

【資 料】

PCB全異性体分析法を用いた魚介類の実態調査（第二報）
Survey on Concentrations of Polychlorinated Biphenyls
in Fish and Shellfish Using All Isomer Analysis Method (2)

難波順子, 金子英史, 肥塚加奈江, 赤木正章, 北村雅美, 吉岡敏行* (衛生化学科)

*水質科

Junko Namba, Hidefumi Kaneko, Kanae Koeduka, Masaaki Akaki, Masami Kitamura, Toshiyuki Yoshioka*
(Food and Drug Chemical Research Section)

*Water Section

要 旨

岡山県では、重金属、残留農薬、ポリ塩化ビフェニル(Polychlorinated Biphenyls) (以下「PCB」という。)等の人体に大きな影響が懸念されている環境汚染物質の実態調査を継続的に実施している。今回、岡山県でこれまで継続的に調査してきた魚介類中のPCB含有量及び異性体の詳細について解析したので報告する。PCB含有量は全ての魚介類中で暫定的規制値未満であった。特に、1980年代後半から濃度が急激に減少し、その後は低値で推移している。異性体組成を解析した結果、全ての魚介類の組成はカネクロール (以下「KC」という。)の混合物と類似していた。また、異性体別では全ての魚介類で6塩化物の2, 2', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#153 (以下IUPAC ナンバーで表記する。))の存在比率が一番高く、10～19%であった。存在比率の高い異性体5種類で全体の30%程度、10種類で50%程度となり、特定の異性体が高い比率で検出されていた。

[キーワード：ポリ塩化ビフェニル, 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計, 魚介類]

[Key Words : Polychlorinated Biphenyls, GC-HRMS, fish and shellfish]

1 はじめに

PCBは、1929年に初めて工業製品化された炭素と塩素からなる有機塩素化合物で、構造式は塩素の数(1～10)によって、同一の化学式を持つ10の同族体を含み、置換塩素の位置によって209種類の異性体が存在する。化学的安定性、高脂溶性、不燃性、高絶縁性、粘着性などの優れた物性を有するため、トランス、コンデンサーなどの絶縁油、熱媒体、潤滑油などとして様々な用途に、3塩化ビフェニルが主成分のKC300、4塩化ビフェニルが主成分のKC400、5塩化ビフェニルが主成分のKC500、6塩化ビフェニルが主成分のKC600などを主成分とした製品が製造されたが、その有害性が明らかとなり、1972年に生産が中止され使用も規制された。1974年に「化学物質審査規制法」(化審法)が成立し、PCBは特定化学物質(第一種特定化学物質)に指定され、使用や廃棄が厳しく規制されている。しかしながら、世界では約100万トン、日本では約5万8千トンが生産されたと言われており、難分解性であるため今後とも長期にわたる汚染が懸念されている物質である¹⁾。また、食物連鎖で生物の体内に蓄積されていく(生物蓄積性・濃縮性)ことが懸念されている。

この様な背景のもと、食品衛生法でも食品に残留する

PCBについて暫定的規制値が定められている²⁾。岡山県では、PCBによる水産物中の汚染状況を把握するために1976年度よりPCB含有量調査を継続的に実施している。また、2001年度からは高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(以下「GC-HRMS」という。)で測定し、全209異性体ごとの定量を行ってきた。今般、経年的な推移及び異性体の詳細を解析したので報告する。

2 方法

2.1 試料

試料としては、1976年度から2017年度に岡山県内の漁協及び小売店で販売していた喫食機会が想定される海産物(サツパ/ママカリ*、アナゴ、ボラ、カキ、シタビラメ/ゲタ*、ヒラメ、カレイ)及び淡水魚(ハゼ、コイ、マス)等を用いた。

*:地方名

2.2 標準品及び試薬

PCB標準品:既報に従った⁴⁾。

KC標準品:KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 (GLサイエンス社製), 各1,000ng/mL

その他の試薬:残留農薬分析用, PCB分析用またはダ

イオキシ分析用を用いた。

2.3 装置及び測定条件

ECD付ガスクロマトグラフ分析計（以下「GC-ECD」という。）（1976-2000年度）

GC-HRMS（2001-2017年度）

使用機種：日本電子JMS MS-700D及びJMS MS-800D

検出限界：0.000005 ppm

定量限界：0.000015 ppm

その他の装置及び測定条件等は衛生試験法・注解20151)及び既報⁴⁾に従った。

2.4 試験法

1976年度から2000年度までは衛生試験法³⁾に従い加熱分解アルカリ法で前処理を行い、GC-ECDで測定、ピークパターン法による定量を行った。2001年度からは既報⁴⁾に従い、室温アルカリ分解で抽出後ゲル浸透クロマトグラフィー及びフロリジルカラムで精製する前処理を行い、GC-HRMSで測定、全209異性体の定量を行った。

3 結果及び考察

3.1 PCB検出状況の概要（1976-2017年度）

海産物（サッパ、アナゴ、ボラ、カキ、シタビラメ、ヒラメ、カレイ）1年当たり約17検体及び淡水魚（ハゼ、コイ、マス）1年当たり約3検体の平均値の推移を図1に示した。1980年代前半には平均値が0.3 ppmを超える年もあったが、1985年度から急激に減少し、1987年度以降は0.1 ppm以下、2008年度以降は0.03 ppm以下となった。この傾向は環境省が行っているPCBモニタリング調査⁵⁾の魚類の結果と同様であった。

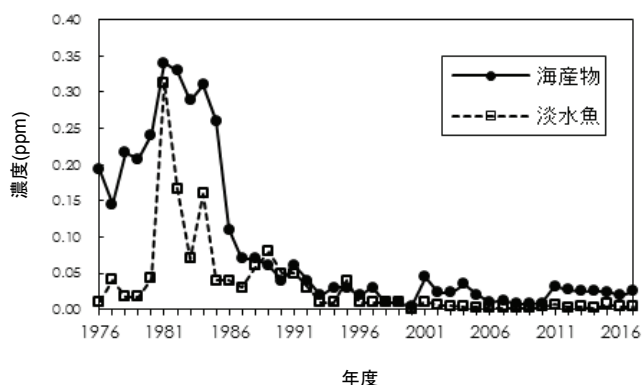


図1 魚介類中のPCB濃度の平均値の推移（1976-2017年度）

3.2 GC-HRMS測定結果（2001-2017年度）

3.2.1 年度別PCB検出状況

2001年度以降のGC-HRMS測定での結果を表1に示す。全ての検体で検出されたが、暫定的規制値（遠洋沖合魚

介類0.5 ppm, 内海内湾魚介類3 ppm)を大きく下回っていた。最高値は2001年度に検出されたアナゴ（内海内湾魚介類）の0.28 ppmであり、暫定的規制値の1/10以下であった。2001-2017年度の魚種毎の平均値がハゼ、カキ、シタビラメ、ヒラメ、コイ、カレイ及びマスは0.0029～0.011ppmであり、低い値であった。一方、サッパ、アナゴ及びボラは0.021～0.051 ppmであり、他の魚介類に比較すると若干高い値であった。検出値が高くなるのは食性や生息水域の違いによるものと推測される。

表1 魚介類ごとのPCB濃度（2001-2017年度）

魚種	検体数	最低値	最高値	平均値
サッパ	34	0.013	0.17	0.051
アナゴ	58	0.00078	0.28	0.042
ボラ	57	0.00080	0.12	0.021
ハゼ	7	0.0065	0.021	0.011
カキ	51	0.0016	0.040	0.0090
シタビラメ	58	0.00039	0.039	0.0077
ヒラメ	15	0.0019	0.011	0.0058
コイ	35	0.000015	0.022	0.0046
カレイ	43	0.00060	0.019	0.0042
マス	14	0.000060	0.0060	0.0029
合計	372	0.000015	0.28	0.021

単位: ppm

3.2.2 魚種及び漁獲水域との関係

2001年度以降の魚種ごとの平均値の経年変化を図2に示す。全ての魚種で暫定的規制値の1/20以下の低い値であり、ほぼ横ばいで推移している。

魚種毎の漁獲水域による比較を、2001年度以降に漁獲水域が変更のないコイ、マス及びカキで行った結果を表2に示す。県北東部の養殖のコイは、県北中部の天然のコイよりも値が低く、半分以下であった。県北西部のマスも養殖であり、県北東部の養殖のコイと同程度の値であった。これらの養殖魚は管理された水域及び餌料で育てられていると推測される。一方、天然のコイは河川の底質環境等何らかの影響を受けているものと考えられた。

カキを漁獲水域（県南中部、県南東部、県南西部）で比較したところ、差が見られなかった。これはカキが植物プランクトンを餌とし、水質中のPCB濃度は県南中部、県南東部、県南西部共に検出限界(0.0001 μg/L)以下⁸⁾と低いことが関係していると推測される。

3.2.3 脂肪含量との関係

魚介類の脂肪含量とPCB濃度の相関を図3に示す。2012年度以降の106検体（検体部位に内蔵を一部含むサッパを除く）を用いて解析したところ、正の相関が見られた（相

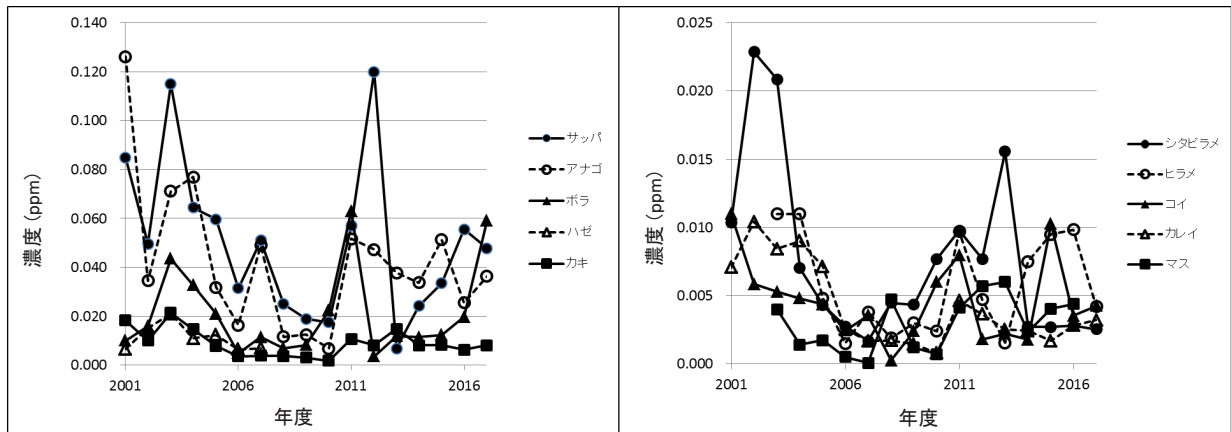


図2 魚介類ごとのPCB濃度の平均値の推移 (2001-2017年度)

表2 漁獲水域による魚介類中のPCB濃度の比較 (2001-2017年度)

魚種	漁獲水域	検体数	最低値	最高値	平均値	
コイ (天然)	淡水域	県北中部	17	0.00040	0.022	0.0070
コイ (養殖)		県北東部	17	0.000015	0.0099	0.0024
マス (養殖)	県北西部	14	0.000060	0.0060	0.0029	
カキ (養殖)	海域	県南中部	17	0.0018	0.020	0.0073
カキ (養殖)		県南東部	17	0.0016	0.013	0.0086
カキ (養殖)		県南西部	17	0.0018	0.034	0.011

単位:ppm

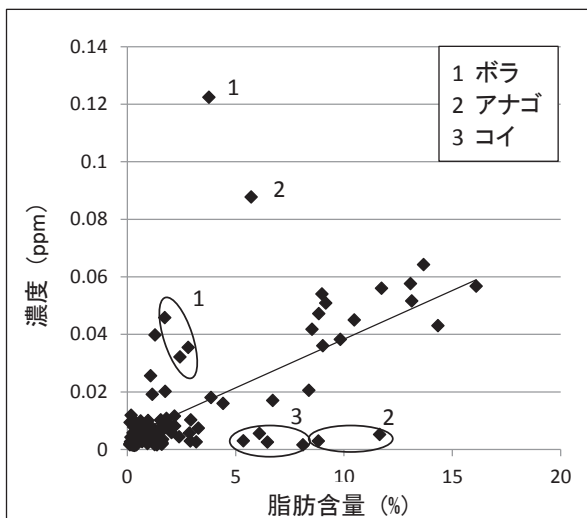


図3 魚介類中の脂肪含量とPCB濃度

関係数 0.63)。PCBは高脂溶性であるため、脂肪中により高濃度に蓄積されていると推測される。この結果は既報⁴⁾と同様であった。近似式から外れるのは、1ボラ、2アナゴ、3コイであった。ボラは全体的に高めに検出され、アナゴ

は検体によりバラツキが大きく、コイは全体的に低めに検出された。

3.2.4 体長との関係

サッパの体長とPCB濃度の相関を図4に示す。2012年度以降の12検体を用いて解析したところ、正の相関が見られた (相関係数 0.74)。体長が大きい方が脂肪含有量も多く、PCB濃度も高くなったと考えられた。

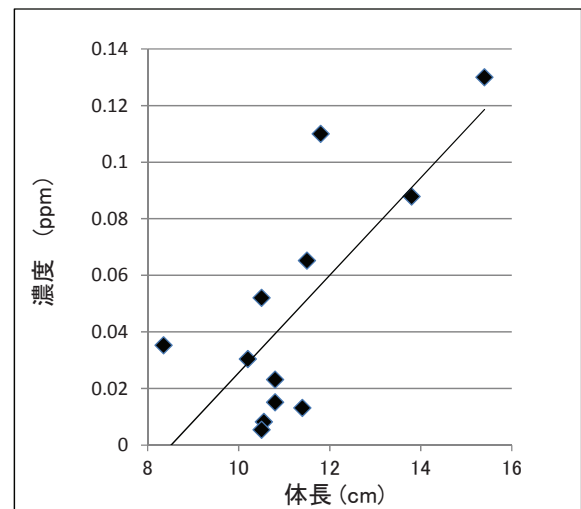


図4 サッパ体長とPCB濃度

3.2.5 同族体及び異性体の組成比

魚種毎の検出傾向の把握及び汚染の主原因と考えられるPCB製品のKC混合品との比較を目的に、2016年度及び2017年度の39検体を用いて、全209異性体ごとの定量値の同族体及び異性体の組成比を求めた。

まず、試料及びKC混合品の同族体別の組成比を図5に示す。含有量が多いものから順番に、アナゴ、シタビラメ、カレイは6塩化物、7塩化物、5塩化物、ヒラメ、ボラ、マスは6塩化物、5塩化物、7塩化物、カキ、サッパは6塩化物、

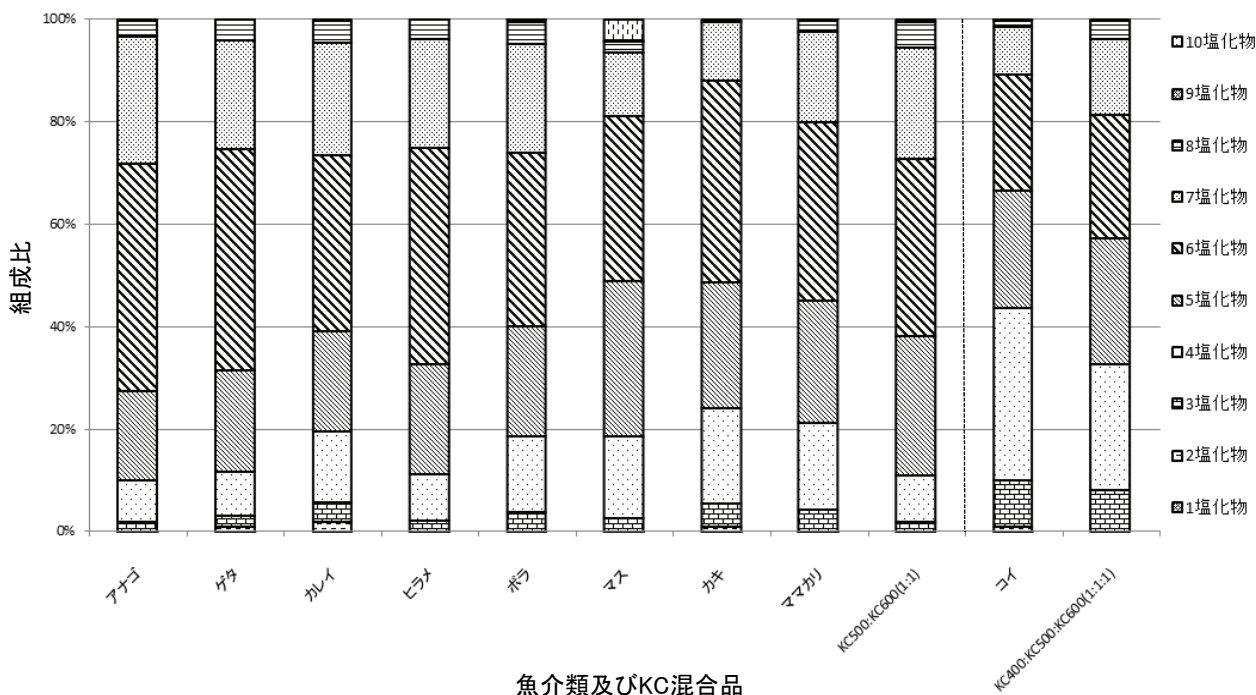


図5 魚介類及びKC混合品中の同族体の組成比

表3 魚介類中の異性体の組成比

順位	サッパ			アナゴ			ボラ		
	塩素数	異性体	存在比率 (%)	塩素数	異性体	存在比率 (%)	塩素数	異性体	存在比率 (%)
1	6	#153	13.1	6	#153	17.5	6	#153	10.3
2	7	#187#182	6.4	7	#187#182	9.9	5	#84#90#101#89#113	5.5
3	6	#149#139	5.4	6	#149#139	5.5	7	#180c#193	4.8
4	5	#99	5.0	7	#180c#193	5.1	7	#187#182	4.3
5	5	#84#90#101#89#113	4.4	5	#99	4.7	6	#149#139	4.2
6	7	#180c#193	3.9	6	#146#161	4.3	5	#99	4.2
7	5	#106#118c	3.4	6	#138#158#160	3.9	4	#52#43	4.0
8	6	#138#158#160	3.3	5	#84#90#101#89#113	3.7	6	#138#158#160	3.9
9	4	#52#43	2.8	6	#164#163	3.6	5	#106#118c	3.4
10	6	#146#161	2.7	5	#106#118c	3.0	3	#31#28	3.3

順位	カキ			シタビラメ			ヒラメ		
	塩素数	異性体	存在比率 (%)	塩素数	異性体	存在比率 (%)	塩素数	異性体	存在比率 (%)
1	6	#153	14.7	6	#153	18.7	6	#153	15.4
2	7	#187#182	7.3	7	#187#182	10.5	7	#187#182	8.1
3	6	#149#139	7.0	5	#99	7.0	6	#149#139	6.7
4	5	#99	5.9	6	#138#158#160	4.4	5	#99	5.6
5	5	#84#90#101#89#113	4.4	7	#180c#193	4.4	7	#180c#193	4.5
6	4	#49	3.8	6	#146#161	4.2	6	#138#158#160	4.3
7	6	#146#161	3.0	6	#149#139	4.2	5	#84#90#101#89#113	4.2
8	4	#47#48#75	2.6	6	#164#163	3.4	6	#146#161	3.7
9	4	#52#43	2.6	5	#106#118c	3.3	6	#164#163	3.1
10	5	#106#118c	2.4	5	#84#90#101#89#113	2.8	5	#106#118c	3.0

順位	カレイ			コイ			マス		
	塩素数	異性体	存在比率 (%)	塩素数	異性体	存在比率 (%)	塩素数	異性体	存在比率 (%)
1	6	#153	13.3	6	#153	10.0	6	#153	10.4
2	7	#187#182	9.5	4	#52#43	6.2	5	#84#90#101#89#113	6.6
3	5	#99	6.6	3	#31#28	4.8	6	#138#158#160	6.1
4	6	#146#161	3.8	5	#84#90#101#89#113	4.7	5	#106#118c	6.0
5	7	#180c#193	3.7	6	#138#158#160	4.4	5	#99	4.8
6	5	#84#90#101#89#113	3.4	4	#49	4.4	10	#209	4.1
7	6	#164#163	3.3	5	#106#118c	4.3	4	#52#43	3.8
8	4	#49	3.3	4	#44#59#42	4.2	7	#180c#193	3.7
9	6	#138#158#160	3.2	4	#76#70	3.4	6	#149#139	3.6
10	6	#149#139	2.7	4	#41#64#68	3.4	7	#187#182	3.0

5塩化物, 4塩化物, コイは4塩化物, 5塩化物, 6塩化物であった。組成比はアナゴ, シタビラメ, カレイ, ヒラメ, ボラ, マス, カキ, サッパはKC混合品 (KC-500:KC-600 (1:1)) と類似しており, これは既報^{4,6)} と同じ傾向であった。一方, コイはKC混合品 (KC-400:KC-500:KC-600 (1:1:1)) と類似しており, 魚介類のPCB汚染はKC混合品と相関が高いことが示された。

さらに, 異性体別に解析を行い, 魚種毎に存在比率の高い10異性体を表3に示す。全ての魚種で6塩化物 #153の存在比率が一番高く, 10~19%であった。この結果は既報と同様であり, 魚介類の食性, 生息水域によるものに加えて, 生体内における濃縮・代謝, 異性体ごとの物性の違いによる異性体比の変化等が考えられた^{4,6,7)}。特に, ベンゼン環の2, 4, 5位塩素置換の構造を持つ6塩化物 #153, #138, #146, 7塩化物 #187, #182等は代謝されにくく濃縮されやすいと報告⁹⁾ されており, この結果と一致していた。また, アナゴ, シタビラメ, ヒラメは存在比率の高い10異性体の種類が同じであり, カレイ, ボラ, サッパは10異性体中9異性体と同じ異性体であった。存在比率の高い異性体5種類で全体の30%程度, 10種類で50%程度となり, 特定の異性体が高い比率で検出されていることが分かった。209異性体の内, 2塩化物 #14, 3塩化物 #30, #29, 4塩化物 #65#62, 5塩化物 #88, 6塩化物 #159, #169, 8塩化物 #204はいずれの検体からも検出されなかった。これらはKC-300~KC-600に含まれていないか, もしくは濃度が非常に低い異性体であった⁴⁾。燃烧由来によるPCB汚染の指標と考えられている#169¹⁰⁾ が検出されなかったこと等も考慮すると, KCなどのPCB製品が汚染の主な原因と推測される。

4 まとめ

1976年度から2017年度に岡山県内の魚介類中のPCB含有量調査を継続的に実施したところ, 以下の結果が得られた。

- (1) 魚介類年約20検体の平均値は, 1980年代前半には0.3 ppmを超える年もあったが, 1985年度から急激に減少し, 1987年度以降は0.1 ppm以下, 2008年度以降は0.03 ppm以下となった。
- (2) 各個体のデータの活用できる2001年度以降において, 全ての魚介類の検出値が暫定的規制値 (遠洋沖合魚介類 (0.5 ppm), 内海内湾魚介類 (3 ppm)) を下回っていた。最高値は2001年度に検出されたアナゴ (内海内湾魚介類) の0.28 ppmであり, 暫定的規制値の1/10以下であった。また, 全ての魚種で平均値は暫定的規制

値の1/20以下の低い値でほぼ横ばいで推移していた。養殖の県北東部のコイは, 養殖の県北西部のマスと同様に天然の県北中部のコイよりも値が低く, 半分以下であった。カキは漁獲水域 (県南中部, 県南東部, 県南西部) での差は見られなかった。

- (3) 魚介類の脂肪含量と検出濃度及びサッパの体長と検出濃度には正の相関が見られた。
- (4) 同族体別の組成比を比較したところ, コイ以外の魚介類はKCの混合品 (KC-500:KC-600 (1:1)) と類似していた。一方, コイはKCの混合品 (KC-400:KC-500:KC-600 (1:1:1)) と類似していた。
- (5) 異性体別に解析を行ったところ, 全ての魚種で6塩化物 #153の存在比率が一番高く, 10~19%であった。アナゴ, シタビラメ, ヒラメは存在比率の高い10異性体の種類が同じであり, カレイ, ボラ, サッパは10異性体中9異性体と同じ異性体であった。存在比率の高い異性体5種類で全体の30%程度, 10種類で50%程度となり, 特定の異性体が高い比率で検出されていた。

文 献

- 1) 衛生試験法・注解2015: 2.4食品汚染物試験法 2有機化合物 4その他 5) ポリ塩化ビフェニル(PCB), 515-524, 2015
- 2) 厚生省通知: 食品中に残留するPCBの規制について, 環食第442号, 昭和47年8月24日, 1972
- 3) 衛生試験法・注解2000: 2.4食品汚染物試験法 2有機化合物 2理化学的試験 15) ポリ塩化ビフェニル(PCB), 467-477, 2000
- 4) 武志保, 剣持堅志, 難波順子, 門田実: PCB全異性体分析法を用いた魚介類の実態調査, 岡山県環境保健センター年報, 26, 65-72, 2002
- 5) 平成29年度版 化学物質と環境: 平成28年度 モニタリング調査結果, 297-301, 477-480, 2018
- 6) 堀就英, 梶原淳睦, 安武大輔, 中川礼子: 魚介類中PCBsの異性体分離分析, 福岡県保健環境研究所年報, 35, 77-82, 2008
- 7) 中野武, 松村千里, 藤原英隆, 鶴川正寛, 藤森一男: PCB環境モニタリングにおける分析法と問題点, 第11回環境化学討論会講演要旨集, 140-141, 2002
- 8) 岡山県環境管理課: 平成28年度化学物質環境モニタリング調査結果について http://www.pref.okayama.jp/uploaded/life/523466_4026759_misc.pdf
- 9) 津野洋, 新海貴史, 中野武, 永禮英明, 松村千里, 是枝卓成: 瀬戸内海におけるPCBの分布とムラサキガ

イへの濃縮特性に関する研究, 土木学会論文集G, 63,
149-158, 2007

- 10) 大橋則雄：東京都内湾の魚介類におけるダイオキシン類の生物蓄積, 東京都健康安全研究センター年報, 56, 17-27, 2005