

PCB'sと PCT'sのコイに対する残留性

若林 明子 露崎 亀吉 西井戸 敏夫
川原 浩 古井戸 良雄

1 序

近年、PCT's (ポリ塩化ターフェニル)による環境汚染は、PCB's (ポリ塩化ビフェニル)と同様にかなり進んできていることが明らかになった。特に、人体脂肪中の蓄積量は日本人の場合 PCB's の約 1/5 とその生産量の比 1/20 と比べて高く¹⁾、血液中では PCB's を上まわる量の蓄積があるという報告も出されている²⁾。PCB's による人体汚染は魚の摂取を通るものが約 9 割と計算されているが³⁾、実際高濃度に汚染された魚が各地で見出されている。PCB's が魚体中に取り込まれやすいことは実証されており、我々も前回の実験で、カネクロール 500 では投与量の約 8 割が魚体中に残留することを明らかにした。

これに対して PCT's は現在までいくつかの分析例はあるが⁴⁾、天然の魚中に検出された報告例はない。このように魚体中の PCT's 濃度が低い理由としては、魚が棲息している環境中に一定程度の PCT's が存在しても魚体中に移行しにくいこと、および PCT's が環境中で局在しているために魚が接する機会が乏しいことの片方または両方が考えられる。

そこで今回、魚に対する PCT's の残留性を検討して人体汚染経路究明の一助とするとともに、魚類保護の立場から PCT's の魚に対する影響を若干検討する。

実験魚としてはコイの当才魚を用い、これにカネクロール 500 とアロクロール 5460 を当量添加した餌を 3 ヶ月間投与して、魚体中に残留する割合を比較した。同時に、各組織中の PCB's および PCT's の濃度の差も調べた。4 ヶ月目からは PCB's および PCT's を含まない餌に切りかえてこれらの物質の魚体からの減少速度も比較検討した。

2 実験

PCB's および PCT's : PCB's は鐘淵化学製カネクロール 500 (以下 KC 500 と略す) を、PCT's は三菱モンサント製アロクロール 5460 (以下 Ar 5460 と略す) を用い

た*。

* 日本で使用されている PCT's は主に鐘淵化学製カネクロール C であるが、アロクロール 5460 は PCB's を含まず、かつ塩素含量が 60% と明示してあるため、実験に用いた。

PCB's および PCT's 添加飼料の作成：共栓付三角フラスコにコイの餌 (協同飼料 K. K.) 100 g をはかり込み、KC 500 および Ar 5460 の 3000 ppm アセトン溶液各 5 ml をホールピペットで餌の上になるべく均一になるように徐々に振りかけた。栓をしてよく振り混ぜた後、4、5 時間放置した。のち、1 晩風乾してアセトンを除去して密封容器に保存した。風乾時、PCB's および PCT's の損失がないことは餌中の異性体含有比が標準のそれと変わらないことで確認した。また、フラスコ壁へのこれら物質の付着はフラスコを連続的に使用することによってほぼ無視できた。

対照群に投与した餌は PCB's および PCT's を含まないアセトンを上と同様に添加してつくった。なお市販の餌中の PCB's および PCT's は 0.05 ppm 以下であった。

実験魚およびその飼育：春に孵化したコイ (*Cyprinus carpio*) の当才魚を 9~12 月まで 3 ヶ月間実験室で馴化したものをを用いた。実験開始時の平均体重は 17.2 g (12.0~24.5 g) であった。魚は 30 尾ずつ二つの水槽 (内径 72 cm × 27 cm × 42 cm) に入れた。水槽の底には大磯の黒石を約 5 cm 敷き、水は約 70 l 入れた。実験中通気を行い水温は 24~29°C に保った。水槽水は 1 週間毎に全量新しい水と交換した。

魚の飼育実験期間：1973年12月11日~1974年9月11日
餌の投与：実験開始後98日間先に述べた方法で調製した餌を原則として1日2回1週に6日の割合で与えた。99日目からは PCB's および PCT's を含まない餌に切り替えた。餌の投与量は魚の体重の約 1.5% となるように調節し、15分以内にほぼ全量食べ終ることを確認した。

分析試料の調製：10日目、32日目、98日目、128日目、

194日目および275日目に各3~5尾とり上げ、ただちに延髄に針をさし込んで殺した。とり上げ前24時間は餌の投与を停止した。保存はフリーザー中で密閉容器に入れて行い、分析直前に解凍した。魚は解剖し、可食部、肝すい臓、腎臓、腸、腹腔内脂肪、生殖巣、たんのう、えらを分離し、残りの部分をその他としてまとめて分析試料とした。

PCB_sおよびPCT_sの分析：試料をアルカリ分解後発煙硫酸で処理して共存有機物を分離除去する方法で行った⁹⁾。解剖によって分けた試料は常法によって1N水酸化カリウム・エタノール溶液中でケン化し¹⁰⁾、*n*-ヘキサンで抽出した。分離した*n*-ヘキサン層は水洗後濃縮し、一定量を共栓付遠沈管または試験管にとった。次に等量の10%発煙硫酸を加え、密栓して激しく4、5回上下に振とうした。二層に十分分かれるまで放置した後、発煙硫酸層はドライアイスボックス中で凍結させ、上層の*n*-ヘキサン層と分離した。ヘキサン層はそのままあるいは0.2N水酸化ナトリウム溶液で洗浄後、*n*-ヘキサンで適当に希釈してガスクロマトグラフに注入し、PCB_sあるいはPCT_sの量を測定した。

ガスクロマトグラフ装置は島津4BM型を使用した。条件は次のとおりである。

PCB_s

検出器 ³H

カラム φ3mm×1m ガラスカラム (1.5%OV-1, chromosorb W, AW, DMCS, 60~80メッシュ)

カラム温度 185℃

デテクター温度 215℃

ガス流量 30ml/min

PCT_s

検出器 ⁶³Ni

カラム φ3mm×1m ガラスカラム (1.5%OV-1, shimalite W, AW, DMCS, 80~100メッシュ)

カラム温度 240℃~245℃

デテクター温度 275℃

ガス流量 60ml/min

PCB_sおよびPCT_sの算出方法は総ピーク法による。この分析方法による回収率は、標準添加法で95%以上だった。

総クロル化法 厚生省環境衛生局P-C-B分析班設定の

分析法に準じて行った。ただし、反応温度は250℃で反応時間は45分に設定した⁹⁾。ガスクロマトグラフィーの条件はPCT_sと同様で行った(カラム温度245℃)。保持時間はオルト異性体が28分、メタ体50分、パラ体43分であった。

3 結果と考察

(1) コイの成長に及ぼす影響

実験開始後約半年で、PCB_sおよびPCT_s投与群で1尾死亡魚が出ただけで、餌の食いも良く、外見上、遊泳状態等対照群との差は見られなかった。餌の投与量に対

表1 3ヵ月目(97日目)の飼料効率

餌の種類	実験開始時の平均体重	3ヵ月目の平均体重	魚の平均体重増加(g)	餌の平均投与量(g)	飼料効率 ^{a)} (%)
KC 500 150ppm Ar 5460 150ppm	16.45	35.98	19.53	43.84	44.5
対 照	17.88	40.50	22.62	43.84	51.6
KC 500 300ppm	17.91	37.90	19.99	43.84	45.6
KC C 300ppm	17.45	35.45	18.00	43.84	41.1
KC 300 300ppm	17.07	33.13	15.06	43.84	34.4

$$a) \text{飼料効率} = \frac{\text{魚の体重増加(g)}}{\text{餌の投与量(g)}} \times 100$$

する魚の体重増加を示す飼料効率は98日目で44.5と、対照魚の値51.6と大きな差はない。比較のために、Kc 500 KC C および KC 300 の同時点での飼料効率を調べたところ表1のとおりだった。KC 300 投与群での飼料効率は34.4と対照群の1.5倍の値を示しており、KC 300では何らかの成長阻害作用があると思われるが、その他の群では大きな相違は見られず、KC 500 と Ar 5460もこの実験条件では相乗効果も示していない。

(2) PCB_sおよびPCT_sの魚体への取込みおよび排泄

図1に投与PCB_sおよびPCT_s量に対する魚体中の残留量の関係を表わした。PCB_sでは11日目で投与量の85%が、32日目で76%が、さらに98日目では85%が残留しており、前回の実験と同様にPCB_sは魚体中に非常に取り込まれやすいことがわかる⁴⁾。これに対してPCB_sでは、11日目で8.8%、32日目で9.6%、98日目で8.2%とそれぞれ同時期のPCB_sの残留量の10%、13%および14%にすぎない。このことはPCT_sが魚体中に非常に吸収

表2 PCBs および PCTs の残留率の変化

経過日数	PCBs					PCTs				
	投与量 μg/尾	魚体数	魚体蓄積 量 μg/尾	残留率 ^{a)} %	残留率 ^{b)} %	投与量 μg/尾	魚体数	魚体蓄積 量 μg/尾	残留率 ^{a)} %	残留率 ^{b)} %
11	575	5	491	85.4	—	575	5	50.6	8.79	—
32	1,619	5	1,230	76.0	—	1,619	5	156	9.63	—
98	6,576.5	4	3,800	57.8	100	6,576.5	4	539	8.19	100
128	6,576.5	3	4,050	61.6	107	6,576.5	3	655	9.95	121
194	6,576.5	3	3,770	57.3	99.1	6,576.5	3	614	9.35	114
275	6,576.5	3	2,690	40.9	70.8	6,576.5	3	410	6.23	76.1

a) $\frac{\text{魚体蓄積量}}{\text{投与量}} \times 100$

b) 投与中止時(98日目)の残留量を100として時の残留量の割合

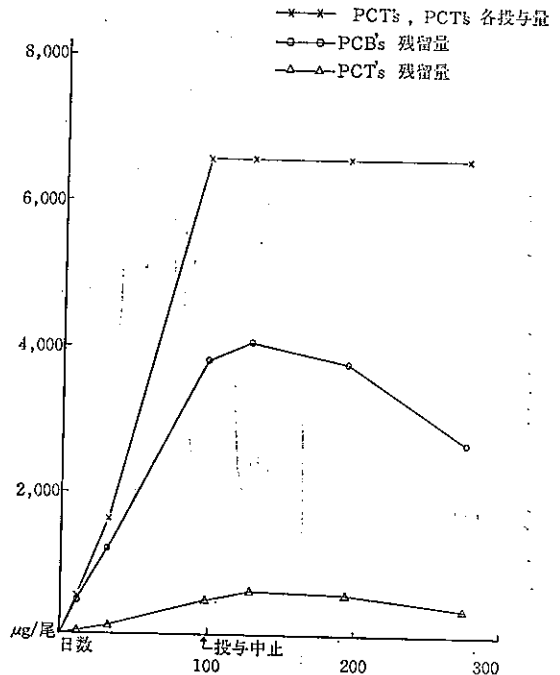
されにくい、またはいったん取り込まれたものが急速に排出されてしまうことを示している。

そこで次に図1の98日目以降のグラフを検討してみると、PCBs および PCTs の投与を中止して30日～90日目までは魚体中の蓄積量は多少多めになっているが、6ヵ月目には減少の傾向を示している。投与中止後177日目の残留量は、投与中止時を100とすると、PCBs では71、PCTs では76とあまり大きな減少は示していない。PCBs とPCTs を比較してみると、前者がやや排泄速度が速くなっている。

これらの結果から、PCTs はPCBs に比較して魚体中に非常に吸収されにくいことがわかる。また、魚体中にいったん取り込まれたPCTs はPCBs と同程度またはそれ以上に排出されにくい傾向を示している。

このことは、PCTs のガスクロマトグラムのパターン変化からも推定できる。すなわち図2の実験開始後11日目の可食部および肝臓のガスクロマトグラムをみると、高塩素化物のピークが薬品のそれと比較して小さくなっている。そして98日目、275日目と時間経過に伴いガスクロマトグラムのパターンはほとんど変化しないかむしろ若干高塩素化物のピークが大きくなっている。このことはPCTs では魚体中の吸収は悪く、特に塩素数12以上のものではさらに一層取り込まれにくいことを示している。

図1 PCBs と PCTs の残留量



一方、PCBs のガスクロマトグラムのパターンは全期間、全組織でほとんどKC 500のそれと変わらず、魚体への吸収、排泄の際の選択性は低いと思われる。

** 図1の残留量の減少カーブ中、128日目に最大値があるのは、一つの要因としては実験魚が少ないこ

図2 PCT'sの異性体比の変化

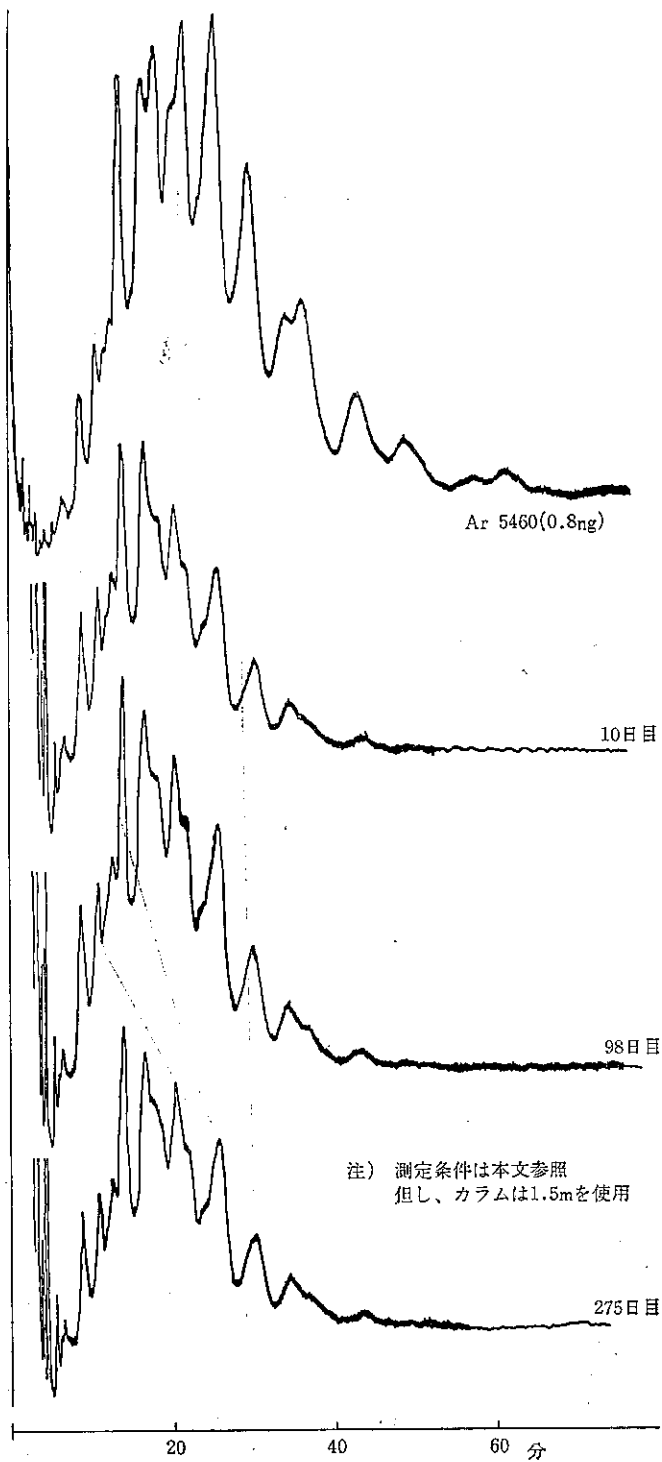


表3 各組織の PCB_s 濃度 (単位: ppm)

経過日数	全 体	可 食 部	肝すい臓	腎 臓	腸	腹 腔 内 脂肪組織	生 殖 巣	胆 の う	え ら
11	25.7	30.2	64.7	20.5	18.7	319	66.9	11.9	—
32	60.1	44.6	66.8	81.9	46.3	959	88.5	25.9	32.0
98	118	64.9	221	127	95.2	1,710	51.8	75.8	49.4
128	102	51.5	155	98.6	61.3	1,020	52.5	—	92.4
194	51.1	25.1	93.5	46.7	29.7	519	24.2	25.5	26.4
275	32.7	22.1	40.0	3.06	15.5	200 ^{a)}	5.2	—	27.1

a) 有効数字1桁

表4 各組織の PCT_s 濃度 (単位: ppm)

経過日数	全 体	可 食 部	肝すい臓	腎 臓	腸	腹 腔 内 脂肪組織	生 殖 巣	胆 の う	え ら
11	2.64	1.39	49.2	4.31	5.12	7.35	4.49	4.75	—
32	7.61	5.02	61.4	13.2	10.9	17.8	12.6	12.2	4.86
98	16.7	9.86	120	19.7	21.1	106	6.04	32.8	9.90
128	16.6	9.99	41.7	13.7	10.5	70.0	9.92	—	17.0
194	8.33	4.41	13.0	5.52	3.98	49.4	2.62	2.72	6.80
275	4.71	3.02	10.5	0.26	2.98	20 ^{a)}	1.36	—	4.08

a) 有効数字1桁

とによるバラツキが考えられる。もっと大きな要因としては PCB_s、および PCT_s。投与中止後も同じ水槽を使用していたので、定期的な水替えによって取り除けなかった石やフィルターに吸着した PCB_s、や PCT_s。が徐々に水に溶け出してえらを通して、または石についた微細な浮遊物をコイが食べることによって腸を通して、魚体中に取り込まれたものと思われる。したがってこれらの物質の付着のない新しい水槽に魚を移して減少スピードを求める実験をすべきであったのかもしれない。しかし今回の実験は積極的な PCB_s、および PCT_s。の投与を中止したのちも魚体中の濃度が少しずつ上がっていくことから、環

境中で大きな汚染源がなくなったのちも生物への濃縮が進行するというを示唆している。

(3) PCB_s、および PCT_s。の各組織中の濃度
次に各組織中の PCB_s、および PCT_s。濃度を比較する。PCB_s。については表3と図3に、PCT_s。については表4と図4に示した。ほとんどの組織で98日目までに PCB_s。と PCT_s。濃度は増大し、投与中止後次第に減少している。PCB_s。の各組織の濃度を比較してみると脂肪組織だけが極端に高く、魚全体の濃度を1としたとき、その12倍強の濃度がある。次に高いのが生殖巣と肝臓と腎臓の順で、腸、たんのうは比較的濃度が低い。投与日数の経過に従い、各組織共 PCB_s。濃度は上昇するが、各組織間の

図3 組織中の PCB's 濃度変化

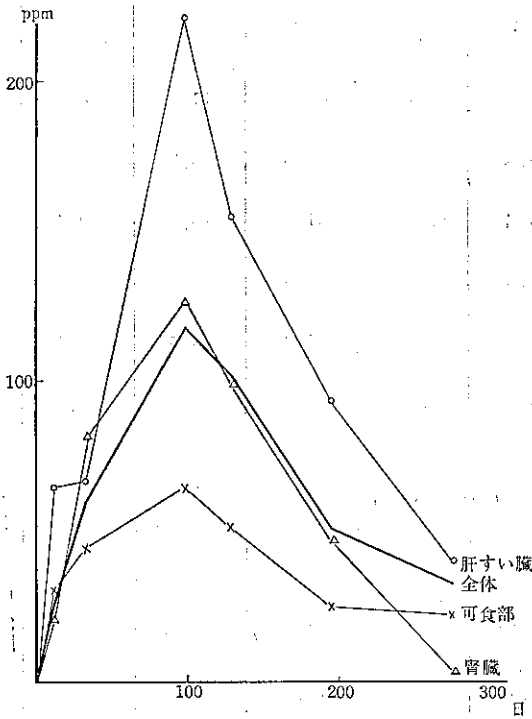


図4 組織中の PCT's 濃度変化

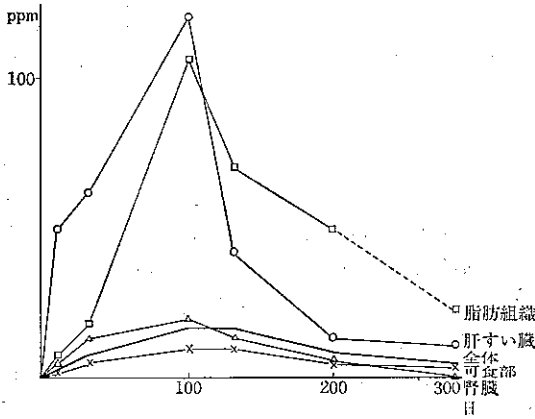


図5 各組織の PCB's 濃度比の経日変化

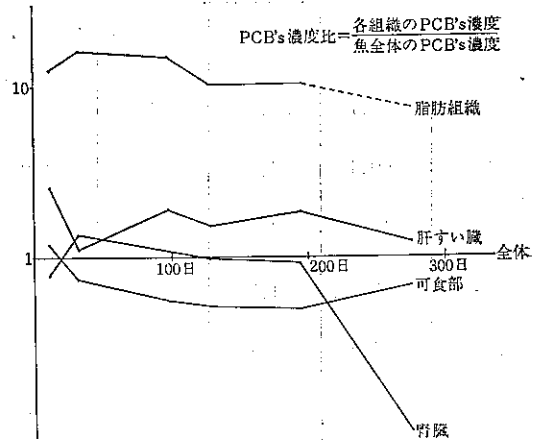


図6 各組織の PCT's 濃度比の経日変化

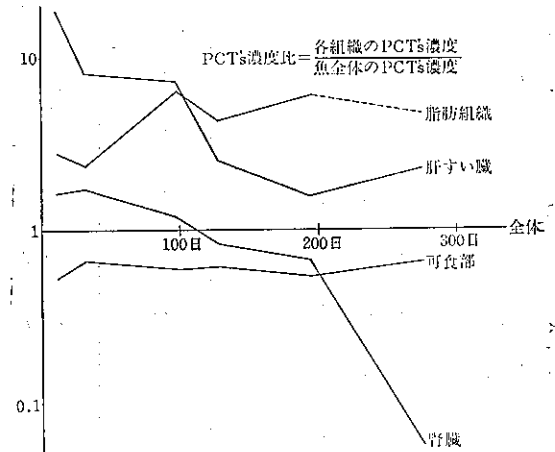


表5 PCT's のターフェニル核の異性体存在比 (単位: %)

	オルト体	メタ体	パラ体
魚体中			
11日目	9	52	39
98日目	11	52	37
275日目	11	51	38
市販品			
Ar-5460	6	59	35
KC-C	8	57	35

相対値には余り大きな変化がない。わずかに可食部への蓄積が減少して脂肪へ貯まりやすくなる傾向はうかがえる。生殖巣は魚体の成長とともに急に発達するので濃度としてはしだいに減少している。PCB₂'の投与中止後、腎臓、肝すい臓の濃度は着実に減少する。このことは腎臓や肝すい臓からPCB₂'が代謝されることを示しているが、各組織、特に脂肪組織に取り込まれているPCB₂'が血液によってこれらの臓器に送り込まれる速度は魚体中に残留したPCB₂'。総量の減少の割合からみて非常にゆっくりしたものと思われる(図1参照)。また、えら中の濃度が98日目よりも128日目に上昇していることから、えらを通して水からの再吸収があると考えられる。

PCT₂'の残留の仕方、PCB₂'の場合と大きく異なるところは、PCT₂'が脂肪よりも肝すい臓に貯まりやすいところにある***。11日目の脂肪のPCT₂'濃度は7.35ppm(PCB₂' : 319ppm)しかないのに肝すい臓にはその7倍近くの49.2ppm(PCB₂' : 64.7ppm)残留している。投与日数の経過とともにその濃度差は縮まるが、98日目の肝すい臓のPCT₂'濃度は120ppmと、脂肪の106ppmより高い。その他、98日目まででPCB₂'と異なるところは11日目、32日目の可食部の相対濃度がやや低いことと腸および胆のうの値がやや高いことである。PCT₂'投与中止後、肝すい臓中のPCT₂'濃度は急速に減少する。これに対して脂肪中の減少速度は余り速くないため、128日目からはむしろ脂肪の濃度が高くなる。したがってPCT₂'が長期間魚体中に残留する場合はPCB₂'と同様に脂肪中に取り込まれたかたちをとるものと思われる。腎臓からのPCT₂'の減少速度はPCB₂'の場合と同様に速い。また、えら中の濃度変化もPCB₂'と同じ傾向がみられる。

(4) ターフェニル核の異性体存在比

市販品および魚体中に残留したPCT₂'中のターフェニル核の異性体存在比を表5に示す。魚体中に残留していたPCT₂'はオルト体が9%、メタ体が52%、パラ体が39%で、市販品の存在比率、6%、59%、35%と余り大きな差はない。またこの比率は投与期間中も投与中止後もほとんど変化がなかった。このことは、魚の場合は人間と異なり、吸収および排泄の際ターフェニル核に対する選択性は小さいことを示している。

4 結 論

今回の実験で餌と一緒に投与したPCT₂'はPCB₂'に比較して魚へ非常に吸収されにくい、いったん吸収されたものは排出されにくいことがわかった。その他PCT₂'の高塩素化物(塩素数12以上)の吸収が特に悪いこと、肝すい臓のPCT₂'濃度は投与中は脂肪組織よりも高く、投与中止後その順序が入れ代ることが特徴的であった。

したがって、天然の魚にPCT₂'が検出されないのは、魚がPCT₂'を非常に吸収しにくいことが一つの大きな要因として働いていることがわかった。そのため、PCT₂'による人体汚染は他の著者らもいっているように、魚を経由するものではないと思われる。⁵⁾

そこで今後、PCT₂'の汚染源に近いと思われる水系のPCT₂'濃度を測定し、実際水系濃度の高い場所でも汚染魚が見出されないことを確認するとともに、日用品や大気へのチェックも幅広く行い、人体への汚染路の究明を急ぐ必要があるだろう。

最後に本研究に用いたコイの供試を受けた東京都水産試験場、実験に協力して下さった水産大学の下松則子氏、並びにいつも有益な助言を下さる東京都立大学の磯野直秀氏に感謝の意を表したい。

参 考 文 献

- 1) a) 磯野直秀：自主講座、32号、1(1973)
b) 深野駿一ほか：東京都衛生局会誌、No.51、p.126等
- 2) M. Doguchi & S. Fukano, Bull. Environ. Contam. Toxicol., in press.
- 3) 厚生省：食品中に残留するPCBの規制について
- 4) 若林明子ほか：東京都公害研究所年報、5、80(1974)
- 5) 皆川興栄：私信等
- 6) 脇本忠明、立川涼：PPM、1973/3、46
- 7) 厚生省環境衛生局PCB分析班設定による分析法
- 8) 滝沢行雄、皆川興栄：日本公衆衛生雑誌、21(10)特別付録、333(1974)