

## 広島市における底質試料中ダイオキシン類の 同族体・異性体組成解析

村野勢津子 田中 智之 築地 裕美 吉岡 英明  
小中ゆかり 細末 次郎 國弘 節 堀川 敏勝  
加納 茂\*

平成 14 年度から平成 21 年度までの広島市の底質試料について、ダイオキシン類の同族体・異性体組成比を算出し、汚染源モデルの組成比と比較しその特徴を解析した。

その結果、過去に使用された除草剤及び PCB 製品の影響を強く受けていることがわかった。

また、ケミカルマスバランス法により寄与率を算出した。その結果は、組成比の特徴と一致した。

キーワード： ダイオキシン類，底質，組成解析，ケミカルマスバランス法

### はじめに

ダイオキシン類による局地的な汚染が発覚した場合、発生源の特定と汚染範囲を確定する必要があるが、そのためには一般環境における汚染状況を正確に把握しておくことが重要となる。

ダイオキシン類の場合、想定される汚染源は焼却排ガス、農薬、PCB 製品などで、実際の環境試料では複数の汚染源が混在していることが多い。

一方、発生源によりダイオキシン類の同族体・異性体組成に特徴があることが知られており<sup>1)~7)</sup>、複数の汚染源からの汚染源ごとの寄与割合を推定するのに同族体・異性体組成情報が活用されている<sup>1)~7)</sup>。

当所では平成 13 年度から高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置による環境試料中のダイオキシン類の分析を実施し、異性体のデータを蓄積している。

今回は、これまでに当所で行った河川域及び海域の底質試料中ダイオキシン類の分析データについて同族体・異性体組成を解析し、汚染源を推定することを試みた。また、ケミカルマスバランス法(以下、CMB 法)により発生源別寄与率を算出したので、その結果を報告する。

### 方法

#### 1 解析データ

平成 14 年度から平成 21 年度までの河川域及び

海域の底質試料 80 件の分析データを使用した。

底質試料の採取地点を図 1 に、件数の内訳(年度別及び地点別)を表 1 に示した。

#### 2 モデル組成

汚染源として、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(以下、PCDDs)及びポリ塩化ジベンゾフラン(以下、PCDFs)については、焼却排ガス、過去に使用された水田除草剤(PCP 及び CNP)を想定し、ダイオキシン様ポリ塩化ビフェニル(以下、DL-PCBs)については、焼却排ガス及び PCB 製品を想定した。また、その同族体・異性体組成については文献<sup>1)</sup>から取得した。

#### 3 解析方法

まず、地点ごとに各同族体・異性体濃度の平均

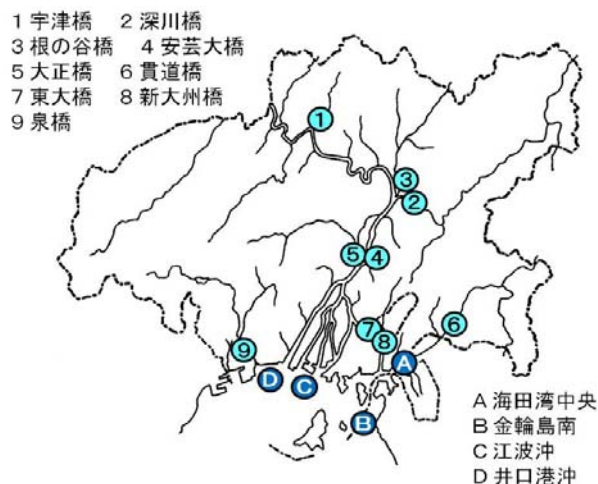


図 1 採取地点

\*：退職

表 1 解析件数の内訳

年度	河川域 ( )内は河川名							海域 ( )内は海域名						件数
	宇津橋(鈴張川)	深川橋(三篠川)	根の谷橋(根谷川)	安芸大橋(太田川)	大正橋(古川)	貫道橋(瀬野川)	東大橋(猿猴川)	新大州橋(府中大川)	泉橋(八幡川)	海田湾中央(海田湾)	金輪島南(広島湾)	江波沖(広島湾)	井口港沖(広島湾)	
平成 14	1	1	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1	1	12
平成 16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	4
平成 17	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	13
平成 18	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	13
平成 19	1	1	1	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1	12
平成 20	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	13
平成 21	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	13
件数	6	6	6	6	6	6	5	5	6	7	7	7	7	80

※平成 14 年度の東大橋(猿猴川), 平成 15 年度の全地点, 平成 16 年度の河川域及び平成 19 年度の新大州橋(府中大川)については、調査を実施していない。

値を算出した。

次に、PCDDs 及び PCDFs においては PCDDs と PCDFs を合わせた総濃度に対する各同族体濃度の組成比を、DL-PCBs においては、DL-PCBs 総濃度に対する各異性体濃度の組成比を算出し、モデル組成と比較し特徴を解析した。

4 寄与率の算出

寄与率の算出は CMB 法解析ソフト<sup>8)</sup>によった。今回は、方法 3 で算出した組成比を用いて、地点ごとの寄与率を算出した。

結果と考察

1 汚染源別モデル組成の特徴

PCDDs 及び PCDFs のモデル組成を図 2 に、DL-PCBs のモデル組成を図 3 に示した。

図 2 において、PCP では O8CDD が突出しており、CNP では T4CDDs が突出していた。また、焼却排ガスでは全同族体が出現していた。

図 3 においては、焼却排ガスでは全異性体が出現しており、PCB 製品では#118(IUPAC, 以下同じ)及び#105 が突出している一方、ほとんど出現しない異性体(#126, #169)もあった。

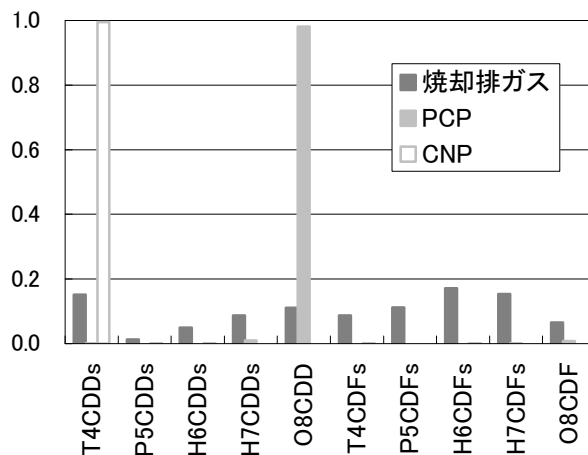


図 2 PCDDs 及び PCDFs の汚染源別モデル組成

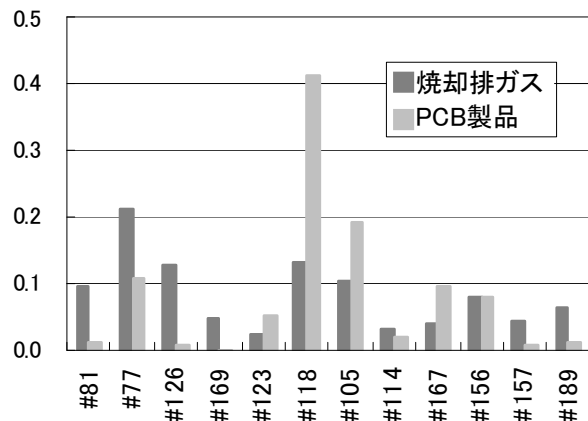


図 3 DL-PCBs の汚染源別モデル組成

## 2 PCDDs 及び PCDFs の解析結果

地点ごとの同族体組成比を図4に示した。すべての地点で O8CDD の突出が目立っており、モデル組成の特徴から PCP の影響が強いことが推定された。宇津橋、大正橋、泉橋(地点 1, 5, 9)では O8CDD が 9 割近く占めているが、この 3 地点の流域は市域の西よりである。深川橋、根の谷橋、貫道橋、新大州橋(地点 2, 3, 6, 8)では、他の地

点より T4CDDs が高くなっており、モデル組成の特徴から CNP の影響が強いことが推定できた。この 4 地点の流域は市域の東よりである。これらの特徴から過去の除草剤の使用実態を類推できる。

また、東大橋及び新大州橋(地点 7, 8)では他の地点に比べると PCDFs の出現率が高くなっている。除草剤では PCDFs はほとんど出現しないが、焼却系モデルでは全同族体が出現することから、

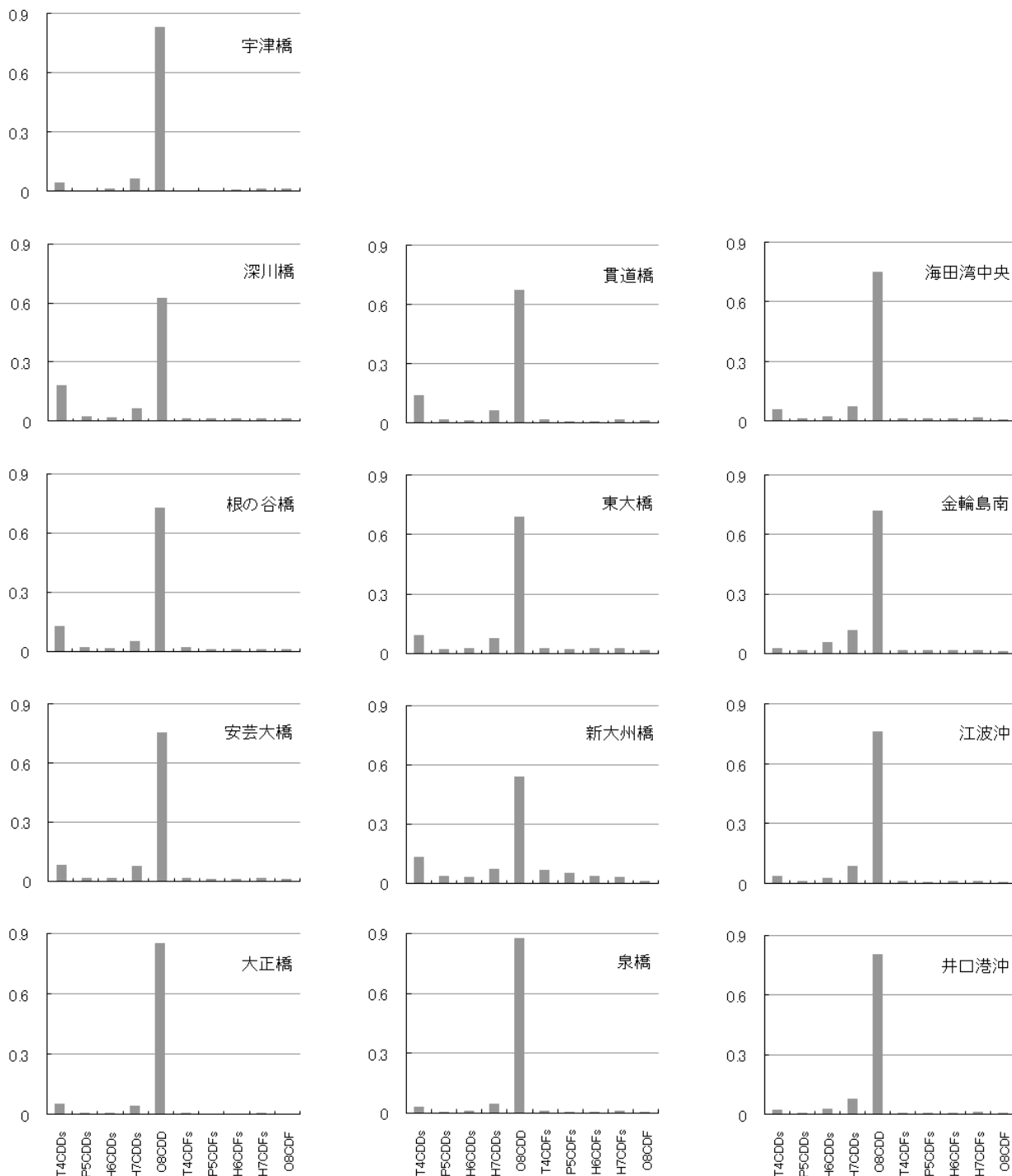


図4 PCDDs 及び PCDFs の同族体組成比

焼却系汚染の影響が他の地点より強いことを推定できた。

### 3 DL-PCBs の解析結果

地点ごとの異性体組成比を図5に示した。すべての地点で#118及び#105が突出しており、過去のPCB製品の影響が強いことを推定できた。

また、大屋<sup>9)</sup>はDL-PCBsのうち#77, #126, #169の組成比に着目し、過去の工業活動によって「蓄

積」した汚染と、現在の汚染の6割を占める<sup>10)</sup>廃棄物焼却などによって「進行」している汚染を識別することを試みている。すなわち、#126/#77比及び#169/#77比(以下、大屋比)が小さいほどPCB製品に由来し、大きいほど廃棄物焼却に由来する。本報においても大屋比を算出し、汚染源モデルの比を図6に、底質試料における比を図7に示した。

その結果、東大橋(地点7)、新大州橋(地点8)、

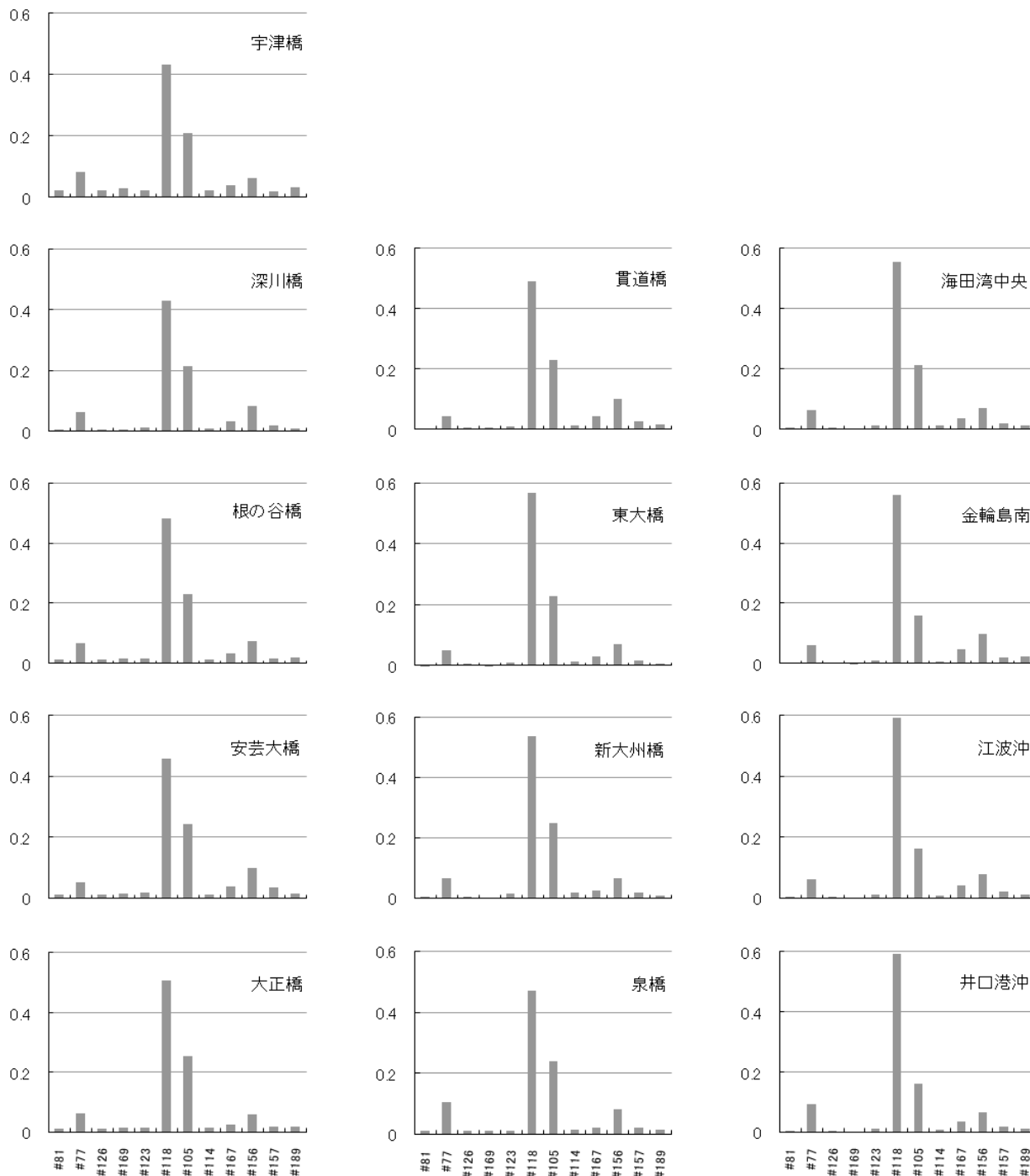


図5 DL-PCBsの異性体組成比

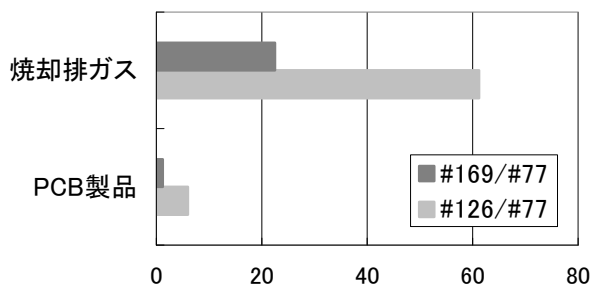


図6 汚染源モデルにおける大屋比

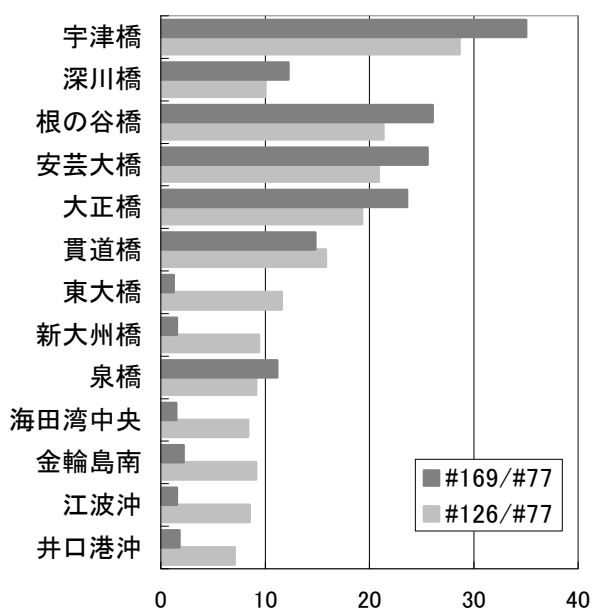


図7 底質試料における大屋比

すべての海域で#126, #169の大屋比が両者とも比較的小さい値となり、PCB製品による汚染が蓄積されていることを類推できた。

#### 4 寄与率

CMB法により地点ごとに算出した寄与率を表2に、PCDDs及びPCDFsについての寄与率を汚染源別にグラフ化したものを図8に、DL-PCBsについての寄与率を汚染源別にグラフ化したものを図9に示した。

河川域については、O8CDDの比率が特に高かった3地点のうち宇津橋、泉橋(地点1, 9)でPCPの寄与が90%を超えており、残る大正橋(地点5)でも87.3%と高く、PCDDs及びPCDFsの組成比の解析結果と矛盾のない結果となった。T4CDDsが他の地点より高かった深川橋、根の谷橋、貫道橋、新大州橋(地点2, 3, 6, 8)では

CNPの寄与率について他の地点より高く、この点もPCDDs及びPCDFsの組成比の解析結果と一致していた。DL-PCBsについては、東大橋(地点7)、新大州橋(地点8)、すべての海域においてPCB製品の寄与が95%以上であり、DL-PCBsの組成比の解析結果と一致した。

広島市の底質試料について、同族体・異性体組成比を算出し解析した結果、過去の除草剤とPCB製品の影響が強いことが推定できた。これは、他の地域での土壌や底質の組成比と同様であり、既報<sup>12)</sup>の土壌の解析結果とも一致した。また、寄与率を算出したところ、組成比の特徴と一致した結果となった。

ダイオキシン類の特性として分解しにくいことがあげられるが<sup>11)</sup>、今回の解析により過去の汚染が海域の底質中に蓄積していることがわかった。東大橋(地点7)、新大州橋(地点8)のような感潮河川では海域の影響を受けていることも考えられるので、今後はこのような点も考慮し多角的に解析していきたい。

今回の解析では、地点ごとに組成比に特徴があり、その特徴から過去の産業活動を類推することも可能であることがわかったので、得られた地点ごとの特徴を今後の環境中ダイオキシン類のモニタリング対策に活用していくことも考えてみたい。

#### 文 献

- 1) 日浦盛夫 他, 広島県における環境中ダイオキシン類の異性体組成について, 広島県保健環境センター研究報告, 12, 47-52(2004)
- 2) 松枝隆彦 他, ダイオキシン類環境調査 - 土壌 -, 福岡県保健環境研究所年報, 33, 83-85(2006)
- 3) 山本 務 他, 環境及び発生源中のダイオキシン類異性体の構成比率について(平成13年度), 香川県環境保健研究センター所報, 創刊号, 159-165(2002)
- 4) 鈴木佳代子 他, 土壌中におけるダイオキシン類の異性体構成比率について(平成12-13年度調査結果), 香川県環境保健研究センター所報, 2, 121-124(2003)
- 5) 山本 央 他, 底質への高濃度塩素添加におけるダイオキシン類の組成パターンについて, 東京都環境科学研究所年報,

- 183-189(2005)
- 6) 佐々木啓行 他, 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, 東京都環境科学研究所年報, 117-123(2004)
  - 7) 東野和雄 他, ケミカルマスバランス法によるダイオキシン類の発生源寄与推計方法の検討, 東京都環境科学研究所年報, 63-68(2007)
  - 8) 早狩 進 他: 環境データ解析用表計算マクロの紹介と解析例-CMB法解析マクロ-, 大気環境学会誌, 36, 39-45(2001)
  - 9) 大屋 渡: ダイオキシン類異性体組成に基づく「蓄積型汚染」と「進行型汚染」の識別に係る一考察, 平成18年3月開催日本陸水学会東海支部会第7回研究発表会資料
  - 10) ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)について: 平成21年11月30日 環境省報道発表資料
  - 11) 関係省庁共通パンフレット ダイオキシン類2009: ダイオキシン類対策関係省庁会議
  - 12) 竹井秀夫 他: 土壌中のダイオキシン類の分析, 広島市衛生研究所年報, 21, 74-80(2002)

表 2 地点ごとの汚染源別寄与率

単位：%

地点名	宇津橋(鈴張川)	深川橋(三篠川)	根の谷橋(根谷川)	安芸大橋(太田川)	大正橋(古川)	貫道橋(瀬野川)	東大橋(猿猴川)	新大州橋(府中大川)	泉橋(八幡川)	海田湾中央(海田湾)	金輪島南(広島湾)	江波沖(広島湾)	井口港沖(広島湾)
PCDDs 及び PCDFs													
焼却排ガス	5.2	13.1	9.9	9.7	6.9	13.2	22.0	35.2	7.2	15.0	16.1	12.7	10.8
PCP	91.6	70.2	77.2	83.3	87.3	74.0	71.9	54.5	90.2	81.1	83.2	84.7	89.8
CNP	3.2	16.8	12.9	7.0	5.8	12.8	6.2	10.3	2.6	4.0	0.7	2.6	1.4
DL-PCBs													
焼却排ガス	34.9	7.6	26.0	16.1	24.9	7.8	0.4	1.8	23.3	1.5	2.8	1.6	4.6
PCB 製品	65.1	92.4	74.0	83.9	75.1	92.2	99.6	98.2	76.7	98.5	97.2	98.4	95.4

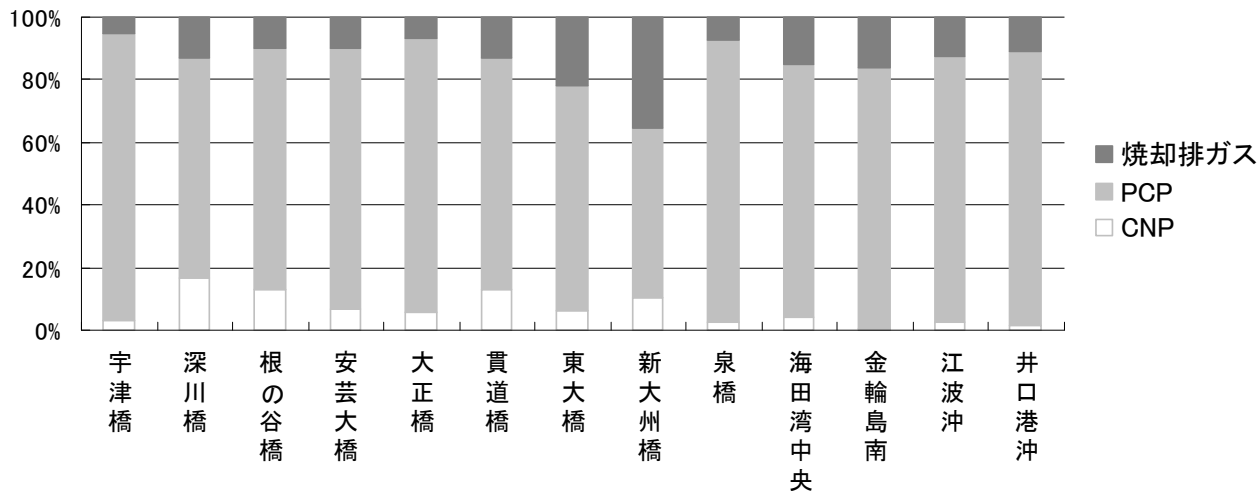


図 8 地点ごとの寄与率(PCDDs 及び PCDFs)

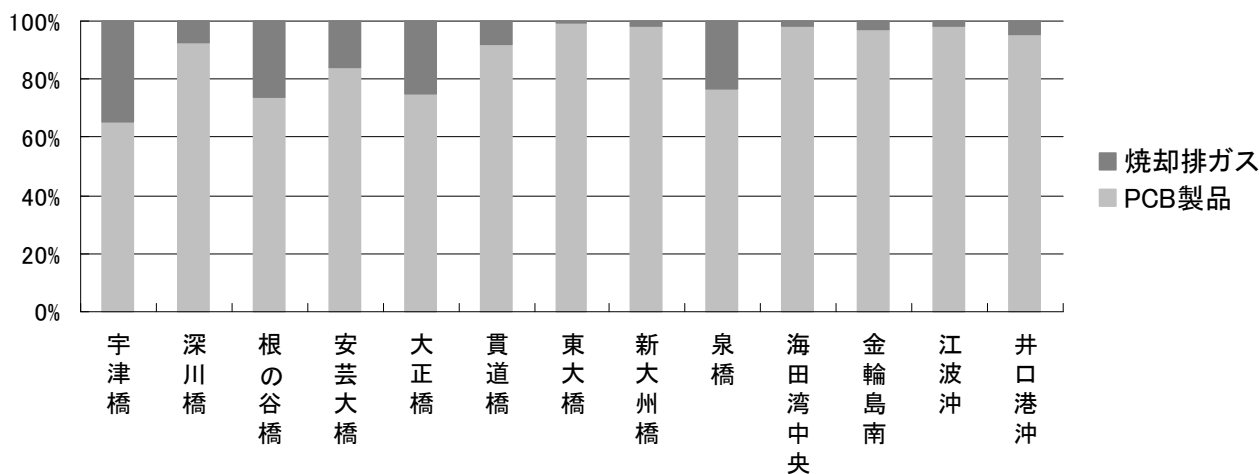


図 9 地点ごとの寄与率(DL-PCBs)