

13 有害物質の環境汚染に関する衛生化学的研究第4報

P C B 汚染底泥の魚類への影響について (I)

田 川 専 照 高 原 悦 子

塩 谷 勝 夫

緒 言

P C B 汚染が全国各地にひろがり、大きな問題となり、現在では P C B の製造、使用が禁止されているにもかかわらず、いまでも、P C B による人体への影響に深いかげをなげかけている。人体への汚染経路の重要なポイントになっているのが魚類であり又食物連鎖の中心となっている。そこで前報^{1,2)}で P C B 汚染底質より魚類への影響について検討し、当時の環境庁の P C B の底質暫定除去基準 100ppm は不十分であると報告したが、更に実験、解析を行なったので報告する。

I P C B 汚染底質よりヒブナへの P C B 蓄積について

I-1 実験方法

旧笙ノ川 (敦賀市) の P C B 汚染底泥と P C B 非汚染河川底泥 (福井市) を混合し、底泥の P C B 濃度を control (非汚染底泥), 4 ppm, 12 ppm, 36 ppm, 120 ppm とし、各々約 9 kg を、40 l のガラス水槽に敷き、水を入れてエアレーションし、22±3℃ にして1週間放置した後、2週間室内水槽で馴化したヒブナ (6~7 cm) を、各水槽に30匹入れて飼育した。そして経日的に無作為にヒブナを5匹ずつ採取して解剖後、背肉を混合し3gを P C B 分析に供した。

I-2 分析方法

科学技術庁 P C B 分析法³⁾ に準じた。

分析機器 ガスクロマトグラフ, shimadzu GC-5A (⁶³Ni), shimadzu GC-4B (³H), ガスクロマトグラフ質量スペクトル分析装置, shimadzu RKB-9000 (EI, MID)

I-3 実験結果・考察

Table-1 Accumulation of PCB in HiBuNa from PCB contaminated River mud

1) 各実験水槽より経日的に採取したヒブナの P C B 分析結果を Table-1, Fig-1 に示した。

Days	PCB Concentration in mud of experimental tank					
	control	4 ppm	12ppm	36ppm	120ppm	240ppm ¹⁾
3		0.33	0.97	1.91	3.78	8.87
6	0.07	0.57	1.67	2.31	3.54	15.49
9		0.61	1.89	2.38		22.99
15		0.95	2.41	4.34	9.51	21.54
30	0.05	0.77	2.24	3.86	8.43	36.26

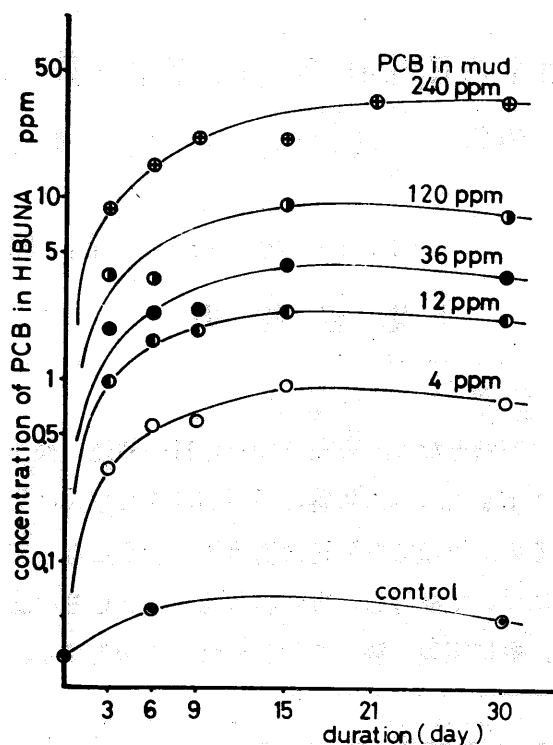


Fig1 Accumulation of PCB in HIBUNA
from contaminated river mud

Table-1 Fig-1 に示したように、各種の PCB 汚染底泥よりヒブナへの PCB 蓄積は底泥中の PCB 量の増加にしたがい増大しており、その蓄積 Curve の Pattern は各槽とも類似している。又ヒブナの PCB 蓄積速度は、PCB 底泥との接触時間の初期に著るしく、15 日目まで PCB 蓄積は、ほぼ平衡に達しており、底泥中の PCB 4 ppm でヒブナの PCB 濃度 0.95 ppm, 12 ppm で 2.4 ppm, 120 ppm で 9.5 ppm, 240 ppm で 21.5 ppm とヒブナに PCB が蓄積されている。

2) 底泥及びヒブナの PCB の GC-Mass, MID による分析結果を Fig-2 に示した。

GC-Mass の条件は次の通りである。

Chromatogram
Model Shimadzu LKB 9000
column L 2m ID 3mm
Temp 210°C → 260°C
Packing OV-17
Wt% 1.5
Support Chromosorb-W
Mesh 60 ~ 80
Treatment AW DMCS
Carrier Gas He 30ml
Injection Temp 300°C
Chart Speed 10mm/min

Mass Spectrum
Temp. IS 310°C
Elec. Energy 20eV
Trap. Curr. 60uA
Accelerating. Volt 35KV
Gain 4
Slit 0.1/0.1
Scan speed 7

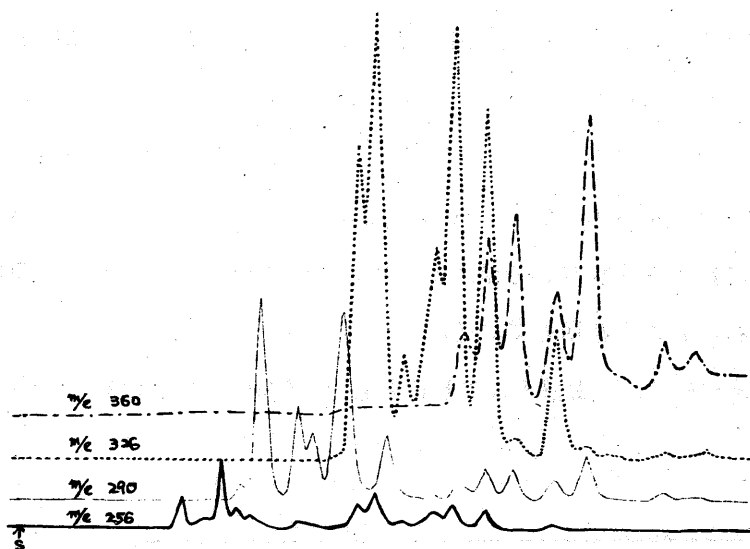


Fig 2-1 Mass-Fragmentgram of PCB in mud

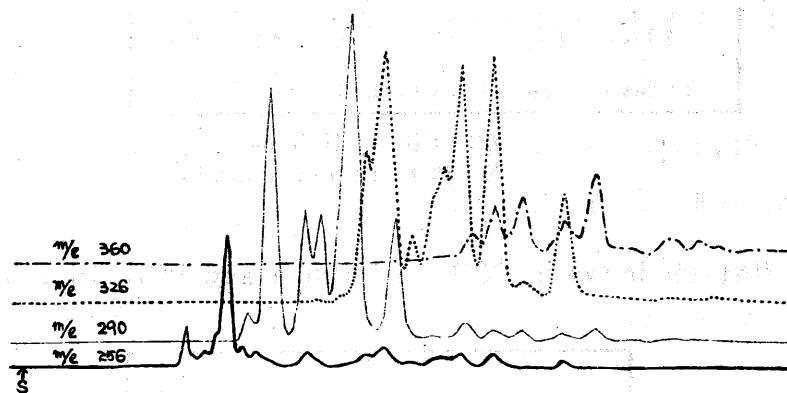


Fig 2-2 Mass-Fragmentgram of PCB in Hibuna

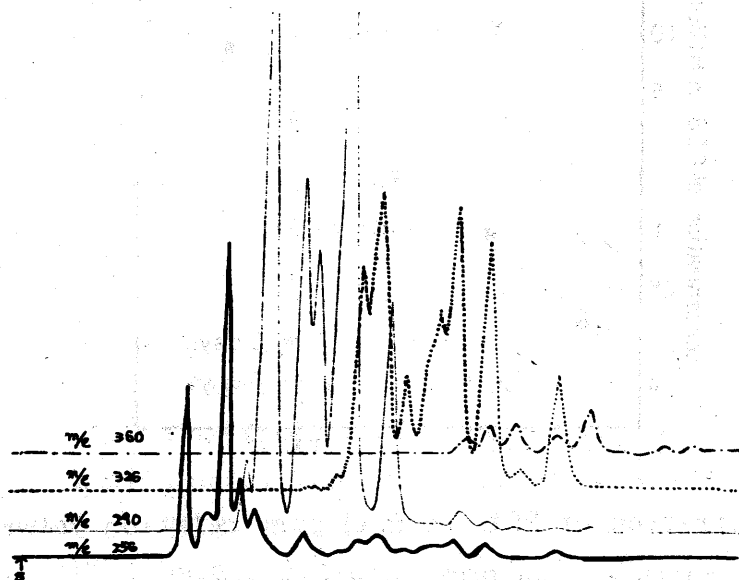


Fig 2-3 Mass-Fragmentgram of PCB(KC-400)

底質及びヒブナに蓄積されたPCBのPatternは、GC、GC-Mass (MIDマスフラグメントグラフィー)で検討した。GCでは底泥、ヒブナのPCBはKC-400とほぼ一致したがGC-Mass (MIDマスフラグメントグラフィー)で分析した結果、Fig-2に示すように、底泥及びヒブナのPCBはC1⁵、C1⁶の混合比がKC-400に比して高い傾向にある。又、底泥のPCBとヒブナのPCBとのPatternに差がみられないのは、この短時間の実験ではヒブナの代謝によるPCB Patternの変化がみられないことを示している。

3) 底泥中のPCB量とヒブナに蓄積されたPCB量との関係について検討した結果をFig-3, Table -2に示した。

Duration	Regression line	γ
3days	$\log Y = 0.76 \log X - 0.92$	0.993
6days	$\log Y = 0.76 \log X - 0.76$	0.946
9days	$\log Y = 0.89 \log X - 0.80$	0.977
15days	$\log Y = 0.73 \log X - 0.46$	0.994
30days	$\log Y = 0.99 \log X - 0.71$	0.972

Y: PCB in Hibuna
X: PCB in river mud

Table 2 Relation between PCB in Hibuna and PCB in river mud

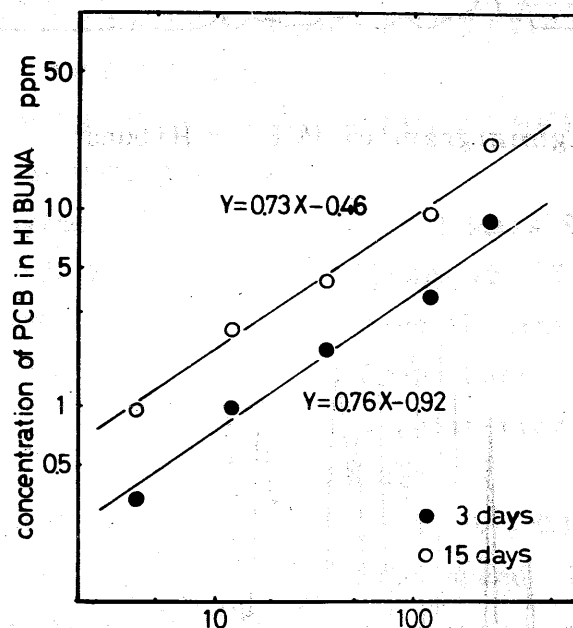


Fig-3 Concentration of PCB in mud ppm relation between PCB in meat of Hibuna and PCB in river mud

Fig-3は、実験に於てヒブナのPCB蓄積が、ほぼ平衡に達した15日をもとにヒブナの背肉のPCB濃度と底泥のPCB濃度との関係を示した。これより $\log Y = 0.73 \log X - 0.46$ ($r = 0.994$) の回帰直線が求められる。(Y: ヒブナのPCB量, X: 底泥のPCB量)

又、同様にPCB底泥との各接触時間(日)に於ける底泥のPCB濃度とヒブナのPCB濃度との関係式を求めたのがTable-2である。

この結果よりヒブナのPCB濃度と底泥のPCB濃度との間にはほぼ一定の傾き(0.8)を持つ関係が得られることは興味深い。これはヒブナへのPCB蓄積速度が底泥の濃度に関係なくほぼ一定であることを示している。次に平衡状態における関係式(15日目)より、魚のPCB基準3ppmに対応する底泥のPCB濃度を求めると19ppmとなる。この底泥のPCB濃度19ppmは実験水槽における値であり、Fieldに於ては更に多くのFactorを考えなければならない。

I ヒブナのPCB蓄積機構について

実験水槽中でのヒブナのPCB蓄積機構をExponential Modelを用いて解析を試みることにする。

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \lambda_1 C - \lambda_2 N & (1) & \quad N: \text{PCB in Fish} \\ N e^{\lambda_2 t} &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2} C e^{\lambda_2 t} + K & & \quad C: \text{PCB in Environment} \\ t=0: N &= 0 & & \quad \lambda_1: \text{Coefficient of up take} \\ K &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2} C (1 - e^{-\lambda_2 t}) & & \quad \lambda_2: \text{Coefficient of excretion} \\ N &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2} C (1 - e^{-\lambda_2 t}) + N_0 e^{-\lambda_2 t} \\ t &= \infty \text{ (equilibrium)} \\ N &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2} C & (2) & \end{aligned}$$

ここで(2)式に於て環境よりの取り込み量入Cを水(藻), 食物, 底泥の三つの因子に分解して考えることにする。

$$\lambda_1 C = k_1 C_1 + k_2 C_2 + k_3 C_3 \quad (3)$$

$$\lambda_1 C = k_{11} C_1 + k_{21} C_2 + k_{31} C_3 \quad (4)$$

k_1 : Coefficient of uptake from mud

k_2 : Coefficient of uptake from food

k_3 : Coefficient of uptake from water

C_1 : PCB in mud

C_2 : PCB in food (worm)

C_3 : PCB in water

I-1 実験方法

1) 実験水槽の水中のPCB濃度と底泥中のPCB濃度との関係

試料水は飼育実験直前に採取しPCB分析を行なった。

2) 実験水槽中のイトミミズのPCB濃度と底泥のPCB濃度との関係

飼育実験終了後、水槽内の底泥中のイトミミズを採取し、24時間泥をはかせ、水洗しPCBを分析した。

3) ヒブナのPCB生物学的半減期について

Iの飼育試験と同様に、180 ppmのPCB汚染底泥の水槽でヒブナ30匹を飼育しPCBを蓄積させ、別の水槽(70 l)に移し、爆気した水道水約1.5 l/hourで、連続的に置換して飼育し、経日的に5匹採取しPCBを分析した。

4) 間接法によるヒブナのPCB蓄積実験

二つの水槽(70 l)を用いて、一方の水槽に130 ppmのPCB汚染底泥を入れ、別の水槽にヒブナを飼育し、両水槽の水を常時循環させて実験を行ない、経日的にヒブナを採取してPCBを分析した。

I-2 実験結果、考察

1) 実験水槽の水中のPCB濃度と底泥のPCB濃度との関係についての分析結果をFig-4に示した。

Fig-4に示すように水中のPCB濃度と底泥中のPCB濃度との間に $\log Y = 0.0062X - 1.187$ (Y: 水のPCB濃度, X: 底泥のPCB濃度) の関係が得られた。

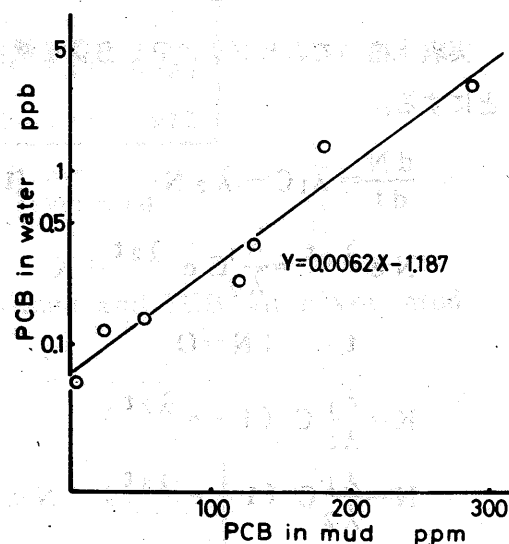


Fig 4 Relation between PCB in water and PCB in river mud

2) 実験水槽内のイトミミズのPCB濃度の分析結果を示したのがFig-5である。

実験水槽内にイトミミズが存在しており、これをヒブナが食餌としていたので、これを食物の代表と考えて分析を行なった。

イトミミズのPCB濃度と底泥のPCB濃度との間には $\log Y = 0.54 \log X + 0.41$ (Y: イトミミズのPCB濃度, X: 底質のPCB濃度) の関係が求め

られた。

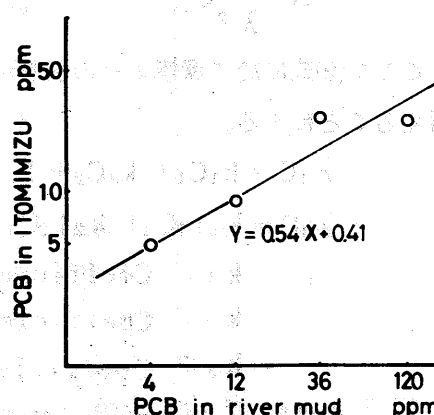


Fig 5 Relation between PCB in ITOMIMIZU and PCB in river mud

3) PCB蓄積したヒブナの経日的なPCB減衰を調べた結果をFig-6に示した。

Fig-6よりヒブナのPCB減衰曲線 $\log Y = -0.012X + 1.5$ (Y: ヒブナのPCB濃度, X: 日数) が得られ, ヒブナのPCB生物学的半減期を求めると25日である。このヒブナのPCBはKC-400であるが吉田⁴⁾のコイによる生物学的半減期 49日よりやや短かった。

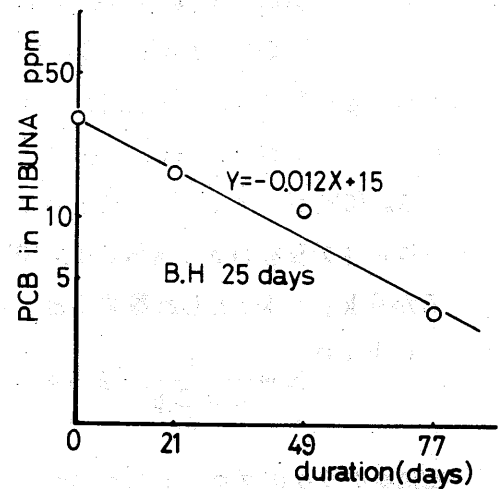


Fig-6
Decrease of PCB in HIBUNA

4) PCB汚染底泥による間接法でのヒブナのPCB蓄積実験の結果をFig-7に示した。直接法はIの実験と同様である。

直接法は, 水 (藻), 食物, 泥の三つのPCB取り込み因子を含み, 間接法は水 (藻) だけのPCB取り込み因子だけが関与していると考えられる。Fig-7よりヒブナのPCB蓄積は直接法と間接法に大きな差がみられ, 間接法によるPCB蓄積は直接法の約 $\frac{1}{20}$ である。又蓄積のPatternは直接法, 間接法とも類似しているが間接法による場合は平衡がおくれる。

以上のData及び水, 食物のPCB濃度を底泥のPCB濃度に変換し exponential Modelの式に代入する。

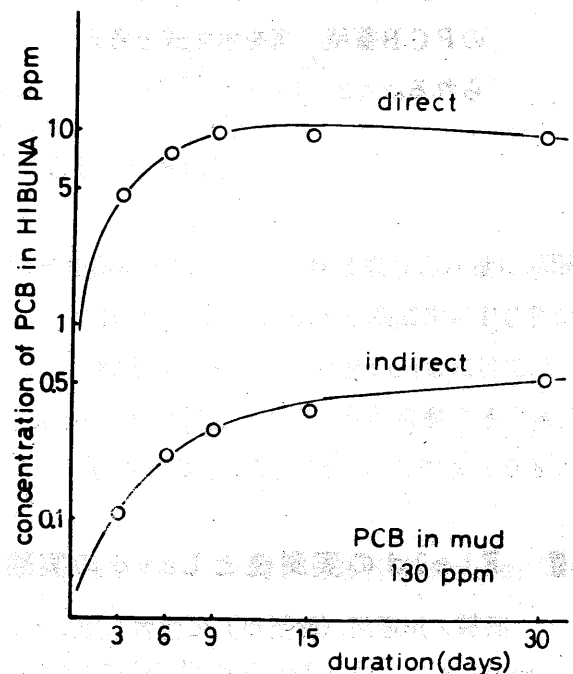


Fig-7
Accumulation of PCB in HIBUNA
from contaminated river mud

$$(3) \text{式より } N = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} C$$

$$\lambda_1 C = (k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3) = k_1 l_1 c_1 + k_2 l_2 c_1 + k_3 l_3 c_1$$

Fig-6より生物学的半減期は25日であるから

$$\lambda_2 = 0.028$$

(5)

Fig-4の $\log Y = 0.0062X - 1.187$ より

$$C_2 = 6.5 \times 10^{-5} \cdot 10^{0.0062 C_1} \quad (6)$$

Fig-5の $\log Y = 0.54 \log X + 0.41$ より

$$C_3 = 2.57 \times C_1^{0.54} \quad (7)$$

Fig-7の間接法に於て $N = 0.57 \text{ ppm}$

$$N = \frac{k_3}{\lambda_2} C_3$$

$$(5), (6) \text{を代入すると } k_3 = 37.97 \quad (8)$$

次にIの実験Data及び(5), (6), (8)を(2)式に代入する。ここで k_1, k_2 は経口的因子であるから $k_1 = k_2$ とし計算すると $k_1 = k_2 = 0.0025 \quad (9)$

$$\text{以上より } N = \frac{1}{0.028} (2.5 \times 10^{-3} C_1 + 6.4 \times 10^{-3} \cdot C_1^{0.5} + 2.5 \times 10 \cdot 10^{0.0062 C_1})$$

式(10)をグラフにプロットしたのが Fig-8であり実験Iで求めた実験式 $\log Y = 0.73 \log X - 0.46$ ($N = 0.347 C^{0.73}$) と近似している。このことは式(10)は飼育実験のPCB蓄積機構を示す式と考えられる。

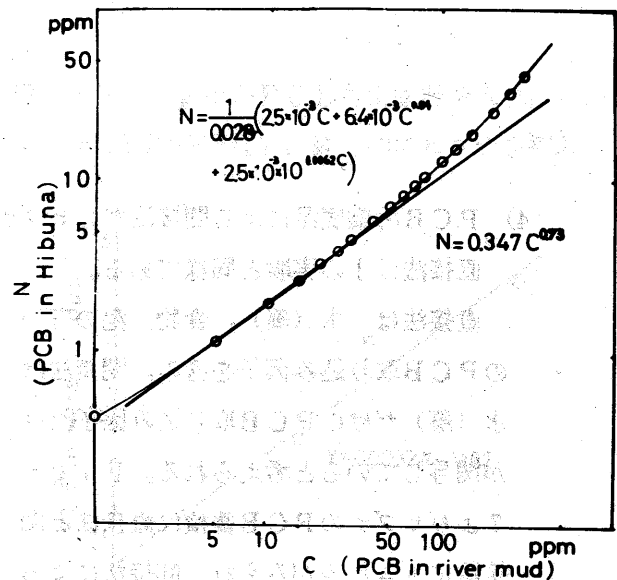


Fig-8

Relation between experimental curve and calculated curve from exponential model

■ Fieldの実測値とLavoの実験値との関係について

旧笹ノ川運河（敦賀市）に生育していた、金魚（主にヒブナ）のPCB分析結果をFig-9に示した。

この旧笹ノ川運河の底泥のPCB濃度は平均 186 ppm であつた。Fig-9の魚のDataは実験式より求められるPCB濃度値よりも高い値を示しているのは、実験水槽内では食物を経て取り込まれるPCB量が限定されるが、Fieldでは実験水槽より充分にある為と考えられる。

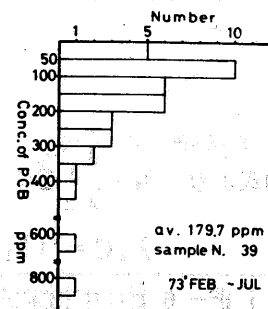


Fig-9

Concentration of PCB in Gold-fish of KYUSHONO river

又 exponential Modelの式に於てPCBの蓄積の平衡に達する時間は、生物学的半減期によって規制され、生物半減期25日より、平衡に達するのが約170日にあたるが、飼育実験では15～30日で平衡に達しているのは、食物によるPCB取り込み量が制限されていることを推定できる。そこで、実験式(10)に、食物による取り込み量にfactorを入れてFieldの旧笹ノ川のDataを代入し計算すると、実験水槽内で食物より取り込まれるPCB量に30倍のFactorがかかっていると推定できる。

そこでLavoの実験式とFieldのDataを模式化したのがFig-10である。

Fig10-1

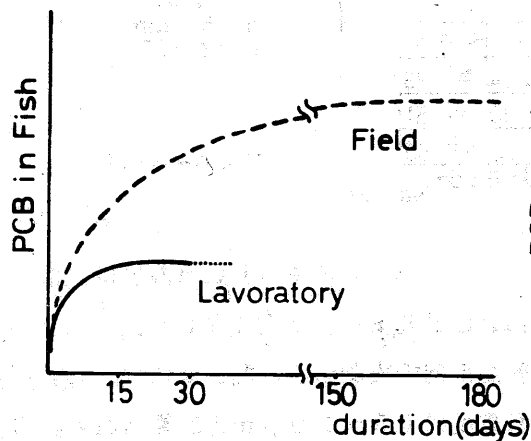
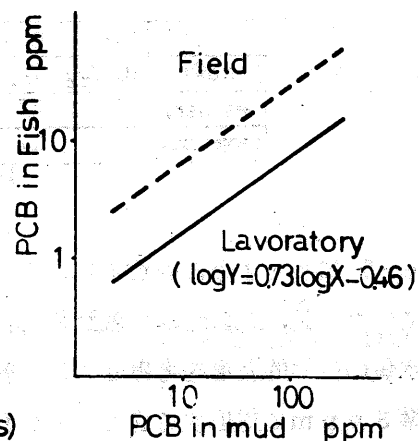


Fig10-2



Model of accumulation curve of PCB in Fish

PCBの蓄積曲線が平衡に達する時間は生物学的半減期に基因し、蓄積量は取り込み量に制限される。そこで、FieldではLavoの実験に比してPCBの取り込み量が多く高濃度にPCBが濃縮され、Fig10-1のような蓄積Curveになると推定される。つまりFieldに於てはPCBの蓄積関係式はFig10-2に示すように、Lavoの実験式より上方へ平行移動すると考えられる。すなわちFieldに於てPCB汚染底泥と魚のPCB濃度との間には一定の傾き(0.8)をもつ関係式が存在する。

以上より、旧笹ノ川運河の実測値を代入してこの関係式を求め、魚のPCB基準3ppmに対応する底泥のPCB濃度は2ppmと計算される。

又次にPCB汚染をうけた敦賀港湾の魚のPCB分析結果をTable-3に示した。

Table-3 Concentration of PCB in Fish of TSURUGA Bay

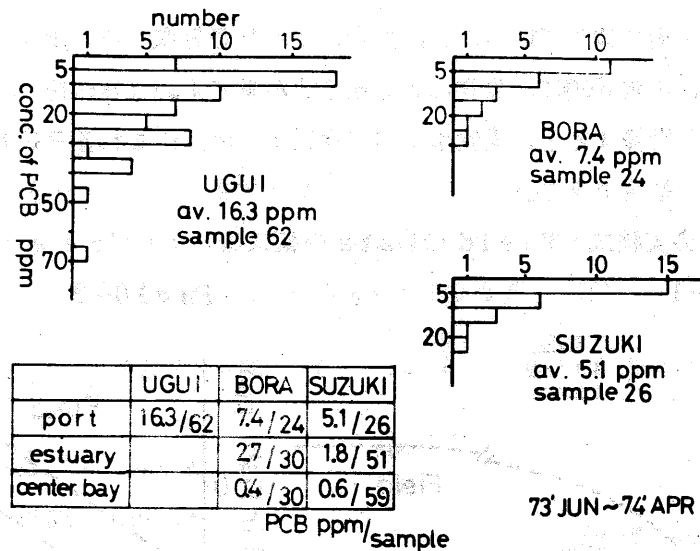


Table-3 に示すように敦賀港内のウグイ、ボラ、スズキのPCB濃度は大巾に3 ppmを上まわっていた。又、この時期の敦賀港内のPCB濃度は、平均4.2 ppm⁵⁾であった。ここで淡水魚と海水魚の生態的差違を考慮せずに、敦賀港内の実測値を、関係式に代入し計算すると、魚のPCB基準3 ppmに対応する底泥のPCB濃度は0.5~2 ppmと計算される。以上Lavoの実験Data及びFieldの旧笹ノ川、敦賀港内の魚のDataを総合して考えると、魚に影響を与えるPCB汚染底質の除去基準は、実験値の19 ppmより低く2 ppmにしなければならないと考えられる。

結 論

PCB汚染で、食物連鎖の源として、底泥中のPCBが魚類に影響を与えている。そこで底泥中のPCBが魚類にどれだけ影響を及ぼしているかを実験及びFieldの調査Dataより検討した結果、魚の基準3 ppmを維持するには、底質中のPCB濃度を2 ppm以下にしなければならないと考える。

第33回日本公衆衛生学会発表

環境庁；中央公害審議会資料提出

文 献

- 1) 田川専照 第32回日本公衆衛生学会総会講演集 414
- 2) 田川専照 福井県公害センター年報 昭和48年度 190
- 3) 昭和47年度科学技術庁特別研究促進調整費によるPCB等汚染防止に対処するための分析方法に関する特別研究
- 4) 吉田多摩夫 第7回水質汚濁研究に関するシンポジウム講演集 47
- 5) 田川専照 第32回日本公衆衛生学会総会講演集 413