

大阪市域における大気中ダイオキシン類の 時間的・地理的変動について*

東 條 俊 樹**・神 浦 俊 一**
鶴 保 謙四郎**・藤 田 忠 雄**

キーワード ①ダイオキシン類 ②大気 ③存在状態 ④地理的変動 ⑤時間的変動

要 旨

平成9年から4年間、大阪市内5地点において大気中ダイオキシン類（以下、PCDD/Fs）を測定した。その結果、大阪市域における大気中PCDD/Fs濃度は、大都市域の平均よりもやや高いレベルとみなせた。そして連続する4日間における日間変動は夏期3倍、冬期9倍であった。また大気中PCDD/FsのTEQと大気試料採取期間の平均風速との関係を見たところ、明瞭な相関は見られなかった。次にSPMとの関係について考察したところ、弱い相関関係が確認された。大気中PCDD/Fs組成が採取時期によって変化することが示され、この要因として各同族体における存在状態について検討してみたところ、4,5塩素置換体は気温の変動によってその存在形態が大きく異なることがわかった。したがって気温などの気象条件は、大気中PCDD/Fs組成の変動要因の一つとして考慮する必要がある。

1. はじめに

ダイオキシン類(以下、PCDD/Fs)は、主として都市ごみ焼却施設、廃棄物の焼却施設および金属精錬施設等の多種多様な燃焼源から大気環境中へ放出される。そして移動拡散し、湿性降下物や乾性降下物として陸上および海域へ沈降する。ある特定の場所における大気中のPCDD/Fs組成は、基本的にはその地域の汚染源からの排出物の影響によって特徴づけられている。しかし他方では、大気中の汚染物質は大気輸送によって遠く離れた地域へ運ばれるため、結果として種々の排出源からの複合的影響による汚染パターンを呈することになる¹⁻³⁾。これらの汚染影響のうちのどちらが優勢かは、主に試料採取場所の気象的、地理的關係とその地域における排出の程度に依存する。

また大気中のPCDD/Fsについて語る場合、ガ

ス態として存在するか、あるいは粒子吸着態として存在するかは、大気中における移動性、沈積、分解反応等に大きく影響することが予想される。

そこで本研究では、大気中PCDD/Fsの地理的濃度変動と経時的濃度変動とその変動要因について考察を行った。

2. 試料と方法

考察に用いたPCDD/Fs濃度は、平成9年度の8、12月および10、11、12年度の5、8、11、12月に大阪市内5地点(図1)において測定したものである。

試料採取は、シリカ繊維ろ紙(SFF)とポリウレタンフォーム(PUF)を装着したハイポリウムエアサンプラーを用いて行った。SFFはトルエン、PUFはアセトンで各24時間ソックスレー抽出し

*Seasonal and Regional Profiles of PCDD/Fs in Ambient Air from Osaka City

**Toshiki TOJO, Toshikazu KAMIURA, Kenshiro TSURUHO, Tadao FUJITA (大阪市立環境科学研究所) Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences

た。抽出液はその後、各種クリーンアップを施し、最終溶液をHRGC (HP6890)–HRMS (AutoSpec) により定性・定量している。

調査対象物質は4～8塩素置換体 PCDDs, PCDFs であり、毒性等価係数 (TEF) の数値は WHO/IPCS 1997による TEF を用い、PCDD/Fs について TEQ

換算を行った。

風速、浮遊粒子状物質 (SPM) 濃度は、大阪市内の大気汚染常時監視システムにより測定された値を用いた。

3. 結果と考察

各年度の TEQ の範囲および平均値は、平成9年度0.17～2.4pg-TEQ/m³ (平均値0.80pg-TEQ/m³), 10年度0.044～1.1pg-TEQ/m³ (平均値0.33pg-TEQ/m³), 11年度0.063～0.35pg-TEQ/m³ (平均値0.16pg-TEQ/m³), そして12年度0.12～0.78pg-TEQ/m³ (平均値0.39pg-TEQ/m³) であった (図2)。

「平成10年度ダイオキシン類緊急全国一斉調査」(環境庁)の結果によると、大都市域の大気中 PCDD/Fs 濃度は0.00050～1.1pg-TEQ/m³ (平均値0.22pg-TEQ/m³) の範囲であり、大阪市域は平均よりもやや高いレベルにあるとみなせる。

ここで9年度の調査における日間変動を見ると、連続する4日間で夏期3倍、冬期9倍に達した。森田ら⁴⁾も大気中 PCDD/Fs の日間変動に関して報告しており、連続した7日間で約9倍程度の濃度差が見られたとしている。

大気中の PCDD/Fs 濃度は、主として試料採取場所の気象条件や発生源との位置関係、その地域の排出源の種別、稼働状況、排出量の程度に依存するとされている。なかでも気象条件は、その化

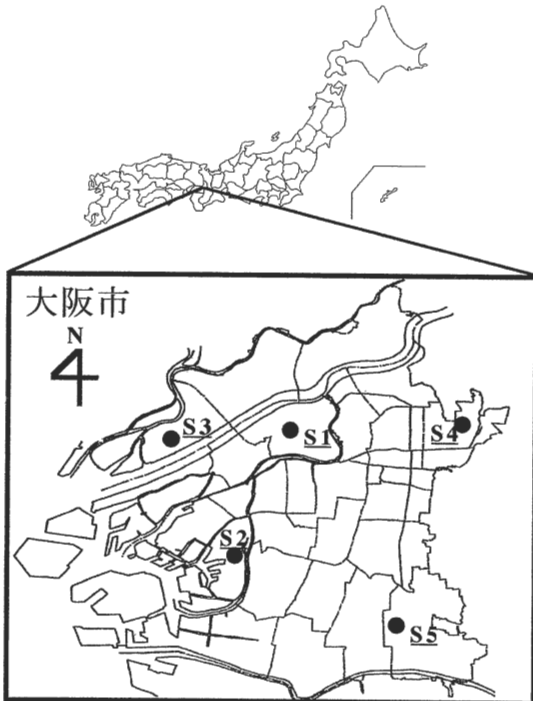


図1 試料採取地点

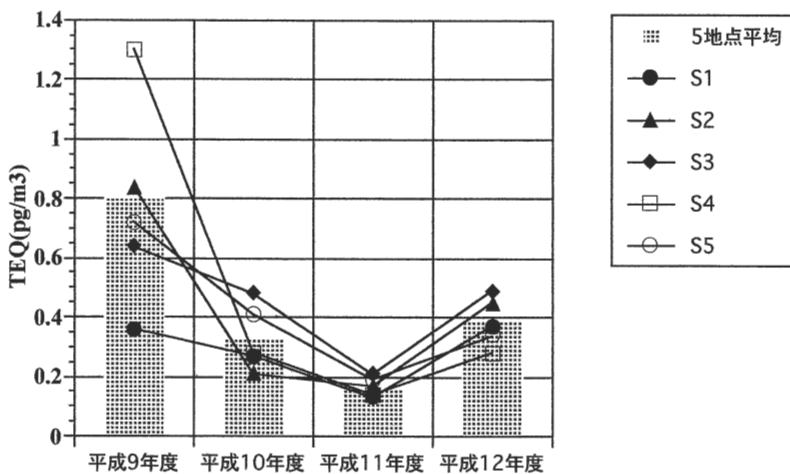


図2 大気中 PCDD/Fs の TEQ の経年変化

合物の大気中における存在状態および残留状況を左右し、その移動性、沈積、分解反応等に大きく影響を及ぼすと考えられる。そこで PCDD/Fs の TEQ と大気試料採取期間の平均風速との関係を見たところ、明瞭な相関は見られなかった(図 3)。

次に、大気中 PCDD/Fs は一部粒子に吸着して存在するとされているため SPM との関係について考察した。SPM 濃度は大気捕集を行った期間の平均値を用いた。9 年～12 年度までの全試料における TEQ と SPM の相関係数は 0.43 であり弱い相関関係が確認された(図 4)。さらに経時的に見てみると、TEQ と SPM 濃度の変動に関連が見られた(図 5)。12 年度の SPM 濃度は、大気環境モニタリングが開始された 9 年度からの 4 年間でもっとも高い値であった。

したがって 12 年度における大気中 PCDD/Fs は、

SPM 濃度から考えると昨年度と比較して高濃度で検出される状況であったといえる。

また 12 年度における大気中の PCDD/Fs 同族体組成は、PCDDs に関して春、夏期の試料について 4 塩素置換体が優先的であり、一方、秋、冬期の試料については 6 塩素置換体が優先的であった。このように大気採取時期によって明らかな組成の変化が見られた(図 6-a, b)。

組成の変化が生じる要因として、各同族体ごとの異なる減成メカニズム(降下フラックスの違いなど)が考えられる。各同族体における減成メカニズムの違いは、その存在状態に大きく左右される。たとえば大気中でガス態として存在するか、あるいは粒子吸着態として存在するかは、大気中における滞留時間にも大きく影響する。

ハイボリュームエアサンプラーを用いた大気捕

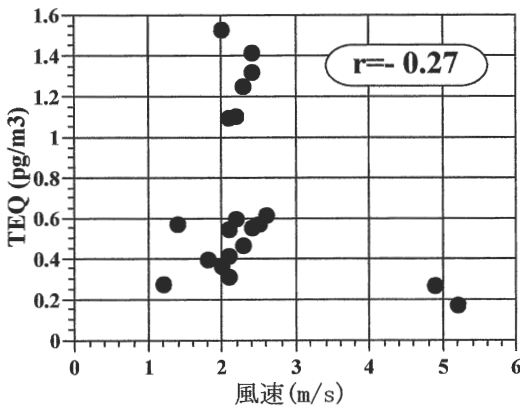


図 3 風速と TEQ の関係

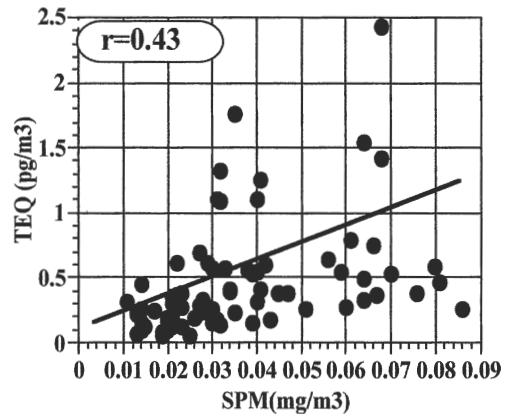


図 4 SPM と TEQ の関係

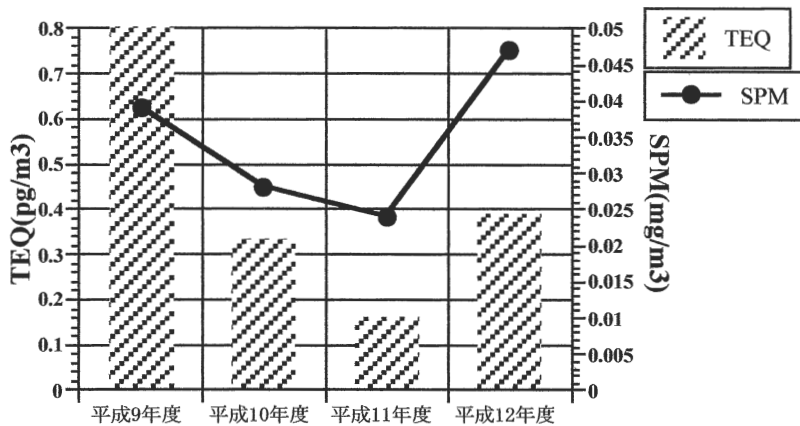


図 5 SPM と TEQ の経年変化

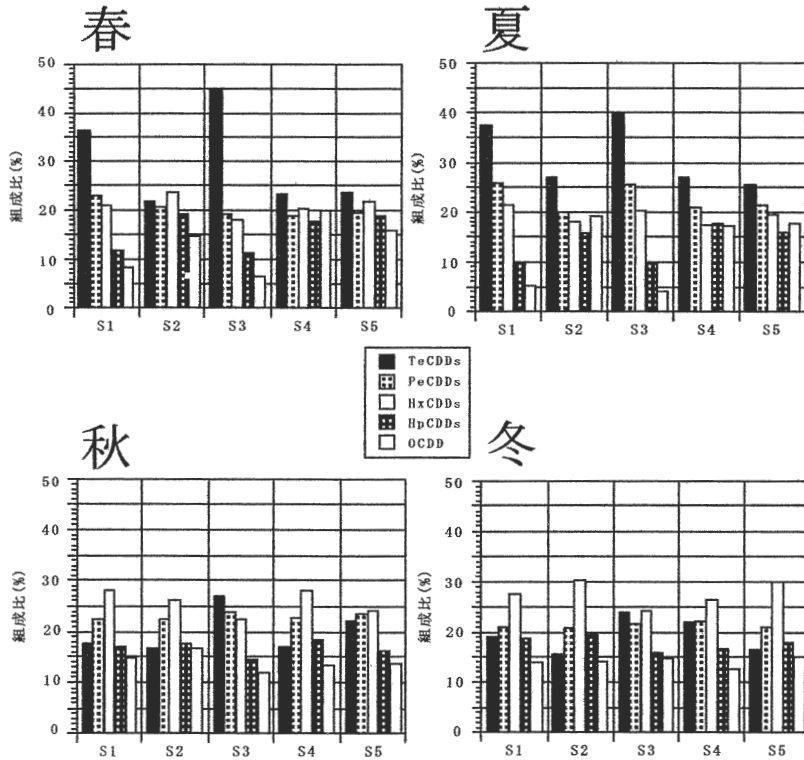


図 6-a 大気中 PCDDs の同族体組成

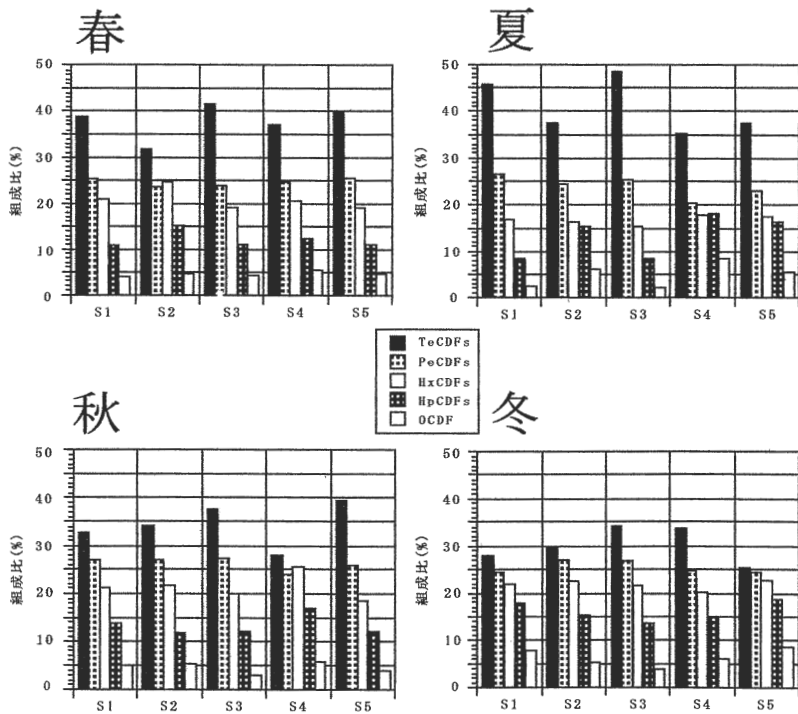


図 6-b 大気中 PCDFs の同族体組成

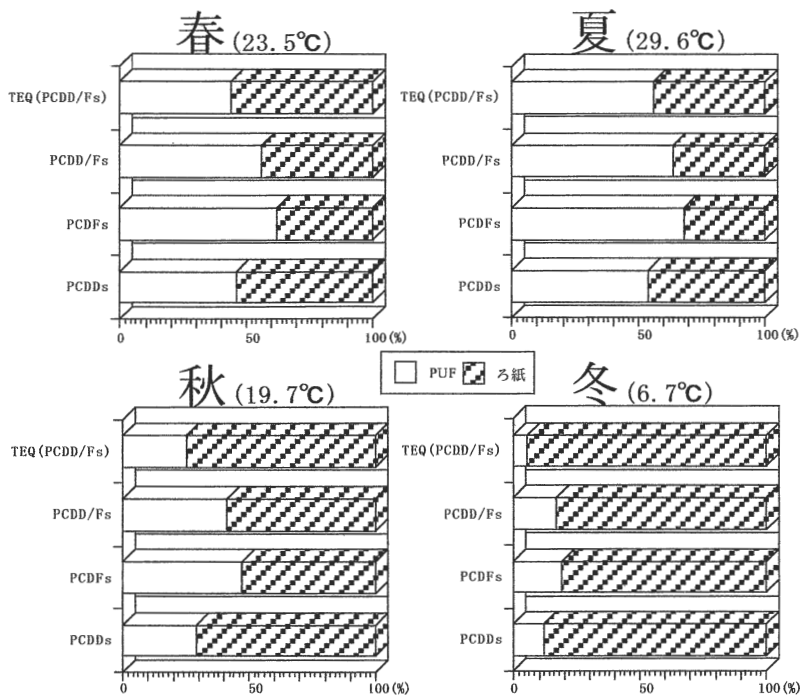


図7 PUFとろ紙中PCDD/Fsの存在比

集において、ガスと粒子相は操作上、ろ紙に保持される化合物は粒子、そしてPUFにトラップされるものはガスと定義される⁵⁾。以後、PUFに捕集されたPCDD/Fsをガス態、ろ紙に捕集されたものを粒子吸着態として考察する。図7は、PCDDs、PCDFs、PCDD/FsさらにTEQについて12年度の季節ごとに各10地点の平均値を用い、ガス態と粒子吸着態の存在比(%)を示している。図中の温度は、採取期間中の平均気温である。総濃度(PUF+ろ紙)に対するPUFの比(%)は、春期、夏期、秋期、そして冬期の順でそれぞれPCDDs(46, 54, 29, 12平均35)、PCDFs(62, 68, 47, 19平均49)、PCDD/Fs(56, 64, 41, 17平均44)、TEQ(PCDD/Fs)(44, 56, 25, 5.4平均32)であった。

すべての季節においてガス態の比率が大きいのはPCDFs>PCDDsの順であった。またPCDDsおよびPCDFsは、春夏期にガス態、秋冬期に粒子態の比率が大きかった。さらに、その存在比はPCDDs、PCDFs、PCDD/Fs、TEQ(PCDD/Fs)ともに夏期>春期>秋期>冬期の順でガス態の比率が大きくなる傾向が見られた。

さらに同族体に着目すると7,8塩素置換体は年間通してガス態の比率が10%以下で、ほぼ粒子に吸着した状態で存在するのに対して、4,5塩素置換体は気温の高い夏期の試料についてガス態の比率がPCDDs、PCDFsともに80%以上であり、一方気温の低い冬期の試料については60%以下に減少していた。よって4,5塩素置換体は気温の変動によってその存在形態が大きく異なることがわかった。

大気中PCDD/Fsの組成変化は、その存在形態の違いによって説明することができるかもしれない。たとえば冬期に粒子吸着態の4,5塩素置換体が増加し、乾性・湿性沈着により降下物として大気中から効率的に除去され、そして相対的に高塩素置換体の割合が大きくなるといった組成の変化は十分考えられる。

つまり気温などの気象条件は、大気中PCDD/Fs組成の変動要因の一つとして考慮する必要がある。

一参考文献一

- 1) Czuczwa J. M., Hites R. A.: Airborne dioxins and dibenzo-

- furans; sources and fates., *Environmental Science and Technology*, **20**, 195–200, 1986.
- 2) Brzuzy L. P., Hites R. A. : Grobal Mass Balance for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans., *Environmental Science and Technology*, **30**, 1797–1804, 1996.
 - 3) Koester C. J., Hites R. A. : Wet and Dry Deposition of Chlorinated Dioxins and Furans., *Environmental Science and Technology*, **26**, 1375–1382, 1992.
 - 4) Morita M., Kimura S., Noda H., Hijya M., Matsumura T. : DIOXINS AND CO-PLANER PCBS IN AMBIENT AIR—COMPARISON OF HIGH VOLUME AND LOW VOLUME AIR SAMPLING—., *ORGANOHALOGEN COMPOUNDS*, **43**, 199–202, 1999.
 - 5) Lohmann R., Lee R. G. M., Green N. J. L., Jones K. C. : Gas-Partitioning of PCDD/Fs in daily samples., *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*, **34**, 2529–2537, 2000.