

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：27101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23404002

研究課題名(和文) 中国大陸から排出される化学物質の日本周辺海域への越境移動の解明

研究課題名(英文) Elucidation of transboundary pollution of micro-pollutants from the mainland China to the sea around Japan via ocean currents

研究代表者

門上 希和夫(Kadokami, Kiwao)

北九州市立大学・国際環境工学部・教授

研究者番号：60433398

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円、(間接経費) 4,020,000円

研究成果の概要(和文)：中国大陸から河川経由で排出される化学物質の日本周辺海域への影響を検討するため、長江河口域で2012年度に2回河川水を採水し、網羅分析とターゲット分析を組み合わせ約1270物質を分析した。検出物質数は167物質、検出濃度は0.79～7.26 ug/Lであった。検出濃度と河川流量を用いて東シナ海へ排出される年間排出量を計算した結果、最低でも1年間に4460トンが流出していると推計された。東シナ海において長江の影響が最も大きいと考えられる地点では、河川水が1/11を占めていると計算され、本調査で得られた濃度では生態影響を及ぼす可能性は低いと考えられた。

研究成果の概要(英文)：To elucidate transboundary pollution of micro-pollutants from the mainland China to the sea around Japan via ocean current, we surveyed river water in the mouth of the Yangtze River twice in the fiscal year of 2012. Newly developed two screening methods and two precise analytical methods were employed for analysis of 1270 substances. The number of substances detected was 167 and detected concentrations ranged from 0.79 to 7.26 ug/L. Using the river flow rate and the detected concentrations, the volume of them discharged to the East China Sea was calculated at least 4460 tons a year. River water occupies 1/11 of seawater at the point that seems to be most affected with river water from the river. From this dilution ratio, micro-pollutants from the river seemed not to give adverse effects on aquatic organisms in the sea.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：放射線・化学物質影響科学

キーワード：微量有害物質 中国大陸 長江 東シナ海 海流 越境移動

### 1. 研究開始当初の背景

中国は年率 10%の経済成長を遂げているが、経済優先であるため環境汚染が急速に進行している。工場の廃水処理施設や下水道の整備が不十分で、大量の汚染物質が河川や海域に排出されている。本研究の実行可能性調査 (FS) として、海外共同研究者の協力を得て 2008 年 9 月に南京市を流れる長江を調査した結果、半揮発性化学物質 888 物質中 120 物質 5.88 ppb (内農薬 18 種 0.75 ppb, 生活系物質 34 種 3.86 ppb, 工業系物質 68 種 1.27 ppb) を検出した。また、世界的にも検出例がないテトラクロロヘキサプロモブタンの異性体混合物を ppb レベルで検出した。この結果は、長江がその膨大な水量にも拘わらず、農業、工業及び生活由来の多種多様な化学物質により深刻な汚染を受けていること、また東シナ海へ大量の化学物質を排出していることを示している。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、中国大陸から排出される化学物質の海流経路による日本への越境移動の解明である。東シナ海に流入する河川流量の 94%を占める長江を対象に、GC/MS と GC/MS-MS を用いて半揮発性物質約 1,000 種を、LC/MS-MS と LC/TOF-MS を用いて水溶性物質約 300 種を調査し、(1) 長江の汚染物質を明らかにし、また(2) 物質毎の年間排出量 (=平均濃度×年間流量) を求める。また、東シナ海と対馬西岸において海水の大容量抽出(100L)を行って主要物質の濃度を実測し、排出量、分解性、海流等のデータと併せてシミュレーションを実施し、(3) 日本到達濃度を推定して海流経路の化学物質の越境移動を解明する。

さらに、高蓄積性物質に関しては、(4) 魚介類への蓄積やそれを食する日本人への影響を考察する。

### 3. 研究の方法

GC/MS および LC/TOF-MS を用いて半揮発性化学物質(SVOC, 947 物質)及び難揮発性化学物質(NVOC, 266 物質)の網羅分析法を新たに開発する。さらに、GC/MS-MS と LC/MS-MS を用いて難分解性化学物質(PCB, 有機塩素系農薬および有機フッ素化合物)の個別分析法を確立する。開発した網羅分析法・個別分析法を用いて、長江河口域において年 2 回(豊水期と渇水期)に長江河川水に含まれる対象物質を分析し、濃度を求める。次に、検出濃度と長江の年間流量を乗じて、長江から東シナ海へ流出する調査対象物質量を求める。東シナ海への影響は、当初実測とシミュレーションで行う予定であったが、海水分析法の検出感度が不十分と判断されたため、東シナ海海水の塩分情報から長江河川水の希釈率を求め、その希釈率を検出濃度に乗じることで海水中濃度を推計する。検出濃度の生物への影響は、検出物質の予測無影響濃度(PNEC)と検

出濃度の比を求める生態リスク初期評価で行う。

### 4. 研究成果

検出物質数は SVOC が 143 種、NVOC が 24 種(有機フッ素化合物を含む)であった。また、検出濃度は、SVOC が豊水期 0.78-4.34 µg/L、渇水期 0.26-2.48 µg/L、NVOC が豊水期 0.20-0.32 µg/L、渇水期 0.53-4.78 µg/L であった。主要汚染物質は、酸素、窒素または硫黄を含む化合物、農薬および動物用医薬品であり、用途別に見ると工業由来のアニリンなどの有機合成の中間体、農薬および動物医薬品などが年間を通して検出された。PNEC と検出濃度を用いた生態リスク初期評価の結果、豊水期のフェノカルブ(殺虫剤)、4-クロロアニリン、渇水期のアニリンなど 6 物質の濃度が PNEC を超え、水生生物への影響を与える可能性が認められた。長江では、揚子江イルカの絶滅など生態系の変化が生じており、化学物質が原因の 1 つである可能性が考えられる。

調査対象物質の長江から東シナ海へ排出される年間排出量を河川流量と検出濃度から計算した結果、最低でも約 3600 トンの SVOC と約 860 トンの NVOC、合計 4460 トンが 1 年間に長江から東シナ海に流出していると推計された。東シナ海において長江の影響が最も大きいと考えられる地点では、その塩分濃度から豊水期には河川水が 1/11 を占めていると計算された。その為、東シナ海の化学物質濃度は、河川流量が最も大きい時期において長江濃度の 1/11 になると推定され、河川濃度と希釈率から推定される海水中濃度では生態影響を及ぼす可能性は低いと考えられた。ただ、長江河川水には PNEC 情報が無いものが高濃度で検出される物質が存在し、今後の経済発展に伴う化学物質排出量の増大の可能性を考慮すると、長江経路の東シナ海及び日本周辺海域への化学物質汚染を継続的に調査することが必要であろう。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 12 件)

1. 化学物質網羅分析法の開発と途上国の環境調査、門上希和夫、地球環境、印刷中(査読有り)
2. 網羅分析法を用いた中国長江の化学物質調査、松浦直紀、川瀬敬三、片山慎介、杜旭、李雪花、陳景文、門上希和夫、環境化学、印刷中(査読有り)
3. Occurrence and aquatic ecological risk assessment of typical organic pollutants in water of Yangtze River estuary, Xu Du, Xuehua Li, Tianlie Luo, Naoki Matsuura, Kiwao Kadokami, Jingwen Chen, Procedia Environmental Sciences, 18, pp882 - 889,

2013. (査読有り)
4. 微量化学物質による環境汚染の安全性評価 - ノンターゲット分析の必要性和手法 - (総説), 門上希和夫, 安全工学, 52, pp155-161, 2013. (査読有り)
  5. Comprehensive Analytical Method for Semi-volatile Organic Compounds in Water Samples by Combination of Disk-type Solid-phase Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Database System, Daisuke Jinya, Tomomi Iwamura, and Kiwao Kadokami, *Anal. Sci.*, 29, pp483-486, 2013. (査読有り)
  6. Screening analysis of hundreds of sediment pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai bay, Japan, Kiwao Kadokami, Xuehua Li, Shuangye Pan, Naoko Ueda, Kenichiro Hamada, Daisuke Jinya, and Tomomi Iwamura, *Chemosphere*, 90, pp721-728, 2013. (査読有り)
  7. Development of Comprehensive Analytical Method for Semi-Volatile Organic Compounds in Sediments by Using Automated Identification and Quantification System with GC-MS Database, Kiwao KADOKAMI, Shuangye PAN, Duong Thi HANH, Xuehua LI, and Terumi MIYAZAKI, *Analytical Sciences*, 28, pp1183-1189, 2012. (査読有り)
  8. Dissolved Inorganic Nitrogen budget in the inner part of Manila Bay, Philippines, M. Hayashi, T. Yanagi, La mer, 49, pp103-110, 2011. (査読有り)
  9. データベースを利用した GC/MS による検出および定量法の河川水中農薬分析への適用性に関する検討, 山上仰, 中島晋也, 小野由紀子, 石橋康弘, 有園幸司, 門上希和夫, 環境と安全, Vol. 2, pp159-169, 2011. (査読有り)
  10. GC/MS 全自動同定・定量データベースシステムにおける測定値の再現性の検証, 宮崎照美, 門上希和夫, 園田裕一, 陣矢大助, 山上仰, 東房健一, 尾川博昭, 分析化学, 60, pp543-556. 2011. (査読有り)
  11. 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計の性能評価物質, 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也, 宮川治彦, 中川勝博, 近藤友明, 分析化学, Vol. 60, pp.965-975, 2011. (査読有り)
  12. 固相抽出法とGC-MS自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発, 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也, 環境化学, Vol. 21, pp.35-48, 2011. (査読有り)
- [学会発表](計 15 件)
1. 中国長江の化学物質汚染と日本近海への影響, 門上希和夫, 日本水環境学会第 23 回市民セミナー, 2014 年 8 月 8 日, 東京都
  2. LC/TOF-MS を用いた水試料中の難揮発性化学物質の網羅分析法開発, 吉田悠祐, 伊福知美, チャウ ティー カム ホン, 門上希和夫, 第 47 回日本水環境学会年會, 2014.3.18, 仙台市
  3. LC/TOF-MS を用いた水試料中の難揮発性農薬の一斉分析法開発, 伊福知美, 吉田悠祐, チャウ ティーカムホン, 門上希和夫, 日本水環境学会九州支部研究発表會, 2014.3.1, 鹿児島県霧島市
  4. データベースを用いた化学物質の網羅分析法の開発と環境試料への適用, 門上希和夫, 第 59 回日本水環境学会セミナー, 2014 年 2 月 3 日, 東京都 招待講演
  5. 網羅分析法を用いた中国長江の化学物質汚染実態調査, 松浦直紀, 川瀬敬三, 白坂華子, チャウ ティーカムホン, 吉田悠祐, 門上希和夫, 杜旭, 李雪花, 陳景文, 第 22 回環境化学討論會, 2013 年 8 月 1 日, 府中市
  6. 日本・中国・ベトナムにおける河川水中の有機フッ素化合物調査, 白坂華子, Chau Thi Cam Hong, Duong Thi Hanh, Nguyen Quang Trung, 李雪花, 陳景文, 門上希和夫, 第 22 回環境化学討論會, 2013 年 8 月 1 日, 府中市
  7. LC-MS を用いた中国長江の水溶性化学物質調査, チャウ・ティー・カム・ホン, 門上希和夫, 吉田悠祐, 松浦直紀, 白坂華子, 第 47 回日本水環境学会年會, 2013 年 3 月 13 日, 大阪市
  8. GC-MS データベース法を用いた中国長江の化学物質汚染実態調, 松浦直紀, 門上希和夫, 李雪花, 陳景文, 第 47 回日本水環境学会年會, 2013 年 3 月 13 日, 大阪市
  9. LC-TOF-MS を用いた全自動同定・定量データベースの開発, 吉田悠祐, チャウ ティーカムホン, 白坂華子, 門上希和夫, 岩村幸美, 宮脇崇, 高橋浩二, 大窪かおり, 中園陽子, 杉本直樹, 日本水環境学会九州支部研究発表會 2013 年 2 月 16 日, 北九州市
  10. GC-MS データベース法を用いた中国長江の化学物質汚染実態調査 データベース法を用いた中国長江の化学物質汚染実態調査, 松浦直紀, 門上希和夫, 李雪花, 陳景文, 日本水環境学会九州支部研究発表會, 2013 年 2 月 16 日, 北九州市
  11. Development of Automated Identification and Quantification System with a Database, K. Kadokami, 19<sup>th</sup> IMSC, 2012 年 9 月 20 日, 京都市
  12. 網羅分析法を用いた中国 2 大河川の化学物質汚染状況, 門上希和夫, 李雪花, 陳景文, 日本水環境学会九州支部研究発表會, 2012 年 3 月 10 日, 北九州市
  13. 新規微量化学物質の分析法開発, 門上希

和夫，日本水環境学会第 57 回日本水環境学会セミナー，2012 年 1 月 26 日，東京都

14. A Metabolic Model for Aerobic Biological Degradation of Long-chain Fatty Acids, Naka D., Ishizaki Y., Miyazu S., Goel R. and Yasui H., 4th IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 2011 年 10 月 2-6 日，東京都
15. LC-TOF-MS 用全自動同定・定量データベースシステムの開発，唐木千明、岩村幸美、宮脇崇、大窪かおり、杉本直樹、門上希和夫，第 20 回環境化学討論会，2011 年 7 月 16-18 日，熊本市

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

門上 希和夫 (KADOKAMI KIWAO)  
北九州市立大学・国際環境工学部・教授  
研究者番号：60433398

### (2) 研究分担者

柳 哲雄 (YANAGI TETSUO)  
九州大学・応用力学研究所・教授  
研究者番号：70036490

### (3) 研究分担者

高尾 雄二 (TAKAO YUJI)  
長崎大学・大学院 水産環境科学総合研究科・教授  
研究者番号：20206709

### (4) 研究分担者

安井 英斉 (YASUI HIDENARI)  
北九州市立大学・国際環境工学部・教授  
研究者番号：70515329