

有機塩素化合物による食品汚染の研究(第5報)

香川県における魚介類のPCB濃度変化について

Stadies on Food Pollution by Organochlorinated Compounds(V)
Survey of PCB Content in Fish from Kagawa Prefecture

黒田 弘之・毛利 孝明・西岡 千鶴・小島 俊男
石川 英樹・高樹 正浩・菊地 茂*・多田 御幸*

I 緒 言

われわれは香川県内の有機塩素化合物の食品汚染について、昭和43年より継続的に調査報告してきた。昭和47年に PCB 汚染が社会問題化した後、開放系に PCB の使用が禁止された。しかし、感圧紙、可塑剤、コンデンサー等に使用されていた PCB は、昭和47年以降も徐々に放出され、瀬戸内海を汚染してきた。これらの変化が、瀬戸内海という比較的海水の移動が少ない海に生息した魚介類の PCB 濃度と構造に、いかなる変化を与えて減少しているか興味のあるところである。

今回われわれは、昭和47年より54年まで香川県沿岸で取れた魚介類の PCB 調査を行い、若干の知見を得たので報告する。

II 実験材料

1. 試料

1) 魚介類

昭和47年より54年3月末までに香川県沿岸の瀬戸内海で陸上げされたもの、また市場で販売されているもので採取場所の明らかなものを買上げした、総計904件の魚介類を実験材料とした。

2) 海水および底質

昭和47年より49年に土庄地先および観音寺地先周辺のおおの10地点より採集し試料とした。

2. 分析方法

1) 魚介類

「厚生省 PCB 分析研究班報告書²⁾」の方法により実施した。

2) 水質および底質

「PCBによる環境汚染実態調査における水質、土壌、底質および農作物中の PCB の分析法³⁾」により実施した。

III 分析結果および考察

1. 香川県沿岸の魚介類のPCB濃度

昭和47年より54年までの8年間の香川県沿岸で採取された魚介類中の PCB 濃度および検体数を Table 1 に示した。また、その濃度変化を Fig.1 に示した。

Table 1. Average Content of PCB in Fish from Kagawa Prefecture

| Year | PCB (ppm) | | N |
|------|-----------|-------|-----|
| | Range | Mean | |
| 1972 | 0.001-3 | 0.730 | 68 |
| '73 | ND-3 | 0.400 | 176 |
| '74 | 0.01-3 | 0.320 | 147 |
| '75 | ND-4 | 0.345 | 80 |
| '76 | ND-2 | 0.193 | 103 |
| '77 | ND-2.9 | 0.175 | 105 |
| '78 | ND-1 | 0.145 | 109 |
| '79 | ND-1 | 0.155 | 116 |

Fig.1 からわかる通り、昭和47年より徐々に減少し、昭和54年には昭和47年当時の約1/5に減少した。しかし、昭和51年よりその減少は非常にゆるやかになってきた。また、内海魚の PCB 暫定基準の3ppmを上まわるものは、昭和51年以降は検出されなくなった。

次に、香川県産魚介類の魚種別 PCB 濃度と PCB 構成割合をそれぞれ Table 2 と Fig.2 に、また Fig.3 に魚種別 PCB 濃度変化を示した。

Table 2, Fig.3 から、魚種間での PCB 蓄積量の違いが認められ興味深い。特にメバル、アイナメ、カレイ

* 香川県業務食品課

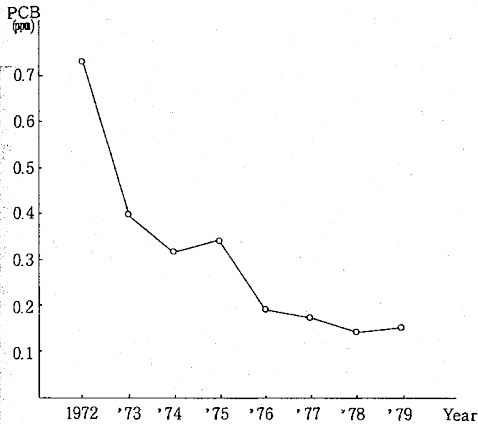


Fig.1 Variation of PCB Content in Fish from Kagawa Prefecture

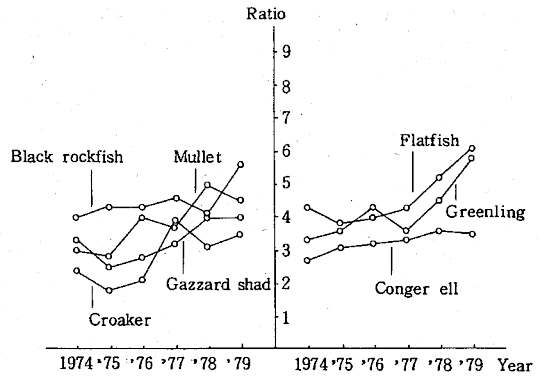


Fig.2 Variation of Constitution Ratio of KC-500 in Various Kinds of Fish from Kagawa Prefecture

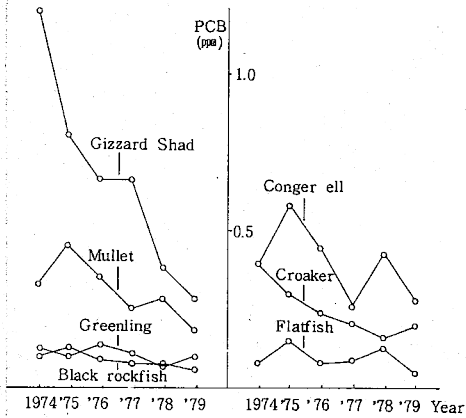


Fig.3 Variation of PCB Content in Various Kinds of Fish from Kagawa Prefecture

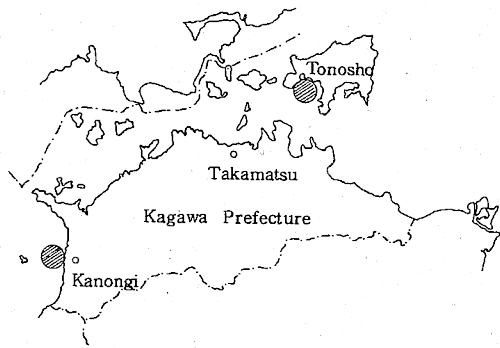


Fig.4 Sampling Points of Sea Water and Sediment at the Coast in Kagawa Prefecture

は比較的 PCB の蓄積が少なく、昭和49年より顕著な減少は認められない。それに対して、コノシロ、ボラ、アナゴ、ニベといった魚種では、昭和49年より PCB 濃度の著しい減少が認められた。このことは、これらの魚が海岸近くに生息し、汚泥等を食べたりするため、PCB汚染の影響を受けやすいことを意味している。次に Table 2 より、蓄積 PCB の構成割合では、KC-300 といった低塩素化合物が減少し、KC-400, 500, 600 といった高塩素化合物に移行している。特に KC-500 による構成割合の変化が著しく、Fig.2 に示すように、ボラ、アナゴ、コノシロ、ニベでは蓄積 PCB の 4~5 割、メバル、アイナメ、カレイでは 6 割近くを KC-500 が占めている。これらのことは、環境中の PCB の低塩素化

物が自然浄化され、比較的安定な KC-500, 600 といった高塩素化合物が残っていることを実証している。また母乳中の PCB も代謝され、ほとんどが KC-500 として残留していることも上記の結果とよく一致している。

2. 香川県沿岸二地点（土庄地先、観音寺地先）の海水、底質および魚介類中の PCB 濃度

瀬戸内海は海水の移動の少ない一種の湖のような状態であり、その周辺の工場や河川から流れこむ汚染物の浄化作用が少なく、蓄積傾向を示すことが予想される。そこで、海水や底質中の PCB 濃度と魚介類中の PCB 濃度との関係を知るため、昭和47年から49年の3ヶ年、香川県沿岸の Fig.4 に示した土庄および観音寺地先の半径

Table 2. Concentration and Constitution of PCB in Fish from Kagawa Prefecture

| Sample | Year | PCB (ppm) | Constitution Ratio of PCB | | | | N | Size of Fish | |
|--------------------------|------|-----------|---------------------------|--------|--------|--------|----|--------------|------------|
| | | | KC-300 | KC-400 | KC-500 | KC-600 | | Length (cm) | Weight (g) |
| Gazzard Shad (Konoshiro) | '74 | 1.2 | 1.2 | 1.0 | 3.3 | 4.5 | 5 | 21 | 120 |
| | '75 | 0.8 | 0.2 | 4.0 | 2.5 | 3.3 | 13 | 23 | 138 |
| | '76 | 0.66 | 0.2 | 3.8 | 2.8 | 3.2 | 8 | 21 | 133 |
| | '77 | 0.66 | 0.2 | 2.8 | 3.2 | 3.8 | 14 | 22 | 136 |
| | '78 | 0.38 | 0.7 | 2.3 | 4.0 | 3.0 | 14 | 15 | 127 |
| '79 | 0.28 | — | 3.0 | 4.0 | 3.0 | 10 | 20 | 130 | |
| Mullet (Bora) | '74 | 0.33 | 2.7 | 2.2 | 3.0 | 2.1 | 9 | 32 | 333 |
| | '75 | 0.45 | 0.4 | 3.8 | 2.8 | 3.0 | 19 | 32 | 414 |
| | '76 | 0.35 | 1.2 | 2.5 | 4.0 | 2.3 | 19 | 32 | 393 |
| | '77 | 0.25 | 0.1 | 2.6 | 3.7 | 3.6 | 16 | 36 | 540 |
| | '78 | 0.28 | — | 2.2 | 5.0 | 2.8 | 14 | 29 | 522 |
| '79 | 0.18 | — | 2.8 | 4.5 | 2.7 | 17 | 34 | 535 | |
| Conger eil (Anago) | '74 | 0.40 | 1.1 | 2.6 | 2.7 | 3.6 | 7 | 36 | 74 |
| | '75 | 0.58 | 1.0 | 2.9 | 3.1 | 3.0 | 8 | 43 | 102 |
| | '76 | 0.45 | — | 3.2 | 3.2 | 3.6 | 8 | 36 | 107 |
| | '77 | 0.26 | — | 3.3 | 3.3 | 3.4 | 10 | 31 | 91 |
| | '78 | 0.43 | — | 3.7 | 3.6 | 2.7 | 6 | 22 | 81 |
| '79 | 0.28 | — | 3.7 | 3.5 | 2.8 | 7 | 23 | 68 | |
| Croacker (Nibe) | '74 | 0.40 | 1.1 | 3.7 | 2.4 | 2.8 | 5 | 29 | 335 |
| | '75 | 0.30 | — | 5.7 | 1.8 | 2.5 | 5 | 35 | 522 |
| | '76 | 0.24 | — | 5.1 | 2.1 | 2.8 | 8 | 26 | 305 |
| | '77 | 0.21 | — | 2.2 | 3.9 | 3.9 | 11 | 28 | 283 |
| | '78 | 0.16 | — | 2.1 | 3.1 | 4.8 | 7 | 17 | 296 |
| '79 | 0.20 | — | 1.8 | 3.5 | 4.7 | 9 | 26 | 246 | |
| Greenling (Ainame) | '74 | 0.13 | — | 4.5 | 3.3 | 2.2 | 2 | 24 | 192 |
| | '75 | 0.10 | — | 2.4 | 3.6 | 4.0 | 7 | 28 | 161 |
| | '76 | 0.14 | — | 2.1 | 4.3 | 3.6 | 12 | 21 | 179 |
| | '77 | 0.11 | — | 2.8 | 3.6 | 3.6 | 12 | 21 | 145 |
| | '78 | 0.07 | — | 2.0 | 4.5 | 3.5 | 8 | 18 | 102 |
| '79 | 0.10 | — | 0.6 | 5.8 | 3.6 | 10 | 20 | 145 | |
| Brack rockfish (Mebaru) | '74 | 0.10 | — | 2.7 | 4.0 | 3.3 | 5 | 16 | 79 |
| | '75 | 0.13 | — | 3.0 | 4.3 | 2.7 | 5 | 20 | 143 |
| | '76 | 0.09 | — | 2.8 | 4.3 | 2.9 | 10 | 17 | 114 |
| | '77 | 0.08 | — | 2.3 | 4.6 | 3.1 | 10 | 17 | 93 |
| | '78 | 0.08 | — | 2.9 | 4.1 | 3.0 | 4 | 15 | 76 |
| '79 | 0.06 | — | 1.1 | 5.6 | 3.3 | 8 | 16 | 94 | |
| Flatfish (Karei) | '74 | 0.08 | 0.9 | 2.1 | 4.3 | 2.7 | 11 | 20 | 97 |
| | '75 | 0.15 | 0.9 | 1.1 | 3.8 | 4.2 | 14 | 22 | 104 |
| | '76 | 0.08 | 0.6 | 3.1 | 4.0 | 2.3 | 17 | 18 | 117 |
| | '77 | 0.09 | 0.3 | 2.3 | 4.3 | 3.1 | 20 | 18 | 106 |
| | '78 | 0.13 | — | 2.4 | 5.2 | 2.4 | 14 | 18 | 77 |
| '79 | 0.05 | — | 1.1 | 6.1 | 3.0 | 16 | 18 | 120 | |

2 km周辺10地点の海水と底質についてPCB濃度を測定し、その結果をTable 3とTable 4に示した。

Table 3より、測定年度別に比較してみると、土庄地先では PCB 濃度に変化は認め難いが、観音寺地先では若干減少傾向が認められた。また、土庄と観音寺の二地点の比較では、約10倍観音寺地先の底質が高い傾向を示した。

Table 4より、土庄地先と観音寺地先の PCB の構成

Table 3. PCB Content in Sediment at the Coast in Kagawa Prefecture

| Year | Place | PCB (ppm, dry wt.) | | | |
|------|-------|--------------------|-------|---------------|-------|
| | | Tonosho | | Kanongi | |
| | | Range | Mean | Range | Mean |
| 1972 | | 0.01 - 0.03 | 0.016 | 0.11 - 0.32 | 0.180 |
| '73 | | 0.004 - 0.032 | 0.015 | 0.02 - 0.23 | 0.084 |
| '74 | | 0.004 - 0.072 | 0.017 | 0.018 - 0.427 | 0.121 |

Table 4. Analytical Result of PCB Content in Sea Water and Sediment at the Coast in Kagawa Prefecture

| Place | PCB Content | | Constitution Ratio | |
|---------------------|-----------------|----------------|--------------------|-------------------|
| | Sea Water (ppb) | Sediment (ppm) | | |
| Seashore in Tonosho | 1 | 0.02 | 0.007 | KC-500:KC-600=2:3 |
| | 2 | 0.008 | 0.007 | KC-500:KC-600=2:3 |
| | 3 | 0.009 | 0.022 | KC-500:KC-600=2:3 |
| | 4 | 0.01 | 0.007 | KC-500:KC-600=4:1 |
| | 5 | 0.01 | 0.041 | KC-500:KC-600=2:3 |
| | 6 | 0.01 | 0.032 | KC-500:KC-600=1:2 |
| | 7 | 0.01 | 0.004 | KC-500:KC-600=4:1 |
| | 8 | 0.02 | 0.010 | KC-500 |
| | 9 | 0.02 | 0.008 | KC-500:KC-600=4:1 |
| | 10 | 0.03 | 0.012 | KC-500:KC-600=2:3 |
| Average | 0.012 | 0.015 | | |
| Seashore in Kanongi | 1 | 0.03 | 0.036 | KC-300:KC-500=3:1 |
| | 2 | 0.04 | 0.056 | KC-300:KC-400=1:1 |
| | 3 | 0.03 | 0.030 | KC-300:KC-400=1:1 |
| | 4 | 0.02 | 0.020 | KC-300:KC-400=1:1 |
| | 5 | 0.04 | 0.067 | KC-300:KC-500=3:1 |
| | 6 | 0.04 | 0.16 | KC-300:KC-400=1:1 |
| | 7 | 0.02 | 0.13 | KC-300:KC-400=1:1 |
| | 8 | 0.01 | 0.026 | KC-300:KC-500=3:1 |
| | 9 | 0.03 | 0.23 | KC-300:KC-400=1:1 |
| | 10 | 0.02 | 0.082 | KC-300:KC-400=1:1 |
| Average | 0.028 | 0.084 | | |

Sampling Period : Dec. 1973

割合を比較すると、土庄地先ではKC-500, KC-600といった高塩素化合物の比率が高く、観音寺地先ではKC-300, KC-400といった低塩素化合物の比率が高くなっていて、両地先間で著しく PCB の汚染形態が異なっているのが認められた。このことは明らかに両地先間で、PCB の汚染源が異なっていることを意味している。さらに、PCB 濃度について両地先を比較してみると、海水については観音寺 (0.028 ppb) の方が土庄 (0.012 ppb) よりも2.33倍濃度が高く、底質についても観音寺 (0.084 ppm) の方が土庄 (0.015 ppm) よりも5.6倍高くなっているのが認められた。しかし、これらの底質の PCB 濃度はいずれも環境庁の決めた暫定除去基準の10ppmよりも著しく低い値であった。

次に、この二地先で採取された昭和47年から昭和54年までの魚介類中の PCB 濃度の分析結果を Table 5 に、またその変化を Fig. 5 に示した。

Fig. 5 より二地先とも開放系への PCB の使用が禁された昭和47年以降、急速に PCB 濃度が減少していることが認められた。昭和49年から昭和54年までの間、土庄地先ではゆるやかな減少傾向が認められたが、観音寺地先では減少傾向は認められなかった。このことは、土庄地先では播磨灘周辺の工場群が PCB の汚染源として考えられるが、昭和47年以降その地域での PCB 汚染が

なくなり、その結果魚介類中の PCB 濃度が徐々に減少していったことを示していると思われる。しかし、観音寺地先については燧灘周辺に PCB の汚染源があり、禁止後もしばらくの間 PCB 汚染が継続していたものと思われる。

Table 5. PCB Content in Fish along the Seashore of Tonosho and Kanongi

| Year | Tonosho | | Kanongi | |
|------|-----------|----|-----------|----|
| | PCB (ppm) | N | PCB (ppm) | N |
| 1972 | 1.025 | 12 | 1.153 | 5 |
| '73 | 0.319 | 36 | 0.530 | 60 |
| '74 | 0.210 | 24 | 0.187 | 18 |
| '75 | 0.196 | 12 | 0.181 | 14 |
| '76 | 0.175 | 16 | 0.244 | 12 |
| '77 | 0.087 | 14 | 0.288 | 13 |
| '78 | 0.075 | 15 | 0.261 | 14 |
| '79 | 0.129 | 13 | 0.164 | 25 |

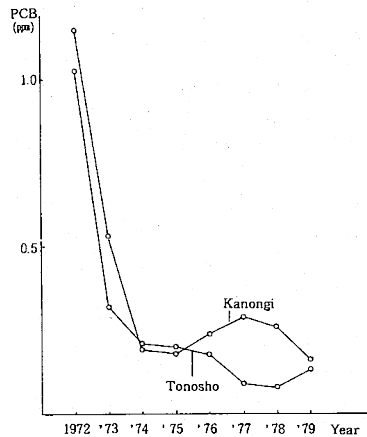


Fig. 5 Variation of PCB Content in Fish along the Seashore of Tonosho and Kanongi

IV 結 論

- 1) 香川県沿岸で採取された魚介類総計 904 件の PCB を測定したところ、漸次減少の傾向が認められ、昭和47年当時の約 1/5 に減少した。また、厚生省の暫定基準 3 ppm を上まわるものは、昭和51年以降検出されなくなった。
- 2) 魚種による PCB 蓄積量の変化では、メバル、アイナメ、カレイは蓄積性が少なく、コノシロ、アナゴ、ニベ、ボラといった雑食性の魚種では蓄積性が高いことが認められた。
- 3) 各魚種ともに PCB の構成割合では低塩素化合物が

減少し、高塩素化合物が増加していることが認められた。特にKC-500は顕著な増加が認められた。

- 4) 観音寺、土庄両地先の魚、海水、底質中のPCB濃度を比較したところ、いずれの検体も観音寺地先の方が高いことが認められた。また、PCBの形態も観音寺地先では低塩素化合物(KC-300, KC-400)土庄地先では高塩素化合物(KC-500, KC-600)が主成分で、両地先の汚染形態に著しい差異が認められた。本報告の要旨は日本食品衛生学会第40回学術講演会(昭和55年10月、長野市)において発表した。

V 文 献

- 1) 黒田弘之, 毛利孝明, 穴吹千鶴, 広瀬秀雄: 有機塩素化合物等による食品汚染の研究(第1~3報); 香川県衛生公害研究所報, 4, 62~72 (1975).
- 2) 厚生省環境衛生局: PCB分析法に関する研究. (1972年1月).
- 3) 環境庁水質保全局: PCBによる環境汚染実態調査における水質, 土壌, 底質および農作物中のPCB分析法 (1972年7月).