

調査研究

沿岸部の環境中におけるダイオキシン類の汚染実態と特徴について －同族体・異性体組成パターンの特徴と汚染由来－

熊谷 宏之・玉柿 励治・泉 康彦^{*1}

The Concentrations and Isomer Distributions of Dioxins in Urban Environmental Samples

Hiroyuki KUMAGAI, Reiichi TAMAGAKI, Yasuhiko IZUMI

敦賀市内の環境中におけるダイオキシン類調査を行った。濃度レベルは、すべての媒体で環境基準以下であったが、大気と水質で全国平均を上回る地点もみられた。特徴として、異性体組成パターンなどから、大気は主に燃焼系とPCB製品に由来し、水質は農薬由来と推察された。なお、平成14年度の福井市内の河川水調査で確認された特異的な異性体組成パターンについては、敦賀市内の河川水では認められなかった。

1 はじめに

ダイオキシン類汚染に対する社会的関心が高まるなか、本県では、平成12年度から化学物質対策調査研究施設の整備を行い、平成14年度から3年計画で環境中（大気、降下物、水質、底質、土壌）のダイオキシン類の挙動解明調査を開始した。ダイオキシン類の主な発生源として、ごみ焼却等の燃焼、農薬（CNP等）の不純物、塩素漂白、PCB製品（カネクロール等）などが知られており^{1) 2)}、本研究では、ダイオキシン類の同族体・異性体組成などから環境中の挙動や汚染由来などについて解析を行うこととしている。

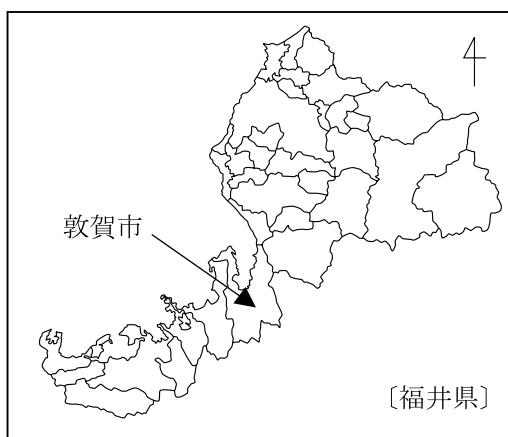
14年度の都市部（福井市内）の調査結果については、大気と水質を中心に一部解析を行い、河川水調査で確認された特異的な異性体パターンの特徴や分析上の問題点などについて報告した³⁾。

平成15年度は、本県の沿岸部の市町村で最も人口が多い敦賀市内を中心に調査を行った。本報告では、沿岸部（敦賀市内）における環境媒体ごとの汚染状況や同族体・異性体組成パターンの特徴などについて、大気と水質を中心に現時点で解析した結果について報告する。

2 調査方法

2. 1 調査地点

沿岸部として敦賀市内から調査地点を選定した。大気は、市街地中心から半径2 km圏内で、海沿い（北側）、山沿い（南側）、中心部、郊外（南側）から4地点を配置し、大気汚染常時観測局や県の出先機関から選定した。また、水質と底質は笙の川・井の口川水系の常時監視地点を中心に上流及び下流部から、土壌は大気調査地点周辺の公園など公共の場所から選定した（図1）。



図中のA1～4は大気調査地点、W1～5は水質・底質調査地点である。W3は木の芽川と深川が並行して流れる地点であり、この2河川は笙の川に合流する。

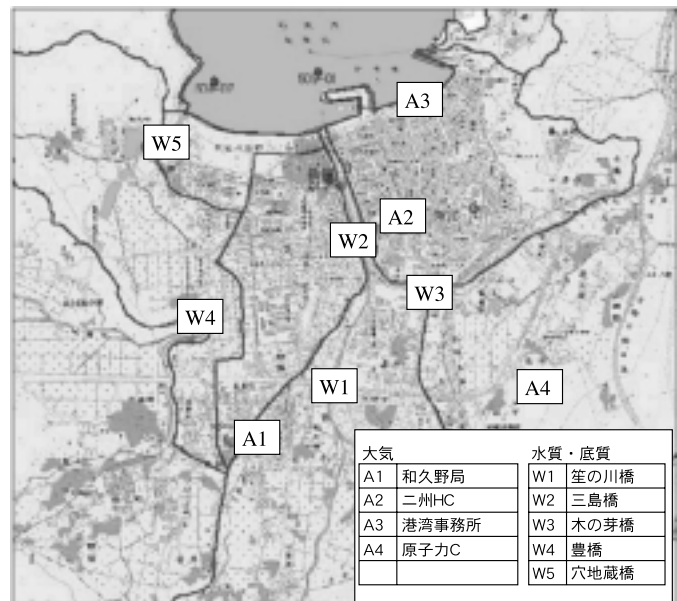


図1 調査地点

^{*1} 福井健康福祉センター

①大気 (4地点、年4回)

和久野局、二州健康福祉センター (降下物も年3回実施)、敦賀港湾事務所、原子力環境監視センター

②水質 (4河川6地点、年2回)

笙の川 (笙の川橋、三島橋)、木の芽川 (木の芽橋)、深川 (木の芽橋)、井の口川 (豊橋、穴地藏橋)、

③底質 (4河川6地点、年2回)

水質と同地点

④土壌 (4地点、年1回)

和久野中央公園、津内公園、蓬萊公園、原子力センター広場

なお、14年度に引き続き、当センターで大気と降下物の継続調査を行い、また、近接した県立盲学校グラウンドで土壌の継続調査を行った。

環境媒体ごとの測定マニュアル (環境省通知^{4)~6)}およびJIS K 0312⁷⁾に準拠し、試料採取、前処理操作、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC-HRMS) による測定を行った。表1に分析前処理操作の概略を、表2にHRGC-HRMSの測定条件を示した。

前処理操作やMS条件の設定質量数などは、基本的に平成14年度と同じであるが³⁾、一部主な改善点として、活性炭分散シリカゲルクロマトグラフィーによる分画精製操作では、リバーサカラムの使用によってトルエン使用量の削減や高塩素化物の回収率の向上を図った。また、HRGC-HRMSの測定条件については、Co-PCBs測定でGC条件を一部変更したほか、DB-17による測定ではグルーピング方式を基本とし、4~6塩素化物はSP-2331とのカラム間チェックで精度の向上を図った。

3 結果および考察

2. 2 測定方法

表1 分析前処理操作の概略

媒 体	試料量	抽 出	精製・分画操作
大気	1000m ³	QMF:ソックスサーム (トルエン抽出) PUF:アセトンソックスレー抽出	(PUF:液液抽出 (ヘキサン-水)) → 多層シリカゲルクロマトグラフィー → 活性炭HPLC (Fr2:Co-PCB、Fr3:DD/DF)
河川水質	24ℓ	固相抽出→ソックスサーム (トルエン抽出)	(硫酸処理) → 多層シリカゲルクロマトグラフィー → 活性炭HPLC (Fr2:Co-PCB、Fr3:DD/DF)
河川底質	40g	トルエンソックスレー抽出	(硫酸処理) → 多層シリカゲルクロマトグラフィー → 活性炭分散シリカゲルクロマトグラフィー (Fr2:mono-PCB、Fr3:non-PCB、DD/DF)
土壌	25g	ソックスサーム (トルエン抽出)	(硫酸処理) → 多層シリカゲルクロマトグラフィー → 活性炭分散シリカゲルクロマトグラフィー (Fr2:mono-PCB、Fr3:non-PCB、DD/DF)
降下物	1ヶ月 0.166m ²	GMF:ソックスサーム (トルエン抽出) PUF:アセトンソックスレー抽出	(PUF:液液抽出 (ヘキサン-水)) → 多層シリカゲルクロマトグラフィー → 活性炭HPLC (Fr2:Co-PCB、Fr3:DD/DF)
降下物 (簡易法)	1ヶ月 0.069m ²	固相抽出→ソックスサーム (トルエン抽出)	多層シリカゲルクロマトグラフィー → 活性炭HPLC (Fr2:Co-PCB、Fr3:DD/DF)

表2 HRGC-HRMSの測定条件

ガスクロマトグラフ		Agilent HP6890			
質量分析装置		JEOL JMS700D			
測定対象物質		TeCDDs,TeCDFs PeCDDs,PeCDFs HxCDDs,HxCDFs	HxCDFs HpCDDs,HpCDFs OCDD,OCDF	PCDDs (4~8Cl) PCDFs (4~8Cl) <4ヶルービシク>	Co-PCBs
GC 条件	使用カラム	Supelco製 SP-2331 長さ 60m 内径 0.32mm 膜厚 0.20μm	J&W製 DB-17 長さ 30m 内径 0.32mm 膜厚 0.25μm	(同左)	SGE製 HT-8 長さ 50m 内径 0.22mm 膜厚 0.25μm
	オープン温度	140℃(1.5min) ↓ 10℃/min 200℃(0min) ↓ 2.5℃/min 255℃(30min)	140℃(1.5min) ↓ 20℃/min 220℃(0min) ↓ 8℃/min 280℃(17min)	120℃(1min) ↓ 20℃/min 160℃(0min) ↓ 3℃/min 280℃(12min)	100℃(1min) ↓ 20℃/min 180℃(0min) ↓ 3℃/min 300℃(20min)
	キャリアガス流量 (He)	2.0ml/min	1.5ml/min	(同左)	1.2ml/min
	注入量	1 or 2μl	1μl	(同左)	1μl
	注入口温度	260℃	280℃	(同左)	290℃
	注入方式	スプリットレス	スプリットレス	(同左)	スプリットレス
MS条件		分解能10000以上、イオン化電圧38eV、イオン化電流500μA、SIM測定			

3. 1 ダイオキシン類濃度 (TEQ濃度)

大気、水質、底質、土壌のすべての検体で環境基準を下回っていた。敦賀市内の分析結果の概要は以下のとおりであり、詳細は表3～5に示した。

①大気 (環境基準 ; 0.6 pg-TEQ/m³) [全国平均 0.093]

0.022～0.49pg-TEQ/m³

年平均値で0.054～0.15pg-TEQ/m³

②水質 (環境基準 ; 1 pg-TEQ/l) [全国平均 0.25]

0.045～0.68pg-TEQ/l

年平均値で0.052～0.58 pg-TEQ/l

③底質 (環境基準 ; 150 pg-TEQ/g) [全国平均 11]

0.23～8.5pg-TEQ/g

④土壌 (環境基準 ; 1000 pg-TEQ/g) [全国平均 3.8]

0.45～3.7pg-TEQ/g

なお、環境省が集計した平成14年度の全国の平均濃度と比較すると⁸⁾、底質、土壌については全国平均もしくはそれを下回る濃度レベルであったが、大気、水質については全国平均を上回る地点もみられた。

また、前報³⁾と同様に、人体への摂取量を大気と土壌から試算してみると、一人一日摂取量 (単位 ; pg-TEQ/kg/日) は、14年度の全国平均では、大気で0.028、土壌で0.0076と試算される⁹⁾。一方、15年度の本県 (沿岸部) の場合、大気で0.016～0.045、土壌で0.0009～0.0074となり、全国平均レベルと考えられた。

表3 環境大気

(pg-TEQ/m³)

	5月	7月	10月	1月	年平均値
粒子態 (QMF) + ガス態 (PUF)					
衛生環境研究センター (*福井市)	0.078	0.082	0.087	0.19	0.11
(同 上) (二重測定)	0.081	0.089	0.084	0.21	0.12
和久野局	0.022	0.023	0.076	0.096	0.054
二州健康福祉センター	0.025	0.023	0.062	0.49	0.15
敦賀港湾事務所	0.028	0.022	0.03	0.41	0.12
原子力環境監視センター	0.026	0.066	0.035	0.47	0.15
粒子態/ガス態 (QMF/PUF)					
衛生環境研究センター (二重測定)	0.049/0.031	0.037/0.049	0.059/0.024	0.021/0.0012	0.089/0.029
和久野局	0.013/0.0084	0.014/0.014	0.064/0.013	0.077/0.0069	0.042/0.011
二州健康福祉センター	0.014/0.0098	0.011/0.012	0.055/0.010	0.44/0.047	0.13/0.020

(大気環境基準 ; 0.6pg-TEQ/m³)

表4 水質・底質

(pg-TEQ/l)

(pg-TEQ/g)

	水質 (5月)	水質 (10月)	水質 (年平均値)	底質 (5月)	底質 (10月)
笙の川 (笙の川橋)	0.059	0.045	0.052	0.26	0.23
笙の川 (三島橋)	0.23	0.12	0.18	1.5	0.64
木の芽川 (木の芽橋)	0.10	0.057	0.079	0.37	0.64
深川 (木の芽橋)	0.31	0.15	0.23	3.0	2.8
井の口川 (豊橋)	0.68	0.47	0.58	0.73	0.57
井の口川 (穴地藏橋)	0.21	0.13	0.17	8.5	6.6
参考データ	SS (mg/l) (5月)	SS (mg/l) (10月)		強熱減量(%) (5月)	強熱減量(%) (10月)
笙の川 (笙の川橋)	2	<1		0.9	0.9
笙の川 (三島橋)	3	<1		2.0	1.2
木の芽川 (木の芽橋)	5	<1		1.9	2.3
深川 (木の芽橋)	4	2		2.0	1.6
井の口川 (豊橋)	5	10		1.3	1.2
井の口川 (穴地藏橋)	1	11		6.1	6.3

(水質環境基準 ; 1pg-TEQ/l, 底質環境基準 ; 150pg-TEQ/g)

表5 土壌

	10月	強熱減量(%) (10月)
県立盲学校グラウンド (*福井市)	0.017	6.2
和久野中央公園	0.45	3.2
津内公園	3.7	3.1
(同 上) (二重測定)	4.4	3.1
蓬萊公園	0.77	3.0
原子力センター広場	0.94	6.0

(土壌環境基準 ; 1000pg-TEQ/g)

(*) 都市部1地点 (衛生環境研究センター、県立盲学校グラウンド) で継続調査 (文中の集計には含めず)

3. 2 環境媒体ごとの特徴

敦賀市内の中心部である二州健康福祉センターの環境大気と降下物、笙の川（三島橋）の水質・底質、津内公園の土壌について、それぞれPCDDs/PCDFs同族体組成の構成比を図2に示した。また、発生源の一例として飛灰¹⁰⁾や焼却排ガス¹¹⁾の分析結果、清家ら¹²⁾による農薬（CNPとPCP製剤）中のダイオキシン類分析結果を参考に、図3に併せて

同族体組成の構成比を示した。なお、焼却排ガスのデータは、大気調査地点との位置関係や風向などを考慮し、排出濃度によっては比較的影響を及ぼすと見られる施設規模の最も大きい民間の産業廃棄物焼却施設の行政検査結果を用いた。（ただし、TEQベースで排出基準の100分の1未満となる低濃度データである。）

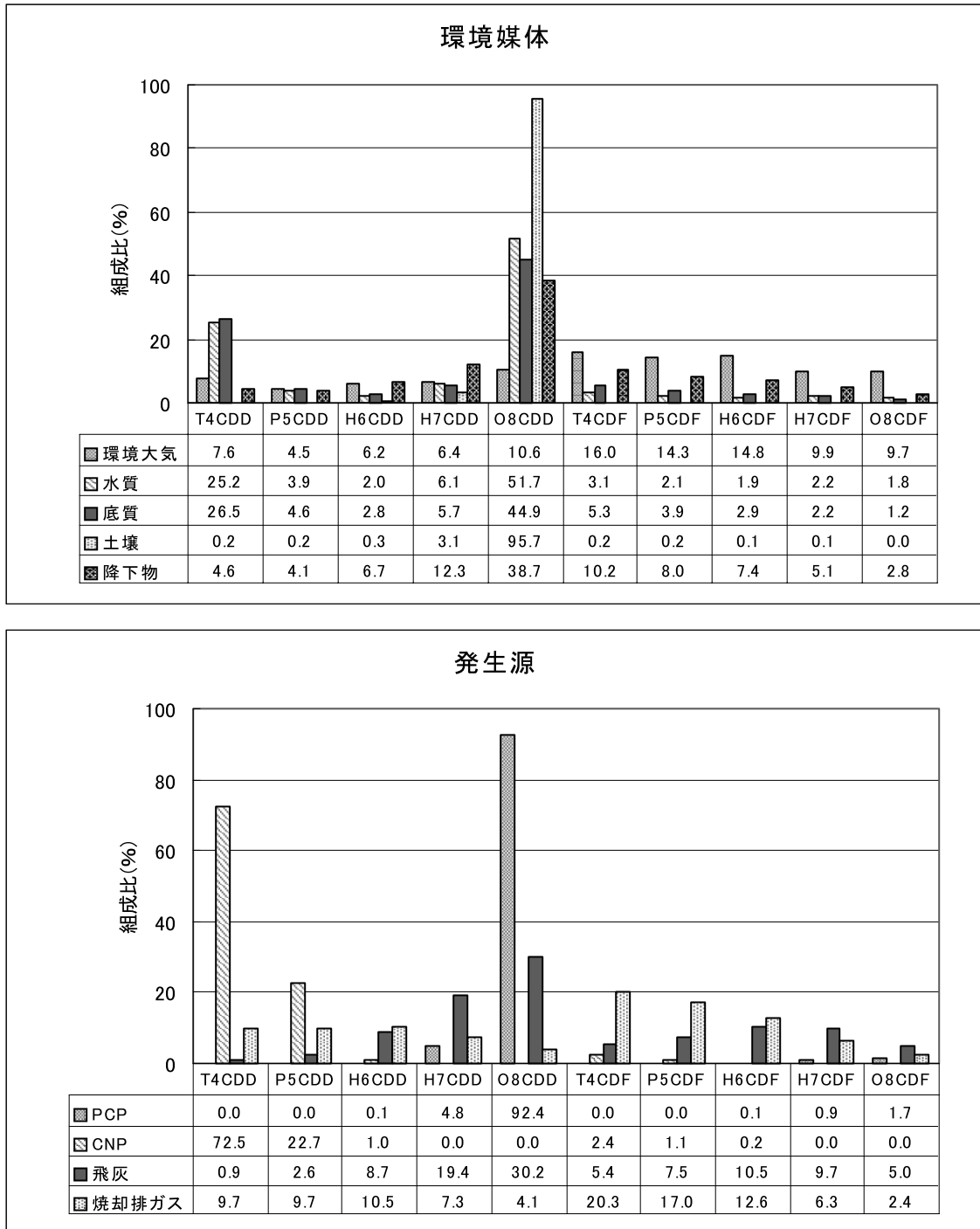


図2 環境媒体および発生源の同族体組成（中心部）

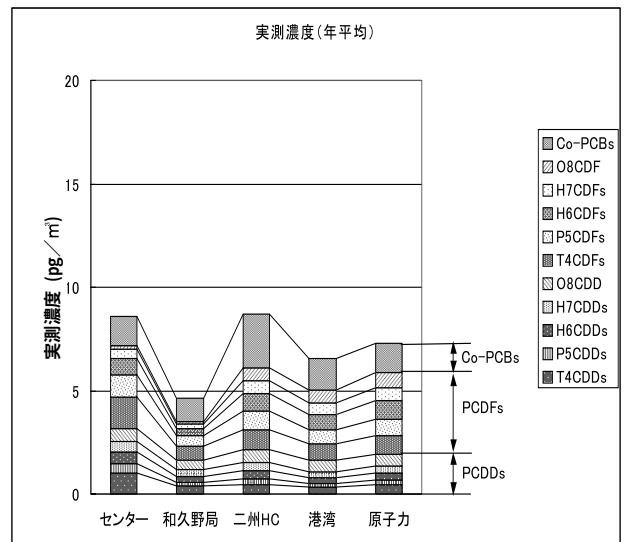
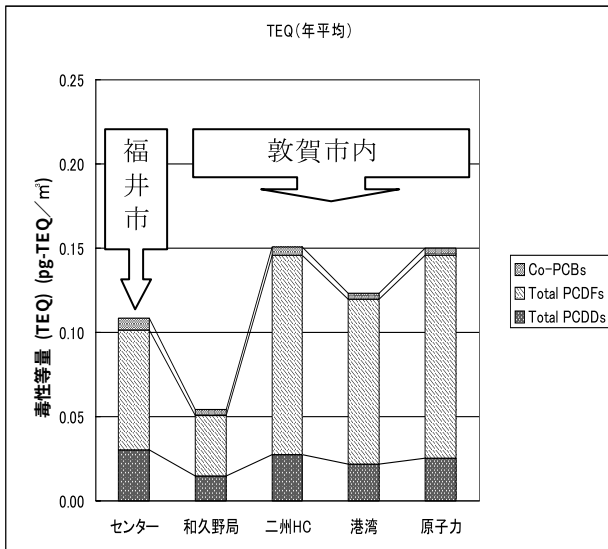


図3 大気中のダイオキシン類濃度と組成パターン (年平均)

図2をみると、環境媒体によって、同族体組成パターンに特徴がみられ、水質と底質が比較的類似しており、農薬由来の影響を受けていることが示唆される。また、土壌も農薬 (PCP) 由来の影響を受けているとみられる。なお、大気と土壌の同族体組成パターンは、他の3地点においてもほぼ同様の傾向を示していた。

以下、同族体・異性体組成パターンなどの特徴について、環境媒体別に詳細に述べていく。

3. 2. 1 大気

(1) PCDDs/PCDFsの同族体・異性体組成

地点間を比較するため、年間平均値を組成パターンも含めて図3に示した。組成パターンに地点間による顕著な違いは認められないが、和久野局以外の3地点では冬季調査の濃度が高かったため、濃度レベルにやや差が生じた。この点については後で詳細に述べることとする。

また、各同族体のPCDDsとPCDFsのクロマトグラムをみると、比較的多くの異性体から構成される“incineration

pattern”を示し、2,3,4,7,8-PeCDFのTEQ寄与率が比較的高いことなどから、敦賀市内の大気中PCDDs/PCDFsは、燃焼に由来するものが多いと推察される^{1) 13) 14)}。

(2) Co-PCBsの異性体組成

Co-PCBsの異性体の構成比 (実測濃度ベース) を表6と図4に示した。

Co-PCBsの発生源由来としては、PCB製品の揮散やごみ焼却等が考えられる。PCB製品 (KC-300、KC-400、KC-500、KC-600を等量混合) の構成比¹⁵⁾ は、#118は50%、#105は20%を占め、#126、#169は1%未満と少ない。一方、ごみ焼却等の燃焼はPCB製品に比べて#126、#169が比較的多いとされ、市内清掃センターの飛灰や排ガス中¹⁶⁾の構成比もPCB製品に比べて高くなっている。今回調査した環境大気中の異性体構成比は、non-ortho体である#126、#169の割合が低く、mono-ortho体である#118、#105の割合が高いことから、PCB製品による影響を受けていると推察される。

表6 Co-PCBsの異性体構成比 (%)

	環境大気 (※1)	PCB製品 (※2)	飛灰 (※3)	排ガス (※3)
3,3',4,4'-TeCB (#77)	9.0	4.3	13	9.0
3,4,4',5'-TeCB (#81)	2.9	1.3	5.9	22
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	2.2	0.3	14	17
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.66	0.044	9.1	11
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	20	20	11	10
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	4.0	2.3	3.2	2.2
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	49	50	7.0	7.0
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	1.7	3.2	2.1	1.5
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	5.3	7.6	10	8.0
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	1.2	1.4	8.3	3.6
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	2.4	9.4	3.6	2.9
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	1.7	0.8	12	5.2

※表中の構成比は実測濃度ベース

(※1) 年平均・4地点平均

(※2) KC-300、KC-400、KC-500、KC-600を等量混合した分析値¹⁵⁾

(※3) 市内清掃センター：平成15年度自主測定結果¹⁶⁾

(備考) 図2で用いた民間産業廃棄物焼却施設のデータは、低濃度レベルであり、異性体によっては定量下限未満となるため、ここでは用いなかった。

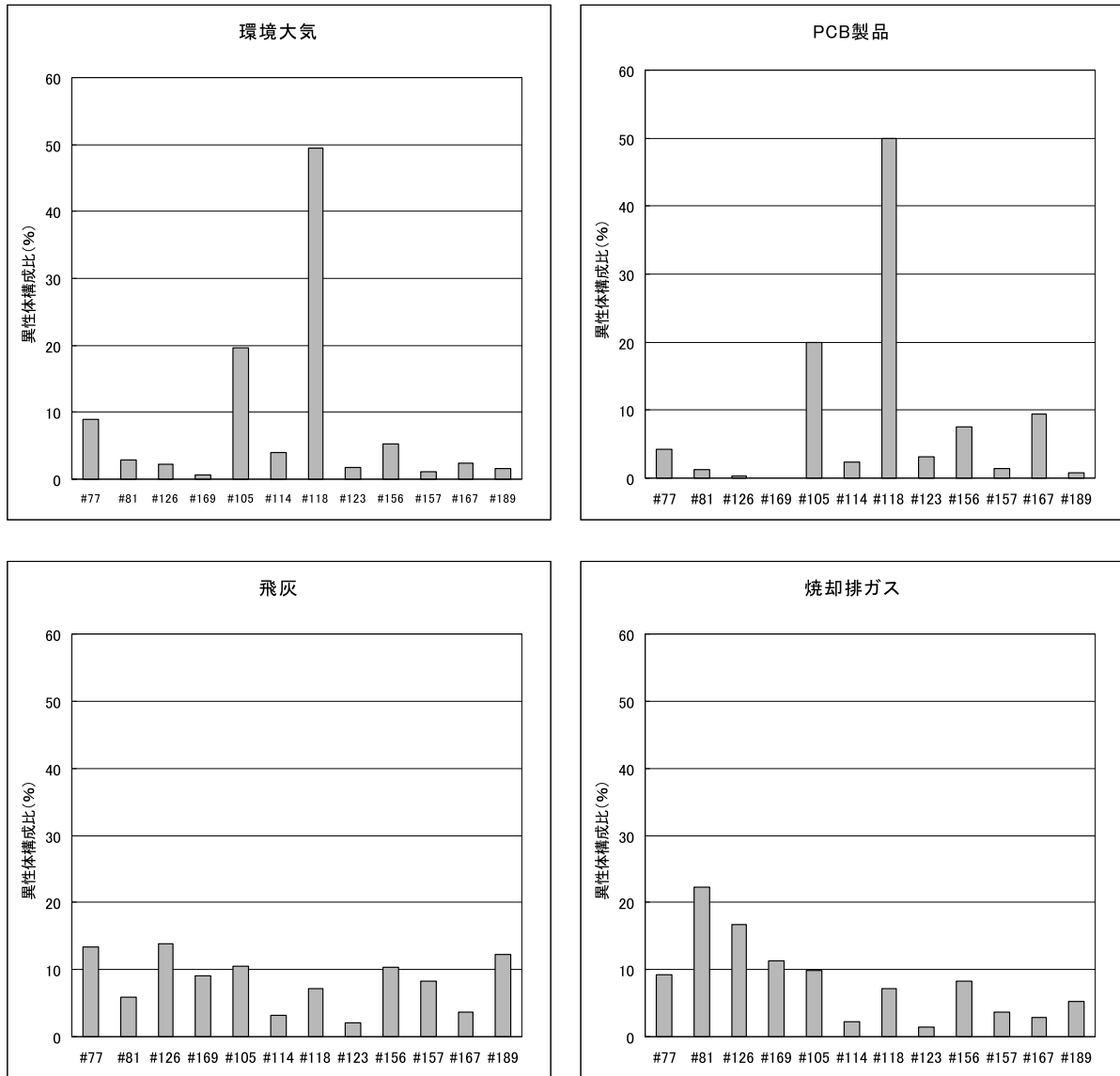


図4 Co-PCBs異性体の構成比

Co-PCB異性体12種のうち、PCB製品中には#169がほとんど存在しないことに着目し、#169を全量燃烧由来と仮定して、環境大気中のCo-PCBsの異性体組成から発生源寄与率の推定を試みた報告¹⁷⁾があるが、同様の方法で発生源寄与率を推定してみたところ、今回調査した敦賀市内の環境大気については、実測濃度ベースで燃烧系が6～7%、残り94～93%がPCB製品の揮散と推定された。また、TEQベースでも同様に算出してみたところ、燃烧系が41～42%、PCB製品が59～58%と推定された。この結果は、14年度に調査した都市部（福井市内）と概ね同様の傾向であった。

(3) 季節変動（冬季調査における濃度上昇）

実測濃度ベースにおける季節変動について、組成別（PCDDs・PCDFs・Co-PCBs）に分けたものと併せて図5に示した。これをみると、冬季調査では敦賀市内の4地点中

3地点（二州HC、港湾、原子力）で濃度が高く、特にPCDFsで顕著に認められる。別の1地点（和久野局）は3地点からやや離れた最も南側に位置し、地上からの採取高さも3m程度（他の3地点は10m程度）と違いがある。ダイオキシン類濃度が高くなった3地点から比較的近い距離にある敦賀局や気比局の大気汚染常時観測データをみると、窒素酸化物濃度は一週間平均0.037～0.040ppmと和久野局の0.025ppmに比べやや高い傾向が認められる。しかし、この濃度レベルは秋季調査と同じであり、必ずしもダイオキシン類濃度が高くなった要因として説明がつかない。局所的な影響を受けた可能性としては、1月29日の夕方から夜にかけて、敦賀局と気比局の窒素酸化物濃度が最大0.11～0.14ppmと高くなっており、和久野局の最大0.089ppmよりも高い。さらに、一週間の風向をみると、敦賀局と気比局

では南系が主風向で、一部北系もみられるという偏った状況であったが、和久野局では北東系を除いて満遍なくみられる状況であった。以上のようなことから、冬季において逆転層が形成されやすい状況で、局所的な発生源の影響を受け、それが3地点の範囲内で限られる位置関係や拡散・移流する状況にあったとも推察される。また一方では、試料採取高さの違いから、垂直分布による差が生じていた可能性も考えられる。

大気中のダイオキシン類濃度は、夏に低く、冬に高いと言われている^{1) 18)}。そのデータの異性体組成は確認できないが、今回の敦賀市内の冬季調査結果も同様に冬季に高くなった。今回の大きな特徴として、表7および図6に示すように、各同族体に占める2,3,7,8-位塩素置換異性体の割合がかなり高くなっていった。敦賀市内の冬季調査では、秋季調査までのデータと比べて、PCDFsの2,3,7,8-, 1,2,3,7,8-, 1,2,3,4,7,8-が顕著に検出されている。これは、特に濃度が高くなった3地点（二州HC、港湾、原子力）で顕著となっている。一方、それとは対照的に、福井市内の当センターの調査結果ではその傾向は認められず、図6の左に示したクロマトグラムと同様である。これまでに平成14年度から蓄積してきた大気データや過去の排ガス行政検査（民

間委託）の結果をみても、このような構成パターンは見受けられず非常に興味深い。また、柴山らは¹⁴⁾、指標異性体として2,3,4,7,8-PeCDFの実測濃度に係数（ $i=1.72$ ）を乗じれば、全毒性等量（total-TEQ）とほぼ同じになることを述べており、我々の調査結果でも概ね一致する傾向がみられている。しかし、冬季調査の3地点（二州HC、港湾、原子力）では、その差が29～42%となり一致しなかった。このように、ダイオキシン類異性体の物理的・化学的性質や他の環境因子などが密接かつ複雑に関係した何らかの相互作用による挙動パターンとも考えられる。この挙動パターンが沿岸部という地域特性に根ざしたものなのか現段階では明らかにできない。今後、同一地点での高度差による違いや、気象データなど他の環境因子や発生源の影響を的確に捉えやすい1日サンプリング法など、さらに細分化したデータを蓄積することなどによって、その要因が明らかにできるのではないと思われる。

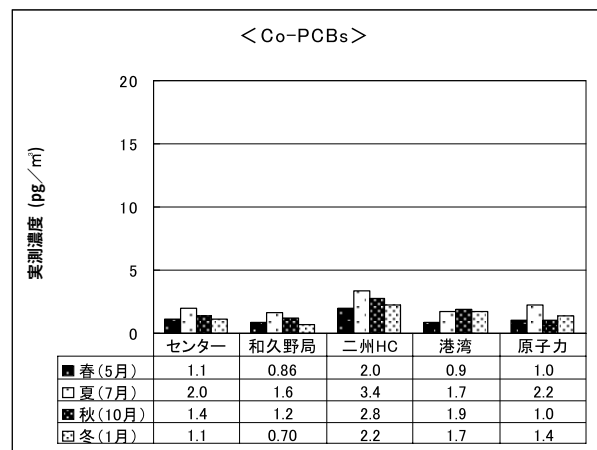
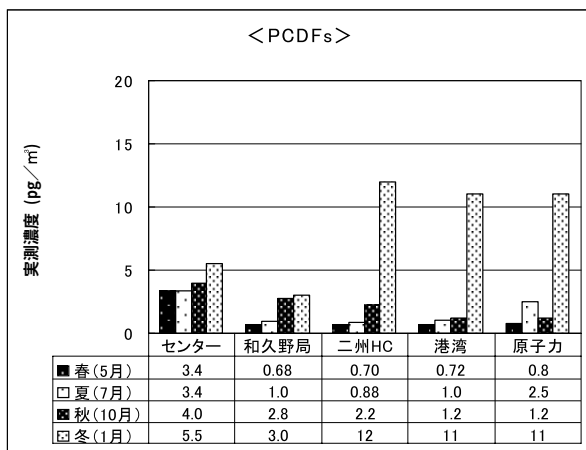
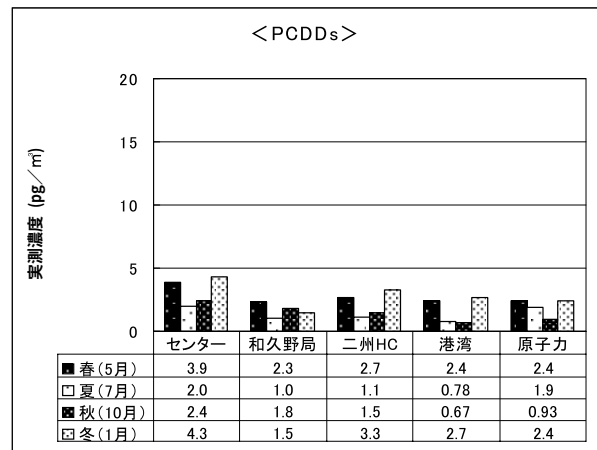
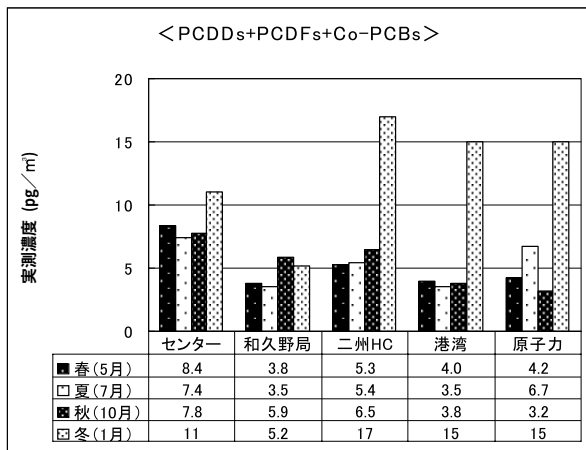


図5 大気中のダイオキシン類濃度における季節変動

表7 各同族体に占める2,3,7,8-位塩素置換異性体の割合(%)

	春、夏、秋季調査	冬季調査				
	全データ	センター	和久野局	二州HC	港湾	原子力
2,3,7,8-TeCDD	0 ~ 0	1	1	3	3	4
1,2,3,7,8-PeCDD	2 ~ 5	3	5	7	8	9
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0 ~ 5	3	3	5	6	5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4 ~ 9	7	6	9	10	8
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3 ~ 8	5	4	5	4	6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47 ~ 55	49	48	59	60	60
2,3,7,8-TeCDF	1 ~ 4	2	7	23	21	27
1,2,3,7,8-PeCDF	6 ~ 13	7	15	34	38	40
2,3,4,7,8-PeCDF	4 ~ 7	8	8	9	9	9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	9 ~ 23	13	21	45	44	52
1,2,3,6,7,8-HxCDF	8 ~ 12	10	11	12	13	11
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0 ~ 1	1	2	4	5	5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	9 ~ 12	11	10	4	4	3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	55 ~ 69	58	60	50	52	45
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	8 ~ 12	9	14	28	27	35

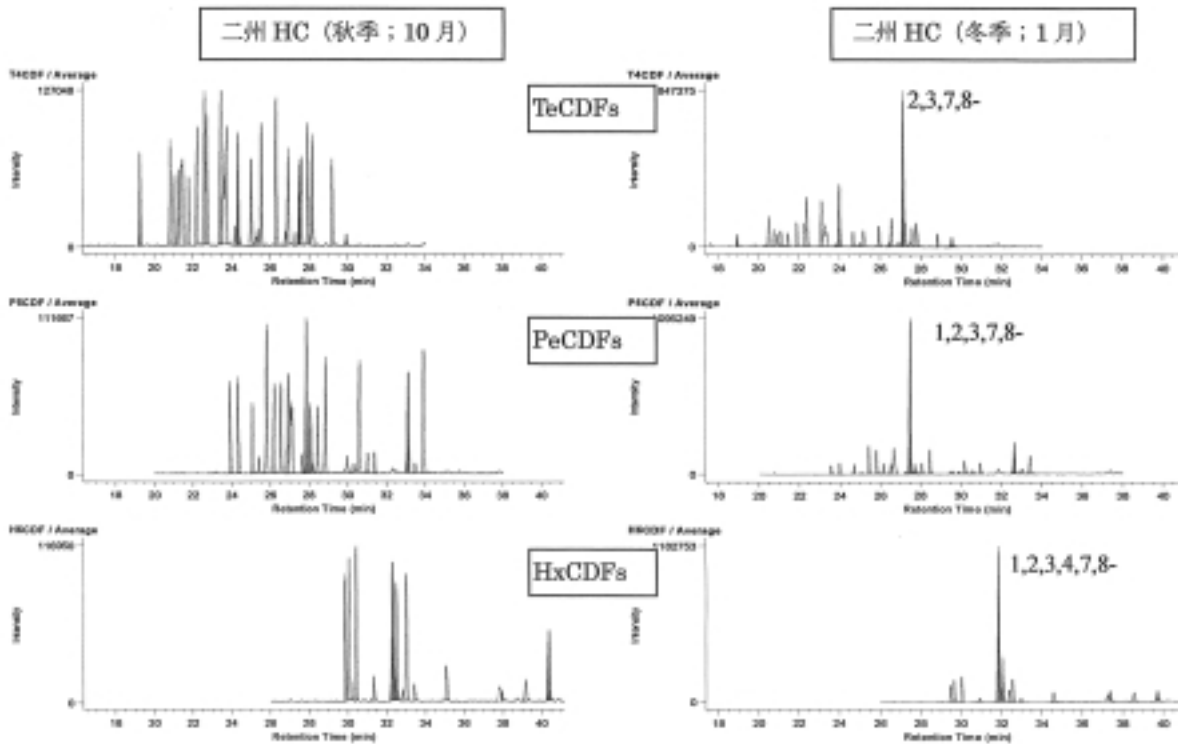


図6 大気試料におけるPCDFsクロマトグラムの一例(冬季調査との比較)

(備考) SP-2331のカラムで測定したクロマトグラムである。

PeCDFsの1,2,3,7,8-は1,2,3,4,8-と、HxCDFsの1,2,3,4,7,8-は1,2,3,4,7,9-と分離できないが、DB-17のカラムとのクロスチェックにより、当該2,3,7,8-位塩素置換異性体が大部分であることについて確認している。

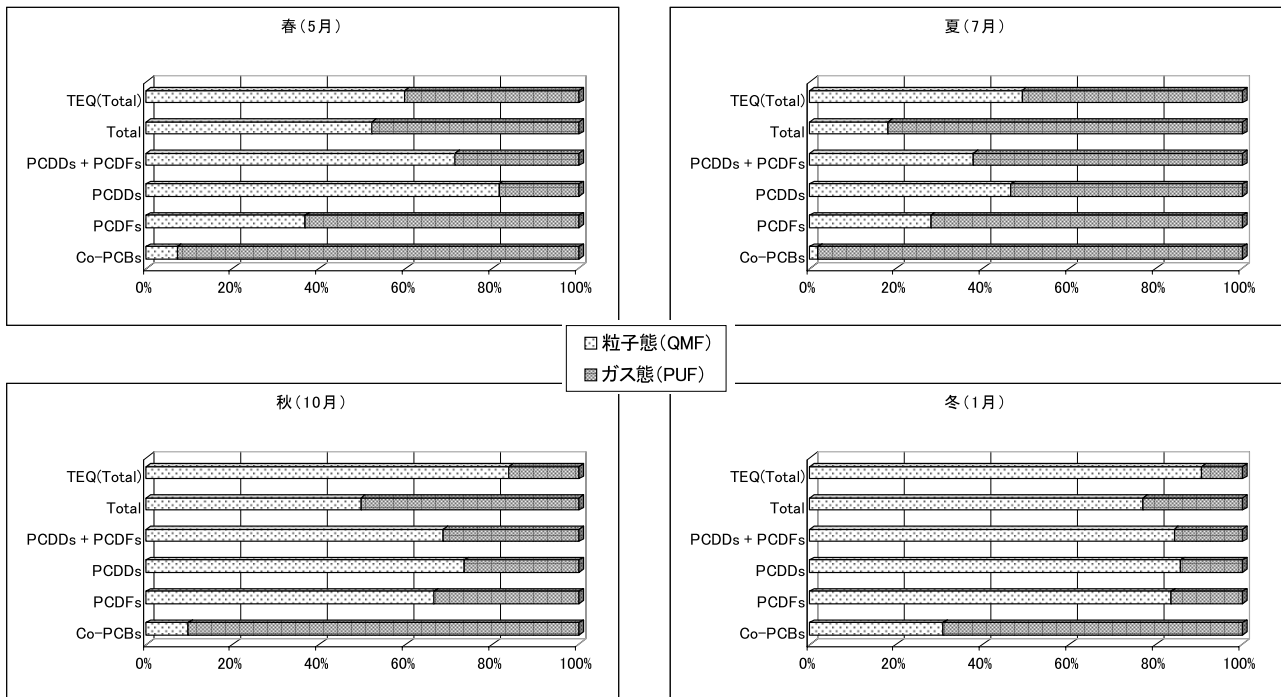


図7 粒子態とガス態の存在割合

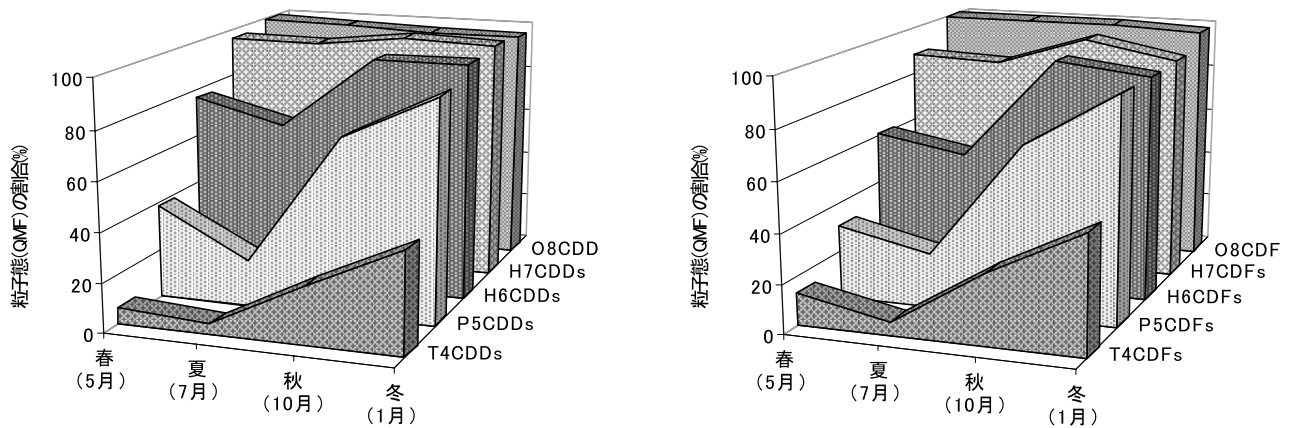


図8 PCDDs/PCDFs同族体の粒子態割合と季節

(4) ガス・粒子分配

敦賀市内のガス態と粒子態の存在割合をみると、図7のように、TEQベースでガス態が9～51%、粒子態が91～49%となっている。また、実測濃度ベースでもガス態が23～82%、粒子態が77～18%となっており、ダイオキシン類は気温が高い夏にガス態の存在割合が高く、気温が低い冬はその逆の現象が認められた。しかし、Co-PCBsは気温

差に関係なくそのほとんどがガス態に存在しており、これはPCDDs-PCDFsに比べCo-PCBsは蒸気圧が高いことと関係していると考えられる。

さらに、同族体およびCo-PCBs異性体間の存在割合を比較してみると、図8～9のように、気温が高くなり塩素数が少なくなるとガス態の割合が増加していた。

粒子態とガス態を別々に分析して存在状態を解析してい

る報告はいくつかみられ^{19)~21)}、サンプリング法の違いもあるが、それらの結果と概ね同様の傾向が認められた。また、14年度の都市部(福井市内)の調査結果と概ね同様の傾向を示していたが、夏季調査のガス態の存在比は、6~7塩素化物では14年度ほど高くなっていない。これは夏季調査時における14年度の平均気温が28.7℃であったのに対し、15年度は23.1℃と低く、冷夏の影響を受けたためと推察される。なお、このようなダイオキシン類の挙動(存在状態)は、季節変動のところでも述べたが、各同族体および各異性体の物理的性質や気象条件の違いが密接に関係していると考えられる。

大気環境基準を設定する際に、ダイオキシン類のヒトへの暴露に関する試算が行われている。そこでは、毒性等量濃度ベースでの存在割合をガス態が10~40%、粒子態が90~60%とし、また、ヒトへの吸収率をガス態が100%、粒子態が75%としたうえで、大気中ダイオキシン類(TEQ)の吸収率を78~85%と推計している⁹⁾。その推計にあてはめると、本県の場合、大気中ダイオキシン類(TEQ)の吸収率は77~88%となり、ほぼ同様な値が得られた。

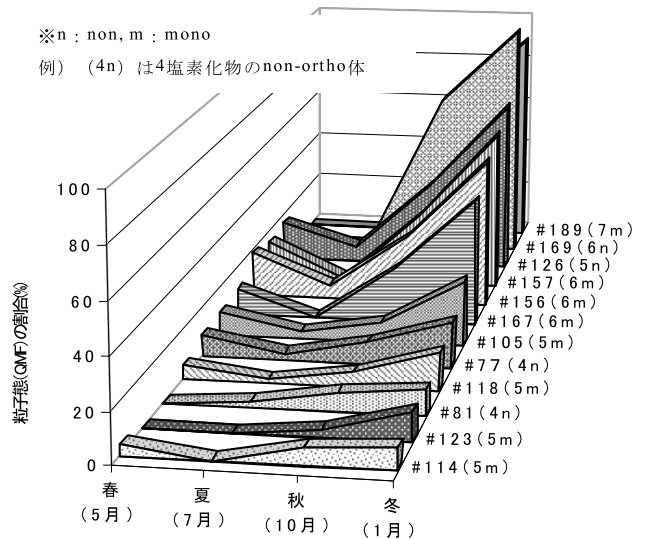


図9 Co-PCBs異性体の粒子態割合と季節

3. 2. 2 水質

(1) 汚染状況と組成パターン

ダイオキシン類濃度と組成パターンを図10に示す。これを見ると、TeCDD(このうち特に1, 3, 6, 8-)やOCDDが主成分となっており、過去に水田除草剤として使用されたPCP(1990年登録失効)や1960年代後半からPCPに代わって使用されたCNP(1996年登録失効)の影響を受けていると推察される。また、秋季よりも春季の方が、TEQおよび実測

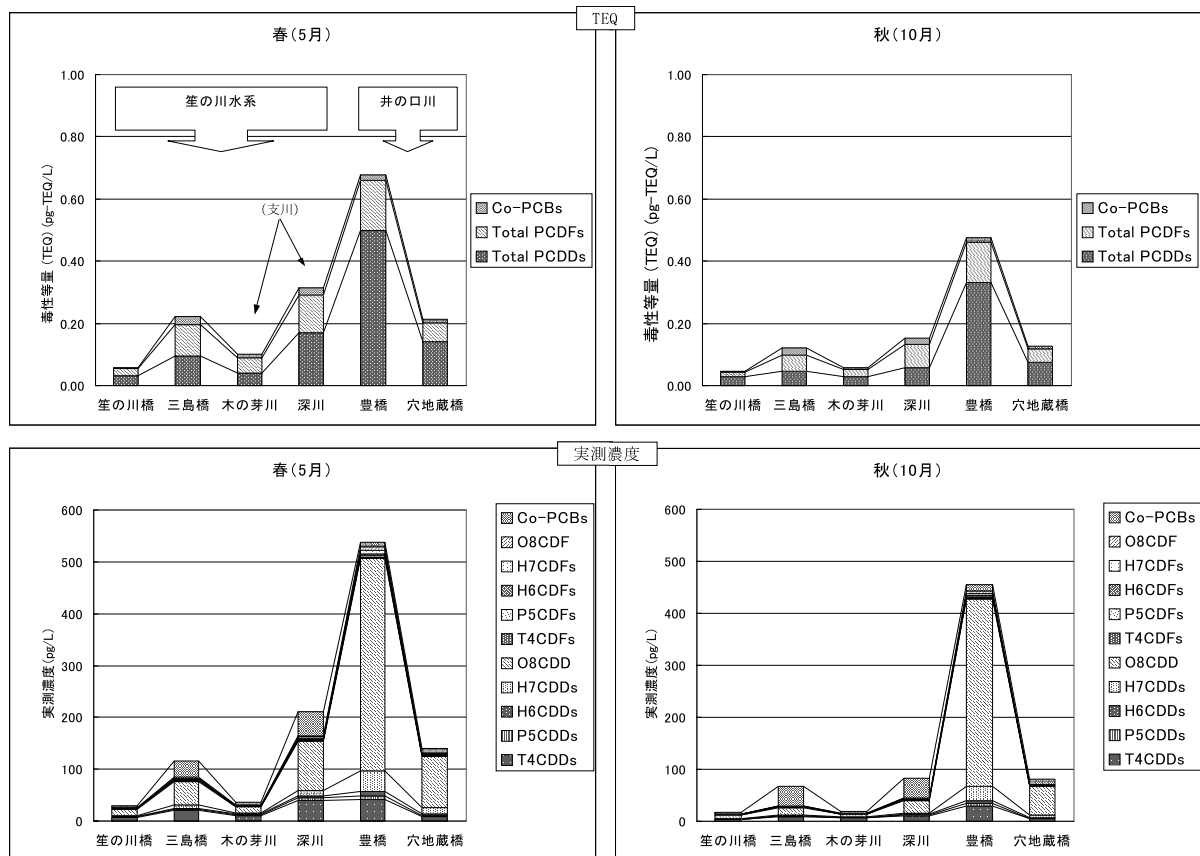


図10 河川水中のダイオキシン類濃度と組成パターン(TEQおよび実測濃度)

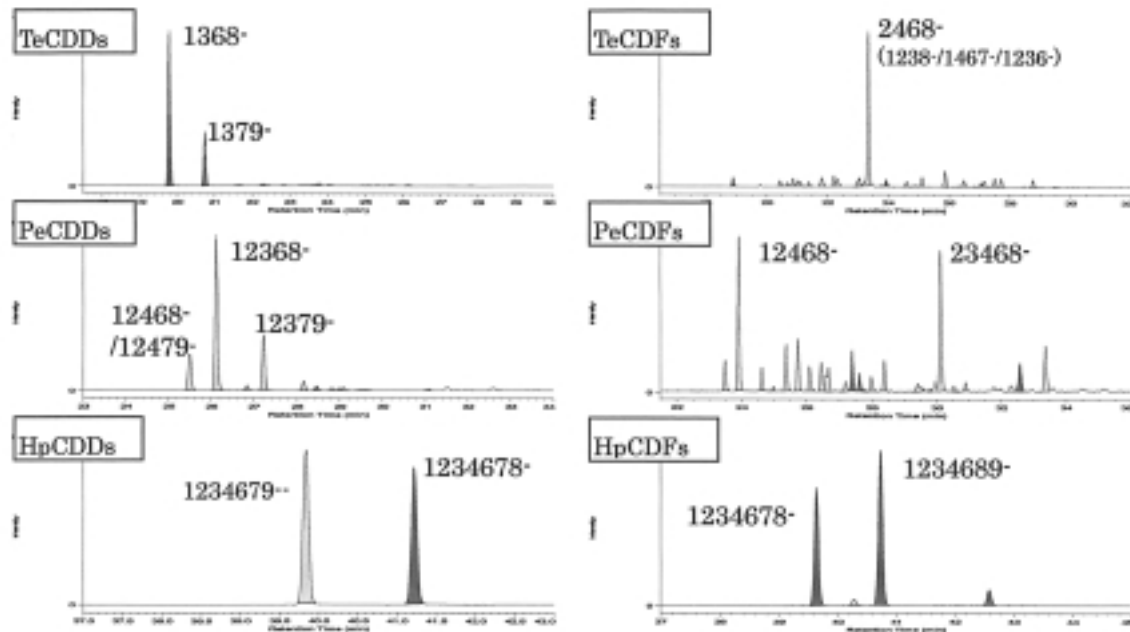


図11 河川水におけるクロマトグラムの一例（井の口川（豊橋）；5月）

表8 主要同族体および異性体の構成比（％）

		笙の川水系								井ノ口川水系			
		笙の川 （笙の川橋）		笙の川 （三島橋）		木の芽川 （木の芽橋）		深川 （木の芽橋）		井ノ口川 （豊橋）		井ノ口川 （穴地藏橋）	
		春 (5月)	秋 (10月)	春 (5月)	秋 (10月)	春 (5月)	秋 (10月)	春 (5月)	秋 (10月)	春 (5月)	秋 (10月)	春 (5月)	秋 (10月)
同族体	TeCDDs	29	25	24	29	36	43	24	24	8	7	7	7
	OCDD	52	56	53	47	39	35	58	53	77	81	76	77
異性体	1,2,3,7,8-D	(19)	(24)	15	21	(11)	(19)	21	15	20	13	15	17
	12,3,4,6,7,8-D	10	6	12	7	9	5	15	8	27	28	25	18
	2,3,4,7,8-F	19	(12)	20	21	22	19	12	19	7	9	10	13

注) 異性体は、TEQベースにおける割合である。

なお、括弧付の数値は、当該異性体の実測濃度が検出下限未満であったため、検出下限の1/2の値を用いて算出したものである。

濃度とも高くなっており、代掻きや田植えなどの水稻栽培状況によって、水田からの排出負荷に差が生じるためと推察される。また、井ノ口では上流地点（豊橋）より下流地点（穴地藏橋）の方が濃度は低くなっており、下流では海水による希釈効果を受けているためとみられる。

Co-PCBはTEQベースで占める割合は小さいが、笙の川水系では深川（木の芽橋）で実測濃度が高く、合流した笙の川（三島橋）でもその影響を受けているとみられる。過去の排水行政検査（民間委託）の結果をみると、深川流域に位置する廃棄物処理事業所のCo-PCBs濃度は河川水と比較して高くないものの、ダイオキシン類に占める割合が高いことから、当該事業所からの影響があった可能性も考えられる。

(2) 同族体および異性体組成の特徴

代表例として、井の口川（豊橋）のクロマトグラムを図11に、各調査地点における主要同族体および異性体の存在

割合を表8に示す。この結果について、農薬由来に関する既存の知見^{22)~24)}と照らし合わせると、CNPやPCP由来の影響を受けていることが裏付けられる。

まず、CNP由来としては、低塩素物に特徴的な以下に示す異性体組成パターンが認められる。

①TeCDDs：1,3,6,8-と1,3,7,9-が主成分で、1,3,6,8-がTeCDDsに占める割合も70%程度と高く、1,3,6,8-/1,3,7,9-の比が3に近い。

②PeCDDs：1,2,3,6,8->1,2,3,7,9-≧1,2,4,6,8-/1,2,4,7,9の順で、これら3異性体の占める割合が高い。

③TeCDFs：2,4,6,8- (1,2,3,8-/1,4,6,7-/1,2,3,6-) が主成分となっている。

④PeCDFs：2,3,4,6,8-と1,2,4,6,8-の2異性体の占める割合が高い。

このような異性体組成パターンは、全地点で程度の差はあるが、両水系とも同様の傾向が認められた。

しかし、井の口川ではCNPよりもPCPの影響度が高いと推察されるようなデータが得られている。すなわち、表8をみると、TeCDDに比べてOCDDの構成比が約80%と極めて高く、図11をみると、HpCDFに占める1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-の割合が比較的高い。また、TEQベースでの2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体の構成比をみると、笙の川水系では1, 2, 3, 7, 8-PeCDD > 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDDであるが、井の口川では逆に1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDDの方がやや大きくなっている。CNPは1, 2, 3, 7, 8-PeCDD、PCPは1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDDがTEQベースで寄与が大きくなると報告されている¹²⁾。このように、井の口川では高塩素化合物に支配的なPCP由来の影響が顕著である。

燃焼系排ガスや大気試料では、2, 3, 4, 7, 8-PeCDFがTEQベースで最も割合が高いと報告されている¹⁴⁾。敦賀市内での大気試料では、5月と10月のデータからはTEQベースで25~30%程度であるが、井の口川の水質では10%前後と構成比が小さくなっている。一方、笙の川水系では20%前後と構成比が最も高くなる地点もみられる。TEQベースにおける燃焼系の寄与度は、井の口川では小さく、それに比べ笙の川水系ではやや上がるとみられる。特に低濃度の地点では、農薬由来の寄与が小さくなり、燃焼系の寄与が大きくなると考えられる。

なお、今回の敦賀市内の河川水では、福井市など嶺北地方の染色排水流入河川で認められるPCDFsの特異的な異性体組成パターンは認められなかった。このため、1, 2, 3, 4, 7, 8-

HxCDFを同定・定量するのに、SP-2331のカラムで分離できない1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDFが検出されることもなく、分析上問題となることもなかった。

3. 2. 3 底質

ダイオキシン類濃度と組成パターンを図12に示す。環境基準 (150 pg-TEQ/g) と比べれば、かなり濃度レベルは低いが、井ノ口川 (穴地藏橋) ではOCDD、深川 (木の芽橋) はCo-PCBsの実測濃度が比較的高くなっていた。特に、深川 (木の芽橋) と合流後の笙の川 (三島橋) では、Co-PCBsの濃度割合が高く、それは水質以上に顕著であった。

井の口川では、上流 (豊橋) と下流 (穴地藏橋) を比べると、水質とは逆にダイオキシン類濃度は下流 (穴地藏橋) の方が高くなっていた。また、底質の性状も唯一ヘドロ状で強熱減量も高くなっていた (表4)。これは、河口付近で流速が緩やかになることで、微細粒子も沈降堆積しやすく、有機物の割合が高くなると考えられる。強熱減量とダイオキシン類濃度との間に有意の相関が認められるとの報告があるが²⁵⁾、井の口川 (穴地藏橋) の結果はそれを反映している。

なお、PCDDs/PCDFsの各同族体の異性体パターンは水質と比較的類似していた。

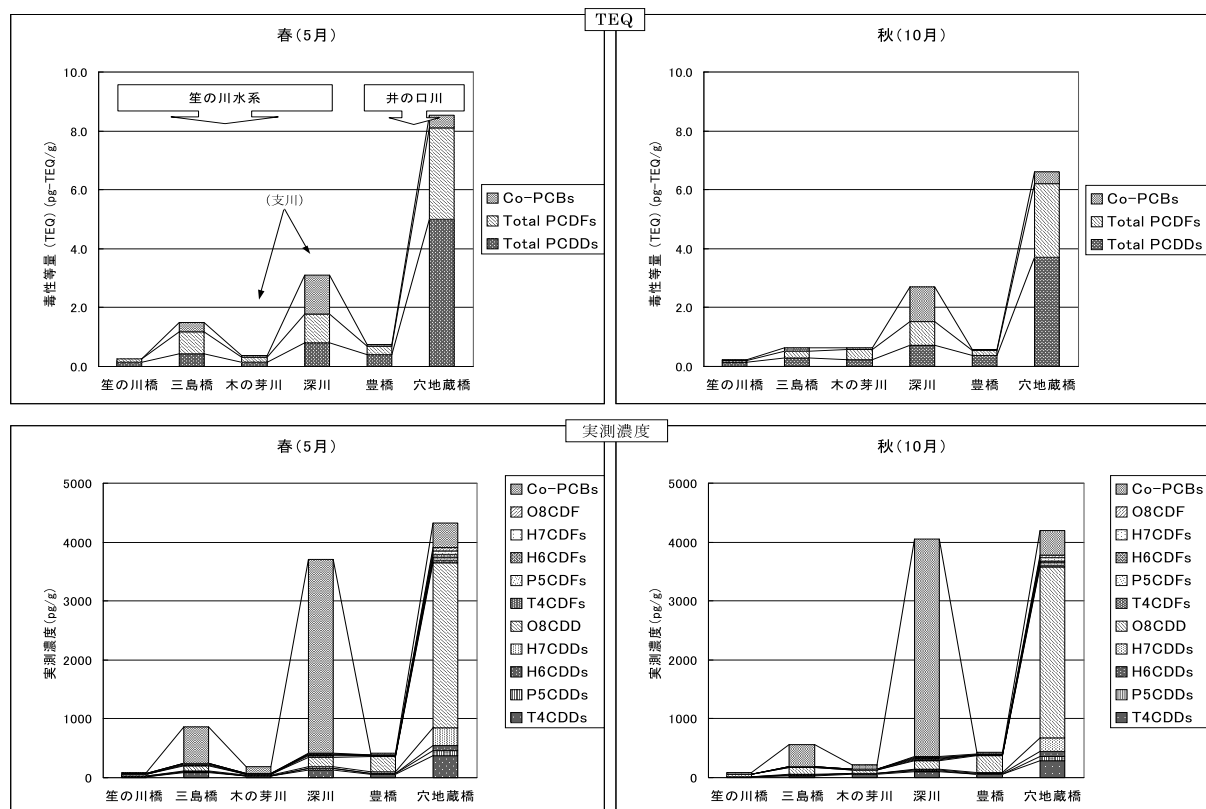


図12 河川底質中のダイオキシン類濃度と組成パターン (TEQおよび実測濃度)

3. 2. 4 土壌

敦賀市内のダイオキシン類濃度は、環境基準 (1000 pg-TEQ/g) と比べれば、かなり濃度レベルは低い。しかし、平成14年度の福井市内の調査結果と比べると、先に示した図2でみられるように、4地点とも実測濃度ベースでOCDDの構成比が90%以上とかなり高くなっている。大気降下フラックスによる影響だけでは説明がつかず、PCP由来の影響を受けていると示唆された。

3. 2. 5 降下物

平成14年度の降下物調査では、環境省指針に示されている採取装置²⁶⁾と簡易法 (径21cm、高さ30cmのガラス容器を設置) を比較検討して調査を行った。しかし、ダイオキシン類濃度が両方で極端に異なるなど全く整合性がとれなかった。これは、1回目データ (5月) は採取装置ラインへの吸着、2回目データ (8月) は逆にライン内残存物の脱着などが原因と考えられた。採取装置では配管洗浄等の管理も含めた採取上の問題、簡易法では採取量不足など、試料採取の問題点が明らかとなった。したがって、14年度の濃度データは信頼性に欠けるものと判断し、基本的に考察対象から除外することが適当と考えている。

以上の点を踏まえ、15年度は敦賀市内の中心部でガラス容器 (径21cm、高さ30cm) を2連設置し、降下物調査を行った。環境大気と降下物のダイオキシン類同族体組成について、先に示した図2で比較すると、降下物の方が高塩素化PCDDs (特にOCDD) の組成比が大きくなっている。これは、高塩素化ダイオキシン類が乾性・湿性降下物によって大気から除去されやすいことを示しており、他の報告²⁷⁾と一致する。

4 まとめ

今回、ダイオキシン類の環境中の挙動解明調査 (3年計画) の2年目として、沿岸部の敦賀市内で調査を行い、一部データの解析を行った。その結果、現時点において次のようなことが明らかとなった。

- (1) 大気、水質、底質、土壌のすべての検体で環境基準を下回っていた。また、平成14年度の全国の平均濃度と比較すると、底質、土壌については全国平均もしくはそれを下回る濃度レベルであったが、大気、水質については全国平均を上回る地点もみられた。
- (2) 大気は、4地点中3地点で冬季の濃度レベルが高く、2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体が突出して検出 (特にPCDFsのうち2, 3, 7, 8-、1, 2, 3, 7, 8-、1, 2, 3, 4, 7, 8-で顕著) されるというデータが得られた。これは、ダイオキシン類異性体の物理的・化学的性質や他の環境因子などが密

接かつ複雑に関係した何らかの相互作用による挙動パターンではないかと考えられた。

また、PCDDs/PCDFsの各同族体における異性体パターンからは燃焼系、Co-PCBsの異性体パターンからはPCB製品の寄与が推察された。

また、平成14年度の福井市内と同様、ダイオキシン類は気温が高い夏にガス態の存在割合が高く、気温が低い冬はその逆の現象が認められた。なお、15年度はやや冷夏の影響を受けているとも推察された。

- (3) 水質は、TeCDDsやOCDDの濃度が比較的高く、過去に水田除草剤として使用された農薬由来 (CNP、PCP) の影響が示唆された。特に井の口川では同族体組成におけるOCDDの構成比が80%前後と極めて高く、PCP由来の影響を顕著に受けていると推察された。また、春季 (5月) の方が秋季 (10月) よりも濃度が高くなる傾向が認められ、田植えや代掻きなどの水稻栽培状況から、農薬由来の排出負荷に違いが生じていると考えられた。

平成16年度は、山間部での調査を中心に行うほか、都市部での一部継続調査および新たな汚染源に関連した高濃度水系調査を行い、さらに詳細なデータの解析を進めていく予定である。

5 謝 辞

本調査の試料採取にあたっては、県出先機関および市の職員の方をはじめ関係者の方々に御配慮いただき、心より感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 環境庁：ダイオキシン排出抑制対策検討会報告 (平成9年5月)
- 2) 飯村文成他：水環境中の底質におけるダイオキシン類の蓄積、用水と廃水、45(6)、39-44 (2003)
- 3) 熊谷宏之他：都市部の環境中におけるダイオキシン類の汚染実態と特徴について—異性体組成パターンの特徴や河川水分析における問題点を中心に—、福井県衛生環境研究センター年報、1、68-83 (2002)
- 4) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室大気環境課：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル (平成13年8月)
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (平成12年3月)
- 6) 環境省水質保全局土壌農薬課：ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (平成12年1月)
- 7) 日本工業規格：JIS K0312工業用水・工場排水中のダ

- イオキシシ類及びコプラナーPCBの測定方法 (1999)
- 8) 環境省：平成14年度ダイオキシシ類に係る環境調査結果，平成15年12月
- 9) 中央環境審議会大気部会 ダイオキシシ類環境基準専門委員会：大気汚染に係るダイオキシシ類環境基準専門委員会報告，平成11年10月
- 10) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成10年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシシ類— (平成11年7月)
- 11) 福井県福祉環境部：平成15年度ダイオキシシ類行政検査結果
- 12) 清家伸康他：水田土壤中ダイオキシシ類の起源と推移，環境化学，13(1)，pp. 117-131 (2003)
- 13) 柴山基他：ダイオキシシ類分析における指標異性体について (その2)，第10回環境化学討論会講演要旨集，104-105 (2001)
- 14) 柴山基他：指標異性体を用いたダイオキシシ類の迅速測定法，環境化学，13(1)，pp. 17-29 (2003)
- 15) 高菅卓三他：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ル (PCBs) の全異性体詳細分析方法，環境化学，5(3)，pp. 647-675 (1995)
- 16) ダイオキシシ類特別措置法第28条第3項の規定に基づくダイオキシシ類測定結果報告書 (平成15年度)
- 17) 佐藤博：揮発するPCB—東京都における大気中Co-PCBの発生源推定—，資源環境対策，37(2)，43-50 (2001)
- 18) 太田壮一他：黒松針葉を指標試料としたダイオキシシ類の大気汚染評価法に関する検討 (第5報)，第9回環境化学討論会講演要旨集，410-411 (2000)
- 19) 鶴川正寛他：ローボリュームエアースンプラーを用いたダイオキシシの一般環境大気長期モニタリング，兵庫県立公害研究所報告，第32号，85-88 (2000)
- 20) 東條俊樹他：大阪市域における大気中ダイオキシシ類の時間的・地理的変動について，全国環境研会誌，27(1)，57-62 (2002)
- 21) 吉岡秀俊他：環境大気中のダイオキシシ類のガス・粒子分配，東京都環境科学研究所年報2002，20-29 (2002)
- 22) Hagenmainer, H. and Brunner, H: Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2,3,7,8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels., Chemosphere, 16, 1759-1764 (1987)
- 23) Masunaga, et al: Dioxin and Dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulation, Chemosphere, 44, 873-885 (2001)
- 24) 先山孝則他：農薬原体中のダイオキシシ類異性体分布，第8回環境化学討論会講演要旨集，210-211 (1999)
- 25) 角谷直哉他：大阪市内の河川水及び底質中のダイオキシシ類の濃度レベル，大阪市立環境科学研究所報告，平成13年度第64集，28-34 (2002)
- 26) 環境省：大気降下物中のダイオキシシ類測定分析指針，平成10年8月
- 27) 内藤宏孝他：降下ばいじん中のダイオキシシ類について，第17回全国環境研究所交流シンポジウム予稿集，2-1~2-3，平成14年2月