

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 7 月 31 日現在

機関番号：80122

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24710016

研究課題名(和文)新規PCB汚染源の解明と定量的評価方法の確立に関する研究

研究課題名(英文) Research for the clarification of new PCB pollutants and the establishment of a quantitative evaluation method

研究代表者

姉崎 克典 (Anezaki, Katsunori)

地方独立行政法人北海道立総合研究機構・その他部局等・研究員

研究者番号：20442634

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円、(間接経費) 660,000円

研究成果の概要(和文)：顔料中のPCBsを正確に測定する手法として、スルホキシドカラムを用いて前処理し、HRGC-HRMSで測定する方法について検討し、良好な回収率で妨害無く定量することを可能とした。この分析法により、種々の顔料等におけるPCBs汚染の実態調査を行った。アゾ顔料、フタロシアニン顔料等からPCBsが検出され、50mg/kgを超過するものも認められた。PCBsのコンジェネーターパターンはPCB製品とは異なり、アゾ顔料では#11や#52が、フタロシアニン顔料では#209が特徴的に検出された。このパターンをケミカルマスバランスによる統計解析に適用し、環境中の顔料由来PCBsを定量的に評価する手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：As a method for precisely measuring PCBs in pigments, the authors discussed a method of conducting pretreatment with a sulfoxide column and measuring PCBs with HRGC-HRMS, and made it possible to readily quantify them with a good collection rate. By using this analysis method, the authors investigated the actual condition of the pollution due to the PCBs included in various pigments, etc. PCBs were detected from azo and phthalocyanine pigments, etc., and it was found that concentration exceeds 50 mg/kg for some materials. The congener patterns of PCBs were different from those of PCB products. #11 and #52 were characteristically detected in azo pigments, while #209 was characteristically detected in phthalocyanine pigments. The authors applied this pattern to the statistical analysis based on the chemical mass balance, and developed a method for quantitatively assessing pigment-derived PCBs in the environment.

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境解析学環境動態解析

キーワード：ポリ塩化ビフェニル ヘキサクロロベンゼン ペンタクロロベンゼン 非意図的生成 顔料 ケミカルマスバランス



を濃縮し、シリジンスパイクを添加して50 $\mu$ Lのノナン溶液としてHRGC-HRMSで測定した。その結果、ロックマスの落ち込みなどの夾雑物によるクロマトグラフへの影響は認められず、サロゲートの回収率もPCBsの各同族体で50-120%、一塩素化PCBs及びククロロベンゼンでは40-80%の範囲内であり、定量的な分析値を得ることができた。

## 2) 顔料中PCBsの濃度と異性体パターンの把握

(アゾ) 5社29種の顔料を調査し、24種についてPCBsを検出した。PCBsの濃度範囲は0.0070~740 mg/kgであり、うち2種についてはPOPs条約で規制される50mg/kgを超過していた。異性体組成は、PY81を除き、PCB-11を主成分としており、全PCBsの70%以上を占めていた。特に15種については90%以上を占めていた。また、これらの顔料にはPCB-35やPCB-77も含まれており、この3種以外の異性体はほとんど含まれていなかった。PCB-77はDL-PCBの一つであるが、そのTEFによる各顔料のダイオキシン類濃度は0~110pg-TEQ/gであった。PY81とPO36からはPCB-52が主成分として検出され、この異性体だけで全PCBsの98%を占めていた。その他、PCB-11、101及び153も検出され、それ以外の異性体は検出されなかった。PCB-52を主成分とする顔料は、PCBs濃度が8.3~740 mg/kgであり、PCB-11を主成分とする顔料よりも濃度が高い傾向にあった。

一部のアゾタイプの顔料は、3,3'-ジクロロベンジジン或いは2,2',5,5'-テトラクロロベンジジンを亜硝酸ナトリウム及び塩酸でジアゾ化し、アセトアセトアニリドや3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどをカップリングさせて合成される。すなわち、ジアゾ化の際に生成されたジアゾニウム塩が還元され、ジアゾニウムラジカルが生成し、このラジカルから窒素が放出されアリールラジカルとなり、塩素が付加しPCBsが副生成したことが示唆された。

(フタロシアニン) 5社13種の顔料を調査し、PG7又はPG36を含む9種についてPCBsを検出した。PCBsの濃度範囲は0.011~2.5 mg/kgであり、50mg/kgを超過したものは観察されなかった。ペンタクロロベンゼン(PeCBz)及びヘキサクロロベンゼン(HxCBz)も検出され、その濃度範囲はそれぞれ0.0035~8.4mg/kg、0.027~75mg/kgであった。PG7では10塩素化体であるPCB-209が全PCBs濃度の90%以上を占め、次いで9塩素化体であるPCB-206、-207、-208、そして8塩素化体の一部の異性体が数%未満の寄与で検出された。

PG7は銅フタロシアニククルドブルー

(PB15)を合成し、これを塩素化することで製造される。銅フタロシアニククルドブルーの合成では、無水フタル酸に尿素と塩化銅を反応させる方法とフタロジニトリルに塩化銅を反応させる方法がある。概ね後者の方が高純度で高品質なフタロシアニン顔料が合成される傾向にあり、また、副生成されるHxCBzも低く抑えられることが確認されている。PB15にはPCBsやククロロベンゼン類がほとんど含まれていなかったことから、PB15の生成過程では、PCBs等の副生成は進行しておらず、次のステップである塩素化の段階で副生成が進行しているものと考えられた。また検討したPG7はいずれもPeCBz<HxCBz、NoCBs<DeCB(PCB-209)であり、高塩素化したものが主要となる傾向が認められた。一方、八塩素化体以下のPCBはほとんど検出されなかった。これらのことからPB15の合成の際に使用される有機溶媒であるジクロロベンゼンやトリクロロベンゼン、そして未反応の原料などの存在下で塩素化が行われることにより、まずククロロベンゼン類の高塩素化によってPeCBz、特にHxCBzが副生成し、そしてそれらのビフェニル誘導体化によって高塩素化PCBの副生成が進行していることが示唆された。

(ジオキサジンバイオレット) 7社8種のジオキサジンバイオレット顔料(PV23、PV37)を含む絵の具について検討し、その全てからPCBsが検出された。濃度範囲は0.050~29mg/kgであり、50 mg/kgを超過したものは認められなかった。異性体は概ねPCB-56が最も寄与が高く、次いでPCB-5やPCB-12、PCB-40、PCB-77が主要異性体として検出され、これら5種で全PCBsの70%以上を占めていた。PCB-77による各顔料のダイオキシン類濃度は1.1~160 pg-TEQ/gであった。

PV23については3-アミノ-9-エチルカルバゾールと2,3,5,6-テトラクロロベンゾキノン、PV37については2,5-ジエトキシ-4-ベンゾイルアミノアニリンと2,5-ジアセチルアミノ-3,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンをおジクロロベンゼン中で加温閉環して合成される。検出されたPCBsは2塩素化体と4塩素化体に集中しており、4塩素化体(PCB-40、PCB-56、PCB-77)についてはいずれもビフェニル骨格の2つのアリールにそれぞれ塩素原子が2つずつ隣接する構造のものであった。また、2塩素化体の主要異性体であるPCB-5とPCB-12についても2つの塩素原子は隣接する構造であった。これは反応溶媒である $\sigma$ -ジクロロベンゼンのラジカル反応による非意図的なビフェニル生成の影響が強く示唆された。

(ジケトピロロピロール) 7社9種のジケトピロロピロール顔料(PR254、PR255)を

含む絵の具について検討し、その全てから PCBs が検出された。濃度範囲は 0.0019 ~ 2.4 mg/kg であり、全て 50mg/kg 未満であった。概ね PCB-15、PCB-13 及び PCB-6 といった 2 塩素化体の PCB 異性体が主要なものとして検出された。その他のいくつかの 2 塩素化体 (PCB-4、PCB-8、PCB-11) や 1 及び 3 塩素化体の異性体が検出されたものもあったが、いずれも全 PCBs の 85%以上が 2 塩素化体で占められていた。DL-PCBs は検出されなかった。

PR254 及び PR255 はそれぞれ *p*-クロロベンゾニトリル (PR254) 又はベンゾニトリル (PR255) とコハク酸エステル (例えば diethyl succinate) を加熱重合することにより合成される。特に PR254 を単独で含む絵の具は他の顔料と混合されている絵の具に比べ濃度が高い傾向が認められた。検出された異性体は PCB-6、PCB-13、PCB-15 といった 2 塩素化体に集中しているが、全てビフェニル骨格の両方のアリールに塩素原子が 1 つずつ置換された異性体であり、片方のアリールに 2 つ塩素置換された異性体は検出されなかった。これは、加熱重合の際に *p*-クロロベンゾニトリルのラジカル反応によるビフェニル生成の影響が強く示唆された。

(ナフトール AS) 4 社 13 種のナフトール AS 顔料 (PR9、PR112) を含む絵の具について検討し、そのほとんどから PCBs が検出された。PR9 を含む絵の具からは PCBs が 0.0042 ~ 0.43 mg/kg の濃度範囲で検出された。いずれも PCB-52 が最も高い濃度で検出され、全 PCBs の 78%以上を占めていた。次いで PCB-101、-18、-26、-31 などが検出された。PR112 を含む絵の具からは、PCBs が 0.0044 ~ 3.8 mg/kg の濃度範囲で検出された。いずれの絵の具も PCB-146 が最も高い寄与で検出され、次いで PCB-149、-153、-118、-101、-109 などが検出された。いずれの絵の具も 6 塩素化体で検出されたのは PCB-146、PCB-149 及び PCB-153 のみであったが、この 3 異性体だけで全 PCBs の 48 ~ 95% を占めていた。PR112 を含む絵の具からは PCB-77 や PCB-118 といった DL-PCBs が検出され、それによるダイオキシン類濃度は 0.0039 ~ 8.6 pg-TEQ/g だった。50mg/kg を超過するものは認められなかった。

PR9 及び PR112 は、それぞれジアゾ化した 2,5-ジクロロアニリン (2,5-DCA) 並びに 2,4,5-トリクロロアニリン (2,4,5-TCA) を、3-ヒドロキシ-2-ナフトアニライド並びに 3-ヒドロキシ-2-ナフト-*o*-トルイダイトをカップリングさせて合成される。PR9 から検出される PCB-52 は、ビフェニル骨格における 2 つのアリールにそれぞれ 2 つの塩素原子が 2,5 位に配位した構造を持つ。また、一定の割合で検出された PCB-18、-31、-101 について

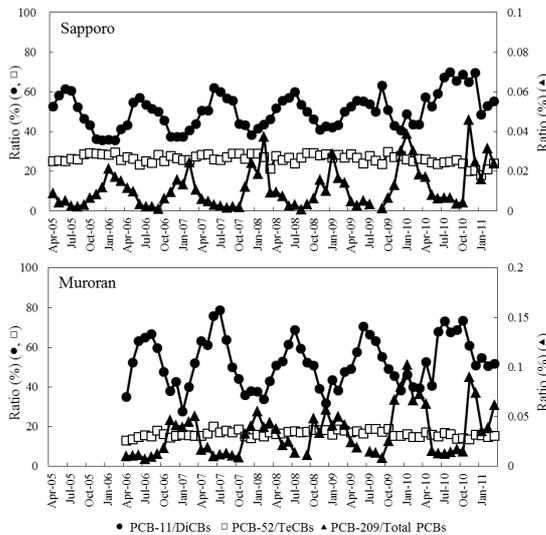
も全て片方のアリールの 2,5 位に塩素が配位している構造である。これは 2,5-DCA から得られたジアゾニウム塩がアリールラジカルとなり他の芳香族とカップリングすることによりビフェニル誘導体が生成したものと考えられた。PR112 の主要異性体である PCB-146、PCB-149 及び PCB-153 の 3 つの 6 塩素化体は、それぞれのビフェニル骨格における 3 つの塩素原子が 2,4,5 位に配位した構造である。また、一定以上の割合で検出された PCB-118、-109、-101、-110、-67、-48、-74 などをはじめとして、検出された異性体のほとんどは全て片方のアリールの 2,4,5 位 (或いは 2,3,5 位) に塩素が配位している構造である。これは PR9 と同様に 2,4,5-TCA からビフェニル誘導体が生成したものと考えられた。

### 3) 環境大気中の顔料由来 PCBs の動態

アゾタイプとフタロシアニンタイプの顔料において特徴的かつ高濃度で検出された PCB-11、PCB-52、PCB-209 について、大気環境中の月別の濃度変動を札幌市及び室蘭市で調査検討した。

札幌市における PCB-11 及び PCB-52 の平均値はそれぞれ 11.4 pg/m<sup>3</sup> 及び 25.0 pg/m<sup>3</sup> であり、PCB-52 の方が高い傾向が続いたが、2010 年 7 月以降は PCB-11 の方が高くなっていった。室蘭市における PCB-11 及び PCB-52 の平均値はそれぞれ 8.0 pg/m<sup>3</sup> 及び 2.9 pg/m<sup>3</sup> であり、PCB-11 の方が濃度が高かった。PCB-11 は両都市とも同程度の濃度レベルであった。PCB-11 及び PCB-52 は夏期に濃度が上昇する傾向が認められ、気温の上昇による大気への PCB の揮発の影響が示唆された。下図に 2 塩素化体に対する PCB-11 (PCB-11/DiCBs) と 4 塩素化体に対する PCB-52 (PCB-52/TeCBs) の割合をそれぞれ示す。サンプリング期間中の PCB-52/TeCBs は札幌市では 18 ~ 30% (平均: 26%) で、室蘭市では 13 ~ 20% (平均: 16%) で、両都市ともほぼ横ばいで推移し季節的な変動は認められなかった。一方、PCB-11/DiCBs は札幌市では 36 ~ 70% (平均: 50%) で、室蘭市では 28 ~ 79% (平均: 52%) であり、両都市とも同様な季節変動を示し、特に夏期に PCB-11 の寄与が高くなる傾向が認められた。PCB-52 はカネクロールに一定濃度で含まれている。一般的に環境試料における PCB 汚染はカネクロール由来が大部分を占めているものと考えられることから、両都市のように PCB-52/TeCBs がいずれのサンプリング期間においてもほぼ一定であることは、環境大気中の PCB-52 がカネクロール由来であることを示唆していた。一方、PCB-11/DiCBs の変動が大きいことは、PCB-11 がカネクロールに由来しないことを裏付けており、アゾ

タイプ顔料からの環境への影響が示唆された。PCB-209 はいずれの都市でも 0.1pg/m<sup>3</sup>以下の低濃度であり、季節的変動も認められなかった。



#### 4) C B M解析

種々の顔料に PCBs が非意図的に混入していることが明らかとなったが、現在の世界的な生産量を考慮すると、PCB-11 を主に含むアゾタイプ及び PCB-209 を主に含むフタロシアンタイプが環境に大きなインパクトを与えているものと推測されることから、これらの異性体パターンを用いて、環境中における PCBs の汚染由来を推定した。推定にあたっては CMB のベイズ型組成半因子モデル (CMBk2) を用いて検討した。顔料以外の汚染由来としてはカネクロール (KC300、KC400、KC500、KC600) 及び燃焼を考慮した。

CMB 等の多変量解析にあたっては、使用する変数 (異性体情報) を適切に選択することが重要課題となる。このため、CMBk2 解析に先立ち、主成分分析により汚染由来データの特徴を示す変数の妥当性について検討した。主成分分析においては、KC の情報を中心に、燃焼、顔料の特徴的異性体を変数として加える、同族体情報を加える、一塩素化体は除く、濃度・割合の低い異性体は変数から除く、等のことに留意した。いくつかのパターンについて検討したところ、n=55 の異性体及び同族体で解析した結果について、各汚染由来の因子スコアが種類ごとに収束した結果を得ることができた。

この 55 の変数を用いて、室蘭港 21ヶ所の PCBs の汚染由来解析を行った。室蘭港内では、KC500 や KC600 の寄与が主要なものであり、この傾向は特に港湾深部ほど顕著であった。また、PCBs 濃度が高い地点ほど KC600 の寄与が高かった。港湾外では KC300~KC600 及びアゾタイプ顔料の寄与がそれぞれ 10%以上で認められた。燃焼由来

の影響は高くても数%程度であり、フタロシアンタイプ顔料の影響はほとんど認められなかった。KC500 や KC600 はかつて船舶の塗料として使用された実績を持つ。室蘭港は工業港として船舶の往来や停泊が激しかったことに由来しているものと考えられた。また、カネクロールだけでなくアゾタイプ顔料の影響も一定程度認められ、新たな汚染由来として注目された。いずれの地点でも未知汚染源の寄与率は 1%以下であり、また、有意水準 5%でゼロではないと言えない、すなわち、その影響は極めて小さく、検討対象とした 7種の汚染由来で良好に推定されたものと考えられた。また、各地点で少なくとも 3%以上の寄与率で推定された汚染由来については、全て 95%信頼区間にゼロが含まれず、ゼロである事後確率は 5%未満であった。すなわち、有意水準 5%でゼロではなかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

1) K Anezaki, T Nakano (2014) Concentration levels and congener profiles of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in commercial pigments. *Environ Sci Pollut Res* 21:998-1009

2) K Anezaki, S Nagahora (2014) Characterization of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, hexachlorobenzene, polychlorinated dibenzop-dioxins, and dibenzofurans in surface sediments of Muroran Port, Japan *Environ Sci Pollut Res* in press, DOI 10.1007/s11356-014-2824-9

3) K Anezaki, N Kannan, T Nakano (2014) Polychlorinated biphenyl contamination of paints containing polycyclic- and Naphthol AS-type pigments. *Environ Sci Pollut Res* in press, DOI 10.1007/s11356-014-2985-6

4) 中野武、姉崎克典、高橋玄太、俵健二 (2013) 有機顔料製造過程での PCB 生成. *環境化学* 23:107-114

[学会発表](計5件)

1) K Anezaki, G Takahashi, K Tawara, T Nakano (2012) Concentrations and congener profiles of polychlorinated biphenyls, pentachlorobenzene, and hexachlorobenzene in commercial pigments. *Dioxin Symposium 2012* Cairns, Australia (*Organohalogen Compounds* 74:1433-1436)

2) 姉崎克典、高橋玄太、俵健二、中野武

(2012) 顔料中の非意図的生成 POPs . 第 21 回環境化学討論会 愛媛県松山市

3 ) 姉崎克典、永洞真一郎 (2012) 北海道室蘭港におけるダイオキシン類、PCBs 及びクロロベンゼンの濃度分布 . 第 21 回環境化学討論会 愛媛県松山市

4 ) K Anezaki, T Nakano (2013) Polychlorinated biphenyl contamination in polycyclic-type pigments and silicone-based glues. *Dioxin Symposium 2013* Daegu, Republic of Korea (*Organohalogen Compounds* 75:517-520)

5 ) 姉崎克典、中野武 (2013) 顔料及び化粧品中の PCBs . 第 22 回環境化学討論会 東京都府中市

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

姉崎克典 (ANEZAKI KATSUNORI)

(地独) 北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部 環境科学研究センター 環境保全部・研究主任

研究者番号 : 20442634