

都内河川底泥中の PCT's と PCB's

若林 明子 西井戸 敏夫 川原 浩
古井戸 良雄

1. 序

PCT'sによる人体汚染が報告されてから既に3年が経過している¹⁾。その間人体汚染経路の究明が皆川らによってなされている²⁾。著者らも前報³⁾で魚に対するPCT'sの蓄積実験を行ったところ、PCT'sは魚に蓄積しにくく、したがって魚の摂取を通して人体を汚染するという経路は考えにくいことが分ったが、その主汚染経路については未だ明らかになっていない。PCT'sの環境中の動きを追い、人体汚染経路を究明するためには、大規模発生源となる可能性のあるPCT'sの製造工場および使用工場の状態を調べ、PCT'sが環境への位流れ出し、どの部分まで及んでいるかを調べるのが重要な意味を持っていると思われる。しかしながら都内にはPCT'sの製造工場は存在しないので、PCT's使用工場について調査研究を行った。使用工場の実態調査は規制部特殊公害課が行い⁴⁾、環境調査については著者らが担当し、都内

の使用工場周辺の、河川37地点底泥中のPCT's分布調査を行った。これらの結果にもとづき使用工場との関連について考察を加え、さらにPCB'sとの比較についても若干検討した。

2. 実 験

1) 底泥の採取

エックマン・バージ式または熊田式採泥器で可能な限り河川の中心部で採泥した。底泥はガラスビンに入れ、冷蔵庫に保存した。採泥地点は図1に示し、地点名を表1に示した。底泥の採取は昭和49年11月～12月に行った。

2) 試料の調製

採取した底泥はまず紙上で一夜風乾し、大部分の水分を除いた。風乾後、腐泥質のものはゴミ等を除いて細かく粉碎して、そのまま試料とした。砂質または礫質の

図1 底泥採取地点

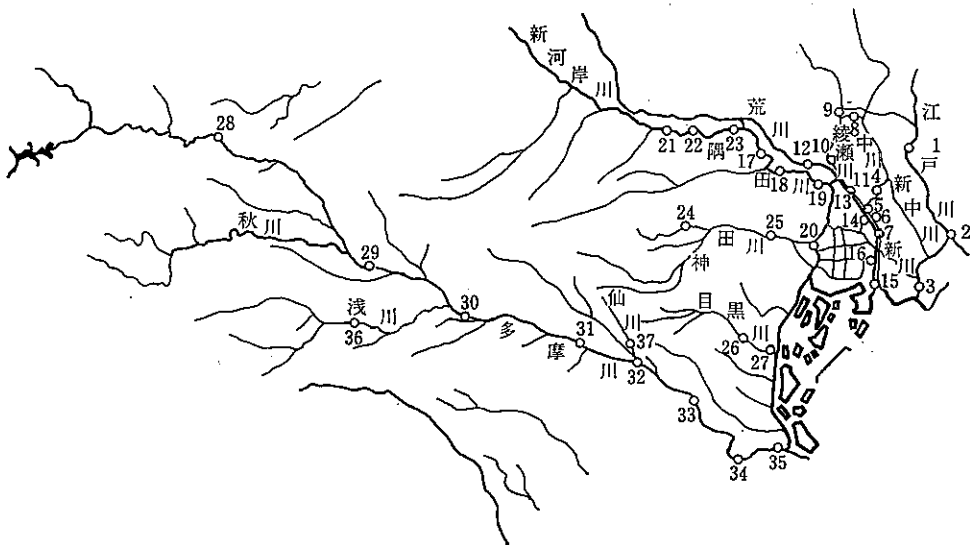


表 1 都内河川底泥中の PCT's および PCB's

(49年11月~12月採泥)

番号	地 点	河 川	PCT's, ¹⁾ $\mu\text{g/g}$	PCB's, ¹⁾ $\mu\text{g/g}$	PCB's/PCT's	底泥の性状 ²⁾
1	新葛飾橋	江戸川	ND	0.06	> 6	Ba
2	今井橋	"	0.02	0.23	12	A
3	浦安橋	"	0.03	1.1	40	A
4	本奥戸橋	中川	ND	ND	—	Cb
5	上平井橋	"	ND	0.49	> 49	A
6	綾瀬川合流点下	"	ND	0.05	> 5	Cb
7	小松川小橋	"	0.04	0.19	5	A
8	雪見橋	"	0.01	0.90	90	A
9	内匠橋	綾瀬川	ND	0.06	> 6	A
10	中之橋	"	ND	2.4	> 240	A
11	四ツ木橋	"	0.01	0.51	50	A
12	西新井橋	荒川	0.03	2.0	70	A
13	新四ツ木橋	"	0.10	1.6	20	Cb
14	木下川水門	"	0.03	2.5	80	A
15	葛西橋	"	0.03	0.69	20	A
16	番所橋	"	0.03	1.6	50	A
17	新田橋	隅田川	0.02	2.1	100	A
18	小台橋	"	0.06	2.9	50	A
19	千住大橋	"	0.02	4.6	200	A
20	両国橋	"	0.02	1.6	80	A
21	早瀬橋	新河岸川	ND	0.18	> 18	A
22	徳丸橋	"	0.04	1.5	40	A
23	志茂橋	"	0.02	0.93	50	A
24	下田橋	神田川	0.02	ND	> 3	Bb
25	江戸川橋	"	ND	0.13	> 13	Bb
26	太鼓橋	目黒川	0.62	0.18	0.3	A, Bb
27	昭和橋	"	0.13	0.28	2	A
28	和田橋	多摩川	ND	ND	—	A
29	拜島橋	"	ND	ND	1 ³⁾	Cb
30	関戸橋	"	0.02	0.06	3	Bb
31	多摩水道橋	"	0.04	0.11	3	A
32	二子橋	"	ND	ND	10 ³⁾	Bb
33	調布取水堰	"	0.02	0.17	10	A
34	六郷橋	"	ND	0.07	10 ³⁾	A
35	大師橋	"	ND	ND	—	A
36	大和田橋	浅川	ND	ND	—	Ca
37	鎌田橋	仙川	ND	0.13	> 13	A

1) 乾泥当たり, 検出限界 PCT's 0.01 $\mu\text{g/g}$, PCB's 0.05 $\mu\text{g/g}$

2) A: 腐泥質, B: 砂質 C: 礫質 a: 28~65 μm b: 65 μm 以下

3) PCT's, PCB's 共に N_2 ガスで溶媒を濃縮して0.001 $\mu\text{g/g}$ まで求めて比を算出した。

ものは25メッシュおよび65メッシュのふるいを通して粒度をそろえたのち、試料とした。試料の一部をとり、水分含有量を求め、この値を用いて測定結果を補正した。

3) 試料の前処理

試料10~20gをとり、常法により1N水酸化カリウムエタノール溶液中でけん化し、n-ヘキサンで抽出した⁹⁾。この抽出液を直接またはKD濃縮器を用いて一定量に濃縮後、10%発煙硫酸と激しく振りまぜた。静置または遠心分離によって二層に分け、n-ヘキサン層を分取した。次に、n-ヘキサン層を0.1N水酸化カリウム溶液で洗い、さらに必要に応じて濃縮または希釈してガスクロマトグラフに注入した。いくつかの試料についてはフロリジルによる前処理方法も行った。このときの条件は次のとおりである。カラムは内径2cmのものを用い、フロリジル20gを湿式法でつめ、その上に約10gの硫酸ナトリウム(無水)をのせた。展開溶媒としては15%エーテル含有n-ヘキサンを用い、10~200mlの画分をとった。

4) ガスクロマトグラフィー

PCT'sおよびPCB's分析時のガスクロマトグラフの設定条件は次のとおりである。

PCT's:

検出器 ECD (⁶³Ni)

カラム φ3mm×1m ガラスカラム (1.5%, OV-1, Shimalite W, AW, DMCS, 80~100メッシュ)

カラム温度 240~250°C

検出器温度 275°C

キャリアーガス流量 N₂, 60ml/min

PCB's:

検出器 ECD (³H)

カラム φ3mm×1m ガラスカラム (1.5%, OV-1, Chromosorb w, AW, DMCS, 60~80メッシュ)

カラム温度 180°C

検出器温度 210°C

キャリアーガス流量 N₂, 40ml/min

または

検出器 ECD (⁶³Ni)

カラム φ3mm×1.5m ガラスカラム (1.5% OV-17, Gas-chrom Q, 80~100メッシュ)

カラム温度 210°C

図2 PCT'sのガスクロマトグラム

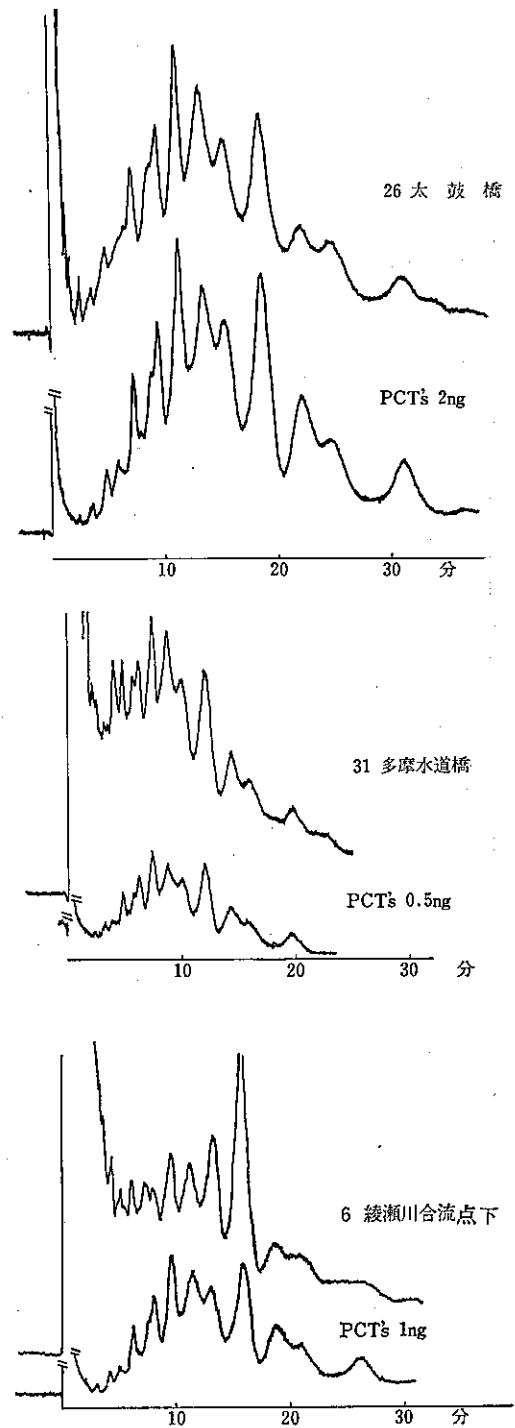


表 2 PCT's の使用工場, 使用量および排水放流先

工 場	用 途	使用量(kg)	排 水 放 流 先
A	コンクリート外壁のコーティング	900	目 黒 川
B	船舶塗料	249	多 摩 川
C	印刷インキの可塑性剤	980	"
D	ポリエチレン, 酢酸ビニール系接着剤	112.5	荒 川
E	ホットメルト接着剤	25	綾 瀬 川
F	耐熱塗料	200	荒 川
G	塗料の可塑性剤	100	中 川
H	ホットメルト接着剤	14,908	綾 瀬 川
I	塗 料	1	中 川
J	アルミニウム塗料	3,940	荒 川
K	ワックスの添加物	950	"
L	ワックス	100	浅 川
M	はんだの酸化防止剤	150	"
N	"	50	"
O	"	5	"
P	煙突のライニング等	47,003	多 摩 川
Q	砥石の組織調査	140	目 黒 川
R	工業用チョーク	3.5	残 堀 川
S	通信ケーブルの塗装	11,010	砂 町 処 理 場
T	はんだの酸化防止剤	6,103	小 台 処 理 場
U	農薬の蒸発防止剤	1,260	"
V	難燃性附与剤	75	"
W	ホットメルト接着剤	4,960	三 河 島 処 理 場
X	複写インキ (試作品)	—	"
Y	道路のライン表示用塗料	1,900	"
Z	ホットメルト接着剤	5,000	新 河 岸 川

検出器温度 240℃

キャリアーガス流量 N_2 , 20~30ml/min

PCT's の算出は総ピーク法で行い, PCB's は数値化法で行った。

3. 結 果

図 2 に, 地点 6, 26, 31 の PCT's のガスクロマトグラムを示した。この図は前処理として発煙硫酸を用いた場合のガスクロマトグラムであるが, 比較的高濃度の PCT's を含む地点 26 ではほぼ PCT's の標準品と変らぬパターンが得られたが, 地点 6 と 31 のように含有量が低い場合には保持時間の短い共存物質のテーリングと重なり合ってしまうことが多かった。そこでフロリジルによるカラムクロマトグラ法で前処理したが, ほぼ同様のパターンが得られた。一方, PCB's ではどちらの方法でも

比較的きれいなパターンを与えたので, 今回の分析では操作が簡便で, 目的成分の損失の少ない発煙硫酸による前処理法で主に行った。

PCT's と PCB's の測定結果を表 1 に示した。表 1 によると底泥中の PCT's 量は現在まで報告されている PCB's 量と比較するとかなり低く⁷⁾, 検出限界 (0.01 $\mu\text{g/g}$) 以下のものが調査地点の 1/3 を占めた。PCT's が検出されなかったのは多摩川の上流と河口部および綾瀬川上流等であった。他方, PCT's が比較的多量検出されたのは目黒川の太鼓橋の 0.62 $\mu\text{g/g}$ で, 次いで同川下流昭和橋の 0.13 $\mu\text{g/g}$ と荒川の新四ツ木橋の 0.10 $\mu\text{g/g}$ で, その他の地点ではほとんど 0.02~0.04 $\mu\text{g/g}$ であった。

一方, PCB's は多摩川上流部他数地点を除けば 0.05 $\mu\text{g/g}$ (検出限界) 以上で 1 $\mu\text{g/g}$ を超えた地点が全体の 1/3 弱あった。最高が千住大橋の 4.6 $\mu\text{g/g}$ で, 隅田川お

図3 使用工場の底質、土壌および廃棄物中の PCT's

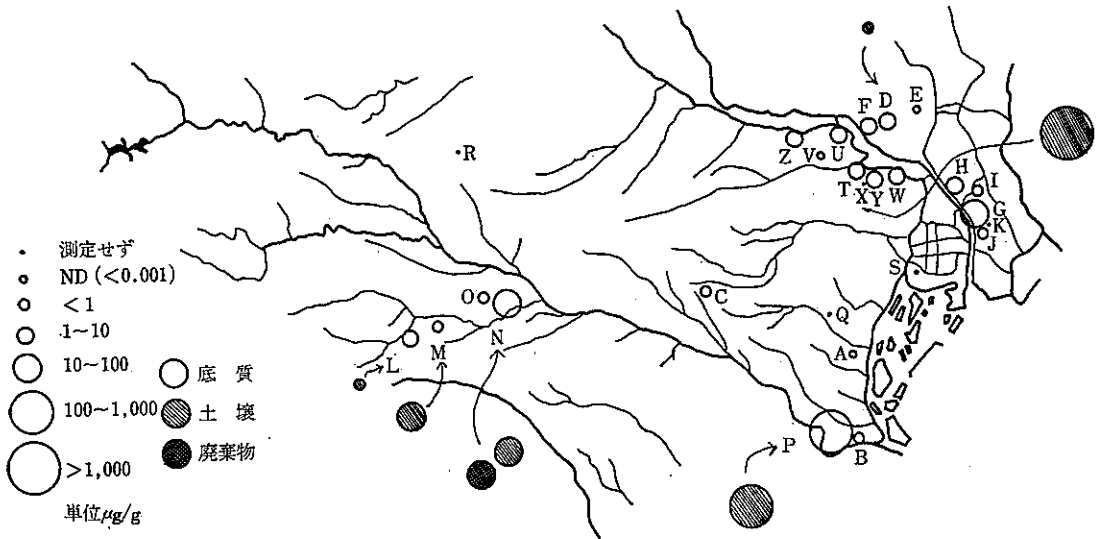


表3 PCT's の都内での用途別使用状況* (昭和40年以降)

用途	塗料	接着剤	インキ	ワニス ワックス	農薬	酸化防 止剤	シール剤	その他	合計
使用量(kg)	62,677	25,005.5	980	1,050	1,260	6,308	2,626	218.5	100,125
割合(%)	62.6	25.0	1.0	1.0	1.3	6.3	2.6	0.2	100
工場数	9	5	2	2	1	4	1	3	27

* 国内使用量の約4%に相当する。日本全国では使用量の約4割がフライバックトランスに使用されていた。

よび荒川ではほとんどの地点で $1 \mu\text{g/g}$ を超えていた。多摩川では中・下流でも PCB's による汚染は低く、最高値が調布取水堰の $0.17 \mu\text{g/g}$ であった。

4. 考察

1) PCT's 使用工場との関連

公害局規制部特殊公害課の調査による PCT's 使用工場、使用量および工場排水口付近の底質の PCT's 量を表2と図3に示す。著者らの調査結果によると、多摩川では浅川の流入地点よりも上流において PCT's はほとんど検出されず(和田橋 $<0.001 \mu\text{g/g}$, 拝島橋 $0.003 \mu\text{g/g}$) PCT's 使用工場の排水の影響のない地点での PCT's の存在量はかなり低いことが分る。一方、工場排水の影

響がはっきり表われていることが推定されるのは、Q工場下流の太鼓橋で、ここでは底泥中に $0.62 \mu\text{g/g}$ もの PCT's が検出されている。しかしその他の多くの地点では $0.02 \sim 0.04 \mu\text{g/g}$ で、特に工場との関連は見出されなかった。

このように工場の影響が環境へ表われなかった理由として次の三点が考えられる。

- ① 製造工程からみて PCT's は多くの場合製品中に添加されており、排水または排気と共に PCT's を環境へ排出する可能性のある工場は少ない⁴⁾。
- ② 工程の不十分な管理、工場の清掃等によって排水と共に PCT's が流出しても底泥等に吸着して拡散しにくい。

表 4 都内河川底質の PCB's の推移

地 点	河 川	PCB's ($\mu\text{g/g}$)		
		昭 和 47 年 ⁹⁾	昭 和 48 年 ⁷⁾	昭和49年
新葛飾橋	江戸川	0.84	1.2	0.06
浦安橋	"	0.95	0.75	1.1
本奥戸橋	中 川			<0.05
平和橋	"	1.7		
小松川小橋	"			0.19
葛西小橋	"	3.4	3.9	
内匠橋	綾瀬川	8.6	6.8	0.06
中之橋	"			2.4
四ッ木橋	"	2.4	2.0	0.51
西新井橋	荒 川			2.0
堀切橋	"	2.9		
新四ッ木橋	"			1.6
葛西橋	"	5.3	4.0	0.69
小合橋	隅田川	0.16	0.44	2.9
両国橋	"	5.2	3.5	1.6
芝宮橋	新河岸川	0.16		
早瀬橋	"			0.18
徳丸橋	"	7.9	2.7	1.5
志茂橋	"	1.6	1.3	0.95
太鼓橋	目黒川	3.7	2.1	0.18
和田橋	多摩川	0.02		<0.05
関戸橋	"	0.28	0.22	0.06
調布取水堰	"	0.77	0.82	0.17
大師橋	"	5.8	4.5	<0.05

③ PCT's は解放系で用いられた割合が高く(表3), その製品の使用段階での汚染と重なり合ってしまう。

2) PCT's および PCB's の底泥中での残留性

底泥中の PCT's については昭和47年の立川らが都内河川の河口部および内湾十数地点について報告した⁹⁾。それによると河口部では数10ppb から最高で217 ppb 検出されているが、今回の調査と共通の地点が少なすぎるため比較するのは難しい。

PCB's の底質中の含有量は昭和47年⁹⁾ および昭和48年⁷⁾ の調査結果と比較した(表4)。昭和48年には前年とほとんど変化のなかった PCB's 量は今回の調査で大部分の地点で減少している。昭和47年の生産中止およびその後の行政指導等が効果を表わしはじめたとみてよいだろう。但し、新たな汚染は減少したといっても過去に

底泥に存在した PCB's は生分解されて消失したというよりも東京湾等へ拡散していった疑いが強く、河川底泥中の PCB's の汚染の推移に対する評価はこの点を含めてなされなければならない。

3) PCT's と PCB's の存在比について

PCT's と PCB's の生産比, 1:20に対して都内河川底泥中の比を検討するため表1に存在比を示した。その結果調査地点によってその存在比は異なった。全体的にみて, 多摩川等の生活排水系の汚濁寄与の割合の比較的大きい河川においては⁹⁾, PCT's および PCB's 量共に低い, PCT's が生産比に比較して高く, 逆に綾瀬川, 荒川等工場排水の寄与の比較的大きい河川で PCB's が高い傾向にあるように思われる。小輪瀬らが都内の下水処理場の活性汚泥中のコプロスタールと PCB's および PCT's の比を測定した。そして前者はコプロスタール含有量とほとんど相関性がみられず, 後者では一部相関性があるようにみられると述べており, PCT's は生活排水と一定程度の関連があるらしいことを示唆している¹⁰⁾。これらの結果は PCT's が解放系で多く使われ, PCB's は閉鎖系で多く使われた事実と関連あるかもしれない。

また表1に示した様に多摩川の底泥については詳細に検討し, PCB's/PCT's が1~10であることが分った。一方, 多摩川に生棲する魚体中の比は500~600であることが深野らによって報告されており¹¹⁾, 実験室ばかりでなく自然界でも PCT's は魚体中に取り込まれにくいことが分る。

以上考察してきたように PCT's の使用工場と環境汚染との関連は明白ではなかった。また, 底質の汚染は PCB's 程直接的に魚を經由する人体汚染とつながらないが, 少なくとも高度に汚染された底質または土壌の除去等の指導が工場に対して必要となるかもしれない。

一方, 人体汚染経路については今回の調査からは有力な示唆は得られなかった。しかしながら, PCB's に比べて予想以上に解放系で用いられた割合が大きいことや生活排水との関連が強い事実から, 身近な使用段階あるいは廃棄の段階で大気中に漏れ出し, それが人体汚染につながる可能性もうかがわれた。今後, PCB's と異なる人体汚染経路を持つ難分解性有機化合物の一つである PCT's の汚染経路を究明することは, 同様の化学物質を規制するための重要な基礎的データを与えることになる。

なお、PCT'sの分析の一部は新日本気象海洋株式会社に委託して行ったものである。

参 考 文 献

- 1) 皆川興栄ほか：第43回日本衛生学会総会講演 (1973)
- 2) 皆川興栄ほか：日本衛生学雑誌，28(6)，543 (1974)；第1回環境科学総合研究会講演 (1975)
- 3) 若林明子ほか：東京都公害研究所年報，6，135 (1975)
- 4) 東京都公害局規制部，昭和49年度PCT調査結果 (1975)
- 5) 日本工業標準調査会：工場排水試験方法，JIS (1973)
- 6) 東京都：昭和47年度PCB総合調査結果報告 (1973)
- 7) 東京都：昭和48年度都内河川・内湾の水質測定結果 (1974)
- 8) 立川涼ほか：昭和47年度海洋学会春季大会講演 (1972)
- 9) 東京都：都民を公害から防衛する計画
- 10) 小輪瀬勉他，東京衛研年報，25，411 (1974)
- 11) 深野駿一ほか：同上，25，297 (1974)