

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310043

研究課題名（和文）地球環境化学・数理解析手法の統合による残留性有害物質の濃縮挙動解明とリスク評価

研究課題名（英文）Evaluation of trophic magnification and ecological risk of persistent toxic substances by integration of bio-geochemistry and numerical analysis

研究代表者

高橋 真（TAKAHASHI SHIN）

愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・准教授

研究者番号：30370266

研究成果の概要（和文）：日本近海およびカリフォルニア沖の多様な栄養段階の海洋生物を対象に、PCBs や臭素系難燃剤（PBDEs・HBCDs）、微量元素等による汚染実態と生態影響、海洋食物網における濃縮動態について評価した。汚染実態に関しては瀬戸内海や宮城沖における HBCDs 汚染の進行が示唆された。また、瀬戸内海のスナメリにおいて、寄生虫感染個体で有意に高値の PCBs 蓄積が認められ、免疫抑制等の影響が推察された。食物連鎖による濃縮動態に関しては、炭素・窒素安定同位体比やその他物理化学的・生物学的パラメーターの解析から、生物の栄養段階以外に海域固有の栄養塩循環や食物網構造、異性体特異的な代謝・排泄特性が食物網を介した濃縮動態に影響を与える主要因子となることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：We analyzed PCBs, brominated flame retardants (PBDEs and HBCDs) and trace elements accumulated in marine organisms at various trophic levels from open waters around Japan and off-California to evaluate their contamination status, ecological effect and trophic magnification in the food webs. Among the areas surveyed, considerable contamination of HBCDs was found in the Seto-Inland Sea and off-Miyagi. In finless porpoises from the Seto-Inland Sea, concentrations of PCBs in liver trematode-infected individuals were significantly higher than those in non-infected ones, implying their possible immune depression. Considering the results of carbon and nitrogen isotope analyses and other biological and physicochemical parameters, nutrients cycles and species structures of each food web and isomer specific metabolism/excretion by organisms as well as their trophic levels can be suggested as key factors for the food web magnification.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 6,400,000 | 1,920,000 | 8,320,000 |
| 2010年度 | 4,300,000 | 1,290,000 | 5,590,000 |
| 2011年度 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |
| 総計 | 14,200,000 | 4,260,000 | 18,460,000 |

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、放射線・化学物質影響科学

キーワード：微量化学物質汚染評価、残留性有機汚染物質、臭素系難燃剤、食物連鎖

1. 研究開始当初の背景

残留性有機汚染物質（POPs）による地球規模での汚染拡大や生態系への影響を防止するため、2004年に「ストックホルム条約

（POPs条約）」が発効し、ポリ塩化ビフェニール（PCBs）やダイオキシン類等の12の物質（群）について、生産・使用の規制や非意図的生成の削減が国際的に推進されること

となった。日本における主な POPs の生産・使用は 1970 年代に禁止されているが、今なお多様な生物から検出されている。一方、臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)やヘキサブプロモシクロデカン(HBCDs)など臭素系難燃剤 (BFRs) の一部は、環境残留性や生物蓄積性が指摘され、近年環境や人体等における汚染レベルが上昇していることなどから POPs 候補物質として注目されている。一方、これら POPs 候補物質の食物連鎖による濃縮挙動や生物蓄積の種間差、生態影響等については未解明な課題が山積している。とくに海棲哺乳類や大型魚類などの高等動物は海洋の食物連鎖により POPs 等を高濃縮することからその毒性影響が顕在化しやすいと考えられる。一方、生態系の希少種や絶滅危惧種を対象に包括的な影響調査を行うことは極めて難しい状況にある。よって、実際の生態系や野生生物の汚染調査を進めるとともに、数理モデル等を用いた有害物質の濃縮動態の予測・リスク評価手法の高度化・精緻化が望まれる。また、近年生物体内の炭素・窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ ・ $\delta^{13}\text{C}$) を測定し、複雑な食物網を構成する各生物種の栄養段階や炭素源(餌の起源)を解析し、食物連鎖による有害物質の濃縮倍率 (Trophic magnification) を定量的に評価することが可能となった。しかしながら、既存の研究が対象とした海域や生物種は未だ限られており、とくに日本近海や太平洋海域における報告例は極めて少ない。よって、これら海域の食物網構造や有害物質の汚染実態・濃縮動態を解明するとともに、Trophic magnification を考慮した曝露レベルの予測モデルを開発し、海棲高等動物などの「ハイリスクアニマル」における毒性リスクを評価することが望まれてきた。

2. 研究の目的

本研究では PCBs 等の POPs および BFRs、重金属類等を対象として、プラクントンから魚介類、海棲哺乳類までの多様な栄養段階の生物種における汚染実態を把握するとともに、各生物の炭素・窒素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$ ・ $\delta^{15}\text{N}$) を測定することにより海洋食物網における残留性有害物質の濃縮挙動を定量的に解析することを目的とした。また、それらの結果をもとに野生動物に対する残留性有害物質の曝露レベルを予測する数理モデルを開発するとともに、スナメリなどの海棲哺乳動物における生態毒性リスクを包括的に評価することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 生態系試料

本研究で分析対象とした海洋食物網の動物試料は、主に愛媛大学の生物環境試料バン

ク (es-BANK) の保存試料を活用した。とくに食物連鎖による有害物質の Trophic magnification を検証するため、2007 年に宮城県沖および北カリフォルニア沖で採取した多様な栄養段階の生物試料 (動物プランクトン含む魚介類試料、計 24 種 95 検体) を化学分析に供試した。また、2008 年に瀬戸内海の大阪湾・周防灘・伊予灘・播磨灘などから採取した魚介類試料計 10 種 120 検体を化学分析に供試した。加えて、高等動物における汚染実態と影響を検証するため、2000 年～2007 年に瀬戸内海沿岸に漂着したスナメリ 45 検体の保管試料 (脂皮および肝臓) を化学分析に供試した。また、2010 年に東シナ海五島列島沖および日本海北陸沖において海洋生態系の調査および魚介類試料の採取を実施し、それぞれ魚介類試料 16 種 54 検体および 12 種 25 検体を化学分析に供試した。

(2) 化学分析

試料中の残留性有機汚染物質の分析は、既存の POPs 分析法を改良し、PCBs および PBDEs の主要異性体をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で測定した。また、HBCDs については、高速液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) を用いて、 α 、 β 、 γ 異性体を測定した。上記有機ハロゲン化合物の定量にあたっては、同位体ラベルした PCBs、PBDEs、HBCDs 異性体の標準物質をサロゲートとして試料前処理段階で添加し、内部標準法に基づいて濃度を算出した。また、試料中微量元素の分析については、マイクロウェーブ加熱装置を用いて試料を硝酸分解した後、還元気化-冷原子吸光度法により Hg を、誘導結合プラズマ質量分析装置により V, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Tl, Pb, Bi 等を測定した。

海洋生態系の各生物種中の炭素・窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ ・ $\delta^{13}\text{C}$) の測定に関しては、安定同位体比質量分析計を用いて、脱脂処理した試料中の炭素・窒素同位体を測定し、次式により算出した。

$$\delta X(\%) = [(R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}}) - 1] \cdot 1000$$

X は ^{13}C または ^{15}N 、 R は $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ または $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ であり、 R_{standard} は PD ベレムナイト中炭素または大気中窒素の値を用いた。

(3) 数理モデル

POPs 等の生物濃縮に関して提案されている既報のモデルを発展させ、汚染実態のフィールド調査で得られたデータをもとに、複数の栄養段階 (TL) の生物で構成される食物網に対応した POPs 動態予測モデルを構築した。すなわち、 $\delta^{15}\text{N}$ に基づく TL と各 POPs 濃度の回帰分析から求められる Trophic Magnification Factor (TMFs) の推定モデル

を構築し、各 POPs の生物濃縮傾向の指標化を試みた。

加えて、バイズ不確実性・感度解析を海洋食物網の解析に適用するために、POPs の生物濃縮過程について、海水-植物プランクton-溶存有機炭素系の数理モデルを試験的に構築した。海洋食物網における POPs 濃度を決定する各パラメーターの確率密度分布を正規分布と仮定し、遊泳魚・甲殻類等の大枠の分類 (T)、生息場所 (H)、鉛直移動の有無 (M)、体長 (BL)、体重 (BW)、窒素同位体比 (dN)、炭素同位体比 (dC) の 7 種を選び、パラメーター間の主効果と相互作用を定量化し、各 POPs 濃度の感度を推定した。また、上記で構築した“生物濃縮エミュレーター”と全球レベルの POPs 動態解析モデルとの統合を試みた。

4. 研究成果

(1) 汚染実態

分析に供した全ての宮城沖・北カリフォルニア沖・瀬戸内海・東シナ海の魚介類試料から PCBs および PBDEs、HBCDs が検出され、これらの物質による海洋生態系の汚染の広がりが明らかとなった。上記 POPs 関連物質のなかでは PCBs が多くの生物種で最も高濃度に蓄積していた。PCBs の汚染レベルを地域別に比較すると宮城沖・カリフォルニア沖などの北太平洋外洋域よりも瀬戸内海や東シナ海・日本海の検体で高値がみられ、とくに瀬戸内海の大坂湾や周防灘、東シナ海五島列島沖で採取された魚類から 1000 ng/g lipid wt を超える PCBs が検出された。これらの結果は、工業活動や人口の集中する瀬戸内海沿岸において PCBs 汚染が今なお継続していることに加え、東シナ海における PCBs の広域・越境汚染を示唆するものと考えられる。

一方、BFRs の濃度に着目すると、PBDEs は北カリフォルニア沖や瀬戸内海の一部で、HBCDs は、宮城沖や瀬戸内海で高い傾向にあった (図 1 および図 2)。このことは、日本と米国における BFRs の使用実績の違いを反映していると考えられる。すなわち米国では PBDEs (とくに PentaBDE 製剤) の利用が多く、また近年までその使用が継続していたのに対し、日本では Tetra・OctaPBDEs 製剤の利用を早期に自主規制し、HBCDs 等への代替が進んだことが要因と考えられる。とくに HBCDs は、宮城沖や瀬戸内海の一部海域で PBDEs よりもその蓄積濃度が高く、検体によっては PCBs と同程度かそれよりも高い濃度が検出された。従って、瀬戸内海・東北沿岸には HBCDs の発生源が存在すると考えられ、今後の継続的なモニタリングの必要性が示唆される。

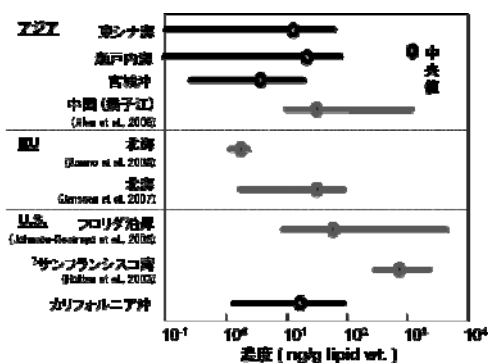


図 1. 本研究で対象とした海域 (黒線) および既報の他海域 (灰線) の魚介類中 PBDEs 濃度

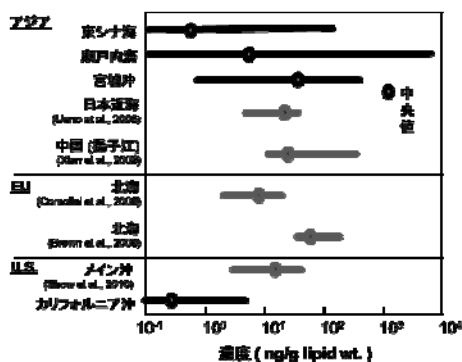


図 2. 本研究で対象とした海域 (黒線) および既報の他海域 (灰線) の魚介類中 HBCDs 濃度

(2) 海洋食物網における濃縮特性

各対象海域の食物網構造に基づく有害物質の濃縮特性を明らかにするため、宮城沖・北カリフォルニア沖・瀬戸内海・東シナ海における各生物種の PCBs、PBDEs、HBCDs 濃度と $\delta^{15}\text{N}$ を用いて算出した栄養段階 (TL) の関係を解析した。その結果、宮城沖や瀬戸内海の食物網では各物質濃度と TL の間に有意な正の相関関係が認められ、食物連鎖を通じた濃縮が示唆された。さらに、これら物質の各異性体濃度と TL の回帰直線の傾きから Trophic magnification factor (TMF) を求め、オクタノール-水分配係数 (log Kow) との関係解析した (図 3)。その結果、5-7 の PCB 異性体については TMF が log Kow (脂溶性) 依存的な上昇傾向を示した。PBDE・HBCDs 異性体にも概ね脂溶性依存的な濃縮率の増加が認められたが、一部異性体では PCBs とは異なるパターンが認められた。例えば、BDE-99 の TMF は、その log Kow から予測される値より低く、一方 α -HBCD は顕著に高い値を示した (図 3)。その要因として、生体内における異性体特異的な代謝や異性化・脱臭素化等の影響が推察された。

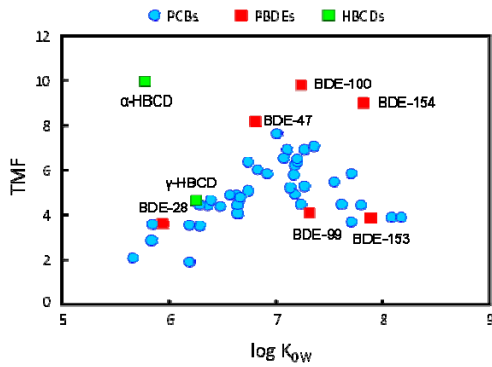


図3. 宮城沖海洋食物網の観測結果から求めた PCBs・PBDEs・HBCDs 各異性体の Trophic magnification factor (TMF) と log Kow の関係. TMF は各生物種の TL と異性体蓄積濃度 [log (ng/g lipid wt)] の回帰直線の傾き (m) から算出した (すなわち TMF=10^m)

一方、カリフォルニア沖の食物網では、全ての物質濃度について、TL との間に有意な関係は認められなかった。その要因として湧昇域における深層由来の栄養塩循環や食物網における特異な栄養段階の短縮が考えられた。また、東シナ海の食物網でも、いくつかの PCBs 異性体を除けば、物質濃度と TL との間に有意な相関はなかった。東シナ海は東アジア各国の多様な発生源からの物質負荷を受けることや外洋・沿岸・河川起源の水塊が複雑に混合する海域であることがその要因と考えられる。

また、海洋食物網における微量元素の Trophic Magnification (物質濃度と TL の間の正の相関) については、Hg を除く多くの元素について認められなかったが、日本海の甲殻類食物網や東シナ海の深海食物網では Hg の他に V, Ag, Se, Bi 等の微量元素においても Trophic Magnification が確認された。以上のことから、化学汚染の生態影響やリスクを正しく評価するには、その海域の生態系構造を詳細に解析し、化学物質の生物濃縮特性を適切に理解することが重要と考えられ、本研究で提案したアプローチを今後のモニタリングや数理モデルの開発に適用することが望まれる。

(3) スナメリにおける蓄積と影響評価

瀬戸内海沿岸に死亡・漂着したスナメリの組織保管試料を測定した結果、分析に供試した全ての検体から POPs と BFRs が検出された。なかでも PCBs が高値を示し、脂皮および肝臓でそれぞれ最高 48000 ng/g および 81000 ng/g lipid wt の蓄積が認められた。一方、

PBDEs や HBCDs の濃度は、PCBs より 2 桁程度低値を示した。すなわち、魚類等に比べ、スナメリは BFRs より PCBs を相対的に高濃度に蓄積していた。高等動物における BFRs の代謝排泄などがその一因と考えられる。一方、スナメリにおける PCBs などの濃縮傾向は、その TL から予想される値よりも高く、恒温高等動物特有の濃縮特性が確認された。

また、化学汚染による影響を評価するため、スナメリの寄生虫感染個体と、非感染個体に注目して POPs と BFRs 濃度を比較した。その結果、寄生虫感染グループの肝臓において有意に高い濃度の PCBs 蓄積が認められた ($p < 0.05$, *t*-test) (表 1)。検体数は限られているものの、こうした結果は PCBs による免疫抑制等の影響がスナメリの寄生虫感染に関与している可能性を示唆している。スナメリの寄生虫感染個体に関する同様の傾向は、有機スズ化合物の蓄積に関する調査研究でも指摘されており、今後検体数を増やし、さらに詳細な調査を実施する必要がある。

| グループ | 検体数 | PCBs | PBDEs | HBCDs |
|--|-----|---------------------|---------------|---------------|
| 非感染 | 12 | 9700 (730-17000) | 190 (12-400) | 62 (6.4-260) |
| 感染 | 8 | 32000 (5400-81000)* | 400 (76-1200) | 250 (13-1200) |
| 平均(最小-最大). *非感染に対する有意差, $p < 0.05$ (Mann-Whitney U-test) | | | | |

(4) 数理モデルによる動態予測

海洋食物網における POPs の生物濃縮の解析により、物質間で定性的にその濃縮動態が異なることが示唆された(図4)。また、POPs の生物濃縮過程について、海水-植物プランクトン-溶存有機炭素系の数理モデルは、海水中の POPs 濃度を別途開発した全球レベルの POPs 動態解析モデルと統合され、低次栄養段階における POPs の生物濃縮過程を全球レベルで予測する手法を確立した。しかしながら、現段階では、対象となる系は、植物プランクトンは円石藻 1 種と珪藻 3 種と POPs は PCBs のみに留まっており、現実の海洋食物網に直接適応するためには、さらなるモデルの改良が必要である。一方、バイズ不確実性・感度解析を、フィールド観測のデータに応用することで、“生物濃縮エミュレーター”の開発に成功した。これにより、(TL と線形的関係にある)窒素同位体比により説明できる各生物の POPs 濃度の分散のみならず、生物の体重や炭素同位体比、また、PBDEs の濃度は、窒素同位体比と同等に炭素同位体比との相互作用が重要であることが明らかになった。

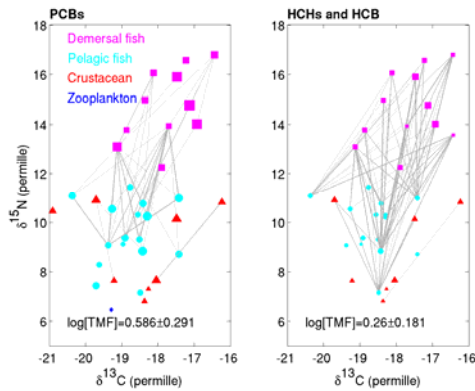


図4. 炭素・窒素安定同位体比と生物種のΣPCBsとHCHs濃度(log[ng/g lipid wt])の相対化(生物種間の生物濃縮傾向の相関を線で表示).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計21件)

1. Isobe, T., Oshihoi, T., Hamada, H., Nakayama, K., Yamada, T. K., Tajima, Y., Amano, M. and 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. 査読有
2. Malarvannan, G., Takahashi, S., Ikemoto, T., Isobe, T., Kunisue, T., Sudaryanto, A., Miyagi, T., Nakamura, M., Yasumura, S. and Tanabe, S. (2011): Contamination status and spatial distribution of organochlorine compounds in fishes from Nansei Islands, Japan. *Marine Pollution Bulletin*, **63**, 2011, 541-54. 査読有
3. Takahashi, S., Oshihoi, T., Ramu, K., Isobe, T., Ohmori, K., Kubodera, T. and Tanabe, S. (2010): Organohalogen compounds in deep-sea fishes from the western North Pacific, off-Tohoku, Japan: Contamination status and bioaccumulation profiles. *Marine Pollution Bulletin*, **60**, 187-196. 査読有
4. Miller, T.W., Omori, K., Hamaoka, H., Shibata, J. Y. and Hidejiri, O. (2010): Tracing anthropogenic inputs to production in the Seto Inland Sea, Japan – A stable isotope approach. *Marine Pollution Bulletin*, **60**, 1803-1809. 査読有
5. Handoh, I.C., and Hidaka, T. (2010): On the timescales of sustainability and futurability. *Futures*, **42**, 743-748. 査読有
6. Omori, K., Sogabe, A., Hamaoka, H. and Ohnishi, H. (2009): Storage and the regulation of body mass in animals: A general growth equation based on an energy balance model. *Ecological Modelling*, **220**, 2618-2623. 査読有

7. Seto, M. and Handoh, I.C., (2009): Mathematical explanation for the non-linear hydrophobicity-dependent bioconcentration processes of persistent organic pollutants in phytoplankton. *Chemosphere*, **77**, 2009, 679-686. 査読有

[学会発表] (計54件)

1. 磯部友彦: 臭素系難燃剤の生物濃縮とヒトのリスク評価. 第14回日本水環境学会シンポジウム, 2011年9月10-11日, 仙台市.
2. 高橋 真: PCBsおよびその他 POPsによる地球汚染の実態と野生動物への影響. 第52回日本環境化学会講演会「絶縁油に含まれる微量 PCB の簡易測定法と微量 PCB 汚染廃電気機器等の無害化処理」, 2010年10月27日, 東京.
3. 半藤逸樹: 残留性有機汚染物質の動態予測は不確実か? 第19回日本環境化学討論会, 2010年6月23日, 春日井市.
4. Takahashi, S.: Distribution and bioaccumulation profiles of persistent toxic substances in deep-sea ecosystems around Japan. SETAC Asia/Pacific, 2010年6月7日, Guangzhou, China.
5. Isobe, T.: Biomagnification pattern of PBDEs and HBCDs in eastern and western boundary current ecosystems of the North Pacific Ocean. 5th International Symposium on Brominated Flame Retardants, 2010年4月7日, Kyoto, Japan.

[図書] (計8件)

1. 高橋 真 (2011): 2.4.3. 有機汚染物質の生物濃縮, 環境毒性学, 渡邊 泉・久野勝治編, 朝倉書店, 東京, 57-63.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 真 (TAKAHASHI SHIN)

愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・准教授

研究者番号: 30370266

(2) 研究分担者

磯部 友彦 (ISOBE TOMOHIKO)

愛媛大学・上級研究員センター・講師

研究者番号: 50391066

大森 浩二 (KOJI OMORI)

愛媛大学・沿岸環境科学研究センター・准教授

研究者番号: 10152258

半藤 逸樹 (ITSUKI HANDOH)

総合地球環境学研究所・研究推進戦略センター・特任准教授

研究者番号: 40446266