

## 東部ベーリング海産数種カレイ類のPCB含量について

誌名	日本水産學會誌
ISSN	00215392
著者	高木, 光造 村山, 花子 相馬, すが
巻/号	41巻6号
掲載ページ	p. 685-690
発行年月	1975年6月

## 東部ベーリング海産数種カレイ類の PCB 含量について\*1

高木光造・村山花子・相馬すが

(1975年3月17日受理)

PCB Contents in Several Species of Flatfish collected in the Eastern Bering Sea.

Mitsuzo TAKAGI\*2, Hanako MURAYAMA\*3, and Suga SOMA\*3

Materials used for the present study of polychlorinated biphenyls (PCB) concentrations in the muscle, liver and egg of four species of flatfish were collected from 14 locations in the Eastern Bering Sea. Analysis proved that PCB concentrations in muscle ranged between 0.02-0.13 ppm with distinct differences within the same species depending on the source location. PCB contents in liver samples ranged from 0.06-0.27 ppm, i. e., always higher than the muscle values, and egg PCB contents were 0.01-0.03 ppm, i. e., lower than muscle levels.

1968年北九州地方を中心として発生したカネミライスオイル食中毒<sup>1)</sup>を契機として、PCBの毒性が改めて見直され、その環境汚染の実態と相俟つて、1972年6月にはPCBの生産が中止された。

しかし、これまで全世界で生産されたPCBの総量は100万トンを越すといわれ、海洋に流出した量も約25万トンに及ぶと見られている。PCBは安定で分解しにくい化合物であるため、すでに環境に流出したものの大半は、かなり長期間に亘つて環境に滞留するものと思われる。

現に、1974年環境庁が行なつたPCBによる汚染魚の調査によると、わが国におけるPCB汚染は予想以上の広がりを見せられていることがわかり、汚染のおそれが強い20水域についての結果では、東京湾、多摩川河口など6都県、8水域で暫定基準値(3ppm)を越える魚がみつきり、このうち4水域では基準値を越える検体数が2割以上にもなり、漁獲禁止措置の対象とされた<sup>2)</sup>。

著者ら<sup>3,4)</sup>はさきにオホーツク海およびベーリング海産魚類筋肉中のPCB含量を明らかにしたが、ここではPCBの海域による海洋生物の汚染状況をはつきり知るために、洄遊性の魚でない東部ベーリング海産数種のカレイを対象として、筋肉、肝臓、卵中のPCB含量を測定したので、得られた結果を報告する。

### 試料および実験方法

**試料** PCBの分析に供したカレイ類はいずれも東部ベーリング海で、地点を異にして漁獲されたコガネガレイ *Limanda aspera*, アサバガレイ *Lepidopsetta mochigarei*, シュムシュガレイ *Lepidopsetta bilineata*, ツノガレイ *Pleuronectes quadrituberculatus* の4種類14検体である。

**試薬** エチルエーテル: 試薬一級をそのまま用いた。

n-ヘキサン: 洗浄用には試薬特級を全ガラス製の器具を用いて蒸留し、最初と最後の留分を捨て、真中の沸点68.7°Cの留分をとり使用した。抽出用には残留農薬試験用ヘキサン-300を用いた。

\*1 本研究は昭和49年11月日本水産学会秋季大会(京都)において講演発表した。

\*2 北海道大学水産学部食品化学第二教室(Laboratory of Food Hygiene, Faculty of Fisheries, Hokkaido University, Hakodate, Japan)

\*3 函館短期大学食物栄養科(Course of Nutritional Science, Hakodate Junior College, Hakodate, Japan)

エタノール：精密分析用エタノールを用いた。

苛性ソーダ：試薬特級をそのまま用いた。

無水硫酸ナトリウム：試薬特級を *n*-ヘキサンで洗い、乾燥して用いた。

シリカゲル：ワコーゲル S-1 を 130°C で 24 時間活性化したのち、デシケーター中に保存して使用した。この条件では 3 日間活性を失わない。

1N-アルコール性苛性ソーダ：苛性ソーダは試薬特級を用い、エタノールは精密分析用を用いた。

**試験溶液の調製** 試料を 3 枚おろしにし、背部、腹部および尾部より均等に採肉して 300 g とする。また肝臓、卵をそれぞれ集める。筋肉は細切し、肝臓および卵の各々に対し 50% (重量) のエタノールを加え、15 分間氷冷しつつホモジナイズし、ガラス製の試料びんに入れ、アルミ箔をはさんでふたをし、-20°C に保存し、適宜取出して実験に供した。

以上の筋肉および卵の各ホモジネート 30 g に 1N-アルコール性苛性ソーダ 100 ml、肝臓のホモジネート 7.5 g に 1N-アルコール性苛性ソーダ 50 ml を加え、80°C、2 時間還流冷却器を付して加温し、アルカリ分解したのち 50°C に冷却し、300 ml の分液漏斗中でヘキサン 100 ml で不純物を抽出し、さらに 50 ml で 2 回抽出する。ヘキサン抽出液を合わせ、水 100 ml で洗浄し、過剰のアルカリを除去する。ついで無水硫酸ナトリウム 40 g を加えて脱水し、これを予め内径 7 mm のクロマト管にシリカゲル 2 g を充てんし、無水硫酸ナトリウム 1 g をのせ、ヘキサン 150 ml を流して洗浄したシリカゲルカラムクロマト管をとす。流速は 1 秒間 1 滴とし、最初の 15 ml を捨て以下全部を捕集する。これを Kuderna-Danish 濃縮器 (以下 KD 濃縮器) を用いてヘキサンを留去し、5 ml に濃縮し、その 2  $\mu$ l をガスクロマトグラフに注入した。

**定量法** 1) 粗脂肪の定量法 粗脂肪の定量はソックスレー (Soxhlet) 脂肪抽出器によつて行なつた。

2) PCB の定量法 ガスクロマトグラフィの条件：機種は日立 023-5009 型 ECD ガスクロマトグラフ装置、充てん剤は 3% OV-17、カラムは内径 3 mm  $\times$  2 m、カラム温度は 200°C、注入口温度は 220°C、キャリアガスは N<sub>2</sub>、流量は 67 ml/min、検出器電圧は 35 V、感度は 1  $\times$  32、チャートスピードは 10 mm/min。

以上の条件で 0.5 ppm の Kanechlor-300 (以下 KC-300)、KC-400、KC-500、KC-600 各 2  $\mu$ l をガスクロマトグラフにかけ、retention time 2.3 min に現われるピークをピーク 1、4.5 min に現われるピークをピーク 2、8.3 min に現われるピークをピーク 3、13.2 min に現われるピークをピーク 4 とし、これら 4 つのピークを基準とし、試料のガスクロマトグラフのパターンに現われる同一のピークと比較して、ピークの面積から混合比と PCB の総量を算出した。

## 実験結果

先ず、試料の種類、漁獲年月日、漁獲地点、水深、体長、体重および尾数を Table 1 に示したが、とくに漁獲地域を Fig. 1 に示した。

これらカレイ類の筋肉について得られたガスクロマトグラフのパターンを Fig. 2 に、肝臓について得られたガスクロマトグラフのパターンを Fig. 3 に示した。また、これら検体の粗脂肪と PCB 含量を Table 2 に示した。

Table 2 の結果から、東部ベーリング海の 14 地点における 4 種類 14 検体のカレイ筋肉中には微量ではあるが、PCB が定量された。その定量値は 0.02~0.13 ppm で、同一魚種においても地点により差異が認められた。すなわち、コガネガレイ、アサバガレイはともに 56°09'~56°41'N、167°16'~167°28'W の地点で漁獲されたものが、その他の地点で漁獲されたものに比し PCB 含量の高いことがわかる。

肝臓は筋肉よりも脂肪含量が遙かに高いが、PCB 含量においても例外なく高いことが認められ、その定量値は 0.06~0.27 ppm であつた。また、卵中の PCB 含量は 0.01~0.03 ppm で、いずれも筋肉中の値より低かつた。

なお、これら検体中の PCB の組成をみると、いずれの試料にも KC-600 は認められず、KC-300 : KC-400 : KC-500 は筋肉ではコガネガレイ、ツノガレイは 2 : 3 : 1、アサバガレイは 3 : 3 : 1、シロガレイは

Table 1. Data record of several species of flatfish collected in the Eastern Bering Sea

Sample No.	Species	Date of catch	Location		Depth (m)	Body length (cm)	Body weight (g)	Number
			Latitude	Longitude				
1	<i>L. aspera</i>	Oct. 22, '73	56°52'N	164°40'W	76	26~29	190~315	10
2	"	Nov. 4, '73	56°24'N	163°36'W	85	24~27	150~255	10
3	"	Nov. 19, '73	56°08'N	164°51'W	94	25~28	160~260	10
4	"	Dec. 6, '73	56°21'N	165°28'W	94	25~29	160~265	10
5	"	Dec. 21, '73	56°38'N	167°16'W	105	25~30	150~275	10
6	"	Jan. 7, '74	56°41'N	167°28'W	108	25~33	230~460	9
7	"	Jan. 20, '74	56°29'N	167°28'W	114	25~36	180~280	10
8	<i>L. mochigarei</i>	Nov. 26, '73	55°46'N	165°10'W	104	28~33	260~430	7
9	"	Dec. 10, '73	56°12'N	165°08'W	95	30~38	365~725	6
10	"	Feb. 10, '74	56°09'N	167°27'W	139	34~36	450~630	8
11	"	Mar. 8, '74	55°33'N	165°42'W	119	31~36	300~670	7
12	<i>L. bilineata</i>	Jan. 27, '74	55°49'N	165°24'W	109	34~40	500~790	6
13	"	Feb. 27, '74	55°35'N	165°23'W	116	34~38	480~700	6
14	<i>L. quadriverticulus</i>	Feb. 10, '74	56°06'N	167°31'W	139	32~38	400~640	7

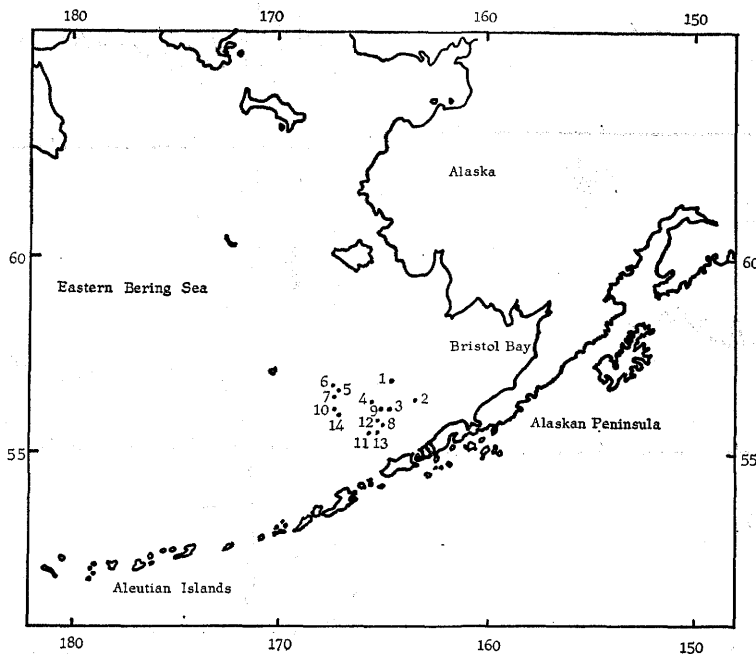


Fig. 1. Sampling stations of several species of flatfish collected in the Eastern Bering Sea.

4:13:1 であり、肝臓ではコガネガレイは 4:3:2、アサバガレイは 18:29:1、シロガレイは 2:27:1、ツノガレイは 1:7:1 であり、卵ではアサバガレイは 3:8:1、シロガレイは 4:13:1、ツノガレイは 2:8:1 であつた。

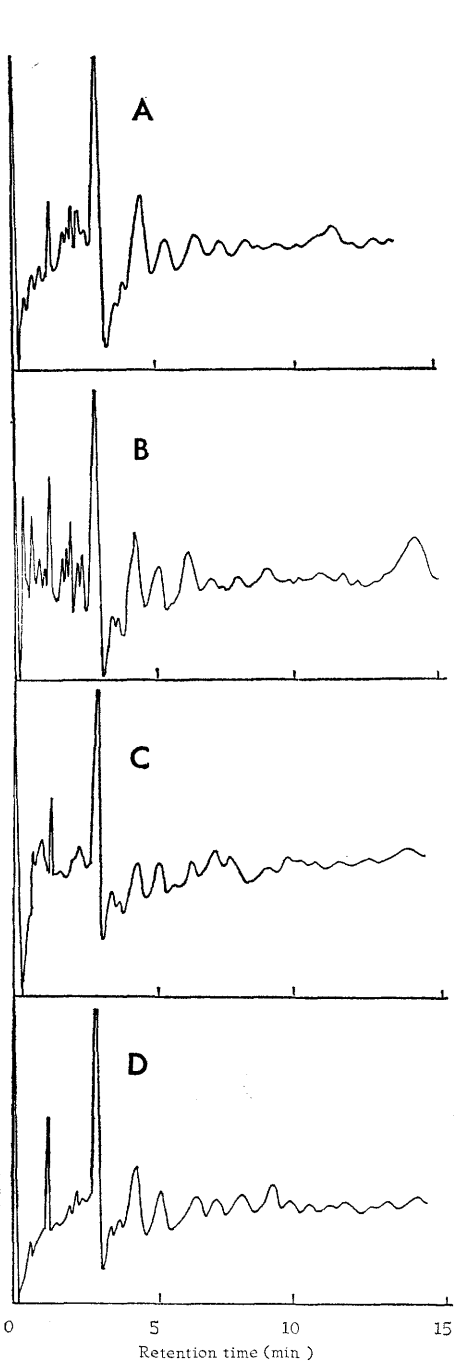


Fig. 2

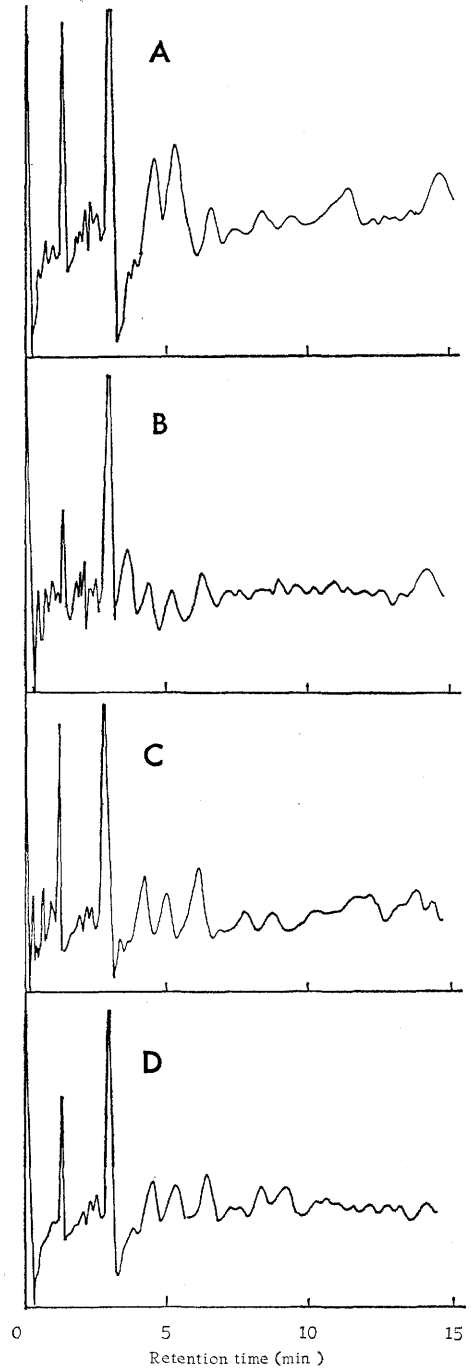


Fig. 3

**Table 2.** Crude fat and PCB concentrations in muscle, liver, and egg of several species of flatfish collected in the Eastern Bering Sea

Sample No.	Species	Material	Crude fat (%)	PCB (ppm)
1	<i>L. aspera</i>	Muscle	0.95	0.02
		Liver	20.46	0.10
2	"	Muscle	2.28	0.03
		Liver	25.90	0.11
3	"	Muscle	0.98	0.02
		Liver	18.44	0.12
4	"	Muscle	2.11	0.03
		Liver	18.80	0.10
5	"	Muscle	1.05	0.13
		Liver	19.44	0.27
6	"	Muscle	0.62	0.09
		Liver	14.78	0.24
7	"	Muscle	0.64	0.06
		Liver	16.01	0.27
8	<i>L. mochigarei</i>	Muscle	2.44	0.04
		Liver	16.89	0.14
		Egg	3.38	0.02
9	"	Muscle	2.05	0.04
		Liver	13.19	0.19
10	"	Egg	3.20	0.02
		Muscle	3.47	0.05
		Liver	17.18	0.20
11	"	Egg	4.38	0.03
		Muscle	3.17	0.04
		Egg	2.55	0.01
12	<i>L. bilineata</i>	Muscle	3.71	0.03
		Liver	19.32	0.06
		Egg	3.42	0.02
13	"	Muscle	3.58	0.03
		Liver	21.38	0.11
		Egg	3.37	0.01
14	<i>L. quadrituberculatus</i>	Muscle	1.63	0.05
		Liver	18.18	0.18
		Egg	3.31	0.02

**Fig. 2.** ECD gas chromatograms of the muscle of several species of flatfish collected in the Eastern Bering Sea. A, *L. aspera*; B, *L. mochigarei*; C, *L. bilineata*; D, *P. quadrituberculatus*.

Gas chromatographical conditions: Hitachi 023-5009 Type, 3% OV-17 on Chromosorb W HMDS (80-100 meth),  $\phi$  3 mm  $\times$  2 m glass colume, Column Temp. 200°C, Injector Temp. 220°C, Carrier Gas N<sub>2</sub> 67 ml/min, Detect. Voltage 35 V, Range 1, Attenuation 32, Chart Speed 10 mm/min.

**Fig. 3.** ECD gas chromatograms of the liver of several species of flatfish collected in the Eastern Bering Sea. A, *L. aspera*; B, *L. mochigarei*; C, *L. bilineata*; D, *P. quadrituberculatus*.

Conditions of gas chromatography are same as described in Fig. 2.

## 考 察

この実験では底棲性のカレイ類を対象として PCB の分析を行なった。その結果 56°06'~56°41'N, 167°16'~167°31'W の地点がカレイ筋肉中の PCB 含量の高い地点として示されたので、Fig. 1 の 5, 6, 7, 10, 14 の地点が東部ベーリング海では他の地点より PCB の汚染が進行している海域であると考えられる。前報<sup>2)</sup>では 54°44'~55°38'N, 165°02'~165°34'W の地点を PCB の汚染地点と推定したが、そのときは調査地点も少なく、かつ洄遊性のサケ、マス類も含まれていたため、今回の測定結果からベーリング海における PCB の汚染地点が明瞭に示されたように思われる。

JENSEN ら<sup>3)</sup>によるバルト海産カレイ筋肉中の PCB 含量は 0.017 ppm であるから、ベーリング海はバルト海に比べて PCB の汚染が進行しているのではなからうか。ベーリング海における PCB 汚染の給源について、DOYLE\* はアラスカにおけるパルプ工場は Ketchikan Pulp Co. と Alask Pulp Co. の二社があるが、汚染源は完全処理しているので、この海域の PCB の汚染源とはなり得ないし、他の産業も見べきものはない。またベーリング海に面する地域住民の人口は約 23,000 人 (アラスカ州全域では 330,000 人) で人口は希薄であり、都市排水も汚染源とは考えられない。ベーリング海に注ぐ主な河川は Yukon 河、Kuskokwin 河および Nushagak 河があるが、これらの河川水が海に注いだ後は北上しているため、調査地点とは無関係と思われる。したがって、東部ベーリング海における PCB 汚染の給源は、亜寒帯海流 (Subarctic Current) がアメリカ、カナダ沿岸に達し、アラスカ海流 (Alaskan Stream) となつて、アラスカ半島沿いに逆流して、ベーリング海に流入するため、アラスカ海流によつて PCB などの汚染物質が運ばれる可能性がきわめて高いと述べている。

著者らも前報<sup>2)</sup>ではそのように考察したが、それに加えて、この海域はわが国の底曳漁船、カニ漁船の好漁場として永年にわたり操業してきた場所で、船団からの投廃棄物量も海洋生物の PCB 汚染に対して多少なりとも影響を与える因子となつているものと考えられる。

年令組成と PCB 含量との相関については、体長、体重と PCB 含量の検討から、必ずしも高年令のものに PCB が高濃度に蓄積されているとは限らないと推定される。

また、東部ベーリング海におけるこれらカレイ類の PCB 含量は、遠洋魚に対する PCB の規制値 (0.5 ppm) にはいずれも達していないので、現段階では食品衛生的には全く心配のないものと思われる。

## 要 約

東部ベーリング海の地点を異にする 4 種類 14 検体のカレイ類の筋肉、肝臓および卵中の PCB 含量を測定した。その結果、筋肉中の PCB 濃度は 0.02~0.13 ppm で、同一種においても地点により差異が認められた。また、肝臓中の PCB 濃度は 0.06~0.27 ppm で、筋肉中より例外なく高く、卵中の PCB 濃度は 0.01~0.03 ppm で、筋肉中より一般に低かつた。

## 謝 辞

本研究を遂行するに当り、貴重な試料と有意義な助言をいただいた北海道大学水産学部漁場学講座助教授前田辰昭氏に深甚なる謝意を表す。また終始実験に協力された大柳昌雄、金森 薫両君に厚くお礼を申し上げる。

## 文 献

- 1) 杉山太幹: 食品衛生研究, 19, 783-797 (1969).
- 2) 1974 年 9 月 6 日, 朝日新聞に掲載された。
- 3) 村山花子・相馬すが・飯田 優・高木光造: 函館短期大学研究報告, 17 号, 1-6 (1974).
- 4) 村山花子・相馬すが・沢田 光・高木光造: 同誌, 17 号, 7-12 (1974).
- 5) S. JENSEN, A. G. JOHNELS, M. OLSSON, and G. OTTERLIND: *Nature*, 224, 247-250 (1969).

\* J. P. DOYLE (米国アラスカ大学助教授): 1974 年 11 月 25 日, アラスカ州の PCB 汚染に対する知見について同氏と論議を行なった。