

河川水中ダイオキシン類の全異性体分析による挙動と発生源の解析

小林 憲弘¹⁾ 益永 茂樹²⁾ 中西 準子^{2),3)}

1)横浜国立大学大学院 環境情報学府、2)横浜国立大学大学院 環境情報研究院

3)産業技術総合研究所 化学物質リスク管理研究センター

1. はじめに

近年の研究によりダイオキシン類(PCDD/Fs + co-PCBs)による環境汚染の現状が次第に明らかとなってきたが、環境水中のダイオキシン類に関する報告は、その濃度が非常に低いことから限られている。しかし、環境水中のダイオキシン類は、日本人にとって最大のダイオキシン類摂取経路である魚介類の汚染につながるから非常に重要である。そこで本研究では、東京都及び神奈川県内における6つの河川において、ポリ塩化ジベンゾダイオキシン(PCDDs)とジベンゾフラン(PCDFs)の1-8塩素化の210全ての異性体、及び12種のコプラナーPCBsについて分析を行い、その挙動と発生源の解析を行った。

2. 試料採取と分析方法

試料採取は2000年7月から現在までに多摩川、鶴見川、引地川など6つの河川において行った。採取方法は河川水約100~200Lをポンプでくみ上げ採取し、現場もしくは研究室に持ち帰り速やかにろ過を行い、懸濁態のダイオキシン類を捕集粒子系0.5 μ mのガラス繊維濾紙(GFF)に、溶存態のダイオキシン類をポリウレタンフォーム(PUF)に捕集し、別々に分析を行った。GFF及びPUFは内部標準物質添加後にソックスレー抽出を行い、硫酸シリカゲルカラム及び活性炭埋蔵シリカゲルカラムにより精製した後、高分解能GC/MSを用いて分解能>10000で定量を行った。また、河川水中ダイオキシン類の組成との比較する為に、焼却発生源の組成に近いと考えられる大気沈着物について、同時期に横浜国大屋上にて数回採取を行い、同様の方法で分析を行った。

3. 結果と考察

3-1. 河川水におけるTEQ

測定した範囲において、ダイオキシン類の毒性等価量は0.10-0.95pg-TEQ/Lであり、同一の地点においても採取時期によってTEQは大きく異なった(図1)。しかし、同一地点においては、懸濁態のTEQはそのSS濃度と相関が見られ、懸濁態のTEQを、SS濃度で補正すると一定の傾向を示した(図2)ことから、同一の河川においてはそのSS濃度からTEQがおおそよ推定できる可能性が示された。一方、溶存態のTEQについて、その変動の要因を説明することはできなかったが、総TEQに対する寄与は、1-3割程度と少なかった。このように河川水中のダイオキシン類濃度は、懸濁態と溶存態を分けた測定によって、その濃度変動を説明できることが分かった。



図1 試料採取地点とTEQ

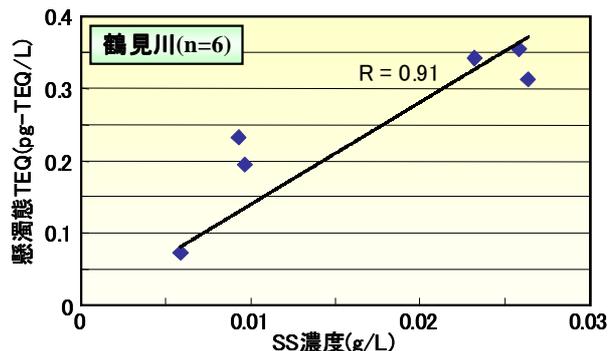


図2 SS濃度とTEQの関係

Behavior and Source of PCDD/Fs and co-PCBs in River Water

Norihiro KOBAYASHI¹⁾, Shigeki MASUNAGA¹⁾, Junko NAKANISHI^{1),2)}

1)Graduate School of Environment & Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Tel:045-339-4362, FAX:045-339-4373

e-mail:d02td010@ynu.ac.jp 2)Research Center for Chemical Risk Management, AIST

3-2. 懸濁態と溶存態の分配挙動

各同族体中の懸濁態の割合を図3に示す。全ての試料において塩素数の増加につれて懸濁態として存在する割合が多くなる傾向が示された。8F/8Dは、その90%以上が懸濁態として存在するのに対し、1F/1Dではその8割程度が溶存態として存在した。このような傾向は、ダイオキシン類の水溶解度の傾向と一致する。

3-3. 同族体組成による発生源の推定

河川水と大気沈着物の同族体組成を図4に示す。河川水においてはDiCDDs(2D)が最も濃度が高く、総濃度の60-70%を占めていた。しかし採取した大気沈着物では、この同族体の濃度は全体の数%程度に過ぎなかった。このことから河川水中のDiCDDsは大気沈着以外の由来によるものであると考えられる。DiCDDsの発生源について利用可能な情報は少ないが、2,8-DiCDD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)中に不純物として存在するという報告があり^{1),2),4)}、これらが水系に流入している可能性が考えられる。

3-4. 異性体組成による発生源の推定

同一の同族体に属する各異性体の割合について、河川水と大気沈着物と比較したところ、全体的には非常に類似した傾向を示していた(図5)。このことから鶴見川においては大気沈着が主要なインプットであり、燃焼の寄与が重要であることが示唆される。しかし、図中に矢印で示した一部の異性体は河川水で非常に高い割合を示し、これらの異性体については他の発生源からの寄与を受けていると考えられる。そのうち2,4,8-TrCDF、2,3,7-TrCDD、1,2,8-TrCDD、1,2,3,8-TeCDDは、同族体組成の考察で示した、殺菌剤から生成する異性体^{1),2),3),4)}と一致し、同族体組成での考察と合わせてこれらが水系に広く流入している可能性が考えられる。

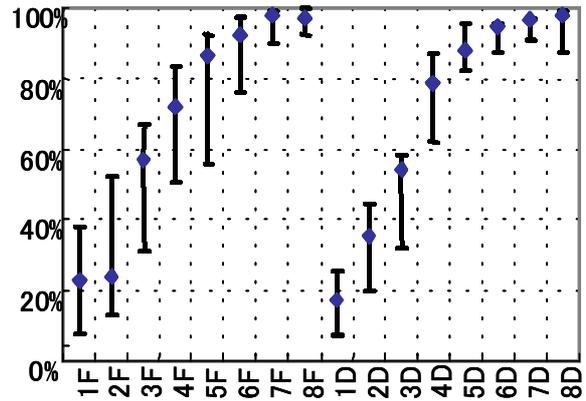


図3 各同族体中に占める懸濁態の割合

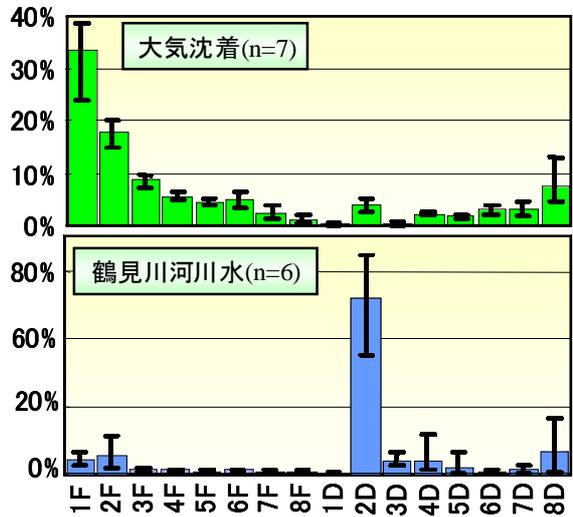


図4 同族体組成の比較

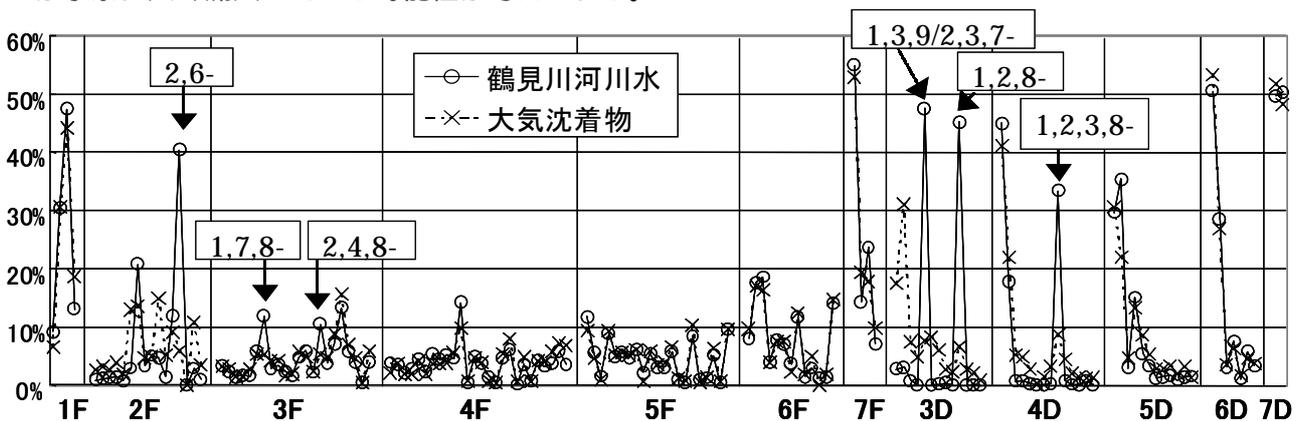


図5 同族体組成の比較 *8F,1D,2D,8Dは同族体中で検出される異性体が一つしかないため、図示していない。

謝辞：本研究は文部科学省革新的技術開発研究推進費補助金の支援を受けて行われました。ここに記して謝意を表します。

参考文献：1) Onodera et al. (1996) 第5回環境化学討論会講演要旨集 168-169 2) Beck et al. (1989) Chemosphere Vol.19 167-170 3) Chang et al. (1990) Tetrahedron Vol.46 4161-4164 4) Kanetoshi et al. (1988) J. of Chromatogr. Vol.442 289-299