

Waste Combustion. Waste Manage. Res. **8**, 203-214

Hagenmaier H., H. Brunner, R. Haag, and M. Kraft (1987): Die Bedeutung katalytischer Effekte bei der Bildung und Zerstörung von polychlorierten Dibenzodioxinen und polychlorierten Dibenzofuranen. VDI Berichte Nr. **634**, 557-584

Hagenmaier H., J. She, T. Benz, N. Dawidowsky, L. Düsterhöft, and C. Lindig (1992): Analysis of Sewage Sludge for Polyhalogenated Dibenzo-*p*-dioxins, Dibenzofurans, and Diphenylethers. Chemosphere **25**, 1457-1462

Hartenstein H.-U. (1993): Fixed Bed Activated Coke Filters for Control of Toxic Metals and Organics from Waste Incinerators. Organohalogen Compd. **12**, 11-16

Hileman F., J. Wehler, J. Wendling, R. Orth, C. Ritchie, and D. McKenzie (1989): Dibenzofuran in Diphenyl Oxide and the Relationship to Brominated Dibenzofurans in Brominated Diphenyl Oxide. Chemosphere **18**, 217-224

Hoffman R.V., Eiceman G.A., Long Y. T., Collins M. C., Lu M. Q. (1990): Environ. Sci. Technol., **24** (11), 1635 – 1641

Hutzinger O., R. Dumler, D. Lenoir, C. Teufl, and H. Thoma (1989): PBDD and PBDF from Brominated Flame Retardants: Combustion Equipment, Analytical Methodology, and Synthesis of Standards. Chemosphere **18**, 1235-1242

Hutzinger O. and H. Fiedler (1991) Formation of Dioxins and Related Compounds from Combustion and Incineration Processes. *In*: Dioxin Perspectives - A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Chapter 3, pp 263-434 (E.W. Bretthauer, H.W. Kraus, A. di Domenico, eds.), NATO - Challenges of Modern Society, Volume 16, Plenum Press, New York

Hutzinger O. und H. Fiedler (1988): Emissions of Dioxins and Related Compounds from Combustion and Incineration Sources. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, NATO/CCMS Report No. **173** (1988)

Hutzinger O., M.J. Blümich, M. van den Berg, and K. Olie (1985): Sources and Fate of PCDDs and PCDFs: An Overview. Chemosphere **14**, 581-600

Hutzinger O. and H. Fiedler (1993): From Source to Exposure: Some Open Questions. Chemosphere **27**, 121-129

IFEU (1998): Ermittlung von Emissionen und Minderungsmaßnahmen für persistente organische Schadstoffe in der Bundesrepublik Deutschland. Endbericht zum Forschungsvorhaben Nr. 29544365 im Auftrag des Umweltbundesamtes. IFEU –Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH, Heidelberg, Germany

IPCS (1993): International Programme on Chemical Safety: Environmental Health Criteria: Brominated Flame Retardants. First Draft - February 1993. UNEP-WHO, Geneva, Switzerland

Isaksen M., Jorgensen T.-E., Langeland K. (1996): Analysis of PCDDs and PCDFs in vinyl chlorid monomer. Organohalogen Compounds, **27**, 142 - 146

Jenkins W.A., Harrington J.P.(1991): Packaging Foods with Plastics. Lancaster, PA: Technomic Publishing, 47

- Johnke B. (1998): Situation and Aspects of Waste Incineration in Germany. UTA Technology & Environment **2/98**, 98-103 (GIT Verlag, Darmstadt)
- Kanters L. and R. Louw (1996): Thermal and Catalysed Halogenation in Combustion Reactions. Chemosphere **32**, 89-97
- Karasek F.W. and L.C. Dickson (1987): Model Studies of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin Formation during Municipal Refuse Incineration. Science **237**, 754-756
- Lahaniatis E. S., W. Bergheim, and C. Rainer (1989): Hazardous Halogenated Substances Formed during Combustion Processes. Toxicol. Environ. Chem. **20-21**, 501-506
- Lahl U., M. Wilken, and A. Wiebe (1991): Polybromierte Diphenylether in der Müllverbrennung. Müll und Abfall **2/91**, 83 ff
- LAI (1995): Determination of Requirements to Limit Emissions of Dioxins and Furans. UBA Texte 58/95. Environmental Agency, Berlin, Germany
- Lenoir D., Kaune A., Hutzinger O., Mutzenich G., Horch K. (1991): Chemosphere, **23**, 1491 – 1500
- Lindbauer R.L., F. Wurst, and T. Prey (1992): Combustion Dioxin Suppression in Municipal Solid Waste Incineration with Sulfur Additives. Chemosphere **25**, 1409-1414
- LUA-NRW (1997): Identification of Relevant Industrial Sources of Dioxins and Furans in Europe. Materialien No. **43**. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen, 1997
- Lurgi Energie und Umwelt GmbH (1992): Reduction of Emissions from Thermal Waste Treatment. New Opportunities offered by Flue Gas Cleaning and Residue Treatment Processes. Lurgi Energie und Umwelt GmbH, Frankfurt/Main
- MAFF (1995): Food Surveillance Information Sheet No. 59. UK Ministry of Agriculture, Fisheries and Food
- Mahle N. H., Whiting L.F. (1980): Chemosphere, **9**, 693 – 699.
- Mayer-Schwinnig G., Herden H. (1996): Minderungstechniken zur Abscheidung von PCDD/PCDF. VDI-Bericht Nr. 1298. VDI-Verlag, Düsseldorf, 191-229
- Menear J.H. and C.-C. Lee (1994): Polybrominated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans: Literature Review and Health Assessment. Environ. Health Perspect. Suppl. **102** (Suppl. 1), 265-74
- Meyer H., M. Neupert, and W. Pump (1993): Flammenschutzmittel entscheiden über die Wiederverwertbarkeit - Büromaschinengehäuse aus ABS und ABS-PC-Blends als Praxisbeispiel. Kunststoffe **83**, 253-257
- Milligan M.S. and E.R. Altwicker (1996): Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 1. Adsorption/Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins. Environ. Sci. Technol. **30**, 225-229
- Milligan M.S. and E.R. Altwicker (1996): Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 2. Equilibrium Surface Coverage and Global Kinetics. Environ. Sci. Technol. **30**, 230-236
- NATO/CCMS (1988) - O. Hutzinger and H. Fiedler: Formation of Dioxins and Related Compounds from Industrial Processes. Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, NATO/CCMS Report No. 172 (1988)

- NATO/CCMS (1991) - O. Hutzinger and H. Fiedler (1991) Formation of Dioxins and Related Compounds from Combustion and Incineration Processes. In: Dioxin Perspectives - A Pilot Study on International Information Exchange on Dioxins and Related Compounds, Chapter 3, pp 263-434 (E.W. Bretthauer, H.W. Kraus, A. di Domenico, eds.), NATO - Challenges of Modern Society, Volume 16, Plenum Press, New York
- OECD (1994): Risk Reduction Monograph No. 3: Selected Brominated Flame Retardants. Background and National Experience with Reducing Risk. OECD Environment Monograph Series No. 102, Paris 1994
- Olie K., P.L. Vermeulen, and O. Hutzinger (1977): Chlorodibenzo-*p*-dioxins and Chlorodibenzofurans Are Trace Components of Fly Ash and Flue Gas of Some Municipal Waste Incinerators in the Netherlands. *Chemosphere* 6, 445-459
- Oudhuis A.B.J., Tromp P.J.J., Olie K. (1990): Organohalogen Compounds, 3, 303 – 306
- PIRG (1998): An Introduction to PVC. Public Interest Research Group
- Ragunathan K. and B.K. Gullett (1996): Role of Sulfur in Reducing PCDD and PCDF Formation. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1827-1834
- Rubey W., B. Dellinger, D.L. Hall, and S.L. Mazer (1985): High-Temperature Gas-phase Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzofurans. *Chemosphere* 14, 1483-1494
- Schacht U., B. Gras, and S. Sievers (1995): Bestimmung von polybromierten und polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen in verschiedenen umweltrelevanten Materialien. *Organohalogen Compd.* 22, 325-334
- Schwarz G., L. Stieglitz, and W. Roth (1990): Formation Conditions of Several Polychlorinated Compound Classes on Fly Ash of a Municipal Waste Incinerator. *Organohalogen Compd.* 3, 169-172
- Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des BImSchG (Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe - 17.BImSchV) vom 23.11.90, (BGBl. I. S. 2545)
- Simmons R. (1997): "Laws and Regulations, United States," *The Wiley Encyclopedia of Packaging* (2nd Edition). New York: John Wiley and Sons
- Sjodin A., Å. Bergman, E. Jakobsson, A. Kierkegaard, G. Marsh, and U. Sellström (1997): Identification and Quantification of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the Commercial Product Bromkal 70-5. *Organohalogen Compd.* 32, 388-393
- Stieglitz L., G. Zwick, J. Beck, W. Roth, and H. Vogg (1989): On the *De novo*-Synthesis of PCDD/PCDF on Fly Ash of Municipal Waste Incinerators. *Chemosphere* 18, 1219-1226
- STMLU (1995): PVC - Fachinformation „Umwelt und Gesundheit“. Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen
- Swedish EPA (1993): Swedish Dioxin Survey, an open database. Swedish Environmental Protection Agency
- Thies J., Neupert M., Pump W. (1990): Tetrabromobisphenol A (TBBA), Its Derivatives and Their Flame Retarded (FR) Polymers - Content of Polybrominated Dibenzo-*p*-dioxins (PBDD) and Dibenzofurans (PBDF) - PBDD/F Formation under Processing and Smouldering (Worst Case) Conditions. *Chemosphere* 20, 1921-1928

- Thoma H. and O. Hutzinger (1989): Pyrolysis and GC/MS-Analysis of Brominated Flame Retardants in On-line Operation. *Chemosphere* **18**, 1047-1050
- Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg) (1994): Thermische Abfallbehandlung. Zweite Auflage. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, Berlin
- Tötsch W., Polack H. (1992): PVC und Ökobilanz. *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.*, 4 (2), 90-95
- U.S.-EPA (1996): Characterization of Municipal Solid Waste in the United States: 1996 Update U.S. Environmental Protection Agency, Report EPA 530-R-97-015.
- UBA (1996): Umweltpolitik, Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag, Sechster Immissionsschutzbericht der Bundesregierung, Drucksache 13/4825 vom 11.6.96, Herausgeber BMU Bonn.
- UBA (1997): Daten zur Umwelt, Ausgabe 1997, Umweltbundesamt Berlin, E.Schmidt Verlag Berlin.
- UBA (1998): Polyvinylchlorid (PVC). Umweltbundesamt, Berlin.
- Urban A. I., Friedel M. (1997): Kapazitäten thermischer Verfahren und Behandlungsanlagen. In Urban A.I., Billitewski B., Faulstich M. (Hrsg.): Thermische Abfallbehandlung. Verein zur Förderung des Fachgebiets Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität-Gh Kassel e.V., 107-156
- Vogg H. and L. Stieglitz (1986): Thermal Behavior of PCDD/PCDF in Fly Ash from Municipal Incinerators. *Chemosphere* **15**, 1373-1378
- Vogg H., M. Metzger, and L. Stieglitz (1987): Recent Findings on the Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Waste Incineration. *Waste Manage. Res.* **5**, 285-294
- Fiedler H., C. Lau, and G. Eduljee (1997): Manuscript in preparation
- Vogg H. (1995): PCDD/PCDF und Abfallverbrennung. *Organohalogen Compd.* **22**, 31-48
- Vogg H. (1991): Technische Minderungsmaßnahmen für Dioxine/Furane in Abfallverbrennungsanlagen. *Organohalogen Compd.* **6**, 279-296
- Vogg H. (1993): Formation Mechanisms and Technical Reduction Measures for Dioxins/Furans in Waste Incineration Plants. *In: Current Views on the Impact of Dioxins and Furans on Human Health and the Environment*, Berlin, Germany, November 9-11, 1992. The Toxicology Forum, pp 459-465
- Wagenaar H., Langeland K., Hardman R., Sergeant Y., Brenner K., Sandra P., Rappe C., Tiernan T. (1996) Analyses of PCDDs and PCDFs in Virgin Suspension PVC Resin. *Organohalogen Compounds*, **27**, 72 – 77
- Wanke T., J. Vehlow, F.E. Mark, and K.S. Brenner (1996): The influence of Flame Retarded Plastic Foams upon the Formation of Br Containing Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in a Municipal Solid Waste Incinerator (MSWI). *Organohalogen Compd.* **28**, 530-535
- WHO (1997): WHO Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Dioxin-like Compounds for Humans and Wildlife. Paper presented at 18th International Symposium on Dioxins and Related Compounds, Indianapolis, IN, USA, August 25-29, 1997
- Wiberg K., C. Rappe, and P. Haglund (1992): Analysis of Bromo-, Chloro-, and Mixed Bromo/Chloro-dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Salomon, Osprey and Human Milk. *Chemosphere* **24**, 1431-1439

第3章 ごみ処理施設から排出される

ダイオキシン類の挙動に関する研究

第3章 ごみ処理施設から排出されるダイオキシン類 の挙動に関する研究

3. 1 ダイオキシン類の大気沈着解析

3. 1. 1 研究目的

1. 大気拡散モデルと大気-土壌間の物質交換

都市ごみ焼却排ガスとして煙突から放出されたダイオキシン類の周辺環境中濃度を推定する方法として、大気拡散モデルを用いる方法がある。大気拡散モデルは主として流体の拡散を理論の中心に置いているが、実際の環境においては大気は地表面と接しており、この大気-土壌界面においてさまざまな形での物質交換（乾性沈着、湿性沈着、揮発、粒子巻き上げ）が起きている。よってモデルにより環境中濃度を推定する際には、このような大気-土壌間の物質交換に関する知見が重要となる。

2. 化学物質の物性の違いと環境挙動

近年コプラナーPCBsがダイオキシン類と同様に取り扱われつつある。さらに内分泌攪乱物質問題などもあり、注目される化学物質が多種に渡るようになってきた。

またダイオキシン類はそれぞれ物性の異なる同族体の集合である。ダイオキシン類とは物性の異なる化学物質の環境挙動についても調査し、それをダイオキシン類と比較することは、ダイオキシン類の挙動のより詳細な解明につながると考えられる。

3. 昨年度からの継続研究

平成9年度にダイオキシン類およびPCBsの沈着量の測定および解析を行った。今回は、その結果を補強し、より詳細な挙動の知見を得ることを目的とする。

3. 1. 2 実験

1. 概要

ダイオキシン類の大気から地表面への移行に関する知見を得るため、降下ばいじん中濃度、雨水中濃度を測定した。また沈着量との関係を見るため、大気中濃度（気相、粒子相ごと）および土壌中濃度についても同時に測定した。対象物質としてはダイオキシン類の

他、化学物質の性質の違いによる挙動の違いについても検討するため、PCBs（コプラナーPCBs 含む）、PAHs、プラスチック添加剤についても測定を行った。また季節変化についても検討するため、秋期と春季に測定を行った。

2. 実験

1) 対象物質

対象物質は以下の通りである。

- ・ PCDD/Fs : 2,3,7,8-置換異性体 (17 種)、各同族体
- ・ PCBs : coplanar 異性体 (14 種)、各同族体
- ・ PAHs : USEPA 定義 16 成分
- ・ 内分泌攪乱物質 : ノニルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、
フタル酸ジブチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル

2) 測定地点および測定日

試料はいずれも京都大学構内で採取した。試料採取日は表 3-1-1 の通りである。

表 3-1-1 試料採取日

	秋季 (98 年)	春季 (99 年)
降下ばいじん、雨水	9/30~10/14	2/24~3/10
大気(1)	9/28~9/29	3/5~3/8
大気(2)	9/29~10/2	3/8~3/10
土壌	10/14	3/10

3) 試料採取

降下ばいじん試料については、ダストジャー（ステンレス製、内径 45cm×高さ 45cm）を測定期間中静置し、測定期間終了後にジャー内にたまっていた水を試料とした。なお、ジャー内の沈着表面が常に液面となるように、設置前にあらかじめジャー内に水（PET ボトル入りの市販ミネラルウォーター）を入れ、測定期間中も適宜水をジャー内に補給した。

雨水試料については、デポジットゲージ（柴田科学器械工業 大気降下物採取器 MODEL W-102、開口部面積 0.10 m²）および褐色ガラスびんを用いて採取した。なおデポジットゲージについては、降雨のみを採取するために自動雨水採取装置（柴田科学

器械工業 AUTOMATIC RAIN SAMPLER MODEL W-2B) を用いた。自動雨水採取装置の模式図を図 3-1-1 に示す。これは、降雨の有無をセンサーにより検知し、降雨時にはデポジットゲージのふたを開け非降雨時にはふたを閉じる装置である。

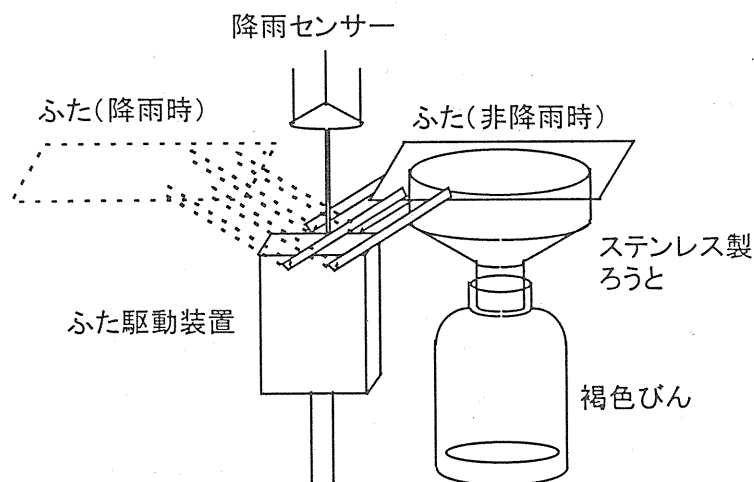


図 3-1-1 自動雨水採取装置模式図

大気試料については、ハイボリュームエアサンプラー、ローボリュームエアサンプラーを用いて、測定期間中連続採取した。(ダイオキシン類、PCBs については GFF 1 枚、PUF 2 個を取り付けたハイボリュームエアサンプラーを用いた。)

土壌試料については、測定地点付近の地表面から植物を取り除き、土壌表面を直径 5cm 程度、深さ 3cm 程度分移植ごてを用いて採取した。なお土壌採取地点は建物の裏手であり、背の低い雑草が多く生えていた。また採取地点の上部には屋根等の沈着を妨げる構造物はなかった。

4) 分析

ダイオキシン類および PCBs については、原則として厚生省におけるダイオキシン類測定分析マニュアルに示されている方法に準拠した。

3. 1. 3 結果

ダイオキシン類および PCBs の測定結果を以下に示す。なお各異性体、同族体の値や他の物質の値は資料に示す。また PCBs の TEQ 換算には WHO-TEF(1997)を使用した。

表 3-1-2 降下ばいじんの測定結果

	秋季	春季
ダイオキシン類 (実測)	77 pg/m ² /d	1000 pg/m ² /d
(TEQ)	0.94 pgTEQ/m ² /d	14 pgTEQ/m ² /d
PCB	3200 pg/m ² /d	22000 pg/m ² /d
Co-PCB (実測)	240 pg/m ² /d	1300 pg/m ² /d
(TEQ)	1.8 pgTEQ/m ² /d	1.1 pgTEQ/m ² /d

表 3-1-3 雨水の測定結果

	秋季	春季
ダイオキシン類 (実測)	510 pg/L	160 pg/L
	2100 pg/m ² /d	400 pg/m ² /d
(TEQ)	5.8 pgTEQ/L	2.0 pgTEQ/L
	24 pgTEQ/m ² /d	5.0 pgTEQ/m ² /d
PCB	1100 pg/L	1100 pg/L
	4500 pg/m ² /d	2750 pg/m ² /d
Co-PCB (実測)	31 pg/L	48 pg/L
	130 pg/m ² /d	120 pg/m ² /d
(TEQ)	0.0031 pgTEQ/L	0.0031 pgTEQ/L
	0.013 pgTEQ/m ² /d	0.0078 pgTEQ/m ² /d
《参考》雨水採取量	5.7 L	3.5 L

表 3-1-4 大気の測定結果 (単位は pg/m³)

試料 No. 形態	秋季		春季			
	(1) 気+粒	(2) 気+粒	(1) 気	(1) 粒	(2) 気	(2) 粒
ダイオキシン類(実測)	11	7.2	1.7	1.9	1.6	3.1
(TEQ)	0.12	0.081	0.013	0.032	0.0078	0.050
PCB	530	280	130	1.4	210	1.8
Co-PCB (実測)	5.8	7.4	1.5	0.084	1.4	0.12
(TEQ)	0.0058	0.0059	0.0024	0.00041	0.0020	0.00062

表 3-1-5 土壌の測定結果

	秋季採取分	春季採取分
ダイオキシン類 (実測)	180 pg/g	410 pg/g
(TEQ)	2.1 pgTEQ/g	4.6 pgTEQ/g
PCB	5800 pg/g	7100 pg/g
Co-PCB (実測)	850 pg/g	750 pg/g
(TEQ)	0.55 pgTEQ/g	0.76 pgTEQ/g

3. 1. 4 考察

1 測定値

1) 降下ばいじん

ダイオキシン類について、環境庁²⁾による平成9年度における報告値を表3-1-6に示す。今回の秋季の測定値は他と比較してあまりに低いが、この理由は不明である。

表 3-1-6 降下ばいじん中ダイオキシン類濃度の報告値

地域	報告値	出典
工業地域近傍の住宅地域	平均 50 pgTEQ/m ² /d	1)
大都市地域	平均 43 pgTEQ/m ² /d	1)
中都市地域	平均 24 pgTEQ/m ² /d	1)
バックグラウンド地域	平均 8.3 pgTEQ/m ² /d	1)
京都大学構内 (97年)	9.9、13pgTEQ/m ² /d	2)
(参考) 本結果	秋季 0.94、春季 14 pgTEQ/m ² /d	

PCBsについて、97年の京都大学構内における測定値²⁾の2400および4100 pg/m²/dと比較すると、春季の測定値(22000pg/m²/d)はやや高い値である。これについても理由は不明である。なお春季の降下ばいじん試料採取に関して、設置期間終了後のジャー内には落ち葉が1枚入っていたことを記載しておく。

coplanar PCBsについて、環境庁²⁾による平成9年度における報告値を表3-1-7に示す。本測定結果は中都市～バックグラウンドの範囲であった。

表 3-1-7 降下ばいじん中 coplanar PCBs 濃度の報告値

地域	報告値	出典
工業地域近傍の住宅地域	平均 5.7 pgTEQ/m ² /d	1)
大都市地域	平均 4.0 pgTEQ/m ² /d	1)
中都市地域	平均 2.5 pgTEQ/m ² /d	1)
バックグラウンド地域	平均 0.76 pgTEQ/m ² /d	1)
京都大学構内 (97年)	0.16、0.78 pgTEQ/m ² /d	2)
(参考) 本結果	秋季 1.8、春季 1.1 pgTEQ/m ² /d	

2) 雨水

雨水中ダイオキシン類の報告値を表3-1-8に示す。本測定値は報告値と同程度であった。

表 3-1-8 雨水中ダイオキシン類濃度の報告値

地域	報告値	出典
関東	15 pgTEQ/L	3)
愛媛	0.42~8.2 (平均 2.5) pgTEQ/L	4)
(参考) 本結果	秋季 24、春季 5.0 pgTEQ/L	

雨水中および大気中 PCBs 濃度の報告値に関して、アメリカ五大湖の値⁵⁾を表 3-1-9 に示す。表 3-1-9 はアメリカの測定値ではあるが、雨水、大気間の関係はよくあっている。

表 3-1-9 雨水中および大気中 PCBs 濃度の報告値⁵⁾

地点	雨水[pg/L]	大気気相[pg/m ³]	大気粒子[pg/m ³]
Superior	1200	90	5.6
Michigan	1100	160	4.9
Erie	700	360	8.8
Ontario	3100	170	4.7
(参考) 本結果 秋季	1100	530, 280 (気+粒として)	
春季	1100	130, 210	1.4, 1.8

2 particle scavenging ratio

1) 定義と説明

降雨による大気汚染物質の除去 (= 地表面への移行) に関して、雨水中濃度と大気中濃度との関係が研究されている。ここでは、scavenging ratio が使用される。

overall scavenging ratio (W) は次式で定義される。

$$W = \text{雨水中濃度 (溶解相 + 粒子相)} \div \text{大気中濃度 (気相 + 粒子相)}$$

ここで、W は無次元。雨水および大気中濃度は体積ベース。

この W はさらに、気相と粒子相の寄与を分けて考えるため、次のように細分される。

$$W = W_g (1 - \phi) + W_p \phi$$

W_g : gas scavenging ratio = 雨水中濃度 (溶解相) \div 大気中濃度 (気相)

W_p : particle scavenging ratio = 雨水中濃度 (粒子相) \div 大気中濃度 (粒子相)

ϕ : 大気中における粒子相での存在比[-]

なお W_g は大気中気相の化学物質の雨水への溶け込みを表すものであり、実測されるほか気液分配平衡 ($W_g = RT/H$) を用いて検討される例もある。

このように、雨水中の化学物質濃度を決定する因子は気相溶け込み (= 溶解相) と粒子取り込み (= 粒子相) の 2 つが考えられるわけだが、ここで H あるいは ϕ が大きい等で雨

水中の気相溶解込みの寄与が小さい場合には、 W_p がより重要になってくる。

2) 報告値

W_p に関して、Bidleman の総説⁶⁾を引用する。

- ・ W_p の値は変動が大きく、気象条件やエアロゾルの粒子径に影響を受ける。
- ・ 金属 (trace metal) では $10^5 \sim 10^6$ となる。
- ・ 半揮発性有機物質 (Semivolatile Organic Compounds) ではあまり報告がなく、それらも変動が大きい。
- ・ SOC の報告値の紹介：

n-アルカン： $1.3 \times 10^4 \sim 2.2 \times 10^4$ 、 $3.3 \times 10^5 \sim 5.8 \times 10^5$ 、 $4 \times 10^5 \sim 1.6 \times 10^6$

PAHs： $2 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^4$ 、 $1.4 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5$

Koester と Hites⁷⁾によりダイオキシン類の W_p として 13000～100000、おおよそ 50000 程度という値が報告されている。また彼らは同時に、一雨あたりの雨量が多いほど W_p の値が小さくなる傾向を報告している。

Ligocki ら⁸⁾⁹⁾により PAHs の W_p が報告されている。彼らは分子量 202 以下の PAHs で 2900 ～24000、それ以上の PAHs で 510～5000 という値および傾向を報告している。

3) 本測定値を用いた検討

今回の雨水測定では、溶解相、粒子相ごとの測定は行っていない。よってここでは、雨水全濃度÷大気中濃度 (粒子相) の値について検討する。この値は、雨水溶解相の寄与が十分小さい場合には W_p に近づく。

雨水全濃度÷大気中濃度 (粒子相) の値 (ただし春季のもの) を表 3-1-10 に示す。表 3-1-10 には、大気中における粒子相の割合 ϕ の測定値およびヘンリー一定数 H の報告値 (概略) も示してある。ここから、大気中の粒子相の割合が小さいものでは 10 万を超える値となり、粒子相割合が大きいものではおおよそ 4 万～8 万となる傾向が読み取れる。

ダイオキシン類については、本結果は Koester と Hites⁷⁾の報告値と同程度となった。また彼らは雨水中平均濃度として、溶解相 30 pg/L、粒子相 130 pg/L という値を示している。このようにダイオキシン類では溶解相の寄与が比較的小さいと考えられることから、雨水中濃度として全濃度を用いた本結果も厳密な W_p の値とさほど大きくは変わらないことが推定される。

表 3-1-10 雨水全濃度÷大気中濃度（粒子相）の値（春季測定値について）

物質	W *1		φ *2		H *3	
	(1) *4	(2)	(1)	(2)		
PCDD/Fs	T ₄ CDD	190000	170000	12	11	1
	P ₅ CDD	89000	63000	46	57	1
	H ₆ CDD	57000	44000	87	93	1
	H ₇ CDD	76000	48000	>98	>99	1
	O ₈ CDD	130000	80000	>96	>98	1
	T ₄ CDF	130000	110000	12	15	1
	P ₅ CDF	78000	58000	40	51	1
	H ₆ CDF	59000	33000	81	92	1
	H ₇ CDF	59000	29000	97	99	1
	O ₈ CDF	79000	34000	>93	>97	1
PAHs	naphthalene	130000	*5	17		43
	acenaphthene			<1		12
	acenaphthylene			<3		8.4
	9H-fluorene	140000		2		7.9
	9H-fluorene-9-one			<2		
	phenanthrene	620000		1		3-1
	anthracene	130000		7		2.5
	fluoranthene	190000		10		1
	pyrene	100000		10		0.92
	benz[a]anthracene	48000		66		0.1
	chrysene+triphenylene	40000		57		
	benzo[b]fluoranthene	36000		97		1.2
	benzo[j+k]fluoranthene	24000		>96		8
	benzo[a]pyrene	50000		>96		0.046
	indeno[1,2,3-cd]pyrene	20000		>99		
	benzo[g,h,i]perylene	46000		>98		0.075
dibenz[a,c+a,h]anthracene			>86		0.007	
PCBs	M ₁ CB			3.9	2.4	39.8
	D ₂ CB	1600000	1100000	0.9	0.6	33.1
	T ₃ CB	1900000	1700000	0.3	0.2	27.5
	T ₄ CB	730000	490000	0.9	1.0	22.9
	P ₅ CB	520000	430000	2.7	3.6	19.1
	H ₆ CB	420000	340000	5.5	7.5	15.8
	H ₇ CB	280000	230000	14	20	13-1
	O ₈ CB			26	34	11.0

*1：雨水全濃度÷大気中濃度（粒子相）。単位は無次元。

*2：大気中における粒子相割合。単位は%。

*3：ヘンリー一定数。単位は Pa m³/mol。値については Mackay らの総説を元におおよその値を筆者が選択したもの。

*4：(1)、(2)はそれぞれ大気中濃度として試料 No.(1)、(2)を用いた場合の値。

*5：空白は ND 等で算出できなかったもの。

PAHsについては、Ligockiら⁸⁹⁾の報告がある。彼らは雨水中濃度を溶解相、粒子相ごとに測定している。本結果で大きな値となったPAHsについては、彼らの雨水中濃度の報告中でも溶解相の寄与が大きくなっていた。ここから、本結果における「雨水全濃度÷大気粒子相濃度」の値の大きなPAHsについては、雨水（溶解相）の寄与により、真の W_p より見かけ上大きくなったと考えられる。ただし値の絶対値については、本結果は彼らの報告値より1桁大きい、これについては詳細は不明である。

PCBsについては、低塩素化（=粒子相割合小）ほど値が大きくなるという傾向が見られた。また値も20万～100万と、他と比べかなり大きな値となった。PCBsについてもPAHsと同様、溶解相の影響とも考えられるが、一方で気液平衡から推定される雨水中溶解相濃度は雨水中全濃度の値と比較して小さな寄与しかないとも推定される。

雨水中溶解相の推定濃度[pg/L]は次式で推定される。

$$RT/H \times \text{大気気相濃度[pg/L]}$$

ここに大気気相濃度 500 pg/m^3 （やや大き目の値）、 H として $30 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ を入れると雨水溶解相濃度は 40 pg/L 程度と推定される。これは全濃度の測定値 1100 pg/L と比較すると小さい。

「雨水÷大気粒子相」のPCBsの値がなぜこのような大きな値となったかについては現在では不明である。気液平衡から推定される雨水中濃度よりも高濃度のPCBsが雨水に取り込まれる機構が存在するのかもしれない。

4) 今後の課題

このように、 W_p の値については不明確な点はまだ多い。環境挙動という観点からは、

- ・ W_p はエアロゾルの雨水取り込み過程に起因する値であり、化学物質によらず一定値となるのか？
- ・雨水中溶解相濃度は大気気相と気液平衡理論から推定できるのか？できないならなぜか？

などの知見が必要である。

湿性沈着の解析をより詳細にするためには、雨水中濃度を溶解相、粒子相ごとに測定することが必要であると考えられる。しかし、エアロゾルは $1 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子や水溶性粒子も考えられるため、固液分離は実験的には難しいであろう。このあたりの取り扱いについては、大気科学の分野のさらなる文献調査が必要であろう。

3 乾性沈着量と湿性沈着量の比較

湿性沈着とは、雨水により化学物質が地表面に降下することであり、乾性沈着は雨水以外の経路で降下することである。その定義から、理論的には（乾性+湿性沈着量）>（湿性沈着量）となる。今回測定した、雨水中濃度（降下フラックスとして）は湿性沈着量を、また降下ばいじん中濃度は湿性沈着量+乾性沈着量を表すと考えられる。

表 3-1-11 に、降下ばいじん中濃度（乾性沈着+湿性沈着）および雨水中濃度（湿性沈着、降下フラックスとして）を示す。

表 3-1-11 降下ばいじん中濃度と雨水中濃度（降下フラックス）の比較

物質	降下ばいじん	雨水
ダイオキシン類（秋季）	77 pg/m ² /d	2100 pg/m ² /d
" （春季）	1000	400
PCBs（秋季）	3200 pg/m ² /d	4500 pg/m ² /d
" （春季）	22000	2750
<hr/>		
naphthalene	490 ng/m ² /d	750 ng/m ² /d
acenaphthene	32	<13
acenaphthylene	50	19
9H-fluorene	92	55
9H-fluorene-9-one	110	55
phenanthrene	290	150
anthracene	13	13
fluoranthene	360	130
pyrene	200	75
benz[a]anthracene	31	28
chrysene+triphenylene	150	48
benzo[b]fluoranthene	88	40
benzo[j+k]fluoranthene	61	16
benzo[a]pyrene	45	30
indeno[1,2,3-cd]pyrene	30	45
benzo[g,h,i]perylene	110	63
dibenz[a,c+a,h]anthracene	<5	<13

春季のダイオキシン類およびほとんどの PAHs について、降下ばいじん>雨水となり、先の理論から考えて妥当な傾向を示した。

一方、秋季の PCBs、PAHs の naphthalene、indeno[1,2,3-cd]pyrene では降下ばいじん<雨水となり、総沈着量<湿性沈着量という、一見矛盾する結果となった。

降下ばいじん採取装置はダストジャーであり採取期間中常に上部が開口している構造で

ある。一方、雨水採取装置は非降雨時には上部がふたで覆われる（完全な気密状態ではないが）構造である。ここからこの理由として、PCBs および naphthalene ではダストジャー内への沈着後の再揮発が推定される。この推定はヘンリー定数の値からも支持される。表 3-1-11 には各物質の H が示してあるが、他の物質では 10 以下であるのに対し、PCBs および naphthalene では 30 付近の値となっている。気液平衡を考えると、H が大きいほどガス側へ分配する。

もちろん、2 つの測定値だけでは傾向は断言できない。特に今回の測定値でも、秋季のダイオキシン類および春季の PCBs の降下ばいじん中濃度は疑問の残る値となっている。また PCBs としては雨水>効果ばいじんであったが、Co-PCBs（実測）では雨水<降下ばいじんとなっている。再現性を高めるためにさらなる測定値の蓄積が必要であろう。

4 同族体分布

大気（気相、粒子相）、乾性沈着量、雨水、土壌について、同族体分布について比較検討する。乾性沈着量は、（降下ばいじん-雨水）による値を用いる。ここでは春季の値についてのみ検討する。

1) ダイオキシン類

ダイオキシン類の同族体分布を図 3-1-2 に示す。

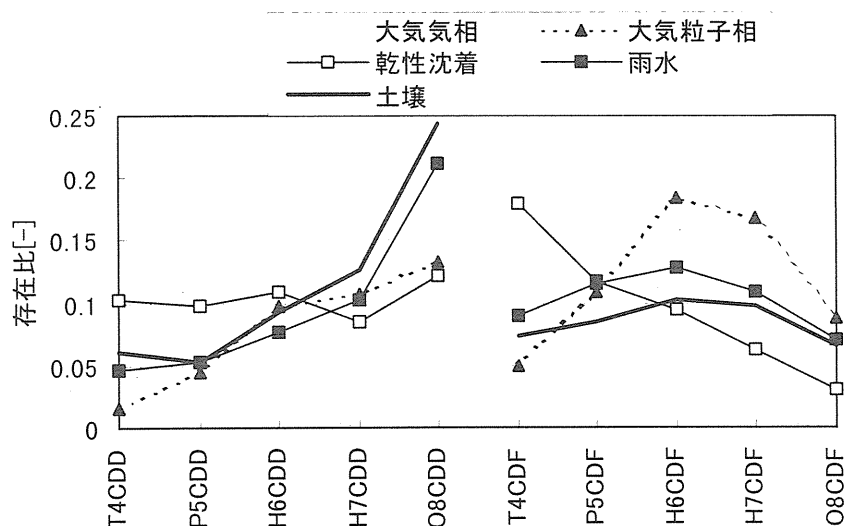


図 3-1-2 ダイオキシン類の同族体分布

春季の測定値について。大気（気相、粒子相）は 2 測定値の分布の平均値。

ダイオキシン類の同族体分布に関して、大気（粒子相）、雨水、土壌では、（PCDDsの高塩素化に伴う上昇傾向、PCDFsの中塩素化物のピーク）でおおよそ傾向が似ている。一方乾性沈着では他の3つと比較して低塩素化物が多く、やや異なった分布となっている。

これについて、清家ら⁴⁾も同様の傾向を報告している。彼らは報告中でその理由として以下のような見解を示している。

- ・ 乾性降下は重力落下であるので粒子径が大きいものほど有効であると考えられる。それに対して湿性降下では比較的小さい粒子も同時に除去される。
- ・ 大気中粒子の粒径ごとによるダイオキシン類の分布は、粒子径が小さいフラクションほど濃度が高く全体の50%以上が1.1 μ mより小さい粒子に吸着しており、そして高塩素化物の割合が高くなっていたとの報告がある。
- ・ 湿性沈着では乾性沈着に比べ小さい粒子が取り込まれているため、その影響が大きく高塩素化物の割合が乾性沈着よりも高くなる。

2) PCBs

PCBsについては乾性沈着量でなく降下ばいじんの値をそのまま用いた。PCBsの同族体分布を図3-1-3に示す。大気粒子相、降下ばいじん、土壌はおおむね似た傾向を示した。雨水については、春季の測定値では3塩素化物にピークを持つものとなったが、秋季の測定値では大気粒子相などと同様の中塩素化物にピークを持つものであった。

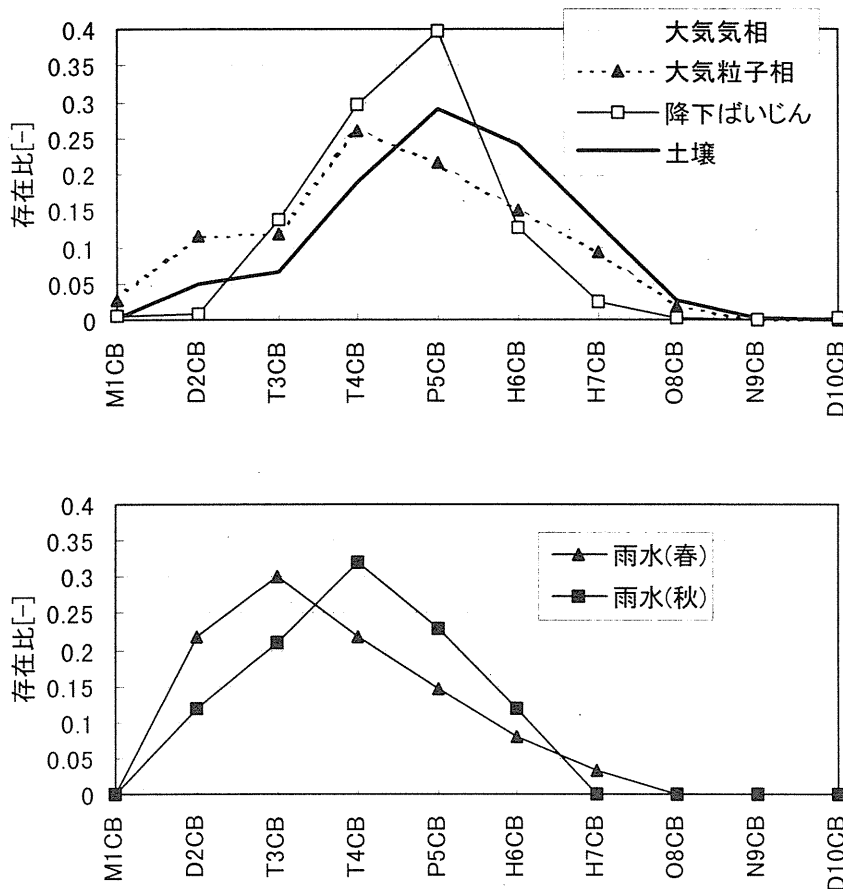


図 3-1-3 PCBs の同族体分布

春季の測定値について（雨水除く）。

大気（気相、粒子相）は 2 測定値の分布の平均値。

3) PAHs

PAHs の場合は同族体とは言わないが、ここではダイオキシン類と同様に各物質ごとの存在比を検討する。naphthalene と 9H-fluorene-9-one を除いた 15 物質について、存在比を（各物質 / Σ 15 物質）で定義する。

存在比を分子量ごとに並べたものを図 3-1-4 に示す。

傾向として、大気粒子相と土壌が、雨水と乾性沈着がそれぞれ似た傾向となった。両グループを比較すると、雨水・乾性沈着では高分子量の物質が、雨水・乾性沈着では分子量 200 付近の物質が存在が目立つ。

PAHs についてもダイオキシン類と同様に、高分子量のものは粒子径の小さな粒子により多く存在することが Allen ら¹⁰⁾により報告されている。ここから先のダイオキシン類と

同様な乾性沈着－雨水間の違いの存在が推定されたが、図 3-1-4 を見る限りでは明確ではなかった。

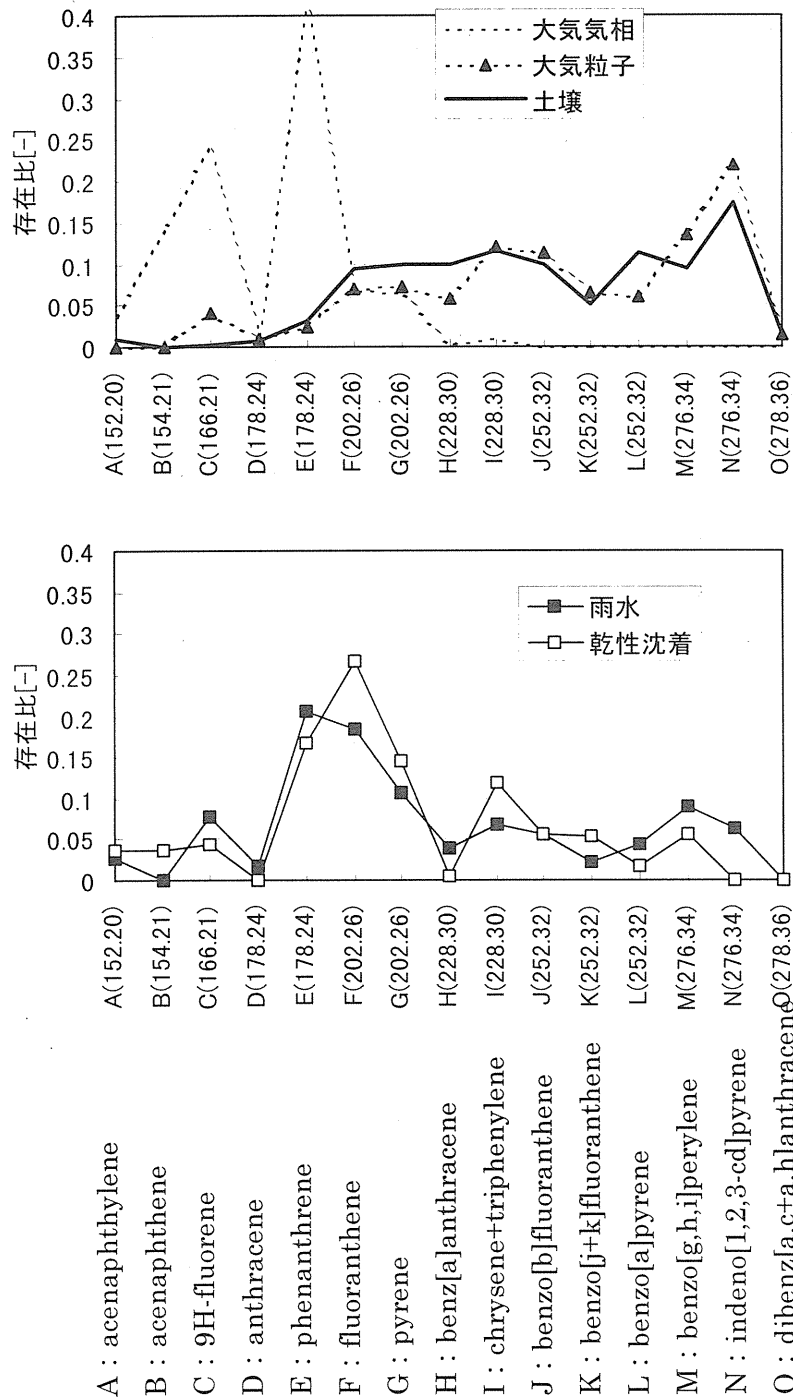


図 3-1-4 PAHs の存在比

測定物質から naphthalene と 9H-fluorene-9-one を除いた 15 物質について、

「各物質 / Σ 15 物質」で定義したもの。項目の () 内の数字は各物質の分子量。

3. 1. 5 今後の課題

沈着は土壌への物質移動の経路の1つである。しかし先に述べたように、ダイオキシン類、PAHsでは沈着と土壌で分布の違いが見られた。またPCBsに関しては、大気中で気相で存在する割合が高く、この気相物質の土壌への吸収の寄与は本測定結果だけでは不明である。

よって、より“土壌への”物質移動という視点から、「土壌を沈着表面に用いた沈着量の測定」を提案したい。これは、抽出処理などでダイオキシン類、PCBsを除去した土壌をダストジャーに敷き詰め、これを屋外に静置することによりダストジャー内への物質蓄積量をもとめる、というものである。

土壌の清浄化が実行可能か、また暴露土壌の濃度上昇は微小と考えられるが検出可能か、など検討を要する点はまだまだ多いことを付け加えておく。

3. 1. 6 参考文献

- 1) 環境庁「平成9年度有害大気汚染物質モニタリング調査結果について」、98/7/16
- 2) 早川健一、京都大学修士論文、1999年2月
- 3) I.Ogura, 第1回 化学物質のリスク評価・リスク管理に関する国際ワークショップ, 98年1月, 横浜
- 4) 清家伸康, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明, 「乾性・湿性降下物中のダイオキシン類年間降下量と残留組成」, 環境化学, 8, 23-31(1998)
- 5) R.M.Hoff, W.M.J.Strachan, C.W.Sweet, C.H.Chan, M.Shackleton, T.F.Bidleman, K.A.Brice, D.A.Burniston, S.Cussion, D.F.Gatz, K.Harlin, W.H.Schroeder, “Atmospheric deposition of toxic chemicals to the Great Lakes: a review of data through 1994”, *Atmos. Environ.*, 30, 3505-3527(1996)
- 6) T.F.Bidleman, “Atmospheric process”, *Environ.Sci.Technol.*, 22, 361-367(1988)
- 7) C.J.Koester, R.A.Hites, “Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans”, *Environ.Sci.Technol.*, 26, 1375-1382(1992)
- 8) M.P.Ligocki, C.Leuenberger, J.P.Pankow, “Trace organic compounds in rain- II. Gas scavenging of neutral organic compounds”, *Atmos. Environ.*, 19, 1609-17(1985)
- 9) M.P.Ligocki, C.Leuenberger, J.P.Pankow, “Trace organic compounds in rain III. Particle scavenging of neutral organic compounds”, *Atmos. Environ.*, 19, 1619-1626(1985)
- 10) J.O.Allen, N.M.Dookeran, K.A.Smith, A.F.Sarofim, K.Taghizadeh, A.L.Lafleur, “Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts”, *Environ.Sci.Technol.*, 30, 1023-1031(1996)