

表 3 IAC の性能評価

IAC	回収率 (%)
OchraTest (Lot No. 229)	99.4
OchraPrep	99.4
RIDA	99.7
IMSORB	93.2

表 4 IAC の性能評価 (PBS 洗浄)

IAC	回収率 (%)
OchraTest (Lot No. 217)	81.1
OchraTest (Lot No. 228-1)	74.5
OchraTest (Lot No. 228-2)	81.3
OchraTest (Lot No. 229)	72.4
OchraPrep	6.2
RIDA	17.1
IMSORB	4.9

表5 各種抽出溶媒による添加回収実験

抽出溶媒	回収率 (%)				
	焙煎コーヒー	生コーヒー	コーングリッツ	玄小麦	玄大麦
アセトニトリル-水 (6+4)	53.8	95.1	95.1	99.0	98.2
メタノール-1%炭酸水素ナトリウム水溶液 (7+3)	90.7	87.3	100.4	90.8	94.5
メタノール-3%炭酸水素ナトリウム水溶液 (1+1)	65.0	86.5	94.0	89.5	84.4
メタノール-水 (8+2)	64.7	82.2	98.5	98.9	96.8

表6 天然汚染試料および疑似天然汚染試料を用いた抽出方法による影響

試料	OTA 濃度 (μg/kg)		
	ホモジナイズ3分	振とう30分	クロロホルム抽出
焙煎コーヒー豆	6.03	5.86	5.98
生コーヒー豆	4.73	4.88	4.43
コーングリッツ	33.09	30.01	6.4
玄小麦	5.05	4.65	3.7
玄大麦	4.87	4.81	4.24

表7 希釈溶液および洗浄溶液の回収率に対する影響

希釈および洗浄方法	回収率 (%)
PBS 希釈、5ml PBS 洗浄	95.5
PBS 希釈、4ml PBS、1ml H ₂ O 洗浄	70.3
PBS-Tween 希釈、4ml PBS-Tween、1ml PBS 洗浄	98.2
PBS 希釈、5ml 10mM 酢酸アンモニウム洗浄	95.1

表 8 各種市販 IAC の添加回収実験

試料	回収率 (%)				平均	SD	RSD (%)
	OchraTest	Ochraprep	IMSORB	RIDA			
焙煎コーヒー豆	78.3	82.3	70.5	78.0	77.3	4.9	6.4
生コーヒー豆	87.2	88.1	77.8	83.9	84.3	4.7	5.5
コーングリッツ	92.8	90.8	80.4	88.8	88.2	5.5	6.2
玄小麦	89.5	90.1	78.6	82.5	85.2	5.6	6.5
玄大麦	87.4	88.8	80.9	85.2	85.6	3.5	4.0
平均	87.0	88.0	77.6	83.7			
SD	5.4	3.4	4.2	3.9			
RSD (%)	6.2	3.8	5.4	4.7			

分 担 研 究 報 告 書

PCB及び水銀試験法の開発に関する研究

堀 伸二郎

食品中の有害物質等の評価に関する研究

主任研究者 国立医薬品食品衛生研究所 松田 りえ子

分担研究者 大阪府立公衆衛生研究所 堀 伸二郎

協力研究者 大阪府立公衆衛生研究所 桑原 克義, 阿久津 和彦

新潟県保健環境科学研究所 酒井 洋、樋口 鈴輔

PCB 及び水銀試験法の開発に関する研究

要 旨

1. PCB

1) アルカリ分解、フロリジルカラム精製/キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)による PCB 異性体分析法を確立した。

2) 従来法（アルカリ分解/パックドカラム/ECD-GC、数値化法）と GC/MS 法の比較を行った。魚介類（16 試料）を用いて、分析値の比較を行った結果、総 PCB 濃度においては従来法と GC/MS 法との間で差異が認められた。すなわち、従来法では真値より低い値になることが明らかになった。

2. 水銀

1) 従来法を用いて総水銀及びメチル水銀の測定を行った。

2) メチル水銀については、従来法のパックドカラム ECD/GC 法よりより精密なキャピラリーカラム GC/MS 法を開発した。従来法との比較検討の結果、両分析法の間に高い相関が認められた。

3) マグロ類中メチル水銀の実態調査は、日本で常食されている4種類（インドマグロ、キハダマグロ、メバチマグロ、ホンマグロ）のマグロについて総水銀及びメチル水銀を測定した。

各マグロのメチル水銀濃度の平均値は、インドマグロ（10 試料）1.06 mg/kg(0.68-2.0)、キハダマグロ（26 試料）0.24 mg/kg(0.05-0.46)、メバチマグロ（11 試料）0.96 mg/kg(0.41-2.3)、ホンマグロ（12 試料）0.99 mg/kg(0.29-4.2)であった。

I. PCB 試験法の開発に関する研究

A. 研究目的

近年、内分泌かく乳化学物質をはじめ種々の化学物質の環境・食品汚染を介したこれら化合物のヒトにたいする暴露や健康影響に関する国民の不安が広がり、社会的関心が高まっている。これら化合物のヒトへの暴露はその90%以上が食事を介して行われる。そこで、ヒト暴露評価を行うには、食品中の PCB 及び水銀の正確な汚染レベルを把握する必要がある、GLP に適応した精密な測定方法の確率が不可欠である。本研究では、

食品中の PCB 及び水銀濃度測定について、抽出、精製、分析等における技術的検討を行うと共に、施設整備、機器及び試薬等の整備・管理等、測定の信頼性の確保に関する手法を確立する。

B. 研究方法

1. 試料

マルアジ、マイワシ、メバル、マダイ、マサバ、イサキ、サワラ（2 試料）、ヨコワ、サゴシ、サケ（2 試料）、ハモ（2 試料）、ニベ、チヌ系 6 試料

の可食部（筋肉部、未調理）を実験に用いた（表1）。

2. 試薬及び標準品

アセトン（器具洗浄用）、水酸化カリウム：特級。
アセトン、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、エタノール、塩化ナトリウム、無水硫酸ナトリウム：残留農薬試験用（有機溶媒は2000倍濃縮保証のもの）。n-ノナン：ダイオキシン類分析用。以上、和光純薬工業製。

①¹³C₁₂-Labelled PCB：MBP-CP（non-ortho 3種）とMBP-MXK（mono-ortho及びdi-ortho 10種）、いずれもWellington社製の混合塩化ビフェニル溶液（合計13種）

②Native PCB：混合塩化ビフェニル溶液（62種）

BP-MS：Wellington社製。

③GC/MS分析検量線用標準液：①と②を混合したものの。

3. 分析方法

1) アルカリ分解法

魚類中のPCB分析方法は、Scheme 1に示したとおりである。

アルカリ分解びんに¹³C₁₂-PCBmix 0.5 ppbを500μL添加（GC/ECD分析では入れない）し、これに1.5N KOH/EtOH 60 mLを加える。これに冷却管を装着して煮沸水浴上で1時間、加熱しアルカリ分解を行う。室温にまで冷却後、分液ロートに移し、ヘキサン洗浄水（60 mL）を加えヘキサン抽出する。抽出液を水洗、脱水、濃縮後、フロリジルクロマトグラフィーを行う。溶出液を濃縮後、試験溶液とする。

2) 機器条件

(1) パックドカラム GC/ECD 条件

ECD/GC：島津7AGC

検出器：ECD（Ni63）

カラム：パックドカラム，内径2mm，長さ2m

担体液相：2%OV-1/Gas ChromQ（100/120mesh）

キャリアーガス：N₂，流量：35mL/min，

圧力：3.0kg/cm²

温度：カラム 195℃，注入口及び検出器 320℃

注入量：5μL

(2) GC/MS 条件（GCmateII）

使用カラム：キャピラリーカラム（長さ30m，内径0.25mm，膜厚0.25μm）

液相：5%フェニルメチルシリコン（DB-5MS）

カラム温度：130℃（2分）-15℃/分-180℃-3℃/分-260℃-20℃/分-300℃（3分）

注入法：スプリットレス法，ページ開始時間：1.5分

注入量：2μL

注入口温度：250℃

キャリアーガス：He 1mL/min（定流量モード）

イオン化条件：EI法　イオン源温度：250℃　イオン化エネルギー：38eV

フォトマル電圧：400V　イオン化電流：300μA

分解能：1000

対象物質の測定イオン

三塩化ビフェニル	255.96	257.96
四塩化ビフェニル	291.92	289.92
五塩化ビフェニル	325.88	327.88
六塩化ビフェニル	359.84	361.84
七塩化ビフェニル	393.80	395.80

サロゲート物質（¹³Cラベル体）の測定イオン

四塩化ビフェニル	303.96	301.96
五塩化ビフェニル	337.92	339.92
六塩化ビフェニル	371.88	373.88
七塩化ビフェニル	405.84	407.84

3) PCBsの同定

標準溶液（Wellington BP-MS）およびカネクロール混合溶液（KC-300:400:500:600=1:1:1:1，以下，KCmixと省略）のクロマトグラムを用いて魚試料中のPCBsピークを同定した。

4) PCBsの定量

各塩素数毎のマスマスペクトルの解裂が同一として、感度係数法によりPCBを定量した（同一塩素数のPCBの定量イオンのイオン強度に大きな差がないとして、標準液（BP-MS）に含まれる同一塩素数の全異性体の平均RFを用いて、その塩素数のPCB

濃度を計算)。三・四塩化ビフェニルについては $^{13}\text{C}_{12}$ -TeCB-77を内部標準に使用した。また、五、六、七塩化ビフェニルについては各々 $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCB-105、 $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCB-156、 $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCB-170を内部標準に使用した。なお、1異性体(または1ピーク)につき溶液中濃度0.1ppbを検出限界とした。

5) 試料中のPCBs濃度の計算式

魚試料中のPCBs濃度 (ng/g) = 最終検液中濃度 (ng/mL) × 最終検液量 0.1mL ÷ 魚試料重量 (g)

C. 結果及び考察

1. PCBsの同定

今回の分析で得られたKCmixのクロマトパターン・主要異性体組成比を高菅氏の報告データと比較した。その結果、図1に示した通り概ね良好な一致が認められた。また魚試料とKCmixのクロマトグラムを比較したところ、魚試料中のピークの大部分はKCmix中に存在するピークによってカバーできていた。また、高塩素側からのフラグメントイオンによる妨害の影響は全体から見ると小さいものであり、今回の魚試料のピーク同定にあたっては特に大きな問題は無かった。

2. PCBsの定量

魚試料16検体の分析結果の概略を表2および図2~4に示した(詳細な定量値は別添資料に示した)。また、[ΣPCBs定量値(GC/ECD法)]に対する[ΣPCBs定量値(GC/MS法)]の割合(%)を図5・6に、ΣPCBs定量値の両対数相関図を図7・8に示した。

三塩化物を除いた場合、GC/MSによる魚16検体のΣPCBs定量値は各々ECD/GCによる定量値の70~159%に相当し、その平均値は124%、中央値は128%であった(図5)。また、両者の定量値の相関係数は0.995であり、相関図における直線回帰式は「 $y = 1.2952x + 0.3331$ 」、決定係数(R²乗値)は0.9904であった(図7)。

三塩化物を加えた場合、GC/MSによる魚16検体のΣPCBs定量値は各々ECD/GCによる定量値の70~178%に相当し、その平均値は129%、中央値は131%であった(図6)。また、この場合の両者の定量値

の相関係数は0.994であり、相関図における直線回帰式は「 $y = 1.3395x + 0.4871$ 」、決定係数は0.9881であった(図8)。

すなわち、いずれの場合においてもGC/MSによるΣPCBs定量値はECD/GCによる定量値と比較的近い値を示し、両者は数ppb~サブppmの濃度範囲で良好な相関関係を示した。以上から、GC/MS法は従来のGC/ECD法に代わる化学分析法として総PCBsの定量に十分適用可能であると考えられる。

D. 結論

魚試料での検討の結果、若干定量値が高めになる傾向があったがキャピラリーGC/MS法は従来のパックドカラムGC/ECD法に代わるPCBs測定法として適用可能との見通しが得られた。

なお、今回興味深い知見として、チヌおよびハモでは他の魚種より六・七塩化ビフェニルの組成比が高い傾向が認められた。特にハモではHxCB-155とHpCB-184の組成比が顕著に高い特徴的なパターンが認められた。このような細かい異性体組成の解析が容易である点はキャピラリーGC/MS法の長所であり、本法はより詳細なPCBs汚染の解明および関連研究の発展に寄与するものと期待される。

E. 研究発表

1. 論文発表

1) 1) Shinjiro Hori, Kazuo Akutsu, Hajime Oda, Hiroyuki Nakazawa, Yasuhiko Matsuki, Tsunehisa Makino, Development of an analysis method for polybrominated diphenyl ethers and its application to their detection as pollutions in human mother's milk, *Organohalogen Compounds* 58, 245-248(2002)

2) 桑原克義、小西良昌、堀伸二郎、HRGC/HRMS(4塩化~7塩化ビフェニル全異性体)分析 一魚類と母乳脂肪について一、大阪府立公衛研所報、第40号(2002)

F. 知的所有権の取得状況

なし

試料 30 g (GC/MS分析用は内標準物質¹³C-PCBを添加)

1.5N KOH / EtOH 60 mL煮沸湯浴上でアルカリ分解、1 hr
分液ロートに移し、n-Hexane 洗浄水 60 mL を加える

アルカリ性溶液

n-Hexane 80 mL (2回抽出)

n-Hexane 溶液

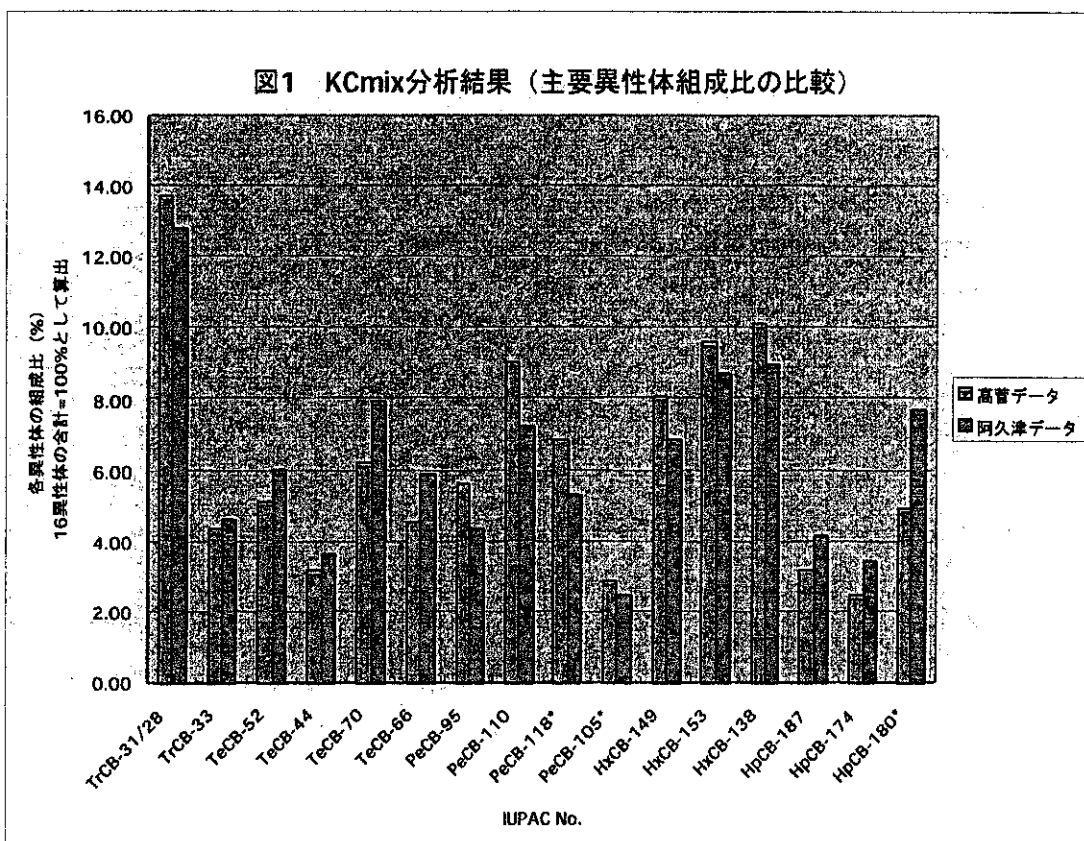
n-Hexane 洗浄水 60 mL (3回水洗)、無水硫酸ナトリウムで脱水、濃縮

n-Hexane 溶液 (5 mL)

カラムクロマトグラフィー Florisil PR (130° 一夜活性) 5 g を内径1 cm のカラムに
湿式充填 n-Hexane 50 mL で予洗後、検液を負荷し、n-Hexane 50 mL で溶出
(n-Hexane での溶出容量は、標準物質を用いた溶出試験を事前に実施して決定する) 溶
出液を濃縮

ECD/GC 及びGC/MS 分析

Scheme 1 PCB分析法 (ECD/GC)、PCB異性体分析法 (GC/MS)



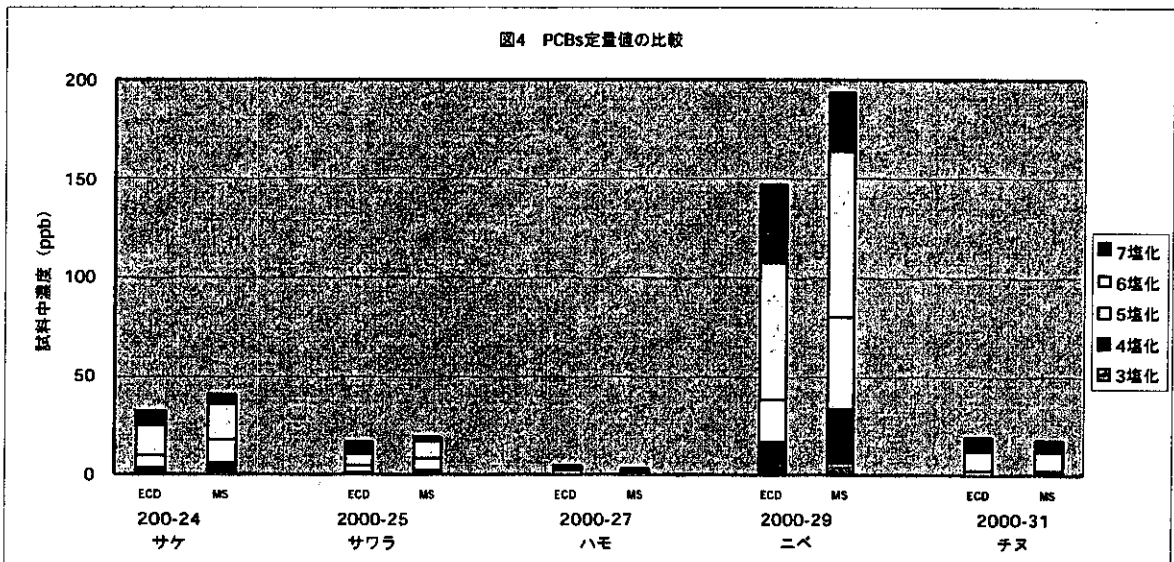
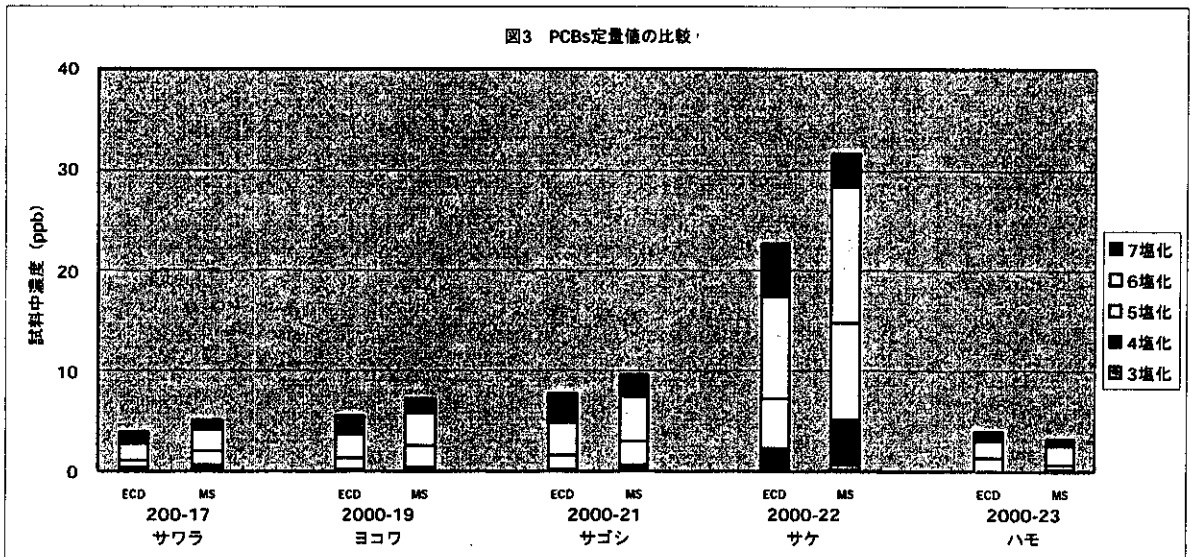
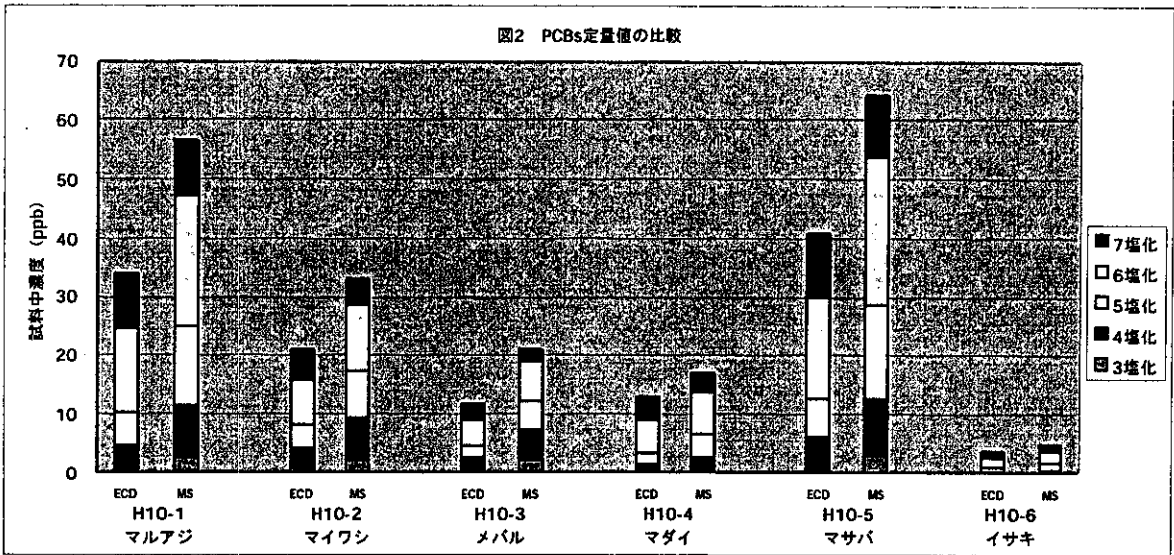


図5 GC/ECDによるΣPCBs定量値（4-7塩化）に対する
GC/MSによるΣPCBs定量値（4-7塩化）の相対比（%）

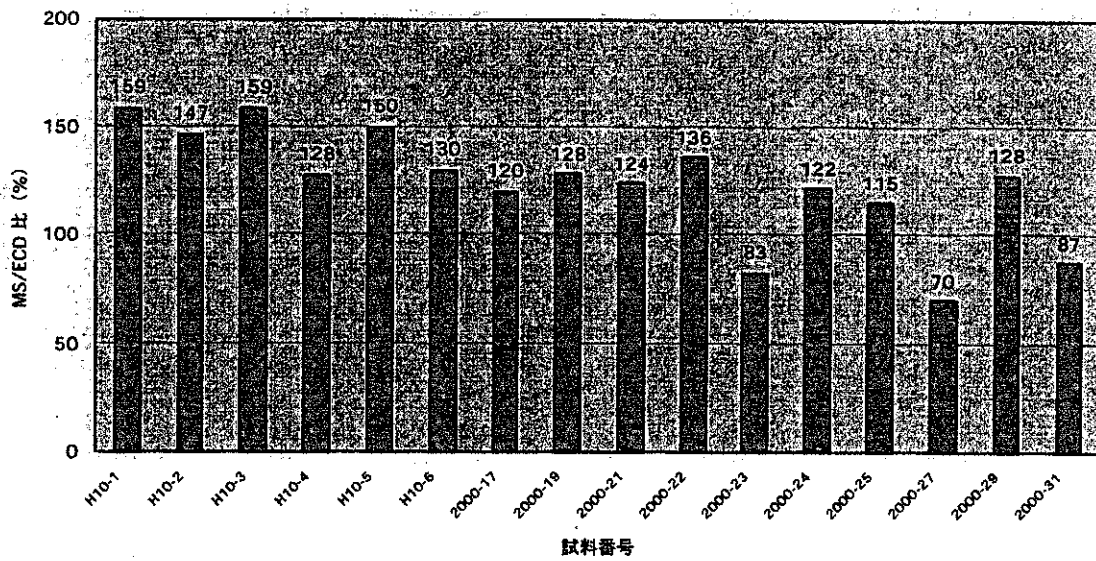


図6 GC/ECDによるΣPCBs定量値（4-7塩化）に対する
GC/MSによるΣPCBs定量値（3-7塩化）の相対比（%）

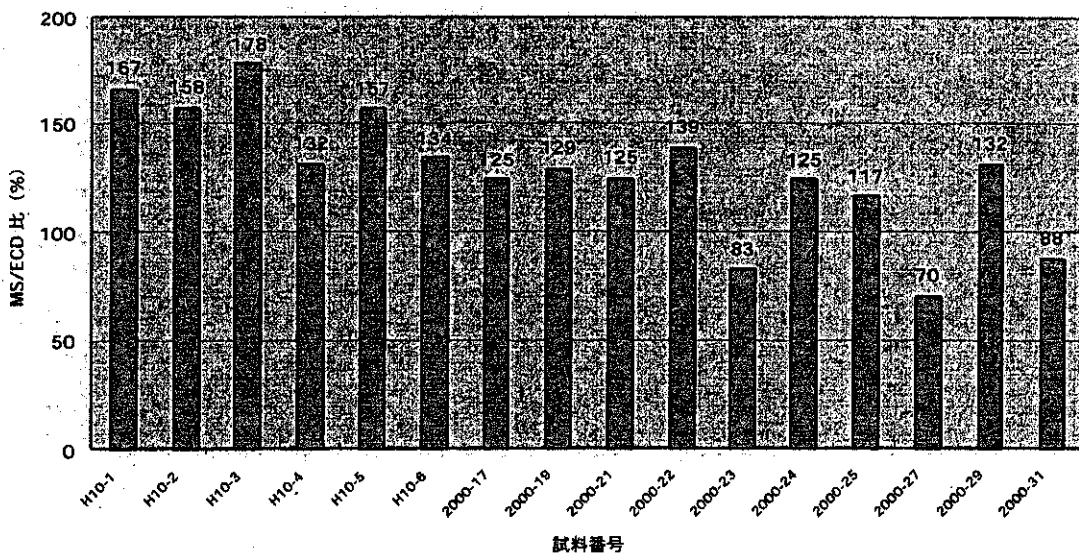


図7 ΣPCBs定量値の相関図 (GC/MS : 4-7塩化合物)

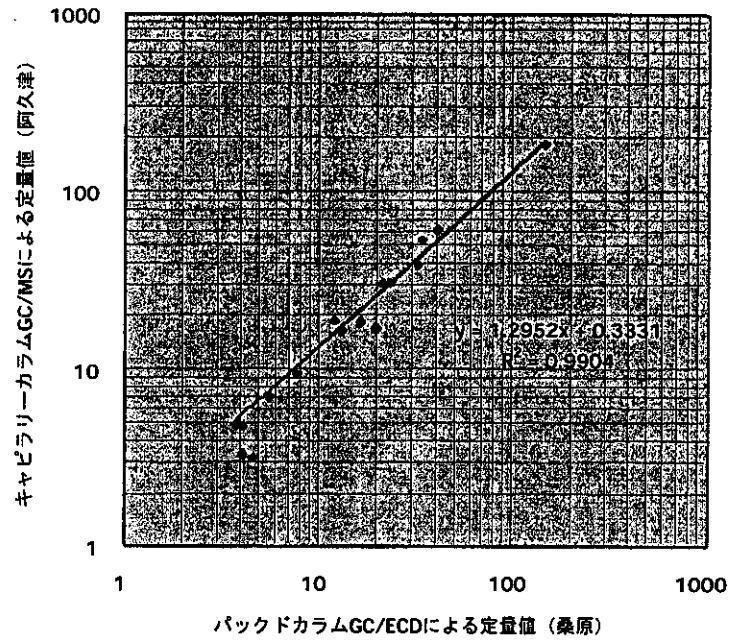


図8 ΣPCBs定量値の相関図 (GC/MS : 3-7塩化合物)

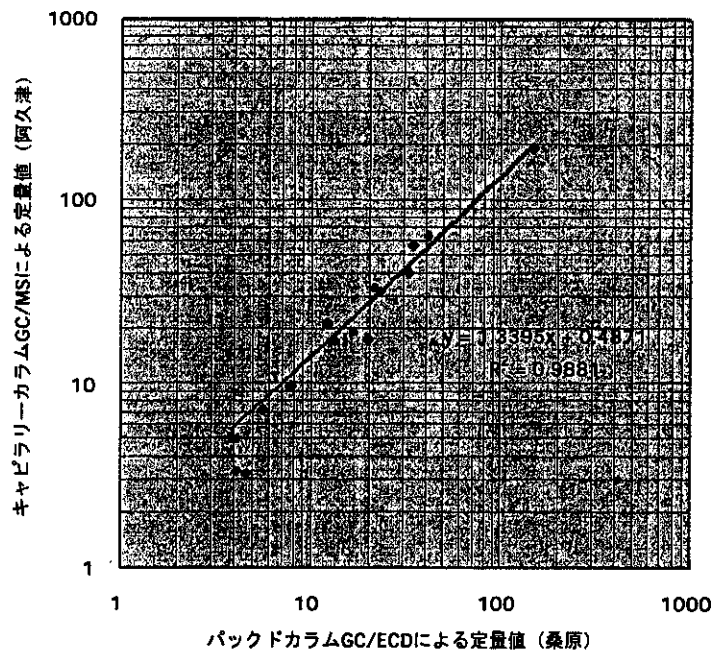


表1 分析試料

試料番号	魚種	試料番号	魚種
H10-1	マルアジ	2000-21	サゴシ
H10-2	マイワシ	2000-22	サケ
H10-3	メバル	2000-23	ハモ
H10-4	マダイ	2000-24	サケ
H10-5	マサバ	2000-25	サワラ
H10-6	イサキ	2000-27	ハモ
2000-17	サワラ	2000-29	ニベ
2000-19	ヨコワ	2000-31	チヌ

表2 魚試料中のPCBs濃度 (ppb)

試料番号	魚種	3塩化		4塩化		5塩化		6塩化		7塩化		ΣPCBs		
		ECD	MS	ECD	MS	ECD	MS	ECD	MS	ECD	MS	ECD(4-7)	MS(4-7)	MS(3-7)
H10-1	マルアジ	-	2.7	4.6	8.9	5.8	13.5	14.2	22.2	9.4	9.5	34.0	54.0	56.7
H10-2	マイワシ	-	2.3	4.3	7.3	3.8	7.9	8.0	11.5	5.1	4.4	21.1	31.0	33.3
H10-3	メバル	-	2.3	2.5	5.0	2.1	5.1	4.6	6.6	2.8	2.4	12.0	19.1	21.3
H10-4	マダイ	-	0.5	1.5	2.2	1.9	3.9	5.8	7.4	3.9	3.1	13.0	16.6	17.1
H10-5	マサバ	-	3.1	6.0	9.5	6.6	16.3	17.4	25.0	11.0	10.5	40.9	61.3	64.4
H10-6	イサキ	-	0.2	0.4	0.5	0.7	1.0	1.6	2.3	1.2	1.1	3.8	5.0	5.1
2000-17	サワラ	-	0.2	0.4	0.6	0.7	1.3	1.6	2.1	1.4	0.9	4.1	4.9	5.1
2000-19	ヨコワ	-	0.1	0.2	0.4	1.2	2.0	2.5	3.4	1.8	1.3	5.6	7.2	7.2
2000-21	サゴシ	-	0.1	0.3	0.7	1.3	2.4	3.3	4.3	2.8	2.2	7.7	9.6	9.7
2000-22	サケ	-	0.7	2.3	4.4	5.1	9.8	10.1	13.4	5.3	3.4	22.8	31.1	31.8
2000-23	ハモ	-	0.0	0.1	0.2	1.3	0.6	1.7	1.8	1.0	0.8	4.1	3.4	3.4
2000-24	サケ	-	0.9	2.9	4.9	6.8	12.2	14.6	17.8	7.9	4.3	32.2	39.2	40.1
2000-25	サワラ	-	0.3	0.6	1.6	4.0	6.0	6.3	8.2	5.3	3.0	16.3	18.8	19.1
2000-27	ハモ	-	0.0	0.0	0.1	2.1	0.5	1.6	1.8	0.9	0.8	4.6	3.2	3.3
2000-29	ニベ	-	6.3	16.1	27.6	22.3	46.0	68.9	83.7	38.9	29.5	146.3	186.8	193.0
2000-31	チヌ	-	0.1	0.3	0.4	1.4	1.7	10.0	9.8	7.9	5.3	19.6	17.2	17.3

II. 水銀試験法の開発に関する研究

A. 研究目的

魚介類中の総水銀の分析法は環流式湿式分解-還元気化原子吸光光度法が採用されている。水銀の場合、一般に用いられる高温のフレイム原子吸光光度法を用いるより還元気化または加熱気化したのち、室温の吸収セル中に水銀蒸気を導入する冷原子吸光光度法の法が著しく感度が高い。

メチル水銀に関しては塩酸酸性ベンゼン抽出-システイン転溶-塩酸酸性ベンゼン再抽出/パックドカラム-ECD-GC (公定法) が一般的に行われている。しかしながら、検出器であるパックドカラム-ECD/GC は下記のような問題がある。

パックドカラム仕様の GC は現在殆ど生産されていない。ECD 検出器にパックドカラムを装着すると、カラム中の液相が溶出し、ECD 検出器が汚れピークのドリフト等がおこり、正確な定量が困難になる。そこで、パックドカラムをキャピラリーカラムに変更して高感度、高精度のメチル水銀の測定法を開発する。

B. 研究方法

1. 試薬・試料

試料：日本で常食されている 4 種類 (インドマグロ、キハダマグロ、メバチマグロ、ホンマグロ) 47 試料のマグロについて総水銀及びメチル水銀を測定した (表 1)。

試薬：①硫酸：精密分析用、②硝酸：有害金属測定用、③過塩素酸：特級、④尿素溶液 (10%)：特級尿素 50 g を水に溶かして 500mL とする。⑤硫酸溶液 [硫酸 (1+1)]：水 250mL をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながら精密分析用硫酸 250mL を徐々に加える。⑥還元液 [塩化すず (II) 溶液]：精密分析用塩化第一すず (2 水塩) 10 g に硫酸 (1+20) 60mL を加え、かき混ぜながら溶かして水で 100mL とする。⑦水銀標準液 (10 μ g Hg/mL)：原子吸光分析用水銀標準原液 1000 ppm (2mL を 200mL

のメスフラスコにとり、硝酸 5 mL を加え、水を標線まで加える。⑧校正用水銀標準液 (0.1 μ g Hg/mL)：100mL のメスフラスコに約 80mL の水を入れ、硫酸 (1+1) 5mL を加えたのち、水銀標準液 (10 μ g Hg/mL) 1mL をとり、水を標線まで加える。本液 1mL は水銀 100ng を含む。

⑨L-システイン・酢酸ナトリウム溶液：特級 L-システイン塩酸塩一水和物 1.0 g、特級酢酸ナトリウム三水和物 0.8 g 及び一級硫酸ナトリウム (無水) 12.5 g を水に溶かして 100mL とする。(使用時に調製する) ⑩塩化メチル水銀標準原液：市販の塩化メチル水銀 (II) 10 μ g/mL (Hg として) ベンゼン溶液を用いる。検量線：上記の標準原液をベンゼンで希釈し、0.005~0.1 μ g/mL の標準溶液を段階的に調製する。

2. 装置及び器具

1) 総水銀

水銀測定装置：平沼産業社製

2) メチル水銀

Me-Hg (パックドカラム)

GC：日立 263-50 (ECD)；カラム：3mmI.D. x 1m；
充填剤：10% Thermon-Hg Chromosorb W 80/100 AW-DMCS1m；カラム温度：165°C；注入口温度：200°C；
検出器温度：200°C；キャリアーガス：N₂ (50mL/min)

Me-Hg (キャピラリーカラム)

GC：Agilent Technologies 6890N (ECD)；カラム：ULBON HR-Thermon-Hg, 0.53mmI.D. x 15m；カラム温度：160°C；注入口温度：200°C；
検出器温度：230°C；キャリアーガス：He (10mL/min)

3. 分析方法

1) 総水銀

試料を酸分解した後、塩化すず (II) で水銀 (II) を還元する。この溶液に通気して発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 235.7 nm で測定し、水銀を定量する、還元気化原子吸光法で測定した。(図 1)。

2) メチル水銀

前処理試料 10 g (0.01 g まで) をビーカー50mL に採取し、水 20mL を加えディスペーサーでホモジナイズする。このビーカーの試料及びディスペーサーに付着した試料を 35mL で分派ロート (300mL) に洗いこみ、さらに濃塩酸 14mL、塩化ナトリウム 10 g、ベンゼン 70mL を加え約 5 分間激しく振り混ぜたものを 350mL 遠沈管に移し変え 3000 回転 10 分間遠心分離する。遠沈管のベンゼン層 (上層) 40mL を 100mL 分派ロートに分取し、中性になるまで 4~5 回 20%NaCl 溶液で水洗する。これに L-システイン溶液 6mL を加え 2 分間振とうし 10 分間以上静置する。この水層 2mL を 100mL の分派ロートに分取し、さらに 6N 塩酸 1.2mL、ベンゼン 4mL を加え 10 分間振り混ぜる。10 分間静置した後、水層を捨て、ベンゼン層を脱水して共栓付き試験管に移し、試験液とする (図 2)。

(1) Me-Hg 濃度計算方法

計算式 (定量下限値 0.01 mg/kg)

塩化メチル水銀 (Hg mg/kg) = $A \times B \times D / C \times F / E \times 1/G$

A: 検量線より求めた塩化メチル水銀 (Hg として) mg/L

B: 最終段階で分画のために添加したベンゼン量 mL

C: 分離回収システイン溶液 mL

D: システイン溶液添加量 mL

E: 分離回収したベンゼン量 mL

F: 添加ベンゼン mL

G: 試料採取量 g

(2) Me-Hg 検量線作成方法

検量線: Me-Hg 高濃度液から希釈し、0.005~0.1ppm の標準溶液を段階的に作成する。

C. 結果及び考察

1. 還元原子吸光法のバリデーション

還元原子吸光法による総水銀分析法 (ベンゼン抽出は 2 回行った) を魚類を用いて分析法の評価を行った。

マグロを用いて添加回収試験 (n=6) を行った結果、総水銀の添加回収率は 98% (変動係数は 4.5) と良

好な結果が得られた。

2. マグロ中の総水銀分析結果

還元原子吸光法を用いてマグロ 47 試料の総水銀を測定した結果を表 2 に示した。

各マグロ中総水銀濃度の平均値はインドマグロ (8 試料) 1.27ppm (0.79~2.60)、キハダマグロ (16 試料) 0.30ppm (0.09~0.54)、メバチマグロ (11 試料) 1.23ppm (0.46~3.10)、本 (クロ) マグロ (12 試料) 1.43ppm (0.39~6.10) であった。本結果からマグロ類には総水銀が高濃度含まれていることが明らかになった。

他のマグロ類に較べて低い総水銀値を示したキハダマグロの魚体重平均値は 45kg であり、他のマグロ類 (インドマグロ (85kg)、メバチマグロ (86kg)、本 (クロ) マグロ (116kg)) にくらべて魚体重量が低かった。すなわち、マグロ類の総水銀蓄積量は魚体重 (魚齢) に大きく影響されることが考えられる。

3. マグロ中のメチル水銀分析結果

マグロ類中メチル水銀の実態調査は、日本で常食されている 4 種類 (インドマグロ、キハダマグロ、メバチマグロ、ホンマグロ) のマグロについてメチル水銀を測定した。

各マグロのメチル水銀濃度の平均値は、インドマグロ (10 試料) 1.06 mg/kg (0.68~2.0)、キハダマグロ (26 試料) 0.24 mg/kg (0.05~0.46)、メバチマグロ (11 試料) 0.96 mg/kg (0.41~2.3)、ホンマグロ (12 試料) 0.99 mg/kg (0.29~4.2) であった。(表 2)。

メチル水銀/総水銀比 (%) の平均値はインドマグロ 87%、キハダマグロ 79%、メバチマグロ 79%、本 (クロ) マグロ 73% で、総水銀の 70% 以上がメチル水銀であることが確認できた。

4. メチル水銀分析におけるキャピラリーカラムの検討

ULBONHR-Thermon-Hg (0.53mm × 15m) キャピラリーカラムを用いてメチル水銀のカラム分離及びピーク形状等を検討した結果、本カラムは分離及びピーク形状等、メチル水銀測定に十分適用できることが明らかになった。検量線も 0.05ppm~0.1ppm

の範囲で良好な直線性 ($R^2=0.9999$) が得られた。

マグロ試料 (n=10) 及びその他の魚種 (n=26) についてパックドカラム法及びキャピラリーカラム法によりメチル水銀の定量を試みた。

両測定値の相関係数はマグロで $R^2=0.999$ (図 4)、その他の魚種で $R^2=0.955$ (図 3) というように、キャピラリー法は従来法 (公定法) とよく一致した。この結果は、食品中のメチル水銀測定においてキャピラリーカラム-ECD-GC の可能性を示唆するものである。

D. 結論

1. 従来法を用いて総水銀及びメチル水銀の測定を行った。
2. メチル水銀については、従来法のパックドカラム ECD/GC 法よりより精密なキャピラリーGC/MS 法を開発した。従来法との比較検討の結果、両分析法の間に高い相関が認められた。

3. マグロ類中メチル水銀の実態調査は、日本で常食されている 4 種類 (インドマグロ、キハダマグロ、メバチマグロ、ホンマグロ) のマグロについて総水銀及びメチル水銀を測定した。

各マグロのメチル水銀濃度の平均値は、インドマグロ (10 試料) 1.06 mg/kg (0.68~2.0)、キハダマグロ (26 試料) 0.24 mg/kg (0.05~0.46)、メバチマグロ (11 試料) 0.96 mg/kg (0.41~2.3)、ホンマグロ (12 試料) 0.99 mg/kg (0.29~4.2) であった。

E. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

F. 知的所有権の取得状況

なし

表1 分析試料

試料番号	入荷時の状態	種類	総重量 (kg)	産地	試料部分
1	冷凍	インド	63	ケープタウン	尾部
2	冷凍	インド	106	ケープタウン	頭部
3	冷凍	インド	64	ケープタウン	頭部
4	冷凍	インド	87	ケープタウン	尾部
5	冷凍	インド	69	ケープタウン	頭部
8	冷凍	インド	96	ケープタウン	中央
9	冷凍	インド	96	ケープタウン	中央
10	冷凍	インド	98	ケープタウン	尾部
11	生	キハダ	51	バリ	中央
12	生	キハダ	37	台湾	尾部
13	生	キハダ	39	ベトナム	尾部
14	生	キハダ	34	台湾	尾部
15	生	キハダ	42	バリ	尾部
16	生	キハダ	51	バリ	尾部
17	生	キハダ	48	バリ	尾部
18	生	キハダ	47	台湾	尾部
19	生	キハダ	38	バリ	中央
20	生	キハダ	34	台湾	尾部
21	冷凍	キハダ	43	太平洋	尾部
22	冷凍	キハダ	44	インド洋	尾部
23	冷凍	キハダ	20	南太平洋	尾部
24	冷凍	キハダ	60	インド洋	尾部
25	冷凍	キハダ	60	インド洋	尾部
26	冷凍	キハダ	64	インド洋	尾部
27	冷凍	メバチ	83	太平洋	中央
28	冷凍	メバチ	64	大西洋	中央
29	冷凍	メバチ	112	太平洋	尾部
30	冷凍	メバチ	100	南太平洋	尾部
31	冷凍	メバチ	77	太平洋	中央
32	冷凍	メバチ	61	南太平洋	尾部
33	冷凍	メバチ	99	大西洋	中央
34	冷凍	メバチ	98	南太平洋	中央
35	冷凍	メバチ	88	太平洋	尾部
36	冷凍	メバチ	80	南太平洋	中央
37	冷凍	メバチ	80	南太平洋	尾部
101	冷凍 (天然)	本 (クロ)	96	ニューヨーク	頭部
102	冷凍 (天然)	本 (クロ)	106	ニューヨーク	中央
103	冷凍 (天然)	本 (クロ)	139	ニューヨーク	中央
104	冷凍 (畜養)	本 (クロ)	24.6	クロアチア	尾部
105	冷凍 (天然)	本 (クロ)	183	ニューヨーク	頭部
106	冷凍 (畜養)	本 (クロ)	24.4	クロアチア	尾部
107	冷凍 (畜養)	本 (クロ)	24	クロアチア	尾部
108	冷凍 (畜養)	本 (クロ)	56	スペイン	尾部
109	冷凍 (天然)	本 (クロ)	179	ニューヨーク	頭部
110	冷凍 (天然)	本 (クロ)	195	ニューヨーク	中央
6	冷凍	本	164	地中海	中央
7	冷凍	本	200	アイルランド	頭部

表2 マグロ類中の総水銀及びメチル水銀濃度

試料番号	種類	総水銀 (mg/kg)	メチル水銀 (Hg mg/kg)	T-Hg/M-Hg %	試料番号	種類	総水銀 (mg/kg)	メチル水銀 (Hg mg/kg)	T-Hg/M-Hg %
1	インド	2.60	2.00	76.9	27	メバチ	1.60	1.30	81.3
2	インド	0.79	0.68	86.1	28	メバチ	1.60	1.20	75.0
3	インド	1.60	1.30	81.3	29	メバチ	0.69	0.46	66.7
4	インド	1.50	1.40	93.3	30	メバチ	1.40	1.10	78.6
5	インド	0.91	0.91	100.0	31	メバチ	0.96	0.75	78.1
8	インド	0.90	0.86	95.6	32	メバチ	0.46	0.42	91.3
9	インド	0.99	0.74	74.7	33	メバチ	1.40	1.20	85.7
10	インド	0.83	0.72	86.7	34	メバチ	0.98	0.75	76.5
平均値		1.27	1.08	86.8	35	メバチ	3.10	2.30	74.2
11	キハダ	0.25	0.19	76.0	36	メバチ	0.55	0.41	74.5
12	キハダ	0.25	0.17	68.0	37	メバチ	0.80	0.66	82.5
13	キハダ	0.35	0.30	85.7	平均値		1.23	0.96	78.6
14	キハダ	0.11	0.10	90.9	101	本(クロ)	2.40	1.60	66.7
15	キハダ	0.20	0.18	90.0	102	本(クロ)	2.50	1.50	60.0
16	キハダ	0.51	0.46	90.2	103	本(クロ)	0.84	0.55	65.5
17	キハダ	0.44	0.33	75.0	104	本(クロ)	0.96	0.72	75.0
18	キハダ	0.23	0.22	95.7	105	本(クロ)	6.10	4.20	68.9
19	キハダ	0.28	0.21	75.0	106	本(クロ)	0.39	0.36	92.3
20	キハダ	0.14	0.12	85.7	107	本(クロ)	0.44	0.29	65.9
21	キハダ	0.33	0.24	72.7	108	本(クロ)	0.58	0.41	70.7
22	キハダ	0.30	0.25	83.3	109	本(クロ)	0.74	0.56	75.7
23	キハダ	0.09	0.05	55.6	110	本(クロ)	0.82	0.62	75.6
24	キハダ	0.54	0.40	74.1	6	本	0.58	0.43	74.1
25	キハダ	0.39	0.28	71.8	7	本	0.78	0.65	83.3
26	キハダ	0.36	0.26	72.2	平均値		1.43	0.99	72.8
平均値		0.30	0.24	78.9					

表3 パックドカラムとキャピラリーカラム分析法によるメチル水銀測定値の比較

試料番号	パックドカラム分析 メチル水銀 (Hg mg/kg)	キャピラリーカラム メチル水銀 (Hg mg/kg)
10	0.72	0.72
11	0.19	0.22
12	0.17	0.19
15	0.18	0.19
20	0.12	0.12
39	1.5	1.5
41	0.72	0.72
42	4.2	4.1
43	0.36	0.34
45	0.41	0.37

図1 総水銀分析フローシート

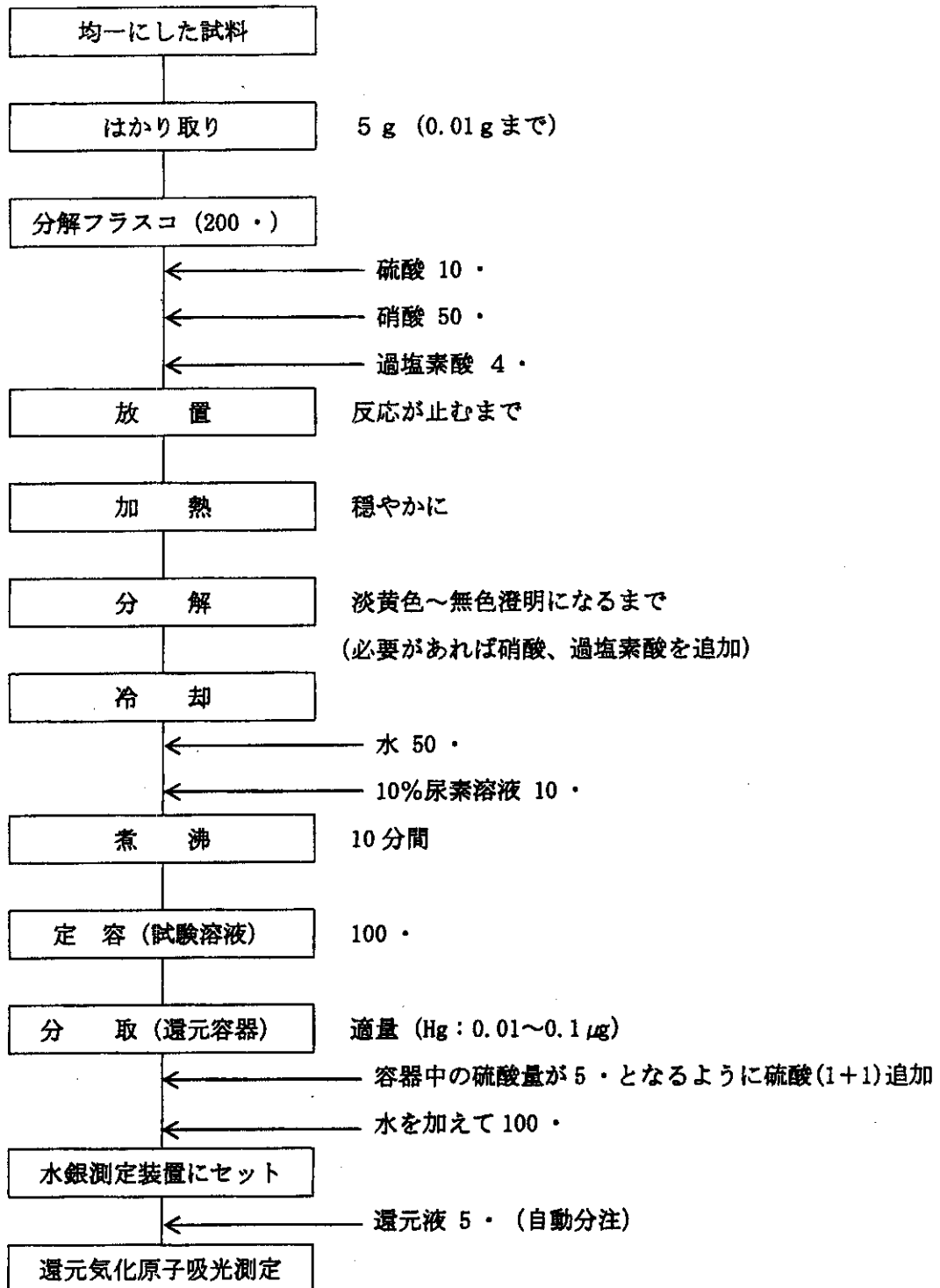


図2 メチル水銀分析フローシート

