

資料

## 大気中ダイオキシン類濃度の測定における長時間採取法の検討

大原 俊彦, 波谷 一宏, 岡本 拓, 野馬 幸生\*

### Examination on Measurement of PCDD/DFs and Coplanar PCBs in Air at Long Term Sampling

TOSHIHIKO OOHARA, KAZUHIRO HADANI, TAKU OKAMOTO and YUKIO NOMA\*

(Received Oct. 20, 2001)

大気中のダイオキシン類濃度は、ハイボリウムエアサンプラーによる24時間採取を行った試料によって測定されているが、その測定値は採取時の気象条件や人間活動の影響で大きく変動することが知られている。この影響を小さくするためには、採取時間を長くすることが有効な手段である。

そこで、ハイボリウムエアサンプラーより低流量で使用可能なミドルボリウムエアサンプラーを用いて1週間連続採取を行った場合と、ハイボリウムエアサンプラーで24時間採取による測定を1週間繰り返したときの平均値とを比較したところ、両者の値はほぼ一致し、1週間連続採取法により期間平均値を適切に把握できることがわかった。

キーワード：ダイオキシン類, 大気, 1週間連続採取, 日変動

#### 緒 言

ダイオキシン類対策特別措置法の規定に基づき、大気についてのダイオキシン類濃度の環境基準は0.6pg-TEQ/m<sup>3</sup>と定められた[1]。これは年平均値として定められているため、ある地点における年平均値の算出のためには、1年間を通じて複数回の測定を行い、その値を平均して求める。測定頻度としては、季節変動を平均化するために季節ごとに年4回の測定を行うことが望ましいとされているが、少なくとも夏期および冬期を含む年2回以上の測定を行う必要があるとされている[2]。

平成12年5月に制定された「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」[3]（以下、「マニュアル」と言う）によると、試料の採取法は「ハイボリウムエアサンプラー（以下、「HV」と言う）により毎分700リットル程度の一定流量で、約24時間吸引して、採取空気量として1,000m<sup>3</sup>以上を採取する」と定められているため、得られる測定値は日平均値であるが、この値は採取時の気象条件や人間活動の影響で大きく変動し、時には十倍以上の差が生じることが知られている[4, 5]。

この影響を小さくするためには、ある程度長時間採取

する方法が必要であり、HVよりも小さい採取流量で使用できるエアサンプラーが用いられることが多い。実際、採取流量を小さくして1週間～1ヶ月連続サンプリングを行った例も報告されている[6, 7]。しかしながらHVによる測定結果と比較した場合に、適切に期間平均値を評価できるとされた例[7, 8, 9]もあるが、HVの方が30～50%程度と低い値になるという結果が得られた例[10]もある。

そこで、今回採取用機材としてミドルボリウムエアサンプラー（以下「MV」と言う）を用いた1週間連続採取と、HVによる24時間採取を1週間連続で行い、これらのデータを比較し、1週間連続採取法の適用可能性について検討を行った。

#### 方 法

##### 1 装置及び器材

###### 1-1 試料採取装置

採取に使用した装置は、MVはテルム社製エアペット<sup>TM</sup>（採取可能流量範囲：毎分50～1200リットル）、HVは紀本電子製MODEL-123V（採取可能流量範囲：毎分500～1000リットル）である。

\* 現 国立環境研究所：National Institute for Environmental Studies

1-2 器材

試料捕集材としては石英繊維ろ紙(寸法:203mm×254mm)1枚とポリウレタンフォーム(寸法:直径90mm×厚さ5cm)2個を用いた。これらの捕集材についてはブランク値を低減するため、石英繊維ろ紙については600℃で6時間加熱処理を行い、ポリウレタンフォームについては16時間アセトンを溶媒とするソックスレー抽出を行った後、真空乾燥機により乾燥した。

2 試料採取

試料採取は保健環境センター敷地内で行い、テレメーター室屋上部分に試料採取装置を設置した。この部分の高さは地上から8.5mである。採取は2001年2月22日から3月1日にかけて実施した。

MVについては、毎分100リットルの速度で1週間連続して採取を行い、HVについては毎分700リットルの速度で24時間ごとにろ紙とポリウレタンフォームを交換し

表1 試料採取状況

機材	ミドルボリウムエアサンプラー(MV)	ハイボリウムエアサンプラー(HV)
採取期間	2001年2月22日～ 2001年3月1日	2001年2月22日～ 2001年3月1日
採取時間 (総採取時間)	168時間	23時間50分～24時間 (167時間8分)
平均気温	8.3℃	4.4～10.6℃
積算流量	1048.5m <sup>3</sup>	1036.8～1065.1m <sup>3</sup>

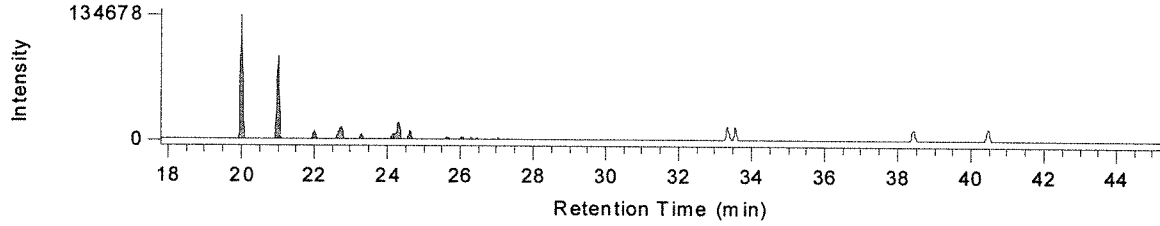
表2 GC/MS測定条件

測定対象物質	TeCDDs,TeCDFs PeCDDs,PeCDFs HxCDDs,HxCDFs		HpCDDs,HpCDFs OCDD,OCDF		TeCB,PeCB HxCB,HpCB	
	カラム	スベルコ社製 SP-2331 長さ60m 内径0.32mm 膜厚0.2μm		J&W社製 DB-5 長さ60m 内径0.32mm 膜厚0.25μm		J&W社製 DB-5 長さ60m 内径0.32mm 膜厚0.25μm
オープン温度	100℃(1min) ↓20℃/min 200℃ ↓2℃/min 260℃(24min)		100℃(1.5min) ↓20℃/min 200℃ ↓3℃/min 280℃(15min)		100℃(1.5min) ↓20℃/min 200℃ ↓3℃/min 280℃(15min)	
キャリアーガス(He)	1.5mL/min		2mL/min		←	
注入量	1μL		←		←	
注入口温度	270℃		280℃		←	
インターフェイス温度	280℃		←		←	
インレットパイプ温度	280℃		←		←	
STDチャンバー温度	70℃		←		←	
イオン源温度	270℃		←		←	
イオン化電流	500μA		←		←	
イオン化電圧	38V		←		←	
加速電圧	10kV		←		←	
イオンマルチ電圧	1.7kV		←		←	
測定対象	モニターイオン		測定対象	モニターイオン		
TeCDDs	319.8965	321.8936	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDDs	331.9368	333.9339	
PeCDDs	353.8576	355.8546	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDDs	365.8978	367.8949	
HxCDDs	389.8157	391.8127	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDDs	401.8559	403.8530	
HpCDDs	423.7769	425.7737	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDDs	435.8169	437.8140	
OCDD	457.7377	459.7348	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	469.7783	471.7750	
TeCDFs	303.9016	305.8987	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDFs	315.9419	317.9389	
PeCDFs	339.8597	341.8567	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDFs	351.9000	353.8970	
HxCDFs	373.8208	375.8178	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDFs	385.8610	387.8580	
HpCDFs	407.7818	409.7789	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDFs	419.8220	421.8191	
OCDF	441.7428	443.7399	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	453.7830	455.7801	
TeCBs	289.9224	291.9194	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCBs	301.9626	303.9597	
PeCBs	325.8804	327.8775	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCBs	337.9207	339.9178	
HxCBs	359.8415	361.8385	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCBs	371.8817	373.8788	
HpCBs	393.8025	395.7995	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCBs	405.8428	407.8398	

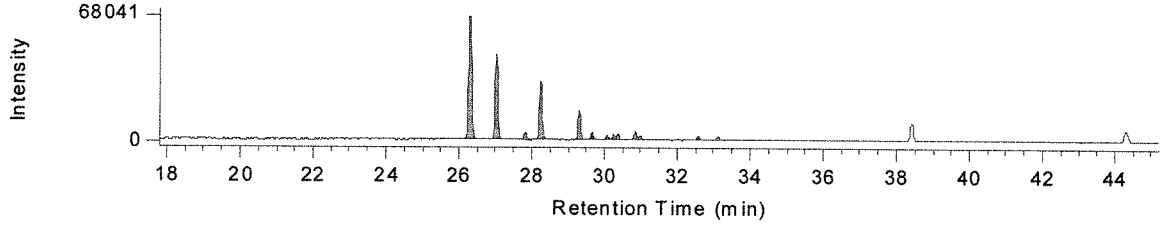
Compound View

DqData : C:\diok2\MethodData\AIR Chousa 4-6Cl SP2331\Chousa  
Injection : center air-7

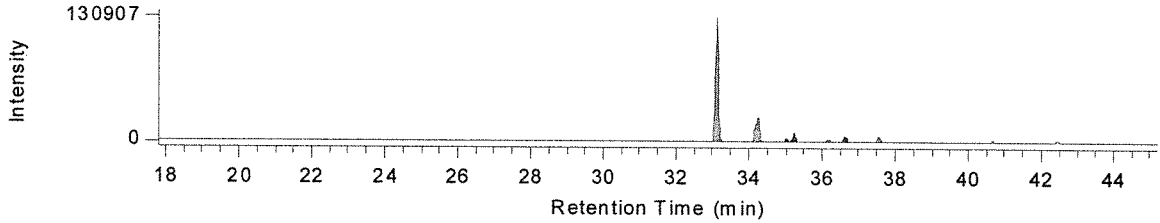
T4CDD / Average



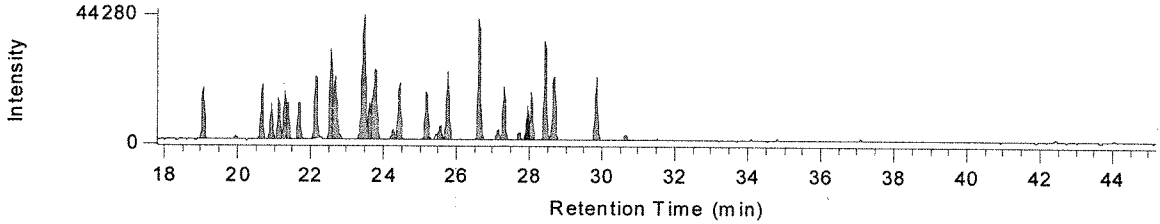
P5CDD / Average



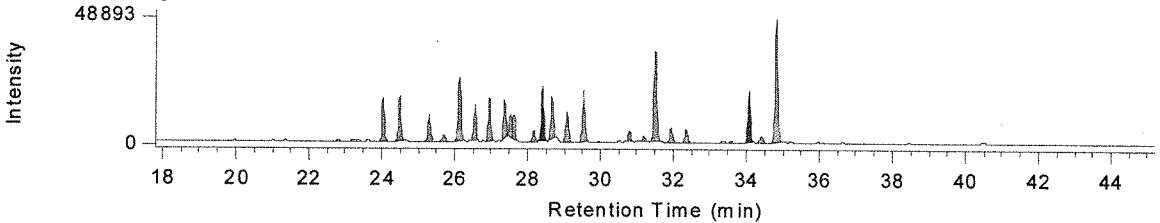
H6CDD / Average



T4CDF / Average



P5CDF / Average



H6CDF / Average

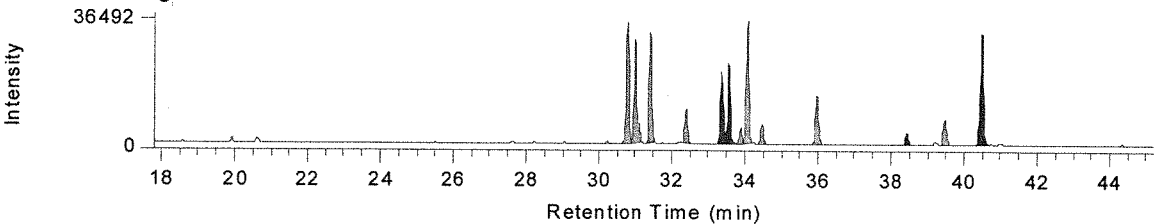


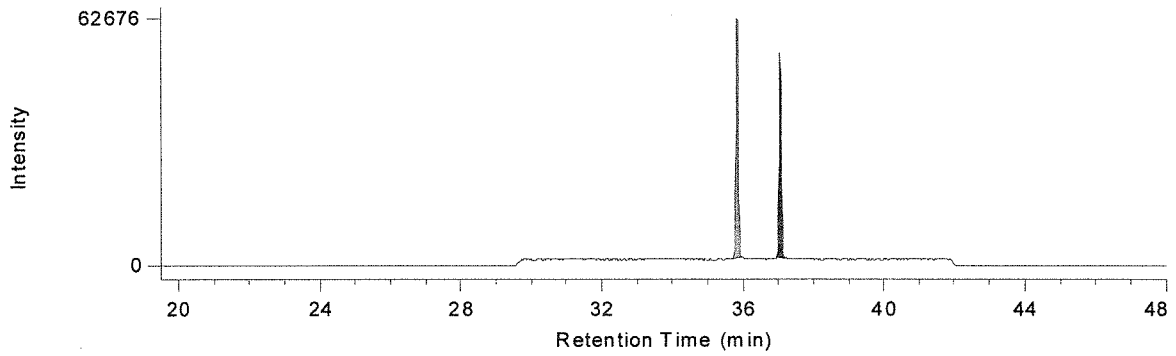
図1 クロマトグラムの例 (4-6塩素化PCDD/PCDF)

**Compound View**

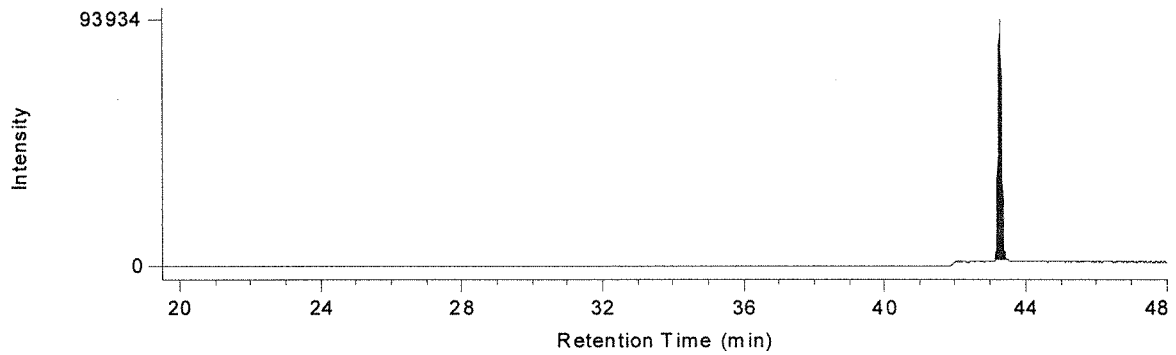
DqData : C:\diok2\MethodData\AIR Chousa 4-8Cl DB5\Chousa

Injection : center air-7

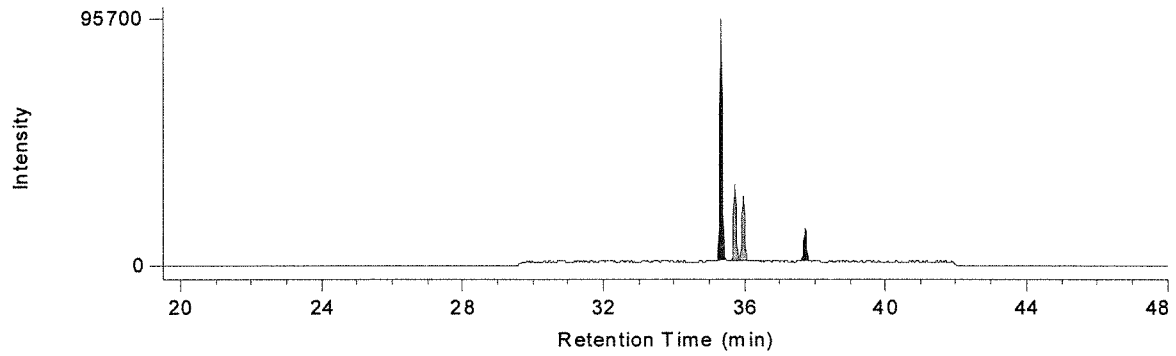
**H7CDD / Average**



**O8CDD / Average**



**H7CDF / Average**



**O8CDF / Average**

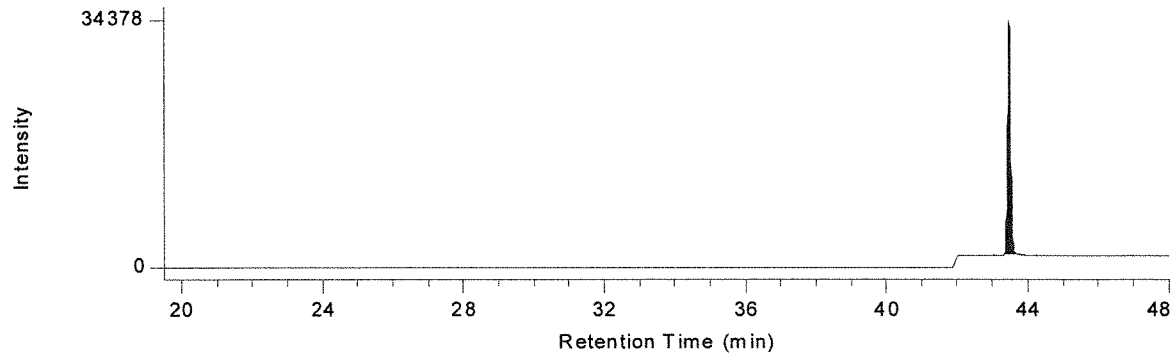


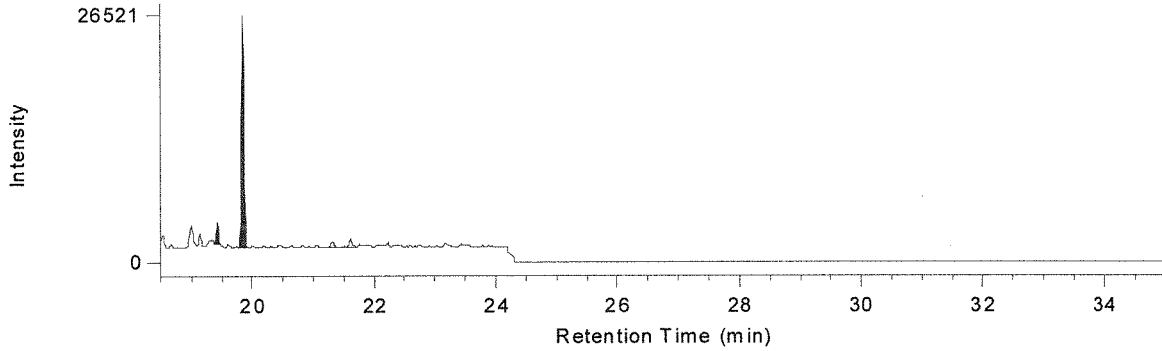
図2 クロマトグラムの例 (7-8塩素化PCDD/PCDF)

**Compound View**

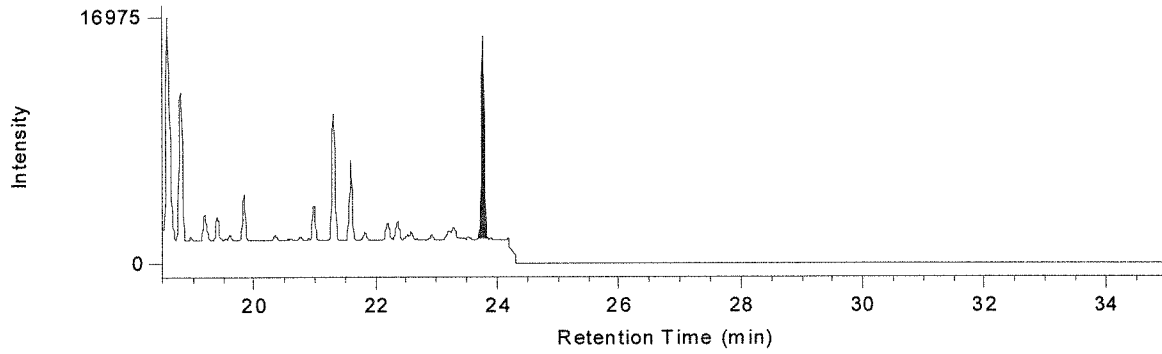
DqData : C:\diok2\MethodData\AIR Chousa CoPCB\Chousa

Injection : center air-7 DXN

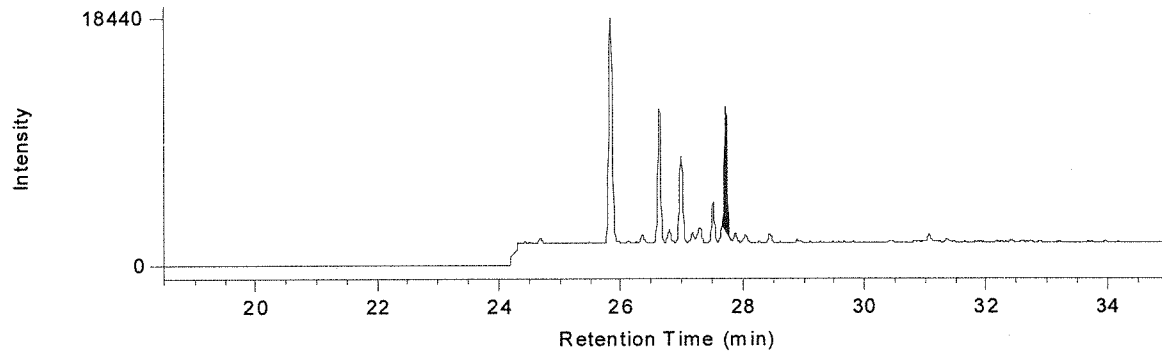
**T4CB / Average**



**P5CB / Average**



**H6CB / Average**



**H7CB / Average**

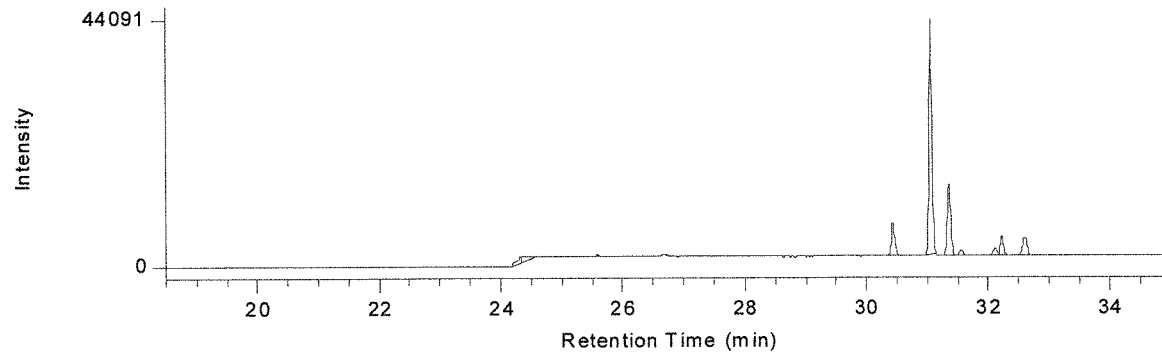


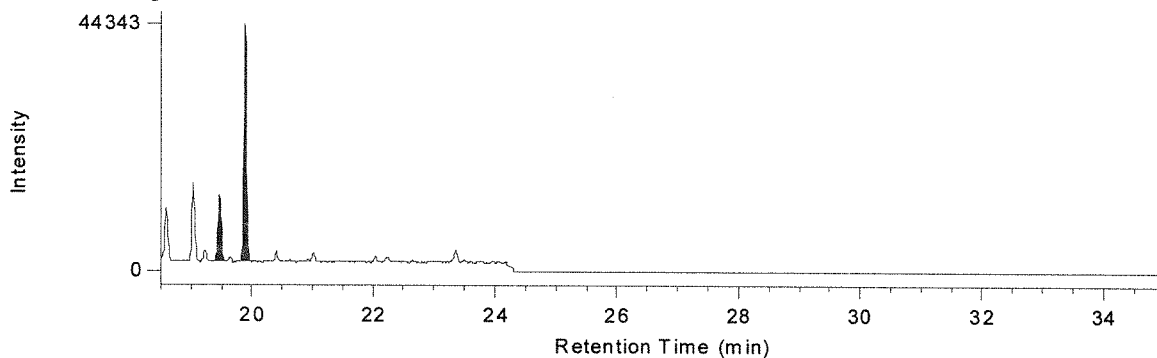
図3 クロマトグラムの例 (4-7 塩素化CoPCB, ダイオキシン画分)

### Compound View

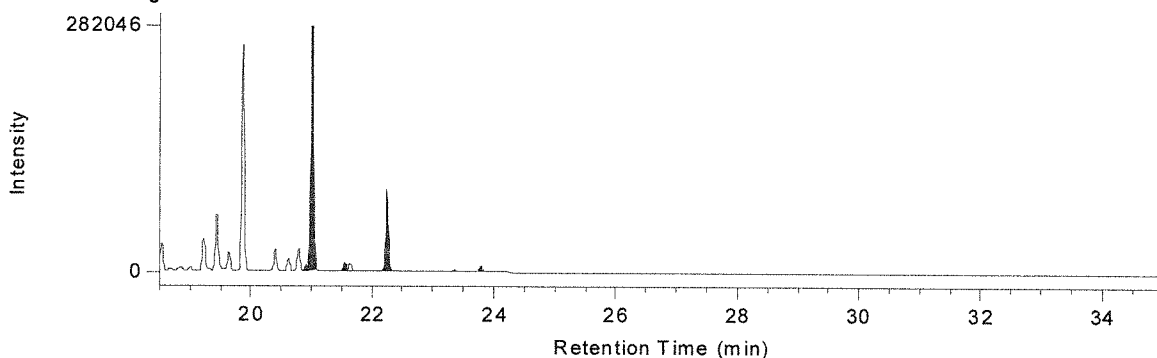
DqData : C:\diok2\MethodData\AIR Chousa CoPCB\Chousa

Injection : center air-7 PCB

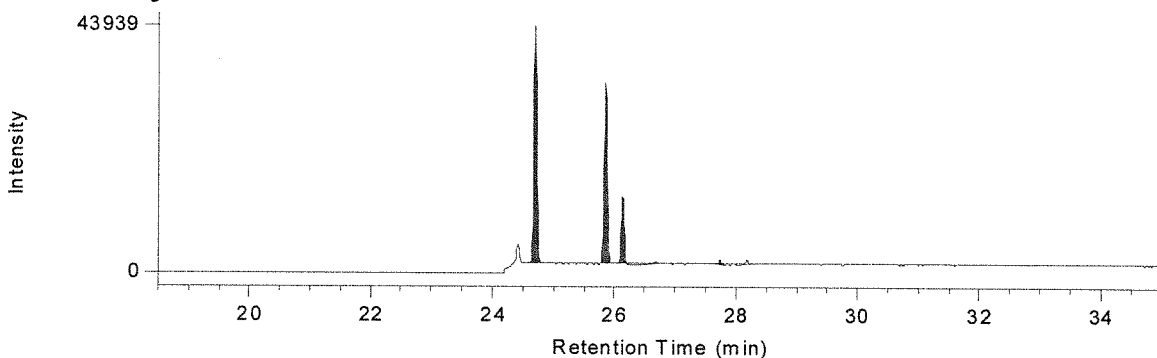
#### T4CB / Average



#### P5CB / Average



#### H6CB / Average



#### H7CB / Average

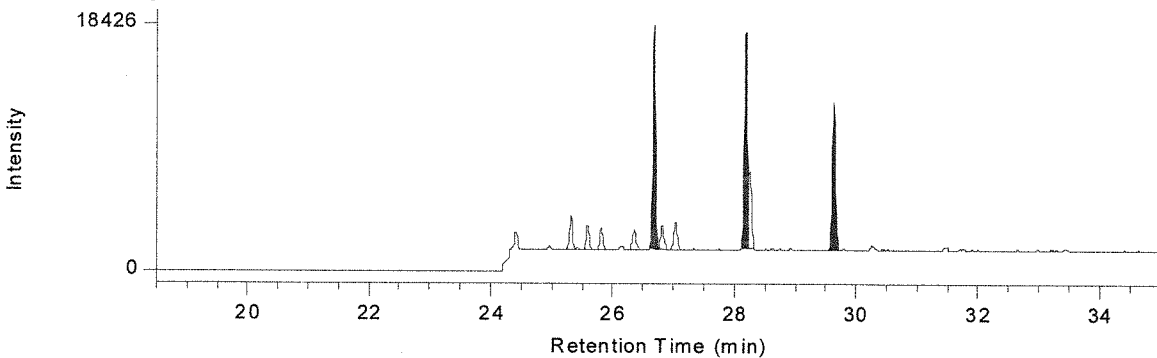


図4 クロマトグラムの例 (4-7塩素化CoPCB, PCB画分)

表3 測定結果

単位: pg/m<sup>3</sup>

	HV							平均値	MV
	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	6日目	7日目		
2,3,7,8-TeCDD	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
1,3,6,8-TeCDD	0.31	0.57	0.10	0.07	0.33	1.5	0.90	0.54	0.43
1,3,7,9-TeCDD	0.18	0.35	(0.06)	(0.05)	0.21	1.1	0.56	0.36	0.27
TeCDDs	0.73	1.3	0.15	0.12	0.79	3.6	2.2	1.3	0.98
1,2,3,7,8-PeCDD	(0.02)	(0.04)	<0.02	<0.02	(0.03)	0.07	(0.07)	(0.03)	(0.05)
PeCDDs	0.69	1.0	0.10	0.07	0.87	3.5	2.2	1.2	1.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	(0.03)	(0.03)	<0.02	<0.02	(0.03)	0.10	0.09	(0.04)	(0.05)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	(0.05)	(0.06)	<0.02	<0.02	(0.06)	0.18	0.15	0.07	0.08
1,2,3,7,8,9-HxCDD	(0.03)	(0.04)	<0.02	<0.02	(0.04)	0.12	0.11	(0.05)	(0.06)
HxCDDs	0.90	1.1	0.08	0.11	1.2	4.1	2.9	1.5	1.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.31	0.36	(0.03)	(0.04)	0.40	1.4	0.89	0.49	0.46
HpCDDs	0.63	0.74	(0.06)	0.07	0.81	2.8	1.8	0.99	0.95
OCDD	0.53	0.62	(0.06)	(0.07)	0.58	3.2	1.5	0.94	0.82
Total PCDDs	3.5	4.7	0.46	0.43	4.2	17	11	5.9	5.2
2,3,7,8-TeCDF	(0.05)	(0.06)	<0.02	<0.02	(0.04)	0.09	0.08	(0.05)	(0.06)
1,2,7,8-TeCDF	0.08	0.10	(0.02)	<0.02	(0.06)	0.15	0.13	0.08	(0.06)
TeCDFs	1.9	2.6	0.35	0.11	1.7	4.3	4.0	2.1	1.8
1,2,3,7,8-PeCDF	0.11	0.14	<0.02	<0.02	0.09	0.26	0.22	0.12	0.13
2,3,4,7,8-PeCDF	0.11	0.13	<0.02	<0.02	0.11	0.26	0.23	0.12	0.13
PeCDFs	1.4	1.9	0.16	(0.07)	1.6	3.9	3.4	1.8	1.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.14	0.17	<0.02	<0.02	0.16	0.36	0.29	0.16	0.15
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.13	0.13	<0.02	<0.02	0.14	0.30	0.26	0.14	0.14
1,2,3,7,8,9-HxCDF	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	(0.03)	(0.06)	(0.04)	<0.02	(0.03)
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.20	0.19	(0.02)	<0.02	0.26	0.60	0.45	0.25	0.23
HxCDFs	1.3	1.5	0.13	<0.02	1.7	3.9	3.1	1.7	1.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.50	0.50	0.07	(0.05)	0.60	1.4	1.1	0.60	0.53
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.08	0.07	<0.02	<0.02	0.11	0.27	0.18	0.10	0.11
HpCDFs	0.88	0.86	0.12	(0.05)	1.2	2.7	2.1	1.1	1.0
OCDF	0.29	0.24	(0.06)	<0.03	0.36	0.86	0.61	0.35	0.34
Total PCDFs	5.9	7.1	0.83	0.26	6.5	16	13	7.0	6.3
Total (PCDDs+PCDFs)	9.3	12	1.3	0.69	11	33	24	13	11
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.04	0.07	(0.01)	<0.01	(0.03)	0.08	0.09	0.05	0.04
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.38	0.37	0.12	0.10	0.20	0.46	0.53	0.31	0.25
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.08	0.09	(0.02)	(0.02)	0.07	0.18	0.18	0.09	0.08
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	(0.03)	(0.02)	<0.01	<0.01	(0.03)	0.08	0.07	0.03	0.04
Total ホンオルトコブラナPCB	0.53	0.55	0.16	0.13	0.32	0.79	0.88	0.48	0.41
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.05	0.06	(0.03)	(0.02)	(0.03)	0.07	0.08	0.05	0.04
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	3.4	3.9	1.3	0.97	1.5	3.2	4.1	2.6	2.1
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1.1	1.3	0.46	0.33	0.52	1.1	1.5	0.90	0.72
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.10	0.13	0.04	(0.03)	0.05	0.12	0.15	0.09	0.07
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.32	0.36	0.14	0.10	0.18	0.40	0.56	0.29	0.24
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.22	0.24	0.08	0.06	0.13	0.31	0.32	0.19	0.16
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.06	0.07	(0.02)	(0.02)	0.05	0.11	0.12	0.06	0.05
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.04	0.04	<0.01	<0.01	0.05	0.13	0.11	0.05	0.04
Total モノオルトコブラナPCB	5.3	6.2	2.1	1.5	2.5	5.4	7.0	4.3	3.5
Total コブラナPCB	5.8	6.7	2.3	1.7	2.9	6.2	7.9	4.7	3.9
Total ダイオキシン類	15	19	3.5	2.3	14	39	32	18	15
毒性等量換算値									
Total ダイオキシン類 (pg-TEQ/m <sup>3</sup> )	0.17	0.21	0.038	0.037	0.19	0.45	0.40	0.21	0.23

( )内の数字は検出下限以上, 定量下限未満であることを示す。

検出下限値: Te-, HpCDD/CDF = 0.02; OCDD/CDF = 0.03; CoPCB = 0.01

定量下限値: Te-, HpCDD/CDF = 0.07; OCDD/CDF = 0.1; CoPCB = 0.03

ながら1週間採取を行った。試料採取状況を表1に示す。なお、採取前に石英繊維ろ紙にサンプリングスパイクとして<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-TCDFを1ng添加した。

### 3 分析

採取を行った石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームは、トルエンを溶媒としてソックスレー抽出を行い、濃縮、定容した後、2分の1を分取してクリーンアップを行った。このとき、クリーンアップスパイクとして<sup>13</sup>Cでラベル化したPCDD/DFs 18種類とコプラナPCBs 14種類を添加した。添加した量は各500pg (OCDDおよびOCDFについては1ng)である。

クリーンアップは硫酸処理、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって行い、最後にシリンジスパイクとして<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-TCDDを加えて測定用試料とした。測定には日本電子製JMS-700ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を使用した。測定条件等は表2に示す。また、得られたクロマトグラムの例を図1~4に示す。

## 結果および考察

### 1 期間平均値

表3に測定結果を示す。測定期間中のダイオキシン類濃度は、MVによる測定結果では15pg/m<sup>3</sup> (0.23pg-TEQ/m<sup>3</sup>), HVによる測定結果の期間平均値では18pg/m<sup>3</sup> (0.21pg-TEQ/m<sup>3</sup>)となり、両者の測定結果はほぼ一致した。このことからMVを用いることで期間平均値を把握できるものと考えられた。

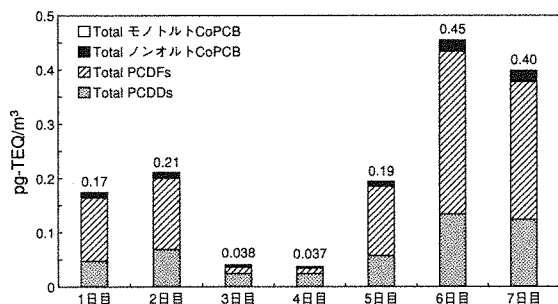


図5 測定期間中のダイオキシン類濃度の日変動

### 2 期間中の日変動

HVによって測定された測定期間中の日変動を図5に示す。この期間におけるダイオキシン類濃度は0.037~0.45pg-TEQ/m<sup>3</sup>の範囲にあり、最高濃度と最低濃度の差は12倍であった。

この変動の主な原因は天候の変化によるものと考えられた。測定期間中の天候の状況を表4に示す。雨が降り始めると浮遊粉じんの量が徐々に少なくなっていくため、ダイオキシン類濃度は下がり、雨が止むと再び浮遊粉じんの量が多くなり、ダイオキシン類濃度が上がるという現象が起こっているものと考えられた。但し、天候の変化とダイオキシン類濃度の変化との間には1日程度のタイムラグがあるものと考えられた。

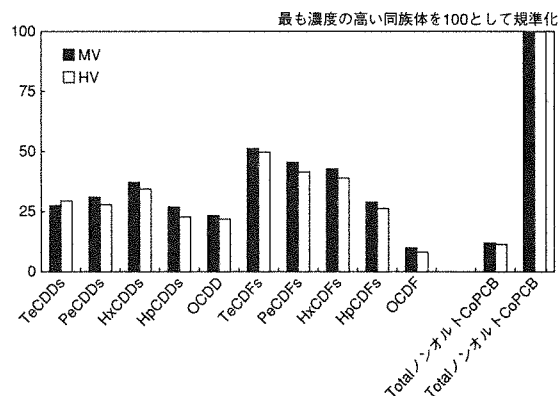


図6 ダイオキシン類の同族体組成の比較

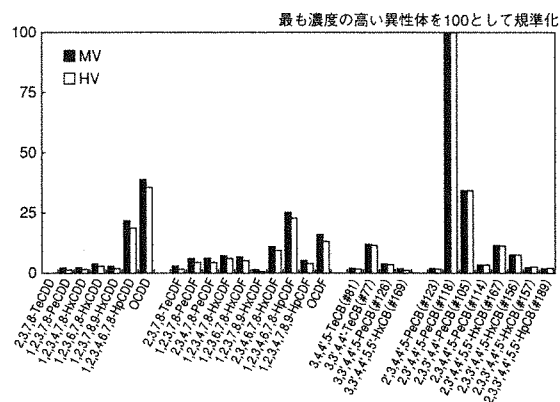


図7 ダイオキシン類の異性体組成の比較

表4 測定期間中の天候の状況

	(採取開始前日)	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	6日目	7日目
天候	曇のち雨	晴れ	曇時々雨	曇時々雨	晴れ	晴れ	雨	雨



表5 サンプリングスパイク回収率

回収率 (%)	MV	HV						
	1日目	2日目	3日目	4日目	5日目	6日目	7日目	
92.1	94.0	88.2	93.5	86.1	89.4	92.3	91.9	

### 3 同族体, 異性体の組成

MVによる測定結果とHVによる測定結果の期間平均値について, 同族体組成の比較を図6に, 異性体組成の比較を図7に示す。同族体, 異性体ともほぼ同じパターンを示したことから, 1週間連続採取でも特定の同族体, 異性体が破過することなく採取できているものと考えられた。

### 4 サンプリングスパイク回収率

採取前に石英繊維ろ紙に添加したサンプリングスパイクの回収率を表4に示す。回収率はMVによる測定の場合で92.1%, HVによる測定の場合で88.2~94%となり, いずれもマニュアルに定められている許容範囲(70~130%)に入っていた。このことから, 1週間連続採取した場合でも正常に捕集できているものと考えられた。

## 結 語

MVを用いて1週間の連続採取を行うことにより, 日変動が平均化され, 採取期間を代表する測定値を得ることが可能であることが実証された。同族体, 異性体のパターンもHVによる1週間分の測定結果を平均したものとほぼ一致し, サンプリングスパイクの回収率も良好であったことから, 長時間採取による破過, 揮散は起こっていないと考えられた。

最後に, 平成13年8月にマニュアルが改訂され1週間連続採取法が追加となった[11]。これにより来年度からは1週間連続採取法によるモニタリングが多くなっていくものと思われる。

## 文 献

- [1] 環境庁：ダイオキシン類による大気汚染, 水質の汚濁及び土壌の汚染に係る環境基準について, 平成11年12月27日 環境庁告示第68号
- [2] 環境庁：有害大気汚染物質モニタリング指針, 平成11年3月31日 環大規第87号
- [3] 環境庁大気保全局大気規制課：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル, 平成12年5月
- [4] 環境省：在日米軍厚木飛行場及び同飛行場周辺における日米共同モニタリング結果について, 平成13年2月20日
- [5] 神奈川県：在日米軍厚木海軍飛行場周辺における長期環境調査結果, 平成13年8月
- [6] 鶴川正寛, 松村千里, 藤森一男, 中野武：第9回環境化学討論会講演要旨集, 290-291(2000)
- [7] 環境庁環境保健部環境リスク評価室：平成10年度ダイオキシン類長期大気暴露影響調査の結果について(第二次報告), 平成11年8月31日
- [8] 滝口浩二：環境と測定技術, 28-34, Vol.28 No.4 (2001)
- [9] 鶴川正寛, 松村千里, 藤森一男, 中野武：第10回環境化学討論会講演要旨集, 470-471(2001)
- [10] 財団法人環境研究財団：「有害性廃棄物の分析手法に総合化・簡素化に関する研究」セミナー, 80-83, 平成12年6月30日
- [11] 「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」の改訂について, 平成13年8月20日 環管総第239号 環管大第262号

