

# 博士論文の概要: 大気中ダイオキシン類の排出から沈着に至る挙動の解析

中西・益永・中井研究室 小倉 勇

## 1. 本研究の目的と構成

近年、広く環境中にダイオキシン類が存在していることが明らかとなってきた。その発生源について、いままでに多くの研究がなされてきたが、環境中に存在するダイオキシン類がどこから、どれだけの量が、どのようにして来たのか、その全貌は明らかでない。しかし、ダイオキシン類の影響や対策の効果を評価する上で、発生源および排出量を知ること、そしてそれに伴う対象環境への流入量を把握することが必要とされる。

燃焼・焼却過程は現在のダイオキシン類の主要な発生源であると考えられており、排ガスとして大気に放出されたダイオキシン類は、大気中を拡散して沈着することにより広く環境を汚染する。

そこで、大気由来のダイオキシン類を対象とし、その排出量、沈着量、環境濃度の関係、およびその間の挙動の把握を目的として、図1のような構成で研究を行った。

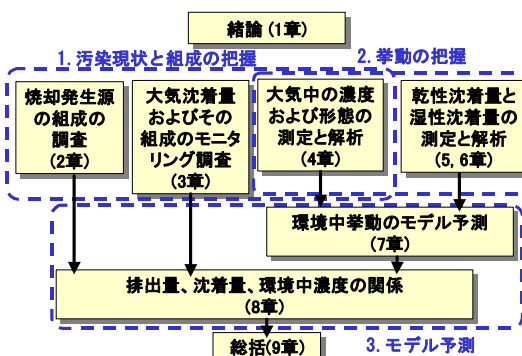


図1. 博士論文の構成

## 対象物質

- ・4~8 塩素化の PCDDs/PCDFs

(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins / polychlorinated dibenzofurans) (=136 コンジューナー=10 同族体)

本文中において各同族体は、4D, 5D, 6D, 7D, 8D, 4F, 5F, 6F, 7F, 8F(数字は塩素置換数、DはPCDDs、FはPCDFs)、または TCDD, PeCDD, HxCDD, HpCDD, OCDD, TCDF, PeCDF, HxCDF, HpCDF, OCDF(tetra~ocata-CDD および CDF)と表す。

## 2. 汚染の現状と組成の把握(2, 3, 4章)

### 2.1. 概要

大気由来のダイオキシン類による汚染の現状と傾向を把握するために、1年以上にわたり関東4地点で大気沈着物の測定と、横浜1地点において大気の測定を行った。また、焼却発生源の組成と、大気や大気沈着物の組成、さらに堆積物や別の発生源の組成(既存の報告)を比較し、発生源との対応や組成の相違点について調べた。

### 2.2. 実験

#### 2.2.1. 試料の採取および抽出 焼却(2章)

5つの焼却排ガス(都市ゴミ3、産廃2:精製済み試料を浦野研究室から提供して頂いた)および4つのフライアッシュ(都市ゴミ2、不明2)を分析した。フライアッシュ試料は、内部標準物質を添加後、ディーンスターク型ソックスレー抽出器でトルエンにより16時間抽出した。

#### 大気沈着(3章)

大気沈着試料の採取は、関東4地点(図2)において1996/12~1998/3の間に、あらかじめ純水をいれたステンレスポットを使って行った(図3)。採取試料は、ガラスフィルターと固相抽出ディスクを用いてろ過し、内部標準物質を添加後、フィルターとディスクをトルエンによりディーンスターク型ソックスレー抽出器で抽出した。



図2. 測定地点

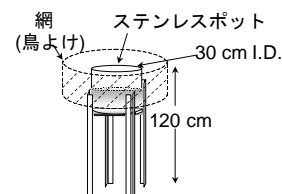


図3. 大気沈着測定方法

## 大気(4章)

試料の採取は、横浜国立大学屋上において 1998/10～2000/3 の間に行った。大気試料は、石英繊維フィルター(QFF) 1枚とポリウレタンフォーム(PUF) 2個を装着したハイボリュームエアサンプラーを用いて1回につき48時間で約1回/月で採取した。また、粒径別試料は、アンダーセンサンプラーをハイボリュームエアサンプラー上部に取り付け、1回につき72時間採取した(春夏秋冬計4回)。内部標準物質を添加後、QFFはトルエン、PUFはアセトンでそれぞれソックスレー抽出した。

### 2.2.2. 精製および測定

抽出液は、硫酸処理(または硫酸シリカゲルカラム)、シリカゲルカラム、活性炭カラムで精製した。最終抽出液は濃縮後にバイアルに移し、ほぼ自然乾固させた後、回収率補正内部標準物質を添加して、液量を約25  $\mu\text{l}$ にした。分析は、高分解能GC/MS(Micromass Autospec)で行った。全異性体分析には、GCカラムDB-5(J&W)を使い、136コンジェナーを約87ピークに分離した。DB-5で単独ピークが得られない2,3,7,8-置換体はDB-17(J&W)を使って定性・定量した。

## 2.3. 結果

### 2.3.1. 汚染の現状と傾向

#### 大気沈着(3章)

東京、横浜、つくば、丹沢大山の4地点について、年間総PCDD/PCDF沈着量は、1300, 970, 1200, 450  $\text{ng}/\text{m}^2/\text{year}$  およびTEQ(毒性等量: International-TEQ)値で17, 11, 8.6, 5.7  $\text{ng}\text{-TEQ}/\text{m}^2/\text{year}$ であった(図4)。これらの値は、国内外の都市部でも高い部類であった。都市部の東京と山間部の丹沢大山との差は約3倍でそれほど大きくなかった。

沈着量は全地点において冬に高く夏に低い傾向が見られた。気温を共変量として共分散分析を行ったところ、塩素数が少ない同族体ほど、気温に伴う変化が大きく、相関も高かった。最も気温に伴う変動が大きかったTCDDの5°Cと25°Cの沈着量の差は4.9倍、最も変動が小さかったOCDFが1.7倍であった。

#### 大気(4章)

PCDD/Fsの1998年10月～2000年3月までに計26回の測定結果は、総濃度1.5～40(平均16)  $\text{pg}/\text{m}^3$ 、TEQ換算値で0.016～0.60(平均0.21)  $\text{pg}\text{-TEQ}/\text{m}^3$ であった(図5)。同族体間の総濃度(ガス態+粒子態)の相関は高く( $r > 0.89$ 、ただし、OCDD, HpCDDについては2サンプルを除いた場合)、同族体間の大気中での分解や沈着挙動の違いは小さいか、または、それらの挙動より拡散・希釈などの効果の方が大きいことが考えられる。各同族体濃度とTSP濃度の相関はあまり高くなかった( $r = 0.17 \sim 0.40$ )。

大気濃度も冬に高く夏に低い傾向を示した。気象条件との相関を調べたところ、気温が低いとき、日射量が低いとき、風速が低いときに、全同族体において高い濃度が見られた。

### 2.3.2. 発生源、大気、沈着物、堆積物の組成の比較

焼却の同族体組成(図6)は様々であり、一様ではなかった。また、大気、大気沈着、土壌の同族体組成についてもばらつきが見られ、同族体組成からその起源を推定することは不可能であった。

一方、異性体組成(図7: 各同族体ごとにそのトータルを100%に基準化)は、大気、大気沈着、都市土壌<sup>1)</sup>でほぼ一様であった。焼却の異性体組成は必ずしも一様ではなかったが、焼却の平均的な組成は大気や大気沈着の組成とよい一致を示した。このように、測定した大気、大気沈着、都市土壌のダイオキシン類は焼却由来であること、そしてその組成は焼却の典型的な組成であることが示唆された。また、これらの異性体組成は一様であるのに対し、同族体組成は、必ずしも一様でないことから、ダイオキシン類の環境挙動は同族体ごとに大きく異なり、異性体どうしはほぼ同様な環境挙動を持つと考えられる。

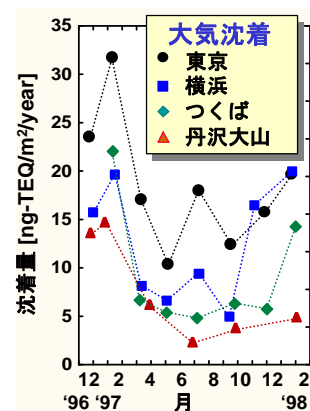


図4. 大気沈着量の測定結果

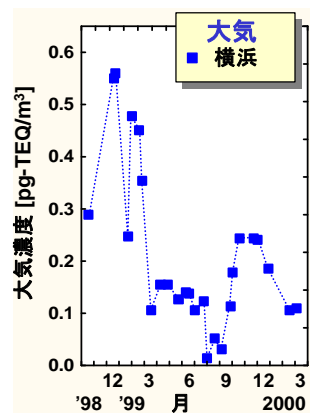


図5. 大気濃度の測定結果

しかし、一部の大気沈着物や、東京湾底質<sup>1)</sup>などでは、焼却の典型的な異性体組成に農薬CNPおよびPCP中に含まれるダイオキシン類<sup>2)</sup>(2,4,6,8-4F、1,2,4,6,8,9-6F、1,2,3,4,6,8,9-7Fなど)を足し合わせた組成を示し、それらの複合の影響を受けていることが示唆された(図7下)。

大気および大気沈着ダイオキシン類の詳細な異性体組成を明らかにし、その一様性と焼却発生源との関連を示したことにより、底質や水田中ダイオキシン類の発生源解析において、多変量解析のインプットデータを提供することができた(土壌・底質中ダイオキシン類の発生源寄与率の推定：Masunaga et al, 1998, Masunaga et al, 1999, Yao et al., 1999, Masunaga et al, 2000)。

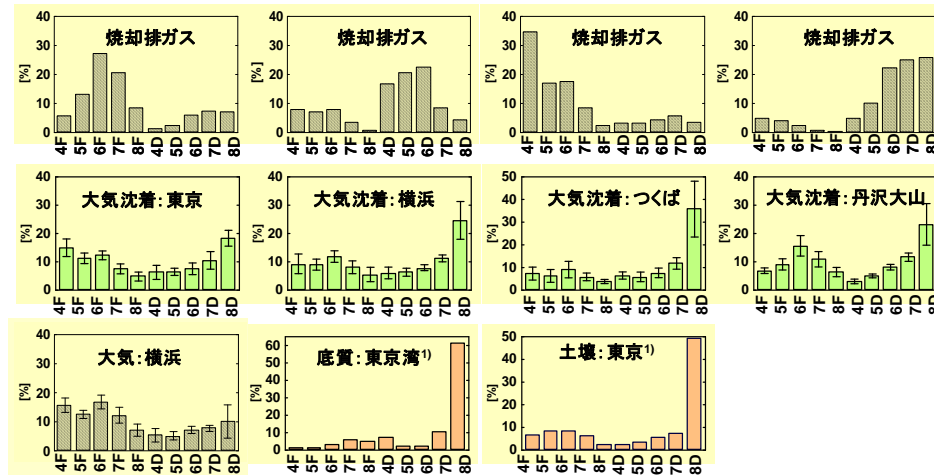


図6. 同族体組成の比較

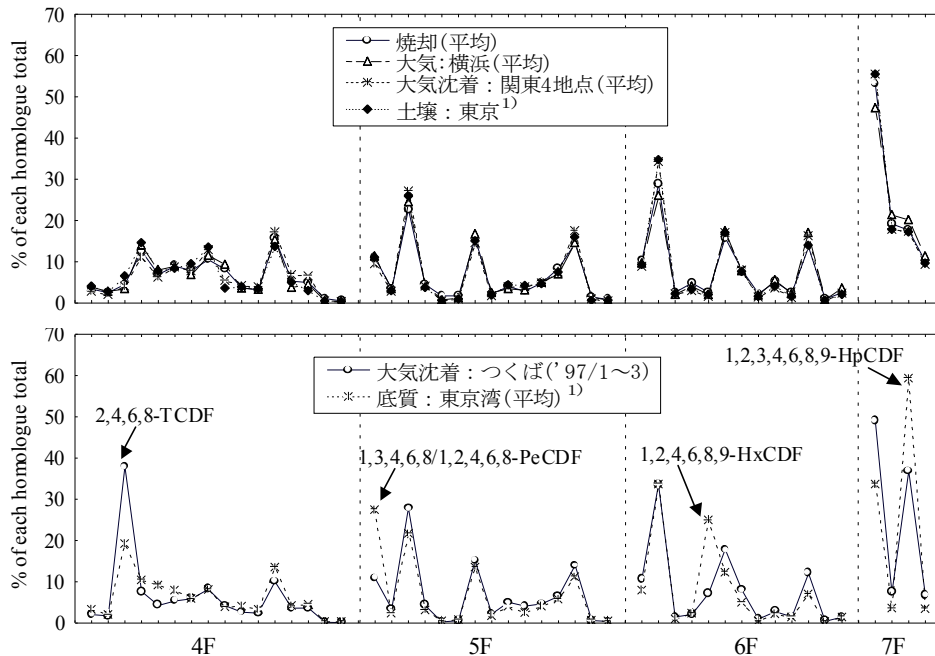


図7. 異性体組成の比較

### 3. 挙動の把握(4, 5, 6章)

#### 3.1. 概要

ここまでの結果より、異性体組成は発生源から環境中に至るまでほとんど変化しないのに対し、同族体組成は一様ではなく、同族体ごとに挙動が異なることが示唆された。ここでは、その挙動がどのように違うのかに注目する。

半揮発性化合物であるダイオキシン類は、大気中においてガス態および粒子結合態の2つの形態で存在する。大気中の挙動は、ガス態と粒子結合態で異なり、また、粒子結合態は、その粒子の粒径によって異なる挙動をとると考えられる。そこで、大気中ダイオキシン類の形態を明らかにし、さらに、各形態に基づく沈着挙動の違いを、乾性沈着および湿性沈着の2つのプロセスについて考察した。

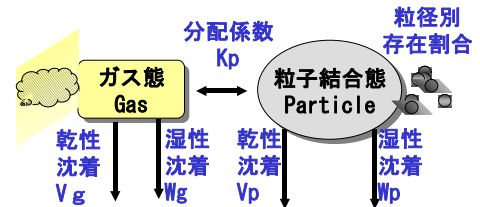


図 8. 挙動の解析

### 3.2. 実験

#### 粒子-ガス分配と粒径別存在割合 (4章)

試料の採取と分析は前述した。QFF で捕集したものを大気中粒子結合態、PUF で捕集したものを大気中ガス態であるとした。QFF は測定前後に重量をはかり、捕集された粒子の重量から TSP(Total suspended particle)濃度を算出した。粒径別試料は、アンダーセンサンプラーにより5段(<1.1, 1.1~2, 2~3.3, 3.3~7, >7: 空気力学的粒径[ $\mu\text{m}$ ])に分級した。

#### 乾性沈着と湿性沈着 (5, 6章)

乾性沈着物の採取は、ステンレスバット(捕集面積  $1.15 \text{ m}^2$ )に水を張って、1999/4~2000/3 の間に大気の測定と同時に1回につき48時間(または72時間)で12回行った。湿性沈着物の採取は、捕集面積  $0.1 \text{ m}^2$  の自動雨水採水器(小笠原計器製作所)を用いて、横浜国立大学屋上において1999/3~2000/3の間に10回行った。1回のまとまった雨を1サンプルとした。捕集雨量は、0.8~6.6 Lであった。採取した試料は、ガラスフィルターと固相抽出ディスクを用いてろ過後、内部標準物質を添加し、フィルターとディスクをASE(高速溶媒抽出装置)によってアセトンおよびトルエンで2回ずつ抽出した。これ以下の実験操作は、2.2.2と同様な方法で行った。

### 3.3. 結果

#### 3.3.1. 大気中粒子-ガス分配 (4章)

大気中粒子-ガス分配係数  $K_p$  および粒子結合割合  $\phi$  を以下のように計算した。

$$K_p = C_p / \text{TSP} / C_g \quad (1)$$

$$\phi = C_p / (C_p + C_g) = K_p \times \text{TSP} / (K_p \times \text{TSP} + 1) \quad (2)$$

$K_p$ : 分配係数 [ $\text{m}^3/\mu\text{g}$ ],

$C_p$ : 粒子態結合態ダイオキシン濃度 [ $\text{pg}/\text{m}^3$ ],

$C_g$ : ガス態ダイオキシン濃度 [ $\text{pg}/\text{m}^3$ ],

TSP: TSP濃度 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ],  $\phi$ : 粒子結合割合 [-]

一般に化合物の粒子への収着は、その化合物の過冷却液体飽和蒸気圧  $P^{\circ}_L$  に依存すると考えられる<sup>3)</sup>。そこで、全コンジェネーターについての  $\log K_p$  vs  $\log P^{\circ}_L$  プロットを図9に示す。すべてのサンプルにおいて、 $\log K_p$  vs  $\log P^{\circ}_L$  プロットには高い負の相関が見られ、各コンジェネーターの分配の違いは、各コンジェネーターの  $P^{\circ}_L$  の違いで表すことができた。傾きは理論的には-1であるが<sup>3)</sup>、今回得られた傾きは-1.8~-0.7であり、特に気温の低いときに傾きが-1より小さくなる傾向が見られた。環境中およびサンプリング中における、同族体間の平衡に達するまでの速さに違いがあることが、傾きが-1にならない原因の一つとして考えられる。

次に粒子-ガス分配の気温変化について、化合物の粒子への収着が可逆的で平衡関係が成り立つ時、van't Hoff型の式が成り立つと考えられる。そこで、各同族体ごとの  $\log K_p$  vs  $1/T$  プロットを図10に示す(ただし、TSP濃度一定とした場合の方がばらつきが小さかったので、ここでは平均値  $53.1 \text{ g}/\text{m}^3$  を用いた)。5~20°Cの領域では、比較的傾きが大きく、20°C~30°Cの領域では、比較的傾きが小さかった。その理由として、不可逆結合の存在や、サンプリング上の誤差(フィルターへのガス態の吸着)が考えられた。

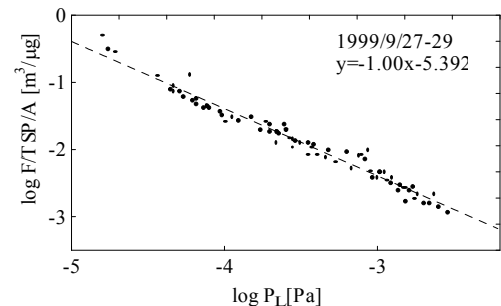


図 9.  $\log K_p$  vs  $\log P^{\circ}_L$  プロット

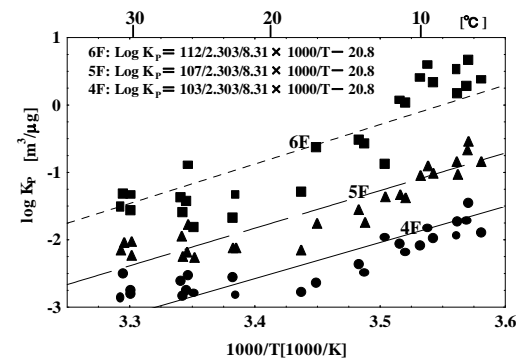


図 10.  $\log K_p$  vs  $\log 1/T$  プロット

しかし、ここでの傾き $m_T$ は、近似的にガス態と粒子結合態との間のエンタルピーの差 $\Delta H_p$ を表し、PAHsやPCBsに関する多くの研究の $\Delta H_p$ は、各化合物の蒸発熱に対してせいぜい30 kJ/mol程度高いだけである( $m_T = \Delta H_p / 2.303/R$ , R: 気体定数8.31)。5~20°Cの領域の傾きは、PCDDs/PCDFsの蒸発熱+100 kJ/mol程度であり、既存の報告との差は大きい(4~6塩素化PCDDs/PCDFsの25°Cの蒸発熱95~111<sup>4)</sup> kJ/mol)。20°C付近の領域ではやや粒子態過大評価、低温領域と高温領域ではややガス態過大評価となるが、全温度領域から求めた回帰式を図10には示した。ただし、Pankowら<sup>5)</sup>の理論を適用して、同族体間に回帰式の切片の差はないと仮定し、最小二乗法により、共有y切片と各同族体の傾きを求めた。得られた $\Delta H_p$ の大きさは蒸発熱-2~+13であり、ほぼ妥当な範囲であった。

粒子結合割合 $\phi$ の気温による変化を、図10の関係を基にして、図11に示した。4塩素の同族体は冬でも半分近くがガス態で存在するのに対し、7, 8塩素の同族体は年間通してそのほとんどが粒子結合態で存在した。5塩素の同族体は、冬ではほとんど粒子結合態、夏はほぼ半分がガス態で存在し、その形態の変化が激しかった。

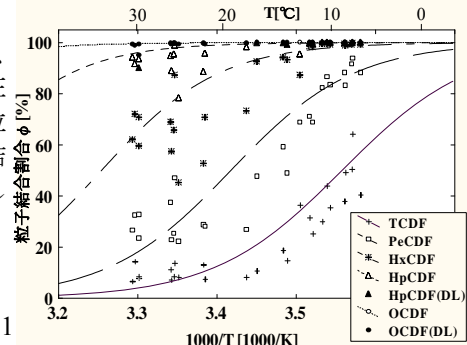


図 11. 気温と粒子結合割合の関係

### 3.3.2. 粒径別存在割合 (4章)

4回の測定の実験値を図12に示す。ダイオキシン類は<1.1 μmの微小な粒子に多く存在していたが、置換塩素数の少ない同族体ほど大きな粒径の粒子に存在する割合が高かった。

焼却から排出する粒子は1 μm以下の微小粒子の割合が高いと考えられるが、低塩素化物のものはガスとして排出される割合が相対的に高く、大気中で自然起源の比較的大きな粒径の粒子にも結合しやすいことがその原因の一つとして推測された。OCDD(8D)は、比較的大きな粒子への存在割合が高かったが、これは、焼却以外の発生源、例えば2次発生源としての土壌の巻き上がり(土壌中のダイオキシン類は一般的に8Dが非常に高い)や大気中のPCPからのOCDDの生成等の寄与<sup>6)</sup>などがその理由として考えられる。

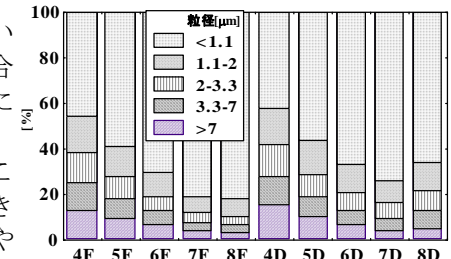


図 12. 各同族体の粒径別存在割合

### 3.3.3. 乾性沈着 (5章)

大気中のガス態および粒子結合態に対するそれぞれの乾性沈着量を、速度の次元をもつ係数 $V_g$ および $V_p$ によって表すと、全体の乾性沈着量Fは以下のような式で表される。

$$F = V_g \times C_g + V_p \times C_p \quad (3)$$

F: 乾性沈着量[pg/m<sup>2</sup>/s]、 $V_g$ : ガス態の沈着速度[m/s]、

$V_p$ : 粒子結合態の沈着速度[m/s]

PCDDs/PCDFsのように水溶解度が低い化合物の水へのガス態の沈着は、すぐに平衡に達すると考えられる。そこで、ヘンリー一定数<sup>7)</sup>よりそのときのガス態の飽和溶解度を計算し、全乾性沈着量からガスの溶解の寄与を差し引いて、粒子結合態の乾性沈着速度 $V_p$ をここでは求めた。結果を図13に示す。幾何平均値をプロットで、最大値-最小値をエラーバーで示した。幾何平均値は0.08から0.8 cm/sであった。置換塩素数の少ない同族体ほど沈着速度は高い傾向が見られた。

一般に、粒子の乾性沈着速度は粒径に依存し、粒径1 μm以上の粒子は主に重力沈降に、1 μm以下の粒子は主にブラウン拡散に支配され、0.1~1 μm mの領域で粒子の沈着速度は最小になると考えられている<sup>8)</sup>。また、ブラウン拡散や、慣性衝突の大きさは、摩擦速度に依存する。ここでは、図13の乾性沈着速度の同族体間の違いが、4章で求めた各同族体の粒径別存在割合の違いで説明つくのか確認するために、次のように粒径から予測される沈着速度 $V_d$ を推算した。

$$V_d = 1/r_s + V_g \quad (4)$$

$$r_s = 1/(\epsilon_0 u_* (S_c^{-0.66} + 10^{-3/St})) \quad (5)^9$$

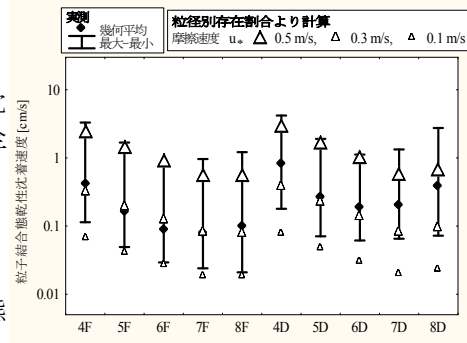


図 13. 粒子態の乾性沈着速度

$r_s$  : 表面抵抗[s/m]、 $\epsilon_0$  : 経験的定数=3、 $u_*$  : 摩擦速度[m/s]、 $S_c$  : シュミット数、 $S_t$  : ストークス数  

$$V_g = 2r^2(\rho_p - \rho_a)gc/9\mu_a \quad (6)$$

$V_g$  : 終末沈降速度[m/s]、 $r$  : 粒子半径[m]、 $\rho_p$  : 粒子の密度(≒1000 [kg/m<sup>3</sup>])、 $\rho_a$  : 空気の密度(≒1.25 [kg/m<sup>3</sup>])、 $\nu$  : 空気の動粘性係数(1.5×10<sup>-5</sup> [m<sup>2</sup>/s])、 $g$  : 重力加速度(9.8 [m/s<sup>2</sup>])、 $c$  : Cunningham の補正項

粒径別存在割合から推定される値と、実測より得た値の傾向はよい一致を示した(図13△プロット)。しかし、高塩素化物、特に8Dの実測値は、粒径分布から予測される沈着速度に比べてやや高い傾向を示した。この原因として、高塩素化物は、1.1 μm以下の粒径でも特に小さい粒径に多く存在することや、また逆に7 μm以上の粒径で比較的大きな粒径に多く存在すること(土壌の舞い上がりの寄与などが)、その要因の一つとして考えられる。また、最近の報告によると、水中でPCPからOCDDやHpCDD、OCDFが光反応によって生成することが報告されており<sup>1)</sup>、サンプリング中に、大気沈着したPCPが光反応し、これらの高塩素化物が生成しているのかもしれない。

また、沈着速度は、上式からも分かるように摩擦速度の関数、すなわち風速の関数であることが予測される。風速の増加に伴い沈着速度 $V_p$ は増加し、平均風速1.1 m/sのときと4.7 m/sのときでは、20倍以上の差が見られた。

### 3.3.4 湿性沈着(6章)

雨水中ダイオキシン類濃度は0.10~0.99 ng/L、TEQ値で1.3~12 pg-TEQ/Lであった。雨水中ダイオキシン類は、大気中ガス態の洗浄と粒子結合態の洗浄の和であると考えられる。

$$C = (W_g \times C_g + W_p \times C_p) / 1000 \quad (7)$$

$C$  : 雨水中ダイオキシン類濃度[pg/L]、

$W_g$  : ガス態の洗浄比[-]、 $W_p$  : 粒子結合態の洗浄比[-]、

$C_g$  : 大気中ガス態濃度[pg/m<sup>3</sup>]、 $C_p$  : 大気中粒子結合態濃度[pg/m<sup>3</sup>]

$C$ は実測値、 $C_p$ および $C_g$ は雨水採取中の平均気温および風速を基に4章の結果から濃度および分配を推定した。 $W_g$ はヘンリー定数を用いて(8)式より推定した。

$$W_g = R \times T / H \quad (8)$$

$H$  : ヘンリー定数<sup>7)</sup>[Pa·m<sup>3</sup>/mol]、 $R$  : 気体定数[Pa·m<sup>3</sup>/mol/K]、 $T$  : 気温[K]

(7)式および(8)式より、 $W_p$ を求めた。 $W_p$ の幾何平均値および幾何標準偏差と $W_g$ の値(25°C)を図14に示す。ガス態より粒子結合態の方が洗浄比が高かった( $W_p > W_g$ )。得られた粒子結合態の洗浄比 $W_p$ の値は、10<sup>4</sup>~10<sup>5</sup>であり、置換塩素数の少ない同族体ほど高い傾向が見られた(OCDDを除く)。一般に、1 μm以上の粒径では大きな粒子ほど湿性沈着しやすく<sup>10)</sup>、同族体間の洗浄比の違いは、乾性沈着と同様に粒径別存在割合の違いからほぼ説明することができた。

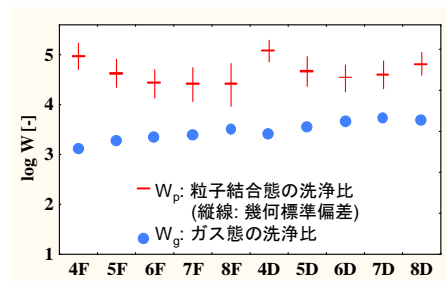


図 14. 各同族体の洗浄比

## 4. モデルによる環境中挙動の予測およびその適用(7, 8章)

### 4.1. 概要

4~6章の結果をまとめ、モデルにより総合的な環境中挙動の予測を行った。湿性および乾性沈着の速度と、さらに大気中での分解の速度、エリア外への移流の速度を比較し、大気中ダイオキシン類の挙動の気温変動と同族体ごとの違いを考察した。

また、モデルによって、排出量、沈着量、環境中濃度の関係を表し、実測大気濃度から排出量や沈着量の推算を行った。

### 4.2. モデルの構造

#### 4.2.1 モデルの解像度

関東地方を対象地域とし、関東地方全体をひとつのボックスとみなして、図15に示すような単一媒体モデルを考えた。ダイオキシン類のヒトへの暴露は、大気からの寄与は少なく、食品由来、特に魚介類による摂取の寄与が大きい。また、環境残留性が高いことから、比較的広い地域を対象とするのが望ましい。関東地方は、周囲を山と海で囲まれており、また、日本の中でも特に汚染レベルが高い地域であ

る為、バックグラウンドの寄与は小さく、関東地方内の発生源および発生量と環境中濃度との関係付けがしやすい。こうした理由から、関東地方全体を、対象地域とみなした。

#### 4.2.2 モデルの計算式

##### 乾性沈着

$$k_{dry} = (V_g \times (1-\phi) + V_p \times \phi) / h \quad (9)$$

$k_{dry}$  : 乾性沈着の速度定数[1/s]、 $h$  : 混合層高さ[m]

##### 湿性沈着

$$k_{wet} = (W_g \times (1-\phi) + W_p \times \phi) \times (\text{rain} / 365 / 24 / 3600 / 1000) / h \quad (10)$$

$k_{wet}$  : 湿性沈着の速度定数[1/s]、 $\text{rain}$  : 降雨量[mm/year]

##### 分解

粒子結合態の分解は非常に遅いと考えられているので、分解はガス態についてのみ考える。また、ガス態の分解は、OHラジカル反応による影響が最も大きいと考えられている。

$$k_{OH} = k'_{OH} \times C_{OH} \times (1-\phi) \quad (11)$$

$k_{OH}$  : OHラジカルとの擬一次反応速度定数[1/s]、 $k'_{OH}$  : OHラジカル反応速度定数<sup>11)</sup>[ $\text{cm}^3/\text{mol}/\text{s}$ ]、

$C_{OH}$  : 大気中OHラジカル濃度[ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ]

##### 移流(輸送)

$$k_{advection} = u / L \quad (12)$$

$k_{advection}$  : 移流の速度定数[1/s]、 $u$  : 風速[m/s]、 $L$  : 対象エリアの風方向の長さ[m]

##### 半減期

$$t_{1/2} = \ln 2 / (k_{dry} + k_{wet} + k_{OH} + k_{advection}) \quad (13)$$

$t_{1/2}$  : 半減期[s]

##### 物質収支

$$V_{box} \times dC/dt = E + k_{advection} \times V_{box} \times C_0 - (k_{dry} + k_{wet} + k_{OH} + k_{advection}) \times V_{box} \times C \quad (14)$$

$V_{box}$  : ボックス体積[ $\text{m}^3$ ]、 $C$  : ボックス内大気濃度(粒子+ガス)[ $\text{pg}/\text{m}^3$ ]、

$C_0$  : バックグラウンドの大気濃度(粒子+ガス) [ $\text{pg}/\text{m}^3$ ]、 $E$  : 排出量[ $\text{pg}/\text{s}$ ]

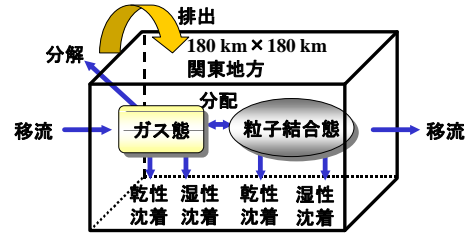


図 15. モデルの構造

#### 4.2.3 モデルのパラメータ

##### 対象地域(L)

関東地方(一都六県 : 32,400  $\text{km}^2$ )をとり、近似的にボックスサイズを 180  $\text{km} \times 180 \text{ km}$  とした。

##### 地目別面積

乾性沈着は、その地理条件によって沈着速度が大きく異なる。そこで、関東地方全体を、林野(44.5%)、畑・牧場・原野(13.0%)、宅地(11.6%)、水田(11.3%)、河川・湖沼(4.2%)、その他(15.4%)の6つの地理条件に分類した<sup>12)-14)</sup>。

##### 混合高さ(h)

東野ら<sup>15)</sup>による混合高さの設定値を参考にし、混合高さ  $h$  は平均値 400、標準偏差 100 の正規分布(ただし、最大値 700、最小値 100)とした。

##### TSP 濃度(TSP)

横浜における実測値の分布から、極値分布にフィットさせた。

##### 気温(T)

東京の1時間値を使い<sup>16)</sup>、1~3月、4~6月、7~9月、10~12月に分けて頻度分布を求めた。極値分布または、正規分布にフィットさせた。

##### 風速(u)

風速は、東京(地上 74.5 m)における1時間値の平成10年度の頻度分布を使った<sup>16)</sup>。1~3月、4~6月、7~9月、10~12月に分けて極値分布にフィットさせた。

##### 降雨量(rain)

関東12地点の降水量平年値(1969-98)<sup>17)</sup>を使った。1~3月、4~6月、7~9月、10~12月に分けて、地点間と各月の平年値のばらつきを使った

## 粒子結合割合 ( $\phi$ )

4章の結果より、気温と TSP 濃度から粒子結合割合を得た。

## 乾性沈着速度 ( $V_p, V_g$ )

乾性沈着は、その地理条件によって沈着速度が大きく異なる。よって、5章で得られた沈着速度をそのまま全地理条件に当てはめることは妥当でないと考えられる。しかし、5章では、粒子態の乾性沈着速度が、4章の粒径別存在割合から予測できることを示した。そこで、ここでは、粒径別存在割合の結果から、既存の粒子径と地理条件を反映したモデル<sup>9)</sup>によって、各同族体の粒子態の乾性沈着速度を推定した。

ガス態の乾性沈着速度は、沈着面との平衡関係に依存する為、その評価が難しい。ここでは、ガス態の乾性沈着は、森林でのみ起こるとした。 $V_p$ と $V_g$ は共に風速の関数となる。

## 洗浄比 ( $W_p, W_g$ )

粒子結合態の洗浄比  $W_p$  は 6 章の結果から対数正規分布にフィットさせた。また、ガス態の洗浄比  $W_g$  は、6 章と同様にヘンリー定数から求めた値を使い、幾何標準偏差 2 の対数正規分布を仮定した。

## OH ラジカル濃度 ( $C_{OH}$ )

$C_{OH}$  は  $9.70 \times 10^5$ <sup>11)</sup> mol/m<sup>3</sup> を幾何平均値とし、幾何標準偏差 2 の対数正規分布を仮定した。

## 大気濃度 (C)

大気中ダイオキシン類濃度は、環境庁<sup>18)</sup>の平成 10 年度ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果より関東 66 地点の春夏秋冬の値を使った。季節ごと対数正規分布にフィットさせた。

### 4.3. 大気中挙動のモデル予測 (7 章)

気温変動に伴う挙動の変化を把握するために、気象条件の年間平均値(または中央値)を使って、気温に伴う挙動の変化を図 16 に示す。4F、6F、8F の各挙動の寄与について、各速度を積み重ねて表した。移流の寄与が最も高く、全体に対する寄与は 1/2~3/4 程度であった。沈着に関しては、4,5 塩素の同族体は乾性沈着の寄与が、7,8 塩素の同族体は湿性沈着の寄与の方が高かった。また、塩素数の少ない同族体ほど、総沈着の速度は大きかった。また、分解の速度は、他の速度に比べて 1 桁以上小さかった。すべての挙動による大気中半減期は、5~10 時間程度であった。

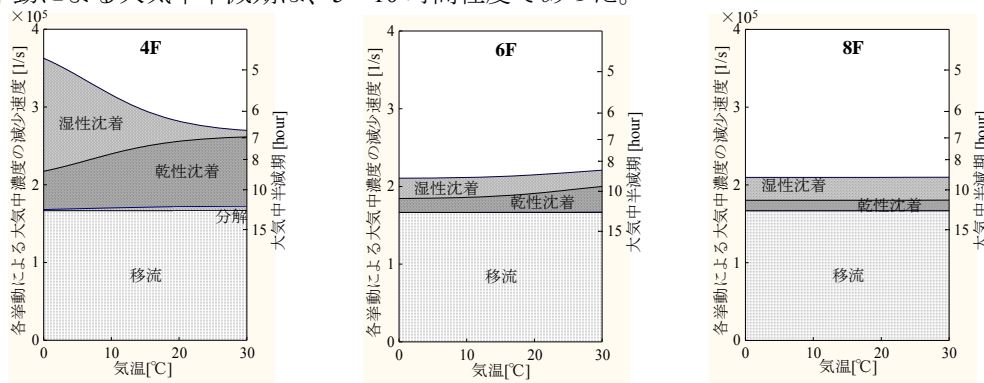


図 16. 各挙動の気温による変化

### 4.4. 大気濃度から予測される排出量 (8章)

(14)式で、定常状態を仮定し、関東地方のダイオキシン類排出量を既存の大気濃度の報告値<sup>18)</sup>から推算した。ただし $C_0$ は $C/10$ とした。4つの季節について、分布を考慮して計算した。TEQ値に換算した結果を表1に示す。

今回の結果と、現在報告されている排出量との比較を試みた。日本の現在の主要なダイオキシン類の発生源は、一般廃棄物焼却施設と産業廃棄物焼却施設だと考えられている(環境庁推算<sup>19)</sup>: 全体の8割以上)。関東地方における一般廃棄物焼却施設と産業廃棄物焼却施設の排出量を、厚生省および環境庁のデータを使って、以下のように推算した。

○一般廃棄物焼却施設



- ・炉ごとの排ガス中ダイオキシンTEQ濃度<sup>20)</sup>
- ・県ごとの一般廃棄物焼却処理量(H6年度)<sup>21)</sup>

各炉の廃棄物焼却処理量は、県全体の焼却処理量から各炉の処理能力の大きさによって算出し、ごみ1トンあたり5000 m<sup>3</sup><sub>N</sub>の排ガスが出ると仮定して炉ごとのダイオキシン類排出量を計算した。

#### ○産業廃棄物焼却施設

- ・日本全体の産業廃棄物焼却施設からの総ダイオキシン排出量<sup>19)</sup>
- ・関東地方の産業廃棄物処理量(全国の27.2%)<sup>22)</sup>

日本全体の産業廃棄物焼却施設からの総ダイオキシン排出量に関東地方の産業廃棄物処理量の全国に対する割合(27.2%)を掛けて求めた。

結果を表2に示す。大気濃度から推定した値(表1)は、排出量の報告値から推定した値より3~7倍高かった。粗い推定ではあるが、他の排出源の寄与や、燃焼状態が比較的よい時に測定した値であることを考えると、モデルによる予測値はほぼ妥当な値であると思われる。

表 1. 大気濃度から推定される関東地方全体のダイオキシン類排出量[g-TEQ/yr]

1~3月		4~6月		7~9月		9~12月	
統計量	排出量	統計量	排出量	統計量	排出量	統計量	排出量
平均値	4,478	平均値	3,108	平均値	2,281	平均値	2,345
中央値	3,756	中央値	2,656	中央値	1,957	中央値	1,859
標準偏差	2,946	標準偏差	1,834	標準偏差	1,314	標準偏差	1,868
パーセンタイル	排出量	パーセンタイル	排出量	パーセンタイル	排出量	パーセンタイル	排出量
5%	1,258	5%	1,032	5%	796	5%	615
10%	1,534	10%	1,286	10%	953	10%	747
25%	2,393	25%	1,840	25%	1,352	25%	1,185
75%	5,749	75%	3,889	75%	2,896	75%	2,864
90%	8,108	90%	5,538	90%	3,874	90%	4,486
95%	10,211	95%	6,812	95%	4,684	95%	5,588

表 2. 排出量の報告値より推定される関東地方全体の一般廃棄物焼却施設と産業廃棄物焼却施設からのダイオキシン類排出量[g-TEQ/yr]

年度	一般廃棄物 焼却施設	産業廃棄物 焼却施設	合計
H9	790	350	1,040
H10	280	260	540

#### 4.5. 発生源、沈着物、環境中の同族体組成の変化(8章)

モデルにより関東 66 地点の大気濃度の同族体組成<sup>18)</sup>から、各季節ごとに推定した排出量と沈着量の同族体組成について、予測分布の中央値の年平均値を図 17 に示す。

一般的に、焼却排ガスの同族体組成は、炉や焼却条件によって必ずしも一様でないが、PCDFは低塩素のものほど、PCDDは高塩素のものほど高くなる傾向は、焼却サンプルでよく見られる傾向<sup>23)</sup>と一致する。3章の沈着量モニタリングの結果(4地点の平均)と、自治体により大気降下煤塵(大気沈着物と同等なもの)の測定結果(H10年関東34地点二季平均)<sup>18)</sup>を図17下に示したが、推定した大気沈着量からガス態の乾性沈着の寄与をのぞいた組成(及び絶対量)とほぼ一致した。これは、実測の沈着の沈着面が水面であることから、水溶解度が低いPCDDs/PCDFsのガス態は水にほとんど溶け込まないことその理由として考えられた。ガス態の沈着は、飽和吸収量が高い森などでは生じると予想される。関東で測定されたものではなく、また、葉中の濃度ではあるが、既報<sup>24)</sup>のイチョウおよびクスノキの同族体組成を参考に示した(図17右下)。

このように、発生→大気輸送→沈着の過程において、挙動に基づく同族体組成の変化をモデルにより表すことができた。

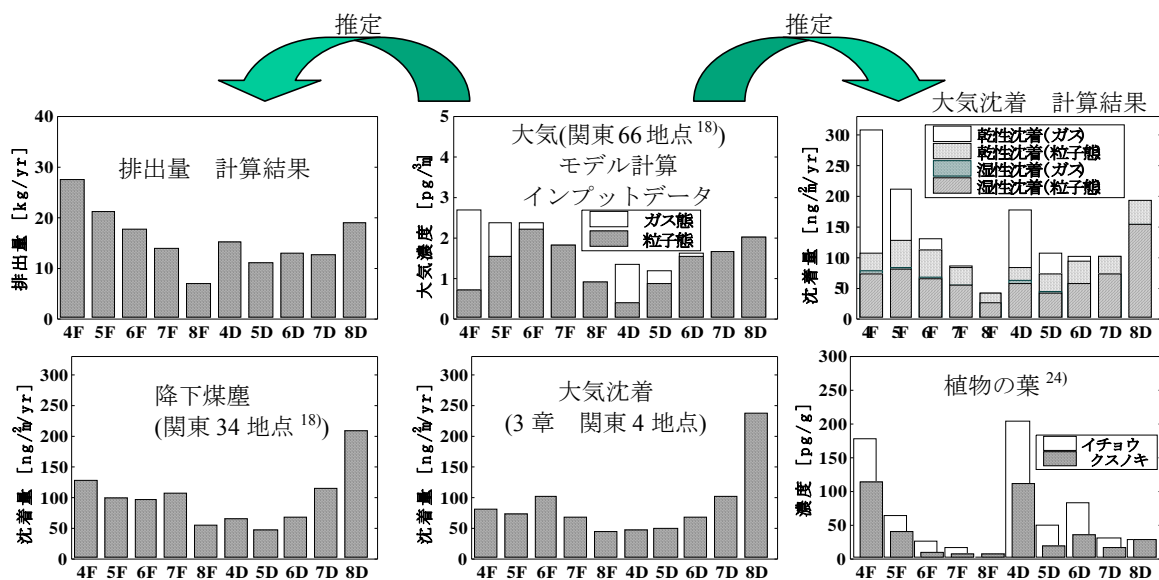


図 17. モデルから推定される同族体組成と実測の同族体組成

## 5. まとめ

### 5.1. 汚染の現状と発生源との対応 (2, 3, 4, 8章)

#### 汚染の現状と傾向

- ・東京、横浜、つくば、丹沢大山の4地点について、1996年12月～1998年3月の年間総PCDD/PCDF沈着量(季節ごとの加重平均)は、1300, 970, 1200, 450 ng/m<sup>2</sup>/yearおよびTEQ値で17, 11, 8.6, 5.7 ng-TEQ/m<sup>2</sup>/yearであった。
- ・PCDDs/PCDFsの1998年10月～2000年3月までにおける大気濃度の平均値は、総濃度で16 pg/m<sup>3</sup>、TEQ換算値で0.21 pg-TEQ/m<sup>3</sup>であった。
- ・沈着量、大気濃度は国内外の都市部でも高い部類であった。
- ・沈着量および大気濃度は冬に高く夏に低い傾向がみられた。
- ・沈着量について、置換塩素数の少ない同族体ほど、気温による変動および相関が高い傾向が見られた。
- ・大気中総濃度(ガス+粒子)について、同族体間の相関は高かった。

#### 発生源、大気、沈着物、土壌の組成の比較

- ・大気、大気沈着、都市土壌の異性体組成はほぼ同様であり、それは焼却の組成の典型的な組成であると考えられた。発生源との対応と一様性を示すことができた。
- ・異性体組成は同様であるのに対し、同族体組成は、必ずしも同様でないことから、同族体間の挙動の違いが示唆された。
- ・一部の大気沈着物や、東京湾底質などでは、焼却の典型的な異性体組成に農薬CNPおよびPCP中に含まれるダイオキシン類を足し合わせた組成を示し、それらの複合の影響を受けていることが示唆された。

### 5.2. 大気中挙動の把握 (4, 5, 6章)

#### 粒子-ガス分配

- ・log K<sub>p</sub> vs log P<sub>L</sub>プロットに高い負の相関が見られ、各コンジェナーの分配の違いは、その過冷却液体飽和蒸気圧の違いで表すことができた。
- ・粒子-ガス分配の気温変化について、log K<sub>p</sub> vs 1/Tプロットから、任意の気温およびTSP濃度にお

る粒子結合割合を推定できた。

#### 粒径別存在割合

- ・置換塩素数の少ない同族体ほど、大きな粒径の粒子と結合している割合が高い傾向が見られた。ただし、OCDDは、比較的大きな粒子への存在割合が高かった。

#### 乾性沈着

- ・得られた粒子結合態の乾性沈着速度 $V_p$ は、幾何平均値で0.08～0.8 cm/sであった。
- ・粒子結合態の乾性沈着速度 $V_p$ は、置換塩素数の少ない同族体ほど高い傾向が見られ(OCDDを除く)、その違いは、粒径別存在割合の違いからおおよそ説明することができた。
- ・風速の増加に伴い沈着速度 $V_p$ は増加し、平均風速1.1 m/sのときと4.7 m/sのときでは、20倍以上の差が見られた。

#### 湿性沈着

- ・ガス態より粒子結合態の方が洗浄比が高かった( $W_p > W_g$ )。
- ・得られた粒子結合態の洗浄比 $W_p$ の値は、 $10^4 \sim 10^5$ であった。
- ・粒子結合態の洗浄比 $W_p$ は、置換塩素数の少ない同族体ほど高い傾向が見られ(OCDDを除く)、その違いは粒径別存在割合の違いからおおよそ説明することができた。

### 5.3. モデルによる大気中挙動予測とその適用(7, 8章)

#### 大気中挙動のモデル予測

- ・沈着に比べて移流の寄与が高く(移流の寄与は全体の1/2～3/4)、また、分解はほとんど寄与しないことが予測された。
- ・沈着に関して、4, 5塩素化物は乾性沈着の寄与が、7, 8塩素化物については湿性沈着の寄与が大きく、全体としては、塩素数の少ないものほど総(湿性+乾性)沈着速度が大きいと予測された。
- ・すべての挙動による大気中半減期は、5～10時間程度であった。

#### 大気濃度から予測される排出量

- ・モデルにより、H10年度の大気濃度から四季ごとに推定した関東地方のダイオキシン類排出量は、予測範囲の中央値で1,900～3,800 g-TEQ/yrであった。一方、一般廃棄物および産業廃棄物焼却施設の排出量報告値から推定した値は、平成10年で540 g-TEQ/yrであり、3～7倍程度、大気濃度より求めた推定値は高かった。

#### 発生源、大気、沈着物、土壌の同族体組成の変化

- ・発生→大気輸送→沈着の過程において、挙動に基づく同族体組成の変化をモデルにより表すことができた。

### 参考文献

- 1) Sakurai, T. et al.: *Chemosphere* 40, 627-640, 1996.
- 2) Masunaga, S. and Nakanishi, J.: *Organohalogen Compounds* 41, 41-44, 1999.
- 3) Pankow, J. F.: *Atmospheric Environment* 28, 185-188, 1994.
- 4) Rordorf, B. F.: *Chemosphere* 18, 783-788, 1989.
- 5) Pankow, J. F.: *Atmospheric Environment* 25, 2229-2239, 1991.
- 6) Baker, J. I. and Hites, R. A.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 2879-2886, 2000.
- 7) Govers H. A. J. and Krop, H. B.: *Chemosphere* 37, 2139-2152, 1998.
- 8) Sehmel, G. A.: *Atmospheric Environment* 14, 983-1011, 1980.
- 9) Zhang, L. et al.: *Atmospheric Environment* 35, 549-640, 2000.
- 10) Radke, L. F. et al.: *Journal of Applied Meteorology* 19, 715-722, 1980.
- 11) Brubaker, Jr. and Hites: *Environ. Sci. Technol.* 31, 1805-1810, 1997.
- 12) 総務庁統計局: 第50回 日本統計年鑑 平成13年度版. 第1章国土・気象, 2001.
- 13) 総務庁統計局: 日本の統計 2000年版. 大蔵印刷局. p4-5, 2000.
- 14) 国土庁: 国土統計要覧 -平成元年版-. 大成出版. pp10, 1989.
- 15) 東野ら: 大気環境学会誌 35, 215-228, 2000.

- 16) 気象庁: 平成 10 年気象庁年報, 1999.
- 17) 日本気象協会: 気象データひまわり CD-ROM 2001. 丸善, 2000.
- 18) 環境庁: 平成 10 年度 ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果 (1999.9.24)
- 19) 環境庁: ダイオキシン排出抑制検討会 ダイオキシン排出抑制対策検討会第二次報告
- 20) 厚生省: 平成 8 年版 平成 6 年度実績 廃棄物処理事業実態調査統計資料(一般廃棄物)
- 21) 厚生省: ダイオキシン類排出実態調査について社団法人全国都市清掃会議
- 22) 厚生省: 産業廃棄物の排出および処理状況等について(1999.2.18)
- 23) 平岡正勝: 廃棄物学会誌 1, 20-37, 1990.
- 24) 松枝ら: 第 32 回大気汚染学会講演要旨集, 476, 1991.

## 研究業績リスト

### 論文等

- Masunaga, S., Sakurai, T., Ogura, I. and Nakanishi, J.: Mass balance of dioxins in Tokyo Bay and Kasumigaura lake basins in Japan. *Organohalogen Compounds* 39, 81-84, 1998.
- Masunaga, S., Yao, Y., Ogura, I., Nakai, S., Kanai, Y., Yamamuro, M. and Nakanishi, J.: Historical contribution of different sources to environmental dioxin pollution estimated from the Lake Shinji sediment core. *Organohalogen Compounds* 43, 383-386, 1999.
- Ogura, I., Masunaga, S. and Nakanishi, J.: Flux and Characteristics of Atmospheric Deposition of PCDD/Fs and Coplanar PCBs in the Kanto Region, Japan. *Organohalogen Compounds* 41, 443-446, 1999.
- Masunaga, S., Yao, Y., Ogura, I., Kanai, Y., Yamamuro, M. and Nakanishi, J.: Behaviors of dioxins in Lake Shinji basin during the past 50 years. *Organohalogen Compounds* 46, 514-517, 2000.
- Ogura, I., Masunaga, S. and Nakanishi, J.: Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in the Kanto Region, Japan, *Chemosphere*. (in press)
- Ogura, I., Masunaga, S. and Nakanishi, J.: Congener-Specific Characterization of PCDDs/PCDFs in Atmospheric Deposition: Comparison of Profiles between Deposition, Source and Environmental Sink, *Chemosphere*. (in press)

### 学会発表等

- 小倉 勇, 桜井健郎, 益永茂樹, 中西準子: 関東における大気沈着ダイオキシン類の量と性状. 環境科学学会 1997 年会、福岡 (1997.10)
- Ogura, I.: Flux and characteristics of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans in atmospheric deposition. 1st International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals, Yokohama (1998.1)
- 益永茂樹, 小倉 勇, 桜井健郎, 中西準子: 東京湾と霞ヶ浦流域におけるダイオキシン類の収支, 第七回環境化学討論会、京都 (1998.6)
- 小倉 勇, 益永茂樹, 中西準子: 関東における大気沈着ダイオキシン類の量と性状. 第七回環境化学討論会、京都 (1998.6)
- Ogura, I.: Flux and Characteristics of Atmospheric PCDD/DF Deposition in the Kanto Region. 2nd International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals, Yokohama (1999.1)
- 中村淳一, 小倉 勇, 益永茂樹, 中西準子: 大気中におけるダイオキシン類の環境動態に関する研究. 環境科学学会 1999 年会、豊橋 (1999.11)
- Yao, Y., Ogura, I., Kanai, Y., Yamamuro, M., Masunaga, S. and Nakanishi, J.: Historical Record of PCDD/Fs and Coplanar PCBs in a Sediment Core from Lake Shinji, Japan. The 3rd IWA Specialized Conference on Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants –Ecoazard '99-, Otsu, Japan (1999.12)
- 小倉 勇, 中村淳一, 益永茂樹, 中西準子: ダイオキシン類の大気中動態. 第九回環境化学討論会、札幌 (2000.6)
- 小倉 勇, 中村淳一, 益永茂樹, 中西準子: ダイオキシン類の大気中形態とそれに基づく沈着挙動. 環境科学学会 2000 年会、浦安 (2000.9)
- Masunaga, S., Yao, Y., Ogura, I., Sakurai, T.: Source and behavior analysis of dioxins based on composition data. 4th International Workshop on Risk Evaluation and Management of Chemicals, Yokohama (2001.1)