

有機塩素化合物等による食品汚染の研究 (第10報) 香川県産魚介類中のクロルデン化合物に ついて

西岡千鶴・石川英樹・毛利孝明・黒田弘之

I 緒 言

クロルデンは有機塩素系殺虫剤の一種で低毒性であるためシロアリやキクイムシ等の駆除、防除を目的として広範囲に使用されている。しかし近年他の有機塩素系農薬と同様に環境汚染が問題となり^{1)~4)}、魚介類等を通して人体への汚染経路があると予測され、食品衛生上問題となっている。クロルデンは昭和61年9月特定化学物質に指定され、その製造、輸入、使用が禁止されたがその汚染の実態は十分明らかにされていない。今回、瀬戸内海産魚介類についてクロルデン含量の調査を行ったので報告する。

II 実験方法

1. 試料

昭和57年5月~昭和61年10月に香川県沖で採取したボラ25件、コノシロ22件を試料とした。

2. 試薬及び標準品

有機溶媒及び無水硫酸ナトリウムは和光純薬製残留農薬分析用のものをその他の試薬は和光純薬製のものを使用した。標準品は Oxychlordane (O-C と略す)、 γ -Ch-

lordane (γ -C と略す) α -Chlordane (α -C と略す) は Nanogen Co. Ltd (USA) のものを、trans-Nonachlor (t-N と略す)、cis-Nonachlor (c-N と略す) は大阪府立公衆衛生研究所より分与されたものを使用した。

3. 分析方法

魚介類可食部10gをヘキサン、アセトン(2:1)150mlで2回抽出し、ヘキサン層を2%塩化ナトリウム溶液で洗浄、水洗、脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮しヘキサンで15mlとする。n-ヘキサン飽和アセトニトリル30mlを加え振盪(2回)アセトニトリル層を2%塩化ナトリウム600ml中へ加えn-ヘキサン100mlで2回抽出する。無水硫酸ナトリウムで脱水後、減圧下K-D濃縮器で濃縮する。径2cmのカラムにフロリジルPR 20g(130℃16hr活性)を湿式充てんし、第1フラクションn-ヘキサン100mlは廃棄、第2フラクションのn-ヘキサン100mlはK-D濃縮器で5mlとしECD-GCでt-N、ヘプタクロルの分析に供する。第3フラクション6%エーテル含有n-ヘキサン150mlはK-D濃縮器で5mlとしECD-GCで、0-C、ヘプタクロルエポキシド、 γ -C、 α -C、c-Nの分析をおこなった。これらの概略を図1に示した。

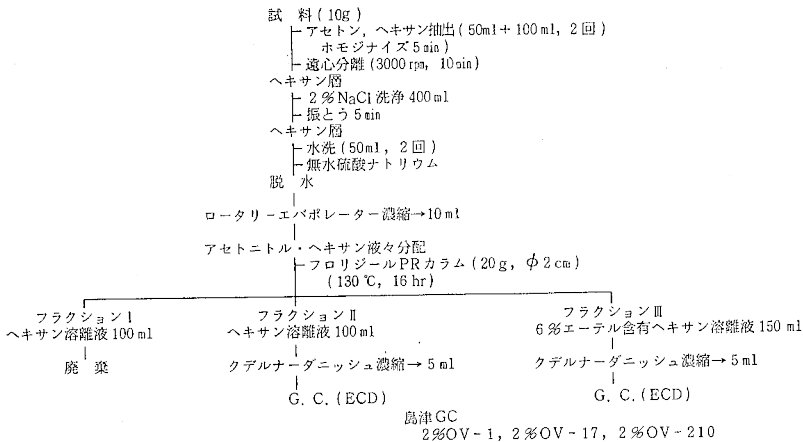


図1 魚介類中のクロルデン分析方法

Ⅲ 結果及び考察

昭和57年5月から昭和61年10月に香川県沖で採取した魚介類(ボラ, コノシロ)47件についてクロルデンを調査した。クロルデン工業体(technical chlordene)は数十成分からなる混合物ゆえクロルデン汚染を正確に把握することはむづかしい。この中で比較的成分含量の多い α -C, γ -C, c-N, t-Nとこれらの代謝物であるO-Cについて分析を行った。表1, 2にボラ, コノシロ中のクロルデン濃度を, 表3に魚種別クロルデン濃度年次変化を, 表4, 5には魚獲地別ボラ, コノシロ中のクロルデン濃度を示した。

魚介類中のクロルデンはボラ25検体中25検体, コノシロ22検体中21検体より検出されており, クロルデンにより大多数のボラ, コノシロが汚染されていることがわかる。ボラでは平均3.9 ppbから72.9 ppb, コノシロでは平均8.1 ppbから205 ppbと年により変動が大きく年次変化はみられなかった。これらの魚類は表1, 2よりわかるように個体差が大きく, 調査した個体数が少ないため年次変化がみられないと考えられる。これらボラ, コノシロの最高値は昭和60年引田沖で捕獲されたコノシロで462 ppb検出された。1972年FAO/WHOの合同残留農薬専門委員会はクロルデンの一日摂取許容量(ADI)を

0.001 mg/kgと定めている⁵⁾。体重50kgの人の場合50 μ gが摂取許容量である。昭和60年度国民栄養調査によると四国地方の食品群別摂取量の魚介類では一人一日当たり92.2 gである。最高値のコノシロ(0.462 μ g/g)を92.2 g摂取した場合42.6 μ gのクロルデンを摂取することになるがADIの50 μ gより低い値であり, 香川県沖で捕獲された魚介類を摂取しても安全な範囲にあると考えられる。また漁獲地別では丸亀沖, 観音寺沖はほぼ同程度の汚染と考えられ, 引田沖産のものは他の漁獲地のものより高い傾向にあった。

一般に生体に蓄積される量は体重の大きいものほど多いと言われている。そこでクロルデン含量と平均体重, 体長との相関を調べてみた。ボラでは体重と濃度とは相関係数 $R = 0.073$ で相関はみられなかった。体長と濃度との相関は $R = 0.230$ であり, 相関関係は小さかった。コノシロの場合濃度と体重, 体長との相関係数は各々 $R = 0.412$, $R = 0.421$ でありボラより相関はやや高かった。しかし全体的にみてクロルデン蓄積量と魚の大きさとは相関関係が小さいようである。同じように環境汚染物質で有機塩素系のものにPCBがあるが, このPCB蓄積量と体重との相関を調べてみた。ボラでは相関係数 $R = 0.053$ コノシロでは $R = 0.461$ であり, ボラ, コノシロともにクロルデンとよく似た相関を持っていたが,

表1 香川県産ボラ中のクロルデン濃度

年度	採取海域	平均 体重 (g)	平均 体長 (cm)	oxy- chlordane	γ - chlordane	α - chlordane	trans- nonachlor	cis- nonachlor	total chlordane	PCB (ppm)
昭和57年	土庄沖	360	27.4	nd	nd	nd	1.2	nd	1.2	0.1
	庵治沖	561	32.2	0.2	"	1.1	1.6	"	2.9	0.07
	庵治沖	443	28.6	0.5	1.9	2.1	3.0	"	7.5	0.1
	引田沖	676	34.5	0.3	1.5	2.1	4.2	2.9	11.0	0.08
	観音寺沖	454	31.6	nd	nd	nd	0.3	nd	0.3	0.2
	丸亀沖	383	27.3	"	"	"	0.3	"	0.3	0.03
昭和58年	庵治沖	272	25.3	nd	3.1	9.4	9.6	5.9	28.0	0.09
	引田沖	455	29.9	"	3.2	8.2	10.3	8.8	30.5	0.4
	観音寺沖	347	27.2	"	32.2	55.7	20.0	34.2	142.1	0.3
	丸亀沖	525	38.0	"	7.3	24.2	44.5	14.9	90.9	2.
昭和59年	土庄沖	616	33.8	2.0	6.6	13.0	15.0	6.2	60.8	0.09
	庵治沖	366	28.5	0.4	0.4	3.2	5.4	1.4	10.8	0.2
	引田沖	725	35.2	1.7	5.0	17.1	22.3	5.8	51.9	0.2
	観音寺沖	498	31.2	nd	nd	nd	nd	0.6	0.6	0.2
	丸亀沖	558	31.8	1.6	3.9	6.4	15.0	4.2	31.1	0.1
昭和60年	土庄沖	455	32.2	1.7	7.3	9.6	5.6	5.0	29.2	0.5
	庵治沖	561	32.3	nd	4.7	4.6	3.3	3.9	16.5	0.02
	引田沖	525	31.6	"	8.8	29.1	20.6	12.2	70.7	0.6
	観音寺沖	363	28.7	"	1.2	2.0	2.0	0.6	5.8	0.03
	丸亀沖	329	26.4	"	1.1	5.1	2.8	2.3	11.3	0.03
昭和61年	土庄沖	566	33.0	nd	3.0	4.5	4.4	3.8	15.7	0.04
	庵治沖	426	28.3	"	6.6	21.5	9.3	7.0	44.4	0.03
	引田沖	569	32.4	"	3.9	10.9	7.3	3.2	25.3	0.02
	観音寺沖	541	32.9	"	2.2	3.6	2.2	2.3	10.3	0.06
	丸亀沖	567	40.0	"	8.1	22.7	14.5	11.8	57.1	0.06

(Chlordane単位: ppb)

表2 香川県産コノシロ中のクロルデン濃度

年度	採取海域	平均 体重 (g)	平均 体長 (cm)	oxy- chlordane	γ - chlordane	α - chlordane	trans- nonachlor	cis- nonachlor	total- chlordanes	PCB (ppb)
昭和57年	土庄沖	167	25.0	2.5	0.1	0.7	0.9	3.8	8.0	0.6
	庵治沖	116	19.0	nd	nd	0.6	1.1	0.6	2.3	0.1
	庵治沖	102	17.0	0.8	0.3	1.8	2.8	1.5	6.4	0.2
	引田沖	188	20.5	2.8	0.8	2.4	2.8	4.1	12.9	0.7
	観音寺沖	101	18.3	0.5	nd	2.6	nd	3.3	6.4	0.5
	丸亀沖	126	18.2	0.7	〃	3.5	4.1	4.0	12.3	0.2
昭和58年	土庄沖	171	23.3	1.6	2.8	19.9	21.9	10.0	56.2	0.3
	庵治沖	76	15.8	2.3	0.9	4.5	11.9	8.0	27.6	0.2
	引田沖	135	19.2	3.9	2.9	14.8	13.7	8.8	44.1	0.6
	観音寺沖	122	18.6	5.9	4.2	2.2	10.0	5.0	27.3	1
	丸亀沖	102	17.5	nd	nd	2.3	nd	2.8	5.1	0.1
	昭和59年	庵治沖	99	17.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd
引田沖		182	21.4	24.0	2.2	28.0	85.0	4.7	118.7	0.02
観音寺沖		103	17.2	2.2	nd	nd	4.0	nd	6.2	0.1
丸亀沖		72	16.1	2.3	〃	1.5	5.7	1.4	10.9	0.1
昭和60年	土庄沖	147	20.7	nd	nd	45.0	60.8	26.9	132.7	0.7
	庵治沖	120	20.1	21.2	2.0	60.2	75.2	29.0	187.6	0.6
	引田沖	177	22.4	87.3	nd	169.5	137.6	67.2	461.6	1
	丸亀沖	69	15.3	nd	8.6	13.7	1.6	4.0	37.9	0.2
昭和61年	土庄沖	106	22.0	10.1	8.3	37.3	24.0	24.5	104.2	0.2
	庵治沖	111	18.6	7.2	nd	30.0	15.9	11.0	64.1	0.07
	引田沖	139	19.9	7.0	〃	22.2	8.3	21.3	58.8	0.2

(Chlordane 単位: ppb)

表3 魚種別クロルデン年次変化

年度	ボラ	コノシロ
昭和57年	3.9 (6)	8.1 (6)
昭和58年	72.9 (4)	32.1 (5)
昭和59年	38.7 (4)	34.2 (4)
昭和60年	26.7 (5)	205.0 (4)
昭和61年	30.6 (5)	75.7 (3)
平均	34.6(24)	71.0(22)

(()内件数, 単位: ppb)

表5 漁獲地別コノシロ中クロルデン濃度

年度	土庄沖	庵治沖	引田沖	観音寺沖	丸亀沖
昭和57年	8.0	2.3, 6.4	12.9	6.4	12.0
昭和58年	56.2	27.6	44.1	27.3	5.1
昭和59年	-	0.8	118.7	6.2	10.9
昭和60年	132.7	187.6	461.6	-	37.9
昭和61年	104.2	44.1	58.8	-	-
平均	75.3	44.8	139.2	13.3	16.6

(単位: ppb)

表4 漁獲地別ボラ中クロルデン濃度

年度	土庄沖	庵治沖	引田沖	観音寺沖	丸亀沖
昭和57年	1.2	2.9, 7.5	11.0	0.3	0.3
昭和58年	-	28.0	30.5	142.1	90.9
昭和59年	60.8	10.8	51.9	-	31.1
昭和60年	29.2	16.5	70.7	5.8	11.3
昭和61年	15.7	44.4	25.3	10.3	57.1
平均	19.4	18.4	37.9	39.6	38.1

(単位: ppb)

PCB蓄積量と体重との相関は小さかった。PCBとクロルデンの関係のみで見るとボラ、コノシロともに相関係数 $R = 0.488$ で同じであるがPCB、クロルデンの間の相関は高くなかった。魚の体重と汚染物質のPCB、クロルデン蓄積量は一般には相関関係が高いようであるが、香川県産のものについては小さいようである。

クロルデンの成分は多いがその中で比較的割合の多い γ -C, α -C, t-N, c-Nとこれらの代謝物0-Cの和を100%として各々の割合をあらわした。これを表6, 7, 図2に示した。technical chlordeneはその割合が γ -C 40%, α -C 30%, t-N 21.4%, c-N 8.6%;であるがボラでは平均すると0-C 2.3%, γ -Cは $\frac{1}{3}$ に減少, t-Nの割合は1.5倍に, c-Nの割合は 倍にといった構成割合となっている。コノシロでは0-Cが12.4%, γ -Cの割合は $\frac{1}{10}$ の3.7%に減少, t-Nは約1.5倍に, c-Nの割合は約3倍の23.5%というような構成割合となっている。technical chlordene と比べ γ -Cの割合が大きく低下し, 全体として塩素数の多いnonachlor類の比率が高くなり大きく変化していることがわかる。コノシロとボラを比べると0-Cの割合が大きく異っておりボラ 2.3%に対しコノシロは12.4%と約5倍の差がある。また γ -C

表6 魚種別クロルデンパターン(ボラ)

年度	oxy-chlordane	γ -chlordane	α -chlordane	trans-nonachlor	cis-nonachlor
昭和57年	5.4	12.9	28.3	31.1	8.8
昭和58年	0	13.1	31.6	33.1	22.6
昭和59年	6.7	10.3	28.4	44.0	13.0
昭和60年	1.2	19.3	36.3	25.5	17.7
昭和61年	0	17.0	39.0	24.9	19.1
平均	2.3	14.9	31.6	33.1	16.8

(%)

表7 魚種別クロルデンパターン(コノシロ)

年度	oxy-chlordane	γ -chlordane	α -chlordane	trans-nonachlor	cis-nonachlor
昭和57年	13.2	2.0	25.1	31.6	35.5
昭和58年	8.3	6.1	27.7	29.9	28.0
昭和59年	25.6	0.6	12.4	62.8	5.6
昭和60年	7.6	6.0	29.1	36.6	15.3
昭和61年	10.9	3.0	40.1	20.6	25.6
平均	12.4	3.7	26.8	33.5	23.5

(%)

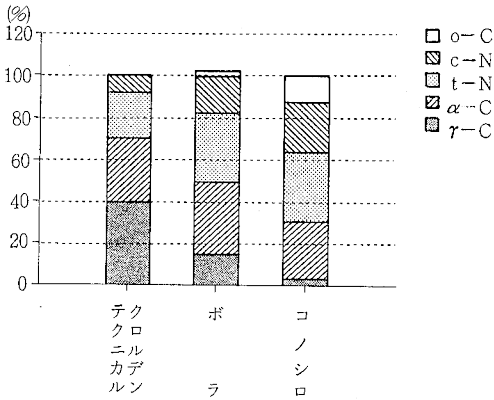


図2 魚種別クロルデン構成割合

の割合はボラ14.9%, コノシロ3.7%とこちらの場合も4倍の差がみられる。c-Nの割合もコノシロはボラ16.8%の1.5倍23.5%である。このように同じ瀬戸内海に生息し、よく似た食餌方式をもつ魚類においてもクロルデンの構成割合は異なっているのでここに見られる魚種間の成分パターンの違いも代謝の違いによるものではないかと推察できる。

香川県では昭和60年より「日常食品中の汚染物質調査」に参加して農薬、PCB、重金属などの汚染物の摂取量を調査解析している。これら14群の食品群のうちクロルデンを検出しているのは主として第10群魚介類である。表8, 9, 図3に各県における魚介類中のクロルデン一日摂取量及びそれらの割合を示した。昭和60年度4県の平均はo-C 6.3%, γ -C 16.3%, α -C 29.6%, t-N 42.0%, c-N 5.6%である。昭和61年度は5県の平均

表8 昭和60年度魚介類(X群)中のクロルデン含有量

県名	oxy-chlordane	γ -chlordane	α -chlordane	trans-nonachlor	cis-nonachlor	total-chlordanes
香川	0	0.042 (11.2)	0.083 (22.1)	0.208 (53.5)	0.042 (11.2)	0.375
横浜	0.074 (14.2)	0.140 (26.9)	0.085 (16.3)	0.180 (34.5)	0.042 (8.1)	0.521
和歌山	0.046 (6.4)	0.107 (14.9)	0.291 (40.4)	0.276 (38.3)	0	0.726
宮城	0	0.022 (7.5)	0.110 (37.4)	0.140 (47.6)	0.022 (7.5)	0.294
平均	0.03 (6.3)	0.078 (16.3)	0.142 (29.6)	0.201 (42.0)	0.027 (5.6)	0.479

$\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$, ()内%

表9 昭和61年度魚介類(X群)中のクロルデン含有量

県名	oxy-chlordane	γ -chlordane	α -chlordane	trans-nonachlor	cis-nonachlor	total-chlordanes
香川	0.092 (9.2)	0.061 (6.1)	0.246 (24.6)	0.4 (40.0)	0.2 (20.0)	0.999
横浜	0.078 (8.4)	0.16 (17.3)	0.25 (27.0)	0.36 (38.9)	0.078 (8.4)	0.926
千葉	0	0.02 (6.3)	0.1 (31.3)	0.1 (31.3)	0.1 (31.3)	0.32
宮城	0.02 (1.7)	0.15 (12.6)	0.40 (33.6)	0.50 (42.0)	0.12 (10.1)	1.19
大阪	0	0.22 (26.2)	0.22 (26.2)	0.3 (35.7)	0.1 (11.9)	0.84
平均	0.038 (4.4)	0.122 (14.2)	0.243 (28.2)	0.332 (38.6)	0.12 (13.9)	0.861

$\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$, ()内%

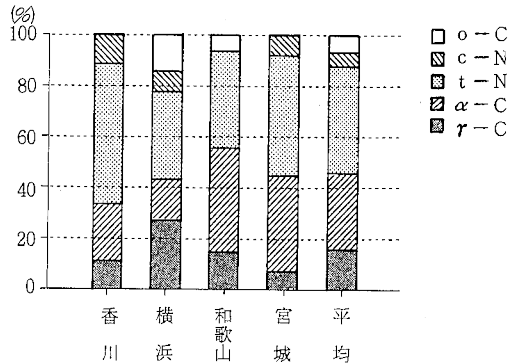


図3 県別X群(魚介類)中のクロルデン構成割合(昭和60年度)

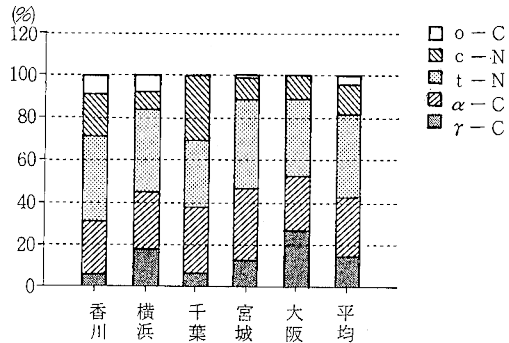


図4 県別X群(魚介類)中のクロルデン構成割合(昭和61年度)

0-C4.4%, γ -C14.2%, α -C28.2%, t-N38.6%, c-N13.9%である。c-Nの割合は若干変化している他は60年61年ほぼ同じ構成割合である。これらとボラ、コノシロ中のc-N, t-Nの和を比べてみるとボラ50%, コノシロ57%, 60年度平均48%, 61年度平均53%, その他の0-C, γ -C, α -Cの割合も比較的似た成分パターンを示している。このTotal Diet Studyの食品群10群は魚類が主であるためコノシロ、ボラとほぼ似たパターンとなったと思われる。香川県におけるクロルデンの一日摂取量は昭和60年で0.38 μ g, 昭和61年1 μ gである。ADIは体重50kgの人々の場合50 μ gでありこの値と比べても安全な量である。

IV 結 論

昭和57年から昭和61年に香川県沖で採取したボラ、コノシロ47検体についてクロルデンの調査を実施したところ次のことが判明した。

1. ボラ、コノシロ中のクロルデン濃度は個体差が大きく年度による変化はみられなかった。
2. 調査した魚類47検体の最高値は462ppbであったがこの魚肉を国民栄養調査に基づく魚介類の一日摂取量

分摂取した場合でもADI(50 μ g)より低い値であった。

3. クロルデン蓄積量と魚の体重との相関はほとんどなく、PCB, クロルデン間の相関も $R = 0.48$ と小さかった。
4. クロルデン成分の割合はボラ、コノシロでは魚種間に違いがみられ、technical chlordeneの割合とは大きく異っていた。
5. Total Diet Studyの食品群第10群魚介類におけるクロルデン構成割合は、ボラ、コノシロとほぼ同様であった。またADIと比べて香川県における魚介類中のクロルデン摂取量は安全な値であった。

文 献

- 1) 大城善昇：沖縄県公害衛生研究所報, 14, 1~16,(1981)
- 2) 大城善昇, 下地邦輝, 大山峰吉：同上, 16, 58~63, (1982)
- 3) 山岸達典, 秋山和幸等：東京都衛研年報, 30-1, 123, (1979)
- 4) 山岸達典, 秋山和幸等：東京都衛研年報, 30-1, 127, (1979)
- 5) 食品衛生研究：24, 107~123, (1974)
- 6) 西岡千鶴, 石川英樹, 毛利孝明, 黒田弘之：香川衛研所報, 14, 65~70, (1985)