

パッシブサンプラーを用いた東アジア大気中の残留性有機塩素農薬モニタリング

III. 日本における季節変動

○清家伸康¹, 小原裕三¹, 大谷卓¹, Jonathan Hogarh², 益永茂樹²

(¹農環技研, ²横浜国立大)

【はじめに】

残留性有機塩素系農薬 (OCPs) は, 大気経由で輸送され全球的な汚染の拡散が指摘されてきた。そこで, 国際的に協調して OCPs を含む残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants, POPs) の削減, 廃絶等を推進するため, 2004 年 5 月「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」が発効した。現在, OCPs の潜在的な発生源として, 熱帯地域や亜熱帯地域に位置する開発途上国, 特に東アジア地域では中国が発生源として注目されている。そこで, 演者らは, 東アジア地域の大気中 OCPs を同時期に広域サンプリングし, その濃度及び組成を比較・解析することにより, 大気経由での OCPs の汚染拡散の実態を把握できると考えた。

一般に, 大気中 OCPs の捕集は, エアーサンプラーを用いて大気をポンプにより吸引するアクティブサンプリング法により行われている。しかし, 多地点を同時モニタリングする場合, エアーサンプラーを用いると, コスト, 電力, 補修材の交換等, 様々な問題が生じる。そこで演者らは, ポリウレタンフォーム(PUF)ディスク等を補修材として拡散による受動的な接触により大気中の OCPs を捕集できるパッシブサンプリング法を検討した¹⁾。本報では, 2008~2009 年を 3 期に分けて, 日本各地でパッシブサンプリング法により OCPs を採取・分析し, その濃度及び組成の季節変動を解析したので, ここに報告する

【方法】

2008 年 3 月から 5 月 (春季: 1st round), 7 月から 9 月 (夏季: 2nd round), 11 月から 2009 年 1 月 (冬季: 3rd round) において日本各地 (54 地点) で同時期に, PUF ディスク ($\phi 140 \times 13\text{mm}$, 表面積 367 cm^2 , 密度 0.03 g/cm^3) を装填したパッシブサンプラーを用いて, 大気中 OCPs をサンプリングした。本研究で対象とした物質は, ヘキサクロロベンゼン (HCB), ヘキサクロロシクロヘキサン (ΣHCHs : $\alpha\text{-HCH}$, $\beta\text{-HCH}$, $\gamma\text{-HCH}$), ヘプタクロロ類 (ΣHPCLs : ヘプタクロロ, ヘプタクロロエポキシド), クロロデン関連化合物 (ΣCHLs : *cis*-クロロデン, *trans*-クロロデン, *cis*-ノナクロロ, *trans*-ノナクロロ, オキシクロロデン), DDT 関連化合物 [ΣDDTs : *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDT (DDTs), *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDD (DDD), *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDE (DDEs)] ドリン類 (ΣDrins : アルドリン, ディルドリン, エンドリン), マイレックス (Mirex), エンドサルファン類 (ΣENDs : エンドサルファン I, エンドサルファン II, エンドサルファンサルフェート) である。サンプリング後の PUF は, アセトン 300mL で 24 時間ソックスレー抽出した。クリーンアップスパイクとして ¹³C または重水素でラベル体を添加後, フロリジルカラムカラム, グラファイトカーボンカラムにより精製, 分画を行った。測定は ENV8-MS (関東化学製) を装填した HRGC-HRMS (HP6890- AutoSpec-Ultima Micromass 製) を用い SIM 法で行った。

OCPs monitoring in East Asian atmosphere using passive sampler. III. Seasonal change in Japan

Nobuyasu SEIKE¹, Yuso KOBARA¹, Takashi OTANI¹, Jonathan HOGARH², Shigeki MASUNAGA²

¹National Institute for Agro-Environmental Sciences, 3-1-3 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604

²Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

【結果と考察】

春季におけるパッシブサンプラーでの各物質（群）濃度の幾何平均値は、0.08～16.2 ng / sample であり、 Σ CHLs > Σ ENDs > HCB > Σ HCHs > Σ DDTs > Σ Drins > Σ HPCLs > Mirex の順であった。夏季は、0.08～47.9 ng / sample であり、 Σ CHLs > Σ ENDs > Σ HCHs > HCB > Σ DDTs > Σ Drins > Σ HPCLs > Mirex の順であった。一方、冬季は、0.05～15.0 ng / sample であり、 Σ CHLs > HCB > Σ HCHs > Σ ENDs > Σ Drins > Σ DDTs > Σ HPCLs > Mirex の順であった。物質（群）毎に濃度の幾何平均値の季節変動を見た場合 (Fig. 1), Σ CHLs や Σ DDTs といったほとんどの物質（群）濃度は、夏季に最も多く、気温の上昇に伴う農耕地土壌等の地表面から大気への気化が原因と考えられる。

一方、HCB と Σ HCHs は冬季で最も高かった。HCB の主な起源は、燃焼焼却過程および有機塩素化合物の製造過程とされる²⁾。大気中濃度において季節変動が観察されたことから、冬季において暖房等の燃焼焼却過程で生成した HCB の排出の増加が原因と考えられる。

Σ HCHs の起源を解明するために、 β/α 比と γ/α 比の季節変動をプロットした (Fig.2 と Fig.3)。両者の値は同一地点において年間を通じて同一の値をとらず、夏季でかつ日本南西部ほど高い傾向を示した。さらに、 γ/α 比については冬季で高い傾向を示した。両者の値が夏季でかつ日本南西部ほど高い点については、HCHs 異性体の土壌等からの気化率およびパッシブサンプラーによる捕集率の温度依存性の違いが関与している可能性がある。一方、冬季で γ/α 比が高いのは前述の温度依存性では説明できず、他地域からの移入が寄与した結果、 Σ HCHs 濃度が冬季で最も高くなったと推察される。

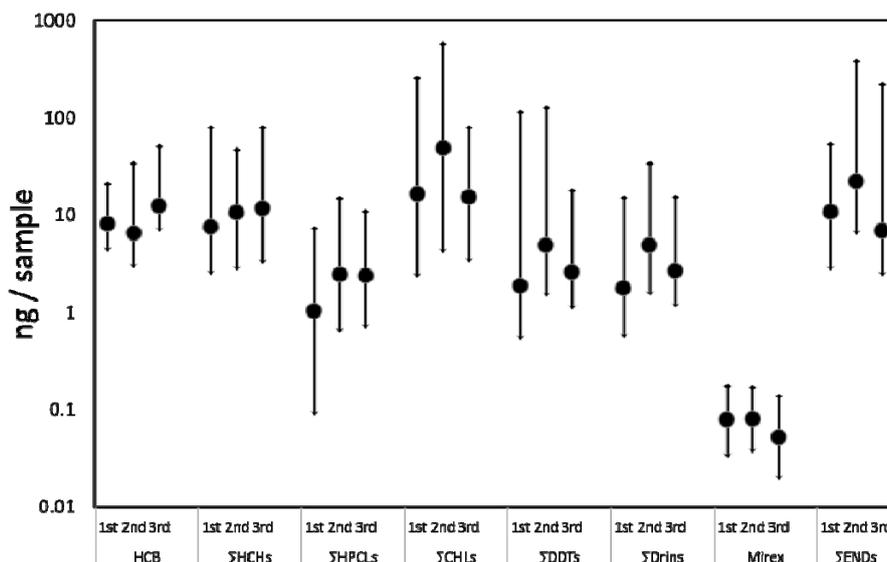


Fig.1 パッシブサンプラーで捕集した日本各地 (54 地点) における大気中 OCPs (最大, 最小, 幾何平均値) の季節変動 (1st ; 春季, 2nd ; 夏季, 3rd ; 冬季)

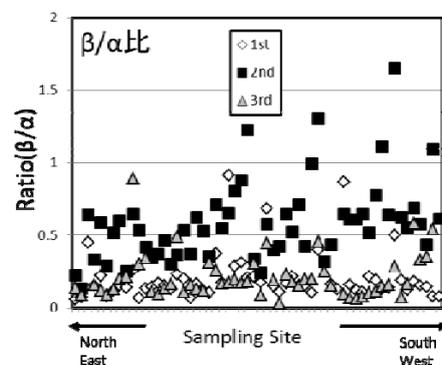


Fig.2 β -HCH/ α -HCH 比 (β/α 比) の地点間差および季節変動

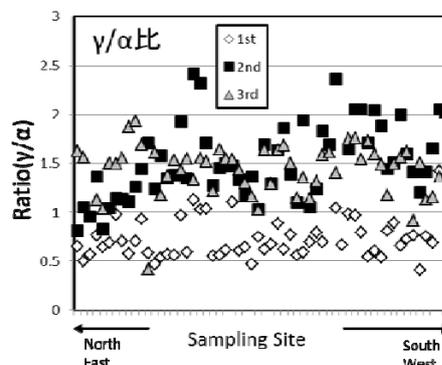


Fig.3 γ -HCH/ α -HCH 比 (γ/α 比) の地点間差および季節変動

【参考文献】

- 1) 小原ら, 環境科学会誌, 23, 3-17 (2010)
- 2) 酒井ら, 廃棄物学会誌, 12, 349-362 (2001)