

表 2 熱燻前後の食品の外観







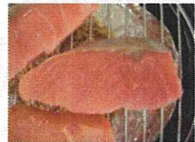
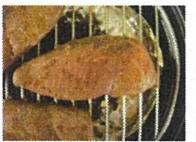




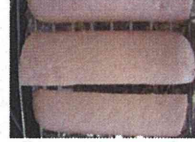

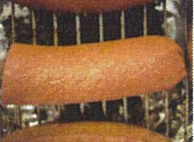
食品	一切の重量	燻製前	燻製後	
			サクラ	ヒッコリー
サーモン	約45g			
塩サケ1	約45g			
塩サケ2	約45g			
塩サバ	約23g			
ソーセージ	約28g			

表 3 温燻前後の食品の外観


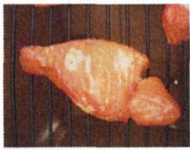

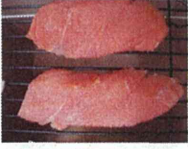

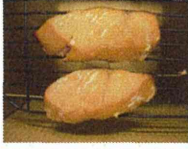



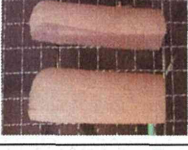
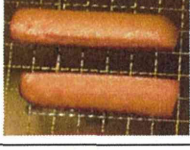
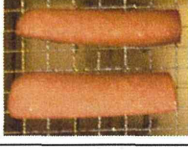
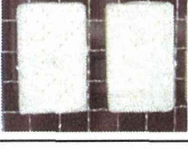
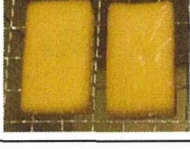
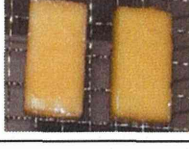
食品	一切の重量	燻製前	燻製後	
			サクラ	ヒッコリー
塩サケ1	約45g			
塩サケ2	約45g			
塩サバ	約23g			
ソーセージ	約28g			
チーズ	約28g			

表 4 本分析法の LOD 及び LOQ

測定対象物質	ウナギ白焼き・蒲焼き、焼き鳥、燻製調理試料		顆粒・粉末調味料	
	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)
BCL	0.0083	0.028	0.083	0.28
BAA	0.0076	0.025	0.076	0.25
CPP	0.0085	0.028	0.085	0.28
CHR	0.015	0.050	0.15	0.50
5MC	0.0094	0.031	0.094	0.31
BBF	0.0091	0.030	0.091	0.30
BKF	0.0082	0.027	0.082	0.27
BJF	0.0085	0.028	0.085	0.28
BAP	0.0085	0.028	0.085	0.28
ICP	0.0094	0.031	0.094	0.31
DHA	0.0071	0.024	0.071	0.24
BGP	0.0090	0.030	0.090	0.30
DLP	0.0093	0.031	0.093	0.31
DEP	0.0076	0.025	0.076	0.25
DIP	0.0086	0.029	0.086	0.29
DHP	0.0087	0.029	0.087	0.29

表5 加熱調理した魚及び鶏肉、ならびに鰹節等を風味原料使用した調味料のPAHs含有実態調査結果

食品		PAHs (µg/kg) <sup>1)</sup>																
		BCL <sup>2)</sup>	BAA	CPP	CHR <sup>2)</sup>	5MC	BBF	BKF	BJF	BAP	ICP	DHA	BGP	DLP <sup>3)</sup>	DEP <sup>3)</sup>	DIP	DHP <sup>2)</sup>	
ウナギ	白焼き	#1	(0.093)	0.18	1.1	(0.27)	ND <sup>4)</sup>	0.15	0.084	0.15	0.27	0.19	Tr	0.28	ND	Tr <sup>5)</sup>	0.032	ND
		#2	(0.028)	Tr	0.051	(0.24)	ND	Tr	ND	Tr	Tr	Tr	ND	0.053	ND	ND	ND	ND
		#3	(0.67)	2.2	10	(3.2)	ND	1.5	0.89	1.6	2.8	1.8	0.17	2.5	0.077	0.19	0.30	(0.069)
	蒲焼き	#1	(0.057)	Tr	0.061	0.099	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
		#2	(0.052)	0.058	0.66	(0.30)	ND	0.052	Tr	0.042	0.11	0.082	ND	0.22	ND	ND	Tr	ND
		#3	Tr	Tr	0.042	0.080	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
		#4	(0.29)	0.36	0.48	(0.98)	ND	0.20	0.069	0.14	0.20	0.11	Tr	0.14	ND	Tr	Tr	ND
		#5	(0.27)	0.80	3.8	(1.1)	ND	0.57	0.35	0.61	1.1	0.74	0.068	1.0	0.037	0.081	0.13	(0.040)
		#6	(0.31)	0.44	0.29	(0.99)	ND	0.23	0.060	0.15	0.17	0.075	Tr	0.12	ND	Tr	Tr	ND
		#7	(0.17)	0.17	Tr	(0.65)	ND	0.11	Tr	0.043	0.076	Tr	ND	0.072	ND	Tr	ND	ND
		#8	(0.26)	0.67	4.6	(0.97)	ND	0.47	0.23	0.42	0.87	0.53	0.029	1.0	Tr	0.034	0.053	ND
		#9	(0.029)	0.028	0.046	(0.16)	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
#10	(0.089)	0.12	0.039	(0.33)	ND	0.086	Tr	0.036	0.047	Tr	ND	0.072	ND	ND	ND	ND		
#11	(0.66)	1.1	0.25	(2.7)	ND	0.63	0.13	0.36	0.33	0.12	0.024	0.15	ND	Tr	ND	ND		
#12	(0.32)	0.38	0.094	(1.2)	ND	0.25	0.048	0.12	0.11	0.048	ND	0.084	ND	Tr	ND	ND		
鶏	焼き鳥 (もも塩焼き)	#1	(0.38)	0.78	4.6	(0.91)	ND	0.59	0.34	0.62	1.1	0.76	0.055	1.1	0.026	0.073	0.11	Tr
		#2	(0.030)	0.042	0.18	(0.072)	ND	0.034	Tr	Tr	0.044	0.032	ND	0.054	ND	ND	ND	ND
		#3	(0.028)	0.040	0.26	(0.066)	ND	0.036	Tr	0.030	0.058	0.046	ND	0.092	ND	0.0050	ND	ND
		#4	(0.032)	0.092	0.47	(0.15)	ND	0.079	0.033	0.064	0.11	0.078	ND	0.13	ND	ND	0.0084	ND
		#5	(4.2)	8.9	53	(9.7)	ND	6.5	3.5	6.4	12	7.9	0.60	12	0.25	0.71	1.1	(0.32)
		#6	(0.96)	2.1	5.9	(2.3)	ND	1.1	0.59	0.91	1.6	1.0	0.13	1.5	0.039	0.11	0.12	ND
		#7	(0.088)	0.090	0.83	(0.12)	ND	0.085	0.044	0.079	0.16	0.12	ND	0.22	0.0024	Tr	Tr	ND
		#8	(0.10)	0.16	1.1	(0.19)	ND	0.12	0.066	0.12	0.22	0.15	ND	0.22	0.0035	Tr	Tr	ND
		#9	(0.10)	0.35	2.2	(0.49)	ND	0.31	0.17	0.33	0.58	0.40	0.031	0.54	0.016	0.045	0.051	ND
		#10	(0.028)	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
調味料	鰹節を風味原料に 含む顆粒・粉末調 味料	#1	(54)	63	25	(90)	ND	14	7.3	12	12	6.6	1.1	5.7	ND	(0.63)	0.62	ND
		#2	(22)	28	12	(44)	ND	6.6	3.3	5.5	5.6	2.9	0.48	2.5	ND	(0.29)	Tr	ND
		#3	(17)	25	10	(42)	ND	8.7	3.8	6.9	7.4	3.4	0.58	3.0	ND	(0.36)	0.39	ND
		#4	(15)	21	6	(41)	ND	6.9	3.0	5.2	4.3	2.0	0.35	1.8	ND	Tr	ND	ND
		#5	(26)	46	28	(58)	ND	16	7.8	13	16	7.2	1.1	7.0	ND	(0.59)	0.70	ND
		#6	(18)	28	10	(48)	ND	10	4.6	7.7	7.6	3.9	0.67	3.3	ND	(0.41)	Tr	ND
		#7	(35)	51	16	(85)	ND	15	6.9	11	12	6.4	1.0	5.6	ND	(0.61)	0.39	ND
		#8	(15)	25	8.6	(42)	ND	8	3.4	6.0	6.0	2.6	0.42	2.2	ND	Tr	Tr	ND
		#9	(43)	60	16	(110)	ND	17	6.6	12	11	5.8	0.90	5.3	ND	(0.52)	0.41	ND
		#10	(43)	66	22	(120)	ND	19	7.7	14	14	7.0	1.2	6.5	ND	(0.71)	0.61	ND
		#11	(46)	85	38	(120)	ND	30	15	25	29	13	2.2	11	ND	(1.3)	1.3	ND

1) PAHsの検出下限値及び定量下限値は表4に示した。定量範囲の上限値(ウナギと鶏肉は10 µg/kg、調味料は100 µg/kg)を超えた場合も外挿により定量値を算出した。、2) BCL、CHR、及びDHPは全食品について参考値とし( )を付した。、3)調味料については、DLP及びDEPも参考とし( )を付した。、4) 検出下限値未満、5) 検出下限値以上かつ定量下限値未満

表 6 熱燻試料の重量変化と PAHs 濃度

食品	相対重量 (燻製前を100)	PAHs (µg/kg) <sup>1)</sup>															
		BCL <sup>2)</sup>	BAA	CPP	CHR <sup>2)</sup>	5MC	BBF	BKF	BJF	BAP	ICP	DHA	BGP	DLP	DEP	DIP	DHP <sup>2)</sup>
サーモン	燻製前	100	ND <sup>3)</sup>	ND	ND	(0.057)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	サクラ 1st	82	(6.1)	2.2	ND	(1.7)	ND	0.44	0.17	0.35	1.0	0.29	0.082	0.21	ND	ND	ND
	サクラ 2nd	83	(5.3)	1.8	ND	(1.4)	ND	0.35	0.11	0.29	0.83	0.24	0.077	0.18	ND	ND	ND
	ヒッコリー 1st	78	(1.1)	0.22	0.042	(0.28)	ND	0.057	Tr <sup>4)</sup>	0.034	0.10	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	82	(1.2)	0.26	0.11	(0.32)	ND	0.069	Tr	0.043	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	ND
塩サケ1	燻製前	100	Tr	ND	ND	(0.053)	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	Tr	ND	ND	ND
	サクラ 1st	77	(4.0)	1.2	ND	(1.1)	ND	0.26	0.10	0.16	0.58	0.12	0.070	0.10	ND	ND	ND
	サクラ 2nd	80	(7.0)	2.5	ND	(2.0)	ND	0.48	0.21	0.35	1.1	0.30	0.11	0.25	ND	ND	ND
	ヒッコリー 1st	82	(4.3)	1.3	0.081	(1.2)	ND	0.30	0.10	0.20	0.66	0.19	0.064	0.14	ND	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	79	(4.3)	1.4	0.067	(1.2)	ND	0.28	0.10	0.18	0.62	0.17	0.064	0.12	ND	ND	ND
塩サケ2	燻製前	100	ND	ND	Tr	(0.061)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Tr	ND	ND	ND
	サクラ 1st	81	(13)	4.8	ND	(3.8)	ND	1.0	0.48	0.96	2.4	0.68	0.23	0.56	ND	0.041	0.066
	サクラ 2nd	82	(12)	4.5	ND	(3.6)	ND	0.91	0.43	0.81	2.0	0.53	0.18	0.44	ND	0.031	0.050
	ヒッコリー 1st	81	(3.7)	1.2	ND	(1.3)	ND	0.29	0.11	0.21	0.54	0.17	0.082	0.13	ND	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	80	(4.0)	1.2	ND	(1.3)	ND	0.28	0.10	0.20	0.53	0.17	0.084	0.12	ND	ND	ND
塩サバ	燻製前	100	(0.010)	ND	ND	(0.1)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	サクラ 1st	82	(7.4)	2.6	0.18	(2.8)	ND	0.56	0.17	0.38	0.95	0.24	0.080	0.23	ND	0.031	ND
	サクラ 2nd	81	(4.9)	1.7	0.16	(2.2)	ND	0.47	0.13	0.28	0.68	0.19	0.056	0.19	ND	0.037	ND
	ヒッコリー 1st	83	(2.2)	0.62	0.042	(0.75)	ND	0.15	0.046	0.066	0.25	0.070	0.034	0.053	ND	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	82	(3.2)	1.0	0.075	(1.1)	ND	0.22	0.074	0.12	0.37	0.11	0.035	0.087	ND	ND	ND
ソーセージ	燻製前	100	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	Tr	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND
	サクラ 1st	93	(8.7)	4.0	ND	(3.8)	ND	0.87	0.33	0.67	1.6	0.46	0.17	0.35	ND	0.037	0.052
	サクラ 2nd	91	(7.4)	2.8	ND	(2.5)	ND	0.55	0.21	0.44	1.1	0.30	0.11	0.23	ND	Tr	0.031
	ヒッコリー 1st	93	(2.1)	0.53	ND	(0.68)	ND	0.14	0.034	0.081	0.21	0.066	0.040	0.050	ND	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	92	(2.8)	0.83	ND	(1.1)	ND	0.20	0.066	0.13	0.29	0.090	0.065	0.072	ND	ND	ND

1)PAHsの検出下限値及び定量下限値は表4に示した。2) BCL、CHR、及びDHPについては参考値とし( )を付した。3) 検出下限値未満、4) 検出下限値以上かつ定量下限値未満

表 7 温燻試料の重量変化と PAHs 濃度

食品	相対重量 (調理前を100)	PAHs (µg/kg) <sup>1)</sup>															
		BCL <sup>2)</sup>	BAA	CPP	CHR <sup>2)</sup>	5MC	BBF	BKF	BJF	BAP	ICP	DHA	BGP	DLP	DEP	DIP	DHP <sup>2)</sup>
塩サケ1	燻製前	100	ND <sup>3)</sup>	ND	ND	0.051	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	サクラ 1st	82	1.2	0.16	0.046	0.27	ND	0.036	Tr <sup>4)</sup>	Tr	0.055	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND
	サクラ 2nd	80	1.7	0.25	0.062	0.41	ND	0.057	Tr	0.040	0.078	Tr	Tr	0.037	ND	ND	ND
	ヒッコリー 1st	84	0.89	0.18	0.049	0.38	ND	0.065	Tr	0.040	0.084	0.033	ND	0.042	ND	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	80	1.5	0.31	0.080	0.50	ND	0.090	0.028	0.062	0.16	0.062	Tr	0.061	ND	ND	ND
塩サケ2	燻製前	100	ND	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	サクラ 1st	85	0.49	0.079	Tr	0.19	ND	Tr	ND	ND	0.038	ND	ND	0.014	ND	ND	ND
	サクラ 2nd	83	0.82	0.12	0.034	0.26	ND	0.036	ND	Tr	0.054	ND	ND	0.019	ND	ND	ND
	ヒッコリー 1st	78	1.2	0.21	0.057	0.48	ND	0.059	Tr	Tr	0.072	ND	ND	0.029	ND	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	78	1.3	0.19	0.069	0.49	ND	0.060	Tr	Tr	0.086	ND	ND	0.036	ND	ND	ND
塩サバ	燻製前	100	ND	ND	ND	0.058	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	サクラ 1st	87	0.47	0.10	Tr	0.23	ND	Tr	ND	Tr	0.049	ND	ND	0.017	ND	ND	ND
	サクラ 2nd	87	0.70	0.12	0.037	0.27	ND	0.034	ND	Tr	0.052	ND	ND	0.019	ND	ND	ND
	ヒッコリー 1st	76	2.6	0.53	0.13	0.94	ND	0.13	0.028	0.063	0.20	ND	ND	0.065	ND	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	78	3.0	0.47	0.14	1.0	ND	0.13	0.027	0.063	0.20	ND	ND	0.076	ND	ND	ND
ソーセージ	燻製前	100	Tr	Tr	Tr	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	サクラ 1st	88	1.5	0.28	0.040	0.37	ND	0.057	Tr	0.039	0.083	Tr	ND	0.033	ND	ND	ND
	サクラ 2nd	88	1.4	0.22	0.058	0.38	ND	0.060	Tr	0.039	0.085	0.034	ND	0.039	Tr	ND	ND
	ヒッコリー 1st	89	(1.1)	0.21	0.091	0.37	ND	0.072	Tr	0.050	0.10	0.043	ND	0.060	Tr	ND	ND
	ヒッコリー 2nd	88	(1.2)	0.22	0.063	0.38	ND	0.056	Tr	0.037	0.074	Tr	ND	0.036	Tr	ND	ND
チーズ	燻製前	100	Tr	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Tr	ND	ND	ND	ND
	サクラ 1st	91	(1.6)	0.26	0.042	0.39	ND	0.054	Tr	0.035	0.10	0.032	ND	0.035	ND	ND	ND
	サクラ 2nd	92	1.4	0.22	0.036	0.34	ND	0.044	Tr	0.030	0.078	Tr	ND	Tr	ND	ND	ND
	ヒッコリー 1st	90	(2.6)	0.62	0.069	1.3	ND	0.23	0.034	0.072	0.14	0.060	Tr	0.12	ND	0.020	ND
	ヒッコリー 2nd	90	(2.8)	0.88	0.12	1.7	ND	0.28	0.054	0.10	0.20	0.073	Tr	0.14	ND	0.018	ND

1)PAHsの検出下限値及び定量下限値は表4に示した。2) BCL、CHR、及びDHPについては参考値とし( )を付した。3) 検出下限値未満、4) 検出下限値以上かつ定量下限値未満

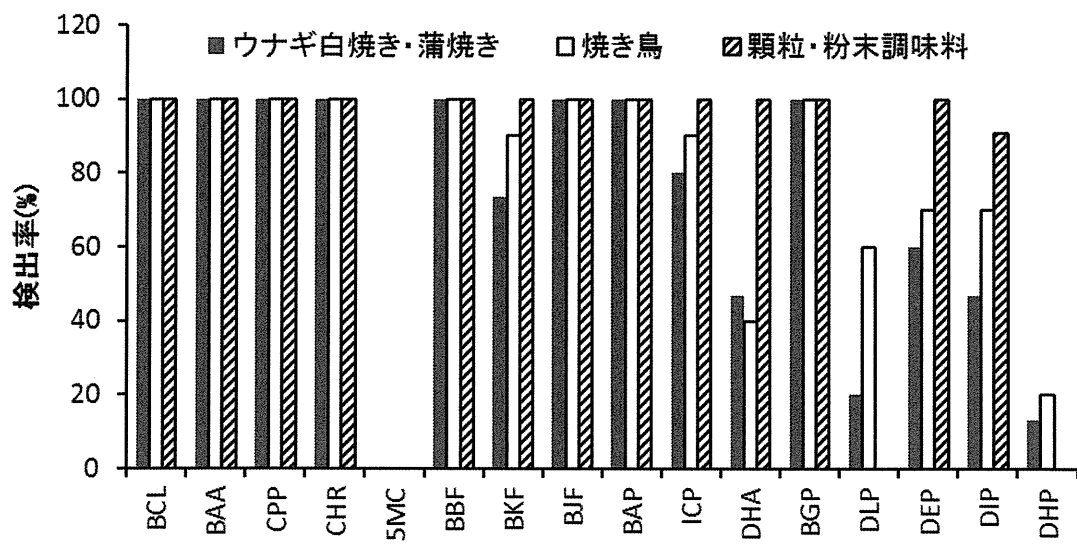


図1 実態調査における PAHs16種の検出率

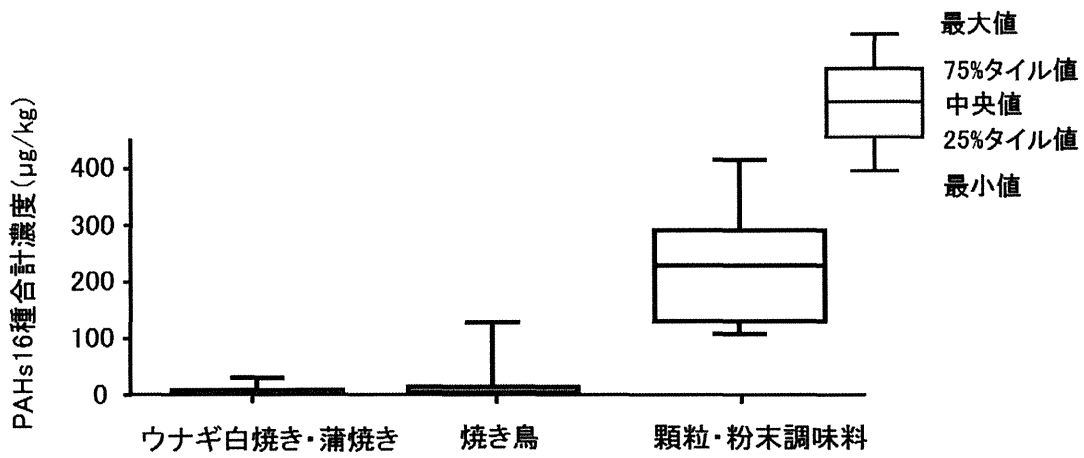


図2 食品中のPAHs16種合計濃度<sup>1)</sup>

1) 定量下限値未満の値はゼロとして計算した。



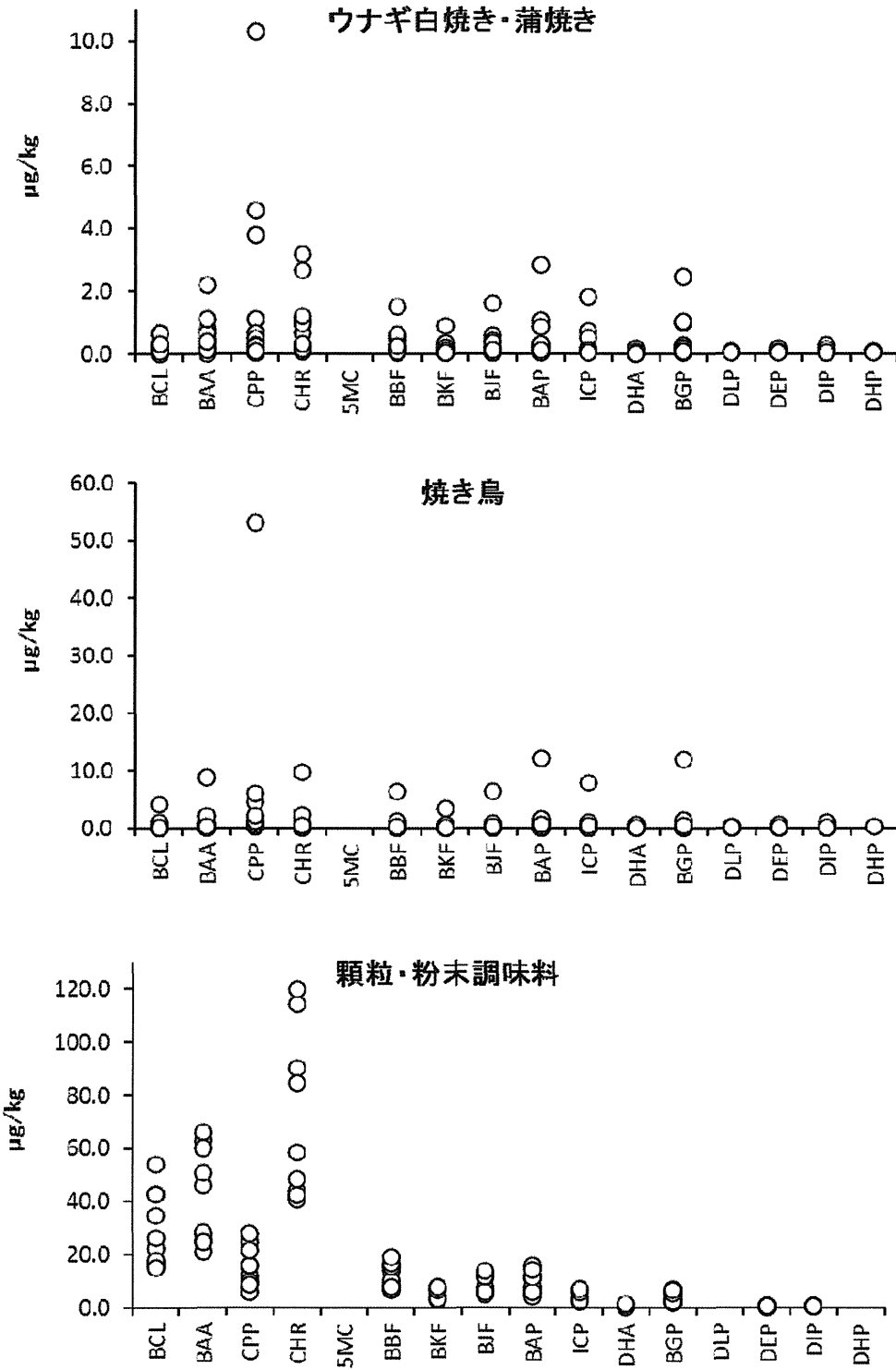


図3 食品中の PAHs16 種濃度

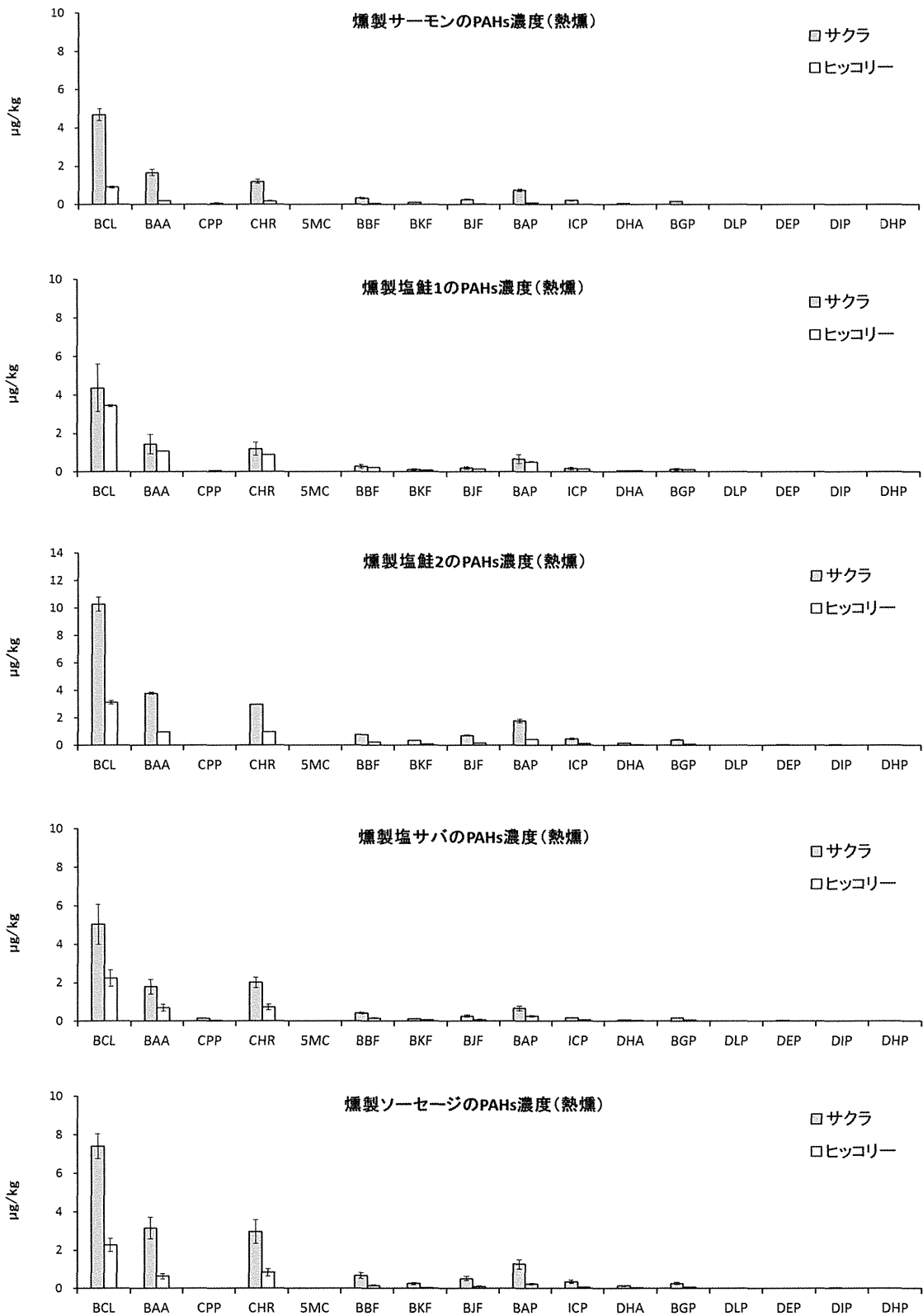


図4 熱燻により食品が含有した PAHs 濃度<sup>1)</sup>

1) グラフは2施行の平均値、最小値、最大値を示す。PAHs濃度は燻製前の重量濃度に換算し、燻製前に含まれていたPAHsは減算した。

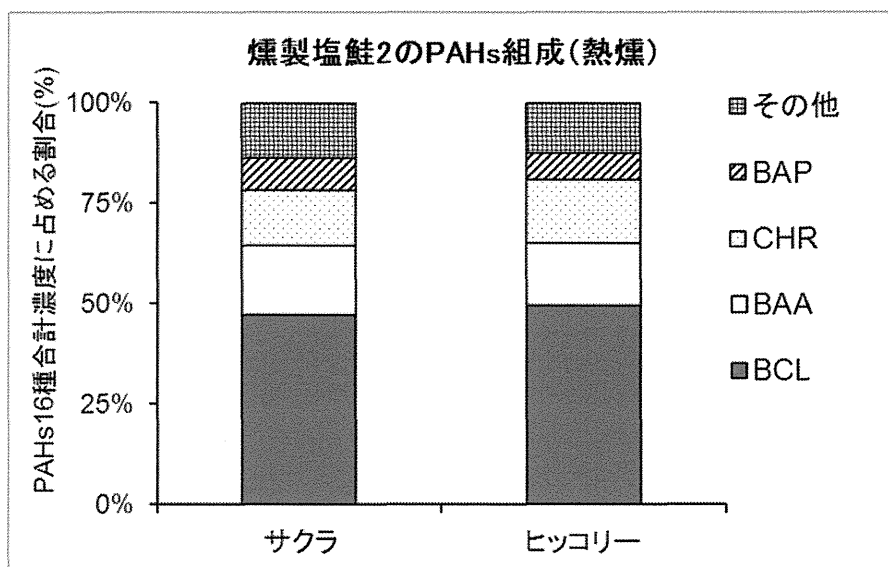
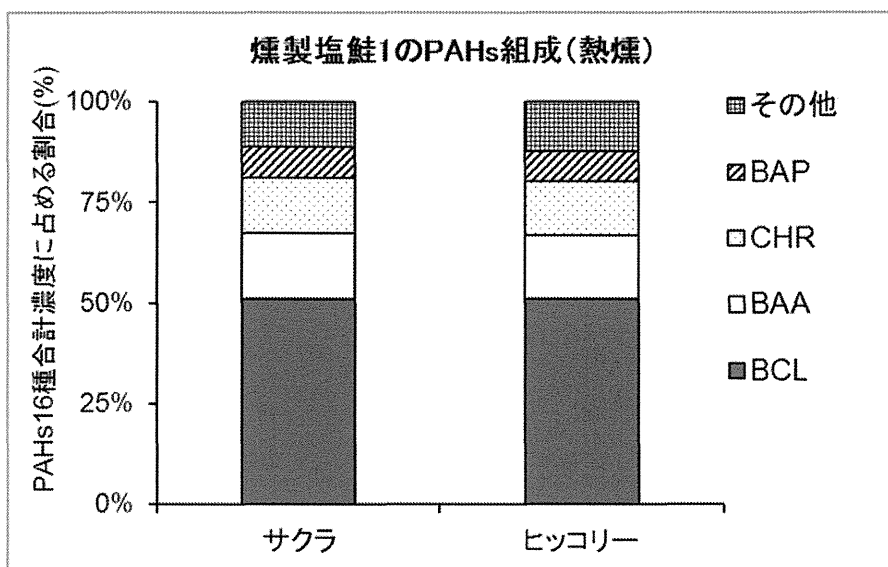
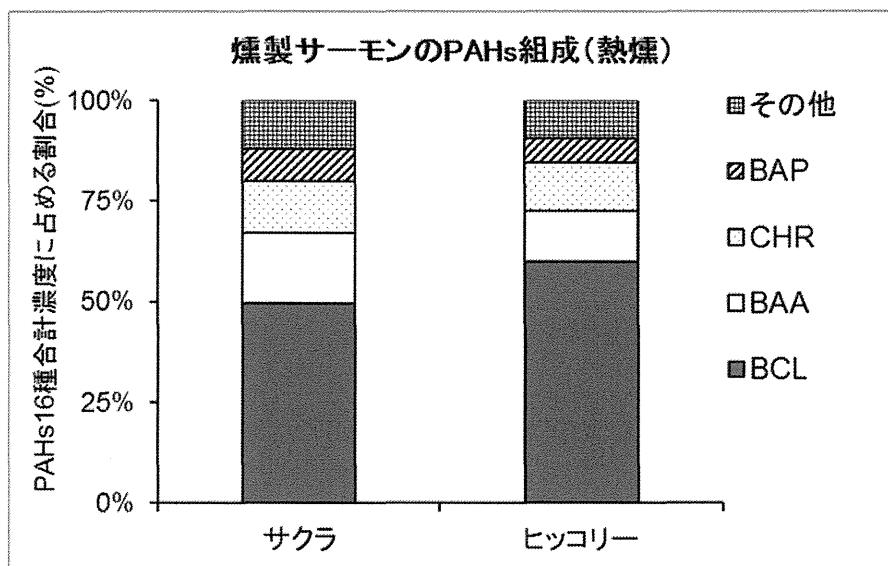


図 5 熱燻により食品が含有した PAHs の組成

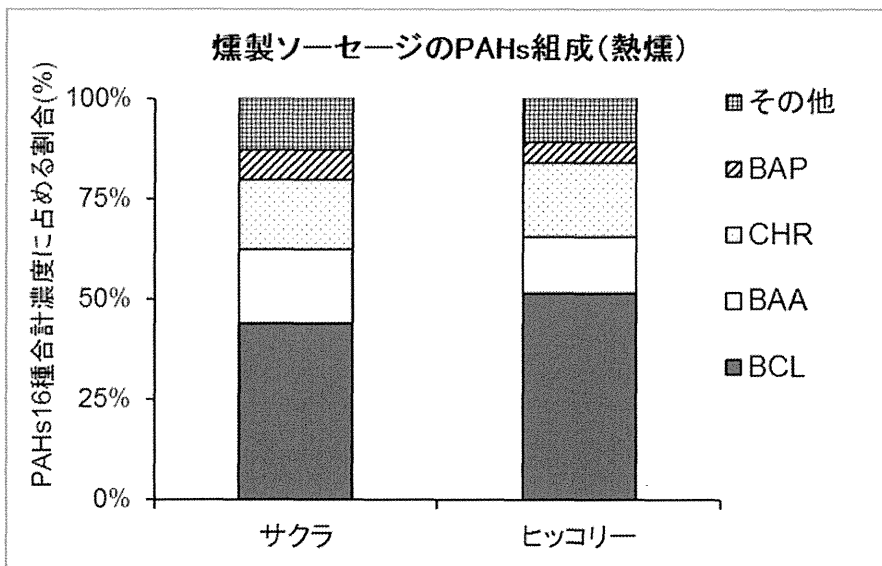
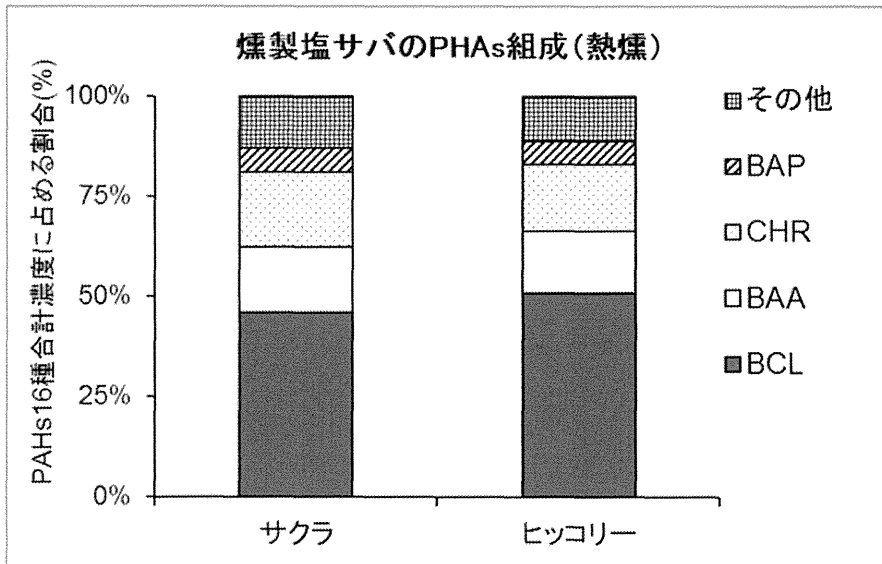


図5 熱燻により食品が含有したPAHsの組成(つづき)

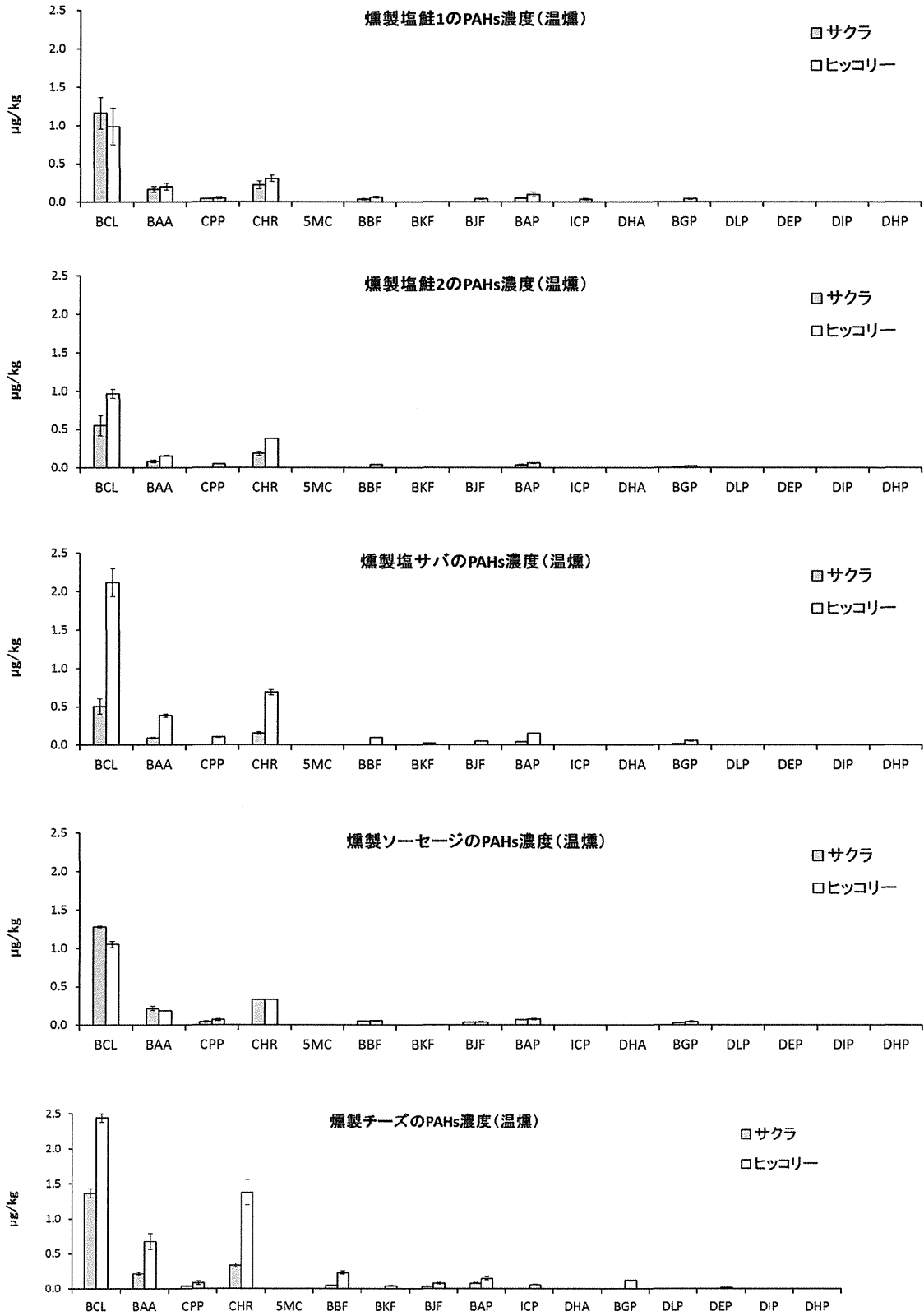


図6 温燻により食品が含有した PAHs 濃度<sup>1)</sup>

1) グラフは2施行の平均値、最小値、最大値を示す。PAHs濃度は燻製前の重量濃度に換算し、燻製前に含まれていたPAHsは減算した。

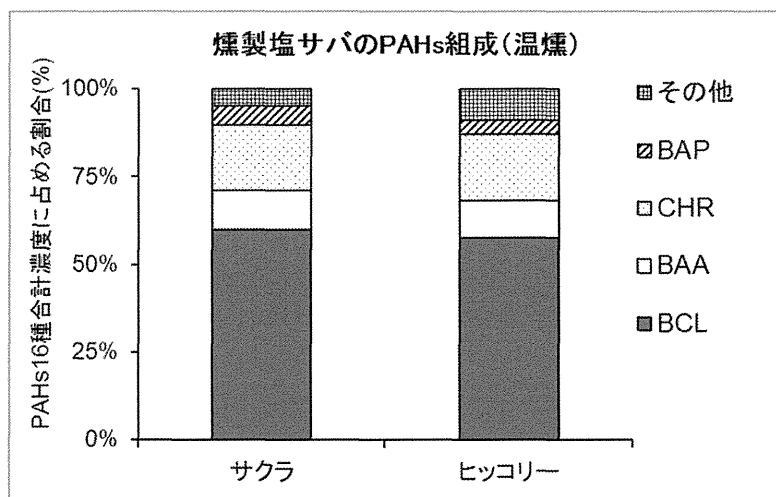
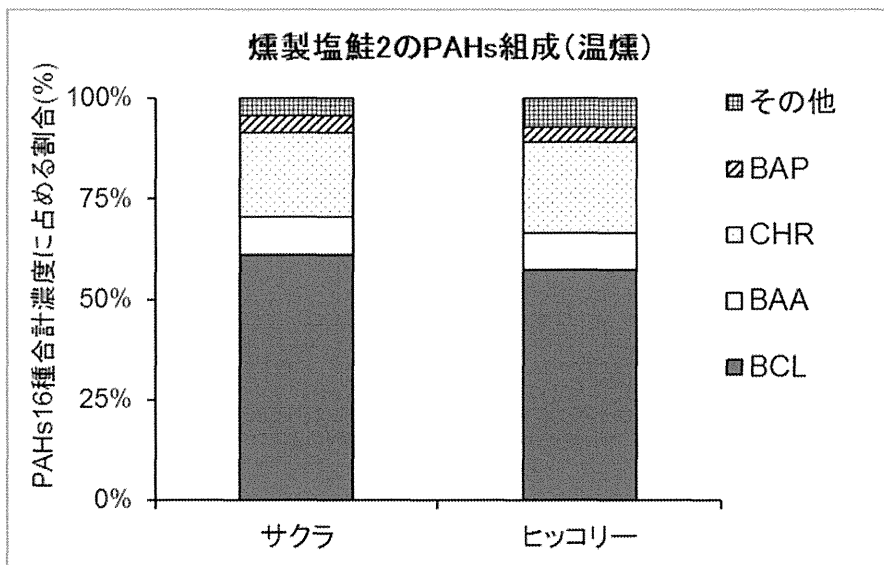
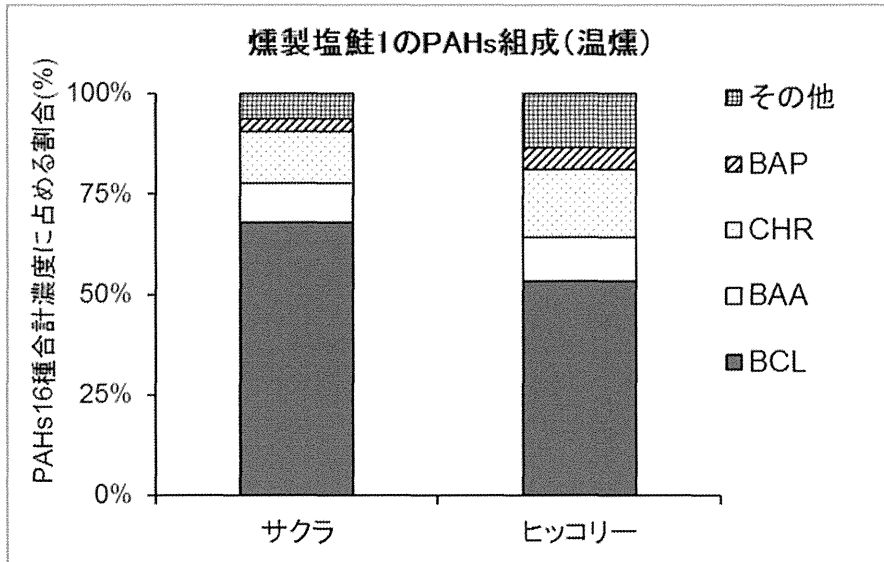


図7 温燻により食品が含有した PAHs の組成

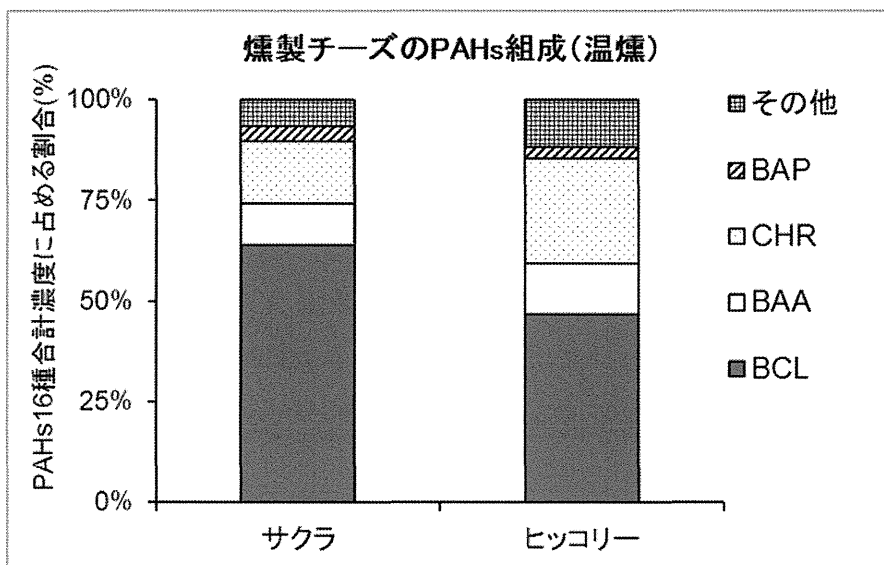
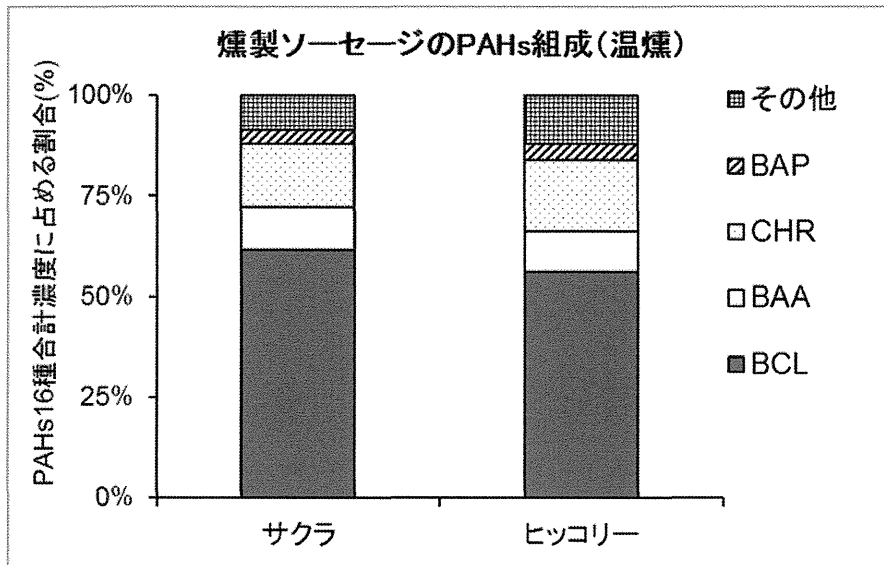


図7 温燻により食品が含有した PAHs の組成(つづき)

各種有害物質の適時及び継続的な摂取量推定研究・研究報告書  
有害物質濃度実態調査の部-水酸化 PCBs 濃度の実態調査-

研究要旨

PCB 代謝物の一つである水酸化 PCBs(以下、OH-PCBs)による食品汚染実態を把握することを目的として、福岡県内で購入した魚介類試料について、OH-PCBs と PCB の分析を行った。

OH-PCBs 分析では、抽出にはホモジナイザーを用い、測定には高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計(HRGC/HRMS)を用いた。その結果、分析した魚介類 16 試料のすべてから OH-PCBs 異性体が検出され、それら OH-PCBs 異性体濃度の和( $\Sigma$ OH-PCBs)の範囲は、湿重量当たり (ww)0.020 ng/g $\sim$ 0.56 ng/g(平均 0.14 ng/g)であった。各試料の OH-PCBs 濃度の同族体比には、魚種による特徴や魚種間での違いはみられず、PCB 濃度に見られるような脂肪含量との正の相関も確認されなかった。

PCBs 分析では、抽出には高速溶媒抽出法(ASE)を用い、測定には HRGC/HRMS を用いた。その結果、分析した魚介類 16 試料のすべてから PCB 異性体が検出され、それら異性体濃度の和( $\Sigma$ PCBs)の範囲は 0.20 ng/g ww $\sim$ 50 ng/g ww(平均 9.2 ng/g ww)であった。各試料の PCBs 濃度の同族体比は、一つの試料を除くと、五塩素化 PCB と六塩素化 PCB とで高かった。

魚介類中の  $\Sigma$ OH-PCBs/ $\Sigma$ PCBs は 0.14 % $\sim$ 22 % (平均 0.046 %)であり、OH-PCBs 濃度が PCBs 濃度に占める割合は比較的小さかった。

研究協力者

福岡県保健環境研究所

安武大輔、堀 就英、高橋浩司

甲状腺ホルモン輸送タンパク質と高い親和性を有し、甲状腺ホルモン量の低下をもたらすとされ、その毒性が懸念されている<sup>6)</sup>。

現在までに食品中の PCB 代謝物の分析法は確立されておらず、当該物質による食品の汚染頻度や濃度の実態は明らかでない。食品中の PCB 代謝物の濃度実態を明らかにすることは、ヒトによる PCB 代謝物の摂取の可能性を考察し、さらには摂取された後の体内における代謝を理解する上で非常に重要である。

A 研究目的

生物試料や水底質等の媒体から、種々の PCB 代謝物を検出した事例が報告されている<sup>1)-4)</sup>。PCB 代謝物は、環境中に残留する PCB が生物により代謝されることで生成し、一部の PCB 代謝物は母化合物の PCB よりも強い毒性を有することが明らかにされている<sup>5)</sup>。OH-PCBs は代表的な PCB 代謝物であり、ヒトの血液中に存在する甲

本研究では PCB 代謝物である OH-PCBs について、汚染の蓋然性が高い魚介類試料



を対象に濃度の実態を調査するとともに、同時に調査した PCBs 濃度との比較により残留性の違いについて考察した。

## B 研究方法

### 1 試料・試薬等

#### 1.1 試料

平成 25 年度に福岡県内の食料品店で生鮮魚介類 16 点(主に九州地区を産地とする)を購入し(表 1)、可食部を採取し、細切・均一化したものを試料とした。

#### 1.2 標準物質

38 種類の OH-PCBs 標準液はすべて Accu Standard 製を用い、ノナンで 100 ng/mL に希釈して用いた。OH-PCBs 測定用クリーンアップスパイクは Wellington Laboratories 製の 6 種混合標準液(MHPCB-MXA)と Accu Standard 製の各化合物の標準液をアセトニトリルで 100 ng/mL に調製して使用した。

68 種類の PCBs 標準液と 20 種類の  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCBs 標準液は Wellington Laboratories 製を用いた。HRGC/HRMS 測定用標準液はノナンで 1 ng/mL、PCB 測定用クリーンアップスパイク標準液はノナンで 100 ng/mL に希釈して用いた。OH-PCBs 及び PCBs 測定におけるシリンジスパイクは Wellington Laboratories 製の  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-pentachlorobiphenyl( $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB111)をノナンで 50 ng/mL に希釈して用いた。上記した各種標準液に含まれる異性体を表 2 示す。

#### 1.3 試薬及び器材

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、ノナン、エタノール、ジエチルエーテル、蒸留水(ヘキサン洗浄品)、無水硫酸ナトリウム及び塩化ナトリウムは関東化学製のダイオキシン類分析用又は残留農薬・PCB 試験用を用いた。硫酸は和光純薬工業製の有害金属測定用、水酸化カリウムは和光純薬工業製の特級試薬、硫酸ジメチルは関東化学製の鹿一級を使用した。シリカゲル(Wakogel DX)22%硫酸シリカゲル、44% 硫酸シリカゲル、10% 硝酸銀シリカゲルは和光純薬工業製ダイオキシン類分析用を用いた。珪藻土は International Sorbent Technology 製の BULK ISOLUTE SORBENT HM-N を用いた。フロリジルカートリッジカラムは Waters 製の Sep-pak Vac RC (500 mg)及び Sep-pak Florisil plus cartridge(910 mg)を使用した。

## 2 機器及び使用条件

### 2.1 高分解能ガスクロマトグラフ・質量分析計(HRGC/HRMS)

HRGC/HRMS の GC は Agilent 製 6890N を MS は Waters 製 AutoSpec Premier を使用した。OH-PCBs 及び PCBs の測定条件は表 3 のとおりとした。

### 2.2 ホモジナイザー

魚介類からの OH-PCBs の抽出では、Kinematic 製ポリトロンホモジナイザーを使用した。抽出条件は下記の通りとした。回転速度：10,000 rpm、抽出時間：10 分、

抽出回数：2 回、抽出溶媒：アセトニトリル

### 2.3 高速溶媒抽出装置

魚介類からの PCBs の抽出では、DIONEX 製の高速溶媒抽出(ASE)を使用した。抽出条件は表 4 のとおりとした。

## 3 実験操作

### 3.1 魚介類中の OH-PCBs の分析操作

魚介類中の OH-PCBs の分析は、先山らの方法に準じ、図 1 に示す操作フローに従って実施した<sup>2)</sup>。

試料約 10 g を 50 mL の遠沈管に秤取し、クリーンアップスパイクを各 500 pg を添加した。これに抽出溶媒としてアセトニトリル 30 mL を加え、ホモジナイザーにより攪拌抽出した。遠心分離(3,000 rpm、10 分)により固液を分離し、液層(アセトニトリル層)を 100 mL 分液ロートに移し、再度攪拌抽出を行った。2 回の攪拌抽出で得られたアセトニトリルを混合し、その混合液にアセトニトリル飽和ヘキサン 20 mL を加え、振とう抽出により 2 回洗浄した。洗浄したアセトニトリル層を 300 mL 分液ロートに移し、10% 塩化ナトリウム水溶液 250 mL とヘキサン 50 mL を加え、振とう抽出(3,000 rpm、5 分)により有機層(ヘキサン層)に OH-PCBs を抽出した。再度、同様に抽出を行い、ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムを用いてヘキサン層を脱水した。ヘキサン溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、10 mL スピッツ管に移し、約

1 mL まで窒素気流下で濃縮した。フロリジル精製では、あらかじめ 0.5% ジエチルエーテル/ヘキサン 10 mL でコンディショニングしたフロリジルカラムに上記の 1 mL ヘキサン層を負荷し、0.5% ジエチルエーテル/ヘキサン 6 mL で不純物を除去後、次いで、50% アセトン/メタノール 8 mL で溶出した画分を 10 mL スピッツ管に取り、溶出液を窒素ガス気流で穏やかに濃縮乾固した。OH-PCBs の誘導体化(メチル化)では、上記スピッツ管に硫酸ジメチル 0.5 mL を添加し、3 mol/L KOH/エタノール(10%含水)3.5 mL を発泡に注意しながら、少量ずつボルテックスで攪拌しながら添加し、70°C で 1 時間静置した。静置後、5% NaCl 水溶液 4 mL を加え、ヘキサン 2 mL で 2 回振とうし、誘導体化された OH-PCB(以下、OMe-PCBs)を抽出した。そのヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、窒素ガス気流で穏やかに 1 mL まで濃縮した。2 回目のフロリジル精製では、あらかじめ 5% ジエチルエーテル/ヘキサン 10 mL でコンディショニングしたフロリジルカラムに上記の 1 mL ヘキサン層を負荷し、5% ジエチルエーテル/ヘキサン 8 mL で OMe-PCBs を 10 mL スピッツ管に溶出した。得られた溶出液を窒素ガス気流で穏やかに濃縮し、濃縮液を測定バイアルに移し、シリンジスパイク(<sup>13</sup>C-PCB111 を 500 pg 相当)を添加した。ノナンで全量を約 50 μL としたものを最終検液とし、このうち 2 μL を HRGC/HRMS に注入し、OMe-PCBs として定量した。

### 3.2 魚介類中の PCBs の分析操作

図 2 に示す操作フローに従い、PCBs の分析を実施した。

均一化した魚介類試料の約 10 g を 250 mL 容テフロン製遠沈管に秤量し、珪藻土約 20 g を加えて混合した。混合物を ASE-350 用のステンレス製抽出セル(99 mL 容)に充填し、クリーンアップスパイク 500 pg を添加し、表 4 で示した条件で高速溶媒抽出を行った。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、濃縮乾固した。アルカリ分解では、濃縮残渣をエタノール 6 mL で溶解し、300 mL 容分液ロートに移し、1 mol/L 水酸化カリウム/エタノール 100 mL を加え、振とうした(3,000 rpm、5 分)。振とう後、10% 塩化ナトリウム水溶液 100 mL を加え、ヘキサン 50 mL で 2 回振とう抽出(3,000 rpm、10 分間)した。2 回の抽出液を混合し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮し、50 mL 容遠沈管に移し、ヘキサンで約 5 mL とした。

硫酸処理では、遠沈管に濃硫酸 10 mL を加え、振とうし、一夜放置した。放置後、遠心分離し、ヘキサン層を多層シリカゲルカラムで精製した。多層シリカゲルカラム精製では、内径 1.5 cm のガラスカラムを石英ウールで密栓した後、無水硫酸ナトリウム 2 g、シリカゲル 0.3 g、2% 水酸化カリウム-シリカゲル 1 g、シリカゲル 0.3 g、44% 硫酸シリカゲル 1.5 g、22% 硫酸シリカゲル 2 g、シリカゲル 0.3 g、10% 硝酸銀シリカゲル 1 g、無水硫酸ナトリウム 2 g の順に

乾式充填し、ヘキサン 100 mL で洗浄して用いた。濃硫酸処理したヘキサンを多層シリカゲルカラムに負荷し、ヘキサン 100 mL を 200 mL 容ナス型フラスコに溶出した。溶出液をロータリーエバポレーターと窒素ガス気流で濃縮し、測定バイアルに移し、シリンジスパイク(<sup>13</sup>C-PCB111 を 500 pg 相当)を添加した。ノナンで全量を約 50 μL としたものを最終検液とし、このうち 1 μL を HRGC/HRMS に注入して測定した。

## C 研究結果及び考察

### 1 市販魚介類試料中の OH-PCBs 濃度

魚介類中 OH-PCBs 濃度は、表 2 に示す native 体と label 体の異性体を分析対象とした。また、同位体イオンとの強度比が一致するピークを未知の OH-PCBs として定量した。魚介類 16 試料の OH-PCBs の異性体別分析結果を表 5 に示す。4'-OH-CB 107、4-OH-CB 146、3'-OH-CB 138、4-OH-CB 187 及び 4'-OH-CB 172 は、すべての試料で検出された。魚介類 16 試料における各異性体の平均濃度で評価した場合、定性可能な異性体のうち 4-OH-CB1(組成比：3.5%)、3'-OH-CB 65(組成比：2.5%)、6'-OH-CB 101(組成比：12%)、4'-OH-CB 101(組成比：3.0%)、4'-OH-CB 86/4'-OH-CB 112(組成比：2.4%)、4'-OH-CB 106(組成比：2.3%)、4'-OH-CB 165(組成比：2.1%)、4-OH-CB 172(組成比：15%)が主要な異性体であった。魚介類 16 試料では、水酸化一塩素化ビフェニル(以下、OH-MoCBs 濃度は 平均 0.016 ng/g ww (ND-0.12 ng/g ww)、水酸化二塩素

化ビフェニル (以下、OH-DiCBs)濃度は平均 0.070 ng/g ww(ND-0.30 ng/g ww)、水酸化三塩素化ビフェニル(以下、OH-TrCBs)濃度は平均 0.0026 ng/g ww(ND-0.0086 ng/g ww)、水酸化四塩素化ビフェニル(以下、OH-TeCBs)濃度は平均 0.010 ng/g ww(0.0019-0.026 ng/g ww)、水酸化五塩素化ビフェニル(以下、OH-PeCBs)濃度は平均 0.026 ng/g ww(0.0049-0.21 ng/g ww)、水酸化六塩素化ビフェニル(以下、OH-HxCBs)濃度は平均 0.0074 ng/g ww(0.0052-0.012 ng/g ww)、水酸化七塩素化ビフェニル(以下、OH-HpCBs)濃度は平均 0.0040 ng/g ww(0.0027-0.0087 ng/g ww)であった。ΣOH-PCBs濃度は平均で 0.14 ng/g wwであり、タラで最小 0.020 ng/g ww、マグロ大トロで最大 0.56 ng/g wwであった。堀内らは魚類の血液中の OH-PCBs濃度を報告しており、本結果と同様なΣOH-PCBsであった<sup>7)</sup>。

表 6 に示した同族体組成比をみると、OH-MoCBs と OH-DiCBs が主要同族体である試料と OH-PeCBs と OH-HxCBs が主要同族体である試料とに大きく分けられることがわかる。しかし今回得られた結果に限れば、必ずしも同種の魚種で主要同族体は一致してはならず、PCBs濃度のように脂肪含量等との関連性はなかった。どのような同族体を蓄積するかは、代謝能や保持能、餌等、様々な要因によっても変化する可能性があり、より多数のデータがなければ一概に結論付けることはできないと考えられた。

## 2 市販魚介類試料中の PCBs 濃度

魚介類 16 試料の PCB 同族体の分析結果を表 7 に示す。表 7 に示した PCB 同族体濃度は、一塩素化ビフェニル(以下、MoCBs)、二塩素化ビフェニル(以下、DiCBs)を除く 194 異性体の分析結果から算出した。また、総 PCBs 濃度は、194 異性体濃度の和とした。分析した魚介類 16 試料について、三塩素化ビフェニル(以下、TrCBs)濃度は平均 0.23 ng/g ww (0.029-0.94 ng/g ww)、四塩素化ビフェニル (以下、TeCBs)濃度は平均 1.0 ng/g ww(0.061-5.1 ng/g ww)、五塩素化ビフェニル(以下、PeCBs)濃度は平均 2.5 ng/g ww(0.064-15 ng/g ww)、六塩素化ビフェニル (以下、HxCBs)濃度は平均 3.6 ng/g ww(0.040-20 ng/g ww)、七塩素化ビフェニル (以下、HpCBs)濃度は平均 1.6 ng/g ww(0.0093-8.0 ng/g ww)、八塩素化ビフェニル(以下、OcCBs)濃度は平均 0.22 ng/g ww(0.0010-1.1 ng/g ww)、九塩素化ビフェニル(以下、NoCBs)濃度は平均 0.032 ng/g ww(ND-0.20 ng/g ww)、十塩素化ビフェニル (以下、DeCB)濃度は平均 0.022 ng/g ww(0.00037-0.12 ng/g ww)であった。総 PCBs 濃度の平均は 9.2 ng/g ww であった。また、16 試料中の最少濃度はタラの 0.20 ng/g ww、最大濃度はマグロ大トロの 50 ng/g ww であり、これまでの報告と同様に、脂肪含量が高いほど総 PCBs 濃度が高くなる傾向にあった<sup>8)</sup>。魚介類 16 試料における PCB の同族体組成比を表 8 に示す。また、氏家らが報告している PCB 工業製品中の PCB 同族体組成比を表 9 に示す<sup>9)</sup>。タラを