

## 大気中 PCBs の発生源と挙動の解析

小倉 勇<sup>\*</sup>、吉田喜久雄<sup>\*†</sup>、益永 茂樹<sup>†</sup>、中西 準子<sup>\*†</sup>

(\*産総研 化学物質リスク管理研究センター、†横浜国大院 環境情報研究院)

### 【目的】

大気中コプラナーPCBs (Co-PCBs)の主要な起源として、煙突などから大気へ直接排出される焼却由来と、使用/保管/廃棄される PCB 製品および過去の汚染などから揮発によって排出される揮発由来が考えられる<sup>1-2)</sup>。焼却由来と揮発由来の対比は、現在の焼却由来の影響とその対策の効果の評価に必要な情報である。本研究では、佐藤<sup>3)</sup>や欧米<sup>4)</sup>の報告と同様に、大気濃度変動とその影響因子、特に気温の影響に注目し、大気中 Co-PCBs の焼却由来と揮発由来の相対的な寄与について考察した。

### 【方法】

**試料および分析**：大気試料は、ハイボリュームエアサンプラーを用いて、横浜国立大学屋上で 1998/10～2000/3 の間に 1 測定につき 48 時間で採取した(月 1～2 回,  $n=22$ )。分析は既存の方法に準じた<sup>5)</sup>。4～8 塩化 PCDD/DFs 82 コンジェナー群および 4～8 塩化 PCBs 43 コンジェナー群を解析の対象とした。解析には大気中総濃度(ガス + 粒子)を用いた。

**統計解析**：主成分分析は、大気濃度の対数値の相関行列(ペアワイズ除去)を基に行い、得られた結果は基準化バリマックス回転を行った。重回帰分析は、測定時の平均気温(絶対温度)の逆数、測定時の平均風速の対数、測定日時を独立変数として、大気濃度の対数を従属変数として行った。各独立変数間の相関係数は 0.49 以下であった。統計解析の計算には Statistica (StatSoft, Inc.)を用いた。

### 【結果と考察】

**大気中濃度の相関**：PCDD/DFs、PCBs の大気中濃度の変動について、各コンジェナー間の相関を主成分分析により解析した。はじめの 2 主成分(PC-1, 2)の寄与率はそれぞれ 66%、23%であわせて全体の約 90%の変動を表すことができた。この 2 つの主成分に対する負荷量プロットを図 1 に示す。PCDD/DFs や PCB-126, 169, 189, 198 (IUPAC No.)は PC-1 と相関が高く、ひとかたまりになり、それらの濃度変動は互いに類似していることを示した。一方、大半の PCBs は PC-2 と相関が高く、すなわち PCDD/DFs とは濃度変動が異なっていた。また、PCB-81, 156, 157, 170, 172, 173, 190, 191 などは、PC-1 と PC-2 の円周上中間に位置し、2 つの主成分の影響を受けていることが示された。これら 2 つの主成分の違いは、発生源の違いや挙動の違いを反映していると考えられる。

**大気中濃度の変動因子**：大気中濃度の変動因子を明らかにするため、各コンジェナーの濃度変動と、気温、風速、経年変化との関係を重回帰分析により調べた(表1)。主成分分析で PC-2 と相関が高かった PCBs (118, 123 など)は、気温の逆数に関する標準回帰係数の絶対値が高く、すなわち気温の影響を強く受けており、また、負の値をとることから分かるように、気温の上昇に伴う濃度の上昇が見られた。逆に PC-1 と相関が高かった PCB-126, 169, 189、PCDD/DFs などは、気温の逆数に関する標準回帰係数の絶対値は低く、気温との有意な関係は見られなかった。また、すべてのコンジェナーは、風速および測定日時に関する標準回帰係数がそれぞれ負の値をとり、風速の増加に伴う濃度の減少、経年的な濃度の減少を示す結果が得られた。大気中の PCDD/DFs はその大半が焼却由来であると考えられること<sup>1, 5)</sup>、揮発に伴う大気への放出(発生源近傍のガス濃度)は気温の逆数と関係を持つと予想されることから<sup>4)</sup>、上の結果の解釈として、PC-1 は主に焼却由来、PC-2 は主に揮発由来の主成分であると推測され

### Sources and fate of atmospheric PCBs.

Isamu Ogura<sup>\*</sup>, Kikuo Yoshida<sup>\*†</sup>, Shigeki Masunaga<sup>†</sup> and Junko Nakanishi<sup>\*†</sup> : \* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569, TEL 0298-61-8907, FAX -8411 ; † Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, TEL 045-339-4352, FAX -4373.

る。このとき、各コンジェナーの図1におけるPC-1及びPC-2との位置関係により、コンジェナー間の焼却と揮発の相対的な寄与の違いについて推定できる。

**各発生源の寄与：**PC-1と相関が高い化合物を指標化合物とし、対象化合物と指標化合物の濃度比( $C / C_{ref}$ )を考える。ここでは2,3,4,7,8-penta-CDFを指標化合物とみなした(他のPCDD/DFsを使っても結果の傾向はほとんど変わらなかった)。log( $C / C_{ref}$ )と気温の逆数( $1/T$ )との関係を考える。PC-2と相関が高かったPCBsは、気温上昇( $1/T$ の減少)に伴い濃度比は上昇した(図2上)。傾きの絶対値は、log  $K_{OA}$  (オクタノール-大気分配係数) vs  $1/T$ プロットの傾き(約4,000 ~ 5,000)<sup>6)</sup>とほぼ同程度であった。また、PC-1と相関が高かったPCB-169は、濃度比の気温に伴う変化がほとんど見られなかった(図2下)。一方、PCB-126などでは、気温が低いとき( $1/T$ が高いとき)には濃度比はほぼ一定であるが、気温が高いとき( $1/T$ が低いとき)には気温の上昇( $1/T$ の減少)に伴い濃度比の上昇がみられた(図2中、破線)。このような気温上昇に伴う濃度比( $C / C_{ref}$ )の上昇が、揮発の寄与であると仮定すると、log( $C / C_{ref}$ ) vs  $1/T$ プロットの傾きの大きさなどから、焼却と揮発の相対的な寄与の違いが推定できる(表2)。大気中Co-PCBsのTEQは、10のときにはPCB-126、つづいて169の割合が高かったが(図3)、上記解析よりそれらはほぼ焼却由来であると考えられた。そして、気温上昇と共に濃度比(TEQ of Co-PCBs/ $C_{ref}$ )は上昇し(図3)、25のときには、濃度上昇分すなわち揮発由来と考えられる寄与が焼却由来とほぼ同程度であった。

**【参考文献】**

- 1) Sakai et al. (2001) Environ. Sci. Technol. 35, 3601-3607.
- 2) Masunaga (2000) Proc. of the 3rd International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals 2000, Yokohama, 80-93.
- 3) 佐藤(2001) 資源環境対策 37, 43-50.
- 4) Wania et al. (1998) Environ. Sci. Technol. 32, 1013-1021.
- 5) Ogura et al. (2001) Chemosphere 45, 173-183.
- 6) Kömp and McLachlan (1997) Environ. Toxicol. Chem. 16, 2433-37.

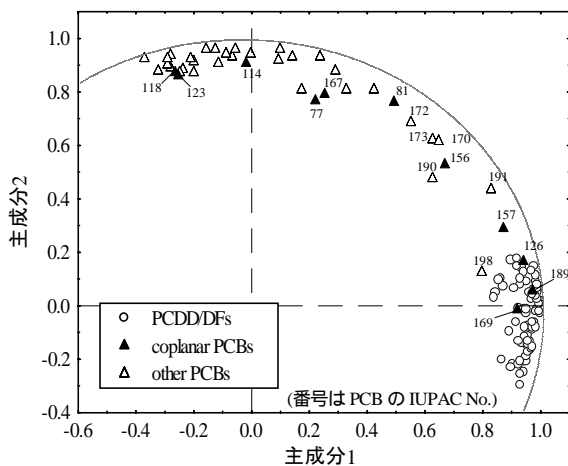


図1 各コンジェナーの大気濃度変動についての主成分1および2に対する負荷量プロット

表1 大気濃度変動と気温、風速、経年変化との関係：重回帰分析の標準回帰係数(\*: p<0.05)と重相関係数

コンジェナー	PCB118	PCB123	PCB81	PCB126	PCB189	PCB169	23478F
1/(気温)	-1.32 *	-1.28*	-0.83*	-0.14	0.17	0.04	0.20
log(風速)	-0.60*	-0.52*	-0.64*	-0.73*	-0.58*	-0.53*	-0.48*
測定日時	-0.46*	-0.45	-0.89*	-0.79*	-0.41*	-0.82*	-0.65*
重相関係数 R	0.89	0.90	0.79	0.85	0.78	0.81	0.85
サンプル数	15	18	22	22	21	20	22

表2 log( $C / C_{ref}$ ) vs  $1/T$  プロットから予想される大気中PCBsの起源

コンジェナー	log( $C / C_{ref}$ ) vs $1/T$ プロットの傾き	大気中PCBsの起源
PCB-169	傾きがほぼ0	焼却>揮発
PCB-126, 189	(冬)傾きがほぼ0、(夏)傾きややあり	(冬)焼却=揮発、(夏)焼却<揮発
PCB-77, 81, 156, 157, 167	傾きややあり(約-2,500 ~ -3,500)	焼却=揮発
PCB-105, 114, 118, 123	傾きが大きい(約-4,000 ~ -5,000)	焼却<揮発

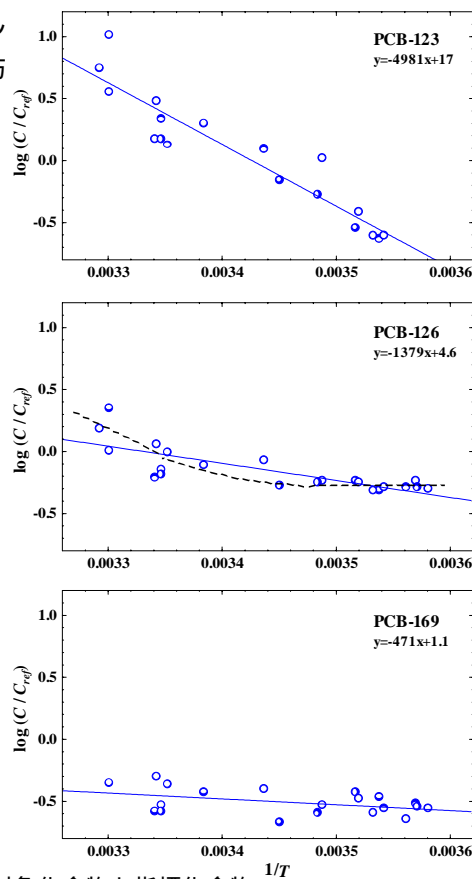


図2 対象化合物と指標化合物(2,3,4,7,8-penta-CDF)の濃度比の気温変化

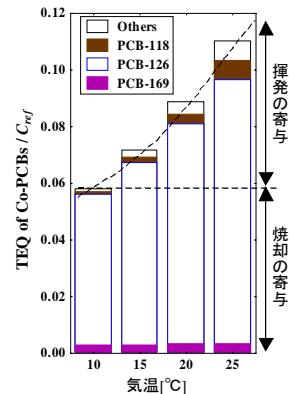


図3 Co-PCBsのTEQ値と指標化合物(2,3,4,7,8-penta-CDF)の濃度比の気温変化