

## 山口県内の環境大気中における Dioxin-like PCBs 濃度と異性体組成の特徴

山口県環境保健センター 環境科学部  
上杉浩一，隅本典子，佐野武彦

Study on the Concentration of Dioxin-like PCBs and the Feature of Congener Profiles in the Environmental Atmosphere  
in Yamaguchi Prefecture

Kouichi UESUGI, Noriko SUMIMOTO, Takehiko SANO  
*Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment*

### はじめに

Dioxin-like PCBs (DL-PCBs) は、PCDDs、PCDFs と同様な毒性を示す物質であり、ダイオキシン類に含まれていることから、健康影響の面から社会的関心が高い。

今回、1999～2011年度の調査結果をもとに山口県内の環境大気中におけるDL-PCBs濃度と異性体組成の特徴についてとりまとめたので報告する。

### 調査方法

調査方法については、環境省「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(2008年3月)」に準拠して実施した。

試料採取は、石英繊維ろ紙の後段にポリウレタンフォームを2個装着したハイボリウムエアサンプラー（柴田科学株式会社）を用いた。1999～2002年度については、採取流量700L/min (HV-1000F型) で24時間吸引し、2003年度以降は、採取流量100L/min (HV-700F型) で7日間吸引し、いずれの条件でも合計約1008m<sup>3</sup>の大気を採取した。

石英繊維ろ紙はトルエンを溶媒とするソックスレー抽出を、ポリウレタンフォームはアセトンを溶媒とするソックスレー抽出をそれぞれ16時間以上実施した。抽出後、多層シリカゲルクロマトグラフィーによりクリーンアップを行い、活性炭リバースカラムにより分画した。分画した試料を窒素気流下にて濃縮し、分析用試料とした。測定には高分解能GC/MS (JMS-700D, 日本電子株式会社, 東京) を使用し、ダイオキシン類濃度の定性・定量を行った。

なお、毒性等量 (TEQ) の算出については各異性体の実測濃度に毒性等価係数 (TEF) を乗じて合計した。毒性等価係数については、1999～2007年度はWHO-TEF (1998)、2008年度以降はWHO-TEF (2006) を用いた。

### 試料採取地点

試料採取地点は図1に示すとおり、山口県内の7地点で測定を実施した。宇部市、周南市、山口市では年4回（春期・夏期・秋期・冬期）、防府市、萩市、岩国市、柳井市では年2回（夏期・冬期）採取した。



図1 試料採取地点

### 結果と考察

#### 1 ダイオキシン類濃度の経年変化

既報<sup>1)</sup>のとおり、山口県内のダイオキシン類濃度は年々減少しており、環境基準値（年平均値0.6 pg-TEQ/m<sup>3</sup>以下）を大幅に下回っている。これは、ダイオキシン類対策特別措置法に基づく発生源対策によるものと考えられる。そこで、環境大気中におけるダイオキシン類濃度の変化を組成別に追跡した。その結果を図2に示す。これより、PCDDs及びPCDFs濃度は発生源対策の効果が現れ、1999年度と比較すると大きく減少しているが、DL-PCBs濃度はあまり減少していないことがわかる。その原因を探るため、ダイオキシン類の組成パターンについて検証した。

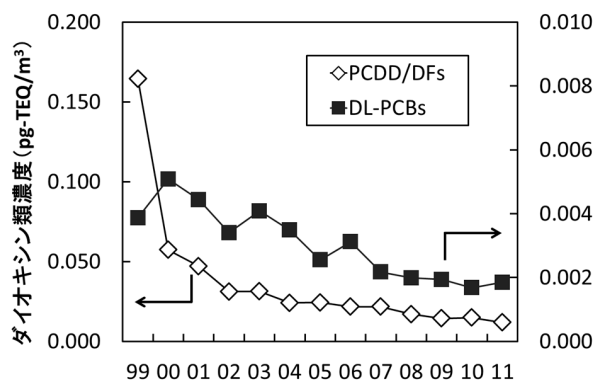


図2 組成別ダイオキシン類濃度の経年変化

## 2 ダイオキシン類の組成パターン

ダイオキシン類は、発生源ごとに特徴的な成分組成を示すため、組成比較によりその由来を推測する事が可能である。図3及び図4に示すように、環境大気中のPCDDs及びPCDFsの組成パターンは、焼却炉の排ガスに見られる焼却パターン<sup>2)</sup>に類似しており、主に焼却由来と推測できる。

また、環境大気のパターンにおいてT<sub>4</sub>CDDsの構成比率が焼却パターンより高い理由は、1,3,6,8-T<sub>4</sub>CDD及び1,3,7,9-T<sub>4</sub>CDDが高い濃度で検出されたことによるものである。なお、これらの異性体は残留農薬のクロロニトロフェン(CNP)由来と報告されている<sup>3)</sup>。

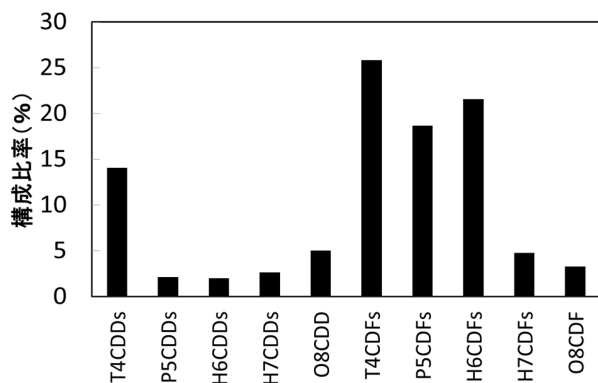


図3 山口県内における環境大気のパターン

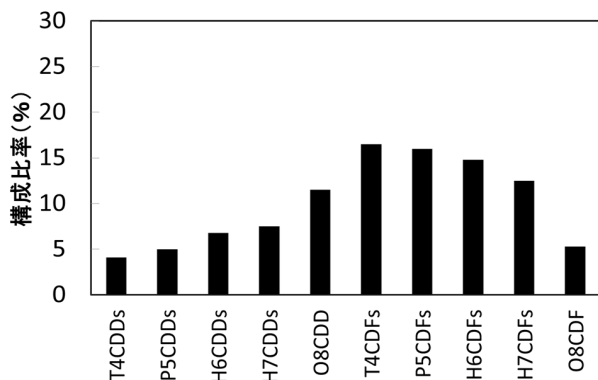


図4 焼却炉の排ガスに見られる焼却パターン

一方、環境大気中におけるDL-PCBsの異性体の構成比を調査すると、既報<sup>1)</sup>のとおり、KC-MIX (KC-300, 400, 500, 600の等量混合物)の構成比<sup>4)</sup>に類似していた。このことから、環境大気中のDL-PCBsの大部分が過去に使用されたPCB製品由来によるものと推測でき、現行の発生源対策では改善しにくいと考えられる。

## 3 ケミカルマスバランス法によるDL-PCBsの由来

各地点におけるPCB製品の寄与を調査するために、加藤らの報告<sup>5)</sup>による方法を用い、ケミカルマスバランス法(CMB法)による寄与率の推定を行った。発生源については、KC-300, 400, 500, 600と燃焼を想定した。各発生源における異性体の構成比率については、KCは高菅らのデータ<sup>4)</sup>を燃焼は橋本らのデータ<sup>2)</sup>を用いた。なお、KC-400及びKC-500については異性体比率が類似しているため、両者の平均値を使用した。その結果を図5に示す。これより、環境大気中のDL-PCBsについては、KC-400-500の寄与率が最も高く、続いてKC-300が占めていた。

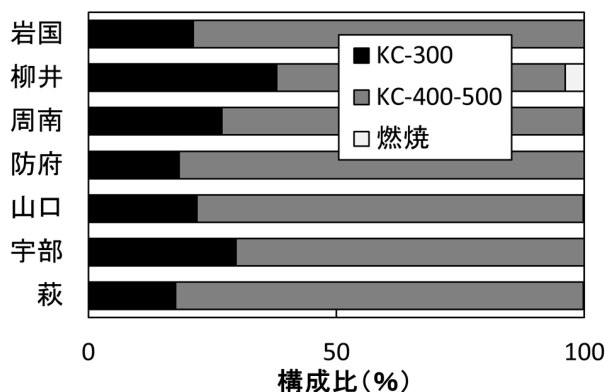


図5 ケミカルマスバランス法によるPCB製品の寄与率

## 4 DL-PCBs濃度の温度依存性

既報<sup>1)</sup>のとおり、夏期のDL-PCBs濃度は他の季節より高く、気温の上昇に伴い、濃度が増加する傾向がみられた。そこで、気温と各異性体濃度の関係を調査した。その主な結果を図6～図10に示す。なお、#169及び#189については検出下限値以下の結果が多くデータ数が少ないため、調査対象から外した。検出されたすべての異性体について温度依存性がみられた。この中でPCB製品に含まれる割合の高い#118, #105, #77などの異性体は、排ガス等からの排出割合が高いと報告されている<sup>6)</sup>#126, #81と比較するとDL-PCBs濃度に対する温度依存性が大きかった。

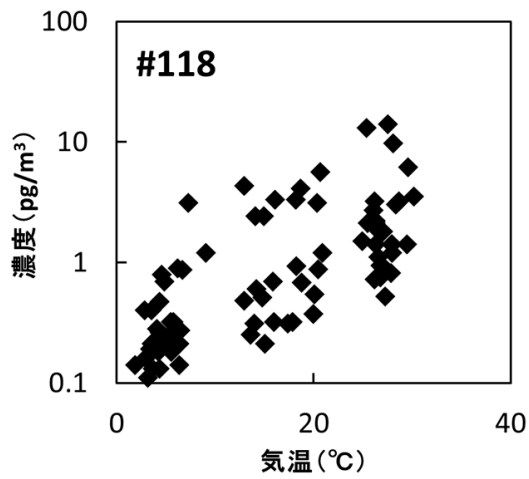


図 6 DL-PCBs濃度の温度依存性 (#118)

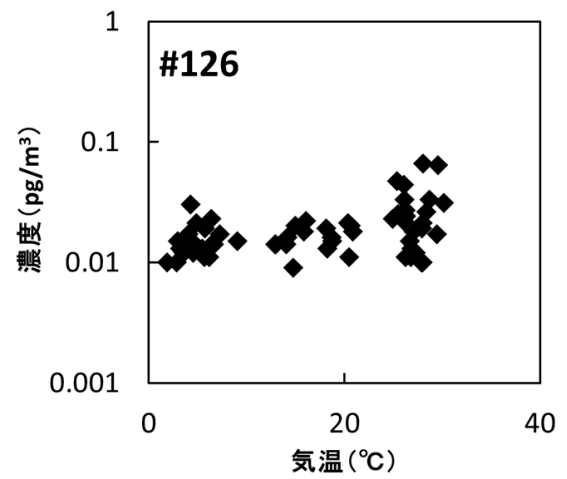


図 9 DL-PCBs濃度の温度依存性 (#126)

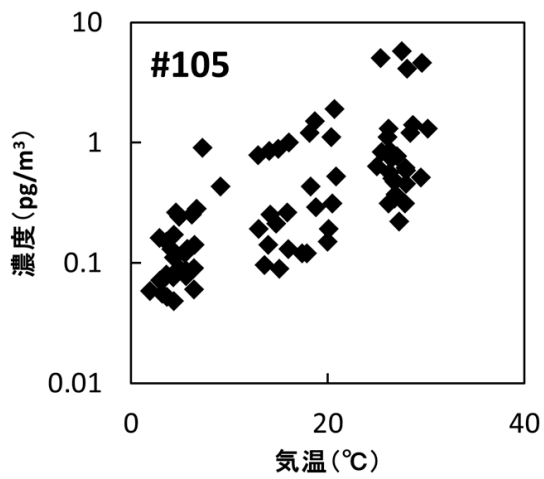


図 7 DL-PCBs濃度の温度依存性 (#105)

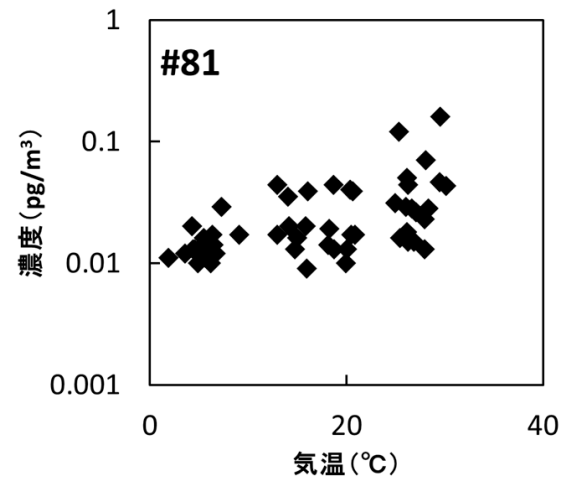


図 10 DL-PCBs濃度の温度依存性 (#81)

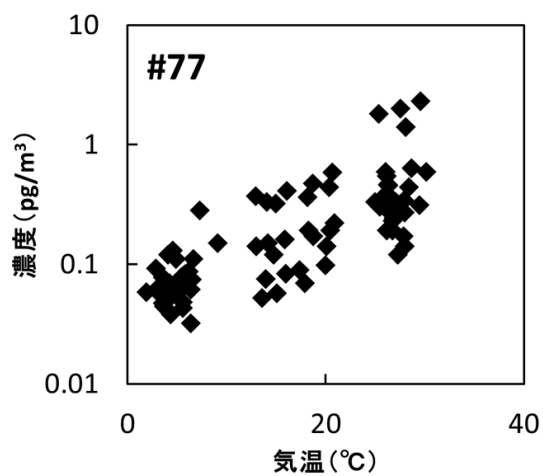


図 8 DL-PCBs濃度の温度依存性 (#77)

さらに、DL-PCBsの各異性体について、夏期のDL-PCBs濃度を冬期の濃度で除した比（以下、夏／冬濃度比と示す）と各異性体の蒸気圧<sup>7)</sup>をプロットした結果を図11に示す。これより、ほとんどの異性体について、夏／冬濃度比と蒸気圧の間に相関が認められた。なお、相関が認められた異性体については、PCB製品由来の異性体が主であった。一方、相関から外れていた#126、#81については、燃焼由来の異性体であった。

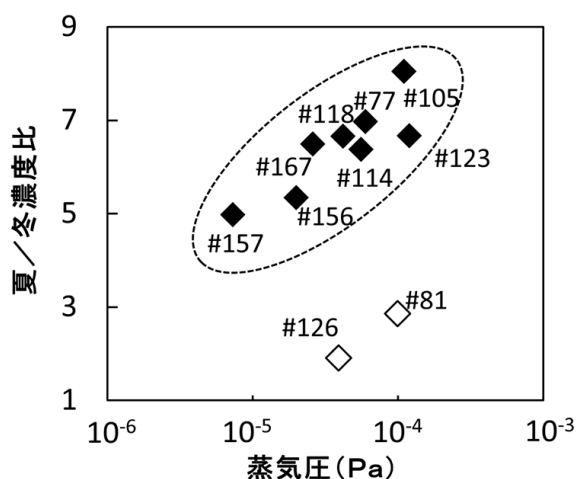


図11 夏／冬濃度比と蒸気圧の関係

## まとめ

- (1) 環境大気におけるPCDDs及びPCDFs濃度は発生源対策の効果が現れ、大きく減少しているが、DL-PCBs濃度はあまり減少していない。
- (2) 環境大気中のPCDDs及びPCDFsは主に焼却由来、DL-PCBsは主にPCB製品由来によるものと推測された。
- (3) 環境大気中のDL-PCBsについては、KC-400-500の寄与率が最も高く、続いてKC-300が占めていた。
- (4) DL-PCBsの各異性体については、濃度との間に温度依存性がみられ、PCB製品由来の異性体は燃焼由来の異性体と比較して温度依存性が大きかった。
- (5) DL-PCBsの各異性体について、ほとんどが夏／冬濃度比と蒸気圧の間に相関が認められた。相関が認められた異性体についてはPCB製品由来の異性体が主であった。

## 参考文献

- 1) 上杉浩一，隅本典子，佐野武彦：山口県内の環境大気におけるダイオキシン類濃度について，山口県環境保健センター所報 第54号，66-68(2012)
- 2) 橋本俊次，生田悟史，室井啓，宮崎徹，半野勝正，佐々木裕子：発生源推定のための清掃工場排ガス中のPCDD/Fs, PCBs全異性体測定，第13回環境化

学討論会講演要旨集，638-639(2004)

- 3) 清家伸康，大谷卓，上路雅子，高菅卓三，都築信幸：水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移，環境化学，13，117-131(2003)
- 4) 高菅卓三，井上毅，大井悦雄：各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法，環境化学，5，647-675(1995)
- 5) 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：ダイオキシン類の発生源予測に関する研究Ⅲー石巻地域の環境大気調査結果ー，宮城県保健環境センター年報 第23号，138-140(2005)
- 6) 内藤宏孝，角脇怜：大気中における粒子状PCDD/Fsの粒度分布，環境化学，12，839-846(2002)
- 7) 環境省環境管理局総務課 ダイオキシン対策室：ダイオキシン類挙動モデルハンドブック，66(2004)