残留性有機塩素化合物による人体及び 食品の汚染とブリの汚染指標としての役割

Organochlorine Residues in Human Tissues and Some Foodstuffs, and the Role of Yellowtails as an Index of the Residues

千葉大学医学部環境疫学研究施設農村医学研究部

高 宮 恒 治

Koji Takamiya

*Department of Rural Health, Institute of Environmental Health,
School of Medicine, Chiba University, Chiba*

The general population and the environment are still polluted with residual organochlorine compounds such as DDT, PCB etc., whose production and use were prohibited in Japan in more than 10 years ago.

At first, 13 species of human autopsy tissues and blood of rural residents were investigated for residues of organochlorine insecticide (OCI) and indications of their transfer from maternal blood to umbilical cord blood at delivery. Some species of marine fishes, fatty foods, chickens and eggs were surveyed for their OCI content.

Based on the data of these surveys, wild and cultured yellowtails were selected as indices of a variety of marine fishes. The characteristics of these yellowtails were examined, and their levels of OCI and PCB were investigated during a period from 1979-83. The conclusions are presented as follows:

1) It is suggested that the organochlorine levels of both types of yellowtail have increased approximately in proportion to the increase of lipid content followed by growth. Besides the difference of the young and mature fishes with respect to the qualities of DDT and PCB residues indicates that their metabolic functions are enhanced by their growth.

2) The wild yellowtails caught in the Nagasaki area in 1981 showed high amounts of DDT and high ratios of technical DDT per total DDT. These facts and the GLC patterns of PCBs in these yellowtails indicate a high level of DDT content in the Japan Current.

3) DDT contents of both wild and cultured yellowtails decreased qualitatively in 1983 as compared with two years before. These facts and the fluctuations observed in total DDT are considered to be a sign of the decline of the yellowtail.

4) It is concluded from the standpoint of ecology that the DDT content on lipid basis in the general population is concentrated as compared with that in marine fishes.

5) PCBs GLC pattern of the cultured yellowtail was obviously different from that of the wild type in 1980, and thereafter their patterns have come to be similar. The levels of PCB content were the same and didn't change distinctly from 1980 to '83 in either type.

Key words: Organochlorine residues, Index, Yellowtail monitoring, General population,
Biologic concentration

残留性有機塩素化合物, 指標, ブリ監視, 一般住民, 生物濃縮

緒 言

DDT・BHC によって代表される有機塩素系殺虫剤(以下 OCI と記す)や PCB 等の有機塩素化合物は、強い生体残留性と生物濃縮性を有するために、いったん環境に放出されたものが、食物連鎖系などによる循環を経て一般住民にとりこまれ、その体内殊に、母乳が汚染されていることが明らかになり、我が国では1972年をもって製造と使用が、行政的にほぼ全面的に禁止された。しかしながら、我が国一般住民における OCI の残留レベルは、その後低下しているとはいえ、殊に DDT の場合は、極めて緩慢に推移している¹⁻³⁾。その理由としては、DDT・BHC は熱帯地域の発展途上国で、主にマラリヤを予防するための対策上、依然として使用されるとの長期的予測^{4,5)}があることと、これらの農薬が、共産圏の中国・ソ連等^{6,7)}では、いまだに使用されている可能性があるためである。田辺ら⁸⁾による我が国をとりまく環境(大気と表層海水)の調査によれば、北西太平洋の中緯度地域では、DDT 及び BHC による汚染レベルが高い⁸⁾。そのほか Meadows ら⁹⁾によれば DDT の場合、地球規模でその使用量が減少しても、海洋の魚類の残留値は、更に長期に渡って増加すると予測されるという。

これらの化合物による環境汚染と生態系の破壊については、レーチェル・カーソンによる著述 SILENT SPRING¹⁰⁾により強く警告された。しかしながら、それを実証する有害影響については、従来一般住民に対するよりも、生態系すなわち環境に生息する種々の生物への作用が報告されていて、DDT では野鳥のカルシウム代謝に関与する酵素の働きが阻害されること¹¹⁾によってふ化率が低下し、ある種の野鳥が絶滅に追いこまれたことなどが知られている。そのほか BHC では、我が国における水田の昆虫相への有害作用¹²⁾が報告されている。これらの化合物が、常時人体に残留することによってじゃっ起される有害作用については、明かではないが¹³⁾、De Vlieger ら¹⁴⁾は、DDT・dieldrin の中枢神経系への残留は、血液を上回ると報告している。そのほか、近年これらの化合物が、一般住民の発癌に補助的に関与している可能性が強い¹⁵⁾とされ、新たに注目されるに至っている。従って、我が国一般住民の残留レベルについては、予防医学的観点から監視を継続する必要があると考えられる。

DDT 等残留性の OCI による一般住民の体内汚染については、これまで国内のみならず、国際的^{16,17)}に広く調査研究がなされ、報告されている。著者は、病理解剖症

例を対象に選び、各種の臓器組織について残留分析を実施し、次に OCI の妊婦から胎児への移行の実態を知るために、出産時の母体血とさい帯血及び胎盤を調査したほか、農村住民から血液の供与をえて、同様の調査を行い若干の知見を得た。

次いで、我が国一般住民の OCI の主要な汚染源とされる海洋性魚類¹⁸⁾を中心に、その残留レベルが比較的高い可能性のある若干の脂肪性食品と鶏肉・鶏卵をとり上げ、OCI の蓄積の実態を調査した。

更に、海洋性魚類の中で、ブリは汚染レベルが高いほか、天然のブリは本邦近海を南北に移動しながら回遊する大型魚であることから、本邦近海に生息する魚類の汚染指標として適しているものと考えられる。そこで天然ブリを指標として取り上げ、ほかにその養殖魚を対照として、DDT・dieldrin・PCB による汚染の推移を、隔年ごとに経時調査した。

調 査 方 法

1. 試料の入手

人体の臓器組織は、病理解剖時に症例ごとに、5種類の組織を分与された。入手時期は、1974年2月から6月までである。農村住民(17名、千葉県四街道市鹿放地区)の血液は、'75年4月9日に朝食をぬき空腹時に採取した。胎盤、母体血及びさい帯血は、'75年3月から5月までに、千葉市W産婦人科医院にて、産婦の出産時に提供された。

食品については、マーガリンとバターは、5社の製品各1試料を調査した。会社名はマーガリンでは、日本生活協同組合連合会、雪印乳業、味の素、日本リーバ・インダストリーズ、明治乳業、同じくバターでは、雪印乳業、明治乳業(帯広及び稚内工場)、森永乳業、北海道農協乳業であった。マーガリン、バター、豚脂、魚類(アジ、マグロ、ブリ)は、主として千葉市の商店より、'77年10月から翌'78年3月の間に入手した。

ブリの幼魚と成魚を比較した試料は、いずれも5尾で、体重の平均値は、天然ブリでは0.71 kg (幼魚)と9.7 kg (成魚)又養殖産では、幼魚が1.0 kg で成魚では不明であった。これらのブリと鶏肉・鶏卵の入手時期は、'78年12月から翌'79年3月の間である。入手先は、養殖の幼魚は、千葉県富浦町魚協でその他のブリは、千葉市及び千葉県大網白里町の販売店より、鶏肉・鶏卵は、千葉市の商店及び四街道市の養鶏農家である。

次に、DDT・dieldrin の経年的推移を調査したブリは、'79年2月～3月と'81年及び'83年の同時期に、同様

に PCB については、'80年1月～3月及び'82年、'83年の同時期に入手した。体重の平均値は、天然ブリでは、'81年の6.7 kg が最小、'83年の10.4 kg が最大であったが、養殖産では、平均値の幅が4.3～4.6 kg と小さく大きさがほぼ均一であった。試料数は、天然産、養殖産のいずれも5尾（'82年の天然産のみ4尾）であった。

なお、検体の採取量は、魚肉・鶏肉・鶏卵の場合10 g、その他では約1 gとした。又、マグロ以外の魚類の検査部位は、近頭部の可食肉とした。

2. 検査方法

2.1 脂質の抽出法と OCI のクリーンアップ

人体臓器の脂質抽出法については、Chart 1 に示す操作により、エタノールで均一化し、n-ヘキサンによる加温抽出を繰り返した後に、各抽出液を合わせ、溶媒を留去して得た。クリーンアップについては、'70年に設定された母乳中の β -BHCを中心とする残留有機塩素剤の実態調査法¹⁹⁾に準じた。

胎盤では、Chart 1 に従って脂質を抽出し、その後の操作は、おおむね前述の方法によった。しかし、脂質の含有量が少ないため、カラムクロマトグラフィーでは、内径10 mm 長さ約30 cm のクロマト管に、フロリジルを5 g 充てんし、試料は、15%エーテル・ヘキサン50 ml で展開した。

血液の場合も、同じく'70年に設定された方法¹⁷⁾におおむね従った。

魚肉、鶏肉の脂質抽出操作は、Chart 1 にならったが、エタノール分画の脂質は、更に同量の蒸留水とn-ヘキサンを加え、n-ヘキサンで抽出した。

鶏卵については、Pesticide Analytical Manual²⁰⁾を参考にした。

なお、GC では2 m カラムを用い充てん剤の液層は、2 % QF-1, DEGS-H₃PO₄ (2-0.5%), 2 % OV-17 である。

2.2 PCBs の抽出・精製と測定

Chart 1 Procedure of lipid extraction.

抽出・精製は、脇本ら²¹⁾の方法に準じた。GCによるピークパターンについては、OV-17, OV-1 カラム (2%, 2 m) を用い、高松ら²²⁾の方法にならった。基準ピークは、全体のほぼ中央にありその高さが、基準値として適当であるか検討して選んだ。

定量では、能勢ら²³⁾の完全塩素化法を応用して開発した筆者による方法²⁴⁾ によった。

その原理は、次式によって表される。

$a \mu\text{g}$ (PCBs: KC-300, 400, 500, 600) $\rightarrow$

$b \mu\text{g}$ (Decachlorobiphenyl)

$b/a=1.1$, 反応温度: 64~67°

反応時間: 45分

PCB 値は、生成した Decachlorobiphenyl (DeCB) 値から、容易に求められる。DeCB の定量に用いたカラム (1 m) の液層は、DEGS-H₃PO₄ (2-0.5%) 又は 1% OV-1 である。

調 査 結 果

1. OCI の人体内残留

1.1 BHC・DDT・dieldrin の臓器組織濃度と分布

調査対象の性別・年齢構成は、10例中過半数の8例が男性で、半数に当たる5例が60歳代であった。検索した試料は、13種類の臓器組織由来の50検体であるが、検体数が少ないため、対象の年齢、職業、疾病を考慮せずに性別と臓器別に、各塩素化合物の濃度レベルを求め、Table 1 に示した。分析した化合物は3種のBHC異性体と pp'-DDT・pp'-DDE 及び dieldrin である。いずれの化合物も一様に腸間膜の濃度が最高、脾臓と肺臓のレベルが最低で、これらの化合物の脂質蓄積性が認められた。

体内臓器組織の濃度分布について、その傾向をより正確に把握するために、年齢の近似した60歳代男性の3症例について、4種の臓器 (腸間膜、副腎、睾丸、肝臓) の蓄積レベルをみると、 β -BHC と pp'-DDE が同程度で dieldrin がこれより低い傾向にあった。各化合物の蓄積性についても、これらの肝臓の濃度を基準にした各臓器の濃度比から、蓄積レベルと同様の傾向がみられた。

1.2 農村住民の血液に残留する OCI

対象は、男性17名でその年齢構成は、50歳代が1名のほかは、すべて40歳代であった。

残留値は、 β -BHC と pp'-DDE の平均値が近似してい

Table 1 OCI average contents in 13 species of human tissues.

Tissue	Sex	N	α -BHC	β -BHC	γ -BHC	pp'-DDE	pp'-DDT	Dieldrin
Mesentery	M	7	0.005	1.2 $\pm$ 0.75	0.014 $\pm$ 0.012	1.1 $\pm$ 0.79	0.29	0.13 $\pm$ 0.12
	F	1	0.033	0.40	0.033	0.57	0.13	0.058
Adrenal	M	5	0.004	0.74 $\pm$ 0.61	0.010 $\pm$ 0.013	0.66 $\pm$ 0.60	0.11	0.080 $\pm$ 0.093
	F	1	0.002	0.32	0.005	0.73	0.05>	0.024
Spleen	M	4	0.001>	0.017	0.001>	0.024	0.05>	0.002
	F	1	0.001>	0.008	0.001>	0.005	0.05>	0.001>
Pancreas	M	3	0.001	0.22	0.002	0.25	0.06	0.017
	F	1	0.005	0.078	0.008	0.093	0.05>	0.013
Reproductive organ	Testis	6	0.001>	0.035 $\pm$ 0.026	0.002	0.083 $\pm$ 0.09	0.05>	0.005 $\pm$ 0.003
	Ovary	1	0.006	0.021	0.002	0.062	0.10>	0.004
Liver	M	6	0.001	0.077 $\pm$ 0.014	0.001	0.065 $\pm$ 0.025	0.005>	0.019 $\pm$ 0.014
	F	2	0.003	0.25	0.004	0.35	0.08	0.024
Kidney	M	3	0.002	0.11	0.002	0.075	0.03	0.019
	F	2	0.001>	0.020	0.001	0.059	0.02	0.003
Spinal cord	M	2	0.002	0.50	0.006	0.56	0.18	0.060
Lung	M	2	0.001>	0.027	0.001	0.022	0.05>	0.001
Subcutis	M	1	0.002	1.4	0.008	0.52	0.19	0.088
Muscle	M	1	0.002	0.068	0.001	0.023	0.05>	0.007
Heart	F	1	0.002	0.25	0.004	0.50	0.08	0.022

(ppm, whole basis)

S.D. of the average is shown for β , γ -BHC, pp'-DDE and dieldrin contents of the tissues consisted of more than five samples except γ -BHC residues of testis and liver.

Table 2 Residual levels of β -BHC and pp'-DDE in human blood and placenta.

Specimen	N	β -BHC	pp'-DDE
		Mean $\pm$ SD	Mean $\pm$ SD
Umbilical cord blood	10	1.9 $\pm$ 1.1	1.5 $\pm$ 0.49
Maternal blood	10	5.7 $\pm$ 2.8	5.5 $\pm$ 2.0
Placenta	9	6.8 $\pm$ 2.8	4.3 $\pm$ 1.2
Blood of male rural resident	17	4.6 $\pm$ 3.7	5.6 $\pm$ 1.8

(ppb, whole basis)

るものの β -BHC の標準偏差が pp'-DDE に比べて大きく、個人差が顕著な傾向がみられた (Table 2)。又、両化合物の残留値について、相互の関連は認められなかった ($r=-0.015$)。

1.3 出産時の産婦血液・さい帯血・胎盤における OCI 残留値

対象の年齢構成は、10名中8名が20歳代であった。分析結果を Table 2 に要約して示した。 β -BHC と pp'-

DDE がすべての検体に検出されたほか、dieldrin が母体血と胎盤に検出されたが高々検出限界レベルであった。

母体血では、 β -BHC と pp'-DDE の平均値が近似しているが、統計的には有意の相関性は認められなかった ($r=0.33$)。又、胎盤やさい帯血でも母体血と同様に、両化合物の平均値が比較的近似していた。

3種類の検体について、両化合物の残留値を比較した結果を Table 3 に示した。いずれの化合物でも、さい帯血濃度は、一様に母体血のほぼ30%であったほか、さい帯血と母体血の間に統計的に有意の相関性が認められた。

2. 数種の食品に残留する OCI

調査に供した食品とその OCI 残留値を Table 4 に示した。分析した OCI は、BHC の3異性体、DDT とその関連化合物、dieldrin 及びヘプタクロールエポキシド (H. epoxide) である。

2.1 魚類の OCI 残留値

pp'-DDT のほかにその3種の関連化合物が検出され、そのいずれでも残留値は、ブリ>アジ>マグロの傾向が

Table 3 Relationship of β -BHC and pp'-DDE residues among placenta, umbilical cord and maternal blood.

Tissues	N	β -BHC		pp'-DDE	
		Ratio	Correlation coefficient	Ratio	Correlation coefficient
Umbilical cord blood vs maternal blood	10	0.33	+0.89**	0.27	+0.72*
Umbilical cord blood vs placenta	9	0.27	+0.75*	0.34	+0.65
Maternal blood vs placenta	9	—	+0.59	—	+0.95**

*: $p<0.05$, **: $p<0.01$.**Table 4 OCI contents in several kinds of foodstuffs.**

Foodstuff OCI	Tuna	Jack mackerel	Yellowtail	Pork lipid		Butter	Margarine	Egg		Chicken**
				(cooked)	(raw)			No. 1	No. 2*	
α -BHC	ND $\sim$ 0.2	0.4 $\sim$ 2.8	2.2 $\sim$ 11.5	ND $\sim$ 14	3.7 $\sim$ 8.7	26 $\sim$ 50	ND	3.2 $\sim$ 3.6	0.25	ND
β -BHC	ND $\sim$ 0.4	ND $\sim$ 0.9	ND $\sim$ 15	ND	ND	ND	ND	7.4 $\sim$ 8.8	1.9	ND
γ -BHC	ND	ND $\sim$ 0.3	ND $\sim$ 1.3	ND	ND	ND	ND	1.7 $\sim$ 2.0	ND	ND
pp'-DDT	ND $\sim$ 1.5	3 $\sim$ 26	16 $\sim$ 83	ND $\sim$ 83	13 $\sim$ 88	ND	ND	31 $\sim$ 32	3.0	ND $\sim$ 7.0
pp'-DDE	0.3 $\sim$ 2.2	1.8 $\sim$ 9	23 $\sim$ 39	30 $\sim$ 34	25 $\sim$ 32	16 $\sim$ 20	ND	15 $\sim$ 17	6.2	ND $\sim$ 13
op'-DDT	—	1 $\sim$ 9	6.2 $\sim$ 18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
pp'-DDD	—	1 $\sim$ 6	13 $\sim$ 20	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrin	ND	ND $\sim$ 0.9	4 $\sim$ 14	ND	ND $\sim$ 5	ND	ND	2.1 $\sim$ 3.8	1.2	ND $\sim$ 1.8
H. epoxide	—	ND	ND	ND $\sim$ 57	ND $\sim$ 5	ND $\sim$ 12	ND	1.6 $\sim$ 2.0	0.5 $>$	ND

(ppb, whole basis)

These are 5 samples of each foodstuff except eggs (3 in No. 1 and 2 in No. 2). *: Mean of two samples. No. 1 and No. 2 chicken feeds were produced in AMINOSHIRYO and CHIBA KUMIAISHIRYO Co., respectively. **: Each sample of two chickens fed on feed No. 1 or No. 2 is MOMO, and the others are SASAMI. ND: not detected.

Table 5 OCI and lipid contents in young and mature yellowtails.

Sample		α -BHC	β -BHC	γ -BHC	pp'-DDT	pp'-DDE	op'-DDT	pp'-DDD	Σ DDT	Dieldrin	Lipid*	
Wild	Young	Range	0.7~2.2	ND	0.5>	1.8~8.0	2.3~5.8	ND~3.5	ND~3.0	2.3~19	—	2~3
		M±SD	1.6±0.59		0.4±0.23	6.2±2.5	4.4±1.3	2.1±1.3	1.3±1.3	14±6.6		2.4±0.54
	Mature	Range	2.0~3.6	ND	ND~0.7	11~39	10~37	4.0~14	3.6~13	29~103	1.0~5.3	3~12
		M±SD	2.2±0.87			22±13	20±11	7.8±3.9	8.6±3.6	58±29	2.6±1.9	7.8±3.8
Cultured	Young	Range	3.4~5.2	ND	ND~0.8	16~26	8.4~11	3.2~5.6	5.6~11	33~54	3.0~4.8	9~13
		M±SD	4.4±0.65			22.4±4.3	9.7±0.97	4.8±1.0	9.0±2.1	46±8.5	4.1±0.68	12±1.6
	Mature	Range	8.3~15	ND	1.7~2.4	14~53	22~39	ND~14	23~35	76~134	5.8~19	18~24
		M±SD	12±2.8		2.2±0.27	33±17	31±6.9	4.6±4.9	29±4.4	99±26	14±5.5	22±2.3

(ppb, whole basis)

 Σ DDT: pp'-DDT+pp'-DDE+op'-DDT+pp'-DDD, *: % (v/w).

認められた。魚の体内の DDT 関連化合物は、ブリではおおよそ pp'-DDT $\approx$ pp'-DDE $>$ op'-DDT $\approx$ pp'-DDD, アジでは pp'-DDT $>$ pp'-DDE $\approx$ op'-DDT $\approx$ pp'-DDD の関係が認められた。

dieldrin は、ブリの全検体に検出されたほかアジでは 2/5 の検出率であり、マグロには検出されなかった。その残留値は DDT の場合と同じく、ブリ>アジ>マグロであった。

BHC は、 α 異性体がブリとアジに 100% 検出されたものの β , γ 異性体は検出率が低く残留レベルも検出限界であった。 α -BHC の 3 種の魚への残留傾向は、DDT・dieldrin と同様であった。

2.2 脂肪性食品の OCI 残留値

pp'-DDT, DDE が豚脂の生と調理したもののいずれにも、ほぼ同レベルで検出されたほか DDE がバターに 16~20 ppb の範囲で 100% 検出されたが、マーガリンには全く検出されなかった。

BHC では、 α 異性体が豚脂とバターに検出されたが、バターのレベルが数倍高かった。

2.3 鶏卵・鶏肉に残留する OCI

2 種類の飼料で飼育したそれぞれの養鶏の卵と肉について、分析結果を Table 4 にまとめた。

飼料 No.1 由来の養鶏では、卵に比較的高い DDT の蓄積が認められ、飼料 No.2 由来の卵と比較すると、総 DDT で約 5 倍、pp'-DDT では 10 倍に達した。これに対して、モモ肉には、No.1 の場合総 DDT で卵の高々 50% 濃度であり、No.2 のそれには全く検出されなかったほか、市販のササミ肉にも DDT を始め他の OCI は、検出されなかった。

3. ブリに残留する OCI の特徴と残留値の推移

Table 4 に要約した一次調査の結果から、検索した OCI が一様にブリに高値であったため、ブリに関して、天然産と養殖産、幼魚と成魚の比較、体内分布及び DDT・dieldrin の推移を調査した。

3.1 天然産と養殖産の比較

総 DDT・dieldrin 共に養殖産のレベルが高く、成魚での相対比では総 DDT で 1.7 倍、dieldrin では 5.4 倍であった (Table 5)。

DDT 関連化合物の残留の特徴は、天然産では、幼魚、成魚にかかわらず pp'-DDT と DDE が同レベル、op'-DDT と pp'-DDD が同レベルで、前者のレベルが後者の約 2 倍であった。養殖魚では、pp'-DDT $\approx$ pp'-DDE $\approx$ pp'-DDD $>$ op'-DDT の関係が認められた。

3.2 幼魚・成魚の DDT, 脂質値と DDT の代謝

Table 5 に示すように、天然産と養殖産のいずれの場合でも、脂質と総 DDT 値共に成魚の方が高く、幼魚と成魚の間におおよその平行関係が認められた。又、総 DDT と脂質の含量は、養殖の成魚が最も高く、最低の天然産の幼魚と比較すると、総 DDT で 7.1 倍、脂質では 9.2 倍に達した。

天然産と養殖産について、DDT 関連化合物それぞれの幼魚に対する成魚の増加率を比べると、いずれの場合でも、代謝物である pp'-DDE, pp'-DDD の増加率が pp'-DDT, op'-DDT のそれよりも高い。

3.3 OCI と脂質の体内分布

天然ブリの各部位の脂質及び DDT・dieldrin の含有値を Table 6 に示したが、脂質と DDT, dieldrin の分布が良く一致している。各部位の脂質レベルは、腹部が最高で 30% に達し、近頭部と背部がほぼ同程度でこれに次ぎ、尾部が最低で、腹部は尾部の約 15 倍であった。

Table 6 Distribution of DDT, dieldrin and lipid in a wild yellowtail.

Portion	Σ DDT ppb(Ratio)	Dieldrin ppb(Ratio)	Lipid %(Ratio)
Near head	103(3.3)	3.8(3.4)	8(4.0)
Rear	84(2.7)	2.9(2.6)	6(3.0)
Abdomen	408(13)	14 (13)	30(15)
Near tail	31(1.0)	1.1(1.0)	2(1.0)

Ratios of each portion vs "near tail" are given in parentheses. This yellowtail was obtained in Mar. 1979, and its body weight was about 10 kg.

3.4 DDT 値の推移

'79年から'83年に渡って、隔年ごとに総 DDT 値(湿重量当たり)の平均値と標準偏差を比較した (Fig. 1 (a)). '83年には、天然産、養殖産のいずれの場合も、'81年と比べて、減少の傾向がみられた。

Fig. 1(b)に、pp'-DDT の総 DDT に占める割合を同様に図示した。天然ブリでは、'81年には高い量的レベルに付随して、その平均値が高く 50% であり、'79年と比べて有意に高いほか、'83年には、'81年と比べて、いずれの場合も量的減少傾向に伴い有意に低下した。

3.5 '81年天然ブリの残留 DDT について

天然ブリでは、'81年に総 DDT 値の顕著な増加がみられたが、その場合の各試料について DDT の代謝・分解物である pp'-DDE, pp'-DDD の総 DDT に占める割合、脂質値、脂質当たりの総 DDT 値などの関連を一覧表にした (Table 7)。

この中で、長崎で水揚げされた試料では、代謝・分解物の割合が一様に 30% 台で、他の 2 試料がほぼ 50% であ

Fig. 1 Fluctuations of Σ DDT contents and ratios of pp'-DDT/ Σ DDT in two kinds of yellowtails.

The ratio of pp'-DDT/ Σ DDT of wild type in 1981 is significantly higher than two years before ($p < 0.05$). Similarly, levels of both types in 1983 are significantly lower than 1981 levels ($p < 0.01$).

Table 7 DDT content and its constituent in the yellowtail in 1981.

Sample	Σ DDT (ppm)		Lipid (v/w%)	$\frac{\text{DDE} + \text{DDD}}{\Sigma \text{ DDT}}$ (%)	Areas caught or cultured	
	whole basis	fat basis				
Wild	1	0.42	8	5	37	Nagasaki
	2	0.48	8	6	38	Nagasaki
	3	0.80	10	8	35	Nagasaki
	4	0.048	1	4	45	Kagoshima
	5	0.18	2	7	53	Unknown
Cultured	1	0.13	0.59	22	56	Uwajima
	2	0.15	0.68	22	58	Uwajima
	3	0.075	0.44	17	53	Kagoshima
	4	0.18	0.90	20	63	Kagoshima
	5	0.32	1.2	26	48	Kagoshima

Fig. 2(a) Gaschromatographic patterns of PCB residues.

A 2 m×3 mm glass column packed with 2% OV-17 on Chromosorb W was used to perform GLC.

るのに比べて、かなり低い。又、養殖産では、48～63%と概して高い。

次に、脂質当りの総 DDT 値についてみると天然産では、長崎由来の試料が 8～10 ppm と他の 2 試料に比べて著しく高く、養殖産では、高々 1 ppm であった。

3.6 '81年天然ブリの PCB_s ガスクロマトグラムパターン

'81年試料の PCB_s ガスクロマトグラムとそのパターンを Fig. 2(a) (b) に掲げた。養殖産では、各ピークを平均値と標準偏差で示したが、ピーク No. 12 を除いて、いずれのピークの場合も変動係数が 30～40% とほぼ一定の範囲にあり、試料による変動幅が小さく、産地による相違も明らかではない。

これに対して、天然ブリでは水揚げ地域による相違が顕著にみられ、千葉県鴨川由来の試料の場合は、それぞれのピークがすべて養殖産のピークの変動幅内にあり、従ってそのパターンは養殖産のそれに一致している。次に、長崎由来の試料については、各ピークを平均値で示したが、基準ピークが最も高くその他のピークは、いず

Fig. 2(b) PCBs gaschromatogram patterns of wild yellowtails and the areas where they were caught.

The peak height of each peak No. is shown as the value relative to peak No. 8. Mean and SD are given in the cultured type and mean in the wild type from Nagasaki area.

Fig. 3 Fluctuations of dieldrin content.

れも極端に低い。

3.7 Dieldrin 値の推移

DDT にならって、dieldrin の残留値の推移を Fig. 3 に掲げた。'79年と'81年のいずれでも、養殖魚のレベルが高く、'81年ではやや低下したものの、平均値レベルは、天然魚の約 2 倍であった。

4. ブリの PCB 汚染について

Fig. 4 PCBs gaschromatogram patterns of mature yellowtails as compared with young ones.

A 2 m×3 mm glass column packed with 2% OV-17 on Chromosorb W was used to perform GLC. These were 5 samples from each type and these yellowtails were obtained during the period from Dec. 1979 to Mar. '80. The mean body weights of mature fishes were about 8 times those of young ones for both types, i.e. those of young and mature fish are 1.1 and 8.6 kg, respectively for wild types, and 0.57 and 4.6 kg for cultured fish.

4.1 幼魚と成魚のPCBs ガスクロマトグラムパターン

Fig. 4 に示すように、検索した12本のピークの中で、天然魚には No. 4 のピークが検出されなかった。

養殖魚では、天然魚に比べて pp'-DDE 以前に溶出されるピークが一般的に高い傾向を示した。幼魚と成魚を比べると、天然の成魚では、No. 3 のピークが危険率 1% 以下で有意に低下したほか、No. 2 と No. 9 の場合、危険率 5% 以下の有意な低下が認められた。又、養殖の成魚でも、No. 2 のピークに、危険率 1% 以下の有意な低下がみられたほか、No. 3 と No. 9 にも、その傾向がみられた。

4.2 PCB 含有値とその推移

'80年、'82年及び'83年の試料について、残留 PCBs を定量し、平均値と標準偏差を Fig. 5 に示した。天然産と養殖産のレベルを比べると、'80年では平均値がほぼ等しく約 0.1 ppm であった。天然産では、その後変化なく養

Fig. 5 Fluctuations of PCB contents in two kinds of yellowtails.

(a) patterns in 1980

(b) patterns in 1982

Fig. 6 PCBs gaschromatogram patterns in 1980 and 1982.

A 2 m×3 mm glass column packed with 2% OV-1 on Chromosorb W was used to perform GLC. The liquid phase of column packing and the peak No. as a basal peak are different from Fig. 4 in this case, therefore the shapes of GC gaschromatogram patterns are also different.

殖産では、'82年のレベルがやや低いものの著しい変動はみられなかった。

4.3 PCB_s ガスクロマトグラムパターンの推移

Fig. 6(a)に、'80年の天然産・養殖産それぞれのパターンを示した。基準ピーク (No. 5) を境にして相互に交差しており、初期のピーク、殊に No. 1 では明らかに養殖産が高い。基準ピークより後の No. 6~12 では、逆に天然産の方が高い。従って、質的には養殖産の方が低塩素化合物の比率が高く、高塩素化合物の比率は天然産が高いと言える。

'82年では、Fig. 6(b)に示したが、基準ピーク前後の No. 4, 6, 7 で天然産が高く、殊に No. 6 ではその差が顕著であるが、その他のピークではほぼ一致している。概して、2年前と比べて相互の構成成分が近似してきたと言える。

考 察

人体に残留する OCI の特徴は、脂肪組織への著しい親和性と蓄積^{25,26)}であり、人体に及ぼす有害影響という視点からは、神経毒¹³⁾であることと野鳥の生殖への影響¹¹⁾から、本調査で脊髄と種々の内分泌ホルモンの産生に関与する副腎に、比較的高いレベルの残留が認められた点が注目される。又、 β -BHC・pp'-DDE・dieldrin の人体内分布 (Table 1) から、人体脂質への蓄積性は、 β -BHC と pp'-DDE が同程度で dieldrin よりも高いものと推察される。

β -BHC と pp'-DDE の胎盤透過については、さい帯血の濃度が母体血のそれと比べて、それぞれ33%と27%で一様に低く、これは Eckenhausen ら²⁷⁾による DDE の44%に比較的近似しているほか、PCB の Kodama ら²⁸⁾による21~29%、同じく Akiyama ら²⁹⁾の約40%と同程度であること、そのほか胎盤自身の脂質レベルが低く³⁰⁾、 β -BHC・pp'-DDE が胎盤には母体血とほぼ同レベルでしか残留していないことから、胎盤に、これらの透過を阻止するなんらかの防禦機構の存在する可能性が考えられる。

一般住民の OCI 汚染源と推察される若干の食品を調査したところ、海洋性魚類の残留値が比較的高く、その中でも大型魚で脂質に富むブリに高値であった。しかし、魚の種類による差が顕著³¹⁾であり、ブリでは天然産・養殖産にかかわらず、成魚では幼魚に比し DDT 値と脂質含量がほぼ平行して高値を示したこと、そのほかマグロは大型魚であるにもかかわらず、脂質値と OCI 値がいずれも低いことから、魚種による OCI 残留の差の要因とし

て海流・緯度³⁾などのほかに堀ら³¹⁾が指摘しているように、脂質値が挙げられる。

ブリの養殖産と天然産を比較した成績 (Table 5) では、幼魚・成魚のいずれでも養殖産の方が DDT 値・脂質値共に高い。更に、養殖産の天然産に対する比率は、DDT よりも脂質の方が幼魚・成魚のいずれでも高い。この点について、養殖魚では運動量が少ないための肥満³²⁾が考えられる。そのほか、天然産と養殖産の DDT 関連化合物の構成が異なるが、餌の相違を反映しているほか養殖産では、その保存過程での微生物による代謝³³⁾が考えられる。

各種食品の DDT 残留に関して、豚脂・鶏卵・鶏肉には、魚肉と異なり op'-DDT と pp'-DDD が検出されなかったことは、ほ乳類・鳥類の高い代謝機能を示すものと理解される。ブリでは、幼魚に対する成魚の蓄積の比率に関して、代謝物である pp'-DDE、pp'-DDD の方が pp'-DDT、op'-DDT よりも高い傾向にあることから、PCB と同じく、成長に伴いこれらの代謝活性が上昇するものと理解される。そのほか、鶏卵に蓄積する OCI については、飼料の違いによって、かなりの差がみられたが、これは飼料にイワシ、サバなどを原料とする魚粉が、約10%の割合で添加されているためと考えられる。

OCI の食品を介した人体移行について、生態系の視点から DDT をとり上げると、その食物連鎖による濃縮については、Woodwell ら³⁴⁾により報告されている。本調査では、DDT の脂質当たりの濃度が、我が国の近海に生息する魚類の中で最高レベルにあると推察されるブリで、高々1 ppm にすぎない。これに対して、ヒトは雑食性であるにもかかわらず、菅谷ら¹⁾によれば、同時期に実施された母乳と脂肪組織の平均値が、脂質当たりでそれぞれ約2.5 ppm と約5 ppm であることから、食物連鎖による濃縮が、脂質当たりでは成立していると考えられる。

天然の「ブリ」は、日本列島の周辺に広く分布し、回遊する大型の遠洋魚であり、冬期から翌春にかけて日本近海で漁獲されることから、DDT 等の残留性有害化学物質による海洋汚染とそれに伴う魚介類及び一般住民の汚染を予測するうえで、有力な指標と見なすことができる。

若干の調査ではあるが、DDT の場合、'81年の天然産では、試料の水揚げ地域によって顕著な差がみられ、その中で DDT 値が最低の千葉県鴨川由来の試料では、その PCBs ガスクロマトグラムパターンが、養殖産のそれに類似していることから、その餌とされるイワシ・サバ類を食して成長し、比較的近海を生息水域としていたと推

Table 8 DDT・dieldrin content of sardine (MAIWASHI).

Sample*	pp'-DDT	pp'-DDE	pp'-DDD	op'-DDT	Σ DDT	Dieldrin	Lipid**
No. 1	5.4	10	3.6	2.7	22	2.0	12
No. 2	5.4	10	5.4	3.4	24	1.7	11

(ppb, whole basis)

*: These samples were obtained in Mar. 1983. **: % (v/w).

察される。これに対して、DDT 値が一様に高い長崎由来の 3 尾では、PCBs のパターンが、養殖産のそれと全く異なることから、遠洋で成長したものと推察される。

ブリは、春から夏にかけて黒潮に乗って、本州沿岸を北上し、秋から冬産卵のため南下するとされるが、その途中漁獲される天然ブリは、俗に「寒ブリ」と言われる。'81年の長崎のブリは、入手時期が3月初旬で脂質含量が低値であったことから、「寒ブリ」ではなく黒潮に乗って北上していたものと推察される。そのほか、'81年の天然産と養殖産の残留 DDT について、pp'-DDT・op'-DDT と pp'-DDT の代謝・分解物である pp'-DDE, DDD の間に、次の量的関係が認められた。

天然産: pp'-DDT ≥ pp'-DDE > pp'-DDD ≈ op'-DDT

養殖産: pp'-DDT ≈ pp'-DDE > pp'-DDD > op'-DDT

従って、天然産では総 DDT に占める原体成分の割合が優位であり、養殖産では逆に、代謝・分解物の割合が僅かながら優勢の傾向がみられた。更に、天然産の中で、長崎由来の 3 尾では原体成分の割合が最も高く、DDT 原体による汚染が最も新しいものと理解される。

PCB の残留については、天然産・養殖産のいずれも量的にはほぼ同レベルで推移していることから、汚染が長期化するものと予測される。

養殖魚の場合、餌を大量に与えるにもかかわらず、DDT・PCB それぞれの残留レベルが天然ブリのそれと近似しているのは、餌の相違と魚体の成長に伴う代謝機能の変化によるものと考えられる。これに関連して、養殖魚の主要な餌であるイワシの残留値を Table 8 に示したが、ほぼ同時期の養殖魚と比べて、総 DDT 値では、その 1/3 のレベルであった。このように、養殖産のブリとイワシの DDT 残留値に著しい差がみられない点については、脂質レベルが、イワシでは約 10% で、養殖ブリよりも低値であることから、ブリの DDT 代謝機能がイワシに比べて大きいと推察される。

要 約

残留性の有機塩素系殺虫剤などによる人体と食品の汚

染に関する若干の実態調査より、以下に記述する知見をえたほか、一般住民の汚染予測にあたり、ブリを指標とする方法を考案した。

1) OCI の人体蓄積については、脂肪組織への分布が著明で、その蓄積性については、β-BHC と pp'-DDE が同程度、dieldrin ではやや低い傾向がみられた。

2) 産婦の出産時さい帯血の β-BHC と pp'-DDE の濃度は、いずれも一様に母体血の約 30% でいずれの場合も、さい帯血と母体血の濃度間に有意の相関性がみられた。

3) 大型の回遊魚であるブリとマグロ及び近海魚のアジにみられる DDT・dieldrin の残留傾向は同様で、ブリ > アジ > マグロの順に蓄積性が認められ、脂質含量がその主要な因子として挙げられる。

4) ブリの残留性有機塩素化合物は、成長に伴い、脂質含量とほぼ平行して増加すると推察されるほか、DDT・PCB の幼魚と成魚にみられる質的相違から、これらの代謝機能の高まることが示唆された。

5) '81年の長崎で水揚げされた天然ブリの総 DDT 値が高かったのは、質的にも原体成分の比率が高いほか PCBs ガスクロマトグラムパターンから、黒潮の DDT 汚染レベルが高かったためと推察された。

6) 生態系の視点から DDT 汚染を考えると一般住民と海洋性魚類の間に、食物連鎖による濃縮が、脂質当りでは成立しているものと推察される。

7) ブリに残留する PCB の天然産と養殖産の質的相違については、'80年ではピークパターンに明瞭な差異がみられたものの、その後漸次接近する傾向が観察された。又、量的には同レベルであり、おおむね横這いに推移していた。

8) ブリの DDT 残留の推移については、'83年に至って、質的量的に、減少の兆しが認められた。

謝 辞

稿を終るに臨み、御指導と御助言をいただいた内田昭夫教授、又試料の供与に御理解と御協力をたまわりま

した井出源四郎教授と第一病理学教室、和康会産婦人科
医院岩瀬秀一博士に深謝致します。

引用文献

- 1) 菅谷 彪, 林 茂樹, 渡辺和広, 佐々木司郎: 人体
内における有機塩素系農薬及び PCB 残留量, 日農
誌, **30**, 1-5 (1981).
- 2) 武田明治: 農薬残留の動向, 公衆衛生, **45**, 380-
384 (1981).
- 3) 林 路彰: 環境汚染と母乳, 産婦人科の実験, **27**,
1075-1081 (1978).
- 4) Gupta, S.K., Parikh, J.R., Shah, M.P., Chatterjee,
S.K. and Kashyap, S.K.: Changes in serum hexa-
chlorocyclohexane residue in malaria spraymen
after short-term occupational exposure, Arch.
Environ. Health, **37**, 41-44 (1982).
- 5) Goldberg, E.D.: Synthetic organohalides in the
sea, Proc. R. Soc. Lond. B., **189**, 277-289 (1975).
- 6) 杉本良雄: 昨年の国内・国外の消費事情, 農薬誌,
8, 257-259 (1983).
- 7) Da-Xiang Wang: The status of pesticides in
china and their future, J. Pesticide Sci., **6**, 397-399
(1981).
- 8) Tanabe, S. and Tatsukawa, R.: Chlorinated
hydrocarbons in the north pacific and indian
oceans, J. Oceanogr., **36**, 217-226 (1980).
- 9) Meadows, D.H., Meadows, D.L., Randers, J. and
Behrens III, W.W. 大来佐武郎監訳: 成長の限界,
p. 67, ダイアモンド社, 東京 (1972).
- 10) レーチェル・カーソン著 青樹繁一訳: 生と死の妙
薬, 新潮社, 東京 (1964).
- 11) Peakall, D.B.: Physiological effect of Chlorinat-
ed hydrocarbons on avian species, Environmental
Dynamics of Pesticides, p. 343-360, Plenum Press,
New York and London (1975).
- 12) 湯嶋 健, 金沢 純, 桐谷圭治: 生態系と農薬, p.
31, 岩波書店, 東京 (1973).
- 13) Murphy, S.D.: TOXICOLOGY (Editor: J. Doull
et al.), p. 379, Macmillan Publishing Co., New
York (1980).
- 14) De Vlioger, M., Robinson, J., Baldwin, M.K.,
Crabtree, A.N. and Van Dijk, M.C.: The Organo-
chlorine insecticide content of human tissues,
Arch. Environ. Health, **17**, 759-767 (1968).
- 15) Hayashi, Y.: Problems in the evaluation of car-
cinogenicity, Eisei Kagaku, **31**, 15-18 (1985).
- 16) Wassermann, M., Tomatis, L., and Wassermann
D.: Organochlorine compounds in the general
population of the seventies and some of their
biological effects (in man and animals), Pure and
Applied Chemistry, **42**, 189-208 (1975).
- 17) Oki, M., Maeda, K. and Takamatsu, M.: BHC,
DDT and PCB levels in the plasma of farmers
and others in asian countries, IAAMRH Journal,
7, 47-53 (1982).
- 18) 堀 義宏, 新山和人: 日常食による有機塩素化合物
の一日摂取量の推定について, 道衛研所報, **31**, 66
-69 (1981).
- 19) 田辺弘也: 残留農薬の分析, p. 74-76, 講談社, 東京
(1971).
- 20) Gaul, J.A., McMahon, B.M., and Corneliussen, P.
E.: Pesticide Analytical Manual, **1**, section 211.
13d, Rockville (1972).
- 21) 脇本忠明, 立川 涼, 小川恒彦: PCB の残留分析
法, 公害と対策, **7**, 43-48 (1972).
- 22) 高松 誠, 溝口敬子, 平山八郎, 井上純子: 漁民油
症患者の血漿中 PCB 濃度とガスクロマトグラムパ
ターンの特徴的所見, 福岡医誌, **70**, 223-228
(1979).
- 23) 能勢和夫, 秋好一夫: 水, 土壌, 農作物に含まれる
PCB の分析, 農薬生産技術, **30**, 29-36 (1973).
- 24) Takamiya, K.: Perchlorination reaction applied
to the rapid determination of PCBs, Bull. Environ.
Contam. Toxicol., **30**, 600-605 (1983).
- 25) Robinson, J., Richardson, A., Hunter, C.G.,
Crabtree, A.N. and Rees, H.J.: Organochlorine
insecticide content of human adipose tissue in
south-eastern England, Brit. J. industr. Med., **22**,
220-229 (1965).
- 26) Hunter, C.G. and Robinson, J.: Pharmacody-
namics of dieldrin (HEOP). I. Ingestion by
human subjects for 18 months, Arch. Environ.
Health, **15**, 614-626 (1967).
- 27) Eckenhausen, F.W., Bennett, D., Beynon, K.I. and
Elgar, K.E.: Organochlorine pesticide concentra-
tion in perinatal samples from mothers and
babies, Arch. Environ. Health, **36**, 81-92 (1981).
- 28) Kodama, H. and Ota, H.: Transfer of polychlor-

- inated biphenyls to infants from their mothers, Arch. Environ. Health, **35**, 95-100 (1980).
- 29) Akiyama, K., Ohi, G., Fujitani, K., Yagyu, H., Ogino, M., and Kawana, T.: Polychlorinated biphenyl residues in maternal and cord blood in tokyo metropolitan area, Bull. Environ. Contam. Toxicol., **14**, 588-592 (1975).
- 30) Rappolt, R.T. and Hale, W.E.: pp'-DDE and pp'-DDT residues in human placentas, cords, and adipose tissue, Clin. Toxic, **1**, 57-61 (1968).
- 31) 堀 義宏, 丹川義彦, 山本勇夫, 設楽泰正, 佐藤芳枝, 森 景夫, 故河井保人: 農薬による食品の汚染について (第7報) 1974年度北海道産乳肉食品, 魚類中における農薬の残留状況, 道衛研所報, **25**, 122-125 (1975).
- 32) 佐伯清子, 熊谷 洋: 天然および養殖ハマチ肉における部位別一般成分, 食衛誌, **20**, 101-105 (1979).
- 33) 山本出, 深見順一編, 欽塚昭三: 農薬, p. 546, ソフトサイエンス社, 東京 (1979).
- 34) Woodwell, G.M., Wurster, C.F. and Isaacson, B. A.: DDT residues in an east coast estuary: a case of biological concentration of a persistent insecticide, Science, **156**, 821-824 (1967).

(受付 1985年6月7日 受理 1985年11月6日)