

P C B 汚 染

1 概 況

1-1 緒 言

昭和46年2月ごろから環境汚染問題としてクローズアップされたPCBはBHC、DDTなど有機塩素系農薬と共に広く自然環境及び我々、人間の体に蓄積汚染しているかは周知の通りである。日本で最初にPCBによる事故が発生したのは昭和43年のカネミ油症及びダークオイル事件である。当時としてはPCBに対する認識もなく、又、現在のように公害に対する関心もなかつたため毒性についての研究やPCBの検出方法もあまり開発されておらなかつた。現在では魚介類から底質、水質、加工食品、人体までも数多くのデータが発表され、多くの研究者によりその除去対策が進められているが環境中にばらまかれたPCBの回収は、ほとんどが不可能となつている。

さて本県でも昭和47年4月より環境汚染問題としての重要性を感知し、PCB汚染対策にのりだした。データからみるといくらか汚染されている。底質が滞溜している水域では濃度が高く、流動している水域（河川等）ではあまり差がない。

1-2 目 的

PCBの用途は絶縁油としてのコンデンサー、トランス等いわゆる閉鎖系用途と潤滑油、ノーカーボン紙等開放系用途に大別され、本県においては閉鎖系はもとより開放系においても48年夏までに回収されているが、それ以前に使用されたPCBは回収されておらず環境汚染状況を把握する意味から調査をおこなつた。

1-3 調査方法

検体項目 水域	47年			48年			
	水質	底質	魚介類	水質	底質	魚介類	玄米
河川	12	11	7	6	6	11	
湖沼	1	1		2	2	4	
港湾海域				10	10	11	
工場事業所	3	3		2	4		2
水田							13

採取検体数は121検体で試料採取及び調製は厚生省及び環境庁の方法に準じた。

1-4 分析法

分析方法は環境庁水質保全局PCB分析法に準じた。

2 分析結果及び考察

昭和47、48年に調査した水質、底質、魚介類、玄米の分析結果を表-35~40に示す。表-35、36の水質、底質について水域別、年度別に比較したのが図-20、21である。水質、底質共に秋田運河が他の水域に比較して異常に高い。この地域は秋田市をひかえ街に沿って旭川、太平洋が流れ、その下流には大小の工場が散在してその中には機械工場などもあつて、又、PCBの検出パターンからみても高濃度が推測できる。そして運河では他の河川より底質などの流動が少ないことから現在でも比較的高濃度が予測される。次に高いのが八郎瀧である。表-36からも明らかのように八郎瀧の防湖水門の底質でパターンもKC-600と他の水域と異なっている。(ガスクロのパターンはKC-600の標準品とほとんど一致している。) 試料採取以前に防湖水門に多量の塗料が塗布された事実があり、塗料に含まれたPCBによる汚染と思われる。船川港湾内の底質も若干高い。これは昭和40~46年の間にC製油所でPCB添加潤滑油を製造したのと船舶の塗料中のPCBによる汚染と思われる。次に表-38、39を水域別、魚種別、年度別に比較したのが図-23である。47年調査の雄物川、旭川、太平洋の魚が高くなっている。この理由は魚全量(内蔵を含んだ)に対しての濃度のためである。(47年には魚全量について調査した。) 魚の内蔵には魚全量の約90%脂肪が含有すると言われており、この脂肪の部位による含有量の違い及び成長年数がPCB濃度に大きく影響し又、魚の産卵前には卵に脂肪が集まり通常は肝臓及びその周辺に蓄積すると言われており、このようなことから雄物川、旭川、太平洋の魚にはPCBはそれほど蓄積されてないと思われる。48年調査で子吉川のウグイが高い。これは一尾の体重が平均350g以上の成魚であり、幼魚とではだいぶ脂肪の蓄積及びPCBの濃縮度合が違うために汚染されたものと思われる。八郎瀧でフナが若干高い。ワカサギ、ゴリは通常全量を食用するために魚全量について分析した。秋田港のクロカラも他の港湾に較べて若干高い。(秋田港は秋田運河の末端である。) 次に表-37の工場事業所の排水、底質でA、B製紙工場が高い。これらは再生紙を製造する工場で製造する際に出る印刷物のインキに含まれているPCBによるものと思われる。なおB工場は現在、操業をとりやめている。表-6は48年にA、B両製紙工場周辺の水田及び県内各地区ごとに水田より収穫した玄米である。すべて検出せずか、痕跡程度で問題はない。

以上のことから秋田運河、八郎瀧、船川港など底質が滞溜する水域において水質、底質のPCB濃度が高い。その水域の周辺では以前にPCBが含まれた物質が排出、投棄されたことがある。又、その水域に棲息する魚介類の濃度も高い。河川においてはほぼ水質0.1ppb、底質0.1ppm

レベルで大差はない。海域では水質、底質共に希釈拡散されるため、検出せずか痕跡程度である。工場事業所ではほとんどPCBが回収保管されているため、今後漏洩、汚染の心配はない。魚介類では成魚ほどPCBが濃縮されており、脂肪含有量の多い魚ほど濃度が高い。魚種別でも濃縮率が違う。河川に比較して海域では濃度が低く、淡水魚より濃度のバラツキが少ない。玄米では大きな河川からの灌水がないため汚染の心配はほとんどない。

全国的には大都市周辺に比較してPCB濃度は低いほうであるが、幾らかでも汚染されている事実は否定できない。

表-35 昭和47年度(水質・底質)PCB環境汚染調査分析結果

採取地	採取月日	水質(ppb)	標準品	底質 (dryppm)	標準品	備考
米代川河口 (鉄橋上流)	S47. 5. 1	n. d	/	0.22	DeCB	
米代川河口 (能代漁協付近)	"	/	/	0.07	"	
雄物川 (秋田大橋)	S47. 4.27	0.03	DeCB	/	/	
雄物川河口 (雄物新橋)	S47. 4.26	0.16	"	/	/	
雄物川河口 (日本海出口右岸)	"	/	/	0.15	DeCB	
雄物川 (仁井田上水場)	S47. 8.22	0.02	KC-400:500:600 1 1 1	0.03	KC-400:500:600 1 1 1	
雄物川河口1	S47. 8.23	0.01	"	0.01	"	
雄物川河口2	"	0.01	"	tr	"	
旭川・太平川合流点	S47. 4.26	0.07	DeCB	/	/	
太平川 (奥羽本線沿線付近)	S47. 8.22	tr	KC-400:500:600 1 1 1	0.01	KC-400:500:600 1 1 1	
旭川 (羽後銀行本店前)	"	0.01	"	tr	"	
丸子川 (雄物川合流前)	S47. 8.23	0.01	"	0.05	"	
横手川 (蛇野崎橋)	"	0.01	"	0.05	"	
八郎潟 (井川沖 1.5 Km)	S47. 8.22	n. d	"	tr	"	
子吉川 (本荘取水場)	S47.10. 2	0.01	"	0.02	"	

表-36

昭和48年度(水質・底質)PCB環境汚染調査分析結果

採取地	採取月日	水質(ppb)	標準品	底質 (dryppm)	標準品	備考
米代川 (能代大橋)	s48. 9. 7	n.d		0.05	KC-500	
雄物川 (秋田大橋)	s48. 8.28	0.39	KC-300:400 1 1	0.04	"	
雄物川 (水沢橋)	"	0.16	"	0.01	"	
子吉川 (本荘大橋)	s48. 8.30	0.19	"	tr	"	
子吉川 (長泥橋)	"	n.d		tr	"	
八郎潟 (防潮水門)	s48. 9. 4	0.04	KC-300:400 1 1	0.72	KC-600	
八郎潟 (一日市大潟橋)	"	0.22	"	0.07	KC-500	
長木川 (餅田橋)	s48. 9. 7	n.d		tr	"	
秋田運河 (新川橋)	s48. 9. 5	0.61	KC-300:400 1 1	0.70	KC-400	
秋田運河 (中央)	"	0.54	"	0.35	KC-500	
船川港内 (第一船入場)	s48. 8.18	n.d		0.05	"	
" (3000t岩壁)	"	n.d		0.18	"	
" (日鉦排水口付近)	"	n.d		0.19	"	
" (防波堤内①)	"	n.d		0.16	"	
" (防波堤内②)	"	n.d		0.25	"	
八森港沖	s48. 9. 6	n.d		tr	"	
船川沖	s48. 9.25	n.d		n.d		
象潟沖	s48. 9.19	n.d		tr	KC-500	

表-37

昭和47・48年度(水質・底質)PCB工場事業所調査分析結果

工場事業所名	採取月日	水質(ppb)	標準品	底質 (dryppm)	標準品	備考
A 製紙	s47. 5. 1	8.9	DeCB	25*	DeCB	
〃	s48. 9. 7	14	KC-400:500 1 1	5.6	KC-400:500 1 1	
B 製紙	s47. 4.28	0.94	DeCB	11*	DeCB	
〃	s48.10. 5	/	/	4.4	KC-400	
C 製油所	s47. 7.20	0.08	KC-400	0.35**	KC-400	
〃	s48.10.11	n.d	/	0.21	KC-500	
D 鋳業所	s48. 9. 7	/	/	tr	KC-500	

* 印は工業排水脱水ケーキについての濃度

** 印は wetppm

表-38

昭和47年度(魚介類)PCB環境汚染調査分析結果

魚種名	魚獲水域	魚獲年月日	全量に対する PCB濃度(ppm)	標準品	備考
ウグイ	米代川河口	s47. 5	0.01	DeCB	2尾 420g
フナ	〃	〃	0.11	〃	3尾 650g
ウグイ	雄物川河口	〃	1.12	〃	1尾 530g
セイゴ	〃	〃	0.70	〃	1尾 560g
〃	秋田運河	〃	0.20	〃	2尾 240g
フナ	太平川旭川合流	〃	0.46	〃	2尾 360g
ヒラメ	船川港湾内	〃	tr	〃	3尾 870g

表-39 昭和48年度(魚介類)PCB環境汚染調査分析結果

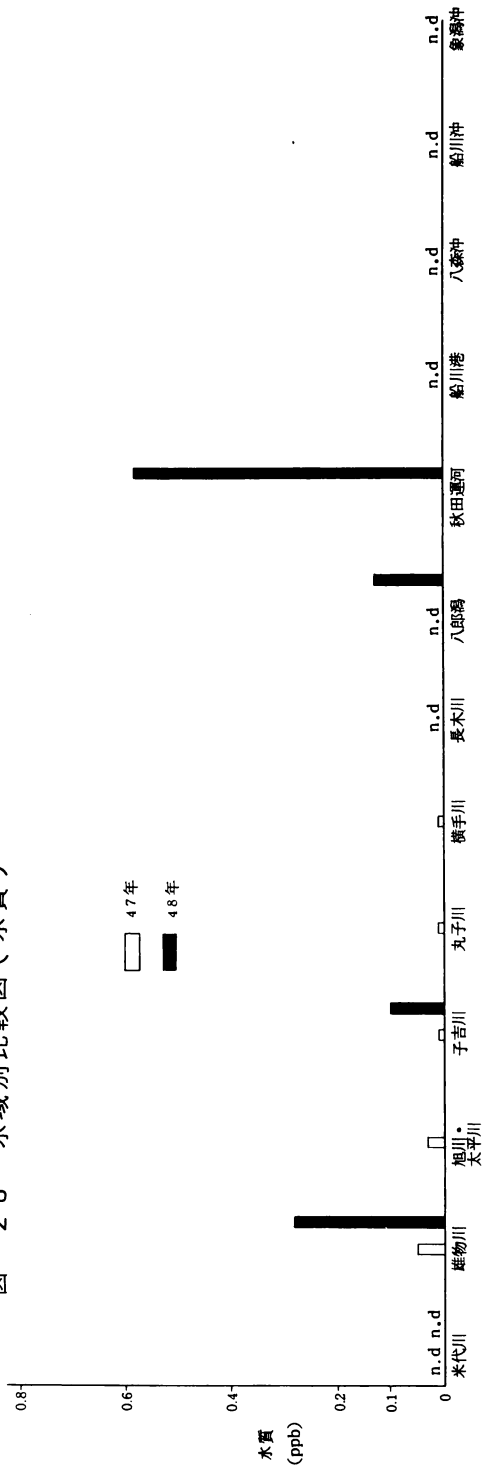
魚種名	魚獲水域	魚獲年月日	可食部に対する PCB濃度(ppm)	標準品	備考
ウグイ	米代川河口	S48.7.3	0.07	KC-400:500 1 1	3尾 873g
"	"	"	0.05	"	3尾 723g
"	"	"	0.02	"	4尾 830g
"	"	"	0.02	"	4尾 722g
"	"	S48.8.9	0.02	"	10尾 470g
サバ	雄物川河口	S48.9.27	0.02	"	17尾 600g
"	"	"	0.01	"	18尾 600g
カマス	"	"	0.01	"	28尾 610g
シジミ	八郎潟	S48.7.26	n.d	/	1kg
フナ	"	S48.8.24	0.27	KC-500	8尾 665g
ワカサギ	"	"	0.21*	"	500g
ゴリ	"	"	0.08*	"	500g
ウグイ	長木川	S48.8.25	0.11	"	20尾 449g
"	子吉川	S48.8.31	0.40	"	3尾 1,100g
ボラ	"	"	0.09	"	3尾 580g
クロカラ	秋田港内	S48.9.17	0.17	KC-400:500 1 1	5尾 740g
"	"	"	0.13	"	5尾 510g
"	土崎北防波堤	S48.7.13	0.01	"	3尾 1,042g
ヒラメ	船川港湾内	S48.7.12 ~14	tr	"	5尾 728g
シンジョ	"	"	tr	"	4尾 700g
"	"	S48.7.14	0.09	"	2尾 800g
"	"	S48.7.17	0.06	"	5尾 836g
クロカラ	"	S48.7.14	0.07	"	4尾 675g
タナゴ	"	S48.7.17	0.05	"	7尾 770g
キス	秋田沖	S48.9.25	0.02	KC-500	19尾 610g
ヒメジ	"	"	0.04	"	32尾 600g

(*印は魚貝類全量に対するPCB濃度)

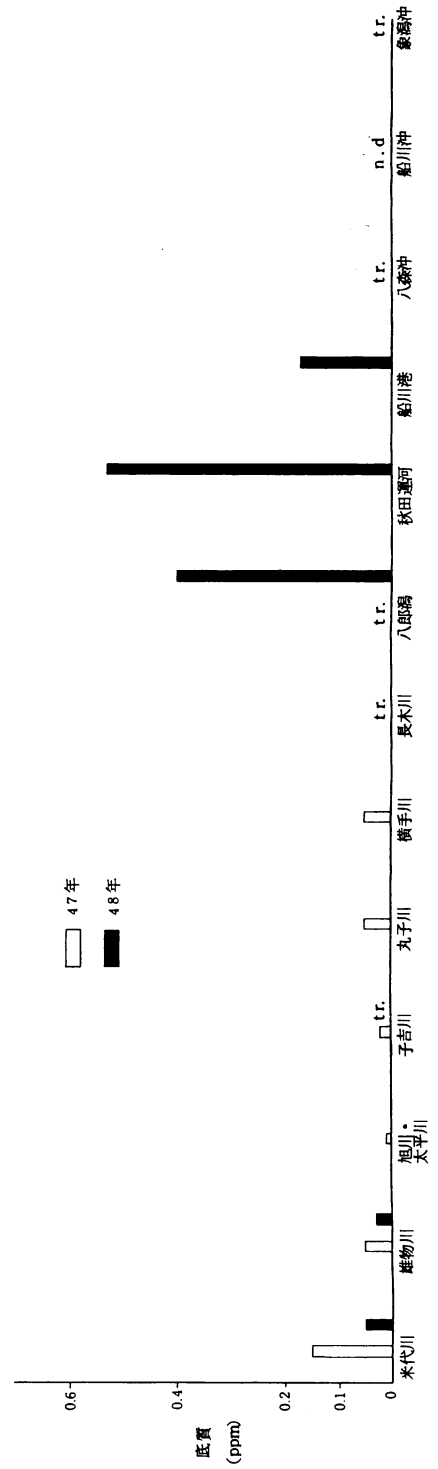
表 - 4 0 昭和 4 8 年度 (玄米) P C B 環境汚染調査分析結果

採取地	採取月日	玄米 (dryppm)	標準品	備 考
秋 田 市	s 4 8.10. 5	t r	KC-500	B 製紙工場周辺
能 代 市	"	"	"	A 製紙工場周辺
湯 沢 市	s 4 8. 9.21	"	"	
横 手 市	s 4 8. 9.20	n . d		
大 曲 市	s 4 8. 9.12	"		
秋 田 市	s 4 8. 9.13	"		
五 城 目 町	s 4 8.10. 1	"		
能 代 市	s 4 8.10.20	t r	KC-500	
鷹 巣 町	s 4 8. 9.25	n . d		
大 館 市	s 4 8.10.20	t r	KC-500	
鹿 角 市	s 4 8. 9.25	"	"	
角 館 町	s 4 8. 9.17	"	"	
男 鹿 市	s 4 8.10.30	"	"	
本 荘 市	s 4 8.12. 5	"	"	
矢 島 町	"	n . d		

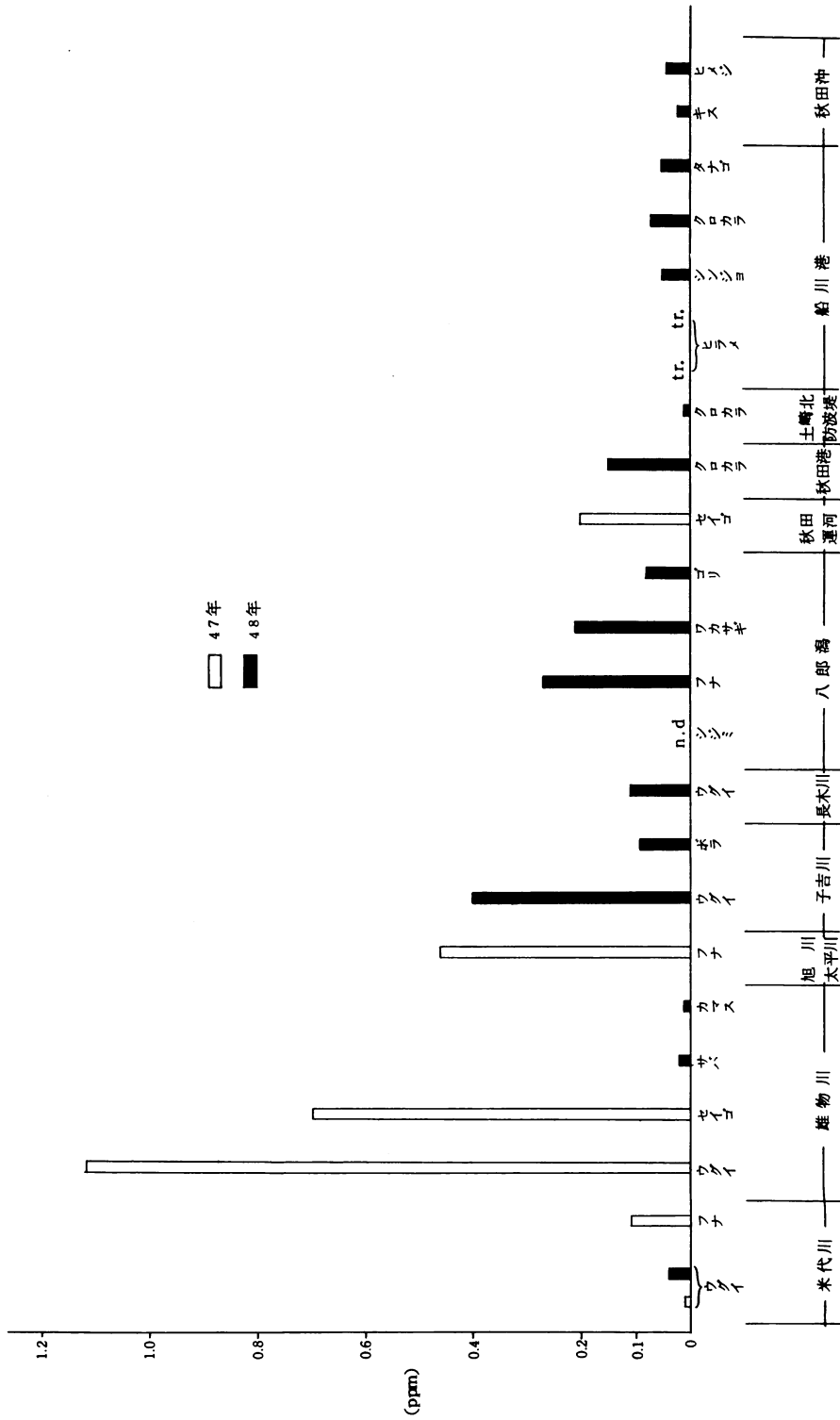
図一 20 水域別比較図(水質)



図一 21 水域別比較図(底質)



図一 2 3 水域別比較図 (魚介類)



1 2 稲の Cd 吸収機構に関する研究

1 目 的

重金属汚染調査において全国的に、水田土壌とそこから穫れた米との間に Cd 濃度の相関が必ずしもない事が指摘され、その対策に各方面で種々の試みがなされて来た。そこで48年度に公害技術センターではCdの吸収機構を解明し、米のCd濃度を低める方法を開発することを究極の目的としてこの研究に着手した。初めに、土壌水中の濃度と米中の濃度には相関性があるのかどうか、土壌中濃度と土壌水中濃度との関係はどうか、稲の体内で重金属はどのように移動分配されるのか、という事を調査した。

2 調査の概要

西仙北町杉沢地区3圃場、柳沢地区2圃場を調査の対象とし、各圃場より6点ずつ土壌及び稲を採取し、湛水期には水も採取した。

土壌水を直接採取する事が困難なため、純水で振とうした液を $Al(OH)_3$ ゲルでコロイド及び土壌粒子を沈降させた液を分析する事によつて、土壌中の濃度を推測する方法を採つた。土壌の分析には全分解法と0.1N-HCl振とう法も試み、分析項目はCu、Pb、Zn、Cd、Fe、Mn、Mg、Caの8種の化学成分PH、Eh、土性等である。

稲の分析項目は、各部位毎に化学成分、重量、草丈等である。また生育条件として気温、日照時間、降水量、湛水温、土中温等を調べた。

7月17日と8月14日採取の土壌についてはEh、PH、土壌水濃度等を生のまま一カ月以内に分析したが、8月29日と9月14日採取の土壌については、上記の分析はできなかつた。

土壌と稲の化学成分は48年度に分析する事ができなかつたので、49年度の所報に譲る。

3 結果と考察

対象にした水田はいずれも永年水田として耕作されて来たものである。S1は最も鉾山に近く、S6、S8の順に土地の高さが低くなり、鉾山排水の流入する土買川の水をかんがいている。Y10は47年に粘土質の山土を客土し圃場整備した田であるが、一部分に以前の土壌が残っている。Y2は杉沢より下流で土買川の水をかんがいている。

両地区は洪水の常習地帯であるが、48年度は干ばつの年で7/12から7/30まで降水量が0mmで7月中旬から落水状態となり、下旬にはかなりの深さまで乾燥状態となつた水田が多い。Y2のみ湿つていた。

Eh 6 の変化をみると、7/9には大差ないが8/17にはS6とS8が高く、Y10が低くなっている。これはS6とS8が殆んど湛水されない状態にあつた事もあるが未分解の有機物が少ないため、干ばつ期に分解し尽してしまい、逆にY10は生の有機物が多いため降水を得た後も分解が進み還元状態になつたためと考えられる。またS6とS8は8/17には7/9よりPHが約0.9下つているが、他は0.3~0.5しか下つていない。これは酸化が進んだ影響ではないかと考えられる。

かんがい水はいずれも上の田から入れ下の田に出すという方法を採つているが、上の田から流入する水を採取した。Cd、Zn、CuはS1が最も高い濃度でY10が最も低い。S6、S8、Y2は大差がない。

土壌水のCd濃度は、 $Al(OH)_3$ で凝沈したものは $S1 > Y10 > S6 > S8 > Y2$ となつているが、Y10が意外に高いのは粘土質で懸濁物が大量なため、処理中に溶出したと考えるべきである。懸濁した土壌水にHClを加えて分析してみるとCaは殆んどが液中にあり、コロイド粒子には吸着されにくい事が判る。逆にFe、Cuは殆んどが粒子に吸着されていて、液濃度は非常に低い。Mn、Mgは粒子に吸着されるが、かなり液中に溶けている。ZnとCdはその中間位である。

生育状況を見ると、品種の異なるS1は別として、早晚はあつても順調に生育していた。収量を見ると茎葉部はほぼ草丈に比例しているが、粘土質でSiに富むと思われるY10が高い値を示している。玄米は干ばつ時に湿润状態にあつたY2が高い事から、出穂期以前の水分吸収が収穫に影響する事を示している。

細部の解析については、まだ研究が途中でありデータ量も不足しているので、今後にゆずりたい。

表-1 圃場の条件

地 点		S 1	S 6	S 8	Y 2	Y 10
水田となる前の利用法		原 野	?	?	原 野	?
水田としての耕作年数		45	400↑	100	80	100
過去四 ～ 五年	作柄状況kg/反	420	500	?	480	540
	耕 起 深 cm	12	15	12	12	15
	湛 水 深 cm	4~5	5	3	3	3
	落水日~収穫日	25日	25	30	30	15
今 年 度	品 種	モ チ	トヨニシキ	トヨニシキ	トヨニシキ	トヨニシキ
	播 種 日	4/23	4/16	4/15	4/20	?
	田 植 日	5/26	5/22	5/25	6/ 1	5/15
	耕 起 深 cm	12	15	12	12	15
	落 水 日	8/下旬	9/15	8/20	8/下旬	9/10
	収 穫 日	9/25	10/10	9/27	10/10	9/25
47年度の玄米のCd濃度		1.29	1.17	0.21	0.11	0.17
同土壌中のCd濃度 (0.1N-HCl)		6.0	2.4	4.1	3.3	0.2
土 性	壤 土	壤 土	壤 土	壤 土	壤 土	粘 土 質
土 色	10YR 2/2	10YR 2/2	10YR 2/1	10YR 2/2	2.5Y 5/3	
腐 植 量	中 位	多 い	多 い	中 位	少 な い	

表-2 生育状況

地 点		S 1	S 6	S 8	Y 2	Y 10
7/ 9	生 長 期	分 ケ ッ 期	分 ケ ッ 期	分 ケ ッ 期	分 ケ ッ 期	分 ケ ッ 期
	草 丈 (cm)	約 5 0	42~45	約 4 2	約 4 5	約 4 5
8/17	生 長 期	穂パラミ中期	同 初 期	同 中 期	開 花 末 期	穂パラミ初期
	草 丈 (cm)	77~100	95~110	93~110	97~116	95~105
8/29	生 長 期	糊 熟 期	乳 熟 期	糊 熟 期	乳 熟 期	糊 熟 期
	草 丈 (cm)	90~100	103~110	97~105	110~115	90~115
9/14	生 長 期	登 熟 期	糊 熟 期	登 熟 期	糊 熟 期	登 熟 期
	草 丈 (cm)	94~109	100~117	97~111	110~116	100~114
収 穫 物 重 量 の 各 部 (g)	茎 葉	714	729	745	776	883
	粳 殻	98	134	142	188	137
	玄 米	408	522	564	656	584
	屑 米	15.7	60.1	45.8	57.8	31.5

- 注
- ・生長期草丈は一圃場5点の平均
 - ・茎葉部は根元から5cm上の重量
 - ・玄米は2.0mm巾のスリットの選米機を通過したもの
 - ・重量は一圃場25株の合計

表-3 土壤及び用水の状態

地	点	S 1	S 6	S 8	Y 2	Y 10	
7/ 9	土	地中温 (℃)	19	21.3	20.8	21.5	20
		水分 (%)	53.4	55.2	57.8	56.0	43.2
		PH	6.01	5.92	6.35	6.44	6.06
		Eh 6 (mV)	206	193	185	145	154
	水	湛水温 (℃)	21	22.2	22	22	21
		湛水深 (cm)	0~3	2~3	4~6	0~1	1~3
		PH	6.0	5.6	6.0	6.6	6.0
8/17	土	地中温 (℃)	25.2	24	25	25	24
		水分 (%)	51.6	52.5	52.4	52.4	39.8
		PH	5.62	5.05	5.45	6.09	5.57
		Eh 6 (mV)	196	292	342	155	55
	水	湛水温 (℃)	26.5	26.5	-	26	25
		湛水深 (cm)	2~6	0~1	0	0~2	0~3
		PH	6.8	-	-	6.3	6.4
8/29	土	地中温 (℃)	23	23	23	22.5	22
	水	湛水深 (cm)	0	2~6	0~2	0	0~5
9/14	土	水分 (%)	40.5	44.6	49.5	47.3	34.0
	水	湛水深 (cm)	0	0	0	0	2~3

表-4 土壌と水の重金属濃度

	Al(OH) ₃ 凝 沈										Hcl 凝 沈										水										
	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Mg	Ca	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Mg	Ca	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Mn	Ca		
	0.16	0.02	1.06	0.018	0.12	1.66	163	35.7																							
S1	0.16	0.02	1.06	0.018	0.12	1.66	163	35.7																							
S6	0.85	0.02	0.68	0.012	0.14	2.23	7.2	17.8																							
S8	0.02	nd	0.26	0.011	0.11	2.71	8.7	28.8																							
Y2	0.05	nd	0.19	0.006	0.02	2.91	10.7	24.9																							
Y10	0.02	0.01	0.17	0.012	0.42	1.26	4.22	7.17																							
S1	0.15	nd	1.3	0.013	0.10	1.11	9.6	23.2	5.61	1.20	2.89	0.031	4.48	1.40	1.09	13.3	0.021	nd	0.28	0.0046	0.06	0.06	0.021	nd	0.28	0.0046	0.06	0.06	1.83	2.80	
S6	0.28	tr	0.74	0.010	tr	2.33	7.2	21.6	3.78	1.05	1.27	0.014	4.67	2.60	7.91	10.9															
S8	tr	0.16	0.16	0.006	0.25	2.15	1.29	4.17	0.50	0.26	0.64	0.010	1.98	2.45	1.32	2.94															
Y2	tr	nd	tr	0.002	tr	1.89	9.3	25.0	1.81	0.96	0.89	0.036	7.80	3.27	11.2	19.0	0.008	nd	0.04	0.0006	0.01	0.005	0.008	nd	0.04	0.0006	0.01	0.005	2.27	3.97	
Y10	tr	tr	0.15	0.006	0.49	8.17	34.2	65.4	1.00	1.25	1.98	0.036	1.36	1.49	5.89	57.9	0.002	nd	0.01	nd	0.04	0.004	0.002	nd	0.01	nd	0.04	0.004	3.01	4.08	

図-1 西仙北町刈和野の天候

