

県内河川から採取された魚の有機塩素系農薬 およびPCBの生体負荷

Body Burdens of Organochlorine Pesticides and Polychlorinated
Biphenyls in several Freshwater fish species
from Saitama Prefectural Rivers

齋藤 茂雄

Sigeo Saito

Abstract

Body burden levels of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls (PCBs) were determined in eleven fishes inhabiting the three rivers of Saitama Prefecture. The method of measurement was capillary GC-MS. Chlordanes (CHLs), PCBs and p,p'-DDE (DDE) were still present in all the samples analyzed, accounting for almost all of the total organochlorines, while HCHs (α -HCH, β -HCH, and γ -HCH), aldrin, endrin, heptachlor and heptachlor epoxide were not detected, with the exception of dieldrin. Strikingly the high fat content of the silver crucian carp (*Carassius gibelio langsdorfi*: lipid content of 17%) from Hachijo Bridge had maximum concentrations of $0.39\mu\text{g/g}$ for CHLs, $0.32\mu\text{g/g}$ for PCBs and $0.22\mu\text{g/g}$ for DDE, wet weight basis, whereas the remainder ranged from 0.011 to $0.15\mu\text{g/g}$ for CHLs, 0.0041 to $0.15\mu\text{g/g}$ for PCBs and 0.0074 to $0.044\mu\text{g/g}$ for DDE, wet weight basis. It was also shown that biomagnification ratios of organochlorines varied among species and locations, and that the compositions of CHLs and PCBs in dace (*Tribolodon hakonensis*) were characteristic compared to other fish species analyzed.

1 はじめに

有機塩素系農薬やPCBは70年代以降、多くの国で生産や使用が禁止され今日に至っているが、これらは難分解性であるため減少速度は遅く、環境中に遍在しているのが現状である。これまでに人間を含む生物中の残留実態調査が相次いで報告されてきた。このうち、

魚類についてみると、筋肉部の調査例は豊富であるのに対し^{1) 2) 3)}、生体負荷に関する報告はごくわずかしかない^{4) 5)}。

今回、筆者は平成4年度から開始されたGC/MSモニタリング調査と並行して、淡水魚中の上記化学物質の生体負荷調査を実施し、興味ある知見が得られたので報告する。

2 方 法

2・1 供 試 魚

供試魚は1995年11月と1996年11月に、埼玉県内の4地点（親鼻橋〔荒川〕，秋ヶ瀬堰〔荒川〕，笹目橋〔新河岸川〕，八条橋〔中川〕）で採取した（Fig.1）。魚種は、コイ（*Cyprinus carpio*），ゲンゴロウブナ（*Carassius cuvieri*），ギンブナ（*Carassius gibelio langsdorfi*），ウグイ（*Tribolodon hakonensis*）である⁶⁾。供試魚の特徴をTable 1に示す。なお以後、個体名としてTable 1左端のサンプルIDを使用する。

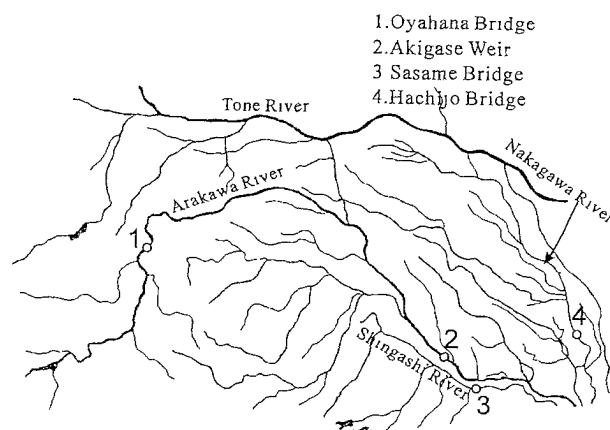


Fig.1. Map of Saitama Prefecture showing sampling locations of fish

Table 1. Biological characteristics of the fishes analyzed

Sample ID	Species	Sampling location	Sex	Weight (g)	Length (cm)	Fat(%) in body
F1	<i>Cyprinus carpio</i> (Carp)	3	f	4000	56	9.7
F2	<i>Cyprinus carpio</i> (Carp)	2	f	3700	48	10.0
F3	<i>Cyprinus carpio</i> (Carp)	2	f	1630	40	8.9
F4	<i>Cyprinus carpio</i> (Carp)	3	m	1350	36	11.0
F5	<i>Cyprinus carpio</i> (Carp)	4	f	680	30	2.2
F6	<i>Carassius gibelio langsdorfi</i> (Silver crucian carp)	4	m	640	26	17.0
F7	<i>Carassius gibelio langsdorfi</i> (Silver crucian carp)	4	f	360	22	5.4
F8	<i>Carassius cuvieri</i> (Deep crucian carp)	2	m	820	30	6.0
F9	<i>Carassius cuvieri</i> (Deep crucian carp)	2	m	620	27	2.5
F10	<i>Tribolodon hakonensis</i> (Dace)	1	m	160	21	3.7
F11	<i>Tribolodon hakonensis</i> (Dace)	1	f	135	19	5.5

2・2 抽出とクリーンアップ

サンプルは、鱗を落とした後、骨とその周囲部および頭部は細切して乾燥後、分液ロートを用いてヘキサン・ジクロロメタン混合溶媒により、脂肪の抽出を行った。その他の内臓、筋肉部は溶媒（ヘキサン・アセトン）でホモジナイザー抽出した（Fig. 2）。KD試験管中に抽出された脂肪は、精秤後試験管を暖めて脂肪を流動化し、大型梨型フラスコ中で一つに合わせた。これを50～60℃の水浴上でロータリーエバポレーターにより3時間均質混合させる。これを供試脂肪とした。なお、合算脂肪量100g以上の検体は脂肪を2回採取して分析に供した。クリーンアップ操作は透析法に依った（Fig. 3）⁷⁾。

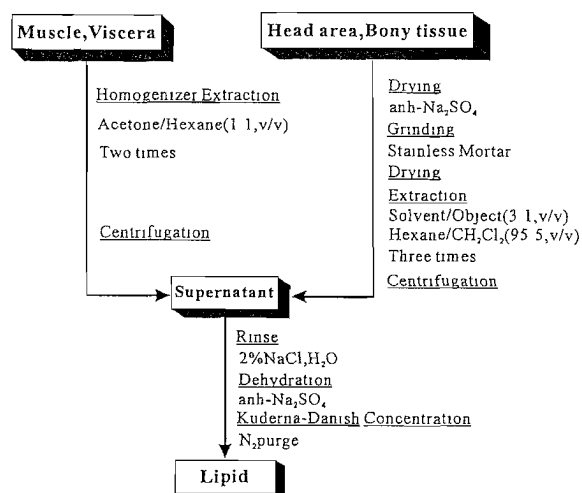


Fig.2. Flow diagram of the extraction procedure

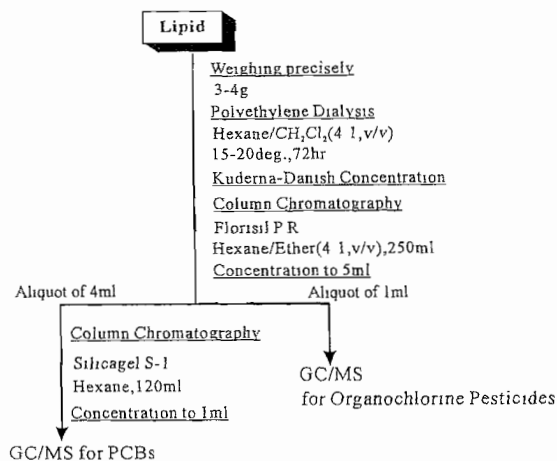


Fig.3. Flow diagram of the clean-up procedure

2・3 分析条件

HRGC/MS分析にはJEOL AX-505Wを用いた。有機塩素系農薬では、キャピラリーカラムとしてPTE-5(長さ30m, 膜厚0.25 μ m, 内径0.25mm)を用い, キャリヤガス(He)のヘッド圧10psi, 昇温条件60 $^{\circ}$ C(2分) \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/m \rightarrow 150 $^{\circ}$ C \rightarrow 4 $^{\circ}$ C/m \rightarrow 250 $^{\circ}$ C \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/m \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(10分)で測定を行い, 内部標準物質としてアセナフテン-d₁₀、フェナンスレン-d₁₀、フルオランテン-d₁₀、およびクリセン-d₁₂を使用して定量を行った。

また, PCB分析では, DB-1(長さ15m, 膜厚0.25 μ m, 内径0.25mm)を用い, 昇温条件70 $^{\circ}$ C(1分) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/m \rightarrow 150 $^{\circ}$ C \rightarrow 4 $^{\circ}$ C/m \rightarrow 250 $^{\circ}$ C \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/m \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(3分)で測定し, 中野らが示したCB%法⁸⁾により定量を行った。なお, PCBの標準溶液はカネクロール300, 400, 500, 600の等量混合物を使用した。

3 結果及び考察

供試魚1個体中の脂肪分は通常の筋肉組織中脂肪分より高めで, 10%以上が3件もあった(Table 1)。これは, 肝臓や脂肪組織等の高脂肪箇所が寄与しているためと思われる。特にF6のギンブナの脂肪は17%と

イワシ並みの高さである。高脂魚の脂質の主成分はトリグリセリド(triglyceride)と言われているが⁹⁾, F6とF7は同地点, 同種にもかかわらず, かなり脂質含量に違いがある。なぜ特異的にF6にトリグリセリドが蓄積されたのか。餌からの摂取が関わっているのか, それとも肝臓の生合成能も関わりがあるのか不明である。いずれにせよ, トリグリセリドはリン脂質に比較して極性が小さいので, 有機塩素化合物が蓄積しやすい環境を提供しているといえる。

Table 2に生体負荷量と体中平均濃度を示した。この表に記載されていないアルドリン, エンドリン, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, ヘキサクロシクロヘキサン(HCH)類は検出されなかった。なお, DDT類で検出されたのはp,p'-DDEのみであった。

表から, 前出のF6の濃度が高く, 採取地点の底質の濃度が0.1ng/gのオーダーであった¹⁰⁾ことを考えると, 底質に対し2~3 $\times 10^3$ 倍の濃縮係数となった。ディルドリンは一部の魚に微量検出される程度であった。他方, 化審法第一種特定化学物質に指定されたクロルデン類(1986年), DDT類(1981年), PCB(1974年)は現在でも, すべての魚を汚染していることがわかる。F2とF3は秋ヶ瀬堰, F1とF4は笹目橋に棲息しているコイであるが, 2倍以上の体重差にもかかわらず汚染濃度はほぼ同レベルであり, 有機塩素化合物の摂取速度と体の成長速度が釣り合っていることを物語っている。また, F2, F3のコイとF8, F9のゲンゴロウブナでも同一地点産であるが, 蓄積性の違いが見られる(Table 2のF2とF8を比較)。種の違いが汚染物の蓄積性に差異をもたらした可能性がある。

Table 2のうち, 類似のものを一つに整理して, 代表的な蓄積パターン6種類をFig. 4に示した。F2, F4, F5はコイであるが, 採取地点の違いで, 3通りのパターンに分かれた。図全体を見れば, F2を除

Table 2. Mean concentrations (μ g/g fresh weight) and body burdens(μ g) of organochlorines in Saitama Prefectural Rivers

Compd name	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
Dieldrin		0.0062	0.005		0.001						
CHLs	ND	22,24	8.2,8.2	ND	0.7	ND	ND	ND	ND	ND	ND
DDTs	0.15	0.078	0.075	0.12	0.028	0.39	0.05	0.066	0.034	0.011	0.011
	600,620	280,290	120,130	160,160	19	250,250	18	54	21	1.7	1.5
PCBs	0.044	0.034	0.036	0.02	0.0094	0.22	0.019	0.022	0.0095	0.0075	0.0074
	170,180	120,130	55,61	26,27	6.4	140,140	6.7	18	5.9	1.2	1
	0.055	0.15	0.15	0.024	0.019	0.32	0.027	0.065	0.037	0.0045	0.0041
	210,230	510,600	250,250	32,32	13	190,210	9.7	53	23	0.72	0.56

CHLs, chlordanes; DDTs, 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethanes, PCBs, polychlorinated biphenyls, ND, not determined
First row per compound, mean concentrations; second row, body burdens in bolds

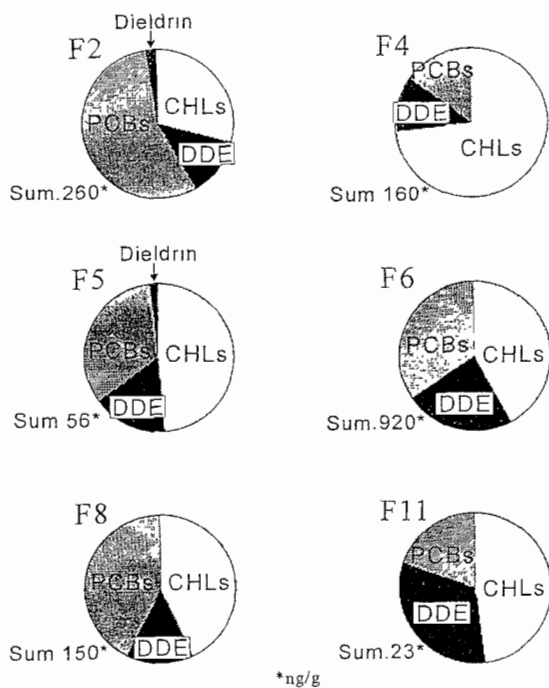


Fig.4. Typical pattern of organochlorines in the fish analyzed

いてクロルデン類による汚染が際だっているのがわかる。

Fig. 5はクロルデン類の組成分析結果である。トランスクロルデン、シスクロルデン、トランスノナクロルの三者で80%を占め、主要成分となっている。このような残留パターンは取り込む食物のパターンと体内代謝によって決定されるもので、少なくともこれが淡水魚のクロルデン蓄積パターンと言えるだろう。環境中で、シスクロルデン/トランスクロルデン比は、ほぼ1に近いと言われている¹¹⁾。しかし、魚体中ではこの比が1.3~2.0に増加していることがわかる。これはトランス体の半減期がシス体よりも短いためである。

もとのクロルデン類が生物により代謝されて生成したものがオキシクロルデンで、環境中には存在しない。しかも、もとのクロルデンよりも毒性が強く、またエポキシドであるがゆえに不安定である可能性もある。F10, F11のウグイでは、他の魚に比してこの存在比が大で、種の特徴を現しているようである。

つぎに、PCBの組成パターンを見ると、4塩素化合物の存在量が最大で、ついで5塩素と6塩素が占めている。なかでもF2, F3のコイは4塩素化合物が60%近くを占め、圧倒的な量であった。下段にある商用カネクロール製品と比較しても、いずれにも似ていない。これは209種類の異性体の中でも生物に取り込まれやすいものとそうでないものが存在していること

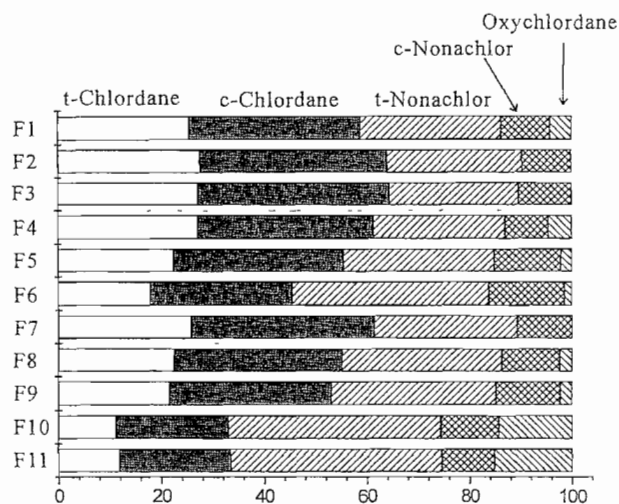


Fig.5. Composition (%) of CHLs in fish

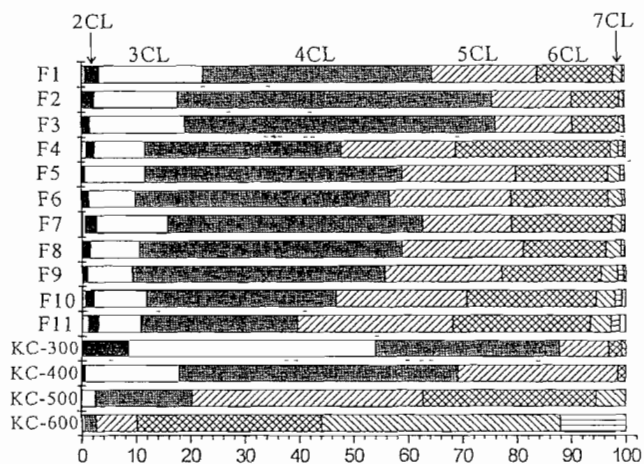


Fig.6. Composition (%) of PCBs in fish

を示している。コイのなかで、F4のオスは他のメスのコイよりも5塩素以上の高塩素成分比率が大きい特徴が見られる。メスは産卵によって、高塩素化PCBを優先的に排出しているものと推察される。また、ウグイは、高塩素成分比率が大きい特徴があるが、昆虫類を主食とすることが関わっているのかもしれない¹²⁾。

DDT類の構成成分はDDEのみであった。このことは、新たな発生源がなく、使用禁止から長時間が経過して、最も安定な代謝産物であるDDEが残ったことを示唆している。

有機塩素系農薬およびPCBは親油性のため、脂肪分の多いものほど高く蓄積される傾向にある。魚種内および魚種間におけるこれら化学物質の含量の変動は、体格、性、食餌、移動パターンと関連している。したがって、F6のギンブナは本調査で最高濃度を記録したが、このことが直ちにその棲息地点、八条橋の重度の汚染を意味するものではない。

文 献

実際、Thomann らは、ミシガン湖に棲息しているレイクトラウトの残留PCBの99%以上は、汚染された底生生物等の食物由来であり、水はメインルートではないと結論づけている¹³⁾。

最後に、今回の結果と環境庁が実施している生物モニタリング結果との比較を試みた¹²⁾。比較可能な淡水魚は琵琶湖のウグイしか存在しなかった。調査結果の概略を述べると、筋肉部重量200~400gで、PCBは0.01~0.04 ($\mu\text{g/g}$)、ディルドリン0.002 ($\mu\text{g/g}$)、DDEは0.014~0.04 ($\mu\text{g/g}$)、クロルデン類は0.01~0.04 ($\mu\text{g/g}$)であった。この他、 α -および β -HCHも検出されている。これらの数値とF6を除いた供試魚10体と比較すると、DDEとディルドリンがほぼ同一値、クロルデン類とPCBでは、親鼻橋のウグイのみ琵琶湖のそれよりも低濃度であるが、他の魚種ではより重度に汚染されていた。なお、琵琶湖のウグイのオキシクロルデンは本調査のわずか1/50であり、筋肉部以外に存在することが示唆された。

4 ま と め

県内河川4地点に棲息する魚の残留調査から以下の結論を得た。

1. 県内に棲息している魚類の有機塩素化合物生体負荷濃度は、DDEで0.01~0.04 ($\mu\text{g/g}$)、クロルデンで、0.03~0.15 ($\mu\text{g/g}$)、PCBで0.02~0.15 ($\mu\text{g/g}$)のレベルであった。コイのような大型魚で高濃度側、ウグイでは低濃度側であった。
2. 採取地点および種の違いで生物濃縮パターンが異なる。すなわち、秋ヶ瀬のコイでは、PCBが最大汚染物質であるが、笹目橋と八条橋産のものはクロルデンが最大であった。ウグイではクロルデンが最大で、その構成成分はトランス-ノナクロールが優勢であり、またオキシクロルデンがクロルデン中、約15%も占め他の魚との違いが目立った。
3. 供試魚の中に高脂魚ギンブナが存在した。他の魚に比較して汚染レベルは約2.5~20倍高かった。

本調査を行うに当たり、HRGC/MS-SIM測定をしていただきました環境工学グループの杉崎専門研究員および透析用ポリエチレンチューブを快く提供していただきました三菱油化株式会社(現三菱化学株式会社)四日市事業所・材料開発グループの藤田氏に厚く感謝いたします。

- 1) 大久保智子, 瀬戸博: 東京湾の環境汚染モニタリング(第12報)スズキ及びウミネコの調査結果について, 東京都立衛生研究所研究年報, 45, 133-135, 1994
- 2) 桑原ら: 魚介類に含まれる有機塩素系農薬及びPCBの残留実態, 食品衛生学雑誌, 30, 359-366, 1989
- 3) M.S.Rahman et.al.: Dual-Column GC Analysis of Mediterranean Fish for Ten Organochlorine Pesticides and Sixty Chlorobiphenyls, Journal of High Resolution Chromatography, 16, 731-735, 1993
- 4) M.BLANCHARD et.al.: Organochlorine Distribution and monoorthosubstituted PCB Pattern in the Roach (*Rutilus rutilus*) from the River Seine, Water Research, 31, No.6, 1455-1461, 1997
- 5) Jacob de Boer et.al.: 8-Year Study on the Elimination of PCBs and Other Organochlorine Compounds from Eel under Natural Conditions, Environ. Sci. Technol., 28, 2242-2248, 1994
- 6) 宮地傳三郎ら: 原色日本淡水魚類図鑑(保育社)
- 7) J.Meadows et.al.: Large-scale Dialysis of Sample Lipids using a Semipermeable Membrane Device, Chemosphere, 26, 1993-2006, 1993
- 8) 中野武ら: GC/ECDおよびGC/MSを用いたキャピラリー・カラムによるPCBの分析法, 兵庫県立公害研究所研究報告, 19, 57-62, 1987
- 9) Chong M. Lee et.al.: A Simple and Rapid Solvent Extraction Method for Determining Total Lipids in Fish Tissue, Journal of AOAC International, 79, No.2, 487-492, 1996
- 10) 埼玉県公害センター化学物質調査研究チーム: 化学物質環境モニタリング調査(平成8年3月)
- 11) Masahide Kawano et.al.: Bioconcentration and Residue Patterns of Chlordane Compounds in Marine Animals: Invertebrates, Fish, Mammals, and Seabirds, Environ. Sci. Technol., 22, 792-797, 1988
- 12) 環境庁環境保健部環境安全課: 化学物質と環境, 平成5年~平成9年版
- 13) Robert V. Thomann and John P. Connolly: Model of PCB in the Lake Michigan Lake Trout Food Chain, Environ. Sci. Technol., 18, 65-71, 1984