

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

The Isomer Patterns of PCDDs/PCDFs and Co-PCBs
in Environmental Substances and in Generative Sources

山本 務 大津 和久 石川 英樹
Tsutomu YAMAMOTO Kazuhisa OTSU Hideki ISHIKAWA

鈴木佳代子 西岡 信浩
Kayoko SUZUKI Nobuhiro NISHIOKA

はじめに

平成12年1月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行され、ダイオキシン類の定義がこれまでのダイオキシン (PCDDs/PCDFs) にCo-PCBsを加えたもので評価されることとなった。また、それに併せて分析方法もJISに準拠することが定められ、分析データを比較・評価するうえで統一性がより高められた。

本県ではこれに対処するため、高感度型のGC/MSを平成11年度に更新、また試料中のダイオキシン類含有量(高濃度、中濃度、低濃度)に応じた前処理室の整備、担当職員の増員などを経てダイオキシン類分析に向けて設備等の充実を図ってきた。

平成12年度で行政依頼検査として環境及び発生源中のダイオキシン類を約300検体分析した。今回はこれらの分析データを用い、ダイオキシン類実測濃度の異性体構成比率について概要をまとめると共に、環境汚染の原因がどのような発生源に由来しているのかを調べたので報

告する。

調査方法

1 調査期間

平成12年4月～平成13年3月

2 調査地点および施設

環境質：香川県および同海域内の環境大気、河川水、海水、地下水、土壌、底質(海域)
発生源：県内の廃棄物焼却炉(排出ガス、ばいじん、焼却灰)、工場・事業場排水、最終処分場浸出水

3 分析機器および分析条件

表1に示す。

表1 GC/MS分析条件

GC 条件	<ul style="list-style-type: none"> ・装置: HP-6890 ・使用カラム: 4～6塩素化物: SP-2331(SUPELCO 60m×0.25mm×0.25μm) : 7～8塩素化物: DB-17(J&W 30m×0.32mm×0.25μm) : Co-PCBs: DB-5MS(J&W 30m×0.32mm×0.25μm) ・カラム温度: 4～6塩素化物: 100°C(1min)→20°C/min→200°C(0min)→2°C/min→260°C(24min) : 7～8塩素化物: 150°C(1min)→20°C/min→280°C(12.5min) : Co-PCBs: 120°C(1min)→20°C/min→220°C(0min)→3°C/min→262°C(0min) ・注入口温度: 260°C(7～8塩素化物、Co-PCBs: 280°C) ・試料注入法: スプリットレス ・試料注入量: 1μl ・キャリアーガス流量: 1.5ml/min(He)
MS 条件	<ul style="list-style-type: none"> ・装置: JEOL JMS-700 ・分解能: 10000以上 ・イオン源温度: 280°C ・加速電圧: 5～10KV ・インレットパイプ温度: 280°C ・イオンマルチ電圧: 1.2KV ・測定モード: EI+ ・イオン化電圧: 38eV ・イオン化電流: 500μA ・GCインターフェイス温度: 280°C ・PFKインレット温度: 80°C ・検出方法: ロックマス方式によるSIM法

4 分析方法

分析全般についてはJIS-K0311 (1999), JIS-K0312 (1999)に準拠した。なお、ばいじん・焼却灰の前処理については「平成12年厚生省告示第3号」に規定する方法で、また環境関係のサンプリング・前処理については環境庁の「ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル(平成10年7月)」、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(平成12年1月)」、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成12年3月)」および「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成12年5月)」等によった。

5 解析方法

平成12年度調査で得られた香川県内の発生源112, 環境質171の計283の実測濃度をもちいた。なお、今回の目的は香川県下における一般的な異性体の構成比率を把握することなので、例えば産業廃棄物の不法投棄の調査データ等については特異な可能性があるためあらかじめ解析対象から除外した。

ダイオキシン類の構成比率の算出については、PCDDs/PCDFsとCo-PCBsとでは発生源が異なることを考慮し、それぞれについての総実測濃度に対するPCDDs/PCDFsおよびCo-PCBsの異性体比率を求めた。しかし、比率に変換した場合には実測濃度の大小が無視されすべてが同じ重みで評価されるため一般的な実態を把握するには問題が残る。この影響を除くためそれぞれについて中央値から最大値のサンプルのみを抽出して処理・グラフ化した。その結果グラフ化に用いたサンプル数は各々半数となる。

排出ガスについては、廃棄物焼却炉の焼却能力を小型炉(焼却能力: 50~200kg/h)とそれ以上の炉(焼却能力: 200kg/h以上)に分類して検討した。

調査結果

1 GC/MSの分析精度および試料別の検出下限等

平成11年度末に更新した日本電子JMS-700型GC/MSについて分析精度を求めた。GC/MSの分析条件は表1に示すと

おりである。分析時間はSP-2331で60分、DB-17およびDB-5MSは各20分とした。また、カラム交換時の時間を短縮するためとMS側のインターフェイス部での液相の劣化を防ぐ目的で、GCとMSの接続部にはノンコーティングカラム(キャピラリーブランクチューブ)約1mを取り付け、その接続はユニバーサルジョイントを用いた。分析精度の求め方については前述のJISに準じた。なお、用いた標準物質の濃度は次のとおりである。

- 1) PCDDs/PCDFs: 4~5 塩素化物; 0.4 $\mu\text{g/L}$, 6~7 塩素化物; 0.8 $\mu\text{g/L}$, 8 塩素化物; 2.0 $\mu\text{g/L}$
- 2) Co-PCBs: 0.2 $\mu\text{g/L}$

標準偏差(σ)から 3σ , 10σ を求めそれらを用いて試料別に検出下限と定量下限を求めた結果を表2に示す。検出下限等をもっと良くするためには試料採取量を多くするか、最終濃縮量を少なくすればよいがルーチン業務としてはこの程度が限界であろう。また、最終濃縮量が50~100 μL と多いことについてはオートサンプラーを使用しているためGCへの注入ミスを防ぐ意味において必要と考えたためである。

2 ダイオキシン類実測濃度結果

今回の調査目的は前述したとおり、その構成比率を解析し、発生源の環境への寄与を把握することなので換算濃度(TEQ値)よりも実測濃度が有意であるのでこれを用いた。表3に調査結果を示す。なお、平均値の算出については、発生源は定量下限未満を、環境質は検出下限未満を0とした。

一般的に、範囲(最大値と最小値の差)および中央値と平均値の差も小さくサンプル数が $n=4$ と少ない排出水のCo-PCBs以外は、中央値<平均値となっている。このことは低濃度の試料が多く存在している半面、極めて高濃度の試料も存在していることを示唆している。次に特徴的なことは、環境大気のCo-PCBsの値がPCDDs/PCDFsとほぼ同程度の値を示していることである。他の環境質は、PCDDs/PCDFs >> Co-PCBsであって、表3の発生源のダイオキシン類実測濃度から想定すると環境大気のCo-PCBsの発生源は排出ガス以外のものも存在していることが推定できる。

表2 GC/MSの分析精度及び試料別の検出下限、定量下限一覧

ダイオキシン類名称	3σ (pg)	10σ (pg)	定量下限			検出下限		
			排出ガス (ng/m3N)	ばいじん焼却灰 (ng/g)	排水、浸出水 (pg/l)	環境大気 (pg/m3)	河川水、地下水、海水 (pg/l)	土壌、底質 (pg/g-dry)
2378-T4CDD	0.01	0.03	0.002	0.0007	0.3	0.002	0.03	0.05
12378-P5CDD	0.01	0.03	0.002	0.0007	0.3	0.002	0.03	0.05
123478-H6CDD	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
123678-H6CDD	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
123789-H6CDD	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
1234678-H7CDD	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
O8CDD	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2378-T4CDF	0.01	0.03	0.002	0.0007	0.3	0.002	0.03	0.05
12378-P5CDF	0.01	0.03	0.002	0.0007	0.3	0.002	0.03	0.05
23478-P5CDF	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
123478-H6CDF	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
123678-H6CDF	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
123789-H6CDF	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
234678-H6CDF	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
1234678-H7CDF	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
1234789-H7CDF	0.02	0.07	0.004	0.001	0.7	0.004	0.06	0.1
O8CDF	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.03	0.1	0.007	0.002	1	0.006	0.09	0.2
試料採取量			3m3N	10g	10L	1000m3	32L	20g
最終濃縮量(μL)			100	100	50	100	50	50
GC/MS注入量(μL)			1	1	1	1	1	1

表3 平成12年度ダイオキシン類実測濃度一覧

項目	単位	サンプル数 (n)	PCDDs/PCDFs				CO-PCBs				
			最大値	平均値	中央値	最小値	最大値	平均値	中央値	最小値	
発生源	焼却能力50~200kg/hr	ng/m3N	8	56	16	6.8	1.3	15	3.1	1.2	0.096
	焼却能力200kg/hr以上	ng/m3N	27	1000	110	4.3	0.20	75	6.5	0.74	0
	ばいじん	ng/g	26	1300	200	22	0.066	47	6.6	0.80	0
	焼却灰	ng/g	27	870	52	0.25	0.030	34	2	0.022	0
	排水	pg/l	4	190	100	93	31	14	8	9	0
	浸出水	pg/l	20	180	48	43	10	120	7	0	0
環境	環境大気	pg/m3	30	23	8.3	7.6	1.2	36	7.5	5.4	0.11
	河川水	pg/l	29	730	240	210	25	72	19	8.6	0
	地下水	pg/l	23	110	16	9	2	5.4	0.52	0.12	0
	海水	pg/l	20	120	19	11	7.7	28	2.7	0.38	0
	土壌	pg/g-dry	55	3400	550	200	10	830	74	19	1.0
	底質	pg/g-dry	14	6200	1400	1100	25	2500	710	530	6.1

3 PCDDs/PCDFsの構成比率結果

図1-1, 図1-2に結果を示す。一般に燃焼過程で発生するのはPCDDsよりもPCDFsが多い^{1), 2)}。また, PCDDsの内O8CDD及びT4CDDs等は一部農薬に由来すると言われている³⁾が, いずれも非意図的あるいは製造過程における副産物として発生する。

発生源別の結果(図1-1)については発生源別に全ての試料(中央値~最大値の試料)が同一のパターンを示したわけではなく多少のばらつきが見られたが, 排水の結果を除きほぼ同様なパターンであった。排出ガス等の燃焼過程で発生するダイオキシン類はPCDFsが, 廃棄物最終処分場から流出する浸出水はO8CDDが高い比率を示

した。また、最終処分場へはいじん、焼却灰を投棄している場合それらからPCDDs/PCDFsが浸出水として流出していることも考えられたが今回の調査結果からは確認できなかった。排水についてはサンプル数が少なく、また事業場の業種も異なることから評価はできなかった。

環境質別の結果(図1-2)については環境質別にはほぼ全ての試料で同様なパターンを示し、環境大気はT4/P5CDFsが高くそれ以外の環境質は08CDDが際立って高いことが特徴的である。河川水については08CDDの55%とT4CDDsの20%この2つの同族体で75%を占め農業起源であることが示唆される。地下水、土壌(先山の分類ではtype-B)⁴⁾、底質の各パターンはこれらが蓄積された結果を反映したもの⁵⁾と考えられるが、T4CDDsは河川水よりも低い比率であり時間スケールで分解されたことが考えられる⁶⁾。海水については他の環境質と比べパターンにややばらつきが見られ発生源の多様性がうかがわれる。

次に、発生源からの環境質への寄与について、環境大気の構成比率は排出ガスのそれと酷似しており、また表3の結果を考慮するとさらにその寄与の説明が容易となる。一方、土壌中のPCDDs/PCDFsが大気中に舞い上がりそれが環境大気に影響を及ぼすことについては考えにくい結果が得られた。環境大気以外の環境質への影響については、海水のパターンが浸出水のそれとよく似ているが表3の結果から浸出水の濃度が低すぎることになり説明できない。

4 Co-PCBsの構成比率結果

図2-1、図2-2に結果を示す。PCB(その中にCo-PCBsも含まれる)はPCDDs/PCDFsと異なり、かつて熱媒体、絶縁油等として生産されていたが、毒性が強いことから生産・使用が禁止となり密閉保管されている状況である。一方、燃焼過程においても生成または他の異性体に変化して大気中に排出されるといわれている^{7)、8)}。

発生源別の結果(図2-1)については排水と浸出水以外の4発生源(焼却系発生源)はそれぞれがほぼ同様なパターンを示し、構成比率の高い異性体は#118(IUPAC、以下同じ)と#77であった。浸出水のCo-PCBs構成比率のばらつきが大きかった(変動係数の平均で182%)ことについてはそれぞれの最終処分場の履歴に起因すると考えられた。

環境質別の結果(図2-2)については環境質別にはほぼ全ての試料で同様なパターンを示した。環境大気、河川水、土壌および底質の4環境質についてはお互いがほぼ同様なパターンを示し、#118(40~50%)と#105(15~20%)が主成分でその次に#77(8%程度)であった。#118と#105の存在については一般的なPCB製品の異性体構成パターン(#118:50%、#105:20%、その他:10%未満)⁹⁾とほぼ一致することからこれらからの揮散による影響と考えられたが、#77(約8%)についてはこれだけでは説明できず、焼却系発生源からの寄与を加味する必要がある。一方、地下水と土壌および海水と底質についてはその環境中の存在形態からしてそれぞれが類似したパターンを示すと考えられたが、PCDDs/PCDFsの場合と比べ異なった挙動を示した。

次に、発生源からの環境質への寄与については、前述したとおり、地下水、海水以外の4環境質はPCB製品からの揮散と燃焼系発生源の影響が考えられるが、例えば土壌中のCo-PCBsが大気中へ揮散することもまたその逆もある¹⁰⁾のでそれぞれの環境質が発生源となり得る。環境大気と土壌のダイオキシン類のパターンを比べるとPCDDs/PCDFsではまったく似ていないがCo-PCBsは良く似ており明らかに差異がみられる。これは両者の蒸気圧の差など物理化学的性質の違いによると考えられる。

廃棄物焼却炉の規模により排出ガスのパターンに差異があるか否かについてはPCDDs/PCDFs、Co-PCBsいずれの場合も明確な違いはなかった。これは炉の種類、廃棄物、あるいは燃焼管理等によってダイオキシン類の発生は質量共に大きく変化するためである^{11)、12)}。

5 クラスタ分析結果

環境質のPCDDs/PCDFs(図1-2)とCo-PCBs(図2-2)を比べると両者間には随分相違点がある。これをクラスタ分析により両者の相違(類似度)を客観的に調べた。用いたデータはそれぞれの構成比率結果(項目数:各6、サンプル数:10(Co-PCBs:12))を用い、距離はユークリッドの距離を、クラスタリングにはワード法を用いた。結果を図3にデンドログラムとして示す。類似性の基準をどの程度とするかは難しいがここでは0.7とする。PCDDs/PCDFsでは環境大気・海水/河川水・底質・地下水/土壌の3クラスタに、Co-PCBsは環境大気・河川水・底質・土壌/地下水/海水の3クラスタに分かれ

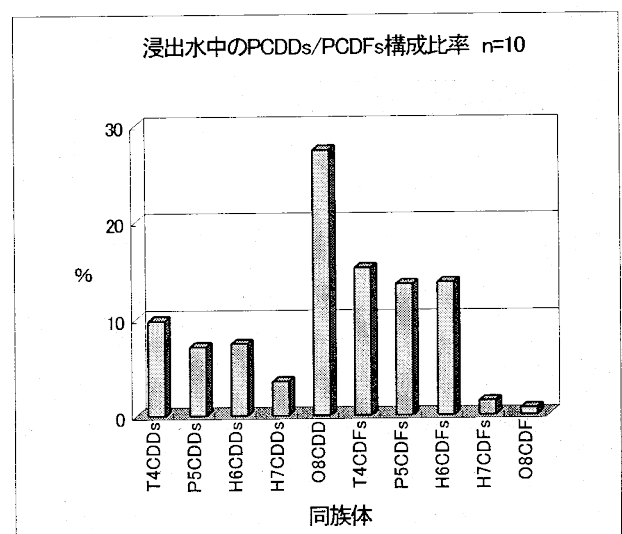
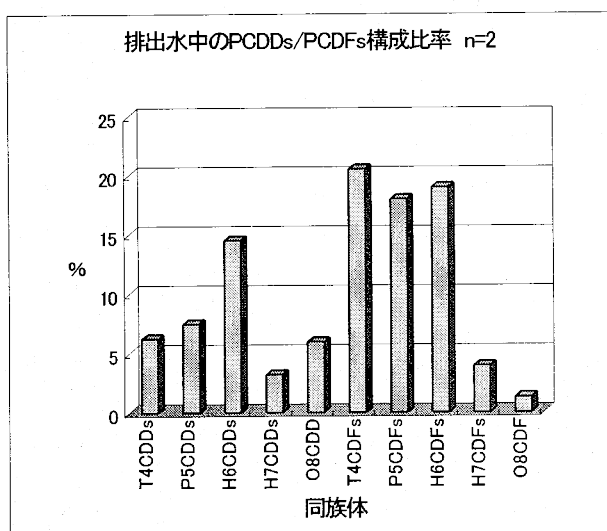
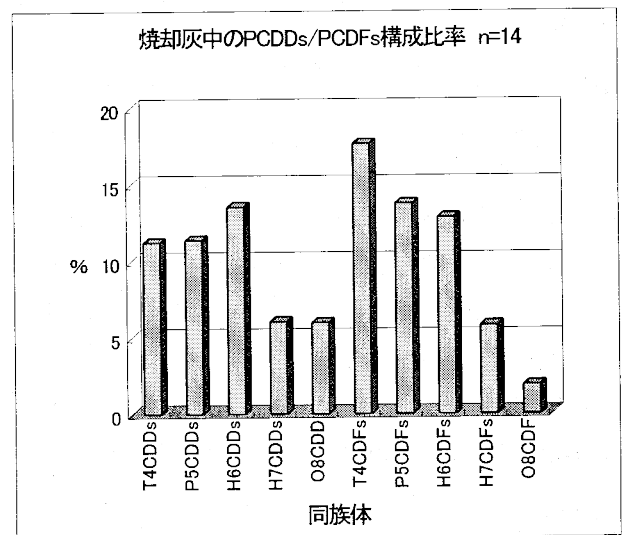
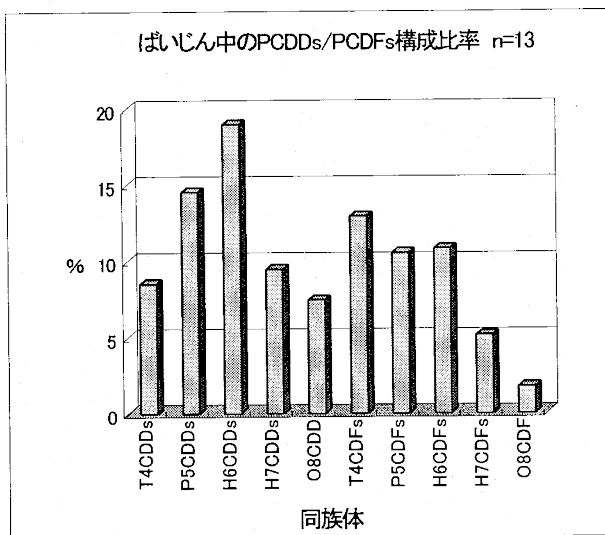
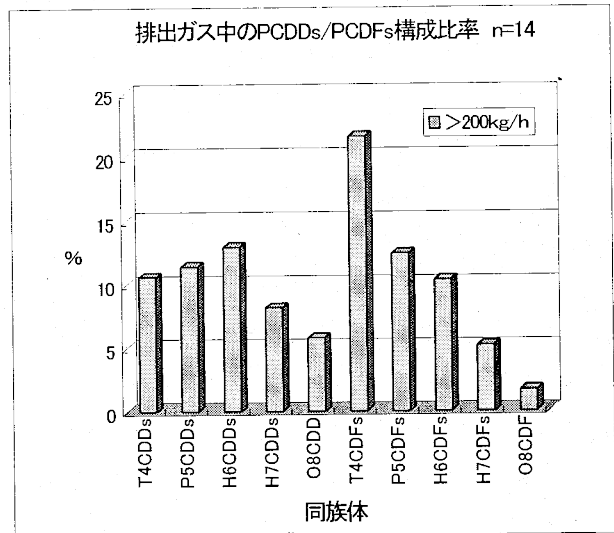
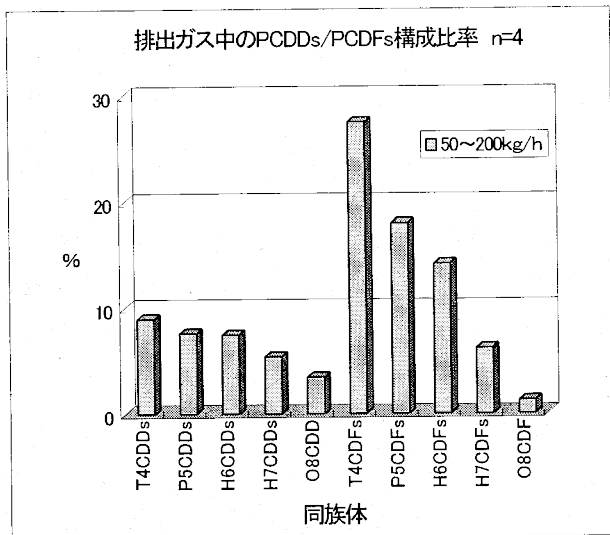


図1-1 発生源別のPCDDs/PCDFs構成比率

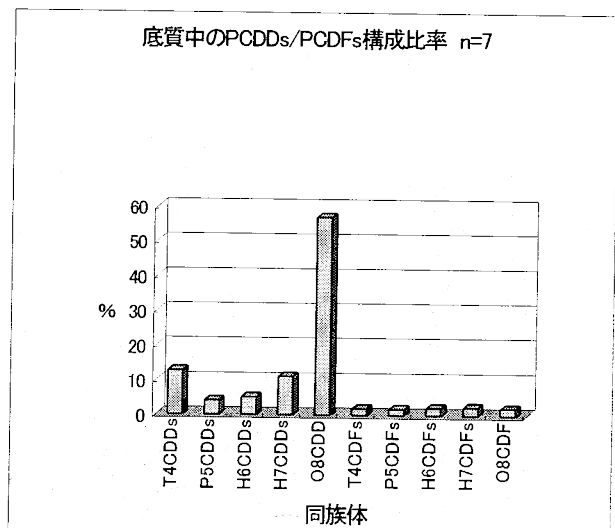
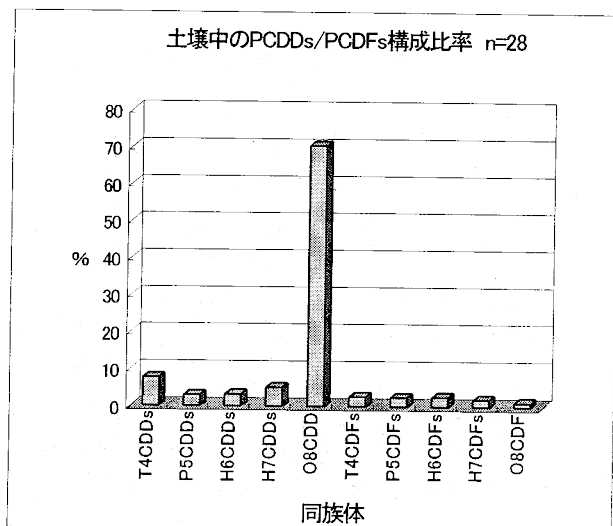
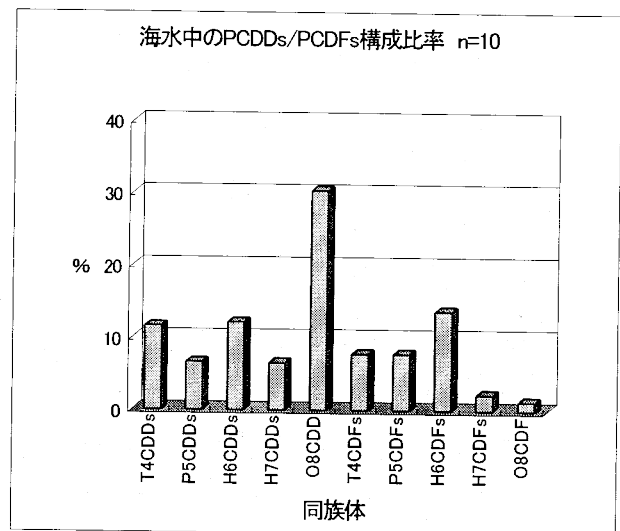
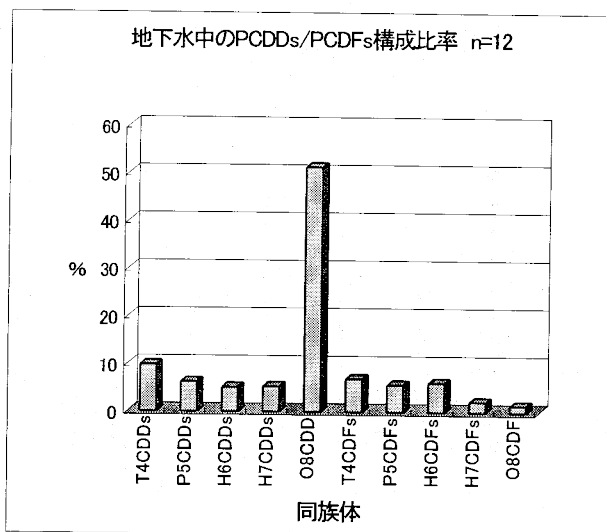
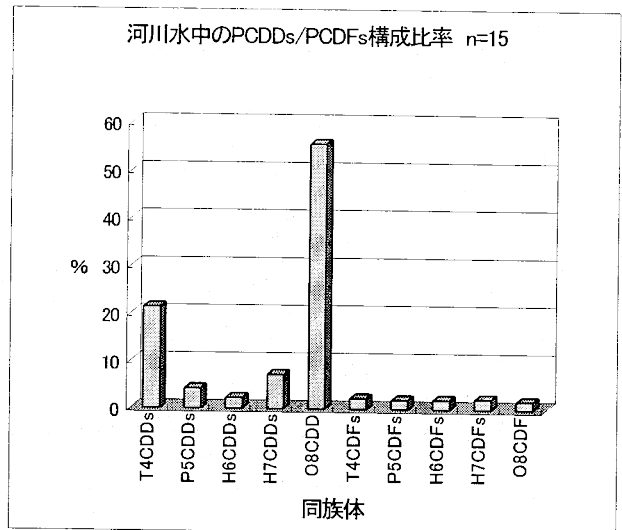
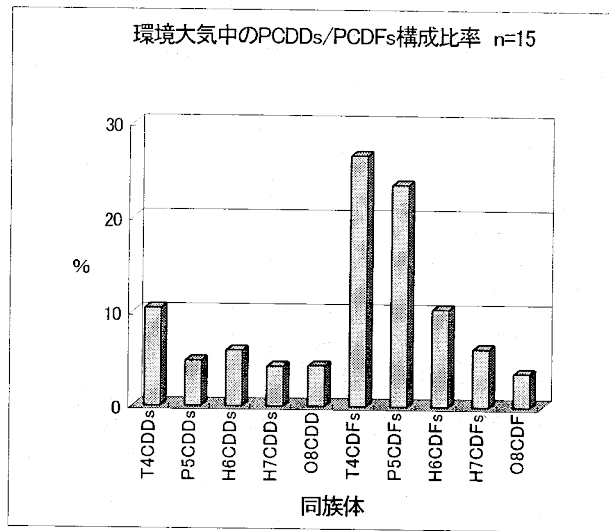


図1-2 環境質別のPCDDs/PCDFs構成比率

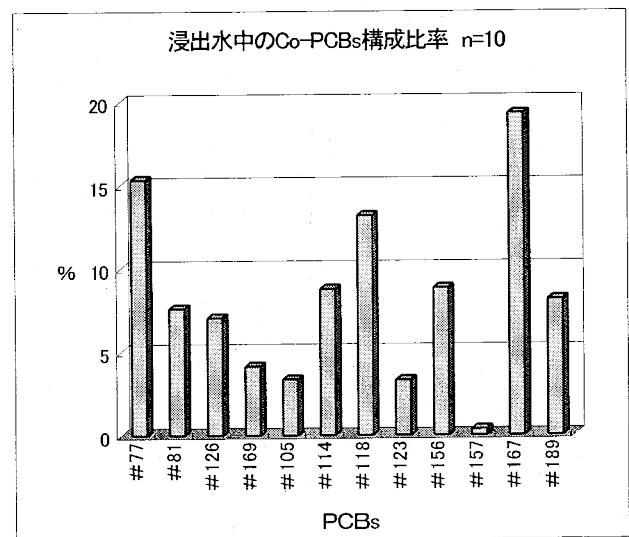
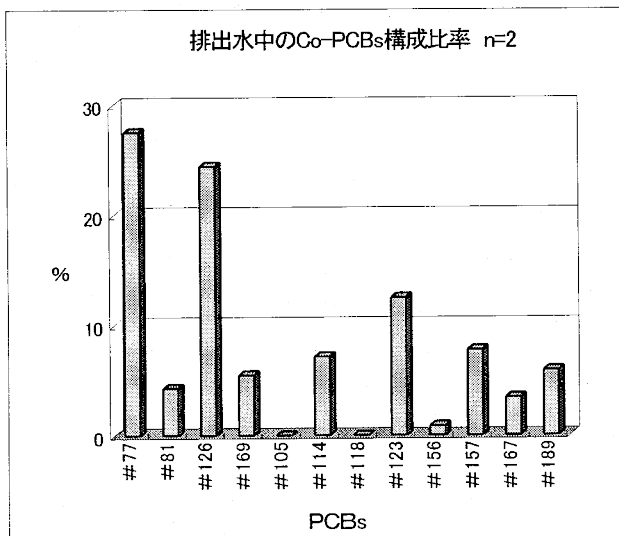
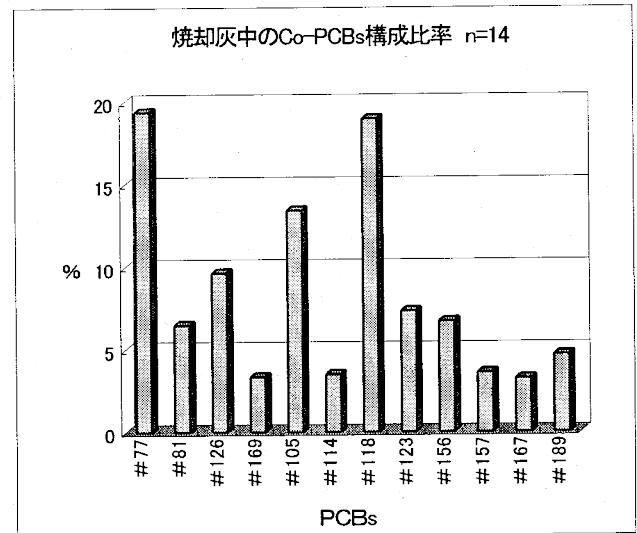
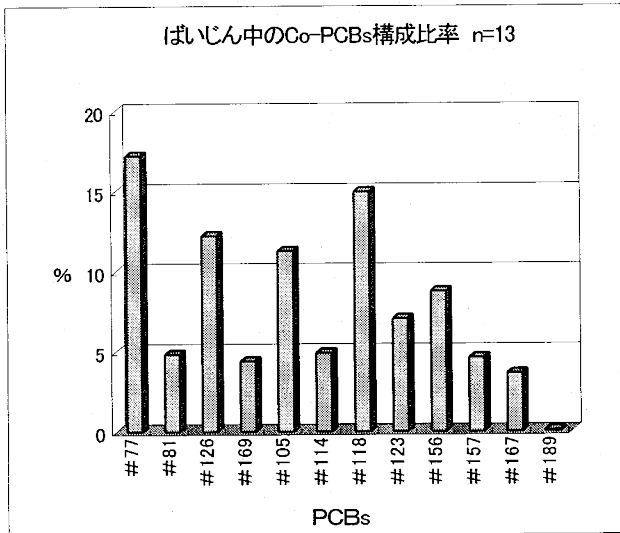
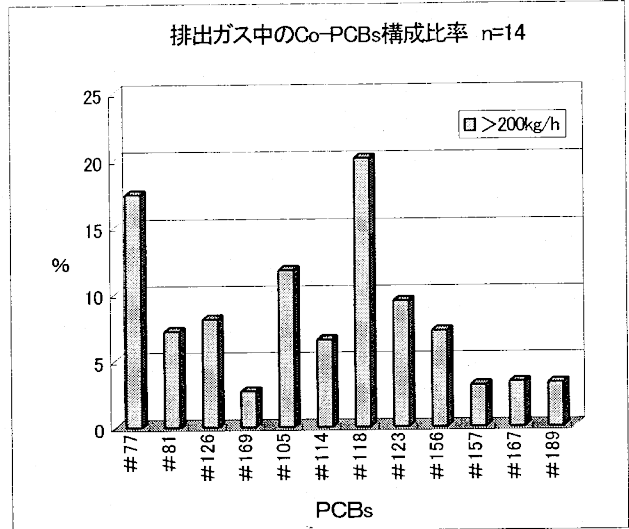
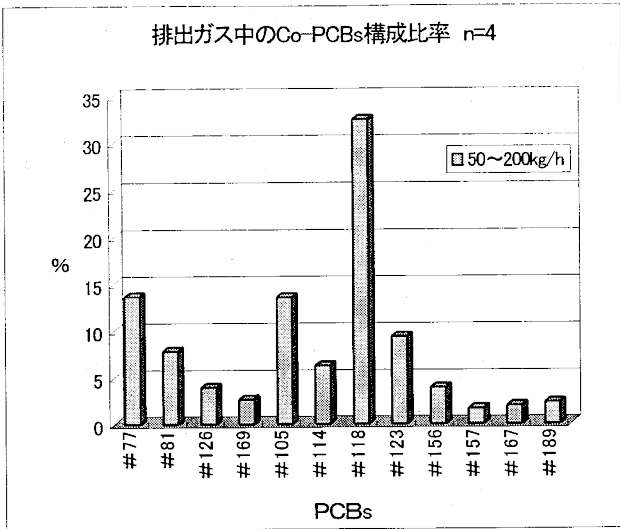


図2-1 発生源別のCo-PCBs構成比率

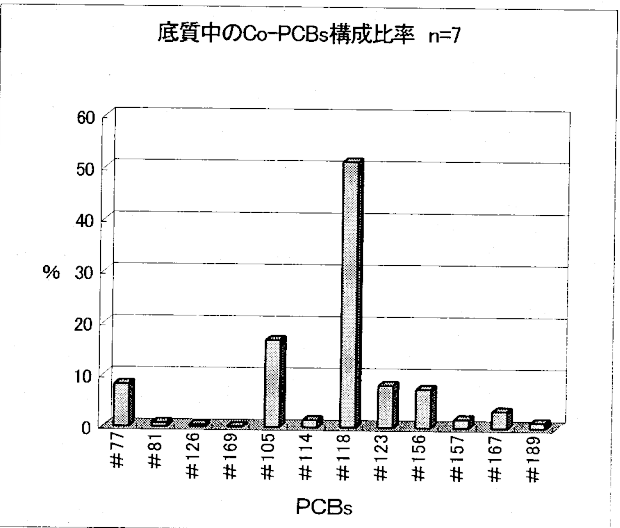
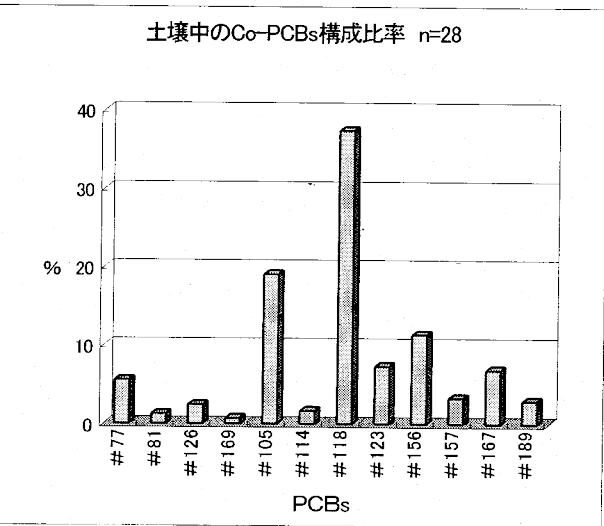
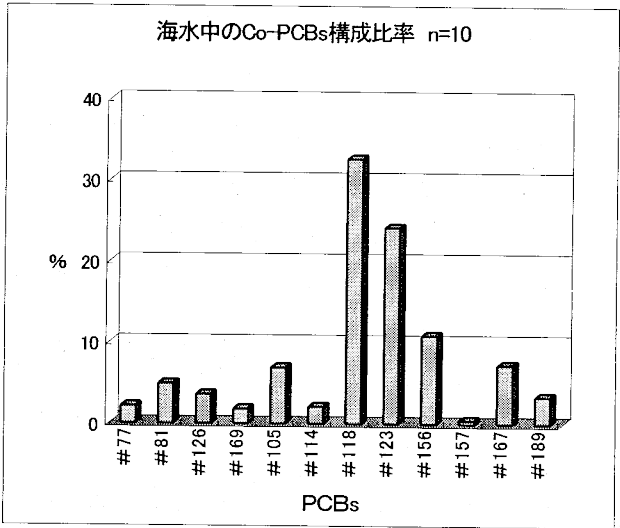
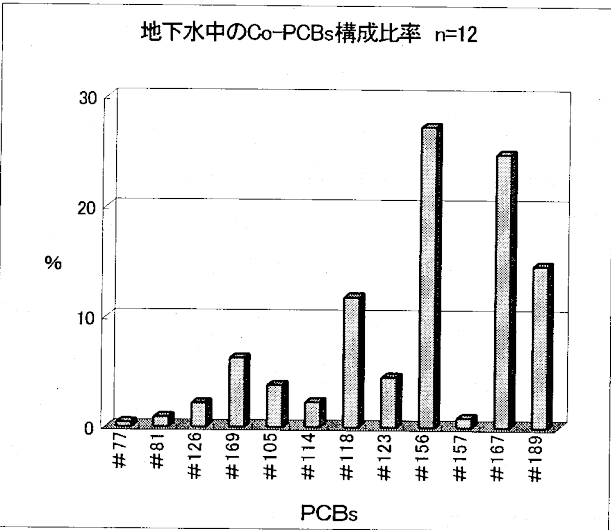
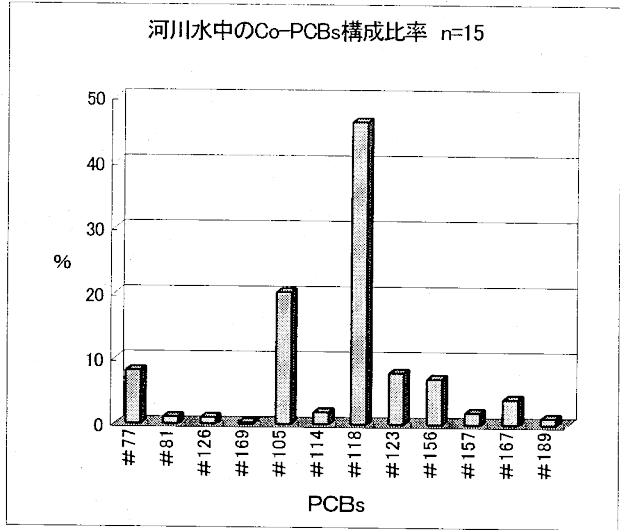
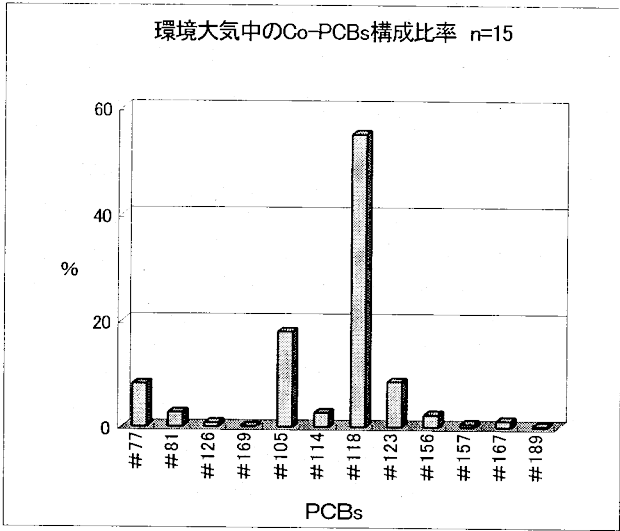


図2-2 環境質別のCo-PCBs構成比率

た。PCDDs/PCDFsの土壤が河川水等と類似度0.54で分離された理由は土壤の08CDDの構成比率が70.4%と他と比べ高値であったためユークリッドの距離が大きくなった

結果である。同分析結果からPCDDs/PCDFsとCo-PCBsとは環境中で異なった挙動をしていることが、また環境中の残留成分も含め発生源の違いも示唆された。

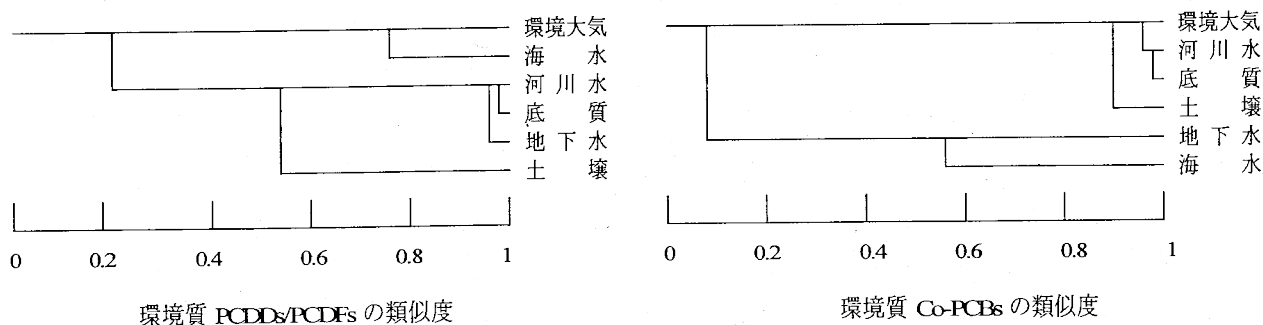


図3 クラスタ分析結果

ま と め

文 献

ルーチン作業という限られた調査の中で得られた分析結果を用いてダイオキシン類異性体の構成比率について解析を試みた。今回の各試料が母集団からのかたよりのない抽出であったか否か不明な点も多いが、この調査・解析で次のことが確認された。

1. 実測濃度について、環境大気はPCDDs/PCDFsとCo-PCBsが同程度の濃度であったが、他の5環境質はPCDDs/PCDFs > Co-PCBsであった。
2. PCDDs/PCDFsについて、発生源のうち燃焼過程で発生するダイオキシン類の構成比率はPCDFsが主成分であり、浸出水では08CDDが主成分であった。また環境大気は排出ガスの影響を強く受けている結果が得られ、その他の環境質は一部残留農薬の影響を受けていることが推定された。
3. Co-PCBsについては、一般に焼却系発生源は#118と#77が、環境質では#118と#105が高い比率を示し両者間に差異がみられた。
4. Co-PCBsとPCDDs/PCDFsは環境中で異なった挙動を示し、両者の発生源にも違いのあることが確認された。

- 1) 辰市祐久, 早福正孝, 古明地哲人, 岩崎好陽: 東京都環境科学研究所年報, 121-127 (2000)
- 2) 吉田隆: ごみ処理に係るダイオキシン類の発生防止等技術, 127-148, (株)NTS (1997)
- 3) 堀込広明: ダイオキシン汚染問題解決への展望, 203-221, 工業技術会 (1992)
- 4) 先山孝則, 福島実: 環境化学5, 2, 424-425 (1995)
- 5) 佐々木裕子, 東野和雄, 吉岡秀俊, 蒔田茂穂: 東京都環境科学研究所年報, 45-50 (2000)
- 6) 森田昌敏: ダイオキシン入門, 255-284, 日本環境衛生センター (1991)
- 7) 佐藤博: 資源環境対策, 37, 2, 183-190 (2001)
- 8) 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅: 環境化学, 5, 2, 426-427 (1995)
- 9) 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅: 環境化学, 5, 3, 647-675 (1995)
- 10) 水野建樹, 東野晴行: 環境科学会誌, 14, 3, 269-277 (2001)
- 11) 唐牛聖文, 竹内庸夫, 植野裕, 福田真道: 埼玉県公害センター研究報告, 26, 1-8 (1999)
- 12) 西谷隆司: 生活衛生, 45, 3, 121-130 (2001)