河川水中ダイオキシン類の発生源と挙動の解析

小林 憲 弘* 益 永 茂 樹* 中 西 準 子*,**

Source Identification and Behavior of PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in Japanese River Water

Norihiro KOBAYASHI*, Shigeki MASUNAGA* and Junko NAKANISHI*,**

* Graduate School of Environment & Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

** Research Center for Chemical Risk Management, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba 305-8569, Japan

Abstract

The result of source identification of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans (PCDD/Fs) and dioxin-like PCBs (co-PCBs) in Japanese river water is presented for the first time. River water and atmospheric deposition samples were collected from different locations in Tokyo Metropolis and Kanagawa Prefecture. The river water samples exhibited a range from 190 to 520 pg·l⁻¹ for total mono through octachlorinated PCDD/Fs and a range from 21 to 220 pg·l⁻¹ for total co-PCBs. Dichlorinated dibenzo-*p*-dioxins (DiCDDs) were the most abundant homologue in the river water samples (54-89% of total PCDD/Fs), while monochlorinated dibenzofurans (MoCDFs) were the most abundant homologue in the atmospheric deposition samples (24-51% of total PCDD/Fs). The concentrations of total TEQ ranged from 0.12 to 0.80 pg-TEQ·l⁻¹ in the river water samples, and total TEQ was dominated by particulate phase PCDD/Fs and co-PCBs, accounting for 62-97%. The congener profiles of the river water were basically similar to those of the atmospheric deposition (combustion). Several congeners in the river water, however, showed significantly higher proportions within each homologue than those in the atmospheric deposition. Part of these results could be explained by the effects of the impurities of triclosan, which is widely used as a germicide and antiseptic. Multiple regression analysis was used to estimate the contributions of different sources to total TEQ in the river water. The result showed that 73-92% of total TEQ originated from a combustion source.

Keywords: source identification, dioxins (PCDD/Fs), dioxin-like PCBs, river water, atmospheric deposition

1. はじめに

ダイオキシン類は強い毒性と高い残留性や蓄積性を持つことから、社会的に大きな関心を集めている化学物質である。そのため、ダイオキシン類による環境影響やその対策の評価が現在必要とされている。

わが国におけるダイオキシン類の主要な人体曝露経路は魚介類の摂取であり、曝露量全体の約6割を占めると報告されている¹⁾。そのため、ダイオキシン類汚染の実態について知るためには、水環境における汚染を調査することが最も重要であると考えられる。しかし、ダイオキシン類は水に対する溶解性が非常に低く、一般に環境水中におけるダイオキシン類はその濃度がpg·l⁻¹オーダーと検出が困難であるため、環境水を対象とした研究はこれまであまり行われて来なかった。

本研究では、東京都及び神奈川県内の河川においてダイオキシン類の測定を行い、河川水中ダイオキシン類の存在量及び存在形態についての知見を得た。

また、環境媒体中のダイオキシン類について、発生源からの寄与を定量的に推定した報告は少ない。しかしダイオキシン類に対する効率的な対策を考案するためには、発生源情報が必要不可欠である。本研究では、燃焼由来ダイオキシン類の組成を代表していると考えられる大気沈着物についても採取を行い、その組成情報を利用して河川への寄与率を定量的に推定した。著者の知る限りでは、日本の環境水中におけるダイオキシン類の発生源について定量的に寄与率を推定した報告はこれまで無い。

2. 研究方法

2.1 研究対象物質

* 横浜国立大学大学院環境情報研究院 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

** 産業技術総合研究所化学物質リスク管理研究センター 〒305-8569 つくば市小野川16-1

本研究における対象物質は、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDDs), ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) 及びコプラナー-PCBs (co-PCBs) の3種類の化合物である。日本では、2000年1月に施工されたダイオキシン類対策特別措置法において、これら3種類がダイオキシン類と定義された。本論文においても、これら3種類の化合物を合わせてダイオキシン類と称する。

通常ダイオキシン類に関する研究は、毒性等価係数 (TEF) が定められている2, 3, 7, 8位に塩素が置換した17種の PCDD/F コンジェナー (2, 3, 7, 8置換体) 及び12種の co-PCB コンジェナーについてのみ行われている (本論文中においてコンジェナーとは、PCDD/Fs 及び co-PCBs における化合物の種類、置換塩素数・置換位置を区別した個々の成分を指す)。しかし本研究では毒性等価量 (TEQ) を求めることのみならず、河川水中ダイオキシン類の組成情報を利用して発生源の推定を行うことを目的としているため、できるだけ多くのコンジェナー情報を得ることが望ましい。そのため、PCDD/Fs の二種類の化合物については、1 から 8 塩素化の210全てのコンジェナーを測定した。また、co-PCBs も PCDD/Fs と同様の毒性を持つことから、合わせて評価されることが望ましい。そのため本研究においては12種の co-PCB コンジェナーについても測定を行い、合計で222のコンジェナーを対象として研究を行った。

2.2 試料採取

試料採取地点を Fig. 1 に示す。河川水試料の採取は2000年7月から2002年1月に渡って、鶴見川新羽橋 (St. A), 鶴見川新川向橋 (St. B), 鶴見川千代橋 (St. C), 多摩川二子橋, 帷子川平和橋, 恩田川都橋, 引地川柏山橋の7地点において行った (鶴見川新川向橋 (St. B), 鶴見川千代橋 (St. C), 帷子川平和橋, 恩田川都橋の4地点については1-3 Cl PCDD/Fsの測定は行っていない)。

試料の採取方法について以下に簡単に説明する。全ての地点においてポンプを用いて約200 l の河川水を引き上げ、現場もしくは研究室に持ち帰って速やかに市販の濃縮装置 (DS690, GL Science) を用いて濾過を行った。この濃縮装置によって、流速 $1.4\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ で懸濁態のダイオキシン類はガラス繊維濾紙 (GFF) に捕集され、GFF を通過した溶存態のダイオキシン類はポリウレタンフォーム (PUF) に捕集される。GFF ($\phi 293\text{ mm}$) は予め 450°C で4時間加熱した捕集粒子径 $1\text{ }\mu\text{m}$ と $0.5\text{ }\mu\text{m}$

のものを重ねて使用した。PUF ($\phi 100\text{ mm}\times 50\text{ mm}$) は予めアセトンで16時間ソックスレー抽出を行って予備洗浄したものを4段直列に使用した。河川水試料において、GFF と PUF は別々に分析を行った。

大気沈着物の採取は2001年6月から2002年1月に渡って、横浜国立大学キャンパス内の建物 (環境情報4号棟) 屋上において5回採取を行った。大気沈着物の採取には以下に説明する構造の捕集装置²⁾を用いた。この捕集装置において、大気沈着物は内径 $\phi 460\text{ mm}$ の水を張ったステンレス容器に捕集される。容器内の水は常にポンプによって吸引されており、GFF ($\phi 90\text{ mm}$, 捕集粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$) と PUF ($\phi 100\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 2$ 段) を通過してまた捕集容器に循環するようになっている。そのため大気沈着物は GFF 及び PUF に逐次捕集され、長期間の採取においても一度採取した大気沈着物が捕集容器から揮発してロスする可能性は低い。大気沈着物には降水による沈着、粗大粒子の重力沈降の他に、ガス状物質や微小粒子の拡散や泳動、慣性衝突による沈着面への捕捉・吸収過程が含まれるが、採取においてはそれらを区別せず総沈着量として捕集した。そのため大気沈着物試料では GFF と PUF は合わせて分析を行った。

2.3 分析方法

試料の分析方法は U.S. EPA³⁾及び環境省⁴⁾を参考にし若干の改良を加えた。分析方法を以下に簡単に説明する。試料を捕集した GFF は ^{13}C でラベル化した内部標準物質 (クリーンアップスパイク) を添加後にデシケータ内で乾燥させ、懸濁物 (SS) 量を測定した。その後、溶媒にトルエンを用いてソックスレー抽出を16時間行った。PUF は乾燥させずに内部標準物質を添加後、ディーンスターク管 (水抜き管) を装着したソックスレー抽出器⁵⁾を用いてトルエンで16時間抽出を行った。

内部標準物質には、16種類の2, 3, 7, 8置換 PCDD/F コンジェナー (1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD は回収率補正標準物質 (シリジンスパイク) で用いたため、内部標準物質に用いていない) と、各同族体中に一つずつの1-3 Cl PCDD/F コンジェナー、及び12種全ての co-PCB コンジェナーを使用した。

抽出液は硫酸シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製した後、活性炭分散シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分画を行い、1-8 Cl PCDD/Fs 及び co-PCBs 画分を得た。これを濃縮後、回収率補正標準物質 (1, 2, 3, 4-TeCDD 及び 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD) を添加して、高分解能 GC/MS (HP6890-Micromass Autospec Ultima) を用いて分解能10000 (10% Valley) 以上で定性・定量を行った。

GC カラムは、1-3 Cl PCDD/Fs の測定には SP-2331 (Supelco, $60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$, 膜厚 $0.2\text{ }\mu\text{m}$) を用い、7, 8 Cl PCDD/Fs 及び co-PCBs の測定には DB-5 (Agilent, $60\text{ m}\times 0.25\text{ mm}$, 膜厚 $0.25\text{ }\mu\text{m}$) を用いた。4-6 Cl PCDD/Fs の測定には基本的には SP-2331を用いたが、TEQ 算出の際には SP-2331カラムもしくは DB-5 カラムにおいて2, 3, 7, 8置換体のピークが分離出来ている方の定量値を採用することで TEQ を過大評価することのないようにした。co-PCBs は DB-5 カラムでは IUPAC No. 105と127, 118と106は分離することができないため、TEQ は過大評価になるが、これら二つの

Fig. 1 Location of the sampling stations

コンジェナーの TEQ は低いため、総 TEQ に与える影響は無視できる程度であった。

内部標準物質に含まれていない PCDD/F コンジェナーの定性は Ryan et al. (1991)⁶⁾及び Nakano and Weber (2000)⁷⁾に従って相対保持時間に基づいて行った。定量は内部標準法に基づいて行い、内部標準物質に含まれていない PCDD/F コンジェナーは、同じ同族体に含まれている内部標準物質濃度を基準に定量した。

内部標準物質の回収率は 2-8 Cl PCDD/Fs 及び co-PCBs については 52-103% と良好な範囲にあった。しかし MoCDD/Fs の内部標準物質として用いた 2-MoCDF 及び 2-MoCDD についてはそれぞれ 30-46%、33-51% と他の内部標準物質に比べて低い値であった。

MoCDD/Fs は PCDD/Fs の中で蒸気圧が最も高いため、分析中における揮発によるロスが大きかったものと考えられる。現時点では MoCDD/Fs の分析中における揮発を防ぐ方法はなく、回収率を向上させることが困難であるため、このような回収率の値も受け入れて議論することにした。

また、GFF、PUF 共に数回のブランク試験を行った結果、ほとんどのコンジェナーにおいて定量下限値 (S/N 比10を基準として求めた)以下の濃度であった。2, 7/2, 8-DiCDD や OCDD 等、幾つかのコンジェナーにおいてはブランク試料からも検出されたが、その濃度は非常に低く、河川水及び大気沈着物試料の定量値に影響を与えることはなかった。

Table 1 Homologue Concentrations in the River Water Samples ($\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$) and in the Atmospheric Deposition Samples ($\text{pg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$). Particulate and dissolved phase PCDD/Fs and co-PCBs are combined

Location Date	Tsurumi River St. A						Tsurumi River St. B	Tsurumi River St. C
	'01/4/9	'01/5/8	'01/6/21	'01/10/5	'01/11/27	'02/1/24		
Mo (Cl ₁) CDFs	52	9.7	10	7.9	9.5	13	n.a.	n.a.
Di (Cl ₂) CDFs	26	14	4.4	12	14	12	n.a.	n.a.
Tr (Cl ₃) CDFs	4.7	4.0	3.1	2.9	2.4	3.3	n.a.	n.a.
Te (Cl ₄) CDFs	4.3	2.9	2.3	2.0	1.4	2.3	1.2	1.4
Pe (Cl ₅) CDFs	3.1	2.9	2.2	1.6	1.1	1.7	0.90	0.89
Hx (Cl ₆) CDFs	2.5	3.1	2.8	1.9	0.63	1.7	0.75	0.80
Hp (Cl ₇) CDFs	1.9	2.3	2.6	1.5	0.41	1.1	0.71	0.65
O (Cl ₈) CDF	1.2	1.9	2.0	0.98	0.33	0.57	0.44	0.39
Mo (Cl ₁) CDDs	0.75	1.4	0.2	0.11	0.15	0.15	n.a.	n.a.
Di (Cl ₂) CDDs	290	170	100	150	140	160	n.a.	n.a.
Tr (Cl ₃) CDDs	13	9.6	5.4	9.5	15	8.7	n.a.	n.a.
Te (Cl ₄) CDDs	8.2	9.0	5.9	7.6	27	4.6	5.9	7.2
Pe (Cl ₅) CDDs	2.7	2.7	1.7	7.0	15	2.2	0.81	0.82
Hx (Cl ₆) CDDs	2.4	1.9	1.8	2.4	0.82	1.5	0.62	0.70
Hp (Cl ₇) CDDs	3.6	3.8	5.1	3.0	1.2	2.4	1.7	2.3
O (Cl ₈) CDD	21	22	35	15	6.4	14	11	15
Co-PCBs	140	100	70	53	42	220	40	25

Location Date	Tama River			Katabira River	Onda River	Hikichi River	Atmospheric Depositions (n=5)
	'01/5/8	'01/7/9	'02/1/24				Average (Min. - Max.)
Mo (Cl ₁) CDFs	7.9	8.8	12	n.a.	n.a.	4.8	1700 (390 - 4200)
Di (Cl ₂) CDFs	9.2	13	18	n.a.	n.a.	22	640 (280 - 1100)
Tr (Cl ₃) CDFs	3.8	3.7	7.6	n.a.	n.a.	2.3	340 (160 - 690)
Te (Cl ₄) CDFs	3.1	2.1	7.2	1.7	1.8	1.9	220 (96 - 420)
Pe (Cl ₅) CDFs	2.6	1.4	6	1.1	1.2	1.6	180 (66 - 310)
Hx (Cl ₆) CDFs	2.9	1.1	7.2	1.2	0.89	2.0	170 (59 - 310)
Hp (Cl ₇) CDFs	2.2	0.66	4.4	1.1	0.83	1.6	82 (23 - 180)
O (Cl ₈) CDF	1.6	0.4	2.0	0.62	0.54	1.2	41 (9.0 - 100)
Mo (Cl ₁) CDDs	1.1	0.97	0.23	n.a.	n.a.	0.23	15 (<1.2 - 51)
Di (Cl ₂) CDDs	170	460	210	n.a.	n.a.	120	140 (46 - 220)
Tr (Cl ₃) CDDs	9.0	14	13	n.a.	n.a.	6.9	25 (<4.7 - 73)
Te (Cl ₄) CDDs	4.2	4.4	15	2.9	11	4.3	94 (35 - 210)
Pe (Cl ₅) CDDs	1.7	0.66	11	0.7	1.5	1.4	78 (26 - 170)
Hx (Cl ₆) CDDs	2.2	0.88	5.8	0.78	0.66	1.7	110 (39 - 200)
Hp (Cl ₇) CDDs	3.2	0.90	6.9	1.8	2.5	3.7	110 (32 - 190)
O (Cl ₈) CDD	10	3.8	21	8.3	21	21	200 (100 - 260)
Co-PCBs	110	82	97	34	21	71	1410 (550 - 2900)

n.a.: not analyzed

3. 結果と考察

3.1 濃度と同族体組成

河川水試料及び大気沈着物試料における PCDD/Fs の同族体別の濃度と co-PCBs 総濃度を Table 1 に示す。Table 1 において河川水試料は懸濁態と溶存態の合計濃度として示した。また、鶴見川 (St. A)、多摩川、引地川の 3 つの河川と大気沈着物において、これを存在割合 (同族体組成) として表したものを Fig. 2 に示す。河川水試料においては、PCDD/Fs の総濃度は $190\text{--}520\text{ pg}\cdot\text{l}^{-1}$, co-PCBs の総濃度は $21\text{--}220\text{ pg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲にあった。PCDD/Fs において最も濃度の高かった同族体は、どの地点においても DiCDDs ($100\text{--}460\text{ pg}\cdot\text{l}^{-1}$) であり、総濃度に対して 54–89% と非常に高い割合を占めていた。この DiCDDs においては、常に 27/28-DiCDD のコンジェナー群のピークのみしか検出されなかった。

また、1–3 Cl PCDD/Fs のみで PCDD/Fs 濃度全体の 67–97% と大部分を占めており、これまであまり測定されることの無かった 1–3 Cl PCDD/Fs, 特に DiCDDs は河川水中において存在量が非常に多いことが分かった。

環境水中のダイオキシン類、特に 1–3 Cl PCDD/Fs についての測定報告例は国内外を問わず非常に少ないため、本研究により得られた同族体組成と比較可能な例は少ない。しかし、少ないながらも既存の研究はどれも河川水中で DiCDDs の割合が非常に高いことを報告している。国内では松村ら (1999)⁹⁾ が兵庫県内の河川においてダイオキシン類の測定を行い、存在割合の高い同族体は、DiCDDs, TeCDDs, OCDD であったと報告している。また、米国では Lohman et al. (2000)⁹⁾ が Hudson River 河口の河川水・海水中 PCDD/Fs について測定し、本研究と同様に DiCDDs の濃度が非常に高かったことを報告している。

一方、測定した大気沈着物において、その同族体組成は河川水と全く異なっていた (Fig. 2)。大気沈着物試料においても 1–3 Cl PCDD/Fs の割合は 55–76% と非常に高かったが、河川水試料で最も割合の高かった DiCDDs の割合は非常に低く 2.0–5.1% 程度であった。大気沈着物試料において最も存在割合が高かった同族体は MoCDDFs であり、全体の 24–51% を占めていた。また、PCDFs については、全ての試料において塩素数の増加と共にその存在割合が減少する傾向が見られ、PCDDs については DiCDDs を除いては塩素数の増加と共にその存在割合が増加するといった共通した傾向が見られた。

これらのことから、河川水中において DiCDDs は、そのインプットと考えられる大気沈着物と比較して非常に特徴的な同族体であることが分かり、河川における DiCDDs の発生源として大気沈着物以外の由来によるものが存在することが示唆される。しかし、ダイオキシン類の化合物それぞれの物理化学的性質は塩素数により大きく異なるため、このような組成の違いは同族体毎の環境中挙動の差異によるものである可能性もある。そのため、河川水におけるダイオキシン類の発生源の推定については、3.4 においてコンジェナー組成を比較することによって再び考察する。

3.2 粒子—水分配

河川水試料の PCDD/Fs 各同族体中における懸濁態の平均存在割合は、PCDFs については MoCDDFs (23%) < DiCDDFs (31%) < TrCDDFs (58%) < TeCDDFs (73%) < PeCDDFs (83%) < HxCDDFs (92%) < HpCDDFs (96%) < OCDD (96%) であり、PCDDs については MoCDDs (22%) < DiCDDs (34%) < TrCDDs (48%) < TeCDDs (69%) < PeCDDs (80%) < HxCDDs (86%) < HpCDDs (91%) < OCDD (96%) であった。

全ての試料において、塩素数の増加につれて懸濁態の

Fig. 2 Average homologue profiles of the river water samples and the atmospheric deposition samples. Error bars represent standard deviations. Particulate and dissolved phase PCDD/Fs are combined

存在割合が大きくなる傾向が観測された。PCDD/Fsは、塩素数の多いものほど水溶解度が低い傾向がある^{10,11)}ことから、本研究における粒子-水分配は、PCDD/Fsの物理化学的性質と矛盾しない結果となった。

3.3 毒性等価量 (TEQ)

本研究で得られたダイオキシン類の濃度を TEQ (co-PCBsを含む) に換算すると、懸濁態ダイオキシン類は $10\text{--}27\text{ pg-TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0.16\text{--}0.77\text{ pg-TEQ}\cdot\text{l}^{-1}$)、溶存態ダイオキシン類は $0.010\text{--}0.11\text{ pg-TEQ}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲にあった。懸濁態ダイオキシン類を水量当たりの濃度 ($\text{pg-TEQ}\cdot\text{l}^{-1}$) で表した場合、懸濁態ダイオキシン類が総 TEQ に対して 62–97% と大部分を占める結果となった。また、co-PCBs は、懸濁態と溶存態合わせて総 TEQ に対して 10–24% を占めていた。

TEQ の算出には定量下限値以下の濃度は 0 として値を算出したが、この値に定量下限値を用いた場合でも総 TEQ に対する影響は数% 以下であり、値に大きな変化は無い。

3.4 コンジェナー組成

河川水試料及び大気沈着物試料における各コンジェナーの同族体中における平均存在割合 (コンジェナー組成) を Fig. 3 に示す。河川水試料のコンジェナー組成は採取地点・採取時期により若干の変動が見られたが、大気沈着物試料のコンジェナー組成も採取時期によらず一定であった。

この表示方法は、異なった環境媒体の組成を比較する時に、同族体間での環境中挙動の差異の影響を取り除い

て考えることができる利点がある。一方、ダイオキシン類コンジェナーの環境中挙動はその物理化学的性質に依存しているため、基本骨格と塩素数の同じ (すなわち同じ同族体に属している) コンジェナー同士は、環境中挙動が比較的類似していると考えられる。実際に、同一もしくは同種の発生源の影響を受けているものであれば、異なった環境媒体においてもコンジェナー組成は良い一致を示すことが報告されている¹²⁾。そのため、この表示方法は、異なった環境媒体間における対応を調べるのに適していると考えられる。しかし、同族体中にコンジェナーが一つしか存在しない、あるいは一つ以下しか検出されなかった同族体については表示することができないといった欠点もある。OCDF 及び OCDD は同族体中に一つしかコンジェナーが存在しないため、MoCDDs は河川水・大気沈着物共に常に 2-MoCDD のみしか検出されなかったため、DiCDDs は 3.1 で記述したように河川水では 2, 7/2, 8-DiCDD のみしか検出されなかった (大気沈着物では 1, 3-DiCDD も検出された) ため、Fig. 3 に示していない。

Fig. 3 より、河川水試料と大気沈着物試料のコンジェナー組成は一部を除いて非常に類似していることが分かる。このことから、測定を行った河川においては主要な発生源が大気沈着であり、燃焼由来の寄与が重要であることが示唆される。しかし一部の同族体のコンジェナー組成については違いも存在した。

DiCDFs においては 2, 4-DiCDF 及び 2, 6-DiCDF,

Fig. 3 Average congener profiles of the river water and the atmospheric depositions. The proportions of a congener or congener cluster within each homologue are plotted according to the order of gas-chromatographic elution of SP-2331 (1–6 Cl) or DB-5 (7 Cl)

TrCDFs においては 1, 7, 8-TrCDF 及び 2, 4, 8-TrCDF, TrCDDs においては 1, 3, 9/2, 3, 7-TrCDD 及び 1, 2, 8-TrCDD, TeCDDs においては 1, 2, 3, 4/1, 2, 4, 6/1, 2, 4, 9/1, 2, 3, 8-TeCDD 等, 主に低塩素化 PCDD/Fs において, 一部のコンジェナーの組成が河川水では大気沈着物と比べて非常に高い割合で存在していた。また, 1, 2, 3, 4/1, 2, 4, 6/1, 2, 4, 9/1, 2, 3, 8-TeCDD については, DB-5 カラムでの測定結果と合わせて考えると, 河川水中で存在割合が非常に高いのは 1, 2, 3, 8-TeCDD であることが分かった。これらのことから, これらのコンジェナーに関連した, 大気沈着以外の発生源の存在が示唆された。

PCDD/Fs, 特に 1-3 Cl PCDD/Fs の発生源として, 利用可能な情報は少ないが, 河川で特徴的に高い割合を示すコンジェナーのうち, 2, 4, 8-TrCDF, 2, 3, 7-TrCDD, 1, 2, 8-TrCDD, 1, 2, 3, 8-TeCDD については, 殺菌剤, 防腐剤として広く使用されているトリクロサン (イルガサン DP300) 中に不純物として含まれている, もしくは熱反応・光照射によってトリクロサンから簡単に生成することが報告されている¹³⁻¹⁵⁾。また, トリクロサン由来のコンジェナーとしては, これらの他に 2, 7/2, 8-DiCDD の存在も同様に報告されており^{13,15,16)}, 3.1 で前述したように河川水試料の同族体組成において, 大気沈着物と比べて DiCDDs (すなわち 2, 7/2, 8-DiCDD) の割合が極端に高かったことから, トリクロサンが河川水中 PCDD/Fs の発生源の一つとなっている可能性が考えられる。しかし, これは PCDD/Fs の組成のみに基づいた議論であり, トリクロサンの河川への流入量や流入経路についての情報は国内ではまだ非常に少ないため, この未知の発生源の同定には更なる情報と調査が必要である。また, これらトリクロサン由来の PCDD/Fs コンジェナーの中に 2, 3, 7, 8 置換体が含まれているという報告は無いため, 河川水中 PCDD/Fs の濃度においてトリクロサン由来 PCDD/Fs の寄与があったとしても, TEQ に対しての寄与は無いものと推測される。

4. 重回帰分析による発生源寄与率の定量的推定

前述したようなコンジェナー組成の比較では, 発生源を定性的に推定することはできるが, 発生源からの寄与の大きさについて定量的に算出することはできない。コンジェナー組成が環境中挙動によっても余り影響を受けずに保存されることを仮定すると, 環境中ダイオキシン類の組成は発生源組成を重ね合わせるにより再現できると考えられる。そこで, 環境試料中ダイオキシン類の組成を目的変数, 発生源組成を説明変数とした重回帰分析を用いて, 河川水中ダイオキシン類の各発生源からの寄与率を推定した。

4.1 発生源プロファイル

重回帰分析には説明変数, すなわち発生源の組成情報 (プロファイル) が必要となる。PCDD/Fs の発生源としては 3.4 のコンジェナー組成の比較で考察したように, まず燃焼由来が考えられる。これには本研究により採取した大気沈着物の組成を用いた。その他に環境中 PCDD/Fs の発生源として, 水田除草剤として過去に大量に使用

された PCP, CNP が考えられる^{17,18)}。これには Masunaga et al. (2001)¹⁸⁾ の報告値を用いた。本研究では, これら 3 種類の発生源組成を重回帰分析の説明変数として用いた。

大気や大気沈着物中 PCDD/Fs の大部分は, 燃焼により生成したものに由来することが考えられるが, 大気中への揮発や土壌粒子の巻上げにより, PCP や CNP 由来のコンジェナーも大気中に存在する可能性が考えられる。そのため, 燃焼の組成には厳密には大気沈着物ではなく, 焼却排ガス等を用いるべきであると考えられる。しかしながら, ①採取した大気沈着物と PCP, CNP の報告値で組成は大きく異なっていたことから, 採取した大気沈着物においては PCP や CNP の揮発・巻上げによる影響は少ないと判断できたこと。②焼却排ガスの組成は, 焼却の条件によりばらつきがあると考えられ, 代表的な値を得ることが難しいと考えられること。その点, 大気沈着物は焼却により大気に放出されたダイオキシン類が, 大気中で混合されたものと考えられるため, 組成はある程度一様であると考えられ, 実際に採取した大気沈着物においても一様であったこと。③大気中において光分解等の影響により組成の変化が起こるとした場合, そのような影響が重要かどうかについては現在知られていないため組成の変化を定量的に表すことはできないが, 既に大気中に排出されてからある程度の時間が経過している大気沈着物を発生源組成として用いることにより, 環境中における変性・分解の影響をより小さくすることができ, 河川水との対応 (寄与) を考える上では適していること。これらの理由により, 今回の推定では近似的に大気沈着物を発生源組成として用いて寄与率の算出を行った。

co-PCBs の発生源としては PCB 製品由来と燃焼由来が考えられる^{19,20)}。PCB 製品の組成には Takasuga et al. (1995)²¹⁾, Boonyathunanondh et al. (1995)²²⁾, Kannan et al. (1998)²³⁾, Kim et al.²⁴⁾ によるカネクロール (KC300, KC400, KC500, KC600) の測定報告値から, その平均組成をそれぞれ求めて利用した。co-PCBs の燃焼の組成には, 本研究で採取した大気沈着物を用いずに, 東京都のごみ焼却所における焼却排ガスの平均組成²⁵⁾を利用した。この理由は, 大気沈着物の co-PCBs の組成は PCB 製品の組成に非常に類似していたため, 大気沈着物は PCB 製品の揮発による影響を強く受けていると判断したためである。

4.2 発生源寄与率推定方法

本研究では, 以下の(1)式に基づいて, 残差の 2 乗和 χ^2 の値を最小にするような発生源寄与率の値を算出した。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \left[\frac{1}{\sigma_{Ci}} \left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right) \right]^2 \quad (1)$$

ここで C_i はコンジェナー i の河川水試料中濃度, σ_{Ci} は C_i の不確実性 (標準偏差) であり, ケミカルマスバランス法では一般に C_i に比例することが仮定されるため, 本推定においてもそのように扱った。すなわち $1/C_i$ を重みとした加重重回帰分析と同等である。 a_{ij} は発生源 j におけるコンジェナー i の組成, S_j は発生源 j からの寄与率, k はコンジェナーの数, p は発生源の数である。

PCDD/Fs の重回帰分析は 4-8 Cl PCDD/Fs につい

でのみ行った。本研究における重回帰分析の目的は TEQ に対する各発生源の寄与率を算出することであり、毒性等価係数 (TEF) が定められている PCDD/F コンジェナーは 4-8 Cl にしか存在しないためである。

また、PCDD/Fs については塩素数の違いによる環境中挙動の違いの影響を取り除くため、基本的には同族体毎に寄与率を算出した。ただし HpCDF と OCDF, HpCDD と OCDD は単独ではコンジェナー数が少ないため、合わせて寄与率を算出した。co-PCB については、コンジェナーの数が 12 と少ないことから、同族体毎ではなく 12 コンジェナーをまとめて一度に寄与率を算出した。

4.3 重回帰分析における推定精度

ここでは本研究で行った重回帰分析における推定精度について考察する。最初に、PCDD/Fs の同族体毎の濃度推定結果について、重回帰分析による発生源毎の推定濃度と実測濃度を比較したものを Fig. 4 に示す。ここでは代表として、鶴見川 (St. A) における TeCDFs の組成を示した。Fig. 4 に示したように、燃焼、PCP、CNP の 3 つの発生源の組成を重ね合わせることで、実測値が非常によく再現できていることが分かる。その他の同族体、その他の試料についても同様によく一致した。ただし、TeCDD については全ての試料において、常に推定濃度の方が実測濃度に比べ過小になった。この原因は、3.4 のコンジェナー組成の比較で議論したように、河川水中でトリクロサン由来の影響を受けていると考えられる 1, 2, 3, 8-TeCDD 等のコンジェナー群の割合が非常に高く、用いた 3 つの発生源ではその濃度を再現することができなかったためである。しかし、このことが PCDD/Fs の濃度全体に与える影響は少なかった。

次に、重回帰分析による推定濃度を TEQ に換算して、PCDD/Fs と co-PCBs の合計 TEQ を算出した。これを実測の TEQ と比較したものを Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、全ての試料について、重回帰分析による推定 TEQ は実測 TEQ を非常によく再現できていると言える。

4.4 発生源寄与率推定結果

前述したように、重回帰分析による推定 TEQ は実測 TEQ を精度よく再現することができたと言えることから、推定 TEQ の値を 100% としたときの、各発生源からの寄与率を Fig. 6 に示した。測定した全ての地点において、燃焼からの寄与が総 TEQ の 73-92% と大部分を占めることが推定された。PCP の寄与は 1.1-5.5%, CNP の寄与は 0.2-14%, PCB 製品の寄与は 2.6-15% といずれも低いことが推定された。

また、採取地点及び採取日時の違いによっても発生源寄与率に違いは余り表れなかった。同一の河川においても、TEQ の変動は大きかったが、その発生源寄与率についてはあまり変動していないことが分かった。

今回行った推定は対象地域が狭く、また試料採取回数も限られていることから、東京都・神奈川県の河川における代表的な結果が得られたとは言えることは難しい。しかし、環境水中におけるダイオキシン類の発生源について、このように co-PCBs まで含めて定量的に推定した報告はまだ無いため、本研究における推定結果はダイオキシン汚染の実態を評価する上で、一定の知見を与えるものであると考えられる。また、本研究で行った分析・解析手法は、ダイオキシン類の発生源を推定する上で非

Fig. 4 Comparison of the concentrations ($\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$) of TeCDF congeners in Tsurumi River St. A between measured values and values predicted by a multiple regression analysis

Fig. 5 Comparison of the total TEQ (pg-TEQ/L) in the river water samples between measured values and values predicted by a multiple regression analysis

Fig. 6 Contributions of different sources to the total TEQ in the river water samples

常に有用であり、今後より一層の調査を継続して行くことにより、水環境中におけるダイオキシン類の汚染実態の解明に役立てることができると考えられる。

5. ま と め

東京、神奈川県の河川、及び大気沈着物中のダイオキシン類について測定し、以下の知見を得た。

1) 河川水試料において、1-8 Cl PCDD/Fs 総濃度は $190\text{--}520\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$, co-PCBs の総濃度は $21\text{--}220\text{pg}\cdot\text{l}^{-1}$ の範囲にあった。PCDD/Fs においては DiCDDs の割合が

最も高く、総濃度に対して54-89%を占めていた。一方、大気沈着物においてはMoCDFsの割合が最も高かった(24-51%)。

2) 河川水試料のTEQ(co-PCBs含む)は、懸濁態ダイオキシン類で10-27 pg-TEQ・g⁻¹ (0.16-0.77 pg-TEQ・l⁻¹)、溶存態ダイオキシン類で0.010-0.11 pg-TEQ・l⁻¹の範囲にあった。懸濁態ダイオキシン類をpg-TEQ・l⁻¹単位で考えた場合、懸濁態ダイオキシン類が総TEQの62-97%と大部分を占めていた。co-PCBsは、懸濁態と溶存態合わせて総TEQに対して10-24%を占めていた。

3) 河川水試料と大気沈着物試料のコンジェナー組成を比較したところ、類似した傾向が示され、大気沈着(燃焼)が河川における主要な発生源であることが示唆された。しかし、河川水において大気沈着物と比べて非常に高い割合で存在しているコンジェナーも一部存在した。これらの発生源の一つとして、殺菌剤、防腐剤として広く使用されているトリクロサン(イルガサンDP300)が寄与している可能性が考えられた。

4) 重回帰分析を用いて河川水中ダイオキシン類の発生源寄与率を推定した。その結果、測定した河川においては燃焼からの寄与が総TEQの73-92%と大部分を占めることが推定された。

謝 辞

本研究は文部科学省産官学連携イノベーション創出事業費補助金(独創的革新技術開発研究提案公募制度)の支援を受けて行いました。試料採取については八十田英市氏(産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター)に御協力いただきました。また、小倉勇氏(産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター)から多大な御助言を頂きました。ここに記して謝意を表します。

(原稿受付 2003年2月12日)

(原稿受理 2003年7月24日)

参 考 文 献

- 厚生労働省(1999)平成10年度 食品からのダイオキシンの一日摂取量調査。
- 松村徹, 大塚俊晶, 社本博司, 伊藤安紀, 佐才秀平(1999)大気降下物中のダイオキシン類捕集装置の開発, 第8回環境化学討論会講演要旨集, 66-67.
- U.S. EPA (1994) Method 1613: Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS, Revision B.
- 環境庁(1998)ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル。
- Lamparski, L.L. and Nestrick, T.J. (1989) Novel extraction device for the determination of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins (CDDs) and dibenzofurans (CDFs) in matrices containing water. *Chemosphere*, **19**, 27-31.
- Ryan, J.J., Conacher, H.B.S., Panopio, L.G., Lau, B.P.Y. and Hardy, J.A. (1991) Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa- polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *Journal of Chromatography*, **541**, 131-183.
- Nakano, T. and Weber, R. (2000) Isomer specific analysis of Mono- to Trichlorinated dibenzofurans and dibenzodioxins -analysis of ambient air, *Organohalogen Compounds*, **46**, 558-561.
- 松村千里, 藤森一男, 中野武(1999)河川水中ダイオキシン関連化合物の分析法, 第8回環境化学討論会講演要旨集, 200-201.
- Lohmann, R., Nelson, E., Eisenreich, S.J. and Jones, K.C. (2000) Evidence for dynamic air-water exchange of PCDD/Fs: a study in the Raritan Bay/Hudson River Estuary, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3086-3093.
- Mackay, D., Shiu, W.Y. and Ma, K.C. (1992) Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Vol. II, pp.368-566, Lewis Publishers, Michigan.
- Govers, H.A.J. and Krop, H.B. (1998) Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins, *Chemosphere*, **37**, 2139-2152.
- Ogura, I., Masunaga, S. and Nakanishi, J. (2001) Congener-specific characterization of PCDDs/PCDFs in atmospheric deposition: comparison of profiles among deposition, source, and environmental sink, *Chemosphere*, **45**, 173-183.
- Beck, H., Drob, A., Eckart, K., Mathar, W. and Wittkowski, R. (1989) Determination of PCDDs and PCDFs in Irgasan DP300, *Chemosphere*, **19**, 167-170.
- Chang, Y., Jang, J. and Deinzer, M. (1990) Photochemistry of Irgasan-Triflate: A simple conversion of an aromatic hydroxyl group to chlorine in the synthesis of polychlorinated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzofurans, *Tetrahedron*, **46**, 4161-4164.
- Onodera, S., Fukuzawa, M., Nakano, H. and Kitao, T. (1996) Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and related compounds by thermo-chemical reactions of polychlorinated alkylphenoxyphenols (predioxin), 第5回環境化学討論会講演要旨集, 168-169.
- Kanetoshi, A., Ogawa, H., Katsura, E. and Kaneshima, H. (1988) Formation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins upon combustion of commercial textile products containing 2, 4, 4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether (Irgasan DP300), *J. of Chromatogr.*, **442**, 289-299.
- 益永茂樹(2002)農薬のダイオキシン不純物, 廃棄物学会誌, **13**, 247-254.
- Masunaga, S., Takasuga, T. and Nakanishi, J. (2001) Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formations, *Chemosphere*, **44**, 873-885.
- Ogura, I., Masunaga, S., Yoshida, K. and Nakanishi, J. (2002) Sources of PCBs in urban air and factors affecting their concentrations, *Organohalogen Compounds*, **56**, 197-200.
- Ogura, I., Masunaga, S., Yoshida, K. and Nakanishi, J. (2002) Identification of sources of dioxin-like PCBs in sediments of Japan by a chemical mass balance approach, *Organohalogen Compounds*, **56**, 473-476.
- 高菅卓三, 井上毅, 大井悦雅(1995)各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法, 環境化学, **5**, 647-675.
- Boonyathunanon, R., Watanabe, S., Laovakul, W. and Tabucanon, M. (1995) Development of a quantification methodology for polychlorinated biphenyls by using Kanechlor product as the secondary reference standard, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **352**, 561-567.
- Kannan, N., Tanabe, S. and Tatsukawa, R. (1998) Toxic potential of non-ortho and mono-ortho coplanar PCBs in commercial PCB preparations: 2, 3, 7, 8-TCDD toxicity equivalence factors approach, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **41**, 267-276.
- Kim, K.S., Hirai, Y., Nakanishi, J., Urano, K. and Masunaga, S. (投稿中) Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor), *Chemosphere*.
- 東京都(2001)平成12年度 ダイオキシン類測定結果報告書。