活性炭繊維フェルトを用いた一ヶ月サンプリング法による 大気中のダイオキシン類及び PCBs のモニタリング

姉崎 克典, 山口 勝透

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
(〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西12丁目)

[平成23年 6 月 3 日受付, 平成23年 9 月20日受理]

Monitoring of PCDD/Fs and PCBs in Ambient Air Samples by Low-volume Air Sampler using Activated Carbon Fiber Felt

Katsunori ANEZAKI and Katsuyuki YAMAGUCHI

Hokkaido Research Organization, Environmental and Geological Research Department,
Institute of Environmental Sciences
(N19W12, Kita, Sapporo, Hokkaido 060-0819)

[Received June 3, 2011; Accepted September 20, 2011]

Summary

This paper reports on a one-month sampling method using a low-volume air sampler (LV-1M) for long-term monitoring of dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air. The effectiveness of an activated carbon fiber felt (ACF) for sampling of PCBs, particularly low chlorinated PCBs, was examined. Atmospheric dioxins were quantitatively collected using a quartz fiber filter and two polyurethane foams (PUFs), but low chlorinated PCBs could not be accurately sampled using PUFs, particularly in the summer season. Accordingly, it was found the use of ACF is very effective for accurate monitoring. In addition, the quantitative results of the LV-1M method were comparable to those of the one-week sampling method using a high-volume air sampler, which is the official method for monitoring dioxins in ambient air. This finding indicates that it is possible to monitor atmosphere through the LV-1M method at a sufficiently precise level. Using this LV-1M method, ambient air was continuously monitored for 5-6 years in the city of Sapporo and Muroran. From the monitoring results, it was observed that although the amount of dioxins in Muroran is decreasing every year, the concentration of dioxins increases from autumn to winter and the concentration of PCBs increases in summer and decrease in winter as an effect of the change in air temperature.

Key words: dioxins; PCBs ;low-volume air sampler; long-term monitoring; activated carbon fiber felt

1. はじめに

ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル (PCBs) は残留性有機汚染物質 (POPs) の一部であり, その有害性や揮発に伴う長距離移動性から環境大気における挙動について多くの研究やモニタリングが行われてきた¹⁻⁶⁾。我が国においてもダイオキシン類はダイオキシン類対策特別措置法に基づき, また, PCBs についても環境省が主体となり環境大気におけるモニタリングが行われており⁷⁾, これらのデータは行政施策等の基礎情報として活用されている。

現在我が国における環境大気中のダイオキシン類の測定は, 「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」⁸⁾ (マニュアル) に基づき実施されている。このマニュアルには3法のサンプリング方法が定められているが, 現時点では概ね吸引流量が100 L/min のハイボリュームエアサンプラー (HV) を用いて一週間連続してサンプリングを行う方法が採用されている。そしてこれを同一のサンプリ

ング地点で年に数回行い, その平均値 (年平均値) をもって環境大気におけるダイオキシン類が評価されている。しかしながら, この方法はサンプリングを実施しない空白期間が相当あることから, 短期的な気温や天候の変化などの気象要因や近傍の発生源の影響等について, 過大に或いは過小に評価する恐れがある。そのため, モニタリングは年間を通して時間的な切れ目がないように実施するのが理想である。吉岡ら⁹⁾ や鶴川ら¹⁰⁾ はこれを解決する方法としてローボリュームエアサンプラー (LV) を用いる一ヶ月サンプリング法を提案し, 東京都や兵庫県における環境大気中のダイオキシン類のモニタリングを行った。

一方, 環境大気における PCBs のサンプリングも, マニュアルとほぼ同様の方法で実施されることが多い。すなわち, サンプリング機材として HV を用い, これに捕集材として石英繊維ろ紙 (QFF) とポリウレタンフォーム (PUF) を装着してサンプリングを行うのが一般的である。しかしながら, PCBs はダイオキシン類に比べ揮

発性が高く、特に低塩素化物についてはマニュアルに定められた上記捕集材では十分に捕集できない可能性が示されており¹¹⁾、精確なモニタリングを行うにあたっての課題となっている。この対策として PUF の後段に活性炭フェルト (ACF) を装着し、全 PCBs を定量的にサンプリングする試み¹¹⁾ が行われているが、低塩素化体の捕集効率や ACF からの抽出方法などについては未だ明確ではない。

本研究では、LV を用いる一ヶ月サンプリング法をダイオキシン類だけでなく PCBs にも適用し、マニュアルに定められているサンプリング方法である一週間サンプリング法との並行試験を行い、長期モニタリング法としての有効性について検討した。また、捕集材としての ACF の効果、すなわち PCBs の捕集効率についても検討した。さらにこの手法により北海道内の札幌市及び室蘭市において 5～6 年間にわたり環境大気中のダイオキシン類及び PCBs の連続モニタリングを行ったので報告する。

2. 方法

2. 1 試薬と装置

PCBs 及びダイオキシン類の標準物質は Wellington 製または Cambridge Isotope Laboratories 製のものを希釈調整して使用した。なお、本稿では各 PCBs コンジェナーの名称は、全て IUPAC number で表記した。その他の試薬は全て和光純薬工業製のダイオキシン類分析用を使用した。

HV には紀本電子工業製 MODEL-123 VL を、LV には新宅機械製作所製 L20 をそれぞれ使用した。HV 及び LV における捕集材は、QFF (東京ダイレック製 PALLFLEX 2500 QAT-UP: HV 200 mm × 250 mm, LV φ 150 mm)、PUF (柴田科学製 φ 90 mm, 高さ 50 mm) 及び ACF (東洋紡績製 KF-1700 F, φ 90 mm) を使用した。なお、QFF は 600℃ の電気炉で 6 時間以上加熱処理したもの、PUF 及び ACF は加圧流体抽出装置 (PLE) でアセトン及びトルエンでそれぞれ洗浄し真空乾燥機で乾燥して使用した。

PLE は、Dionex 製 ASE-300 を、高速液体クロマトグラフ装置 (HPLC) は、島津製 LC-6 A を、高分離能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC-HRMS) は、Agilent 製 6890 plus 及び日本電子製 JMS-700 D を使用した。

2. 2 サンプリング地点

大気試料のサンプリングは、札幌市及び室蘭市で実施した。札幌市は市内の中心部に位置する北海道立総合研究機構環境科学研究センターの屋上で、室蘭市は市内南部に位置する御前水公園の環境測定局の屋上で行った。

2. 3 サンプリング方法

QFF を 1 枚、PUF を 2 個並びに ACF の 1 枚を試料大気が QFF → PUF → ACF の順に通気されるように HV 又は LV に装着し、サンプリングスパイク (¹³C₁₂-1, 2, 3, 4-TeCDD 又は ¹³C₁₂-1, 2, 3, 4-TeCDF 及び ¹³C₁₂-#79) を QFF に均一になるように添加して、HV による一週間サンプリング法 (HV-1 W) では流量 100 L/min で 7 日間、LV による一ヶ月サンプリング法 (LV-1 M) では流量 25 L/min で概ね 30 日間連続稼働させた。

2. 4 前処理及び測定

各捕集材の抽出には PLE を用いた。抽出条件は Table 1 のとおり。なお、ACF については PLE による抽出に先立ち、100 mL のアセトンによる超音波抽出を行い、ACF にアセトンを十分に含浸させた状態で PLE による抽出を行った¹¹⁾。それぞれの抽出液を合わ

せヘキサンに転溶し、ダイオキシン類及び PCBs のクリーンアップスパイクを添加した。前処理として多層シリカゲルカラムクロマトグラフ処理及び HPLC による分画¹²⁾を行い、それぞれの分画を窒素気流で濃縮し、シリンジスパイクの添加、ノナンへの転溶を行って HRGC-HRMS により測定した。

検出下限値は、ダイオキシン類についてはマニュアルに準拠して算出し、PCBs はブランクが認められる同族体については、ブランク値の標準偏差の 3 倍を検出下限値とし、ブランクが認められない同族体については S/N 比から算出した。

3. 結果と考察

3. 1 各捕集部位の捕集効率

3. 1. 1 LV-1M における各捕集部位のダイオキシン類及び PCBs の割合

QFF、PUF 及び ACF の大気中のダイオキシン類及び PCBs の捕集効率について、LV-1 M により夏期 (2005 年 8 月、平均気温 21.9℃) 及び冬期 (2005 年 11 月、平均気温 2.6℃) に室蘭市にてサンプリングを行い、捕集部位別に定量を行って検討した。結果を Fig. 1 にそれぞれ示す。

ダイオキシン類は冬期 (Fig. 1 B) では四塩素化物 (TeCDDs, TeCDFs) の約 30 % が PUF に捕集されていたが、その他の同族体では約 90 % が QFF に捕集されていた。DL-PCBs は 40～50 % 程度が PUF に捕集されていた。また、ACF からは DL-PCBs を含め全く検出されなかった。一方、夏期 (Fig. 1 A) では四塩素化物や DL-PCBs の約 90 %、五塩素化物 (PeCDDs, PeCDFs) の約 70～80 %、六塩素化物 (HxCDDs, HxCDFs) の 30～40 % が PUF に捕集されており、冬期に比べ PUF への捕集率が特に低塩素化物で高くなる傾向が認められた。ACF からは冬期同様検出されなかった。一般に QFF は大気中の固体粒子に吸着しているものを、PUF は気体状態で存在しているものを捕集すると考えられており、本結果において特に夏期に低塩素化物や DL-PCBs の PUF での捕集率が高いのは、気温の影響によりこれらの成分が気体で存在していた割合が高いものと推測された。なお、夏期で使用した ACF の PLE での抽出残渣を再度 PLE を用いてより高温で抽出処理 (溶媒: トルエン, 温度: 150℃) したが、この抽出液には PCDDs 及び PCDFs の異性体は含まれていなかったことから、PCDDs 及び PCDFs は気温の影響によらず QFF と PUF で定量的に捕集されているものと考えられた。

PCBs は冬期 (Fig. 1 B) には一～四塩素化物の 80 % 以上が PUF で捕集されていたのに対し、QFF では高塩素化物の捕集率が高く、九及び十塩素化物ではほぼ 100 % であった。なお、ACF では一塩素化物が数%捕集されていたにとどまっていた。一方、夏期 (Fig. 1 A) には二～十塩素化物の 80 % 以上が PUF で捕集されていたが、

Table 1 Operating conditions of PLE

unit	QFF	PUF	ACF
solvent	Toluene	Acetone	Toluene
temperature(°C)	150	100	100
pressure(psi)	1500	1500	1500
static(min)	15	5	5
flush(%)	150	150	150
cycle	2	2	2

一塩素化物の約 80 %, 二塩素化物の約 20 %, 三塩素化物の数%が ACF に達していた。また, QFF で捕集されたのは九及び十塩素化物で十数%, それ以下の塩素化物では数%程度にとどまっていた。このように低塩素化物ほど PUF 及び ACF で捕集されることは, ダイオキシン類と同様に蒸気圧の高い低塩素化物ほど気温の高い夏期には気体状態で大気中に存在している, あるいは QFF や PUF に捕集された PCBs が気温の高い大気が通気されることで再度気化し ACF に移行していると考えられた。特に蒸気圧の高い一塩素化物は PUF でも捕集しきれず高い割合で ACF まで移行していることから, ACF でも捕集しきれない可能性が示唆された。

3. 1. 2 PCBs サンプルングにおける ACF の性能評価

PCBs の低塩素化物が ACF を用いても定量的に捕集されない可能性が示唆されたことから, ACF での PCBs の捕集効果について

検討した。札幌市において気温の高い夏期(2007 年 8 月)に LV-1 M 及び HV-1 W により環境大気を採取する際に, Table 2 に示す 27 種のサンプリングスパイクをそれぞれ 1 ng QFF に添加し, 一ヶ月間及び一週間サンプリングを実施した。なお, ACF は 2 枚使用し PUF の後段に重ねて装着した。回収した捕集材を, QFF, PUF 上段 (PUF-u), PUF 下段 (PUF-d), ACF 上段 (ACF-u) 及び ACF 下段 (ACF-d) を個別に抽出した。それぞれの抽出液に Table 2 の回収率算定用のスタンダードを 1 ng 添加し, 前処理を行って HRGC-HRMS で測定した。また, ACF-u の抽出残渣を再度 PLE で抽出温度を上げて処理(溶媒: トルエン, 温度: 150 °C, 静置: 15 min, サイクル: 2 回)し, 得られた抽出液 (ACF-u_re) についても測定を行った。

各捕集部毎のサンプリングスパイク回収率の合計値は一ヶ月サン

Fig. 1 Percent composition of dioxins and PCBs in QFF, PUF and ACF units by low-volume air sampler
A: Muroran city; Aug-05, B: Muroran city; Nov-05

ブリングにおける #9 (63 %) を除き 70 ~ 130 % の範囲内であり、概ね定量的に回収されていた。各捕集部毎のサンプリングスパイク回収率 (100 % 換算値) を Fig. 2 に示す。HV-1 W (Fig. 2 A) (平均気温: 26.1 °C) では #52 のみが PUF-d で 80 % 以上回収されたが、それ以外の四塩素化物以上の PCBs はそのほとんどが上段の PUF-u で回収された。三塩素化物では比較的蒸気圧の低い #37 が PUF-u で 90 % 以上回収されたが、#28 は ACF-u で 50 %, ACF-d で 20 % 回収され、PUF では下段に 20 % 程度回収されるにとどまった。一塩素化物及び二塩素化物についても 50 ~ 60 % が ACF-u で、20 ~ 30 % が ACF-d で回収され、PUF では 20 % 程度以下しか回収されなかった。また、ACF-u_re から一〜三塩素化物の 10 % 程度が回収された。LV-1 M (Fig. 2 B) (平均気温: 21.3 °C) では、四塩素化物以上の PCBs は HV-1 W と同様にそのほとんどが PUF-u で回収され、#52 のみ PUF-d で 50 % 程度回収された。一〜三塩素化物では、#37 が PUF-u で全て回収され、#28 も 90 % 程度が PUF-d に回収されたが、#3, #9 及び #15 は PUF ではほとんど回収されず、ACF-u に 40 ~ 70 % 回収され、ACF-d にも 10 ~ 15 % 回収された。また、ACF-u_re から一及び二塩素化物の 10 % 程度が回収された。

Table 2 List of PCB standards

Homologue	Congener IUPAC #	
	Sampling spikes ¹⁾	Recovery standards ¹⁾
MoCBs	#3	
DiCBs	#9, #15	#8
TrCBs	#28, #37	#32
TeCBs	#52, #60, #80, #77, #81	#70
PeCBs	#101, #105, #114, #118, #123, #126	#97
HxCBs	#141, #156, #157, #167, #169	#153
HpCBs	#170, #178, #189	#180
OcCBs	#194	#205
NoCBs	#208	#206
DeCB	#209	

1) denote ¹³C₁₂ labeled standards

Fig. 2 Recovery rate composition of PCB sampling spikes in QFF, PUF and ACF units
A: HV-1 W; Aug-07, B: LV-1 M; Aug-07

LV-1 M 及び HV-1 W の結果のいずれについても一～三塩素化物については2段の PUF だけでは捕集しきれず、ACF にまで到達していることが確認され、気温の高い夏期に PCBs の全コンジェナーをサンプリングするためには ACF は不可欠であることが示された。また、特に HV-1 W の結果 (Fig. 2 A) では、一及び二塩素化物が ACF-d にまで到達しており、時期によっては複数枚の ACF が必要となる場合もあるものと考えられた。しかしながら、ACF は操作ブランク値及びトラベルブランク値を適切に管理することが非常に煩雑で熟練を要することから、複数枚の ACF を使用する場合は特に注意が必要となる。

一方、ACF-u_{re} から一～三塩素化物のサンプリングスパイクが回収された。ACF-u の回収率と比較すると Table 1 の抽出条件で

は5～20 %程度の低塩素化物がACFに残存することが確認された。より定量的な抽出を求めるためには、PLE の抽出温度が高い方が有効であると考えられたが、高温下での抽出では一塩素化物が再合成する可能性が示唆されている¹¹⁾ ことから、これを考慮した抽出条件を設定することが重要である。なお、本検討での ACF の抽出条件 (Table 1) でのブランク試験では、一塩素化物のブランク値は ACF 一枚あたり 100 pg 以下であり、大気環境における濃度に比べ十分に低い値であった。

3. 2 HV-1W と LV-1M の比較

マニュアルで定められている HV-1 W と LV-1 M の比較を行った。札幌市の春期、室蘭市の夏期及び冬期において採取地点に HV と LV

Table 3 Comparison of HV-1 W and LV-1 M, including sampling information and concentrations of dioxins and PCBs in spring in Sapporo city

Sampling method period	HV-1W					LV-1M
	1st	2nd	3rd	4th	(mean)	
Sampling date	31.3.2005- 7.4.2005	7.4.2005- 14.4.2005	14.4.2005- 21.4.2005	21.4.2005- 28.4.2005		31.3.2005- 28.4.2005
Sampling time(h)	168	168	168	168		672
Temperature(°C)						
max	13.5	11.0	12.8	18.1		18.1
min	- 3.1	0.7	1.4	1.1		- 3.1
mean	4.0	4.6	6.7	7.7		5.7
Rel. humidity(%)	68.6	67.6	57.4	67.3		65.2
Rainfall(mm)	15.5	16.5	8.5	19.5		60.0
Snowfall(cm)	13	0	0	0		13
Homologue						
dioxins(pg/m ³)						
TeCDDs	0.059	0.064	0.069	0.098	0.073	0.094
PeCDDs	0.039	0.047	0.043	0.058	0.047	0.072
HxCDDs	0.041	0.060	0.058	0.044	0.051	0.053
HpCDDs	0.036	0.040	0.036	0.034	0.037	0.054
OCDD	0.037	0.039	0.035	0.041	0.038	0.053
TeCDFs	0.19	0.23	0.25	0.25	0.23	0.31
PeCDFs	0.11	0.14	0.16	0.14	0.14	0.18
HxCDFs	0.096	0.12	0.098	0.10	0.10	0.10
HpCDFs	0.059	0.08	0.061	0.054	0.064	0.065
OCDF	0.021	0.031	0.013	0.023	0.022	0.028
non-ortho DL-PCBs	0.29	0.29	0.37	0.50	0.36	0.54
mono-ortho DL-PCBs	3.8	3.8	4.6	6.4	4.7	5.8
Total TEQ(pg-TEQ/m ³)	0.013	0.016	0.016	0.015	0.015	0.015
PCBs(pg/m ³)						
MoCBs	4.3	4.6	4.0	3.7	4.2	4.3
DiCBs	20	15	17	17	17	19
TrCBs	29	22	28	31	28	31
TeCBs	39	32	43	57	43	52
PeCBs	40	37	47	66	48	56
HxCBs	14	14	19	28	19	27
HpCBs	3.0	3.3	4.0	5.0	3.8	6.4
OcCBs	0.34	0.41	0.45	0.56	0.44	0.75
NoCBs	0.028	0.034	0.031	0.029	0.031	0.055
DeCB	0.015	0.013	0.009	0.021	0.015	0.018
Total PCBs	150	130	160	210	160	200

を隣接して設置し、HV-1 W 試料は連続し四週間にわたって、一週ごとに捕集材を交換して計4試料をサンプリングし、それと並行してLV-1 Mにより四週間連続サンプリングを行った。HV-1 Wによる各週とその平均値及びLV-1 Mによるダイオキシン類及びPCBsの測定結果をTable 3, 4及び5にそれぞれ示す。HV-1 Wによる4週平均値とLV-1 Mのダイオキシン類の測定結果は、春期の札幌市(Table 3)で0.015 pg-TEQ/m³及び0.015 pg-TEQ/m³, 夏期の室蘭市(Table 4)で0.030 pg-TEQ/m³及び0.031 pg-TEQ/m³, 冬期の室蘭市(Table 5)で0.035 pg-TEQ/m³及び0.031 pg-TEQ/m³であった。また、PCBsについてもそれぞれ160 pg/m³及び200 pg/m³, 250 pg/m³及び230 pg/m³, 69 pg/m³及び71 pg/m³であり、いずれもほぼ同等の結果が得られた。また、同族体別の濃度でも、それぞれの測定結果は両者の平均値の30%以内であった。特に夏期

の室蘭市(Table 4)ではダイオキシン類の総毒性等価濃度(Total TEQ)及びPCBs濃度が四週の間で0.017～0.050 pg-TEQ/m³, 170～360 pg/m³と変動していたが、その平均値は上記のとおりほぼ一致しており、気温や降水等の気象要件等により週ごとに濃度変動があっても、LV-1 Mはそれらを適切に平均化し、マニュアルと同等の結果を得ることが可能であることが確認された。

3.3 LV-1Mによる長期モニタリング

LV-1 Mにより、室蘭市(2006年4月～2011年3月)及び札幌市(2005年4月～2011年3月)で、大気中のダイオキシン類及びPCBsの濃度変動についてモニタリングを実施した。捕集材の交換は概ね各月の1日に実施した。結果を採取期間の平均気温と共にFig. 3に示す。ダイオキシン類濃度の採取期間における幾何平均値

Table 4 Comparison of HV-1 W and LV-1 M, including sampling information and concentrations of dioxins and PCBs in summer in Muroran city

Sampling method period	HV-1W					LV-1M
	1st	2nd	3rd	4th	(mean)	
Sampling date	2.8.2005- 9.8.2005	9.8.2005- 16.8.2005	16.8.2005- 23.8.2005	23.8.2005- 30.8.2005		2.8.2005- 30.8.2005
Sampling time(h)	168	168	168	168		672
Temperature(°C)						
max	31.7	27.0	27.1	25.6		31.7
min	18.7	19.9	19.6	17.1		17.1
mean	23.0	21.4	22.2	21.3		21.9
Rel. humidity(%)	89.8	95.8	93.4	82.4		90.4
Rainfall(mm)	16.5	3.5	91.5	35.0		146.5
Snowfall(cm)	0	0	0	0		0
Homologue						
dioxins(pg/m ³)						
TeCDDs	0.072	0.24	0.065	0.13	0.13	0.12
PeCDDs	0.042	0.12	0.043	0.12	0.081	0.081
HxCDDs	0.029	0.044	0.038	0.11	0.055	0.069
HpCDDs	0.036	0.020	0.028	0.13	0.054	0.070
OCDD	0.075	0.018	0.049	0.16	0.076	0.098
TeCDFs	0.46	0.85	0.28	0.59	0.55	0.52
PeCDFs	0.12	0.33	0.10	0.36	0.23	0.25
HxCDFs	0.064	0.14	0.068	0.28	0.14	0.14
HpCDFs	0.033	0.052	0.032	0.28	0.099	0.098
OCDF	0.020	0.039	0.017	0.14	0.054	0.068
non-ortho DL-PCBs	0.80	0.55	0.62	0.91	0.72	0.53
mono-ortho DL-PCBs	8.1	3.2	2.5	5.5	4.8	5.4
Total TEQ(pg-TEQ/m ³)	0.017	0.024	0.028	0.050	0.030	0.031
PCBs(pg/m ³)						
MoCBs	5.8	5.7	5.2	10	6.7	5.5
DiCBs	80	63	45	44	58	46
TrCBs	95	52	52	94	73	70
TeCBs	83	37	40	67	57	53
PeCBs	69	25	24	46	41	38
HxCBs	23	9.2	6.4	13	13	13
HpCBs	2.7	1.2	1.0	1.7	1.7	1.8
OcCBs	0.30	0.19	0.14	0.22	0.21	0.20
NoCBs	0.041	0.044	0.025	0.071	0.045	0.048
DeCB	0.023	0.027	0.016	0.042	0.027	0.028
Total PCBs	360	190	170	280	250	230

は、室蘭市で 0.014 pg-TEQ/m³、札幌市で 0.018 pg-TEQ/m³であり、両都市の濃度レベルはほぼ同程度だった。札幌市 (Fig. 3 B) では、濃度の経年変動はほとんど観察されなかったが、例年秋から冬にかけてやや上昇する季節的な変動が認められた。一方、室蘭市 (Fig. 3 A) では僅かながら年々減少傾向にあった。また、札幌市と同様な季節的な変動も認められた。秋から冬にダイオキシン類濃度が高くなる要因としては、燃料消費量の増加や、大気安定度、農業系の焼却などの影響が示唆される。特にこの期間では臨海の室蘭市に比べ札幌市のある石狩平野は大気が安定になりやすいことから、より顕著に濃度の変動に反映されたものと推測された。PCBs は両都市とも夏期に高くなり冬期に低くなる傾向が認められ、気温や水温による土壌や水圏¹³⁾からの揮発への影響が示唆された。濃度レベルは室蘭市で 30 ~ 200 pg/m³、札幌市で 70 ~ 1,200 pg/m³であ

り、札幌市の方が高い傾向にあった。また、札幌市では年々減少する傾向が認められた。

4. まとめ

環境大気中のダイオキシン類や PCBs の濃度は降水や降雪、気温等の気象要件や近隣の発生源の稼働状況等により日単位¹⁴⁾ではもちろんのこと週単位¹⁵⁾でも変動する。このことから環境大気のモニタリングを行うにあたっては、そのサンプリングはできるだけ切れ目無く継続的に実施できる方法で行うことが、値の評価、そしてそれに伴うリスクマネジメントの観点から望ましい。マニュアルで定める一週間サンプリング法や 24 時間サンプリング法により年間にわたり連続サンプリングを行うことは、労力や費用の面から現実

Table 5 Comparison of HV-1 W and LV-1 M, including sampling information and concentrations of dioxins and PCBs in winter in Muroran city

Sampling method	HV-1W					LV-1M
period	1st	2nd	3rd	4th	(mean)	
Sampling date	15.11.2005- 22.11.2005	22.11.2005- 29.11.2005	29.11.2005- 6.12.2005	6.12.2005- 13.12.2005		15.11.2005- 13.12.2005
Sampling time(h)	168	168	168	168		672
Temperature(°C)						
max	7.7	11.4	9.9	6.3		11.4
min	1.2	2.1	- 3.1	- 6.1		- 6.1
mean	4.0	5.1	1.7	- 0.3		2.6
Rel. humidity(%)	71.5	63.3	63.6	66.6		66.3
Rainfall(mm)	11.5	31.0	5.0	36.0		82.5
Snowfall(cm)	0	0	1	22		23
Homologue						
dioxins(pg/m ³)						
TeCDDs	0.074	0.088	0.10	0.080	0.086	0.069
PeCDDs	0.065	0.063	0.11	0.064	0.076	0.061
HxCDDs	0.050	0.060	0.13	0.052	0.073	0.069
HpCDDs	0.025	0.042	0.095	0.037	0.050	0.036
OCDD	0.023	0.030	0.056	0.025	0.034	0.028
TeCDFs	0.42	0.62	0.69	0.54	0.57	0.54
PeCDFs	0.19	0.26	0.49	0.24	0.30	0.26
HxCDFs	0.11	0.16	0.44	0.14	0.21	0.21
HpCDFs	0.043	0.078	0.20	0.065	0.097	0.077
OCDF	0.013	0.034	0.055	0.05	0.038	0.030
non-ortho DL-PCBs	0.16	0.25	0.25	0.16	0.21	0.20
mono-ortho DL-PCBs	1.1	2.8	1.5	1.8	1.8	2.3
Total TEQ(pg-TEQ/m ³)	0.024	0.028	0.061	0.025	0.035	0.031
PCBs(pg/m ³)						
MoCBs	10	9.1	14	12	11	11
DiCBs	9.0	11	9.6	7.3	9.2	8.4
TrCBs	16	19	17	13	16	16
TeCBs	13	17	15	11	14	15
PeCBs	8.8	16	9.1	11	11	12
HxCBs	3.2	7.1	3.9	5.2	4.9	5.9
HpCBs	0.65	2.5	1.3	1.9	1.6	1.7
OcCBs	0.093	0.47	0.25	0.34	0.29	0.28
NoCBs	0.022	0.047	0.044	0.034	0.037	0.032
DeCB	0.009	0.024	0.024	0.019	0.019	0.020
Total PCBs	61	82	70	62	69	71

Fig. 3 Seasonal variations of dioxin and PCB concentrations in the ambient air and temperature in Muroran(A) and Sapporo(B) city by low-volume air sampler

的ではないが、LV-1 M は一ヶ月単位での測定が可能であることから長期にわたる連続環境モニタリングにおいて極めて有用な方法である。また、数百 m³ のサンプリングを行えるので、まとまった試料量が要求されるダイオキシン類の分析にも十分対応可能であり、さらにマニュアルに定められた方法とも同等の結果が得られたことから、精度的にも有用な方法であった。

一般に PCBs をはじめとする POPs は半揮発性であり、気温の上昇に伴いその蒸気圧が指数関数的に高まる¹⁶⁻¹⁹⁾。このため、特に低塩素化物の PCBs は、QFF はもちろんのこと PUF でも捕集が困難となることが確認されたが、ACF を用いることにより大幅に改善された。気温が高いと予想される時の ACF の使用条件や抽出方法についてはさらなる検討の余地はあるが、より正確な測定を行う上で ACF の使用は有用なものであると考えられた。なお、ACF はダイオキシン類も効果的に捕集するが、そこからの抽出は困難となる可能性がある^{11,20)} ことから、使用に当たっては必ず PUF の後段に設置し、PUF で捕集しきれなかった低塩素化物の PCBs の捕集に絞るべきであると考ええる。

本研究でモニタリングを実施した室蘭市では、現在大規模な PCB 廃棄物の処理が継続中であるが、その施設の影響について空白期間を生じることなくモニタリングを継続できる LV-1 M は極めて有効なサンプリング方法である。実際、これまで積み上げた数年間のモニタリングデータは他に類を見ない継続性を保持しており、PCB 廃棄物処理施設の影響だけでなく、一般環境の経年変化、季節変化の把握やそのリスク評価など広範な活用が期待される。

要 約

環境大気中のダイオキシン類及び PCBs の長期間にわたる同時モニタリング手法として、ローボリュームエアーサンプラーによる一ヶ月サンプリング法 (LV-1 M) について検討した。特に低塩素化 PCBs の確実なサンプリングを目的として、活性炭繊維フェルト (ACF) を適用し、その有効性についても検討した。ダイオキシン類は石英繊維ろ紙及び2個のポリウレタンフォーム (PUF) で定量的に捕集されていたが、低塩素化 PCBs は気温の高い夏期に PUF では捕集しきれないことから、より正確なモニタリングを行う上で ACF の適用が極めて有効であることが確認された。また、LV-1 M は環境大気中のダイオキシン類モニタリングで公定法であるハイボリュームエアーサンプラーを用いた一週間サンプリング法と同等の定量結果が得られ、十分な精度でモニタリングを行うことが可能であることが明らかとなった。この LV-1 M により札幌市及び室蘭市で5～6年にわたり環境大気中のモニタリングを連続的に実施した。その結果、室蘭市ではダイオキシン類は年々減少傾向であること、両都市とも秋期から冬期にかけて濃度が上昇すること、そして、PCBs は気温の影響により夏期に濃度が上昇し冬期に低下することが観察された。

文 献

- 1) 佐々木啓行, 山本 央, 阿部圭恵, 吉岡秀俊, 飯村文成, 橋本俊次, 柏木宣久, 佐々木祐子: 環境大気中のダイオキシン類の濃度推移と Co-PCBs の汚染原因, 環境化学, **17**, 27-35 (2007)
- 2) Coleman, P.L., Lee, R.G.M., Alcock R.E. and Jones, K.C.: Observations on PAH, PCB, and PCDD/F Trends in U.K. Urban Air, 1991-1995. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2120-2124 (1997)
- 3) Katsoyiannis, A., Gioia, R., Sweetman, A.J. and Jones, K.C.: Continuous monitoring of PCDD/Fs in the UK atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 5735-5740 (2010)

- 4) Gioia, R., Nizzetto, L., Lohmann, R., Dachs, J., Temme, C. and Jones, K.C.: Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air and seawater of the Atlantic ocean: sources, trends and processes. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 1416-1422 (2008)
- 5) Mari, M., Schuhmacher, M., Feliubadaló, J. and Domingo, J.L.: Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, **70**, 1637-1643 (2008)
- 6) Castro-Jiménez, J., Deviller, G., Ghiani, M., Loos, R., Mariani, G., Skejo, H., Umlauf, G., Wollgast, J., Laugier, T., Héas-Moisand, K., Léauté, F., Munsch, C., Tixier, C. and Tronczynski, J.: PCDD/F and PCB multi-media ambient concentrations, congener patterns and occurrence in a Mediterranean coastal lagoon (Etang de Thau, France). *Environ. Pollut.*, **156**, 123-135 (2008)
- 7) 環境省環境保健部環境安全課: 平成21年度版化学物質と環境 (2010)
- 8) 環境省水・大気環境局総務課: ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル (2008)
- 9) 吉岡秀俊, 佐々木祐子, 津久井公昭, 飯村文成, 東野和雄: 環境大気における PCDD/Fs と Co-PCBs のガス・粒子分配, 大気環境学会誌, **39**, 1-10 (2004)
- 10) 鶴川正寛, 松村千里, 藤森一男, 中野 武: ローボリュームエアーサンプラーを用いたダイオキシン類の一般環境大気長期モニタリング, 兵庫県立公害研究所報告, **32**, 85-88 (2000)
- 11) 高菅卓三, 山下道子, 嶽盛公昭, 高澤嘉一, 柴田康行: 第14回環境化学討論会講演要旨集, 82-83 (2005)
- 12) 高菅卓三, 井上 毅, 大井悦雅: 各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法, 環境化学, **5**, 647-675 (1995)
- 13) Hornbuckle, K.C., Jeremiason, J.D., Sweet, C.W. and Eisenreich, S.J.: Seasonal variations in air-water exchange of polychlorinated biphenyls in Lake Superior. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1491-1501 (1994)
- 14) 東條俊樹, 神浦俊一, 藤田忠雄, 森 義明, 清家伸康: 大気中ダイオキシン類の日間変動～大都市の場合～, 第11回環境化学討論会講演要旨集, 376-377 (2002)
- 15) 姉崎克典, 山口勝透, 大塚英幸, 棗 庄輔, 岩田理樹: 札幌市における大気中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの年間変動, 北海道環境科学研究センター所報, **32**, 57-65 (2006)
- 16) Carlson, D.L. and Hites, R.A.: Temperature dependence of atmospheric PCB concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 740-747 (2005)
- 17) Wania, F., Haugen, J.E., Lei, Y.D. and Mackay, D.: Temperature dependence of atmospheric PCB concentrations of semivolatile organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1013-1021 (1998)
- 18) Ogura, I., Masunaga, S. and Nakanishi, J.: Quantitative source identification of dioxin-like PCBs in Yokohama, Japan, by temperature dependence of their atmospheric concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 3279-3285 (2004)
- 19) Su, Y., Wania, F., Lei, Y.D., Harner, T. and Shoeib, M.: Temperature dependence of the air concentrations of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in a forest and a clearing. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 4655-4661 (2007)
- 20) 横堀尚之, 菊池貴也, 香山晴彦, 深山健一: 活性炭繊維フェルトによる大気中のダイオキシン類およびヘキサクロロベンゼンのサンプリング方法の検討, 第16回環境化学討論会講演要旨集, 336-337 (2007)