

宮城県内環境試料における PCB の分布と特性

Distribution and characterization of Polychlorinated Biphenyl in Environmental Samples Collected from Miyagi Prefecture

中村 朋之 鈴木 滋*¹ 菱沼早樹子
岩澤 理奈 佐久間 隆 斎藤 善則

Tomoyuki NAKAMURA, Shigeru SUZUKI, Sakiko HISHINUMA
Rina IWASAWA, Takashi SAKUMA, Yoshinori SAITO

一連の研究で確立した全 PCB 異性体分析方法を用い、過去に採取し粗抽出液を保存していた県内大気及び水質試料を対象として、測定を実施した。この結果、県内の PCB 濃度は全国のレベルと比較して同程度であった。環境大気試料では、低塩素化体の濃度が夏季と冬季で逆転し、大気試料採取方法の妥当性について再評価を行ったところ、従来の石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームを用いた方法では夏季において低塩素化体が十分に捕集できていないことが判明した。水環境試料では、3～6 塩素化体の異性体が総濃度に占める割合が高く、カネクロール 300～600 を同じ比率で調製した標準溶液の同族体組成と類似していた。個々の発生源に特有の異性体を選定しクラスター分析を行った結果、試料の類型化が可能であることを改めて確認した。発生源推定手法を実施する前の統計処理として特徴的な異性体を基にした多変量解析による試料の類型化は有効なことが示唆された。

キーワード：ポリ塩化ビフェニル；全異性体分析；環境大気試料；水環境試料

Key words : Polychlorinated biphenyl ; congener-specific analysis ; ambient air sample ; aqueous environmental sample

1 はじめに

我々は平成 14 年度からダイオキシン類のうち、PCDD/DF 類について 4 塩素化体以上の化合物を対象に全異性体分析を行ってきた。一方で PCB は Co-PCB 類と呼ばれる 14 種類の異性体のみ測定を実施してきたが、発生源解明のためには PCDD/DF 類と同様、全異性体分析の実施が必要であると考え、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC/HRMS) を用いて 209 種類の PCB 全異性体を精確に回収、定量することを目的とした分析手法を確立した¹⁾。

本報では確立した手法を用いて、県内の環境大気及び環境水試料、排ガス試料、PCB 製品 (カネクロール) を対象に分析を実施し、試料中の異性体パターンを明らかにした。得られた異性体組成からは、発生源固有の異性体情報を整理した上で、多変量解析の一つであるクラスター分析を実施し、試料の類型化を試みたので報告する。

2 試料と方法

2.1 試料

2.1.1 環境大気試料

平成 15 から 18 年にかけて、夏季及び冬季に図 1 に示した県内 5 地点 (大河原町、大崎市、塩竈市、東松島市、石巻市) で採取した。試料の採取及び抽出操作は、ダイオキシン類大気環境試料調査マニュアル²⁾に従った。捕集剤は、石英繊維ろ紙 (QFF) 及びポリウレタンフォーム (PUF) を用い、吸引流量 100mL/min で 1 週間サンプリングを行った。

2.1.2 環境大気破過試験確認試料

平成 19 年夏季及び平成 20 年冬季にセンター敷地内にて全 PCB 分析用クリーンアップスパイクをろ紙に添加し、破過試験を実施した。捕集剤は QFF 及び PUF に加え PUF の後段に活性炭フェルト (AF) を加え、吸引流量 100mL/min で 1 週間サンプリングを行った。

2.1.3 水環境試料

平成 17 年の夏季及び冬季に図 2 に示した県内 7 地点 (迫川：西前橋、出来川：小牛田橋、定川：定川大橋、鶴田川：下志田橋、砂押川：多賀城堰、増田川：毘沙門橋、伊豆沼：伊豆沼出口) において 1 試料あたり約 20L 採水した。試料の採取及び抽出は、JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法³⁾に従った。

2.2 方法

2.2.1 試料の分析方法

分析は既報に従って実施した¹⁾。すなわち、粗抽出液に¹³Cでラベル化された PCB の内標準物質 (関東化



図 1 大気試料採取地点



図 2 水質試料採取地点

* 1 現 東北緑化環境保全株式会社

学(株製)を添加し、多層シリカゲルクロマト(和光純薬工業(株製)及びアルミナカラムクロマト(ICN社製)により精製並びに分画を行った。精製後の最終溶液に内標準物質(関東化学(株製)を添加・濃縮後、HT-8 PCB(関東化学(株製)GCカラムを装着したHRGC/HRMS(MAT95XL, Thermo Fisher Scientific社製)により分解能>10,000でPCBを測定した。測定対象の異性体はGCカラム上で分離可能な全ての異性体とした。

2.2.2 統計処理

既報の文献値及びバネクロール(KC)の測定値⁴⁻⁶⁾から発生源に特有の異性体を表1のとおり抽出した。この結果を基に表2に示す異性体及び同族体によってクラスター分析を行った。なお、クラスター分析には、早狩が作成したアドインソフト⁷⁾を使用し、非類似度計算法にはユークリッド平方距離、クラスター結合手法にはウォード法を使用した。

3 結果および考察

3.1 環境大気試料

全平均及び夏季と冬季の各同族体毎の測定結果を表3に示した。比較対象として、環境省が全国を対象として実施しているPOPsモニタリング調査があり、この調査

では幾何平均値による評価を行っている。今回の分析結果による幾何平均値は、夏季211 pg/m³、冬季67 pg/m³であり、平成15年度から実施している温暖期(夏季)170~260 pg/m³、寒冷期(冬季)66~130 pg/m³の環境省の結果⁸⁻¹¹⁾と比較して、同程度の濃度であった。各同族体の分布を観察すると、冬季の1塩素化体の濃度が夏季と比較して高い結果となった。また、冬季は夏季と比較して1~4塩素化体の占める割合が高かった。PCBの大気中濃度が温度に依存することを考慮すると¹²⁾、こうした傾向が観察された原因として、試料採取における捕集剤からの破過が推察された。

個々の発生源に特徴的な異性体を選定して実施したクラスター分析は、夏季及び冬季ともに試料が保存されていた3地点(大河原町、大崎市、石巻市)について実施した(図3)。この結果、季節が分類の要因として抽出された。さらに、石巻地区の夏季の結果が別のクラスターとして分類されたため、異性体組成を観察すると、図4に示したように5塩素化体のPCBが他の地点と比較して高濃度であることが判明した。当該地点は、環境大気中のダイオキシン類濃度の測定を開始した平成13年度からCo-PCB類の濃度が他地点と比較して高く、固定発生源の存在が疑われている¹³⁾。

表1 各種発生源指標異性体

発生源	指標異性体
KC300	#5/#8, #18, #17, #32, #16, #31, #28, #20/33, #22, #44, #70
KC400	#18, #31, #52/69, #43/49, #44, #64/72, #74, #70, #66, #56/60
KC500	#101, #110, #118, #138
KC600	#139/149, #153, #182/187, #174, #180
燃焼系	#2, #3, #11, #12/13, #14, #38, #61, #77, #128/162, #169, #170, #189, #194, #206, #209
CNP	#52/69, #70, #103, #118, #139/149, #138
PCP	#35, #194, #209

表2 解析対象異性体及び同族体

同族体	解析異性体
MoCBs	#2, #3, other ΣMoCBs
DiCBs	#5/#8, #11, #12/13, #14, other ΣDiCBs
TrCBs	#16, #17, #18, #20/#33, #22, #28, #31, #32, #35, #38, other ΣTrCBs
TeCBs	#43/49, #44, #52/69, #56/60, #61, #64/72, #66, #70, #74, #77, other ΣTeCBs
PeCBs	#101, #103, #110, #118, other ΣPeCBs
HxCBs	#128/#162, #138, #139/#149, #153, #169, other ΣHxCBs
HpCBs	#170, #174, #180, #182/#187, #189, other ΣHpCBs
OcCBs	#194, other ΣOcCBs
NoCBs	#206, other ΣNoCBs
DeCB	#209

表3 大気試料分析結果

	全平均	SD	最大	最小	夏平均	SD	冬平均	SD
MoCBs	5.3	4.2	15	0.50	1.8	1.6	8.2	2.2
DiCBs	31	36	208	10	42	49	19	7.6
TrCBs	52	42	185	11	80	43	24	13
TeCBs	40	48	224	4.9	67	56	14	9.7
PeCBs	31	61	291	2.4	55	80	6.8	6.6
HxCBs	8.0	15	72	0.81	14	19	1.9	1.3
HpCBs	1.3	2.1	10	0.19	2.2	2.7	0.35	0.22
OcCBs	0.24	0.41	1.8	0.023	0.41	0.54	0.069	0.051
NoCBs	0.042	0.033	0.15	0.0036	0.057	0.039	0.025	0.017
DeCB	0.032	0.013	0.067	0.014	0.030	0.012	0.033	0.014
T-PCBs	169	175	791	34	264	206	74	39

SD: 標準偏差

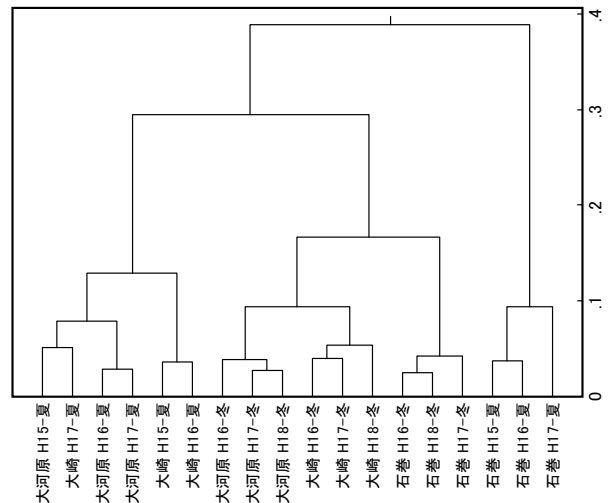


図3 大気試料のクラスター分析結果

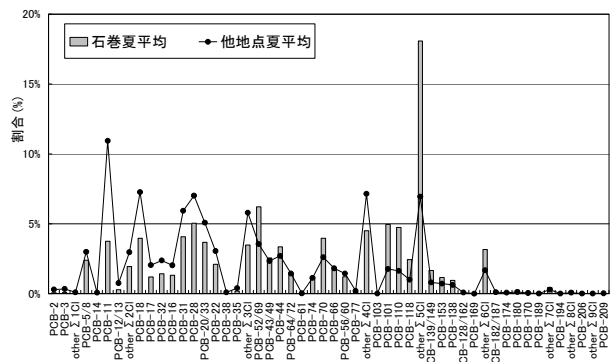


図4 石巻と他地点との組成比較

3.2 環境大気試料の破過試験

3.1で試料採取における捕集剤からの破過が推察されたため、捕集材として大気中のダイオキシン類採取に用いられるQFFとPUFに加え、AFを用いて夏季（採取時平均気温27.9℃）及び冬季（同2.0℃）において内部標準物質の添加回収実験を行った。この結果、図5に示したように低塩素化体がQFF、PUFを破過し、AFで捕集されていたことが判明し、この現象は特に夏季で顕著であった。この結果として夏季における1塩素化体の濃度が低くなったものと推察された。

3.3 水環境試料

全平均及び夏季と冬季の各同族体毎の測定結果を表4に示した。全試料の幾何平均値は、241 pg/Lであった。調査地点が大幅に変更となった平成14年度以降の環境省の水質調査では、幾何平均値は240～630 pg/Lの範囲にあり^{8-11, 14}、今回得られた結果は、過去の結果と比較して同程度であった。

水質環境試料では、今回測定した河川及び湖沼では3～6塩素化体の異性体が総濃度に占める割合が高く、KC300～600を同じ比率で調製した標準溶液の同族体組成と類似していた。この傾向は、これまでに測定された特定の発生源を有さない一般レベルの水環境試料における結果と同様の結果であり^{5, 8-11, 14, 15}、過去に使用され

たPCBによる汚染の実態を反映したものである。いえる。

ダイオキシン類濃度はSSと高い相関があることは報告されているが¹⁶、今回分析したPCB濃度はSSとの相関は $r = 0.53$ であり、ダイオキシン類の $r = 0.89$ と比較して低かった。これは、物理化学的性質の相違に由来するものと推定された。

クラスター分析の結果では、夏季に採取した毘沙門橋が特徴的な結果として分類された（図6）。異性体組成を観察した結果、燃焼系の組成と類似していたことが判明し（図7）、特定の発生源からの影響が推察されたが、冬季に測定した結果は、前述した傾向は観察されず、継続的な汚染ではないことが示唆された。同一地点における採取時期の違いによる分類は、大気環境試料に見られたような季節による明確な分類は観察されなかった。伊豆沼などの冬季における沼水の巻き上がりが観察される地域では、水環境の変化による同族体組成の変化に伴い異なるクラスターへの分類が観察された。

4 まとめ

大気及び水環境中のPCB分析の結果から、県内のPCB濃度は全国のレベルと比較して同程度であった。大気環境試料の分析結果から、ダイオキシン類の分析方法で用いられている採取方法では試料の破過が確認され、

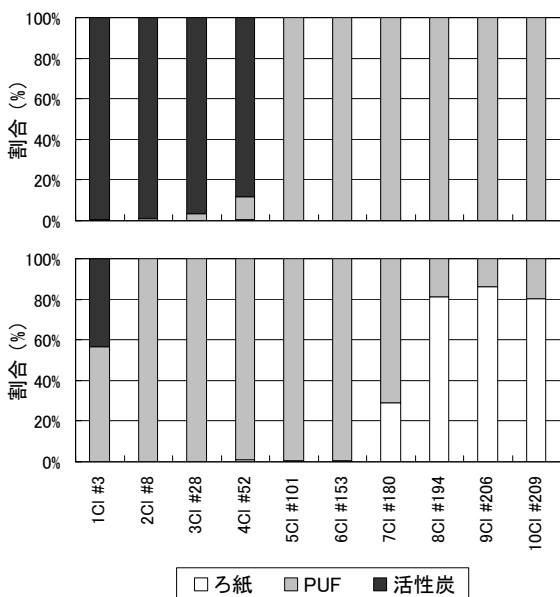


図5 各捕集剤における捕集効率

表4 水質試料分析結果

	全平均	SD	最大	最小	夏平均	SD	冬平均	SD
MoCBs	1.9	0.86	4.2	1.0	1.6	0.61	2.1	1.0
DiCBs	46	59	246	19	68	80	23	4.7
TriCBs	63	49	205	16	80	59	45	30
TeCBs	71	51	181	19	84	59	57	42
PeCBs	57	37	159	24	67	46	46	24
HxCBs	34	22	95	14	39	27	29	17
HpCBs	10	8.5	31	4.2	11	9.3	9.6	8.4
OcCBs	2.3	2.3	8.4	0.75	2.3	1.9	2.3	2.7
NoCBs	0.51	0.44	1.5	0.15	0.53	0.43	0.49	0.49
DeCB	0.47	0.40	1.6	0.15	0.52	0.47	0.42	0.33
T-PCBs	285	196	777	108	355	243	216	114

SD: 標準偏差

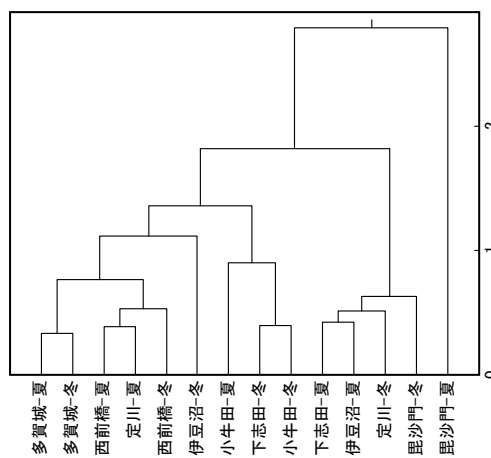


図6 水質試料のクラスター分析結果

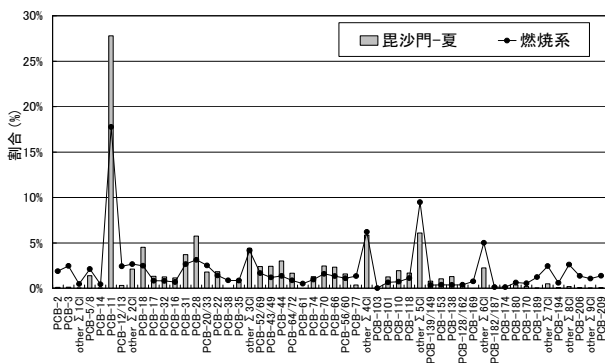


図7 毘沙門橋と燃焼系発生源との組成比較

PCBの採取方法の妥当性について今後検討しなくてはならないことが判明した。各発生源が有する特徴的な異性体を用いてクラスター分析を実施した結果、試料データの類型化が可能となり、各試料が有する異性体組成を反映した結果が導かれた。この結果から、発生源推定手法を適用する際の前処理方法として、多変量解析による試料情報の整理が有効であることが改めて再確認できた。

参考文献

- 1) 鈴木滋, 菱沼早樹子, 中村朋之, 岩澤理奈, 斎藤善則: 宮城県保健環境センター年報, 25, 142 (2007)
- 2) 環境省水・大気環境局: ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル (2001)
- 3) 日本規格協会: 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 (2005)
- 4) 橋本俊次, 伊藤裕康: ダイオキシン類による地域環境汚染の実態とその原因解明に関する研究 (H14-16), 環境省環境保全研究成果集 (2005)
- 5) Kyoung Soo Kim, Yusuke Hirai, Mika Kato, Kouhei Urano, Shigeki Masunaga: Chemosphere, 55, 539 (2004)
- 6) 姉崎克典, 山口勝透, 藁庄輔, 岩田理樹, 橋本俊次: 分析化学, 56, 639 (2007)
- 7) エクセルアドイン工房, <http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/Statistics.htm> #クラスター分析 (2006.8.25)
- 8) 環境省: 化学物質と環境 (2005)
- 9) 環境省: 化学物質と環境 (2006)
- 10) 環境省: 化学物質と環境 (2007)
- 11) 環境省: 化学物質と環境 (2008)
- 12) 佐々木啓行, 山本央, 阿部圭恵, 吉岡秀俊, 飯村文成, 橋本俊次, 柏木宣久, 佐々木裕子: 環境化学, 17, 27 (2007)
- 13) 加藤謙一, 中村朋之, 菱沼早樹子, 鈴木滋, 斎藤善則, 橋本俊次, 柏木宣久: 全国環境研会誌, 30, 215 (2005)
- 14) 環境省: 化学物質と環境 (2004)
- 15) 二宮勝幸, 倉林輝世, 柏木宣久: 横浜市環境科学研究所報, 29, 70 (2005)
- 16) 加藤謙一, 中村朋之, 清野陽子, 鈴木滋: 宮城県保健環境センター年報, 19, 190 (2001)