

# パターン解析から見たダイオキシン類汚染の過去と現在

分析研究科 山本 央

## 1 はじめに

環境中に存在するダイオキシン類の実態が明らかになって以降、発生源における削減対策や抑制技術の進展によって一般環境の濃度レベルには改善が見られてきた。一方で土壌や底質から過去の産業活動等に起因するダイオキシン類や PCB が見つかる、いわゆる“負の遺産”の問題が明らかとなっている。こうした汚染は原因・汚染者等の情報が少なく、複合汚染が関係するケースもあり、対策実施の遅れを生む要因となっている。

ここでは、ダイオキシン類と PCB の全異性体分析に基づくパターン解析から見えてくる過去及び現在における汚染の特徴と、実際の汚染事例の原因究明に関して進めている調査結果について報告する。

## 2 都内環境の実態

### (1) 環境濃度の推移

図 1 に環境中におけるダイオキシン類濃度の年平均推移を示した。H12 年のダイオキシン類対策特別措置法（以下、特措法）の施行によって焼却炉本体や処理方法の改善が進み、それに伴って排出インベントリにも減少が見られている。その結果を反映して大気中濃度の減少が進み、H15 年以降は環境基準値 (0.6pg-TEQ/m<sup>3</sup>) の 1/6~1/8 の値で推移している。一方でその内訳をみると、燃烧由来の PCDD/DF 濃度の減少に比べ PCB 製品由来の Co-PCB 濃度の減少は小さかった。底質については H12 年から大きな変化はなく、土壌については減少傾向が見られるが、定点サンプリングではないため正確な経年比較はできないと考えられる。

### (2) 土壌及び底質の高濃度汚染

一般環境で検出される濃度が低下しているのに対し、近年都内で複数見つかっている局所的な高濃度汚染は濃度レベルや汚染範囲、汚染の特徴が多種多様であり、不法投棄現場や廃棄物埋め立て地、工場跡地等から発見されるケースが報告されている。

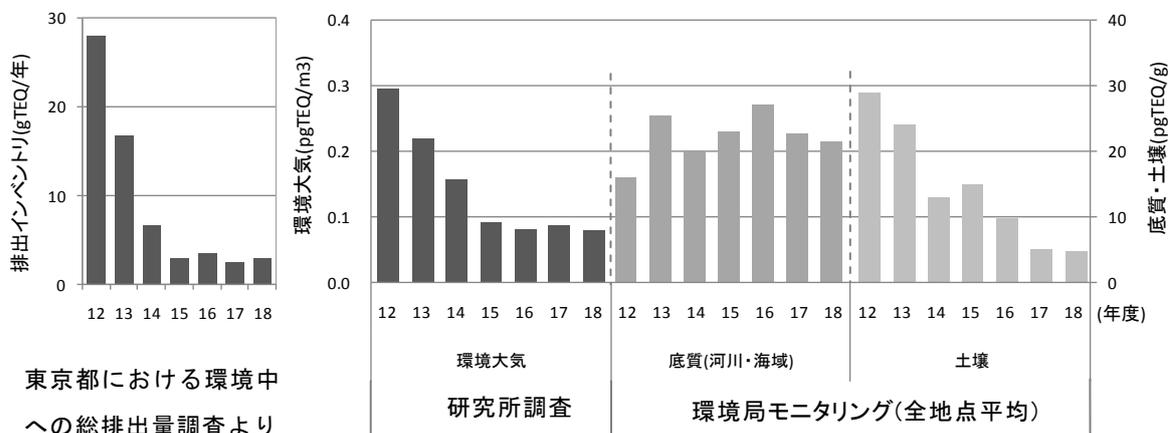


図1 環境中におけるダイオキシン類濃度の推移

### 3 土壌及び底質汚染の原因究明について

#### (1) パターン解析について

図2にパターン解析のイメージを示した。ダイオキシン汚染事例では発生源によって異性体や同族体の組成が異なることから、各パターンを比較することで汚染源を推定することができる。現在の特措法では環境基準への適合状況を確認するために、毒性を持つ29種の異性体の定量により得られる毒性等量が重要であるが、われわれの行うパターン解析では全222種のダイオキシン類を精密に分離・定量して推定を行う。都内で発見された汚染の中には、従来環境中から多く見いだされてきた汚染源である燃焼系や農薬不純物、PCB製品とは異なるものがあり、そのうちの幾つかは塩素処理由来のパターンに類似していた。

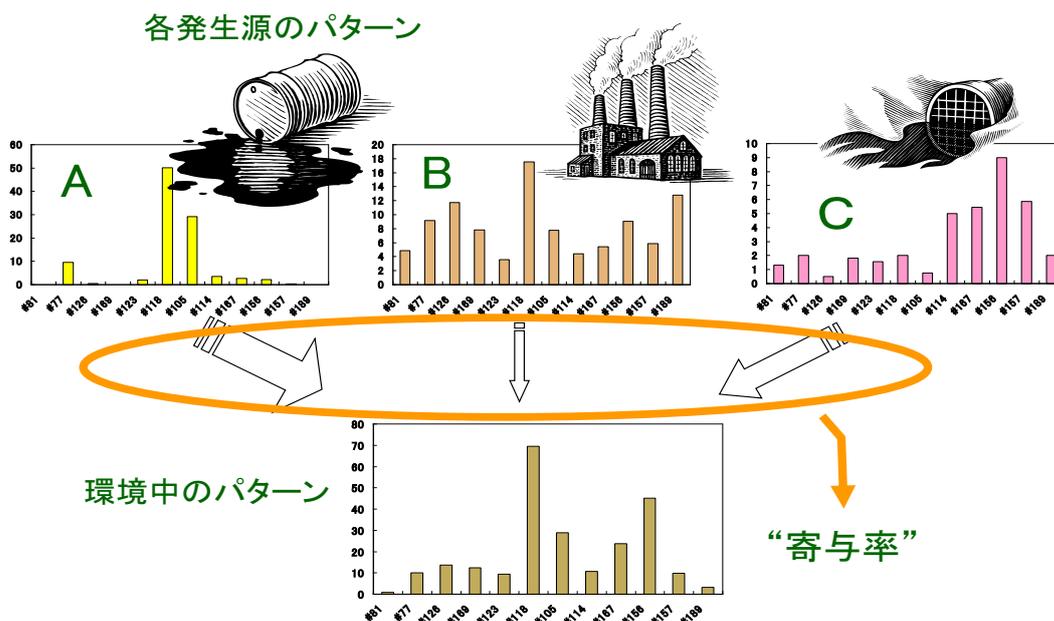


図2 パターン解析のイメージ

#### (2) 塩素処理パターンとその由来

安価で汎用性の高い“塩素”は、農薬や土壌改良用、病原性の微生物やウイルスへの対策、土壌埋設時の調整等われわれの身の回りの多くの場面で使用されている。現在では、その使用において安全面や環境面に対する十分な配慮がなされている場合がほとんどであるが、以前は、開放系環境においても、薬注濃度が数百 ppm から数%オーダーと非常に高濃度で使用されることもあった。こうした用途の一つとして、底質に殺菌目的で塩素添加を行ったケースをとりあげて、ダイオキシン類の発生との関連について検証を行った。

#### (3) 底質を使った検証実験

有機分を豊富に含む都内の河川底質に対し、種々の条件で塩素（次亜塩素酸ナトリウム）溶液を添加した際のダイオキシン類の濃度を添加前と比較した。実験の結果、塩素溶液の添加後数時間経過後には濃度に増加が見られ、毒性をもった PCDF が顕著に生成することが確認された。反応は pH、添加する有効塩素濃度、反応時の水温に依存して進み、特定の異性体がより高濃度で生成されることが確認された。

図3に塩素添加を行った際に起こる反応の流れとその時の異性体パターンを示した。塩素添加を行った時のダイオキシン類生成は、底質中に存在する前駆物質に対して塩素が特定の位置に置換することで進む。今回の結果は反応の進行度に依存して様々な汚染パターン

ンが存在することを示している。実際の汚染土壌からも同様に塩素数の少ない異性体が中心のパターンから、反応が十分に進んだと見られる高塩素化物中心のパターンも見つかっており、こうした特徴は土壌中のダイオキシン類による汚染が上記と同様な経路を経て形成された可能性を示している。

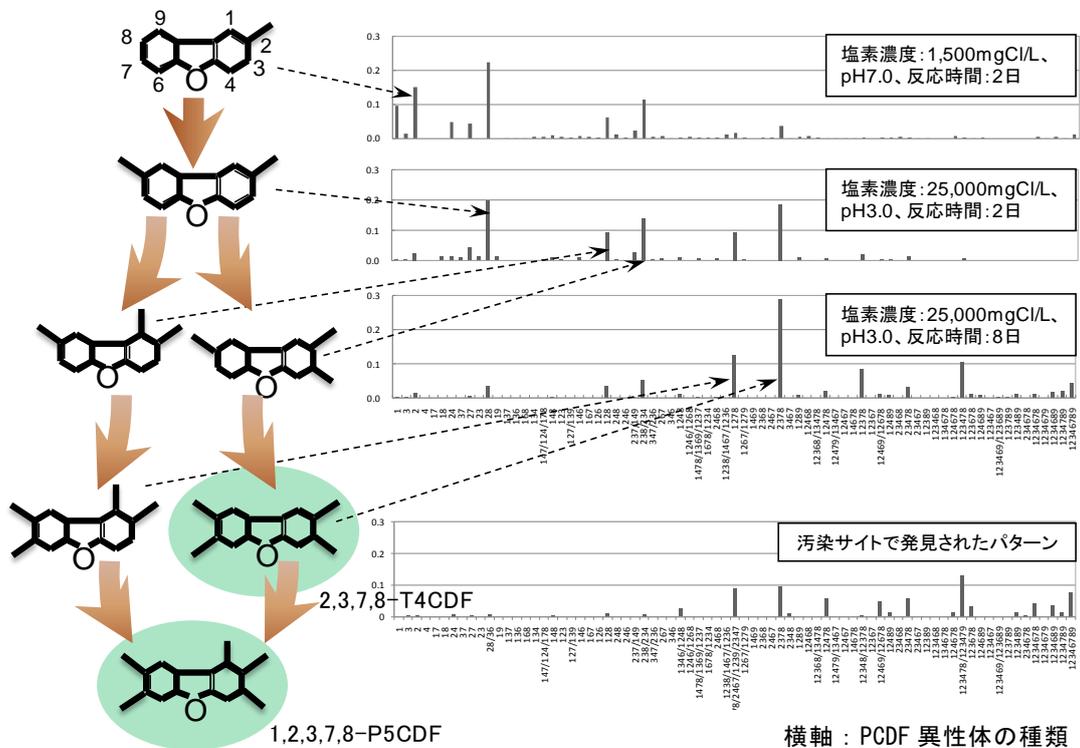


図3 塩素添加による反応と土壌汚染サイトのパターン(縦軸:異性体比率)

#### 4 今後に向けて

土壌及び底質におけるダイオキシン類汚染の原因究明については、情報や知見等が少ないために対策の実施に時間を要しているのが現状である。今後はこの種の汚染が環境や生物に与えるリスクを最小限にするために、汚染原因や汚染現象の解明についてダイオキシン類を含めた様々な面から検証するとともに、汚染土壌等の適切な処理方法、管理手法等の構築も併せて進めていく必要があると考えられる。

### 用語説明

#### 1) ダイオキシン類

ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF)、コプラナーポリ塩化ビフェニル (Co-PCB) の3種類の化合物の総称。塩素数が同じで塩素の置換位置が異なる化合物を同族体、個別の化合物を異性体と呼ぶ。

#### 2) 塩素処理パターン

塩素処理を由来とする汚染はPCDFの異性体組成に特徴が見られる。既に対策が実施されているが、過去には塩素を使用した紙パルプ漂白やその他塩素使用を伴う化学工業プロセスからの検出例がある。