

## 【研究報告】

## 大気中ダイオキシン類及び有機塩素系農薬の一斉捕集方法に関する検討

Study on simultaneous sampling method for dioxins and organochlorine pesticides.

大嶽昌子\*, 松本幸一郎\*, 鹿島勇治\*

Masako OHTAKE, Koichiro MATSUMOTO, Yuji KASHIMA

【要約】ダイオキシン類（DXN類）及び有機塩素系農薬（Organochlorine Pesticides; OCPs）の一斉捕集と捕集材の洗浄工程の簡便化等を図ることを目的に、使用する捕集材の種類及び数の組み合わせによる捕集率の違いについて検討した。その結果、捕集材として、ポリウレタンフォーム（PUF）を用いず石英繊維フィルタ（QFF）及び活性炭素繊維フェルト（ACF）だけでも、Aldrin等一部のOCPsを除き、DXN類とOCPsの一斉捕集が可能であることが示唆された。また、本検討結果からQFF、PUF及びACFの3種の捕集材を用いたHVエアサンプラによる大気捕集方法では、捕集過程でAldrinが容易に分解することが示唆された。

キーワード： POPs（残留性有機汚染物質）、ダイオキシン類、Aldrin、有機塩素系農薬  
HVエアサンプリング、活性炭素繊維フェルト

## 1. はじめに

残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants; POPs）は、PCBsやDDTsなどの有機塩素系化合物のように難分解性、生物蓄積性及び長距離移動性があり、人の健康又は環境への悪影響を有する化学物質の総称である。

環境省が実施している化学物質環境実態調査モニタリング調査における大気中POPs調査では、HCB、DDTs、Drin類、Chlordane類、Heptachlor、Mirex、Toxaphene、HCHs、PCBs等が対象物質となっており、「化学物質環境実態調査実施の手引き（平成18年度3月）」（以後、「手引き」と称す。）<sup>1)</sup>に従い、試料採取、分析が行われている。「手引き」の方法は、サンプリングの捕集材として石英繊維フィルタ（QFF）、ポリウレタンフォーム（PUF）、活性炭素繊維フェルト（ACF）の3種を使用し、HVエアサンプラを用いる方法であり、Aldrinを除く有機塩素系化合物の捕集を可能としている。Aldrinについては、通常の回収率が5%前後と低く、その原因については未だ明らかにされていない。

一方、POPsであるDXN類については、サンプリングの捕集材としてQFFとPUFの2種を用いてお

り<sup>2)</sup>、その他のPOPsとは別々にサンプリングが実施されており、DXN類とOCPsの一斉捕集についてはこれまで十分に検討されていない。

これら3種の捕集材は、通常ブランク値を下げる目的で、使用前に加熱処理や抽出溶媒などで洗浄してから用いられている。QFFは加熱処理により容易にブランク値を下げるのが可能であるが、PUF及びACFについては、ソックスレー抽出器を用いた抽出溶媒による洗浄法が一般的に使用されており、PUFの場合、通常大型の抽出器を用いる必要があり、また同時に洗浄できる個数が少なく多量の溶媒が消費される。さらに、洗浄後の保管容器や保管スペースもPUFのサイズに応じて大きくなる。これに対して、ACFはPUFと同様の洗浄方法が使用されるが、捕集材の容量が小さいため、小型のソックスレー抽出器でも洗浄可能であり、洗浄後の保管容量も小さいため、洗浄溶媒量、保管・輸送時のスペース等を節約できる。

そこで、「手引き」のPOPs捕集方法について、DXN類及びOCPsの一斉捕集と捕集材の洗浄工程の簡便化等を図ることを目的に、「手引き」で使用している捕集材を3種からPUFを除いた2種に減じた方法について検討した。また、Aldrinの低回収率の原因についても併せて検討した。

\* 財団法人 日本環境衛生センター  
東日本支局環境科学部  
Dept.of Environmental Science, East Branch, JESC

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の採取方法

捕集材を装着したHVエアサンプラを用い、700 L/minで24時間採取し、以下の検討を実施した。試験は、当センター屋上で2006年2月から2008年6月の間に、2.1.3の検討試験を除く全ての試験で二重で実施した。

#### 2.1.1 ダイオキシン類(DXNs類)と有機塩素系農薬(OCPs)の一斉捕集方法の検討

「手引き」のPOPs捕集法(以下「PUF+ACF捕集法」と称す。)及びPUFを使用しない捕集法(以下、「ACF捕集法」と称す。)の捕集率について比較した。PUF+ACF捕集法とACF捕集法のHVエアサンプラへの装着方法を図1に示す。

DXN類のサロゲートはQFFに、またDXN類以外のPOPsのサロゲートはPUF或いはACFに添加し、回収率で捕集率を評価した。なお、回収率には前処理のロスも含んでいる。

試験に使用したサロゲート物質は表2及び表3に示している。

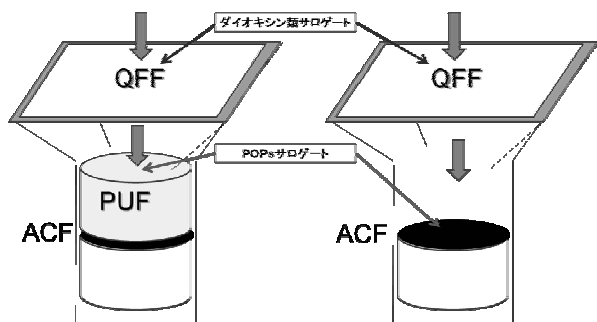


図1 PUF+ACF捕集法(左)及びACF捕集法(右)

QFF: 石英繊維フィルタ、

PUF: ポリウレタンフォーム

ACF: 活性炭素繊維フェルト2枚

注: ACFの下にPUFは支持体として使用し、分析には供していない。

#### 2.1.2 サロゲート添加位置の違いによるOCPs捕集率の比較試験

2.1.1で検討した捕集材の組み合わせの他に、サロゲートの添加位置による捕集率の違いについても検討した。使用した捕集材とサロゲートの添加位置の組み合わせは表1の4通りである。この試験では、DXN類の検討は行っていない。

表1 検討した捕集方法

捕集法	捕集材	サロゲート添加位置
PUF+ACF捕集法*	QFF+PUF+ACF	PUF
PUF+ACF(2)捕集法	QFF+PUF+ACF	QFF
ACF捕集法*	QFF+ACF	ACF
ACF(2)捕集法	QFF+ACF	QFF

\*2.1.1でも検討した方法と同じである。

#### 2.1.3 採取時間によるAldrin回収量の検討試験

PUF+ACF捕集法で回収率が低いことが報告されているAldrinについて、その低回収率の原因を検討した。PUF+ACF捕集法を用い、PUFにAldrin標準溶液を添加し、採取時間の違いによる回収量の変化について検討した。

500 ngのAldrinをPUFに添加した後、大気採取を開始し、開始10分後、30分後、60分(1時間)後、180分(3時間)後、及び360分(6時間)後の各捕集材におけるAldrinの回収量を測定した。

### 2.2 前処理および測定

捕集材は別々に抽出し、抽出液は、試験の目的に応じて、それらの一部を個別或いは併せてから、濃縮後、前処理操作を実施した。抽出及び前処理方法は「手引き」の方法に従った。

2.1.1のDXN類とOCPsの一斉捕集方法の検討試験では、抽出液をDXN類分析用とそれ以外のOCPs分析用に各々分取し、前者は「手引き」に従い、後者は「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル平成18年2月」<sup>2)</sup>に従い前処理を行った。

測定はHRGC/HRMS (Agilent 6890/AutoSpec Ultima)を用い分解能10,000以上で測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 ダイオキシン類(DXNs類)と有機塩素系農薬(OCPs)の一斉捕集方法試験結果

#### 3.1.1 有機塩素系農薬(OCPs)

PUF+ACF捕集法及びACF捕集法によるOCPsのサロゲート回収率を表2に示す。

PUF+ACF捕集法では、OCPsの回収率は5~110%であり、本検討においてもAldrinの回収率(5%)が極端に低かった。一方、ACF捕集法におけるOCPsの回収率は50~110%であり、Aldrinの回収率は65%とその他のOCPsと類似した回収率であった(表2)。ACF捕集法の2枚のACFを個別に分析した結果、

上段（1枚目）のACFのサロゲート回収率が49～115%であり、下段（2枚目）からは不検出であったことから、1枚目のACFだけで捕集されていることが明らかとなった。

表2 PUF+ACF捕集法及びACF捕集法による各サロゲート回収率（%）

サロゲート物質名	サロゲート回収率*（%）	
	PUF+ACF捕集法	ACF捕集法
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -HCB	52	50
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Aldrin	5	65
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Dieldrin	87	76
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Endrin	110	79
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>p,p'</i> -DDT	87	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>p,p'</i> -DDE	76	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>p,p'</i> -DDD	73	95
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>o,p'</i> -DDT	81	100
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>o,p'</i> -DDE	78	98
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> - <i>o,p'</i> -DDD	74	98
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> - <i>trans</i> -Chlordane	67	87
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> - <i>trans</i> -Nonachlor	66	88
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> - <i>cis</i> -Nonachlor	60	90
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Oxychlordane	70	82
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Heptachlor	67	50
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> - <i>cis</i> -Heptachlor-E	75	87
<sup>13</sup> C <sub>10</sub> -Mirex	74	84
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> - <i>α</i> -HCH	59	56
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> - <i>β</i> -HCH	53	110
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> - <i>γ</i> -HCH	61	69
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> - <i>δ</i> -HCH	58	62

\*二重測定の前平均値を示す。

### 3.1.2 ダイオキシン類(DXN類)

PUF+ACF捕集法及びACF捕集法によるDXN類のサロゲート回収率を比較したところ、ACF捕集法の回収率は57～80%であり、全ての化合物で50%の回収率を超えていたものの、PUF+ACF捕集法よりも全体的に低い回収率であった(表3)。OCPs同様にDXN類についても、下段(2枚目)のACFから殆どのDXN類が不検出であったことから、全体的に低い回収率は、ACF捕集法でDXN類を捕集できなかったのではなく、ACFからの抽出率がPUFよりも低かったものと考えられる。

以上の結果より、試験したDXN類及びOCPsの全てのサロゲート物質で回収率が50%を超えていたことから、後述するAldrin等一部のOCPsを除けば、ACF捕集法により、DXN類とOCPsの一斉捕集が可能と考えられる。但し、DXN類の抽出率が低いこと

から高速溶媒抽出(ASE)法を用いるなどして抽出効率の改善が必要と考える。

表3 PUF+ACF捕集法及びACF捕集法による各サロゲート回収率（%）

サロゲート物質名	サロゲート回収率（%）*	
	PUF+ACF捕集法	ACF捕集法
2,3,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDD	83	61
1,2,3,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDD	72	67
1,2,3,4,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDD	72	75
1,2,3,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDD	96	73
1,2,3,7,8,9- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDD	80	72
1,2,3,4,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDD	86	75
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	81	57
1,2,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDF	81	59
2,3,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDF	92	60
1,2,3,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDF	91	63
2,3,4,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDF	88	72
1,2,3,4,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDF	87	72
1,2,3,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDF	88	76
1,2,3,7,8,9- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDF	100	73
2,3,4,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDF	90	76
1,2,3,4,6,7,8- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDF	87	76
1,2,3,4,7,8,9- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDF	97	65
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	99	59
3,4,4',5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCB (#81)	85	74
3,3',4,4'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCB (#77)	92	75
3,3',4,4',5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCB (#126)	96	70
3,3',4,4',5,5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCB (#169)	92	74
2',3,4,4',5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCB (#123)	98	77
2,3',4,4',5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCB (#118)	100	70
2,3,3',4,4'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCB (#105)	97	68
2,3,4,4',5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCB (#114)	97	70
2,3',4,4',5,5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCB (#167)	110	62
2,3,3',4,4',5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCB (#156)	110	62
2,3,3',4,4',5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCB (#157)	110	60
2,3,3',4,4',5,5'- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCB (#189)	110	66

\*二重測定の前平均値を示す。

### 3.2 サロゲート添加位置の違いによるOCPs捕集効率の比較試験結果

表1に示した捕集法で採取した試料について、回収率が50%未満の物質のサロゲート回収率を表4にまとめた。

3.1.1で検討したように、ACF捕集法におけるAldrinのサロゲート回収率は60～70%程度と良く、PUF+ACF法では5%と低かった。しかし、QFFにサロゲートを添加したPUF+ACF(2)捕集法及びACF(2)捕集法ではAldrinの回収が得られなかった。また、QFFにサロゲートを添加した2つの方法について、これらの物質の回収率を比較すると、ACF(2)捕集法のDieldrinとEndrinの回収率は、PUF+ACF(2)捕集法

よりも低かった (Dieldrin : 84 %→ 26 %、Endrin : 150 %→ 0 %)。

以上の結果から、Aldrin については、ACF に直接添加した場合以外は、試料採取中に分解している可能性が示唆された。また、Dieldrin 及び Endrin については、QFF に添加した PUF+ACF(2) 捕集法では 50% 以上の回収率が得られていることから、分解ではなく、ACF を破過した可能性も考えられる。

表4 捕集法の違いによるサロゲート回収率

捕集法 n	サロゲート回収率 (%)			
	PUF+ ACF	PUF+ ACF(2)	ACF	ACF(2)
	2	3	2	3
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -HCB	52	26	51	24
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Aldrin	5	0	70	0
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Dieldrin	87	84	88	26
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -Endrin	110	150	80	0

### 3.3 採取時間によるAldrin回収量の検討試験結果

PUF+ACF 捕集法を用いて実施した Aldrin 回収試験結果を表5に示す。

PUF (上段) 中の Aldrin 量は、試料採取後 6 時間で 32% まで減少した。また ACF 中から検出された Aldrin 量は、6 時間後も添加量 (500 ng) の 1.8 % 以下と非常に低かった。さらに、ACF の支持体として使用した下段の PUF についても分析した結果、Aldrin が不検出であったことから、Aldrin が PUF (上段) を通過後、ACF で破過したのではなく、PUF 中で分解したと推察される。また、試料採取時間と PUF 及び ACF から回収された Aldrin 量 との関係 ( $y = 476.99 \cdot e^{-0.163x}$ ,  $R^2=0.956$ ) から 24 時間後の Aldrin の回収率を推定した結果、その回収率は 9.5% となり、化学物質環境実態調査の POPs モニタリング調査等で観察されているサロゲート回収率と良く一致した。

表5 採取時間による Aldrin 回収量

採取 時間 (分)	QFF (ng)	PUF (上段)		ACF (ng)	PUF (下段) (ng)
		(ng)	(%)		
0	0	500	100	0	0
10	<0.71	430	86	<0.71	<0.71
30	<0.71	410	82	<0.71	<0.71
60	<0.71	420	83	<0.71	<0.71
180	<0.71	330	65	1.5	<0.71
360	<0.71	160	32	9.3	<0.71

以上の結果より、QFF、PUF 及び ACF の 3 種の捕集材を用いた HV エアサンプラによる試料捕集法で

は、捕集過程で Aldrin が容易に分解することが示唆され、これら 3 種の捕集材の組み合わせでは捕集することは困難であると考えられる。

## 4. まとめ

本研究では、HV エアサンプラによる大気中の DXN 類と OCPs の一斉捕集法について検討した。その結果、捕集材として PUF を用いず QFF 及び ACF (1 枚) だけでも、Aldrin 等の Drin 類を除き、DXN 類と OCPs の一斉捕集が可能であることが示唆された。PUF を使用しないことで捕集材の洗浄が簡便化される等、ACF 捕集法は有用と考えるが、実用化するには、DXN 類の抽出法の改善や化審法に追加された NewPOPs に対する適用の可能性について今後検討が必要と考える。

## 参考文献

- 1) 化学物質環境実態調査実施の手引き, 平成 17 年度版, 平成 18 年 3 月, 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課
- 2) ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル, 平成 18 年 2 月, 環境省 水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室大気環境課

## Summary

In this study, the air sampling method by HV sampler were examined to collect dioxins and organochlorine pesticides (OCPs) simultaneously. We focused on the change of collected recovery rate of these chemicals by the patterns of combination of collecting materials. Air samples were collected with 700 L/min for 24 hours by HV sampler. Active carbon fiber (ACF), polyurethane foam (PUF), and quartz fiber filter (QFF) were extracted respectively. Those extracts were analyzed for s dioxins and OCPs following Japanese manuals. The results suggested that the sampling method with ACF and QFF, not using PUF could be collected dioxins and OCPs simultaneously, except for Drins such as Aldrin. In addition, it was suggested that Aldrin were broken down easily during sampling with ACF, PUF, and QFF.