

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 —

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(II)

— Horizontal and Vertical Distributions of PCBs and PCTs in the
Bottom of Lake Biwa near-by a Waste Paper Reclaiming Factory —

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

要 旨

1975年の調査(第1報¹⁾で報告)に引き続き, 同様の地域において, 主として底質の汚染状況を再調査した。今回の調査では, 底質の汚染の広がり, 水平方向ばかりでなく, 垂直方向についても検討した。得られた主な結果は,

(1) PCB, PCTの全体的な汚染レベルは, '75年の調査結果と比較して, わずかに低下しているように思われるが, 汚染源近くでは, いまだに環境庁のヘドロ除去規準(10ppm)を越える汚染が認められた。

(2) 底質の汚染分布を垂直的に見れば, 一般に底質の層が深くなるにつれて PCB, PCT濃度は低くなる。ただし排水路中の地点では, この傾向を示さず, 各層とも高い濃度レベルにあり, PCB, PCTによって汚染された繊維かす類の推積が相当深部にまで及んでいることがわかる。

(3) 底質中の PCB の組成は, 前回の調査結果と同様に, 汚染の程度が低くなるにつれて低塩化物の割合が減少する傾向を示した。

1. はじめに

1972年, PCB (Polychlorinated biphenyls), PCT (Polychlorinated terphenyls) の生産は中止されたが, 使用されたものの回収は困難で, とくに開放系で用いられたものはその大半が回

収不能であるとされている。²⁾このうちで大きな割合を占めている、感圧複写紙の色素溶媒、印刷インクへの添加剤、特殊な接着剤など、紙製品とともに使用された PCB, PCT は、再生紙原料として故紙再生の過程にまぎれ込み、再生紙製品や故紙再生工場周辺の環境を汚染している。^{3,4)}この点に着目し、1975年には、大津市の一板紙工場（大津板紙K.K.）を対象とし、工場付近の琵琶湖の底質について、水平的な汚染の拡がりを調査した。その結果、工場排水の影響を強く受ける地点では、1974年の環境庁ヘドロ除去規準（10ppm）を越える高濃度の汚染が認められ、PCBの生産中止後3年を経ても、PCB, PCT による汚染の問題が解決していないことが明らかになった。これらの調査結果の詳細は、第1報¹⁾においてすでに報告した。

本報では、1975年の調査にひき続き、その後の汚染状況を知るとともに、底質の汚染の広がりを、水平的ばかりではなく、垂直的にも捉え、調査地域における総蓄積量を推定することを目的として、1977年7月、前回の調査と同様の地域において、主として琵琶湖底質の汚染状況を再調査した結果について報告する。

なお、本調査を行なうにあたり、種々の御便宜をはかられた、京都大学食糧研究所、河合 章助教授に深謝いたします。

2. サンプルングおよび分析方法

2-1 サンプルング方法

調査試料のサンプルングは Fig. 1 に示す18地点において、船上よりコアサンプラー⁵⁾（試料採取部；内径5 cm、長さ50 cm）を用いて行なった。

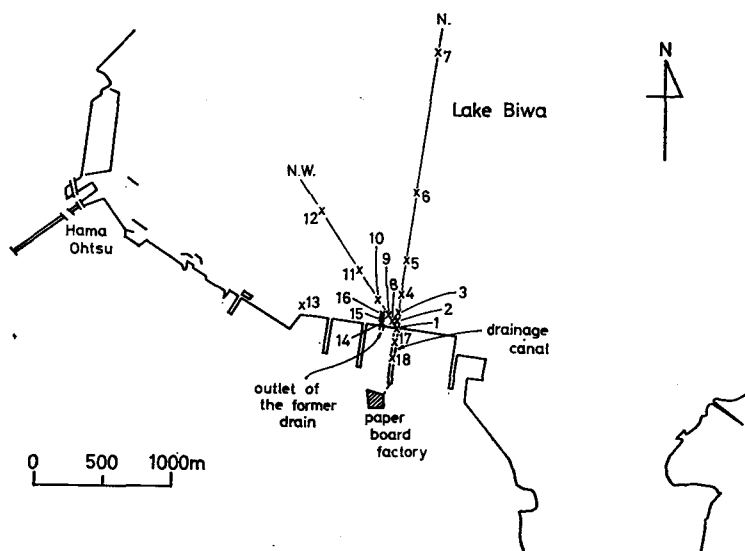


Fig. 1. Sampling stations (July, 1977)

すなわち、コアサンプラーをスチールパイプを通して湖底に押し込むことにより、コアサンプラー内に底質および湖水を得た後、まず上部の湖水をサイホンによって採水し、つぎに、底質を下部から上部へと押し出し、表面から0～5 cm（上層部）、5～15 cm（中層部）、15～25 cm（下層部）の3層にわけて採取した。

2-2 分析方法

底質試料中の PCB, PCT の分析、定量法、および PCB の組成解析の方法は、前報¹⁾と同様である。また、含有有機物量の指標として、強熱減量（I.L.）の測定も前報と同様の方法で行なった。

湖水試料については、浮遊物を含んだ状態での PCB, PCT濃度を知るため、浮遊物除去のため

めのろ過は行なわなかったが、その他の分析、定量法は前報と同様である。

3. 調査結果および考察

3-1 PCB, PCTの蓄積状況

PCB, PCT および I. L. の分析結果を Table 1 に示す。

分析結果を概括すれば、底質中の PCB, PCT 濃度は、1975年の調査と同様に、排水路およびその近傍と、旧排水口付近で高い値を示し、これらから離れるにつれて低くなる傾向が認められ

Table 1. Results of analysis of bottom deposits.

St.No.	Layer	PCB conc. (ppm)	PCT conc. (ppm)	I. L. (%)	TCB Ratio	St.No.	Layer	PCB conc. (ppm)	PCT conc. (ppm)	I. L. (%)	TCB Ratio
1	U	25.3	2.13	29.2	53.4	10	U	0.84	0.15	14.0	20.4
	M	14.0	0.93	27.2	55.7		M	0.04	n.d.	12.0	
	L	13.6	0.93	20.7	53.1		L	0.15	n.d.	10.7	
2	U	1.74	0.08	11.7	35.6	11	U	0.29	tr.	11.6	26.3
	M	0.04	n.d.	11.6			M	0.02	n.d.	8.8	
	L	tr.	n.d.	10.4			L	tr.	n.d.	9.7	
3	U	5.01	0.19	14.8	36.1	12	U	0.24	tr.	14.6	19.1
	M	0.04	n.d.	11.9			M	0.05	n.d.	11.8	
	L	tr.	n.d.	10.1			L	tr.	n.d.	8.9	
4	U	7.59	0.44	16.6	39.8	13	U	3.08	0.19	11.1	24.4
	M	0.08	n.d.	12.2			M	0.13	n.d.	9.5	
	L	0.05	n.d.	10.9			L	0.12	n.d.	9.9	
5	U	0.61	0.13	14.7	20.6	14	U	50.7	0.48	15.8	56.3
	M	0.06	n.d.	10.6			M	0.20	0.17	9.1	
	L	0.02	n.d.	9.3			L	0.20	0.15	9.1	
6	U	0.11	tr.	12.6	20.5	15	U	2.61	0.32	12.2	47.4
	M	0.02	n.d.	9.0			M	0.17	0.71	10.3	
	L	tr.	n.d.	9.1			L	0.08	0.09	11.0	
7	U	0.05	n.d.	10.8		16	U	19.5	3.19	18.3	50.3
	M	0.02	n.d.	9.0			M	0.54	0.47	10.8	
	L	tr.	n.d.	9.1			L	—	—	—	
8	U	1.75	1.14	14.4	34.3	17	U	4.00	2.57	6.3	51.9
	M	0.14	0.30	11.7	14.5		M	1.73	0.62	6.0	
	L	tr.	n.d.	12.2			L	—	—	—	
9	U	7.95	0.32	15.7	35.7	18	U	4.56	1.90	15.1	49.2
	M	0.21	0.16	12.9	24.7		M	12.9	130	27.4	
	L	0.04	tr.	11.6			L	5.04	2.01	12.3	

U : upper layer(0-5cm)

M : middle layer(5-15cm)

L : lower layer(15-25cm)

tr. : lower than 0.01ppm for PCBs and 0.05ppm for PCTs.

n.d. : non detect.

る。PCBは底質の層の深さにかかわらず、分析した52点すべてに検出され、最高値はSt. 15の上層で50.7 ppmを示した。一方、PCTは、1 ppmを越えるものは排水路とごく近くと、旧排水口付近に集中しており、PCBに比して汚染源から余り遠くへは拡散しないようである。なお、PCT濃度の最高値は、St. 18の中層で130 ppmと、その他の底質と比較して異常に高い値を示した。全体的に見て、PCTにはPCBよりも極在性が認められるようであるが、これはPCTがPCBほど定常的には原料故紙中に含まれていないことを示唆するものと思われる。

湖水試料については、すべての地点でPCBはその痕跡量(0.01 ppb以下)が認められたにとどまり、PCTは検出されなかった。

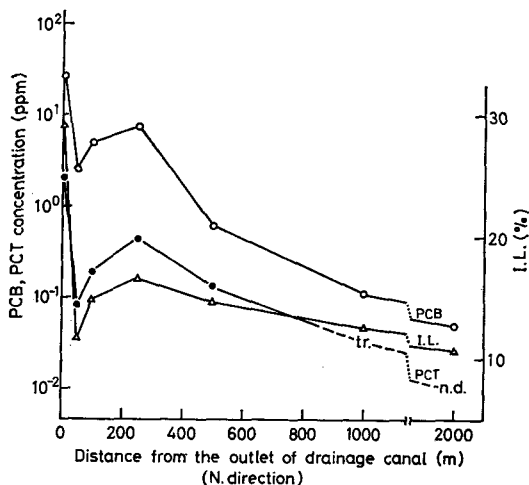


Fig. 2. Changes of PCBs, PCTs concentration and ignition loss (I.L.) in upper layer of bottom deposits with distance from the outlet of drainage canal.

なお、底質の汚染レベルについての前回と今回の調査結果の比較は、サンプリング方法の違いなどにより、厳密には無理であるが、前回(エックマン採泥器により採取)の分析結果を、今回の底質上層部の分析結果と比較すれば、全体の汚染レベルはわずかながらも低下しているように思われる。

底質上層部のPCB, PCT濃度およびI.L.の間の関係を、排水路口からの距離との関連で調べたのがFig. 2である。Fig. 2は例としてN.方向について示したものであるが、N.W.方向についても、これとほぼ同様の傾向を示した。すなわちPCB, PCT濃度, I.L.の3者とも、排水路口付近で1973~74年に行なわれたヘドロ除去作業の影響と思われる低下を示したの

ち、再び増加し、その後は距離とともに減少する傾向を示す。同様の結果は前回の調査でも得られており、このことは、本調査地域におけるPCB, PCTの汚染源が、主として調査の対象にした板紙工場であることを示すとともに、PCB, PCTが繊維かすなどの有機物に吸着された状態で排出されている可能性が高いことを示すものといえよう。

3-2 底質の垂直的な汚染分布

Table 1において、底質各層のPCB濃度を比較すると、排水路以外の地点では、明らかに下層部濃度は中層部濃度より、中層部濃度は上層部濃度より低い傾向を示している。PCTの場合にも、底質の層が深くなるにつれて濃度が低くなる傾向が認められ、とくに、排水路および旧排水口から少し離れると、底質中・下層部にはほとんどの場合検出されなかった。しかし、排水路中では、上層, 下層部の濃度が1 ppmオーダーであるのに、中層部の濃度が100 ppmを越えるような地点があり、このようなPCTの極在性は、先にも述べたように、原料故紙中のPCTの含有率が大きく変動することによるものと思われる。

底質の層別に排水路口からの距離とPCB濃度との関連を見ると、Fig. 3のようになる。各層の濃度はともに同様の变化傾向を示しており、上層部濃度の高い地点では中・下層部の濃度も高くなっている。なお、1,000~2,000mの遠距離地点の底質下層部にも、痕跡量ながらPCBが検出されているが、このような遠距離地点では、PCBが感圧複写紙に使用されだしてから15年

の間に、15cm以上の繊維かすなどの底質の推積があったとはあまり考えられず、PCBが脱・吸着を繰り返して、上層から序々に下層へと移動した可能性が高いと考えられる。

また、Fig. 4は底質上層部と中層部のPCB濃度の相関を見たもので、Fig. 3からも予想されたように、排水路中のもを除いては、明らかな正の相関が認められる。この図から、排水路以外の地点では、上層部濃度は中層部濃度より1~2オーダー高いが、排水路中では、上・中層で濃度にオーダーの差がなく、排水路中ではPCBに汚染された繊維かす類の推積が相当深部にまで及んでいることがわかる。

3-3 調査地域におけるPCB蓄積量の推定

以上のように、今回の調査では、底質中のPCBの垂直的な濃度分布についてもある程度の情報が得られた。そこで、調査地点数の少なさなどにより精度の粗いものではあっても、一応の目安として、本調査地域におけるPCBの蓄積量の推定が可能となった。すなわち、採取時の底質の容積重(各層に有意の差はなく、平均1.32 ton/m³)、乾重率(各層で有意の差が認められ、各層の平均は、上層:0.302, 中層:0.382, 下層:0.400)および底質乾重あたりの濃度(Table 1)を用いて、単位面積あたりの蓄積量を計算することができる。

推定にあたっては、計算の便のため、本調査地域をさらに7つの小地域に分割し、過大な見積りを避けるため、各小地域における推定範囲の最小値を用いて全体の蓄積量を推定した。その結果、本調査地域(排水路口から半径2km内の湖底および排水路)におけるPCB蓄積量は、少なくとも37kg以上であることが明らかになった。このような汚染底質の蓄積は、調査の対象とした板紙工場に限られたものとは考えられず、日本全国の故紙再生工場による汚染の負荷を考えれば、この蓄積量も決して見過すことのできないものであるといえよう。

3-4 底質中のPCBの組成

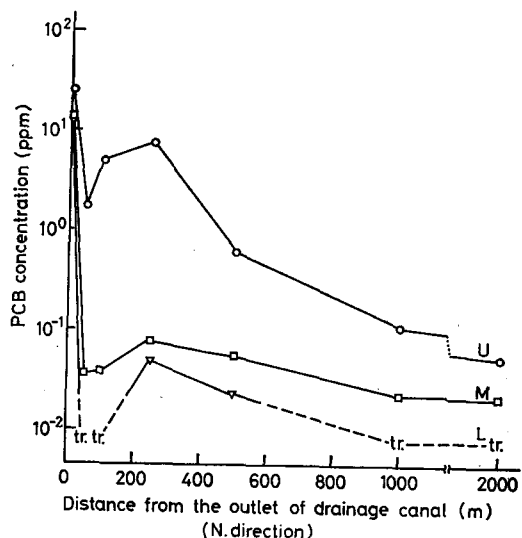


Fig. 3. Changes of PCBs concentration in upper, middle and lower layer of bottom deposits with distance from the outlet of drainage canal.

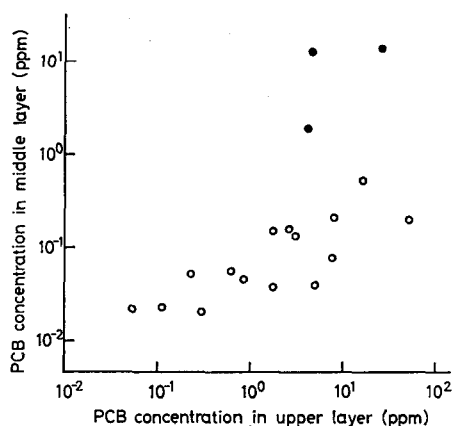


Fig. 4. Relation between PCBs concentration in upper layer and middle layer of bottom deposits. Shaded plots represent bottom deposits in the drainage canal.

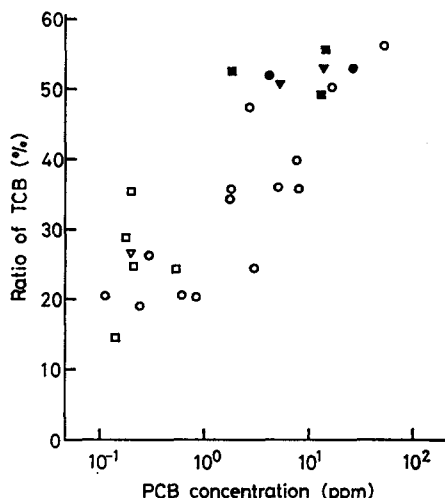


Fig. 5. Relation between ratio of TCBS to total PCBs and PCBs concentration in bottom deposits. ○ : upper layer, □ : middle layer, ▽ : lower layer.

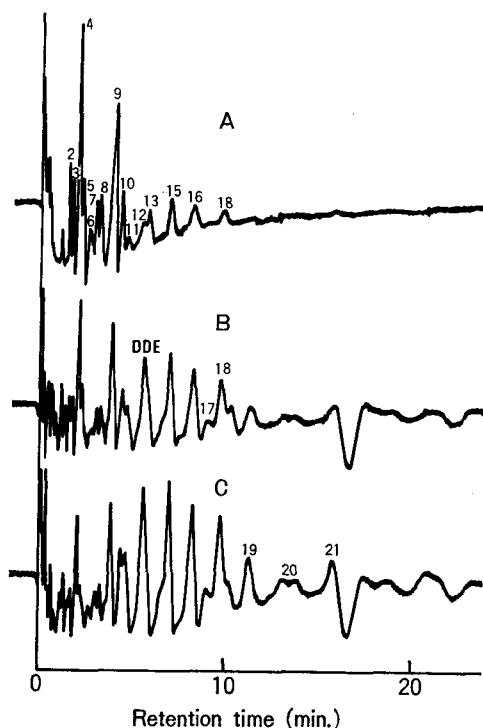


Fig. 6. Gas chromatograms of PCBs in upper layer (A), middle layer (B) and lower layer (C) of bottom deposits at No. 14 station.

PCB は塩化ビフェニールの総称で、塩素数および塩素の化合位置の異なる多数の化合物の混合物である。したがって、その化学構造によって、物理的、化学的性質を異にしており、環境中での挙動もまた異なるものと考えられる。事実、立川らによれば、環境中での PCB 組成は、汚染源から離れるにつれて高塩化物の割合の多いものに変化することが認められている。前回の調査でも、汚染源近くの高濃度汚染地点の底質中の PCB は、感圧複写紙の色素溶媒として用いられていた KC-300 と類似の組成を示したのに対して、汚染源から離れ、汚染濃度が低くなるにつれて、低塩化物である 2, 3 塩化物の割合が減少する傾向を示し、全 PCB 中に占める 3 塩化物 (TCB) の割合と濃度の間には明らかな正の相関が認められた。

今回の調査でも、Fig.5 に示すように、全般的に同様の相関が認められ、高濃度のものは高い TCB 率を示す傾向にある。なお排水路中の地点では、底質の層にかかわらず PCB 濃度は高いレベルにあり、それにもなって TCB 率も高い値を示しているが、これは、低塩化物に富む新たな PCB がその他の地点よりも定常的に供給されていることによると思われる。

また、排水路外の同一地点での底質の層による PCB 組成の差異を見るために、例として St. 14 の各層のガスクロマトグラムを Fig.6 に示した。底質上層部は高濃度 (50.7ppm) に PCB を含んでおり、そのクロマトグラムは KC-300 のそれとよく似ているが、中下層と深くなるにつれて、保持時間の短い低塩化物の割合が少なくなっている。なお、この地点では、PCB 濃度は中・下層でほとんど差がないにもか

かわらず、組成にはかなりの差があり、TCB 率はそれぞれ 35.4%、26.5% となっているが、

この差は、中層部と下層部の汚染の時期の差や上層部中の PCB による影響の差などによるものであろう。

4. おわりに

今回の調査では、数点の工場排水についても、ろ過を行わずに分析を行なったが、その結果、PCB 濃度は最高で0.04 ppb とかなり低い値となっており、浮遊繊維かすの量もまた少なかった。この原因は、工場の操業の程度にも関係するであろうが、排水処理装置の効果があつたものと一応の評価がされよう。しかし一方、排水処理によって取り除かれた繊維かす中には、いまだ相当量の PCB, PCT が含まれていると考えられ、これらの物質が化学的に安定で、通常の焼却によっては容易に分解されないことを考えれば、排水中から取り除かれた繊維かすが、その後どのように処理されているかは重要な問題である。

近年、故紙は製紙原料の約40%を占めており、貴重な資源として再生利用されている。このような現状を考えれば、上に述べたその後の処理の問題も、再生紙製品の現在の汚染状況とともに、今後検討されなければならない問題であるといえよう。

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) 磯野直秀: PCB の過去と現在, 自主講座, (32), 1 (1973)
- 3) 厚生省環境衛生局: PCB 分析結果 (PCB資料No.2), 1972年4月
- 4) 立川 涼, 脇本忠明, 葉師寺積, 渡辺 功: PCB と BHC による沿岸海洋の汚染, 昭和48年度日本海洋学会春季大会講演予講集, 111, (1973)
- 5) 木俣正夫, 河合 章, 石田祐三郎: 海底泥土の採取法, 日本水産学会誌, **26**, 1227 (1960)
- 6) 通商産業大臣官房調査統計部編: 紙, パルプ統計年報 昭和51年度, 通産統計協会 (1977)

Résumé

PCBs and PCTs contaminations of bottom deposits were again investigated in July, 1977, at the same area as former investigated (in July, 1975. The first report¹⁾), in order to obtain informations about the subsequent appearance of pollution. This investigation is concerned with not only horizontal but vertical distributions of PCBs and PCTs in bottom of the investigation area. Results obtained are as follows:

(1) Overall contamination levels of PCBs and PCTs seem to be lower than the levels in 1975. But high contamination levels beyond 10 ppm are still detected near-by the contamination source.

(2) PCBs and PCTs concentration in bottom deposits decrease towards the deeper layer. But in the drainage canal of the reclaiming waste paper factory, high concentration are detected even in deep layer. So, pulp fibers highly contaminated by PCBs and PCTs must pile to the fairly deep layer.

(3) There is a tendency that the lower the PCBs concentration in bottom deposits become, the lower the ratio of low chlorinated biphenyls to total PCBs in bottom deposits become. This trend was observed at the former investigation too.