

<volume,page no.>

45,244-247

<section>

PCDDS/PCDFS IN THE ATMOSPHERE-MEASUREMENT,TRENDS,FATE
AND TRANSPORT

<English title>

Atmospheric Transport of PCDD/Fs along Global North-South Transect

<Japanese title>

地球の北から南への横断に沿ったPCDD/Fsの大気移送

<authors>

R.Lohmann , W.A.Ockenden , J.Shears , K.C.Jones

<keywords>

Atlantic ocean, onboard, southern hemisphere, gaseous phase, particulate
phase, Montevideo, Falkland islands

<Japanese keywords>

大西洋、航海、南半球、ガス相、粒子相、モンテビデオ、フォークランド諸島

<captions>

表1 大気中のPCDD/Fsの比較(fg/m³)

図1 北・南半球のいくつかの地点におけるCl₃-8DD/Fsに対する相対寄与

図2 北南切断線に沿った大気中のCl₃DDとOCDD濃度(fg/m³)

<summary>

イギリスのGrimsbyを出発して南半球のHalleyに到着する航海上で大気試料を採取し、PCDD/Fsの測定データを得た。大気中のPCDD/Fsは北大西洋の方が南大西洋よりも高濃度であった。ClDFs～Cl₈DFsとCl₂DDs～Cl₈DDsの最高濃度は北緯25-52°の間で見られた。南緯60°から南に向かって最低濃度となった。同族体プロファイルは南半球でCl₈DFsが高い特徴が見られた。大気中のPCDD/Fsは南の遠隔地でも発生している。南半球でもPCDD/Fsの明らかな放出があることの証拠を見いだした。

<comments by translator>

ダイオキシンが地球規模の汚染物質で、北半球でも南半球でも排出されることは予想されると思うが、なぜ南半球での放出が問題になるのかよくわからない。

<tranlator>

内藤季和

<全文訳>

はじめに

PCDD/Fsの定量に用いた試料は1998年10月から12月にRRS Bransfield号に乗船してイギリスのGrimsbyから南半球のいくつかのイギリス大西洋観測基地を経

由して、最終的にHalley(南緯75° 西経20°)に到着する航海で得た。

機材と方法

大気の試料はGPS-1 PUFエアサンプラー(Graseby Andersen社製)を用いて、Whatman社のガラス繊維ろ紙(GFF,直径10cm)と2個のポリウレタンフォームプラグ(PUF 直径6.5cm 高さ5cm)で採取した。大気試料のサンプリングと分析方法は文献(1)に記述してある。

精度管理

操作ブランクは5検体毎に1、実験室ブランクは10検体毎に1、分析操作時に恒常的に混ぜて、ブランクの平均濃度の標準偏差の3倍を検出限界の根拠とした。2,3,7,8位置換のPCDD/Fsの検出限界は0.5-1pg/試料で、同族体については1-2pg/試料であった。(例外としてCl2DFsは25pg/試料、OCDDは5pg/試料)13C12-PCDD/Fsの平均回収率は57-85%であった。

排ガスの妨害成分

採取した3検体の排ガス試料は全く一定したプロファイルを示さなかった。2試料はClDFs~Cl4DFsのみ検出され、もう一つの試料はPCDD/Fsがフルレンジで存在していた。妨害が認められる試料はその前後でもClDFs~Cl4DFsが高い濃度を示さなかった。

結果と考察

大気濃度についての概要

大気中のPCDD/Fsは北大西洋の方が南大西洋よりも高濃度であった。ClDFs~Cl8DFsとCl2DDs~Cl8DDsの最高濃度は北緯25-52°の間で見られた。南緯60°から南に向かって最低濃度となった。表1は世界における位置と季節の違いによるCl2DDs~Cl8DDsと Σ TEQ濃度を比較したものである。この表には今回の試料も含まれており、Montevideo(MV)からFalkland諸島(FI)とHalley近く(HA)として示した。

南半球でのPCDD/Fsの放出の証拠

MontevideoにおけるPCDD/Fs濃度は比較的高く、イギリスのLancasterとManchesterで冬の試料で検出されているレベルに達している。これは南米にPCDD/Fsの発生源が現在もあることの証拠である。さらなる証拠としては離れた南半球でPCDD/Fsが検出されていることである。平均的には北半球の空気が南半球に到達するのに1年近くかかる。ガス状PCDD/Fsの半減期(OHラジカルの攻撃による)は数日から数十日のオーダーである。どちらかの半球で放出されたPCDD/Fsが別の半球に移ることは考えにくく、局地的な放出と比べると有意でない。

Falkland諸島でのPCDD/Fs濃度は西アイルランドの海岸での測定結果と同様である。Falkland諸島でのPCDD/Fs濃度は低い、南緯40°より南での測定値の2～5倍高い。

表1 大気中のPCDD/Fsの比較(fg/m³)

相対的な同族体プロファイル

図1に3塩素から8塩素の同族体が Σ Cl₃DD/Fs～Cl₈DD/Fsに対する相対的寄与率を北から南半球への測定結果からいくつか選んだものである。LancasterとManchesterの平均的なプロファイルは文献(8)に示された「一般的な」大気プロファイルになっている。しかし、MontevideoからFalkland諸島、Halley近くでの試料ではCl₃DDsが支配的で40%以上の寄与率を占めている。(LancasterとManchesterでは20%以下である。)MontevideoではどのPCDD/Fsも10%未満の寄与しかなく、Cl₄DDsはOCDDよりも高くなっている。

図1 北・南半球のいくつかの地点におけるCl₃-8DD/Fsに対する相対寄与

Falkland諸島からHalley近くの試料はCl₃DDs(～40%)とOCDD(～20%)が支配的で、それぞれ最もガス状と粒子状に存在しやすいPCDD/Fである。

ガス状PCDD/Fs

Cl₂DD/Fs～Cl₃DD/Fsの濃度は北半球で最高であった。濃度は赤道付近で下がり、二三の例外があるが、南緯40°で強く減少した。(図2のCl₃DD濃度を見よ) Cl₂DD/Fs～Cl₃DD/Fsの濃度が赤道付近でガス状の相対比が明らかに高くなる傾向があり、ガス状のCl₄DD/Fs～Cl₆DD/Fsの濃度も同様である。

図2 北南切断線に沿った大気中のCl₃DDとOCDD濃度(fg/m³)

粒子相のPCDD/Fs

粒子相のPCDD/Fs濃度は一般的に低く、大部分の同族体は50fg/m³を超えることはまれである。図2は高度を関数としてOCDD濃度を示したものである。粒子相のCl₇～8DD/Fs濃度が全く一定なことから大西洋上でaccumulation modeの粒子のバックグラウンド濃度と完全に矛盾しない。accumulation modeの粒子は十分に小さく、発生源の近くで沈降しない。

訳者注) accumulation modeは0.1～2ミクロンの粒径の粒子で沈降しにくいものである。

結論

PCDD/Fsは地球規模の汚染物質である。大気中のPCDD/Fsは南の遠隔地でも発生している。南半球でもPCDD/Fsの明らかな放出があることの証拠を見いだした。

謝辞

RRS Bransfield号に乗船してサンプリングする時に助けてくれたAlex Gaffekinに感謝します。船長のStuart Lawrenceと航海士のToni(1等)Dave(2等)Paul(3等)Ian(4等)と船員たちの助けに特に御礼します。

参考文献

1－8

<volume,page no.>

45,248-251

<section>

PCDDS/PCDFS IN THE ATMOSPHERE-MEASUREMENT,TRENDS,FATE
AND TRANSPORT

<English title>

THE NATIONAL DIOXIN AIR MONITORING NETWORK
(NDAMN):RESULTS OF THE FIRST YEAR OF ATMOSPHERIC
MEASUREMENTS OF CDDs,CDFs AND DIOXIN-LIKE
PCBs IN RURAL AND AGRICULTURAL AREAS OF THE UNITED
STATES:JUNE 1998 - JUNE 1999

<Japanese title>

National Dioxin Air Monitoring Network(NDAMN)：合衆国の田舎と農業地域
におけるCDDs、CDFs、ダイオキシン様PCBsの大気測定 of 初年度(1998年6月－
1999年6月)の結果

<authors>

D.H. Cleverly, D. Winters, J. Ferrario, J. Schaum, G. Schweer, J. Buchert, C.
Greene, A. Dupuy, C. Byrne

<keywords>

U.S.EPA, Monitoring network, NDAMN, rural, agricultural area, PS-1 PUF
sampler

<Japanese keywords>

米国環境保護庁、監視網、NDAMN、田舎、農業地帯、PS-1 PUF サンプラー

<captions>

図1 NDAMN測定局の位置

図2 NDAMNの9局の年平均濃度

図3 季節変化WHO TEQ(fg/m3)

<summary>

監視網として米国内で29地点を選定し、第一段階は田舎と農業地帯の9地点で
行った。週に6日間採取して4週間で4枚のろ紙と1組のPUF試料を得る形で、
年に6セットの測定をしている。以下の結論を得た。

1. 9局で測定した大気中のCDDsとCDFsの全体の年平均TEQ-WHO98は12fg/
m3であった。
2. 田舎でも全congenerが95%以上の頻度で大気中で検出された。
3. 年平均TEQ-WHO98は最低と最高で6倍の開きがあった。
4. 11月と12月に濃度上昇し、TEQ-WHO98は他の期間よりも9倍上昇する。こ
のTEQの上昇は12378-PeCDDと2378-TeCDDの濃度が大きく増加することによ

る。他の採取期間では、TEQは2～17fg/m³に変化する。3月と4月に上昇する例外もある。

5. PCBのTEQ(WHO98)はD/Fと比較して小さい。(範囲 0.2-1.3fg/m³ 平均 0.7fg/m³)

<comments by translator>

採取の方法が独特であるが、その工夫もあって検出限界が0.1fg/m³近いものである。全体的に測定精度は高いが、まだ1年目で全米で9局のみなのでデータ不足気味である。

<translator>

内藤季和

<end>

はじめに

米国EPAは田舎の地点で大気中のCDDs、CDFs、ダイオキシン様PCBsの時系列的、地理的な変化を把握するためにNDAMNを合衆国を網羅するように設置した。図1の29地点の採取局から構成されるNDAMNは3つの目的を持っている。(1)家畜、家禽、動物の飼料となる穀物が育つ田舎や農業地域で、ダイオキシン様物質の大気中のレベルと発生を把握する。(2)合衆国の地理的な違いによるダイオキシン様物質の大気中のレベル測定を提供すること。(3)合衆国全体のダイオキシン様物質の長距離移送に関する情報を提供すること。1997年に設計されたNDAMNはいくつかのPHASE(段階)があり、第1 PHASEでは9つの測定局で構成されていた。以下のレポートは第1 PHASEの結果(1998.6-1999.6)である。

方法

1997年にEPAとVersar社の科学者チームは以下の基準に従って、NDAMNを開発・設計した。(1)NDAMNは合衆国大陸を地理的に十分に覆えるものでなければならない。(2)常時可能なNDAMNは田舎、荒野、影響されていない地域に位置している。コストを下げるため、多くの局では前から存在している田舎の大気測定局と共存する形を取っている。29の測定局はこうした基準で選ばれた。(図1)操作が複雑なことと資源的な束縛から、NDAMNは段階ごとに条件を満たしている。第一段階では9地点で10の測定局を設置した。図1の局1～局10である。二重測定用サンプラー(局2)は地点1に並べて設置した。どの局もPS-1 PUFサンプラーで構成した。捕集材は2種類で構成され、石英繊維ろ紙(QFF)は0.1ミクロン以上の粒子状物質を捕集・保持するためのもので、ポリウレタンフォームプラグ(PUF)はガス状の成分を捕集・保持するためのものである。大気中でndを避けるためには、検出限界0.1fg/m³(LOD)を達成する必要がある。採取期間は週に6日連続運転して、28日間にわたっての24日間である。運転しない日にろ紙は回収し、その結果、採取期間中に4枚のろ紙試料が得られる。PUFは採取期間の最

後に1度だけ回収する。厳密なQA/QC手順はQuality Assurance Project Plan (精度管理プロジェクト計画)に記述されている。試料の採取はどの月も24日で行われた。(1)6/23/98~7/21/98 (2)8/18/98~9/15/98 (3)11/24/98~12/22/98 (4)1/26/99~2/23/99 (5)3/23/99~4/20/99 (6)5/18/99~6/15/99 完全に季節に従っていないが、こうした計画が異なった気象的な状況にくるむことになる。試料はEPAのEnvironmental Chemistry Laboratory(環境化学研究所)に送り、EPAのMethod1613に従って抽出、クリーンアップとHRGC/HRMSによる分析を行なった。このモニタリング計画の分析対象物は2,3,7,8位置換のCDDsとCDFs、コプラナPCBs(#77、#105、#118、#126、#156、#157、#169)

結果

以下の結果はNDAMNの最初の1年に9局で得られた結果である。これは暫定的な結果と考えられており、将来29地点で長期間にわたってデータが集められた後には解釈が変更になる可能性がある。

1. 田舎の9局で測定した大気中のCDDsとCDFsの全体の年平均TEQ-WHO98は12fg/m³であった。他の合衆国の田舎での研究ではオハイオ州で22fg/m³、コネチカット州の山の中で10fg/m³であった。

2. 田舎でも全congenerが95%以上の頻度で大気中で検出された。

3. 年平均TEQ-WHO98は最低と最高で6倍の開きがあった。つまり、局8の4.2fg/m³と局6の25.4fg/m³である。図2に全9局の年平均TEQ-WHO98の要約を示す。

4. 図3aと3bは9局における6回の採取期間の変化を示している。このデータは明らかに11月と12月に濃度上昇していることを示している。TEQ-WHO98は他の期間よりも9倍上昇する。このTEQの上昇は12378-PeCDDと2378-TeCDDの濃度が大きく増加することによる。Lohmannらは英国での観測で同様な季節変化を見いだしており、その原因は大気移動により都市から濃縮されたD/Fが田舎に運ばれてくること为主である。他の採取期間では、TEQは2~17fg/m³に変化する。例外は局6(イリノイ州Monmouth)と局7(アイオワ州McNay)で3月と4月に上昇している。最も大きな相対的变化(冬の濃度がその前の時の濃度に対する変化の比)は局8(カンザス州のLake Scott)である。

5. PCBのTEQ(WHO98)はD/Fと比較して小さい。(範囲 0.2-1.3fg/m³ 平均 0.7fg/m³)この比較を図2に示す。

参考文献

1-6

<volume,page no.>

45,252-255

<section>

PCDDS/PCDFS IN THE ATMOSPHERE-MEASUREMENT,TRENDS,FATE
AND TRANSPORT

<English title>

THE ATMOSPHERIC TRANSPORT AND DEPOSITION OF DIOXIN TO THE
GREAT LAKES

<Japanese title>

ダイオキシンの五大湖への大気移送と沈着

<authors>

M.Cohen, L. Mathewson, R. Artz, R. Draxler

<keywords>

Great lakes, atmospheric deposition, emission inventory, Canada, trajectory
model

<Japanese keywords>

五大湖、大気沈着、排出源目録、カナダ、流跡線モデル

<captions>

図1 米国およびカナダの発生源からダイオキシン排出量の推定値(1996年)

図2 モデルによる予測値と1ヶ月単位の測定地点での大気測定値の比較

図3 スペリオル湖へのダイオキシン大気沈着量のモデルによる寄与(1996年)

図4 スペリオル湖からの距離に応じたダイオキシンの全排出量もしくは全降下
量

<summary>

合衆国とカナダの発生源目録を基にNOAA HYSPLITモデルでダイオキシンの発生
と移送、沈着を計算した。モデルの予測値と大気環境測定結果を比較し、誤差の
範囲内で一致した。

ダイオキシンの大気沈着の寄与はスペリオル湖については比較的離れた発生源で
起こっており、ヒューロン湖でも同様である。ミシガン湖、エリー湖、オンタリ
オ湖への沈着は湖の100km以内で発生している。各湖への全ダイオキシンフラッ
クス(gTEQ/年)推定値(誤差の範囲)は以下のとおりである。スペリオル湖は25(8-
80)、ミシガン湖は52(16-160)、ヒューロン湖は32(10-100)、エリー湖は27(9-
86)、オンタリオ湖は18(6-56)であった。湖によって結果が変わるが、均等割りの
理論では、合衆国の寄与はカナダの寄与の2倍である。ただし、オンタリオ湖で
は両者は同じくらいである。

<comments by translator>

いわゆる数学的なモデルであり、ブラックボックス的な内容である。

<translator>

内藤季和

<end>

はじめに

ダイオキシンは五大湖で関心のある化合物であり、大気沈着は湖への重要な負荷の一つである。従って、ダイオキシンの湖への大気沈着の原因となる発生源の相対的な重要性を理解することは大切である。

方法論

この解析は、過去に行われたダイオキシンの五大湖への移送及び大気沈着を解析する研究に基づいている。1996年の合衆国のダイオキシン発生源目録は合衆国EPA目録と一致するように利用されてきた。追加されたいくつかの発生源分類を除いて。(裏庭での野焼きと鉄鋼業の焼結)カナダについては、1995年のダイオキシン発生源目録は環境カナダ連邦州ダイオキシン・フラン特別委員会が作成したものである。これらの1995年の発生源は1996年のカナダの発生源を代表するものと仮定された。裏庭での野焼きからの排出量はカナダの目録に追加された。合衆国の目録から得られたcongenerのプロファイルを用いてカナダの目録にspeciationの情報を付け加えた。この解析全般でWHOが提案しているほ乳類のTEFを使用した。

合衆国とカナダの発生源目録の全般的な概要を図1に示す。この目録には5700の発生源が含まれている。Area source(面源)--例えば自動車と裏庭での野焼き--合衆国では郡レベルで推定された。カナダのarea sourceは五大湖付近では50km格子、その他の地域では100km格子で推定された。

合衆国とカナダで推定されたダイオキシン排出量の不確かさは重要であり、図1に示した各発生源分類について、推定値の中間範囲の両側3倍程度ある。加えて、この解析で使用した目録には少なくとも以下の脱落がある。(a)合衆国の目録は住宅と商業的な石炭燃焼、マグネシウム製造、小規模な商用焼却炉の排出量を見積もっていない。(b)合衆国もカナダの目録も塩ビ被覆電線の野焼き(例えば建築物や乗り物の火災)、アスファルト製造、埋め立て地の火災、埋め立て地のガス燃焼、コークス製造、有鉛ガソリン燃焼、石油精製についての排出量が含まれていない。この解析で使用した情報は発生源とリセプターの関連を良く推定しているようだが、目録の改良は必要である。

改良版のNOAA HYSPLIT(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory)モデルを合衆国とカナダでの発生源から五大湖へのダイオキシンの大気の運命と移送をシミュレートするのに使用した。HYSPLITはラグランジュモデ

ルで汚染質のPUFF(固まり)がユーザーが特定した場所から排出され、運ばれて拡散し、モデルの区域内で分解と沈着現象を起こす。多くの大気の運命・移送モデルと同様にHYSPLITは格子で区切った気象データを使用する。このシミュレーションではNOAAのNESTED GRID MODEL(NGM)、気象学的なシミュレーションモデルの単純な式からの出力を使用した。

注)NOAA:North Oceanic and Atmospheric Administration

ここで行なったダイオキシンの大気中の運命モデルはガス粒子分配のシミュレーション、湿性沈着と乾性沈着、ヒドロキシルラジカルと反応、光分解も含まれる。この方法論には異なった場所の発生源をある範囲で、単位発生源強度の発生源から排出された特定のダイオキシンcongenerの運命と移送のシミュレーションも含まれる。その場所は目録で主要な発源地帯と認定されたところと一致させた。モデルの区域としてわかりやすい地理的な範囲とした。(合衆国とカナダ)全部で84の標準的な発生源区域が4種類のcongener (2378-TCDF,2378-TCDD,23478-PeCDF,OCDD)について用いられた。このシミュレーションではモデル化した発生源区域ごとに五大湖へのtransfer係数(沈着量／排出量)をつくる。場所別の発生源のtransfer係数は明快にモデル化されたものではなく空間補間法により推定された。この方法では4つの近接してシミュレーションされた場所の平均を使用する。その場所は距離と方向で重み付けしてある。明快にシミュレーションされていないcongenerのtransfer係数は種類別のガス粒子分配特性に基づいてcongenerの補間法により見積もられた。あるリセプターの場所での大気濃度の推定は類似の方法による。概念として、総合的なモデル解析は地理的に分解されたtransfer係数で地理的に分解された発生源目録を何倍かするような形である。この場合、我々は各発生源と発源地域がある与えられたリセプターへの大気沈着の寄与を推定することが出来る。この方法論は異なる発生源から排出されたダイオキシンの大気中の運命と移送について直線的な独立性を仮定している。この仮定はダイオキシンの大気中の運命過程が1次の動力学的な速度でよく表されること(例えば速度= $k \cdot c$ k は速度定数 c はダイオキシン濃度)と大気中のダイオキシン濃度がトレースであることから正当なものである。

結果と考察

ダイオキシンについては1996年におよそ30日の田舎の大気環境測定結果が利用できる。VermontとWisconsinが2地点、Connecticutが1地点である。この大気測定結果とモデルによる予測との比較を図2に示す。モデルの予測は大気測定結果と誤差の範囲内で一致している。モデルの結果の誤差の範囲は発生源目録にお

ける発生源別の見積もりから単独で得られたものである。モデルの不確かさとして他の全ての側面も含めれば、全般的な範囲はこれよりも幾分か大きい。

発生源とリセプターの詳細な関係を示す例として、合衆国の郡とカナダの格子からスペリオール湖へのダイオキシンの沈着を図3に示す。異なる距離での相対的な寄与の全般的な概要を図4に示す。ダイオキシンの大気沈着の本質的な寄与はスペリオール湖については比較的離れた発生源で起きている。(ヒューロン湖でも真実である。)もっと重大な割合--50%の桁で--ミシガン湖、エリー湖、オンタリオ湖への沈着は湖の100km以内で発生している。各湖への全ダイオキシフラックス(gTEQ/年)推定値(誤差の範囲)は以下のとおりである。スペリオール湖は25(8-80)、ミシガン湖は52(16-160)、ヒューロン湖は32(10-100)、エリー湖は27(9-86)、オンタリオ湖は18(6-56)であった。湖によって結果が変わるが、均等割りの理論では、合衆国の寄与はカナダの寄与の2倍である。ただし、オンタリオ湖では両者は同じくらいである。モデル化の方法論には発生源の誤差に加えて、重大な誤差がある。そういった誤差の最たるものは水への乾性沈着の推定に使用したアルゴリズムの選択であろう。この解析で使用した方法はSlinnとSlinnが提案したもので、水面近くで湿度による粒子成長補正を行なうものである。今後の研究ではこれと他の非発生源関連の誤差の特徴をつかむよう試みる。

この解析では合衆国とカナダの発生源しか含まれていない。他の地域の発生源は五大湖にダイオキシン負荷を有意にもたらしているようには思えないが、今後の研究で検討する。

謝辞

著者は価値ある援助をして頂いた以下の人々に感謝する。: Environmental Canada のDavid Niemi, Dominique Ratte, 国際合同委員会のJohn McDonald, Ontario環境省(OMOE)のEd Piche, 合衆国EPAのDebra Meyer とGary Foley。この研究の資金的な援助はNOAA, 合衆国EPA, OMOEにより提供された。

参考文献

1 - 8

<volume,page no.>

45,256-259

<section>

PCDDs/PCDFs IN THE ATMOSPHERE-MEASUREMENT,TRENDS,FATE
AND TRANSPORT

<English title>

TEMPORAL TRENDS OF ATMOSPHERIC PCDDs/PCDFs LEVELS IN THE
NORTHEASTERN UNITED STATES

<Japanese title>

大気中のPCDDs/PCDFsの合衆国北東部での時間的傾向

<authors>

B. E. Maisel

<keywords>

Conneticut, urban, industrial area, RRFS, 30-day sampling, regression
analysis

<Japanese keywords>

コネチカット州、都市、工業地域、資源回収施設、30日間採取、回帰分析

<captions>

図1 冬時間のデータ

図2 夏時間のデータ

図3 春時間のデータ

図4 秋のデータ

表1 コネチカット部一大気ダイオキシンデータベース評価

時間的傾向の統計解析 パラメータ：全大気PCDD/PCDF(pg/m3)

<summary>

1993年春から1998年冬まで約4年間に、コネチカット州の中の6サイトでモニターしている 大気中のPCDDs/PCDFs量の測定結果と時間的傾向を季節別に評価した。この測定結果は各季節に30日間の採取により得られている。各サイトからの測定データは、さらに傾向に関して評価するために単回帰分析にかけられた。回帰分析からの結果は6つのサイトのうち4つサイトで冬に統計的に有意な下向きの傾向が見られた。加えて、同様な下向きの傾向は3つのサイトで春に見られ、1つのサイトで夏と秋の両方に見られた。

<comments by translator>

30日間採取はdioxin'95とdioxin'97の文献にあるらしい。具体的な内容はわからないが、ロウポリウムサンプラーと思われる。年間120日間をカバーする採取期間は望ましいものである。

<translator>

内藤季和

<end>

はじめに

この報告ではポリ塩化ジベンジオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン(PCDDs/PCDFs)の米国北東部に位置するコネチカット州における6つのサイトで、1993年から1998年まで行われた大気モニター結果をまとめたものである。2つのサイトは都市／工業地域(Hartford , Bridgeport)に位置した; 3つのサイトがほぼ郊外の地域に位置した; (Bristol , Wallingfort , Preston)、1つのサイトが遠く離れた地域(Mohawk山)に位置している。このモニター計画は、コネチカット州の資源回収施設(RRFS)の近くで大気(PCDDs/PCDFs)レベルを把握するように、法的要求(コネチカット州一般法令 22a-240a)を満たすために作成した。モニターは毎年、4つの季節の間に30日の連続した期間で行なった。その結果は、すべてのサイトで平均レベルと個々の測定値が、コネチカット州政府の規制によるコネチカット州の大気環境基準の年平均1pg-TEQ(EPA1987)/m³を十分に下回っていた。研究期間に得られたデータセットはこの計画に使われる様々なサイトで大気中のPCDDs/PCDFsレベルの時間的傾向を評価する根拠となる。このために、各サイトからの4塩化から8塩化のPCDDs/PCDFsの合計値の季節別データを回帰分析にかけた。その結果は4年の研究期間で評価された6つのサイトのうち4サイトに冬の時間に統計的な有意(95%の信頼度)な下向きの傾向を示した。他の季節は1か2つのサイトに同様の統計的に有意な下向きの傾向を示した。

長期間モニタリングによるアプローチ

EPA Method TO-9, EPA Method 8290およびCT DEPに主催された方法評価計画に基づいた長期間アプローチは2つの主要な目的を達成するために開発されて、実行された:

各季節について、採取時間を数回の連続した48時間の期間から30日間まで広げて、同時に必要なサンプルの数を減少させながら、サンプルボリューム(約 7,000 m³)を増加させて感度も高める。そして、これがPCDDs/PCDFs検出数を改善し、より短い期間の48時間の試料採取の時よりも、しばしば報告される「不検出」の頻度を減少させる。大気モニターを行なった季節の区分は冬(12月, 1月, 2月); 春(3月, 4月, 5月); 夏(6月, 7月, 8月); 秋(9月, 10月, 11月)と定義された。

試料は以下のスケジュールに従って集められた。

PHASE 1 (1993/1994) 1993年秋, 1994年冬, 1994年春, 1994年夏

PHASE 2 (1995) 1995年冬, 1995年春, 1995年夏, 1995年秋

PHASE 3 (1996/1997) 1996年春, 1996年夏, 1996年秋, 1997年冬, 1997年春

PHASE 4 (1997/1998) 1997年夏, 1997年秋, 1998年冬, 1998年春

結果と考察

1993年春から1998年冬まで約4年間に、コネチカット州の中の6サイトでモニターしている大気中のPCDDs/PCDFs量の測定結果と時間的傾向を季節別に評価した。この評価はデータと回帰分析のグラフの再検討に基づいている。図1, 図2, 図3および図4は、4年間に冬, 夏, 春および秋の間にモニターしている6サイトでそれぞれ測定された大気中のPCDDs/PCDFs総量(pg/m³)をグラフにしたものである。各図では、x-軸は時間(例えば, 年)で、y-軸は大気中のPCDDs/PCDFs総量(4塩化から8塩化までの合計)で単位はpg/m³である。各サイトからのデータは、さらに傾向に関して評価するために単回帰分析にかけられた。回帰分析は時間(x軸)を独立変数として、PCDDs/PCDFs総量を従属変数として実行した。表1にまとめられた回帰分析からの結果は6つのサイトのうち4つサイトで冬に統計的に有意な(95%信頼限界)下向きの傾向が見られた。加えて、同様な下向きの傾向は3つのサイトで春に見られ、1つのサイトで夏と秋の両方に見られた。

謝辞

著者は、進行中の契約上のサポートとこの計画への技術的な入力についてLou Scarfo氏とEnvironmental Protectionのコネチカット部, Air Managementの事務局に感謝することを願う。

参考文献

1 - 4

<volume,page no.>

45,260-263

<section>

PCDDS/PCDFS IN THE ATMOSPHERE-MEASUREMENT,TRENDS,FATE
AND TRANSPORT

<English title>

Controlled Field Experiments to Study the Gas/Particle Partitioning of
Polychlorinated Dibenzodioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and of
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Urban, Suburban, and Rural Particles

<Japanese title>

ポリ塩化ジベンゾジオキシン, ポリ塩化ジベンゾフランと多環芳香族炭化水素の都
市、郊外、田舎の粒子へのガス/粒子分配を研究するための野外実験

<authors>

B. T. Mader, J. F. Pankow

<keywords>

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, urban, suburban, rural, Gas/Particle
Partitioning, artifact,

<Japanese keywords>

多環芳香族炭化水素、都市、郊外、田舎、ガス/粒子分配、アーティファクト

<captions>

図1 多くの地点における選択した化合物のガス粒子分配のLogKp対logpL°

a.多環芳香族炭化水素 b.PCDD/PCDF

図2 多くの地点における選択した化合物のガス粒子分配のLogKp,oc対logpL°

a.多環芳香族炭化水素 b.PCDD/PCDF

<summary>

コントロールした野外実験(CFES)は新しい大気試料採取の試みであり、試料採取時のartifactを最小にする方法である。CFESは、温度と湿度を一定に維持し、粒子を含まない大気を用いてガス相で発生させたSOCs(半揮発性有機化合物)で、捕集した大気の粒子状物質をあらかじめ平衡にしている。バックアップのフィルターはフィルター表面へのガス吸着の補正に用いている。

多くの地点でのCFEsで得られた多環芳香族炭化水素とPCDDS/PCDFSのG/P分配データから作成されたKpの対数値とpL°の対数値をグラフ化した。Kpはある化合物がガス相から粒子の有機相への取り込まれ易さを示す係数である。pL°は化合物の純粋な副冷却蒸気圧である。同様のpL°値がある多環芳香族炭化水素については、異なった地点でKpが2桁の範囲であった。PCDD/FSについては同じようなpL°値で、地点間にKp値の変化があった。これは地点間の粒子の有機物成分の違いによって部分的に説明されるかもしれない。粒

子の有機成分の割合で正規化したKp,ocについてグラフ化すると、変化の幅がKp値よりも少なかった。ある与えられたpL^oでは、異なる地点間のPAHとPCDD/FSのKp,oc変化の程度は約1桁であり、残った地点間でもKp,oc値の変化はせいぜい1桁である。

<comments by translator>

蒸気圧が高くなると粒子には取り込まれにくくなるのはわかるのだが、蒸気圧が同じくらいでも、粒子に取り込まれ易さが2桁も変化するというのは・・・、結局、粒子表面の有機物の量と質が異なるからだというのは納得いく話である。しかし、Kp,ocを求めるのに必要なfocがどういうものか記述されていないので、よくわからない。

<translator>

内藤季和

<end>

はじめに

ある化合物がガス相からの吸収分配は粒子の有機物の相(OM)に吸収分配するとき、Pankowが次式を導いた。: $Kp = cp / cg = f_{om} * 760 * RT / \xi_{om} * MW_{om} * PLo * 1E+06$ (1)

ここで cp(ng/ug)とcg(ng/m³)はそれぞれ化合物のガスと粒子相濃度である; fomは吸収する有機物相(OM)の重量分配である; ξ_{om} は注目する化合物の活性係数で、モル分配スケールである。MW_{om}は吸収するOM(g/mol)中の注目する化合物の平均な分子量である; pLoは化合物の純粋な「副冷却」液体蒸気圧である。もしも分配が吸収によって支配されるならば、Kpはfomに比例する。

大気中のガスと粒子相のPCDD/Fsの測定の前に、数日間にわたって、従来のハイボリュームエアサンプラーでの試料採取を温度(T)も相対湿度(RH)をコントロールせずに実行した。;これらのいくつかの研究で、温度は最大20℃の変化が観測された;そうした研究の結果から、サンプリング時にartifact(人工生成物)の影響を受けることが確かにあった。

日中の高い温度の間、フィルターに捕捉された化合物が「blow off(吹き飛ばし)」し、夜間の冷えた温度のときに「blow on(吹き付け)」する例が見られた。また、相対湿度における日変化は測定したガス/粒子(G/P)分配係数に影響したかもしれない。最後に、採取した粒子状物質が有機炭素として特徴付けられなかったため、分配が吸収か吸着のどちらにより支配されたか比較することができなかった。

機材と方法

コントロールした野外実験(CFES)は新しい大気試料採取の試みである。(それは試料採取時のartifactを最小にする)。CFESは、温度と湿度を一定に維持して、1

日のサイクル変化が起こらないようにし、さらに粒子もない大気を用いてガス相で発生させたSOCsで、捕集した大気の粒子状物質をあらかじめ平衡にすることで行われる。バックアップのフィルターはフィルター表面へのガス吸着の補正に用いた。CFEsは3つの試料採取サイトでPCDD/FsとPAHS(多環芳香族炭化水素)のG/P分配の挙動を研究するために使用された:デンバー・コロラド大学、コロラド州デンバー(都市), オレゴン大学院研究所、オレゴン州ビーバートン(郊外),そしてヒルズ天文台、アイオワ州ヒルズ(田舎)。

結果と考察

地点間のPAHとPCDD/F G/P分配挙動の比較.

多くの地点でのCFEsで得られたPAHとPCDDs/PCDFsのG/P分配データから作成された K_p の対数値と pLo の対数値をグラフ化した。(図1aとb)図1aには環境タバコ煙(ETS), ディーゼル排気およびロサンゼルス(LOS ANGELES)の二次有機的なエアゾール(LA-SOA)へのPAHの K_p 値も示した。これらのデータは従来からの大気採取方法によるが、artifactの生成は最小になるようにした。採取中の温度と湿度の変化は小さく、バックアップフィルターを吸着によるArtifactの補正に用いた。加えて、捕集した粒子の有機炭素含有量を測定した。

図1aで示されるように; 同様の pLo 値があるPAHSについては、異なった地点で K_p が2桁の範囲であった。(例えば, ETS対アイオワ); デンバーとビーバートンの地点だけは、PAHsの同じような pLo 値の K_p 値が、95%の信頼限界で有意に異ならなかった。

図1bに示したように、PCDD/Fsについては同じような pLo 値で、地点間に K_p 値の変化があった。95%の信頼限界で、同様の pLo 値があるPCDD/Fsの K_p 値はデンバーまたはビーバートン粒子への分配において有意な差はなかったが、アイオワ粒子状物質への分配は有意に少なかった。

粒子focによる PAHとPCDD/Fの K_p 値の正規化

異なる発生源及び/又は地点からの粒子は異なった量の有機物を持っているかもしれない。粒子fomで K_p 値を正規化することは発生源の変動を減少させるであろう。

現在の研究では、同様の pLo 値でも地点が異なると化合物の K_p 値に違いがありそうである。(図1aとb); それらの地点の間の粒子のOM成分の違いによって部分的に説明されるかもしれない。この仮説が正しいならば、同様の pLo 値があるSOCsのために、 $K_{p,om}$ 値の K_p が異なった地点の間で評価するより少ない変化があるべきである。

実際には、fomからfocへの変換係数は粒子OMの化学成分についての仮定を必要とするが、わずかなデータしか存在しない。

focで K_p を正規化するのは現在、より実用的である。

$$Kp,oc = Kp / f_{oc}(2)$$

CFESを使用して測定されたPAHSとPCDD/FSの Kp,oc の対数値は pLo の対数値に対してそれぞれ図2aとb図示された。

図2aとbと図1aとbに比較すると、地点間で、同様の pLo 値がある化合物の Kp,oc 値の変化が Kp 値よりも少なかった。

ある与えられた pLo では、異なる地点間のPAHとPCDD/FSの Kp,oc 変化の程度は約1桁である。残りの地点間でも Kp,oc 値の変化はせいぜい1桁である。

ξ_{om} と MW_{om} の値とOMの化学成分を評価すること今後の課題である。

謝辞

プロジェクトのための資金は米国EPA National Center Environmental ResearchとQuality Assurance(EPA-NCERQA)から来た。Research Grant (#R825376)はJames F.Pankowに与えられる。プロジェクト指揮官はWilliams Stelzである。著者はラリー・アンダーソン教授、ウィリアムフォアマン博士、Keri Hornbuckle教授とミシェルScherer教授に、試料採取地点の選択のための意見と大気試料採取装置の設置を助けてくれて感謝する。

参考文献

1 - 4

<volume,page no.>

45,264-268

<section>

PCDDS/PCDFS IN THE ATMOSPHERE-MEASUREMENT,TRENDS,FATE
AND TRANSPORT

<English title>

Concentration of PCDD/PCDF in Atmospheric Samples in Germany

<Japanese title>

ドイツにおける大気試料中のPCDD/PCDF濃度

<authors>

H. Fiedler, H. Rottler, L. Peichl, G. Knetsch, A. Basler

<keywords>

Germany, deposition, ambient air, spruce needle, kale, PCB

<Japanese keywords>

ドイツ、降下物、環境大気、エゾマツの針状葉、ケール、PCB

<captions>

表1 降下物及び大気試料のPCDD/PCDF

図1 Hesseの降下物データの季節的傾向(2桁は年で1=冬 2=春 3=夏 4=秋)

図2 Hesseの大気試料データの季節的傾向(2桁は年で1=冬 2=春 3=夏 4=秋)

表2 Bavariaのエゾマツの針状葉のPCDD/PCDF(ng I-TEQ/kg d.m.)

表3 Hesseのエゾマツの針状葉とケールのPCDD/PCDF(ng I-TEQ/kg d.m.)

表4 フランクフルト ライン＝メイン空港のケールのPCDD/PCDF

<summary>

ドイツ連邦環境庁が管理しているダイオキシンデータベースは色々な環境区分、家畜の飼料、食べ物／残留物、生成物、植物、野生生物、人間におけるPCDD,PCDF,PCB濃度測定の見積書の中央集約所である。10年間の大気測定評価により、全般的に減少傾向と季節変化を示している。概してドイツのNew Laenderの濃度の方がOld Laenderよりも高い傾向がある。フランクフルトのRhein-Main空港から得られた生物モニタリングデータは、航空交通はPCDD/PCDF濃度上昇をもたらさないが、1990年代初めに局地的なPCB発生源が空港ターミナルの近くに存在していた。(Laenderはドイツの州のこと。)

<comments by translator>

1989-1991年にはHesseの降下物でかなり高い値が見られる。しかし、大気試料では1990年以降高い値もなく推移している。一方、Saxonyでは最高3.648pg/m³で平均0.9pg/m³と非常に高いレベルである。日本では黒松だが、ドイツではエゾマツを分析しているらしい。また、ケールはキャベツの一種で青汁の原料にもなる野菜らしい。

<translator>

内藤季和

<end>

1 要約

ドイツ連邦環境庁が管理しているダイオキシンデータベースは色々な環境区分、家畜の飼料、食べ物／残留物、生成物、植物、野生生物、人間におけるPCDD,PCDF,PCB濃度測定の報告書の中央集約所である。10年間の大気測定評価により、全般的に減少傾向と季節変化を示している。概してドイツのNew Laenderの濃度の方がOld Laenderよりも高い傾向がある。フランクフルトのRhein-Main空港から得られた生物モニタリングデータは、航空交通はPCDD/PCDF濃度上昇をもたらさないが、1990年代初めに局地的なPCB発生源がターミナルの近くに存在していた。

注)Laender:ドイツの州

2 はじめに

1980年代初めから、そして1980年代終わりからはより強化されたが、ポリ塩化ジベンゾジオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン(PCDD/PCDF)は、ドイツにおけるモニタリング計画での集中的な主題であった。研究およびルーチンのモニタリング計画は、17種の毒性のあるPCDD/PCDFの異性体(2,3,7,8位置換体)を分析するのに十分な分解能を有する高分解能GC/MSを用いて、1989年頃から同様な分析方法で測定したデータが豊富にさせてきた。極めて厳格な基準の測定が行われているため、通常データは高品質であり、個々の計画間で比較可能である。ドイツの政府や州の官庁が予算した計画によりPCDD/PCDFとPCBの測定した濃度は報告されて、連邦環境庁(UBA:発生源を含む環境マトリックス)と連邦の獣医薬学消費者安全研究所(bgvv:食品と人間の濃度)が管理するダイオキシンデータベースで取り扱われる。ダイオキシンデータベースは、ダイオキシンの減少効果の研究、化学的な根拠に基づく基準値を導くこと、環境レポートの記述を作成すること、傾向を把握すること、といった様々な目的の間に位置する生きた道具である。傾向を分析するためには、目の前の環境での変化に直ちに反応する全てのマトリックスは適している。これらの中に、大気中、粒子状沈着、生物モニターとしての植物のような大気濃度によって影響を及ぼされるそれらのマトリックスがある。ここでは1989年から1998年までの間報告したデータを要約したものである。

3 機材と方法

全てのデータはUBAのダイオキシンデータベースから入手した。データベースのMicrosoftアクセスバージョンはデータベースから関心のあるマトリックスを得

るためのフィルターをかけるのに使用した。ほとんどのデータは異性体別に報告されており、個々の異性体濃度からI-TEQを計算した。いくつかのデータ元では、分析している研究所あるいは官庁のところでは異性体別のデータであるのに、今までのところ試料のI-TEQしか報告されていない。データの評価は、MicrosoftエクセルもしくはSimca7.0(Umetri)のような標準的なプログラムで行った。

4 結果

2000年5月には、このデータベースは8つの連邦州で1687の大気と降下物試料のデータがある。この試料から得られた結果は各州毎に、季節別、年別に集計した。その期間は1989年秋から1998年冬までである。

表1の左側に589の降下物データを示す。季節的な傾向の例として、図2は季節あたりのHesseの398の降下物試料から計算した平均を示している。各平均は6-15の試料を代表しており、(1989年秋,89-3,は1試料)非常に荒い評価をすると、1989年から1998年までの間に減少傾向を示しており、年間で高いのは寒い季節で、つまり冬(記号1)と秋(記号4)である。Hesseについては、季節平均は比較的狭い範囲の3.5-38pg I-TEQ/m²・日であった。ほとんどのデータは5つの州での1098の測定結果である。全試料の概要を表1の右側に示すが、Hesseについての季節平均を図2に示した。降下物の試料についても、季節的に高い濃度は寒い季節に見られた。平均して、それぞれ20-30試料の平均である。季節的な平均は12fg I-TEQ/m³(1997年夏)から234fg I-TEQ/m³(1989年秋;15試料の平均)であった。

Laender間のデータは直接比較できないが、New Laender(Brandenburg , Saxony ,Thuringia)の方が、Old Laender(Bavaria , Hesse , Hamburg , Northrhine Westphalia , Rheinland-Palantinate)よりも濃度が高く、範囲も広いという結論は可能である。

このデータベースには1992年から1998年までのBavaria州で行われたエゾマツの針状葉から得られた163の結果も含まれている。試料は以下の年の春と秋に捕られたものである。春に捕集された針状葉は秋に捕集された針状葉と比較して1ヶ月長い暴露時間であることを意味している。表3は色々な季節の最小、最大、平均濃度を示している。全試料の濃度範囲は0.12ng I-TEQ/kg d.m.から3.45ng I-TEQ/kg d.m.で、平均濃度は0.67ng I-TEQ/kg d.m.であった。春の濃度は常にその前の秋よりも高いことが認められる。

広範囲の生物モニタリング計画はHesseで1992/1993年に行われた。エゾマツの針状葉とkale(植物の名：ハゴロモカンラン、ムラサキキャベツに似る)は24のモニタリング局で標準化した土壌に暴露して、特別な計画をFrankfurt Rhein-Main空港で実行した。これらの局の4カ所で局地土壌を植物育成に使用した。これらの土壌のPCDD/PCDF濃度は1.4~23.9ng I-TEQ/kg d.m.の範囲だった。この計画では、どのmatrixでも、比較のために2つのクリーンな暴露を含んだ。：open-top chamberと知られているダイオキシン発生源が近くにないバックグラウンド局。この結果は表4と表5に示す。

Hesseにおけるエゾマツ針状葉とkaleの濃度は1990年代初めのドイツの工業の影響を受けた地域で見られた典型的な濃度と比較が可能である。Frankfurt空港での計画はPCDD/PCDF濃度は高くなかったが、ターミナル近くで1試料に極めてPCB濃度が高い結果が得られた。この結果は1992年の終わりでもPCBを含んだ装置が使用されていたことを示している。

Bremenからは1992/93年からkaleによる生物モニタリング計画の結果が得られている。濃度範囲は0.61~2.64ng I-TEQ/kg d.m.ので、平均は1.69ng I-TEQ/kg d.m.であった。

5 討論

大気中のPCDD/PCDFレベルはハイボリュームサンプラーによりガス状と粒子状を採取するか、降下物の固まりを測定することで直接モニターすることができる。あるいは、エゾマツの針状葉やkaleによる生物モニタリングで間接的に可能である。ドイツでは、すべてのmatrixについて採取と分析が標準化され、同時にquality controlもきちんとしているため、ダイオキシンデータベースのデータは比較可能である。しかし、注意する必要があるのは、例えばエゾマツの針状葉で測定されたPCDD/PCDF濃度のデータは異性体別にng/kg単位で、大気中濃度はfg/m³単位なので結果の比較が出来ない。

大気のPCDD/PCDFのモニタリングは1980年代後半に行われた。いくつかの地域では、データが豊富にある。もしも研究が認めれば、最近の数年間の時間的傾向として減少傾向が立証される。さらに、冬に高く夏に低い濃度となる季節的傾向もPCDD/PCDFについては立証される。PCBについては十分なデータがなく傾向分析は行えなかった。Hesseの生物モニタリング計画からバックグラウンド局で相対的に高い濃度のPCDD/PCDFが認められたのは、その局が山地にあり、大きな風速により濃度増加をもたらしたものである。

6 謝辞

7 参考文献

<volume,page no.>

45,268B-271

<section>

PCDDS/PCDFS IN THE ATMOSPHERE-MEASUREMENT,TRENDS,FATE
AND TRANSPORT

<English title>

PCDD/Fs in the New Jersey coastal atmosphere:Evidence for secondary
sources and OH-radical initiated depletion reactions

<Japanese title>

New Jersey海岸の大気中のPCDD/PCDF：二次発生源とOHラジカルで開始する
減少反応の証拠

<authors>

R. Lohmann, P. L. Brunciak, C. L. Gigliotti, E. Nelson, D. V. Ry, T. Glenn, S.
J. Eisenreich, J. L. Jones, K. C. Jones

<keywords>

New Jersey, secondary sources, OH-radical, Hudson river,

<Japanese keywords>

ニュージャージー州、二次発生源、OHラジカル、ハドソン川

<captions>

図1 ハドソン川河口付近の採取地点

表1 New Jersey海岸の大気中のPCDD/PCDF濃度(fg/m³)

図2 LSCにおけるCl₂DDs,Cl₂DFs,Cl₃DDs,Cl₃DFs,ΣCl₄-8DD/Fs大気濃度

<summary>

ニュージャージー州のハドソン川河口付近で大気試料を3つのサイトで1週間
強の時間に採取した。その間に水試料を採取した。採取サイトは都市／工業、海
岸、郊外のバックグラウンドとした。大気中のPCDD/Fs濃度はCl₂DFsとCl₂DDs
のいずれかが支配的であった。New Jerseyの大気中のΣCl₄-8DD/FsとΣTEQ
濃度は、大都市圏で人口密度が高いにもかかわらず遠隔地のアイルランドの測定
値より2-3倍しか高くなかった。アイルランドとイギリスの試料は平均的な相対同
族体プロファイルはよく一致していたが、New Jerseyのプロファイルは一致して
いなかった。

異なるサイトは同じ傾向を示さなかった。郊外サイトにおけるPCDD/F濃度は7
月6日と7日にピークがあり、ΣCl₄-8DD/Fsについて～4000fg/m³の濃度で
あったが、他のサイトでは同じ日の試料については高い濃度はなかった。同様に
海岸サイトでは、ΣCl₄DD/Fs～Cl₈DD/Fsについて7月9日の夜に6300fg/m³
の濃度まで上昇した。これも他の地点では観測されなかった。都市／工業サイト
は、もっとも変動が小さく、採取活動中にΣCl₄-8DD/Fs濃度は2000fg/m³を超

えることはなかった。

海岸サイトでの大気中のPCDD/PCDF濃度は、どの地点でも最大の変化を示した。海岸サイトでの大気中のPCDD/PCDF濃度の強い変動の例外はCl₂-3DDsにより示された。どちらの同族体も最大／最小比が3から4の安定な濃度を示している。これもまた、これらのPCDD/PCDFの局地的発生源の存在を示しており、海岸サイト周辺のハドソン川河口からの揮発がもっとも考えられる。北緯40°のサイトでの7月における大気中のOHラジカル平均濃度は日中について～4E+06分子/cm³と推定された。夜間についてはほぼゼロである。

大気中のPCDD/FsがOHラジカルとの反応の存在を示したのはこれが最初の野外での証拠である。実験室と野外のCl₂DD半減期の結果がよく一致したことは、ハドソン川河口が一連の周辺大気PCDD/Fsを提供しているという我々の主張を支持するもので、特にCl₂DDsで特筆している。

<comments by translator>

2～3塩素のダイオキシンは河から出てくるらしい。

<translator>

内藤季和

<end>

はじめに

ポリ塩化ジベンゾジオキシンとポリ塩化ジベンゾフラン (PCDD/Fs)は、不完全燃焼による副生成物もしくは化学的な不純物として環境へ放出される普遍的な汚染物である。大気移送は発生源から離れたところへPCDD/Fsをまき散らす主要な道筋と信じられている。大気と水のPCDD/Fsの拡散交換はHudson河口(LHRE)で研究され、そこは大気への発生源である。水相とガス相におけるPCDD/Fsのfugacity比は正味のPCDD/Fsの水表面からの揮発性を示す。LHREの上を移送する前後で、大気の固まりの航跡は明らかに大気中のPCDD/Fs濃度がCl₂-6DDsとCl₂-7DFsの揮発というありそうな原因により高くなっていることを示した。

機材と方法

大気試料(12時間日中―夜間の連続)は3つのサイトで1週間強の時間に採取した。その間に水試料を採取した。採取サイトはNew Jerseyの対比的な環境を反映するように選択した。都市／工業記号はNJ-NYの塊(Liberty科学センター LSC)、大西洋海岸環境は(Sandy Hook SH)、郊外のバックグラウンド(New Brunswick NB：図1を見よ)大気採取の手順と分析方法の詳細については文献3に示した。

結果と考察

大気環境濃度：表1に異なる地点での大気中のPCDD/Fs濃度(fg/m³)の範囲と

平均を示した。大気中のPCDD/Fs濃度はCl₂DFs(NB,LSC)とCl₂DDs(SH,LHRE)のいずれかが支配的であった。大気中のPCDD/PCDF濃度は際だった空間分岐があり、驚くほど与えられたサイトに近接していた。驚いたことに、New Jerseyの大気中の Σ Cl₄-8DD/Fsと Σ TEQ濃度は、大都市圏で人口密度が高いにもかかわらず遠隔地のアイルランドの測定値より2-3倍しか高くない。アイルランドとイギリスの試料は平均的な相対同族体プロファイルはよく一致していたが、New Jerseyのプロファイルは一致していなかった。

表1 New Jersey州海岸の大気中のPCDD/PCDF濃度(fg/m³)

空間及び時間的变化：異なるサイトは同じ傾向を示さなかった。NBサイトにおけるPCDD/F濃度は7月6日と7日にピークがあり、 Σ Cl₄-8DD/Fsについて～4000fg/m³の濃度であったが、他のサイトではそうした日の試料については高い濃度はなかった。同様にSHの海岸サイトでは、 Σ Cl₄-8DD/Fsについて7月9日の夜に6300fg/m³の濃度まで上昇した。これも他の地点では観測されなかった。LSCサイトは、もっとも変動が小さく、採取活動中に Σ Cl₄-8DD/Fs濃度は2000fg/m³を超えることはなかった。

Sandy Hook海岸サイトでの大気中のPCDD/PCDF濃度は、どの地点でも最大の変化を示した。海岸SHサイトでの大気中のPCDD/PCDF濃度の強い変動の例外はCl₂-3DDsにより示された。どちらの同族体も最大／最小比が3から4の安定な濃度を示している。これもまた、これらのPCDD/PCDFの局地的発生源の存在を示しており、SHサイト周辺のHREからの揮発がもっとも考えられる。

図2 LSCにおける大気中のCl₂DDs,Cl₂DFs,Cl₃DDs,Cl₃DFs, Σ Cl₄-8DD/Fs濃度

Cl₂DDsのOHラジカルによる減少

ガス状化合物の大気減少はOHラジカルとの反応によるものであり、もしもある条件を適用するならば野外で測定すべきものである。つまり、i)試料はその化合物の連続的な大気発生源に接近しているものとして取り扱える必要がある。ii)発生源は移流してくるバックグラウンドの輸送、あるいはカームの時の大気条件と比較して強く支配的でなければならない。iii)大気中のOHラジカル濃度が日中と夜間で異なることがはっきりしていることを反映させて、日中と夜間を分離して試料を採取する。iv)注目する化合物が十分に分析で検出できるくらいに不安定でなければならない。我々の日中－夜間試料採取計画はNew York港の隣のLSCでは7月に大気のCl₂DDsの既知の発生源があり、以上挙げた全ての基準を満たす。

大気中のCl₂DDの半減期の推定

北緯40° のサイトでの7月における大気中のOHラジカル平均濃度は日中について $\sim 4 \times 10^6$ 分子/cm³と推定された。夜間についてはほぼゼロである。化合物XのOHラジカルとの擬似的な1次の反応定数(k'_{OH})は次のように定義される。:

$$k'_{OH} = \ln(C_{day}/C_{night})/t$$

ここで C_{night} は反応時間 $t=0$ (OHラジカルと反応する前)における化合物濃度で、 C_{day} は反応時間 t における濃度である。7月6日から9日の夜間試料については、Cl₂DD夜間濃度は日中の濃度と比較した。 k'_{OH} は平均が ~ 1.5 /day (0.9-2.8 /day)であった。実験室で求められた半減期と我々が野外で得た結果と比較すると、(1×10^6 OHラジカル/cm³で正規化する)とCl₂DD- $t_{1/2}$ (本報告) 1.8days(1.0-3.0days) ; Cl₂DD- $t_{1/2}$ 1.4-1.7days(文献7)

我々の知るところでは、大気中のPCDD/FsがOHラジカルとの反応の存在を示したのはこれが最初の野外での証拠である。実験室と野外のCl₂DD半減期の結果がよく一致したことは、LHREが一連の周辺大気PCDD/Fsを提供しているという我々の主張を支持するもので、特にCl₂DDsで特筆している。同時に、海岸沿いのサイトにおいて、この1998年夏の採取期間中に大きな局地的PCDD/Fs発生源があるという証拠はほとんどない。

謝辞

Rutgers大学のJ.Dachsの助言およびLancaster大学のN.GreenのHRGC-MSの協力に感謝する。この研究は一部をハドソン川基金とNew Jersey Sea Grant大学計画(NOAA)、New Jersey環境保護部とNew Jersey農業実験局の資金の提供を受けている。R.LohmannはDAAD(ドイツAcademic Exchange Service)のポスドクター特別研究員としての金銭的援助に感謝する。

参考文献

1. ～7.