

図4. 2 塩素添加量の影響

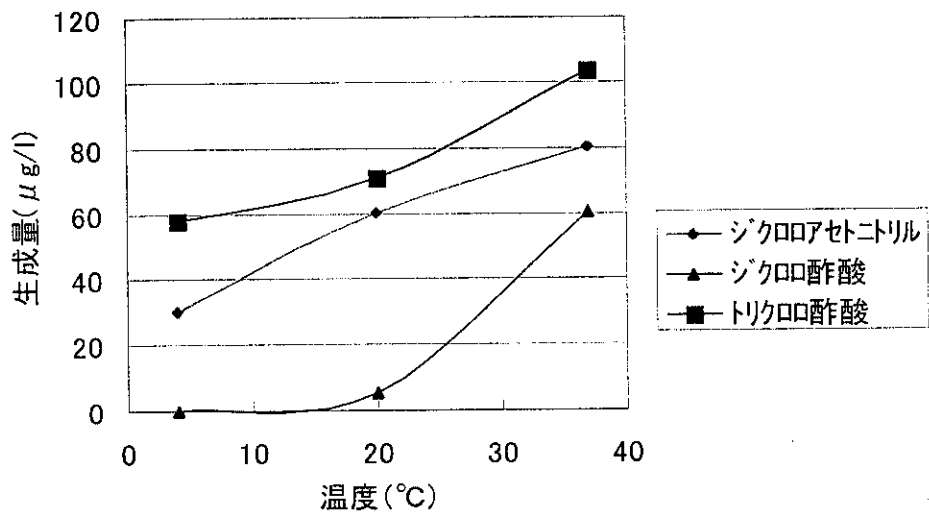


図4. 3 温度の影響

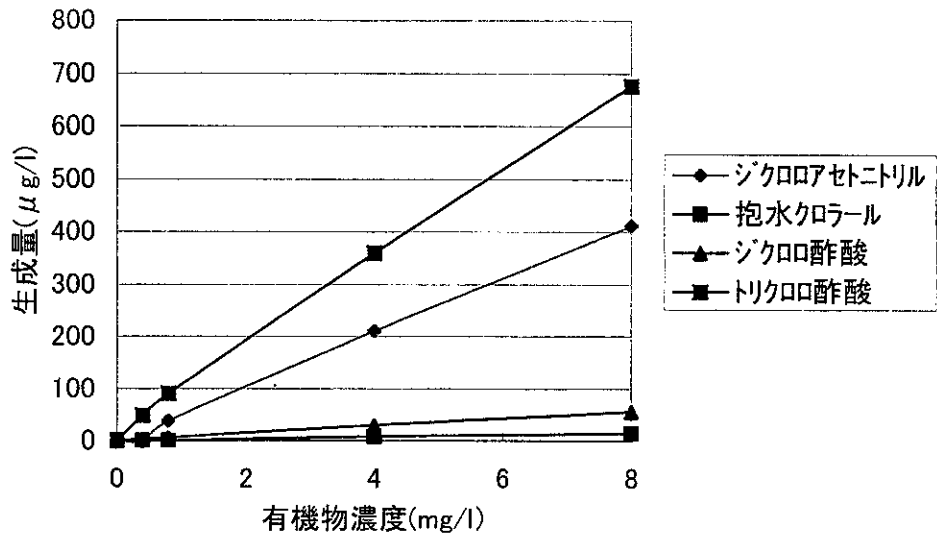


図 4. 4 有機物の影響

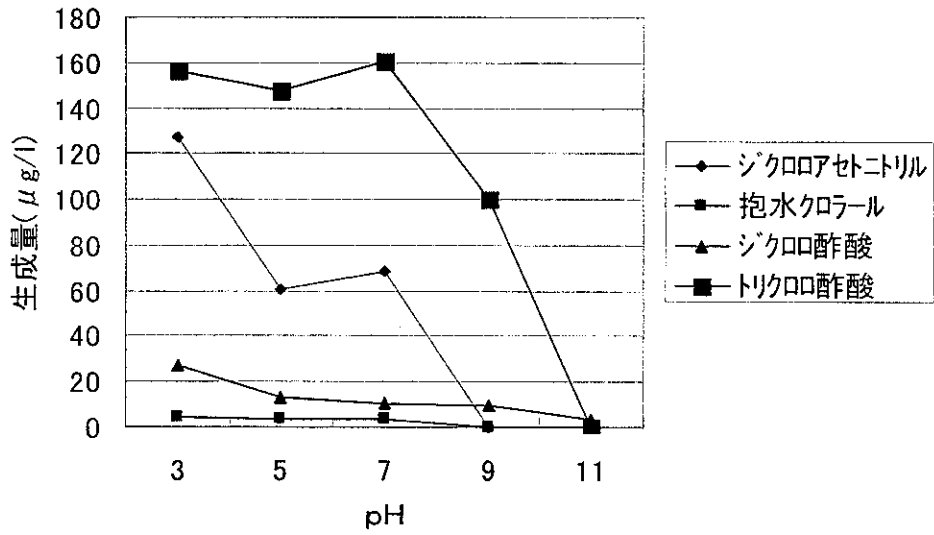


図 4. 5 pH の影響

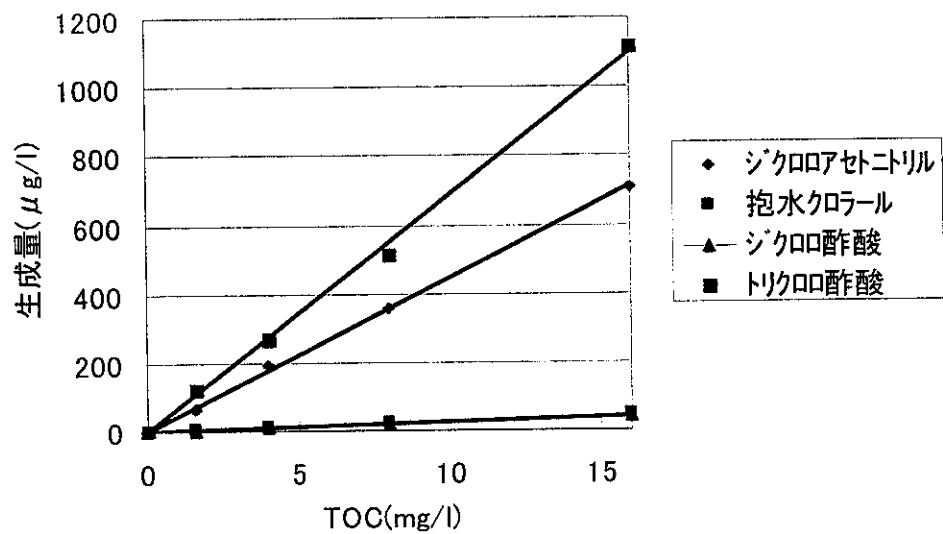


図 4. 6 塩素濃度/TOC 一定の場合

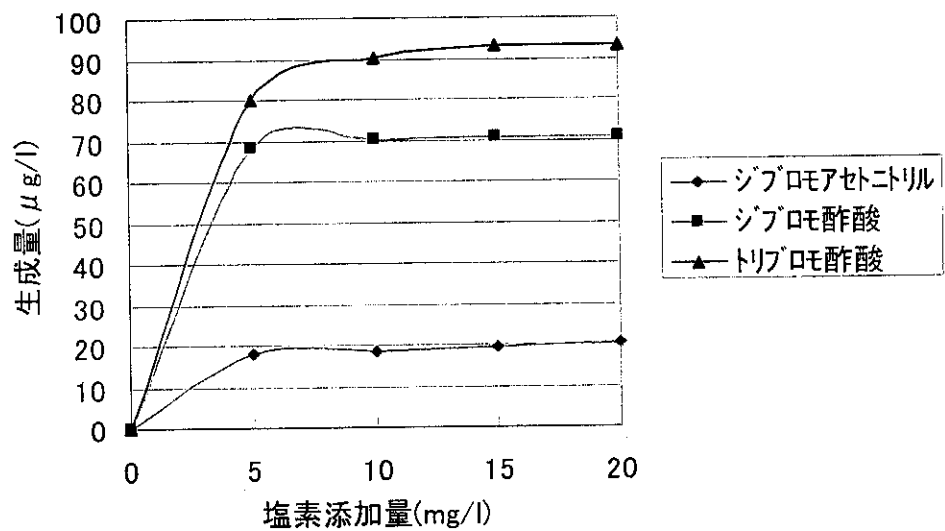


図 4. 7 塩素添加量の影響

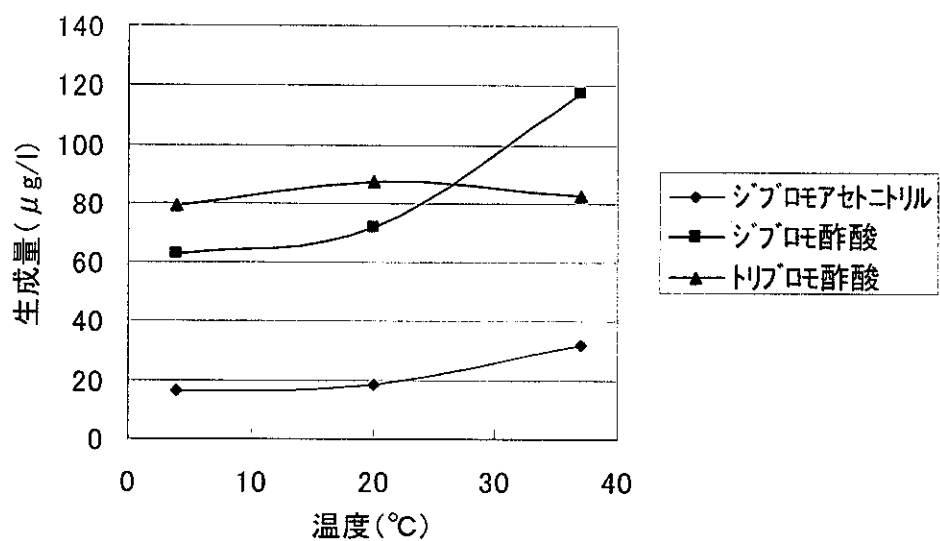


図 4.8 温度の影響

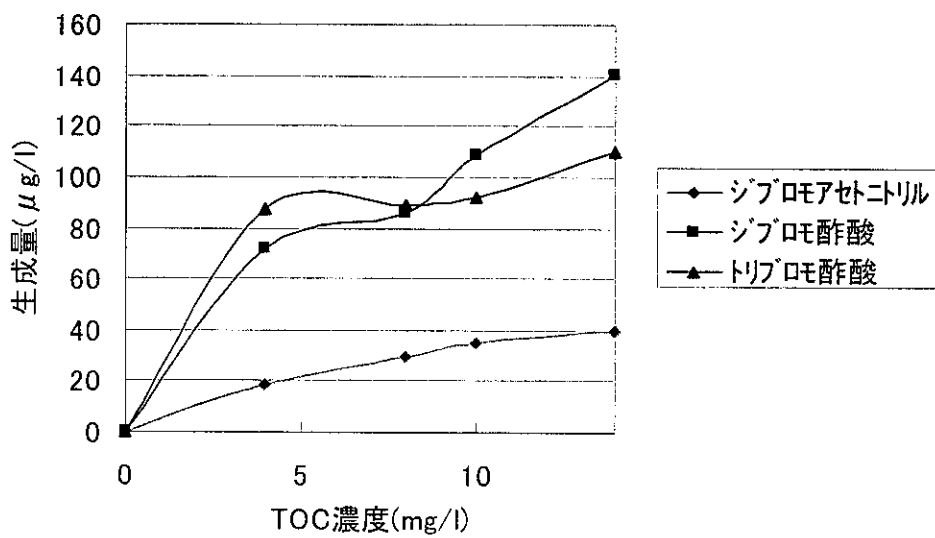


図 4.9 有機物の影響

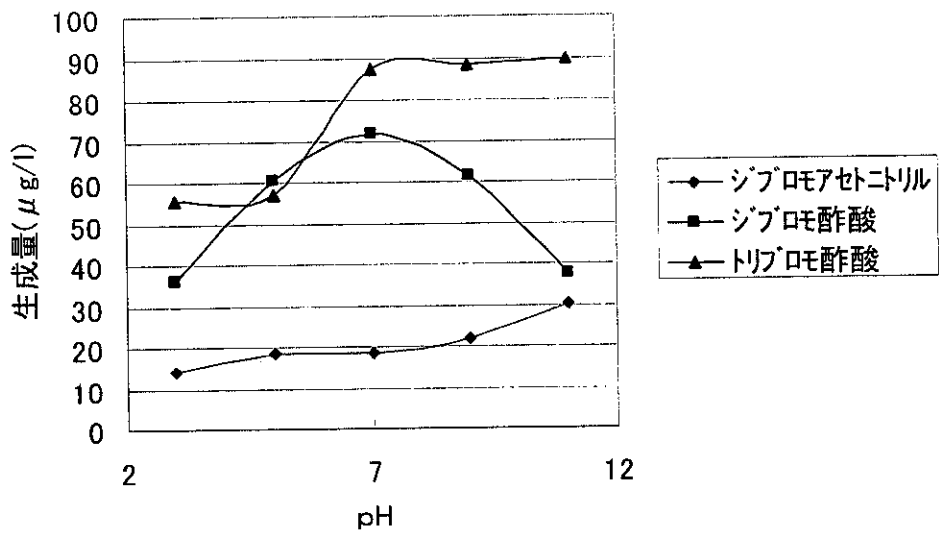


図 4.10 pH の影響

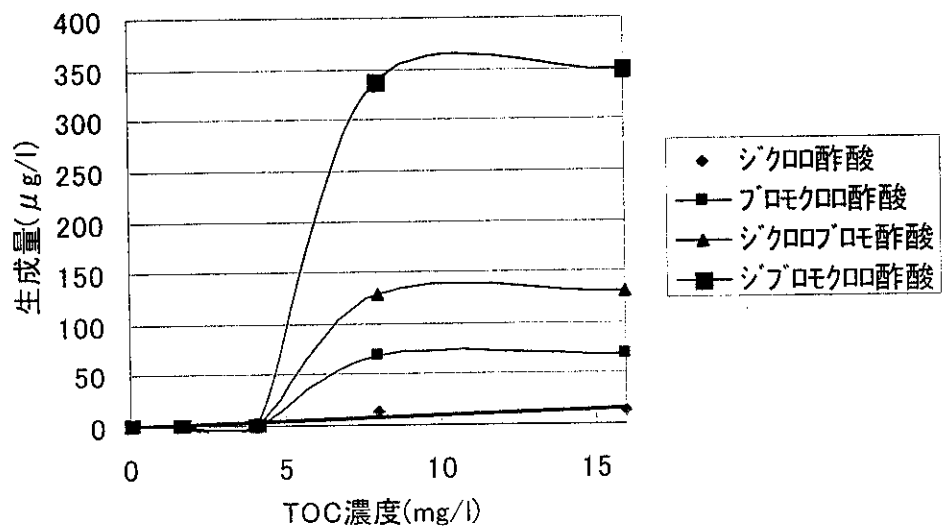
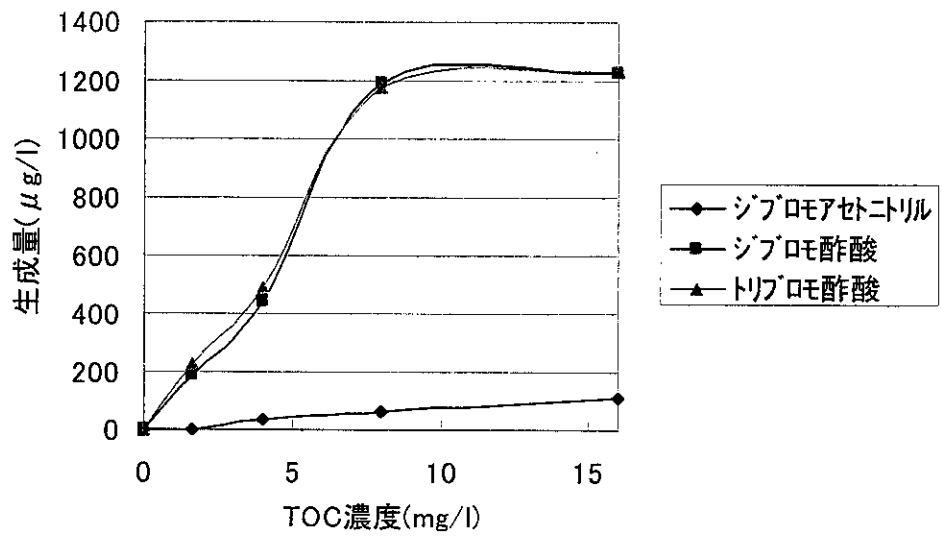


図 4.11 塩素濃度/TOC 一定の場合



5. 水道水におけるダイオキシン類の特性及び除去機構

5.1 原水

原水でのダイオキシン濃度は平均で PCDDs が約 40pg/L、PCDFs が約 4pg/L、Co-PCBs が約 13pg/L である。また、全平均濃度(PCDDs + PCDFs + Co-PCBs)は約 57 pg/L であり、そのうち PCDDs の濃度が約 71% と高い割合で存在している。また、表流水と地下水の濃度差は、表 5.1 より地下水の平均濃度(総量)は 3.5pg/l であるのに対し、表流水は 63.1pg/l と 20 分の 1 であった。実測濃度の検出状況(45 地点 90 サンプル)は図 5.1 のようになる。

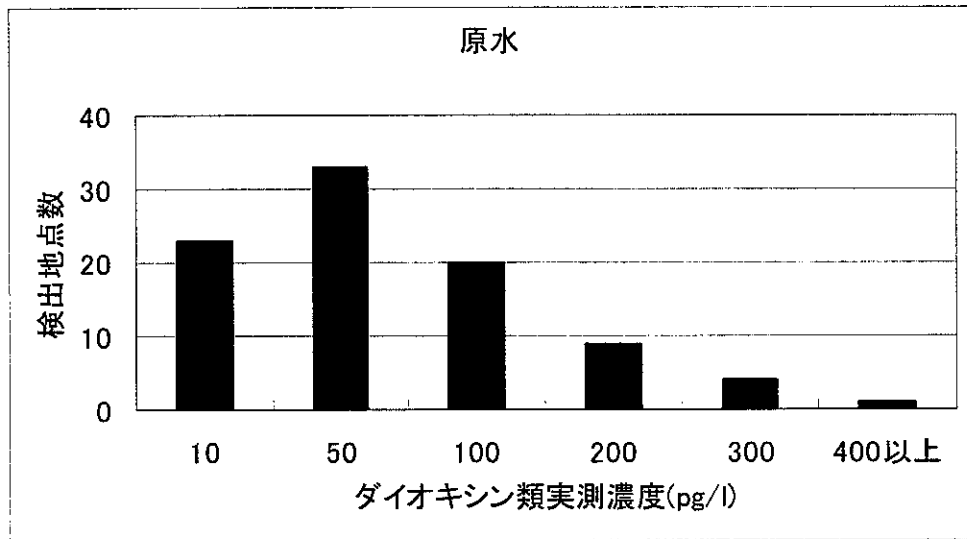


図-5.1 濃度別検出状況(原水—実測)

毒性等量 (TEQ) 値としては PCDDs が約 0.075pg-TEQ/L、PCDFs が約 0.063pg-TEQ/L、Co-PCBs が約 0.009pg-TEQ/L であり、全濃度(PCDDs + PCDFs + Co-PCBs)は約 0.148pg-TEQ/L である。同様に実測濃度の検出状況(45 地点 90 サンプル)は図 5.2 のようになる。

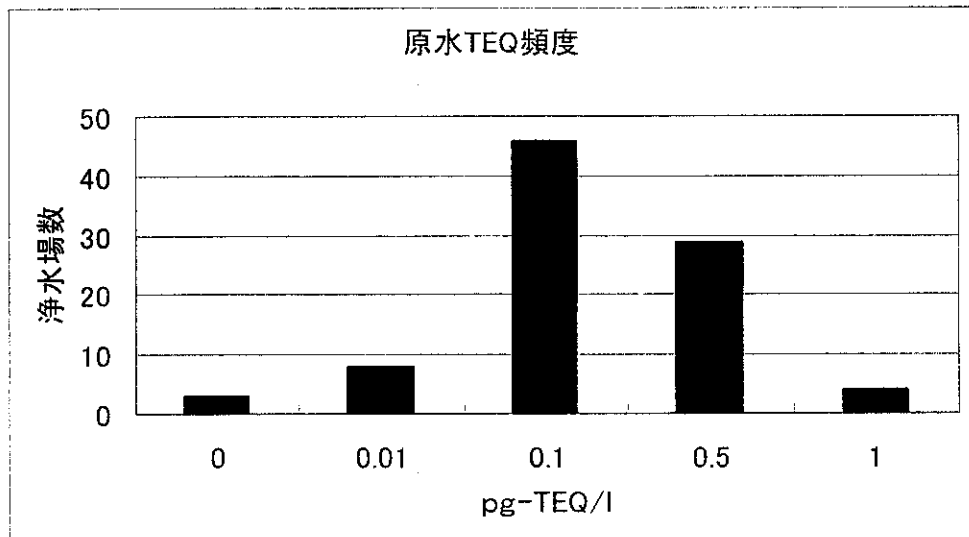


図 5.2 濃度別検出状況(原水—TEQ)

図 5.3 から今回の測定結果から実測濃度では PCDDs が 7 割近くを占めていた。一方、毒性値では TCDDs が 5 割, PCDFs が 4 割を占め Co-PCBs の占める割合は 1 割未満となった。

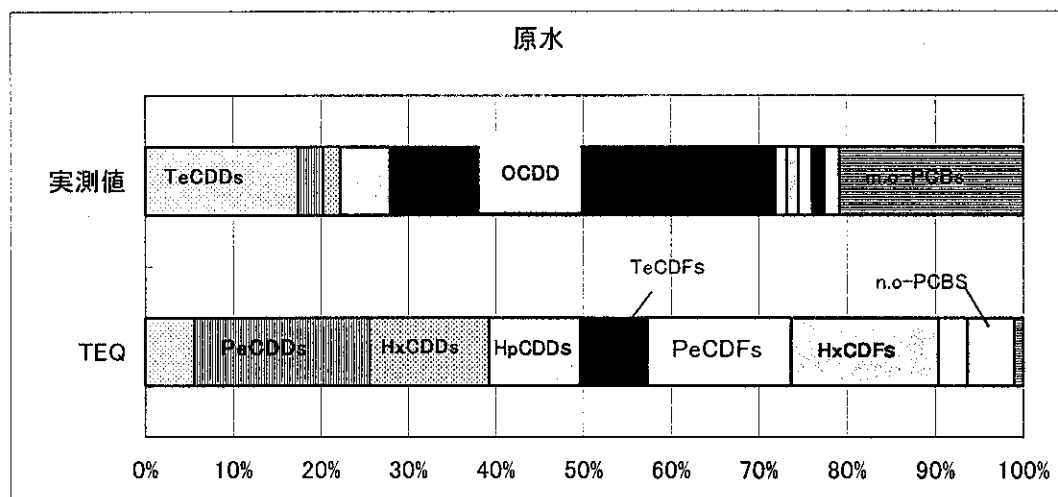


図 5.3 ダイオキシン類存在割合

表 5.1 原水中でのダイオキシン同族体の分布

化合物(同族体)	平均 (pg/l)		割合 (%)	平均 (pg-TEQ/l)	割合 (%)
	表流水	地下水			
TeCDDs	10.97	0.663	17.41	0.008266	5.61
PeCDDs	1.81	0.137	2.88	0.029418	19.94
HxCDDs	1.20	0.053	1.90	0.020149	13.66
HpCDDs	3.64	0.034	5.73	0.015317	10.38
OCDD	26.71	0.112	42.07	0.002375	1.61
TeCDFs	1.23	0.125	1.96	0.009008	6.11
PeCDFs	0.77	0.066	1.22	0.024046	16.3
HxCDFs	0.86	0.036	1.37	0.024671	16.72
HpCDFs	0.99	0.013	1.56	0.004768	3.23
OCDF	0.88	0.001	1.39	8.96E-05	0.06
Non-ortho PCBs	1.04	0.095	1.65	0.007838	5.31
Mono-ortho PCBs	12.98	2.147	20.86	0.001572	1.07
	63.073	3.481	100	0.147518	100

表 5. 2 水中におけるダイオキシン類の存在形態 (pg-TEQ/L)

水道事業体	試料	PCDDs+PCDFs	Co-PCBs	Total
A 企業局	懸濁態	0.604(0.604)	0.0192	0.62(0.62)
A 浄水場	溶存態	0.00865(<0.0112)	0.0179(<0.0204)	0.020(<0.023)
B 水道局	懸濁態	0.264(<0.264)	0.0166	0.28(<0.28)
B 浄水場	溶存態	0.0232(<0.0232)	0.00310(0.00311)	0.026(<0.026)

2 水道事業体の試料について、水中のダイオキシン類の存在形態を知るため、懸濁態と容存態に分別して測定した結果を表 5. 2 に示す。その結果、水中に存在するダイオキシン類はその殆どが懸濁態として存在していることが明らかとなった。そのため、水道原水中のダイオキシン類は水道原水の濁度と相関があるものと考えられるので、原水濁度とダイオキシン類との関係を求めた。その結果、原水濁度とダイオキシン濃度の関係は図 5.4 のように濁度濃度が高いほど一般的にダイオキシン濃度も高い傾向が見られたことから、原水中のダイオキシンの多くは濁質に付着して存在しているものと考えられる。従って、ダイオキシン濃度を低減化するためには浄水処理過程で濁度を十分に低くするような浄水管理が必要となる。

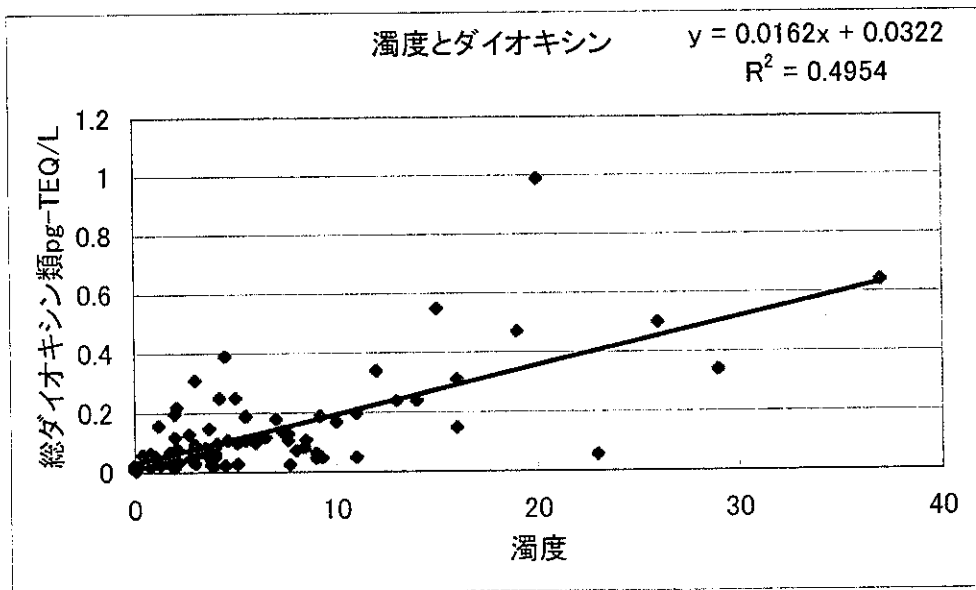


図 5.4 濁度とダイオキシン濃度の関係

5. 2 浄水

浄水中でのダイオキシン類の平均濃度は PCDDs が約 1.6pg/L、PCDFs が約 0.6pg/L、Co-PCBs が約 2.1pg/L である。また、全濃度(PCDDs + PCDFs + Co-PCBs)は約 4.3pg/L である。また、表流水と地下水の濃度差は、表 5.2 より地下水の平均濃度(総量)は

0.4pg/lであるのに対し、表流水は4.8pg/lと10分の1と原水同様小さい値となった。実測濃度の検出状況(42地点84サンプル)は図5.4のようになる。

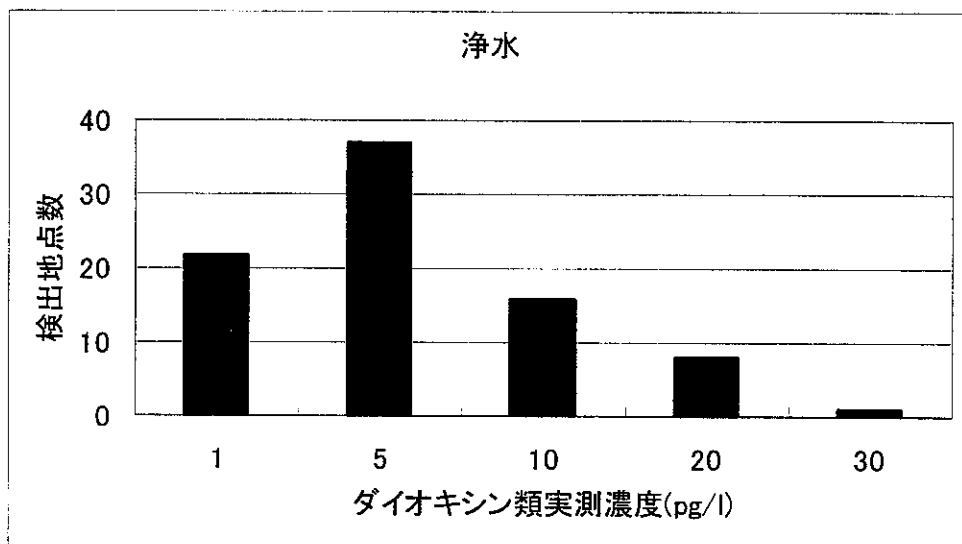


図 5.4 濃度別検出状況(浄水-実測値)

毒性等量(TEQ)値としてはPCDDsが約0.002pg-TEQ/L、PCDFsが約0.016pg-TEQ/L、Co-PCBsが約0.001pg-TEQ/Lであり、全濃度(PCDDs + PCDFs + Co-PCBs)は約0.019pg-TEQ/Lである。同様に実測濃度のTEQ換算値の検出状況(42地点84サンプル)は図5.5のようになる。また、図5.6からもわかるように今回の測定結果から実測濃度ではCo-PCBsが大半を占めるものの、毒性値ではTCDFsが8割以上を占めることが明らかとなった。

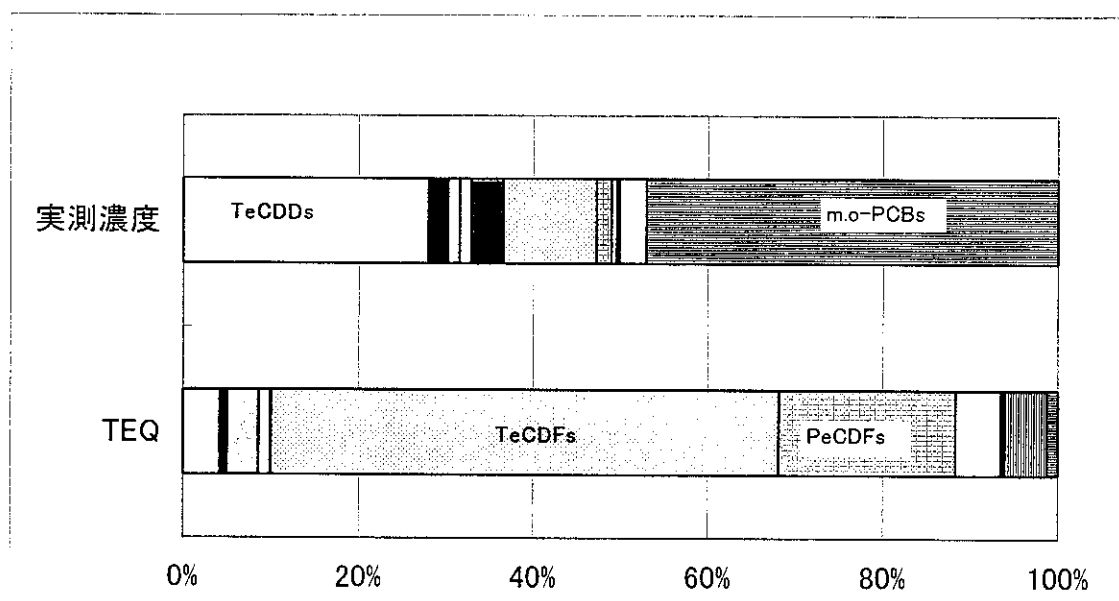


図 5.5 濃度別検出状況(浄水-TEQ換算値)

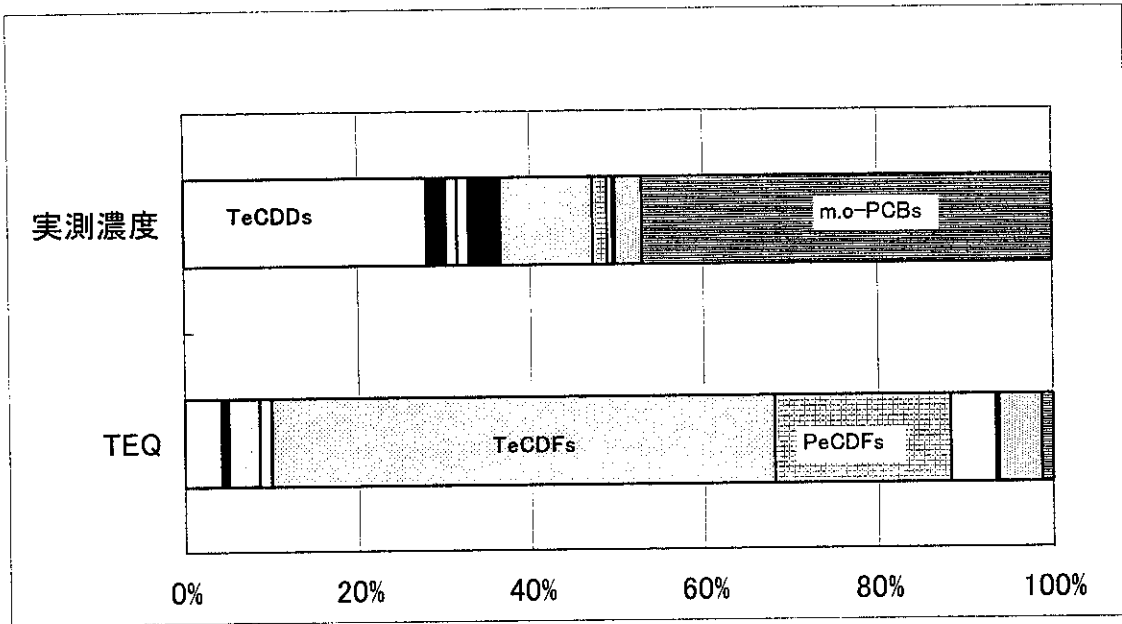


図 5.6 浄水中のダイオキシン同族体の分布

測定濃度としての全除去率は約93%、毒性等量値 (TEQ) の全除去率は約87%であった。原水、浄水の濃度は図 5.8、5.9 よりほぼ 20 分の 1 になっていることがわかる。この結果から浄水処理過程でダイオキシンは良好に除去されていることが分かる。さらに詳しい傾向を見るために、同族体ごとのダイオキシン類除去率を図 5.7 に示す。

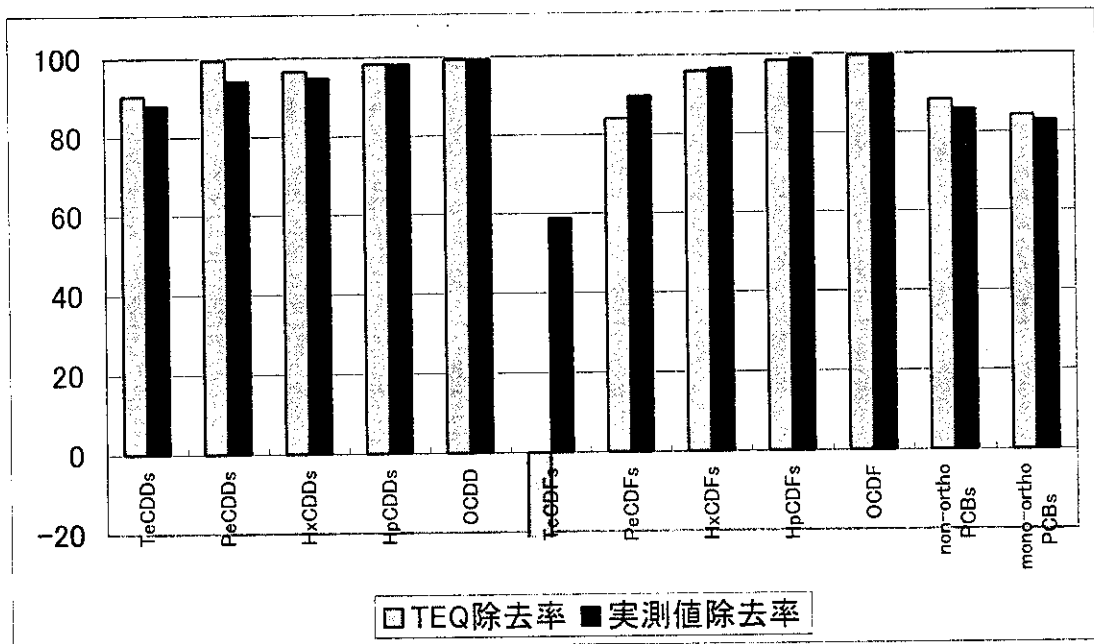


図 5.7 浄水過程でのダイオキシン除去率

この図を見ると、TeCDFs の除去率が極端に悪いことが明らかとなった。このようなダイオキシン同族体の差異を鮮明にするために表 5.1、5.2 (原水、浄水) の結果から同族体の分布図を図 5.8、5.9 に示す。これらの図から、浄水処理により除去されてい

るのは付加塩素数の多いダイオキシン同族体であり、その結果として浄水中には付加塩素数の少ないダイオキシン同族体の占める割合が高まることとなっている。付加塩素数の多いダイオキシンの特徴として表 5.3 から、一般に塩素付加数が多いほどダイオキシンは水に溶けにくい傾向を示すことを考え合わせると、浄水処理によって除去されるダイオキシン類の多くは濁質に付着しているものであると推察される。

表 5.3 浄水中のダイオキシン同族体の分布

化合物(同族体)	平均 (pg/l)		割合 (%)	平均 (pg-TEQ/l)	割合 (%)
	表流水	地下水			
TeCDDs	1.339	0.0673	28.01	0.000799	4.21
PeCDDs	0.105	0.0149	2.23	0.000153	0.81
HxCDDs	0.062	0.0101	1.31	0.000678	3.57
HpCDDs	0.064	0.0069	1.35	0.000255	1.34
OCDD	0.173	0.0213	3.66	1.55E-05	0.08
TeCDFs	0.513	0.0196	10.7	0.011025	58.10
PeCDFs	0.079	0.0127	1.67	0.003823	20.15
HxCDFs	0.029	0.0060	0.61	0.000985	5.19
HpCDFs	0.011	0.0025	0.23	7.20E-05	0.38
OCDF	0.003	0.0005	0.07	3.57E-07	0.002
Non-ortho PCBs	0.147	0.0197	3.10	0.000923	4.86
Mono-ortho PCBs	2.234	0.2282	47.06	0.000247	1.30
	4.759	0.4098	100	0.018975	100

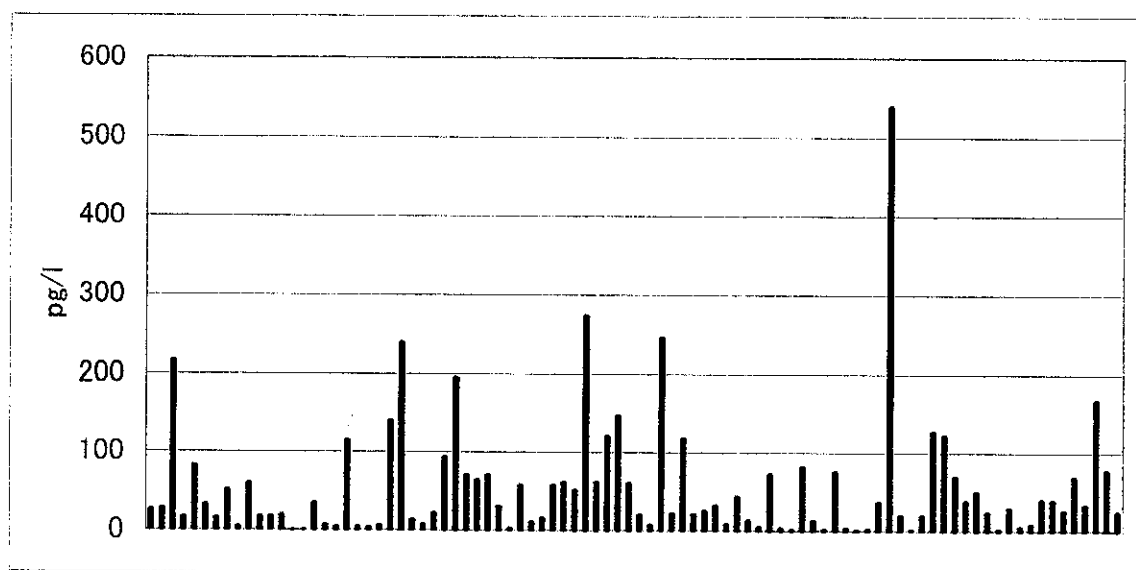


図 5.8 原水実測濃度

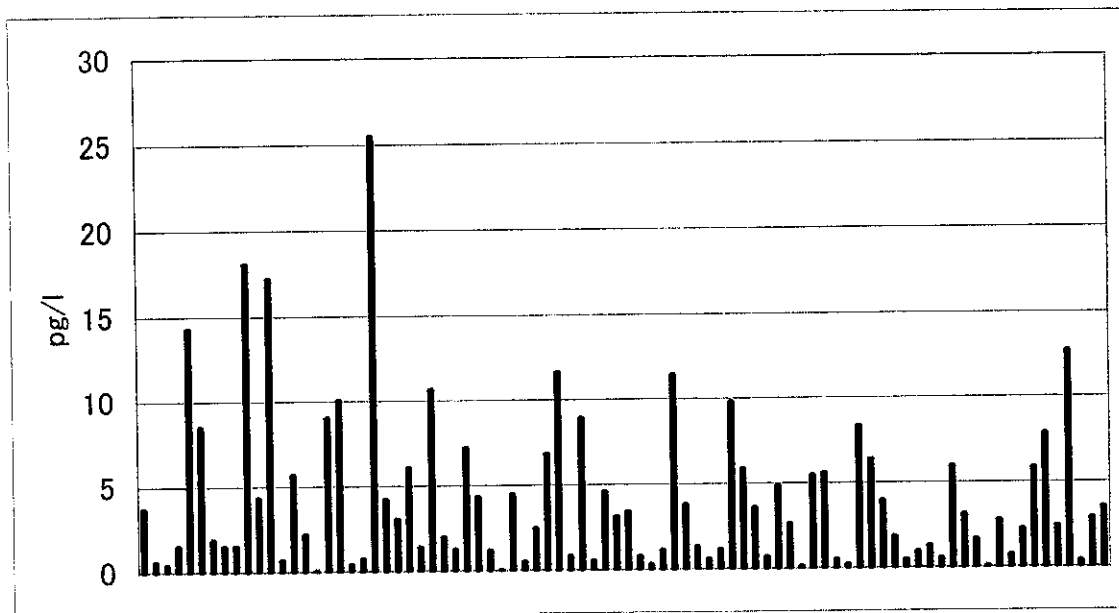


図 5.9 浄水実測濃度

5. 3 水道原水中のダイオキシン発生源の推定

原水中に見られるダイオキシンの由来として農薬中の不純物、燃焼炉排ガス、パルプ工場塩素処理副生成物等が推定される。

PCP は 60 年代、CNP は 70 年代主に使用された農薬であり、その量はかなり多く、ダイオキシン総量として PCP が年間約 100 トン、CNP が年間約 20 トン農地に放出されたと推定されている。60, 70 年代に放出されたダイオキシンが環境に蓄積され今でも川や湖などを汚染していると考えられる。

測定で得られた 45 地点 90 サンプルのデータについて主成分分析を行った。その結果を表 5.3、5.4 に示す。原水中に含まれるダイオキシン類の第 3 主成分までの寄与率は 89% であり、主として 3 つの特性を有していることが明らかになった。即ち、表 5.4 に示すように第 1 主成分は PCP (寄与率 65%)、第 2 主成分は CNP (寄与率 16%) (ともに農薬)、第 3 主成分は大気沈着・燃焼由来 (寄与率 7%) による影響が認められる。

益永らは霞ヶ浦流域等関東地域のダイオキシン数測定値をもとに同様な解析を行うとともに PCP、CNP 中に存在しているダイオキシン類の分析を行っている。(Dioxin Impurities in Old Japanese Agrochemical Formulations-Shigeki Masunaga, Junko Nakanishi) その結果、PCP 中のダイオキシン類の主な成分は OCDD、HpCDDs、OCDF、most of HpCDFs、CNP 中では 2, 4, 6, 8-TCDF、1, 3, 6, 8/1, 3, 7, 9-TCDD、1, 2, 3, 6, 8-PeCDD、大気沈着・燃焼由来中では some of TCDDs & TCDFs、1, 2, 4, 6, 9-PeCDD、1, 2, 3, 6, 9-PeCDD としている。また、A 県における廃棄物焼却施設排ガス中のダイオキシン類についての測定結果から異性体の分布を求めたところ図 5.10 のようであり、燃焼由来によるダイオキシン類は塩素化フランの占める割合が高い特徴を有していることが明らかとなった。

表 5.4 ダイオキシン類異性体構成に関する主成分分析結果分析(原水)

主成分	寄与率	累積寄与率	特徴的な異性体	推定原因
第1成分	64.9	64.9	HxCDDs, HpCDDs OCDD, HxCDFs HpCDFs, OCDF	PCP
第2成分	16.4	81.3	TeCDDs, PeCDDs TeCDFs, Co-PCBs	CNP
第3成分	7.1	88.4	TeCDDs, PeCDDs TeCDFs, HxCDFs	大気沈着 燃焼由来
第4成分	5.3	93.7	TeCDDs, PeCDDs OCDD	不明

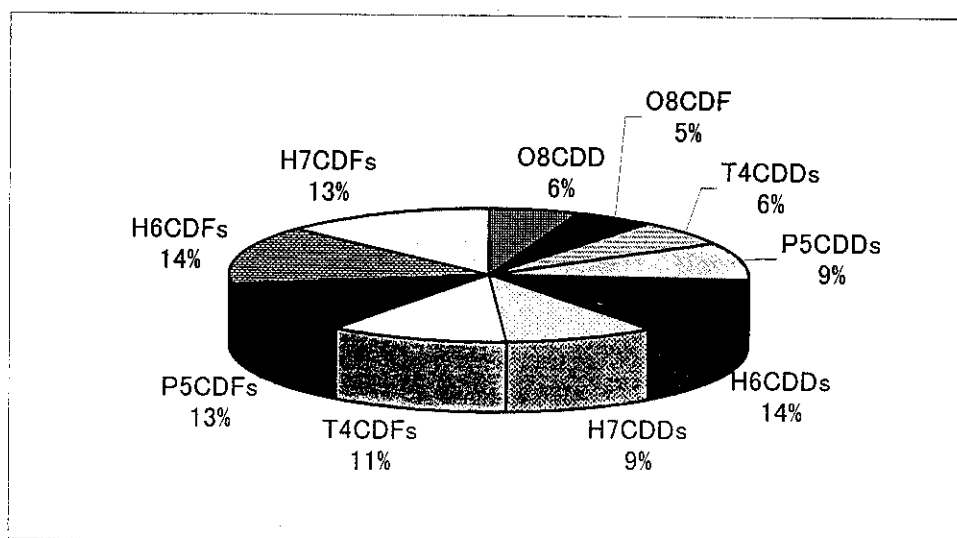


図 5.10 廃棄物焼却施設排ガス中のダイオキシン類分布図

このようなことから、本調査によって得られた第1～第3主成分も益永らの報告と類似名異性体から構成されていることから、第1主成分はPCP由来、第2主成分はCNP由来、第3主成分は大気沈着・燃焼由来によるダイオキシン類の影響を強く受けているものと考えられる。

PCP、CNP由来成分を併せたもの(寄与率81%)を農薬由来成分として90サンプルのデータを並べ替えたところ表5.5のようになる。

表 5.5 ダイオキシン類主成分分析結果(農薬由来)

	PCP (%)	CNP (%)	PCP+CNP (%)	大気 (%)	不明 (%)
1	40.03	57.70	97.72	0.53	1.75
2	66.61	28.69	95.30	3.18	1.52
3	75.87	18.55	94.42	3.62	1.96
4	56.39	37.80	94.18	2.59	3.23
5	70.73	22.82	93.55	2.40	4.05
6	73.83	19.40	93.23	6.09	0.68
7	36.01	57.09	93.09	1.33	5.58
8	81.84	10.96	92.79	0.88	6.33
9	66.40	25.22	91.62	0.03	8.35
10	27.82	63.48	91.30	0.56	8.14
11	70.84	20.40	91.24	5.74	3.03
12	85.29	5.60	90.89	8.59	0.52
13	69.06	21.73	90.79	8.38	0.84
14	73.49	16.86	90.35	7.70	1.95
15	74.17	16.16	90.32	8.87	0.81
16	68.06	22.19	90.25	9.29	0.46
17	72.93	17.14	90.07	6.53	3.40
18	75.64	14.41	90.05	7.27	2.68
19	72.29	17.63	89.92	6.96	3.12
20	70.62	19.10	89.72	8.19	2.10
21	71.62	17.90	89.52	7.77	2.71
22	70.29	18.99	89.27	7.36	3.36
23	71.48	17.73	89.21	10.43	0.36
24	72.93	15.83	88.76	6.11	5.13
25	70.07	18.47	88.54	7.62	3.84
26	76.06	12.14	88.21	5.98	5.81
27	67.80	20.40	88.20	8.23	3.57
28	69.54	18.65	88.19	6.66	5.15
29	69.80	18.13	87.93	7.51	4.56
30	75.73	12.18	87.92	8.12	3.97
31	69.46	18.34	87.80	8.06	4.13
32	73.75	13.95	87.71	11.09	1.20
33	70.50	17.20	87.70	10.96	1.35
34	70.15	17.53	87.68	1.56	10.76
35	69.28	17.74	87.01	6.20	6.79

36	67.53	18.94	86.47	10.69	2.83
37	71.60	14.26	85.86	8.25	5.89
38	56.02	29.77	85.79	8.19	6.02
39	71.08	14.66	85.74	7.30	6.96
40	65.45	20.15	85.61	9.81	4.58
41	71.02	14.46	85.49	7.98	6.53
42	70.01	15.30	85.31	7.71	6.98
43	71.86	13.28	85.14	4.46	10.40
44	65.79	19.01	84.80	14.20	1.01
45	74.54	10.06	84.59	7.41	7.99
46	54.99	29.54	84.53	3.73	11.73
47	61.02	22.60	83.62	7.78	8.60
48	69.81	13.38	83.19	2.76	14.05
49	8.58	74.29	82.87	1.23	15.90
50	64.01	18.59	82.60	14.65	2.75
51	43.07	39.35	82.42	9.24	8.34
52	40.54	41.66	82.20	15.83	1.97
53	49.20	32.38	81.57	9.80	8.62
54	57.85	23.67	81.52	8.55	9.92
55	65.18	16.11	81.29	6.23	12.48
56	60.22	20.80	81.02	6.27	12.71
57	66.99	12.94	79.94	2.63	17.43
58	24.35	55.13	79.47	12.81	7.72
59	20.89	56.50	77.39	2.01	20.60
60	7.84	69.51	77.35	3.17	19.48
61	50.73	26.43	77.17	11.07	11.76
62	12.61	61.69	74.29	9.92	15.78
63	35.13	38.47	73.60	15.31	11.08
64	71.93	0.52	72.45	18.55	9.00
65	35.70	36.35	72.05	17.67	10.27
66	66.72	4.73	71.45	18.88	9.68
67	23.21	48.15	71.36	23.88	4.76
68	45.98	25.09	71.07	8.69	20.24
69	44.30	26.31	70.61	24.00	5.39
70	4.53	65.50	70.04	12.74	17.22
71	56.46	9.82	66.28	20.37	13.35
72	49.37	16.86	66.23	11.08	22.70

73	50.75	15.30	66.05	16.79	17.16
74	57.47	7.95	65.42	18.18	16.40
75	46.22	17.94	64.17	18.69	17.14
76	61.74	1.93	63.66	22.91	13.43
77	48.80	14.25	63.04	24.21	12.74
78	33.37	26.29	59.67	27.31	13.02
79	41.42	14.51	55.93	30.75	13.32
80	42.28	8.95	51.23	33.79	14.98
81	43.83	5.97	49.80	20.40	29.81
82	29.14	18.17	47.31	36.82	15.87
83	12.48	31.85	44.33	10.08	45.60
84	12.53	28.48	41.00	32.02	26.98
85	15.85	23.52	39.37	37.61	23.01
86	7.44	29.16	36.60	55.87	7.53
87	30.63	1.68	32.31	20.19	47.50
88	6.26	23.48	29.73	56.67	13.59
89	21.15	7.96	29.11	34.16	36.73
90	0.80	9.91	10.71	40.39	48.90

*は地下水 農薬由来の強い順に並べ替え

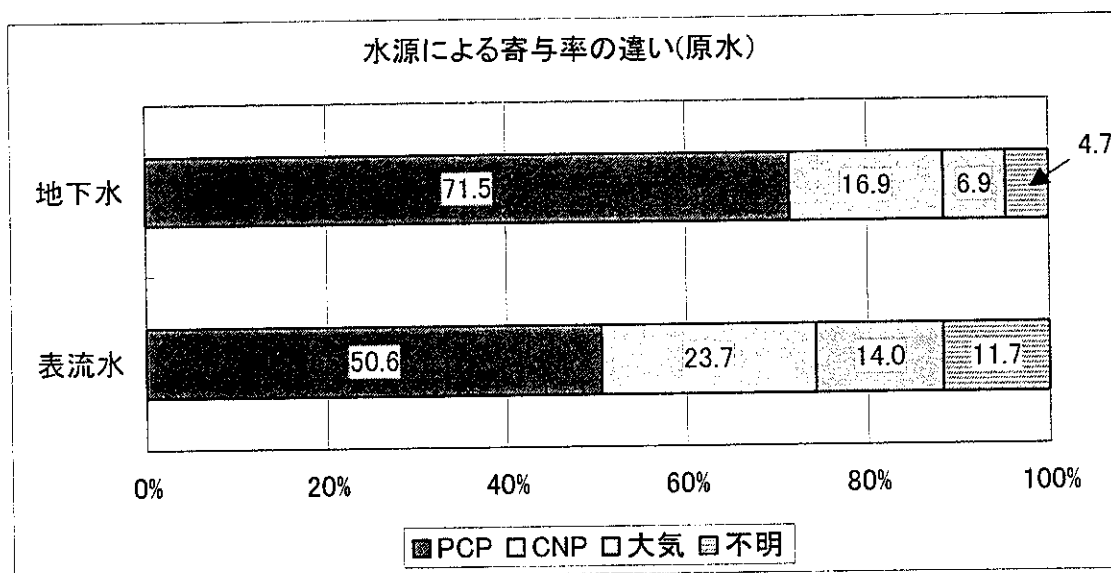


図 5.11 水源による寄与率の違い (原水)

農薬由来のダイオキシン類の占める割合が高いのは地下水を取水源とする浄水場であるという特徴が認められた。しかし、先に記したように地下水のダイオキシン類の濃度は表流水に比べて遙かに低い。そこで、浄水場の取水源について分画を行ったところ、地下水を取水源として用いている浄水場の農薬の寄与率は88%であり、表流

水の寄与率 74%より高い傾向が見られた。(図 5.11 参照)地下水は、大気との接触が少ないことから農地等に散布された農薬の影響が出やすく、今回の測定結果は妥当なものと考えられる。

なお、今回の解析では大気由来の寄与率が高い地域には特徴は見られなかった。これは、全体に占める大気の寄与率の割合が7%程度と低いためと考えられる(表 5.6)。

表 5.6 ダイオキシン類主成分分析結果(大気由来)

	PCP (%)	CNP (%)	PCP+CNP (%)	大気 (%)	不明 (%)
1	6.26	23.48	29.73	56.67	13.59
2	7.44	29.16	36.60	55.87	7.53
3	0.80	9.91	10.71	40.39	48.90
4	15.85	23.52	39.37	37.61	23.01
5	29.14	18.17	47.31	36.82	15.87
6	21.15	7.96	29.11	34.16	36.73
7	42.28	8.95	51.23	33.79	14.98
8	12.53	28.48	41.00	32.02	26.98
9	41.42	14.51	55.93	30.75	13.32
10	33.37	26.29	59.67	27.31	13.02
11	48.80	14.25	63.04	24.21	12.74
12	44.30	26.31	70.61	24.00	5.39
13	23.21	48.15	71.36	23.88	4.76
14	61.74	1.93	63.66	22.91	13.43
15	43.83	5.97	49.80	20.40	29.81
16	56.46	9.82	66.28	20.37	13.35
17	30.63	1.68	32.31	20.19	47.50
18	66.72	4.73	71.45	18.88	9.68
19	46.22	17.94	64.17	18.69	17.14
20	71.93	0.52	72.45	18.55	9.00
21	57.47	7.95	65.42	18.18	16.40
22	35.70	36.35	72.05	17.67	10.27
23	50.75	15.30	66.05	16.79	17.16
24	40.54	41.66	82.20	15.83	1.97
25	35.13	38.47	73.60	15.31	11.08
26	64.01	18.59	82.60	14.65	2.75
27	65.79	19.01	84.80	14.20	1.01
28	24.35	55.13	79.47	12.81	7.72
29	4.53	65.50	70.04	12.74	17.22
30	73.75	13.95	87.71	11.09	1.20

31	49.37	16.86	66.23	11.08	22.70
32	50.73	26.43	77.17	11.07	11.76
33	70.50	17.20	87.70	10.96	1.35
34	67.53	18.94	86.47	10.69	2.83
35	71.48	17.73	89.21	10.43	0.36
36	12.48	31.85	44.33	10.08	45.60
37	12.61	61.69	74.29	9.92	15.78
38	65.45	20.15	85.61	9.81	4.58
39	49.20	32.38	81.57	9.80	8.62
40	68.06	22.19	90.25	9.29	0.46
41	43.07	39.35	82.42	9.24	8.34
42	74.17	16.16	90.32	8.87	0.81
43	45.98	25.09	71.07	8.69	20.24
44	85.29	5.60	90.89	8.59	0.52
45	57.85	23.67	81.52	8.55	9.92
46	69.06	21.73	90.79	8.38	0.84
47	71.60	14.26	85.86	8.25	5.89
48	67.80	20.40	88.20	8.23	3.57
49	70.62	19.10	89.72	8.19	2.10
50	56.02	29.77	85.79	8.19	6.02
51	75.73	12.18	87.92	8.12	3.97
52	69.46	18.34	87.80	8.06	4.13
53	71.02	14.46	85.49	7.98	6.53
54	61.02	22.60	83.62	7.78	8.60
55	71.62	17.90	89.52	7.77	2.71
56	70.01	15.30	85.31	7.71	6.98
57	73.49	16.86	90.35	7.70	1.95
58	70.07	18.47	88.54	7.62	3.84
59	69.80	18.13	87.93	7.51	4.56
60	74.54	10.06	84.59	7.41	7.99
61	70.29	18.99	89.27	7.36	3.36
62	71.08	14.66	85.74	7.30	6.96
63	75.64	14.41	90.05	7.27	2.68
64	72.29	17.63	89.92	6.96	3.12
65	69.54	18.65	88.19	6.66	5.15
66	72.93	17.14	90.07	6.53	3.40
67	60.22	20.80	81.02	6.27	12.71

68	65.18	16.11	81.29	6.23	12.48
69	69.28	17.74	87.01	6.20	6.79
70	72.93	15.83	88.76	6.11	5.13
71	73.83	19.40	93.23	6.09	0.68
72	76.06	12.14	88.21	5.98	5.81
73	70.84	20.40	91.24	5.74	3.03
74	71.86	13.28	85.14	4.46	10.40
75	54.99	29.54	84.53	3.73	11.73
76	75.87	18.55	94.42	3.62	1.96
77	66.61	28.69	95.30	3.18	1.52
78	7.84	69.51	77.35	3.17	19.48
79	69.81	13.38	83.19	2.76	14.05
80	66.99	12.94	79.94	2.63	17.43
81	56.39	37.80	94.18	2.59	3.23
82	70.73	22.82	93.55	2.40	4.05
83	20.89	56.50	77.39	2.01	20.60
84	70.15	17.53	87.68	1.56	10.76
85	36.01	57.09	93.09	1.33	5.58
86	8.58	74.29	82.87	1.23	15.90
87	81.84	10.96	92.79	0.88	6.33
88	27.82	63.48	91.30	0.56	8.14
89	40.03	57.70	97.72	0.53	1.75
90	66.40	25.22	91.62	0.03	8.35

*は地下水 大気由来の強い順に並べ替え

5. 4 まとめ

水道原水および浄水のダイオキシン類の測定結果を基に、その特性や除去性について解析した結果をまとめると次のようである。

実測濃度では原水、浄水両方で PCDDs の濃度が PCDFs の濃度より高くなったが、TEQ 値に換算するとその逆の傾向を示した。

濁度とダイオキシン濃度には相関関係が認められた。したがって、ダイオキシンのリスク低減の手段として、浄水処理過程における濁度の管理が必要であると考えられる。凝集沈殿処理により、ダイオキシン類は 87% 以上除去されていることが明らかとなった。

水道水原水中に含まれるダイオキシンは主成分分析の結果から、全体的な傾向として 80% 以上が農薬に由来することが明らかになった。地下水を取水源とする浄水場では、ダイオキシン類の濃度は低いものの農薬に強く由来することが確認された。