

平成22年5月21日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310024
 研究課題名（和文） 窒素安定同位体比を用いた PCBs 及び PBDEs の各異性体毎の生物濃縮特性の解析
 研究課題名（英文） Stable nitrogen isotope ratio-guided analysis of PCBs and PBDEs congener level biomagnification profiles
 研究代表者
 竹内 一郎 (TAKEUCHI Ichiro)
 愛媛大学・農学部・教授
 研究者番号：30212020

研究成果の概要（和文）：日本近海の浅海域生態系におけるPCBs及びPBDEsの異性体レベルの生物濃縮特性を窒素安定同位体比分析により解析した。西日本各地の浅海域生態系より採集した生物試料の半数以上から約130～155のPCBs異性体が検出された。これらの異性体の湿重量ベースの生物濃縮特性は脂肪重量ベースよりも高かった。また、各異性体の生物濃縮特性は塩素数の増加に従い6塩素化PCBs付近まで増加したが、それより高塩素の異性体では鈍化した。一方、PBDEs異性体は脂溶性がほぼ同じPCBs異性体より生物濃縮特性が低かった。

研究成果の概要（英文）： Biomagnification profiles of PCBs and PBDEs through shallow water ecosystems around Japan were analyzed by congener level using nitrogen stable isotope ratios as guides to trophic structure. About 130 to 155 PCB congeners were detected in half of the biological samples collected from shallow water ecosystems of western Japan. For these PCB congeners, degree of biomagnification on a wet weight basis exceeded that on a lipid weight basis. For each PCB congener level, the degree of biomagnification increased with increasing chlorination substitution up to about 6 chlorine numbers; the degree of biomagnifications did not increase thereafter at higher chlorination substitution numbers. The degree of PBDE congener biomagnification was lower than that of PCB congener with same degree of lipophilicity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2008年度	5,000,000	1,500,000	6,500,000
2009年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：生態系評価、浅海域生態系、PCBs、PBDEs、窒素安定同位体、生物濃縮特性、食物連鎖

1. 研究開始当初の背景

PCBs (ポリ塩化ビフェニール) は、水に溶け難い、化学的に安定、電気絶縁性が良い、沸点が高い等の性質を持つ人工化学物質であるが、分解されにくく、環境中に長期間残留することが知られている。そのため、1972年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」に基づく特定化学物質(現在は第一種特定化学物質)に指定され、新たな製造・使用が原則禁止された。海洋生物中のPCBs濃度は一時期よりは減少したが、都市沿岸の堆積物からの水中への回帰や保管されている製品からの漏出等により、今なお広範囲に検出されており、近年は概ね横ばいで推移している。さらに、大量に保管されているPCBs含有廃棄物の一部が紛失していることも明らかになっており、今後も海洋生態系中のPCBs濃度が低減しないことが予想される。また、日本人が摂取するダイオキシン類のTEQ(毒性等量)の2/3以上が魚介類由来であり、その大半がダイオキシン様PCBs(DL-PCBs)であることも報告されている。よって、早急に、日本近海の浅海域生態系におけるPCBs濃度や生物濃縮特性の現状を明らかにする必要がある。

一方、近年、塩素化合物の代替としてPBDEs(ポリ臭化ジフェニルエーテル)が電子機器等の高温になる部分やプラスチックに添加される難燃剤として使用されるようになった。

PBDEsのうち、低臭素の異性体はPCBsと同様に生体内蓄積性が高いものの、高臭素の異性体は分子量が大きいため生体内への取り込みが低いと考えられている。そのため、日本では高臭素化PBDEsの難燃剤としての使用が続けられているが、EUでは、2006年の「RoHS指令(電気電子機器中の特定有害物質の使用禁止令)」によりPBDEsの使用が規制された。よって、PCBsと同様に、早急に、日本近海における高臭素化PBDEsの生物濃縮過程を解明する必要がある。

2. 研究の目的

これまでの水域生態系における化学物質の生物濃縮過程の解析は、消化管内容物の解析による「喰う-喰われる」の相対的な分析による研究が多かった。しかし、食物連鎖の上位に位置する大型の生物では、様々な餌生物を摂餌する“Mixing”がおこる種が多いため、この方法では、食物連鎖網における分析対象の生物が位置する栄養段階を数値化するの

は困難であった。

近年、地球化学の進歩に伴い、生元素の安定同位体比を測定することにより、生態系内のエネルギーの流れを解析できるようになった。特に、窒素安定同位体比($\delta^{15}\text{N}$)は、食物連鎖網中で、一栄養段階あたり3~4%増加することが明らかになった。よって、同一の食物連鎖網を形成する生態系から採集した各種の生物中の $\delta^{15}\text{N}$ とPCBs等の環境化学物質を測定することにより、環境化学物質の生物濃縮過程を数量的に解析することが可能になる。

1.で述べたように、日本近海におけるPCBsやPBDEsの生物濃縮特性の実態を早急に解明する必要があるが、PCBsは塩素数が1から10までの209の異性体からなる化学物質である。従来の研究により、高塩素のPCBs異性体は低塩素の異性体より生物濃縮特性が高いこと等が報告されている。また、PBDEsはPCBs等のPOPs(残留性有機汚染物質)よりも生物濃縮特性が低い可能性が指摘されている。しかし、PCBsやPBDEsの異性体レベルでの詳細な生物濃縮特性の解析は極めて少ないのが現状である。

そこで、日本近海各地の浅海域生態系におけるPCBsやPBDEsの各異性体レベルの生物濃縮特性の実態を明らかにすることを目的として、本研究課題を実施した。

3. 研究の方法

本研究では、東京湾湾奥部、伊勢湾湾奥部、瀬戸内海中央部及び九州西岸等の浅海域生態系より、藻類から魚類に至る各種の生物を採集した。また、瀬戸内海東部からスズキも本研究用に採集した。これらの生物試料は冷凍保存後、 $\delta^{15}\text{N}$ 分析とPCBs(あるいはPBDEs)異性体レベルの微量分析用に試料を分割し、それぞれの分析に供した。

$\delta^{15}\text{N}$ 分析用の試料は乾燥・粉碎後、クロロホルム:メタノール(2:1)で脱脂し、スズ箔に封入した。これらの試料を基に質量分析装置(PDZ Europa社製 ANCA-SL)等を用いて $\delta^{15}\text{N}$ の分析をおこなった。

PCBs分析用の試料は、アルカリ/アルコール混合液を加え攪拌後、ヘキサンを用いて抽出した。その後、アルミナカラムクロマトグラフィー等を用いてPCBsを分離し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC: Agilent社製 HP6890型/ HRMS: JEOL社製 JMS800D型)等を用いて、各異性体毎に微量分析を行った。なお、内部標準物質として ^{13}C でラベルした各種のPCBs異性体を用いた。

PBDEs分析の試料は、凍結乾燥後、アセト

ンやシリカゲルカラムクロマトグラフィー等を用い抽出し、ガスクロマトグラフ電子捕獲型検出器(GC/ECD: Hewlett Packard 社製 5890 series II)やガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS: Hewlett Packard 社製 6890/5973)等を用いて、各異性体毎に微量分析を行った。以上の分析結果を基に、各生態系毎に、 $\delta^{15}\text{N}$ 値と \log_{10} (化学物質濃度)の単回帰直線を求め、その回帰直線の「傾き(Slope)」を化学物質の生物濃縮特性の指標として用いた。

4. 研究成果

(1) PCBs の生物濃縮特性

伊勢湾湾奥部及び瀬戸内海中部の浅海域生態系から採集した生物試料に関しては、それらの1-8塩素の205異性体濃度を分析した。また、九州西岸の浅海域生態系から採集した生物試料では、1-10塩素の全209異性体濃度を分析した。

これらの浅海域生態系では、 $\delta^{15}\text{N}$ 分析の結果、食物連鎖網は3-5の栄養段階からなることが明らかになった。

また、瀬戸内海東部から採集したスズキに関しては、その消化管内のイカナゴも併せて全209異性体を分析した。

ΣPCBs 濃度(湿重量)は、工業地帯に隣接した伊勢湾湾奥部、瀬戸内海東部及び中部から採集した生物は0.5-470ng/gであった。一方、過疎地域に隣接した九州西岸の浅海域生態系から採集した生物は40ng/g以下であった(図1)。低次の生物の ΣPCBs 濃度は九州西岸と他の3海域でほぼ同じであったが、高次の魚類では九州西岸は他の3海域の約1/10に低下した。

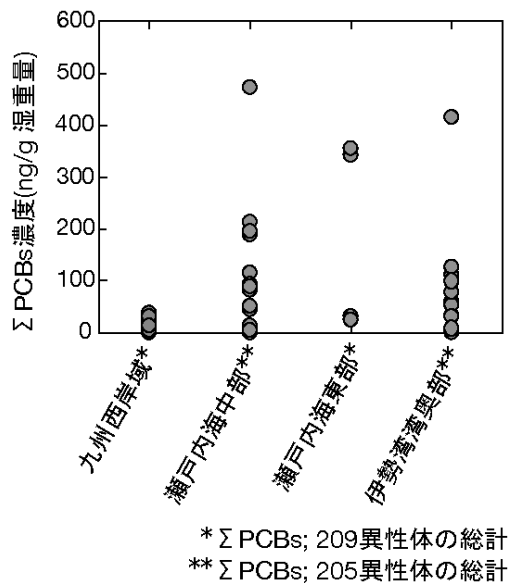


図1. 西日本近海の浅海域生態系における ΣPCBs 濃度

ΣPCBs 濃度の生物濃縮特性に関しては、4つのいずれの海域でも、湿重量ベースの「傾き」は >0 であり、栄養段階の上昇に伴い生物濃縮がおこなわれていることが認められた。しかし、脂肪重量ベースの「傾き」は、いずれも湿重量ベースの「傾き」より低下した(図2)。いずれの海域でも、栄養段階の上昇に伴い、生物中の脂肪の比率も上昇した。よって、湿重量ベースでは、脂肪重量ベースより高い生物濃縮がおこなわれると考えられた。

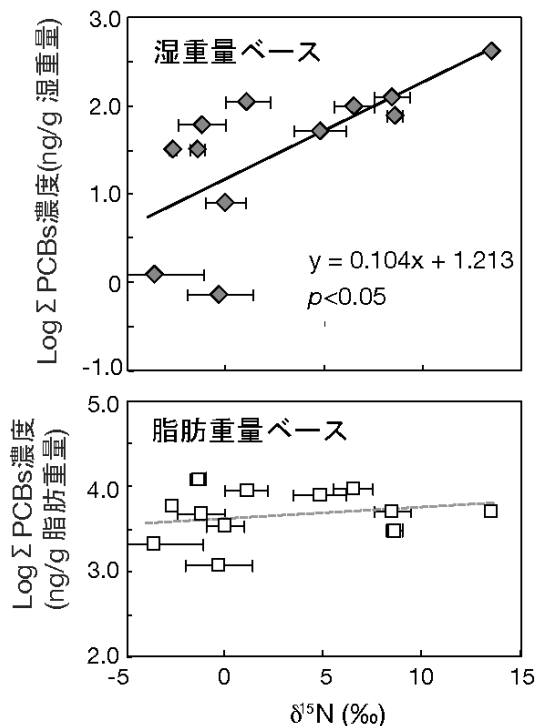


図2. 伊勢湾湾奥部の浅海域生態系における ΣPCBs の生物濃縮過程

今回の研究では、約130-155のPCBs異性体が半数以上の生物試料から検出された。これらの異性体の生物濃縮特性を解析した。

その結果、各異性体レベルでは、いずれの海域も ΣPCBs と同様に、脂肪重量ベースの「傾き」は湿重量ベースより減少した(図3)。湿重量ベースでは、いずれの海域でも95%以上の異性体が「傾き」が >0 であったが、脂肪重量ベースでは「傾き」が >0 となる異性体数は約20-90%に減少した。

いずれの海域でも各異性体の「傾き」は、湿重量ベース、脂肪重量ベースともに、塩素数の増加に従い6塩素化PCBs付近まで直線的に増加したが、それよりも高塩素化のPCBsでは鈍化した(図3)。

オクタノール・水分分配係数(Log Kow)は化学物質の脂溶性を表す指標である。各異性体

の「傾き」は、いずれの海域でも Log Kow が 6～7.5 付近まで増加したが、それ以上の Log Kow では鈍化した。高塩素の PCBs 異性体では脂溶性が増加するものの、分子サイズ等も増大するため、消化管内の膜透過速度が低下する可能性が考えられる。そのため、高塩素の PCBs 異性体は生物濃縮特性が鈍化すると思われる。

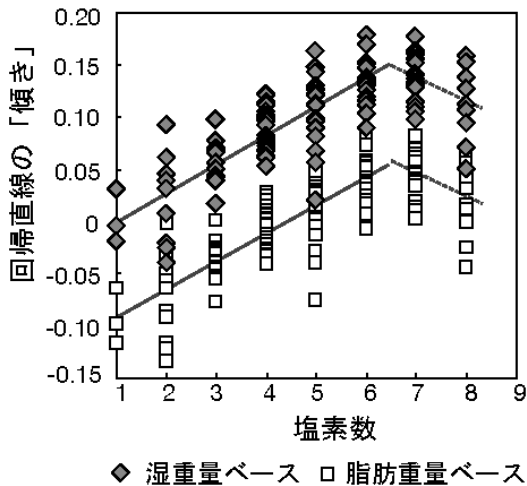


図3. 伊勢湾湾奥部の浅海域生態系における PCBs 各異性体毎の塩素数及び単回帰直線の「傾き」

なお、DL-PCBs は塩素数が 4～7 の平面構造をもつ 12 種の PCBs 異性体であり、ダイオキシン類に匹敵する強い毒性を有する。塩素数が 5～6 の PCBs 異性体で、DL-PCBs とそれ以外の PCBs 異性体間で生物濃縮特性に違いがあるか検討したが、いずれの海域でも顕著な差は認められなかった。

(2) PBDEs の生物濃縮特性

東京湾湾奥部の浅海域生態系より採集した二枚貝や魚類等の各種の生物中の PBDEs 濃度を異性体レベルで分析し、1～6 臭素の #99、153 等 12 種の異性体の生物濃縮特性を解析した。

その結果、PBDEs 各異性体の「傾き」(脂肪重量ベース)は、-0.04～0.24 であった。同じ生物試料を基に測定した代表的な PCBs 異性体の生物濃縮特性と比較したところ、PBDEs の「傾き」は、PCBs よりも低いものの、Log Kow が増加するにつれ増加する傾向が認められた(図4)。

また、沿岸性の底生魚のマコガレイ等を用いた PBDEs の曝露実験を行った。予備的な結果ではあるが、PBDE の #99、153 等の異性体

はマコガレイの代謝を受けやすい異性体である可能性が推察された。よって、PBDEs は PCBs よりも魚類の体内で代謝されやすいため生物濃縮特性が低くなる可能性が示唆された。

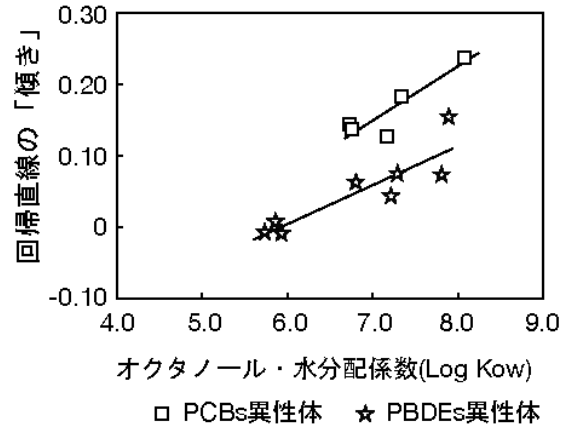


図4. 東京湾湾奥部の浅海域生態系における PBDEs 及び PCBs 各異性体毎の Log Kow 及び単回帰直線の「傾き」

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Mizukawa K, Tadata H, Takeuchi I, Ikemoto T, Omori K, Tsuchiya K. Bioconcentration and biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) through lower-trophic-level coastal marine food web, Marine Pollution Bulletin, 査読有, Vol. 58, 2009, pp. 1217-1224
- ② Matsuo H, Kawano M, Omori K, Nakajima K, Takeuchi I. Stable isotope-guided analysis of congener-specific PCB concentrations in a Japanese coastal food web, Marine Pollution Bulletin, 査読有, Vol. 58, 2009, pp. 1615-1623

[学会発表] (計 8 件)

- ① Matsuo H, Shiki Y, Kawano M, Omori K, Matsuda M, Morita M, Takeuchi I. Biomagnification profiles of dioxin-like PCBs in the predator-prey relationship between sand lance and sea bass in the Seto Inland Sea, Japan, First International Conference on Environmental Pollution, Restoration, and Management, Ho Chi Minh City, Vietnam, 3rd March, 2010
- ② 松尾広暁、河野公栄、松田宗明、森田昌、竹内一郎、九州西岸域の浅海域生態系にお

ける PCBs の生物濃縮特性の解析、環境ホルモソ学会第 12 回研究発表会、東京都、2009 年 12 月 8 日

③Matsuo H, Kawano M, Ikemoto T, Omori K, Matsuda M, Morita M, Takeuchi I. Congener-specific concentration of PCBs through the food web in the *Sargassum* community of the Seto Inland Sea, Japan, 5th SETAC World Congress, Sydney, Australia, 5th August, 2008

④水川薫子、高田秀重、池本徳孝、松尾広暁、竹内一郎、土屋光太郎、臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の沿岸域生態系における生物濃縮経路と傾向の解明、第 17 回環境化学討論会、神戸、2008 年 6 月 11 日

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

竹内一郎 (TAKEUCHI ICHIRO)

愛媛大学・農学部・教授

研究者番号：300212020

(2)研究分担者

河野公栄 (KAWANO MASAHIDE)

愛媛大学・農学部・准教授

研究者番号：50116927

(3)連携研究者

高田秀重 (TAKADA HIDESHIGE)

東京農工大学・大学院共生科学技術研究院・教授

研究者番号：70187970