

－ダイオキシン類による県内の環境汚染－

環境保全部 ○加藤陽一

平成13年度より環境科学センターにおいてダイオキシン類の測定を開始してから、事故時や高濃度時の緊急的な調査など様々な対応をしてきました。今回は、そのうちのダイオキシン類未規制発生源と、夏期に河川水中ダイオキシン類濃度が高くなった事例への対応について報告します。

1 はじめに

ダイオキシン類についてはその毒性の強さや次世代への影響が危惧されることから県民の関心も高く、その対策が課題となっています。平成12年に「ダイオキシン類対策特別措置法(以下「ダイオキシン法」という。)」が施行され、ダイオキシン類対策が本格的になされた結果、平成17年における神奈川県の大ダイオキシン類推計排出量は平成9年のそれに比べ約97%削減されました。

神奈川県では、ダイオキシン法に基づき、大気、水、土壌等について常時監視等を行っていますが、河川水において一時的に環境基準を上回る濃度が検出されることがあります。その後の追跡結果により、ダイオキシン法で規制されていない未規制事業所からのダイオキシン類の排出を特定したことや、特定の季節(夏期)にダイオキシン類濃度が高くなる場合があることが分かりました。今回、これらの事例を紹介します。

2 ダイオキシン法未規制発生源への対応

平成13年度に実施した環境調査においてダイオキシン類の水質環境基準値を超過する地点が認められたため、発生源の追跡調査を行ったところ、ダイオキシン法の未規制事業所の排水からダイオキシン類が検出されました。そこで当該事業所の作業工程毎の排水及び排ガスのダイオキシン類測定を行ったところ、銅部品の半田付け工程における排水及び排ガスからダイオキシン類が検出されることが判明しました。半田付け工程では、部品表面の洗浄及び溶融半田が均一に広がるように「フラックス」と呼ばれる有機酸、有機アミン、無機酸、無機塩及び脱脂のための界面活性剤の混合水溶液が使用されています。我々は、このフラックスが熱分解する際に銅など金属の影響でダイオキシン類が生成すると考え、その要因の解明を試みました。

2. 1 実験方法

反応装置の概要を図1に示します。反応装置は、加熱部分と反応生成物の捕集部分に大別されます。試験方法は、金属約10gを燃焼ボートに取り試験液(フラックスに相当)

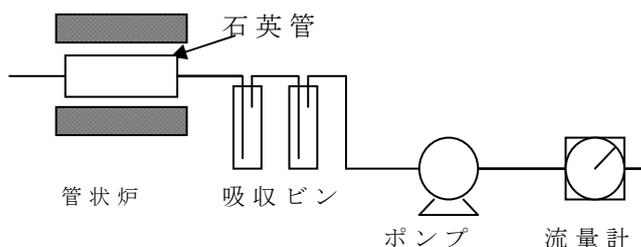


図1 反応装置概要

1mLを添加した後、燃焼

ボートを350~400℃に温度制御した管状炉の石英管(φ38mm)内に20分間静置します。この間の反応生成物は、反応系内に空気を流通することにより、反応生成物全量をヘキサン洗浄水とエチレングリコールで捕集しました。捕集液はジクロロメタンで抽出後、迅速分析法により分析しました。

2. 2 実験結果

2. 2. 1 金属の違いによるダイオキシン類生成量の比較

金属10gに対し、試験用水溶液を1mL加えた場合の銅におけるダイオキシン類生成物全量(TEQ換算値)を100とした場合の各金属における生成量の比を図2に示します。この結果から、鉄や銅など一般的に使用される金属及び亜鉛、スズ、鉛など半田として使われる金属の存在下でダイオキシン類が生成することが分かりました。特に、鉄によるダイオキシン類生成は、銅の5.4倍にも達しました。また、亜鉛で銅の約1/5、スズ、鉛で銅の約1/20のダイオキシン類が生成することが分かりました。

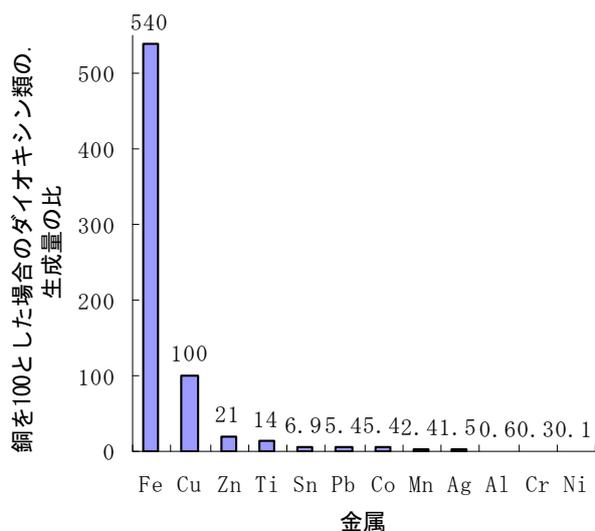


図2 銅を100とした場合の各金属におけるダイオキシン類(TEQ換算)の生成量の比

2. 2. 2 試験液の違いによるダイオキシン類生成量の比較

次に、芳香族及び非芳香族有機化合物のダイオキシン類生成に対する影響について検討しました。界面活性剤としてポリオキシエチル(10)オクチルフェニルエーテルとポリオキシエチレン(23)ラウリルエーテルを、フラックスとして用いられる有機アミンとしてエチルアミン塩酸塩を、有機酸としてシュウ酸、ステアリン酸、安息香酸を、無機酸として塩酸を用いました。実験は、前項と同様の方法で銅を触媒として

行いました。試験用水溶液は1mL添加しました。ポリオキシエチル(10)オクチルフェニルエーテルによるダイオキシソ類生成量(全量:TEQ-pg)を100とした場合の各水溶液による生成量の

表1 ポリオキシエチル(10)オクチルフェニルエーテルを100とした場合の有機成分によるダイオキシソ類(TEQ換算)の生成比

成分(1ml水溶液)	相対値
エチルアミン塩酸塩 36mg+安息香酸 100mg	460
ポリオキシエチル(10)オクチルフェニルエーテル 10mg+塩酸 0.3ml	100
ポリオキシエチル(23)ラウリルエーテル 10mg+塩酸 0.3ml	58
エチルアミン塩酸塩 36mg+ステアリン酸 100mg	31
エチルアミン塩酸塩 36mg+シュウ酸 100mg	0.24
エチルアミン塩酸塩 36mg	0.19
エチルアミン塩酸塩 36mg+塩酸 0.3ml	0.11

比を表1に示します。この結果から、低分子量有機物(エチルアミン、シュウ酸:C2)と塩化物イオンの存在する条件では、ダイオキシソ類はほとんど発生しないことが分かりました。しかし、比較的大きな分子量を持つ有機物(ステアリン酸:C18)では、ダイオキシソ類が生成し、芳香族有機物(ポリオキシエチル(10)オクチルフェニルエーテル、安息香酸)が存在する場合、ダイオキシソ類の生成量は増大しました。

2.3 事業者への指導

事業者に対してダイオキシソ類除去設備の設置及びフラックスの切り替えによるダイオキシソ類発生抑制を指導し、効果を上げています。その結果、水質は、対策前は6.2 pg-TEQ/Lであったものが、対策後は環境基準値(1pg-TEQ/L)以下になりました。また、大気についても対策前には隣接地で環境基準値(0.6pg-TEQ/m³)の超過がみられていましたが、対策後は0.064~0.11pg-TEQ/m³と充分低いレベルに改善しました。

3 夏期に河川水中ダイオキシソ類濃度が高くなることへの対応

平成12年度に実施した環境調査においてダイオキシソ類の水質環境基準値を超過する地点が認められたため、発生源の追跡調査を行いました。発生源の特定にはいたりませんでした。その後の継続調査(平成16年度版研究報告第27号)で夏期にダイオキシソ類濃度が高くなり、冬期は低くなることが分かり、水田土壌からダイオキシソ類が流出していることが原因である可能性が考えられました。水田土壌には、1960年代から使用された水田除草剤であるPentachlorophenol(PCP)や1,3,5-tri-chloro-2-(4-nitrophenoxy)benzene(CNP)に不純物として含まれていたダイオキシソ類が残留していることが知られています。作物について土壌中からのダイオキシソ類の吸収はほとんどないことが国の研究で確認されていますが、水田土壌が農作業等に伴い農業用水とともに公共用水域に流出することにより、環境に与える影響が懸念されます。そこで、県内の水田土壌中に残留しているダイオキシソ類の状況と、水域への流出量の把握を目的に調査を行いました。

3. 1 調査方法

3. 1. 1 水田土壌調査

神奈川県内の水田土壌に残留しているダイオキシン類の濃度を把握するために、合計 34 地点で水田土壌を測定しました。

3. 1. 2 河川水調査によるダイオキシン類流出量の推計

水田から流出する土壌が河川に与える影響を調査する目的で、流域データが整備されている金目川水系の善波川においてダイオキシン類の測定を行いました。また、得られた結果についてケミカルマスバランス(CMB)法による発生源寄与率の解析を行いました。解析に際し、PCP、CNP 中のダイオキシン類異性体組成情報は文献値を、焼却由来は過去 5 年間の神奈川県内焼却施設測定データ(延べ 54 施設)を基にして、水田土壌調査結果を用いて、ダイオキシン類流出量を推計しました。

3. 2 調査結果

3. 2. 1 水田土壌調査結果

水田土壌の調査結果は、平均 130pg-TEQ/g (8.6~310pg-TEQ/g)でした。環境省が平成 14 年度「農用地土壌及び農作物に係るダイオキシン類実態調査結果」で公表している水田土壌表層の濃度 29pg-TEQ/g (0.68~170 pg-TEQ/g) に比べて高濃度でした。

3. 2. 2 河川水調査によるダイオキシン類流出量推計結果

善波川における SS 及びダイオキシン類の測定結果と CMB 法による発生源の推計等から善波川流域の水田から土壌が 17.6t/年流出していると推計されました。流域の水田面積(0.731km²)から、土壌流出量は 24kg/10a と推計されました。水田土壌調査結果(130pg-TEQ/g) から、水田から 1 年間に流出するダイオキシン類は 3.1µg-TEQ/10a と推計されました。

善波川のダイオキシン類濃度は 0.12~6.4pg-TEQ/L でした。年平均濃度を土壌流出量と流水量から推計したところ 0.92pg-TEQ/L であり、環境基準値(1pg-TEQ/L)を下回りました。水田土壌のダイオキシン類濃度は 130pg-TEQ/g (8.6~310pg-TEQ/g) であり、土壌の環境基準値(1000pg-TEQ/g)を大きく下回りました。

なお、土壌中からのダイオキシン類の吸収は作物ではほとんどないことが国の研究で明らかにされています。

4 まとめ

未規制発生源など今まで知られていなかったダイオキシン類の発生源におけるダイオキシン類の生成条件の解明や排出量の推定を行ってきました。今後もこれらの発生源が環境に与える影響について調査するとともに、ダイオキシン類が高濃度で観測される地点が明らかになった場合には発生源の特定に努めていきます。