

宮崎県内の環境大気中のダイオキシン類濃度について

祝 園 秀 樹・黒 木 俊 幸^{*1}・中 村 雅 和
溝 口 進 一・小 玉 義 和^{*2}

Study on the Concentration of Dioxins of Environmental Atmosphere in Miyazaki

Hideki IWAIZONO, Toshiyuki KUROKI, Masakazu NAKAMURA,
Shinichi MIZOGUCHI and Yoshikazu KODAMA

Abstract

We have evaluated the toxicity equivalency factor (TEQ) of tetra- through octa- chlorodibenzo-p-dioxins (PCDDs), tetra- through octa- chlorodibenzofurans (PCDFs) and coplanar polychlorobiphenyls (Co-PCBs) in the environmental atmosphere in Miyazaki Prefecture since 1998, and analyzed the data of homologue/isomer pattern during the period from 2004 to 2007.

As a result, the level of the dioxin pollution of Miyazaki Prefecture in the environmental atmosphere was remarkably low in comparison with the national average, and there was a tendency to decrease year by year.

The autumn and the winter season were high in the dioxin concentration when we observed a change concerning every season of it, and the summer showed a low tendency. Some Co-PCBs has temperature dependence, and it seems that a PCB product drained in the past volatilizes.

Although the influence of the combustion gas exhaust was seen, the level of dioxin pollution was very low.

Key words : PCDDs, PCDFs, Co-PCBs, environmental atmosphere, dioxin pollution

はじめに

宮崎県では、1998年度から環境大気中のダイオキシン類のモニタリングが開始された。2000年1月にダイオキシン類対策特別措置法が施行され、2000年度より都道府県および法の政令市がダイオキシン類による汚染の状況を常時監視をすることとなった。

当所では、2002年度にダイオキシン類分析施設が整備され、2004年度から環境大気のモニタリング調査を開始した。今回、過去10年間の県内における環境大気のモニタリング調査結果をもとに、経年的及び季節的特徴を明らかにした。さらに、ダイオキシン類の気温依存性や同族体及び異性体濃度から、発生由来の推定を行った。

調査方法

1 調査地点

過去10年間に県が測定した地点数は、計10地点である (Table 1)。その中で4地点は、継続して測定が行われている。

2 採取期間

1998～2007年度 年4回 (春・夏・秋・冬)

(1998, 1999年度は夏・冬のみ)

7日間連続採取

(1998～2001年度は24時間採取)

3 分析方法

分析方法は、環境省「ダイオキシン類に係る大

Table 1 Sampling sites of every fiscal year

測定地点	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	備考
衛生環境研究所局	○	○	○	○	○	○	◎				
自治学院局		○	○	○	○	○	○	○	○	○	2004年度から宮崎市が調査
都城自排局	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	継続測定地点
延岡保健所局	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	継続測定地点
日南保健所局		○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	継続測定地点
東方畜産研修家畜検査場	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	継続測定地点
日向市立図書館局			○	○	○	○			◎		
高鍋町健康づくりセンター局			○	○	○	○		◎			2003年度は高鍋町中央公民館
西米良村役場			○	○	○	○					
高千穂保健所			○	○	○	○				◎	

◎：当所による測定 ○：委託業者による測定

気環境調査マニュアル(2006)」に準拠して行った。

試料採取は、石英繊維ろ紙の後段にポリウレタンフォームを2個装着したハイボリウムエアサンブラを用いた。採取量は、100ml/minで7日間（または、700ml/minの流量で24時間）の連続採取で約1000m³とした。

採取した試料は、ソックスレー抽出後、多層シリカゲルクロマトグラフィーによりクリーンアップを行い、活性炭リバースカラムにより分画した。分画した試料をそれぞれ、窒素気流下で濃縮し、分析用試料とした。測定には、高分解能GC/MSを使用し、ポリ塩化ジベンゾ - パラ - ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、コプラナーポリ塩化ビフェニル(Co-PCBs)の定性・定量を行った。

4 測定条件

GC/MSの測定条件例は以下のとおりである。

(1) GC条件

測定対象物質：4,6塩素化PCDDs/PCDFs

使用カラム：SP-2331(Supelco)

内径0.25mm, 長さ60m, 膜厚0.20 μm

カラム温度：100°C(1.5min)→(20°C/min)→200°C

→(2°C/min)→265°C(17.5min)

注入口温度：260°C

試料導入法：スプリットレス

注入量：2 μL

測定対象物質：7,8塩素化PCDDs/PCDFs, Co-PCBs

使用カラム：HT8-PCB(関東化学)

内径0.25mm, 長さ60m

カラム温度：130°C(1.5min)→(20°C/min)→200°C

→(2°C/min)→240°C→(4°C/min)

330°C(2min)

注入口温度：280°C

試料導入法：スプリットレス

注入量：1 μL

(2) MS条件

分解能：10,000以上

イオン源温度：260°C

検出方法：ロックマス方式によるSIM法

結果及び考察

1 1998～2007年度調査の経年変化

1998～2007年度の環境大気中のダイオキシン類の年平均TEQをFig. 1に示す。TEQ（毒性当量）とは、各異性体の実測濃度に毒性等価係数(TEF)を乗じそれらを合計したものである。TEF値は、WHO-TEF(1998)を用いた。

ダイオキシン類削減対策が進んだ結果、全国平均値は、1998年度以降急速に減少していることが分かる。県内全調査地点の平均値は、測定開始当初から、全国平均値に比べ著しく低く、この10年間で更に減少していることが分かる。なお、大気環境基準は、年平均値0.6pg-TEQ/m³であり、大気中の濃度は、環境基準を大幅に下回っている。県内の大気汚染レベルは、全国と比較してもかなり低いものと考えられる。

2 2000～2007年度調査の季節変動

2000～2007年度調査の県内環境大気の大ダイオキシン類のTEQ季節分布をFig. 2に示す。TEQは、夏

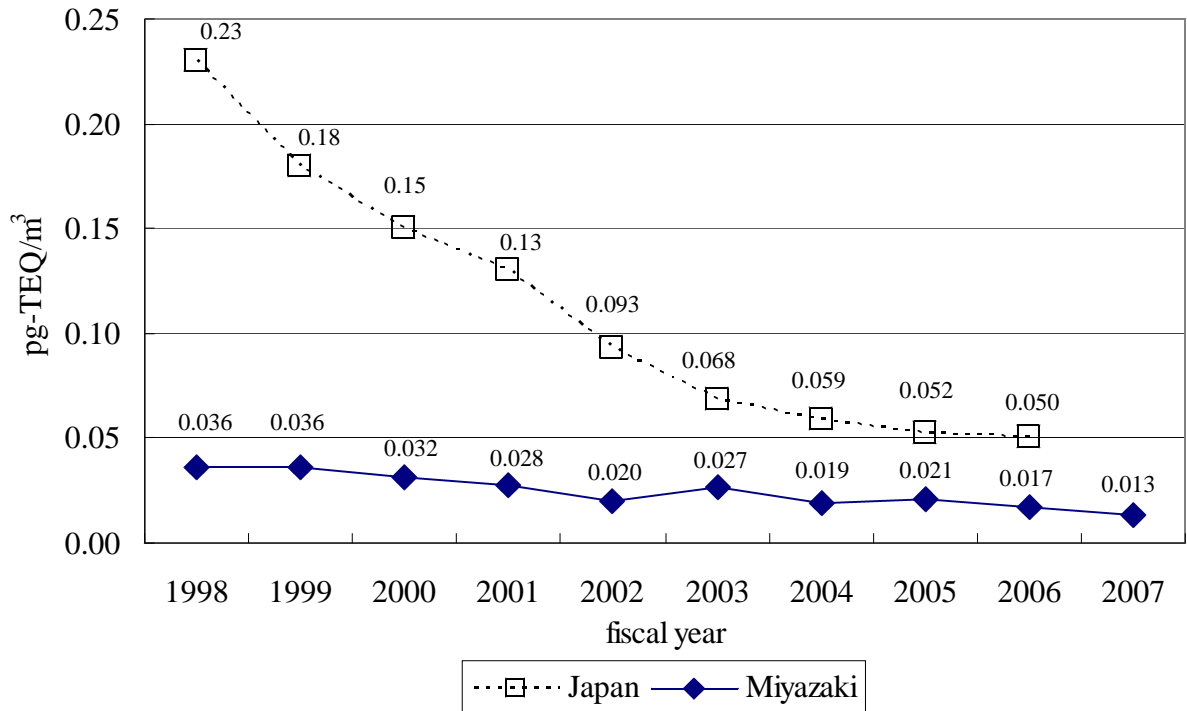


Fig. 1 The change of annual average TEQ of Dioxins in the environmental atmosphere

期に低く、秋期と冬期に高い傾向にあった。秋期と冬期は、ボイラーや暖房器具等の使用により、工場事業場や家庭などからのダイオキシン類の排出量が増えるものと思われる。また、気象条件や大気安定度も関連している可能性がある。

2000, 2001年度は春期に高い値を示した。これは、この時期に排ガス規制が徹底しきれていなかったため、焼却炉等からのダイオキシン類の排出が影響したものと思われる。2002年度以降は、夏期同様低い値となっている。

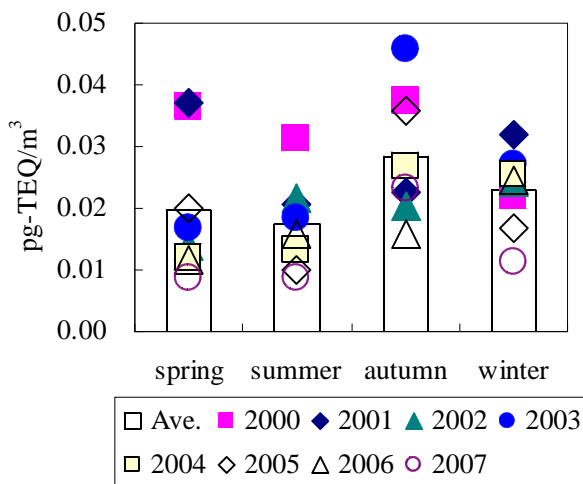


Fig. 2 Seasonal variations of Dioxins TEQ

3 ダイオキシン類実測濃度と気温との関係

Fig.3に試料採取期間中の平均気温とCo-PCBs実測濃度の関係を示す。データには、2004~2007年度の継続測定4地点、年4回の計62検体を使用した。

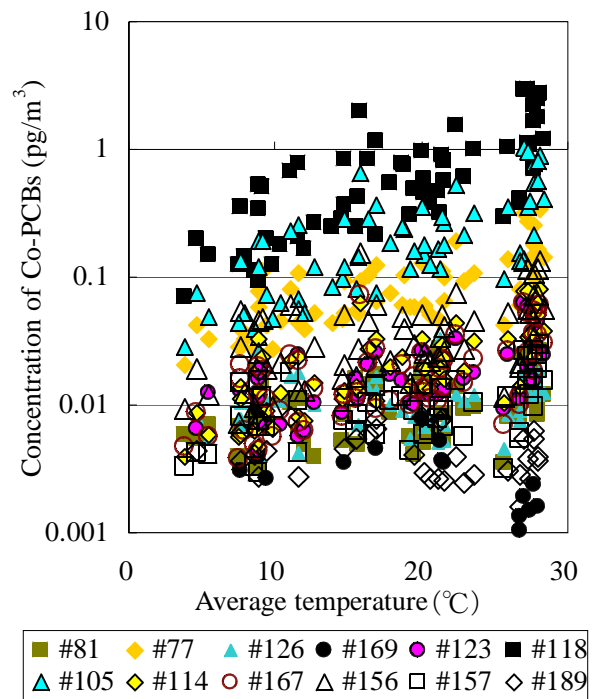


Fig. 3 The concentration change of each Co-PCBs for the average temperature

Table 2 Temperature and a coefficient of correlation of each Co-PCBs concentration

PCDDs/Ss	相関係数	Co-PCBs	相関係数
TeCDDs	0.558 *	#81	0.335 *
PeCDDs	-0.165	#77	0.666 *
HxCDDs	-0.290	#126	0.171
HpCDDs	-0.099	#169	-0.021
OCDD	0.018	#123	0.658 *
TeCDFs	-0.196	#118	0.640 *
PeCDFs	-0.335 *	#105	0.635 *
HxCDFs	-0.415 *	#114	0.610 *
HpCDFs	-0.436 *	#167	0.534 *
OCDF	-0.510 *	#156	0.492 *
		#157	0.551 *
		#189	-0.073

(有意水準 *: $p < 0.01$)

ただし、Co-PCBsの濃度が高かった2検体分のデータは除外した。

Co-PCBsのうち、#77 (#はIUPAC Noを示す)、#123、#118、#105や#114等は、試料採取時の平均気温と正の相関を示した。このように、気温上昇に伴い濃度の上昇が見られたことから、これらの物質がごく微量ながらも大気環境中に存在することについては、揮発が大きく寄与しているものと考えられる^{1,2)}。すなわち、過去に製造されたPCBs製品や土壌などに広範囲に排出されたPCBsがガス化しているものと推測される。物性からみても、PCDDs、PCDFsと比較して蒸気圧の高いCo-PCBsはより気化しやすい³⁾。

一方、PCDDsやPCDFsなどは、TeCDDsを除き、気温上昇に伴う濃度上昇が見られないことから (Table 2)、その多くは、気体としてではなく、粉塵等に吸着して存在していると考えられる⁴⁾。

4 PCDDs/PCDFs同族体及びCo-PCBs異性体濃度

Fig 4, 5に継続測定4地点の同族体及び異性体TEQ分布を示した (2004~2007年度の測定地点毎の平均値)。

TEQが最も高かった同族体はPeCDFsであり、次にHxCDFsであった。また、OCDD、OCDF及び#126を除くCo-PCBsは、検出はされているもののTEFが小さいためTEQが低くなっている。

地点別に見ると、都城自排局が、4地点の中でほとんどの同族体及び異性体で最も高い。PCDDsやPCDFsや#126等は、ほとんどが燃焼により大気中に排出されると考えられている¹⁾。本地点が交通

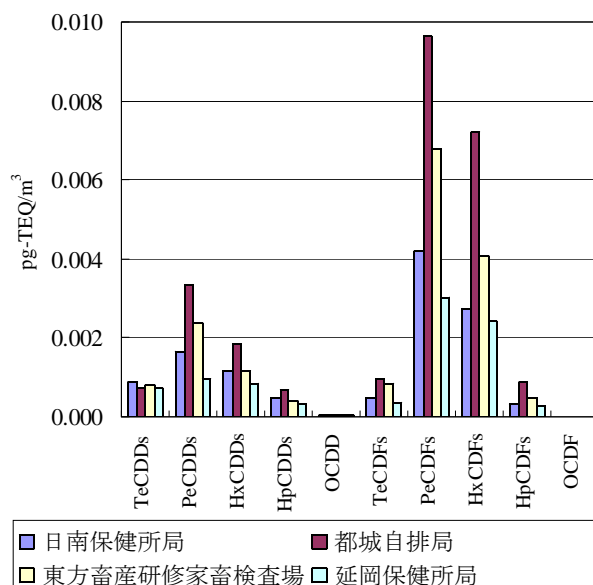


Fig. 4 Homologue TEQ of PCDDs and PCDFs

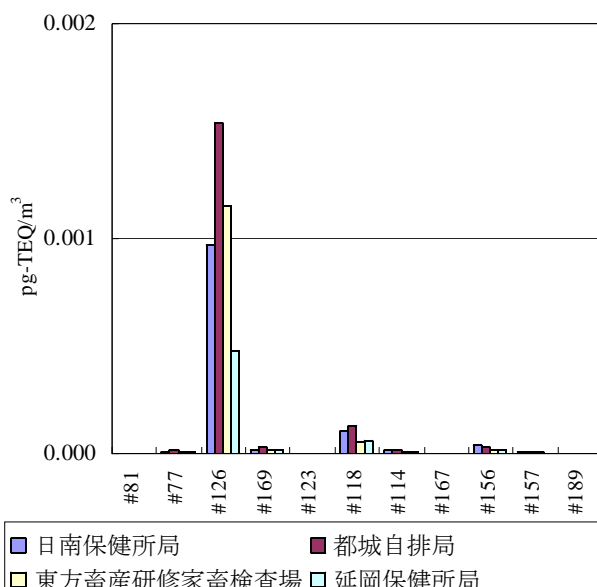


Fig. 5 Isomer TEQ of each Co-PCBs

量の多い国道に面する位置にあることから、これらPCDFs等の排出には、自動車排出ガスの影響を受けているものと示唆される。

他の測定地点も低濃度ながらPCDFs等が検出されていることから、わずかに燃焼由来の影響を受けていると思われる。

まとめ

宮崎県内の環境大気中のダイオキシン類汚染

は、全国に比べ極めて低いレベルにあった。濃度も年々減少しており、良好な状態が保たれている。

一方、Co-PCBsは、トランスやコンデンサーや熱交換器の熱媒体など、過去に使用されたPCBs製品中に含有しており、使用されなくなった現在も揮発等により、極めて微量ながら大気中に放出される可能性が示唆された。したがって、早急に現在保管されているPCBs製品の無害化処理を行っていくべきであり、PCBs製品の漏洩がないか、モニタリングしていく必要がある。

また、燃焼由来とされるダイオキシン類は、土壌や底質等にも存在（蓄積）している。これらは、もともと、工場煙突等から大気中に直接排出され、それが、降水あるいは重力による降下により、土壌や水域に移動したものである。

このようなことから、今後ともダイオキシン類の排出の一層の低減化のため、大気中のダイオキシン類濃度の実態及びその推移を的確に把握し、対策の効果の確認、未知の発生源の把握等に努める必要がある。

文 献

- 1) 小倉ら：第11回環境化学討論会要旨集，242-243, (2002)
- 2) 小倉ら：第14回環境化学討論会要旨集，438-439, (2005)
- 3) 環境省：ダイオキシン類挙動モデルハンドブック, 66-68, (2004)
- 4) 松村ら：第10回環境化学討論会要旨集，102-103, (2001)