大気降下物中のダイオキシン類

黒川 陽一, 松枝 隆彦, 大崎 靖彦, 柳川 正男

福岡県保健環境研究所

(〒818-01 太宰府市大字向佐野字迎田39)

[平成4年10月12日受理]

Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxin and Dibenzofuran in Aerial Deposition

Youichi KUROKAWA, Takahiko MATSUEDA,

Yasuhiko OSAKI and Masao YANAGAWA

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

(39 Mukaeda, Mukaisano, Dazaifu 818-01)

[Received October, 12, 1992]

Summary

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) in aerial deposition were investigated. The dry-wet deposition (total amounts of dry and wet deposition) was collected into the jug with a glass funnel opened over a sampling period, and the wet-only deposition was collected into the jug equipped with a automatic wet-only collector. The concentration of total PCDDs and PCDFs in the dry-wet deposition were 91~559pg/l, and those in the wet-only deposition were 34pg/l and 25pg/l, respectively. The PCDD/PCDF fluxes in the dry-wet deposition were estimated to be 436~1206ng/m²/year (3.5~13.7ng (TEQ)/m²/year), and those in the wet-only deposition were 56ng/m²/year and 42ng/m²/year (0.10 ng (TEQ)/m²/year and 0.13ng (TEQ)/m²/year, respectively). The PCDD/PCDF fluxes for the dry-wet deposition were evaluated to be 10~30 times (30~100 times, TEQs) higher than those for the wet-only deposition. These results suggest that the dry deposition is the predominant pathway of PCDDs/DFs removal from the atmosphere.

Key words: polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin, polychlorinated dibenzofuran, aerial deposition

1. はじめに

ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDDs) およびポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) は、ごみ焼却場、廃棄物処理場¹⁾等の燃焼過程で生成され、その中の一部が大気中へ放出されている。個々のPCDDs, PCDFsの中で特に2,3,7および8位に置換塩素を有する異性体は、生物活性が極めて強く^{2,3)}、環境へ放出されて最終的には食物を経由して人間に摂取されるため⁴⁾、これらの化合物の環境中での挙動に十分な注意が払われなければならない

い。日本国内の大気中のダイオキシン類濃度は、中野ら⁵⁾によると都市部において、PCDDsで1.4~37pg/m³、PCDFsで2.2~22pg/m³である。これらの化合物は大気中に拡散し長距離輸送もされるが⁶⁾、いずれは地上へ降下し広く環境媒体を汚染することになる。したがって大気中ダイオキシン類の濃度のみばかりではなく、地上への長期的な降下量を知ることが重要となる。実際、汚染源から遠く離れた地域においても、土壌や底質中⁷⁾に大気降下物の蓄積が原因と考えられるダイオキシン類が観察されている。

しかし大気中の浮遊粉塵、土壌および底質等の各種環境試料中のダイオキシン類に関する報告⁸⁻¹¹⁾に比べて、大気降下物中のダイオキシン類についての測定例は少ない¹²⁻¹⁸⁾。その理由には試料採取法が確立されていないことやダイオキシン類濃度が低いことが考えられる。

大気降下物の中でも湿性降下物は、雨水センサーを備えた自動雨水採水器を用いることにより、正確な採取が可能である。一方、乾性降下物は、標準的な試料採取法が確立されていないのが現状である^{19,20)}。今回我々は大気降下物の採取に降下ばいじん採取法²¹⁾と同様なデボジットゲージを用いることとした。すなわち貯留瓶を備えたロートを数10日間放置することにより雨水および乾性降下物を採取し、貯留瓶に貯まった雨水中のダイオキシン類を測定した。厳密な採取法ではないが、長期にわたる傾向を知る方法としては有用であると考え、本法による大気降下物中のダイオキシン類の濃度レベルを推定した。また自動雨水採水器により採取した湿性降下物中のダイオキシン類との比較もあわせて行ったのでこれらの結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬、器材

内部標準物質に使用した¹³C-ラベルPCDDsおよびPCDFsは、すべてケンブリッジ・アイソトープ製を使用した。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, および¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8,9-O₈CDD (4,5,6,7,8塩化物をそれぞれT₄, P₅, H₆, H₇およびO₈と略す), また, 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 および¹³C₁₂-1,2,3,4,6,7,8,9-O₈CDFを内部標準物質として500pg, O₈CDDおよびO₈CDFについては3000pg添加した。

アセトン、ヘキサン、塩化メチレンおよび無水硫酸ナトリウムは、和光純薬製の残農用を用い、濃硫酸は和光純薬製の重金属分析用硫酸、シリカゲルは和光純薬製S-1、アルミナはICN BIOMEDICAL社製ICN ALUMINA A (塩基性)を用いた。

自動雨水採水器は、小笠原計器制作所製US-300型を用いた。

2.2 試料採取

乾性および湿性降下物 (dry-wet deposition) の採取：乾性および湿性降下物の全量 (全降下物量) の採取は、降下ばいじん採取法にしたがったが、ロートは直径36cmのガラス製を用い、この下に貯留瓶を設置しそのまま数日～数10日間放置した。

湿性降下物 (wet-only deposition) の採取：直径

29.5cmのガラス製ロートを装備した自動雨水採取装置を使用し、数日～数10日間にわたって雨水を採取した。

2.3 試料採取地点

試料採取地点は、中小都市周辺部に位置する当研究所の屋上 (A)、および (A) 地点から南東9kmに位置し、周囲6kmに主だった発生源が存在しない農村地点 (B) の2カ所である。湿性降下物の採取については (A) 地点のみ行った。

2.4 調査期間

大気降下物中のダイオキシン量調査は、1991年4月1日から9月13日まで行った。湿性降下物の調査については8月9日から9月13日にかけて行った。

2.5 前処理

全降下物採取を行った貯留瓶内の雨水は石英ウール0.2gによりろ過した後の雨水を、また自動雨水採水器からの雨水についてはそのままの雨水を、ヘキサン100mlで20分間振とう抽出を行った。また貯留瓶内をアセトン50mlで洗い、両溶媒を合わせ無水硫酸ナトリウム30gを通過させた後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、これをヘキサン150mlに移した。内部標準物質を添加後、濃硫酸5mlを加え、振とうすることにより炭素状物質の硫酸分解を行った。これを硫酸層の着色が消えるまで繰り返し、その後ヘキサン層の水洗を行った。ヘキサン層をロータリーエバポレーターで減圧濃縮し、シリカゲル (S-1) 4gを詰めたカラムに添加した。n-ヘキサン150mlで溶出し、溶出液を濃縮した後、次にアルミナカラムに添加した。n-ヘキサン20mlを流し、次の50% n-ヘキサノンジクロロメタン150mlの溶出成分を分取し、これを約20μlまで濃縮しGC/MS用試料とした。

2.6 GC/MS分析

GC/MSの条件はTable 1に示した。測定に使用した設定質量はTable 2に示した。

3. 結果と考察

3.1 大気降下物中のダイオキシン類

Table 3に採取期間、採取方法、採取地点、採取量およびダイオキシン類の同族体濃度を示した。またTable 4にPCDDsおよびPCDFsのトータル濃度を示した。全降下物中のPCDDsは70～381pg/l, PCDFsについては37～178pg/lであった。湿性降下物中のPCDDsの濃度は23pg/lおよび15pg/l, PCDFsは11pg/lおよび10pg/lであった。湿性降下物中ダイオキシン類濃度についてはEitzerらが^{15,16)}、米国Bloomingtonにおいて測定を

Table 1 Operating conditions for GC / MS

Gas chromatograph: GC-3400(Varian)

GC conditions

Column: SP-2331(Supelco), 30m×0.32mm i.d. ,df=0.2μm

Temperature:

Column; 120℃(1min)- (20℃ /min)-180℃-(5℃/min)- 250℃

Injection port; 260℃

Detector; 260℃

Interface; 260℃

Injection method; Splitless

Sample size; 1μl

Carrier gas; He (8psi)

Mass spectrometer: FINNIGAN MAT-90

Mass conditions:

Ion source temperature; 260℃

Ionization voltage; 70 eV

Ionization current; 1000μA

Resolution; 7000

Monitor ions; Refer to Table 2

Table 2 Monitor Ions for Identification and Quantification of PCDDs / DFs

No.of Cl	Monitor Ions for natives			Monitor Ions for internal standards	
4	T ₄ CDFs	303.9016	305.899 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF	317.939
5	P ₅ CDFs	337.8627	339.860 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDF	351.899
6	H ₆ CDFs	371.8237	373.821 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	385.861
7	H ₇ CDFs	405.7847	407.782 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	419.822
8	O ₈ CDFs	441.7428	443.740 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDF	455.780
4	T ₄ CDDs	319.8965	321.894 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	333.934
5	P ₅ CDDs	353.8576	355.855 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₅ CDD	367.895
6	H ₆ CDDs	387.8186	389.816 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	401.856
7	H ₇ CDDs	421.7796	423.777 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	435.817
8	O ₈ CDDs	457.7377	459.735 ^{a)}	¹³ C ₁₂ -O ₈ CDD	471.775

a): used for quantification

Table 3 Sampling details and PCDD / DF congener concentrations

Sample	Period	Method	Site	Volume (l)	4F	5F	6F	7F	8F	4D	5D	6D	7D	8D
					(pg/l)					(pg/l)				
1	91'4/1~19	dry-wet	A	8.1	44.3	33.1	41.1	18.0	1.6	46.6	17.8	25.5	21.7	35.9
2	4/19 ~5/11	〃	A	5	48.2	54.9	46.2	29.2	0.0	58.4	26.9	44.5	62.3	189
3	5/11 ~21	〃	A	12	32.5	37.1	42.7	14.9	12.6	23.3	25.1	32.7	19.9	39.5
4	5/21 ~27	〃	A	12	6.0	11.0	11.1	6.8	2.1	11.8	7.7	20.4	4.6	9.4
5	7/11 ~19	〃	A	11	5.7	9.9	13.6	12.2	5.6	11.8	5.1	11.1	13.3	28.7
6	6/11 ~19	〃	B	10	6.0	9.8	14.9	14.2	8.6	17.7	6.7	15.4	23.8	71.1
7	8/12 ~9/10	〃	B	11.3	14.1	23.2	47.9	43.1	12.0	24.0	12.1	22.8	41.0	99.8
8	8/9 ~13	wet-only	A	6	0.0	1.2	4.1	3.5	2.9	2.2	2.7	3.0	6.0	9.7
9	8/13 ~9/13	〃	A	4.5	0.0	0.0	2.2	4.8	3.3	1.2	0.0	2.3	5.6	6.5

A:the site is short distance from urban area, B:the site is at rural area
dry-wet:collection by deposit jug, wet-only:by wet-only collector

Table 4 Total PCDD / DF concentrations and estimated fluxes in aerial deposition

Sample	PCDDs	PCDFs	Estimated fluxes	
	(pg/l)	(pg/l)	(ng/m ² /year)	(ng (TEQ)/m ² /year)
1	147	138	436	4.7
2	381	178	836	7.8
3	140	139	1206	13.7
4	54	37	654	5.7
5	70	47	579	6.0
6	134	53	845	6.4
7	196	140	471	3.5
8	23	11	56	0.10
9	15	10	42	0.13

行った報告例があり、これによるとダイオキシン類濃度の平均値はPCDDsおよびPCDFsの合計で90pg/lであり、今回の値はこれより低い値を示した。

湿性降下物中に検出されるダイオキシン類は低濃度で、T₄CDFsについては全異性体が検出されなかった。しかしT₄CDDsについては、1,3,6,8-T₄CDDおよび1,3,7,9-T₄CDDの異性体が測定された。またP₅CDFsについては、極微量ではあるが、2,3,4,6,7-P₅CDFが測定された。これらを除くと、全降下物中および湿性降下

物中どちらも、異性体のパターンは、すべてフライアッシュと良く類似したパターンを示していた。

Fig. 1 に全降下物および湿性降下物の同族体プロフィールを示した。中小都市周辺部(A)地点および農村部(B)において全降下物中のダイオキシン類濃度はほぼ同程度であったものの、(B)地点においては全同族体の中でO₈CDDの割合が若干高かった。湿性降下物の同族体プロフィールは、PCDDsでO₈CDDの濃度が最も高く、高塩素になるにつれて濃度が増す傾向があった。

湿性降下物の同族体プロフィールをA地点において採取した大気中の粒子状態ダイオキシンおよびガス状態ダイオキシン（ハイボリウムエアサンプラーを用い、それぞれ石英繊維ろ紙およびポリウレタンフォームに採取されたもの）と比較した結果をFig. 2に示す。湿性降下物中のダイオキシン類の同族体プロフィールはガス状態ダイオキシン類よりも粒子状態ダイオキシン類のそ

れに類似していた。Eitzerらもこれと同様な類似性から降雨がダイオキシン類の粒子相に対して、より効果的なスカベンジャーとして働いていることを考察¹⁵⁾している。湿性降下物中のダイオキシン類を含有する粒子には、レインアウト以外に特に大気からの有効な除去機構がない数 μm 以下の微粒子も含まれると考えられるが、これらについてはさらに詳細な検討が必要である。

Fig. 1 Congener Profiles of PCDDs/DFs in dry-wet deposition (No. 1, 6), wet-only deposition (No. 8) corresponding to the sample number in Table 3

Fig. 2 Congener Profiles of PCDDs/DFs in air sample and wet-only sample

3. 2 ダイオキシンの降下量の推定

全降下物および湿性降下物中のダイオキシン類の地上への降下量を比較するために、それぞれの年間降下量を推定した。Table 4 に各試料毎に推定される年間降下量およびTEQ (Toxicity Equivalency Quantity) を示した。年間降下量は、単位面積当たりのPCDDsとPCDFs量から求めた。全降下物については日数を年に換算し、また湿性の降下量については年間降雨量を1600mmとして計算した。2, 3, 7, 8- T₄CDD への換算には、I-TEF (International Toxicity Equivalency Factor) を用いTEQを算出した。推定された全降下物の年間降下量は、436~1206ng/m²/year (3.5~13.7ng (TEQ)/m²/year) であった。

この濃度レベルについて文献値との比較を行った。Czuczwa と Hites ⁷⁾ は、Superior 湖中に存在する大気経由の汚染質の供給しか受けない小島にある Siskiwit 湖の底質を調査しダイオキシン類について230ng/m²/yearのフラックスを測定している、またErie湖の底質においては20 μg/m²/year および28 μg/m²/yearのフラックスを見いだしている。他方、Markurandらは、北スウェーデンの都市部における降雪から5ng (TEQ)/m²/yearの沈降量を観察している¹⁸⁾。

これらの降下量から見ると今回の調査から得られた数ng~μg量のダイオキシン降下量レベルは、極端に高いものではないことが考えられた。

湿性降下物について推定した年間降下量は、8/9~13の試料について56ng/m²/year, 8/13~9/13の試料について42ng/m²/year, また2,3,7,8-T₄CDD換算でそれぞれ0.1ng(TEQ)/m²/year および0.13ng (TEQ)/m²/yearであった。これらは全降下物量と比較して約10~30倍 (TEQの比較では、約30~100倍) 程度低い値であり、大気降下における大気からのダイオキシン類の除去の主体は、湿性よりも乾性降下にあることが推察された²⁰⁾。

以上のように大気降下物中のダイオキシン類の濃度レベル等の知見を得ることができたが、今後特に地上へのダイオキシン降下量の寄与が高い乾性降下物について試料採取法の検討も含めた調査研究の必要性があることが考えられた。

本調査は、春期から夏期にわたって行ったが、大気中のダイオキシン類濃度については、季節的な変動は見られないという報告例²²⁾の一方、冬期に高い傾向があるという報告²³⁾がある。我々の調査でも地域によっては冬期に高い値が得られる傾向を得ている。したがって大気降下物中ダイオキシン類についても今後、長期的なモニタリングにより、その濃度レベルの季節的傾向を調査する必要性があると考えられる。

3. 3 まとめ

大気降下物中のダイオキシン類の調査を行った。乾性降下物および湿性降下物の全量 (全降下物量) の採取にはデボジットゲージを、また湿性降下物の採取には自動雨水採水器を用い、貯留瓶中に貯った雨水を分析した。その結果、全降下物中のダイオキシン類濃度は、PCDDs およびPCDFs を合わせて91~559pg/lであり、湿性降下物中のダイオキシン類濃度は、34pg/lおよび25pg/lであった。年間降下量として推定したダイオキシン量は、全降下物については436~1206ng/m²/year (3.5~13.7ng (TEQ)/m²/year), 湿性降下物については56ng/m²/year および42ng/m²/year (それぞれ0.10ng (TEQ)/m²/year および0.13ng (TEQ)/m²/year) であった。全降下物によるダイオキシン類の年間降下量は、湿性降下物に比べて約10~30倍 (TEQの比較では約30~100倍) 多くなるため、地上へのダイオキシン降下量では乾性降下物の寄与が大きく、また乾性降下が大気からのダイオキシン類の主要な除去経路であることが推察された。

要 約

大気降下物中のポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシンおよびポリ塩化ジベンゾフランの調査を行った。乾性降下物および湿性降下物の全量 (全降下物量) の採取にはデボジットゲージを、湿性降下物の採取には自動雨水採水器を用いた。全降下物中のダイオキシン類濃度は91~559pg/lであり、湿性降下物中では34pg/lおよび25pg/lであった。これより年間降下量を推定した。全降下物については436~1206ng/m²/year (3.5~13.7ng (TEQ)/m²/year), 湿性降下物については56ng/m²/year および42ng/m²/year (それぞれ0.10ng (TEQ)/m²/year および0.13ng (TEQ)/m²/year) となり、ダイオキシン類の地上への降下量としては乾性降下物からの寄与が大きいたことが推察された。

文 献

- 1) Olie, K., Vermeulen, P. L. and Hutzinger, O.: Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace compounds of fly ash and flue gas of same municipal incinerators in the Netherlands, *Chemosphere*, **6**, 455, (1977)
- 2) Neubert, D., Zens, P., Rathenwallner, A. and Merker, H. -J.: A survey of the embryotoxic effects of TCDD in mammalian species, *Environ. Health Perspect.*, **5**, 67-79, (1973)
- 3) Safe, S., Zacharewski, T., Safe, L., Harris, M., Yao, C. and Holcomb, M.: Validation of the AHH induction bioassay for the determination of 2,3,7,8-TCDD tox-

- ic equivalents, *Chemosphere*, **18**, 941-946, (1989)
- 4) Ono, M., Kashima, Y., Wakimoto, T. and Tatsukawa, R.: Daily intake of PCDDs and PCDFs by Japanese through food, *Chemosphere*, **16**, 1823-1827, (1987)
 - 5) T. Nakano, M. Tsuji, and T. Okuno.: Level of Chlorinated organic compounds in the atmosphere, *Chemosphere*, **16**, Nos. 8/9, pp1781-1786, (1987)
 - 6) Rappe, C., Marklund, S. and Kjeller, L. -O.: Long-Range transport of PCDDs and PCDFs on airborne particles, *Chemosphere*, **18**, Nos. 1-6, pp1283-1290, (1989)
 - 7) Czuczwa, J. M. and Hites, R. A.: Airborne dioxins and dibenzofurans: Sources and Fates, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, pp195-200, (1986)
 - 8) Rappe, C. and Kjeller, L. -O.: PCDDs and PCDFs in environmental samples air, particles, sediments and soil, *Chemosphere*, **16**, Nos. 8/9, pp1775-1780, (1987)
 - 9) Rappe, C. and Kjeller, L. -O.: Identification and quantification of PCDDs and PCDFs in urban air, *Chemosphere*, **17**, Nos. 1, pp3-20, (1988)
 - 10) Hunt, G. T. and Maisel, B. E.: Atmospheric PCDDs / PCDFs in wintertime in a northeastern U.S. urban coastal environment, *Chemosphere*, **20**, Nos. 10-12, pp1455-1462, (1990)
 - 11) Smith, R. M., O'Keefe, P. W., Aldous, K. and Connor, S.: Continuing atmospheric studies of chlorinated dibenzofurans and dioxins in NEW YORK state, *Chemosphere*, **20**, Nos. 10-12, pp1447-1453, (1990)
 - 12) Tashiro, C. and Clement, R. E.: Monitoring dioxins and dibenzofurans in precipitation samples, *Chemosphere*, **18**, Nos. 1-6, pp777-782, (1989)
 - 13) Tashiro, C., Clement, R. E., Reid, N., Orr, D. and Shackleton, M.: Determination of dioxins and furans in precipitation collected in urban and rural Ontario locations, *Chemosphere*, **19**, Nos. 1-6, pp535-540, (1989)
 - 14) Reid, N. W., Orr, D. B., Shackleton, M. A., Tashiro, C. and Clement, R.: Monitoring dioxins and dibenzofurans in precipitation in Ontario, *Chemosphere*, **20**, Nos. 10-12, pp1467-1472, (1990)
 - 15) Eitzer, B. D. and Hites, R. D.: Concentrations of dioxins and dibenzofurans in the atmosphere: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **27**, pp215-229, (1986)
 - 16) Eitzer, B. D. and Hites, R. D.: Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, pp1396-1401, (1989)
 - 17) Hopke, P.K., Lamb, R. E. and Natusch D. F. S.: Multielemental characterization of urban roadway dust, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, pp164-172, (1980)
 - 18) Rappe, C.: Sources of and human exposure to PCDDs and PCDFs, Proceedings of "The Kyoto Conference on Dioxins Problem of MSW Incineration 1991", pp11-29, (1991)
 - 19) Holsen, T. M., Noll, K. E., Liu, S. -P and Lee, W. -J.: Dry deposition of Polychlorinated Biphenyls in urban areas, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, pp1075-1081, (1991)
 - 20) Koester, C. J. and Hites, R. A.: Wet and dry deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from the atmosphere, DIOXIN'91 ABSTRACT OF SYMPOSIUM SPEAKERS, pp 32, (1991)
 - 21) 寺部 本次: 「大気汚染測定法」, pp15-22, 英国理工学研究局編集、技報堂、東京、(1958)
 - 22) Eitzer, B. D., and Hites, R. A.: Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in the Ambient Atmosphere of Bloomington, Indiana, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, pp1389-1395, (1989)
 - 23) 桑田一弘, 山下幸康: 環境大気中のダイオキシン類の分析法及び分析法の問題点, 環境化学, **1**, pp359-370 (1991)