東京湾産魚介類中の残留ダイオキシン類濃度調査結果（令和2年度）

角田　徳子[a]，大久保　智子[a]，中嶋　順一[a]，守安　貴子[b]

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．本報は，令和2年度の調査結果である．調査には，東京湾産のボラ，スズキ，マアナゴ，マコガレイ，ホンビノスガイを用いた．令和元年度の結果と比較し，スズキ以外で残留濃度が増加した．平均残留濃度が最も高かった魚種はマアナゴで，2.07 pg-TEQ/g-wetであった．マアナゴの残留濃度は昨年の約3倍となったものの，調査開始以降2番目に低い値であり，経年的な減少傾向にあると考える．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，全魚種で約7～8割であり，TEQに寄与していた．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，東京湾，魚介類，PCDD，PCDF，Co-PCB

は　じ　め　に

ダイオキシン類は，ヒトへの発ガン性など多くの毒性が知られ[1,2]，我が国では耐容 1 日摂取量として 4 pg/kg/day が設定されている[3]．ダイオキシン類は，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）の総称であり，それぞれに異性体が存在し，その毒性が異なる．

ダイオキシン類のうち，PCDD及びPCDFは廃棄物の燃焼などで非意図的に生成され，一方，PCBは熱安定性等に優れることから，工業製品に使用されていた[4,5]．環境中の残留ダイオキシン類削減対策のため，平成12年にダイオキシン類対策特別措置法が施行された．PCBについては，昭和48年の化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律により，製造と使用が禁止された．その後，平成13年にPCB特別措置法の制定，平成28年の特措法の改正等，対策がとられてきた．こうした対策により，大気中のダイオキシン類総排出量は大きく減少した[6]一方で，水質のダイオキシン類濃度の減少は小さい[7]．環境中に放出されたダイオキシン類は，底質中への堆積及び食物連鎖等を通じて，魚介類に取り込まれる[8]．ヒトにおけるダイオキシン類の主要な摂取経路は食事であると報告されており[9-11]，日本では，魚介類からの摂取割合が高い[5,12]．令和元年度の厚生労働省による調査結果では，日本人のダイオキシン類の摂取に占める魚介類由来の割合は88.7%と，食品群の中で最も大きい[13]．東京湾では，減少傾向にあるものの現在も漁業が営まれており[14]，都民が東京湾産の魚介類を喫食する機会は少なくない．東京都衛生局（現福祉保健局）では，環境モニタリングの一環として，平成元年度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．また，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継続して行っている．本報では，令和2年度の調査結果を報告する．

実　験　方　法

1. 試料

試料とした魚種は，令和2年度に東京湾内で採取したボラ，スズキ，マアナゴ，マコガレイ及びホンビノスガイである．このうち魚類であるボラ，スズキ，マアナゴ，マコガレイは隅田川河口，城南島北側及び羽田空港北側で採取し，貝類であるホンビノスガイは三枚洲及び羽田沖で採取した．採取は民間の調査機関に委託した．分析には，ペースト状にし均一化した可食部及びむき身を用い，ボラ，スズキ，カレイ及びホンビノスガイは約100 g，マアナゴは約50 gを1検体とした．魚類は，墨田川河口で2検体，城南島北側及び羽田空港北側で各3検体の計8検体，ホンビノスガイは三枚洲及び羽田沖で各3検体の計6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）及び水酸化カリウム（特級）は和光純薬工業株式会社製を用いた．多層シリカゲルカラムはシグマアルドリッチ社製，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．内標準物質であるクリーンアップスパイク（抽出操作における試料量の確認用）及びシリンジスパイク（分析装置への注入量の確認用）は，Wellington Laboratories社製を用いた．クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの詳細は表1に示した．

[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

表 1. クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクの詳細

PCDDs	PCDFs	Co-PCBs
クリーンアップスパイク		
1,3,6,8-TCDD-$^{13}C_{12}$	1,3,6,8-TCDF-$^{13}C_{12}$	3,3',4,4'-TeCB-$^{13}C_{12}$
2,3,7,8-TCDD-$^{13}C_{12}$	2,3,7,8- TCDF-$^{13}C_{12}$	3,4,4',5-TeCB-$^{13}C_{12}$
1,2,3,7,8-PeCDD-$^{13}C_{12}$	1,2,3,7,8-PeCDF-$^{13}C_{12}$	2,3,3',4,4'-PeCB-$^{13}C_{12}$
1,2,3,4,7,8-HxCDD-$^{13}C_{12}$	2,3,4,7,8-PeCDF-$^{13}C_{12}$	2,3',4,4',5-PeCB-$^{13}C_{12}$
1,2,3,6,7,8-HxCDD-$^{13}C_{12}$	1,2,3,4,7,8-HxCDF-$^{13}C_{12}$	2',3,4,4',5-PeCB-$^{13}C_{12}$
1,2,3,7,8,9-HxCDD-$^{13}C_{12}$	1,2,3,6,7,8-HxCDF-$^{13}C_{12}$	2,3,4,4',5-PeCB-$^{13}C_{12}$
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD-$^{13}C_{12}$	1,2,3,7,8,9-HxCDF-$^{13}C_{12}$	3,3',4,4',5-PeCB-$^{13}C_{12}$
OCDD-$^{13}C_{12}$	2,3,4,6,7,8-HxCDF-$^{13}C_{12}$	2,3,3',4,4',5-HxCB-$^{13}C_{12}$
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF-$^{13}C_{12}$	2,3,3',4,4',5'-HxCB-$^{13}C_{12}$
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF-$^{13}C_{12}$	2,3',4,4',5,5'-HxCB-$^{13}C_{12}$
	OCDF-$^{13}C_{12}$	3,3',4,4',5,5'-HxCB-$^{13}C_{12}$
		2,3,3',4,4',5,5'-HpCB-$^{13}C_{12}$
シリンジスパイク		
	1,2,7,8-TeCDF-$^{13}C_{12}$	2,3',4',5-TeCB-$^{13}C_{12}$
	1,2,3,4,6-PeCDF-$^{13}C_{12}$	2,3,3',5,5'-PeCB-$^{13}C_{12}$
	1,2,3,4,6,9-HxCDF-$^{13}C_{12}$	2,2',3,4,4',5'-HeCB-$^{13}C_{12}$
	1,2,3,4,6,8,9-HpCDF-$^{13}C_{12}$	

表 2. 分析条件

GC	機器	HP-7890A（アジレント・テクノロジー）	
	PCDD, PCDF	カラム	BPX-DXN　60 m×0.25 mm i.d. （SGE 社）
		カラム温度	130°C (1 min)-15°C /min-210°C -3°C /min-310°C -5°C /min-320°C (9min)
		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	300°C
	Co-PCB	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

3. 分析方法

魚介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，前処理及び分析を行った．分析装置は高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（JMS-800D，日本電子社製）を用いた．PCDD，PCDF及びCo-PCBの分析条件を表2に示す．

4. 定量

定量法は暫定マニュアルに従った．検量線は各々，0.1～10 ng/mLの間の5段階で調製した．ただし，8塩化物（OCDD及びOCDF）のみ0.2～20 ng/mLの間の5段階で調製した．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毒性等量（TEQ）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

表 3. 測定物質とその TEF　( )内は IUPAC No.

	異性体	TEF
PCDD	2,3,7,8-TCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0003
PCDF	2,3,7,8-TCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0003
Co-PCB	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001
ノンオルト	3,4,4',5-TeCB(#81)	0.0003
	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.03
モノオルト	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
	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
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.00003

される2,3,7,8-TeCDD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．TEFが設定されている各異性体とその値を表3に示す．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．

結果及び考察

1. 魚介類のダイオキシン類濃度

表 4 に魚種ごとの残留ダイオキシン類濃度（PCDD, PCDF 及び Co-PCB の合計）の平均（2,3,7,8-TeCDD 等量濃度）を，図 1 に令和元年度との濃度比較を示した．なお，以下のダイオキシン類濃度の単位は，個別に記載のない限り，すべて pg-TEQ/g-wet とする．

各魚種の残留ダイオキシン類濃度平均は，ボラ（n=8）で 1.65，スズキ（n=8）で 0.69，マアナゴ（n=8）で 2.07，マコガレイ（n=8）で 1.32 及びホンビノスガイ（n=6）で 0.40 であった．

ボラのダイオキシン類濃度平均内訳は，PCDD + PCDF が 0.27，Co-PCBs が 1.38 であった．令和元年度の残留ダイオキシン類平均濃度は 1.05 であり [15]，令和 2 年度の濃度は前年度と比較すると高い値であった．最大値で比較すると，PCDD + PCDF はほぼ同様の値であったが，Co-PCBs が 0.83 から 1.38 と上昇していた．

スズキのダイオキシン類濃度平均内訳は，PCDD + PCDF が 0.14，Co-PCBs が 0.54 であった．令和元年度の残留ダイオキシン類濃度平均は 1.26 であり [15]，令和 2 年度の濃度は前年度と比較すると約半減した．

マアナゴのダイオキシン類濃度平均内訳は，PCDD + PCDF が 0.42，Co-PCBs が 1.64 であった．ダイオキシン類は脂肪に溶解する性質があり [16]，他の魚種より脂肪量の高いマアナゴは各魚種の中で例年濃度が高い傾向にある．しかし，令和元年度は，マアナゴの調査を開始した平成 12 年度以降最も低い濃度（0.68）となり，他の魚種よりも濃度が低かった．図 2 に調査期間中の濃度推移を示す．令和 2 年度は，前年度と比較し約 3 倍の濃度となったが，これまでの結果と比較すると，前年度に次いで調査期間中 2 番目に低い値であった．このことから，マアナゴの残留ダイオキシン類濃度は，年度により変動はあるが，緩やかな減少傾向にあると考えた．

マコガレイのダイオキシン類濃度平均内訳は，PCDD + PCDF が 0.22，Co-PCBs が 1.09 であった．

ホンビノスガイのダイオキシン類濃度平均内訳は，PCDD + PCDF が 0.10，Co-PCBs が 0.30 であった．令和元年度の残留ダイオキシン類濃度平均は 0.24 であり [15]，令和 2 年度の濃度は前年度の約 1.7 倍であった．

2. 各化合物の検出割合

各魚種のTEQに占めるPCDD，PCDF及びCo-PCBの割合を図3に示す．各魚種におけるCo-PCB割合は，ボラ83.5%，スズキ79.4%，マアナゴ79.5%及びマコガレイ83.1%であり，全魚種で約8割と，TEQへの寄与が大きかった．魚類のCo-PCBは，平成11年度から31年度までの結果[15,17]でもダイオ

表 4. 各魚種のダイオキシン類濃度（平均）

魚種	脂肪量 (%)	2,3,7,8-TCDD 等量濃度(pg-TEQ/g-wet)			
		ダイオキシン類	PCDDs	PCDFs	Co-PCBs
ボラ	2.7	1.65±0.93	0.13±0.08	0.14±0.08	1.38±0.78
スズキ	0.7	0.69±0.26	0.08±0.03	0.06±0.02	0.54±0.22
マアナゴ	11.5	2.07±1.41	0.14±0.09	0.28±0.13	1.64±1.41
マコガレイ	0.5	1.32±0.34	0.12±0.02	0.11±0.02	1.09±0.33
ホンビノスガイ	0.5	0.40±0.04	0.04±0.00	0.09±0.01	0.30±0.03

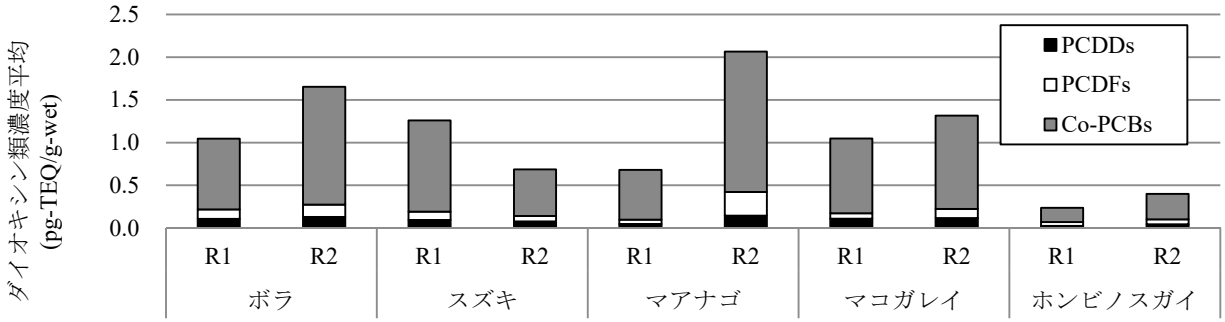

図 1. 各魚種における残留ダイオキシン類濃度の令和元年度との比較

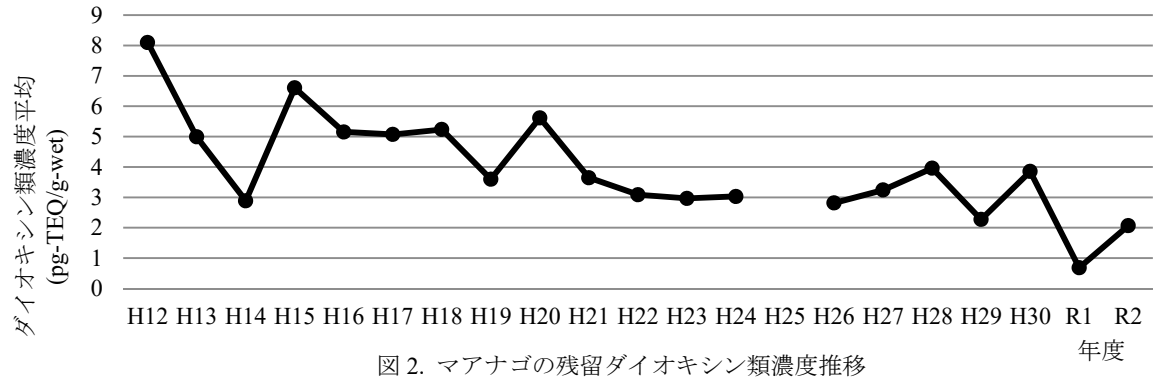

図 2. マアナゴの残留ダイオキシン類濃度推移

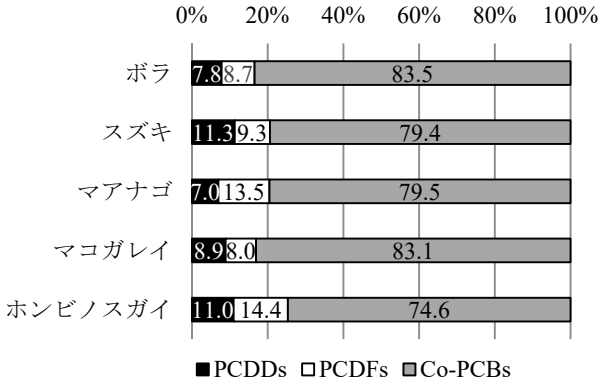

図 3. 各魚種に占める化合物の割合

キシン類濃度の7割以上を占めていたことから，令和2年度における検出割合は，例年と同様の傾向であることがわかった．

ホンビノスガイのTEQに占めるCo-PCBの割合は74.6%と，魚類と概ね同程度であった．ホンビノスガイは平成28年度から調査を始めたが，平成28年度，29年度及び30年度におけるCo-PCBが占める割合はそれぞれ42.4%，54.4%及び38.1%であり，令和元年度の結果では70.6%[15]であった．令和元年度は，それまでの年と比較するとCo-PCBの割合が大きくなっており，令和2年度も74.6%と，令和元年度と同様の傾向であった．平成30年度まで調査を行っていた貝類であるアサリのTEQに占めるCo-PCBの割合を確認したところ，平成30年度で73.1%，平成22年度で85.2%[18]など，Co-PCBが魚類同様70%以上を占める年度もあった．このことから，令和2年度のホンビノスガイのCo-PCBの割合は，貝類での変動範囲内であると考えた．

3. 各異性体の検出状況

1) PCDD及びPCDF

異性体の魚種ごとの湿重量濃度平均（pg/g-wet）を図4（PCDD）及び図5（PCDF）に示す．PCDDでは，TEFが1

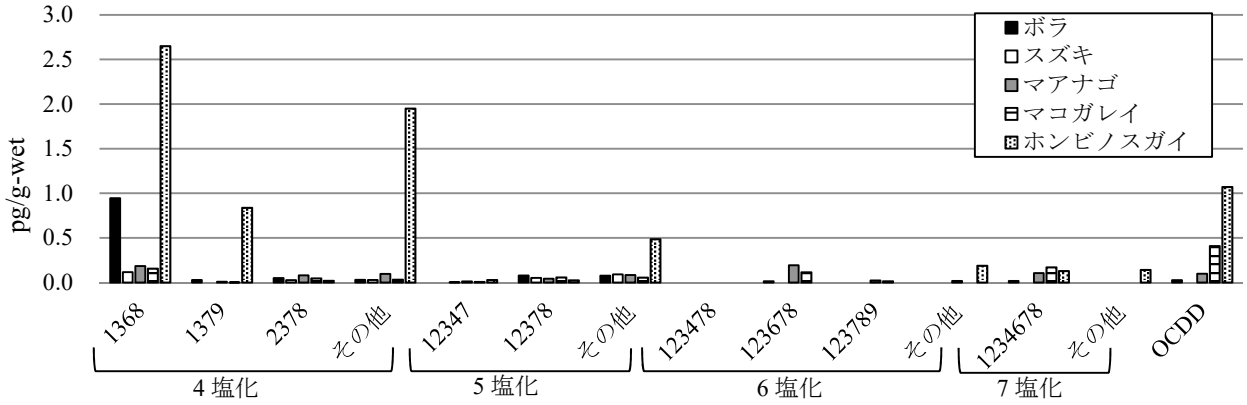

図 4. 異性体ごとの湿重量濃度（PCDD）

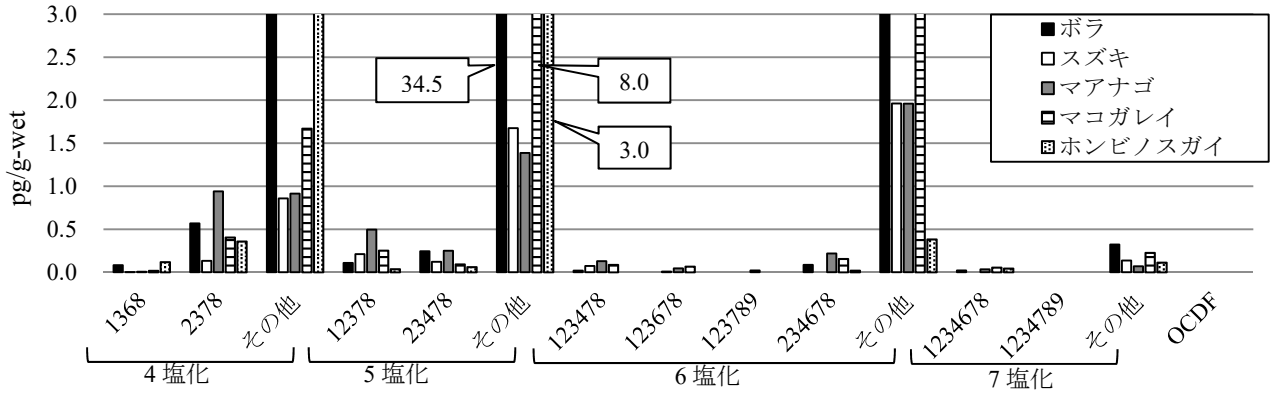

図 5. 異性体ごとの湿重量濃度（PCDF）

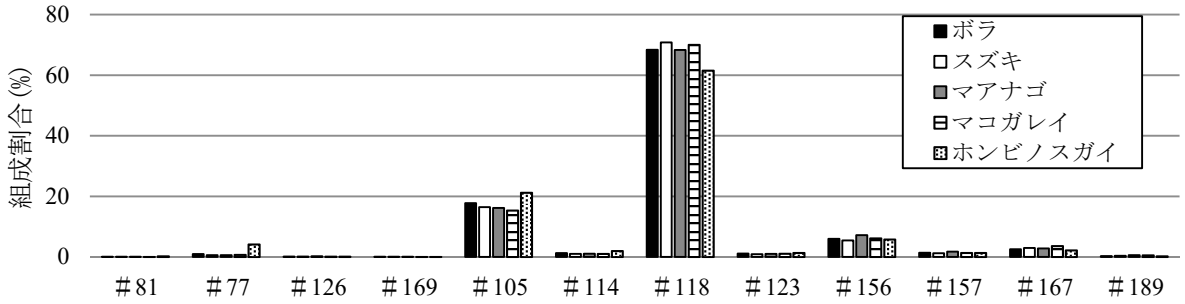

図 6. 異性体ごとの湿重量濃度（Co-PCB）

表 5. Co-PCB3 種の異性体が占める割合

湿重量濃度(pg/g-wet)に占める割合(%)				
	#126	#105	#118	#105＋#118
ボラ	0.13	17.8	68.4	86.2
スズキ	0.13	16.5	70.8	87.3
マアナゴ	0.22	16.2	68.3	84.5
マコガレイ	0.14	15.3	70.0	85.3
ホンビノスガイ	0.12	21.2	61.5	82.7
TEQ(pg-TEQ/g-wet)に占める割合(%)				
	#126	#105	#118	#126＋#118
ボラ	79.0	3.3	12.8	91.8
スズキ	77.1	3.0	13.1	90.2
マアナゴ	80.8	1.8	7.5	88.4
マコガレイ	77.8	2.5	11.5	89.3
ホンビノスガイ	77.6	4.0	11.7	89.4

である2,3,7,8-TeCDDはマアナゴで，1,2,3,7,8-PeCDDはボラで最も濃度が高く，それぞれのTEQに寄与していた．また，ホンビノスガイで4塩化物の濃度が高く，中でも1,3,6,8-TeCDDの濃度が最も高かった．1,3,6,8-TeCDD及び1,3,7,9-TeCDDは農薬に含まれる不純物として底質への蓄積が報告されており[19]，底生の貝類に取り込まれたと推察した．なお，1,3,6,8-TeCDD及び1,3,7,9-TeCDDにはTEFが設定されていない．

PCDFでは，TEFが設定されていない異性体濃度が各魚種で高く，特に5塩化物の濃度が最も高かった（5塩化物濃度（pg/g-wet）：ボラ34.5，マコガレイ8.0，ホンビノスガイ3.0）．TEFが0.1である2,3,7,8-PeCDF及び2,3,4,6,7,8-HxCDFはマアナゴで最も濃度が高く，TEQに寄与していた．1,2,3,4,7,8,9-HpCDF及びOCDFはすべての魚種で検出下限値未満であった．

2) Co-PCB

総湿重量濃度（pg/g-wet）に対する異性体の組成割合を図 6 に示す．異性体は IUPAC No.で示した（表 3 参照）．すべての魚種において，組成比の最も高い異性体は#118であり，次いで#105 が高く，この 2 種の異性体で全体の80%以上を占めていた（表 5）．この傾向はこれまでの調査結果と同様であった[12,15,17-18]．#118 は，工業製品 PCB 中に多く含まれる異性体であり [20]，過去に使用された工業製品由来の PCB が魚介類に取り込まれていると推察した．

また，廃棄物の燃焼により生じるとされる#126[21]の TEF は 0.1 であり，他の異性体の TEF（0.00003～0.03）より値が高い（表 3 参照）．このため，総湿重量濃度（pg/g-wet）に占める#126 の組成割合は低いが，TEQ に占める割合は約 8 割と，TEQ に大きく寄与していた．また，濃度組成比が最も高い#118 の TEF は 0.00003 と低いが，TEQ に占める割合は全魚類で#126 に次いで大きく，#126 と#118 の 2 種の異性体で，TEQ の約 90%を占めていた（表 5）．

ま と め

今回調査した魚種においては，マアナゴの残留ダイオキシン類濃度平均が 2.07 pg/g-TEQ-wet と最も高く，次いでボラ，マコガレイ，スズキ，ホンビノスガイの順であった．

令和元年度と比較すると，スズキ以外は残留濃度が増加していた．

PCDD 及び PCDF では，TEF の設定された異性体の残留濃度がボラ及びマアナゴで高く，それぞれの TEQ に寄与していた．Co-PCB では，各魚種の TEQ に占める割合が74.6～83.5%と高かった．全魚種で#118 と#105 の 2 種の異性体の組成比が高く，工業製品における異性体比を反映していると考えた．

ダイオキシン類は，環境中に長期間残存し，東京湾産の魚介類にも影響を与えていると考えられる．このため，今後も東京湾産魚介類のダイオキシン類の残留濃度調査を引き続き行う必要がある．

文　　献

1) Marinković, N., Pašalić, D., Ferenčak, G. *et al.*:*Arh Hig Rada Toksikol*, **61**, 445-453, 2010.
2) Bertazzi, P.A., Consonni, D., Bachetti, S. *et al.*: *Am J Epidemiol*, **153**, 1031-1044, 2001.
3) 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．
4) Shen, H., Yu, C., Ying, Y. *et al.*: *Chemosphere*, **77**, 1206-1211, 2009.
5) 中池重晴：環境技術，**34**，82-87，2005.
6) 東京都環境局：平成31年度都内ダイオキシン類排出量推計結果及び環境中のダイオキシン類調査結果について，令和2年9月．
7) 環境省：令和元年度ダイオキシン類に係る環境調査結果，令和3年3月．
8) El-Kady, A., Abdel-Wahhab, M., Henkelmann, B. *et al.*: *Chemosphere*, **68**, 1660-1668, 2007.
9) 豊田正武，内部博泰，柳　俊彦，他：食衛誌，**40**, 98-110, 1999.
10) Kiviranta, H., Ovaskainen, M. L., Vartiainen, T.: *Environ Int*, **30**, 923-932, 2004.
11) Bocio, A., Domingo, J. L., Falcó, G. *et al.*: *Environ Int*, **33**, 170-175, 2007.
12) 大橋則雄：東京健安研セ年報，**56**, 17-27, 2005.
13) 厚生労働省：令和元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，http://www.mhlw.go.jp/stf/newpage_15606.html（2021年8月31日現在．なお本URLは変更または抹消の可能性がある）
14) 東京都産業労働局：東京都の水産 令和元年度版，令和2年9月．
15) 角田德子，大久保智子，斎藤育江，他：令和2年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学研究部会総会資料集，79-82，2021.
16) 柴崎道廣，林　正裕：海生研研報，第23号，19-63, 2018.
17) 角田德子，大久保智子，小西浩之，他：第56回全国衛生化学技術協議会年会講演集，218-219，2019.
18) 大久保智子，角田德子，小西浩之，他：東京健安研セ年報，**68**, 231-237, 2017.
19) 益永茂樹：廃棄物学会誌，**11**, 173-181, 2000.
20) 高菅卓三，井上　毅，大井悦雅：環境化学，**5**, 647-675, 1995.
21) 佐々木啓行，山本　央，阿部圭恵，他：環境化学，**17**, 27-35, 2007.

Residue Levels of Dioxins in Fish and Shellfish Caught in Tokyo Bay (April 2020 - March 2021)

Tokuko TSUNODA [a], Tomoko OKUBO [a], Junichi NAKAJIMA [a] and Takako MORIYASU [a]

The Tokyo Metropolitan Government continuously monitors the residue levels of dioxins in fish and shellfish caught in Tokyo Bay; in this report, we summarize the survey results for the year 2020. The investigated fish and shellfish were striped mullets, sea bass, congers, flounders, and hard clams. The residue level of dioxin increased in comparison with that from the year 2019. The highest average residue level was in conger at 2.07 pg-TEQ/g-wet. Although the residue level in congers was approximately three times higher than that in 2019, it was the second lowest level throughout the investigation period. Therefore, we hypothesize that the residue level in congers is decreasing with time. In fish and shellfish, the concentration of coplanar polychlorinated biphenyls (Co-PCB) accounted for more than 70-80% of the residue level of dioxins. The concentration of dioxins in fish and shellfish caught in Tokyo Bay must continue to be investigated and monitored.

Keywords: dioxins, Tokyo Bay, fish, shellfish, PCDD, PCDF, Co-PCB

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