

Comparison of the Measurement Methods for Dioxins and Coplanar PCB in Soil and Ambient Air between the U.S. and Japan

土壌と大気試料のダイオキシン類及びコプラナ PCB 分析におけるの測定方法の日米比較

Yuji Horie, Green Blue Corporation, 5-4-11 Higashi Koujiya, Ohtaku, Tokyo 144-0033, Japan

Introduction

An opportunity arose to examine a comparability of the concentrations of dioxins in ambient air and soil, which were measured by both the Japanese measurement methods^{1,2} and the U.S. methods^{3,4,5}. A total of 32 air samples were taken at two monitoring sites by each method, while 6 soil samples were taken at 6 different locations. Japanese and the U.S. high volume air samplers were set side by side for taking practically the same air. Soil samples were collected from the same spots at each location by following a five-point sampling method². This paper examines the methodology used for sampling and laboratory analysis for dioxins and coplanar PCB in the two countries and the comparability of dioxin concentrations resulting from the respective country's method. The aim of this paper is to provide a realistic view of the two countries' methods for dioxins in ambient air and soil.

大気中及び土壌中のダイオキシン類濃度について日米双方の測定方法により比較検討する機会を得た。大気試料については合計 32 試料を双方の方法で採取し、土壌については 6 検体を 6 つの異なる場所で採取した。日本式と米国式のサンプラーを、並べて設置し同一の大気を採取出来るようにした。土壌試料は、5 点混合法を用い各地点で同一の採取スポットから日米双方が採取した。本論文では、両国で用いているサンプリング方法と分析方法を吟味し、それらの方法から得られたダイオキシン類の濃度が較べられるようなものなのかを検証する。本論文の目的は、大気と土壌における両国の方法の現実的な見解を得ようとするものである。

Design of the Comparative Study 比較調査の方法

In ambient air, a dioxin concentration varies not only with location but also with time. Therefore, the present study was conducted for an 8-week long period to determine if any, a concentration difference attributable to the measurement methods^{1,3}. A pair of two dioxin-specific high volume (HV) air samplers, the U.S. method-specified and the Japanese method-specified, was placed at two different sites, one in residential area and the other impacted by a nearby source. At each site, the two samplers were placed side by side only about a half-meter apart, and were facing directly toward the source.

Soil samples were taken at 6 locations, of which a pair of samples was taken at each location by following the Japanese sampling method and the U.S. sampling method. The sixth location was a background site. To minimize an artifact difference in the sampling, 5 sub-samples were taken at every site to form one

composite sample. At every sub-sampling point, a pair of samples was taken by making two attached holes 5cm deep using a Japanese soil-sampling device.

For air samples, double measurements were made using the Japanese method, while the U.S. method was employed for a double measurement of one soil sample.

大気中では、ダイオキシン類の濃度は場所だけでなく時間と共に変動する。それゆえ本調査では、測定方法の違いによる濃度の差を決定出来るように、8週間という長期間にわたって行った。日米の2つのダイオキシン用ハイボルを対にして、2箇所の異なる地点に設置した。それぞれの地点で2つのサンプラーは約0.5m離して並べて設置し、どちらのサンプラーも同一の排出源を向くようにした。

土壌試料は6箇所で取られ、その各地点で日本式及び米国式の採取方法に従い採取された。ダイ番目の地点は、バックグラウンド用の地点である。サンプリングによる人為的な誤差を最小にするため、5点混合法を用いて5つのサブ試料を各地点で採取し、1つの複合試料を構成するようにした。各採取点で、日本式の採取装置を用いて2つの接した穴をあけ、1対の試料を取るようにした。

大気試料については、日本式の方法を用いて2重測定を行った。土壌試料については、米国式の方法で2重測定を行っている。

Features of the Japanese Methods and those of the U.S. Methods 日米の方法の特徴

Both countries use a dioxin-specific HV air sampler. It has a metal tube containing polyurethane forms (PUF) inside, which is attached to the space between the filter paper holder and the blower motor. The Japanese sampler employs a 200-by-250mm square filter paper and then a 90mm diameter PUF, and normally draws air at a rate of 700 l/min. The U.S. sampler employs a 4" circular filter paper and a 2" diameter PUF, and normally draws air at a rate of 200 l/min. Laboratory-cleaned PUF was housed in glass cartridge, which was then slid into a metal tube at sampling site in both countries.

The soil sampling method in Japan recommends taking a soil sample 5cm deep from 5 sub-sampling points. Both sides followed this sampling scheme. In the Japanese method, each sub-sample is air-dried until no weight change with time is observed. Only then, an equal amount is measured out of each sub-sample to form a composite sample. On the other hand, the U.S. method recommends placing an equal amount of the 5 sub-sample in a stainless-steel bowl and thoroughly mixing them until the sample soil becomes uniform. This operation was done in the field.

The laboratory analysis methods for dioxins and coplanar PCB are similar in the two countries, but some details differ. In Japan, one method covers both dioxins and coplanar PCB^{1,2}, whereas in the U.S., Method 1613 covers dioxins and Method 1668 does coplanar PCB^{4,5}. For air samples, the Japanese

method recommends the use of acetone for filter extraction and toluene for PUF extraction, whereas the U.S. method recommends using toluene for extracting both filter and PUF. For soil samples, the Japanese method is stringent for dryness of soil prior to solvent extraction while the U.S. method recommends using Dean-Stark moisture-trap apparatus in extraction.

Clean-up procedures differ in the type of solvent to be used between the two countries. In general, the Japanese method recommends using a greater amount of solvent and multiple types of solvents in clean-up extraction. Both countries use an isotope dilution method to minimize the effects of incomplete extraction, clean-up loss, and instrument condition on the calibration curve.

両国ともに、ダイオキシン専用ハイボリューム・エアサンプラーを使用している。それは、通常のハイボルのろ紙収集部とプロアモータの間にポリウレタンフォームの入ったメタルチューブを装着している。日本式サンプラーは 200mm × 250mm の矩形ろ紙を用い、直径が 90mm の PUF を使用し、通常毎分 700L/min の割合で吸引する。米国式サンプラーは、直径 4 インチの円形フィルターを用い、直径 2 インチの PUF を使用し、通常 200L/min の割合で吸引する。両国共に、ラボで洗浄された PUF をガラス製カートリッジに入れ、それ全体を現場でメタルチューブに滑り込ませる。

日本の土壌採取法は、サブ試料を 5 つの採取点で表層 5 cm を採取することが推奨されている。日本式の方法では、各サブ試料をラボに持ちかえり風乾を重量変化が認められなくなるまで行う。一方米国式の方法では、各サブ試料の等量をステンレス製のボールに入れ、土壌試料が一樣になるまでかき混ぜる。この作業は現場でなされる。

ダイオキシン類及びコプラナ PCB に対するラボの分析方法は両国とも似通っているが、細部では異なっている。日本ではダイオキシン類及びコプラナ PCB の分析が 1 つの方法で規定されている。一方、米国のメソッド 1613 がダイオキシン類を規定し、メソッド 1668 がコプラナ PCB を規定している。大気試料については、日本の方法はろ紙の抽出にはアセトンを使用し PUF の抽出にはトルエンを使用することを推奨している。一方、米国の方法はろ紙、PUF 共にトルエンを用いて抽出することを推奨している。土壌試料については、日本の方法は溶媒抽出の前に土壌を乾燥させることに厳しいが、米国の方法では抽出にディーンスターク水分トラップ装置を使用することを推奨している。

クリーンアップの方法では、両国で使用される溶媒のタイプに違いがある。一般的に、日本の方法は、クリーンアップの抽出に多量の溶媒を使用し、複数の溶媒を使用するように推奨している。両国ともに、抽出の不完全さ、クリーンアップでのロス、測定機器のコンディション等の影響を最小にするために、アイソトープ・ディリューション（同位体希釈）法を用いている。

Results of the Comparative Study 比較調査の結果

For ambient air, 16 pairs of ambient air samples were obtained at each of the two monitoring sites. Figure 1 shows a scatter plot and a regression line for all 32 ambient air samples, whose dioxin

concentrations were determined by the Japanese method and the U.S. method. The regression exhibits a good correlation between the two methods with a high R^2 value of 0.81. A correlation between the measured concentrations for 6 soil samples was even better with $R^2 = 0.99$. In the air samples, some of the 32 paired samples exceeded 30 % in relative percent difference (RPD), which is adopted in the Japanese manuals as the maximum allowable difference in double measurements. In the soil samples, none of the paired samples exceeded this threshold.

環境大気に付いては、2つの測定地点の各点で16の試料を採取した。図1は日米の分析方法で定量した32の大気試料データの散布図と回帰式を示す。回帰式は、両国の方法の間に $R^2 = 0.81$ という良好な相関がある事を示している。6対の土壌試料の測定濃度に付いては $R^2 = 0.99$ を超える相関が見られた。大気試料においては、データの幾つかは相対誤差(RPD)で日本の許容差である30%を超えるものが認められた。土壌試料では30%を超えるものはなかった。

Discussions and Conclusion 考察と結論

The mean concentrations at the two monitoring sites were measured by the Japanese method as 8.0 and 0.64 pg-TEQ/m³ whereas by the U.S. method, they were 7.3 and 0.51 pg-TEQ/m³. These differences are comparable in magnitude as those of the 4 double measurements taken at each site. RPD values of the double measurements were 2 to 9% at the high concentration site and 3 to 20% at the low concentration site. Therefore, the Japanese method and the U.S. method yield a comparable result in ambient air samples, despite the vastly different configuration in the dioxin-specific HV samplers of the two countries.

Analysis results of the soil samples by the two methods were so consistent each other. None of the 6 paired samples exceeded 30% in RPD. This is remarkable, given the fact that the Japanese method requires an elaborate preparation for making a composite sample and a complete air dry prior to solvent extraction, whereas the U.S. method allows a mixture of the collected sub-samples on site and no requirement for air dry prior to extraction.

2つの測定地点における平均濃度は、日本の方法では8.0と0.64 pg-TEQ/m³であり、米国の方法では7.3と0.51 pg-TEQ/m³であった。これらの両国の方法による濃度の差は、4個の二重測定における濃度の差が高濃度地点で2～9%、低濃度地点で3～20%であるのとほぼ比較出来る差異である。従って、環境大気に対する日本の測定方法と米国の方法は、採取装置の大きな違いにもかかわらず、ほぼ相当する結果が得られることが判明した。

土壌試料の分析方法はお互いに似通っている。6試料のいずれも相対差異で30%を超えていない。日本の方法が合成試料を作成するのに入念な前処理や抽出前に試料を完全に風乾するのに対して、米国の方法では採取した試料を現場で混ぜ合わせるだけで良く、抽出前の風乾を必要とし

ないことを考えると、この良い一致は驚くべきことである。

Acknowledgements 謝辞

The author acknowledges Mr. Douglas Roff of Earth Tech, Inc. who kindly provided the U.S. data.

著者は、米国サイドのデータを提供して下さった、アーステック社のダグ・ロフ氏に謝意を表します。

References

1. Hazardous Air Pollutant Measurement Method Manual for Dioxins and Coplanar PCBs, Japan Environment Agency, March 1999.
2. Soil Analysis Interim Manual for the Measurement of Dioxins, Japan Environment Agency, January 1998.
3. U.S. EPA Method TO9-1: Method for the Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) in Ambient Air using High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS), Revision 1.1, June 1988.
4. U.S. EPA Method 8290: Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS), Revision 0, September 1994.
5. U.S. EPA Method 1668: Toxic Polychlorinated Biphenyls by Isotope Dilution High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry, Draft, March 1997.

Figure 1. Comparison of the dioxin concentrations for ambient air samples measured by : Japanese method vs. U.S. method.
(PCDD + PCDF + Co-PCB, Used 1998 WHO TEF, n = 34)

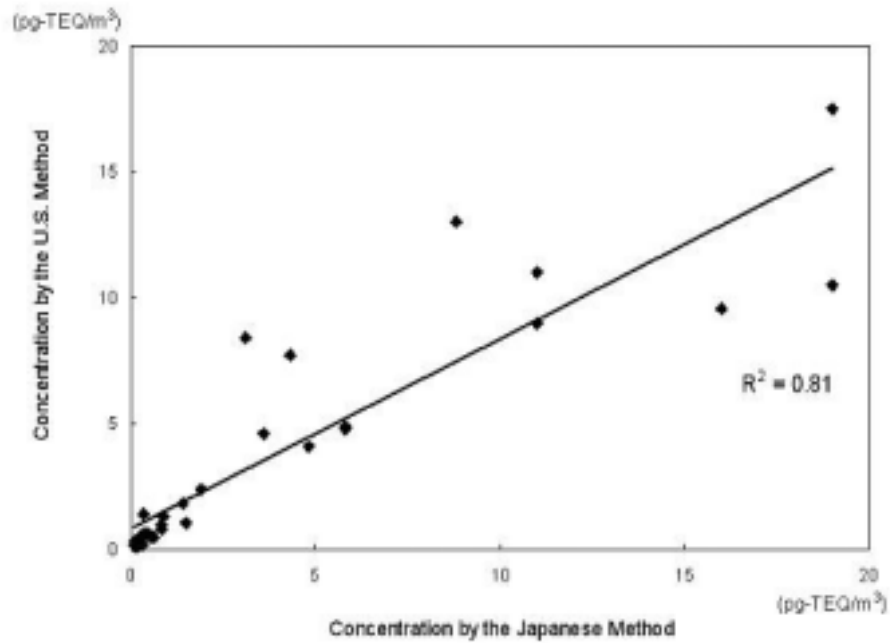


Figure 2. Comparison of the dioxin concentrations for soil samples measured by : Japanese method vs. U.S. method.
(PCDD + PCDF + Co-PCB, Used 1998 WHO TEF, n = 6)

