

## 魚類中のダイオキシン類の濃度と組成の経年変化

康 允碩, 益永茂樹, 中西準子 (科学技術振興事業団 & 横浜国立大学環境科学研究センター)  
谷内透 (東京大学大学院農学生命科学研究科)

### [はじめに]

今まで多くの研究者によって PCDDs/DFs 及び PCBs 汚染の歴史的推移が調査・報告されてきた。しかし、これらの研究は、ほとんどが底質や土壌のコアもしくは保存されていた人体組織などを用いたものが多く、生物体を扱った歴史的推移の調査例や情報は限られている。

そこで、本研究ではこれらの有害化合物質の指標生物としてよく用いられている魚類に着目し、過去に東京湾及び館山湾で採取された後、保存されてきたハゼ類を入手した。これらの保存サンプルを用い、PCDDs/DFs 及びコプラナー PCBs (*non-ortho* 置換体と *mono-ortho* 置換体 CBs を含む)の経年による残留レベルやその組成変化について検討を行なった。

### [サンプル及び分析方法]

過去に東京湾と館山湾で採取され、ホルマリンで保存されていたハゼ類は東京大学大学院農学生命科学研究科から提供された。ハゼサンプルはそれぞれ1953年, 57年, 63年, 70年そして75年度に採取したものであり、館山湾で採取した1975年度のハゼ以外のサンプルはすべて東京湾のものである。ハゼの分析は各年度別, 4~7検体をプールサンプルとし、ホモジナイズした後、分析に供した。PCDDs/DFsとコプラナー PCBs の分析方法は本研究室の既存方法に従い行なった。

### [結果概略]

#### ●魚類中の PCDDs/DFs とコプラナー PCBs の残留濃度及び TEQ レベル (1953 年~1975 年)

1953年から1975までの東京湾及び館山湾で採取したハゼ類から検出された総 PCDDs/DFs の濃度範囲は 27.9~109 pg/g (以下湿重量あたり)であり、1970年度のハゼサンプルで最高のレベルが検出された。総 PCDDs/DFs 濃度の経年変化においては、1953年度から1963年度まではあまり有意な濃度差は見られなかったが、1970年代に入ると若干高くなる傾向を示した。

一方、コプラナー PCBs の場合は経年による濃度の増加傾向が1953年~1970年の間において PCDDs/DFs と比べ顕著に見られたが、1975年の館山湾で採取したハゼのコプラナー PCBs 濃度は、1970年の東京湾のハゼと比較して非常に低い値を示した。このことは経年変化よりもむしろ東京湾と館山湾との地域差に起因していると考えられる。日本での商品用 PCB の生産は1954年から1973年まで行われたが、本研究では、PCB 生産以前である1953年度のハゼからコプラナー PCBs が検出された。これらのことから日本において PCB 生産以前にも PCB 汚染が存在していたことが考えられた。その汚染原因としては外国からの流入によるものなどが予想される。

PCDDs/DFs-TEQ とコプラナー PCBs-TEQ を合わせた総 TEQ 濃度は1970年のものが 11.5 pg TEQ/g で一番高いレベルを示している。総 TEQ 濃度に対するコプラナー PCBs-TEQ の寄与は、1953年には PCDDs/DFs-TEQ より低い寄与を示していたが、PCB 生産が初まった年代以降は、その割合が逆転し、コプラナー PCBs が優先的になっている (Fig. 1)。しかし、その傾向は1963年にピークに達して70年代に入ると PCDDs/DFs-TEQ の寄与が大きくなり、相対的にコプラナー PCBs-TEQ の寄与が小さくなった。

#### ●魚類中の PCDDs/DFs の同族体組成 (1953 年~1975 年)

1953年から1970年にかけて東京湾で採取されたハゼ体内の PCDDs/DFs の同族体組成は部分的に60年代以前のものとは1970年の間で若干の違いが見られるものの、全般的には類似の組成を示した。

特に、東京湾のハゼにおける総PCDDs/DFs濃度に対するTeCDFの寄与は、OCDDを除いた場合、一番高い寄与を示した。しかし、館山湾で採取された1975年度のハゼの場合、東京湾のハゼとは異なるPCDDs/DFs同族体組成を示した。

館山湾からのハゼのPCDDs/DFs組成において、注目される同族体はTeCDDであり、特に非2,3,7,8位置換体である1,3,6,8-TeCDDが高濃度で検出された。1,3,6,8-TeCDDは1,3,7,9-TeCDDとともにCNPに不純物として多く含まれていることが知られている。Fig. 2ではこれらの異性体の濃度が1970年代以降、即ちCNP使用が初まった時期から増加していることが確認できた。このような傾向を考慮してみるとCNPによる影響が示唆されるが、分析サンプルの数が少ないため、今後さらに検討が必要であると思われる。

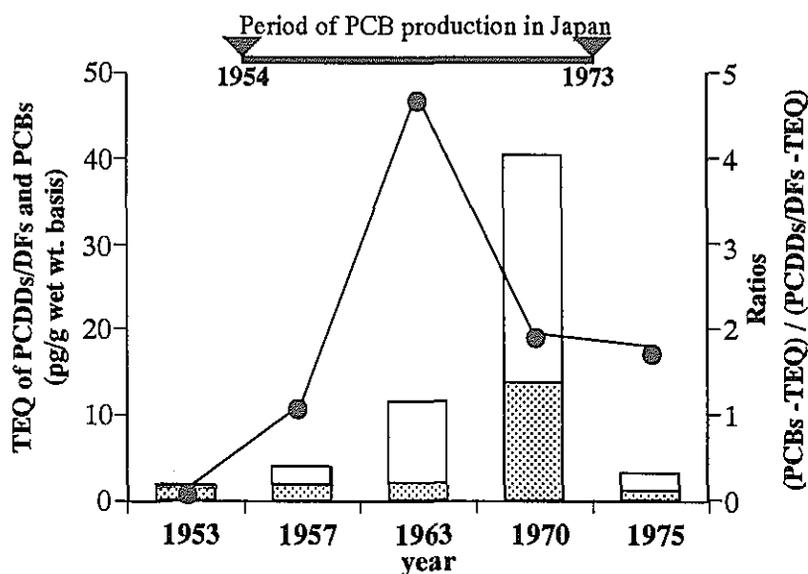


Fig. 1. The total TEQ concentrations ( $\sum$ PCDDs/DFs +  $\sum$  dioxin-like PCBs) and the ratios of dioxin-like PCBs -TEQ versus PCDDs/DFs-TEQ.  
 ■ PCDDs/DFs -TEQ □ PCBs -TEQ ● Ratios of (PCBs-TEQ) / (PCDDs/DFs -TEQ)

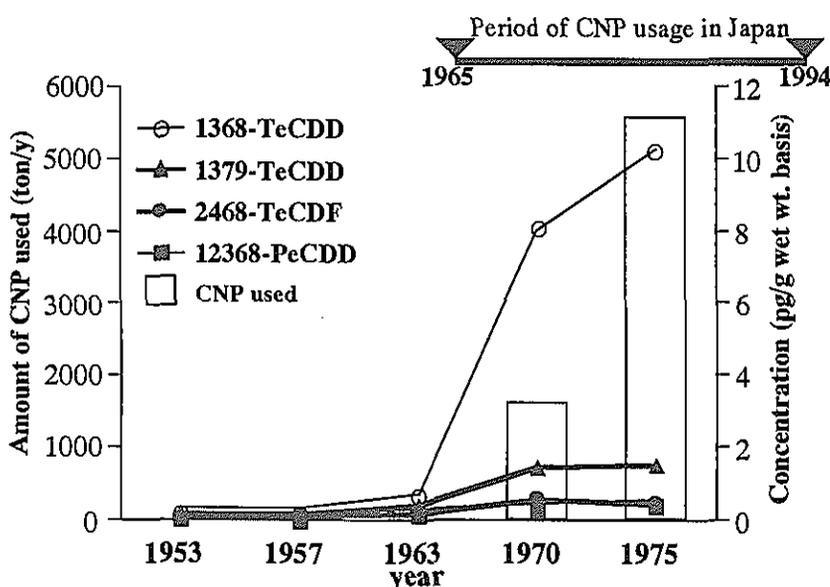


Fig. 2. Temporal trends of 1368, 1379-TeCDD, 2468-TeCDF and 12368-PeCDF concentrations from fish samples and CNP used in Japan.