

資料

広島県における環境中のダイオキシン類の異性体組成について

日浦 盛夫, 大原 俊彦, 小田原 正志, 岡本 拓

Compositions of Congeners and Isomers of Dioxins in Environmental Samples in Hiroshima Prefecture

MORIO HIURA, TOSHIHIKO OOHARA, MASASHI ODAHARA and TAKU OKAMOTO

(Received Oct. 18, 2004)

広島県保健環境センターで実施した産業廃棄物焼却炉排ガス中のダイオキシン類の分析結果から、焼却により生成するダイオキシン類の異性体組成について検討した。また、広島県内の環境(水質、大気、土壌)中のダイオキシン類における異性体及び同族体組成の特徴等について検討し、典型的な環境試料に対してケミカルマスバランス法を用いて、発生源の解明とその寄与割合の推定を試みた。

キーワード：ダイオキシン類, 焼却排ガス, 水質, 大気, 土壌, 異性体組成

緒 言

数多くの異性体を持つダイオキシン類には、廃棄物焼却や農業等さまざまな発生源があり、環境中のダイオキシン類は複数の発生源の影響を受けていると考えられる。環境試料中のダイオキシン類について発生源別の寄与が評価できれば、効率的な汚染対策を行うことが可能となる。そこで、ダイオキシン類の異性体組成が発生源により特徴を持つことに注目して、環境試料中のダイオキシン類の組成情報から発生源の推定ができると考えられる。

今回は広島県が実施しているダイオキシン類対策事業から、発生源である廃棄物焼却施設の排ガスデータを用い、焼却により生成するダイオキシン類の異性体組成のパターンの特性を明らかにする。さらに、環境試料(水質、大気、土壌、底質)のダイオキシン分析データから、異性体組成の特徴について解析し、発生源とその寄与割合の推定について検討したので、その結果を報告する。

調査方法

使用したデータを表1に示す。燃焼系発生源としては平成12年度から15年度にかけて広島県が行政検査として実施した各種産業廃棄物焼却炉の排ガスデータを使用した。環境試料としては、水質、大気、土壌を対象とした広島県の環境汚染状況調査における平成13年度から15年度間の測定データを再解析し、全異性体のピークから濃度情報を得た。複数の異性体が重なっているピークにつ

表1 使用したダイオキシン類測定データの概要

種 類	データ数
焼却排ガス	65
水質試料	32
大気試料	25
土壌試料	25

いては一つの異性体情報として取扱った。

試料の種別毎の特徴については、ダイオキシン類(PCDD+PCDF)中の各同属体の組成比率並びに同一同属体における各異性体の相対比率を用いて検討した。同様に、CoPCB(コプラナPCB)についても、各異性体濃度の組成比率に換算して検討した。

統計処理は算出した組成比を使い、クラスター分析(ウォード法, 平方距離を使用)によりグループ分けをした。

発生源寄与割合の算出には柏木ら[1]が提案している関数解析によるCMB(ケミカルマスバランス)法を使用した。

結 果

1 廃棄物焼却炉排ガスの異性体組成

ダイオキシン類の主要な発生源として廃棄物焼却炉があり、環境省が発表した平成14年度ダイオキシン類排出量の推計[2]では日本全体の約80%を占めており発生源として重要である。そこで、当センターが実施した廃棄物焼却物施設のダイオキシン類測定データから焼却により生成する異性体組成の特徴について検討を行った。

4～8塩素化PCDD/DF(ポリクロロジベンゾ-p-ジオキシン及びポリクロロジベンゾフラン)の同族体組成比を用いてクラスター分析により、試料のグループ化を試みた。結果を図1及び図2に示す。データは4～8塩素化PCDD/DFの同族体濃度の割合を用いた。全体としてはPCDFのほうがPCDDより高く、かつ低塩素化体ほど多く生成している。また、図に見られるように大きく3つのパターンに分けることができる。一番目のクラスター、GF-1、はPCDFとPCDDともに高塩素体になるほど少なくなっている。次のクラスター、GF-2、はPCDD系列では6塩素化体が多く、PCDF系列では5,6塩素体にピークがある。三番目のGW-3では、PCDF系列は高塩素体になるほど組成比は減少するが、PCDD系列では6塩素化体が多い。これら同属体の組成パターンには焼却物や焼却炉の形式との間に明確な関連は見られなかった。したがって、燃焼条件や排ガス処理設備の状況等の様々な条件が関与して生成する同族体の組成比は微妙に異なるが、全て焼却排ガスのパターンを示していると考えられる。

一方、T4CDD(テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシン)の異性体の組成に注目すると図3に示すように明らかに

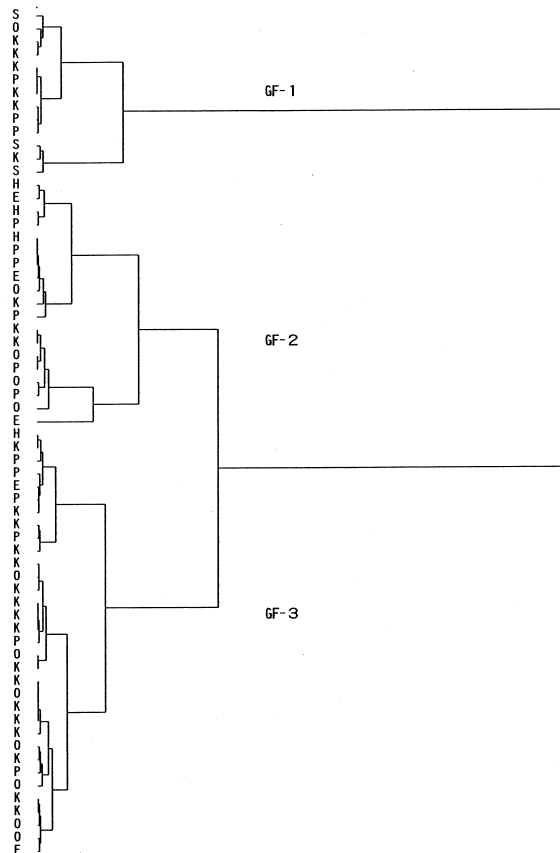


図1 同族体組成に基づく排ガスのクラスター分析結果
 主な焼却物 (S:汚泥, K:木くず, O:廃油, P:プラスチック類, H:その他)

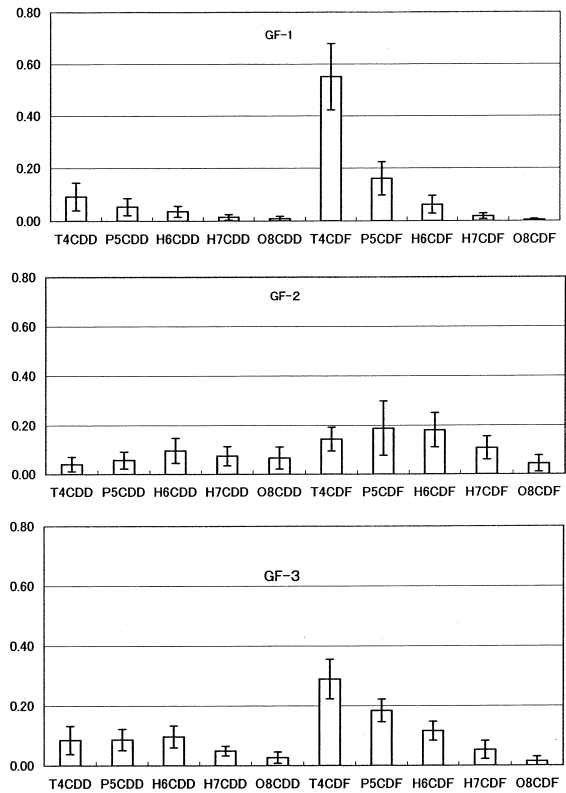


図2 排ガスの同族体組成比(平均値, 標準偏差)

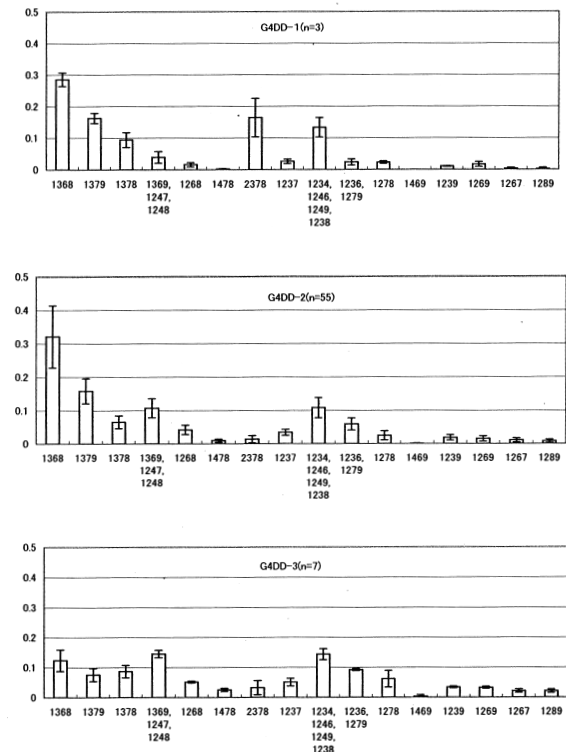


図3 排ガスのT4CDDの異性体組成比(平均値,標準偏差)

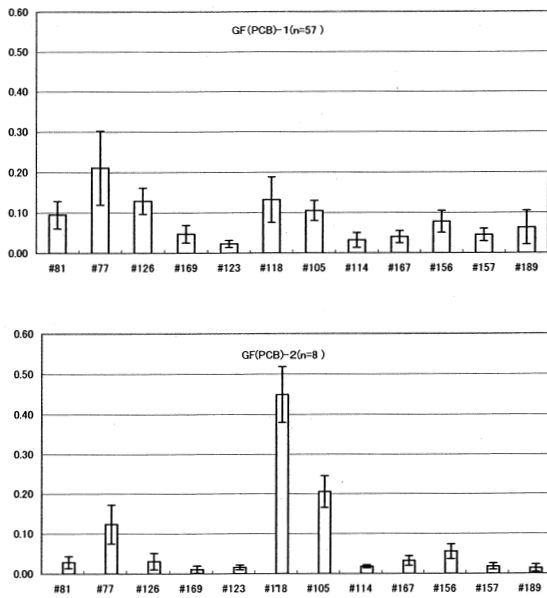


図4 排ガスのCoPCB異性体の組成比(平均値, 標準偏差)

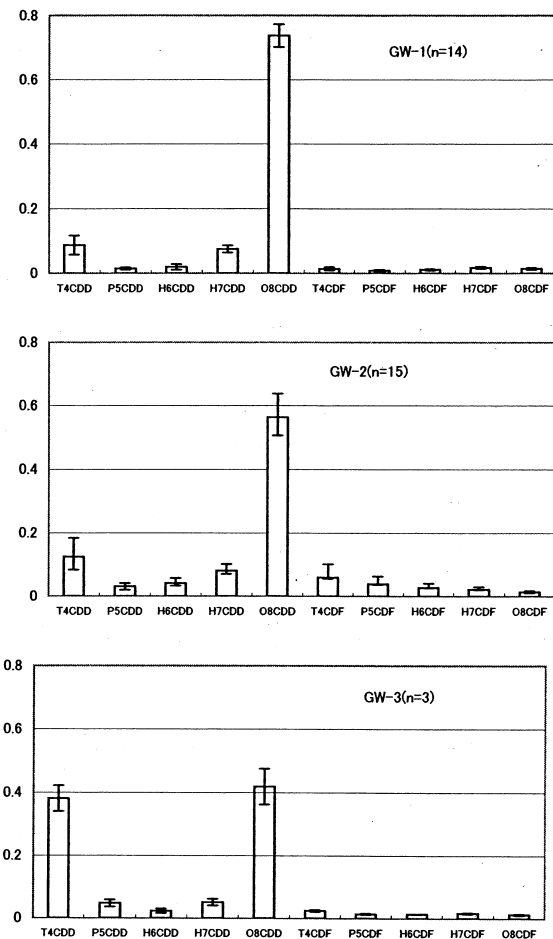


図5 水質試料の同族体組成比(平均値, 標準偏差)

特徴的な組成比が見られる。G4DD-1についてはすでに報告している[3]が、通常の燃焼パターンと明らかに異なる組成を示している。焼却炉排ガスの主流はG4DD-2 (n=55)と考えられる。次のG4DD-3は少数であるが、農薬CNPの影響が大きい1368-, 1379-T4CDDの比率が低いのは特徴的である。その他の同族体ではそれぞれの異性体組成はG4DD-1に属する試料を除くと際立った特徴はみられなかった。

図4はCoPCBの組成比についてクラスター分析により分類したもので、2つのグループに分類された。少数のグループGF(PCB)-2は#118, #105など一部の異性体が突出しているのに較べると、メジャーなグループGF(PCB)-1は比較的各異性体の組成比にバラツキが少ない。GF(PCB)-2のパターンは後で示すが、環境試料におけるメジャーなグループである。

2 環境試料の異性体組成

水質試料は公共用水域の河川水及び海水である。PCDD/PCDF同族体組成比は図5に示すように大きく3つのグループに分類される。GW-1はGW-2とよく似ているがOCDD(オクタクロロジベンゾ-p-ジオキシン)の占める割合が特に高い。GW-3はOCDDが低くなり、替わってT4CDDの比率が増加している。さらに、このGW-3ではT4CDDの異性体組成をみると1368-, 1379-T4CDDが高い特徴が見られる。なお、P5CDD(ペンタクロロジベンゾ-p-ジオキシン)同族体では12368-P5CDDが最も高い組成を示しており、他の環境試料ではみられない特徴がある。

CoPCBの異性体組成は図6に示す。これは#118が50%近くを占めるなど環境試料によくみられるパターンである。

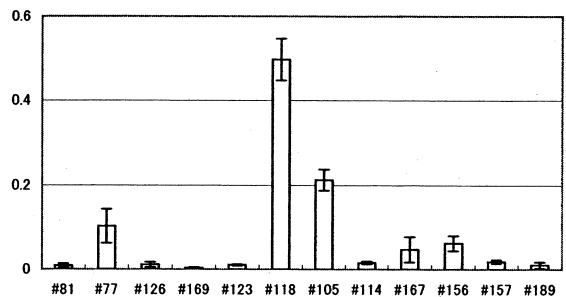


図6 水質試料のCoPCBの異性体組成比(平均値, 標準偏差)

大気試料の場合、同族体の組成比により大きく2つのグループに分けられた。図7にみられるように、両者ともPCDFがPCDDより高く、高塩素化体ほど減少する傾向がみられるなど排ガスのパターンとよく似た傾向を示しており、大気中のダイオキシン類は排ガスの影響を大きく受けているのではないかと推測される。異性体組成

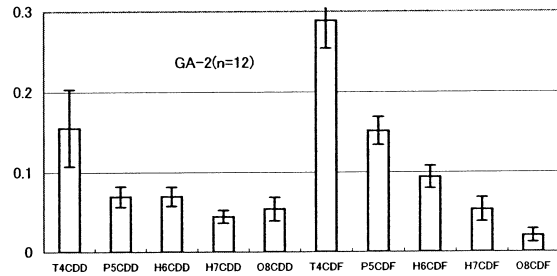
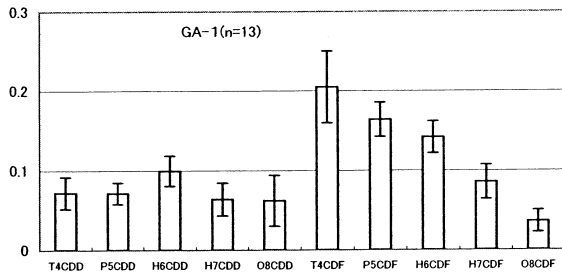


図7 大気試料の同族体組成比(平均値, 標準偏差)

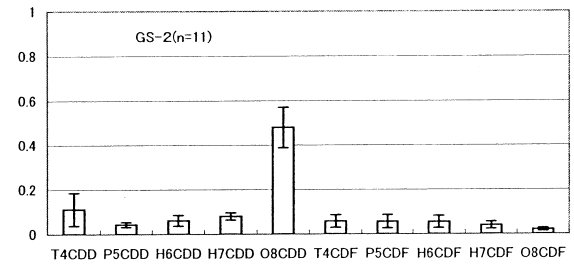
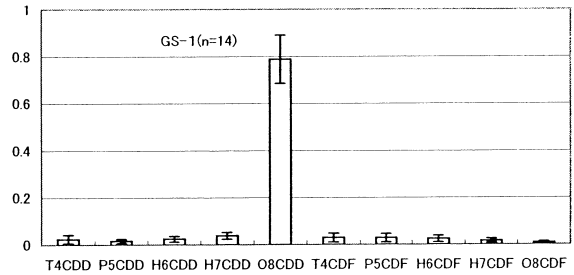


図9 土壌試料の同族体組成比(平均値, 標準偏差)

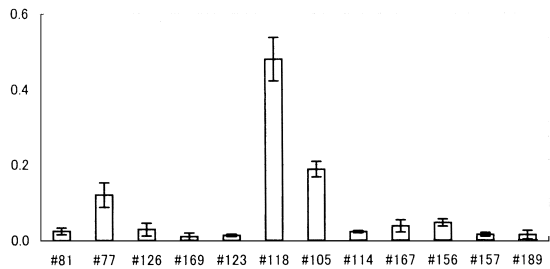


図8 大気試料のCoPCBの異性体組成比(平均値, 標準偏差)

比についてはT4CDDの場合1368, 1379-体の比率は排ガスより高く, 水質試料より低い。

CoPCBの異性体組成は図8に示す。こちらはPCDD/PCDFの場合と異なり, #118が50%近くを占めるなど水質試料と全く同じと言ってよいほど似たパターンを示している。

土壌については同族体の組成比を図9に示した。基本的にはOCDDが5割以上を占める組成で, 水質の場合とほぼ同様である。クラスター分析では2つのグループに分けられた。GS-1はOCDDが8割近くを占め, GS-2は5割程度である。これは水質試料とよく似たパターンをしめしている。

CoPCBの異性体組成は水質や大気とほとんど同じパターンを示していることから, この組成比が一般環境中のものであると考えられる。

3 発生源の推定

環境中の汚染物質について, CMB(ケミカルマスバランス)法を用いることにより, 発生源とその寄与割合を

表2 発生源におけるダイオキシン類主要異性体の相対濃度比

主要異性体	PCP	CNP	焼却排ガス
1368DD	0.0003	0.7204	0.0991
1379DD	0.0002	0.2747	0.0486
2378DD	0	7.0E-06	0.0038
12378DD	9.8E-07	0.0012	0.0125
123478DD	1.4E-06	4.7E-05	0.0122
123678DD	0.0001	0.0009	0.0216
123789DD	6.4E-06	0.0003	0.0153
1278DF	0	0.0008	0.0528
2378DF	2.5E-06	6.6E-06	0.0349
12378DF	6.6E-07	1.6E-05	0.0561
23478DF	2.4E-07	0.0001	0.0556
123478DF	3.4E-05	2.7E-06	0.0519
123678DF	5.2E-06	1.3E-05	0.0510
123789DF	2.4E-06	0.0013	0.0050
234678DF	0	0	0.0632
1234678DD	0.0098	0.0002	0.0868
12346789DD	0.9807	1.1E-06	0.1112
1234678DF	0.0008	3.1E-05	0.1355
1234789DF	0.0001	1.4E-07	0.0179
12346789DF	0.0079	4.4E-07	0.0650

注) DD:ジベンゾジオキシン, DF:ジベンゾフラン

推定することが可能である。ダイオキシン類の発生源としては焼却排ガスのほか, 過去に使用された農薬であるCNP(トリクロロニトロフェノキシベンゼン)製剤及びPCP(ペンタクロロフェノール)製剤の影響が大きいといわれている[4, 5]。そこで, 今回はこれら3種の発生源を仮定して, 環境試料で観測されたダイオキシン類について発生源毎の寄与割合の算出を試みた。

使用したデータはダイオキシン類では異性体の濃度が正確に把握されている17種の2378位塩素置換異性体にCNP製剤に特徴的な1368-T4CDD等の3種を加えた20種の異性体の相対濃度比を使用した。焼却排ガスは得られ

た検体から特殊なパターンである3検体を除いた残りすべての平均値を用い、CNP及びPCP由来のデータは報告値を用いた[4, 5]。使用した発生源データは表2に示した。PCPに由来する異性体はOCDDの組成比が大きく、CNPの場合は1368-, 1379-T4CDDが大きいという特徴がある。それに較べると焼却排ガスの場合には全体的にバラツキの少ない組成比を示している。環境試料のデータは今回グループ分けをした中からそれぞれ選定した(表3)。

関数解析によるCMB法により得られた結果を表4に示す。

水質試料では同族体組成比により3つのグループに分類されたが、GW-1はPCPがほとんどを占めており、OCDDが多い組成比を説明している。GW-2ではPCPの割合がやや減少し焼却由来が増加している。このパターンは市街区域の河川によくみられる。GW-3は排ガス影響は小さくPCPについて、CNPの割合が大きくなっている。県北の江の川などで観測されたパターンであり、実際T4CDDの各異性体を見ると1368等のCNPに特徴的な異性体の組成比が非常に大きい。

大気試料ではその同族体パターンから推測されるよう

にGA-1グループでは燃焼起源の割合が最も大きい。次にGA-2グループでは、CNP寄与率が大きく、わずかではあるが焼却寄与を上回っている。PCP製剤は1990年、CNP製剤は1996年に農薬登録が失効しており、ともにすでに使用されなくなって久しいため、実際には土壤等に吸着されている成分が微粒子や気体の状態で大気中に再浮遊しているのではないかと考えられる。

土壤ではOCDDの組成比が大きいことから推測されるように、PCPの寄与割合が圧倒的に大きい結果になった。土壤汚染は非常に局所的なケースが多いことから、もし燃焼由来の汚染が大きい試料が見つければ容易に検出可能であると考えられる。

環境中のCoPCBについては、PCB製品由来と焼却排ガス由来のCoPCBが考えられる。PCB製品は4種類のKanechlor、すなわちKC300, KC400, KC500, KC600における異性体分析結果[6]を用いた。焼却由来は、排ガスデータのうちGW(PCB)-2は環境パターンと似ており、製品由来の影響を大きく受けている恐れがあるので、GW(PCB)-1のグループの平均値を焼却由来として計算に用いた。使用した発生源データを表5に、また、解析した環境データを表6に示す。

表3 環境におけるダイオキシン類主要異性体の相対濃度比

主要異性体	水質			大気		土壤	
	GW-1	GW-2	GW-3	GA-1	GA-2	GS-1	GS-2
1368DD	0.065	0.068	0.280	0.080	0.457	0.018	0.110
1379DD	0.019	0.025	0.094	0.043	0.130	0.012	0.046
2378DD	0.000	0.002	0.000	0.001	0.004	0.000	0.001
12378DD	0.001	0.007	0.001	0.008	0.004	0.000	0.003
123478DD	0.001	0.006	0.001	0.009	0.010	0.001	0.003
123678DD	0.002	0.010	0.002	0.019	0.008	0.001	0.006
123789DD	0.001	0.006	0.002	0.014	0.011	0.001	0.009
1278DF	0.000	0.006	0.000	0.024	0.030	0.001	0.001
2378DF	0.001	0.011	0.001	0.015	0.024	0.001	0.001
12378DF	0.001	0.010	0.001	0.033	0.027	0.002	0.003
23478DF	0.001	0.015	0.001	0.033	0.024	0.001	0.003
123478DF	0.001	0.013	0.001	0.042	0.021	0.002	0.004
123678DF	0.001	0.012	0.001	0.041	0.019	0.002	0.004
123789DF	0.000	0.005	0.001	0.007	0.002	0.000	0.001
234678DF	0.002	0.014	0.002	0.047	0.023	0.002	0.006
1234678DD	0.037	0.037	0.028	0.108	0.036	0.016	0.043
12346789DD	0.847	0.685	0.555	0.216	0.079	0.921	0.718
1234678DF	0.006	0.035	0.010	0.139	0.057	0.008	0.018
1234789DF	0.002	0.009	0.002	0.018	0.008	0.001	0.002
12346789DF	0.011	0.025	0.017	0.102	0.025	0.008	0.018

注) DD:ジベンゾジオキシン, DF:ジベンゾフラン

表4 環境試料における発生源寄与率の推定値

発生源	水質			大気		土壤	
	GW-1	GW-2	GW-3	GA-1	GA-2	GS-1	GS-2
PCP	92.0%	77.1%	64.4%	20.4%	2.9%	93.9%	84.0%
CNP	5.6%	4.1%	32.1%	0.6%	54.3%	2.2%	9.8%
焼却	2.4%	18.8%	3.5%	79.0%	42.9%	4.0%	6.2%

結果は表7に示すように、焼却の寄与は少なく、PCB製品の寄与率が8～9割でなかでもKC400の寄与が大きいという結果が得られた。現在での主要な発生源である焼却排ガスの寄与割合よりも過去に製造・使用されたPCB製品による汚染がはるかに大きいのはダイオキシン類と同様である。

ま と め

焼却排ガス中のダイオキシン類の異性体、同属体組成の特徴について検討し、焼却排ガスにおける組成比の特性について検討した。しかし、焼却物や焼却炉の形態による明確な特徴は見出せなかった。

表5 発生源におけるCoPCBの相対濃度比

主要異性体	KC300	KC400	KC500	KC600	焼却
#81	0.0291	0.0000	0.0148	0	0.0948
#77	0.3123	0.0952	0.0105	0.0103	0.2109
#126	0	0.0052	0.0043	0.0160	0.1291
#169	0	0	0	0.0051	0.0474
#123	0.0158	0.0200	0.0218	0.1559	0.0228
#118	0.3547	0.5006	0.5360	0.2630	0.1320
#105	0.1844	0.2913	0.1819	0.1167	0.1049
#114	0.0341	0.0351	0.0131	0.0000	0.0320
#167	0.0316	0.0274	0.1264	0.1956	0.0399
#156	0.0282	0.0211	0.0743	0.1886	0.0779
#157	0.0100	0.0041	0.0143	0	0.0451
#189	0	0	0.0025	0.0487	0.0632

表6 環境におけるCoPCBの相対濃度比

主要異性体	水質	大気	土壌
#81	0.009	0.025	0.011
#77	0.103	0.120	0.124
#126	0.011	0.029	0.021
#169	0.003	0.010	0.009
#123	0.010	0.013	0.011
#118	0.497	0.480	0.437
#105	0.212	0.188	0.208
#114	0.016	0.023	0.014
#167	0.047	0.038	0.054
#156	0.062	0.046	0.073
#157	0.018	0.015	0.022
#189	0.010	0.014	0.015

表7 環境におけるCoPCBの発生源寄与率の推定値

発生源	KC300	KC400	KC500	KC600	焼却
水質	0.0%	65.7%	26.5%	0.0%	7.8%
大気	2.9%	62.6%	14.6%	0.0%	19.9%
土壌	0.0%	55.2%	27.9%	0.0%	16.9%

環境中のダイオキシン類の異性体組成について検討し、大気試料については焼却排ガスの影響を大きく受けており、水質及び土壌については、過去に使用された農薬、PCP製剤及びCNP製剤に由来する影響が大きいことが判った。それについて、CMB法で発生源毎の寄与割合を算出したところ、ほぼ妥当と思われる結果が得られた。

謝 辞

本研究は、環境省の地域密着型研究「ダイオキシン類による地域環境汚染の実態とその原因究明に関する研究」の一環として行った。検討に当たっては、東京、宮城、茨城、千葉、新潟、岐阜の各県の共同研究者に多大な助言と協力をいただき、また、統計数理研究所の柏木先生に解析手法の提供ならびに貴重なご助言をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- [1] 柏木宣久, 佐々木裕子, 飯村文成, 安藤晴夫: 応用統計学, 31 59-74(2002)
- [2] ダイオキシン類の排出量目録について, 平成14年12月5日 環境省報道発表資料
- [3] 大原俊彦, 日浦盛夫, 岡本 拓, 橋本俊次, 伊藤裕康: 第13回環境化学討論会講演要旨集, 614-615, (2004)
- [4] 益永茂樹: 廃棄物学会論文誌, Vol.11, No.3 173-181, (2000)
- [5] 清家信康, 大谷 卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸: 環境化学, Vol.13, No.1 117-131(2003)
- [6] 高菅卓三, 井上 毅, 大井悦雄: 環境化学, 5 647-675(1995)