

課題名	5ZRFc-1201	震災時に放出された化学物質の東北沖魚介類生態系における生物濃縮と毒性リスク評価
課題代表者名	磯部 友彦（愛媛大学 沿岸環境科学研究センター 化学汚染・毒性解析部門 准教授）	
研究実施期間	平成24～25年度	
累計予算額	33,812千円（うち25年度16,906千円） 予算額は、間接経費を含む。	

本研究のキーワード 震災影響、化学汚染、生物濃縮、経年変動、PCBs、臭素系難燃剤、重金属

## 研究体制

(1) 残留性有機汚染物質・有害金属の生物濃縮特性と経時的推移の解明（愛媛大学）

## 研究概要

### 1. はじめに（研究背景等）

2011年3月に発生した東日本大震災では、巨大津波が東北地方太平洋沿岸を襲い、福島第一原発のメルトダウンをはじめとして甚大な被害をもたらした。福島第一原発から漏洩した放射能による環境・生態系汚染は、社会的にも強い関心事であり、震災から3年を経てもなお、被災地は農産物や水産物に対する深刻な風評被害に苦しんでいる。ただし、津波によって海洋環境に放出された化学物質は放射性物質だけではなく、我々の日常生活・産業活動で使用された多様な化学物質による環境汚染をもたらしたと考えられる(Bird and Grossman, 2011)。しかしながら、この点に着目した調査・研究は、環境省による海洋環境モニタリング、あるいは水産庁による一部食用魚種のモニタリングなど非常に限定的・断片的であり、とくに海洋生態系という視点から解析した調査は皆無である。我が国では、PCB含有廃トランス・コンデンサ(PCB廃棄物)は電力会社や事業者によって長年保管されてきたが、2001年にPCB処理に関する特別措置法が整備され、全国5か所に処理施設を建設して順次無害化がすすめられていた。その矢先に今回の震災にみまわれたため、津波によって多数のPCB廃棄物が海洋へ流出し環境汚染の深刻化が懸念される。環境省のこれまでの調査では、海水や底質中のPCBsレベルに異常は認められていないものの、今後流出したPCB廃棄物から徐々にPCBsが漏出・拡散し、時間を経て生物濃縮される可能性は大いに考えられる。また、東日本大震災で倒壊した家屋やビルなどの災害廃棄物が約2000万トンにのぼると推計されている。寒冷地の家屋には防燃目的で断熱材等に大量の有機臭素系・リン酸エステル系難燃剤が使われており、今回の津波による家屋の倒壊・流出に伴い海洋へ放出されたと考えられる。類似の汚染問題は、医薬品や化粧品などの身体ケア製品由来の化学物質、大量の車両や船舶等の廃棄物に由来する鉛など毒性元素でも予想される。とくに、被害の大きかった石巻市や気仙沼市では重化学工業地域や製紙工場などが被災しており、大量の化学物質が環境中に放出された可能性がある。一方で、震災や津波による化学汚染の影響を確認するには、震災前後のデータを相互比較することが必要である。これまでの化学汚染調査で震災の影響が明確化されないのは、震災以前の環境試料すなわちコントロール試料との比較ができないため、データ解析が曖昧になったことによるところが大きい。我々の研究グループは、長年に渡って各地で広域モニタリングを実施し、得られた試料を保存して研究に活用している。過去の環境・生物試料は、柱状堆積物等を除けば遡って採取することはできない。すなわち、震災後になって震災の影響を評価することは事実上不可能と言える。

昨年度の成果として、漁協・魚市場等を通じて魚介類試料を採集できる体制を整備した。また、既存のPOPsおよび難燃剤等新規POPs、重金属・微量元素の魚介類蓄積レベルを測定して震災前のデータと比較することで、一部の低次栄養段階魚類に濃度上昇が観察された。さらに、リン酸エステル系難燃剤(PFRs)やベンゾトリアゾール系UV吸収剤(BUVSs)、医薬品・生活関連化学物質(PPCPs)など、POPs候補物質を含む新規環境汚染

物質については分析法を確立した。

## 2. 研究開発目的

本研究課題では、津波によって陸域から海洋環境に放出された化学物質による環境・生態系汚染と暴露リスクについて、現状を把握するとともに、es-BANKの保存試料を用いてその経時的推移について解明することを目的とした。東日本大震災に関連して発生した海洋生態系の化学汚染の長期モニタリング計画策定に資する成果をめざし、残留性有機汚染物質(既存のPOPsおよび難燃剤等新規POPs、POPs候補物質)や微量元素(重金属・水銀等)による海洋生態系汚染の実態および経年変化の解明を試みた。とくに、震災時に海洋へ流出した化学物質のうち、生物に蓄積して健康を脅かす可能性のある残留性有機汚染物質および微量元素に着目し、震災前後の試料を比較して経時的な濃度レベルや地理的分布の変化を明らかにするとともに、海洋生態系における生物濃縮の態様を解析した。昨年度の成果を受けて、今年度は引き続き東北地方の太平洋沿岸で魚介類を採集・化学分析し、以下の4つのサブトピックに取り組んだ。

### 1) PCBsおよび臭素系難燃剤による海洋生態系汚染とその経時変化

引き続き魚介類のPCBs・PBDEs・HBCDsを分析し、魚類汚染の実態と生物濃縮の態様の解明、蓄積レベルの経年的変動の解明を試みた

### 2) リン酸エステル系難燃剤(PFRs)およびベンゾトリアゾール系UV吸収剤(BUVSs)による海洋生態系汚染とその経時変化

昨年度までに確立された分析法を魚介類試料に適用して、PFRs・BUVSsの魚介類汚染実態と蓄積レベルの経年変化を解析した

### 3) 生物試料中に残留する低脂溶性PPCPsの新規一斉分析法開発および東北沖魚類の汚染実態解明

医薬品類やパーソナルケア製品に含まれる化学物質(PPCPs; Pharmaceuticals and Personal Care Products)を対象として、魚介類汚染の実態解明を試みた

### 4) 重金属類の濃度レベルおよび生物濃縮性について

引き続き、各元素の栄養段階上昇に伴う濃縮挙動、指標魚種を用いた震災前後(2007、2012、2013年)の重金属類濃度の変化、の解明を試みた

これらの調査を通じて、単なる化学物質のモニタリングにとどまらず、時空間分布や生物濃縮、毒性リスク評価について多面的な解析を試み、震災で生じた化学汚染とその影響について包括的に評価することを目指した。本課題の結果を踏まえて、化学物質の暴露リスクや残留性の観点から長期継続的モニタリングが必要な物質を選別・特定し、今後の学術調査および行政施策に寄与することを最終的な目的とした。

## 3. 研究開発の方法

### (1) 残留性有機汚染物質・有害金属の生物濃縮特性と経時的推移の解明

#### 1) 分析した魚介類試料について

採集した試料のうち、2012年度に気仙沼で水揚げされた魚介類から23種50検体(アオザメ(n=1)、アブラソコムツ(n=1)、カツオ(n=3)、キハダ(n=1)、ゴマサバ(n=5)、サケ(n=3)、サンマ(n=4)、シイラ(n=4)、スズキ(n=2)、タチウオ(n=1)、ピロウドザメ(n=1)、ブリ(n=5)、マイワシ(n=1)、マカジキ(n=1)、マツバラエイ(n=1)、マンボウ(n=1)、メカジキ(n=1)、ヨシキリザメ(n=1)、ジンドウイカ(n=1)、スルメイカ(n=5)、アイナメ(n=5)、ムラサキイガイ(n=1)、動物プランクトン(n=1))、志津川の試料から14種33検体(アイナメ(n=1)、ガンギエイ(n=2)、ギンザケ(n=2)、クロソイ(n=3)、スズキ(n=1)、トゲカジカ(n=3)、ババガレイ(n=1)、ヒラメ(n=3)、ムシガレイ(n=1)、ミギガレイ(n=5)、ヨロイメバル(n=5)、イワガキ(n=1)、ホタテ(n=1)、ムラサキイガイ(n=1)、ワカメ(n=1))、相馬の試料から14種69検体(アイナメ(n=4)、カガミダイ(n=3)、カナガシラ(n=8)、コモンフグ(n=1)、ヒラメ(n=7)、トラザメ(n=5)、チゴダラ(n=4)、ナシフグ(n=3)、マアナゴ(n=3)、マガレイ(n=3)、マダラ(n=3)、ミギガレイ(n=5)、ユメカサゴ(n=5)、スルメイカ(n=3)、ホタルイカ(n=1)、マダコ(n=3)、アオサ(n=1)、イワガキ(n=1)、アサリ(n=2)、堆積物(n=3)、ムラサキイガイ(n=1))、八戸の試料から5種35検体(マサバ(n=10)、マコガレイ(n=5)、ヒラメ(n=10)、アイナメ(n=5)、ブリ(n=5))について、PCBs・PBDEs・HBCDs・代替難燃剤・PPCPs・微量元素の分析と安定同位体比の測定を実施して蓄積レベルの地域比較に用いた。

#### 2) PCBs・PBDEs・HBCDsの分析

分析は既存の方法に従って以下の手順で実施した。魚類の筋肉・イカ類の外套膜約30 g、プランクトン約3 gを秤量し、広口規格ビンに入れて凍結させ、凍結乾燥器(EYELA FDU-2100)で乾燥した。凍結乾燥試料に無水硫酸ナトリウム約120 gを加えてすりつぶし、脱水・均質化後に高速溶媒抽出機(SE-100, Mitsubishi Analytec)を用いて、アセトン:ヘキサン(1:1, v/v)溶液300 mLで抽出した。この抽出液はKD(Kuderna-Danish)濃縮器および窒素ガスで10 mLまで濃縮し、一部を使って脂肪含量を測定した。抽出液の一部にヘキサンとジクロロメタンを加えて10 mLのジクロロメタン・ヘキサン混合液(1:1)に調節し、サロゲートとしてPCBs標識体(13C12 PCB: CB-28,

-53, -95, -101, -105, -118, -138, -153, -156, -157, -167, -170, -178, -180, -189, -194, -202, -206, -208, -209)、PBDEs標識体(13C12 PBDEs: BDE-3, -15, -28, -47, -99, -153, -154, -183, -209)、DP標識体(13C12 DPs: anti-), HBCDs標識体(13C12HBCD:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -)を添加した。ボルテックスミキサーで攪拌後、ゲル浸透クロマトグラフィー(Bio-beads S-X3, 200-400 mesh)で脂肪等の生体高分子を除去した。有機ハロゲン化合物を含む画分をロータリーエバポレーターで濃縮し、活性化シリカゲル(ワコーゲルDX, 4 g)でPCBs・PBDEs画分とHBCDs画分に分画した。PCBs・PBDEsを含む画分は、ジクロロメタン/ヘキサン(5:95) 80 mLで溶出し、HBCDsはジクロロメタン/ヘキサン(25:75) 100 mLで溶出した。それぞれの画分の溶出液は、ロータリーエバポレーターで濃縮し、内部標準(13C12BDE-139, 126, -205またはHBCDs-d18)を添加した。PCBsはGC-MS (Agilent 6890N GC, Agilent 5973N MSD)のEI-SIMモードで、mono-hepta-BDE, BTBPE, Dechlorane Plus, octa-deca BDE, DBDPE, TBECHはGC-MS (Agilent 7890A GC, Agilent 5975C MSD)のEI-SIMモードで分析した。HBCDsは、LC-MS/MS (Waters UPLC, Micromass Quattro Micro API)のESIネガティブモードで分析した。

### 3) PFRs・BUVSsの分析

既報に従って湿重量で約30 gの魚介類試料を凍結乾燥し、ヘキサン/アセトン(1:1)溶液を用いて高速加熱溶媒抽出装置で抽出した(Nakata et al., 2009, 2010)。試料重量約1.0 gに相当する抽出液を分取し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC: Bio-Beads S-X3)と活性化シリカゲル(Wako-gel DX)で精製し、超高速液体クロマトグラフータンデム質量分析計(UHPLC-MS/MS)で同定・定量した。PFRsは10種、BUVSsは9種を測定対象とした。標準品を実試料に添加した際の回収率(n=3)は62.8 ~ 109 %と概ね良好な結果を得た(Kim et al., 2011, 2013)。

### 4) 窒素・炭素安定同位体比と栄養段階の推定

分析法は既報に従って魚類は背中の筋肉部分、貝類は筋肉部分、イカ類は外套膜部分、動物プランクトンは混合試料を分析に供試した。試料をオープン(60°C)で24時間乾燥させた後、すりつぶして粉末にし、メタノール・クロロホルム溶液(1:2)で脱脂した。脱脂した試料を窒素安定同位体比測定用、脱脂していないものを炭素安定同位体比測定用とし、それぞれ約1mg秤量して安定同位体比測定用精密質量分析計(GC/C/IR-MS: ANCA-SL PDZ Europa Ltd)で測定した。 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{13}\text{C}$ の値は次式で求めた。

$$\delta X = \{(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1\} \times 1000$$

標準試料として、炭素同位体比には矢石(Pee Dee Belemnite; PDB)を、窒素同位体比には大気中の $\text{N}_2$ ガスを用いた。また、10試料ごとに内部標準物質としてL-ヒスチジンを測定し、精度管理を行った。栄養段階は、動物プランクトンを基準生物として次式に基づいて算出した。

$$\text{TL}_{\text{consumer}} = 2 + (\delta^{15}\text{N}_{\text{consumer}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{zooplankton}})/3.4$$

### 5) 低脂溶性PPCPsの分析

非ステロイド性抗炎症剤(NSAIDs)のDiclofenac (DF)、Ethenzamide (ETZ)、Ibuprofen (IBP)、Indometacin (IND)、Mefenamic acid (MF)、高脂血症用剤のBezafibrate (BZF)、Fenofibrate (高脂血症用剤)の代謝物であるFenofibric acid (FA)、Clofibrate (高脂血症用剤)の代謝物であるClofibrac acid (CA)、抗うつ剤のSertraline (SER)、その代謝物であるNorsertaline (NSER)、抗ヒスタミン剤のDiphenhydramine (DPH)、抗てんかん剤のCarbamazepine (CBZ)、鎮痛剤のCrotamiton (CTM)、血圧降下剤のLosartan (LS)、計14種の医薬品類および、殺菌剤のTriclosan (TCS)、Triclocarban (TCC)、防腐剤のMethyl paraben (MeP)、Ethyl paraben (EtP)、Propyl paraben (PrP)、Butyl paraben (BuP)、昆虫忌避剤のN,N-diethyl-3-toluamide (DEET)、計7種のパーソナルケア製品由来化合物を対象とした。ホモジナイズした筋肉試料(0.5 g)を10 mLのガラス試験管に量り取り、サロゲート物質を添加後、酢酸緩衝液(pH=4.7) 2 mLおよび $\beta$ -glucuronidase/sulfataseを10  $\mu\text{L}$ を加え、37°Cの温浴でインキュベート(14 h)した。試料に氷冷acetonitrile (5 mL)を添加して激しく攪拌(1 min)、超音波による抽出後、遠心分離(5000 x g, 10 min)により得られた上清をナシフラスコに移した。試験管に残ったペレットは再度氷冷acetonitrile (5 mL)を添加して激しく攪拌した後、遠心分離によって得られた上清をさきほどの上清と合わせた。この抽出液を2 mLまで濃縮後、5% 塩化ナトリウム水溶液(50 mL)、1 M酢酸(200  $\mu\text{L}$ )、methyl t-butyl ether (MTBE, 15 mL)を加えた遠沈管に移して振とう後、有機層を分取した。再度MTBEを添加して液々分配を再度繰り返した後、得られた有機層をさきほどの有機層と合わせた。次に0.5 M炭酸ナトリウム水溶液(1 mL)とMTBEを添加後、同様の液々分配を2回実施した。得られた有機層は全て合わせて濃縮後、少量の活性シリカゲルを添加した後に窒素気流を用いて溶媒を完全留去させた。その後、吸着させた活性シリカゲルをシリカゲルカラムの上端に配置して分画およびクリーンナップを実施した。最初のF 1: Dichloromethane (50 mL)は廃棄し、F 2: Dichloromethane/Acetone (7:3, v/v) 40 mLを分取した。続いて、F 3: Acetone (20 mL)およびF 4: Acetone/Methanol (6:4, v/v) 30 mLを合わせて分取した。F 2のみGPCによるクリーンナップを実施し、その後F 3およびF 4と合わせた。濃縮液は窒素気流を用いて1 mL以下まで濃縮したものをMilli-Q水(9 mL)で希釈後、あら

はじめコンディショニングしておいたOasis HLBカートリッジに通水した。カートリッジは20% Methanol含有 Milli-Q水 (3 mL)で洗浄後、Methanol/MTBE (7:3, v/v; 2 mL)により対象物質を溶出させた。溶出液は、窒素気流を用いて300 µLまで濃縮したものをAcetonitrile/Methanol/Milli-Q water (3:3:4, v/v/v) 1 mLに再溶解させ、シリンジフィルター(0.2 µm)による濾過後、最終試料液とした。対象化合物の定性・定量は、UHPLC-MS/MS (Shimadzu UFLC-XR, AB Sciex QTRAP 5500)を用いた。分析カラムは、Asentis express C18 column (2.1 × 100 mm, particle size 2.7 µm, Supelco)を用いた。対象物質の同定は、試料中の保持時間およびピーク面積比(確認イオン/定量イオン)が標準物質と比較して、それぞれ± 0.02 min (ピーク幅の± 5%)、± 20%以内を許容誤差範囲とした。

#### 6) 微量元素・重金属等の分析

魚介類試料は、凍結乾燥・ホモジナイズし、マイクロ波加熱分解装置(Ethos D, Milestone General)で酸分解した後、ICP質量分析計(7500cx, Agilent Technology)でLi, Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, Biの25元素を定量した。また、Hg濃度を還元気化原子吸光法(Hg-450, Hiranuma)で定量した。認証物質Oyster Tissue SRM1566aを用いた各元素の回収率91-111%と概ね良好であった。

## 4. 結果及び考察

### (1) 残留性有機汚染物質・有害金属の生物濃縮特性と経時的推移の解明

#### 1) 汚染実態

PCBsは分析したすべての魚介類・動物プランクトン・堆積物試料から検出された。PBDEs・HBCDsもほとんどの試料から有意に検出されたが、PBDEsは1割程度の試料で、HBCDsは2割程度の試料で検出下限未満であった。PCBsは気仙沼(8.4 - 8300 ng/g lipid weight)、相馬(15 - 1700 ng/g lipid weight)、志津川(38 - 530 ng/g lipid weight)、八戸(66 - 580 ng/g lipid weight)、PBDEsは気仙沼(<0.01 - 490 ng/g lipid weight)、相馬(<0.01 - 29 ng/g lipid weight)、志津川(<0.01 - 31 ng/g lipid weight)、八戸(1.3 - 46 ng/g lipid weight)、HBCDsは気仙沼(<0.01 - 650 ng/g lipid weight)、相馬(<0.01 - 310 ng/g lipid weight)、志津川(<0.01 - 110 ng/g lipid weight)、八戸(<0.01 - 320 ng/g lipid weight)の濃度範囲でそれぞれ検出された。検出濃度範囲は、PCBsについては志津川で他地域に比べ高値を示し(p < 0.01)、PBDEsは相馬・八戸でやや低値だったが、分析対象とした魚種が異なったためと考えられる。検出された汚染物質の濃度順位はPCBs > HBCDs > PBDEsであり、これは日本周辺の環境・生物試料で報告されている順位と同様だった。PCBsは、過去に大量使用されたことと高い生物蓄積性のために他の化合物に比べ高値を示したと考えられる。魚介類中のPCBs残留レベルは、日本近海のカツオ(150 - 190 ng/g lipid weight)や日本近海の魚類など既存の報告値とほぼ同程度であった。気仙沼のヨシキリザメで高レベルのPCBs (8300 ng/g lipid weight)が検出されたのは、この種が栄養段階高次に位置することに加え体長も大きかったことによると考えられるが、今回は1検体しか得られなかったため今後検体数を増やして検証する必要がある。PBDEsについても、日本近海のカツオ(7.7 ng/g lipid weight)や瀬戸内海のマダイ・マジ・ブリ(38)と同程度であり、残留レベルはPCBsに比べて1-3桁低値を示した。国内のPBDEs総需要量はPCBsの2倍程度あったことが報告されているが、業界団体による生産・使用の自主規制の時期が比較的早かったことや、PCBsに比べて残留性・生物蓄積性が低いことなどのために、魚介類中PBDEsが低値となったと考えられる。HBCDsについては報告例が少ないが、日本近海のカツオと同程度であった(6.5 - 45 ng/g lipid weight)<sup>39)</sup>。また、PBDEsに比べHBCDsが高値を示し、PCBsと同程度で検出される検体も認められた。これは、わが国におけるHBCDs需要量が比較的多い(2011年の需要量2800t)ことや、寒冷な東北地方においてHBCDsを含む難燃剤の使用量が多いと考えられることなどが原因と考えられる。

#### 2) 暴露リスク評価

化学物質による有害性リスクは、毒性・有害性と暴露量の両方を用いて評価する必要がある。本研究課題では、分析した魚介類試料を食品として摂取した際のヒトの暴露リスクの評価に、以下の式で算出したハザード比(HQ)を用いた。

$$\text{ハザード比(HQ)} = (\text{化学物質濃度 (ng/g wet wt.)} \times \text{摂取量 (kg)} / \text{体重 (kg)}) / \text{RfD} (\mu\text{g/kg})$$

ここで、化学物質濃度には湿重量あたりの各物質濃度の平均値を、摂取量は日本人の1日あたりの平均魚介類摂取量の82.2 gを、体重には日本人女性の平均体重51.7 kgを、それぞれ用いた。参照容量(RfD)値は、USEPA、USATSDR、Health Canadaから提唱されている値を用いた(BDE-47: 0.1 µg/kg bw/day (USEPA),

HBCDs: 0.2  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$  (USATSDR), PCBs: 1  $\mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$  (Health Canada))。本研究課題で算出したHQは、魚類中濃度と平均摂取量・平均体重から算出した推定暴露量を、参照容量と比較した比として定義し、この比が1を上回った場合はリスクの生じる可能性がある、1を下回った場合はリスクを考慮する必要は低いと考えた。耐容一日摂取量(TDI)を用いて算出されるHQとは異なるが、暴露リスクの有無を概観する上で問題は生じない。また、PBDEsについては、今回の調査で有意に検出された異性体が少なかったため、主要異性体のBDE-47のみを用いてHQを評価した。その結果、PCBs・PBDEs・HBCDsのHQは気仙沼、相馬、志津川のいずれの地域でも10-2~10-4と1を2~4桁程度下回り、早急な対策は不要であることが明らかとなった。また、将来的に生物濃縮によって高次生物の蓄積レベルが1~2桁上昇したとしても(後述)、この比が1を超えることは考えにくく、食品として直ちに安全性を懸念するレベルではないと考えられる。

### 3) 安定同位体比を用いた食物網の解析(気仙沼)

気仙沼で採取した魚介類試料について $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ を測定し、食物網構造を解析した。その結果、2007年に採取した試料のうち魚類6種29検体、2012年に採取した試料のうち魚類7種25検体、2013年に採取した試料のうち魚類13種36検体が同一食物網に属すると考えられた。2012年採取試料と2013年採取試料では、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の範囲はほぼ同じであったのに対し、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は2012年と比べて2013年の試料で低値を示した。両年で採取時期(9~11月)や採取場所、採取対象魚種を揃えたにもかかわらず、 $\delta^{15}\text{N}$ 値に差が生じた要因については、本研究課題では具体的な根拠を見いだすことはできなかったが、動物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ 値が変化していることから、どちらかの年(おそらく2012年)に陸域(または他の海域)から高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を含む物質の流入があったと考えられる。実際に、2007年の $\delta^{15}\text{N}$ 値は2013年に近い値を示しており、測定法や機器の誤差ではなく、2012年に $\delta^{15}\text{N}$ 値を変化させる何らかの現象が起きたと考えるのが妥当である。このように、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を栄養段階の絶対評価軸として用いるのは危険であり、これ以降の章では動物プランクトンと魚介類(捕食者)の $\delta^{15}\text{N}$ 値を用いて次から算出した栄養段階と各物質の蓄積濃度の関係を解析し、分析対象物質の生物濃縮について考察する。

$$\text{栄養段階 (TL)} = 2 + (\delta^{15}\text{N}_{\text{捕食者}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{動物プランクトン}}) / 3.4$$

### 4) PCBs・PBDEs・HBCDsの蓄積レベルの経年変化

震災の影響を検証するため、震災前の2007年に気仙沼で採取した動物プランクトン・魚類10種42検体(カタクチイワシ(n=2)、カツオ(n=5)、キハダ(n=5)、サケ(n=4)、サンマ(n=2)、シイラ(n=5)、シマガツオ(n=5)、マイワシ(n=4)、マサバ(n=5)、ブリ(n=5))の分析結果と、前述の食物網解析の結果同一食物網に属すると判断された2012年の動物プランクトン・魚類10種33検体(カツオ(n=3)、キハダ(n=1)、ゴマサバ(n=5)、サケ(n=3)、サンマ(n=4)、シイラ(n=4)、スズキ(n=2)、ブリ(n=5)、マカジキ(n=1)、マンボウ(n=1)、メカジキ(n=1)、ヨシキリザメ(n=1))、および2013年の動物プランクトン・魚類14種39検体(アイナメ(n=3)、ウルメイワシ(n=3)、カタクチイワシ(n=3)、カツオ(n=3)、ゴマサバ(n=3)、サケ(n=3)、サワラ(n=3; 5月採取)、サンマ(n=3)、シイラ(n=4)、ビンナガ(n=1)、ブリ(n=5)、マイワシ(n=3)、マサバ(n=3)、メバチ(n=1))の分析結果を比較した。化学分析の結果、2013年のすべての試料(n=39)からPCBs・PBDEsが検出され、大半の試料(36検体)からHBCDsが検出された。

検出濃度範囲は、PCBsが16 - 800 ng/g lipid wt (中央値: 90 ng/g lipid wt)、PBDEsが0.3 - 31 ng/g lipid wt (中央値: 4.5 ng/g lipid wt)、HBCDsがN.D. - 630 ng/g lipid wt (中央値: 9.2 ng/g lipid wt)であり、2007年、2012年、2013年の濃度範囲と有意な差は認められなかった。HBCDs濃度は2007年に比べ2012年の濃度が低値を示した(p < 0.05)が、2013年の試料との間には有意差は認められず、この変化の要因についても明らかにすることはできなかった。研究開始当初は、震災に伴うPCBs・PBDEs・HBCDs等の化学物質の濃度上昇を予想していたが、今回の結果では濃度上昇を示した物質はなかった。この原因として、2007年、2012年、2013年に採取・分析した魚種が一致しておらず、栄養段階や食性・体サイズの異なる検体を濃度範囲のみで比較したことが影響したと考えられる。

そこで、各魚種の栄養段階とPCBs・PBDEs・HBCDs濃度の関係を経年的に比較した。その結果、2007年の魚類中有機化合物濃度とTLは有意な正の相関関係を示し(PCBs: p < 0.01, PBDEs: p < 0.01, HBCDs: p < 0.05、スピアマン順位相関検定)、これらの物質が高次栄養段階の生物に濃縮したことを確認した。一方、2012年の魚類試料ではその関係は不明瞭であり(PCBs: p = 0.30, PBDEs: p < 0.05, HBCDs: p = 0.161)、2013年の魚類試料では再び有意な正の相関関係を示したが、2007年に比べて緩やかな近似直線であった(PCBs: p < 0.05, PBDEs: p < 0.01, HBCDs: p < 0.01)。昨年度の報告では、栄養段階(TL)2.5以下の低次栄養段階の魚種で2007年の検体に比べて2012年の検体のPCBsおよびPBDEs蓄積レベルがやや高い傾向を指摘し、これらの魚種で震災後に蓄積レベルの上昇が推察された。今年度の調査結果から、昨年度よりはやや栄養段階が高いTL 2.5から3前後の魚種で、2007年・2012年の検体に比べて濃度が高い傾向を示した。つまり、2012年の検体は低次栄養段階の魚類にPCBs・PBDEs曝露の影響が現れていたのに対し、2013年の検体ではそれらを餌とする魚類の濃度が上昇

したと考えられる。さらに、2007年の検体から得られた近似式の95%信頼区間を算出したところ、2007年の検体はすべてこの信頼区間内で検出された。それに対し、2012年2013年の検体のうち低次栄養段階の魚種の一部からこの範囲を超えるPCBs・PBDEsが検出され、これらの魚種では震災後に蓄積レベルの上昇が疑われた。また、カツオ・サバのPCBs異性体組成を各採取年で比較した。その結果、震災前の2007年に比べ、震災後の2012年では2種のPCBs異性体のうちPCBs製剤のKC-600に含まれる主要異性体の占める割合(CB-138, -149, -153, -187, -170, -180)が増加し、震災後にKC-600製剤由来の汚染が拡大したことを示唆した。これらの魚種を餌とする高次栄養段階の魚種では、将来的に生物濃縮が進行することで蓄積レベルも上昇することが予想される。先行研究では、タイセイヨウサケに餌経由でPCDD/FおよびDL-PCBsを暴露したところ、約20-21ヶ月後に体内レベルが平衡に達したという結果が得られており、高次栄養段階の魚種への化学物質の移行には、少なくとも数年の期間がかかると考えられる。したがって、海洋生態系の有機ハロゲン化合物蓄積レベルに対する震災の影響を正しく理解するためには、中長期的なモニタリング調査が不可欠である。

#### 5) リン酸エステル系難燃剤(PFRs)およびベンゾトリアゾール系UV吸収剤(BUVSs)による海洋生態系汚染とその経時変化

リン酸エステル系難燃剤(PFRs)は、BFRsの代替品として使用量の増加が予想される(47)が、様々な毒性も指摘されている。また、ベンゾトリアゾール系UV吸収剤(BUVSs)も樹脂の劣化や変色を防ぐ目的で日用品や工業製品に添加されるが、毒性が指摘されたため、一部の物質が化審法に登録され使用が規制されている。昨年度は分析法を検討し、精度や信頼性について確認した。今年度は確立した分析法を魚類試料に適用し、2007年と2012年に採取した魚介類を分析した。その結果、すべての魚試料(n=67)でPFRsが検出され、2007年の34%(35検体中12検体)、2012年の91%(32検体中29検体)の魚試料でBUVSsが検出された。今回検出されたPFRsおよびBUVSsの総濃度は、いずれの物質も2007年の検体に比べ2012年の検体で有意に高値を示した。また、PCBs・PBDEs・HBCDs・PFRs・BUVSsの検出濃度順位を比較したところ、2007年の検体ではPFRs・PCBs濃度が高く、次いでHBCDs、PBDEs、BUVSsの順であったが、2012年の検体ではPFRs・PCBsに続いてBUVSsが高値を示し、次いでHBCDs、PBDEsの順で検出された。つまり、2007年と2012年の間にBUVSsの汚染レベルが相対的に上昇したと考えられる。PFRsについて各化合物の濃度を比較したところ、TnBP ( $p<0.05$ )・TPeP・TPrP・EHDPP・TCP ( $p<0.01$ )の濃度は2007年の検体に比べ2012年の検体で有意に高値を示した。これらのPFRsはすべてノンハロゲンPFRsであり、1990年代後半以降の使用量増加を反映したと考えられる。BUVSsの検出頻度は2007年に比べ2012年で増加したが、製造量・使用量に関する情報が得られないため、使用量の増加と環境負荷の増加のどちらを反映しているか結論づけることはできなかった。ただし、BUVSsについて各化合物の濃度を比較したところ、UV-9・UV-234・UV-320 ( $p<0.05$ )は2007年の検体に比べ2012年の検体で有意に高値を示した。とくに、UV-320は2007年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の第一種特定化学物質に指定され、輸入・製造・使用が禁止されている。つまり、

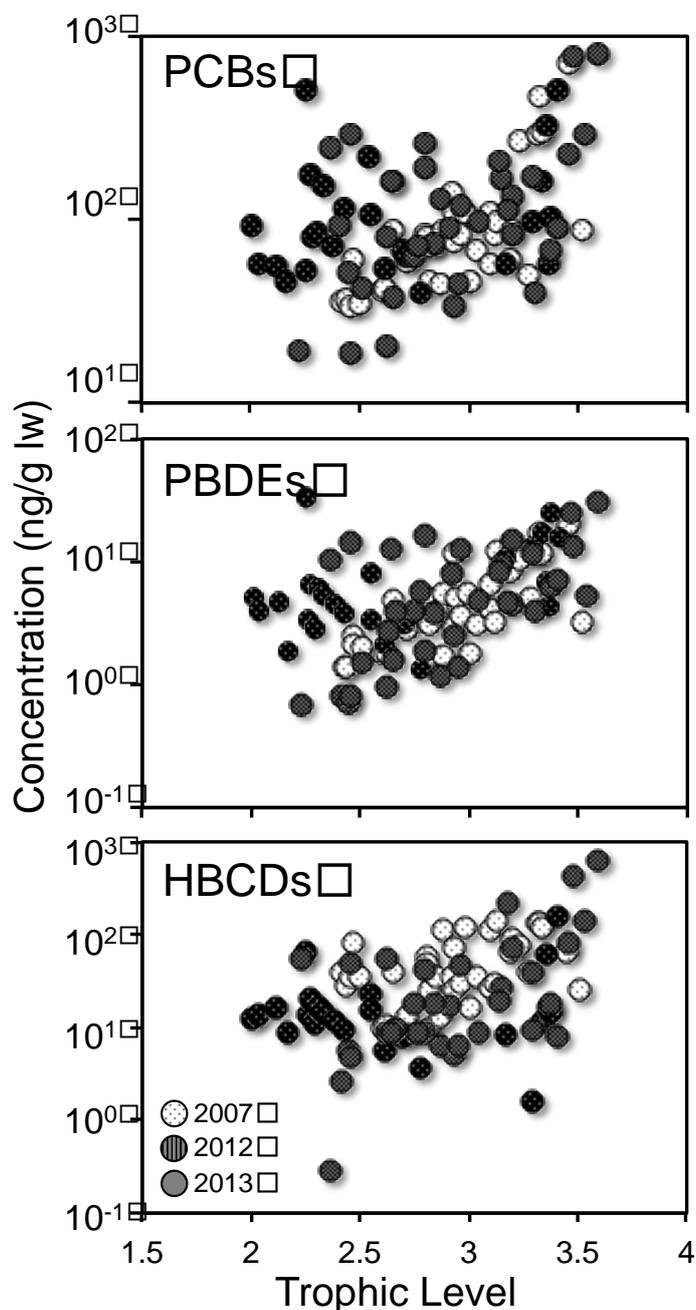


図1. 気仙沼で採取した魚介類のPCBs・PBDEs・HBCDs濃度と栄養段階の関係

製造等の規制に関する法律の第一種特定化学物質に指定され、輸入・製造・使用が禁止されている。つまり、

震災後にこの物質の使用量が増加した可能性は極めて小さい。すなわち、UV-320を含む日用品や漁具などが津波で流出し、海水中に溶け出して魚類体内に蓄積したと考えられる。

#### 6) 生物試料中に残留する低脂溶性PPCPsの新規一斉分析法開発および東北沖魚類の汚染実態解明

東日本大震災に伴い発生した津波によって、日常的に使用される医薬品類やパーソナルケア製品に含まれる生活関連化学物質(PPCPs)の主な排出源である公共下水道や浄化センターが壊滅的な被害を受け、汚水処理機能が停止した。応急処置として塩素処理による消毒等が実施されたが、十分に浄化されない汚水が多量に沿岸域に流れ込んだと推察され、PPCPsによる魚介類の汚染が懸念される。しかしながら、東北沖魚介類のPPCPsによる汚染実態はこれまで明らかになっていない。気仙沼漁港で水揚げされた魚介類を分析してPPCPs汚染の実態を明らかにするとともに、生物種、生息域、食性の違いが及ぼす汚染レベルの差異について検証を試みた。魚介類の低脂溶性PPCPs濃度を表5に示す。2007年は14検体中1検体からメチルパラベンが検出されたただけであったが、2012年にはMePに加え、PrP、TCC、SERが検出され、MePの検出頻度も上昇した。また、同様の種(2007年マサバ、2012年ゴマサバ)で蓄積レベルを比較したところ、2007年に比べ2012年の検体で検出頻度・濃度ともに上昇していた。しかし、今回の結果から、この傾向が使用量の増大によるものなのか、それとも震災の影響なのかを判断するのは困難である。また、2012年に気仙沼沿岸で採取したムラサキイガイの分析結果から、人口密度が高い沿岸域の検体より魚類と比較して高濃度でPPCPsが検出された。

#### 7) 重金属類の濃度レベルおよび生物濃縮性について

本章では重金属類の海洋生態系への移行量調査の経過を報告する。津波による重金属類の輸送については、陸から海洋への移行よりも、陸上に堆積した海底堆積物の方がよく研究されている。海洋堆積物はヒ素や鉛などの有害金属を比較的高濃度で含有しており、風化にともなう溶出が懸念されている。津波の際に海洋に流出した物資は多岐にわたり、陸上から海洋へもかなりの量の重金属類が流出したと推測されるが、海洋中にバックグラウンドとして存在する量が比較的大きいため、海洋生物中の濃度に有意な変化を与えるかを検証するためには、詳細なモニタリングが必要である。また、有機汚染物質は食物連鎖を通じて高次生物に濃縮しやすい物質が多いが、重金属類に関しては単調に濃縮する例はむしろ稀であり、元素ごとの生物濃縮特性を加味してデータを解釈する必要がある。そこで、気仙沼漁港で水揚げされた魚類を対象に、①窒素・炭素安定同位体比を用いた食物網構造の解析、②各元素の栄養段階上昇に伴う濃縮挙動評価、③指標魚種を用いた震災前後(2007-2013年)での重金属類濃度の比較、を実施した。

まず、2007年、2012年、2013年の魚類中重金属類濃度をそれぞれ比較した。2007年と2012年における26種の重金属類濃度を5種の生物(カツオ、シイラ、サケ、ブリ、ゴマサバ)について比較したところ、全生物種において明瞭な正の相関傾向を示した。低濃度領域では、一部1:1の直線から外れる元素も認められたが、個体差、分析誤差を考慮すると、系統的な濃度の変化は認められないと考えられる。

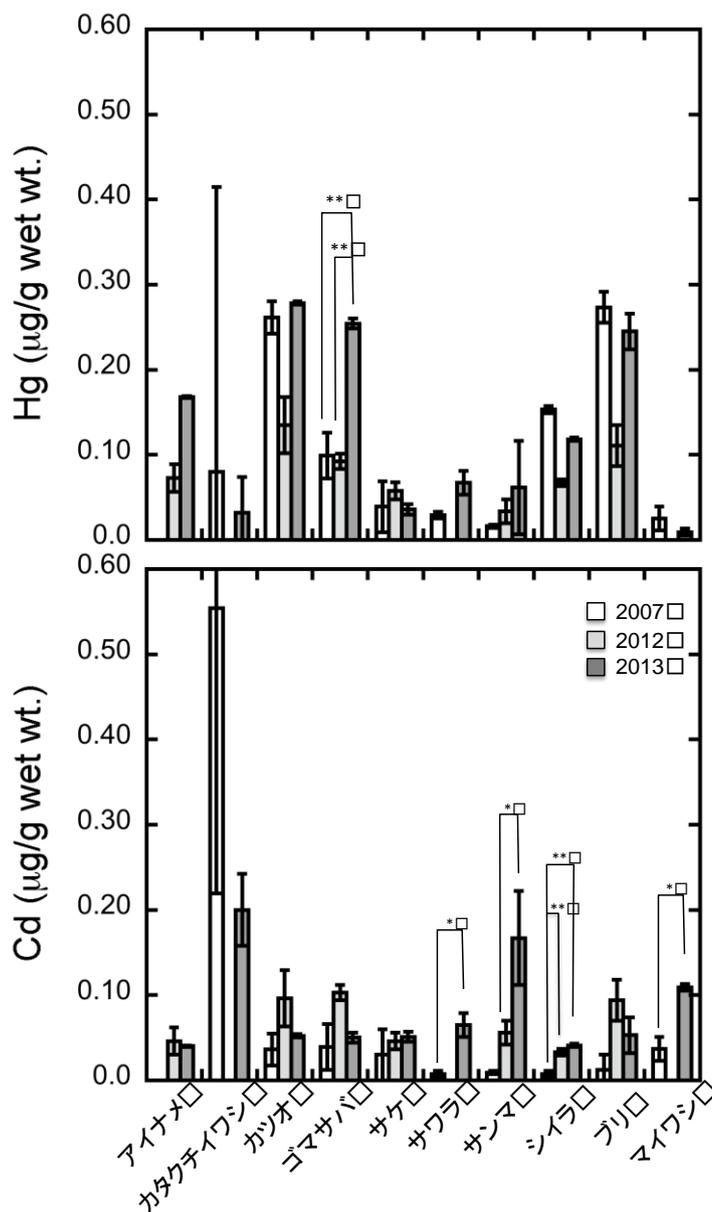


図2. 2007年・2012年・2013年に気仙沼で採取した魚介類の水銀・カドミウム濃度

栄養段階と微量元素濃度の関係から、一部の元素は食物網を介した生物濃縮性を有することがわかっており、このような元素は解析にも注意が必要である。そこで、生物濃縮性・生態毒性ともに高いカドミウムと水銀について、2007、2012、2013年間での変化を解析した(図2)。水銀については、各魚種について系統的な経年変化は認められないが、2013年のゴマサバは2007年に対し有意な上昇を示し、サンマ・サワラも2007-2013で次第に上昇する傾向を示した。総水銀の暫定安全基準値は $0.4 \mu\text{g/g wet wt.}$ であり、これを超過したのはカタクチイワシ1試料のみであったが、カツオ・ブリ・ゴマサバなどの大型魚は平均値が $0.2 \mu\text{g/g wet wt.}$ を超過しており、今後も観測を継続することが望ましい。カドミウムについては、サワラ・サンマ・シイラ・マイワシなどで、経年的な上昇傾向が認められており、いくつかの年代間で統計的有意差も得られている。とくにサンマ中Cd濃度は顕著な上昇傾向が認められ、中央値比較では2013年の値は2007年の16倍に相当する。現段階では各年代の分析試料数が限られているため、定量的な考察を進める段階にないが、es-BANKには未分析の試料も多く残っているため、これらを分析することが必要である。Cdの経年的な上昇傾向の原因は不明であるが、Cdは様々な製品に含まれると同時に、土壌中にも存在しており、陸域の土壌が津波で海洋環境に流出した、あるいは底質の巻き上げ時に溶出した、といった現象もこの濃度変化に寄与している可能性がある。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

本研究課題で得られた成果は、震災および津波によって海洋環境に放出された可能性のある残留性有機汚染物質や重金属等の化学物質が環境・生態系に与える影響について、保存試料との比較から経時的変化の解明を試みた点で科学的に高い価値を持つ。愛媛大学のes-BANKに収蔵された東北沖の魚介類試料を活用することで、震災前のバックグラウンドレベルとの比較が可能にした。このようなアプローチは、長年に渡って各地で広域モニタリングを実施して試料を保存し続けた我々の研究グループであればこそ可能であり、世界的に見ても極めて貴重な情報を提供と言える。震災後、いくつかの大学・研究機関が被災地域の化学物質モニタリングを実施しているが、過去の試料との比較ができないために単なる濃度レベルの報告にとどまっており、厳密な意味で震災の影響の有無について検証できているとは言えない。震災から3年が経過したが、今なお社会的関心・懸念の中心は $^{137}\text{Cs}$ などの放射性元素による汚染であり、生物濃縮性を有する有機・無機化学物質に関する情報は限定的である。セシウムの生物濃縮係数は最大でも100倍程度であるのに対し、PCBsをはじめとする残留性有機汚染物質は海水に比べ数十万～数千万倍にも濃縮される。中長期的な視点に立って考えた場合、これらの化学物質の環境動態や暴露リスクの評価は不可欠であり、その点でも本研究の果たした科学的役割は大きい。

### (2) 環境政策への貢献

#### <行政が既に活用した成果>

とくに記載すべき事項はない。

#### <行政が活用することが見込まれる成果>

震災によってもたらされた環境汚染については、依然として放射性物質に関するものがほとんどで、他の化学物質に着目したものはほとんどない。また、環境省や水産庁により行われているモニタリングは、海水と海底堆積物および一部の食用魚種に限定され、食物網を介した生物濃縮や汚染の経時変化を視野に入れた調査ではない。昨年度の成果から、栄養段階低次の魚種に、震災前に比べて震災後にPOPs (PCBs・PBDEs)蓄積レベルが上昇した可能性を報告した。今年度は、PCBs・PBDEsについて継続調査を実施し、引き続き栄養段階低次の魚種の蓄積レベルが過去に比べてやや高いことや、昨年度よりもやや高い栄養段階の魚種で蓄積レベルが上昇したことが明らかとなった。これは、将来的にこれらの物質が食物網を介して高次栄養段階の魚種の濃縮レベルが上昇する可能性を示唆しており、包括的な海洋生態系汚染に関する調査を継続する必要性が示された。また、一部のPPCPsや重金属についても震災後の蓄積レベルの上昇が明らかとなり、津波によって海洋環境に流出した化学物質による生態系汚染の進行を解明した初めての報告となった。いずれの化学物質も現時点での暴露リスクは小さいものの、高次捕食者への生物濃縮に伴って暴露量が増加する可能性もあるため、中長期的な調査が求められる。本研究課題は、海洋生態系汚染のモニタリングの重要性や実施方針を科学的根拠に基づいて提案したという点で、環境行政に対する貢献度は高い。これらの成果は、震災前に同一海域で収集した同一魚種を、es-BANKに保存していた当研究グループであるからこそ可能になったものであり、他の多くの調査・研究では為し得なかった結果と言える。これらの基礎情報を提供することにより、被災地産魚介類の安全性評価や風評被害の未然防止など、生態系保全やヒトの暴露リスク低減を目指すという観点からも、非常に価値の高い成果である。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

1. J.-W. KIM, T. ISOBE, A. SUDARYANTO, G. MALARVANNAN, K.-H. CHANG, M. MUTO, M. PRUDENTE, S. TANABE. *Environmental Science and Pollution Research* (2013) vol. 20, no. 2, pp. 812-822, Organophosphorus flame retardants in house dust from the Philippines: Occurrence and assessment of human exposure. DOI: 10.1007/s11356-012-1237-x
2. J.-W. KIM, T. ISOBE, M. MUTO, N. M. TUE, K. KATSURA, G. MALARVANNAN, A. SUDARYANTO, K.-H. CHANG, M. PRUDENTE, P. H. VIET, S. TAKAHASHI, S. TANABE: *Chemosphere*, (2014) Organophosphorus Flame Retardants (PFRs) in Human Breast Milk from Several Asian Countries (in press) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.033
3. R. TANOUE, K. NOMIYAMA, H. NAKAMURA, T. HAYASHI, J.-W. KIM, T. ISOBE, R. SHIONOHARA, S. TANABE, *Journal of Chromatography A* (2014) Simultaneous Determination of Polar Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Biological Organs and Tissues. (Accepted)

### (2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 磯部友彦・濱田宏基・張光玆・宝来佐和子・高橋真・田辺信介: 第21回環境化学討論会(2012), 松山市, 7月, 講演要旨集, 344-345. 「有機塩素化合物・臭素系難燃剤による東シナ海の魚介類汚染と生物濃縮」
- 2) Isobe, T., Muto, Kim, J.-W., M., Tue, N. M., Katsura, K., Malarvannan, G., Sudaryanto, A., Chang, K.-H., Prudente, M., Viet, P. H., Takahashi, S., Tanabe, S. (2013): Organophosphorus Flame Retardants (PFRs) in Human Breast Milk from Several Asian Countries, 6th International Symposium on Flame Retardants, April 7-10, San Francisco, US, Abstract book 30 (P35).
- 3) 田上瑠美・野見山桂・林光武・磯部友彦・中村遥菜・篠原亮太・田辺信介 (2013): 生体試料に残留する極性PPCPsの高感度一斉分析法: ~鳥類・魚類肝臓試料への適用~, 第22回環境化学討論会, 東京, 7-8月, 講演要旨集, 370-371.
- 4) 西岡宗一郎・磯部友彦・仲井邦彦・中田晴彦・張光玆・田辺信介 (2013): 東北沖魚類生態系におけるPCBs, BFRs蓄積レベルの経時変化, 第22回環境化学討論会, 東京, 7-8月, 講演要旨集, 446-447.
- 5) 田上瑠美, 野見山桂, 磯部友彦, 中村遥菜, 篠原亮太, 田辺信介 (2013): 生体試料に残留する極性PPCPsの高感度一斉分析法の開発および魚類の汚染実態解明, 第16回日本水環境学会シンポジウム, 那覇市, 11月, 講演集, 163.
- 6) 磯部友彦, 西岡宗一郎, 田辺信介, 金俊祐, 張光玆(2013): 魚類中リン酸エステル系難燃剤の分析とヒト暴露評価, 第16回日本水環境学会シンポジウム, 那覇市, 11月, 講演集, 167.

## 7. 研究者略歴

課題代表者: 磯部 友彦

東京農工大学大学院連合農学研究科修了、博士(農学)、国立環境研究所NIESポスドクフェロー、愛媛大学COE研究員、上級研究員を経て、現在、愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・准教授

研究分担者

### (1) 野見山 桂

熊本県立大学大学院環境共生学研究科修了、博士(環境共生学)、現在、愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・講師

### (2) 板井 啓明

広島大学大学院理学研究科修了、博士(理学)、現在、愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・講師

## 5ZRFc-1201 震災時に放出された化学物質の東北沖魚介類生態系における生物濃縮と毒性リスク評価

### (1) 残留性有機汚染物質・有害金属の生物濃縮特性と経時的推移の解明

愛媛大学

沿岸環境科学研究センター 化学汚染・毒性解析部門 磯部 友彦  
野見山 桂  
板井 啓明

平成24～25年度累計予算額:33,812千円

(うち、平成25年度予算額:16,906千円)

予算額は、間接経費を含む。

#### [要旨]

本研究課題では、津波によって陸域から海洋環境に放出された化学物質による環境・生態系汚染と暴露リスクについて、現状を把握するとともに蓄積レベルの経年変化について解明することを目的とした。まず、現地調査や漁協・魚市場等を通じて、es-BANKに保存されている魚種や被災地域で漁業価値の高い魚種を中心に魚介類試料を採取・採集した。化学分析の結果、PCBs・PBDEs・HBCDsの検出濃度範囲の比較では、2007年、2012年、2013年の間で変化は認められなかった。これは分析した魚種・検体数が調査年によって異なることが影響したと考えられる。栄養段階と蓄積レベルの関係を解析したところ、一部の魚種で2007年のレベルを上回る傾向が認められた。この結果から、津波で海洋環境に放出された化学物質が、最初に低次栄養段階生物に暴露・蓄積し、一定の時間を経て高次栄養段階生物に生物濃縮する可能性があると考えた。リン酸エステル系難燃剤(PFRs)およびベンゾトリアゾール系UV吸収剤(BUVSs)については、汚染実態と蓄積レベルの経年変化について解析した。その結果、PFRs・BUVSsともに検出頻度・検出濃度範囲は2007年の検体に比べ2012年の検体で有意に高値だった。PFRsについては需要増大も影響していると考えられるが、UV320は2007年に化審法の第一種特定化学物質に指定されており、津波で海洋に流出した樹脂製品等からの溶出が考えられる。PPCPsについては、魚類試料を対象とした分析法を確立し魚類数種を分析した。その結果、2007年は14検体中1検体からメチルパラベンのみが検出されたのに対し、2012年にはメチルパラベン、プロピルパラベン、トリクロカルバン、セルトラリンが検出された。微量元素・重金属については、2007年と2012年で採取した同種の魚類中濃度は良く相関しており、震災による変化が認められない元素が大半であった。ただし、As, Cd, Coなどの一部元素は、数種の魚類で濃度上昇の傾向を示した。このように、一部の有機化合物や微量元素で魚類中の蓄積レベルの上昇が認められたことから、将来的な地理的・経時的推移を予測するためにも広域的なモニタリングの継続が必要である。また、食物網を通じて高次生物への濃縮が進行することも考えられるため、栄養段階を考慮した評価が不可欠と考える。

#### [キーワード]

震災影響、化学汚染、生物濃縮、経年変動

## 1. はじめに

### (1) 東日本大震災にともなう環境汚染

2011年3月に発生した東日本大震災では、マグニチュード9.0の日本観測史上最大の地震により誘発された最大37.9mの巨大津波が東日本太平洋沿岸を襲い、とくに震源から近かった岩手県・宮城県・福島県では多くの貴重な人命・財産が奪われた。なかでも、福島第一原子力発電所のメルトダウンは、国際原子力事象評価尺度(INES)でチェルノブイリ事故に匹敵するレベル7の深刻度を示す原子力施設事故として記録され、国際的にも甚大な被害・影響をもたらした。原子力安全委員会は、63万テラベクレルを超える放射性物質の環境放出を推定しており、予測モデルや観測データから相当量が海洋へ流出したことが明らかにされている。海洋環境に流出した放射性物質は、海水から食物連鎖を介して生態系に侵入し、生物濃縮され生物に蓄積される。一般に、有害物質の生物蓄積性を議論する場合、放出量、半減期、生物濃縮性の情報が必要となる。今回の原発災害の場合、放出量の多い $^{137}\text{Cs}$ と $^{131}\text{I}$ が最も懸念されるが、 $^{131}\text{I}$ は半減期が短い(8日)ため長期的・慢性的な生物汚染と影響は小さいと考えられる。一方、 $^{137}\text{Cs}$ は半減期が長く(30年)生物濃縮性もあるため、環境中に比較的長期間残留し食物連鎖を通して多様な海洋生物に蓄積することが予想される。水一魚介類間の生物濃縮係数は数百倍で、上位生物の濃縮係数は最大でも千倍程度とみられており、本研究課題でモニタリング対象としたPCB(ポリ塩化ビフェニル)等と比べると $^{137}\text{Cs}$ の生物濃縮係数は3~4桁小さいが、放出量が多いため海域によっては海水中の濃度が上昇し、千倍程度の濃縮率でも生体リスクの閾値に達する可能性がある。実際に、東北沿岸では食品の暫定基準値(100 Bq/kg)を超える魚介類も散見されており、引き続きモニタリングを実施し、汚染の実態と動向を理解する必要がある。この放射能による環境・生態系汚染は、社会的にも強い関心事であり、震災から3年を経てもなお、被災地は農産物や水産物に対する深刻な風評被害に苦しんでいる。ただし、津波によって海洋環境に放出された化学物質は放射性物質だけではなく、我々の日常生活・産業活動で使用された多様な化学物質による環境汚染をもたらしたと考えられる<sup>1-3)</sup>。しかしながら、この点に着目した調査・研究は、環境省による海洋環境モニタリング、あるいは水産庁による一部食用魚種のモニタリングなど非常に限定的・断片的であり、とくに海洋生態系という視点から解析した調査は皆無である。一方で、震災や津波による化学汚染の影響を確認するには、震災前後のデータを相互比較することが必要である。これまでの化学汚染調査で震災の影響が明確化されないのは、震災以前の環境試料すなわちコントロール試料との比較ができないため、データ解析が曖昧になったことによるところが大きい。

### (2) PCBs (Polychlorinated Biphenyls: ポリ塩化ビフェニル) について

我が国では、PCB含有廃トランス・コンデンサ(PCB廃棄物)は電力会社や事業者によって長年保管されてきたが、2001年にPCB処理に関する特別措置法が整備され、全国5か所に処理施設を建設して高濃度PCB含有廃棄物(トランス、コンデンサ、安定器等)の順次無害化がすすめられていた<sup>4)</sup>。その矢先に今回の震災にみまわれたため、津波によってPCB廃棄物が海洋へ流出し環境汚染の深刻化が懸念される。環境省のこれまでの調査では、東北4県でトランス41台、コンデンサ159台が流失したと報告されており<sup>5,6)</sup>、被害は比較的軽微であったものの一定数のPCB廃棄物が環境流出したことは間違いない。この流失台数から正確なPCB流出量を見積もることは不可能だが、一般的な機器重量とPCB含有量から予測した場合、1.5トン程度のPCBが流出したと算出される。また、環境省の海洋環境モニタリング調査では、海水や底質中の

PCBsレベルに異常は認められていないものの、過去の試料との直接対比ができないために震災前後で濃度変動が生じたかどうか明らかにできていない<sup>7)</sup>。さらに、今後流失したPCB含有廃棄物から徐々にPCBsが漏出・拡散し、時間を経て生物濃縮される可能性は大いに考えられるが、この影響を経時的に検証するモニタリング計画等は今のところまったく策定されていない。

### (3) 臭素系難燃剤(BFRs)・リン酸エステル系難燃剤(PFRs)

東日本大震災で倒壊した家屋や工場、オフィスビルなどの災害廃棄物(震災がれき)は、岩手・宮城・福島県の東北3県で約1800万トンにのぼると推計されている<sup>8)</sup>。このような家電製品やOA機器、建築材料、室内装飾品、自動車内装には防燃目的で各種の難燃剤が添加されており、今回の津波によって製品等とともに海洋へ放出されたと考えられる。火災による生命・財産のリスクを低減するため難燃剤の需要は増大しており、臭素系難燃剤(BFRs)の世界需要量は1990年の145,000トンから2001年には310,000トンへと増加したと報告されている。とくに、寒冷地の家屋には断熱材の使用量が多く防燃目的で大量の有機臭素系・リン酸エステル系難燃剤が使われていると予想され、津波による難燃剤の海洋流出量も膨大と考えられるが、排出インベントリや製品流出後の溶出挙動に関する情報は皆無であり、震災後の汚染実態に関する包括的な調査例もない。BFRsのうち、ポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)は、家電や電子機器等のケーシングに添加型難燃剤として用いられ1980年代から使用量が増加したが、化学構造がPCBsと似ていることから物理化学性も類似しており、毒性や生物濃縮性が指摘されていた。実際に、PBDEsは多様な環境媒体や野生生物から検出され、その広域汚染は既に実証されている<sup>9-19)</sup>。これを受けて、2009年に一部のPBDE工業製剤(ペンタ製剤・オクタ製剤)がストックホルム条約(POPs条約)登録物質に指定されるなど、国際的にも使用の規制・禁止が進んでいる。日本国内では、ペンタ製剤(国内ではテトラ製剤と呼称)は1990年以降、オクタ製剤についても1995年以降、それぞれ業界団体の自主規制等により使用が中止されており、いち早く環境汚染防止策が講じられたものの、環境や野生生物の汚染に関して今なお報告している。わが国におけるヒトの母乳を用いた経年調査では、近年までPBDEs濃度の上昇が認められており<sup>20,21)</sup>、血液の調査では地域差が報告されている<sup>22)</sup>。また、ヘキサブROMシクロドデカン(HBCDs)は、主に発泡ポリスチレン等の樹脂やカーテン・カーペット等の室内装飾品向け繊維製品に添加型難燃剤として用いられ、1980年代後半以降使用量が急増したが、欧米等で生物濃縮に関する研究が報告され、一部毒性も指摘されたことから環境影響に関する懸念が高まり、2013年にPOPs条約登録物質に指定された。日本国内でも、2011年以降使用量の削減策が講じられており、2014年には「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法)の第一種特定化学物質に指定されることが決定したが、今なお年間約3000トンが使用されている。バルト海のウミガラス(*Uria algae*)の卵を用いた研究では、PBDEs濃度は80年代半ば以降減少傾向を示しているのに対し、HBCDsのレベルは今なお上昇傾向にあることが報告されている<sup>23)</sup>。日本沿岸でも、東京湾の柱状堆積物やスジイルカ・スナメリの脂皮中のHBCDs濃度の上昇傾向が報告されている<sup>12,24,25)</sup>。日本人の母乳中レベルも近年上昇したと報告されている<sup>26)</sup>。以上のような、BFRsの環境影響に関する懸念の高まりを受けて、一部のリン酸エステル系難燃剤(PFRs)の需要増大が予想されている。PFRsは難燃剤以外にも可塑剤や消泡剤、潤滑油・ワックス・塗料の安定剤などとしても使用されてきたが、難燃剤としての需要増加により環境負荷も増大することが予想されており、近年学術的関心が高まっている。一部のPFRsには生物蓄積性も指摘されているものの<sup>27)</sup>、様々な物理化学性やバックグラウンドの汚染のために一斉分析が困難であり、とくに中極性化合物を生体試料から検出する分析法の開発が求められている。

#### (4) 医薬品およびパーソナルケア製品由来の化学物質(PPCPs)

類似の化学汚染問題は、医薬品や化粧品などの身体ケア製品由来の化学物質でも同様に考えられる。東日本大震災に伴い発生した津波によって、家屋・工場・事業所等から様々な製品が海洋流出し、含有される化学物質の沿岸周辺域への流出・拡散に伴う環境汚染が危惧されている。日常的に用いられている医薬品類やパーソナルケア製品に含まれる化学物質(PPCPs)についても、多量に沿岸域へ流出したことが予想されるが、その汚染実態については明らかとなっていない。これらの物質の多くは平常時には下水処理場における処理過程で大半が除去されるが、沿岸の処理場のほとんどが震災後に稼働不能となったため、海洋環境への負荷量が震災後に増大したと予想される。残念ながら、震災前の河川水・海水等を採取することは不可能であるが、一部のPPCPsは生物中からも検出例があることから、震災前後の魚介類蓄積レベルを比較することで経時変化を検証できる可能性がある。これらの中極性化合物を生物試料から検出するには、生態由来の夾雑物質の除去やバックグラウンドレベルの低減など分析上の課題が多く、これまで包括的な分析法はほとんど報告例がない。本研究課題では、この点に着目し、分析法の開発と生物試料への適用を軸に、震災前後の蓄積レベルの変化について検証を試みた。

#### (5) 医薬品およびパーソナルケア製品由来の化学物質(PPCPs)

津波の際に海洋に流出した物資は多岐にわたり、大量の車両や船舶等の廃棄物に由来する鉛などの重金属や毒性元素でも予想される。とくに、被害の大きかった石巻市や気仙沼市では重化学工業地域や製紙工場などが被災しており、大量の化学物質が環境中に放出された可能性がある。また、沿岸にはかつて鉱山が点在しており、海底堆積物にはヒ素や鉛等の重金属による過去の汚染が堆積していた。先の津波により、このような海底堆積物が巻き上げ、陸揚げされ、津波堆積物となって陸域を汚染するだけでなく、その後の降雨等により海洋環境に再流出する可能性も指摘されており、これらの現象を含めた包括的な環境・生態系の調査が求められている。ただし、重金属や微量元素類は放射性物質や有機汚染物質と異なり、海洋中にバックグラウンドとして相当量が存在するため、濃度レベルの経年変化の明確化が困難である。また、生体中で必須元素として利用されたり、生物種固有の解毒・代謝機構が存在するなど、生物蓄積性の評価も困難な場合が多い。そのため、本研究課題では、震災前後の魚介類試料を対象に26種の微量元素を網羅分析することで、蓄積レベルの経年変化の解明を試みた。

## 2. 研究開発目的

本研究課題では、津波によって陸域から海洋環境に放出された化学物質による環境・生態系汚染と暴露リスクについて、現状を把握するとともに、es-BANKの保存試料を用いてその経時的推移について解明することを目的とした。東日本大震災に関連して発生した海洋生態系の化学汚染の長期モニタリング計画策定に資する成果をめざし、残留性有機汚染物質(既存のPOPsおよび難燃剤等新規POPs、POPs候補物質)や微量元素(重金属・水銀等)による海洋生態系汚染の実態および経年変化の解明を試みた。とくに、震災時に海洋へ流出した化学物質のうち、生物に蓄積して健康を脅かす可能性のある残留性有機汚染物質および微量元素に着目し、震災前後の試料を比較して経時的な濃度レベルや地理的分布の変化を明らかにするとともに、海洋生態系における生物濃縮の態様を解析した。研究期間を通じて、東北地方の太平洋沿岸で魚介類を採集・化学分析し、以下の4つのサブトピックに取り組んだ。

- 1) PCBsおよび臭素系難燃剤による海洋生態系汚染とその経時変化  
2007年、2012年、2013年に採取した魚介類のPCBs・PBDEs・HBCDsを分析し、魚類汚染の実態と生物濃縮の態様の解明、蓄積レベルの経年的変動の解明を試みた
- 2) リン酸エステル系難燃剤(PFRs)およびベンゾトリアゾール系UV吸収剤(BUVs)による海洋生態系汚染とその経時変化  
魚介類試料の分析法を確立し、試料に適用して、PFRs・BUVsの魚介類汚染実態と蓄積レベルの経年変化を解析した
- 3) 生物試料中に残留する低脂溶性PPCPsの新規一斉分析法開発および東北沖魚類の汚染実態解明  
医薬品類やパーソナルケア製品に含まれる化学物質(PPCPs; Pharmaceuticals and Personal Care Products)を対象として、魚介類汚染の実態解明を試みた
- 4) 重金属類の濃度レベルおよび生物濃縮性について  
引き続き、各元素の栄養段階上昇に伴う濃縮挙動、指標魚種を用いた震災前後(2007、2012、2013年)の重金属類濃度の変化、の解明を試みた

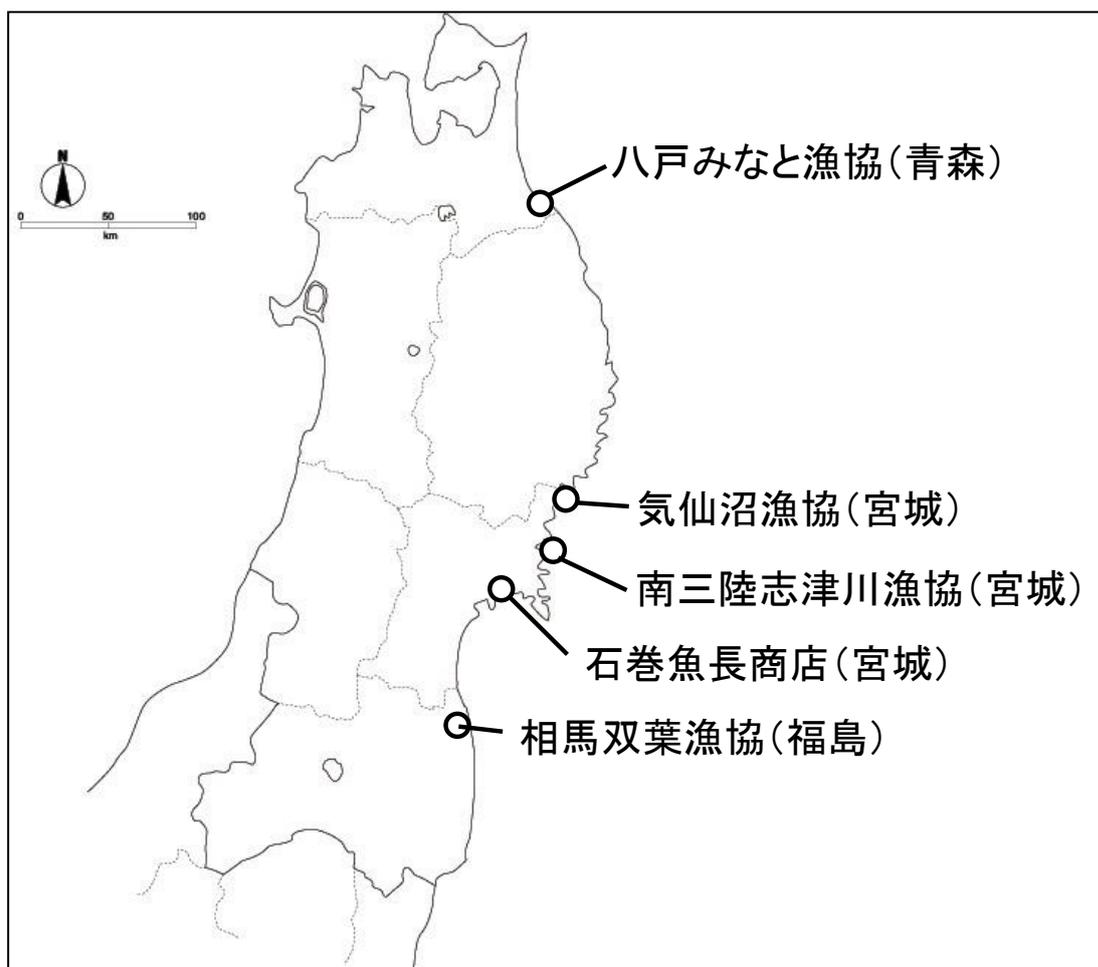
これらの調査を通じて、単なる化学物質のモニタリングにとどまらず、時空間分布や生物濃縮、毒性リスク評価について多面的な解析を試み、震災で生じた化学汚染とその影響について包括的に評価することを目指した。これまでの化学汚染調査で震災の影響が明確化されないのは、震災以前の環境試料すなわちコントロール試料との比較ができないため、データ解析が曖昧になったことによるところが大きい。我々の研究グループは、長年に渡って各地で広域モニタリングを実施し、得られた試料を保存して研究に活用している。過去の環境・生物試料は、柱状堆積物等を除けば遡って採取することはできない。すなわち、震災後になって震災の影響を評価することは事実上不可能と言える。本課題の結果を踏まえて、化学物質の暴露リスクや残留性の観点から長期継続的モニタリングが必要な物質を選別・特定し、今後の学術調査および行政施策に寄与することを最終的な目的とした。

### 3. 研究開発方法

#### (1) 魚介類試料の収集

まず、漁協・魚市場等を通じて東北地方沿岸から魚介類試料を効率的に採集できる体制を整備した。魚介類試料は、図(1)-1に示した、岩手県八戸市(八戸みなと漁協)、宮城県気仙沼市(気仙沼漁協)、南三陸町(志津川漁協)、石巻市(魚長商店)、福島県相馬市(相馬双葉漁協)にそれぞれ依頼し、魚介類の提供を受けた。また、一部の沿岸魚種・イガイ等については現地調査での採取を加え、計5地域から2012年度については延べ161種約660検体、2013年度については延べ135種約1550検体の魚介類を収集した(表(1)-1, (1)-2)。採取した魚介類は、解剖後に臓器組織別に整理し、震災直後に採取された魚介類試料として愛媛大学生物環境試料バンク(es-BANK)に冷凍保存した。これらの試料は、震災直後の状態を反映する貴重な生物試料であり、将来新たな問題が生じた際に比較対照として活用可能である。

採集した試料のうち、2012年度に気仙沼で水揚げされた魚介類から23種50検体(アオザメ(n=1)、アブラソコムツ(n=1)、カツオ(n=3)、キハダ(n=1)、ゴマサバ(n=5)、サケ(n=3)、サンマ(n=4)、シイラ(n=4)、スズキ(n=2)、タチウオ(n=1)、ビロウドザメ(n=1)、ブリ(n=5)、マイワシ(n=1)、マカジキ(n=1)、マツバラエイ(n=1)、マンボウ(n=1)、メカジキ(n=1)、ヨシキリザメ(n=1)、ジンドウイカ(n=1)、スルメイカ(n=5)、アイナメ(n=5)、ムラサキイガイ(n=1)、動物プランクトン(n=1))、志津川の試料から14種33検体(アイナメ(n=1)、ガンギエイ(n=2)、ギンザケ(n=2)、クロソイ(n=3)、スズキ(n=1)、トゲカジカ(n=3)、ババガレイ(n=1)、ヒラメ(n=3)、ムシガレイ(n=1)、ミギガレイ(n=5)、ヨロイメバル(n=5)、イワガキ(n=1)、ホタテ(n=1)、ムラサキイガイ(n=1)、ワカメ(n=1))、相馬の試料から14種69検体(アイナメ(n=4)、カガミダイ(n=3)、カナガシラ(n=8)、コモンフグ(n=1)、ヒラメ(n=7)、トラザメ(n=5)、チゴダラ(n=4)、ナシフグ(n=3)、マアナゴ(n=3)、マガレイ(n=3)、マダラ(n=3)、ミギガレイ(n=5)、ユメカサゴ(n=5)、スルメイカ(n=3)、ホタルイカ(n=1)、マダコ(n=3)、アオサ(n=1)、イワガキ(n=1)、アサリ(n=2)、堆積物(n=3)、ムラサキイガイ(n=1))、八戸の試料から5種35検体(マサバ(n=10)、マコガレイ(n=5)、ヒラメ(n=10)、アイナメ(n=5)、ブリ(n=5))について、PCBs・PBDEs・HBCDs・代替難燃剤・PPCPs・微量元素の分析と安定同位体比の測定を実施して蓄積レベルの地域比較に用いた。



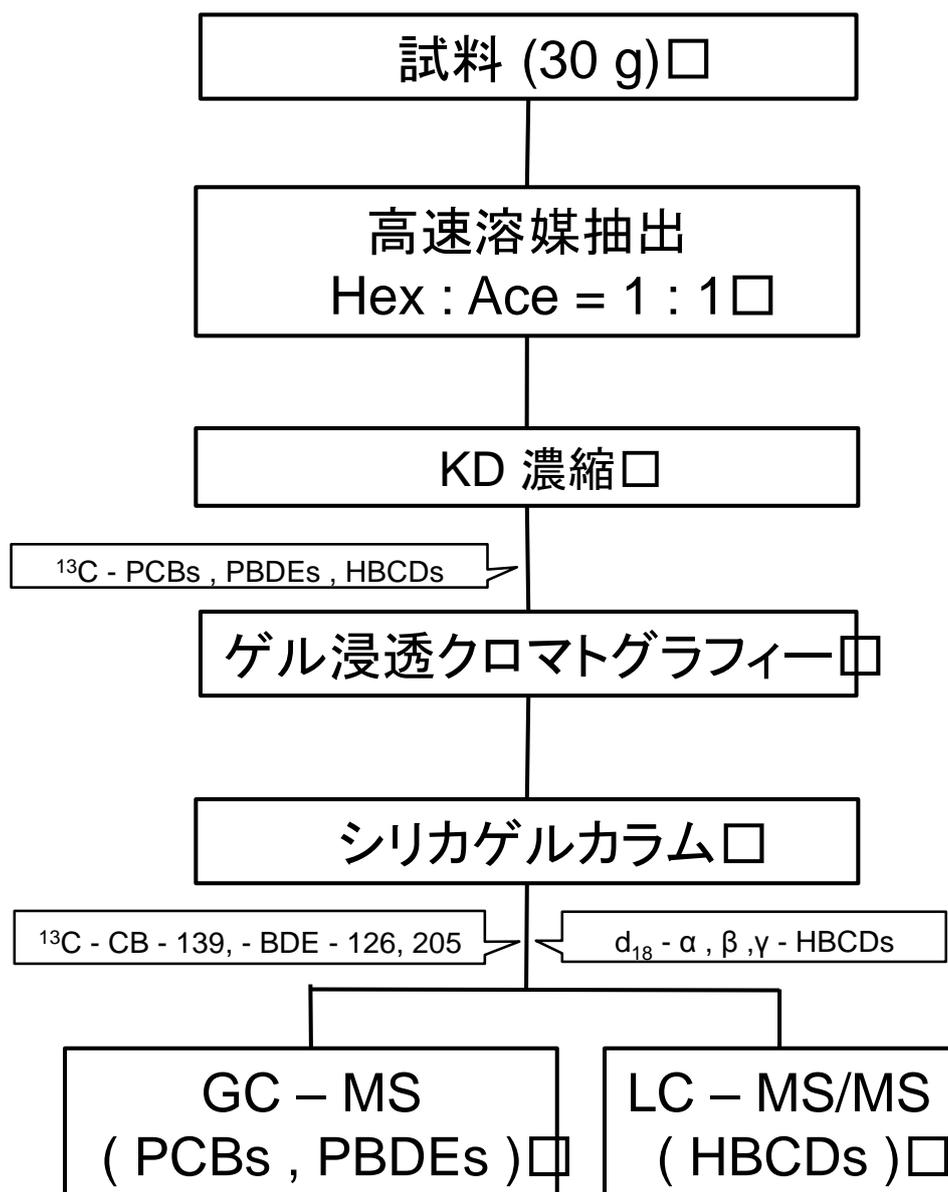
図(1)-1. 試料採集地点

表(1)-1. 2012年度に入手した魚介類試料の内訳

地域	漁協等名称	採取時期	種数	検体数
気仙沼市	気仙沼漁協	2012年9月	17	44
		2012年10月	5	37
		2012年11月	7	27
		2013年1月	10	12
南三陸町	志津川漁協	2012年3月	5	5
		2012年5月	10	27
		2012年11月	8	8
相馬市	相馬双葉漁協	2011年12月	23	95
		2012年8月	12	53
		2012年10月	21	68
八戸市	八戸みなと漁協	2012年6月	7	45
		2012年8月	5	29
		2012年9月	2	10
		2012年10月	3	16
		2012年11月	2	6
		2012年12月	2	6
		2013年1月	4	18
石巻市	石巻魚長商店	2013年2月	7	84
		2013年2月	11	17

表(1)-2. 2013年度に入手した魚類試料の内訳

地域	漁協等名称	採取時期	種数	検体数
気仙沼	気仙沼漁協	2013月1月	11	45
		2013月2月	11	27
		2013月4月	3	17
		2013月5月	4	30
		2013月6月	10	70
		2013月7月	2	7
		2013月8月	4	46
		2013月9月	25	296
		2013月10月	4	737
		2013月11月	21	542
		2013月12月	2	8
		2014月1月	10	39
		南三陸町	志津川漁協	2012月11月
八戸市	八戸みなと漁協	2013月4月	1	4
		2013月5月	1	10
		2013月6月	4	31
		2013月7月	3	89
		2013月8月	3	24
		2013月9月	1	10
		2013月11月	3	16
		2013月12月	2	6



図(1)-2. PCBs, PBDEs, HBCDsの分析法

また、経年変化を検証するため、2012年9-11月に気仙沼漁港で水揚げされた魚介類9種28検体(カツオ(n=3)、キハダ(n=1)、ゴマサバ(n=5)、サケ(n=3)、サンマ(n=4)、シイラ(n=4)、スズキ(n=2)、ブリ(n=5)、マンボウ(n=1))、および釣りによって採取した1種4検体(アイナメ(n=4))、2013年9-11月に同じく気仙沼で水揚げされた魚介類14種39検体(アイナメ(n=3)、ウルメイワシ(n=3)、カタクチイワシ(n=3)、カツオ(n=3)、ゴマサバ(n=3)、サケ(n=3)、サワラ(n=3)(5月採取)、サンマ(n=3)、シイラ(n=4)、ビンナガ(n=1)、ブリ(n=5)、マイワシ(n=3)、マサバ(n=3)、メバチ(n=1))を化学分析に供試した。比較対照のため震災以前の試料として、2007年9月に同漁港に水揚げされた魚介類8種35検体(カツオ(n=5)、キハダ(n=4)、ゴマサバ(n=5)、サケ(n=4)、サンマ(n=2)、シイラ(n=5)、シマガツオ(n=5)、マサバ(n=5)、ブリ(n=5))を分析に供試した。

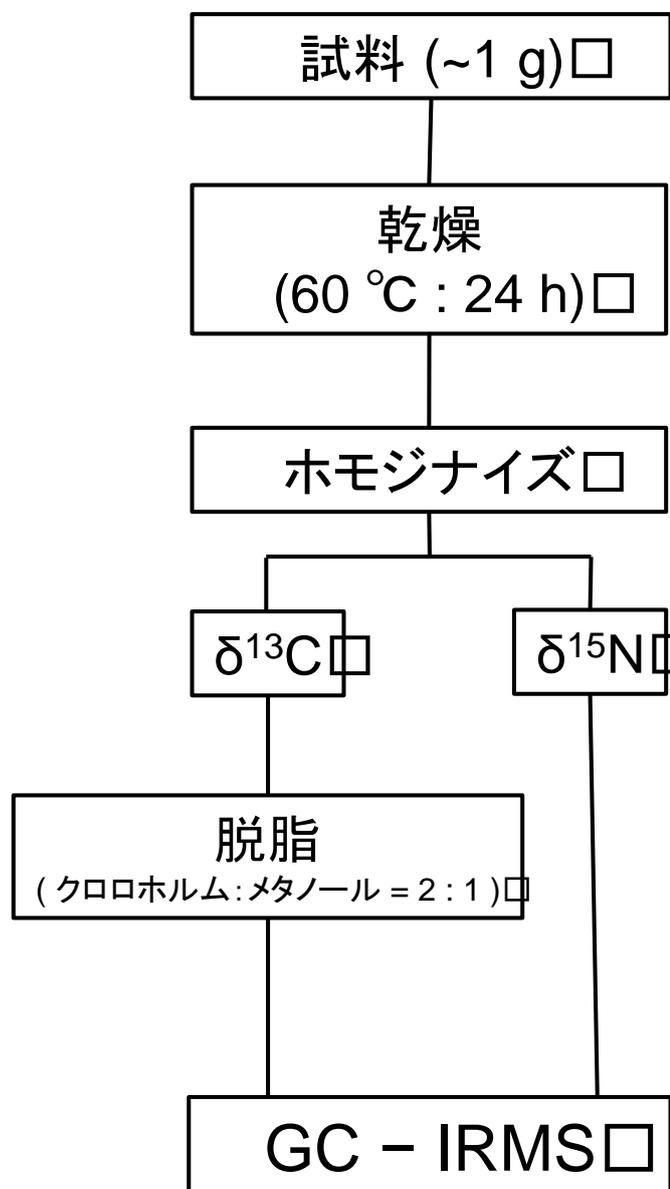
分析には、魚類は筋肉(可食部)を、イカ類は表皮を取り除いた外套膜を用いた。

## (2) PCBs・PBDEs・HBCDsの分析

分析は既存の方法に従って以下の手順で実施した<sup>24,28)</sup>。魚類の筋肉・イカ類の外殻膜約30 g、プランクトン約3 gを秤量し、広口規格ビンに入れて凍結させ、凍結乾燥器(EYELA FDU-2100)で乾燥した。凍結乾燥試料に無水硫酸ナトリウム約120 gを加えてよく攪拌し、脱水・均質化後に高速溶媒抽出装置(SE-100, Mitsubishi Analytec)を用いて、アセトン:ヘキサン(1:1, v/v)溶液300 mLで分析対象物質を抽出した。この抽出液はKD (Kuderna-Danish)濃縮器および窒素ガスで10 mLまで濃縮し、一部を使って脂肪含量を測定した。抽出液の一部を分取してヘキサンとジクロロメタンで希釈して10 mLのジクロロメタン・ヘキサン混合液(1:1)に調整し、クリーンアップスパイク(サロゲート)としてPCBs標識体( $^{13}\text{C}_{12}$ -PCBs: CB-28, -53, -95, -101, -105, -118, -138, -153, -156, -157, -167, -170, -178, -180, -189, -194, -202, -206, -208, -209)、PBDEs標識体( $^{13}\text{C}_{12}$ -PBDEs: BDE-3, -15, -28, -47, -99, -153, -154, -183, -209)、DP標識体( $^{13}\text{C}_{12}$ -DPs: anti-)、HBCDs標識体( $^{13}\text{C}_{12}$ -HBCD: $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -)を添加した。ボルテックスミキサーで攪拌後、ゲル浸透クロマトグラフィー(Bio-beads S-X3, 200-400 mesh)で脂肪等の生体高分子を除去した。有機ハロゲン化合物を含む画分をロータリーエバポレーターで濃縮し、活性化シリカゲル(ワコーゲルDX, 4 g)でPCBs・PBDEs画分とHBCDs画分に分画した。PCBs・PBDEsを含む画分は、ジクロロメタン/ヘキサン(5:95) 80 mLで溶出し、HBCDsはジクロロメタン/ヘキサン(25:75) 100 mLで溶出した。それぞれの画分の溶出液は、ロータリーエバポレーターで濃縮し、内部標準( $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-139, 126, -205またはHBCDs- $d_{18}$ )を添加した。PCBsはGC-MS (Agilent 6890N GC, Agilent 5973N MSD)のEI-SIMモードで、mono-hepta-BDE, BTBPE, Dechlorane Plus, octa-deca BDE, DBDPE, TBECはGC-MS (Agilent 7890A GC, Agilent 5975C MSD)のEI-SIMモードで分析した。HBCDsは、LC-MS/MS (Waters UPLC, Micromass Quattro Micro API)のESIネガティブモードで分析した。分析の概要を図(1)-2に示す。

## (3) 窒素・炭素安定同位体比と栄養段階

分析法は既報に従って魚類は背中の筋肉部分、貝類は筋肉部分、イカ類は外殻膜部分、動物プランクトンは混合試料を分析に供試した。試料をオーブン(60°C)で24時間乾燥させた後、すりつぶして粉末にし、メタノー



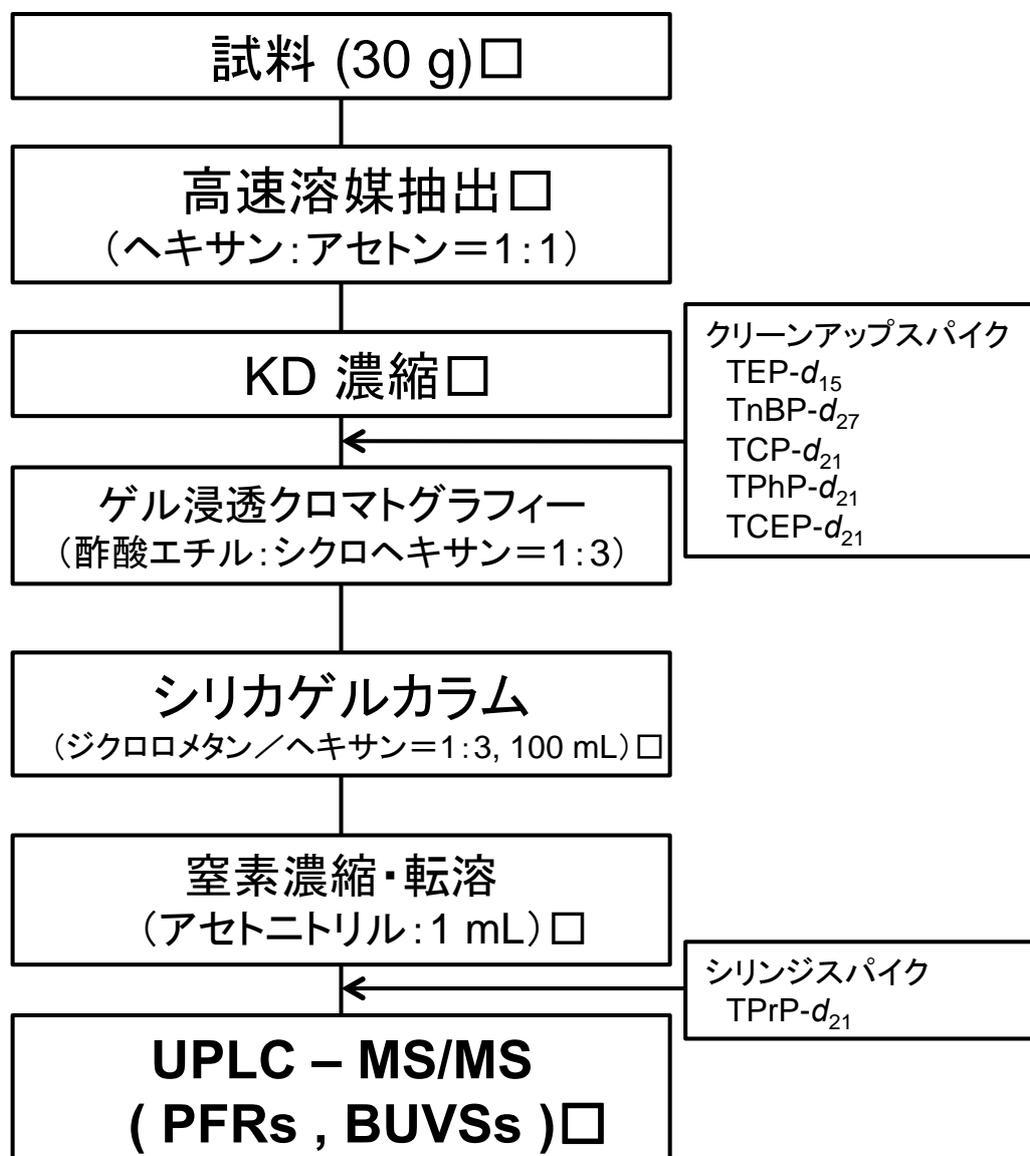
図(1)-3. 炭素・窒素安定同位体の測定法

ル・クロロホルム溶液(1:2)で脱脂した。脱脂した試料を窒素安定同位体比測定用、脱脂していないものを炭素安定同位体比測定用とし、それぞれ約1mg秤量して安定同位体比測定用精密質量分析計(GC/C/IR-MS:ANCA-SL PDZ Europa Ltd)で測定した(図(1)-3)。 $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ の値は次式で求めた。

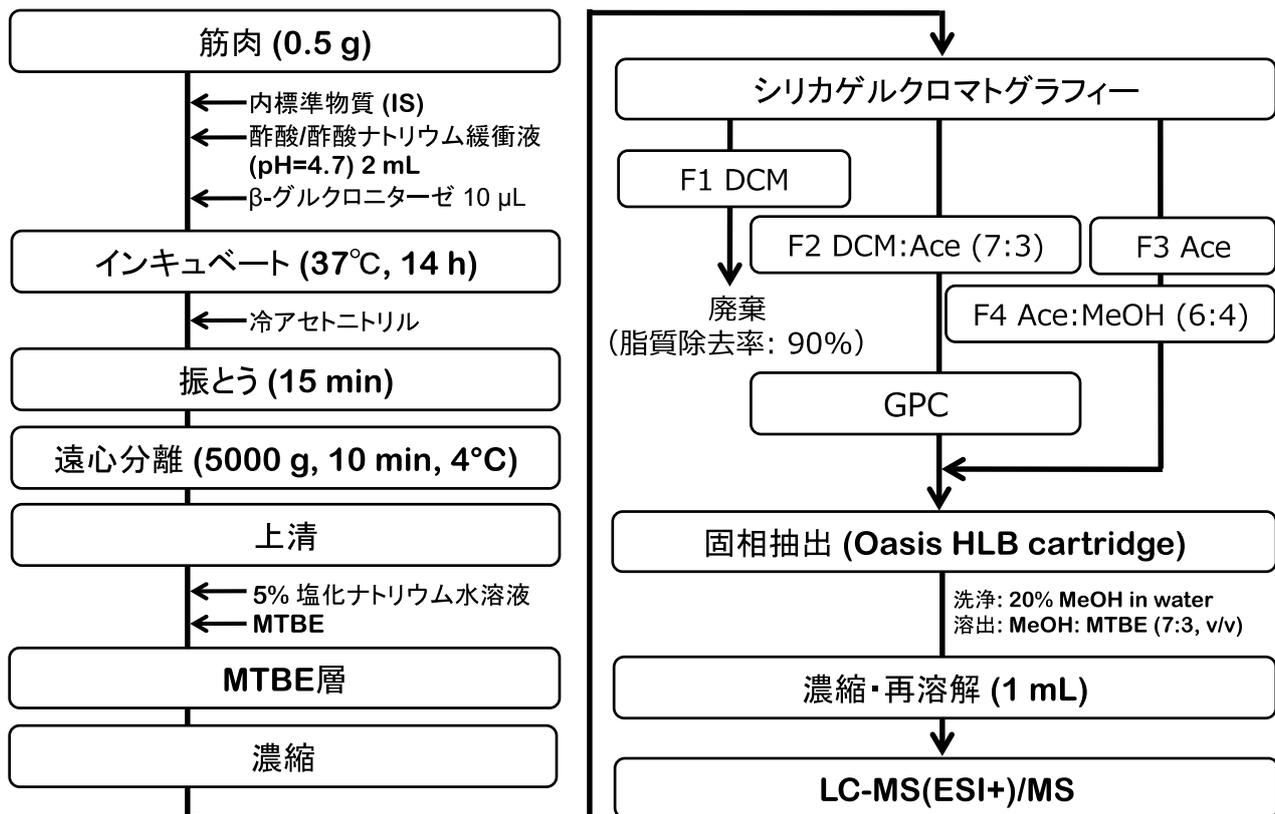
$$\delta X = \{(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1\} \times 1000$$

標準試料として、炭素同位体比には矢石(Pee Dee Belemnite; PDB)を、窒素同位体比には大気中の $\text{N}_2$ ガスを用いた。また、10試料ごとに内部標準物質としてL-ヒスチジンを測定し、精度管理を行った。栄養段階は、動物プランクトンが基準生物として次式に基づいて算出した<sup>29-32</sup>。

$$\text{栄養段階 (TL)} = 2 + (\delta^{15}\text{N}_{\text{捕食者}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{動物プランクトン}}) / 3.4$$



図(1)-4. PFRs, BUVSsの分析法



図(1)-5. PPCPsの分析法

### (3) PFRs・BUVSsの分析

既報に従って湿重量で約30 gの魚介類試料を凍結乾燥し、ヘキサン/アセトン(1:1)溶液を用いて高速加熱溶媒抽出装置で抽出した<sup>27,33-35</sup>。試料重量約1.0 gに相当する抽出液を分取し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC: Bio-Beads S-X3)と活性化シリカゲル(Wako-gel DX)で精製し、超高速液体クロマトグラフィー-タンデム質量分析計(UHPLC-MS/MS)で同定・定量した。PFRsは10種、BUVSsは9種を測定対象とした。標準品を実試料に添加した際の回収率( $n=3$ )は62.8 ~ 109 %と概ね良好な結果を得た<sup>27,33</sup> (図(1)-4)。

### (4) 低脂溶性PPCPsの分析

非ステロイド性抗炎症剤 (NSAIDs)のDiclofenac (DF)、Ethenzamide (ETZ)、Ibuprofen (IBP)、Indometacin (IND)、Mefenamic acid (MF)、高脂血症用剤のBezafibrate (BZF)、Fenofibrate (高脂血症用剤)の代謝物であるFenofibric acid (FA)、Clofibrate (高脂血症用剤)の代謝物であるClofibric acid (CA)、抗うつ剤のSertraline (SER)、その代謝物であるNorsertaline (NSER)、抗ヒスタミン剤のDiphenhydramine (DPH)、抗てんかん剤のCarbamazepine (CBZ)、鎮痒剤のCrotamiton (CTM)、血圧降下剤のLosartan (LS)、計14種の医薬品類および、殺菌剤のTriclosan (TCS)、Triclocarban (TCC)、防腐剤のMethyl paraben (MeP)、Ethyl paraben (EtP)、Propyl paraben (PrP)、Butyl paraben (BuP)、昆虫忌避剤のN,N-diethyl-3-toluamide (DEET)、計7種のパーソナルケア製品由来化合物を対象とした(図(1)-5)。

ホモジナイズした筋肉試料(0.5 g)を10 mLのガラス試験管に量り取り、サロゲート物質を添加後、酢酸緩

衝液(pH=4.7) 2 mLおよび $\beta$ -glucuronidase/sulfataseを10  $\mu$ Lを加え、37°Cの温浴でインキュベート(14 h)した。試料に氷冷acetonitrile (5 mL)を添加して激しく攪拌(1 min)、超音波による抽出後、遠心分離(5000 x g, 10 min)により得られた上清をナシフラスコに移した。試験管に残ったペレットは再度氷冷acetonitrile (5 mL)を添加して激しく攪拌した後、遠心分離によって得られた上清をさきほどの上清と合わせた。この抽出液を2 mLまで濃縮後、5% 塩化ナトリウム水溶液(50 mL)、1 M酢酸(200  $\mu$ L)、methyl t-butyl ether (MTBE, 15 mL)を加えた遠沈管に移して振とう後、有機層を分取した。再度MTBEを添加して液々分配を再度繰り返した後、得られた有機層をさきほどの有機層と合わせた。次に0.5 M炭酸ナトリウム水溶液(1 mL)とMTBEを添加後、同様の液々分配を2回実施した。得られた有機層は全て合わせて濃縮後、少量の活性シリカゲルを添加した後に窒素気流を用いて溶媒を完全留去させた。その後、吸着させた活性シリカゲルをシリカゲルカラムの上端に配置して分画およびクリーンナップを実施した。最初のF 1: Dichloromethane (50 mL)は廃棄し、F 2: Dichloromethane/Acetone (7:3, v/v) 40 mLを分取した。続いて、F 3: Acetone (20 mL)およびF 4: Acetone/Methanol (6:4, v/v) 30 mLを合わせて分取した。F 2のみGPCによるクリーンナップを実施し、その後F 3およびF 4と合わせた。濃縮液は窒素気流を用いて1 mL以下まで濃縮したものをMilli-Q水(9 mL)で希釈後、あらかじめコンディショニングしておいたOasis HLBカートリッジに通水した。カートリッジは20% Methanol含有Milli-Q水(3 mL)で洗浄後、Methanol/MTBE (7:3, v/v; 2 mL)により対象物質を溶出させた。溶出液は、窒素気流を用いて300  $\mu$ Lまで濃縮したものをAcetonitrile/Methanol/Milli-Q water (3:3:4, v/v/v) 1 mLに再溶解させ、シリンジフィルター(0.2  $\mu$ m)による濾過後、最終試料液とした。対象化合物の定性・定量は、UHPLC-MS/MS (Shimadzu UFLC-XR, AB Sciex QTRAP 5500)を用いた。分析カラムは、Asentis express C18 column (2.1  $\times$  100 mm, particle size 2.7  $\mu$ m, Supelco)を用いた。対象物質の同定は、試料中の保持時間およびピーク面積比(確認イオン/定量イオン)が標準物質と比較して、それぞれ $\pm$  0.02 min (ピーク幅の $\pm$  5%)、 $\pm$  20%以内を許容誤差範囲とした。

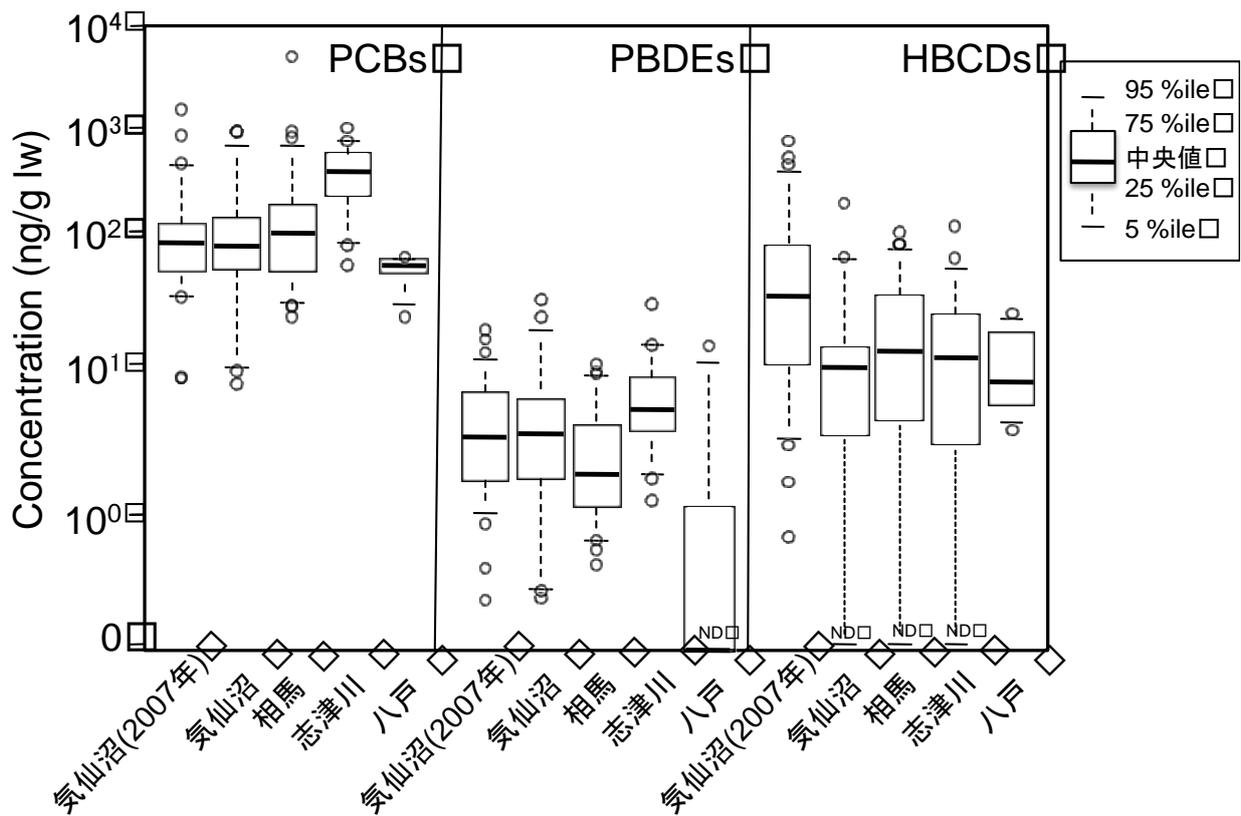
#### (5) 微量元素・重金属等の分析

魚介類試料は、凍結乾燥・ホモジナイズし、マイクロ波加熱分解装置(Ethos D, Milestone General)で酸分解した後、ICP質量分析計(7500cx, Agilent Technology)でLi, Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, Biの25元素を定量した。また、Hg濃度を還元気化原子吸光法(Hg-450, Hiranuma)で定量した。認証物質Oyster Tissue SRM1566a (NIST, USA)を用いた各元素の回収率91-111%と概ね良好であった。

## 4. 結果及び考察

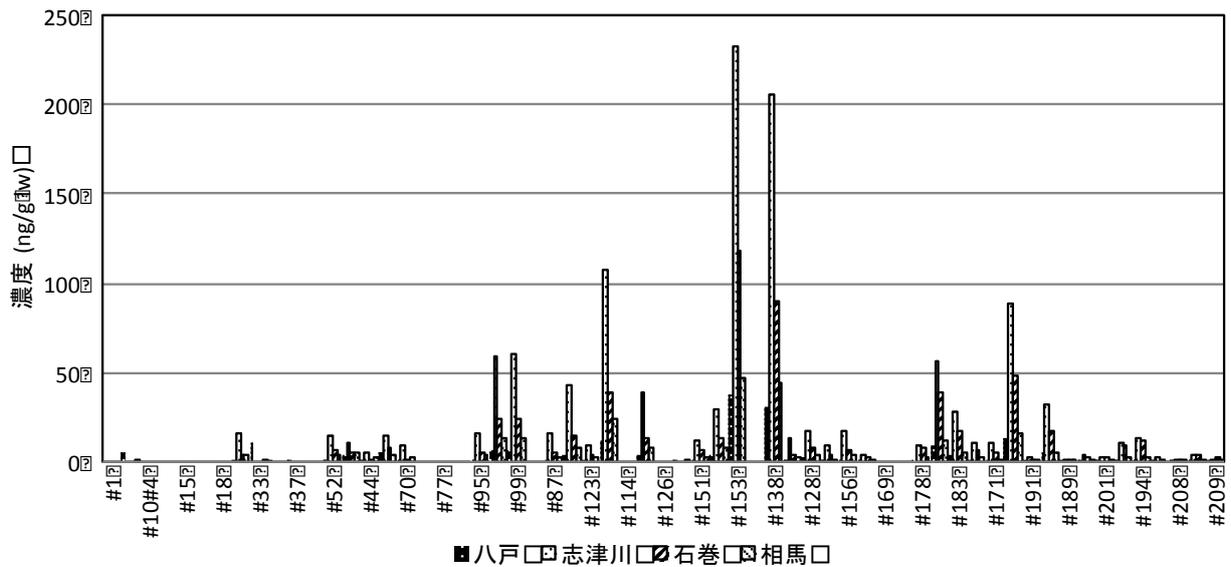
### (1) 汚染実態

本研究課題で分析した既存POPs、新規POPsおよびPOPs候補物質の検出濃度を付表(表S1～S5)にまとめて記載した。PCBsは分析したすべての魚介類・動物プランクトン・堆積物試料から検出された。PBDEs・HBCDsもほとんどの試料から有意に検出されたが、PBDEsは1割程度の試料で、HBCDsは2割程度の試料で検出下限未満であった(図(1)-6)。PCBsは気仙沼(8.4 – 8300 ng/g lipid weight)、相馬(15 – 1700 ng/g lipid weight)、志津川(38 – 530 ng/g lipid weight)、八戸(66 – 580 ng/g lipid weight)、PBDEsは気仙沼(<0.01 – 490 ng/g lipid weight)、相馬(<0.01 – 29 ng/g lipid weight)、志津川(<0.01 – 31 ng/g lipid weight)、八戸(1.3 – 46 ng/g lipid weight)、HBCDsは気仙沼(<0.01 – 650 ng/g lipid weight)、相馬(<0.01 – 310 ng/g

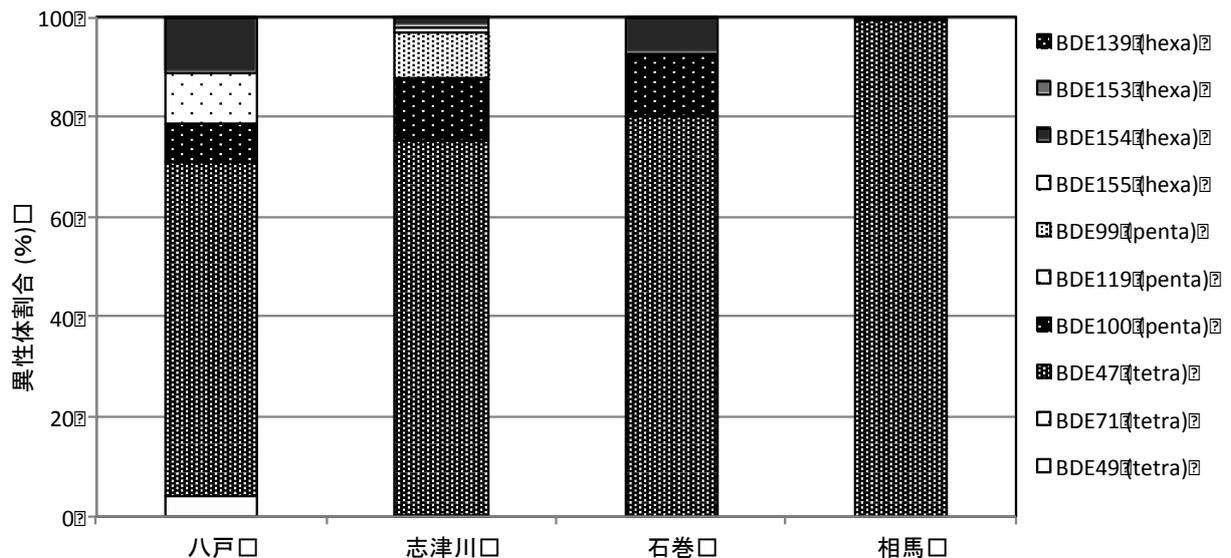


図(1)-6. 気仙沼・相馬・志津川・八戸で採取した魚介類のPCBs・PBDEs・HBCDs濃度範囲

lipid weight)、志津川(<0.01 – 110 ng/g lipid weight)、八戸(<0.01 – 320 ng/g lipid weight)の濃度範囲でそれぞれ検出された。検出濃度範囲は、PCBsについては志津川で他地域に比べ高値を示し( $p < 0.01$ )、PBDEsは相馬・八戸でやや低値だったが、分析対象とした魚種が異なったためと考えられる。検出された汚染物質の濃度順位はPCBs > HBCDs > PBDEsであり、これは日本周辺の環境・生物試料で報告されている順位と同様だった。PCBsは、過去に大量使用されたことと高い生物蓄積性のために他の化合物に比べ高値を示したと考えられる。魚介類中のPCBs残留レベルは、日本近海のカツオ(150 – 190 ng/g lipid weight)<sup>36)</sup>や日本近海の魚類<sup>37)</sup>など既存の報告値とほぼ同程度であった。気仙沼のヨシキリザメで高レベルのPCBs (8300 ng/g lipid weight)が検出されたのは、この種が栄養段階高次に位置することに加え体長も大きかったことによると考えられるが、今回は1検体しか得られなかったため今後検体数を増やして検証する必要がある。PBDEsについても、日本近海のカツオ(7.7 ng/g lipid weight)<sup>19)</sup>や瀬戸内海のマダイ・マジ・ブリ<sup>38)</sup>と同程度であり、残留レベルはPCBsに比べて1-3桁低値を示した。国内のPBDEs総需要量はPCBsの2倍程度あったことが報告されているが、業界団体による生産・使用の自主規制の時期が比較的早かったことや、PCBsに比べて残留性・生物蓄積性が低いことなどのために、魚介類中PBDEsが低値となったと考えられる。HBCDsについては報告例が少ないが、日本近海のカツオと同程度であった(6.5 - 45 ng/g lipid weight)<sup>39)</sup>。また、PBDEsに比べHBCDsが高値を示し、PCBsと同程度で検出される検体も認められた。これは、わが国におけるHBCDs需要量が比較的多い(2011年の需要量2800t)ことや、寒冷な東北地方においてHBCDsを含む難燃剤の使用量が多いと考えられることなどが原因と考えられる。



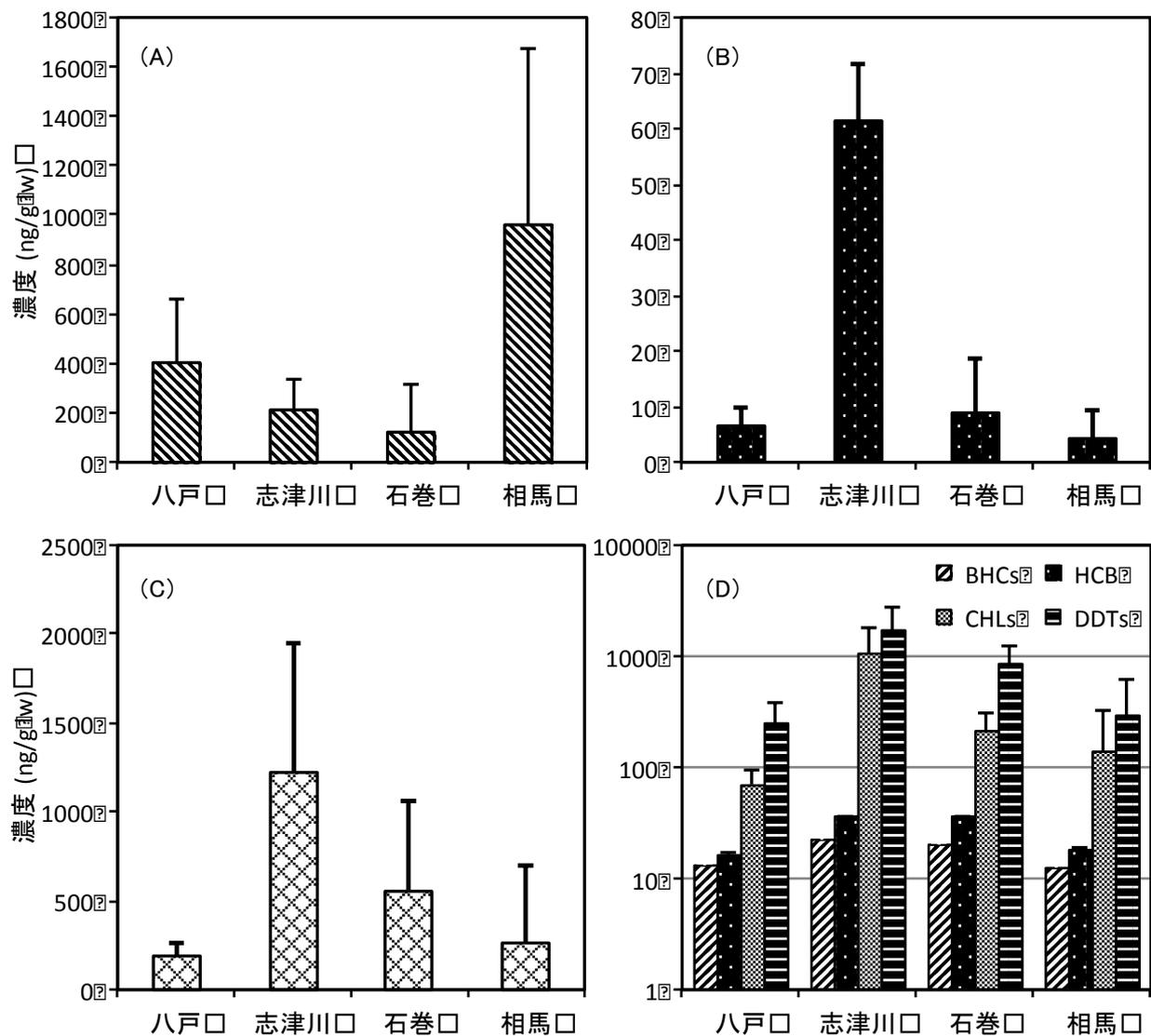
図(1)-7. PCBs異性体組成



図(1)-8. PBDEs異性体組成

## (2) 異性体組成

魚介類から検出されたPCBs異性体のうち、CB-153, -138, -101, -118, -110, -99, -149が総PCBsの大部分(42~88%)を占めた(図(1)-7)。既存の報告のほとんどで、生物体内にはPenta-とHexa-PCBsが優占して蓄積すると報告されており、本研究もこれと一致した<sup>40)</sup>。PBDEsの異性体組成は、BDE-47が優占しており(17~100%)、次いでBDE-154、BDE-155、BDE-100、BDE-28、BDE-99、BDE-49の割合が高かった(図(1)-8)。魚類においてBDE-47が優占し、BDE-154やBDE-100の割合が高くなる傾向は日本近海性の魚類でも報告されている<sup>19,38)</sup>。HBCDsはほとんどが $\alpha$ -HBCDで占められており(84~100%)、 $\gamma$ -HBCD、 $\beta$ -HBCDは検出頻度、割合ともに低かった。この傾向は、これまでに報告されている日本近海のカツオ( $\alpha$ -HBCD:

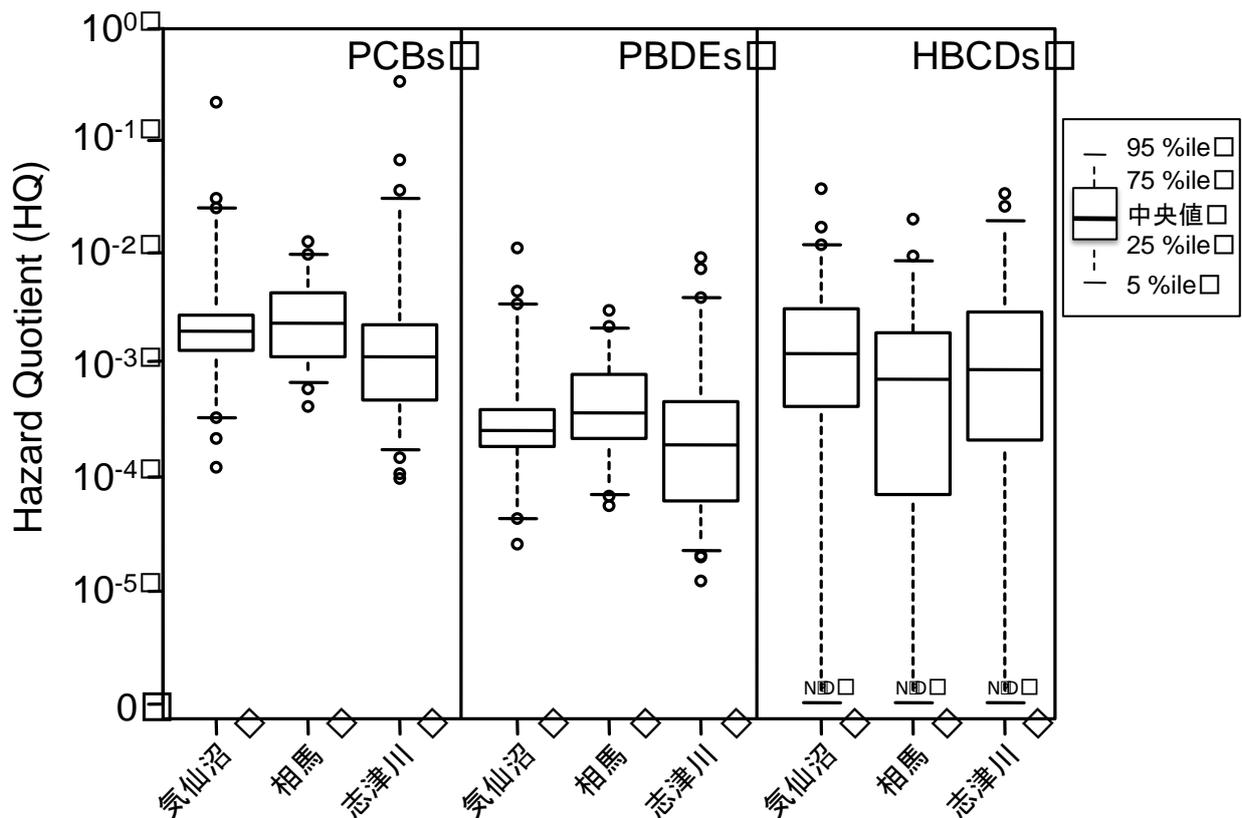


図(1)-9. 八戸・志津川・石巻・相馬で採取されたアイナメ中の(A)HBCDs、(B)PBDEs、(C)PCBs、(D)BHCs, HCB, CHLs, DDTs濃度(平均値±標準偏差)

77-94%)や、他地域の魚類やエビ類などの水棲生物<sup>41-42)</sup>の報告と一致していた。

### (3) アイナメを生物指標とした地域比較

汚染レベルの地域差を比較するには、調査対象の全域で広範囲に生息し、且つ沿岸に生息して回遊性の低い魚種を用いるのが適当である。本研究では、すべての調査地で採取されたアイナメを対象として、PCBs・PBDEs・HBCDsおよび有機塩素系農薬(BHCs, HCB, CHLs, DDTs)濃度の地域差について検討した。アイナメは岩礁域に広く生息する底生魚であり、日本全国の沿岸で漁獲される。将来的に本研究課題で確立した調査アプローチを全国規模に展開する際にも、本種を生物指標として用いた広域モニタリングが可能である。比較の結果、調査した4地域のなかで、HBCDs濃度については相馬、PCBs・PBDEs濃度については志津川で、それぞれ他の地域と比べて有意に高値を示した(マンホイットニー:  $p < 0.05$ ; 図



図(1)-10. 気仙沼・相馬・志津川で採取した魚介類のPCBs・PBDEs・HBCDsのハザード比(HQ)

(1)-9A-C)。今回の調査からこの要因について明らかにすることはできなかったが、志津川でPCBs・PBDEsを含む製品・廃棄物等の流出量が多かったか、あるいは元々の蓄積レベルが高かった可能性が考えられる。有機塩素系農薬(BHCs, HCB, CHLs, DDTs)濃度についても志津川で他の地域と比べてやや高い傾向が認められており(図(1)-9D)、過去の使用量や以前の汚染レベルを反映した可能性がある。今後、全国規模でこの種の調査を実施することで、平常時の地理的分布についてバックグラウンドデータを蓄積して事故や災害時の変化を見落とすことのないような体制の構築が求められる。

#### (4) 暴露リスク評価

化学物質による有害性リスクは、毒性・有害性と暴露量の両方を用いて評価する必要がある。本研究課題では、分析した魚介類試料を食品として摂取した際のヒトの暴露リスクの評価に、以下の式で算出したハザード比(HQ)を用いた。

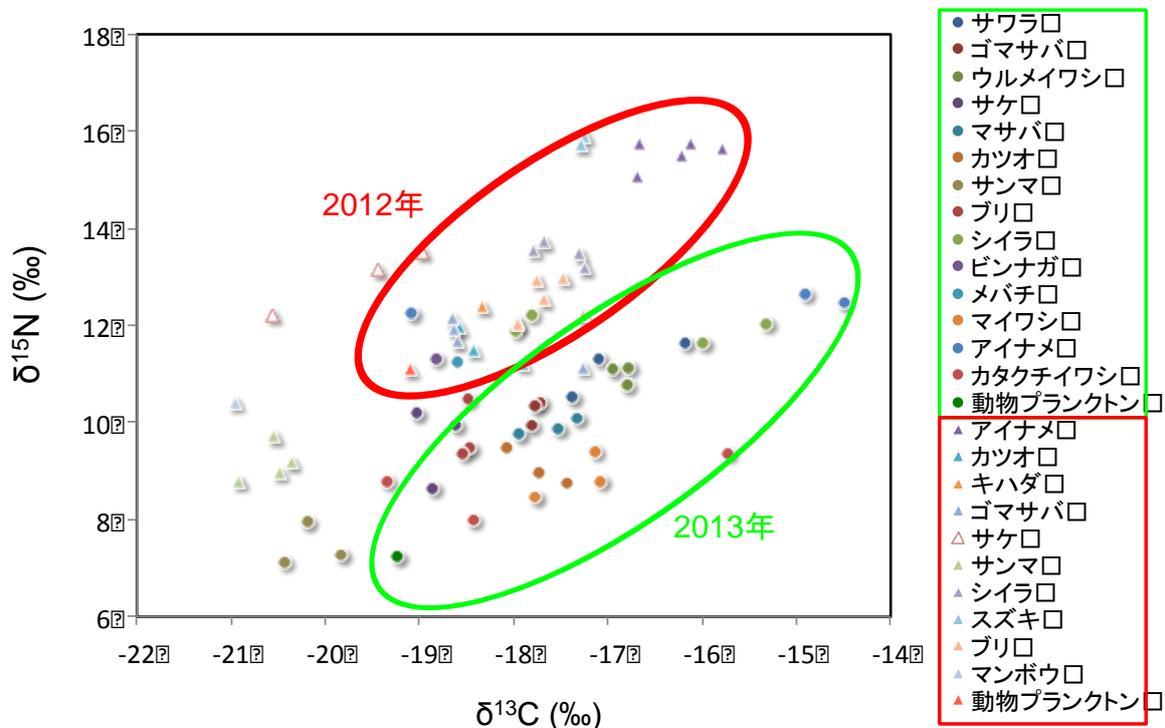
$$\text{ハザード比(HQ)} = (\text{化学物質濃度 (ng/g wet wt.)} \times \text{摂取量 (kg)} / \text{体重 (kg)}) / \text{RfD (}\mu\text{g/kg)}$$

ここで、化学物質濃度には湿重量あたりの各物質濃度の平均値を、摂取量は日本人の1日あたりの平均魚介類摂取量の82.2 g<sup>43)</sup>を、体重には日本人女性の平均体重51.7 kg<sup>44)</sup>を、それぞれ用いた。参照容量(RfD)値は、USEPA、USATSDR、Health Canadaから提唱されている値を用いた(BDE-47: 0.1  $\mu\text{g/kg bw/day}$  (USEPA), HBCDs: 0.2  $\mu\text{g/kg bw/day}$  (USATSDR), PCBs: 1  $\mu\text{g/kg bw/day}$  (Health Canada))。本研

究課題で算出したHQは、魚類中濃度と平均摂取量・平均体重から算出した推定暴露量を、参照容量と比較した比として定義し、この比が1を上回った場合はリスクの生じる可能性がある、1を下回った場合はリスクを考慮する必要は低いと考えた。耐容一日摂取量(TDI)を用いて算出されるHQとは異なるが、暴露リスクの有無を概観する上で問題は生じない。また、PBDEsについては、今回の調査で有意に検出された異性体が少なかったため、主要異性体のBDE-47のみを用いてHQを評価した。その結果、PCBs・PBDEs・HBCDsのHQは気仙沼、相馬、志津川のいずれの地域でも $10^{-2} \sim 10^{-4}$ と1を2～4桁程度下回り、早急な対策は不要であることが明らかとなった(図(1)-10)。また、将来的に生物濃縮によって高次生物の蓄積レベルが1～2桁上昇したとしても(後述)、この比が1を超えることは考えにくく、食品として直ちに安全性を懸念するレベルではないと考えられる。

### (5) 安定同位体比を用いた食物網の解析(気仙沼)

気仙沼で採取した魚介類試料について $\delta^{13}\text{C}$ と $\delta^{15}\text{N}$ を測定し、食物網構造を解析した(図(1)-11)。その結果、2007年に採取した試料のうち魚類6種29検体、2012年に採取した試料のうち魚類7種25検体、2013年に採取した試料のうち魚類13種36検体が同一食物網に属すると考えられた。2012年採取試料と2013年採取試料では、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の範囲はほぼ同じであったのに対し、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は2012年と比べて2013年の試料で低値を示した。両年で採取時期(9～11月)や採取場所、採取対象魚種を揃えたにもかかわらず、 $\delta^{15}\text{N}$ 値に差が生じた要因については、本研究課題では具体的な根拠を見いだすことはできなかったが、動物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ 値が変化していることから、どちらかの年(おそらく2012年)に陸域(または他の海域)から高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を含む物質の流入があったと考えられる。実際に、2007年の $\delta^{15}\text{N}$ 値は2013年に近い値を示しており、測定法や機器の誤差ではなく、2012年に $\delta^{15}\text{N}$ 値を変化させる何らかの現象が起きたと考えるのが妥当である。こ



図(1)-11. 気仙沼で採取した魚介類の炭素・窒素安定同位体比( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ )

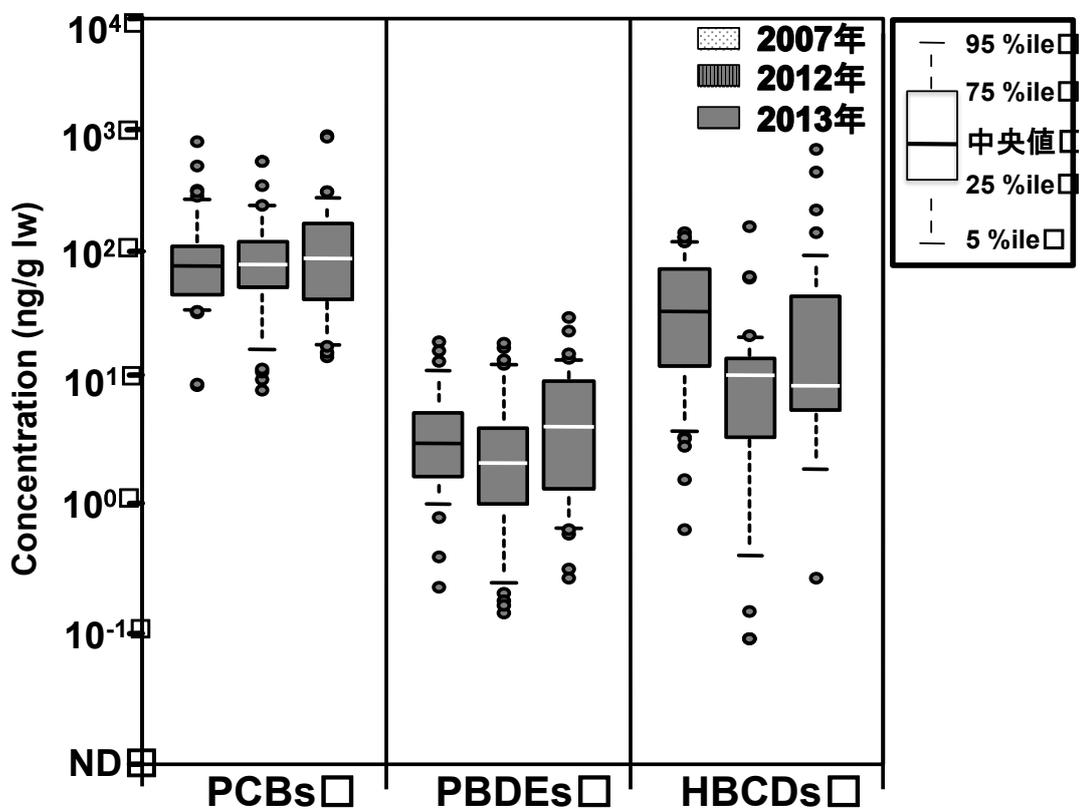
のように、 $\delta^{15}\text{N}$ 値を栄養段階の絶対評価軸として用いるのは危険であり、これ以降の章では動物プランクトンと魚介類(捕食者)の $\delta^{15}\text{N}$ 値を用いて次式から算出した栄養段階と各物質の蓄積濃度の関係を解析し、分析対象物質の生物濃縮について考察する。

$$\text{栄養段階 (TL)} = 2 + (\delta^{15}\text{N}_{\text{捕食者}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{動物プランクトン}}) / 3.4$$

ここで、栄養段階(TL)は植物プランクトンから始まる食物連鎖で動物プランクトンの栄養段階を2とした場合に、栄養段階が1上昇するごとに $\delta^{15}\text{N}$ 値が3.4増加することが報告されていることから、本研究で分析した魚類試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値と動物プランクトンの $\delta^{15}\text{N}$ 値の差を3.4で割って2を加えた値をその魚類試料のTLと定義した。

### (6) PCBs・PBDEs・HBCDsの蓄積レベルの経年変化

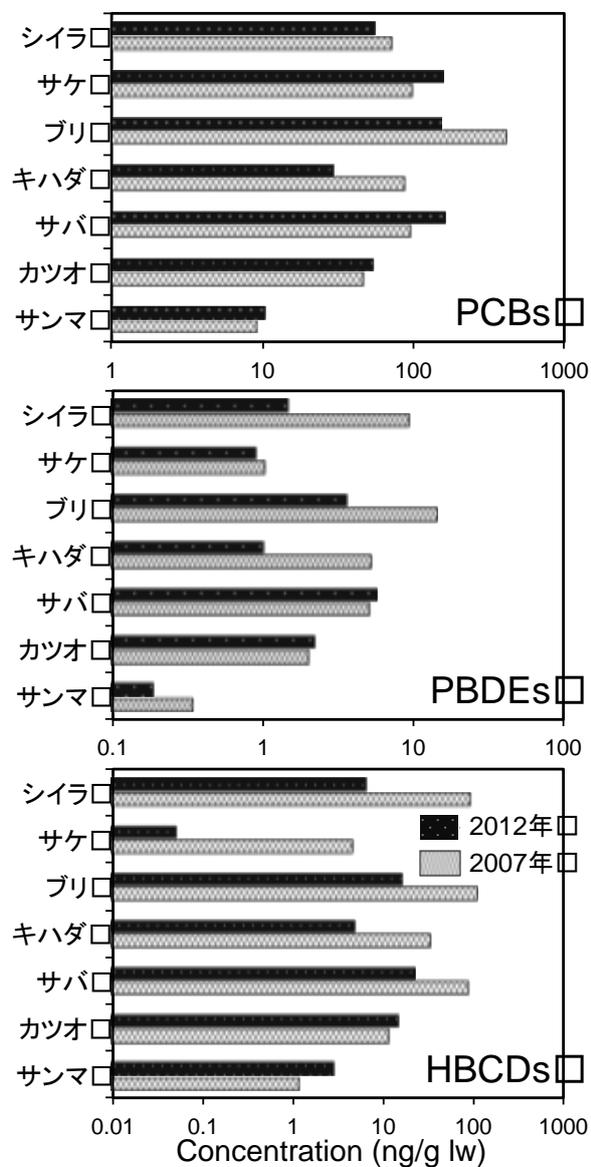
震災の影響を検証するため、震災前の2007年に気仙沼で採取した動物プランクトン・魚類10種42検体(カタクチイワシ(n=2)、カツオ(n=5)、キハダ(n=5)、サケ(n=4)、サンマ(n=2)、シイラ(n=5)、シマガツオ(n=5)、マイワシ(n=4)、マサバ(n=5)、ブリ(n=5))の分析結果と、前述の食物網解析の結果同一食物網に属すると判断された2012年の動物プランクトン・魚類10種33検体(カツオ(n=3)、キハダ(n=1)、ゴマサバ(n=5)、サケ(n=3)、サンマ(n=4)、シイラ(n=4)、スズキ(n=2)、ブリ(n=5)、マカジキ(n=1)、マンボウ(n=1)、メカジキ(n=1)、ヨシキリザメ(n=1))、および2013年の動物プランクトン・魚類14種39検体(アイナメ(n=3)、ウルメイワシ(n=3)、カ



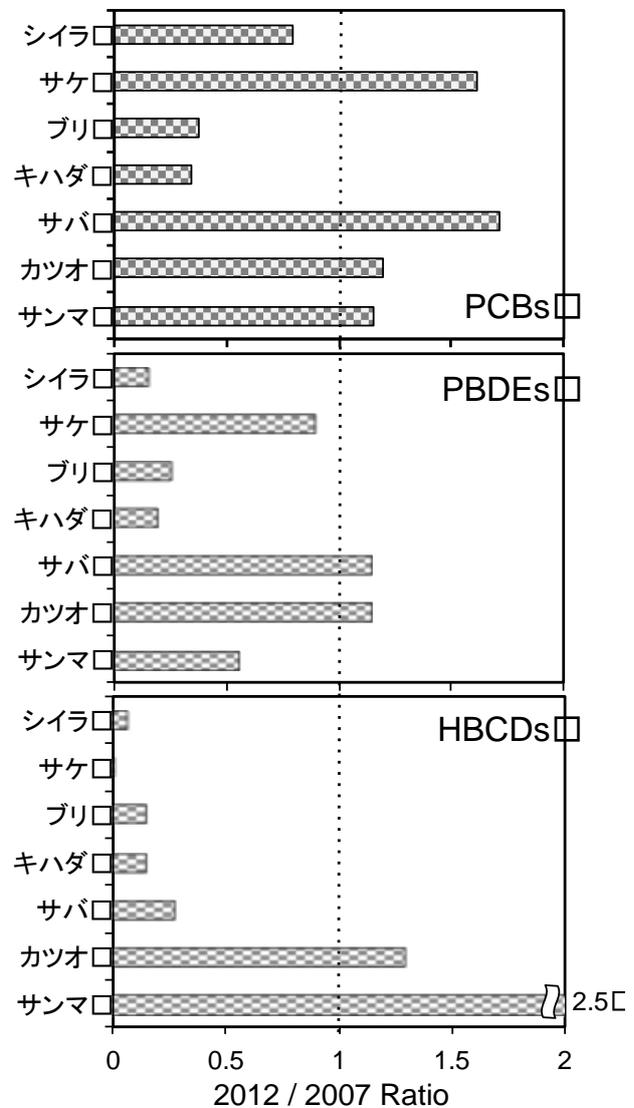
図(1)-12. 2007年・2012年・2013年に気仙沼で採取した魚介類のPCBs・PBDEs・HBCDs濃度範

タクチイワシ(n=3)、カツオ(n=3)、ゴマサバ(n=3)、サケ(n=3)、サワラ(n=3; 5月採取)、サンマ(n=3)、シイラ(n=4)、ビンナガ(n=1)、ブリ(n=5)、マイワシ(n=3)、マサバ(n=3)、メバチ(n=1)の分析結果を比較した。化学分析の結果、2013年のすべての試料(n=39)からPCBs・PBDEsが検出され、大半の試料(36検体)からHBCDsが検出された。

検出濃度範囲は、PCBsが16 - 800 ng/g lipid wt (中央値:90 ng/g lipid wt)、PBDEsが0.3 - 31 ng/g lipid wt (中央値:4.5 ng/g lipid wt)、HBCDsがN.D. - 630 ng/g lipid wt (中央値:9.2 ng/g lipid wt)であり、2007年、2012年、2013年の濃度範囲と有意な差は認められなかった(図(1)-12)。HBCDs濃度は2007年に比べ2012年の濃度が低値を示した( $p < 0.05$ )が、2013年の試料との間には有意差は認められず、この変化の要因に



図(1)-13. 2007年・2012年に気仙沼で採取した同一魚種のPCBs・PBDEs・HBCDs濃度

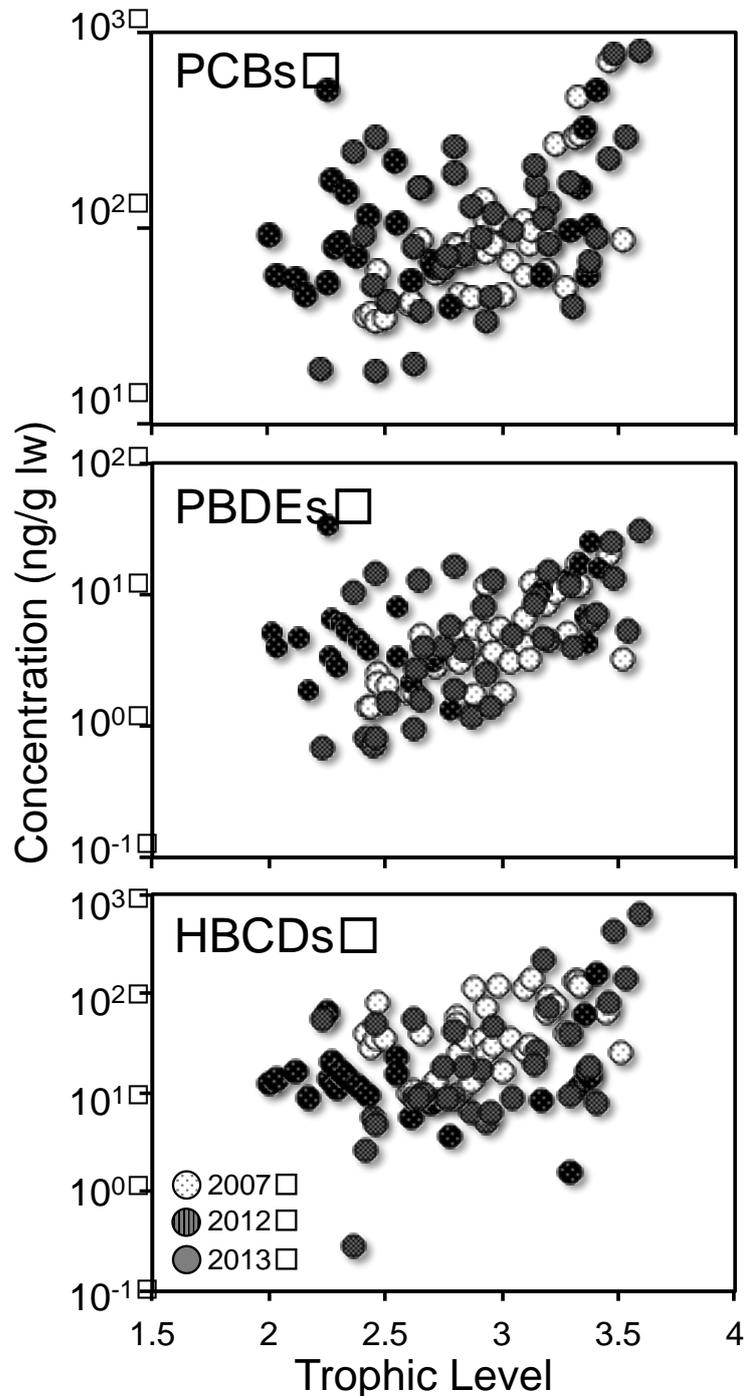


図(1)-14. 2007年・2012年に気仙沼で採取した同一魚種のPCBs・PBDEs・HBCDs濃度の比(2012/2007)

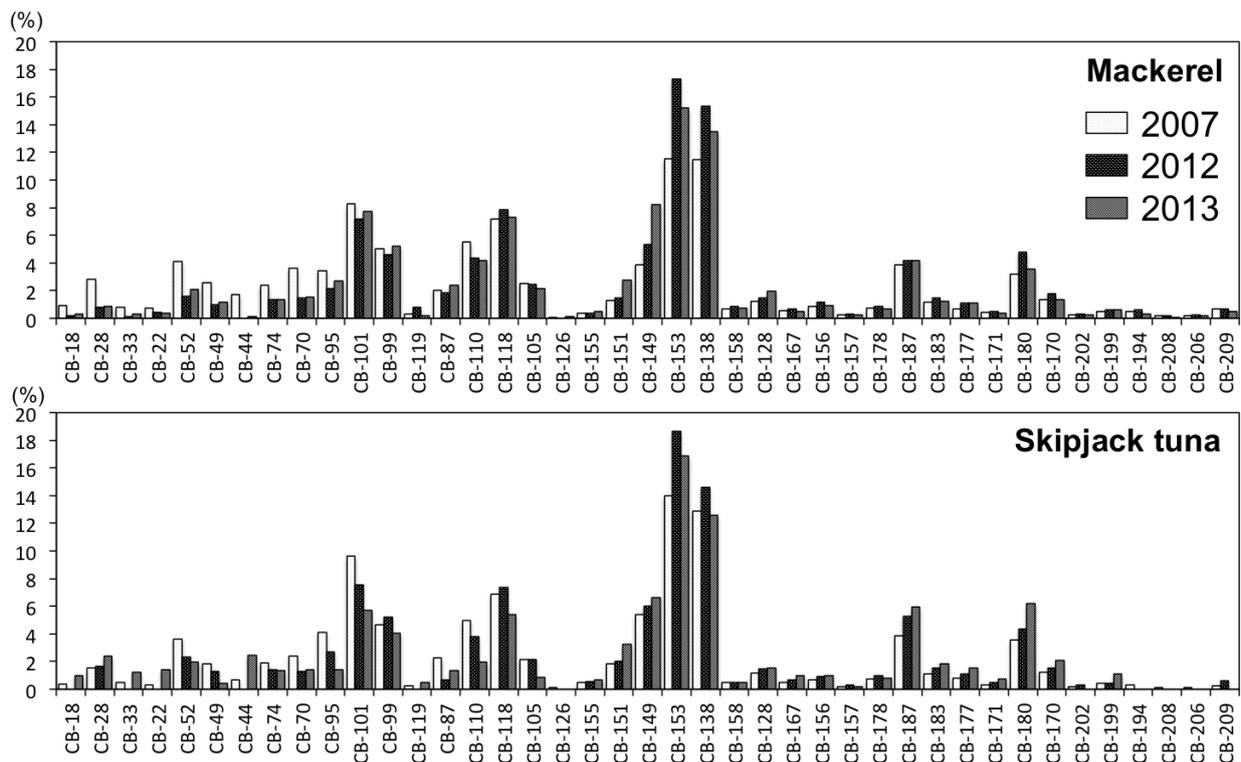
についても明らかにすることはできなかった。研究開始当初は、震災に伴うPCBs・PBDEs・HBCDs等の化学物質の濃度上昇を予想していたが、今回の結果では濃度上昇を示した物質はなかった。この原因として、2007年、2012年、2013年に採取・分析した魚種が一致しておらず、栄養段階や食性・体サイズの異なる検体を濃度範囲のみで比較したことが影響したと考えられる。

そこで、2007年と2012年の両年で採取した魚種のうち、同一魚種(サンマ・カツオ・サバ・キハダ・ブリ・サケ・キハダ)7魚種を選定し、それぞれのPCBs・PBDEs・HBCDs蓄積レベルを比較した(図(1)-13)。その結果、魚種によっては両年の蓄積レベルに差異が認められた。PCBsについては、2007年に比べ2012年の検体が高値を示す魚種が多く、PBDEs・HBCDsについては逆の傾向が認められた。これをより明瞭に示すため、2007年の濃度に対する2012年の濃度の比を求めると、いくつかの魚種については比が1以上を示し、2007年に比べ2012年の検体で濃度上昇が認められた(図(1)-14)。すなわち、PCBsでは半数以上の4種(サンマ・カツオ・サバ・サケ)、PBDEs・HBCDsでは2種(PBDEs:カツオ・サバ、HBCDs:サンマ・カツオ)で蓄積レベルが上昇した可能性を示唆している。

さらに、各魚種の栄養段階とPCBs・PBDEs・HBCDs濃度の関係を経年的に比較した(図(1)-15)。その結果、2007年の魚類中有機化合物濃度とTLは有意な正の相関関係を示し(PCBs:  $p < 0.01$ , PBDEs:  $p < 0.01$ , HBCDs:  $p < 0.05$ , スピアマン順位相関検定)、これらの物質が高次栄養段階の生物に濃縮したことを確認した。一方、2012年の魚類試料ではその関係は不明瞭であり(PCBs:  $p = 0.30$ , PBDEs:  $p < 0.05$ , HBCDs:  $p = 0.161$ )、2013年の魚類試料では再



図(1)-15. 気仙沼で採取した魚介類のPCBs・PBDEs・HBCDs濃度と栄養段階の関係

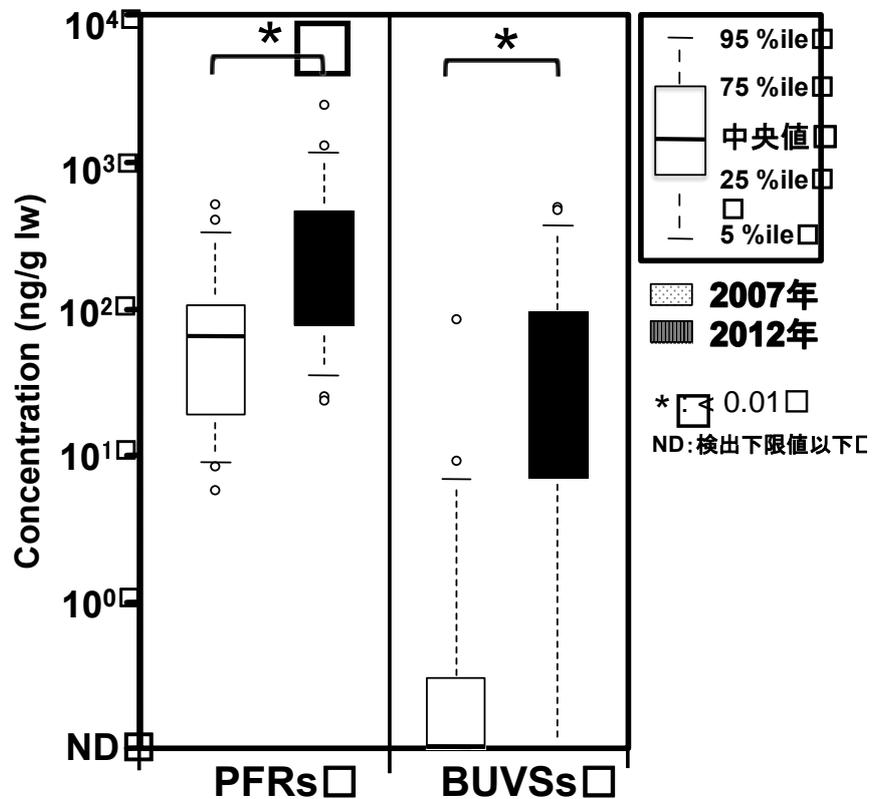


図(1)-16. サバ(Mackerel)およびカツオ(Skipjack tuna)のPCBs異性体組成の比較

び有意な正の相関関係を示したが、2007年に比べて緩やかな近似直線であった(PCBs:  $p < 0.05$ , PBDEs:  $p < 0.01$ , HBCDs:  $p < 0.01$ )。昨年度の報告では、栄養段階(TL)2.5以下の低次栄養段階の魚種で2007年の検体に比べて2012年の検体のPCBsおよびPBDEs蓄積レベルがやや高い傾向を指摘し、これらの魚種で震災後に蓄積レベルの上昇が推察された。今年度の調査結果から、昨年度よりはやや栄養段階が高いTL 2.5から3前後の魚種で、2007年・2012年の検体に比べて濃度が高い傾向を示した。つまり、2012年の検体は低次栄養段階の魚類にPCBs・PBDEs曝露の影響が現れていたのに対し、2013年の検体ではそれらを餌とする魚類の濃度が上昇したと考えられる。さらに、2007年の検体から得られた近似式の95%信頼区間を算出したところ、2007年の検体はすべてこの信頼区間内で検出された。それに対し、2012年2013年の検体のうち低次栄養段階の魚種の一部からこの範囲を超えるPCBs・PBDEsが検出され、これらの魚種では震災後に蓄積レベルの上昇が疑われた。また、カツオ・サバのPCBs異性体組成を各採取年で比較した(図(1)-16)。その結果、震災前の2007年に比べ、震災後の2012年では2種のPCBs異性体のうちPCBs製剤のKC-600に含まれる主要異性体の占める割合(CB-138, -149, -153, -187, -170, -180)が増加し、震災後にKC-600製剤由来の汚染が拡大したことを示唆した<sup>45)</sup>。これらの魚種を餌とする高次栄養段階の魚種では、将来的に生物濃縮が進行することで蓄積レベルも上昇することが予想される。先行研究では、タイセイヨウサケに餌経由でPCDD/FおよびDL-PCBsを暴露したところ、約20-21ヶ月後に体内レベルが平衡に達したという結果が得られており<sup>46)</sup>、高次栄養段階の魚種への化学物質の移行には、少なくとも数年の期間がかかると考えられる。したがって、海洋生態系の有機ハロゲン化合物蓄積レベルに対する震災の影響を正しく理解するためには、中長期的なモニタリング調査が不可欠である。

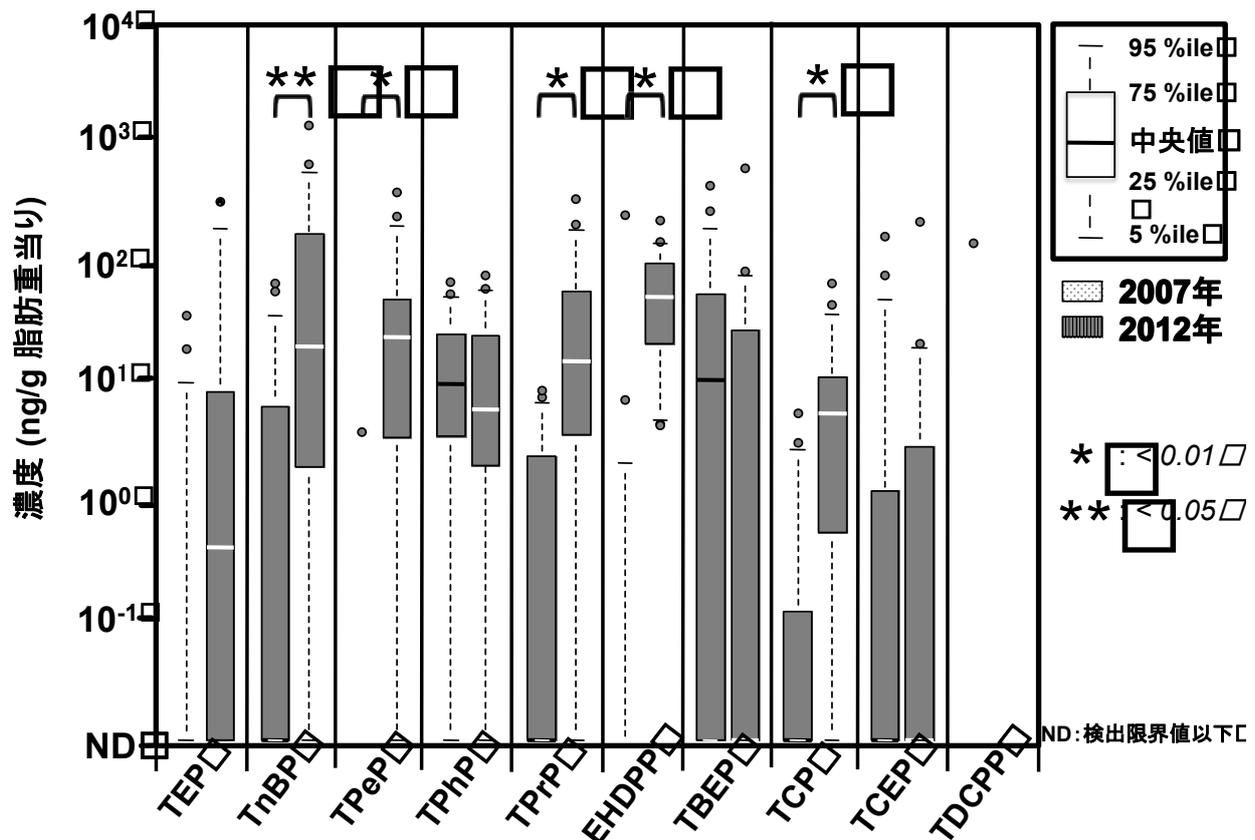
### (7) リン酸エステル系難燃剤(PFRs)およびベンゾトリアゾール系UV吸収剤(BUVSs) による海洋生態系汚染とその経時変化

リン酸エステル系難燃剤(PFRs)は、BFRsの代替品として使用量の増加が予想される<sup>47)</sup>が、様々な毒性も指摘されている<sup>48-50)</sup>。また、ベンゾトリアゾール系UV吸収剤(BUVSs)も樹脂の劣化や変色を防ぐ目的で日用品や工業製品に添加されるが、毒性が指摘されたため<sup>51)</sup>、一部の物質が化審法に登録され使用が規制されている。昨年度は分析法を検討し、精度や信頼性について確認した。今年度は確立した分析法を魚類試料に適用し、2007年と2012年に採取した魚介類を分析した。その結果、すべての魚試料(n=67)でPFRsが検出され、2007年の34%(35検体中12検体)、2012年の91%(32検体中29検体)の魚試料でBUVSsが検



図(1)-17. 2007年・2012年に気仙沼で採取した魚介類のPFRs・BUVSs濃度範囲

出された。今回検出されたPFRsおよびBUVSsの総濃度は、いずれの物質も2007年の検体に比べ2012年の検体で有意に高値を示した(図(1)-17)。また、PCBs・PBDEs・HBCDs・PFRs・BUVSsの検出濃度順位を比較したところ、2007年の検体ではPFRs・PCBs濃度が高く、次いでHBCDs、PBDEs、BUVSsの順であったが、2012年の検体ではPFRs・PCBsに続いてBUVSsが高値を示し、次いでHBCDs、PBDEsの順で検出された。つまり、2007年と2012年の間にBUVSsの汚染レベルが相対的に上昇したと考えられる。PFRsについて各化合物の濃度を比較したところ、TnBP ( $p < 0.05$ )・TPeP・TPrP・EHDPP・TCP ( $p < 0.01$ )の濃度は2007年の検体に比べ2012年の検体で有意に高値を示した。これらのPFRsはすべてノンハロゲンPFRsであり、1990年代後半以降の使用量増加を反映したと考えられる<sup>47)</sup>。BUVSsの検出頻度は2007年に比べ2012年で増加したが、製造量・使用量に関する情報が得られないため、使用量の増加と環境負荷の増加のどちらを反映しているか結論づけることはできなかった。ただし、BUVSsについて各化合物の濃度を比較したところ、UV-9・UV-234・UV-320 ( $p < 0.05$ )は2007年の検体に比べ2012年の検体で有意に高値を示した。とくに、UV-320は2007年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の第一種特定化学物質に指定され、輸入・製造・使用が禁止されている<sup>52)</sup>。つまり、震災後にこの物質の使用量が増加した可能性は極めて小さい。すなわち、UV-320を含む日用品や漁具などが津波で流出し、海水中に溶け出して魚類体内に蓄積したと考えられる。



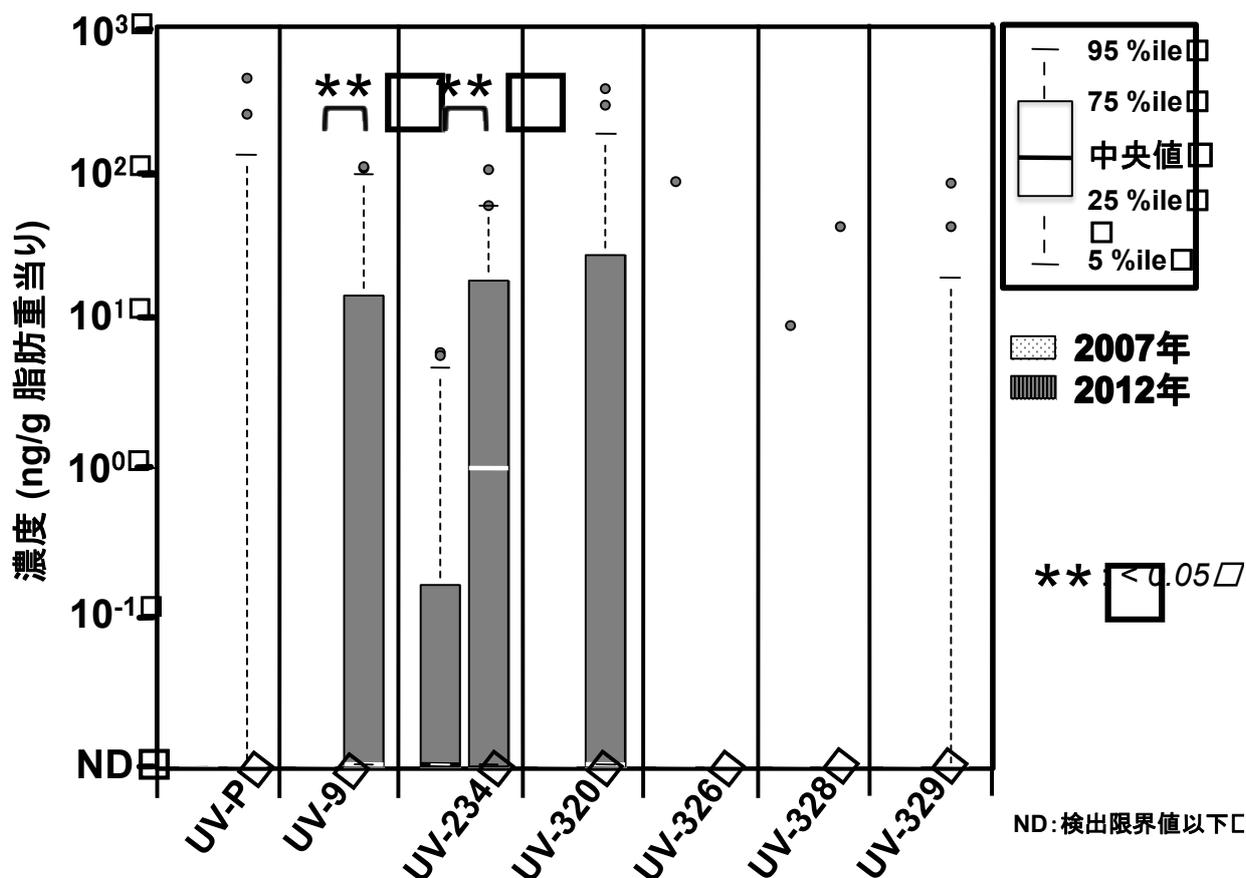
図(1)-18. 2007年・2012年のPFRs濃度比較

最後に、魚介類の摂取によるヒトの暴露リスクを評価した。魚類中のPFRs・BUVSs濃度と、日本人の1日平均魚介類摂取量<sup>43)</sup>、および日本人女性の平均体重<sup>44)</sup>を用いて、1日あたりの暴露量を算出した。その結果、すべての化合物で、過去に報告されているRfD値<sup>27,53)</sup> に比べ2-3桁程度低値を示し、魚類摂取による暴露リスクは低いと考えられた。

## (8) 生物試料中に残留する低脂溶性PPCPsの新規一斉分析法開発および東北沖魚類の汚染実態解明

### 1) 生物試料中低脂溶性PPCPsの一斉分析法の開発

東日本大震災に伴い発生した津波によって、家屋・工場・事業所等から化学物質の沿岸周辺域への流出・拡散に伴う環境汚染が危惧されている。医薬品類やパーソナルケア製品に含まれる化学物質(PPCPs)も多量に沿岸域へ流出したことが予想されるが、その汚染実態については明らかとなっていない。本章では、これまで高次生物への残留性が検討されていない低脂溶性PPCPsの汚染に着目し、東北沿岸域で採取された魚類の汚染実態を明らかにするとともに、生物種、生息域、食性の違いが及ぼす汚染レベルの差異について検証することを目的とした。これまでに報告されている鳥類や魚類の肝臓・腎臓などの生体組織を対象としたPPCPsの分析法では、包括的モニタリングを実施するための十分な定量下限値(LOD)を達成していないため<sup>54,55)</sup>、今年度は、同位体希釈法および各種クロマトグラフィーによるクリーンアップ法を検討し、生物試料中に残留する低脂溶性PPCPs 21種の新規一斉分析法を開発した。



図(1)-19. 2007年・2012年のBUVSs濃度比較

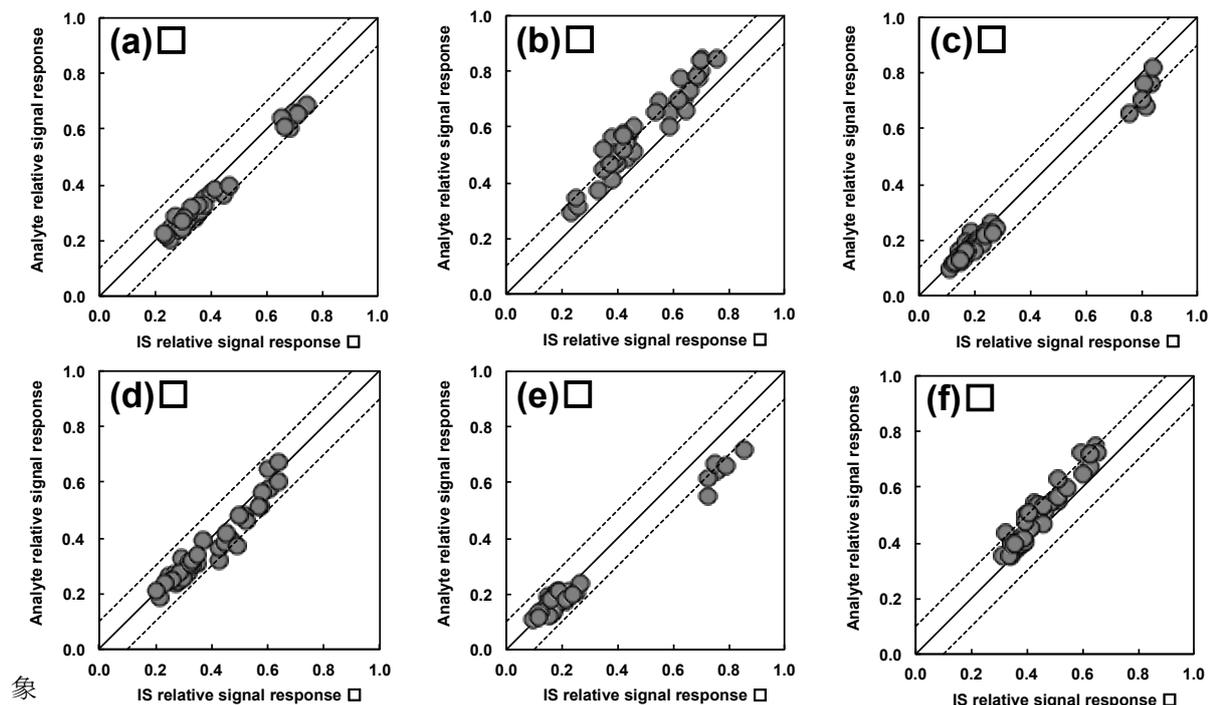
## 2) 抽出法の最適化

生体試料に残留するPPCPsは、抱合体あるいはタンパク質結合体としての存在が予想される。その結合を解離する方法として、これまで塩酸を用いた酸処理、水酸化アンモニウムを用いたアルカリ処理、 $\beta$ -glucuronidase/sulfataseを用いた酵素分解等が、家畜筋組織に残留するNSAIDs分析において報告されている。その一方で、加水分解による一部の対象物質の分解・回収率の低下が懸念されている。本研究でリン酸/アセトニトリル (1: 80, v/v)による弱酸処理と $\beta$ -glucuronidase/sulfataseによる酵素分解法を比較検討した結果、リン酸/アセトニトリル (1: 80, v/v)による抽出では、塩基性の医薬品(抗うつ剤、抗ヒスタミン剤)に対して著しい回収率の低下が確認された。一方で、 $\beta$ -glucuronidase/sulfataseによる酵素分解では多少の回収率低下は認められたものの、全化合物に対して良好な回収率(70-108%)が得られた。カワウの肝臓を用いて培養時間を検討した結果、検出されたMethyl paraben濃度は12-16 hで最大、24 hでは減少を示したことから、培養時間を12 hとした。また粗抽出液は5 % NaCl水溶液で希釈し、酢酸エチルまたはmethyl t-butyl ether (MTBE)による液々分配を検討した結果、酸性および中性の対象化合物は、酸性条件下で、塩基性対象化合物は、塩基性条件下でMTBEに分配されることが示された。

## 3) 抽出および精製方法の最適化

### a. シリカゲルクロマトグラフィー

精製法としてシリカゲルカラムを選定し、溶出溶媒の極性を段階的に変えることで、脂質除去(脱脂)と対



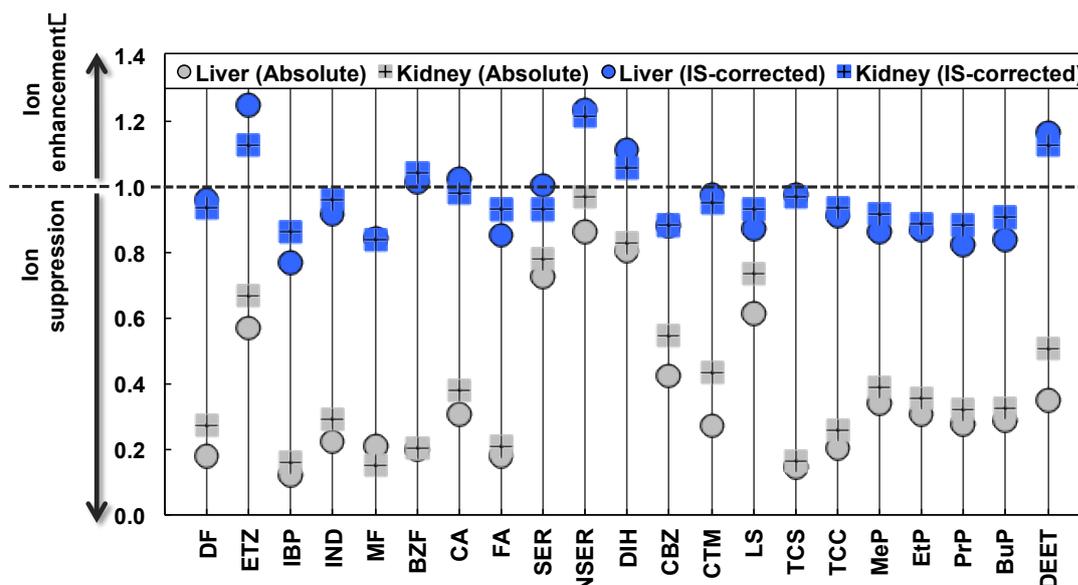
図(1)-20. 肝臓試料への添加回収試験により得られた対象物質およびサロゲート物質の相対Area比(実測値/理論値)

a: ethyl paraben, b: ethenzamide, c: fenofibric acid, d: crotamiton, e: mefenamic acid, f: diphenhydramine; 点線は誤差±20%の範囲を示す。

物質の分画を試みた。標準物質およびCorn oilの添加回収試験により、Corn oil溶出画分と対象物質の画分とを比較し、脱脂効果を評価した。その結果、Dichloromethaneを溶出溶媒とした場合、Corn oilの約89%が溶出し対象物質の溶出はみられなかった。しかしながらdichloromethaneのみでは残りのCorn oilを完全には溶出させることができなかったため、つづいてdichloromethane /acetone (95:5, v/v)を溶出溶媒として対象物質と脂質の完全除去を試みた。その結果、Corn oilを完全に溶出させることはできたが、対象物質であるTriclocarbanも溶出したため、シリカゲルクロマトグラフィーによる脂質の完全除去はできなかった。

## b. ゲル浸透クロマトグラフィー

生体高分子(脂質やタンパク質)を除去する方法としてgel permeation chromatography (GPC)を検討した。充填剤はBio-Beads® SX-3 (Bio-Rad)、移動相はdichloromethane/n-hexane (1:1, v/v)とcyclohexane/ethyl acetate (3:1, v/v)の2種類検討した。標準物質およびCorn oilの添加回収試験により脱脂効果、分取範囲、回収率を評価した。移動相をdichloromethane/n-hexane (1:1, v/v)とcyclohexane/ethyl acetate (3:1, v/v)の2種類検討した結果、dichloromethane/n-hexane (1:1, v/v)を移動相として用いた場合には、corn oilと対象物質の分離はできなかったのに対し、cyclohexane/ethyl acetate (3:1, v/v)を用いた場合には、corn oilの溶出画分は< 105 mL、対象物質の溶出画分は110~240 mLとなり、脂質と対象物質は100%分離可能であった。しかしながら、高極性の対象化合物に対して、担体との相互作用(吸着など)が原因と考えられる回収率の低下(18~58%)がみられた。そこで、シリカゲルクロマトグラフィーによる分画の利用を試みた。除去できなかった脂質の溶出画分とGPCでの回収率が低値を示す高極性物



図(1)-21 肝臓および腎臓試料におけるマトリクス効果 ( $n = 3$ )

(灰色丸: 肝臓の絶対Matrix効果, 灰色四角: 腎臓の絶対Matrix効果; 青丸: 肝臓の相対Matrix効果, 青四角: 腎臓の相対Matrix効果)

質の溶出画分とを別々に分取し、前者のみGPCによるクリーンアップを検討した。極性の異なる様々な溶媒を用いて、混合溶媒の組み合わせや比率を検討した結果、シリカゲルクロマトグラフィーによる分画をF1: dichloromethane 50 mL、F2: dichloromethane/acetone (70: 30, v/v) 40 mL、F3: acetone 20 mL、F4: acetone/methanol (60: 40, v/v) 30 mLと決定した。F1は廃棄(脂質を89%除去)し、F2はGPCによるクリーンアップ(残りの脂質を除去)後、F3およびF4と合わせることで、試料から脂質の完全除去が可能となった。

### c. 固相抽出

固相抽出カートリッジを用いた逆相クロマトグラフィーによるタンパク質や水溶性夾雑物の除去を試みた。カートリッジは、汎用性が高くPPCPs分析で多用されるOasis® HLB (60 mg, Oasis)を選定し、カートリッジの洗浄溶媒; Milli-Q水/methanolの混合比率を検討した。カートリッジに対象物質を保持させた後の洗浄溶媒として、Methanol/Milli-Q水の混合比率を最適化した。対象物質が溶出せずmethanol含有率が最大である20% methanol含有Milli-Q水を洗浄溶媒として決定した。また、溶出溶媒として5種の有機溶媒(methanol、acetonitrile、ethyl acetate、acetone、MTBE)を検討した結果、F 1: methanol 2mL、F 2: MTBE 2 mLとした。

### 4) 分析法の検証

新規分析法の生体試料への適用および検証には、愛媛大学es-BANKに冷凍保存されている魚食性鳥類としてカワウ 3検体、アオサギ1検体、トビ1検体、非魚食性鳥類としてクマタカ 1検体の肝臓および腎臓を供試し、また魚類試料への適用として、熊本県の下水処理水放流域で採取されたフナ4検体の肝臓を供試した。対象物質の同定は、試料中の保持時間およびピーク面積比(確認イオン/定量イオン)が標準物質と比較して、それぞれ $\pm 0.02$  min (ピーク幅の $\pm 5\%$ )、 $\pm 20\%$ 以内を許容誤差範囲とした。

表(1)-3. 生体試料中PPCPs一斉分析法の回収率および精度

化合物	IS / 添加濃度 (ng g <sup>-1</sup> w.w.)	絶対回収率 (%, CV)	添加濃度(ng g <sup>-1</sup> )			補正回収率(%)			併行精度, CV (%)			室内再現精度 CV (%)		
			I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
DF	DF-d <sub>4</sub> / 8	80 (8)	4	8	16	94.8	102	102	5.3	4	5.3	6.5	5.8	5.5
ETZ	CBZ-d <sub>10</sub> / 2	88 (5)	1	2	4	125	126	124	7.9	3.8	5.4	11	7.2	11
IBP	IBP- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> / 20	81 (10)	10	20	40	105	93.8	95.4	2.5	4.9	4.8	5.5	5.8	4.2
IND	IND-d <sub>4</sub> / 8	72 (10)	4	8	16	109	107	101	4.4	3	2.5	7	4.3	4.8
MF	IND-d <sub>4</sub> / 8	75 (8)	1	2	4	114	102	100	7.9	6.6	3.2	9.4	6.4	4.4
BZF	BZF-d <sub>4</sub> / 4	81 (8)	1	2	4	106	97.3	103	4.4	4.6	7.3	5.3	7.9	6.8
CA	CA-d <sub>4</sub> / 4	86 (10)	1	2	4	98.5	94.2	99.3	6.4	4.2	6.5	8.7	7.9	5.9
FA	IND-d <sub>4</sub> / 8	88 (8)	1	2	4	89.4	95.3	101	8.5	4.5	6.5	10	4.8	8.2
SER	SER-d <sub>3</sub> / 4	69 (6)	1	2	4	100	102	98.3	4.6	4.4	2.8	4.5	4.4	3.5
NSER	NSER- <sup>13</sup> C <sub>3</sub> / 20	48 (10)	10	20	40	108	112	103	3.9	8.4	5.4	5.4	7.4	8.5
DIH	DIH-d <sub>6</sub> / 4	71 (6)	1	2	4	107	101	100	4.4	2.2	4.2	6.5	5.8	6.4
CBZ	CBZ-d <sub>10</sub> / 2	85 (5)	1	2	4	96.4	97.8	100	3.3	2	3.3	3.6	4.1	3.8
CTM	DEET-d <sub>6</sub> / 4	67 (10)	1	2	4	95.4	93.2	89.8	5.6	3.5	2.8	8.1	7.3	4.3
LS	LS-d <sub>3</sub> / 4	73 (9)	1	2	4	99.1	93	96.1	7.1	5.4	4.2	8.3	6	5.7
TCS	TCS- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> / 8	71 (10)	2	4	8	101	103	97.1	8.7	5	6.8	10	4.9	6.3
TCC	TCC- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> / 2	66 (5)	1	2	4	98.3	99.4	101	5	4.2	3.3	6.8	7.4	5.8
MeP	MeP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> / 4	88 (5)	5	10	20	100	93	96.7	3.7	3.8	3.3	6.6	7.5	3.9
EtP	MeP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> / 4	86 (5)	2	4	8	97.9	90.9	93.8	5.9	3	4.7	7.3	4.8	6.7
PrP	BuP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> / 4	79 (5)	2	4	8	92.4	89.8	93.1	7.9	3.4	6	9.2	6.3	7.4
BuP	BuP- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> / 4	74 (5)	2	4	8	93.7	91.5	93.5	7.8	3	5	9.2	4.5	6.3
DEET	DEET-d <sub>6</sub> / 4	75 (7)	2	4	8	115	114	120	5.1	5	4.8	7.2	8.5	5

#### a. 代替サロゲートの検討

該当するサロゲートのない物質に対しては、回収率およびMatrix効果の両方面において代替サロゲートによる補正効果を検証した。肝臓試料への標準物質添加回収試験により得られた対象物質の相対Area比(実測値/理論値)とサロゲートの相対Area比(実測値/理論値)との相関関係に基づいて代替サロゲートを決定した(図(1)-20)。以下に9種の対象化合物およびその代替サロゲートを( )内に示す。ETZ (CBZ-d<sub>10</sub>)、MF (IND-d<sub>4</sub>)、FA (DF-d<sub>4</sub>)、NSER (SER-d<sub>3</sub>)、DIH (SER-d<sub>3</sub>)、CTM (DEET-d<sub>6</sub>)、EtP (MeP-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>)、PrP (MeP-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>)、BuP (MeP-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>)の鳥類肝臓および腎臓試料0.5 gのMatrix効果(n = 3)を図(1)-21に示す。全対象物質でイオン化の抑制(最大86%, TCS)が確認されたものの、サロゲートにより±20%以内に補正できることが示された。

#### b. Matrix効果およびサロゲートによる補正

Matrix効果とは、目的成分がイオン化する際にそのシグナル強度に対して生体試料に含まれる夾雑物がイオン化の抑制や促進を引き起こす現象を示し、イオン化法にESIを用いた分析法でしばしば問題となる。そこで、Matrix効果を下記の式より算出し、サロゲート物質による補正効果を検証した。

$$(\text{Matrix効果}) = (\text{夾雑物存在下での標準物質のピーク面積}) / (\text{夾雑物非存在下での標準物質のピーク面積})$$

\*この値が1より大きい場合は夾雑物によるイオン化の促進(正のMatrix効果)、1より小さい場合はイオン化の抑制(負のMatrix効果)を意味する。

NSERを除く絶対回収率は62 (MF)-98 (ETZ)%, 補正回収率は82 (IBP)-130 (ETZ)%と良好であった。併行精度は(2.0-12%)、再現精度は(3.7-14%)と十分な精度が得られた。しかしながらNSERの絶対回収率は低値(38±10%)を示し、また代替サロゲートによる補正も不十分であった。

表(1)-4. 新規分析法の検出下限および定量下限

化合物	検出下限 (ng g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>		定量下限 (ng g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>			既報値 (ng g <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	
	肝臓/脳	血漿	肝臓	脳	血漿	検出下限	定量下限
DF	0.32	0.048	0.83	0.36	0.15	0.65 (fish liver)	2.16 (fish liver)
ETZ	0.086	0.025	0.23	0.17	0.063		
IBP	1.5	0.28	6.4	2.3	0.64	3.1 (fish)	
IND	0.19	0.029	0.53	0.24	0.077		
MF	0.21	0.023	0.57	0.21	0.058		
BZF	0.1	0.022	0.27	0.13	0.062		
CA	0.13	0.045	0.43	0.17	0.13	0.10 (fish)	
FA	0.26	0.031	0.67	0.27	0.097		
SER	0.19	0.075	0.48	0.39	0.19	17 (fish liver);	3.28 (fish liver)
NSER	0.89	0.32	3.5	1.4	0.79	8.1 (fish liver)	
DPH	0.066	0.011	0.12	0.093	0.028	0.26 (fish liver);	
CBZ	0.019	0.0092	0.18	0.086	0.02	1.9 (fish liver);	0.25 (fish liver)
CTM	1.7 <sup>c</sup>	0.85 <sup>c</sup>	4.5 <sup>c</sup>	4.5 <sup>c</sup>	2.3 <sup>c</sup>		
LS	0.053	0.021	0.077	0.056	0.043		
TCS	1.1 <sup>c</sup>	0.57 <sup>c</sup>	3.1 <sup>c</sup>	3.1 <sup>c</sup>	1.5 <sup>c</sup>	3.4 (fish)	
TCC	0.14 <sup>c</sup>	0.071 <sup>c</sup>	0.39 <sup>c</sup>	0.39 <sup>c</sup>	0.19 <sup>c</sup>		
MeP	3.3 <sup>c</sup>	1.67 <sup>c</sup>	9.1 <sup>c</sup>	9.1 <sup>c</sup>	4.5 <sup>c</sup>		
EtP	0.79 <sup>c</sup>	0.39 <sup>c</sup>	2.1 <sup>c</sup>	2.1 <sup>c</sup>	1.1 <sup>c</sup>		
PrP	0.79 <sup>c</sup>	0.39 <sup>c</sup>	2.2 <sup>c</sup>	2.2 <sup>c</sup>	1.1 <sup>c</sup>		
BuP	0.58 <sup>c</sup>	0.29 <sup>c</sup>	1.6 <sup>c</sup>	1.6 <sup>c</sup>	0.79 <sup>c</sup>		
DEET	3.2 <sup>c</sup>	1.6 <sup>c</sup>	8.7 <sup>c</sup>	8.7 <sup>c</sup>	4.4 <sup>c</sup>	4.0 (fish)	

<sup>a</sup> 検出下限, 低濃度試料の7回繰り返し試験で得られた標準偏差より算出 <sup>b</sup> 定量下限, 生体試料中でS/N比が<sup>c</sup> 10:1となる濃度として算出, <sup>c</sup> 操作ブランクの7回繰り返し試験で得られた検出値の標準偏差より算出. <sup>d</sup>Huerta et al. (2013); Ramirez et al. (2007); Ramirez et al. (2009); Du et al. (2012); Subedi et al. (2011).

### c. 検出下限値(MDLs)および定量下限値(LOQs)

試料中でのS/N比が10程度となる標準物質濃度を試料に添加し、7回繰り返し回収試験によって得られたばらつき(標準偏差)から検出下限値(MDLs)を算出した。試料中での対象化合物のS/N比が10となる濃度を定量下限値(LOQs)とした。本分析法のMDLsは、魚類肝臓中の医薬品分析法における既報値<sup>54,55)</sup>と比べ、1/10~1/5ほど低い値であり十分な感度が示された。

### d. 新規分析法のバリデーション

生体試料は、脂質、タンパク質および色素などの多様な成分で構成されている。これらが複雑な夾雑物となり分析を妨害するため、生体試料中に残留する極性化学物質の微量分析は困難を極める<sup>56,57)</sup>。既報<sup>58,59)</sup>の生体試料中医薬品の一斉分析法は、肝臓など夾雑物が多い組織では感度の低下が著しい。そこで、前年度は、同位体希釈法および各種クロマトグラフィーによるクリーンアップ法を検討し、生体試料中に残留する低脂溶性PPCPs 21種の新規一斉分析法を開発した。今年度は、新規分析法のバリデーションの結果と開発した方法により分析した気仙沼漁港で水揚げされた魚介類の汚染実態について報告する。今回開発した分析法の回収率および精度を表(1)-3に示す。絶対回収率は48-88%、補正回収率は90-130%、併行精度は2.0-8.7%、室内再現精度は3.5-11%と良好な成績が得られ、また既報値に比べ最大1桁ほど低い検出下限を達成した(表(1)-4)。

## 5) 低脂溶性PPCPsによる魚介類の汚染実態

東日本大震災に伴い発生した津波によって、日常的に使用される医薬品類やパーソナルケア製品に含ま

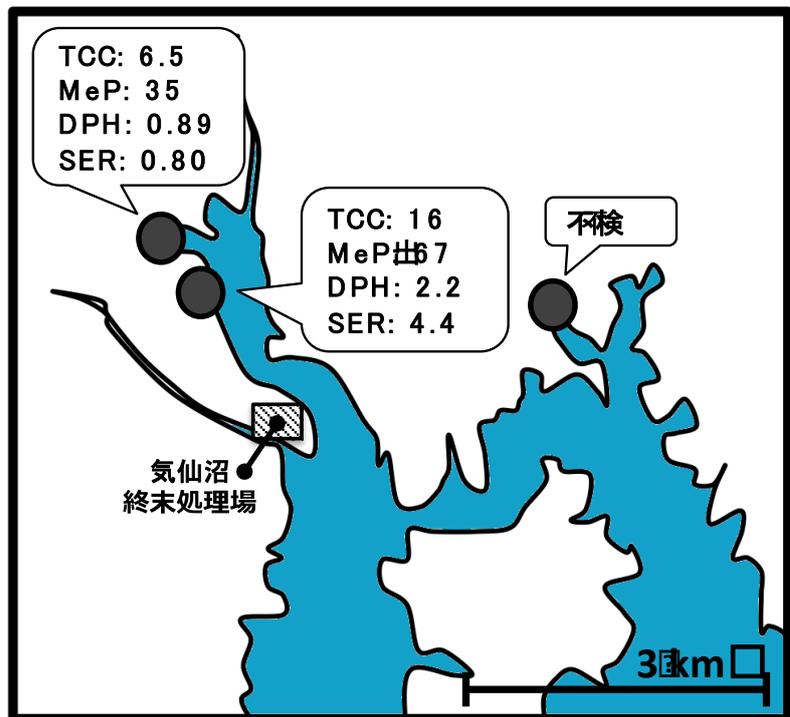
表(1)-5. 気仙沼で採取した魚介類の低脂溶性PPCPs濃度

化合物	2012年9-11月		ムラサキガイ		2007年9-11月	
	魚類 検出頻度	濃度範囲 (ng/g wet wt)	検出頻度	濃度範囲 (ng/g wet wt)	魚類 検出頻度	濃度範囲 (ng/g wet wt)
<b>医薬品類</b>						
DF	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
ETZ	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
IBP	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
IND	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
MF	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
BZF	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
CA	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
FA	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
SER	1/18	<MDL-0.51	2/3	<MDL-4.4	0/14	<MDL
NSER	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
DPH	0/18	<MDL	2/3	<MDL-2.2	0/14	<MDL
CBZ	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
CTM	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
LS	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
<b>パーソナルケア製品由来物質</b>						
TCS	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
TCC	1/18	<MDL-0.24 (スズキ)	2/3	<MDL-16	0/14	<MDL
MeP	4/18	<MDL-5.2 (ゴマサバ, サケ)	2/3	<MDL-67	1/14	<MDL-3.9 (マサバ)
EtP	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
PrP	2/18	<MDL-2.1 (ゴマサバ, サケ)	0/3	<MDL	0/14	<MDL
BuP	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL
DEET	0/18	<MDL	0/3	<MDL	0/14	<MDL

<MDL: 表2に基づく検出限界以下であることを示す。

れる生活関連化学物質(PPCPs)の主な排出源である公共下水道や浄化センターが壊滅的な被害を受け、汚水処理機能が停止した<sup>60)</sup>。応急処置として塩素処理による消毒等が実施されたが、十分に浄化されない汚水が多量に沿岸域に流れ込んだと推察され、PPCPsによる魚介類の汚染が懸念される。しかしながら、東北沖魚介類のPPCPsによる汚染実態はこれまで明らかになっていない。気仙沼漁港で水揚げされた魚介類を分析してPPCPs汚染の実態を明らかにするとともに、生物種、生息域、食性の違いが及ぼす汚染レベルの差異について検証を試みた。魚介類の低脂溶性PPCPs濃度を表(1)-5に示す。2007年は14検体中1検体からメチルパラベンが検出されただけ

であったが、2012年にはMePに加え、PrP、TCC、SERが検出され、MePの検出頻度も上昇した。また、同様



図(1)-22. ムラサキガイの採取地点と低脂溶性PPCPsの残留レベル (ng/g wet wt)

の種(2007年マサバ、2012年ゴマサバ)で蓄積レベルを比較したところ、2007年に比べ2012年の検体で検出頻度・濃度ともに上昇していた。しかし、今回の結果から、この傾向が使用量の増大によるものなのか、それとも震災の影響なのかを判断するのは困難である。また、2012年に気仙沼沿岸で採取したムラサキガイの分析結果から、人口密度が高い沿岸域の検体より魚類と比較して高濃度でPPCPsが検出された(図(1)-22)。

## 6) 魚介類を介したPPCPのヒト曝露リスク評価

本研究より検出された防腐剤パラベン類によるヒトの曝露リスクを評価するため、以下の式を用いてハザード比(HQ)を算出した。

$$HQ = (\text{魚介類中パラベン濃度(mg/g wet wt)} \times \text{摂取量(g)} / \text{体重(kg)}) / (\text{耐容一日摂取量(TDI,mg/kg-bw/day)})$$

推定曝露量が耐容一日摂取量(TDI)を上回った場合に $HQ \geq 1$ となり、リスクありと評価される。日本人の平均魚介類摂取量を $82.2 \text{ g/day}^{43)}$ 、成人の平均体重を男性 $65.9 \text{ kg}$ 、女性 $52.9 \text{ kg}$ とした<sup>44)</sup>。TDI値は、国際連合食料農業機関(FAO)と世界保健機構(WHO)が提唱する値(MeP, EtP, PrP:  $10 \text{ mg/kg-bw/day}$ )を用いた。

また、医薬品類についてはTDIが設定されていないため、検出された抗うつ剤のSERと抗ヒスタミン剤のDPHによるヒトの曝露リスク評価: HQの算出には、以下の式を用いた。

$$HQ = (\text{魚介類中医薬品濃度(mg/g wet wt)} \times \text{摂取量(g)}) / (\text{薬効を目的とした用量(mg/person/day)})$$

日本人の平均魚介類摂取量は $82.2 \text{ g/day}^{43)}$ とし、用量は臨床試験のデータ (SER:  $25\text{--}100 \text{ mg/person/day}$ ; DPH:  $25\text{--}150 \text{ mg/person/day}$ )を用いた。その結果、パラベン類と医薬品類のHQは、いずれも $10^{-5}\text{--}10^{-6}$ と1を大きく下回り、早急に対策が必要な曝露レベルではないことが示された。

表(1)-6. 2007年に採取した魚類中の平均重金属類濃度 ( $\mu\text{g/g dry wt.}$ )

	Mg	V	Cr	Mn	Fe	Co	Cu
カタクチイワシ	1517 ± 177.8	0.536 ± 0.522	0.078 ± 0.064	4.086 ± 2.095	99.9 ± 20.76	0.069 ± 0.011	8.02 ± 2.816
カツオ	1136 ± 316.8	0.005 ± 0.002	0.019 ± 0.006	0.277 ± 0.074	28.9 ± 9.59	0.010 ± 0.003	2.35 ± 0.493
ゴマサバ	1233 ± 266.3	0.192 ± 0.168	0.103 ± 0.205	0.443 ± 0.105	37.5 ± 17.90	0.023 ± 0.009	2.63 ± 0.735
サケ	1150 ± 55.3	0.049 ± 0.036	0.108 ± 0.074	0.331 ± 0.131	23.5 ± 10.50	0.019 ± 0.005	2.89 ± 1.299
サワラ	1509 ± 292.6	0.010 ± 0.005	0.056 ± 0.032	0.472 ± 0.133	9.2 ± 3.74	0.010 ± 0.003	1.43 ± 0.404
サンマ	905 ± 136.7	0.030 ± 0.012	0.081 ± 0.053	0.430 ± 0.018	32.8 ± 2.38	0.016 ± 0.005	3.37 ± 0.357
シイラ	1340 ± 293.5	0.006 ± 0.002	0.296 ± 0.528	0.269 ± 0.046	13.2 ± 6.30	0.012 ± 0.018	1.64 ± 0.361
シマガツオ	1019 ± 171.8	0.010 ± 0.008	0.069 ± 0.038	0.275 ± 0.106	10.3 ± 1.33	0.008 ± 0.001	1.24 ± 0.219
スケソウダラ	2908 ± 2515.8	0.061 ± 0.042	0.075 ± 0.042	1.207 ± 1.185	17.0 ± 9.10	0.026 ± 0.029	3.86 ± 3.542
ブリ	1100 ± 188.2	0.007 ± 0.004	0.523 ± 0.682	0.404 ± 0.129	26.4 ± 10.08	0.007 ± 0.002	2.02 ± 0.251
マダラ	980 ± 204.6	0.008 ± 0.005	0.098 ± 0.154	0.481 ± 0.157	9.8 ± 3.41	0.018 ± 0.006	2.76 ± 1.111
マイワシ	1416 ± 177.9	0.256 ± 0.197	0.229 ± 0.056	1.450 ± 0.572	55.9 ± 20.94	0.039 ± 0.015	5.25 ± 1.730

	Zn	As	Se	Rb	Sr	Cd	Hg
カタクチイワシ	73.1 ± 22.46	8.24 ± 1.510	1.99 ± 0.334	2.61 ± 0.278	10.96 ± 5.63	0.554 ± 0.335	0.265 ± 0.143
カツオ	17.0 ± 3.91	4.17 ± 3.217	2.07 ± 0.521	2.12 ± 0.555	0.66 ± 0.28	0.036 ± 0.019	0.870 ± 0.328
ゴマサバ	23.3 ± 6.33	4.70 ± 0.576	4.05 ± 1.242	2.90 ± 0.306	7.73 ± 7.46	0.039 ± 0.027	0.330 ± 0.121
サケ	19.4 ± 4.90	0.80 ± 0.288	2.32 ± 0.203	4.21 ± 0.510	3.96 ± 4.35	0.030 ± 0.030	0.129 ± 0.013
サワラ	21.0 ± 4.50	3.85 ± 0.435	1.56 ± 0.168	3.02 ± 0.530	1.47 ± 1.09	0.007 ± 0.004	0.096 ± 0.089
サンマ	13.8 ± 1.27	4.72 ± 0.588	1.09 ± 0.104	1.00 ± 0.163	7.01 ± 1.31	0.009 ± 0.002	0.053 ± 0.039
シイラ	15.3 ± 1.79	3.66 ± 1.193	1.91 ± 0.177	3.21 ± 0.410	2.29 ± 1.14	0.007 ± 0.004	0.510 ± 0.131
シマガツオ	13.2 ± 0.99	3.10 ± 0.794	2.08 ± 0.277	1.68 ± 0.233	3.16 ± 2.77	0.036 ± 0.014	0.760 ± 0.184
スケソウダラ	63.8 ± 78.65	12.82 ± 3.742	2.56 ± 0.899	4.77 ± 1.694	13.49 ± 17.47	0.038 ± 0.045	0.373 ± 0.282
ブリ	31.0 ± 13.57	2.14 ± 0.469	1.95 ± 0.237	3.09 ± 0.303	2.40 ± 3.08	0.012 ± 0.018	0.911 ± 0.132
マダラ	24.2 ± 5.29	22.34 ± 6.405	2.38 ± 0.235	3.18 ± 0.342	4.60 ± 2.88	0.056 ± 0.087	0.805 ± 0.389
マイワシ	21.8 ± 6.13	9.40 ± 0.886	2.05 ± 0.313	1.73 ± 0.278	2.31 ± 0.93	0.037 ± 0.014	0.084 ± 0.032

表(1)-7. 2012年に採取した魚類中の平均重金属類濃度 ( $\mu\text{g/g dry wt.}$ )

	Mg		V		Cr		Mn		Fe		Co		Cu	
アイナメ	1182	± 68	0.05	± 0.02	0.20	± 0.08	0.57	± 0.13	10.8	± 3.04	0.02	± 0.00	1.17	± 0.34
カツオ	753	± 192	0.03	± 0.00	0.07	± 0.00	0.27	± 0.03	33.6	± 3.85	0.03	± 0.00	2.03	± 0.18
ゴマサバ	1023	± 87	0.11	± 0.06	0.35	± 0.15	0.45	± 0.15	35.7	± 10.58	0.04	± 0.01	3.37	± 1.87
サケ	954	± 40	0.04	± 0.00	0.10	± 0.03	0.36	± 0.09	22.4	± 5.99	0.04	± 0.00	2.05	± 0.39
サンマ	580	± 148	0.10	± 0.08	0.25	± 0.18	0.39	± 0.15	37.8	± 13.26	0.04	± 0.01	3.35	± 1.98
シイラ	850	± 128	0.08	± 0.03	0.28	± 0.11	0.29	± 0.03	22.3	± 5.05	0.02	± 0.00	1.89	± 0.81
スズキ	1181	± 79	0.06	± 0.04	0.32	± 0.32	0.61	± 0.37	8.8	± 1.91	0.02	± 0.00	0.70	± 0.07
ブリ	1054	± 57	0.03	± 0.00	0.16	± 0.02	0.46	± 0.13	33.4	± 25.88	0.03	± 0.01	3.79	± 3.53

	Zn		As		Se		Rb		Sr		Cd		Hg	
アイナメ	19.3	± 2.5	9.68	± 5.29	1.85	± 0.50	3.35	± 0.22	2.61	± 1.73	0.046	± 0.016	0.242	± 0.159
カツオ	24.9	± 2.9	9.66	± 3.91	2.87	± 0.44	1.59	± 0.34	1.15	± 0.38	0.096	± 0.033	0.45	± 0.144
ゴマサバ	27.7	± 11.0	5.78	± 1.62	4.22	± 0.89	2.92	± 0.32	2.31	± 1.24	0.103	± 0.009	0.307	± 0.172
サケ	18.7	± 4.5	0.91	± 0.22	1.89	± 0.04	4.12	± 0.45	2.27	± 0.61	0.046	± 0.010	0.192	± 0.027
サンマ	14.5	± 3.6	5.19	± 0.87	1.15	± 0.22	0.73	± 0.21	6.99	± 5.71	0.056	± 0.014	0.112	± 0.05
シイラ	19.6	± 2.6	3.11	± 1.56	2.03	± 0.43	2.56	± 0.42	3.09	± 0.53	0.033	± 0.004	0.223	± 0.038
スズキ	20.8	± 1.7	5.80	± 4.55	3.04	± 0.48	4.16	± 0.26	2.21	± 1.52	0.149	± 0.181	0.488	± 0.085
ブリ	21.8	± 4.4	6.33	± 1.04	1.74	± 0.23	3.19	± 0.21	1.34	± 0.85	0.094	± 0.024	0.369	± 0.145

表(1)-8. 2013年に採取した魚類中の平均重金属類濃度 ( $\mu\text{g/g dry wt.}$ )

	Mg		V		Cr		Mn		Fe		Co		Cu	
アイナメ	1212	± 38	0.038	± 0.013	0.219	± 0.087	0.323	± 0.038	12.1	± 1.8	0.011	± 0.008	0.71	± 0.06
ウルメイワシ	1336	± 55	0.064	± 0.040	0.062	± 0.032	1.027	± 0.368	54.5	± 3.6	0.022	± 0.004	3.69	± 0.36
カタクチイワシ	1209	± 110	0.463	± 0.207	0.214	± 0.044	1.276	± 0.333	104.7	± 52.7	0.040	± 0.008	5.00	± 1.74
カツオ	1266	± 105	N.D.	± 0.002	0.052	± 0.025	0.132	± 0.055	33.6	± 6.7	0.004	± 0.005	1.76	± 0.26
ゴマサバ	1163	± 21	0.012	± 0.004	0.102	± 0.088	0.212	± 0.036	33.1	± 7.7	0.009	± 0.003	1.44	± 0.13
サケ	1066	± 46	0.051	± 0.024	0.272	± 0.077	0.335	± 0.117	24.9	± 2.5	0.012	± 0.004	2.28	± 0.48
サンマ	919	± 299	0.103	± 0.103	0.207	± 0.325	0.180	± 0.165	51.2	± 9.1	0.015	± 0.011	2.94	± 0.18
サワラ	1193	± 134	0.015	± 0.003	0.063	± 0.032	0.228	± 0.024	33.5	± 39.8	0.004	± 0.000	0.89	± 0.16
シイラ	1177	± 141	0.007	± 0.003	0.173	± 0.09	0.172	± 0.082	14.0	± 3.0	0.002	± 0.002	1.31	± 0.04
ブリ	930	± 143	N.D.	± 0.012	0.107	± 0.127	0.109	± 0.004	16.6	± 15.4	0.003	± 0.005	1.08	± 0.01
マイワシ	1599	± 16	0.491	± 0.047	0.406	± 0.267	3.869	± 0.442	84.1	± 2.8	0.044	± 0.003	5.71	± 0.43
マサバ	940	± 205	0.007	± 0.001	0.115	± 0.121	0.216	± 0.035	36.8	± 23.3	0.012	± 0.010	2.30	± 1.81

	Zn		As		Se		Rb		Sr		Cd		Hg	
アイナメ	19.1	± 4.0	4.95	± 2.12	0.96	± 0.166	3.17	± 0.062	1.2	± 0.04	0.040	± 0.001	0.56	± 0.46
ウルメイワシ	35.8	± 2.5	5.18	± 0.31	1.42	± 0.311	2.50	± 0.116	3.6	± 0.99	0.079	± 0.007	0.07	± 0.02
カタクチイワシ	89.4	± 22.5	13.89	± 1.34	0.73	± 0.183	2.10	± 0.073	5.8	± 1.54	0.200	± 0.042	0.11	± 0.01
カツオ	15.6	± 1.1	1.96	± 0.62	1.32	± 0.069	2.44	± 0.254	0.2	± 0.07	0.052	± 0.002	0.93	± 0.33
ゴマサバ	18.4	± 2.4	3.15	± 1.55	1.85	± 0.17	3.24	± 0.448	1.0	± 0.38	0.050	± 0.006	0.85	± 0.07
サケ	21.4	± 6.2	0.76	± 0.24	0.98	± 0.209	3.64	± 0.172	4.8	± 4.30	0.051	± 0.006	0.12	± 0.01
サンマ	22.0	± 4.7	2.44	± 0.67	0.03	± 1.155	1.31	± 0.255	6.4	± 1.81	0.167	± 0.055	0.21	± 0.07
サワラ	23.1	± 1.3	3.49	± 1.14	1.71	± 0.192	2.68	± 0.381	1.1	± 0.31	0.065	± 0.014	0.22	± 0.02
シイラ	23.7	± 1.3	2.82	± 0.40	1.01	± 0.108	3.19	± 0.504	1.4	± 0.74	0.041	± 0.002	0.39	± 0.38
ブリ	18.5	± 0.2	2.32	± 0.84	1.14	± 1.122	2.40	± 0.529	0.6	± 0.05	0.053	± 0.021	0.82	± 1.10
マイワシ	76.7	± 4.5	16.74	± 0.72	2.37	± 0.23	2.53	± 0.056	6.4	± 0.81	0.109	± 0.004	0.03	± 0.00
マサバ	15.1	± 2.2	3.82	± 1.22	2.02	± 0.204	2.35	± 0.821	0.9	± 0.19	0.049	± 0.006	0.40	± 0.13

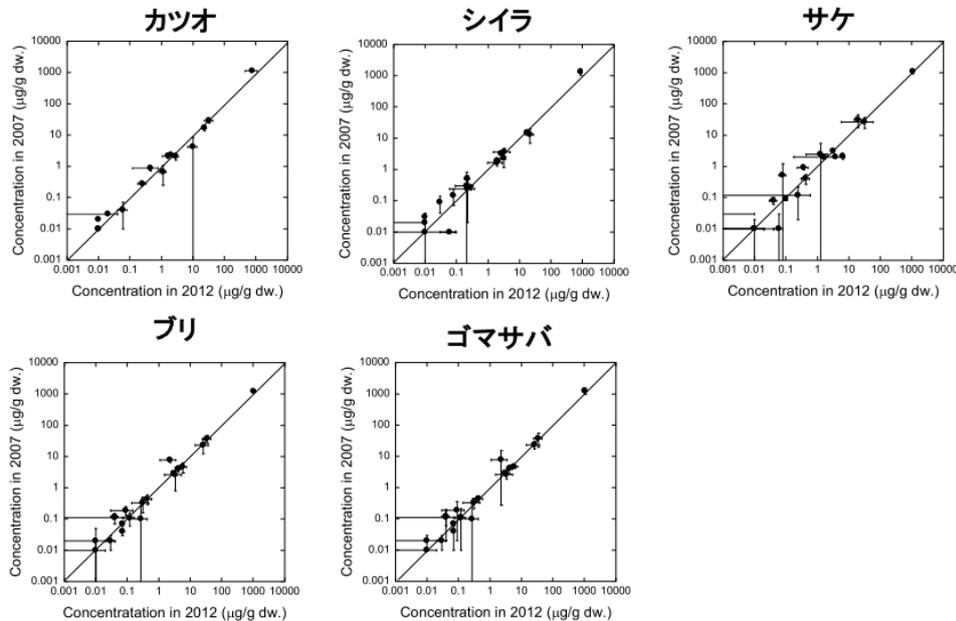
## (9) 重金属類の濃度レベルおよび生物濃縮性について

本章では重金属類の海洋生態系への移行量調査の経過を報告する。津波による重金属類の輸送については、陸から海洋への移行よりも、陸上に堆積した海底堆積物の方がよく研究されている<sup>60,61</sup>)。海洋堆積物はヒ素や鉛などの有害金属を比較的高濃度で含有しており、風化にともなう溶出が懸念されている。津波の際に海洋に流出した物資は多岐にわたり、陸上から海洋へもかなりの量の重金属類が流出したと推測されるが、海洋中にバックグラウンドとして存在する量が比較的大きいため、海洋生物中の濃度に有意な変化を与えるかを検証するためには、詳細なモニタリングが必要である。また、有機汚染物質は食物連鎖を通じて高次生物に濃縮しやすい物質が多いが、重金属類に関しては単調に濃縮する例はむしろ稀であり、元素ごとの生物濃縮特性を加味してデータを解釈する必要がある<sup>62</sup>)。そこで、気仙沼漁港で水揚げされた魚類を対象に、①窒素・炭素安定同位体比を用いた食物網構造の解析、②各元素の栄養段階上昇に伴う濃縮挙動評価、③指標魚種を用いた震災前後(2007-2013年)での重金属類濃度の比較、を実施した。

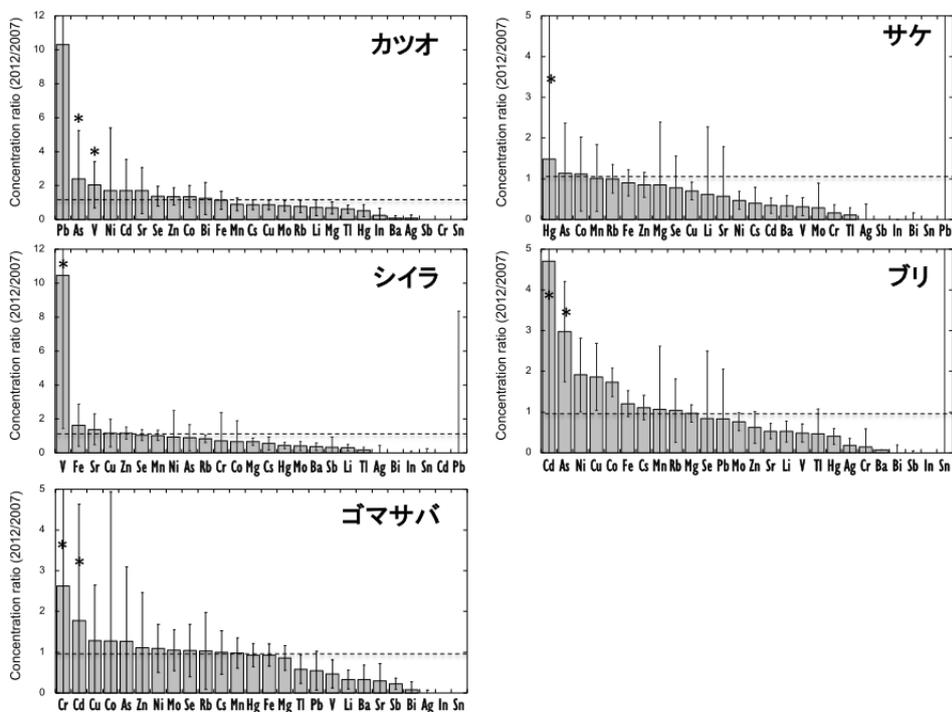
まず、2007年、2012年、2013年の魚類中重金属類濃度をそれぞれ表(1)-6～(1)-8に示した。2007年と2012年における26種の重金属類濃度を5種の生物(カツオ、シイラ、サケ、ブリ、ゴマサバ)について比較したところ、全生物種において明瞭な正の相関傾向を示した(図(1)-23)。低濃度領域では、一部1:1の直線から外れる元素も認められたが、

個体差、分析誤差を考慮すると、系統的な濃度の変化は認められないと考えられる。

2012-2007間の重金属類濃度の有意差をMann-WhitneyのU検定で計算した結果、カツオではAs、V、シイラではV、ゴマサバではCr、Cd、サケではHg、ブリではCd、Asが2012年において有意に高値を示した。さらに、2007年と2012年の各種重金属類平均濃度の差を変動比(2012/2007)として示したところ、3種以上の生物について変動比>1を示したのはAs、Cd、Co、Znであった(図(1)-24)。これらの結果を総括すると、多くの元素については震災による海洋への重金属類流出の影響は認められないものの、V、



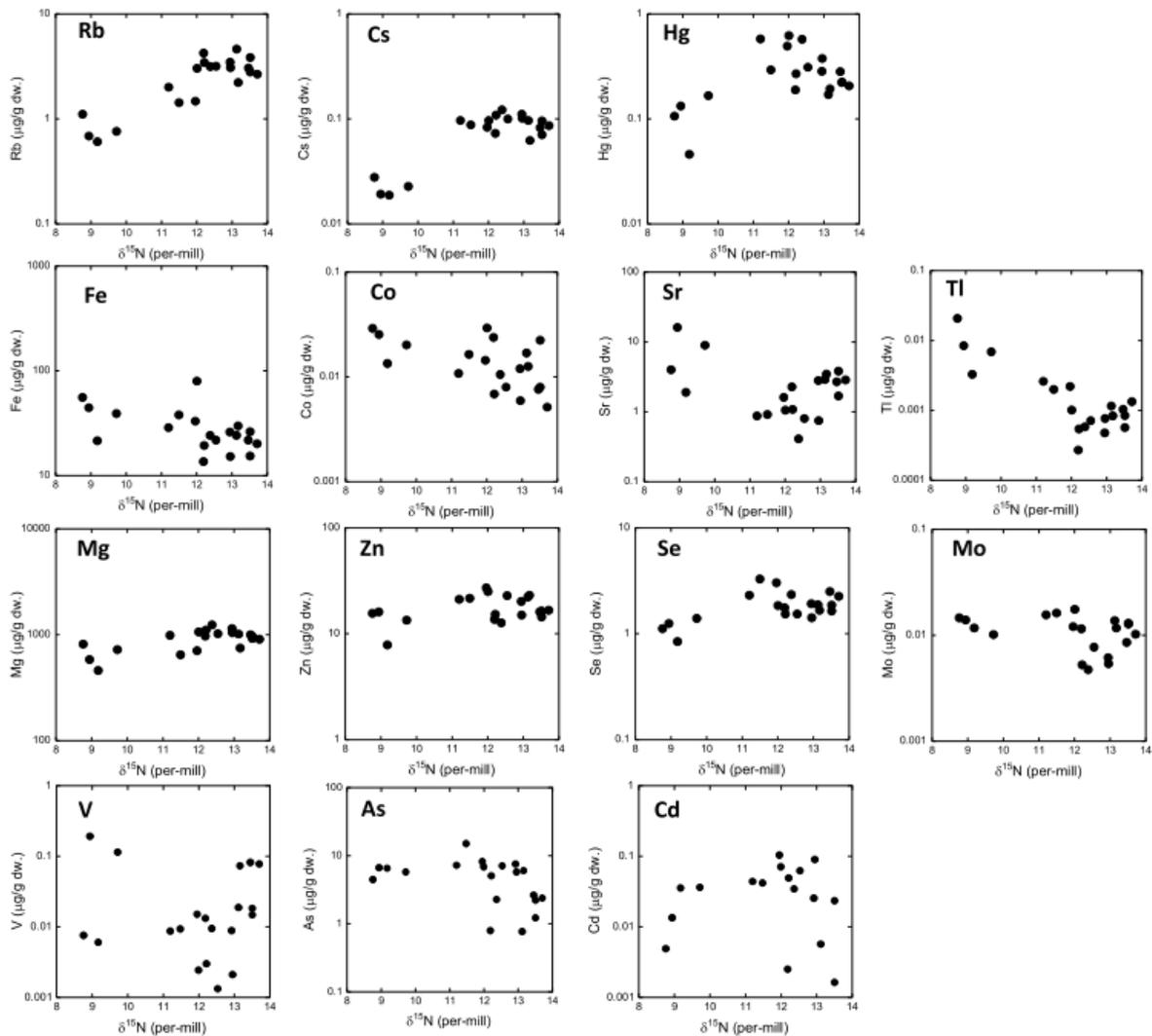
図(1)-23. 2007年と2012年における26種の重金属類濃度の比較



図(1)-24. 2007-2012間での26種の重金属類濃度比

\*は2012年の濃度が2007年と比較して有意に高値だった元素 ( $p < 0.05$ ).

認められないものの、V、



図(1)-25.  $\delta^{15}\text{N}$ と微量元素濃度の関係

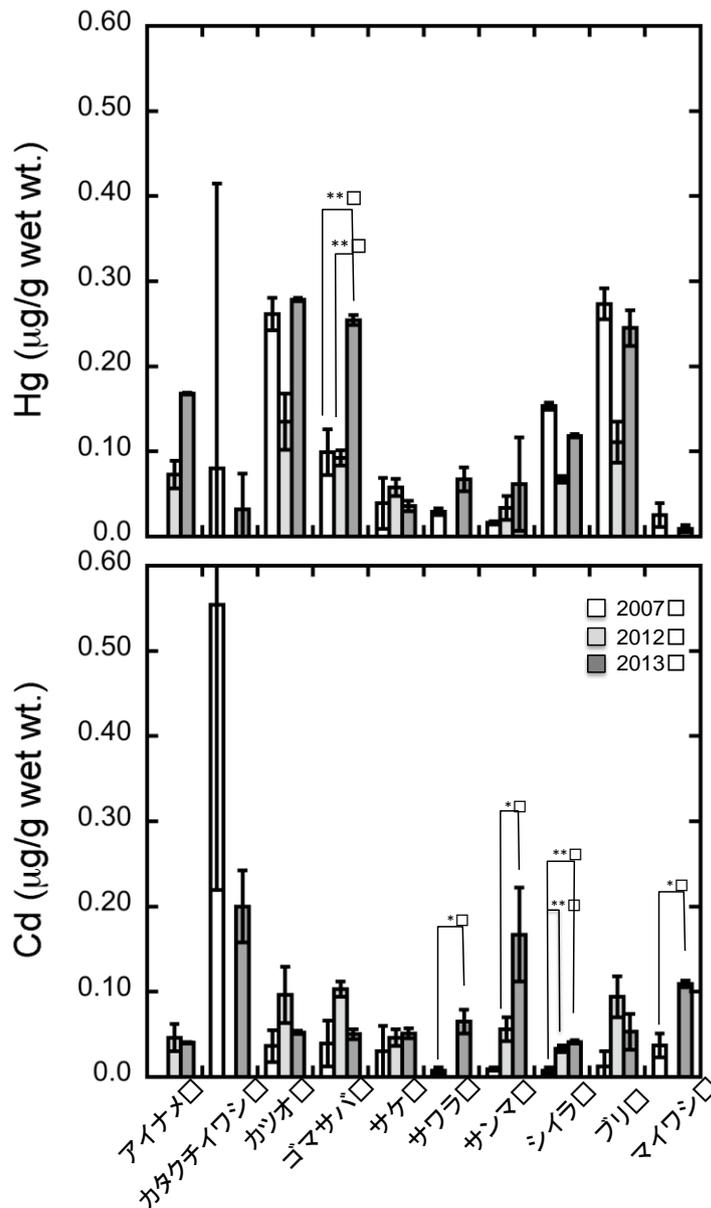
1段目: 生物濃縮型、2段目: 生物希釈型、3段目: 恒常性維持型、4段目: その他.

As, Cdなどはやや上昇傾向にあることが示唆されており、継続的な調査が必要である。これらの元素濃度が上昇傾向になる原因は不明であるが、Vについては海洋への石油流出の影響、As, Cdなどについては鉱山由来物質の津波による流出を検証する必要があると考えている。

2007年と2012年における窒素・炭素安定同位体比の関係を比較したところ、類似の傾向が認められた。このことは、震災前後で気仙沼沖での食物網構造の大きな変化がないことを示唆している。栄養段階の指標である窒素安定同位体比と各種重金属類の関係を解析した結果、両者の相関に基づき(1)生物濃縮型、(2)生物希釈型、(3)恒常性維持型、(4)その他、に分類することができた(図(1)-25)。(1)の生物濃縮型は、 $\delta^{15}\text{N}$ 値と正の相関を示す元素であり、Hg, Rb, Csがこれに該当する。Hgが栄養段階を介して生物濃縮することは予てより知られており、Rb, Csについては高次生物ほどKの要求量が高いことを反映していると考えられる。(2)の生物希釈型は、 $\delta^{15}\text{N}$ 値と正の相関を示す元素でありFe, Tl, Co, Srなどが該当する。(3)の恒常性維持型は、濃度レベルが生物種間で大きく変動しない元素であり、Mg, Zn, Se, Moなどの必須元素が該当する。(4)のその他は、上記3パターンのだれにも該当しない元素で、V, As, Cdなどが該当する。今回得られた全体的な傾向は、2007年の結果と良く一致しており、26元素の生物濃縮性を議論する上で上記の分類

が有効であることが確かめられた。

2013年のデータについても、2012年のデータとほぼ同じ傾向であり、震災前後および震災後2年間に於ける魚類中重金属類濃度の経年変化はおおむね無視できる程度であることが示された(表(1)-7, 8)。ただし、栄養段階と微量元素濃度の関係から、一部の元素は食物網を介した生物濃縮性を有することがわかっており、このような元素は解析にも注意が必要である。そこで、生物濃縮性・生態毒性ともに高いカドミウムと水銀について、2007、2012、2013年間での変化を解析した(図(1)-26)。水銀については、各魚種について系統的な経年変化は認められないが、2013年のゴマサバは2007年に対し有意な上昇を示し、サンマ・サワラも2007-2013で次第に上昇する傾向を示した。総水銀の暫定安全基準値は $0.4 \mu\text{g/g wet wt.}$  であり、これを超過したのはカタクチイワシ1試料のみであったが、カツオ・ブリ・ゴマサバなどの大型魚は平均値が $0.2 \mu\text{g/g wet wt.}$ を超過しており、今後観測を継続することが望ましい。カドミウムについては、サワラ・サンマ・シイラ・マイワシなどで、経年的な上昇傾向が認められており、いくつかの年代間で統計的有意差も得られている。とくにサンマ中Cd濃度は顕著な上昇傾向が認められ、中央値比較では2013年の値は2007年の16倍に相当する。現段階では各年代の分析試料数が限られているため、定量的な考察を進める段階にないが、es-BANKには未分析の試料も多く残っているため、これらを分析することが必要である。Cdの経年的な上昇傾向の原因は不明であるが、Cdは様々な製品に含まれると同時に、土壌中にも存在しており、陸域の土壌が津波で海洋環境に流出した、あるいは底質の巻き上げ時に溶出した、といった現象もこの濃度変化に寄与している可能性がある。



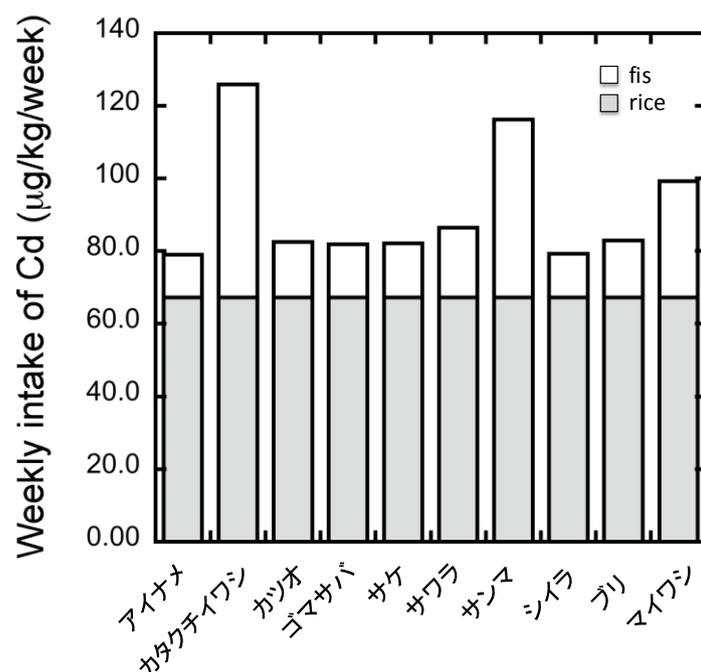
図(1)-26. 2007年・2012年・2013年に気仙沼で採取した魚介類の水銀・カドミウム濃度

調査期間を通じて、魚類中カドミウムの経年的な濃度上昇傾向が伺われることから、魚介類の摂取によるカドミウム曝露のリスク評価を実施した。日本人の主要なカドミウム曝露源は米であると推定されており、コメ中の一般的なカドミウム濃度と摂取量を用いてコメ経由の曝露量を推定した後、魚介類経由のカドミウム曝露量を積算し、暫定耐用週間摂取量( $7 \mu\text{g g}^{-1}/\text{kg}/\text{week}$ )と比較した(図(1)-27)。計算に用いた各種変数は以下の通りである。

- ・ 一週間あたりのコメ摂取量:160 g
- ・ コメ中平均カドミウム濃度:0.06  $\mu\text{g/g}$
- ・ 一週間あたりの魚介類摂取量:140 g/日

計算の結果、摂取する魚類に依らず、主要な曝露経路はコメであった。しかし、カドミウム濃度の高いカタクチイワシやサンマを多く摂取する場合には、魚介類の寄与もコメに匹敵するほど大きくなると推定された。カドミウムの暫定耐用週間摂取量は、子供(体重:30 kg)と成人女性(体重:50 kg)でそれぞれ210, 350  $\mu\text{g}$ であり、今回推算された曝露量は、これらの値を超えるほどではない。しかし、サンマのカドミウム濃度は顕著な経年的上昇を示しており、今後曝露量が増加することも否定できないため、継続的な調査が必要である。

以上の結果をふまえ、2007、2012、2013年の魚類中重金属類濃度変化を総括すると、多くの元素については震災前後での生態系への移行量は大きく変化していないと結論づけられる。これは重金属類のバックグラウンドや生物濃縮挙動を考慮すると、ある程度予測された結果である。しかし、生物濃縮性の高い一部の元素では、震災以降の濃度変化が伺われる結果も得られている。すでに震災発生から3年が経過しており、震災直後の大規模な変化の影響は小康状態にあると推測されるが、陸上に上がった海洋堆積物からの重金属の二次的な放出などについては、引き続き注意して観測をする必要があると考えられる。



図(1)-27. カドミウムの推定週間曝露量

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

本研究課題で得られた成果は、震災および津波によって海洋環境に放出された可能性のある残留性有機汚染物質や重金属等の化学物質が環境・生態系に与える影響について、保存試料との比較から経時的变化の解明を試みた点で科学的に高い価値を持つ。愛媛大学のes-BANKに収蔵された東北沖の魚介類試料を活用することで、震災前のバックグラウンドレベルとの比較が可能にした。このようなアプローチは、長年に渡って各地で広域モニタリングを実施して試料を保存し続けた我々の研究グループであればこそ可能であり、世界的に見ても極めて貴重な情報を提供と言える。震災後、いくつかの大学・研究機関が被災地域の化学物質モニタリングを実施しているが、過去の試料との比較ができないために単なる濃度レベルの報告にとどまっており、厳密な意味で震災の影響の有無について検証できているとは言えない。震災から3年が経過したが、今なお社会的関心・懸念の中心は $^{137}\text{Cs}$ などの放射性元素による汚染であり、生物濃縮性を有する有機・無機化学物質に関する情報は限定的である。セシウム $^{137}\text{Cs}$ の生物濃縮係数は最大でも100倍程度であるのに対し、PCBsをはじめとする残留性有機汚染物質は海水に比べ数十万～数百万倍にも濃縮される。中長期的な視点に立って考えた場合、これらの化学物質の環境動態や暴露リスクの評価は不可欠であり、その点でも本研究の果たした科学的役割は大きい。

## (2) 環境政策への貢献

### <行政が既に活用した成果>

とくに記載すべき事項はない。

### <行政が活用することが見込まれる成果>

震災によってもたらされた環境汚染については、依然として放射性物質に関するものがほとんどで、他の化学物質に着目したものはほとんどない。また、環境省や水産庁により行われているモニタリングは、海水と海底堆積物および一部の食用魚種に限定され、食物網を介した生物濃縮や汚染の経時変化を視野に入れた調査ではない。昨年度の成果から、栄養段階低次の魚種に、震災前に比べて震災後にPOPs (PCBs・PBDEs)蓄積レベルが上昇した可能性を報告した。今年度は、PCBs・PBDEsについて継続調査を実施し、引き続き栄養段階低次の魚種の蓄積レベルが過去に比べてやや高いことや、昨年度よりもやや高い栄養段階の魚種で蓄積レベルが上昇したことが明らかとなった。これは、将来的にこれらの物質が食物網を介して高次栄養段階の魚種の濃縮レベルが上昇する可能性を示唆しており、包括的な海洋生態系汚染に関する調査を継続する必要性が示された。また、一部のPPCPsや重金属についても震災後の蓄積レベルの上昇が明らかとなり、津波によって海洋環境に流出した化学物質による生態系汚染の進行を解明した初めての報告となった。いずれの化学物質も現時点での暴露リスクは小さいものの、高次捕食者への生物濃縮に伴って暴露量が増加する可能性もあるため、中長期的な調査が求められる。本研究課題は、海洋生態系汚染のモニタリングの重要性や実施方針を科学的根拠に基づいて提案したという点で、環境行政に対する貢献度は高い。これらの成果は、震災前に同一海域で収集した同一魚種を、es-BANKに保存していた当研究グループであるからこそ可能になったものであり、他の多くの調査・研究では為し得なかった結果と言える。これらの基礎情報を提供することにより、被災地産魚介類の安全性評価や風評被害の未然防止など、生態系保全やヒトの暴露リスク低減を目指すという観点からも、非常に価値の高い成果である。

## 6. 国際共同研究等の状況

(1) 計画名: 安定同位体比を用いた生態系構造の解析と海洋食物網における化学物質の蓄積性解明

Chang, Kwang-Hyeon, Ph. D. Assistant Professor

Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Seocheon-dong, Giheung-gu, Yongin-si 446-701, Korea

Chang博士は淡水および沿岸の生態学が専門であり、とくに動物プランクトンの採取や種同定、バイオマス測定および安定同位体比を用いた生態系構造の解析に造詣が深い。本研究課題期間中には、2012年度に2度、2013年度に1度招聘し、採取した魚介類試料の窒素・炭素安定同位体比を測定した。また、測定結果に基づいて食物網構造を解析し、有機汚染物質・微量元素の生物濃縮性を評価した。2013年度の来日時には、気仙沼湾の調査にも同行し、動物プランクトンの採取法・分類法について指導していただいた。

(2) 計画名: 新規環境有機汚染物質の分析法確立と沿岸魚類生態系における汚染実態の解明

Kim, Joon-Woo, Ph. D.

National Institute of Environmental Research, Monitoring and Analysis Division, Jeonju Regional Environmental Office, Korea

Kim博士は、環境分析化学が専門であり、とくに極性化合物の分析法開発と環境モニタリングを研究テーマとしている。これまでも、リン酸エステル系難燃剤等の新規環境汚染物質の分析法開発について共同研究を展開しており、2012年度は魚類試料の分析法の最適化と一部試料の分析を実施した。2013年度は、確立した分析法を指導していただいて魚介類試料に適用し、リン酸エステル系難燃剤・ベンゾトリアゾール系UV吸収剤の汚染実態と経年変動に関する調査を進めた。

## 7. 研究成果の発表状況 ※【別添】H25研究等報告書作成要領 参照

### (1) 誌上発表

< 論文(査読あり) >

- 1) J.-W. KIM, T. ISOBE, A. SUDARYANTO, G. MALARVANNAN, K.-H. CHANG, M. MUTO, M. PRUDENTE, S. TANABE. Environmental Science and Pollution Research (2013) vol. 20, no. 2, pp. 812-822, Organophosphorus flame retardants in house dust from the Philippines: Occurrence and assessment of human exposure. DOI: 10.1007/s11356-012-1237-x
- 2) T. ISOBE, S.P. OGAWA, R. SUGIMOTO, K. RAMU, A. SUDARYANTO, G. MALARVANNAN, G. DEVANATHAN, B. R. RAMASWAMY, N. MUNUSWAMY, D. S. GANESH, J. SIVAKUMAR, A. SETHURAMAN, V. PARTHASARATHY, A. SUBRAMANIAN, J. FIELD, S. TANABE. Environmental Monitoring and Assessment (2013) vol. 185, no. 7, 5627-5637, Perchlorate Contamination of Groundwater from Fireworks Manufacturing Area in South India. DOI: 10.1007/s10661-012-2972-7
- 3) J.-W. KIM, T. ISOBE, M. MUTO, N. M. TUE, K. KATSURA, G. MALARVANNAN, A. SUDARYANTO, K.-H. CHANG, M. PRUDENTE, P. H. VIET, S. TAKAHASHI, S. TANABE: Chemosphere, (2014) Organophosphorus Flame Retardants (PFRs) in Human Breast Milk from Several Asian Countries (in press) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.033

- 4) R. TANOUE, K. NOMIYAMA, H. NAKAMURA, T. HAYASHI, J.-W. KIM, T. ISOBE, R. SHIONOHARA, S. TANABE, *Journal of Chromatography A* (2014) Simultaneous Determination of Polar Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Biological Organs and Tissues. (Accepted)

<その他誌上発表(査読なし)>

1. Kim, J. W., Isobe, T., Malarvannan, G., Sudaryanto, A., Chang, K. H., Prudente, M. and Tanabe, S.: Analysis of benzotriazole UV stabilizers in house dust using an UHPLC-MS/MS. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry*, Vol. 6, *Advanced Environmental Studies by Young Scientist*. Kawaguchi, M., Misaki, K., Sato, H., Yokokawa, T., Itai, T., Tue, N. M., Ono, J. and Tanabe, S. (Eds), TERRAPUB, Tokyo, Japan, 261-267. (2012)

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 磯部友彦・濱田宏基・張 光玟・宝来佐和子・高橋 真・田辺信介: 第21回環境化学討論会(2012), 松山市, 7月, 講演要旨集, 344-345. 「有機塩素化合物・臭素系難燃剤による東シナ海の魚介類汚染と生物濃縮」
- 2) 金 俊佑・磯部友彦・Nguyen Minh Tue・武藤 衛・Pham Hung Viet・高橋 真・田辺信介: 第21回環境化学討論会(2012), 松山市, 7月, 講演要旨集, 324-325. 「ベトナムにおけるハウスダスト中有機リン系難燃剤の汚染実態」
- 3) Isobe, T., Muto, Kim, J.-W., M., Tue, N. M., Katsura, K., Malarvannan, G., Sudaryanto, A., Chang, K.-H., Prudente, M., Viet, P. H., Takahashi, S., Tanabe, S. (2013): Organophosphorus Flame Retardants (PFRs) in Human Breast Milk from Several Asian Countries, 6th International Symposium on Flame Retardants, April 7-10, San Francisco, US, Abstract book 30 (P35).
- 4) 磯部友彦・武藤 衛・金 俊佑・Tue, N. M.・桂 加奈・Agus, S.・Malarvannan, G.・Maricar, P.・Viet, P. H.・高橋 真・田辺信介 (2013): 日本・ベトナム・フィリピンにおける母乳中有機リン系難燃剤レベルの比較, 第22回環境化学討論会, 東京, 7-8月, 講演要旨集, 332-333.
- 5) 田上瑠美・野見山桂・林 光武・磯部友彦・中村遥菜・篠原亮太・田辺信介 (2013): 生体試料に残留する極性PPCPsの高感度一斉分析法: ~鳥類・魚類肝臓試料への適用~, 第22回環境化学討論会, 東京, 7-8月, 講演要旨集, 370-371.
- 6) 西岡宗一郎・磯部友彦・仲井邦彦・中田晴彦・張 光玟・田辺信介 (2013): 東北沖魚類生態系におけるPCBs, BFRs蓄積レベルの経時変化, 第22回環境化学討論会, 東京, 7-8月, 講演要旨集, 446-447.
- 7) 田上瑠美, 野見山桂, 磯部 友彦, 中村遥菜, 篠原亮太, 田辺 信介 (2013): 生体試料に残留する極性PPCPsの高感度一斉分析法の開発および魚類の汚染実態解明, 第16回日本水環境学会シンポジウム, 那覇市, 11月, 講演集, 163.
- 8) 磯部 友彦, 西岡 宗一郎, 田辺 信介, 金 俊祐, 張 光玟(2013): 魚類中リン酸エステル系難燃剤の分析とヒト暴露評価, 第16回日本水環境学会シンポジウム, 那覇市, 11月, 講演集, 167.
- 9) Tanoue, R., Nomiya, K., Hayashi, T., Isobe, T., Nakamura, H., Shinohara, R., Tanabe, S., Simultaneous Determination of Polar Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) in Avian

Liver and Kidney. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) North America 34th Annual Meeting, Abstract Book p 289, Nashville, TN, USA, 2013年11月.

### (3) 出願特許

とくに記載すべき事項はない。

### (4) シンポジウム、セミナー等の開催(主催のもの)

とくに記載すべき事項はない。

### (5) マスコミ等への公表・報道等

とくに記載すべき事項はない。

### (6) その他

とくに記載すべき事項はない。

## 8. 引用文献

- 1) Bird, W.A., Grossman, E., 2011. Chemical aftermath: contamination and cleanup following the Tohoku earthquake and tsunami. *Environ Health Perspect* 119, A290-301.
- 2) 田辺信介, 2011. 東日本大震災で懸念される海の化学汚染, *Ship & Ocean Newsletter*, 261, 2-3.
- 3) Tanabe, S. and Subramanian, An. (2011): Great eastern Japan earthquake – possible marine environmental contamination by toxic pollutants. *Marine Pollution Bulletin*, 62(5), 883-884.
- 4) 環境省, 2001. ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法, <http://law.e-gov.go.jp/htmldata/H13/H13HO065.html> (2013/05/22アクセス)
- 5) 環境省, 2011. 東日本大震災のPCB廃棄物への影響について, <http://www.env.go.jp/recycle/poly/confs/tekisei/01/ref02.pdf> (2013/05/22アクセス)
- 6) 環境省, 2012. 東日本大震災のPCB廃棄物への影響について(第5報), <http://www.env.go.jp/recycle/poly/confs/tekisei/06/mat07.pdf> (2014/03/22アクセス)
- 7) 環境省, 2013. 平成24年度被災地における海洋環境モニタリング第3次調査結果(詳細版), [http://www.env.go.jp/water/kaiyo/monitoring/eq/attach/result\\_20131105-3.pdf](http://www.env.go.jp/water/kaiyo/monitoring/eq/attach/result_20131105-3.pdf) (2014/03/22アクセス)
- 8) 環境省, 2012. 沿岸市町村の災害廃棄物処理の進捗状況(2012年7月31日現在) (2014/03/22アクセス)
- 9) Covaci, A., Gerecke, A.C., Law, R.J., Voorspoels, S., Kohler, M., Heeb, N.V., Leslie, H., Allchin, C.R. and de Boer, J., 2006. Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review. *Environ Sci Technol* 40, 3679-3688.
- 10) Hites, R.A., 2004. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations. *Environ Sci Technol* 38, 945-956.

- 11) Isobe, T., Ramu, K., Kajiwara, N., Takahashi, S., Lam, P.K., Jefferson, T.A., Zhou, K. and Tanabe, S., 2007. Isomer specific determination of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in small cetaceans from the South China Sea--levels and temporal variation. *Mar Pollut Bull* 54, 1139-1145.
- 12) Isobe, T., Ochi, Y., Ramu, K., Yamamoto, T., Tajima, Y., Yamada, T.K., Amano, M., Miyazaki, N., Takahashi, S. and Tanabe, S., 2009. Organohalogen contaminants in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) from Japan: Present contamination status, body distribution and temporal trends (1978-2003). *Mar Pollut Bull* 58, 396-401.
- 13) Kajiwara, N., Kamikawa, S., Amano, M., Hayano, A., Yamada, T.K., Miyazaki, N. and Tanabe, S., 2008. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in melon-headed whales, *Peponocephala electra*, mass stranded along the Japanese coasts: Maternal transfer and temporal trend. *Environmental Pollution* 156(1), 106-114
- 14) Kajiwara, N., Kamikawa, S., Ramu, K., Ueno, D., Yamada, T.K., Subramanian, A., Lam, P.K., Jefferson, T.A., Prudente, M., Chung, K.H. and Tanabe, S., 2006a. Geographical distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Asian waters. *Chemosphere* 64, 287-295.
- 15) Law, R.J., Allchin, C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J. and de Wit, C.A., 2006. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment. *Chemosphere* 64, 187-208.
- 16) Rahman, F., Langford, K.H., Scrimshaw, M.D. and Lester, J.N., 2001. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Sci Total Environ* 275, 1-17.
- 17) Ramu, K., Kajiwara, N., Lam, P.K., Jefferson, T.A., Zhou, K. and Tanabe, S., 2006. Temporal variation and biomagnification of organohalogen compounds in finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from the South China Sea. *Environ Pollut* 144, 516-523.
- 18) Ramu, K., Kajiwara, N., Tanabe, S., Lam, P.K. and Jefferson, T.A., 2005. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in small cetaceans from Hong Kong waters: Levels, profiles and distribution. *Mar Pollut Bull* 51, 669-676.
- 19) Ueno, D., Kajiwara, N., Tanaka, H., Subramanian, A., Fillmann, G., Lam, P.K., Zheng, G.J., Muchitar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K.H. and Tanabe, S., 2004. Global pollution monitoring of polybrominated diphenyl ethers using skipjack tuna as a bioindicator. *Environmental Science and Technology*. 38, 2312-2316.
- 20) Akutsu, K., Kitagawa, M., Nakazawa, H., Makino, T., Iwazaki, K., Oda, H., Hori, S. 2003. Time-trend (1973-2000) of polybrominated diphenyl ethers in Japanese mother's milk. *Chemosphere*. 53, 645-54.
- 21) Eslami, B., Koizumi, A., Ohta, S., Inoue, K., Aozasa, O., Harada, K. 2006. Large-scale evaluation of the current level of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk from 13 regions of Japan. *Chemosphere*. 63, 554-61.
- 22) Koizumi, A., Yoshinaga, T., Harada, K., Inoue, K., Morikawa, A., Muroi, J., Inoue, S., Eslami, B., Fujii, S., Fujimine, Y., Hachiya, N., Koda, S., Kusaka, Y., Murata, K., Nakatsuka, H., Omae, K., Saito, N., Shimbo, S., Takenaka, K., Takeshita, T., Todoriki, H., Wada, Y., Watanabe, T., Ikeda, M.

2005. Assessment of human exposure to polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Japan using archived samples from the early 1980s and mid-1990s. *Environmental Research* 99, 1, 31-39.
- 23) Sellstrom, U., Bignert, A., Kierkegaard, A., Haggberg, L., de Wit, C.A., Olsson, M., Jansson, B. 2003. Temporal trend studies on tetra- and pentabrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in guillemot egg from the Baltic Sea. *Environmental Science and Technology* 37, 5496-5501.
- 24) Isobe, T., Oshihoi, T., Hamada, H., Nakayama, K., Yamada, T.K., Tajima, Y., Amano, M., Tanabe, S. 2011. Contamination Status of POPs and BFRs and Relationship with Parasitic Infection in Finless Porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from Seto Inland Sea and Omura Bay, Japan; *Marine Pollution Bulletin* 63, 564-571.
- 25) Minh, N.H., Isobe, T., Ueno, D., Matsumoto, K., Mine, M., Kajiwara, N., Takahashi, S., Tanabe, S., 2007. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecanes in sediment core from Tokyo Bay, Japan. *Environmental Pollution* 148, 409-417.
- 26) Kakimoto, K., Akutsu, K., Konishi, Y., Tanaka, Y. 2008. Time trend of hexabromocyclododecane in the breast milk of Japanese women. *Chemosphere* 71, 6, 1110-1114.
- 27) Kim, J.-W., Isobe, T., Chang, K.-H., Amano, A., Maneja, R.H., Zamora, P.B., Siringan, F.P., Tanabe, S. 2011. Levels and Distribution of Organophosphorus Flame Retardants and Plasticizers in Fishes from Manila Bay, the Philippines. *Environmental Pollution* 159, 3653-3659.
- 28) Ueno, D., Kajiwara, N., Tanaka, H., Subramanian, A., Fillmann, G., Lam, P.K., Zheng, G.J., Muchitar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K.H., Tanabe, S., 2004. Global pollution monitoring of polybrominated diphenyl ethers using skipjack tuna as a bioindicator. *Environ Sci Technol* 38, 2312-2316.
- 29) Fisk, A.T., Hobson, K.A., Norstrom, R.J., 2001. Influence of chemical and biological factors on trophic transfer of persistent organic pollutants in the northwater polynya marine food web. *Environ Sci Technol* 35, 732-738.
- 30) Kelly, B.C., Ikonomou, M.G., Blair, J.D., Gobas, F.A., 2008. Hydroxylated and methoxylated polybrominated diphenyl ethers in a Canadian Arctic marine food web. *Environ Sci Technol* 42, 7069-7077.
- 31) Minagawa, M., and E. Wada, 1984. Stepwise enrichment of  $^{15}\text{N}$  along food chains: Further evidence and the relation between  $^{15}\text{N}$  and animal age. *Geochim. Cosmochim* 48, 1135-1140.
- 32) Muir, D., Savinova, T., Savinov, V., Alexeeva, L., Potelov, V., Svetochev, V., 2003. Bioaccumulation of PCBs and chlorinated pesticides in seals, fishes and invertebrates from the White Sea, Russia. *Sci Total Environ* 306, 111-131.
- 33) Kim, J.W., Isobe, T., Sudaryanto, A., Malarvannan, G., Chang, K.H., Muto, M., Prudente, M., Tanabe, S., 2013. Organophosphorus flame retardants in house dust from the Philippines: occurrence and assessment of human exposure. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 812-822.

- 34) Nakata, H., Murata, S., Filatreau, J., 2009. Occurrence and Concentrations of Benzotriazole UV Stabilizers in Marine Organisms and Sediments from the Ariake Sea, Japan. *Environ Sci Technol* 43, 6920–6926.
- 35) Nakata, H., Shinohara, R., Murata, S., Watanabe, M., 2010. Detection of benzotriazole UV stabilizers in the blubber of marine mammals by gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS). *J Environ Monitor* 12, 2088-2092.
- 36) Ueno, D., Takahashi, S., Tanaka, H., Subramanian, A.N., Fillmann, G., Nakata, H., Lam, P.K., Zheng, J., Muchtar, M., Prudente, M., Chung, K.H., Tanabe, S., 2003. Global pollution monitoring of PCBs and organochlorine pesticides using skipjack tuna as a bioindicator. *Arch Environ Contam Toxicol* 45, 378-389.
- 37) 環境省, 2009. 環境中のPCB濃度レベルに関するモニタリングデータ等. [http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/safety\\_security/youki\\_pcb/001\\_03\\_00.pdf](http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/safety_security/youki_pcb/001_03_00.pdf) (2014/03/22 アクセス)
- 38) Akutsu, K., Obana, H., Okihashi, M., Kitagawa, M., Nakazawa, H., Matsuki, Y., Makino, T., Oda, H., Hori, S. 2001. GC/MS analysis of polybrominated diphenyl ethers in fish collected from the Inland Sea of Seto, Japan. *Chemosphere* 44, 1325-1333.
- 39) Ueno, D., Alae, M., Marvin, C., Muir, D.C.G., Macinnis, G., Reiner, E., Crozier, P., Furdui, V.I., Subramanian, A., Fillmann, G., Lam, P.K.S., Zheng, G.J., Muchtar, M., Razak, H., Prudente, M., Chung, K.-h., Tanabe, S., 2006. Distribution and transportability of hexabromocyclododecane (HBCD) in the Asia-Pacific region using skipjack tuna as a bioindicator. *Environmental Pollution* 144, 238-247.
- 40) Metcalfe, T.L., Metcalfe, C.D., 1997. The trophodynamics of PCBs, including mono- and non-ortho congeners, in the food web of North-Central Lake Ontario. *Sci Total Environ* 201, 245-272.
- 41) Morris, S., Allchin, C.R., Zegers, B.N., Haftka, J.J., Boon, J.P., Belpaire, C., Leonards, P.E., Van Leeuwen, S.P., De Boer, J., 2004. Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs. *Environ Sci Technol* 38, 5497-5504.
- 42) Tomy, G.T., Budakowski, W., Halldorson, T., Whittle, D.M., Keir, M.J., Marvin, C., MacInnis, G., Alae, M., 2004. Biomagnification of  $\Sigma\pm$ - and  $\Sigma\geq$ -Hexabromocyclododecane Isomers in a Lake Ontario Food Web. *Environmental Science & Technology* 38, 2298-2303.
- 43) 農林水産省, 2009. 我が国における魚介類摂取の特徴, [http://www.maff.go.jp/j/syouan/tikusui/gyokai/g\\_kenko/tokucyo/](http://www.maff.go.jp/j/syouan/tikusui/gyokai/g_kenko/tokucyo/) (2014/03/02 アクセス)
- 44) 厚生労働省, 2009. 日本人の体格(平均身長・平均体重)についての公的調査資料, <http://dearbooks.cafe.coocan.jp/rekishi05b.html> (2014/03/02 アクセス)
- 45) Takasuga, T., Kumar, K.S., Noma, Y., Sakai, S., 2005. Chemical characterization of polychlorinated biphenyls, -dibenzo-p-dioxins, and -dibenzofurans in technical Kanechlor PCB formulations in Japan. *Arch Environ Contam Toxicol* 49, 385-395.
- 46) Berntssen, M.H., Giskegjerde, T.A., Rosenlund, G., Torstensen, B.E., Lundebye, A.K., 2007. Predicting World Health Organization toxic equivalency factor dioxin and dioxin-like

- polychlorinated biphenyl levels in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*) based on known levels in feed. *Environ Toxicol Chem* 26, 13-23.
- 47) 環境省, 2012. 臭素化ダイオキシン類に関する調査結果(参考資料 1), <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/chosa/shuki.html> (2014/03/01 アクセス)
  - 48) Crump, D., Chiu, S., Kennedy, S.W., 2012. Effects of tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate and tris(1-chloropropyl) phosphate on cytotoxicity and mRNA expression in primary cultures of avian hepatocytes and neuronal cells. *Toxicol Sci* 126, 140-148.
  - 49) Dishaw, L.V., Powers, C.M., Ryde, I.T., Roberts, S.C., Seidler, F.J., Slotkin, T.A., Stapleton, H.M., 2011. Is the PentaBDE replacement, tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP), a developmental neurotoxicant? Studies in PC12 cells. *Toxicol Appl Pharmacol* 256, 281-289.
  - 50) van der Veen, I., de Boer, J., 2012. Phosphorus flame retardants: properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. *Chemosphere* 88, 1119-1153.
  - 51) Hirata-Koizumi, M., Mukai, D., Imai, T., Hirose, A., Kamata, E., Emao, M., 2007. A 28-Day Repeated Dose Toxicity Study of Ultraviolet Absorber 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butylphenyl) benzotriazole in Rats. *Drug Chem Toxicol* 30, 327-341.
  - 52) 経済産業省, 2007. 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律, [http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/about/substance\\_list.html](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/substance_list.html). (2013/12/10 アクセス)
  - 53) van den Eede, N., Dirtu, A.C., Neels, H., Covaci, A., 2011. Analytical developments and preliminary assessment of human exposure to organophosphate flame retardants from indoor dust. *Environment International* 37, 454-461.
  - 54) Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Chaudhry, M.J.I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Khan, A.A., 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427, 630-633.
  - 55) Fent, K., Zenker, A., Rapp, M., 2010. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environ Pollut* 158, 1817-1824.
  - 56) Du, B., Perez-Hurtado, P., Brooks, B.W., Chambliss, C.K., 2012. Evaluation of an isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry method for pharmaceuticals in fish. *J. Chromatogr. A* 1253, 177-83.
  - 57) Subedi, B., Mottaleb, M.A., Chambliss, C.K., Usenko, S., 2011. Simultaneous analysis of select pharmaceuticals and personal care products in fish tissue using pressurized liquid extraction combined with silica gel cleanup. *J. Chromatogr. A* 1218, 6278-84.
  - 58) Ramirez, A.J., Mottaleb, M. a, Brooks, B.W., Chambliss, C.K., 2007. Analysis of pharmaceuticals in fish using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* 79, 3155-63.
  - 59) Huerta, B., Jakimska, a, Gros, M., Rodríguez-Mozaz, S., Barceló, D., 2013. Analysis of multi-class pharmaceuticals in fish tissues by ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1288, 63-72.
  - 60) 環境省, 2011. 東日本大震災津波堆積物処理指針. 平成 23 年 7 月 13 日, <http://www.env.go.jp/jishin/attach/sisin110713.pdf> (2014/03/10 アクセス)

- 61) 駒井武, 川辺能成, 原淳子, 坂本靖英, 張銘(2012) 東日本沿岸における津波堆積物の性状に関する緊急調査 -津波堆積物に起因する土壤汚染リスク-. 地質ニュース 1, 6.
- 62) Campbell, L. M.; Norstrom, R. J.; Hobson, K. A.; Muir, D. C.; Backus, S.; Fisk, A. T., Mercury and other trace elements in a pelagic Arctic marine food web (Northwater Polynya, Baffin Bay). The Science of the total environment 2005, 351-352, 247-63.

付表

表 S1. 2012 年に福島県相馬市(相馬双葉漁協)で採取した魚介類の分析結果(ng/g lipid wt.)

Sample Name	Scientific name	English name	PCBs	BHCs	HCB	CHLs	DDTs	PBDEs	HBCDs	PFRs	BUVSs
マガレイ-1	<i>Pseudopleuronectes herzensteini</i>	Yellow striped flounder	101	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.7	< MDL	N.A.	N.A.
マガレイ-2			126	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	4.5	< MDL	N.A.	N.A.
マガレイ-3			82	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.2	0.0	N.A.	N.A.
カガミダイ-1	<i>Zenopsis nebulosa</i>	Dory	85	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.0	15	N.A.	N.A.
カガミダイ-2			54	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.7	11	N.A.	N.A.
カガミダイ-3			61	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.2	11	N.A.	N.A.
カナガシラ-1	<i>Lepidotrigla microptera</i>	Gurnard	34	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.7	15	N.A.	N.A.
カナガシラ-2			38	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.0	17	N.A.	N.A.
カナガシラ-3			30	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.7	14	N.A.	N.A.
カナガシラ-4			52	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.1	22	N.A.	N.A.
カナガシラ-5			46	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.1	22	N.A.	N.A.
カナガシラ-6			56	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.2	22	N.A.	N.A.
カナガシラ-7			73	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.8	29	N.A.	N.A.
カナガシラ-8			98	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.0	11	N.A.	N.A.
ヒラメ-1	<i>Paralichthys olivaceus</i>	Bastard halibut	142	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3.5	96	N.A.	N.A.
ヒラメ-2			166	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	4.5	52	N.A.	N.A.
ヒラメ-3			129	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.1	81	N.A.	N.A.
スルメイカ-1	<i>Ommastrephes sloanipacificus</i>	Japanese common squid	15	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.2	0.2	N.A.	N.A.
スルメイカ-2			15	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	< MDL	< MDL	N.A.	N.A.
スルメイカ-3			16	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.3	0.1	N.A.	N.A.
ホタルイカ	<i>Watasenia scintillans</i>	Firefly squid	48	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.9	1.3	N.A.	N.A.
イワガキ	<i>Crossostrea nippona</i>	Rock-oyster	128	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.8	228	N.A.	N.A.
アサリ-2	<i>Ruditapes philippinarum</i>	Japanese littleneck	70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.8	92	N.A.	N.A.
ユメカサゴ-1	<i>Helicolenus hilgendorfi</i>	Hilgendorf saucord	30	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.0	18	N.A.	N.A.
ユメカサゴ-2			47	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.9	13	N.A.	N.A.
ユメカサゴ-3			25	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.0	10	N.A.	N.A.
ユメカサゴ-4			39	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.8	14	N.A.	N.A.
ユメカサゴ-5			32	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.5	14	N.A.	N.A.
ヒラメ-4	<i>Paralichthys olivaceus</i>	Bastard halibut	184	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	10	81	N.A.	N.A.
ヒラメ-5			239	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	10	63	N.A.	N.A.
ヒラメ-6			213	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	6.5	36	N.A.	N.A.
ヒラメ-7			191	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.0	71	N.A.	N.A.
トラザメ-1	<i>Scyliorhinus torazame</i>	Cloudy catshark	118	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.2	22	N.A.	N.A.
トラザメ-2			89	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.4	2.2	N.A.	N.A.
トラザメ-3			52	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.6	4.7	N.A.	N.A.
トラザメ-4			55	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.3	7.0	N.A.	N.A.

トラザメ-5			92	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.5	2.9	N.A.	N.A.
アイナメ-1			122	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	6.0	57	N.A.	N.A.
アイナメ-2	<i>Hexagrammos otakii</i>	Fat greenling	366	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	10	38	N.A.	N.A.
アイナメ-3			500	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	4.3	6.0	N.A.	N.A.
アイナメ-4			312	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	4.7	11	N.A.	N.A.
マダラ-1			96	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.2	38	N.A.	N.A.
マダラ-2	<i>Gadus macrocephalus</i>	Pacific cod	153	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.5	7.8	N.A.	N.A.
マダラ-3			154	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.8	18	N.A.	N.A.
チゴダラ-1			127	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.9	8.7	N.A.	N.A.
チゴダラ-2	<i>Physiculus japonicus</i>	Japanese codling	129	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.9	16	N.A.	N.A.
チゴダラ-3			86	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.1	25	N.A.	N.A.
チゴダラ-4			123	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.8	54	N.A.	N.A.
マダコ-1	<i>Octopus vulgaris</i>	Common octopus	82	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.5	< MDL	N.A.	N.A.
マダコ-2			50	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.4	< MDL	N.A.	N.A.
マダコ-3			74	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.4	< MDL	N.A.	N.A.
ミギガレイ-1	<i>Dexistes rikuzenius</i>	Rikuzen flounder	104	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.9	2.3	N.A.	N.A.
ミギガレイ-2			90	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.7	3.9	N.A.	N.A.
ミギガレイ-3			86	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.0	2.1	N.A.	N.A.
ミギガレイ-4			104	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.9	1.3	N.A.	N.A.
ミギガレイ-5			112	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	8.1	< MDL	N.A.	N.A.
マアナゴ-1	<i>Conger myriaster</i>	Common Japanese conger	51	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.0	35	N.A.	N.A.
マアナゴ-2			47	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.1	36	N.A.	N.A.
マアナゴ-3			61	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.8	37	N.A.	N.A.
ナシフグ-1	<i>Takifugu vermicularis</i>	Pear puffer	457	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	6.1	4.9	N.A.	N.A.
ナシフグ-2			206	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.5	< MDL	N.A.	N.A.
ナシフグ-3			204	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.6	< MDL	N.A.	N.A.
コモンフグ-1	<i>Takifugu poecilonotus</i>	Globefish	1699	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	12	1.6	N.A.	N.A.
アオサ-1	<i>Ulva Linnaeus</i>	Sea lettuce	86	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	10	20	N.A.	N.A.
アサリ-1	<i>Ruditapes philippinarum</i>	Japanese littleneck	65	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.3	254	N.A.	N.A.
ムラサキイガイ	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mediterranean mussel	236	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	29	309	N.A.	N.A.
堆積物-1			< MDL	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	< MDL	< MDL	N.A.	N.A.
堆積物-2		Sediment	< MDL	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	< MDL	< MDL	N.A.	N.A.
堆積物-3			< MDL	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	< MDL	< MDL	N.A.	N.A.

N.A. 未分析

&lt;MDL: 検出下限未満

表 S2. 2012 年に宮城県南三陸町(志津川漁協)で採取した魚介類の分析結果(ng/g lipid wt.)

Sample Name	Scientific name	English name	PCBs	BHCs	HCB	CHLs	DDTs	PBDEs	HBCDs	PFRs	BUVSs
アイナメ-1			339	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	4.2	20	N.A.	N.A.
アイナメ-2			293	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	7.6	28	N.A.	N.A.
アイナメ-3			408	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.0	5.7	N.A.	N.A.
アイナメ-4			435	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.6	5.1	N.A.	N.A.
アイナメ-5			403	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	7.1	8.4	N.A.	N.A.
アイナメ-6	<i>Hexagrammos otakii</i>	Fat greenling	194	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.1	4.4	N.A.	N.A.
アイナメ-7			280	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3.7	13	N.A.	N.A.
アイナメ-8			283	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	10	12	N.A.	N.A.
アイナメ-9			387	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	10	17	N.A.	N.A.
アイナメ-10			300	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	12	33	N.A.	N.A.
ヨロイメバル-1			93	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.7	< MDL	N.A.	N.A.
ヨロイメバル-2	<i>Sebastes hubbsi</i>	Armorclad rockfish	183	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	6.1	< MDL	N.A.	N.A.
ヨロイメバル-3			198	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.5	< MDL	N.A.	N.A.
トゲカジカ-1	<i>Myoxocephalus polyacanthocephalus</i>	Great sculpin	358	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.5	21	N.A.	N.A.
ギンザケ-1			79	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	4.6	13	N.A.	N.A.
ギンザケ-2	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	Coho salmon	57	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	3.5	10	N.A.	N.A.
スズキ-1	<i>Lateolabrax japonicus</i>	Japanese seabass	137	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	7.1	64	N.A.	N.A.
クロソイ-1			525	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	31	107	N.A.	N.A.
クロソイ-2	<i>Sebastes schlegeli</i>	Jacopever	168	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	12	30	N.A.	N.A.
クロソイ-3			120	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.9	30	N.A.	N.A.
ガンギエイ			300	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.3	0.7	N.A.	N.A.
ガンギエイ	<i>Raja undulata</i>	Undulate ray	263	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.8	< MDL	N.A.	N.A.
ヒラメ-1			207	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	8.4	23	N.A.	N.A.
ヒラメ-2	<i>Paralichthys olivaceus</i>	Bastard halibut	358	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	16	30	N.A.	N.A.
ヒラメ-3			264	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	16	1.9	N.A.	N.A.
ムシガレイ	<i>Eopsetta grigorjewi</i>	Round-nose flounder	186	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.0	15	N.A.	N.A.
ババガレイ	<i>Mlicrostomus achne</i>	Slime flounder	113	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.3	0.8	N.A.	N.A.
イワガキ	<i>Crossostrea nippona</i>	Rock-oyster	83	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	5.9	22	N.A.	N.A.
ワカメ	<i>Undaria pinnatifida</i>	Undaria pinnatifida	102	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	< MDL	< MDL	N.A.	N.A.
ホタテ	<i>Mizuhopecten yessoensis</i>	Japanese scallop	70	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.4	26	N.A.	N.A.
ムラサキイガイ	<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Mediterranean mussel	115	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.1	12	N.A.	N.A.
ワカメ	<i>Undaria pinnatifida</i>	Undaria pinnatifida	38	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.7	2374	N.A.	N.A.

N.A. 未分析

&lt;MDL: 検出下限未満

表 S3. 2012 年に宮城県気仙沼市(気仙沼漁協)で採取した魚介類の分析結果(ng/g lipid wt.)

Sample Name	Scientific name	English name	PCBs	BHCs	HCB	CHLs	DDTs	PBDEs	HBCDs	PFRs	BUVSs
カツオ-1			58	6.8	4.0	74	72	4.0	13.9	121	18
カツオ-2	<i>Katsuwonus pelamis</i>	Skipjack tuna	53	7.1	4.9	23	52	3.4	13.6	199	44
カツオ-3			55	7.1	4.7	26	60	4.7	16.6	238	29
サンマ-1			10	13	4.7	6.9	10	0.4	2.5	25	< MDL
サンマ-2	<i>Cololabis saira</i>	Pacific saury	12	11	4.3	10	12	0.3	3.6	59	5.1
サンマ-3			12	12	4.8	9.3	13	0.3	2.8	51	1.0
サンマ-4			8	13	4.4	6.6	10	0.3	2.9	24	3.4
シイラ-1			40	3.3	3.4	25	65	1.3	3.6	96	54
シイラ-2	<i>Coryphaena hippurus</i>	Mahi-mahi	54	3.4	4.0	32	72	2.1	5.8	315	9.1
シイラ-3			68	3.4	4.6	40	122	3.1	7.9	1034	33
シイラ-4			63	3.6	3.9	36	99	3.5	8.5	44	16
サケ-1			118	5.2	5.2	53	141	0.6	< MDL	2515	499
サケ-2	<i>Oncorhynchus keta</i>	Salmon	122	5.1	5.8	50	121	0.7	< MDL	675	104
サケ-3			230	4.7	10	79	298	2.0	0.2	1084	29
スズキ-1		Japanese	508	17	1.3	3286	760	16	155	191	174
スズキ-2	<i>Lateolabrax japonicus</i>	seabass	324	4.2	4.5	76	196	6.7	62	180	33
ブリ-1			217	4.9	5.6	70	146	8.2	22	427	185
ブリ-2			107	39	1.5	2462	73	3.3	15	99	43
ブリ-3	<i>Seriola</i>	Yellowtail	117	3.8	4.6	39	86	3.7	9	118	93
ブリ-4	<i>quinqeradiata</i>		175	2.1	2.6	28	57	6.6	20	511	298
ブリ-5			154	3.8	4.4	48	159	5.4	14	350	473
ゴマサバ-1			46	3.8	4.3	20	29	1.8	9	90	0.2
ゴマサバ-2			91	3.6	5.1	26	59	5.0	12	405	99
ゴマサバ-3	<i>Scomber</i>	Blue mackerel	79	3.9	3.4	23	50	2.8	11	56	18
ゴマサバ-4	<i>australasicus</i>		505	6.2	11	94	321	33	65	495	282
ゴマサバ-5			84	3.6	5.2	25	52	6.2	16	443	91
キハダ	<i>Thunnus albacares</i>	Yellowfin tuna	71	6.2	5.3	30	48	4.4	12	1309	83
マンボウ	<i>Mola mola</i>	ocean sunfish	39	3.5	12	15	40	0.6	< MDL	703	68
アイナメ-1			160	4.0	3.8	91	334	17	12	68	< MDL
アイナメ-2			99	3.6	2.5	72	178	14	2	293	0.8
アイナメ-3	<i>Hexagrammos otakii</i>	Fat greenling	58	4.1	2.1	41	92	4.2	16	N.A.	N.A.
アイナメ-4			104	6.3	7.4	81	174	25	15	443	< MDL
アイナメ-5			57	4.5	2.7	41	117	11	8	45	42

N.A. 未分析

&lt;MDL: 検出下限未満

表 S4. 2013 年に宮城県気仙沼市(気仙沼漁協)で採取した魚介類の分析結果(ng/g lipid wt.)

Sample Name	Scientific name	English name	PCBs	BHCs	HCB	CHLs	DDTs	PBDEs	HBCDs	PFRs	BUVSs
サワラ-1	<i>Scomberomorus niphonius</i>	Japanese Spanish mackerel	169	9.2	11	51	184	12	40	0.6	< MDL
サワラ-2			118	9.4	13	50	263	13	48	1.1	< MDL
サワラ-3			132	7.7	7.6	55	108	15	71	1.7	0.2
ゴマサバ-1	<i>Scomber australasicus</i>	Blue mackerel	34	0.6	1.2	8.5	26	2.5	5.1	15	< MDL
ゴマサバ-2			261	10	12	86	255	16	43	13	< MDL
ゴマサバ-3			90	3.1	5.2	25	84	8.0	18	25	< MDL
サケ-1	<i>Oncorhynchus keta</i>	Salmon	129	6.3	11	47	186	1.2	6.4	13	454
サケ-2			194	3.9	8.1	63	292	1.9	8.9	64	< MDL
サケ-3			93	4.2	10	42	106	0.8	2.6	220	< MDL
ウルメイワシ-1	<i>Etrumeus teres</i>	round herring	167	3.1	5.2	55	113	9.4	27	34	< MDL
ウルメイワシ-2			97	3.3	4.1	28	77	5.0	9.0	43	< MDL
ウルメイワシ-3			206	2.9	4.4	59	123	8.5	20	38	< MDL
マサバ-1	<i>Scomber japonicus</i>	Chub mackerel	74	3.4	5.7	30	66	3.8	18	10	< MDL
マサバ-2			61	3.0	4.7	24	48	4.0	19	18	91
マサバ-3			72	3.1	4.0	24	55	5.8	8.8	10	41
カツオ-1	<i>Katsuwonus pelamis</i>	Skipjack tuna	51	5.8	6.8	20	73	0.7	5.6	392	< MDL
カツオ-2			163	10	11	32	166	1.6	< MDL	467	11
カツオ-3			42	3.7	6.5	17	86	1.5	< MDL	644	246
サンマ-1	<i>Cololabis saira</i>	Pacific saury	16	12	7.3	10	8.4	0.4	3.4	2.1	291
サンマ-2			16	12	8.6	8.5	11	0.3	2.5	15	26
サンマ-3			17	11	8.1	13	8.2	0.6	7.8	7.0	195
ブリ-3	<i>Seriola quinqueradiata</i>	Japanese amberjack	37	4.6	5.6	20	48	4.0	10	3.5	< MDL
ブリ-1			44	3.3	6.9	16	29	1.4	6.3	11	1.6
ブリ-2			81	3.3	6.5	29	78	2.7	8.9	21	< MDL
シイラ-1	<i>Coryphaena hippurus</i>	Mahi-mah	68	3.8	5.2	22	85	6.2	18.5	40	< MDL
シイラ-2			40	4.8	5.9	15	99	4.0	9.2	60	< MDL
シイラ-3			89	5.0	6.3	27	102	7.0	7.7	57	< MDL
シイラ-4			228	4.7	6.9	68	278	25	83	18	< MDL
マイワシ-1	<i>Sardinops melanostictus</i>	Japanese sardine	162	1.6	14	40	71	13	8.7	533	4461
マイワシ-2			290	3.4	9.0	45	111	14	4.9	459	1874
マイワシ-3			244	3.9	7.1	61	119	11	0.3	436	42
アイナメ-1	<i>fat greenling</i>	Hexagrammos otakii	796	4.5	8.4	53	192	31	634	164	25
アイナメ-2			768	4.6	8.2	55	119	14	420	949	77

アイナメ-3			290	6.2	9.4	182	1383	5.4	142	214	20
カタクチイワシ-1			20	6.2	9.0	102	784	1.0	55	33	875
カタクチイワシ-2	<i>Japanese Anchovy</i>	<i>Engraulis japonicus</i>	19	4.5	7.2	49	179	0.8	50	37	0.8
カタクチイワシ-3			19	5.6	14	18	17	0.7	55	18	< MDL
ビンナガ	<i>Thunnus alalunga</i>	Albacore	83	6.1	12	16	17	4.5	< MDL	20	2.6
メバチ	<i>Thunnus obesus</i>	Bigeye tuna	111	6.3	12	15	17	4.7	215	70	102

N.A. 未分析

<MDL: 検出下限未満

表 S5. 2007 年に宮城県気仙沼市(気仙沼漁協)で採取した魚介類の分析結果(ng/g lipid wt.)

Sample Name	Scientific name	English name	PCBs	BHCs	HCB	CHLs	DDTs	PBDEs	HBCDs	PFRs	BUVSs
サンマ-1	<i>Cololabis saira</i>	<i>Pacific saury</i>	9.1	22	3.5	6.6	9.7	0.43	1.7	78	< MDL
サンマ-2			9.4	21	3.8	6.4	9.9	0.25	0.7	41	9.2
シイラ-1	<i>Coryphaena hippurus</i>	<i>Mahi-mahi</i>	87	7.7	3.3	36	183	14	90	18	< MDL
シイラ-2			58	8.4	3.2	33	153	6.6	110	12	< MDL
シイラ-3			61	8.2	2.9	34	317	8.4	63	48	< MDL
シイラ-4			97	7.4	2.8	37	305	12	140	53	< MDL
シイラ-5			50	10.8	3.9	35	109	5.2	40	173	< MDL
カツオ-1	<i>Katsuwonus pelamis</i>	<i>Skipjack tuna</i>	45	1.6	0.7	5.2	7.7	1.8	13	10	< MDL
カツオ-2			58	11	4.4	35	66	2.8	13	16	< MDL
カツオ-3			41	9.1	4.3	25	51	1.8	10	5.7	0.1
カツオ-4			43	9.9	5.3	27	54	1.8	10	8.4	85.1
カツオ-5			45	13	5.8	33	78	1.7	10	15	< MDL
サケ-1	<i>Oncorhynchus keta</i>	<i>Salmon</i>	110	11	14.2	20	112	1.1	3.7	407	4.4
サケ-2			58	6.3	5.1	15	39	1.1	3.6	119	0.7
サケ-3			120	9.7	6.8	67	302	1.1	3.1	35	0.3
サケ-4			100	9.8	4.1	27	148	0.87	7.8	159	< MDL
マサバ-1			<i>Scomber japonicus</i>	<i>Chub mackerel</i>	110	17	6.0	66	282	5.6	120
マサバ-2	110	17			6.7	75	302	5.2	73	90	< MDL
マサバ-3	87	8.9			2.0	22	107	5.4	110	27	< MDL
マサバ-4	80	30			11	215	562	3.8	50	95	< MDL
マサバ-5	82	1.4			0.8	6.9	42	5.1	57	19	< MDL
キハダ-1	<i>Thunnus albacares</i>	<i>Yellowfin tuna</i>	68	8.4	8.5	59	98	3.1	35	72	< MDL
キハダ-2			71	8.0	6.4	40	118	3.1	25	66	< MDL
キハダ-3			140	10	5.3	37	247	12	35	523	< MDL
キハダ-4			73	8.6	7.4	50	107	3.9	36	52	< MDL
シマガツオ-1			<i>Brama japonica</i>	<i>Pacific pomfret</i>	110	12	5.0	46	130	4.2	27
シマガツオ-2	76	17			6.8	53	138	3.0	25	18	< MDL
シマガツオ-3	83	17			8.4	79	177	3.3	29	154	< MDL
シマガツオ-4	46	15			5.3	43	88	1.8	17	9.2	0.1
シマガツオ-5	86	38			16	200	468	3.2	26	23	< MDL
ブリ-1	<i>Seriola quinqueradiata</i>	<i>Yellowtail</i>	710	14	6.4	274	584	20	66	221	6.0
ブリ-2			300	8.7	4.6	91	367	12	120	72	< MDL
ブリ-3			470	15	6.2	118	586	17	130	165	2.6
ブリ-4			270	11	6.5	168	600	10	77	85	5.8
ブリ-5			290	7.3	4.6	153	532	12	130	93	4.1
カタクチイワシ	<i>Engraulis japonicus</i>	<i>Japanese anchovy</i>	61	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.1	81	N.A.	N.A.
カタクチイワシ			87	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	4.8	39	N.A.	N.A.

マイワシ			35	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.4	38	N.A.	N.A.
マイワシ	<i>Sardinops</i>		37	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	1.4	28	N.A.	N.A.
マイワシ	<i>melanostictus</i>	<i>Japanese sardine</i>	34	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.5	35	N.A.	N.A.
マイワシ			35	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	2.0	35	N.A.	N.A.

---

N.A. 未分析

<MDL: 検出下限未満

## **Investigation on Biomagnification and Toxicological Risk of Anthropogenic Chemicals Released to Marine Ecosystem of Off-Tohoku after Great East Japan Earthquake**

Principal Investigator: Tomohiko ISOBE

Institution: Ehime University  
2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, JAPAN  
Tel: +81-89-927-8162 / Fax: +81-89-927-8162  
E-mail: t.isobe@agr.ehime-u.ac.jp

[Abstract]

**Key Words:** Great East Japan Earthquake, Chemical contamination, Biomagnification, Temporal trend

The Great East Japan Earthquake (Higashi Nihon Daishinsai) and following destructive tsunami devastated the coastal cities in Northeastern Japan on Friday, 11 March 2011. As a result of tsunami damage, radioactive nuclides leaked from Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, which was in the tsunami-hit area and described as the level 7 incidents by International Atomic Energy Agency. Especially, the increasing amounts of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{131}\text{I}$  are of serious public concern. These and other radioactive nuclides are distributing to the global environment through air and water. Some elements may accumulate in the biota such as seaweed, fish, and shellfish and may ultimately reach marine mammals and human. Apart from radioactive nuclides, there are chemicals, which were used in industrial and everyday-use products among this region that should be measured in the coastal environment of tsunami hit areas. For example, PCB containing wastes might have been in stock in the tsunami-hit areas, and thus could be washed away into the sea. In addition, brominated (BFRs) and phosphorus (PFRs) flame retardants, pharmaceutical and personal care products (PPCPs) and various heavy metals could also be released into the aquatic environment. In the present research project, we investigated the contamination status, bioaccumulation and temporal trend of PCBs, BFRs, PFRs, PPCPs and heavy metals in the aquatic ecosystem off-Tohoku region. Fish samples were collected from Kesenuma in 2012 and 2013 and compared with the archived fish samples collected in 2007 and stored at es-BANK, Ehime University. Concentration ranges of PCBs, PBDEs and HBCDs in fish were almost the same among 2007, 2012 and 2013 samples, probably due to the variation of fish species, size and sample number. After normalizing with trophic levels of each fish using  $\delta^{15}\text{N}$  value, slightly higher levels of

PCBs and PBDEs in some lower trophic level fish species collected in 2012 and 2013 than those in 2007 were observed. Levels of some other chemicals, such as TNBP, TCP, UV-320, methyl paraben and Cd, were also higher in fish collected in 2012 and 2013 than those in 2007, suggesting environmental contamination after tsunami disaster. Continuous and comprehensive monitoring survey on the status of these chemicals in aquatic biota is warranted.