

トビイカ (*Stenoteuthis oualaniensis*) による PCBs 及び DDE の生物濃縮

Bioaccumulation of PCBs and DDE in the Purpleback Flying Squid (*Stenoteuthis oualaniensis*)

川上宏之¹・田中博之²

Hiroyuki Kawakami and Hiroyuki Tanaka

¹東海大学海洋学部

²遠洋水産研究所

はじめに

PCBs や DDE は、地球規模の環境汚染を引き起こしている有機塩素化合物の一種である。これらの化学物質は難分解性で、一旦環境に放出されると大気を経由し拡散し、長期にわたり環境に残留する。また、生物蓄積性が高いため、使用域に限らず人間活動から遠く離れた外洋域(田辺他, 1980) や極域(Hidaka, 1983) に生息する生物からも検出されている。

PCBs (Polychlorinated biphenyls) はビフェニル環の水素が塩素に置換してできる化合物の総称で、理論的には塩素の置換数と置換位置が異なる209種の異性体及び同族体が存在する(図1)。市販の PCBs 製品には 100 を越える成分が存在するが、高い耐熱性・電気絶縁性・親油性という化学的性質から変圧器、コンデンサーの絶縁油、機械油、油圧装置、熱媒体、ノンカーボン紙、船底塗料などに広く使用された。一方 DDE (dichlorodiphenyl-dichloroethylene) は DDT (dichlorodiphenyl-trichloroethane) の代謝物の一つである(図 1)。DDT は 1873 年に合成され、1935 年に殺虫作用があることが判明し、広く農

薬として使用してきた。日本でも第二次世界大戦後に導入され、農薬としての用途のみならず家庭用殺虫剤、シロアリ駆除剤、防疫用薬剤などの用途に使用してきた。これらの物質はその利便性とは裏腹に、環境での残留性が高く、野生生物に対して催奇性や発ガン性などの毒性を持つことが明らかにされ、先進諸国を中心として 1970 年代から生産、使用が禁止された。しかし、PCBs の処理法は未確立であり、また、DDT はアジア、中南米、アフリカなどの発展途上国を中心に、マラリア駆除剤や農薬として使用が継続している。

この様な状況のもと、有機塩素化合物による環境汚染の状況を監視することが重要と考えられるが、大気や水そのものではなく、そこに生息する生物を用いた環境モニタリングの研究が進められている。イカ類は殆どの種が単年生であり短期間における汚染のモニタリングが可能であり、また、近縁種を含めると地球的規模でのモニタリングが可能となる(山田, 1993)。本報告では、西部北太平洋熱帯域に生息するトビイカ(*Stenoteuthis oualaniensis*)において PCBs 及び DDE の蓄積特

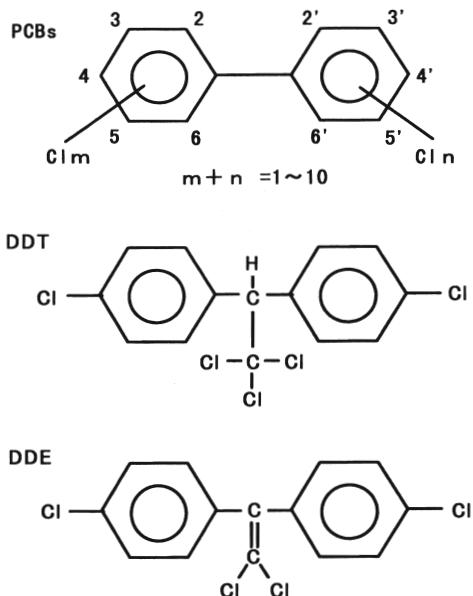


図1. PCBs及びDDT化合物の化学構造

性を検討し、インド洋、ガラパゴス諸島周辺海域2海域のトビイカとの比較を行った。

試料と方法

トビイカ(*Stenoteuthis oualaniensis*)はアカイカ科に属しインド洋から太平洋の熱帯域に広く分布し

ている。現在、台湾や日本の沖縄において漁獲が記録されているだけであるがその資源量は豊富で未利用資源として注目されている。

分析に用いた試料は1993年に西部北太平洋熱帯域で採集した73個体、1995年にインド洋及びガラパゴス諸島周辺海域で採集したそれぞれ8個体と4個体である(図2)。試料の外套長の平均±標準偏差(範囲)は西部北太平洋熱帯域で採集した雄で 150 ± 16 (110-188)mm、雌で 209 ± 40 (144-292)mm、インド洋、ガラパゴス諸島周辺海域の雌ではそれぞれ 305 ± 79 (250-480)mm、 266 ± 12 (253-280)mmであった。分析はアルカリ分解法(脇本他、1971)に従い、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)でPCB各化合物を個別定量した(宮田他、1994)。まず、肝臓1-10gを1Nアルカリアルコールで80°C、1時間けん化した。ヘキサンで再抽出、硫酸処理後、Supelclean LC-Si カートリッジ(SUPELCO, INC)を用いシリカゲル Clean-upを行なった。溶出液をキャピラリーカラム(30m, 0.25mmID, HP-5)を装着したGC-MS(HP-5890 II / HP-5972)に注入し定量した。本方法でDDTはDDEに変化する

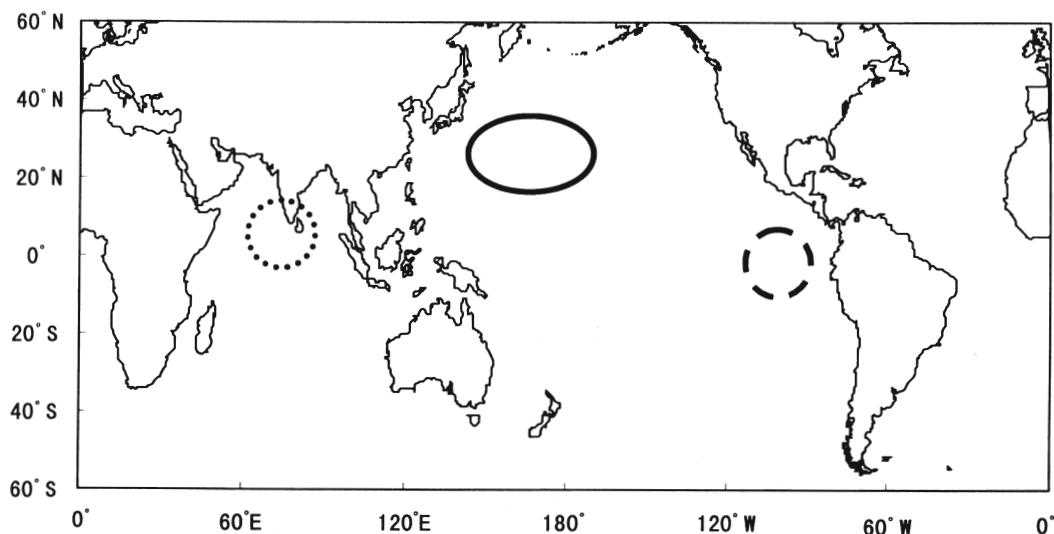


図2. トビイカ試料の採集域(実線域：西部北太平洋熱帯域、点線域：インド洋、破線域：ガラパゴス諸島周辺海域)

ので定量した DDE 濃度は DDT 及び DDE の合計値である。なお、インド洋及びガラパゴス諸島周辺海域におけるトビイカ肝臓中の PCBs 濃度は非常に低濃度であったので、各試料の溶出液をあわせ再濃縮し GC-MS に注入した。

結果と考察

トビイカにおける PCBs, DDE の蓄積に影響する要因として、成長、性、成熟、生息海域などが考えられる。まず、個体数が十分な西部北太平洋熱帯域で採集したトビイカを対象に、これらの要因について検討した。なお、同海域は経度的に広がりがあり、PCBs, DDT の使用状況にも差があると考えられたので、小笠原諸島周辺海域、ハワイ諸島周辺海域及びその中間海域(150°E - 180°)の 3 つの海域に分けた。次いで、西部北太平洋熱帯域、ガラパゴス諸島周辺、インド洋の 3 海域についてトビイカによる PCBs 及び DDE の蓄積特性について考察を行った。

1. 外套長と PCBs 及び DDE 濃度

外套長と PCBs 及び DDE 濃度の関係を(図 3)に示した。両化合物とも大型個体ほど高濃度であり、成長に伴う蓄積が予想された。外套長と PCBs 及び DDE 濃度の相関係数はそれぞれ 0.64, 0.64 で有意($P<0.01$)であった。また、雌雄別にみると PCBs では雄 0.50, 雌 0.64, DDE では雄 0.49, 雌 0.58 であった。両化合物とも雌に比べ雄の相関係数が低いが、外套長の範囲が雌では 144-292mm であるのに対して雄では 110-188mm と範囲が狭いことが影響していると考えられた。PCBs 濃度と DDE 濃度の相関係数は 0.90 であった(図 4)。これは、両化合物の分子量、水溶解度、分配係数、水蒸気圧、粒子への吸着性などの物理化学的性質が似ているため、使用用途及び化学構造が異なるにも関わらず、環境に放出された後の挙動が類似しているからと考えられた。

2. PCBs 濃度に見られた雌雄差

雌雄別で見た PCBs, DDE 濃度の平均値±標準偏差はそれぞれ雄 $15 \pm 13\text{ng/g}$, $5.1 \pm 3.7\text{ng/g}$

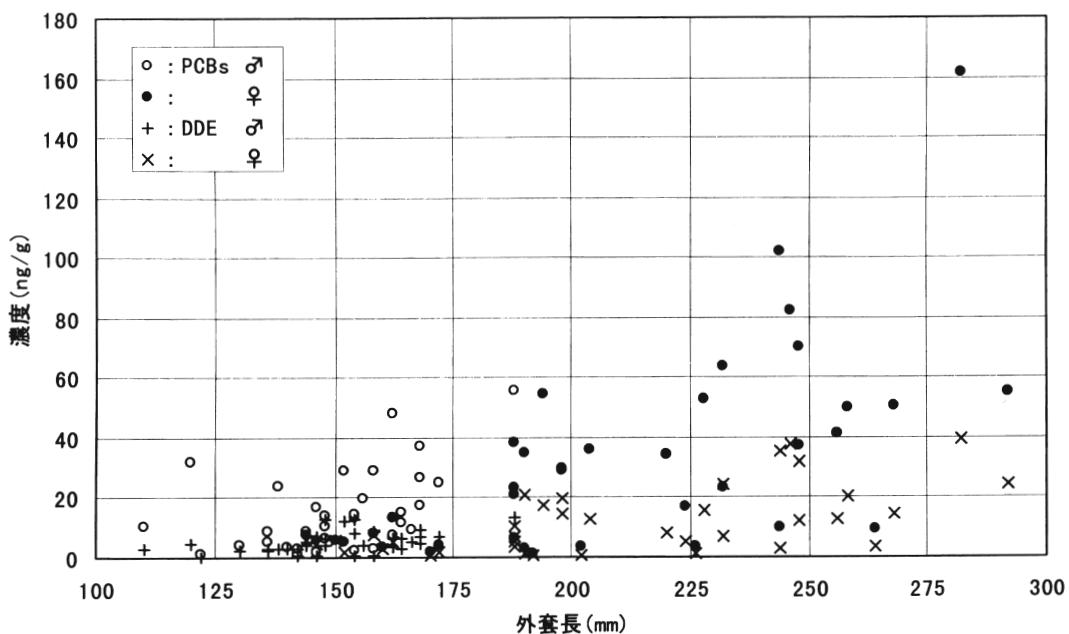


図 3. トビイカにおける外套長と PCBs 及び DDE 濃度の関係

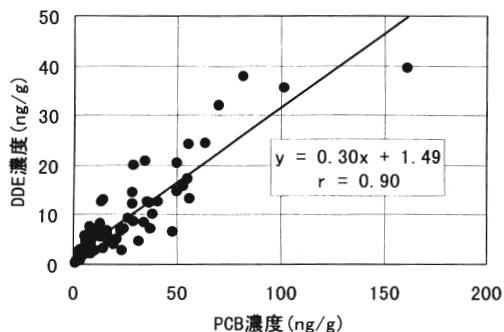


図4. トビイカから検出されたPCBsとDDEの関係

(N=35), 雌 $31 \pm 33\text{ng/g}$, $12 \pm 11\text{ng/g}$ (N=38)で, 雌で有意に高濃度($t=2.83$, $p<0.005$; $t=3.52$, $p<0.0005$)であった.しかし,これは雌が雄に比べ大型になることが大きく影響していると考えられる.外套長が重なる144–188mmの範囲(図3)で比較すると雄 $18 \pm 14\text{ng/g}$ (N=24), 雌 $11 \pm 11\text{ng/g}$ (N=13)であり有意性は低いが雄で高濃度であった($t=1.67$, $p<0.1$; $t=1.52$, $p<0.1$).このことから同じ外套長では雄において環境中での暴露時間が長いこと,つまり,日齢が高いと予想される.雄では雌と比較し成長が遅いのであろう.一方,雌の大型個体で高濃度であったのは雄と比較し寿命が長いためと考えられた.雌雄における成長の違いは平衡石を用いた日齢査定からも支持されている(高木・谷津, 1998)

3. 熟度とPCBs濃度

未熟, 成熟両方の検体数が比較的多く, 外套長に統計的な差がなかったハワイ諸島周辺海域の雌において熟度による濃度差を検討した.図5に外套長とPCBs, DDE濃度の関係を熟度別に示した. PCBs, DDE濃度の平均値±標準偏差はそれぞれ未熟で $26 \pm 24\text{ng/g}$, $10 \pm 8\text{ng/g}$ (N=9), 成熟で $33 \pm 22\text{ng/g}$, $16 \pm 11\text{ng/g}$ (N=8)であり, 熟度による有意な差は認められなかった.しかし,多くの野生生物で繁殖活動に伴い残留性の有機塩素化合物が排泄されることが知られており(Butler and Schutzmann, 1979; Holden, 1978), 多回産卵するトビイカ(Harman *et al.*, 1989)においても同様の現象が起こる可能性もあることから今後さらに検討が必要である.

4. 西部北太平洋熱帯域内の3海域間における差

図6に雌雄別, 海域別にPCB, DDE濃度を示した.雌雄ともに何れの化合物も中間海域で濃度が低かった.中間海域とその他の海域の残留濃度の平均値±標準偏差(ng/g)はそれぞれPCBsで, 雄 6.5 ± 3.3 (N=5), 16 ± 14 (N=30), 雌 15 ± 16 (N=10), 37 ± 36 (N=28), DDEで雄 3.4 ± 1.0 , 5.4 ± 3.9 , 雌 5.5 ± 4.8 , 14 ± 12 とその差は有意であった(PCBs:雄 $t=3.39$, $p<0.005$;

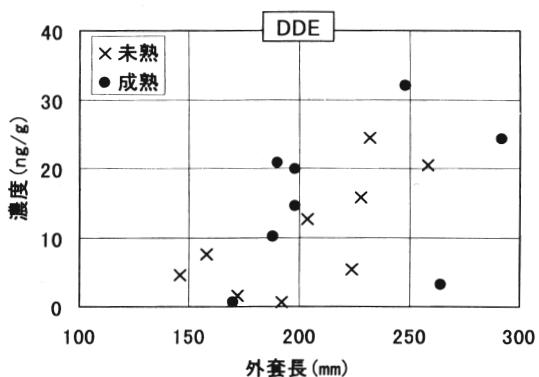
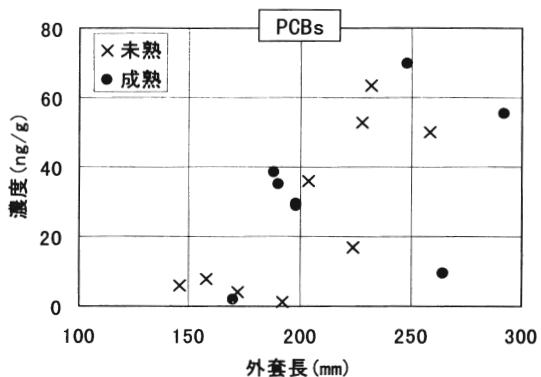


図5. ハワイ周辺海域の雌トビイカにおける熟度とPCBs, DDE濃度との関係

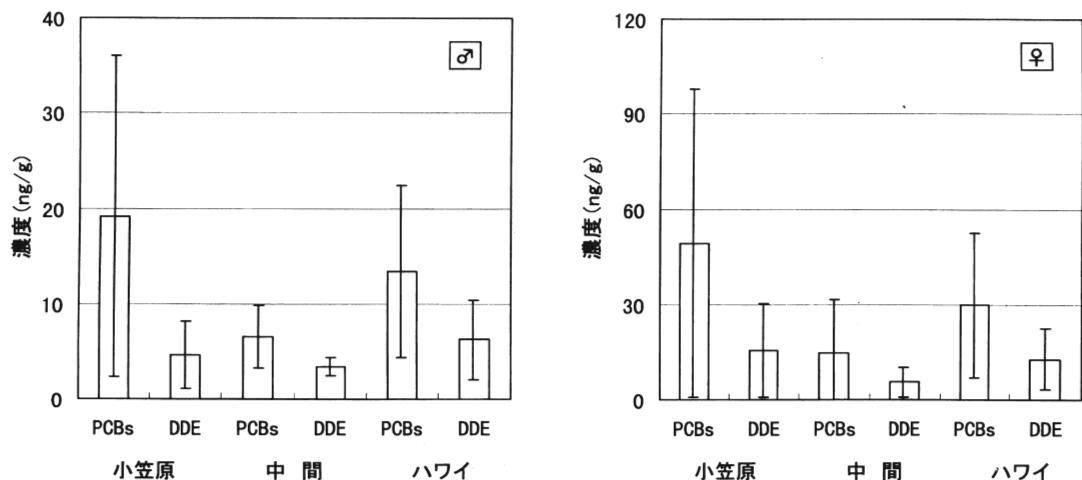


図 6 . 西部北太平洋熱帯域内の 3 海域間におけるPCBs, DDE濃度

雌:t=2.64, $p < 0.01$, DDE:雄 t=2.35, $p < 0.05$; 雌:t=3.13, $p < 0.005$). 残留濃度に影響を与える外套長に海域間での有意な差が認められなかつたことから、トビイカに認められた PCB, DDE 濃度の差は、海水中濃度の差、つまり、小笠原、ハワイ諸島周辺が中間海域に比べ人間活動が盛んであることを反映しているのであろう。

5. 西部北太平洋熱帯域、ガラパゴス諸島周辺海域及びインド洋の 3 海域間における差
西部北太平洋熱帯域、ガラパゴス諸島周辺海域及びインド洋のトビイカ雌の肝臓中に残留する

PCBs 及び DDE 濃度を図 7 に示した。PCBs 濃度は西部北太平洋熱帯域で他の 2 海域に比べて約 15 倍高かった。外套長の平均は西部北太平洋熱帯域で他 2 海域と比較し小さく、外套長をそろえた場合、PCBs 濃度の差はさらに大きくなると考えられる。これらの結果は PCBs が北半球中緯度域を中心に使用されていたことを反映している。一方 DDE 濃度はガラパゴス諸島周辺海域で他海域と比較し約 5 分の 1 であった。東南アジアやインド洋周辺でマラリア駆除剤や農薬として DDT の使用が継続していることを示していると考えられる。また、PCBs と比較し海域間での差が小さく、DDT の使用が PCBs に比べ地球規模であること(田辺他, 1980)を反映しているのであろう。

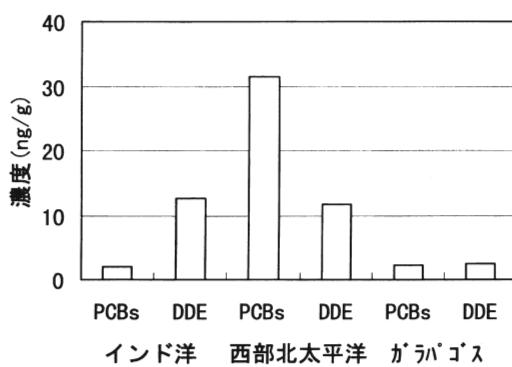


図 7 . 西部北太平洋熱帯域、ガラパゴス諸島周辺及びインド洋で採集したトビイカから検出されたPCBs及びDDE濃度

- 引用文献
- Butler, P. A. and Schutzmann, R. L. (1979): Bioaccumulation of DDT and PCB in tissues of marine fishes. Aquatic Toxicology, ASTM STP 667, Marking L. L. and Kimerlw, R. A. Eds., American Society for Testing and Materials, pp.212-220.
- Harman, R. F., Young, R. E., Reid, S. B., Mangold, K. M., Suzuki, T. and Hixon, R. F.

- (1989): Evidence for multiple spawning in the tropical oceanic squid *Stenoteuthis oualaniensis* (Teuthoidea: Ommastrephidae). *Marine Biology*, 101, 513–519.
- Hidaka, H., Tanabe, S., and Tatsukawa, R. 1983: DDT Compounds and PCB Isomers and Congeners in Weddell Seals and Their Fate in the Antarctic Marine Ecosystem. *Agric. Biol. Chem.*, 47(9), 2009–2017.
- Holden, A. V. (1978): Pollutants and seals – A review. *Mammal Rev.*, 8, 53–66.
- 高木香織・谷津明彦. 1998: 平衡石による北太平洋産トビイカ(*Sthenoteuthis oualaniensis*)の日齢査定の研究. イカ類資源・漁海況検討会議研究報告書(平成 8 年度), 遠洋水産研究所, 98–113
- 田辺信介・田中博之・立川涼. 1980: チリー沖産魚類における有機塩素化合物の蓄積. *日本水誌*, 46:763–769
- 宮田秀明・青笹治・間瀬由香里・太田壯一. 1994: キャピラリーカラム・ECD-ガスクロマトグラフィーによるポリ塩化ビフェニル(PCBs)の数値化法. *環境化学*, 4, 4, 819–829
- 脇本忠明・立川涼・小川恒彦 1971: PCBの残留分析法. *公害と対策*, 7, 517–522
- 山田久. 1993: イカ肝臓蓄積化学物質による海洋汚染監視の試み. 第 10 回環境化学研究会講演会予稿集, 37–45