

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

(3) 底泥をめぐる食物連鎖による底泥堆積有害化学物質の底魚類への蓄積過程に関する研究

研究代表者 水産庁中央水産研究所 山田 久

水産庁中央水産研究所 環境保全部 水質化学研究室 山田 久・池田久美子・小山次朗  
水産庁日本海区水産研究所 資源管理部 底魚資源研究室 南 卓志  
(委託先) 大阪市立環境科学研究所 生活衛生課 福島 実・先山孝則

平成7-9年度の合計予算額 41,379千円  
(平成9年度予算額 12,573千円)

〔要旨〕 海域に流入した疎水性有害物質は懸濁物に吸着し、最終的には底泥に堆積する。底泥堆積有害物質は底層の食物連鎖を通して高次栄養段階の生物に移行・蓄積されると考えられるが、その詳細は不明である。現地調査による底泥と底魚類の有害化学物質濃度との関係の解析および食物連鎖構造と生物の有害化学物質濃度との関係の解析あるいは飼育実験による底泥中有害化学物質のイソゴカイへの移行・濃縮の実験的解析により検討し、以下のことが明らかになった。

東京湾、周防灘および七尾湾の底泥と底魚の有害化学物質濃度を測定し、濃縮率を試算すると、海域による濃縮率の顕著な差異は認められなく、底魚類の有害化学物質濃度は底泥に影響を強く受けていることが推察された。Co-PCB、TBTおよびTPTの底魚類への濃縮率は1以上であり、これらの有害化学物質はPCDDsとPCDFsとは異なり、底泥から底魚類に高濃度に蓄積されることが明らかになった。

七尾湾の現地調査において採集された生物の胃内容物や窒素同位体比から各種生物の栄養段階を解明するとともに、生物の有害化学物質濃度を測定し、食物連鎖を通じた蓄積を解析した。ダイオキシン類(PCDDsおよびPCDFs)と有機スズ化合物のTBTは食物連鎖を通して濃縮されなかったが、Co-PCBおよびTPTは高次栄養段階生物で高く、なかでも底泥から多毛類を経由する経路が重要な蓄積経路であることが示唆された。食物連鎖を通して蓄積される有害化学物質は、経口的に吸収されやすく、かつ、排泄され難い経口濃縮係数の大きい化学物質であることが明らかになった。食物連鎖を経由して濃縮されたCo-PCBおよびTPTは、イソゴカイの飼育実験において底泥からイソゴカイへの濃縮率も大きく、これらの有害化学物質が食物連鎖を経由して濃縮され易いことが実験的にも確認できた。

〔キーワード〕 生物濃縮 食物連鎖 有機スズ化合物 ダイオキシン類 コプラナーPCB

1. 序

海洋に流入した疎水性有害物質の多くは、懸濁物に吸着して存在し、最終的には底泥に堆積する。底泥堆積有害物質は、底泥の固相に吸着あるいは間隙水に溶存して存在する。間隙水の有害物質は拡散による底層水への再溶出により海水を経由して水生生物に移行・蓄積することが考えられる。一方、固相に吸着した有害物質は、表在性堆積物食者の底生生物による底泥表面のデトリタスの摂餌を通して底泥から直接底生生物に移行・蓄積し、食物連鎖を通して高次栄養段階

の生物に濃縮されることが危惧されている。疎水性有害化学物質は水溶解度が小さく、一般的に間隙水中の濃度は低いために間隙水から海水に溶出した後に水生生物に移行する蓄積経路より底泥固相に吸着した有害物質が直接移行・蓄積する経路が重要であることが推察される。しかし、底泥堆積有害物質の底生生物による取り込み・食物連鎖を通じた濃縮および海洋生態系に及ぼす影響は未解明であり、底泥堆積有害物質の管理と保全是今後の海洋環境保全の重要な課題である。

## 2. 研究の目的

海洋の食物連鎖は、プランクトンや魚類から構成される表層食物連鎖とベントスや底魚から構成される底層食物連鎖に区分される。底泥には種々の摂餌様式の底生生物が生息するが、多毛類に代表される表在性堆積物食者(底泥の中に生息し、底泥表面の有機物を餌として摂取する。)は、摂餌と同時に底泥を摂取し、有害物質を蓄積すると考えられる。一方、底生生物に蓄積された有害化学物質は、底生生物や各種の底魚類で構成される底層食物連鎖を経由して高次栄養段階の魚類に濃縮されると考えられる。これらの食物連鎖を通じた移行・蓄積過程は、log Powに代表されるような有害化学物質の物性に依存し、各種の有害物質により異なることが推察される。したがって、本研究では、1)底層食物連鎖構造の解析から研究対象生物の栄養段階や餌料の摂取経路を解明するとともに、2)各種生物の栄養段階と各種有害化学物質濃度との関係の解析および飼育実験による底泥から底生生物への濃縮機構の解明により食物連鎖を通じた生物濃縮の有害化学物質の種類による差異を明らかにした。これらの研究成果から底泥に堆積する有害化学物質の食物連鎖を通じた移行・蓄積の濃縮機構を実証し、さらに、海洋食物連鎖を通じた有害化学物質の循環における底泥の寄与を明らかにすることを目的とする。

## 3. 研究方法

平成7年度から9年度に研究対象水域の七尾湾で現地調査を行い、有害物質濃度測定用の海水や底泥、さらに、小型底曳き網漁船により底魚類を中心とした試験生物を採集した。試験生物の胃内容物の分析および<sup>15</sup>N濃度を指標にして食物連鎖構造を解析するとともに各種生物中の有害物質(有機スズ化合物(TBT, TPT)、ダイオキシン類(PCDDs, PCDFs)、コプラナーPCB(Co-PCB))濃度を測定し、生物の栄養段階と蓄積濃度との関係を解析して食物連鎖を通じた濃縮を解明した。また、表在性堆積物食者の代表種であるイソゴカイの飼育実験により底泥の有害化学物質の底生生物への移行・蓄積の有害物質の種類による差異を解明した。さらに、東京湾および瀬戸内海周防灘において底泥と底魚類の有害化学物質濃度を測定し、底魚類への有害化学物質の濃縮の海域による差異も併せて検討した。個々の実験方法は以下の通りである。

### (1) 小型底曳き網漁船による底魚類の採集

平成7年9月、8年9月および平成9年6月に実施し、試験魚を採集した。採集した試験魚は、有害化学物質および<sup>15</sup>Nの分析試料および胃内容物分析用試料に分類し、化学物質分析用試料は直ちに凍結し分析時まで-20℃で保存した。一方、胃内容物分析のための生物はホルマリンで固定して保存した。

### (2) 対照水域における調査

研究対象水域の七尾湾と比較するために東京湾と瀬戸内海周防灘でも底泥の有害化学物質の底生生物や底魚類への濃縮を調査した。底魚類として東京湾ではヒラメを、また、周防灘ではマコ

ガレイを漁業者から購入して分析した。また、東京湾では底生生物も採集し、底泥からの濃縮を検討した。

### (3) 海水および底泥の採集

魚類採集の調査と同時に図1に示す観測点で海水はバンドーン採水器で、また、底泥はスミスマッキンタイヤ型採泥器で採集した。有機スズ分析用海水は、濃塩酸を添加して酸性条件下で研究所まで運搬し、分析用試料とした。一方、底泥は氷冷して研究所まで運搬し、遠心分離(3000rpm、15分)により間隙水を除いた後に-20℃で分析時まで凍結保存した。ダイオキシン類の分析用海水試料は、採水後直ちにXAD-2樹脂を含有するカラムに通し、ダイオキシン類を樹脂に吸着させた。このXAD-2樹脂を氷冷して研究所まで運搬し、以後の分析を行った。

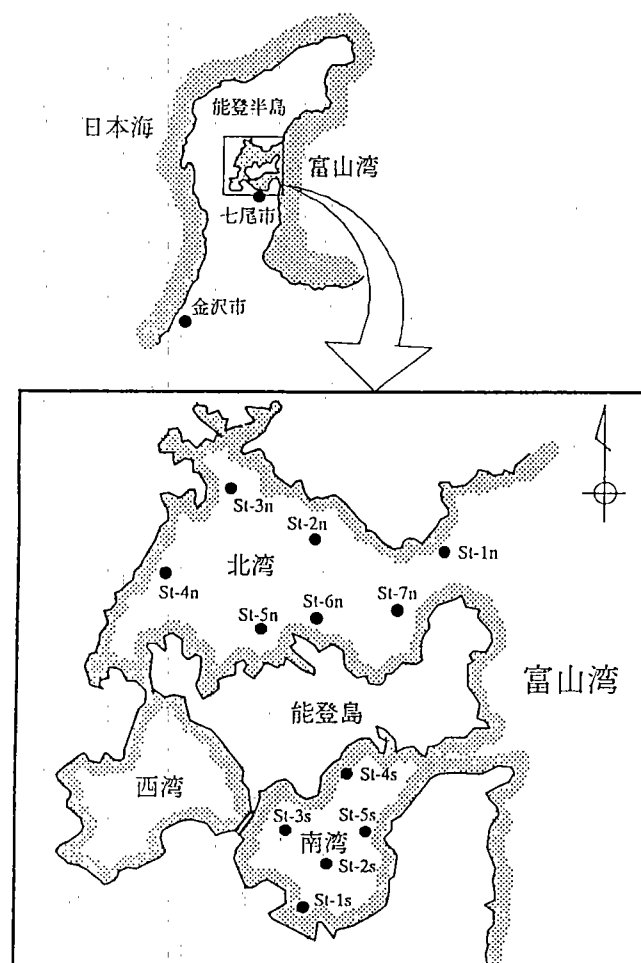


図1 七尾湾試料採集地点

### (4) 底生生物(イソゴカイ)の飼育実験

大阪湾で採集した汚染底泥に市販の建設用細砂を混合して適度なTBT濃度の人工的な底泥を作成し、3実験区(1)清浄な底質と清浄な海水で飼育(対照実験)、2)有害物質を含有する人工底泥と清浄な海水で飼育(底泥から蓄積)および3)清浄な底質とTBT含有海水で飼育(海水から蓄積))を作成し、図2に示したような飼育装置でイソゴカイを56日間飼育した。1日1回養魚用飼料(協和発

酵製、C-1000)を投与し、摂餌に伴って有害物質含有底泥も摂取させた。56日間の取り込み実験の終了後、イソゴカイを有害物質を含有しない底泥に移し、清浄な海水でさらに飼育し、イソゴカイからのTBTの排泄も調べた。

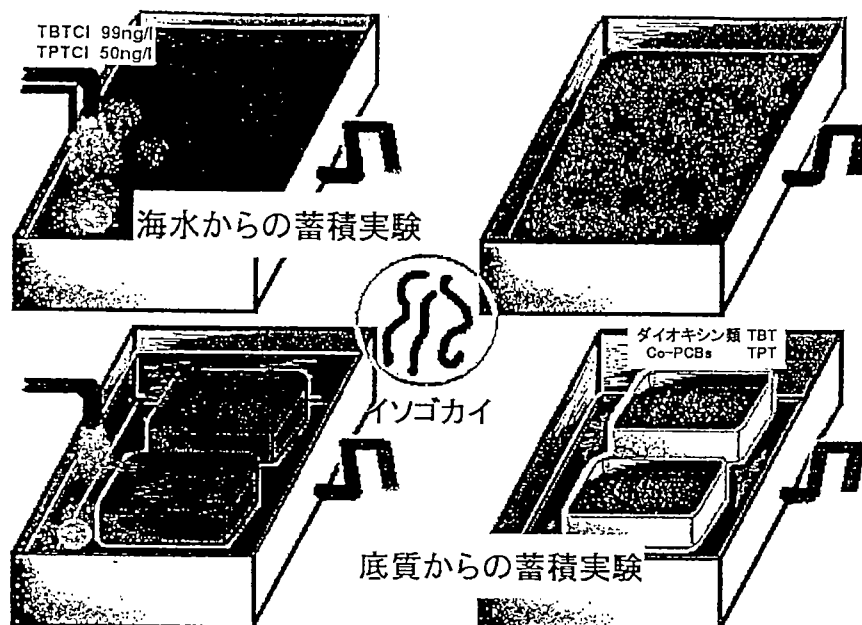


図2 イソゴカイの飼育実験装置

(5)  $^{15}\text{N}$ の分析

試料を凍結乾燥した後に粉碎した。この試料を元素分析計・安定同位体比質量分析計で分析し、和田の方法<sup>1)</sup>により標準窒素ガスの $^{15}\text{N}$ に対する増加率( $\delta^{15}\text{N}\%$ )として表示した。この分析は(財)日本食品分析センターに委託して行った。

(6) ダイオキシン類の分析

PCDDs、PCDFsおよびCo-PCBの分析は、「廃棄物処理におけるダイオキシン類測定分析マニュアル」(厚生省：1997年)に若干改良を加えた方法で行った。海水試料は、ダイオキシン類を吸着させて持ち帰ったXAD-2樹脂をアセトンとジクロロメタンで各24時間ソックスレー抽出を行った。それらの抽出液を合わせてヘキサンに置換した後、内部標準として $^{13}\text{C}$ 標識ダイオキシン類を加えて、硫酸洗浄とシリカゲルおよび活性炭カラム処理による精製・濃縮の後にガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で分析した。底泥試料は、試料50gを塩酸で処理し、吸引ろ過して残渣と液層に分離した。ろ液はジクロロメタンで抽出し、残渣は室温で乾燥させた後にトルエンで20時間ソックスレー抽出を行った。それらの抽出液を合わせてヘキサンに転溶した後に、海水試料と同様に精製と濃縮を行い、GC-MSで分析した。生物試料は、試料10~50gをホモジナイズし、1N水酸化カリウム/エタノール溶液でアルカリ分解を行った後に、ヘキサンで抽出した。抽出物を海水および底泥試料と同様に精製・濃縮した後にGC-MSで分析した。これらの分析フローの1例として生物試料の分析法を図3に示した。

(7) 有機スズ化合物の分析

海水のTBTおよびTPTは張野・福島の方法<sup>2)</sup>に従い、0.1%トロポロン含有ベンゼンで抽出した後

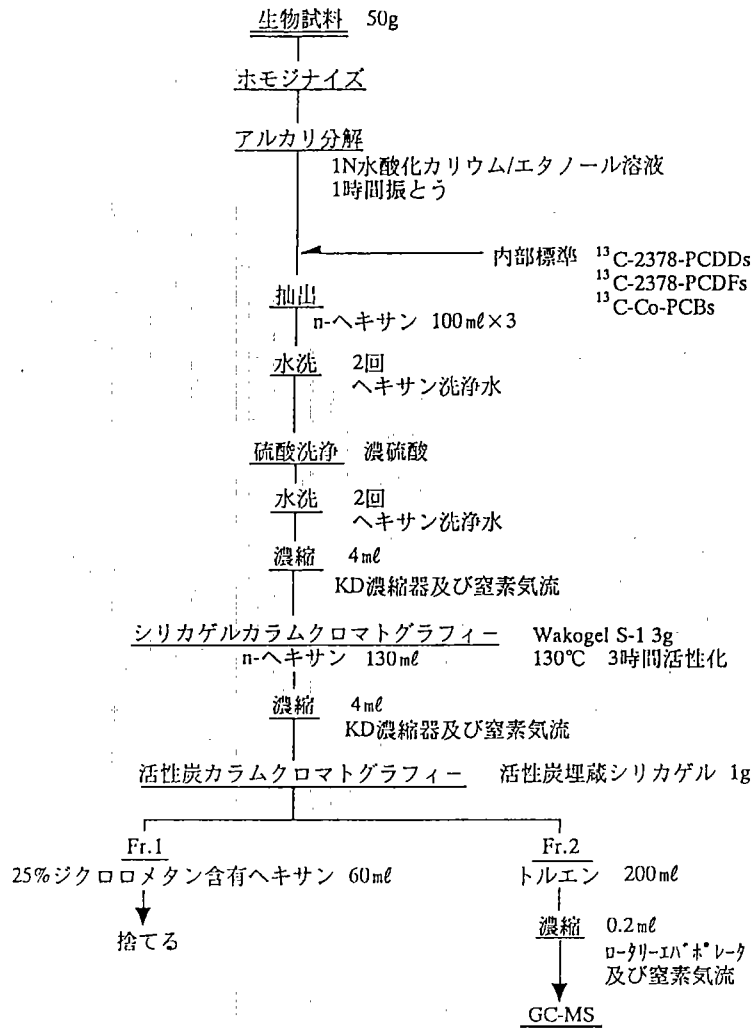


図3 生物試料中ダイオキシン類の分析操作フロー

に、*n*-プロピルマグネシウムブロミドでプロピル誘導体に変換してガスクロマトグラフで分析した。底泥および生物試料のTBTおよびTPTの分析は高見らの方法<sup>3)</sup>・<sup>4)</sup>に準拠して分析した。底泥および生物試料のTBTおよびTPTは1 N塩酸メタノールと酢酸エチルの混液(1:1 V/V)ホモジナイズして抽出した。このようにして抽出されたTBTおよびTPTは、高見らによって報告されている陰・陽イオン交換樹脂を用いて精製した後に、*n*-プロピルマグネシウムブロミドを添加し、プロピル誘導体に変換してガスクロマトグラフ用試料とした。生物試料の分析フローチャートを図4に示した。TBTおよびTPT化合物のプロピル誘導体は、キャピラリーカラム(Ultra-1、長さ: 25 m、直径: 0.32 mm、液相膜厚: 0.52 μm)を装備したFPD検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FPD)を用いて分離・定量した。

#### 4. 研究結果および考察

##### (1) 底魚類の有害化学物質濃度と底泥濃度との関係

東京湾、周防灘および七尾湾における底泥と底魚類のPCDDs、PCDFs、Co-PCB、TBTおよびTPT濃

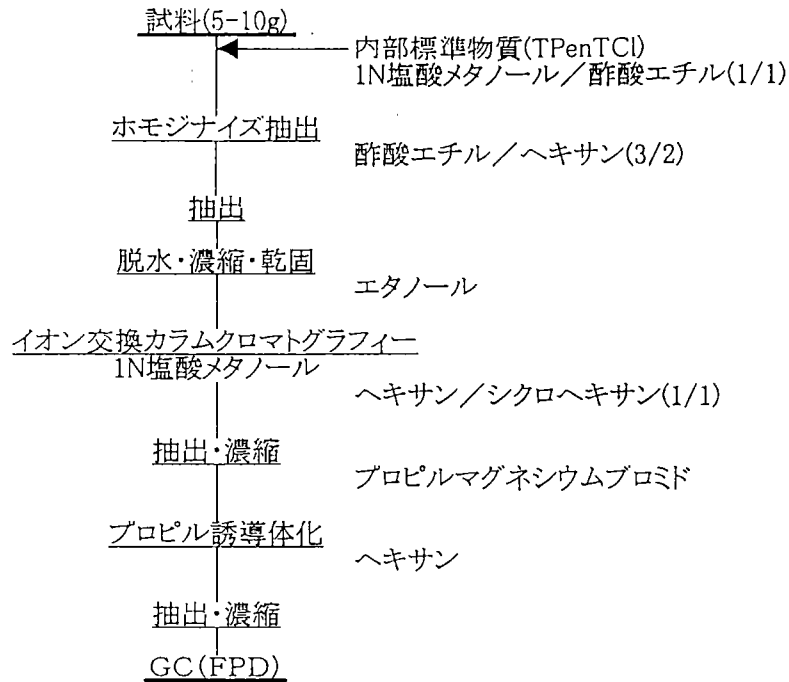


図4 生物試料中有機スズ化合物の分析操作フロー

表1 我が国沿岸水域における底質および底魚類の有害物質濃度と底泥からの濃縮率

有害物質	水域	底泥	底魚 <sup>*7</sup>	濃縮率
PCDDs <sup>*1</sup>		(TEQ pg/g dry)		
	東京湾	13.6 (8.8~21.0)	0.46 (nd~1.5)	0.03
	周防灘	3.9 (2.8~5.4)	nd	-
	七尾湾	3.7 (2.0~5.0)	0.64 <sup>*6</sup>	0.17
PCDFs <sup>*2</sup>		(TEQ pg/g dry)		
	東京湾	9.8 (4.9~15.0)	0.80(nd~1.30)	0.08
	周防灘	2.6 (2.1~3.5)	0.11(nd~0.32)	0.04
	七尾湾	2.9 (1.6~4.2)	1.8 <sup>*6</sup>	0.62
Co-PCB <sup>*3</sup>		(TEQ pg/g dry)		
	東京湾	1.94(0.62~3.80)	6.25(0.89~11.0)	3.22
	周防灘	0.26(0.21~0.31)	1.11(0.92~1.30)	4.27
	七尾湾	0.17(0.08~0.26)	4.0 <sup>*6</sup>	23.53
TBT <sup>*4</sup>		(ng/g dry)		
	東京湾	87.0	786 <sup>*6</sup>	9.03
	七尾湾	4.8	136 <sup>*6</sup>	28.33
TPT <sup>*5</sup>		(ng/g dry)		
	東京湾	18.0	384 <sup>*6</sup>	21.33
	七尾湾	1.1	15 <sup>*6</sup>	13.64

\*1: ポリ塩化ダイオキシン、\*2: ジベンゾフラン、\*3: コプラナー-PCB、  
 \*4: トリブチルスズ、\*5: トリフェニルスズ、\*6: 魚体全体を分析、  
 \*7: 周防灘の底魚はマコガレイであり、東京湾および七尾湾はヒラメである。  
 東京湾および周防灘の底魚のPCDDs、PCDFsおよびCo-PCBは可食部(筋肉)について分析した。

度を測定し、底泥の有害化学物質の底魚類への濃縮率を表1に示した。PCDDsでは、濃縮率は東京湾で0.03、周防灘では測定不能および七尾湾で0.17であった。七尾湾の底魚類のPCDDs濃度は、内臓を含む魚体全体について測定されたものであり、内臓のPCDDs濃度が高いために濃縮率も東京湾に比較して1オーダー高い値が得られた。東京湾、周防灘および七尾湾におけるPCDFsの濃縮率は、それぞれ、0.08、0.04および0.62であった。七尾湾の値はPCDDsと同様に2つの水域に比較して高いが、これは内臓を含んだ全魚体を測定したためである。これら2物質の濃縮率は1以下であり、底泥に堆積するPCDDsおよびPCDFsが底魚類に濃縮されないことが示唆される。

Co-PCBの濃縮率は、東京湾で3.22、周防灘で4.27および七尾湾で23.53であった。PCDDsおよびPCDFsと同様に七尾湾での底魚類は内臓を含む全魚体をまとめて分析したために、魚体中濃度が高くなり結果的に濃縮率が高くなったと推察される。有機スズ化合物のTBTの濃縮率は東京湾で9.03、七尾湾で28.33であった。一方、東京湾および七尾湾におけるTPTの濃縮率は、それぞれ、21.33および13.64であった。すなわち、Co-PCB、TBTおよびTPTの底魚類への濃縮率は1以上であり、これらの有害化学物質はPCDDsとPCDFsとは異なり、底泥から底魚類に高濃度に蓄積されることが明らかであった。

これらの濃縮率は測定部位の異なる七尾湾のPCDDs、PCDFsおよびCo-PCBのデータは別にすると、PCDDs、PCDFsおよびCo-PCBの濃縮率が東京湾および周防灘で顕著な差異は認められなかった。また、TBTおよびTPTの濃縮率の差異は東京湾と七尾湾では3倍に過ぎなかった。これらの結果から、底魚類の有害化学物質濃度は底泥の影響を強く受けていることが推察された。

## (2) 七尾湾の食物連鎖を通じた有害化学物質の蓄積

### ① 海水および底泥の有害化学物質濃度

七尾湾の南湾および北湾の海水および底泥のPCDDs、PCDFs、Co-PCB、TBTおよびTPTの濃度を表2に示した。南湾の海水のPCDDs、PCDFsおよびCo-PCB濃度は、それぞれ、4.3、0.45および1.3 pg/lであり、北湾に(PCDDs : 0.84、PCDFs : 0.49、Co-PCB : 0.50 pg/l)に較べると高い。海水のダイオキシン類やCo-PCB濃度は、これらの物質の水溶解度が非常に小さい<sup>5)</sup>ために海水に溶存せず、ほとんどが粒子に吸着して底泥に堆積するものと推察される。海水の濃度が非常に低いため、海水から鰓を通じた直接的な濃縮過程の水産生物中濃度に対する影響は小さく、水産生物のダイオキシン類やCo-PCBの大部分は経口的に濃縮したものと考えられる。

底泥のPCDDs、PCDFsおよびCo-PCBの濃度は南湾に比較して北湾では低く、約1/2であった。底泥のTBT濃度はダイオキシン類と同様に北湾では南湾に比較して低い、TPT濃度は南湾と北湾で大きな差異が認められなかった。

七尾湾のダイオキシン類についてその異性体組成を調べると、全ての地点の表層水および底泥試料から4塩化物の1368-TeCDDおよび1379-TeCDDが高濃度で検出された。また、表層海水および底質ともに毒性の強い2378-TeCDDは検出されないか、あるいは検出されても非常に低い濃度であった。これらの異性体組成から七尾湾のダイオキシン類の大部分は、過去に使用された水田除草剤のCNPやPCPに由来する<sup>6)、7)</sup>と考えられた。しかし、低濃度ではあるが、廃棄物焼却に由来するダイオキシン類も検出されるので、燃烧系に由来するダイオキシン類も少量ではあるが、七尾湾に供給されていることが明らかである。

魚類試料からダイオキシン類として、底質と同様に1368-TeCDDおよび1379-TeCDDが高濃度に検

表2 七尾湾の海水および底泥中の有害物質濃度

有害物質	海水		底泥		
	(pg/l)	(TEQ pg/l)	(pg/g dry)	(TEQ pg/g dry)	
南湾	PCDDs	4.3	0	3300(1700~6200)	6.6(2.9~11)
	PCDFs	0.45	0.023	240(160~410)	3.7(1.9~5.6)
	Co-PCB	1.3	0.00065	35(5.4~50.1)	0.30(0.14~0.54)
	(ng/l)		(ng/g dry)		
TBT	-		25.9(5.4~50.1)		
TPT	-		0.38(nd~1.13)		
北湾	PCDDs	0.84	0.00074	1700(970~2600)	3.7(2~5.5)
	PCDFs	0.49	0.015	150(81~230)	2.9(1.6~4.2)
	Co-PCB	0.50	0.0033	18(9.1~26)	0.17(0.082~0.26)
	(ng/l)		(ng/g dry)		
TBT	2.90(2.08~3.90)		4.8(1.8~9.0)		
TPT	nd		0.9(nd~1.1)		

出された。しかし、2378位に塩素置換した異性体が海水や底泥に較べて相対的に多く検出されており、これらの異性体が選択的に魚類に蓄積されているものと考えられる。

北湾海水のTBTおよびTPT濃度は、それぞれ、2.90 ng/lおよび 検出限界(0.25 ng/l)以下であった。したがって、水生生物のTPT濃度に対する海水からの直接濃縮の影響はPCDDsなどと同様に小さいと考えられる。

### ②七尾湾の食物連鎖構造

七尾湾において底曳き網の試験操業によって漁獲された魚類および甲殻類の胃内容物を分析した。各魚種の餌生物は、マダラ(未成魚)ではハゼ類やキシエビなどのエビ類、ヒラメでもハゼ類、エビ類、タマガンゾウビラメではキシエビなどのエビ類やハゼ類が主要なもので、これらの魚種は魚類・甲殻類食性であった。クサフグ、シロギスではアミ類や端脚類が主要な餌生物であり、小型甲殻類食性である。ヒイラギ、マコガレイ、ハゼ類では多毛類が主要な餌生物で、埋在性のベントス食性である。ハタタテヌメリやヨシエビ、キシエビでは甲殻類の破片や底泥が混じった破屑物が観察され、デトリタス食性と判定された。これらの結果から、図5に示した食物連鎖構造が示唆された。窒素同位体は、生物の捕食・被食の関係、すなわち経口的摂取の過程で次第に濃縮され、栄養段階の高い生物で同位体存在比が高くなることが明らかになっている。七尾湾で漁獲された魚類の $\delta^{15}\text{N}$ から推定された栄養段階は、胃内に検出される生物で推定した栄養段階を良く反映していることが明らかであり(図6)、図5に示した連鎖構造が妥当であると考えられる。

図5から明らかのように、七尾湾の魚類を中心とする食物連鎖は、1)ハタタテヌメリのように餌としてデトリタスと多毛類を摂取する魚類、2)ヒイラギやシロギスなどの主として多毛類を摂食する魚類(底質・多毛類系列魚類)、3)ハゼなどの端脚類やアミ類などの小型甲殻類を摂食する魚類(小型甲殻類系列魚類)、4)タマガンゾウビラメなどのエビなどの大型甲殻類と多毛類を摂食する魚類と5)ヒラメのように小型魚類(ハゼやハタタテヌメリ)および大型甲殻類を摂食する魚類(多毛類・大型小型甲殻類系列魚類)の大きく5つのグループに区分することができる。

### ③魚類の栄養段階と蓄積有害化学物質濃度との関係



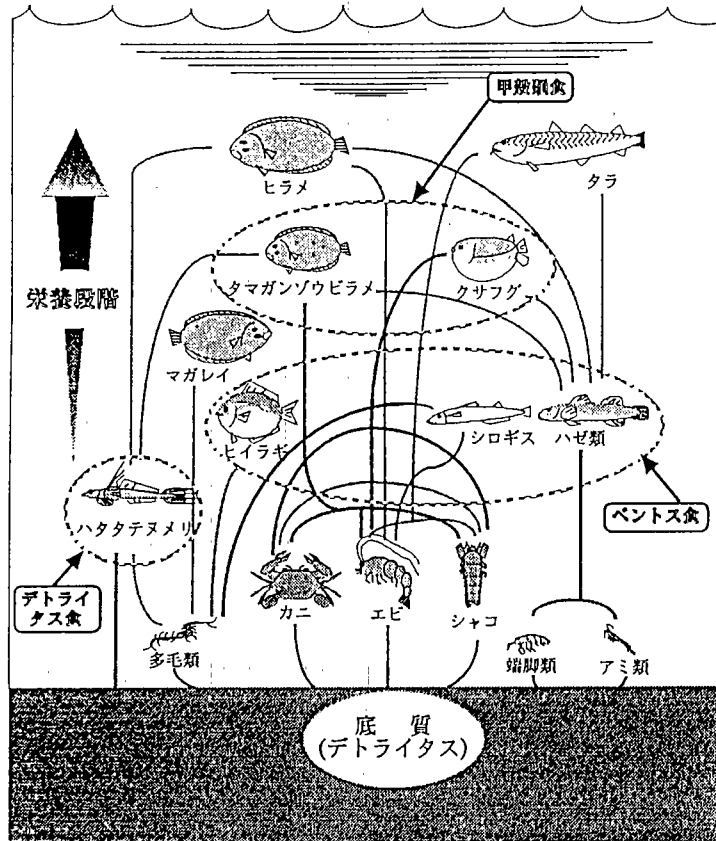


図5 胃内容物から推定した七尾湾における底層食物連鎖構造

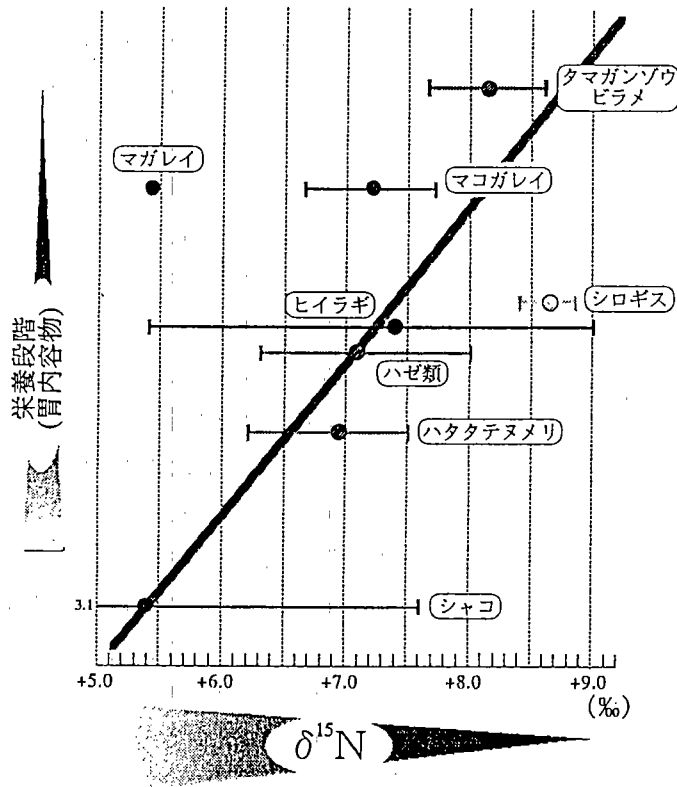


図6 胃内容物から推定した栄養段階と窒素同位体比の関係

ア ダイオキシン類およびコプラナー-PCB

窒素の同位体比と生物のダイオキシン類濃度(PCDDs + PCDFs)との関係を図7に示し、底層食物連鎖におけるダイオキシン類の蓄積傾向を比較した。一般に脂溶性の強い物質は食物連鎖を経由して上位の生物に濃縮される傾向を示すが、ダイオキシン類は栄養段階上位のものほど濃縮されるといった傾向を示さなかった。このことは、七尾湾で比較的高濃度で検出されたダイオキシン類が 1368-TeCDDおよび 1379-TeCDDが魚類により比較的速やかに代謝・排泄されること<sup>8)</sup>、および、一般に魚類によるダイオキシン類の経口濃縮係数が小さい<sup>8)</sup> ことによるものと考えられる。TEFが0.5以上の異性体は栄養段階が上るに従って濃縮されることがBromanら<sup>9)</sup>により報告されているが、本研究ではBromanらの研究と同様な傾向は認められなかった。①七尾湾の海水および底泥の有害化学物質濃度との項でも述べたが、七尾湾の海水および底泥におけるTEFの大きい2378-塩素置換の濃度が低いために明確な蓄積傾向が認められないものと考えられる。しかし、現段階では窒素の安定同位体比が明らかになっている生物種が非常に限られており、また、その変動も大きい。したがって、食物連鎖経由のダイオキシン類の蓄積はさらにデータを収集し、詳細に検討する必要がある。

生物の栄養段階とCo-PCB濃度との関係を図8に示したが、底質・多毛類系魚類のヒイラギの

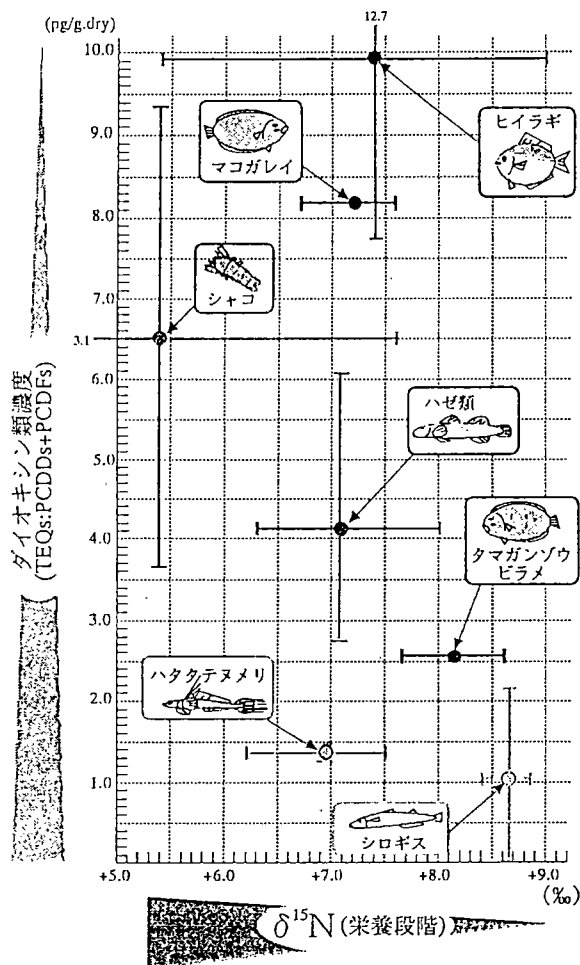


図7 栄養段階とダイオキシン類濃度の関係

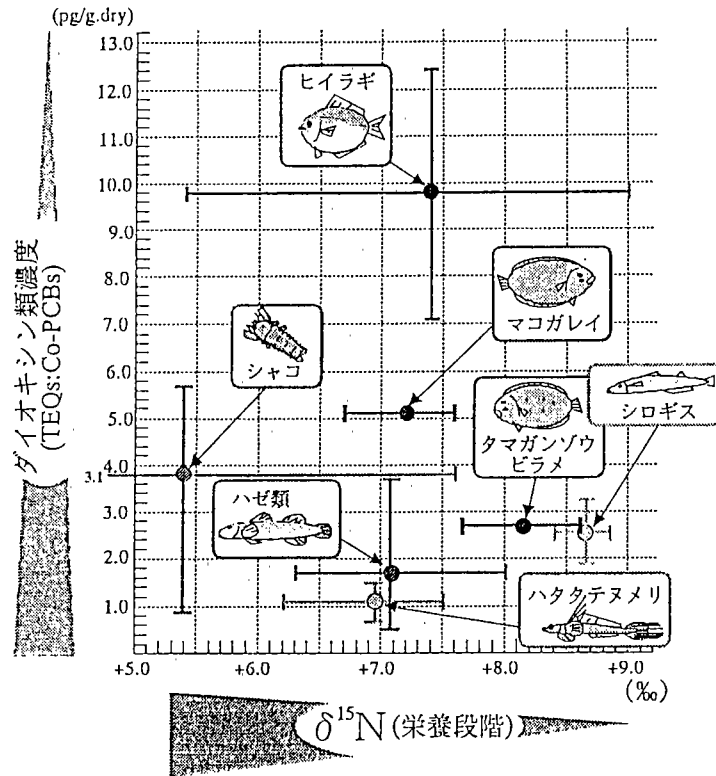


図8 栄養段階とコプラナーPCB濃度の関係

Co-PCB濃度は、 $\delta^{15}\text{N}\%$ で求めた栄養段階から推定される濃度に較べて著しく高かった。すなわち、ヒイラギは主として多毛類を摂取するために、多毛類を経由して底泥のCo-PCBを高濃度に蓄積することが推察される。シャコの食性は不明であるが、シャコのCo-PCB濃度もその栄養段階から推定される濃度に比較して高い傾向であった。これら2つの試料を除外すると、Co-PCBはダイオキシン類とは異なり、栄養段階が上がるに従って濃度が高くなる傾向であった。

PCDDsおよびPCDFsの2378位塩素置換異性体とCo-PCBの異性体について異性体毎の濃縮傾向を調べた。Co-PCBの3つの異性体は、すべて、底泥の濃度に比較して生物中に蓄積され、3, 3', 4, 4'-TeCBに較べ塩素置換数の大きい3, 3', 4, 4', 5-PeCBおよび3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCBが特に濃縮される傾向であった。一方、PCDDsとPCDFsのほとんどの異性体が生物に底泥濃度以上に蓄積されず、また、Co-PCBとは逆に低塩素化異性体がより高濃度に蓄積される傾向であった。一般的に、これらの化学物質は塩素置換数が多くなるほどPowが大きくなり<sup>10)</sup>、生物に濃縮されやすくなると言われている。OpperhuizenとSijm<sup>11)</sup>による魚類への餌および水からの濃縮とPowとの関係を調べた研究では、低塩素化異性体ほど高濃度に蓄積される傾向が確認され、今回の研究結果と一致する。

各種生物のダイオキシン類とCo-PCB濃度のそれらの底泥濃度に対する比を図9に示し、有害化学物質の種類および生物種による蓄積に差異を比較検討した。PCDDsの濃縮率は、多毛類で0.077倍、甲殻類で0.52~1.4倍、イカ・タコ類で0.65~1.4倍および魚類で0~1.3倍であった。一方、多毛類、甲殻類、イカ・タコ類および魚類によるPCDFsの濃縮率は、それぞれ、0.68倍、0.81~2.4倍、1.6~2.4倍および0~2.1倍であった。すなわち、PCDDsおよびPCDFsは底泥からほとんど生

物に移行・蓄積されないことが明らかであった。Co-PCBの濃縮率は多毛類で5.1倍、甲殻類で10～21倍、イカ・タコ類で16～21倍、魚類で2.8～91倍であり、底泥のCo-PCBは生物に移行・蓄積することが明らかであった。

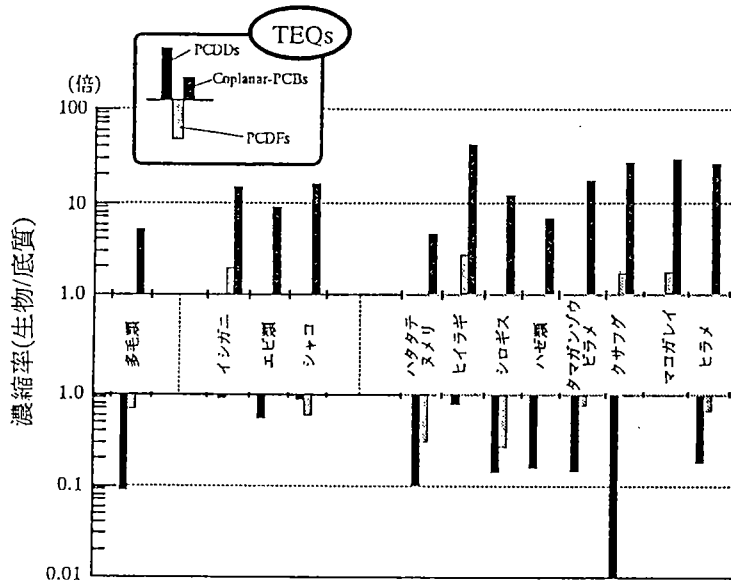


図9 主な生物におけるダイオキシン類の濃縮率

底質・多毛類系列魚類に属するヒイラギ、シロギスおよびマコガレイによるCo-PCBの濃縮率は、それらの餌生物である多毛類に比較すると高く、食物連鎖の栄養段階の上昇に伴って濃縮されていることが示唆される。同様に、大型甲殻類と多毛類を摂食する魚類(タマガンゾウビラメおよびクサフグ)および小型魚類(ハゼやハタタテヌメリ)および大型甲殻類を摂食する魚類(ヒラメ)の濃縮率は、これらの餌生物(エビ類やハゼ類)のCo-PCB濃縮率に比較して大きいことが明らかであり、これらの生物も食物連鎖を通してCo-PCBを濃縮していることが明らかであった。

以上の結果を要約すと、1)底泥のダイオキシン類は食物連鎖を経由して濃縮される危険は少ないが、2)Co-PCBは底泥から多毛類などの生物を経由して食物連鎖を経由して高次栄養段階生物に濃縮されることが明らかになった。

#### イ 有機スズ化合物(TBTおよびTPT)

窒素の同位体比と生物のTBTおよびTPT濃度との関係を図10および図11に示した。TBT濃度と同位体比の関係は明確でなく、TBTは食物連鎖の栄養段階の上昇に伴って濃縮される可能性が小さいことが示唆された。また、底泥の濃度に対する生物の濃度の比として示した濃縮率(図12)も1.4～23.3倍の変動を示し、生物の栄養段階との関連性は明確でなかった。七尾湾の汚染状況の項で述べたように、七尾湾海水のTBT濃度は2.90 ng/lであり、海水中TBTの鰓を通した直接的蓄積は、七尾湾生物のTBT濃度においてかなりの割合を占める。すなわち、七尾湾魚介類のTBTは、海水からの直接的な蓄積と餌生物のTBTの経口的な蓄積の両経路に由来するため、食物連鎖を通した蓄積が不明確になることが考えられる。しかし、魚類の飼育実験で飼料中TBTのマダイによる経口濃縮の実験<sup>12)</sup>では、TBTの魚類への移行率および経口濃縮係数はPCBやTPTのそれらに比較して小さ

いことが明らかであるので、TBTの食物連鎖を経由した濃縮の可能性は小さいものと推察される。

生物のTPT濃度は、窒素の同位体比が高くなるに従って、すなわち食物連鎖の栄養段階が依存して高くなる傾向であった。図12に示したように底泥の有害化学物質濃度に対する濃縮率もTBTに較べると大きく、3.5倍から86.1倍の間を変動した。七尾湾の食物連鎖構造で示したように、底質・多毛類系列魚類に属する系(底泥~多毛類~魚類(ハタタテヌメリ、シロギス、イシモチ、マゴチ、ヒイラギ、マコガレイ))では、TPTの濃縮率は魚種により変動はあるものの、餌生物の多毛類による濃縮率よりは大きく、食物連鎖により濃縮されていることが示唆された。底質・多毛類系列魚類に比較すると明確ではないが、大型甲殻類と多毛類を摂食する魚類(タマガンゾウビラメ)でもTPT濃度はその餌生物のエビ類に較べると高く、食物連鎖による濃縮が示唆された。しかし、七尾湾の食物連鎖における最も栄養段階の高い生物と考えられるヒラメでは、餌生物の種類が多様多様なためにヒラメと餌生物の濃縮率の関係は明確ではなかった。TPT化合物の経口濃縮に係る魚類飼育実験から、上述したようにTPT化合物の消化管からの吸収がTBT化合物に比較して大きく、かつ魚体からの排泄はTBT化合物に比較して遅いため結果的に経口濃縮係数も大きく、TBT化合物に較べ経口的に濃縮されやすいこと<sup>1,2)</sup>が明らかになった。このようなTPT化合物の取込み・排

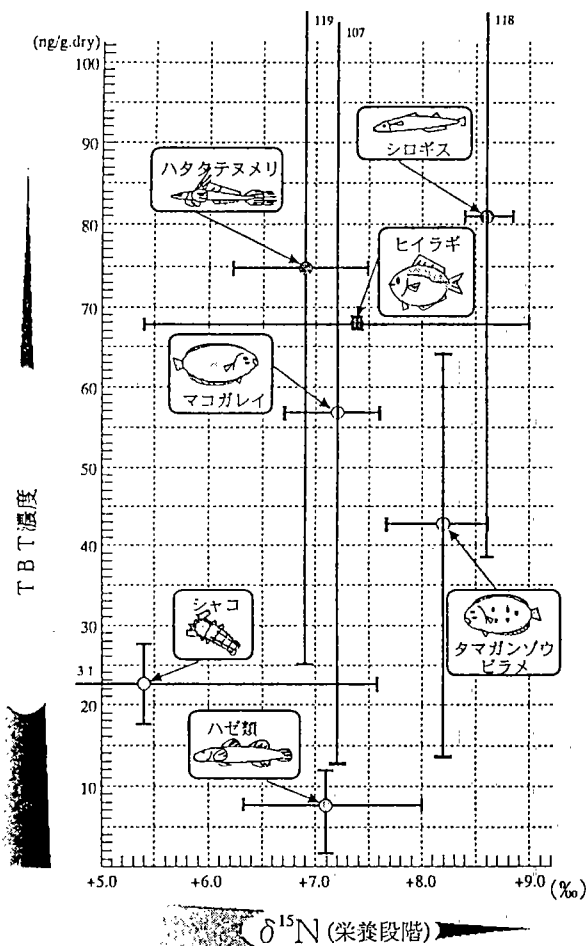


図10 栄養段階とTBT濃度の関係

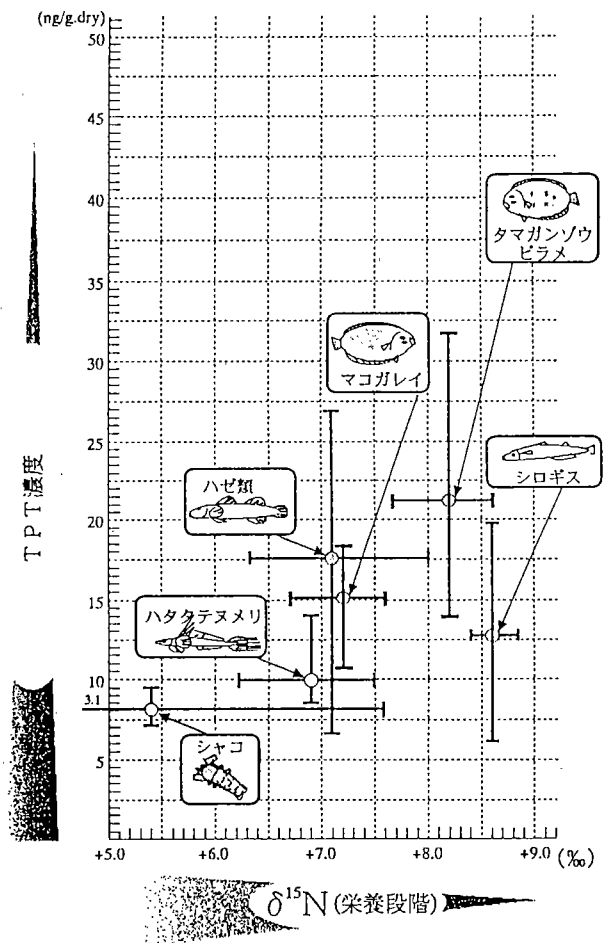


図11 栄養段階とTPT濃度の関係

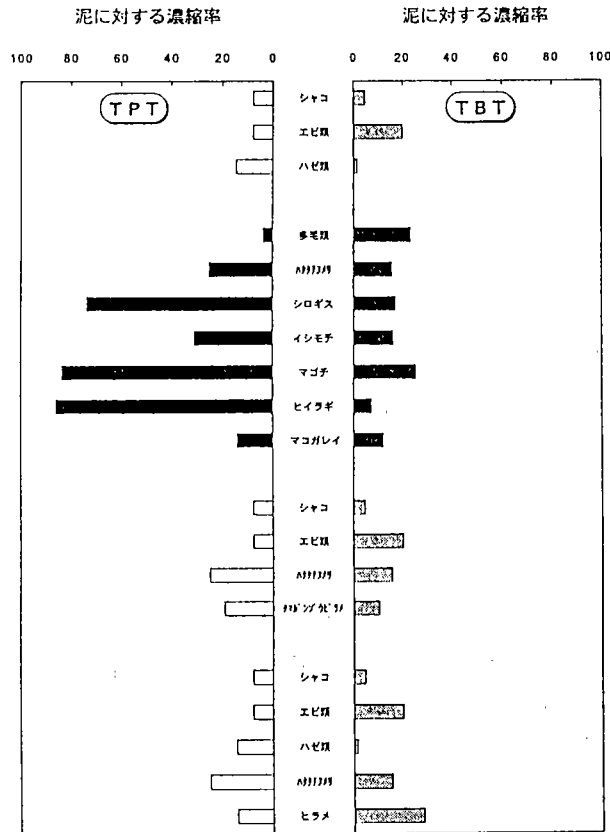


図12 主な生物における有機スズ化合物の濃縮率

泄の特性からTPT化合物が食物連鎖を通して経口的に蓄積される可能性が考えられる。

### (3) 底泥から底生生物への有害化学物質の移行・蓄積の実験的解析

七尾湾の現地調査結果から多毛類の有害化学物質濃度は底泥に較べて高く、底泥から底生生物への移行・蓄積が考えられた。各種有害化学物質を含有する底泥を用いて表在性堆積物食者の底生生物、イソゴカイを8週間飼育し、イソゴカイに有害化学物質を蓄積させた。イソゴカイと底泥の有害化学物質濃度の比を濃縮率と定義し、底泥から底生生物への移行の可能性を評価した。

8週間の蓄積実験におけるPCDDs、PCDFsおよびCo-PCBの濃縮率の最大値は、それぞれ、0.32倍、0.26倍および2.2倍であった。したがって、底泥中のCo-PCBは底生生物に濃縮されるが、PCDDsおよびPCDFsはほとんど底生生物に濃縮されないことが明らかになった。これらの結果は七尾湾での現地調査結果と一致するものであった。

底泥の有機スズ化合物の底生生物への濃縮率を飼育実験と現地調査で試算し、表3に示した。TBTおよびTPTの濃縮率は、それぞれ、1.1~23.3および1.8~16.7であり、七尾北湾におけるTBTの結果を除くとTBTに較べ、TPTの濃縮率が大きかった。したがって、底泥中のTPTはTBTに較べて底生生物に移行・蓄積する可能性が実験的にも確認でき、七尾湾の食物連鎖を通じた有機スズ化合物の濃縮に関する結果を支持するものであった。

TBTおよびTPTの底泥から底生生物への濃縮率は1オーダー以上の変動が認められた。一般に、底泥の有害化学物質の生物への移行・蓄積は、底泥の有機炭素濃度によって変動することがしば

表3 有機スズ化合物の底泥から底生生物への濃縮

底生生物	T B T		T P T	
	底質の濃度 (ng/g dry)	濃縮率	底質の濃度 (ng/g dry)	濃縮率
飼育実験 イソゴカイ	740	2.8	96	5.7
	26	3.1	2.4	11.0
	520	1.2	44	1.8
イソゴカイ	286	1.0		
現場調査 (東京湾)	79	1.1	7	4.3
	47	3.0	3	16.7
(七尾南湾)	26	3.3		
(七尾北湾)	4.8	23.3	0.9	4.2

しば報告されている<sup>13), 14)</sup>。今後、有機炭素濃度など底泥の化学的性状あるいは粒度組成など物理的性状と有害化学物質の底生生物への移行との関係をさらに詳細に把握し、底泥堆積有害物質の底生生物への移行・蓄積機構を解明する必要がある。

#### 5. 本研究により得られた成果

底泥に堆積する有害化学物質の各種底生生物で構成される底層食物連鎖を経由して魚介類など高次栄養段階生物への移行・蓄積を現場調査や底生生物飼育実験から検討し、以下のことが明らかになった。

東京湾、周防灘および七尾湾の底泥と底魚の有害化学物質濃度を比較し、濃縮率を試算すると、濃縮率は海域によって大きく異ならなく、底魚類の有害化学物質濃度は底泥の影響を受けていることが推察された。Co-PCB、TBTおよびTPTの底魚への濃縮率は1以上であり、これらの有害化学物質はPCDDsおよびPCDFsとは異なり、底泥から底魚類に高濃度に蓄積されることが明らかであった。

七尾湾の現地調査において採集された生物の胃内容物や窒素同位体比から各種生物の栄養段階を解明するとともに生物の有害化学物質濃度を測定し、食物連鎖を経由した蓄積を解析した。ダイオキシン類(PCDDsおよびPCDFs)と有機スズ化合物のTBTは食物連鎖を通して蓄積されなかったが、Co-PCBおよびTPT濃度は高次栄養段階生物で高く、なかでも底泥から多毛類を経由する経路が重要な蓄積経路になることが示唆された。食物連鎖を通して濃縮される有害化学物質は、経口的に吸収されやすく、かつ、排泄され難い経口濃縮係数の大きい化学物質であることが明らかになった。食物連鎖を経由して濃縮されたCo-PCBおよびTPTのイソゴカイへの濃縮率は、現場調査結果と同様にPCDDs、PCDFsあるいはTBTに比較して大きかった。

#### 6. 参考文献

- 1) 和田英太郎 (1980): 微量重窒素含量の測定、重窒素利用研究法 (三井進午・吉川春寿・中根良平・熊沢喜久雄 編)、学会出版センター、pp 65-77
- 2) Harino, H., Fukushima, M., and Tanaka, M. (1992): Simultaneous determination of

- butyltin and phenyltin compounds in the aquatic environment by gas chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **264**, 91-96.
- 3) Takami, K., Yamamoto, H., Okumura, T., Sugimae, A., and Nakamoto, M. (1987): Application of "Clean-up" cartridge for gas chromatographic determination of di- and tri-n-butyltin in fish. *Anal. Sci.*, **3**, 63-67.
  - 4) 高見重勝・奥村為男・山崎裕康・中本雅雄 (1988): ガスクロマトグラフィーによる魚介類中のトリフェニルスズ及びトリブチルスズ化合物の定量、分析化学、**37**、449-455.
  - 5) Mackay, D., Shiu, W.-Y., and Ma, K.-C. (1992): Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, Volume 2, pp. 368-566, Lewis publishers, Chelsea, Michigan.
  - 6) Yamagishi, T., Miyazaki, T., Akiyama, K., Morita, M., Nakagawa, J. and Kaneko, S. (1981): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial diphenyl ether herbicides, and in freshwater fish collected from the application area. *Chemosphere*, **10**, 1137-1144.
  - 7) Cull, M. R., Dobbs, A. J., Goudot, M., and Schultz, N. (1984): *Chemosphere*, **13**, 1157-1165.
  - 8) 山田 久(1997): 水生生物によるポリ塩化ダイオキシンとジベンゾフランの生物濃縮 中央水研報、No 9, 139-161
  - 9) Broman, D., Naf, C., Rolff, C., Zebuhr, Y., Fry, B. and Hobbie, J. (1992): Using ratios of stable nitrogen isotopes to estimate bioaccumulation and flux of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in two food chains from the northern baltic. *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, 331-345.
  - 10) Connell, D. W. (1988): Bioaccumulation behavior of persistent organic chemicals with aquatic organisms. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **101**, 117-154.
  - 11) Opperhuizen, A. and Sijm, D. T. H. M. (1990): *Environ. Toxicol. Chem.*, **9**, 175-186.
  - 12) Yamada, H., Tateishi, M. and Takayanagi, K. (1994): Bioaccumulation of organotin compounds in the red sea bream (*Pagrus major*) by two uptake pathways: Dietary uptake and direct uptake from water. *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**, 1415-1422.
  - 13) Tatem, H. E. (1986): Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls and metals from contaminated sediments by freshwater prawns, *Macrobrachium rosenbergii* and clams, *Corbicula fluminea*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **15**, 171-183.
  - 14) Weston, D. P. (1990): Hydrocarbon bioaccumulation from contaminated sediments by the deposit feeding polychaete *Aberenicola pacifica*. *Mar. Biol.*, **107**, 159-169.

#### 研究発表の状況

##### 論文発表

- 渡辺研一、南 卓志、飯泉 仁、今村茂生(1996): 魚類胃内容物から見た種間関係、北水研報 **60**, 239-276
- Yamada, H., Tateishi, M. and Takayanagi, K. (1994): Bioaccumulation of organotin



- compounds in the red sea bream (*Pagrus major*) by two uptake pathways: dietary uptake and direct uptake from water. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13, 1415-1422
- 南 卓志(1997): 生活史特性、ヒラメの生物学と資源培養(水産学シリーズ 112)、(南 卓志、田中 克編)、恒星社厚生閣、9-24
- 山田 久(1997): 水生生物によるポリ塩化ダイオキシンとジベンゾフランの生物濃縮  
中央水研報、No 9, 139-161
- 南 卓志(1998): エビジャコ-稚魚-小型甲殻類の食物関係、砂浜海岸における仔稚魚の生物学(水産学シリーズ 116)、(千田哲資・木下 泉編)、恒星社厚生閣、89-99
- Ishizuka, M., Sakiyama, T., Fukushima, M., Iwata, H., Kazusaka, A., and Fujita, S.: Accumulation of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs and hepatopancreatic enzyme activities dependent on cytochrome P450 and glutathione S-transferase in crab (*Hiriocheir japonicus*) from Japanese rivers. *Environ. Toxicol. Chem.* (in press)

#### 口頭発表

- 南 卓志: マガレイ稚魚のサイズと飢餓が被食に与える影響について 平成8年度日本水産学会春季大会要旨集、358、(1996)
- 先山孝則、福島 実: 表層土壌におけるダイオキシン類の異性体および同族体組成について、第4回環境化学討論会講演要旨集、環境化学、5、424-425 (1995)
- 先山孝則、福島 実、山田久、南 卓志: 日本沿岸底質におけるダイオキシン類-その分析法と汚染形態の地域差について、第31回日本水環境学会年会講演要旨集、496、
- 先山孝則、福島 実、池田久美子、山田久、南 卓志: 底層食物連鎖とダイオキシン類の蓄積傾向、第6回環境化学討論会講演要旨集、25-26、(1997)
- 池田久美子、山田久、奥村裕: イソゴカイ飼育実験による水および底泥中有機スズ化合物の蓄積および排泄、平成9年度日本水産学会秋季大会講演要旨集、104、(1997)
- 先山孝則、福島 実: 魚介類におけるダイオキシン類の蓄積特性について、日本水環境学会関西支部第2回研究発表会講演集、88-89、(1997)