

北海道PCB廃棄物処理事業 環境モニタリング

平成23年度 概要と結果について

地方独立行政法人北海道立総合研究機構
環境・地質研究本部 環境科学研究センター
環境保全部 化学物質グループ
研究主任 姉崎克典

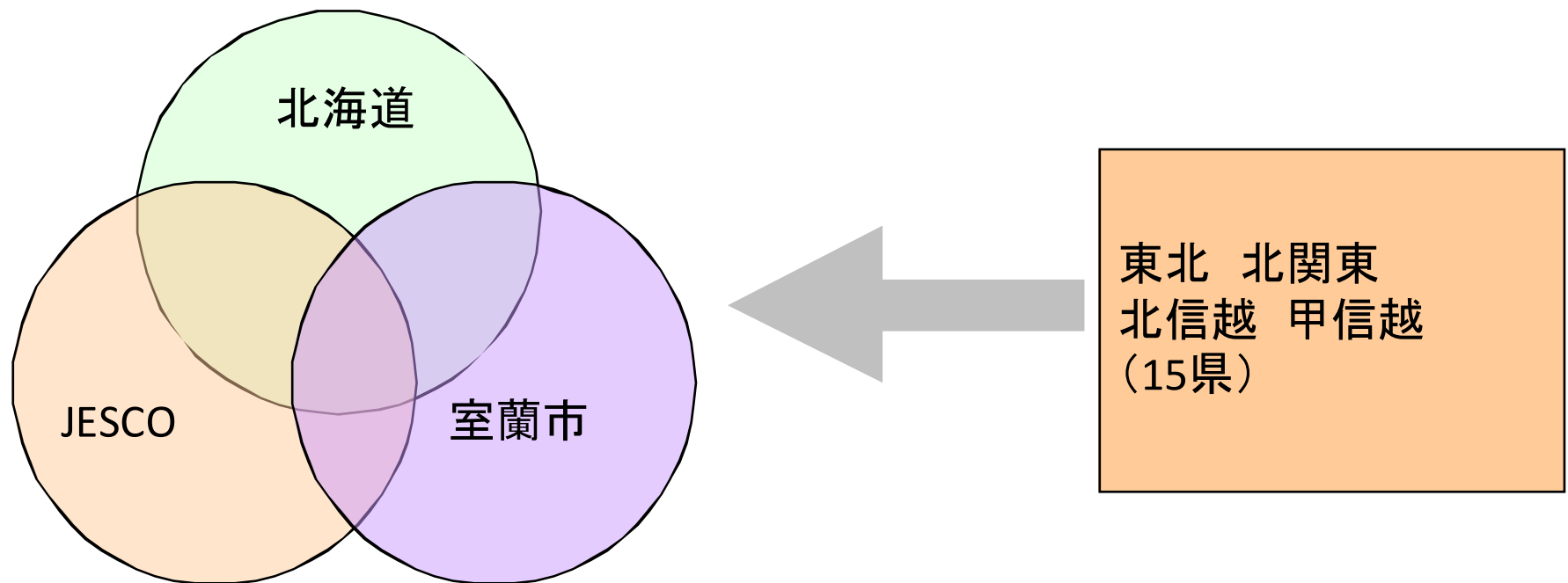
環境モニタリング計画

平成18年3月(平成20年4月変更)

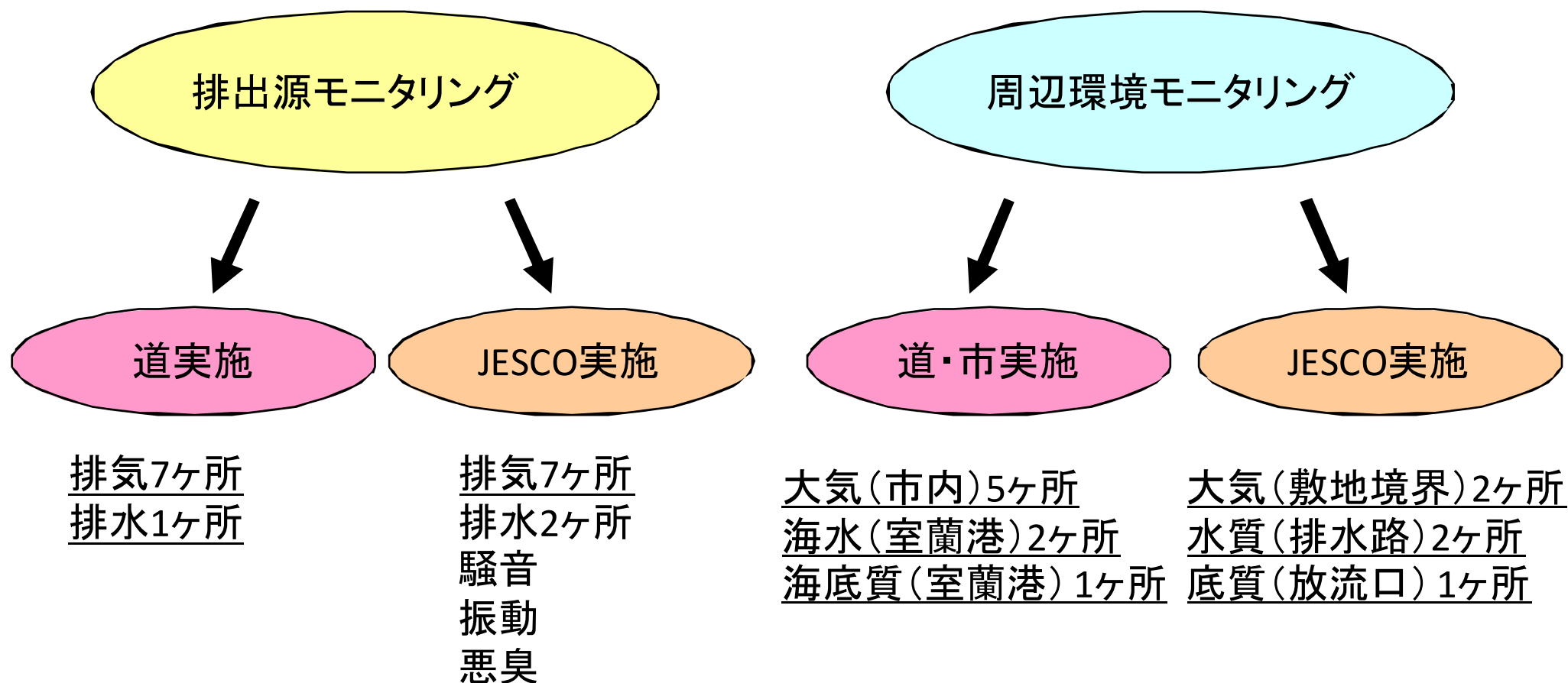
目的

PCB廃棄物の処理が適正かつ安全に実施されていること

処理による周辺環境への影響の把握

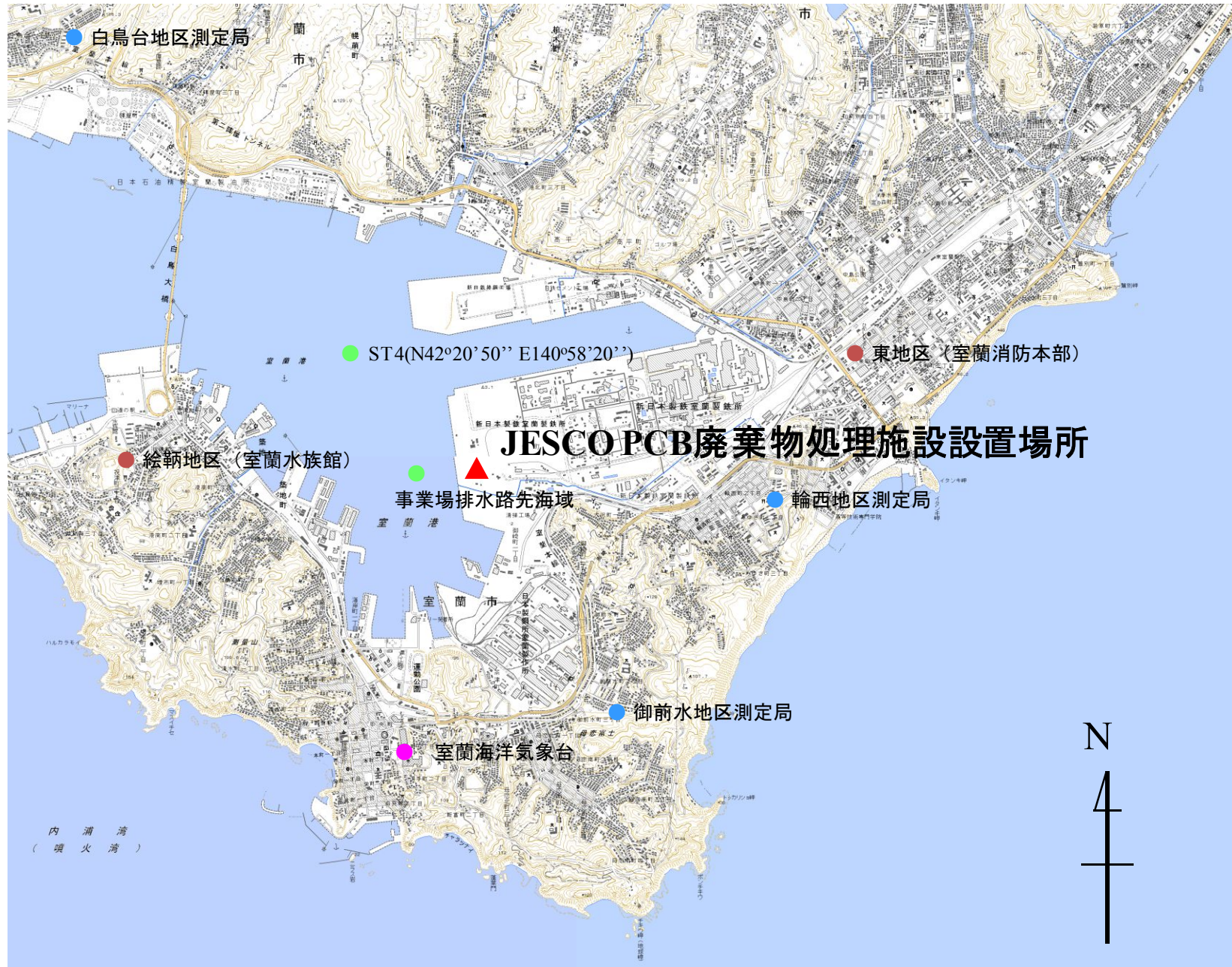


モニタリング内容

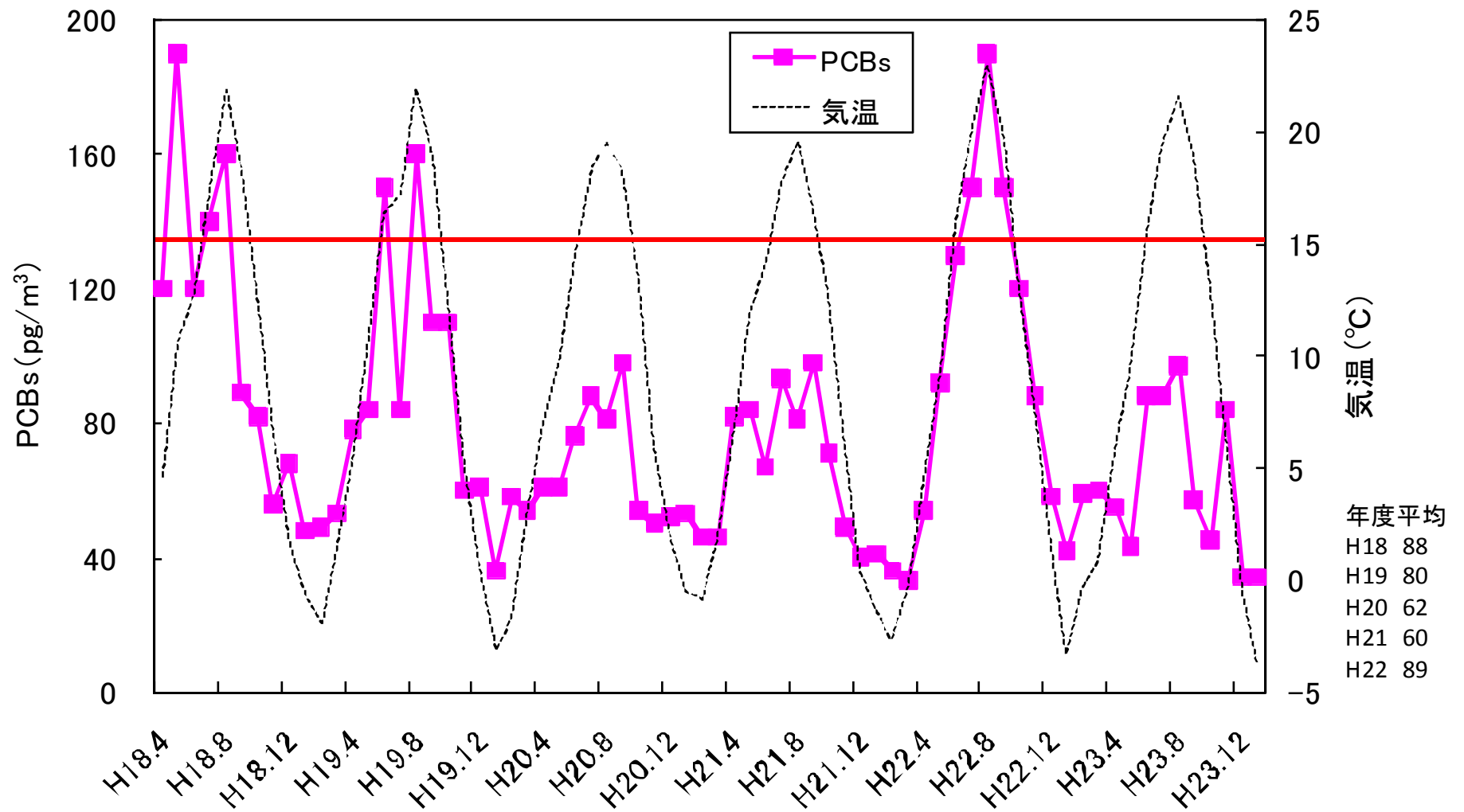


測定項目

ダイオキシン類 PCBs ベンゼン(一部のみ)
(下線の媒体について)

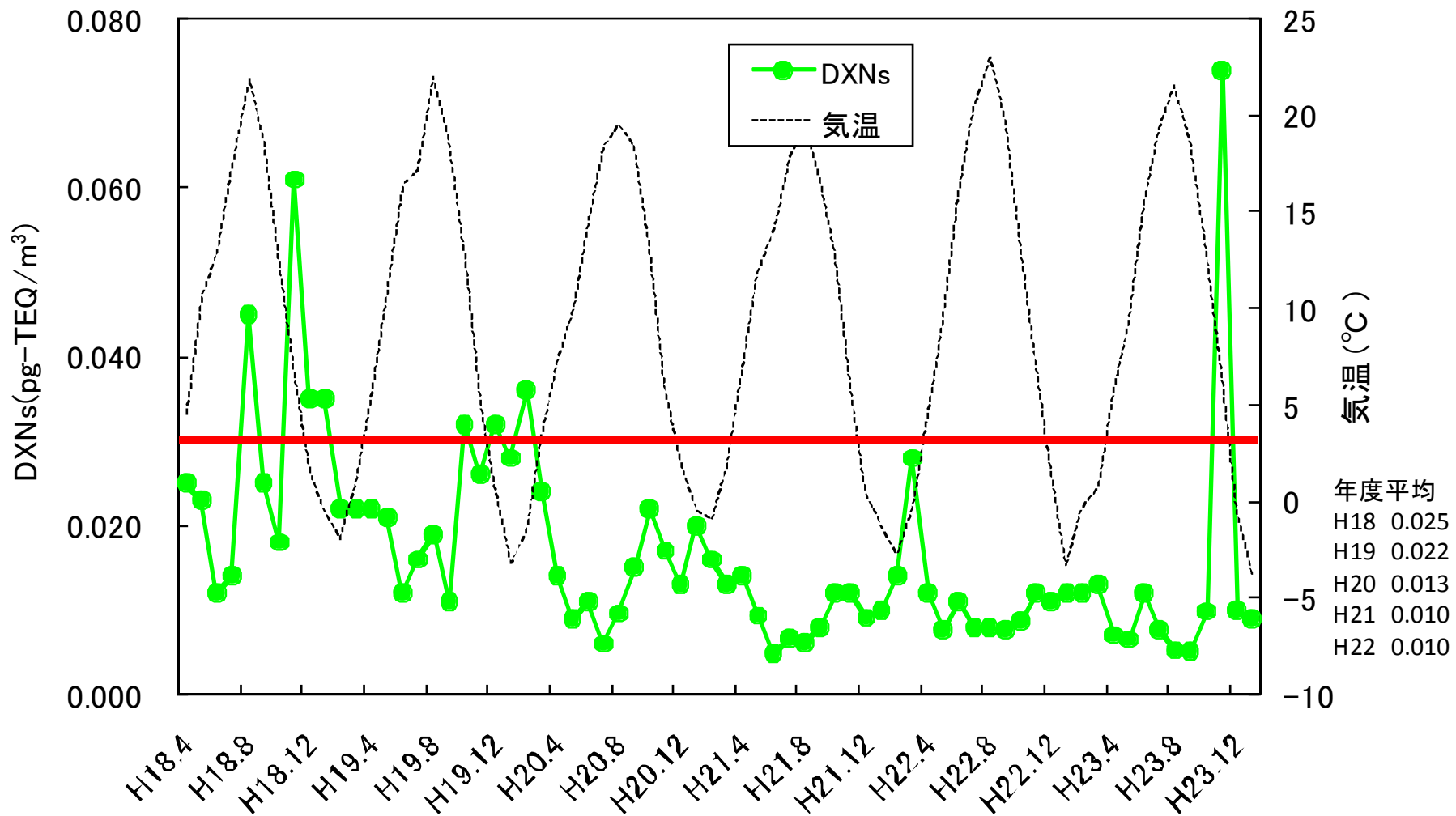


室蘭市全体図



御前水地区における大気中のPCBs濃度

平成21年度 国内平均 130 pg/m³



御前水地区における大気中のダイオキシン類濃度

平成21年度 国内平均 0.031 pg-TEQ/m³

11月におけるダイオキシン類の濃度上昇について

御前水地区11月期において、ダイオキシン類濃度が0.074pg-TEQ/m³で、従来に比べやや高い濃度を示した。

同月に行われたJESCO自主測定による施設敷地境界でも、0.34、0.36 pg-TEQ/m³で、環境基準値を下回ったものの、高い濃度となった。



通常、秋には汚染物質の大気濃度は高くなりがち

大気安定度
農業系の焼却
etc.

三方を海に囲まれていて、農村地域でもない室蘭では過去にあまり例がない……。

ダイオキシン類の汚染源

CNP

PCP

燃焼

PCB製品

漂白

農薬(除草剤)

廃棄物焼却炉etc.

カネクロール、アロクロール

パルプ工場



Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in rice straw smoke and their origins in Japan

Kotaro Minomo^{a,b,*}, Nobutoshi Ohtsuka^a, Kiyoshi Nojiri^a, Shigeo Hosono^a, Kiyoshi Kawamura^b

^a Center for Environmental Science in Saitama, 914 Kamitanadare, Kazo-shi, Saitama 347-0115, Japan

^b Environmental Science and Infrastructure Engineering Division, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255 Shimoookubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama 338-8570, Japan

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 September 2010
Received in revised form 16 March 2011
Accepted 1 June 2011
Available online 5 July 2011

Keywords:

Dioxin
Agricultural field burning
Air pollution
Paddy field soil
Pentachlorophenol
Chlormitrofen

ABSTRACT

Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) contained in the smoke generated from rice straw burning in post-harvest paddy fields in Japan were analyzed to determine their congener profiles. Both the apportionment of toxic equivalent (TEQ) by using indicative congeners and the comparison of the homolog profiles showed that the PCDDs/PCDFs/DL-PCBs present in the rice-straw smoke were greatly influenced by those present as impurities in pentachlorophenol (PCP) and chlormitrofen (CNP, 4-nitrophenyl-2,4,6-trichlorophenyl ether) formulations that had been widely used as herbicides in paddy fields in Japan. Further, in order to investigate the effects of paddy-field soil on the PCDDs/PCDFs/DL-PCBs present in rice-straw smoke, PCDD/PCDF/DL-PCB homolog profiles of rice straw, rice-straw smoke and paddy-field soil were compared. Rice-straw smoke was generated by burning rice straw on a stainless-steel tray in a laboratory. The results suggested that the herbicides-originated PCDDs/PCDFs/DL-PCBs and the atmospheric PCDDs/PCDFs/DL-PCBs contributed predominantly to the presence of PCDDs/PCDFs/DL-PCBs in the rice-straw smoke while the contribution of PCDDs/PCDFs/DL-PCBs formed during rice straw burning was relatively minimal. The major sources of the PCDDs/PCDFs/DL-PCBs found in the rice-straw smoke were attributed primarily to the paddy-field soil adhered to the rice straw surface and secondarily to the air taken by the rice straw. The principal component analysis supported these conclusions. It is concluded that rice straw burning at paddy fields acts as a driving force in the transfer of PCDDs/PCDFs/DL-PCBs from paddy-field soil to the atmosphere.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Rice is a major agricultural product in Japan, and post-harvest rice straw is often burned in paddy fields. The smoke generated from rice straw burning (rice-straw smoke) has been investigated as an air pollution source. Rice-straw smoke contains polycyclic aromatic hydrocarbons (Mast et al., 1984; Jenkins et al., 1996) and phenols (Mast et al., 1984). Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) are also present in rice-straw smoke (Muto et al., 1993; Gullett and Touati, 2003).

Laboratory-scale rice straw burning experiments performed by Muto et al. (1993) showed that the PCDD/PCDF concentration in the rice-straw smoke generated from the rice straw reaped in Aki-ta, Japan, was 22.5 pg toxic equivalent (TEQ) g⁻¹ (based on the international toxicity equivalency factor (I-TEF)) of raw biomass. Gullett and Touati (2003) tested the rice-straw smoke of the rice straw grown in California, under the conditions of simulated field

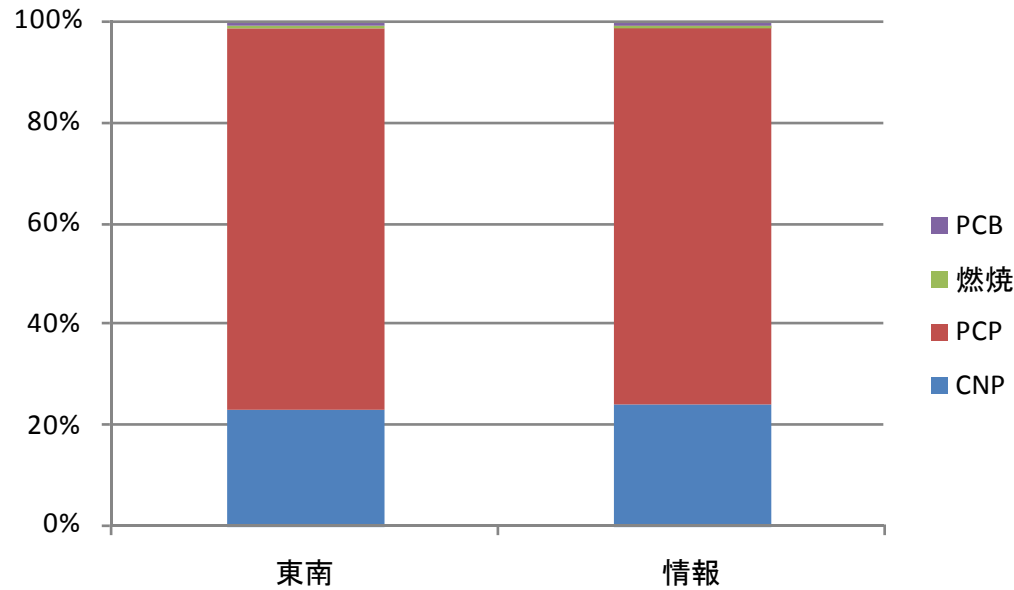
burning and estimated that the PCDD/PCDF emission factor of rice straw burning was approximately 0.5 ng-TEQ kg⁻¹ (based on the World Health Organization (WHO) 1998 TEF; Van den Berg et al., 1998) of the burned. Further, Shih et al. (2008) reported that the TEQs (based on the I-TEF) of the PCDDs/PCDFs present in the ambient air during the rice straw burning season were 4–17 times those in other seasons in southern Taiwan, and rice straw burning exhibited a significant impact on the PCDD/PCDF concentration level in the ambient air.

A large amount of pentachlorophenol (PCP) and chlormitrofen (CNP, 4-nitrophenyl-2,4,6-trichlorophenyl ether) formulations were widely used as herbicides for paddy fields in Japan. In Japan, PCP and CNP had been registered as agrochemicals during the periods 1956–1990 and 1965–1996, and used mainly in the 1960s and 1970s, respectively (Kobayashi et al., 2004). These herbicides contain PCDDs, PCDFs and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) as impurities (Masunaga et al., 2001a; Seike et al., 2003). Though most of these herbicides have been disappeared from the soil of the paddy fields (Kobayashi et al., 2004), the herbicides-originated PCDDs/PCDFs/DL-PCBs are still present (Seike et al., 2003;

* Corresponding author. Tel.: +81 480 73 8372; fax: +81 480 70 2031.
E-mail address: minomo.kotaro@pref.saitama.lg.jp (K. Minomo).

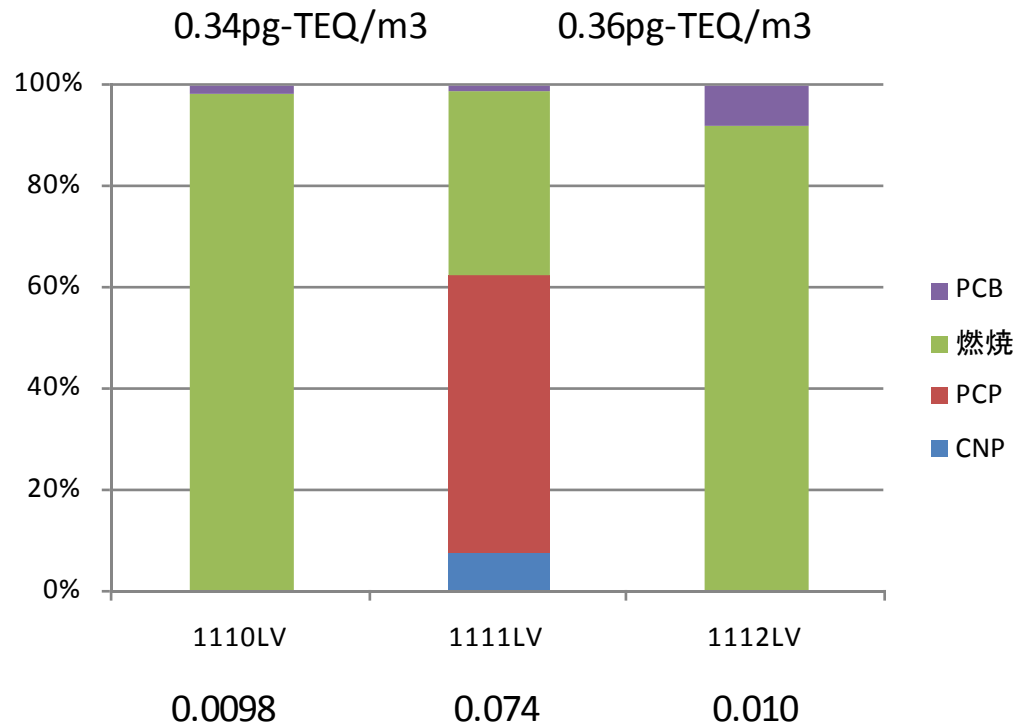
大気中のダイオキシン類汚染源推定

ダイオキシン類の異性体組成から
総濃度 (TEQ) への
CNP
PCP
燃焼
PCB製品
の寄与を推定する。



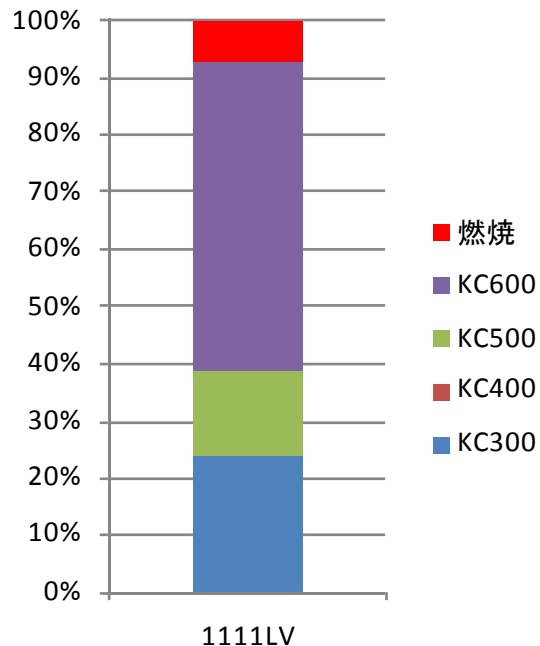
JESCO自主測定結果からの推定

ほぼPCPとCNPの寄与で99%以上を占めている。
 燃烧、PCB製品の影響はほとんど無し。



御前水一ヶ月モニタリングからの推定

前後の月(10月、12月)は燃烧の影響が高いのに対し、11月はPCPの寄与が高くなっている。
 PCB製品の影響はほとんど認められない。

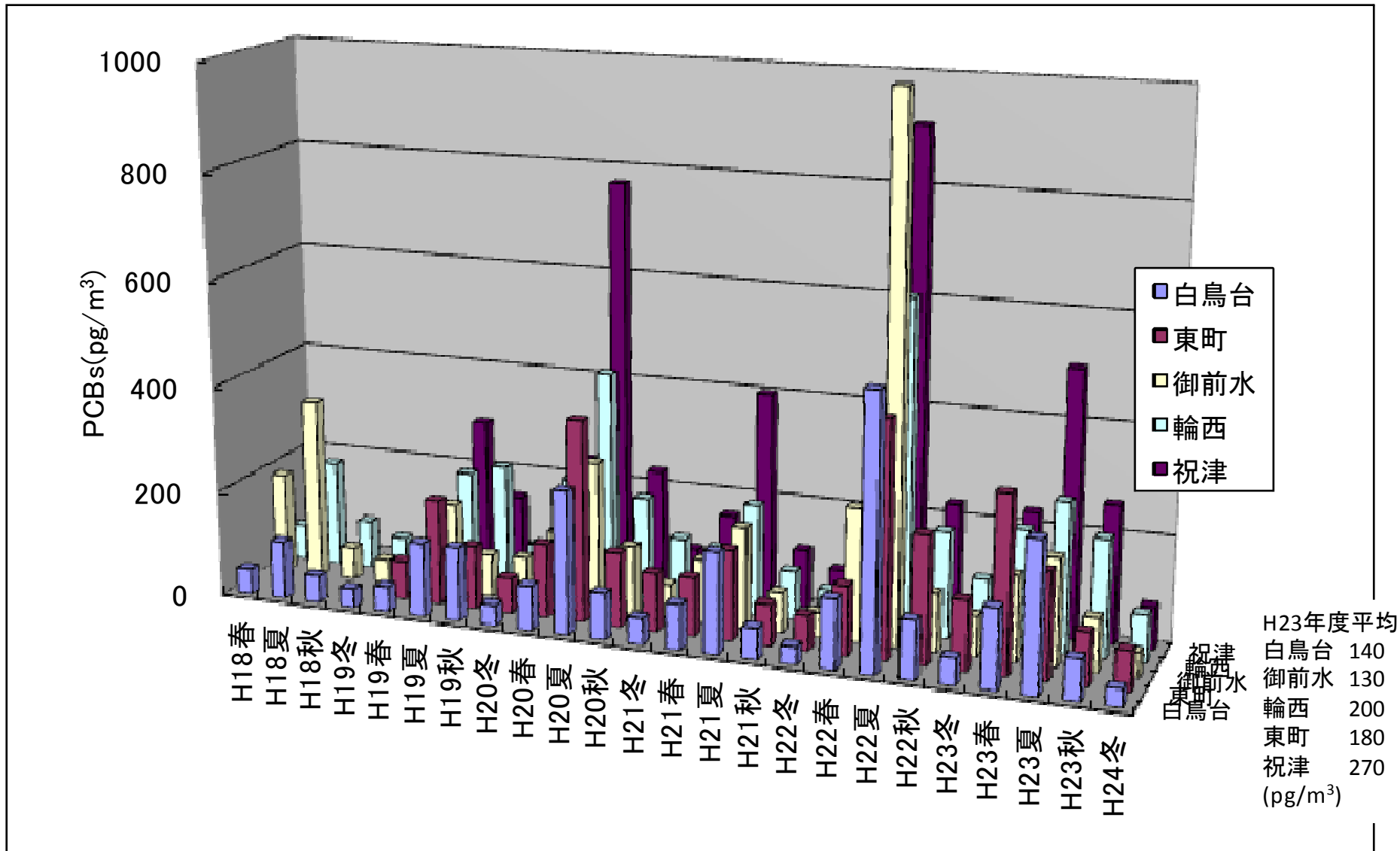


PCBについては11月はKC600の寄与が高い。燃烧は小さい。
KC600は揮発性が弱く、11月のように寒冷期に寄与が高くなることは通常ない。
KC600は土壌や底質に高くみられることが多い。

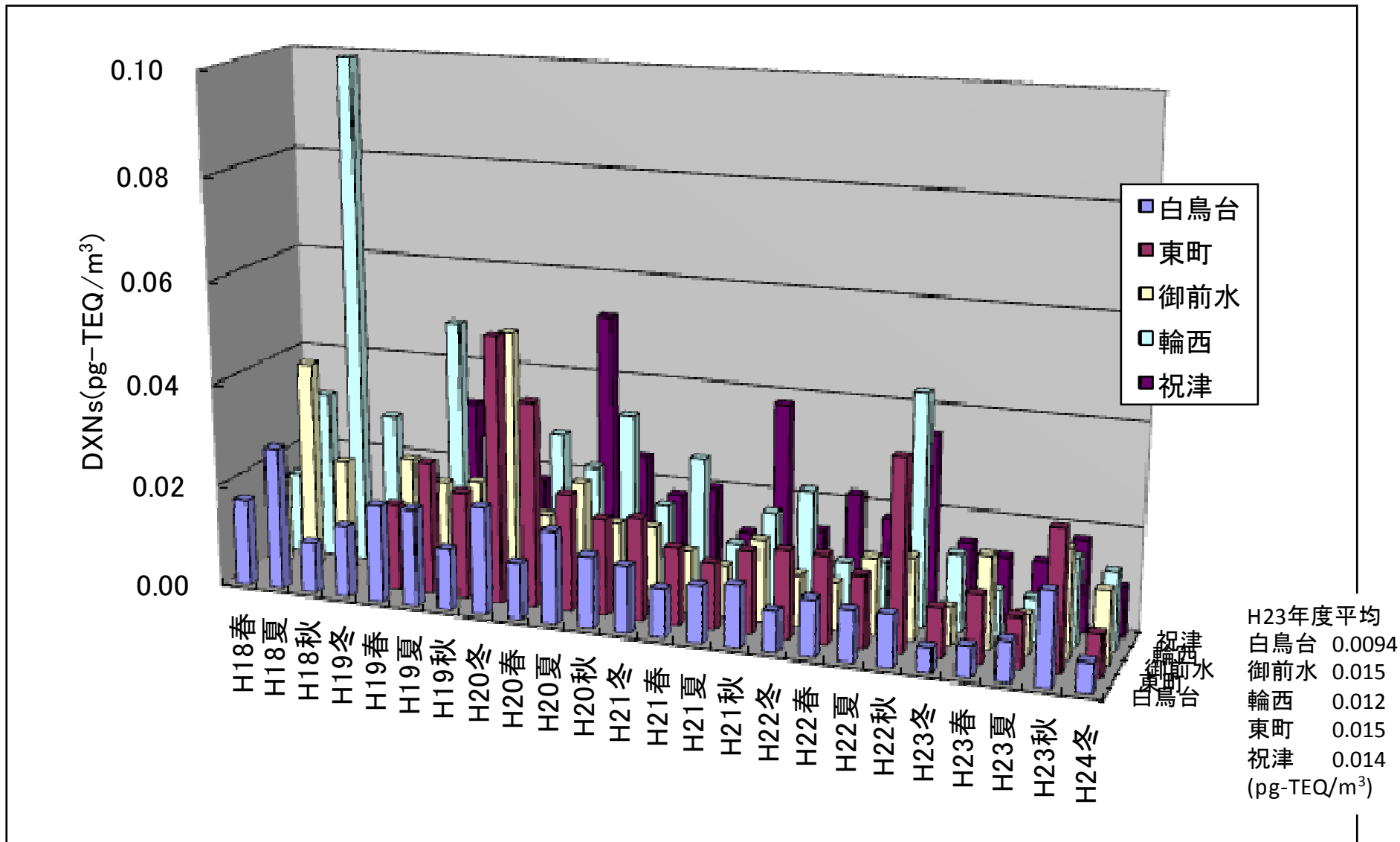
PCB製品由来の影響がどの測定結果にも認められないことから、処理施設からの影響はほとんど無いであろう。

PCP,CNPの影響が高く認められるが、燃烧の影響はあまり認められないので、農業系の焼却も考えにくい。

土壌等を大きく巻き上げるような大規模な工事があったらどうか・・・？



各測定局における大気中のPCBs濃度(一週間サンプリング)

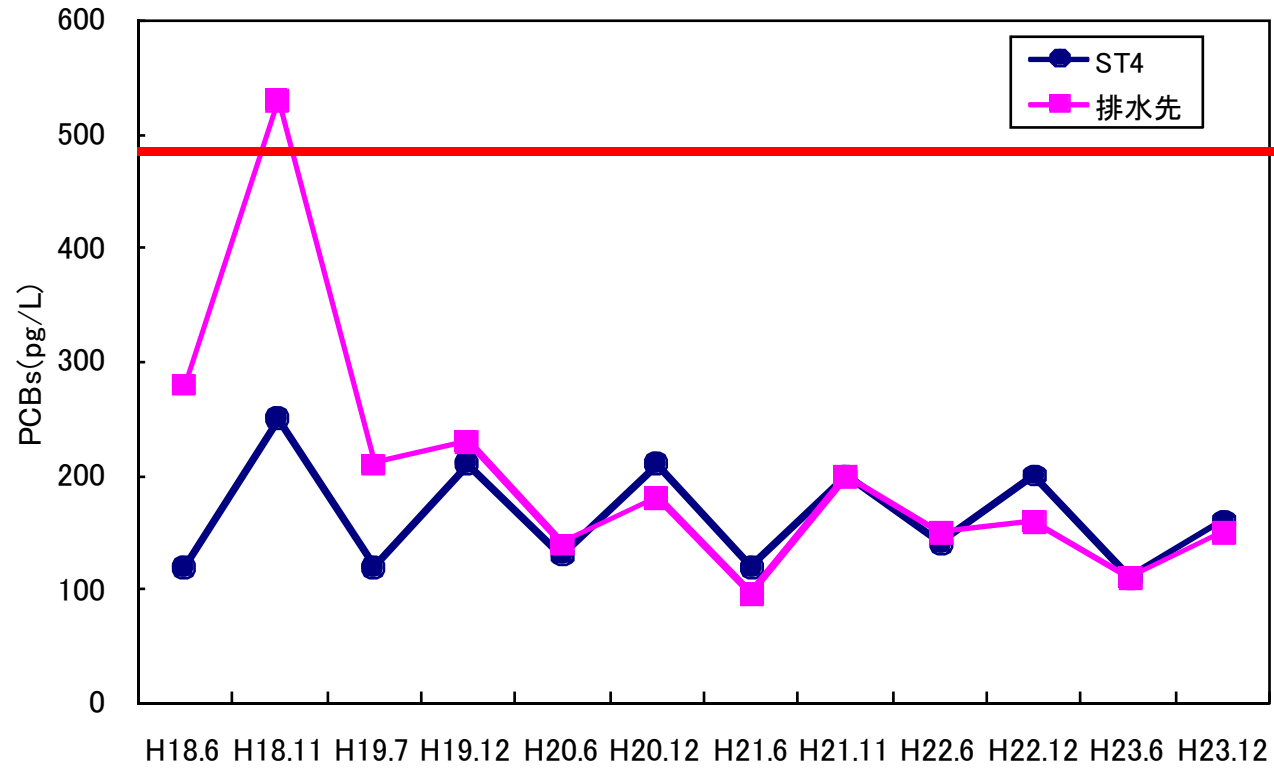


各測定局における大気中のダイオキシン類濃度(一週間サンプリング)

H23

ST4: 140 pg/L

排水先: 130 pg/L



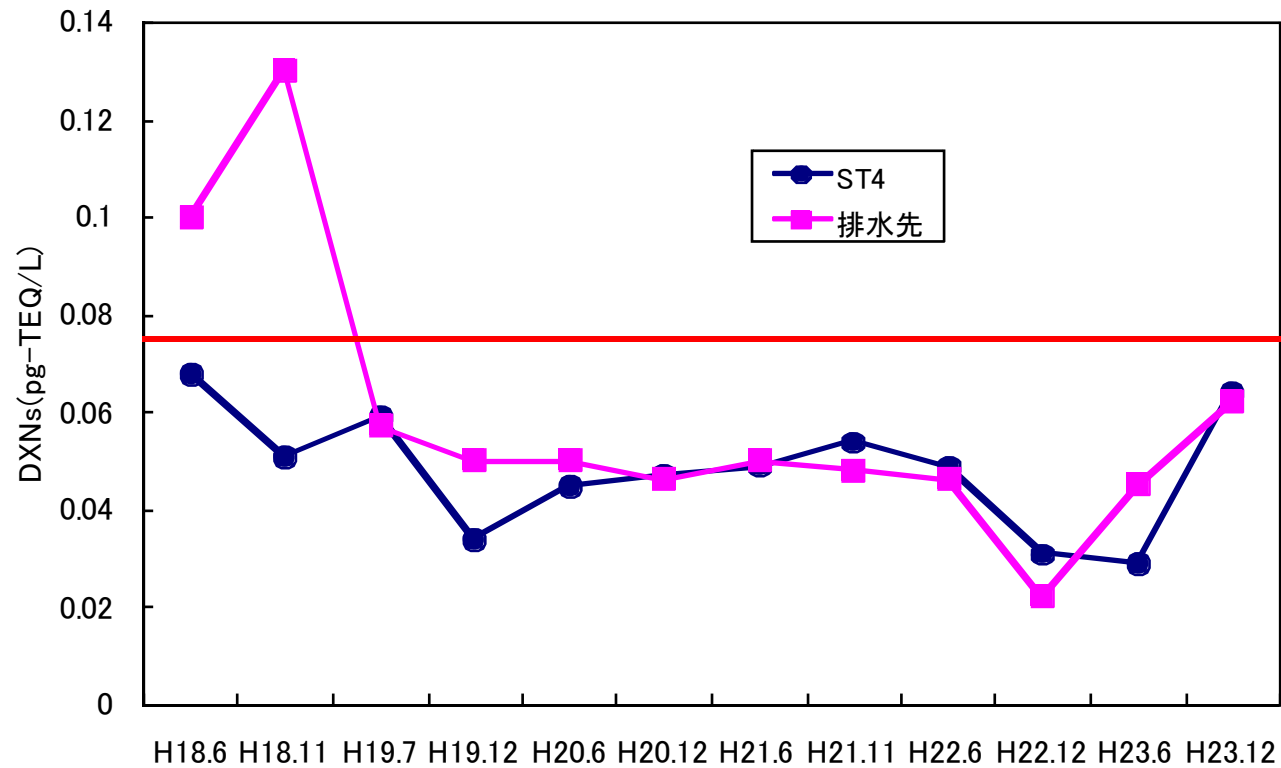
室蘭海域における海水中のPCBs濃度

平成21年度 国内平均(海域) 490 pg/L

H23

ST4: 0.047 pg-TEQ/L

排水先: 0.054 pg-TEQ/L



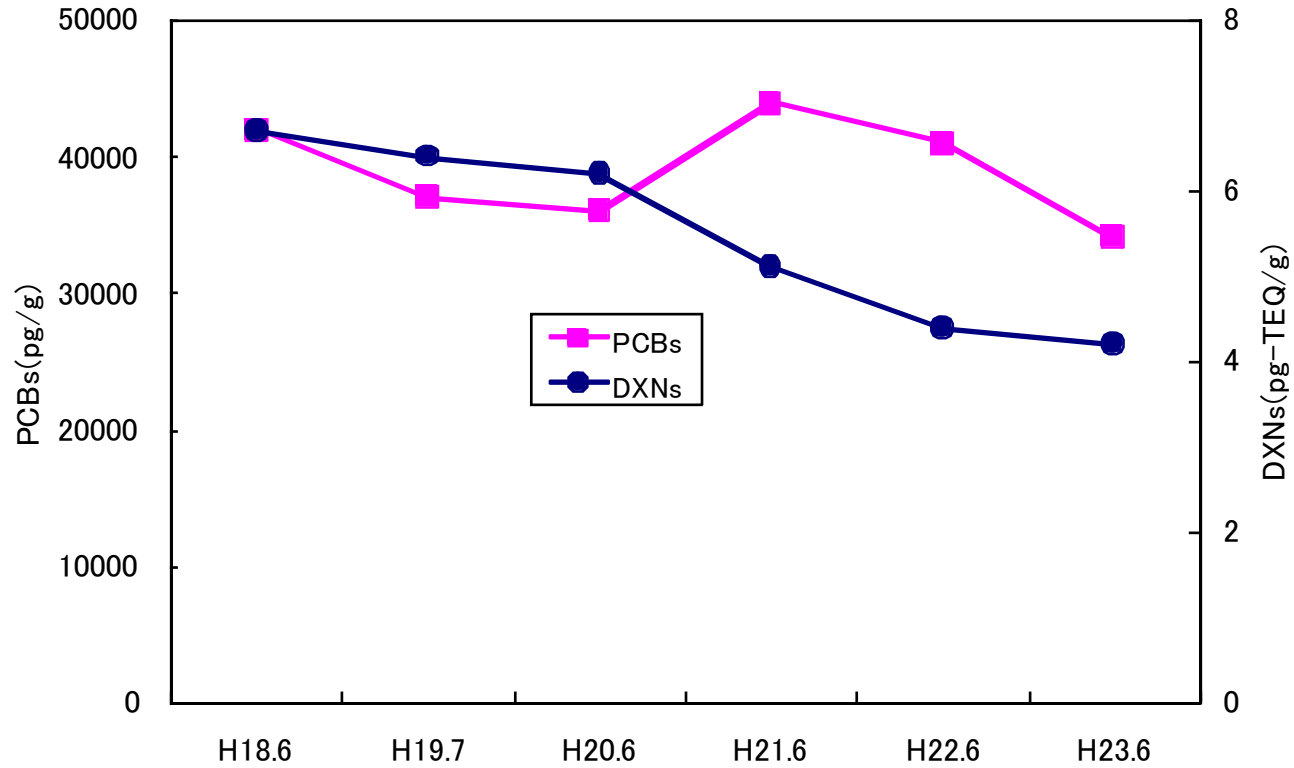
室蘭海域における海水中のDXNs濃度

平成21年度 国内平均(海域) 0.077 pg-TEQ/L

H23.6

DXNs: 4.2 pg-TEQ/g

PCBs: 34,000 pg/g



室蘭海域ST4における底質調査結果

DXNs: 平成21年度 国内平均(海域) 10 pg-TEQ/g

PCBs: 平成21年度 国内平均(海域) 76,000 pg/g

排ガス

ダイオキシン類

道測定分

DXN	H20.3	H20.8	H21.1	H21.9	H22.1	H22.7	H23.1	H23.7	H24.1
排気1	0	0.00021	0.00000086	0.10	0	0.0000032	0.0000055	0.00000030	0.00000030
排気2	0	0	0	0.00000087	0.000067	0.0000062	0.0000022	0.0000012	0.0000002
排気3-1	0.00000040	0.00000040	0.00000054	0.00000048	0.000080	0.00000033	0.00000096	0.00000054	0
排気3-2	0	0	0.000066	0.00000042	0.00000060	0.000032	0.00000075	0.00000096	0
排気3-3	0.00015	0	0.00066	0	0	0.00000039	0.0000029	0	0
換気空調排気	0	0.000010	0.00000010	0.0000021	0	0.000038	0.0000031	0.0000014	0.00000045
分析換気	0.0000083	0.0000022	0.000000090	0	0	0.00000048	0.0000012	0	0

ng-TEQ/m³

排出管理目標値 0.1 ng-TEQ/m³

排ガス

PCBs

道測定分

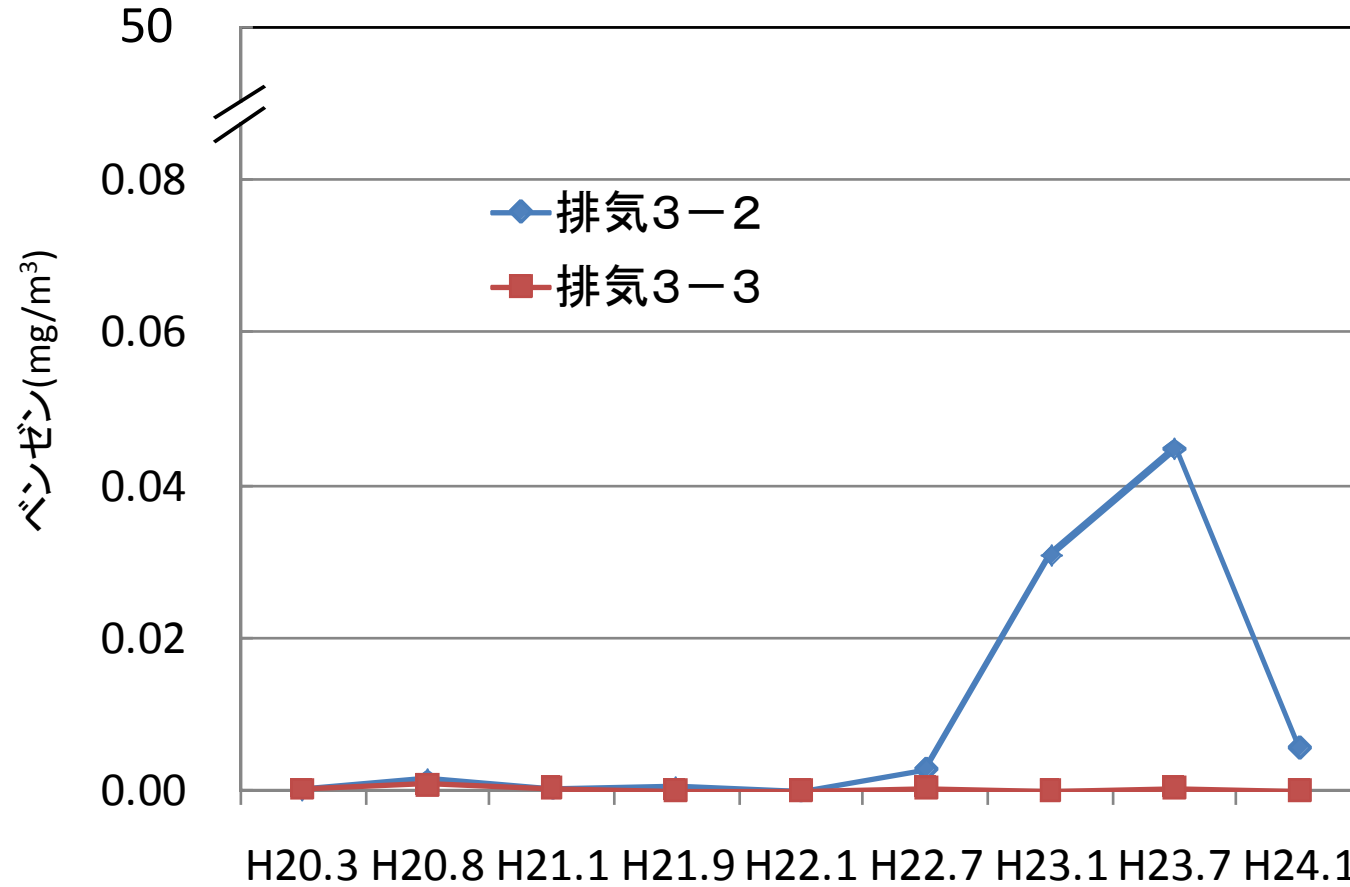
PCBs	H20.3	H20.8	H21.1	H21.9	H22.1	H22.7	H23.1	H23.7	H24.1
排気1	67	37000	6500	16000	3800	15000	7100	22000	6600
排気2	530	4800	8600	27000	12000	29000	11000	51000	15000
排気3-1	0	29	2800	2200	770	500	2000	2500	280
排気3-2	0	28	970	3000	1500	4700	3000	1900	320
排気3-3	0	15	190	1900	77	1000	1700	2100	550
換気空調排気	0	1.5	1500	1600	470	4700	3900	2600	1800
分析換気	0	37	1400	1300	290	1.6	490	180	170

pg/m³

排出管理目標値 10,000,000 pg/m³

排ガス

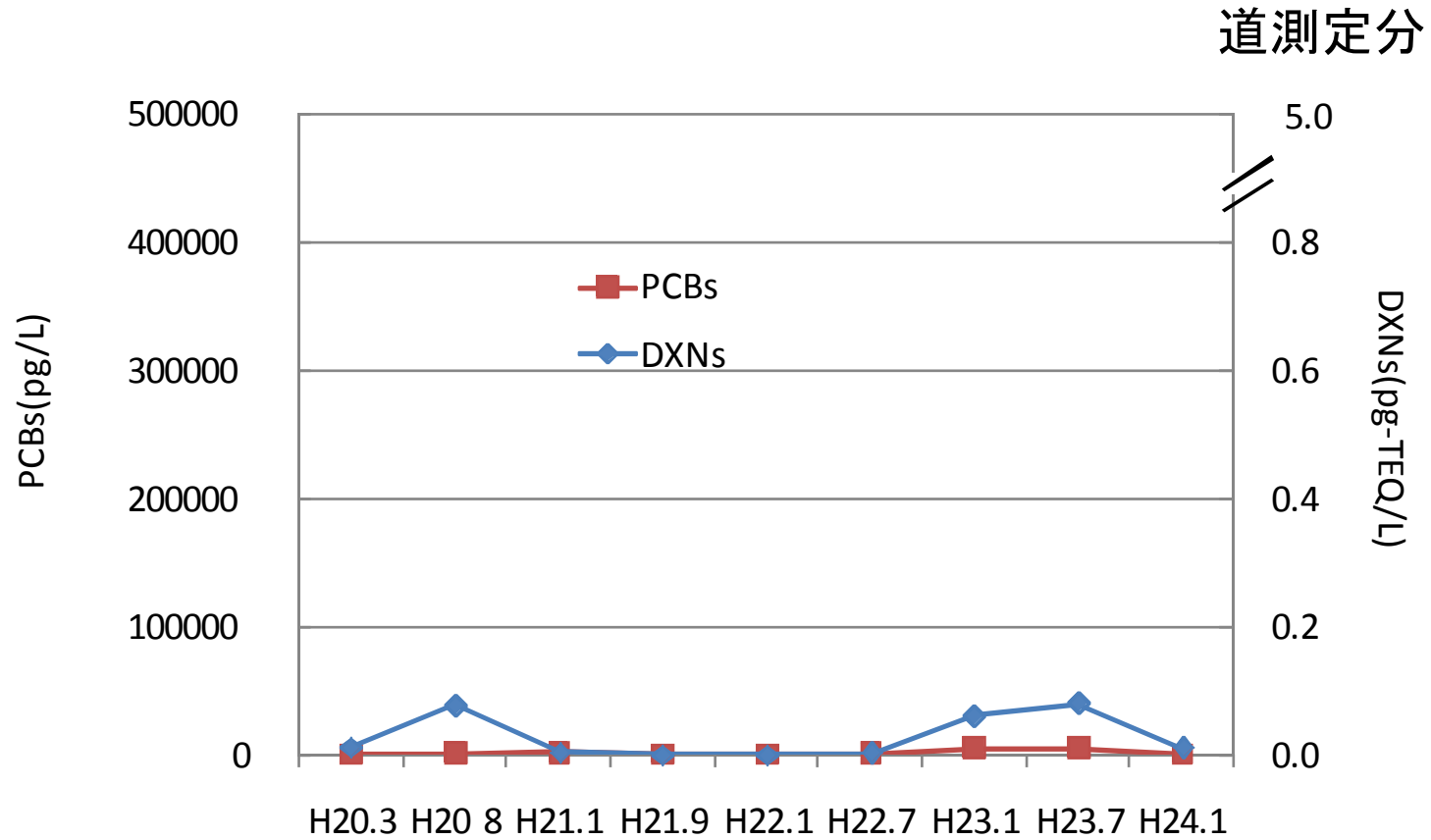
道測定分



排出管理目標値 50 mg/m³

排ガス中のベンゼン濃度

排水



排水中のダイオキシン類及びPCBs濃度

排出管理目標値

DXNs: 5 pg-TEQ/L

PCBs: 500,000 pg/L

トピックス

顔料中のPCBsについて

大日精化工業の顔料から高濃度PCB...原因不明

顔料メーカー「大日精化工業」(東京都中央区)が生産している有機顔料から有害物質ポリ塩化ビフェニール(PCB)が検出されたことが10日、経済産業省の調べで分かった。

国際的に流通させないとする基準の含有量(50ppm)を超えており、同省は同社に対し、回収と出荷停止を指導した。

同省によると、PCBが検出されたのは、印刷インクや塗料を着色するための赤い顔料で、最大121ppmだった。1960年代から生産され、年間約3トンを販売。塗料メーカーなど7社に出荷されている。

製造工程で自然に形成されてしまったとみられるが、詳しい原因はわかっていない。同省は「インクにすると薄まるため、印刷物などに触れても健康に影響はない」としている。

(2012年2月10日 読売新聞)

濃度が50ppmを超える場合

→

ストックホルム条約(POPs条約)で流通を制限される。

濃度が0.5ppmを超える場合

→

特別管理産業廃棄物となる？

ピグメントレッド2	ピグメントエロー83
ピグメントレッド9	ピグメントエロー87
ピグメントレッド38	ピグメントエロー93
ピグメントレッド254	ピグメントエロー95
ピグメントレッド269	ピグメントエロー130
ピグメントレッド112	ピグメントエロー152
ピグメントエロー12	ピグメントエロー165
ピグメントエロー13	ピグメントオレンジ13
ピグメントエロー14	ピグメントオレンジ16
ピグメントエロー17	ピグメントバイオレット23
ピグメントエロー55	ピグメントブラウン25
ピグメントエロー81	ピグメントグリーン7
	ピグメントグリーン36
	etc.

これらの顔料からPCBが検出

大半が0.5~25ppmだが、中には50ppmを超えるものも

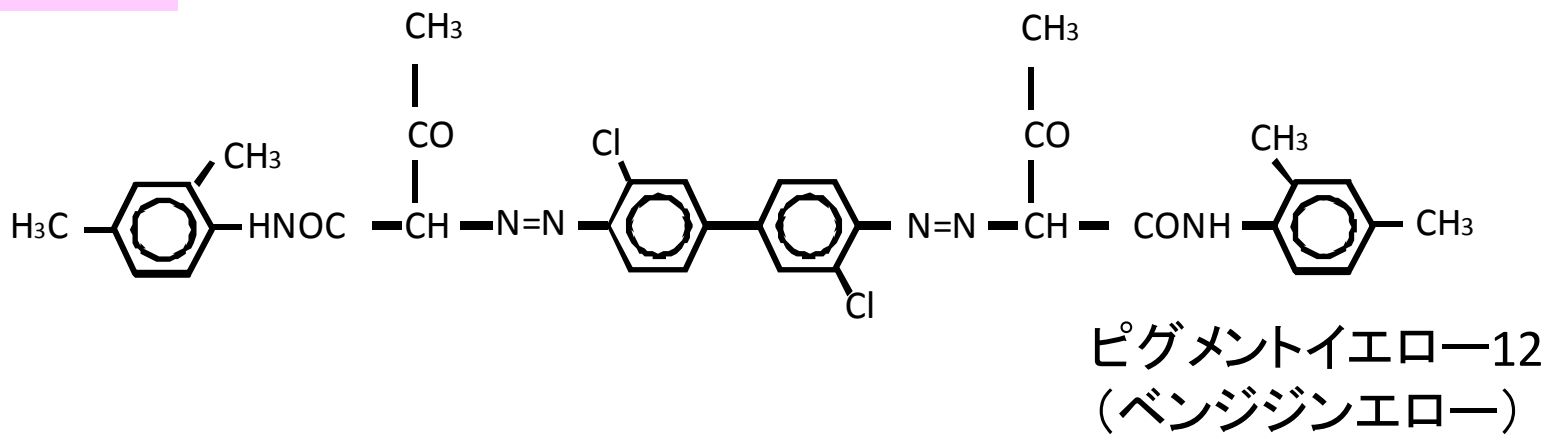
アゾ系顔料

と

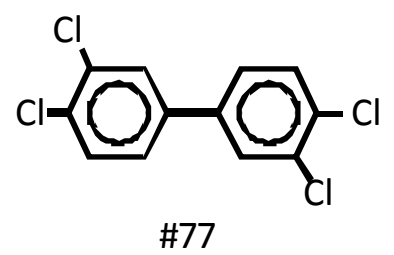
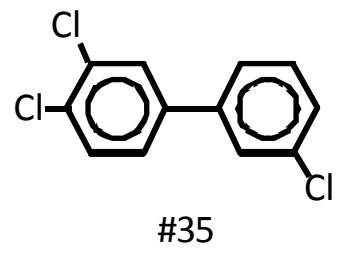
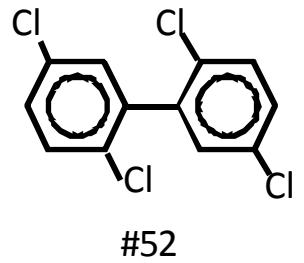
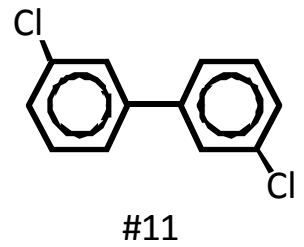
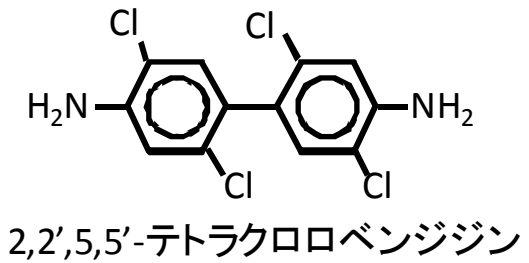
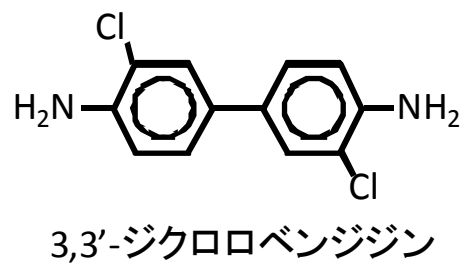
フタロシアニン系顔料

に大別される。

アゾ系顔料

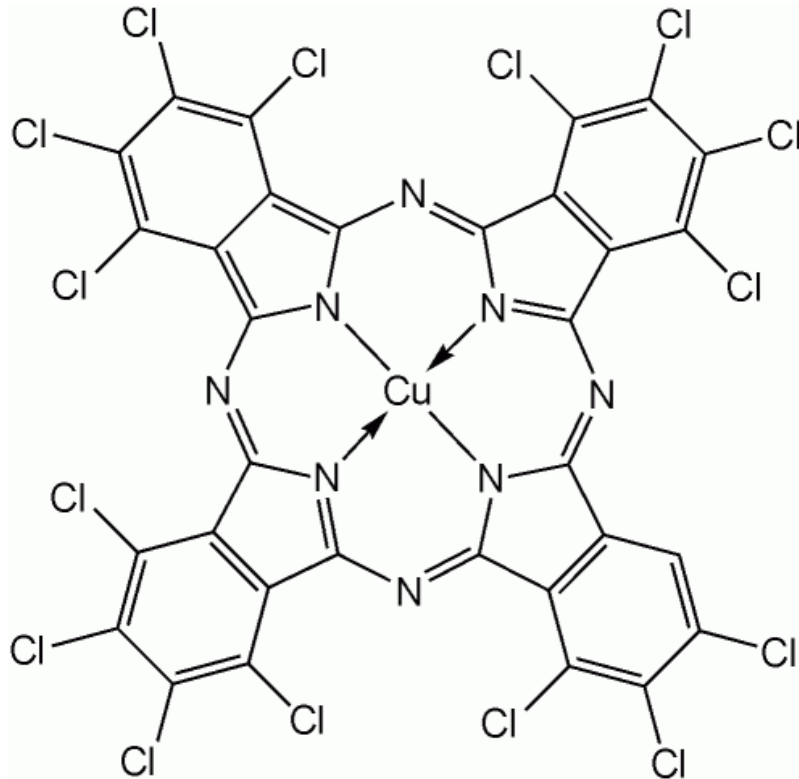


原料



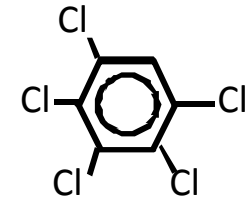
PCBには209の異性体があるが、顔料中にはごく一部の異性体(3,3'位に塩素置換したもの)しか認められない

フタロシアニン系顔料

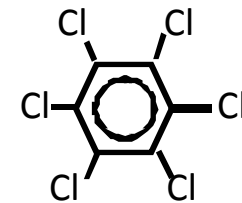


ピグメントグリーン7
(フタロシアニングリーン)

原料



ペンタクロロベンゼン (PeCBz)



ヘキサクロロベンゼン (HxCBz)

無水フタル酸
尿素
塩化銅



フタロシアニンブルー

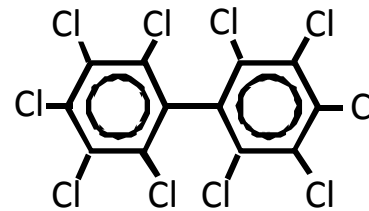


フタロシアニングリーン

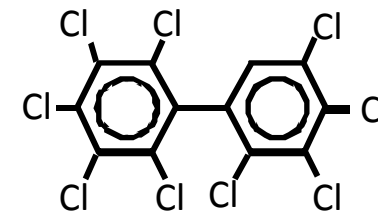
塩素化



PeCBz
→ HxCBz
→ PCBs



#209



#206

9塩素化、10塩素化の高塩素化体しか検出されない

活性炭繊維フェルトを用いた一ヶ月サンプリング法による 大気中のダイオキシン類及びPCBsのモニタリング

姉崎 克典, 山口 勝透

北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部 環境科学研究センター
(〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西12丁目)

[平成23年6月3日受付, 平成23年9月20日受理]

Monitoring of PCDD/Fs and PCBs in Ambient Air Samples by Low-volume Air Sampler using Activated Carbon Fiber Felt

Katsunori ANEZAKI and Katsuyuki YAMAGUCHI

Hokkaido Research Organization, Environmental and Geological Research Department,
Institute of Environmental Sciences
(N19W12, Kita, Sapporo, Hokkaido 060-0819)

[Received June 3, 2011; Accepted September 20, 2011]

Summary

This paper reports on a one-month sampling method using a low-volume air sampler (LV-1M) for long-term monitoring of dioxins and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air. The effectiveness of an activated carbon fiber felt (ACF) for sampling of PCBs, particularly low chlorinated PCBs, was examined. Atmospheric dioxins were quantitatively collected using a quartz fiber filter and two polyurethane foams (PUFs), but low chlorinated PCBs could not be accurately sampled using PUFs, particularly in the summer season. Accordingly, it was found the use of ACF is very effective for accurate monitoring. In addition, the quantitative results of the LV-1M method were comparable to those of the one-week sampling method using a high-volume air sampler, which is the official method for monitoring dioxins in ambient air. This finding indicates that it is possible to monitor atmosphere through the LV-1M method at a sufficiently precise level. Using this LV-1M method, ambient air was continuously monitored for 5-6 years in the city of Sapporo and Muroran. From the monitoring results, it was observed that although the amount of dioxins in Muroran is decreasing every year, the concentration of dioxins increases from autumn to winter and the concentration of PCBs increases in summer and decrease in winter as an effect of the change in air temperature.

Key words: dioxins; PCBs; low-volume air sampler; long-term monitoring; activated carbon fiber felt

1. はじめに

ダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニル (PCBs) は残留性有機汚染物質 (POPs) の一部であり, その有害性や揮発に伴う長距離移動性から環境大気における挙動について多くの研究やモニタリングが行われてきた¹⁾。我が国においてもダイオキシン類はダイオキシン類対策特別措置法に基づき, また, PCBsについても環境省が主体となり環境大気におけるモニタリングが行われており²⁾, これらのデータは行政施策等の基礎情報として活用されている。

現在我が国における環境大気中のダイオキシン類の測定は, 「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」³⁾ (マニュアル) に基づき実施されている。このマニュアルには3法のサンプリング方法が定められているが, 現時点では概ね吸引流量が100 L/minのハイボリュームエアサンプラー (HV) を用いて一週間連続してサンプリングを行う方法が採用されている。そしてこれを同一のサンプリ

ング地点で年に数回行い, その平均値 (年平均値) をもって環境大気におけるダイオキシン類が評価されている。しかしながら, この方法はサンプリングを実施しない空白期間が相当あることから, 短期的な気温や天候の変化などの気象要因や近傍の発生源の影響等について, 過大に成いは過小に評価する恐れがある。そのため, モニタリングは年間を通して時間的な切れ目がないように実施するのが理想である。吉岡ら⁴⁾や鶴川ら⁵⁾はこれを解決する方法としてローボリュームエアサンプラー (LV) を用いる一ヶ月サンプリング法を提案し, 東京都や兵庫県における環境大気中のダイオキシン類のモニタリングを行った。

一方, 環境大気における PCBs のサンプリングも, マニュアルとほぼ同様の方法で実施されることが多い。すなわち, サンプリング機材として HV を用い, これに捕集材として石英繊維ろ紙 (QFF) とポリウレタンフォーム (PUF) を装着してサンプリングを行うのが一般的である。しかしながら, PCBs はダイオキシン類に比べ揮

PCB廃棄物処理事業で行っている 大気環境モニタリングの手法につ いて、雑誌に掲載されました。

環境化学 第21巻 303-311

別刷等のご希望があればお知らせく ださい。

今後ともよろしくお願いいたします。



地方独立行政法人
北海道立総合研究機構
環境・地質研究本部
環境科学研究センター
<http://www.hro.or.jp/>

環境保全部 化学物質グループ
姉崎克典
TEL 011-747-3521
FAX 011-747-3254
E-mail to anezaki@hro.or.jp