

佐賀県における平成13年度ダイオキシン類常時監視結果について

中山秀幸 野口秀憲(*) 関本順之

要 旨

佐賀県内におけるダイオキシン類による環境汚染の実態を把握するため、種々の環境試料について調査を実施した。調査の結果、大気、河川水、海水、地下水、底質及び土壌試料の全88検体から検出されたダイオキシン類は全て環境基準値以下であった。

はじめに

ダイオキシン類はポリ塩化ジベンゾーパラジオキシン (PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) 及びコプラナーポリ塩化ビフェニル (Co-PCB) からなる化学物質群の総称で、PCDDには75種類、PCDFには135種類、Co-PCBには12種類の異性体が存在している。ダイオキシン類については、平成12年に施行された「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づき常時監視が行われているが、ここでは、佐賀県における平成13年度ダイオキシン類常時監視結果について報告する。

調査方法

1. 試料採取

大気試料は、県内の一般環境を代表する地点として5地点、発生源周辺の2地点を選定し、年4回、採取を行った。試料は、ハイボリュームエアースンプラーを用いて約1000m³ (毎分700L×24時間) 採取した。

河川水及び海水試料は、水質汚濁防止法に基づく公共用水域の監視地点から河川10地点、海域5地点を選定し、年1回、採取を行った。試料は、テフロンキャップ付き5Lガラス瓶を用い約40L採取した。なお、河川について

は併せて底質も採取した。

地下水試料は、水質汚濁防止法に基づく地下水の監視地点から5地点を選定し、年1回、採取を行った。試料は、テフロンキャップ付き5Lガラス瓶を用い約40L採取した。

土壌試料は、県内から30地点を選定し、年1回、採取を行った。

2. 測定項目

PCDD及びPCDFの2, 3, 7, 8位に塩素置換した各異性体の濃度及び4塩化物から8塩化物までの同族体濃度、Co-PCBの各異性体の濃度について測定を行った。

3. 分析方法

大気試料は、表-1に示すクリーンアップスパイクを添加後、ソックスレー抽出器を用い、ジクロロメタンで抽出した。抽出液をn-ヘキサンに転溶後、硫酸処理、多層シリカゲルクロマトグラフィー、活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィーによりクリーンアップした。これに表-2に示すシリンジスパイクを添加し、40μlまで濃縮し、GC/MSサンプルとした。

河川水、海水及び地下水試料は、表-1に示すクリーンアップスパイクを添加後、石英繊維ろ紙 (アドバンテック社製GC-50) を

(*) : 現佐賀中部保健所

用いてろ過処理を行った。ろ紙は乾燥後、ソックスレー抽出器を用い、ジクロロメタンで抽出し、ろ液は、ジクロロメタンを用いて液-液抽出した。抽出液をn-ヘキサンに転溶後、硫酸処理、多層シリカゲルクロマトグラフィー、活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィーによりクリーンアップした。これに表-2に示すシリンジスパイクを添加し、40 μ lまで濃縮し、GC/MSサンプルとした。

土壌及び底質試料は、風乾後、粉碎し2mmメッシュのステンレス製篩を通過したものに表-1に示すクリーンアップスパイクを添加

後、高速溶媒抽出装置を用い、アセトンで抽出した。抽出液をn-ヘキサンに転溶後、硫酸処理、多層シリカゲルクロマトグラフィー、活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィーによりクリーンアップした。これに表-2に示すシリンジスパイクを添加し、40 μ lまで濃縮し、GC/MSサンプルとした。

全てのGC/MSサンプルは、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(日本電子JMS-700)を用いてロックマス方式のSIM法(分解能10,000以上)で測定した。測定条件は表-3に示すとおりである。

表-1 分析に使用したクリーンアップスパイク

$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-IeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-IeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-IeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5-PeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2',3,4,4',5-PeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-PeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-PeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-IeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5-HxCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	

表-2 分析に使用したシリンジスパイク

$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8-IeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-IeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6-PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-PeCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,9-HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-HxCB
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,8,9-HpCDF	

表-3 GC/MS分析条件

○ガスクロマトグラフ部

1) 4~6塩素化PCDD及びPCDF

キャピラリーカラム	: SP-2331(I.D.0.32mm×60m、膜厚0.2 μ m)
昇温条件	: 130 $^{\circ}$ C(1min)-20 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C(0min)-3 $^{\circ}$ C/min-240 $^{\circ}$ C(37.17min)
注入口温度	: 240 $^{\circ}$ C
注入法	: スプリットレス法
キャリアガス	: ヘリウム(1.0ml/min)

2) 7、8塩素化PCDD及びPCDF

キャピラリーカラム	: BPX-50(I.D.0.32mm×30m、膜厚0.25 μ m)
昇温条件	: 130 $^{\circ}$ C(1min)-20 $^{\circ}$ C/min-220 $^{\circ}$ C(0min)-5 $^{\circ}$ C/min-275 $^{\circ}$ C(18.5min)
注入口温度	: 275 $^{\circ}$ C
注入法	: スプリットレス法
キャリアガス	: ヘリウム(1.2ml/min)

3) co-PCB

キャピラリーカラム	: HI-8(I.D.0.32mm×60m、膜厚0.25 μ m)
昇温条件	: 130 $^{\circ}$ C(1min)-20 $^{\circ}$ C/min-200 $^{\circ}$ C(0min)-5 $^{\circ}$ C/min-280 $^{\circ}$ C(29.5min)
注入口温度	: 280 $^{\circ}$ C
注入法	: スプリットレス法
キャリアガス	: ヘリウム(1.0ml/min)

○質量分析部

イオン化法	: EI+
イオン化電圧	: 40eV
イオン化電流	: 600 μ A
イオン源温度	: 240~280 $^{\circ}$ C
分解能	: 10,000以上
加速電圧	: 8kV

○モニターイオン

TeCDD	319.8965, 321.8936	¹³ C ₁₂ TeCDD	331.9368, 333.9339
PeCDD	353.8576, 355.8546	¹³ C ₁₂ PeCDD	365.8978, 367.8949
HxCDD	389.8156, 391.8127	¹³ C ₁₂ HxCDD	401.8559, 403.8530
HpCDD	423.7769, 425.7737	¹³ C ₁₂ HpCDD	435.8169, 437.8140
OCDD	457.7377, 459.7348	¹³ C ₁₂ OCDD	469.7779, 471.7750
TeCDF	303.9016, 305.8987	¹³ C ₁₂ TeCDF	315.9419, 317.9389
PeCDF	339.8597, 341.8568	¹³ C ₁₂ PeCDF	351.9000, 353.8970
HxCDF	373.8207, 375.8178	¹³ C ₁₂ HxCDF	385.8610, 387.8580
HpCDF	407.7818, 409.7788	¹³ C ₁₂ HpCDF	419.8220, 421.8191
OCDF	441.7428, 443.7398	¹³ C ₁₂ OCDF	453.7830, 455.7801
TeCB	289.9224, 291.9194	¹³ C ₁₂ TeCB	301.9626, 303.9597
PeCB	325.8804, 327.8775	¹³ C ₁₂ PeCB	337.9207, 339.9178
HxCB	359.8415, 361.8385	¹³ C ₁₂ HxCB	371.8817, 373.8788
HpCB	393.8025, 395.7995	¹³ C ₁₂ HpCB	405.8428, 407.8398

調査結果

I. 大気

ダイオキシン類の年平均値は、表-4に示すとおり全ての地点で環境基準値(0.6pg-TEQ/m³)を下回った。また、環境省の平成13

年度ダイオキシン類に係る環境調査結果¹⁾

(以下「全国調査結果」という)の一般環境における平均値0.14pg-TEQ/m³(n=762)及び発生源周辺における平均値0.13pg-TEQ/m³(n=190)と比較しても低かった。

表-4 佐賀県におけるダイオキシン類測定結果 (大気)

調査地点			ダイオキシン類濃度(pg-IEQ/m ³)				
			春	夏	秋	冬	年平均値
佐賀市	佐賀県立図書館	(一般環境)	0.032	0.083	0.14	0.056	0.078
鳥栖市	鳥栖市役所	(一般環境)	0.084	0.071	0.094	0.10	0.087
武雄市	佐賀県武雄総合庁舎*1	(一般環境)	0.040	0.066	0.042	0.053	0.050
鹿島市	佐賀県鹿島総合庁舎	(一般環境)	0.030	0.033	0.038	0.055	0.039
多久市	大気環境常時監視測定局	(一般環境)	0.16	0.026	0.040	0.11	0.084
伊万里市	井手野地区農業集落排水施設 (発生源周辺)		0.061	0.12	0.061	0.015	0.064
北波多村	北波多公民館	(発生源周辺)	0.051	0.029	0.11	0.020	0.053

*1 武雄総合庁舎改築の為、H13年度夏は、庁舎東側の西部地区ダム建設事務所にて検体を採取した。

2. 河川水及び底質

河川水については、ダイオキシン類の濃度範囲は0.084~0.59pg-IEQ/Lであり、表-5に示すとおり全ての地点で環境基準値(1.0pg-IEQ/L)を下回った。

河川底質については、ダイオキシン類の濃

度範囲は0.12~2.2pg-IEQ/gであり、表-5に示すとおり全ての地点で平成14年9月に施行された環境基準値(150pg-IEQ/g)を下回った。また、全国調査結果の平均値7.3pg-IEQ/g (n=1,360)を超過する地点は見られなかった。

表-5 佐賀県におけるダイオキシン類測定結果 (河川水及び底質)

調査地点		河川水	底質
		ダイオキシン類濃度 (pg-IEQ/L)	ダイオキシン類濃度 (pg-IEQ/g)
秋光川	高島橋	0.59	0.49
巨勢川	念仏橋	0.31	0.23
有田川	又川井堰	0.30	0.57
祇園川	彦島橋	0.27	1.2
寒水川	中原橋	0.27	0.16
江頭川	横竹橋	0.20	1.7
牛津川	羽佐間堰	0.13	2.2
安良川	鳥南橋	0.13	0.40
浜川	浄安寺頭首工	0.088	0.12
中川	中牟田頭首工	0.084	0.25

3. 海 水

海水については、ダイオキシン類の濃度範囲は0.081~0.25pg-IEQ/Lであり、表-6

に示すとおり全ての地点で環境基準値 (1.0pg-IEQ/L) を下回った。

表-6 佐賀県におけるダイオキシン類測定結果 (海水)

調査地点		ダイオキシン類濃度 (pg-IEQ/L)
有明海	沖ノ島近海	0.23
有明海	S-5	0.25
唐津湾	高島・相賀中間点	0.082
仮屋湾	仮屋湾中央	0.081
伊万里湾	福田・浦ノ崎中間点	0.11

4. 地 下 水

地下水については、ダイオキシン類の濃度範囲は0.070~0.18pg-IEQ/Lであり、表-

7に示すとおり全ての地点で環境基準値 (1.0pg-IEQ/L) を下回った。

表-7 佐賀県におけるダイオキシン類測定結果 (地下水)

採取地点		ダイオキシン類濃度 (pg-IEQ/L)
脊振村	広滝	0.18
七山村	藤川	0.11
肥前町	入野	0.072
小城町	松尾	0.071
塩田町	久間(佐賀シール)	0.070

5. 土 壌

土壌については、ダイオキシン類の濃度範囲は0.0011~1.7pg-TEQ/gであり、表-8に示すとおり全ての地点で環境基準値 (1,00

0pg-TEQ/g) を下回った。また、全国調査結果の平均値3.2pg-IEQ/g (n=2,313) を超過する地点は見られなかった。

表-8 佐賀県におけるダイオキシン類測定結果 (土壌)

調査地点		ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)	調査地点		ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/g)
鹿島市	大字高津原	1.7	塩田町	大字五町田	0.043
久保田町	大字久保田	0.89	多久市	多久町	0.043
川副町	大字鹿江	0.33	江北町	大字山口	0.037
鳥栖市	神辺町	0.30	唐津市	湊	0.027
北波多村	大字徳須恵	0.29	浜玉町	大字瀬上	0.026
大町町	大字大町	0.29	北方町	大字志久	0.012
佐賀市	久保泉町大字上和泉	0.23	伊万里市	木須町	0.011
肥前町	大字入野	0.14	玄海町	大字新田	0.011
北茂安町	大字中津隈	0.13	福富町	大字福富	0.011
白石町	大字築切	0.10	太良町	大字多良	0.010
呼子町	大字呼子	0.095	上峰町	大字坊所	0.0052
東与賀町	大字田中	0.074	鎮西町	大字名護屋	0.0040
山内町	大字三間坂	0.055	嬉野町	大字岩屋川内	0.0027
武雄市	朝日町大字甘久	0.051	富士町	大字関屋	0.0024
有明町	大字戸ヶ里	0.048	七山村	大字藤川	0.0011

ま と め

佐賀県における平成13年度ダイオキシン類常時監視を大気(7地点×年4回)、河川水(10地点)、海水(5地点)、地下水(5地点)、底質(10地点)及び土壌(30地点)について実施した。その結果、検出されたダイオキシン類は、全ての地点において環境基準値以下であった。また、全国調査結果(表-9)と比較しても、平均値を大きく上回るものはなかった。

環境省のダイオキシン類の排出インベントリー調査²⁾によると、平成9年(7,348~7,602g-TEQ/年)から平成13年(1,743~1,762g-TEQ/年)にかけて概ね77%の削減がなされていることから、環境中へのダイオキシン類の排出量は、さらに少なくなっていくものと考えられる。

しかし、ダイオキシン類は、環境への残留性が極めて高い物質であることから、今後とも常時監視に努めていくことが重要である。

表-9 全国におけるダイオキシン類調査結果

		地点数	平均値	最小値	最大値
大 気	一般環境	762	0.14 pg-TEQ/m ³	(0.0090 ~ 1.7)	
	発生源周辺	190	0.13 pg-TEQ/m ³	(0.011 ~ 1.1)	
	沿 道	27	0.16 pg-TEQ/m ³	(0.014 ~ 0.60)	
水 質	河 川	1,674	0.28 pg-TEQ/L	(0.0028 ~ 27)	
	湖 沼	95	0.21 pg-TEQ/L	(0.021 ~ 1.2)	
	海 域	444	0.13 pg-TEQ/L	(0.012 ~ 3.8)	
底 質	河 川	1,360	7.3 pg-TEQ/g	(0.019 ~ 480)	
	湖 沼	85	18 pg-TEQ/g	(0.22 ~ 450)	
	海 域	368	11 pg-TEQ/g	(0.012 ~ 540)	
地下水		1,473	0.074 pg-TEQ/L	(0.00020 ~ 0.92)	
土 壤	一般環境	2,313	3.2 pg-TEQ/g	(0 ~ 240)	

出典：

- 1) 環境省：平成13年度ダイオキシン類に係る調査結果について (2002)
- 2) 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)