

# 香川県の河川・海域における Co PCBs の分布と異性体組成 (平成13 15年度調査結果)

## Isomer Distributions of Co PCBs in Rivers and Sea in Kagawa Prefecture (Fiscal Year 2001 2003)

鈴木佳代子                      石川英樹                      山本 務  
Kayoko SUZUKI                Hideki ISHIKAWA            Tsutomu YAMAMOTO  
\*大津和久                      \*\*西岡信浩  
Kazuhisa OTSU                Nobuhiro NISHIOKA

### I はじめに

PCBsはその優れた物理的、化学的性質によって、工業用から一般家庭用までの広い範囲において、トランスやコンデンサー等の絶縁油、熱交換器の熱媒体、各種合成樹脂や塗料の難燃剤、感圧複写機の溶媒、各種機械の潤滑油など多方面の用途に用いられてきた。昭和48年に製造、輸入及び新たな使用が原則的に禁止されたが、現在も様々な形で環境中に分布しており、河川や海域の底質にも蓄積されている。<sup>1)2)</sup>

河川水から輸送されたダイオキシン類が東京湾に堆積しているという報告<sup>3)4)</sup>があるように、水は河川から海域に連続して流れており、河川と海域の関係を調査することは、ダイオキシン類の環境動態を理解する上で重要であると考えられる。

そこで、平成13年度から15年度に実施したダイオキシン類環境監視調査の結果を用いて、県内の河川及び海域における Co PCBs の分布状況を調べ、海域と、その海域に流入する河川の Co PCBs との関係についても調査した。

また、Co PCBs の起源は、PCB 製品や燃焼系由来といわれている<sup>5)</sup>が、その異性体組成が起源毎に特徴的であり、これを利用して環境試料における Co PCBs の起源の推定が可能であることが報告<sup>6)</sup>されている。そこで、河川と海域の関係をさらに詳しく調べるために、各地点の Co PCBs の異性体組成を調べ、Co PCBs の起源の推定を試みたのでその結果を報告する。

### II 調査方法

#### 1 調査期間及び調査地点

平成13年度～15年度に調査した香川県内のダイオキシン類環境監視調査地点(高松市内の河川を除く)のうち、河川底質15地点と同地点の河川水質及び、海域底質20地点と同地点の海域水質。(河川、海域とも、底質と水質は同時に調査したものではない。)

#### 2 測定方法及び分析方法

- ・告示(平成11年環境庁告示第68号)
- ・工業用水・工業用排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法(JIS K 0312)
- ・ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成12年3月 環境庁)

### III 調査結果

#### 1 河川水質・底質中の Co PCBs 実測濃度の分布

河川水質及び底質中の Co PCBs 実測濃度の分布状況を図1に示す。

河川水質中の Co PCBs 実測濃度は、2～156pg/L、平均29pg/Lで、桜川と一の谷川が高かった。

河川底質中の Co PCBs 実測濃度は、14～12000pg/g、平均935pg/gで、桜川は12000pg/gと非常に高く、次に弘田川、一の谷川、馬宿川が高かった。河

\* (財)香川県下水道公社

\*\* 環境森林部 廃棄物対策課

表1 調査地点

河川	調査地点名	海域	調査地点名	
東讃海域に流入する河川	馬宿川 (川渕橋)	東讃海域	T - 1	
	湊川 (湊川橋)		T - 2	
	津田川 (河口潮止上)		T - 3	
	鴨部川 (鴨部川橋)		T - 4	
	伝法川 (北山浄水場上)		T - 5	
	安田大川 (馬木橋)		T - 6	
備讃瀬戸海域(東)に流入する河川	香東川上流 (岩崎橋)		T - 8	
	本津川上流 (学校橋)		T - 11	
	綾川 (雲井橋)		T - 12	
備讃瀬戸海域(西)に流入する河川	金倉川 (水門橋)		備讃瀬戸海域	B - 1
	桜川 (金比羅橋)			B - 8
	弘田川 (潮止水門上)			B - 9
	高瀬川 (詫間町水道取水口)	B - 10		
燧灘に流入する河川	財田川下流 (江藤橋)	B - 11		
	一の谷川 (豊橋)	B - 12		
		高松港 坂出港3		
		燧灘東部海域		Hu - 1
				Hu - 3
				Hu - 5

川水質と底質を比較すると、底質の方が水質より高い傾向にあり、底質は水質の平均値の約32倍であった。河川底質が泥状のときに Co PCBs 実測濃度が高く、砂や小石が多い底質は低い傾向が見られた。桜川の底質の強熱減量は約13%、弘田川は約10%で他の河川に比べて高く、強熱減量が高いとダイオキシン類も高いという報告<sup>7)</sup>と一致していた。

また、Co PCBs 実測濃度のダイオキシン類の実測濃度(PCDDs/PCDFs及びCo PCBsの合計)に対する割合は、水質が7.6~42%、平均約15%、底質は6.6~43%、平均約19%で底質の方がCo PCBsの割合が高い傾向が見られた。桜川は水質、底質ともにCo PCBsの割合が約40%と最も高かった。

## 2 海域水質・底質中のCo PCBs 実測濃度の分布

海域水質及び底質中のCo PCBs 実測濃度の分布状況を図2に示す。

海域水質中のCo PCBs 実測濃度は、1.7~66pg/L、平均10pg/Lで、T 2が最も高く、次いで坂出港3、高松港が高かった。

海域底質中のCo PCBs 実測濃度は、43~43000pg/g、平均2750pg/gで、坂出港3は43000pg/gと非常に高く、高松港や燧灘東部海域のHu 1、Hu 3、Hu 5、東讃海域のT 1、T 6、T 8付近も高かった。港を除く備讃瀬戸海域は全体に低い傾向が認められた。底質は水質に比べて地点差が大きく、沿岸部底質のPCBsの局所性が非常に強いという報告<sup>1)</sup>があるが、今回の結果はこれと一致していた。海域水質と底質を比較すると、河川と同様に底質の方が水質より高い傾向にあり、底質は水質の平均値の約270倍であった。このことは、PCBsが底質中では拡散しにくく、水質から底質に沈降し堆積する方が底質から水質に溶出するより多いという報告<sup>1)</sup>からも示唆される。

Co PCBs 実測濃度のダイオキシン類の実測濃度

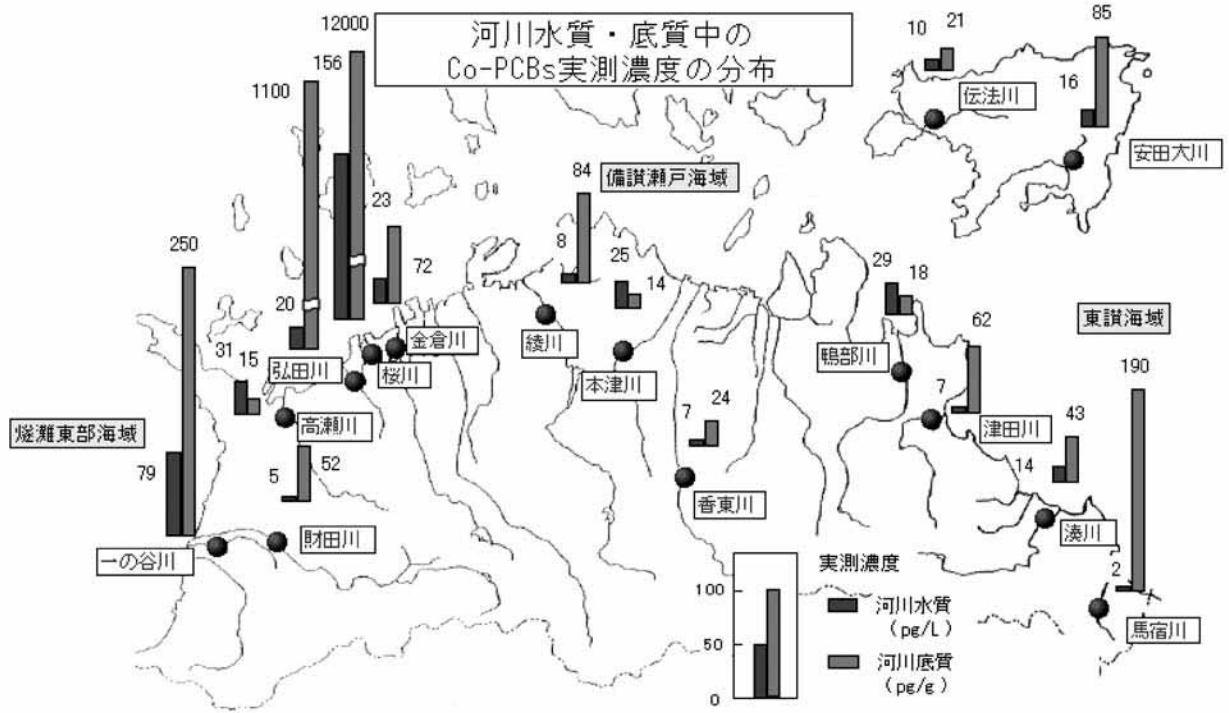


図1 河川水質・底質中の Co PCBs 実測濃度の分布

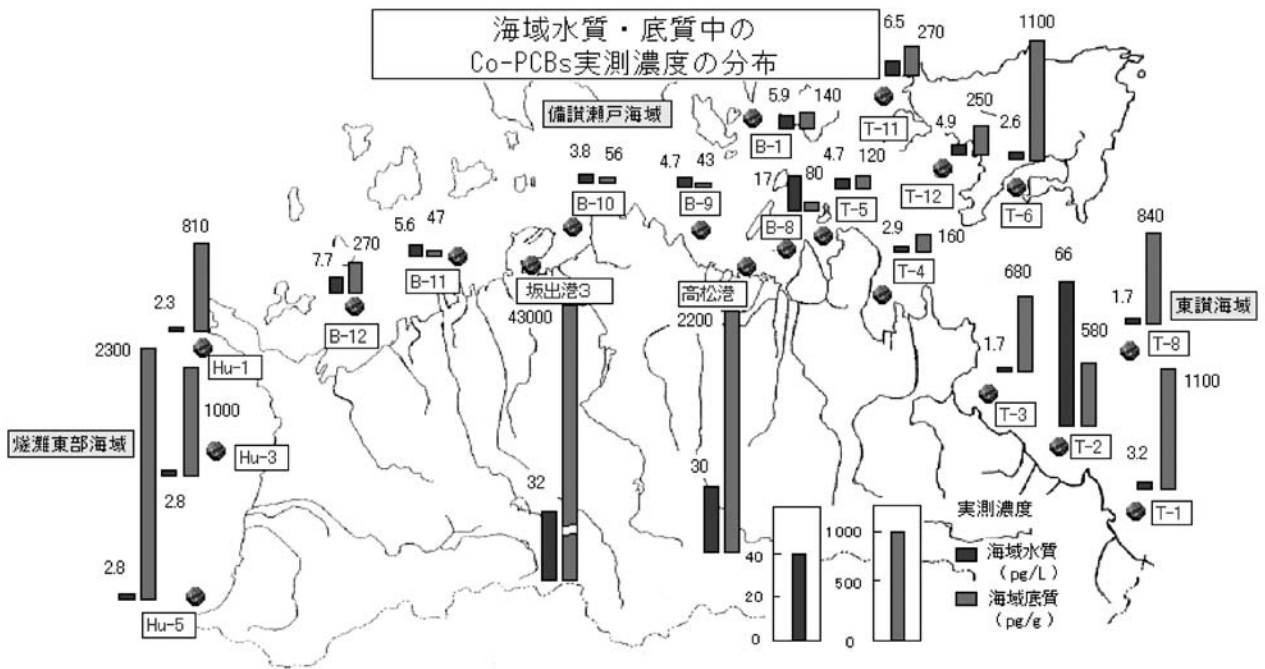


図2 海域水質・底質中の Co PCBs 実測濃度の分布

に対する割合は、水質が21~90%、平均52%、底質は22~96%、平均約40%で、河川に比べてかなり高いことがわかった。坂出港3は水質で86%、底質で96%をCo PCBsが占めていた。T2は水質では90%をCo PCBsが占めているのに、底質では24%と低かった。

生物では、Co PCBsの生物濃縮率が高いため、Co PCBsの割合が高いこと<sup>3)</sup>が知られており、底生生物などが多いことがCo PCBsの割合が高い原因の一つかも知れない。

### 3 海域と河川の水質・底質中のCo PCBs実測濃度の関係

東京湾では、河川水のほうが湾内の海水よりダイオキシン類濃度が数倍高く、ダイオキシン類が河川水により輸送されて河口部などの沿岸域に堆積したと報告<sup>3,4)</sup>されている。大阪市内の水域では、河川を通じてダイオキシン類が流入し、汽水域で底質に沈降、堆積しているという報告<sup>5)</sup>もある。そこで、県内の海域と河川の水質及び底質中のCo PCBs実測濃度の関係について調べてみた。

図1、図2より、Co PCBs実測濃度が高い一谷川が流入する燧灘東部海域では、海域底質のCo PCBs実測濃度が高い傾向が認められた。

しかし、備讃瀬戸海域(西)では、Co PCBs実測濃度が非常に高い桜川や弘田川が流入しているにもかかわらず、B11、B12付近のCo PCBs実測濃度は低く、流入する河川の影響では説明できなかった。

### 4 河川及び海域の水質・底質中のCo PCBs異性体組成

Co PCBsの起源は、PCB製品や燃焼系発生源由来といわれている<sup>5)</sup>が、PCB製品によって特異な異性体組成を示し、その組成は環境中でほぼ保存されていることが知られている<sup>6)</sup>。

そこで、河川と海域の関係をさらに詳しく見るために、河川及び海域の水質・底質中のCo PCBs異性体組成を調べ、河川は流入する海域別(表1参照)に、海域はそれぞれの海域別に分けて平均異性体組成を求め、図3に示した。PCB製品(KC300~KC

600)の異性体組成<sup>2)</sup>も比較のために示している。

Co PCBs平均異性体組成は、河川及び海域の水質・底質ともに、個々のPCB製品よりもKC300からKC600を等量混合したKC MIXの組成に類似していた。これは、様々な種類のPCB製品が環境中に流入し混在して蓄積しているという報告<sup>9)</sup>と一致していた。

燧灘東部海域では海域底質の#77の割合が高く、#170、#180の割合はそれほど高くないことから、KC300(ノンカーボン紙・紙コンデンサー由来)の影響が考えられる。燧灘東部海域の水質は、この海域に流入する河川の水質と類似した組成を示しており、#77は底質ほど高くない。このことから、燧灘東部海域では、水質は河川の影響を受けているが、底質は河川とは別の発生源からの影響を受けている可能性がある。

瀬戸内海海水中のPCB組成は、主としてKC300、KC500、KC600の組み合わせであり、特に燧灘ではKC300の比率が大きいという報告<sup>1)</sup>があるが、これを裏付ける結果となった。

また、備讃瀬戸海域では海域水質とこの海域の東部に流入する河川水質のCo PCBs異性体組成が類似しており、河川の影響を受けていると思われた。しかし、同じ備讃瀬戸海域でも、高松港や坂出港の底質は#170、#180が非常に高く、河川よりもKC600(船底塗料由来)の影響が大きいと考えられる。

備讃瀬戸海域(西)に流入する河川は、底質・水質とも他の海域に流入する河川より#170、#180が高い傾向にあったが、この付近の海域では#170、#180が低かった。この原因は今のところわかっていない。

東讃海域でも流入する河川の水質に比べて、海域底質・水質の#170、#180が高い傾向にあり、河川の影響より、KC600の影響の方が大きいと思われる。

以上のことから、海域ではKC300やKC600などの影響が河川より大きい傾向にあったが、全体的には河川・海域ともにKC MIXの組成に類似していることから、河川の影響もを受けていると考えられた。

Co PCBsの起源はPCB製品以外に、燃焼系発

生源も考えられる。燃烧系発生源では#77に対する#126の比率は60%以上であるが、PCB製品では10%以下であるという報告<sup>10)</sup>がある。河川水質・底質の#77に対する#126の比率はそれぞれ平均約14.8%、16.6%、海域の水質・底質の平均はそれぞれ約8.5%、5.6%であった。また、燃烧系発生源で高いと言われている#169<sup>6)7)</sup>も非常に低いことから、

河川・海域とも燃烧系発生源の影響よりPCB製品の影響が大きいと考えられる。これは、PCB製品が使用される以前は環境中のCo-PCBsは燃烧系発生源由来であり、PCB製品使用後はその影響を受けているという東京湾の底質調査からの報告<sup>9)</sup>とも一致した。

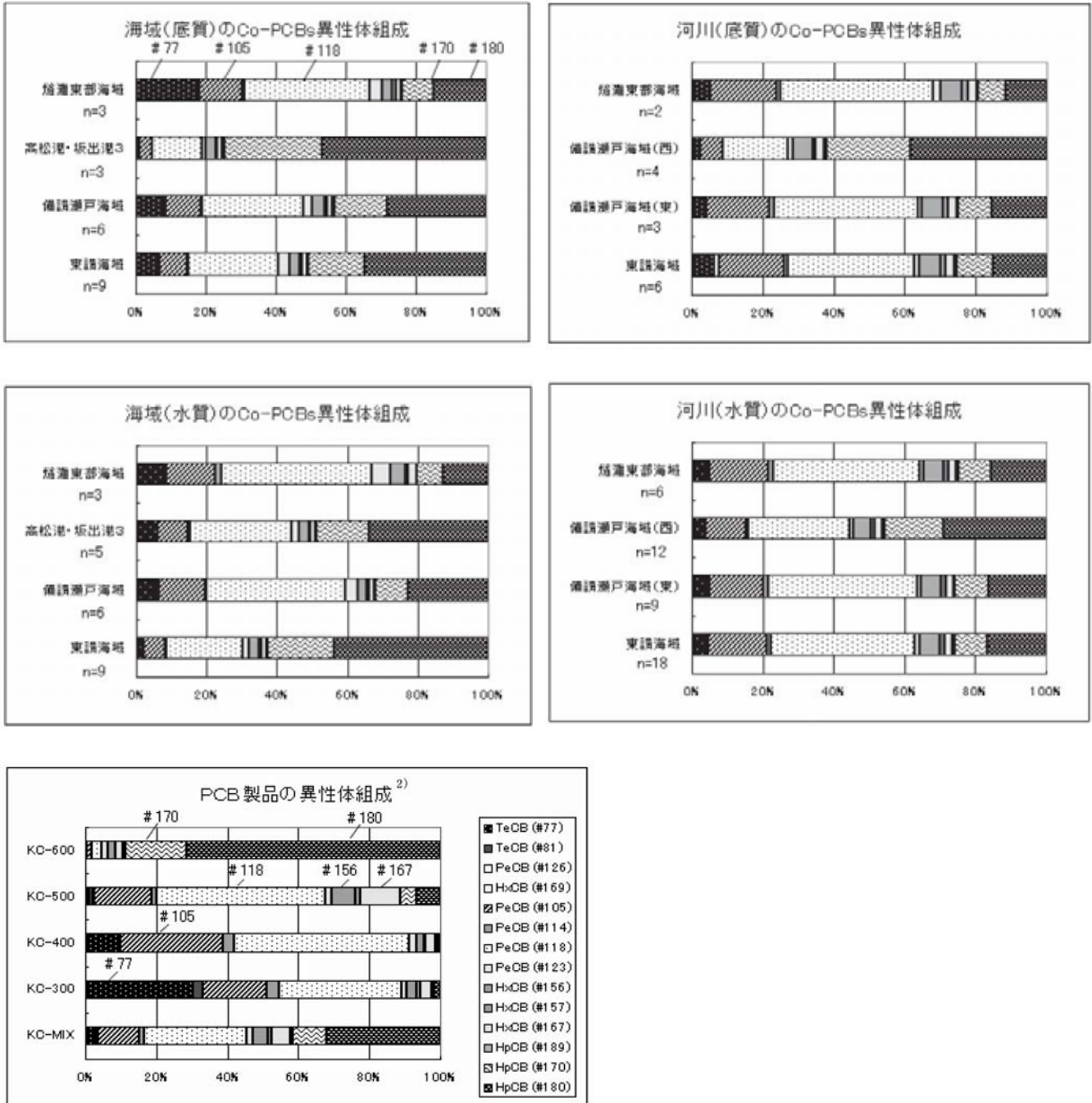


図3 河川及び海域の底質・水質中のCo-PCBs異性体組成  
(海域別, 河川は流入する海域別の平均)

## IV まとめ

- 1 河川・海域とも底質の方が Co PCBs 実測濃度の地点差が大きい傾向が認められた。河川と海域の Co PCBs 実測濃度の関係を調べた結果、河川からの Co PCBs の流入がそのまま海域の Co PCBs 実測濃度に反映されているわけではなかった。
- 2 河川・海域の Co PCBs の起源は、PCB 製品に由来するものが多く、燃焼系発生源に由来するものは少なかった。KC 300や KC 600などの PCB 製品の影響を河川とは別の発生源から受けていると考えられる海域もあったが、異性体組成が類似していることなどから、河川の影響を受けていると思われる海域もあった。

て、第13回環境化学討論会講演要旨集, p558 - 559, (2004)

- 9) 竹田宜人, 葛西孝司, 飯村文成, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 佐々木裕子: 東京湾堆積物中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの分布について, 環境化学, **13**, 2, 397 - 407, (2003)
- 10) 先山孝則, 仲谷 正, 角谷直哉, 神浦俊一: 都市域の環境媒体におけるダイオキシン類組成とその変動要因, 第33回日本水環境学会年会講演集, p179 - 180, (1999)

## 文献

- 1) 日本水産学会編: 海洋生物の PCB 汚染, 恒星社厚生閣, p7 - 55, (1977)
- 2) 高菅卓三, 井上 毅, 大井悦雅: 各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法, 環境化学, **5**, 3, 647 - 675, (1995)
- 3) 飯村文成, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 東野和雄, 竹田宜人, 葛西孝司: 東京湾における魚類のダイオキシン類, PCBs 汚染, 環境化学, **12**, 2, 343 - 352, (2002)
- 4) 飯村文成, 池田広数, 佐々木裕子, 津久井公昭, 吉岡秀俊, 安藤晴夫, 柏木宣久: 東京都内運河におけるダイオキシン類の異性体分布, 第5回日本水環境学会シンポジウム講演集, p196 - 197, (2002)
- 5) 姚 元, 益永茂樹, 中西準子, 奥田啓司, 高田秀重: 東京湾におけるダイオキシン類の歴史的変遷に関する研究, 第9回環境化学討論会講演要旨集, p278 - 279, (2000)
- 6) 中野 武, 松村千里, 鶴川正寛, 藤森一男: 起源推定における PCB 異性体の役割, 第9回環境化学討論会講演要旨集, p448 - 449, (2000)
- 7) 吉澤 正: ダイオキシン類公共用水域調査結果(1999年度), 千葉県水質保全研究年報, p77 - 85, (2000)
- 8) 先山孝則, 角谷直哉, 山本敦史, 山本耕司, 森 義明: 大阪市域の水環境中ダイオキシン類の特徴につい