

横浜市水域のP C Bの起源推定

二宮勝幸、倉林輝世（横浜市環境科学研究所）

1 はじめに

環境省が実施した環境ホルモン全国環境調査の結果、P C Bが微量ながら多地点で検出された。1972年に生産中止となったP C Bが現在でも環境から検出される理由として、P C Bが難分解性であることのほか、保管あるいは廃棄された機器類からの漏れによる影響などが懸念されている。

日本では主に4つのP C B製品(KC300、KC400、KC500、KC600)が生産され、例えばKC300は感圧紙やコンデンサーなど、KC400は熱媒体など様々な用途に使用されていた。したがって、環境中では各P C B製品がどのような混合比で存在しているのかを推定すること(起源推定)ができれば、地域ごとの汚染の特徴や問題点を把握することが可能になる。

本報告では、横浜市水域で実施した環境ホルモン実態調査のP C Bの測定結果を用いて起源推定を行ったので、その検討結果を紹介する。

2 方法

2.1 調査方法

調査地点は河川6地点と海域3地点の計9地点であり(図1)、2000年12月に水質と底質を対象に調査を実施した。

2.2 解析方法

2.2.1 P C B製品の特徴

P C Bはビフェニル基に塩素が1~10個置換した化合物で、塩素の数と置換位置により209の異性体が存在する。それら異性体は塩素数に着目すると、1塩化物から10塩化物までの同族体に分けられる。

図2にP C B製品の同族体組成を示す。各P C B製品は1つから2つの同族体を主要成分とした山型の分布を示し、KC300では低塩化物の占める割合が多いが、KC番号が大きくなるほど高塩化物が多くなる。また、1、9および10塩化物はどの製品にもほとんど含有されていない。環境中のP C B

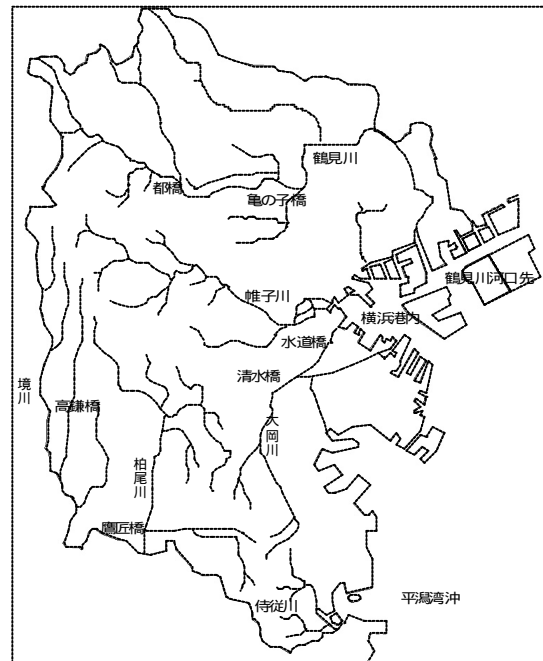


図1 調査地点

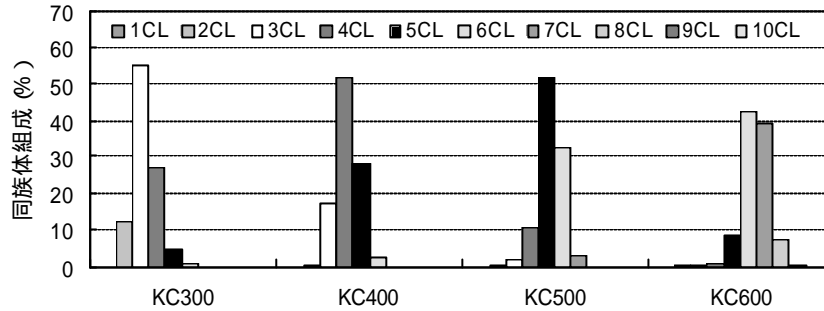


図2 PCB製品の同族体組成

はこれら PCB 製品の混合比に応じて様々な組成パターンを示す。

2.2.2 統計手法を用いた同族体組成パターンの類型化

同族体組成パターンの類似した調査地点どうしをグループ分けし、調査地点相互の比較をしやすいするため、クラスター分析を用いて樹形図を作成した。

2.2.3 ケミカルマスバランス(CMB)法による起源推定

起源推定にはCMB法を用いた。CMB法は、発生源(各PCB製品)と受容体(環境)における物質の質量(同族体組成)の釣り合いを基に発生源寄与率(混合比)を推定するためのモデルである。

3 結果

3.1 PCBの総濃度(表1)

水質の総濃度は 1.1ng/l ~ 2.3ng/l の比較的狭い範囲を示した。底質の総濃度は 1.0 μg/kg ~ 260 μg/kg の範囲にあり、濃度幅は水質の場合に比べて 2 桁大きかった。総濃度が最大の地点は No. 8 であり、次いで No. 7、No. 4、No. 9 の順となった。なお、水質・底質とも PCB の総濃度は全地点で環境基準等を超えることはなかった。

表1 PCBの総濃度

地点番号	水質(ng/l)	底質(μg/kg)
No.1	1.5	2.9
No.2	1.2	1.1
No.3	1.7	2.8
No.4	1.1	18
No.5	1.2	1.0
No.6	1.7	5.5
No.7	1.9	93
No.8	2.3	260
No.9	1.1	13

3.2 同族体組成の特徴

図3および図4に、水質および底質の樹形図と同族体組成を示す。樹形図には、高次の3つのグループに区分される位置に破線を入れてある。

まず、水質の樹形図についてみると、No. 3は単独でグループを形成し、No. 6もNo. 3に近いグループに属した。No. 3の同族体組成は多地点と大きく異なるパターンを示し、PCB製品には無い1塩化物の割合が大きかった。また、No. 6では1塩化物のほか2塩化物の割合も比較的大きかった。この2地点では、4つのPCB製品以外の因子による影響もあったと考えられる。No. 8, 9はほぼ同じグループに属し、ともに海域の地点である。鶴見川水系の中流と河口に位置するNo. 1とNo. 7は同じグループを形成しているが、鶴見川の上流に位置するNo. 2は別のグループに属した。No. 4とNo. 5は他地点とは異なり、3塩化物に次いで5塩化物が多かった。全体的な傾向として、同族体で最も高い割合

図3 水質の樹形図および同族体組成

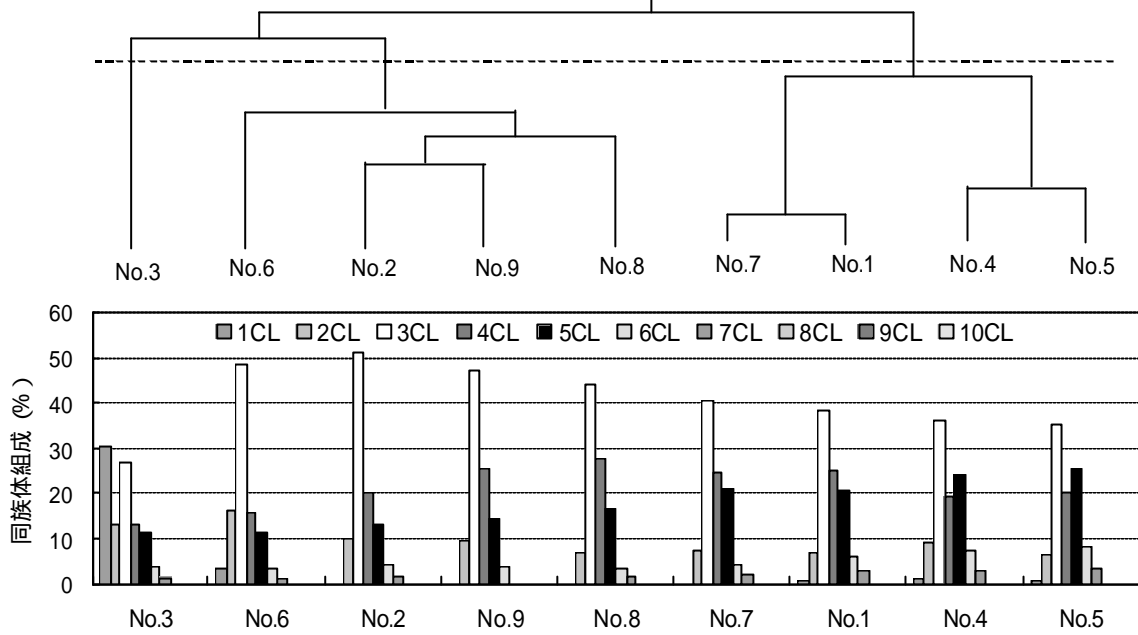
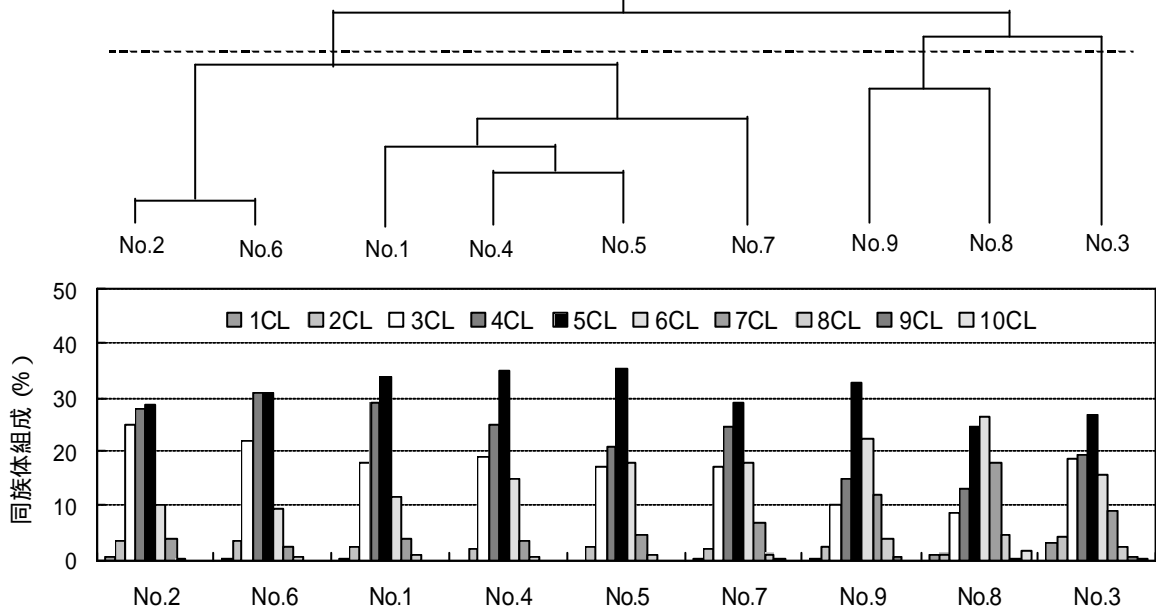


図4 底質の樹形図および同族体組成



を示すのは、3塩化物で、次いで4塩化物や5塩化物の順となった。

次に、底質（図4）については、各グループに属する地点は水質の場合と同じグループに属する傾向がみられるが、同族体組成は地点毎にそれぞれ特徴あるパターンを示した。No. 3では、1塩化物が比較的多く検出された。ほとんどの地点で5塩化物が最も高い割合を占め、次いで4塩化物や6塩化物などであった。底質では水質の場合に比べて高塩素化物の占める割合が多かった。

3.3 PCBの起源

図5に水質と底質における寄与率を、図3および図4の地点と同順で示す。

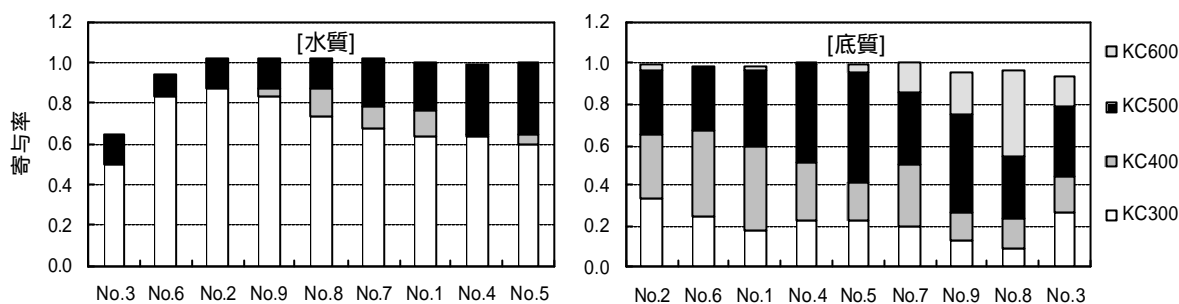


図5 水質と底質における寄与率

P C B 製品以外の因子の影響も受けていると考えられる水質の No. 3 と No. 6 および底質の No. 3 を除き、寄与率について検討した。

まず、水質の寄与率は、KC300 が半分以上を占めており、次いで KC500 が高く、さらに鶴見川水系を含む数地点で KC400 が加わった。KC600 の寄与は認められなかった。KC300 が最も高い寄与率を示した理由として、KC300 は感圧紙など開放系で使用され、また、揮発性の比較的高い成分を多く含むのでそれが大気経路で降下した影響などが考えられる。KC500 は電器関係のほか塗料や可塑剤などに使用されていたことから、それらの影響が No. 4 と No. 5 で大きいと考えられる。一方、昭和 40 年代に鶴見川周辺の P C B 使用工場は主に KC400 を使用していたとの調査報告がある。その影響が鶴見川にはわずかだが残っている可能性が示唆された。

次に、底質は水質に比べて KC 番号の大きい製品の寄与率が高い傾向を示した。図の左からみて No. 2 から No. 5 までの 5 地点では KC600 以外の P C B 製品の混合物として存在しているが、No. 7、No. 8 および No. 9 の 3 地点では KC600 も加わった。前 5 地点のうち No. 4 と No. 5 では、KC500 の寄与率は水質の場合と同様にやや高かった。後 3 地点はいずれも海域に属しており、KC600 を含有する船舶用塗料などによる影響があったと考えられる。なかでも船舶の往来が多い No. 8 では、KC600 の寄与率は全体のほぼ半分近い値を示した。

4 おわりに

横浜市水域における P C B の起源推定を行った結果、低塩化物を含む一部の地点を除き、水域毎の汚染の特徴をほぼ明らかにすることができた。

2001 年 7 月に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が施行され、保管されている P C B 廃棄物の処理が始まった。今後は、P C B の処理が進み、機器類からの漏れなどによる環境への流出影響が減少していくものと予想される。その処理状況の検証を含めて環境中の P C B を監視していく必要がある。

参考資料

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、環科研資料 No.149、2003 年 3 月