

環境大気中のダイオキシン類のガス・粒子分配

吉岡秀俊 佐々木裕子 津久井公昭 飯村文成

要 旨

環境大気中におけるダイオキシン類のガス態と粒子態の存在割合と気温との関係を、2年間に渡って調査した。ダイオキシン類は、気温が高くなり、塩素数が小さくなるほど、ガス態の割合は増大していた。特に、PCDD/Fsの4,5塩化物とCo-PCBsは気温による影響を受け易く、夏と冬の気温変動によってその形態が大きく変化した。同じ塩素数でも、塩素の置換位置によって形態は異なっており、一部低塩化物より高塩化物の方がガス化し易い例も見られた。

これらの傾向は、ハイボリウムサンプリングでもローボリウムサンプリングでも、同じであった。しかし、ガス態と粒子態の割合には、両サンプリング法で若干の相違が認められた。

キーワード： PCDDs, PCDFs, Co-PCBs, ガス・粒子分配, 気温

1 はじめに

ダイオキシン類は、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、ダイオキシン類が比較的ガス化し易い半揮発性物質であること、及びその主要な発生源がポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs) やポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) は、ごみ焼却等の燃焼により直接大気中に放出されること、またコプラナ-ポリ塩化ビフェニル (Co-PCBs) は、PCB製品の使用により過去に放出されたものが大気中に残存している、あるいは現在も漏洩していることに起因するためと考えられる。

平成12年(2000年)1月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行されたことにより、多くの大気中ダイオキシン類濃度が測定されるようになったが、ダイオキシン類の詳細な挙動については、まだ不明な点が多く、ガス・粒子分配(ガス態と粒子態の存在割合)もその一つである。なお、この場合の粒子態とは、ダイオキシン類そのものが粒子化しているのではなく、粒子状物質に吸着して存在している状態と考えられる¹⁾。

大気環境基準を定める際にも、ダイオキシン類の人

への暴露に関する試算が行われ、吸収率を設定している¹⁾。そこでは、ダイオキシン類の吸収率を、ガス態では100%、粒子態を75%とした。そして環境大気中のガス態と粒子態の割合を、毒性等量濃度ベースで、ガス態が10~40%、粒子態が90~60%とすると、ダイオキシン類の大気全体の吸収率は78~85%となる。「したがって、本報告では、大気中ダイオキシン類の吸入による吸収率を概ね85%とした」と記載されている。なお、吸収率や挙動についての知見は不足しており、一層の充実を図る必要があるとしている。このように、ガス・粒子分配に関する知見は、生体影響を論ずる上でも重要である。また、燃焼等の化学的な過程で生成される有害化学物質は、2 μ m以下の微小粒子に偏在すると考えられる²⁾が、肺内奥深くまで侵入し、排出されにくい微小粒子中の多くの微量有害物質が溶解・反応した場合の複合的な生体影響については、不明な点が多い。微量有害物質の粒子態の存在割合に関する知見は、微小粒子の生体影響の基礎資料として特に重要である。こうした観点から、筆者らは既に、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・粒子分配や粒径分布について報告している²⁾³⁾。

環境大気におけるダイオキシン類のガス・粒子分配については中野ら⁴⁾や橋本ら⁵⁾などの報告があるものの、それらは短期間のものであった。前報⁶⁾において、筆者らは、PCDDsとPCDFsについて、年間の温度範囲を網羅した気温とガス・粒子分配との関係について考察し、さらに同時期に行われた小倉らの結果⁷⁾との比較を行い、両者が良く一致していること等を報告した。その後、この24時間ハイボリウムサンプリングによる調査をさらに一年間継続すると共に、ローボリウムサンプラーによる連続サンプリングも開始した。本報では、PCDDsとPCDFsにCo-PCBsを加えたダイオキシン類のガス・粒子分配に関して、サンプリング法の相違による見かけ上のガス・粒子分配の差異も交えて報告する。

なお、以下PCDDsとPCDFsを総称してPCDD/Fsということにする。また、同族体・異性体は、塩素数を示す頭文字と数字（テトラ=T₄、ペンタ=P₅など）により表記する（例：7塩化ジベンゾフラン=H₇CDFs）。Co-PCBsは、特に断らない限り、毒性等価係数（TEF）のある12種に、#170（IUPAC番号）と#180の2種のジオルト体を加えた14種をさすこととする。また、PCBsの内部標準をIUPAC番号でいう場合は、IUPAC番号の次にLabeledを意味するLを付けることとする（例：¹³C₁₂-でラベル化した#70=#70L）

2 分析方法

(1) サンプリング

環境大気試料の採取は、東京都環境科学研究所（江東区新砂）で行った。ハイボリウムサンプラーとローボリウムサンプラーを、平行運転する場合には、両装置を隣接して設置した。いずれのサンプラー共、ポリウレタンフォーム（PUF）2個を装着した採取筒を石英繊維ろ紙後段に取り付けて、ろ紙部では粒子状物質に吸着したダイオキシン類を採取し、ろ紙部を通過したガス状のダイオキシン類をPUF部で採取した。装置の略図を図1に示した

なお、大気試料の採取に先だって、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、精製したものをサンプリングに使用した。

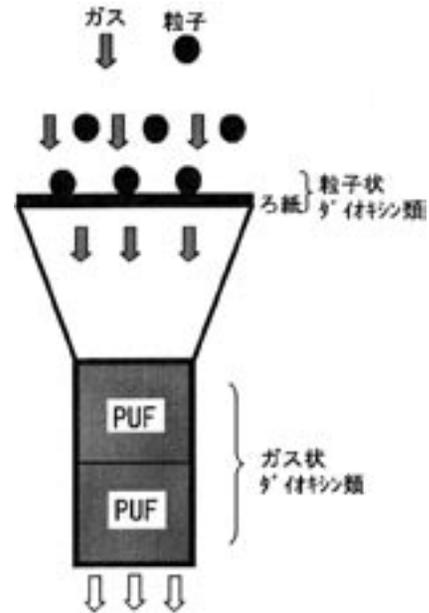


図1 サンプリング装置略図

ア ハイボリウムサンプリング（HVサンプリング）

ハイボリウムサンプラーを流量700L/minで24時間稼働させて、1999年5月～2001年3月までの各月1回、約1000m³の環境大気を採取した。試料数は、24である（1999年8月は2回採取した）。本法は環境省の「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」⁸⁾（マニュアル）に記載されたサンプリング法であり、環境評価部が行っている都内のダイオキシン類調査に用いられている。（なお、2002年4月の都内調査からは、マニュアルの変更に伴い環境省が望ましいとする、1週間サンプリング法が採用されている。）

捕集日は以下のとおりである。

- ① 1999年5月17日-18日（5/17-18）、6/16-17、7/15-16、8/2-3、8/3-4、9/16-17、10/14-15、11/16-17、⑨12/16-17
- ② 2000年1/17-18、2/16-17、3/16-17、4/24-25、5/10-11、6/6-7、7/4-5、8/8-9、9/5-6、10/11-12、11/7-8、12/5-6
- ③ 2001年1/10-11、2/6-7、3/6-7

なお、2000年5月～2001年3月までは、都内のダイオキシン類調査と同一日にサンプリングした。

イ ローボリウムサンプリング（LVサンプリング）

粒子状物質測定用のローボリウムサンプラーにPUF採取筒を付け、ダイオキシン類サンプリング用に改造したローボリウムサンプラー（新宅機械製）を、

流量26~27L/minで連続稼働させて、各月約1100m³の環境大気を採取した。ろ紙とPUFは各月の初めに、精製したものと交換した。ろ紙とPUFはHVサンプリングに使用したものと同一材質のものであるが、ろ紙の形状は異なる。LVサンプリングに使用したろ紙は、直径15cm（有効捕集直径14cm）の円形ろ紙である。試料数は12である。

(2) 標準物質

PCDD/Fs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種に、同定用として1, 3, 6, 8-T₄CDD, 1, 3, 7, 9-T₄CDDおよび1, 2, 3, 4-T₄CDFの3種を入れた全20種、内標準物質としては¹³C₁₂-1, 2, 3, 4-T₄CDD, ¹³C₁₂-2, 3, 7, 8-T₄CDD, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8-P₅CDD, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 6, 7, 8-H₆CDD, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H₇CDD, ¹³C₁₂-O₈CDD, ¹³C₁₂-2, 3, 7, 8-T₄CDF, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8-P₅CDF, ¹³C₁₂-2, 3, 4, 7, 8-P₅CDF, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 6, 7, 8-H₆CDF, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H₇CDF, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H₇CDF, ¹³C₁₂-O₈CDFの計13種を含むノナン溶液を使用した。

Co-PCBs検量線用にはTEF（WHO1998）を持つ12種とジオルトPCBs2種（IUPAC#170及び#180）の計14種、内標準物質は、これら14種の¹³C₁₂-体（Labeled体）と¹³C₁₂-2, 3', 4, 5'-T₄CB（IUPAC #70L）および¹³C₁₂-3, 3', 4, 5'-T₄CB（IUPAC #79L）の計16種を含むノナン溶液を使用した。

サンプリングスパイク用には、¹³C₁₂-1, 2, 3, 4-T₄CDDと¹³C₁₂-2, 3', 4, 5'-T₄CB（IUPAC #70L）または¹³C₁₂-3, 3', 4, 5'-T₄CB（IUPAC #79L）のノナン溶液を使用した。添加量は各500~1000pgであり、PUFに添加した。

PCDD/Fsのクリーンアップスパイク用には¹³C₁₂-2, 3, 7, 8-T₄CDD, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8-P₅CDD, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 6, 7, 8-H₆CDD, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H₇CDD, ¹³C₁₂-O₈CDD, ¹³C₁₂-2, 3, 7, 8-T₄CDF, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 7, 8-P₅CDF, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 6, 7, 8-H₆CDF, ¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H₇CDF, ¹³C₁₂-O₈CDFの10種を含むノナン溶液を使用した。

Co-PCBsのクリーンアップスパイク用には、TEF（WHO1998）を持つ12種とジオルトPCBs2種（IUPAC #170及び#180）の¹³C₁₂-体14種を含むノナン溶液を使

用した。添加量は500~1000pgである。

また、PCDD/Fsのシリジンスパイク用には、¹³C₁₂-2, 3, 4, 7, 8-P₅CDFと¹³C₁₂-1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H₇CDFのノナン溶液を使用し、Co-PCBsのシリジンスパイク用には¹³C₁₂-2, 3', 4, 5'-T₄CB（IUPAC #70L）または¹³C₁₂-3, 3', 4, 5'-T₄CB（IUPAC #79L）のノナン溶液を使用した。添加量は各500~1000pgである。

(3) 前処理

採取後の試料は、通常はろ紙抽出液とPUF抽出液を合わせて分析するが、本実験ではガス・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用の内標準物質を添加後、ろ紙はトルエン150mlで、PUFはアセトン600mlで16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

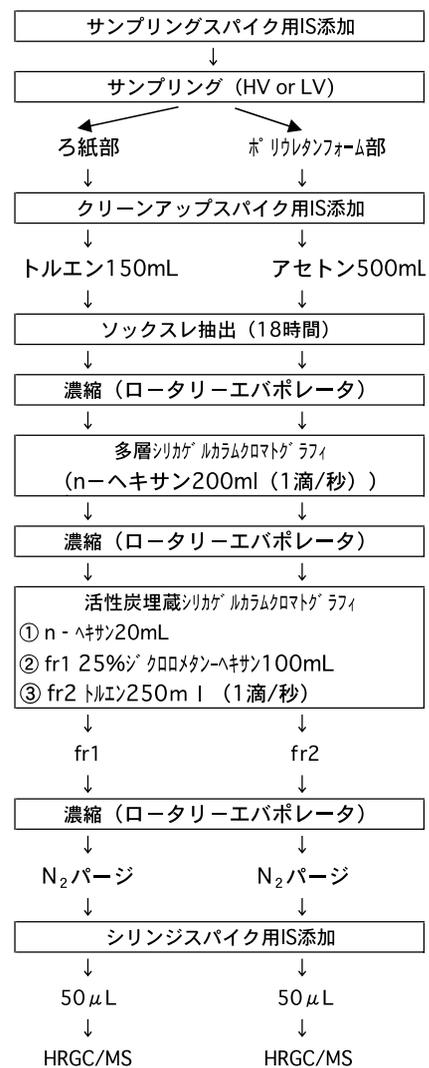


図2 分析フロー

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）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のクロマト管に乾式充填したもの）にのせて、まず、n-ヘキサン20mLを流下させた。次に25%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液100mL（1滴/秒）を流下させてノンオルト以外のCo-PCBsを分画した。展開溶媒をトルエンに変え、250mL（1滴/秒）でノンオルトのCo-PCBsとPCDD/Fsを溶出させた。流下させた25%ジクロロメタン含有n-ヘキサン溶液とトルエン溶液をおのおの濃縮後、室温で窒素気流を吹き付けて溶媒を除き、直ちにシリジスパイク用内標準物質を添加後、それぞれ50 μ Lのノナン溶液にして、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、1999年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。

(4) 高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析法

ダイオキシン類の定性・定量は、高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析法（HRGC/MS）により行った。検出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150）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⁹⁾と比較することにより保持時間を決定し、各塩化物の2つの質量数のモニターイオンのピーク面積の強度比が同位体天然存在比と一致することを確認して行った。定量法は内部標準法であり、標準溶液の相対感度係数、試料溶液中のクリー

表1 GC/MSの測定条件

GC部		
装置	HP-6890	
カラム	PCDD/Fs 4～6塩化物: SP-2331 (60m × 0.25mm × 0.2 μ m) 7～8塩化物: DB17 (30m × 0.32mm × 0.25 μ m) Co-PCB: HT-8 (50m × 0.22mm × 0.25 μ m)	
カラム温度	PCDD/Fs 4～6塩化物: 120°C(1.5min)→20°C/min→200°C→2°C/min→260°C(26min) 7～8塩化物: 120°C(1min)→20°C/min→200°C→10°C/min→280°C(15min) Co-PCB: 130°C(1min)→20°C/min→220°C→5°C/min→320°C(7min)	
キャリアーガス	He(1ml/min)	
注入方式	スプリットレス	
注入量	1 or 2 μ L(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	EI+ 検出法 SIM法(ロックマス方式)	
イオン化電流	500 μ A	イオン化エネルギー 38eV
加速電圧	10kV	
イオン源温度	PCDD/Fs(4～6塩化物): 260°C, PCDD/Fs(7～8塩化物)&Co-PCB: 290°C	
インターフェイス温度	PCDD/Fs(4～6塩化物): 260°C, PCDD/Fs(7～8塩化物)&Co-PCB: 280°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	
T ₄ CDDs	22	319.8965 321.8936
P ₅ CDDs	14	353.8576 355.8546
H ₆ CDDs	10	387.8186 389.8157
H ₇ CDDs	2	423.7766 425.7737
O ₈ CDD	1	457.7377 459.7348
T ₄ CDFs	38	303.9016 305.8987
P ₅ CDFs	28	339.8597 341.8567
H ₆ CDFs	16	373.8207 375.8178
H ₇ CDFs	4	407.7818 409.7789
O ₈ CDF	1	441.7428 443.7399
T ₄ CBs	2	289.9224 291.9194
P ₅ CBs	5	325.8804 327.8775
H ₆ CBs	4	359.8415 361.8385
H ₇ CBs	3	393.8025 395.7995

内部標準	モニターイオン	
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDD	331.9368	333.9339
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDDs	365.8978	367.8949
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDDs	399.8589	401.8559
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDDs	435.8169	437.8140
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	469.7779	471.7750
¹³ C ₁₂ -T ₄ CDF	315.9419	317.9389
¹³ C ₁₂ -P ₅ CDFs	351.9000	353.8970
¹³ C ₁₂ -H ₆ CDFs	385.8610	387.8580
¹³ C ₁₂ -H ₇ CDFs	419.8220	421.8191
¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	453.7830	455.7801
¹³ C ₁₂ -T ₄ CBs	301.9626	303.9597
¹³ C ₁₂ -P ₅ CBs	337.9207	339.9178
¹³ C ₁₂ -H ₆ CBs	371.8817	373.8788
¹³ C ₁₂ -H ₇ CBs	405.8428	407.8398

測定対象異性体数=150

ニアップスパイク用内標準物質の添加量およびそのピーク面積に対する測定対象異性体のピーク面積比から算出した。

なお、最終試料液量を50 μ lとした場合の定量下限値は、PCDD/Fsの場合、4~5塩化物が0.005pg/m³、6~7塩化物が0.01pg/m³、8塩化物が0.025pg/m³であった。Co-PCBsの定量下限は0.01pg/m³であった。HRGC/MSの測定条件を表1に示した。

(5) 分析対象物質

1999年5月から2000年3月までの試料についてはPCDD/Fsのみ分析した。2000年4月からの試料についてはPCDD/FsとCo-PCBsを分析した。

3 結果と考察

(1) サンプルング中におけるダイオキシン類の損失についての評価

各試料に、サンプルング前にサンプルングスパイク用内標準物質を添加し、サンプルング中のダイオキシン類の損失を調べた。

PCDD/Fsのサンプルングスパイク用内標準物質は、揮発性が比較的高い4塩化物の安定同位体標準化合物のうち、2,3,7,8-T₄CDDと挙動が似ていて、毒性が低い¹³C₁₂-1,2,3,4-T₄CDDをサンプルング前に添加し

て用いた。Co-PCBsのそれは、揮発性が高い4塩化物の安定同位体標準化合物のうち、毒性が低い¹³C₁₂-2,3',4,5'-T₄CB (IUPAC #70L)あるいは¹³C₁₂-3,3',4,5'-T₄CB (IUPAC #79L)を用いた。#70Lや#79LはいずれのCo-PCBsよりもリテンションタイムが短いことから、揮発性が高いと考えられる。

これらの物質の回収率を表2に示した。なお、サンプルング時の回収率は70~130%の範囲内になければならない。マニュアルに記載されているハイボリウムサンプラーによる24時間サンプルングの回収率は、規定範囲内にあり、良好な結果が得られた。公定法ではないローボリウムサンプラーによる1ヶ月連続サンプルングをした場合の回収率も、公定法であるハイボリウムサンプラーによるサンプルング法とほぼ同様の良好な結果が得られた。したがって、1ヶ月という長期サンプルング中にダイオキシン類が揮散して損失することはほとんどないと考えられる。

(2) 調査地点の濃度等の評価

東京都環境科学研究所において1999年5月~2001年3月までの計24回、HVサンプルングした結果、PCDDsの濃度範囲は1.7~22pg/m³ (平均6.7pg/m³: 8月は2回測定, 変動係数0.71)であった。PCDFsの濃度範囲は2.9~29pg/m³ (平均13pg/m³, 変動係数0.60)

表2 サンプルングスパイク用内標準物質の回収率

ハイボリウムサンプルング (HV)		ローボリウムサンプルング (LV)	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD	#70L or #79L	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD	#70L or #79L
71~118 %	85~107 %	73~117 %	77~108 %
平均 104 %	平均 96 %	平均 100 %	平均 92 %

表3 ハイボリウムおよびローボリウムサンプルングにおけるダイオキシン類濃度の平均値等

単位: pg/m³

	PCDDs			PCDFs			Co-PCBs	
	HV(n=24)	HV(n=12)	LV(n=12)	HV(n=24)	HV(n=12)	LV(n=12)	HV(n=11)	LV(n=12)
平均	6.7	5.9	7.2	13	11	13	9.4	7.2
最大	22	13	11	29	23	19	18	12
最小	1.7	2.1	4.6	2.9	5.0	8.1	3.1	3.6
変動係数	0.71	0.63	0.28	0.60	0.56	0.24	0.53	0.36

注) PCDDsとPCDFsのHV (n=24) は1999年5月~2001年3月までについて算出
 PCDDsとPCDFsのHV (n=12) は2000年4月~2001年3月までについて算出
 LV (n=12) は2000年4月~2001年3月までについて算出
 HVのCo-PCBsは2000年4月~2001年3月のうち2000年9月(異常値)を除いた値
 Co-PCBsはジオルト体を含まない12種の合計濃度

表4 ハイポリウムおよびローポリウムサンプリングにおけるダイオキシン類濃度 (TEQ) の平均値等
n=12^{注)} 単位: pg-TEQ/m³

	PCDDs		PCDFs		Co-PCBs		PCDD/Fs+Co-PCBs	
	HV	LV	HV	LV	HV	LV	HV	LV
平均	0.074	0.079	0.21	0.21	0.017	0.017	0.30	0.31
最大	0.18	0.12	0.42	0.31	0.036	0.052	0.63	0.45
最小	0.023	0.050	0.077	0.13	0.0077	0.012	0.12	0.20
変動係数	0.65	0.27	0.58	0.26	0.56	0.64	0.59	0.25

注) 2000年4月～2001年3月までについて算出

HVのCo-PCBsは'00年9月を除いて算出

であった。2000年4月～2001年3月までの計12回、LVサンプリングした結果、PCDDsの濃度範囲は4.6～11pg/m³ (平均7.2pg/m³, 変動係数0.28) であった。PCDFsの濃度範囲は8.1～19pg/m³ (平均13pg/m³, 変動係数0.24) であった。

Co-PCBsについては、両サンプリング法ともに、2000年4月～2001年3月までの計12回測定した。ただし、2000年9月にHVサンプリングした試料のCo-PCBs濃度は、85pg/m³と非常に高濃度であった。近くで土壌試料の作業を行っていたための影響の可能性も推定されたことから、今回は、これを異常値として扱うこととして、平均値等を算出する際には除外した。なお、ろ紙部とPUF部にサンプリングされたCo-PCBsの割合には、特に異常は認められなかったため、ガス・粒子分配のデータとしては採用した。HVサンプリングのCo-PCBsの濃度範囲は、3.1～18pg/m³ (平均9.4pg/m³, 変動係数0.53) であった。LVサンプリングのそれは、3.6～12pg/m³ (平均7.2pg/m³, 変動係数0.36) であった。これらをまとめて、表3に示した。

本調査の測定地点である環境科学研究所は、都内の環境大気ダイオキシン類調査地点には入っていない。本調査地点が特異的であるかどうかを見るために、都内のダイオキシン類調査と同じ日にサンプリングしている平成12年度(2000年度)の比較をした(ただし、4月のみ異なる日にサンプリングした)。清浄地と考えられる桧原を除く都内22地点のダイオキシン類平均濃度(TEQ)は、0.12～0.34pg-TEQ/m³の範囲にあった。本調査地点のダイオキシン類平均濃度(TEQ)は0.30pg-TEQ/m³(表4 HVサンプリングの平均値)であり、都内では高濃度の部類ではあるが、都内濃度の範囲内であった。また、同族体・異性体組成などについても、特異な点は認められなかった。一方、吸

着媒となる粒子状物質の量や質も、ダイオキシン類のガス態と粒子態の存在割合に関係すると考えられるが¹⁰⁾、本調査地点は浮遊粒子状物質濃度やその成分¹¹⁾についても特異な地点ではない。したがって、本調査結果に基づくガス・粒子分配は、清浄地を除く都内一般に適応可能と考えられる。

(3) PCDDsとPCDFs同族体のガス・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、PCDDs同族体の粒子態の割合(=粒子態/[粒子態+ガス態]×100)とサンプリング期間の平均気温の関係を、HVサンプリングの場合は図3に、LVサンプリングの場合は図4に示した。いずれもバラツキはあるが、概して気温の上昇と共に粒子態の割合は減少している。そして4塩化物から8塩化物と、塩素数が増えるほど粒子態の割合は増加していることがわかる。これらにPCDFsも加えて、近似曲線で表したものが図5と図6である。粒子態の割合と気温との関係は変極点を持つと考えられるため3次式近似曲線にした。4～6塩化物では、概して塩素数が大きいほど、また気温が低いほど、粒子態で存在するPCDD/Fs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塩化物はほぼ粒子態であり、特に8塩化物は年間を通じてほとんど粒子態として捕集されることがわかった。

塩素数が同じ同族体の異性体にもガス・粒子分配の相違がある。例えば1,3,6,8-T₄CDDと2,3,7,8-T₄CDDでは2,3,7,8-T₄CDDのほうが粒子態の割合が大きい(図6)。図7にT₄CDDsのGC/MSクロマトグラムの例を示した。1,3,6,8-T₄CDDはT₄CDDsの中で最

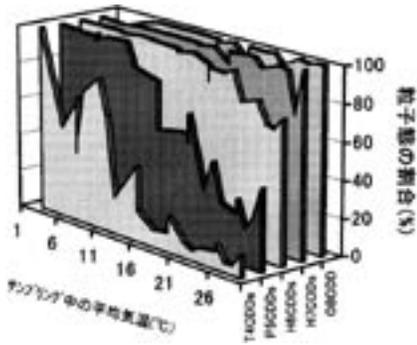


図3 ハイボリウムサンプリングにおけるPCDDs同族体の粒子態割合と気温

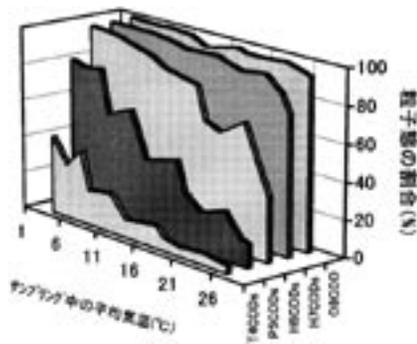


図4 ローボリウムサンプリングにおけるPCDDs同族体の粒子態割合と気温

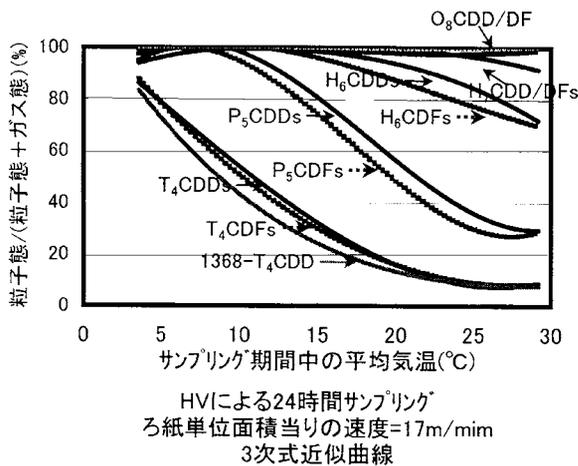


図5 ハイボリウムサンプリングにおけるPCDD/Fs同族体の粒子態割合と気温

もリテンションタイムが小さく、2, 3, 7, 8-T₄CDDは中程度である。このように、一般にリテンションタイムが小さい異性体の方が粒子態の割合が小さい（ガス化し易い）傾向にあり、塩素置換位置の違いに起因する極性とカラム内での分配差との関連が認められた。なお、図6に見られるように、T₄CDDs同族体の粒子態の割合が2, 3, 7, 8-T₄CDDよりも1, 3, 6, 8-T₄CDDのそれに近いのは、リテンションタイムが小さい（ガス

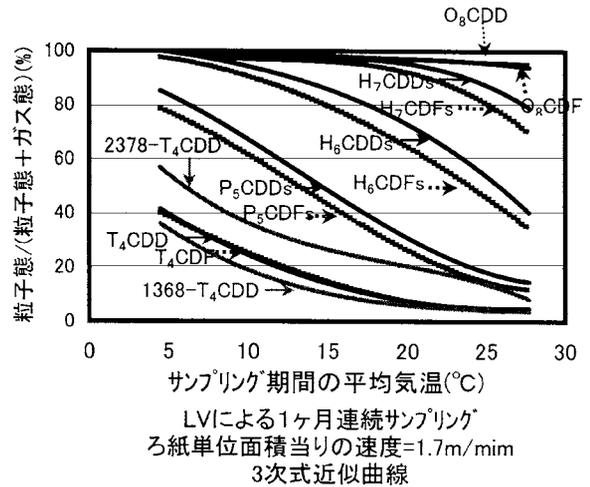


図6 ローボリウムサンプリングにおけるPCDD/Fs同族体の粒子態割合と気温

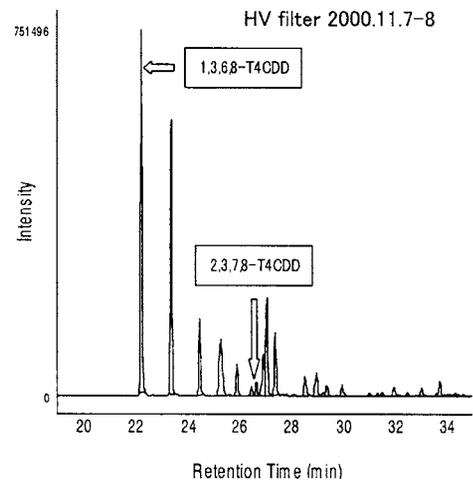


図7 T₄CDDsのGC/MSクロマトグラム例

化し易い）異性体の環境大気中に存在する割合が大きいためである。

(3) Co-PCBsのガス・粒子分配

Co-PCBsの粒子態の割合と気温の関係を3次式近似曲線で表したものを図8 (HV), 図9 (LV) に示した。なお、図中でIUPAC番号右側の括弧内の数字は塩素数であり、英小文字はノンオルト、モノオルト、ジオルト-を表している。また、図の高気温側で、粒子態割合が一見上昇しているように見えるものもあるが、これはデータのバラツキによるものであり、上昇することはない。

Co-PCBsは、ほとんどがガス態であると言われてきたが、気温が低いときには、粒子態の割合が大きいたことが明らかとなった。Co-PCBsは、気温が低いほど粒

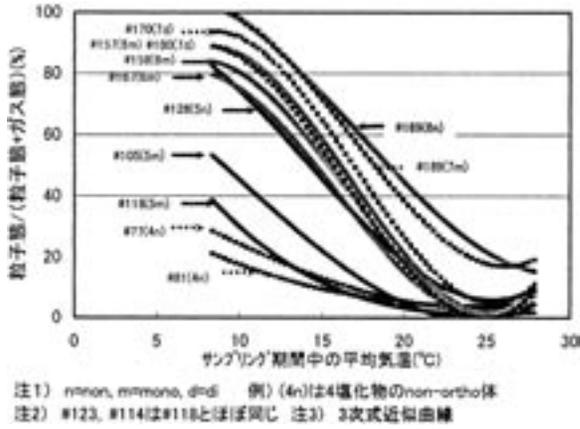


図8 ハイボリウムサンプリングにおけるCo-PCB異性体の粒子態割合と気温

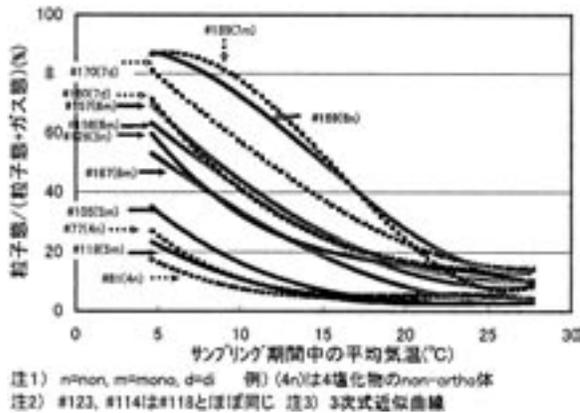


図9 ローボリウムサンプリングにおけるCo-PCB異性体の粒子態割合と気温

粒子態の割合が大きく、気温の上昇と共にガス化し易くなる。また、概して塩素数が多いものほど粒子態の割合が大きかった。これらの傾向はPCDD/Fsと同様であるが、PCDD/Fsと比較して同じ塩素数のものでは、Co-PCBsの方がガス化し易かった。その理由として、同一塩素数のCo-PCBsの分子量はPCDD/Fsより小さい分、粒子状物質に対する物理吸着力が弱まることが一因であると思われる。

塩素数が同じでも、例えば、5塩化物のモノオルト体（塩素原子のうち1個がPCBのオルト位に配位しているもの）は5塩化物のノンオルト体（塩素原子がオルト位に配位していないもの）より粒子態の割合が小さく、ガス化し易い結果となっている。6塩化物のモノオルト体とノンオルト体も同様の結果であった。7塩化物はジオルト体（塩素原子のうち2個がオルト位配位しているもの）はモノオルト体より粒子態の割合が小さく、ガス化し易い結果となっている。このよう

に分子量が同じであっても粒子態の割合に明らかな差異が見受けられ、塩素置換位置の違い、すなわち極性の相違もガス・粒子分配を決定する要素であることが分かる。ノンオルト体の6塩化物の#169はジオルト体の7塩化物より粒子態の割合が大きくなっており、この場合は、分子量よりも極性の影響の方が大きく現れている。

(4) サンプリング法の違いによるガス・粒子分配の相違

これまで述べてきたPCDD/Fs同族体等やCo-PCBs異性体のガス・粒子分配の傾向は、サンプリング法によっては変わらないが、その割合は若干異なり、同一気温ではHVサンプリングの方が粒子態の割合が大きく、LVサンプリングの方がガス態の割合が大きかった。両装置の稼動中におけるろ紙捕集単位面積当りの流速は、HVサンプリングの場合が17m/minであり、LVサンプリングでは1.7 m/minと10倍HVの方が早い。繊維状ろ紙で粒子を捕集する際には、絡まり合った繊維間を早い速度で粒子が通過するとき、繊維がいわゆるインパクトのような働きをして粒子を捕らえるため、実際の間隙よりも小さい粒子を捕集することができる。したがって、速度が大きいほど小さい粒子まで捕集できることになる。すなわち、LVでは微細な粒子がろ紙を突き抜けてしまい、その結果粒子態の割合が減少した可能性が考えられる。しかし、本調査に使用したLVサンプラーは浮遊粒子状物質測定時の基準となるものを改造した装置であり、ろ紙面積が異なるとはいえ、粒子は概ね捕集されているであろう。

ダイオキシン類のガス態と粒子態の分配が、たとえば液々抽出時の物質の分配と同じような挙動をするなら、ろ紙上に捕らえられたダイオキシン類はガス化の方向にあるので、サンプリング時間が長くなるほど、見かけ上ガス態として捕集される割合が大きくなる。しかし、ダイオキシン類の粒子態とは、PCDD/FsやCo-PCBsそれ自体が粒子化しているのではなく、極微量のダイオキシン類が粒子状物質に吸着していると考えられる。このような状態のガス・粒子分配は、固体の蒸気圧そのものではなく、過冷却液体状態の蒸気圧に依存するといわれている¹²⁾。仮に平衡が成り立っているとすると、単純な気固平衡ではないわけである。

サンプリング中の捕集粒子表面では、気温や濃度変化に伴い、粒子状物質に吸着している半揮発性物質の吸引によるガス化 (blow-off losses)、逆に粒子状物質へのガス態の吸着(adsorption gains) が時々刻々起こっていると考えられる¹³⁾ (図10)。LVとHVサン

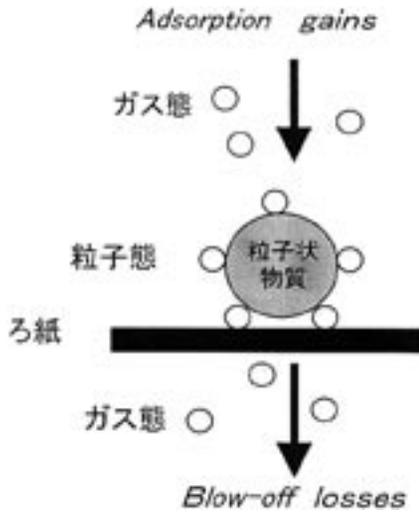


図10 捕集ろ紙表面における得失

プリングにおける粒子態の割合が異なる原因をこれらの得失に求めると、LVサンプリングにおいて顕著に、adsorption gainsを上回ってblow-off lossesが生じていると考えられる。すなわち、ダイオキシン類のような極微量物質の場合、LVサンプリングの方が捕集期間が長い分、捕集中の気温上昇時等にblow-off lossesが多く生じ、粒子表面からガス化したダイオキシン類がPUF部に移行して蓄積され、見かけ上、ガス態の割合が増大する一方、粒子態の割合が減少したと思われる。

LVサンプリングに比べて、HVの方がサンプリング時間が短い分、実際に環境中で起こっているガス・粒子分配に近いと思われるが、温度などの刻々の変動が現れ易いのか、LVサンプリングよりも遥かに変動が大きかった (図3および図4参照)。したがって、サンプリング時間が短時間になるほど、データ数が必要であり、データの吟味が不可欠である。以上のように、われわれが観測し得るのは、サンプリング後の見かけ上のガス・粒子分配の結果であり、必ずしも実際に環境大気中で起こっているガス・粒子分配を完全に反映しているものではないことを念頭において、これらの存在割合を活用していく必要がある。

(5) ダイオキシン類濃度 (TEQ) に占めるガス態・粒子態の割合と存在形態

今回のガス態と粒子態の測定結果をTEQに換算し、総TEQのうちの粒子態割合と気温との関係を散布図で表したものが、図11である。TEQに占める粒子態の割合は気温の上昇と共に減少し、ガス態の割合が増加していることが分かる。

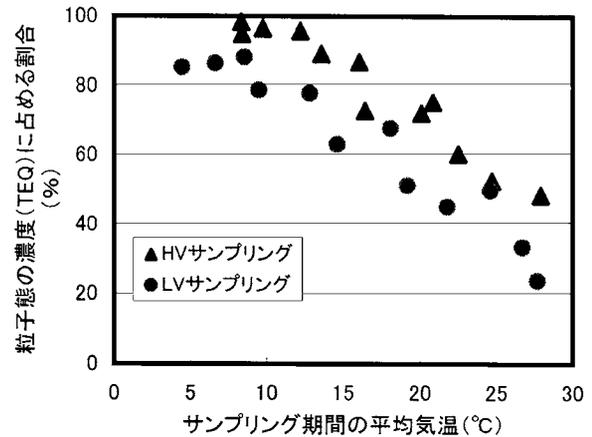


図11 ダイオキシン類濃度 (TEQ) の粒子態割合と気温

TEQに占める割合を2000年4月～2001年3月までの平均でみると、HVサンプリングの場合は、PCDD/Fsでは81%が粒子態、19%がガス態であり、Co-PCBsでは40%が粒子態、60%がガス態であった。PCDD/FsとCo-PCBsを合計したTEQでは、79%が粒子態で21%がガス態であった。

LVサンプリングの場合は、PCDD/Fsでは65%が粒子態、35%がガス態であり、Co-PCBsでは23%が粒子態、77%がガス態であった。合計では63%が粒子態で37%がガス態であった。

これらの結果に、環境基準設定時に採用された「ガス態のダイオキシンの吸収率は100%、粒子態の吸収率は75%」¹⁾を当てはめると、ダイオキシン類の大気全体の吸収率は80～84%となり、基準設定時の推計吸収率78～85%と同様な値が得られた。

所ら¹⁴⁾は都内4地点において、ガス状並びに粒径別のダイオキシン類を季節別に7日間づつLVサンプリング (ろ紙捕集単位面積当りの流速=5m/min) して調査し、平均でダイオキシン類濃度 (TEQ) は、2.1 μm以下の粒子に約68%存在し、2.1 μm以上の粒子には約2%、ガス状は約30%であったと、本調査結果と類似した結果を報告している。また、筆者らは、燃焼

によって生成する非意図的物質であるベンゾ（a）ピレンなどの多環芳香族炭化水素類も微小粒子側に偏在していることを報告した²⁾。これらのことから、粒子状物質に吸着されたダイオキシン類は、微小粒子側に偏在するものと考えられる。

4 おわりに

ダイオキシン類のガス・粒子分配は気温に依存するが、特に毒性が強い4, 5塩化物はガス態での存在割合が高く、環境中では移流拡散し易いこと、また呼吸によって取込まれやすいことが明らかとなった。なお、本調査で得られたダイオキシン類の同族体や異性体組成等の詳細については、別途報告する予定である。

5 謝辞

当研究所の気象やSPMについては、基盤研究部の青木一幸氏と栗田恵子氏の測定データを使用した。また、粒子状物質の組成については、当研究所が発表してきた一連の「浮遊粒子状物質測定データ集」を参考にした。関係の方々にお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 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。
- 2) 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2報）－経年推移と粒径分布－，東京都環境科学研究所年報1993，p.53-60（1993）。
- 3) 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（1996）。
- 4) T. Nakano et al.: Distribution of PCDDs and PCDFs in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **24A**, p.1361-1368（1990）。
- 5) 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）。
- 6) 吉岡秀俊ら：環境大気中のPCDDsとPCDFsのガス・粒子分配，東京都環境科学研究所年報2000，p.7-13（2000）。
- 7) 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）。
- 8) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室大気環境課：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル，平成13年3月。
- 9) J. J. Ryan et al.: Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *J. Chromatogr.*, **541**, p.131～183（1991）。
- 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（1994）。
- 11) 東京都環境科学研究所：浮遊粒子状物質等測定データ集，平成10年12月。など
- 12) 山崎裕康ら：多環芳香族炭化水素の過冷却液体状態の蒸気圧およびそれらの粉じんへの吸着現象，*日本化学会誌*，**8**，p.1324-1329（1984）。
- 13) 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）。
- 14) 所賢二ら：環境大気中のダイオキシン類汚染(2)－ガス状及び粒径別粒子状物質－，第11回環境化学討論会講演要旨集，p.408-409（2002）。

Vapor-particle partition of atmospheric PCDDs, PCDFs and Co-PCBs

Hidetoshi Yoshioka, Yuko Sasaki, Takaaki Tsukui and Fuminari Iimura

Summary

Correlation between vapor-particle partition of atmospheric dioxins and temperature was investigated during two years using high-volume and low-volume air sampler. Ratio of gaseous dioxins, particularly T₄CDD/Fs, P₅CDD/Fs and Co-PCBs, increase dependent on rise of temperature and decrease of number of substituted chlorine. Furthermore, substituted position of chlorine in same homologue also influenced vapor-particle partition. Though, a little difference of the ratio of gaseous/particulate portion was observed between two sampling methods, the tendency was shown to be independent on both sampling methods.

Keywords: PCDDs, PCDFs, Co-PCBs, vapor-particle partition, temperature