

[研究報告]

埼玉県におけるダイオキシン類の大気降下挙動に関する研究

王効拳 野尻喜好 細野繁雄

要 旨

ダイオキシン類の大気降下は発生源から生態系に移行する過程で重要なルートである。本研究では、埼玉県内にある工業地域及び農村地域におけるダイオキシン類の大気降下量、経月動態、同族体・異性体組成等について調査を行った。また、大気中ダイオキシン類の月間平均濃度を把握する方法として、従来のハイボリュームエアースンプラーを用いて断続的に長期間採取する方法を検討した。

調査期間の農村地域、工業地域におけるダイオキシン類の日平均降下量は毒性等量でそれぞれ33、83pg-TEQ/m²/day、実測濃度でそれぞれ3,300、5,300pg/m²/dayであった。農村地域のダイオキシン類の降下量は工業地域より低かったが、両地点とも1998年の全国平均値(21pg-TEQ/m²/day)を上回っていた。ダイオキシン類降下量の動態変化については、工業地域では秋季から冬季にかけて増加し、農村地域では減少する傾向が認められ、工業地域と農村地域のダイオキシン類の降下挙動に違いがあることがわかった。同族体の組成については、工業地域では4-6塩素体のPCDD/Fsの占める割合が高く、農村地域ではOCDDが高くなる傾向にあった。co-PCBsの異性体パターンは両地点であまり違いはみられなかった。

また、設計した断続・長期的な大気ダイオキシン類の採取方法が大気中ダイオキシン類の月間平均濃度の把握に適用の可能性のあることがわかった。

キーワード:PCDDs、PCDFs、co-PCBs、大気降下、経月動態、埼玉県

1 はじめに

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)及びコプラナーPCB(co-PCBs)からなるダイオキシン類は毒性が強く、難分解性・高蓄積性の環境汚染物質であり、これらの化学物質による環境汚染が大きな社会的関心となっている¹⁻³⁾。ダイオキシン類は主に燃焼・焼却過程で生成され^{4, 5)}、大気中を拡散・移行する。その後、地表、河川等に沈降し、水・植物相および動物相を通して食物連鎖に入り、最終的に人体組織に達する^{6, 7)}。従って、ダイオキシン類の大気降下は発生源から生態系に移行する過程で非常に重要なルートである。

日本におけるダイオキシン類濃度は、他の国と比べて高い傾向にあり^{6, 8)}、近年本格的なダイオキシン類対策に着手したところである^{3, 9)}。しかし、大気中や土壌中のダイオキシン類は比較的良好に調査研究されているが、大気降下物及びその動態についての研究は少なく、十分に解明されていない点が多い^{7, 10, 11)}。特に埼玉県内における調査研究はあま

りなされていない状況であり、ダイオキシン類の大気降下挙動の把握は重要な課題である。また、大気降下物中のダイオキシン類は発生源、気象等諸因子に左右されやすく、地域による違いが生じやすいと考えられる。今まで、日本におけるダイオキシン類の大気降下挙動に関する研究については、松山¹⁰⁾、横浜⁷⁾、東京^{7, 12)}、大阪¹³⁾等都市地域で行なわれているが、工業地域や農村地域等での状況は検討されていない。

このため、本研究ではダイオキシン類の環境挙動を解明する一環として、工業・農村地域において、大気中ダイオキシン類の降下挙動、組成の特徴を年間を通じて検討した。また、大気中ダイオキシン類の月間平均濃度を把握するため、従来のハイボリュームエアースンプラーを用いて、有効な長期間サンプリング手法を設計した。

2 研究方法

2.1 長期的な大気中ダイオキシン類の採取方法の検討

ハイボリウムエアサンプラー (Model DHV-1000s、柴田) を用いて当センター内で1ヶ月間に、24時間連続方式 (D-1、D-2、D-3) 及び1週間 (W-1、W-2、W-3)、2週間 (2W)、1ヶ月間 (1M) の断続方式によって大気サンプリングを行った。24時間連続サンプリングは環境省の「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」に準じて、700L/minの流速で行った。断続サンプリングはプログラムタイマー (KS-1500A、Luc hi製) を使い、午前10時から4時間おきに1日6回、500L/minの流速で行った。採取期間及び1回の採取時間は表1のとおりであり、すべてにおいて最終の採取大気容量は約1,000m³となる。

表1 タイマーを用いた環境大気サンプリング条件

サンプル	採集期間 (日目)	流速 (l/min)	採集頻度 (time/day)	1回の採 取時間
D-1, D-2, D-3	1-2, 9-10, 28-29	700	1	24h
W-1, W-2, W-3	2-9, 10-17, 21-28	500	6	48min
2W	7-21	500	6	24min
1M	1-31	500	6	11min

2.2 工業地域・農村地域における調査

2.2.1 調査地点

埼玉県内の北部にある工業団地 (熊谷工業団地) の中心部から南東約2kmの地点 (工業地域) 及びこの地点から南東方向に約30km離れた農村地域 (当センター) で調査を行った (図1)。工業団地には、調査時点でセメント製造を始めとする焼却・燃焼施設を持つ工場や金属溶解炉の他、産業廃棄物焼却炉、小型焼却炉が多数立地していたが、現在は産業廃棄物焼却炉の多くが廃止、休止になっている。

2.2.2 降下物の採取

Wallenhorstら¹⁴⁾及びOguraら⁷⁾の方法を参考にして、上記の場所でそれぞれステンレスビーカー (内径29cm×高さ35cm、容積20L) 2個を設置し、1ヶ月間の全降下物を採取した (図2)。降下した粉塵の再飛散及び藻類の発生を防止するため、あらかじめ各ステンレスビーカーにヘキサミン洗浄水1Lと硫酸銅0.1gを添加した。

2.2.3 大気の採取

近傍に発生源がなく、風向による影響が少ないと考えられる農村地域の調査地点では、降下物の採取と同時にハイボリウムエアサンプラー (Model DHV-1000s、柴田) を用いた2週間の断続方式による大気サンプリングを毎月行った。

2.2.4 気象データ

本研究で用いた気象データは、工業地域においては熊谷気象台によって発表されたデータ、農村地域においては当センターでの観測データを用いた。

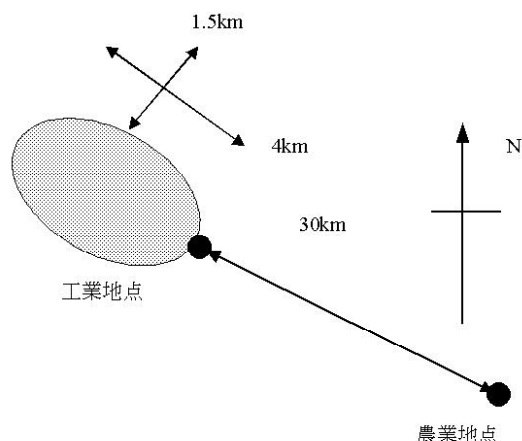


図1 調査地点の相対位置図

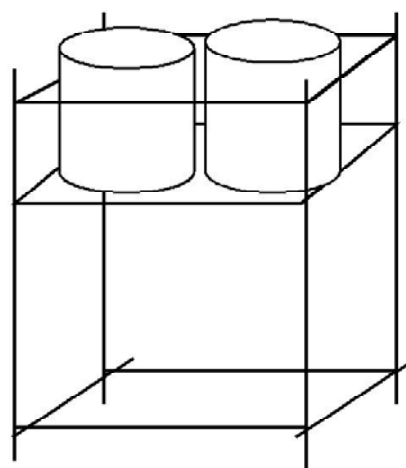


図2 降下物採取装置

2.3 分析方法

採取した降下物は「工場用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナPCBの測定方法」(JIS K0312 1999) に準じ、不溶物質をガラス繊維濾紙で濾過し、濾過した水はEmporeディスクを用いて固相抽出した。風乾後、ガラス繊維濾紙及びEmporeディスクはトルエンで24時間ソックスレー抽出した。大気試料は「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」(環境庁、平成12年5月) に準じて抽出した。それぞれの抽出液は硫酸処理、シリカゲル、アルミナ等のカラムクリーンアップ後、HRGC-HRMSにてPCDDs/Fs及びco-PCBを測定した。

3 結果と考察

3.1 長期的な大気中ダイオキシン類の採取方法

各採取方法におけるサンプリングスパイクの回収率は、24時間連続法で74-93%、1週間、2週間及び1ヶ月の断続方

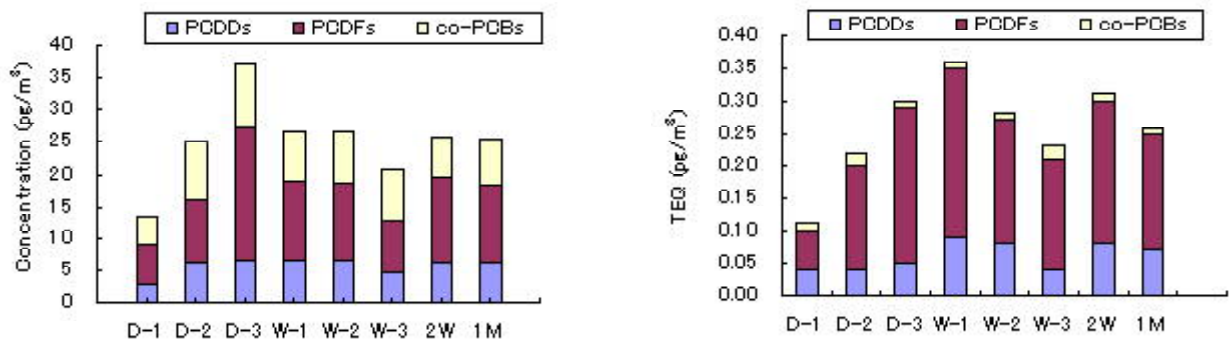


図3 異なるサンプリング方法による環境大気中ダイオキシン類の濃度及びTEQ

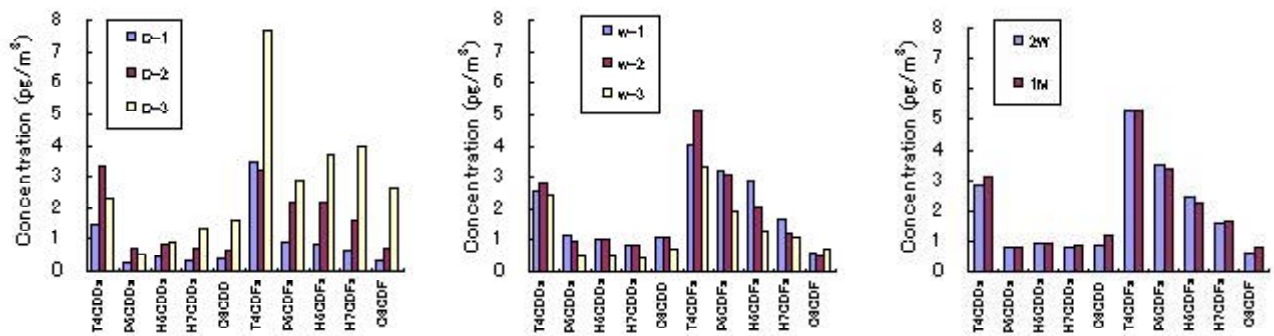


図4 異なるサンプリング方法による環境大気中PCDD/Fsの同族体濃度

法は全て90%以上であり、吸引による破過は認められないことから、いずれの方法も有効にサンプリングできていると考えられる。

各採取方法によるダイオキシン類の実測濃度及びTEQを図3に示した。実測濃度とTEQの最大値はそれぞれ37と0.36 pg/m^3 であり、最小値(それぞれ13と0.1 pg/m^3)と大きな差があった。24時間連続法による3検体の実測濃度とTEQは、平均値で 25 ± 12.0 と $0.21 \pm 0.11 \text{pg}/\text{m}^3$ であり、断続法の1週間(27 ± 1.1 と $0.29 \pm 0.07 \text{pg}/\text{m}^3$)、2週間(25と0.3 pg/m^3)、1ヶ月間(25と0.27 pg/m^3)の結果とはほぼ一致したが、1日ごとの実測濃度及びTEQは非常に大きく変動した。これに比べ、1週間断続法の変動ははるかに小さく、1回の採取時間は短くなるものの、断続的にサンプリングすることで代表性の高い結果が得られると考えられる。上記の傾向は、図4に示したPCDD/Fsの同族体濃度においても同様であった。

以上のことから、24時間連続法により採取した1検体で月間平均濃度を代表させることは困難である。よって、環境大気中のダイオキシン類の月間平均濃度のような長期的な濃度レベルを把握するための一つ手法として、この断続サンプリング法がある程度有効であると判断できた。

3.2 ダイオキシン類の降下量

図5に調査期間(2000年6月-2001年5月)におけるダイ

オキシン類の降下量をTEQの1日あたりの降下フラックス($\text{pg-TEQ}/\text{m}^2/\text{day}$)として示した。農村地域、工業地域での平均降下フラックスはそれぞれ33、83 $\text{pg-TEQ}/\text{m}^2/\text{day}$ であった。実測濃度では農村地域は3,300で、工業地域は5,300 $\text{pg}/\text{m}^3/\text{day}$ であった。今回観測したダイオキシン類降下量は、1998年環境庁で実施した環境調査⁹⁾の全国平均値(21 $\text{pg-TEQ}/\text{m}^2/\text{day}$)と比較すると、どちらの地点ともこれを越えていた。他の研究報告によると、ダイオキシン類の降下フラックス($\text{pg-TEQ}/\text{m}^2/\text{day}$)は東京、横浜、筑波等関東地域16-46⁷⁾、松山8.1¹⁰⁾、大阪50¹³⁾、イギリスのBolsover市15以下¹⁵⁾、アメリカのLamar, Georgeは2.0以下¹⁶⁾、ドイツのBaden-Wuerttemberg州の市区部は30-40、農村部5-7¹⁴⁾である。また、実測濃度の比較データではBrzuzy & Hites¹⁷⁾が各気候帯におけるダイオキシン類の降下フラックスを推定しており、亜熱帯、温帯、極地帯、熱帯、乾燥地帯はそれぞれ1,671、767、112、68、49 $\text{pg}/\text{m}^2/\text{day}$ であったとしている。これらとの比べから、本研究で調査対象とした工業地域、農村地域ともダイオキシン類の降下フラックスが高いことが示唆された。

降下物中のTEQに占めるPCDDs、PCDFs及びco-PCBsの割合を調査期間平均値で見ると、どちらの地点もPCDDsが40%前後、PCDFsが57%弱、co-PCBsが4%前後であり、工業地域と農村地域の相違はなかった(図6)。

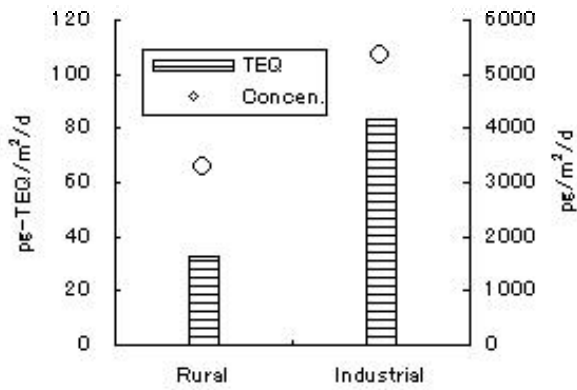


図5 ダイオキシン類の平均降下フラックス

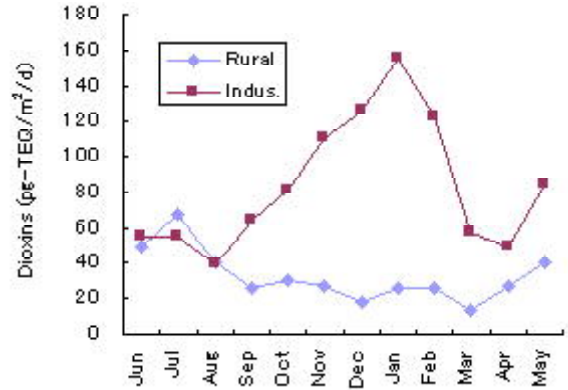


図7 ダイオキシン類の経月降下フラックス

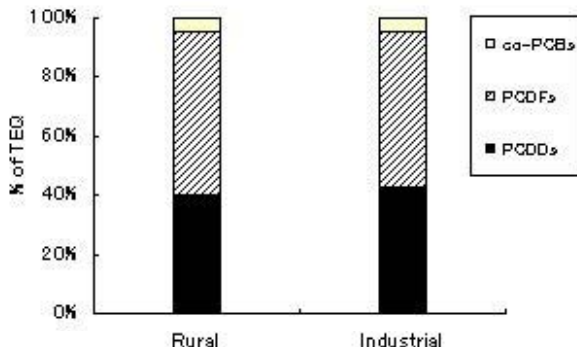
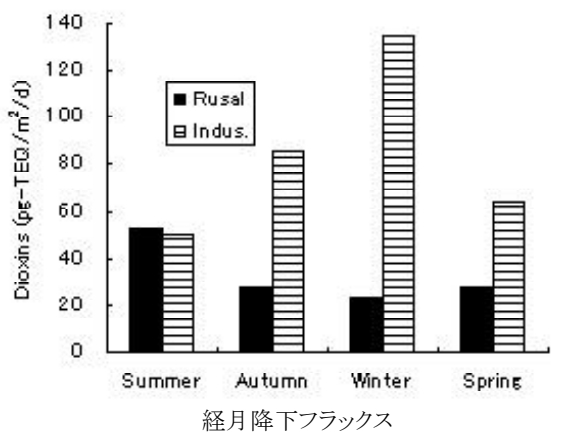


図6 降下物中PCDDs、PCDFs及びco-PCBsの構成



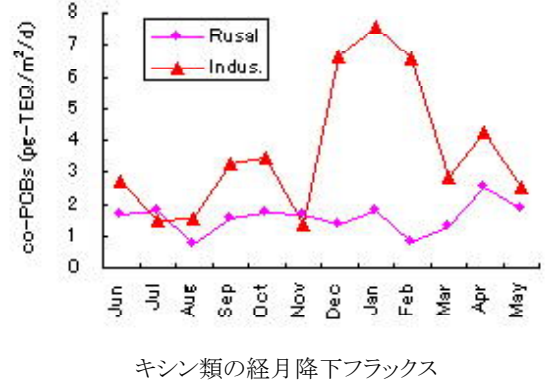
経月降下フラックス

図8
の
P
C
B
s

3.3 ダイオキシン類の降下動態

1年間を通したダイオキシン類の降下フラックス及び濃度の季節変動に着目すると、気温が低下しはじめる秋と冬の間に工業地域では上昇し、農村地域では逆に減少する傾向を示した(図7、8、9)。他の報告においては、都市部におけるダイオキシン類の降下量は気温が低い場合に増加する傾向があり^{7,10)}、本研究の工業地域での変化動態と一致したが、農村地域では異なることが本研究のデータによって明らかになった。

工業地域と農村地域の違いについて、工業地域はダイオキシン類の発生源に近く、農村地域は発生源から遠いためと考えた。すなわち、大気中のPCDD/Fsは、気温が高い場合ガス態が、気温が低い場合粒子吸着態が増加するとされる¹⁵⁾。このことから、低い気温下では粒子態のPCDD/Fsが増加し、発生源である工業団地のダイオキシン類の降下量は増加する。これによって、発生源から遠い農村地域に移行するダイオキシン類の量が減少し、農村地域における大気中のダイオキシン類の濃度が低下すると共にダイオキシン類の降下量も減少すると考えられる。実際、農村地点において気温と大気中のダイオキシン類濃度の間は良い正の相関があったことから(図10)、以上の推定がある程度裏付けられたと考えられた。



キシン類の経月降下フラックス

図9
季
節
別
の
ダ
イ
オ

3.4 降下するPCDD/Fsの同族体

降下物中ダイオキシン類の塩素数別の同族体パターン(年間平均値)を図11に示した。工業地域では4-6塩素体のダイオキシンとフランの占める割合が高くなる傾向であり、農村地域では8塩素体のダイオキシンが高くなる傾向であった。黒川ら¹⁹⁾は大気粉塵において、粗大粒子中では低塩素PCDD/Fsの方が高く、微小粒子中では高塩素PCDD/Fsの方が高いことを報告している。このことから、工業地域は主要発生源(廃棄物焼却炉など)から近いため降下物中のダイオキシン類は沈降速度の速い粗大粒子の影響を受けやすく、農村地域は主要発生源から相対的に遠いため、発生源から到達する粗大粒子が比較的少なかったと考えられた。

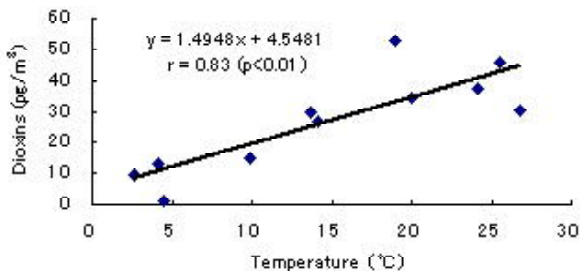


図10 農村地域における大気中ダイオキシン類の濃度と気温の相関関係

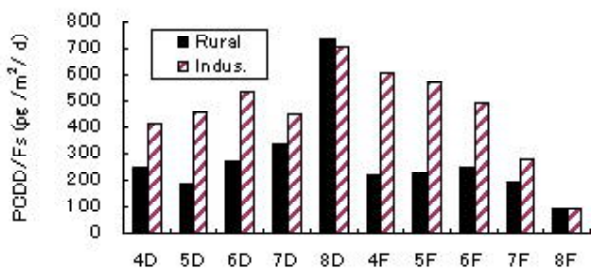


図11 降下物中PCDD/Fsの同族体組成

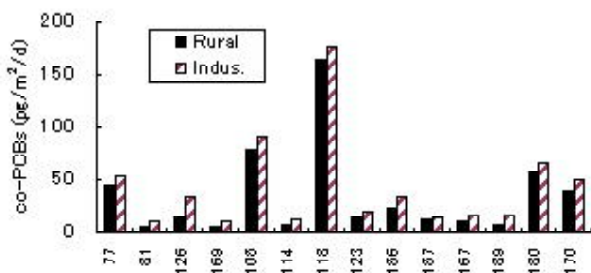


図12 降下物中 co-PCBs の異性体組成

co-PCBsの異性体パターンはダイオキシン、フランの場合と異なり、工業地域と農村地域であまり違いはみられなかった。どちらの地域ともPCB製品由来の広域な汚染が強く影響していると考えられるが、#169及び#126の濃度を見ると、両地域ともに燃焼起源の影響を受けている。農村地域より工業地域の方が#169及び#126の濃度が高かったため、工業地域の方が燃焼起源の影響は強いことが示唆された(図12)。

4 おわりに

2000年6月から2001年5月にかけての1年間、工業地域及び農村地域両地点でダイオキシン類の経月大気降下量および農村地域の環境大気中ダイオキシン類濃度を測定し、埼玉県におけるダイオキシン類の大気降下量、同族体・異性体組成の経月動態等を検討した。また、従来のハイボリュームエアサンプラーを用いて、長期的な環境大気中ダイオキシン類の採取方法を検討した。これより以下の結果を得た。

- 1) 調査期間におけるダイオキシン類の1日あたり日平均降下量は農村地域、工業地域でそれぞれ33、83pg/m²/dayであり、両地点とも1998年の全国平均値(21pg-TEQ/m²/day)を上回り、ダイオキシン類の降下量が高いことが示唆された。
- 2) ダイオキシン類降下量の動態変化は、秋季から冬季にかけて工業地域では増加し、農村地域では減少する傾向があり、工業地域と農村地域のダイオキシン類の降下挙動に違いがあることがわかった。
- 3) 同族体の組成について、工業地域では4-6塩素体のPCDD/Fsの占める割合が高くなる傾向にあり、農村地域では8塩素体のダイオキシンが高くなる傾向にあった。co-PCBsの異性体パターンは両地点であまり違いはみられなかった。
- 4) 環境大気中のダイオキシン類の長期的な濃度レベルをより正確に把握するため、従来のハイボリュームエアサンプラーを用いた長期的な環境大気中ダイオキシン類の採取方法を設計・検討し、適用が可能であると考えられた。

謝辞

本研究に用いた気象データの一部は当センターの大気環境グループより提供された。ここに記して深く謝意を表す。

文献

- 1) Lohman, K. and Seigneur, C. (2001) Atmospheric fate and transport of dioxins: local impacts, *Chemosphere*, 45, 161-171.
- 2) Abad, E., Llerena, J.J., Saulo, J., Caixach, J. and Rivera, J. (2002) Study on PCDD/PCDFs and co-PCBs content in food samples from Catalonia (Spain), *Chemosphere*, 46, 1435-1441.
- 3) 環境庁ダイオキシンリスク評価研究会(1997)ダイオキシンのリスク評価, 中央法規出版社。
- 4) Rappe, C. (1994) Dioxin patterns and source identification, *Fresenius. J. Anal. Chem.*, 348, 63-75.
- 5) Yang, J., Shin, D., Park, S., Chang, Y., Kim, D. and Ikonomu, M. (2002) PCDDs, PCDFs and PCBs concentrations in breast milk from two areas in Korea: body burden of mothers and implications for feeding infants, *Chemosphere*, 46, 419-428.
- 6) Kouimtzis, Th., Samara, C., Voutsas, D., Balafoutis, Ch. and Muller, L. (2002) PCDD/Fs and PCBs in airborne particulate matter of the greater Thessaloniki area, N. Greece, *Chemosphere*, 47, 193-205.
- 7) Ogura, I., Masunaga, S. and Nakanishi, J. (2001) Atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated

- biphenyls in the Kanto Region, Japan, *Chemosphere*, 44, 14 73-1478.
- 8) Gotoh, Y., Nakamura, Y. and Umemura, M. (1999) Japanese source inventory, focusing on the emission reduction measures in the manufacturing industries sector, *Organohalogen Compounds*, 4, 477-480.
- 9) 環境庁 (2000) ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について, 都市と廃棄物, 30(2), 35-54.
- 10) 清家伸康, 吉田雅司, 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明 (2001) 大気環境におけるダイオキシン類の季節変動, *環境化学*, 11(3), 455-465.
- 11) 王効挙, 野尻喜好, 細野繁雄, 杉崎三男 (2002) 工業地域・農村地域におけるダイオキシン類の大気降下動態, 第11回環境化学討論会講演要旨集, 398-399.
- 12) 所賢二, 大島明子, 飯村文成, 吉岡秀俊, 中浦久雄, 安藤晴夫 (2002) 環境大気中のダイオキシン類汚染(3) - 湿性・乾性降下物 -, 第11回環境化学討論会講演要旨集, 410-411.
- 13) 渡辺功, 鶴川昌弘 (1999) 降下物試料中のハロゲン化ダイオキシン類について, 第8回環境化学検討会講演要旨, 194-195.
- 14) Wallenhorst, Th., Kraub, P. and Hagenmaier, H. (1997) PCDD/F in ambient air and deposition in Baden-Württemberg, Germany, *Chemosphere*, 34, 1369-1378.
- 15) Jones, K.C. and Duarte-Davidson, R. (1997) Transfers of airborne PCDD/Fs to bulk deposition collectors and herbage, *Environ. Sci. Technol.*, 31(10), 2937-2943.
- 16) Fiedler, H., Lau, C., Cooper, K., Andersson, R., Hjelt, M., Rappe, C., Bonner, M. and Howell, F. (1997) PCDD/PCDF in the atmosphere of Southern Mississippi, USA, *Organohalogen Compounds*, 33, 122-127.
- 17) Brzuzy, L.P. and Hites, R.A. (1996) Global mass balance for polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *Sci. Technol.*, 30, 1797-1804.
- 18) Kurogawa, Y., Matsueda, T., Takada, S. and Fukamachi, K. (1996) Characterization of non-ortho coplanar PCBs, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere, *Chemosphere*, 32, 491-500.
- 19) 黒川陽一, 松枝隆彦, 大崎靖彦, 柳川正男 (1992) 大気降下物中のダイオキシン類, *環境化学*, 2, 849-855.

Study on Atmospheric Deposition of Dioxins in Saitama Prefecture

Xiaoju WANG, Kiyoshi NOJIRI and Shigeo HOSONO

Abstract

Atmospheric deposition is a key route to transport dioxins from emission sources to ecological receptors. Atmospheric bulk deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and coplanar polychlorinated biphenyls (co-PCBs) was monitored at an industrial site and a rural site in Saitama Prefecture for one year from June 2000 to May 2001. Daily average deposition flux was 83pg-TEQ/m²/day for the industrial site, and 33pg-TEQ/m²/day for the rural site. Rural site showed a lower deposition flux than industrial site, but both of the sites showed higher deposition fluxes than the average value of Japan (21pg-TEQ/m²/day, 1998) investigated by Japanese Environmental Agency in 1998. The contributions of co-PCBs were about 5% of the total TEQ in both sites. With temperature decrease from autumn to winter, the dioxin flux increased at the industrial site, but decreased at the rural site, showing a difference in monthly change in deposition flux at the two sites. On the congener profiles, it was found that the lower chlorinated PCDD/Fs accounted for higher percentage at the industrial site, but the higher chlorinated PCDD/Fs accounted for higher percentage at the rural site. No difference was found in isomer composition of co-PCBs between the two sites. The suitability of the long term atmospheric sampling method used in this study for monitoring the monthly average concentration of dioxins was also discussed.

Key words: PCDDs, PCDFs, co-PCBs, atmospheric deposition, monthly variation, Saitama Prefecture