

## 魚介類中のPCB濃度と残留形態

## A Profile of PCB Isomers in Seafood

氏家 愛子 長船 達也 大江 浩

Aiko UJIIE, Tatsuya OSAFUNE, Hiroshi OOE

キーワード：PCB，コプラナPCB，異性体，魚介類

Key Words：PCB，CoplanerPCB，Isomer，Seafood

宮城県産魚介類を中心としたPCB異性体の残留濃度を調査したところ、県内湾産の魚介類は主に#101, #118, #138, #153が高い比率で残留しており、PCB濃度は1.0ng/g(牡蠣歌津産)~35ng/g(銀鮭志津川産)で同種間年変動は小さかった。総PCBに対するコプラナPCBの割合は8.9%(シジミ)~17%(スズキ)であり、牡蠣では#118が、シジミでは#118, #105, #167が、スズキ、銀鮭では#118, #105, #167, #156, #180, #170が主要なコプラナ異性体であった。1999年~2001年のトータルダイエットスタディ 群試料によるPCBs一日摂取量は1.2~1.9µg/dayであり、暫定一日摂取許容量(300µg/day)の1/250~1/150であった。

## 1 はじめに

ポリ塩化ビフェニル(以下PCBs)は、1950年代から1972年に生産が中止になるまでの約20年間に、約6万トンが生産され、不燃性、低揮発性、絶縁性等の性質から、熱媒体、可塑剤、トランス等の絶縁油、複写紙などに使用されてきた。しかし、最近、新聞紙上で蛍光灯に使用されたPCBsによる室内汚染が話題となったように、約5万トンが未回収で残っていると推定されている。さらに、1990年代に入り、都市ごみ等の焼却工程からPCBsが副生成することが確認されている。

魚介類等に残留するPCBsの濃度については、1972年から当部において調査が始まり、1980年まで、のべ約110種の魚介類について約290件の検査をしてきた。1981年以降は内湾数ヶ所のスズキを対象としたモニタリング的検査に移行しており、PCBs濃度も最近10年間は0.01ppm~0.03ppmと内湾魚介類の暫定基準値の1/100以下で横ばい状態となっている。

しかし、魚介類等の残留PCBsは、環境中の汚染状況を反映するものであるため、異性体組成を明らかにすることにより、宮城県内魚介類の汚染の由来を推定できると考えられる。そこで、四重極型GC/MSによるPCBsの異性体毎の定量法について検討を行い、県内産魚介類及びマ-ケットバスケット方式によるト-タルダイエットスタディ(以下TDS) 群等を対象として異性体組成の調査を実施し、若干の知見が得られたので報告する。

## 2 分析方法

PCBs異性体の保持時間既知のカラム,SGE HT 8(50m

×0.22mm径,膜厚0.25µm)により、各同族体Window用のCustom PCB Mix(2.5µg/ml, AccuStandard Inc.)及びカネクロ-ル(以下KC)300,400,500,600標準溶液(和光純薬工業(株)製Polychlorodiphenyltri-,Polychlorodiphenyltetra-,Polychlorodiphenylpenta-,Polychlorodiphenylhexaをn-ヘキサンで希釈調整)を測定し、176本のピーク-クの同定を行った。

これをHP-5Ms(25m×0.25mm径,膜厚0.25µm)で測定し、SGE HT 8によるピークと照合することにより、HP-5Msカラムでの約120種の異性体の保持時間を決定した。定量には、各同族体Window用のCustom PCB Mix(2.5µg/ml, AccuStandard Inc.)を使用し、Windowピーク以外はWindowピークの最初と最後の平均Abundanceで作成した検量線で行った。この方法により、KC等量混合標準液aprox.1µg/mlが±10%の誤差で定量可能であった。煩雑なデータ処理は、GC/MSの定量値(Abandance)をcsvファイルにし、Microsoft Excellで最終濃度までの変換様式ファイルを作成して簡便化を図った。

試料の前処理は、試料10gにKOH/エタノールアルカリ下で加熱還流後、ヘキサン抽出、硫酸処理、シリカゲルミニカラム精製後、検液とした。GC/MSはHP6890/5973(拡張モード)、パルススプリットレス注入法によった。GC/MS条件 1)

カラム:SGE HT 8(50m×0.22mm径,膜厚0.25µm)  
カラム温度:130(1min)20/min 220(0min)  
5/min 320(5min)  
流量:1.0ml/min(線速度29cm/sec),  
コンスタントフローモード

注入口温度：280 ，パルスドスプリットレス注入，  
 パルス圧：55psi，パルス時間：2 min  
 トランスファーライン温度：300  
 測定イオン：塩素数（定量イオン，確認イオン）  
 1（188，190），2（222，224）  
 3（255.9，257.9），4（292.9，289.9）  
 5（325.9，323.9），6（359.8，361.8）  
 7（393.7，395.7），8（429.7，427.7）  
 9（463.7，461.7），10（497.6，499.6）

GC/MS条件 2)

カラム：HP- 5 MS（30m×0.25mm径，0.25μm）  
 カラム温度：70（2min）8 /min 300（5min）  
 流量：1.18ml/min（線速度40cm/sec），  
 コンスタントフローモード  
 注入口温度：250 ，パルスドスプリットレス注入，  
 パルス圧：30psi，パルス時間：2 min  
 トランスファーライン温度：300 ，  
 測定イオンは1）と同じ。

3 調査対象

対象品目は，主として1998年度から2001年度にル・チ

ン業務，調査研究で使用した魚介類を使用した。県内養殖魚介の銀鮭と牡蠣，汽水域に定住する宮城県産および他県産シジミと底質，近海回遊魚のスズキ（可食部，肝臓），南氷洋で捕獲されたミンク鯨，マ- ケットバスケット方式によるTDS- 群（魚介類），鰯（県外産）の計44試料について分析を行った。TDS- 群は1999年度は35種，2000年度は34種，2001年度は37種の魚介類で調製した試料であり，鰯は，2001年度の調製時に使用したものを分析した。

4 結果と考察

4.1 標準添加回収率

魚介類等10g（底質30g）に，Window用のCustom PCB Mixを10ng添加し，試料調整と同様に操作し，GC/MSの試料溶液とした。結果を表1に示す。

標準添加回収率は，10ng添加の場合，1塩素ビフェニール，9塩素ビフェニールで約70%～80%と若干低く，10塩素ビフェニールで約20%～50%と低い回収率であった。また，逆に，#169（3,3',4,4',5,5'-），#189（2,3,3',4,4',5,5'-）の回収率が約120%～150%と高い傾向が認められた。10塩素ビフェニールは，KOH/エタノール存在下での

表1 魚介類等への標準添加回収率 (スズキのみn=3，その他n=1)

添加量(ng)	CI数	スズキ	銀鮭	牡蠣	シジミ	鰯	TDS	鯨肉	鯨脂	底質
Biphenyl	0	10	20	10	20	10	10	10	10	20
# 1	1	94.7 ± 5.9	102	78.1	87.5	74.8	74.6	98.0	89.0	69.3
# 3	1	101 ± 5.3	109	92.6	105	101	77.7	85.7	83.8	81.8
# 10	2	105 ± 5.9	119	103	108	98.1	88.7	126	123	95.8
# 15	2	104 ± 2.7	117	104	118	90.5	94.7	117	138	106
# 19	3	116 ± 8.3	116	109	72.0	103	118	96.3	113	113
# 37	3	104 ± 4.4	103	100	103	103	103	146	98.2	97.6
# 54	3	104 ± 4.4	103	100	103	103	103	146	98.2	97.6
# 77	4	116 ± 4.5	107	109	108	104	124	119	104	108
#104	4	102 ± 3.2	101	97	101	98.5	97.3	110	96.9	96.4
#126	5	128 ± 2.9	122	115	123	117	125	126	107	110
#155	5	110 ± 7.3	105	108	103	101	91.1	113	101	106
#169	6	132 ± 1.1	124	109	125	111	126	126	113	119
#188	6	115 ± 4.0	109	108	107	106	104	110	100	100
#189	7	132 ± 1.0	138	123	120	127	122	147	140	117
#202	7	116 ± 2.5	111	110	107	112	108	114	102	103
#205	7	134 ± 2.5	139	120	128	118	137	143	135	111
#208	8	125 ± 1.5	118	110	112	118	105	117	103	92.1
#206	8	111 ± 3.8	122	95.8	108	98.4	103	132	114	110
#209	9	93.3 ± 3.3	102	87.3	102	88.2	81.7	105	101	75.1
	9	104 ± 1.2	103	82.8	102	91.0	89.8	108	106	79.6
	10	48.4 ± 2.8	52.0	34.6	58.6	46.8	49.8	52.3	51.0	31.9
										47.3
										21.9

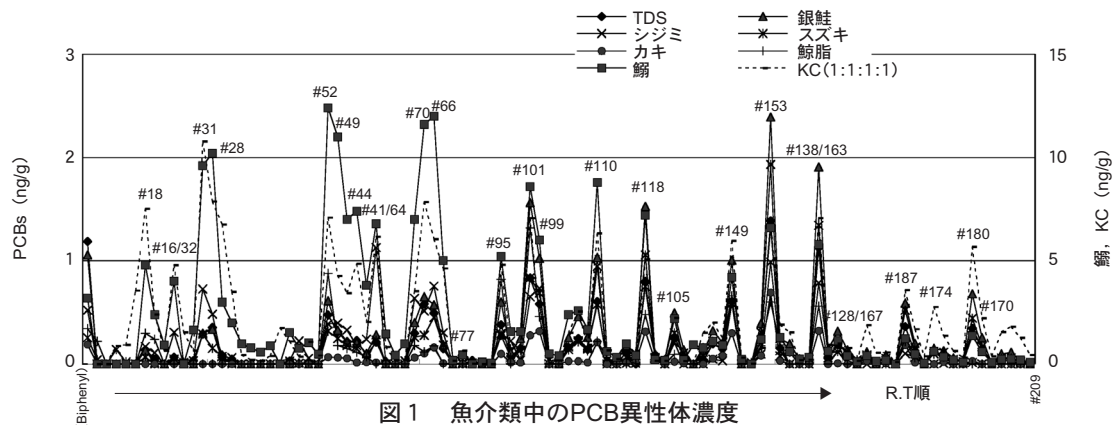


図1 魚介類中のPCB異性体濃度

1時間の加熱還流により脱塩素が起きるのではないかと考えられ、今後、試料調整には加熱還流によらない抽出法を検討する必要がある。

4.2 PCBs濃度

県内産魚介類等のPCBsの異性体組成について、図1に示す。比較対照としてKC300:400:500:600(1:1:1:1)の異性体組成を併せて示したが、県内産魚介類、県外産鰯、ミンク鯨の脂肪、TDS-群いずれの試料でもKC中含有濃度の高い異性体が高いパターンを示している。

PCBs濃度の同種年間変動(平均値)は小さく、県内産魚介類中PCBs濃度は、1.0ppb(牡蠣歌津産)~35ppb(銀鮭志津川産)で内湾魚介類(可食部)の暫定基準値3ppmの1/3000~1/85であった。県外産鰯は220ppbと高い濃度であった。(図2)

また、採取地域別にPCBs濃度をみると、図3(牡蠣)に示すように、地域による濃度差が認められ、民家、工場立地の多い気仙沼湾、石巻湾、松島湾産で高い濃度を示した。また、シジミでは貞山運河、利根川産のものが他地域より高い濃度を示した。利根川産のシジミは昨年度の残留農薬濃度調査では青森県産等シジミと同様、農薬濃度の低いシジミであったが、PCBs濃度については傾向を異にしている。スズキは、回遊魚であり、養殖牡蠣や汽水域に生息するシジミほど濃度差はなかったが、石巻東部産のものが比較的高い値を示した。

4.3 PCBs総量に対する比率の高い残留異性体

KC300, 400, 500, 600及び魚介類等の残留PCBsについて、総PCBsに対する比率が5%以上の異性体を表2に示す。#99(2,2',4,4',5-)は、KC500中の比率が5%未満であるが、逆に魚介類中で比率が増加したものである。KC400, 500で比率の高い14,5塩素体である#41/64~#95は、

シジミ、鯨脂を除いてほとんどが5%未満に低下しており、田辺ら<sup>1)</sup>のバイカルアザラシを対象としたPCBsの調査結果(#52, #70, #95は分解代謝されやすい。)と一致している。一方、フェニル骨格の2,4,5-位が塩素化された#101(2,2',4,5,5'-), #118(2,3',4,4',5-), #138(2,2',3,4,4',5'-), #153(2,2',4,4',5,5'-)が5%以上の高い比率で残留していた。同様な結果は、中野らの調査<sup>2)</sup>でも報告されている。2,3,6-位が塩素化された#110(2,3,3',4',6-)及び#149(2,2',3,4',5',6-)はKC500, 600にそれぞれ約10%程度含有している異性体であるが、2,6-位に塩素が配位している異性体は、脱塩素化が進みやすいと考えられ、魚介類中、特に魚類では5%未満に低下している。

また、南氷洋で捕獲されたミンク鯨の肉には、PCBの異性体は#99だけが検出され、鯨皮には#52(2,2',5,5'-), #70(2,3',4',5-), #95(2,2',3,5',6-), #99, #101が検出されたが、いずれの異性体もKC400, 500中の含有量が高い異性体である。

表2 PCBs総量に対する比率の高い異性体(%)

	TDS-X群	銀鮭	スズキ	カキ	シジミ	鯨脂
#41/64					7.7	
#52						8.4
#66					5.2	
#70						7.9
#95						
#99				7.9	5.0	
#101	5.8	6.9	5.4	6.9		13
#110				5.3	6.5	
#118	5.6	6.8	6.9	7.8	5.1	
#138	7.9	8.5	8.7	8.0	5.4	5.4
#149				7.4		6.3
#153	9.7	11	13	17	6.7	5.8
合計	29	33	34	60	42	46

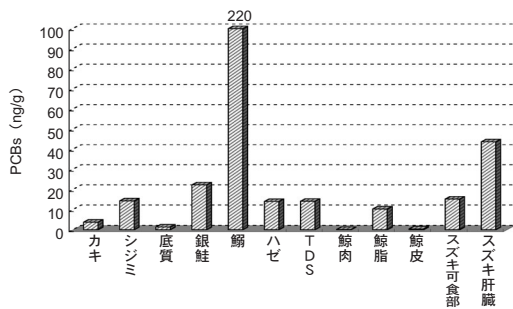


図2 魚介類中のPCBs濃度

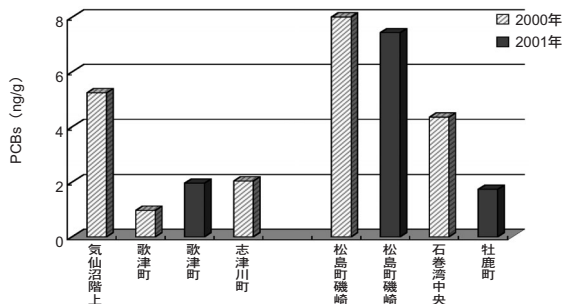


図3 牡蠣中のPCBs濃度

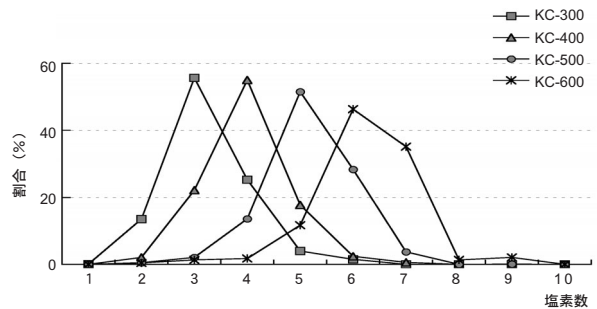


図4-1 KC300~600のPCBs同族体割合

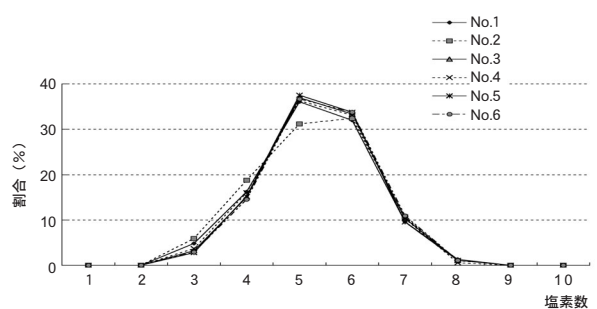


図4-2 養殖銀鮭中のPCB同族体別割合

#### 4.4 PCBs同族体

KC300, 400, 500, 600中のPCBs同族体パターン及び魚介類等のPCBs同族体パターン(ex. 銀鮭, TDS-X群)を図4-1~4-3に示す。銀鮭, スズキ, 牡蠣, 十三湖産及び中国産シジミ, ミンク鯨, 1999, 2000年度のTDS-X群は, 5塩素または6塩素同族体の比率が最大値を示すパターンを示した。シジミは, 利根川産及び閉上(貞山運河)産が, 4塩素同族体を最大とするパターンを示し, 地域差が認められた。シジミが生息する貞山運河の底質中のPCBsは, 低塩素体の比率が高くなっている。

また, 牡蠣についても若干の地域差が認められ, 民家, 工場立地の多い気仙沼産, 石巻湾産及び松島磯崎産牡蠣は, 4塩素同族体の比率が約15%~25%と, 歌津産, 志津川産牡蠣に比べ3~5倍高くなっている。

2001年のTDS-X群は前2年間と異なり, 4塩素同族体の比率が最大であり, TDS-X群の試料調整に用いた県外産鰯の寄与率が約44%とかなり大きいものとなっている。この鰯のPCBs濃度は220ng/gで県内産養殖銀鮭やスズキの10倍以上の濃度であったが, KC400中に5%以上の高い比率で含有している4塩素体の異性体, #49(2', 4'5'-), #52, #66(2'3'4'4'-), #70が高い割合で残留しており, 県内産魚介類のパターンと傾向を異にしている。

#### 4.5 コプラナPCBs濃度 (Co-PCBs)

魚介類及びKC300~600のCo-PCBs濃度を図5に示す。

魚介類中の残留Co-PCBs濃度の合計は, シジミの8.9%からスズキ可食部の17%であり, KC500, 600の14~15%と比較すると, 県内湾で養殖されている牡蠣及び銀鮭や, 近海回遊魚のスズキは, ほぼ, 同程度の値であった。

図6-1~6-4に, KC300~600及び銀鮭, 牡蠣およびTDS-X群の総PCBsに対するCo-PCB異性体の割合を示す。

KC300及びKC400中のCo-PCBsはそれぞれ, 全体の1.5%, 5.8%で, KC500, 600に比べるとCo-PCBsの含有量は低いものとなっており, KC300及び400では#77, #118, #105が, KC500及びKC600では#118, #105のほか#167, #156, #180, #170が主要な含有異性体となっている。KC600では#180が特に高く総PCBsの約11%含有しており, #126, #170とともにKC600による汚染の指標となると考えられる。また, 燃焼過程で生成するとされる#169は, KC300~600には検出されなかった。

県内湾で養殖されている銀鮭, 近海回遊魚のスズキ(可食部, 肝臓)及び1999~2000年TDS-X群の主なCo-PCBs異性体は, #118, #105, #156, #180, #170であり, シジミでは#118, #105が主なCo-PCBs異性体であった。また, 利根川産シジミ中には#123(約3%)以外のCo-PCBsは検出されなかった。一方, 貞山運河底質中には, 紙製品の主要異性体<sup>3)</sup>の1つである#114が高い割合で存在していた。

養殖牡蠣は, #118が主要異性体となっており, 歌津産, 牡鹿産牡蠣では, 紙製品の主要異性体の1つである#114の割合が高いものとなっている。また, 気仙沼産, 松島磯崎産の牡蠣には, KC600に特徴的な#126, #180が検出

されている。

また, 南氷洋で捕獲されたミンク鯨の皮, 肉中には, Co-PCBsは検出されず, 脂肪組織にのみ, 5, 6塩素体の#118, #105, #114, #123, #126, #167のCo-PCBが検出された。

以上のことから, 宮城県の内湾の魚類中のPCBsは主としてKC500, KC600による汚染と考えられ, 燃焼過程で

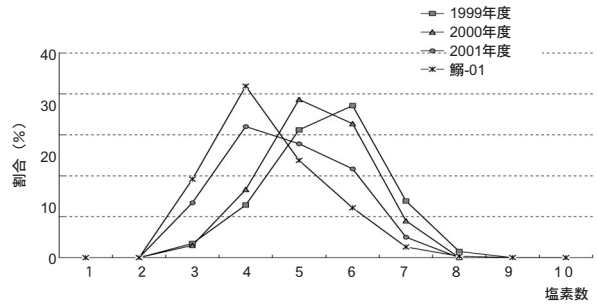


図4-3 TDS-X群中のPCB同族体別割合

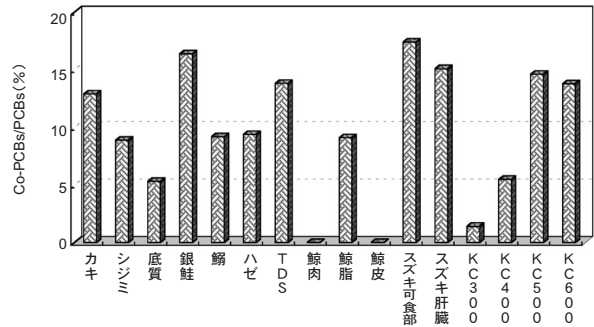


図5 魚介類中のCo-PCBs濃度

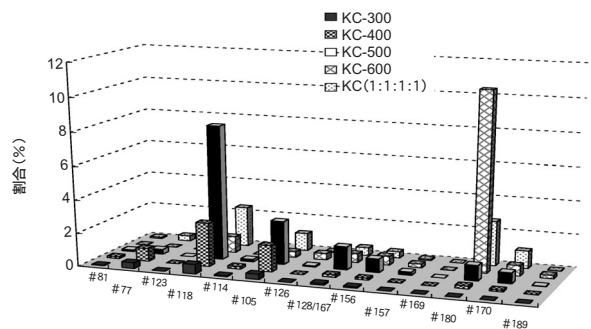


図6-1 KC300~600のコプラナPCBの含有割合

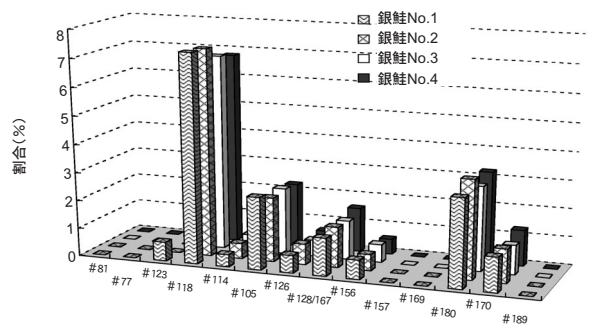


図6-2 養殖銀鮭中のコプラナPCBの含有割合

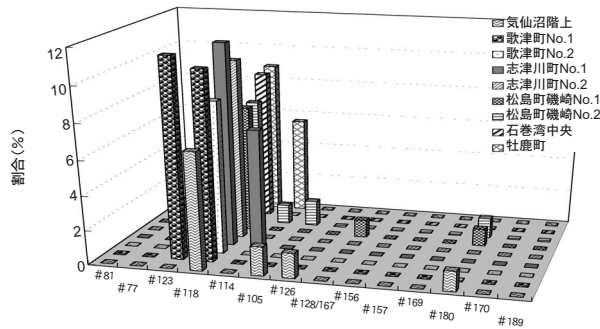


図 6-3 養殖牡蛎中のコプラナPCBの含有割合

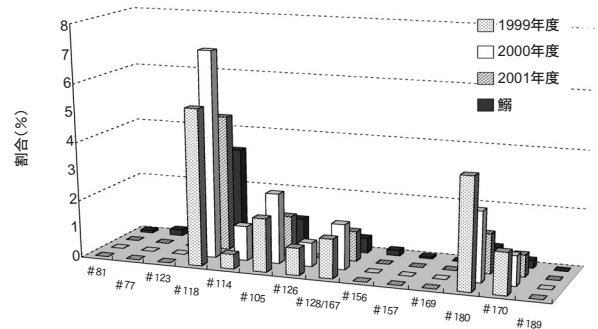


図 6-4 TDS-X群中のコプラナPCBの含有割合

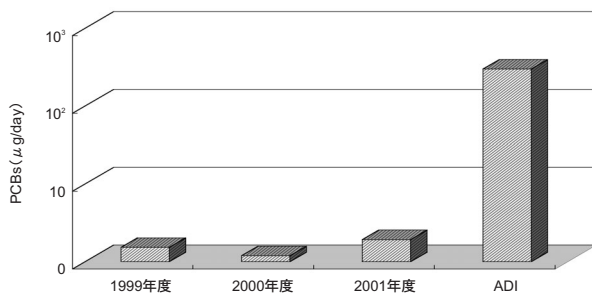


図 7 TDS-X群によるPCBs一日摂取量

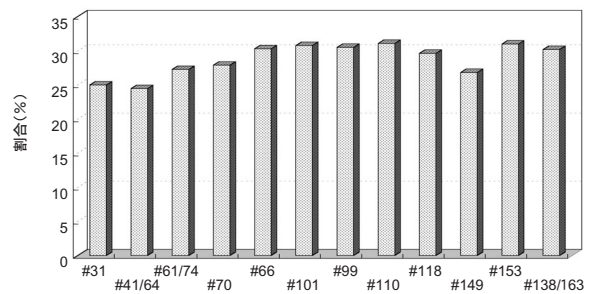


図 8 砂だしによる異性体の減衰率

生成するPCBs等による新たな汚染源の影響は、今のところないと考えられた。また、貞山運河産シジミは、農業排水や閉上地区の家庭雑排水等が流入する汽水域に生息しており、KC400、KC500による汚染であると考えられた。

4.6 PCBs一日摂取量

TDS-X群中PCBs濃度及び1999年、2000年、2001年度の魚介類一日摂取量(120.6g, 97.0g, 110.8g)から計算した、PCBsの成人一人当たり一日摂取量を図7に示す。

PCBs一日摂取量は1.2~1.9μg/dayであり、暫定一日摂取許容量(300μg/day)の1/250~1/150であった。桑原ら<sup>4)</sup>によると、大阪在住成人の1994年~1998年の5ヶ年間のPCBs一日摂取量(TDSによる全群)は、約0.2~0.5μg/dayであり、X群からの寄与が全体の約76%であるとしていることから、大阪在住成人の摂取量と比較すると約3~10倍高い摂取量となっている。

4.7 シジミの砂だしによるPCBsの減衰

砂だしによるPCBs異性体濃度の減衰を図8に示す。

砂だし前後の同族体濃度の減衰率は、24%~34%であった。異性体濃度の減衰率は、前後の試料溶液濃度の差の絶対値が1ng/ml以上のものだけについて減衰率を計算したものであるが、いずれの異性体も約25~30%の減衰率であった。

5 まとめ

- 1) 四重極型GC/MSによるPCBs異性体の定量法を検討し、煩雑なデータ処理をMicrosoft Excellを使用した簡便化を図り分析法を確立した。
- 2) この分析法を使用し、試料の調整をアルカリ加熱還流により標準添加回収試験を行ったところ、10塩素ビ

フェニールは脱塩素が起きるのではないかと考えられ、試料調整には加熱還流によらない抽出法を検討する必要がある。

- 3) 県内産魚介類中PCBs濃度は、1.0ng/g(牡蠣歌津産)~35ng/g(銀鮭志津川産)で同種間年変動(平均値)は小さかった。この濃度は、内湾魚介類(可食部)の暫定基準値3μg/gの1/3000~1/85であった。また、県外産鰯は220ng/gで県内産と比べ高い濃度であった。
- 4) 県内産魚介類、県外産鰯、ミンク鯨の脂肪、TDS-X群いずれの試料でも、KC中含有濃度の高い異性体が高濃度で残留するパターンを示した。
- 5) 宮城県内産魚介類のPCBs異性体約120種について異性体組成を調査したところ、県内産魚介類のPCBsは、主として定常化したKC500、KC600による汚染と考えられ、燃焼過程で生成するPCBs等による新たな汚染源の影響は、今のところないと考えられた。
- 6) TDS-X群によるPCBs一日摂取量は1.2~1.9μg/dayであり、暫定一日摂取許容量(300μg/day)の1/250~1/150であった。

参考文献

- 1) 田辺信介, 中田晴彦; ぶんせき, 638~646, 9(1998)
- 2) 中野武, 松村千里, 丹野恵一, 後藤操, 北本寛明, 真嶋由貴恵, 奥野俊博; 第17回全国環境研究所交流シンポジウム予稿集, p16(2002)
- 3) 酒井伸一; 第18回環境科学セミナー講演予稿集, p13~18(2001)
- 4) 桑原克義, 堀伸二郎; 月刊フードケミカル, 99~110, 9(1999)