特集2・環境を測る—環境保全のために、何をどこまで測ることが求められるか—

ダイオキシンを測る

宮田 秀明*

1. はじめに

今世紀における急速な経済発展によって、極めて膨大な種類の化学物質が製造・使用され環境汚染をもたらしてきた。一方では、大量に製造された消費材等が、最終的に廃棄処理される過程でダイオキシン類等の有害な非意図的物資が発生し、環境汚染を引き起こした。これらの中、難分解性有機汚染物質(POPs)といわれるものは、難分解性、高蓄積性、長期毒性、長距離移動性をもつ化学物質であり、地球規模的な汚染を引き起こしている。そのため、今後における汚染を防止するためには、国際的な枠組みによる対策が必要であることから、昨年5月、POPsに関するストックホルム条約(通称POPs条約)が採択された。この条約は、POPsに対して、人の健康の保護および環境の保全を図ることを目的としているものである。わが国をはじめ先進国の大半はこの条約を締結する予定であり、今後におけるモニタリングの調査計画の提出およびそれに伴うデータの提出が義務づけられることになる。POPsの一つに非意図的の生成物であるダイオキシン類があり、現在の環境汚染レベルで人体に影響を及ぼしている可能性があるため、多くの国で汚染対策が進められている超高毒性物質である。わが国でも1999年7月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が成立し、2000年1月から施行され、発生抑制対策が進められている。

上記環境汚染物質に対する汚染防止、発生抑制対策等を進めるにあたっては、正確な計測データが不可欠となる。特に、ダイオキシン類の場合、極めて強い毒性を有することから、高精度超微量検出が要求される。そのため、公定法はいずれも煩雑かつ長

時間を要する分析法になっている。このような状況下にあるため、国内外的にもダイオキシン類分析における精度管理の必要性が強調されている。

2. ダイオキシン類の法的動向

1998年5月にWHO(世界保健機関)は、ダイオキシン類の安全な摂取量である耐容一日摂取量(TDI)の基準値を10pgTEQ/kg/日から1~4pgTEQ/kg/日(1pgは1兆分の1g)に変更するとともに、PCDDs、PCDFsに加えて新たにCo-PCBsを規制対象物質とした。WHOが基準値を変更した理由は、最近の研究によってダイオキシン類が、従来考えられていたよりも微量で胎児毒性(精子数減少、免疫抑制、生殖器奇形、神経障害)や子宮内膜発症を起こすことが明らかになったからである。これを受けて、わが国でもTDIが検討され、1999年6月、WHOに準じて10pgTEQ/kg/日から4pgTEQ/kg/日に基準値が改正された。

しかし、その1年後の昨年5月、世界的に最もダイオキシン類の権威機関である米国環境保護庁は、基準値をわが国よりも低い1pgTEQ/kg/日に設定した。また、EU諸国も2pgTEQ/kg/日(実際は14pgTEQ/kg/週)の基準値に変更した。さらに、WHOは、近々、TDIの基準値を60pgTEQ/kg/月(2pgTEQ/kg/日相当)に変更する予定である。

以上のように、近年、ダイオキシン類の毒性は従来よりも強く評価される傾向にあり、世界的なTDIの基準値は2pgTEQ/kg/日あるいはそれ以下の方向に向かっている。もし、世界的に影響力の大きいWHOが基準値を変更したならば、わが国でもTDIを再検討し、基準値が変更される公算が大きい。現在、わが国におけるダイオキシン類の平均一日摂取量は2~3pgTEQ/kg/日である。もし、TDIが国際的な水準の2pgTEQ/kg/日に変更された場合、

*摂南大学薬学部衛生薬学科
Hideaki MIYATA

ダイオキシン類の摂取量はTDIを超過することになり、ダイオキシン類による健康影響が懸念される事態になる。従って、TDIの変更とともに、ダイオキシン類摂取量や暴露量を削減するための施策が必要となる。わが国におけるダイオキシン類摂取量の約90%は食事経由のものである。そのため、食事経由の汚染低減化に向けた食品および家畜飼料に対する基準値の新設が必要となる。また、発生量削減や環境汚染改善に向けた排出基準および環境基準の変更も必須条件の一つとなる。

ダイオキシン類対策特別措置法は、公共用水域における底質の除去基準を設定することが明記されている。公共用水域の底質はダイオキシン類の大きなストック源ばかりでなく、大きな補給源ともなり、水質を通して魚介類汚染を引き起こすことになる。そのため、一定以上の汚染を受けている底質については環境から除去することが人体汚染の低減化の一つとして不可欠な手段となる。これまで底質汚染と魚介類汚染との関連性についての科学的知見が不十分であるとの理由で、底質の基準は設定されなかった。しかし、本年1月、環境省は底質の除去基準を設定するための検討委員会を設置し、本年度中に除去基準を設定する予定で検討している。

以上のような状況を考慮すると、ダイオキシン類の分析は、これまでよりも広範囲な試料を対象として、より低濃度で、かつ高精度の分析が要求されるものと思われる。

3. ダイオキシン類分析における精度管理

ダイオキシン類は、ダイオキシン (PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) およびコプラナーPCB (Co-PCBs) の類似した物理化学的性質と生体作用を有する3種類の化合物群の総称である。毒性評価の対象となっているダイオキシン類は、PCDDsで7種類、PCDFsで10種類およびCo-PCBsで12種類の合計29種類である。しかし、これらの化合物間の毒性は、最大10万倍も異なるため、最強毒性の2,3,7,8-四塩化ダイオキシン (2,3,7,8-TCDD) の毒性に換算した濃度である毒性等量 (2,3,7,8-TCDD Toxicity Equivalency Quantity, TEQ) を用いて汚染評価が行われる。毒性等量の表示は、単位の後にTEQを付けることが国際的な取り決め事項となっている。

ダイオキシン類は超毒性物質であることから、耐

容一日摂取量、排出基準 [①排水: 10pgTEQ/L, ②排ガス: 0.1 ~ 5 ngTEQ/m³ (新設炉), 80 ngTEQ/m³ (既設炉, 2002年12月まで), 0.1 ~ 5 ngTEQ/m³ (既設炉, 2002年12月以降), ③燃えから: 3 ngTEQ/g], および環境基準 [①公共用水域水質: 1 pgTEQ/L, ②大気: 0.6pgTEQ/m³, ③土壌: 1000pgTEQ/g] は、いずれも極めて低く設定されている。従って、ダイオキシン類の計測においては、pg (10⁻¹⁵ g) オーダーあるいはサブpg オーダーの高精度微量分析が要求される。そのため、分析の妨害となる試料母体成分や夾雑物を可能な限り除去し、毒性評価対象となるダイオキシン類成分を高精度に分別定量することが基本となる。このような観点から、各国の分析法は、いずれも煩雑かつ長時間を要し、しかも高度な技術と熟練を必要とするものになっている。それだけに、ダイオキシン類分析における精度管理の重要性が国内外的に強調されている。

3.1 国際的なインターキャリブレーション

Umeo大学 (スウェーデン) のRappe教授グループは、国際的な立場からダイオキシン類分析の信頼性を最も熱心に検討している。Rappe教授らによる国際的なインターキャリブレーションは、1994 ~ 1999年にかけて4回実施された。第1回目¹⁾は1994年に行われ、ダイオキシン類分析に比較的良く精通している9分析機関がスウェーデン、日本、フィンランドおよび米国の4ヶ国から参加し、飛灰抽出液および標準品添加飛灰抽出液についてクロスチェックが行われた。表1に示すように、飛灰抽出液A ~ Cの試料当りに含まれるPCDD/DFs (PCDDs + PCDFs) は、平均濃度で14.4 ~ 16.1 ngTEQであり、ダイオキシン類の分析としては比較的高濃度なものであった。PCDDsとPCDFsの合計濃度でみた場合、参加機関の分析精度は良好であり、3試料における分析機関の (最大値/最小値) の濃度比は、いずれも2以下に収まり、変動係数も20 ~ 23%であった。

しかし、毒性評価対象化合物である17種類のPCDDsとPCDFsについて詳細に検討すると、変動係数の範囲は20 ~ 54%と大きくなり、参加機関における分析値がかなり相違する化合物が認められる。変動係数が35%を越えるばらつきの大きな化合物は、PCDDsで2,3,7,8-TCDD (44%), 1,2,3,4,7,8-HxCDD (38%), 1,2,3,7,8,9-HxCDD

表1 スウェーデンUmeo大学Rappeグループによるダイオキシン類分析のインターナショナル・インター
キャリブレーション

年度	試料名	機関数	分析項目	単位	平均値	最小値	最大値	標準偏差	変動係数 (%)
1994	飛灰抽出液 A	9	PCDD/DFs*	ngTEQ/試料	14.4	10	20	3.4	23
	飛灰抽出液 B	9	PCDD/DFs*	ngTEQ/試料	16.1	11	21	3.2	20
	飛灰抽出液 C	9	PCDD/DFs*	ngTEQ/試料	15.4	10	20	3.5	23
1996	飛灰抽出液 A	21**	Dioxins***	ngTEQ/試料	1.4	1.2	1.9	0.2	11
	飛灰抽出液 B	21**	Dioxins***	ngTEQ/試料	0.4	0.3	0.5	0.1	15
	飛灰抽出液 C	21**	Dioxins***	ngTEQ/試料	3.0	2.3	3.8	0.4	12
1998	土壌 A	28****	Dioxins***	ngTEQ/試料	7.99	6.11	11.2	1.25	16
	土壌 B	29	Dioxins***	ngTEQ/試料	7.62	5	9.75	1.07	14
	排水汚泥	29	Dioxins***	ngTEQ/試料	0.01	0.001	0.02	0.01	63
1999	飛灰 A	49	PCDD/DFs*	ngTEQ/ g	0.78	0.05	1.63	0.37	47
	飛灰 B	49	PCDD/DFs*	ngTEQ/ g	0.13	0	0.91	0.19	144
	飛灰抽出液 C	49	PCDD/DFs*	ngTEQ/試料	9.6	5	14	1.5	16

*: PCDDs + PCDFs ** : 25機関の中, 異常値を報告した4機関を除いた21機関 *** : PCDDs + PCDFs + Co-PCBs **** : 29機関の中, 異常値を報告した1機関を除いた28機関

(39%), またPCDFsでは1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF (38%), 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF (54%), 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF (35%), 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF (39%)であり, PCDDsおよびPCDFsともに六塩化体の分析値が相違ししやすい傾向にある。

第2回目²⁾は1996年に実施され, 14ヶ国から25機関が参加した。分析試料は, 前回と同様に飛灰抽出液であるが, 濃度は0.4~3.0ngTEQ/試料で, 前回よりもかなり低い。また, 3種類のCo-PCBsも測定対象化合物に追加された。

参加25機関の中4機関の分析値は, 他の機関の分析値から大きく相違していた[測定値>(平均値+2S.D.), または測定値<(平均値-2S.D.)]ため, この4機関を除いた21機関についての分析結果が比較された。その結果, 3試料における(最大値/最小値)の濃度比は1.6~1.7と小さく, また, 変動係数の範囲も11~15%となり, 第一回目に比較して分析精度が向上していた。

第3回目³⁾の1998年および第4回目⁴⁾の1999年においては, これまでのように抽出液を精製して分析するのではなく, 各参加機関の分析法を用いて土壌, 排水汚泥あるいは飛灰試料を抽出から定量までの一貫した分析操作を行う方法で, 分析精度が検討された。

1998年の土壌A(7.99ngTEQ/g)や土壌B(7.62ngTEQ/g)のように高濃度試料においては, 変動係数が16%と14%であり, 極めて良好な結果であった(表1参照)。しかし, これらの試料より

も約800倍も濃度が低い排水汚泥(0.01ngTEQ/g)の場合, (最大値/最小値)の比は5, 変動係数も63%となり, 信頼性の低い結果となっている。また, 1999年の比較的濃度の低い飛灰A(0.78ngTEQ/g)も同様な結果である。さらに, この飛灰よりも低濃度の飛灰B(0.13ngTEQ/g)の分析結果におけるばらつきは極めて大きくなり, 変動係数は144%にもなる。従って, 低濃度の実試料におけるダイオキシン類分析については, 国際比較の上でかなり問題点がある。今後, その原因究明が緊急な課題である。

3.2 国内における精度管理

環境省は, 環境測定分析の信頼性の確保および精度の向上等を目的として, 環境測定分析統一精度管理調査を実施している。表2は平成12年度におけるダイオキシン類の調査結果を示したものである。調査は標準溶液2試料と底質1試料について行われた。標準溶液AとBの2種類の濃度は10ngTEQ/mlと比較の高い濃度である。しかし, 標準溶液Aの場合, 62機関の中4機関は異常値を示し, 全機関における分析値の(最大値/最小値)の濃度比は42, 変動係数は171%となり, 信頼性は極めて低いものであった。しかし, この4機関を除くと, (最大値/最小値)の濃度比は1.7, 変動係数は10.3%となり, 信頼性の高い分析が行われていた。一方, 標準溶液Bの場合, 比較的信頼性の高い結果が得られている。64機関の中, 異常値を示した3機関のデータを除外すると, 変動係数は9.7%と極めて良好な結果で

表2 環境省による平成12年度環境測定分析統一制度管理調査結果

試料名	分析項目	棄却	機関数	平均値	最小値	最大値	標準偏差	変動係数 (%)
標準液試料A (ngTEQ/ml)	PCDD/DFs*	前後	62	15.5	5.28	220	26.5	171.1
			58	12.1	9.05	15.2	1.24	10.3
標準液試料B (ngTEQ/ml)	PCDD/DFs*	前後	64	10.0	1.02	14.1	1.68	16.8
			61	10.2	7.39	12.4	0.991	9.7
底質試料 (pgTEQ/g)	PCDD/DFs*	前後	126	9.60	1.82	122	10.7	111.1
			121	8.39	5.09	12.4	1.23	14.6
	Co-PCBs	前後	123	0.636	0.0005	19.0	1.68	263.6
			116	0.474	0.295	0.762	0.089	18.8
	Total	前後	123	10.2	2.33	123	11.0	107.3
			118	8.87	5.44	13.3	1.32	14.9

* : PCDDs + PCDFs

あった。

わが国の平均的なダイオキシン類汚染濃度を有する底質試料の場合、(PCDDs + PCDFs) の測定濃度に関しては、126機関中5機関で異常値が認められ、変動係数は111 %にもなる(表2)。また、Co-PCBsについては、異常分析値が7機関に増加し、変動係数も264 %と極めて高い状況であった。しかし、これらの異常分析値を報告した少数の分析機関を除外すれば、(PCDDs + PCDFs)、Co-PCBsおよび合計濃度における変動係数は、それぞれ14.6 %、18.8 %および14.9 %と良好な結果となる。

以上の国際的および国内的なインターキャリブレーションを通して、国内外の分析機関の分析技術は経年的に向上しており、中程度～高度の汚染濃度を有する試料に対しては高精度の分析が可能である。しかし、低濃度汚染試料に関しては分析精度が

低下する傾向があり、ダイオキシン類分析における精度向上が国内外の重要な課題である。

4. 廃棄物焼却施設における臭素系ダイオキシン類の発生実態

近年、上記のダイオキシン類と同様な生体作用と毒性をもつ臭素系ダイオキシン類が注目されている。ドイツではこの臭素系ダイオキシン類をダイオキシン類と同等に扱うようになっており、1994年、全製品に対する販売基準が設定された⁵⁾。ダイオキシン類対策特別措置法の付則において、臭素系ダイオキシン類について実態を調査し、問題があれば措置を講ずることとなっている。

近年、プラスチック、電気製品、壁材等に臭素系難燃剤が大量に使用されている。これらの難燃剤を含む廃棄物が焼却されると臭素系ダイオキシン類が

表3 廃棄物焼却施設の各種試料中ダイオキシン類と臭素系ダイオキシン類濃度

調査試料	一般廃棄物焼却施設 (57箇所)				
	ダイオキシン類	臭素系ダイオキシン類			比率 (%)*
		モノ臭素ポリ塩素化 ダイオキシン類	臭素化 ダイオキシン類	合 計	
排ガス (ng/m ³)	851	91.2	7.52	98.7	11.6
飛灰 (ng/g)	1328	234	0.11	234.1	17.6
焼却灰 (ng/g)	33	2.4	0.71	3.11	9.4
調査試料	産業廃棄物焼却施設 (18箇所)				
	ダイオキシン類	臭素系ダイオキシン類			比率 (%)*
		モノ臭素ポリ塩素化	臭素化	合 計	
排ガス (ng/m ³)	511	86.5	15.3	101.8	19.9
飛灰 (ng/g)	500	72.3	0.88	73.2	14.6
焼却灰 (ng/g)	35	4.7	0.19	4.89	14.0

* : (臭素系ダイオキシン類濃度) / (ダイオキシン類濃度) × 100

生成する。臭素系ダイオキシン類とは臭素化ダイオキシン (PBDDs), 臭素化ジベンゾフラン (PBDFs), 臭素化塩素化ダイオキシンおよび臭素化塩素化ジベンゾフランという四種類の化合物群の総称である。臭素系ダイオキシン類は、塩素と臭素の組み合わせの違いにより約5,000もの膨大な数の化合物が存在する。ダイオキシン類対策特別措置法の付則に従って、旧環境庁による廃棄物焼却施設における臭素系ダイオキシン類の発生状況が調査された。表3に示すように、臭素系ダイオキシン類は、ダイオキシン類 (PCDDs + PCDFs) 発生量の10 ~ 20 %程度であることが明らかにされた⁶⁾。しかし、市販標準物質の種類が限定されているため、測定対象物も極めて限定された範囲になっている。すなわち、四臭素化~六臭素化ダイオキシン (46種類) とジベンゾフラン (72種類)、およびモノ臭素化ポリ塩素化ダイオキシン (197種類) とジベンゾフラン (395種類) の合計710種類を対象として測定された。それは全臭素系ダイオキシン類の約1/7にすぎない。従って、市販標準品が整備され、全臭素系ダイオキシン類を対象として調査されたならば、その発生量はダイオキシン類と近似したものになるものと推測される。

旧環境庁による調査結果の概要は次のようになる。表3に示すように、57ヶ所の一般廃棄物焼却施設における排ガス中ダイオキシン類の平均実測濃度は、851 ng/m³である。臭素系ダイオキシン類の平均濃度は98.7 ng/m³であり、ダイオキシン類の11.6 %に相当する濃度である。臭素系ダイオキシン類の大半は、モノ臭素ポリ塩化ダイオキシン類が占めており、全ての置換ハロゲン原子が臭素原子である臭素化ダイオキシン類は、マイナーな成分となっている。類似したことは飛灰や焼却灰についても認められる。

一方、18ヶ所の産業廃棄物焼却施設における排ガス中のダイオキシン類の平均濃度は511 ng/m³であるが、臭素系ダイオキシン類はその19.9 %に相当する101.8 ng/m³であった。表3から明らかなように、

一般廃棄物焼却施設に比べて産業廃棄物焼却施設は臭素系ダイオキシン類の発生割合が相対的に多い。これは、臭素系難燃剤が一般廃棄物よりも産業廃棄物により多く含有されることに起因するものと考えられる。

臭素系ダイオキシン類に関する毒性実験や研究は、ダイオキシン類に比べてかなり遅れている。しかし、これまでの成果によると、臭素系ダイオキシン類はダイオキシン類と同様に、Ah レセプターを介して生体影響をもたらす。また、ハロゲンの置換位置と置換数が同じならば、臭素系ダイオキシン類はダイオキシン類と同等な毒性強度を示すことが判明している⁷⁾。従って、今後、早急に標準品の充実を図るとともに、発生状況や環境汚染実態の早期究明が必要と思われる。

参 考 資 料

- 1) van Bavel, B., Takeda, N., Inoue, T., Ishihara, S., Ito, H., Kohno, S.: Results from an International Inter-calibration Study on PCDDs and PCDFs in Fly Ash Extract. *Organohalogen Compounds*, 19, pp.265-268 (1994)
- 2) Per Andersson and Rappe, C.: Result from the Second Round of the International Inter-calibration Study on PCDDs, PCDFs and planar PCBs in Fly Ash Extract. *Organohalogen Compounds*, 27, pp.427-430 (1996)
- 3) van Bavel, B., Wingfors, H., Rappe, C. and Takeda, N.: Result from the Third Round of the International Inter-calibration Study on PCDDs, PCDFs and planar PCBs: Part2 Soil/Sewage. *Organohalogen Compounds*, 35, pp.75-78 (1998)
- 4) van Bavel, B., Rappe, C., Tysklind, M. and Takeda, N.: Result from the 4th Round of the International Inter-calibration Study on PCDDs, PCDFs, mono-ortho nad planar PCBs: Part 1 Incineration. *Organohalogen Compounds*, 40, pp.289-292 (1999)
- 5) Basler, A.: Regulatory Measures in the Federal Republic of Germany to Reduced the Exposure of Man and the Environment to Dioxins. *Organohalogen Compounds*, 20, 567-570 (1994)
- 6) 厚生省生活衛生局水道環境部：平成11年度ダイオキシン等緊急対策調査事業。その1 臭素化ダイオキシン類等の実態調査 (2000)
- 7) 大野泰生：厚生科学研究費補助金分担研究報告書 (ダイオキシン類の体内負荷量に関する評価に関する研究)：平成11年度厚生科学研究費生活安全総合研究事業 (2000)