

## 広島県下二河川の水・底質および 生物中におけるPCBの分布

中川平介・鹿山 光・有吉英治\*

(広島大学水畜産学部水産学科)

Measurements of Polychlorinated Biphenyl (PCB) in  
Water, Sediments, and Organisms of two Rivers in  
Hiroshima Prefecture.

Heisuke NAKAGAWA, Mitsu KAYAMA and Eiji ARIYOSHI\*

*Department of Fisheries, Faculty of Fisheries and  
Animal Husbandry, Hiroshima University,  
Fukuyama*

(Figs. 1-4, Tables 1-4)

環境汚染物質の一つである Polychlorinated biphenyl (以下 PCB と略記する) は、検出技術の進歩と共に自然界に広く分布していることが明らかとなった。河川に流入した PCB は食物連鎖を通じてより高次の生物体に濃縮されて存在することが知られている。それ故、PCB の生物への分布状態は環境の汚染度の指標としても重要な意味をもつと考えられる。

本報では広島県下東西の二河川、芦田川および広西大川(黒瀬川)について、河川水、底質中の PCB を分析し、さらに芦田川については棲息する魚介類中の PCB の分布状態も併せて調べた。また、定質の PCB 測定方法に関し、粒度別試料の採取について検討を加えた。

### 試料および方法

芦田川：1973年10月、第1図に示した3地点より、水、底質および生物を採取した。底質および生物は、-20℃で凍結保存した。採取した生物は st.1 (府中市父石町) で66個体のカワナ、*Semisulcospira libertina* (殻長 2.1 ~ 3.9 cm, 殻径 1.0 ~ 1.7 cm), st.2 (福山市駅家町近田) で17個体のタニシ、*Cipangopaludina* sp. (殻高 1.8 ~ 4.0 cm, 殻径 1.3 ~ 2.9 cm), st.3 (福山市明王院前) で3尾のボラ *Mugil cephalus* (体長 17.0 ~ 24.0 cm 体重 67.0 ~ 171.2 g) および1尾のフナ、*Carasius auratus* (体長 17.3 cm, 体重 142.4 g) であった。

広西大川：1974年1月、第1図に示した3地点、st.4 (東広島市西条三永水源池), st.5 (呉市二級峡水源池), st.6 (呉市広町常盤橋) より水および底質を採取した。

PCBの分析操作は脇本らの方法<sup>1)</sup>に準じて以下の方法で行った。

水の PCB の測定：試水 5 l に 200 ml の *n*-ヘキサン (和光純薬製残農分析用) を加え 30 分間振盪して PCB を抽出した。*n*-ヘキサン層は無水硫酸ナトリウム (和光純薬製残農用) で脱水後 KD 濃縮器で濃縮し、シリ

\* 現在：社団法人広島県地区衛生組織連合会 Present address: Union of Hiroshima Prefecture District Health Organization, Hiroshima.

カゲル Wakogel S-1 (和光純薬製) を充填したカラムによるクリーンアップ後ガスクロマトグラフィーの試料とした。

生物中の PCB の測定：肉および内臓 5~50 g をフラスコに秤り取り、*N* アルコール性苛性カリ溶液 50 ml を加えて逆流下に 1 時間アルカリ分解を行い、続いて *n*-ヘキサンによる PCB を含む不鹼化物の抽出を行った。*n*-ヘキサン層は水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水して KD 濃縮器で濃縮した。これをフロリジル (片山化学製) を用いたドライカラムおよびシリカゲルカラムによってクリーンアップし、ガスクロマトグラフィーの試料とした。

底質の PCB の測定：底質中の礫、粗大有機物等を除き、混合して均等化し、その混泥 25~40 g を正確に秤り取り、これを還流冷却器付フラスコに入れ、*N* アルコール性苛性カリ溶液を加えて 1 時間沸騰浴上で加熱還流し、アルカリ分解、鹼化を行った。液温が 50°C 前後まで冷却後、*n*-ヘキサンを加え PCB を含む不鹼化物部を抽出し、KD 濃縮器による濃縮後シリカゲルカラムを通してクリーンアップを行い、ガスクロマトグラフィーの試料とした。なお、乾燥後、篩別した底質の PCB 含量の測定には 10~25 g の乾泥を用いた。

PCB のガスクロマトグラフィー：ECD 検出器付ガスクロマトグラフィーを用い、第 1 表に示した条件で分析した。

Table 1. Gas chromatographic conditions

Instrument	Shimadzu gas chromatography GC-5A
Column	OV-1, 1.5% Shimalite W (80-100 mesh) 3.0 mm × 1.0 m glass column
Carrier gas	N <sub>2</sub> , 0.6 kg/cm <sup>2</sup>
Column temp.	180°C
Injection temp.	250°C
Detector temp.	210°C
Range & Sensitivity	0.08V × 10 <sup>2</sup> MΩ
Chart speed	2.5 mm/min.
Detector	ECD <sup>63</sup> Ni

PCB の定量：市販の分析用標準 PCB を *n*-ヘキサンに溶解し、それぞれの PCB を適宜混合してガスクロマトグラムを作成し、そのうち試料のガスクロマトグラムに類似したパターンを示すものを標準とした。定量は試料のガスクロマトグラムのピークのうち、保持時間が標準 PCB のそれらと一致するもの 5 つを選び、それらのピーク高さの合計から計算して求めた。

試薬：PCB 標準品としてガスクロ工業製カネコール 100, 200, 300, 400, 500, 600 を単品もしくは混合して用いた。分析用試薬は残農分析用試薬および特級品を用いた。

## 結果および考察

二河川の 6 地点より採取した試水について、PCB はいずれも検出されなかった。芦田川の st. 2 および st. 3 は都市廃水等によりかなり汚染されていると考えられるが、試水に関しては他地点と同様に PCB は検出出来なかった。6 地点の試水のガスクロマトグラムに現われた小さい数個のピークは標準 PCB のピークとは保持時間が全く一致せず、恐らく塩素系農薬に由来するものと考えられる。

水棲生物は水から PCB を直接に濃縮したり、あるいは食物連鎖を通じて間接的な濃縮をくり返す。HANSEN *et al.*<sup>2)</sup> は 1 ppb の PCB を含む海水でイシモチを飼育し、肝臓では濃縮率は 21 万倍に達することをみた。生物体中の PCB 含有量は第 2 表に示す如く、河底の有機物を捕食するボラは他の生物に比較して高い値は生物体の脂肪に富む組織中に蓄積することが知られている<sup>3)</sup>。伊東<sup>4)</sup> は、コイでは肝臓に最も多く

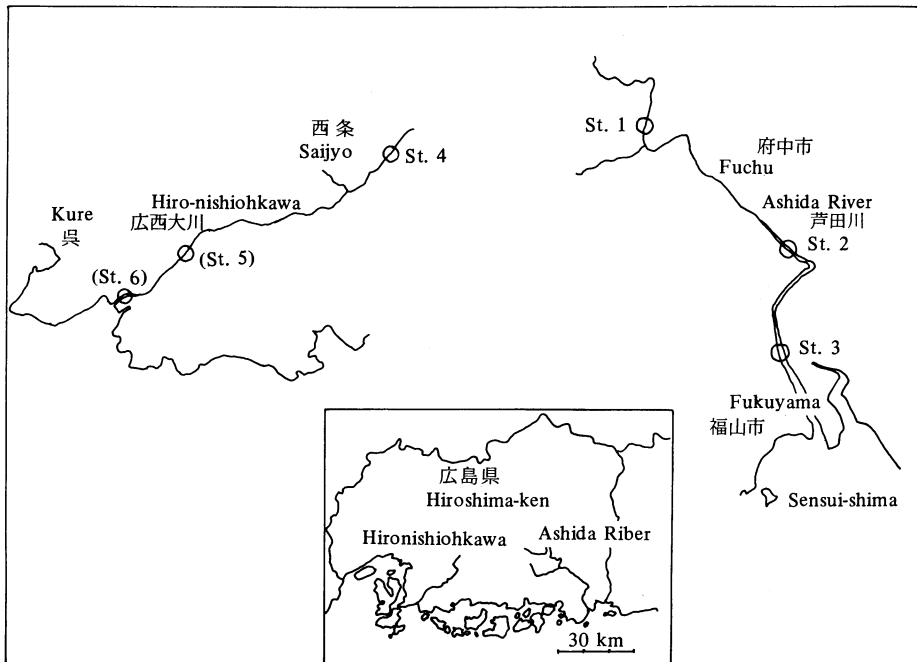


Fig. 1. Sampling stations

蓄積し、ついで腸、腎臓、鰓、皮膚、肉の順で、PCBの蓄積量が組織の脂肪含有量によって変化することを認めた。芦田川産のボラのPCBの各組織への分布はコイで行った伊東<sup>4)</sup>の結果と異なり消化管で最も少ない結果を得た。立川ら<sup>5)</sup>によって報告された瀬戸内海産のボラ肉のPCB含有量は1.1ppmであるが、芦

Table 2. PCB content in aquatic organisms caught from the Ashida river.

Station	Organism	Organ	Content (mg/kg)*	Standard
St. 1	Kawanina	Muscle	0.01	KC-400, 500 (1 : 1)
St. 2	Tanishi (Mud snail)	Muscle	0.08	KC-400, 500 (1 : 1)
St. 3	Funa (Crucian carp)	Muscle Digestive organ	0.07 0.07	KC-400, 500 (1 : 1)
St. 3	Bora (Mullet)	Muscle Liver Intestine Intestinal contents	0.11 0.24 0.05 0.10	KC-400,500,600 (1 : 1 : 1)

\* in dry weight of tissue

田川産ボラの肉では0.11<sup>mg</sup>/<sub>kg</sub>とかなり低い値を示した。

底質のPCB濃度を従来の方法で分析して得た値では第4表に示す如く、芦田川では下流域ほど汚染されている傾向が伺える。しかしながら、底質の粒度の小さいものが多い程、分析値が高くなる傾向があり、特

に沈砂池の底質では高濃度の PCB が検出される場合がある。底質の重金属は粒子の小さい部分に割合高濃度で存在することが報告されている<sup>6)</sup>。従来、底質の PCB の測定方法は採泥の際に注意が払われる程度で、底質の粒度組成のちがいが測定値に及ぼす影響については検討されていない。第 2 図、第 3 図に、常法に従って採泥し、篩別した底質の粒度組成を示す。各粒度にわたった底質について、それぞれの PCB 含有量を測定

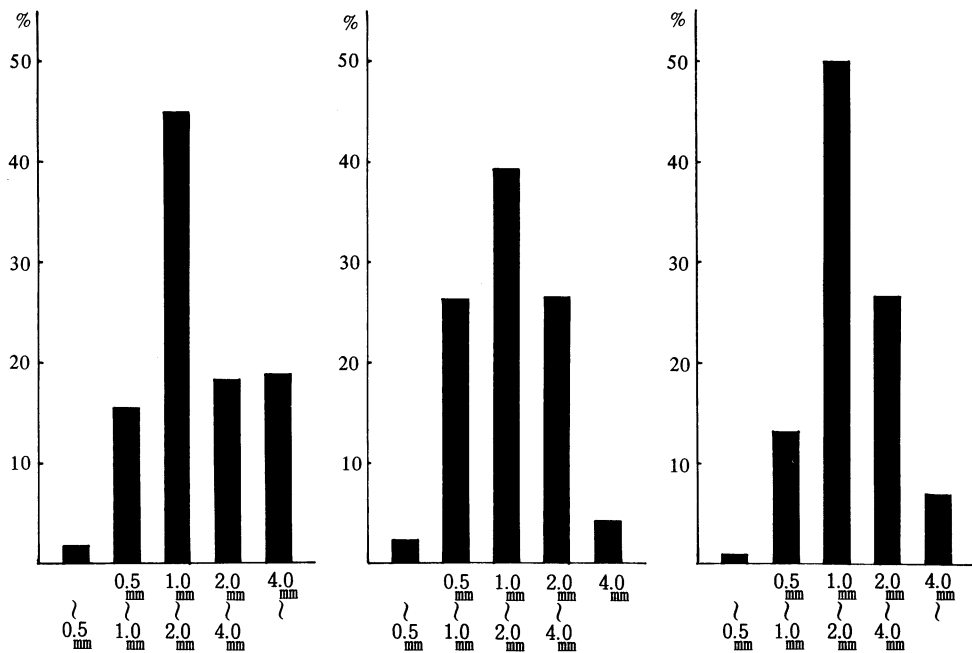


Fig. 2. Grain size distribution of sediments in Ashida River.

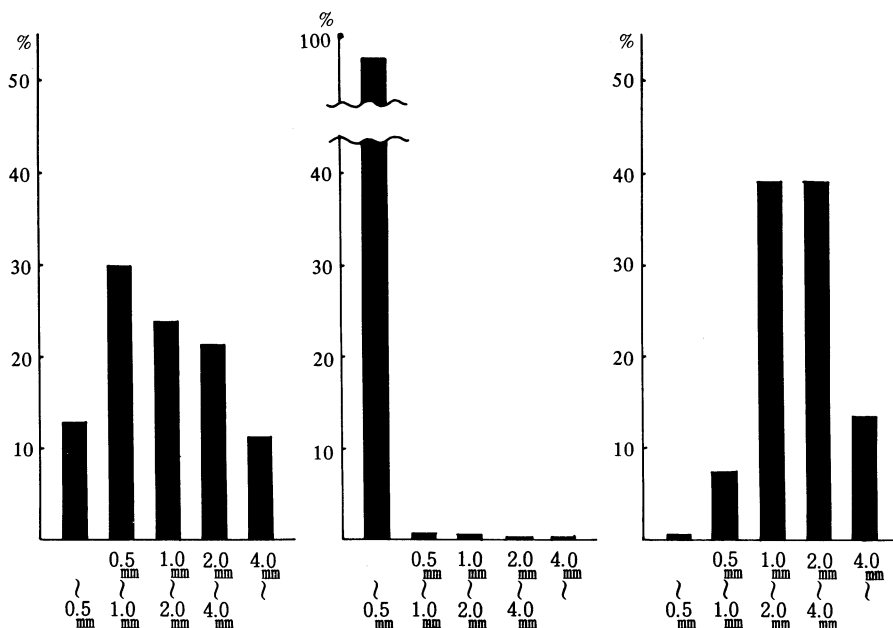


Fig. 3. Grain size distribution of sediments in Hironishiohikawa.

した。PCB は加熱することにより一部ガス化し、実際の測定値としては不完全ではあるが、傾向として第3表に示す如く、1.0mm以下の粒度の底質に集中的にPCBが含まれていることが明らかとなった。第4図

Table 3. Distribution of PCB\* in the different grain size of sediments

Grain size	Ashida River			Hironishiohkawa		
	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4	St. 5	St. 6
< 0.5mm	ND	9.5	39	6.8	31	**
0.5-1.0mm	ND	4.0	ND	3.1	**	4.9
1.0-2.0mm	ND	ND	ND	ND	**	ND
2.0-4.0mm	ND	ND	ND	ND	**	ND
> 4.0mm	ND	ND	ND	ND	**	ND
Standard	KC-300, KC-400			KC-400	KC-400, 500 (1:1)	KC-300

\* presented as ppb dry matter.

\*\* not determined.

ND not detected.

に広西大川の二級峡水源池(st.5)の底質のうち、0.5mm以下の粒度の底質に含まれるPCB、および芦田川の明王院前(st.3)のヘドロ(粒度0.5mm以下が大部分)中のPCBのガスクロマトグラムを示す。

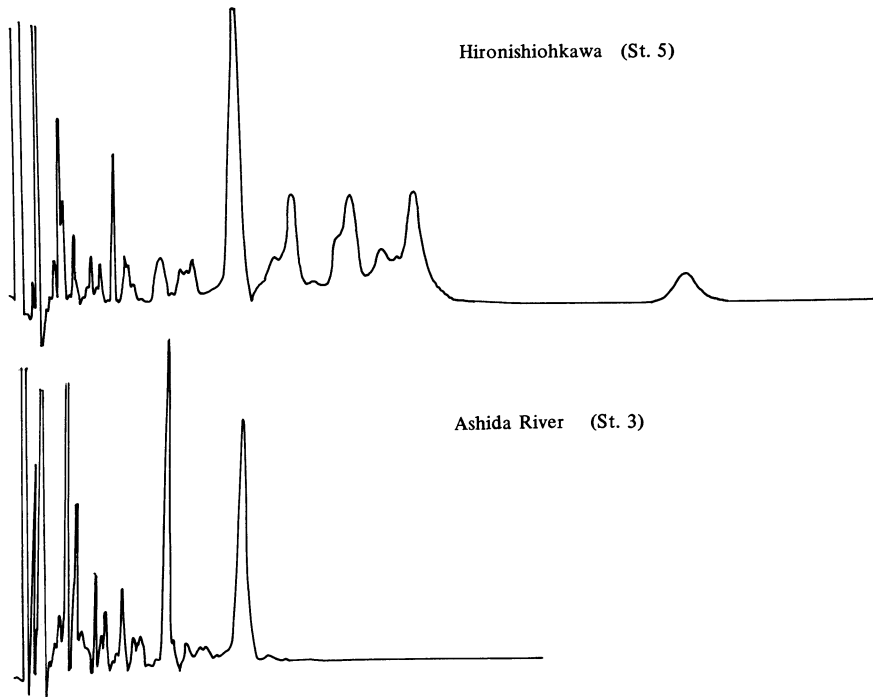


Fig. 4. Gas chromatograms of PCB extracted from sediments.

第4表は底質の PCB 含有量を常法通りの方法で測定し、表示方法をかえて示した。即ち、(i)底質の乾物重量に対する PCB 量、(ii)粒度 0.5mm 以下のヘドロを作為的に採取して、同様にして PCB 含有量を測定した。従来の測定方法では、PCB 濃度は特に粒子の小さい底質の少ない場合は、第4表、st. 3およびst. 4のように計算の過程で検出されてこない。このことは採泥法により誤差の生じる可能性がある。粒度の小さい

Table 4. PCB contents in sediments obtained from two rivers.

	Ashida River				Hironishiohkawa		
	St. 1	St. 2	St. 3	St. 3 Mud	St. 4	St. 5	St. 6
ppm in dry matter	ND	ND	ND	0.09	ND	0.03	ND
ppm in dry matter below $\phi$ 1 mm	ND	0.02	ND	0.09	0.01	0.03	ND
Standard	KC-300		KC-400		KC-400	KC-400, 500(1:1)	

ND not detected.

底質に PCB が多く含まれることは、河川底質の PCB 濃度の比較に粒度組成も考慮する必要のあることを指摘するものである。

### 要 約

1973年10月の芦田川の3地点について、水、底質、水棲生物(カワニナ、タニシ、ボラ、フナ)の PCB 含有量を測定した。又、1974年1月の広西大川(黒瀬川)の3地点については水、底質の PCB 含有量を測定して以下の結果を得た。

- 1) 二つの河川のいずれの地点より採取した水においても PCB は検出されなかった。
- 2) 芦田川産の貝類の PCB 濃度はカワニナで  $0.01 \text{ mg/kg}$ 、タニシで  $0.08 \text{ mg/kg}$  であった。魚ではフナの場合、肉および消化管共  $0.07 \text{ mg/kg}$  であったがボラの肝臓で  $0.24 \text{ mg/kg}$ 、肉で  $0.11 \text{ mg/kg}$  であり、従来、他地区産のものについて報告された値よりかなり低い値を示した。
- 3) 底質の PCB 測定の際、底質を篩別し、それぞれの粒度の底質に含まれる PCB 濃度を測定したところ、粒度 1mm 以下の底質に PCB が集中的に存在することを認めた。また、従来の測定方法では粒度の小さい底質の多い場所程、PCB 濃度が高い値を示す傾向がある。故に、底質の PCB 測定および比較には粒度組成も考慮する必要があると考える。

### 引 用 文 献

- 1) 脇本忠明, 立川涼, 小川恒彦: 公害と対策, **7**, 43-48 (1971).
- 2) HANSEN, D.J., PARRISH, P.R., LOWE, J.I., WILSON, A.J. JR., and WILSON, P.D.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6**, 113-119 (1971).
- 3) 磯野直秀: 和光純薬時報, **41**, 6-25 (1972).
- 4) 伊東保之: 日本水産学会誌, **39**, 1139-1143 (1973).
- 5) 立川涼, 田辺信介, 脇本忠明: 昭和48年日本海洋学会春期大会, 講演番号 242, (1973).
- 6) 千葉盛人, 渡部欣愛: 公害分析指針, 第1版, 4水, 土壌編 1-b, p.69 共立出版 (1972).

### SUMMARY

In the Ashida river and Hironishiohkawa of Hiroshima Prefecture, PCB water contents, sediments, and aquatic organisms were detected.

The results can be summerized as follows:

- 1) Not all the water samples contained PCB.
- 2) PCB contents in fish and shellfish in the Ashida river reached 0.01 and 0.24 mg/kg.
- 3) The PCB distribution pattern in different grain-sized sediments in both rivers points out that PCB was distributed mostly in smaller grain-size sediments. Therefore, analysis of PCB in sediments should take special account of the grain size.