

ばいじん、焼却灰中のダイオキシン類の TEQ 推定に係る異性体の検索

Investigation of Target Isomers as an Estimate for TEQ of Dioxins in Fly ash and Bottom ash

三好 益美 稲井 宏樹 山本 務
 MASUMI Miyoshi Hiroki INAI Tsutomu YAMAMOTO

要 旨

ばいじん、焼却灰中のダイオキシン類について迅速に TEQ を推定するため、TEQ と相関のある異性体の検索を行った。2006 年度から 2008 年度に香川県内で採取されたばいじん、焼却灰の試料を用いて媒体ごとに 29 種類の異性体の実測濃度及び 10 種類の同族体濃度と TEQ との相関を調べた。その結果、異性体濃度との相関は、ばいじんでは 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 焼却灰では 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF, 同族体ではばいじん、焼却灰に共通して PeCDFs に高い相関を示した。これら TEQ と高い相関を示す異性体濃度を基に重回帰分析を行い TEQ の予測式を算定し、その妥当性を確認した。本法を用いて TEQ を短時間で予測することにより、緊急時の迅速かつ適切な対応が期待できる。

キーワード：TEQ 推定 異性体 同族体 実測濃度 ダイオキシン類

I はじめに

公定法¹⁾におけるダイオキシン類の評価は、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs) の中の 7 種、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) の中の 10 種、ダイオキシン様 PCB (DL-PCB) の中の 12 種の異性体の実測濃度を測定し、毒性等価係数 (TEF) を乗じて合計を求め、TEQ を算出している。

ダイオキシン類濃度の測定は、抽出、濃縮、精製等の前処理操作が煩雑なうえ、高分解能ガスクロマトグラフ/質量分析計により、3 種類のキャピラリーカラムを用いて分析を行っている。そのため、測定結果を得るまでに多大な時間と費用を要する。

これまで、種々の媒体において TEQ と高い相関を示す異性体が報告されている^{2)~4)}。そこで、緊急時に対応可能なスクリーニング法として、測定する異性体を限定し測定を簡素化する方法を検討した。即ち、TEQ と高い相関を示す異性体の実測濃度から TEQ の推定を行う方法を試みた。さらに同族体の濃度と TEQ との相関についても検討した。特定の異性体を分析することにより、単一の分離カラムでの分析が可能であり、操作の簡略化及び時間の短縮が図られ、TEQ の迅速な予測が行える。

香川県では、ダイオキシン類対策特別措置法の施行以来、種々の試料における異性体の構成等の解析が行なわれてきた。そこで、県内で採取されたばいじん、焼却灰について迅速かつ簡易な TEQ の推定方法として異性体の実測濃度と TEQ との相関を調査し、重回帰分析による予測式の算定を行った。

II 方法

1 試料

解析に用いた試料は、2006 年度から 2008 年度に県内で採取、分析した廃棄物焼却炉のばいじん (n=75)、焼却灰 (n=83) の測定データを用いた。解析に使用したデータの TEQ を表 1 に示す。

表1 ばいじん、焼却灰中のダイオキシン類調査結果

| 試料 | データ数 | ダイオキシン類濃度 (ng-TEQ/g) | | | |
|------|------|----------------------|--------|-----|-------|
| | | 最小値 | 中央値 | 最大値 | 平均 |
| ばいじん | 75 | 0 | 0.47 | 2.4 | 0.6 |
| 焼却灰 | 83 | 0 | 0.0011 | 1 | 0.045 |

2 ダイオキシン類の測定方法

分析は JIS-K0312 (2005) に準じ、分析機器は日本電子 JEOL-700D 型高感度 GC/MS を使用した。測定条件を表 2 に示す。

表2 キャピラリーカラムによる測定条件

| キャピラリーカラム | SP-2331 | DB-17 | DB-5MS |
|-----------|---|---|---|
| 測定対象異性体 | 4~6塩素化CDDs/4~6塩素化CDFs | 7~8塩素化CDDs/7~8塩素化CDFs | DL-PCB |
| カラム長径 | 60m*0.25mm*0.25µm | 30m*0.32mm*0.25µm | 60m*0.32mm*0.25µm |
| 昇温条件 | 100°C (1min) → 20°C/min → 200°C → 2°C/min → 260°C (24min) | 150°C (1min) → 20°C/min → 280°C (12.5min) | 100°C (1min) → 20°C/min → 200°C → 2°C/min → 250°C → 10°C/min → 280°C (6min) |

3 異性体濃度及び同族体濃度と TEQ との相関解析

表2の分析条件で測定した PCDDs 及び PCDFs 及び DL-PCB の異性体実測濃度について TEQ との相関関係を解析した。相関解析に用いた試料は、環境省の定めるダイオキシン類の基準値内のデータを用いた。ただし、TEF (毒性等価係数) について、2006 年度～2007 年度のデータは WHO/IPCS (1998) を、2008 年のデータは WHO/IPCS (2006) を適用している (表5)。

II 結果及び考察

1 各異性体濃度及び同族体濃度と TEQ の相関解析

異性体の実測濃度と TEQ の相関関係を異性体ごとに解析した結果を表3に、同族体ごとに解析した結果を表4に示す。

ばいじんでは、29種類の異性体のうち TEQ との相関係数が 0.9 以上であったものは2種類のみであり、全般的に相関係数が低かった。そのなかで比較的相関係数が高かった異性体は 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF であり、同族体では PeCDFs, HxCDFs において高い相関を示した。2, 3, 4, 7, 8-PeCDF は燃焼に関連する試料において高い相関が見られること⁵⁾から、ばいじんは燃焼系の発生源の寄与が大きいと推察される。DL-PCB の中で高い相関を示す異性体はなく、DL-PCB の TEQ に対する寄与は小さいと考えられた。ばいじんの 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 実測濃度と TEQ の関係を図1に示す。

焼却灰では、ばいじんと比較してダイオキシン類濃度が極めて低い試料が多かったが、実測濃度と TEQ が高い相関を示す異性体が多くあり、焼却灰ごとの異性体の構成は類似していると考えられる。最も相関係数の高い異性体は、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF であり、1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF, 2, 3, 7, 8, -TeCDD, 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD, 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF, 2, 3, 4, 6, 7, 8, -HxCDF なども高い相関を示している。同族体では、PeCDFs が最も高い相関を示し、TeCDDs, PeCDDs, HxCDFs も相関が高かった。また DL-PCB のなかでも #167, #126, #156 などが比較的高い相関を示している。PeCDFs, HxCDFs, #126 は燃焼系の発生源として位置づけられている⁶⁾ことから、焼却灰においても燃焼系の発生源の寄与が高いと考えられる。焼却灰の 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 実測濃度と TEQ の関係を図2に示す。

次にばいじん、焼却灰に共通な TEQ 推定の指標と

なる異性体を検討した結果、1, 2, 3, 7, 8-PeCDF が有効であった。同族体では、PeCDFs, HxCDFs がばいじん、焼却灰に共通して相関係数が高く、TEQ 推定に有効であると考えた。高塩素化 CDDs/CDFs については相関係数が低く、ばいじん、焼却灰の TEQ 推定には不向きであった。1, 2, 3, 7, 8-PeCDF の実測濃度と TEQ の関係を図3に示す。

2 TEQ 推定に係る DL-PCB の寄与について

一般に、ばいじん、焼却灰の試料は多種多様な汚染源が存在し、試料ごとに異性体の構成も多様である。精度よく TEQ を推定するためには、TEQ と相関の高い試料の特性を把握する必要がある。

表3 異性体濃度と TEQ の相関関係

| 異性体 | ばいじん(n=75) | 焼却灰(n=83) |
|-----------------------------|---------------|---------------|
| | 相関係数R | 相関係数R |
| 2,3,7,8-TeCDD | 0.5224 | 0.9726 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.8337 | 0.9569 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.8994 | 0.9766 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.8316 | 0.8671 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.8816 | 0.7640 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.7378 | 0.7197 |
| OCDD | 0.6817 | 0.6837 |
| 2,3,7,8-TeCDF | 0.5828 | 0.7320 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.9007 | 0.9327 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.9303 | 0.6589 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.8435 | 0.9920 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.8899 | 0.9911 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.7812 | 0.9715 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.8443 | 0.9841 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.7736 | 0.6614 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.6730 | 0.7116 |
| OCDF | 0.5753 | 0.5256 |
| 3,3',4,4'-TeCB(#77) | 0.6302 | 0.7224 |
| 3,4,4',5-TeCB(#81) | 0.7264 | 0.8921 |
| 3,3',4,4',5-PeCB(#126) | 0.6874 | 0.9034 |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) | 0.6055 | 0.8786 |
| 2,3,3',4,4'-PeCB(#105) | 0.4802 | 0.7489 |
| 2,3,4,4',5-PeCB(#114) | 0.6921 | 0.7863 |
| 2,3',4,4',5-PeCB(#118) | 0.3025 | 0.5172 |
| 2',3,4,4',5-PeCB(#123) | 0.7160 | 0.8179 |
| 2,3,3',4,4',5-HxCB(#156) | 0.6317 | 0.9026 |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) | 0.6033 | 0.8419 |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) | 0.6600 | 0.9603 |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HxCB(#189) | 0.5920 | 0.7610 |

* DL-PCBの()内はIUPAC表示

表4 同族体濃度と TEQ の相関関係

| 同族体 | 異性体数 | ばいじん(n=75) | 焼却灰(n=83) |
|--------------|------|---------------|---------------|
| | | 相関係数R | 相関係数R |
| TeCDDs | 15 | 0.5338 | 0.9443 |
| PeCDDs | 11 | 0.5913 | 0.9731 |
| HxCDDs | 7 | 0.5558 | 0.8619 |
| HpCDDs | 2 | 0.7382 | 0.8292 |
| OCDD | 1 | 0.6817 | 0.6837 |
| TeCDFs | 27 | 0.7564 | 0.8188 |
| PeCDFs | 23 | 0.9533 | 0.9825 |
| HxCDFs | 13 | 0.9241 | 0.9275 |
| HpCDFs | 4 | 0.7230 | 0.7695 |
| OCDF | 1 | 0.5753 | 0.5256 |
| ノゾルト-DL-PCB | 4 | 0.7364 | 0.8628 |
| モノゾルト-DL-PCB | 8 | 0.6194 | 0.8479 |

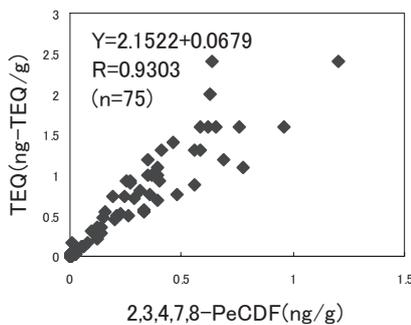


図1 ばいじん
(2, 3, 4, 7, 8-PeCDF)

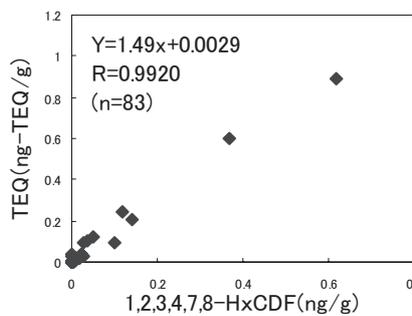


図2 焼却灰
(1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF)

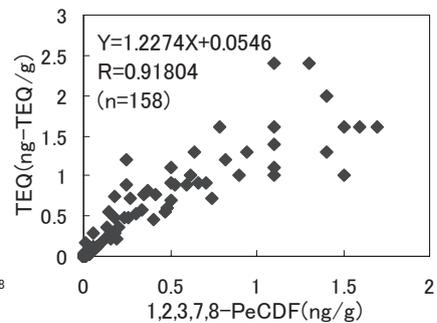


図3 ばいじん+焼却灰
(1, 2, 3, 7, 8-PeCDF)

そこで TEQ に対する DL-PCB の寄与率を検討するため、試料ごとの実測濃度における Total ダイオキシン類に対する DL-PCB の割合を求めた。図4の結果より、ばいじん、焼却灰については、Total ダイオキシン類に対する DL-PCB の割合が低い試料が多数を占め、DL-PCB の割合が高い試料は TEQ 推定において代表性の低い試料であると考えた。図5はばいじん、焼却灰中の PCDDs/PCDFs と DL-PCB の実測濃度の比を対数で表したものであり、大部分の試料は DL-PCB の割合が 10%以下にあることがわかる。

表5を参考に DL-PCB のうち TEQ への寄与率が最も高い異性体は #126 であると考えられることから、DL-PCB の割合が 10%を越える試料について、#126 の実測濃度と TEQ の回帰分析を行った。結果を図6に示す。Total ダイオキシン類に対する DL-PCB の割合が 10%を越える試料は、今回調査を行った 158 検体中ばいじんが 5 検体、焼却灰が 26 検体であり、焼却灰が多数を占めている。しかも #126 の実測濃度は低濃度であること、また相関係数も低いこと (R=0.5042) から TEQ への寄与は低いと考えられた。

3 重回帰分析による TEQ 予測値の推定

ダイオキシン類の測定を簡素化を目的に、実測濃度と TEQ との相関が高い異性体を用いて、重回帰分

析を行い、TEQ を推定する予測式を求めた。重回帰分析はエクセル統計を用い、説明変数は2とした。前述の相関解析の結果から、ばいじんの TEQ の推定に有効な異性体は、2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF であり、TEQ を目的変数、2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF を説明変数とした重回帰式は、

$$Y = 1.377X_1 - 0.516X_2 + 0.0577$$

Y : TEQ

X₁ : 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF 濃度

X₂ : 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF 濃度

であり、F 値 : 349 > F (2, 72, 0.01) = 4.91 であることから予測式は TEQ の推定に有意である。理論値と実測値の相関を図7に示す。予測式の決定係数は 0.9066 であり TEQ の推定に有効である。

焼却灰の TEQ の推定に有効な異性体は 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF であり、TEQ を目的変数、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF を説明変数とした重回帰式は、

$$Y = 1.087X_1 - 0.451X_2 + 0.0027$$

Y : TEQ

X₁ : 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF 濃度

X₂ : 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 濃度

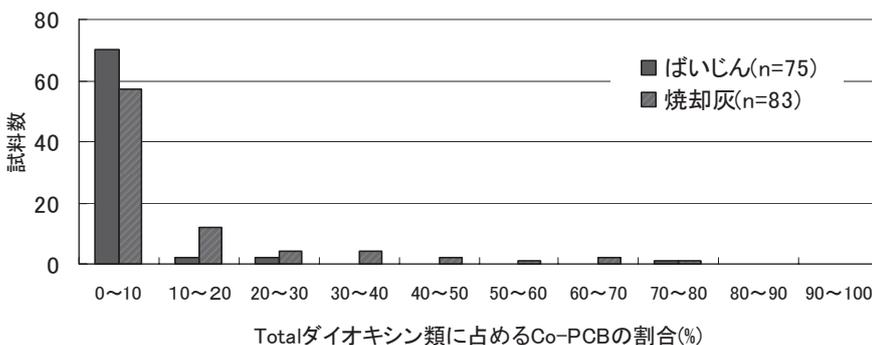


図4 試料中に占める DL-PCB の割合

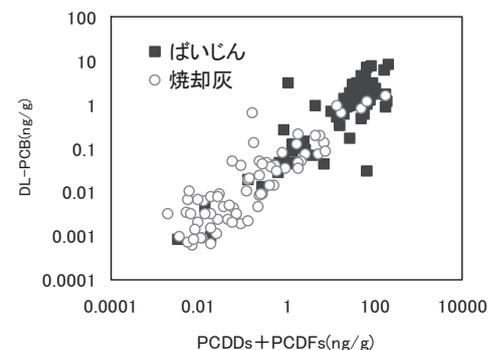


図5 PCDDs/PCDFs と DL-PCB の実測濃度の関係

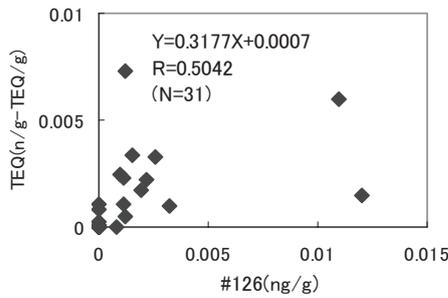


図6 #126とTEQの相関関係

であり、F値：2491 > F(2, 79, 0.01) = 4.88 であることから予測式はTEQの推定に有意である。理論値と実測値の相関を図8に示す。予測式の決定係数は0.9844でありTEQの推定に有効である。

ばいじん、焼却灰に共通なTEQ推定に有効な異性体は1, 2, 3, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDDであり、精度よく推定するため説明変数を3とした。TEQを目的変数、1, 2, 3, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDDを説明変数としたときの重回帰式は、

$$Y = 0.340X_1 - 0.331X_2 + 1.912X_3 + 0.021$$

Y : TEQ

X_1 : 1, 2, 3, 7, 8-PeCDF 濃度

X_2 : 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF 濃度

X_3 : 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD 濃度

であり、F値：1172 > F(3, 153, 0.01) = 3.91 であることから予測式はTEQの推定に有意であると考えられる。理論値と実測値の相関を図9に示す。予測式の決定係数は0.9583でありTEQの推定に有効である。なお、予測式の偏回帰係数より1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDDの寄与が高いことが分かる。

以上の結果より、TEQの予測式に採用した異性体はいずれの場合も5塩素化-CDDs/CDFs及び6塩素

化-CDDs/CDFsであり、これらの異性体を測定対象とするカラムはSP2331であることから、単一の分離カラムでの測定によるTEQの推定が可能である。

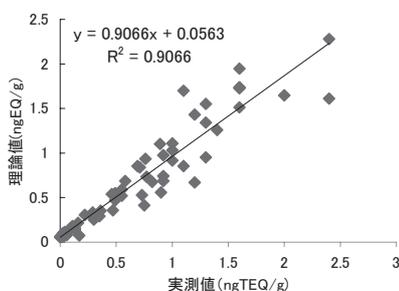
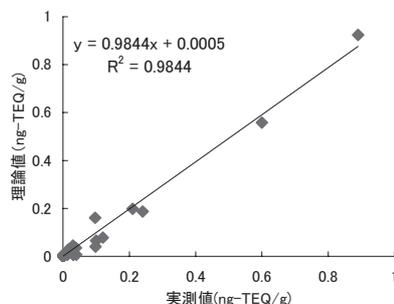
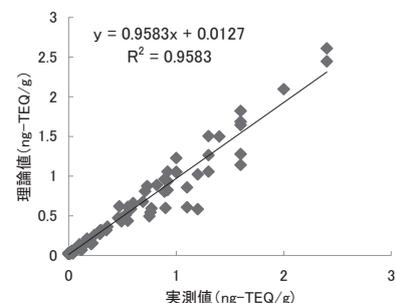
III まとめ

ダイオキシン類異性体の実測濃度とTEQの相関関係より、ばいじん、焼却灰の簡易分析法における異性体を検索することが出来た。ばいじんについては2, 3, 4, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 7, 8-PeCDFを、焼却灰については1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDFを、また、ばいじん、焼却灰共通に高い相関を示す異性体として1, 2, 3, 7, 8-PeCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF, 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDDを測定対象とすることで、SP2331単一の分離カラムでの測定が可能になり、迅速にTEQの推定を行なうことが出来る。また、操作の簡略化により、緊急時の対応も可能である。

なお、同族体の実測濃度からのTEQの推定においても、単一の分離カラムでの測定が可能であるが、測定対象異性体の数が多いため、多少時間を要することになる。

文献

- 1) JISK0312
- 2) 大塚宣寿, 細野繁雄, 野尻喜好, 蓑毛康太郎 : 4つの指標異性体を用いた4種類のダイオキシン類汚染源に由来する各TEQの推算方法, 環境化学, 17(3), 377-386, (2007)
- 3) 安武大輔他 : ダイオキシン類のTEQ指標異性体の検索, 福岡県保健環境研究所年報, 33, 63-67, (2006)
- 4) 六車満由美, 山本務, 真鍋潔司 : 豊島処分地関連水における特定ダイオキシン類異性体を用いた簡易分析法の検討, 香川県環境保健研究セン

図7 理論値と実測値の相関
ばいじん図8 理論値と実測値の相関
焼却灰図9 理論値と実測値の相関
ばいじん+焼却灰

ター所報, 4, 191-195, (2005)

5) 柴山基他: 指標異性体を用いたダイオキシン類の迅速分析法, 環境化学, 13(1), 17-29, (2003)

6) 山本務他: 産業廃棄物最終処分場放流水中のダイオキシン類濃度について, 香川県環境保健研究センター所報, 4, 165-168, (2005)

表5 定量下限値と毒性等価係数(TEF)

| 異性体 | 定量下限値(ng/g) TEF(1998) TEF(2006) | | |
|-----------------------------|---------------------------------|---------|---------|
| 2,3,7,8-TeCDD | 0.0007 | 1 | 1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.0007 | 1 | 1 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.001 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.001 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDD | 0.001 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.002 | 0.01 | 0.01 |
| OCDD | 0.002 | 0.0001 | 0.0003 |
| 2,3,7,8-TeCDF | 0.0007 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.0007 | 0.05 | 0.03 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.001 | 0.5 | 0.3 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.001 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.001 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.001 | 0.1 | 0.1 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.001 | 0.1 | 0.1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.001 | 0.01 | 0.01 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.001 | 0.01 | 0.01 |
| OCDF | 0.002 | 0.0001 | 0.0003 |
| 3,3',4,4'-TeCB(#77) | 0.002 | 0.0001 | 0.0001 |
| 3,4,4',5'-TeCB(#81) | 0.002 | 0.0001 | 0.0003 |
| 3,3',4,4',5'-PeCB(#126) | 0.002 | 0.1 | 0.1 |
| 3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169) | 0.002 | 0.01 | 0.03 |
| 2,3,3',4,4'-PeCB(#105) | 0.002 | 0.0001 | 0.00003 |
| 2,3,4,4',5'-PeCB(#114) | 0.002 | 0.0005 | 0.00003 |
| 2,3',4,4',5'-PeCB(#118) | 0.002 | 0.0001 | 0.00003 |
| 2',3,4,4',5'-PeCB(#123) | 0.002 | 0.0001 | 0.00003 |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156) | 0.002 | 0.0005 | 0.00003 |
| 2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) | 0.002 | 0.0005 | 0.00003 |
| 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) | 0.002 | 0.00001 | 0.00003 |
| 2,3,3',4,4',5,5'-HxCB(#189) | 0.002 | 0.0001 | 0.00003 |