

【調査研究】

PCB全異性体分析法を用いた魚介類の実態調査

武 志保, 剣持堅志, 難波順子, 門田 実 (衛生化学科)

要 旨

魚介類中のポリ塩化ビフェニル類 (PCBs) のモニタリング調査を実施するにあたり、PCBs全異性体 (209種類) の定量が可能な分析方法の検討を行うとともに、PCB製品 (カネクロール: KC) 及び魚介類の異性体構成と異性体パターンについて検討を行った。分析方法は、室温アルカリ分解抽出法、硫酸洗浄、Gel Permeation Chromatography (GPC) 及びシリカゲルカートリッジカラムを用いる前処理を行った後、高分解能GC/MSを用いてPCBs全異性体を定量する方法を採用した。魚介類25検体について調査し、その平均値は0.035 µg/g (最小: 0.00092 µg/g、最大0.28 µg/g) であったが、PCBs209成分のうち8成分 (1塩素: #3, 2塩素: #14, 3塩素: #29, #30, 4塩素: #78, 5塩素: #88, 7塩素: #186, 8塩素: #204) は全く検出されなかった。更に、KCに含まれる異性体の構成比を用いて魚介類中のPCBsのパターンについて解析を行った結果、大部分の魚介類は、KC混合物 (KC-500: KC-600=1:1) に極めて類似していた。

[キーワード: ポリ塩化ビフェニル (PCBs)、全異性体分析、カネクロール、Gel Permeation Chromatography (GPC)、高分解能GC/MS、魚介類]

1. はじめに

PCBsは、国内では1954年から製造が開始され、熱により分解しにくく、化学的に安定な性質を持つことから熱媒体、絶縁油、ノーカーボン紙等、多用途に多量に使用されていた¹⁾。しかし、1968年に発生したカネミ油症事件を契機に、国は1972年に製造の中止と回収 (保管の義務) を指示するとともに、1973年には化審法を制定し、PCBsを第1種特定化学物質に指定し、その製造・輸入・使用を禁止した。更に、平成13年7月には「PCB廃棄物の適正な処理に関する特別措置法」が施行され、保管されてきたPCBsの処理が進められることになっている。

PCBsは過去に多量に使用されたこと、極めて難分解性であることから、環境中で汚染が広がっていて、その人体への影響が懸念されている。このため、岡山県においても昭和40年代後半から、魚介類中のPCBsを継続調査してきた。PCBsは209種類の異性体からなるが、その汚染源は使用製品からの漏洩の他に、廃棄物等の燃焼により非意図的にも生成されると言われている²⁾。このため、PCBsの異性体比を解析することにより、汚染源を推定することが可能になるが、現行の分析法³⁾は個々の異性体を測定できないこと、一部の異性体は前処理操作過程において分解して測定できないこと⁴⁾から、全異性体を分析できる分析法の検討を行った。また、確立した

分析法を県が実施しているモニタリング調査に適用し、PCBsの濃度及び異性体比について魚種、採取地域等の違いが及ぼす影響を検討したので、報告する。

2. 実験方法

2.1 試料

平成13年に岡山県内で採取または販売された魚介類8種類25検体を用いた。その内訳はアナゴ (*Conger myriaster*) 1検体、ゲタ (アカシタピラメ、*Cynoglossus joyneri*) 1検体、カレイ (*Pleuronectes yokohamae*) 4検体、ボラ (*Chelon haematocheilus*) 1検体、コイ (*Cyprinus carpio*) 3検体、カキ (*Crassostrea gigas*) 3検体、ママカリ (サツバ、*Sardinella zunasi*) 2検体、ハゼ (*Acanthogobius flavimanus*) 1検体であった⁵⁾⁻⁷⁾。

2.2 試薬及び標準液

PCB混合標準液: Wellington Laboratories社製 (BP-MS)
個別PCB標準品: AccuStandard社製
サロゲート化合物標準液: Wellington Laboratories社及びCAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES (CIL) 社製
その他の試薬: 残留農業分析用、PCB分析用またはダイオキシン分析用試薬を用いた。

2.3 GC/MSの測定条件

使用機器 : 日本電子 JMS MS-700D (高分解能

SIM)

使用カラム：キャピラリーカラム

液相：5% Phenyl Methylpolysiloxane
(J&W社、DB-5MS)

膜厚：0.25 μm

長さ、内径：60mx0.32mm

カラム昇温条件：90 (2分) - 20 /分 - 160 -
5 /分 - 310 (5分)

注入法：スプリットレス法

注入口温度：270 注入量：1 μl

流速：1ml/min (ヘリウム：定流量)

パージ開始時間：1.5分

インタフェース部：ダイレクトカップリング (300)

イオン化条件：イオン化電圧：45 eV (EI)

イオン化電流：700 μA

イオン源温度：250

測定条件：分解能：10,000 加速電圧：10kV

イオンマルチプライヤ電圧：1.2kV

測定法：SIM法 モニターイオン：表1参照

表1 対象物質の測定イオン (PCBs)

対象物質または サロゲート物質	対象物質		サロゲート物質	
	定量イオン	確認イオン	定量イオン	確認イオン
一塩化ビフェニル	188.0393	190.0366	200.0795	202.0766
二塩化ビフェニル	222.0003	223.9975	234.0406	236.0376
三塩化ビフェニル	255.9613	257.9585	268.0016	269.9986
四塩化ビフェニル	291.9195	289.9224	303.9597	301.9626
五塩化ビフェニル	325.8805	327.8776	337.9207	335.9237
六塩化ビフェニル	359.8415	361.8386	371.8817	373.8788
七塩化ビフェニル	393.8025	395.7996	405.8428	407.8398
八塩化ビフェニル	429.7606	427.7636	441.8008	439.8038
九塩化ビフェニル	463.7217	461.7246	475.7619	473.7648
十塩化ビフェニル	497.6826	499.6798	509.7229	511.7199

2・4 GPC装置条件

カラム：昭和電工 CLNpak PAE-2000 AC

(プレカラム：PAE-G AC)

溶離条件：シクロヘキサン/アセトン (5 : 95)

4ml/min

カラム温度：40 注入量：2ml

サイクルタイム：30min (洗浄時間を含めると1時間)

カラム洗浄法：分取の度、テトラヒドロフラン/トル
エン(1:1)を2ml注入してカラムを洗浄

2・5 試験溶液の調整

分析方法のフローチャートを図1に示す¹⁾。

試料約20gにサロゲート化合物標準液 (0.2 μg/ml) を
正確に5 μl添加した。1N KOH/エタノール溶液50mlを

室温アルカリ分解抽出・GPC法

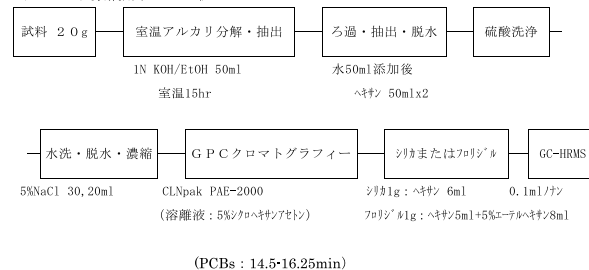


図1 分析法フローチャート

加えた後、スターラーを用いて攪拌しながら室温で15時間アルカリ分解した。アルカリ分解液を30分振とうし、分解を完了させた後、アルカリ分解液に精製水50ml加え、ヘキサン60ml及び50mlで二回抽出した。ヘキサン抽出液を5%塩化ナトリウム溶液30ml及び20mlで二回洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した。脱水した試料液に濃硫酸10mlを加え、穏やかに振とうした。分液により硫酸層を除去した後、更に濃硫酸5mlを加え振とう洗浄した。硫酸洗浄を硫酸層が着色しなくなるまで繰り返した後、ヘキサン試料液を5%塩化ナトリウム溶液30ml及び20mlで二回洗浄し、無水硫酸ナトリウムを用いて脱水し、ヘキサン試料液を約0.5ml以下まで減圧濃縮した。濃縮液にアセトンを加え2mlとした後、GPC装置に注入し、14~18.5minの分画を分取した。分取した試料液は、0.5mlまで減圧濃縮し、ノナン0.2mlを添加し、ヘキサン5mlを加え約0.5mlまで減圧濃縮を二回行い、アセトンを留去した。予めヘキサン10mlで洗浄したフロリジルカートリッジカラムに試料液を負荷し、5mlのヘキサンで洗い流し、5%エーテルヘキサン8mlを用いて溶出した。溶出液を約0.2mlまで減圧濃縮し、測定用内標準液 (0.2 μg/ml) を正確に5 μl加えた後、窒素ガスを吹き付けて0.1mlまで濃縮し、これを試験溶液とした。

3 結果及び考察

3・1 室温アルカリ分解抽出法の添加回収率

試料20gに対して61成分含有PCB標準液 (BP・MS) 各0.6ng、サロゲート化合物標準液各0.6ngを加えた後前処理を行い、その結果を表2及び3に示した。サロゲートの回収率は74.7~120.1%と良好な回収率が得られた。内標準法での回収率は試料中PCB濃度が高い成分については回収率がマイナスになったものもあり変動率が大きかったが、試料中濃度が低い成分については65.3~123.2%の回

表2 生物試料中のサロゲート回収率（添加量30pg/g）

物質名	Blank	無添加	添加1	添加2	添加3	添加4	単位:70		
							回収率 %	SD RSD	
13C-MoCB(#3)	50	73	66	78	78	77	74.7	5.9	7.9
13C-DiCB(#15)	65	91	99	92	91	93	93.9	3.7	4.0
13C-TrCB(#31)	71	104	116	93	95	85	97.4	13.4	13.8
13C-TeCB(#52)	72	89	84	92	91	94	90.4	4.4	4.8
13C-TeCB(#77C)	85	108	104	110	111	114	109.8	4.3	3.9
13C-PeCB(#118C)	79	111	105	109	112	111	109.3	3.1	2.9
13C-PeCB(#114C)	79	113	101	109	112	118	110.1	7.1	6.5
13C-PeCB(#105C)	81	114	108	105	109	119	110.2	5.9	5.3
13C-PeCB(#126C)	80	111	107	110	107	109	108.3	1.4	1.3
13C-HxCB(#153)	93	113	113	109	112	112	111.7	1.7	1.5
13C-HxCB(#167C)	93	114	111	114	118	116	115.0	2.8	2.4
13C-HxCB(#156C)	91	111	105	110	118	112	111.2	5.4	4.8
13C-HxCB(#157C)	92	120	116	118	125	122	120.1	4.0	3.3
13C-HxCB(#169C)	98	118	117	116	120	114	116.7	2.6	2.2
13C-HpCB(#180C)	81	97	90	101	91	102	95.8	6.3	6.6
13C-HpCB(#189C)	82	113	116	114	108	103	110.4	6.0	5.4
13C-OcCB(#194)	80	109	110	108	107	107	107.9	1.3	1.2
13C-NoCB(#206)	76	97	104	101	100	90	98.7	6.0	6.1
13C-DeCB(#209)	68	89	92	95	88	78	88.2	7.1	8.1

表3 PCBsコイの回収率と存在量

物質名	存在量		回収率			物質名	存在量		回収率		
	(pg)/g	絶対 %	変動 %	相対 %	変動 %		(pg)/g	絶対 %	変動 %	相対 %	変動 %
MoCB(#1)	0	65.3	12.2	86.9	6.0	PeCB(#126C)	1	105.7	5.9	97.6	4.9
MoCB(#3)	0	73.7	9.0	97.3	4.9	HxCB(#155)	1	94.2	4.8	84.3	4.9
DiCB(#4/#10)	0	74.9	7.7	80.0	11.2	HxCB(#151)	74	73.9	24.2	68.6	27.4
DiCB(#8)	4	84.5	3.9	88.4	8.7	HxCB(#149)	241	10.3	584.7	17.6	343.9
DiCB(#15)	1	91.2	5.2	97.2	2.3	HxCB(#153/168)	231	31.6	168.3	36.4	147.4
TrCB(#19)	0	79.5	4.7	79.2	19.7	HxCB(#158/138)	204	32.4	174.0	36.1	160.5
TrCB(#18)	38	66.3	15.9	74.2	45.8	HxCB(#128)	57	74.5	36.5	68.8	39.6
TrCB(#28)	361	(21.7)	(364.4)	51.1	423.8	HxCB(#167C)	13	109.5	9.4	94.9	10.2
TrCB(#33)	58	79.8	22.6	93.7	45.5	HxCB(#156C)	24	112.9	10.5	101.7	6.8
TrCB(#22)	68	81.5	10.6	98.9	46.9	HxCB(#157C)	6	109.5	6.1	91.1	2.4
TrCB(#37)	5	105.0	11.1	104.5	15.6	HxCB(#169C)	1	112.6	4.3	96.5	6.3
TeCB(#54)	0	78.8	15.8	87.0	11.4	HpCB(#188)	0	77.8	4.6	81.3	3.0
TeCB(#52)	137	39.1	118.4	36.0	77.5	HpCB(#178)	19	80.3	10.6	85.0	2.7
TeCB(#49)	82	53.2	48.6	54.7	26.6	HpCB(#187)	129	37.4	82.9	46.2	5.6
TeCB(#44)	104	62.1	53.0	63.3	25.9	HpCB(#183)	34	74.9	12.7	80.3	5.7
TeCB(#74)	68	72.7	40.6	76.7	26.0	HpCB(#177)	34	75.2	26.6	80.0	11.9
TeCB(#70)	106	54.8	49.1	54.9	19.4	HpCB(#171)	13	85.3	7.1	89.9	5.5
TeCB(#81C)	1	123.2	4.7	136.4	1.0	HpCB(#180C)	124	32.3	105.7	40.4	23.0
TeCB(#77C)	10	100.5	5.0	90.9	3.9	HpCB(#191)	1	89.2	6.4	93.3	5.9
PeCB(#104)	0	86.1	4.9	78.6	3.7	HpCB(#170C)	57	71.4	20.5	77.8	5.3
PeCB(#95)	111	53.6	59.1	54.8	41.8	HpCB(#189C)	3	100.4	7.4	90.8	5.0
PeCB(#101)	228	19.5	254.9	30.4	141.0	OcCB(#202)	8	88.8	5.6	83.8	4.6
PeCB(#99)	127	53.2	70.8	55.2	47.9	OcCB(#201)	4	91.7	1.9	86.7	1.5
PeCB(#119)	4	102.3	7.0	93.6	5.3	OcCB(#199)	27	88.4	11.2	82.2	11.5
PeCB(#87)	68	83.5	37.3	79.6	26.2	OcCB(#194)	19	97.7	7.5	94.7	3.4
PeCB(#110)	180	31.3	153.0	38.1	91.6	OcCB(#205)	2	96.0	14.0	87.4	12.0
PeCB(#123C)	35	81.8	20.6	76.5	15.8	NoCB(#208)	5	89.4	4.0	91.2	8.5
PeCB(#118C)	199	29.9	201.7	38.1	114.5	NoCB(#206)	9	86.0	7.3	88.7	3.6
PeCB(#114C)	4	96.9	5.3	88.4	2.4	DeCB(#209)	9	77.3	8.0	87.0	4.9
PeCB(#105C)	73	81.5	38.7	81.6	29.7						

注1) 存在量は、添加回収実験に用いた試料(1gWet)中に存在する目的物質の絶対量

注2) 添加量は30pg/g(n=4)

絶対: 内部標準法を用いた絶対回収率(%)

相対: サロゲート法を用いた絶対回収率(%)

変動: 変動係数(%)

注3) #番号は、国際純正および応用化学連合の定めた異性体番号(IUPAC番号)

PCBは#1~#209までである。

収率が得られた。サロゲート法でも同様で試料中濃度が低い成分については78.6～136.4%の回収率が得られた。試料中濃度が高い成分については、回収率がばらついたが、その原因は添加回収に用いた検体中に添加量(30pg/g)を大きく超えるPCB成分が存在したこと、また、コントロール試料に用いた2検体と添加回収に用いた4検体の試料が均一になっていなかったため試料濃度の測定値が大きく変動したことが考えられた。

3・2 従来法(GC/ECD法)との比較について

確立した試験法(GC/MS法)を従来法と比較するために、衛生試験法³⁾(GC/ECD法)に基づいてコイを対照試料として分析値の比較検討を行った。GC/MS法では6.3ng/g、GC/ECD法では6.2ng/gの定量値が得られ、良い一致を示した。衛生試験法は、加熱アルカリ分解法を用いていることから8～10塩素の異性体の一部が分解し、また、GC/ECD法による測定であることから低塩素のPCBsが測定できない欠点があった。今回分析対象としたコイは、その異性体パターンが衛生試験法に規定されている標準液(KC-300～600=1:1:1:1)に極めて類似していたことが定量値が良く一致した理由の一つと考えられた。しかし、個々の異性体ごとに検討すると、GC/MSで検出されたが、GC/ECDでは検出できなかった成分が64成分(2～10塩素化物:1塩素化物は試料自体に含まれていない)あり、そのような成分は全体の濃度の20%に達した。特に、濃度が低い成分はGC/ECDで検出されない傾向があった。また、GC/MSとGC/ECDの個々の異性体の測定値を比較した場合には、概ね値が一致していたが、4塩素化物(#41, #64, #71, #72)、5塩素化物(#110)及び6塩素化物(#138)でGC/ECDの測定値が高くなっていた。このことは、衛生試験法では、PCBs以外の有機塩素系農薬、ポリ塩化ナフタレン類(PCNs)、ダイオキシン類等が高濃度に存在すると妨害する可能性があること、GC/ECD法では、KC標準品に含まれる成分のCB(%)を用いて定量を行うことになっているが、検出器の違いによるCB値の変化、使用するキャピラリーカラムが異なる場合に生じるクロマト分離の相違等が定量値に影響していると考えられた。

3・3 PCB製品中の異性体の構成について

過去にPCB製品として製造されたKC200～600のPCBs異性体構成比を表4に、塩素数別組成比を表5に示した。KC200～600はそれぞれ組成比が異なっていて、KC-200

は1～4塩素化物、KC-300は3～4塩素化物、KC-400は3～5塩素化物、KC-500は4～6塩素化物、KC-600は6～7塩素化物が主成分であった。1塩素化物が含まれるのはKC-200のみであり、10塩素化物はKC200～600には含まれていなかった。また、PCBs209異性体のうち24成分(2塩素化物:#14, 3塩素化物:#30, 4塩素化物:#50, #54, #58, #62, #65, #79, 5塩素化物:#94, #100, #104, #126C, 6塩素化物:#145, #148, #150, #152, #155, #162, #169C, 7塩素化物#184, #186, #188, 8塩素化物:#204, 9塩素化物:#209)はPCB製品中には全く存在しなかった(装置検出限界40fg/μl)。

3・4 実態調査

魚介類25検体について行った調査について表6に示した。最高値は県南西部で捕られたアナゴで0.28 μg/g、最低値は県南西部で捕られたカレイで0.00092 μg/gであった。平均値は0.035 μg/gであった。脂肪含量が高いものほどPCB濃度が高い傾向にあった。PCBが脂溶性であり、脂肪部分により多く蓄積するためであると考えられた。PCBによる魚介類の汚染は5, 6塩素化物が中心であった。209成分のうち8成分(1塩素化物:#3, 2塩素化物:#14, 3塩素化物:#29, #30, 4塩素化物:#78, 5塩素化物:#88, 7塩素化物:#186, 8塩素化物:#204)はどの検体からも検出されなかった。また、#3以外の検出されなかった7成分はKC200～600中に含まれていないもしくは濃度が低いものであったが、#3はKC-200中には9.9%含まれていた。魚介類の汚染の主体がKC由来であると考えられるならば、#3は1塩素化物なので自然界や生体内で迅速に分解、代謝が行われるのではないかと考えられた。また、環境省が行ったPCB209成分を測定した魚介類のPCB調査結果⁸⁾と比較したが、今回の調査結果は全国の調査結果と同じレベルにあった。

図2-1に示すようにゲタは6塩素化物を中心に5, 7塩素化物が多く、海産魚介類は同様の組成比であった。カレイ、ボラは個々によってPCB組成比が異なり、PCB濃度はボラが高濃度でカレイが低濃度であった(図2-2、図2-3)。県南西部のものと県南東部のものを比較するとそれぞれPCB組成比が類似していた。濃度の差は脂肪含量の違いであると考えられ、PCB組成比が類似していることは食性、生態水域などが同じなのではないかと考えられた。カキは他の魚介類とは組成比が異なり、6塩素化

表4 PCB製品中のPCB異性体の存在割合

物質名	KC-					物質名	KC-				
	200	300	400	500	600		200	300	400	500	600
MoCB(#1)	13.6	0.1	0.0	0.0	0.0	PeCB(#110)	0.5	0.7	2.3	6.6	1.2
MoCB(#2)	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	PeCB(#82)	0.1	0.2	0.6	0.6	0.2
MoCB(#3)	9.9	0.0	0.0	0.0	0.0	PeCB(#124)	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0
DiCB(#10/4)	3.1	3.1	0.1	0.1	0.1	PeCB(#107/109/123C)	0.1	0.1	0.2	0.6	0.3
DiCB(#9/7)	1.4	0.3	0.0	0.0	0.0	PeCB(#106/118C)	0.4	0.6	2.2	5.4	0.7
DiCB(#6)	1.6	1.0	0.0	0.0	0.0	PeCB(#114C/122)	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0
DiCB(#5/8)	7.0	6.7	0.4	0.2	0.2	PeCB(#105C/127)	0.2	0.4	1.7	1.7	0.1
DiCB(#14)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	PeCB(#126C)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DiCB(#11)	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	HxCB(#155)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DiCB(#12/13)	0.7	0.3	0.2	0.0	0.0	HxCB(#150)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
DiCB(#15)	1.8	1.2	0.1	0.1	0.0	HxCB(#152)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TrCB(#19)	1.0	1.6	0.3	0.0	0.1	HxCB(#145/148)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TrCB(#30)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	HxCB(#136)	0.0	0.1	0.1	1.0	1.2
TrCB(#18)	6.8	12.4	4.2	0.3	0.3	HxCB(#154)	0.0	0.1	0.0	1.3	1.5
TrCB(#17)	2.3	3.2	0.6	0.0	0.1	HxCB(#151)	0.0	0.1	0.1	1.1	3.2
TrCB(#27/24)	0.5	0.7	0.1	0.1	0.1	HxCB(#135/144)	0.1	0.1	0.1	1.2	1.8
TrCB(#16/32)	3.5	5.8	1.7	0.2	0.2	HxCB(#147)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
TrCB(#34/23)	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	HxCB(#149/139)	0.2	0.2	0.3	4.5	7.9
TrCB(#29)	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	HxCB(#140)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
TrCB(#26)	1.1	1.3	0.4	0.1	0.1	HxCB(#143/134)	0.0	0.1	0.0	0.5	0.3
TrCB(#25)	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	HxCB(#133)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
TrCB(#31/28)	9.6	12.7	8.1	0.5	0.5	HxCB(#131/142/165)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0
TrCB(#21/20/33)	4.4	5.1	2.0	0.3	0.1	HxCB(#146/161)	0.0	0.0	0.1	0.8	0.9
TrCB(#22)	1.7	2.8	1.3	0.1	0.1	HxCB(#153/168)	0.2	0.3	0.3	3.9	7.8
TrCB(#36)	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	HxCB(#132)	0.1	0.2	0.3	3.2	2.0
TrCB(#39)	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1	HxCB(#141)	0.0	0.1	0.1	1.1	2.3
TrCB(#38)	0.1	0.2	0.2	0.0	0.0	HxCB(#137)	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0
TrCB(#35)	0.1	0.0	0.2	0.0	0.0	HxCB(#130)	0.0	0.0	0.0	0.5	0.2
TrCB(#37)	1.3	2.2	0.8	0.1	0.1	HxCB(#164/163)	0.1	0.1	0.1	1.4	2.5
TeCB(#54)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	HxCB(#138/158/160)	0.2	0.4	0.5	5.7	4.8
TeCB(#50)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	HxCB(#129)	0.1	0.0	0.1	0.5	0.1
TeCB(#53)	0.4	0.6	1.0	0.1	0.0	HxCB(#166)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4
TeCB(#51)	0.2	0.2	0.4	0.0	0.0	HxCB(#159)	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0
TeCB(#45)	0.7	0.8	1.2	0.1	0.0	HxCB(#162)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TeCB(#46/69/73)	0.2	0.2	0.4	0.0	0.0	HxCB(#128)	0.1	0.1	0.2	1.6	0.4
TeCB(#52/43)	3.2	4.0	9.2	6.9	0.7	HxCB(#167C)	0.0	0.0	0.1	0.3	0.1
TeCB(#49)	1.4	2.1	4.7	0.8	0.2	HxCB(#156C)	0.0	0.1	0.1	0.9	0.3
TeCB(#47/48/75)	1.1	1.9	3.5	0.1	0.1	HxCB(#157C)	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0
TeCB(#65/62)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	HxCB(#169C)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TeCB(#44/59/42)	2.6	3.9	6.9	1.4	0.2	HpCB(#188)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TeCB(#72/71)	0.4	0.7	1.4	0.1	0.0	HpCB(#184)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TeCB(#41/64/68)	1.5	2.2	4.1	0.4	0.2	HpCB(#179)	0.0	0.0	0.0	0.3	2.5
TeCB(#40)	0.5	0.7	0.8	0.1	0.0	HpCB(#176)	0.1	0.0	0.0	0.2	0.7
TeCB(#57)	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	HpCB(#186)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TeCB(#67)	0.1	0.3	0.1	0.0	0.0	HpCB(#178)	0.0	0.1	0.0	0.2	0.8
TeCB(#58)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	HpCB(#175)	0.1	0.1	0.0	0.1	0.2
TeCB(#63)	0.1	0.2	0.3	0.0	0.0	HpCB(#187/182)	0.1	0.0	0.1	0.4	5.6
TeCB(#61/74)	1.3	1.8	4.2	0.5	0.2	HpCB(#183)	0.1	0.0	0.1	0.5	2.4
TeCB(#76/70)	2.1	3.8	7.7	2.6	0.3	HpCB(#185)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7
TeCB(#66/80)	1.5	2.8	4.3	0.9	0.2	HpCB(#174/181)	0.0	0.1	0.1	0.9	4.7
TeCB(#55)	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	HpCB(#177)	0.1	0.1	0.2	0.4	2.4
TeCB(#56/60)	1.6	2.8	4.3	0.4	0.1	HpCB(#171)	0.1	0.0	0.0	0.4	1.0
TeCB(#79)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	HpCB(#173)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
TeCB(#78)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	HpCB(#192/172)	0.0	0.0	0.0	0.2	0.5
TeCB(#81C)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	HpCB(#180C/193)	0.1	0.1	0.1	1.5	10.6
TeCB(#77C)	0.2	0.4	0.6	0.0	0.1	HpCB(#191)	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
PeCB(#104)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	HpCB(#170C/190)	0.0	0.2	0.1	1.0	4.4
PeCB(#96)	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	HpCB(#189C)	0.0	0.1	0.1	0.1	0.2
PeCB(#103)	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	OcCB(#202)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
PeCB(#100)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	OcCB(#201)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
PeCB(#94)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	OcCB(#204)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PeCB(#98/102)	0.0	0.0	0.3	0.1	0.0	OcCB(#197)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
PeCB(#93/95/121)	0.5	0.7	2.2	8.5	2.9	OcCB(#200)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
PeCB(#88)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	OcCB(#198)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
PeCB(#91)	0.1	0.1	0.7	0.8	0.1	OcCB(#199)	0.1	0.1	0.0	0.1	2.3
PeCB(#92)	0.1	0.2	0.4	1.3	0.3	OcCB(#203/196)	0.0	0.0	0.0	0.2	2.7
PeCB(#84/90/101/89/113)	0.8	1.1	3.4	10.4	2.9	OcCB(#195)	0.0	0.0	0.1	0.1	0.8
PeCB(#99)	0.3	0.4	1.4	2.1	0.2	OcCB(#194)	0.0	0.0	0.0	0.2	2.1
PeCB(#119/112)	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	OcCB(#205)	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2
PeCB(#83/108)	0.1	0.1	0.2	0.3	0.0	NoCB(#208)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
PeCB(#97/86/125)	0.1	0.4	1.0	1.8	0.3	NoCB(#207)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
PeCB(#111/117/87/116/115)	0.2	0.3	1.3	3.0	0.4	NoCB(#206)	0.0	0.0	0.0	0.1	0.5
PeCB(#85/120)	0.1	0.3	0.9	0.6	0.1	DeCB(#209)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表5 PCB製品中のPCB塩素数別組成比

	(1:1)					
	KC-200	KC-300	KC-400	KC-500	KC-600	KC500-600
1塩素	25	0	0	0	0	0
2塩素	16	13	1	0	0	0
3塩素	33	49	20	2	2	2
4塩素	19	30	55	15	3	9
5塩素	4	6	19	44	10	27
6塩素	1	2	3	31	38	34
7塩素	1	1	1	6	37	22
8塩素	0	0	0	1	9	5
9塩素	0	0	0	0	1	0
10塩素	0	0	0	0	0	0

表6 魚介類別のPCB含有量

魚種	検体数	検体中濃度(μg/g)			脂肪中濃度(μg/g)		
		平均	最高値	最低値	平均	最高値	最低値
アナゴ	4	0.13	0.28	0.046	0.89	1.6	0.49
ゲタ	4	0.010	0.025	0.0019	0.43	5.1	2.0
カレイ	4	0.0068	0.019	0.0009	2.1	5.9	0.15
ボラ	4	0.010	0.013	0.0083	1.4	1.7	1.2
コイ	3	0.011	0.022	0.0047	1.1	2.0	0.41
カキ	3	0.018	0.027	0.011	0.76	0.83	0.61
ママカリ	2	0.085	0.11	0.06	4.4	7.0	1.7
ハゼ	1	0.0066	—	—	1.8	—	—
ボラ ¹⁾	4	0.094	0.16	0.020	—	—	—
コイ ¹⁾	2	0.055	0.060	0.049	—	—	—

1)ボラ、コイは平成12年度に環境省の行った全国の調査結果を示す⁶⁾。

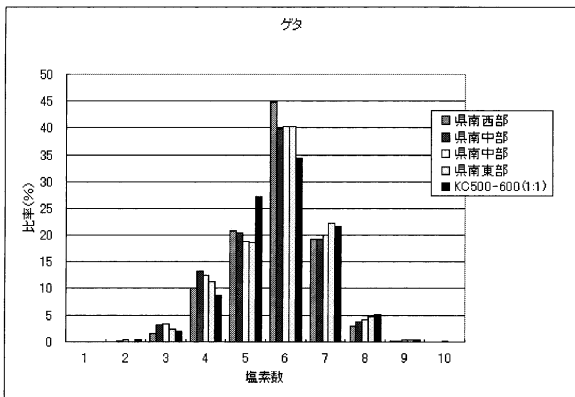


図2-1 ゲタのPCB塩素数別組成比

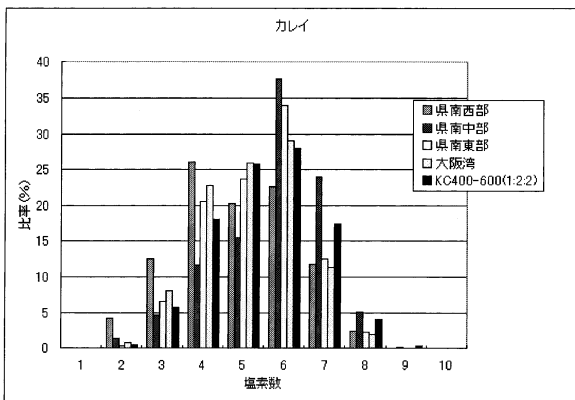


図2-2 カレイのPCB塩素数別組成比

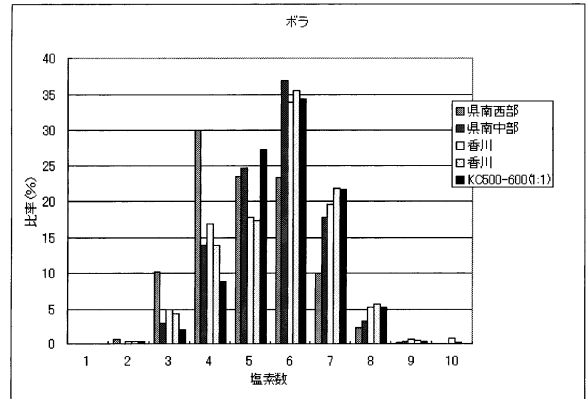


図2-3 ボラのPCB塩素数別組成比

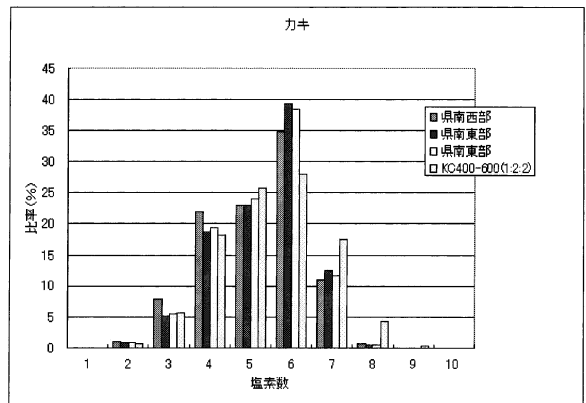


図2-4 カキのPCB塩素数別組成比

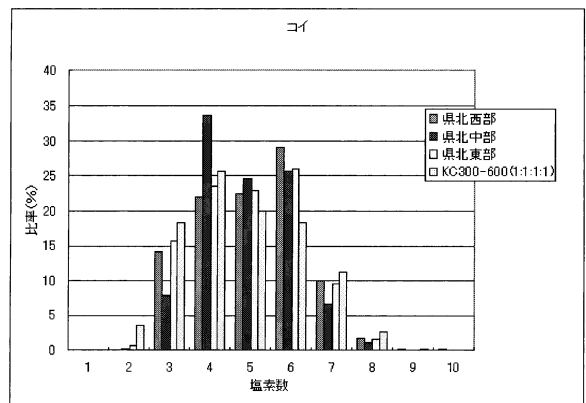


図3 コイのPCB塩素数別組成比

物がもっとも多く、7~10塩素化物が少ない傾向にあり、漁獲水域によらず組成比が類似しており(図2-4) 魚類とは食性、代謝経路の違いが考えられた。表6に示すようにコイ(淡水魚)はPCB濃度が低く、また、そのパターンは4,5,6塩素化物がほぼ同量であった(図3)。内陸部の魚であり、PCBの汚染源が少なく、県南の海とは汚染源が異なっていると考えられた。県北中部のコイのみ4塩素化物が多く、3塩素化物が少なく、PCB濃度が高

かった。県北中部のコイは他に比べ体長、体重が小さいことと、他のコイは養殖であったがこのコイのみ天然であるのが特徴であった。県北中部のコイの生態水域や餌のPCB組成比が他とは異なっていると考えられた。また、漁獲水域ごとに比較すると県南中部はPCB組成比が類似していたが、その他の地域は異なっていた。このことより、生息水域による差より種差や食性による差のほうが大きいと考えられる。大部分の魚介類中のPCBの塩素数別組成比はKC500~600(1:1)に類似していた。淡水魚であるコイについてはKC300~600(1:1:1:1)に類似していた。

4 まとめ

PCBs全異性体(209種類)の定量が可能な分析法の検討を行うとともに、魚介類中及び過去に使用された製品KC中のPCBs異性体パターンについて検討を行い、次の結果を得た。

- 1) 室温アルカリ分解抽出法、硫酸洗浄、GPC、シリカゲルカートリッジカラムを用いる前処理を行った後、高分解能GC/MSを用いてPCBs全異性体を定量する方法を確立した。
- 2) KC製品中のPCBs全異性体の定量を行い、その組成比を求めた。
- 3) 確立した分析法を用いて魚介類の調査を行った結果、全ての検体からPCBsが検出され、その平均値は0.035 µg/gであった。
- 4) KCに含まれる異性体の構成比を用いて魚介類に含まれるPCBs異性体パターンを比較すると大部分の魚

介類はKC500~600(1:1)と極めて類似していたが、魚種、採取地域の違いにより、異性体パターンが異なる例があり、製品由来による汚染の他に、燃焼の影響、自然環境中での分解、生体内における濃縮、代謝、食性の違い、異性体ごとの物性の違いによる環境中の異性体比の変化等が考えられた。

- 5) 高分解能GC/MSを用いた分析法の確立と製品PCB中の組成比を求めることができたため、試料中のPCB異性体の解析が極めて容易になった。

文 献

- 1) 廃棄物処理振興財団：PCB処理技術ガイドブック、p3-6、ぎょうせい、1999
- 2) 安原昭夫：しのびよる化学物質汚染、p200-208、合同出版、東京、1999
- 3) 日本薬学会：衛生試験法・注解、p467-477、金原出版、東京、2000
- 4) 剣持堅志他：ポリ塩化ビフェニル類(PCBs)全異性体及びポリ塩化ナフタレン類(PCNs)の同時分析確立のための基礎的研究、岡山県環境保健センター年報第26号(平成13年度)、72-81、2002
- 5) 蒲原稔治：原色日本魚類図鑑、保育社、大阪、1973
- 6) 岡村 収・尼岡邦夫：山溪カラー名鑑日本の海水魚、山と溪谷社、東京、2000
- 7) 益田 一・小林安雅：日本産魚類生態大図鑑、東海大学出版会、東京、1999
- 8) 環境省環境安全課：化学物質と環境(平成13年度版)、p241-257、2002