毛糸を捕集材としたパッシブサンプラーによる 室内大気中 PCB 濃度推定法に関する研究

服部 雄次, 橋本 俊次*, 山下 道子, 高菅 卓三, 伊藤 裕康*

(株)島津テクノリサーチ (〒604-8436 京都府京都市中京区西ノ京下合町1番地)

*国立環境研究所 (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成21年11月26日受付, 平成22年1月6日受理]

Study on Estimation of PCB Concentrations in Indoor Air by a Passive Sampler using Yarns as Trapping Materials

Yuji HATTORI, Shunji HASHIMOTO *, Michiko YAMASHITA,
Takumi TAKASUGA and Hiroyasu ITO *

Shimadzu Techno-Research, INC.

(1 Nishinokyoshimoai-cho, Nakagyo, Kyoto, Kyoto 604-8436)

* National Institute for Environmental Studies
(16-2 Onogawa Tsukuba, Ibaraki 305-8506)

[Received November 26, 2009; Accepted January 6, 2010]

Summary

We investigated a method for calculating polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in indoor air from the amounts trapped in passive air samplers (PASs) by yarns as trapping materials in order to establish a practical and simple monitoring method. To determine the coefficients required for the calculations, indoor air sampling by yarn PASs and low-volume air samplers was conducted in laboratories over 2 months. The uptake coefficient was determined by dividing the rate of increase in the concentrations of the compounds in the yarn SAS by those atmospheric concentrations measured by a low-volume air sampler. The elimination coefficient was calculated as the ratio of the concentration in the PAS to the atmospheric concentration under equilibrium conditions over 2 weeks. An advantage of this method is that if environmental conditions (air temperature, humidity, wind speed, etc.) do not vary greatly then the atmospheric concentration can be calculated by using a single equation at any place and any time, even when adsorption by the yarn SAS has not reached equilibrium. The calculated atmospheric concentrations of PCBs were within the range of two to three times the concentrations measured by active air samplers (AASs) at 23 to 28 °C.

Key words: passive sampling, PCBs, POPs, isomer specific, semi volatile compounds

1. はじめに

大気中有害化学物質の濃度や分布は常に変化しており, 汚染状況を正確に把握するためには, 採取地点と測定回数を増やし, 継続的にモニタリングすることが必要である。しかしながら, 一般的なポンプを用いたアクティブ採取法では, 運搬や設置などの作業負担が大きい, 用意できる台数に限りがある, 装置の設置スペースや電源を確保する必要があるなどの制限があり, 測定数を増やすことは容易ではない。

近年, 様々なパッシブエアサンプラー (Passive Air Sampler; PAS) が開発され, 大気モニタリングの研究に用いられつつある。パッシブ採取は, 拡散している物質を自然吸着, 或いは, 浸透によって捕集材に蓄積することによって採取する方法であり,

その種類には, SPMDs; Semipermeable membrane devices¹⁻³⁾ や PUF; polyurethane foam⁴⁻⁶⁾, XAD 樹脂^{7,8)}, POGs; polymer-coated glass⁹⁻¹¹⁾, 松葉などの天然植生を利用したもの¹²⁻¹⁵⁾ などがある。PAS の利点は, 電源が不要で設置場所の制限が少ないこと, 比較的安価であり, 取り扱いが簡便なことなどが挙げられる。環境分野では, 地点間の相対的な汚染評価や物質濃度の空間マッピング, 汚染物質の組成情報を得ることなどに用いられている^{6,8)}。一方で, PAS の吸着量 (pg/PAS) から大気濃度 (pg/m³) を見積もる試みもされている。パッシブ採取によって得られた値から, 迅速且つ正確に大気濃度を知ることができれば, 非常に有益である。しかしながら, PAS への吸着メカニズムが完全に実証されていないこと¹⁶⁾などを理由に, 一般的な方法として扱われるまでには至っていない。

本研究では, 市販の毛糸を用いた簡易的な大気モニタリング法に

ついて検討をおこなった。毛糸には、入手が容易、取り扱いが簡便、極めて安価、目的に応じて形態を自在に変えられるなどの利点がある。毛糸によるパッシブ採取の可能性は、最初、宮原¹⁷⁾により室内空気中のダイオキシン類の測定で確認され、その後、上沢¹⁸⁾が一般環境大気中のPAHsを、滝口¹⁹⁾が室内空気中のPBDEsについて毛糸によるパッシブ捕集を試みている。

今回、我々は、変動パラメーターの比較的少ない室内環境大気中のPCBsを対象とし、毛糸で作成したPAS（毛糸PAS）を用いて吸着実験を実施し、毛糸PASの吸着能力とその再現性を評価したうえで、PAS吸着量からの大気濃度推定方法について検討した。

2. 理論：PAS吸着量からの大気濃度算出方法

PASと周辺大気の間での物質交換メカニズムを考えると、対象物質の大気中濃度と気温・湿度・風速等の条件が一定と仮定すれば、吸着過程は3つのステージに分類して説明することができる（Fig. 1）。採取開始直後は、吸着量が時間経過に伴って比例的に増加する（Stage1）が、PASの吸着量が増加するに従い、PASから大気中への脱離も無視できなくなり、増加率は採取時間との比例関係を失い、緩やかな曲線を描く（Stage2）。そして、最終的には「吸着」と「脱離」が等しくなり、吸着量の増加は見られなくなる（Stage3）。

これまでに報告されている大気濃度換算方法には、主として3通りの方法がある。ひとつは、事前に実験的に求めた採取率（Sampling rate [m³/単位時間]）を用いる方法であり、PASへの吸着が時間経過に伴って直線的に増加する‘kinetic’吸着である場合、つまりPASと周辺大気の関係が、採取期間を通じてStage1の範囲内にあるときに適用できる。この場合、採取後のPAS吸着量（pg/PAS）を採取率と採取期間で割ることで、大気濃度（pg/m³）を求めることができる^{7,20)}。もう一つは、等価大気容積（Equivalent Air Sample Volume [m³]）を用いる方法である。等価大気容積とは、採取期間中にPASが捕集したであろう理論上の大気容積のことで、PASと周辺大気との分配係数（K_{PAS-A}）がオクタノール-空気の分配係数（K_{OA}）と一定の関係性を持つ^{4,21)}という仮定の基に、物質ごとに算出される。得られたPAS吸着量を等価大気容積で割り、大気濃度を求めるものである^{5,22)}が、この方法は、採取終了時にPASと周辺

Fig. 1 General relationship between the amount of a substance adsorbed by a passive air sampler and time

The curve is expressed by $N_s = (k_u'/k_e) C_v (1 - \exp(-k_e t))$, where N_s is the amount of a substance adsorbed, k_u' is the uptake coefficient, k_e is the elimination coefficient, C_v is the concentration of the substance in the air, and t is the time. In Stage 1, the rate of adsorption of a substance exceeds that of its desorption. In Stage 3, adsorption is in equilibrium with desorption. Stage 2 is an intermediate stage

大気とが平衡に達している（PASと周辺大気の関係がStage3の範囲にある）場合にのみ用いることができる。本研究において我々が選択した方法は、上述の2つの方法とは異なり、PAS吸着量の経時変化は吸着係数（ k_u : 1/h）と脱離係数（ k_e : 1/h）を用いて説明することができる²³⁾という理論に基づいている。しかし、本法はFickの法則のような狭義の拡散方程式に基づくものではなく、PAS中の対象物質濃度の変化量に着目したもので、環境条件やPAS構造等の諸要因はその吸着係数と脱離係数に内含される。従って、係数は実験的に求める必要があるが、実験を繰り返すことで、その有効範囲を検証することは可能である。以下にその計算式を示す。

ある時間（ t : hour）のPAS濃度（ C_s : pg/m³）は、『大気濃度（ C_v : pg/m³）の一定割合（ k_u ）の吸着』から『PAS濃度（ C_s ）の一定割合（ k_e ）の脱離』を差し引いた値である。

$$d C_s / dt = k_u C_v - k_e C_s \quad (1)$$

このとき、PAS濃度（ C_s ）は、PAS容積（ V_s : m³）あたりのPAS吸着量（ N_s : pg）である。

$$C_s = N_s / V_s \quad (2)$$

従って、式（2）より、式（1）は次のように変換できる。

$$d N_s / dt = k_u V_s C_v - k_e N_s \quad (3)$$

本研究で用いた毛糸PASは、使用重量を統一し、同一の規格で作成しているため、PAS容積（ V_s ）は、その表面積とも比例し、個々の差は無く一定であると仮定する。ここで、 $k_u V_s = k_u'$ とすると、式（3）は以下のように書き換えることができる。

$$d N_s / dt = k_u' C_v - k_e N_s \quad (4)$$

このとき、 k_u' は、本研究で使用した統一された規格を持つ毛糸PASによって採取した場合にのみ適用できる吸着係数であり、単位はm³/hとなる。

さらに、式（4）を変換し、PASの吸着量（ N_s ）は以下の式で表現することができる。

$$N_s = (k_u' / k_e) C_v (1 - \exp(-k_e t)) \quad (5)$$

2. 1 吸着係数（ k_u' ）

採取開始直後は、PAS吸着量（ N_s ）≒ 0であるため、式（4）の $[k_e N_s]$ の項は無視できる。つまり、周辺大気からPASへの吸着のみが起こっていると仮定することができ、PAS吸着量の増加は直線的になる（Stage1）。このとき、PASの吸着量（ N_s ）は以下の式で表すことができる。

$$d N_s / dt = k_u' C_v$$

$$N_s = k_u' C_v t \quad (6)$$

つまり、吸着係数（ k_u' ）は、Stage1における時間当たりのPAS吸着量の増加量（時間（h）とPAS吸着量（ N_s ）の関係から得られる回帰直線の傾き）を大気濃度（ C_v ）で割った値である。

$$k_u' = [\text{Stage1の増加直線の傾き}] / C_v \quad (7)$$

ただし、 C_v は時間による変化はないものと仮定する（一定として扱う）か、或いは、その期間中の平均値を用いる。

2. 2 脱離係数（ k_e ）

PASへの吸着量が増加するにつれ、時間あたりのPAS吸着量の

増加は小さくなり、最終的には0になる。すなわち、周辺大気からのPASへの吸着 ($ku' C_v$) と PAS からの脱離 ($ke N_s$) が平衡に達するのである。この状態を式で表現すると以下のようになり、脱離係数 (ke) は、吸着係数 (ku') と、平衡時の大気濃度と PAS 吸着量の比率 (C_v/N_s) から求められることが分かる。

$$ku' C_v = ke N_s$$

$$ke = ku' (C_v/N_s) \quad (8)$$

ただし、式 (8) は、大気濃度 (C_v) と PAS 吸着量 (N_s) が平衡に達しているときにのみ適用可能である。

3. 実験材料及び方法

3. 1 PAS の材質の選択と形態、準備

本研究では、捕集材として、羊毛 40%、アクリル 60% の合成毛糸 (「かわいい赤ちゃん」, ハマナカ) を使用した。化学繊維の毛糸 (アクリル 100%) と天然素材の毛糸 (羊毛 100%) と、合成繊維の毛糸 (アクリル 60%, 羊毛 40%) について、洗浄後のブランク値や吸着能力の比較をおこなったところ、若干の差が見られたとする報告²⁴⁾があるが、今回は、化学繊維と天然素材の中間の吸着特性を示した混毛の毛糸を選択した。長さ約 20 cm に切った毛糸 30 本を束ねて中心で結び、10 cm の足を持つ毛糸の束を作成した (Photograph 1)。このとき、毛糸 1 束あたりの重量は 4 g に統一した。作成した毛糸の束は、トルエンによるソックスレー抽出 (24 h × 2 回) により洗浄し、吸気口に活性炭フィルターを装着した真空乾燥機内で乾燥させた後、可能な限り手早く作業することで室内空気との接触を避けながら、1 束ごとアルミ箔で覆い、シール付きポリエチレンバッグに入れ、圧縮して内部の空気を追い出してから密閉し、常温で保存した。

Photograph 1 A passive sampler made of yarn

3. 2 実験内容

本研究では、日光の照射による影響や、気温や湿度の変動、風速の変化が小さい室内を採取場所とした。設置の際には、毛糸 PAS を覆うハウジングなどは使用せず、日光が直接照射されない場所に、壁やその他の物との接触が無い状態で大気中に吊るした (Photograph 2)。今回は、毛糸に吸着されるガス態と粒子態の区別はおこなわないこととした。試料採取は、国立環境研究所内の 2 つの実験室 (A, B) でおこなった。各実験室の広さと試料採取位置を示した略式図を Fig. 2 に示す。

3. 2. 1 実験①：再現性試験

実験室 B において、5 束の毛糸を床からの高さ 2 m の位置に同時に吊るし、7 日間採取した。吊るした毛糸の間隔は約 15 cm とし、同じ空間の大気を採取できるように配慮した。採取終了後、1 束ごとに分析をおこない、同一空間内で同じ期間採取したときの毛糸 PAS 間の吸着量の差異を確認し、毛糸の捕集能力とその吸着量の再

Photograph 2 Installation of passive samplers

Fig. 2 Schematic of core laboratories for sampling of indoor air

現性を検討した。採取期間は、2006年6月27日～7月3日であった。このとき、室内の風速は0.1 m/s程度でほとんど無風であった。

3. 2. 2 実験②：吸着実験（PAS 吸着量の経時変化）

実験室AとBにおいて、1時間、2時間、3時間、6時間、1日間、3日間、7日間、14日間、1ヶ月間、2ヶ月間の採取期間を設定し、毛糸PAS吸着量の時間変化を調べた。採取には1試料につき2束の毛糸を用いた。隣接する毛糸の間隔を15～30 cmに保ち、床からの高さ2 mの位置に吊るした。その際の大気濃度を知るために、ローボリウムエアサンプラー（アリカ技研）を用いて同一空間内の大気を吸引し、XAD-2（ROHM and HAAS）を充填したプラグに捕集した。アクティブ採取時期は、採取開始からの6時間（10 L/minで吸引）と、パッシブ採取の7日間、14日間、1ヶ月間、2ヶ月間の各終了日の前日からの1日間（3 L/minで吸引）の計5回とし、パッシブ採取と並行して採取したが、気流の変化や排気の影響等が極力小さくなるように配置した。採取は、実験室Aで2006年7月20日～9月19日、実験室Bは2006年7月9日～9月6日におこなった。採取期間中の室温は、実験室Aでは23～25℃、実験室Bは25～28℃であった。なお、この期間中の室内の風速はそれぞれ、実験室A：0.3 m/s未満、実験室B：0.1 m/s程度で、風速の影響は小さいと判断した。

3. 3 分析方法

採取終了後の毛糸PASは再びアルミ箔で覆い、シール付きポリエチレンバッグで密閉し、24時間以内にソックスレー抽出した。分析対象物質はPCBsの全異性体（1塩素～10塩素）とした。クリーンアップスパイクにはMBP-MXP（Wellington）100倍希釈ノナン溶液（5 pg/ μ L）を、シリンジスパイクにはMBP-70（Wellington）50,000倍希釈ノナン溶液（10 pg/ μ L）を使用した。採取した試料はトルエンにて10時間（10回以上循環／時間）ソックスレー抽出した。クリーンアップスパイクは抽出開始時に100 μ L添加した。抽出液全量を44%硫酸シリカゲル（ダイオキシン分析用、和光純薬、5 g）カラムクロマトグラフィーによりクリーンアップし、濃縮後、シリンジスパイクを25 μ L添加した。

測定には、JEOL JMS-700とAgilent 6890 GCのHRGC/HRMSシステムを用いて、電子イオン化（EI）－選択イオン検出（SIM）法を採用した。カラムにはHT8-PCB（長さ60 m、内径0.25 mm）を使用し、キャリアガスとしてヘリウムガスを1 mL/minで流した。注入口の温度は280℃、イオン源温度は260℃、昇温条件は、120℃

－20℃ /min－180℃－2℃ /min－260℃－5℃ /min－310℃（2 min 保持）とした。イオン強度の強い2つの親イオンをモニターし、質量分解能 $m/\Delta m > 10,000$ で測定した。PCB全異性体の同定はDiok ver. 4.1（JEOL）を用いておこない、同位体希釈法（内標準法）によって定量した。

4. QA/QC

4. 1 測定値の扱いについて（捕集材のブランク値と定量下限）

捕集材に含まれるブランク値を確認するため、洗浄後保存しておいた毛糸PASを2束で1試料として10検体、未使用のXAD-2樹脂を5検体、それぞれ抽出・測定し、異性体ごとのブランク値を求めた（Fig. 3）。図には、2 pg以上のブランク値が検出された異性体のみ表示した。このとき、密閉保存直後の毛糸PASのブランク値と1ヶ月以上経過した毛糸PASのブランク値に差は見られなかった。毛糸2束あたりの吸着量を測定した実験②においては、測定値からこの平均値を差し引き、毛糸1束あたりの吸着量を測定した実験①では、測定値から平均値の1/2の値を差し引いた。ブランク値を差し引いた値がブランクの繰り返し測定における標準偏差よりも大きい場合のみ、毛糸PAS吸着量として採用した。アクティブ採取から得られた実測値はXAD-2のブランク値の平均を差し引いた値が繰り返し測定における標準偏差よりも大きい場合のみ、値として採用した。ブランク測定において検出されなかった異性体に関しては、クロマトグラムのベースラインにおけるS/N比が3倍以上の高さに相当するピークを定量した。

4. 2 回収率

前処理操作の回収率は、添加した全てのクリーンアップスパイクを用いて確認した。回収率の平均は、4-monoCB（CB-3）：64%（50～88%）、2,4'-diCB（CB-8）：67%（55～82%）、2,4,4'-triCB（CB-28）：83%（70～93%）、2,2',5,5'-tetraCB（CB-52）：85%（75～91%）、2,2',4,5,5'-pentaCB（CB-101）：90%（84～99%）、2,3',4,4',5-pentaCB（CB-118）：101%（94～120%）、2,2',3,4,4',5,5'-hexaCB（CB-153）：92%（81～110%）、2,2',3,4,4',5,5'-heptaCB（CB-180）：109%（74～121%）、2,2',3,3',4,4',5,5'-octaCB（CB-194）：103%（75～114%）、2,2',3,3',4,4',5,5',6-nonaCB（CB-206）：98%（78～104%）、decaCB（CB-209）：

Fig. 3 PCB blank levels per specimen of yarn passive samplers and XAD-2 resin active samplers

I line of each bar shows the range of PCB congener amount detected.

93% (81 ~ 100%) であり、良好であった。

5. 結果と考察

5.1 実験①；毛糸 PAS の PCBs 捕集能力と吸着量の再現性

実験室 B で、5 束の毛糸を同時に吊るし、7 日間採取した際の 1 束ごとの毛糸 PAS 吸着量を調べた結果について、各異性体の平均吸着量と変動幅（標準偏差）を Fig. 4 に示した。7 日間採取で 1 束の毛糸に吸着された量の平均値は、TrCB #28 : 1400 pg, TeCB #52 / #69 : 1600 pg, TeCB #70 : 3300 pg, PeCB #110 / #120 : 1200 pg, HxCB #153 : 550 pg であり、ブランク値に対する比は、それぞれ、230 : 1, 280 : 1, 830 : 1, 340 : 1, 280 : 1 であった。この結果から、毛糸 PAS は十分な PCBs 吸着能力を持つことがわかった。また、検出下限付近の異性体の変動係数は多少大きいですが、十分な吸着量が得られた異性体に関しては全て 20% 以内に収まっており、その大半は 10% 前後であった。以上より、市販の毛糸で作成した PAS は、吸着能力とその再現性において、PAS としての能力を十分に有すると判断できた。加えて、この PAS 吸着量の再現性確認実験の結果から値の極端な変動は見られないことから、大きな埃などの偶然的かつ不均一な吸着の影響はほとんどないと予想された。

5.2 吸着係数

前記の式 (7) に従い、採取開始直後から 6 時間までの毛糸 PAS 吸着量から時間当たりの吸着増加量（採取時間と吸着量の関係における回帰直線の傾き）を求め、アクティブ採取から得られたその時間帯の実測大気濃度で割り、吸着係数 (ku') を算出した。計算には、一次回帰式の決定係数 R^2 が 0.9 以上を示した異性体のみを用いた。実験室 A と B における主な PCB 異性体の吸着係数と両室の平均値を、測定に使用したキャピラリーカラム (HT8-PCB) の溶出順にプロットしたものを Fig. 5 に示す。図から実験室 A と B から得られた吸着係数には、わずかながら差が見られた。この実験室間の吸着係数の相違は、低塩素化と高塩素化異性体では小さかったが（概ね 2 倍以内）、3 ~ 5 塩素化異性体では 2 ~ 3 倍程度の差が見られ、最大では 4.3 倍の違いがあった（例えば、PeCB#96；実験室 A : 0.63, 実験室 B : 0.15）。この差は、採取場所の環境条件の相違によってもたらされたと考えられ、今後詳細な検討を行う必要がある。しかしながら、全体的傾向としては、吸着係数の値は、溶

出順位の早い低塩素化異性体ほど小さく、溶出順位の遅い高塩素化異性体ほど大きくなっており、その差は 2 桁程度であった。この異性体間の変動幅に比べ、実験室間の差異は小さいといえる。今回は、便宜的に二つの実験室から得られた値の平均値を吸着係数として採用した。

5.3 脱離係数

前記の式 (8) により脱離係数 (ke) を求めるためには、平衡時の大気濃度と毛糸 PAS 吸着量の比率（大気濃度 $[C_v]$ / PAS 吸着量 $[N_s]$ ）を知る必要がある。Fig. 6 に、両実験室の 14 日目以降の毛糸 PAS 吸着量と大気濃度の比率を、キャピラリーカラム (HT8-PCB) の溶出順に示した。全ての異性体で、14 日目以降の（大気濃度）／（PAS 吸着量）比はほとんど変動しておらず、その比率はどちらの実験室においても同じ値となっていることがわかる。このことは、両実験室ともに捕集開始 14 日以降の大気濃度と毛糸 PAS 吸着量が平衡状態にあったことを示しているといえる。

また、Fig. 6 より、（大気濃度）／（PAS 吸着量）比は、異性体により異なり、GC 溶出時間の遅いものほど小さくなっていることが分かる。これは、物質の飽和蒸気圧と関係があるように見える。つまり、飽和蒸気圧が高い低塩素化異性体ほど毛糸 PAS に吸着されず大気中に存在する（放出される）割合が大きく、反対に、蒸気圧が低い高塩素化異性体ほど大気中から毛糸 PAS に移行する割合が大きいことを意味している。（大気濃度）／（PAS 吸着量）比といくつかの PCB 異性体の飽和蒸気圧²⁵⁾ の関係を Fig. 7 左図に、 K_{OA} ²⁶⁾ との関係を Fig. 7 右図に示した。図より、（大気濃度）／（PAS 吸着量）比は、異性体の物性情報を示すこれらの数値と高い相関があることが分かる。

これらの 14 日目以降の（大気濃度）／（PAS 吸着量）比の平均値と、5.2 で求めた両実験室の吸着係数の平均値を用いて計算した脱離係数を GC 溶出順に Fig. 8 に示す。Fig. 5 に示した吸着係数 (ku') と Fig. 6 に示した（大気濃度）／（PAS 吸着量）比を掛け合わせることで求められる脱離係数は、GC 溶出時間の遅い高塩素異性体ほど、小さくなる傾向をもち、一旦毛糸に吸着されると大気中へ放出されにくいことがわかる。

5.4 実測大気濃度から求めた毛糸 PAS 吸着量の推算値

次に、得られた係数を基に式 (5) より、アクティブ採取により得られた実測大気濃度を用いて、想定される理論上の毛糸 PAS 吸

Fig. 4 Results of a reproducibility test of yarn passive air samplers

Fig. 5 Uptake coefficients of PCB congeners by yarn passive samplers determined from measured values

The uptake coefficient (ku') was determined by calculating the hourly increment in adsorption by passive air samplers from the amount adsorbed by the samplers during 6 h and dividing by the mean atmospheric concentration during the same period.

Fig. 6 Ratio between the atmospheric concentration of each PCB congener and the amount adsorbed by yarn PASs over 14 days

Fig. 7 Relationship between the ratio of adsorbed amount on yarn passive sampler to the atmospheric concentration and the saturated vapor pressure, and octanol-air partition coefficient on some PCB congener

See Fig. 6 for the ratio between adsorption by yarn passive samplers and the atmospheric concentration. Saturated vapor pressure and octanol-air coefficient (K_{oa}) values of PCBs are taken from *ref. no. 25* and *no. 26*, respectively. The dotted lines and equations in the figure are regression lines of mean values. R^2 values are their coefficients of determination.

Fig. 8 Elimination coefficients of PCB congeners from yarn passive samplers

The elimination coefficient (ke) was calculated from $ku'(Cv/Ns)$, where ku' is the uptake coefficient of the PCB congener by yarn PASs, Cv is the atmospheric concentration, and Ns is the amount adsorbed by the PASs.

着量 (Ns) を計算し、実際に毛糸に吸着した量 (実測値) と比較した。Fig. 9 に主な異性体の毛糸 PAS 吸着量の計算値 (点線) と実測値 (点) を実験室ごとに示す。HpCB#180 のみが実験室 B よりも実験室 A での PAS 吸着量が大きくなっているが、これは各実験室大気の特徴を反映したものと考えられる。Fig. 9 より、計算値と実測値の差は、両実験室の全ての時間において概ね 2 倍の範囲に収まっていることが分かる。採取期間中、両実験室ともに、室内の PCB 濃度は一定ではなく、明らかな濃度変動が確認されている (Fig.10) が、Fig. 9 の毛糸 PAS 吸着量の計算値と実測値はともに、この変動に呼応しているように見える。このことは、周辺大気濃度の変動に応じて、PAS と周辺大気との間で吸着と脱離が繰り返されることにより、毛糸 PAS 吸着量が比較的短期間で変化していることを示唆している。このことを裏付ける材料として、採取期間中の大気濃度を一定とみなした際の、仮想的な吸着過程を示す (Fig. 9 中の実線)。この吸着曲線は、5 回のアクティブ採取による実測値全てを平均した大気濃度を式 (5) に代入して求めた。この理想吸着曲線 (ideal uptake curve) から、平衡到達時間は低塩素化物ほど短い傾向が読み取れ、全ての異性体の毛糸 PAS 吸着量が比較的短期間 (#5/#8 で 50 時間以内、#180 で約 400 時間) に平衡に達していることが分かる。

5. 5 毛糸 PAS 吸着量からの大気濃度の推算

式 (5) を変形すると、毛糸 PAS 吸着量 (Ns) から大気濃度 (Cv) を求める式を導くことができる。

$$Cv = (ke/ku') Ns / (1 - \exp(-ke t)) \quad (9)$$

Fig. 9 Changes with time of measured and estimated adsorption of major PCB congeners by yarn PASs in laboratory A and B

The horizontal scale shows the duration of sampling. The vertical scale shows the adsorption of major PCB congeners by PASs. The dots (x) in the figures are measured values, and the dotted and solid lines show the values estimated by using $Ns = (ku'/ke) Cv (1 - \exp(-ke t))$. See the text for the meaning of the symbols. The dotted lines were estimated by using the atmospheric concentration at the given time as the value for Cv , and the solid lines were estimated by using the average atmospheric concentration during the experimental period as the value for Cv .

Fig. 10 Changes of PCB concentrations in ambient air measured by Active sampling

Sampling was conducted by a low-volume air sampler at a rate of 10 l m^{-1} for 6 hour from the start of sampling and 3 l m^{-1} for 24 hours from the preceding day of end date of 1 week, 2 weeks, 1 month and 2 months sampling periods.

実験によって得られた吸着係数と脱離係数を式 (9) に代入し、各採取期間の終了時に実際に毛糸 PCB に吸着した量から、その時点の周辺大気濃度をそれぞれ算出し、アクティブ採取から得られた大気濃度の実測値との比較 (6 時間, 14 日間, 2 ヶ月) を Fig.11 に異性体パターンで示す。Fig.11 より、両実験室の全ての時間においても、式 (9) を用いて算出した大気濃度の換算値と実測値は概ねよい一致を示したが、実験室 A における 6 時間の換算値と実測値には差があることが分かる。Fig.11 には示していないが、実験室 A の 7 日間の結果も同様であった。この実測値と換算値の差は、採取時間が短いことによる吸着量の不十分さだけが原因でなく、アクティブ採取における誤差、あるいは温度や風速などの周辺環境の変化による影響、更にはアクティブ採取位置とパッシブ採取位置との空間的な濃度差等の根本的な問題などによって、生じたものと考えられる。つまり、短時間の採取で実測値と換算値を完全に一致させることは比較的安定した環境が保たれる室内においても困難かもしれない。しかしながら、異なる大気濃度範囲 (2~3 桁程度) をもつ 2 つの実験室において、ひとつの式でこの程度の小さなズレで大気濃度を推算できたことは、成果であると考ええる。

この結果から、本研究で検討した毛糸 PAS 吸着量から大気濃度を推算する方法には、次のような利点があることが分かる。ひとつは、一度アクティブ採取との比較により毛糸 PAS の吸着係数と脱離係数を決定しておけば、同じような環境条件下 (気温, 湿度, 風速など) であれば、別の場所でも一つの式 (式 9) を用いて大気濃度を推算できることである。同じ係数を使うための環境条件の範囲については、さらに検討する必要があるが、今回の実験からは、 5°C 程度の気温の違いは許容範囲内であると考えられた。もうひとつは、係数決定後は、周辺大気と毛糸 PAS の関係が Fig. 1 に示すところの Stage に関係なく、言い換えれば、平衡に達していない状態であっても、十分な吸着量が得られ、正確な採取時間が分かれば、大気濃度を見積もることができるという点である。これは、平衡到達時間が非常に短く、周辺大気濃度の変動に呼応して吸着と脱離を

Fig. 11 Comparison of the measured PCB concentrations in the indoor air with corresponding values estimated from yarn samplers at each time in Laboratory A and B

The vertical scale shows the concentration of PCB congeners in the air. Solid bars are values estimated from adsorption to yarn samplers. Rhomboid symbol show the measured concentrations.

繰り返すという毛糸 PAS の特徴に依存するものである。

6. 終わりに

今回は、市販されている毛糸を捕集材として使用した PAS の有効性について検証し、簡易的な大気モニタリング法としての可能性を示唆した。この PAS は平衡到達時間が短いため比較的短時間で大きな濃度が推測できるという特徴を持ち、硫酸シリカゲルカラムのみによる前処理でも PCB が測定可能なことから、簡易・迅速モニタリング法として有利であると言える。しかし、毛糸 PAS の実用性を確かめるためには、気温や風速などの環境条件を変えた場合の実験や、対象物質の拡大などについて検討する必要がある。また、本研究では、粒子吸着態の影響は除外し、ガス態のみの吸着を想定することで Fick の拡散方程式と同じ式を用いて大気濃度の計算をおこなったが、PAS の吸着メカニズムをより厳密に理解するためには、粒子態とガス態を分離した詳細な議論が今後必要になることが考えられる。未だ幾つかの検討課題が残っているものの、本報告がパッシブ採取による大気モニタリングの発展につながることを期待する。

謝 辞

本報告をまとめるにあたり、有益なご助言をくださいました柴田康行氏、田邊潔氏に深く感謝いたします。また、本研究の実験を行う際に、(独) 国立環境研究所と(株) 島津テクノリサーチに多大なご支援、ご協力をいただきました。ここに、謝意を表します。

要 約

パッシブエアサンプラー(PAS)を用いた実用的なモニタリング法を確立することを目的とし、毛糸で作成した PAS (毛糸 PAS)を用いて、室内環境大気中の PCBs を採取し、得られた毛糸 PAS の吸着量から大気濃度への換算に必要な係数を異性体個々に決定し、換算式の妥当性について検討した。時間当たりの吸着増加量から算出した吸着係数と、採取期間 14 日以上毛糸 PAS 吸着量と大気濃度の比から求めた脱離係数を用いて、毛糸 PAS 吸着量から大気濃度を計算した。本研究で検討した毛糸 PAS 吸着量から大気濃度を推算する方法の優れた点は、一度アクティブ採取との比較により毛糸 PAS の吸着係数と脱離係数を決定することにより、同じような環境条件(気温、湿度、風速など)であれば、一つの式を用いて大気濃度を計算できる点、大気濃度と平衡に達していない状態であっても、十分な吸着量が得られ正確な採取時間が分かれば、大気濃度を見積もることができるという点である。本報告の条件下(温度変動: 23 ~ 28℃)では、2 ~ 3 倍の誤差範囲内で大気濃度を求めることが可能であった。気温、風速などの環境条件や、粒子態の影響の把握など課題があるものの、本法は毛糸のように身の回りにあるものを利用した方法でありながら、比較的短時間で大きな濃度推定を行うことができる点で優れているといえる。また、他の種類の PAS であっても、実験的に係数を求めることにより、本法で濃度推算が可能である。

文 献

- Petty, J.D., Huckins, J.N. and Zajicek, J.L.: Application of semi-permeable-membrane devices (SPMDs) as passive air samplers. *Chemosphere*, **27**, 1609-1624 (1993)
- Ockenden, W.A., Sweetman, A.J., Prest, H.F., Steinnes, E. and Jones, K.C.: Toward an understanding of the global atmospheric distribution of persistent organic pollutants: The use of semipermeable membrane devices as time-integrated passive samplers. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2795-2803 (1998)
- Ockenden, W.A., Corrigan, B.P., Howsam, M. and Jones, K.C.: Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: Application to PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4536-4543 (2001)
- Shoeib, M. and Harner, T.: Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4142-4151 (2002)
- Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G. and Rosenberg, G.: Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organochlorine pollutants. 1. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticide. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4474-4483 (2004)
- Jaward, F.M., Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticide across Europe. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 34-41 (2004)
- Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C. and Muir, D.C.G.: Development and calibration of a resin based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1352-1359 (2003)
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G. and Xiao, H.: Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere. *Environ. Pollut.*, **144**, 434-444 (2006)
- Harner, T., Farrar, N.J., Shoeib, M., Jones, K.C. and Gobas, F.A.P.C.: Characterization of polymer-coated glass as a passive air sampler for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 2486-2493 (2003)
- Farrar, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Field calibration of rapidly equilibrating thin-film passive air samplers (POGs) and their potential application for low volume air sampling studies. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 261-267 (2005)
- Farrar, N.J., Prevedouros, K., Harner, T., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Continental scale passive air sampling of persistent organic pollutants using rapidly equilibrating thin films (POGs). *Environ. Pollut.*, **144**, 423-433 (2006)
- Calamari, D., Tremolada, P., Diguardo, A. and Vighi, M.: Chlorinated hydrocarbons in pine needles in Europe - fingerprint for the past and recent use. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 429-434 (1994)
- Tremolada, P., Burnett, V., Calamari, D. and Jones, K.C.: Spatial distribution of PAHs in the UK atmosphere using pine needles. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3570-3577 (1996)
- Villa, S., Finizio, A., Diaz, R.D. and Vighi, M.: Distribution of organochlorine pesticides in pine needles of an oceanic island: The case of Tenerife (Canary Islands, Spain). *Water Air Soil Pollut.*, **146**, 335-349 (2003)
- Xu, D., Deng, L., Chai, Z. and Mao, X.: Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China. *Chemosphere*, **57**, 1343-1353 (2004)
- Harner, T., Bartkow, M., Holoubek, I., Klanova, J., Wania, F., Gioia, R., Moeckel, C., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks

- to the special issue. *Environ. Pollut.*, **144**, 361–364 (2006)
- 17) 宮原裕一, 橋本俊次, 小野雅司, 遠山千春: 毛髪中のダイオキシン含量を用いた疫学調査のための基礎研究, pp438–439, 第九回環境化学討論会講演要旨集 (2000)
 - 18) 上沢春香: 毛糸を用いた大気汚染の簡易モニタリング, 00S6003B, 信州大学理学部卒業論文 (2004)
 - 19) 滝口幸次, 橋本俊次, 浅田正三, 伊藤裕康, 森田昌敏: 毛糸を用いた大気中の有害化学物質の簡易モニタリング手法の検討 – PBDEs のモニタリング –, pp538–539, 第十四回環境化学討論会講演要旨集 (2005)
 - 20) Jaward, F.M., Zhang, G., Nam, J.J., Sweetman, A.J., Obbard, J.P., Kobara, Y. and Jones, K.C.: Passive air sampling of polychlorinated Biphenyls, Organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8638–8645 (2005)
 - 21) Harner, T. and Mackay, D.: Measurement of octanol-air partition coefficients for chlorobenzenes, PCBs and DDT. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1599–1606 (1995)
 - 22) Motelay-Massei, A., Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M.L., Stern, G.A. and Rosenberg, A.: Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5763–5773 (2005)
 - 23) Bartkow, M.E., Booij, K., Kennedy, K.E., Muller, J.F. and Hawker, D.W.: Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere*, **60**, 170–176 (2005)
 - 24) 滝口幸次, 橋本俊次, 浅田正三, 伊藤裕康, 森田昌敏: 市販毛糸中の臭素化ジフェニルエーテルおよび臭素化・塩素化ダイオキシン類の定量, pp556–557, 第十四回環境化学討論会講演要旨集 (2005)
 - 25) Mackay, D., Shiu, W.Y. and Ma, K.C.: Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, Vol. I, *Lewis Publishers* (1992)
 - 26) Chen, J., Xue, X., Schramm, K.W., Quan, X., Yang, F. and Kettrup, A.: Quantitative structure-property relationships for octanol-air partition coefficients of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, **48**, 535–544 (2002)