

魚介類におけるダイオキシン類蓄積量の比較

門上 希和夫, 梶原 葉子
(北九州市環境科学研究所)

韓国研究担当者
Gi Ho Jeong 教授, 国立釜山大学

研究要旨

本研究は、「内分泌かく乱化学物質問題等に関する日韓共同研究」の研究課題の1つとして実施するものであり、日本と韓国に生息する淡水魚中のダイオキシン類の蓄積量調査を通して、両国のダイオキシン類の汚染実態や発生源を把握すると共に、ダイオキシン類分析技術等の技術交流を行うものである。

調査の実施に先立ち、対象魚種、調査地域、調査時期、採取個体数、検体作成法、分析法などについて意見交換し、可能な限り同一な方法を採用して調査を実施した。

本報告では、日本において得られた調査結果を報告する。即ち、1)同一種の淡水魚の全国調査結果から日本に生息する調査魚種のダイオキシン蓄積量の推計。2)ダイオキシン類濃度の地域差の有無とその原因の解明。3)繁殖期での性差の有無と卵への移行の確認。4)調査魚種の底質-生物蓄積係数(BSAF)の把握。5)異なる栄養段階の魚種間でのダイオキシン類蓄積量の比較、について報告する。

A 研究目的

廃棄物の処理法は、日本においては焼却処分が主流であるが、韓国では直接埋め立て処分されている。廃棄物焼却は、ダイオキシン類の主要な発生源であるため、日本と韓国とではダイオキシン類発生量が異なり、水生生物中のダイオキシン類濃度にも差があることが予想される。一方、日本においては、過去に使用された除草剤(ペンタクロロフェノール及びクロロニトロフェン等)中に不純物として含まれていたダイオキシン類が、大量に土壌、河川底質、海底質中に蓄積していることが報告^{1,2)}されており、燃焼以外のダイオキシン類の影響も地域によっては相当にあると思われる。

本研究では、日韓両国の淡水魚(ギンブナ(*Carassius auratus (gibelio) langsdorfii*))中のダイオキシン類濃度を比較するため、日本国内におけるダイオキシン類濃度を明らかにするものである。また、併せてギンブナを対象として底質-生物蓄積係数(BSAF)や繁殖期での卵への移行などについても検討を行った。

B 研究方法

(1) 全国調査

ダイオキシン類の主要発生源として燃焼及び除草剤が考えられるため、それらの影響に差があると推定される大都市、中小都市、農業地帯及びリモート地点の計14地点で調査を行った。平成14年度の本研究で行った環境庁のコイ調査の解析から得られた、調査地点の魚類濃度の正確な平均値を得るには30個体以上が必要であり、また採取時期は産卵による性

差が解消される秋期から冬期が適当という結果³⁾に基づき、各地点で秋期に30個体のギンブナ(1地点はニゴロブナ)を採取し、筋肉部を等量混合して1試料として分析を行った。

結果の解析は、ダイオキシン類(PCDD, PCDF 及び Co-PCB)濃度, 毒性等量(TEQ), PCDD/DF と Co-PCB の比率, 除草剤 (CNP) の不純物の異性体濃度などについて行い、全14地点の結果を基にした日本に生息するギンブナの体内濃度の推計や地域毎の発生源の寄与などについて検討した。

(2) 産卵期の性差及び母体から卵への移行の検討

卵生生物においては、産卵期にダイオキシン類など疎水性化学物質がメスから卵に移行し、その結果産卵期ではオスの体内濃度がメスに比べ高いことが知られている^{4,5)}。そこで、北九州市の紫川において、ギンブナの産卵期にオス10個体と産卵前のメス20個体を採取し、それぞれの筋肉混合試料及び卵混合試料を分析した。結果の解析は、濃度の性差及び卵への移行について検討を行った。

(3) 底質-生物蓄積係数 (BSAF) の把握

疎水性化学物質の水生生物体内濃度(脂肪換算)と生息地の底質中濃度(有機物換算)の間には、平衡関係が成立することが知られており⁶⁾、底質-生物蓄積係数(BSAF)として化学物質別、生物別に報告されている。本係数から生物濃縮されやすい化学物質や食物連鎖を通じた生物蓄積(Bioaccumulation)を知ることができ、また底質濃度から体内濃度をある程度推計することが可能である⁷⁾。そこで、調査14地点のデータを基に、ギンブナのPCDD/DF及びCo-PCBの異性体毎のBSAFを求めた。

(4) 淡水生態系における栄養段階が異なる魚種でのダイオキシン類蓄積量の比較

脂肪に蓄積される疎水性化学物質は、食物連鎖の栄養段階を上がるほど体内濃度が上昇するとされ、栄養段階の上位生物への影響が懸念されている。しかし、PCDD/DFなど分子量の大きい物質はその様な関係がないとの報告もある⁸⁾。そこで、広島県の黒瀬川と茨城県の霞ヶ浦において、栄養段階がギンブナより上位に位置すると考えられるブラックバス(*Micropterus salmoides salmoides*)を採取し、両者の体内濃度を比較することにより、ダイオキシン類の淡水食物連鎖内での挙動を解析した。

《調査内容》

1) 調査魚種

韓国側と協議の上、ギンブナ Crucian (*Carassius auratus (gibelio) langsdorfi*)を調査魚種とした。本種は、河川下流の淀みや支流の合流点に近い水域、平地の低湿地帯や沼地に生息する。食性は雑食性で、底生動物や藻類の他に、場所によっては動物プランクトンなども食べる。日本では北海道、本州、四国、九州、琉球列島に生息し、朝鮮半島や中国大陸にも広く分布することが知られている⁹⁾。また、メスだけで子孫を残せるため、生息しているのはメスが大半である。また、2地点においてブラックバスも調査した。

2) 調査地域、時期、個体数等

全国14地点(表1参照)において原則として体長20~25cmのメスのギンブナを各30個体以上採捕した。調査地点と採取状況を表1に示す。なお、琵琶湖では、ギンブナの採捕ができなかったため、琵琶湖の固有亜種であるニゴロブナ(*Carassius carassius grandoculis*)を採捕した。

表 1 調査地点及び採取状況

地域分類	採取河川	調査地点	採取日	採取 個体数	平均体長(SD), cm 平均体重(SD), g
大都市	東京都多摩川	東京都多摩水道橋付近	平成 15 年 10 月 4 日	オス 4 メス 27	22.4 (3.0) 181 (74)
	天白川	愛知県名古屋市 天白区	平成 16 年 11 月 8~9 日	メス 30	27.7 (2.6) 745 (116)
	大阪府大和川	・堺市朝香山町地先 ・堺市南島町地先 ・堺市松屋大和川通地先	平成 15 年 10 月 14 日~18 日	オス 1 メス 27	22.6 (3.6) 255 (134)
中小都市	増田川	宮城県名取市増田	平成 16 年 11 月 8 日	メス 33	17.7 (1.8) 187 (61)
	黒瀬川	広島県東広島市 ・西条町田口 ・西条町下見 ・西条町下見	平成 17 年 10 月 20 日	メス 30	23.7 (2.6) 206 (65)
	北九州市 紫川	小倉南区桜橋上	平成 15 年 4 月 23 日~28 日	オス 10 メス 20	オス: 19.0 (2.3) 213 (79) メス: 19.6 (1.6) 244 (59)
			平成 15 年 10 月 21 日	メス 30	18.5 (2.0) 191 (61)
	緑川	熊本県熊本市 ・元三町 ・御幸木部町 ・御幸笛田町	平成 16 年 11 月 1 日~16 日	メス 40	18.1 (2.9) 198 (150)
農業地域	秋田県 八郎潟	・新生大橋付近 ・払戸沖 ・湖心	平成 15 年 9 月 11 日~29 日	オス 3 メス 27	22.1 (3.8) 226 (124)
	霞ヶ浦	茨城県稲敷郡桜川村 ・西の州沖 (ギンブナ) ・妙岐ノ鼻付 (ブラックバス)	平成 17 年 10 月 4~22 日	メス 30	23.9 (4.0) 218 (121)
	琵琶湖 大同川	伊庭内湖	平成 15 年 10 月 21 日~22 日	ニゴロブナ オス 4 メス 35	22.5 (2.4) 234 (53)
	福岡県 筑後川	杷木町地先	平成 15 年 10 月 2 日~16 日	メス 30	25.5 (3.8) 340 (135)
リモート	北海道 天塩川	北海道天塩郡 幌延町安牛	平成 16 年 10 月 31 日~11 月 2 日	メス 35	23.8 (4.2) 433 (205)
	北海道 ジュンサイ沼	北海道亀田郡 七飯町西大沼	平成 15 年 10 月 13 日~21 日	オス 6 メス 24	22.7 (4.1) 218 (109)
	高知県 四万十川	中村市地先	平成 15 年 10 月 23 日~12 月 8 日	オス 2 メス 29	22.4 (2.7) 181 (68)

3) 分析試料

採取個体の筋肉 (卵) を同一量均等混合して 1 検体とした。

4) 分析

ダイオキシン類の分析法は、魚類及び卵については「食品中のダイオキシン類およびコプラナーPCBs の測定法暫定ガイドライン (厚生省 1999)」、底質は「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル (環境庁 2000) に準拠して行った。その概要は次の通りである。

生物は、十分にホモジナイズした試料 100g を 1MKOH-エタノール溶液でアルカリ分解後、クリーンアップスパイクを添加し、ヘキサンで抽出した。抽出液を硫酸洗浄した後、多層シリカゲル、アルミナ及び活性炭分散シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、シリンジスパイクを添加して高分解能 GC/MS で測定した。底質は風乾後 50g を正確に取り、トルエンでソックスレー抽出し、抽出液の 1/4 を分取して硫酸処理以降生物と同様に処理(但し、アルミナカラムクロマトグラフィーは除く)し、測定した。

《解析内容》

1) 調査地点毎の PCDD/DF 及び Co-PCB 濃度 (湿重量換算及び脂肪換算)

(目的) ダイオキシン類蓄積量の地域比較

2) 調査地点毎の TEQ 濃度 (湿重量及び脂肪換算)

(目的) ダイオキシン類蓄積量の地域比較及び日本でのダイオキシン類蓄積量の把握

3) 地域毎の PCDD, PCDF 及び Co-PCB の異性体構成比

(目的) 過去に除草剤として使用されたペンタクロロフェノール(PCP)やクロロニトロフェン(CNP)に不純物として含まれていたダイオキシン類が、現在も相当量残存していることが報告されている。これらの除草剤に含まれていたダイオキシン類の異性体組成と廃棄物等の燃焼由来の異性体構成比には大きな違いがあり、この違いを基に試料の異性体構成比から各調査地点でのそれらの寄与を検討する。

4) ダイオキシン類濃度の性差

(目的) 魚類ではメスからその卵へダイオキシン類などの疎水性化学物質が脂肪と共に移行するため、それによる性差の有無を確認する。あわせてメスから卵への移行率についても検討する。

5) 底質-生物蓄積係数 (BSAF) の把握

(目的) 疎水性化学物質の水生物体内濃度 (脂肪換算) と生息地の底質中濃度 (有機物換算) の間には、平衡関係が成立することが知られており、底質-生物蓄積係数 (BSAF) として報告されている。そこで、調査 14 地点のデータを基に、ギンブナの PCDD/DF 及び Co-PCB の異性体毎の BSAF を求める。

6) 淡水生態系における栄養段階が異なる魚種でのダイオキシン類蓄積量の比較

(目的) 脂肪に蓄積される疎水性化学物質は、一般に食物連鎖の栄養段階を上がるほど体内濃度が上昇する。しかし、PCDD/DF など分子量の大きい物質はその様な関係がないとの報告もあり、栄養段階に上位に位置するブラックバスと比較してダイオキシン類の生物蓄積を検討する。

C 研究結果と考察

1) 調査地点毎の PCDD/DF 及び Co-PCB 濃度

調査地点毎の PCDD/DF 及び Co-PCB 濃度を表 2 に示す。なお、毒性係数が設定されている異性体が検出限度未満の場合は、検出限界値の 1/2 を検出濃度とした。123789-H6CDF 及び 1234789-H7CDF に検出限度未満の試料が多かったものの、他の異性体はほぼ全て検出限度以上であった。

表 2 調査地点毎の PCDD/DF 及び Co-PCB 濃度

Sampling site	Concentration, pg/g wet				Concentration, pg/g fat			
	PCDD	PCDF	Co-PCB	Total	PCDD	PCDF	Co-PCB	Total
Tama river	0.30	0.68	1245	1246	27.39	62.25	114178	114268
Tenpaku river	0.39	0.27	943	944	45.02	31.22	109411	109488
Yamato river	0.50	0.82	1300	1301	49.29	81.13	128687	128817
Masuda river	2.87	0.61	1857	1861	197.22	41.94	127641	127880
Kurose river	0.78	0.41	2360	2361	89.88	46.58	271300	271436
Murasaki river	0.36	0.49	1436	1437	37.46	50.55	149558	149646
Midori river	0.37	0.19	591	592	42.30	22.23	68267	68331
Hachiro-gata lake	6.44	1.15	890	897	359.56	64.27	49703	50126
Kasumigaura lake	2.38	1.14	906	910	214.30	102.94	81630	81947
Lake Biwa	9.44	1.40	981	992	568.43	84.38	59085	59737
Chikugo river	1.64	0.69	1285	1288	110.65	46.51	86839	86996
Teshio river	0.12	0.09	72	72	14.09	10.73	8431	8456
Jyunsai-numa pond	0.46	0.43	276	277	38.42	35.72	23005	23079
Shimanto river	0.57	0.20	236	237	52.68	18.78	21686	21758

2) 調査地点毎の TEQ 濃度と日本でのダイオキシン類蓄積量の範囲

ほ乳類の毒性等価係数¹⁰⁾を用いて計算した調査地点毎の TEQ 濃度を表 3 及び図 1 に示す。ギンブナのダイオキシン類の TEQ 濃度は、湿重量換算で 0.059~1.2 pg-TEQ/g wet (平均 : 0.57 pg-TEQ/g wet), 脂肪換算では 7.0~81 pg-TEQ/g fat (平均 : 47.5 pg-TEQ/g fat) であった。湿重量換算の総 TEQ では、地点間にかかなりの濃度差が認められ、濃度が低いリモート地 3 地点を除いても、地点間で最大 4 倍の差があった。ただ、ダイオキシンなどの疎水性化学物質は脂肪中に蓄積するため、体内濃度の比較に当たっては通常脂肪換算濃度が用いられる。そこで、脂肪換算の総 TEQ で比較すると、リモート地 3 地点が有意に低濃度 (他地点の約 20%) であるものの、11 地点間での差は湿重量換算濃度ほどではなくなり、大都市、中小都市および農業地域というグループによる差は無いことが確認された。

本研究の目的は、廃棄物処理において焼却主体の日本と埋め立てが主の韓国との間で、フナのダイオキシン類濃度に差があるかを調べるものである。そこで、焼却の影響が少ないと考えられるリモートを除いた 11 地点の平均濃度を求めた。11 地点の平均濃度及びその 95% 信頼区間は、湿重量換算が 0.69pg-TEQ/g wet wt, 0.52~0.85 pg-TEQ/g wet, 脂肪換算が 57.3pg-TEQ/g fat wt, 47.9~66.7 pg-TEQ/g fat であった。

紫川では産卵期の春にもオス・メスを採取して別々に分析したが、それらの濃度は秋期調査に比べて高濃度であった。採集個体数が、春期はオス 10 匹, メス 20 匹と秋期の 30 個体に比べ少なく、代表性に若干検討の余地があるものの、春期が高濃度であったのは、採集時期による差と考えた方が適切と思われる。今後は、時期により一定の傾向があるのか、または生息環境 (水中濃度) の差によるものか検討の必要がある。

表 3 調査地点毎の TEQ 濃度

Item	Area	pg-TEQ/g wet wt			pg-TEQ/g fat wt		
		Mean	SD	Interval estimation of mean (95%CL)	Mean	SD	Interval estimation of mean (95%CL)
PCDD	All	0.19	0.16	0.098-0.28	15.2	10.1	9.4-21.1
	Except remote	0.23	0.16	0.13-0.34	18.3	9.2	12.2-24.5
PCDF	All	0.074	0.045	0.048-0.100	6.2	3.3	4.3-8.1
	Except remote	0.089	0.038	0.062-0.11	7.4	2.7	5.6-9.2
Co-PCB	All	0.3	0.16	0.21-0.39	26	13.9	18.0-34.0
	Except remote	0.36	0.1	0.30-0.43	31.6	9.5	25.2-38.0
Total	All	0.57	0.32	0.38-0.75	47.5	23.1	34.1-60.8
	Except remote	0.69	0.25	0.52-0.85	57.3	14	47.9-66.7

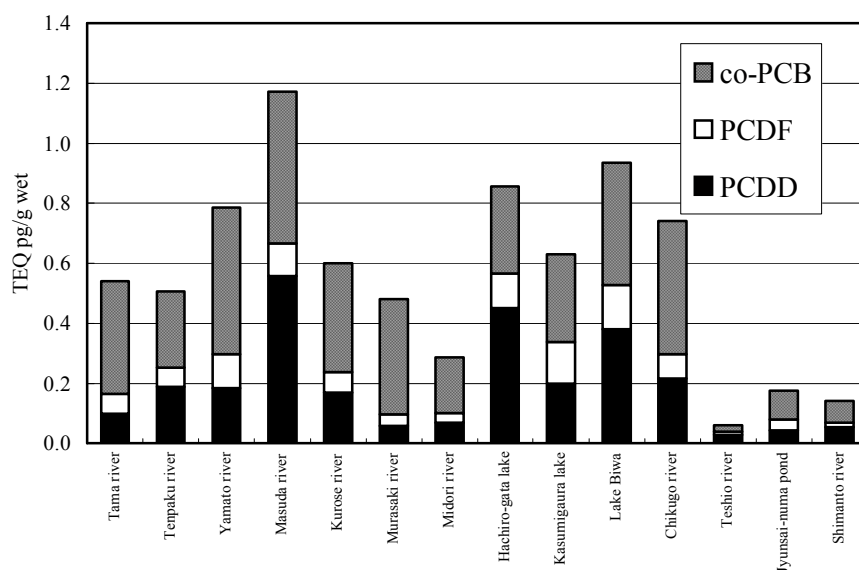


図 1-1 調査地点毎の TEQ 濃度 (湿重量換算)

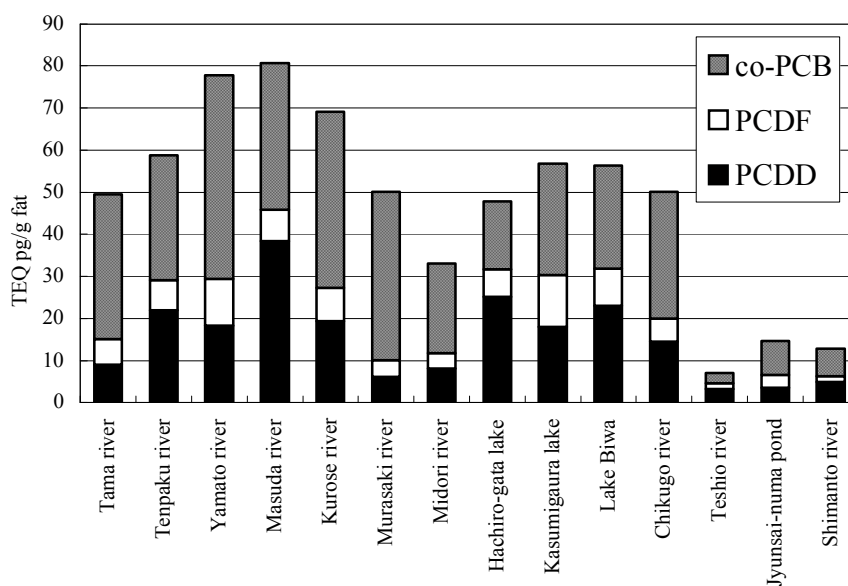


図 1-2 調査地点毎の TEQ 濃度 (脂肪換算)

3) Co-PCB の総 TEQ 濃度に占める比率

Co-PCB が総ダイオキシン類 TEQ 濃度に占める比率は、海産魚では約 70%であり、環境庁が調査したコイでは約 55%であった。ギンブナの調査結果（図 2 参照）も若干の地域差はあるものの、コイの結果と良く一致しており、雑食性の淡水魚の Co-PCB の総 TEQ に占める割合は、海産魚に比べて幾分低いことが分かった。なお、後述するブラックバスでは、黒瀬川が 58%とギンブナ（60%）とほぼ同一であったものの、霞ヶ浦では 74%とギンブナの 47%に比べかなり高い値を示した。この理由については、後述する。

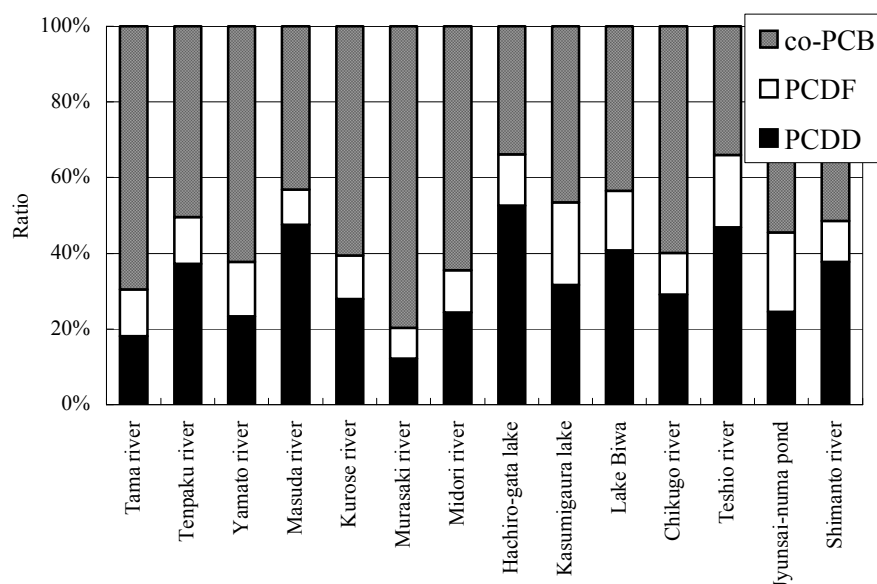


図 2 調査地点毎の TEQ の構成比

4) 地域毎の PCDD, PCDF 及び Co-PCB の構成比

地域毎の PCDD/DF のホモログ構成比を図 3 に示す。大都市において 5 塩素化フラン (P5CDF) の比率が大きく、八郎潟や琵琶湖などの農業地域では、4 塩素化ダイオキシン (T4CDD) の占める割合が高い。次に、T4CDD のコンジェナー構成比を図 4 に示すが、CNP の不純物として含まれていた 1,3,6,8-T4CDD が、大都市 3 地点と北海道の 2 地点及び黒瀬川を除く 8 地点で 80%以上を占めていた。特に、農業地帯の八郎潟、琵琶湖及び霞ヶ浦では、95%以上であり、CNP の影響を強く受けていることが示唆された。以上から、PCDD/DF の構成比は、発生源に影響をよく反映し、大都市では燃焼由来が、また農業地帯では過去に使用されていた除草剤由来のダイオキシン類の影響を強く受けていることが確認された。なお、1,3,6,8-T4CDD と共に CNP に含まれていることが報告¹¹⁾されている 1,3,7,9-T4CDD の比率は、全地点で非常に小さかったが、これは代謝を受けたためと考えられた。

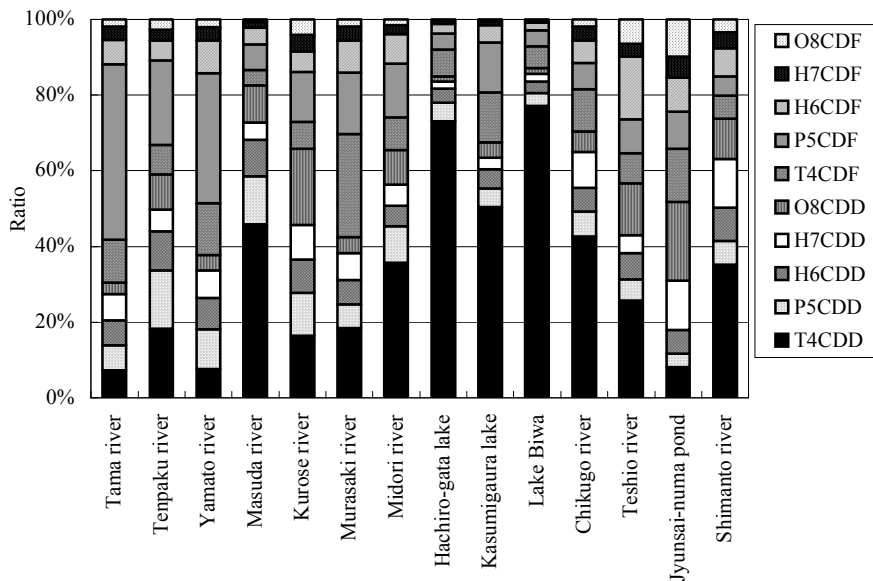


図3 調査地点毎のPCDD/DF ホモログ構成比

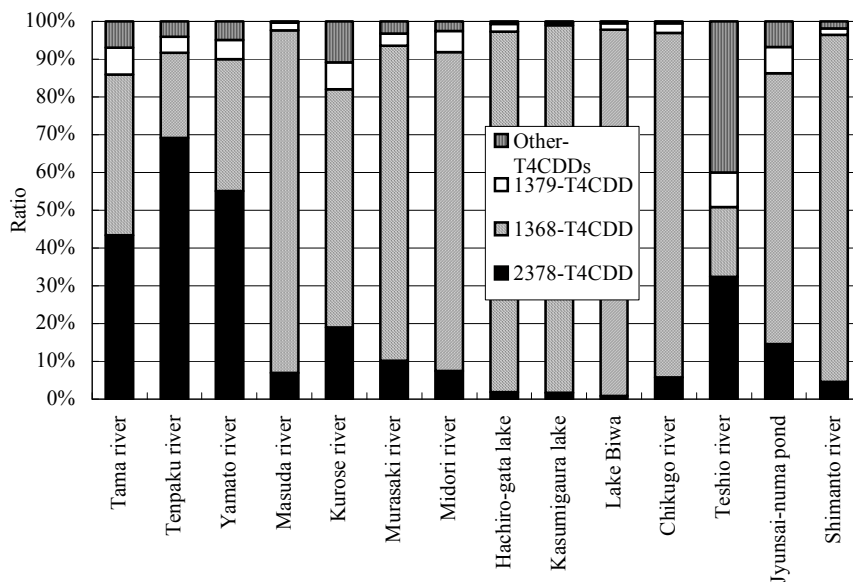


図4 調査地点毎のT4CDD コンジェナー構成比

次に、PCDD 及び PCDF の異性体構成を規準化し、クラスター分析により調査地点のグループ化を行った。その結果を図 5 に示すが、PCDD では調査地点は4分類された。第 1 は、八郎瀉や琵琶湖などであり、CNP の影響を強く受けている地域である。第 2 は大都市河川の多摩川、大和川及び天白川であり、燃焼由来の汚染を受けている地点である。四万十川、筑後川及び紫川などは両者の中間であり、CNP と燃焼の影響を共に受けている地域を表していると思なされた。ジュンサイ沼や天塩川は、それら3分類とは異なるグループに分類された。

PCDF の樹状図でも調査地点は4グループに分類されたが、各グループ内の地点は若干PCDD とは異なっていた。これは、PCDD の分類が主に除草剤の影響を反映し、PCDF の場合は燃焼由来の影響をより強く受けているためである。

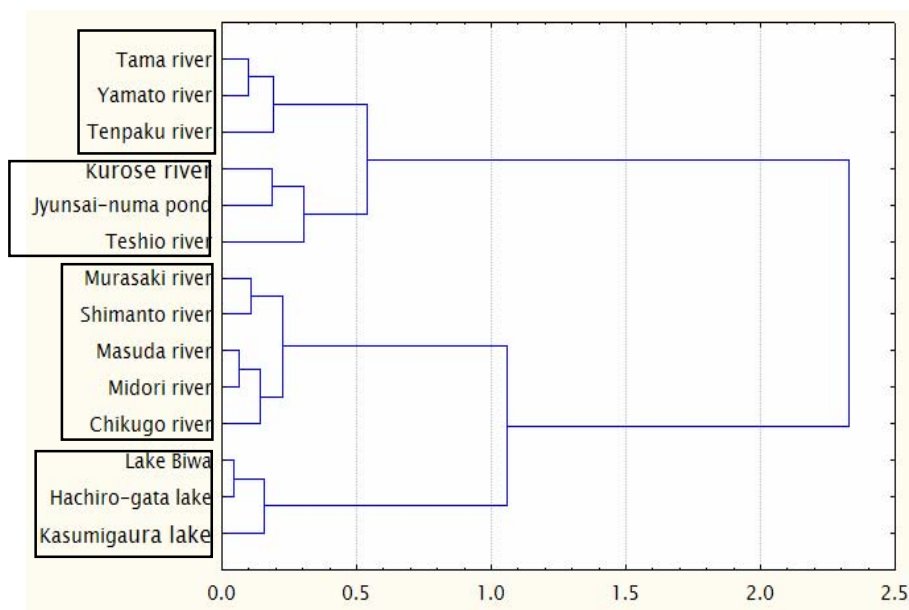


図 5-1 PCDD のクラスター分析樹状図 (ユークリッド距離, ウォード法)

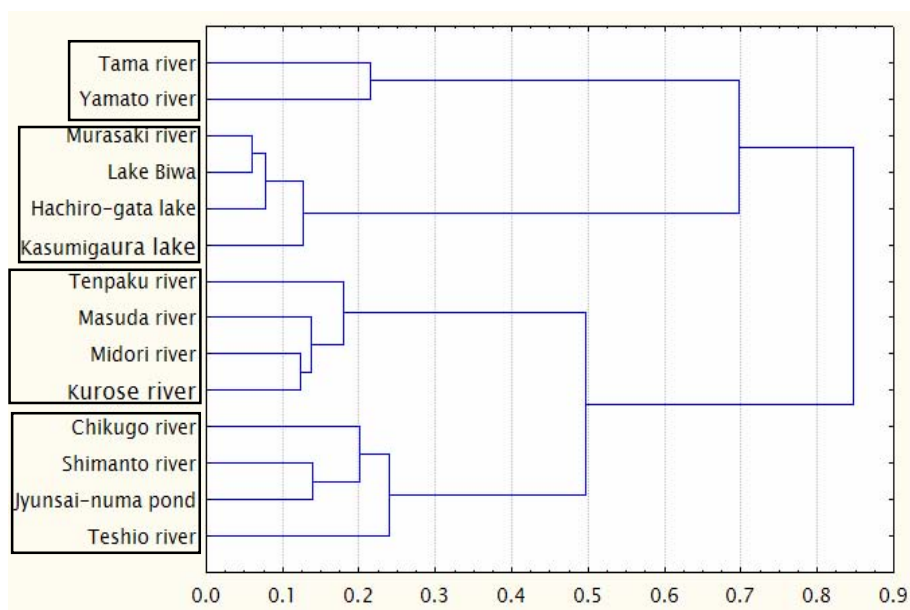


図 5-2 PCDF のクラスター分析樹状図 (ユークリッド距離, ウォード法)

一方、PCDD や PCDF と異なり Co-PCB は、図 6 に示すように大きく 2 グループに分類された。北海道の 2 地点と黒瀬川は、PCB 製品のカネクロール(KC)300~600 の混合物である KC-Mix と同一のグループに入り、他の 11 地点は KC-400 と KC-500 と同グループに分類された。このことは、PCB の沸点が PCDD/DF と比べて低く、製品由来の PCB 汚染が全国的に広がっていることを示したものである。また、濃度レベルも、リモート地域の 3 地点が他地域と比べ低かったものの、大都市、中小都市、農業地帯間には大きな差が認められなかった。

リモート地域に分類した 3 地点の濃度はほぼ同一であったが、北海道の 2 地点と四万十川の異性体構成比には違いがあり、ジュンサイ沼や天塩川では高塩素化体の比率が高かった(図 7 参照)。同様の傾向は、PCDD 及び PCDF でも見られており、これが他地点との類似度を低下させる原因の 1 つとなっている。なぜ沸点が高く移動しにくい高塩素化体が蓄積し

ているのか、この理由についてさらに検討が必要である。

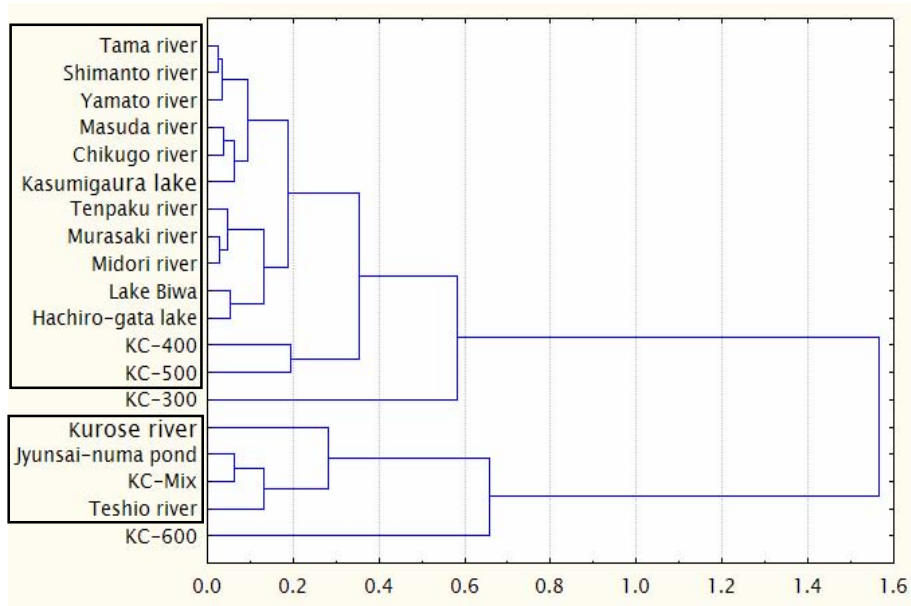


図 6 Co-PCB のクラスター分析樹状図 (ユークリッド距離, ウォード法)

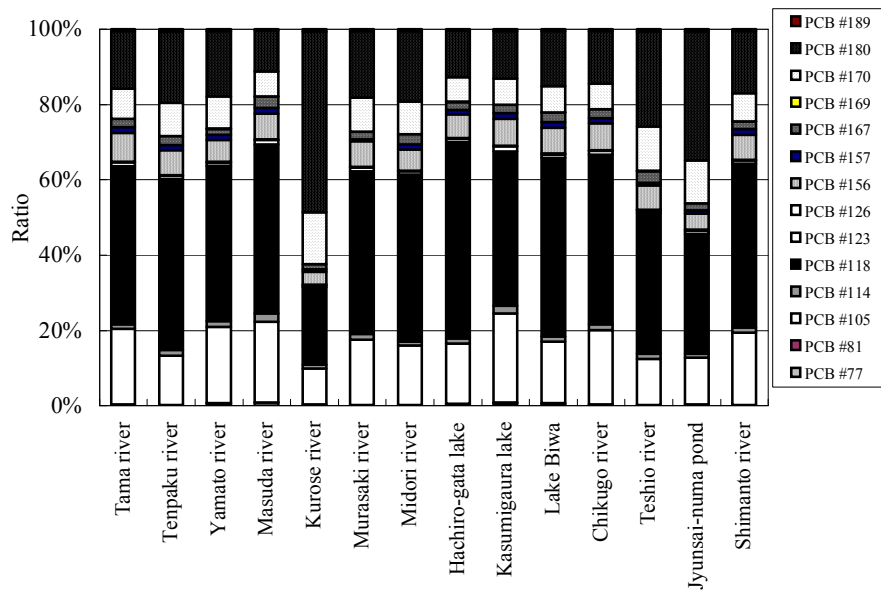


図 7 調査地域毎の Co-PCB の異性体構成比

5) ダイオキシン類濃度の性差及び卵への移行

繁殖期のオス、メス及びその卵のダイオキシン類濃度を表 4 に示す。表に示したようにオスの体内濃度がメスに比べて高く、他の卵生動物と同様に母体から卵へのダイオキシン類の移行が原因で性差が生じていることが確認された。また、分析した筋肉部の濃度が体全体の濃度と同一と仮定して、産卵によるダイオキシン類の移行を検討した結果、母体中の 21% が 1 回の産卵で卵に移行していることが明らかとなった。毎年産卵する魚は、体内の一部の脂肪しか卵の形成に利用しないため⁵⁾、フナの移行率も妥当な値と考えられる。

表4 繁殖期のダイオキシン類濃度の性差

性	TEQ pg/g wet wt	TEQ pg/g fat wt	メスを1としたときの比, fat wt
オス	1.21	83.7	1.23
メス	0.77	68.0	1.00
卵	1.95	40.1	0.59

次に、異性体毎の卵と母体筋肉との濃度比 (EMR_L, 脂肪換算値) を図8に示す。EMR_Lは、平均で筋肉の0.59であった。母体から卵への移行は、フガシティー(平衡)モデルによることが知られており^{4,5)}、完全に平衡ならばEMR_Lは1.0となる。フナの場合、この比は0.59と1.0より小さいものの、基本的にフガシティーモデルに従って母体から卵へダイオキシン類が移行していることが確認された。さらに、カエル¹²⁾や一部の魚⁵⁾では、オクタノール・水分配係数(Kow)が大きな物質ほど、EMR_Lが小さくなる傾向が報告されている。しかし、フナの場合PCDDで若干その傾向が見られるものの、全体としてKowとEMR_L間に明確な傾向は見られなかった。この結果はコイと同様⁵⁾であり、コイとフナが近縁種であることを踏まえると、卵の形成機構がKowとEMR_L間の関係に影響を与えている可能性がある。即ち、カエルのように卵の形成に体内に蓄積した脂肪を利用するのではなく、主に餌の脂肪で卵を形成しているため、母体と卵に均一に化学物質が移行してKowとEMR_L間に有意な関係が認められなかったと考えられる。

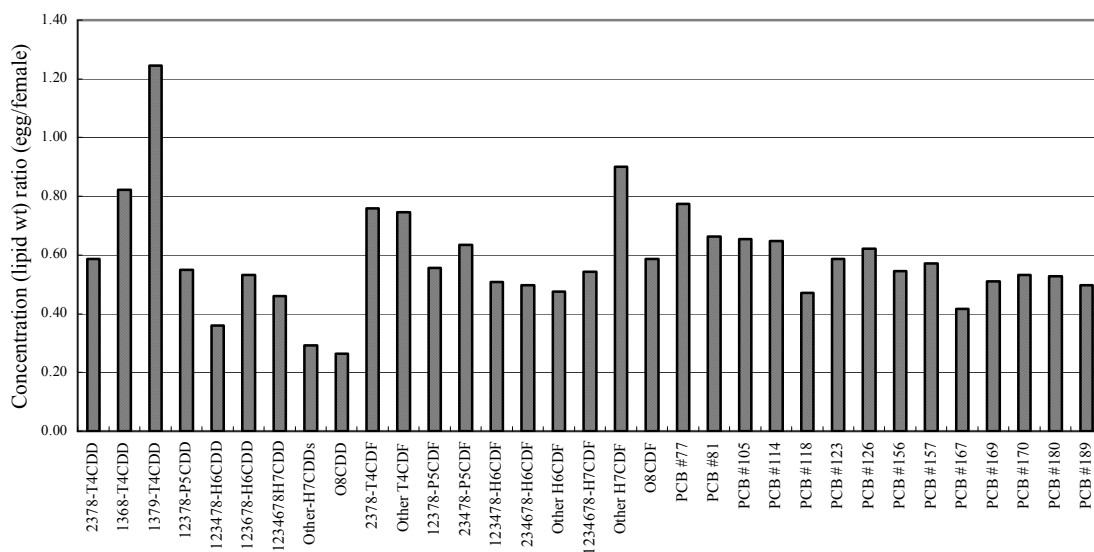


図8 異性体毎の卵と母体の濃度比

6) 底質からギンブナへの生物濃縮 (ギンブナの底質-生物蓄積係数 (BSAF))

疎水性化学物質の水生生物体内濃度 (脂肪換算) と生息地の底質中濃度 (有機物換算) の間には、平衡関係が成立することが知られており⁶⁾、底質-生物蓄積係数 (BSAF) として報告されている。東京湾のスズキのBSAFについて調べた報告⁸⁾では、Co-PCBのBSAFが22~283と、PCDD/DFの0.002~12に比較して大きかった。また、PCDD/DFでは、2378-体が非2378-体に比べてBSAFの値が大きく、より蓄積されやすいこと、また2378-体間で

は塩素数の少ない異性体ほど BSAF が大きくなることが確認されている。一方, Co-PCB では塩素数による BSAF の差はあまり無いものの, モノオルソ体の BSAF がノンオルソに比べて1桁大きいことも確認されている。

ギンブナと底質のダイキシン類濃度を用いて BSAF (底質-生物蓄積係数) を求めた。その結果を図 9 に示す。PCDD/DF の BSAF は 2378-体が 0.0018~1.7 (平均: 0.31) で塩素数の増加に伴い減少する傾向が見られたが, 非 2378-体では 0.0018~0.021 (平均: 0.011) と低く, 塩素数による差は見られなかった。一方, Co-PCB の BSAF は 1.6~26 (平均: 18) と PCDD/DF と比べて高く, またノンオルソ体に比べてモノオルソ体の BSAF が高いが, 塩素数に伴う差は見られなかった。以上の結果は, BSAF の値が一桁程度低いものの, 東京湾のスズキで見られた結果⁸⁾と同様であった。これらから, 魚類のダイオキシン類蓄積においては, PCDD と PCDF では 2378-体が生物濃縮をするものの, 非 2378-体は代謝されやすく生物濃縮されない。また, 2378-体では高塩素体ほど生物濃縮されにくい。Co-PCB では PCDD/DF と比べて容易に生物濃縮され, それが Co-PCB の TEQ が総 TEQ に占める割合が大きいことの理由であり, 栄養段階の高い種ほどその傾向が強くなる。

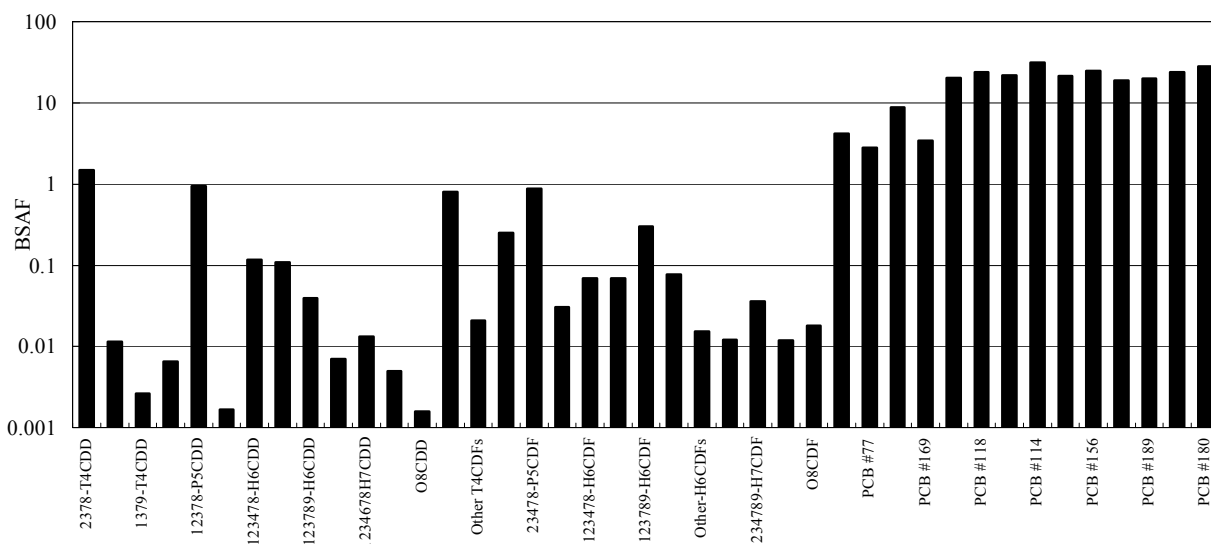


図 9 ギンブナの底質-生物蓄積係数(BSAF)

7) ブラックバスとの体内濃度の比較

脂肪に蓄積される疎水性化学物質は, 食物連鎖の栄養段階が上がるほど体内濃度が上昇するとされ, 栄養段階の上位生物への影響が懸念されている。しかし, 前述したように PCDD/DF など分子量の大きい物質はその様な関係がないとの報告もある⁸⁾。そこで, 広島黒瀬川と茨城霞ヶ浦において, 栄養段階がギンブナより上位に位置すると考えられるブラックバス(*Micropterus salmoides salmoides*)を採捕して分析した。また, 食物連鎖の構造解析に用いられる窒素と炭素の安定同位体存在比を両種について測定し, これらの結果から, ダイオキシン類の淡水食物連鎖内での挙動を検討した。両種のダイオキシン類の脂肪換算濃度比を表 5 及び図 10 に, 安定同位体の存在比 ($\delta^{15}\text{N}$ 及び $\delta^{13}\text{C}$) を図 11 に示す。両種の脂肪換算濃度に有意な差が認められたのは, 霞ヶ浦の Co-PCB だけであった。東京湾に生息する水生生物を対象にダイオキシン類の生物蓄積を調査した結果⁸⁾においては, PCDD/DF の総濃度は食物連鎖の上位に行くほど低下 (但し, TEQ 濃度は若干上昇) し, 逆に Co-PCB は栄養段階の上昇に伴い総濃度も TEQ 濃度も上がることが報告されている。本調査では霞ヶ浦

の結果が同様な傾向を示したが、黒瀬川では Co-PCB の濃度上昇も見られなかった。

摂餌に伴う重同位体濃縮は、多くの動物種で $\delta^{15}\text{N}=3\text{‰}$ 、 $\delta^{13}\text{C}=1.5\text{‰}$ 程度であることが報告されている¹³⁾。霞ヶ浦の場合、両種の $\delta^{15}\text{N}$ はほぼ同一で、 $\delta^{13}\text{C}$ の結果はギンブナが高かった。この結果から、両種の栄養段階はほぼ同一であるものの、両種食物連鎖系統に違いがあることが推定された。即ち、一次生産者の $\delta^{13}\text{C}$ が異なる場合、それを餌資源とする食物連鎖系では一定の分布範囲に保たれるため、両種食物連鎖系統が異なっていると判断できるからである。一方、諏訪湖の食物連鎖に関する研究では、 $\delta^{13}\text{C}$ の大きな季節変動のために栄養段階に伴う濃縮解析が困難であり、また $\delta^{15}\text{N}$ も季節変動するため補食関係を定性的に判断するのにとどまったことが報告されている¹⁴⁾。この様に、湖沼の食物連鎖網での安定同位体比にはかなりの変動があり、Co-PCB 蓄積量の差と安定同位体比の関連については、今後さらに検討が必要である。

黒瀬川では、ブラックバスの $\delta^{15}\text{N}$ はギンブナに比べ栄養段階が1段高い値を示したが、 $\delta^{13}\text{C}$ の値には差がなかった。しかし、両種の Co-PCB の体内濃度には差がなく、 $\delta^{15}\text{N}$ の結果と一致しなかった。これについても今後検討が必要であるが、霞ヶ浦同様安定同位体比の変動などの影響を受けて、 $\delta^{15}\text{N}$ の差が栄養段階を反映していない可能性もある。いずれにしても、淡水生態系において安定同位体比を用いた栄養段階の把握には、それらの変動を考慮した詳細な調査が必要であるのに対し、Co-PCB の体内濃度は変動が少なく、Co-PCB が食物連鎖構造の解析に有効な指標となる可能性が示唆された。

表5 ブラックバスとギンブナの脂肪換算濃度比 (バス/フナ)

地点	PCDD	PCDF	Co-PCB
黒瀬川	1.39	1.50	0.75
霞ヶ浦	2.43	1.05	4.05

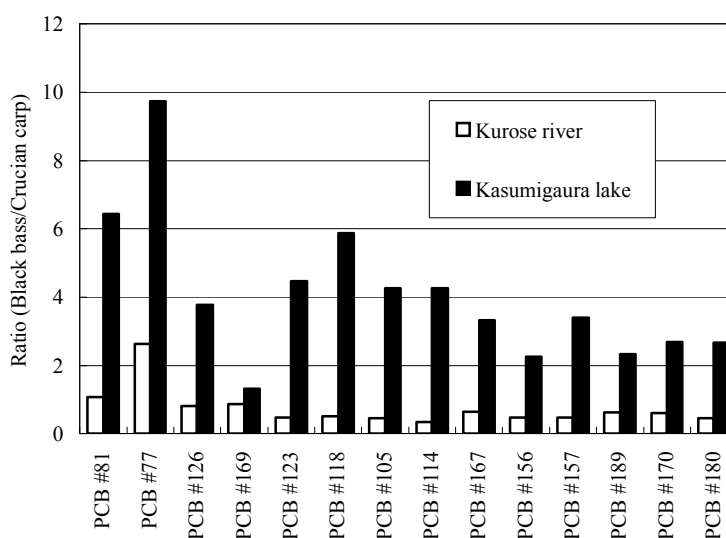


図10 ブラックバスとギンブナの Co-PCB の脂肪換算濃度比 (バス/フナ)

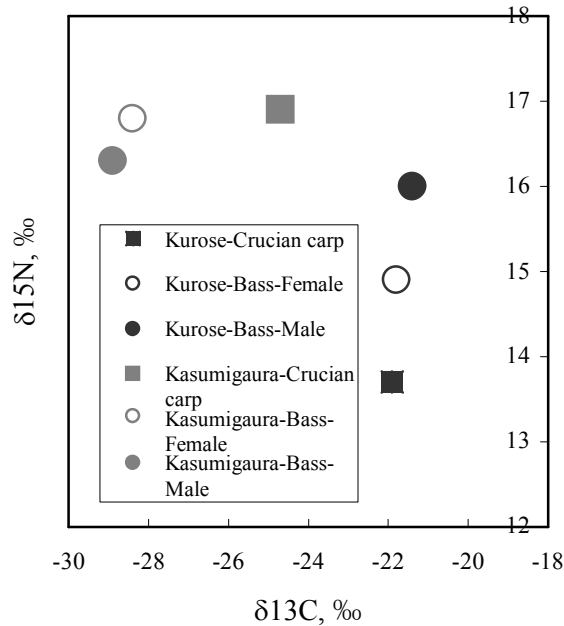


図 11 ギンブナとブラックバスの安定同位対比分布図

5 結論

- 1) ギンブナのダイオキシン類の蓄積量は、リモート地が他の約 1/4 と有意に低く、それ以外の 11 地点の蓄積量には大きな差はなかった。リモート 3 地点を除く 11 地点における秋期の平均濃度及びその 95%信頼区間は、湿重量換算が 0.69pg-TEQ/g wet, 0.52~0.85 pg-TEQ/g wet, 脂肪換算が 57.3pg-TEQ/g fat, 47.9~66.7 pg-TEQ/g fat であった。
- 2) リモート地を除くと地点間での蓄積量に大きな差はなかったが、異性体構成比には大きな違いが見られ、PCDD の構成比から除草剤由来型, 燃烧由来型, 両者の中間型及びリモート型の 4 分類された。また, リモート地点でも, 寒冷地の異性体パターンは, PCDD のみでなく PCDF 及び Co-PCB も他地域と異なっていた。
- 3) Co-PCB の異性体構成比は, 全地点で PCB 製品由来の影響が強く見られ, 寒冷地のリモート 2 地点と黒瀬川が KC600 に, それ以外は KC-400 及び KC-500 と非常によく類似していた。
- 4) ギンブナでは 1,3,6,8- T4CDD に比べ, 1,3,7,9-T4CDD が代謝され易いことが確認された。
- 5) 繁殖時に母体蓄積量の約 20%が卵へ移行し, 体内濃度に性差 (オス>メス) が認められた。また, 産卵期 (春) と秋期では, 産卵期の体内濃度が秋期に比較して高かった。
- 6) ギンブナの底質-生物蓄積係数 (BSAF) は, 2378-体 PCDD/DF が非 2378-体に比べて高く, また塩素数の増加に伴い減少した。一方, Co-PCB の BSAF は PCDD/DF と比べて高く, またノンオルソ体に比べてモノオルソ体の BSAF が高かった。これらの結果は, 東京湾のスズキと同様同様であったが, ギンブナの BSAF はスズキに比べ約一桁低い値であった。
- 7) 2 地点においてブラックバスも調査して蓄積量を比較したが, バスの蓄積量が大きかったのは 1 地点の Co-PCB だけであった。

謝辞

ギンブナの採捕に関して以下の方々を協力をお願いいたします。記して感謝いたします。

北海道大学 後藤 晃氏, 北海道環境科学研究センター 岩田 理樹氏, 秋田県環境セン

ター 齊藤 勝美氏, 東京都環境科学研究所 佐々木 裕子氏, 大阪市立環境科学研究所 福嶋 実氏, 川井 信子氏, 高知県環境研究センター 門田 治幸氏, 福岡県保健環境研究所 馬場 義輝氏

参考文献

- 1) Y. Yao, S. Masunaga, H. Takeda, and J. Nakanishi, 2002. Identification of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, and coplanar polychlorinated biphenyl sources in Tokyo bay, Japan, *Environ. Toxicol. Chem.*, **21**, 991-998.
- 2) S. Masunaga, Y. Yao, I. Ogura, S. Nakai, Y. Kanai, M. Yamamuro, and J. Nakanishi, 1999. Historical contribution of different sources to environmental dioxin pollution estimated from the Lake Shinji sediment core, *Organohalogen Compounds*, **43**, 383-386.
- 3) 門上 希和夫, 2003. 魚介類におけるダイオキシン類蓄積量の比較, 平成 14 年度内分泌攪乱化学物質問題に関する日韓共同研究報告書.
- 4) Kleinow, K., Baker, J., Nichols, J., Gobas, F., Parkerton, T., Muir, D., Monteverdi, G., Mastrodone, P., 1999. Exposure, uptake, and disposition of chemicals in reproduction and developmental stage of selected oviparous vertebrates. In: Di Giulio, R.T., Tillitt, D.E. (Eds.). Reproductive and developmental effects of contaminants in oviparous vertebrates. SETAC Press, Pensacola, FL, USA, pp. 9-111.
- 5) Russell, R.W., Gobas, F.A.P.C., Haffner, G.D., 1999. Maternal transfer and in ovo exposure of organochlorines in oviparous organisms: A model and field verification. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 416-420.
- 6) K. Kannan, Clam-sediment accumulation factors for polychlorinated biphenyls congeners at a contaminated estuarine marsh, *Toxicol. Environ. Chem.*, **68**, 159-167, 1999.
- 7) 内藤航, 東京湾の水棲生物におけるダイオキシン類の生物蓄積, 海洋と生物, 26, 427-433, 2004.
- 8) W. Naito, J. Jin, Y. S. Kang, M. Yamamuro, S. Masunaga, J. Nakanishi, *Chemosphere*, **53**, 347-362, 2003.
- 9) 日本の淡水魚, 1989, 山と溪谷社, 東京.
- 1 0) Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., Brunstrom, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., Rolaf van Leeuwen, F.X., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., Zacharewski, T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environ. Health. Perspect.* **106**, 775-792.
- 1 1) S. Masunaga, and J. Nakanishi, 1999. Dioxin impurities in old Japanese agrochemical formulations, *Organohalogen Compounds*, **41**, 41-44.
- 1 2) K. Kadokami, M. Takeishi, M. Kuramoto, Y. Ono, Maternal transfer of organochlorine pesticides, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and coplanar polychlorinated biphenyls in frogs to their eggs, *Chemosphere*, **57**, pp383-389, 2004.
- 1 3) 南川雅男, 安定同位体比による水圏生態系構造の解明, 水環境学会誌, 20, 296-300, 1997.
- 1 4) 山田圭裕, 吉岡宗仁, 水域生態系における安定同位体解析, 日本生態学会誌, 49, pp39-45, 1999.

