東京都内大気中のダイオキシン類濃度についての考察

佐々木啓行　吉岡　秀俊*　飯村　文成　山本　央　阿部　圭恵
橋本　俊次**　佐々木裕子　（*環境改善部　**国立環境研究所）

要　旨

2000年度から環境大気のダイオキシン類濃度測定を継続して行ってきたところ、2003年度までTEQ濃度、PCDDs濃度及びPCDFs濃度が減少してきたが、2004年度はほぼ横ばいとなった。Co-PCBs濃度については経年的な濃度減少は見られず、気温との強い相関が認められた。

また、都内では間歇的にOCDDが特異的に高い事例が、モニタリング調査を始めた1999年から現在までに数回観測されている。2003年5月においては環境基準値を超過していたため調査したところ、短時間の高濃度OCDDの影響により1週間の平均値が上がり、環境基準値の超過を引き起こしていたことが分かった。さらに、焼却炉などの調査により、突発的な高濃度のOCDDが焼却過程で発生している可能性が示唆された。

キーワード：環境大気、気温、OCDD、焼却

Study on the concentration of dioxins of air in Tokyo

SASAKI Hiroyuki, YOSHIOKA Hidetoshi *, IIMURA Fuminari,
YAMAMOTO Teru, ABE Tamae, HASHIMOTO Shunji **, SASAKI Yuko
* Environmental Improvement Division
** The National Institute for Environmental Studies

Summary

The concentration of dioxins in air in Tokyo has been measured since fiscal 2000. The concentration of TEQ, PCDDs and PCDFs had been decreased until fiscal 2003, and the concentration of those in fiscal 2004 was same level as that in fiscal 2003. The concentration of Co-PCBs has not decreased during 5 years, and it seemed to be related with temperature.

The high concentration of OCDD has been observed several times in Tokyo since fiscal 1999, air monitoring had been begun in this year. In the case of May 2003, amount of OCDD caused the excess of environmental standard. So the date of the high concentration of OCDD was investigated. As a result, it was found that the high concentration OCDD in short time increased the average concentration in the week and caused the excess of environmental standard. In addition, it seemed to be possible that Phenomenon of much a much of OCDD observed irregulorly was caused by some kind of combustion process.

Key words : Air、Temperature、OCDD、Combustion

1　はじめに

2000年1月からのダイオキシン類対策特別措置法の施行により、焼却炉などの排ガス対策が進み、大気中へのダイオキシン類排出量は大幅に減少してきたと推計されている[1)]。都内各地で毎月（年4～12回、各回24時間または1週間）行われている大気のモニタリングの結果でも、排出量減少を受け、低下傾向が認められている。

当所では年間のより平均的なダイオキシン類濃度の把握を目的として、当所屋上においてローボリウムエアサンプラー（以下、Low-vol）を用いた継続的な採取を実施してきた。調査を開始した2000年からの月平均のダイオキシン類濃度等についてとりまとめたので報告する。

一方、都内大気の全般的な低下傾向とは異なり、短期的にダイオキシン類濃度が高まる事例が何回も観測されている。特に2003年には環境基準値（0.6pg-TEQ/㎥）を超える事例も観測された。高濃度が観測された時のダイオキシン類組成は通常の大気のダイオキシン類組成と大きく異なっていたため、追跡調査を行い、若干の知見が得られたので報告する。

2　方法

(1)　試料採取方法

ア　都内大気

採取場所：東京都環境科学研究所（環研）、
　　　　　東京都江東区

採取期間：2000年4月～2005年2月
　　　　　1回/月　　計59回

装置・条件：Low-vol　流速23～27 ℓ/min
　　　　　　1ヶ月間連続稼働

イ　SPMろ紙

β線ダストモニターろ紙（SPM用ろ紙）

神奈川県大和市深見台測定所

2003年5月8日～15日

ウ　焼却炉排ガス及び焼却材

都内A事業所焼却炉排ガス

焼却材3種類（廃木材：イペ、ウリン、ラワン）

(2)　分析方法

排ガスの採取・分析方法はJISに準拠し、環境大気、SPMろ紙と廃木材は環境省マニュアルに準拠して分析した。各試料はソックスレー抽出ないし液々振とう抽出を行った。抽出液は、多層カラムクロマトグラフィー、活性炭カラムクロマトグラフィーにより精製・分画し、高分解能GC/MS（JEOL　JMS700－HP6890）を用い、分解能10000、SIM法でPCDD/FsとCo-PCBsを同定・定量した。なお、SPM用ろ紙は8塩素化物であるOCDDのみ定量した。

3　結果と考察

(1)　都内大気濃度の変動

図1に環研において連続測定して得た年平均のダイオキシン類濃度（毒性等量濃度、以下TEQ濃度）と都内の大気へのインベントリの推移を示す。大気TEQ濃度、インベントリ共に2000年度～2003年度にかけて減少し、2004年度は前年とほぼ同レベルであった。大気TEQ濃度は各年のインベントリを反映していることが示唆された。

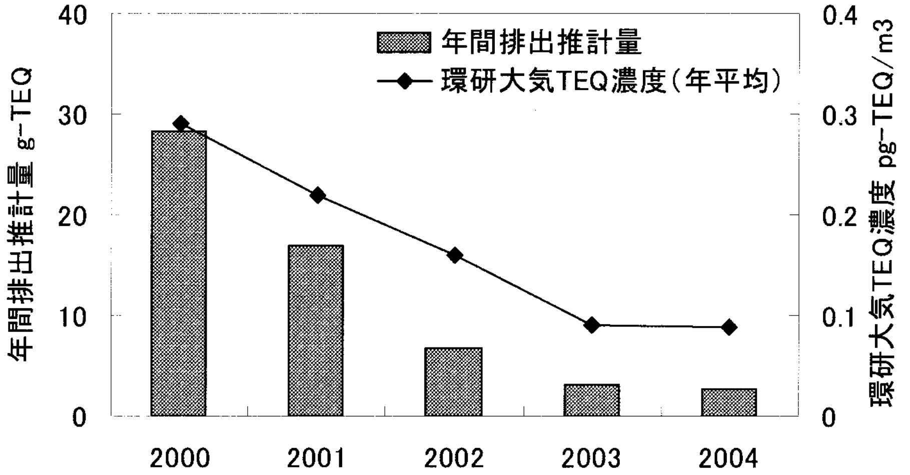

図1　都内のダイオキシン類排出推計量と大気TEQ濃度（年平均）の経年変化

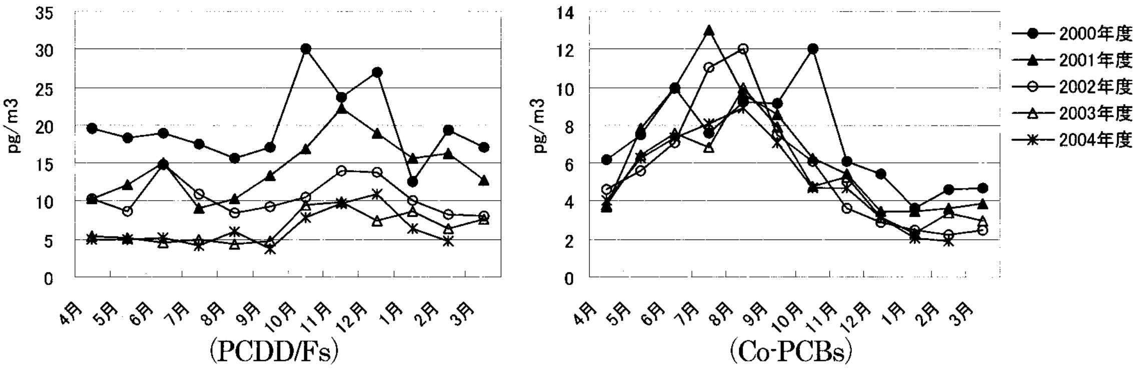

図２　環研大気の PCDD/Fs 濃度及び Co-PCBs 濃度の変動

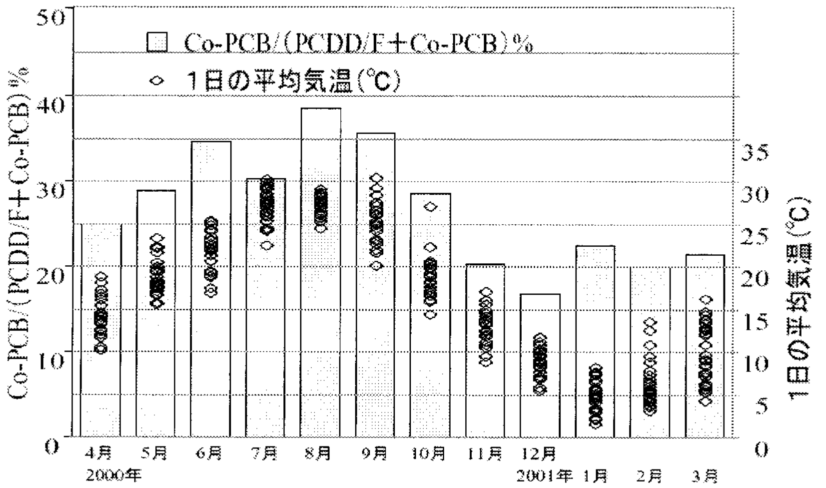

図３　大気中ダイオキシン類総濃度に占める Co-PCBs の割合と気温分布

図２に環研大気のダイオキシン類の毎月の濃度変化を、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）とポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）の合計（PCDD/Fs）と、コプラナー PCBs（Co-PCBs）の総濃度で示す。PCDD/Fs については、TEQ 濃度と同様に 2003 年までは濃度が年々減少する傾向が見られた。また、調査した５年間を通じ、晩秋から冬期にかけて濃度が高くなる季節変動が認められた。

一方、Co-PCBs は５年間を通じほとんど総濃度に違いが見られなかった。また、Co-PCBs の季節変動は、PCDD/Fs と大きく傾向が異なり、６月～８月の夏期において濃度が高くなった。夏場に濃度が高まることから、大気中ダイオキシン類総濃度に占める Co-PCBs の割合と気温の関係を検討した（図３）。その結果、大気中の Co-PCBs の割合は気温分布と強い相関が見られた。また、異性体組成に着目すると、2004 年度平均の Co-PCBs 組成（図４）と環境中に多量に残存している PCB 製品である KC-400 の Co-PCBs 組成（図

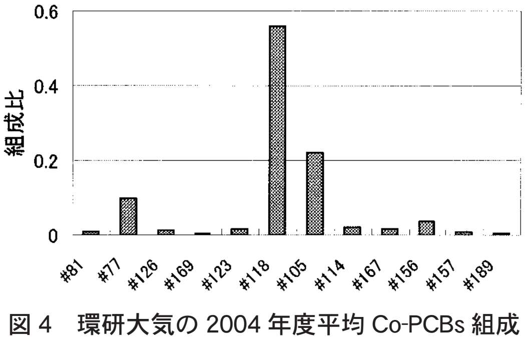

図４　環研大気の 2004 年度平均 Co-PCBs 組成

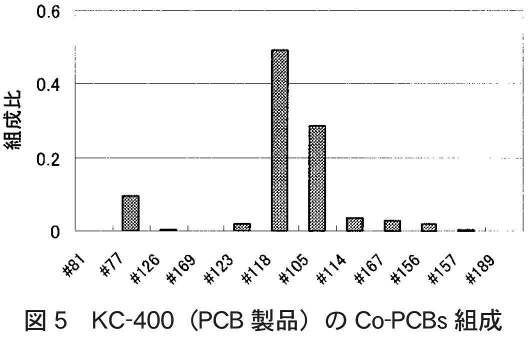

図５　KC-400（PCB 製品）の Co-PCBs 組成

5）が類似していることから、大気中のCo-PCBsは主に何らかのかたちで環境中に放出されたPCB製品[2]に由来すると推定される。

(2)　OCDD高濃度現象の原因検討

都内大気中のPCDD/Fsの一般的な組成として、図6に環研において測定した2004年度平均のPCDD/Fs同族体濃度を示す。この組成は、焼却由来のダイオキシン類組成に類似している[3]が、都内各地の大気で通常見られる組成である。それに対し、間歇的にOCDD濃度が特異的に高い事例が、モニタリング調査を始めた1999年から現在までに数回観測されている。図7に2000年2月に観測された葛飾区の大気のPCDD/Fs同族体濃度、図8に2002年7月の立川市の大気のPCDD/Fs同族体濃度、図9には2003年5月の町田市のPCDD/Fs同族体濃度をそれぞれ示す。図7～9で見られる組成は、環研大気の2004年度平均と比較してPCDDs、特にOCDD濃度が高い特徴がある。

図10～12にOCDD濃度が高かった時の都内の各地点における大気のTEQ濃度とOCDD濃度を示す。2000年2月の大気においては、江戸川、葛飾など都内の東部においてOCDD濃度が高く、他の地域では低かった[1]。これに対し、2002年7月では多摩地域まで含めた都内全域においてOCDD濃度が高いことが観測された（図11）[1]。

一方、2003年5月には町田市など3地点のみOCDD濃度が高かった（図12）[1]。町田市においては高濃度OCDDのために短期的ではあるが、環境基準値を超過した1.2 pg-TEQ/㎥が観測された。PCDD/Fs同族体濃度をみると、町田市、小金井市、清瀬市の3地点で図9と同様の組成が観測されたが、その他の測定地点のPCDD/Fs組成は、図6と同様の一般的な大気組成であった。3地点のOCDD濃度は、町田市250 pg/㎥、小金井市150pg/㎥、清瀬市35pg/㎥であった。風向（図13）との関係は必ずしも明確でないが、これら3地点がほぼ直線上にあることから、特定の発生源から広く拡散せず、移流したことにより高濃度が出現したことが考えられる。

大気中ダイオキシン類のうち、低塩素化物は気温によってはガス化するが、OCDDは気温に依存せずほとんど粒子態として存在するため[4]、大気中の粒子のみを分析することで、OCDDが高濃度であった日時を特定することを試みた。粒子はろ紙で採取されることか

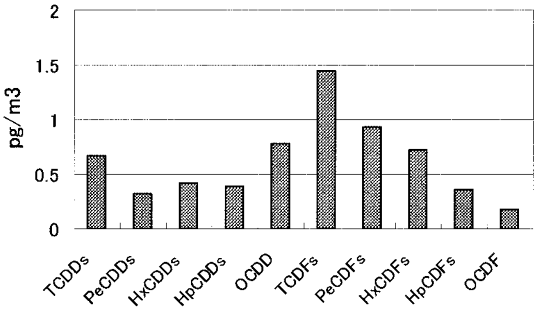

図6　環研大気の2004年度平均PCDD/Fs同族体濃度

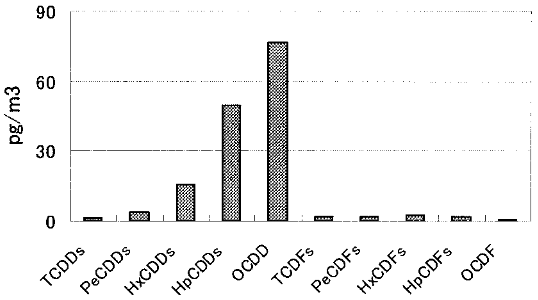

図7　2000年2月の葛飾区のPCDD/Fs同族体濃度

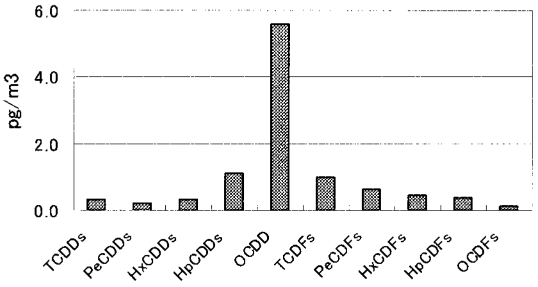

図8　2002年7月の立川市のPCDD/Fs同族体濃度

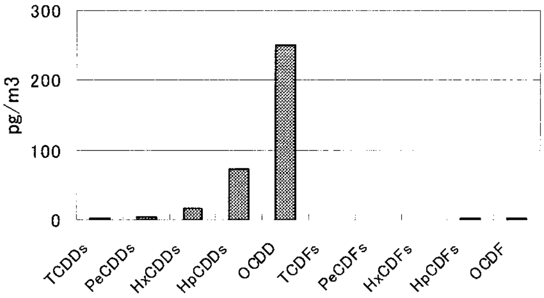

図9　2003年5月の町田市のPCDD/Fs同族体濃度

ら、町田市近傍の神奈川県大和市深見台（位置は図12参照）で神奈川県が行っているβ線ダストモニターのSPM用ろ紙の提供を受け、分析した。ろ紙1日分ごとに分析を行った結果、2003年の5/8～5/15日の期間の中で、5/11だけがOCDD濃度が突出して高いことが分かった（図14）。次に、時間帯を特定するため

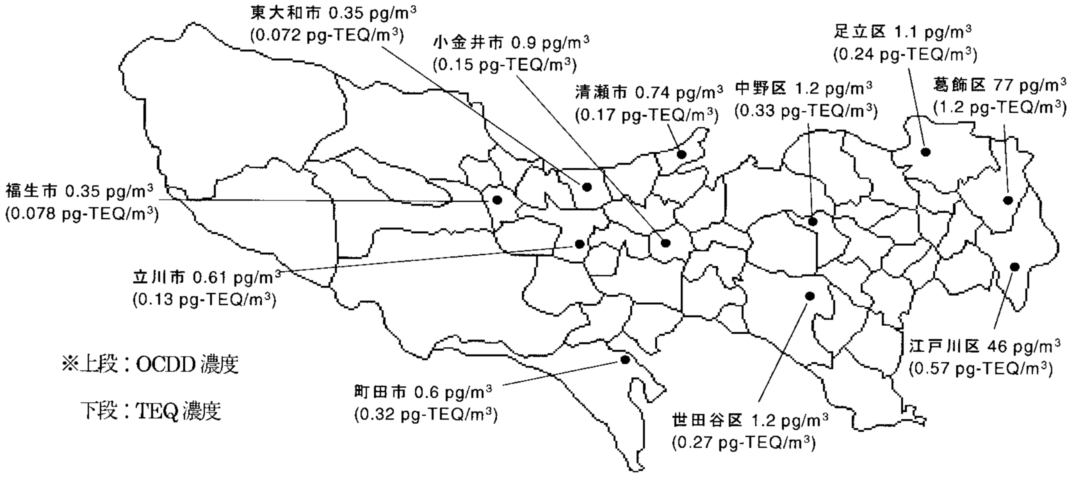

図 10　2000 年 2 月の各地点の OCDD 濃度と TEQ 濃度

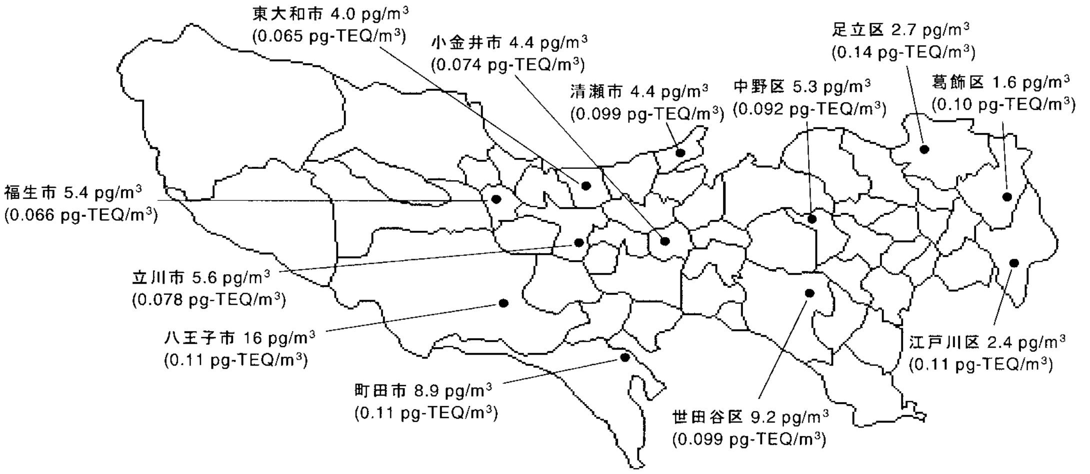

図 11　2002 年 7 月の各地点の OCDD 濃度と TEQ 濃度

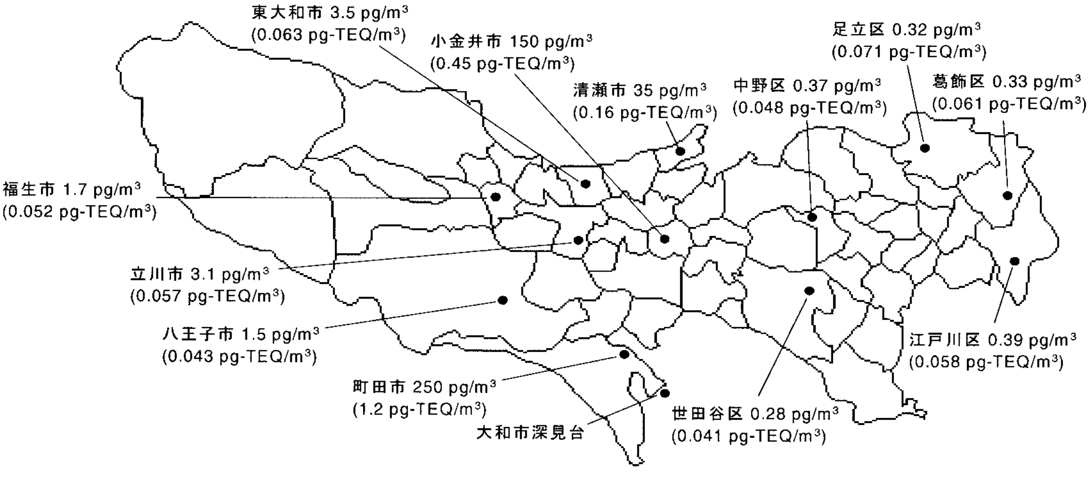

図 12　2003 年 5 月の各地点の OCDD 濃度と TEQ 濃度

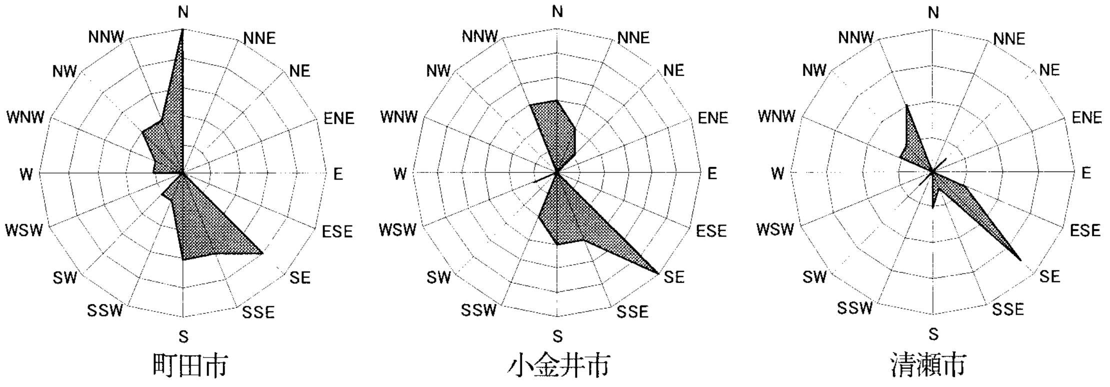

図 13　2003 年 5 月 11 日の風向の頻度図

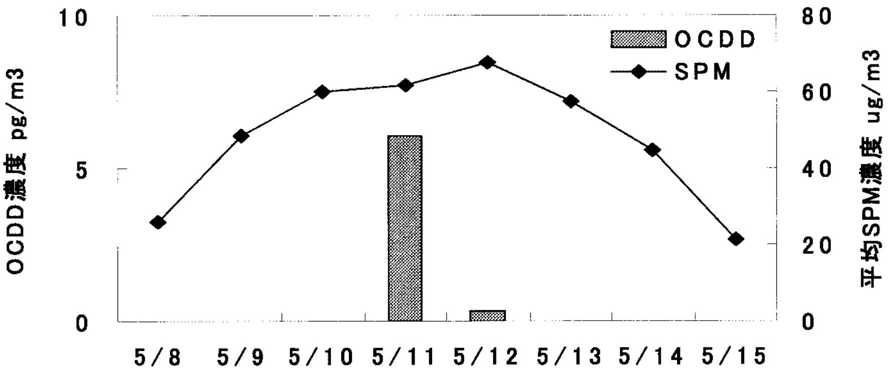

図 14　日平均の OCDD 濃度及び SPM 濃度の変化

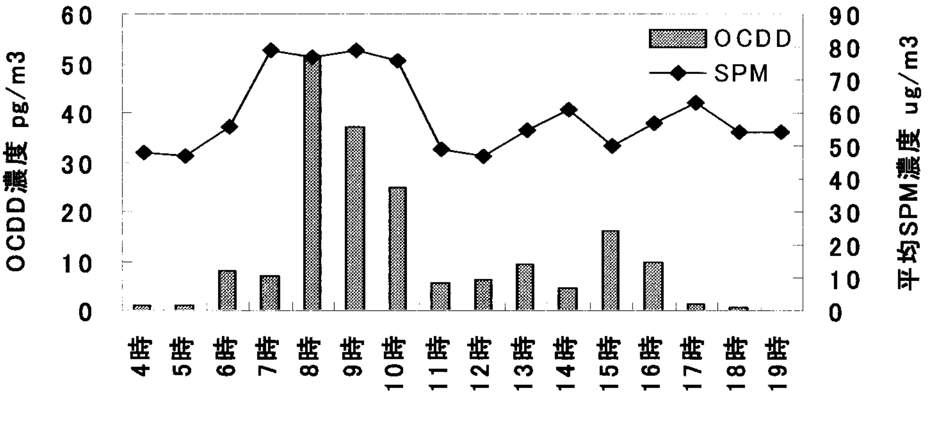

図 15　5 月 11 日の時間平均の OCDD 濃度及び SPM 濃度の変化

5/11 のろ紙を 1 時間ごとに分析したところ、図 15 に示したように朝の 8 時～ 10 時の時間帯に OCDD 濃度が高いことが認められた。この時間帯には SPM 濃度も他の時間帯より高く、OCDD の高濃度現象と何らかの関係がある可能性が示唆された。

(3)　OCDD 発生源に関する若干の考察

大気中のダイオキシン類汚染はインベントリから、焼却炉からの排出が主因と考えられている。しかし、環境大気の平均的な組成（図 6）から明らかなように、通常は OCDD が特に高い例はほとんどない。そこで、OCDD が特異的に高くなる現象の原因を探るため、ダイオキシン類対策特別措置法の届出から、OCDD を特に多量に排出している発生源が存在するかの調査を行った。その結果、2004 年度の報告の中に、OCDD が突出して高いダイオキシン類を排出している焼却炉を持つ事業所が存在することが分かった。

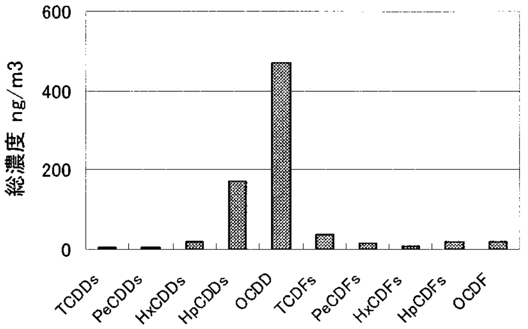

図 16　都内のＡ事業所の排ガス中 PCDD/Fs 濃度

図 16 にその事業所の排ガスの届出データを示す。このパターンは図 7 ～ 9 のパターンに類似していた。焼却しているものの中の OCDD を測定したが、特に高濃度でなかったため、この焼却炉からの燃焼過程で生成していた可能性が考えられた。

この事業所では、その後炉内の改造工事を行い、改造後の調査では、投入物は同じでも排ガスの組成は一般の焼却炉とほぼ同じになったことから、炉の燃焼状態により高濃度 OCDD が排出されることが推測された。

また、大塚らは水田で行われている稲わらの焼却時に OCDD が特徴的に高い組成が観測されたことを報告している[5)]。

以上のことから、大気中の OCDD の特異的な高濃度は、焼却と関係して発生している可能性が示唆された。

4　おわりに

環研で継続して大気濃度を測定した結果から、ダイオキシン類濃度は大幅に減少してきているが、Co-PCBs 濃度は、2000 年以降も濃度の減少は見られず、濃度レベルが気温と強い相関があることが明らかになった。

また、大気中ダイオキシン類のうち、OCDD 濃度が特に著しく高くなることがあり、2003 年 5 月の場合は、数時間の高濃度 OCDD の影響により、短期的に環境基準値の超過を引き起こしていた。この突発的な高濃度の OCDD は、焼却過程で発生している可能性が示唆された。

参考文献

1）http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/kaizen/kisei/taiki/sokutei/03gaiyo.htm
2）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ール（PCBs）の全異性体詳細分析方法、環境化学、Vol. 5、№.3、pp.647-675（1995）
3）橋本俊次ら：ダイオキシン類による地域環境汚染実態とその原因解明に関する研究、環境省地域密着共同研究報告書、pp.9-12（2005）
4）吉岡秀俊ら：環境大気における PCDD/Fs と Co-PCBs のガス・粒子分配、大気環境学会誌、Vol. 39、№.1、pp.1-10（2004）
5）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.190-191（2003）