

海産食品中の重油成分分析法の検討

黒田弘之・小島俊男・毛利孝明・西岡千鶴
別所元茂

I 緒言

昭和49年12月発生した岡山県水島重油事故により瀬戸内海の海域および沿岸各地は著しく汚染され、魚貝類等生態系におよぼす影響及び後遺症が懸念された。しかし食品中の重油成分の系統的分析法は確立されておらず、わずかに斉藤ら²⁾により発表された方法が一般的に知られているにすぎない。われわれは本試験法の追試験を行なうと共に、香川県沿岸の魚介類の重油成分を分析し若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1) 実験方法

市場より魚獲地の明らかな魚介類を無作為に選出し買い上げ材料とした。

2) 試薬及び標準品

シリカゲル：メルク製

モレキュラーシーブ：ガスクロ工業製

エチルアルコール、n-ヘキサン、硫酸ナトリウム：和光純薬残留農薬分析用

発煙硫酸：和光純薬特級発煙硫酸で希釈して使用する。

炭化水素標準品(C₁₆ C₁₇ C₁₈ C₂₄ C₂₈ C₂₉ C₃₀ C₃₂ isoC₁₉)：国立衛試より分与，3，4-ベンツピレン：和光純薬特級品

標準C重油：C重油1gを精秤してアルコールに溶解し、過剰量を100mlとする。

3) 抽出及び試験法

3-1) 試験法

国立衛生試験所法 (Fig 1)

sample (wet, 50g; dry, 5-10g)

reflux for 2hr in KOH-EtOH

add H₂O (30-50ml)

extract with n-hexane (100ml × 3)

wash with H₂O (if necessary, with 10% HCl)

dry over anhyd. Na₂SO₄

conc. to 1-5ml

Silica Gel Column Chromatography-I (10g, H₂O 5%)

elute with n-hexane (200ml)

★1st fr, (0-100ml) for paraffs, etc.

★2nd fr, (100-200ml) for B(a)p

1st Fraction (n-hexane, 0-100ml)

conc. to 5ml

Fluorometry
(B(a)p)

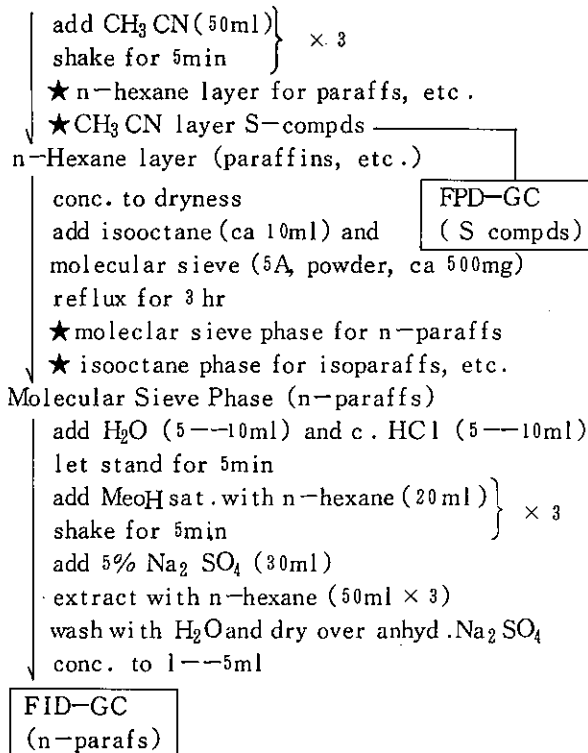


Fig. 1. Scheme for analytical procedure of hydrocarbons in foods

3-2) 発煙硫酸処理⁶⁾

試験溶液 5 ml に 15% 発煙硫酸 5 ml を加え静かに振りまぜ 10 分間放置後、n-ヘキサン層を別の共栓試験管にとり、 $\frac{N}{10}$ 水酸化ナトリウム溶液 5 ml を加えて 2-3 回振りまぜ静置後ガスクロマトグラフに供する。

III 実験結果および考察

1) 図1に示した方法に従って操作し、シリカゲルクロマト (I) で溶出した第一分画の n-ヘキサン 100 ml を 5 ml に濃縮後 FID 及び FPD-GC を行なった。又標準C重油を同様に操作し FPD-GC より S 化合物、FPD-GC より n-パラフィン を総ピーク値より求めたものは表1に示したとおりである。表より魚介類中の S 化合物と n-パラフィンとの間には相関は認められないが、ワカメは S 化合物及び n-パラフィンの両法による重油換算値がよく一致した。これらは重油がワカメの表面に附着していたためであろう。魚体中に移行した S 化合物はナマコ、ボラ、といった低そく性のものから比較的高い重油成分を検出しその FPD-GC パターンは、

中村³⁾も報告しているように重油のパターンと類似していた。このことは魚介類が重油に汚染されている可能性が強く、魚体中の油汚染を考える上ではFPD-GCに

よるS化合物の分析は必須の条件となろう。しかしFPD-GCと重油の関係は今後詳細な検討が必要であろう。次に標準油のFPD-GCのパターンをFig 2に示す。

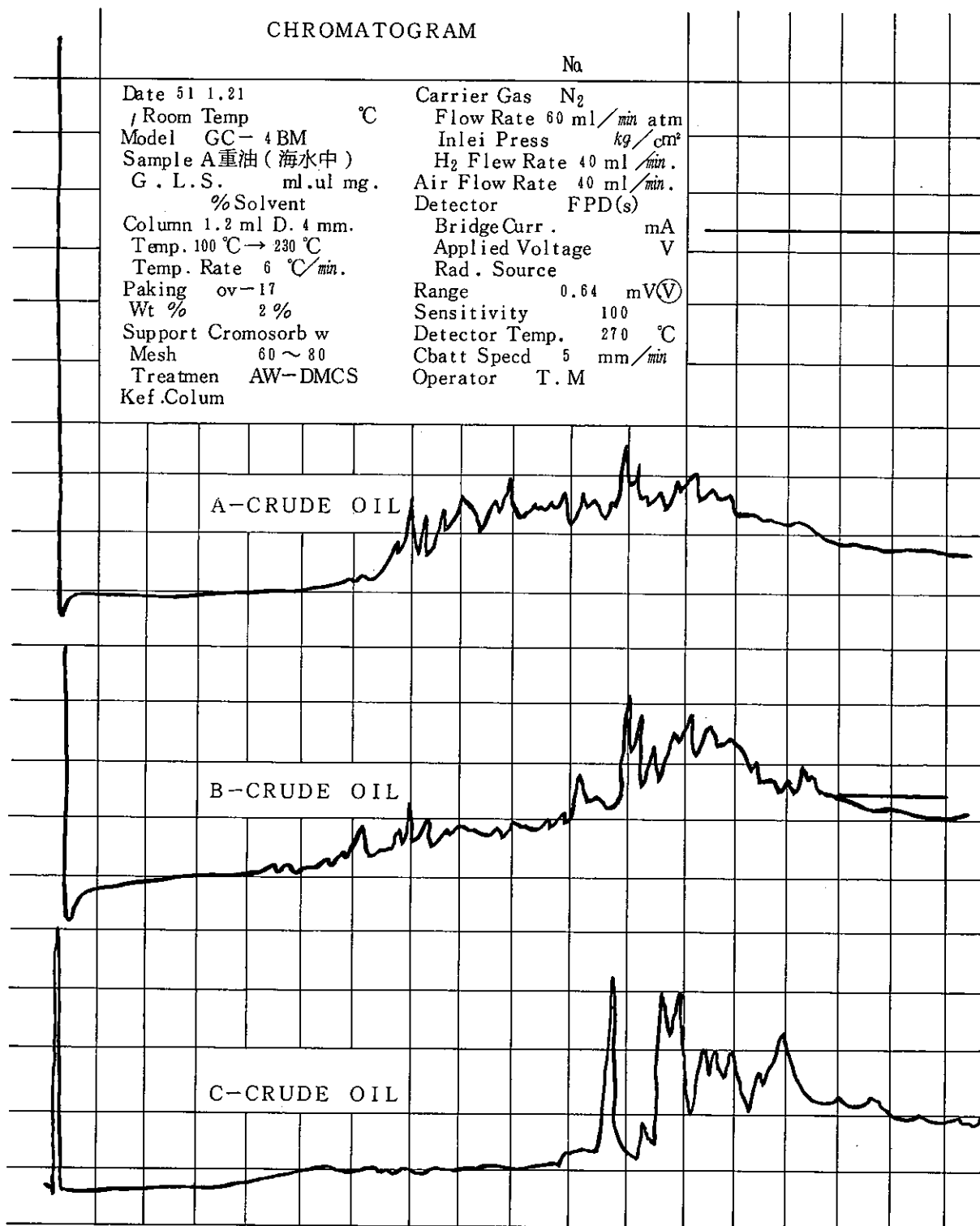


Fig 2 GC-FPD Chrombtogram of Crude oil

Table 1 Concentration of C-Crude oil in Marine Samples by Gaschromatography (1975)

NO	Sample	Source	C-Crude oil (ppm)	
			calculated by n-paraffins	calculated by S-compounds
1	Geta (I)	Kagawa	16	54
2	Geta (II)	"	11	ND
3	Bora	"	128	200
4	Karei	"	ND	ND
5	Namako (I)	"	118	400
6	Namako (II)	"	56	125
7	Namako (III)	"	24	45
8	Tinu	"	ND	ND
9	Ainame	"	ND	ND
10	Tako	"	ND	ND
11	Wakame (I)	"	132	144
12	Wakame (II)	"	36	31

II) 次に Fig.1 に示した方法に従って魚介類中のパラフィン及び 3,4-BP の分析を行なった結果を表 2 に示した。又同一試料のハマチを用いて 5 回測定した結果を表 3 に示した。パラフィンおよび 3, 4-BP のいずれも比較的精度よく分析できることが判明した。特に 3, 4-BP の分析は従来の方法⁴⁾⁵⁾と比較して操作が簡単で再現性もよく食品中の分析法として良好であった。次にパラフィン分析におけるモレキュラシーブ吸着処理はイソパラフィンと n-パラフィンの分離及びガスクロの

ベースラインの安定性等より精度の向上が認められた。しかし操作が複雑化してルーチンワーク分析には若干困難性を認めた。

そこでわれわれはパラフィンのクリンアップに発煙硫酸処理を行なったところ簡単にクリンアップがおこなえベースラインの安定したクロマトグラムが得られた。しかしイソパラフィンと n-パラフィンとの分離が必要な場合は GC による条件変更によらなければいけない。表 4 に発煙硫酸処理を行なった時の影響を示した。

Table 2 Concentration of Hydrocarbon and 3,4-Benzopyrene in Marine Sample (1977)

NO	Sample	Source (Kagawa)	Benzo (a) Pyrene (ppb)	Hydrocarbons (ppm)		Carbon number
				n-Paraffins	iso Paraffins	
1	Hamachi	Tuda	0.5	2.9	22.5	C ₁₆ isoG ₉
2	Hamachi	Hiketa	0.7	2333	ND	C ₁₆ C ₁₇
3	Tinu	Hiketa	ND	ND	ND	
4	Tinu	Sakaide	ND	77.1	ND	C ₁₆ C ₁₇ C ₁₈ C ₂₄ C ₂₉
5	Seigo	Kannonge	ND	ND	ND	
6	Konosiro	Takamatu	ND	ND	ND	
7	Kaki	Tuda	2.6	ND	ND	

Table 3 Concentration of the Hydrocarbons in Hamachi

No. of Tests	n-Paraffins (C ₁₆) ppm	iso-Paraffins (C ₁₉) ppm	Benzo (a) Pyrene ppb
1	2.9	2 2.5	0.4
2	3.1	1 9.7	0.6
3	2.5	2 0.7	0.4
4	4.2	2 6.0	0.6
5	2.7	1 8.3	0.5
\bar{X}	3.0 8	2 1.4 4	0.5
σ	0.6 6 4	2.9 7	0.1

Table 4 Effect of Fuming Sulfuric acid on Clean-up

Carbon Number	10% Sulphur Trioxide
n- C ₁₆	96 %
n- C ₁₇	97
n- C ₁₈	98
iso- C ₁₉	100
n- C ₂₄	98
n- C ₂₈	100
n- C ₂₉	98
n- C ₃₀	96
n- C ₃₂	100

5%, 10%, 15%と発煙硫酸の濃度を変え、標準パラフィンと比較したところいずれもまったく影響が認められなかったので10%発煙硫酸を使用することにした。

IV 結 論

- 1) 瀬戸内海の魚介類7件を国立衛試法に従ってパラフィン及び3, 4-BPを分析したところおのおの2.9~233 ppm, 0.5~2.6 ppb 検出した。
- 2) FPD-GCは魚介類汚染検索の重要な条件である。
- 3) 斉藤らの報告した3, 4-BPの新定量法は従来の方法より簡単で精度も高いすぐれた方法であった。
- 4) 魚介類のパラフィン分析のクリーンアップに10%発煙硫酸処理が有効である。

尚本研究は厚生省国立衛生試験所との協同研究で「海洋の油汚染と海産食品の汚染との関連性に関する研究」の一部として行なったものである。本報の要旨の一部は

第21回四国公衆衛生学会(昭和51年2月13日徳島市)において発表した。

文 献

- 1) 水島重油流出事故関係環境影響総合検討委員会報告書, 総合検討委員会, 127P(1975)
- 2) 第13回全国衛生化学技術協議会総会, 講演要旨, 80P(1976)
- 3) 中村彰夫, 村上保行, 富田秀明, 堀伸二郎, 前田浩一郎, 樫本隆: 食衛誌16, 282(1975)
- 4) 白石慶子, 白鳥つや子, 坂上米次: 食衛誌13, 41P(1972)
- 5) 白石慶子, 高島英伍: 衛生化学21, 60P(1975)
- 6) S. Jensen, A.G. Johnels, M. Olsson, and G. Otterlind, Ambio Special Report, No 1, 71(1971)