

# 京都府下産淡水魚類中のヘキサクロロベンゼン\*

近本 武次\*\*・米谷 武士\*\*

## 1. はじめに

ヘキサクロロベンゼン (HCB) は、除草剤ペンタクロロフェノールの中間原料として生産され、1972年以降の生産は中止されているが、土壌殺菌剤として使用されるペンタクロロニトロベンゼン等の農業中に不純物として含まれていることが知られている<sup>1-4)</sup>。欧米諸国では、種子殺菌剤として使用されている。

わが国においては、農薬としては使用されなかったことから、HCBに関する調査報告は非常に少ないが、種々の食品<sup>1,2)</sup>や野鳥<sup>5)</sup>、魚類<sup>6,7)</sup>に蓄積していることが指摘されてきた。しかし、HCBの汚染源や環境中における挙動は明確ではなく、また、HCBはポリクロロピフェニルと同様に難分解性で生物への蓄積性が高いと考えられ<sup>1-3,5)</sup>、十分監視していく必要がある。そこで著者らは、京都府下におけるHCBによる汚染を把握するため、都市域と田園地域の河川で採取した魚等について分析を行い、以下の結果を得た。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

Fig. 1に示すように、都市域の河川として宇治川(地点A)、田園地域の河川として由良川(地点B)と由良川上流への流入支川である棚野川(地点C)で試料の採取を行った。

宇治川は、琵琶湖南部から流れ出る河川で、ポリクロロピフェニルやフタル酸エステルに関する調査が行われてきた<sup>8,9)</sup>。地点BとCおよびその上流は、主に田園、山林地域である。

試料の採取は、1980年7月下旬から8月上旬にかけて行った。地点Aでは、アユ、オイカワと魚の食餌として石付着藻類(以下、藻類と略記)と水生昆虫を、地点Bでは、アユを、地点Cでは、アユ、オイカワ、ウグイ、ニゴイと魚の食餌として藻類と水生昆虫をそれぞれ採取

した。魚類は、網により捕獲したもので、藻類は、金属製ブラシでこすり落として採取した。

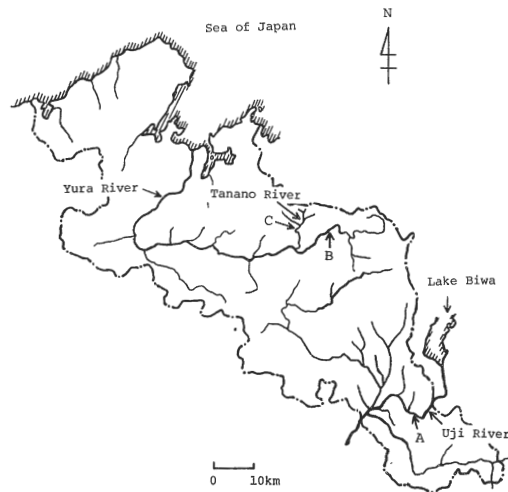


Fig. 1 Location of Sampling Sites

### 2.2 試薬

ヘキササンと無水硫酸ナトリウムは、和光純薬工業製の残留農薬試験用を用いた。硫酸は、同社製特級品を用いた。

### 2.3 分析方法

試料中のHCBの抽出、精製および定量は、森田らの方法<sup>1,2)</sup>に準じて、次のように行った。

魚1匹ずつから筋肉部約10gを正確にとり、無水硫酸ナトリウム20gとヘキササン100mlとともにBiotron(スイス、Biotrona社製)で5分間ホモジナイズし、プフナー漏斗で吸引ろ過し、残渣をヘキササン50mlで洗浄し、合わせたヘキササン溶液をKuderna-Danish濃縮器で10mlに濃縮した。この溶液に濃硫酸10mlを加え、激しく数分間振とうし、遠心分離を行った。エマルジョンの生成が著

\*\* Hexachlorobenzene in Fresh-Water Fishes in Kyoto Area

\*\* Takeji CHIKAMOTO, Takeshi MAITANI (京都府衛生公害研究所) Kyoto Prefectural Institute of Hygienic and Environmental Sciences

Table 1 Operating Conditions of Gas Chromatography

Liquid phase of column packings	Column (glass)	Column temp. (°C)	Carrier gas (N <sub>2</sub> ; ml/min)
10% DEGS	1 m x 3 mm	185	40
5% Bentone 34 + 5% DC 200	2.5 m x 3 mm	190	55

apparatus: Shimadzu GC-6A (electron capture detector, <sup>63</sup>Ni).  
injector and detector temp.: 210°C.  
column support: Chromosorb W (AW-DMCS, 80-100 mesh).

しい場合には、水を約0.5ml加えて遠心分離すれば、すみやかに2層に分離することができた。このヘキサン層を2~5mlの一定量に濃縮後、その5dμlをTable 1のガスクロマトグラフィー条件下で分析し、ピーク高さから作成した検量線により HCB を定量した。

水生昆虫については15~30匹を合せて、また、藻類に

ついては約30gを、上記と同様に操作した。

### 3. 結果と考察

ガスクロマトグラムの例を Fig. 2 に、魚類中および水生昆虫、藻類中の HCB の定量結果をそれぞれ Table 2 および Table 3 に示す。オイカワ、アユ、ウグイ、

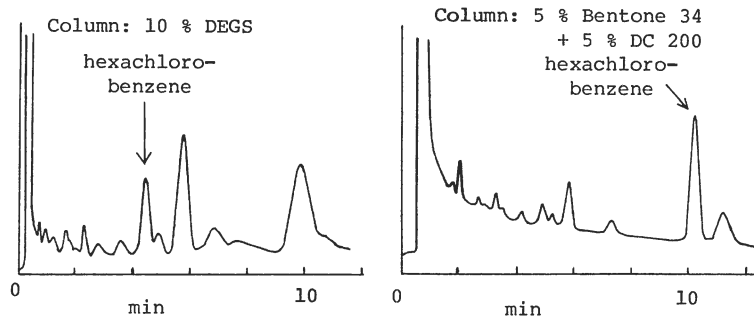


Fig. 2 Gas Chromatograms of the Extract from *Plecoglossus altivelis* (Ayu, site A)

Table 2 Hexachlorobenzene in Fresh-Water Fishes

Sampling site	Sample	Number of samples	Body length (cm)	Hexachlorobenzene (ng/g) <sup>a)</sup>	
				Mean ± SD <sup>b)</sup>	Range
A	<i>Zacco platypus</i> (Oikawa)	24	9-10	1.6 ± 0.51	0.73-2.6
	<i>Plecoglossus altivelis</i> (Ayu)	12	14-16	0.92 ± 0.42	0.37-1.4
B	<i>Plecoglossus altivelis</i>	5	16-17	0.57 ± 0.21	0.30-0.74
C	<i>Zacco platypus</i>	5	10-12	0.09 ± 0.03	0.06-0.12
	<i>Plecoglossus altivelis</i>	5	16-19	0.16 ± 0.09	0.10-0.32
	<i>Tribolodon hakonensis</i> (Ugui)	1	36	0.16	
	<i>Tribolodon hakonensis</i>	1	35	0.58	
	<i>Hemibarbus barbus</i> (Nigoi)	1	48	0.39	
	<i>Hemibarbus barbus</i>	1	17	0.14	
	<i>Hemibarbus barbus</i>	1	17	0.23	

a) w/w wet tissue basis.

b) standard deviation.

Table 3 Hexachlorobenzene in Aquatic Insects and Algae

Sampling site	Sample	Hexachlorobenzene (ng/g) <sup>a)</sup>
A	Aquatic insects <sup>b)</sup>	< 1
	Algae <sup>c)</sup>	0.11
	Algae <sup>c)</sup>	0.13
C	<i>Parastenopsyche sauteri</i> <sup>d)</sup>	0.45
	<i>Macronema radiatum</i> <sup>e)</sup>	< 0.5
	<i>Mataeocephenus japonicus</i>	< 1
	Algae <sup>f)</sup>	0.05
	Algae <sup>f)</sup>	0.05

a) w/w wet tissue basis.

b) larvae of Ephemeroptera and Trichoptera.

c) moisture content; 66.2%.

d) larva.

e) chrysalis.

f) moisture content; 58.0%.

ニゴイの一部については、ウロコを含む皮部の分析を行い、筋肉部とほぼ同レベルの HCB が含まれていることを認めたが、例数が少ないので表には記入しなかった。

藻類の主な出現種は Table 4 に示すとおりで、A、C 地点とも、優先種は藍藻の *Homoeothrix janthina* であった。ブランク試験として、試料の代わりに同重量の水と HCB の抽出操作に用いた同量の試薬を使用して、同様の操作を行った。その結果、ガスクロマトグラム上に妨害ピークは認められなかった。

HCB の分離定量には 2 種類の分離カラムを使用した。両カラムによる定量値は良く一致した。

各地点におけるアユ中 HCB 濃度の平均値は、地点 A で 0.92 ng/g、地点 B で 0.57 ng/g、地点 C で 0.16 ng/g であり、t 検定の結果、1% の有意水準で地点 C と地点 A、B 両地点との間で濃度平均値に有意差が認められた。オイカワ中の HCB 平均濃度は、地点 A で 1.6 ng/g、地点 C で 0.09 ng/g であり、アユと同様に 1% の有意水準で採取地による有意な濃度差が認められた。アユの主な食餌である藻類中の HCB 濃度は、蓄積レベルは低いけれども、地点 A の方が C より約 2 倍高かった。以上のように、宇治川 (地点 A) の汚染程度は、棚野川 (地点 C) に比べるとやや高いことがうかがえる。

琵琶湖のフナには、北湖で < 0.16 ~ 0.48 ng/g、南湖で 0.88 ~ 1.9 ng/g の HCB が含まれていることが報告されており<sup>6)</sup>、琵琶湖南部の汚染レベルが北部に比べて高く、この南湖の水質は、その下流である宇治川に反映していると考えられる。

水生昆虫では、試料の量が少なかったため定量限界値

Table 4 Predominant Species of Algae Collected at Sites A and C

Sampling site	Species
A	Blue green algae <i>Homoeothrix janthina</i> <i>Phormidium</i> sp. <i>Oscillatoria</i> sp.
	Diatom <i>Melosira granulata</i>
	Green algae <i>Pediastrum biwae</i>
C	Blue green algae <i>Homoeothrix janthina</i> <i>Phormidium</i> sp. <i>Oscillatoria</i> sp.
	Diatom <i>Melosira varians</i> <i>Cymbella tumida</i> <i>Rhoicosphenia curvata</i> <i>Cocconeis placentula</i> <i>Gomphonema parvulum</i>
	Green algae <i>Stigeoclonium</i> sp.

が高くなり、定量限界以下のものがほとんどであったが、チャバネヒゲナガカワトビケラの幼虫から 0.45 ng/g の HCB を検出した。この値は、幼虫の食餌である同地点藻類中の濃度 0.05 ng/g と比べるとかなり高く、水生昆虫体内で濃縮されていることを示している。

地点 C のウグイ中の HCB 濃度は、石狩川河口で採取されたエゾウグイ中の 0.32 ~ 0.59 ng/g (体長 30 ~ 32 cm)<sup>6)</sup> とほぼ同程度で、琵琶湖産ウグイ中の 2 ng/g (5 試料)<sup>7)</sup> より低濃度であった。

地点 C における体長 17 cm のニゴイ中の HCB 濃度は、同地点で採取したアユとほぼ同レベルであったが、体長 48 cm のニゴイではやや濃度が高めであった。

#### 4. おわりに

本調査では、分析した淡水魚類のすべての試料から HCB が検出され、棚野川 (地点 C) のようになりに清浄な河川魚からも検出されたことから、HCB がすでに環境中の広範囲に存在していることが考えられる。その環境汚染レベルは、ポリクロロビフェニルに比較すればかなり低いが、HCB の蓄積性や難分解性、また、汚染源が不明なことなどを考慮して、今後とも調査の必要があろう。

(謝 辞)

稿を終るにあたり、御指導、御校閲を賜った当所所長、京都大学名誉教授 藤原元典先生に深く感謝いたしま

す。魚類の採取に協力いただいた宇治川および美山町の両漁業協同組合の各位、また、水生昆虫および藻類の同定について、それぞれ協力いただいた当所の橋本明夫技師、松原徹技師に感謝いたします。

---

— 引用文献 —

- 1) 森田昌敏, 西沢恒幸, 三村秀一: ヘキサクロロベンゼンによる環境汚染, 東京衛研年報, Vol. 26-1, pp. 333-335, 1975.
- 2) M. Morita, S. Mimura: Determination of Hexachlorobenzene in Food, J. Food Hyg. Soc. Japan, Vol. 17, No. 6, pp. 419-422, 1976.
- 3) 関田寛, 武田明治, 内山充: 脂肪含有食品中のヘキサクロロベンゼンの残留分析法, 衛生試験所報告, Vol. 97, pp. 129-135, 1979.
- 4) 細井志郎, 木川寛, 鈴木幸夫, 河村太郎: ヘキサクロロベンゼンのジャガイモへの残留, 日本食品衛生学会第41回学術講演会講演要旨集, p. 51, 1981.
- 5) 中西弘: 野鳥組織中の HCB および PCB の残留, 滋賀衛環セ所報, Vol. 15, pp. 121-123, 1980.
- 6) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和54年版ケミカルアセスメント・アニュアルレポート 化学物質と環境, 1979.
- 7) 環境庁環境保健部保健調査室: 昭和55年版ケミカルアセスメント・アニュアルレポート 化学物質と環境, 1980.
- 8) 鎌田功, 筒井剛毅, 鍋奈順子, 白井豊三: 宇治川の魚類中フタル酸エステルについて, 京都府衛公研年報, Vol. 22, pp. 114-116, 1977.
- 9) 北村昌文, 日高公雄, 芦田忍, 大江武, 松本正義, 高田進: 京都市内におけるフタル酸エステルの環境汚染調査について, 全国公害研会誌, Vol. 2, No. 2, pp. 93-98, 1977.