日本海底層の食物網における 有機スズ化合物の生物濃縮

池田久美子¹⁾, 南 卓志²⁾, 山田 久¹⁾, 小山 次朗³⁾

¹⁾独立行政法人水産総合研究センター 瀬戸内海区水産研究所
(〒739-0452 広島県佐伯郡大野町丸石2-17-5)

²⁾独立行政法人水産総合研究センター 日本海区水産研究所
(〒951-8121 新潟市水道町1-5939-22)

³⁾鹿児島大学水産学部 海洋資源環境教育研究センター
(〒890-0056 鹿児島市下荒田4-50-20)

[平成13年12月17日受理]

Bioaccumulation of Organotin Compounds through the Food Web developed in the Deep Water of Japan Sea

Kumiko IKEDA¹⁾, Takashi MINAMI²⁾, Hisashi YAMADA¹⁾ and Jiro KOYAMA³⁾

¹⁾National Research Institute of Fisheries and Environment of Inland Sea,
Fisheries Research Agency
(2-17-5 Maruishi, Ohno, Saeki, Hiroshima 739-0452)

²⁾Japan Sea National Fisheries Research Institute, Fisheries Research Agency
(1-5939-22 Suidocho, Niigata 951-8121)

³⁾Kagoshima University, Faculty of Fisheries, Education and Research Center
for Marine Resources and Environment
(4-50-20 Shimoarata, Kagoshima 890-0056)

[Received December 17, 2001]

Summary

Concentrations of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPT) compounds were determined in seawater, bottom sediments and fish and shellfish at various trophic levels in the marine benthic food web collected in Japan Sea to clarify the difference in the bioaccumulation pattern between TBT and TPT in the deep sea ecosystem. TBT was detected in all samples: 0.3~0.8 ng/ℓ for the seawater, 4.4~16 ng/g-dry for the sediment and 1.8~240 ng/g-dry for various kinds of organisms. This deep seawater concentration is lower than the coastal water concentrations. Concentration of TPT in seawater was less than our detection limit (0.9 ng/ℓ), but it was 3.9~12 ng/g-dry for the sediment and 5.0~460 ng/g-dry for the organisms. TPT concentrations of the sediments and organisms were similar to those reported in Tokyo Bay in 1999. TPT concentration becomes higher as the trophic level increases, suggesting the bioaccumulation of TPT through the food web. However, no such trend was observed for TBT. The higher TPT concentration in the benthic organisms than in the sediments implies that TPT can be transferred to benthic organisms from bottom sediments and that the sediments

can act as a secondary contamination source of TPT.

Key words: Bioaccumulation, organotin compounds, food web developed in the deep water, Japan Sea

1. はじめに

魚類などの水生生物はそれらが生息する水域の有害物質を主として2つの経路で体内に取り込み蓄積する。すなわち、海水に溶存する有害物質を呼吸器官の鰓を通して取り込む経路（経鰓濃縮）と餌として摂取した生物に蓄積された有害物質を消化管から取り込む経路（経口濃縮）である。経口濃縮は餌生物（被食生物：prey）から捕食生物（predator）への有害物質の移行である。ポリ塩化ビフェニル（PCBs）のように残留性の高い有害物質は海洋の食物網を通して栄養段階の高い生物に生物濃縮されることが良く知られている¹⁾。したがって、自然界の水生生物中有害物質濃度を単に実験的に求めた経鰓濃縮の指標である生物濃縮係数（BCF）で評価することは必ずしも十分ではなく、海洋食物網を通した有害物質の生物濃縮過程を解析することは重要な課題である。有機スズ化合物の食物網を通した生物濃縮過程は、トリブチルスズ（以下 TBT と略す）化合物についてオランダの湖²⁾および三陸の大槌湾³⁾において研究されている。これらの研究により、TBT 化合物は食物網を通して高次栄養段階生物に生物濃縮されない傾向が認められている。もう一つの代表的な有機スズ化合物、トリフェニルスズ（以下 TPT と略す）化合物の食物網を通した生物濃縮は淡水湖で研究されているにすぎなく⁴⁾、海洋食物網における TPT の生物濃縮についてはほとんど研究されていない。したがって、日本海沖合域底層において漁獲される魚介類を対象として対象水域の食物連鎖構造を明らかにするとともに、食物網を通した TBT および TPT 化合物の生物濃縮の差異を明らかにすることが本研究の目的の一つである。

海洋に流入した疎水性の有害物質は、一般的に懸濁物に吸着しやすく、最終的には底泥に堆積する^{5,6)}。したがって、過去に排出された多くの残留性有害物質は底泥に残留し、その結果底泥の有害物質濃度は底層水に比較して著しく高い。有機スズ化合物も例外でなく、油壺湾の調査では、底泥中 TBT 濃度は海水中濃度の300～50,000倍であり、底泥の有機物濃度が高い水域、すなわち微細粒子の沈降・堆積しやすい水域で底泥の TBT 濃度が高いことが報告されている⁷⁾。

有機スズ化合物は、沿岸の浅海のみならず駿河湾の底層魚⁸⁾や三陸沖合域の中深層性ハダカイワシ類⁹⁾からも検出され、海洋に流入した有機スズ化合物が沖合域の底層にも分布することが報告されている。すなわち、海水

有機スズ化合物濃度が低い沖合域の底層環境では、底泥に堆積した有機スズ化合物が主要な汚染源であると考えられる。

底泥に堆積した有機スズ化合物の挙動は必ずしも解明されていない。その一部分は底層水に再溶出し、水域生態系を通して再循環し、各種の水生生物に有害な影響を及ぼす可能性が示唆されているが¹⁰⁾、その詳細については明らかでない。一方、底泥に生息する底生生物、特に多毛類に代表される表在性堆積物食者は底泥表面の有機物を餌として摂取し、摂餌の際に底泥粒子も摂取するので¹¹⁾、底泥に堆積した有機スズ化合物は底層水へ再溶出することなく、底泥の固相および間隙水中の有機スズ化合物が直接底生生物に移行し、さらには底泥を巡る食物網を通して再循環する可能性が考えられる。したがって、底泥を巡る食物網を構成する各種栄養段階の魚介類中有機スズ化合物濃度を把握することにより有機スズ化合物の底泥から底層の生物への移行・蓄積を解明することが本研究のもう一つの目的である。

2. 試料と方法

2. 1 試料の採集

2. 1. 1 魚介類の採集

Fig. 1に示す日本海山陰沖合域および大和堆において1998年と1999年の8月～9月に調査船による調査を行った。底生魚類、甲殻類およびイカ類等の魚介類を底びき網で採集した。有機スズ化合物分析用試料は-20℃で凍結保存した。生物種間の捕食・被食の関係を解析するために、魚類、甲殻類および頭足類等の魚介類を船上で10%海水ホルマリンで固定して保存した。

2. 1. 2 海水および底泥の採集

底泥はスミスマッキングタイヤー型採泥器を用いて大和堆 (St. 1)、阿賀野川沖合水域 (St. 2) および若狭湾口 (St. 3) で採集した。阿賀野川沖合水域 (St. 2) の水深115m および大和堆 (St. 1) の水深350～400mの底層水をバンドーン型採水器で採集した。底泥試料は-20℃で、また、海水は6N HCl を添加 (1 ml/l) し、酸性条件下、冷暗所で分析時まで保存した。

2. 2 胃内容物の生物種の査定

ホルマリン固定により保存した魚介類から各生物種について30個体を無作為に選定した。それらの胃を摘出し、胃内容物に見られる生物種を実体顕微鏡下で観察した。内容物の餌生物は、魚類およびエビ類は種に、小型

Fig. 1 The map showing the location of sampling stations of seawater, sediments and organisms

甲殻類はオキアミ類, 端脚類, かいあし類に分類した。その他の餌生物は多毛類, クモヒトデ類および貝類に区分し, 泥状の粉碎物はデトリタスとして示した。結果は調査個体数 (30個体) に対する餌生物が出現した個体数の割合, すなわち, 出現頻度 (%) として示した。これらの結果から採集された魚介類の栄養段階を明らかにするとともに食物連鎖構造を推定した。

2. 3 有機スズ化合物分析方法

2. 3. 1 海水中の TBT および TPT

St. 1および St. 2で採集した海水試料をそれぞれ2検体ずつ, ろ過などの処理を行わず直接分析に供した。海水試料の分析は, Harino ら¹¹⁾に準拠して行った。すなわち, 10ℓの海水試料に内部標準物質として塩化トリペンチルスズ (tripentyltin chloride (Ardrich 製, 純度96%)) 100μg/ℓを2mℓ添加し, 400gのNaClおよび50mℓの12NHClを加え, 200mℓの0.1%トロポロン含有ベンゼンで30分間, 3回かく拌抽出した。得られたベンゼン抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後, 5mℓまで濃縮した。これに*n*-プロピルマグネシウムブロミド (東京化成製, 2mol THF 溶液) 1mℓを加え, 30分間, 40℃の恒温槽中でプロピル誘導体化を行った。プロピル化後, 1N硫酸10mℓを滴下して過剰の*n*-プロピルマグネシウムブロミドを分解した。これにメタノール10mℓ, 蒸留水40mℓを加えて10分間振とう抽出し, 有機層を分離した。水層をさらに10mℓの*n*-ヘキサンで抽出し, 前の有機層と合わせ, 0.2mℓまで濃縮して溶媒 (ベンゼンおよび*n*-ヘキサン) を除去したのち, *n*-ヘキサンにより5mℓとして, フロリジルカラムクロマトグラフィーで精製した。フロリジルカラムから溶離した*n*-ヘキサン溶液を0.1mℓに濃縮・定容し, ガスクロマトグラフィー用試料とした。キャピラリーカラム (Hewlett-Packard 製,

Ultra-1) を備えた FPD 検出器付ガスクロマトグラフ (GC-FPD (島津製, Shimadzu GC-15A)) を用いて分離し, 塩化トリペンチルスズを標準物質とする内部標準法により試料の TBT および TPT を定量した。なお, 装置の最小検出量と前処理過程での濃縮倍率から求められる本分析法の理論検出限界は TBT で0.3ng/ℓ, TPT で0.9ng/ℓであった。添加した TBT および TPT の回収率は, 10ng/ℓの濃度で90%であった。

2. 3. 2 底泥および生物中 TBT および TPT

St. 1, St. 2および St. 3で採集した底泥試料をそれぞれ遠心分離して間隙水を除去したのち, 2検体ずつを分析に供した。生物試料のうち, ズワイガニについては殻を除いた軟体部を分析に供した。残りの生物試料のうち, 10g以上の生物については1個体を丸ごとホモジナイズし, その一部を分析に供した。クモヒトデ, エビ類, キュウリエソなど10gに満たない生物については複数個体を合わせて1検体とし, 分析に供した。底泥および生物試料の分析は, 高見ら¹²⁾の方法に準拠して行った。すなわち, 10gの底泥および生物試料に内部標準物質の塩化トリペンチルスズを1μg (塩化トリペンチルスズ溶液 (10mg/ℓ) を100μℓ) 添加し, 100mℓの1N塩酸メタノール:酢酸エチル混液 (1:1, v/v) でホモジナイズ抽出した。これを遠心分離して得られた上清に100mℓの10% NaCl 溶液を加え, 25mℓの酢酸エチル:*n*-ヘキサン混液 (3:2, v/v) で2回抽出した。合わせた抽出液に100mℓの*n*-ヘキサンを加えて1時間放置したのち, 無水硫酸ナトリウムで脱水した。これを0.2mℓまで濃縮したのちエタノールに溶解し, 陰・陽イオン交換樹脂カラムを通して精製した。イオン交換樹脂で精製した TBT および TPT を海水試料と同様にプロピルマグネシウムブロミドを用いてプロピル誘導体とし, プロピル誘導体を抽出・濃縮したのち, フロリジルカラムを用いて精製した。この精製物を0.2mℓに濃縮・定容して GC-FPD 用試料とした。海水試料と同様に内部標準法により試料中の TBT および TPT を定量した。生物試料の場合の本分析法の理論検出限界は TBT で1.0ng/g 湿重, TPT で3.0ng/g 湿重であった。本法の回収率は, 0.6μg/g 湿重の濃度で TBT および TPT について80%であった。

3. 結果および考察

3. 1 底生生物群集の食物連鎖構造

3. 1. 1 山陰沖合域

底びき網により漁獲された魚介類の優占種は, 甲殻類ではズワイガニ, ホッコクアカエビ, トゲザコエビ, ハサミモエビの4種, 魚類ではアカガレイ, ヒレグロ, ハタハタ, ノロゲンゲ, タナカゲンゲ, セツパリカジカ, アゴゲンゲの7種で合計11種であった。

これらの優占種11種について, それぞれ30個体の胃内

容物を分析し、餌生物の出現頻度を Table 1 に示した。餌生物の出現頻度から主要種の食性を推定すると、魚類を多く摂食をしているのはタナカゲンゲとアゴゲンゲであった。タナカゲンゲはヒレグロやアカガレイの幼魚を、また、アゴゲンゲはアカガレイを摂食していた。タナカゲンゲは魚類の他にイカ類およびカニ・エビ類を摂食しており、漁獲された生物種の中では最も栄養段階の高い生物であると推定される。アカガレイはクモヒトデ、小型のエビ類および多毛類などの多様な餌生物を摂食しており、また、ハタハタ、ノロゲンゲ、セツパリカジカは主として端脚類を摂食していた。ズワイガニおよびホッコクアカエビは端脚類などの小型のエビ類を主に摂食するが、多毛類等も摂食していた。トゲザコエビは小型のエビ類の他にクモヒトデや貝類などの底生生物ならびにいわゆるデトリタスといわれる底泥の有機物を摂食していた。ハサミモエビは主としてデトリタスを摂食していると考えられる。

食物連鎖構造を推定するために、以下の基準で漁獲物の栄養段階を分類した。

栄養段階 1：主としてデトリタスを摂食

栄養段階 2：多毛類、端脚類、オキアミ類およびクモヒトデ類を摂食

栄養段階 3：魚類、エビ・カニ類およびイカ類を摂食
この分類に準拠すると、最も栄養段階の低い栄養段階 1 には、ハサミモエビ、トゲザコエビおよびホッコクアカエビが、栄養段階 2 にはズワイガニ、ハタハタ、ノロゲンゲおよびヒレグロが、また、最も栄養段階の高い栄養段階 3 にはタナカゲンゲ、アゴゲンゲ、アカガレイおよびセツパリカジカが分類された。それぞれの魚介類の栄養段階に基づけば、山陰沖合水域の底層には Fig. 2 に示した食物連鎖構造が形成されると推察される。

3. 1. 2 大和堆

底びき網を用いて採集された漁獲物のうち、甲殻類ではホッコクアカエビ、トゲザコエビ、アシナガイバラモ

Fig. 2 The food chain structure developed in the deep water of off San-in coast (A)

Table 1 Frequency in appearance of prey in the stomach of predator collected at waters off San-in coast (A) in Japan Sea

Predator		Frequency in appearance of prey in the stomach of predator (%) ^{*1}								
Japanese common name	Scientific name	Fish	Squid	Decapoda	Amphipoda	Euphausiacea	Polychaeta	Ophiuridae	Shellfish	Detritus
Tanakagenge	<i>Lycodes tanakae</i>	26.7	23.3	26.7	26.7				16.6	
Agogenge	<i>Petroschmidia toyamensis</i>	16.7	3.3	16.7	6.7	3.3	13.3	6.7	50.0	
Sepparikajika	<i>Malacocottus gibber</i>	6.7	6.7	30.0	50.0	16.7	6.7	3.3	26.7	
Akagarei	<i>Hippoglossoides dubius</i>	6.7	33.3	13.3	3.3	16.7			3.3	
Hireguro	<i>Glyptocephalus stelleri</i>				6.7		50.0	23.3	6.7	
Norogenge	<i>Bothrocara hollandi</i>			16.7	66.7	6.7	3.3	3.3		
Hatahata	<i>Arctoscopus japonicus</i>				86.7	13.3				
Zuwaigani	<i>Chionoecetes opilio</i>			13.3	13.3		3.3	3.3	3.3	
Hokkokuaeabi	<i>Pandalus eous</i>			13.3	16.7		16.7	6.7	6.7	100.0
Togezakoebi	<i>Argis toyamaensis</i>			3.3	13.3			3.3	16.7	100.0
Hasamimoebi	<i>Eualus bunguis</i>								6.7	100.0

*1: (number of predator ingesting the prey / total number of predators examined (30 individuals)) × 100

エビ、ズワイガニの4種、魚類ではノロゲンゲ、セツパリカジカ、ヒレグロ、アカガレイ、ザラビクニン、ウロコメガレイ、ハタハタ、ドブカスベの8種、頭足類ではドスイカおよびホタルイカモドキの2種が優占種であり、これらの生物が底層の食物連鎖の骨格を形成していると考えられる。

山陰沖合域の調査と同様に、底生魚介類の主要14種を対象として、それぞれ30個体の胃内容物を分析した。Table 2に示した餌生物の出現頻度から食性を推定すると、魚類を多量に摂食しているのは、ドスイカ、ドブカスベ、セツパリカジカであった。ドスイカは小型魚類のキュウリエソを摂食していた。イカ類は餌生物を摂取する際に歯で破碎することおよびイカ類は共食いをすること等からその栄養段階は高く¹³⁾、ドスイカの胃内容物に認められたデトリタスは底泥表面の有機物ではなく、餌生物の破碎物であると考えられる。ドブカスベは魚類（ノロゲンゲが多く、他にザラビクニン、ヒレグロなど）

の他にエビ類（トゲザコエビが多く、他にハサミモエビ、アシナガイバラモエビ、ホッコクアカエビなど）、ズワイガニ、ドスイカ、端脚類およびオキアミ類を、また、セツパリカジカは魚類の他に端脚類、オキアミ類および多毛類を摂食していた。ノロゲンゲもこれらの魚類と同様な餌生物の構成を示し、同様な食性であった。カレイ類の3種では、それぞれ主要な餌生物が異なっており、アカガレイは主としてクモヒトデ類を、ヒレグロは多毛類とクモヒトデ類を、ウロコメガレイは端脚類とオキアミ類を摂食していた。ザラビクニンやハタハタ、ホタルイカモドキは端脚類を主要な餌としていた。ホッコクアカエビ、トゲザコエビ、アシナガイバラモエビ、ズワイガニでは、端脚類および多毛類の消化物が認められるが、消化が進んでいるために、その生物種は不明であった。餌生物の種類と出現頻度は山陰沖合で漁獲された魚介類のそれと類似していた。

山陰沖合の食物連鎖構造の推定において用いた同じ基

Fig. 3 The food chain structure developed in the deep water of Yamatotai (B)

Table 2 Frequency in appearance of prey in the stomach of predator collected at Yamatotai (B) in Japan Sea

Predator		Frequency in appearance of prey in the stomach of predator (%) ^{*1}								
Japanese common name	Scientific name	Fish	Squid	Decapoda	Amphipoda	Euphausiacea	Polychaeta	Ophiuridae	Shellfish	Detritus
Seppari-kajika	<i>Malacocottus gibber</i>	10.0	6.6	40.0	56.6	33.3	13.3	3.3	10.0	
Norogenge	<i>Bathrocara hollandi</i>	6.6		16.6	76.6	13.3	3.3	3.3		
Dobukasube	<i>Bathyrja smirnovi</i>	13.3	16.6	26.6	93.3	13.3				
Akagarei	<i>Hippoglossoides dubius</i>	6.6	3.3	16.6	3.3	3.3	3.3	86.6	3.3	
Hireguro	<i>Glyptocephalus stelleri</i>	3.3			3.3		50.0	23.3		
Urokomegarei	<i>Acanthopsetta nadeshnyi</i>	6.6	6.6	13.3	63.3	23.3		3.3	6.6	
Zarabikunin	<i>Careproctus trachysoma</i>			6.6	93.3	66.6				
Hatahata	<i>Arctoscopus japonicus</i>				90.0	10.0				
Dosuika	<i>Beryteutus magister</i>	30.0	16.6	6.6	40.0	10.0				50.0
Hotaruikamodoki	<i>Enoploteuthis chunii</i>				73.3	40.0				
Hokkokuakaebi	<i>Pandalus eous</i>			3.3	3.3		13.3	6.6	6.6	100.0
Togezakoebi	<i>Argis toyamaensis</i>			3.3	10.0			3.3	10.0	100.0
Ashinagaibaramoebi	<i>Lebbeus longipes</i>								6.6	100.0
Zuwaigani	<i>Chionoecetes opilio</i>			3.3	13.3		3.3	3.3	3.3	100.0

*1: (number of predator ingesting the prey / total number of predators examined (30 individuals)) × 100

準で魚介類の栄養段階を適用すると、クモヒトデ、アシナガイバラモエビ、ホッコクアカエビ、トゲザコエビおよび端脚類が栄養段階1に、ヒレグロ、キュウリエソおよびズワイガニが栄養段階2に、また、ドスイカ、アゴゲンゲ、アカガレイおよびセツパリカジカが栄養段階3に分類された。対象生物の栄養段階をまとめると大和堆底層の食物連鎖はFig. 3に示した構造であると考えられる。

3. 2 対象水域の海水および底泥中有機スズ化合物濃度

St. 1およびSt. 2で採集された底層海水のTBT濃度はTable 3に示したように、それぞれ、0.6~0.8ng/Lおよび0.3~0.6ng/Lであり、阿賀野川沖合水域に比較して大和堆でやや高い傾向であった。また、海水中TPT濃度はいずれの水域においても検出限界（0.9ng/L）以下であった。

外洋水の有機スズ化合物濃度を測定した研究結果は乏しいが、水深50m層の海水中TBT濃度は日本海大和堆で1.0~1.8ng/L、北西太平洋北海道沖合水域で1.0~1.6ng/Lであった¹⁴⁾。一方、田尾ら¹⁵⁾は東シナ海における海水中TBTの鉛直分布を研究し、海水中TBT濃度が鉛直的に大きく変動しないことを明らかにした。また、いずれの研究においても、沖合域の海水からTPTは検出されなかった。したがって、本研究で測定した底層海水のTBTおよびTPT濃度は既往の文献値と概ね一致することが明らかであった。

底泥中のTBT濃度（括弧内は湿重量ベース平均値）は、Table 3に示したように、St. 2で4.4~5.6ng/g乾重（3.4ng/g）、St. 3で5.9~8.3ng/g乾重（3.3ng/g）およびSt. 1で5.6~16ng/g乾重（7.3ng/g）であった。大和堆の底泥中TBT濃度は阿賀野川沖合水域あるいは若狭湾口に比べ、差はなかった。底泥中のTBT濃度は底層水中の濃度に比較して阿賀野川沖合水域で7,000~20,000倍、大和堆で7,500~26,000倍高かった。すなわち、海水中濃度が低い日本海底層においては、底泥に堆積する有機

スズ化合物が主要な汚染源となることが考えられる。

海水中のTPT濃度は検出限界（0.9ng/L）以下であったが、底泥には検出され、St. 2、St. 3およびSt. 1における濃度（括弧内は湿重量ベース平均値）は、それぞれ、5.9~7.4ng/g乾重（4.5ng/g）、6.1~12ng/g乾重（4.2ng/g）および3.9~6.7ng/g乾重（3.6ng/g）であり、地点間の差は明確でなかった。沖合水域底泥のTBT濃度は東京湾底泥の濃度（1999年の調査では47~300ng/g乾重¹⁶⁾に比較すると低いが、TPT濃度は東京湾底泥における濃度（1999年の調査では1.3~15ng/g乾重）とほぼ同レベルであった。海域に流入した有機スズ化合物が懸濁物質への吸着等の過程を通して沖合水域の深層に移行・拡散していることが明らかであった。

3. 3 魚介類中有機スズ化合物濃度

3. 3. 1 TBT濃度

底層の食物連鎖における栄養段階1の生物中TBT濃度（括弧内は検体数および湿重量ベース平均値）は、大和堆のクモヒトデ：8.8~12ng/g乾重（n=2；5.6ng/g）、ハサミモエビ：59~63ng/g乾重（n=2；16ng/g）、ホッコクアカエビ：49±13ng/g乾重（n=5；11ng/g）、トゲザコエビ：5.1±2.1ng/g乾重（n=8；1.5ng/g）に比べ、山陰沖合水域のクモヒトデ：4.6ng/g乾重（n=1；2.5ng/g）、ハサミモエビ：120ng/g乾重（n=2；34ng/g）、ホッコクアカエビ：61±15ng/g乾重（n=6；16ng/g）、トゲザコエビ：13~16ng/g（n=2；3.9ng/g）で高かった。また、栄養段階2および3の生物中TBT濃度（括弧内は検体数および湿重量ベース平均値）は、大和堆のノロゲンゲ：8.0±4.3ng/g乾重（n=5；1.6ng/g）、ハタハタ：170±30ng/g乾重（n=3；42ng/g）、ヒレグロ：18±9 ng/g乾重（n=4；3.1ng/g）、ズワイガニ：1.8~5.3ng/g乾重（n=2；1.0ng/g）、アカガレイ：4.4~4.7ng/g乾重（n=2；1.1ng/g）に比べ、山陰沖合水域のノロゲンゲ：22±19ng/g乾重（n=4；3.6ng/g）、ハタハタ：170~240ng/g乾重（n=2；60ng/g）、ヒレグロ31ng/g乾重（n=2；5.9ng/g）、ズワイガニ：8.5±

Table 3 TBT and TPT concentration in seawater of bottom layer and sediment at stations in Japan Sea

	TBT			TPT		
	St. 1	St. 2	St. 3	St. 1	St. 2	St. 3
Seawater* ¹ (ng/L)	0.6-0.8	0.3-0.6	NA* ²	<0.9	<0.9	NA
Sediment* ¹ (ng/g-dry)	5.6-16	4.4-5.6	5.9-8.3	3.9-6.7	5.9-7.4	6.1-12

*¹: Two samples were determined.

*²: Not analysed.

8.8ng/g 乾重 ($n=14$; 1.8ng/g), アカガレイ: 15 ± 27 ng/g 乾重 ($n=10$; 3.7ng/g) で栄養段階1の生物と同様に高かった。山陰沖合および大和堆のいずれの水域においても栄養段階2および3の生物中 TBT 濃度は、栄養段階1の生物中 TBT 濃度に比較して同等か、やや低い傾向であった。しかし、ハタハタの TBT 濃度 (170~240ng/g 乾重) は他の栄養段階2および3の生物に比較して著しく高かった。大和堆における他の栄養段階1の生物中 TBT 濃度 (括弧内は検体数および湿重量ベース平均値) は、アシナガイバラモエビ: $61 \sim 78$ ng/g 乾重 ($n=2$; 19ng/g), 栄養段階2および3の生物中 TBT 濃度は、キュウリエソ: $63 \sim 66$ ng/g 乾重 ($n=2$; 17ng/g), ドスイカ: 87 ± 18 ng/g 乾重 ($n=4$; 27ng/g), アゴゲング: 6.2~6.9ng/g 乾重 ($n=2$; 1.1ng/g), セツバリカジカ: 29~82ng/g 乾重 ($n=2$; 9.1ng/g), ドブカスベ: 60~64ng/g 乾重 ($n=2$; 8.0ng/g) であり、これらの魚介類の TBT 濃度を Fig. 4 および5に示した。

Takahashi ら⁷⁾は駿河湾深海 (220~980m) で漁獲した

底層性魚類 (8種), 甲殻類 (9種), 棘皮動物 (4種) および腹足類 (1種) と同海域の表層で採集した表層性魚類の (11種) のモノ, ジおよびトリブチルスズ化合物の合計濃度 (Σ BTs) を測定し, 駿河湾の表層と底層における濃度を比較した。 Σ BTs 濃度は表層性魚類筋肉で 9.9~180ng/g 湿重, 底層性魚類筋肉で 2.3~170ng/g 湿重であり, その濃度は表層と底層で大きな差のないことを明らかにした。一方, 三陸沖合水域に生息する中深層性ハダカイワシ類の TBT 濃度は鉛直移動する種 (<12.8~167ng/g 乾重) に比べて移動しない種の TBT 濃度 (<13.9~22.4ng/g 乾重) で低いことが報告されている⁸⁾。日本海の高タハタのように, TBT 濃度 (170~240ng/g 乾重) が北西太平洋のハダカイワシ類より高い魚類も認められるが, 日本海底層魚介類の TBT 濃度は北西太平洋の中深層性ハダカイワシ類と大きな差はないと考えられる。

3. 3. 2 TPT 濃度

山陰沖合水域および大和堆で採集された魚介類中の

Fig. 4 Relationships between TBT and TPT concentration in organisms and their trophic level in food chain developed in the deep water of off San-in coast (A)

Fig. 5 Relationships between TBT and TPT concentration in organisms and their trophic level in food chain developed in the deep water of Yamatotai (B)

TPT 濃度は、以下の通りであった（検体数はそれぞれ TBT の分析と同様）。大和堆底層の食物連鎖における栄養段階 1 の生物中 TPT 濃度（括弧内は湿重量ベース平均値）は、クモヒトデで 13~22ng/g 乾重（9.5ng/g）、ハサミモエビで 46~73ng/g 乾重（15ng/g）、ホッコクアカエビで 100±20ng/g 乾重（23ng/g）、トゲザコエビで 49±14ng/g 乾重（14ng/g）であり、山陰沖合水域のクモヒトデ：5.0ng/g 乾重（2.7ng/g）、ハサミモエビ：15ng/g 乾重（4.4ng/g）、ホッコクアカエビ：33±24ng/g 乾重（8.5ng/g）、トゲザコエビ：11~14ng/g 乾重（3.4ng/g）に比べて高かった。一方、大和堆の栄養段階 2 および 3 の生物中 TPT 濃度（括弧内は湿重量ベース平均値）は、ノロゲンゲで 96±53ng/g 乾重（16ng/g）、ハタハタで 140±30ng/g 乾重（34ng/g）、ヒレグロで 140±40ng/g 乾重（23ng/g）、ズワイガニで 310~460ng/g 乾重（72ng/g）、アカガレイで 120~160ng/g 乾重（34ng/g）であり、山陰沖合水域のノロゲンゲ：27±2 ng/g 乾重（4.6ng/g）、ハタハタ：22~32ng/g 乾重（8.1ng/g）、ヒレグロ：21~23ng/g 乾重（4.2ng/g）、ズワイガニ：37±26ng/g 乾重（8.1ng/g）、アカガレイ：20±23ng/g 乾重（4.9ng/g）に比べて高かった。大和堆における他の栄養段階 1 の生物中 TPT 濃度（括弧内は湿重量ベース平均値）は、アシナガイバラモエビ：34~47ng/g 乾重（11ng/g）、栄養段階 2 および 3 の生物中 TPT 濃度は、キュウリエソ：43~45ng/g 乾重（11ng/g）、ドスイカ：110±30ng/g 乾重（33ng/g）、アゴゲンゲ：42~51ng/g 乾重（8.1ng/g）、セツパリカジカ：93~130ng/g 乾重（19ng/g）、ドブカスベ：210~220ng/g 乾重（27ng/g）であり、これらの魚介類の TPT 濃度を Fig. 4 および 5 に示した。これらの魚介類の TPT 濃度は東京湾のスズキで測定された濃度（1999 年の調査で 20ng/g 湿重以下）¹⁶⁾ とほぼ同レベルであると考えられ、沖合域底層の底泥および魚介類中 TPT 濃度は沿岸域に匹敵することが明らかとなった。

山陰沖合および大和堆のいずれの水域においても、栄養段階 2 および 3 の生物中 TPT 濃度は、程度は小さいが、栄養段階 1 の生物に比べ高かった。すなわち、TPT は食物網を通して栄養段階 1 の生物から栄養段階 2 および 3 の生物へと濃縮される傾向が認められた。大和堆の栄養段階 1 の生物中 TPT 濃度は山陰沖合水域に比較して高い。したがって、栄養段階 2 および 3 の生物中濃度も栄養段階 1 の生物中濃度を反映して山陰沖合水域に比較して大和堆で高いことが明らかとなった。

3. 4 有機スズ化合物の魚介類への蓄積経路の寄与

海水中有毒物質の水生生物の鰓を通した移行・蓄積の程度は生物濃縮係数（BCF）として評価される。飼育実験から求めた TBT 化合物の BCF は海産魚類で 3,000~9,400¹⁷⁾、クルマエビで 5,300~6,000¹⁸⁾ が報告されてい

る。一方、TPT の BCF は海産魚類で 3,100~4,100¹⁷⁾、クルマエビで 200¹⁸⁾ と報告されている。

大和堆底層水中の TBT 濃度の平均値（0.7ng/ℓ）、飼育実験で測定された TBT の BCF（海産魚類で 5,000、クルマエビで 5,500）および魚類および甲殻類の水分（大和堆の魚介類について測定した平均値で魚類および甲殻類でそれぞれ 80% および 74%）を用いると、海水からの TBT の乾燥重量当たりの蓄積濃度は魚類で 18ng/g 乾重、甲殻類で 15ng/g 乾重と試算される。魚類が海水から濃縮する濃度（18ng/g 乾重）の大和堆で採集された魚類中蓄積濃度に対する比はハタハタの 0.1 からアカガレイの 3.6 倍の範囲であり、両種を除くとその比は 0.3~2.6 になる。一方、エビ類に関する同様な比は、アシナガイバラモエビの 0.2 からトゲザコエビの 3.0 の範囲である。すなわち、大和堆で採集された魚類およびエビ類中の TBT 濃度に対しては、海水から鰓を通した経路の寄与が後述する TPT に比べ大きいことが明らかである。

海水中 TPT 濃度を 0.45ng/ℓ（検出限界 0.9ng/ℓ の 1/2）、TPT の BCF を魚類で 3,500、エビ類で 200 と仮定すると、海水中 TPT に由来する魚類およびエビ類中の TPT 濃度は、魚類で 9 ng/g 乾重、エビ類で 0.3ng/g 乾重と試算される。TBT と同様に魚類およびエビ類による海水からの直接濃縮に由来する TPT 濃度の 大和堆で採集された魚類およびエビ類の TPT 濃度に対する比は魚類で 0.06（アカガレイ）から 0.18（アゴゲンゲ）の範囲、またエビ類では、0.003（ホッコクアカエビ）から 0.006（アシナガイバラモエビ）の範囲であった。すなわち、魚介類への TPT の生物濃縮において海水から鰓を通して直接吸収・濃縮する経路の寄与が TBT に比較して小さいことが明らかであった。

3. 5 食物連鎖の栄養段階と蓄積濃度との関係

Fig. 4 および 5 に示したように、山陰沖合および大和堆の両水域において TBT 濃度は食物連鎖の栄養段階に関連した濃度変化を示さないが、TPT 濃度は、底泥から底生生物、エビ類を経由して底層魚に至る食物連鎖の栄養段階の上昇に伴って次第に濃度が高くなる傾向が認められた。すなわち、TPT 化合物は食物網を通して次第に濃縮されるのに対し、TBT 化合物は食物網を通して濃縮されないことを示す結果であった。この結果は、オランダの Westeinder 湖²⁾ および大槌湾³⁾ における調査結果、すなわち、TPT は動物プランクトンから大型肉食魚へと栄養段階の上昇に伴ってその濃度が高くなるのに対し、TBT 濃度は栄養段階によって異ならないという研究成果と同様な傾向であった。TBT と TPT の両化合物の魚類による蓄積機構が魚類飼育実験により研究され、以下のようにまとめられている¹⁹⁾。

① TBT 化合物の BCF は TPT に比べて大きく、水中に溶

存する TBT は TPT に比較してより蓄積され易い。

- ②一方、経口的に摂取した有機スズ化合物の濃縮係数 (Biomagnification factor: BMF) は TPT で 0.57 であるのに対し、TBT では 0.26~0.38 であり、TPT は TBT に比較して経口的に蓄積され易い。
- ③TBT および TPT の魚体からの排泄速度は、それぞれ、 $0.035 \sim 0.037 \text{ day}^{-1}$ および 0.020 day^{-1} であり、体内に蓄積された TPT は TBT に比べて排泄され難く、長期間残留する傾向である。

以上要約すると、TPT は TBT に比べ、経口的に蓄積されやすいが、排泄され難い特徴を有する。この TBT と TPT の両化合物の蓄積特性の差異が、これらの化合物の食物網を通した生物濃縮の差異の原因の一つであると考えられる。また、上述したように魚介類の TBT 濃度に対して海水中 TBT の経鰓濃縮の寄与が大きいために、魚介類の TBT 化合物濃度は食物連鎖の栄養段階に依存して高くならないと考えられる。

大和堆で漁獲された各種魚介類中 TBT 濃度の底泥中 TBT 濃度に対する比は、栄養段階 1 の生物では 0.5~5.9、特に TBT 濃度の高かったハタハタを除くと栄養段階 2 の生物では 0.3~5.9、栄養段階 3 の魚類では 0.4~7.9 であった。魚介類中の TBT 濃度からも明らかなように、この比の値は栄養段階の上昇に伴って大きくならなかった。栄養段階 1 の生物では、この比は、モエビ類およびホッコクアカエビでそれぞれ 5.9 および 4.5 であったが、トゲザコエビおよびクモヒトデではそれぞれ 0.45 および 0.95 であった。すなわち、トゲザコエビおよびクモヒトデでは底泥からの濃縮は見られなかった。一方、モエビ類およびホッコクアカエビでは、この比は 1 より大きいものの後述するように TPT に比べると小さく、底泥堆積 TBT の底生生物への移行・蓄積の可能性は TPT

に比べると小さいことが示唆された。

底泥、餌生物および魚類の食物網における TPT 濃度の変化を模式的に Fig. 6 に示した。底泥からの濃縮係数はクモヒトデで 3.4、トゲザコエビで 9.3、モエビ類で 9.4、ホッコクアカエビでは 19 であり、これらの底生生物が底泥中の TPT を体内に濃縮することが示唆された。したがって、底生生物は底泥中の有機スズ化合物を体内に蓄積するが、本研究の結果では、底泥中の TPT に対する生物体内の濃度比はエビ類で大きく、底泥の TPT の食物網を通した再循環においてエビ類が重要であることが考えられる。底泥からエビ類への濃縮係数 (9.3~19) は、エビ類から栄養段階 2 および 3 の魚介類への濃縮係数 (ホッコクアカエビからセッパリカジカ 1.1、アシナガイバラモエビからアカガレイ 3.5 およびホッコクアカエビからズワイガニ 3.7) に比べても大きく、底層の食物網を通した TPT の再循環において底泥からエビ類への移行が重要であることが示唆された。

本研究の結果は、底泥に堆積する有機スズ化合物が底泥を巡る食物網を通して再循環することを示唆するものであった。したがって、沿岸域および沖合域のいずれにおいても、海水だけでなく底泥中の有機スズ化合物にも着目した汚染対策の推進が必要であると考えられる。

要 約

TBT および TPT は日本海沖合域底層まで分布していた。同海域における底層水の TBT 濃度は $0.3 \sim 0.8 \text{ ng/l}$ 、TPT 濃度は検出限界 (0.9 ng/l) 以下であった。底泥の TBT および TPT 濃度は、それぞれ $4.4 \sim 16$ および $3.9 \sim 7.4 \text{ ng/g}$ 乾重であった。同海域で漁獲された魚介類中の TBT および TPT 濃度は、それぞれ $1.8 \sim 240$ および $5.0 \sim 460 \text{ ng/g}$ 乾重であった。胃内容物より解析した栄養段階

Fig. 6 Bioaccumulation of TPT through the food web developed in the deep water of Yamatotai (B)

との関係を調べたところ、魚介類中 TPT 濃度は高次の栄養段階に位置する種ほど高く、TPT は食物網を通して濃縮されることが明らかであった。一方、魚介類中 TBT 濃度と栄養段階との関係は明瞭でなく、TBT では食物網を通じた濃縮が認められなかった。この差は、水生生物における蓄積・排泄機構が TBT と TPT で異なるためと考えられた。底泥の TPT は底生生物へ移行し、底泥ー底生生物間の濃縮係数は、底生生物ー捕食者間の濃縮係数より大きかった。したがって、食物網を通じた TPT の再循環において底泥から底生生物への移行過程が重要であると考えられた。

文 献

- 1) Tanabe, S., Tanaka, H. and Tatsukawa, R.: Polychlorinated biphenyls, DDT, and hexachlorocyclohexane isomers in the western North Pacific ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **13**, 731-738 (1984)
- 2) Stab, J.A., Traas, T.P., Stroomberg, G., van Kesteren, J., Leonards, P., van Hattum, B., Th. Brinkman, U.A. and Cofino, W.P.: Determination of organotin compounds in the food web of a shallow freshwater lake in the Netherlands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **31**, 319-328 (1996)
- 3) Takahashi, S., Tanabe, S., Takeuchi, I. and Miyazaki, N.: Distribution and specific bioaccumulation of butyltin compounds in a marine ecosystem. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **37**, 50-61 (1999)
- 4) 田辺信介, 立川 涼: 沿岸域および河口域における人工有機化合物の動態, 沿岸海洋研究ノート, **19**, 9-19 (1981)
- 5) 山田 久: 有害物質汚染, pp50-71, 「水産と環境」, 清水 誠編集, 恒社厚生閣, 東京 (1994)
- 6) 山田 久: 有機スズ化合物の海域環境における挙動と魚類による生物濃縮に関する研究, 瀬戸内水研報, **1**, 97-162 (1999)
- 7) Takahashi, S., Lee, J.S., Tanabe, S. and Kubodera, T.: Contamination of deep-sea organisms from Suruga Bay, Japan by organochlorine and butyltin compounds. *National Science Museum Monographs*, **12**, 331-336 (1997)
- 8) Takahashi, S., Tanabe, S. and Kawaguchi, K.: Organochlorine and butyltin residues in mesopelagic myctophid fishes from the western north Pacific. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 5129-5136 (2000)
- 9) Berg, M., Arnold, C.G., Muller, S.R., Muhlemann, J. and Schwarzenbach, R.P.: Sorption and desorption behavior of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3151-3157 (2001)
- 10) Webb, J.E., Dorjes, D.J., Gray, J.S., Hesselner, R.R., van Andel, T.J.H., Werner, F., Wolff, T. and Zijlstra, J.J.: Organisms — sediments relationships (Working Group Reports — Group E). pp273-295, "The Benthic Boundary Layer" Edited by McCave, I.N., Plenum Press, New York and London (1976)
- 11) Harino, H. and Fukushima, M.: Simultaneous determination of butyltin and phenyltin compounds in the aquatic environment by gas chromatography. *Anal. Chem. Acta*, **264**, 91-96 (1992)
- 12) 高見勝重, 奥村為男, 山崎裕康, 中本雅雄: ガスクロマトグラフィーによる魚介類中トリフェニルスズ及びトリブチルスズ化合物の定量, 分析化学, **37**, 449-455 (1988)
- 13) 窪寺恒己: イカの生理・生態, pp33-67, 「イカーその生物から消費まで」, 奈須敬二, 奥谷喬司, 小倉通男共編著, 成山堂, 東京 (1991)
- 14) Yamada, H., Takayanagi, K., Tateishi, M., Tagata, H. and Ikeda, K.: Organotin compounds and polychlorinated biphenyls of liver in squid collected from coastal waters and open oceans. *Environ. Poll.*, **96**, 217-226 (1997)
- 15) 田尾博明, 長縄竜一, 中里哲也, 富永 衛, 大槻 晃, 橋本伸哉: 東アジア海域における有害化学物質の時空間変動機構に関する研究, pp49-68, 「東アジア海域における有害化学物質の起源と蓄積に関する研究」, 環境庁地球環境研究総合推進費終了報告書, 東アジア海域における有害化学物質の動態解明に関する研究」, 環境庁, 東京 (2000)
- 16) 環境省環境保健部環境安全課: 第5部平成11年度有機スズ化合物に関する環境調査結果の概要, pp245-265, 「平成12年度版化学物質と環境」, 環境省, 東京 (2000)
- 17) Yamada, H. and Takayanagi, K.: Bioconcentration and elimination of bis(tributyltin) oxide (TBTO) and triphenyltin chloride (TPTC) in several marine fish species. *Water Res.*, **26**, 1589-1595 (1992)
- 18) 堀 英夫, 立石晶浩, 山田 久: 閉鎖循環式試験装置を用いた長期飼育試験による有機スズ化合物のクルマエビへの生物濃縮, 日本水産学会誌, **68**, 37-45 (2002)
- 19) Yamada, H., Tateishi, M. and Takayanagi, K.: Bioaccumulation of organotin compounds in the red sea bream (*Pagrus major*) by two uptake pathway: Dietary uptake and direct uptake from water. *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**, 1415-1422 (1994)