

東京都内における環境中のダイオキシン類の組成について

佐々木啓行 飯村 文成 津久井公昭* 吉岡 秀俊* 佐々木裕子
 安藤 晴夫 柏木 宣久** (*環境局環境改善部、**統計数理研究所)

要 旨

同族体組成、異性体組成に基づき、一般環境中のダイオキシン類の発生源の検討を行った。同族体組成による簡易推定では、底質の場合、TEQ濃度の低い上流域は環境大気が主要発生源であり、下流域になると農薬類の影響も受けることが概ね判定できた。一方、土壌は地点毎に組成が異なり地域性はみられなかった。また、異性体組成を用いCMB法により、底質、土壌中のダイオキシン類発生源を検討したところ、PCB製品、農薬、焼却由来物が総濃度の大部分を占め、TEQ濃度ではTEFの大きい異性体を多く含む焼却の寄与が大きかった。この他、底質の異性体組成の解析により、過去の発生源である塩素漂白について、CMB法に適用可能な精度の高い異性体組成を定めた。

キーワード：ダイオキシン類、底質、土壌、発生源寄与率、塩素漂白

Study on the composition of dioxins of environment in Tokyo

SASAKI Hiroyuki, IIMURA Fuminari, TSUKUI Takaaki*,
 YOSHIOKA Hidetoshi*, SASAKI Yuko,
 ANDO Haruo and KASHIWAGI Nobuhisa**

*Environmental Improvement Division,

**Institute of Statistical Mathematics

Summary

Based on the pattern of homolog and isomer, the sources and profiles of dioxins in environment in Tokyo were evaluated. Simple estimation based on homolog pattern was conducted in sediment. The main source could be regarded as environmental air in upper river basin with low TEQ-concentration. Further, influence of agrichemical could be found in the lower reaches. On the contrary, in the case of soil, regional characteristics could not be found as homolog pattern of each spot. Next, the source contribution rate (total concentration-base) was calculated with Chemical Mass Balance (CMB) using all isomer. It was found that contribution of agrichemical, PCB products and incineration accounted for the most part of contribution in both sediment and soil, and as for TEQ-base contribution rates, the rates of dioxins originated in incineration has been large. Further, based on analysis of the isomer pattern of sediment, accurate isomer pattern of dioxins originated in chlorine bleaching which is a past source has been estimated for CMB.

Key words : dioxins, sediment, soil, contribution rates, chlorine bleaching

1 はじめに

都内におけるダイオキシン類排出量は、規制強化に伴う焼却炉対策の進展等により年々減少してきており、その結果、大気中のダイオキシン類濃度は、焼却に由来するポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)濃度の低下により、環境基準を大幅に下回るようになった。しかし、土壌・底質環境、水環境では、未だ高濃度汚染地区の存在が判明するなど、難分解性のダイオキシン類が負の遺産として現在の環境に大きく影響している。例えば、PCB製品に含まれていたコプラナーPCB(Co-PCBs)は、過去の漏洩・流出等により、高濃度汚染地区が存在する他、広く環境中で検出され、大気中でもPCDDsやPCDFsと異なり、その濃度は減少の傾向を示していない。

現在、高濃度汚染が判明した土壌や底質について改善対策が進められているが、これらは過去の汚染が原因となっており、周辺調査では発生源が分からないことが多い。このため、対策に先立ち、汚染範囲等の推定、二次汚染の防止、汚染原因者調査等のために、汚染原因となった業種とその寄与率等、発生源を解明することが求められており、我々も既報¹⁾で報告したように各種の調査研究を行っている。

ここでは、調査研究の一環として、都内の一般環境(底質、土壌)に含まれるダイオキシン類の発生源について、同族体組成に基づく簡易推定、及び全異性体(4~8塩化物)組成を用いて発生源寄与率の推定を行ったので、その結果を報告する。

また、発生源寄与率の推定のためには、各発生源毎の特異的な異性体・同族体組成比(組成パターン)が必要であるが、既に存在しない発生源については、その収集は難しい。ここでは、そのような発生源の一つである塩素漂白について、既報¹⁾で報告した江東内部河川の底質データを用い、組成パターンの推定を試みたので併せて報告する。

2 検討方法

(1) 使用データ

ア 環境データ

簡易な推定のための同族体組成とTEQ濃度については、法等に基づく環境調査の測定データ(平成10~14年度)²⁾を用いた。また、発生源寄与率試算のた

めの全異性体データは当所で分析したデータを用いた。

イ 発生源データ

発生源としては、焼却、農薬不純物、PCB製品のデータを用いた。このうち、焼却については、H15に採取した新設、既設のストーカー炉、流動床の4清掃工場排ガス³⁾と、H14に測定した産廃排ガス及び清掃工場飛灰のデータを用いた。但し、焼却で発生するダイオキシン類は対策の進展により、組成変化や、排ガスと飛灰、焼却灰への存在状況が変わると考えられるため、発生源としては一括して焼却として評価した。

農薬由来のダイオキシン類については、製造年度によりダイオキシン類含有量が異なることを考慮し、宮崎⁴⁾のペンタクロロフェノール(PCP)の1972年製造品とクロルニトロフェン(CNP)の1974年製造品のデータ、益永らの1967、1970年製造PCPデータ⁵⁾を用いた。

PCB製品については、高菅⁶⁾のカネクロール(KC)の300~600のデータを用いた。

(2) 検討方法

ア 同族体組成による推定

土壌、底質試料のTEQ濃度とPCDD/Fsの4~8塩素化物の同族体組成比から、簡易な推定を試みた。

イ 発生源寄与率

各発生源からのダイオキシン類総濃度に対する寄与率(%)の試算は、発生源と環境のダイオキシン類の全異性体組成比から算出するケミカルマスバランス(CMB)法により行った⁷⁾。

TEQベースの発生源寄与率(%)に関しては、各発生源の総濃度ベースの発生源寄与率を用いて、次の式から値を求めた。

$$\frac{\sum(a \times \text{TEF}_a) \times b}{\sum_{X1}^{Xn} (\sum(a \times \text{TEF}_a) \times b)} \times 100$$

a : 各発生源の総濃度に対する毒性等価係数(TEF)を持つ各異性体(17種の2,3,7,8体のPCDD/Fsと12種Co-PCB)の濃度割合

b : 当該発生源の総濃度ベースの発生源寄与率

X1~Xn : 各発生源

(3) 塩素漂白組成パターンの推定

漂白由来と推定されるダイオキシン類が顕著に検出された横十間川天神橋周辺の複数の地点の底質の全異

性体濃度比を用い、塩素漂白組成パターンの推定を行った。

3 結果と考察

(1) 同族体組成による汚染源の簡易推定

図1に都内各地点の河川・海の底質のTEQ濃度とPCDD/Fs同族体組成を示す。

図1より、上流部である①日原川氷川小橋、②多摩川和田橋、③養沢川新橋の底質はTEQ濃度が低く環境大気の組成⁸⁾と類似しているのに対し、下流部の④残堀川立川橋、⑤東京湾、⑥多摩川河口の底質は、TEQ濃度が高く、同族体組成もOCDDが突出して高いなど、環境大気とは明らかに異なっていた。

我々は昨年、玉川上水のPCDD/Fsの同族体組成と異性体組成が環境大気と良く一致することを報告⁹⁾したが、①～③の流域も森林等自然地の割合が高く人為的影響が少ないので、玉川上水の場合と同様に、環境大気→落ち葉→土壌→底質という移行経路が、主なダイオキシン類の発生源であると推定された。

一方、④～⑥のうち④の底質は、OCDDが高いという特徴の他、1,2,3,4,6,8,9-HpCDFなどの異性体からもペンタクロロフェノール(PCP)の寄与が確認されており、同様な組成パターンの⑤、⑥もPCPの影響が推定される。また、農薬のクロロニトロフェン(CNP)は、1,3,6,8-, 1,3,7,9-T₄CDD、2,4,6,8-T₄CDF等の異性体の組成比で影響が判断されるが、環境大気と同族体組成と比較すると、T₄CDDsの組成比がP₅CDDsやH₆CDDsよりやや高くなるという特徴がみられる地点もありCNPの影響も示唆される。最終判断には異性体組成に基づく評価が必要となるが、簡易推定でも、下流域は農薬由来のダイオキシン類の影響も受けていることが推定できた。

土壌は降雨等により水系に流入し、底質のダイオキシン類濃度に影響を及ぼすため、図2のように底質調査地点の出来るだけ近傍の地点を選び、TEQ濃度とPCDD/Fs同族体組成を検討した。この結果、土壌中のTEQ濃度は底質とは異なり、一昨年の検討時¹⁰⁾と同様に、都市部の方が濃度が高いとは言えず、同族体組成も、全般的にみて環境大気以外の発生源の影響を示すものであった。例えば、②の土壌は近傍の底質に比べTEQ濃度が高く、②及びTEQ濃度の低い①の同族体組成は、どちらも近傍の底質とは異なり、PCP等

の影響を示していた。以上のことから、土壌は、その地点及び周辺の土地利用履歴(農地におけるPCP使用等)による影響を強く受けており、底質のような地域性のある同族体組成を必ずしも示さないの、同族体組成による発生源の簡易推定には限界があると考えられる。

(2) CMB法による発生源寄与率の推定

TEQ濃度が比較的高い底質及び土壌について行なった発生源寄与率の試算結果を図3-1、3-2に示す。これらの図から底質、土壌とも総濃度の大部分をPCB製品、農薬(PCP, CNP)、焼却由来のダイオキシン類が占めていることが分かる。各発生源の寄与率は地点により異なっており、特に土壌の場合は、前述のとおり、土地の利用履歴の影響を受けるためか、地点による相違が大きかった。

底質については、各地点ともPCB製品の寄与が最も大きかった。Co-PCBsの14異性体を用いる試算のためKC-300～600の寄与割合の推定には限界があるが、PCB製品の割合は地点により異なることが示唆された。神田川和田見橋においてはKC-400が、神田川柳橋においてはKC-300と600、野川天神森橋においてはKC-300、野川琥珀橋においてはKC-500と600、東京湾St.32においてはKC-300と600の割合が高いと推計された。流入して蓄積したPCB製品の割合を反映していると考えられる。農薬不純物については、PCPの影響が大きいと推定された地点やCNPの影響があると推定された地点があった。しかし、農薬不純物の影響は最大でも3割程度であり、PCB製品の方が総濃度に大きく影響していると推定された。また、どの地点においても、焼却由来のダイオキシン類の影響が示唆された。

土壌についての発生源寄与率試算結果(総濃度ベース)は図3-2に示すとおりである。R地点とA地点においてPCPの寄与が最も大きく、Y地点・S地点・T地点においてはPCB製品の寄与が大きく、K地点においては焼却由来のダイオキシン類の寄与が大きいと推定された。今回の検討した土壌はいずれも環境基準値(1000pg-TEQ/g)に比べはるかに低濃度な地点であるが、強く影響を受けている汚染源が様々であることが示唆された。PCB製品の割合については、Y地点はKC-400が、S地点はKC-500と600が、T地点はKC-400と500の割合が高いと推定された。底質

と同様に、地点により割合が異なり、漏洩、流入して堆積したPCB製品の割合を反映していると考えられる。

次に、底質、土壌について、TEQベースの発生源寄与率の試算を行なった結果のうち、総濃度ベースで、①PCB製品の寄与が大きい野川琥珀橋（底質）、②農業由来の寄与が大きいR地点（土壌）の試算結果を図4に示す。その結果、総濃度ベースでPCB製品の寄与割合が78%と大きい野川琥珀橋の底質は、TEQ濃度ベースではPCB製品の寄与率は1.7%と推定され、同様にPCPの寄与割合が82%と大きいR地点土壌は、TEQ濃度ベースではPCPの寄与が11%と推定された。これは焼却由来のダイオキシン類にTEFの大きい異性体が多く含まれているためである。東京都のダイオキシン類排出インベントリー²⁾によれば、現在の発生源はほとんど焼却が占めている。しかし、今回検討した一般環境中の土壌や底質にも、過去に使用されていたPCP等農業やPCB製品由来のダイオキシン類がTEQベースでも影響していることが確認された。また、焼却由来についても、このようなことから考え、ダイオキシン類が問題となる以前の寄与が大きいと考えられる。

なお、人の摂取という観点では、都民のダイオキシン類摂取量の約5割はCo-PCBである¹¹⁾。ダイオキシン類の中でもCo-PCBはPCDD/Fsに比べ、生物濃縮係数が約100倍以上高いため¹²⁾、PCB製品由来のダイオキシン類はTEQ濃度ベースで寄与割合が低くても、生物影響という点では重要となる。このため、発生源対策、高濃度汚染対策に加え、今後、PCBの環境中での挙動解明が重要と思われる。

(3) 組成解析のための漂白パターンの作成

CMB法を活用していくには、実態を反映した発生源組成パターンが不可欠である。塩素漂白のダイオキシン組成は、ダイオキシン類対策実施前後（1980～1990年代）に調査されているため^{13, 14)}、当時の分析技術から高精度なものとは言いがたく、また、現在では塩素漂白が行われていない。このため、横十間川の1,2,7,8-T₄CDF、2,3,7,8-T₄CDFが突出して高い複数の地点の底質データについて、既知の発生源の異性体組成を用い、異性体組成比の差を評価することで、塩素漂白組成パターン¹⁵⁾の推定を行った。図5に得られた組成を示す。その結果、1,2,7,8-T₄CDF、2,3,7,8-

T₄CDFに加え、同異性体の他の位置に塩素が1～2付加したP₅CDF、H₆CDFの異性体の存在割合が得られた。一方、過去に漂白由来として報告されている2,3,7,8-T₄CDDの割合はわずかであった。また、今までの報告にはないが、1,2,4,8-T₄CDF及び同異性体に塩素が1～2付加した異性体の存在が示唆された。現在、漂白由来と推定される他地点の試料で検証し、ほぼ同様な組成パターンであることを確認している。今後、この組成パターンを用い、発生源解析を行う予定である。

4 おわりに

ダイオキシン類データは基本的にはTEFを持つ異性体と同族体の濃度で報告され、通常全異性体組成を把握することが困難である。今回、比較的低濃度の水環境においては、同族体組成が大気組成に類似している場合には他の汚染源がないと判断できることが分かり、一般的に得られるダイオキシン類データが汚染源の判断材料になることが明らかとなった。

発生源寄与率の試算では、底質・土壌中に過去に排出されたダイオキシン類が残留されていることが確認され、今後、PCBの環境中での挙動解明等が重要となることが示唆された。なお、地点毎に各発生源の寄与割合は異なると試算されたが、今後さらに発生源の組成パターン情報を収集し、解析精度の向上を目指したい。

また、今回都内の一般環境を中心に解析を行ったが、高濃度汚染対策の推進のためにも、今後、発生源解析の高度化とその有効な活用法を調査研究していきたい。

謝辞

本調査は、地域密着共同研究の一環として行った。ご助言、ご協力くださった国立環境研究所、各県の関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 飯村文成ら：都内運河におけるダイオキシン類の堆積状況、東京都環境科学研究所年報2002、pp.105-112 (2002)
- 2) 東京都環境局ホームページ、
<http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/>

dioxin/dio_pcdd.htm

- 3) 橋本俊次ら：発生源推定のための清掃工場排ガス中のPCDD/Fs、PCBsの全異性体測定、第13回環境化学討論会講演要旨集、pp638-639 (2004)
- 4) 宮崎雅弘ら：茨城県測定結果 (私信)
- 5) Masunaga et al.; Dioxin and Co-PCB impurities in some Japanese agrochemical formulation, Chemosphere, Vol.44, pp.873-885 (2001)
- 6) 高菅卓三ら：各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニール(PCBs)の全異性体詳細分析方法、環境化学、Vol.5, No. 3, pp.647-675, 1995
- 7) 柏木宣久ら：関数関係解析によるChemical Mass Balance、応用統計学Vol.31, No.1 (2002)、59-74
- 8) 吉岡秀俊ら：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2003、pp.44-51 (2003)

- 9) 佐々木啓行ら：玉川上水におけるダイオキシン類濃度上昇原因の検討、東京都環境科学研究所年報2003、pp.72-77 (2003)
- 10) 佐々木裕子ら：東京都における土壌中のダイオキシン類汚染、第12回環境化学討論会講演要旨集406-407 (2003)
- 11) 東京都福祉保健局ホームページ、
<http://www3.metro.tokyo.jp/scripts/infobee/bin/result.cgi>
- 12) 佐々木裕子：残留化学物質と生態系保全、廃棄物学会誌、Vol.13, No. 5, pp.239-246, 2002
- 13) Swanson, et al.; Emissions of PCDDs and PCDFs from the pulp industry, Chemosphere, Vol.17, pp.681-691 (1990)
- 14) L. LaFleur et al.; Studies on the mechanism of PCDD/PCDF formation during the bleaching of pulp, Chemosphere, Vol.20, pp.1731-1738 (1990)

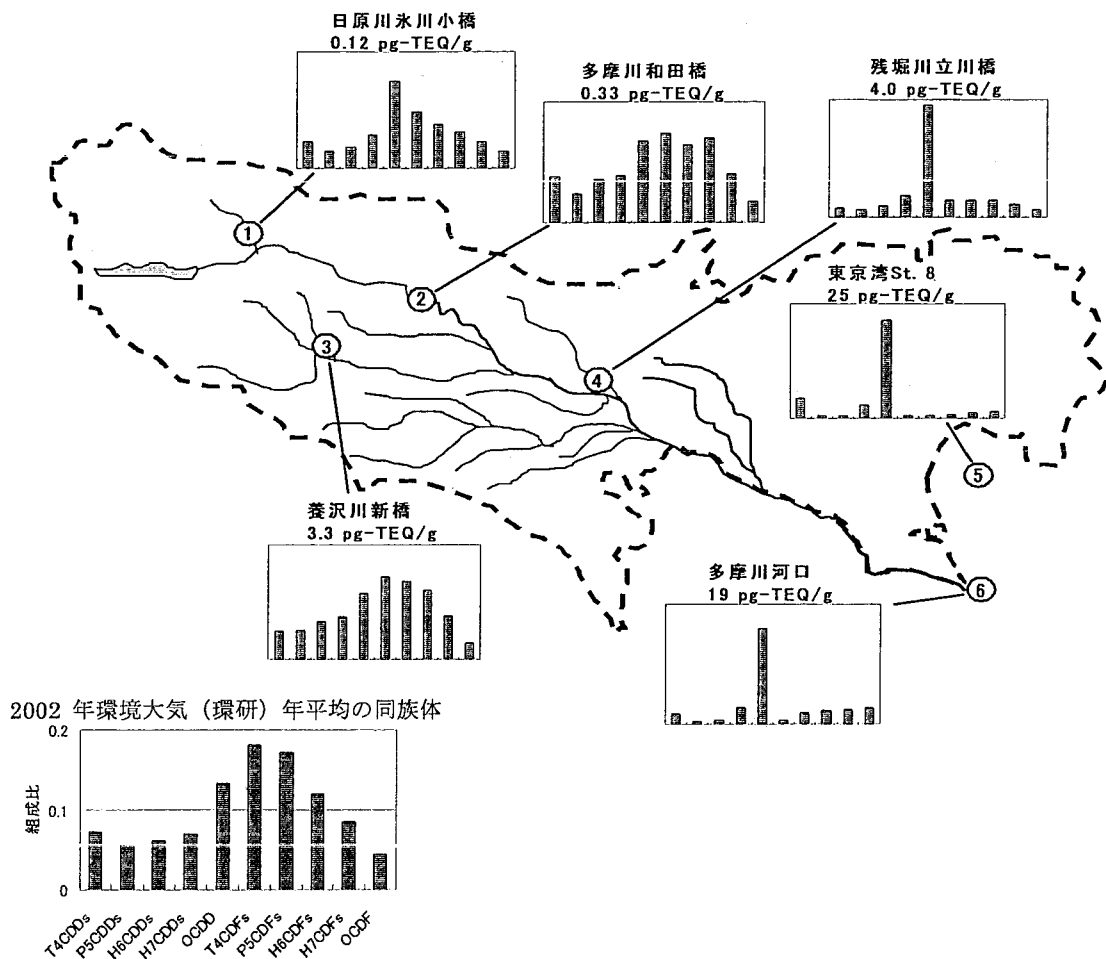


図1 都内各地点の河川・海の底質のTEQ濃度とPCDD/Fs同族体組成

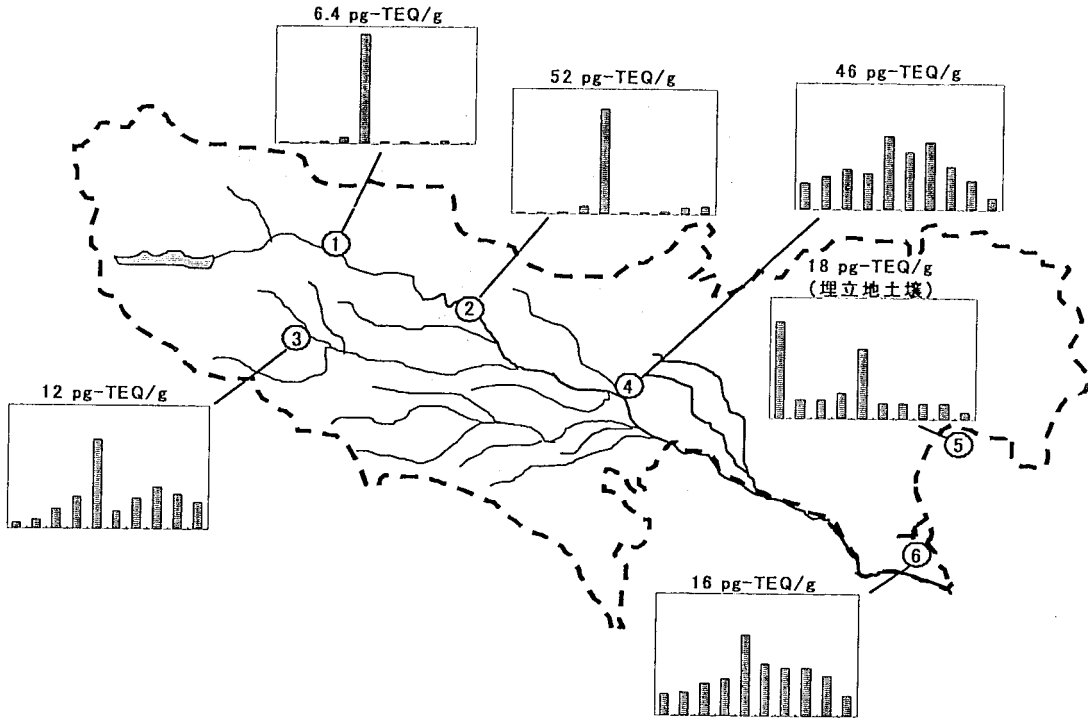


図2 都内各地点の土壌のTEQ濃度とPCDD/Fs同族体組成

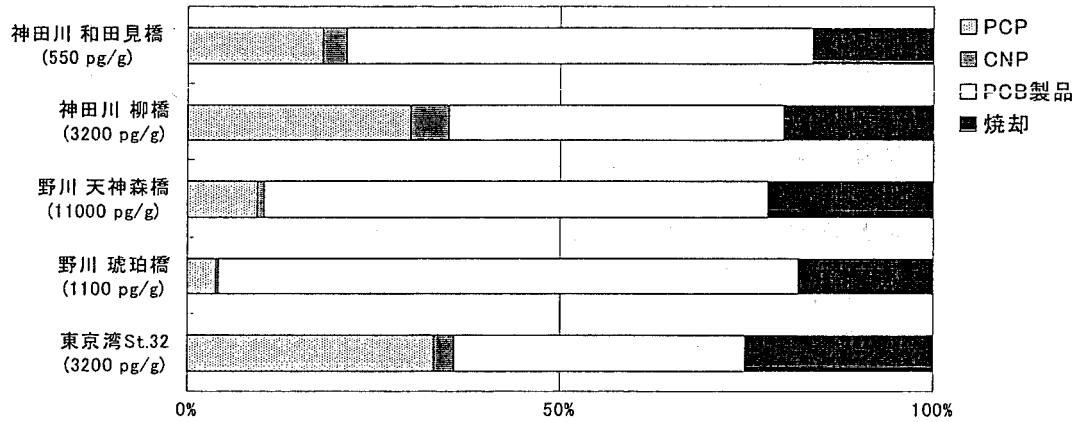


図3-1 都内各地点の河川・海の底質の発生源寄与率（総濃度ベース）

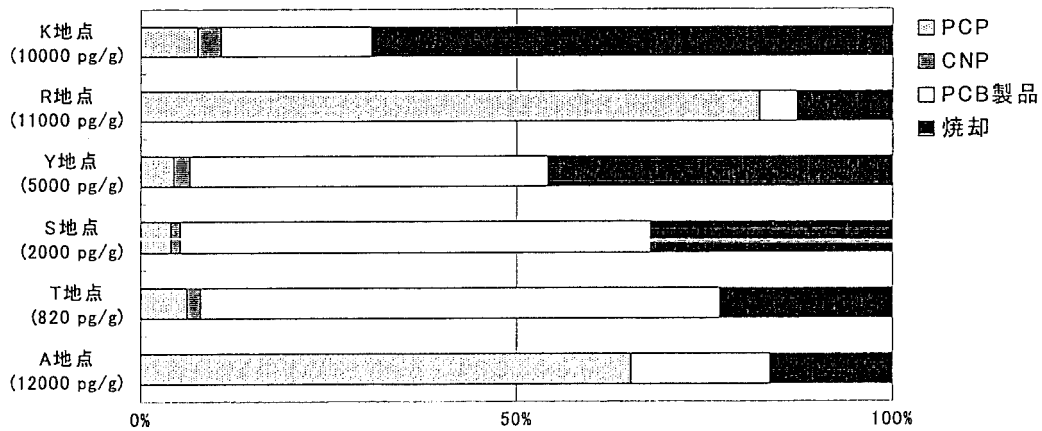


図3-3 都内各地点の土壌の発生源寄与率（総濃度ベース）

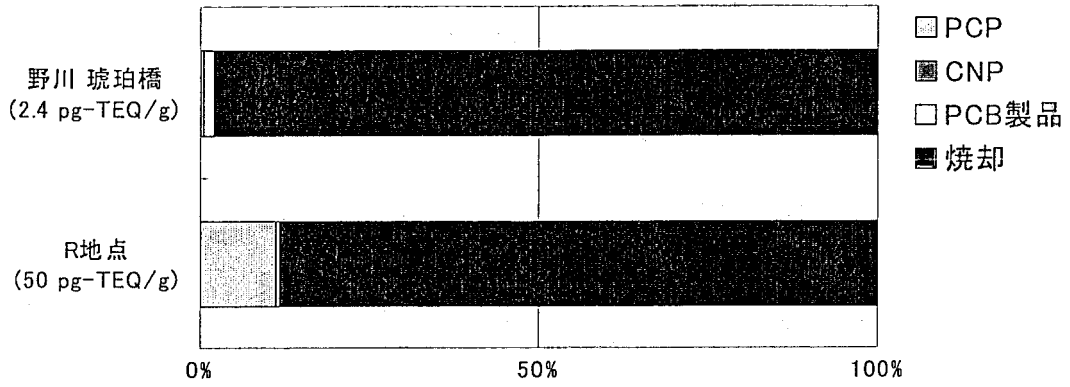


図4 2地点のTEQベースの発生源寄与率

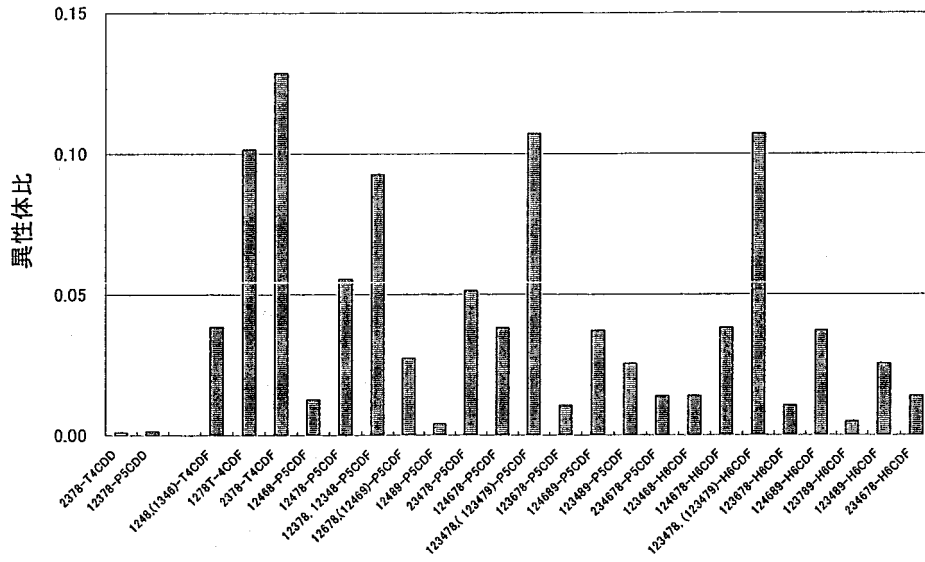


図5 推定した塩素漂白パターン