

都内建物における PCB 汚染源調査について

東野 和雄 吉岡 秀俊 山本 央*
柏木 宣久** 佐々木裕子***

(*現・東京都下水道局 **統計数理研究所 ***現・国立環境研究所)

要 旨

近年、ダイオキシン類対策の推進により、ダイオキシン類全体では大気環境において改善傾向が見られる。しかしダイオキシン類の構成化合物のうち Co-PCB に関しては、あまり改善傾向が見られない。これは、大気環境中の Co-PCB の発生源の大半が過去に使用された PCB 製品によるためである。これら PCB 製品は、処理方法が確立されていなかったため、長期間の保管の結果、紛失・漏出による環境への影響が見られている。近年ようやく、PCB 処理施設の稼働が始まったが、施設で処理を行うことができる高濃度 PCB 製品(トランス、コンデンサ等)以外にも、PCB は様々な用途で使用されており、こうした処理ができなかったり、PCB を含んでいることさえ分からない PCB 製品からの環境への負荷が懸念されている。今回、汚染の可能性があると考えられた昭和 40 年代に建設された建物について、各階及び屋上で大気用固相カラム (PS-Air)を用いた簡易サンプリングによる大気測定を行うとともに、汚染源であると推測されたシーラントの調査を実施した。その結果、建物内大気から周辺大気より高い濃度で PCB が検出され、一部のシーラントが高濃度の PCB を含有していることが分かった。さらに、建物内の大気中の PCB とシーラントの PCB 組成を比較検討した結果、シーラントが建物内大気の汚染源であることが明らかとなった。

キーワード： PCB、シーラント

Study of sources of PCBs pollution in the building in Tokyo

HIGASHINO Kazuo, YOSHIOKA Hidetoshi, YAMAMOTO Teru*,
KASHIWAGI Nobuhisa**, SASAKI Yuko***,

*Tokyo Metropolitan Government Bureau of sewerage, **The Institute of Statistical Mathematics,
***National Institute for Environmental Studies

Summary

During the last decade, the strengthened countermeasures have led decreasing of the level of Dioxin in the environment. However, since Co-PCBs, which are compositions of Dioxin, have been released from the PCB products used in the past, there is no tendency to improve the level of Co-PCBs. Though the PCB waste treatment facilities have recently started to process for high density PCB products such as transformers, capacitors, no treatment methods were established for the low-concentrated PCB products. The purpose of the present study has been to clarify the cause of potential contamination of PCBs in the air in the building constructed in the 1970s. The air was briefly sampled using solid phase column (PS-Air) and analyzed using HRGC/HRMS in each floor and the rooftop of the building. Moreover the several types of the sealants in the building were also sampled and analyzed. The higher levels of PCBs in the air in the building were detected than that of the atmosphere in this area, and some sealants contained high concentration of PCBs. Furthermore, the ratios of compositions of PCBs indicate that those sealants are main pollutant sources in the air in the building.

1 はじめに

我が国における PCB 問題としては、1968 年のカネミ油症事件が最もよく知られている。本事件は、大きな社会問題となり、「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」が制定された。

これ以降、原則 PCB 製品の製造・使用が禁止されるとともに、その時点での PCB 製品所有者は、処理方法が定まるまでの間、厳密な保管を義務付けられることとなった。

その後、有効な処理方法が提示されないまま 30 年近くが過ぎた後、今度はダイオキシンが社会問題化する中で、ダイオキシン類の一種であるコプラナーPCB（以下、Co-PCB）として、PCB は、再び社会の注目を集めることとなった。

「ダイオキシン類対策特別措置法」の施行により、ダイオキシン類に関しては、最大の排出源である焼却炉に厳しい規制がなされ、大気環境では改善傾向にある。その一方で、Co-PCB に関しては、あまり改善傾向が見られない。これは、大気環境中の Co-PCB の発生源の大半が過去に使用された PCB 製品によるためである¹⁾。

平成 13 年にようやく「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理に関する特別措置法」が定められ、徐々に処理が行われるようになった。しかし、長期間に渡り、製品の所有者が保管せざるを得なかったため、紛失や漏出等による環境汚染が想定される。また、現在稼働している処理施設は高濃度 PCB 製品であるトランスやコンデンサ等を対象としており、低濃度 PCB 製品については、未だ対策が定まっていない。また、含有製品自体が明確でないこともあり、環境に対する負荷が懸念されている。

過去に、ダイオキシン類の環境大気調査を行った際に、Co-PCB の濃度が周辺地域に比較し、高い値を示す地点が存在することが確認されていた。今回、その測定地点である建物について、管理者の協力を得ることができたため、建物内外における環境大気調査や建物に使用されているシーラントの分析等による汚染源調査を実施

した。

2 試験方法

調査対象建物について室内外の環境大気及び発生源と想定されたシーラントについて測定を実施した。高分解能 GCMS を用いて PCB 全異性体について分析を行い、Total PCB 及び 1～10 塩素の各同族体濃度を測定した。

(1) サンプルング

① 大気用固相を用いた室内外環境大気調査

調査した建物は、現在も使用中のため、サンプルング装置を設置できる場所には制限があったが、期間内で可能な限り広い範囲で行えるようにサンプルング地点を設定した。また、ポンプの稼働音などを考え、基本的な環境大気サンプルングは低流量ポンプが使用可能であり、過去にダイオキシン類等のサンプルングで使用実績のあるカートリッジタイプの固相(PS-Air)を選択した。通常、ダイオキシン類の大気試料のサンプルングで使用されるミドルボリウムエアーサンプラー（以下、MV）に比較し、吸引できる量は少ないが、高い相関性を持つことが確認されている²⁾。

測定期間 1 日～3 日

検体数 計 20 検体(内 比較として環境科学研究所の 1 検体を含む)

採取機器（ポンプ） GASTEC GSP-250FT 及び GSP-2LFT

吸着剤 waters 社 PS-Air(250mg)

吸引速度 約 250mL/min

吸引量 約 350L(1 日)～1,000L(3 日)

測定地点 19 地点（表 1 参照）

② MV を用いた室外環境大気調査

ダイオキシン類の環境大気調査を継続して行っている屋上では、①の手法に加え、環境大気におけるダイオキシン類測定マニュアルに準じた装置・流量でのサンプルングを実施した。ただし、低塩素体の PCB についてもサンプルングを行えるように、吸着剤として PUF の下に活性炭フィルターを追加した。

測定期間 1 週間

検体数 1 検体

採取機器 (ポンプ) SHIBATA HV-700F

吸着剤 石英繊維ろ紙、ウレタンフォーム(PUF)、活性炭フィルター (KF

ペーパーP175A (東洋紡))

吸引速度 100L/min

吸引量 約 1,000m³

測定地点 屋上中央 (表 1 参照)

表 1 大気用固相及び MV を用いた環境大気調査地点

8/19~8/26	屋上中央(MV)		4階 事務室横
8/19 ~ 8/20	6階 会議室廊下	8/21 ~ 8/22	3階 事務室横
	5階 ロビー隅		3階 階段横②
8/20 ~ 8/21	6階 廊下		3階 対応室横
	6階 階段横①	8/22~8/23	屋上中央※
	5階 事務室横	8/22 ~ 8/25	屋上給水塔横
	5階 階段横①		屋上シーリング側
	4階 階段横①	8/25 ~ 8/26	地下一階第一保管庫前
8/21 ~ 8/22	4階 廊下		地下一階第二保管庫前
	4階 階段横②		地下一階第二保管庫外

※MV測定地点に同じ

③シーラント中の PCB 調査

本建物には、過去に使用されていた高濃度 PCB 製品が規定に従った方式で保管されているが、量も少なく、保管場所が地下であることから、屋上の濃度に大きな影響を与えるとは考

えにくかった。そこで他の建物で PCB 汚染の原因となっていた事例が報告されているシーラント^{3),4)}について建物内及び屋上で調査を行った。
検体数 6 検体 (表 2 参照)

表 2 シーラント試料調査地点

	シーラント①	シーラント②	シーラント③	シーラント④	シーラント⑤	シーラント⑥
調査地点	屋上	屋上	屋上	5F 外側	5F 外側	5F 外側
色	クリーム色	灰色	白色(半透明)	灰色	灰色	灰色

(2)測定

①大気用固相

サンプリング後、固相に 10ml のジクロロメタンを自然流下させて抽出し、1 塩素化 PCB か

ら 10 塩素化 PCB についてそれぞれ 1 種類ずつ含むクリーンアップスパイク (Wellington 社 TPCB-CL-A25)を添加した。窒素パージによる濃

縮後、2 塩素化 PCB から 8 塩素化 PCB まで 1 種類ずつ含むシリンジスパイク (Wellington 社 TPCB-SY-A25) を添加したものを試料とした。

②MV を用いた室外環境大気試料

サンプリング後、クリーンアップスパイクを添加し、石英繊維ろ紙はトルエンを、PUF はアセトン抽出溶媒としたソックスレー抽出を実施した。また、活性炭フィルターについては、クリーンアップスパイク添加後、高速溶媒抽出を実施した。以下に、高速溶媒抽出の条件を示す。

CELL : 11mL、

VIAL : 60mL、

SOLVENT : toluene、PRESSURE : 1500psi、

TEMPERATURE : 200℃、HEAT : 9min、

STATIC : 5min、FLASH : 150vol、

PURGE : 60sec、CYCLE : 3

抽出後は、多層カラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ処理を行った。その後、エバポレート、窒素パージを行い、シリンジスパイクを添加したものを試料とした。なお、ろ紙と PUF は抽出後、合わせて処理を行ったが、活性炭ろ紙は、別試料として処理し、測定した結果をろ紙と PUF の結果に足し合わせた。

③シーラント

3～11mg の試料を採取後、2～3ml の濃硝酸を加え、反応状況を確認しながら、手で振とうして分解処理を行った。一日放置後、ヘキサン 5ml

で 3 回液々抽出を行い、脱水・エバポレート後、50ml にメスアップした。シーラント試料については、極めて高濃度である可能性があるため、メスアップ後、1ml 分取した時点でクリーンアップスパイクを添加した。多層カラムクロマトグラフィーによるクリーンアップ処理後、エバポレート、窒素パージを行い、シリンジスパイクを添加したものを試料とした。

④機器分析

いずれの試料も調製後、高分解能 GCMS を用いた全異性体分析を行った。表 3 に高分解能 GCMS の測定条件を示す。

3 試験結果

(1)大気用固相及び MV による室内外環境大気調査結果

表 4 及び図 1 に、当該建物及び比較のために同時期に環境科学研究所で測定した Total PCB 及びそれぞれの同族体濃度の結果を示す。

なお、環境科学研究所の室外大気については MV ではなく、吸引量を約 23L/min 程度に調節し、一か月連続吸引を行うローボリウムエアーサンプラー（以下、LV）を用いたサンプリングを実施している⁵⁾。

LV は MV に比較し、長期的なサンプリングを行えるため、より実態に即したサンプリングが行えるという特徴がある。

調査建物屋上で MV によりサンプリングした

表 3 高分解能 GCMS 測定条件

GC 部	装置		Agilent HP-6890	
	カラム		HT8-PCB 60 m × 0.25 mm	
	昇温条件		120℃-20℃/min-180℃-2℃/min-260℃-5℃/min-300℃(4min)	
MS 部	装置		JEOL JMS-700	
	測定モード		EI+	
	イオン化電流		500μA	
	イオン化電圧		38eV	
	グルーピング	測定同族体	1～2 塩素体及び 5～7 塩素体	3,4 塩素体及び 8～10 塩素体
		測定時間	0～15 分(1,2 塩素体) 15～60 分(5～7 塩素体)	0～36 分(3,4 塩素体) 36～60 分(8～10 塩素体)

表 4 大気用固相及び MV 試料の PCB 及び PCB 同族体測定結果

単位は pg/m³

	6階会議 室廊下	5階ロビー 隅	6階廊下	6階階段 横①	5階事務 室横	5階階段 横①	4階階段 横①	4階廊下	4階階段 横②	4階事務 室横	3階事務 室横
M1CBs	16	45	30	30	60	64	41	42	26	40	37
D2CBs	2,000	1,800	1,100	1,400	1,800	2,200	1,200	1,200	1,200	1,500	1,400
T3CBs	5,000	6,300	6,200	6,300	8,600	11,000	6,100	5,900	6,200	6,100	6,200
T4CBs	21,000	28,000	28,000	25,000	37,000	49,000	29,000	26,000	27,000	28,000	27,000
P5CBs	72,000	110,000	64,000	59,000	84,000	110,000	63,000	58,000	60,000	62,000	54,000
H6CBs	18,000	26,000	18,000	15,000	19,000	23,000	15,000	14,000	14,000	14,000	13,000
H7CBs	950	1,300	980	780	850	1,000	760	720	690	680	730
O8CBs	4.2	N.D.	N.D.	N.D.	5.8	N.D.	N.D.	N.D.	3.9	N.D.	N.D.
N9CBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
D10CB	N.D.	N.D.	3.2	2.6	N.D.	N.D.	2.7	N.D.	N.D.	3.3	2.6
total	120,000	170,000	120,000	110,000	150,000	200,000	120,000	110,000	110,000	110,000	100,000

	3階事務 室横	3階階段 横②	3階対応 室横	屋上中央	屋上給水 塔横	屋上中 シーリング 側	地下1階第 一保管庫前	地下1階第 二保管庫前	地下1階第 二保管庫外	屋上中央 MV	環科研 分析室	環科研 LV
M1CBs	37	34	44	19	17	20	290	100	17	19	N.D.	10.0
D2CBs	1,400	1,400	1,800	N.D.	N.D.	410	29,000	940	81	109	N.D.	130
T3CBs	6,200	6,500	9,200	50	100	2,000	120,000	1,700	360	182	200	190
T4CBs	27,000	27,000	33,000	300	310	11,000	52,000	2,700	930	741	110	160
P5CBs	54,000	52,000	63,000	910	750	27,000	16,000	3,500	1,600	2,100	66	60
H6CBs	13,000	12,000	14,000	340	270	7,400	3,100	850	420	760	23	20
H7CBs	730	540	560	13	19	500	180	48	21	56	N.D.	4.0
O8CBs	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	N.D.	20.0	N.D.	N.D.	N.D.	3.2	N.D.	0.49
N9CBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	N.D.	0.098
D10CB	2.6	N.D.	2.9	1.9	0.6	0.4	1.4	1.5	0.8	N.D.	0.7	0.060
total	100,000	99,000	120,000	1,600	1,500	48,000	220,000	9,800	3,400	4,010	400	570

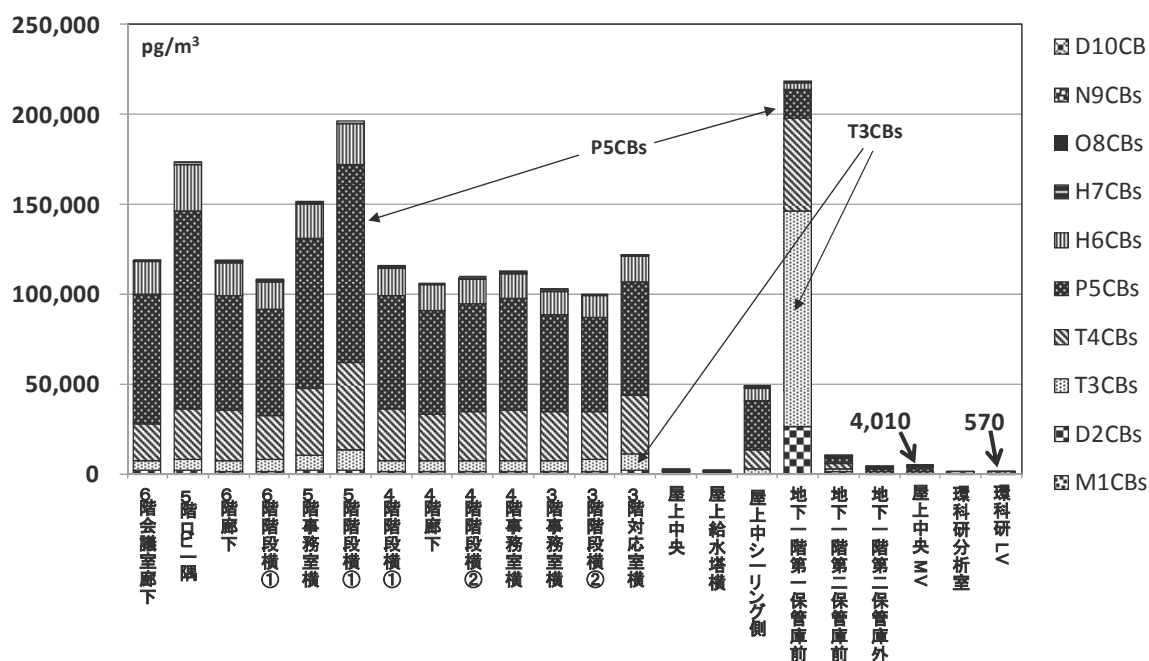


図 1 大気用固相及び MV 試料の PCB 及び PCB 同族体測定結果

試料は Total PCB 濃度で 4,010 pg/m³ であり、ほぼ同時期に測定した環境科学研究所屋外の LV 測定値の 570pg/m³ に比較して明らかに高かった。最も高い濃度を示したのは、地下 1 階の第一保管庫前であったが、この地点は測定場所の直近に過去の高濃度 PCB 製品を使用している器具が保管されているため、保管庫内から揮発

した PCB による影響を受けたと考えられる。なお、本地点は同族体組成が 3 階から 5 階の屋内や屋上とは明らかに異なっていることから、他の階に見られる Total PCB は、別の要因によるものであり、第一保管庫から揮発する PCB が建物全体に与える影響は極めて小さいと推測される。

他の地点の結果を比較すると、室内外とも同族体組成において、類似の結果を示した。しかし、濃度は明らかに室内の方が高く、屋上や地下一階第二保管庫外のような外気の影響を強く受ける地点では大幅に濃度が低下していることから、建物外の周辺に汚染源があるのではなく、建物内に PCB の発生源があると考えられた。

一方、外気の影響を受けにくい室内の各地点ではあまり大きな差は見られなかった。これは建物内が、人の移動が激しい上に、業務中は空調や外気を取り入れるファンも稼働しており、内部の空気がかなり均一化されていることも影響していると考えられる。それでも、階別で比較した場合、表 4 及び図 1 に示すように、5 階は各地点の濃度が他の地点に比較し、高い傾向が見られ、5 階には発生源が存在していると推測された。

(2)シーラント測定結果

シーラントについては、濃硝酸との反応を確認すると共に、含有する PCB の測定を行った。昭和 30 年代から 40 年代にかけて建設された建物に PCB を含むシーラントを使用していた事例があることが確認されているが、これらのシ

ーラントはポリサルファイド系に分類され、特徴としてゴム弾力性を持ち、濃硝酸と反応することが知られている。

当初、屋上付近にある 3 種類のシーラントを試料とし、測定を行ったが、いずれのシーラントも濃硝酸とあまり反応を示さず、PCB も検出されなかった。

その後、環境大気調査の結果から、発生源があると推測された 5 階で使用されていたシーラントを 3 か所サンプリングし、追加測定を行った。結果、2 試料が濃硝酸と非常に激しい反応を示し、全ての試料で 0.15～3.3% の PCB の含有が確認された

各シーラントの測定結果及び濃硝酸との反応を表 5 に示す。また、代表としてシーラント②、④、⑥と濃硝酸の反応状況を図 2 に示す。明らかにシーラント④の反応は他のシーラントと異なり、褐色の煙を発しながら激しい発泡反応を示した。しかし、PCB を含まないシーラント②と本試料内では PCB を最も多く含有していたシーラント⑥はともに発泡反応を示したものの、④で見られた褐色の煙や激しい反応は確認されず、濃硝酸との反応からシーラント中の PCB の

表 5 シーラントと濃硝酸の反応及び PCB 含有量測定結果

	シーラント①	シーラント②	シーラント③	シーラント④	シーラント⑤	シーラント⑥
サンプリング 地点	屋上	屋上	屋上	5F 外側	5F 外側	5F 外側
色	クリーム色	灰色	白色(半透明)	灰色	灰色	灰色
濃硝酸 との反応	わずかに発泡 反応が見られた	発泡反応が見 られた	ほとんど反応し なかった	褐色の煙を発し、 激しく反応した	褐色の煙を発し、 激しく反応した	発泡反応が見 られた
含有量	<0.001%	<0.001%	<0.001%	0.46%	0.15%	3.3%



シーラント②

シーラント④

シーラント⑥

図 2 シーラントと濃硝酸の反応

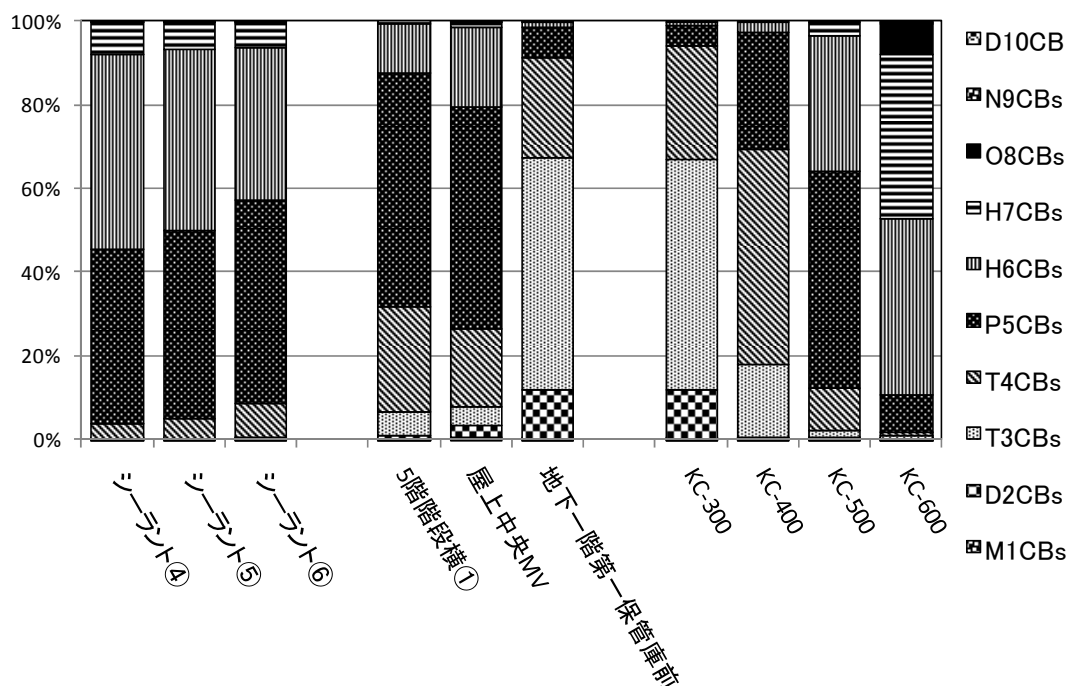


図3 シーラント、環境大気、PCB製品におけるPCB同族体組成

存在の有無を判定したり、濃度推定するのは困難であった。

PCBを含むシーラント④～⑥の同族体組成及び室内環境大気である5階階段横①と地下一階第一保管庫前、室外環境大気である屋上中央MV及び国内で主に使用されていたPCB製品であるカネクロール300～600(以下、KC300～600)の同族体組成を図3に示す。

同族体組成の比較から、本建物で使用されているシーラントに含まれるPCBはKC-500であり、室内外の環境大気で検出されるPCBはこれらのシーラントの影響を強く受けていると推測された。環境大気はシーラントに比較し、やや低塩素化しているが、これは低塩素体PCBの方が高塩素体に比較し、揮発性が高いためと考えられる。

地下一階第一保管庫前については、先に述べたように、環境大気に見られるPCBと組成が明らかに異なり、保管庫内の高濃度PCB製品からの揮発と推定された。また、この製品に使用されているPCBは同族体組成からKC-300が主体と考えられる。

4 まとめ

今回、屋上で環境モニタリングを行った際に、Co-PCBの濃度が高かった建物の室内外において調査を実施した。結果、以下の点を確認した。

- ・調査した建物の室内外においてPCBは一般環境よりも高い値を示した。特に室内は、室外に比較し、非常に高く、保管庫に由来する $220,000\text{pg/m}^3$ の地点やシーラントに由来する $200,000\text{pg/m}^3$ の地点が確認された。
- ・本汚染は、PCBを含有するシーラントによるものであり、調査で確認されたシーラントに含有されていたPCBは0.15～3.3%であった。
- ・PCBを含むシーラントの中には、濃硝酸と激しい反応を示さない例もあり、濃硝酸との反応だけでは、PCBの含有の有無や濃度の推定は困難であった。
- ・カートリッジタイプの固相を使用した簡易サンプリングは汚染源の絞り込みに効果的であり、PCBの全異性体分析、特に同族体組成の確認は発生源解析に非常に有効であった。

今回の汚染原因であるシーラントを代表とする低濃度PCB製品については、所有者自身が使用していることを把握していない場合も多い。

また、現在のところ、PCB 処理施設の対象物質となっていない場合がほとんどであり、適切な保管・処理が行われないまま、建て替えなどに伴う環境への負荷が懸念される。今後、こうした低塩素化 PCB についても適切な処理対策が進められるようガイドラインの策定等が期待される。

5 参考文献

- 1) 佐々木啓行ら：環境化学,17,No1,pp27-35
(2007)
- 2) 野島幸生ら：第 12 回環境科学討論会講演
要旨集, pp 198-199(2003)
- 3) 藤原英隆ら：環境化学, 13,No1, pp 69-76
(2003)
- 4) 日本シーリング剤工業会：PCB 含有ポリサ
ルファイド系シーリング材の取扱いにつ
いて(2006)
- 5) 吉岡秀俊ら：大気環境学会誌,39,No1,PP1-10
(2004)