

論文要旨

論文題目 大気中 PCB の挙動及び Mass Balance に関する研究

本論文には、大気中における PCB の全異性体分析を用い、汚染程度やガス - 粒子分配などの挙動及び大気を中心とした Mass Balance について行った研究の内容を記した。論文は 6 章構成であり、第 1 章で序論を、第 2 章で試料の採取と分析、データの取得から得た PCB 組成について、第 3 章で大気中 PCB の挙動を、第 4 章で大気中 PCB の発生源と発生源からの寄与を推定し、第 5 章では大気を中心とした Mass Balance について記し、最後に第 6 章で結論を述べた。

第 1 章では研究の背景と目的について述べた。PCB(Polychlorinated Biphenyls)に関する基礎的な物理化学的性質や毒性、いままでの汚染状況などについて文献調査内容を記した。PCB は人類の経済的な発達や生活の便利により、変圧器やコンデンサーなどで世界的に幅広く使われて来た化合物の一つである。日本では PCB 製品として主に Kanechlor が使われて 1972 年までの国内での生産量は 5 万 9 千トンと推定している。現在は、はポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正は処理に関する特別措置法が定められ、保管中 PCB 廃棄物の分解処理への本格的な取り組みが始まったばかりである。この法では廃棄物の処分期間を施行日(平成 13 年 7 月 15 日)から 15 年としている。また、PCB は焼却炉の排ガスや灰からも環境中に入ってくる。1970 年代から規制が始まって段々環境中の PCB 濃度は減少しているが、残留性が極めて高いため非常に長い間修復されないといえるだろう。環境中に放出された PCB は主に大気を経由していることや物質の物理化学的性質により大気と土壌や水などの媒体間の移動を繰り返しながらその汚染が広がっていくことなどが考えられるので、大気中 PCB の挙動を把握するのは重要である。また、いままで PCB はダイオキシン類として毒性が強い 12 個の異性体を対象とした研究が多かったが、その挙動を把握するためにはより多い情報が必要となり、本研究では全異性体を測定した。

第 2 章では、試料の採取と PCB の分析方法を述べ、その結果得られたデータを記した。試料は横浜国大で大気環境試料(大気とその沈着物)を 2002 年 3 月から 2003 年 2 月まで持続的測定した。また、焼却炉排ガスと Kanechlor 試料や土壌試料も測定を行った。分析は既存の枠組みに則り、試料の抽出からカラムによる妨害物の除去過程を経て、高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計(HRGC/HRMS)を用い、内部標準法による定量を行った。その結果、大気、大気総沈着物、焼却炉排ガス、土壌中の平均 PCB 濃度(総沈着物は量)が得られた。また、PCB 組成について同族体組成は媒体ごとに異なり、さらに同じ大気環境試料でも試料の採取時期によって異なる組成が見られた。しかしながら、異性体組成では媒体ごと類似した傾向が見られた。焼却炉排ガスは炉の種類、焼却条件、廃棄物、排ガス処理などいろいろな条件の影響を受けてその組成にばらつきがあったが、異性体組成には多くの試料で比較的類似したと言える。このことから同族体間の挙動の違いが示唆された。

第 3 章ではガス - 粒子分配などの大気中 PCB の挙動について述べた。各異性体のガス - 粒子分配係数と過冷却液体蒸気圧の間に、 $\log\text{-}\log$ の負の相関が見られた。また、この関係

に降雨量などの気象条件の影響が示唆された。この関係を基に蒸気圧から分配係数を予測することができる。ガス - 粒子分配の気温変化について、4 塩素化の同族体においてよい関係が見られた。また、3 塩素化同族体は年間通してほとんどガス態で存在した。しかしながら 1 と 2 塩素化同族体は実験や分析の不確実性により明確な結果が得られなかった。この結果より、任意の気温におけるガス - 粒子分配係数を予測するパラメータを得た。粒経別存在割合についてはその大半が $7.0\mu\text{m}$ 以上あるいは $1.1\mu\text{m}$ 以下の粒子で存在し、 $1.1\mu\text{m}$ 以下の存在割合が高かった。大気中 PCB の濃度と気象条件との関係について、重回帰分析を用い解析を試みたが有意な結果が得られなかった。これについては、比較的長いサンプリング期間(1 週間)によるさまざまな気象パラメータの影響と考えられた。

第 4 章では主成分分析により大気中 PCB の発生源を同定し、CMB 法により各発生源からの寄与を定量的に推定した。PCB は、その異性体に 209 個が存在して分析から得られるデータは多変量である。従ってそのデータの解析に統計的な多変量解析を用いた。発生源解析の最終的な目的は、各発生源からの寄与を定量的に推定することである。しかしながらその為には、まず発生源の種類を最初に特定しておかなければならない。実際データの主成分分析の結果から発生源の種類を特定するためには、今まで知られている発生源の特徴を把握しておかなければならない。この発生源の情報をもとに実際データの分析から得られた結果の発生源が既存の発生源か、それとも他の発生源かを判断する。これまでには焼却炉排ガス試料中の Co-PCB 以外の異性体に関する情報は極めて低かったため、その特徴を把握するのが困難であった。そこで本研究では焼却炉排ガスと Kanechlor の全ての異性体分析結果を用いクラスター分析と異性体組成の比較によりその特徴的な異性体を把握することにした。その後主成分分析と重回帰分析を用い、発生源の同定や各発生源からの寄与率を推定した。主成分分析結果、主成分 1 は気温の変動による揮発の違い、主成分 2 は燃焼由来と解釈された。また、主成分 1 と主成分 2 の空間における異性体の位置は各異性体と気温との相関関係によることが示唆された。説明変数として Kanechlor 組成を揮発として、クラスター分析結果 Kanechlor と異性体組成に近い排ガス F-B を除いた平均組成を燃焼として CMB 法により各発生源からの寄与を推定した。重回帰分析により推定濃度は実測の大気中 PCB 濃度を精度よく再現することができたといえる。また、低塩素化同族体では揮発の寄与が、高塩素化同族体では燃焼の寄与が大きいし、気温が高い時期は揮発からの寄与が大きい傾向が見られた。

第 5 章では大気中 PCB を季節ごとに挙動の変化を推定し、また、排出量、沈着量、環境中濃度の間の関係をシンプルなモデルにより推定を行った。