

合と同様に、9群と1群のCo-PCBs分析値は全てNDであったが、 $ND=LOD/2$ として計算するため、結果として9群及び1群からの寄与率が高くなった。

3. DXNs 摂取量

PCDD/PCDFs と Co-PCBs を合わせた DXNs の一日摂取量は、 $ND=0$ の場合、平均 32.23(範囲：11.42～83.68)pgTEQ/day であり、体重あたりの摂取量は平均 0.64(範囲：0.23～1.67)pgTEQ/kg bw/day であった。平均値は日本の TDI(4 pgTEQ/kg bw/day)の16%程度であり、最大値は TDI の42%程度に相当した。平成26年度は平均 0.69 (範囲：0.26～2.02)pgTEQ/kg bw/day であり、今年度の平均値はやや低い値であった。 $ND=LOD/2$ の場合の一日摂取量は、平均 83.66(範囲：63.05～134.20)pgTEQ/day であり、体重あたりの摂取量は平均 1.67(範囲：1.26～2.68)pgTEQ/kg bw/day であった。

DXNs 摂取量に対する寄与率が高い食品群は、 $ND=0$ の場合、10群(魚介類)88.2%、11群(肉・卵類)10.9%であり、これら2群で全体の99.1%を占めた。 $ND=LOD/2$ の場合は、高い順に10群34.8%、9群(酒類、嗜好飲料)17.6%、1群(米、米加工品)11.9%であり、PCDD/PCDFs 及び Co-PCBs の場合と同じく、1群及び9群の寄与率が $ND=0$

の場合と比較すると顕著に高くなった。前述したように9群と1群のダイオキシン類分析値は全てNDであったが、 $ND=LOD/2$ として計算すると、これらの食品群の食品摂取量が多いため、結果としてダイオキシン類摂取量が多くなる。このようなことから、 $ND=LOD/2$ により推定したダイオキシン類摂取量の信頼性は低く、摂取量が過大に推定されている可能性が高い。DXNs 摂取量に占める Co-PCBs の割合は、 $ND=0$ の場合、72%であった。平成25及び26年度における割合は68%及び70%であり、ほぼ7割で推移している。

本研究では、DXNs 摂取への寄与が大きい10群及び11群の試料を各機関で各3セット調製し、ダイオキシン類摂取量の最小値、中央値及び最大値を求めている。今年度は、同一機関であっても、推定されるダイオキシン類摂取量の最小値と最大値には1.4～3.7倍の開きがあった。平成26年度は同一機関における最小値と最大値の開きは1.2～7.6倍であり、今年度は最小値と最大値の開きが平成26年度と比べ小さかった。

4. DXNs 摂取量の経年推移

DXNs 摂取量の経年変化についてみると、平成10年度以降、摂取量の平均値は若干の増減はあるものの緩や

かな減少傾向を示している。平成 27 年度の DXNs 摂取量(平均)は 0.64 pgTEQ/kg bw/day であり、平成 10 年以降の調査結果の中で 2 番目に低い値であった。また、調査研究の開始時にあたる平成 10 年度の DXNs 摂取量は 1.75 pgTEQ/kg bw/day であり、これと比較すると最近数年間の DXNs 摂取量は 40%以下まで低下している。これらの DXNs 濃度の低下については、平成 11 年に制定された DXNs 対策特別措置法により、焼却施設等からの DXNs の排出が大幅に抑制された効果の影響が窺われた。また、10 群(魚介類)の食品摂取量は近年ゆるやかな減少傾向を示しており、魚介類摂取量の減少も部分的に DXNs 摂取量の減少に寄与していると考えられた。

5. 日本と諸外国における DXNs 摂取量の比較

日本と諸外国のダイオキシン類摂取量を比較するため、2004 年以降に報告されている主な諸外国における食事由来のダイオキシン類一日摂取量を調査した。日本の DXNs 摂取量については、古い TEF(1998)を使用し算

出した摂取量についても検討したが、1.2 倍ほど高値になった。

DXNs 摂取量の推定には、分析法の検出下限値、検出下限値の取り扱い、また使用した TEF の違い等が影響するため、各国のダイオキシン類摂取量を単純に比較することは難しい。これらの点に留意する必要があるが、日本の DXNs 摂取量は諸外国で報告されている DXNs 摂取量の範囲内であり、特に高いことはなかった。

E. 結論

全国 7 地区 8 機関で調製した TD 試料による DXNs の摂取量調査を実施した結果、平均一日摂取量は 0.64 pgTEQ/kg bw/day であった。DXNs 摂取量は行政施策の効果などもあり経年的な減少傾向が示唆されている。しかし、依然として TDI の 16%程度を占めており、この値は DDT 等の塩素系農薬や PCBs の摂取量がそれらの TDI に占める割合と比較すると非常に高い値である。今後もダイオキシン摂取量調査を継続し、DXNs 摂取量の動向を見守る必要があると考えられる。

1-6. 個別食品中の塩素化ダイオキシン類の実態調査

A. 研究目的

TD 試料による DXNs の摂取量推定調

査により、人が摂取する DXNs の約 99% が魚介類、肉・卵類に由来することが明らかになっている。そこで、これら摂取への寄与が大きい食品の DXNs 汚染実態を把握し、精密な摂取量推定に必要なデータの蓄積を目的に、個別食品中の DXNs 濃度の実態を調査してきた。本年度は食肉及び卵について DXNs 濃度の実態を調査した。また、ハイリスク集団と考えられる乳幼児が食する食品については DXNs 濃度を調査したデータが少ない。離乳食として市販のベビーフードが広く売られていることから、市販ベビーフード中の DXNs 濃度を調査することは、乳幼児の DXNs 摂取量の評価に有用である。我々は平成 13 年度及び平成 14 年度に市販の乳幼児用の飲料、菓子等を含む市販ベビーフードを対象とした DXNs 濃度の実態調査を実施して以来、市販ベビーフードについて調査を実施していない。そこで、本年度は人における DXNs の主要な摂取源と考えられている魚介類、肉・卵類を使用した乳幼児用の市販ベビーフードを対象に DXNs 類濃度の実態を調査した。

B. 研究方法

1. 試料

試料は東京都内及び神奈川県内のスーパーマーケット、あるいはインターネットを介して購入した。

2. 分析項目及び検出限界

WHO が毒性等価係数(TEF)を定めた下記の PCDDs 7 種、PCDFs 10 種及び Co-PCBs 12 種の計 29 種を分析対象とした。

3. 分析方法

ダイオキシン類の分析は、「食品中のダイオキシン類の測定方法暫定ガイドライン」(厚生労働省、平成 20 年 2 月)に従った。

4. 分析結果の表記

測定結果は湿重量あたりの毒性等量 (pg TEQ/g) で示した。ダイオキシン類の毒性等量の計算には、TEF(WHO 2005) を用いた。目標とした検出限界値未満の異性体濃度はゼロとして計算した。

C. D. 結果及び考察

1. 食肉及び卵中の DXNs 濃度の実態調査結果

食肉及び卵(7 種、36 試料)の DXNs 濃度を分析した。牛肉(5 試料)の DXNs 濃度は、0.00036~0.44 pg TEQ/g(中央値 0.21 pg TEQ/g)の範囲であった。豚肉(5 試料)の DXNs 濃度は、0.000035~0.0083 pg TEQ/g(中央値 0.00046 pg TEQ/g)の範囲であった。鶏肉(5 試料)の DXNs 濃度は、0~0.47 pg TEQ/g(中央値 0.0017 pg TEQ/g)の範囲であった。レバーを含む羊肉(5 試料)の DXNs 濃度

は、0.000050～0.13 pg TEQ/g(中央値 0.028 pg TEQ/g)の範囲であった。馬肉(5 試料)の DXNs 濃度は、0.011～0.072 pg TEQ/g(中央値 0.046 pg TEQ/g)の範囲であった。フォアグラ(5 試料)の DXNs 濃度は、0.0030～0.024 pg TEQ/g(中央値 0.016 pg TEQ/g)の範囲であった。鶏卵(6 試料)の DXNs 濃度は、0.0048～0.036 pg TEQ/g(中央値 0.017 pg TEQ/g)の範囲であった。

2. 市販ベビーフード中の DXNs 濃度の 実態調査結果

市販ベビーフード(42 試料)の DXNs 濃度は 0～0.0016 pg TEQ/g(中央値 0.000023 pg TEQ/g)の範囲であった。市販のベビーフード中の DXNs 濃度は、最大でも 0.002 pg TEQ/g 未満と非常に低い値であった。

各ベビーフード一食あたりの DXNs 摂取量は、0～0.13 pg TEQ/食(中央値 0.0016 pg TEQ/食)であった。厚生労働省の平成 22 年度乳幼児身体発育調査報

告

(<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/0000042861.html>)に示された市販ベビーフードの対象となる各月齢の体重(中央値)か

ら、各月齢の乳幼児1人あたりの TDI(pg TEQ/day)を求め、これを基に市販ベビーフード一食あたりから摂取する DXNs 量が TDI に占める割合を求めると、男児で 0～0.38%、女児で 0～0.41%であった。

最大の割合を示した市販ベビーフードを仮に一日三食食したとしても TDI に占める割合は約 1.2%と非常に低かった。

E. 結論

1. 食肉及び卵 (7 種、36 試料)の DXNs 濃度を調査した。食肉 6 種 30 試料の DXNs 濃度は 0～0.47 pg TEQ/g(中央値 0.012 pg TEQ/g)の範囲内であった。鶏卵 6 試料の DXNs 濃度は 0.0048～0.036 pg TEQ/g(中央値 0.017 pg TEQ/g)の範囲内であった。

2. 市販ベビーフード(42 試料)を調査した結果、0～0.0016 pg TEQ/g(中央値 0.000023 pg TEQ/g)の範囲であった。DXNs 摂取量が最も多くなるベビーフードを仮に一日三食食しても、TDI に占める割合は 1.2%程度であった。

1-7. 多環芳香族炭化水素類濃度の実態調査

A. 研究目的

多環芳香族炭化水素類(PAHs)は芳

香環を二つ以上持つ炭化水素化合物の総称であり、Benzo[a]pyrene(BAP)をはじめ、発ガン性の疑いがある物質が多く含まれている。PAHs は、食品の燻製や乾燥、加熱調理などの製造過程で生成されることが知られており、これらの加工処理をした食品からの PAHs 摂取が懸念されている。食品中には種々の PAHs が存在するが、欧州食品科学委員会(SCF)や FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議(JECFA)を中心に PAHs のリスク評価が行われ、モニタリングすべき 16 種の PAHs(以下、PAHs16 種と表記)が提案されている。日本では食品衛生法に基づく PAHs の基準値は設定されていないが、現在、EU、カナダ、中国及び韓国等で食品中の BAP に基準値が設定されている。さらに、EU では BAP と共に、Benzo[a]anthracene(BAA)、Chrysene(CHR)、Benzo[b]fluoranthene(BBF)を含めた PAHs 4 種の合計値について 2012 年 9 月より基準値が施行されている。

日本国内において食品中の PAHs に対して、何らかの行政施策を講じる必要があるか判断するため、PAHs 汚染が懸念される食品の PAHs 含有実態調査が望まれるが、報告は少ない。そのため、我々はこれまでも、厚生労働科学研究補助金による本研究において、PAHs 16 種を対象とする GC-

MS/MS 法を検討し、燻製や加熱調理した食品を対象に実態調査を実施してきた。昨年度は市販されている燻製調理器具により燻製食品を作製し、燻製調理が食品に含有される PAHs の濃度と組成に与える影響について調査した。

本年度は、1)食品中の PAHs 濃度の実態調査データの拡充のため加熱調理食品の追加調査、2)種々の加熱調理が食品中の PAHs 濃度に与える影響、3)陰膳試料を用いた PAHs 摂取量推定、の 3 つの課題に取り組んだ。

B. 研究方法

1. 試料

食品試料は東京都内及び神奈川県内の小売店並びに、インターネットを通じて購入した。種々の加熱調理の影響を検討するための食品(サケ、サンマ、牛肉パテ、ハンバーグ、ソーセージ、鶏モモ肉、鶏皮肉)については、食品を大量に一括購入することで、食品のサイズや成分に大きな違いが生じないように配慮した。また、陰膳試料としては、宅配の食事(朝食、昼食、夕食)を食事宅配業者から購入した。陰膳試料は夏期(7 下旬-8 月上旬)と冬期(11 下旬-12 月上旬)において各 10 日分の食事を購入した。

2. 加熱調理

食品の加熱調理は予備調理の結果や栄養士の助言を受けて、通常の食用に供する調理となるように諸条件を決定した。

2-1. ホットプレートによる加熱調理

ホットプレート(象印社製、EA-DU20-XJ)の温度調節メモリを約 250 度に設定し、牛肉(切り身)は片面につき 1 分~1 分 45 秒ずつ、豚肉(切り身)は片面につき 1 分 30 秒~4 分ずつ焼いた。カキ及びホタテは殻を付けたまま、ホットプレート付属の蓋をかぶせて、カキは 15~30 分、ホタテは 5~10 分焼いた。また、エビ(腹節部)、イカ(胴体部)は、ホットプレートの温度調節メモリを約 200 度に設定し、片面につき 3~5 分ずつ焼いた。

2-2. フライパンによる加熱調理

フライパン(KIPROSTAR 社製、アルミテフロンフライパン 35 cm)をガスコンロで加熱し、サケ(1 切れ)及びサンマ(1 尾)は、中火でひっくり返しながらか片面につき約 3~4 分ずつ焼いた。牛肉パテ(1 枚)及びハンバーグ(1 個)は、中火でひっくり返しながらか片面につき 2 分 30 秒~3 分 30 秒ずつ焼いた。ソーセージ(2 本)は中火で転がしながら約 5 分焼いた。鶏モモ肉(串打ち 3 本分)及び鶏皮肉(串打ち 3 本分)は、串から外した状態で、中火から強火で混ぜながら約 6 分焼いた。

2-3. フィッシュロースターによる加熱調理

各食品に対するフィッシュロースター(National 社製、NF-RT700)の温度調節と調理時間は付属の取扱説明書を参考にした。サケ(1 切れ)は焼き加減を中に設定し約 15 分焼いた。サンマ(1 尾)は焼き加減を強に設定し約 17 分焼いた。牛肉パテ(1 枚)とハンバーグ(1 個)については温度調節メモリを強に設定し約 12 分焼いた。ソーセージ(2 本)は、温度調節メモリを中に設定し約 11 分焼いた。また、鶏モモ肉(串打ち 3 本)及び鶏皮肉(串打ち 3 本)は、温度調節メモリを中に設定し 15 分~17 分(10 分で一度裏返し)焼いた。

2-4. ガスグリルによる加熱調理

2 種のガスグリルを調理に使用した。ガスグリル A として、カセットガスを使用した炉ばた大将(岩谷産業、CB-RBT-A)を使用した。サケ(1 切れ)及びサンマ(1 尾)は中火で適宜ひっくり返しながらか片面につき約 6 分ずつ焼いた。牛肉パテ(1 枚)は中火で片面につき約 6 分ずつ焼いた。ハンバーグ(1 個)は、中火でひっくり返しながらか片面につき 7 分 30 秒ずつ焼いた。ソーセージ(2 本)は中火で転がしながら 5 分焼いた。鶏モモ肉(串打ち 3 本)は、中火でひっくり返しながらか片面につき 10 分焼いた。鶏皮肉(串打ち 3 本)は、中

火でひっくり返ししながら片面につき7分30秒ずつ焼いた。

また、魚の加熱調理方法として、一般家庭ではガスコンロに備わっている魚焼きグリルが使用されることがある。そこで、ガスグリルBとして、ガスコンロに備わっている両面焼きグリル(Harman社製、DW32K3JTL)についても検討した。火力調節メモリを中火に設定しサケ(1切れ)は約10分、サンマ(1尾)は約13分焼いた。

2-5. 炭火焼きによる加熱調理

ガスコンロにより着火させた炭(なら切り炭、約500g)をBBQコンロ(尾上製作所、MI-2938)に入れた。炭から3~4cm上に金網を置き、食品を焼いた。サケ(1切れ)は片面につき約6分ずつ焼いた。サンマ(1尾)はひっくり返ししながら、片面約9分ずつ焼いた。牛肉パテ(1枚)は片面につき6分ずつ焼いた。ハンバーグ(1個)は、ひっくり返ししながら片面につき約6分ずつ焼いた。ソーセージ(2本)は転がしながら約10分焼いた。鶏モモ肉(串打ち3本分)は、串から外した状態で、混ぜながら約14分焼いた。鶏皮肉(串打ち3本分)は、串から外した状態で、混ぜながら約14分焼いた。

3. PAHs分析

PAHs分析は、平成25年度の報告書

に従った。ただし、陰膳試料などでは夾雑物(脂質など)を多く含むと考えられたため、これらの夾雑物を効率的に分解可能なアルカリ分解・振とう抽出法を選択した。均質化した試料20.0gを量りとった後、サロゲート溶液(重水素標識PAHs9種)を加え、室温で30分放置した。1mol/L水酸化カリウム含有エタノール溶液100mLを加え、約15時間室温で攪拌した。アルカリ分解後、ポリトロンによりホモジナイズ(15,000rpm、約3分)した後、アルカリ分解液を分液ロートに移し、30分間振とう後、エタノール-ヘキサン(1:1)20mL、ヘキサン50mL及び水50mLを加え、10分間振とうし、ヘキサン層を分取した。水層にさらにヘキサン50mLを加え、同様の操作を行った後、ヘキサン層を合わせた。ヘキサン層に水50mLを加えて軽く振とう後、水層を除去した。再度、ヘキサン層に水25mLを加え軽く振とう後、水層を除去した。適量の無水硫酸ナトリウムで脱水ろ過し、40℃以下で溶媒を留去した後、残留物の重量を測定し、これを粗脂肪重量とした。以降の操作は、他の試料と同様に平成25年度の報告書に従った。

C. D. 結果及び考察

1. 食品中のPAHs濃度の実態調査

本年度は加熱調理した食品につい

て、PAHs 濃度データの拡充を目的として、6 種 64 試料の追加調査を実施した。なお、焼いた貝、エビ、イカ、牛肉及び、豚肉については、加熱調理済みの市販品の入手が困難であったことから、生鮮試料を購入しホットプレートを用いて加熱調理した後、分析に供した。また、PAHs 分析において、平成 25 年度の報告書に記述したように、本分析法の選択性が十分でないと考えられる Benzo[c]fluorene(BCL)と CHR 及び、性能評価時に複数の食品種において真度が目標値の範囲外となった Dibenzo[a,h]pyrene(DHP)については参考値とした。測定値が LOD 未満の値は ND、LOD 以上であったが LOQ 未満の値は Trace(Tr)と表記した。

加熱調理した魚介類では、分子量の小さい PAHs(分子量が 230 以下である BCL、BAA、Cyclopenta[c,d]pyrene(CPP)、CHR)を中心に LOQ 以上となる割合が高くなった。焼いた貝では上記の PAHs 以外にも LOQ 以上となった PAHs が多かった。一方、焼いた牛肉及び豚肉では、殆ど全ての PAHs が LOQ 未満であった。

LOQ 以上となった PAHs の中には CHR が高い濃度範囲に分布していた。しかし、本分析法では CHR と分析対象以外の PAHs であるトリフェニレンの分離が不可能であり、試料にトリフ

ェニレンが含まれていると CHR の分析値に加算されることに留意する必要がある。今回調査した食品種の中では、焼いた貝の PAHs 濃度が高かった。二枚貝は環境水中の PAHs、PCBs 等の化学物質を蓄積・濃縮する性質があり、例えばカキは水環境浄化への利用も検討されている。従って、焼いた貝については加熱調理前の PAHs 濃度が比較的高かった可能性が高いと考えられる。

今年度と平成 25 及び 26 年度に報告した食品中の PAHs 濃度の実態調査結果を食品種ごとにまとめ解析した。昨年度に調査した加熱調理した食品(焼いたウナギ、焼き鶏(モモ肉))と比較すると、本年度に調査した食品は、焼いた貝を除き LOQ 以上となった PAHs の割合は著しく低く、それらの濃度も低かった。本年度の調査試料は、フィッシュロースター等により調理された市販食品や、家庭で良く行われる加熱調理法の一つとして考えられたホットプレートにより調理した食品を対象としたが、昨年度はガスコンロや炭火コンロで加熱調理済みの市販試料を対象とした。食品中の PAHs 濃度は加熱調理の方法により大きな影響を受けると考えられるため、これらの調理方法が PAHs 濃度に影響しているものと考えられる。

これまでの実態調査結果を俯瞰す

ると、とりわけ鰹削り節、鰹節を原料に含むダシパックや顆粒・粉末調味料に PAHs が高濃度に含まれていることが分かった。鰹節では焙乾工程において繰り返し燻されるため、PAHs 濃度が比較的高い濃度になると考えられる。また、なまり節や燻製魚でも比較的高い濃度の PAHs を含んでいた。また、加熱調理食品では、同じ種類の食品でも加熱調理方法により PAHs 濃度が大きく影響を受けることが推察された。この様に食品中の PAHs 濃度は食品の加工や調理によって大きく影響を受けるため、実態調査結果の濃度データを用いた確率論的手法による摂取量推定を実施するためには、PAHs 濃度分布が異なる食品区分ごとに対応した食品摂取量データが必要になる。しかし、今回は燻製食品や加熱調理方法の種類に応じた詳細な食品摂取量データの入手ができなかったため、確率論的手法による摂取量推定は実施しなかった。現実的な PAHs 摂取量を推定するためには、実際の食事内容と調理方法を反映している陰膳方式の摂取量調査が適していると考えられた。

2. 種々の加熱調理が食品中の PAHs 濃度に与える影響

食品中に含まれる PAHs は、食品の加熱調理方法により大きく影響を受

けることが知られている。また、本研究の加熱調理食品の実態調査の結果からも、加熱調理方法が食品の PAHs 濃度に大きく影響を与えていることが推察された。そこで、種々の加熱調理方法が食品中の PAHs 濃度に与える影響を詳細に調査した。加熱調理方法として、フライパン、フィッシュロースター、ガスグリル、炭火焼きを選択した。それぞれの器具で加熱調理すると考えられる食品を選択し、各組み合わせについて 2 試行で加熱調理を実施した。

フライパン、フィッシュロースター及び、ガスグリル B については、いずれの食品でも PAHs 濃度は LOQ 未満か低濃度であった。一方で、ガスグリル A と炭火焼きについては加熱調理した食品の種類によって PAHs 濃度に大きな違いが認められた。これらの加熱調理ではサンマ、鶏肉モモ肉及び、鶏皮肉では、他の加熱調理よりも大きく PAHs 濃度が上昇し、特にサンマと鶏皮肉でその傾向が顕著であった。ガスグリル A と炭火焼きでは、サンマと鶏皮肉及び一部の鶏モモ肉の加熱調理中に食品から落ちた脂質が熱源に触れた結果、炎が発生し食品と接触する現象が認められた。直火で調理した場合に、炎が食品と接触すると著しく高温になり PAHs が多量に生成すると考えられている。加熱調理食品中の

PAHs 濃度を低く抑える観点からは、炎が発生し食品と接しないように調理することが有効と考えられる。

PAHs 濃度が比較的高かったサンマ、鶏モモ肉及び、鶏皮肉の PAHs 組成(2 試行の平均値)について検討した。ガスグリル A では、いずれの食品でも CPP が最も高い割合で含まれており、その他、BGP 及び BAP も比較的高い割合で含まれていた。これら 3 つの PAHs で PAHs 16 種合計濃度の約 50% を占めていた。一方、炭火焼きでは、いずれの食品でも割合の高い順に、CHR、BAA、BCL であった。これら 3 つの PAHs で PAHs 16 種合計濃度の約 65% を占めていた。ガスグリル A で最も高い割合を占めていた CPP は炭火焼きでは 5% 以下であった。これらの結果は同じ食品でも加熱料理方法により食品に含まれる PAHs の組成が大きく異なってくることを示唆している。

3. 陰膳試料を用いた PAHs 摂取量推定

本研究では宅食の食事(朝食、昼食、夕食)を成人の陰膳試料として選定し、調製した陰膳試料中の PAHs 濃度を測定することにより、食事からの PAHs 一日摂取量(ng/man/day)を推定した。なお陰膳試料の分析にあたり、通常の調理方法では PAHs 濃度が著しく低い

と考えられた主食(ご飯やパン)及び汁物の液体部分を除いた均質化試料を分析に供した。

陰膳試料の PAHs 分析に先立ち、本分析法の性能評価を実施した。脂肪を多く含む食品が含まれる陰膳試料に対して PAHs 16 種を各 0.5 µg/kg 添加した試料の分析値(5 併行)より真度と併行精度を推定した。真度は 80~120%、併行精度は 10% 以内を目標値として陰膳試料への適用性を評価した結果、DHP 分析時の真度が 80% を下回ったが、それら以外の PAHs を分析する際の真度は 88~114%、併行精度は 0.7~5.8% と推定され、目標値の範囲内であった。既述したように、本分析法の選択性が十分でないと考えられる BCL と CHR、それらに加えて真度の目標値が範囲外となった DHP については分析値の信頼性が十分ではないと判断し参考値とした。

陰膳試料の分析結果を概観すると、分子量の小さい PAHs(BCL、BAA、CPP、CHR 等)を中心に LOQ 以上となる割合が高く、濃度も高かった。一方で、5-methylchrysene や分子量の比較的大きい PAHs である Dibenzo[a,h]anthracene、Dibenzo[a,l]pyrene、Dibenzo[a,e]pyrene、Dibenzo[a,i]pyrene 及び DHP は全て LOD 未満であった。LOQ 未満の PAHs をゼロとすると、BAP の濃度圏は 0~

0.13 µg/kg、PAHs 4 種合計の濃度範囲は 0~2.1 µg/kg、PAHs 16 種合計の濃度範囲は 0~3.1 µg/kg であった。

PAHs の一日摂取量は、日ごとの各食事(朝食、昼食、夕食)の PAHs 濃度に食事重量を乗じた値を合計して算出した。PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計の摂取量については、一部の PAHs が十分な性能で分析できなかったため参考値となる。なお、分析結果が Tr のものは得られた測定値をそのまま用い、LOD 未満となった場合はゼロを用いて計算した。BAP、PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計の一日摂取量の平均値は 39、470 及び 741 ng/man/day であった。一日摂取量の中央値は BAP、PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計について、36、399 及び 649 ng/man/day であった。PAHs 摂取量が最大となった食事は夏期の九日目の夕食であった。実態調査で PAHs 濃度が高かった鰹節を使用していることが食材の履歴から判明した。その他の PAHs 摂取量が多かった食事では、PAHs の原因となる食材との関係が明確で無い場合もあった。

最も毒性が強い BAP については、JECFA より提案されている BAP のベンチマーク用信頼下限値(BMDL₁₀)である 100,000 ng/kg bw/day を用いて、暴露マージンである MOE(BMDL₁₀/BAP 摂取量)を計算し

た。BAP 一日摂取量の最大値は 63 ng/man/day であったことから、人の体重を 50 kg と仮定すると、1.27 ng/kgbw/day となる。この値を用いて MOE を計算すると 79,000 程度であった。また、EFSA では食品中の PAHs の指標として PAHs 4 種合計値を用いている。そこで、EFSA のレポートで使用されている PAHs 4 種の BMDL₁₀(340,000 ng/kg 体重/日)を用いて、PAHs 4 種合計の MOE(BMDL₁₀/PAHs 4 種合計摂取量)についても計算した。本調査で PAHs 4 種合計の最大値であった 17.3 ng/kg bw/day を用いて MOE 計算すると約 20,000 であった。EFSA では MOE が 10,000 以上であれば、“国民の健康への懸念が低くリスク管理の優先度が低い”としている。今回得られた BAP 並びに PAHs 4 種合計の摂取量の最大値でも 10,000 を大きく上回っていることから、通常の食生活におけるリスク管理の優先度は低いと考えられる。

E. 結論

- 1) 6 種 64 試料の加熱調理済み食品中の PAHs 濃度を調査した結果、焼いた貝(ホタテ、カキ)の PAHs 濃度が比較的高かった。過去に調査した燻製食品や、加熱調理食品であるウナギや焼き鶏と比較すると PAHs 濃度は低かった。
- 2) 種々の加熱調理が食品中の PAHs

濃度に与える影響を検討した結果、サンマ、鶏モモ肉、鶏皮肉をガスグリル A と炭火焼きで調理した場合に、PAHs 濃度が大きく上昇した。これらの調理では炎が発生し、炎と食品が接触したことから PAHs 濃度が上昇したものと考えられた。

3) 陰膳試料の分析から推定した BAP、

PAHs 4 種合計及び PAHs 16 種合計の一日摂取量の平均値は、それぞれ 39、470 及び 741 ng/man/day であった。得られた最大の一日摂取量を用いて BAP と PAHs 4 種合計の MOE を計算した結果、MOE は 10,000 以上とマージンは大きかった。

1-7. 水酸化 PCBs 濃度の実態調査

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おり、ヒトの血液や内臓組織等からも PCB 代謝物が検出されている。PCB 代謝物は、環境中に残留する PCB が生物により代謝されて生成し、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報告されている。OH-PCBs は代表的な PCB 代謝物であり、ヒトの体内で甲状腺ホルモンや女性ホルモンなどの作用に影響すると考えられ、その毒性が懸念されている。

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汚染度や残留実態は明らかでない。食品の PCB 代謝物による汚染実態調査は、ヒトによる PCB 代謝物の摂取やヒトの体内における代

謝を理解する上で非常に重要である。

本研究では PCB 代謝物である OH-PCBs と親化合物である PCBs について、市販されている食用魚試料の汚染実態調査を行い、魚中の PCBs と OH-PCBs 濃度を比較した。

B. 研究方法

1. 試料・試薬等

1.1 試料

平成 27 年度に福岡県内の食料品店で購入した鮮魚 24 試料を調査対象とした。各々の可食部を採取し、細切・均質化したものを試料とし、分析に用いた。

1.2 標準物質

38 種類の OH-PCBs 標準液はすべて Accu Standard 製をノナンで 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。

1.3 試薬及び器材

アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン、メタノール、アセトニトリル、ノナン、ジエチルエーテル、エタノール、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、硫酸ジメチルは関東化学製の鹿一級を使用した。ガラスビーズは、0.991~1.397mm の粒度のソーダガラス製(AZ ONE 製 BZ-1)を使用した。フロリジルカートリッジカラムは

Waters 製の Sep-pak Florisil plus cartridge(910 mg)及び Sep-pak Vac RC (500 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。

2.2 高速溶媒抽出装置

魚介類からの PCB と OH-PCB の抽出では、DIONEX 製の高速溶媒抽出 (ASE)を使用した。

3. 実験操作

3.1 魚中の PCBs 及び OH-PCBs の同時分析方法の検討

魚中の PCB 及び OH-PCBs の分析では、抽出に ASE を使用し、前処理により PCB 画分と OH-PCBs 画分に分離した。PCB と OH-PCBs の分離では、フロリジルカラムによる分画及びアルカリ水溶液による分配を検討した。

3.1.1 フロリジルカラム分画による PCBs 及び OH-PCBs の分析方法

試料は、均質化した試料約 10 g を特注ビーカー(直径 9 cm、高さ 7 cm)に精秤し、-20°C で凍結した後、凍結乾燥機(VIRTIS 社製 AD2.0 ES-BC)で

約 36 時間かけて凍結乾燥させた。凍結乾燥させた試料をスパーテルで細かく砕き、洗浄したガラスビーズを混ぜながら高速溶媒抽出装置の抽出セル(99 mL)に充填した。PCBs 測定用及び OH-PCBs 測定用クリーンアップスパイクをそれぞれ 500 pg 添加した後、高速溶媒抽出を行った。抽出液を 200 mL 容ナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで約 1 mL もしくは溶媒が蒸発しなくなるまで濃縮した。この濃縮液を、風袋を量った 100 mL ビーカーに移し、室温下で一夜静置して大部分の有機溶媒を揮散させた。放冷後重量を測定し、得られた抽出残渣(脂肪成分)の重量を求めた。抽出残渣を少量のヘキサンで再溶解し、ヘキサンで 4 mL にメスアップした。なお、脂肪量の多い試料は、ヘキサンで 8 mL にメスアップした。

魚中に含まれる脂肪分等の妨害成分を除去するため、アセトニトリル/ヘキサン分配を行った。メスアップしたヘキサンの 1/2 量を分取し(4 mL メスアップであれば、2 mL を分取)、倍量のヘキサン飽和アセトニトリルを加えて混合した後、(分取量が 2 mL の場合は、4 mL のヘキサン飽和アセトニトリルを添加)、3,000 rpm で 5 分間遠心分離し、アセトニトリル/ヘキサン分配による脱脂を行った。アセトニトリル層を別のスピッツ管に移した。

再度、ヘキサン層に同量のヘキサン飽和アセトニトリルを加えて、同様の操作を合計 3 回行い、アセトニトリル層を 10 mL 共栓スピッツ管に集めた。集めたアセトニトリル層を窒素ガスで濃縮乾固し、ヘキサンに置換し、約 1 mL のヘキサン溶液とした。

フロリジルによる分画では、Sep-pak Plus Florisil(900 mg)を使用し、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 で溶出した画分を PCBs 画分とした。次いで、50 % アセトン/メタノール 8 mL で溶出した画分を OH-PCBs 画分とした。

3.1.1.1 PCBs 分析(フロリジルカラムによる PCBs 画分)

PCBs分析では、硫酸処理及びフロリジル精製を行った。PCBs画分を窒素ガスで約 2 mLに濃縮し、濃硫酸 2 mLを添加して、硫酸処理を行った。硫酸処理は硫酸層の着色がなくなるまで繰り返して行い、最終的に硫酸を添加して、一晚放置した。硫酸処理後のヘキサン層に対して窒素ガス気流による濃縮を行った。最終的に10 mL容先細型スピッツ管内で全量約1 mL に濃縮し、フロリジルカラムによる精製に供した。

2回目のフロリジル精製では Sep-pak Vac RC Florisil(500 mg)を使用し、ヘキサン10 mLでコンディショニングした。カラムに上記のヘキサン層を負荷し、ヘキサン 6 mLで溶出した。得られた溶出液を窒素ガス気流で穏やかに約0.1 mLまで濃縮し、ヘキサン1 mLを添加し、再度、約0.1 mLまで濃縮した。この操作を計3回行い、濃縮液をヘキサン0.2 mLに置換した。得られた濃縮液を窒素ガスで濃縮し、測定バイアルに移し、シリンジスパイク ($^{13}\text{C}_{12}$ -PCB111 を250 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。

3.1.1.2 OH-PCBs分析(フロリジルカラム精製によるOH-PCBs画分)

OH-PCBs分析では、誘導体化(メチル化)・アルカリ処理及びフロリジル精製を行った。スピッツ管内のOH-PCBs画分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、少量ずつボルテックスで攪拌しながら添加し、70 $^{\circ}\text{C}$ 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、Sep-pak Plus Florisil(900 mg)を使用し、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 ($^{13}\text{C}_{12}$ -PCB111を250 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、OMe-PCBsとして定量した。

3.1.2 アルカリ分配による PCBs 及び OH-PCBs の分析方法

3.1.1 と同様に、均質化した試料約10 gを精秤し、凍結乾燥させた。凍結乾燥後、クリーンアップスパイクを500 pg添加し、高速溶媒抽出を行った。抽出液を濃縮し、ヘキサンで4 mLにメスアップし、うち2 mLをスピッツ管に移し、アルカリ分配に使用した。上記2 mLのヘキサンに1 mol/L KOH水溶液 2 mLを添加し、ボルテックスで攪拌し、遠心分離によりヘキサン層とKOH層に分離した。このとき、へ

キサン層を PCBs 画分とし、KOH 層を OH-PCBs 画分とした。

3.1.2.1 PCBs 分析(アルカリ分配による PCBs 画分)

上記ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムにより脱水し、これ以降については、3.1.1.1 と同様に処理した。

3.1.2.2 OH-PCBs 分析(アルカリ分配による OH-PCBs 画分)

上記、約 2 mL KOH 層に 2 mol/L 塩酸水溶液 4 mL を加えて酸性化した。次に、水相に 50%ジエチルエーテル/ヘキサンを 3 mL 添加し、ボルテックスで攪拌し、3,000 rpm で 5 分間遠心分離することで、有機層に OH-PCBs を抽出した。有機層をスピッツ管に移し、再度、水層に 50% ジエチルエーテル/ヘキサンを添加し、合計 3 回抽出を行った。有機層を窒素ガスにより濃縮乾固し、3.1.1.2 と同様に処理した。

C. D. 結果及び考察

1. フロリジルカラム分画及びアルカリ水溶液分配による PCBs と OH-PCBs の分離検討

PCBs と OH-PCBs の分離検討では、フロリジルカラムによる分画とアルカリ水溶液による分配を比較した。PCBs では各分離ともに、すべてのクリーンアップスパイクの回収率は 50

～120%の範囲内であった。また、分離法内でのバラツキも少なく、分離法による明確な差は確認できなかった。アルカリ水溶液分配による OH-PCBs では、五塩素以上の OH-PCBs のクリーンアップスパイクの回収率は 50～120%の範囲内であったが、低塩素 OH-PCBs のクリーンアップスパイクの回収率は 50%以下と低く、バラツキも大きかった。フロリジル分画による OH-PCBs では、すべてのクリーンアップスパイクの回収率は 50～120%の範囲内にあり、バラツキも小さかった。したがって、ブランク試験では、フロリジルカラムによる分画が有効であることが分かった。

次に、魚の中でも比較的低脂肪であるタラと比較的高脂肪である大トロを用いて、フロリジルカラムによる分画とアルカリ水溶液による分配を比較した。フロリジルカラムによる分画による OH-PCBs のクリーンアップスパイクの回収率は、タラではすべての異性体で 50～120%の範囲内にあり、大トロでは OH-DiCB が 43%であったが、他の異性体は 50～120%の範囲内であった。アルカリ水溶液分配による OH-PCBs のクリーンアップスパイクの回収率は、タラでは OH-DiCB 及び OH-TrCB が 50%以下であり、他の異性体は 50～120%であった。大トロではすべての異性体の回収率が 20%以

下であった。

ブランク試験及び実試料を用いた PCBs と OH-PCBs の分離検討によりフロリジルカラムによる分画が有効であることが確認できた。したがって、魚中の PCBs と OH-PCBs の同時分析では、フロリジルカラムによる分画を用いた分離法を使用した。

2. 市販魚介類試料中の PCBs 濃度

魚 24 試料の PCBs の同族体濃度を分析した。PCBs 濃度(Σ PCBs 濃度)は、一塩素化ビフェニル(以下、MoCBs)、を除く 206 異性体から算出した。24 試料における二塩化ビフェニル(以下、DiCBs)濃度は平均 0.059 ng/g (ND-0.20 ng/g)、三塩素化ビフェニル(以下、TrCBs)濃度は平均 0.51 ng/g (ND-2.7 ng/g)、四塩素化ビフェニル(以下、TeCBs)濃度は平均 2.2 ng/g(ND-15 ng/g)、五塩素化ビフェニル(以下、PeCBs)濃度は平均 4.6 ng/g(0.020-25 ng/g)、六塩素化ビフェニル(以下、HxCBs)濃度は平均 7.2 ng/g (0.036-39 ng/g)、七塩素化ビフェニル(以下、HpCBs)濃度は平均 2.4 ng/g(0.011-12 ng/g)、八塩素化ビフェニル(以下、OcCBs)濃度は平均 0.44 ng/g(0.0023-2.0 ng/g)、九塩素化ビフェニル(以下、NoCBs)濃度は平均 0.032 ng/g(ND-0.17 ng/g)、十塩素化ビフェニル(以下、DeCB)濃度は平均 0.028 ng/g(ND-0.12

ng/g)であった。 Σ PCBs 濃度(以下、 Σ PCBs)は平均で 18 ng/g であり、タラで最小 0.072 ng/g、大トロで最大 91 ng/g であり、これまでの報告と同様に、脂肪含量が高いほど Σ PCBs が高くなる傾向にあった。

魚 24 試料における PCBs 濃度を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 PCB101、PCB118、PCB149、PCB161、PCB153、PCB164/163、PCB138、PCB182 及び PCB180/193 が主要な異性体であった。

3. 市販魚試料中の OH-PCBs 濃度

市販魚試料中の OH-PCBs 分析では、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。水酸化八塩素化ビフェニル及び水酸化九塩素化ビフェニルについても同時に分析したが、すべての試料でそれらに相当するピークは検出されなかった。4'-OH-CB159 及び 4'-OH-CB172 は、すべての試料で検出された。また、2'-OH-CB9、3'-OH-CB9、4'-OH-CB9、4-OH-CB14、2'-OH-CB5 及び 6'-OH-CB69 はすべての試料で未検出であった。魚 24 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 6-OH-CB2、4'-OH-CB93、4-OH-CB107、4-OH-CB146、3'-OH-CB138、

4'-OH-CB159、4-OH-CB187 及び 4'-OH-CB172 が主要な異性体であった。魚 24 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 0.0055 ng/g(ND-0.020 ng/g)、水酸化二塩素化ビフェニル (以下、OH-DiCBs)濃度は平均 0.030 ng/g(ND-0.23 ng/g)、水酸化三塩素化ビフェニル(以下、OH-TrCBs)濃度は平均 0.00049 ng/g(ND-0.0050 ng/g)、水酸化四塩素化ビフェニル (以下、OH-TeCBs)濃度は平均 0.0014 ng/g(0.00017-0.0080 ng/g)、水酸化五塩素化ビフェニル(以下、OH-PeCBs)濃度は平均 0.025 ng/g(0.0020-0.21 ng/g)、水酸化六塩素化ビフェニル (以下、OH-HxCBs)濃度は平均 0.0056 ng/g(0.0041-0.010 ng/g)、水酸化七塩素化ビフェニル(以下、OH-HpCBs)濃度は平均 0.0047 ng/g(0.0026-0.015 ng/g)であった。ΣOH-PCBs 濃度は平均で 0.075 ng/g であり、イワシで最小 0.012 ng/g、大トロで最大 0.44 ng/g ww であった。

4. 平成 26 年度調査及び平成 27 年度調査における PCBs 濃度のまとめ

平成 26 年度における市販魚 16 試料と平成 27 年度における市販魚 24 試料の調査により、10 種の魚について各 4 試料分の分析結果が得られた。これらの分析結果について解析した結果、総 PCB 濃度は平均 17 ng/g(0.16-

60 ng/g)であり、スズキ、大トロ、サバで高く、イワシ、タラで低い傾向にあった。また、同族体組成比はすべての魚種で類似しており、タチウオを除くすべての魚種で HxCBs の比率が最も高く、次いで、PeCBs が高かった。タチウオでは HxCBs の比率が最も高く、次いで、HpCBs が高かった。これらの結果は、KC500-KC600(1:1)の塩素数別組成比に類似しており、環境中に蓄積している PCB 工業製品由来による生物濃縮が原因と考えられる。

5. 平成 26 年度調査と平成 27 年度調査における OH-PCBs 濃度のまとめ

PCBs と同様に、平成 26 年度における市販魚 16 試料と平成 27 年度における市販魚 24 試料の調査結果から 10 種の魚について 4 試料分の分析結果が得られた。これらの分析結果について解析した結果、ΣOH-PCBs は、平均 0.096 ng/g (0.016-0.38 ng/g)であり、アジ、大トロ及びサバで高く、スズキ、タイ及びタラで低い傾向にあった。また、ΣOH-PCBs は、我々がこれまで調査してきた魚類中のポリ臭素化ジフェニルエーテル類(以下、PBDEs)やヘキサブロモシクロドデカン(以下、HBCDs)と比較して低かった。堀内らが報告する魚類の血液中の OH-PCBs 濃度と本研究で得られた ΣOH-PCBs とは同様の値となった。また、同族体

組成比では、すべての試料において OH-TrCBs 及び OH-TeCBs の検出頻度が低かった。魚種内で同族体組成比のばらつきがあることや調査対象魚種が 10 種類と少量であるが、同族体組成比から 3 つのグループに分類することができた。イワシ、ブリ、アジ、サバ及びタチウオのグループ 1 では OH-DiCBs が主要同族体であり、なかでもイワシでは OH-MoCBs の比率も高かった。スズキ及びタラのグループ 2 では高塩素化体の比率が高く、大トロ及びマグロ赤身のグループ 3 では OH-DiCBs と OH-PeCBs の二つの同族体が支配的であった。タイは、グループ 1 とグループ 2 の中間であった。前述したように、一般的に、魚中 PCB の同族体分布では、魚種を問わず類似した同族体組成を示すが、OH-PCBs では魚種間に同族体分布の差が確認された。PCBs は生物濃縮により魚中に蓄積されるが、OH-PCBs は単に生物濃縮により蓄積されるだけでなく、PCBs が魚体内に取り込まれた後代謝され、新たな OH-PCBs が生成される。魚種による OH-PCBs 代謝能の差が、魚種間で異なる同族体組成に影響していると考えられる。

6. 市販魚介類試料中の PCBs と OH-PCBs の比較

魚 40 試料分の Σ PCBs、 Σ OH-PCBs

と Σ OH-PCBs/ Σ PCBs を比較した。市販されている魚中の Σ OH-PCBs は、 Σ PCBs に比べ非常に低かった。 Σ OH-PCBs/ Σ PCBs は、魚による PCBs の代謝能と OH-PCBs の保持能を評価する指標の一つであり、その比が 1 より大きい値の場合、その生物は代謝能、保持能が高いと考えられる。本研究で得られた Σ OH-PCBs/ Σ PCBs は、平均で 0.032(範囲; 0.00036-0.21)あったが、魚種内でも魚種間でも明確な差は確認できなかった。堀内らは、魚類の血液中の Σ OH-PCBs/ Σ PCBs は、0.0040-0.52 であると報告している。魚種また試料採取地と調査部位が異なるが、本研究で得られた結果は、堀内らの調査結果と同じ傾向であった。

E. 結論

分析した魚 40 試料のすべてから PCBs が検出され、濃度範囲は 0.072 ng/g~91 ng/g (平均 14 ng/g)であり、魚種別ではスズキ、大トロやサバで濃度が高かった。タチウオを除く魚種には、PeCBs と HxCBs の異性体比が高かった。PCBs の調査結果は、これまで報告してきた結果と類似していた。

分析した魚 40 試料のすべてから OH-PCBs が検出され、濃度範囲は 0.012 ng/g~0.56 ng/g (平均 0.098 ng/g)であった。今回調査した 10 種類の魚種における OH-PCBs の同族体組成比

から OH-MoCBs と OH-DiCBs を主要同族体とする魚種、OH-PeCBs と OH-HxCBs を主要同族体とする魚種及び、OH-DiCBs と OH-PeCBs を主要異性体とする魚種の 3 グループに分類することができた。魚種による主要同族体の違いは、OH-PCBs の代謝能が魚種により異なることを反映した結果だと推測された。

魚の $\Sigma\text{OH-PCBs}/\Sigma\text{PCBs}$ は、0.00036-0.21(平均 0.032)であり、市販されている魚中の $\Sigma\text{OH-PCBs}$ は ΣPCB に比べて低かった。

OH-PCBs の一部の異性体は、親化合物である PCB に比べ毒性が高く、体内への蓄積性を有することが確認されている。これまでに、市販されている魚から OH-PCBs を検出し定量した

報告はほとんどなかった。しかし、本研究により、PCBs に比べ低濃度であるが魚は OH-PCBs を含んでおり、ヒトは魚の摂食を介して PCBs と OH-PCBs を摂取していることが明らかとなった。ヒトの体内に存在する OH-PCBs の毒性影響を考察する場合には、ヒト体内での代謝による生成だけでなく、食品に含まれ摂食により体内に取り込まれる OH-PCBs 量についても考慮する必要があることを示唆する結果である。本研究により得られた食品に OH-PCBs が含まれることを示す新規知見は貴重である。今後、OH-PCBs の毒性に関する新規知見が得られる等の状況の変化によっては、継続調査が必要と考えられる。