

保存された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¹⁾, 谷内透²⁾, 益永茂樹^{1,3)}, 中西準子^{1,3)}
(¹⁾ 科学技術振興事業団, ²⁾ 東京大学, ³⁾ 横浜国大)

[目的]

ヒトのダイオキシン類(PCDDs/DFs と Co-PCBs)暴露は主に食物の摂取によっており,中でも魚介類や肉類,乳製品などの摂取が重要な暴露経路とされている。特に日本人の場合は魚介類の摂取量が多いため,魚介類の寄与が他の食品群より大きいのが特徴である。したがって,魚介類の体内に蓄積しているダイオキシン類の汚染の把握は重要な課題となっており,魚介類についてさまざまなモニタリング調査や研究が行われている。

今回,本研究で用いた試料は過去に東京湾と館山湾で採取され,保存されていたハゼ類の標本試料である。ハゼ類は食用として重要な魚種ではないため,ヒトのダイオキシン類暴露と直接結びつけて考えるのは無理がある。しかし,これらの標本試料の調査により,過去の魚介類の汚染程度と,その変遷についての知見を得て人の暴露状況を間接的に推測することが期待できる。これまでのダイオキシン類汚染の歴史的推移に関する調査例は,ほとんどが底質や土壌のコア¹⁾もしくは保存人体組織などを用いたもので,生物試料を扱った歴史的推移の調査例や情報は限られている。これらのハゼ類の標本試料はダイオキシン類による水圏環境汚染の歴史的変遷の究明という観点からも新たな情報を提供してくれると期待される。

[実験方法]

保存ハゼ類サンプル

今回分析したハゼ類は東京湾と館山湾で採取され,東京大学農学生命科学研究科においてホルマリン漬けで保管されていたものである。保存状態は比較的良好であった。東京湾で採取されたハゼ類サンプルは 1953 年(採取場所は東京湾であるが,正確な採取地点は不明), 57 年(採取地点:江戸川), 63 年(深川), 66 年(夢の島), 67 年(江戸川), 70 年(夢の島)そして 85 年度(川崎)のものであり,館山湾のサンプルは 1975 年度に採取されたものである。一番最近のサンプルである 1999 年のハゼは東京湾の江戸川河口で採取したもので,ホルマリン漬けにはされていない。ハゼの分析は各年度別,4~7 検体をプールサンプルとし,全身をホモジナイズした後,分析に供した。

分析方法

分析試料は凍結乾燥後,ジクロロメタンを用いてソックスレー抽出を行い,脂肪を抽出した。抽出脂肪はヘキササンに転用し,内部標準物質(13C ラベル化 PCDDs/DFs 16 異性体,Co-PCBs 12 異性体)の添加後,硫酸処理,シリカゲルカラム,アルミナカラムそして活性炭埋蔵シリカゲルカラムのクリンアップ過程を行なった。PCDDs/DFs 及び Co-PCBs(Non-ortho 置換体; IUPAC No. #81, #77, #126, #169, Mono-ortho 置換体; #123, #118, #114, #105, #167, #156, #157, #189)の定性・定量は HRGC(HP 6890)-HRMS(Micromass Autospec-Ultima)を用いて EI-SIM 法で行なった(分解能 10,000 以上, 10% valley)。

[結果及び考察]

魚類中の PCDDs/DFs と Co-PCBs の残留濃度と組成

1953 年から 1999 年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 3.9 ~ 109 pg/g (以下湿重量あたり)であり,1999 年のハゼサンプルで最小のレベル,1970 年で最高のレベルが検出された(Fig. 1)。総 PCDDs/DFs 濃度の経年変化においては, 1953 年度から 1963 年度まではあまり濃度差は見られなかったが, 1966 年から上昇し始め,1970 年にピークに達している。

Concentration Profiles of PCDDs/DFs and Coplanar PCBs in Fish from Tokyo Bay and Tateyama Bay

Youn-Seok Kang¹⁾, Toru Taniuchi²⁾, Shigeki Masunaga^{1,3)}, Junko Nakanishi^{1,3)}

1) CREST, Japan Science and Technology Corporation, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Tel/Fax 048-226-5601/226-5651

2) Department of Aquatic Bioscience, Graduate School of Agricultural and Life Sciences, Tokyo University, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo, Tokyo 113-8657, Tel/Fax 03-5841-5279/5841-8165

3) Institute of Environmental Science & Technology, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama 240-8501, Tel/Fax 045-339-4366/339-4373

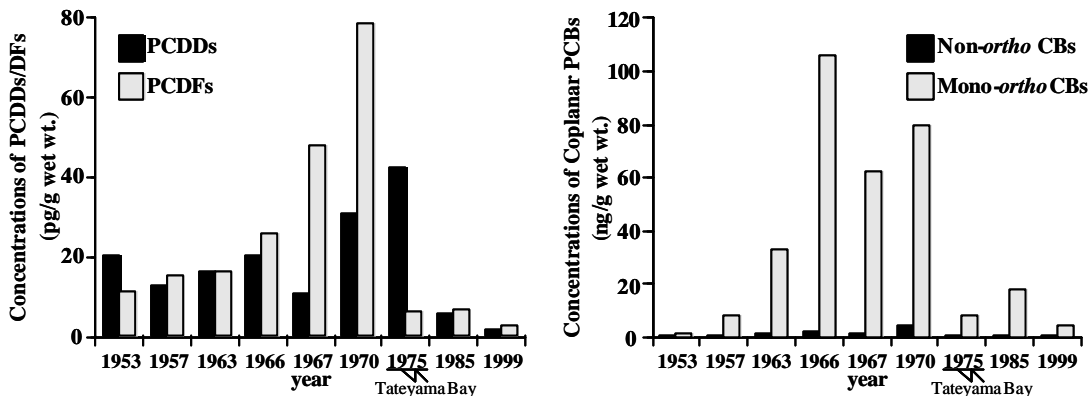


Fig. 1. Concentrations of PCDDs/DFs (pg/g wet wt. basis ; left side) and Coplanar PCBs (ng/g ; right side) in fish samples.

一方、東京湾から採取したハゼ類体内の PCDDs/DFs の組成は全般に PCDDs より PCDFs の方が高い傾向であった。特に 2,3,7,8-TeCDF が東京湾のハゼ類から高いレベルで検出された反面、1975 年の館山湾のものは PCDDs の方が優先的であり、OCDD 以外の異性体として 1,3,6,8-TeCDD が高く検出されている。

Co-PCBs は 1953 年から 1999 年の全試料から検出されており、Non-ortho 置換体 CBs の異性体の中では #77 が、Mono-ortho 置換体 CBs の場合は #118 が全てのサンプルで最も高濃度で蓄積していることが分かった。一般に Co-PCBs の発生源としては商業用 PCB 製品に含有されたものや燃焼過程での生成などが考えられている²⁾。日本国内での PCB 製品生産は 1954 年から 1972 年の間に行われ、一番生産量が多かった時期は 1970 年度の初頭である。本研究では PCB 生産以前の時期である 1953 年のハゼ体内からも Co-PCBs が蓄積していることを確認した。これは日本において PCB 生産以前時期にも PCB による汚染が既に存在していたことを示唆し、その汚染原因としては燃焼由来や国内生産以前、外国からの流入によるものなどが考えられる。

他方、1975 年の館山湾で採取したハゼの Co-PCBs 濃度は、同年代の 1970 年の東京湾産ハゼと比較して非常に低い値を示している。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判断される。

魚類中の PCDDs/DFs 及び Co-PCBs 毒性等価量 (TEQ) の経年変化

Fig. 2 には東京湾のハゼ類体内の PCDDs/DFs-TEQ 及び Co-PCBs-TEQ 濃度の経年変化を示している。前述したように 1975 年の館山湾のハゼは東京湾のものとは比べ、その蓄積濃度や特徴にかなり違いがあることから、経年変化の検討では除いている。PCDDs/DFs-TEQ と Co-PCBs-TEQ を合わせた総 TEQ 濃度は 1970 年のものが 40.4 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 Co-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 生産が始まった年代以降は、その割合が逆転している。また PCDDs/DFs-TEQ 濃度の経年変化は Co-PCBs-TEQ とくらべ 1970 年まで緩やかな増加傾向を示していることも特徴である。

1970 年以後は PCDDs/DFs と Co-PCB 両方とも急激な減少傾向を示しているが、1970 年から 1985 年の間の試料がないため、この時期の経年変化は不明である。

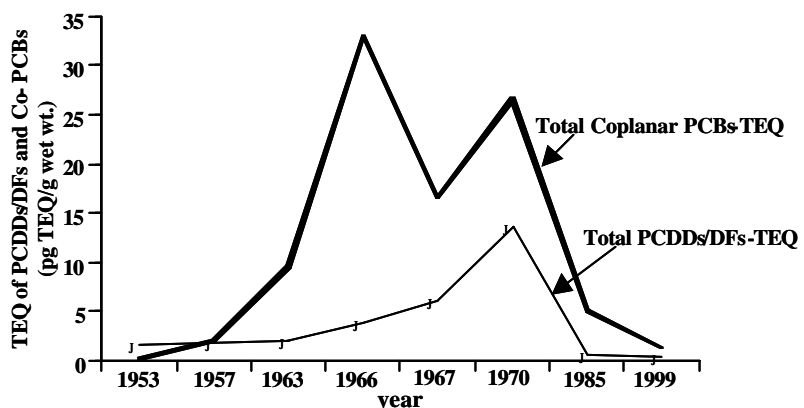


Fig. 2. Temporal trends of PCDDs/DFs-TEQ and Coplanar PCBs-TEQ in fish samples from Tokyo Bay.

[謝辞 ; 本研究は科学技術事業団の戦略的基礎研究事 (CREST) の支援のもとに推進された。]

[参考文献]

- 1) S. Masunaga, et. al.; Organohalogen Compounds, **43**. 383-386 (1999)
- 2) J. F. Brown et. al. ; Organohalogen Compounds, **26**. 427-430 (1995)