

名古屋港産魚類中の残留性有機汚染物質（POPs）濃度の経年変化

平生進吾，渡邊正敏，鈴木直喜

Concentration Profiles of Persistent Organic Pollutants (POPs) in fish from Nagoya Port

Shingo Hirao, Masatoshi Watanabe, Naoki Suzuki

2001年から2010年までの10年間，名古屋港の生物（魚類，ボラ）中のPOPs濃度を湿重量当たりの濃度及び脂肪重量当たりの濃度で求めた。その結果，一部の成分において観測されないものもあったが，ほぼ残留が認められた。さらに，濃度の減少等が顕著に認められていないことから長期に残留していることが分かった。また，湿重量当たりの濃度と脂肪重量当たりの濃度に部分的に挙動に差異が認められた。

はじめに

環境中での残留性が高いポリ塩化ビフェニル（PCB）、ジクロロジフェニルトリクロロエタン（DDT）、ダイオキシン等の残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants, POPs）については，国際的に協調してその廃絶、削減等を行う必要から，2001年5月，「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」が採択された¹⁾。環境省では，化学物質環境実態調査において，毎年水質・底質・生物・大気中のPOPsモニタリング調査を実施しているが，アルドリンやDDT類などモニターしていないものもある。

本調査で名古屋港産のボラ（*Mugil cephalus*）を対象として化学物質環境実態調査においてモニタリングを行っていないアルドリンやDDT類なども含めた10年間の残留の有無や濃度の経年変化を調べたので報告する。また，POPsは脂溶性の物質であるため，湿重量当たりの濃度と共に脂肪重量当たりの濃度についても比較した。

方法

1. 調査期間

本調査は，2001年から2010年までの10年間で毎年1回サンプリングを行い，計10検体を得た。

2. 調査地点及び試料

調査は，図1に示す高潮防波堤北において採取したボラを使用した。

採取したボラから内臓や骨などを取り除いた切り身一尾あたり約200gを5尾分合わせ，ホモジナイザーでホモジナイズしたものを試料として用いた。

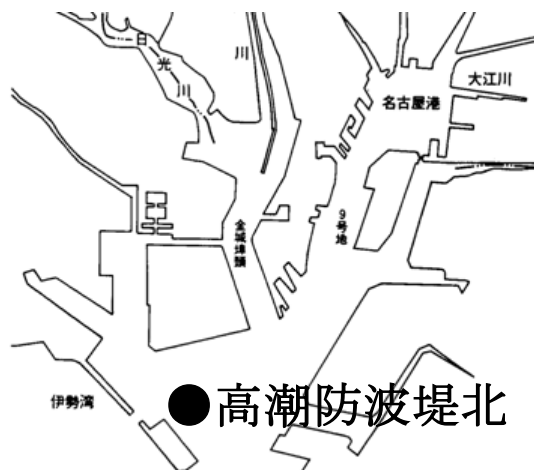


図1 魚採取場所

3. 試料の調製

ダイオキシン類の分析は，ダイオキシン類測定マニュアルに従い実施した²⁾。それ以外の成分については，基本的にはマニュアルに準じて行った³⁾。具体的には，図2に示すフローに従い，生物試料より溶媒抽出を行った。さらに，脱脂を行うために，図3に示すフローに従い，アセトニトリル-ヘキサン分配を行った。続いて，精製を行うために，図4に示すフローに従って，フロリジルカラムクロマトグラフィーを行い，得られた3種のフラクションを試験用液とした。このとき，各フラクションに対してシリンジスパイクとして，100 µg/Lの¹³C-テトラクロロビフェニル（¹³C-TeCB）を10 µL添加した。また，図5のフローにより生物試料の粗脂肪重量を求めた⁴⁾。

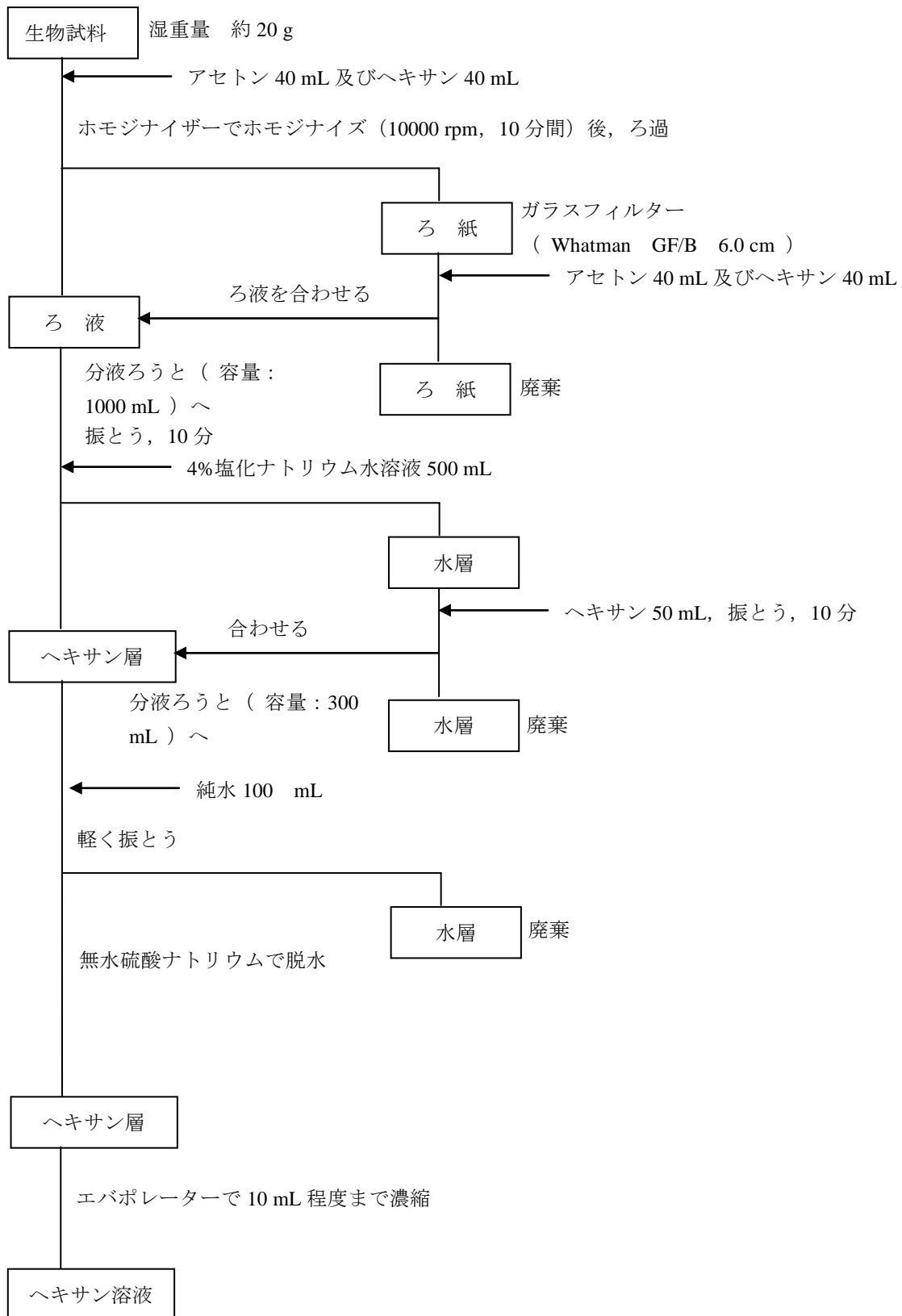


図 2 生物試料からの溶媒抽出方法

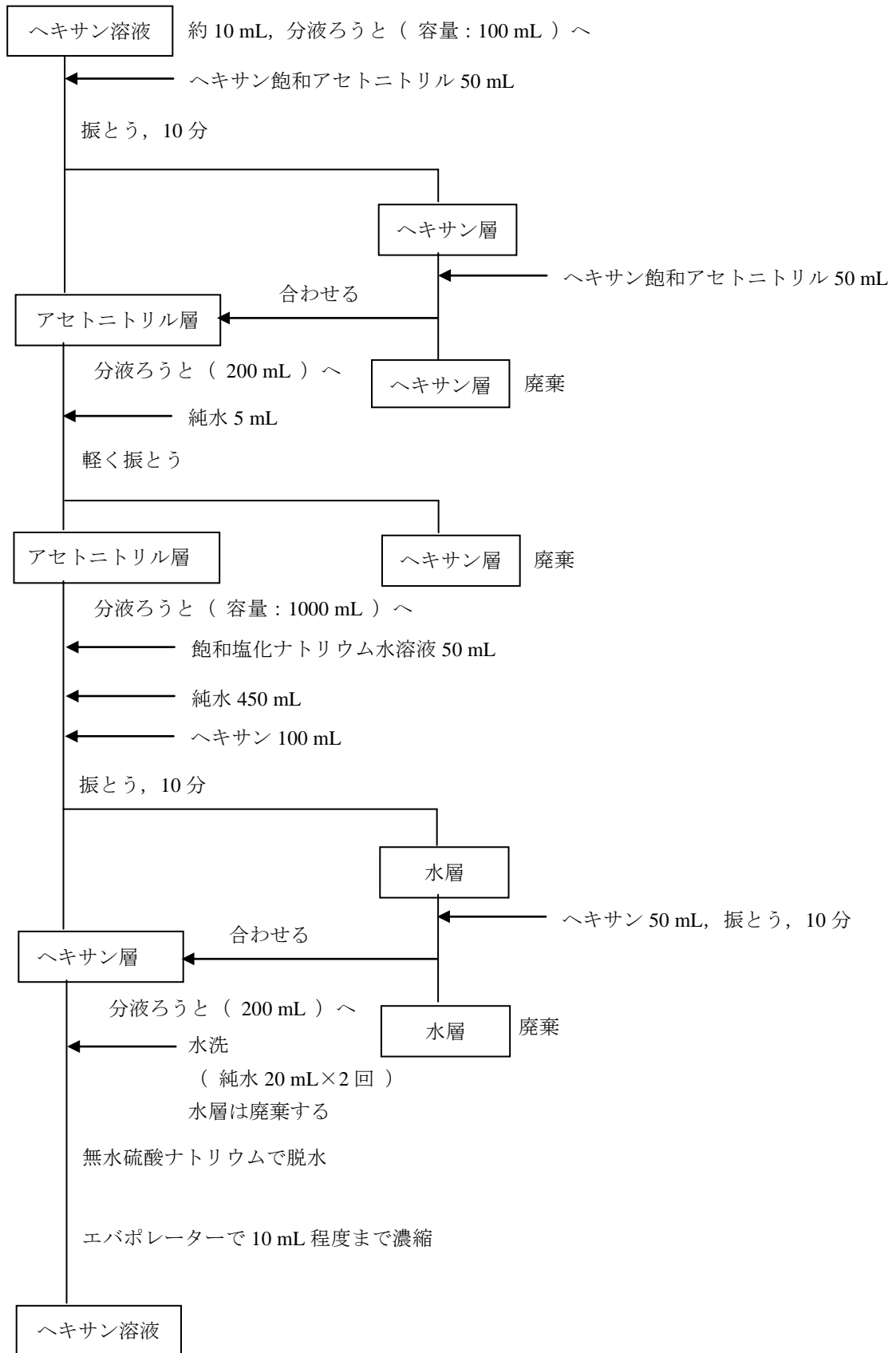
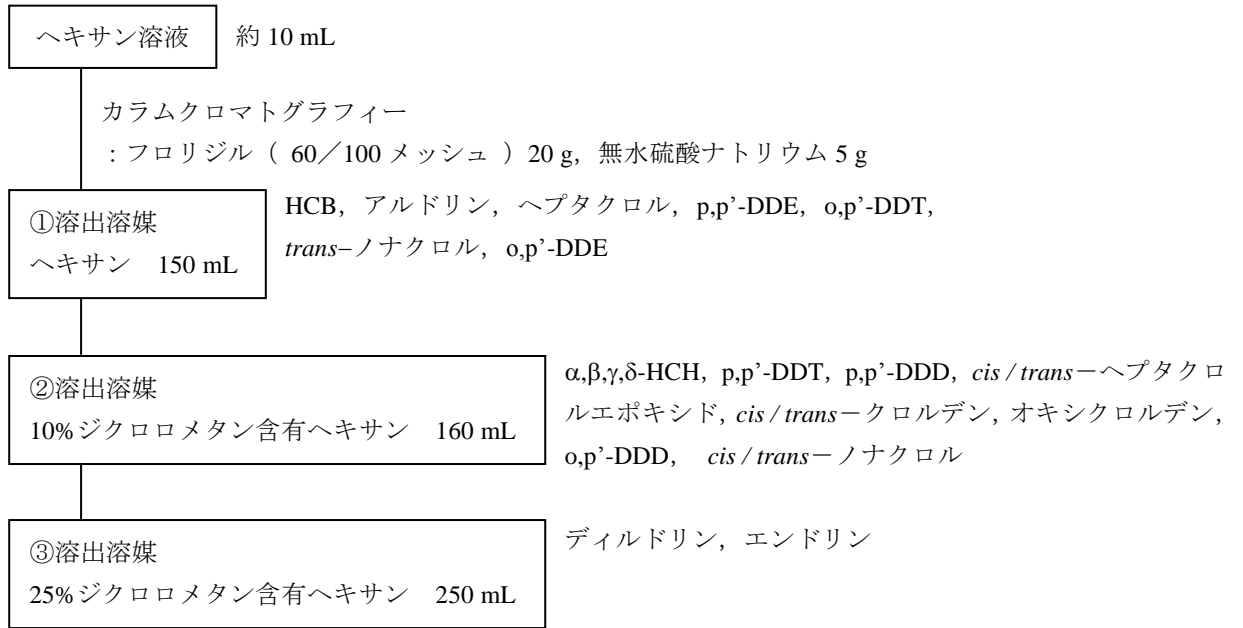


図 3 アセトニトリル-ヘキサン分配



各フラクションはエバポレーター及び窒素ページにより約 90 μ L まで濃縮。
シリンジスパイクとして、の ^{13}C -3,3',4,5-TeCB (100 $\mu\text{g/L}$) を 10 μL 添加した。

図 4 フロリジルカラムクロマトグラフィー

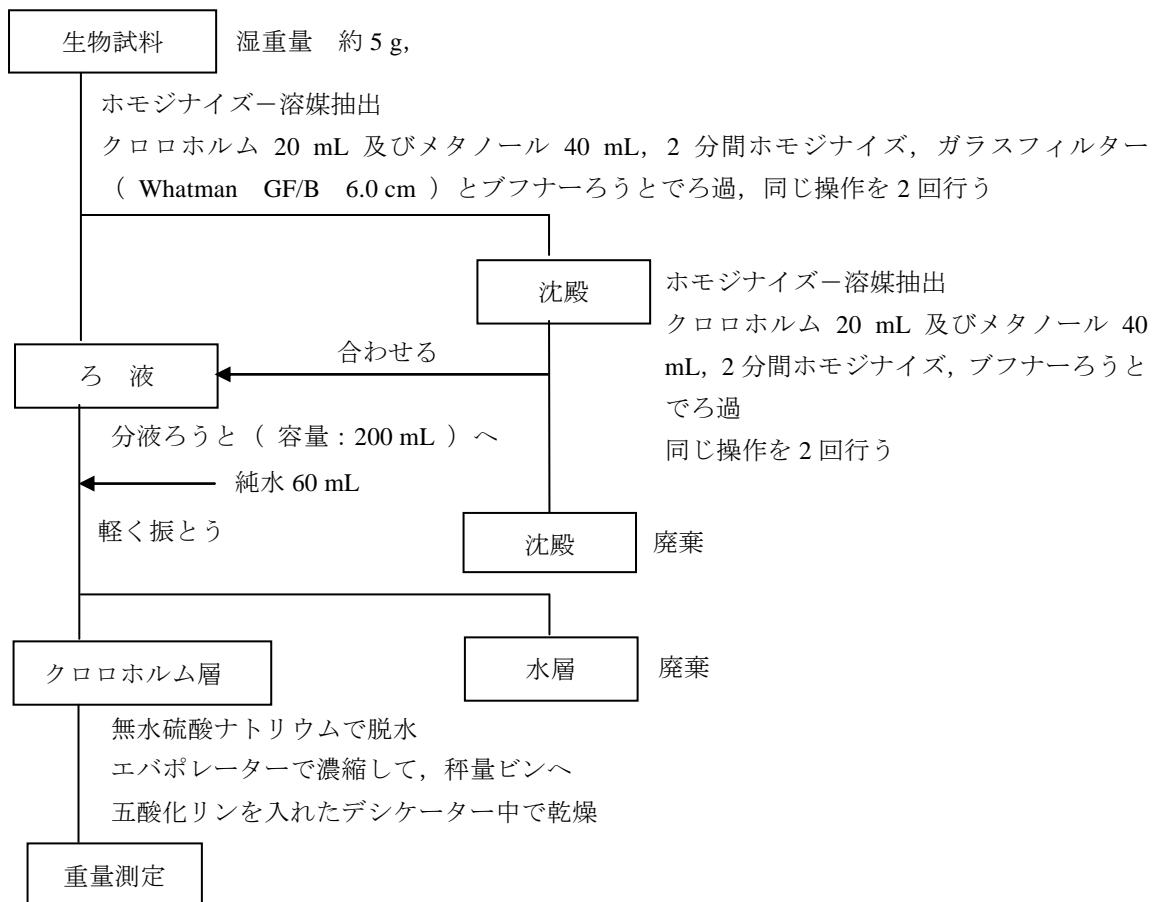


図 5 粗脂肪の抽出

4.分析対象物質

ダイオキシン類及び表 1 に示す物質について、測定を行った。

5.分析条件

表 2 に従い、GC/MS（GC：Agilent 6890，MS：JEOL JMS-700D）を用いて高分解能測定（分解能 10000 以上）を行った。

表 1 ダイオキシン類以外の分析対象物質

種類	物質名	用途等
	ヘキサクロロベンゼン（ HCB ）	殺菌剤
ドリン系農薬	アルドリン	殺虫剤
	ディルドリン	殺虫剤, アルドリンの代謝物
	エンドリン	殺虫剤, 殺鼠剤
ジクロロジフェニルトリクロロエタン（ DDT ）類	o,p'-p,p'-ジクロロジフェニルトリクロロエタン（ DDT ）	殺虫剤
	o,p'-p,p'-ジクロロジフェニルジクロロエチレン（ DDE ）	DDT の代謝物
	o,p'-p,p'-ジクロロジフェニルジクロロエタン（ DDD ）	DDT の代謝物
クロルデン類	オキシクロルデン	クロルデンの代謝物
	cis / trans-クロルデン	殺虫剤
	cis / trans-ノナクロル	殺虫剤
ヘプタクロル類	ヘプタクロル	殺虫剤
	cis / trans ヘプタクロルエポキシド	ヘプタクロルの代謝物
ヘキサクロロシクロヘキサン（ HCH ）類	α・β・γ・δ-ヘキサクロロシクロヘキサン（ HCH ）	殺虫剤

表 2 GC/MS 測定条件

GC	Agilent 6890	MS	JEOL JMS-700D
分解能	10000 以上	イオン化法	EI
注入口温度	250 °C	チャンバー温度	250 °C
接続管温度	250 °C	イオン化エネルギー	38 eV
イオン化電流	500 μ A	注入量	1 μ L
キャリアーガス	ヘリウム	流速	1 mL/min
昇温条件	120 °C(2 min) \sim 20 °C /min \sim 180 °C \sim 2 °C /min \sim 220 °C \sim 10 °C /min \sim 300 °C		
分離カラム	Rtx-5MS Restek (25m \times 0.25mm \times 0.25 μ m) 5% ジフェニル-95% ジメチルポリシロキサン		
質量電荷比 (m/z)	物質名	定量イオン	確認イオン
	ヘキサクロロベンゼン (HCB)	283.8102	285.8072
	アルドリン	262.8570	264.8540
	ディルドリン		
	エンドリン		
	o,p'・p,p'-ジクロロジフェニルトリ クロロエタン (DDT)	235.0081	237.0058
	o,p'・p,p'-ジクロロジフェニルジク ロロエタン (DDD)		
	o,p'・p,p'-ジクロロジフェニルジク ロロエチレン (DDE)	246.0003	247.9974
	オキシクロルデン	386.8052	388.8023
	<i>cis/trans</i> -クロルデン	372.8260	374.8230
	<i>cis/trans</i> -ノナクロル	406.7870	408.7840
	ヘプタクロル	271.8102	273.8072
	<i>cis/trans</i> -ヘプタクロルエポキシ ド	352.8442	354.8413
	$\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta$ -ヘキサクロロシクロヘ キサン (HCH)	218.9116	216.9145
	¹³ C-3,3',4,5-テトラクロロビフェニ ル (TeCB)	303.9597	301.9626

結果及び考察

HCB, ドリン系農薬, DDT 類, クロルゲン類, ヘブタクロル類, HCH 類, ダイオキシン類それぞれに種分けして示す.

1. ヘキサクロロベンゼン (HCB)

図 6-1 に湿重量当たりの HCB 含有濃度, 図 6-2 に脂肪重量当たりの HCB 含有濃度を示す.

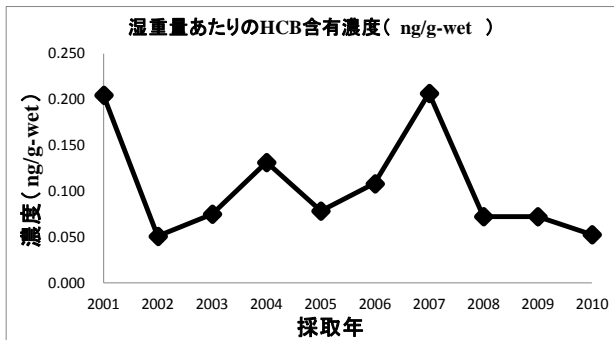


図 6-1 湿重量あたりの HCB 含有濃度

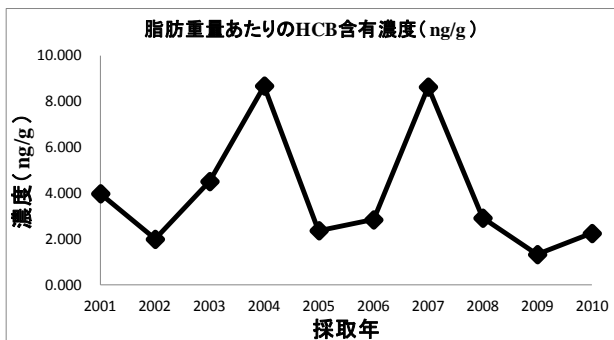


図 6-2 脂肪重量あたりの HCB 含有濃度

湿重量濃度及び脂肪重量濃度のいずれの場合でも, 2004 年と 2007 年に他の年と比較して高い値が得られた.

2. ドリン系農薬

図 7-1 に湿重量当たりのドリン系農薬含有濃度, 図 7-2 に脂肪重量当たりのドリン系農薬含有濃度を示す.

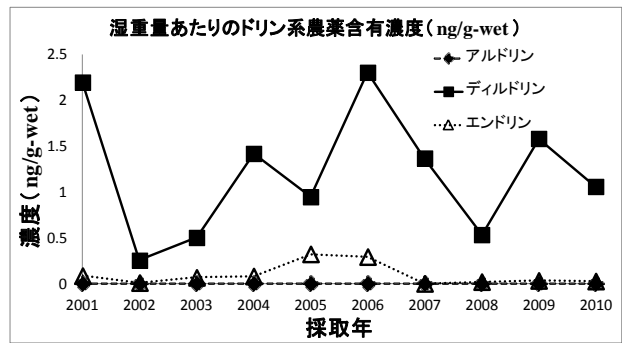


図 7-1 湿重量あたりのドリン系農薬含有濃度

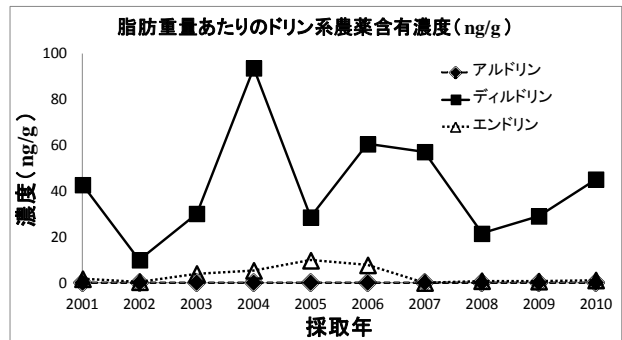


図 7-2 脂肪重量あたりのドリン系農薬含有濃度

ディルドリン及びエンドリンはほとんど観測されなかった. アルドリンについては, 連年観測され, 特に 2001 年, 2004 年, 2006 年, 2007 年に高い濃度で含まれていることが分かったが, 減少する傾向は示していなかった.

3. ジクロロジフェニルトリクロロエタン (DDT) 類

図 8-1 に湿重量当たりの DDT 類含有濃度, 図 8-2 に脂肪重量当たりの DDT 類含有濃度を示す.

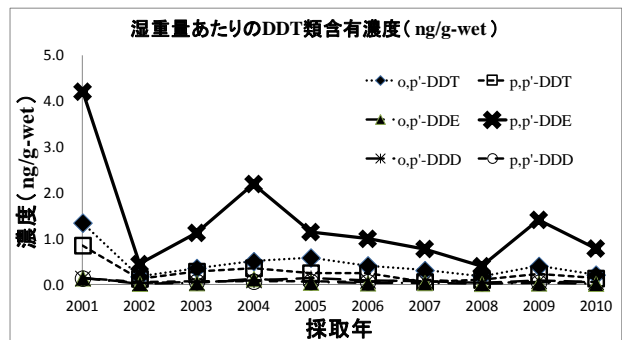


図 8-1 湿重量あたりの DDT 類含有濃度

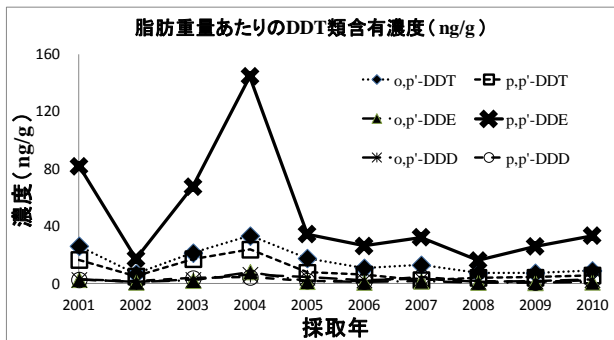


図 8 - 2 脂肪重量あたりの DDT 類含有濃度

o,p'-DDE や *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD はほとんど観測されなかった一方で, *p,p'*-DDE に関しては他の成分と異なり, 2001 年と 2004 年に濃度が特徴的に高かったことが分かった。

4. クロルデン類

図 9 - 1 に湿重量当たりのクロルデン類含有濃度, 図 9 - 2 に脂肪重量当たりのクロルデン類含有濃度を示す。

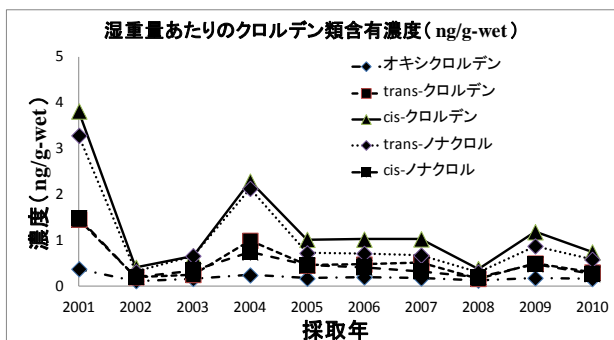


図 9 - 1 湿重量あたりのクロルデン類含有濃度

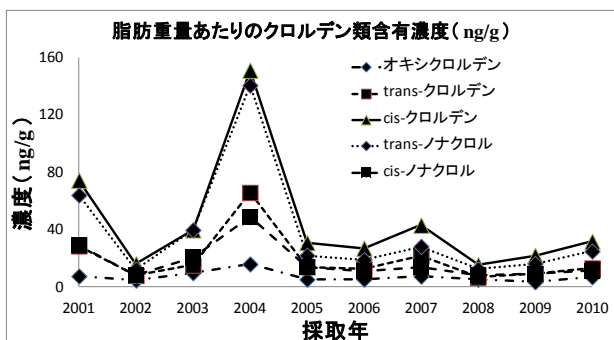


図 9 - 2 脂肪重量あたりのクロルデン類含有濃度

cis-クロルデンや *trans*-ノナクロルなどは, 200 年及び 2004 年は, 他の年と比較して濃度が高くなる結果が認められた。特に, 脂肪重量当たりの濃度で見た場合, より顕著であった。

5. ヘプタクロル類

図 10 - 1 に湿重量当たりのヘプタクロル類含有濃度, 図 10 - 2 に脂肪重量当たりのヘプタクロル類含有濃度を示す。

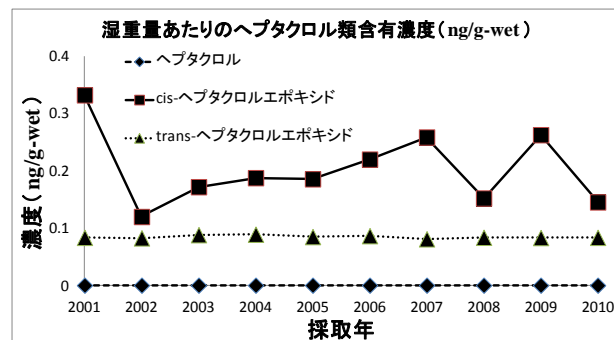


図 10 - 1 湿重量あたりのヘプタクロル類含有濃度

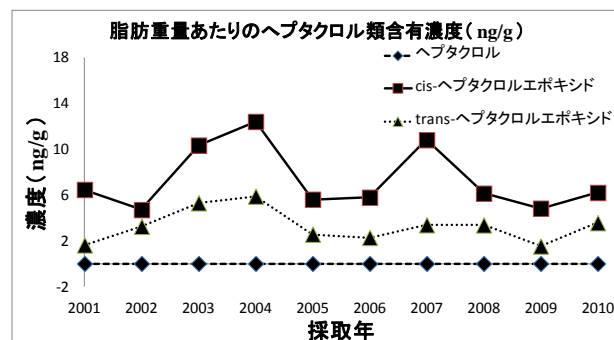


図 10 - 2 脂肪重量あたりのヘプタクロル類含有濃度

ヘプタクロルは全く検出されなかった。*cis* 及び *trans*-ヘプタクロルエポキシドは, 湿重量当たりの濃度ではさほど変化が見られないが, 脂肪重量当たりの濃度では 2004 年や 2007 年に他の年と比較して高い濃度を示すことが分かった。

6. ヘキサクロロシクロヘキサン (HCH) 類

図 11 - 1 に湿重量当たりの HCH 類含有濃度, 図 11 - 2 に脂肪重量当たりの HCH 類含有濃度を示す。

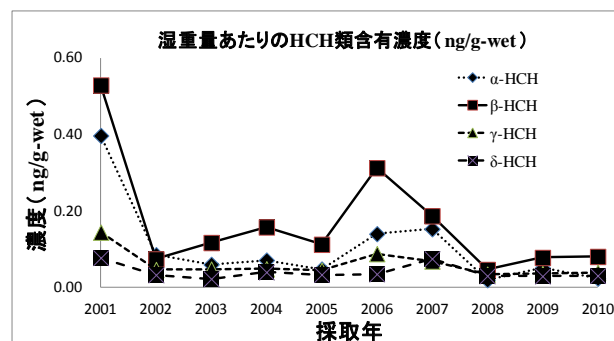


図 11 - 1 湿重量あたりの HCH 類含有濃度

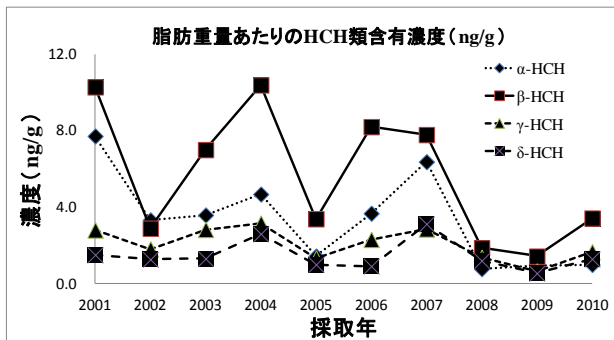


図 11 - 2 脂肪重量あたりの HCH 類含有濃度

湿重量当たりの推移では、2001 年が最も高く、その後さほど変動は見られないものの脂肪重量当たりの濃度を見た場合、2001 年と 2004 年、2007 年に高い濃度を示していた。

7. ダイオキシン (DXN) 類

図 12 - 1 に湿重量当たりの DXN 類含有濃度、図 12 - 2 に脂肪重量当たりの DXN 類含有濃度を示す。

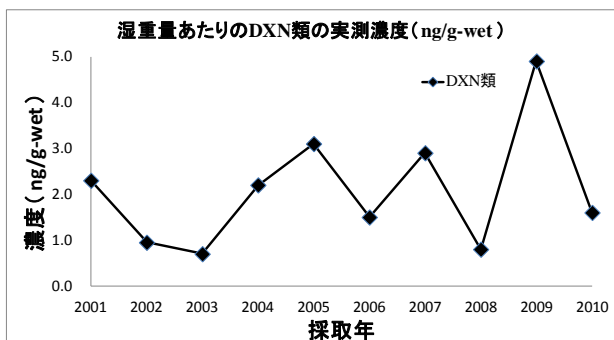


図 12 - 1 湿重量あたりの DXN 類含有濃度

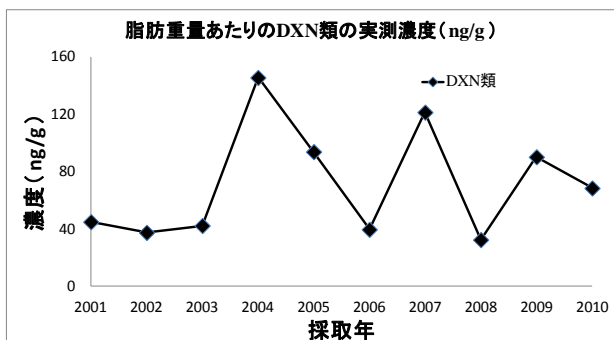


図 12 - 2 脂肪重量あたりの DXN 類含有濃度

湿重量当たりの濃度では、2009 年に高い濃度を示す一方で、それ以外の年では概ね 1.0~3.0 ng/g-wet の範囲にあった。また、脂肪重量当たりの濃度では 2004 年や 2007 年に濃度が高い時期があった。

まとめ

今回、2001 年、2004 年及び 2007 年にどの成分についても高くなる傾向が見られた。ただ、アルドリンやヘプタクロルなどでは、分解して残留が見られなかった成分もあったが、ほとんどの物質では依然として残留が認められた。それと同時に、現在では使用・製造等が制限されている POPs が過去に排出されて底質中に蓄積して魚類に常時移行していることが想定される中で、存在量がほとんど減少しておらず、長期の残留が認められている結果となった。POPs のモニタリングは、今後も続けて引く必要があると考えられる。

また、湿重量当たりの濃度と脂肪重量当たりの濃度を比較した場合、概ね同様な挙動を示したが、*cis*-ヘプタクロルエポキシドや HCH 類、DXN 類などでは、一部異なった挙動を示していることが分かった。一般的に、脂溶性の化学物質である POPs は、脂肪に蓄積されやすいことが知られており、POPs の挙動を把握する場合に脂肪重量当たりの濃度も有効なデータになり得ると思われる。

文献

- 1) 環境省 > 保健・化学物質対策 > 国際的動向と我が国の取り組み > POPs (Persistent Organic Pollutants : 残留性有機汚染物質)
<http://www.env.go.jp/chemi/pops/index.html>
- 2) ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル(1998) 環境庁
- 3) 化学物質と環境ーモニタリング調査マニュアルー(2003) 環境省
- 4) 生物モニタリング調査マニュアル(1987) 環境庁