

環境中 PCBs の濃度とその特性に関する研究 —長崎県の汚染実態解明について—

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科 生命薬科学専攻 本多 隆

[目的]

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) は、化学的安定性等の特性を有するため、電気絶縁用、熱媒体、感圧紙及び塗料等多方面に使用されてきた。他方、難分解性のため環境中での残留性が高く、カネミ油症事件等によってヒトの健康に対して高リスクな有害化学物質として知られるようになった。現在、その製造及び使用が禁止され、30年以上が経過しているにもかかわらず、環境中での汚染が続いている。

国際的にも PCBs は残留性有機汚染物質 (POPs) に指定され、2028年までに地球上から廃絶することが決められている。本邦では POPs 環境モニタリング調査を実施しているが、環境中 PCBs の汚染源となる可能性が高い PCBs 廃棄物の処理は、ようやく開始されたばかりである。しかしながら、現在行われている調査の目的は汚染状況の全体的な把握であり、各県毎の詳細な汚染状況は明らかにされていない。本研究は、1) 環境汚染物質の蓄積場所となる海域及び河川底質、2) 陸域に存在する PCBs からの揮発や燃焼の影響を受けやすい大気、及び3) 20年以上も山林中に不法投棄されていた廃油を対象とし、長崎県の環境中 PCBs の濃度とその特性に関する汚染実態の解明を目的とした。

なお、PCBs の測定装置は、高分解能ガスクロマトグラフ-質量分析計 (HRGC-HRMS) を用い、同位体希釈法により全異性体の定量を行った。

[結果及び考察]

1. 海域及び河川底質中 PCBs の濃度とその特性に関する評価¹⁾

1-1. 濃度レベル

PCBs は調査したすべての底質において検出されたが、海域底質及び河川底質の平均値 (濃度範囲) は、それぞれ 0.12 (0.0011-2.5) $\mu\text{g/g}$ 及び 0.0053 (0.00033-0.035) $\mu\text{g/g}$ で、海域の方が高濃度であった。海域の中では、外海に面した港湾が内湾よりも高かった。

1-2. 汚染特性

日本で主に使用された PCBs 製品は、カネクロールであり、その種類は塩素含量によって KC300、KC400、KC500 及び KC600 がある。

それぞれ使用目的が異なっており、特有の同族体プロファイルを持つ。カネクロールと底質の同族体プロファイルを比較すると、海域及び河川の PCBs 濃度が高い地点は、それぞれ KC600 及び KC500 と類似性が非常に高いことがわかった。

環境中 PCBs の汚染源は PCBs 製品の他に、廃棄物焼却炉の燃焼過程における非意図的な生成物 (燃焼由来: Combustion) があるが、PCA (主成分分析) の結果、底質中 PCBs は Combustion の影響はほとんどなかった。

そこで、KC300-600 を汚染源として CMB (ケミカルマスバランス) 法によって汚染源寄与率を算定した結果、Fig. 1 に示すと

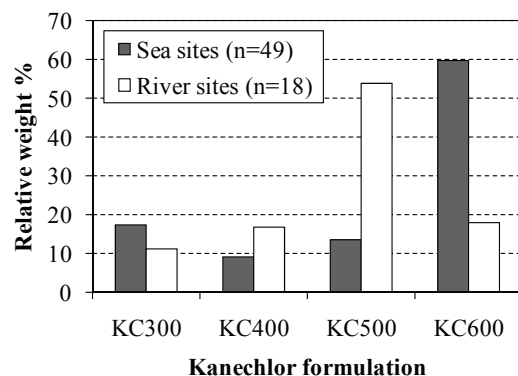


Fig. 1 Source contributions of Kanechlor formulations in sediments for total sea and river sites by the CMB method.

り、海域は KC600 の 60%、河川は KC500 の 54%が最も高い寄与率であった。

KC600 はかつて船底塗料等に使用されていたため、造船業や水産業が盛んな長崎県特有の産業構造に由来すると考えられる。また、PCBs は高塩化物ほど土壌、底質等の粒子状物質に吸着しやすい特性もあり、高塩化物成分が多く含まれる KC600 や KC500 が底質中に多く残留していると思われる。

2. 大気中 PCBs の濃度とその特性に関する評価²⁾

2-1. 濃度レベル

各測定地点において季節別に測定を行った。全体的に夏季が高濃度で冬季が低濃度を示した。これは、陸域に存在する PCBs の揮発の影響が考えられる。また、長崎県は大きく離島エリア (Isolated island areas) と非離島エリア (Districted area) に区分されるが、両者を比較すると、前者が 2~3 倍高濃度であった (Fig. 2)。これは、アジア大陸からの PCBs の長距離移動による影響が考えられる。

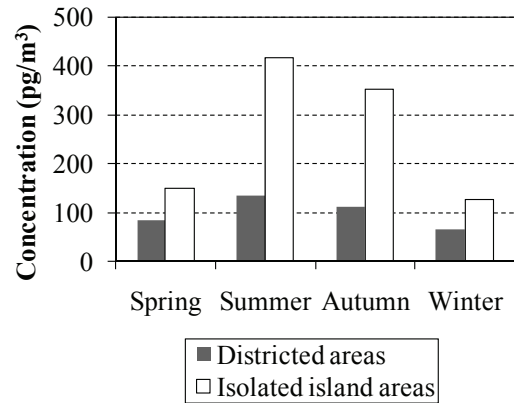


Fig. 2 Seasonal PCBs concentrations in districted areas and isolated island areas.

2-2. 汚染特性

大気中 PCBs はガス状で存在しているものが多いため、揮発しやすい低塩化物が多くなる。特に、離島エリアは 3 塩化体 (T3) が年間を通じて 50%前後を占めていた。一方、夏季に 4 塩化体 (T4) 及び 5 塩化体 (P5) の増加がみられたが、これは気温上昇により陸域に存在する T4 及び P5 の揮発量の増加が原因と考える。また、PCA と CMB 法による解析によって、非離島エリアは冬季に Combustion の影響が大きくなること、及び離島エリアは年間を通じて KC300 の影響が非常に大きいこと (80%以上) がわかった (Fig. 3)。

2-3. 造船所近辺の大気中 PCBs

県内でも有数な造船所が立地しているエリアは、CMB 法で KC500 の寄与率が他と比べて高い特異な結果を示し、造船所からの距離が近いほど KC500 の寄与率が明らかに高くなっていった。この近辺の海域底質は KC600 と非常に類似性が高かった。一般に PCBs は、その置換塩素数が多い同族体ほど蒸気圧が低くなり、揮発性が低くなる。KC500 と KC600 は、両者とも船底塗料に使用された可能性があるが、大気での寄与率は、大気中に放出されにくい同族体を含む KC600 よりも、比較的揮発しやすい同族体を含む KC500 が高い寄与率となって示

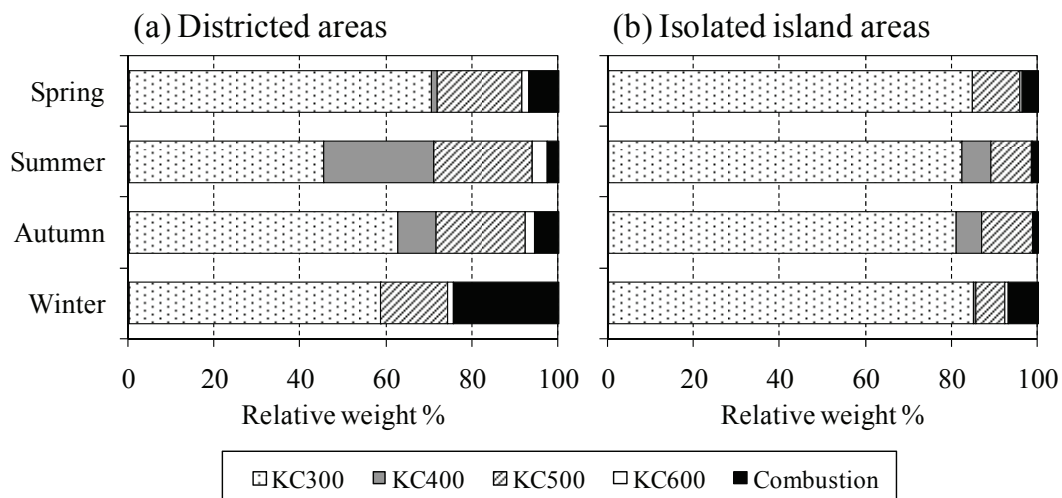


Fig. 3 Seasonal source contributions to PCBs in districted areas (a) and isolated island areas (b) by the CMB method.

されることが考えられる。したがって、CMB 法による汚染源寄与率の推定は、その汚染対策を講ずる際に有効である。

3. 不法投棄された廃油中 PCBs の濃度と特性及びその変性に関する評価³⁾

3-1. 濃度レベル

分析した廃油 (A-L) のすべてにおいて PCBs は検出され、その濃度範囲は 0.0032-22 $\mu\text{g/g}$ であり、濃度レベルからすると微量 PCBs 汚染油に分類された。

3-2. 汚染特性

同族体プロファイルから、KC500 や KC300 との非常に類似性が高い試料と KC300-600 との類似性が低い試料があった。後者は、全試料中で低濃度のものが多く、いくつかの低濃度 PCBs 汚染油の混合物である可能性が高い。また、PCA によって試料は3グループに区分され、さらに試料中への KC600 の混入はないことが推定された (Fig. 4)。一方、CMB 法で KC600 の高い寄与率を示す試料があり、PCA の結果とは相反するものであった。この試料の容器であるドラム缶は、腐食が特にすすんでおり、低塩化物の大気中への排出が考えられた。これは、PCBs 廃棄物の不法投棄が環境汚染の原因となる可能性を示唆するものとする。

3-3. 廃油中 PCBs の変性の可能性

カネミ油症事件の原因油 (Yusho rice oil) に混入した PCBs は、熱媒体として使用していた KC400 であった。これは熱によって変性し、より毒性の強いポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) やコプラナー PCBs (Co-PCBs) が増加していた。

本研究で分析した廃油は、20 年以上も山林中に放置されていた。この状況において、PCBs の変性について検討したが、同様の変性は確認されなかった。

[結論]

本研究において、長崎県の環境中 PCBs の汚染実態を明らかにした。

過去の環境汚染物質の蓄積場所となる底質は、造船業や水産業が盛んである同県の産業構造に由来する KC600 の汚染が大きいことが確認された。大気では、夏季の濃度が冬季よりも約 3 倍高くなり、気温の影響を受けることがわかった。これは、陸域に存在する PCBs の気温上昇に伴う揮発の影響と考える。また、離島地区が非離島地区よりも 2~3 倍高濃度を示すという新たな知見が得られ、大陸からの影響によるものと考えられた。さらに、不法投棄された廃油を分析することにより、PCBs 廃棄物の不法投棄は、環境汚染源となることを示した。したがって、環境保全のため、不法投棄をなくすよう、一層の行政努力も必要であろう。

なお、長崎県全域を対象とした環境中 PCBs の詳細な汚染特性の評価は、本研究が初めての例であり、今後の化学物質処理対策等にも役立つものとする。

[基礎となった学術論文]

1. [Honda T.](#), Wada M., Nakashima K., Concentration and Characteristics of PCBs in the Sediments of Sea and River in Nagasaki Prefecture, Japan. *J. Health Sci.*, **54**, 400-408 (2008).
2. 本多隆, 和田光弘, 中島憲一郎, 長崎県の大気中ポリ塩化ビフェニルの定量とその汚染特性評価. *分析化学*, **58**, 211-220 (2009).
3. [Honda T.](#), Wada M., Nakashima K., PCBs and PCDD/DFs in waste oil illegally-dumped and neglected for more than 20 years. *J. Environ. Sci. Health A.*, **44**, 654-660 (2009).

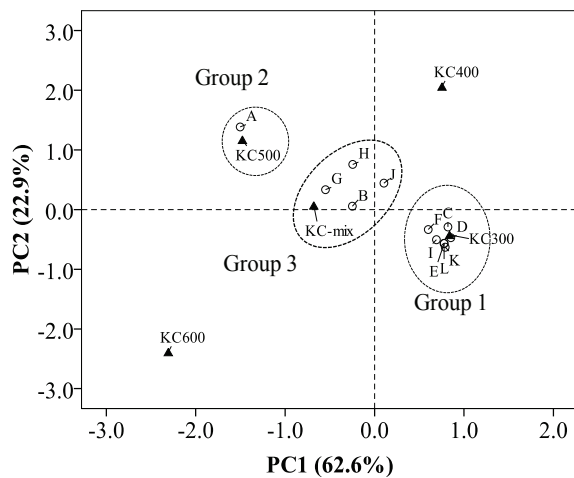


Fig. 4 PCA score plots of the illegally-dumped waste oils (A-L), Kanechlor formulations (KC300-600) and KC-mix.