

環境大気中のPCDDsとPCDFsのガス・粒子分配

吉岡 秀俊 東野 和雄 佐々木 裕子 蒔田 茂穂*
(*現環境改善部)

要 旨

ろ紙とポリウレタンフォーム(PUF)により、環境大気中の粒子とガス両状態のポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)とポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)を捕集した。捕集試料は、あらかじめ検討した分析法によりろ紙部とPUF部を別々に分析し、環境大気中におけるガス・粒子分配と気温の関係について考察した。4～6塩化物では、概して気温が低くなり塩素数が大きくなるほど、粒子態のPCDD/DFsの割合は増大していた。特に、4, 5塩化物は気温による影響を受けやすく、夏と冬の気温変動によってその形態が大きく変化した。一方、分子量が大きい7, 8塩化物は年間を通じてほぼ粒子態で捕集されることがわかった。この結果を小倉らの速報と比較したところ、良い一致を示した。

キーワード: PCDDs, PCDFs, ガス・粒子分配, 気温, HRGC/HRMS

1 はじめに

東京都は、都民の健康の保護と環境の保全を図る観点から「東京都ダイオキシン類対策取組方針」¹⁾を平成9年11月にとりまとめ、総合的な対策を推進することとなった。わが国では、ダイオキシン類対策特別措置法が平成11年7月に制定され、これを受けて環境基準、排出基準が決定された。これらの動きと連動して、東京都環境科学研究所では平成10年度にダイオキシン類分析施設の整備を行い、平成11年度からダイオキシン類の分析を開始した。

分析研究部では、①ダイオキシン類の分析法の検討、②行政部門の分析依頼検体のクロスチェックと精度管理の検討、③ダイオキシン類の挙動解明と発生源寄与等の検討、を課題にして研究に着手したところである。平成11年度は、措置法で定義されたダイオキシン類のうちコプラナPCBを除く、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs, 4～8塩化物の総異性体数は49)とポリ塩化シベンゾフラン(PCDFs, 4～8塩化物の総異性体数は87)の分析法の検討を行った。本報では、まず、上記①について、平成11年度に検討し実試料に適用した環境大気中のダイオキシン類分析方法の概略を述べる。次に、③に基づくダイオキシン類の環境大気中における挙動について述べる。

PCDD/DFsは、汚染度の高い都市域だけでなく、極めて低濃度ではあるが広く環境大気中に存在する。これは、ダイオキシン類が一般に言われているよりガス化しやすい物質であり、主にゴミ焼却等の燃焼過程で発生し、ガスや微小粒子として直接環境大気中に放出されることなどに起因するためと考えられる。しかし環境大気中におけるPCDD/DFsの挙動は、まだ不明な点が多く、ガス・粒子分配(ガスと粒子の存在割合)もその一つである。環境大気中におけるPCDD/DFsのガス・粒子分配については中野ら²⁾や橋本ら³⁾など多くの報告があるものの、それらは短期間のものであり、年間の温度範囲を網羅した気温とガス・粒子分配との関係を詳細に検討した報告は、小倉らによって本年6月に発表された速報⁴⁾の他には見当たらない。

また、微量有害化学物質のガス・粒子分配に関する知見は、ガス態と粒子態とでは生体の吸収率が異なるであろうこと、微小粒子が肺内奥深くまで侵入し排出されにくいことから生体影響を論ずるためにも重要である⁵⁾。既に筆者らは、ダイオキシン類と同様な非意図的有害化学物質であり、発ガン性が指摘されている多環芳香族炭化水素類のガス・粒子分配について報告している⁶⁾。これに続いてPCDD/DFsのガス・粒子分配について、塩素数及び気温の両面から検討を行ったの

で報告する。

2 分析方法

環境庁マニュアル⁷⁾に従って行ったが、分析手順が複雑であり、いくつかの方法の中から選択する部分もあるため、平成11年度に検討し、採用した方法について略記する。

(1) 試料捕集

1999年5月～2000年3月まで原則各月一回、当研究所屋上にて、ハイボリウム・エアサンプラーに石英繊維ろ紙とポリウレタンフォーム（PUF）2枚を装着し、流量700ℓ/minで24時間稼働させて環境大気を捕集した。なお、捕集に先立って、石英繊維ろ紙は600℃の電気炉中で一夜焼き、ポリウレタンフォームはソックスレ抽出器に入れ、アセトンで18時間以上洗浄し、精製したものを使用した。捕集装置を図1に示した。

捕集日は以下のとおりである。

- ①1999年5月17-18日, ②6月16-17日, ③7月15-16日,
- ④8月2-3日, ⑤8月3-4日, ⑥9月16-17日, ⑦10月14-15日,
- ⑧11月16-17日, ⑨12月16-17日, ⑩2000年1月17-18日,
- ⑪2月16-17日, ⑫3月16-17日

(2) 標準品

検量線用には、全ての2,3,7,8-位塩素置換異性体（2,3,7,8-置換体）17種と、¹³Cでラベル化した2,3,7,8-置換体及び¹³C-1,3,6,8-TCDDの計18種を含む標準溶液を使用した。クリーンアップスパイク用には検量線用に使用したものと同じ¹³Cでラベル化した18種を含む標準溶液を使用した。また、シリンジスパイク用には

¹³C-1,2,3,4-TCDDのトルエン溶液を使用した。なお、サ

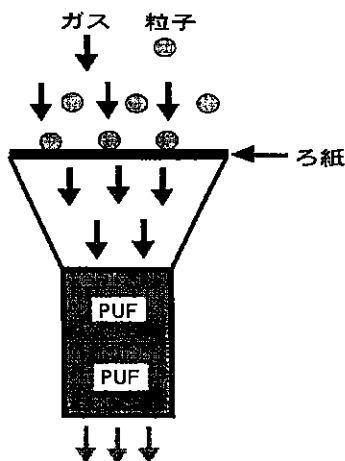


図1 捕集装置

ンプリングスパイクは、入手した標準品の都合等により次年度から添加することとした。

(3) 前処理

捕集試料は、ガス・粒子分配を検討するため、ろ紙とPUFを別々に分析した。

ろ紙及びPUFの双方にクリーンアップスパイクを添加（各標準の添加量は100pg）後、ろ紙はトルエン150mℓで、PUFはアセトン500mℓで18時間以上ソックスレ抽出した。抽出液をロータリーエバポレーターで乾固寸前まで濃縮した。濃縮液をあらかじめn-ヘキサン100mℓで洗浄しておいた多層シリカゲルクロマト管（内径15mm, 長さ30cmクロマト管）にのせ、n-ヘキサン200mℓを1滴/秒で流下させた。溶出液を濃縮し、活性炭埋蔵シリカゲルクロマト管（1gを内径8mm, 長さ20cmクロマト管に乾式充填したもの）にのせて、25%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液100mℓ（1滴/秒）を流下させた後、展開溶媒をトルエンに変え、200mℓ（1滴/秒）で溶出させた。このトルエン溶液を濃縮後、室温で窒素気流を吹き付けてトルエンを除き、直ちにシリンジスパイク50～100μℓ（50～100pg）を添加してガスクロマトグラフ/質量分析用試料とした。前処理のフローを図2に示した。

なお、5～8月までの捕集試料は、多層シリカゲルクロマトグラフィのかわりに、硫酸処理後シリカゲルクロマトグラフィを行った。

クリーンアップスパイクの回収率は、一部を除き80%以上であった。

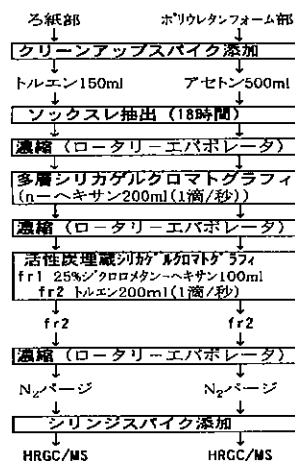


図2 分析フローシート

(4) 高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析法

PCDD/DFsの定性・定量は、高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析法 (HRGC/HRMS) により行った。検出方法は選択イオン検出法 (SIM法) であり、ロックマス方式によって行った。測定対象異性体 (異性体数136) の同定は、標準溶液及びフライアッシュ抽出液を測定し、Ryanらの報告⁸⁾と比較することにより保持時間を決定し、同位体天然存在比と比較することにより同定した。定量法は内部標準法であり、標準溶液の相対感度係

数、試料溶液のクリーンアップスパイクの添加量およびクリーンアップスパイクに対する測定対象異性体のピーク面積比より算出した。

なお、最終試料液量を $0\mu\text{l}$ とした場合の定量下限値は、4~5塩化物が 0.005pg 、6~7塩化物が $0.01\text{pg}/\text{m}^3$ 、8塩化物が $0.025\text{pg}/\text{m}^3$ であった。HRGC/HRMSの測定条件を表1に示し、HRGC/HRMS (SIM法) のクロマトグラムの一例を図3に示した。

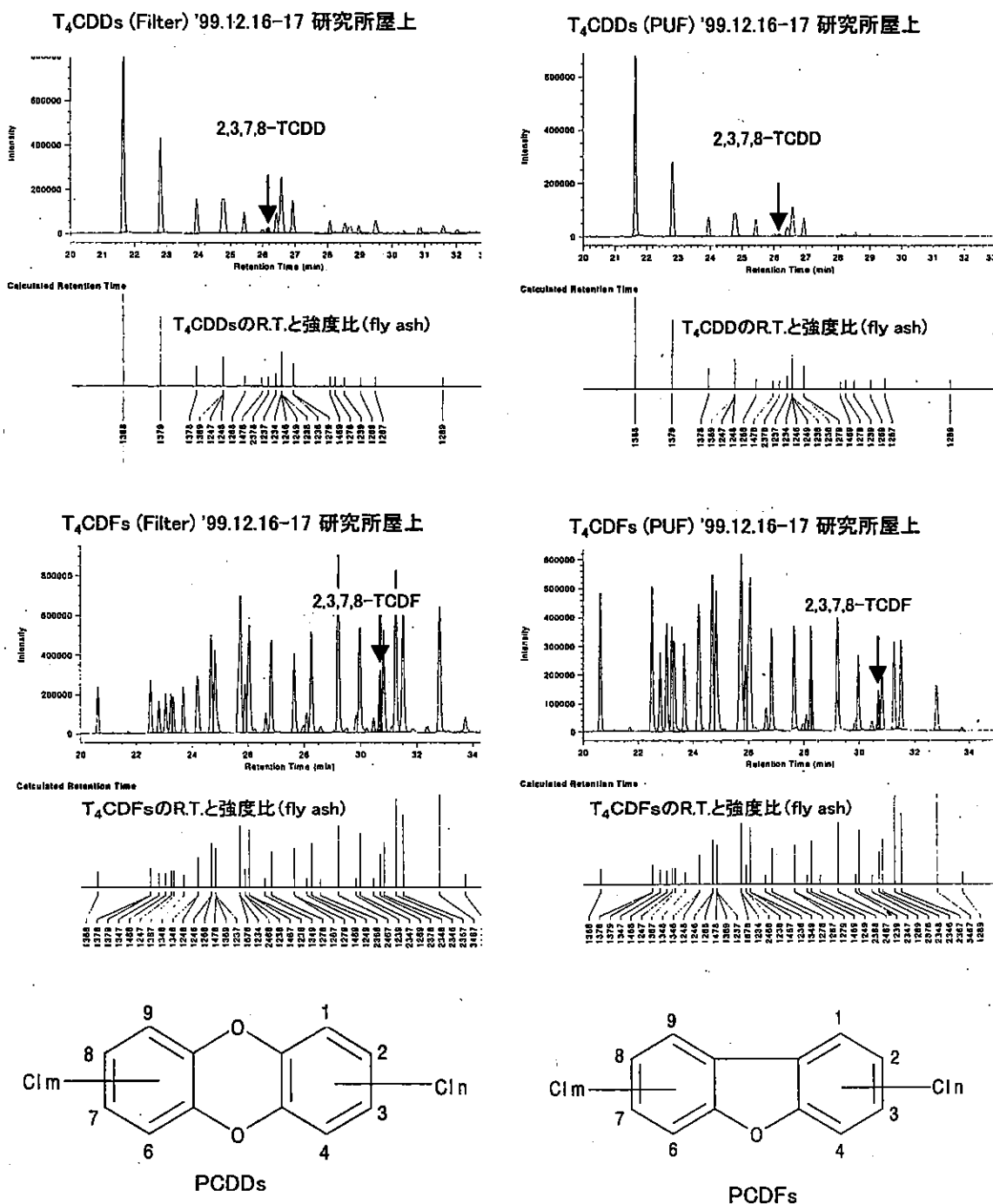


図3 HRGC/HRMSクロマトグラム例 (ろ紙部とPUF部のT4CDDsとT4CDFs)

表1 HRGC/HRMSの測定条件

GC部		
装置	HP-6890	
カラム	4~6塩化物: SUPELCO SP-2331 (60m × 0.25mm × 0.2 μm) 7~8塩化物: SUPELCO PTE-5 (30m × 0.25mm × 0.25 μm)	
カラム温度	4~6塩化物 120°C(1min)→20°C/min→200°C→2°C/min→260°C (26min) 7~8塩化物 120°C(1min)→30°C/min→200°C→5°C/min→270°C (13min)	
キャリアーガス	He(1ml/min)	
注入方式	スプリットレス	注入口温度 4~6塩化物:260°C 7~8塩化物:270°C
注入量	2 μl (オートインジェクタ HP G1513A使用)	
MS部		
装置	JEOL MS-700	
測定モード	EH	
イオン化電流	600 μA	検出法 SIM法(ロックマス方式) イオン化電圧 45V
加速電圧	10kV	
イオン源温度	4~6塩化物:260°C, 7~8塩化物:270°C	
インターフェイス及びインレット温度	4~6塩化物:260°C, 7~8塩化物:270°C	
PFKリザーバ温度	80°C	
分解能	10,000	
モニターイオンは以下のとおり		
同族体(異性体数)	モニターイオン	内部標準
T ₄ CDDs 22	319.8965 321.8936	¹² CT ₄ CDDs 331.9368 333.9339
P ₅ CDDs 14	363.8576 365.8546	¹² CP ₅ CDDs 365.8978 367.8949
H ₆ CDDs 10	387.8186 389.8157	¹² CH ₆ CDDs 399.8589 401.8559
H ₇ CDDs 2	423.7766 425.7737	¹² CH ₇ CDDs 435.8169 437.8140
O ₈ CDD 1	457.7377 459.7348	¹² CO ₈ CDD 469.7779 471.7750
T ₄ CDFs 38	303.9016 305.8987	¹² CT ₄ CDFs 315.9419 317.9389
P ₅ CDFs 28	339.8597 341.8567	¹² CP ₅ CDFs 351.9000 353.8970
H ₆ CDFs 16	373.8207 375.8178	¹² CH ₆ CDFs 385.8610 387.8580
H ₇ CDFs 4	407.7818 409.7789	¹² CH ₇ CDFs 419.8220 421.8191
O ₈ CDF 1	441.7428 443.7399	¹² CO ₈ CDF 453.7830 455.7801
総異性体数	136	

3 ガス・粒子分配

(1) 濃度

東京都環境科学研究所屋上における1999年5月～2000年3月までの計12回の測定結果は、PCDD/DFsの濃度範囲では4.5～51pg/m³ (平均21pg/m³: 8月は2回測定)であった。また、PCDD/DFsの毒性等量 (TEQ) の範囲は0.070～0.81pg-TEQ/m³ (平均0.31pg-TEQ/m³: 8月は2回測定)であった。コプラナPCBは測定していないため含まないが、大気環境基準0.6pg-TEQ/m³を上回ったのは、1999年12月16-17日に捕集した1試料であった。これらを図4, 5に示した。環境大気中のPCDDsとPCDFs濃度の割合は、水質や底質と異なり⁹⁾、概してPCDDsに比べてPCDFsの割合が高く、またTEQ濃度へ寄与するのはPCDFsの方が大きかった。図6に12回の測定結果を平均した場合の同族体濃度を示した。PCDDsでは概して塩素数が大きいものほど濃度が高い傾向にあり、個々のサンプルについても概ねこの傾向は見られた。PCDDsでは概して塩素数が大きいものほど濃度が高い傾向にあり、個々のサンプルについても概ねこの傾向は見られた。一方PCDFsは8塩化物濃度が低く、他の同族体は似た濃度レベルであったが、個々のサンプルについてはPCDDsほどの規則性はなかった。なお、上記傾向の詳細や季節的傾向、同族体や異性体組成比等については今後検討していく予定である。

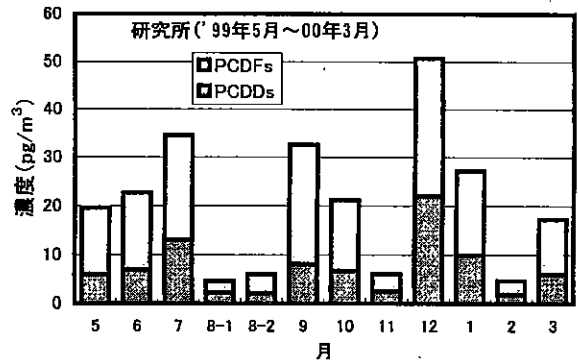


図4 PCDD/DFsの環境大気中濃度

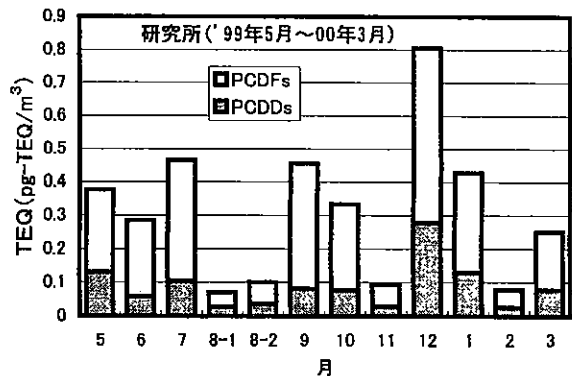


図5 PCDD/DFsのTEQ (WHO,1997)

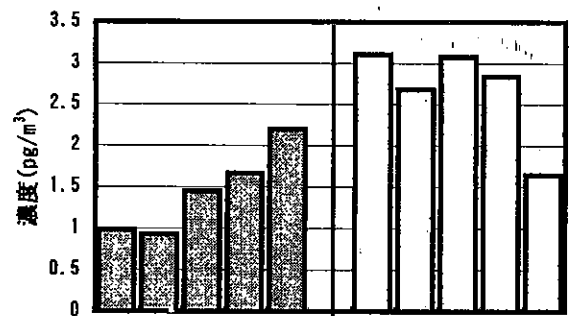


図6 同族体濃度 (12回の測定結果の平均)

(2) ガス・粒子分配

ろ紙部に捕集されたものを粒子態とし、PUF部に捕集されたものをガス態として、図7にPCDDsとPCDFsを合計した場合のそれらの割合を、サンプリング中の平均気温と共に示した。ガス態と粒子態の割合は、概ね気温と連動しており、低温では粒子態の割合が増加し、高温になるとガス態として捕集される割合が増える傾向にあった。ガス態と粒子態濃度に毒性等価係数 (TEF,WHO1997) を乗じてTEQ濃度でみたガス・粒子分配を図8に示した。物理量ではないTEQでガス・粒子分配をみても図7と同様の傾向であった。

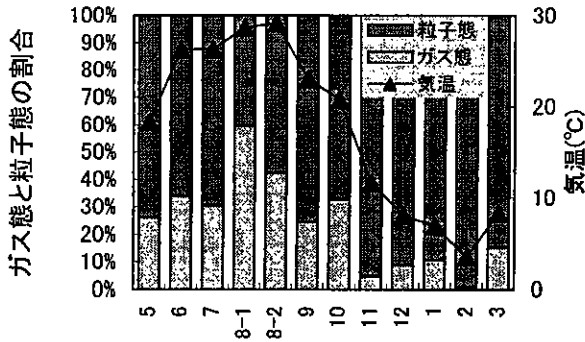


図7 PCDD/DFs濃度のガス・粒子分配

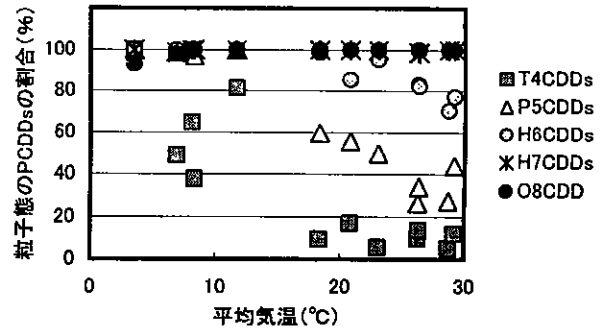


図9 PCDDsのガス・粒子分配

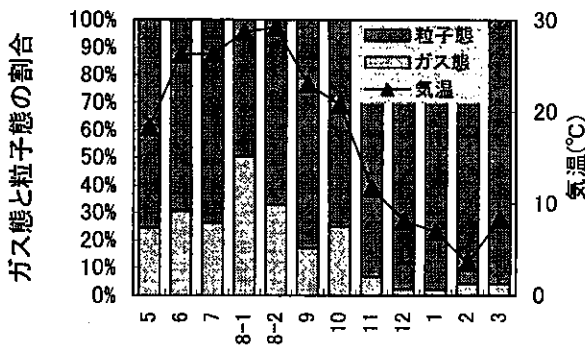


図8 PCDD/DFsのTEQ濃度のガス・粒子分配

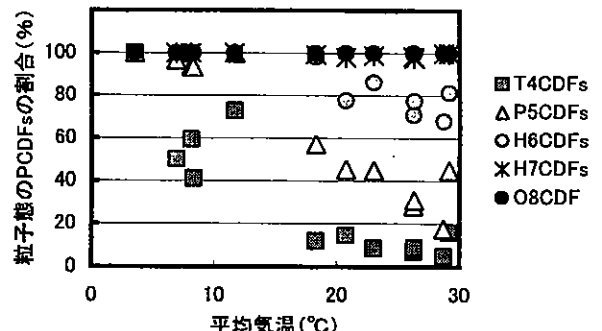


図10 PCDFsのガス・粒子分配

図9, 10に同族体ごとにみた粒子態のPCDD/DFsの割合と気温との関係を示した。4～6塩化物では、概して気温が低くなり塩素数が大きくなるほど、粒子態のPCDD/DFsの割合は増大している。特に、4, 5塩化物は気温による影響を受けやすく、夏と冬の気温変動によってその形態が大きく変化する。一方、塩素数が大きい7, 8塩化物は年間を通じてほぼ粒子態で(粒子に吸着して)捕集されることがわかった。なお、気温や塩素数以外でガス・粒子分配を支配すると考えられる因子を以下にあげる。筆者らは小笠原父島でも多環芳香族炭化水素類(PAHs)のガス・粒子分配を調べているが、粒子状物質、とりわけ微小粒子が少ない小笠原では、都市域よりもPAHsはガス化しやすかった⁶⁾¹⁰⁾。このことから、粒子状物質に対するPCDD/DFsの吸着においても、粒子状物質の量や質が関係するものと類推される。さらに、ろ紙部とPUF部に捕集されたものをそれぞれガス態、粒子態として取り扱ってきたが、捕集中には気温や濃度の変化があるために、粒子態で捕集された半揮発性物質が吸引によって気化する、いわゆるblow-off losses、逆にガス態のものが粒子状物質に吸着する adsorption gainsが時々刻々起こっているものと考えられ¹¹⁾、これらも変動因子となる。また、同族体どうしでは塩素置換位置による極性の違いも変動因子となるであろう。

われわれの測定結果を評価するために、同様の試みを行った小倉らの速報⁴⁾の結果と比較してみる。小倉らは、Clausius-Clapeyronの式および過冷却液体の蒸気圧とリテンションインデックスとの関係¹²⁾¹³⁾に文献値と実測値を当てはめ、気温による2,3,7,8-PCDFsの粒子態割合の変化を推定している(図11)。また、われわれが実測した図10の結果を、小倉らが推測した図11に合わせて表示し直したものを図12に示した。図11は、2,3,7,8-PCDFsに関するものであり、図12は同族体に関するものであるが、両結果は概ね良い一致を示している。このことから、ガス・粒子分配は、同族体どうしの塩素置換位置による極性の違いより、塩素数に大きく支配されるものと思われる。ただし、半揮発性物質全体のガス・粒子分配が分子量で説明できると主張しているのではない。例えばPAHsでは、ベンゾ(a)ピレン(分子量252)などの5環以上の構造のものは、都市域では年間を通じてほぼ粒子態である⁶⁾のに対して、それらより遥かに分子量が大きいPCDD/DFsにおいては、例えばH6CDDs(分子量391)でも高気温では一部ガス態である。ガス・粒子分配は、第一にはその物質の蒸気圧によって決定される。

なお、ガス態または粒子態濃度が低いときに、小倉らの推定結果との相違が目立つ。その原因として、先

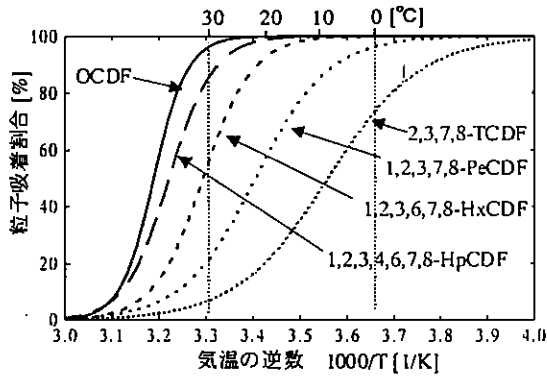


図11 気温による粒子吸着割合の変化の推定 (小倉ら⁴⁾による)

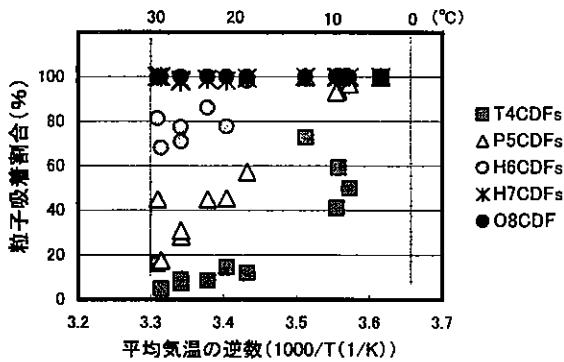


図12 気温による粒子吸着割合の変化 (PCDFs実測)

に述べた変動因子に加えて、われわれの実測では定量下限未満の濃度をゼロとしているのに対し、小倉らは定量下限未満の濃度を推測していることもその一因であると思われる。(ただし前項のTEQ算出にあたっては、検出下限値を考慮した規定どおりの方法によっている。)また、8月捕集の2試料は、上下のPUFを別々に分析したが、下段PUFのPCDD/DFsは定量下限未満であり、上段PUFに止まっていた。

4 おわりに

今年度から、コプラナPCBを含めたダイオキシン類の分析法の検討を行うと共に、PUFを取り付けたローバリウム・エアサンプラーを用いて環境大気中のダイオキシン類の平均濃度、平均的な異性体・同族体組成等を検討していく予定である。

引用文献

1) 東京都ダイオキシン類対策取組方針, 平成12年3月改定.

2) T. Nakano et al.: Distribution of PCDDs and PCDFs in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **24A**, p.1361-1368 (1990).

3) 橋本俊次ら: 土壌, 大気, ハト脂肪組織を用いた環境におけるダイオキシン類に関する研究, *環境化学*, **9**, p.53-69(1999).

4) 小倉 勇ら: ダイオキシン類の大気中動態, 第9回環境化学検討会講演要旨集, p.260~261 (2000).

5) 中央環境審議会大気部会 ダイオキシン類環境基準専門委員会: 大気の汚染に係るダイオキシン類環境基準専門委員会報告, 平成11年10月.

6) 吉岡秀俊ら: 環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動 (第4報) -ガス・粒子分配及び元素状炭素との関係について-, 東京都環境科学研究所年報1996, p.9-16.

7) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (ダイオキシン類及びコプラナPCBs): 環境庁, 平成11年3月.

8) J. J. Ryan et al.: Gas chromatographic separations of all 136 terra- to octa- polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *J. Chromatogr.*, **541**, p.131~183 (1991).

9) 佐々木裕子ら: 東京の水環境におけるPCDD/DFs汚染, 東京都環境科学研究所年報2000, p.42-52

10) 吉岡秀俊ら: 環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動 (第3報) -小笠原諸島父島における3種PAHs, 東京都環境科学研究所年報1994, p.3-11.

11) T. F. Bidleman : Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, p.361-367 (1988).

12) B. D. Eitzer and R. A. Hites: Vapor pressures of chlorinated Dioxins and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, p.1362-1364 (1988).

13) M. D. Hale et al.: Mathematical modeling of temperature programmed capillary gas chromatographic retention indexes for polychlorinated dibenzofurans., *Anal. Chem.* **57**, p.640-648 (1985)