

Ⅲ 調査・研究報告

大気汚染常時監視の測定結果について

清水 匠・成田 理*

1. 大気汚染常時監視体制の概要

本県における自動測定機による大気汚染常時監視は、昭和45年10月に秋田市茨島一丁目の秋田県公害技術センター（現、秋田県環境センター）に二酸化硫黄自動測定機を設置して測定を開始した。その後、測定局の拡充、再編を行い、平成元年度から現在の15測定局で大気汚染の常時監視を行っている。また、昭和48年度にはテレメータシステムを導入し、昭和63年度と平成11年度にテレメータシステムを更新して常時監視体制の充実を図っている。

大気測定局は、平成16年3月末現在で県内8市町に一般環境大気測定局11局と自動車排出ガス測定局4局の計15測定局を設置して全局でテレメータシステムによる常時監視を行っている。

以下、平成15年度の測定結果を報告する。

2. 測定結果

2.1 一般環境大気測定局

2.1.1 二酸化硫黄

二酸化硫黄は、全ての測定局が有効測定局（年間測定時間が6,000時間以上の測定局）であった。

各測定局における測定結果は、表1に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.002～0.005 ppmと評価基準の0.04 ppmを下回り、日平均値が0.04 ppmを2日以上連続して超えておらず、また、短期的評価でも1時間値が環境基準である0.1 ppmを、日平均値が環境基準である0.04 ppmを下回っており、全ての測定局で長期的評価及び短期的評価による環境基準を達成していた。

図1に主要測定局の年平均値の推移、図2に日平均値の2%除外値の推移、図3に月平均値の変化を示した。年平均値は横ばいで推移しており、日平均値の2%除外値についてもほぼ同様な傾向がみられた。月平均値については月別による大きな変化はみられなかった。

表1 二酸化硫黄測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間値が0.1 ppmを超えた時 間数とその割 合		日平均値が 0.04ppmを超え た日数とその 割合		1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の2% 除外値 (ppm)	日平均値が0.04 ppmを超えた日が 2日以上連続した ことの有無 (有×・無○)	環境基準の長期的 評価による日平均値 が0.04ppmを超えた 日数(日)
						(時間)	(%)	(日)	(%)				
大館市	大館	住	365	8707	0.001	0	0	0	0	0.010	0.002	○	0
能代市	能代東	//	358	8612	0.003	0	0	0	0	0.011	0.005	○	0
	能代西	//	359	8632	0.002	0	0	0	0	0.013	0.004	○	0
	檜山	未	364	8683	0.001	0	0	0	0	0.009	0.003	○	0
	浅内	住	364	8754	0.002	0	0	0	0	0.010	0.004	○	0
昭和町	昭和	//	365	8752	0.002	0	0	0	0	0.018	0.003	○	0
男鹿市	船川	//	363	8706	0.001	0	0	0	0	0.019	0.002	○	0
	船越	//	356	8587	0.001	0	0	0	0	0.027	0.002	○	0
本荘市	本荘	//	363	8676	0.002	0	0	0	0	0.013	0.004	○	0
大曲市	大曲	//	277	6643	0.002	0	0	0	0	0.010	0.004	○	0
横手市	横手	商	357	8573	0.002	0	0	0	0	0.011	0.004	○	0

*現秋田県生活環境文化部環境整備課

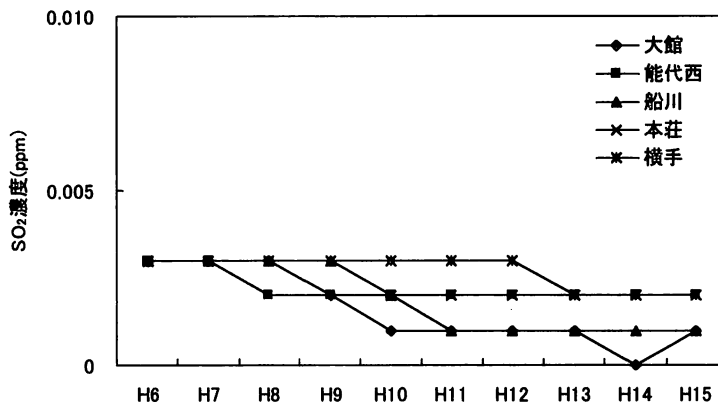


図1 主要測定局の二酸化硫黄年平均値の推移

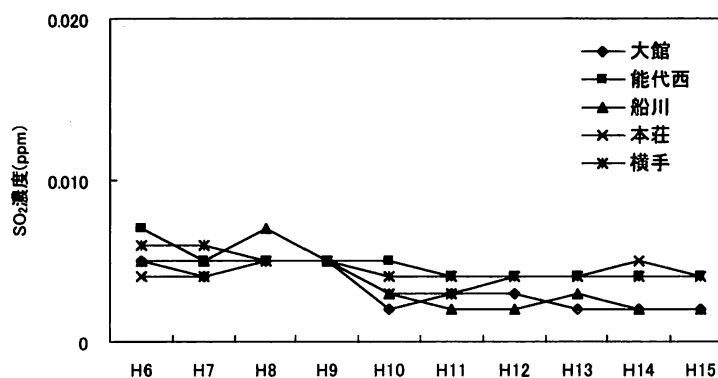


図2 主要測定局の二酸化硫黄日平均値の2%除外値の推移

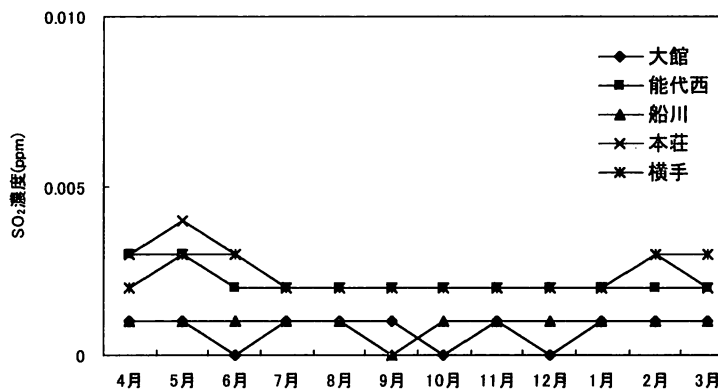


図3 主要測定局の二酸化硫黄月平均値の変化

2.1.2 窒素酸化物

窒素酸化物は 8 局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

二酸化窒素及び窒素酸化物の測定結果は、表 2 及び表 3 に示すとおりである。二酸化窒素での環境基準の長期的評価では、日平均値の年間 98 % 値が 0.005 ~ 0.024 ppm と評価基準の 0.04 ppm から 0.06 ppm までのゾーンを下回り、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。また、一酸化

窒素及び窒素酸化物の年平均値は、一酸化窒素が 0.000 ~ 0.006 ppm、窒素酸化物が 0.004 ~ 0.016 ppm であった。

図 4 に二酸化窒素の主要測定局での年平均値の推移、図 5 に日平均値の年間 98 % 値の推移、図 6 に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の年間 98 % 値は、いずれの測定局も横ばいで推移しており、月平均値は月別による大きな変化はみられなかった。

表2 二酸化窒素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の 最高 値 (ppm)	1時間値が0.2 ppmを超えた 時間数とその 割合		1時間値が0.1 ppm以上0.2 ppm以下の時 間数とその割合		日平均値が 0.06ppmを 超えた日数と その割合		日平均値が0.04 ppm以上0.06 ppm以下の日数 とその割合		日平均値の 年間98%値 (ppm)	98%値未満に よる日平均値が 0.06ppmを超 えた日数(日)
							(時間)	(%)	(時間)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)		
能代市	能代東	住	359	8701	0.006	0.040	0	0	0	0	0	0	0	0	0.013	0
〃	能代西	〃	354	8634	0.004	0.052	0	0	0	0	0	0	0	0.011	0	
〃	檜山	未	364	8703	0.003	0.019	0	0	0	0	0	0	0	0.005	0	
〃	浅内	住	365	8642	0.004	0.070	0	0	0	0	0	0	0	0.009	0	
昭和町	昭和	〃	357	8643	0.005	0.091	0	0	0	0	0	0	0	0.010	0	
男鹿市	船川	〃	364	8714	0.004	0.043	0	0	0	0	0	0	0	0.009	0	
〃	船越	〃	364	8630	0.005	0.041	0	0	0	0	0	0	0	0.011	0	
大曲市	大曲	〃	349	8477	0.010	0.071	0	0	0	0	0	0	0	0.024	0	

表3 一酸化窒素及び窒素酸化物測定結果

市町名	測定局	用途 地域	一酸化窒素					窒素酸化物					
			有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均 値の年 間98% 値 (ppm)	年平均 値 (NO+NO ₂) (%)
能代市	能代東	住	359	8701	0.003	0.065	0.009	359	8701	0.009	0.105	0.022	64.5
〃	能代西	〃	354	8634	0.002	0.084	0.005	354	8634	0.005	0.130	0.015	69.0
〃	檜山	未	364	8703	0.001	0.028	0.002	364	8703	0.004	0.043	0.007	72.4
〃	浅内	住	365	8642	0.000	0.129	0.001	365	8642	0.004	0.199	0.009	95.9
昭和町	昭和	〃	356	8635	0.003	0.160	0.011	356	8635	0.007	0.188	0.020	62.9
男鹿市	船川	〃	364	8714	0.001	0.030	0.002	364	8714	0.004	0.073	0.011	86.4
〃	船越	〃	364	8630	0.000	0.058	0.003	364	8630	0.005	0.096	0.013	94.3
大曲市	大曲	〃	349	8477	0.006	0.136	0.027	349	8477	0.016	0.188	0.047	60.9

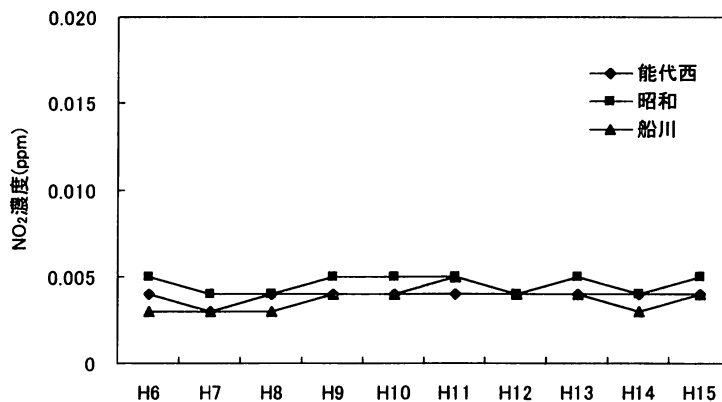


図4 主要測定局の二酸化窒素年平均値の推移

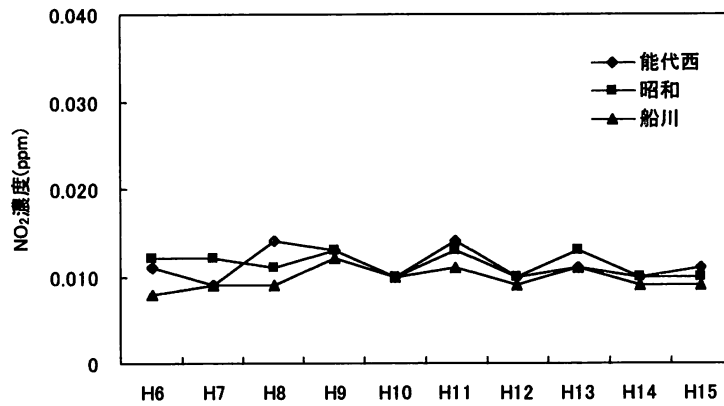


図5 主要測定局の二酸化窒素日平均値の年間98%値の推移

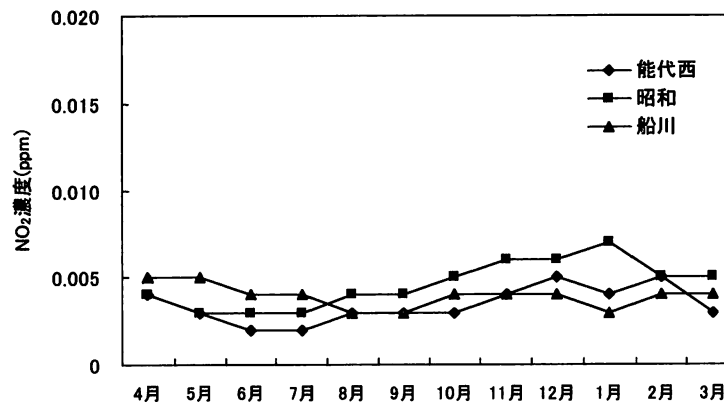


図6 主要測定局の二酸化窒素月平均値の変化

2.1.3 光化学オキシダント

光化学オキシダントの測定結果は、表4に示すとおりである。環境基準である1時間値0.06 ppmを全ての測定局で超えているが、注意報の発令基準である0.12 ppmを超えた測定局はなかった。濃度別の1時間値の割合で見ると、全体では0.06 ppm以下の割合は93.7%、0.06 ppmを超え0.12 ppm未満の割合は6.3%、0.12 ppm以上の割合は0%で、ほとん

どの測定時間において環境基準値以下となっていた。

図7に昼間(5~20時)の1時間値の年平均値の推移、図8に昼間の1時間値の月平均値の変化、図9に昼間の1時間値が0.06 ppmを超えた時間数の推移を示した。年平均値はほぼ横ばいで推移し、月平均値はいずれの測定局とも3~5月に上昇する傾向がみられた。また、0.06 ppmを超えた時間数は、いずれの測定局とも前年度に比べてやや増加していた。

表4 光化学オキシダント測定結果

市町名	測定局	用途 地域	昼間 測定 日数 (日)	昼間 測定 時間 (時間)	昼間の1 時間値の 年平均値 (ppm)	昼間の1時間値が 0.06ppmを超えた		昼間の1時間値が 0.12ppm以上の日		昼間の1時 間値の最高 値(ppm)	昼間の日最高 1時間値の年平 均値(ppm)
						日数	時間数	数	時間数		
能代市	能代西	住	365	5422	0.038	70	409	0	0	0.088	0.048
男鹿市	船川	//	364	5436	0.035	55	307	0	0	0.091	0.045
//	船越	//	366	5478	0.036	56	312	0	0	0.090	0.046

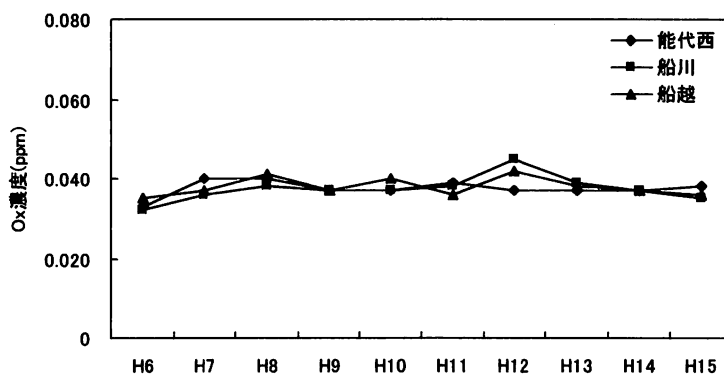


図7 光化学オキシダント昼間の1時間値の年平均値の推移

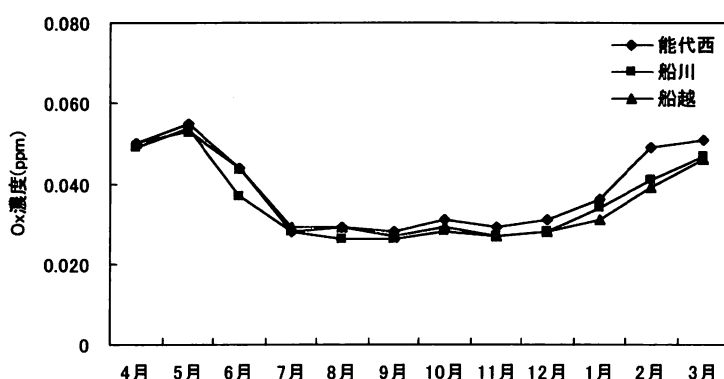


図8 光化学オキシダント昼間の1時間値の月平均値の変化

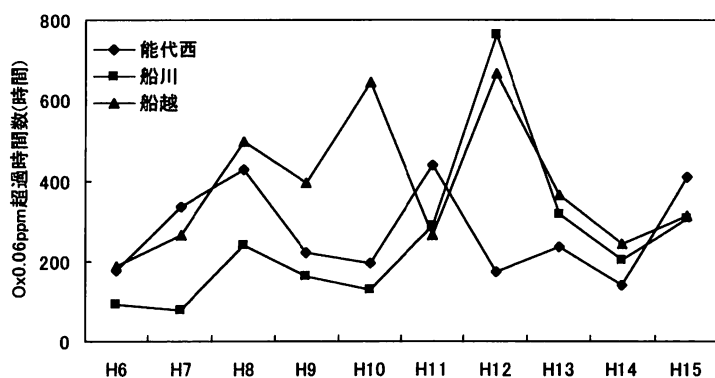


図9 光化学オキシダント昼間の1時間値が0.06ppmを超えた時間数の推移

2.1.4 炭化水素

非メタン炭化水素及びメタンの測定結果は、表5及び表6に示すとおりである。非メタン炭化水素については、光化学オキシダントの生成防止のための

指針値（6～9時までの3時間平均値が0.20～0.31 ppmC）が示されており、船川局では6～9時までの3時間平均値が0.20 ppmCを6日だけ超えていたが、0.31 ppmCは超えていなかった。

表5 非メタン炭化水素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC)		6～9時に おける測 定日数 (日)		6～9時3時間 平均値		6～9時3時間平均 値が0.20ppmCを 超えた日数とその 割合		6～9時3時間平均 値が0.31ppmCを 超えた日数とその 割合	
					最高値 (ppmC)	最低値 (ppmC)	(日)	(%)	(日)	(%)				
男鹿市	船川	住	8722	0.03	0.03	366	0.29	0.00	6	1.6	0	0		

表6 メタン及び全炭化水素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	メタン					全炭化水素						
			測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値 (ppmC)	最高値 (ppmC)	最低値 (ppmC)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppmC)	6～9時に おける年 おける測 定日数 (ppmC)	6～9時に おける測 定日数 (日)	6～9時3時間 平均値 (ppmC)
男鹿市	船川	住	8722	1.85	1.86	366	2.08	1.76	8722	1.88	1.89	366	2.25	1.76

2.1.5 浮遊粒子状物質

浮遊粒子状物質（SPM）は11局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

各測定局における測定結果は、表7に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.029～0.051 mg/m³と評価基準の0.10 mg/m³を下回り、日平均値が0.10 mg/m³を2日以上連続して超えておらず、全測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。また、短期的評価では、能代東局及び檜山局で1時間値が環境基準である

0.20 mg/m³を超えたが、日平均値は全測定局で環境基準である0.10 mg/m³を下回っていた。

図10に主要測定局での年平均値の推移、図11に日平均値の2%除外値の推移、図12に月平均値の変化を示した。年平均値は横ばいの傾向にあるが、日平均値の2%除外値は前年度に比べて緩やかな減少傾向が多く測定局で見られた。月平均値については、ロシアにおける森林火災の影響があった5月に多くの測定局で濃度のピークがみられた。

表7 浮遊粒子状物質測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (mg/m ³)	1時間値が0.20 mg/m ³ を超えた 割合		日平均値が 0.10mg/m ³ を超 えた日数とその 割合		1時間 値の最 高値 (mg/m ³)	日平均 値の2% 除外値 (mg/m ³)	日平均値が 0.10mg/m ³ を 超えた日が2 日以上連続し たことの有無 (有×・無○)	環境基準の 長期評価によ る日平均値が 0.10mg/m ³ を 超えた日数 (日)
						(時間)	(%)	(日)	(%)				
大館市	大館	住	363	8720	0.016	0	0	0	0	0.153	0.040	○	0
能代市	能代東	//	364	8736	0.016	1	0.01	0	0	0.212	0.041	○	0
	能代西	//	366	8768	0.018	0	0	0	0	0.116	0.044	○	0
	檜山	未	359	8650	0.023	2	0.02	0	0	0.460	0.046	○	0
	浅内	住	361	8721	0.012	0	0	0	0	0.154	0.037	○	0
昭和町	昭和	//	363	8745	0.014	0	0	0	0	0.108	0.036	○	0
男鹿市	船川	//	366	8758	0.015	0	0	0	0	0.154	0.038	○	0
	船越	//	365	8759	0.019	0	0	0	0	0.188	0.040	○	0
本荘市	本荘	//	366	8724	0.012	0	0	0	0	0.093	0.034	○	0
大曲市	大曲	//	364	8748	0.015	0	0	0	0	0.145	0.040	○	0
横手市	横手	商	344	8534	0.014	0	0	0	0	0.178	0.033	○	0

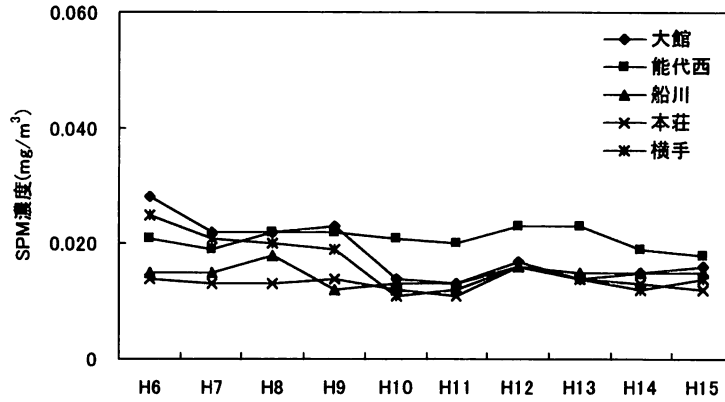


図10 主要測定局での浮遊粒子状物質年平均値の推移

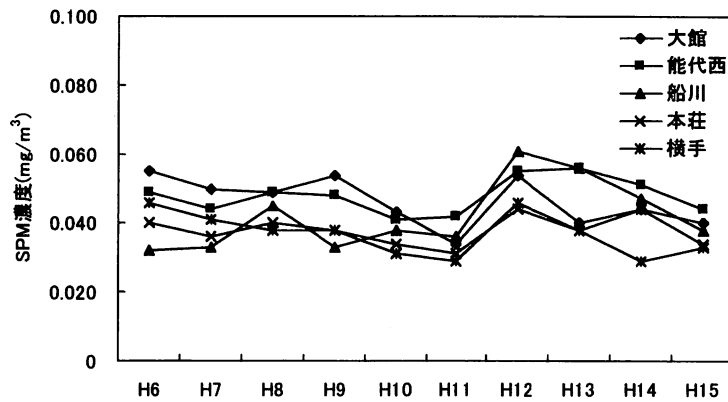


図11 主要測定局での浮遊粒子状物質日平均値の2%除外値の推移

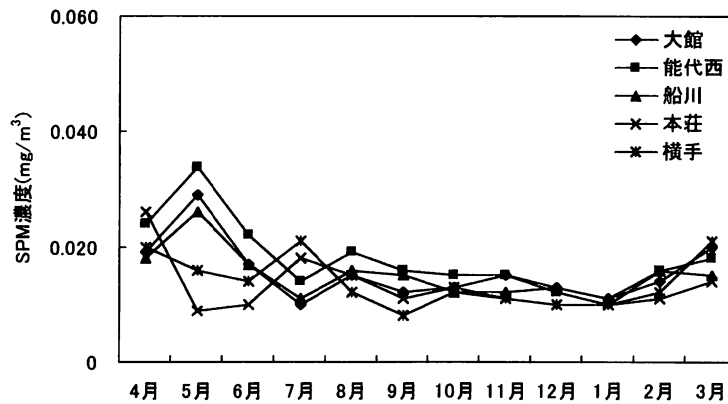


図12 主要測定局での浮遊粒子状物質月平均値の変化

2.2 自動車排出ガス測定局

2.2.1 窒素酸化物

窒素酸化物は4局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

二酸化窒素及び窒素酸化物の測定結果は、表8及び表9に示すとおりである。二酸化窒素での環境基準の長期的評価では、日平均値の年間98%値が0.022～0.035 ppmと評価基準の0.04 ppmから0.06 ppmまでのゾーンを下回り、全ての測定局で長期的評価による環境基準を達成していた。また、一酸化

窒素及び窒素酸化物の年平均値は、一酸化窒素が0.004～0.015 ppm、窒素酸化物が0.018～0.034 ppmであった。

図13に二酸化窒素の年平均値の推移、図14に日平均値の年間98%値の推移、図15に月平均値の変化を示した。年平均値及び日平均値の年間98%値では、いずれの測定局も横ばいで推移しており、年度による大きな違いはみられなかった。また、月平均値の変化では、冬季に濃度が上昇する傾向がみられた。

表8 二酸化窒素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間 値の 最高 値 (ppm)	1時間値が0.2 ppmを超えた 時間数とその 割合 (時間) (%)		1時間値が0.1 ppm以上0.2 ppm以下の時間 数とその割合 (時間) (%)		日平均値が 0.06ppmを超え た日数とその割 合 (日) (%)		日平均値が0.04 ppm以上0.06ppm 以下の日数とその 割合 (日) (%)		日平均値の 年間98% 値 (ppm)	98%値未満に よる日平均値が 0.06ppmを超 えた日数 (日)
							時間数	割合	時間数	割合	日数	割合	日数	割合		
鹿角市	鹿角自排	準工	364	8688	0.017	0.059	0	0	0	0	0	0	0	0	0.030	0
大館市	大館自排	商	357	8582	0.019	0.078	0	0	0	0	0	0	3	0.8	0.035	0
能代市	能代自排	//	360	8563	0.013	0.096	0	0	0	0	0	0	0	0	0.022	0
横手市	横手自排	準工	365	8643	0.016	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0	0.031	0

表9 一酸化窒素及び窒素酸化物測定結果

市町名	測定局	用途 地域	一酸化窒素					窒素酸化物					
			有効測 定日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均値 の年間 98% 値(ppm)	有効測 定日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平均 値 (ppm)	1時間 値の最 高値 (ppm)	日平均値 の年間 98% 値 (ppm)	年平均値 NO ₂ (NO+NO ₂) (%)
鹿角市	鹿角自排	準工	364	8688	0.014	0.177	0.049	364	8688	0.031	0.207	0.072	54.4
大館市	大館自排	商	357	8582	0.015	0.254	0.055	357	8582	0.034	0.296	0.083	55.3
能代市	能代自排	//	360	8563	0.004	0.141	0.013	360	8563	0.018	0.237	0.033	76.2
横手市	横手自排	準工	365	8643	0.009	0.189	0.034	365	8643	0.026	0.246	0.061	63.8

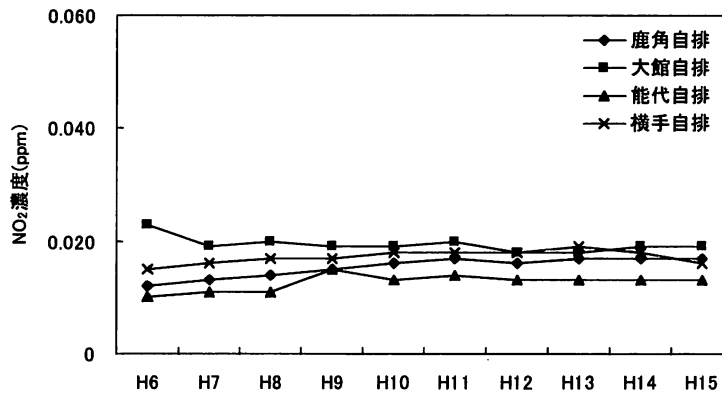


図13 二酸化窒素年平均値の推移

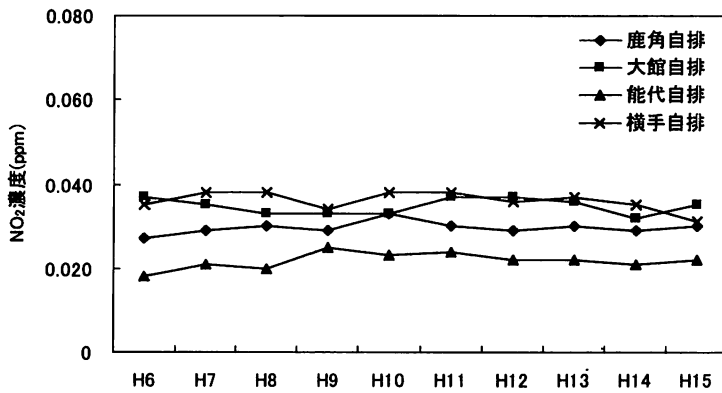


図14 二酸化窒素日平均値の年間98%値の推移

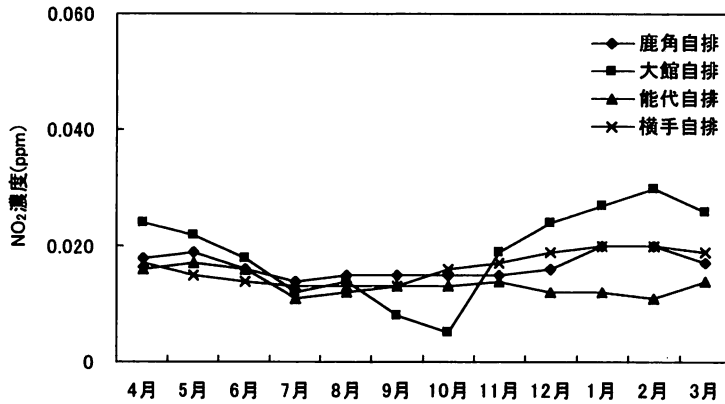


図15 二酸化窒素月平均値の変化

2.2.2 一酸化炭素

一酸化炭素は 4 局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

各測定局における測定結果は、表 10 に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の 2%除外値が 0.6 ~ 1.0 ppm と評価基準の 10 ppm を大きく下回り、日平均値が 10 ppm を 2 日以上連続して超えなかったことから、全ての測定局で長期的評

価による環境基準を達成していた。また、短期的評価でも、全ての測定局が日平均値 10 ppm と 1 時間値の 8 時間平均値 20 ppm を超えていなかった。

図 16 に年平均値の推移、図 17 に月平均値の変化を示している。年平均値は横ばいで推移しており、月平均値では 11 月 ~ 2 月に濃度が上昇する傾向がみられた。

表10 一酸化炭素測定結果

市町名	測定局	用途 地域	有効 測定 日数 (日)	測定 時間 (時間)	年平 均値 (ppm)	8時間平均 値が20ppm を超えた回 数とその 割合		日平均値が 10ppmを超 えた日数と その割合		1時間値が 30ppm以上 となったこと がある日数 とその割合		1時間値 の最高 値(ppm)	日平均 値の2% 除外値 (ppm)	日平均値が10 ppmを超えた日 が2日以上連続 したことの有無 (有×・無○)	環境基準の長 期的評価によ る日平均値が 10ppmを超え た日数(日)
						(回)	(%)	(日)	(%)	(日)	(%)				
鹿角市	鹿角自排	準工	366	8727	0.4	0	0	0	0	0	0	10.5	0.8	○	0
大館市	大館自排	商	365	8722	0.6	0	0	0	0	0	0	3.3	1.0	○	0
能代市	能代自排	//	365	8722	0.4	0	0	0	0	0	0	2.9	0.6	○	0
横手市	横手自排	準工	366	8726	0.4	0	0	0	0	0	0	5.6	0.7	○	0

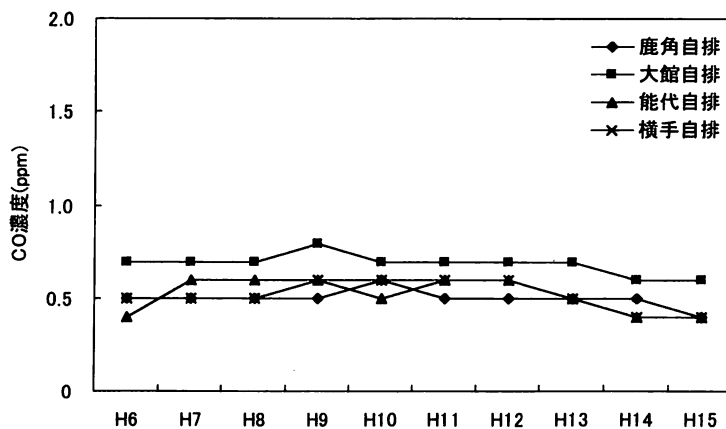


図16 一酸化炭素年平均値の推移

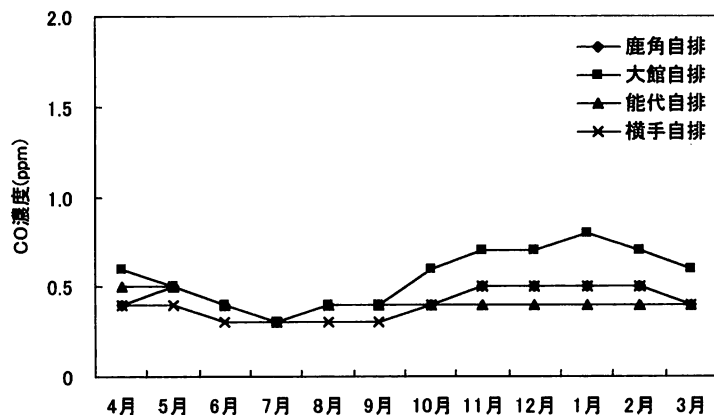


図17 一酸化炭素月平均値の変化

2.2.3 浮遊粒子状物質

浮遊粒子状物質は、4局で測定しており、全ての測定局が有効測定局であった。

浮遊粒子状物質の測定結果は表11に示すとおりである。環境基準の長期的評価では、日平均値の2%除外値が0.040 ~ 0.054 mg/m³と評価基準の0.10 mg/m³を全測定局で下回っており、日平均値も0.10 mg/m³を2日以上連続して超えておらず、全測定局

で長期的評価による環境基準を達成していた。また、短期的評価では、全ての測定局で1時間値が環境基準である0.20 mg/m³を、日平均値が環境基準である0.10 mg/m³を下回っていた。

図18に月平均値の変化を示したが、一般環境局と同様に5月にロシアにおける森林火災の影響による濃度のピークがみられた。

表11 浮遊粒子状物質測定結果

市町名	測定局	用途	有効地域	測定日数(日)	測定時間(時間)	年平均値(mg/m ³)	1時間値が0.20 mg/m ³ を超えた割合		日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた割合		1時間値の最高値(mg/m ³)	日平均値の2%除外値(mg/m ³)	日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた日数が2日以上連続したことの有無(有×無○)	環境基準の長期的評価による日平均値が0.10 mg/m ³ を超えた日数(日)
							時間数	割合(%)	日数	割合(%)				
鹿角市	鹿角自排	準工		365	8747	0.020	0	0	0	0	0.161	0.045	○	0
大館市	大館自排	商		364	8744	0.028	0	0	0	0	0.127	0.054	○	0
能代市	能代自排	商		366	8746	0.014	0	0	0	0	0.170	0.040	○	0
横手市	横手自排	準工		366	8766	0.016	0	0	0	0	0.099	0.035	○	0

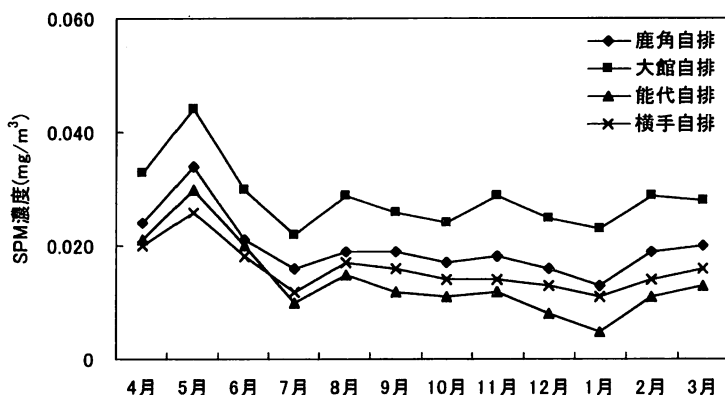
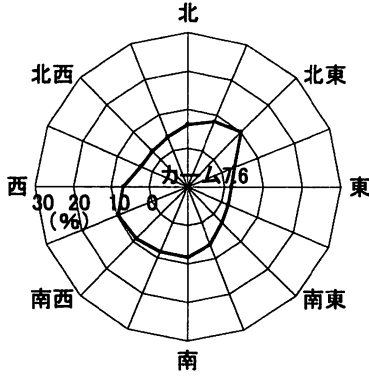


図18 浮遊粒子状物質月平均値の変化

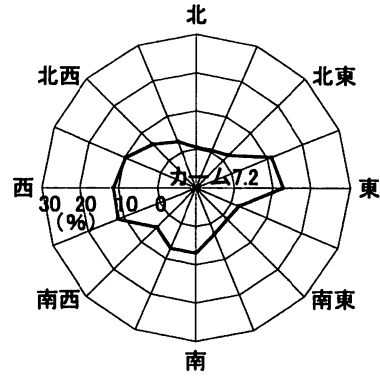
2.3 風配図

風向風速を測定している一般環境大気測定局のうち、主要な測定局の風配図は図19のとおりであった。

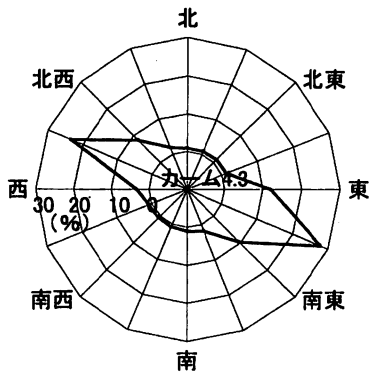
大館



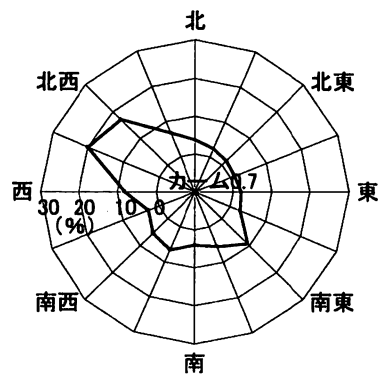
能代西



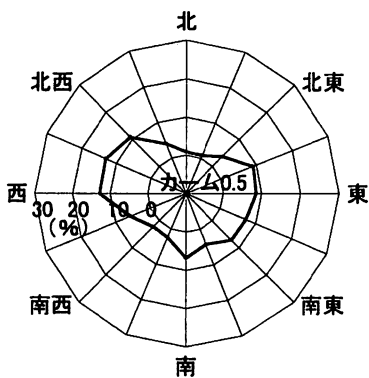
檜山



船川



本荘



横手

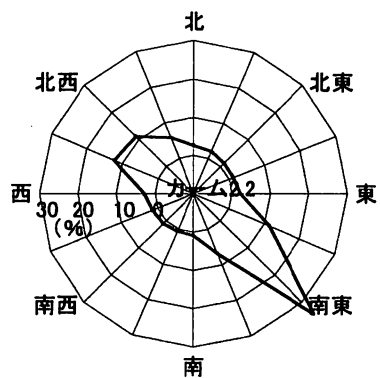


図19 主要測定局における風配図

平成15年度大気中揮発性有機化合物（VOCs）モニタリング調査

佐藤 昌則・和田 佳久・斉藤 勝美

1. モニタリング調査の概要

平成8年5月の大気汚染防止法の一部改正により、地方公共団体では有害大気汚染物質による大気汚染の状況を把握することが義務付けられた。本県では、平成9年10月から優先取組物質22物質のうち、ジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンなど9種の揮発性有機化合物（VOCs）のモニタリング調査を県内4地点で開始した。さらに、平成10年4月からは、米国でのVOCsの分析法 TO-14A¹⁾に定められている化合物も追加し、44種のVOCsについて測定を行っている。

モニタリング調査は図1に示した地点で行っている。一般環境調査地点としては大館市と本荘市の一般環境大気測定局の2地点、沿道の調査地点としては横手市の自動車排出ガス測定局（国道13号線沿い）、固定発生源周辺の調査地点としては秋田石油備蓄基地に近接した男鹿市船川の一般環境大気測定局である。モニタリング調査地点における空気試料は、毎月1回、高真空化したステンレス製容器（キャニスター）に、加圧ポンプとマスフローコントローラーを用いて24時間一定流量で加圧採取した。キャニスターに加圧採取した空気試料中のVOCsは、空気試料自動濃縮導入装置（Tekmar-Dohrmann社製、AUTOCAN）で濃縮し、ガスクロマトグラフ質量分析計（島津製作所製、GCMS-QP5050A）に導入して測定した。

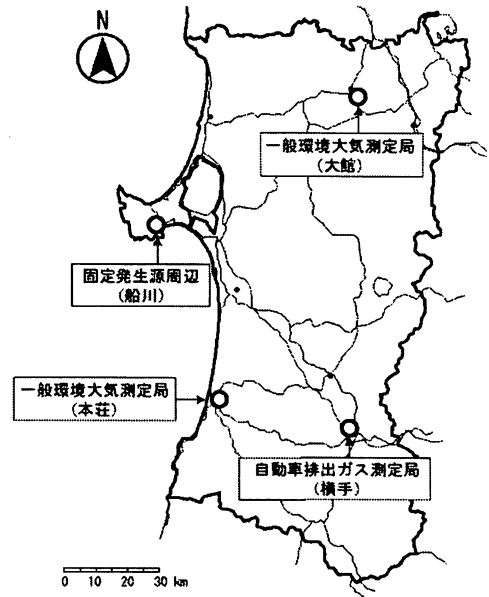


図1 モニタリング調査地点

2. 調査結果

モニタリング調査を行っている優先取組物質9化合物のうち、ジクロロメタン、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの4化合物については大気環境基準が定められているが、その他の5化合物については濃度評価のための参考値が有害大気汚染物質測定方法マニュアル²⁾に示されている。優先取組物質9化合物の大気環境基準と濃度評価のための参考値は、表1のとおりである。

表1 優先取組物質9化合物の大気環境基準または濃度評価のための参考値

化合物名	基準値または参考値	備考
塩化ビニルモノマー	1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.38 ppbv)*	オランダ大気環境目標濃度
1,3-ブタジエン	0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.018 ppbv)*	
アクリロニトリル	0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.045 ppbv)*	
クロロホルム	0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.081 ppbv)*	
1,2-ジクロロエタン	0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.097 ppbv)*	
ジクロロメタン	年平均値 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (42 ppbv)	大気環境基準
ベンゼン	年平均値 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.92 ppbv)	
トリクロロエチレン	年平均値 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (37 ppbv)	
テトラクロロエチレン	年平均値 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (29 ppbv)	

*濃度評価のための参考値。基準値および参考値は、気温20°C、1気圧における値である。

平成15年度のモニタリング調査結果を、年平均濃度と濃度変動幅(最小値,最大値)で表2に示した。優先取組物質9化合物のうち、大気環境基準が定められている4化合物については、全ての調査地点において年平均値が環境基準を満たしていた。その他の5化合物については、一般環境の2地点および沿道の1地点で1,3-ブタジエンの年平均値が濃度評価のための参考値を上回ったが、他の化合物の年平均値は参考値以内であった。

測定した44種のVOCsそれぞれについて、調査地点間の年平均濃度の差や濃度変動幅をみると、CFC-12, CFC-114, クロロメタン, CFC-11, CFC-113および四塩化炭素は、調査地点間で年平均濃度の差が小さく、濃度変動幅も小さかった。また、これらの化合物の年平均濃度は、過去のモニタリング調査結果³⁻⁵⁾や、人為汚染の影響の及ぶにくい白神山地における調査結果⁶⁾と比べてみても同程度であった。1,1,1-トリクロロエタンは、調査地点間で年平均濃度の差は小さかったが、過去の調査結果³⁻⁵⁾と比べてみると年平均濃度が次第に減少している。これに対して、1,3-ブタジエン, ジクロロメタン, ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, キシレン, 4-エチルトルエンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンは、調査地点間の年平均濃度の差が大きく、濃度変動幅も大きかった。ジクロロメタンは溶剤や洗浄剤に、トルエン, エチルベンゼンおよびキシレンは溶剤や塗料に含まれている。また、ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, キシレン, 4-エチルトルエンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンはガソリンにも含まれており⁷⁾, 1,3-ブタジエン, ベンゼン, トルエンおよび1,2,4-トリメチルベンゼンは自動車排出ガス中からも検出されている⁸⁾。したがって、これらの化合物の年平均濃度が高いモニタリング調査地点では、溶剤や塗料を使用している事業所などの発生源や、自動車走行による影響を受けている可能性も考えられる。

モニタリング調査地点別の特徴をみると、一般環境調査地点の大館局と本荘局では、防虫剤や殺虫剤にも含まれている1,4-ジクロロベンゼンの年平均濃度が、他の調査地点に比べて2倍以上高かった。したがって、一般環境調査地点では、日常生活に使用されている化学物質の影響が顕著に表れていると考

えられる。また、本荘局では、ドライクリーニングの洗浄剤に用いられているテトラクロロエチレンの年平均濃度が、他の調査地点に比べて3倍程度高かった。大館局と沿道の調査地点の横手局では、ベンゼンやトルエンなどが他の調査地点に比べて高く、自動車走行や溶剤, 塗料関係による影響を受けているものと示唆される。固定発生源周辺の船川局では、ベンゼンやトルエンなど芳香族化合物の年平均濃度が、他の調査地点に比べて半分程度もしくはそれ以下で、船川局に近接する秋田石油備蓄基地からの影響はみられない。

参考文献

- 1) U. S. EPA: Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography (TO-14A), 1997.
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課編: 有害大気汚染物質測定マニュアル, p. 116, 環境庁大気保全局大気規制課, 1997.
- 3) 佐藤昌則, 和田佳久, 斉藤勝美: 秋田県におけるVOCs 44化合物モニタリング調査の概要—平成10,11年度の2年分について—, 秋田県環境センター年報, **27**, 51-57, 1999.
- 4) 和田佳久, 佐藤昌則, 斉藤勝美: 平成12年度大気中揮発性有機化合物(VOCs)モニタリング調査, 秋田県環境センター年報, **28**, 48-51, 2000.
- 5) 佐藤昌則, 和田佳久, 斉藤勝美: 平成14年度大気中揮発性有機化合物(VOCs)モニタリング調査, 秋田県環境センター年報, **30**, 28-31, 2002.
- 6) 斉藤勝美, 和田佳久: 白神山地における大気環境中のVOCs(44化合物)濃度, p. 589, 第40回大気環境学会年会講演要旨集, 1999.
- 7) 金子タカシ: ガソリン品質の市場調査結果, 日石レビュー, **40**, 100-126, 1998.
- 8) 吉野昇ら: 自動車からの微量化学物質の排出状況と環境濃度への影響について—自動車排出ガスに係る化学物質総合調査結果—, 東京都環境科学研究所年報, 141-152, 1998.

表2 平成15年度の大気中揮発性有機化合物 (VOCs) の調査結果

単位: ppbv

No.	化合物名	大 館			本 荘			横 手			船 川			検出下限値
		平均値*	最小値 - 最大値	検出下限値	平均値	最小値 - 最大値	検出下限値	平均値	最小値 - 最大値	検出下限値	平均値	最小値 - 最大値	検出下限値	
1	CFC-12	0.541	0.503 - 0.592	0.533	0.502 - 0.593	0.541	0.497 - 0.615	0.527	0.491 - 0.571	0.001	0.001	0.001	0.001	
2	CFC-114	0.017	0.015 - 0.019	0.016	0.015 - 0.018	0.016	0.015 - 0.019	0.016	0.014 - 0.018	0.001	0.001	0.001	0.001	
3	クロロメタン	0.50	0.43 - 0.57	0.48	0.41 - 0.52	0.46	0.39 - 0.50	0.48	0.42 - 0.54	0.05	0.05	0.001	0.001	
4	塩化ビニルモノマー	0.004	ND ² - 0.020	0.003	ND - 0.008	0.003	ND - 0.008	0.004	ND - 0.021	0.001	0.001	0.001	0.001	
5	1,3-ブタジエン	0.071	0.012 - 0.200	0.035	0.012 - 0.071	0.082	0.042 - 0.137	0.013	0.007 - 0.020	0.005	0.005	0.001	0.001	
6	プロモメタン	0.014	0.007 - 0.029	0.012	0.008 - 0.024	0.011	0.008 - 0.025	0.029	0.008 - 0.091	0.005	0.005	0.001	0.001	
7	クロロエタン	0.017	0.006 - 0.027	0.011	0.005 - 0.024	0.011	0.005 - 0.017	0.008	<0.005 - 0.012	0.005	0.005	0.001	0.001	
8	CFC-11	0.256	0.242 - 0.270	0.251	0.242 - 0.274	0.251	0.234 - 0.269	0.252	0.239 - 0.265	0.005	0.005	0.001	0.001	
9	CFC-113	0.077	0.074 - 0.081	0.077	0.075 - 0.081	0.077	0.073 - 0.080	0.077	0.073 - 0.080	0.005	0.005	0.001	0.001	
10	1,1-ジクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.005	0.001	0.001	
11	3-クロロ-1-プロペン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.005	0.005	0.005	
12	ジクロロメタン	0.151	0.054 - 0.455	0.101	0.044 - 0.259	0.144	0.059 - 0.296	0.075	0.042 - 0.109	0.005	0.005	0.001	0.001	
13	アクリロニトリル	0.009	ND - 0.019	0.007	ND - 0.013	0.009	ND - 0.025	0.005	ND - 0.014	0.005	0.005	0.005	0.005	
14	1,1-ジクロロエタン	ND	ND - <0.005	ND	ND - <0.005	<0.005	ND - <0.005	ND	ND - <0.005	0.005	0.005	0.001	0.001	
15	シス-1,2-ジクロロエチレン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.005	0.005	0.001	0.001	
16	クロホルム	0.023	0.015 - 0.049	0.018	0.013 - 0.027	0.021	0.013 - 0.029	0.034	0.013 - 0.141	0.001	0.001	0.001	0.001	
17	1,1,1-トリクロロエタン	0.028	0.024 - 0.037	0.030	0.023 - 0.068	0.027	0.023 - 0.030	0.027	0.023 - 0.032	0.005	0.005	0.001	0.001	
18	四塩化炭素	0.09	0.09 - 0.10	0.09	0.08 - 0.10	0.09	0.08 - 0.10	0.09	0.08 - 0.10	0.05	0.05	0.001	0.001	
19	1,2-ジクロロエタン	0.014	0.007 - 0.031	0.013	0.006 - 0.022	0.012	0.006 - 0.020	0.013	0.007 - 0.029	0.005	0.005	0.001	0.001	
20	ベンゼン	0.43	0.11 - 0.73	0.31	0.13 - 0.51	0.43	0.24 - 0.66	0.25	0.12 - 0.42	0.05	0.05	0.001	0.001	
21	トリクロロエチレン	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.05	0.05	0.001	0.001	
22	1,2-ジクロロプロパン	0.005	0.002 - 0.017	0.003	ND - 0.012	0.003	ND - 0.010	0.004	0.001 - 0.014	0.001	0.001	0.001	0.001	
23	シス-1,3-ジクロロプロパン	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND - 0.005	0.005	0.005	0.001	0.001	

*1: 平均値の算出にあたっては、分析値が検出下限値以上で定量下限値未満の場合にはその値とし、分析値が検出下限値未満の場合には検出下限値の1/2として計算した。
 *2: Not Detectable (検出下限値未満)

表2のつづき

No.	化合物名	大 館			本 荘			横 手			船 川		
		平均値 ^{*1}	最小値 - 最大値	検出下限値	平均値	最小値 - 最大値	検出下限値	平均値	最小値 - 最大値	検出下限値	平均値	最小値 - 最大値	検出下限値
		単位: ppbv			単位: ppbv			単位: ppbv			単位: ppbv		
24	トルエン	1.05	0.33 - 2.35	0.65	0.23 - 1.01	1.95	0.76 - 3.44	0.30	0.15 - 0.50	0.01	0.01	0.001	
25	トランス-1,3-ジクロロプロペン	ND ²		ND		ND		ND	<0.005	0.005	0.001		
26	1,1,2-トリクロロエタン	ND	ND - 0.003	ND	ND - 0.002	ND	ND - 0.002	ND	ND - 0.001	0.001	0.001		
27	テトラクロロエチレン	0.009	<0.005 - 0.016	0.024	<0.005 - 0.083	0.008	<0.005 - 0.015	0.007	<0.005 - 0.012	0.005	0.001		
28	1,2-ジブロモエタン	ND		ND		ND		ND		0.001	0.001		
29	クロロベンゼン	0.004	0.001 - 0.022	0.006	0.001 - 0.037	0.002	0.001 - 0.009	0.003	0.001 - 0.017	0.001	0.001		
30	エチルベンゼン	0.183	0.076 - 0.467	0.117	0.032 - 0.186	0.234	0.131 - 0.448	0.078	0.029 - 0.175	0.005	0.001		
31.32	m/p-キシレン	0.37	0.10 - 1.24	0.21	0.05 - 0.37	0.42	0.19 - 0.86	0.10	0.05 - 0.21	0.01	0.002		
33	o-キシレン	0.167	0.050 - 0.597	0.092	0.025 - 0.150	0.178	0.106 - 0.342	0.046	0.023 - 0.098	0.005	0.001		
34	スチレン	0.09	<0.05 - 0.25	<0.05		<0.05	<0.05 - 0.06	<0.05		0.05	0.001		
35	1,1,2,2-テトラクロロエタン	ND	ND - 0.002	0.002	ND - 0.003	0.001	ND - 0.002	ND	ND - 0.001	0.001	0.001		
36	4-エチルトルエン	0.196	0.036 - 0.578	0.107	0.027 - 0.199	0.228	0.124 - 0.433	0.039	0.017 - 0.076	0.005	0.001		
37	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.055	0.009 - 0.153	0.030	0.007 - 0.061	0.067	0.032 - 0.131	0.011	<0.005 - 0.024	0.005	0.001		
38	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.21	0.03 - 0.58	0.11	0.02 - 0.23	0.26	0.13 - 0.51	0.04	0.01 - 0.08	0.01	0.001		
39	1,3-ジクロロベンゼン	ND		ND		ND	ND - <0.005	ND		0.005	0.001		
40	1,4-ジクロロベンゼン	0.133	0.025 - 0.300	0.097	0.004 - 0.296	0.044	0.014 - 0.113	0.019	0.004 - 0.063	0.001	0.001		
41	ベンジルクロライド	ND		ND		ND		ND		0.005	0.001		
42	1,2-ジクロロベンゼン	<0.005	ND - 0.009	<0.005	ND - 0.010	<0.005	ND - 0.025	<0.005	ND - <0.005	0.005	0.001		
43	1,2,4-トリクロロベンゼン	0.001	ND - 0.002	0.001	ND - 0.003	ND	ND - 0.002	ND	ND - 0.001	0.001	0.001		
44	ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	ND		ND		ND		ND		0.005	0.001		

*1: 平均値の算出にあたっては、分析値が検出下限値以上で定量下限値未満の場合にはその値とし、分析値が検出下限値未満の場合には検出下限値の1/2として計算した。

*2: Not Detectable (検出下限値未満)

窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類がダイオキシン類の回収率に及ぼす影響の検討

木口 倫・小林貴司・和田佳久・斉藤勝美

要旨

窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類がダイオキシン類(PCDDs/PCDFs および Co-PCBs)の回収率に及ぼす影響を検討した。検討には、*n*-ヘキサン又はトルエンを入れた 10 mL ナシ形フラスコにダイオキシン類を添加した試料を用いた。その結果、PCDDs/PCDFs および $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDDs/PCDFs の各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは 84~118%、トルエンでは 83~119%であった。Co-PCBs および $^{13}\text{C}_{12}$ -Co-PCBs の各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは 82~116%、トルエンでは 90~115%であった。ダイオキシン類の各異性体における *n*-ヘキサンとトルエンとの平均回収率の差は、ほとんどの異性体において 10%以内であった。これらの結果から、窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類は、ダイオキシン類の回収率に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

1. はじめに

ダイオキシン類(ポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン: PCDDs, ポリ塩素化ジベンゾフラン: PCDFs およびコプラナーポリ塩素化ビフェニル: Co-PCBs)分析の前処理操作には、試料の抽出-クリーンアップ-GC/MS 測定試料液の調製に至るまでの多段階の過程がある。そのため、前処理操作に伴うダイオキシン類の損失レベルの明確な把握が、極めて重要な意味をもっている。特に、試料液を数百 μL 以下まで窒素ガスで吹きつけ濃縮する操作でのダイオキシン類の損失の影響は、他の過程に比べて大きいと考えられるため、この過程でのダイオキシン類の損失を低減することが定量値の信頼性を確保するうえでの重要な要素となる。

窒素ガス吹きつけ濃縮操作での PCDDs/PCDFs の損失に関しては、幾つかの研究例がある。村山ら¹⁾は、窒素ガス吹きつけ濃縮操作による PCDDs/PCDFs の揮発性について検討し、低塩素化 PCDDs/PCDFs ほど揮発しやすいことを指摘している。種岡ら²⁾は、窒素ガス吹きつけ濃縮操作での PCDDs/PCDFs の回収率に及ぼす溶媒の影響を *n*-ヘキサンとジクロロメタンを用いて検討し、*n*-ヘキサンを用いた場合に低塩素化 PCDDs/PCDFs が損失しやすいことを報告している。安川ら³⁾はダイオキシン類の窒素ガス吹きつけ濃縮操作での PCDDs/PCDFs の回収率に及ぼす

吹きつけ流量および試料の温度の影響を検討し、低塩素化 PCDDs/PCDFs は、*n*-ヘキサンおよびトルエンを用いた場合に吹きつけ流量が多いほど損失しやすいことと、トルエンを用いた場合に試料の温度が高いほど損失しやすいことを報告している。これらの報告は、窒素ガス吹きつけ濃縮操作での低塩素化 PCDDs/PCDFs の損失やその損失低減のためのいくつかの基本的条件を明らかにした点で極めて重要なものである。しかしながら、検討対象物質は PCDDs/PCDFs に限られており、窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類が Co-PCBs の回収率に及ぼす影響については検討されていない。そこで、Co-PCBs も含めてダイオキシン類の回収率に及ぼす溶媒の種類の影響について検討した。

2. 方法

2.1 装置および器具

検討に用いた窒素ガス吹きつけ濃縮装置は当センターの自作で、流量調節部、ガス精製部および試料濃縮部からなっている(図1)。流量調節部での流量調節には、GLサイエンス製のフロート式流量計(C-S2-N2-12-00-P)を用いた。ガス精製部での窒素ガス精製には、GLサイエンス製の大型 hidroカーボントラップとアドバンテック製のカートリッジフィルター(MCF-010-D10V)を用いた。試料濃縮部で

の窒素ガス吹きつけには、GLサイエンス製のルーアロック型ニードル（ステンレス製、内径1mm、長さ60mm）を用いた。濃縮容器の固定には、東京硝子器

械製のスプリングクランプを用いた。濃縮容器には、木村理化学製作所製の10mLナシ形フラスコを用いた。

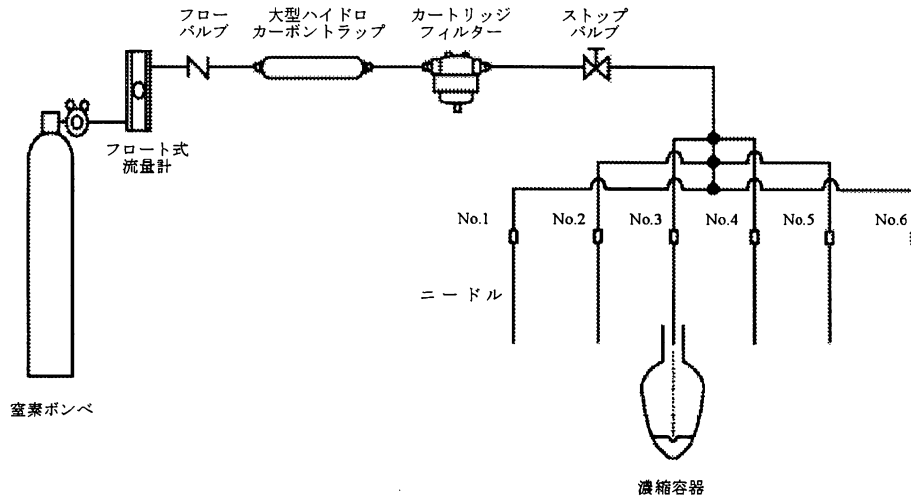


図1 窒素ガス吹きつけ濃縮装置の概略図

2.2 試薬

ダイオキシン類の標準物質は、WELLINGTON LABORATORIES製のDF-ST-AおよびPCB-ST-A、¹³C₁₂-ラベル化内標準物質は、WELLINGTON LABORATORIES製のDF-LCS-A、DF-IS-B、PCB-LCS-AおよびPCB-SS-A、GC/MS注入内標準物質は、WELLINGTON LABORATORIES製のDF-IS-IおよびPCB-IS-Bを用いた。*n*-ヘキサン、トルエンおよびノナンは和光純薬製のダイオキシン類分析用、窒素ガスは純度≧99.9998%のものを用いた。

2.3 分析方法

測定に用いたGC/高分解能MSはJMS-700D（JEOL製）で、その測定条件を表1に示した。ダイオキシン類のピーク解析には、ダイオキシン定量ソフトウェアDiok（JEOL製）を用いた。

2.4 検討手順

検討には、ダイオキシン類の標準物質および¹³C₁₂-ラベル化内標準物質（表2）をノナンで希釈したも

のを用いた。溶媒は、ダイオキシン類のクリーンアップ処理で使用頻度が高い*n*-ヘキサンおよびトルエンとした。試料（検討試料）は、0.5mLの*n*-ヘキサン又はトルエンを入れたナシ形フラスコに表2に示す標準物質および¹³C₁₂-ラベル化内標準物質を添加したものとした。濃縮操作は、JIS K0312⁴⁾にしたがって溶液の表面が動いているのがよくみえる程度（261 mL/min）に吹きつけ流量を調節後、室温（23℃）で、検討試料が乾固するまで行った。GC/高分解能MSの測定試料は、乾固された検討試料にGC/MS注入内標準物質を250 pg添加し、ノナンで25 μLに調製したものとした。ダイオキシン類の回収率を算出するため、検討試料と同量のダイオキシン類およびGC/MS注入内標準物質を濃縮容器に添加した試料（基準試料）を作成した。ダイオキシン類の回収率は、次式により算出した。検討の実験は、3回行った。

$$\text{回収率(\%)} = \frac{\text{検討試料のダイオキシン類の面積値/GC/MS注入内標準物質の面積値}}{\text{基準試料のダイオキシン類の面積値/GC/MS注入内標準物質の面積値}} \times 100$$

表1 GC/高分解能MSの測定条件

GC条件	
• TetraCDDs/CDFs~HexaCDDs/CDFs	
キャピラリーカラム	SP2331 (60 m × 0.32 mm, 0.2 μm)
GC温度プログラム	100 °C (1 min)—20 °C/min—200 °C (0 min)—2 °C/min—265 °C (21.5 min)
ヘリウムガス流量	1.5 mL/min
注入法(パージオンタイム)	スプリットレス (1.0 min)
注入口温度	280 °C
インターフェース温度	280 °C
パイプ温度	280 °C
• HeptaCDDs/CDFs~OctaCDD/CDF	
キャピラリーカラム	DB17 (30 m × 0.25 mm, 0.15 μm)
GC温度プログラム	120 °C (1 min)—20 °C/min—280 °C (15 min)
ヘリウムガス流量	1.0 mL/min
注入法(パージオンタイム)	スプリットレス (1.0 min)
注入口温度	280 °C
インターフェース温度	300 °C
パイプ温度	300 °C
• Co-PCBs	
キャピラリーカラム	HT8 (50 m × 0.22 mm, 0.25 μm)
GC温度プログラム	100 °C (1 min)—20 °C/min—180 °C (0 min)—3 °C/min—280 °C (7 min)
ヘリウムガス流量	1.0 mL/min
注入法(パージオンタイム)	スプリットレス (1.0 min)
注入口温度	280 °C
インターフェース温度	280 °C
パイプ温度	280 °C
MS条件	
分解能	>10,000 (10%谷)
イオン化電流	38 eV
フィラメント電流	600 μA
加速電圧	10 kV
イオン源温度	280 °C (TetraCDDs/CDFs~HexaCDDs/CDFs, Co-PCBs), 300 °C (HeptaCDDs/CDFs~OctaCDD/CDF)
検出法	ロックマス—選択イオンモニタリング
モニターイオン (m/z)	定量イオン: (M+2) ⁺ (OctaCDDのみ(M+4) ⁺) 参照イオン: M ⁺ 又は(M+4) ⁺ (OctaCDDのみ (M+2) ⁺)

3. 結果と考察

n-ヘキサンおよびトルエンを用いて行った検討結果を表2に示す。PCDDs/PCDFsの各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは84~118%、トルエンでは83~119%であった。¹³C₁₂-PCDDs/PCDFsの各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは93~114%、トルエンでは92~116%であった。Co-PCBsの各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは106~116%、トルエンでは104~115%であった。¹³C₁₂-Co-PCBsの各異性体の平均回収率は、*n*-ヘキサンでは82~98%、トルエンでは90~103%であった。ダイオキシン類の各異性体における*n*-ヘキサンとトルエンとの平均

回収率の差は、表中にアンダーラインで示した2種類の異性体を除いて10%以内であり、ほぼ同様の値であった。これらのことから、溶媒の種類はダイオキシン類の回収率に影響を及ぼさないものと考えられる。

本検討では、既報^{2,3)}と同じ溶媒を用いたが、既報ほどのダイオキシン類の損失はみられなかった。濃縮条件の違いを比較してみると、吹きつけ流量については、既報では300~800 mL/minの流量³⁾であったが、本検討では261 mL/minの流量であり、既報よりも少なく緩やかであった。容器の種類については、既報では0.5 mLバイアルビン²⁾、10 mL遠心沈殿管

および500 μL-KD濃縮管³⁾で、細長い円筒形の容器が用いられていたが、本検討ではナシ形の容器を用いた。これらのことから、*n*-ヘキサンおよびトルエ

ンを用いた窒素ガス吹きつけ濃縮操作でのダイオキシン類の損失には、溶媒の種類よりも吹きつけ流量や容器形状が影響していると推察される。

表2 ダイオキシン類の添加量と回収率

物質名	標準物質					¹³ C ₁₂ -ラベル化内標準物質												
	添加量 (pg)	<i>n</i> -ヘキサンでの回収率(%)			トルエンでの回収率(%)		添加量 (pg)	<i>n</i> -ヘキサンでの回収率(%)			トルエンでの回収率(%)							
		平均 ^a	最大	～	最小	平均	最大	～	最小	平均	最大	～	最小					
PCDDs / PCDFs																		
1,2,3,4-TetraCDD	— ^b						250	97	101	～	93	102	104	～	101			
1,3,6,8-TetraCDD	50	93	103	～	85	100	112	～	92	250	96	101	～	93	98	100	～	96
1,3,7,9-TetraCDD	50	93	98	～	86	103	115	～	96	—								
1,2,8,9-TetraCDD	50	103	107	～	98	109	122	～	97	—								
2,3,7,8-TetraCDD	50	101	106	～	97	108	119	～	101	250	97	98	～	95	95	95	～	94
1,2,3,7,8-PentaCDD	50	103	110	～	96	106	109	～	105	250	95	98	～	91	92	96	～	87
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	50	98	105	～	93	98	101	～	92	250	98	101	～	95	95	102	～	86
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	50	112	120	～	107	119	123	～	114	250	101	102	～	100	99	103	～	94
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	50	108	112	～	103	101	106	～	98	250	103	105	～	102	97	100	～	92
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	50	93	100	～	86	102	108	～	96	250	112	116	～	109	109	117	～	105
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDD	100	111	123	～	100	105	113	～	95	500	97	100	～	93	96	102	～	92
1,2,3,4-TetraCDF	—									250	93	97	～	88	101	104	～	98
1,3,6,8-TetraCDF	50	84	92	～	75	90	92	～	89	250	97	103	～	93	116	123	～	111
1,2,7,8-TetraCDF	50	99	103	～	91	100	102	～	98	—								
1,2,8,9-TetraCDF	50	106	110	～	100	105	109	～	103	—								
2,3,7,8-TetraCDF	50	98	102	～	92	103	107	～	101	250	99	101	～	97	99	104	～	96
1,2,3,7,8-PentaCDF	50	103	105	～	100	102	103	～	100	250	95	101	～	89	95	98	～	94
2,3,4,7,8-PentaCDF	50	112	116	～	108	112	114	～	111	250	103	107	～	98	98	99	～	98
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	50	118	119	～	116	115	120	～	110	250	101	102	～	99	97	102	～	92
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	50	113	117	～	107	109	112	～	104	250	102	105	～	99	100	104	～	96
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	50	90	91	～	89	91	98	～	85	250	97	102	～	92	93	100	～	88
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	50	103	106	～	101	109	114	～	106	250	101	105	～	95	98	103	～	94
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	50	95 ^c	98	～	94	107	111	～	103	250	98	106	～	93	99	111	～	89
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	50	92	96	～	88	96	106	～	87	250	106	109	～	103	97	110	～	85
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF	100	91	93	～	87	83	92	～	73	500	114	118	～	110	104	117	～	97
Co-PCBs																		
3,3',4,4'-TetraCB (#77) ^d	50	111	114	～	107	111	111	～	110	250	98	99	～	96	103	107	～	100
3,3',4,5'-TetraCB (#79)	—									250	82	97	～	69	90	98	～	81
3,4,4',5-TetraCB (#81)	50	112	117	～	108	110	111	～	109	250	92	93	～	90	100	103	～	96
2,3,3',4,4'-PentaCB (#105)	50	114	117	～	110	115	118	～	113	250	95	98	～	92	93	98	～	90
2,3,4,4',5-PentaCB (#114)	50	111	113	～	109	109	114	～	105	250	92	94	～	90	94	97	～	90
2,3',4,4',5-PentaCB (#118)	50	113	113	～	112	114	116	～	111	250	93	94	～	92	97	101	～	93
2',3,4,4',5-PentaCB (#123)	50	109	110	～	109	108	111	～	107	250	95	95	～	94	98	103	～	95
3,3',4,4',5-PentaCB (#126)	50	111	112	～	110	110	112	～	108	250	94	97	～	93	95	99	～	91
2,3,3',4,4',5-HexaCB (#156)	50	116	116	～	114	110	112	～	109	250	92	94	～	89	93	97	～	89
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#157)	50	106	109	～	101	105	107	～	102	250	94	97	～	90	98	103	～	95
2,3',4,4',5,5'-HexaCB (#167)	50	109	113	～	108	105	107	～	104	250	89	93	～	85	92	96	～	88
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (#169)	50	113	117	～	110	109	112	～	106	250	94	98	～	90	97	102	～	93
2,2',3,3',4,4',5-HeptaCB (#170)	50	111	116	～	107	107	107	～	105	250	93	96	～	89	90	94	～	86
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB (#180)	50	108	111	～	106	109	112	～	107	250	92	95	～	89	94	98	～	90
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (#189)	50	112	116	～	107	104	107	～	101	250	96	101	～	93	97	100	～	92

^a 回収率の平均は3回の実験の平均値。

^b 標準液中に含まれていない異性体。

^c アンダーラインは*n*-ヘキサンとトルエンでの平均回収率の差が10%を超えた化合物。

^d 国際純正および応用化学連合による登録番号。

4. まとめ

窒素ガス吹きつけ濃縮操作に用いる溶媒の種類がダイオキシン類の回収率に及ぼす影響について検討した。*n*-ヘキサンとトルエンを用いた検討の結果、溶媒の種類はダイオキシン類の回収率に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

参考文献

- 1) 村山 等, 鈴木 滋, 半野勝正, 宮崎雅弘, 大高 広明, 常藤透朗, 橋本俊次, 伊藤裕康, 森田昌敏 : 大気中ダイオキシン類測定における標準物質の揮発性について, 環境化学, pp.589-596, 1999.
- 2) 種岡 裕, 茨木 剛, 高井 透, 村山 等, 谷川 義夫: 水試料中ダイオキシン類分析のための前処理方法の検討, 第15回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集, pp.11-14, 平成12年2月.
- 3) 安川哲生, 加藤みか, 浦野耕平: ダイオキシン類測定における窒素パーズ濃縮の最適化, 第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp.679-681, 2000.
- 4) 日本工業標準調査会: 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法, 財団法人日本規格協会, 1999.

GC/高分解能MSの感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響の検討

木口 倫・小林貴司・和田佳久・斉藤勝美

要 旨

GC/高分解能MSの感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響を検討した。検討に用いたデータは、検量線作成用標準液のダイオキシン類の定量値および実試料測定時の感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値である。検討の結果、感度確認用標準液のRRFが検量線作成時のRRF±20%の変動幅以内でも標準液濃度と比べて偏りがみられ、偏りがそのまま定量値に反映されていることが明らかとなった。感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値の偏りは、補正係数（検量線作成時の標準液の定量値/感度確認時の標準液の定量値）をダイオキシン類の定量値に乗ずることによって補正することができた。

1. はじめに

ダイオキシン類(ポリ塩素化ジベンゾ-*p*-ジオキシン: PCDDs, ジベンゾフラン: PCDFs およびコプラナーポリ塩素化ビフェニル: Co-PCBs)は、環境中に超微量レベル(ppt~ppq)で存在するため、これらをGC/高分解能MSにより定量するには精度管理¹⁾が極めて重要な意味を持っている。ダイオキシン類の信頼性のある定量値および評価値(毒性当量)を得るには、GC/高分解能MSでの検出・定量下限値の確認、感度変動の確認、クロマトグラムのピークの検出・同定および定量値の算出に至るまでの一連の操作がダイオキシン類の定量値および評価値の信頼性に影響を与える程度を事前に確認、評価することが重要である。

ダイオキシン類測定マニュアルでは、GC/高分解能MS測定の精度管理の一環として、1日1回以上、検量線作成に使用した中間程度の濃度の標準液(感度確認用標準液)を用いて検量線作成時の相対感度(検量線作成時のRRF: 基準RRF)の変動確認を行うことを義務づけている²⁻⁴⁾。これらのマニュアルでは、感度確認用標準液のRRFの変動を基準RRFに対して±20%の変動幅以内であることを要求しており、この変動幅以内ならば、基準RRFを用いて定量値および回収率を算出する手順になっている²⁻⁴⁾。したがって、1日1回以上の感度確認で感度確認用標準液のRRFが基準RRF±20%の変動幅以内ならば、偏りがそ

のまま定量値に反映されてしまう。そのため、感度確認用標準液のRRFが基準RRF±20%の変動幅以内にあつたとしても、定量値に与える影響を事前に評価しておくことは意味があると考えられる。しかしながら、こうした影響について詳細に検討された例はみられない。

そこで、我々は、基準RRFから算出した感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値とダイオキシン類の標準液濃度とを比較してGC/高分解能MSの感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響の程度を検討した。検討の結果、感度確認用標準液のRRFが基準RRF±20%の変動幅以内でも一部の異性体で標準液濃度と比べて偏りがみられたため、ダイオキシン類の定量値の偏りの補正についても検討した。

2. 検討方法

GC/高分解能MSの感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響の検討には、検量線作成用標準液のダイオキシン類の定量値および感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値を用いた。検量線作成用標準液のダイオキシン類の定量値は、PCDDs およびPCDFsは0~1000 pg/μL, Co-PCBsは0~250 pg/μLの範囲でそれぞれ8段階の検量線作成用標準液を5回繰り返し測定した中間濃度の値とした。感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値は、ブラ

ンク測定を含む20検体の実試料の測定時に、感度確認用標準液を実試料測定の前と中間にそれぞれ1回ずつ測定した値とした。検量線作成用標準液と感度確認用標準液のPCDDs, PCDFs および Co-PCBs の濃度は、表1に示すとおりである。なお、PCDDs と PCDFs の標準液は WELLINGTON LABORATORIES 製の DF-B10-CS6, Co-PCBs の標準液は WELLINGTON LABORATORIES 製の PCB-A10-CS7 を用いた。

3. 結果と考察

3.1 ダイオキシン類の定量値の比較

ダイオキシン類の基準 *RRF* による定量値を表1に示す。検討の際に用いたダイオキシン類の標準液濃度 (c) に対するダイオキシン類の基準 *RRF* による定量値 (a) の比 (a/c) は、0.86~1.16 の範囲であった。表1にアンダーラインで表示されたダイオキシン類の定量値は、標準液濃度 (c) と比べて10~20%の偏りがあるため、ダイオキシン類の実試料の定量値に偏りがそのまま反映されている。定量値の偏りは、他の異性体に比べて毒性等価係数 (TEF) の高い 2,3,7,8-TetraCDD/CDF にみられることから、ダイオキシン類の評価値の信頼性に影響を及ぼす可能性があると考えられる。

3.2 ダイオキシン類の定量値の偏りの補正

ダイオキシン類の感度確認時の定量値に対する検量線作成時の定量値の比は、感度確認時の定量値の偏りを表している。そのため、感度確認時の定量値の偏りは、この比を係数として定量値に乗ずれば補正できると考えられる。そこで、定量値の偏りを表す係数 (*F*: 補正係数) を次式により算出し、感度確認時の定量値に乗ずる偏りの補正について検討した。補正された定量値は、実試料の測定時に、感度確認用標準液を実試料測定の前と中間にそれぞれ1回ずつ測定して算出した定量値である。

$$F = \frac{\text{検量線作成時の標準液の定量値 (平均値)}}{\text{基準RRFを用いて算出した感度確認時の標準液の定量値 (平均値)}}$$

補正の効果を確認するため、検討の際に用いたダイオキシン類の標準液濃度 (c) に対する補正係数により補正された感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値 (b) の比 (b/c) を算出した。その結果、b/c 比は 0.95~1.03 の範囲で、標準液濃度 (c) と比べて偏りは 5%以内となった。このことから、感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値の偏りは、感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値に補正係数を乗じて補正することができると考えられる。

4. まとめ

GC/高分解能MSの感度変動がダイオキシン類の定量値の信頼性に及ぼす影響を検討した。感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値は、感度確認用標準液の *RRF* が基準 *RRF* ±20%の変動幅以内でも、ダイオキシン類の標準液濃度と比べて偏りがみられ、偏りがそのまま定量値に反映されていることが明らかとなった。感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値の偏りは、感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値に補正係数を乗じて補正することができた。

参考文献

- 1) 環境庁:ダイオキシン類の環境測定に係わる精度管理指針, 平成12年11月14日.
- 2) 日本工業標準調査会:工業用水・工場排水中のダイオキシン類およびコプラナーPCBの測定方法 JISK0312, 日本規格協会, 平成11年9月.
- 3) 環境庁水質保全局土壌農薬課:ダイオキシン類に係わる土壌調査測定マニュアル, 環境庁水質保全局土壌農薬課, 平成12年1月.
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課:ダイオキシン類に係わる底質調査測定マニュアル, 環境庁水質保全局水質管理課, 平成12年3月.

表1 ダイオキシン類の基準 RRF による定量値と補正係数により補正された定量値の比較

化合物名	基準RRFによる定量値 (pg/μL) ^a		補正した定量値 (pg/μL) ^b		検討の際に用いた標準液濃度 (pg/μL) ^c
	平均値 ± 標準偏差	a/c	平均値 ± 標準偏差	b/c	
PCDDs/PCDFs					
1,3,6,8-TetraCDD	4.45 ± 0.04	<u>0.89</u> ^d	5.00 ± 0.04	1.00	5
1,3,7,9-TetraCDD	5.14 ± 0.01	1.03	5.13 ± 0.01	1.03	5
2,3,7,8-TetraCDD	4.56 ± 0.11	0.91	5.11 ± 0.12	1.02	5
1,2,8,9-TetraCDD	4.37 ± 0.11	<u>0.87</u>	5.14 ± 0.13	1.03	5
1,2,3,7,8-PentaCDD	4.51 ± 0.17	0.90	4.98 ± 0.19	1.00	5
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	10.41 ± 0.23	1.04	9.93 ± 0.22	0.99	10
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	9.74 ± 0.39	0.97	9.97 ± 0.40	1.00	10
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	9.98 ± 0.51	1.00	9.79 ± 0.50	0.98	10
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	10.51 ± 0.50	1.05	10.32 ± 0.49	1.03	10
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDD	24.54 ± 0.12	0.98	25.42 ± 0.13	1.02	25
1,3,6,8-TetraCDF	4.47 ± 0.22	<u>0.89</u>	5.15 ± 0.25	1.03	5
1,2,7,8-TetraCDF	4.73 ± 0.09	0.95	5.30 ± 0.11	1.06	5
2,3,7,8-TetraCDF	4.34 ± 0.10	<u>0.87</u>	5.25 ± 0.12	1.05	5
1,2,8,9-TetraCDF	4.24 ± 0.15	<u>0.85</u>	5.22 ± 0.18	1.04	5
1,2,3,7,8-PentaCDF	5.16 ± 0.04	1.03	5.20 ± 0.04	1.04	5
2,3,4,7,8-PentaCDF	4.65 ± 0.15	0.93	5.00 ± 0.16	1.00	5
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	9.77 ± 0.38	0.98	10.04 ± 0.39	1.00	10
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	10.04 ± 0.42	1.00	10.33 ± 0.43	1.03	10
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	9.77 ± 0.18	0.98	10.22 ± 0.18	1.02	10
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	10.14 ± 0.38	1.01	10.24 ± 0.39	1.02	10
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	11.58 ± 0.11	<u>1.16</u>	10.05 ± 0.10	1.00	10
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	11.30 ± 0.11	<u>1.13</u>	9.84 ± 0.10	0.98	10
1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF	26.84 ± 0.06	1.07	25.74 ± 0.06	1.03	25
Co-PCBs					
3,3',4,4'-TetraCB (#77) ^e	9.52 ± 0.13	0.95	9.59 ± 0.13	0.96	10
3,4,4',5'-TetraCB (#81)	9.96 ± 0.33	1.00	9.79 ± 0.33	0.98	10
2,3,3',4,4'-PentaCB (#105)	8.80 ± 0.06	<u>0.88</u>	9.85 ± 0.07	0.98	10
2,3,4,4',5'-PentaCB (#114)	8.56 ± 0.13	<u>0.86</u>	9.74 ± 0.15	0.97	10
2,3',4,4',5'-PentaCB (#118)	8.65 ± 0.32	<u>0.86</u>	9.78 ± 0.36	0.98	10
2',3,4,4',5'-PentaCB (#123)	8.86 ± 0.12	<u>0.89</u>	9.86 ± 0.13	0.99	10
3,3',4,4',5'-PentaCB (#126)	9.02 ± 0.28	0.90	9.99 ± 0.31	1.00	10
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#156)	9.63 ± 0.10	0.96	9.96 ± 0.10	1.00	10
2,3,3',4,4',5'-HexaCB (#157)	9.39 ± 0.17	0.94	9.81 ± 0.18	0.98	10
2,3',4,4',5,5'-HexaCB (#167)	9.52 ± 0.09	0.95	10.02 ± 0.10	1.00	10
3,3',4,4',5,5'-HexaCB (#169)	9.34 ± 0.05	0.93	10.03 ± 0.06	1.00	10
2,2',3,3',4,4',5'-HeptaCB (#170)	8.51 ± 0.17	<u>0.85</u>	9.51 ± 0.19	0.95	10
2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB (#180)	8.65 ± 0.45	<u>0.86</u>	9.65 ± 0.51	0.97	10
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB (#189)	8.81 ± 0.35	<u>0.88</u>	9.58 ± 0.38	0.96	10

^a 感度確認用標準液のダイオキシン類のピーク面積値をもとに、検量線作成時の RRF で算出した定量値。

^b 感度確認用標準液のダイオキシン類の定量値に補正係数を乗じて算出した定量値。

^c 検量線作成用標準液における中間のダイオキシン類の濃度。

^d アンダーラインの化合物の定量値は、検討の際に用いた標準液濃度と比較して偏りが 10~20% の化合物。

^e カッコ内は国際純正および応用化学連合による登録番号。