大気中のダイオキシンの分布および分析法について

中 野 武*・辻 正彦*・奥 野 年 秀*

1. は じ め に

都市大気中のダイオキシン濃度レベルについてはあまり報告されていないが、これまでの各国のデータを比較すると、調査された季節、地域、気象条件によらず、都市大気中のダイオキシン濃度は、ほぼ同じ濃度範囲にある。都市大気中の濃度レベル変動の予備的な解析の結果、気象条件が大気中濃度に影響を及ぼしていることが推測された。気象条件による影響を調べるため、発生源からの直接の影響を受けないと思われる地点でPCDD, PCDF, PCB, クロルデン, p,p'-DDE濃度レベルの日間変動を調査した。(1)大気濃度レベルの日間変動(2)気相と粒子状での存在比について報告する。

2. 実 験 方 法

すべての溶媒は残農用試薬を用いた。ハイポリ・サンプリング用の石英マイクロファイバーフィルター(QMF) QM-Aは使用前に600℃で24時間加熱処理した。ポリウレタンフォーム(PUF)はアセトン等でソックスレー抽出後、真空デシケータで乾燥した。内部標準として¹³CでラベルしたPCDD, PCDF(4~8塩化物)を用いた。

大気試料は1988年6月から7月にかけて、当研究所屋上で、粒子をQMF上に、気相をPUFに吸着捕集した。QMFとPUFはそれぞれ、ソックスレー抽出、硫酸処理後シリカゲルおよびアルミナカラムによって、クリンアップした。各試料はHP-5890Aおよび高感度イオン検出器を備えたJEOL DX-303質量分析計を用いて、キャピラリーGC/MS-SIMにより定量した。GC/MS分析条件は次の通りである。

Inj. Temp.: 250℃, Sep. Temp.: 250℃

*兵庫県立公害研究所

Takeshi NAKANO, Masahiko TSUJI, Toshihide OKUNO

図-1 環境大気試料用サンプラー

Chamber Temp.: 280℃

Ionization Energy: 70ev

PCDD, PCDF:

SP-2331, 30m×0.25mm ID, 0.25 μm

170-200-270℃, 2.2min 8℃/min, 3℃/min

PCB, Chlordanes, PCDD, PCDF:

DB-5, 30m×0.25mm ID, 0.25 μm

50-200-280℃, 1min 30℃/min, 5℃/min

3. 結果および考察

都市大気中のダイオキシン濃度レベルの比較を表1に示す。本研究での大気中PCDD, PCDF濃度レベルを表2に示す。各化学物質の相関行列を表3に示す。PCDDとPCDFとの相関は0.886で、PCDDと他の化合物との相関は0.394-0.527であった。これらの化合物は環境での挙動や物理的な特性によって2つのグループに分けられる。ひとつはPCDDとPCDFのグループで、もうひとつはクロルデン類, PCB, p,p'-DDEのグループである。これは各グループの蒸気圧や大気中での挙動、あるいは発生源の違いを反映するものと考えられる。

都市大気中の化学物質濃度の変動を図-2に示す。

表1 都市大気中のPCDD, PCDF濃度レベル
(pg/m³)

Location	Year	PCDDs		PCDFs		Reference
		Range	(Mean)	Range	(Mean)	
Rhine-Ruhr*	1985-1986	5 - 10				Oehme et al., 1986
Rhine-Ruhr	1985-1986	0.15-10.09	(3.23)	1.5-14.15	(5.48)	Buck et al., 1986
Japan	1985-1986	1.4 - 37.0	(8.6)	2.2-22.0	(8.8)	Nakano et al., 1987
Hamburg	1986	1.9		1.2		Rappe et al., 1987
Dayton, OH*	?	0.03 - 12.7				Tiernan et al., 1988
Japan	1988	<0.1- 28.2	(5.4)	<0.1-22.4	(3.3)	This work

* Sum of all PCDDs and PCDFs

表2 PCDD, PCDFの大気中濃度レベル

	Vapor(pg/m ³)		particulate(pg/m ³)	
	PCDF	PCDD	PCDF	PCDD
MEAN	0.51	0.65	2.8	4.8
STD	0.72	0.94	4.6	6.6
MAX	3.1	3.4	19.3	24.8
MIN	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

表3 測定物質間の相関行列(上)と共分散行列(下)

	PCBs	trans-8	Comp.5	cis-8	trans-9	cis-9	p,p-DDE	PCDFs	PCDDs
PCBs	0.028	0.824	0.798	0.826	0.851	0.804	0.772	0.753	0.527
trans-8	0.026	0.036	0.991	0.996	0.997	0.973	0.866	0.702	0.482
Comp.5	0.026	0.036	0.037	0.992	0.988	0.983	0.886	0.653	0.437
cis-8	0.026	0.036	0.036	0.036	0.997	0.977	0.876	0.690	0.474
trans-9	0.027	0.036	0.036	0.035	0.035	0.972	0.869	0.721	0.497
cis-9	0.026	0.036	0.036	0.035	0.035	0.037	0.906	0.661	0.443
p,p-DDE	0.027	0.034	0.035	0.034	0.034	0.036	0.043	0.641	0.394
PCDFs	0.029	0.031	0.029	0.030	0.031	0.029	0.031	0.054	0.886
PCDDs	0.024	0.025	0.023	0.024	0.025	0.023	0.022	0.055	0.072

trans-8:trans-chlordane, Comp.5:chlordane isomer(12346788-octachloro)
cis-8:cis-chlordane, trans-9:trans-nonachlor, cis-9:cis-nonachlor

図-2 測定物質濃度の日間変動

サンプリング時の気温、雲量、風速、雨量、視程、湿度、懸濁粒子状物質等の気象データを因子分析した。その結果、因子得点の散布図上で2点が他の22点と全く離れていた。その2点のうちひとつは嵐の日で、もうひとつは、「測定した物質」のすべてが高濃度の日であった。

図-3と図-4はPCDDおよびPCDFの異性体パターンを示している。都市大気中のPCDD, PCDFの異性体パターンはフライアッシュ試料中のパターンと非常に似ている。「ごみ焼却場」が都市大気中のPCDD, PCDFのひろがりに重要な役割を果たしていると思われる。

一方、標準物質、都市大気、底質、プランクトン中PCBのSIMクロマトグラムを比較すると、環境試料中PCBの異性体パターンは工業製品(Kanechlor)と非常によく似ていた。

工業用クロルデンと都市大気中クロルデン類のSIMクロマトグラムでも、都市大気中の異性体パターンは工業用クロルデンと非常によく似ていた。底質、魚、鳥類、ほ乳類では異性体の一部が分解して、パターンに変化が見られるが、大気中では異性体パターンがそのまま保持されている。特にCompound 5 (宮崎ら)はクロルデン類の主要な成分のひとつとして特徴的である。

BidlemanはV/P比が半揮発性有機化合物の蒸気

(%) Isomer specific analysis(PCDDs)

(%) Isomer specific analysis(PCDDs)

(Cl₄)

1 : 1368 2 : 1379 3 : 1378
4 : 1369/1247/1248 5 : 1268 6 : 1478
7 : 2378 8 : 1234/1246/1249/1237/1238
9 : 1279/1236 10 : 1278/1249 11 : 1239
12 : 1269 13 : 1267 14 : 1289

(Cl₅)

15 : 12479/12468 16 : 12368 17 : 12478
18 : 12379 19 : 12469/12347 20 : 12378
21 : 12369 22 : 12489/12467 23 : 12346
24 : 12367 25 : 12389

(Cl₆)

26 : 124679/124689/123468
27 : 123679/123689 28 : 123478 29 : 123678
30 : 123469 31 : 123789 32 : 123467

(Cl₇)

33 : 1234679

(Cl₈)

35 : 12346789

図-3 PCDDの異性体分析(1)フライアッシュ(2)都市大気

図-5 都市大気中の化学物質のV/P比

圧と全懸濁粒子濃度にコントロールされると指摘している。みかけの気相と粒子中の存在比(V/P)は操作段階で吸着剤とフィルターに保持された比(A/F)として取り扱った。PCB, p,p'-DDE, クロルデ

(%) Isomer specific analysis(PCDFs)

(%) Isomer specific analysis(PCDFs)

(Cl₄)

1 : 1368 2 : 1379/1378 3 : 1347 4 : 1468
5 : 1367/1247 6 : 1348 7 : 1247/1346
8 : 1478/1279/1238 9 : 1234 10 : 1678
11 : 1236/1238 12 : 1467/2468 13 : 1349
14 : 1278 15 : 1267/1279 16 : 2368/1469(?)
17 : 1249 18 : 2467 19 : (?) 20 : 1239/2347
21 : 1269(?) 22 : 2378 23 : 2348 24 : 2346
25 : 2367 26 : 3467 27 : 1289

(Cl₅)

28 : 13468 29 : 12468 30 : 13678 31 : 13478
32 : 13479/12368 33 : 12478
34 : 12479/13467 35 : 12467 36 : 12347
37 : 14678 38 : 13469 39 : 12378/12348
40 : 12369(?) 41 : 12346 42 : 12379
43 : 12367 44 : 23468/12469 45 : 12679
46 : 12369 47 : 12678 48 : 12349 49 : 12489
50 : 23478 51 : 12389 52 : 23467

(Cl₆)

53 : 123468 54 : 134678(?) 55 : 134679
56 : 124678(?) 57 : 124679
58 : 123479/123478 59 : 123678 60 : 124689
61 : 123467 62 : 123679 63 : 123469/123689
64 : 123789 65 : 123489 66 : 234678

(Cl₇)

67 : 1234678 68 : 1234679 69 : 1234689
70 : 1234789

(Cl₈)

71 : 12346789

図-4 PCDFの異性体分析(1)フライアッシュ(2)都市大気

ン類の95%以上は気相に存在していた。4~6塩化PCDD, PCDFは主として気相に, 7~8塩化PCDD, PCDFは粒子状で存在していた。都市大気中のPCDD, PCDFは6~8塩化物が中心であるため, 総ダイオキシンとしては, ほとんどが粒子状で存在することになった。

4. ま と め

1) 都市大気中のPCDDとPCDFのレベルは<0.1-

28.2pg/m³, <0.1-22.4pg/m³であった。これらの結果は各国の通常都市大気レベルと一致していた。

2) 大気中濃度の日間変動を気象の因子とともに調べた。すべての化合物が高濃度を記録したのは高湿、弱風の降雨の日であった。

3) 都市大気中のPCDD, PCDFの異性体パターンはフライアッシュのそれと類似していた。都市大気中のPCBおよびクロルデン類の異性体パターンは各工業製品とよく一致していた。

4) 気相と粒子中(Vapor/Particle)の濃度比は各異性体の蒸気圧に依存し、サンプリング時の温度にも影響されるだろう。PCDD, PCDFはほとんど粒子状に存在し、PCBやクロルデンは95%以上が気相に存在していた。

REFERENCES

Bidleman T. F. (1988) Atmospheric processes. Wet and

dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning. Environ. Sci. Technol. 22, 361-367.

Buck M. and Kirschmer P. (1986) Immissionsmessungen polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine and Dibenzofurane in Nordrhein-Westfalen. LIS-Berichte der Landesanstalt für Immissionsschutz des Landes NRW 62, 5-47.

Eitzer B. D. and Hites R. A. (1986) Concentrations of Dioxins and Dibenzofurans in the Atmosphere. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 27, 215-229.

Miyazaki T., Yamagishi T. and Matsumoto M. (1985) Isolation and Structure Elucidation of Some Components in Technical Grade Chlordane. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 14, 475-483.

Nakano T., Tsuji M. and Okuno T. (1987) Level of Chlorinated Compounds in Atmosphere. Chemosphere 16, 1781-1786

Oehme M., Mano S., Mikalsen A. and Kirschmer P. (1986) Quantative Method for the Determination of Femtogram Amounts of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Outdoor Air. Chemosphere 15, 607-617.

5 ICUSD

第5回国際都市雨水排除会議

(5th International Conference on Urban Storm Drainage)

<会 期> 1990年7月23日(月)~27日(金)

<会 場> 大阪府吹田市 吹田市文化会館

<主 催> 都市雨水排除に関する国際水理学会
国際水質汚濁研究協会共同委員会

<共 催> 国際水理学会, 国際水質汚濁研究協会

<後 援> 水文・水資源学会, ㈱日本河川協会,
㈱日本下水道協会, 他

<発表論文申込要領>

1989年6月15日までにA4 2枚の英文要旨を事務局に提出,

1989年8月15日に採択論文の通知,

1989年12月1日までにフルペーパーを提出のこと。

<論文募集主要テーマ>

- 1) 都市雨水排除(水量・水質)に関するモデル,
設計, 実施結果

- 2) 社会的・地理的条件の異なる地区での都市雨水
問題の比較

- 3) 都市雨水問題に関するコンピュータの利用

- 4) 都市化地域での雨水問題の総合計画, 制御, 費
用効果分析など

(詳細は案内書をご覧ください)

<公用語> 英語

<備 考>

要旨作成のフォーマットも定められていますので,
詳細についての案内書を下記事務局にご請求下さい。

〒565 吹田市山田丘2-1

大阪大学工学部環境工学科内

5 ICUSD事務局

(TEL 06-877-5111 ext. 5176)