

報 文

長崎県の大気中ポリ塩化ビフェニルの定量とその汚染特性評価

本多 隆^{1,2}, 和田 光弘¹, 中島憲一郎^{®1}

2002～2006年度に長崎県において採取した大気試料について、高分解能ガスクロマトグラフィー/高分解能質量分析計を用いてポリ塩化ビフェニルの測定を行い、その濃度と汚染特性について考察を行った。長崎県は、九州西北部に位置する非離島地区と離島地区から成り立っているため、長崎県を3つの離島エリアを含む8エリアに区分し、各エリアの季節別ポリ塩化ビフェニル(PCB)濃度とダイオキシン類毒性等量を調査した結果、濃度及び特性について相違が見られた。全体的には気温が高い夏季のPCB濃度は137～416 pg/m³の範囲で、冬季の67～126 pg/m³と比較すると濃度が高く、また、離島地区は非離島地区よりも2～3倍濃度が高いという結果が得られた。次に、主成分分析やケミカルマスバランス法等を用いて汚染特性の統計学的解析を行った。その結果、離島地区ではカネクロール KC300の寄与が年間を通して大きく、一方、非離島地区では夏季にKC400の寄与率が高く、冬季では燃焼由来の成分が高い寄与を示した。

1 緒 言

ポリ塩化ビフェニル(PCB)は、化学的に安定、熱により分解しにくい、酸化されにくい、酸・アルカリに安定、金属をほとんど腐食しない、水に極めて溶けにくい、絶縁性がよい、高沸点、不燃性等の特性を有するため、有用な物質として、熱媒体、トランス・コンデンサといった電気機器、感圧紙及び塗料や接着剤等、幅広い用途に使用されてきた。国内では1954年から1972年に約59000 tが製造され、そのうち約54000 tが国内で使用された¹⁾。ところが、1968年のカネミ油症事件を契機に、PCBの環境汚染問題が認識されるようになり、1974年「化学物質の審査及び製造に関する法律」が制定され、PCBの製造、輸入及び開放系用途での使用、新規使用が禁止された。その後、使用されなくなったPCB廃棄物は30年以上の長期保管されているが、紛失や漏洩のため環境中に放出されることにより、PCBによる環境汚染のリスク増大が懸念されている。

国際的には、PCBは残留性有機汚染物質(persistent organic pollutants, POPs)の一つであり、2001年5月に成立したPOPsに関するストックホルム条約(POPs条約)により、PCBを含む環境に残留しやすい有機汚染物質は2025年までに使用禁止、2028年までに地球上から廃絶することが決められている。これを受けて、日本では2001年6月「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関

する特別措置法(PCB特別措置法)」が制定され、15年以内にPCB廃棄物を処分することが義務付けられた。

1999年よりPCBsを保管している企業による自社処理も行われ始め、また国による広域的処理が北九州市、大阪市、豊田市、東京都、室蘭市で計画され、2004年12月北九州市を皮切りにして、本格的なPCB処理が上記全国5箇所において開始されている。

PCBは半揮発性化学物質であり、環境中に放出された後、大気を介して広く拡散する長距離輸送性があるといわれている(バッタ効果: grasshopper effect)²⁾。環境省で毎年実施しているPOPsモニタリング調査において、PCBは水質、底質、貝類、魚類、鳥類、大気で全地点・全検体から検出されており、依然として広範な地点で残留が認められている³⁾。

一方、2000年「ダイオキシン類対策特別措置法」の施行により、自治体による環境中ダイオキシン類のモニタリング調査が義務付けられた。これにより、環境中のダイオキシン類に含まれるコプラナーPCB(Co-PCB)の汚染状況は把握できるが、全PCBについての知見は十分に得られない。全PCBの濃度測定及び汚染特性の解明により、汚染源の推定が可能となり、これらの汚染対策を考える有効な指標となる。大気中へのPCBの主な排出経路としては、1)陸域に存在するカネクロール等PCB製品及び2)PCB廃棄物からの揮発と廃棄物焼却炉における燃焼過程において非意図的に生成される煙突から直接排出の2つが考えられる。また、PCBの長距離輸送性という特性により、グローバルな汚染経路もあり、測定地点でのPCB使用に関係なく、大気汚染が進行していることも懸念されるため、大気中PCB

¹ 長崎大学大学院医歯薬学総合研究科臨床薬学講座: 852-8521
長崎県長崎市文教町1-14

² 長崎県環境保健研究センター: 856-0026 長崎県大村市池田
2-1306-11

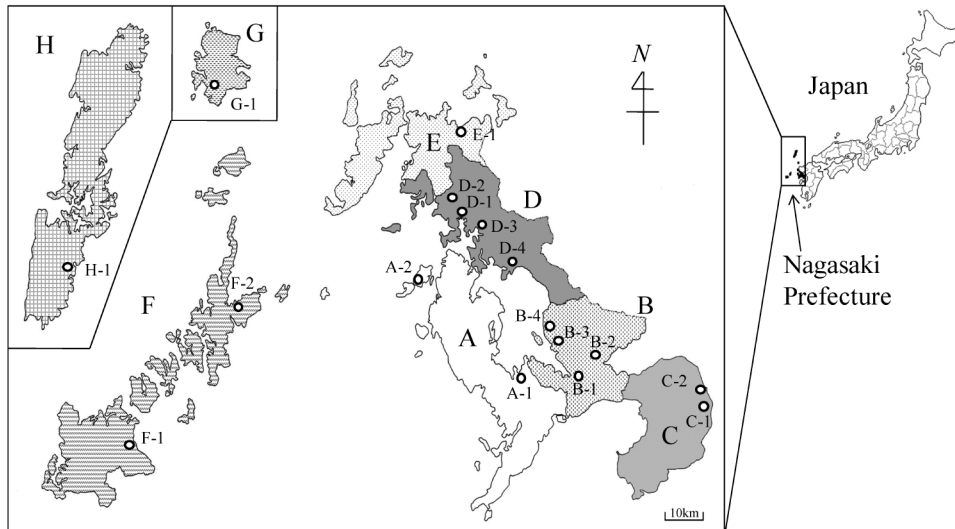


Fig. 1 Locations of each regionally-segmented area and sampling sites of ambient air in Nagasaki prefecture

A: Seihai area ; B: Kenou area ; C: Kennan area ; D: Sasebo area ; E: Kenhoku area ; F: Goto area ; G: Iki area ; H: Tsushima area

の汚染状況を把握することは重要である。環境省が行っている POPs モニタリング調査は、全国の代表的な地点の汚染状況を把握するもので、自治体レベルにおける各地域の汚染状況を調査するものではない。特に、長崎県は日本の最西端にあり、アジア大陸に近い離島を含んでおり、これらの地域における汚染状況の把握は極めて有用であると思われるが、過去にその報告例はない。

そこで本研究では、2002～2006年度の季節ごとに長崎県において採取した大気試料について、それらの全PCB濃度を測定し、その汚染特性の考察を行った。解析方法に、主成分解析 (PCA) やケミカルマスバランス (CMB) 法等の多変量解析を用い、県内各地域における汚染源等の評価を行った。得られたデータは、POPsとしてのPCB濃度やその特性の推移を予測するための重要な資料となり、膨大な数にのぼる人工有機化学物質汚染の環境動態を予測する有効な指標ともなり得ると考える。

2 試料と方法

2.1 試薬

検量線作成用標準液、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクは、それぞれ関東化学製のTPCB-CAL-A、TPCB-CL-A100及びTPCB-SYA100を使用した。カネクロール標準液 (KC300, 400, 500及び600) はジーエルサイエンスより購入した。トルエン、ヘキサン及びアセトンは和光純薬製、ノナンはWellington製のダイオキシン類分析用のものを使用した。

2.2 試料採取地点及び採取方法

試料採取地点を Fig. 1 に示す。長崎県は日本の最西端に位置しており、九州西北部に位置する非離島地区と、五島、壱岐、対馬といったアジア大陸に近い離島地区を有しており、それぞれ地区の特性が異なっていると考えられる。そこで、Fig. 1 に示すとおり、県内をA～Hの8エリアに区分し、評価した。A～Hは、それぞれ西彼エリア (A)、県央エリア (B)、県南エリア (C)、佐世保エリア (D)、県北エリア (E)、五島エリア (F)、壱岐エリア (G) 及び対馬エリア (H) である。

試料採取は、柴田科学器械工業製又は紀本電子工業製のハイボリウムエアサンプラーを用いて吸引流量 100 L/min で1週間行った⁴⁾。

試料採取時には、ハイボリウムエアサンプラーにセットした石英繊維濾紙 (QFF) 上に、サンプリングスパイクとして、¹³C-1,2,3,4-tetraCDD 及び ¹³C-3,3',4,5'-tetraCB (#79) を 500 pg 添加した。

試料採取は2002～2006年度に行い、各地点において、春季 (4～6月)、夏季 (7～9月)、秋季 (10～12月) 及び冬季 (1～3月) の4回採取した。

2.3 前処理方法

ポリウレタンフォーム (PUF) は24時間アセトンソックスレー抽出し、QFFは16時間トルエンソックスレー抽出し、それぞれ濃縮後、ヘキサンに転用し、混和して粗抽出液とした。その一部に250～500 pgのクリーンアップスパイクを添加し、スペルコ製の多層シリカゲルカラムを用い、10%ジクロロメタン/ヘキサン 100 mL で溶出させた。

Table 1 Congeners used for input variables of PCA

Emission source	Homologue	IUPAC number
Kanechlor (KC300-600)	D2	#8/5
	T3	#17, #18, #20/33, #22, #28, #31
	T4	#44, #48/47, #49, #52/69, #56, #64, #66, #70, #74
	P5	#87/115, #101, #102/93/98/95, #110, #118
	H6	#138, #149/139, #151, #153, #164/163
	H7	#170, #174, #179, #180, #182/187, #183
	Combustion	M1
D2		#11, #13/12, #14
T3		#36, #38, #39
T4		#61, #68
P5		#126
H6		#169
H7		#184, #189
O8		#205
N9		#207
D10		#209

濃縮後, シリンジスパイクを添加し, 高分解能ガスクロマトグラフィー/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) 測定用の試料とした。

2・4 HRGC/HRMS による定量

装置は Agilent 製 HP6890 及び日本電子製 JMS-700, キャピラリーカラムは関東化学製 HT8-PCB (60 m × 0.25 mm) を使用した。GC のオープン条件は, 120°C-180°C (20°C/min), 180°C-260°C (2°C/min), 260°C-300°C (5°C/min), 300°C (9 min) であり, GC 注入口温度及び MS イオン源温度は 280°C, キャリヤガスはヘリウムで流量 1.0 mL/min, MS のイオン化電圧及びイオン化電流はそれぞれ 38 eV 及び 500 µA であった。最終試料液の 1 µL をスプリットレスモードで注入し, 定量は分解能 10000 以上の選択イオンモニタリング (SIM) モードで行った。各異性体の同定は, 松村らの報告を参考にした⁵⁾。

各異性体の測定方法の検出下限値は, 1~2 塩素化体, 3~5 塩素化体, 6~7 塩素化体及び 8~10 塩素化体でそれぞれ 0.007, 0.003, 0.005 及び 0.007 pg/m³ であり, 空試験値は各異性体の定量値に影響がないことを確認した。また, クリーンアップスパイクの回収率は低塩素化物については低めであったが, 54.4~105.6% (93.5 ± 11.9%) であった。なお, サンプルスパイクの回収率は, 測定マニュアル⁴⁾に規定されている, 70~130% の範囲内であった。

2・5 統計学的解析

各エリアの季節別濃度差の検定は, 一元配置分散分析法により行った。

また, PCB は理論的に 209 種の異性体を有し, 全異性体により特性を判断するのは困難である。この問題を解決するために, 多変量解析である主成分分析 (principal component analysis, PCA) を使用した。多くの変数をもつデータを解析する際に PCA を用いることで, そのデータの情報を少数の主成分 (principal components, PCs) で解釈することが可能となる。PCA はしばしば汚染源の推定に用いられる^{6)~12)}。PCA に使用する変数としては, 大気中 PCB の主な汚染源であると考えられるカネクロール (KC300-600) 及び燃焼由来として排ガス試料の主要な異性体を姉崎らの報告を参考にして選択した¹³⁾ (Table 1)。なお, 異性体名はすべて IUPAC Number で示した。変数の規格化法としては各異性体の PCB 濃度に対する割合を用いた。更に, PCA に使用した変数のグループ分けのためにクラスター分析を行った。これらの統計解析はソフトウェア SPSS 16.0J (SPSS Inc.) により行った。

また, 汚染源の寄与率の算定を行うために, 早狩らのソフトウェア (CMB8J Ver.0.96) を用いてケミカルマスバランス (CMB) 法を行った¹⁴⁾。変数は PCA で使用した異性体のうち, PCA 及びクラスター分析の結果を基に選択した。

3 結果及び考察

3・1 PCB 濃度と季節変動

各エリアの季節別の PCB 平均濃度と燃焼の影響のレベルを推定するために, PCDDs 及び PCDFs を含むダイオキシン類毒性等量 (TEQ) を Table 2 に併せて示す。なお, 毒性等価係数 (TEF) は, WHO-TEF (2006) を用いた。これによると, 大気中 PCB は全体的に夏季が高濃度で冬季が低濃度であり, TEQ はその逆の傾向を示した。夏季の PCB 濃度の上昇は気温上昇による陸域に存在する PCB の揮発の影響が, 冬季の TEQ は燃料消費量の増大や逆転層の発生による空気の滞留の影響が考えられる¹⁵⁾。エリア別に見ると, 離島エリア (F~H) は非離島エリア (A~E) と比較して, 春季及び冬季で約 2 倍, 夏季及び秋季で約 3 倍の濃度であった。また, PCB 濃度レベルを比較すると, エリア E 及び H がそれぞれ非離島エリア及び離島エリアにおいて低かった。離島エリアは人口も少なく, 大きな工場や事業場も存在しないにもかかわらず, PCB 濃度が非離島エリアよりも高かった。

Yang ら¹⁶⁾や Tamamura ら¹⁷⁾は, 多環芳香族炭化水素類 (PAHs) が冬季の季節風や年間を通してのジェット気流によってアジア大陸から長距離輸送されていることを報告している。アジア大陸に近い離島エリアの PCB においても, PAHs と同様に大陸からの季節風やジェット気流等により長距離輸送されていることが示唆された。更に, 離島エリアは人口が少なく, 山林の占める割合も多いため, PCB 廃棄物の不法投棄や, あるいは PCB 廃棄物の不適切な管理に

Table 2 PCB concentrations and WHO-TEQ of ambient air samples in Nagasaki prefecture

Sampling area	Spring	Summer	Autumn	Winter	$p^a)$
PCB concentration (pg/m ³)					
A (n=6)	82 ± 15	117 ± 31	106 ± 25	69 ± 21	<0.01
B (n=12)	84 ± 31	126 ± 50	114 ± 32	72 ± 42	<0.01
C (n=7)	99 ± 29	149 ± 40	136 ± 16	82 ± 21	<0.001
D (n=8)	87 ± 27	195 ± 75	110 ± 17	62 ± 17	<0.001
E (n=5)	63 ± 11	80 ± 10	83 ± 11	41 ± 8	<0.001
F (n=2)	140	500	275	134	
G (n=2)	175	425	490	135	
H (n=1)	120	230	230	91	
Isolated island areas (F-H)	150 ± 59	416 ± 155	352 ± 167	126 ± 66	<0.01
Districted areas (A-E)	84 ± 27	137 ± 59	112 ± 27	67 ± 29	<0.001
WHO-TEQ (pg-TEQ/m ³)					
A (n=6)	0.018 ± 0.0082	0.017 ± 0.012	0.019 ± 0.0081	0.034 ± 0.022	0.156
B (n=12)	0.016 ± 0.0055	0.017 ± 0.012	0.039 ± 0.027	0.079 ± 0.12	0.063
C (n=7)	0.070 ± 0.060	0.038 ± 0.028	0.060 ± 0.070	0.067 ± 0.020	0.624
D (n=8)	0.017 ± 0.0069	0.016 ± 0.0074	0.015 ± 0.0035	0.037 ± 0.017	<0.001
E (n=5)	0.015 ± 0.0059	0.009 ± 0.0015	0.014 ± 0.0054	0.020 ± 0.0033	<0.05
F (n=2)	0.015	0.0090	0.0088	0.016	
G (n=2)	0.014	0.014	0.012	0.019	
H (n=1)	0.0073	0.010	0.0082	0.0076	
Isolated island areas (F-H)	0.013 ± 0.0071	0.011 ± 0.0048	0.010 ± 0.0040	0.015 ± 0.0060	0.465
Districted areas (A-E)	0.026 ± 0.033	0.019 ± 0.017	0.031 ± 0.037	0.053 ± 0.072	<0.01

Data were expressed by mean ± SD ; a) Probability of difference between seasonal mean concentrations of PCB and WHO-TEQ at each area by one-way analysis of variance.

よる PCB の漏出等も原因である可能性も考えられる。

3・2 PCB の同族体プロファイル

各エリアの季節別同族体プロファイルを Fig. 2 に示す。M1, D2, T3, T4, P5, H6, H7, O8, N9 及び D10 はそれぞれ 1 塩素化体から 10 塩素化体を表す。全体的に見ると、主要な同族体は D2, T3, T4 であり、夏季のエリア D を除き 3 同族体で全体の 70% 以上を占めていた。季節別の濃度は夏季に高くなるが、同族体プロファイルによると、他の季節と比べて T4 の割合が増えていることが分かった。これは、気温が上昇する夏季に、陸域に存在する PCB の T4 の揮発量が増えたためであると考えられる。また、離島エリアの特に F 及び G については、T3 の割合が年間を通じて 50% 前後を占めており、非離島エリアと異なっていた。T3 は蒸気圧も高く、揮発しやすく、また、大気中での移動性も高いため、離島エリアにおける大陸からの PCB の長距離輸送の影響であることが考えられる。一方、M1 はカネクロールにはほとんど含まれておらず、非離島エリアの冬季に M1 の割合が増えていること、TEQ が冬季に高いことを考慮すると、大気中 PCB の M1 はおそらく燃焼由来であると思われる。しかしながら、廃棄物焼却炉による燃焼行為は年間を通じて行われている。夏季において M1 の割合が特に小さいのは、他の同族体と比べて蒸気圧が高いため、試料採取時に捕集材に完全に捕集されていない可能性が考えられる^{15)18)~20)}。

3・3 主成分分析とクラスター分析による変数の分類

大気中 PCB の異性体レベルでの特性を明らかにするために、燃焼発生源として廃棄物焼却炉の煙道排ガス試料、PCB 製品発生源としてカネクロール (KC300-600) 及び KC-mix (KC300 : KC400 : KC500 : KC600 = 1 : 1 : 1 : 1) も併せて PCA を行った。

PCA より主成分として PC1 及び PC2 が抽出され、寄与率はそれぞれ 38.7 及び 21.8% であった。PC1 と PC2 に対する PCA スコアプロットを Fig. 3 に示す。これにより、燃焼由来成分 (combustion) を示す排ガス試料と大気試料及びカネクロールが PC1 により明確に区分されている。PC1 の負領域に排ガス試料が局在することから、PC1 は燃焼指標成分であり、PC2 は KC300 から KC600 と塩素化度が高くなるにつれて大きくなるため、塩素化度の指標であることが予想される。これらを明確にするため、変数の PC1 と PC2 に対する因子負荷量を用いてクラスター分析を行った。なお、結合法はグループ間平均連結法とした。この結果、変数は 4 グループに分類された。因子負荷量プロット (loading factor plot) とクラスター分析により分類された 4 グループを Fig. 4 に示す。Group 1 はカネクロールにはほとんど含まれておらず、排ガス試料に特徴的な異性体いわゆる燃焼由来成分であり、上述の予想どおり PC1 は燃焼指標であることが分かった。

一方、大気中の PCB が燃焼及び揮発由来であると仮定すると、大気中濃度が揮発の影響を受ける場合、気温の逆数と大気中濃度の対数値が線形関係になり、以下に示す式の

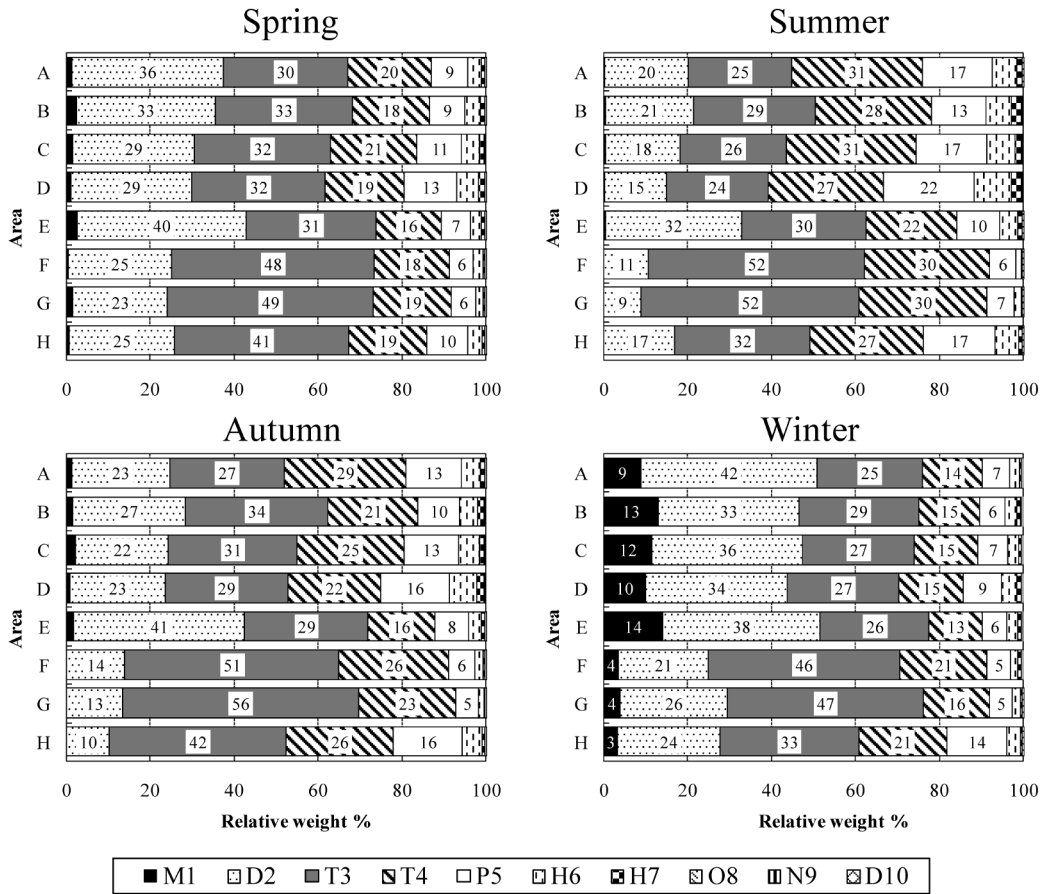


Fig. 2 The seasonal PCB homologue profiles at each area

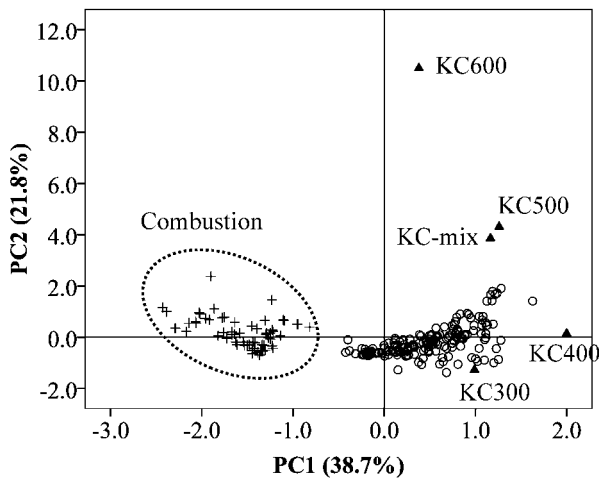


Fig. 3 PCA scores plots for PC1 and PC2 of ambient air samples coplotted Kanechlor formulations (KC300-600 and KC-mix) and flue gas samples (Combustion)
 ○: Ambient air sample, +: Flue gas sample (Combustion), ▲: Kanechlor

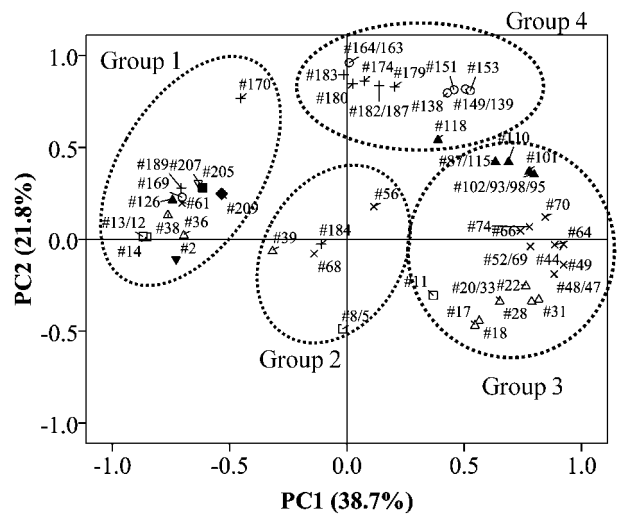


Fig. 4 Loading factor plot for PC1 and PC2 divided into 4 groups by cluster analysis
 ▼: M1, □: D2, △: T3, ×: T4, ▲: P5, ○: H6, +: H7, ▽: O8, ■: N9, ◆: D10

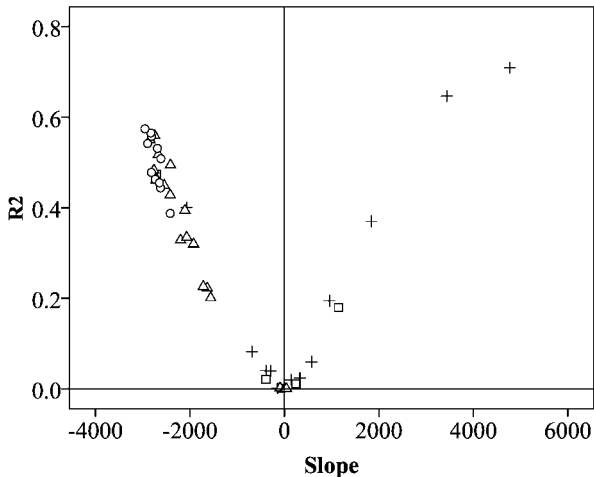


Fig. 5 The correlation between slope and temperature for congeners that belong to each group

+ : Group 1, □ : Group 2, △ : Group 3, ○ : Group 4

傾き (Slope) の絶対値の大きさは、揮発の相対的な寄与の違いを表していると報告されている²¹⁾。指標化合物として 2,3,4,7,8-pentaCDF¹²⁾ や #189¹¹⁾ を用いた例があるが、本研究においては、2,3,4,7,8-pentaCDF の検出試料が少なかったため #189 を使用して、PCA の変数として使用した異性体について、この式を適用した。

$$\text{Log} (C_{\text{air}}/C_{\text{ref}}) = a/T + b$$

ここで、 C_{air} : 対象化合物 (PCB 異性体) の大気中濃度、 C_{ref} : 指標化合物 #189 の大気中濃度、 T : 採取期間中の平均絶対温度、 a : 傾き (Slope)、 b : 定数。

この結果、得られた Slope とその相関の強さを表す決定係数 (R^2) をクラスター分析で分類されたグループ別にプロットした (Fig. 5)。これによると、 PC_2 が大きい Group 4 の異性体は気温上昇とともに大気中濃度が高くなり、 R^2 も大きく、最も気温依存性が高くなる。更に、Group 3 がそれに続くものと考えられる。逆に Group 1 は気温上昇とともに大気中濃度が低くなることから、燃焼由来の異性体であると思われる。この現象は上述のように捕集効率の問題によるものと思われる。また、Group 2 は燃焼及び揮発が起源であるか、又は別の起源である可能性が示唆された。Group 4 は主に H6 及び H7 の異性体で構成されており、O8～D10 の異性体は含まれていない。したがって、 PC_2 は塩素化度の指標と解釈するよりも揮発由来成分の指標であると考えられる。

3.4 各エリアの季節別 PCA

各エリアの季節別 PCA スコアプロットを Fig. 6 に示す。これによると、非離島エリア (A～E) においては、冬季の

PC_1 のスコアが負の値を示し、離島エリア (F～H) は冬季でも PC_1 は正の値である。したがって、TEQ の値が示すとおり、離島エリアは燃焼の影響が小さいことが分かる。また、A～D においては、特に夏季の PC_2 のスコアが正の値を示し、KC500 に近づいているものもある。これらは、揮発由来成分の大気中濃度の上昇によるものと思われる。一方、全エリアのなかで最も PCB 濃度が低い非離島エリアの E 及び離島エリアは PC_2 のスコアがほとんど負の値を示し、揮発由来異性体の影響が小さいと考えられる。県内で最も PCB 濃度が高い F 及び G は PCA スコアプロットの類似性が非常に高く、同様の汚染源の影響が示唆された。このように、PCA スコアプロットによっても、ある程度汚染特性の推定が可能であることが分かった。

3.5 CMB 法による汚染源寄与率の推定

PCA で汚染源の推定は可能であるが、それらの寄与率を数値として表わすことはできない。そこで、PCA と同様に多変量解析の一つである CMB 法を用いて、大気中 PCB の汚染源寄与率の推定を行った。CMB 法を行うためには、PCA とは異なり、事前に汚染源のデータを準備する必要がある。今回、大気中 PCB の汚染源はカネクロール (KC300-600) 及び Combustion とした。変数は PCA 及びクラスター分析の結果により選択し、CMB8J Ver.0.96 による解析を行った。CMB 法の解析結果の指標となる、 χ^2 、 r^2 及び %mass は、それぞれ 33.3 ± 7.6 、 0.937 ± 0.015 及び $89.9 \pm 4.0\%$ であり、 χ^2 はおおむね 5% 有意水準以下であった。

各エリアの季節別汚染源寄与率を Fig. 7 に示す。全体的には、年間を通じて KC300 の寄与率が最も高かった。特に長崎県内で PCB 濃度が高い離島エリアの F、G は KC300 の寄与率が年間を通じて 80% 以上を占めており、非離島エリアとは明らかに異なっており、大陸からの長距離輸送等汚染源の相違が示唆された。一方、Combustion の寄与率は非離島エリアの冬季において高くなっていった。また、夏季においては、非離島エリアにおいては KC400 の寄与率が高くなっていることが分かる。これは気温上昇による陸域に存在する PCB のうち揮発由来 PCB 異性体の揮発量増加が原因であると思われる。

一方、エリア D においては、他のエリアと比較して KC500 の寄与率が高いことが分かった。特に夏季においては KC400 よりも KC500 の寄与率が高くなっている。KC500 は KC600 と同様に塗料等の添加剤にも使用されていた。著者らは、エリア D の面する海域には県内でも有数な造船所が立地しており、この海域の底質中 PCB は船底塗料等で使用されていた KC600 のパターンを示すことを報告した²²⁾。KC500-600 は KC300-400 と比較して高塩素化合物が多く含まれており、長距離輸送性の可能性は低く、近傍の影響が大きいと思われる。エリア D においては、D-1～D-4 の 4 地

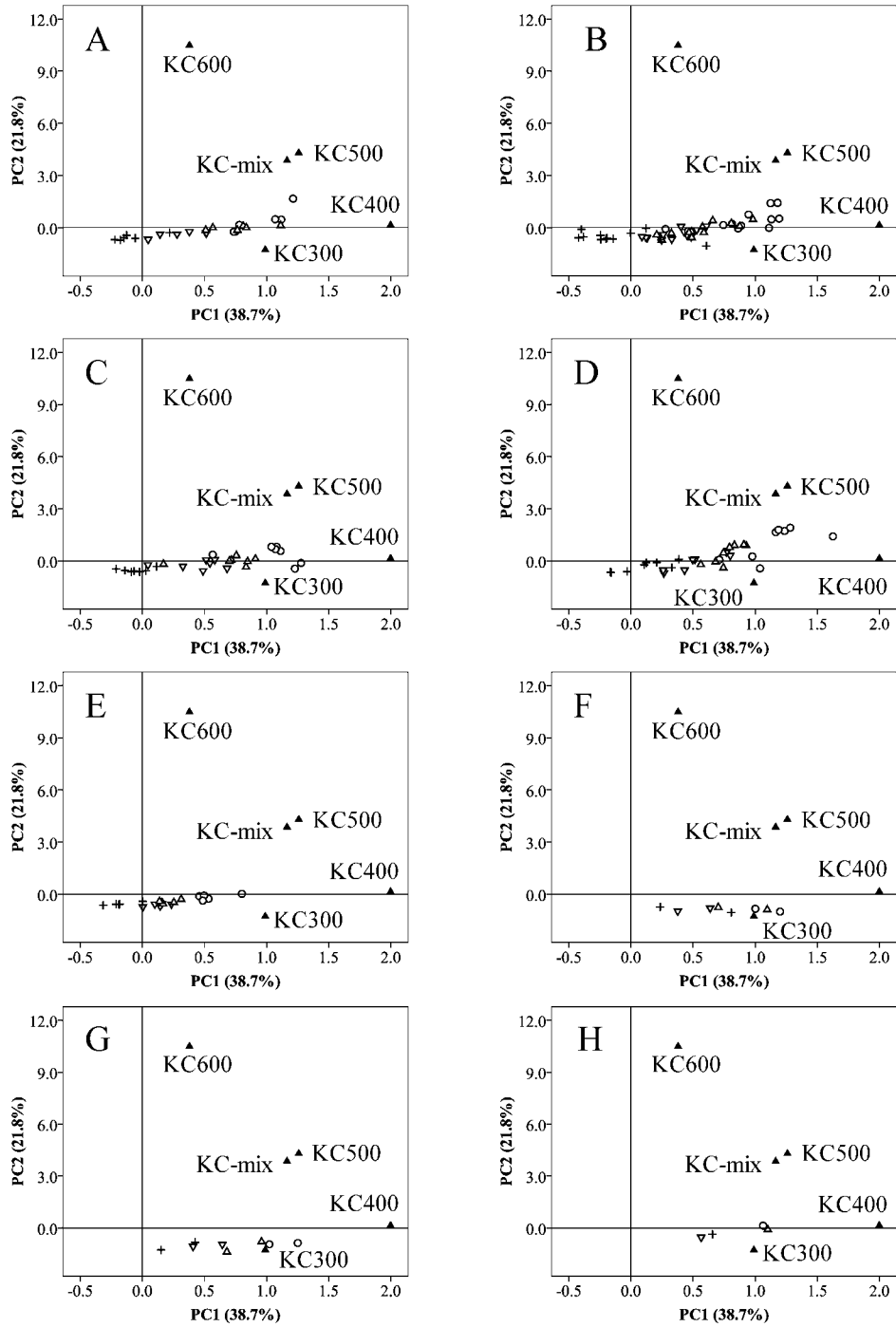


Fig. 6 Seasonal PCA scores plots for PC1 and PC2 of ambient air samples coplotted Kanechlor formulations (KC300-600 and KC-mix) at each area

▽ : Spring, ○ : Summer, △ : Autumn, + : Winter, ▲ : Kanechlor

点で試料採取を行っており (Fig. 1), KC500 はその発生源からの距離が近いほど寄与率が高くなることが予想される。それぞれ造船所が立地している位置からの直線距離は、約 2.2 (D-1), 5.6 (D-2), 7.4 (D-3) 及び 16.3 km (D-4) である。エリア D の各試料採取地点における CMB 法による汚染源寄与率を Fig. 8 に示す。これによると、造船所からの距離が近いほど KC500 の寄与率が高かった。特に最も

造船所からの距離に近い D-1 の夏季においては、KC500 の寄与率は 44% で最も高かった。

一般に PCB は、その置換塩素数が多い同族体ほど蒸気圧が低くなり、揮発性が低くなる。エリア D 近辺の大気中 PCB の汚染源が底質と同様に船底塗料に使用された KC500 及び 600 である場合、大気での寄与率は、大気中に放出されにくい H6 及び H7 を含む KC600 よりも、比較的

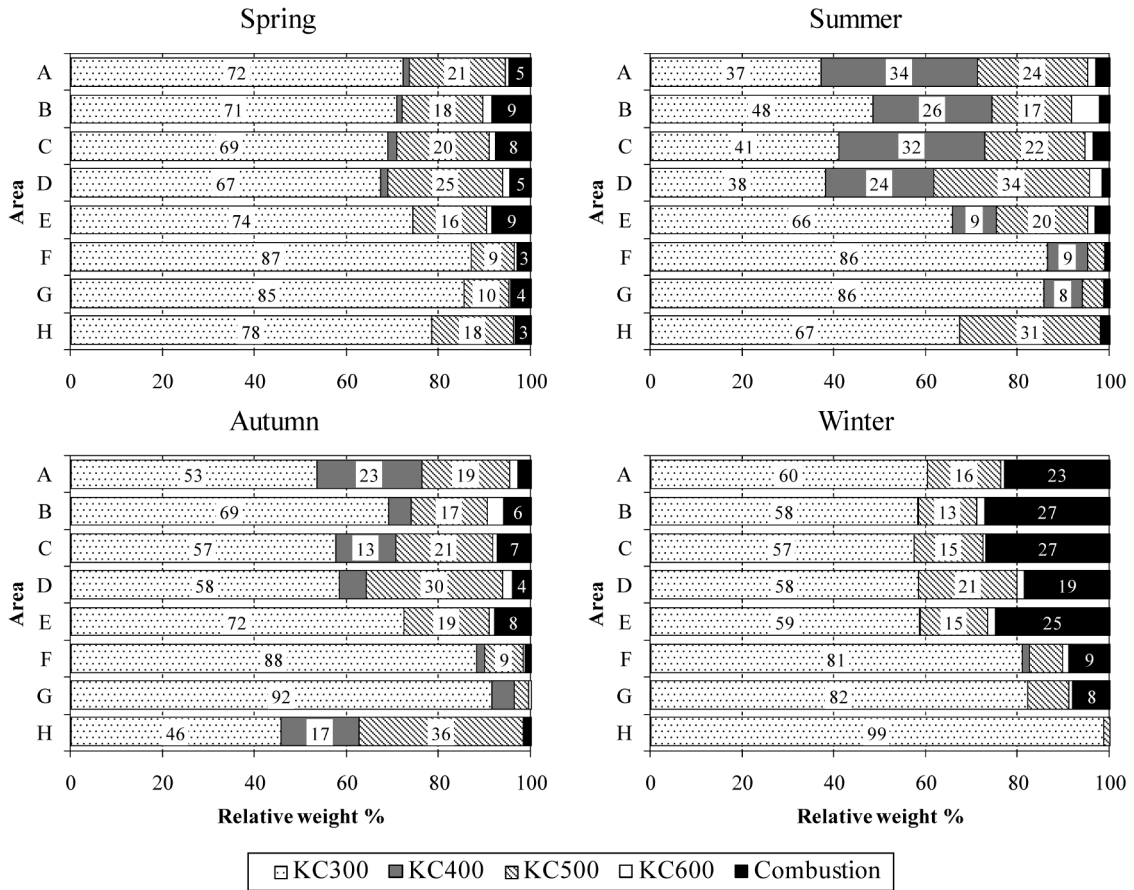


Fig. 7 Seasonal source contributions to PCB in ambient air samples at each area by the CMB method

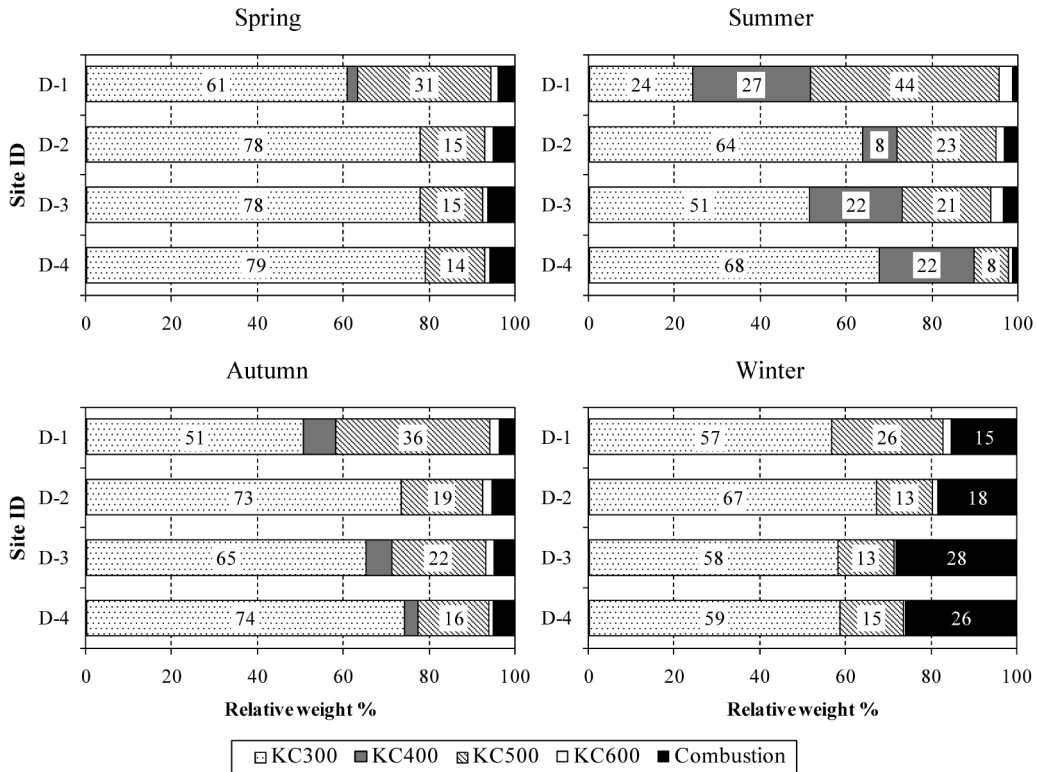


Fig. 8 Seasonal source contributions to PCB in ambient air samples at each sampling site in area D by the CMB method

揮発しやすいPCB同族体のP5を多く含むKC500が高い寄与率となって示されると考えられる。したがって、エリアDにおける大気中PCBのKC500の汚染源は塗料由来である可能性が高いと考えられる。

4 結 言

2002～2006年に季節ごとに採取した長崎県内の大気試料中のPCB濃度をHRGC/HRMSを用いて測定した。PCB濃度は夏季に高く、冬季に低かった。夏季のPCB濃度が高くなる原因は、気温上昇による陸域に存在するPCBの揮発の影響によるものと考えられる。エリア別に見ると、離島エリアのほうが非離島エリアよりも2～3倍高濃度を示すという新たな知見が得られた。原因としては、アジア大陸からの長距離輸送による影響やPCB廃棄物の不法投棄や保管しているPCB廃棄物の漏出等の可能性が示唆された。

また、同族体プロファイルやPCA、CMB法等の統計学的手法を用いて、大気中PCBの汚染特性を解析した。これらの解析手法は、それぞれ、以下の特徴がある。同族体プロファイルは、試料の汚染源が単一である場合、目視によって簡単に判別可能であるが、複合汚染である場合は判別が困難である。PCAは、特定の汚染源データはなくても、ある程度の汚染源の推定が可能であるが、PCAによって得られた主成分の解釈が必要となり、汚染源の寄与率の算定はできない。一方、CMB法は汚染源の寄与率の算定は可能であるが、汚染源データを準備する必要がある、汚染源データの精度によって解析結果が異なってくる。

今回行った解析により得られた結果は以下のとおりほぼ一致することが確認された。夏季においては、気温上昇により陸域に存在するPCBが揮発して、KC400の寄与率が高くなること、また、非離島エリアの冬季においては、燃焼の影響を受けること、また、離島エリアは年間を通じてKC300の影響が非常に大きいこと等が分かった。更に、エリアDについては、KC500の寄与率が他のエリアよりも高いことが分かり、汚染源と考えられる地点（造船所）からの直線距離によって、その寄与率にも差があり、近傍の汚染源の可能性が示唆された。

日本において、2001年6月に制定された「PCB特別措置法」によって2016年までにPCB廃棄物の処理を完了することが規定されているが、行政効果の判定や今後の施策を有効に行うためにも、現状と処理完了後の大気中PCB濃度

変化に注視する必要があると思われる。

文 献

- 1) 助産業廃棄物処理事業振興財団編：“PCB処理技術ガイドブック”，改訂版，p.5(2005)，(ぎょうせい)。
- 2) F. Wania, D. Macky: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 390A (1996).
- 3) 環境省：平成17年度版化学物質環境実態調査—化学物質と環境，(2006)。
- 4) 環境省：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(2001)。
- 5) 松村千里, 鶴川正寛, 中野 武, 江崎達哉, 大橋 眞：環境化学, **12**, 855 (2002)。
- 6) I. Ogura, J. Nakanishi: *Chemosphere*, **45**, 173 (2001)。
- 7) H. B. Zang, Y. M. Luo, M. H. Wong, Q. G. Zhao, G. L. Zang: *Geoderma*, **138**, 244 (2007)。
- 8) S. H. Hong, U. H. Yim, W. J. Shim, J. R. Oh: *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 7380 (2005)。
- 9) K. S. Kim, Y. Hirai, M. Kato, K. Urano, S. Masunaga: *Chemosphere*, **55**, 539 (2004)。
- 10) C. Backe, I. T. Cousins, P. Larsson: *Environ. Pollut.*, **128**, 59 (2004)。
- 11) K. S. Kim, S. Masunaga: *Environ. Pollut.*, **138**, 290 (2005)。
- 12) I. Ogura, S. Masunaga, J. Nakanishi: *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3279 (2004)。
- 13) 姉崎克典, 山口勝透, 棗 庄輔, 岩田理樹, 橋本俊次: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 639 (2007)。
- 14) 早狩 進, 花石竜治: 大気環境学会誌, **36**, 39 (2001), <<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/>>。
- 15) 姉崎克典, 山口勝透, 大塚英幸, 棗 庄輔, 岩田理樹: 北海道環境科学研究センター所報, **32**, 57 (2005)。
- 16) X-Y. Yang, Y. Okada, N. Tang, S. Matsunaga, K. Tamura, J-M. Lin, T. Kameda, A. Toriba, K. Hayakawa: *Atmos. Environ.*, **41**, 2710 (2007)。
- 17) S. Tamamura, T. Sato, Y. Ota, X. Wang, N. Tang, K. Hayakawa: *Atmos. Environ.*, **41**, 2580 (2007)。
- 18) 高菅卓三, 山下道子, 嶽盛公昭, 高澤嘉一, 柴田康行: 第14回環境化学討論会講演要旨集, p. 82 (2005)。
- 19) 中村朋之, 菱沼早樹子, 鈴木 滋, 岩澤理奈, 佐久間隆, 斎藤善則: 第17回環境化学討論会講演要旨集, p. 452 (2008)。
- 20) 中村朋之, 鈴木 滋, 菱沼早樹子, 岩澤理奈, 佐久間隆, 斎藤善則, 橋本俊次, 柏木宜久: 第17回環境化学討論会講演要旨集, p. 454 (2008)。
- 21) 中西準子, 小倉 勇: “詳細リスク評価書シリーズ16 コプラナー PCB”, p. 101 (2008), (丸善)。
- 22) T. Honda, M. Wada, K. Nakashima: *J. Health Sci.*, **54**, 400 (2008)。

Determination of Polychlorinated Biphenyls and Evaluation of Their Characteristics in Ambient Air in Nagasaki Prefecture, Japan

Takashi HONDA^{1,2}, Mitsuhiro WADA¹ and Kenichiro NAKASHIMA¹

¹ Course of Pharmaceutical Sciences, Graduate School of Biomedical Sciences, Nagasaki University, 1-14, Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852-8521

² Nagasaki Prefectural Institute for Environmental Research and Public Health, 2-1306-11, Ikeda, Omura, Nagasaki-shi, Nagasaki 856-0026

(Received 3 October 2008, Accepted 14 January 2009)

In this study, polychlorinated biphenyls (PCB) in ambient air samples collected in 2002 ~ 2006 in Nagasaki Prefecture, Japan were determined by using a high-resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry. Seasonal changes of the concentration and TEQ values of PCB at 8 areas (A ~ H) involving 3 isolated island (F ~ H) areas were examined. The concentration of PCB in the summer in the range of 137 ~ 416 pg/m³ was higher than that in the winter in the range of 67 ~ 126 pg/m³ ($p < 0.01$). The isolated islands showed a two or three-times higher concentration of PCB compared to the districted areas ($p < 0.01$). Furthermore, to identify the source of PCB, a principal component analysis (PCA) and a chemical mass balance (CMB) method were applied. In isolated island areas, Kanechlor KC300 was a major source throughout the year, whereas Kanechlor KC400 in summer and the products by combustion in winter were found to be major sources in districted areas.

Keywords : polychlorinated biphenyl ; ambient air ; principal component analysis ; chemical mass balance ; Nagasaki prefecture.