

京都府南部地域における環境大気中のダイオキシン類調査

中西 貞博 安田 知生 中嶋 智子 茶谷 祐行
古山 和徳 鳥居南 豊 日下 哲也 山川 和彦

Dioxins in the Ambient Air in the Southern Part of Kyoto Prefecture

Sadahiro NAKANISHI, Tomoo YASUDA, Satoko NAKAJIMA, Yoshiyuki CHATANI,
Kazunori FURUYAMA, Yutaka TORIIMINAMI, Tetsuya KUSAKA and Kazuhiko YAMAKAWA

キーワード：ダイオキシン、環境調査、統計解析、大気

key words : Dioxins, Environmental monitoring, Statistics analysis, air

はじめに

環境大気中のダイオキシン類調査は、1986年度から始まっているが、大気汚染防止法に基づく環境調査として国が毎年実施するようになったのは、1997年度からである。2000年度にはダイオキシン類対策特別措置法が施行され、各地方自治体による環境モニタリングも開始された。この間にダイオキシン類排出削減計画に基づく種々の取組が実施され、2003年にはダイオキシン類排出量が1997年の約5%に削減され、削減目標が達成された。¹⁾しかし、未だに環境基準を超えるダイオキシン類が検出される場合がある。

京都府では測定を民間の分析機関に委託し、2000年度から環境大気中ダイオキシン類のモニタリングを実施しているが、京都府南部地域では、2004年度までにTEQ(毒性等量)濃度が環境基準値に相当する値が6例見られた。

そこで今回は、京都府南部地域を中心に環境大気中ダイオキシン類の同時測定を行い、府南部地域におけるダイオキシン類の汚染状況の把握を試みた。

調査方法

2004年3月7日～3月14日にかけて、府南部地域の大気常時監視測定地点12地点において、1週間連続採取を行った。分析は、大気環境調査マニュアル(以下「マニュアル」とする。)²⁾に従って、委託分析機関が行った。解析は、実測濃度値についてクラスター分析と主成分分析を適用した。クラスター分析では濃度差の影響を省くために、DDs/DFs及びCo-PCBsのそれぞれの全濃度を1とした濃度比を用いて解析した。³⁾

ソフトウェアはEXCEL多変量解析Ver.4.0を使用し、非類似度計算法はユークリッド平均距離、クラスター結合法はウォード法を用いた。また主成分分析では、濃度比

で明瞭な区別が認められなかったことと、今回の測定値の濃度レベルが似通っていたことから、濃度を用いた相関行列による計算法で解析を試みた。ソフトウェアはクラスター分析の場合と同様EXCEL多変量解析Ver.4.0を使用した。

更に、土壌分析結果との比較についてもクラスター分析と主成分分析を適用し、ダイオキシン類の大気-土壌間の分布の違いについて検討した。

結果と考察

1. 府南部地域における環境大気中ダイオキシン類常時監視測定の現状

2001年から2004年までの環境大気中ダイオキシン類常時監視測定の個々の結果の中から、府南部地域の結果のみを抜き出し、図1と図2に示す。常時監視測定では、年4回の測定値を平均した年平均値で環境濃度を評価している。この結果、環境基準を超える年はなかった。しかし、個々のデータを見ると、濃度が環境基準値に相当する値が6例見られた。その中で、2003年の2例は、測定日の違いが測定結果の差に現れた典型的な例であった。図2に示すように、環境基準値(0.6TEQ/m³)に近い値が検出

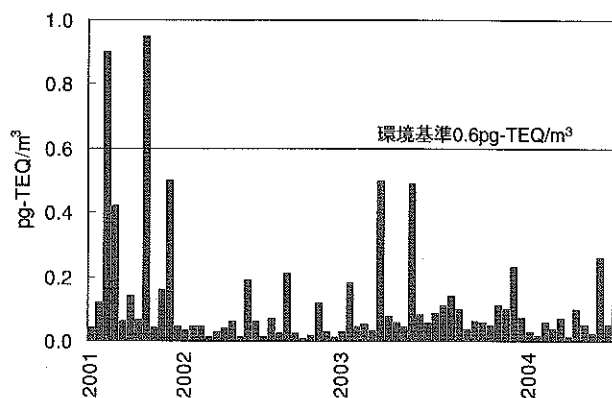


図1 府南部地域における環境大気中ダイオキシン類常時監視測定結果：2001～2004

(平成18年7月31日受理)

された宇治、東宇治の2測定地点と大山崎の測定地点は距離がかなり離れているが、ダイオキシン類組成は非常に似通ったものであった。しかし、その中間付近に位置する久御山の測定地点での組成は全く異なったものであった。これは、環境大気測定において高濃度事例が発生した場合、その汚染状況を正確に把握するには、かなり広域的な同時測定が必要であることを意味している。

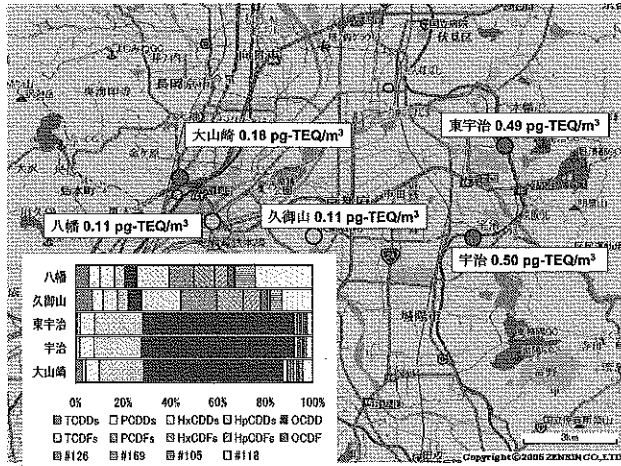


図2 環境大気中ダイオキシン類常時監視測定地点におけるTEQ濃度と組成

2. 府南部地域における環境大気中ダイオキシン類の同時測定

府南部地域12地点の同時測定結果を図5に示す。濃度にはわずかに地点差が見られるが、同族体組成、異性体組成は共に非常に似通った結果であった。また発生源の影響による特異な高濃度現象も捉えられなかった。対象地域が同一大気質で覆われ、各地点の発生源の影響は全体に平均化された状態にあり、これが対象地域の通常の大気状態であると推定された。

今回、通常の大気状態と推定される状況が捉えられたことから、各地点の大気特性をもう少し詳しく見るために、クラスター分析と主成分分析を試みた。クラスター分析の結果を図3に樹形図として示す。クラスター間距

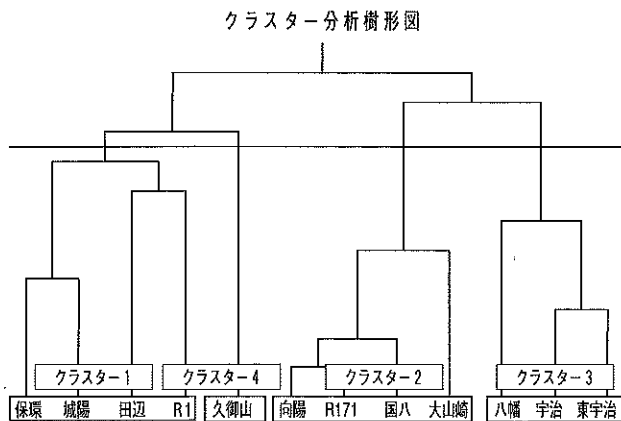


図3 環境大気同時測定結果のクラスター分析樹形図

離の最大値の1/4で分割したところ、四つのクラスターに分かれた。³⁾ 各クラスターごとの平均組成成分の中で、農業と燃焼に特異とされる成分の濃度を図4に示す。濃度は、クラスター-2<3<1<4の順に増加しており、農業CNP由来の1368-DD, 1379-DD⁴⁾と、燃焼由来のDFs及び#169, #126⁵⁾がこの傾向にあった。農業PCP由来のOCDD⁴⁾にはそれほど差がなかった。図3より、各地点の成分組成がほとんど同じであることから、今回のクラスター分析では、成分の濃度差で各地域の汚染度を分類しているものと考えられる。クラスター4の久御山地域とクラスター1の田辺、城陽、国道1号、保環研地域は、農業や燃焼由来のダイオキシン類の影響が比較的頻繁に見られる地域と推定された。そこでもう少し詳しく解析を進めるために、主成分分析を行った。主成分分析では、Co-PCBsを含めた解析からは特徴的な主成分が見出せなかったことから、DDsとDFsのみで解析を行った。結果は、表1に示したように、第1主成分がDDsとDFsの影響を表す成分、第2主成分が農業の影響を表す成分が抽出でき、この2主成分で各地点を7エリアに分類することができた(図7)。Area Iは久御山地域で、DFsの影響が大

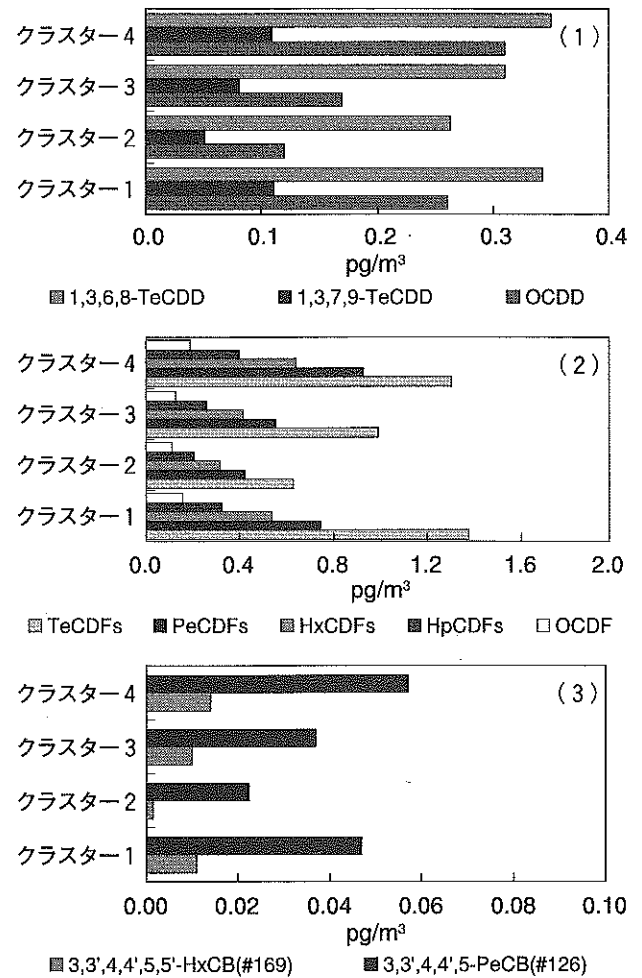


図4 環境大気同時測定でのクラスター間の農業及び発生源由来成分の濃度比較
(1) 農業由来成分、(2, 3) 発生源由来成分

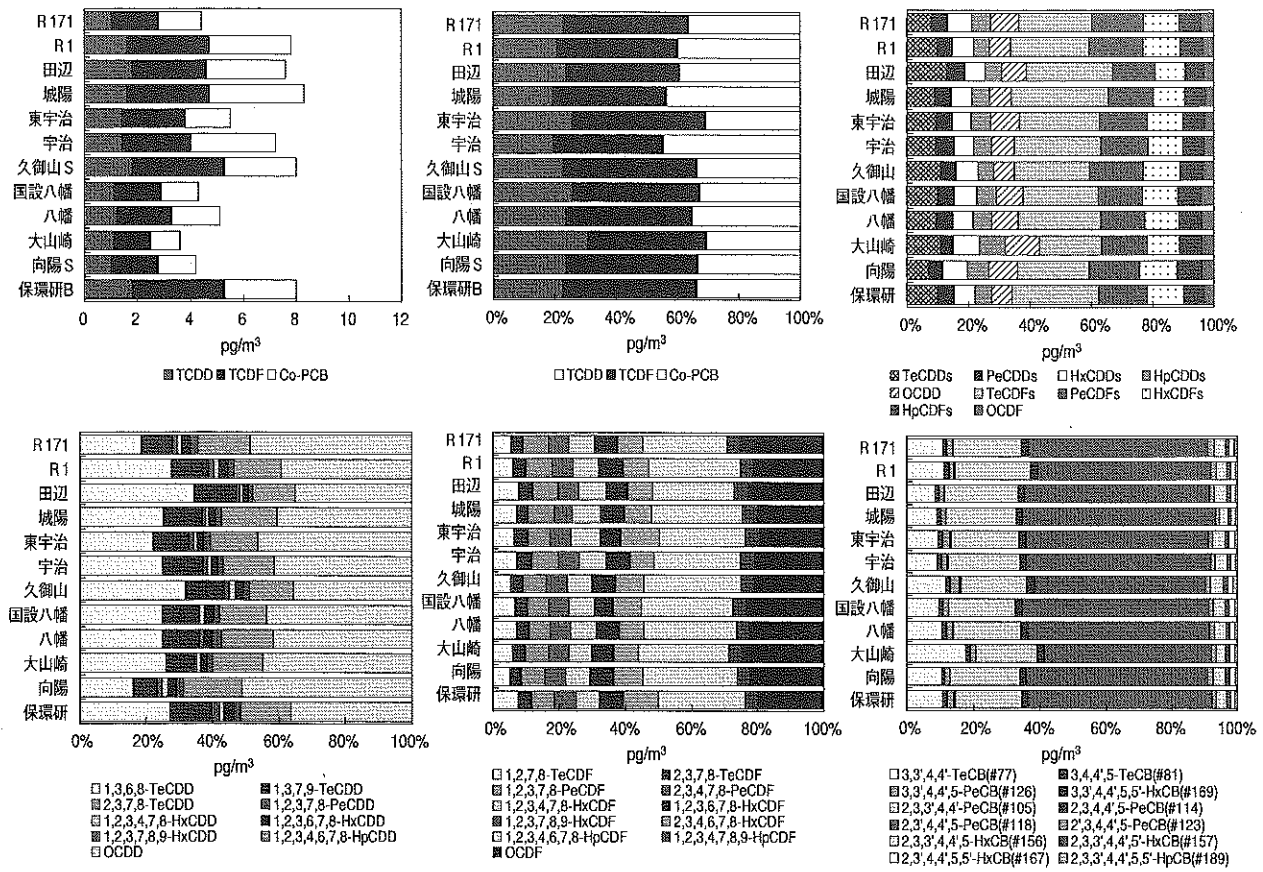


図5 府南部12地点における環境大気中ダイオキシン類の同時測定結果

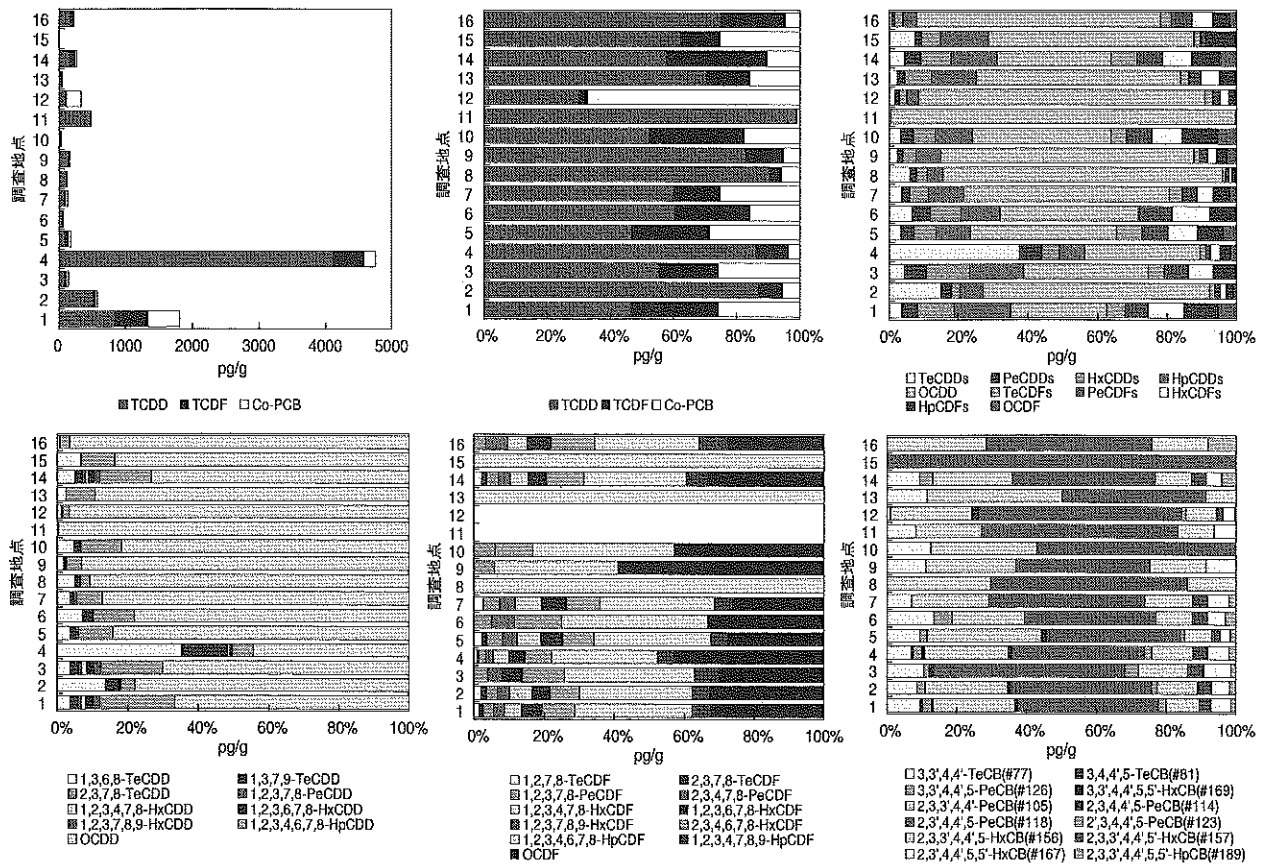


図6 府南部16地点における土壤中ダイオキシン類の測定結果

表1 主成分分析における主成分得点表

異性体・同族体名	主成分1	異性体・同族体名	主成分2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.11081	OCDD	-0.33239
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.12270	OCDD	-0.32073
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.15388	1,3,6,8-TeCDD	-0.29915
2,3,7,8-TeCDD	0.15741	1,3,7,9-TeCDD	-0.23152
OCDD	0.16447	TeCDDs	-0.21152
OCDD	0.16649	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-0.17637
1,2,3,7,8-PeCDD	0.17195	PeCDDs	-0.15200
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.17500	HpCDDs	-0.13573
1,3,6,8-TeCDD	0.17621	TeCDFs	-0.11289
1,2,7,8-TeCDF	0.18258	1,2,7,8-TeCDF	-0.08447
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.18551	1,2,3,4,7,8-HxCDF	-0.05327
HxCDDs	0.18625	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-0.04742
1,3,7,9-TeCDD	0.18645	2,3,7,8-TeCDF	-0.00390
TeCDFs	0.18792	1,2,3,7,8-PeCDF	-0.00250
HpCDDs	0.18813	HxCDDs	0.00909
TeCDDs	0.19063	OCDF	0.04668
1,2,3,7,8-PeCDF	0.19223	OCDF	0.04668
PeCDDs	0.19229	HpCDFs	0.06126
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.19301	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.06717
OCDF	0.19346	PeCDFs	0.08396
OCDF	0.19346	HxCDFs	0.12238
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.19408	2,3,4,7,8-PeCDF	0.12561
2,3,7,8-TeCDF	0.19413	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.13918
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.19518	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.14920
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.19624	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.15926
PeCDFs	0.19740	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.21723
2,3,4,7,8-PeCDF	0.19766	1,2,3,7,8-PeCDD	0.21978
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.19768	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.24841
HpCDFs	0.19849	2,3,7,8-TeCDD	0.32917
HxCDFs	0.19858	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.34372

大きく、農業の影響も見られる地域であり、クラスター4に相当する。Area IIはR1、保環研地域で、農業以外のDDsと少しのDFsの影響が見られる地域であり、クラスター1に相当する。Area IIIは田辺、城陽地域で、農業の影響が大きく、DFsの影響も少し見られる地域であり、クラスター1に相当する。Area IVは宇治、東宇治地域で、農業もDFsも平均して影響が見られる地域であり、クラスター3に相当する。Area Vは向陽、R171地域で、農業以外のDDsの影響が見られる地域であり、クラスター2

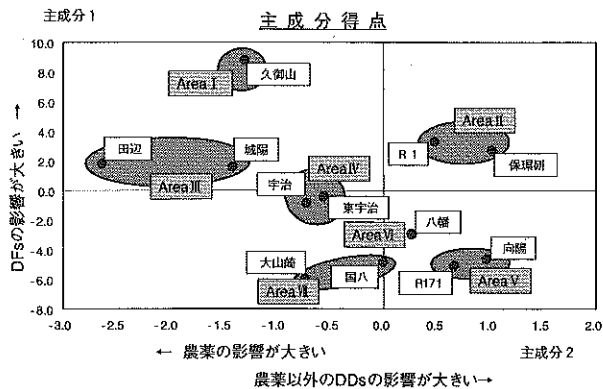


図7 主成分得点による測定地点の分類分け (Area I ~ VII)

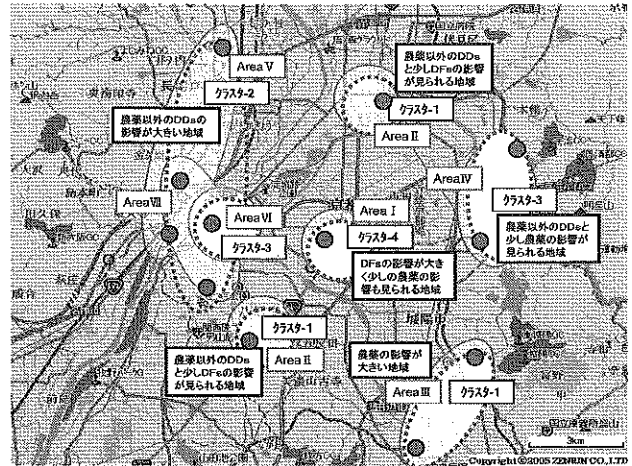


図8 地点図におけるクラスター分析結果と主成分分析結果の比較

に相当する。Area VIは八幡地域で、農業以外のDDsの影響が少し見られる地域であり、クラスター3に相当する。Area VIIは大山崎、国設八幡地域で、農業の影響が少し見られるが、DFsの影響はほとんど見られない地域であり、クラスター2に相当する。この結果を地点図で表したのが図8である。各クラスターと主成分分析結果のAreaがよく一致しており、主成分分析でのAreaでは、地域特性を詳細に反映した分類ができることが分かった。

3. 府南部地域における土壤中ダイオキシン類常時監視測定との比較

汚染の地域特性を見るには、その地域の履歴を示す土壌への蓄積を調べるのが有効である。府では、2001年から2004年までに、府内の数地点で土壌中のダイオキシン類の常時監視測定を行ってきた。その中から府南部地域の16地点の測定結果を図6に示す。各地点の濃度、組成にかなりの差が見られたが、その主成分分析からは有効な主成分が見い出せなかった。そこで次にクラスター分析を試みた。分析では地点間の濃度差による影響を省くために組成比で検討したところ、環境大気の場合と同様、クラスター間の距離の最大値の1/4で分割することにより、四つのクラスターに分けることができた。(図9) 各クラスターの平均組成成分の中で、農業と燃焼に特異と

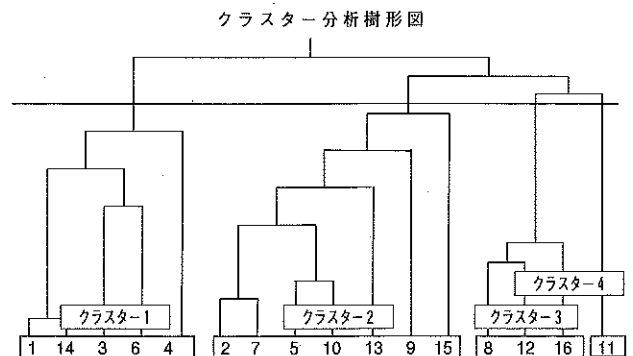


図9 土壌測定結果のクラスター分析樹形図

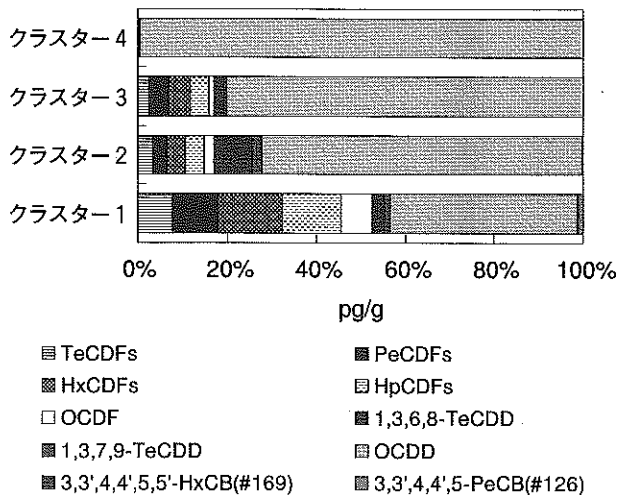


図10 土壌測定でのクラスター間の農業及び発生由来成分の組成

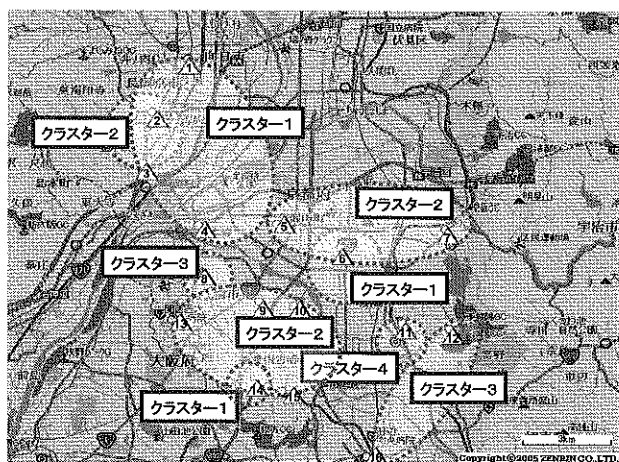


図11 土壌クラスター分析結果の地点図

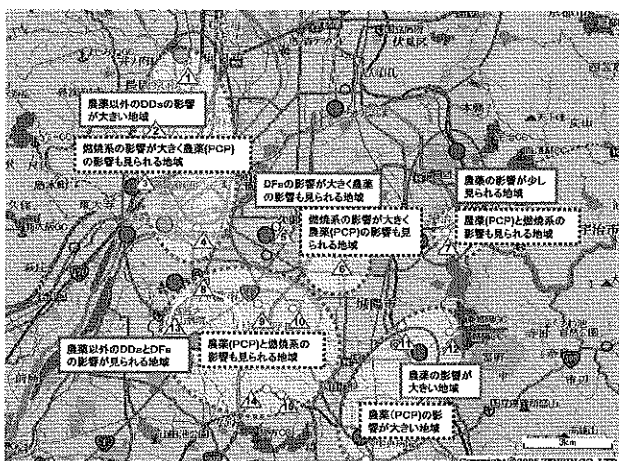


図12 地点図における土壌の分類分けと環境大気分類分けの比較

される成分の組成を図10に示す。燃焼由来のDFs及び#169、#126は、クラスター-4<3<2<1の順、農業CNP由来の1368-DD、1379-DDは、4<3<1<2の順、PCP由来のOCDDは、1<2<3<4の順に割合が増加している。

クラスター-4はPCP由来の農業の割合が大きく、燃焼系の影響がほとんどない地域である。クラスター-1は燃焼系の影響の割合が大きく、PCP由来の農業の影響も見られる地域である。クラスター-2はPCPに加えてCNP由来の農業の影響が見られ、燃焼系の影響も少し見られる地域である。クラスター-3はPCP由来の農業の影響の割合が大きく、燃焼系の影響も少し見られる地域である。この結果を地点図で表したのが図11である。更に、環境大気測定地点と土壌測定地点の重なる地域を中心に、土壌の分類と環境大気分類を整理すると、図12のようにまとめられた。かなり良く一致した地域特性を示しており、地域の汚染状況の実情が捉えられているものと推定された。

まとめ

2004年度ダイオキシン類精度管理調査の一環として、京都府南部地域を中心とした環境大気中ダイオキシン類の同時測定による汚染状況調査の結果は、以下のとおりであった。

調査地点間の濃度に少し差が見られたが、同族体組成、異性体組成は共に非常に似通った結果であったことから、対象地域の通常の大気状態が捉えられたものと推定した。そこで各地点の大気特性をもう少し詳しく見るために、クラスター分析と主成分分析を試みた。その結果、クラスター分析による分類と主成分分析による分類がよく一致しており、地域特性を詳細に反映した分類ができることが分かった。

また、地域の履歴を示す土壌中のダイオキシン類の測定結果の解析との比較においても、土壌の分類と環境大気分類が、かなり良く一致した地域特性を示し、地域の汚染状況の実情が捉えられているものと推定された。

しかし今回は、測定当日の気象条件、周辺発生源状況等の検討を省略していることから、今後これらを加えた解析を行うことで、地域の汚染状況のより詳細な結果が得られるものとする。

謝辞

ダイオキシン類の精度管理調査事業に対し御助言いただきました愛媛大学農学部環境計測室の松田宗昭博士に深謝いたします。

引用文献

- 1) 環境省：環境白書平成18年度版、123
- 2) 環境省環境管理局：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル（平成13年8月）
- 3) 橋本俊次、伊藤裕康、ダイオキシン類による地域環境汚染の実態とその原因解明に関する研究、環境保全研究成果 ダイジェスト集、66-I（平成16年10月）

4) Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, Junko Nakanishi ; Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations, *Chemosphere*, **44** (4), 873 (2001)

5) 酒井伸一、鶴飼隆広、浦野真弥、高月紘、中村一夫、木下小百合：都市ごみ焼却におけるPCDDs/DFsのマテリアルフローに関する研究、*廃棄物学会論文誌***9** (4)、123 (1998)