

# 魚介類からの水酸化 PCB 等の摂取に関する研究

益永・中井&松田研究室 鈴木智和

## 【緒言】

ポリ塩化ビフェニル(PCBs)は、難分解性であり高い生物蓄積性を有しているため、1972年に生産及び使用が禁止された。しかし、現在でも生物や自然環境中から検出されている。PCBsのヒトへの曝露経路の大部分は食物(魚介類)経由であり、生体内に取り込まれたPCBsは、代謝され水酸化PCBsになる。その大半は速やかに体外に排泄されるが、一部は甲状腺ホルモンと類似した構造を持ち、甲状腺ホルモン輸送タンパクであるトランスサイレチン(TTR)に対して高い親和性を有することから、血液中に特異的に残留しており、それらの甲状腺ホルモン類似作用が懸念されている。同様にペンタクロロフェノール(PCP)等のハロゲン化フェノールも血液から確認されている<sup>1-3)</sup>。水酸化PCBsのヒトへの曝露経路にはPCBsの生体内代謝と共に、食品からの直接摂取があると考えられるが、魚介類(可食部)中の水酸化PCBsの濃度は不明である。そこで本研究では、魚介類(可食部)中の水酸化PCBs、PCP及びPCBsの測定、さらに摂取量の推定を行った。

## 【試料及び実験方法】

魚介類試料は市場に流通しているものを購入した。分析方法の概要を図1に示す。試料10gを凍結乾燥させ、内標準物質(IS)を添加後、アセトニトリルによる振とう抽出を行った。抽出液にアルカリ溶液(0.5M KOH<sub>aq</sub>)を加え、ヘキサン抽出を行い、アルカリ相には水酸化PCBsを、ヘキサン相にはPCBsを分配した。アルカリ溶液に塩酸を加え酸性とし、10%メチル *tert*-ブチルエーテル/ヘキサンにより水酸化体化合物を抽出した。水酸化体化合物を硫酸ジメチルでメチル化した後、得られた試料を多層シリカゲルカラムで精製した。精製試料を濃縮後シリンジスパイク(RS)を添加し、試料溶液とした。測定には分解能10,000以上に保持した高分解能GC/MSを用いた。

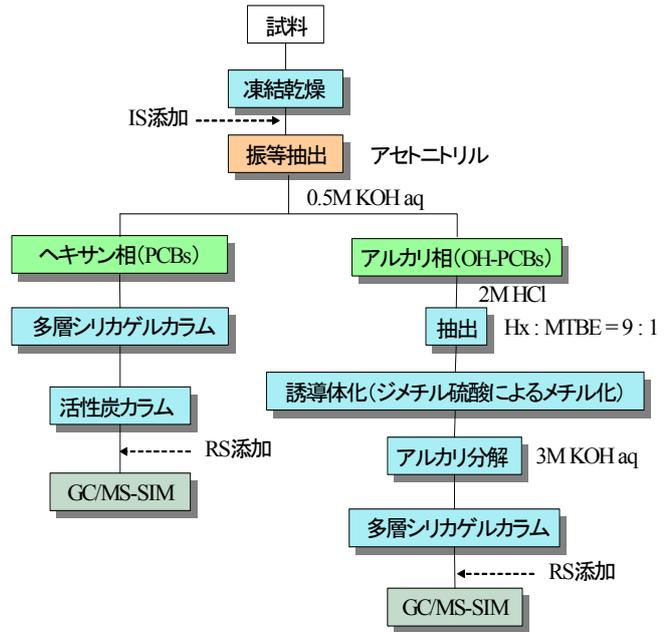


図1 魚介類の OH-PCBs、PCBs の前処理法

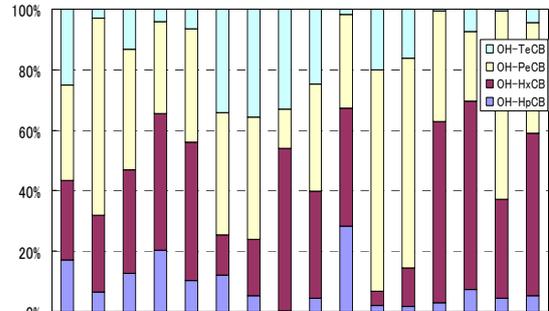


図2 魚介類試料中の OH-PCBs 同族体組成

表1 魚介類混合試料中のOH-PCBs・PCP・親PCBsの分析結果

OH-PCB・PCP		親PCBs	
化合物	濃度 (pg/g ww)	親化合物	濃度 (pg/g ww)
PCP	55.6	—	—
4'-OH-CB61	1.21	CB-61	159
4'-OH-CB79	<0.28	CB-77, CB-79, CB-81	123
4-OH-CB107	<0.34	CB-105, CB-107, CB-118	1136
3-OH-CB118	<0.34	CB-107, CB-118, CB-126	888
4'-OH-CB120	0.97	CB-118, CB-120	889
4'-OH-CB121	<0.34	CB-118, CB-121, CB-123	803
4'-OH-CB127	<0.34	CB-126, CB-127	257
3-OH-CB138	<0.18	CB-130, CB-138, CB-157	1318
4-OH-CB146	0.19	CB-138, CB-146, CB-153	3015
4'-OH-CB159	0.76	CB-156, CB-159	86
4'-OH-CB165	0.19	CB-163, CB-165	1295
4-OH-CB172	<0.36	CB-170, CB-180	710
4-OH-CB187	<0.36	CB-183, CB-187	627
Σ OH-PCBs	4.65 <sup>*1)</sup>	Σ PCBs <sup>*2)</sup>	11306

\*1) 定量下限未満の数値を検出下限値に1/2を乗じて換算した場合

\*2) 親PCBsの合計

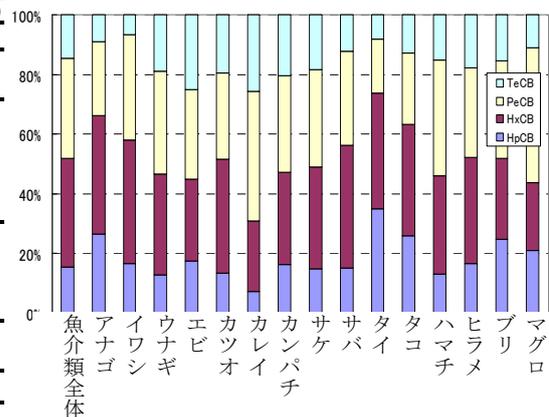


図3 魚介類試料中の PCBs 同族体組成

【結果及び考察】

分析対象化合物は PCBs、PCP 及び 4~7 塩素化体の水酸化 PCBs(所有の標準物質 14 異性体)とした。表 1 に日本人の平均的な摂取量に合わせるように混合した魚介類試料(可食部)の OH-PCBs、PCP および PCBs の定量結果を示した。

日本人血清の分析<sup>4)</sup>によると 4-OH-CB107、4-OH-CB146、4-OH-CB-187 が高濃度に検出されているが、本研究ではそれらを含めた水酸化 PCBs が可食部から検出されなかった。しかし、PCP は全ての試料から検出された。また、環境省が行った魚介類の総 PCBs 濃度調査結果と比較して、今回の研究結果は、ほぼ同レベルであった。

図 2 及び図 3 に OH-PCBs と PCBs の魚介類中の同族体組成を示した。5 塩素化物及び 6 塩素化物の合計が各々 50.8~96.5%(平均 77.2%)及び 57.4~76.4%(平均 66.0%)であった。PCBs については図 3 に示した 4 つの同族体組成を合計すると総濃度の 79.9~96.3%(平均 92.2%)であった。

図 4 に魚介類混合試料中の総 PCBs に対する各異性体組成を示した。CB118、CB138、CB153、CB187 などが比較的高濃度で検出された。他の生体試料においても CB138、CB153、CB180 は同様に高濃度で検出されており<sup>5)</sup>、これらの PCBs を親化合物とする水酸化 PCBs、例えば 4-OH-CB107、4-OH-CB146、4-OH-CB-187 などがヒト血清中で多く存在している原因のひとつであるといえる。

さらに、水酸化 PCBs 及び PCBs の摂取量を以下の式から求めた。

$$\text{摂取量} = \text{一日摂取量} \times \text{魚介類中の濃度}$$

(pg)                      (g/day)                      (pg/g)

図 5 及び図 6 に魚介類混合試料中の 4~7 塩素化体の摂取量に対する各魚介類試料の摂取量を示した。水酸化 PCBs、PCBs 両方に共通してマグロの総濃度に対する寄与率が最も高かった。4~7 塩素化の水酸化 PCBs の総摂取量に対して 4~7 塩素化の PCBs の総摂取量には相関関係があったが、その濃度比は PCBs が水酸化 PCBs の約 10,000 倍高いことがわかった。

【参考文献】

- 1) 黒木宏明：材料と環境, 50, 451-457 (2001)
- 2) A. O. Cheek et al.: Environmental Health Perspectives, 107, 273-278 (1999)
- 3) F. Shiraishi et al.: Chemosphere, 52, 33-42 (2003)
- 4) 青柳光洋ら：第 13 回環境化学会講演要旨集, 211-212 (2004)
- 5) T. Damstra et al.: Global Assessment of the State-of-the-Science of Endocrine Disruptors, World Health Organization, 89-105 (2002)

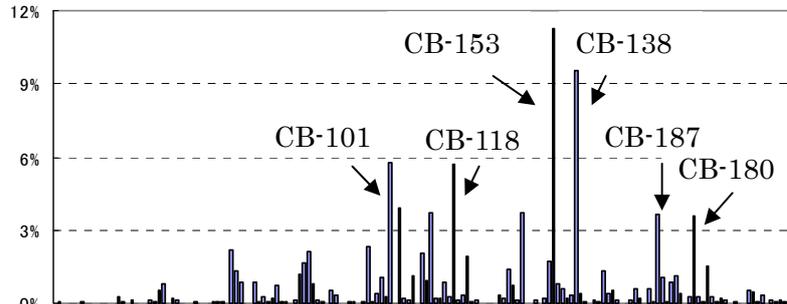


図 4 魚介類混合試料中の Σ PCBs に対する各異性体の割合

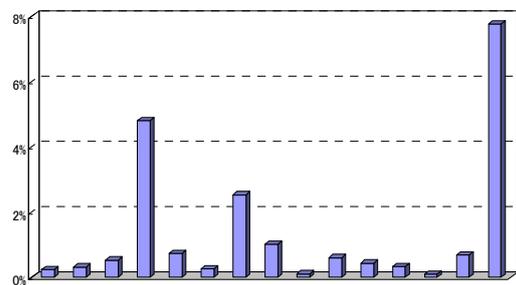


図 5 魚介類混合試料から求めた Σ OH-PCBs\*摂取量に対する各魚介類試料中の寄与割合

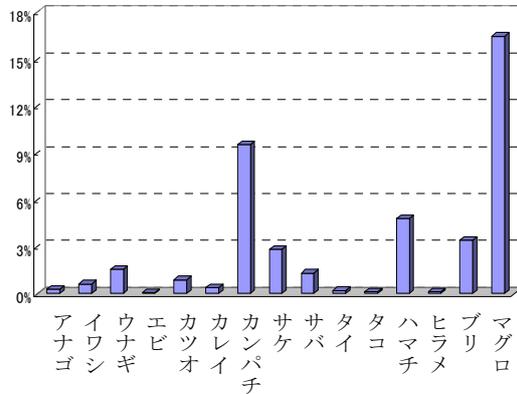


図 6 魚介類混合試料から求めた Σ PCBs\*摂取量に対する各魚介類試料中の寄与割合

\* 4~7 塩素化体の総濃度