

水環境中の PCB 異性体の挙動

大阪市立環境科学研究所 角谷直哉

【はじめに】

PCB は日本では約 5 万 4 千トンが生産・使用された。工業的には KC-300, 400, 500, 600 といった製品名で、熱媒体、絶縁油、潤滑油、可塑剤あるいは塗料、印刷インキに混ぜて使用されていた。PCB の環境中への負荷はこれら PCB 製品に寄与するところが大きいと考えられる。しかし、これらの PCB 製品には極微量にしか存在しない PCB の異性体 #11 (3,3'-ジクロロフェニル) が環境中から検出されることが多い。

大阪市内河川において #11 の濃度は平均すると、底質では 2 塩素化ビフェニルの 41%、表層水では 8.5% を占める割合で検出された。従って、全 PCB 濃度を求める場合 #11 の濃度が無視できない場合がある。これまで #11 の起源については不明な部分が多かったが、#11 と類似した工業製品中の不純物として #11 が存在する可能性が示唆されている¹⁾。ここでは、水環境中の #11 の挙動および #11 に構造的に類似する PCB 異性体の #35 (3,3',4-トリクロロフェニル)、#37 (3,4,4'-トリクロロフェニル) と #11 の関係について検討を行った。

【分析方法】

水中の PCB は固相ディスク(C18)で抽出し、トルエンでソックスレー抽出した。その後、溶媒をヘキサンに転溶してアルカリ化と濃硫酸処理を行った。次にシリカカラムトリップでクロナップを行い分析に供した。底質試料は、風乾後トルエンでソックスレー抽出し、水質試料と同様にヘキサン転溶、アルカリ化、濃硫酸処理を行った。硫黄を除去するため活性銅で処理し、シリカカラムトリップによりクロナップを行った。

分析は micromass 社製質量分析計 (Auto-Spec) で、分解能 12,000 の条件で分析を行った。分離カラムは DB5MS (60m × 0.32mm、膜厚 0.25 μm) を用いた。

【結果および考察】

底質、河川水中に #11 が検出されているカラムの一例を Fig. 1 に示した。底質では #11 が 2 塩素化ビフェニルに占める割合は、2.7 - 94% (平均 41%) であった。また、全 PCB に占める #11 の割合は 0.18 ~ 33% (平均 4.6%) で、全 PCB 濃度に対して無視できないレベルの地点があった。試料採取

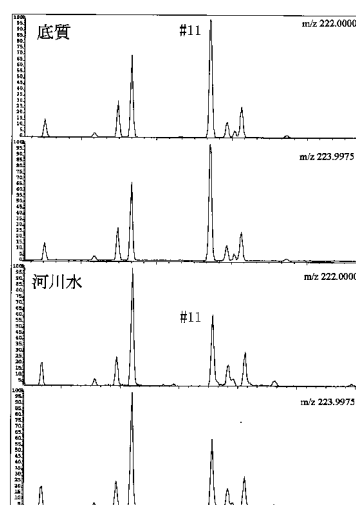


Fig.1 水環境中の2塩素化ビフェニルのカラム

を行った 30 地点を塩素化比率で 3 水域に分類し、その濃度が 100mg/L 以下の淡水域 (11 地点)、数千から 1 万 mg/L 程度の汽水域 (15 地点)、1 万 mg/L 以上を港湾域 (4 地点) とし、それぞれの水域での #11/2 塩素化比率の割合を Fig.2 に示した。地点により #11/2 塩素化比率はばらつきは認められるが、それぞれの水域の平均をみると、淡水域で #11/2 塩素化比率の割合は 33%、汽水域で 50%、港湾域で 85% となっており、河川の上流から港湾域に向けて #11/2 塩素化比率の割合が高くなる傾向が認められた。

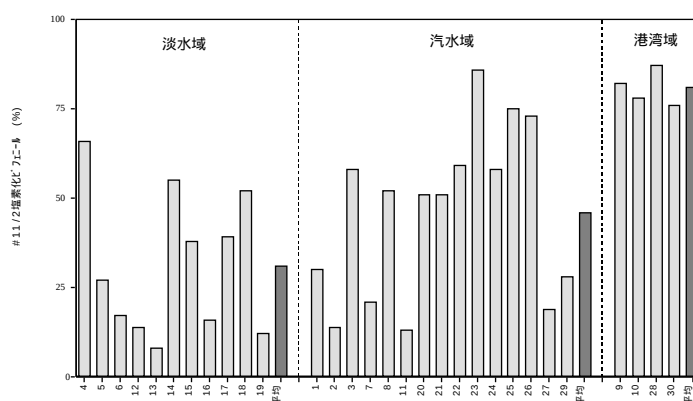


Fig.2 地点別の #11/2 塩素化比率の割合

表層水で、2 塩素化比率に占める #11 の割合は 1.9 - 22% の範囲で、平均は 8.5% であった。また全 PCB 濃度に対する #11 の比率は 0.4 ~ 3.5 (平均 1.2%) の範囲にあった。また、#37 および #77 は、3 塩素化および 4 塩素化比率の中でそれぞれ、1.4 - 5.9% (平均 3.0%)、0.7 - 1.2% (0.9%) の割合で検出された。

水環境中の #11 の挙動を評価するため、#35 および #37 が 3 塩素化比率に占める割合と #11/2 塩素化比率について考察した。底質中の #35/3 塩素化比率と #11/2 塩素化比率を Fig.3 に示した。#11 の割合が高くなると #35/3 塩素化比率の割合も高くなっており、構造が類似している #11 と #35 の間に相関が認められた。また、#11/2 塩素化比率と #37/3 塩素化比率にも相関が認められたが、#77/4 塩素化比率、#126/5 塩素化比率とは相関は認められなかった。

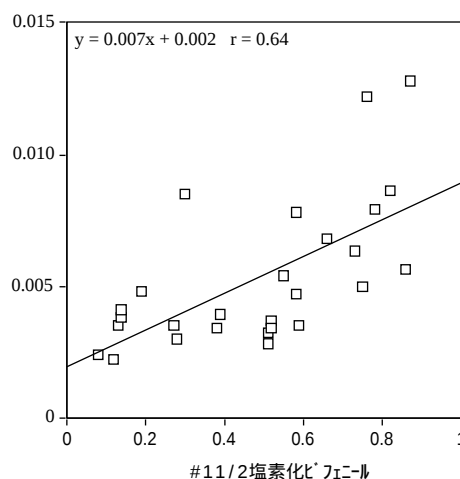


Fig.3 #11/2 塩素化比率と #35/3 塩素化

PCB 製品に極微量しか存在しない #11 が環境中からかなりの頻度で検出され、#11 は構造的に類似する #35 および #37 等と何らかの関係があることが示唆された。

【参考文献】

- 1) S. Litten et al, Organohalogen compounds, 46,369-372(2000)