

東京湾産魚貝類の内分泌かく乱化学物質汚染調査 (1998年～2007年)

DDTとその代謝物, ベンゾフェノン及び可塑剤について

大貫 文^a, 斎藤 育江^a, 鈴木 俊也^a, 栗田 雅行^b

東京都では、環境中における内分泌かく乱化学物質の蓄積状況を把握することを目的に、東京湾産魚貝類中の化学物質濃度測定を継続的に実施している。本報では、調査を開始した1998年から2007年における、DDTとその代謝物、ベンゾフェノン及び可塑剤の結果を報告する。対象とした魚貝類は、東京湾内で捕獲されたスズキ、ボラ、コノシロ、マアナゴ、マコガレイ、ムラサキガイ及びアサリで、このうち毎年4～5種を調査した。可食部中の各物質濃度を分析した結果、対象とした魚貝類全てから p,p' -DDEが検出された。ベンゾフェノン、フタル酸エステル類及びアジピン酸ジ-2-エチルヘキシルは、全試料で定量下限値未満であった。DDTの検出率は魚貝類によって差が見られ、ボラ及びマアナゴは70%以上、スズキは約50%、アサリ及びマコガレイは2%以下であった。DDT及び代謝物の総和については、経年による濃度変動はほとんど見られなかった。魚貝類による濃度差は見られ、マアナゴ、ボラ、スズキ及びコノシロで比較的高濃度であった。以上の結果から、DDTが第一種特定化学物質に指定されてから26年が経過した2007年においても、DDTが環境中に存在していることが確認された。

キーワード: 内分泌かく乱化学物質, DDT, ベンゾフェノン, フタル酸エステル類, アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル, 東京湾, スズキ, ボラ, マアナゴ, アサリ

はじめに

東京湾は、東京都、千葉県及び神奈川県に囲まれ、内湾の大きさは南北50 km, 東西10～30 km, 湾口部の距離は最短で10 km以下の閉鎖性の高い海域である¹⁾。湾内には荒川、多摩川、江戸川等多くの河川が流入しており、都市や工業地帯から排出された様々な物質が流れ込んでいる。底泥は化学物質が吸着し易いシルト・粘土を主体としており、流入した化学物質が湾内に蓄積され易い環境である²⁾。

東京湾では現在も漁業が営まれ、江戸前の魚として流通している他、都民が釣りや潮干狩り等のレジャーを通じて、湾内の魚貝類を摂食する機会は少なくない。

東京都は、東京内湾に生息する魚貝類を対象とし、環境中における化学物質の蓄積状況を把握・監視するための実態調査を1998年より実施している。対象の化学物質は、有機塩素系化合物、有機スズ化合物、可塑剤等の内分泌かく乱作用を有すると疑われている化学物質で、そのなかには難分解性、高蓄積性及び長期毒性等を有する第一種特定化学物質も含まれている。

本報では、1998年から2007年までの10年間における、DDTとその代謝物、ベンゾフェノン (BP) 及び可塑剤の調査結果について報告する。

実験方法

1. 試料

魚類は、東京湾内で捕獲されたスズキ、ボラ、コノシロ、

マアナゴ及びマコガレイ、貝類は、潮干狩り場で捕獲されたムラサキガイ及びアサリを対象とした (Fig. 1)。各試料の捕獲場所は、魚類については1998～2001年は1～5、2002～2007年は2、4及び6、貝類については1998～2001年は1～5、2002年は2、2003年及び2004年は5、7及び8、2005年及び2006年は5及び7、2007年は5で行った。各採取場所で捕獲された魚貝類は2～3群に分けられ、この1群を1検体とした。各年の検体数をTable 1に示した。



Fig. 1. Catching Points of Fish and Shellfish in Tokyo Bay

1, estuary of Arakawa River. 2, estuary of Sumida River. 3, east of Chuo Bohatei. 4, west of Chuo Bohatei (north of Jounanjima). 5, estuary of Tama River. 6, north of Haneda Airport. 7, Sanmai-su. 8, Umi no koen.

^a 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部環境衛生研究科
169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^b 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

Table 1. Number of the Samples

| | Sea Bass | Striped Mullet | Gizzard Shad | Conger | Flounder | Mussel | Asari Clam |
|-------|----------|----------------|--------------|--------|----------|--------|------------|
| 1998 | 10 | 10 | 10 | - | - | 10 | - |
| 1999 | 10 | 10 | 10 | - | - | 10 | - |
| 2000 | 10 | 10 | 10 | - | - | 10 | - |
| 2001 | 10 | 10 | 10 | - | - | 10 | - |
| 2002 | 8 | 8 | - | 8 | 8 | 2 | - |
| 2003 | 8 | 8 | - | 8 | 8 | - | 6 |
| 2004 | 8 | 8 | - | 8 | 8 | - | 6 |
| 2005 | 8 | 8 | - | 8 | 8 | - | 6 |
| 2006 | 8 | 8 | - | 8 | 8 | - | 6 |
| 2007 | 8 | 8 | - | 8 | 8 | - | 3 |
| Total | 88 | 88 | 40 | 48 | 48 | 42 | 27 |

2. 調査対象化学物質

DDT (*o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT), DDE (*o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE), DDD (*o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD), BP, フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP), フタル酸ブチルベンジル(BBP), フタル酸ジ-n-ブチル (DnBP), フタル酸ジシクロヘキシル (DCHP), フタル酸ジエチル (DEP), アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHA) を調査対象とした。なお, フタル酸エステル類は 1998~2000 年, BP は 1999 年から, DEHA は 2001 年から調査対象とした。

3. 器具及び試薬

粗脂肪測定に使用する器具を除き, 全ての器具は使用前にアセトン洗浄を行った。

粗脂肪測定に使用する水を除き, 水(超純水)及び2%食塩水はヘキサンで3回以上洗浄して使用した。

塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは500°Cで4時間加熱して使用した。フロリジルPR (60-100メッシュ)は130°Cで16時間以上加熱活性化し, デシケータ中で1時間放冷したものを用いた。

サロゲート溶液は, 調査対象化学物質に対応させ, *p,p'*-DDT-¹³C₁₂, DEHP-d₄, DnBP-d₄, BP-d₁₀及びDEHA-d₈を含む混合溶液を調製した。

ガスクロマトグラフ/質量分析法 (GC/MS) 用標準液は, DDT類 (DDT, DDD及びDDE) 6種を含む混合標準溶液及びBP, フタル酸エステル類及びDEHAを含む混合標準溶液を調製した。

4. 分析方法

試料の前処理, フロリジルカラムクロマトグラフィー及び粗脂肪の測定は, 環境庁で定めた分析法³⁾に準じて行った。詳細な操作法を以下に示す。

1) 試料の前処理

魚類については可食部を, 貝類については殻を除いた部位を細かく刻み, 均一化したものを試料とした。

試料30 gまたは水20 mL (ブランク) に, サロゲート溶液, アセトン30 mL, ヘキサン60 mLを加えホモジナイズした後, 2,500 rpm, 5分間遠心分離し, 上層 (ヘキサン

層) を別容器に移した。残渣にアセトン及びヘキサンを加え抽出操作を繰り返した後, 合わせた上層を分液ロートに移した。これに水90 mLを加えゆるやかに混合し, 静置後, 下層 (水層) を除いた。水洗を繰り返し, 上層に無水硫酸ナトリウムを加えた。静置後, ガラスろ過器にてろ過し, ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮液を6 mLにメスアップし, 分液ロートに移した後, ヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加え, 2,500 rpm, 5分間振とうし, 静置後, 下層 (アセトニトリル層) を別の分液ロートに移した。上層にヘキサン飽和アセトニトリルを加え分配操作を繰り返した。合わせた下層に水3 mLを加え, 1分間振とうした。静置後, 下層 (アセトニトリル及び水層) を分液ロートに移し, 2%食塩水250 mL及びヘキサン30 mLを加え, 1分間振とう後, 静置した。下層 (食塩水及びアセトニトリル層) を別の分液ロートに移し, ヘキサン30 mLを加え, 1分間振とう, 静置後, 下層を除いた。合わせた上層に水20 mLを加え, 1分間振とう, 静置後, 下層 (水層) を除いた。水洗を繰り返し, 上層に無水硫酸ナトリウムを投入した。静置後, ガラスろ過器にてろ過し, ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮し, 30 mLにメスアップした。これをフロリジルカラムクロマトグラフィー用の試料溶液とした。

2) フロリジルカラムクロマトグラフィー

(1) DDT類 クロマトグラフ管に活性化フロリジル10 gを充填後, 無水硫酸ナトリウム約5 gを重層し, ヘキサン100 mLで洗浄した。試料溶液10 mLを負荷し, 4%エーテル/ヘキサンで溶出した。溶出液にフルオランテン-d₁₀ (0.5 µg/mL) を0.5 mL添加, ロータリーエバポレーター及び窒素ガス気流下で0.5 mLに濃縮し, これをGC/MS用試料とした。

(2) BP, フタル酸エステル類及びDEHA クロマトグラフ管に活性化フロリジル5 gを充填後, 無水硫酸ナトリウム約5 gを重層し, エーテル50 mL及びヘキサン50 mLで洗浄した。試料溶液10 mLを負荷し, 1%アセトニトリル/ヘキサンで溶出した。溶出液にフルオランテン-d₁₀を0.5 mL添加, ロータリーエバポレーター及び窒素ガス気流下で0.5 mLに濃縮し, これをGC/MS用試料とした。

なお, フタル酸エステル類のみを測定対象とした場合には (1998年), 試料溶液を負荷した後, 4%エーテル/ヘキサン50 mLを流し, この溶出液を捨て, 30%エーテル/ヘキサンで溶出し, これにフルオランテン-d₁₀を添加, 濃縮し, GC/MS用試料とした。

展開溶媒 (4%エーテル/ヘキサン, 1%アセトニトリル/ヘキサン及び30%エーテル/ヘキサン) の容量については, 毎年, 使用する活性化フロリジルによる予備実験を行い, 回収率97%以上の対象化学物質を溶出し, かつ, GC/MSによるクロマトグラムにおいて脂肪分の溶出による妨害ピークの影響が少ない容量とした。

3) GC/MSの分析条件

(1) DDT類 カラムはUltra-1 (12.5 m×0.2 mm i.d., 膜厚

1 μm , アジレント・テクノロジー), カラム温度は70°C (2 min) -20°C/min-140°C -5°C/min-180°C -10°C/min-250°C (4.5 min), 注入口温度は250°C, キャリヤーガスはヘリウム (70 kPa), 注入量は2 μL , イオン源温度は250°C, 検出法はSIM法とし, 試料重量 (湿重量) 当たりの物質濃度 ($\mu\text{g/g}$) を算出した. 各物質の定量用イオンは, DDT及びDDDは $m/z=235$, DDEは $m/z=246$, p,p' -DDT- $^{13}\text{C}_{12}$ は $m/z=247$, フルオランテン- d_{10} は $m/z=212$ とした. 定量下限値は, いずれも0.001 $\mu\text{g/g}$ とした.

(2) BP, フタル酸エステル類及びDEHA カラムはUltra-1 (12.5 m \times 0.2 mm i.d., 膜厚1 μm), カラム温度は140°C (2 min) -20°C/min-200°C-10°C/min-270°C (5 min), 注入口温度は280°C, キャリヤーガスはヘリウム (70 kPa), 注入量は2 μL , イオン源温度は250°C, 検出法はSIM法とした. 各物質の定量用イオンは, BPは $m/z=182$, フタル酸エステル類は $m/z=149$, DEHAは $m/z=129$, DEHP- d_4 及びDnBP- d_4 は $m/z=153$, BP- d_{10} は $m/z=192$, DEHA- d_8 は $m/z=137$, フルオランテン- d_{10} は $m/z=212$ とした. 定量下限値は, BPは0.001 $\mu\text{g/g}$ (1998~2001年は0.005 $\mu\text{g/g}$), DEHP及びDnBPは0.1 $\mu\text{g/g}$, BBP, DCHP及びDEPは0.005 $\mu\text{g/g}$, DEHAは0.01 $\mu\text{g/g}$ (2001年は0.05 $\mu\text{g/g}$) とした.

4) 粗脂肪の測定

均一化した試料5 gにクロロホルム20 mL, メタノール40 mLを加えホモジナイズした後, さらにクロロホルム20 mLを加え, 再度ホモジナイズした. ガラスろ過器でろ過し, 残渣にクロロホルム/メタノール (1:1) 80 mLを加え, ホモジナイズを行った. 合わせたろ液を分液ロートに移し, 水60 mLを加え振とうし, 下層 (クロロホルム層) に無水硫酸ナトリウムを投入した. ロータリーエバポレーター及び五酸化リンデシケーター中で乾固させた後, 残渣を秤量し, 試料重量に対する脂肪重量 (%) を求めた.

結果及び考察

1998年から2007年における, 魚貝類中のDDT, DDE及びDDD濃度の最大値, 最小値, 平均値及び検出率をTable 2に示す. 平均値の算出の際には, 定量下限値未満 (NDと表記) には定量下限値の1/2を代入した. なお, BP, フタル酸エステル類及びDEHAは全試料で定量下限値未満であった.

1. 各魚貝類中の DDT 類について

1) スズキ (Sea Bass)

1998年から調査を実施した結果, DDTについては, o,p' -DDTが1998年に, p,p' -DDTが1998~2005年及び2007年に検出され, 2003年における p,p' -DDTの検出率は100%であった.

DDTの代謝物については, o,p' -DDE, p,p' -DDE及び p,p' -DDDの検出率が高く, p,p' -DDEは毎年100%, p,p' -DDDは1998~2004年で100%, 2005~2007年では75%以上であった. p,p' -DDEは他物質と比べて平均濃度が高く, 総DDT

類 (DDT, DDE及びDDDの総和) における p,p' -DDEの濃度割合は56~67%で, 検出されたDDT類の半分以上を占めた.

2) ボラ (Striped Mullet)

1998年から調査を実施した結果, DDT については, o,p' -DDTが1999年, 2001~2003年, 2006年及び2007年に, p,p' -DDTが毎年検出され, 2007年における p,p' -DDTの検出率は100%であった. 平均濃度について, 2001年の o,p' -DDTが0.005 $\mu\text{g/g}$, p,p' -DDTが0.036 $\mu\text{g/g}$ で, 他年に比べて高濃度であった. これは2001年に調査した10検体のうち1検体の o,p' -DDT濃度が0.044 $\mu\text{g/g}$, p,p' -DDT濃度が0.320 $\mu\text{g/g}$ と比較的高く, そのため平均値が高くなった. DDT 原体における異性体の割合は, p,p' -DDTが約8割と考えられており³⁾, 高濃度を検出した検体中濃度もその比率に類似していたことから, 当該検体が何らかの原因でDDT 原体に汚染されたと考えられた.

DDE 及び DDD については, o,p' -DDE, p,p' -DDE 及び p,p' -DDD の検出率が高く, p,p' -DDE は毎年 100%, p,p' -DDD は毎年 75%以上であった. p,p' -DDE は他物質と比べて平均濃度が高く, 総 DDT 類における p,p' -DDE の濃度割合は 2001 年を除き 41~69%であった. 2001 年については, 前述の DDT に加え p,p' -DDD 濃度の平均値も高く (0.011 $\mu\text{g/g}$), そのため p,p' -DDE の濃度割合は 15%未満と低かった.

3) コノシロ (Gizzard Shad)

1998~2001年まで調査を実施した結果, DDT については, p,p' -DDTが1998年に検出され, 検出率は100%であった. DDE 及び DDD については, p,p' -DDE 及び p,p' -DDD が検出され, p,p' -DDE は毎年, p,p' -DDD は1998年の検出率が100%であった. p,p' -DDE は他物質と比べて平均濃度が高く, 総 DDT 類における濃度割合は 70~79%と高かった.

4) マアナゴ (Conger)

2002年から調査を実施した結果, DDT については, p,p' -DDTが毎年検出され, 2004~2006年における検出率は100%であった. DDE 及び DDD については, o,p' -DDE, p,p' -DDE 及び p,p' -DDD の検出率が高く, p,p' -DDE は毎年, p,p' -DDD は2003~2007年で100%であった. p,p' -DDE は他物質と比べて平均濃度が高く, 総 DDT 類における p,p' -DDE の濃度割合は 63~75%であった.

5) マコガレイ (Flounder)

2002年から調査を実施した結果, DDT については, p,p' -DDTが2005年に1検体から検出された.

DDE 及び DDD については, p,p' -DDE の検出率が毎年100%で, 総 DDT 類における p,p' -DDE の濃度割合は 57~72%であった.

6) ムラサキガイ (Mussel)

1998~2002年に調査を実施した結果, DDT については, p,p' -DDTが1998年に検出され, 検出率は90%であった.

DDE 及び DDD については, o,p' -DDE 及び p,p' -DDE の

Table 2-1. Concentrations of DDTs and the Detection Rate in Fish and Shellfish caught in Tokyo Bay

| Sea Bass | <i>o,p'</i> -DDT | | | <i>p,p'</i> -DDT | | | <i>o,p'</i> -DDE | | | <i>p,p'</i> -DDE | | | <i>o,p'</i> -DDD | | | <i>p,p'</i> -DDD | | | | | | |
|----------|------------------|------|------|------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|------------------|------|-------|------------------|-------|------|------------------|------|------|-------|-------|-------|-----|
| | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | | | | |
| 1998 | 0.003 | ND | ND | 0.011 | ND | 0.003 | 80 | 0.003 | ND | 0.002 | 70 | 0.023 | 0.006 | 0.012 | 100 | 0.002 | ND | ND | 0.008 | 0.002 | 0.004 | 100 |
| 1999 | ND | ND | ND | 0.008 | ND | 0.002 | 50 | 0.004 | ND | 0.002 | 90 | 0.028 | 0.008 | 0.014 | 100 | 0.002 | ND | ND | 0.008 | 0.003 | 0.006 | 100 |
| 2000 | ND | ND | ND | 0.003 | ND | ND | 10 | 0.002 | ND | 0.001 | 60 | 0.018 | 0.005 | 0.010 | 100 | ND | ND | ND | 0.006 | 0.002 | 0.003 | 100 |
| 2001 | ND | ND | ND | 0.001 | ND | ND | 30 | 0.003 | ND | 0.002 | 80 | 0.022 | 0.006 | 0.012 | 100 | ND | ND | ND | 0.004 | 0.001 | 0.003 | 100 |
| 2002 | ND | ND | ND | 0.005 | ND | 0.001 | 25 | 0.004 | 0.002 | 0.003 | 100 | 0.021 | 0.009 | 0.013 | 100 | ND | ND | ND | 0.004 | 0.002 | 0.003 | 100 |
| 2003 | ND | ND | ND | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 100 | 0.004 | ND | 0.002 | 75 | 0.025 | 0.006 | 0.014 | 100 | 0.001 | ND | ND | 0.007 | 0.002 | 0.005 | 100 |
| 2004 | ND | ND | ND | 0.003 | ND | 0.002 | 88 | 0.007 | ND | 0.002 | 75 | 0.042 | 0.005 | 0.013 | 100 | 0.001 | ND | ND | 0.006 | 0.002 | 0.004 | 100 |
| 2005 | ND | ND | ND | 0.002 | ND | 0.001 | 63 | 0.004 | 0.001 | 0.002 | 100 | 0.019 | 0.006 | 0.011 | 100 | ND | ND | ND | 0.003 | ND | 0.002 | 88 |
| 2006 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | 0.002 | ND | ND | 50 | 0.007 | 0.005 | 0.006 | 100 | ND | ND | ND | 0.002 | ND | 0.001 | 75 |
| 2007 | ND | ND | ND | 0.001 | ND | ND | 75 | 0.002 | ND | ND | 25 | 0.009 | 0.004 | 0.007 | 100 | ND | ND | ND | 0.003 | ND | 0.002 | 88 |

| Striped Mullet | <i>o,p'</i> -DDT | | | <i>p,p'</i> -DDT | | | <i>o,p'</i> -DDE | | | <i>p,p'</i> -DDE | | | <i>o,p'</i> -DDD | | | <i>p,p'</i> -DDD | | | | | | |
|----------------|------------------|------|-------|------------------|-------|-------|------------------|-------|-------|------------------|------|-------|------------------|-------|------|------------------|------|------|-------|-------|-------|-----|
| | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | | | | |
| 1998 | ND | ND | ND | 0.005 | ND | 0.002 | 70 | 0.004 | ND | 0.002 | 70 | 0.026 | 0.005 | 0.012 | 100 | 0.001 | ND | ND | 0.005 | 0.001 | 0.003 | 100 |
| 1999 | 0.001 | ND | ND | 0.003 | ND | 0.002 | 90 | 0.005 | ND | 0.002 | 70 | 0.012 | 0.003 | 0.008 | 100 | ND | ND | ND | 0.006 | ND | 0.004 | 90 |
| 2000 | ND | ND | ND | 0.003 | ND | 0.001 | 50 | 0.009 | 0.001 | 0.003 | 100 | 0.047 | 0.010 | 0.019 | 100 | ND | ND | ND | 0.006 | 0.002 | 0.003 | 100 |
| 2001 | 0.044 | ND | 0.005 | 0.320 | ND | 0.036 | 70 | 0.006 | ND | 0.001 | 50 | 0.022 | 0.003 | 0.009 | 100 | 0.004 | ND | ND | 0.083 | 0.002 | 0.011 | 100 |
| 2002 | 0.002 | ND | ND | 0.009 | ND | 0.002 | 88 | 0.002 | ND | ND | 13 | 0.023 | 0.003 | 0.007 | 100 | 0.001 | ND | ND | 0.010 | ND | 0.003 | 75 |
| 2003 | 0.002 | ND | ND | 0.006 | ND | 0.003 | 88 | 0.002 | ND | ND | 63 | 0.019 | 0.004 | 0.012 | 100 | 0.001 | ND | ND | 0.007 | 0.002 | 0.005 | 100 |
| 2004 | ND | ND | ND | 0.004 | ND | 0.002 | 75 | 0.004 | ND | 0.002 | 75 | 0.022 | 0.006 | 0.013 | 100 | ND | ND | ND | 0.008 | 0.001 | 0.004 | 100 |
| 2005 | 0.001 | ND | ND | 0.005 | ND | 0.003 | 63 | 0.002 | ND | ND | 50 | 0.015 | 0.008 | 0.010 | 100 | ND | ND | ND | 0.006 | 0.001 | 0.003 | 100 |
| 2006 | 0.007 | ND | 0.001 | 0.011 | ND | 0.002 | 50 | 0.001 | ND | ND | 13 | 0.006 | 0.003 | 0.005 | 100 | 0.001 | ND | ND | 0.004 | ND | 0.002 | 75 |
| 2007 | ND | ND | ND | 0.006 | 0.001 | 0.002 | 100 | 0.005 | 0.001 | 0.002 | 100 | 0.024 | 0.008 | 0.013 | 100 | ND | ND | ND | 0.004 | 0.002 | 0.003 | 100 |

| Gizzard Shad | <i>o,p'</i> -DDT | | | <i>p,p'</i> -DDT | | | <i>o,p'</i> -DDE | | | <i>p,p'</i> -DDE | | | <i>o,p'</i> -DDD | | | <i>p,p'</i> -DDD | | | | | | |
|--------------|------------------|------|------|------------------|-------|-------|------------------|------|------|------------------|------|-------|------------------|-------|------|------------------|------|------|-------|-------|-------|-----|
| | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | Max. | Min. | Ave. | | | | |
| 1998 | ND | ND | ND | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 100 | ND | ND | ND | 0 | 0.027 | 0.010 | 0.015 | 100 | ND | ND | ND | 0.003 | 0.001 | 0.002 | 100 |
| 1999 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | ND | ND | ND | 0 | 0.013 | 0.008 | 0.011 | 100 | ND | ND | ND | 0.002 | ND | 0.001 | 60 |
| 2000 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | ND | ND | ND | 0 | 0.012 | 0.003 | 0.007 | 100 | ND | ND | ND | 0.002 | ND | ND | 40 |
| 2001 | ND | ND | ND | ND | ND | ND | 0 | ND | ND | ND | 0 | 0.012 | 0.008 | 0.011 | 100 | ND | ND | ND | 0.001 | ND | ND | 70 |

Max=maximum, Min.=minimum, Ave.=average, Det.=Detection Rate, ND=Not Detected (<0.001 µg/g)

検出率が高く、*p,p'*-DDE は毎年 100%の検出率であった。

7) アサリ (Asari Clam)

2003~2007年に調査を実施した結果、DDTは検出されなかった。DDE及びDDDについては、*p,p'*-DDEが2003年に1検体から検出された。

2. 総 DDT 類の濃度変動について

各年における総 DDT 類の平均濃度の推移を Fig. 2 に示す。総 DDT 類の算出の際には、定量下限値未満には定量下限値の 1/2 を代入した。

ボラを除く魚貝類の総 DDT 類濃度は、毎年ほぼ同レベルで推移していた。ボラについては、2001 年の平均濃度が突出して高かったが、これは前述した通り、*p,p'*-DDT を 0.320 $\mu\text{g/g}$ 検出した検体が 1 検体あったためであり、それ以外では 0.03 $\mu\text{g/g}$ 未満で推移しており、濃度変動の差は小さいと考えられた。

3. DDT と代謝物の魚種別比較

各魚貝類の DDT 及び代謝物濃度と検出率を Table 3 に示す。DDT 類の濃度は、調査期間に得られた全試料濃度 (n=27~88) の中央値で、定量下限値未満には定量下限値の 1/2 を代入した。DDT 濃度について、スズキ、ボラ及びマアナゴは同程度 (0.002~0.003 $\mu\text{g/g}$)、代謝物濃度はこの 3 魚種とコノシロで比較的高かった (0.013~0.018

$\mu\text{g/g}$)。アサリを除く全ての魚貝類で DDT より代謝物の濃度が高く、スズキは 7.5 倍、ボラは 5.3 倍、マアナゴは 6 倍高かった。

検出率について、DDT は魚貝類で差が見られ、ボラ及びマアナゴで 70%以上の検体から検出された。一方、アサリ及びマコガレイは 2%以下であった。その他、スズキは約 50%、コノシロ及びムラサキガイは 20%程度の検体から検出された。代謝物については、アサリは約 4%、それ以外の魚貝類は 100%の検体から検出された。

4. 粗脂肪濃度と総 DDT 類濃度の魚種別比較

粗脂肪濃度と総 DDT 類濃度の関係を Fig. 3 に示す。各濃度は、調査期間に得られた全試料濃度 (n=27~88) の中央値で、定量下限値未満には定量下限値の 1/2 を代入した。

粗脂肪濃度が最も高かったマアナゴ (9.6%) は総 DDT 類濃度が最も高かった (0.021 $\mu\text{g/g}$)。これは、DDT 類の脂溶性が高く、脂肪組織に蓄積され易いためと考えられ、コノシロ、ムラサキガイ、マコガレイ及びアサリについても、粗脂肪濃度が高い魚貝類は総 DDT 類が高濃度に、低いものは低濃度になる傾向が見られた。

スズキ (2.4%) 及びボラ (4.2%) については、粗脂肪濃度はコノシロ (6.0%) よりも低かったが、総 DDT 類濃度は高かった。このことから、DDT類濃度が高くなるの

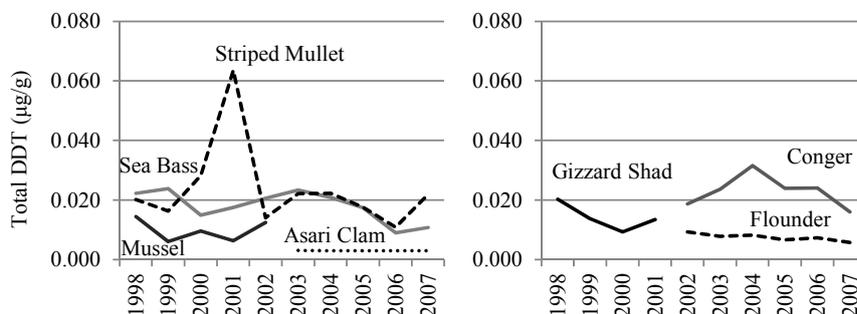


Fig. 2. Concentrations of Total DDT

Total DDT is Sum of DDT isomers and its metabolites.

Table 3. DDT and its Metabolites in Fish and Shellfish caught in Tokyo Bay from 1998 to 2007

| | No. of Samples | Detection Rate (%) | | Median ($\mu\text{g/g}$) | |
|----------------|----------------|--------------------|---------|----------------------------|---------|
| | | DDT | DDE+DDD | DDT | DDE+DDD |
| Sea Bass | 88 | 51 | 100 | 0.002 | 0.015 |
| Striped Mullet | 88 | 74 | 100 | 0.003 | 0.016 |
| Gizzard Shad | 40 | 25 | 100 | <0.001 | 0.013 |
| Conger | 48 | 71 | 100 | 0.003 | 0.018 |
| Flounder | 48 | 2 | 100 | <0.001 | 0.006 |
| Mussel | 42 | 21 | 100 | <0.001 | 0.007 |
| Asari Clam | 27 | 0 | 4 | <0.001 | <0.002 |

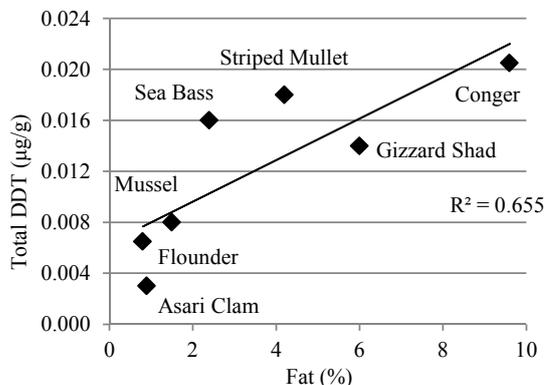


Fig. 3. Relation between Fat and Total DDT in Fish and Shellfish

Total DDT is Sum of DDT isomers and its metabolites.

は、それらが蓄積し易い脂肪組織が高濃度であること以外の要因があると考えられた。コノシロは主にプランクトンを摂食するが、スズキ及びボラは甲殻類、他魚類、堆積有機物及び底生の小動物を摂食することから⁴⁾、食物連鎖による生物濃縮が一因と考えられた。

ま と め

1998年から2007年における東京湾産魚貝類中のDDT類、BP及び可塑剤の濃度を調査した結果、対象とした魚貝類全てからDDT類のいずれかが検出された。特に*p,p'*-DDEをはじめとしたDDTの代謝物の検出率及び濃度が高かった。DDTの検出率は魚貝類によって差が見られ、ボラ及びマアナゴは70%以上、スズキは約50%、アサリ及びマコガレイは2%以下であった。総DDT類の濃度については、経年による変動はほとんど見られなかった。魚貝類による濃度差は見られ、マアナゴ、ボラ、スズキ及びコノシロで比較的高かった。これは粗脂肪濃度が高かったことその他、生物濃縮が要因と考えられた。

DDTが第一種特定化学物質に指定されたのは1981年であり、それから17~26年が経過した1998~2007年においても、マアナゴやボラ等からDDTが検出されていた。2001年には、明らかにDDT原体に汚染されたと考えられる検体が見られたことから、現在も継続して実態調査を実施している。

文 献

- 1) 藤田光一, 伊藤弘之, 小路剛志, 他: 国総研資料, 298, 2006.
- 2) 岡田知也: 国総研資料, 715, 2013.
- 3) 環境庁環境保健部保健調査室: 生物モニタリング調査マニュアル, 昭和62年5月.
- 4) 阿部宗明, 本間昭郎, 山本保彦, 安部義孝, 石原元, 加藤憲司, 真木長彰, 寺島裕晃, 中村啓美: 第2部解説, 現代おさかな事典, 初版, 83-1103, 1997年, 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京都.

Survey of Hormone-Disrupting Chemicals contained in Fish and Shellfish caught in Tokyo Bay (1998-2007)
– DDT and its Metabolites, Benzophenone and Plasticizer –

Aya ONUKI^a, Ikue SAITO^a, Toshinari SUZUKI^a and Masayuki KURITA^a

The concentrations of hormone-disrupting chemicals in fish and shellfish caught in Tokyo Bay were measured by the Tokyo Metropolitan Government in order to investigate the accumulation of these chemicals in the environment. The chemicals measured in the survey were DDT, DDT metabolites, benzophenone, and plasticizers. These analytes were measured in the edible parts of sea bass, striped mullets, gizzard shads, congers, flounders, mussels, and asari clams caught in Tokyo Bay. DDT metabolites were detected in all samples except for the asari clam. Benzophenone, phthalate ester, and bis(2-ethylhexyl)adipate were not detected in any of the samples. The detection rates of DDT in striped mullets and congers, sea bass, and flounders and asari clams were >70%, 51%, and <2%, respectively. The sum of the concentrations of DDT and its metabolites (total DDT) in congers, striped mullets, sea bass, and gizzard shads was higher than that of the other subject, and its change during the investigation period was small in all subjects. DDT is designated as a “Class I Specified Chemical Substance” in Japan and was detected in this survey approximately 25 years after this designation. These results suggest that monitoring of the concentration of hormone-disrupting chemicals such as DDT in biota is necessary.

Keywords: hormone-disrupting chemicals, DDT, benzophenone, phthalate ester, bis(2-ethylhexyl)adipate, tokyo bay, sea bass, striped mullet, conger, asari clam

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health, 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan