

## 東京湾産魚類中残留コプラナーポリ塩化ビフェニル濃度調査結果及び汚染源の推察

角田 徳子<sup>a</sup>, 大久保 智子<sup>a</sup>, 小西 浩之<sup>a</sup>, 守安 貴子<sup>b</sup>

東京都では、東京湾産魚介類中の残留ダイオキシン類濃度を継続的に調査している。過去の調査結果において、東京湾産の魚類中残留ダイオキシン類の毒性等量 (TEQ) に占めるコプラナーポリ塩化ビフェニル (Co-PCB) の割合は概ね7割以上で推移しており、平成29年度に調査を行ったボラ、スズキ、マアナゴ、マコガレイにおいても同様の傾向であった。平成29年度の魚類中残留Co-PCBの各異性体濃度を確認したところ、5塩化の化合物2,3',4,4'-PeCB (#118) が約70%、2,3,3',4,4'-PeCB (#105) が約20%と、2種の異性体で各魚種の総Co-PCB濃度の85%以上を占めていた。魚類採取地点による差異は無く、全地点で同様の割合であった。この割合は、PCB含有製品のCo-PCB異性体パターンと類似しており、東京湾産魚類中に残留しているCo-PCBは、過去に製造、使用されたPCB含有製品由来が主な汚染源であると推察した。Co-PCBなどのダイオキシン類は環境中に長期間残留することから、今後も引き続き魚介類の残留濃度を調査する必要がある。

キーワード：ダイオキシン類、Co-PCB、ボラ、スズキ、マアナゴ、マコガレイ

## はじめに

ダイオキシン類は、催奇性等の毒性<sup>1)</sup>を有する環境汚染物質で、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (以下PCDDと略す)、ポリ塩化ジベンゾフラン (以下PCDFと略す) 及びコプラナーポリ塩化ビフェニル (以下Co-PCBと略す) の総称である。それぞれに異性体が存在し、各異性体間で毒性が異なる。我が国では、耐容1日摂取量として4 pg-TEQ/kg・bw/dayの設定<sup>2)</sup>、平成12年度のダイオキシン類対策特別措置法の施行<sup>3)</sup>など、ダイオキシン類への対策が行われてきた。

Co-PCBは、ポリ塩化ビフェニル (以下PCBと略す) のうち、置換した塩素位置によって、2つのベンゼン環が同一平面上となる扁平構造をとる異性体である。この構造はPCDD及びPCDFと類似し、他のPCB異性体よりも強い毒性を示す。このことから、ダイオキシン類対策特別措置法では、Co-PCBをダイオキシン類と定義している。PCBは、熱安定性や高い電気絶縁性などの化学的性状から、高圧トランス、コンデンサ等の工業製品に含まれ、使用されていた<sup>4,5)</sup>。しかし、1968年のカネミ油症などで毒性が問題となり<sup>6,7)</sup>、日本国内では1974年に製造、輸入が禁止となった。環境中のCo-PCBの汚染源は、こうしたPCB含有製品の紛失等による流出のほか、PCDD及びPCDFと同様に、廃棄物の燃焼による非意図的な生成も報告されている<sup>8)</sup>。

ヒトの主なダイオキシン類摂取源は食事であり<sup>10)</sup>、日本人では魚介類からの摂取の割合が高く、平成29年度では87.8%を占めている<sup>11)</sup>。

東京湾は、首都圏の複数の河川水が流入する閉鎖系の水域であり、他の水域に比較してダイオキシン類濃度が高いことが報告されている<sup>12)</sup>。東京湾の魚介類の漁獲量は減少傾向にあるものの、現在も漁業が営まれており、都民がこ

れらの魚介類を喫食する機会は少なくない。東京都では、都民の食の安全性確保の一環として、衛生局 (現福祉保健局) が、平成元年から東京湾産魚介類中ダイオキシン類濃度調査を開始した。平成14年度からは、「東京湾産魚介類の化学物質汚染実態調査」として、魚介類中の残留ダイオキシン類濃度調査を行っており、平成28年度までの調査結果を既報<sup>13-15)</sup>で報告した。平成11年度以降の調査結果から、魚類における総残留ダイオキシン類濃度に占めるCo-PCBの割合は、約7割以上と高い割合で推移していた。本報では、平成29年度のダイオキシン類濃度調査における魚類中の残留Co-PCB濃度調査結果及び各異性体割合から、汚染源の推察を試みたので報告する。

## 実験方法

## 1. 試料

平成29年度 (平成29年10月から平成30年3月) に東京湾内で採取されたボラ、スズキ、マアナゴ、マコガレイを試料とした。各試料の採取場所を図1に示した。Aは隅田川河口、Bは城南島北部、Cは羽田空港北側沿岸である。採取は民間の調査機関に委託した。分析には、ペースト状にして均一化した可食部を用い、ボラ、スズキ及びマコガレイは約100 g、マアナゴは約50 gを1検体とした。平成29年度は、ボラ、マコガレイ及びマアナゴは8検



図1. 魚類採取地点  
A: 隅田川河口  
B: 城南島北部  
C: 羽田空港北側

<sup>a</sup> 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

<sup>b</sup> 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部

表 1. Co-PCB 分析条件

GC	機器	HP-7890A (アジレント・テクノロジー)	
		カラム	HT-8 30 m×0.25 mm i.d. (SGE 社)
		カラム温度	100°C (1 min)-20°C/min-200°C (1 min)-5°C/min-270°C (29 min)
		キャリアガス	He
		注入条件	1 µL, スプリットレス
		注入口温度	280°C
MS	機器	JMS-800D (日本電子)	
		イオン化法	EI ポジティブモード
		イオン源温度	260°C
		トラップ電流	500 µA
		イオン化電圧	38 eV
		質量分解能	10,000

表 2. Co-PCB の TEF と検出下限値

ノンオルト	化合物 (IUPAC No.)	TEF
4 塩化物	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001
	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0003
5 塩化物	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.1
6 塩化物	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.03
モノオルト		
5 塩化物	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.00003
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.00003
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.00003
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.00003
6 塩化物	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.00003
7 塩化物	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.00003

体、スズキは5検体を試験に供した。

## 2. 試薬及び標準品

*n*-ヘキサン、アセトン、トルエン、ジクロロメタン、エタノール、硫酸ナトリウム（すべてダイオキシン類分析用）、硫酸（精密分析用）、水酸化カリウム（特級）は富士フイルム和光純薬工業株式会社製、多層シリカゲルカラムはスペルコ社製、活性炭分散シリカゲルリバースカラムは関東化学株式会社製を用いた。標準品は、検量線標準溶液及びクリーンアップスパイク標準物質、シリンジスパイク標準物質として、測定対象物質の<sup>13</sup>C<sub>12</sub>標識体（いずれも Wellington Laboratories社製）を用いた。

## 3. 分析方法

魚類中のダイオキシン類は、「ダイオキシン類に係る水生生物調査暫定マニュアル」（旧環境庁水質保全局水質管理課、平成10年9月）（以下暫定マニュアルと略す）に準拠し、アルカリ分解、液・液抽出及び硫酸処理の後、多層

シリカゲルカラム及び活性炭分散シリカゲルリバースカラムを用いてクリーンアップを行った検体を定量に用いた。分析装置は高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（GC：HP 7980A, アジレント社製）（MS：JMS-800D, 日本電子社製）を用いた。分析条件を表1に示す。

## 4. 定量

定量法は暫定マニュアルに従った。検量線作成は各々、0.1～10 ng/mLの間の5段階の溶液を用いた。それぞれの湿重量当たりの定量値を算出するとともに、平成18年にWHOで規定されたTEF（2006）を乗じた各異性体の毒性の総計であるTEQ（毒性等価換算濃度、Toxicity Equivalent Quantity）を算出した。なお、TEFは、Toxic Equivalency Factor（毒性等価係数）の略であり、ダイオキシン類のうち最も毒性が強いとされる2,3,7,8-TCDDの毒性を1とし、各異性体の毒性を相対的に数値化したものである。今回調査対象としたCo-PCBの各TEFを表2に示す。表中括弧内はIUPAC番号であり、以降この番号を使用する。TEQの算出にあたっては、検出下限値未満の数値を0として扱った。内部標準物質の回収率は、暫定マニュアルに基づき、50～120%を目安とした。定量下限値は0.1 pg/gである。

## 結果及び考察

### 1. 総残留ダイオキシン類濃度に占めるCo-PCBの割合

平成29年度の各魚種のTEQ（pg-TEQ/g-wet）に占めるPCDD、PCDF及びCo-PCBの割合を図2に示す。各魚種でCo-PCBの割合は7割を超えており、既報<sup>13-14</sup>)で示した過去の調査結果と同様の傾向であった。

### 2. 各魚種におけるCo-PCB濃度

平成29年度のCo-PCB測定結果における各魚種の平均値を表3に示す（各魚種の検体数は実験方法の1に示した。）。TEQは、ボラが3.1 pg-TEQ/g-wetと最も高く、以下、マアナゴ、スズキ、マコガレイの順であった。過去の本調査に

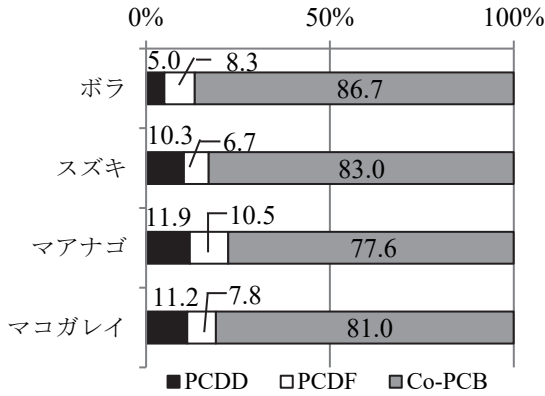


図2. 各魚種の TEQ におけるダイオキシン類の割合 (%)

における残留Co-PCB濃度<sup>13-14</sup>と比較すると、平成29年度のTEQは、マアナゴでは減少したが、他の3魚種は同程度から増加傾向であった。また、年度により増減があり、経年的な減少傾向は見られないことから、Co-PCBは環境中に長期間残存すると考えられた。

### 3. 汚染源の推察

Co-PCBの汚染源の一つとして、工業的に使用されていたPCB含有製品が考えられる。PCBは安定性が高いため、環境中で長期間残留し、水生生物及び環境水等での主要な汚染源となり得る<sup>12</sup>。平成29年度の東京湾産魚類調査結果における残留Co-PCBの汚染源を推察するため、本調査結果のCo-PCB異性体割合と、東京都環境局が実施した都内のダイオキシン類排出量推計及び環境中のダイオキシン類

表3. Co-PCB 測定結果

魚種	TEQ(pg-TEQ/g)	濃度(pg/g-wet)
ボラ	3.1	21,000
スズキ	1.4	9,200
マアナゴ	1.8	8,600
マコガレイ	1.0	5,600

調査結果<sup>16</sup>のうち、本調査の魚類採取3地点に最も近い地点の水質・底質のCo-PCB異性体割合及び過去に製造されていたPCB含有製品（カネクロール）由来のCo-PCB異性体割合<sup>17</sup>を比較した。カネクロールは、PCBのビフェニル骨格の平均塩素置換数が3のKC-300、4のKC-400、5のKC-500及び6のKC-600が主な製品として生産、使用されていた。本調査の各採取地点における魚種別Co-PCB異性体割合及びそれに対応する水質・底質のCo-PCB異性体割合（水質は、夏季・冬季の年2回の平均値）を図3に示した。また、それぞれのPCB含有製品由来のCo-PCB異性体割合を図4に示した。

今回調査した東京湾産魚類では、4魚種すべてで#118が約70%、次いで#105が約20%と、これら2種の異性体で各魚種における総Co-PCB濃度の85%以上を占めていた。採取地点による差は見られず、3地点すべてで同様の傾向であった。

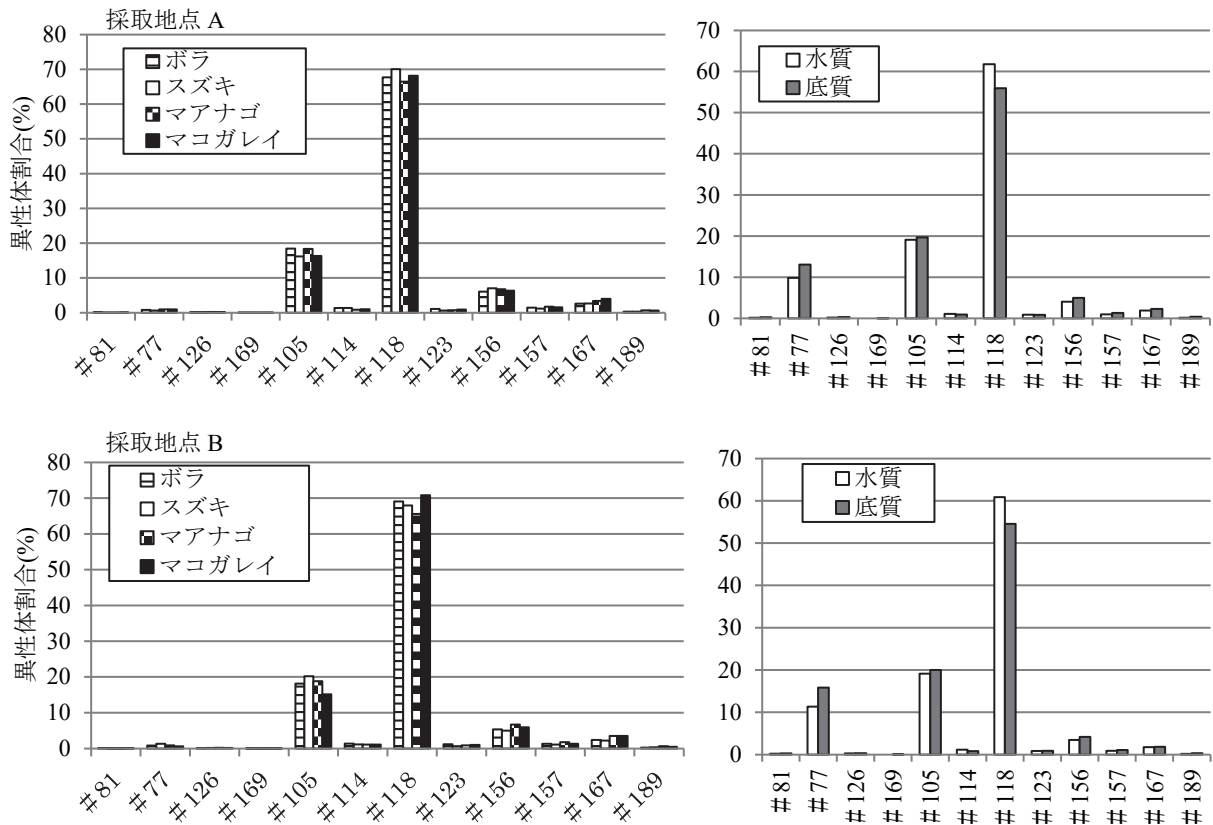


図3. 採取地点ごとの異性体割合 (次ページへ続く)

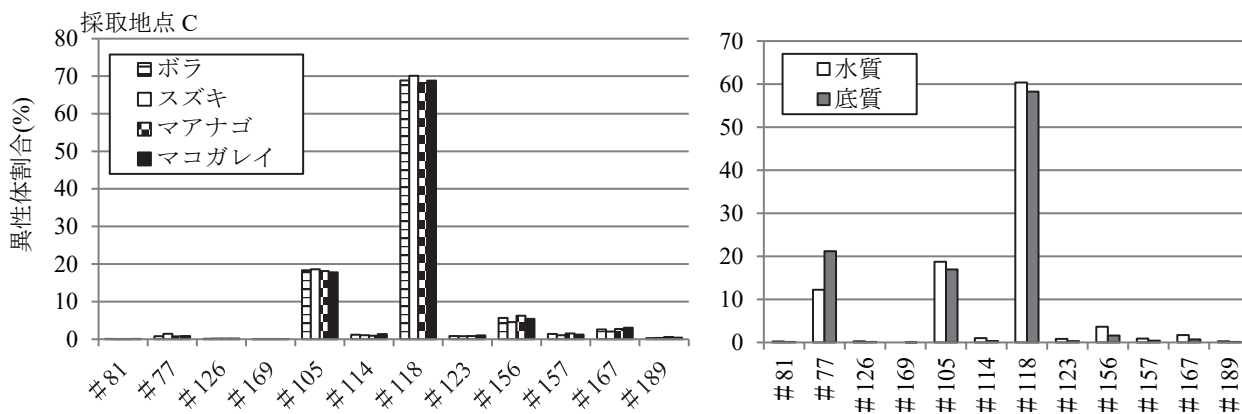


図3. 採取地点ごとの異性体割合 (前ページからの続き)

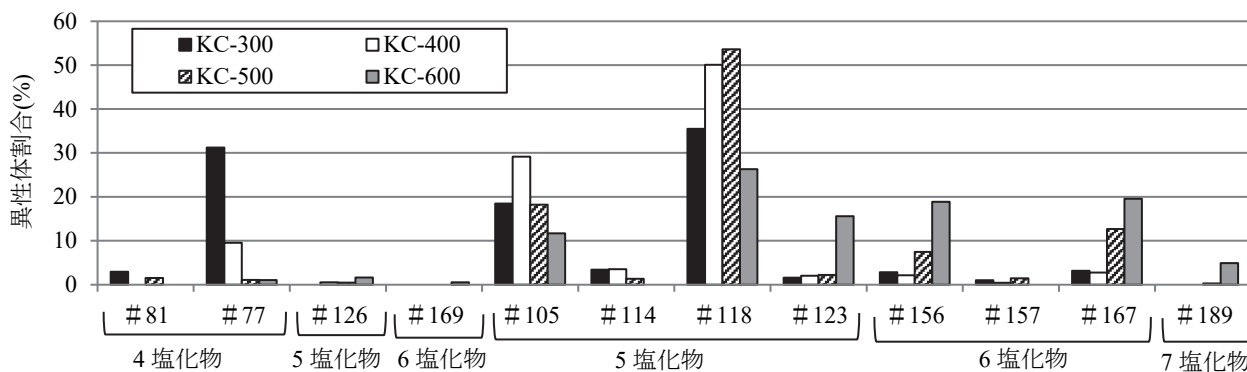


図4. 製品由来 Co-PCB 異性体割合

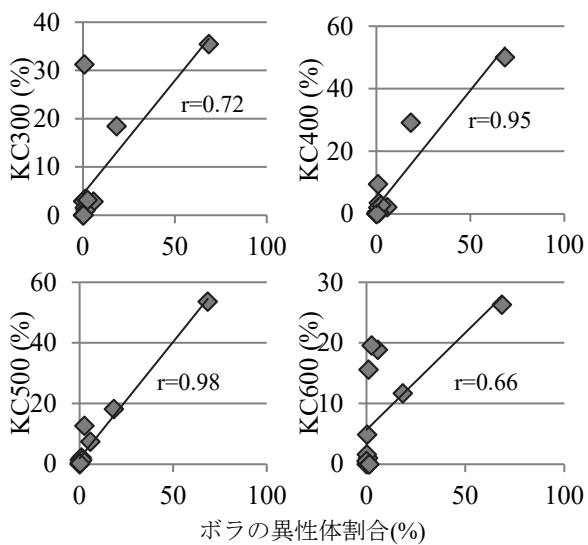


図5. 製品由来 Co-PCB 割合とボラ Co-PCB 割合

魚類を採取した3地点の水質及び底質では、#118が約60%、#105が約20%程度と、2種の異性体の割合が高い点については魚類と同様の傾向であったが、魚類で約0.5~1.5%程度であった#77が、水質及び底質では約10~20%を占めた。#77は魚類で代謝されやすいと示唆されたとの報告があり<sup>18)</sup>、魚類の#77の割合が低い一因は、体内での代謝の促進であると考えられた。

製品由来のCo-PCB異性体割合では、KC-400、500で#118及び#105が占める割合が高く、魚類と同様の傾向を示した。一例として、カネクロールとボラのCo-PCB各異性体の割合をプロットしたものを図5に示す。KC-400及び500で概ね良好な直線性が認められ、KC-500とボラ間では、相関係数 $r=0.98$ を示した。

また、廃棄物の燃焼による非意図的な発生も汚染源の可能性として考えられることから<sup>8)</sup>、燃焼性排ガスに含まれ

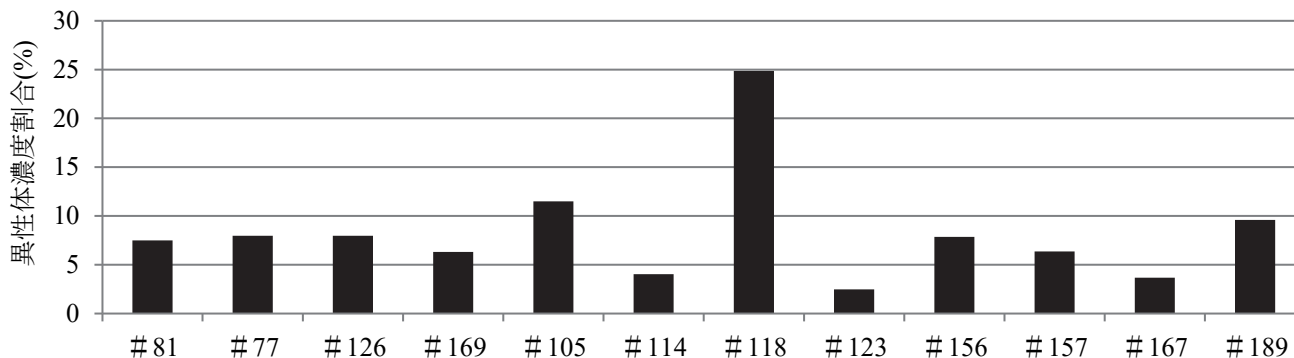


図6. 燃焼性排ガス由来の Co-PCB 異性体割合

るCo-PCBの異性体割合を既報<sup>19)</sup>により確認し、図6に示した。排ガスにおいても、魚類と同様に#118が最も高いが、その割合は約25%と、魚類と比較すると低い割合であった。また、魚類での割合が1%以下である#81, #77, #126, #169及び#189が6~10%を占めるなど、魚類と燃焼性排ガスの異性体割合のパターンは異なっていた。

これらのことから、東京湾産魚類中の残留Co-PCBの主な汚染源は、過去に使用され、環境中に残存するPCB含有製品由来であると推察した。

### ま と め

東京都では、東京湾産魚介類中の残留ダイオキシン類濃度を調査している。平成29年度に調査を行った東京湾産ボラ、スズキ、マアナゴ、マコガレイのTEQにおけるCo-PCBの割合は、これまでの調査結果同様、7割を超えていた。平成29年度の東京湾産魚類中残留Co-PCB濃度は、TEQ、湿重量あたりの濃度双方でボラがもっとも高かった。全魚類において、#118が約70%、#105が約20%と、2種の異性体で各魚種の総Co-PCB濃度の約85%以上を占めていた。PCB含有製品のCo-PCB異性体割合との比較から、東京湾産魚類中のCo-PCBは、過去に使用されていたKC-400及び500といったPCB含有製品が主な汚染源であると推察した。

東京湾は閉鎖系の水系であるため、ダイオキシン類が環境中に長期間残留する可能性がある。魚介類は、ヒトにおけるダイオキシン類の最多摂取源であり、魚類に多く含まれるCo-PCB濃度推移には注視が必要である。このため、今後も東京湾産魚介類のダイオキシン類残留濃度調査を引き続き行うことが重要と考える。

### 文 献

- 1) 平岡正勝：廃棄物学会誌, **1**(1), 20-37, 1990.
- 2) 環境庁中央環境審議会環境保健部会・厚生省生活環境審議会：ダイオキシンの耐容一日摂取量(TDI)について(概要), 平成11年6月.
- 3) 環境省：ダイオキシン類対策特別措置法の施行につ
- いて, <https://www.env.go.jp/hourei/04/000058.html>, 平成12年1月。(2019年7月16日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 4) McFarland, V.A., Clarke J.U.: *Environ. Health Perspect*, **81**, 225-239, 1989.
- 5) 橋詰博樹：廃棄物学会誌, **5**(3), 233-242, 1994.
- 6) Pereira, M.S.: *Quim Nova*, **27**(6), 934-943, 2004.
- 7) Nagayama, J., Kuratsune, M., Masuda, Y.: *Bull Environ Contam Toxicol*, **15**(1), 9-13, 1976.
- 8) Boers, J.P., de Leer, E.W.B., Gramberg, L., et al.: *Fresenius J of Anal Chem*, **348**(1), 163-166, 1994.
- 9) Kiviranta, H., Ovaskainen, M.L., Vartiainen, T.: *Environ Int*, **30**, 923-932, 2004.
- 10) 豊田正武, 内部博泰, 柳 俊彦, 他：食衛誌, **40**(1), 98-110, 1999.
- 11) 厚生労働省医薬・生活衛生局食品監視安全課：平成29年度食品からのダイオキシン類一日摂取量調査等の調査結果について, 平成30年12月.
- 12) 飯村文成, 佐々木裕子, 津久井公昭, 他：環境化学, **12**(2), 343-352, 2002.
- 13) 大久保智子, 角田徳子, 小西浩之, 他：東京健安研七 年報, **68**, 231-237, 2017.
- 14) 角田徳子, 大久保智子, 小西浩之, 他：東京健安研七 年報, **69**, 237-243, 2018.
- 15) 角田徳子, 大久保智子, 小西浩之, 他：平成30年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部研究部会要旨集, 67-69, 2019.
- 16) 東京都環境局：ダイオキシン類調査結果, <http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/chemical/chemical/dioxin/result/index.html> (2019年7月16日現在。なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 17) 高菅卓三, 井上 毅, 大井悦雅：環境化学, **5**(3), 647-675, 1995.
- 18) 大橋則雄：東京健安研七 年報, **56**, 17-27, 2005.
- 19) Abad, E., Martinez, K., Rivera, J.C.: *Chemosphere*, **63**, 570-580, 2006.

**Residue Levels and Contamination Source of Coplanar PCBs in Fish Caught in Tokyo Bay**Tokuko TSUNODA<sup>a</sup>, Tomoko OKUBO<sup>a</sup>, Hiroyuki KONISHI<sup>a</sup>, and Takako MORIYASU<sup>a</sup>

The Tokyo Metropolitan Government continually monitors the residue levels of dioxins in fish and shellfish caught in Tokyo Bay. From previous reports, the percentage of coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCBs) among the total dioxin residue in fish (mullet, sea bass, conger and flounder) fluctuated more than 70%, a result similar to percentage what was shown in a study April 2017 -to March 2018. Each isomer concentration of Co-PCB was confirmed, and two kinds of isomers accounted for ~85% of the total Co-PCB concentration. There were no differences between fish caught at three sites. This percentage of Co-PCB isomer concentration is similar to the pattern seen in industrial products that contain PCBs. As a result, Co-PCB residue levels in fish caught in Tokyo Bay are estimated to have originated from industrial products containing PCBs. It is necessary to continue to investigate and monitor the concentration of dioxins and Co-PCBs in fish and shellfish caught in Tokyo Bay.

**Keywords:** dioxins, Co-PCB, mullet, sea bass, conger, flounder

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan