

# 水圏における水酸化 PCBs の挙動

○難波 智史、志岐 勇馬、松田 宗明、河野 公栄、森田 昌敏  
愛媛大学 農学部

Behavior of hydroxy PCBs in aquatic environment,

by Satoshi NANBA, Yuma SHIKI, Muneaki MATSUDA, Masahide KAWANO, Masatoshi MORITA  
(Department of Environment conservation, Ehime University)

## 1. はじめに

PCBs (Poly Chlorinated Biphenyl)は過去に変圧器、コンデンサー等の絶縁油などとして幅広く使用されてきたが、一部の異性体(DL-PCBs)や不純物の PCDFs が発がん性、脳発達阻害といった毒性を持つことから、現在では使用・製造が禁止されている。

水酸化 PCBs(HO-PCBs)は PCBs が生物による代謝分解や、環境中で OH ラジカルによる酸化分解を受ける過程等で生成し<sup>(1)</sup>、エストロゲン活性や甲状腺ホルモン様作用といった生物毒性を有する<sup>(2)</sup>。また、湖水<sup>(3)</sup>や底質<sup>(4)</sup>といった水環境媒体からの HO-PCBs 検出例があり、生息する生物への影響が懸念される。

本研究は、水圏における HO-PCBs の生成経路や濃度分布の把握、水生生物へのリスク評価を目的とした。琵琶湖(瀬田川)と愛媛県四国中央市(川之江)の金生川河口を対象水域として選び、各地点の水、底質、貝類、魚類中の PCBs および HO-PCBs 濃度を測定し、得られた結果について考察を行った。

## 2. 試料と方法

### ・試料

琵琶湖南部の瀬田川で湖水と底質、カワナ、ブルーギル試料を採取した。金生川河口では製紙工場排水と底質、イガイ、イボニシ、ボラ試料を採取、さらに金生川上流で河川水、下流で海水試料を採取し、分析に供した。

### ・分析方法

水試料の分析は既報<sup>(5)</sup>に準じた。試料(20~100L)を固相吸着樹脂 SP850 に通水し、アセトンソックスレーで抽出、5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン 60mL を PCBs 画分、50% ジクロロメタン / ヘキサン 100mL を HO-PCBs 画分とした。PCBs 画分はさらにアルミナカラムクロマトグラフィーで精製後、窒素気流下で濃縮し最終溶液とした。HO-PCBs 画分はトリメチルシリルジアゾメタン (TMS-DAM)で誘導体化処理後、5%含水シリカゲル/フロリジルカラムクロマトグラフィーで精製、窒素気流下で濃縮し最終溶液とした。

底質と生物試料の分析は既報<sup>(6)</sup>に準じた。試料(5~10g)は、塩酸とイソプロパノールを加えタンパク質を変性させ、アセトニトリルで HO-PCBs と PCBs を抽出した。抽出液にヘキサンを加え振とうし、ヘキサン層に PCBs、アセトニトリル層に HO-PCBs を分離した。ヘキサン層は硫酸処理とアルミナカラムクロマトグラフィーで精製後、濃縮し最終溶液とした。アセトニトリル層は 5%含水シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製、TMS-DAM で誘導体化後、5%含水シリカゲル/フロリジルカラムクロマトグラフィーで精製、濃縮して最終溶液とした。

### ・試料の定性・定量

PCBs と HO-PCBs の測定は HRGC/HRMS で行った。PCBs は 209 種を対象とし、定性・定量には内標準法を用いた。HO-PCBs の定性・定量には、サンプルと同様に HO-PCBs 標準物質(合成品 83 種+市販品 11 種)を誘導体化したものを使用した。ピークの定性は同位体組成比が±15%以内、及び保持時間が既知異性体と一致するものを同一異性体、保持時間が一致しなかったものを未知異性体として扱った。

### 3. 結果と考察

#### ・環境媒体試料と生物試料との比較

全ての試料から HO-PCBs が検出され、総濃度（既知異性体+未知異性体）の範囲は、水試料で 23~3400pg/L、底質試料で 900~2500pg/g-wet、生物試料（貝類、魚類）で 370~2100pg/g-wet であった。

また、瀬田川と金生川河口の各地点で、環境媒体（水や底質）と生物試料（貝類や魚類）の HO-PCBs 異性体組成は類似するものであった。瀬田川のカワニナから検出された 55 異性体中 52 種、ブルーギルの 79 異性体中 76 種が同地点の湖水や底質中の異性体と一致するものであり、金生川河口の試料では、イボニシの 74 異性体中 72 種、ボラ肝臓の 74 異性体中 71 種が同地点の水試料や底質と一致するものであった。このことから、貝類や魚類といった水生生物中の HO-PCBs の給源としては、体内代謝による生成よりも、水や底質といった周辺環境からの取り込みが大きな割合を占めている可能性が考えられた。Fig.1 と Table.1 に、瀬田川試料の 3Cl-HO-PCBs クロマトグラムと同定された異性体の構造を示す。

#### ・同定された異性体について

瀬田川と金生川河口の試料中から 1~7Cl-HO-PCBs 合計 31 種の異性体が同定され、その内 21 種は先山が大阪市内の河川、海域中の底質<sup>(4)</sup>とムラサキイガイ<sup>(7)</sup>中から検出した異性体と同一のものであった。また、Sundaram et al<sup>(2)</sup>によってエストロゲン活性と甲状腺ホルモン様作用、鎌田ら<sup>(8)</sup>によって AhR との結合能を評価された異性体が、瀬田川試料で 8 種、川之江試料で 12 種検出された。その中でも 3OH-2,3',5,5',6-peCB (0.91), 4OH-2,2',3',5-teCB (0.65), 3OH-3',4,6-triCB (0.54), 4OH-2,4',5-triCB (0.17), 4OH-2,3',4',5-teCB (0.18)は高い甲状腺ホルモン作用を有する異性体であり（括弧内の数値は T3=1 とした甲状腺ホルモン様作用の値）、4OH-2',3,4'-triCB (0.012), 3OH-3',4',6-triCB (0.011)は比較的強いエストロゲン作用を持ち、3OH-3',4,4'-triCB (1.08), 4OH-3,3',4'-triCB (0.121),は強い AhR との結合能を示す異性体であった（エストロゲン活性は E2=1, AhR との結合能は BNF=1 とした相対値）。今回これらの異性体が検出されたことは、水環境中で生成する HO-PCBs が水生生物に対するリスクとなっていることを示唆している。

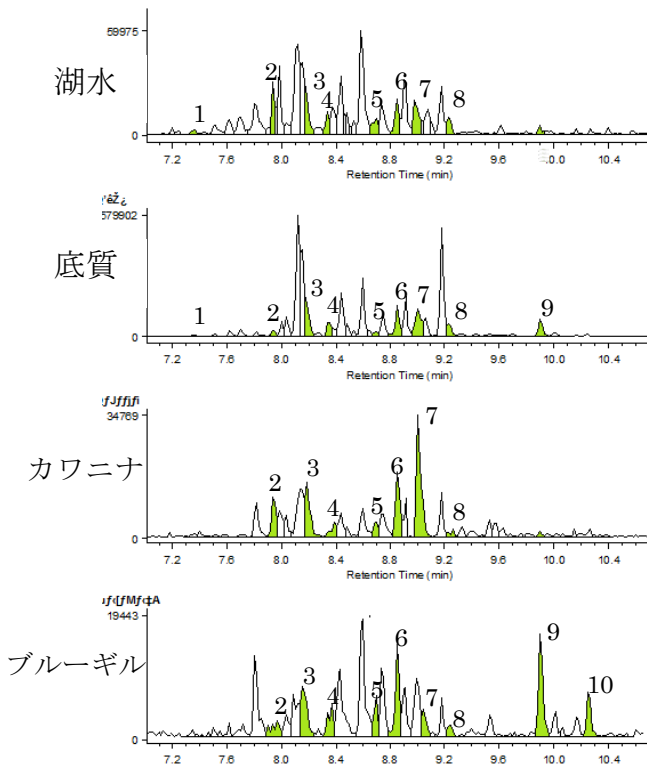


Fig. 1 瀬田川試料 3Cl-HO-PCBs クロマトグラム

Table.1 瀬田川試料 3Cl-HO-PCBs 構造

No.	構造	No.	構造
1	2OH-2',3,4'	6	4OH-3,3',6
2	2OH-2',4',5	7	4OH-2',3,5'
3	3OH-2,2',5'	8	3OH-2,3',4'
4	3OH-2,4,4'	9	3OH-3',4,4'
5	3OH-3',4,6	10	4OH-3,3',4'

#### 4. 参考文献

- 1) Sedlak DL et al., *Environ Sci Technol.*1991. 25. 1419-1427
- 2) Sundaram A et al., *Toxicol. Sci* 2005. 84. 49-62
- 3) Ueno D et al., *Environ Sci Technol.* 2007. 41. 1841-8
- 4) Sakiyama *Dioxin2007 Short Papers.* 2007. P-077
- 5) Nanba S et al., *Dioxin2008 Short Papers.* 2008. 696
- 6) Shiki Y et al., *Dioxin2008 Short Papers.* 2008. 692
- 7) Sakiyama T. *17<sup>th</sup> Symposium on Environmental Chemistry Program and Abstracts. Short Papers.* P069
- 8) Kamata R et al., *Toxicol in Vitro* 23. 2009. 736-743

・謝辞

HO-PCBs の合成標品を供与頂いた元大阪府環境情報センターの奥村為男先生に深謝いたします。