

PCB の揮発に伴う組成変化について

今井 美江 山崎 正夫 東野 和雄* 柏木 宣久** 高橋 明宏

(*東京都多摩環境事務所 **統計数理研究所)

要 旨

著者らはこれまでに、都内のある建物において PCB 室内汚染が発生していることを確認し、その原因が建物内部に使用されているシーラントであることを、建物内 PCB 濃度分布等から明らかにしてきた。しかし、汚染源推定において重要な根拠となる PCB 同族体組成の照合では、室内汚染大気とシーラントとで完全には一致しておらず、シーラントから PCB が揮発する際に同族体・異性体組成に変化が起きている可能性が推測された。そこで今回は、PCB が製品等から揮発する際の組成変化について室内実験で検証すると共に、PCB 高濃度大気汚染が発覚した際に、汚染大気の PCB 組成から汚染源の組成を予測する方法について検討した。その結果、製品等から PCB が大気中に揮発する際には同族体組成に変化が生じ、揮発後は低塩素側の同族体存在割合が高くなることが確認された。また、揮発後の組成は PCB を含む製品や媒体の種類や揮発温度によって大きな差はなく、PCB 揮発組成を用いた CMB 解析により、汚染大気の組成から汚染源組成を推定することが可能であることを明らかにした。

キーワード：PCB、シーラント、揮発、組成変化

Change in homologue profiles of PCBs via volatilization

IMAI Yoshie, YAMAZAKI Masao, HIGASHINO Kazuo*, KASHIWAGI Nobuhisa**, TAKAHASHI Akihiro

(* Tama Environment Office ** The Institute of Statistical Mathematics)

Summary

Our previous research has presented that the distribution of PCBs in an indoor air and demonstrated that high PCBs concentrations caused by sealants used for construction of a building. Homologue profile of PCBs in the indoor air, which could reflect that of a source, however, did not correspond to that of the expected source completely. This suggested that the homologue profile could change via volatilization process. In this study, the change in the homologue profile via volatilization was demonstrated, and a procedure to assess the homologue profile of a source was tested. Our result demonstrated that the ratio of lower chlorinated homologues in vapor from a PCBs product was more than that in the PCBs products themselves, and the homologues profiles of the vapor depended on neither type of products nor temperature. A homologues profile was calculated using the CMB method. The calculated homologue profile of a source corresponded to the measured profile. Therefore, the homologue profile of a source PCBs product can be assessed by the composition of the polluted air using the CMB method.

Key Words : PCBs, sealants, volatilization, homologue profiles

1 はじめに

1973年の「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(以下、化審法)の制定以降、処理体制整備の遅れにより、長期間に渡り保管されてきた高圧トランス、コンデンサ等のPCB製品は、2001年の「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」(PCB特別措置法)の制定により、ようやく国内5箇所の処理施設等において、処理されるようになった。また、化審法制定後に製造された、PCBを含まないとされるコンデンサ、変圧器等においても、近年、その絶縁油中に低濃度のPCBが含まれる製品が存在することが明らかになり¹⁾、それら微量PCB汚染製品についても、2010年に処理ガイドラインが定められ、処理体制が整備されつつある。

一方、PCBは電気機器の絶縁油としてだけでなく、合成樹脂や合成ゴム、塗料等の可塑剤や難燃剤としても使用されてきたが²⁾、それらの製品については使用実態が解明されていない。過去に建設された建物では、それらのPCB製品がシーラントやケーブル絶縁材等として使用され、PCB製品と認識されないまま、現在も使用され続けているケースがある。著者らは、1960年代に建設された建物において、室内大気中のPCB濃度が屋外大気の50倍以上となっていた事例を調査し、その汚染原因が建物内部で使用されているPCBを含有するシーラントであることを突き止めた³⁾。このような未把握のPCB製品を原因とする室内大気PCB汚染は、同時期に建てられた他の建物

においても発生している可能性があると考えられる⁴⁾。

大気や土壌等でPCB汚染が発覚した場合、汚染原因を推定する方法として、汚染発覚場所周辺のPCB濃度分布の把握と共に、汚染原因と推定されるPCB製品等との異性体・同族体組成の照合が重要な手段の一つとなる。しかし、先に述べた、シーラントを原因とする建物内空気PCB汚染では、汚染大気とシーラントとでPCBの同族体組成は完全には一致せず、汚染大気の方が低塩素側の同族体比率が高くなっている傾向が認められた³⁾。この組成のずれは、PCBが製品から大気中に揮発する際に組成変化が起きているためではないかと推測された。

そこで、大気におけるPCB汚染の原因の推定をより正確なものとするため、PCBが製品等から揮発する際の組成変化を室内実験により検証すると共に、PCB大気汚染が発覚した際に、汚染大気中のPCB組成から汚染源のPCB組成を予測する方法について検討を行った。その結果、若干の知見が得られたので報告する。

2 調査方法

(1) 実験装置

実験に用いた装置の概略を図1に示す。PCB試料を揮発容器に入れ、恒温槽内で10~40℃に加熱してPCB成分を揮発させた。揮発容器内の空気は定流量ポンプで0.5L/分で吸引し、揮発したPCBを大気試料用固相

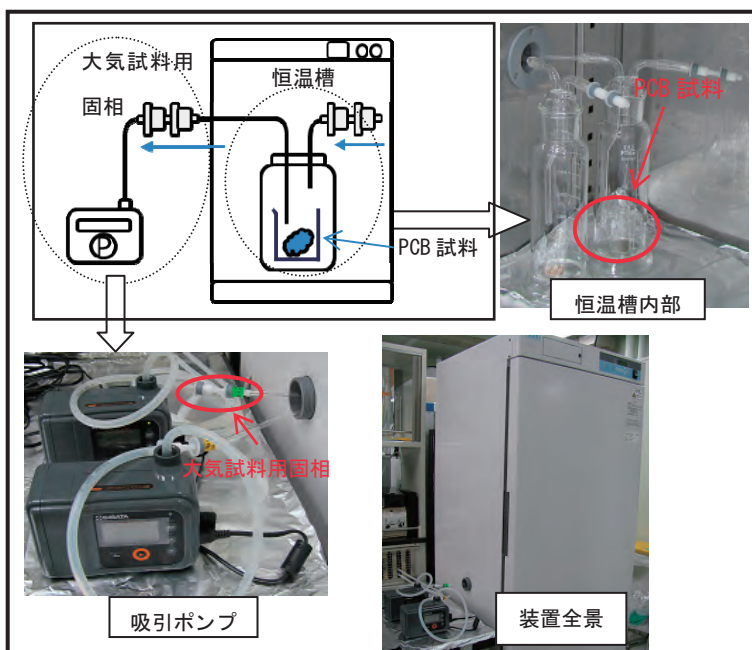


図1 実験装置

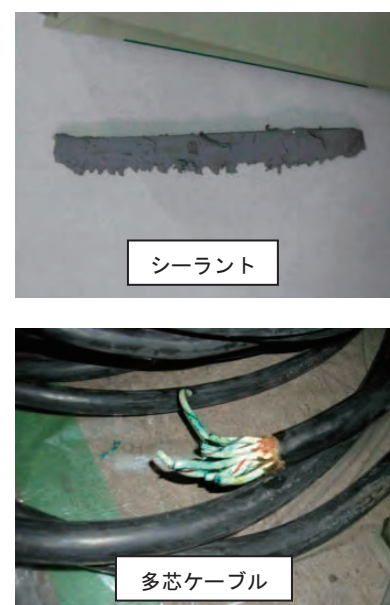


図2 実験に使用したPCB製品

(Sep-Pak PS-Air、Waters製)に吸着・捕集した。吸引時間は試料のPCB濃度により24～45時間とした。

(2) 調査対象試料

実験には、既報において室内大気汚染の汚染原因と特定したシーラント³⁾と、当研究所でPCBを含有することを確認した多芯ケーブルの2種類のPCB製品を用いた(図2)。

また、KC300からKC600までのPCB原体を種々の媒体に添加し、媒体の相違による揮発組成の比較実験も行った。PCB添加試料は、KC300、KC400、KC500及びKC600のヘキサン溶液(300 μg/mL) 0.5mLを黒ボク土壌2g、ウエス1.5g、ポリウレタンフォーム(以下、PUF) 0.4gにそれぞれ添加した後、室温下で約3日間静置してヘキサンを揮発除去して調製した。また、各PCB溶液0.5mLを揮発容器に分取してヘキサンを揮発除去し、PCB原体そのもの(無媒体試料)についても対象試料とした。

(3) 分析方法

ア PCBの抽出

揮発成分を捕集した大気試料用固相にジクロロメタン10mLを自然流下させ、PCB成分を溶出した。溶出液にクリーンアップスパイク(TPCB-CL-A25、Wellington社製)を添加して、窒素気流下で濃縮した後、シリンジスパイク(TPCB-SY-A25、Wellington社製)を添加し、測定検液とした。

また、シーラント及び多芯ケーブルのPCB含有量の分析について以下の手順で行った。それぞれの製品を1mmメッシュ以下まで粉砕した後、トルエンを用いて16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液にクリーンアップスパイクを添加し、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製処理を行った後、精製液を濃縮し、シリンジスパイクを添加して測定用検液とした。なお、精製処理においては、10%硝酸銀シリカゲルを用いた場合、1塩素体の回収率が低下することが確認されたため、今回の精製処理には硝酸銀シリカゲルを充填しない多層シリカゲルカラムを使用した。

イ 測定

測定は、高分解能GC/MSを用いてPCBの全異性体を分析した。測定条件を表1に示す。

3 結果

(1) PCB製品からのPCB揮発量と組成

図3に、シーラント及び多芯ケーブルから揮発したPCB濃度(pg/g/h)と、製品及び揮発成分の同族体組成(以下、揮発組成)を示す。PCB製品からの単位重量、単位時間あたりの揮発量は、製品中のPCB濃度の1/50万～1/10万で、20℃よりも40℃でより多くのPCBが揮発した。

大気環境へ揮発したPCBの組成は、どちらのPCB製品においても、製品中の組成よりも低塩素側の同族体存在割合が高くなる傾向が認められた。多芯ケーブルでは、製品組成では3塩素体及び4塩素体がそれぞれ4割を占めていたのに対し、揮発後の組成は4塩素体が3割以下に減少し、3塩素体が6割に増えていた。シーラントでも、揮発後に4塩素体及び5塩素体の割合が増加し、6塩

表1 高分解能GC/MSの測定条件

GC : Agilent HP-7890A	
カラム	HT8-PCB 60m×0.25mm
昇温条件	120℃ - 20℃/分 - 180℃ - 2℃/分 - 260℃ - 5℃/分 - 300℃(4分)
MS : JEOL JMS-800D	
測定モード	EI+
イオン化電流	500 μA
イオン化電圧	38eV
グルーピング	・ 1,2塩素体(0~15分)、5~7塩素(15~60分) ・ 3,4塩素体(0~15分)、8~10塩素(15~60分)

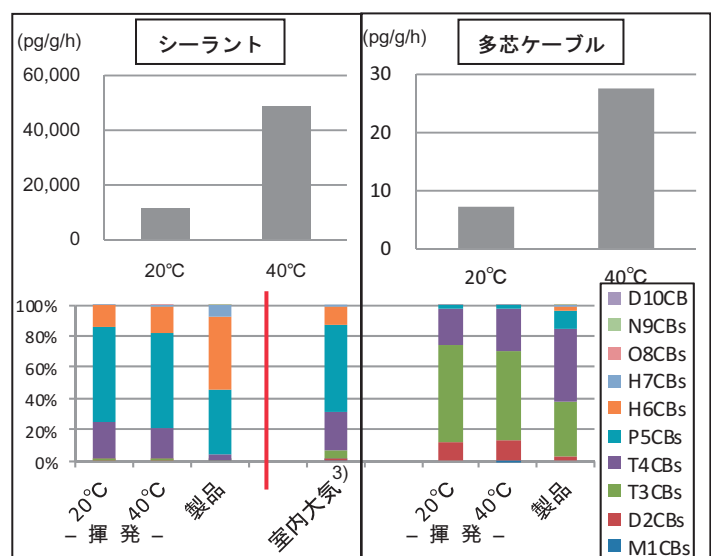


図3 PCB製品からの揮発量と揮発組成

素体が減少していた。製品からPCBが揮発する際には、同族体組成に変化が起きることが明らかになった。

また、シーラントからの揮発組成は、既報で報告した室内汚染大気の組成³⁾とよく一致しており(図3)、本実験により、その室内大気PCB汚染の原因がシーラントであることを実証することができた。

(2) 種々の媒体からのPCBの揮発量と組成

過去に国内で使用された主なPCB原体である、KC300、KC400、KC500及びKC600をウエス等、各種媒体に添加した試料を用いた揮発実験の結果を表2及び図4、5に示す。

時間あたりのPCBの揮発量は、KC300添加試料で1,300~700,000pg/h、KC400で550~520,000pg/h、KC500で89~160,000pg/h、KC600で25~35,000pg/hで、各媒体に添加したPCBの1/500万~1/2,000の量であった。

PCBの揮発量は添加媒体によって大きく異なり、揮発量はどのPCB原体でも無媒体で最も多く、ウエス、土壌、PUFの順に少なくなった。PCBに対する吸着能力は、ウエスよりも土壌やPUFで高いと考えられた。また、揮発量は温度によっても異なっており、どの添加媒体でも温度が高いほど揮発量は増加した。さらに、同一添加媒体からの揮発量はPCB原体の種類によって異なり、どの媒体でもKC300添加試料からの揮発量が最も多く、KC400ではKC300の42~77%、KC500では7~31%、KC600では2~11%の揮発量であった(図4)。

各媒体から揮発したPCBの同族体組成は、PCB製品を用いた実験結果と同様に、PCB原体組成(揮発前の組成)よりも低塩素側の同族体の存在割合が高くなった(図5)。

表2 種々の媒体からのPCB揮発量 (pg/h)

	KC300添加試料				KC400添加試料			
	無媒体	ウエス	土壌	PUF	無媒体	ウエス	土壌	PUF
10℃	21,000	13,000	1,800	1,300	15,000	7,300	970	550
20℃	56,000	35,000	5,400	2,700	43,000	23,000	3,200	1,600
30℃	250,000	150,000	20,000	9,000	170,000	99,000	9,000	3,900
40℃	700,000	310,000	49,000	14,000	520,000	160,000	22,000	8,500
	KC500添加試料				KC600添加試料			
	無媒体	ウエス	土壌	PUF	無媒体	ウエス	土壌	PUF
10℃	6,200	3,000	380	89	1,400	320	110	25
20℃	17,000	11,000	680	230	6,000	2,000	240	66
30℃	59,000	38,000	1,500	680	18,000	7,100	680	180
40℃	160,000	62,000	3,600	1,700	35,000	12,000	1,400	370

揮発組成を媒体間で比較すると、PCBに対する吸着能力の高い土壌やPUFにおいて、より低塩素体の存在割合が高くなる傾向が若干認められたが、媒体間の揮発組成の差は、原体組成と揮発組成との差に比べ小さいものであった。また、揮発温度と同族体組成の関係については、温度の上昇に伴い高塩素体の存在割合が若干高くなる試料も認められたが、温度と組成との関係は確認できなかった。

製品等からPCBが揮発する際には、同族体組成は低塩素側に明確にシフトするものの、揮発組成は媒体や一般大気環境程度の温度変動幅では、明確な差は認められず、揮発組成は媒体の種類や温度よりも、汚染源の組成の影響を強く受けることが明らかになった。

4 考察(揮発組成から揮発元の組成の推定)

大気や土壌等でPCB汚染が発覚した場合、汚染原因と予測されるPCB製品等との組成の照合が汚染原因の特定の重要な手段となるが、今回の実験から、大気の汚染においては、製品等からPCBが揮発をする際に同族体組成に変化が起こるため、汚染大気と製品等の汚染原因とで、同族体組成を単純に比較することはできないことが明らかになった。汚染大気のPCB組成から、それらが揮発する前の、即ち汚染源の組成を推定することができるならば、汚染原因を確定する上での重要な情報になると考えられる。

そこで、PCB製品に由来する室内大気汚染を想定し、室内汚染大気の組成(揮発組成)からPCBの発生源(揮発元)の同族体組成を推定する方法について検討を試み

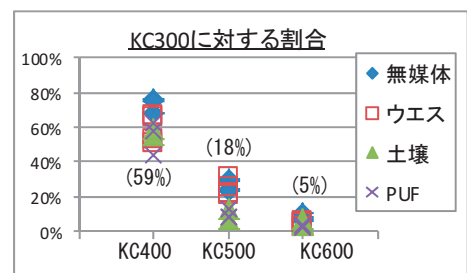


図4 KC300に対するKC400、KC500、KC600のPCB揮発量の割合
※括弧内の数値は平均値

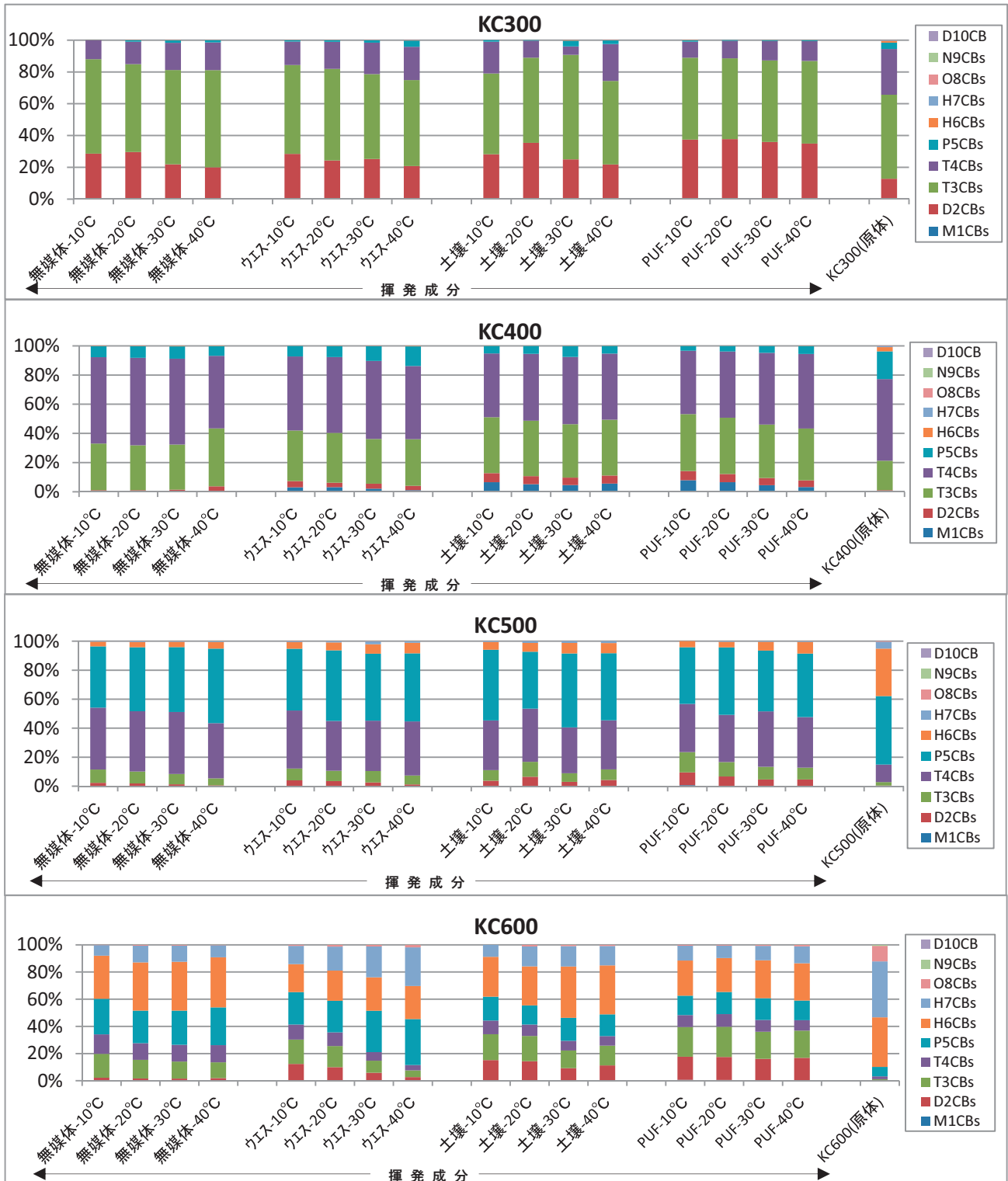


図5 各種媒体から揮発したPCBの同族体組成とPCB原体組成

た。

推定は次の手順で行った（図6）。

- ① 実験で得られたKC300～KC600の揮発組成を発生
源データに用いたCMB解析により、汚染大気の揮発
ベースの各KCの寄与度（存在割合）を算出
- ② KC300～KC600の各PCB原体において、同量の原体
から揮発する量は、本実験より、概ねKC300/
KC400/KC500/KC600=1/0.59/0.18/0.05で
あるので（図5）、この揮発量の比率を①で算出した
揮発ベースの各KCの存在割合を割り返し、揮発元
（製品等）の各KCの存在割合を算出
- ③ KC300～KC600のそれぞれのPCB原体の異性体存
在比率に、②の揮発元の各KCの存在割合をかけ、揮
発元の各異性体・同族体の存在比率を算出

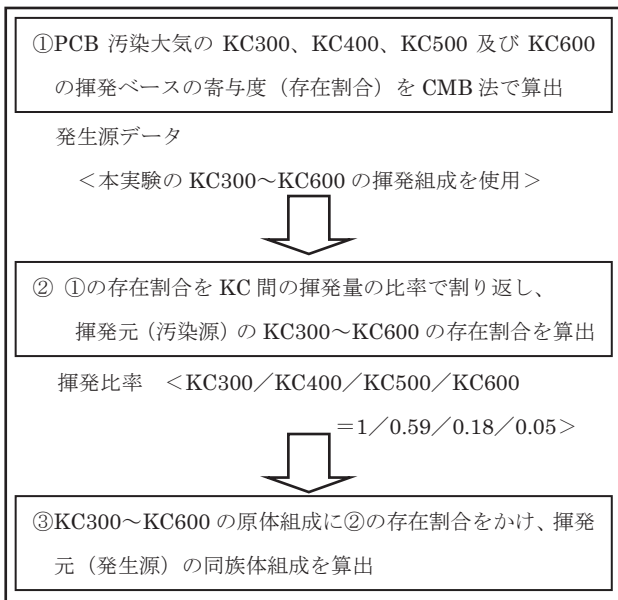


図6 汚染大気PCB組成から汚染源組成を推定する手順

本推定で用いたCMB法は、柏木らが開発したCMBk ver.1.4⁵⁾を使用した。本モデルには、重み付き最小二乗法（Mr-CMB）、Berkson法（Bs-CMB）、関数関係解析（Fr-CMB）の3種類の計算方法があり、それぞれに多項分布（Mn）、打ち切り正規分布（Tn）、ガンマ分布（Gm）、対数正規分布（Ln）の4種の確立分布を用いて共分散が定義されている。今回はこれら12の方法の中で、赤池情報量基準及び絶対残差和が最も小さくなったBs-CMB（Tn）を使用した。

CMB解析を行う際の発生源データには、今回の実験で得られたKC300、KC400、KC500及びKC600の無媒体試料の揮発組成の結果（10～40℃の平均値）を用い、それぞれにおいて全揮発PCB量に対して1%以上の割合で存在する異性体を抽出して解析に用いた。

また、推定方法の検証にはシーラント及び多芯ケーブルの揮発実験結果と、KC300からKC600までの4種のPCB原体、及びKC500とKC600の2種の原体をそれぞれウエスに混合添加した試料の揮発実験結果を使用した。

本方法により揮発組成から推定した、シーラント、多芯ケーブル及び2種類の汚染ウエスの同族体組成を図7に示す。各汚染試料の揮発組成から推定した揮発元（汚染試料）の同族体組成は、実測による汚染試料の組成と概ね一致しており、本方法により汚染大気と同族体組成から汚染源であるPCB製品等の同族体組成を推定できることが検証された。

5 まとめ

PCBの揮発に伴う同族体組成の変化について室内実験を行い、以下の結果が得られた。

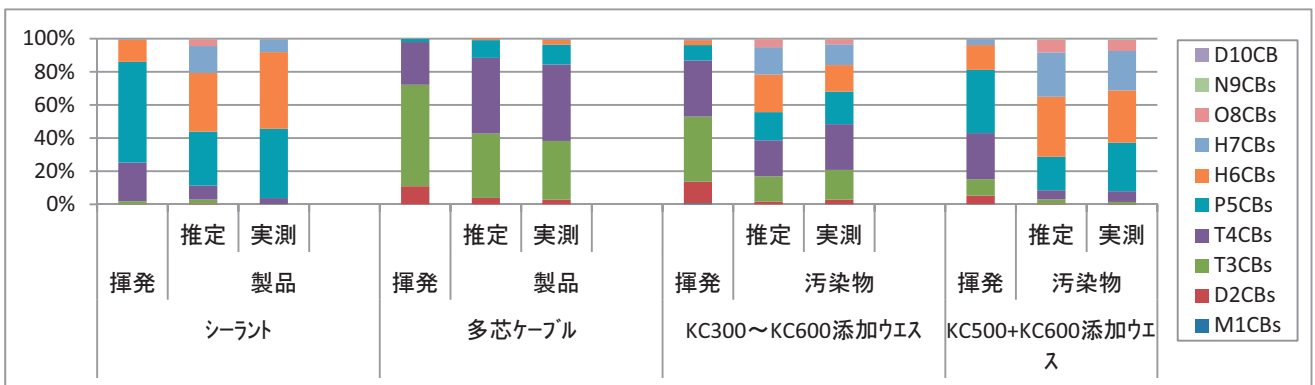


図7 揮発組成より推定した汚染源のPCB同族体組成と実測組成との比較

(1) 製品等からPCBが大気環境中に揮発する際には同族体組成に変化が起こり、揮発した同族体組成は低塩素側にシフトする。

(2) 種々の媒体にKC300からKC600までのPCB原体を添加し、異なる温度条件下で揮発組成を比較したところ、媒体や温度よりも、揮発元（汚染源）のPCB組成の影響を強く受けることが分かった。

(3) 本実験から得られたPCB原体からの揮発組成を用いたCMB解析により、PCB製品を汚染原因とする大気汚染に関して、汚染大気の組成から汚染源の組成を推定することが可能であった。

参考文献

- 1) (社) 日本電気工業会、変圧器等への微量PCB混入可能性に関する調査結果について (2003)
- 2) 詳細リスク評価書シリーズ16 コプラナーPCB、丸善株式会社
- 3) 東野和雄ら、都内建物におけるPCB汚染源調査について、東京都環境科学研究所年報2009、pp.10-17
- 4) 中野武ら、PCB環境モニタリングにおける分析法と問題点Ⅱ、第12回環境化学討論会講演要旨集、pp.264-265 (2003)
- 5) 柏木宣久ら、関数関係解析によるChemical Mass Balance、応用統計学、Vol.31、pp.59-74 (2002)