

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

吉岡 秀俊 佐々木裕子 津久井公昭 飯村 文成 佐々木啓行

要 旨

ローボリウムサンプラーにより環境大気を1ヶ月間連続採取し、3年間にわたってダイオキシン類の月平均濃度を測定した。ダイオキシン類の総濃度およびTEQ(毒性等量)は、秋冬季に高くなる季節変化を繰り返しながら、経年的には減少していた。PCDDsやPCDFsと異なり、Co-PCBs濃度は夏季に高くなり、気温との間に高い相関が認められた。TEQの月平均値は0.11~0.44pg-TEQ/m³の範囲にあった。TEQに占める異性体割合は、2,3,4,7,8-PeCDFが34%と最も多く、1,2,3,7,8-PeCDDが14%、2,3,4,6,7,8-HxCDFが11%であった。環境大気中のPCDD/Fsは、排出インベントリーの減少と共に濃度が低下していること、組成が焼却排ガスと類似していることから主に燃焼起源であるのに対し、Co-PCBsは、異性体組成から燃焼排ガスよりも、主にPCB製品由来であると考えられた。

キーワード: PCDDs、PCDFs、Co-PCBs、ローボリウムサンプラー、年平均値、組成、排出量

Measurement of dioxins in ambient air using low-volume sampler

Hidetoshi Yoshioka, Yuko Sasaki, Takaaki Tsukui, Fuminari Imura, Hiroyuki Sasaki

Summary

Dioxins in ambient air were collected using low-volume sampler during three years. Monthly concentrations of total and toxicity equivalency quantity (TEQ) of dioxins were observed to elevate in autumn and winter. However, only concentrations of Co-PCBs increased in summer according to rise of temperature. The range of monthly TEQ of dioxins was 0.11 - 0.44 pg-TEQ/m³ during three years. The most contributed isomer was 2,3,4,7,8-PeCDF that occupied 34% of total TEQ. The second and the third isomers were 1,2,3,7,8-PeCDD and 2,3,4,6,7,8-HxCDF that occupied 14% and 11% of that, respectively.

The similarity of profile of PCDD/Fs between ambient air and combustion, and the decline tendency of PCDD/Fs level (TEQ) in ambient air related to the inventory suggested that the main source of PCDD/Fs in ambient air derived from combustion. On the other hand, the isomer profile of Co-PCBs in ambient air is more similar to that of technical PCB product than that of combustion. Therefore, main source of Co-PCBs in ambient air might due to technical PCB.

Key words: PCDDs, PCDFs, Co-PCBs, low-volume sampler, annual average, homologue, isomer, emission

1 はじめに

わが国の2001年現在の排出インベントリー¹⁾によれば、ダイオキシン類の排出源の大半は燃焼関連であり、排出先の99%以上は大気と推計されている。平成14年度の東京都の推計²⁾でも、水への排出は都内排出量の1.1%に過ぎず、一般廃棄物焼却施設が33%、産業廃棄物焼却施設が13%、小型廃棄物焼却炉等（施設規模が200kg/h未満の焼却炉及びし尿処理施設汚泥焼却炉等）43%のように、大部分は燃焼施設から大気中に排出される（表1）したがって、大気中のダイオキシン類濃度を測定することは排出量の増減を監視することになると考えられる。1週

間採取法により測定することが望ましいとした。

我々は前報⁵⁾で、1ヶ月に1回・24時間採取した値と、1ヶ月連続採取した値を1年間にわたり比較し、前者の方の変動が大きいことを見出した。すなわち、ある期間の大気濃度の平均値を得るには、その期間を通じて測定を行なうことが望ましい。そこで、本報では、2000年4月～2003年3月までの3年間にわたり、採取期間を1ヶ月とし、連続採取して、平均濃度を明らかにした。なお、環境省マニュアルで採用されているダイオキシン類採取用のハイボリウムサンプラーでは吸引流量が多いことから、頻繁にろ紙やウレタンフォームの交換が必要である。

表1 都内のダイオキシン類排出量

(g-TEQ/年)

		平成10年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度
大気への排出	一般廃棄物焼却施設	39.57	15.83	8.89	2.19 (32.9%)
	産業廃棄物焼却施設	9.85	2.11	2.26	0.88 (13.2%)
	小型廃棄物焼却炉等	12.61	9.23	5.02	2.84 (42.6%)
	製鋼用電気炉	0.28	0.34	0.1	0.12 (1.8%)
	火葬場	-	0.41	0.42	0.43 (6.5%)
	自動車排出ガス	-	0.13	0.13	0.13 (2.0%)
	計	62.31	28.05	16.82	6.59 (98.9%)
水への排出	廃棄物焼却炉関連施設	-	0.0014	0.0005	0.07 (1.1%)
	下水道週末処理施設	-	0.129	0.0687	0 (0.0%)
	計	-	0.1304	0.069	0.07 (1.1%)
合計		-	28.18	16.89	6.66 (100%)

(注) 家庭用を含む施設規模が200kg/h未満の焼却炉及びし尿処理施設汚泥焼却炉等

(東京都環境局)

ダイオキシン類の大気環境基準(0.6pg-TEQ/m³)は、人への暴露量との関連で、年平均値として定められている。しかし、分析操作が煩雑で、時間と費用がかかるため、現在のところ常時監視は困難である。基準設定当初の環境省のダイオキシン類測定マニュアル³⁾では、採取時間が24時間と短かったため、年平均値による評価には問題があった。そこで、環境省は、2001年8月にマニュアルを改正⁴⁾して1週間採取法を追加し、大気環境モニタリングにあたっては、24時間採取を1週間繰り返すか、

そのため、採取にあたっては、低流量の測定が可能で、ろ紙等の交換が必要のないローボリウムサンプラーを使用した。また、1ヶ月連続という長期間採取中のダイオキシン類の破過や分解等による損失についても検討を加えたので、合わせて報告する。

2 方法

(1) 採取場所および期間

東京都環境科学研究所(東京都江東区新砂)(以下環研

という)において、2000年4月から2003年3月まで連続して環境大気を採取し、ダイオキシン類を分析した。

(2) 採取方法

石英繊維ろ紙および後段にポリウレタンフォーム (PUF) 2個を装着できるように改造したローボリウムサンプラー (新宅機械製) を、流量26~27L/minで連続稼働させて毎月1000~1100m³の環境大気を採取した。ろ紙とPUFは月初めに交換した。なお、採取に先立って石英繊維ろ紙は600の電気炉中で一夜加熱し、PUFはソックスレー抽出器に入れ、アセトンで16時間以上洗浄した。精製したPUFに、サンプリングスパイク用内標準物質として¹³C₁₂-1,2,3,4-TeCDDと共に、2000年12月~2001年9月の期間は¹³C₁₂-3,3',4,5'-TeCB (IUPAC #79) を、それ以外の期間は¹³C₁₂-2,3',4,5'-TeCB (IUPAC #70) を各500~1000pg添加し、環境大気を1ヶ月間吸引後、これらの標準物質の回収率を試料ごとに調べた。

(3) 分析方法

採取後の分析は環境省マニュアル⁴⁾に基づいて以下のように行なった。ろ紙部とPUF部にクリーンアップスパイク用内標準物質を添加し、ろ紙部はトルエン150mLで、PUF部はアセトン600mLで16時間以上ソックスレー抽出した。両抽出液を合わせて多層シリカゲルカラムクロマトグラフィおよび活性炭カラムクロマトグラフィにより精製・分画し、シリンジスパイク用内標準物質を添加してガスクロマトグラフ・質量分析測定に供した。分析方法の詳細は既報⁵⁾を参照されたい。

時間、あるいは100L/minで1週間吸引し、合計1000m³の大気を採取するように環境省マニュアル⁴⁾に定められている。これに従って、本調査で用いたローボリウムサンプラーによる採取法も1ヶ月間で合計1000m³を吸引することにしたが、特に採取時間が長い場合、採取中にダイオキシン類の損失がないことを確認する必要がある。

表2 サンプリングスパイク用内標準物質の回収率

Sampling Spike	Min~Max	Av.
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDD	73 ~ 117%	99%
¹³ C ₁₂ -TeCB #70 or #79	77 ~ 108%	97%

我々は前報⁵⁾で、ダイオキシン類は塩素数が少ない程、気温が高い程、ガス化しやすいことを明らかにした。そこで、比較的揮散しやすい低塩素の内標準物質を用い、回収率を検討した。その結果、3年間の回収率は気温によらず、マニュアルに定められている70~130%の範囲内にあった(表2)。さらに、図1に示したポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(PCDDs)8種とポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)10種、Co-PCBsは14種をサンプリングスパイクとして添加し、1ヶ月間環境大気を採取して回収率を確認した。この場合も、全32異性体で78~112%の回収率が得られ、ローボリウムサンプラーによる長期間採取の場合も、揮散等の回収率低下がないことが明らかとなった。

3 結果

(1) 試料採取中の損失の評価

通常大気中のダイオキシン類の採取は、700L/minで24

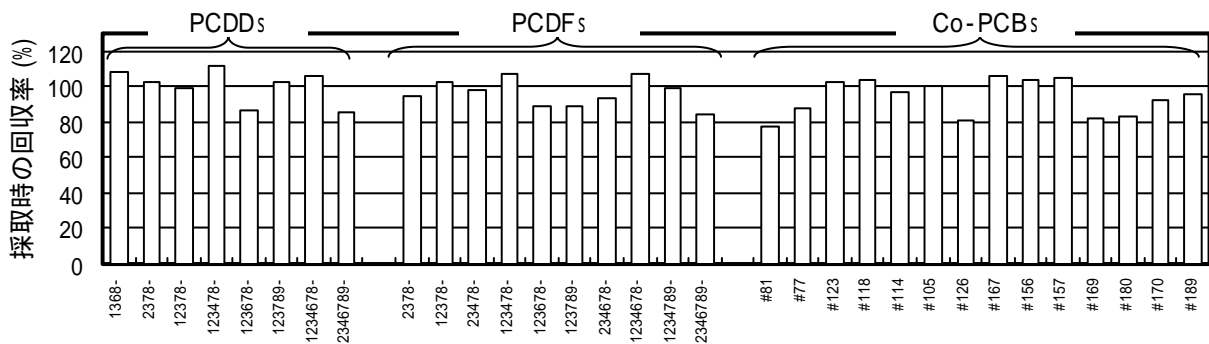


図1 1ヶ月連続採取後の2,3,7,8-体等32種内標準物質の回収率 (採取期間:2002年8月30日~10月1日,平均気温:22.4)

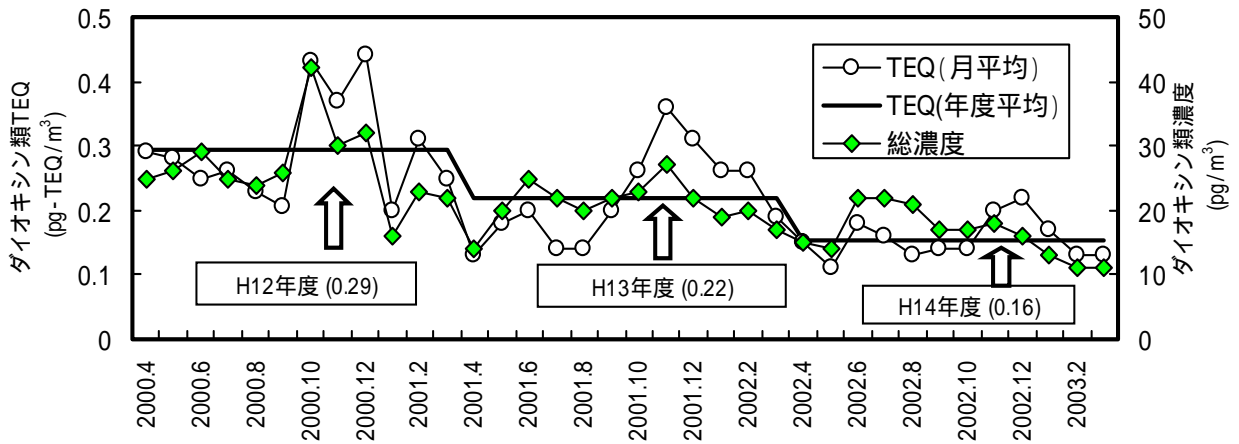


図2 ダイオキシン類濃度の経月変化(環研:1ヶ月連続採取法)

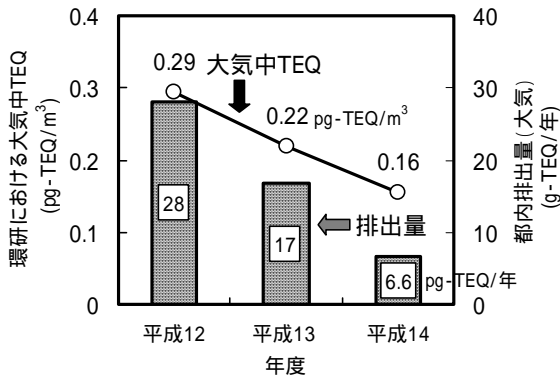


図3 環研におけるTEQ及び大気への都内排出量の変化

(2) 大気中ダイオキシン類濃度の推移

環研におけるダイオキシン類濃度の3年間にわたる経月変化を図2に示した。ダイオキシン類の総濃度および2,3,7,8,-TeCDDの量に換算した濃度(TEQ:毒性等量)は、秋冬季に高くなる季節変化を繰り返しながら、緩やかではあるが減少していた。

TEQに着目すると、0.11(2002年5月)~0.44(2000年11月)pg-TEQ/m³の範囲にあり、3年間を通じ大気環境基準0.6pg-TEQ/m³(年平均値)以下であった。さらに、年度平均でみると、平成12年度が0.29pg-TEQ/m³、平成13年度が0.22pg-TEQ/m³、平成14年度が0.16pg-TEQ/m³となり、減少傾向にあることが明らかになった。

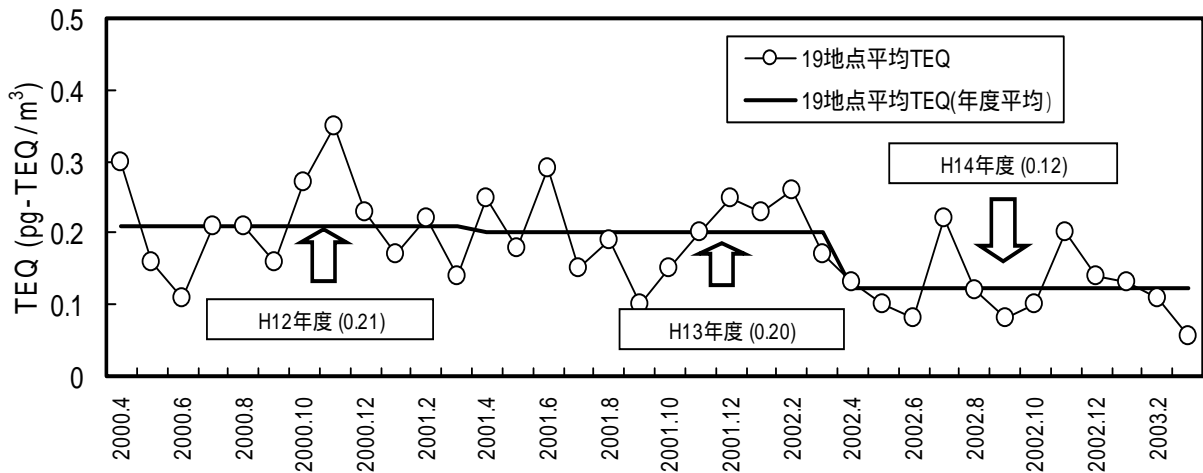


図4 都内19地点の平均TEQの経月変化(24時間または1週間採取法)

また、環研におけるTEQと、都内の発生源から大気へ排出されるダイオキシン類の推計量²⁾の変化を図3に示した。ダイオキシン類の都内推計排出量は、平成9年の66.7g-TEQ/年を5年間で1/10に削減するという都の目標が平成14年度に達成されたところであり、排出量の減少を反映し、濃度が減少したと考えられる。

この傾向が都内全域に見られるかどうかを見るために、東京都環境局が継続して実施している都内20地点の調査のうち、バックグラウンド地点(桧原)を除いた19地点を平均したTEQの経月変化を図4に示した。なお、この値は平成12年度と13年度は月1回・24時間採取、14年度は月1回・1週間採取を、各地点同時に行なって測定したものである。19地点を平均したTEQには、環研と同様に減少傾向が認められた。ただし、平成12年から13年度の減少は環研の減少に比べ僅かであるなど、その変動状況は同じではない。この原因は、環境局の調査期間が24時間ないし1週間と短いため、気象などの影響を受け易く、かならずしも各月を代表する値ではないことが原因のひとつと考えられる。いずれにしても、東京都の大気環境中濃度は、ダイオキシン類の発生量と連動して概ね減少傾向にあることが明らかとなった。

(3) PCDD/Fs と Co-PCBs

ダイオキシン類は、PCDDs、PCDFs (PCDDs と PCDFs をあわせて PCDD/Fs という) 及び Co-PCBs の3物質群の総

称である。そこで、図5にPCDD/FsとCo-PCBsの年度平均のTEQを示した。各物質群のTEQは、いずれも年々減少していた。減少量はPCDFsが最も多く、濃度も低いCo-PCBsは減少量も少なかった。

図6に環研におけるPCDD/FsおよびCo-PCBs各総濃度の経月変化を示した。PCDD/Fsとは異なり、Co-PCBsは秋冬季よりも夏季に高濃度になっていた。この原因を明らかにするため、PCDD/FsおよびCo-PCBsの濃度と気温の関係を図7(1),(2)に示した。その結果、PCDD/Fsは気温との相関が低いのに対し、Co-PCBsには高い相関が認められた。Co-PCBsの起源は、大半が過去にトランス、

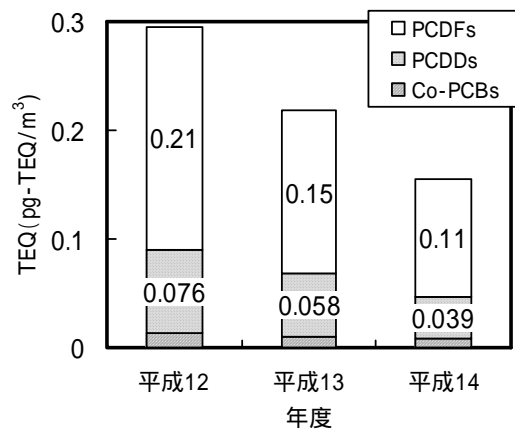


図5 環研における物質群別のTEQの変化

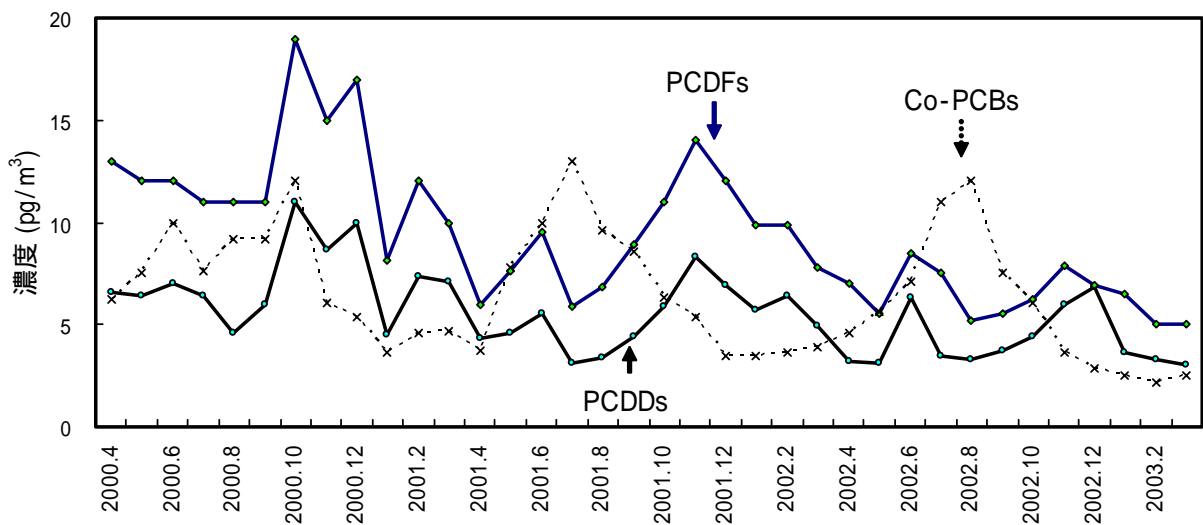


図6 PCDDs, PCDFs 及び Co-PCBs 濃度の経月変化

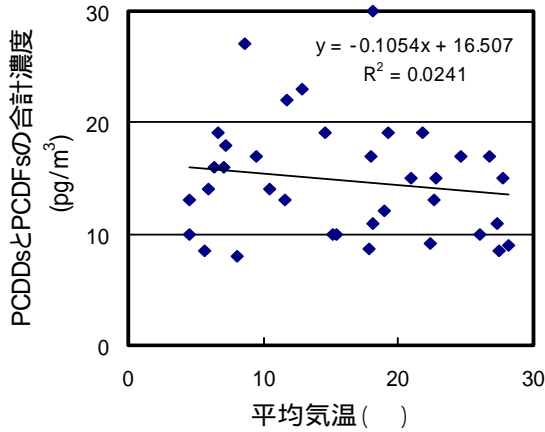


図 7(1) PCDD/Fs 濃度と気温の関係

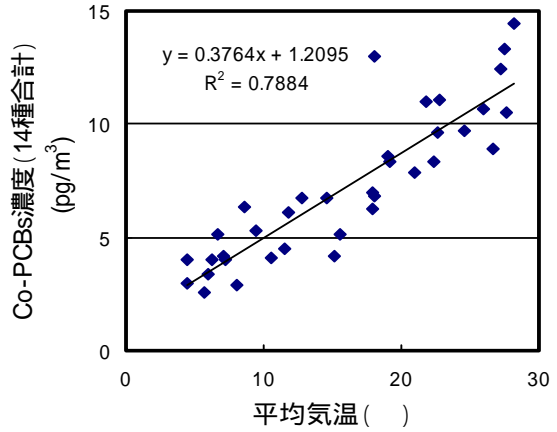


図 7(2) Co-PCBs 濃度と気温の関係

コンデンサーなど様々なところで使用されていた PCB 製品であると指摘されている⁶⁾。また、物性からみても、Co-PCBs は PCDD/Fs より揮発しやすいことが認められている⁵⁾。したがって、夏季に高濃度になった原因は、保管されている PCB 製品やすでに土壌等に広範に排出されたものが、気温の上昇と共にガス化したためと推測される。なお、Co-PCBs の各異性体濃度と気温との関係では、# 118 や # 105 などのほとんどの異性体には高い相関が認められた。しかし、燃焼の寄与が大きいと報告⁷⁾されている #126 ($R^2=0.093$) や #169 ($R^2=0.066$) などは PCDD/Fs と同様に気温との相関性は低かった。

(4) 異性体、同族体組成と TEQ への寄与割合

ダイオキシン類の異性体毎の TEQ に占める割合について、3 年間で平均して図 8 に示した。各異性体が TEQ に占める割合は、燃焼由来の寄与が指摘⁸⁾されている

2,3,4,7,8-PeCDF が34%と最も多く、1,2,3,7,8-PeCDD が14%、2,3,4,6,7,8-HxCDF が11%であり、3つの異性体で7割弱を占めていた。

一方、TEF(毒性等価係数:2,3,7,8-TeCDDの毒性を1とした場合の相対的な毒性)が小さいものが多いCo-PCBsのTEQに占める割合は全体でも5.3%であった。また、5.3%のうち、TEFが0.1である3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)が大半の4.7%を占め、先に述べたようにTEQベースではCo-PCBsの場合も燃焼系の寄与がかなりあると推定された。

なお、TEQ に占める各異性体の割合は、3 年間で大きな違いは認められなかったが、排出源の変化に伴って、組成が変化する可能性も考えられるため、今後もデータを集積していく必要がある。

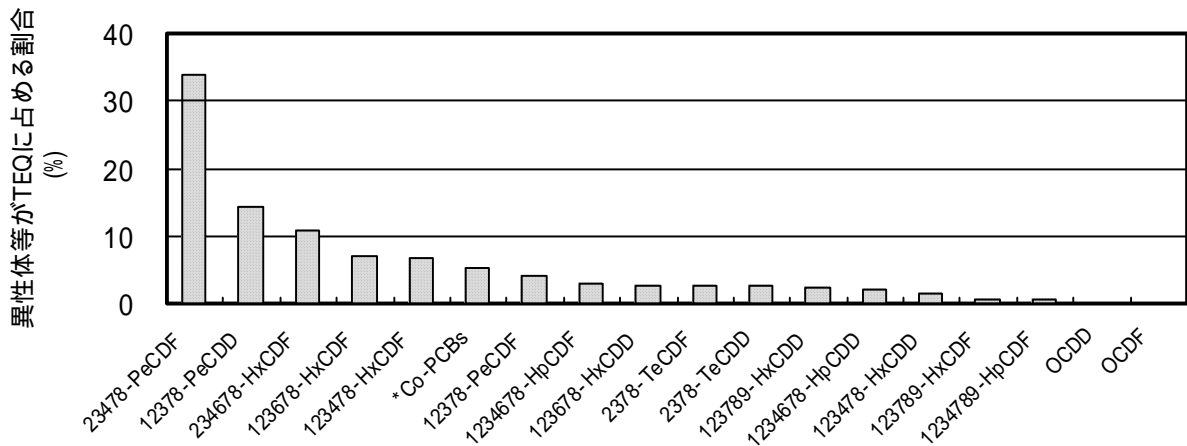


図 8 TEQ に占める PCDD/Fs の各異性体及び Co-PCBs の割合
(*Co-PCBs は異性体に分けず全体として扱った。)

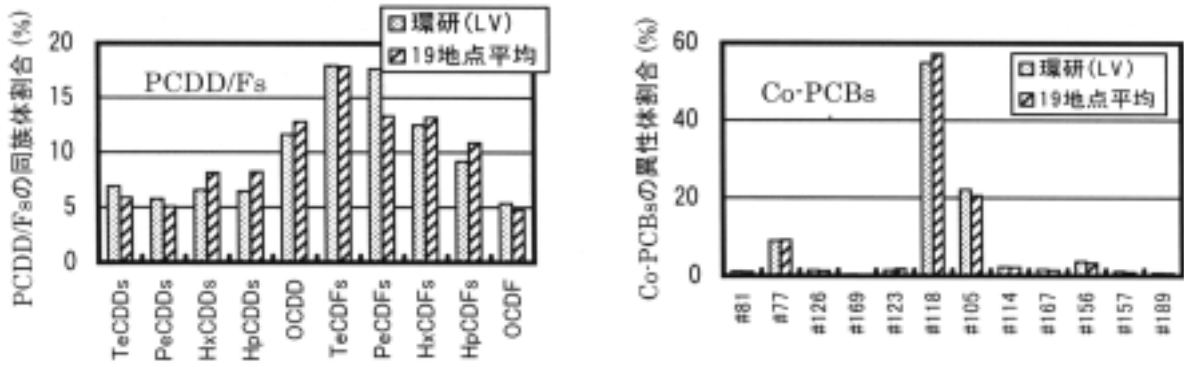


図9 環境大気中のPCDD/Fsの同族体組成及びCo-PCBsの異性体組成
(2000年4月～2003年3月までの平均)

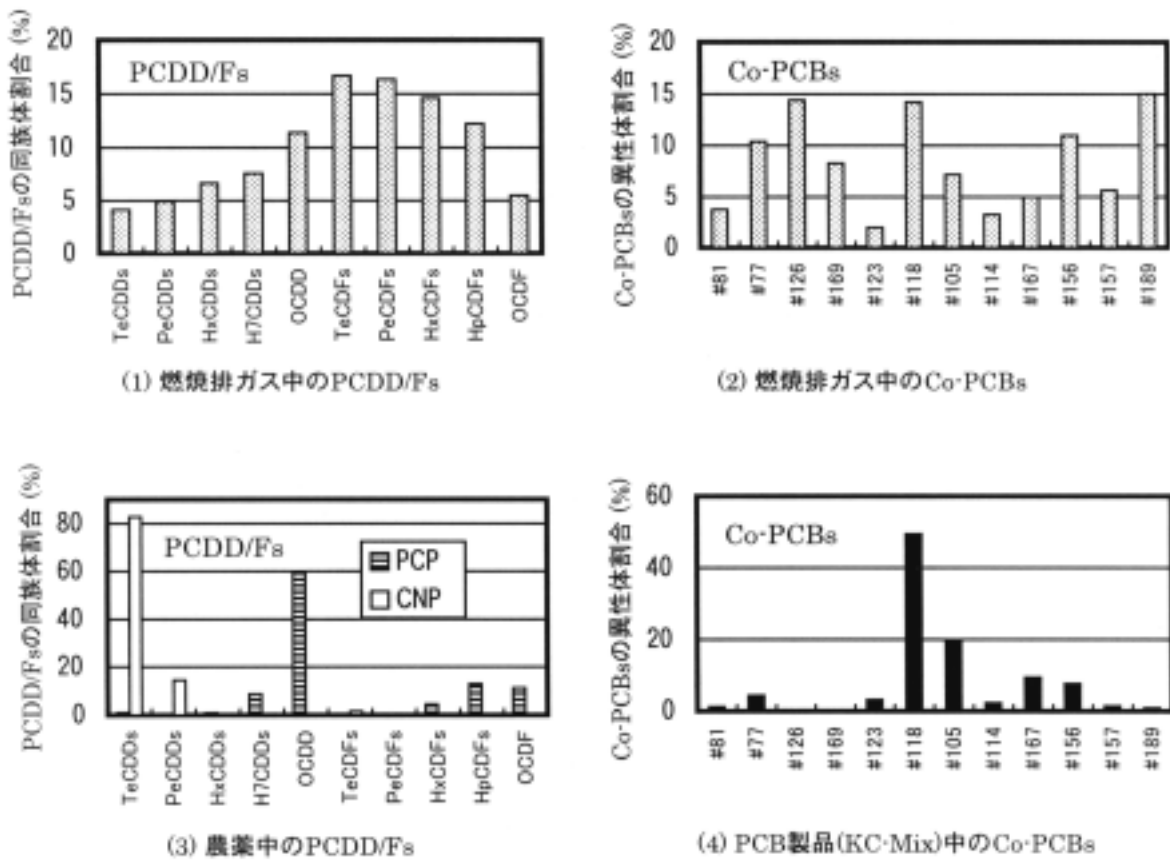


図10 代表的な発生源におけるPCDD/Fsの同族体組成及びCo-PCBsの異性体組成^{9)-11),13)}

図9(1),(2)に本調査で得られた環研と都内継続調査19地点におけるPCDD/Fs同族体並びにCo-PCBs異性体の平均組成の割合を示した。環研と都内19地点の組成は、概ね同じであった。ダイオキシン類は発生源毎に固有の同族体並びに異性体組成を持つ⁹⁾⁻¹³⁾ことが明らかとなり、異性体・同族体組成から発生源の推定¹⁴⁾や、寄与率の算出¹⁵⁾が行なわれている。そこで、焼却排ガス中の

PCDD/FsとCo-PCBsの組成^{9),10)}を図10(1),(2)に、参考のため、農業中に不純物として含有されている、ペンタクロロフェノール(PCP)とクロロニトロフェン(CNP)中のPCDD/Fsの組成割合¹¹⁾を図10(3)に示した。大気の組成は、農業不純物や都内運河で検出されたパルプ排水中のPCDD/Fsの組成¹²⁾と異なり、焼却排ガスのPCDD/Fsの同族体組成と良く一致した。

すなわち、インベントリーと共に環境大気中濃度が低下していたことだけでなく、組成が燃焼系に類似していたことから、PCDD/Fs の主な起源は燃焼であることが示唆された。これに対して環境大気中の Co-PCBs の異性体組成は、# 118や# 105の割合が突出して高く、燃焼パターンとは明らかに異なっていた。図10(4)に PCB 製品中の Co-PCBs の異性体組成¹³⁾を示したが、この Co-PCBs の組成と環境大気が類似している点からも、Co-PCBs の主な起源は PCB 製品であることが示唆された。但し、TEQ ベースでは、燃焼の寄与の高い#126が環境大気中の全 Co-PCB の89%を占めている。そのため、ダイオキシン類のさらなる低減に向け、Co-PCBs についても正確な寄与率の算出に努める必要がある。

4 おわりに

ローボリウムサンプラーにより環境大気の1ヶ月間連続採取を行った結果について述べた。この方法は平均濃度や平均的な組成を求めるのに有力な方法であると考えられた。しかし、1ヶ月という長期採取を行なうため、故障や停電時の対処方法やその間のデータの取り扱い等の問題が残っている。また、現在、ダイオキシン類のうち OCDD が突出して高濃度になる現象が都内の広範な地域だけでなく、周辺の埼玉県¹⁶⁾ や川崎市¹⁷⁾などにも出現しているが、このような間歇的に現れる現象を捉えるには短期間採取が適していると考えられる。

我々は、発生源についてより詳細な異性体データを収集中であり、24時間ないし1週間採取による環境省マニュアルの方法や今回検討した採取法を目的に応じて採用し、発生源寄与率の算出だけでなく、OCDD 高濃度現象などの事例解明に向けて、検討していく予定である。

参考文献

- 1) 環境省：ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー) について (2002.12)
- 2) <http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/2003/08/60d8k100.htm>
- 3) 環境省：有害大気汚染物質測定マニュアル(ダイオキシン類及びコプラナ PCBs) (1999.3)
- 4) 環境省：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル (2001.8)
- 5) 吉岡秀俊ら：大気環境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，pp.20-30 (2002)
- 6) 飯村文成ら：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，pp.343-352 (2002)
- 7) 佐藤 博：揮発する PCB - 東京都における大気中 Co-PCB の発生源推定 - ，資源環境対策，37 (2)，pp.183-190 (2001)
- 8) 柴山 基ら：ダイオキシン類分析における指標異性体について(その2)，第10回環境化学討論会講演要旨集 pp.104-105，(2001)
- 9) 東京都：ダイオキシン類対策取組方針に基づく平成10年度事業実施結果及び平成11年度実施予定事業 (1999)
- 10) 東京都：ダイオキシン類対策取組方針に基づく平成11年度事業実施結果及び平成12年度実施予定事業 (2000)
- 11) 益永茂樹ら：農薬中のダイオキシン類のBPX5カラムによる全異性体分析，横浜国大環境研紀要，26，pp.1-9 (2000)
- 12) D. R. Dimmel *et al.*：Formation Mechanisms of Polychlorinated Dibenzop-dioxins Dibenzofurans during Pulp Chlorination，*Environ. Sci. Technol.* 27，pp.2665-2558 (1993)
- 13) 高菅卓三ら：各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法，環境化学5，pp.647-675 (1995)
- 14) 竹田宜人ら：東京湾堆積物中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの分布について，環境化学，13，pp.397-407 (2003)
- 15) 柏木宣久ら：関数関係解析による Chemical Mass Balance，応用統計学，31(1)，pp.59-74 (2002)
- 16) 大塚宣寿ら：埼玉県の秋季における大気中ダイオキシン類の特異的な異性体組成，第12回環境化学討論会講演要旨集，pp.400-401 (2003)
- 17) 青山森芳：川崎市における大気環境ダイオキシン類の高濃度解析，第44回大気環境学会年会講演要旨集，pp.289 (2003)