

(2) 個別食品のダイオキシン類汚染実態調査
(2-1) 個別食品のダイオキシン類汚染実態調査

分担研究者 天倉吉章 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

魚介類, 畜肉及びそれらの加工品等112試料について, PCDDs 7種, PCDFs 10種及びCo-PCBs 12種の計29種のダイオキシン類濃度を調査した。また, 魚介類15試料について, 筋肉, 内臓または皮の部位別分析を行った。

その結果, 鮮魚(52試料)から, 平均1.129 pgTEQ/gのダイオキシン類が検出された。今回調査した試料の中で比較的濃度が高かった魚種は, あなご, さば, さめ, すずき, たちうお, はまち, ぶり, めかじきであり, 比較的濃度が低かったのは, あゆ, いさき, むきがれい, メルルーサであった。塩干物(14試料)からは平均0.697 pgTEQ/g, 魚介類缶詰(6試料)からは平均0.524 pgTEQ/gのダイオキシン類が検出された。生鮮魚から検出されたダイオキシン類の51.8~88.2%(平均71.2%), 塩干物及び缶詰から検出されたダイオキシン類51.0~95.7%(平均73.3%)はCo-PCBsであった。

畜肉, その加工品及び鶏卵(16試料)では, ダイオキシン類は魚介類に比べて低く, 0.100 pgTEQ/g以上検出された試料はなかった。小松菜, 春菊, カステラ及びブレード(9試料)も0.100 pgTEQ/g以下であった。バターと牛脂からは, 0.164~0.963 pgTEQ/gのダイオキシン類が検出された。ペットボトル入り緑茶(3試料)からは検出されなかった。

魚介類の部位によるダイオキシン類濃度の差を調査した結果, 湿重量あたりのダイオキシン類濃度は, 筋肉部に比べ内臓及び皮で高かったが, 脂質重量あたりの濃度で比較すると, 濃度差は3倍以下であった。

研究協力者

(財)日本食品分析センター

丹野憲二, 野村孝一, 柳 俊彦, 河野洋一

国立医薬品食品衛生研究所

佐々木久美子, 堤 智昭

A. 研究目的

ヒトは主に食品を介してダイオキシン類に暴露されている。本研究では食品のダイオキシン類汚染実態を把握し, 個人別暴露量を正確に評価するために, 特にダイオキシン類濃度が高い魚介類を中心に, 畜肉, 卵, 野菜及びそれらの加工品について, ダイオキシン類含有量を調査した。

また, 魚介類からのダイオキシン類摂取を低減

するための情報を得るために, 魚介類の部位別分析を行った。

B. 研究方法

1. 試料

実態調査対象の個別食品は, 国内産食品(92試料)及び輸入食品(20試料)を, 東京, 千葉, 大阪及び北海道で平成16年度に購入した。

部位別分析を行った魚介類(15試料)は東京で購入し, 「筋肉部-内臓」, 「筋肉部-皮」を採取して使用した。スルメイカ以外は複数の個体からサンプリングしたものを混合して1試料とした。

2. 試験項目及び検出限界

WHOが毒性等価係数(TEF)を定めた下記のPC

DDs 7種, PCDFs 10種及びCo-PCBs 12種の計29種を分析対象とした。

()内の数字は検出限界(pg/g)を示す。

PCDDs

- 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD (0.01)
- 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (0.02)
- 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD (0.05)

PCDFs

- 2,3,7,8-TCDF, 1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-PeCDF(0.01)
- 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (0.02)
- 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF (0.05)

Co-PCBs

- 3,3',4,4'-TCB(#77), 3,4,4',5-TCB(#81), 3,3',4,4',5-PeCB(#126), 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) (0.1)
- 2,3,3',4,4'-PeCB(#105), 2,3,4,4',5-PeCB(#114), 2,3',4,4',5-PeCB(#118), 2',3,4,4',5-PeCB(#123), 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156), 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157), 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167), 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189) (1)

3. 試験方法

ダイオキシン類は「食品中のダイオキシン類測定方法ガイドライン」(厚生労働省,平成11年10月)に従って分析した。

脂肪含量は下記の方法で測定した:試料を無水硫酸ナトリウムと混ぜ、ジエチルエーテル/n-ヘキサン(1:2)で3回抽出し、抽出液を水で2回洗った後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を除去して得た残留物を脂質とした。または、試料に珪藻土を加え、乾燥後、乳鉢ですりつぶし、ジエチルエーテルでソックスレー抽出を16時間以上行い、溶媒を除去して得た残留物を脂質とした。

4. 分析結果の表記

測定結果は湿重量あたりの毒性等量(pgTEQ/g)で示した。検出限界以下の異性体濃度はゼロとして計算した。部位別分析を行った試料については

脂肪重量あたりの毒性等量も併記した。

C. 研究結果及び考察

各食品の調査結果を表1に示した。

1. 魚介類の調査結果

生鮮魚類(あなご~メルルーサ)52試料のダイオキシン類濃度は平均1.129 pgTEQ/gであった。

1魚種につき2または4試料を分析したが、何れの試料においても比較的濃度が高かったのは、あなご、さば、さめ、すずき、たちうお、はまち、ぶり、めかじきの8魚種(16試料)であり、それらの平均値は2.704 pgTEQ/gであった。一方濃度が低かったのは、あゆ、いさき、むきがれい、メルルーサの4魚種(8試料)で、それらの平均値は、0.107 pgTEQ/gであった。

国産品と輸入品を比較すると、うなぎ(愛知県,浜名湖/台湾)では差がなかったが、かに(北海道/アラスカ,ロシア)とえび(北海道,熊本/インドネシア,ミャンマー)では、国産品は輸入品の10倍以上ダイオキシン類濃度が高かった。

塩干物(あじ開き~ほっけ開き:14試料)のダイオキシン類濃度の平均値は0.697 pgTEQ/gであった。厚生労働科学研究「ダイオキシンの汚染実態の把握及び摂取低減化に関する研究」¹⁾によると、平成13,14,15年度の調査(それぞれ12,16,15試料)の平均値は、それぞれ1.502,0.910,0.872 pgTEQ/gであった。13年度は塩さけの1試料が6.09 pgTEQ/gの高濃度であったため平均値が高かったが、それを除くと各年度の平均値に大きな差は認められなかった。

缶詰6試料のダイオキシン類平均値は0.524 pgTEQ/gであった。

生鮮魚から検出されたダイオキシン類の51.8~88.2%(平均71.2%)、塩干物及び缶詰から検出されたダイオキシン類の51.0~95.7%(平均73.3%)はCo-PCBsであったが、えびでは、4試料中3試料でCo-PCBsの比率がPCDD/Fsより低かった。日本では食品に対してダイオキシン類の基準は設定されていないが、EUではPCDD/Fsに4 pgTEQ/gの基準を設けている。魚介類から検出されたダイオキシン類は主にCo-PCBsであり、PCDD/Fsは最高でも1.476 pgTEQ/gであったため、EUの基準を超えたものはなかった。

2. 畜肉、卵及び畜肉加工品の調査結果

牛肉、鶏肉、豚肉、マトン及びラム(以上何れも輸入品)、サラミ、ベーコン及び鶏卵(以上何れも国産品)各2試料を調査したが、ダイオキシン類濃度は魚介類に比べて低く、0.100 pgTEQ/g以上検出された試料はなかった。

3. その他の食品の調査結果

カステラ3試料から0.003~0.014 pgTEQ/gのダイオキシン類が検出された。

バター、牛脂、ラード(何れも国産品)各2試料を調査した結果、ラードは低濃度であったが、バターと牛脂からは、0.164~0.963 pgTEQ/gのダイオキシン類が検出された。

小松菜、春菊各2試料を調査した中で濃度が最も高かったのは、春菊の0.083 pgTEQ/gであり、そのうちの0.082 pgTEQ/gはPCDD/Fsであった。他の3試料もCo-PCBsは0.001 pgTEQ/g未満であったが、PCDD/Fsが0.001~0.015 pgTEQ/g検出され、Co-PCBsよりPCDD/Fsの比率が高かった。

昨年度調査した茶葉からは、0.053~0.104 pgTEQ/gのダイオキシン類が検出されたが¹⁾、ペットボトル入りの緑茶からダイオキシン類は検出されなかった。

4. 魚介類におけるダイオキシン類の部位別濃度

魚介類はその種類と食習慣によっては、筋肉部だけではなく、皮、内臓まで食する。そこで、魚介類の部位によるダイオキシン類濃度の差を調査し、結果を図1に示した。

あんこう、こい、いわし、さんま、ホタルイカ及びスルメイカの筋肉部と内臓のダイオキシン類濃度は、湿重量あたりの濃度で比較すると、あんこうでは約330倍、スルメイカでは50~65倍、内臓の濃度が高かったが、さんま、ホタルイカ及び煮干しではその差は1~2倍であった。また、さけ、かれい、たら及びぶりの筋肉部と皮とを比較すると、1.5~5倍皮の濃度が高かった。一方、脂質重量あたりの濃度で比較すると、あんこう及びスルメイカの筋肉部と内臓の濃度差は最大でも3倍に過ぎず、こい、いわし、ホタルイカ、煮干しなど他の魚においても筋肉部と内臓または皮との濃度比は何れも2倍以下で

あった。これらの結果から、ダイオキシン類は魚体内の脂質中にほぼ均一な濃度で存在しており、部位による濃度の差は脂質含量に起因していると考えられる。従って、ダイオキシン類の摂取量を減らすためには、魚介類の内臓を多食しないこと及び加熱調理によって可食部の脂質を減らすことが有効と考えられる。

D. 結論

魚介類、畜肉、それらの加工品、野菜等の各種食品112試料について、ダイオキシン類濃度を調査した結果、最も濃度が高かったのは生鮮魚類(52試料:平均1.129 pgTEQ/g)であり、次いで、塩干物(14試料:平均0.697 pgTEQ/g)、魚介類缶詰(6試料:平均0.524 pgTEQ/g)であった。

畜肉、その加工品及び鶏卵(16試料)には、ダイオキシン類が0.100 pgTEQ/g以上検出された試料はなかった。小松菜、春菊、カステラ及びラード(9試料)も0.100 pgTEQ/g以下であった。バターと牛脂からは、0.164~0.963 pgTEQ/gのダイオキシン類が検出された。ペットボトル入り緑茶からは検出されなかった。

魚介類の部位別分析では、湿重量あたりのダイオキシン類濃度は、筋肉部に比べ内臓、皮で高かったが、脂質重量あたりの濃度で比較すると、最大でもその差は約3倍であった。

【参考文献】

1) 厚生労働科学研究「ダイオキシンの汚染実態の把握及び摂取低減化に関する研究」平成13年度研究報告書、14年度研究報告書及び15年度研究報告書

E. 研究業績

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし

表1 平成16年度 食品中のダイオキシン類の濃度 (pgTEQ/g)

食品	産地	ダイオキシン類 (pgTEQ/g)			
		PCDD/Fs	Co-PCBs	Total	
魚介類 (鮮魚)	あなご	国産	0.576	1.601	2.177
	あなご	国産	0.536	1.274	1.810
	あゆ	国産	0.027	0.093	0.120
	あゆ	国産	0.036	0.120	0.156
	いさき	国産	0.011	0.029	0.040
	いさき	国産	0.049	0.098	0.146
	うなぎ	国産	0.255	0.383	0.638
	うなぎ	国産	0.134	0.167	0.301
	うなぎ	輸入	0.235	0.388	0.623
	うなぎ	輸入	0.137	0.296	0.433
	かつお	国産	0.128	0.569	0.696
	かつお	国産	0.044	0.179	0.223
	きびなご	国産	0.125	0.263	0.388
	きびなご	国産	0.134	0.270	0.403
	ぎんだら	国産	0.093	0.346	0.439
	ぎんだら	国産	0.344	0.691	1.035
	さば	国産	0.588	1.027	1.615
	さば	国産	0.522	2.174	2.696
	さめ	国産	0.406	0.928	1.333
	さめ	国産	0.704	1.490	2.194
	さんま	国産	0.049	0.205	0.254
	さんま	国産	0.076	0.241	0.317
	さんま	国産	0.048	0.212	0.260
	さんま	国産	0.064	0.224	0.287
	すずき	国産	0.803	2.542	3.345
	すずき	国産	1.476	2.759	4.235
	すじこ(生)	国産	0.095	0.314	0.409
	すじこ(生)	国産	0.038	0.125	0.163
	たちうお	国産	1.104	4.059	5.163
	たちうお	国産	0.942	1.796	2.738
	にしん	国産	0.221	0.284	0.505
	にしん	国産	0.343	0.460	0.804
	はまち	国産	0.558	2.482	3.040
	はまち	国産	0.457	1.654	2.111
	ぶり	国産	0.484	1.552	2.036
	ぶり	国産	0.795	2.174	2.969
	ほっけ	国産	0.165	0.199	0.363
	ほっけ	国産	0.119	0.257	0.376
	まいわし	国産	0.183	0.351	0.534
	まいわし	国産	0.274	0.293	0.566
	まあじ	国産	0.173	0.230	0.403
	まあじ	国産	0.093	0.168	0.261
	まぐろ	国産	0.790	1.167	1.957
	まぐろ	国産	0.075	0.223	0.298
	むきがれい	国産	0.032	0.178	0.210
	むきがれい	国産	0.002	0.015	0.017
	メカジキ	国産	1.016	2.015	3.031
メカジキ	国産	0.413	2.366	2.778	
めばる	国産	0.292	0.446	0.738	
めばる	国産	0.188	0.738	0.926	
メルルーサ	国産	0.010	0.051	0.061	
メルルーサ	国産	0.032	0.077	0.108	
かに	国産	0.104	0.188	0.292	
かに	国産	0.324	0.490	0.814	
かに	輸入	0.003	0.013	0.016	
かに	輸入	0.003	0.003	0.006	
えび	国産	0.125	0.208	0.333	
えび	国産	0.181	0.067	0.248	
えび	輸入	0.027	<0.001	0.027	
えび	輸入	0.020	<0.001	0.020	

食品	産地	ダイオキシン類 (pgTEQ/g)			
		PCDD/Fs	Co-PCBs	Total	
魚介類 加工品	あじ開き	国産	0.085	0.132	0.217
	あじ開き	国産	0.065	0.129	0.194
	塩さけ	国産	0.078	0.191	0.268
	塩さけ	国産	0.046	0.124	0.170
	塩さけ	輸入加工品	0.144	0.288	0.432
	塩さけ	輸入加工品	0.063	0.114	0.177
	塩さば	国産	1.130	1.177	2.308
	塩さば	国産	0.496	0.636	1.131
	塩さば	輸入加工品	0.332	1.241	1.572
	塩さば	輸入加工品	0.120	0.443	0.563
	しらす干し	国産	0.044	0.088	0.131
	しらす干し	国産	0.075	0.114	0.189
	ほっけ開き	国産	0.426	0.964	1.390
	ほっけ開き	国産	0.296	0.714	1.010
	いわし味付缶詰	国産	0.014	0.105	0.119
	いわし味付缶詰	国産	0.011	0.210	0.221
	さば水煮缶詰	国産	0.317	1.100	1.417
	さば水煮缶詰	国産	0.290	1.055	1.345
	まぐろ缶詰	国産	0.001	0.022	0.023
	まぐろ缶詰	国産	0.001	0.020	0.021
畜産食品	牛肉	輸入	0.007	0.002	0.009
	牛肉	輸入	0.008	0.011	0.019
	鶏肉	輸入	0.001	0.001	0.002
	鶏肉	輸入	0.003	<0.001	0.003
	豚肉	輸入	0.021	0.022	0.043
	豚肉	輸入	<0.001	<0.001	0.001
	羊肉(マトン)	輸入	<0.001	0.020	0.020
	羊肉(マトン)	輸入	<0.001	<0.001	<0.001
	子羊(ラム)	輸入	<0.001	0.001	0.001
	子羊(ラム)	輸入	<0.001	<0.001	<0.001
	サラミ	国産	0.031	0.004	0.035
	サラミ	国産	0.020	0.018	0.038
	ベーコン	国産	<0.001	0.006	0.006
	ベーコン	国産	<0.001	0.007	0.007
	鶏卵	国産	0.026	0.025	0.051
	鶏卵	国産	0.013	0.025	0.038
菓子	カステラ	国産	<0.001	0.003	0.003
	カステラ	国産	0.001	0.013	0.014
	カステラ	国産	0.001	0.013	0.014
油脂	バター	国産	0.108	0.056	0.164
	バター	国産	0.452	0.056	0.508
	牛脂	国産	0.336	0.123	0.459
	牛脂	国産	0.664	0.299	0.963
	ラード	国産	0.009	<0.001	0.009
ラード	国産	0.009	<0.001	0.009	
野菜	小松菜	国産	0.015	<0.001	0.015
	小松菜	国産	0.002	<0.001	0.002
	春菊	国産	0.001	<0.001	0.001
	春菊	国産	0.082	<0.001	0.083
嗜好飲料	緑茶	国産	<0.001	<0.001	<0.001
	緑茶	国産	<0.001	<0.001	<0.001
	緑茶	国産	<0.001	<0.001	<0.001

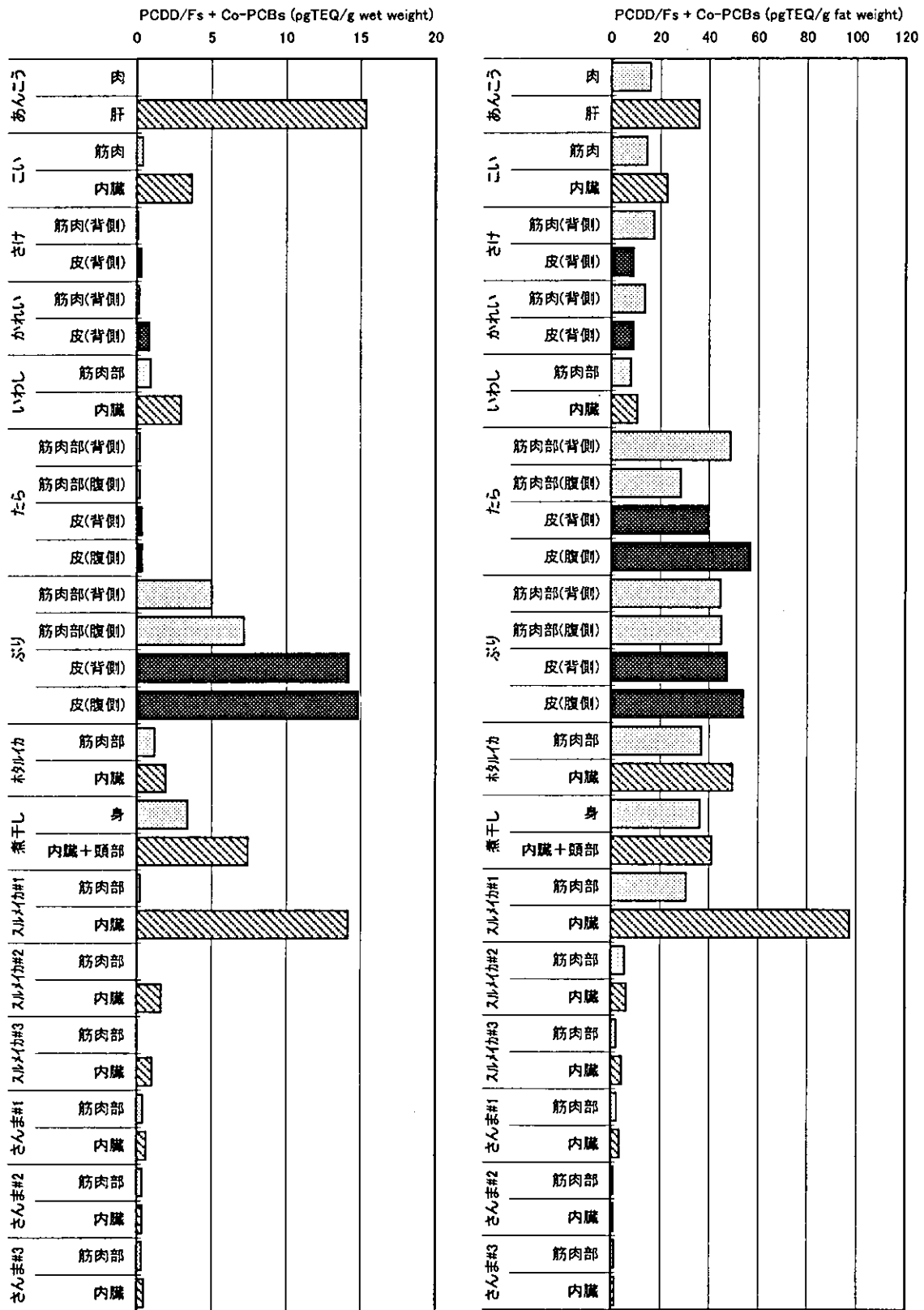


図1. 魚介類中のダイオキシン類の部位別分析結果

■: 筋肉部, 身 ▨: 内臓 ■: 皮

分担研究報告書

2. 個別食品のダイオキシン類汚染実態調査

2-2. 天然及び養殖マグロ中の部位別ダイオキシン類含有調査

分担研究者 天倉 吉章

(国立医薬品食品衛生研究所)

厚生労働科学研究補助金(食品の安全性高度化推進研究事業)
分担研究報告書

(2) 個別食品のダイオキシン類汚染実態調査
(2-2) 天然及び養殖マグロ中の部位別ダイオキシン類含有調査

分担研究者 天倉吉章 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

天然及び養殖のマグロ 9 試料について部位別のダイオキシン類含有量調査を行った。分析には HRGC/HRMS 法及び CALUX アッセイを用いた。その結果、ダイオキシン類濃度は HRGC/HRMS 法では 0.28~24(平均 6.0) pgTEQ/g、CALUX アッセイでは 0.51~11(平均 4.1) pgCALUX-TEQ/g であり、両者による分析値には $r = 0.944$ のよい相関性が認められ、CALUX アッセイがダイオキシン類濃度のスクリーニング法として有用であることが分かった。

各部位におけるダイオキシン類濃度には顕著な違いが見られ、中トロは、赤身より 2.5 倍高濃度、大トロは、赤身より 5 倍高濃度であったが、脂質重量ベースで含有量を表した場合は部位による濃度の差は非常に小さくなった。

検出されたダイオキシン類の大半は Co-PCBs であり、PCDDs/Fs は少なかった。ダイオキシン類の同族体及び異性体組成にはマグロの部位による差はほとんど認められなかった。

協力研究者

豊田正武 実践女子大学生活科学部
中村昌文 株式会社日吉
田形 肇 (財)日本冷凍食品検査協会

を、HRGC/HRMS 法及び CALUX アッセイを用いた簡易法³⁾で検討した。

B. 研究方法

1. 試料

2004 年 5~10 月に東京の卸売り市場で購入した、輪切りしたマグロ 9 試料を用いた。各マグロ試料は赤身、中トロ、大トロに分け、各試料毎にフードプロセッサーにかけて均一にしたものを個々の試料とし、分析に供するまで -80℃で冷凍保管した。

表1に今回使用したマグロの種類を示す。

2. 分析法

HRGC/HRMS 法及び CALUX アッセイは既報の方法に従った。

A. 研究目的

1999 年から実施されている水産庁の調査¹⁾によると、脂の多いマグロ類やブリなどの大型魚類や、東京湾、大阪湾などの大都市周辺で採れた魚介類のダイオキシン類濃度が高いことが報告されている。さらに、昨年度調査した寿司ネタコンポジット試料由来のダイオキシン類摂取量の推定の中でも日本の TDI である 4 pgTEQ/kgbw/day を超えた寿司ネタ試料のほとんどは、マグロを含む寿司ネタコンポジット試料であった。²⁾

そこで本研究では、天然及び養殖マグロについて部位別のダイオキシン類含有量の調査

C. 研究結果及び考察

1. HRGC/HRMS によるマグロ試料中のダイオキシン類濃度

表 2 に 27 試料の湿重量当たりの総ダイオキシン類濃度 (TEQ 換算) を示した。その範囲と平均は 0.28~24 pgTEQ/g 及び 6.0 pgTEQ/g であった。総ダイオキシン類中の PCDDs/Fs と Co-PCBs の濃度範囲と平均値は、それぞれ 0.03~3.2 pgTEQ/g (平均 0.79 pgTEQ/g) 及び 0.24~21 pgTEQ/g (平均 5.2 pgTEQ/g) であった。TEQ における各異性体の占める割合では、Co-PCBs 異性体である 3,3',4,4',5-PeCB (#126) がもっとも多く、62.0~74.7% (平均 68.7%) と半分以上を占めた。

2. CALUX アッセイによるマグロ試料中のダイオキシン類濃度

CALUX アッセイでは、分析値の変動係数 (C.V.) が PCDDs/Fs では、5.1~38.9% (平均; 16.0%) Co-PCBs では、1.9~32.9% (平均; 17.6%) と若干ばらつきが認められるため、同一試料について 3 連で分析しその平均値を用いることとした。

表 2 に示すように 27 試料の総ダイオキシン類濃度 (CALUX-TEQ 換算) の範囲と平均は 0.51~11 pgCALUX-TEQ/g 及び 4.1 pgCALUX-TEQ/g であった。総ダイオキシン類内の PCDDs/Fs と Co-PCBs の濃度範囲と平均値は、それぞれ 0.26~7.0 pgCALUX-TEQ/g (平均 2.5 pgCALUX-TEQ/g) 及び 0.21~5.2 pgCALUX-TEQ/g (平均 1.5 pgCALUX-TEQ/g) であった。

3. HRGC/HRMS と CALUX アッセイによるダイオキシン類濃度の相関

マグロ 27 試料について HRGC/HRMS 法と CALUX アッセイとで求めたダイオキシン類濃度の相関係数は PCDDs/Fs については $r=0.930$ 、Co-PCBs については $r=0.952$ であり、総ダイオキシンでは $r=0.944$ となった (図 1)。

このことから CALUX Assay と HRGC/HRMS 法とは良い相関であることが分かり、CALUX アッセイは、マグロ試料のダイオキシン類濃度のスクリーニング法として有用であることが分かる。

4. 部位別のダイオキシン類濃度と含有量

湿重量ベースでは、各部位における総ダイオキシン濃度には顕著な違いが見られ、9 個体の平均値は、赤身 1.92 pgTEQ/g、中トロ 5.38 pgTEQ/g、大トロ 10.7 pgTEQ/g となり、大トロが最も高く、中トロ、赤身の順となった。中トロは、赤身より 2.5 倍高濃度、大トロは、赤身より 5 倍高濃度であった。脂質重量ベースで TEQ 含有量を表した場合は部位による濃度の差は小さくなった (図 2)。つまりは、部位によるダイオキシン類濃度の差は脂肪含量の差によるもので説明がつく。

各部位とも Co-PCBs 濃度が総 TEQ 濃度中で支配的であり、部位における組成の大きな違いは認められなかった。

個体別に見ると、ミナミマグロよりクロマグロの方が高いダイオキシン類含有量を示した。

天然物、蓄養物それぞれに関して個体によって違いが大きく見られるのは、様々な環境、得られる餌によるものと思われる。

5. 部位別の同族体・異性体組成

マグロ 27 試料について、部位ごとの HRGC/HRMS による実測濃度ベースの PCDD/Fs 同族体及び Co-PCBs 異性体組成を図 3 に示した。それぞれの試料において各部位では類似した組成をしており、部位によるダイオキシン類組成の違いは認められなかった。

各マグロ試料での PCDDs/Fs 組成については、試料間で差が認められ、産地、生育条件によって様々で局地的な影響により左右されていると思われる。一方、Co-PCBs 異性体組成は、すべての試料・部位で総じて #105、#118 が大きな割合を占めた。これらの組成は過去に使用された PCB 製品 (KC-400 及び 500) の組成に類

似しており、世界的な汚染の影響が及んでいると思われる。

参考文献

1. 水産庁平成11年度～平成14年度魚介類中のダイオキシン類の実態調査について「平成11年度～平成14年度分総括報告」
2. Tagata, H., Kawakami, H., Nagasaki, T., Nakamura, M., Yabushita, H., Murata, H.,

Amakura, Y., Tsutsumi, T., Sasaki, K., Nishida, K., Toyoda, M., (2004) Organohalogen Compounds 66, 2586-2590
3. Tsutsumi, T., Amakura, Y., Nakamura, M., Brown, D.J., Clark, G.C., Sasaki, K., Toyoda, M., Maitani, T., (2003) Analyst, 128, 486-492

表1 マグロ試料の内訳

	種類	生育条件	産地
No.1	ミナミマグロ	蓄養	オーストラリア
No.2	ミナミマグロ	蓄養	オーストラリア
No.3	ミナミマグロ	蓄養	オーストラリア
No.4	クロマグロ	天然	日本
No.5	クロマグロ	天然	日本(太平洋)
No.6	クロマグロ	天然	日本(日本海)
No.7	クロマグロ	蓄養	メキシコ
No.8	クロマグロ	蓄養	マルタ
No.9	クロマグロ	蓄養	トルコ

表2 HRGC/HRMS 法及び CALUX アッセイによるマグロ試料中の部位別ダイオキシン類濃度の比較(湿重量ベース)

魚名	No.	部位	脂肪含量 %	PCDDs/Fs		Co-PCBs		Total-DXN	
				HRGC/HRMS	CALUX	HRGC/HRMS	CALUX	HRGC/HRMS	CALUX
				pgTEQ/g	pgCALUX-TEQ/g	pgTEQ/g	pgCALUX-TEQ/g	pgTEQ/g	pgCALUX-TEQ/g
				n=1	n=3	n=1	n=3	n=1	n=3
ミナミマグロ (蓄養)	1	赤身	9.0	0.066	0.31	0.28	0.21	0.35	0.51
		中トロ	22	0.17	0.60	0.78	0.41	0.95	1.0
		大トロ	33	0.25	0.68	1.2	0.54	1.4	1.2
	2	赤身	8.8	0.042	0.41	0.24	0.31	0.28	0.72
		中トロ	25.9	0.16	0.61	0.70	0.40	0.86	1.0
		大トロ	34.1	0.22	0.72	1.1	0.51	1.3	1.2
	3	赤身	5.5	0.048	0.37	0.61	0.27	0.66	0.64
		中トロ	22.2	0.29	0.95	2.7	0.73	3.0	1.7
		大トロ	25	0.41	1.0	3.5	0.82	3.9	1.8
クロマグロ (天然)	4	赤身	3.6	0.49	0.91	1.9	0.57	2.3	1.5
		中トロ	8.8	0.98	3.2	4.5	1.5	5.5	4.7
		大トロ	24.7	2.8	6.6	14	3.2	17	9.9
	5	赤身	2.7	0.37	0.81	1.5	0.51	1.8	1.3
		中トロ	11.6	1.4	3.8	6.4	1.8	7.8	5.6
		大トロ	19.6	2.4	7.0	11	3.4	13	10
	6	赤身	0.60	0.16	0.54	0.91	0.36	1.1	0.90
		中トロ	5.8	1.1	3.1	6.1	1.6	7.2	4.8
		大トロ	17.7	3.2	7.0	21	4.0	24	11
クロマグロ (蓄養)	7	赤身	6.5	0.030	0.26	0.66	0.35	0.69	0.62
		中トロ	25.4	0.20	0.64	2.4	0.75	2.6	1.4
		大トロ	44.8	0.40	1.4	5.3	1.7	5.7	3.0
	8	赤身	12.4	0.35	2.1	5.4	2.0	5.7	4.0
		中トロ	24.5	0.80	4.2	11	3.8	12	8.1
		大トロ	36.8	1.1	5.4	17	5.2	18	11
	9	赤身	16.3	0.73	3.8	3.6	1.2	4.4	5.0
		中トロ	32.9	1.4	5.8	7.1	2.3	8.5	8.1
		大トロ	40.7	1.8	6.5	9.7	3.3	12	9.8

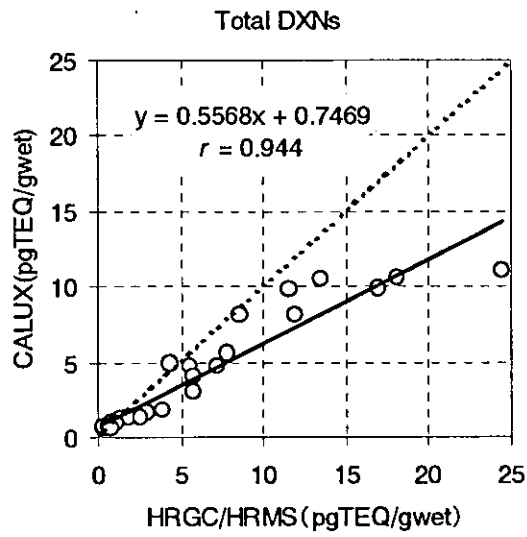
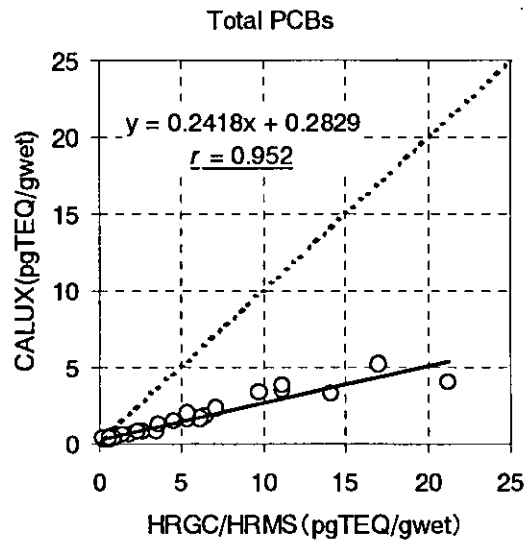
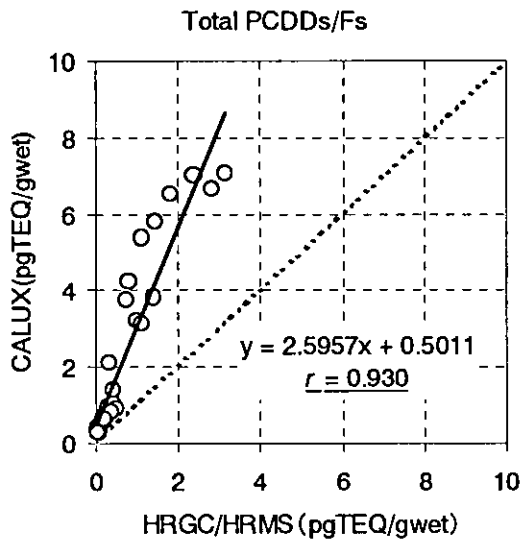
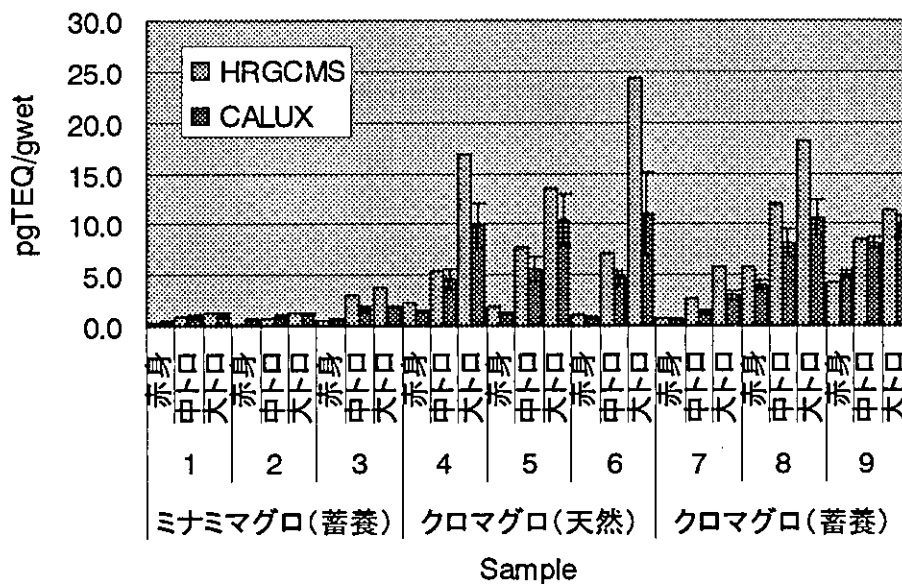


図1 HRGC/HRMS 及び CALUX アッセイによるマグロ試料中のダイオキシン類濃度の相関図

Dioxin(Total-DXNs) 湿重量ベース



Dioxin(Total-DXNs) 脂質重量ベース

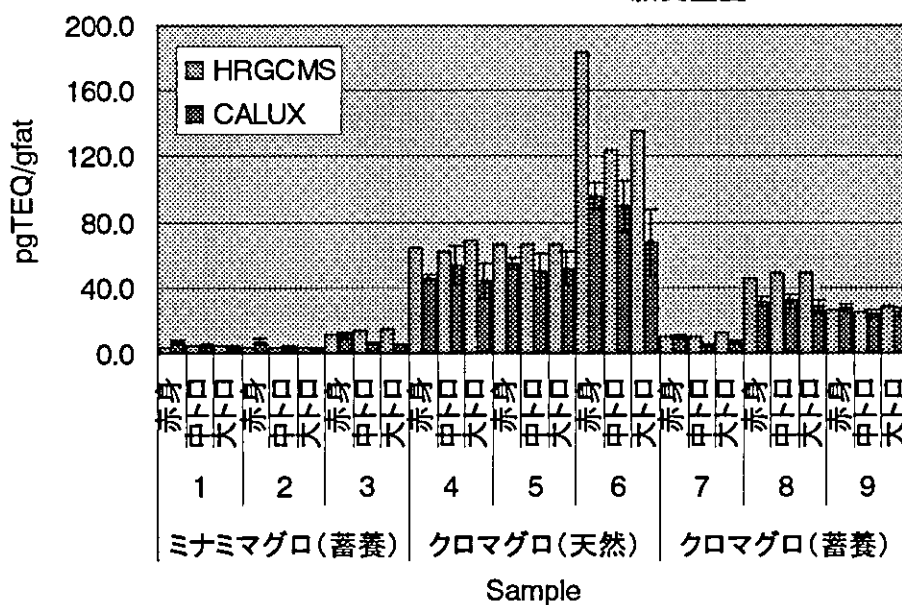


図2 HRGC/HRMS 及び CALUX アッセイによるマグロ試料中のダイオキシン類濃度の比較

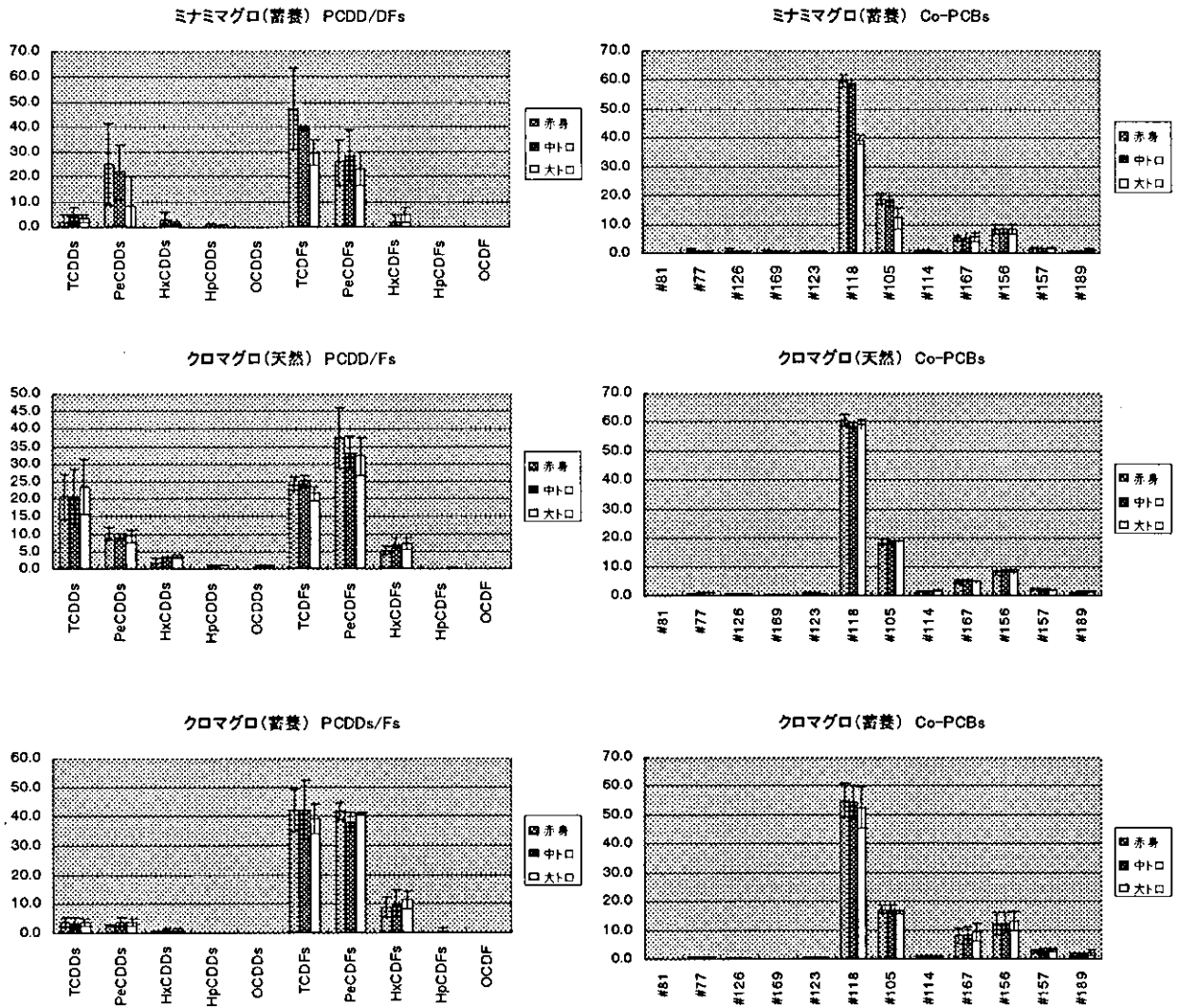


図3 HRGC/HRMSによるマグロ試料/部位別の同族体組成の比較
図の縦軸は組成(%)

分担研究報告書

3. 食品中ダイオキシン類分析の迅速化・信頼性向上に関する研究

3-1. 高速流下加熱抽出装置による市販魚中ダイオキシン類の抽出法の検討

分担研究者 堤 智昭

(国立医薬品食品衛生研究所)

(3)食品中ダイオキシン類分析の迅速化・信頼性向上に関する研究

(3-1)高速流下加熱抽出装置による市販魚中ダイオキシン類の抽出法の検討

分担研究者 堤 智昭 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

高速加熱流下抽出装置(ダイアインズツルメンツ社製 SE-100 型)を用いた魚試料からのダイオキシン類の抽出法を検討した。抽出条件を検討した結果、溶媒にアセトン-ヘキサン(1:1)混液を使用し、温度 30℃、流速 6 ml/min の条件で 1 時間抽出を行えば、良好に魚試料からダイオキシン類を抽出できることが判明した。従来法であるアルカリ分解・溶媒抽出法と比較した結果、得られたダイオキシン類異性体の各定量値は従来法と良く一致した(±10%以内)。また、種々の魚試料($n = 12$)に適用し、従来法の毒性等量濃度と比較した結果、非常に高い相関($r = 0.99$)が認められた。本抽出法は短時間(約 1.5 時間)でダイオキシン類を抽出でき、さらに従来法のようにアルカリ溶液を使用しないためダイオキシン類の分解を懸念する必要がない。従って、本抽出法は魚試料中のダイオキシン類分析の迅速化・信頼性の向上に有効であると考えられる。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所・食品部

天倉吉章、佐々木久美子

株式会社ダイアインズツルメンツ

伊藤 日本男、栗原 浩

A.研究目的

ダイオキシン類の摂取は、そのほとんどが食事経由であり、我が国では魚介類を介した摂取が多い¹⁾。特に鮮魚はダイオキシン類濃度が高いことから、汚染状況を迅速に把握することが、人の健康への影響を防ぐ上で重要な課題となっている。これら食品中のダイオキシン類分析では、試料由来の強力なマトリックスのため、アルカリ溶液によりマトリックスを分解後、溶媒抽出を行う方法が汎用されている。しかし、アルカリ分解中に一部のダイオキシン類の分解が指摘されており、アルカリ分解条件には注意を要する^{2,3)}。また、高濃度のアルカリ溶液を使用するため危険性が高いことや、アルカリ分解に長時間(長い場合で一晩)要する

等の問題点もある。そこで、これらの問題点を改善するため、アルカリ溶液を使用しない抽出法である高速加熱流下抽出装置(ダイアインズツルメンツ社製 SE-100 型)の市販魚試料に対する適用を検討した。

近年開発された高速加熱流下抽出装置は、加温した有機溶媒によりダイオキシン類を迅速に抽出する装置である。試料の抽出をほぼ常圧で行うため、安全性も高い。なお、装置の概要を図 1 に示した。本装置は土壌、飛灰などの環境試料で、ソックスレー抽出よりも迅速かつ効率よくダイオキシン類を抽出できることが明らかになっている⁴⁾。本研究では本装置を用いて、魚試料からのダイオキシン類の抽出条件の検討、及び従来法であるアルカリ分解・溶媒抽出法とのダイオキシン類定量値の比較を行った。

B.研究方法

1.試薬、試液及び器具

ジエチルエーテル及び無水硫酸ナトリウム

は残留農薬試験・PCB 試験用(関東化学㈱)を使用した。その他の溶媒は、全てダイオキシン類分析用(関東化学㈱)を使用した。多層シリカゲルカラム(ガラス製 4 層)はジーエルサイエンス(株)を使用した。アルミナはダイオキシン分析用(ICN 社)、活性炭は活性炭分散シリカゲル(関東化学㈱)を使用し、各カラムは食品のダイオキシン分析暫定ガイドライン⁵⁾に従い作製した。ダイオキシン類標準品はWellington 社製を使用した。

2. 試料

魚試料は、東京都内のスーパーマーケットで購入した。魚試料は筋肉部を採取後、ホモジナイザーで均一化し使用した。

3. 装置

ホモジナイザーは㈱日本精機製作所製マルチブレンダーミルを用いた。また、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC/HRMS)は日本電子製(JMS-700)を使用した。

4. 高速加熱流下抽出

魚試料(20 g)をガラス乳鉢に秤とり、無水硫酸ナトリウム(80 g)と十分にすりつぶしながら混合した。これを予め無水硫酸ナトリウム(5 g)を詰めた SUS 製抽出カラム(160 ml)に抽出溶媒を満たしながら充填した。さらに試料の上部に無水硫酸ナトリウム(5 g)を積層し、抽出管を溶媒で満たした後、抽出装置に装着した。抽出溶媒としてアセトン-ヘキサン(1:1)混液を使用した場合、恒温槽を 30℃に昇温し(昇温後の静置時間 15 min)、6 ml/min で通液し抽出液を得た。また、抽出溶媒としてトルエンを使用した場合は、恒温槽を 80℃に昇温し(昇温後の静置時間 15 min)、6 ml/min で通液し抽出液を得た。なお、クリーンアップスパイクは抽出条件を検討する試験では抽出液に、従来法とダイオキシン類定量値の比較を行う

試験では抽出カラムに詰めた魚試料に添加した。図 2 には、本抽出法のフローチャートを示した。

5. アルカリ分解・溶媒抽出

平成 13 年度厚生科学研究費補助金(生活安全総合研究事業)分担研究報告書(1-2)(ダイオキシン類の迅速測定法の開発及び分析の精密化に関する研究)と同様に行った。概略を述べると、魚試料(20 g)にクリーンアップスパイクを添加した後、水酸化カリウム水溶液(2 mol/L)を加え室温で 16 時間放置し、アルカリ分解を行った。アルカリ分解後、メタノールを加え、ヘキサンで振とう抽出を行った。その後、抽出液は塩化ナトリウム水溶液により洗浄した。

6. クリーンアップ及び HRGC/HRMS 分析

食品のダイオキシン分析暫定ガイドライン⁵⁾に従い分析した。

7. 脂肪含量の測定

魚試料(10 g)をガラス乳鉢に秤とり、無水硫酸ナトリウム(40 g)と十分にすりつぶしながら混合した。これを分液ロートに入れ、ジエチルエーテル-ヘキサン(1:2)混液(150 ml)で 3 回、10 分間振とう抽出した。抽出液はヘキサン洗浄水で 2 回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。溶媒を留去し、デシケーター内で乾燥後、重量を測定した。

C. 研究結果及び考察

1. 高速加熱流下抽出装置における抽出条件の検討

本装置を用いたダイオキシン類の抽出条件を 2 種の魚試料を用いて検討した。魚試料の選択にあたっては、脂肪含量の多い試料としてブリ(脂肪含量 21.8%)、脂肪含有量が少ない試料としてスズキ(脂肪含量 0.8%)の 2 種の魚試料を選択した。図 3 には両試料を用いて、

アセトン-ヘキサン(1:1)混液による抽出液を1時間毎に4時間まで分画し、その後、トルエンによる抽出を行った場合のダイオキシン類累積濃度を示した。その結果、両試料ともアセトン-ヘキサン混液を1時間通液(6 ml/min、30℃)すれば、ほぼ完全に PCDD/Fs 及び Co-PCBs を抽出できることが判明した。また、本試験で使用した魚試料は比較的高濃度にダイオキシン類を含んでいる試料を選択した。魚試料は高濃度の Co-PCBs に汚染されている場合が多いが、本条件ではこのような試料においても短時間で十分な抽出効率が得られるものと考えられる。

2.本抽出法とアルカリ分解・溶媒抽出法との比較

本抽出法で得られたダイオキシン類異性体の定量値を従来法と比較するため、2種の魚試料を用いて比較試験を行った(表1)。同一の魚試料を3回、本抽出法と従来法で測定した結果、本抽出法で得られたダイオキシン類異性体の平均定量値は従来法と比較して大きな差は認められず(±10%以内)、ダイオキシン類異性体の魚試料からの抽出効率は従来法と同等であることが示唆された。また、本抽出法で得られた定量値の相対標準偏差(RSD)はブリで17.4%以下、スズキで17.6%以下であり、従来法のRSD(ブリで24.2%以下、スズキで26.2%以下)と同等以上であり、良好な分析精度であった。両抽出法により得られたブリのSIMクロマトグラムを図4に示した。このように、本法により得られたクロマトグラムのパターンは従来法とほぼ同一であり、定量ピークに対する夾雑物の妨害ピークは認められなかった。なお、ロックマスの変動は両抽出法のクロマトグラムにおいて認められなかった(データ未掲載)。

さらに種々の魚試料($n=12$)に適用し、従来法の毒性等量濃度と比較を行った(図5)。その結果、本法と従来法で得られた PCDD/Fs

及び Co-PCBs の TEQ 濃度の間には、非常に高い相関($r=0.99$)が認められた。また、いずれの場合も回帰直線の傾きは1に近く、切片は0に近い値を示すことから、本抽出法により得られた TEQ 濃度は従来法と同等であると示唆された。図6には、比較試験(図5)で得られた本法と従来法のクリーンアップスパイクの回収率の比較を示した。本法の回収率は従来法と比較して同程度であり、全ての異性体についてガイドライン⁵⁾で定められている範囲内(40~120%)であった。

本抽出法は短時間(約1.5時間)でダイオキシン類を抽出でき、従来法の所要時間(長い場合で20時間程度)と比較すると大幅に抽出時間が短縮できた。さらに、アルカリ溶液を使用しないためダイオキシン類の分解を懸念する必要が無く、信頼性・安全性の向上に有効であると考えられる。しかし、従来法と比較すると前処理過程における硫酸処理に若干、時間を要する問題点があった。従来法ではアルカリ分解中に脂質・タンパク質等のマトリックスの分解がある程度行われるため、多少の精製効果が得られる。一方、本法は抽出時にこのような精製効果は期待できないため、前処理過程が若干、煩雑になったと考えられる。本法において、抽出と同時に何らかの精製効果が得られるような工夫が将来必要になると考えられる。

D.結論

- 1) 高速加熱流下抽出装置は、市販魚中のダイオキシン類を短時間で抽出することが可能であった。
- 2) 比較試験を行った結果、魚試料からのダイオキシン類の抽出効率は従来法と同等であると考えられた。
- 3) 本抽出法はアルカリ溶液を使用しないためダイオキシン類の分解を懸念する必要が無く、ダイオキシン類分析の迅速化・信頼性の向上に有効であると考えられる。

E.参考文献

- 1) Tsutsumi, T., Iida, T., Hori, T., Nakagawa, R., Tobiishi, K., Yanagi, T., Kono, Y., Uchibe, H., Matsuda, R., Sasaki, K., Toyoda, M., Update of daily intake of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs from food in Japan. *Chemosphere*, 45 (2001) 1129-1137.
- 2) 高菅卓三、青野さや香、秋月哲也、中川貴之、渡邊清彦、井上毅:アルカリ分解法を用いたPCB、ダイオキシン分析の課題. 第10回環境化学討論会講演要旨集(2001) 28-29.
- 3) Tsutsumi, T., Amakura, Y., Sasaki, K., Toyoda, M., Maitani, T., Evaluation of an aqueous KOH digestion followed by hexane extraction for analysis of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in retailed fish. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375 (2003) 792-798.
- 4) 加藤みか、浦野紘平、清水優子、小口正弘、伊藤日本男、栗原浩:固体試料からのダイオキシン類等高沸点有機物の「高速流下抽出装置」.第12回環境化学討論会講演要旨集(2003) 616-617.
- 5) 厚生省生活衛生局“食品中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法暫定ガイドライン”平成11年10月

F.研究業績

1.論文発表

なし

2.学会発表

- 1) 堤 智昭*1、天倉吉章*1、松本輝樹*1、伊藤日本男*2、栗原 浩*2、佐々木久美子*1、米谷民雄*1:高速加熱流下抽出装置による市販魚中ダイオキシン類の抽出法の検討. 第14回環境化学討論会(2005.6)

*1 国立医薬品食品衛生研究所

*2 株式会社ダイアインストルメンツ

表1 本抽出法と従来法のダイオキシン類異性体定量値の比較

Dioxins	ブリ (n = 3)										スズキ (n = 3)									
	高速度加熱流下抽出(A)					アルカリ分解・溶媒抽出(B)					高速度加熱流下抽出(A)					アルカリ分解・溶媒抽出(B)				
	定量下限値 pg/g	Mean±SD, pg/g	RSD, %	比率 (A/B)	比率	Mean±SD, pg/g	RSD, %	比率 (A/B)	比率	Mean±SD, pg/g	RSD, %	比率 (A/B)	比率	Mean±SD, pg/g	RSD, %	比率 (A/B)	比率			
2378-TCDD	0.014	0.13 ± 0.010	7.7	0.13 ± 0.010	7.7	0.11 ± 0.012	10.5	0.12 ± 0.020	16.7	0.09	0.12 ± 0.020	16.7	0.9	0.11 ± 0.012	10.5	0.12 ± 0.020	16.7			
12378-PeCDD	0.022	0.27 ± 0.010	3.7	0.27 ± 0.020	7.4	0.19 ± 0.021	11.0	0.19 ± 0.025	13.2	1.0	0.19 ± 0.025	13.2	1.0	0.19 ± 0.021	11.0	0.19 ± 0.025	13.2			
123478-HxCDD	0.038	tr ¹⁾	-	tr	-	nd	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	nd	-			
123678-HxCDD	0.035	0.11 ± 0.0058	5.2	0.12 ± 0.010	8.3	0.14 ± 0.021	14.9	0.13 ± 0.015	11.8	1.1	0.13 ± 0.015	11.8	1.1	0.14 ± 0.021	14.9	0.13 ± 0.015	11.8			
123789-HxCDD	0.034	tr	-	tr	-	nd	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	nd	-			
1234678-HpCDD	0.030	0.079 ± 0.0031	3.9	0.077 ± 0.0066	8.5	0.046 ± 0.0081	17.6	0.049 ± 0.013	26.2	0.9	0.046 ± 0.0081	17.6	0.9	0.046 ± 0.0081	17.6	0.049 ± 0.013	26.2			
OCDD	0.11	0.15 ± 0.023	15.4	0.14 ± 0	0.0	tr	1.1	tr	-	-	tr	-	-	tr	-	tr	-			
2378-TCDF	0.0059	2.1 ± 0.12	5.5	1.9 ± 0	0.0	0.6 ± 0.057	10.2	0.6 ± 0.030	5.2	1.0	0.6 ± 0.030	5.2	1.0	0.6 ± 0.057	10.2	0.6 ± 0.030	5.2			
12378-PeCDF	0.010	0.28 ± 0.010	3.6	0.27 ± 0.012	4.3	0.11 ± 0.017	15.7	0.11 ± 0	0.0	1.0	0.11 ± 0	0.0	1.0	0.11 ± 0.017	15.7	0.11 ± 0	0.0			
23478-PeCDF	0.0069	0.91 ± 0.035	3.9	0.96 ± 0.010	1.0	0.48 ± 0.035	7.3	0.49 ± 0.020	4.1	1.0	0.49 ± 0.020	4.1	1.0	0.48 ± 0.035	7.3	0.49 ± 0.020	4.1			
123478-HxCDF	0.014	0.052 ± 0.0091	17.4	0.050 ± 0.012	24.2	0.034 ± 0.0055	16.2	0.032 ± 0.0021	6.5	1.1	0.032 ± 0.0021	6.5	1.1	0.034 ± 0.0055	16.2	0.032 ± 0.0021	6.5			
123678-HxCDF	0.017	0.058 ± 0.0035	6.0	0.057 ± 0.0081	14.2	0.034 ± 0.0058	17.0	0.034 ± 0.0030	8.8	1.0	0.034 ± 0.0030	8.8	1.0	0.034 ± 0.0058	17.0	0.034 ± 0.0030	8.8			
123789-HxCDF	0.025	nd ²⁾	-	nd	-	nd	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	nd	-			
234678-HxCDF	0.019	0.060 ± 0.0012	1.9	0.055 ± 0.0070	12.7	0.044 ± 0.0060	13.6	0.044 ± 0.0070	15.9	1.0	0.044 ± 0.0070	15.9	1.0	0.044 ± 0.0060	13.6	0.044 ± 0.0070	15.9			
1234678-HpCDF	0.040	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	-	tr	-	-	tr	-	tr	-			
1234789-HpCDF	0.031	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	nd	-			
OCDF	0.044	nd	-	nd	-	nd	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	nd	-			
33'44'-TCB (#77)	0.18	84 ± 2.1	2.5	83 ± 2.1	2.5	120 ± 10	8.3	130 ± 5.8	4.4	0.9	120 ± 10	8.3	0.9	120 ± 10	8.3	130 ± 5.8	4.4			
344'5'-TCB (#81)	0.045	4.5 ± 0.058	1.3	4.4 ± 0.20	4.5	4.8 ± 0.46	9.5	4.8 ± 0.40	8.4	1.0	4.8 ± 0.46	9.5	1.0	4.8 ± 0.40	9.5	4.8 ± 0.40	8.4			
33'44'5'-PeCB (#126)	0.018	22 ± 0.58	2.6	21 ± 0.58	2.7	19 ± 1.2	6.0	21 ± 1.5	7.3	0.9	19 ± 1.2	6.0	0.9	19 ± 1.2	6.0	21 ± 1.5	7.3			
33'44'55'-HxCB (#169)	0.033	3.0 ± 0.058	1.9	3.0 ± 0.058	1.9	1.9 ± 0.15	8.2	1.9 ± 0.20	10.5	1.0	1.9 ± 0.15	8.2	1.0	1.9 ± 0.15	8.2	1.9 ± 0.20	10.5			
233'44'-PeCB (#105)	1.4	910 ± 25	2.8	920 ± 12	1.3	3200 ± 210	6.5	3000 ± 170	5.8	1.1	3200 ± 210	6.5	1.1	3200 ± 210	6.5	3000 ± 170	5.8			
2344'5'-PeCB (#114)	0.51	62 ± 4.7	7.6	61 ± 2.6	4.3	230 ± 21	9.1	230 ± 10	4.3	1.0	230 ± 21	9.1	1.0	230 ± 10	9.1	230 ± 10	4.3			
23'44'5'-PeCB (#118)	2.9	2800 ± 0	0.0	2800 ± 58	2.1	11000 ± 580	5.2	11000 ± 580	5.2	1.0	11000 ± 580	5.2	1.0	11000 ± 580	5.2	11000 ± 580	5.2			
2'344'5'-PeCB (#123)	0.52	45 ± 0.58	1.3	44 ± 2.1	4.7	190 ± 12	6.1	180 ± 25	14.0	1.1	190 ± 12	6.1	1.1	190 ± 12	6.1	180 ± 25	14.0			
233'44'5'-HxCB (#156)	0.85	290 ± 5.8	2.0	290 ± 5.8	2.0	820 ± 64	7.8	810 ± 64	7.8	1.0	820 ± 64	7.8	1.0	820 ± 64	7.8	810 ± 64	7.8			
233'44'5'-HxCB (#157)	0.76	84 ± 1.7	2.1	84 ± 2.0	2.4	200 ± 15	7.6	190 ± 15	8.0	1.1	200 ± 15	7.6	1.1	200 ± 15	7.6	190 ± 15	8.0			
23'44'55'-HxCB (#167)	0.70	190 ± 0	0.0	180 ± 5.8	3.2	410 ± 50	12.2	400 ± 25	6.3	1.0	410 ± 50	12.2	1.0	410 ± 50	12.2	400 ± 25	6.3			
233'44'55'-HpCB (#189)	2.2	31 ± 1.2	3.7	29 ± 1.5	5.3	45 ± 5.6	12.4	47 ± 4.0	8.6	1.0	45 ± 5.6	12.4	1.0	45 ± 5.6	12.4	47 ± 4.0	8.6			

1) tr: trace (検出下限 ≤ tr < 定量下限)

2) nd: not detected