

名古屋市産魚類中の残留性有機汚染物質（POPs）濃度調査

平生 進吾，長谷川 瞳，榊原 靖，岡村 祐里子，大畑 史江，
近藤 盛英，荒川 翔太，青山 知由，萩野下 進*，新海 義秋**

Investigation of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Fish in Nagoya City

Shingo Hirao, Hitomi Hasegawa, Yasushi Sakakibara, Yuriko Okamura, Fumie Ohata, Morihide Kondo, Shota Arakawa, Tomoyoshi Aoyama, Susumu Haginoshita, Yoshiaki Shinkai

名古屋市内の河川及び海域において採取した魚類中の残留性有機汚染物質（ Persistent Organic Pollutants, POPs ）の湿重量当たりの濃度を求めた。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，採取地点毎に大きな濃度差が認められた。

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 ），ヘキサクロロベンゼン（ HCB ）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⁾。名古屋市では，定期的に名古屋市内の河川及び海域において魚類を採取する，魚介類調査を実施している。

本調査で採取した魚類中の POPs 濃度を調べたので報告する。

方法

1. 調査期間

本調査は，2014 年 7 月から 9 月までの 3 ヶ月間サンプリングを行った。

2. 調査地点及び魚類の種類等

調査は，図 1 に示す市内 12 箇所において採取した魚類を使用し，計 26 検体を得た。また，表 1 に採取した魚類の種類等を示す。

3. 試料の調製

採取した魚類から内臓や骨などを取り除いた切り身を，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。POPs 類成分の分析については，マニユ

アルに準じて行った²⁾。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，精製を行うために，POPs 成分が ^{13}C でラベル化されたクリーンアップスパイク混合標準液を 20 μL 添加してから図 3 及び図 4 に示すフローに従い，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 $\mu\text{g/L}$ のシリンジスパイク混合標準溶液（ ^{13}C 12-2 塩素化-PCB：#15 及び ^{13}C 12-4 塩素化-PCB：#70）を 20 μL 添加した。

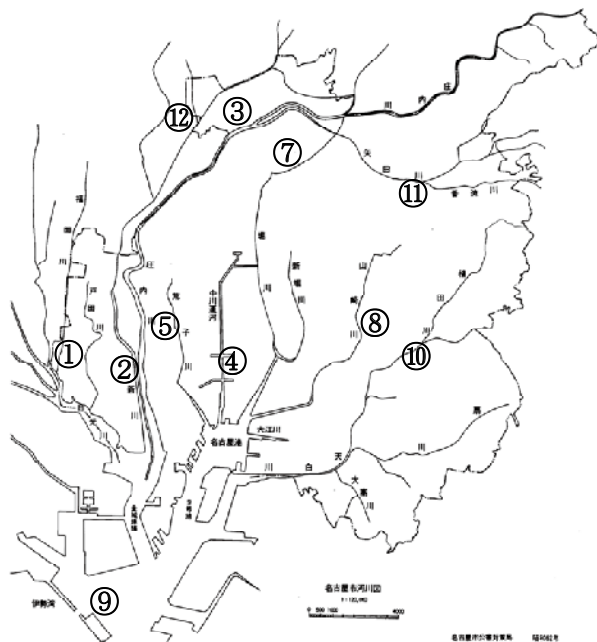


図 1 魚採取場所

* 名古屋市環境局 地域環境対策課

** 名古屋市環境局 資源化推進室

表 1 魚採取場所名及び魚種

No	採取日	採取場所		魚種	サンプルNo.
		橋名	河川名		
①	2014.07.07	新西福橋	福田川	ヘラブナ	1
②	2014.07.07	福田ポンプ所	新川	ヘラブナ	2
③	2014.07.28	庄内川橋	庄内川	ヘラブナ	3
				コイ	4
				ボラ	5
④	2014.07.28	東海橋	中川運河	スズキ	6
	2014.09.22			コノシロ	7
⑤	2014.07.31	中島新橋	荒子川	ティラピア	8
⑥	2014.07.31	荒子川ポンプ所	荒子川	ブルーギル	9
⑦	2014.08.11	城北橋	堀川	カムルチー	10
	2014.09.01			フナ	11
				フナ	12
⑧	2014.08.11	鼎橋	山崎川	フナ	13
				フナ	14
				フナ	15
⑨	2014.08.20	高潮防波堤北	(海域)	ボラ	16
				ボラ	17
				スズキ	18
				スズキ	19
⑩	2014.09.01	新島田橋	天白川	コイ	20
	2014.09.22			コイ	21
⑪	2014.09.08	千代田橋	矢田川	コイ	22
				ナマズ	23
				ナマズ	24
⑫	2014.09.22	比良新橋	新川	フナ	25
				カムルチー	26

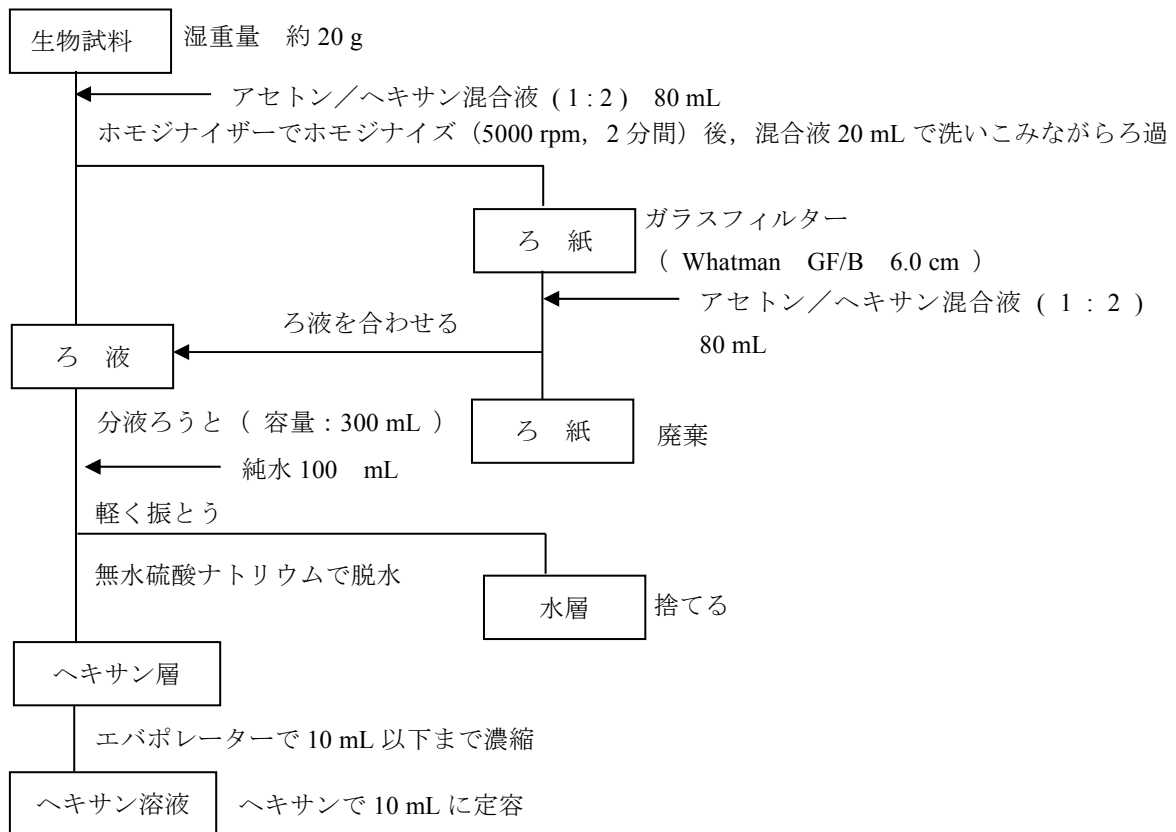
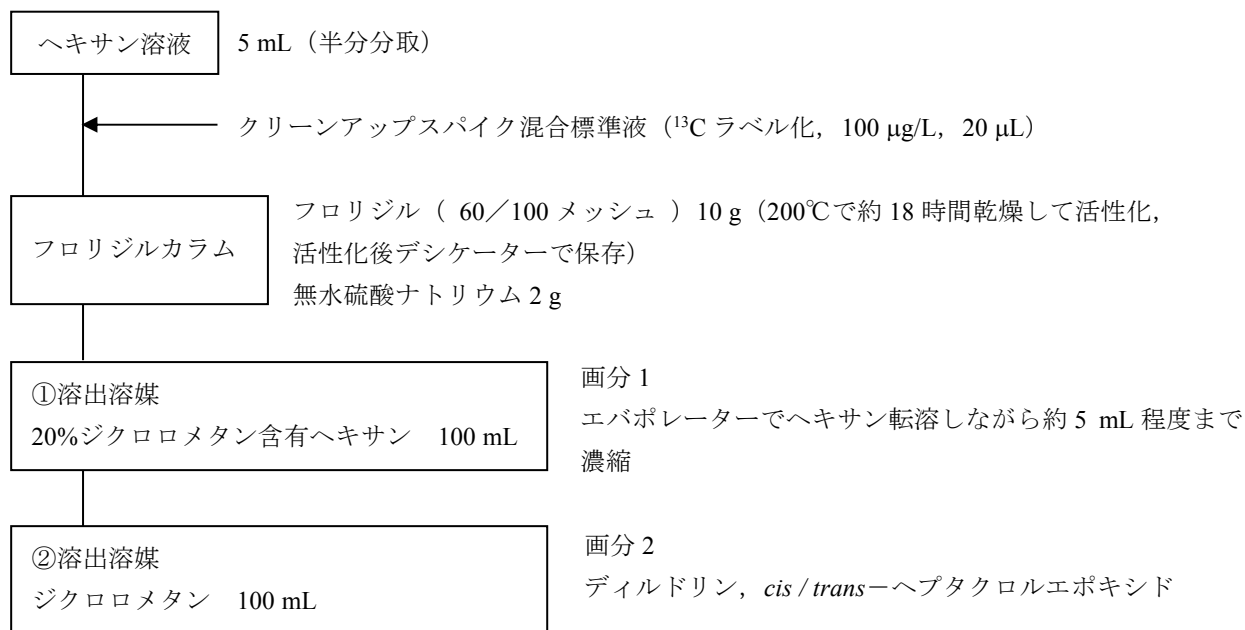
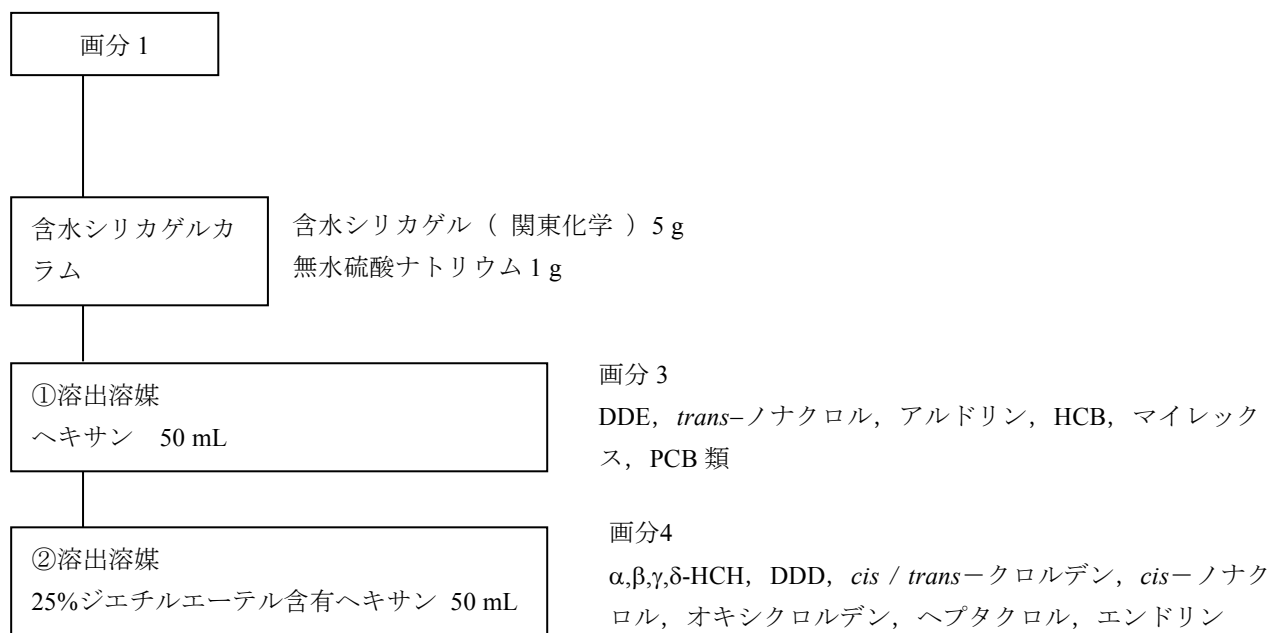


図 2 生物試料からの溶媒抽出方法



画分 2 はエバポレーター及び窒素パージにより約 100 μL まで濃縮. シリンジスパイクとして, シリンジスパイク標準液 ($^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DiCB(#15)及び $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB 混合標準液、各 100 $\mu\text{g/L}$) を 20 μL 添加

図 3 フロリジルカラムクロマトグラフィー



画分 3 及び画分 4 はエバポレーター及び窒素パージにより約 100 μL まで濃縮. シリンジスパイクとして, シリンジスパイク標準液 ($^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DiCB(#15)及び $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB 混合標準液、各 100 $\mu\text{g/L}$) を 20 μL 添加した.

図 4 シリカゲルカラムクロマトグラフィー

4. 分析対象物質

表 2 に示す物質について、測定を行った。

5. 分析条件

表 3 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。

6. 標準試薬

以下の標準試薬を用いた。

(1) POPs 標準液

EC-5348：POPs Pesticides Calibration Solution CS1-CS6 (Unlabeled/¹³C, 99%), ノナン溶液(0.2 mL), (Native：0.4, 2, 10, 40, 200, 800 ng/mL, ¹³C：20 ng/mL), Cabridge Isotope Laboratories 社製

(2) PCB 標準液

EC-5434：Fully Resolved Native Mono-Deca PCB Mixture (Unlabeled), ノナン溶液(1.2 mL), (1CB：2000 ng/mL,

2CB：2000 ng/mL, 3CB-10CB：1000 ng/mL), Cabridge Isotope Laboratories 社製

(3) クリーンアップスパイク標準液

EC-5349-0：POPs Pesticides HRMS Clean-Up Spike (¹³C, 99%), ノナン溶液(1.2 mL), 100 ng/mL, Cabridge Isotope Laboratories 社製

(4) シリンジスパイク標準液(¹³C₁₂-PCB)

EC-5350：POPs Pesticides HRMS (PCB) Syringe Spike (¹³C, 99%), ノナン溶液(1.2 mL), 100 ng/mL, Cabridge Isotope Laboratories 社製

クリーンアップスパイク表 3 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 2 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
	マイレックス	殺虫剤，難燃剤
	ポリ塩化ビフェニル（PCB）	絶縁油，熱媒体
ドリ系農薬	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ジクロロエチレン（DDE）	DDT（殺虫剤）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）	γ：殺虫剤，α・β・δ：γ体製造の際の副生成物

表 3 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	260 °C		イオン源温度	320 °C
接続管温度	290 °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	50 °C (1 min) $\sim$ 10 °C /min $\sim$ 280 °C (36 min) Total 60 min			
分離カラム	HT8-PCB (60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) 8%フェニルーポリカーボレーンシロキサン			
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
	マイレックス		271.8102	273.8072
	PCB 類	1 塩素化体 (1CB)	188.0393	190.0364
		2 塩素化体 (2CB)	222.0003	223.9974
		3 塩素化体 (3CB)	255.9613	257.9587
		4 塩素化体 (4CB)	289.9224	291.9195
		5 塩素化体 (5CB)	323.8834	325.8805
		6 塩素化体 (6CB)	359.8415	361.8386
		7 塩素化体 (7CB)	393.8025	395.7996
		8 塩素化体 (8CB)	427.7636	429.7606
		9 塩素化体 (9CB)	461.7246	463.7216
		10 塩素化体 (10CB)	497.6826	499.6797
	アルドリン, ディルドリン, エンドリン		262.8570	264.8540
	o,p' $\cdot$ p,p' - DDD		235.0081	237.0058
	o,p' $\cdot$ p,p' - DDE		246.0003	247.9974
	オキシクロルデン		386.8052	388.8023
	cis / trans - クロルデン		372.8260	374.8230
	cis / trans - ノナクロル		406.7870	408.7840
	ヘプタクロル		271.8102	273.8072
	cis / trans - 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

表 3 GC/MS 測定条件 の続き
クリーンアップスパイク及びシリンジスパイク

質量電荷比 (m/z)	物質名		定量イオン
	$^{13}\text{C}_6$ - ヘキサクロロベンゼン (HCB)		283.8102
	$^{13}\text{C}_6$ - マイレックス		271.8102
	$^{13}\text{C}_6$ - PCB 類	2 塩素化体 (2CB)	222.0003
		4 塩素化体 (4CB)	289.9224
	$^{13}\text{C}_6$ - アルドリン, $^{13}\text{C}_6$ - ディルドリン, $^{13}\text{C}_6$ - エンドリン		262.8570
	$^{13}\text{C}_6$ - o,p'・p,p'-DDD		235.0081
	$^{13}\text{C}_6$ - o,p'・p,p'-DDE		246.0003
	$^{13}\text{C}_6$ - オキシクロルデン		386.8052
	$^{13}\text{C}_6$ - cis / trans-クロルデン		372.8260
	$^{13}\text{C}_6$ - cis / trans -ノナクロル		406.7870
	$^{13}\text{C}_6$ - ヘプタクロル		271.8102
	$^{13}\text{C}_6$ - cis / trans -ヘプタクロルエポキシド		352.8442
	$^{13}\text{C}_6$ - $\alpha \cdot \beta \cdot \gamma \cdot \delta$ -ヘキサクロロシクロヘキサン (HCH)		218.9116

結果及び考察

全 POPs, クロルデン類, HCH 類, DDT 類, ドリン系農薬, ヘプタクロル類, PCB 類, その他の POPs に種分けして, それぞれの濃度を各地点で比較して示す.

1. 全 POPs 濃度

図 5 に湿重量当たりの全 POPs 含有濃度を示す. 最も濃度が高いのは, サンプル NO.12 (堀川 城北橋 フナ) であった. 同様に, 他の城北橋のサンプル NO.10 及び No.11 (カムルチー及びフナ) も比較的濃度が高い傾向が見られた. 成分組成を見ると, PCB 類が最も多く含み, クロルデン類や DDT 類も多く含まれていることがわかる. これらの傾向は, 種の違いはなく, 他の採取地点のサンプルとは異なることから, 採取地点の特徴を如実に示していると考えられる.

サンプル NO.14 (山崎川 鼎橋 フナ) についても, 比較的高濃度であるもののその成分組成のパターンは,

城北橋のそれとは異なり, ヘプタクロル類がかなりの量を占める. しかしながら, 同じ地点で採取された同種のサンプル No.13 及び No.15 とは, 異なるパターンを示しているため, 化学物質による汚染において個体差があったと思われる. また, 上流域の矢田川においては, サンプル No.22 のコイとサンプル No.23 及び No.24 のナマズを比較すると, 濃度の違いが見られ, 魚種による生物濃縮の度合いが異なることが推定できる.

サンプル No.1 (福田川 新西福橋 ヘラブナ) や No.6 及び No.7 (中川運河 東海橋 スズキ・コノシロ) では, 濃度が比較的低い結果となった. このうち, No.6 及び No.7 については, 成魚が全く採取できなかったため, 唯一採取できた子魚の結果であったことから, POPs の生物濃縮が進んでいないことを示していると考えられる. 他方で, サンプル No.16 から 19 の海域のサンプルについては, 河川と比較して濃度が相対的に低い結果となった.

2. クロルデン類

図6に湿重量当たりのクロルデン類含有濃度を示す。全 POPs 濃度と同様の傾向を示した。成分組成については、いずれのサンプルについてもシス／トランスークロルデンやトランスーノクロルの濃度が高い一方で、シスーノクロルやオキシクロルデンの濃度は少ないことがわかった。

3. HCH 類

図7に湿重量当たりの HCH 類含有濃度を示す。成分組成について、いずれのサンプルについても γ -HCH が最も高濃度であった。一般に、 γ -HCH は、リンデンと呼ばれ、農薬として広く使用されていた一方で、 α 、 β 及び δ -HCH は、 γ -HCH の副生成物であることが知られており³⁾、成分組成からもそのことが伺える。

しかしながら、サンプル 16（海城 高潮防波堤北ボラ）については、 α -HCH が γ -HCH に匹敵するほどの濃度を示しているが、原因は不明である。

4. DDT 類

図8に湿重量当たりの DDT 類含有濃度を示す。成分組成について、いずれのサンプルについても 4,4'-DDE が最も高濃度であった。その一方で、サンプル 13,14,15（山崎川 鼎橋 フナ）については、特異的に 2,4'-DDD が高く、山崎川における汚染の特徴が示唆された。

5. ドリン系農薬

図9に湿重量当たりのドリン系農薬含有濃度を示す。成分組成について、いずれのサンプルについてもディルドリン及びエンドリンが主成分で、アルドリンはほとんど含まれていなかった。一般に、アルドリンは、生体内でディルドリンに変化した上で脂肪組織に蓄積するといわれており、そのことを示していると考えられる。

6. ヘプタクロル類

図10に湿重量当たりのヘプタクロル類含有濃度を示す。サンプル No.14（山崎川 鼎橋 フナ）が、他の採取地点と比較して顕著に高い濃度であることがわかる。シス／トランスーヘプタクロルエポキシドが主成分であった。このような結果になった原因は不明である。

7. PCB 類

図11に湿重量当たりの PCB 類含有濃度を示す。サンプル NO.10, 11 及び 12（堀川 城北橋 カムルチー及びフナ）の濃度が他と比較して高濃度であることがわかる。また、サンプル No.2（新川 福田ポンプ所 ヘラブナ）、サンプル No.9（荒子川 荒子川ポンプ所 ブルーギル）、サンプル No.23 及び 24（矢田川 千代田橋 ナマズ）についても、比較的高い濃度で観測された。成分組成については、いずれのサンプルについても、4 塩素化体（04CB）から 8 塩素化体（08CB）が多いことがわかった。

8. その他の POPs

図12に湿重量当たりのその他の POPs 含有濃度を示す。マイレックスはあまり観測されない一方で、HCB はいずれのサンプルについても観測された。

まとめ

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、すべての採取地点において、POPs が観測され、ほとんどの成分が依然として残留がしていることが認められた。

また、堀川の城北橋から採取したサンプルなどが示すように、特定の POPs 成分の汚染の状況が場所によって異なっていることも明らかとなった。

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) 環境省：化学物質と環境－モニタリング調査マニュアル（2003）
- 3) 環境省：POPs（残留性有機汚染物質）パンフレット（2012）
- 4) 環境省 環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価－「ディルドリン」－（2002）

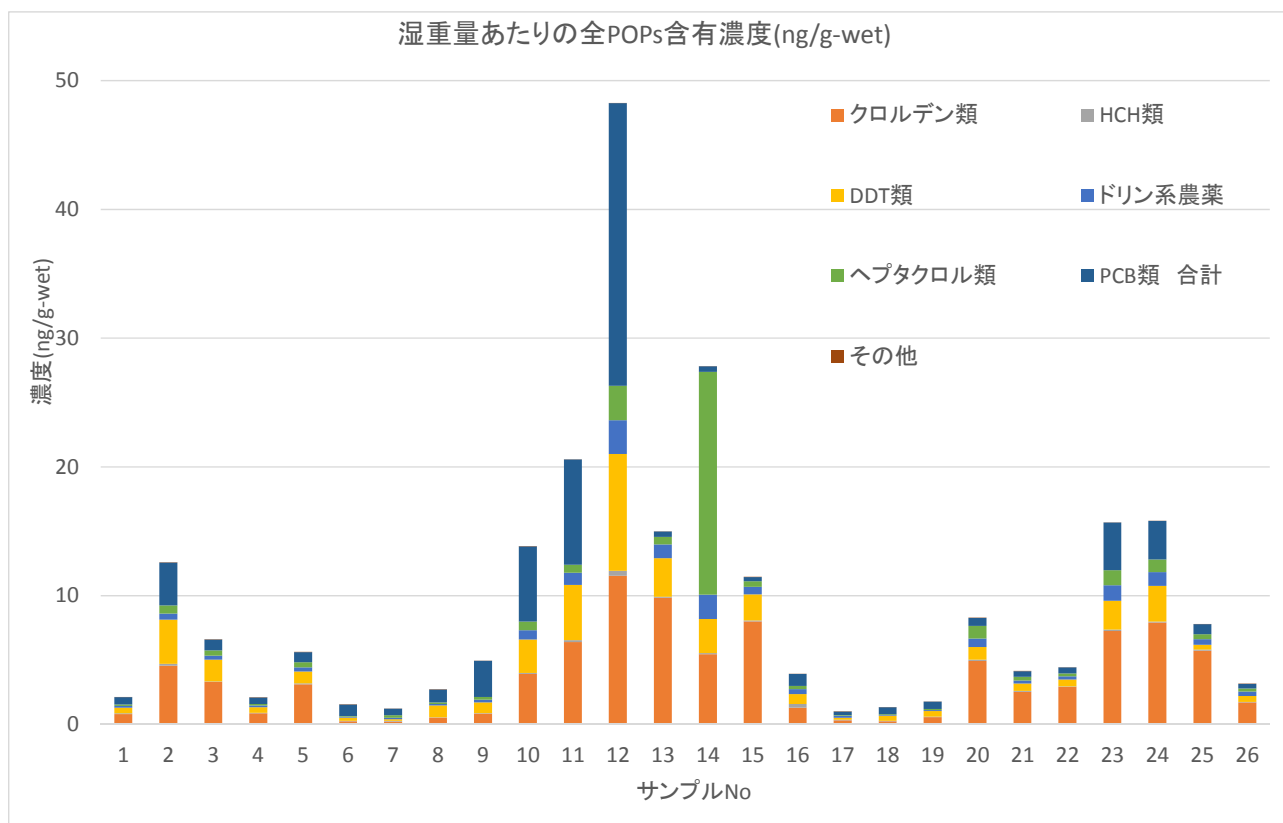


図 5 湿重量あたりの全 POPs 含有濃度

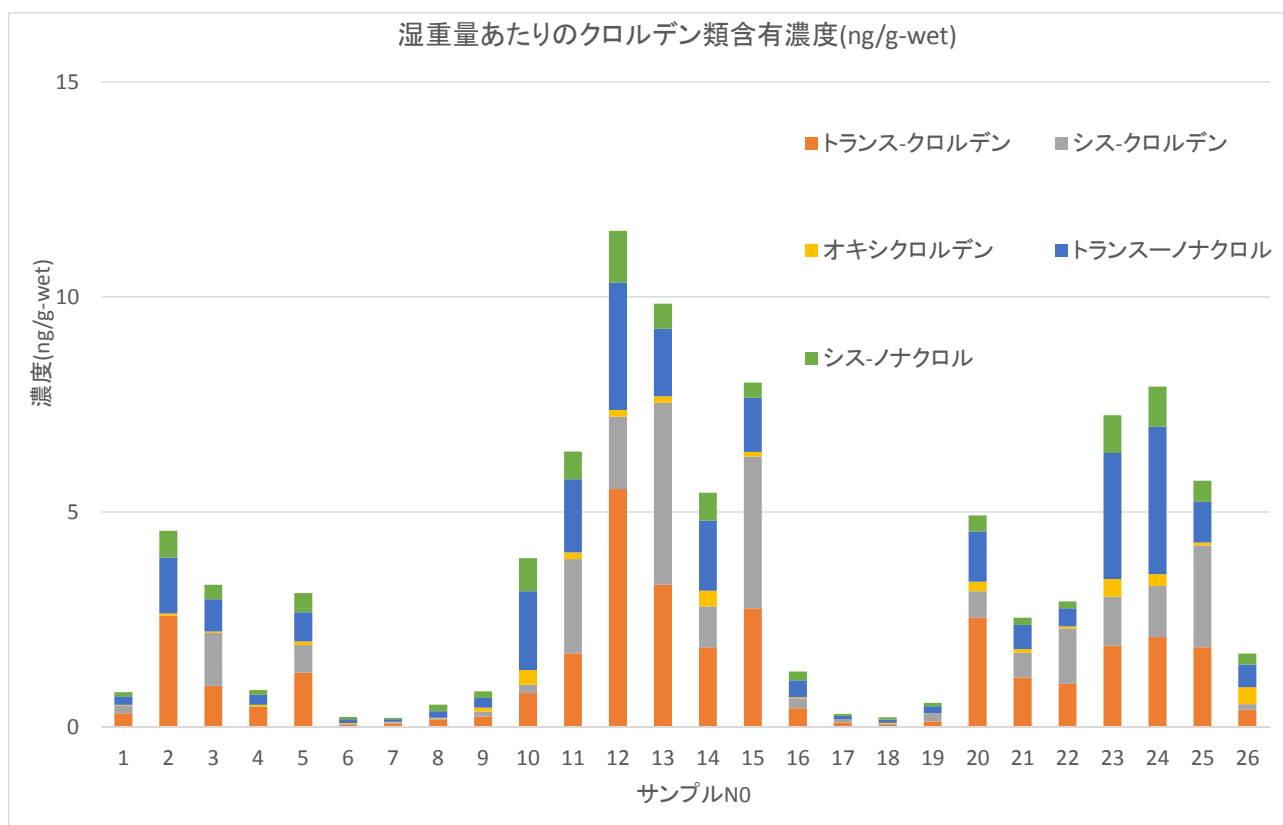


図 6 湿重量あたりのクロルデン類含有濃度

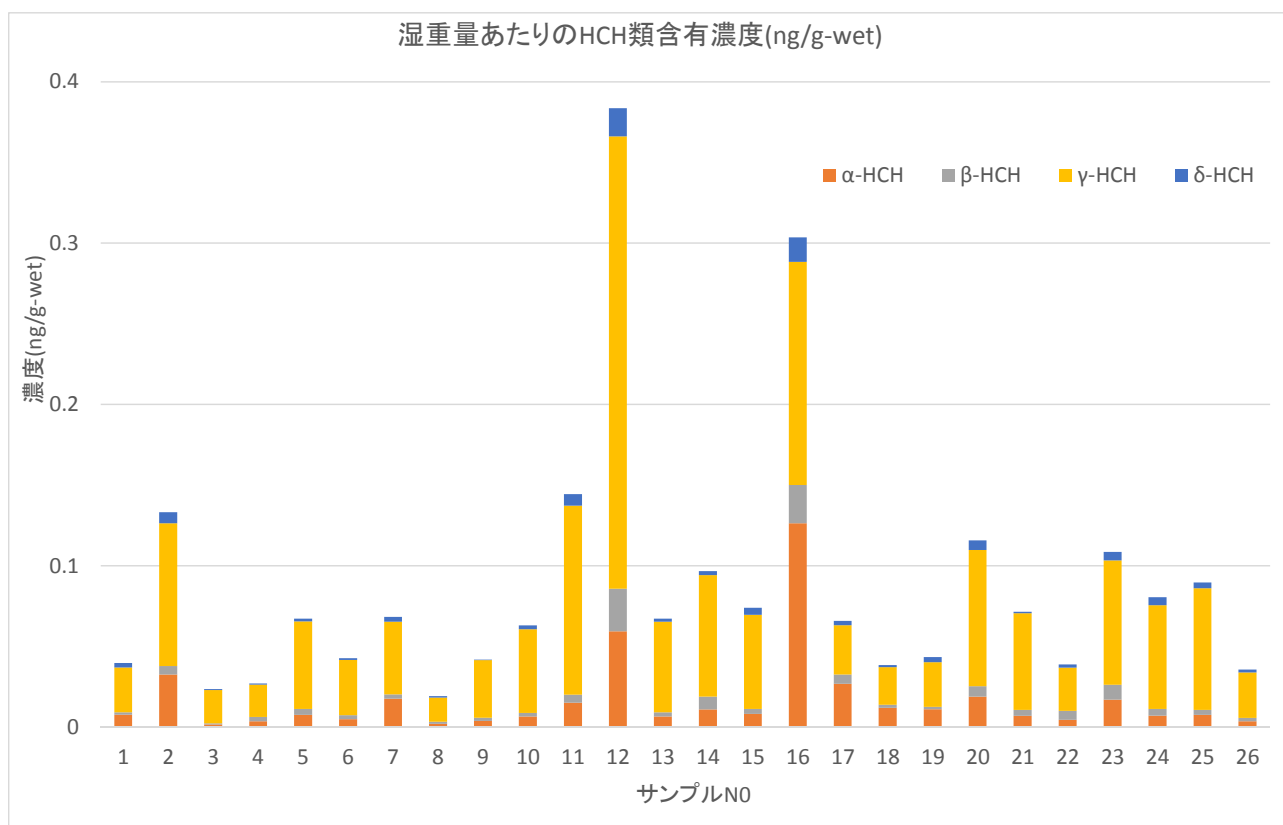


図7 湿重量あたりのHCH類含有濃度

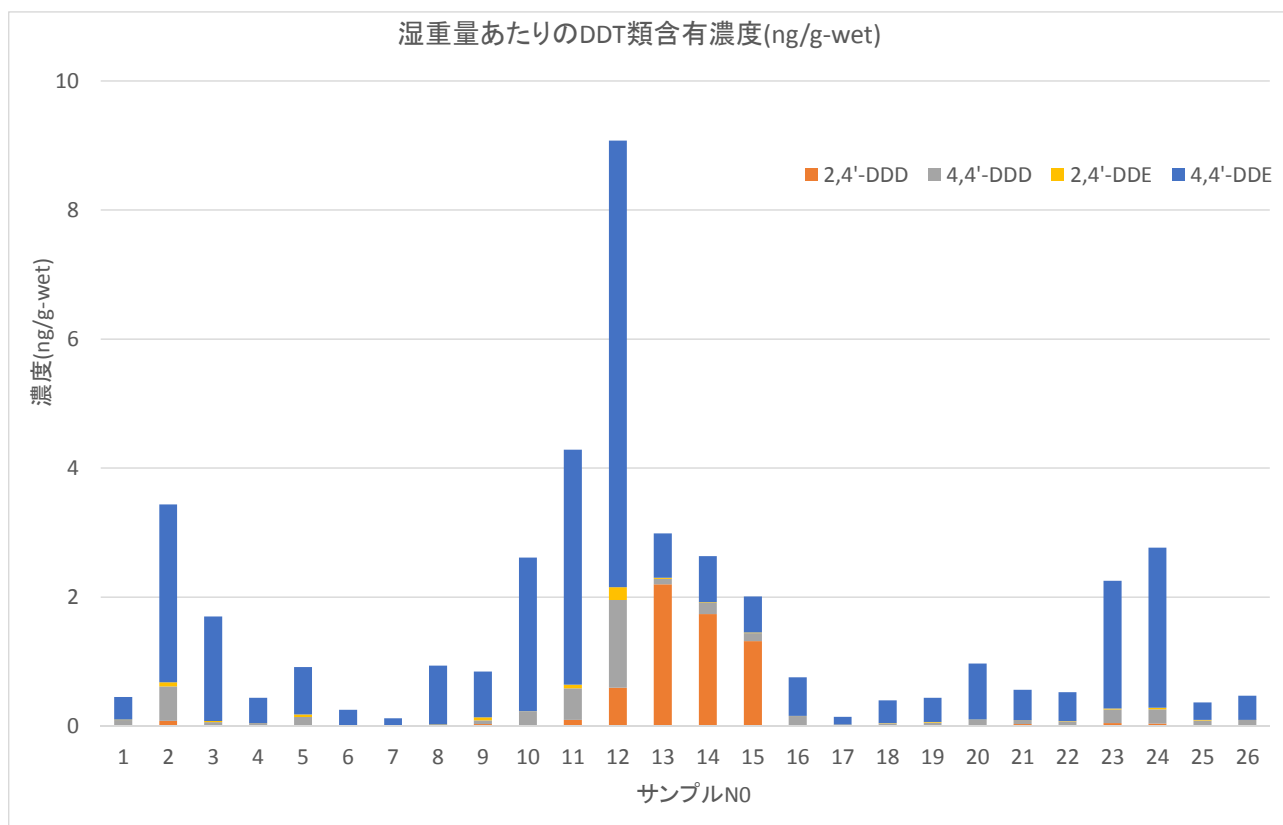


図8 湿重量あたりのDDT類含有濃度

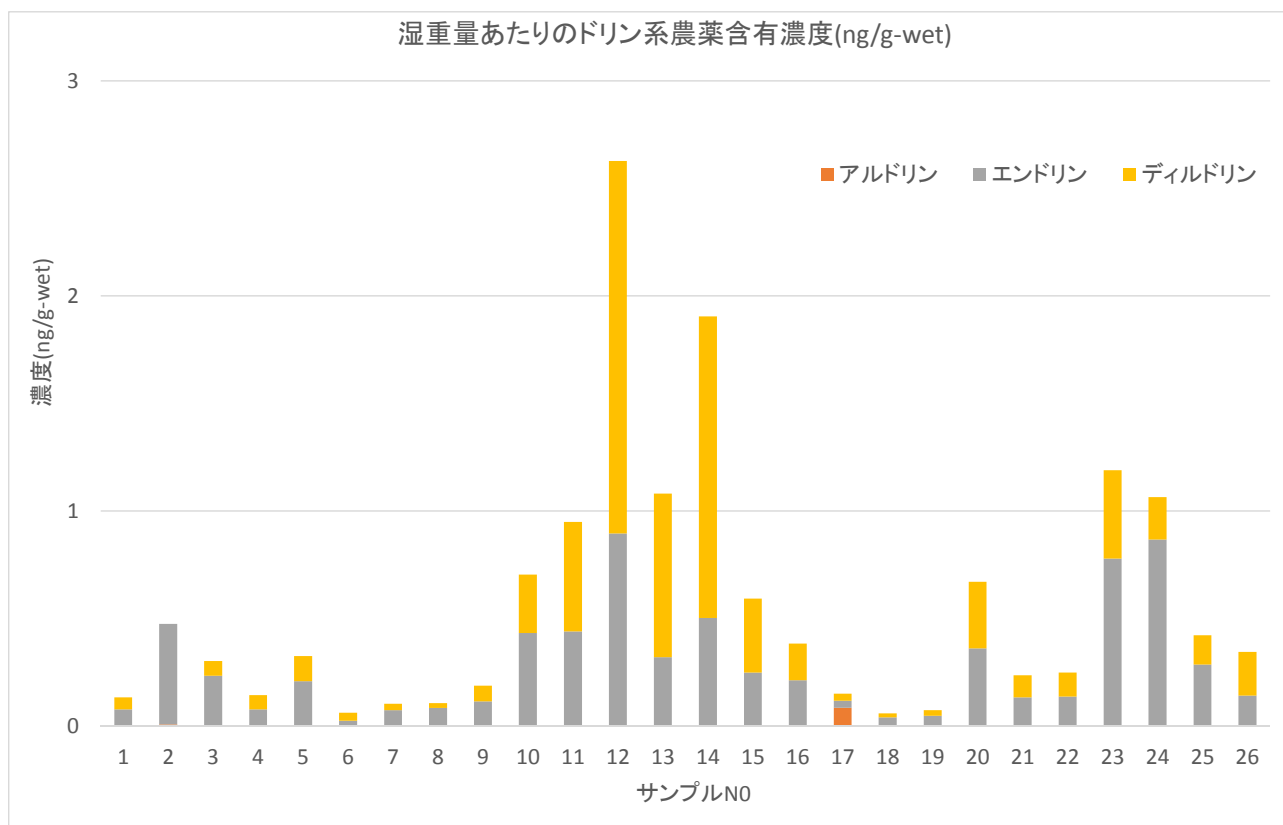


図9 湿重量あたりのドリリン系農薬含有濃度

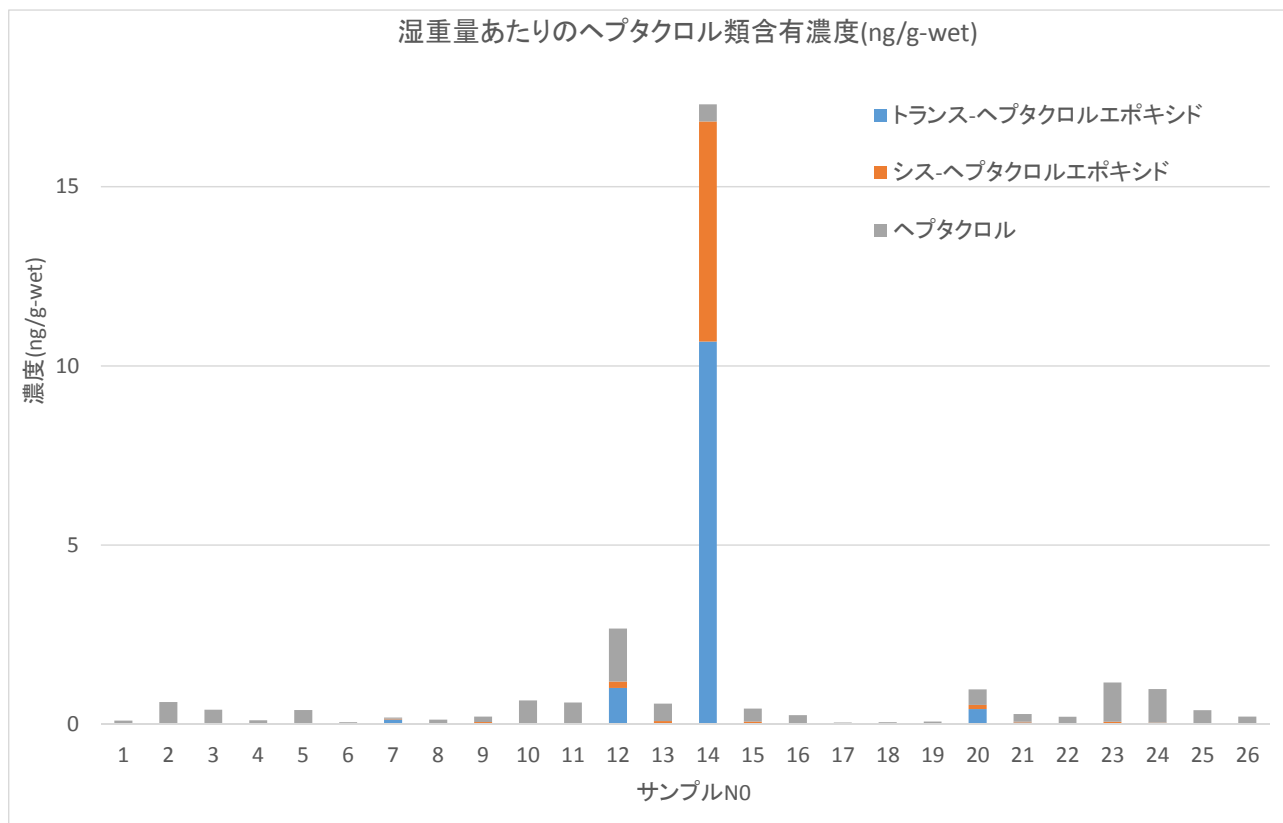


図10 湿重量あたりのヘプタクロル類含有濃度

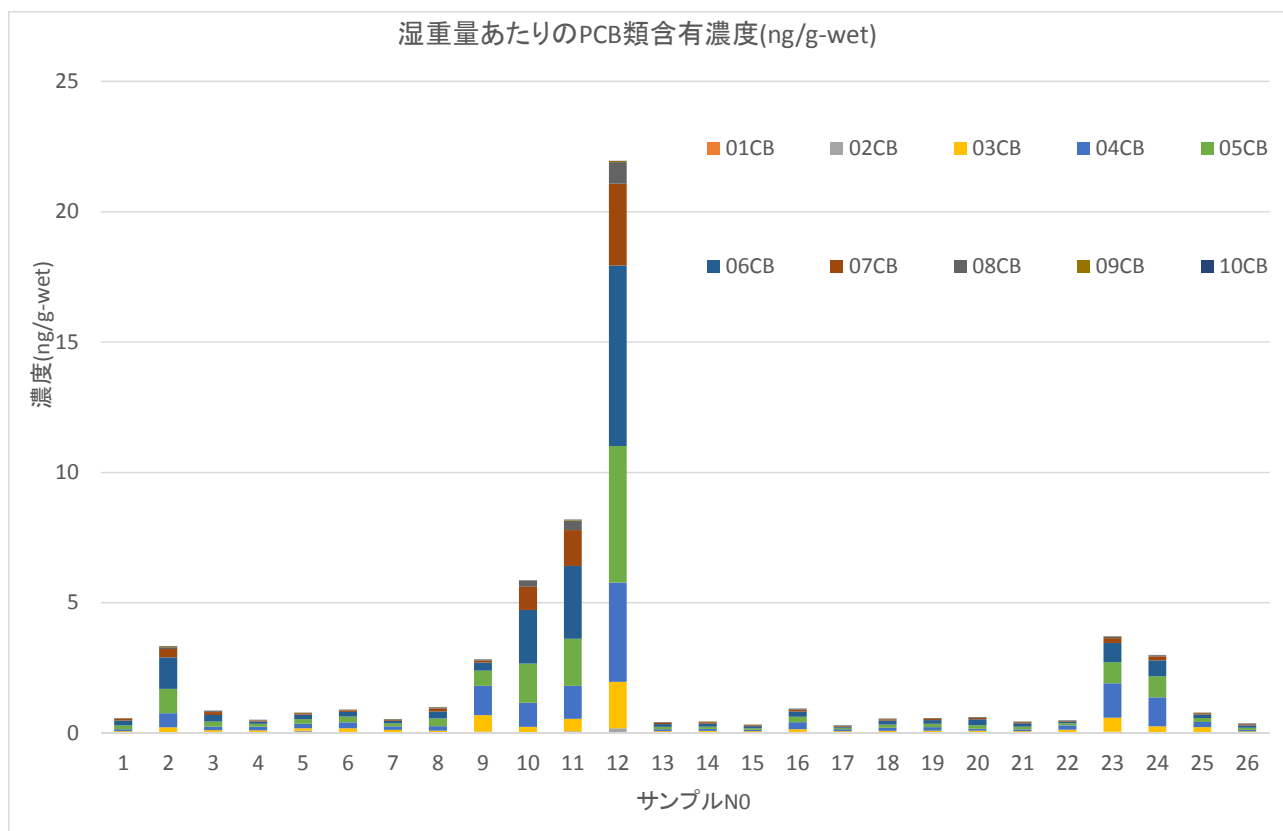


図 11 湿重量あたりの PCB 類含有濃度

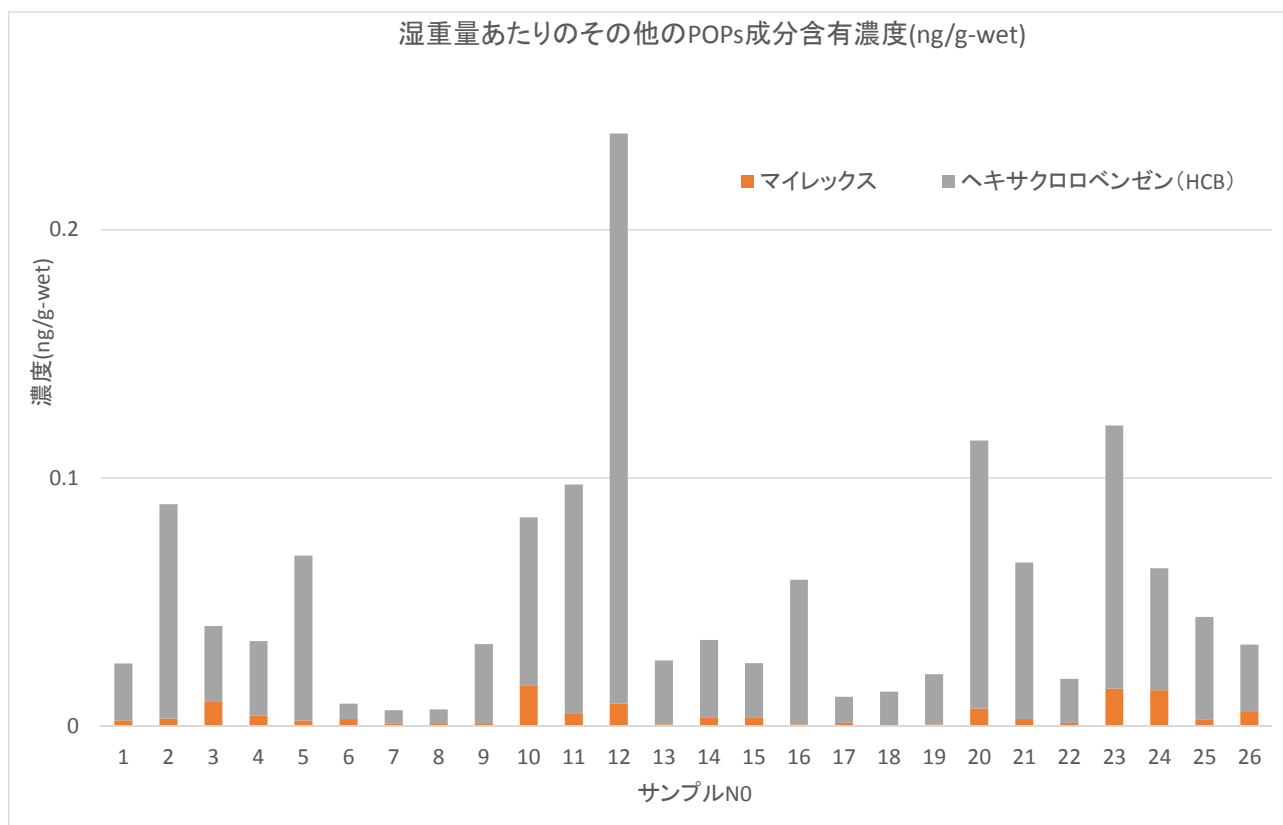


図 12 湿重量あたりのその他の POPs 含有濃度