

2012年度 アカマツの針葉による ダイオキシン類測定分析調査結果報告書

市民参加による松葉ダイオキシン調査実行委員会事務局
株式会社 環境総合研究所

E-mail: office@eritokyo.jp, Web: <http://eritokyo.jp/>

〒142-0064 品川区旗の台 6-1-4-201

Tel 03-5942-6832, Fax 03-5751-7646

1. 調査の目的

本調査の目的は、彩の国資源循環工場が周辺環境にもたらす影響を把握するものである。同工場周辺地域では 2004 年度から市民グループが継続調査を行い施設建設前後の周辺のダイオキシン類の影響を把握してきた。寄居町も 2006 年度、2007 年度に松葉によるダイオキシン調査を実施した。施設は平成 17 (2005) 年度から順次竣工し、平成 17 (2005) 年 5 月から株式会社エコ計画が、平成 18 (2006) 年 2 月からオリックス資源循環株式会社が稼働している。今回 (2012 年度の調査) はその後の状況を把握することを主な目的としている。同時に重金属類 12 項目の含有濃度も測定しサーマルリサイクル等の燃焼施設からの有害物質の把握を行うこととしている。(重金属類については別報告書参照のこと)

2. 調査の内容

(1) 調査対象 アカマツの針葉

(2) 対象地域 彩の国資源循環工場敷地内及び周辺地域 (敷地外)

(3) 分析項目 ダイオキシン類

ポリ塩化ジベンゾパラダイオキシン(PCDD) 7 異性体及び同族体

ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF) 10 異性体及び同族体

コプラナー PCB (Co-PCB)* 14 異性体

※ Co-PCB は敷地内のみ環境総合研究所の負担で自主研究として実施

3. 調査の方法

3-1 試料採取

(1) 採取年月日 : 2012 年 8 月 19 日

(2) 採取者 : 松葉による大気汚染調査実行委員会

(3) 採取地点 :

図 3-1 に示した地図上の記号の通り、敷地内については、A'、D、G、J (J-1、J-2) の 5 地点、周辺地域 (敷地外) については、あ、う、え、7、8、9、10 の 7 地点にて松葉試料を採取した。



図 3 - 1 敷地内サンプリング地点地図（松葉による大気汚染調査実行委員会作成）

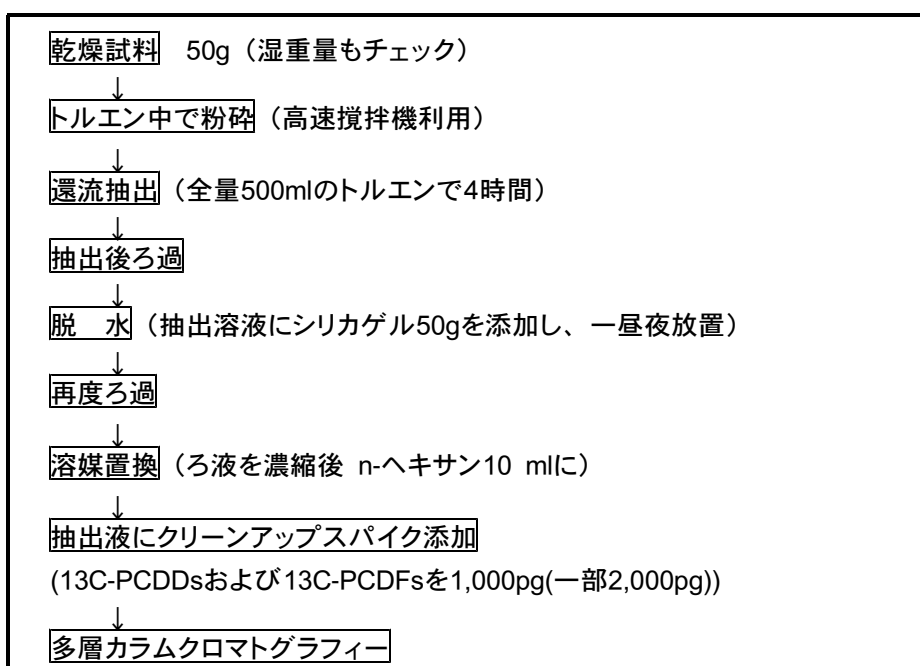
3 - 2 分析方法

(1) 測定分析機関

Maxxam Analytics Inc. (カナダ・オンタリオ州) ISO/IEC Guide 25/17025 取得

(2) 分析方法

本松葉調査では、摂南大学宮田研究室の研究成果から松葉を凍結乾燥し保存する方法を採用している。宮田研究室では、松葉の表皮ワックス層に存在する高塩素化ダイオキシン類が凍結乾燥及び降雨等による影響をどう受けるかについて検討している。それによると凍結保存試料、水洗試料、未処理試料を比較すると、大きな差異は認められず、採取した松葉試料を一旦凍結乾燥したのち、低温保存することにより、腐敗、カビなどの影響を受けることなく長期保存可能なことが確認されている。カナダの分析機関に送付された松葉試料は凍結保存後、図 3 - 2 に示す手順に準拠して順次測定分析されている。



(上から10%硝酸銀シリカゲル 8g、シリカゲル 0.8g、
22%硫酸シリカゲル4g、44%硫酸シリカゲル 4g、シリカゲル
0.8g、2%水酸化カリウムシリカゲル 3g、カラム内径2.5 cm、
n-ヘキサン溶出量 210 ml) による精製

↓

アルミナカラムクロマトグラフィー

(活性アルミナ、中性、活性度1) により、2分画しPCDD
およびPCDF画分を分取。

↓

最終的にn-デカン20ulに濃縮

↓

高分解能GC-MSで分析

(GC-MSのコンディションは環境庁から出されている
マニュアルに準拠) 一部改良点は下記の通り

- 4～6塩化の分析をsp-2331(スペルコ) キャピラリーカラム
(60m x 0.32mm,0.20um)で昇温プログラムは
140°C(1min) 200°C(10°C/min) 255°C(3.5°C/min, 13min)
- 7～8塩化の分析ではDB-5(J&W)キャピラリーカラム
(30m x 0.32 mm,0.25 um)で昇温プログラムは140°C
(1 min) 220°C(20°C/min) 310°C(8°C/min, 2min)

図 3 - 2 松葉ダイオキシン類測定分析手順の概要

この分析方法を採用したのは、先行して宮田研究室が測定した松葉の測定値との整合性を保つこと、また 1999 年度～ 2006 年度にかけて全国で測定された先行データとの整合性を保つことにより、測定分析方法の違いにより結果が異なることを未然に防ぐための措置でもある。

上記の分析手順に準拠すると共に、Maxxam 社が独自に開発したダイオキシン分析プロトコル (BRL SOP 00402) に基づいて分析を行った。

(3) 精度管理・精度保証

分析の精度を管理保証するシステムとして分析機関では取得している ISO/IEC ガイド 17025 に準拠すると共に、カナダ政府の精度管理保証のための手順である EPS 1/RM/23,mod に準拠している。

4. 解析及び評価方法

分析結果は次の視点から解析・評価を行うものとする。

(1) アカマツの針葉に含まれるダイオキシン類濃度分析結果の評価 (クロマツ換算値による評価)

- ①毒性等量・実測濃度
- ②同族体パターン

(2) 大気中のダイオキシン類濃度の推定

測定したアカマツの針葉に含まれるダイオキシン類濃度から、採取地域周辺の大気中のダイオキシン類濃度を推定する。(クロマツ換算値による推計)

5. 調査結果と評価

5-1 測定分析結果

(1) 毒性等量・実測濃度結果

アカマツの針葉に含まれるダイオキシン類濃度の測定結果を2009年度調査と合わせて表5-1、図5-1に、Co-PCBを含めた分析結果(2012年度敷地内のみで実施)を表5-2に示す。本調査はアカマツを用いて行われたため、分析結果をクロマツに換算した値による評価を行うことになる。環境総合研究所が行った比較調査により、アカマツでの分析結果を2倍した値がクロマツでの分析結果に相当することが明らかとなっている。

2009年度は敷地内で0.41pg-TEQ/g、敷地外で0.28pg-TEQ/gだったのに対して、2012年度は敷地内で3.4pg-TEQ/gと大幅に上昇し、敷地外が0.81pg-TEQ/g(定量下限値未満の異性体が多かったため定量下限値未満の数値の計上の方法によって0.35～1.27pg-TEQ/gと幅が大きい)であり同程度か上昇の可能性がある。敷地内では2009年度と比較して約8倍となっている。

敷地内外の比較では2009年度は敷地内が敷地外の約1.5倍だったのに対して、2012年度は敷地内が敷地外の約4.2倍とその比が大きくなっている。

表5-1 アカマツの針葉に含まれるダイオキシン類濃度及びクロマツ換算値

		実測濃度 [pg/g]			毒性等量濃度 [pg-TEQ/g]			毒性等量濃度(クロマツ換算) [pg-TEQ/g]		
		PCDD	PCDF	合計	PCDD	PCDF	合計	PCDD	PCDF	合計
敷地内	2009	14	15	30	0.13	0.28	0.41	0.26	0.56	0.82
	2012	94	90	180	1.4	2.0	3.4	2.8	4.0	6.8
周辺地域 (敷地外)	2009	18	13	31	0.059	0.22	0.28	0.12	0.44	0.56
	2012	32	34	65	0.32	0.49	0.81	0.64	0.98	1.6

注) ND処理方式は、WHO方式(ND=1/2MDL)を採用

四捨五入し有効数字2桁表記したため合計が一致しない場合がある。

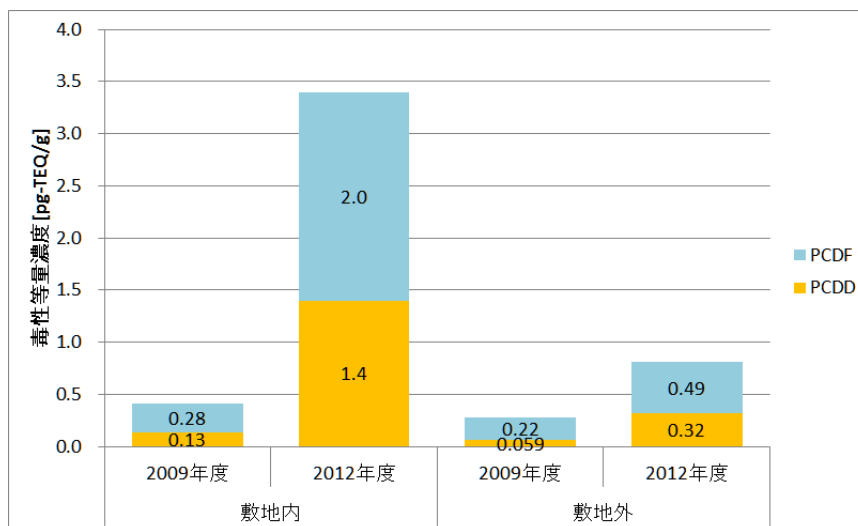


図5-1 毒性等量濃度の比較

表5-2をみるとCo-PCBがPCDD+PCDF+Co-PCB合計の6割を占め、きわめて大きな割合を占めていることが分かる。一般的にはCo-PCBの割合は1～2割程度の範囲内であり、PCDD+PCDFの濃度が高いほどCo-PCBの割合が低下するのに対して、今回は特異な結果を示している。ちなみに2006年度及び2007年度に寄居町が行った松葉によるダイオキシン調査ではCo-PCBの割合はいずれも10～20%の範囲であった。

表 5-2 アカマツの針葉に含まれるダイオキシン類濃度 (Co-PCBを含む)

		毒性等量濃度 [pg-TEQ/g]				
		PCDD+PCDF			Co-PCB	合計
		PCDD	PCDF	計		
敷地内	2012	1.4	2.0	3.4	4.9	8.3

次に、PCDD と PCDF の割合を比較する。2009 年度、2012 年度ともに PCDF の割合は約 60 ～ 80% と高い。PCDF の割合が高いことは焼却由来を示す特徴とされていることから、いずれも焼却由来のダイオキシン類の影響であることが示唆される。

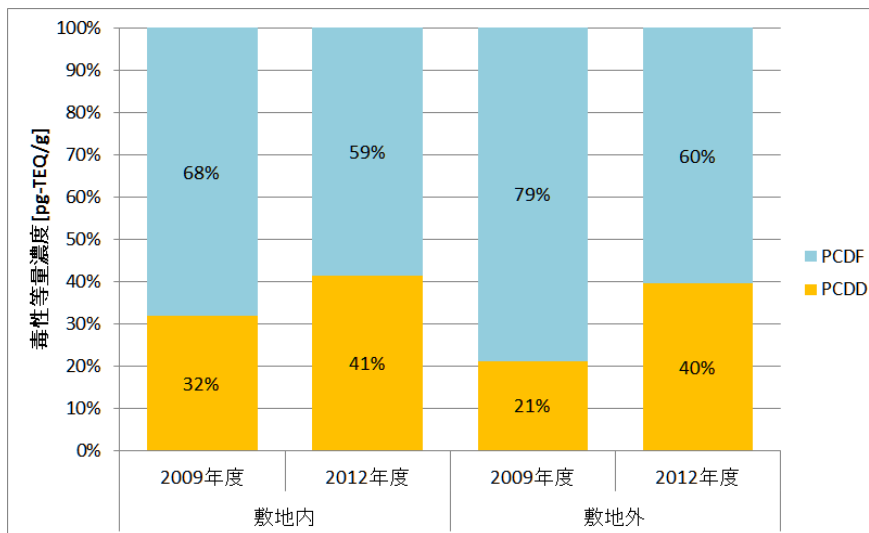


図 5-2 PCDDとPCDFの割合

(2) 同族体パターン分析

次に、両地域の同族体パターン（塩素数ごとの実測濃度のパターン）を図 5-3 に示す。

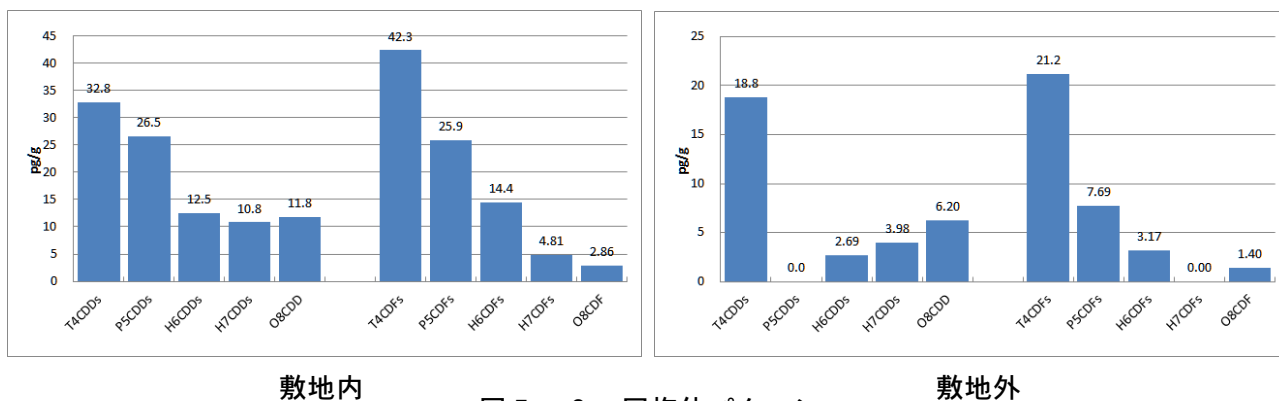


図 5-3 同族体パターン

それぞれのグラフの左側半分が PCDD、右側が PCDF の同族体ごとの濃度を示している。両地域を比較すると、PCDD については、敷地内は右肩下がり、敷地外では 4 塩化ダイオキシン (T4CDD) のみが高濃度となっている。敷地内は明確に焼却由来のパターンを示している。

一方、PCDF についてみると、敷地内・敷地外ともに、4 塩化フラン (T4CDF) から 8 塩化フラン (O8CDF) にかけて右肩下がりとなっているものの、敷地内の方がより右肩下がりがゆるやかとなっており、焼却由来であることがより強く表れている。

(3) 大気環境濃度の推計

次に、今回測定したアカマツの針葉に含まれるダイオキシン濃度から大気中のダイオキシン類濃度を推計した。クロマツの場合、針葉のダイオキシン類濃度のおよそ 1/10 (ただし針葉中の単位は

[pg-TEQ/g]、大気換算後の単位は[pg-TEQ/m³])として算出する。本調査はアカマツで行ったため、クロマツ換算値(表5-1)を用いて算出した。Co-PCBについてはアカマツとクロマツの比を明確には把握していないため、控えめな値となる可能性が高いがアカマツにおける毒性等量濃度をそのまま用いた。敷地外についてはCo-PCBの調査を行っていないので、仮に敷地内と同程度の割合(PCDD+PCDFに対する比)と想定した値を示したが、一般的にはCo-PCBが占める割合が1~2割程度なので過大見積もりとなる可能性がある。Co-PCBが1~2割程度の場合には0.18~0.20pg-TEQ/m³(WHO方式の場合)となる。

表5-3 アカマツに含まれるダイオキシン類濃度から推計した大気中のダイオキシン類濃度

		松葉中毒性等量濃度 [pg-TEQ/g]			大気 [pg-TEQ/m ³]
		クロマツ換算値	測定値	合計	推計値
		PCDD+PCDF	Co-PCB		
敷地内	2012	6.8	4.9	12	1.2
敷地外	2012	1.6 (0.7~2.5)	1.2* (0.5~1.8)	2.8 (1.2~4.3)	0.28 (0.12~0.43)

注) ND処理方式は、WHO方式(ND=1/2MDL)を採用

四捨五入し有効数字2桁表記したため合計が一致しない場合がある。

※ Co-PCBのPCDD+PCDFに対する割合は敷地内と同じと仮定した

括弧内は定量下限値未満(ND)を0として計算した場合と定量下限値として計算した場合の範囲を示した値。

上記より、敷地内の大気中のダイオキシン類濃度は、1.2pg-TEQ/m³、敷地外は0.28pg-TEQ/m³(0.12~0.43pg-TEQ/m³)もしくはCo-PCBが1~2割と仮定した場合には0.18~0.20pg-TEQ/m³程度であることが推定され、敷地内では環境基準(年間平均値で0.6pg-TEQ/m³以下)を大幅に上回っている可能性が高いことが分かった。

世界保健機構(WHO)では将来的にTDI(耐容1日摂取量)を現在の1~4pg-TEQ/体重kg・日から、1もしくは2pg-TEQ/体重kg・日への変更を検討している。その場合には大気環境基準0.30pg-TEQ/m³(TDIが2pg-TEQ/体重kg・日の場合)もしくは0.15pg-TEQ/m³(TDIが1pg-TEQ/体重kg・日の場合)に変更される可能性がある。

現在日本が採用しているTDIは現行での最も高い値4pg-TEQ/体重kg・日であり最も緩い。TDIを厳しくすることは予防原則の面からも推奨されるべきで、日本も厳しい規制値を採用することが望まれる。こういった世界的動向をにらみ大気中ダイオキシン類濃度が日本の現行の大気環境基準値未満を全国的におおむね達成した現在の次の目標として0.30pg-TEQ/m³もしくは0.15pg-TEQ/m³以下であることを目指すことが重要であると考えられる。

(4) 大気環境濃度推計値の全国調査との比較

なお、平成22年度ダイオキシン類に係る環境調査結果報告書(平成24年3月16日環境省発表)によると、大気中ダイオキシン類については、年間2回以上測定を行った691地点、2,334検体の平均濃度が0.032pg-TEQ/m³(最小値0.0054~最大値0.32pg-TEQ/m³)となっている。そのうち一般環境については、年2回以上測定を行った530地点、1,796検体の平均値が0.031pg-TEQ/m³(最小値0.0056~最大値0.32pg-TEQ/m³)、また、発生源周辺については、同じく年間2回以上測定を行った地点数133地点、436検体の平均値は0.036pg-TEQ/m³(最小0.0054~最大0.31pg-TEQ/m³)と報告されている。

本調査により松葉中ダイオキシン類濃度から推計した大気中ダイオキシン類濃度、敷地内:1.2pg-TEQ/m³は、全国平均と比較して敷地内は約40倍ときわめて高いレベルであることがわかる。

同調査より、埼玉県比企郡小川町の測定値を見ると、年4回測定の平均値が0.022pg-TEQ/m³(最小0.015~最大0.026pg-TEQ/m³)と報告されており、調査時期にずれはあるが、これらの調査結果

と比較すると、敷地内では比企郡小川町の約 50 倍程度と高いことがわかる。

一方、発生源周辺調査では、熊谷市三ヶ尻で測定が行われており、その結果は年 4 回測定の平均が 0.039pg-TEQ/m^3 、濃度範囲は最小が 0.020pg-TEQ/m^3 、最大が 0.48pg-TEQ/m^3 となっており、今回の結果は彩の国資源循環工場敷地内の濃度が熊谷市三ヶ尻の平均濃度よりさらに高いレベルであることが分かった。

行政による大気中ダイオキシン類濃度の測定は年間四季 4 日の調査であるため、必ずしも年間平均値を反映しているとは言えない。同調査には寄居町での測定データは記載されていない。

(5) 大気環境濃度推計値の敷地境界調査結果との比較

なお、埼玉県は、環境整備センター敷地境界上及び敷地境界の外側 7 地点においても年 4 回 1 週間ずつダイオキシン類の測定を行っている。そのデータを表 5-4 に示す。

表 5-4 彩の国資源循環工場運営協定に基づく環境調査結果（平成23年度）

測定場所	大気中ダイオキシン類濃度 (単位：pg-TEQ/m ³)				
	春季	夏季	秋季	冬季	平均値
No.1 オリエンタル火工(株)所有地前 (寄居町大字三ヶ山 130-3 番地先)	0.028	0.027	0.027	0.018	0.025
No.2 蔵田地区内 (寄居町大字富田 4053 番地先)	0.020	0.015	0.024	0.017	0.019
No.3 天神社前 (寄居町大字富田 3283 番地先)	0.017	0.014	0.029	0.022	0.021
No.4 深田地区内 (小川町大字木呂子 184 番地先)	0.012	0.015	0.018	0.014	0.015
No.5 埼玉県立小川げんきプラザ内 (小川町大字木呂子 561 番地先)	0.026	0.047	0.039	0.024	0.034
No.6 五ノ坪集落農業センター (寄居町西ノ入 2872 番地先)	0.014	0.014	0.020	0.016	0.016
No.7 平倉団地脇（平成 19 年 1 月追加） (寄居町西ノ入 452-1 番地先)	0.0054	0.014	0.017	0.018	0.014

出典：埼玉県 HP (<http://www.pref.saitama.lg.jp/uploaded/attachment/487002.pdf>) をもとに作成

() 内の住所は ERI 記載（住所確認は、彩の国資源循環工場と環境を考える広場）

7 地点の全平均値は 0.020pg-TEQ/m^3 、濃度範囲は $0.0054 \sim 0.047\text{pg-TEQ/m}^3$ となっている。ただし年間四季 4 日の調査であるため、必ずしも年間平均値を反映しているとは言えない。

今回測定した彩の国資源循環工場敷地内及び周辺地域の大気中ダイオキシン類濃度は、敷地内： 1.2pg-TEQ/m^3 、敷地外： 0.28pg-TEQ/m^3 ($0.12 \sim 0.43\text{pg-TEQ/m}^3$)もしくは Co-PCB が 1～2 割と仮定した場合には $0.18 \sim 0.20\text{pg-TEQ/m}^3$ と推定され、敷地内では協定に基づく周辺地域の測定結果の平均値(0.020pg-TEQ/m^3)を大幅に超えていることが分かった。

測定方法の差違について言えば、松葉は年間を通じてダイオキシン類を炭酸同化作用により呼吸し、松葉中に蓄積し大気中濃度に応じて平衡に達していると考えられる濃度を測定しているため、年 4 回の測定と比較して、より正確に現状を反映していると考えられる。

5-2 発生源との関係

PCDF の割合や同族体パターンなどから今年度の調査結果は焼却の影響を大いに受け、しかも年間平均濃度としては環境基準を上回っている可能性がきわめて高いと言える。

施設内のサーマルリサイクル施設のうち、オリックス資源循環株式会社（以下「オリックス」とする）と株式会社エコ計画（以下「エコ計画」とする）の施設は自身の HP で排ガス中ダイオキシン濃度を公表している。

オリックスではガス改質後の煙道では 0.0000059ng-TEQ/m³N(2011/8/30 測定)、燃焼後の排出口では煙突 1 号 0.0000051ng-TEQ/m³N(2011/8/30 測定)、煙突 2 号 0.0000013ng-TEQ/m³N(2011/8/30 測定)であり、法令規制値 0.1ng-TEQ/m³N を大幅に下回っている。(http://www.orix.co.jp/resource/news/pdf/news_120510_2.pdf)

エコ計画は、二ヶ月おきに煙突排気口での大気測定を行っている。それによると 2012/1/21 のダイオキシン類の測定値は 0.0015ng-TEQ/m³N と報告されており、オリックス同様、基準値は満たしている。(http://www.eco.co.jp/environmental/facilities/pdf/sokutei2012_02.pdf)

これらはいくまでも排ガスを採取した 4 時間程度の平均値であり、この方法では日常的にこの排ガス濃度が維持されているか確認することはできない。

5-3 まとめ

彩の国資源循環工場敷地内及び周辺地域において松葉（アカマツ）の採取を行い、ダイオキシン類の分析を行った。分析結果は毒性等量濃度でクロマツ換算値、敷地内：3.4pg-TEQ/g、敷地外：0.35～1.27pg-TEQ/g となった。

この結果から推計した大気中濃度が敷地内：1.2pg-TEQ/m³、敷地外：0.12～0.43pg-TEQ/m³もしくは Co-PCB が 1～2 割と仮定した場合には 0.18～0.20pg-TEQ/m³(WHO 方式の場合)であった。(ただしこの値はクロマツ換算値による。)

敷地内外の比較、2009 年度調査のとの比較のいずれも、今年度（2012 年度）の敷地内では顕著に濃度が高く、大気汚染濃度を推定すると敷地内で環境基準を大幅に超えていた可能性がきわめて高いことが分かった。

PCDD・PCDF の割合や同族体パターンや異性体の分布を見ると、調査対象地域は焼却の影響を受けていることがわかる。

市民グループによるこれまでの調査では焼却の影響は示唆されたものの環境基準を大幅に下回る値であった。しかし本調査からは、2011 年～2012 年にかけてきわめて高濃度のダイオキシンが排出され敷地内のダイオキシン汚染が大幅に上昇し、年間平均では環境基準を上回った可能性が明らかとなった。敷地における大気汚染濃度調査結果には大きな変化がないことから、常に高濃度のダイオキシン類が排出されていたということではなく、濃度の変化が大きく環境大気調査や排ガス調査を行っていない時に排ガス中のダイオキシン濃度が非常に高い濃度になっていた可能性が高いものを思われる。

このような高濃度となった原因を焼却物、維持管理、施設の状態等を含めて、施設を一旦停止して早急に解明し根本的な対策を行う必要がある。