

# 環境大気中のガス態及び粒子態のダイオキシン類濃度について

## Gas Particle Concentrations of PCDDs/PCDFs and Co PCBs in Ambient Air

山本 務  
Tsutomu YAMAMOTO

\*大津和久  
Kazuhiisa OTSU

石川英樹  
Hideki ISHIKAWA

### I はじめに

本県では平成10年度からハイボリウムサンプラーを用い、県下数地点で環境大気中のダイオキシン類を継続調査している。大気中のダイオキシン類はガス態と粒子態となって存在しており、大気中のダイオキシン類の捕集方法として、ガス態はポリウレタンフォームで、粒子態は石英ろ紙を用いている。分析に際しては、通常これらを一併して分析をしているが、今回1年間(四季の4回)に渡ってポリウレタンフォームと石英ろ紙とを別々に分析する機会が得られたので、大気中にガス態と粒子態のダイオキシン類がどの程度の割合で含まれているかを調べたので報告する。

### II 調査方法

#### 1 調査期間

夏：平成13年8月7日～8日  
秋：平成13年11月7日～8日  
冬：平成14年2月7日～8日  
春：平成14年5月11日～18日

#### 2 調査地点

県内の5地点(直島町、さぬき市(旧志度町)、丸亀市、満濃町、観音寺市)

#### 3 調査方法

ハイボリウムサンプラー(以下、HV)で捕集したガス態と粒子態のダイオキシン類(以下、DXN)を別々に分析する。なお、試料採取方法・分析方法は「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル

平成12年5月「環境庁大気保全局大気規制課」に準拠した。なお、HVによる捕集期間については連続24時間サンプリング(700L/分\*24hrs)を採用していたが、春の調査については連続1週間サンプリング(100L/分\*7days)に変更した。

#### 4 採取装置及び分析機器

採取装置：紀本電子工業(株)製 ハイボリウムサンプラー MODEL 123VL

分析機器：日本電子製 JMS700 なお、分析条件は既報<sup>1)</sup>を参照されたい。

### III 調査結果

#### 1 県下のダイオキシン類調査結果

表1-1に示すとおり、調査期間中のDXN濃度はTEQ値で0.018~0.20pg TEQ/m<sup>3</sup>であり、大気環境基準(年平均値0.6pg TEQ/m<sup>3</sup>)を下回っている結果が得られている。また、実測濃度(表1-2)については直接評価の対象とはならないが、DXNの起源を調べる点で大切な要素である。実測値とTEQ値との関係を図1に示す。大気中において両者の挙動がおおよそ類似している傾向にあるが、季節あるいは地点によっては特色のあることがうかがえる。

調査期間中の気象条件については表2に示すとおり、高松地方気象台の資料を用いた。全般に穏やかな天候であったが、春季調査については調査期間が連続する1週間であるため気象の変化も受けやすいことになり、調査の前半は晴・曇りの天候だったが後半は雨が続いた。風速についてはいずれの調査期

\* (財)香川県下水道公社

表1-1 環境大気中のダイオキシン類濃度 (TEQ 値) pg TEQ/m<sup>3</sup>

調査季節/調査地点	直島町	さぬき市	丸亀市	満濃町	観音寺市	平均
夏(H13 8/7 - 8)	0.104	0.040	0.149	0.046	0.060	0.080
秋(H13 .11/7 - 8)	0.046	0.019	0.081	0.018	0.039	0.041
冬(H14 2/7 - 8)	0.203	0.123	0.198	0.054	0.143	0.144
春(H14 5/11 - 18)	0.065	0.040	0.071	0.024	0.065	0.053
年平均値	0.104	0.055	0.125	0.035	0.077	0.079

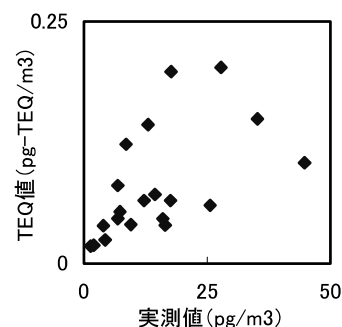


図1 実測値 TEQ 値比較図

表1-2 環境大気中のダイオキシン類濃度 (実測値) pg/m<sup>3</sup>

調査季節/調査地点	直島町	さぬき市	丸亀市	満濃町	観音寺市	平均
夏(H13 8/7 - 8)	44.8	16.5	35.2	16.0	25.6	27.6
秋(H13 .11/7 - 8)	6.9	2.1	6.9	1.4	3.9	4.2
冬(H14 2/7 - 8)	27.8	8.6	17.7	7.3	13.0	14.9
春(H14 5/11 - 18)	17.6	9.5	14.4	4.4	12.2	11.6
年平均値	24.3	9.2	18.6	7.3	13.7	14.6

表2 調査期間中の気象条件 観測地点：高松地方気象台

期間/気象	平均気温( )	平均湿度( % )	平均風速( m/s )	平均日照時間( hr )	降水量( mm )
夏(H13 8/7 - 8)	29.8	67	2	8.5	0
秋(H13 .11/7 - 8)	11.9	63	1.9	7.1	0
冬(H14 2/7 - 8)	7.5	59	2.4	6.9	0
春(H14 5/11 - 18)	19.1	71	2.3	4.1	51.5

間も 2 m/s 前後であり卓越風が支配することはなかった。

## 2 ガス態及び粒子態別のダイオキシン類実測濃度

### (1) 主成分分析による解析

大気中の DXN を捕集する HV には石英ろ紙とポリウレタンフォーム(以下, PUF)を用い, 粒子態の DXN は石英ろ紙上に捕集され, 石英ろ紙を通過した DXN がガス態として PUF に捕集されるようになっている。両態の厳密な意味での区別(定義)はないので, ここでは石英ろ紙で捕集された DXN を粒子態, PUF で捕集された DXN をガス態とする。

調査期間中のデータは合計20(四季\*5地点)となる。それぞれのデータには粒子態及びガス態の DXN に区別されるが, これらはさらに PCDDs/PCDFs と Co PCBs に別れ, さらに各同族体(10種類)及び異性体(12種類)へと分かれているた

め詳細な考察が可能となるが, あまり細かく分類すると, 全体像(母集団)を見失うこととなるので, 多変量解析の主成分分析を用いて全体の挙動状況を調べることにした。

DXN を構成する PCDDs/PCDFs と Co PCBs はそれぞれの発生源が異なることと, 蒸気圧の差異により DXN は気温の上昇とともに粒子態からガス態へと移行しやすい傾向にあることを考慮し, 主成分分析に用いる変数として4項目(粒子態 PCDDs/PCDFs, ガス態 PCDDs/PCDFs, 粒子態 Co PCBs, ガス態 Co PCBs)に分け, データ数は20サンプルである。また, 分析対象行列については相関行列と分散共分散行列とがあるが, ここではデータの変動成分の他にデータの大小も含めて解析したいので分散共分散行列を選択した。

分析結果を表3, 表4に示す。第1主成分の寄与率が約70%, 累積寄与率は第2主成分までで約

表3 主成分分析(固有値及び寄与率)結果

固有値表	固有値	寄与率	累積寄与率
第1主成分	69.54	70.34%	70.34%
第2主成分	24.43	24.71%	95.04%
第3主成分	3.78	3.83%	98.87%
第4主成分	1.12	1.13%	100.00%

表4 主成分分析(主成分負荷量)結果

主成分負荷量	第1主成分	第2主成分
粒子態 PCDDs/PCDFs	-0.339	0.940
ガス態 PCDDs/PCDFs	0.858	0.228
粒子態 Co PCBs	-0.162	0.105
ガス態 Co PCBs	0.989	0.098

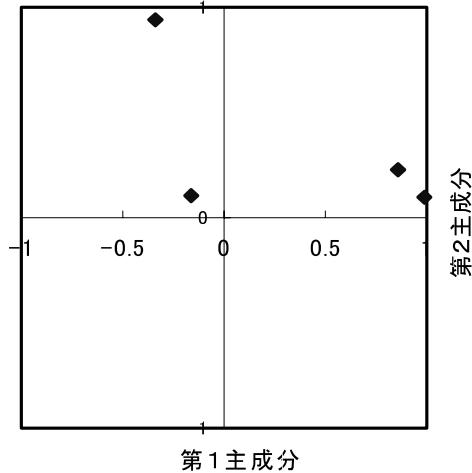


図2 主成分負荷量分布図

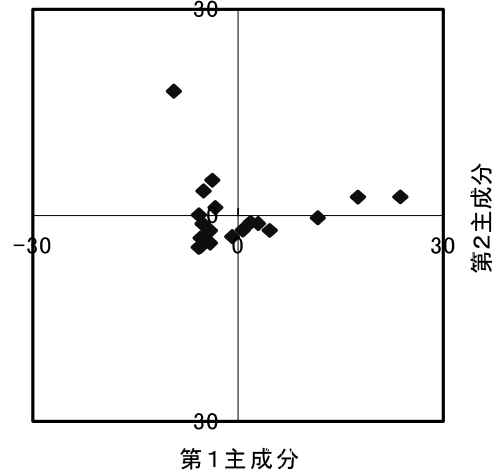


図3 主成分得点分布図

95%となり、この2成分でほぼ全体の変動を評価できることになる。また、表4とそれを図化した図2とから、第1主成分はガス態のDXNの挙動を説明する因子、第2主成分は粒子態PCDDs/PCDFsの挙動を説明する因子であることがわかり、粒子態Co PCBsはいずれの主成分にもあまり関与していないことがわかる。次に、図3の主成分得点からは個々のサンプルが全体の分布(挙動)の中でどの位置にあるかを示すもので、第1及び第2主成分との影響の程度がわかる。集団とかけ離れているサンプルは他と比べ特徴的な挙動をしていることになり、詳細に解析をすればその原因を把握できると思われる。例えば得点が(-9.4, 18.1)は直島町の冬季の結果であるが、同族体別に調べると粒子態のO8CDDの濃度が他の4地点と比べ10~60倍高値であり、これは土壤中に含まれる残留農薬(PCP)が風などにより大気中に巻上げられる現象<sup>2)3)</sup>が考えられる。

#### (2) 気温とDXNとの関係について

上記の結果から、DXNのデータの大小と変動を2つの主成分でほぼ説明できることがわかったが、それらが具体的に何を示しているかを推測す

る必要がある。我々が得られる情報は限られており、例えば表2の気象条件、あるいはそれぞれの地点の地理的状況などである。表2の気象条件の中でDXNの挙動に関与していると思われる項目を調べると気温がある(風速、降雨量等についても調べたが有効な結果は得られなかった)。気温とDXNとについて両者の関係を調べることとする。DXN中のPCDDs/PCDFsとCo PCBsはその発生原因には差異があるものの、一旦大気中に出るとそれらは同様な挙動を示す。ただ、個々の異性体の持つ蒸気圧の差異により、気温の高低によりそれらは粒子態及びガス態の分配が異なってくる。今、DXNをPCDDs/PCDFsとCo PCBsに分けた場合と、粒子態及びガス態とに分けた場合についてグラフ化した。図4はDXNに占めるCo PCBsの割合( $\text{Co PCB}/\text{DXN} \times 100$ )を、図5はDXNに占めるガス態の割合( $\text{ガス態}/\text{DXN} \times 100$ )を気温との関係について示したものである。図4から、気温の上昇とともにCo PCBの占める割合が多くなっていることからCo PCBの方がより揮発しやすい性質を有している<sup>4)</sup>ことがわかる。図5からは、気温の上昇とともにDXNの

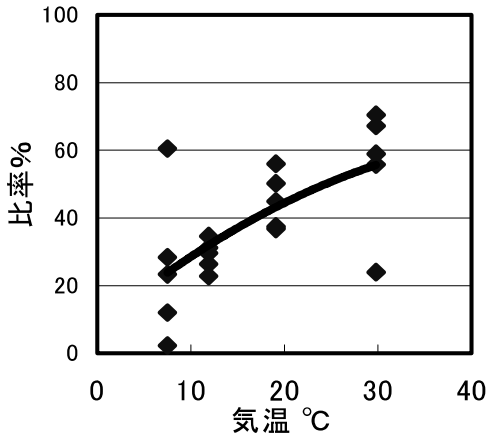


図4 Co-PCB/DXNの割合

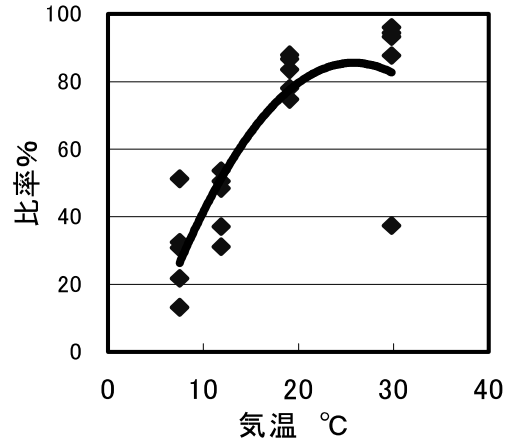


図5 ガス態/DXNの割合

形態は急激にガス化することがわかり、夏には95%以上がガス態で存在している地点(直島町、さぬき市)もある。ただ、両図について2次回帰曲線を作成するとこの回帰曲線から大きく外れているデータが見られ、図4では2ポイント(満濃町の夏季と冬季)、図5では1ポイント(満濃町の夏季)で、統計解析上では満濃町が他の4地点と比べ特異であるといえる。以上から、第1主成分(寄与率:70%)は気温の因子、第2主成分(同:25%)は地域特性に関する因子(具体的には、土壌からの微細粒子の巻上げ効果)と推測でき、第1、第2主成分の得点が大きければ気温あるいは地域特性の影響を受けやすいことが推測される。

(3) 地点別の形態比較について

以上の解析結果を基に、地点別について四季(気温の高い順)の形態別の存在比率を図6に示す。季節(気温別)によって各態の存在比率に差異がみられる<sup>5)</sup>が、満濃町の夏季と冬季以外は総じて同様な挙動を示している。上記(1)の主成分分析結果で特異点だった直島の冬季は図6からすると粒子態PCDDs/PCDFs(詳細にはO8CDD, 図7参照)の比率が85%と他地点と比べ高値であることが確認できる。また、上記(2)の気温との解析結果から特異点となった満濃町の夏季と冬季のうち、夏季は粒子態PCDDs/PCDFs(詳細にはO8CDD, 図8参照)が、冬季は粒子態Co

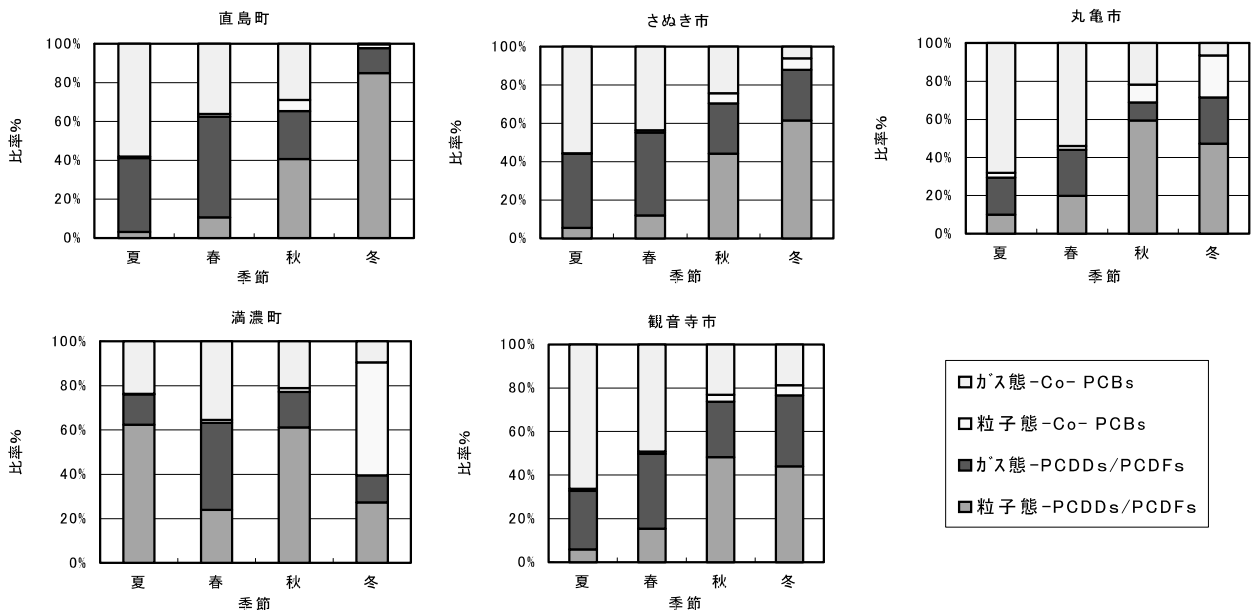


図6 各地点別の形態比較

PCBs(詳細にはIUPAC番号の#105,#118,図9参照)がそれぞれ高い比率を占めていることがわかる。以上から,5地点のうち,さぬき市,丸亀市及び観音寺市については四季を通じて同様な傾向がみられ,これら3地点は地理的な状況についても国道11号線沿線に位置していることなどが共通している。一方,島しょ部に位置する直島町,山間部に位置する満濃町についてはそれぞれ他の3地点とは異なった挙動を示していることが示唆され,特に粒子態PCDDs/PCDFs(詳細にはO8CDD)の挙動が注目される<sup>4)</sup>。

(4) DXN 異性体の構成比率について

他地点と比べ特異と考えられる3ケースについて,DXN 異性体の構成比率を比較した。なお,特異点以外の4地点については同様な構成比率であったことから,図化については代表地点として観音寺市を選んだ。

①直島町の冬季比較については図7に示す。特徴的な差異は直島町が粒子態のO8CDDを主成分とする土壌の構成比率と類似<sup>6)</sup>しているのに

比べ,他地点(観音寺市で代表)はT4CDFs,P5CDFsを主成分とするパターンで,これは排出ガス,ばいじんの構成比率<sup>1)7)</sup>と類似していることである。

②満濃町の夏季比較については図8に示す。満濃町の粒子態のO8CDDが主成分であるが,他地点(同)はガス態のT4CDFs及びP5CDFsを主成分とする構成であり,基本的には上記①の直島町の場合と類似している。通常O8CDDは大気中では年間を通じてほとんど粒子態で存在<sup>8)9)</sup>しているが,何故,季節あるいは地点によって構成比率あるいは濃度に明確な差異が現れるのかは今後の課題である。

③満濃町の冬季比較については図9に示す。通常,大気中のCo PCBsはPCB製品由来の寄与<sup>10),11)</sup>が大きいといわれているとおりパターンにはそれほど地域差はみられない。また,ごみ焼却炉等の燃焼由来<sup>12)</sup>とされている#81,#126,#169,#189の存在もほとんどみられない。ただ,Co PCBsを粒子態とガス態別に比較する

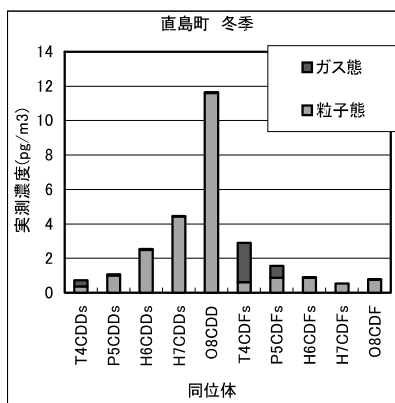


図7 特異パターン (直島町 冬季の例)

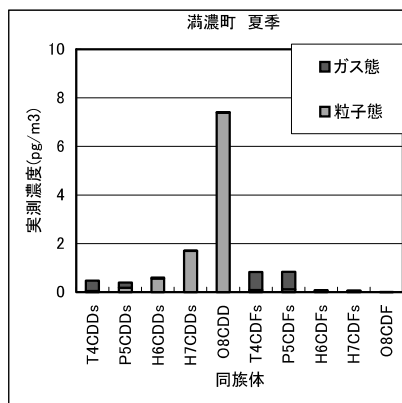


図8 特異パターン (満濃町 夏季の例)

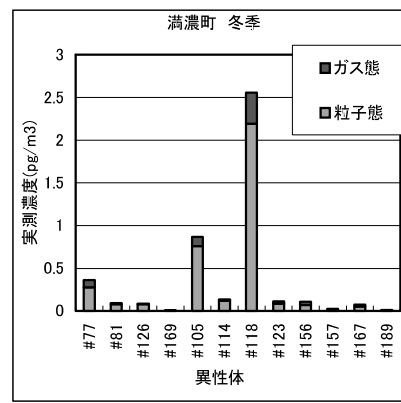


図9 特異パターン (満濃町 冬季の例)

と、満濃町は粒子態の#105と#118が主成分であるのに対し、他地点(同)はガス態の#105と#118が主成分である点である。文献<sup>13)</sup>によると#105と#118(共に5塩化物)の冬季における大気中のガス態の割合は約60%であるが、冬季における満濃町の調査期間中の気温が、放射冷却などにより今回解析に用いた高松地方気象台の気温と比べ低いことが想定される。

## IV まとめ

環境大気中のダイオキシン類を県下5地点でガス態と粒子態に分け年4回調査した結果をまとめると次のとおりである。

- 1 主成分分析の結果、大気中のダイオキシン類濃度のガス態と粒子態の分配は気温(寄与率70%)と地形的な地域特性(同25%)でほぼ説明できる結果が得られた。
  - 2 調査期間中、特異な現象が見られた地点は、冬季では直島町と満濃町、夏季では満濃町であったが、春季と秋季についてはそれぞれ5地点とも同様な挙動を示した。
  - 3 特異現象のうち、冬季の直島町と夏季の満濃町はいずれも粒子態のO8CDDの濃度が顕著であり、土壤の巻上げ効果によることが考えられた。また、冬季の満濃町についてはガス態よりも粒子態のCo PCBsの比率が高く、気温の地域差の影響と思われる結果が得られた。
  - 4 HVのサンプリング期間について、春季については1週間、それ以外の3季節は24時間であった。大気中のダイオキシン類濃度も地域気象の変動を受けやすいと思われるが、今回はその違いについては検討していない。今後、機会があれば特異現象の原因も含め検討してみたいと考える。
- 2) 清家信康, 大谷卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸: 水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学, 13, 1, 117 - 131 (2003)
  - 3) 小林淳, 梶原秀夫, 高橋敬雄: 水田地域におけるダイオキシン類と除草剤の挙動と収支, 環境化学, 14, 1, 109 - 120 (2004)
  - 4) 吉岡英俊, 佐々木裕子, 津久井公昭, 飯村文成, 佐々木啓行: ローボリウムサンプラーによる環境大気中のダイオキシン類の測定, 東京都環境科学研究所年報2003, 44 - 51 (2003)
  - 5) 吉岡英俊, 東野和雄, 佐々木裕子, 蒔田茂穂: 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, 7 - 13 (2000)
  - 6) 山本務, 大津和久, 石川英樹, 鈴木佳代子, 西岡信浩: 環境及び発生源中のダイオキシン類異性体の構成比率について, 香川県環境研究センター所報, 25, 86 - 94 (2000)
  - 7) 飯村文成, 佐々木裕子, 津久井公昭: 東京湾における魚類のダイオキシン類・PCBs汚染, 環境化学, 12, 2, 343 - 352 (2002)
  - 8) 村山等, 鈴木滋, 半野正勝: 大気中ダイオキシン類測定における標準物質の揮発性について, 環境化学, 9, 3, 589 - 596 (1999)
  - 9) 吉岡英俊, 佐々木裕子, 津久井公昭, 飯村文成: 環境大気中のダイオキシン類のガス・粒子分配, 東京都環境科学研究所年報2002, 20 - 30 (2002)
  - 10) 清家伸康, 吉田雅司, 松田宗明: 大気環境におけるダイオキシン類の季節変動, 環境化学, 11, 3, 455 - 465 (2001)
  - 11) 佐藤博: 揮発するPCB, 資源環境対策, 37, 2, 183 - 190 (2001)
  - 12) 内藤宏孝, 角脇怜: 大気中における粒子状PCDD/Fsの粒度分布, 環境化学, 12, 4, 839 - 846 (2002)
  - 13) 吉岡英俊, 佐々木裕子, 津久井公昭, 飯村文成, 東野和雄: 環境大気におけるPCDD/FsとCo PCBsのガス・粒子分配, 大気環境学会誌, 39, 1, 1 - 10 (2004)

## 文 献

- 1) 山本務, 大津和久, 石川英樹, 鈴木佳代子, 西岡信浩: 環境及び発生源中のダイオキシン類異性体の構成比率について, 香川県環境保健研究センター所報, 1, 159 - 165 (2002)