

ダイオキシンの汚染由来を探る

—CESSで開発した推定方法とその応用—

化学物質担当 蓑毛 康太郎

1 はじめに

ダイオキシン類は強毒性の環境汚染物質です。ゴミを燃やす過程で生成されることから 1990 年代後半には大きな社会問題となりましたが、法の整備や、行政・産業・市民が一体となった取り組みが功を奏し、ダイオキシン類の排出量は大幅に削減されました。しかしながらダイオキシン類は難分解性であることから環境中に長期間残留するため、いまだに環境基準を超過するような高濃度のダイオキシン類が検出される例もしばしば報告されています。ダイオキシン類による高濃度汚染が発覚した場合、汚染の由来を知ることは、原因の究明や汚染物の除去といった対策を決定するのにきわめて有用です。今回は埼玉県環境科学国際センター（CESS）で開発した、ダイオキシン類の汚染由来を推定する方法と、その応用例を紹介します。

2 ダイオキシン類の構造と毒性等量

2.1 ダイオキシン類の構造

ダイオキシン類とは多数の異性体^{注1)}群の総称です（そのため「ダイオキシン」ではなく「ダイオキシン類」と表記しています）。図 1 に示すとおり、ベンゼン環に付く塩素の数や位置によって様々な種類の異性体が存在します。75 種のポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDD）、135 種のポリクロロジベンゾフラン（PCDF）、ポリクロロビフェニル（PCB）のうち PCDD や PCDF と同様の毒性を示す 12 種（ダイオキシン様 PCB、DL-PCBs）を合わせてダイオキシン類といいます。

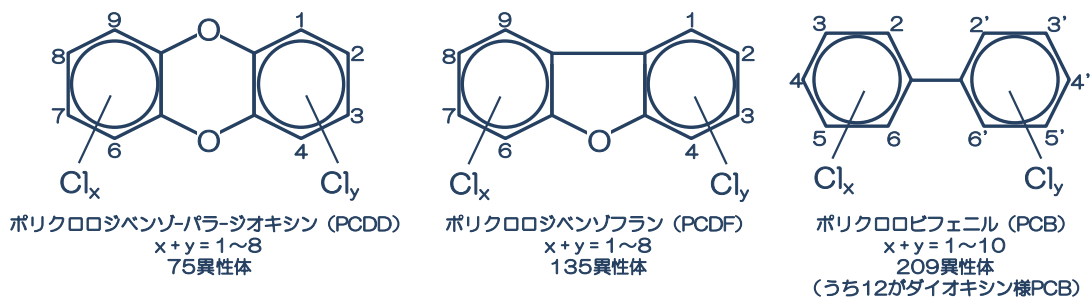


図 1 ダイオキシン類の構造

2.2 毒性等量 (TEQ)

ダイオキシン類は異性体によって毒性の強さが様々です。そのため、ダイオキシン類の濃度を評価する方法として、毒性等量 (TEQ) の概念が用いられます。これは多数の異性体群の総合的な毒性を、最も毒性の高い異性体である 2,3,7,8-TeCDD の毒性に換算する方法です。世界保健機構 (WHO) によって、29 の異性体について毒性等価係数 (TEF) が定められています (表 1)。29 の異性体について濃度と対応する TEF を乗じ、すべて合計したものが TEQ となります。一般に、新聞等で報

じられるダイオキシン濃度とはこの TEQ のことで、環境基準や排出基準も TEQ で評価されます。

3 ダイオキシン類の汚染源

ダイオキシン類の汚染源というと、多くの方々が廃棄物焼却炉を思い浮かべることでしょう。しかしながら、廃棄物焼却炉だけが汚染源ではありません。過去に水田除草剤として大量に使用されていたペンタクロロフェノール (PCP) 製剤やクロルニトロフェン (CNP) 製剤には不純物としてダイオキシン類が含まれていました。また、工業材料としての優れた特性から電気絶縁油や熱媒体など広範な用途に使用された PCB 製品にも、不純物としてダイオキシン類が含まれていました。これらの他にも紙パルプの塩素漂白工程の副生成物、染料の不純物などが挙げられますが、国内の主要な汚染源は、燃焼、PCP 製剤、CNP 製剤、PCB 製品の 4 つであると言われています。

ダイオキシン類は、汚染源によって異なる異性体濃度構成を示します。環境中ダイオキシン類の汚染原因を推定する場合、この異性体濃度構成を手がかりとした多変量解析が一般に用いられてきました。しかしながら多変量解析には、コンピューターによる複雑な計算が必要であったり、解析条件の設定や結果の判断が難しかったりといった問題がありました。このため、実現場における汚染事例に利用することが非常に困難でした。

4 指標異性体を用いた TEQ の推算方法 (指標異性体法)¹⁾

そのような中、CESS では、焼却炉排ガスにおいて 2,3,4,7,8-PeCDF の濃度と TEQ の間に高い相関があるという研究報告²⁾に注目しました。このように TEQ と相関の高い異性体 (指標異性体) を、国内の 4 つの主要な汚染源について見出せば、指標異性体の濃度から環境試料の TEQ を推算できると考えました。国内の 4 つの主要な汚染源のデータを解析し指標異性体を探したところ、燃焼、PCP 製剤、CNP 製剤については、それぞれ、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、1,2,3,7,8-PeCDD が、PCB 製品については 2 つの異性体、#126-PeCB と #105-PeCB が見出されました。そして、これら 5 つの指標異性体の濃度から各汚染源に由来する TEQ を推算する方法を開発しました (「指標異性体法」と名付けます)。指標異性体法で扱うのは四則演算のみで、多変量解析のような複雑な計算は必要ありません (具体的な計算方法はスキーム 1 に示しました)。

図 2 に、様々な環境試料 (大気試料、河川底泥試料、土壌試料) に指標異性体法を適用した例を示します。いずれの試料についても、広い濃度範囲にもかかわらず、また各汚染源の寄与がまちまちであるにもかかわらず、指標異性体法で積算した TEQ (推算 TEQ) は実測の TEQ と良好に一致し、妥当な推算結果となりました。大気試料では燃焼由来の TEQ が多くの割合を占めており、大気中の

表1 世界保健機構 (WHO、2006) による毒性等価係数 (TEF)

	異性体*	TEF
PCDD	2, 3, 7, 8-TeCDD	1
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.1
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.1
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.1
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0003
PCDF	2, 3, 7, 8-TeCDF	0.1
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.03
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.3
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.1
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.1
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.1
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.1
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.01
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0003
DL-PCB	3, 3', 4, 4' -TeCB (#77)	0.0001
	3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	0.0003
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	0.1
	3, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB (#169)	0.03
	2, 3, 3', 4, 4' -PeCB (#105)	0.00003
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	0.00003
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	0.00003
	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	0.00003
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	0.00003
	2, 3, 3', 4, 4', 5' -HxCB (#157)	0.00003
	2, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB (#167)	0.00003
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5' -HpCB (#189)	0.00003
	その他	0

※ Te: テトラ、Pe: ペンタ、Hx: ヘキサ、Hp: ヘプタ、O: オクタ、CDD: クロロジベンゾ-para-ジオキシン、CDF: クロロジベンゾフラン、CB: クロロビフェニル、#付きの数字: 国際純正・応用化学連合が定めるPCBの番号

ダイオキシン類は主に廃棄物焼却炉の排ガスに由来することが伺えます。これに対し、河川底泥や土壌ではPCP製剤やCNP製剤の割合が大きくなっており、過去に使われた除草剤の影響が見られます。

スキーム 1 指標異性体による TEQ 推算方法

各汚染源に由来する TEQ ([] は汚染源を示します) は式 (1) ~ (4) で得られます。c は濃度で、下付文字は異性体を示しています。

$$TEQ[\text{燃焼}] = 1.53C_{23478-\text{PeCDF}} - 0.000955C_{1234678-\text{HpCDD}} - 0.101C_{12378-\text{PeCDD}} - 0.00702C_{\#126-\text{PeCB}} - 0.00000322C_{\#105-\text{PeCB}} \quad (1)$$

$$TEQ[\text{PCP}] = -0.124C_{23478-\text{PeCDF}} + 0.0342C_{1234678-\text{HpCDD}} + 0.00817C_{12378-\text{PeCDD}} + 0.000568C_{\#126-\text{PeCB}} + 0.000000260C_{\#105-\text{PeCB}} \quad (2)$$

$$TEQ[\text{CNP}] = -0.446C_{23478-\text{PeCDF}} - 0.00204C_{1234678-\text{HpCDD}} + 1.38C_{12378-\text{PeCDD}} + 0.00204C_{\#126-\text{PeCB}} + 0.000000936C_{\#105-\text{PeCB}} \quad (3)$$

$$TEQ[\text{PCB}] = -0.0958C_{23478-\text{PeCDF}} + 0.0000597C_{1234678-\text{HpCDD}} + 0.00633C_{12378-\text{PeCDD}} + 0.116C_{\#126-\text{PeCB}} + 0.000113C_{\#105-\text{PeCB}} \quad (4)$$

式 (1) ~ (4) で得られた結果の合計が TEQ となります (式 (5))。

$$TEQ = TEQ[\text{燃焼}] + TEQ[\text{PCP}] + TEQ[\text{CNP}] + TEQ[\text{PCB}] \quad (5)$$

※ここでは境界条件を省略していますので、ご使用の際は文献 1) をご参照ください。

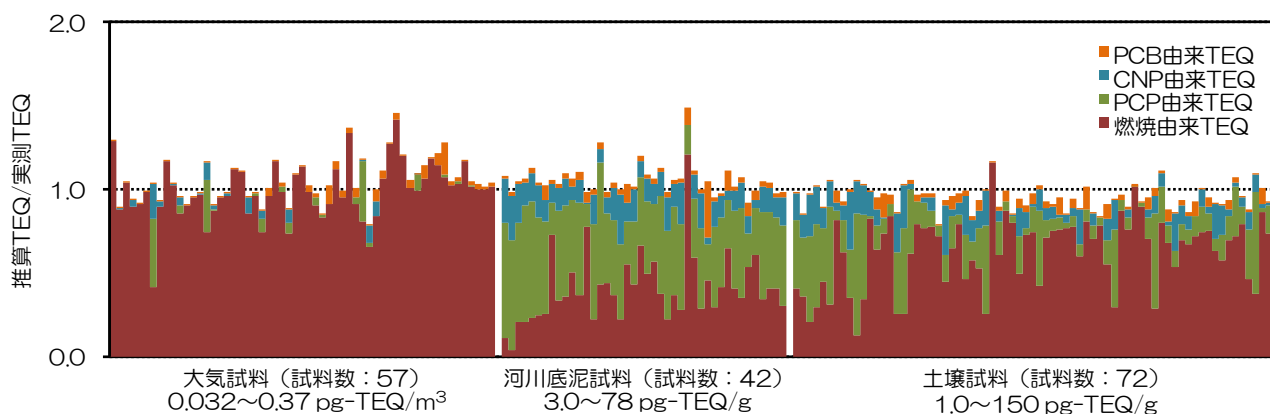


図 2 指標異性体法の各種環境試料への適応結果

5 指標異性体法の応用

5.1 綾瀬川河川水の汚染原因³⁾

県南東部を流れる綾瀬川では、河川水中のダイオキシン類が、全国的に見て高いレベルで検出されています。そこで、汚染原因を明らかにするため、年間を通じて毎月、河川水試料中のダイオキシン類を分析し、指標異性体法で解析しました。結果を図 3 に示します。ダイオキシン類は、灌漑期の 5 月 ~ 8 月に高い濃度で検出されました。またこの間、PCP、CNP 両製剤が占める TEQ の寄与は 78 ~ 81% と高い割合でした。このことから、流域の水田から灌漑水を通じ、除草剤に由来するダイオキシン類が流入したことが示唆されました。

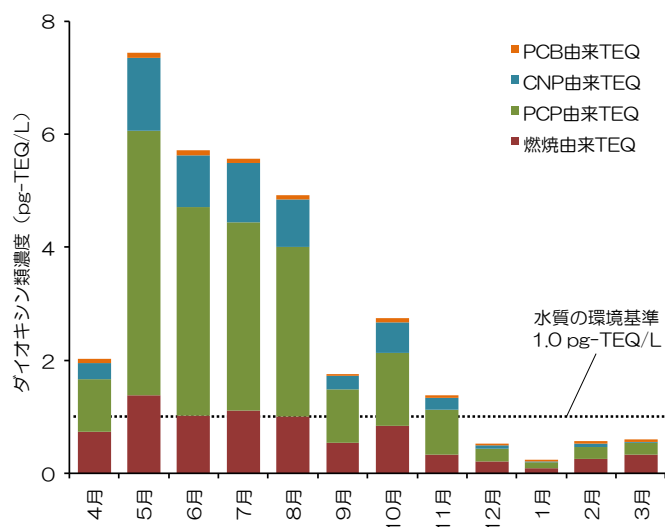


図 3 指標異性体法による綾瀬川河川水の解析

5.2 簡易測定法への応用⁴⁾

公定法でのダイオキシン類の分析は大変複雑です。採取された試料は、抽出、精製工程を経て機器分析に供せられますが、機器分析だけでも、高分解能 GC/MS^{注2)}を用いた測定を異なる条件で複数回行わなければならないため、時間と手間がかかります。これは、TEQを算出するために、TEFの定められている29の異性体濃度をすべて定量しなければならないからです。多数の検体を急いで分析する場合には簡易測定が有効ですが、指標異性体法を適用すれば、1回の測定で5つの指標異性体のみ濃度を得てTEQを推算する簡易測定が可能です。図4に示すとおり、指標異性体法を用いた簡易測定による結果は、公定法による結果を良好に再現しました。この方法を用いれば、測定に要する時間を大幅に削減できます。併せて、各汚染源によるTEQの寄与割合を推算できるのも、この簡易測定法の特長です。

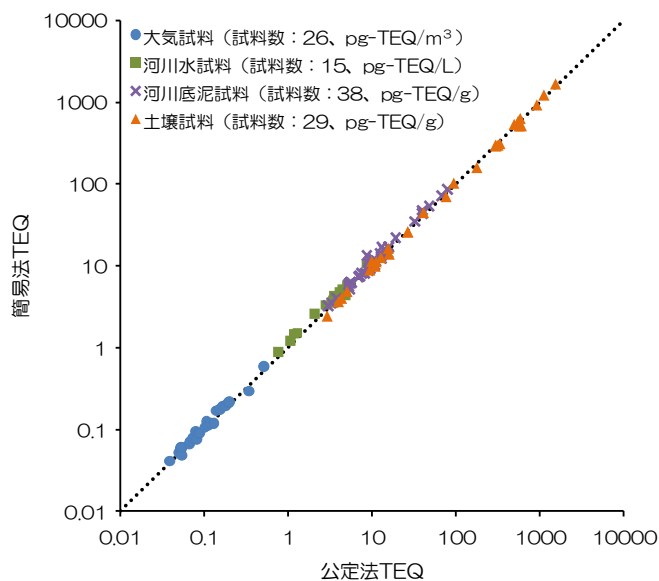


図4 簡易測定による各種環境試料の測定結果

6 おわりに

私たちが開発したダイオキシン類の汚染由来を推算する方法と、その応用例について紹介しました。この方法は既存の技術に比べて非常に簡便で明快で、県庁やいくつかの分析機関において、環境モニタリングの調査結果の評価に使われています。今後埼玉県のみならず、全国の汚染事例に対して役立つものと期待しています。

用語解説

注1) **異性体**：構成する原子の種類・数が同じで構造が異なる化合物のことを言います。ただしここでは、ダイオキシン類の個々の化合物を異性体と呼んでいます。

注2) **GC/MS**：ガスクロマトグラフ (GC) 部で各成分を分離した後、質量分析計 (MS) で化合物を検出する装置です。ダイオキシン類分析の公定法では、GC/MSで濃度を測定することが定められています。

文献

- 1) Minomo, K., Ohtsuka, N., Nojiri, K., Hosono, S., Kawamura, K. (2010) *Chemosphere* **81**, 985-991.
- 2) Fiedler, H., Lau, C., Eduljee, G. (2000) *Waste Manage. Res.* **18**, 283-292.
- 3) 蓑毛康太郎, 大塚宜寿, 野尻喜好, 細野繁雄, 河村清史 (2010) 第19回環境化学討論会講演要旨集, 336-337.
- 4) 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 野尻喜好, 細野繁雄 (2009) 埼玉県環境科学国際センター報第9号, 129.