

広島市域における底質試料中 PCB の同族体組成解析結果

村野勢津子 市川 恵子 田中 智之 築地 裕美*¹
吉岡 英明*² 小中ゆかり 山水 敏明 國弘 節
堀川 敏勝

広島湾および海田湾の底質試料中の PCB の同族体組成をケミカルマスバランス法により解析し、各 PCB 製品からの寄与率を算出した。

その結果、各 PCB 製品からの汚染の寄与パターンが、広島湾の東側にある海田湾中央および金輪島南のグループと、広島湾の中央から西側にある江波沖および 17 番地点(井口港沖)のグループに二分されることがわかった。

キーワード： PCB, 底質, 組成解析, ケミカルマスバランス法

はじめに

PCB 製品は 1972 年に生産中止となった¹⁾が、難分解性であり蓄積性が高い²⁾ため、現在でも環境中から検出されている。その性質から内分泌かく乱作用の疑いのある物質とされており、また、一部の異性体(コプラナーPCB)はダイオキシン類とされている。

環境中の PCB の汚染状況を把握するため、広島市では海域における T-PCB 分析を平成 14 年度から年 1 回(冬季)実施している。

PCB には 209 種の異性体が存在し^{1),3)}、製品により異性体・同族体組成が異なっている⁴⁾⁻⁵⁾。そのため、異性体・同族体組成を解析することで、PCB 製品ごとの寄与率などを推定することができる^{2),4),6)-8)}。

前報⁹⁾では、広島市における底質の汚染起源についてダイオキシン類の分析データを用いて起源を推定することを試みた。その結果、海域での汚染については、PCB 製品を起源とする過去からの汚染が大部分を占めていることが推察された。ダイオキシン類に含まれるのは四塩化物から七塩化物までの 12 種類のコプラナーPCB 類である。

今回は、一塩化物から十塩化物までの T-PCB の分析結果を用いて、海域における PCB 汚染について、PCB 製品ごとの起源推定を試みたので、その結果を報告する。

起源推定には、前報⁹⁾と同様にケミカルマスバランス(以下、CMB)法による解析を適用した。

1 解析データ

平成 14 年度から平成 22 年度までの 9 年間の T-PCB 濃度および各同族体濃度を使用した。

採取地点は、海田湾中央、金輪島南、江波沖、17 番地点の 4 地点である(図 1)。ただし、金輪島南および 17 番地点については、平成 15 年度から測定を開始したため、8 年間の結果を対象とした。

2 解析方法

T-PCB 濃度の経年変化、各同族体濃度の経年変化、年度ごとの組成比および平均組成比から、地点ごとの特徴を解析した。組成比については、T-PCB 濃度に対する各同族体濃度の比率を算出した。

3 モデル組成

日本で主に使用されていた PCB 製品はカネクロールの KC-300, KC-400, KC-500 および KC-600 である⁵⁾ことから、寄与率の算出の際の汚染源としては、これらの 4 製品を採用し、それぞれの同族体組成は絶縁油中の微量 PCB の簡易分析マニュアル(第 3 版)⁵⁾の組成例を用いた。

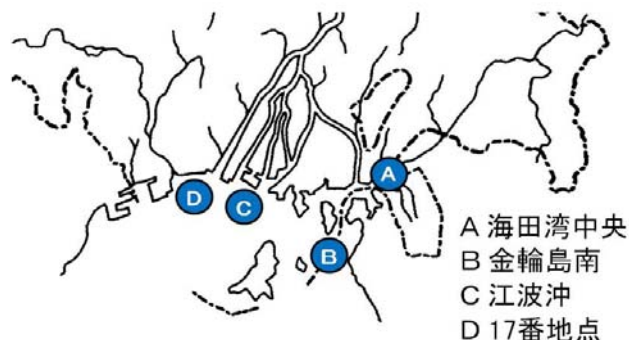


図 1 採取地点

方 法

*1：現 衛生研究所生物科学部

*2：現 下水道局計画調整課

4 寄与率の算出

寄与率の算出は CMB 解析ソフト¹⁰⁾によった。

今回は、方法 2 で算出した平均組成と方法 3 のモデル組成から寄与率を算出した。

結果と考察

1 経年変化

(1) T-PCB 濃度の経年変化

T-PCB 濃度の経年変化を図 2 に示した。既報¹¹⁾にもあるように、全地点とも横ばいもしくは減少傾向にあった。

海田湾中央では、平成 14 年度以外の全年度で他の地点よりも高い値であった。

(2) 各同族体濃度の経年変化

各同族体濃度の経年変化を図 3 に示した。全地点共通の特徴として、低塩化物(一および二塩化物)および高塩化物(八～九塩化物)は極めて低い値であり、経年変化はほぼ横ばい傾向であった。十塩化物は、全地点において全年度で検出下限未満であった。

また、全地点で二塩化物の値が、平成 14 年度および平成 15 年度の値が高くなっていた。これは、分析法の違いによることがわかっており、この内容については既に報告している¹²⁾⁻¹³⁾。

海田湾中央では、四～六塩化物のばらつきが大

きかった。また、平成 14 年度の四～七塩化物が他の年度よりも低くなっていた。

江波沖では、平成 14 年度の六～八塩化物の値が他の年度よりも高くなっていた。

金輪島南および 17 番地点では、平成 14 年度を除き全同族体でほぼ横ばい傾向であった。

2 組成比

(1) 年度ごとの組成比

年度ごとの組成比を図 4 に示した。全地点において、平成 14 年度および平成 15 年度の組成比が他の年度のものと異なったパターンを示した。この理由は前述のとおりである。このため、平成 16 年度以降の組成比を比較した。

海田湾中央では、四～六塩化物の比率が高かった。金輪島南では六および七塩化物の比率が高く、組成パターンにほとんど変化がみられなかった。江波沖については、六塩化物を中心に三～七塩化物の比率が高くなっていた。また、組成パターンは比較的变化が少なかった。17 番地点では、平成 19 年度に三塩化物比率が低かったものの、他の年度では三～六塩化物の比率が高かった。

(2) 平均組成比

(1)で組成の特徴が大きく異なっていた平成 14 年度および平成 15 年度を除いた 7 年間の平均組成を算出した(図 5)。

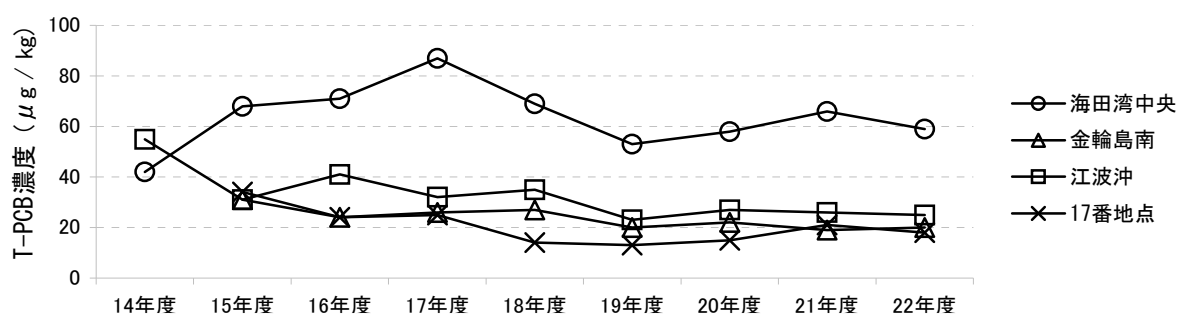


図 2 T-PCB 濃度の経年変化

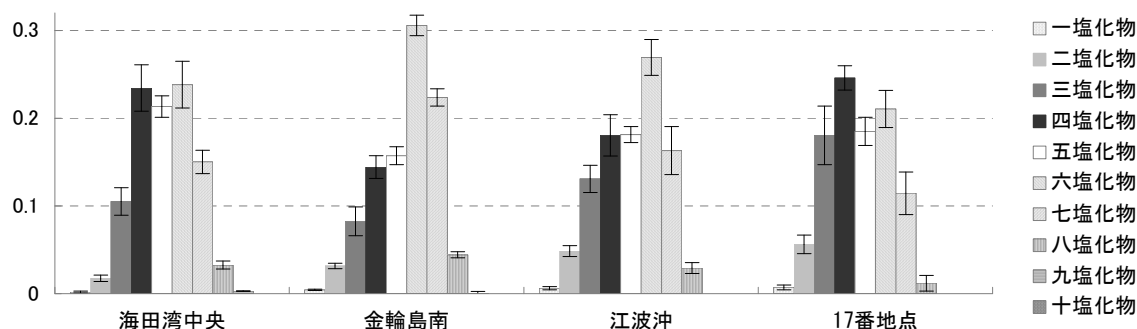


図 5 各地点の平均組成比 (H16 年度～H22 年度)

海田湾では四～六塩化物を，金輪島南および江波沖では六塩化物を，17番地点では三～六塩化物を中心に構成されていた。

全地点において，四～七塩化物が全体の7割以上を占めていた。一～三塩化物は，江波沖および17番地点において，海田湾中央および金輪島南よりも比率が高かった。八～九塩化物では，低塩化物とは逆に，海田湾中央および金輪島南で比率が高くなっていた。

3 寄与率の算出

(1) モデル組成

PCB製品のモデル組成を図6に示した。KC-300は三～四塩化物を，KC-400は四塩化物を中心に三～五塩化物を，KC-500は五～六塩化物を，KC-600は六～七塩化物を中心に構成されていた。

(2) 地点ごとの寄与率

地点ごとに算出した PCB 製品からの寄与率を図7に示した。

KC-600からの寄与がある海田湾中央および金輪島南のグループと KC-600からの寄与がなかつ

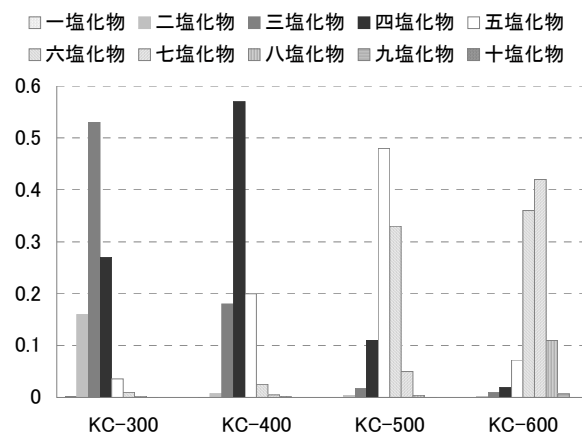


図6 PCB製品の同族体組成比

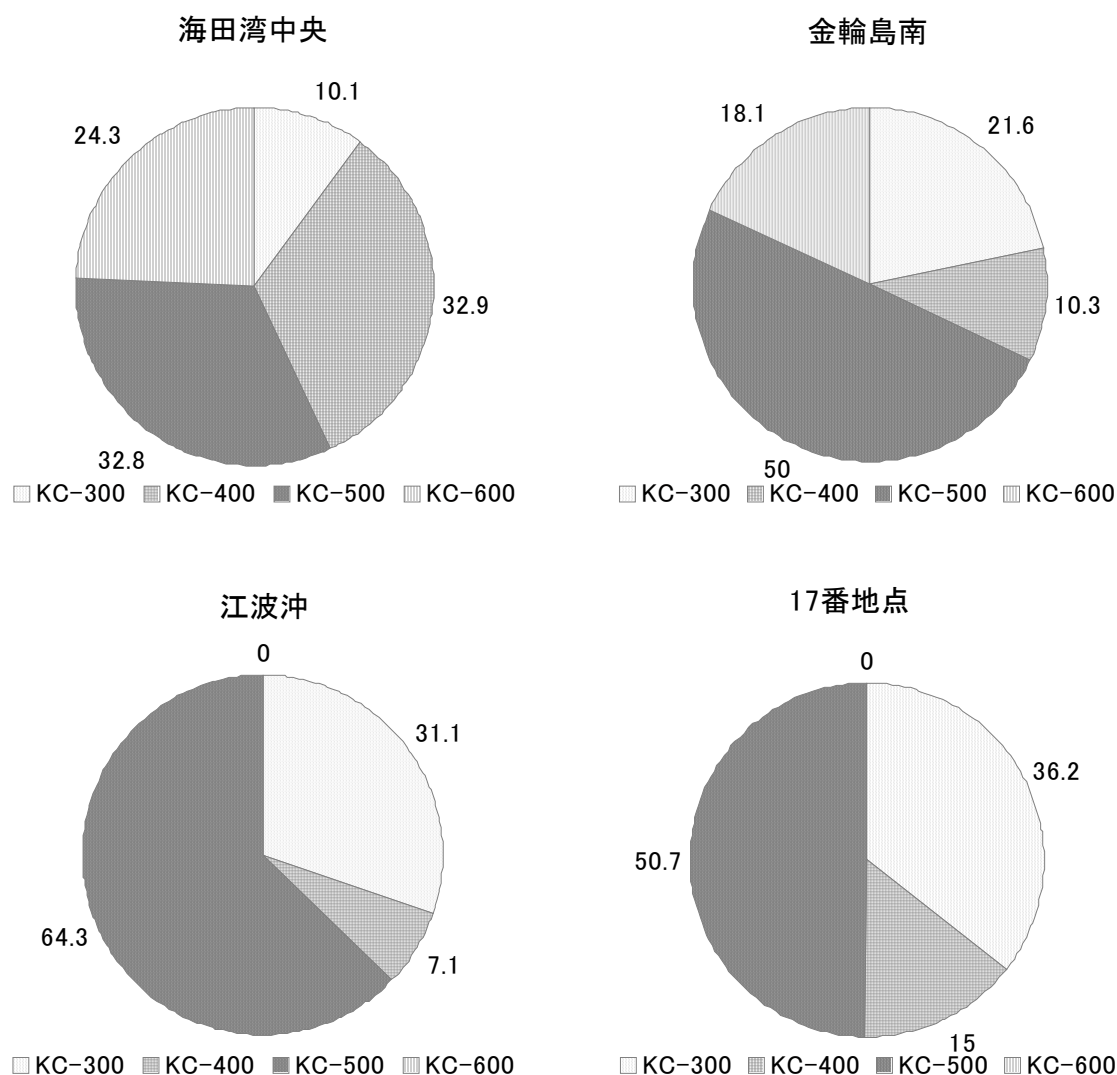


図7 地点ごとの寄与率

た江波沖および 17 番地点のグループに二分された。前者は広島湾の東側に位置し、後者は広島湾の中央から西側に位置している。KC-600 は船底塗料などに使用されていた製品²⁾であり、広島湾東側は船舶等による影響が大きいと推察された。

PCB は難分解性で安定な物質であり^{1),14)}、異性体が 209 種存在することから情報量も多く、海城底質などの水平分布を把握することで、汚染の拡散を把握する指標とすることができる。

当所では、コプラナーPCB 類の分析も実施しており、今後は、その分析結果との関連性も含めて異性体挙動からより詳しく汚染源を推察することを試みたい。

CMB 法では、どのような物質を汚染源として想定するかが重要となるが、今回採用したもの以外の他の PCB 製品や農薬の不純物など PCB 製品以外の PCB による影響も無視できない範囲にあると考えられるので、この点も今後の検討に加えていくことで、汚染防止および汚染の低減化対策を効率的に進めるための一助としていきたい。

文 献

- 1) 山本猛嗣：日本発環境ホルモン報告，189，日刊工業新聞社(1998)
- 2) 横浜市環境科学研究所：横浜市内河川・海域における環境ホルモン実態調査報告書，環境研試料 No.149，2003 年 3 月
- 3) 千葉幹雄：PCB 汚染とその分析法，ラティス(1973)
- 4) 二宮勝幸 他：横浜市水域における環境ホルモン実態調査(第 3 報)-同族体組成からみた

PCB 分布の特徴-，横浜市環境科学研究所報，26，96～106(2002)

- 5) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課：絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定マニュアル(第 3 版)，平成 23 年 5 月
- 6) 中野 武：PCB 類のモニタリングについて，第 34・35 回日本環境化学講演会予稿集，25～43(2001)
- 7) 二宮勝幸 他：横浜市水域の PCB の起源推定，平成 15 年 6 月開催第 27 回県・市環境公害研究合同発表会資料
- 8) 二宮勝幸 他：横浜市水域における PCB の起源推定，横浜市環境科学研究所報，29，70～77(2005)
- 9) 村野勢津子 他：広島市における底質資料中ダイオキシン類の同族体・異性体組成解析，29，76～82(2010)
- 10) 早狩 進 他：環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例-CMB 法解析マクロ-，大気環境学会誌，36，39-45(2001)
- 11) 環境科学部：広島市域における内分泌かく乱化学物質の調査結果，広島市衛生研究所年報，29，128～130(2010)
- 12) 松木 司 他：四重極型 GC/MS による PCB の分析方法の検討(その 2)，広島市衛生研究所年報，22，73～78(2003)
- 13) 松木 司 他：PCB 分析方法の問題点について，24，80～85(2005)
- 14) 安藤 良 他：今も続く PCB 汚染，平成 17 年 1 月開催平成 16 年度名古屋市環境科学研究所調査研究発表会講演要旨集

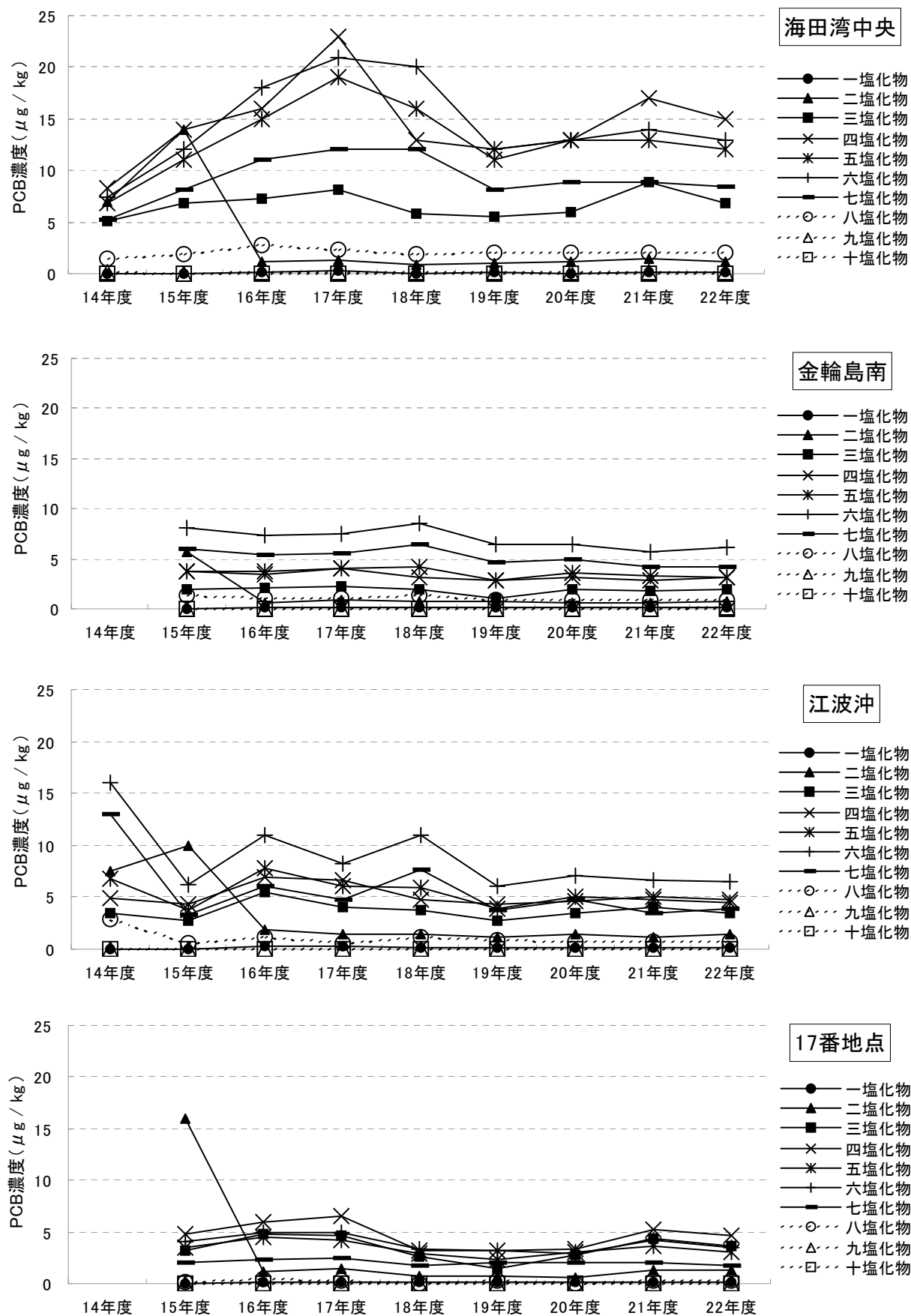


図3 各同族体濃度の経年変化

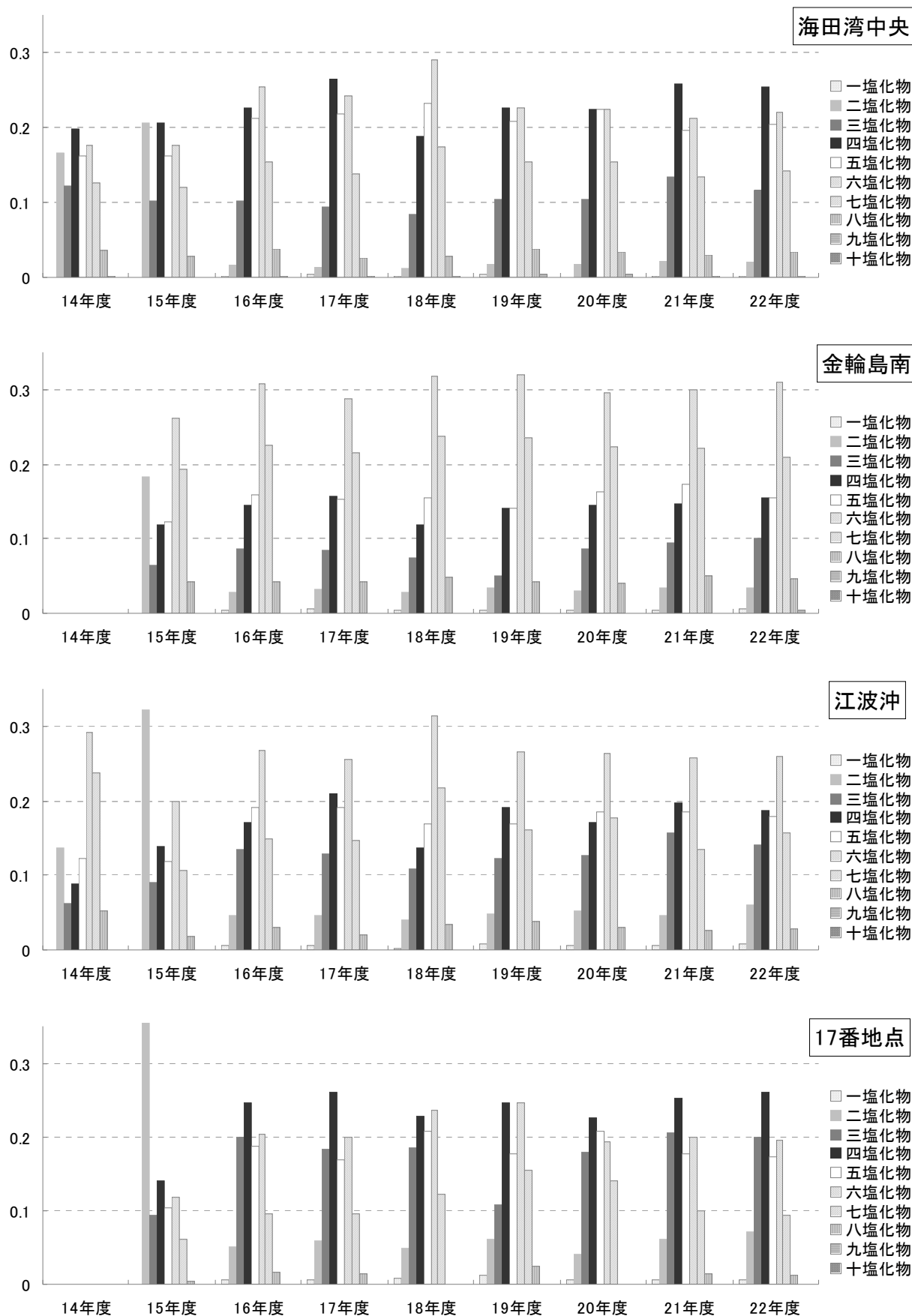


図 4 年度ごとの組成比