東京健安研セ年報 *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst.P.H.,* **56**, 215-220, 2005

輸入サケ類のダイオキシン類残留レベル

笹 本 剛 生*，橋 本 常 生*，八 巻 ゆみこ*，道 端 伸 行**，
石 本 琢 磨**，井 部 明 広*

The Residue Levels of Dioxins in Imported Salmon

Takeo SASAMOTO*，Tsuneo HASHIMOTO*，Yumiko YAMAKI*，Nobuyuki MICHIHATA**，
Takuma ISHIMOTO** and Akihiro IBE*

Dioxins, which include polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs) were analyzed in imported farmed and wild salmon. The residue levels of dioxins in farmed salmon were 0.38 − 5.2 pg TEQ/g wet weight, but in wild salmon the level was 0.95 pg TEQ/g wet weight. In each sample, the residue level was less than the tolerable daily intake (TDI) at usual intake levels. The major exposure path of farmed salmon to dioxins was possibly through to be through their feed. The contribution ratio of Co-PCBs to dioxins was much greater than that of PCDDs or PCDFs, and these were thought to originate from PCB-containing materials.

Keywords：ダイオキシン類 dioxins, ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン PCDDs, ポリ塩化ジベンゾフラン PCDFs, コプラナーポリ塩化ビフェニル Co-PCBs, サケ salmon, マス trout

緒　　言

近年，海外で養殖され日本に輸入されるサケ類は広く市場に流通し，我々にごく身近な魚種となっている．その輸入量は 1990 年代初めから急速に増加し，ここ数年は約 20～25 万 t で推移している[1，2]．このような中で 2004 年にサイエンス誌に発表された養殖サケ中の残留汚染物質の調査結果は，大きな反響を呼んだ[3]．サケ類はエビ類，マグロ類と並んで我が国の魚介類輸入量のトップ 3 であり[4]，消費量の多い輸入サケ類の安全性は我が国にとってもたいへん大きな問題である．

一方，著者らはこれまでダイオキシン類の摂取量調査を過去 6 年間にわたり実施してきた．この調査を通じて，現在の東京都における食事からのダイオキシン類の摂取量は，1.5 pg TEQ/kg B.W./day 前後で，その 80%以上が魚介類を介していることが明らかになっており，消費量の多い魚種についてダイオキシン類の詳細な残留実態を明らかにすることも重要な課題となっている．

そこで，今回輸入サケ類を対象としてダイオキシン類の残留レベルについて調査を行うとともに，得られたダイオキシン類の異性体組成について解析を試みた．

なお，本報告においてダイオキシン類とはポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン（PCDDs），ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）及びコプラナーポリ塩化ビフェニル（Co-PCBs）を示している．また，PCDDs 及び PCDFs の異性体，同族体表記は塩素置換位をそのまま表記し，Co-PCBs は IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry：国際純正応用化学連合）番号で表記した．

実 験 方 法

1．試料

平成16年4月～17年3月にかけて都内輸入業者より買い上げた輸入サケ類 5品目（養殖 4品目，天然 1品目）を検査試料とした．5品目の内訳をTable 1に示した．いずれの試料も可食部をクッキングカッターにて細切し，均質化したものを密封ステンレス容器に入れ，分析に供するまで－40℃で凍結保存した．

2．試薬及び標準品

1）試薬 *n*-ヘキサン，アセトン，トルエン，ジクロロメタン及びエチルアルコールは和光純薬工業（株）社製のダイオキシン類分析用を使用した．硫酸ナトリウムは和光純薬工業（株）社製のPCB・フタル酸エステル試験用，水酸化カリウムはナカライテスク（株）社製半導体用を使用した．多層シリカゲルカラムはSIGMA-ALDRICH社製の Multi-layer Dioxin Tube を，活性炭埋蔵シリカゲルは和光純薬工業（株）社製の製品を用いた．

＊ 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科　169-0073　東京都新宿区百人町 3-24-1
＊ Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan
＊＊ 東京都健康安全研究センター広域監視部食品監視指導課

Table 1. Characteristics of Salmon Samples

sample No.	breed	scientific name	growing country	type
1	coho salmon	*Oncorhynchus kisutch*	Chile	farmed
2	salmon trout	*Oncorhynchus mykiss*	Norway	farmed
3	king salmon	*Oncorhynchus tschawytscha*	Canada	farmed
4	king salmon	*Oncorhynchus tschawytscha*	New Zealand	farmed
5	sockeye salmon	*Oncorhynchus nerka*	U.S.A.	native

2）標準品 測定対象としたPCDDs 7種，PCDFs 10種，Co-PCBs 12種及びサロゲート物質（クリーンアップスパイク）として使用した全測定対象物質の$^{13}C_{12}$ 標識体，さらにサロゲート物質の回収率を求めるため，第二内部標準物質（Recovery STD，シリンジスパイク）として使用した$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TeCDD,$^{13}C_{12}$-1,2,3,4-TeCDF,$^{13}C_{12}$-2,3',4',5-TeCB（#70）,$^{13}C_{12}$-2,3,3',5,5'-PeCB（#111）は，いずれもWellington Laboratories 社製の製品を用いた．

３．分析方法

分析方法を Fig. 1 に示した．基本的には 1998 年に当時の厚生省から示された「食品中のダイオキシン類およびコプラナーPCB 分析暫定マニュアル」[5)]に準拠した方法である．まず，試料 300 g を採取し，クリーンアップスパイク添加後，1 mol/L KOH-エチルアルコール 1200 mL による加水分解を行い，*n*-ヘキサン 500 mL による抽出を 3 回行った．濃縮後，硫酸処理を 7～8 回繰り返して多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーと活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィーによる精製を行った後，シリンジスパイクを添加して 150 μL の定容量として高分解能ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計（HRGC/HRMS）による分析に供した．

４．分析装置及び分析条件

HRGC/HRMS の分析条件を Table 2 に示した．キャピラリーカラムは PCDDs 及び PCDFs 分析用として SGE 社製の BPX-DXN を用い，確認用カラムとして SUPELCO 社製の SP-2331 を併せて使用した．Co-PCB 分析用としては，SGE 社製の HT-8 を使用した．測定は Table 3 に示したモニターイオンを用いた SIM 法により行った．

５．定性及び定量

定性・定量は前述の暫定マニュアル[5)]に従った．各異性体は，湿重量でそれぞれ定量値（pg/g）を算出するとともに，FAO-WHO の設定した毒性等価係数（TEF）[6)]を乗じた毒性等量（TEQ）を算出した．

検量線は，PCDDs 及び PCDFs では 0.02～10 ng/mL（ただし，8 塩化物の OCDD 及び OCDF は 0.04～40 ng/mL）の間の 5 段階，Co-PCBs は 0.1～100 ng/mL の間の 5 段階で調製した．

本報における検出下限値は Table 4 に示したとおりである．検出下限値の算出方法は以下のように行った．まず定量対象化合物のピーク半値幅の 10 倍の範囲でノイズを計測し，その標準偏差の 2 倍をノイズ幅（N）とした．一方，ノイズの中央値（C）をベースラインとしてそこからピークトップ（D）までをピークの高さ（S）とした．ここから，S/N＝3 になる値を検出下限値とした．なお，TEQ の算出には検出下限値以下を 0（ゼロ）として扱った．

結果及び考察

測定した 5 試料におけるサロゲート物質の回収率は全て 70%～120%の範囲内であった．これまで養殖魚を対象としてダイオキシン類を測定した報告例は極めて少ない．サイエンス誌に掲載された報告は養殖及び天然のサケ類約 700 匹について調査をした結果であり，これほど大規模に行われた調査は世界的にも例がない．しかし，ダイオキシン類についてみると，その異性体別濃度などのデータが示されておらず，今回の測定結果との詳細な比較は難しい．そこで，東京湾産魚介類のデータ[7)]とも比較検討を行った．

１．ダイオキシン類濃度

測定したサケ類のダイオキシン類濃度，PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs の各濃度（いずれも TEQ 濃度）を Table 5 に示した．ダイオキシン類濃度は，最高値がノルウエー産サーモントラウトで 5.2 pg TEQ/g，最低値がチリ産銀ザケで 0.38 pg TEQ/g であった．産地別の濃度は高い順にノルウエー産＞カナダ産＞米国産＞ニュージーランド産＞チリ産であった．このうち中間値である米国産紅ザケは天然であり，他は全て養殖である．わずか 5 試料にもかかわらず，この濃度範囲及び産地による濃度格差はサイエンスの報告例とほぼ一致していた．平成 16 年度の東京湾におけるスズキのダイオキシン類平均濃度は 4.11 pg TEQ/g であり，ノルウエー産サーモントラウトはこれと同程度の残留レベルであった．スズキは東京湾内の食物連鎖の頂点に位置し，湾内を季節移動する代表的な食用魚で，大きさも 60 cm～100 cm でサケ類に近い．

東京湾産の天然魚介類では同じ魚種でも河口付近で採れた魚は，沖合で採れた魚よりもダイオキシン類濃度が高い傾向にある．これはダイオキシン類の発生源が人類の生産活動による生産物もしくは副産物であることと深く関係している．つまり天然魚の場合，環境中（底質，水等）からの影響を色濃く受けることになる．一方，養殖魚は，多くの場合，内水面もしくは沿岸部の限られた場所で飼育され，水質等も管理されているため，ダイオキシン類の大部分は養殖用の餌を介して魚に蓄積するも

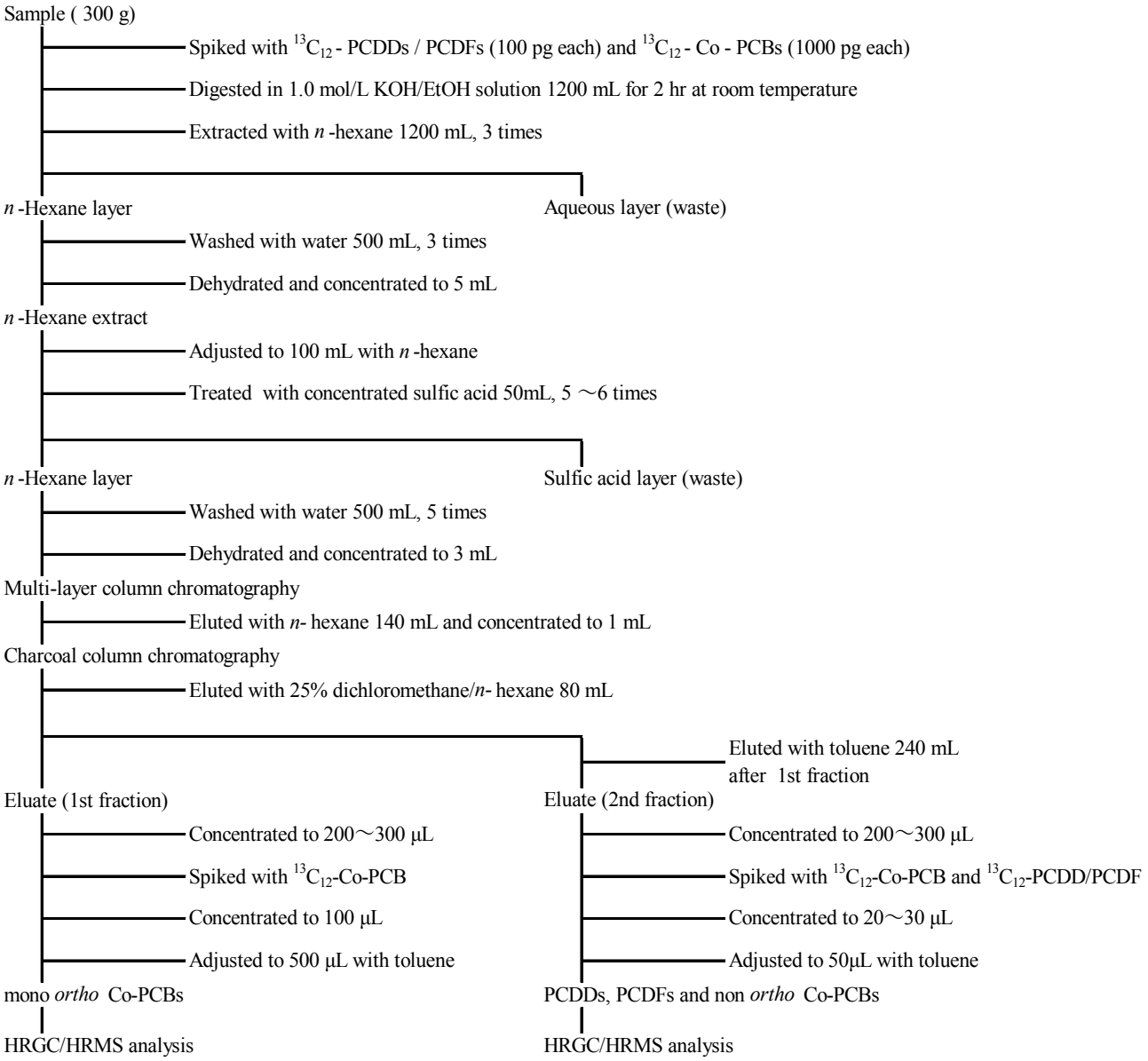

Fig. 1. Purification Method of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs from Salmon

Table 2. GC/MS Condition for the Analysis of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs

GC	Apparatus	HP-6890
	Column 1	BPX-DXN (for analysis of PCDDs and PCDFs), 60 m × 0.25 mm i.d., 0.25μm film thickness
	Column 1 temperature	130℃(1 min hold)→15℃/min→210℃(1 min hold)→3℃/min→310℃→5℃/min→320℃(20 min hold)
	Column 2	SP-2331 (confirmation column for 2,3,7,8-PCDD and PCDF), 60 m × 0.25 mm i.d., 0.20μm film thickness
	Column 2 temperature	100 ℃(1.5 min hold)→20 ℃/min→180℃(1 min hold)→3℃/min→255℃(28 min hold)
	Column 3	HT-8 (for analysis of Co-PCBs), 50 m × 0.22 mm i.d., 0.25μm film thickness
	Column 3 temperature	100℃(1 min hold)→20℃/min→200℃(1 min hold)→5℃/min→270℃(1 min hold)→5℃/min →320℃(20 min hold)
	Injection	1 μL, Splitless
MS	Apparatus	Micromass Auto Spec Ultima
	Ionization	EI positive mode
	Ion source temperature	270℃
	Trap current	500 μA
	Ion voltage	35 eV
	Mass resolution	10,000

Table 3. Monitor Ion of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs for SIM Analysis

Compounds			Monitor Ion m/z		
			M^+	$(M+2)^+$	$(M+4)^+$
Analysis compounds (Native)	PCDDs	TeCDD	319.8965	321.8936	
		PeCDD	353.8576	355.8546	
		HxCDD	387.8186	389.8156	
		HpCDD		423.7767	425.7737
		OCDD		457.7377	459.7348
	PCDFs	TeCDF	303.9016	305.8987	
		PeCDF		339.8597	341.8568
		HxCDF		373.8207	375.8178
		HpCDF		407.7818	409.7789
		OCDF		441.7428	443.7399
	Co-PCBs	TeCB	289.9224	291.9194	
		PeCB	323.8834	325.8804	
		HxCB	357.8444	359.8415	
		HpCB	391.8054	393.8025	
Internal standards (Cleanup spike) Recovery standards * (Syringe spike)	$^{13}C_{12}$-PCDDs	TeCDD	331.9368	333.9339	
		PeCDD	365.8978	367.8949	
		HxCDD	401.8559	403.8530	
		HpCDD		435.8169	437.8140
		OCDD		469.7779	471.7750
	$^{13}C_{12}$-PCDFs	TeCDF	315.9419	317.9389	
		PeCDF		351.9000	353.8970
		HxCDF		385.8610	387.8580
		HpCDF		419.8220	421.8191
		OCDF		453.7830	455.7801
	$^{13}C_{12}$-Co-PCBs	TeCB	301.9626	303.9597	
		PeCB	335.9237	337.9207	
		HxCB	369.8847	371.8817	
		HpCB	403.8457	405.8428	
Calibration mass standard PFK			330.9792	(Lock mass)	

* The following were used as recovery standards : 1,2,3,4 -TeCDD, 1,2,3,4 - TeCDF, PCB#70 (TeCB) and PCB#111 (PeCB)

Table 4. Detection Limits of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in Salmon (wet weight)

PCDDs, PCDFs	TeCDD/TeCDF, PeCDD/PeCDF, HxCDD/HxCDF, HpCDD/HpCDF	0.01 pg/g
	OCDD/OCDF	0.02 pg/g
Co-PCBs		0.01 pg/g

のと考えられる．サイエンスの報告例でも，各生産地で用いられている養殖用の餌の分析も行い，養殖サケ類中のダイオキシン類の汚染源は養殖用の餌であることを指摘している．以上の点から，養殖サケの産地によるダイオキシン類残留レベルの差異は，使用される餌中のダイオキシン類濃度の違いによるものと推察された．今回の調査で最高値であった 5.2 pg TEQ/g を喫食した場合，体重 50 kg の成人がおよそ 40 g 以上を摂取すると，ダイオキシン類の耐容一日摂取量（Tolerable Daily Intake : TDI）4 pg TEQ/kg/day[8] を上回ることになる．しかし，TDI は一生涯摂取し続けることを前提として算出された値であり，一時的にこれを超える量のダイオキシン類を摂取しても何ら問題はない．我々の調査では，東京都内における平均的なダイオキシン類摂取量は 1.5 pg TEQ/kg/day 程度であることがわかっており[9]，偏食を避け，バランスの良い食生活を心掛けることがむしろ重要である．

２．PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs 濃度比

ダイオキシン類濃度に占める割合は Co-PCBs が極めて高く，養殖の 4 試料はダイオキシン類の 80％以上を Co-PCBs が占めていた．一方，天然の米国産紅ザケは養殖の試料に比べて Co-PCBs の占める割合がやや低く，約 70％であった．東京湾産のスズキのデータにおける Co-PCBs の割合も 80％前後であり[7]，ほぼ養殖サケ類と同じ割合である．サイエンスの報告例のとおりに汚染源が養殖用の餌であったとすれば，このノルウエー産サーモントラウトの養殖で使用された飼料中に一定濃度の Co-PCBs が含まれていたものと考えられ，約 2 年の養殖期間中にサケの脂肪組織中に生体濃縮され，残留した可能性が高い．

Table 5. TEQ Concentration of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in Salmons（pg TEQ/g wet weight）

sample No.	breed	PCDDs	PCDFs	Total (PCDDs＋PCDFs)	Co-PCBs	Total TEQ	growing country	type
1	coho salmon	0.00071	0.029	0.030	0.35	0.38	Chile	farmed
2	salmon trout	0.34	0.45	0.79	4.4	5.2	Norway	farmed
3	king salmon	0.16	0.13	0.29	1.03	1.3	Canada	farmed
4	king salmon	0.020	0.010	0.030	0.47	0.50	New Zealand	farmed
5	sockeye salmon	0.084	0.20	0.28	0.67	0.95	U.S.A.	native

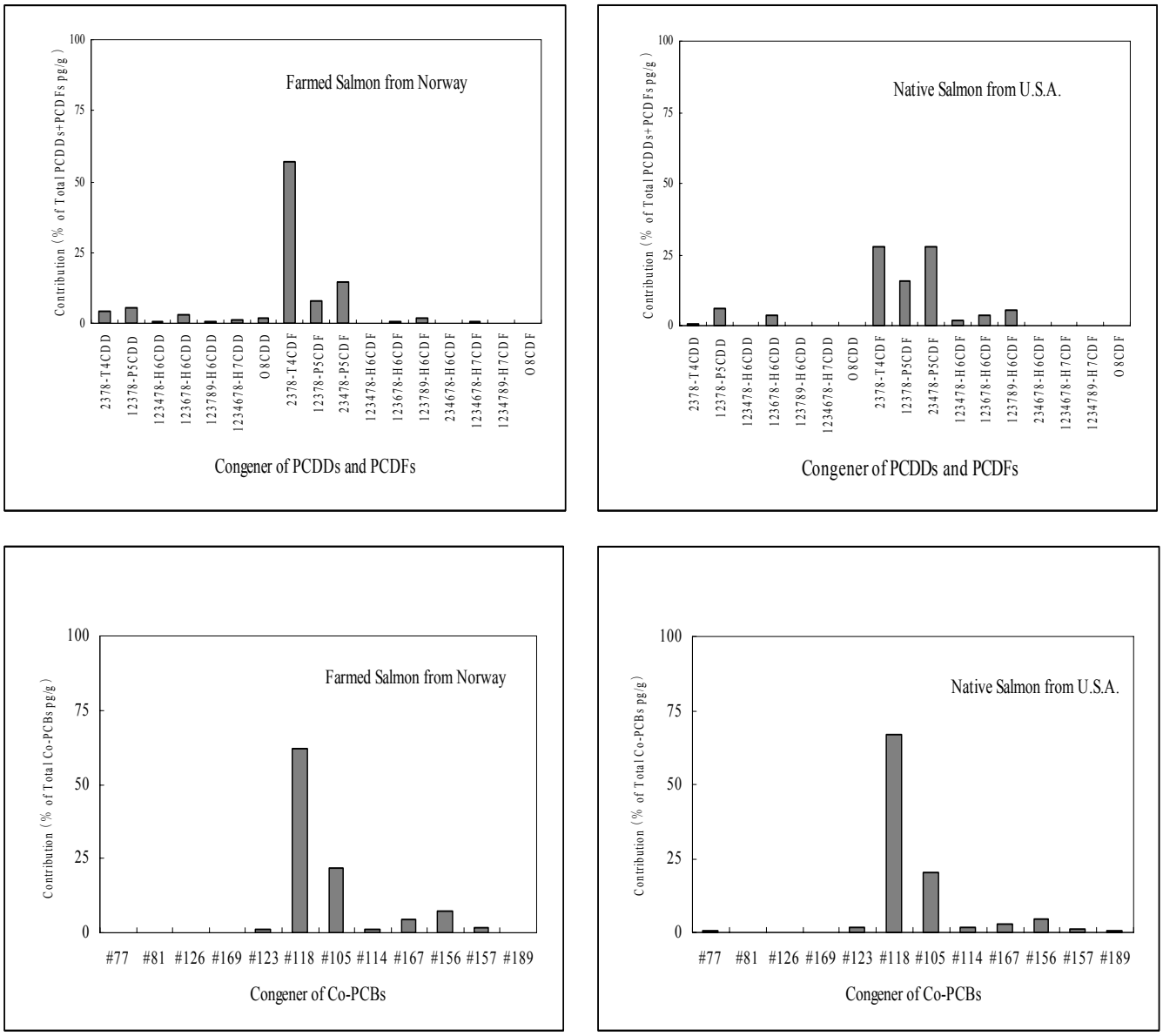

Fig. 2. Congener Specific Contributions of PCDDs+PCDFs and Co-PCBs

３．異性体組成比

ノルウエー産の養殖サーモントラウトと米国産の天然紅ザケにおける PCDDs，PCDFs 及び Co-PCBs の異性体組成比を Fig. 2 に示した．この図は，PCDDs+PCDFs の測定対象異性体 17 種の実測濃度合計値（pg/g）に対する PCDDs 及び PCDFs 各異性体の構成比（%）と，Co-PCBs の測定対象異性体 12 種の実測濃度合計値（pg/g）に対する Co-PCBs 各異性体の構成比（%）を棒グラフで表したものである．養殖サケ 3 試料はいずれもノルウエー産と同様の異性体組成比を示したが，養殖サケ類と天然紅ザケを比較すると，PCDDs と PCDFs で異性体組成が異なっており，特に PCDFs では天然紅ザケで 5 塩素化及び 6 塩素化の PCDFs の組成比が養殖サケ類に比べて高かった．前述のように，天然のサケ類の場合ダイオキシン類の曝露経路が養殖のサケ類に比べて複雑であり，実際の採取地が不明なため汚染源の特定はできないものの，複数の汚染源の関与が疑われた．一方，

Co-PCBs はいずれの試料においてもほぼ同様の異性体組成比を示し，モノオルト体である #118＞#105＞#156＞#167＞#157 の順に高値であった．桑原らは北欧産キングサーモン中の PCB 209 全異性体を測定し，詳細な解析を行っている[10]．その中で，PCB は 4 及び 4’ のパラ位が塩素置換し，オルト位に塩素置換基を持たないか，一つだけ持つノンオルト，モノオルト体の Co-PCBs が高い生物蓄積性を示すことが示されている[10]．今回測定対象とした Co-PCBs の異性体組成比はこの桑原らの報告と一致している．さらに，これらの Co-PCBs の濃度比は代表的な工業用 PCB である Kanechlor （KC-500, KC-600）の組成比とほぼ同じであった[10, 11]．すなわち，今回測定したサケ類中に残留する Co-PCBs の根本的な汚染源はこれら工業用 PCB であると推察される．

PCB は電気機器の絶縁油，熱交換器の熱媒体，ノンカーボン紙など様々な用途で用いられた．世界的にも 1970 年代前半には生産が禁止されたが，それまでに先進諸国及び旧社会主義国を中心におよそ 120 万トンが生産された．生産は禁止されたが，PCB 製品を含む廃棄物の分解処理は著しく遅れており，現在も大量の PCB 製品が処理をされずにそのまま放置されている．こうした状況を鑑み，我が国では 2001 年に PCB 特別措置法が制定され，ようやく PCB による環境汚染対策が本格化したところである．分析技術の向上に伴い，PCB を構成する 209 種の全異性体の個別分析も近年ようやく行われるようになってきたが，魚種別の詳細なデータはまだまだ乏しい．PCB 対策を進める上で，詳細な異性体組成の解析は不可欠であり，今日的課題の一つである．

今後，サケ類だけでなく，マグロ，ウナギ，エビ等，海外で養殖され日本に輸入される養殖魚はますます増加するものと考えられる．養殖魚は管理された環境で飼育されているものの，化学物質に汚染された飼料を用いることにより，均一な高濃度汚染を引き起こす危険性を常に抱えている．それが，監視が十分に行き届かない海外ではなおさらである．これらの問題の対策には汚染の少ない飼料を用いることが第一であるが，常に輸入魚介類のモニタリングを行い，その結果をふまえ産地を厳選することも有効であろう．今後も天然魚介類を含めさらに詳細な分析と継続的な調査を実施していく事が重要であると考える．

ま と め

近年輸入量が増加している輸入サケ類を対象として，ダイオキシン類の残留レベルについて調査を実施した．その結果，ダイオキシン類濃度は 0.38～5.2 pg TEQ/g wet weight であった．産地による濃度差が見られたが，その残留レベルは東京湾産のスズキとほぼ同程度であり，通常の摂取では問題のないレベルであると考えられた．

養殖サケ類への曝露経路は主に養殖用の餌と考えられ，試料中のダイオキシン類の残留レベルの差異は餌に残留する Co-PCBs 量の差に起因するものと推察された．今後も養殖魚の輸入量は増加が見込まれており，継続的かつ詳細な調査が望まれるとともに，Co-PCBs の汚染源である廃棄 PCB 製品の適正な処理を進めることが急務である．

（本調査は平成 16 年度先行調査として，食品監視指導課輸入食品監視係が計画，立案したものである）

文　　献

1) 独立行政法人　さけ・ます資源管理センター：さけ・ます流通情報・輸入情報，http://www.salmon.affrc.go.jp/zousyoku/ryutu/ryutu.htm
2) 農林水産省　国際部国際政策課：農林水産物輸出入概況　2004. http://www.maff.go.jp/toukei/sokuhou/data/yusyutugai2004/yusyutugai2004.pdf
3) Hites, R.A., Foran, J.A., Carpenter, D.O., *et al.*：*SCIENCE,* **303,** 226-229, 2004.
4) 農林水産省経済局統計情報部編：平成 10 年漁業・養殖業生産統計年報, 2000,（財）農林統計協会，東京.
5) 厚生省生活衛生局：食品中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法暫定ガイドライン, 1999 年 10 月.
6) Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A.T.C., *et al.*：*Environ. Health Perspect.,* **106,** 775-792, 1998.
7) 東京都福祉保健局報道発表資料：平成 17 年度第 1 回化学物質保健対策分科会評価結果, http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/2004/09/60e91201.htm
8) 厚生労働省ダイオキシンの健康影響評価に関するワーキンググループ：ダイオキシンの健康影響評価に関するワーキンググループ報告書, 2002 年 6 月 26 日.
9) 牛尾房雄，菊谷典久，齊東由紀，他：東京衛研年報, **53,** 87-94, 2002.
10) 桑原克義，小西良昌，堀伸二郎：大阪府立公衛研所報, **40,** 67-92, 2002.
11) Kim, K.S., Hirai, Y., Kato, M., *et al.*：*Chemosphere,* **55,** 539-553, 2004.