

豊島処分地における作業環境中のダイオキシン類の挙動について

Behavior of Dioxins in Work Environment of Teshima Waste Disposal Site

三好 益美
Masumi MIYOSHI

稲井 宏樹
Hiroki INAI

要 旨

豊島処分地の廃棄物の掘削・混合地点における作業環境中のダイオキシン類について、過去5年間のデータを基に粒子態とガス態の存在比率と気温及び粉塵との関係を調査した。作業環境中のダイオキシン類は、DL-PCBsと比較してPCDDs/PCDFsの毒性等量への寄与が10倍程度大きいことがわかった。また、粒子態、ガス態の形態別に挙動を調べた結果、PCDDs/PCDFsは一年を通して50%以上が粒子態として存在し、DL-PCBsは冬季には粒子態の存在比率が高いが、夏季には殆どガス態として存在することから、気温の変化により形態が大きく変化することがわかった。

形態別ダイオキシン類の気温及び粉塵との関係では、気温の上昇に伴いガス態のDL-PCBsが増加すること、粉塵の増加に伴い粒子態のPCDDs/PCDFsが増加することが示され、気温の高い日や粉塵濃度の高い作業環境下では注意が必要である。

また、異性体の構成比率から解析を行った結果、PCDDs/PCDFsの中でも特に1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 2,3,7,8-TeCDDの寄与率が高いことがわかった。さらに、粒子態、ガス態別に起源の推定を試みたところ、粒子態ダイオキシン類については殆どが燃焼系由来、ガス態ダイオキシン類については、PCB製品由来、燃焼系由来等数種類の起源の要素が混在していることが示された。

キーワード：豊島 作業環境 粒子態 ガス態 ダイオキシン類

I はじめに

豊島廃棄物等処理事業は、香川県土庄町豊島に堆積する約60万トンの廃棄物等を直島に輸送し、焼却・溶融方式によって処理するとともに、その副生物の再生利用を図ろうとするものであり、平成15年9月から本格処理を開始している。

豊島の掘削現場では、重機を用いて廃棄物の掘削や廃棄物を溶融しやすくするために、消石灰、炭酸カルシウムとの混合作業を行っており、これらの作業に従事する作業員は、防塵防毒マスク、めがね等の安全保護具の着用が義務付けられている。

当センターでは作業員等の安全と健康の確保を目的として、平成15年度から大気中のダイオキシン類、粉塵等の測定を行い、これまで継続した測定により多数のデータが蓄積された。作業環境におけるダイオキシン類の調査については、平成17年度に単年度の調査結果として同族体の挙動を中心に解析し報告しているが¹⁾、今回は、より多くのデータからダイオキシン類の挙動を詳細に把握し、特に形態別ダイオキシン類の挙動を解明するため、平成17年度のデータと合わせ過去5年間のダイオキシン類濃度の経年推移及び個々の異性体の挙動について解析結果をまとめた。また、ダイオキシン類異性体の構成

比率を利用し、その発生由来の推定を試みたので、その概要も併せて報告する。

II 調査方法

1 調査期間

平成17年4月～平成22年3月

2 調査地点

豊島処分地掘削混合地点

3 調査方法

作業環境中のダイオキシン類をハイボリウムサンプラー(以下HV)で採取し、ポリウレタンフォーム(PUF)を装着した採取筒を石英繊維ろ紙後段に取り付けて、ろ紙部では粒子状物質に吸着したダイオキシン類を採取し、ガス状のダイオキシン類をPUFで採取した。サンプリング時間は、掘削・混合作業時間に合わせ、通常午前9時に開始し午後4時までの約7時間とした。HVは流量700L/minで稼働させ、平成17年4月～平成19年3月までは1回/月、平成19年4月～平成22年3月は1回/2ヶ月の割合で採取した。

測定方法は、JIS K 0132 (1999, 2005)に準拠し、分析機器は日本電子製JMS-700D型高感度ガスクロマトグラフ質量分析計を使用した。

Ⅲ 調査結果及び考察

1 作業環境中のダイオキシン類濃度の経年推移

過去5年間の作業環境中のダイオキシン類の調査結果 (TEQ 換算濃度) を表1に示す。作業環境中のダイオキシン類については、「廃棄物焼却炉施設内作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱」(平成13年4月25日, 基安発第20号) (以下, 要綱) に準拠した取り扱いを行っており, その中で管理すべき濃度として $2.5\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$ と定められている。過去5年間の調査では平成17年度に最大濃度 $3.6\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$ を示しているが, これについては既報¹⁾ で詳細な解析を行い報告している。平成18年度以後は, $1.0\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$ 以下で推移しており, 夏季に若干高くなる傾向はあるが年平均値に示すように, 大気環境基準 (年平均値 $0.6\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$) 以下で推移している。

2 PCDDs/PCDFs, DL-PCBsの構成比率

PCDDs/PCDFs と DL-PCBs の TEQ 換算濃度における構成比率を図1に示す。PCDDs/PCDFs と DL-PCBs の TEQ 換算

濃度は, 約5~10倍程度のひらきがあることがわかる。このことから, 作業環境中のダイオキシン類濃度は, DL-PCBs に比較して PCDDs/PCDFs の毒性等量への寄与率が高いことがわかる。

3 粒子態-PCDDs/PCDFs, ガス態-PCDDs/PCDFs, 粒子態-DL-PCBs, ガス態-DL-PCBsの挙動

(1) 粒子態-PCDDs/PCDFs, ガス態-PCDDs/PCDFs, 粒子態-DL-PCBs, ガス態-DL-PCBsの分布

図2は平成21年度の実測濃度での PCDDs/PCDFs と DL-PCBs の粒子態とガス態の分配を示している。PCDDs/PCDFs は気温が上昇する春季から夏季にかけてガス態の割合が増加するが, 年間を通して粒子態の占める割合は50%を超えている。一方, DL-PCBs は冬季は粒子態の占める割合が大きい, 気温の高い夏季は殆どガス態が占めており, 気温の上昇とともにガス化しやすいことがわかる。

この現象は, 平成21年度だけでなく, 調査期間中すべての年度において同様の傾向を示していた。

表1 掘削・混合地点における作業環境中のダイオキシン類濃度

	平成17年度	平成18年度	平成19年度	平成20年度	平成21年度
Max($\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$)	3.6	0.36	0.69	0.92	0.74
Min($\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$)	0.10	0.07	0.10	0.07	0.10
Average($\text{pg-TEQ}/\text{m}^3$)	0.64	0.23	0.28	0.30	0.33

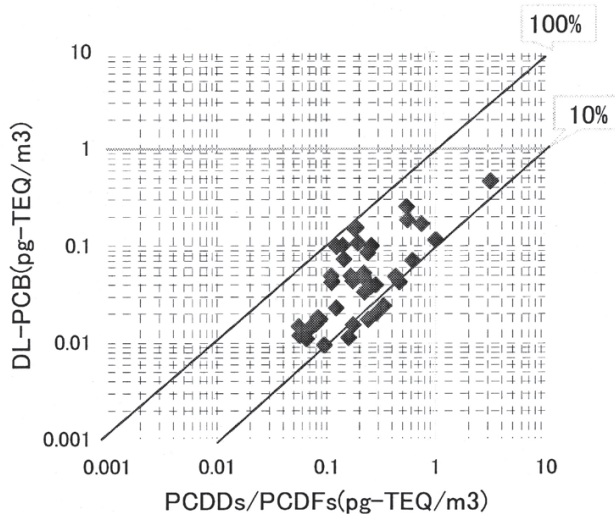


図1 PCDDs/PCDFsとDL-PCBsの構成比率

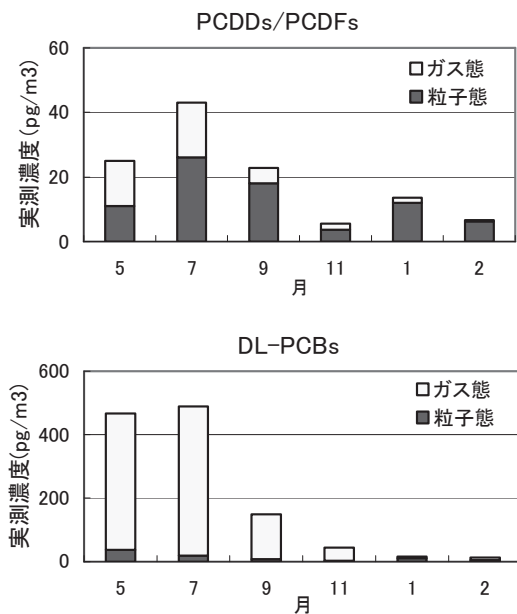


図2 ダイオキシン類の粒子態とガス態の比率 (平成21年度)

(2)主成分分析

毒性等量への寄与が高いダイオキシン類の形態を調べるため、主成分分析を行った。主成分分析にはエクセル統計2008を用いた。

大気中のダイオキシン類は気温上昇によって蒸気圧が高くなり、粒子態からガス態へ移行すると考えられ、粒子態-PCDDs/PCDFs、ガス態-PCDDs/PCDFs、粒子態-DL-PCBs、ガス態-DL-PCBsの4個のデータを対象とした。得られた結果を表2に示す。第1主成分の寄与率が約62%、累積寄与率は第2主成分までで約86%であり、この2成分でほぼ全体の挙動を説明できる結果であった。表3に示す主成分負荷量より、第1主成分は粒子態の成分、第2主成分はガス態-DL-PCBsの成分であると考えられた。第1主成分と第2主成分についての分布図を図3に示す。主成分得点を春季(4月~6月)、夏季(7月~9月)、秋季(10月~12月)、冬季(1月~3月)に分けてプロットすると、夏季はガス態-DL-PCBsの成分、粒子態-PCDDs/PCDFsの影響を強く受け、冬季はガス態-DL-PCBsの影響は殆ど受けず粒子態-PCDDs/PCDFs及び粒子態-DL-PCBsの影響を

表2 主成分分析(固有値及び累積寄与率)

固有値表	固有値	寄与率	累積寄与率
第1主成分	2.479	61.98%	61.98%
第2主成分	0.954	23.86%	85.84%
第3主成分	0.552	13.81%	99.64%

表3 主成分分析(主成分負荷量)

主成分負荷量	第1主成分	第2主成分
粒子態PCDDs/PCDFs	0.931	-0.353
ガス態PCDDs/PCDFs	0.690	0.442
粒子態DL-PCB	0.902	-0.405
ガス態DL-PCB	0.567	0.685

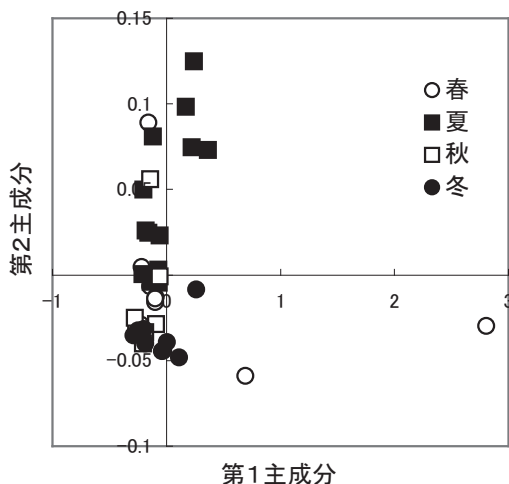


図3 主成分得点分布図

受けていることがわかる。春季は日によって気温の差が激しく、黄砂、偏西風など天候に左右されやすく粉塵濃度の変動が大きいことから、特徴的な傾向が見られなかった。秋季は、夏季から冬季への移行期間であり、夏季に特徴的なガス態-DL-PCBsの成分と冬季に特徴的な粒子態の成分の両方の要素が混在している。

(3) 気温、粉塵濃度と形態別ダイオキシン類の関係

ダイオキシン類の中でもDL-PCBsは気温による形態の変化が顕著であること、粒子態のダイオキシン類は粒子状物質に吸着して存在している状態である^{2), 3)}と考えられていることから、気温及び粉塵濃度と形態別ダイオキシン類の関係性を調べた。気温とガス態ダイオキシン類(実測濃度)の関係を図4に示す。気温の上昇とともにガス態-PCDDs/PCDFs及びガス態-DL-PCBsの濃度が二次曲線的に増加していることがわかる。また、粒子態のダイオキシン類については、気温との相関関係は認められなかった。

次に、粉塵濃度と形態別ダイオキシン類の関係を調査し、粉塵濃度と粒子態ダイオキシン類の関係を図5に示した。粉塵濃度が増加するにつれ、粒子態-PCDDs/PCDFs及び粒子態-DL-PCBsの実測濃度が増加すると考えられ、作業環境中のダイオキシン類はTEQ換算濃度で評価する

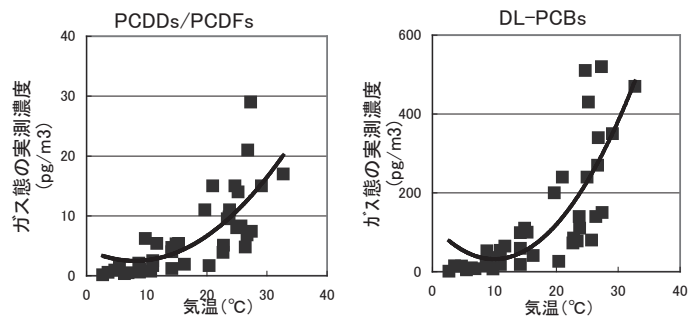


図4 気温とガス態ダイオキシン類実測濃度の関係

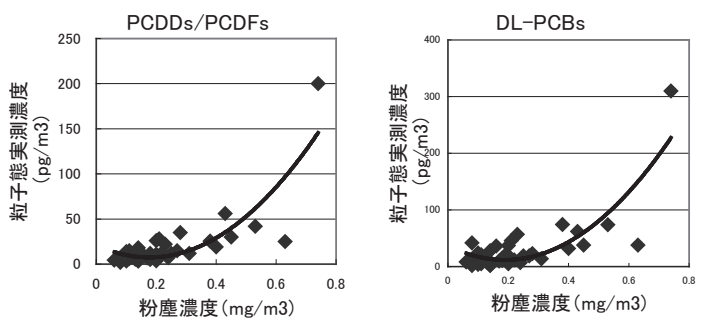


図5 粉塵濃度と粒子態ダイオキシン類実測濃度の関係

ことから、実際の作業環境への影響は少ないと考えられるが、毒性等価係数の大きな異性体も存在するため、より気温が高く粉塵量が多い環境での作業は注意を要する。

燃焼等の化学的な過程で生成される有害化学物質は、 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子に偏在すると考えられる⁴⁾ことから、作業に使用する保護具の選定に当たっても、微小粒子を防除できるレベルの防塵マスクが不可欠である。一方、ガス態のダイオキシン類と粉塵濃度の関係については相関関係は認められなかった。

4 ダイオキシン類異性体の構成比率

図6は年度別にダイオキシン類のTEQ換算濃度における構成比率を示したものである。どの年度も1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 2,3,7,8-TeCDDの割合が大きいことがわかる。また, OCDD, OCDFの存在比率は0.2%未満であった。これらの異性体について、粒子態とガス態の存在比率を求めたところ、図7に示すように、4種の異性体全てにおいて粒子態が70%以上を占めていた。このことから、粒子態が毒性等量に大きく関与していることが裏付けられた。

次に、塩素数の違いによる形態の変化について、先の4種の異性体について粒子態の比率と気温との関係を散布図に表した。結果を図8に示す。ダイオキシン類は難揮発性物質に属し、塩素置換数の増加に伴い、蒸気圧が

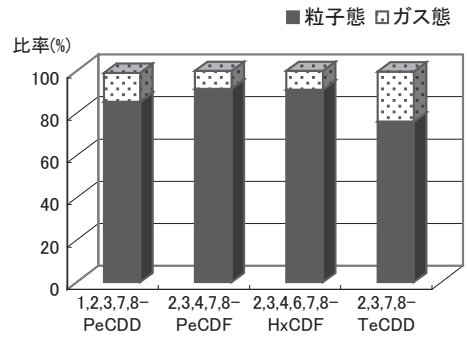


図7 異性体の粒子態とガス態の分配比率

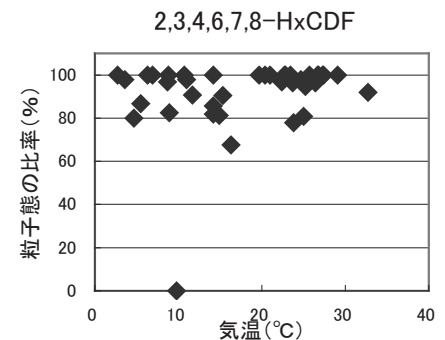
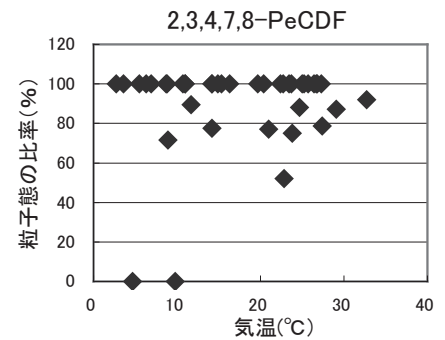
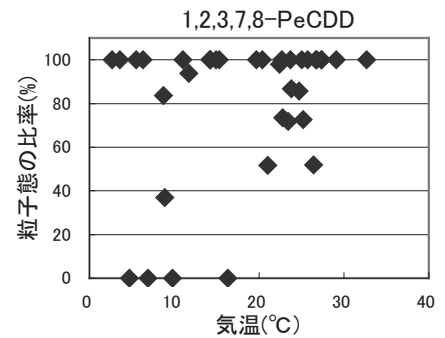
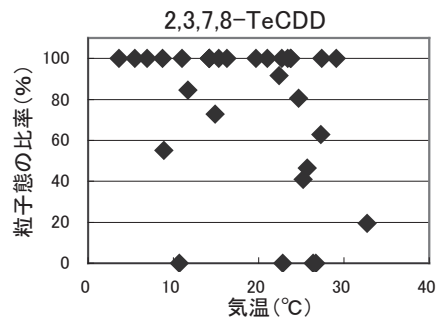


図8 気温と異性体の粒子態の比率

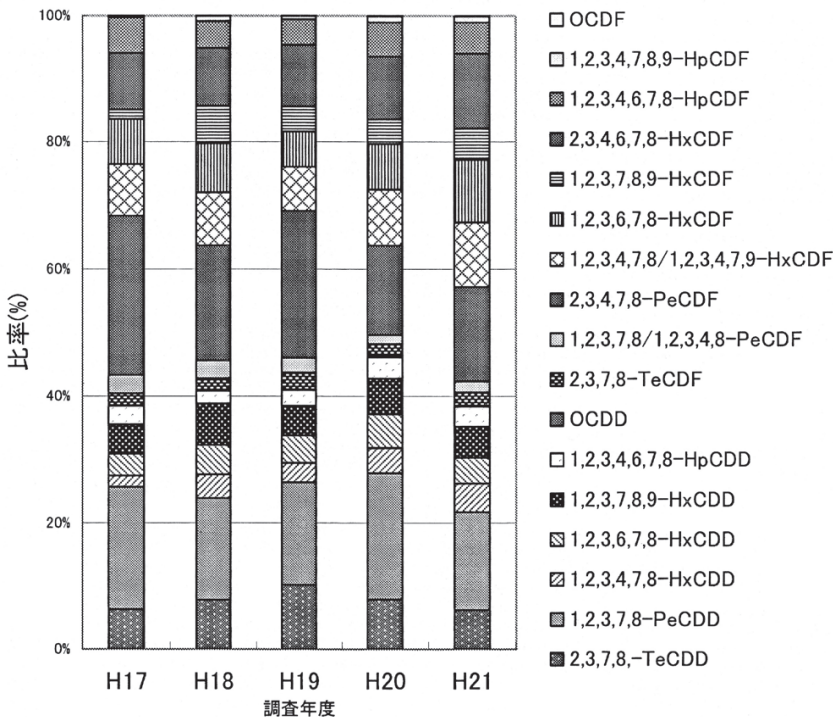


図6 年度別毒性当量における異性体の構成比率

低下する⁵⁾。6塩化物の2,3,4,6,7,8-HxCDFは気温が25°C以上でも80%以上は粒子態として存在している。

5塩化物の1,2,3,7,8-PeCDD, 2,3,4,7,8-PeCDFは気温が8°Cを超えると、徐々にガス態の割合が増加する傾向にあるが、25°C以上でも50%以上は粒子態で存在している。4塩化物の2,3,7,8-TeCDDは気温8°C付近からガス態の存在が認められ、25°C以上ではガス態の割合が50%を超えるものが増えている。

このように、バラツキはあるが、概して気温の上昇とともに粒子態の割合が減少し、塩素数が増えるほど粒子態の割合が増加することがわかる。

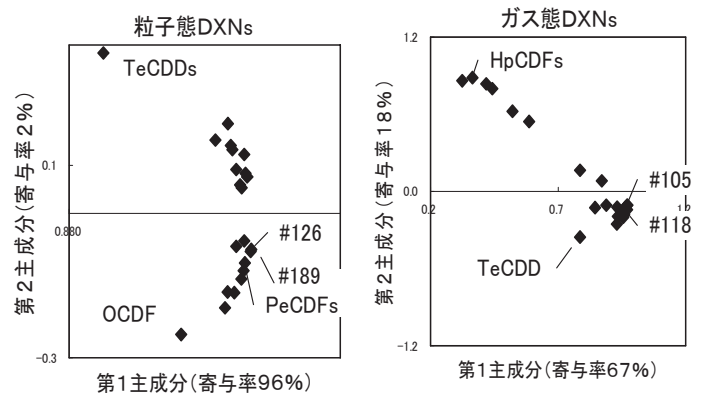


図9 主成分分析(負荷量)

5 発生由来の推定

ダイオキシン類の発生由来に関して、同族体または異性体の構成比を調べることで、汚染源の推定を行うことが出来る。ここでは粒子態ダイオキシン類、ガス態ダイオキシン類について22種類の同族体の実測濃度を用いて相関行列による主成分分析を行った。結果を図9、図10に示す。図9は粒子態ダイオキシン類、ガス態ダイオキシン類別に主成分負荷量を散布図に示したものであり、粒子態ダイオキシン類の寄与率は第1主成分が約96%、第2主成分が約2%を占めることから、第1主成分のみで発生由来を十分説明できる結果であった。ガス態ダイオキシン類の寄与率は第1主成分が約67%、第2主成分が約18%を占め、第2主成分までの累積寄与率が約85%であり、ほぼ第2主成分までで変動を説明できる結果であった。

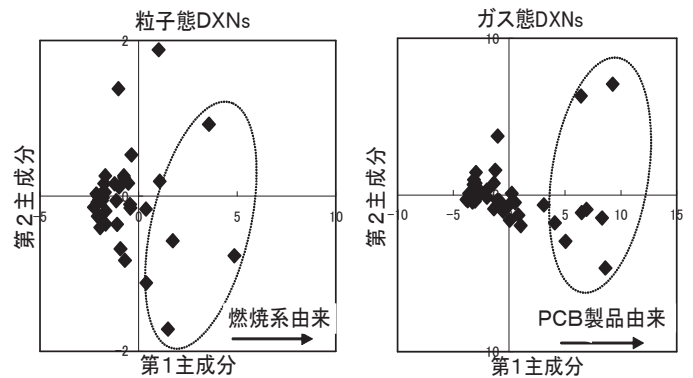


図10 主成分得点分布図

図10は過去5年間の測定データの変動(分布)状況を粒子態ダイオキシン類、ガス態ダイオキシン類別に示したものである。文献等^{6), 7), 8)}から①農薬PCP起源; OCDD, HpCDDs, OCDF ②農薬CNP起源; TeCDDs, PeCDDs ③燃烧起源; TeCDFs, PeCDFs, HxCDFs, #77 (PCBのIUPAC番号), #88, #126, #169, #189 ④PCB製品由来; #118, #105とすると粒子態ダイオキシン類の第1主成分は、負荷量より燃烧系由来成分と考えられ、第2主成分は、正がCNP由来、負がPCP由来成分と考えられた。第1主成分の寄与率が96%を占めることから、粒子態ダイオキシン類に対する農薬の寄与は極めて少ないと考えられる。燃烧系由来のダイオキシン類については、過去に何らかの焼却物の残渣が廃棄物中に含まれていたものと推察される。主成分得点分布図から個々のサンプルの第1主成分と第2主成分の影響の度合いをはかることができる。

粒子態ダイオキシン類の主成分得点分布図において、特に第1主成分が正に偏っている地点は、平成17年4, 6, 8月、平成20年8, 9月であり、燃烧系由来成分が高かった。いずれの日も粉塵濃度が0.2mg/m³以上の日に集中していた。

ガス態ダイオキシン類の第1主成分はPCB製品に由来するものと考えられ、第2主成分は不明である。第3主成分は燃烧系起源であると考えられた。

主成分負荷量よりPCB製品に由来するものが約67%を占めているが、起源不明の第2主成分が約18%を占めていること、また燃烧系由来成分が、約5%を占めていることから、ガス態ダイオキシン類は様々な起源のダイオキシン類が混在していると推定される。主成分得点分布図において特に第1主成分が正に偏っている地点は、平成17年6, 8, 9月、平成18年10月、平成20年8, 9月、平成21年5, 7月であり、気温20°C以上、粉塵濃度が0.2mg/m³以上の日であり、PCB製品由来のガス態ダイオキシン類が揮散しやすい状況であったと想定される。

V まとめ

豊島処分地の廃棄物の掘削・混合地点における作業環境中のダイオキシン類の形態別の挙動及び発生由来の推定を行い、以下の結果を得た。

- 1 豊島掘削・混合地点における作業環境中のダイオキシン類濃度は、DL-PCBs に比較して PCDDs/PCDFs の毒性等量への寄与が約 10 倍大きく、夏季はガス態-DL-PCBs 及び粒子態-PCDDs/PCDFs、冬季は粒子態-PCDDs/PCDFs の影響を強く受けていた。
- 2 形態別ダイオキシン類と気温及び粉塵との関係では、気温とガス態-PCDDs/PCDFs、ガス態-DL-PCBs において相関が認められた。また、粉塵濃度と粒子態-PCDDs/PCDFs、粒子態-DL-PCBs において相関が認められた。
- 3 ダイオキシン類の異性体構成比率から、1,2,3,7,8-PeCDD、2,3,4,7,8-PeCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF、2,3,7,8-TeCDD の毒性等量への寄与が大きいと考えられ、これらの異性体は塩素置換数の増加に伴い粒子態の割合が増加していた。
- 4 ダイオキシン類の発生由来について粒子態、ガス態別に起源の推定を行った。粒子態ダイオキシン類の起源は、殆どが燃焼系起源であることがわかった。ガス態ダイオキシン類については、PCB 製品由来と起源不明の成分及び燃焼系由来成分等数種類の起源の要素が混在していた。

これらの解析結果は、ダイオキシン類の形態別濃度と同族体等の関係から導き出したものであり、実際は掘削混合地点が移動していることから、地点固有の要素の影響も考えられ、今後は掘削混合地点に起因する要素を考慮した詳細な調査を検討していきたい。

文献

- 1) 山本務, 久保正弘: 豊島掘削・混合地点における作業環境中ダイオキシン類濃度について (平成 17 年度), 香川県環境保健研究センター所報, 5, (125-128) (2006)
- 2) 中央環境審議会大気部会 ダイオキシン類環境基準専門委員会: 大気の汚染に係るダイオキシン類環境基準専門委員会報告, 平成 11 年 10 月
- 3) 吉岡英俊, 佐々木裕子, 津久井公昭, 飯村文成: 環境大気中のダイオキシン類のガス・粒子分配, 東京都環境科学研究所年報 2002, 20-30 (2002)
- 4) 吉岡英俊ら: 環境大気における多環芳香族炭化水素の濃度推移と挙動 (第 2 報) - 経年推移と粒径分布 - 東京都環境科学研究所年報 1993, 53-60 (1993)
- 5) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室: ダイオキシン類挙動モデルハンドブック, 平成 16 年 3 月
- 6) 赤碕いずみ, 岩切淳, 関谷幸一, 中村公生, 祝園秀樹, 富山幸子, 徳山和秀, 富山典孝, 泊昭男, 森下敏朗: 県内河川におけるダイオキシン類の分布状況及び発生由来の推定, 宮崎県衛生研究所年報, 19, (75-80), (2008)
- 7) 山本務, 大津和久, 石川英樹: 環境大気中のガス態及び粒子態のダイオキシン類濃度について, 香川県環境保健研究センター所報, 3, (169-174) (2004)
- 8) 内藤宏孝, 角脇怜: 大気中における粒子状 PCDD/Fs の粒度分布, 環境化学, 12, 4, 839-846 (2002)

Abstract

Based on data from the extraction and mixing of waste materials at the work environment of the Teshima waste disposal site over the last 5 years, we investigated the ratio of dioxins in the solid particle state to those in the gaseous state and the relationship between this ratio and temperature and amount of dust particles present. We found that among the dioxins in the work environment, the toxic equivalent (TEQ) contribution of PCDDs/PCDFs was about 10 times greater than that of DL-PCBs. As a result of our investigation of dioxins in the gaseous and particle states, we found that throughout the year PCDDs/PCDFs are present in the particle state at a rate greater than 50% and that DL-PCBs in the particle state are

present in high amounts during the winter but found mostly in the gaseous state during the summer. This leads us to conclude that the state of DL-PCBs changes greatly with changes in temperature.

The data concerning the relationship of 1) temperature and the amount of dust particles present to 2) the ratio of dioxins in the particle or gaseous states points to the increase of gaseous DL-PCB dioxins as temperatures rise and the increase of particle state PCDDs/PCDFs as the amount of dust particles increases. Therefore it is very important to be cautious on days of high temperatures or during the course of work in which there is a high concentration of dust particles in the work environment.

Also, as a result of the analysis of the isomer ratio, we found the contribution to toxicity of the 1,2,3,7,8-PeCDD; 2,3,4,7,8-PeCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF; and 2,3,7,8-TeCDD dioxins to be particularly high among PCDDs/PCDFs. In addition, we attempted to estimate the origins of dioxins in the particle and gaseous states, and the data points out that most particle state dioxins originated from combustion particles while gaseous dioxins derived their origins from a mixture of several kinds of sources, such as PCB products, combustion particles, etc.