(報文)

播磨灘，大阪湾における有機塩素化合物（ポリ塩化ビフェニル，ポリ塩化ターフェニル）による底質汚染について

中野　武.　新谷　幸三*

Sediment Contamination of the Organic Chlorinated Compounds (Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Terphenyls) in Harima-nada and Osaka Bay

Takeshi NAKANO and Yukizo SHINTANI

Abstract

Sediment contaminations of polychlorinated biphenyls (PCB) and polychlorinated terphenyls (PCT) in Harima-nada and Osaka Bay were investigated to elucidate the diffusion mechanism of pollutant.

PCB (PCT) contaminations of sediment, plankton and benthos were examined considering the following factors : (1)physical (particle size distribution etc.) and (2) chemical features of the sediment (IL, COD), (3) distance from the source, (4) bottom topography, (5) effect of tide.

As the result, it is elucidated that in the sediment the distribution of PCB (PCT) concentration corresponds to that of fine particle (<53μm) percentage. The degree of chlorination ($\overline{Cl_n}$) of the PCB in samples decreases in the following order : benthos sediment plankton. Both the ratio of (PCT)/(PCB) and the degree of chlorination ($\overline{Cl_n}$) of sediments in Hyogo prefecture has a tendency to be higher than those of sediments in Osaka prefecture. It is considered that "constant flows" affect the diffusion of PCB, and that the difference in contamination patterns between Harima-nada and Osaka Bay results from bottom topography and effect of tide.

1 はじめに

ポリ塩化ビフェニル（ＰＣＢ）がカネミ油症事件を引き起こしてから11年，ＰＣＢ汚染が社会問題化し生産が中止されてから７年が経過した。ＰＣＢは回収の措置がとられたとはいえ，環境に流出した量を上回る量が，現在も社会と環境にストックされている。埋立て地，清掃工場，下水処理場などは，新たな潜在的汚染源として，問題が指摘されている[1]。

ＰＣＢは，有機塩素化合物のなかでも化学的安定性＝非分解性に富み，残留性蓄積性が高く，環境汚染に対する関心は高い[2]。

ＰＣＢと類似した化学構造をもつポリ塩化ターフェニル（ＰＣＴ）もＰＣＢと同様の用途に用いられており，蓄積性有害性などから，より多くの注意を払わなければならないことが指摘されている[3][4]。

ＰＣＢをはじめとする蓄積性有害物質は，海洋へ移行し底質を汚染している。海域における底質汚染については，重金属汚染を底質の物理的特性（微細泥率[5]，粒度組成[6]）や化学的特性（ＩＬ，ＣＯＤ）との関連で論じ

* 第３研究部

た報告[7]をはじめ，底質の堆積速度から汚染の堆移を述べた報告[8]などがある。

ＰＣＢによる底質汚染に関しては，播磨灘北部（平泉ら[9]），大阪湾東部（城ら[9][10]）の報告がなされている。

今回，播磨灘および大阪湾において，ＰＣＢ，ＰＣＴによる底質汚染について，底質粒子の物理的化学的特性，負荷源からの距離，海底の地形，潮流の影響等とあわせて検討したので報告する。

2 方　　法

2．1 採取方法

1976年～1978年にかけて，播磨灘，大阪湾において，試料を採取した。底質は表層泥を円錐台形ドレッヂにて採取し試料とした。プランクトンは，北原式定量プランクトンネット（網地ＮＸＸ13）にて水平曳きで採取しガラス繊維ろ紙（Wattman，GF/C）でろ過したものを試料とした。底生動物（ベントス）は，底質を1㎜の篩上で海水にて篩分けし採取後２％ホルマリン溶液で固定し，試料とした。

2．2 分析方法

ＰＣＢ：底質，底生動物，プランクトンは環境庁「底質調査方法」に準じて分析した。クリンアップは，130℃，３時間で活性化したシリカゲル（活性後３Ｖ/Ｗ％の水を添加したもの[11]）を使用した。ガスクロマトグラフ条件は，２％ＯＶ-1/Chromosorb WAW DMCS，３㎜φ×1.2mのガラスカラム，カラム温度180℃，注入口および検出器温度250℃であった。定量は数値化法で行なった。ＰＣＢの組成は，真鍋の方法[12]を応用し．No.4．9，15，19の４本のピークの絶対量の比から求めた。

ＰＣＴ：ＰＣＢと同様にアルカリ分解後抽出した。クリンアップは，上述の３Ｖ/Ｗ％水添加シリカゲルを用い，ｎ-ヘキサン250㎖で回収した。ガスクロマトグラフ条件は，２％ＯＶ-1/Chromosorb WAW DMCS，３㎜φ×1.2mのガラスカラム，カラム温度250℃，注入口および検出器温度300℃であった。定量は総ピーク高さの絶対検量線法で行なった。

ＩＬ（灼熱減量）：105℃乾燥試料を700℃電気炉で３時間灼熱し減量を測定した。

粒度組成：湿泥30～50ｇを，0.2％ピロリン酸ソーダ水溶液100㎖，30％過酸化水素水10㎖と共に，30分間加温超音波分散後，標準網篩53μの上でふるい分け53μ以下をコールターカウンターにより測定した[13]。53μの篩に残った部分を，標準網篩2㎜，1㎜，500μ，250μ，125μ，53μでふるい分けた。

粒径（Ø）は，粒径ｄ㎜とØ＝－log2ｄの関係にあるØで表わした。一般的に用いられているウェントワースの区分[14]に従って粒子を分類すると，Øが－1以下（礫，2㎜以上），－1～0（極粗砂，1㎜～2㎜），０～１（粗砂，500μ～1㎜），１～２（中砂，250μ～500μ），２～３（細砂，125μ～250μ），３～４（微砂，63μ～125μ），４～８（シルト，4μ～63μ），８以上（粘土，4μ以下）と表わされる。

3 結果および考察

3．1 底質の粒度組成とPCB分布

採泥地点はFig．1-(1)に示す。図の破線は水深20mを，点線は30mを表わしている。大阪湾奥から中央部へかけての海底は，播磨灘北部の傾斜に比べて，極めて勾配が緩やかであり，大阪湾の20m以浅の東半分は，水深の深い西半分に対してなだらかな浅海域を形成している。

底質の微細泥率[5][9]（全泥中53μ以下の微細粒子の占める重量％）分布を，Fig．1-(2)に示す。播磨灘の場合明石海峡の潮流の影響が広範囲に及んでいるが，大阪湾では20m以浅の東半分の浅海域にはほとんど影響が見られない。両海域での底質の粒度組成の変化は，微細泥率の変化に対応している。播磨灘の場合 Fig．2-(1)で示すように，St．12→St．24→St．26と潮流の影響が弱まるにつれてピークは細粒側へずれる。潮流の影響の少ない，微細泥率90％以上の北部，中南部の海域では，Ø＝６～８にピークをもつシルト堆積物（○印）が大部分を占めている（St．6，9，10，17，18，25～31，33～35，37，38）。海峡付近には砂礫（●印）が分布しており（St．１～５，11，12，23），それらの中間域ではシルト堆積物と砂が混在している（①，◑印）。大阪湾の場合も Fig．2-(2)で示すように，潮流の影響が弱まるにつれて同様の変化をし，東半分は一様な分布をしている（Fig．1-(2)）。播磨灘中央部の潮流は微弱であり，大阪湾は東側が0.5ノット以下の弱流域である[15]。

底質のPCB濃度分布（Fig．1-(3)）は，微細泥率の分布によく対応している。海峡周辺の微細泥率の低い海域は，PCB濃度も低いことが分る。潮流の影響の大きい海域に分布している砂礫は，陸域から供給されているのではなく，下位の地層が浸食されて露出するものであり[16]，PCBを含まない粒子である。それに対して播磨灘北岸および大阪湾奥などの負荷源から運搬される微細粒子は，表面にＰＣＢを吸着しており，それらの汚染微細粒子が底質のＰＣＢ濃度を上昇させているのであろう。

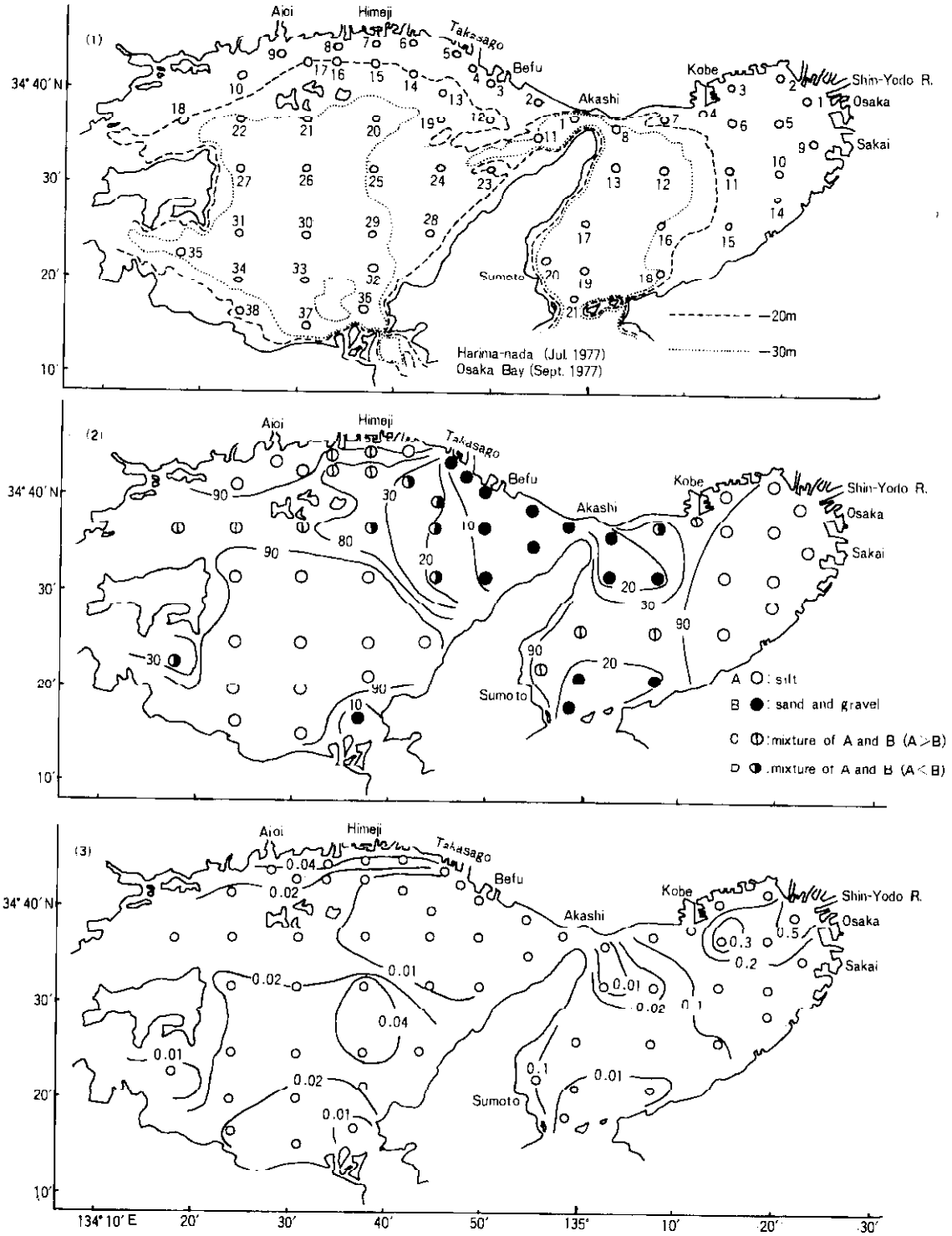


Fig. 1 (1) Sampling stations (2) Distribution of fine particle (<53μ) percentage in the sediment (wt%) (3) Distribution of PCB concentration in the sediment(ppm)

3．2 PCB組成とPCT分布

ＰＣＢは塩素含量の変化によって水溶性，蒸気圧，分解性などの性質が変化する。そして環境試料のＰＣＢ組成は負荷源からの距離や時間的経過に伴ない何らかの作用（易分解性成分の分解など）を受け市販品の組成とは異なってくる。排出源のごく周辺では，特徴的なＰＣＢ組成パターンを示すが，海域全体をみれば，そこに流入した平均的組成に大きく依存するであろう。

播磨灘底質のＰＣＢ組成について言えば，北部沿岸部（水深10m以下）では低塩素化物の比率が高いのに対し，沖合は高塩素化物の割合が大きくなっていた。これは，沖合ほど組成変化（易分解性成分の分解等）を受ける機会が時間的空間的に大きいためではないかと考えられる。

底質中ＰＣＢの平均塩素化度（$\overline{Cl_n}$）の海域別府県別傾向をTable 1に示す。播磨灘全体では平均5.00であった。大阪湾の場合，神戸港周辺，淡路島沿岸の兵庫県側で高塩素化物主体（平均5.01）であるのに対し，大阪府側は低塩素化物の占める割合が高い（平均4.55）ことがわかった。

さらに底生動物（多毛類），底質，プランクトン（ケイ藻主体）中ＰＣＢの平均塩素化度は一般的に底生動物＞底質＞プランクトンの順に減少していた（Fig. 3参照）。これは食物連鎖を通してのＰＣＢの移動にひとつの示唆を与えるだろう。上記の傾向からプランクトンの死骸の底質化と，そして底生動物（多毛類：主に底質中の有機物を食物とする）が底質中の低塩素化物を代謝し相対的に高塩素化物を濃縮していることが予想される。そしてこれらいずれの試料の場合も，平均塩素化度は兵庫県側＞大阪府側の傾向が見られた。これは府県別の出荷量（'69～'71）に対するKC500以上の高塩素化物の占める割合（兵庫県32%，大阪府12%）と対応している。

底質のＰＣＴ分布は神戸港周辺が高くなっている以外は両海域の汚染レベルはほぼ等しく（＜1～3ｐｐｂ），ＰＣＴ濃度分布パターンは Fig. 1-(2), (3)の分布と同じ

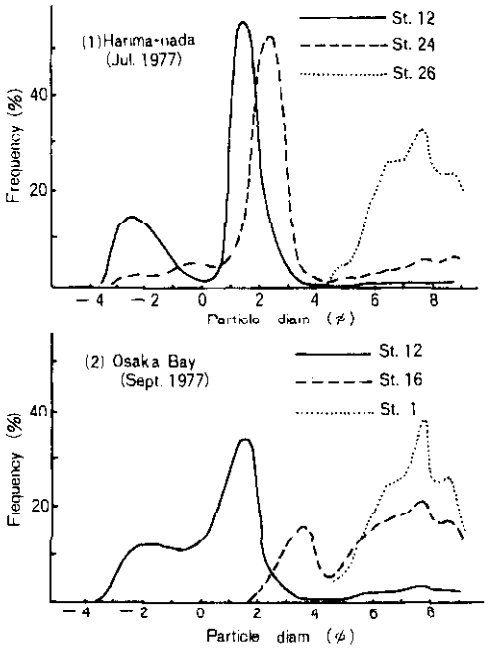
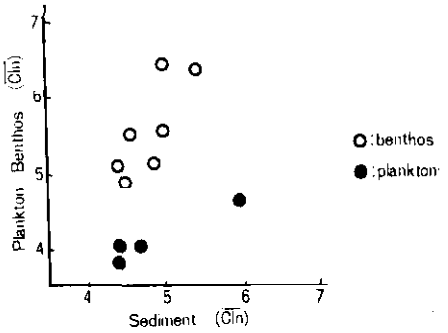


Fig. 2 Size distributios of the Sediment
(1) Harima-nada (2) Osaka Bay

Table 1 The degree of chlorination ($\overline{Cl_n}$) and the ratio of [PCT]/[PCB] of sediments

	$\overline{Cl_n}$ range (average)	[PCT]/[PCB] range (average)	
Harima-nada	4.05—6.19 (5.00*)	0.02—0.12 (0.048)	Hyogo pref.
Osaka Bay	4.63—5.53 (5.01)	0.02—0.05 (0.033)	
	4.39—4.78 (4.55)	0.005—0.02 (0.011)	Osaka pref.

* coast (depth ; ～10m): 4.34 (n=11; 1976), offshore (depth; 10m～): 5.39(n=35; 1977)



Flg. 3 The degree of chlorination ($\overline{Cl_n}$) of Samples

傾向である。底質中のPCTとPCBの濃度比（〔PCT〕/〔PCB〕）も，$\overline{Cl_n}$の傾向と同様兵庫県側＞大阪府側の関係が見られた。これは兵庫県側の方がPCB汚染に比して相対的にPCT汚染の傾向が高いことを示しており，PCTがKC500以上のPCBと混合してまたは単独にKC 500以上のPCBと同様の用途に用いられることが多かったことと前述の府県別出荷量の傾向で説明される。

3．3 底質のPCB濃度に影響を及ぼす諸因子

海域底質のPCB濃度は，(1)底質粒子の物理的特性（微細泥率，粒度組成など），(2)化学的特性（IL，CODなど），(3)負荷源からの距離，(4)海底の地形（水深，勾配など），(5)潮流の影響，などに依存していると考えられる。

このうち(1)の影響については，同一地点での底質の粒径別PCB濃度を調査したところ粒径が細かいほどPCB濃度が高いことが確かめられた。このことは微細粒子ほど比表面積：粒子1 gあたりの表面積が大きくPCBを吸着させる効率がよくなることを考えれば当然であろう。

(1)の物理的特性としての微細泥率，比表面積，平均粒径などはどれも粒子の大きさ（吸着効率）を示す指標であり，それぞれ相互に相関がよいことが分った。従って物理的特性は，微細泥率で代表させた。

(2)の化学的特性を示すIL，CODなどは有機物量を示す指標である。大阪湾，播磨灘において，この化学的特性としてのIL（Y%）と物理的特性としての微細泥率（X%）の間には，$Y=0.09X+1.20$（$r=0.94$）で示される関係があった。有機物量を示すILは微細泥率にほぼ依存している。すなわちこの場合(1)と(2)の指標はほぼ同じひとつの特性として考えてよいだろう。また(4)海底の地形（水深，勾配など）や(5)潮流の影響などは底質の特性に大きく関与しており，(4)，(5)のファクターは底質汚染に大きく影響していると言えるだろう。

Fig. 4に微細泥率とPCB濃度の関係を示す。ILの場合，微細泥率との相関がよかったのに対し，PCB濃度はバラツキが大きいことがわかる。このバラツキは(3)負荷源からの距離の差が原因していると考えられる。そこで底質特性が及ぼす影響を除いて，微細泥中のPCB濃度（微細泥基準濃度）を(3)の負荷源からの距離との関係で検討してみよう。

3．4 微細泥中のPCB濃度

Fig. 5に微細泥中のPCB濃度の分布を示す。図の中で矢印（⟶）は恒流の流向（科学技術庁「紀伊水道に関する総合研究報告書」の恒流図より引用）を示している。恒流は潮流の25時間平均値として定義され，その大きさは通常潮流の数%程度であるが変動周期がはるかに大きいため，物質の輸送，分散に果たす役割は潮流のそれより大きいと言われている[17]。上記報告書には，播磨灘北部を岸沿いに0.2ノット前後で東流する恒流は，別府沖でやや南に向きを変え，カンタマ付近を経て淡路島西岸沿いに右旋し，播磨灘中央部に0.1ノット前後の微

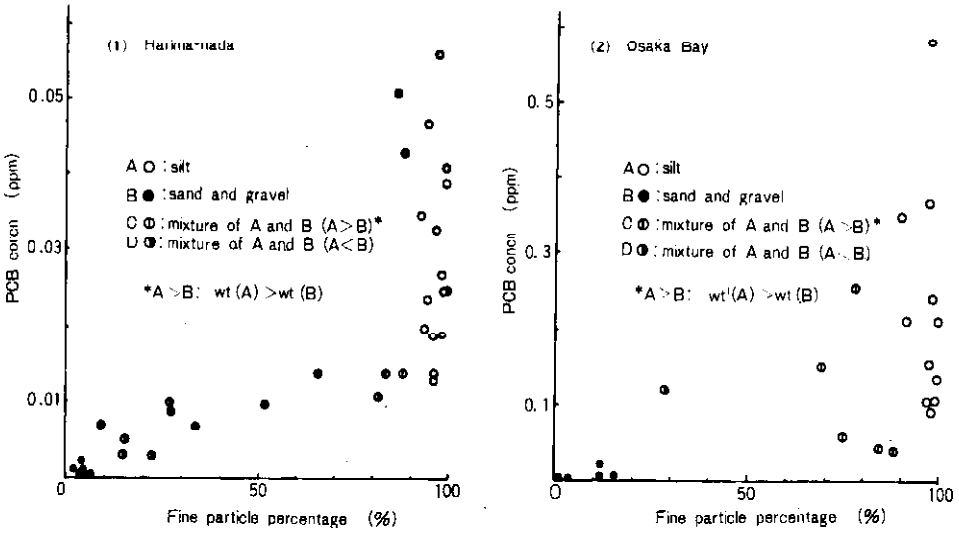


Fig. 4 Relationship between fine particle(<53μ) percentage and PCB concentration in the sediment

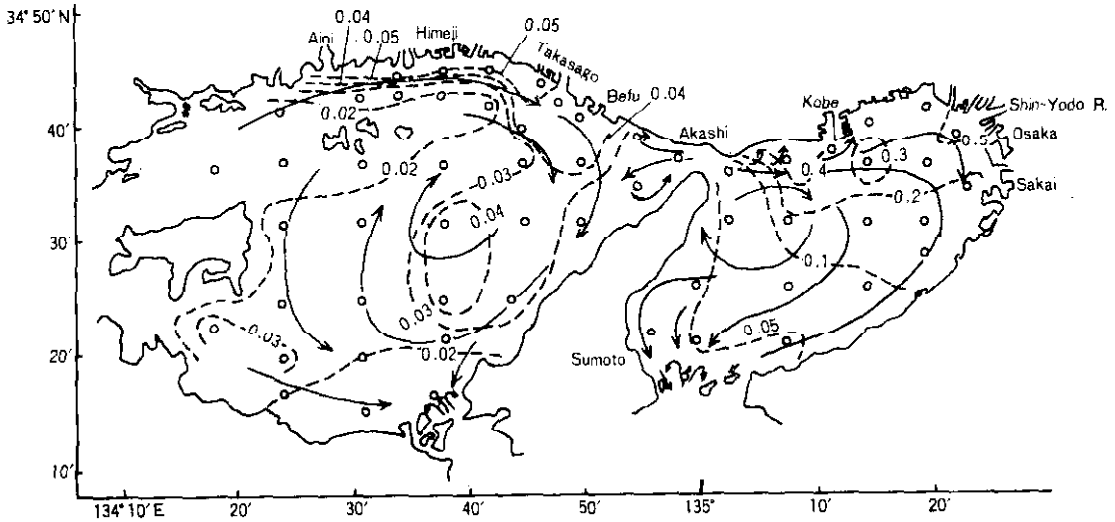


Fig. 5 Constant flows(*partly cited from ref.15*) and distribution of PCB concentration in the fine sediment

Arrow lines indicate constant flows, broken lines indicate contours for PCB concentration in fine particle (<53μ) fraction of the sediment (ppm).

弱な大環流域を形成する……大阪湾の恒流は地形に従って右旋し，友ケ島水道に向う。一部は苅藻島沖で南下し沖の瀬を中心とする環流域を成す。……播磨灘および大阪湾の恒流は友ケ島水道北方の数点を除いて上層，下層の流向は同様の傾向を示している。……とある[15]。

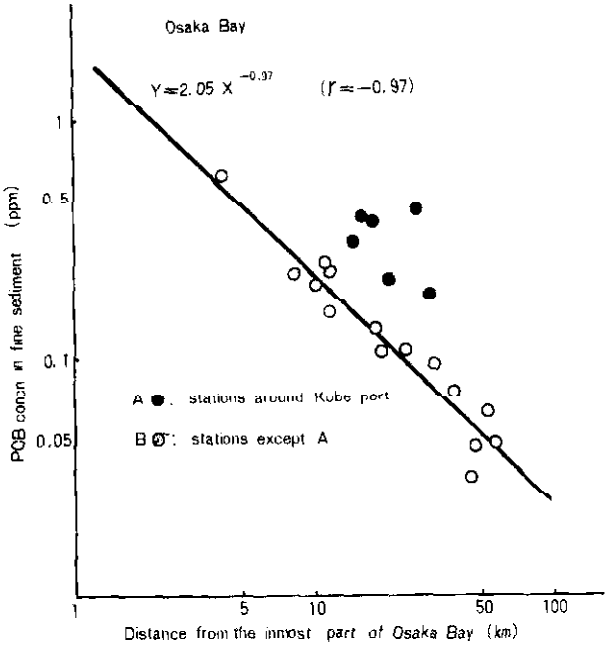


Fig. 6 Relationship between PCB concentration in fine particle fraction of the sediment (Yppm) and distance from the inmost part of Osaka Bay (X km)

微細泥中のＰＣＢ濃度分布（Fig. 5 の点線）は，播磨灘の場合北岸から負荷されたＰＣＢが灘中南部へかけて時計まわりに拡散していることを示しており，前述した恒流の流向とよく対応していることがわかる。大阪湾の場合でも湾奥から湾口へかけての濃度減少は，恒流の流向と対応していることがわかる。すなわち海域での上層および下層の海水の流動がＰＣＢの拡散に寄与していることが推測された。

Fig. 6 に大阪湾底質の微細泥中ＰＣＢ濃度（Y ppm）と主要負荷源（大阪湾奥）からの距離（X km）との関係を示す。神戸港周辺の地点（●印）を除いては，$Y=2.05X^{-0.97}$（$r=-0.97$）と相関がよかった。また直線からはずれた神戸港周辺地点を神戸港からの距離でプロットするとほぼ同一直線上にのる。すなわち，これはＰＣＢ組成，〔ＰＣＴ〕/〔ＰＣＢ〕の傾向からもわかるように，神戸港周辺の汚染が主要に神戸地区からのものであること，大阪湾において大阪府側と兵庫県側とでは汚染のパターン，要因が異なり一応独立にあつかえることを示している。

微細泥中のＰＣＢ濃度の分布（Fig. 5）からわかるように，両海域とも恒流の流向に沿って底質汚染が拡散するという共通性はあるが，播磨灘の場合

大阪湾と異なり負荷源からの距離に対応した規則的な濃度減少は見られない。大阪湾の場合恒流の流向が湾奥から湾口へと向かっており，海底の地形や潮流および恒流が，負荷源からの距離のみつもりにほとんど影響しないのに対して，播磨灘の場合中央部の海底の地形（水深，勾配）などや，恒流の環流域が存在することなど，中央部に汚染物質が蓄積しやすい構造になっていること，恒流の流向が北岸沿いに東流していることなど，負荷源からの距離を正しく反映していないためＰＣＢ分布に規則性が見られない（Fig. 5 参照）のであろう。

4 要　　約

以上，播磨灘大阪湾における調査から底質汚染に関し次の結果を得た。

1. 底質のＰＣＢ，ＰＣＴの分布は，底質の微細泥率の分布とよく対応していた。

2. 底質，プランクトン（ケイ藻主体），底生動物（多毛類）の平均塩素化度は，底生動物＞底質＞プランクトンの順に減少しており，いずれの場合も兵庫県側の方が大阪府側より高塩素化の傾向が強かった。

3. 底質中のＰＣＴとＰＣＢの濃度比（〔ＰＣＴ〕/〔ＰＣＢ〕）も，兵庫県側の方が大阪府側より大きく，兵庫県は相対的にＰＣＢ高塩素化物，ＰＣＴ汚染の傾向が強いことがわかった。

4. ＰＣＢによる底質汚染に関して，恒流の流向が汚染の拡散に寄与していることが推測された。

5. 大阪湾では微細泥中のＰＣＢ濃度と負荷源からの距離との間に規則性が見られたのに対し，播磨灘ではそのような規則性は見られなかった。両海域での汚染パターンの相違が，主として海底の地形，潮流の影響などに起因していることが推測された。

文　　献

1) 平泉　泰：科学，**46**，314-322 (1976).
2) 磯野直秀，藤原邦達：科学，**42**，312-318 (1972).
3) S. FuKano and M. Doguchi : Bull. Environ. Contam. Toxicol., **17** (5), 613-617 (1977).
4) 関田　寛，武田明治，内山　充，金子豊蔵，山下敬二，大竹道子：衛生化学，**21** (6)，307-312 (1975).
5) 真鍋武彦，武末敏男：兵庫水試研報，No. 14，61-67 (1974).；No. 15，81-90 (1975).
6) 小林節子，宇田川　理：用水と廃水，**19**，1398-1406 (1977).
7) Y. Hiraizumi, T. Manabe and H. Nishimura : J. Oceanogr. Soc. Japan, **34**, 222-231 (1978).
8) 松本英二，横田節哉：日本海洋学会誌，**34**，108-115 (1978).
9) Y. Hiraizumi, T. Manabe, M. Takahashi, K. Nishida, H. Joh and H. Nishimura : La mer, **13**, 163-169 (1975).
10) 城　久，矢持　進，安部恒之：大阪水試研究，No. 5，42-58 (1978).
11) 増井俊夫，山本政利，木村庄治：静岡県衛研報告，No. 19，59-64 (1976).
12) 真鍋武彦：水処理技術，**15** (4)，365-368 (1974).
13) 粉体工学研究会編：粒度測定技術，70-79，日刊工業 (1975).
14) 井口正男：漂砂と流砂の水理学，79-122，古今書院 (1975).
15) 科学技術庁研究調整局：紀伊水道に関する総合研究報告書，127-162 (1976).
16) 科学技術庁研究調整局：紀伊水道に関する総合研究報告書，181-305 (1976).
17) 柳　哲雄，樋口明生：沿岸海洋研究ノート，**16** (2)，123-127 (1979).