

ヘキサクロルベンゼンのコイに対する取り込みと排泄

若林明子 山崎正夫
(東京都アイソトープ研究所)

1 はじめに

ヘキサクロルベンゼン(HCB)はポリ塩化ビフェニル(PCB's)やポリ塩化ターフェニル(PCT's)と類似の構造を持つ有機塩素系化合物である為、類似の毒性・蓄積性を持ち、しかも同じ様な汚染経路で人間に蓄積し、影響を及ぼす可能性がある。HCBが人間に対して毒性を有する物質であることは、トルコで数千人規模の中毒者を出した事故により、既に知られている。また、ラットを用いた実験で、ポリフィリン症等がおこる事も証明されている。¹⁾

HCBは諸外国の一部では種子消毒剤に配合されているが、わが国ではHCBそのものとしては用いられてきておらず、主にペンタクロルフェノールの中間原料として用いられてきたと言われている。そして、HCBはPCB'sが問題となった1972年に製造が中止された後でも、²⁾魚や下水の流入水、スラッジ、食品、³⁾人体脂等から検出されており国でも1979年に特定化学物質の1つに指定している。

今回、著者らはHCBの魚に対する残留性を実験し、魚が人体のHCB汚染に対して重要な位置を占めているかどうかを検討すると同時に、すでにPCB's、PCT'sについて得られている知見と比較し、これらの化合物の構造とコイに対する取り込みと排泄の様相の関連性を検討する。

2 実験

(1) 材料

ア. 試薬

HCBは和光純薬K.K.製特級を、n-ヘキササン、アセトンおよび無水硫酸ナトリウムは同社製残留農薬試験用を用いた。

イ. 供試魚

ふ化後、約7ヶ月のコイ(*Cyprinus carpio*)を用いた。コイはふ化後約1ヶ月半から実験室で飼育したもので、実験開始時の平均体重は、6.9g(最小5.0g, 最大8.0g)であった。

ウ. 分析用蒸留水

蒸留水は、n-ヘキササンで二度抽出し、妨害物質を除去した後使用した。

エ. HCB添加飼料

共栓付三角フラスコにコイの飼料(協同飼料K.K.製マス用飼料)100gを秤量し、そこへHCBの1,000mg/アセトン溶液10mlをホールビペットでなるべく均一になる様に徐々にふりかけた。栓をしてよく振りまぜた後、4~5時間放置した。その後、1晩風乾してアセトンを除去し、密封容器に保存した。フラスコ壁へのHCBの付着はフラスコを連続的に使用する事によって、ほとんど無視出来た。なお、対照群に投与した飼料はアセトンを上と同様に添加して調整した。

(2) 方法

ア. 魚の飼育および飼料の投与

魚は40尾ずつ4つの水槽(I, II, III, IV 内径720×420mm)に入れた。水槽の底には小石(直径2~3mm)を約50mmの厚さに敷き、水は約70ℓ入れた。実験中通気を行い、水温は約20°Cに保った。水槽水は5日毎に全量新しい水と交換した。

水槽I, IIおよびIIIにそれぞれ、10日、30日および92日間にわたって前述の方法で調整したHCB添加飼料を、原則として1日2回、1週に6日の割合で与えた。それ以降は、それぞれHCBを含まない飼料に切り換えた。水槽IVでは、対照魚として、最初からHCBを含まない飼料を与えた。飼料の投与量は魚体重の約1.5%となる様に調節し15分以内にほとんど全量食べ終る事を確認した。

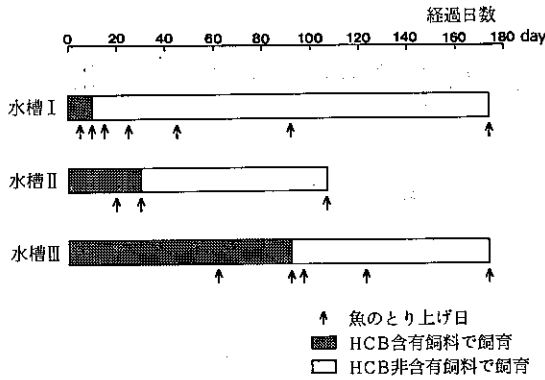


図1 HCB投与実験の経過図

イ 分析試料の採取

魚については、図1に示した様に水槽Iでは、5日目、10日目、15日目、25日目、45日目、92日目および174日目に、水槽IIでは、20日目、30日目および107日目に、水槽IVでは0日目、174日目に、各々4~6尾とり上げた。とり上げ後、魚は直ちに1尾ずつアルミホイルで包んでフリーザー中で凍結保存した。

水については、水槽Iでは174日目に、水槽IIIでは、54、94、107、174日目に、水替直前に各々500mlずつ採水した。

ウ 試料の前処理

凍結保存した魚試料は、室温で解凍した後重量を測定し、容量300mlのステンレス製遠沈管にとった。遠沈管に魚と同重量の無水硫酸ナトリウムと、5%アセトン含有n-ヘキサン50mlを加えホモジナイザー(ULTRA-TURRAX T45S2)で3分間ホモジナイズする事により抽出した。この混合液を3000rpmで5分間遠心分離し、上澄み液を分液ロートにとった。残渣は同溶媒15ml、ついでn-ヘキサン15mlで同様に抽出した。得られた抽出液は蒸留水50mlずつで2回水洗後、無水流酸ナトリウム層を通過させて脱水した。抽出液は、分液ロート中で、10%発煙硫酸5mlと激しく振りまぜた。この操作は、発煙硫酸の着色が減るまで3~5回くり返した。更に抽出液は、蒸留水で2回、0.1N-KOH溶液で1回、ついで蒸留水で1回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。

水試料については、採水後直ちにろ過によって懸濁物を除き、n-ヘキサン100ml、ついで50mlで抽出した。抽出液は、魚飼料の場合と同様の処理を行った。

エ HCBの定量

ウで処理した抽出液を適宜n-ヘキサンで希釈、も

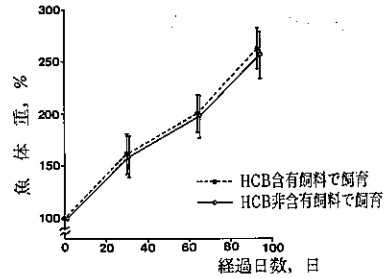


図2 コイの体重変化

しくはクーデルダーニッシュ型濃縮器で濃縮後、ガスクロマトグラフに注入しHCB量を求めた。ガスクロマトグラフは島津GC-4BMを使用し、測定条件は以下のとおりである。

検出器 ECD (³H)

カラム Ø3mm×1mガラスカラムに、5%Bentone 34+5%Silicone DC 200, GaschromQ 100~200メッシュを充填したもの

カラム温度 180°C

検出器温度 210°C

キャリアガス N₂, 40ml/min

3 結果と考察

(1) コイの成長に及ぼす影響

約6ヶ月の実験期間中、HCB含有飼料の投与期間の異なる水槽I, II, IIIおよび対照水槽IVの魚群は、食餌、遊泳状態等外見上対照群との差は見られなかった。また、図2から解る様に、HCB投与群と対照群の体重増加には、有意の差は認められなかった。

(2) 水中のHCB濃度

水槽IIIのHCB含有飼料投与中の水中のHCB濃度は、54日目で3.0 µg/l、92日目で1.0 µg/lと数µg/lのオーダーであった。しかし、投与中止後は次第にHCBの濃度は低下し、中止後15日目で0.61 µg/l、82日目で0.094 µg/lと投与中の1/10程度となった。一方、水槽Iで測定した投与中止164日目の値は、0.041 µg/lと更に低い値であった。

(3) HCBの取り込みと排泄

魚体中のHCB濃度の経時変化を図3に示した。図から解る様に、魚体中のHCB濃度は投与開始と同時に急激に上昇し、92日目には約80mg/gに達した。投与した飼料中のHCB量は、10日目でその73%、30日目で68%、更に92日目で54%が魚体中に取り込まれて

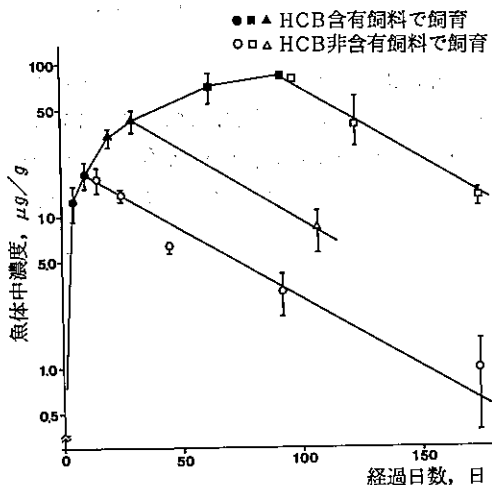


図3 HCBのコイに対する取り込みと排洩

いる。取り込み量は時間経過と共に減少するが、HCBは食物を通して魚体内に非常に取り込まれやすい事が解る。また、投与を中止すると、魚体中のHCB濃度は除々に減少する。しかし、例えばHCBを10日間投与した場合は、その後164日間もHCBを含まない飼料で飼育しても、HCBは投与中止時の18%も魚体中に残留し、魚体中から完全に排泄されるにはかなりの時間がかかることが解る。

(4) 投与期間の長短と排泄速度の関係

次に同じく図3で、投与期間の違いによる排泄速度を比較してみると、投与期間が10日、30日または92日の場合でも、投与中止後の傾きはかなり似ている。すなわち、この程度の投与期間の差は、排泄速度にほとんど影響を与えず、半減期はほぼ30日間であった。

(5) PCB'sおよびPCT'sとの比較

次に、HCBの取り込みと排泄の様相を以前著者らが同様の方法で行ったPCB'sとPCT'sの実験結果と比較してみる。PCB'sとPCT'sは図4で示した様に塩化ベンゼン単位が、2個または3個連なった同族体である。PCB'sとしてはカネクロール500を、PCT'sとしてはアロクロール5460を用い、150mg/lの濃度で同様にコイに投与している。図5に3物質の魚体中への取り込みと排泄の様相を示す。HCB等含有飼料投与時の魚体中の濃度変化をみると、HCBはPCB'sと類似のパターンを示しており、HCBとPCB'sはPCT'sよりずっと魚体中に取り込まれやすい事が解る。一方、投与中止後の魚体中からのこれら

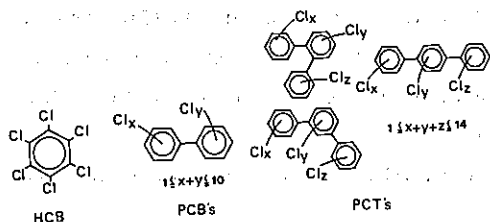


図4 化合物の構造

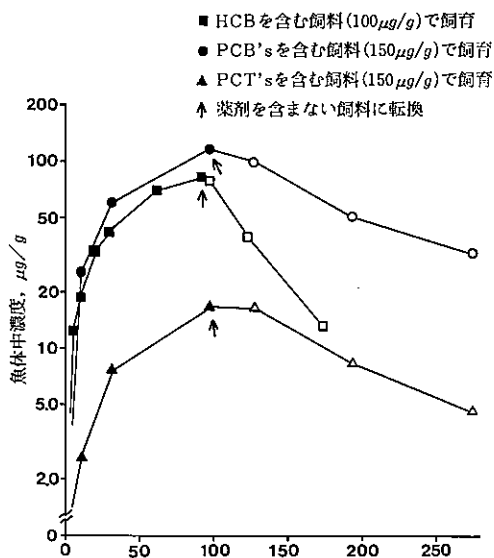


図5 HCB, PCB's, PCT'sのコイに対する取り込みと排洩

の物質の減少速度をみると、HCBの半減期はPCB's, PCT'sに比較してずっと短く、約1/3であった。すなわち、HCBはPCB'sやPCT'sに比較して魚体中で代謝を受けやすい事を示しているだろう。

4 結 び

以上の実験から次の事が判明した。

- ① HCBはPCB'sと同様に、食物経由でコイの魚体中に非常に取り込まれやすく、高濃度に濃縮される。
- ② HCBの魚体中からの排泄速度は速く、半減期はPCB'sの約1/3であった。
- ③ 約100日以内の投与では、投与期間の長短は排泄速度に影響を与えなかった。

参 考 文 献

- 1) D. L. Grantほか: Chemical (HCB) Porphria
:Effect of Removal Sex Organs in the Rat,
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 14(4), 422
(1975).
- 2) J. L. Johnsonほか: Hexachlorobenzene (H
CB) Residues in Fish, *ibid*, 11(5), 393
(1974).
- 3) 森田昌敏ほか: ヘキサクロルベンゼンによる環境
汚染, 東京都衛生研究所年報, 26, 333(1975).
- 4) 若林明子ほか: PCB'sとPCT'sのコイに対す
る残留性, 東京都公害研究所年報, 6, 135(1975).