国内における152調査地点のうち、その83%に相当する126地点で検出され、その濃度範囲は<0.02~1,500ng/gであった。これに対して、中国では、9.90~5,970ng/gと特に高濃度であったYa-Er湖地域⁹⁾を除き、<0.11~511ng/gの範囲にあった（Fig. 2）。PCB類については測定方法や測定対象としたPCBが必ずしも同一でないため単純な比較はできないが、中国における報告値は、一部を除き日本における濃度の範囲内にあるものと考えられた。また、調査地点の大部分で検出されていた。なお、白洋淀湖集水域（河北省）では13.8~511ng/g¹⁵⁾と、Ya-Er湖地域に次いで高濃度であるなど、中国におけるPCBの高濃度地域はいずれも湖沼であった。一方、日本における調査では、調査地点数は少ないが湖沼では0.34~22ng/gと中国に比べて低い濃度であり、最高値（1,500ng/g）は都市部河川で観測されるなどの違いがあった²⁰⁾。Xuら¹⁰⁾は中国ではPCBの生産量は少ないことから重大な環境汚染は生じていないとしているが、前述のように検出率が高く、また、高濃度汚染事例もあることから、詳細な汚染状況とともにバックグラウンドレベルを把握するためにも今後全国的な調査が必要であろう。

4. 2 DDT 及びその分解生成物

DDTは有機塩素系の物質で殺虫剤として使用され、特にマラリアを感染させる蚊や発疹チフスを感染させる蚤の撲滅に威力を発揮した。POPsに指定されているが、現在も製造され、マラリア対策に限定されて使用が認められている。DDTの主成分は p,p' -DDTであるが、環境中における分解生成物である p,p' -DDE、 p,p' -DDDとともに内分泌攪乱作用を有すると疑われている。日本においては、農薬としての使用・販売は1971年に中止され、1981年には化審法により第一種特定化学物質に指定された。中国では1960年代から1980年代にかけてHCHとともに最も広域において使用された農薬で¹¹⁾、1983年

に使用が禁止されており¹¹⁾表層水についてDDTの国家基準が定められている¹⁾。

環境庁の全国調査²⁰⁾では、 p,p' -DDT、 p,p' -DDE、 p,p' -DDDは、日本国内94地点では検出されなかった。また、18地点における継続調査では、1997、1998及び1999年度に p,p' -DDTは1、3及び2地点で、 p,p' -DDEは12、13及び10地点で、また、 p,p' -DDDは5、7及び7地点で検出され、この間の最大値は、総DDT類で43ng/g、 p,p' -DDTでは7.6ng/g、 p,p' -DDEでは25ng/g、また、 p,p' -DDDでは7.6ng/gであった²⁰⁾。中国における調査結果（Fig. 3）については、必ずしも中国における代表値ではないものの、総DDT類濃度は0.01~35.6ng/gであったことから、日本と同程度の濃度範囲にあった。このうち、総DDT類が8.6~35.6ng/gと最も高濃度で検出された白洋淀湖集水域（河北省）では、 p,p' -DDTは検出下限値未満~5.4ng/g、 o,p' -DDTは検出下限値未満~13.4ng/g、 p,p' -DDEは4.1~17.0ng/g、また、 p,p' -DDDは検出下限値未満~10.7ng/gであった¹⁵⁾。なお、総DDT類に占める分解生成物の割合について検討したところ、同一地域内でも変動が大きいことがわかり、日中間で明確な違いを明らかにすることはできなかった。中国では全調査地点でDDT類が検出されており、日本に比べて広域的にDDT類が分布しているものと考えられる。

4. 3 HCH 類

HCH類は殺虫剤として製造・使用されたほか、農薬などの合成時に副生成物として生成されることが知られている。HCH類はPOPsには指定されていないが、内分泌攪乱作用を有すると疑われている。日本では農薬として使用されていたが、1971年以降使用・販売が中止されている。中国では1983年に使用が禁止された¹⁹⁾が、 γ -HCHは森林管理に使用されている⁴⁾。中国では表層水についてHCHの国家基準が定められているほか、 γ -HCH（リンデン）については別に国家基準が定められている¹⁾。

環境庁の全国調査²⁰⁾では、HCH類は日本国内94地点ではDDT類と同様に検出されなかった。また、18地点における継続調査では、1997、1998及び1999年度に α -HCHは1、1及び0地点で、 β -HCHは3、1及び1地点で検出され、最大値は、 α -HCHでは0.42ng/g、 β -HCHでは16ng/gであった²⁰⁾。これに対して、中国における調査結果（Fig. 4）では、総HCH類濃度は特に高濃度のYa-Er湖地域で3.82~21.18ng/g⁹⁾、白洋淀湖集水域（河北省）で0.7~14.1ng/g¹⁵⁾、また、その他の地域では0.18~1.61ng/gの範囲であった。これらの値は日本における調査結果とほぼ同様の範囲にあると考えられるが、調査地点の大部分で検出されていたことから、DDT類

の場合と同様に、日本に比べて広域的に分布しているものと考えられる。

4. 4 PCP

PCPは有機合成の原料として製造・使用されたほか、PCP又はナトリウム塩などの形で殺虫剤、木材の防腐剤、除草剤などとして使用された。また、燃焼過程で生成することが指摘されている。PCPはPOPsには指定されていないが、内分泌攪乱作用を有すると疑われている。日本では1990年に農薬登録が失効された。中国では1960年代から使用されており²⁰、1996年頃には5,000tが生産され、血液吸虫予防や鉄道の枕木の防腐などに用いられている⁹。また、表層水についてPCPの国家基準が定められている¹⁾。

PCPは環境庁の全国調査²⁶⁾では日本国内94地点からは検出されなかった。これに対して、中国では、報告例は少ないが洞庭湖から180~42,700ng/gの範囲で検出されている²⁰。中国におけるPCPの使用状況から、比較的広域的において分布している可能性が考えられる。

4. 5 HCB

HCBは有機合成の原料として使用されたほか、殺菌剤や防腐剤として使用された。また、燃焼過程で生成することや、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの有機塩素系溶剤の製造過程において副生成物として生成することが指摘されている³⁰⁾。HCBについてはPOPsに指定され、製造・使用が禁止されるとともに、非意図的な生成の削減が求められる。さらに、内分泌攪乱作用を有すると疑われている。日本では1979年に化審法により第一種特定化学物質に指定され、実質的に生産・使用が中止されている。中国では表層水についてHCBの国家基準が定められている¹⁾。

HCBは日本国内94地点における調査では検出されなかったが²⁶⁾、18地点における継続調査では、1997~1999年度に3~5地点で検出されており、最大値は7.8ng/gであった²⁷⁾。これに対して、中国では、Ya-Er湖地域で31,500~57,100ng/g⁹⁾、揚子江（南京付近）で0.14~3.96ng/g^{8,10)}であり、いずれも調査した全地点で検出されていることから、HCH類などと同様に、広域的に分布している可能性が考えられる。

4. 6 ダイオキシン類

ダイオキシン類は非意図的に生成する一群の化学物質で、除草剤2,4,5-Tなどの製造過程で副生成物として生成したり、パルプの漂白過程やゴミなどの燃焼過程で生成することが指摘されており、2,3,7,8-テトラクロロジベンゾジオキシン（2,3,7,8-TCDD）など一部の同族体が極めて強い毒性を持つ。

ダイオキシン類はPOPsに指定されており、非意図的な生成の削減が求められている。2,3,7,8-TCDDなど強い発ガン性のある化合物もあり、また、内分泌攪乱作用の疑いがある。

環境庁の全国調査^{26,30)}ではダイオキシン類は日本国内の調査地点のうち大部分で検出され、その濃度範囲は、542地点と最も調査地点数の多い1999年度調査（コプラナーPCBを含む）では0.000066~0.23ng-TEQ/g（0.066~230pg-TEQ/g）であった³⁰⁾。また、1998年度の調査（205地点）では、コプラナーPCBを含む値は検出下限値未満~0.26ng-TEQ/g（260pg-TEQ/g）、コプラナーPCBを含まない値は検出下限値未満~0.23ng-TEQ/g（230pg-TEQ/g）であった³⁰⁾。一方、中国では、いずれもコプラナーPCBを含まない値として、Ya-Er湖地域⁹⁾で0.00016~0.0797ng-TEQ/g（0.16~79.7pg-TEQ/g）、また、珠江河口デルタ地域²⁰⁾で0.0007~0.0175ng-TEQ/g（0.7~17.5pg-TEQ/g）という報告がある（Fig. 5）。中国におけるダイオキシン類の報告例は極めて少ないが、これらの報告値はいずれも日本における濃度範囲に入っていた。中国においても、日本と同様に広域的にダイオキシン類で汚染されている可能性があることから、全国的な調査を行う必要があると考えられる。

4. 7 PAH類

PAH類は化石燃料や木材などの燃焼に伴って生成するほか、石炭等の乾留でも発生する。底質中には100種以上のPAH類が存在すると考えられ³⁰⁾、この中にはBaP、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[a]アントラセン等の発ガン性物質が含まれている。特にBaPについては内分泌攪乱作用の疑いが持たれている。BaPについては、中国でも大気中の浮遊粉じんなどについて調査が行われており³⁰⁾、表層水についてBaPの国家基準が定められている¹⁾。

底質中のPAH類については中国でもいくつかの報告があるが、日本などと同様に、対象とするPAHが論文により異なる。そこで、代表的なPAHであるBaPについて比較する。環境庁の調査では²⁶⁾、BaPは日本国内152地点のうち、80%に相当する122地点で検出され、その濃度範囲は<1~3,800ng/gであった。また、18地点における継続調査の結果、1997~1999年度に14~15地点で検出され、最大値は2,100ng/gであった²⁷⁾。中国における調査結果（Fig. 6）では、Ya-Er湖地域で18.7~49.2ng/g²⁰⁾、アモイ港で<1~13ng/g⁹⁾、また、江蘇省の大運河で0.15~0.63ng/g²⁰⁾であった。これらの値はいずれも日本における濃度範囲に入っていた。中国におけるPAH類の報告例は少ないが、日本と同様に中国においても都市部や工業地域などを中心に広域的に汚染されている可能性が考えられることから、全国的な調査を行う必要があ

ろう。なお、PAH 類の垂直分布については、日本国内における PAH 類濃度は法的規制などを反映して1970年代以降には減少している³⁰⁾。これに対して、中国では既に紹介したように揚子江河口の下水排出口付近の垂直分布について、1980~90年代に高濃度であり、その理由として石油及び石炭燃焼由来の PAH 類が下水経由で供給されたと報告されている³⁰⁾。中国における PAH 類については、石炭燃焼の寄与に関する研究がさらに必要と思われる。

要 約

有害性や残留性などが指摘されている化学物質のうち、PCB 類、DDT と分解物 (DDE 及び DDD)、HCH 類、ペンタクロロフェノール (PCP) 及びヘキサクロロベンゼン (HCB)、ダイオキシン類及び多環芳香族炭化水素 (PAH) 類を対象として、中国国内における底質中の分布に関する報告をとりまとめ、日本における報告値と比較した。その結果、PCB については一部の地域を除き、日本における濃度範囲に入っていた。総 DDT 類及び HCH 類は日本における濃度範囲にあったが、日本に比べてより広域的に分布していると考えられた。PCP 及び HCB は中国における報告例は極めて少ないが、広域的に分布している可能性が考えられた。また、ダイオキシン類及び代表的な PAH である BaP についても、日本と同レベルにあると推測された。しかし、中国におけるこれらの化学物質に関する報告例は極めて少ないため、今後、広域的に分布を調査する必要があるものと考えられる。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業「アジア地域における環境および経済の相互依存と環境保全に関する学際的研究」プロジェクトの一環として実施した。プロジェクトリーダーの慶應義塾大学吉岡完治産業研究所長並びに小島朋之総合政策学部長、山田辰雄法学部教授に深謝します。また、御指導いただいた橋本芳一慶應義塾大学名誉教授はじめ中国環境問題研究会 (慶應義塾大学地域研究センター)、エルグ研究会、AP 研究会並びに四川環境問題研究会の関係各位に深謝致します。さらに、文献収集に御協力いただいた国立環境研究所鈴木 茂博士並びに大阪市立環境科学研究所福嶋 実博士に深謝します。

文 献

- 1) 吉岡完治：中国環境への日中協力，アジアの経済発展と環境保全 4，慶應義塾大学産業研究所，東京 (2002)
- 2) 山田辰雄：「豆炭」実験と中国の環境問題，慶應義塾

大学出版会，東京 (2001)

- 3) 中華人民共和国国家環境保護総局：国家環境保全基準 “地表水環境基準”，GHZB 1-1999 (1999)
- 4) Fu, S., Chu, S. and Xu, X.: Organochlorine pesticide residue in soils from Tibet, China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **66**, 171-177 (2001)
- 5) Kaiser, J., Wang, Z. and Zhang, J.: Environmental pollution monitoring in Dongying administrative area, Yellow River delta, Shandong province, China. Part 1. PCBs and volatile aromatic compounds in the aquatic environment. *Toxicol. Environ. Chem.*, **72**, 45-59 (1999)
- 6) Kang, Y., Sheng, G., Fu, J., Mai, B., Zhang, G., Lin, Z. and Min, Y.: Polychlorinated biphenyls in surface sediments from the Pearl River delta and Macau. *Mar Pollut Bull.*, **40**, 794-797 (2000)
- 7) Qi, M., Blunt, J., Chen, J. and Gao, X.: Determination of polychlorinated biphenyl congeners in sediment samples of twelve rivers in eastern China. *Toxicol. Environ. Chem.*, **71**, 497-508 (1999)
- 8) Zhou, J.L., Hong, H., Zhang, Z., Maskaoui, K. and Chen, W.: Multi-phase distribution of organic micropollutants in Xiamen Harbour, China. *Water Res.*, **34**, 2132-2150 (2000)
- 9) Wu, W.Z., Xu, Y., Schramm, K.-W., Henkelmann, B., Yediler, A. and Kettrup, A.: PCDD/Fs, PCBs, HCHs and HCB in sediments and soils of Ya-Er Lake area in China: results on residual levels and correlation to the organic carbon and the particle size. *Chemosphere*, **34**, 191-202 (1997)
- 10) Xu, S., Jiang, X., Dong, Y., Sun, C., Feng, J., Wang, L., Martens, D. and Gawlik, B.M.: Polychlorinated organic compounds in Yangtse River sediments. *Chemosphere*, **41**, 1897-1903 (2000)
- 11) Xu, S., Jiang, X., Wang, X., Tan, Y., Sun, C., Feng, J., Wang, L., Martens, D., Gawlik, B.M.: Persistent pollutants in sediments of the Yangtse River. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **64**, 176-183 (2000)
- 12) Hong, H., Chen, W., Wu, L., Wang, X. and Zhang, L.: Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, **39**, 376-382 (1999)
- 13) Jiang, X., Martens, D., Schramm, K.-W., Kettrup, A., Xu, S.-F. and Wang, L.-S.: Polychlorinated organic compounds (PCOCs) in waters, suspended solids and sediments of the Yangtse River. *Chemosphere*, **41**, 901-905 (2000)
- 14) Jiang, X., Xu, S.-F., Martens, D. and Wang, L.-S.:

- Polychlorinated organic contaminants in waters, suspended solids and sediments of the Nanjing section, Yangtze River. *Zhongguo Huanjing Kexue*, **20**, 193-197 (2000)
- 15) Zhu, X., Liu, J. and Soedergren, A.: Occurrence and distribution of organochlorine residues and metals in sediment, water and fish in the catchment area of Lake Baiyangdian, China. *Toxicol. Environ. Chem.*, **68**, 287-296 (1999)
- 16) Chen, J.F., Ye, X.-R., Zhou, H.-Y., Xia, X.-M. and Zheng, S.-L.: Preliminary study on the marine organic pollution history in Changjiang Estuary-Hangzhou Bay-BHC and DDT stratigraphical records. *Zhongguo Huanjing Kexue*, **19**, 206-210 (1999)
- 17) Zhang, G., Min, Y.S., Mai, B. X., Sheng, G.Y., Fu, J.M. and Wang, Z.S.: Time trend of BHCs and DDTs in a sedimentary core in Macao Estuary, southern China. *Mar. Pollut. Bull.*, **39**, 326-330 (1999)
- 18) Xu, Y., Zhang, Y., Oxynos, K., Schmitzer, J. and Kettrup, A.: Hexachlorocyclohexane (HCH) residues in Ya-Er lake area, China. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **57**, 53-61 (1994)
- 19) Li, Y.F., Cai, D.J. and Singh, A.: Technical hexachlorocyclohexane use trends in China and their impact on the environment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **35**, 688-697 (1998)
- 20) Zheng, M.-H., Chu, S.-G., Sheng, G.-Y., Min, Y.-S., Bao, Z.-C. and Xu, X.-B.: Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in surface sediments from Pearl River Delta in China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **66**, 504-507 (2001)
- 21) Zheng, M.-H., Zhang, B., Bao, Z.-C., Yang, H. and Xu, X.-B.: Analysis of pentachlorophenol from water, sediments, and fish bile of Dongting Lake in China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **64**, 16-19 (2000)
- 22) Chen, J.: GC and GC/MS methods for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) in sediment of the Grand Canal of China. *Toxicol. Environ. Chem.*, **54**, 69-73 (1996)
- 23) Chen, G.S., Xu, Y., Zhang, Y.Y., Schramm, K.-W., Klimm, C. and Kettrup, A.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Ya-Er Lake (Hubei, China): sources and distribution. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**, 280-284 (1997)
- 24) Liu, M., Yu, L., Xu, S., Baugh, P.J. and Hutchinson, S.M.: Historical record and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in core sediments from the Yangtze Estuary, China. *Environ. Pollut.*, **110**, 357-365 (2000)
- 25) 環境庁：環境ホルモン戦略 SPEED'98関連の農薬等の環境残留実態調査の結果について，環境庁水質保全局土壌農薬課（1999）
- 26) 環境庁：水環境中の内分泌攪乱化学物質（いわゆる環境ホルモン）実態調査，環境庁水質保全局水質管理課（1999）
- 27) 環境省：平成12年度版化学物質と環境，環境省環境保健部環境安全課（2001）
- 28) 環境庁：平成11年度版化学物質と環境，環境省環境保健部環境安全課（1999）
- 29) 環境庁：平成10年度版化学物質と環境，環境省環境保健部環境安全課（1998）
- 30) 環境庁：ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について（平成10年度実施），環境庁水質保全局（1999）
- 31) 環境庁：平成11年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果について，環境庁水質保全局（2000）
- 32) Kawata, K., Tanabe, A., Mitobe, H. and Yasuhara, A.: Identification of hydrocarbons and oxygen compounds in sediments from Niigata, Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **65**, 660-667 (2000)
- 33) WHO: Environmental Health Criteria, Hexachlorobenzene, 195 (1997)
- 34) 関根嘉香，大歳恒彦，橋本芳一：中国烏魯木齊市の都市大気中エアロゾル成分の濃度分布と季節変化に関する考察，KEO Discussion Paper, No.32，慶応義塾大学産業研究所（1998）
- 35) 川田邦明，横山ひろみ，森山 登，白井文雄：関川水系及びその河口付近沿岸部の底質中における多環芳香族炭化水素の分布，衛生化学，**36**，117-125（1990）