

故紙再生における PCB, PCT による 環境汚染(Ⅱ)

— 底質中の PCB の組成変化 —

石丸 優, 片山 幸士, 喜多山 繁,
石田 紀郎, 高橋 信義, 松崎 隆

The Environmental Pollution by PCBs and PCTs Resulting
from Reclaiming Waste Paper (III)

- The Change of PCBs Composition in Bottom Deposits -

Yutaka ISHIMARU, Yukio KATAYAMA, Shigeru KITAYAMA,
Norio ISHIDA, Nobuyoshi TAKAHASHI and Takashi NATSUZAKI

要 旨

環境試料, とくに底質中の PCB の組成変化の原因を探るために, ガスクロマトグラム上の各ピークに現れる PCB 各成分について, 水溶性および水溶液中からの蒸発性に関して実験を行った。得られた主な結果は,

(1) PCB の水溶性は低塩化物ほど高い。また, 同一の塩素数のものでも, ガスクロマトグラムの保持時間の短いものほど高い傾向にある。

(2) PCB の水溶液中からの蒸発速度は, その蒸気圧から予想されをよりもはるかに速く, 水に溶けた KC-300 は, 20 時間以内にその 90% が蒸発する。また, 水中からの蒸発性は低塩化物ほど高く, 3 塩化物の中ではガスクロマトグラフ保持時間の短いものほど高いようである。

(3) 以上の両実験結果と, 実際の環境試料(底質)中の PCB 組成の変化はよく符合する。しかし, 水中からの蒸発は, 底質中の PCB のある成分の選択的消失の律速段階とは考えられないことから, PCB 各成分の水溶性の差が, 底質中の PCB の組成変化のより主要な原因であると考えられる。

1. はじめに

PCB (Polychlorinated biphenyls) は, 塩素数および塩素の化合位置の異なる多数の塩化ビフェニールの総称であり, 種々の商品名で市販されていた PCB も, 単一化合物ではなく, 多数

の化合物の混合物である。したがって、単に PCB といっても、その化学構造によって、物理的、化学的性質が異なり、環境中での挙動もまた異なるものと考えられる。事実、第1報および第2報でも述べたように、故紙再生工場からの排水の影響を受けている底質中の PCB の組成は、汚染源近くの高濃度汚染地点では、汚染の原因物質であると考えられる KC-300 (感圧複写紙の色素溶媒として使用) の組成と類似しているが、汚染の程度が低くなるにつれて、低塩化物の含有比率が減少する傾向が認められた。これと同様のことは、環境試料中では普遍的に起り得るとされており、このことは環境中で何らかの原因によって、低塩化物の選択的な消失が起っていることを示唆するものと思われる。この原因としては、PCB の塩素数や塩素化位置による水溶性、水中からの蒸発性、さらに微生物や紫外線による分解性の差などが考えられる。

PCB の水溶性に関してはいくつかの研究^{3,4)}があるが、それらは PCB の組成変化という観点からなされたものではなく、これに関する詳細な検討はなされていない。また、PCB の水中からの蒸発性については、立川らの研究⁵⁾があるが詳細は明らかでない。さらに、PCB の土壌微生物による分解性に関しては、脇本らの研究⁶⁾があるが、その結果は、著者らが第1, 2報で得た底質中の PCB 組成の変化とはあまり符合しないようである。

そこで、本研究では、環境中に排出された PCB の水系での挙動、とくに底質中の PCB の組成変化の原因を探ることを目的として、PCB の水溶性、水溶液中からの蒸発性を、ガスクロマトグラム上の各ピークに現れる PCB 各成分について実験的に検討し、その結果を環境試料中の PCB 組成の変化と比較・検討した。

2. 実験方法

2-1. 水溶性実験

PCB の工業原体(KC-300, 400, 500, 600) 200~400mg を 200ml 容の三角フラスコに取り、これに蒸留水(分析妨害物質が含まれていないことを確かめた) 200 ml を加え、ガラス製の回転子を通してマグネットミキサーによって、60℃で20分間攪拌し、PCB の懸濁水溶液を作る。これを1時間以上放置、冷却させた後、15ml 容のガラス製遠心分離管に取り、10,000g で10分間遠心分離させ、上澄に清浄な PCB 水溶液を得る。つぎに、これを傾斜法によって50ml 以上集め、その中間層からピペットにより50ml を抜き取り、n-ヘキサンで抽出後、脱水、濃縮の操作を経て、ガスクロマトグラフィー用試料を調製した。

なお、ガスクロマトグラフィー条件は、環境試料の分析の場合と同様である。¹⁾

2-2. 蒸発性実験

PCB の水溶液中からの蒸発性の実験は、できるだけ多くの PCB 成分の蒸発性を、同時に比較するために、水に溶けた工業原体を混合(KC-300:400:500:600 = 2:2:3:3)したものと、低塩化物、とくに3塩化物どうしの蒸発性の差を精度よく検討するために、水に溶けた KC-300 について行なった。実験方法は以下のとうりである。

2-1 に述べた方法によって得られた PCB の水溶液を、50ml づつの内径 5 cm のビーカーに取り、これを 25℃ の恒温水槽中で、それぞれ所定時間蒸発させた。この間、定期的に水を加え、ビーカー内の液量を一定に保つようにした。所定時間経過後、PCB をただちに n-ヘキサンで抽出し、その後、脱水、濃縮をして、ガスクロマトグラフィー用試料とした。

2-3. ガスクロマトグラムの解析法

本研究では、PCB の水溶性および水溶液中からの蒸発性を、環境試料、とくに底質中の PCB

組成の変化と関連させて検討することを目的としているため、PCBの各成分についての水溶性、蒸発性を比較・検討することが必要である。そこで本研究では、ガスクロマトグラム(OV-1 column)上の各ピークに現れるPCB各成分の全体に対する含有比率を、鶴川らの方法によって求め、この値の水への溶解や蒸発による変化から、各成分についての水溶性および蒸発性を決定した。

3. 結果および考察

3-1. PCBの水溶性

PCB各成分の水溶性の差をみるために、まず、PCBの工業原体と、それが水に溶けたもののガスクロマトグラムをFig. 1, 2に示した。本研究で用いたカラム充填剤(OV-1)では、ピーク1が2塩化物、2~5が3塩化物、6~10が主として4塩化物、11~15が主として5塩化物、16~18が主に6塩化物と、高塩化物ほど保持時間が長い。

Fig. 1はKC-300について示したものであるが、水への溶解による組成の変化が明らかに認められ、保持時間の短いものほど、その含有比率の増加が大きい傾向にあり、それらが選択的に水に溶解していること、したがって、それらの水溶性が高いことがわかる。

KC-500 (Fig. 2)の場合にも、これと同様のことがいえる。とくに、工業原体中では、その含有比率が低いいため、クロマトグラム上には明確に現れていない2, 3塩化物のピークが、水に溶けたものでははっきりと現れており、これらは、高塩化物のものより、はるかに水溶性が高いといえる。

同様のことは、KC-400, 600についても認められ、一般に、低塩化物ほど水溶性が高いといえることができる。

Table. 1は、以上のようなガスクロマトグラムを解析して得られた結果をまとめたもので、3回の実験の平均値を示した。工業原体の溶解濃度は、最高のKC-300でも267 ppbであり、他の報告されている値よりも1オーダー程度低い。一般に、PCBのような難溶性の物質の真の溶解度を求めることは非常に困難で、実験方法によってかなり値が変動すると考えられる。したがって、ここに示した値は、同一条件のもとでの、各工業原体の水溶性の差を示すものと理解されるべきである。

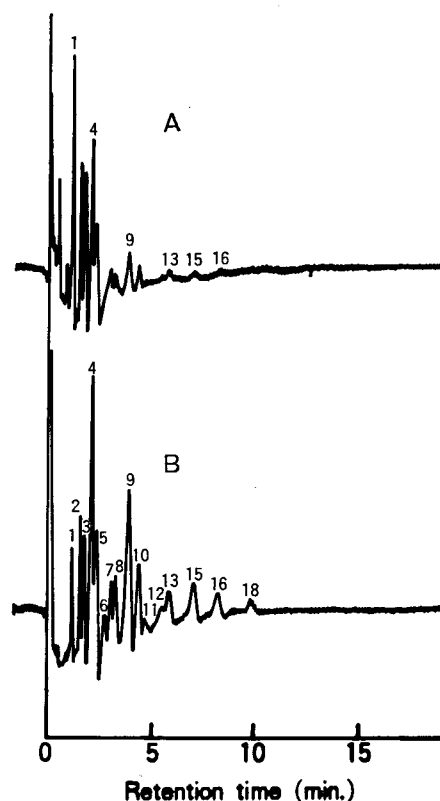


Fig. 1. Gas chromatograms of KC-300 dissolved in water (A) and KC-300 (B). G.C. condition: 2% OV-1 Chromosorb W (80-100 mesh), 3 mm×200cm glass column, column temp. ; 180°C, detector; 63Ni, carriergas; N₂, 60 ml/min.

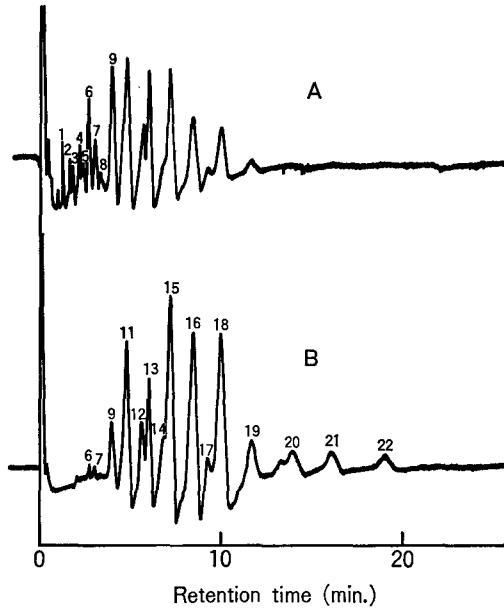


Fig. 2. Gas chromatograms of KC-500 dissolved in water (A) and KC-500 (B).

なお、本実験で得られた溶解濃度の変動係数は、すべて10%以内で、再現性が高く、この値を用いての、各工業原体間の水溶性の比較は十分に意味をもつものといえる。この値を比較すれば、低塩化物を多く含むKC製品ほど水溶性が高いことは明らかである。

また、Table. 1には、各ピークあるいは各塩素数のものの水溶性を示す尺度として、それらの含有比率についての、工業原体に対する水に溶解したものの比 (p値) を掲げた。例えば、KC-300の2塩化物の3.6という値は、水に溶解したものの全体に対する2塩化物の含有比率が、もとの工業原体の3.6倍であることを意味しており、同一の工業原体については、この値が高いほど水溶性が高いということができ

Table 1. Water solubilities of Kanechlores represented by total PCBs concentration and PCBs recognized in each peak of gas chromatograms (OV-1 column) represented by p values at room temperature.

Brand of Kanechlor	KC-300	KC-400	KC-500	KC-600
Total PCBs conc. in water (ppb)	276	175	37	23

Peak No.	Cl _n	p value*							
1	Cl ₂	3.6	3.6	5.9	5.9	18.6	18.6	62.8	62.8
2	Cl ₃	1.5	1.1	3.4	2.1	7.9	6.0	26.0	17.6
3		1.5		3.8		9.8		30.0	
4		0.7		1.6		2.9		9.7	
5		0.9		1.4		5.8		13.3	
6		0.4		0.8		3.3		—	
7	Cl ₄ (5)	0.6	0.4	1.0	0.7	3.2	1.9	8.2	3.9
8		0.4		0.8		1.4		5.4	
9		0.4		0.6		1.0		3.4	
10		0.3		0.4		—		—	
11		Cl ₅ (6)							
12			0.7	—					
13			0.8	1.3					
14			—	0.6					
15			0.5	0.8					
16	Cl ₆ (7)						0.3	0.7	0.6
17				0.5					
18				0.6					
19	Cl ₇ (8)								0.3
20									
21									
22									

p value : $W_m \text{ sol} / W_m \text{ KC}$ or $W_n \text{ sol} / W_n \text{ KC}$

$W_m \text{ KC}$ or $W_n \text{ sol}$: weight fraction of PCBs recognized in m th peak or PCBs which have n chlorine atoms to total PCBs in a certain Kanechlor brand dissolved in water.

$W_m \text{ KC}$ or $W_n \text{ KC}$: weight fraction of PCBs recognized in m th peak or PCBs which have n chlorine atoms to total PCBs in a certain Kanechlor brand.

る。この値を検討すると、低塩化物ほど水溶性が高く、また、同一塩素数のものでも、ガスクロマトグラフ保持時間の短いものほど、水溶性が高い傾向にあることがわかる。とくにピーク1と2, 3, 2, 3と4, 5の間には、かなり大きな水溶性の差が認められる。

3-2. PCBの水溶液中からの蒸発性

Fig.3は、KC-300水溶液からのPCBの蒸発による濃度変化を示したものである。蒸発速度は、その蒸気圧から予想されるよりもはかるに大きく、20時

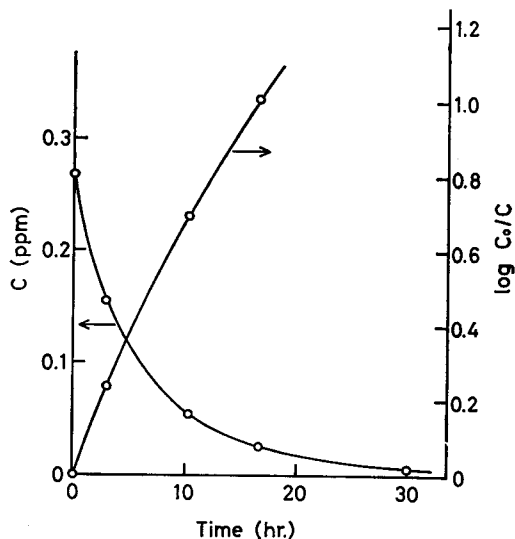


Fig. 3. Volatilization rate of KC-300 dissolved in water from water surface at 25°C.

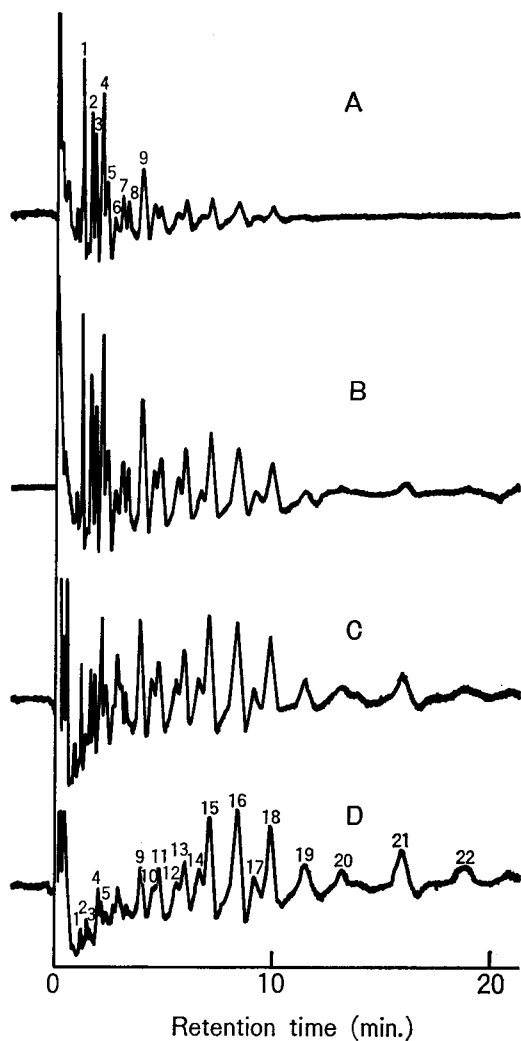


Fig. 4. Change of gas chromatogram of mixture of Kanechlors dissolved in water (KC-300 : 400 : 500 : 600=2:2:3:3) with volatilization time. A: initial, B: 5 hr, C: 15 hr, D: 30 hr.

間で90%以上が蒸発している。これは、PCBは水との親和性が低く、水中では安定して存在し得ないことによるのであろう。

なお、溶質の蒸発速度は、理想溶液では濃度と一次関係にあると考えられるから、初期濃度 C_0 と蒸発中の濃度 C との比の対数を、蒸発時間に対してプロットすると直線となり、その傾きが蒸発速度を表すことになる。Fig.3では、直線とはなっていないが、これは、この場合、溶質が単一な物質ではなく、異なった蒸発性を有する多数の化合物の混合物であることがその一因であると考えられる。

Fig.4には、蒸発によるPCBの組成変化の様子を、ガスクロマトグラムによって示した。低塩化物ほど、その減少速度が高い傾向にあり、それらの水中からの蒸発性が高いことがわか

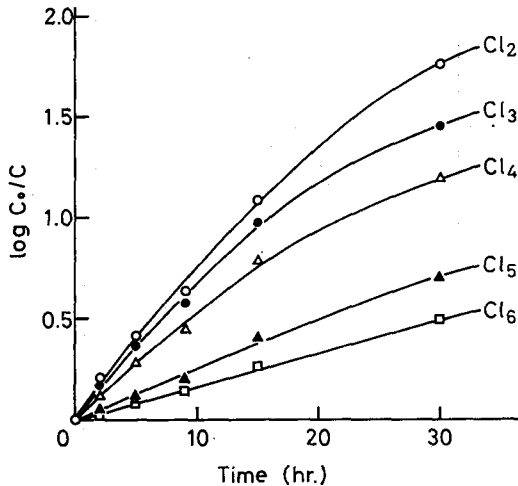


Fig. 5. Volatilization rate of PCBs dissolved in water from water surface at 25°C on various chlorine atoms per molecule.

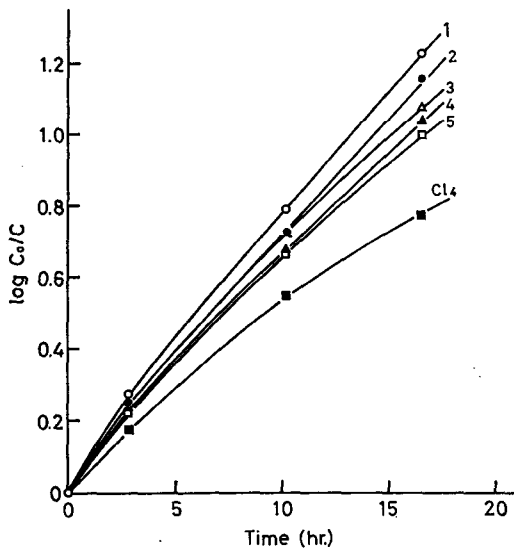


Fig. 6. Volatilization rate of PCBs dissolved in water from water surface at 25°C on each peak of gas chromatograms. Number in figure represent peak No. of gas chromatograms, Cl₄: tetra chlorinated biphenyls.

ると、ピーク 1, 2, 3 の含有比率の低下はさらに進行し、またピーク 4, 5 の低下も顕著に認められるようになる。さらに、全体的に見て、保持時間の短い低塩化物ほど含有比率の低下は著しい。

以上の底質中の PCB の組成変化は、先に述べた PCB の水溶性、水溶液中からの蒸発性の実験結果と非常によく符合している。しかしながら、水中からの PCB の蒸発速度は、先にも述べたようにかなり速く、底質中の PCB のある成分の選択的消失の律速段階とはなり得ないと考え

る。

そこで、PCB の塩素数ごとに、蒸発速度をみると、Fig. 5 に示すように、塩素数が増すにつれて、蒸発速度が小さくなるのがわかる。ただし、このうち最も蒸発速度の遅い 6 塩化物でも、20 時間後には半分以上が蒸発しており、水中からの PCB の蒸発速度は、かなり早いものであるということができる。また同じ 3 塩化物の各ピークごとに蒸発速度をみると、Fig. 6 に示すように、わずかずつ蒸発性は異なっており、保持時間の短いものほど蒸発性が高い傾向にある。

3-3. 環境試料中の PCB 組成との比較

第 1, 2 報^{1, 2)}で報告した調査の結果から前述したように、故紙再生工場付近の底質中の PCB の組成は、高濃度汚染地点では KC-300 の組成と類似しているのに対して、汚染源から離れ、汚染の程度が低くなるにつれて、低塩化物の含有比率の低下が著しくなる傾向が認められた。

Fig. 7 はその 1 例で、第 2 報で報告した調査で得られたものである。A は KC-300、B は高濃度汚染地点 (25.3 ppm)、C は中程度の汚染地点 (1.75 ppm) D は比較的低濃度の汚染地点 (0.84 ppm) の底質中の PCB のガスクロマトグラムである。高濃度汚染地点のものは、KC-300 に比較的類似しているが、ピーク 1 および 2, 3 の含有比率が KC-300 のものに比べて低下していることは明らかである。汚染の程度が、C, D と低い地点のものにな

られる。というのは、もし水中からの蒸発が律速段階であるならば、底質中の PCB は、はるかにすみやかに消失してしまうであろうからである。したがって、この場合、底質から水中への低塩化物の選択的溶出が、底質中の PCB の組成変化のより主要な原因であると考えられる。

底質中の PCB の組成変化の原因としては、これらの他に、土壌微生物や紫外線によるある成分の選択的な分解も考えられる。おそらく、これらすべてが重り合った結果として組成の変化が起っているのであろう。しかしながら、本研究の結果からは、PCB 各成分の水溶性の差が、底質中の PCB の組成変化の少なくとも主要な原因の1つであろうということができよう。

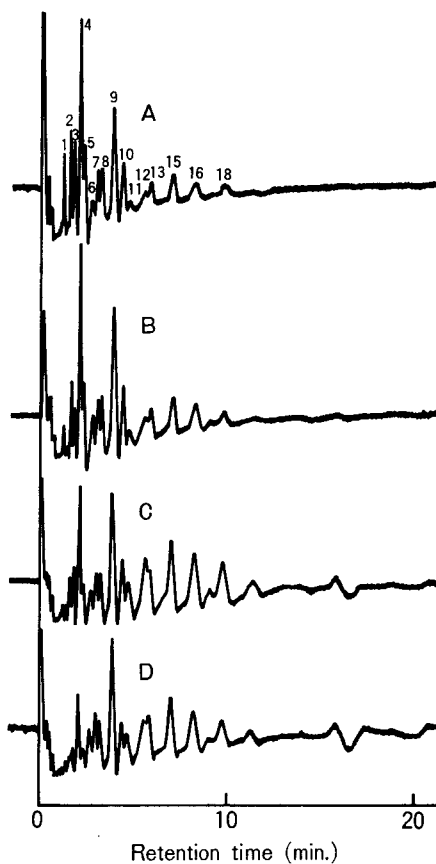


Fig. 7. Gas chromatograms of KC-300 (A), and PCBs in upper layer of bottom deposits at No. 1 station (B, PCBs conc. ; 25. 3 ppm), No. 8 station (C, 1.75 ppm) and No. 10 station (D, 0.84 ppm).

引用文献

- 1) 石丸 優, 片山幸士, 喜多山繁, 石田紀郎, 日暮 清, 小貫加寿子: 故紙再生における PCB, PCT による環境汚染 (I) —故紙再生工場周辺の底質汚染の状況—, 京大演林報, **49**, 158 (1977)
- 2) 石丸 優, 片山幸士, 喜多山繁, 石田紀郎, 高橋信義, 松崎 隆: 故紙再生における PCB, PCT による環境汚染 (II) —故紙再生工場付近の底質の水平および垂直的な汚染分布—, 京大演林報, **50**, 224 (1978)
- 3) V. ZITRO: Polychlorinated Biphenyls (PCB) Solubilized in Water by Nonionic Surfactants for Study of Toxicity to Aquatic Animals, Bull. Environ. Contam. Toxicol., **5**, 279 (1970)
- 4) 石黒鉄郎: アニオン界面活性剤による PCB の可溶化, 日本公衛誌, **20**, 633 (1973)
- 5) 立川 涼, 渡辺 功, 脇本忠明: PCB の水面よりの蒸発現象, 昭和47年度日本海洋学会春季大会講演予講集, 109 (1972)
- 6) 脇本忠明他: 土壌肥料学会 (1971, 10, 21), このデータは, 磯野直彦: PCB による汚染 (III) —今後の問題—, 科学, **42**, 499 (1972) に示されている。
- 7) 鶴川昌弘, 皆川興栄, 榎本 隆: PCB の数値化に関する研究, 食衛誌, **14**, 415 (1973)

Résumé

The difference of the water solubilities of PCBs and their volatilization rates from water surface were examined experimentally on PCBs recognized in the each peak of gas chromatograms (OV-1 column), in order to explain reasons for the change of PCBs compositions in bottom deposits. Results obtained are as follows:

(1) Lowering the number of chlorine atoms per PCB molecule increase solubilities of PCBs in water. In the case of same number of chlorine atoms, the shorter their gas chromatograph (G. C.) retention time are, the higher their solubilities tend to be.

(2) Volatilization rates of PCBs from their solution are far faster than expected from their vapor pressure. Ninety percent of KC (Kanechlor)-300 dissolved in water volatilizes within 20 hours. Lowering the number of chlorine atoms per molecule increase volatilities of PCBs from water surface, and in the case of trichlorinated biphenyls, the shorter their G. C. retention time are, the higher their volatilities seem to be.

(3) Above mentioned experimental results are well compatible with the trend of the change of PCBs composition in bottom deposits. It seems to be unprovable that volatilization from water surface is rate determining step of preferential diminution of a certain component of PCBs. So the difference of solubility of each PCB component to water seems to be more dominant reason than that of volatility from water surface for the change of PCBs composition in bottom deposits.