PCB, PCDD, PCDF 濃度の視覚的表現法の検討

田中 博之

独立行政法人水産総合研究センター

瀬戸内海区水産研究所 (〒739-0452 広島県佐伯郡大野町丸石2-17-5)

[平成15年 6 月26日受理]

Examination of the Visual Expressing Method of PCB, PCDD, and PCDF Concentrations

Hiroyuki TANAKA

National Research Institute of Fisheries and Environment of Inland Sea

Fisheries Research Agency

(2-17-5 Maruishi, Ohno-cho, Hiroshima 739-0452)

[Received June 26, 2003]

Summary

The new visual expressing methods of PCB, PCDD, and PCDF concentrations were proposed. These methods fulfill the following conditions 1) Concentration differences among isomers are clear. 2) Comparison between samples is easy. 3) Correspondence with chemical structure is easy. 4) It can be expressed compactly. These new methods were applied to the environmental samples. Considering the dynamics of PCBs and PCDD/Fs in the environment, the substitution of chlorine atoms at the 2, 4, 5 positions in PCB, and at the 6, 8 and 7, 8 positions in PCDD/Fs would be key chemical structures.

Key words: PCB, PCDD, PCDF, visual expressing method

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、酸、アルカリ、熱に強く、水に難溶で油によく溶ける。また、プラスチックとの親和性がよく、接着性、伸展性に富み電気絶縁性が高い等、工業用材料として優れた物質特性を持つことから工業製品や工業用材料として広く利用された。しかし、1966年にオジロワシ体内から PCB が検出されたのに始まり¹⁾、外洋域や極地方の生物からも検出され、その環境汚染が地球規模であることが明らかとなってきている²⁻⁴⁾。我が国においても1968年のカネミ油症事件発生を受けその毒性が社会問題となり、1972年には製造中止、回収等の行政指導が実施された。1974年には化学物

質の審査及び製造に関する法律に基づいて第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入・使用が禁止されるに至った。1978年からは環境省による生物モニタリング調査の一環として魚類、貝類、鳥類に残留する PCB の監視が継続しており、2001年でそれぞれ、0.01~0.40, 0.02~0.07, 0.01~0.17 $\mu\text{g/g} \cdot \text{wet}$ の濃度範囲で、広範な地点の試料から検出されている⁵⁾。この間、1992年には「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」に基づく特別管理産業廃棄物に指定され、さらに、2001年には PCB 廃棄物の安全な処理を目的とする「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理推進に関する特別措置法」(平成13年法律第65号) が成立、7 月15日に施行された。合わせて、政令215号において施行日から15年の期間内における処

理が定められた。

一方、強毒性のため注目を集めるポリ塩化ジベンゾパラダイオキシン (PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) も、生物試料を含む多くの環境試料から検出されている⁹⁾。我が国においては1999年7月に成立したダイオキシン類対策基本法に則り環境放出量削減のための対策がとられている。例えば、2002年12月には汚染源として監視されている既存廃棄物焼却施設からの排ガス中ダイオキシン濃度の基準が80ng/Nm³から1~10ng/Nm³に強化された。

PCBやダイオキシン類に係る一連の法的規制の実効性を評価するために、今後PCB、PCDD、PCDFの環境モニタリングの重要性は一層高まるものと考えられるが、これらの化合物には多くの異性体が存在し、総濃度のみでは環境での動態を把握することは難しい。例えば、PCBには理論的に209種の異性体が存在し、製品からも100を超える異性体が検出され^{7,8)}、環境残留性、生物蓄積性、生物影響がそれぞれ異なることが明らかにされている⁹⁾。同様にPCDDには75、PCDFには135の異性体が存在しており、その環境動態の解析には主成分分析のような統計的手法がとられている^{10,11)}。こういった解

析では必ずしも化学構造との関係が明確にされるわけではなく、複数存在する異性体の環境化学的特性と化学構造の関係を直感的に理解できる視覚的表現法を提案することは、PCB、PCDD、PCDFの環境での動態を把握する上で有用と考えられる。

2. 表現法に必要な条件

PCB等の複数存在する異性体の濃度あるいは組成を表現するために、従来から棒グラフ³⁾が用いられている。この方法では異性体間の濃度差を示すことは可能であり、また、複数の図を並べることで試料間の比較も可能である。しかし、化学構造との対応が難しく、横軸にはIUPAC No.あるいは体系的な略号¹²⁾を示せる程度である。そして、この場合、IUPAC No.あるいは体系的な略号毎の構造に関する知識が必要である。横軸に構造そのものを書き込むことは可能であるが、図のサイズが大きくなってしまふ。この様に、従来の棒グラフ法では、異性体間で濃度あるいは組成に違いがあっても、それを、化学構造の違いや共通性の観点から理解することは難しい。新規の視覚的表現法には従来法で表現可能であった

1) 異性体間の濃度差が明らかである。2) 試料間の比

Fig. 1 IUPAC numbers and substitution patterns for 209 PCB isomers (The digit of both axes shows the substitution position of chlorine atom)

較が容易である。に加え, 3) 化学構造との対応が容易である。そして, これらの条件を満たした上で 4) コンパクトに表現できる。ことが要求される。特に 3) の条件では化学構造の共通性が容易に理解できることが重要である。

3. 新規表現法

PCB は 2 つのベンゼン環が結合したビフェニル環の水素が塩素に置換した化合物であり, ひとつのベンゼン環において, 塩素の置換パターンは置換塩素なしから 5ヶ所全てに塩素が置換したものまで 20通りである。つまり, “置換塩素なし”, “2”, “3”, “4”, “2,3”, “2,4”, “2,5”, “2,6”, “3,4”, “3,5”, “2,3,4”, “2,3,5”, “2,3,6”, “2,4,5”, “2,4,6”, “3,4,5”, “2,3,4,5”, “2,3,4,6”, “2,4,5,6”, “2,3,4,5,6” で, これら 20通りの塩素置換パターンから同じパターンの組み合わせを許した上で 2 つのパターンを組み合わせると 209種類となる ($20+20C_2-1=209$: ただし, 塩素置換なしのベンゼン環 2 つの組み合わせはビフェニルで PCB にはカウントされない)。これら, 置換塩素の位置を縦軸, 横軸のそれぞれにとり, それらの交点で PCB 各異性体の構造

を示すことで, 全異性体を一つの図にした。図 1 にその関係を IUPAC No. と共に示した。なお, PCB の体系的なナンバリングには混乱が報告されているが¹⁰⁾, 図 1 では PCB 製品中の各異性体濃度を測定した報告⁷⁾に従った。そして, この図の上に Clophen A30-60 等量混合物の各異性体割合⁷⁾を円の大きさの違いとして加え示したものを図 2 に示した。この様に, 試料を示すときは交点に濃度或いは割合を円の大きさで示すバブルグラフとすることで, コンパクトに示すことが可能である。さらに, バブルサイズを対数表示することで, 濃度レンジの広い試料についても, 低濃度の異性体間の比較が可能である。図 2 から PCB 製品中には一方のベンゼン環の “2,5”, “2,4,5”, “2,3,5” の位置に塩素が置換した異性体 (IUPAC No.52, 95, 101, 149, 153 等) が多いことが容易に分かる。

PCDD, PCDF についても PCB 同様の表現法を検討した。ベンゼン環が酸素を介して結合しているので結合軸の自由度がない, 置換できる塩素原子の数が 8 個であるなど, PCB の場合と異なるためコンパクトに図示するには若干の工夫が必要であった。PCDD では塩素結合位置 1 ~ 4 のベンゼン環では “1”, “2”, “1,2”, “1,3”,

Fig. 2 Percent contribution of individual chlorobiphenyls to Clophen commercial mixture (data from ref. 7)

“1,4”, “2,4”, “1,2,3”, “1,2,4”, “1,2,3,4” の9通りの塩素結合位置の組み合わせが、塩素結合位置6～9のベンゼン環では“置換塩素なし”, “6”, “7”, “8”, “9”, “6,7”, “6,8”, “6,9”, “7,8”, “7,9”, “8,9”, “6,7,8”, “6,7,9”, “6,8,9”, “7,8,9”, “6,7,8,9” の16通りの塩素結合位置の組み合わせがある。図としての見易さを考慮し、塩素結合位置の組み合わせの少ない塩素結合位置1～4のベンゼン環を縦軸に、組み合わせの多い塩素結合位置6～9のベンゼン環を横軸にとった。縦軸、横軸の交点で示される異性体の数は、塩素置換位置で異なったので、それぞれの軸で異性体数の多少の順で並べ替えた。さらに、1,4,6- T_3 CDD (D23), 1,4,7- T_3 CDD (D24), 2,3,7- T_3 CDD (D26) についてはベンゼン環の結合面に垂直な軸に対して180度回転させた構造として、つまり、D23を1,6,9塩素置換として1と6,9の交点に、同じく、D24を2,6,9塩素置換として2と6,9の交点に、D26を2,7,8塩素置換として2と7,8の交点にプロットすることで図の集積性が高まった。

一方、PCDFでは塩素結合位置1～4のベンゼン環では“1”, “2”, “3”, “4”, “1,2”, “1,3”, “1,4”, “2,3”, “2,4”, “3,4”, “1,2,3”, “1,2,4”, “1,3,4”, “2,3,4”, “1,2,3,4” の15通りの塩素結合位置の組み合わせ

が、塩素結合位置6～9のベンゼン環では“置換塩素なし”, “6”, “7”, “8”, “9”, “6,7”, “6,8”, “6,9”, “7,8”, “7,9”, “8,9”, “6,7,8”, “6,7,9”, “6,8,9”, “7,8,9”, “6,7,8,9” の16通りの塩素結合位置の組み合わせがある。PCDDの表示法にあわせ、塩素結合位置1～4のベンゼン環を縦軸に、塩素結合位置6～9のベンゼン環を横軸にとった。そして、図の見易さを考慮するとPCDD同様縦軸、横軸それぞれ異性体数の多少の順で並べ替える必要があった。また、1,6,7,8- T_4 CDF (F77) は鏡対象の位置1,3,4と9の交点にプロットすることで集積性が上がった。さらに、PCDDとPCDFで縦軸となる塩素結合位置1～4のベンゼン環の置換塩素位置を逆にすることで、両化合物をひとつの図に示すことが可能となった。図3に縦軸、横軸の交点にそれらの構造が示すPCDD/Fの一連番号とともに示した。PCB同様に試料を示すときは交点に濃度或いは割合を円の大ききで示すバブルグラフとすることで、コンパクトに示すことが可能である。また、PCDDとPCDFで同一のバブルサイズが示す値を変えることで、PCDDとPCDFの濃度レンジが異なる試料についても同時に表示可能である。

現在PCB, PCDD, PCDF 何れにおいても全異性体を個別に定量することは難しい。クロマトグラム上分離が

Fig. 3 Numbering and substitution pattern of PCDD/F isomers (The digit of four sides shows the substitution position of a chlorine atom)

出来ず、ひとつのピークを複数の異性体の含量として定量している場合は、基本的には含量値をそのピークに含まれる異性体数で割り、それぞれを図示すべきであろう。しかし、その構造等から存在が疑わしい異性体については割愛する必要があるかもしれない。逆に、本論文で提案している新規表現法で図示した結果、構造が類似した個別定量可能な異性体の動態から、含量ピークの中の主要異性体を推定できる可能性もある。

4. 実試料への適応

北西部北太平洋で採集した海鳥の一種であるエトピリカ (*Lunda cirrhata*) で報告されている PCB 異性体濃度¹⁴⁾ を新規表現法で図4に示した。IUPAC No.153, 138, 118, 99, 180等の濃度が高く、これらの異性体が一方のベンゼン環の2,4,5位に塩素が置換した共通の構造をもつことが分かる。高等生物における PCB の代謝では連続した塩素未置換の領域の存在が必要で¹⁵⁾、2,4,5位に塩素が置換しているとそのような領域がないため残留性が高くなると考えられる。エトピリカでは2,4,5位に塩素が置換する異性体を含量すると全濃度の6割を占めた。同様の結果は他の海鳥類でも報告されており、これら5

異性体で PCB 全体の約7割を占めた¹⁶⁾。さらに、前述の通り製品中にもこのタイプの異性体は比較的多く、PCB の環境動態を考える上で2,4,5位塩素置換はキーとなる構造である。また、Co-PCB の一種として毒性影響が懸念されている IUPAC No.118 (2,3',4,4',5-PsCB) もこのグループの1つであり、生物への PCB の毒性影響を考える上でも重要である。この様に、PCB の新規表現法では残留性の高い異性体に共通した構造が容易に理解できた。

図5に広島湾で採集した底質、及び底質と密接に関連し生息する甲殻類 (エビ類, カニ類), 小型底生魚類, 異体類から検出されたダイオキシン類濃度を示した¹⁷⁾。何れの試料でも PCDD と比較し PCDF で出現する異性体の数が多い。また、凡例から分かるように異性体の濃度レベルは底質、甲殻類では PCDD が PCDF より高いのに対して、魚類では PCDD と PCDF ではほぼ同レベルとなっている。構造を見ると底質の PCDD では、1,2,3,4位塩素置換の異性体割合が高い、同様に PCDF においても1,2,3,4位塩素置換の異性体割合が高くなっている。底質と比較し甲殻類における PCDD では6,8位及び相同となる1,3あるいは7,9位塩素置換の異性体の割合が、ま

Fig. 4 Concentrations of PCB isomers in the Tufted Puffin from the northern North Pacific (data from ref. 14)

た、PCDFでは6,8位塩素置換に加え7,8位及び相同となる2,3位塩素置換の異性体の割合が高い。底質と比較し魚類におけるPCDDでは7,8位塩素置換の異性体の割合が高くなっている。また、PCDFでは検出される異性体の数が少なく、7,8位塩素置換の異性体の割合が高い。魚類と甲殻類を比較すると、魚類においてPCDD、PCDFともに7,8位塩素置換の異性体の割合が高い。底質と生物を比較した場合PCDD/Fともに、6,8位塩素置換及び7,8位塩素置換の異性体の残留性が高いと考えられた。この様に、新規表現法では試料間におけるPCDDとPCDFの濃度レベルと検出される異性体数の違いが容易に分り、さらに、環境残留性、生物残留性の高い異性体に共通な化学構造が理解できた。

要 約

PCB, PCDD, PCDFの異性体濃度あるいは組成について、1) 異性体間の濃度差が明らか、2) 試料間の比較が容易、3) 化学構造との対応が容易、そして、4) コンパクトに表現できる、新規の表現法を提案した。本表現法を環境試料に適用したところ、PCB, PCDD, PCDFの環境中での動態を考えたとき、PCBにおいては2,4,5

位の塩素置換が、PCDD/Fでは6,8位塩素置換及び7,8位塩素置換がキーとなる構造であると考えられた。

文 献

- 1) Jensen, S.: Report of new chemical hazard. *New Scientist* **32**, 612 (1966)
- 2) Tanabe, S., Mori, T., Tatsukawa, R. and Miyazaki, N.: Global pollution of marine mammals by PCBs, DDTs and HCHs (BHCs). *Chemosphere*, **12**, 1269-1275 (1983)
- 3) Guruge, K.S., Tanaka, H. and Tanabe, S.: Concentration and toxic potential of polychlorinated biphenyl congeners in migratory oceanic birds from the North Pacific and Southern Ocean. *Marine Environmental Research*, **52**, 271-288 (2001)
- 4) Muir, D., Riget, F., Cleemann, M., Skaare, J., Kleivane, L., Nakata, H., Dietz, R., Severinsen, T. and Tanabe, S.: Circumpolar trends of PCBs and organochlorine pesticides in the arctic marine environment inferred from levels in ringed seals. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2431-2438 (2000)

Fig. 5 Concentrations of PCDD/F isomers in the sediment (A), crustacean (B), small benthic fish (C) and heterosomata (D) from Hiroshima Bay (data from ref. 17)

- 5) 環境省：化学物質と環境（平成14年度版），pp.368（2003）
- 6) 佐々木裕子：ダイオキシン類による生物の汚染，環境化学，**10**，517-532（2000）
- 7) Schulz, D. E., Petrick, G., and Duinker, J. C.: Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Aroclor and Clophen mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 852-859（1989）
- 8) 宮田秀明，青笹 治，間瀬由香里，太田壮一：キャピラリーカラム・ECD-ガスクロマトグラフィーによるポリ塩化ビフェニル（PCBs）の数値化法，環境化学，**4**，819-829（1994）
- 9) McFarland, V. A. and Clarke, J. U.: Environmental occurrence, abundance, and potential toxicity of polychlorinated biphenyl congeners: considerations for a congener-specific analysis. *Environ. Health Perspect.*, **81**, 225-239（1989）
- 10) Masunaga, S., Yao, Y., Ogura, I., Nakai, S., Kanai, Y., Yamamuro, M. and Nakanishi, J.: Identifying sources and mass balance of dioxin pollution in Lake Shinji Basin, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1967-1973（2001）
- 11) 早川健一，谷 治毅，高月 紘，酒井伸一：異性体分布から見たポリ塩化ビフェニル（PCBs）の発生源に関する考察—主成分分析および重回帰分析を用いて—，環境化学，**12**，79-88（2002）
- 12) Ballschmiter, K., Buchert, H., Niemczyk, R., Munder, A. and Swerev, M.: Automobile exhausts versus municipal-waste incineration as sources of polychloro-dibenzodioxins (PCDD) and-furans (PCDF) found in the environment. *Chemosphere*, **15**, 901-915（1986）
- 13) U.S.EPA: PCB ID-Theoretically consistent congener numbers.
<http://www.epa.gov/toxteam/pcbld/consistent.htm>
- 14) 田中博之：エトピリカ（*Lunda cirrhata*）における生態学的特性と PCBs の蓄積・代謝に関する研究，山階鳥類研究所研究報告，**21**，1-41（1987）
- 15) 佐伯 茂，田辺信介，中川保夫，立川 涼：フェノバルビタールおよび3-メチルコラントレン処理ラット肝ミクロソーム画分における PCB の組成変化，農化，**57**，1219-1226（1983）
- 16) 田中博之：海鳥類における PCBs の蓄積特性と薬物代謝能，環境化学，**6**，559-565（1996）
- 17) 田中博之，隠塚俊満，池田久美子，市橋秀樹，中村昌文，半田洋士，村田弘司：広島湾の底生生物におけるダイオキシン類の蓄積特性，pp90-91，第12回環境化学討論会講演要旨集（2003）