

Table 8 Number of detected peaks from urban river sediment measured by a GC and GC×GC

Monitoring for	by GC	by GC×GC
Monochloro	nd	nd
Dichloro	17	21
Trichloro	31	38
Tetrachloro	42	54
Pentachloro	21	23
Hexachloro	11	13
Heptachloro	3	3
Octachloro	nd	nd
Nonachloro	nd	nd
total	125	152

するために、一般的なキャピラリーガスクロマトグラフ (GC) よりも理論段数が1桁以上高い多次元ガスクロマトグラフ (GC×GC) による分離と、一塩化～九塩化同族体の一括測定を可能にするため高分解能飛行時間型質量分析計 (HRTOFMS) を組み合わせた分析法を開発し、現時点で入手可能な119種のモノ水酸化PCBの標準品に基づき、GC×GCにおける保持時間を計測し、河川底質試料中の水酸化PCBの測定を行った。

5%フェニル/メチルシリコン系カラムと50%フェニル/メチルシリコン系カラムの組み合わせによる最適化条件下で、111本/119種のピーク分離を達成した。しかし、従来のGCと比較し5%程度の分離度向上に留まっており、GCカラムの種類や仕様の変更、温度、圧力条件の最適化には余地があると考えられる。

水酸化PCB分析用に前処理を施した河川底質からは、メトキシPCB (水酸化PCBのメチル誘導体) に相当する質量イオンクロマトグラム上に多数のピークを確認し、その数はGCで125であったのに対し、GC×GCでは152であった。しかし、感度不足と夾雑物の影響のためTOFMSによって得られた質量スペクトルからは、明確なメトキシPCBの同定ができなかった。

今後、GC×GC-HRTOFMSに対しては、検出感度の向上と、膨大な物質の同定を可能にする解析手法の開発が求められる。さらに環境分野での実用を考える上では、検出装置のダイナミックレンジの拡張も必須であろう。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、標準試料を提供くださいました奥村為男博士、白石不二夫博士 (国立環境研究所)、分析上のご助言を賜りました先山孝則博士 (大阪市環境科学研究所)、愛媛大学環境計測学研究室の皆様、装置の製作と調整をくださいました家田輝世氏 (ゲステル株式会社)、国立環境研究所で実験補助をくださいました福田行子氏、その他ご協力いただいた方々に、心より感謝申し上げます。

尚、本研究は国立環境研究所 特別研究「残留性有機汚染物質の多次元分離分析法の開発に関する研究」(平成18～20年)により推進されました。

## 文 献

- 1) Erickson, M.D.: Analytical chemistry of PCBs, 2nd Edition. Boca Raton, Lewis Publishers (1997)
- 2) Lohmann, R., Ockenden, W.A., Shears, J. and Jones, K.C.: Atmospheric distribution of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans (PCDD/Fs), and non-ortho biphenyls (PCBs) along a

North-South Atlantic transect, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4046-4053 (2001)

- 3) Ogata, Y., Takada, H., Mizukawa, K., Hirai, H., Iwasa, S., Endo, S., Mato, Y., Saha, M., Okuda, K., Nakashima, A., Murakami, M., Zurcher, N., Booyatumanondo, R., Zakaria, M.P., Dung, L.Q., Gordon, M., Miguez, C., Suzuki, S., Moore, C., Karapanagioti, H.K., Weerts, S., McClurg, T., Burren, E., Smith, W., Van Velkenburg, M., Lang, J.S., Lang, R.C., Laursen, D., Danner, B., Stewardson, N. and Thompson, R.C.: International Pellet Watch: Global monitoring of persistent organic pollutants (POPs) in coastal Waters. 1. Initial phase data on PCBs, DDTs, and HCHs, *Marine Pollut. Bul.*, **58**, 1437-1446 (2009)
- 4) Hansen, G.H.: The ortho side of PCBs: Occurrence and disposition, Kluwer Academic Publishers (1999)
- 5) Gilbertson, M., Kubiak, T., Ludwig, J. and Fox, G.: Great-Lakes Embryo Mortality, Edema, and Deformities Syndrome (*Glemeds*) in Colonial Fish-Eating Birds-Similarity to Chick-Edema Disease, *J. Toxicol. Environ. Health*, **33**, 455-520 (1991)
- 6) Mossner, S. and Ballschmiter, K.: Marine mammals as global pollution indicators for organochlorines, *Chemosphere*, **34**, 1285-1296 (1997)
- 7) Letcher, R.J., Norstrom, R.J. and Bergman, A.: Geographical distribution and identification of methyl sulfone PCB and DDE metabolites in pooled polar bear (*Ursus-maritimus*) adipose-tissue from western-hemisphere arctic and sub-arctic regions, *Sci. Total Environ.*, **161**, 409-420 (1995)
- 8) Noel, M., Barrett-Lennard, L., Guinet, C., Dangerfield, N. and Ross, P.S.: Persistent organic pollutants (POPs) in killer whales (*Orcinus orca*) from the Crozet Archipelago, southern Indian Ocean, *Marine Environ. Research*, **68**, 196-202 (2009)
- 9) Murai, K., Okamura, K., Tsuji, H., Kajiwara, E., Watanabe, H., Akagi, K. and Fujishima, M.: Thyroid-function in Yusho patients exposed to polychlorinated biphenyls (PCB), *Environ. Research*, **44**, 179-187 (1987)
- 10) Masuda, Y. and Schecter, A.: Exposed and control human blood-levels from Guam and Binghamton workers and Yusho patients, *Chemosphere*, **25**, 1091-1094 (1992)
- 11) Ryan, J.J., Levesque, D., Panopio, L.G., Sun, W.F., Masuda, Y. and Kuroki, H.: Elimination of polychlorinated dibenzo-furans (PCDFs) and polychlorinated-biphenyls (PCBs) from human blood in the Yusho and Yu-cheng rice oil poisonings, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **24**, 504-512 (1993)
- 12) Guo, Y.L.L., Lambert, G.H., Hsu, C.C. and Hsu, M.M.L.: Yucheng: health effects of prenatal exposure to polychlorinated biphenyls and dibenzofurans, *International Arch. Occupational Environ. Health*, **77**, 153-158 (2004)
- 13) Koopmanesseboom, C., Huisman, M., Weisglaskuperus, N., Vanderpauw, C.G., Tuinstra, L.G.M.T., Boersma, E.R. and Sauer P.J.J.: PCB and dioxin levels in plasma and human-milk of 418 dutch women and their infants-predictive value of PCB congener levels in maternal plasma for fetal and infants exposure to PCBs and dioxins, *Chemosphere*, **28**, 1721-1732 (1994)
- 14) Schecter, A., Papke, O., Tung, K.C., Joseph, J., Harris, T.R. and Dahlgren, J.: Polybrominated diphenyl ether flame retardants in the US population: Current levels, temporal trends, and comparison with dioxins, dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls, *J.*

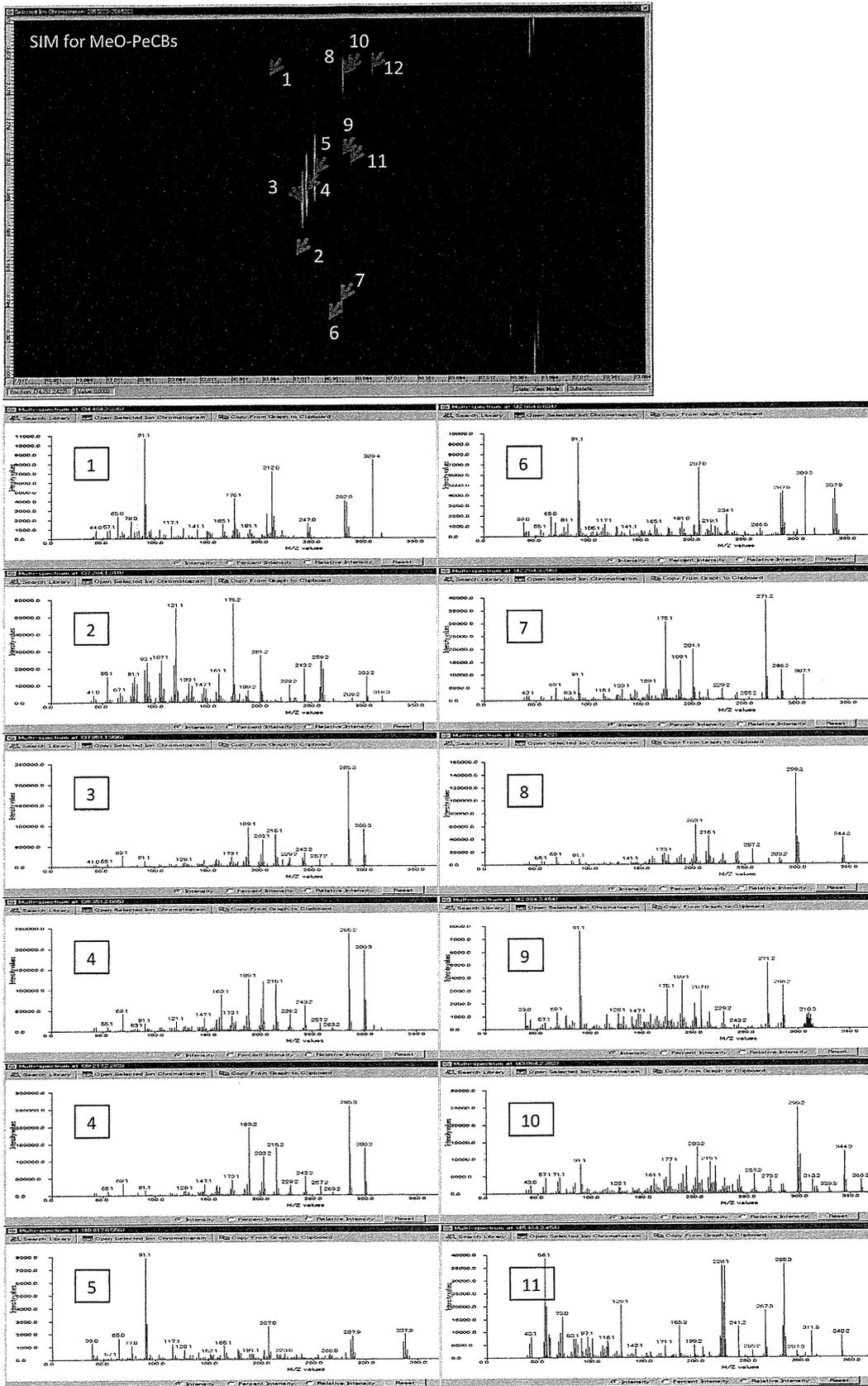


Fig. 9 Selected ion chromatogram for monomethoxy-pentachloro-biphenyls and mass spectra of major peaks from river sediment  
 All peaks from no.1 to 11 were not MeO-pentaCBs  
 Spectra of no.1, 2, 5 and 6 are estimated as some halogenated compounds

- Occupational Environ. Medicine*, **47**, 199-211 (2005)
- 15) Block, W.D. and Cornish, H.H.: Metabolism of biphenyl and 4-chloro-biphenyl in the rabbit, *J. Biol. Chem.*, **234**, 3301-3302 (1959)
  - 16) Yoshimura, H., Yamamoto, H. and Saeki, S.: Metabolic studies on polychlorinated biphenyls. II Metabolic fate of 2,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl in rats, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 231-236 (1973)
  - 17) Hutzinger, O., Jamieson, W.D., Safe, S., Paulmann, L. and Ammon, R.: Identification of metabolic dechlorination of highly chlorinated biphenyl in rabbit, *Nature*, **252**, 698-699 (1974)
  - 18) Yamamoto, H. and Yoshimura, H.: Metabolic studies on polychlorinated biphenyls. III Complete structure and acute toxicity of the metabolite of 2,4,3',4'-tetrachlorobiphenyl, *Chem. Pharm. Bull.*, **21**, 2237-2238 (1973)
  - 19) ATSDR: Toxicological profile for polychlorinated biphenyls, US Department of Health and Human Services (1997)
  - 20) 黒田純子, 永田 功, 黒田洋一郎: 低濃度水酸化 PCB による甲状腺ホルモン依存性小脳プルキンエ細胞発達分化の阻害, 環境ホルモン学会研究発表会要旨集, **6**, 374 (2003)
  - 21) Connor, K., Ramamoorthy, K., Moore, M., Mustain, M., Chen, I., Safe, S., Zacharewski, T., Gillesby, B., Joyeux, A. and Balaguer, P.: Hydroxylated polychlorinated biphenyls (PCBs) as estrogens and anti-estrogens: structure-activity relationships, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **145**, 111-123 (1997)
  - 22) 能町真実, 白石不二雄, 西川智浩, 奥村為男, 滝上英孝, 西川淳一, 白石寛明, John S. Edmonds, 森田昌敏: ヒト及びメダカ ER 遺伝子導入酵母アッセイを用いた水酸化 PCB 類 (91物質) のエストロゲン活性について, 環境ホルモン学会研究発表会要旨集, **6**, 263 (2003)
  - 23) Kimura-Kuroda, J., Nagata, I. and Kuroda, Y.: Disrupting effects of hydroxy-polychlorinated biphenyl (PCB) congeners on neuronal development of cerebellar Purkinje cells: A possible causal factor for developmental brain disorders?, *Chemosphere*, **67**, S412-S420 (2007)
  - 24) 鈴木元治, 鶴川正寛, 松村千里, 中野 武: 水酸化 PCB の大気中濃度の測定, 第18回環境化学討論会要旨集, 440-441 (2009)
  - 25) Ueno, D., Darling, C., Alae, M., Campbell, L., Pacepavicius, G., Teixeira, C. and Muir, D.: Detection of hydroxylated polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) in the abiotic environment: Surface water and precipitation from Ontario, Canada. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1841-1848 (2007)
  - 26) 先山孝則, 奥村為男, 森 義明: 水環境中の水酸化 PCB について, 第14回環境化学討論会要旨集, 498-499 (2005)
  - 27) 先山孝則, 山本敦史, 角谷直哉, 福山丈二, 奥村為男: 水環境中の水酸化 PCB について (2) 底質中 PCB との比較, 第16回環境化学討論会要旨集, 408-409 (2007)
  - 28) 森田健志, 島瀬正博, 福沢志保, 國武明伸, 先山孝則, 奥村為男: PCB 汚染土壌中の水酸化 PCB について, 第16回環境化学討論会要旨集, 464-465 (2007)
  - 29) Brubaker, W.W. and Hites, R.A.: OH reaction kinetics of gas-phase alpha- and gamma-hexachlorocyclohexane and hexachlorobenzene, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 766-769 (1998)
  - 30) 難波智史, 原亜希子, 志岐勇馬, 松田宗明, 河野公栄, 森田昌敏: 水試料中の水酸化 PCBs の検出とその起源, 第17回環境化学討論会要旨集, 470-471 (2008)
  - 31) Hovander, L., Malmberg, T., Athanasiadou, M., Athanassiadis, L., Rahm, S., Bergman, A. and Wehler, E.K.: Identification of hydroxylated PCB metabolites and other phenolic halogenated pollutants in human blood plasma, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**, 105-117 (2002)
  - 32) Blomberg, J., Schoenmakers, P.J., Beens, J. and Tijssen, R.: Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) and its applicability to the characterization of complex (petrochemical) mixtures, *Hrc J. High Resol. Chromatogr.*, **20**, 539-544 (1997)
  - 33) Vendeuvre, C., Ruiz-Guerrero, R., Bertoincini, F., Duval, L. and Thiebaut, D.: Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterization of petroleum products, *Oil & Gas Sci. Technol.-Revue De L Institut Francais Du Petrole*, **62**, 43-55 (2007)
  - 34) Bicchi, C., D'Amato, A. and Rubiolo, P.: Cyclodextrin derivatives as chiral selectors for direct gas chromatographic separation of enantiomers in the essential oil, aroma and flavour fields, *J. Chromatogr. A*, **843**, 99-121 (1999)
  - 35) Cajka, T. and Hajslova, J.: Gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry in food analysis, *LC GC Europe*, **20**, 25+ (2007)
  - 36) Ochiai, N., Ieda, T., Sasamoto, K., Fushimi, A., Hasegawa, S., Tanabe, K. and Kobayashi, S.: Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry and simultaneous nitrogen phosphorous and mass spectrometric detection for characterization of nanoparticles in roadside atmosphere, *J. Chromatogr. A*, **1150**, 13-20 (2007)
  - 37) Shunji, H., Yoshikatsu, T., Akihiro, F., Hiroyasu, I., Kiyoshi, T., Yasuyuki, S., Masa-Aki, U., Akihiko, K., Kazuo, T., Hideyuki, O. and Katsunori, A.: Quantification of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by direct injection of sample extract into the comprehensive multidimensional gas chromatograph/high-resolution time-of-flight mass spectrometer, *J. Chromatogr. A*, **1178**, 187-198 (2008)
  - 38) Hong, J.E., Pyo, H., Park, S.J. and Lee, W.: Solid-phase micro-extraction with on-fiber derivatization for the determination of hydroxy-polychlorinated biphenyl compounds in urine, *Analytica Chimica Acta*, **539**, 55-60 (2005)
  - 39) 奥村為男: 水酸化ポリ塩化ビフェニル (PCB-OH) の分析について, 第12回環境化学討論会要旨集, 212-213 (2003)
  - 40) 松本幸一郎, 井関直政, 亀田 洋, 奥村為男, 森田昌敏, 塩崎卓哉: 各誘導体化試薬による水酸化 PCBs のメチルエーテル誘導体化効率について, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 496-497 (2005)
  - 41) 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 橋本俊次, 高澤嘉一, 伏見暁洋, 田邊 潔: スターバー抽出-GC × GC-高分解能 TOF-MS による水中の POPs の超高感度分析, 第17回環境化学討論会講演要旨集, 446-447 (2008)
  - 42) 高澤嘉一, 橋本俊次, 田邊 潔, 柴田康行, 田中一夫, 上田祥久, 落合伸夫, 家田曜世, 笹本喜久男, 神田広興: GC × GC/HRTOFMS による大気中 POPs 測定法の検討, 第17回環境化学討論会講演要旨集, 448-449 (2008)

## 毛糸を捕集材としたパッシブサンプラーによる 室内大気中 PCB 濃度推定法に関する研究

服部 雄次, 橋本 俊次\*, 山下 道子, 高菅 卓三, 伊藤 裕康\*

(株)島津テクノリサーチ (〒604-8436 京都府京都市中京区西ノ京下合町1番地)

\*国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成21年11月26日受付, 平成22年1月6日受理]

### Study on Estimation of PCB Concentrations in Indoor Air by a Passive Sampler using Yarns as Trapping Materials

Yuji HATTORI, Shunji HASHIMOTO \*, Michiko YAMASHITA,  
Takumi TAKASUGA and Hiroyasu ITO \*

Shimadzu Techno-Research, INC.

(1 Nishinokyoshimoai-cho, Nakagyo, Kyoto, Kyoto 604-8436)

\* National Institute for Environmental Studies

(16-2 Onogawa Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received November 26, 2009; Accepted January 6, 2010]

#### Summary

We investigated a method for calculating polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in indoor air from the amounts trapped in passive air samplers (PASs) by yarns as trapping materials in order to establish a practical and simple monitoring method. To determine the coefficients required for the calculations, indoor air sampling by yarn PASs and low-volume air samplers was conducted in laboratories over 2 months. The uptake coefficient was determined by dividing the rate of increase in the concentrations of the compounds in the yarn SAS by those atmospheric concentrations measured by a low-volume air sampler. The elimination coefficient was calculated as the ratio of the concentration in the PAS to the atmospheric concentration under equilibrium conditions over 2 weeks. An advantage of this method is that if environmental conditions (air temperature, humidity, wind speed, etc.) do not vary greatly then the atmospheric concentration can be calculated by using a single equation at any place and any time, even when adsorption by the yarn SAS has not reached equilibrium. The calculated atmospheric concentrations of PCBs were within the range of two to three times the concentrations measured by active air samplers (AASs) at 23 to 28 °C.

**Key words:** passive sampling, PCBs, POPs, isomer specific, semi volatile compounds

#### 1. はじめに

大気中有害化学物質の濃度や分布は常に変化しており、汚染状況を正確に把握するためには、採取地点と測定回数を増やし、継続的にモニタリングすることが必要である。しかしながら、一般的なポンプを用いたアクティブ採取法では、運搬や設置などの作業負担が大きい、用意できる台数に限りがある、装置の設置スペースや電源を確保する必要があるなどの制限があり、測定数を増やすことは容易ではない。

近年、様々なパッシブエアサンプラー (Passive Air Sampler; PAS) が開発され、大気モニタリングの研究に用いられつつある。パッシブ採取は、拡散している物質を自然吸着、或いは、浸透によって捕集材に蓄積することによって採取する方法であり、

その種類には、SPMDs; Semipermeable membrane devices<sup>1,3)</sup> や PUF; polyurethane foam<sup>4,6)</sup>, XAD 樹脂<sup>7,8)</sup>, POGs : polymer-coated glass<sup>9,11)</sup>, 松葉などの天然植生を利用したもの<sup>12,15)</sup> などがある。PAS の利点は、電源が不要で設置場所の制限が少ないこと、比較的安価であり、取り扱いが簡便なことなどが挙げられる。環境分野では、地点間の相対的な汚染評価や物質濃度の空間マッピング、汚染物質の組成情報を得ることなどに用いられている<sup>6,9)</sup>。一方で、PAS の吸着量 (pg/PAS) から大気濃度 (pg/m<sup>3</sup>) を見積もる試みもされている。パッシブ採取によって得られた値から、迅速且つ正確に大気濃度を知ることができれば、非常に有益である。しかしながら、PAS への吸着メカニズムが完全に実証されていないこと<sup>10)</sup>などを理由に、一般的な方法として扱われるまでには至っていない。

本研究では、市販の毛糸を用いた簡易的な大気モニタリング法に

ついて検討をおこなった。毛糸には、入手が容易、取り扱いが簡便、極めて安価、目的に応じて形態を自在に変えられるなどの利点がある。毛糸によるパッシブ採取の可能性は、最初、宮原ら<sup>17)</sup>により室内空気中のダイオキシン類の測定で確認され、その後、上沢<sup>18)</sup>が一般環境大気中のPAHsを、滝口ら<sup>19)</sup>が室内空気中のPBDEsについて毛糸によるパッシブ捕集を試みている。

今回、我々は、変動パラメーターの比較的少ない室内環境大気中のPCBsを対象とし、毛糸で作成したPAS(毛糸PAS)を用いて吸着実験を実施し、毛糸PASの吸着能力とその再現性を評価したうえで、PAS吸着量からの大気濃度推定方法について検討した。

## 2. 理論：PAS吸着量からの大気濃度算出方法

PASと周辺大気の間での物質交換メカニズムを考えると、対象物質の大気中濃度と気温・湿度・風速等の条件が一定と仮定すれば、吸着過程は3つのステージに分類して説明することができる(Fig. 1)。採取開始直後は、吸着量が時間経過に伴って比例的に増加する(Stage1)が、PASの吸着量が増加するに従い、PASから大気中への脱離も無視できなくなり、増加率は採取時間との比例関係を失い、緩やかな曲線を描く(Stage2)。そして、最終的には「吸着」と「脱離」が等しくなり、吸着量の増加は見られなくなる(Stage3)。

これまでに報告されている大気濃度換算方法には、主として3通りの方法がある。ひとつは、事前に実験的に求めた採取率(Sampling rate [m<sup>3</sup>/単位時間])を用いる方法であり、PASへの吸着が時間経過に伴って直線的に増加する'kinetic'吸着である場合、つまりPASと周辺大気の関係が、採取期間を通じてStage1の範囲内にあるときに適用できる。この場合、採取後のPAS吸着量(pg/PAS)を採取率と採取期間で割ることで、大気濃度(pg/m<sup>3</sup>)を求めることができる<sup>7,20)</sup>。もう一つは、等価大気容積(Equivalent Air Sample Volume [m<sup>3</sup>])を用いる方法である。等価大気容積とは、採取期間中にPASが捕集したであろう理論上の大気容積のことで、PASと周辺大気との分配係数(K<sub>PAS-A</sub>)がオクタノール-空気の分配係数(K<sub>OA</sub>)と一定の関係性を持つ<sup>4,21)</sup>という仮定の基に、物質ごとに算出される。得られたPAS吸着量を等価大気容積で割り、大気濃度を求めるものである<sup>5,22)</sup>が、この方法は、採取終了時にPASと周辺

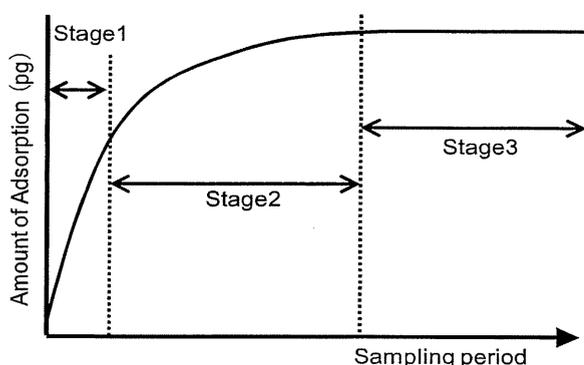


Fig. 1 General relationship between the amount of a substance adsorbed by a passive air sampler and time

The curve is expressed by  $N_s = (ku'/ke) C_v (1 - \exp(-ket))$ , where  $N_s$  is the amount of a substance adsorbed,  $ku'$  is the uptake coefficient,  $ke$  is the elimination coefficient,  $C_v$  is the concentration of the substance in the air, and  $t$  is the time. In Stage 1, the rate of adsorption of a substance exceeds that of its desorption. In Stage 3, adsorption is in equilibrium with desorption. Stage 2 is an intermediate stage

大気とが平衡に達している(PASと周辺大気の関係がStage3の範囲にある)場合にのみ用いることができる。本研究において我々が選択した方法は、上述の2つの方法とは異なり、PAS吸着量の経時変化は吸着係数( $ku$ : 1/h)と脱離係数( $ke$ : 1/h)を用いて説明することができる<sup>23)</sup>という理論に基づいている。しかし、本法はFickの法則のような狭義の拡散方程式に基づくものではなく、PAS中の対象物質濃度の変化量に着目したもので、環境条件やPAS構造等の諸要因はその吸着係数と脱離係数に内含される。従って、係数は実験的に求める必要があるが、実験を繰り返すことで、その有効範囲を検証することは可能である。以下にその計算式を示す。

ある時間( $t$ : hour)のPAS濃度( $C_s$ : pg/m<sup>3</sup>)は、【大気濃度( $C_v$ : pg/m<sup>3</sup>)の一定割合( $ku$ )の吸着】から【PAS濃度( $C_s$ )の一定割合( $ke$ )の脱離】を差し引いた値である。

$$d C_s / dt = ku C_v - ke C_s \quad (1)$$

このとき、PAS濃度( $C_s$ )は、PAS容積( $V_s$ : m<sup>3</sup>)あたりのPAS吸着量( $N_s$ : pg)である。

$$C_s = N_s / V_s \quad (2)$$

従って、式(2)より、式(1)は次のように変換できる。

$$d N_s / dt = ku V_s C_v - ke N_s \quad (3)$$

本研究で用いた毛糸PASは、使用重量を統一し、同一の規格で作成しているため、PAS容積( $V_s$ )は、その表面積とも比例し、個々の差は無く一定であると仮定する。ここで、 $ku V_s = ku'$ とすると、式(3)は以下のように書き換えることができる。

$$d N_s / dt = ku' C_v - ke N_s \quad (4)$$

このとき、 $ku'$ は、本研究で使用した統一された規格を持つ毛糸PASによって採取した場合にのみ適用できる吸着係数であり、単位はm<sup>3</sup>/hとなる。

さらに、式(4)を変換し、PASの吸着量( $N_s$ )は以下の式で表現することができる。

$$N_s = (ku'/ke) C_v (1 - \exp(-ket)) \quad (5)$$

### 2. 1 吸着係数 ( $ku'$ )

採取開始直後は、PAS吸着量( $N_s$ ) = 0であるため、式(4)の[ $keN_s$ ]の項は無視できる。つまり、周辺大気からPASへの吸着のみが起こっていると仮定することができ、PAS吸着量の増加は直線的になる(Stage1)。このとき、PASの吸着量( $N_s$ )は以下の式で表すことができる。

$$d N_s / dt = ku' C_v$$

$$N_s = ku' C_v t \quad (6)$$

つまり、吸着係数( $ku'$ )は、Stage1における時間当たりのPAS吸着量の増加量(時間(h)とPAS吸着量( $N_s$ ))の関係から得られる回帰直線の傾きを大気濃度( $C_v$ )で割った値である。

$$ku' = [\text{Stage1の増加直線の傾き}] / C_v \quad (7)$$

ただし、 $C_v$ は時間による変化はないものと仮定する(一定として扱う)か、或いは、その期間中の平均値を用いる。

### 2. 2 脱離係数 ( $ke$ )

PASへの吸着量が増加するにつれ、時間あたりのPAS吸着量の

増加は小さくなり、最終的には0になる。すなわち、周辺大気からのPASへの吸着 ( $ku' C_v$ ) とPASからの脱離 ( $keNs$ ) が平衡に達するのである。この状態を式で表現すると以下のようになり、脱離係数 ( $ke$ ) は、吸着係数 ( $ku'$ ) と、平衡時の大気濃度とPAS吸着量の比率 ( $C_v/N_s$ ) から求められることが分かる。

$$ku' C_v = ke N_s$$

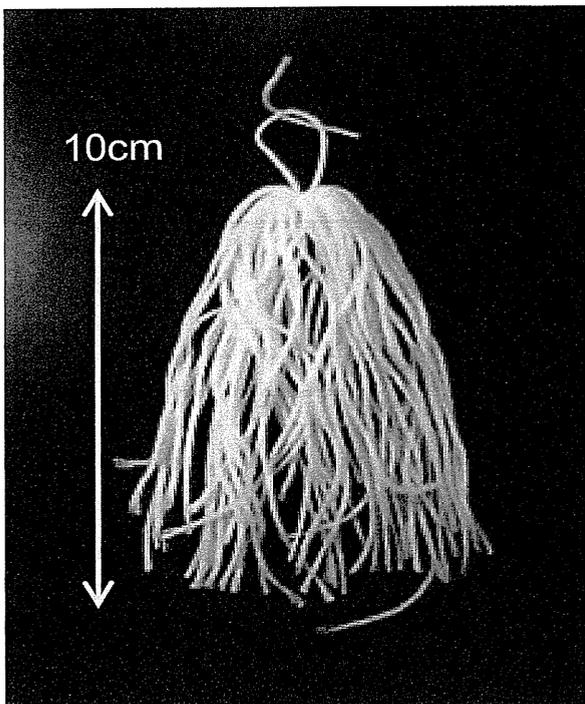
$$ke = ku' (C_v/N_s) \quad (8)$$

ただし、式 (8) は、大気濃度 ( $C_v$ ) とPAS吸着量 ( $N_s$ ) が平衡に達しているときのみ適用可能である。

### 3. 実験材料及び方法

#### 3.1 PASの材質の選択と形態、準備

本研究では、捕集材として、羊毛40%、アクリル60%の合成毛糸(「かわいい赤ちゃん」,ハmanaカ)を使用した。化学繊維の毛糸(アクリル100%)と天然素材の毛糸(羊毛100%)と、合成繊維の毛糸(アクリル60%、羊毛40%)について、洗浄後のブランク値や吸着能力の比較をおこなったところ、若干の差が見られたとする報告<sup>24)</sup>があるが、今回は、化学繊維と天然素材の中間の吸着特性を示した混毛の毛糸を選択した。長さ約20cmに切った毛糸30本を束ねて中心で結び、10cmの足を持つ毛糸の束を作成した(Photograph 1)。このとき、毛糸1束あたりの重量は4gに統一した。作成した毛糸の束は、トルエンによるソックスレー抽出(24h×2回)により洗浄し、吸気口に活性炭フィルターを装着した真空乾燥機内で乾燥させた後、可能な限り早く作業することで室内空気との接触を避けながら、1束ごとアルミ箔で覆い、シール付きポリエチレンバッグに入れ、圧縮して内部の空気を追い出してから密閉し、常温で保存した。



Photograph 1 A passive sampler made of yarn

#### 3.2 実験内容

本研究では、日光の照射による影響や、気温や湿度の変動、風速の変化が小さい室内を採取場所とした。設置の際には、毛糸PASを覆うハウジングなどは使用せず、日光が直接照射されない場所に、壁やその他の物との接触が無い状態で大気中に吊るした(Photograph 2)。今回は、毛糸に吸着されるガス態と粒子態の区別はおこなわないこととした。試料採取は、国立環境研究所内の2つの実験室(A, B)でおこなった。各実験室の広さと試料採取位置を示した略式図をFig. 2に示す。

##### 3.2.1 実験①:再現性試験

実験室Bにおいて、5束の毛糸を床からの高さ2mの位置に同時に吊るし、7日間採取した。吊るした毛糸の間隔は約15cmとし、同じ空間の大気を採取できるように配慮した。採取終了後、1束ごとに分析をおこない、同一空間内で同じ期間採取したときの毛糸PAS間の吸着量の差異を確認し、毛糸の捕集能力とその吸着量の再



Photograph 2 Installation of passive samplers

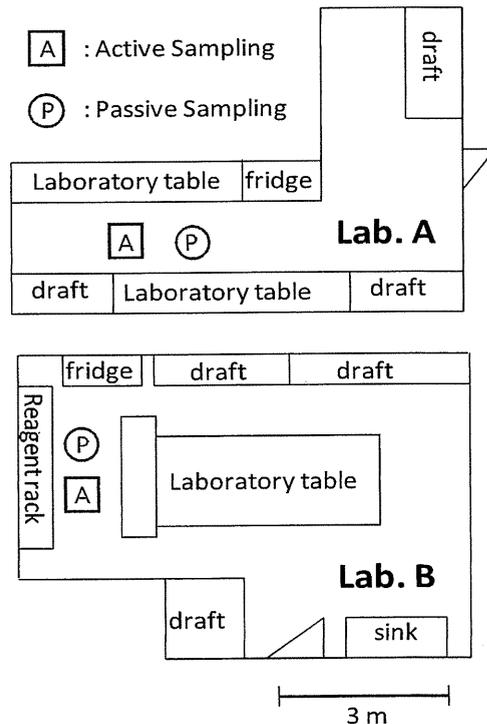


Fig. 2 Schematic of core laboratories for sampling of indoor air

現性を検討した。採取期間は、2006年6月27日～7月3日であった。このとき、室内の風速は0.1 m/s程度でほとんど無風であった。

### 3. 2. 2 実験②：吸着実験 (PAS 吸着量の経時変化)

実験室 A と B において、1時間、2時間、3時間、6時間、1日間、3日間、7日間、14日間、1ヶ月間、2ヶ月間の採取期間を設定し、毛糸 PAS 吸着量の時間変化を調べた。採取には1試料につき2束の毛糸を用いた。隣接する毛糸の間隔を15～30 cm に保ち、床からの高さ2 m の位置に吊るした。その際の大気濃度を知るために、ローボリウムエアサンプラー(アリカ技研)を用いて同一空間内の大気を吸引し、XAD-2 (ROHM and HAAS) を充填したプラグに捕集した。アクティブ採取時期は、採取開始からの6時間 (10 L/min で吸引) と、パッシブ採取の7日間、14日間、1ヶ月間、2ヶ月間の各終了日の前日からの1日間 (3 L/min で吸引) の計5回とし、パッシブ採取と並行して採取したが、気流の変化や排気の影響等が極力小さくなるように配置した。採取は、実験室 A で2006年7月20日～9月19日、実験室 B は2006年7月9日～9月6日におこなった。採取期間中の室温は、実験室 A では23～25℃、実験室 B は25～28℃であった。なお、この期間中の室内の風速はそれぞれ、実験室 A : 0.3 m/s 未満、実験室 B : 0.1 m/s 程度で、風速の影響は小さいと判断した。

### 3. 3 分析方法

採取終了後の毛糸 PAS は再びアルミ箔で覆い、シール付きポリエチレンバッグで密閉し、24時間以内にソックスレー抽出した。分析対象物質は PCBs の全異性体 (1塩素～10塩素) とした。クリーンアップスパイクには MBP-MXP (Wellington) 100倍希釈ノナン溶液 (5 pg/μL) を、シリンジスパイクには MBP-70 (Wellington) 50,000倍希釈ノナン溶液 (10 pg/μL) を使用した。採取した試料はトルエンにて10時間 (10回以上循環/時間) ソックスレー抽出した。クリーンアップスパイクは抽出開始時に100 μL 添加した。抽出液全量を44%硫酸シリカゲル (ダイオキシン分析用、和光純薬、5g) カラムクロマトグラフィーによりクリーンアップし、濃縮後、シリンジスパイクを25 μL 添加した。

測定には、JEOL JMS-700 と Agilent 6890 GC の HRGC/HRMS システムを用いて、電子イオン化 (EI) - 選択イオン検出 (SIM) 法を採用した。カラムには HT8-PCB (長さ60 m, 内径0.25 mm) を使用し、キャリアガスとしてヘリウムガスを1 mL/min で流した。注入口の温度は280℃、イオン源温度は260℃、昇温条件は、120℃

- 20℃ /min - 180℃ - 2℃ /min - 260℃ - 5℃ /min - 310℃ (2 min 保持) とした。イオン強度の強い2つの親イオンをモニターし、質量分解能  $m/\Delta m > 10,000$  で測定した。PCB 全異性体の同定は Diok ver. 4.1 (JEOL) を用いておこない、同位体希釈法 (内標準法) によって定量した。

## 4. QA/QC

### 4. 1 測定値の扱いについて (捕集材のブランク値と定量下限)

捕集材に含まれるブランク値を確認するため、洗浄後保存しておいた毛糸 PAS を2束で1試料として10検体、未使用の XAD-2 樹脂を5検体、それぞれ抽出・測定し、異性体ごとのブランク値を求めた (Fig. 3)。図には、2 pg 以上のブランク値が検出された異性体のみ表示した。このとき、密閉保存直後の毛糸 PAS のブランク値と1ヶ月以上経過した毛糸 PAS のブランク値に差は見られなかった。毛糸2束あたりの吸着量を測定した実験②においては、測定値からこの平均値を差し引き、毛糸1束あたりの吸着量を測定した実験①では、測定値から平均値の1/2の値を差し引いた。ブランク値を差し引いた値がブランクの繰り返し測定における標準偏差よりも大きい場合のみ、毛糸 PAS 吸着量として採用した。アクティブ採取から得られた実測値は XAD-2 のブランク値の平均を差し引いた値が繰り返し測定における標準偏差よりも大きい場合のみ、値として採用した。ブランク測定において検出されなかった異性体に関しては、クロマトグラムのベースラインにおける S/N 比が3倍以上の高さに相当するピークを定量した。

### 4. 2 回収率

前処理操作の回収率は、添加した全てのクリーンアップスパイクを用いて確認した。回収率の平均は、4-monoCB (CB-3) : 64% (50～88%)、2,4'-diCB (CB-8) : 67% (55～82%)、2,4,4'-triCB (CB-28) : 83% (70～93%)、2,2',5,5'-tetraCB (CB-52) : 85% (75～91%)、2,2',4,5,5'-pentaCB (CB-101) : 90% (84～99%)、2,3',4,4',5-pentaCB (CB-118) : 101% (94～120%)、2,2',4,4',5,5'-hexaCB (CB-153) : 92% (81～110%)、2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB (CB-180) : 109% (74～121%)、2,2',3,3',4,4',5,5'-octaCB (CB-194) : 103% (75～114%)、2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaCB (CB-206) : 98% (78～104%)、decaCB (CB-209) :

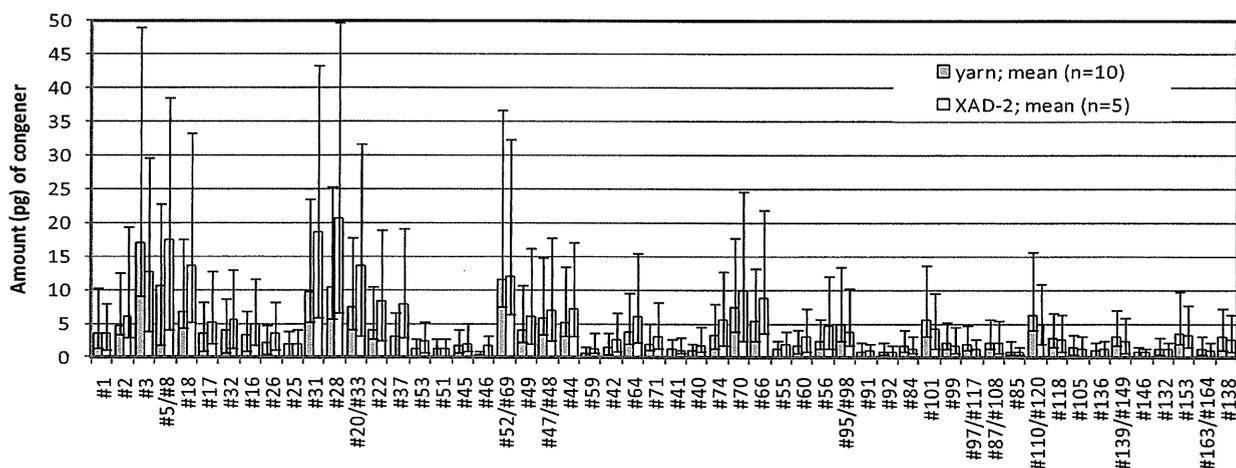


Fig. 3 PCB blank levels per specimen of yarn passive samplers and XAD-2 resin active samplers

1 line of each bar shows the range of PCB congener amount detected.

93% (81 ~ 100%) であり、良好であった。

## 5. 結果と考察

### 5.1 実験①；毛糸 PAS の PCBs 捕集能力と吸着量の再現性

実験室 B で、5束の毛糸を同時に吊りし、7日間採取した際の1束ごとの毛糸 PAS 吸着量を調べた結果について、各異性体の平均吸着量と変動幅（標準偏差）を Fig. 4 に示した。7日間採取で1束の毛糸に吸着された量の平均値は、TrCB #28 : 1400 pg, TeCB #52 / #69 : 1600 pg, TeCB #70 : 3300 pg, PeCB #110 / #120 : 1200 pg, HxCB #153 : 550 pg であり、ブランク値に対する比は、それぞれ、230 : 1, 280 : 1, 830 : 1, 340 : 1, 280 : 1 であった。この結果から、毛糸 PAS は十分な PCBs 吸着能力を持つことがわかった。また、検出下限付近の異性体の変動係数は多少大きいですが、十分な吸着量が得られた異性体に関しては全て 20% 以内に収まっており、その大半は 10% 前後であった。以上より、市販の毛糸で作成した PAS は、吸着能力とその再現性において、PAS としての能力を十分に有すると判断できた。加えて、この PAS 吸着量の再現性確認実験の結果から値の極端な変動は見られないことから、大きな埃などの偶然的かつ不均一な吸着の影響はほとんどないと予想された。

### 5.2 吸着係数

前記の式 (7) に従い、採取開始直後から 6 時間までの毛糸 PAS 吸着量から時間当たりの吸着増加量（採取時間と吸着量の関係における回帰直線の傾き）を求め、アクティブ採取から得られたその時間帯の実測大気濃度で割り、吸着係数 (ku') を算出した。計算には、一次回帰式の決定係数 R<sup>2</sup> が 0.9 以上を示した異性体のみを用いた。実験室 A と B における主な PCB 異性体の吸着係数と両室の平均値を、測定に使用したキャピラリーカラム (HT8-PCB) の溶出順にプロットしたものを Fig. 5 に示す。図から実験室 A と B から得られた吸着係数には、わずかながら差が見られた。この実験室間の吸着係数の相違は、低塩素化と高塩素化異性体では小さかったが（概ね 2 倍以内）、3 ~ 5 塩素化異性体では 2 ~ 3 倍程度の差が見られ、最大では 4.3 倍の違いがあった（例えば、PeCB#96；実験室 A : 0.63, 実験室 B : 0.15）。この差は、採取場所の環境条件の相違によってもたらされたと考えられ、今後詳細な検討を行う必要がある。しかしながら、全体的傾向としては、吸着係数の値は、溶

出順位の早い低塩素化異性体ほど小さく、溶出順位の遅い高塩素化異性体ほど大きくなっており、その差は 2 桁程度であった。この異性体間の変動幅に比べ、実験室間の差異は小さいといえる。今回は、便宜的に二つの実験室から得られた値の平均値を吸着係数として採用した。

### 5.3 脱離係数

前記の式 (8) により脱離係数 (ke) を求めるためには、平衡時の大気濃度と毛糸 PAS 吸着量の比率（大気濃度 [Cv] / PAS 吸着量 [Ns]）を知る必要がある。Fig. 6 に、両実験室の 14 日目以降の毛糸 PAS 吸着量と大気濃度の比率を、キャピラリーカラム (HT8-PCB) の溶出順に示した。全ての異性体で、14 日目以降の（大気濃度） / （PAS 吸着量）比はほとんど変動しておらず、その比率はどちらの実験室においても同じ値となっていることがわかる。このことは、両実験室ともに捕集開始 14 日目以降の大気濃度と毛糸 PAS 吸着量が平衡状態にあったことを示しているといえる。

また、Fig. 6 より、（大気濃度） / （PAS 吸着量）比は、異性体により異なり、GC 溶出時間の遅いものほど小さくなっていることが分かる。これは、物質の飽和蒸気圧と関係があるように見える。つまり、飽和蒸気圧が高い低塩素化異性体ほど毛糸 PAS に吸着されず大気中に存在する（放出される）割合が大きく、反対に、蒸気圧が低い高塩素化異性体ほど大気中から毛糸 PAS に移行する割合が大きいことを意味している。（大気濃度） / （PAS 吸着量）比といくつかの PCB 異性体の飽和蒸気圧<sup>25)</sup> の関係を Fig. 7 左図に、K<sub>oa</sub><sup>26)</sup> との関係を Fig. 7 右図に示した。図より、（大気濃度） / （PAS 吸着量）比は、異性体の物性情報を示すこれらの数値と高い相関があることが分かる。

これらの 14 日目以降の（大気濃度） / （PAS 吸着量）比の平均値と、5.2 で求めた両実験室の吸着係数の平均値を用いて計算した脱離係数を GC 溶出順に Fig. 8 に示す。Fig. 5 に示した吸着係数 (ku') と Fig. 6 に示した（大気濃度） / （PAS 吸着量）比を掛け合わせることで求められる脱離係数は、GC 溶出時間の遅い高塩素異性体ほど、小さくなる傾向をもち、一旦毛糸に吸着されると大気中へ放出されにくいことがわかる。

### 5.4 実測大気濃度から求めた毛糸 PAS 吸着量の推算値

次に、得られた係数を基に式 (5) より、アクティブ採取により得られた実測大気濃度を用いて、想定される理論上の毛糸 PAS 吸

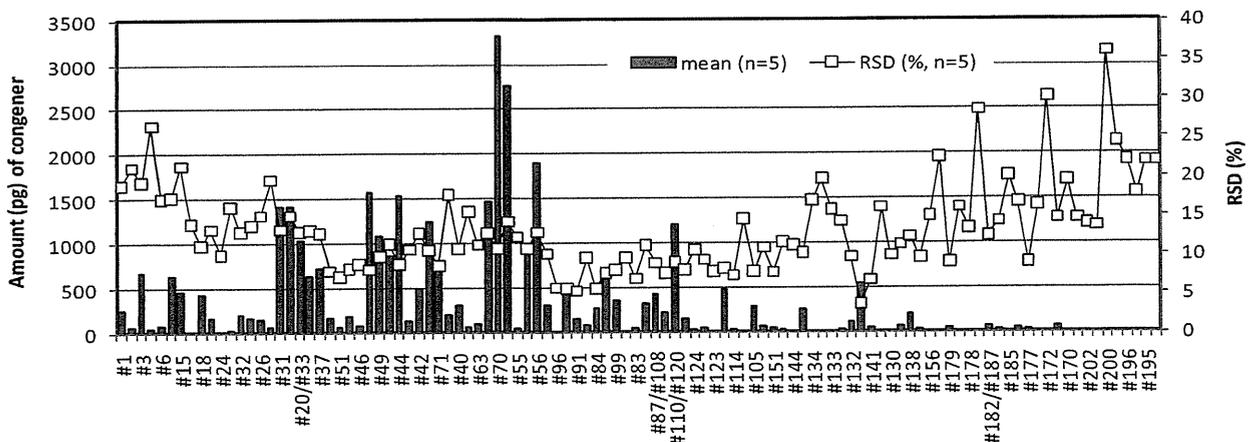


Fig. 4 Results of a reproducibility test of yarn passive air samplers

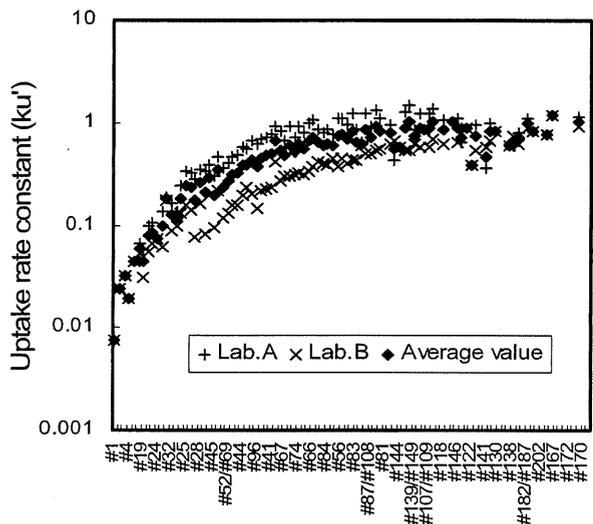


Fig. 5 Uptake coefficients of PCB congeners by yarn passive samplers determined from measured values

The uptake coefficient ( $ku'$ ) was determined by calculating the hourly increment in adsorption by passive air samplers from the amount adsorbed by the samplers during 6 h and dividing by the mean atmospheric concentration during the same period.

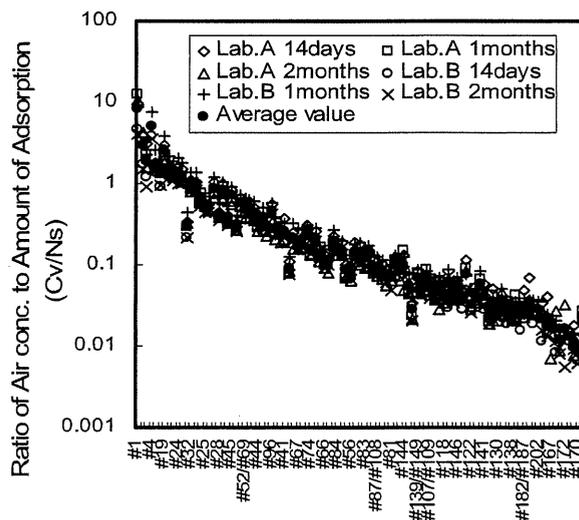


Fig. 6 Ratio between the atmospheric concentration of each PCB congener and the amount adsorbed by yarn PASS over 14 days

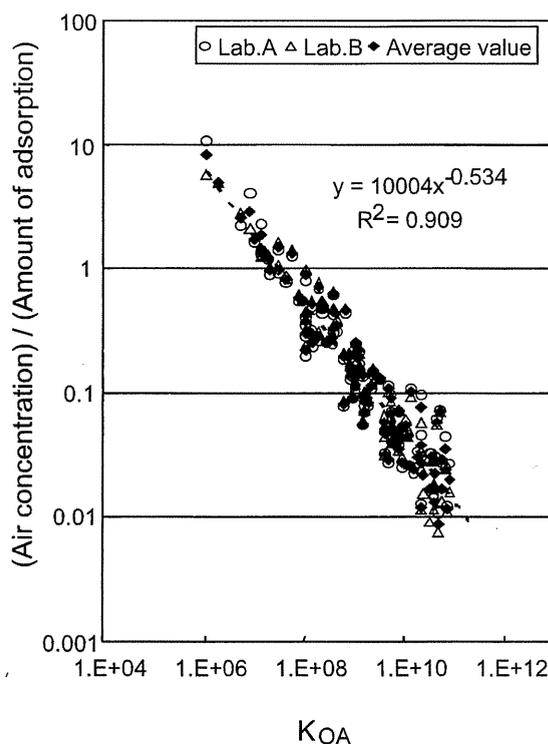
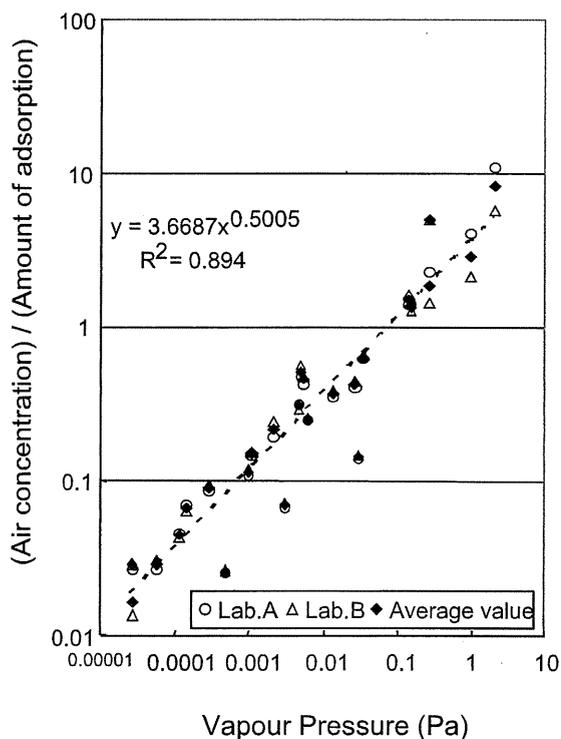


Fig. 7 Relationship between the ratio of adsorbed amount on yarn passive sampler to the atmospheric concentration and the saturated vapor pressure, and octanol-air partition coefficient on some PCB congener

See Fig. 6 for the ratio between adsorption by yarn passive samplers and the atmospheric concentration. Saturated vapor pressure and octanol-air coefficient ( $K_{oa}$ ) values of PCBs are taken from *ref. no. 25* and *no. 26*, respectively. The dotted lines and equations in the figure are regression lines of mean values.  $R^2$  values are their coefficients of determination.

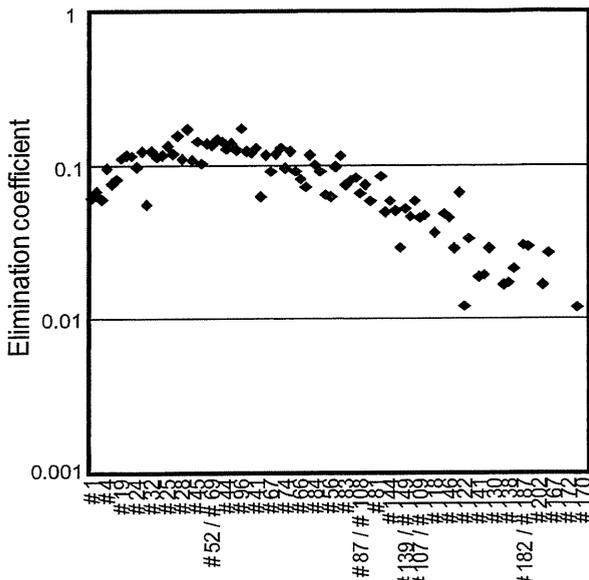


Fig. 8 Elimination coefficients of PCB congeners from yarn passive samplers

The elimination coefficient ( $ke$ ) was calculated from  $ku'(Cv/Ns)$ , where  $ku'$  is the uptake coefficient of the PCB congener by yarn PASs,  $Cv$  is the atmospheric concentration, and  $Ns$  is the amount adsorbed by the PASs.

着量 ( $Ns$ ) を計算し、実際に毛糸に吸着した量 (実測値) と比較した。Fig. 9 に主な異性体の毛糸 PAS 吸着量の計算値 (点線) と実測値 (点) を実験室ごとに示す。HpCP#180 のみが実験室 B よりも実験室 A での PAS 吸着量が大きくなっているが、これは各実験室大気の特徴を反映したものと考えられる。Fig. 9 より、計算値と実測値の差は、両実験室の全ての時間において概ね 2 倍の範囲に収まっていることが分かる。採取期間中、両実験室ともに、室内の PCB 濃度は一定ではなく、明らかな濃度変動が確認されている (Fig.10) が、Fig. 9 の毛糸 PAS 吸着量の計算値と実測値はともに、この変動に呼応しているように見える。このことは、周辺大気濃度の変動に応じて、PAS と周辺大気との間で吸着と脱離が繰り返されることにより、毛糸 PAS 吸着量が比較的短期間で変化していることを示唆している。このことを裏付ける材料として、採取期間中の大気濃度を一定とみなした際の、仮想的な吸着過程を示す (Fig. 9 中の実線)。この吸着曲線は、5 回のアクティブ採取による実測値全てを平均した大気濃度を式 (5) に代入して求めた。この理想吸着曲線 (ideal uptake curve) から、平衡到達時間は低塩素化物ほど短い傾向が読み取れ、全ての異性体の毛糸 PAS 吸着量が比較的短期間 (#5/#8 で 50 時間以内、#180 で約 400 時間) に平衡に達していることが分かる。

5. 5 毛糸 PAS 吸着量からの大気濃度の推算

式 (5) を変形すると、毛糸 PAS 吸着量 ( $Ns$ ) から大気濃度 ( $Cv$ ) を求める式を導くことができる。

$$Cv = (ke/ku') Ns / (1 - \exp(-ke t)) \tag{9}$$

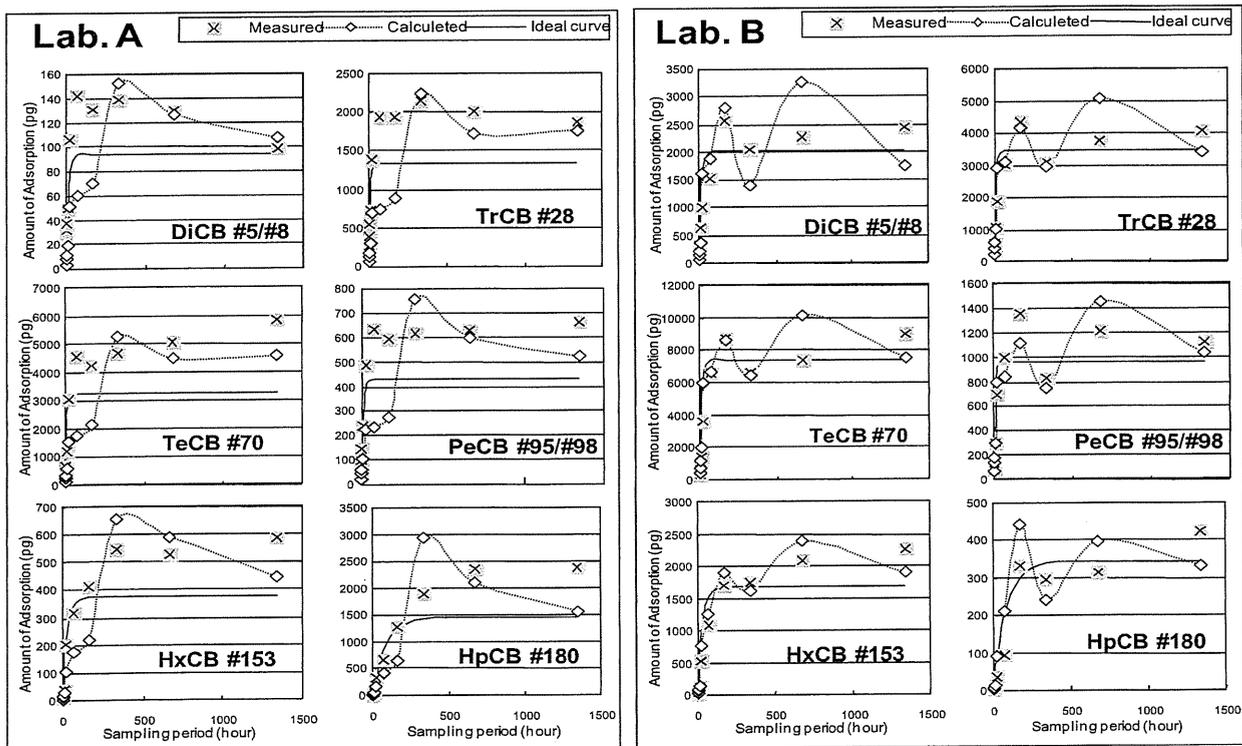


Fig. 9 Changes with time of measured and estimated adsorption of major PCB congeners by yarn PASs in laboratory A and B

The horizontal scale shows the duration of sampling. The vertical scale shows the adsorption of major PCB congeners by PASs. The dots (x) in the figures are measured values, and the dotted and solid lines show the values estimated by using  $Ns = (ku'/ke) Cv (1 - \exp(-ke t))$ . See the text for the meaning of the symbols. The dotted lines were estimated by using the atmospheric concentration at the given time as the value for  $Cv$ , and the solid lines were estimated by using the average atmospheric concentration during the experimental period as the value for  $Cv$ .

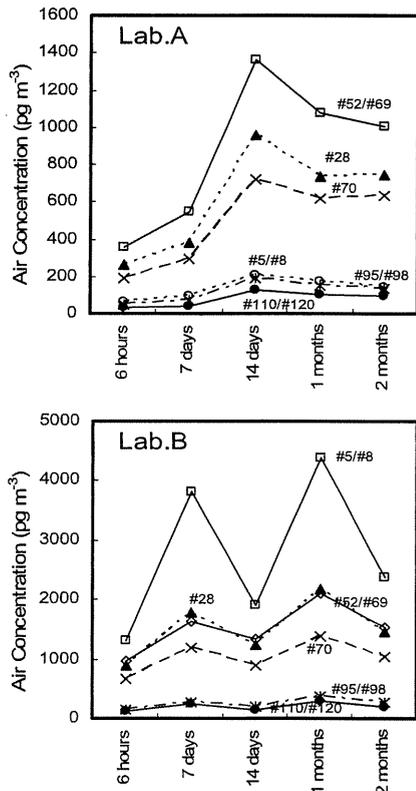


Fig. 10 Changes of PCB concentrations in ambient air measured by Active sampling

Sampling was conducted by a low-volume air sampler at a rate of  $10 \text{ l m}^{-1}$  for 6 hour from the start of sampling and  $3 \text{ l m}^{-1}$  for 24 hours from the preceding day of end date of 1 week, 2 weeks, 1 month and 2 months sampling periods.

実験によって得られた吸着係数と脱離係数を式 (9) に代入し、各採取期間の終了時に実際に毛糸 PCB に吸着した量から、その時点の周辺大気濃度をそれぞれ算出し、アクティブ採取から得られた大気濃度の実測値との比較 (6 時間, 14 日間, 2 ヶ月) を Fig.11 に異性体パターンで示す。Fig.11 より、両実験室の全ての時間においても、式 (9) を用いて算出した大気濃度の換算値と実測値は概ねよい一致を示したが、実験室 A における 6 時間の換算値と実測値には差があることが分かる。Fig.11 には示していないが、実験室 A の 7 日間の結果も同様であった。この実測値と換算値の差は、採取時間が短いことによる吸着量の不十分さだけが原因でなく、アクティブ採取における誤差、あるいは温度や風速などの周辺環境の変化による影響、更にはアクティブ採取位置とパッシブ採取位置との空間的な濃度差等の根本的な問題などによって、生じたものと考えられる。つまり、短時間の採取で実測値と換算値を完全に一致させることは比較的安定した環境が保たれる室内においても困難かもしれない。しかしながら、異なる大気濃度範囲 (2~3 桁程度) をもつ 2 つの実験室において、ひとつの式でこの程度の小さなズレで大気濃度を推算できたことは、成果であると考えられる。

この結果から、本研究で検討した毛糸 PAS 吸着量から大気濃度を推算する方法には、次のような利点があることが分かる。ひとつは、一度アクティブ採取との比較により毛糸 PAS の吸着係数と脱離係数を決定しておけば、同じような環境条件下 (気温, 湿度, 風速など) であれば、別の場所でも一つの式 (式 9) を用いて大気濃度を推算できることである。同じ係数を使うための環境条件の範囲については、さらに検討する必要があるが、今回の実験からは、 $5^\circ\text{C}$  程度の気温の違いは許容範囲内であると考えられた。もうひとつは、係数決定後は、周辺大気と毛糸 PAS の関係が Fig. 1 に示すところの Stage に関係なく、言い換えれば、平衡に達していない状態であっても、十分な吸着量が得られ、正確な採取時間が分かれば、大気濃度を見積もることができるという点である。これは、平衡到達時間が非常に短く、周辺大気濃度の変動に呼応して吸着と脱離を

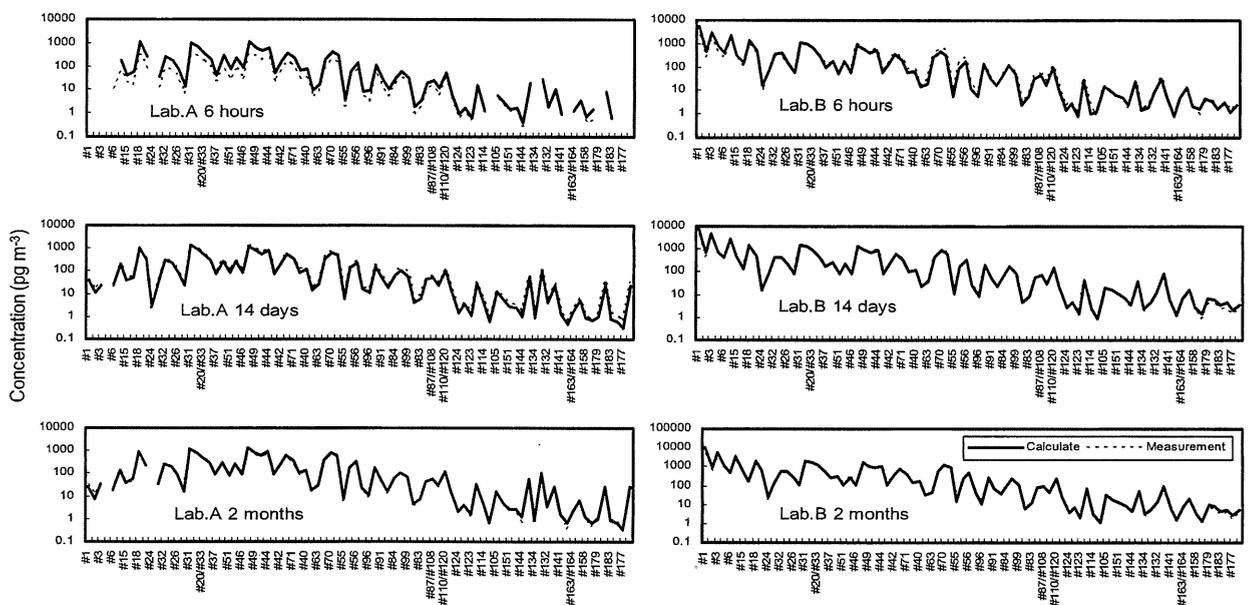


Fig. 11 Comparison of the measured PCB concentrations in the indoor air with corresponding values estimated from yarn samplers at each time in Laboratory A and B

The vertical scale shows the concentration of PCB congeners in the air. Solid bars are values estimated from adsorption to yarn samplers. Rhomboid symbol show the measured concentrations.

繰り返すという毛糸 PAS の特徴に依存するものである。

## 6. 終わりに

今回は、市販されている毛糸を捕集材として使用した PAS の有効性について検証し、簡易的な大気モニタリング法としての可能性を示唆した。この PAS は平衡到達時間が短いため比較的短時間で大まかな濃度が推測できるという特徴を持ち、硫酸シリカゲルカラムのみによる前処理でも PCB が測定可能なことから、簡易・迅速モニタリング法として有利であると言える。しかし、毛糸 PAS の実用性を確かめるためには、気温や風速などの環境条件を変えた場合の実験や、対象物質の拡大などについて検討する必要がある。また、本研究では、粒子吸着態の影響は除外し、ガス態のみの吸着を想定することで Fick の拡散方程式と同じ式を用いて大気濃度の計算をおこなったが、PAS の吸着メカニズムをより厳密に理解するためには、粒子態とガス態を分離した詳細な議論が今後必要になることが考えられる。未だ幾つかの検討課題が残っているものの、本報告がパッシブ採取による大気モニタリングの発展につながることを期待する。

## 謝 辞

本報告をまとめるにあたり、有益なご助言をくださいました柴田康行氏、田邊潔氏に深く感謝いたします。また、本研究の実験を行う際に、(独) 国立環境研究所と(株) 鳥津テクノロジーに多大なご支援、ご協力をいただきました。ここに、謝意を表します。

## 要 約

パッシブエアサンプラー (PAS) を用いた実用的なモニタリング法を確立することを目的とし、毛糸で作成した PAS (毛糸 PAS) を用いて、室内環境大気中の PCBs を採取し、得られた毛糸 PAS の吸着量から大気濃度への換算に必要な係数を異性体個々に決定し、換算式の妥当性について検討した。時間当たりの吸着増加量から算出した吸着係数と、採取期間 14 日以上毛糸 PAS 吸着量と大気濃度の比から求めた脱離係数を用いて、毛糸 PAS 吸着量から大気濃度を計算した。本研究で検討した毛糸 PAS 吸着量から大気濃度を推算する方法の優れた点は、一度アクティブ採取との比較により毛糸 PAS の吸着係数と脱離係数を決定することにより、同じような環境条件 (気温、湿度、風速など) であれば、一つの式を用いて大気濃度を計算できる点、大気濃度と平衡に達していない状態であっても、十分な吸着量が得られ正確な採取時間が分かれば、大気濃度を見積もることができるという点である。本報告の条件下 (温度変動: 23 ~ 28°C) では、2 ~ 3 倍の誤差範囲内で大気濃度を求めることが可能であった。気温、風速などの環境条件や、粒子態の影響の把握など課題があるものの、本法は毛糸のように身の回りにあるものを利用した方法でありながら、比較的短時間で大まかな濃度推定を行うことができる点で優れているといえる。また、他の種類の PAS であっても、実験的に係数を求めることにより、本法で濃度推算が可能である。

## 文 献

- Petty, J.D., Huckins, J.N. and Zajicek, J.L.: Application of semi-permeable-membrane devices (SPMDs) as passive air samplers. *Chemosphere*, **27**, 1609-1624 (1993)
- Ockenden, W.A., Sweetman, A.J., Prest, H.F., Steinnes, E. and Jones, K.C.: Toward an understanding of the global atmospheric distribution of persistent organic pollutants: The use of semipermeable membrane devices as time-integrated passive samplers. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2795-2803 (1998)
- Ockenden, W.A., Corrigan, B.P., Howsam, M. and Jones, K.C.: Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: Application to PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4536-4543 (2001)
- Shoeb, M. and Harner, T.: Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4142-4151 (2002)
- Harner, T., Shoeb, M., Diamond, M., Stern, G. and Rosenberg, G.: Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organochlorine pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticide. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4474-4483 (2004)
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticide across Europe. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 34-41 (2004)
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C. and Muir, D.C.G.: Development and calibration of a resin based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1352-1359 (2003)
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G. and Xiao, H.: Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere. *Environ. Pollut.*, **144**, 434-444 (2006)
- Harner, T., Farrar, N.J., Shoeb, M., Jones, K.C. and Gobas, F.A.P.C.: Characterization of polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2486-2493 (2003)
- Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Field calibration of rapidly equilibrating thin-film passive air samplers (POGs) and their potential application for low volume air sampling studies. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 261-267 (2005)
- Farrar, N.J., Prevedouros, K., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Continental scale passive air sampling of persistent organic pollutants using rapidly equilibrating thin films (POGs). *Environ. Pollut.*, **144**, 423-433 (2006)
- Calamari, D., Tremolada, P., Diguardo, A. and Vighi, M.: Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe - fingerprint for the past and recent use. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 429-434 (1994)
- Tremolada, P., Burnett, V., Calamari, D. and Jones, K.C.: Spatial distribution of PAHs in the UK atmosphere using pine needles. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3570-3577 (1996)
- Villa, S., Finizio, A., Diaz, R.D. and Vighi, M.: Distribution of organochlorine pesticides in pine needles of an oceanic island: The case of Tenerife (Canary Islands, Spain). *Water Air Soil Pollut.*, **146**, 335-349 (2003)
- Xu, D., Deng, L., Chai, Z. and Mao, X.: Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China. *Chemosphere*, **57**, 1343-1353 (2004)
- Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Moeckel, C., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks

- to the special issue. *Environ. Pollut.*, **144**, 361-364 (2006)
- 17) 宮原裕一, 橋本俊次, 小野雅司, 遠山千春: 毛髪中のダイオキシン含量を用いた疫学調査のための基礎研究, pp438-439, 第九回環境化学討論会講演要旨集 (2000)
  - 18) 上沢春香: 毛糸を用いた大気汚染の簡易モニタリング, 00S6003B, 信州大学理学部卒業論文 (2004)
  - 19) 滝口幸次, 橋本俊次, 浅田正三, 伊藤裕康, 森田昌敏: 毛糸を用いた大気中の有害化学物質の簡易モニタリング手法の検討 - PBDEs のモニタリング -, pp538-539, 第十四回環境化学討論会講演要旨集 (2005)
  - 20) Jaward, F.M., Zhang, G., Nam, J.J., Sweetman, A.J., Obbard, J.P., Kobara, Y. and Jones, K.C.: Passive air sampling of polychlorinated Biphenyls, Organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8638-8645 (2005)
  - 21) Harner, T. and Mackay, D.: Measurement of octanol-air partition coefficients for chlorobenzenes, PCBs and DDT. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1599-1606 (1995)
  - 22) Motelay-Massei, A., Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M.L., Stern, G.A. and Rosenberg, A.: Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5763-5773 (2005)
  - 23) Bartkow, M.E., Booij, K., Kennedy, K.E., Muller, J.F. and Hawker, D.W.: Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere*, **60**, 170-176 (2005)
  - 24) 滝口幸次, 橋本俊次, 浅田正三, 伊藤裕康, 森田昌敏: 市販毛糸中の臭素化ジフェニルエーテルおよび臭素化・塩素化ダイオキシン類の定量, pp556-557, 第十四回環境化学討論会講演要旨集 (2005)
  - 25) Mackay, D., Shiu, W.Y. and Ma, K.C.: Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, Vol. I, *Lewis Publishers* (1992)
  - 26) Chen, J., Xue, X., Schramm, K.W., Quan, X., Yang, F. and Kettrup, A.: Quantitative structure-property relationships for octanol-air partition coefficients of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, **48**, 535-544 (2002)

# Levels of Mercury and Organochlorine Compounds and Stable Isotope Ratios in Three Tuna Species Taken from Different Regions of Japan

YOHISUKE HISAMICHI,<sup>†</sup>  
KOICHI HARAGUCHI,<sup>‡</sup> AND  
TETSUYA ENDO<sup>\*,\*†</sup>

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Health Sciences University of Hokkaido, 1757 Ishikari-Tobetsu, Hokkaido 061-0293, Japan, and Daiichi College of Pharmaceutical Sciences, 22-1 Tamagawa-Cho, Minami-Ku, Fukuoka 815-8511, Japan

Received March 18, 2010. Revised manuscript received May 28, 2010. Accepted June 3, 2010.

Levels of mercury (Hg) and organochlorine compounds (OCs), such as PCBs and *p,p'*-DDE, as well as the stable isotope ratios of carbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) and nitrogen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) were compared in Pacific bluefin, yellowfin, and albacore tuna taken from the southern, central, and northern regions of Japan according to tuna species and the region of origin. Levels of Hg and OCs as well as the  $\delta^{15}\text{N}$  value were the highest in the bluefin tuna, reflecting their higher trophic position and longer life span. The average Hg concentrations tended to be higher in specimens taken in the southern region than in the central and northern regions for bluefin tuna and in the southern region than in the central region for yellowfin and albacore tuna, while the levels of OCs tended to be lower in the southern region except for yellowfin tuna. The spatial differences in Hg and OCs levels found in the three species may reflect geographical differences in the contamination of marine environment around Japan. Negative correlations between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  were found in the yellowfin and albacore tuna, probably reflecting the latitudinal effect, whereas a positive correlation was found in the bluefin tuna, probably reflecting a diet shift during wide-range migration.

## 1. Introduction

Tuna represent one of our most important marine resource among predatory fish caught in terms of human consumption, and the contamination levels of mercury (Hg) and the associated health risk (1, 2) is of great interest to consumers. Beside Hg, tuna accumulate several lipophilic compounds, such as polychlorinated biphenyls (PCBs), DDT and its metabolites (DDTs; *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDD, and *p,p'*-DDE), and chlordanes-related compounds (CHLs; trans-chlordane, cis-chlordane, trans-nonachlor, cis-nonachlor, and oxychlordane) (3). The most commercially important tuna species caught off the coast of Japan are the yellowfin tuna (*Thunnus albacares*), albacore tuna (*T. alalunga*), Pacific bluefin tuna (*T. orientalis*), and bigeye tuna (*T. obesus*). To our knowledge,

however, there have been only limited comparative studies concerning the levels of Hg, PCBs, DDTs, and CHLs in these tuna species.

Stable isotope analysis has been used as a tool to obtain information on the feeding ecology of marine species. The  $\delta^{13}\text{C}$  value is used to indicate the relative contribution to the diet of potential primary sources and can demonstrate differences between coastal and offshore areas or between pelagic and benthic prey species (4). On the other hand, the  $\delta^{15}\text{N}$  value shows a stepwise increase in the trophic level of a food chain. A significant increase in the  $\delta^{15}\text{N}$  value (3–4‰) has been shown to occur between consumer and prey, whereas only a small enrichment is found in the  $\delta^{13}\text{C}$  value (4). Furthermore, the  $\delta^{13}\text{C}$  value in marine predators tends to decrease with an increase in latitude, whereas the  $\delta^{15}\text{N}$  value tends to increase. The latitudinal effects on  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values have been reported for yellowfin tuna and swordfish taken from the western Indian Ocean (5). The Japanese archipelago stretches for more than 3000 km from north to south (see Figure 1), and Pacific bluefin tuna annually migrate between the southern (spring and summer) and the northern (autumn and winter) regions of Japan (6). Eggs are laid in the southern region in early summer, and the immature tuna are thought to migrate between the southern and central regions (6). The bluefin tuna tend to accumulate fat in their ventral muscle (belly meat), and tuna taken from the Tsugaru Strait (see Figure 1) in late autumn have much fat, leading to high market prices. Leaner meat from the tuna species is given the generic name “Akami”, and the fatty part of the bluefin tuna found in the belly portion is sold under the generic term “Toro”.

In our latest study (7), we analyzed the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in red meat (muscle) samples from 13 species of toothed whales, dolphins, and porpoises hunted for consumption or stranded on the coast of Japan and investigated the relationship between the Hg concentration and hunting area and among the Hg concentration and the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values. The  $\delta^{15}\text{N}$  values found in the samples from southern Japan tended to be lower than those from northern Japan, while the  $\delta^{13}\text{C}$  values and the total mercury (T-Hg) concentrations in the samples from southern Japan tended to be higher than those from the north. Negative correlations between the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values and the  $\delta^{15}\text{N}$  value and T-Hg concentration were found in the combined samples from the northern, central, and southern regions, probably reflecting spatial variations in the T-Hg concentration in seawater and the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in primary producers at the base of the food web around Japan. However, little is known about the correlation among T-Hg concentration and  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in the tuna species around Japan.

The aim of the present study was to analyze Hg concentrations as well as the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in bluefin, yellowfin, and albacore tuna caught off different regions of Japan and to investigate the relationship among the Hg concentration, the region of origin (latitude), and the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values. We also investigated contamination trends for organochlorines. We selected 13 PCB congeners, *p,p'*-DDE (a major metabolite of DDT) and trans-nonachlor (a major chemical among CHLs) as representative pollutants. Furthermore, we analyzed 2,3,3',4,4',5,5'-heptachloro-1'-methyl-1-2'-bipyrrrole (referred to as Q1), which is a naturally produced organochlorine compound that was first detected in fish and mammals from Australia and is known to be distributed throughout the world's oceans (8). This study also compared the levels of organochlorines from anthropogenic and natural origins found in tuna species.

\* Corresponding author phone/fax: +81-133-23-3902; e-mail: endotty@hoku-iryo-u.ac.jp.

<sup>†</sup> Health Sciences University of Hokkaido.

<sup>‡</sup> Daiichi College of Pharmaceutical Sciences.

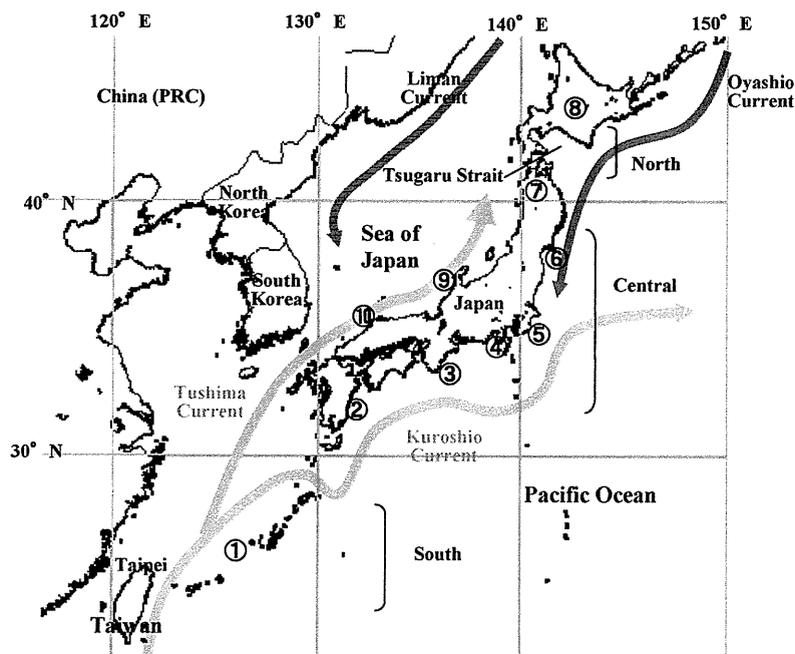


FIGURE 1. Map of Japan showing the tuna sampling regions and the currents. ① Okinawa, ② Miyazaki, ③ Wakayama, ④ Shizuoka, ⑤ Chiba, ⑥ Miyagi, ⑦ Aomori, ⑧ Hokkaido, ⑨ Fukui, ⑩ Tottori.

## 2. Materials and Methods

**2.1. Sampling of Fresh Meat of Bluefin Yellowfin, and Albacore Tuna.** Fresh meat samples (akami and toro) from bluefin tuna caught off the southern (Okinawa Prefecture), central (Miyazaki, Wakayama, Miyagi, Fukui, and Tottori Prefectures), and northern (Aomori and Hokkaido Prefectures) regions of Japan were purchased from retail outlets in Japan between 2003 and 2007 (see Figure 1). As Pacific bluefin tuna annually migrate between the southern and northern regions of Japan (6), the fresh samples were purchased during the appropriate season for each region. Fresh akami samples from immature bluefin tuna (normally less than 5 kg), generically labeled as “Mejimaguro,” were purchased from retail outlets in Okinawa, Shizuoka, and Chiba Prefectures. Fresh meat samples (akami and toro) from bluefin tuna caught in Taiwan (southern region) were purchased from the retail outlets mainly in the Taipei area in May and June of 2006.

Fresh akami samples from yellowfin and albacore tuna caught off the southern (Okinawa Prefecture) and central (Wakayama and Shizuoka Prefectures) regions of Japan were mainly purchased from retail outlets of each region between early summer and autumn from 2003 to 2007.

We identified the species of purchased tuna samples not only by labeling and verbal explanation but also by appearances and taste.

**2.2. Chemical Analyses.** The total mercury (T-Hg) concentrations in the tuna samples were determined using a flameless atomic absorption spectrophotometer (Hiranuma Sangyo Co. Ltd., HG-1) after digestion by a mixture of HNO<sub>3</sub>, HCO<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9). Methyl mercury (M-Hg) concentrations in the samples were determined using a gas chromatograph (Shimadzu Co. Ltd., GC-14A) with a <sup>63</sup>Ni electron capture detector (ECD) (10). As reported previously, DOLT-2 (National Research Council of Canada) was used as an analytical quality control of T-Hg and M-Hg concentrations (9, 11, 12).

The concentrations of PCBs and organochlorine compounds (OCs) in the tuna samples were determined as reported previously (10). Briefly, 10–20 g subsamples were homogenized and extracted with hexane. Extracts were dried over anhydrous sodium sulfate, spiked with an internal standard, CB205, and subsequently concentrated to dryness.

The lipid content of samples (hexane extractable lipid: HEL) was determined gravimetrically. Lipid cleanup of extracts was achieved using gel permeation chromatography, and the eluate was concentrated and purified by silica column. Thirteen congeners (CB99, CB101, CB118, CB138, CB146, CB149, CB153, CB170, CB183, CB187, CB194, CB199, and CB208), *p,p'*-DDE, trans-nonachlor, and 2,3,3',4,4',5,5'-heptachloro-1'-methyl-1-2'-bipyrrrole (Q1) were analyzed using a gas chromatograph (Shimadzu GC-2014) equipped with an ECD as reported previously (10). Quality assurance for the measurement of anthropogenic OCs was confirmed by analyzing Standard Reference Materials (1588b) provided from the National Institute of Standards & Technology (USA). Our analytical data of OCs were 92–124% of the certified values. Recoveries of spiked Q1 (44 ng) and CB205 (30 ng) from akami samples were 88 and 92%, respectively, and the detection limits for all OCs were 0.1 or 0.2 ng/g lipid.

The stable isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$ ) in the dried tuna samples after the removal of lipids were analyzed using a mass spectrometer (Delta S, Finnigan Co., Germany) coupled with an elemental analyzer (EA1108, Fisons Co., Italy), as reported previously (13).

The concentrations of T-Hg and M-Hg in the tuna samples were expressed as Hg concentration on a wet weight basis, and the concentrations of OCs were expressed on wet weight basis and lipid weight basis.

**2.3. Statistical Analyses.** The data were analyzed using the Statcell 12 program (Pearson's correlation coefficient test, Student's *t*-test, Scheffe's F test, Bonferroni/Dunn, etc.), and the level of significance was set at  $P < 0.05$ . All data were expressed as means  $\pm$  SD.

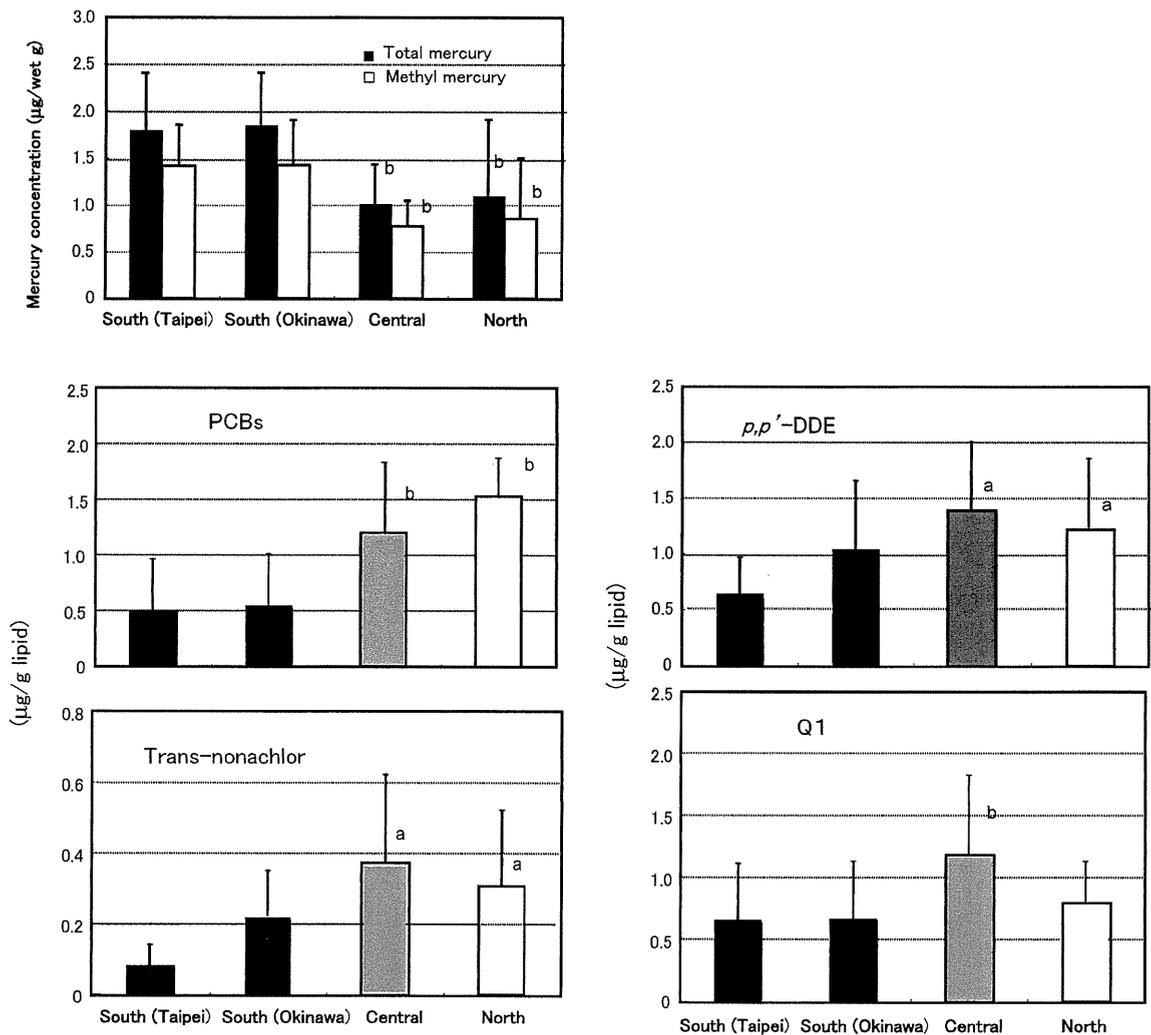
## 3. Results

**3.1. Levels of Total Mercury and Methyl Mercury.** The T-Hg and M-Hg concentrations in the akami and toro samples from bluefin tuna caught off the southern region (Taipei and Okinawa Prefecture) were significantly higher than those caught off central and northern regions (Table 1 and Figure 2). The T-Hg and M-Hg concentrations in the toro samples from each region were lower than those in the akami samples, although the number of toro samples except for those from Taipei was limited. The T-Hg and M-Hg concentrations in

TABLE 1. Analytical Results for Bluefin Tuna Caught off the Southern, Central, and Northern Regions of Japan<sup>c</sup>

	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	T-Hg ( $\mu\text{g}/\text{wet g}$ )	M-Hg ( $\mu\text{g}/\text{wet g}$ )	PCBs (ng/wet g)	$p,p'$ -DDE (ng/wet g)	trans-nonachlor (ng/wet g)	Q1 (ng/wet g)	HEL (%)	PCBs ( $\mu\text{g}/\text{g lipid}$ )	$p,p'$ -DDE ( $\mu\text{g}/\text{g lipid}$ )	trans-nonachlor ( $\mu\text{g}/\text{g lipid}$ )	Q1 ( $\mu\text{g}/\text{g lipid}$ )
South Region (Taipei)													
Akami ( $n = 16$ )	14.3 ± 0.9 (10.8–15.9)	-16.7 ± 0.5 (-17.8 to -15.1)	1.71 ± 0.34 (0.66–3.23)	1.43 ± 0.39 (0.50–2.61)	6.3 ± 11.6 (1.1–46.1)	6.5 ± 8.4 (1.0–32.2)	1.0 – 1.8 (0.1–7.1)	6.1 ± 7.1 (0.7–28.5)	0.94 ± 0.90 (0.08–3.12)	0.51 ± 0.36 (0.07–1.48)	0.66 ± 0.32 (0.14–1.24)	0.08 ± 0.07 (0.01–0.23)	0.70 ± 0.47 (0.19–1.53)
Toro ( $n = 14$ )	N.D.	N.D.	1.54 ± 0.65 (0.22–2.94)	1.21 ± 0.49 (0.88–2.33)	56.6 ± 36.6 (13.0–122)	73.9 ± 39.3 (16.5–153)	5.0 ± 4.4 (1.3–18.6)	129 ± 165 (19–667)	17.4 ± 5.9 (4.4–28.3)	0.36 ± 0.21 (0.10–0.64)	0.47 ± 0.23 (0.18–0.76)	0.03 ± 0.03 (0.01–0.09)	0.76 ± 0.82 (0.21–3.32)
South Region (Okinawa Prefecture)													
Akami ( $n = 15$ )	13.9 ± 0.7 (12.4–15.2)	-16.7 ± 0.4 (-17.7 to -16.3)	1.85 ± 0.54 (0.99–2.83)	1.36 ± 0.50 (0.80–2.45)	6.2 ± 5.9 (0.5–23.0)	11.2 ± 10.8 (1.1–44.3)	2.5 – 2.5 (1.1–10.4)	6.3 ± 4.4 (1.1–17.2)	1.06 ± 0.74 (0.34–3.40)	0.54 ± 0.31 (0.11–1.31)	1.03 ± 0.62 (0.25–2.54)	0.22 ± 0.13 (0.05–0.48)	0.66 ± 0.47 (0.15–1.96)
Toro ( $n = 4$ )	N.D.	N.D.	1.16 ± 0.83 (1.04–1.99)	1.14 ± 0.26 (1.04–1.50)	63 ± 24 (34–88)	110 ± 53 (72–172)	8.5 ± 9.4 (2.5–22.4)	163 ± 151 (45–382)	25.0 ± 9.4 (12.8–35.2)	0.26 ± 0.08 (0.19–0.37)	0.46 ± 0.20 (0.25–0.73)	0.04 ± 0.04 (0.01–0.10)	0.68 ± 0.64 (0.24–1.62)
Central Region (Miyazaki, Wakayama, Miyagi, Fukui, and Tottori Prefectures)													
Akami ( $n = 12$ )	12.4 ± 1.0 <sup>b</sup> (11.4–14.1)	-17.2 ± 0.4 <sup>b</sup> (-17.9 to -16.5)	1.01 ± 0.42 <sup>b</sup> (0.45–1.77)	0.77 ± 0.27 <sup>b</sup> (0.46–1.26)	22.0 ± 17.4 (6.0–36.0)	28.3 ± 26.5 <sup>b</sup> (4.0–104)	7.7 ± 9.6 <sup>b</sup> (1.0–36.0)	21.9 ± 16.4 <sup>b</sup> (7.0–64.0)	1.83 ± 0.93 (0.92–4.20)	1.20 ± 0.64 <sup>b</sup> (0.25–2.53)	1.39 ± 0.61 <sup>a</sup> (0.43–2.47)	0.37 ± 0.25 <sup>a</sup> (0.11–0.87)	1.19 ± 0.63 <sup>b</sup> (0.71–2.67)
Toro ( $n = 3$ )	N.D.	N.D.	0.73 ± 0.11 <sup>b</sup> (0.61–0.83)	0.59 ± 0.18 (0.40–0.75)	736 ± 646 (50–1332)	1384 ± 1169 (187–2523)	289 ± 206 (67–473)	259 ± 157 (80–371)	31.0 ± 10.0 (20.0–39.2)	2.09 ± 1.83 (0.25–3.91)	2.82 ± 3.13 (0.93–6.44)	0.50 ± 0.29 (0.33–0.83)	1.08 ± 0.51 (0.78–1.67)
North Region (Aomori and Hokkaido Prefectures)													
Akami ( $n = 19$ )	12.7 ± 0.7 <sup>b</sup> (11.9–16.4)	-17.2 ± 0.4 <sup>b</sup> (-18.8 to -16.0)	1.10 ± 0.86 <sup>b</sup> (0.55–3.87)	0.88 ± 0.69 <sup>b</sup> (0.38–2.78)	20.3 ± 22.2 (3.4–14.2)	15.5 ± 17.2 (3.7–92.8)	3.5 ± 2.7 (0.6–11.4)	11.3 ± 12.8 (1.8–47.5)	1.39 ± 1.19 (0.34–5.75)	1.42 ± 0.45 <sup>b</sup> (0.21–4.37)	1.14 ± 0.53 <sup>a</sup> (0.48–2.86)	0.29 ± 0.22 <sup>a</sup> (0.06–0.91)	0.76 ± 0.32 (0.21–1.68)
Toro ( $n = 5$ )	N.D.	N.D.	0.85 ± 0.34 (0.50–1.49)	0.58 ± 0.19 (0.32–0.91)	1184 ± 724 (407–1981)	1034 ± 510 (462–1843)	347 ± 313 (53–843)	422 ± 229 (135–677)	27.0 ± 14.3 (15.3–48.9)	4.37 ± 1.48 (1.96–5.71)	4.01 ± 1.40 (3.04–6.42)	1.12 ± 0.57 (0.34–1.72)	1.87 ± 0.87 (0.88–3.01)
Total													
Akami ( $n = 62$ )	13.3 ± 1.1	-16.9 ± 0.5	1.45 ± 0.73	1.13 ± 0.58	13.6 ± 17.2	14.6 ± 17.2	3.0 ± 5.0	10.8 ± 12.2	1.28 ± 1.00	0.93 ± 0.60	1.04 ± 0.57	0.24 ± 0.20	0.80 ± 0.50
Toro ( $n = 26$ )	N.D.	N.D.	1.25 ± 0.66	0.96 ± 0.51	341 ± 572	401 ± 640	101 ± 201	199 ± 200	19.8 ± 8.8	1.28 ± 1.78	1.37 ± 1.81	0.29 ± 0.49	0.97 ± 0.86

<sup>a</sup> Significantly different from Taipei by Scheffe's F test. <sup>b</sup> Significantly different from Taipei and Okinawa by Scheffe's F test. <sup>c</sup> The data are shown as the mean ± SD with range (parentheses).



**FIGURE 2.** Contamination levels of mercury and organochlorine compounds in akami sample from bluefin tuna. See Table 1. Each bar represents the mean  $\pm$  SD. The number of akami samples purchased from southern (Taipei), southern (Okinawa), central, and northern regions were 16, 15, 12, and 19, respectively. Significantly different from Taipei (a) and from Taipei and Okinawa (b).

the akami samples from immature bluefin tuna ( $0.24 \pm 0.19 \mu\text{g/wet g}$  and  $0.18 \pm 0.17 \mu\text{g/wet g}$ , respectively,  $n = 8$ ) (data not shown in table) were significantly lower than those from bluefin tuna shown in Table 1, respectively. In agreement with those data, the average T-Hg concentration in the immature samples from the southern region (Okinawa Prefecture,  $0.34 \pm 0.22 \mu\text{g/wet g}$ ,  $n = 4$ ) was found to be higher than that in the samples from the central region (Shizuoka and Chiba Prefectures,  $0.14 \pm 0.10 \mu\text{g/wet g}$ ,  $n = 4$ ).

The T-Hg and M-Hg concentrations in the combined samples from yellowfin tuna ( $0.33 \pm 0.21 \mu\text{g/wet g}$  and  $0.26 \pm 0.17 \mu\text{g/wet g}$ , respectively,  $n = 53$ ) were significantly lower than those from albacore tuna ( $0.42 \pm 0.12 \mu\text{g/wet g}$  and  $0.33 \pm 0.09 \mu\text{g/wet g}$ , respectively,  $n = 61$ ) (Table 2). The T-Hg and M-Hg concentrations in the yellowfin and albacore tuna samples shown in Table 2 were significantly lower than those in the total akami samples from bluefin tuna shown in Table 1 ( $1.45 \pm 0.73 \mu\text{g/wet g}$ ,  $1.13 \pm 0.58 \mu\text{g/wet g}$ ,  $n = 62$ ), respectively, though the concentrations in the yellowfin and albacore tuna samples tended to be higher in the southern region (Okinawa Prefecture) than in the central region (Wakayama and Shizuoka Prefectures).

As data not shown in Tables 1 and 2, percentages of M-Hg to T-Hg in the akami and toro samples from bluefin tuna, in the akami samples from immature bluefin tuna, in the

yellowfin and albacore tuna samples were  $78 \pm 9$ ,  $79 \pm 10$ ,  $76 \pm 17$ ,  $81.0 \pm 12$ , and  $82 \pm 10\%$ , respectively.

**3.2. Levels of Organochlorine Compounds.** Toro samples from bluefin tuna had an average lipid (HEL) content of  $19.8 \pm 8.8\%$ , whereas that of akami samples was  $1.28 \pm 1.00\%$  (Table 1). The concentrations of OCs on wet weight basis in the toro samples were markedly higher than those in the akami samples, although the numbers of toro samples from the central and northern regions were limited. On a fat basis, the levels of OCs in the toro samples were similar or slightly higher than those in the akami samples. Mean concentrations of PCBs,  $p,p'$ -DDE, and trans-nonachlor in the combined akami samples were 0.93, 1.04, and  $0.24 \mu\text{g/g lipid}$ , respectively, all of which were higher in the northern region than in the southern region (Figure 2). Although mean concentration of naturally produced Q1 ( $0.80 \mu\text{g/g lipid}$ ) was similar to that of PCBs and  $p,p'$ -DDE, the Q1 concentration in the red meat sample was the highest in the central region.

Levels of PCBs and  $p,p'$ -DDE in albacore tuna sample ( $0.40 \mu\text{g/g lipid}$  for PCBs and  $0.29 \mu\text{g/g lipid}$  for  $p,p'$ -DDE,  $n = 61$ ) were significantly higher than the respective levels in yellowfin tuna sample ( $0.23 \mu\text{g/g lipid}$  for PCBs and  $0.20 \mu\text{g/g lipid}$  for  $p,p'$ -DDE,  $n = 53$ ). However, Q1 concentration in the yellowfin tuna sample ( $0.64 \mu\text{g/g lipid}$ ) was significantly higher than that in albacore tuna sample ( $0.38 \mu\text{g/g lipid}$ ), and trans-nonachlor concentrations in those tuna species



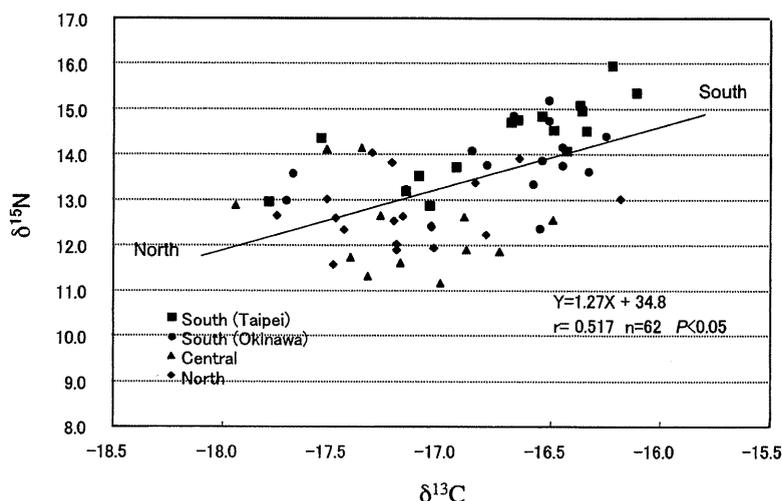


FIGURE 3. Correlation between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in the akami sample from bluefin tuna. See Table 1.

TABLE 3. Comparison between the Data from This Study and Previously Reported Data Regarding Total Mercury and Stable Isotope Ratios

	bluefin tuna	yellowfin tuna	albacore tuna	reference
total mercury ( $\mu\text{g}/\text{wet g}$ )	$1.45 \pm 0.73$ , $n = 62$ ( $0.24 \pm 0.19$ , $n = 8$ )	$0.33 \pm 0.21$ , $n = 53$	$0.42 \pm 0.12$ , $n = 61$	this study around Japan, akami (immature)
	$0.723$ , $n = 127$ ( $0.047$ – $6.100$ )	$0.179$ , $n = 44$ ( $0.030$ – $1.250$ )	$0.237$ , $n = 18$ ( $0.120$ – $0.340$ )	JMHLW (18), in Japan
		$0.51 \pm 0.32$ , $n = 20$ $0.70 \pm 0.49$ , $n = 19$ $0.30 \pm 0.18$ , $n = 50$	$0.50 \pm 0.24$ , $n = 20$ $1.17 \pm 0.23$ , $n = 14$	Kojadinovic et al. (16) two places in western Indian Ocean Kaneko and Ralston (19) Central North Pacific Ocean Storelli et al. (14) Mediterranean Sea Adams (15) Florida Atlantic coast Morrisey et al. (17) U.S. West coast
	$1.18 \pm 0.85$ , $n = 18$	$0.25 \pm 0.12$ , $n = 56$	$0.14 \pm 0.05$ , $n = 91$	
stable isotopes (‰)	$-16.9 \pm 0.5$ ( $\delta^{13}\text{C}$ ) $13.3 \pm 1.1$ ( $\delta^{15}\text{N}$ ) $n = 62$	$-16.5 \pm 0.5$ ( $\delta^{13}\text{C}$ ) $10.3 \pm 1.2$ ( $\delta^{15}\text{N}$ ) $n = 53$	$-17.0 \pm 0.8$ ( $\delta^{13}\text{C}$ ) $10.5 \pm 1.1$ ( $\delta^{15}\text{N}$ ) $n = 61$	this study around Japan, akami
	$-18.1 \pm 0.8$ ( $\delta^{13}\text{C}$ ) $9.7 \pm 1.9$ ( $\delta^{15}\text{N}$ ) $n = 35$			Sar��e and Sar��e (23) Mediterranean Sea
		$-17.4$ to $-15.2$ ( $\delta^{13}\text{C}$ ) $10.2$ – $15.2$ ( $\delta^{15}\text{N}$ ) $n = 245$		M��nard et al. (5) western India Ocean

their  $\delta^{15}\text{N}$  values were similar. There are many reports on Hg levels in tuna species (14–19). However, comparative data of Hg levels among the tuna species caught off the same area have been limited. The Japanese Ministry of Health, Labour and Welfare (JMHLW (18)) summarized the Hg levels in commercially available fish in Japan, such as bluefin, yellowfin, and albacore tuna. The present average T-Hg concentrations in three species, especially bluefin tuna (Table 1), were higher than those summarized by JMHLW (Table 3). It is probable that the Hg data listed in the summary may include that in immature bluefin tuna and toro samples and be mainly comprised of tuna taken from the northern region. Kaneko and Ralston (19) analyzed the T-Hg concentrations in yellowfin and albacore tuna caught off Hawaii and reported that the T-Hg concentrations were  $0.30 \pm 0.18 \mu\text{g}/\text{wet g}$  ( $n = 50$ ) and  $0.50 \pm 0.24 \mu\text{g}/\text{wet g}$  ( $n = 20$ ), respectively. Our results (Table 2) were in good agreement with their results. The percentages of M-Hg/T-Hg in the bluefin, yellowfin, and albacore tuna samples in the present study were about 80%. Storelli et al. (14) have reported that the percentages of M-Hg/

T-Hg in bluefin and albacore tuna were  $91.4 \pm 9.8\%$  ( $n = 18$ ) and  $91.4 \pm 9.1\%$  ( $n = 14$ ), respectively.

The T-Hg concentration in the bluefin tuna samples from the southern region was markedly higher than those in samples from the central and northern regions (Table 1). Similarly, the T-Hg concentrations in the yellowfin and albacore tuna samples from the southern region tended to be higher than those in samples from the central region (Table 2). Furthermore, we reported previously that the Hg concentrations in red meat from 13 species of odontocetes taken around Japan varied more by habitat than by the species and were higher in the southern region than in the northern region (7). The present results support the previous hypothesis that the Hg concentration in marine environment around Japan is higher in the southern region (7, 9). Storelli et al. (14) reported a high level of T-Hg in albacore tuna taken from the Mediterranean Sea (Table 3), which is known to be rich in Hg from both natural and anthropogenic sources (20).

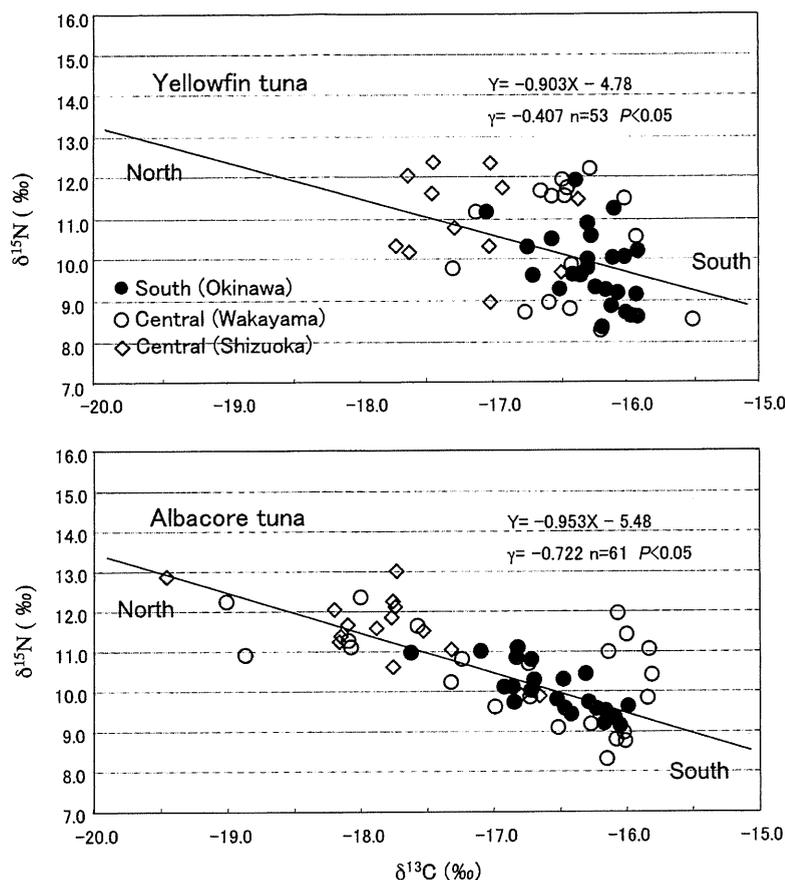


FIGURE 4. Correlation between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in yellowfin and albacore tuna samples. See Table 2.

Average M-Hg concentration in the akami samples taken from the southern region was higher than  $1.0 \mu\text{g}/\text{wet g}$ . The FDA (21) established an action level for M-Hg in commercial fish of  $1.0 \text{ ppm}$  ( $\mu\text{g}/\text{wet g}$ ), and fish having M-Hg higher than this may not be sold in the U.S. More attention must be paid for the consumption of bluefin tuna taken from the southern regions of Japan.

To understand the trends of OC contamination in the three tuna species, we selected 13 PCB congeners (PCBs), *p,p'*-DDE (a DDT), and trans-nonachlor (a CHL). Their levels were found to be in the following order: bluefin tuna > albacore tuna > yellowfin tuna. The lipid (HEL) percentage in three species was higher in the northern (central) region than in the southern region, probably reflecting the lower temperature of the seawater. The spatial trends in the distribution of these pollutants (Figure 2) are consistent with the data from Ueno et al. (3), who had reported the trends of OC contamination in the livers of bluefin tuna taken from Japanese coastal waters. The level of PCBs in bluefin tuna from Japanese coastal waters (Table 1) was similar to that in bluefin tuna taken from the Mediterranean Sea (*Thunnus thynnus*), while the level of *p,p'*-DDE from the Japanese coastal waters (Table 1) was slightly higher (22). No data are available for yellowfin tuna or albacore tuna for comparisons with other seawater.

As with the bluefin tuna taken from Japanese coastal waters, the OC concentrations in the albacore tuna samples were significantly higher in those from the central region than in those from the southern region. On the other hand, no such spatial changes were observed in yellowfin tuna samples. The reason for this remains unclear.

Naturally produced OC, referred to as Q1, has been detected in the Southern Hemisphere (8). In this study we found that Q1 was accumulated in the three tuna species at

concentrations similar to those of PCBs. In contrast to the anthropogenic PCBs, *p,p'*-DDE, and trans-nonachlor, the Q1 concentration in the bluefin tuna samples was higher in the central region than in the northern region. Different origins may be a reason for the different spatial patterns.

The  $\delta^{15}\text{N}$  values in the yellowfin and albacore tuna samples tended to be higher in the central region than in the southern region, whereas the  $\delta^{13}\text{C}$  values in those samples tended to be lower in the central region (Table 2). Negative correlations ( $P < 0.05$ ) were found between the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in the yellowfin and albacore tuna samples, and the regression lines of both samples were very similar (Figure 4). We previously analyzed the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in 13 species of toothed whales, dolphins, and porpoise caught off or stranded on the coast of Japan and reported a negative correlation between the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values, reflecting geographical differences between  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  (7). To our knowledge, this is the first report on the latitudinal effects of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  in albacore tuna, though Ménard et al. (5) have previously reported the latitudinal effect in the yellowfin tuna taken from the western India Ocean.

In contrast to the latitudinal effect found in the yellowfin and albacore tuna samples (Figure 4), the  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{15}\text{N}$  values in the bluefin tuna samples were significantly higher in the southern region than in the northern region (Table 1), and a positive correlation ( $P < 0.05$ ) was found between those values (Figure 3). The bluefin tuna annually migrates between the southern and northern regions of Japan (6). Several factors may be offered for the positive correlation, such as trophic enrichment due to a diet-shift resulting from growth and habitat during wide-range migration (4, 5, 13). In contrast, Sarà and Sarà (23) reported that the  $\delta^{15}\text{N}$  value for bluefin tuna taken from the Mediterranean Sea (*Thunnus thynnus*) increased with growth, whereas the  $\delta^{13}\text{C}$  value decreased,