

広島市における環境大気中ダイオキシン類調査結果

村野 勢津子 原田 敬輔 神田 康弘 市川 恵子
吉森 雅弘 宮野 高光 小中 ゆかり* 福田 裕
細末 次郎

広島市では、環境大気中のダイオキシン類調査を平成 10 年度から実施している。これまでに全地点で環境基準を達成しており、全地点とも減少傾向にあった。しかし、季節ごとに実施した個々の調査結果をみると、安芸区スポーツセンターでは環境基準値の 0.6 pg-TEQ/m^3 を超えた調査があった。同センターでは、調査開始時から現在まで継続して全国平均値よりも高濃度となっている。そのため、当所では、平成 20 年度および平成 25 年度に同センターおよび周辺地域の追加調査を行った。その結果、平成 20 年度の追加調査では DL-PCB の割合が低く、平成 18 年度の常時モニタリング調査結果と類似していたが、平成 25 年度の追加調査では、週末に行った調査で OCDD の割合が比較的高く、同年度の常時モニタリング調査結果とは異なった結果であった。

また、常時モニタリング調査結果の組成を解析した結果、PCDD および PCDF は顕著な減少傾向を示していたが、DL-PCB は横ばいもしくは増加傾向にあった。さらに、DL-PCB は夏季に高い傾向にあり、この傾向は気温と相関が高いことがわかった。組成パターンは、PCDD および PCDF については調査ごとに異なったパターンを示し、北部の 2 地点、南西部の 2 地点はそれぞれ類似した組成となっており、東部の安芸区スポーツセンターはそれとはまた異なった組成になっていた。

キーワード：ダイオキシン類，環境大気，同族体組成，異性体組成

はじめに

広島市では、平成 10 年度に環境大気中ダイオキシン類調査を開始し、現在は環境大気（以下、大気）、公共用水域水質、公共用水域底質、地下水質および土壌について環境調査を実施している。これまでの調査結果^{1), 2)}は、すべての媒体で環境基準を達成していた。しかし、大気および海域の底質においては全国平均値³⁾よりも高い値で推移しており⁴⁾、これまでに底質について調査結果を解析し報告した^{5), 6)}。

大気の常時モニタリング調査（以下、常時調査）については市内全域を網羅する 5 地点で実施しているが、市域の東に位置する安芸区スポーツセンター（以下、安芸区ス）では、調査開始当初から他の 4 地点よりも高い濃度が続いている。経年的には減少してきているものの、これまでの 16 年間で数回、環境基準値 (0.6 pg-TEQ/m^3) 付近の値となった。そのため、平成 20 年度および平成 25 年度に

安芸区ス周辺で追加調査を実施した。平成 20 年度の結果は既に報告している⁷⁾。

平成 25 年度に安芸区スにおいて行った追加調査では、OCDD が高濃度となった。大気中ダイオキシン類の調査結果に関する報告の中には 8 塩素化ダイオキシン（以下、OCDD）が高濃度となる事例がある⁸⁾⁻¹¹⁾。当所でもその要因を探るために組成解析を行い、その結果、若干の知見を得た。

本報では、これまでの常時調査結果をとりまとめて報告するとともに、追加調査結果についても併せて報告する。

方 法

1 調査地点

調査地点を図 1 に示した。常時調査は A～E の 5 地点で実施し、追加調査は、安芸区ス付近の 8 地点 (1～8) で実施した。

2 調査期間

毒性等量 (TEQ) については、広島市で調査を開始した平成 10 年度から平成 25 年度までの常時調査

*：現 衛生研究所生活科学部

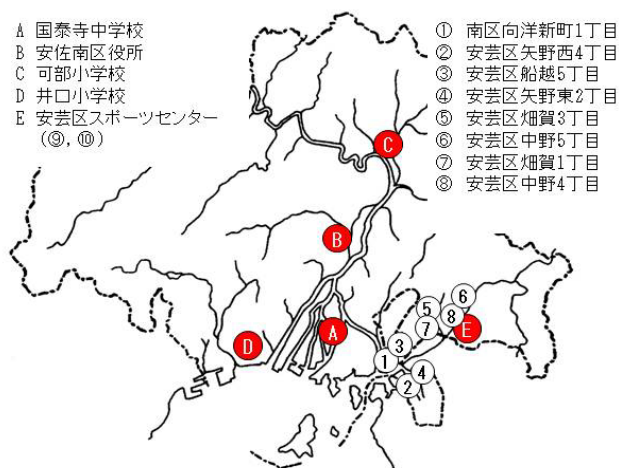


図1 環境大気中ダイオキシン類調査地点

結果をとりまとめた。全年度において年4回季節ごとに調査した。

追加調査は、平成20年度および平成25年度に実施した結果をまとめた。平成20年度は、12月に4地点(図1地点1~4)および2月に4地点(図1地点5~8)で調査し、平成25年度は秋季に地点Eにおいて、週末(金曜日から翌週月曜日)の3日間(週末調査、地点番号9として結果を表示)および週始め(月曜日から木曜日)の3日間(週始調査、地点番号10として結果を表示)に調査を実施した。

同族体および異性体組成解析については、平成14年度、平成17年度、平成18年度、平成24年度および平成25年度の5年度分の常時調査結果と追加調査の10地点について解析した。

3 調査方法

(1) 試料採取

試料採取は、ダイオキシン類に係る大気環境調

査マニュアル¹²⁾に準じて実施した。常時調査においては、広島市環境局環境保全課(以下、環境保全課)が委託した民間の分析機関が行い、追加調査においては、環境保全課と当所が合同で実施した。

(2) 分析

分析は、ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル¹²⁾に準じ、常時調査は民間の分析機関(環境保全課委託)が実施し、追加調査については当所が実施した。

結 果

1 常時調査

(1) TEQの経年推移

平成10年度から平成25年までの16年間の各地点のTEQ年平均値の経年推移および平成10年度から平成24年度までの大気全体の全国平均値³⁾の推移を図2に示した。全地点で減少傾向にあったものの安芸区スでは、全年度で全国平均値を上回った。

一方、井口小学校(以下、井口小)では、平成16年度を除いて全国平均値を下回っていた。国泰寺中学校(以下、国泰寺中)、安佐南区役所(以下、安佐南区)、可部小学校(以下、可部小)の3地点については、平成14年度から平成22年度(国泰寺中は平成21年度)まで全国平均値を上回った。

また、図2には地点ごとに4季すべての結果(5地点×4季×16年間)を年度順に時系列にプロットした(右図)。安芸区スでは、環境基準値を超えた調査があり、全調査のうち約3割は、環境基準値の2分の1を超えていた。

ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(以下、PCDD)およびポリ塩化ジベンゾフラン(以下、PCDF)

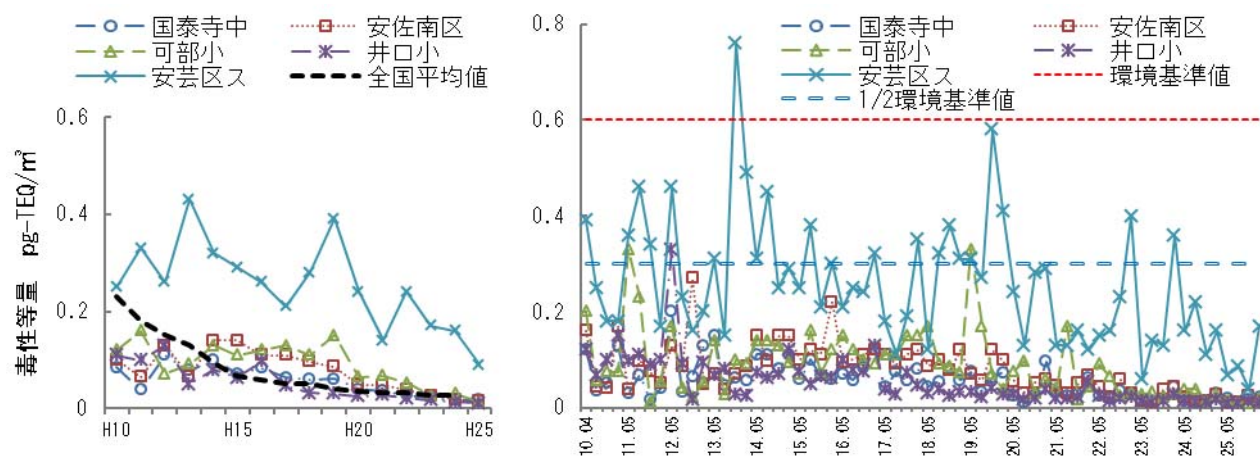


図2 地点別経年推移

左：年平均値 右：全測定

を合わせた(以下、D/F)TEQ とダイオキシン様 PCB(以下、DL-PCB)のTEQを平成14年度から平成25年度のうち5年度分(平成14年度,平成17～18年度,平成24～25年度)について、それぞれ図3に示した(すべて年平均値)。D/F(棒グラフ), DL-PCB(マーク)ともに平成14年度のTEQよりも平成17～18年度のTEQは低く、さらに平成24～25年度は減少しており、減少傾向は同様であった。また、D/F, DL-PCBともに、安芸区スが他の地点より突出して濃度が高い傾向にあった。

(2) 高濃度出現率

環境基準値の2分の1(0.3 pg-TEQ/m^3)を超えた場合を高濃度としたときの高濃度出現率を季節ごとに図4に示した。春季と冬季が約10%で、夏季と秋季は5%であった。

(3) 組成解析

常時調査について、PCDD, PCDF および DL-PCB について、それぞれ実測濃度の年平均値を算出し、地点ごとに図5に示した(左図)。併せて、実測濃度の総合計値に対するそれぞれの濃度の割合を示

した(右図)。

全地点で、平成14年度と比較すると平成25年度のD/F濃度は減少し、DL-PCB濃度は横ばいもしくは増加していた。DL-PCBの割合については、全地点で増加していた。

地点ごとにみると、国泰寺中では、DL-PCB濃度が最も高く、他の地点よりもDL-PCBの割合も高かった。安佐南区および可部小では、平成18年度まではD/Fの割合が高かったが、最近2年はDL-PCBの割合が増加していた。井口小は、国泰寺中とほぼ同様であった。特に、最近2年の傾向は、若干濃度が異なるものの類似していた。安芸区スは他の地点と比較するとDL-PCBの割合が少なく、特にPCDFの割合が高かった。しかし、平成17年度については、PCDDの割合が高くなっていた。

(4) 季節変動

次に季節別に組成比を比較した(図6)。全地点において、D/Fの割合は冬季に増加する傾向にあり、DL-PCBは夏季に高くなり冬季に低くなる傾向にあった。

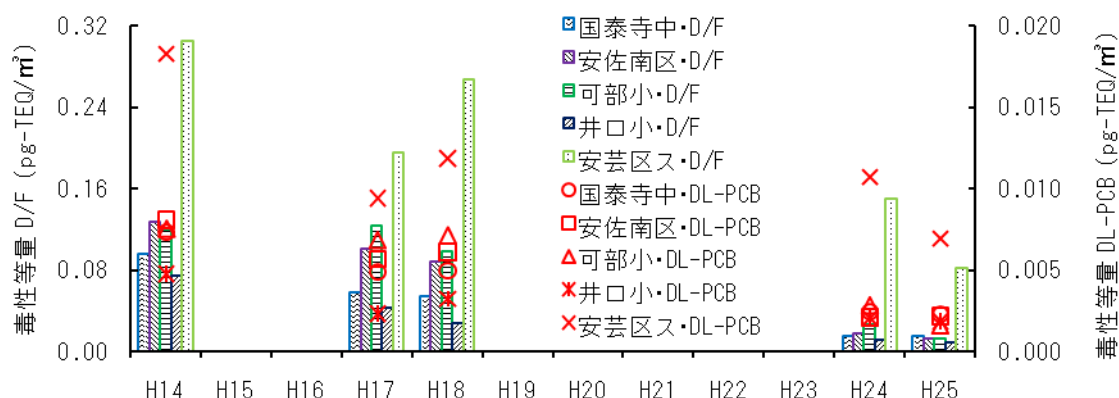


図3 物質別推移
(棒グラフ(左軸):D/F, マーク(右軸):DL-PCB)

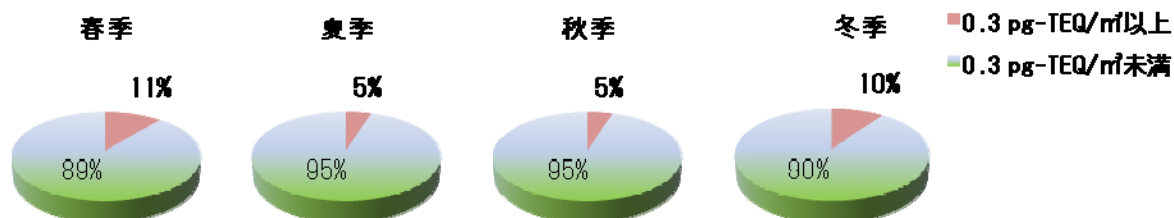


図4 季節ごとの高濃度出現率

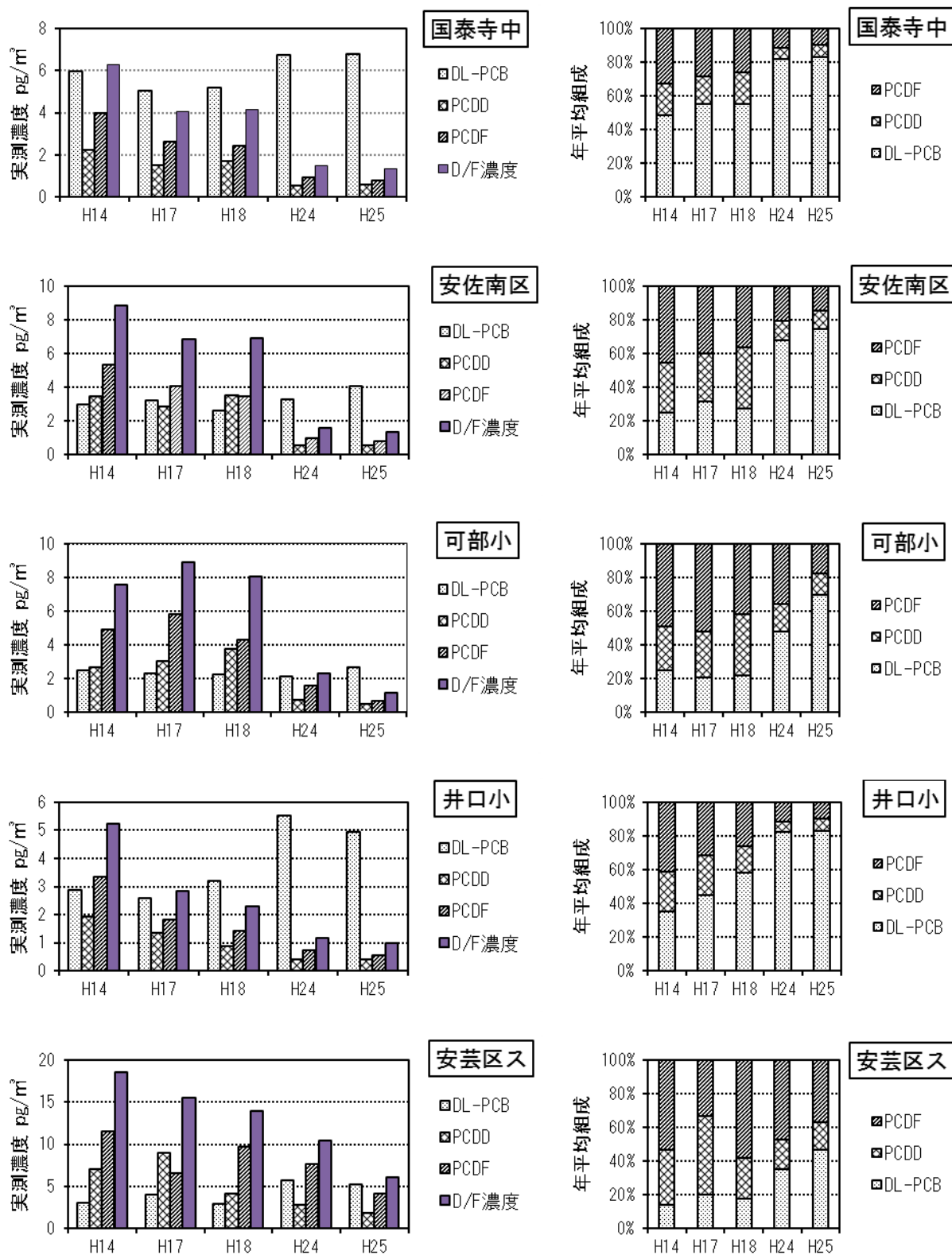


図5 各地点の年度別平均組成(右図は総濃度に対する割合)

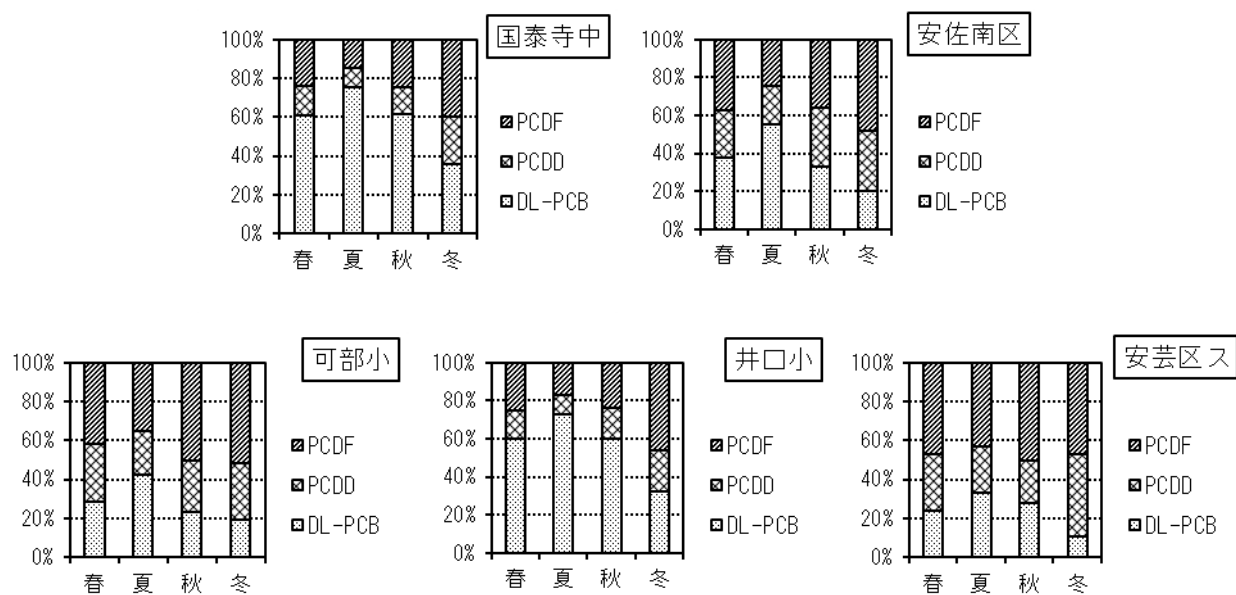


図 6 各地点の季節別平均組成

また、季節変動についても、地域差が生じていた。すなわち、国泰寺中と井口小、安佐南区と可部小がそれぞれ同様の傾向を示し、安芸区スは冬季に PCDD が大幅に増加する点で他とは異なる組成となっていた。

(5) 実測濃度と気温との関係

一般的に、夏季に DL-PCB 濃度が高くなる傾向にある^{13), 14)}ことから、季節ごとの調査期間中の平均気温(広島地方気象台、1日の平均気温を算術平均

したもの)と実測濃度との関係を調べた。その結果を図 7 に示した。D/F 濃度については、気温との相関はみられなかったが、DL-PCB 濃度については、気温と相関が高かった。

2 追加調査

追加調査で実施した10地点の組成を図8に示した。上図は PCDD, PCDF および DL-PCB の各実測濃度を示し、下図は実測濃度の総合計値に対するそれぞれの濃度の割合を地点ごとに示した。前述のとおり、地点 1 から地点 4 は平成 20 年 12 月の同

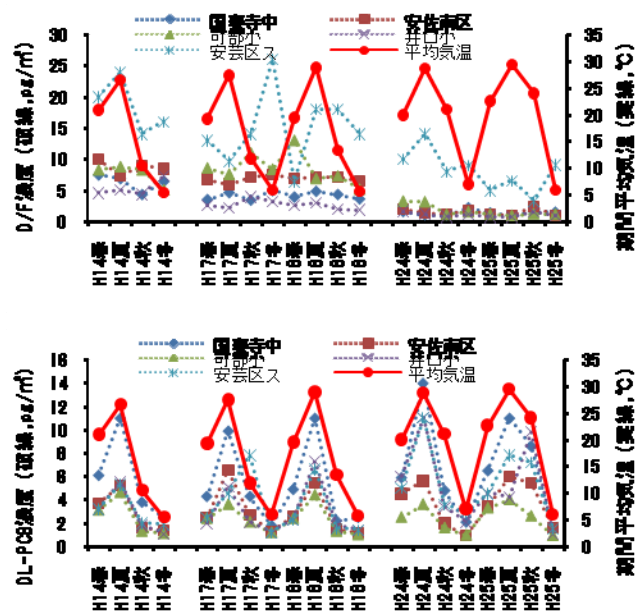


図 7 ダイオキシン類濃度と気温との関係
(上段:D/F, 下段:DL-PCB)

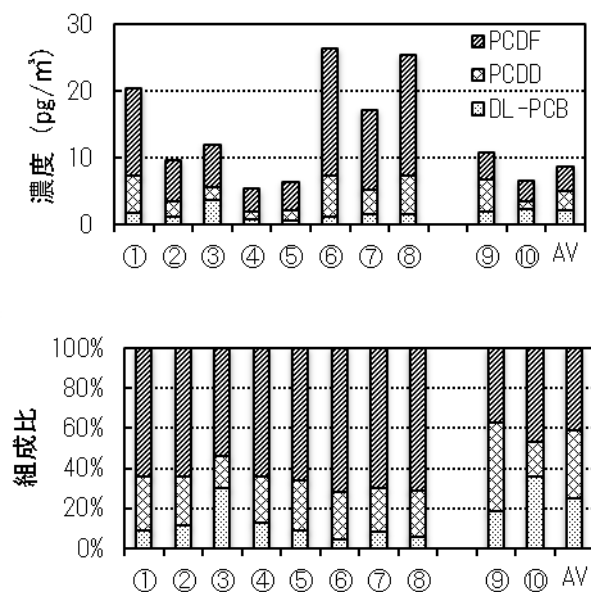


図 8 追加調査の組成(横軸:地点番号)

一期間に、地点 5 から地点 8 は平成 21 年 2 月の同一期間に、地点 9(週末調査)および地点 10(週始調査)は平成 25 年 10 月に実施した。すべての地点で DL-PCB の割合が低かった。地点 10 の週始調査より地点 9 の週末調査の方が PCDD の割合が高かった。図 8 中 AV は地点 9 および地点 10 の算術平均値である。

3 異性体組成

平成 18 年度の常時調査の異性体組成を地点ごとに図 9 に、平成 25 年度の組成を図 10 に示した。また、追加調査の 10 地点の異性体組成を図 11 に示した。地点 1 から地点 8 は平成 20 年 12 月および翌年 2 月に実施したので、平成 18 年度冬季の結果と比較した。地点 9 および地点 10 は同時期に実施した平成 25 年度の秋季の結果と比較した。地点 1 から地点 4 は、安芸区スの常時調査の組成パターンとは異なっており、特に地点 3 は国泰寺中、井口小といった広島市南西部に位置する地点の組成パターンと類似していた。一方、地点 5 から地点 8 については、安芸区スの組成パターンと同様のパターンを示した。すなわち、他の地点よりも DL-PCB の #118(IUPAC 番号)、#105(IUPAC 番号)の濃度が低かった。特に、安芸区スにより近い地点 6 および地点 8 は特に類似したパターンを示していた。

一方、平成 25 年度の常時調査では、安芸区スの組成が平成 18 年度とは大きく異なっており、PCDF の各異性体の組成が低く、むしろ他の地点(特に安佐南区および可部小)と似た組成となっていた。同時期に行った追加調査の地点 9(週末調査)では、OCDD が非常に多くなっていた。週始調査では、国泰寺中および井口小と類似したパターンとなっていた。

考 察

1 常時調査

ダイオキシン類対策特別措置法が平成 12 年に施行されたことにより、大気関係施設の排出規制がなされ、全国的に TEQ の経年変化は減少傾向にあるが、広島市においても同様の傾向を示した。

しかし、安芸区スでは継続して高濃度となっていた。安芸区スがある瀬野川地区は、国道沿いに自動車や食品関係の工場が立ち並び、国道は両側を山地に挟まれた地形となっており、空気が滞りやすい地形なのではないかと考えられる。

組成解析の結果では、広島市北部にある 2 地点

(安佐南区および可部小)、南西部の 2 地点(国泰寺中および井口小)はそれぞれ類似した組成を示しており、安芸区スの組成と異なっている。このことから、地域的な汚染源がそれぞれ存在するのではないかと推測される。

図 5 において、安芸区スの平成 17 年度の PCDD の割合が特に高くなっているのは、冬季の PCDD 濃度、特に OCDD が高濃度となっていたことによる。OCDD の発生源としては農薬の不純物が知られており、土壌において高濃度となる事例が散見されるが、他にも、稲藁や籾殻等の焼却⁹⁾やディーゼル車¹⁵⁾が発生源となっているとの報告もある。本調査の OCDD の高濃度事例についても、風による土壌の舞い上がりのほか、調査地点周辺の山間部の農地での農業系廃棄物などの野焼きや調査地点が交通量の多い国道沿いであることからディーゼル車排気ガスなどが要因となった可能性も考えられる。

DL-PCB 濃度は市内全域で大きな差はないが、D/F 濃度については、調査ごとに濃度が大きく異なることがある。こうしたことから、それぞれの調査ごとに周辺の発生源の影響を受けていることが考えられる。

また、組成パターンや季節変動が市域の北部、南西部、東部の 3 地域に分けられたことから、それぞれ異なる発生源がある可能性も考えられる。

2 追加調査

平成 20 年度および 25 年度に安芸区スおよび周辺地域において追加調査を実施した結果をみると、安芸区スの周辺では濃度も高く、パターンも類似していた。しかし、瀬野川地区から離れたより広島市中心部に近い地点では、濃度も低く、パターンも異なっていた。推測される可能性としては、北東部に発生源があることが考えられる。

平成 25 年度の追加調査では、常時調査とは異なるパターンを示したが、これは吸引速度の差によるのではないかと考える。常時調査では、1 週間連続採取でおよそ 1,000 m³を吸引(吸引速度 100 L/min)するが、平成 25 年度の追加調査の際は、3 日間連続採取で 1,000 m³を吸引(233 L/min)した。吸引速度が大きいと通常では捕まえられない粒子を補足することができる¹⁶⁾ため、トータルでの粒子量が増加したのではないかと考える。OCDD は粒子態での存在割合が大きいため、追加調査では OCDD が特に大きくなったと考えられる。調査結果を比較するときは、総吸引量を同じにするよりも、

吸引速度を揃える方が妥当ではないかと感じた。

ま と め

継続して大気中ダイオキシン類濃度を測定した結果から、ダイオキシン類濃度(TEQ)は大幅に減少してきていることがわかった。しかし、安芸区スでは、減少傾向にあるものの現在も全国平均値を上回る値となっていた。

実測濃度については、PCDD 濃度および PCDF 濃度は減少が顕著であるが、DL-PCB 濃度は横ばいもしくは増加していた。

季節変動としては、D/F 濃度は秋季および冬季に増加する傾向にあり、DL-PCB 濃度は夏季に増加する傾向にあった。気温との相関を調査した結果、DL-PCB 濃度は気温と高い相関があった。

同族体および異性体組成比の特徴を含む今回の解析結果から、ダイオキシン類による汚染のパターンが市域の南西部、北部、東部の3地域にわけられ、それぞれに特有の汚染源があった可能性が示唆された。

大気調査は、気象状況や地形により測定値が左右されることが考えられるため、採取期間中の気象条件、周辺の発生源情報を詳細に把握し、解析を行うことで、汚染状況の詳細な結果が得られると考えられる。

発生源を特定することは容易ではないが、調査時に周辺の発生源の稼働状況等を把握するよう努めるなど、発生源を特定する努力をしていく必要がある。

今後も、常時調査を継続していき、蓄積されたデータを解析することで、発生源を解明し、排出量低減対策への一助としていきたい。

文 献

- 1) 広島市ホームページ:広島市の環境(広島市環境白書),
<http://www.city.hiroshima.lg.jp/www/genre/0000000000000/1000000001459/index.html>
- 2) 広島市ホームページ:ダイオキシン類環境調査結果,
<http://www.city.hiroshima.lg.jp/www/genre/0000000000000/1111538880695/index.html>
- 3) 環境省:平成24年度ダイオキシン類に係る環

境調査結果について(2014)

- 4) 村野勢津子 他:広島市における環境中ダイオキシン類汚染の指標異性体法による解析, 全国環境研会誌, 37(4), 24~31(2007)
- 5) 村野勢津子 他:広島市における底質試料中ダイオキシン類の同族体・異性体組成解析, 広島市衛生研究所年報, 29, 76~82(2010)
- 6) 村野勢津子 他:広島市域の底質汚染の起源解析, 第38回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 52~53(2011)
- 7) 環境科学部:広島市東部における環境大気中のダイオキシン類調査結果, 広島市衛生研究所年報, 28, 96~97(2009)
- 8) 王効挙 他: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, 埼玉県環境科学国際センター報, 3, 130~135(2002)
- 9) 大塚宣寿 他: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構成, 第12回環境科学討論会講演要旨集, 400~401(2003)
- 10) 越智洋之 他:横浜市内における環境大気中ダイオキシン類濃度調査(その2), 横浜市環境科学研究所報, 28, 34~38(2004)
- 11) 佐々木啓行 他:東京都内大気中ダイオキシン類濃度についての考察, 東京都環境科学研究所年報, 108~114(2005)
- 12) 環境省:ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル, 平成20年3月
- 13) 白浜武二郎 他:ダイオキシン類モニタリング調査ー環境大気の経年変化ー, 横浜市環境科学研究所報, 31, 108~109(2007)
- 14) 上杉浩一 他:山口県内の環境大気中におけるDioxin-like PCBs濃度と異性体組成の特徴, 山口県環境保健センター所報, 55, 67~70(2012)
- 15) 阪本高志 他:ディーゼル自動車から排出されるダイオキシン類とその低減方法, 独立行政法人交通安全環境研究所フォーラム(研究発表会)資料(2003)
- 16) 吉岡秀俊 他: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, 東京都環境科学研究所年報, 44~51(2003)

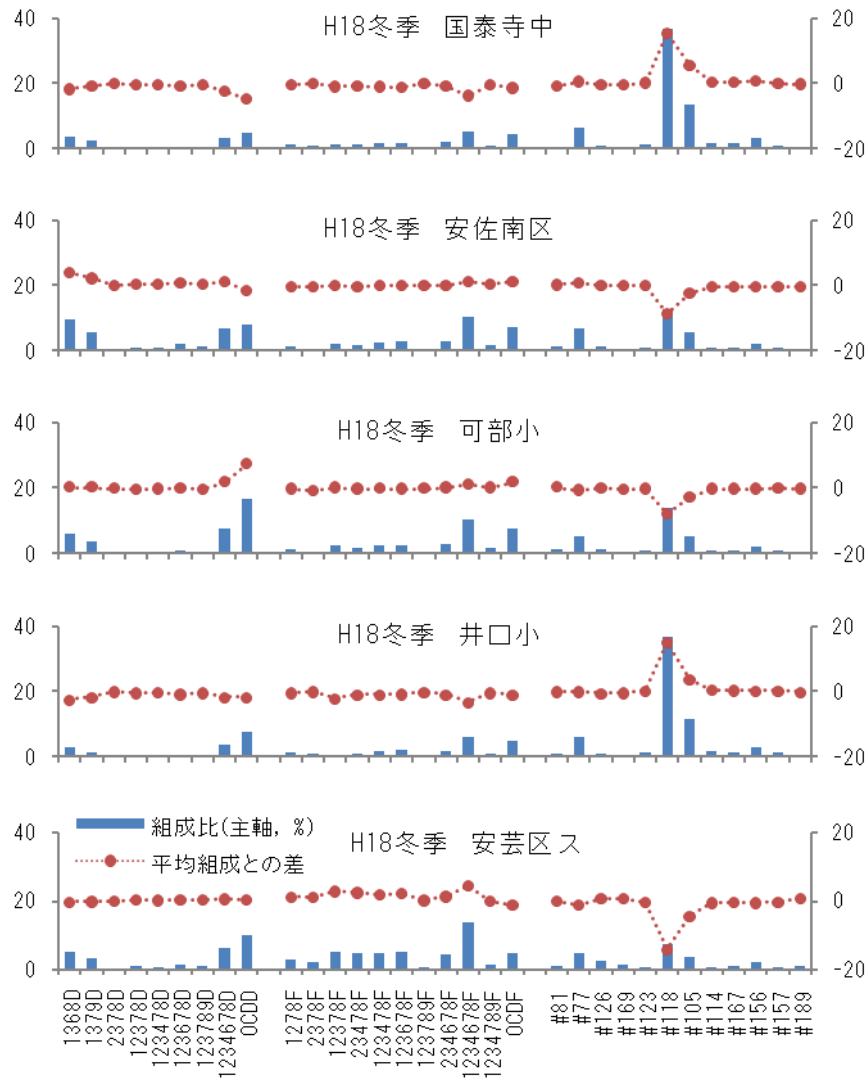


図 9 平成 18 年度常時調査地点別異性体組成(冬季)

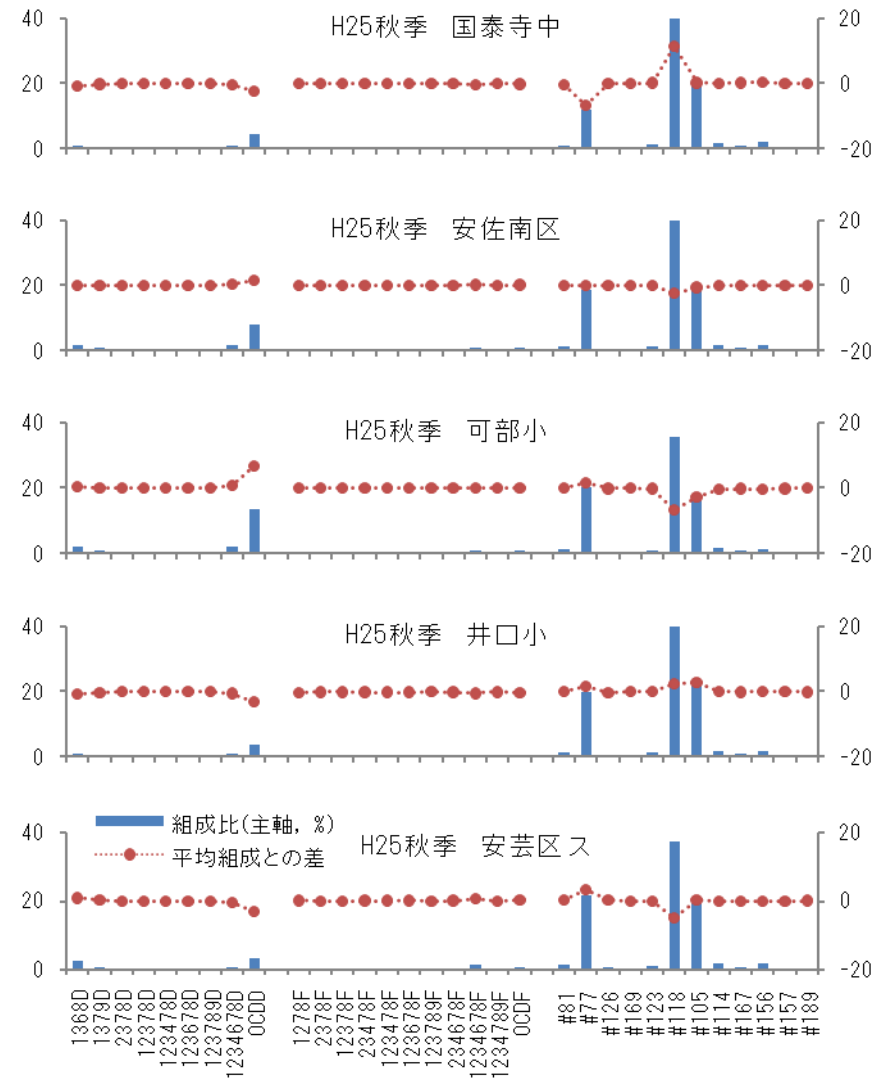


図 10 平成 25 年度常時調査地点別異性体組成(秋季)

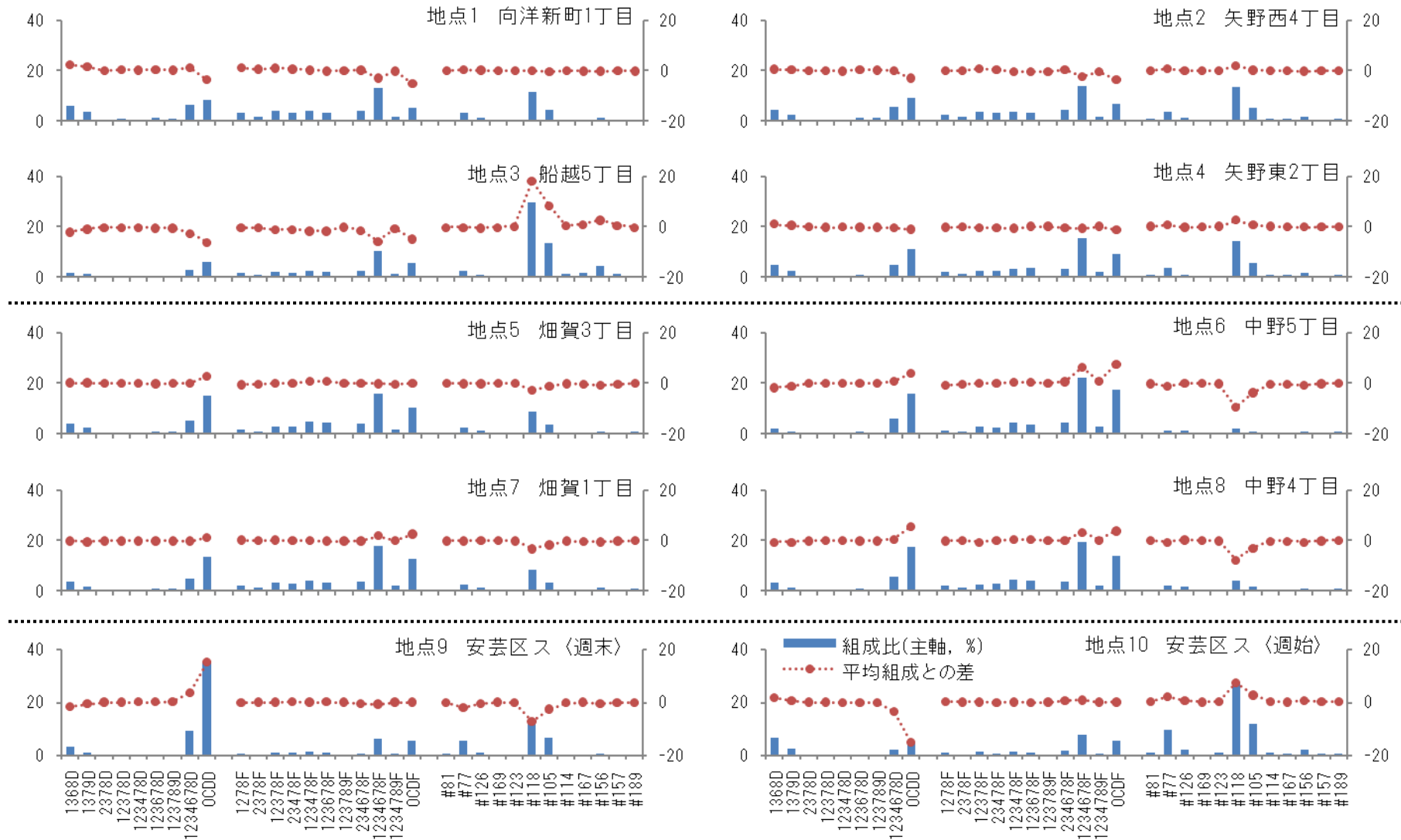


図 11 追加調査の異性体組成
(地点 1 から地点 8 : 冬季に実施, 地点 9 および地点 10 : 秋季に実施)