

<4> 札幌市におけるPOLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCB) 汚染の実態について

——食品及び包装紙中の PCB 含有量 ——

札幌市衛生試験所(所長 水上 幸 弘)
理化学課 大谷 惇 小林 義 明
川 越 章 善 富 所 謙 吉

はじめに

現在、環境汚染物質として食品衛生上、最も関心の払われているものに PCB がある。環境汚染物質のなかの化学物質として、かなり以前から残留農薬、重金属等が保健衛生上、世界各国で関心が寄せられ分析法、毒性等くわしく研究がなされてきた。

近年になって残留農薬分析の過程で未知物質についての報告があいつぎ、その究明が急がれていたが1966年にいたりスウェーデンのイエンセンがこの物質について詳細に検討を加え、PCBに外ならないことを証明した。さらに諸外国で追試確認されると同時にその汚染が極めて広範囲にわたり環境汚染の一つの指標として取り上げられるにいたった。それと相まって、PCB汚染に関する研究¹⁻²⁾、あるいは分析法に関する報告³⁻¹⁴⁾、毒性に関する研究¹⁵⁻²⁰⁾、が数多くなされ、さらには世界で唯一の人体実験として知られる中毒事件がわが国におこり、国民の強い関心を集めることになった。しかも、その残留性は食品衛生上非常に重要な問題である。

われわれは札幌市内に入荷する魚介類、食肉類、牛乳等7品目についてPCB汚染の実態を調査したのでその結果を報告する。

実験方法

1. 試料

魚介類、野菜は札幌市中央卸売市場より入手したもので、食肉類は畜産公社札幌食肉処理場、鶏卵、牛乳、粉乳、離乳食、包装紙類は市内各業者より入手した。

母乳は市内に在住する主婦20人から提供を受けた試料について検査を行なった。

2. 分析法

厚生省PCB分析班「分析法に関する研究」に準じた。

2.1 PCBの抽出法

1) 魚介類、食肉類

試料をミートチップで細断した後均一化し、オムニミキサー(イワンソーバル社製)用カップに精秤し、組織中の水分を吸収しかつ試料をほぐすに十分な量の無水硫酸ナトリウムを加え300ml n-ヘキサンを加えて5分間激しく播漬抽出した。ついでこれを遠沈管にとり5分間、1,500rpmで遠心分離し抽出液層を三角フラスコに取った。

試料はさらに150mlづつのn-ヘキサンので、2回抽出し全抽出液を合し、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮して完全に溶媒を除いた後、残留脂肪分を秤量した。

ここに得た脂肪分の3gを取り、次のクリーンアップ操作に供した。

ii) 牛 乳

試料 150g を分液ロートにとり、これにエタノール 150ml 及び稀酸カリウム 2g を加え、ついでエチルエーテル 75ml を加えて激しく振盪後、さらに n-ヘキサン 75ml を加えて再び激しく振盪した。

混液を 1500 rpm で遠心分離し、ついで有機溶媒層を 500 ~ 600 ml の水を入れた 1 l の分液漏斗中に移し静かに混和した後、水層をすて、ついで有機溶媒層を 100 ml 宛の水でさらに 2 回洗い水層はすてた。

ついで有機溶媒層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、濃縮し完全に有機溶媒層を除去して脂肪分を得る。

ここに得た脂肪分の 3g を取り、つぎのクリーンアップ操作に供した。牛乳中の脂肪含量はゲルベル法により測定した。

iii) 粉 乳

水で稀釈して牛乳の状態にもどし、牛乳と同様に操作する。

粉乳中の脂肪含量は、乳等省令に従い測定した。

iv) 母 乳

分離した乳脂をよく混和し均一化した母乳 100g を分液ロート中に秤量し、稀酸カリウム 1g を加え振りまぜて溶解後、エチルアルコール 50ml を加えよく混和した。さらにエチルエーテル 50ml を加え、1 分間激しく振盪したのち n-ヘキサン 50ml を加え、3 分間激しく振盪した。

室温に放置して有機溶媒層を漸次分離した後、有機溶媒層を 500ml 分液ロートに移した。

水層をエチルエーテル : n-ヘキサン (1 : 1) 混液 50ml ずつで 2 回、前回同

様に操作する。

全有機溶媒層を 2% 塩化ナトリウム溶液 50ml ずつで 2 回、ついで 50ml で注意深く洗滌し、無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、KD 型濃縮器で濃縮溶媒を完全に除去し、脂肪量を精秤し、その 3g を次のクリーンアップに供した。

v) 離 乳 食

オムニミキサー用カップに、試料 50g を精秤し、エチルアルコール 200ml を加え、さらに、n-ヘキサン 200ml を加えて、5 分間激しく搗潰抽出した。つづいてこれを遠沈管に取り、5 分間 1,500rpm で遠心分離し、抽出液層を三角フラスコに取った。

試料はさらに 100ml ずつの、n-ヘキサンで 2 回抽出し、全抽出液を合せ、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、KD 濃縮器で濃縮し完全に溶媒を除いた後、残留脂肪分を秤量した。ここに得た脂肪分の 3g を取り、次のクリーンアップ操作に供した。

vi) 包装紙類

細切した試料 2g を 200ml の平底フラスコ中に秤取し、これに 1N-エタノール性水酸化カリウム溶液 50ml を加え、冷却器を付して水浴上で 1 時間おだやかに還流させた。

冷後、溶液をグラスフィルターを用いてろ過し、フラスコ、並びにグラスフィルター上の残渣を、n-ヘキサン 20ml、エタノール 20ml で順次洗浄し、ろ液及び洗液を 300ml の分液ロート中に合せた。

これに n-ヘキサン 50ml を加え、1 分間振盪し、下層をさらに n-ヘキサン 50ml ずつで 2 回抽出する。全 n-ヘキサン層を合せ、水 50ml ずつで 2 回洗浄しついで、

無水硫酸ナトリウムで脱水後、KD型濃縮器で3mlに濃縮した。

vi) 野菜類

試料100gを平底フラスコに精秤し、水酸化カリウム25g、エチルアルコール200mlを加え、還流冷却器を付け直接試料をアルカリ分解に供した。

2.2 アルカリ分解

前項1で得た脂肪分3gを25.0ml平底フラスコに精秤し、1N-水酸化カリウム-エタノール溶液50mlを加え、還流冷却器を付けて水浴上で1時間おだやかに煮沸し、鹼化後50℃附近まで冷却したのちn-ヘキサン50mlを加えて攪拌混合し、室温まで冷却した。

ついで、300ml分液漏斗にn-ヘキサン-エタノール(1:1)の混液20mlを用いて完全に洗い込み、さらに水25mlを加えて数秒間激しく振盪した。静置後下層を別の分液漏斗に取り、再びn-ヘキサン50mlを加えて振盪抽出し、そのn-ヘキサンは1回目のn-ヘキサン層と合する。同様にして計3回アルカリエタノール溶液からn-ヘキサンで抽出し、抽出ヘキサンは全部合した後、n-ヘキサンであらかじめ洗浄した水100mlずつで3回洗う。ついで、n-ヘキサン溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、KD濃縮器で3mlまで濃縮した。

2.3 精製

活性化したシリカゲル(130℃15時間加熱)5gを湿式法により、内径2cm、長さ30cmのクロマトグラフィー用ガラスカラムに充填し、さらに無水硫酸ナトリウム約1gをシリカゲルカラム上に載せた。

ここに調製したシリカゲルカラムをn-ヘ

キサンを流して洗浄し、アルカリ分解によるPCB抽出液を加えカラムコックを操作して、試料液を無水硫酸ナトリウム面まで流下させ、2mlずつのn-ヘキサンで数回容器及びガラス管壁を洗ったのち、n-ヘキサンで溶出を行ない20~300mlの画分を集めた。

これをKD濃縮器を用いて5ml以下に濃縮し、ECD-ガスクロマトグラフィーに供した。

2.4 PCBの測定

i) PCB標準品の調整

PCB標準品として、カネクロール(以下KCと略す)、300,400,500,600各標準品および、その混合物のガスクロマトグラムパターンに、試料よりのガスクロマトグラムパターンが最もよく合った標準品を調製した。

ii) ガスクロマトグラフィー条件

装置：島津ガスクロマトグラフ、5 AEE型

カラム担体：Gas-Chrom Q
80~100メッシュ

固定液相：2%-OV-17 2%-OV-1
2%-DEGS+0.5%-H₃PO₄
2%-DC-200

カラム温度：190℃

カラム長さ：3mmφ×2m

キャリアーガス：N₂ 0.6~1.0Kg/cm²

検出器：⁶³N 温度250℃

iii) 定量

極性を異にする2種以上のカラムを用いて、検液のガスクロマトグラムを画き、選んだ標準品のガスクロマトグラムが、何れのカラムを用いた場合にも、検液のそれと相似であることを確認し、ピークの分離の

最も優れたカラムを用いて定量を行なった。

調製して得た標準品について、定量条件下における全ピークのピーク高の和をもって、検量線を作成し、DDEと重なるピークはこれを無視した。

ついで検液より得られた標準品ピークとRtの一致する全ピークのピーク高の和を測定し、先の検量線より検液中の総PCBを定量した。

結果と考察

① 魚介類

魚介類についてのPCB含有量を表1に示した。魚介類は北海道近海を主として14品目を可食部について検査を行ない、一部の試料は内臓についても検討を行ない、さらに有機塩素系農薬についても検討を加えた。全品目からPCBが検出され、全量中の最高値は「このしろ」の0.17ppm、最低値は「すめいか」の0.00066ppmであり厚生省の暫定的規制値を超えたものはなかった。

例数不足ではあるが、生鮮魚介類では0.1ppmを超えるものは2検体で全体の13%、0.05~0.1ppmのものは2検体で全体の13%、0.01~0.05ppmのものは3検体で全体の20%で、残りは全て0.01ppm以下であった。

さらに北海道近海産の魚介類についてみると、「さば」の0.075ppmが最高値であった。0.01ppmを超えるものは「さば」、「ほっけ」、「いわし」の3品目にすぎず、北海道近海におけるPCBの汚染が幸いにも進んでいないと推定される。

全量中の遠洋沖合魚介類の平均値は0.026ppm、内海内湾魚介類の平均値は0.052ppmと例数不足ではあるが、内海内湾魚介類

の方が高い値を示しているが、予想をはるかに下まわる値であった。また、「ハマチ」については可食部のPCB含有量は全量中0.13ppmであった。さらに内臓中のPCB含有量についても検討を加えたが、その結果は全量中0.16ppmで大差は認められなかった。

② 食肉類

食肉について、結果は表2に示したが、このものも例数不足の点はいなめないが、いずれの試料からもPCBは検出されたが、暫定的規制値よりはるかに下まわっていた。

牛肉に比べ、豚肉、鶏肉、鶏卵は高い値を示しているが、牛とは飼料のちがいがあり、さらに豚、鶏では飼料からのPCB摂取が考えられ妥当ではなからうか。

③ 牛乳及び乳製品

表3に示した通り、牛乳10検体全てからPCBが検出され、全乳中の最高値0.001ppm、最低値0.0007ppm、平均値0.0009ppmであった。いずれも極めて低い値であったのに対し、表4の離乳食では全量中の最高値0.03ppm、最低値でも0.0067ppm検出されている。

粉乳では、3例中1検体のみPCBが検出されたが、暫定的規制値よりはるかに低い値であったが、抵抗力の弱い乳幼児の主食であることを考えると、今後さらに調査する必要があると考えられる。又、粉乳3例中2例にRtの非常に遅く、しかもPCB標準品とは、Rtの全く合わないpeakが出現したが、そのものが何であるかは全く不明であった。

④ 野菜

表5に示す通り野菜については、5検体調査を行なったが、そのうち2検体からPCB

が検出され、残り3検体は不検出であったが、試料はいずれも、1検体の調査結果であり、今後も検討をしなければならないと考えられる。大根などでは、ECDガスクロマトグラム上に、イオウ成分と思われるピークが出現し、定量の妨害になるが、ほかに玉ネギなどイオウ分の多い試料について、今後検討しなければならない点があった。

⑤ 包装紙類

包装紙類については、表6に示した結果であった。15検体中7検体からはPCBが検出されず、残りの試料についても厚生省の暫定的規制値を大きく下まわるものがほとんどであった。

⑥ 母乳

札幌市内の主婦20人についてのPCB検査結果を表7に示した。

今回調査を行なったすべての試料からPCBが検出され、いずれもKC-500のパターンに一致していた。全乳中の最高値は0.01 ppm、最低値は0.006 ppm、平均値は0.009 ppmであった。また、脂肪中濃度では最高値0.5 ppm、最低値0.2 ppm、平均値0.36 ppmであったが、他の研究機関のデータと比較してみると、東京都立衛生研究所²¹⁾の20例によると、全乳中最高値0.052 ppm、最低値0.015 ppm、平均値0.031 ppmであったが、北海道立衛生研究所²²⁾が76例について調査を行なっているが、それによると全乳中最高値0.04 ppm、最低値0.003 ppm、平均値0.013 ppmであり、今回のわれわれの調査した結果と大差が認められず、北海道はPCBの処女地といわれる程ではないにしても、札幌市のPCB汚染が進んでおらずやや安心というところで

はなからうか。また、脂肪含有率については平均は3.4%であったが、表7にみられるように16%~6.1%とバラツキがみられ、個人差の激しいことがうかがわれる。

現状においては環境汚染が単一の物質による汚染だけにとどまっているとは考えられず、母乳についても有機塩素系農薬について、多くの調査²³⁾がなされている。今回当所においても母乳20例につきPCBと同時に有機塩素系農薬についても調査を行ない、PCBと有機塩素系農薬との関連性をみるため相関係数を求めてみた。その結果総BHC含有量とPCB含有量との間には $r=0.44$ でそれ程強い相関性は認められなかったが、総DDT含有量とPCB含有量との間には $r=0.89$ であり、危険率1%で相関性が認められた。