

土壌中における PCB の挙動について

東野 和雄 阿部 圭恵* 山本 央
柏木 宣久** 佐々木裕子

(*現・東京都環境局自然環境部 **統計数理研究所)

要 旨

近年、東京では高濃度の PCB やダイオキシンによる土壌汚染が判明し、大きな問題となっている。このうち、PCB による土壌汚染については、過去に使用された PCB 製品が環境中に漏出したことが主たる原因と推測されている。しかし、汚染が発覚するまでに長時間が経過しており、汚染原因の PCB とは同族体等の組成が変化している可能性がある。そこで、過去に製品として使用されていた代表的な PCB を添加した土壌をガラスカラムに充填し、水を通すことにより、雨水や地下水の影響による土壌中 PCB の挙動試験を実施した。性状の異なる土壌を用いた 2 種類のカラムで通水試験を行った結果、添加した PCB のうちごく少量であるが、添加土壌から周辺土壌への移行が確認できた。また、いずれの土壌を用いた試験においても、通過水および移行した土壌では塩素数の少ない同族体の方がより移行しやすかった。都内平均降水量から推定し、1 年～2 年程度の雨量に相当する水で 0.36～1.8% 程度の PCB が下層に移行したことから、実際の汚染事例についても周辺への汚染の拡大が起りうることや、移行した部分の PCB は漏出した PCB とは異なる組成を示す可能性が示唆された。

キーワード： PCB、土壌汚染、組成変化

Behavior of Polychlorinated Biphenyl Homologue in Soil

HIGASHINO Kazuo, ABE Tamae*, YAMAMOTO Teru,
KASHIWAGI Nobuhisa**, SASAKI Yuko

* Tokyo Metropolitan Government Bureau of Environmental
Protection **The Institute of Statistical Mathematics

Summary

The soil pollutions with high concentrations of PCB and Dioxin have become apparent in Tokyo, and they have become heavy problems in recent years. The PCB soil pollution is known to cause by release of the PCB products used in the past. However, it is unclear that the composition of homolog has changed by the passage of long time from the PCB soil pollution happened. Then, PCB behavior in the soil by the influence of rain water and underground water was investigated. The soil consisted with top and bottom layers of non-loaded soil and middle layer of soil loaded with commercial PCB were packed in the glass column. and the purified water was poured the soil column. It is confirmed that insignificant amount of PCB was able to move on surrounding soil, by two kinds of the columns filled the different soil with different properties. Moreover, homolog with little number of chlorine moved more easily in the water and the soil from the spot added PCB. It is suggested some potential that PCB can move and expanded to the surrounding soil and pattern of homolog change different from original product, because about 0.36-1.8% of PCB had shifted lower layer of the soil in the column by the water that corresponded to the rainfall of about two years of the average precipitation in Tokyo.

1 はじめに

現在、環境中に存在する PCB は、一部廃棄物焼却時などに見られる非意図的な生成由来もあるが、過去に生産された PCB 製品の影響が大きいことが知られている。PCB 製品は、平成 13 年に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理に関する特別措置法」が定められ、処理が行われるようになった。しかし、長時間に渡り、製品の所有者が保管せざるを得なかったため、紛失や漏出等による環境汚染が懸念されている。

近年、東京では高濃度の PCB 汚染土壌が判明し、大きな問題となっている。こうした汚染の処理を円滑に推進するにあたっては、汚染源を特定することが必要不可欠である。汚染源の究明には、該当する場所や周辺の地歴調査を行うが、PCB 汚染では製品の漏出自体は数十年前に起こったと考えられる場合もあり、地歴調査のみでの汚染源推定は容易ではない。

一方、ダイオキシンや PCB については多くの異性体・同族体情報があるため、測定結果を統計学的に処理することで発生原因を推定することができる^{1)~3)}。当研究所では、これまでもこうしたケミカルマスバランス法によるアプローチを行っており、環境大気中の PCB について燃焼や過去の製品など各汚染源寄与率を推計している⁴⁾。

統計処理を行うにあたっては、汚染個所のデータは勿論、各発生源のパラメータ等について正確な数値が必要であり、こうし

たデータを十分に整理し、適切な解析法を用いることで、解析精度を向上させることができる。しかし、PCB について、汚染発生から長期間が経過した場合の挙動を調査した事例はほとんど知られていない。⁵⁾

そこで、我が国で広く使用されていた PCB 製品であるカネクロール 400(以下、KC400 という)を実際に土壌に添加して汚染土壌を作成し、土壌中 PCB に及ぼす雨水や地下水の影響をみるための土壌カラム試験を行った。

2 試験方法

(1)土壌カラム

都内で比較的 PCB による汚染が少ないと想定される地域(2ヶ所)で性状が異なる比較的粒径の荒い黒色土壌(以下、黒ボク)と粒径の細かい赤色土壌(以下、赤シルト)を採取し、実験に用いた。表 1 に採取時の土壌の組成を示す。

この2つの土壌について、採取、風乾、植物体等の除去、土塊・団粒等の破碎後、2mm の篩を通したものを土壌試料とした。表 1 に採取時の土壌試料の組成を示す。測定の結果、いずれの土壌も PCB の存在量は少なく、試験に支障はなかった。

添加する PCB として KC400(ジーエルサイエンス(株))を用いた。KC400 500mg をヘキサン 10ml に溶かし、この溶液 4ml を 72g の黒ボク土壌と 84g の赤シルト土壌にそれぞれ添加し、十分混合し、ヘキサンを

表 1 充填土壌の組成

		赤シルト	黒ボク
強熱減量(%)		6.2	8.6
粒度(%)	7.5 μm以下	58.5	13.9
	7.5 μm以上2mm以下	41.4	66.7
	2 mm以上	0.161	19.3
非汚染土壌におけるPCB含有量(μg/g)		4,400	3,700

揮発させたものを PCB 添加土壌とした。各添加土壌はそれぞれ 200mg の KC400 を含有することになる。

土壌別に直径 46mm のガラスカラムに、図 1 に示す順に PCB を添加した土壌と無添加土壌を詰め、各層の間には土壌粒子の移行を防ぐための石英繊維ろ紙による仕切りを設けた。表 2 に各土壌カラムに使用した土壌量を示す。カラムの上部に分液ロートを接続し、水を 1 分～数分に 1 滴程度の割合でゆっくりと滴下した。なお、滴下に際して純水 (ミリポア社製 Elix 純水製造装置により調製) を使用した。表 3 に水の通過条件を示す。この際、水が土壌カラム内を特定の流路ではなく、均一に通過するように、土壌層の上部に、一定量以上の水が存在する状態をほぼ維持した。通水速度は平均すると赤シルトで 34ml/日に対し黒ボクが 22ml/日であったが、試験期間中の流速にはかなり変動が見られた。

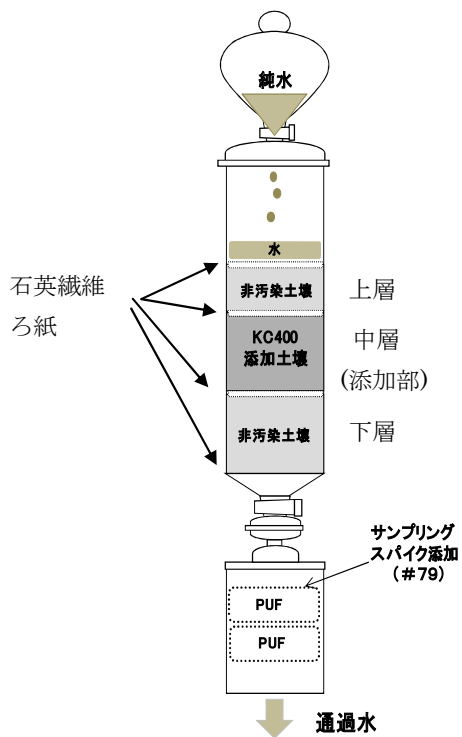


図 1 土壌カラム

表 2 使用土壌量

	上層	中層 (KC400 0.2g添加)	下層
赤シルト	42g	84g	84g
黒ボク	36g	72g	72g

表 3 カラム通過条件

	赤シルト	黒ボク
試験時間	147日(約5ヵ月)	121(約4ヵ月)
総通水量	5,100ml	2,700ml
総通水量の 降水量換算値	3,000mm	1,600mm
降水量換算値から 想定される試験期間*	2.0年	1.1年

* 東京の年間降雨量(府中気象台の過去30年間
の平均値 約1,500mm)から算出

カラムの下部には、通過水に含まれる PCB を捕集するためのウレタンフォーム (以下、PUF という) を 2 段で設置し、一か月ごとに取り換え、通過水に含まれる PCB 量を測定した。なお、PUF には 4 塩素体ではあるが、サンプリングスパイクとして #79 (4 塩素化 PCB Wellington 社製 TPCB-SA-A25) を交換ごとに添加した。黒ボクは 4 ヶ月後、赤シルトは 5 ヶ月後通水を停止し、カラム内の土壌をそれぞれの層で分離して、自然乾燥を行った。風乾後、混合・均一化したものを土壌試料とした。

(2)前処理

試験後の PUF については、常温乾燥し、1 塩素化 PCB~10 塩素化 PCB についてそれぞれ 1 種類以上を含むクリーンアップスパイク (Wellington 社製 TPCB-CL-A25) を添加した。アセトンを抽出溶媒として、ソックスレー抽出を 16 時間以上行った。抽出後はヘキサン転溶を行い、この抽出液について多層カラムによるクリーンアップを実施した。窒素パージによる濃縮後、2 塩素化 PCB~8 塩素化 PCB を 1 種類ずつ含むシリ

ンジスパイク（Wellington 社製 TPCB-SY-A25)を添加したものを測定試料とした。

土壌については、トルエンを抽出溶媒としたソックスレー抽出を行った。極めて高濃度であることが想定されたため、濃縮、ヘキサン転溶後、希釈したものにクリーンアップスパイクを添加した。なお、それ以降の前処理は水試料と同様に、多層カラムによるクリーンアップを行った後、シリンジスパイクを添加したものを試料とした。

(3)機器分析

いずれの試料も調製後、高分解能 GCMS を用いた全異性体分析を行った。表 4 に GC-HRMS の測定条件を示す。通過水中に含まれる PCB の回収率について測定した

が、89～101%の間で、どの試料についても良好であった。

3 試験結果

(1) 黒ボク土壌

図 2 に、試験前の黒ボク土壌、添加した KC400、試験後の中層（添加層）、上層、下層の各土壌及び通過水（全量）のそれぞれに含まれる PCB の同族体組成を示した。添加した PCB の約 98%が添加層（中層）にとどまったが、一部の PCB は通過水の影響を受けて、添加層の上下の非添加層へ移行することが確認された。移行は下層に優先的に起こり、上層よりも 30 倍程度移動量が多かった。また、通過水及び通過水により PCB が移行した各層土壌（試験後）については、添加した KC400 に比較し、低塩素側

表 4 GC-HRMS 測定条件

GC部	装置	HP-6890	
	カラム	HT8-PCB 60 m×0.25 mm	
	昇温条件	120°C-20°C/min-180°C-2°C/min-260°C-5°C/min-300°C(4min)	
MS部	装置	JEOL JMS-700	
	測定モード	EI+	
	イオン化電流	500 μ A	
	イオン化電圧	38eV	
	グルーピング	測定同族体	1～2塩素体及び5～7塩素体
	測定時間	0～15分(1,2塩素体) 15～60分(5～7塩素体)	0～15分(3,4塩素体) 15～60分(8～10塩素体)

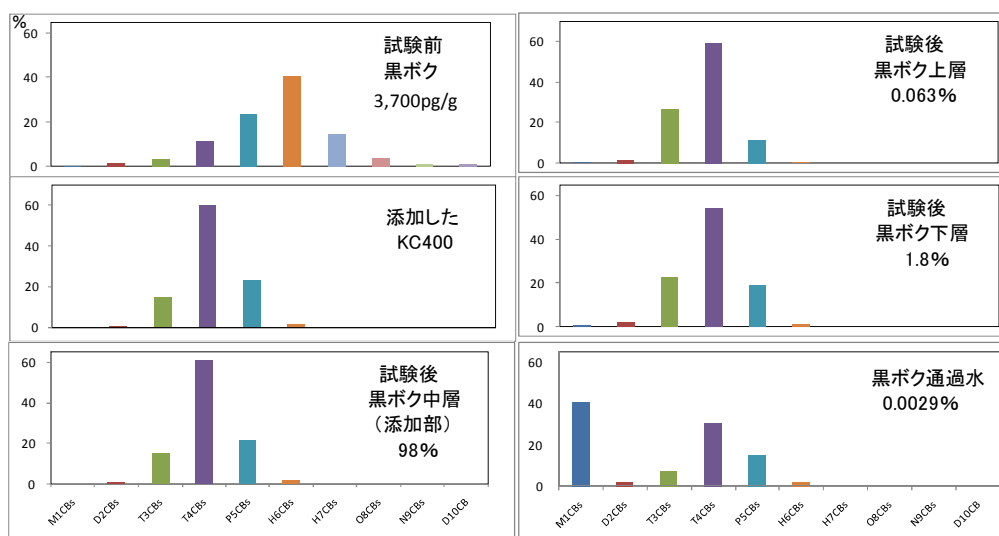


図 2 黒ボク土壌カラムにおける PCB 同族体比

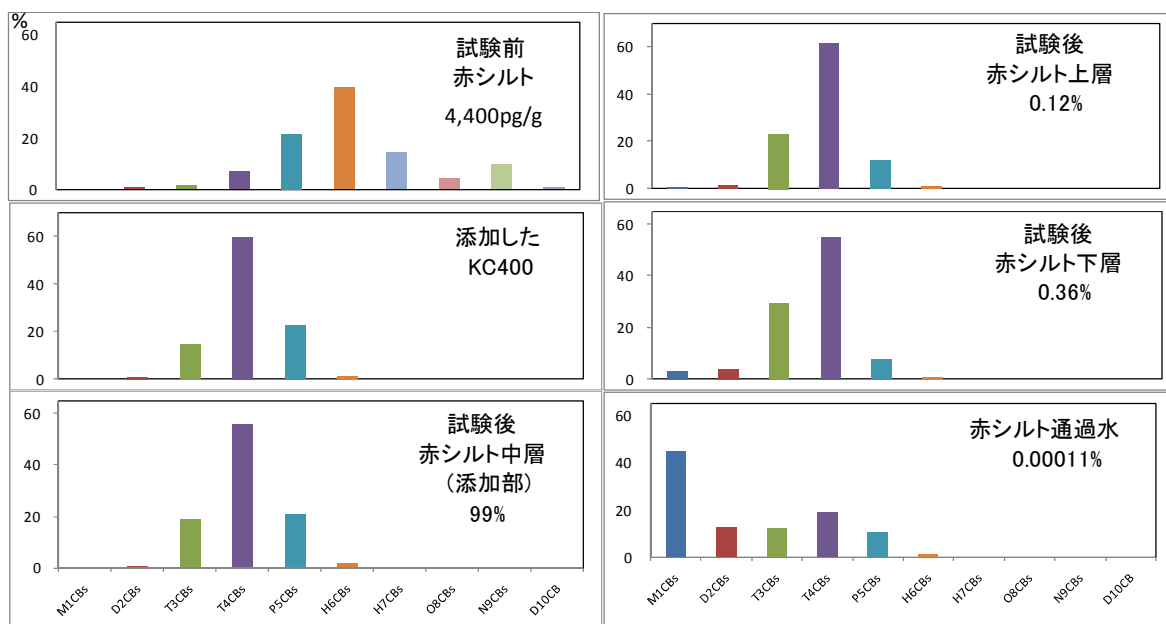


図3 赤シルト土壌カラムにおける PCB 同族体比

にシフトした同族体組成を示した。なお、試験前の土壌についても少量の PCB が検出されており、その組成は KC400 に比較し、高塩素体の割合が高かった。しかし、濃度は、移行した PCB の量に比較するとごくわずかで、ほとんど試験には影響を与えなかった。

(2) 赤シルト土壌

図3に、試験前の赤シルト土壌、添加した KC400、試験後の中層（添加層）、上層、下層の各土壌及び通過水（全量）のそれぞれに含まれる PCB の同族体組成を示した。黒ボク同様に一部の PCB に移行が確認された。また、移行は下層に優先的に起こり、上層の3倍程度高かった。赤シルトについても、通過水及び通過水により PCB が移行した各層土壌（試験後）については、黒ボクと同様に添加したもとの KC400 に比較し、低塩素側にシフトした。

4 考察

今回、粒度分布や有機物含有量の異なる2種類の土壌を用いて試験を行ったが、いずれにおいても、添加した PCB の98%以上

が添加した部分から移行しなかった。これは PCB 自体が水に溶けにくく、土壌に対する吸着力が非常に強い⁶⁾と考えられる。また、PCB の移行は下層に優先的であったが、上層にも移行が起こったのは、通過水の速度が非常にゆっくりであり、カラム断面全面に水が通るように、カラム全体が常に浸潤した状態を維持したためと考えられる。

今回の結果から PCB 製品の漏出等による汚染が起こった場合、2種類の土壌いずれの場合でも、都内の降水量に換算して1年程度の通水の影響で、周辺非汚染土壌への二次的な汚染が起こりうることを確認された。この場合、二次汚染土壌では、実際に漏出した PCB 組成に比較し、低塩素に偏った組成を示すことになる。こうした現象は PCB 中で比較的水溶性の高い異性体が優先的に通過水に溶出し、移行するためと考えられる。そのため、二次汚染土壌においては、組成の変化を考慮しなければ汚染原因の PCB を誤って評価する恐れがあることがわかった。

参考文献

- 1) 柏木宣久ら：関数関係解析による
Chemical Mass Balance, 応用統計学,
31, pp59-74 (2002)
- 2) 柏木宣久ら：環境汚染に対する未確
認発生源の寄与率の推定, 統計数理,
54, pp 123-146 (2006)
- 3) 東野和雄ら：ケミカルマスバランス法
によるダイオキシン類の発生源寄与
推計方法の検討, 東京都環境科学研究
所年報, pp63-68 (2007)
- 4) 佐々木啓行ら：環境大気中のダイオキ
シン類の濃度推移と Co-PCBs の汚染原
因, 環境化学, **17**, pp27-35(2007)
- 5) E.S.Turker., et al.,:Migration of
Polychlorinated Biphenyls in Soil
Induced by Percolating Water, Bulletin of
Environmental Contamination &
Toxicology, **13**, pp 86-93 (1975)
- 6) C.T.Chiou.,etal.,:Science, **206**, pp831
(1979)