

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

姉崎 克典 山口 勝透 大塚 英幸 棗 庄輔 岩田 理樹

要 約

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2003年4月から2004年3月までの年間変動について検討した。サンプリングはミドルボリウムエアースンプラーを用いて週単位で行い、合計52週分の試料について測定を行った。ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの濃度は、年平均値でそれぞれ0.034pg-TEQ/m³、390pg/m³であった。ダイオキシン類は夏期よりも冬期に濃度が高くなり、逆にポリ塩化ビフェニルでは夏期に著しく濃度が高くなる傾向が観察された。ダイオキシン類が冬期に濃度が高くなることについては逆転層の生成の影響が示唆された。また、ポリ塩化ビフェニルでは気温との相関が強く、気温上昇に伴うその揮発により、大気へ放出されていることが示唆された。

Key Words: ダイオキシン類、PCB_s、大気環境、一週間サンプリング法、年間変動、気象要因

1 はじめに

ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル（以下、「PCB_s」と略す。）は、残留性有機汚染物質（以下、「POP_s」と略す。）の一種と位置づけられ、その難分解性による環境中での長期残留や広域拡散、食物連鎖による生物への蓄積が指摘され、それによる生体への影響が懸念されている。特に環境中における動態は地球規模での問題となっており、その実態の把握が急務となっている。移動経路としては、海域等の水や汚染物質が蓄積された生物を媒体とするものもあると思われるが、時に揮発性を有する物質においては大気を媒体とする長距離輸送がその容易性から考慮されることもある。すなわち、気温の上昇に伴い大気へ放出され地球規模で拡散し、冷涼な気候の地域で土壌や水質へ沈着するというものである。このため、POP_sの大気中における濃度やその他の挙動について長期的に把握することは、その地域の汚染レベルだけでなく、その他の地域との関連性、つまり汚染物質の起源やその動態の把握に重要な役割を果たすものと考えられる。

従来、大気中のPOP_sの測定は、ハイボリウムエアースンプラーを用いて24時間で約1,000m³の大気を採取する方法が用いられており、環境省が実施する化学物質環境実態調査、いわゆる黒本調査においてもこの方法が採用されている。しかし、大気中の汚染物質の濃度は日々変動することが知られており、降水量や風速等の気象条件に左右される上¹⁾、採取地点の近傍に発生源が存在する場合などはさらにその変動が大きくなるものと考えられている²⁾。そこでこの時間的な濃度変動をできるだけ平均化し、長期的

な人体及び環境への影響を検討するためのモニタリング手法として、ミドルボリウムエアースンプラー（以下、「MV」と略す。）を用いて7日間で約1,000m³の大気を採取する一週間サンプリング法が2001年に「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」と略す。）に追加された。以後、一般大気中のダイオキシン類の測定はこの方法により年4回測定を実施して、その平均濃度で大気環境を把握することが一般的となっている。しかしながら、長期にわたる汚染物質の動態の調査はできるだけ連続的に行い、気象要因やその他の汚染物質との関連性について検討することにより、より高い精度の情報が得られるものと考えられる。そこで本報告では、この一週間サンプリング法により環境科学研究センター（以下、「センター」と略す。）屋上にて2003年4月から2004年3月までの1年間、1週間毎に連続的に大気の採取を行い、ダイオキシン類及びPCB_sの濃度並びにその同族体・コンジェネーターパターンの年間変動について調査し、各採取時期の気象条件等との関連性について考察した。

2 方法

2.1 試薬

ダイオキシン類及びPCB_sの標準物質はWellington社製のものを使用した。なお、本報告では各PCBsコンジェネーターの名称は、全てIUPAC numberで表記した。アセトン、トルエン、ヘキサンは和光純薬工業社製及び関東化学薬品社製のダイオキシン類分析用のものを使用した。

2.2 装置

高速液体クロマトグラフ（以下、「HPLC」と略す。）は、島津社製LC-10ATvpを使用した。装置条件は表1のとおり。高分解能ガスクロマトグラフ／高分解能質量分析計（以下、「HRGC/HRMS」と略す。）は、Agilent社製6890及び日本電子社製JMS-700Dをそれぞれ使用した。PCBsコンジェナーの同定は、松村ら⁹⁾の報告を参考にした。

表1 高速液体クロマトグラフの装置条件

カラム	SHANDON hypercarb S		
カラムサイズ	100mm(length)×4.6mm(i.d.)		
検出器	UV-VIS detector(254 nm)		
分画条件	Fraction1	Fraction2	Fraction3
分画対象	other-PCBs	DL-PCBs	PCDD/Fs
展開溶媒	ヘキサン	トルエン/ ヘキサン (3:7)	トルエン
流速	1.0 ml/min	2.0 ml/min	2.0 ml/min
流量	11 mL	32 mL	46 mL
カラム温度	35°C	35°C	50°C
note			流向反転

2.3 試料採取

試料採取はマニュアルの一週間サンプリング法に準拠し³⁾、センター屋上にて実施した。紀本製MV MODEL-123Vを用いて吸引流量100L/minで1週間サンプリングを行った。捕集材にはポリウレタンフォーム（以下、「PUF」と略す。）2個及び石英繊維ろ紙（以下、「QFF」と略す。）を使用した。なお、PUFは使用前にダイオネクス社製高圧流体抽出装置ASE300（以下、「PLE」と略す。）によりアセトンで洗浄し真空乾燥機で乾燥して使用した。QFFは電気炉により600°Cで4時間処理して使用した。

2.4 操作

2.4.1 前処理・測定

PUF及びQFFからのダイオキシン類及びPCBsの抽出はPLEを用いて行った。抽出条件は表2のとおり。得られたそれぞれの粗抽出液を合わせ、クリーンアップスパイク内標準物質を添加し、ヘキサンに転溶し、硫酸処理→多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作→HPLCによる分画→シリンジスパイク内標準物質の添加→HRGC/HRMSの順で処理した。検出下限値はマニュアルに準拠して算出した。各試料におけるダイオキシン類及びPCBsコンジェナーの検出下限値は、それぞれ0.0006～0.003pg/m³、0.001～0.003pg/m³であった。

表2 PLEでの抽出条件

捕集剤	PUF	QFF
抽出溶媒	アセトン	トルエン
抽出溶媒量	60～180ml [†]	60～180ml [†]
温度	100°C	150°C
圧力	1,500psi	1,500psi
静置時間	5min	15min
フラッシュ	150%	150%
サイクル	2	2
パーシ時間	60sec	60sec
総抽出時間	20min	40min

[†]使用セルの大きさ（33, 66, 99 ml）により変動する。

2.4.2 ブランク試験・回収率

PUF及びQFFそれぞれについて、同工程の抽出・前処理を行うブランク試験を行い、ブランク値が各コンジェナーの定量値に影響しないことを確認した。

回収率はダイオキシン類及び3塩素化体以上のPCBsについては概ね80～120%の回収率であったが、2塩素化体PCBsでは50～80%、1塩素化体PCBsでは30～60%の回収率であり。低塩素化PCBsの回収率が低くなる傾向が観察された。

3 結果と考察

3.1 濃度レベルと季節変動

3.1.1 ダイオキシン類

表3及び図1にダイオキシン類の測定結果と週間の変動経過をそれぞれ示した。年間の平均濃度は0.029pg-TEQ/m³（1.3pg/m³）であり、同一年度に行われた全国の環境調査結果³⁾の大気一般環境における平均値0.064pg-TEQ/m³よりも低い値であった。

濃度変動を見ると12月から2月までの冬期では他の季節よりも高く、0.1pg-TEQ/m³を超える週も2回見られた。他の季節は概ね同程度の水準で推移した。この傾向は清家⁶⁾らやMiyama⁷⁾らの報告と一致した。また、特に冬期において硫黄酸化物や窒素酸化物の濃度変動と極めて酷似していることから（図2）、冬期における燃料消費量の増加や逆転層の生成の影響等の要因^{8),9)}が示唆される。

同族体間では年間を通じてTeCDFsの割合が高く、全ダイオキシン類の約30%を占めた。以下PeCDFs>HxCDFs>TeCDDs≈OCDD>PeCDDs≈HxCDDs≈HpCDDs≈HpCDFs>OCDFの順であった。ただし、OCDDについては春期を中心に特異的に観察される週があった。吉岡ら¹⁰⁾は、このような現象が東京都においても観察されること、そして、短期間で通常の組成に戻ることを報告しているが、本報告のように1週間のサンプリング法においてもこの現象が観察された。コンジェナーパターンは各コンジェナーが一様に出現し、特に低塩素化のフラン類の割合が高い典型的な燃焼パターンを示した。

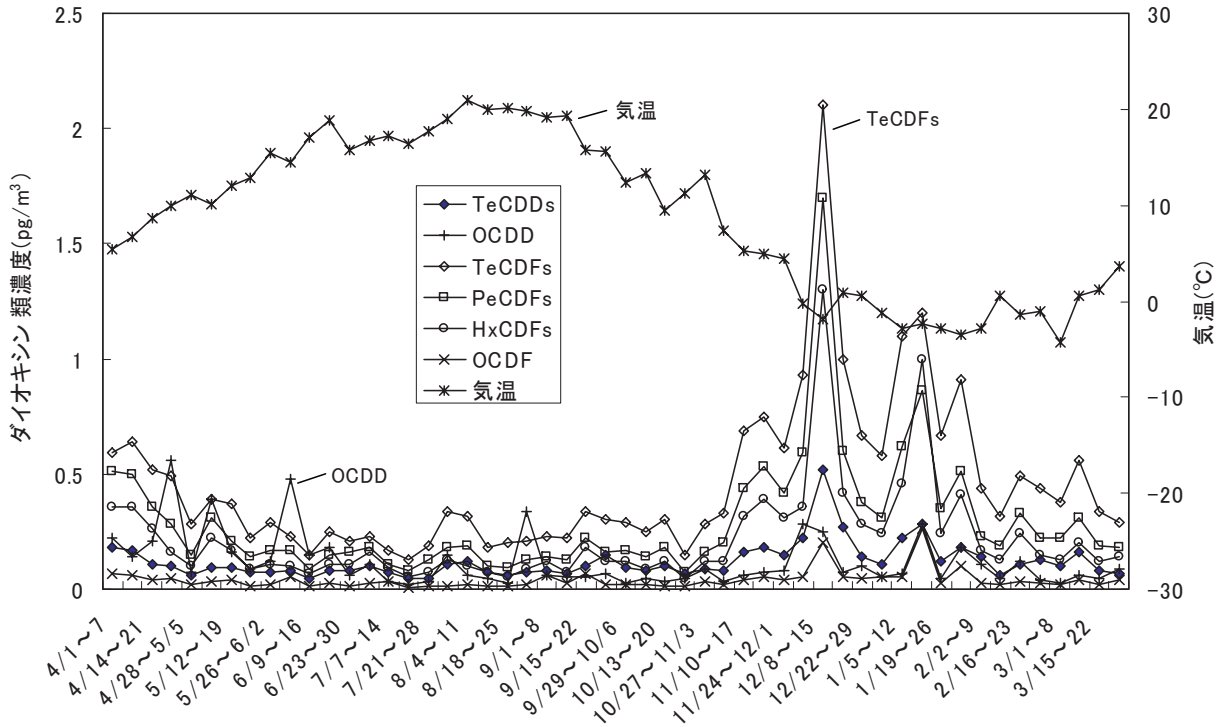


図1 ダイオキシン類濃度の週間変動

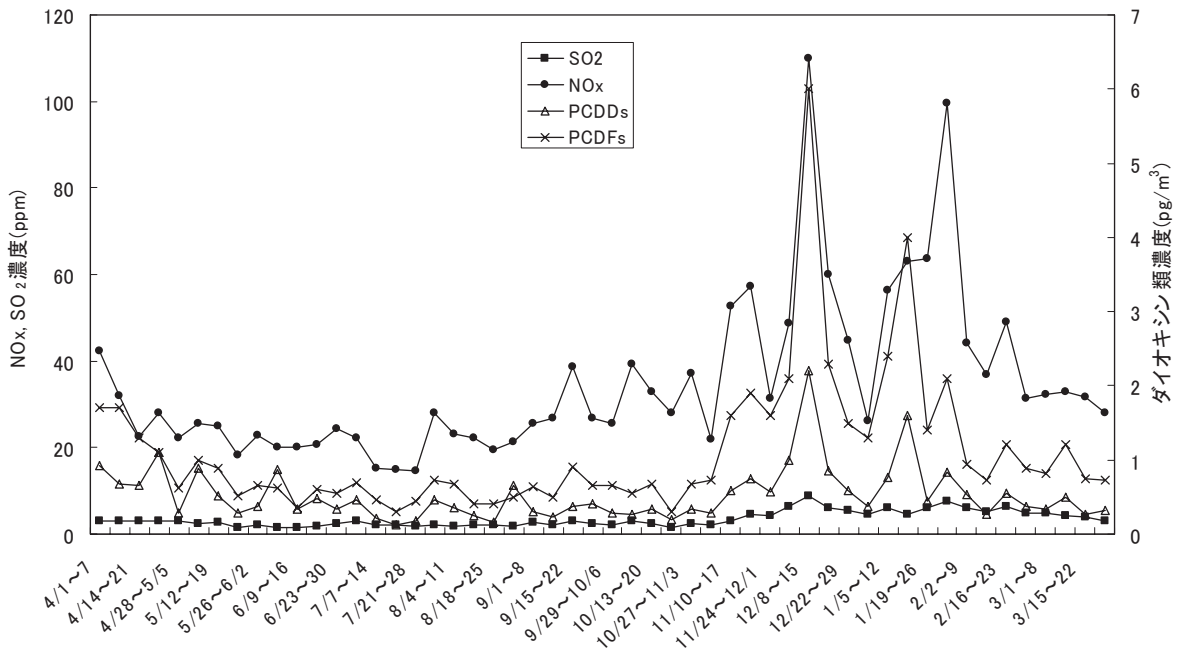


図2 ダイオキシン類濃度とガス状物質の週間変動

表3 ダイオキシン類及びPCBの季節変動

	通 年			春 (3~5月)	夏 (6~8月)	秋 (9~11月)	冬 (12~2月)
	最大	最少	平均	平均	平均	平均	平均
n	52	5.2	5.2	13	13	13	13
気温 (°C)	21.0	-4.3	8.9	7.2	18.0	11.6	-1.4
SPM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	42.7	7.6	16.5	23.7	16.0	13.2	13.1
TeCDDs	0.52	0.048	0.11 ± 0.08	0.098 ± 0.04	0.075 ± 0.022	0.10 ± 0.04	0.17 ± 0.12
PeCDDs	0.52	0.027	0.079 ± 0.083	0.080 ± 0.046	0.048 ± 0.019	0.070 ± 0.047	0.14 ± 0.12
HxCDDs	0.56	0.017	0.080 ± 0.09	0.085 ± 0.038	0.046 ± 0.021	0.069 ± 0.046	0.15 ± 0.15
HpCDDs	0.38	0.019	0.067 ± 0.073	0.075 ± 0.062	0.053 ± 0.042	0.051 ± 0.024	0.10 ± 0.11
OCDD	0.56	0.020	0.086 ± 0.12	0.12 ± 0.15	0.082 ± 0.14	0.053 ± 0.019	0.10 ± 0.09
PCDDs	2.2	0.13	0.44 ± 0.37	0.49 ± 0.28	0.32 ± 0.21	0.35 ± 0.16	0.67 ± 0.55
TeCDFs	2.1	0.13	0.37 ± 0.35	0.39 ± 0.13	0.21 ± 0.06	0.33 ± 0.19	0.74 ± 0.47
PeCDFs	1.7	0.073	0.23 ± 0.26	0.25 ± 0.12	0.13 ± 0.04	0.20 ± 0.14	0.44 ± 0.40
HxCDFs	1.3	0.049	0.16 ± 0.22	0.17 ± 0.09	0.089 ± 0.030	0.14 ± 0.11	0.33 ± 0.35
HpCDFs	0.76	0.027	0.082 ± 0.13	0.084 ± 0.042	0.049 ± 0.019	0.077 ± 0.052	0.15 ± 0.22
OCDF	0.26	0.0098	0.030 ± 0.043	0.031 ± 0.017	0.018 ± 0.012	0.028 ± 0.019	0.053 ± 0.073
PCDFs	6.0	0.30	0.89 ± 1.0	0.93 ± 0.4	0.50 ± 0.14	0.77 ± 0.49	1.7 ± 1.5
Total TEQ	0.17	0.0093	0.029 ± 0.026	0.028 ± 0.012	0.023 ± 0.005	0.025 ± 0.013	0.043 ± 0.044
MoCBs	23	0.37	2.8 ± 4.4	3.8 ± 2.4	0.85 ± 0.50	2.1 ± 1.2	9.2 ± 4.7
DiCBs	43	12	24 ± 5.8	27 ± 6	26 ± 3.4	24 ± 5.3	20 ± 5.9
TrCBs	120	22	56 ± 25	51 ± 18	83 ± 19	65 ± 23	37 ± 12
TeCBs	240	24	84 ± 60	72 ± 27	160 ± 41	100 ± 56	41 ± 12
PeCBs	360	24	93 ± 90	79 ± 39	220 ± 66	110 ± 87	38 ± 10
HxCBs	200	10	41 ± 50	34 ± 22	110 ± 42	46 ± 48	16 ± 4.7
HpCBs	64	2.5	11 ± 16	7.5 ± 7.4	33 ± 14	12 ± 16	4.2 ± 1.6
OcCBs	5.1	0.29	1.0 ± 1.2	0.67 ± 0.66	2.5 ± 1.2	1.1 ± 1.2	0.58 ± 0.30
NoCBs	0.19	0.028	0.063 ± 0.036	0.050 ± 0.040	0.093 ± 0.023	0.056 ± 0.025	0.059 ± 0.043
DeCB	0.077	0.0065	0.020 ± 0.014	0.019 ± 0.010	0.018 ± 0.012	0.016 ± 0.007	0.031 ± 0.018
Total PCBs	990	100	330 ± 240	280 ± 110	640 ± 170	370 ± 230	170 ± 48

Total TEQの単位はpg-TEQ/m³、その他はpg/m³

3.1.2 PCBs

表3及び図3にPCBsの測定結果と週間の変動経過をそれぞれ示した。

年間の平均濃度は330pg/m³であった。同一年度に行われた化学物質環境実態調査¹¹⁾では、温暖期では最小36 pg/m³最大2,600pg/m³で平均260pg/m³、寒冷期では最小17 pg/m³最大630pg/m³で平均110pg/m³であり、センター屋上の夏期(640pg/m³)および冬期(170pg/m³)のいずれも全国の中では比較的高い濃度で観察された。ただし、この化学物質環境実態調査においても最大値と最小値に大きな隔たりがあり、地域によって濃度差はかなりあるものと考えられる。季節変動は冬期に低く夏期に高くなる傾向が見られ、ダイオキシン類とは逆のパターンであった。

同族体分布にも季節的な変動が見られ、夏期ではPeCBs>TeCBs>HxCBs>TrCBs、冬期ではTeCBs=PeCBs>TrCBs>HxCBsの順であった。また、TeCBsからOcCBsといった中塩素化PCBsは夏期に濃度が上昇し、冬期に低下する傾向にあったがDiCBsやNoCBs、DeCBは年間を通じてほぼ一定濃度であり、MoCBsでは逆に夏期の方が濃度が低くなった。これらの傾向は気温との関連性が強く示唆される(後述)。

図4に一部のPCBsコンジェナーの濃度の週間変動を示した。年平均濃度が高い順に#59/#69、#93/#95/#98、#101、#110といったカネクロール等のPCBs製品に由来する^{12),13)}コンジェナーが中心に検出された。

また、季節変動は中塩素化の同族体と同様に夏期に高く冬期に低い傾向を示した。一方、#126、#169、#189といったPCBs製品にはほとんど見られず、燃焼由来と考えられ

るコンジェナー¹²⁾についても、濃度が低い(<0.1 pg/m³)ものの年間を通して夏期高くなる傾向が見られたが(ただし、#169は夏期はほとんど検出されていない)、冬期においてはダイオキシン類が突出して高く観察される週では、同様にこれらの燃焼由来のコンジェナーが高濃度で観察されるなど、ダイオキシン類と同様の変動が観察された。

3.2 気象条件との関係

3.2.1 気温

POPsは一般的に揮発性が比較的高い、いわゆる半揮発性で、大気・水・土壌の媒体間で揮発/吸着又は吸収の分配によって移動することが知られており、その現象は気温に左右されるものと考えられている^{14),15),16),17)}。ダイオキシン類はPOPsの中では例外的に揮発性が極めて乏しく、気温との関連性を指摘する報告はあまり見られないが、PCBsは多くの研究者によって検討されている。

本報告においても、ダイオキシン類濃度は気温の低い冬期に高濃度を示すことが見て取れる(図1)が、これは前述のとおり燃料消費量の増加や大気安定度に影響されているもので、気温との直接的な関連性は低いものと考えられる。

一方、PCBs濃度は気温の変動に鋭敏に左右されている様子が窺える(図3、4)。そこで、週平均気温とPCBs濃度の関係を図5に示した。PCBs濃度は気温の上昇に従い指数関数的に増加する様子が観察された。一般に大気中においてPOPsのような半揮発性物質の濃度あるいはその分圧(p_A)は、その大気の絶対温度の逆数(1/T)と次式のような負の直線関係を持つと言われており、その直線の傾

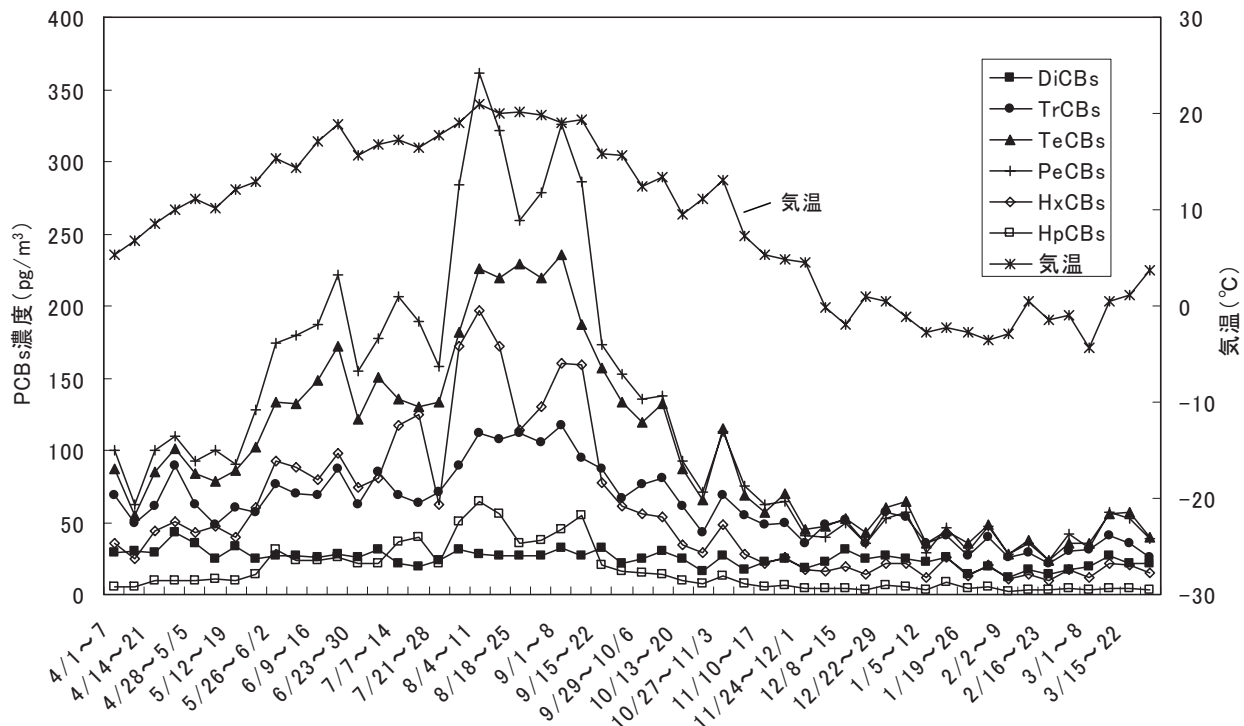


図3 PCBs濃度の週間変動

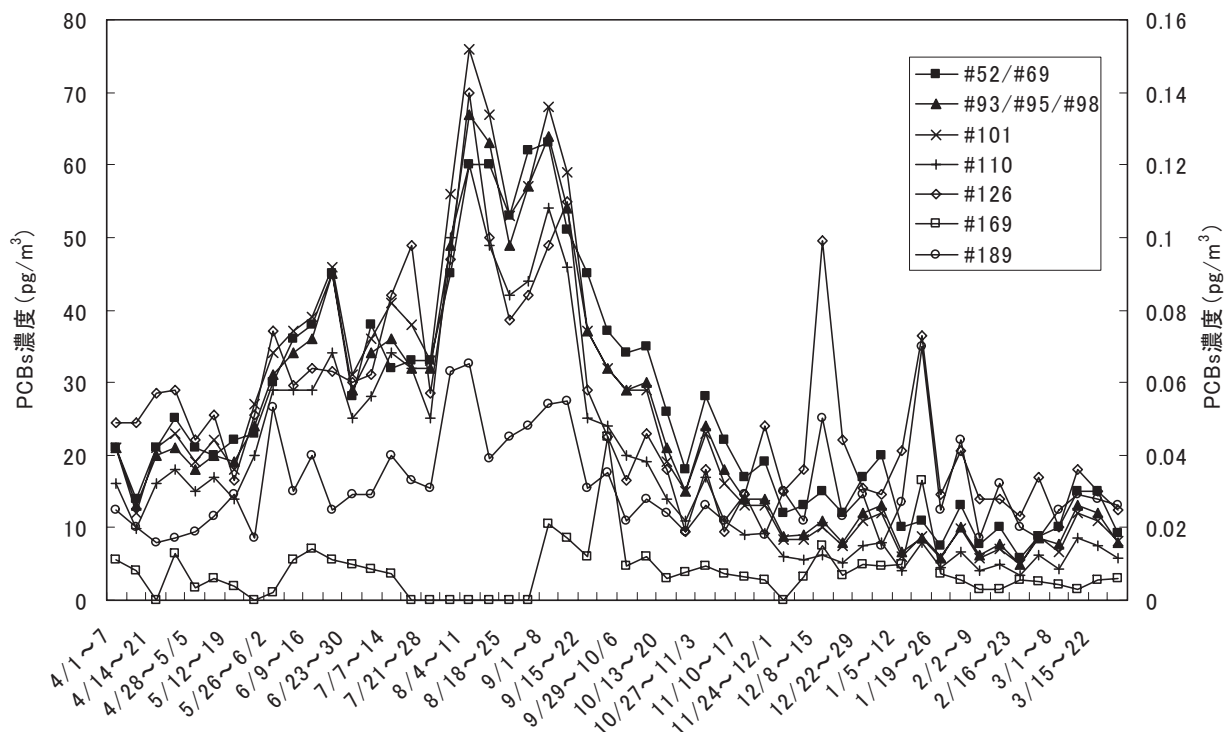


図4 各PCBsコンジェナー濃度の週間変動

(左軸：#28, #52/#69, #70, #93/#95/#98, #101, #110 右軸：#126, #169, #189, #206, #209)

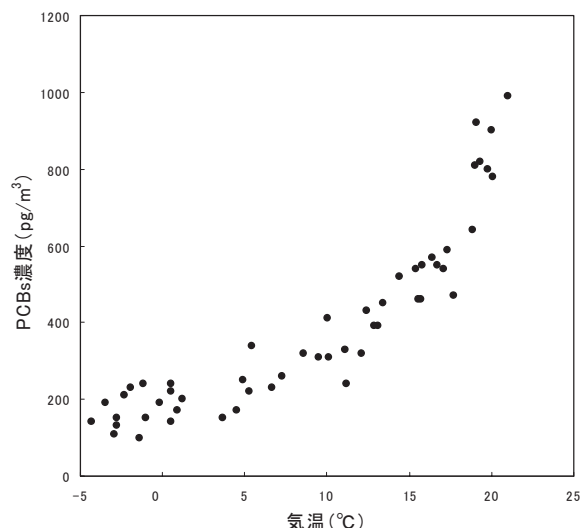


図5 PCBs濃度と気温の関係

き (m) が大きいほど揮散の影響が大きく、近傍に発生源が存在する可能性が示唆される¹⁵⁾。

$$\ln(p_A) = \frac{m}{T} + b$$

bは切片である。この関係を用いて、大気中のPCBsコンジェナーの挙動について検討を行った。10種の同族体及びPCBs製品に特異的に含有されるmajor PCBs¹³⁾とダイオキシン様PCBs (以下、「DL-PCBs」と略す。)の44種について、 p_A と1/Tの関係及びmと相関係数 (以下、「r」と略す。)を図6及び表4にそれぞれ示す (図6には一部のコンジェナーと各同族体についてのみ表記)。

概ね中塩素化体に属するmajor PCBsのコンジェナーの傾きが大きく、特に塩素化数が多いほどmが負の大きな値となる傾向が認められた。このmの大きさは、その物質の

大気への揮散の大きさについて説明しているものと解釈される^{15), 16), 17)}ことから、これらのmajor PCBsが気温の上昇に伴って大気中の濃度が高まりやすい、つまり夏期において土壌やその他の媒体から大気中へ放出され、冬期にはその揮散が小さくなり、大気中のPCBsが再び土壌等へ吸着していることが示唆された。大気中のPCBsは、PCB製品が使用されているトランスやコンデンサー、建造物等からのものであることが指摘されており^{18), 19)}、地域によってその濃度差が大きいことは、測定地点周辺の状況が大きく影響しているものと考えられる。

一方、1～2塩素化体や9塩素化体以上のPCBs、また中塩素化体でも#126や#169といったコンジェナーでは、傾きが緩やかであったり、正の直線関係であることが認められた。特にMoCBsでは気温が上昇するほどその濃度が減少していることから、その蒸気圧の高さのため捕集材に完全に捕集されていないものと考えられる。高菅ら²⁰⁾は低塩素化体のPCBsがQFFとPUFでは捕集しきれないことを報告しており、これらの完全な捕集には活性炭繊維ろ紙・フェルトの併用が不可欠であると考えられる^{20), 21)}。高塩素化体や#126、#169については、ダイオキシン類同様その揮発性の低さから気温による影響が大きくなかったり¹⁷⁾、PCB製品にほとんど含まれていないためと推測された。

3.2.2 浮遊粒子状物質

浮遊粒子状物質 (以下、「SPM」と略す。)とダイオキシン類及びPCBs濃度との相関係数を表5に示す。OCDDとDiCBsでそれぞれrが0.36、0.47、有意水準 (以下、「p」と略す。)が0.1%未満、1%未満で正の相関が認められたものの、これらを含め大きな相関関係は認め難かった。ダイオキシン類や高塩素化PCBsは蒸気圧が低いために、大

表4 各PCBsコンジェナーにおける気温の逆数と分圧の関係

コンジェナー	m	r	p ^{c)}	コンジェナー	m	r	p ^{c)}	コンジェナー	m	r	p ^{c)}	
<i>DiCBs</i>				105 ^{a)b)}	-8.04	-0.95	***	#189 ^{b)}	-1.71	-0.44	**	
	#5/#8 ^{a)}	0.93	-0.33	*	#118 ^{a)b)}	-7.97	-0.95	***	<i>OcCBs</i>			
<i>TrCBs</i>				#114 ^{b)}	-7.52	-0.95	***	#199 ^{a)}	-6.63	-0.85	***	
	#18 ^{a)}	-2.65	-0.77	***	#123 ^{b)}	-7.64	-0.95	***	#194 ^{a)}	-4.27	-0.72	***
	#31 ^{a)}	-4.29	-0.89	***	#126 ^{b)}	-3.34	-0.67	***	#196/#203 ^{a)}	-6.64	-0.86	***
	#28 ^{a)}	-4.18	-0.89	***	<i>HxCBs</i>							
	#20/#33 ^{a)}	-4.43	-0.87	***	#138 ^{a)}	-8.23	-0.94	***	同族体			
<i>TeCBs</i>				#139/#149 ^{a)}	-8.17	-0.95	***	MoCBs	8.88	0.92	***	
	#52/#69 ^{a)}	-5.84	-0.93	***	#153 ^{a)}	-8.44	-0.94	***	DiCBs	-1.45	-0.56	***
	#44 ^{a)}	-5.79	-0.94	***	#156 ^{b)}	-7.25	-0.91	***	TrCBs	-3.86	-0.88	***
	#66 ^{a)}	-6.92	-0.96	***	#157 ^{b)}	-6.30	-0.89	***	TeCBs	-6.00	-0.95	***
	#70 ^{a)}	-6.71	-0.96	***	#167 ^{b)}	-7.45	-0.92	***	PeCBs	-7.38	-0.96	***
	#81 ^{b)}	-5.48	-0.86	***	#169 ^{b)}	-2.22	-0.35	*	HxCBs	-8.16	-0.95	***
	#77 ^{b)}	-7.54	-0.96	***	<i>HpCBs</i>				HpCBs	-8.78	-0.94	***
<i>PeCBs</i>				#170 ^{a)b)}	-7.38	-0.89	***	OcCBs	-6.68	-0.86	***	
	#93/#95/#98 ^{a)}	-6.87	-0.95	***	#174 ^{a)}	-9.05	-0.93	***	NoCBs	-2.44	-0.53	***
	#101 ^{a)}	-7.39	-0.96	***	#180 ^{a)b)}	-8.24	-0.91	***	DeCB(#209)	1.98	0.40	**
	#110 ^{a)}	-7.83	-0.96	***	#182/#187 ^{a)}	-9.07	-0.94	***				

a) major PCBs b) DL-PCBs c) 有意水準(***: < 0.001, **: < 0.01, *: < 0.05)

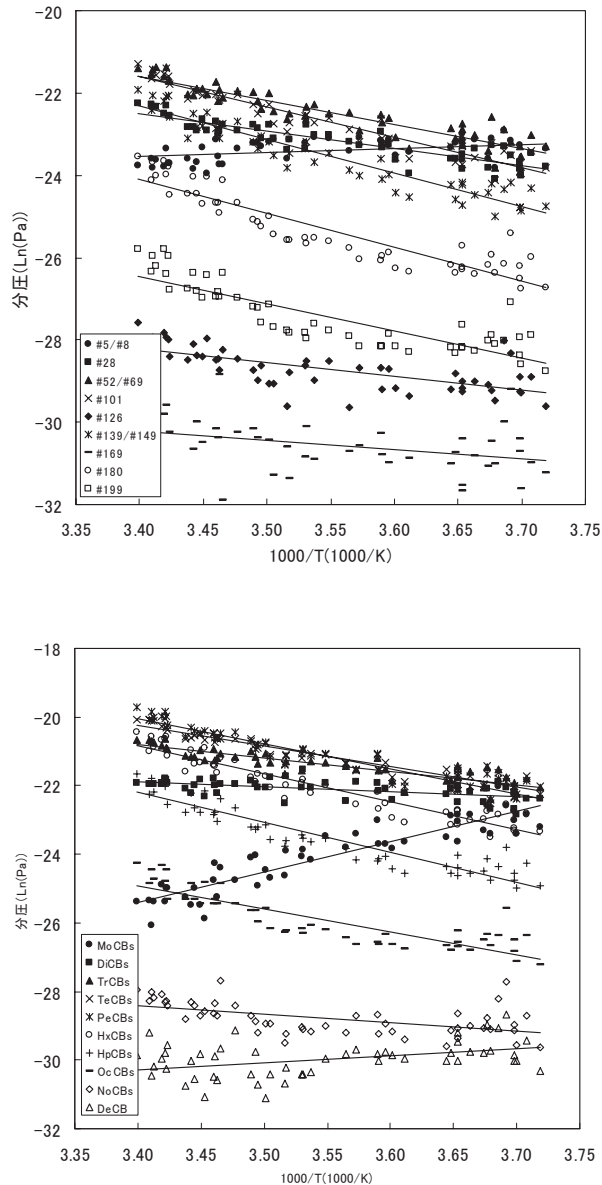


図6 気温の逆数と分圧の関係
(上段：コンジェナー、下段：同族体)

気中では粒子状物質に吸着していると考えられることから、これらとの関連性を指摘する報告もあるが²²⁾、今回の検討ではそのような傾向は見られなかった。ただし、図7のとおり#38ではrが0.62、pが0.1%未満で相関が得られた。SPMは概ね春期に濃度が高くなり、突出して観測されることもあるが、#38はこの変動と類似していた。この事象については今後の検討課題とする。

3.2.3 降水・降雪量

降水量及び降雪量（降雪の深さ）とダイオキシン類及びPCBs濃度との相関係数を表5に示す。降雪量については、降雪期である12月から3月までの16週について対象とした。降水量及び降雪量ともに全ての同族体でrの絶対値が0.42以下であり、pが5%未満となったものは認められなかった。24時間サンプリング法などの短期間の採取法の場合には、降水量との関連性を指摘される場合もある^{21), 23)}が、今回の一週間サンプリング法ではこのようなファクターが平均化されたものと考えられる。

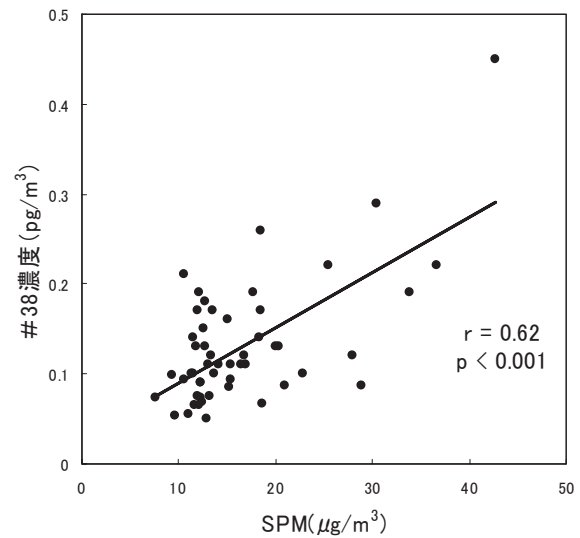


図7 SPMと#38濃度の関係

表5 各位同族体濃度と気象条件との相関係数

同族体	SPM	降水量	降雪量 ^{a)}	風速	同族体	SPM	降水量	降雪量 ^{a)}	風速
TeCDDs	-0.04	0.15	-0.01	-0.28*	MoCBs	-0.10	0.10	-0.08	-0.18
PeCDDs	0.04	0.13	0.04	-0.23	DiCBs	0.47**	-0.24	-0.21	-0.09
HxCDDs	0.04	0.16	0.05	-0.19	TriCBs	0.15	-0.16	-0.22	-0.15
HpCDDs	0.16	0.12	0.04	-0.10	TeCBs	0.10	-0.17	-0.41	-0.08
OCDD	0.36***	-0.02	0.13	0.02	PeCBs	0.10	-0.12	-0.42	-0.03
TeCDFs	-0.04	0.16	0.06	-0.27	HxCBs	0.10	-0.09	-0.28	0.01
PeCDFs	0.02	0.11	<0.01	-0.24	HpCBs	0.05	-0.05	-0.10	0.02
HxCDFs	<0.01	0.16	0.05	-0.18	OcCBs	0.01	0.03	0.03	0.01
HpCDFs	<0.01	0.14	<0.01	-0.14	NoCBs	0.12	0.14	0.09	0.06
OCDF	0.01	0.17	0.07	-0.09	DeCB	-0.03	0.13	-0.01	0.02

a) n=16, ***) p<0.001, **) p<0.01, *) p<0.05

3.2.4 風速

風速とダイオキシン類及びPCBs濃度との相関係数を表5に示す。TeCDDsでpが5%未満で有意な負の相関が得られた ($m = -0.040$) もの、相関係数はいずれも小さく相関関係は認め難かった。一般に風速が強くなると、その希釈効果により汚染物質濃度は低下するものとされている^{6), 21), 22)}が、今回の検討では明確ではなかった。これも前述のとおり一週間サンプリング法によりその影響が平均化されたためと考えられる。

4 まとめ

札幌市における大気環境中のダイオキシン類及びPCBsの年間変動について、一週間サンプリング法を用いて2003年4月から2004年3月までの一年間連続的に測定を行った。ダイオキシン類濃度は夏期よりも冬期に高くなる傾向にあり、逆転層の生成による影響等が示唆された。

一方、PCBs濃度は夏期に指数関数的に上昇することが観察され、気温上昇に伴いその揮発により大気中に放出されていることが示唆された。

SPMや降水・降雨量、風速による影響は特に観察されず、一週間サンプリング法によりこれらの要因が平均化されたものと考えられた。すなわち、大気中におけるダイオキシン類及びPCBsの濃度変動は、逆転層の生成や気温のような気象要因に強く依存し、これらのパラメーターによりある程度予想可能であることが示唆され、年4回観測を行うに場合における観測週の選定や、異常値の原因説明等にこれらの側面からアプローチすることが可能であると考えられる。

5 参考文献

- 1) 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, 第11回環境化学討論会講演要旨集, pp376-377, 2002
- 2) 村山等, 森田昌敏: 環境大気中のダイオキシン流濃度の測定, 大気環境学会誌, Vol. 37, No. 3, ppA13-A26, 2002
- 3) 環境省「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」, 2001
- 4) 松村千里, 鶴川正寛, 中野武, 江崎達哉, 大橋眞: キャピラリーカラム (HT8-PCB) によるPCB全209異性体の溶出順位, 環境化学, Vol. 12, pp. 855-865, 2002
- 5) 環境省「平成15年度ダイオキシン類に係る環境調査結果」, 2004
- 6) 清家伸康, 吉田雅司, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明: 大気環境におけるダイオキシン類の季節変動, 環境化学, Vol. 11, pp. 455-465, 2001
- 7) H. Miyama, S. Takamitsu, N. Iwata, T. Nakao, O. Aozasa, S. Ohta.: Investigation on assessment of air pollution by dioxin analogues using Japanese blank pine needle as an indicator, Organohalogen Compounds, 46, pp373-376, 2000
- 8) 川中洋平, 王寧, 尹順子, 坂本和彦: 大気浮遊粒子中の1-ニトロピレンおよび多感芳香族炭化水素の粒径分布および季節変動, 環境化学, Vol. 12, pp. 599-607, 2002
- 9) 松本寛, 中島敏秋, 酒井茂克, 野口泉, 秋山雅之: 寒冷地における都市大気浮遊粉じんの変位源活性の季節変動, 日本化学会誌, Vol. 6, pp837-844, 1991
- 10) 吉岡秀俊, 佐々木裕子: 環境大気中のダイオキシン類1-ハイポリウムおよびローポリウムサンプラーによる測定事例一, 第44回大気環境学会年会講演要旨集, pp633, 2003
- 11) 環境省「平成16年度版化学物質環境実態調査-化学物質と環境-」, 2005
- 12) Kim, K. S., Hirai, Y., Kato, M., Urano, K., Masunaga, S.: Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor), Chemosphere, 55, pp.539-553, 2004.
- 13) T. Takasuga, K. Senthilkumar, T. Matsumura, K. Shiozaki S. Sakai: Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography?high resolution mass spectrometry, Chemosphere, 62, pp.469-484, 2006
- 14) 安原昭夫: POPsなどの難分解性有機汚染物質に関する最近の動向, 日本分析化学会第260回ガスクロマトグラフィー研究会特別講演会要旨集, pp1-12, 2003
- 15) Wania, F., Haugen, J.-E., Lei, Y. D., Macky, D.: Tracking the distribution of persistent organic pollutant, Environ. Sci. Technol., 30, pp390A-396A, 1998
- 16) H. Murayama, Y. Takase, H. Mitobe, H. Mukai, T. Ohzeki, K. Shimizu, Y. Kitayama: Seasonal change of persistent pollution concentrations in air at Niigata area, Japan, Chemosphere, 52, pp.683-694, 2003.
- 17) I. Ogura, S. Masunaga, J. Nakanishi: Quantitative Source Identification of Dioxin-like PCBs in Yokohama, Japan, by Temperature Dependence of Their Atmospheric Concentrations, Environ. Sci. Technol., 38, pp3279-3285, 2004
- 18) 平井祐介, 増永茂樹, 中西準子, 尾張真則: PCB保管庫における汚染の現状, 第11回環境化学討論会講演要旨集, pp484-485, 2002

- 19) 藤原英隆, 鶴川正寛, 松村千里, 森口祐三, 中野武: PCB含有シーリング材迅速判定法の検討, 環境化学, Vol. 13, pp. 69-76, 2003
- 20) 高菅卓三, 山下道子, 嶽盛公昭, 高澤嘉一, 柴田康行: POPsモニタリングにおける大気採取法の検討, 第14回環境化学討論会講演要旨集, pp82-83, 2005
- 21) 村山等, 水戸部英子, 鈴木貴博, 渋谷信雄, 高瀬雄也, 清水研一, 北山淑江: 大気中有機塩素系農薬濃度の日間変動とその要因について, 環境化学, Vol. 13, pp. 143-153, 2003
- 22) 西村貴司, 多々野秀二, 鎌田暁義, 服部幸和, 牧定雄: 環境大気中のダイオキシン類の挙動, 環境化学, Vol. 8, pp. 759-767, 1998
- 23) 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, pp376-377, 2002

Annual Variation of Concentration and Constituent of Dioxins and PCBs in Ambient Air in Sapporo City

Katsunori ANEZAKI, Katsuyuki YAMAGUCHI,
Hideyuki OTSUKA, Shosuke NATSUME,
Riki IWATA

Abstract

The annual variation of dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the ambient air in Sapporo City during from April 2003 to March 2004 was studied. The samples of 52 weeks were collected using a Middle-volume Air Sampler. The annual mean of dioxins and PCBs were 0.034 pg-TEQ/m³ and 390 pg/m³, respectively. It was observed that the concentration of dioxins was higher in the winter than in the summer, and conversely the concentration of PCBs was remarkably higher in the summer. The concentration of dioxins showed effect of inversion layer at the sampling site, and the concentration of PCBs showed a strong correlation with air temperature; mainly it was recognized that PCBs vaporize according to the increase in air temperature.