

環境中微量内分泌かく乱物質の安全性評価とその測定

今 北 毅

1 はじめに

ダイオキシン類などの環境中の微量内分泌かく乱物質（以下、微量環境かく乱物質と呼ぶ）が環境問題として大きく取り上げられている。内分泌系のホルモンは、例えばエストロジオールが体内濃度数十～数百 ppt のレベルで影響を与えるようにきわめて低濃度で作用する。従って、ホルモン様に働くかく乱物質では、この濃度レベルが問題となってくる。

ダイオキシン類は、サリンよりも猛毒といわれているが、モルモット経口 LD₅₀ として、0.6 μg/kg 体重、ラットで同じく 20 μg/kg 体重等で、固体種による影響に大きな差がある。さらに、ダイオキシン類の毒性での問題は、このような急性毒性ではなく、内分泌かく乱作用としての影響で、従って対象となる濃度は数 100 ppt (pg/ml) あるいはそれ以下のレベルとなる。

ここでは、超微量分析として様々な誤差要因を抱えているダイオキシン類の測定分析にどう対応しているか現状を紹介する。

2 基準

(1) 環境基準

環境基準及び耐容摂取量を表 1 に示す。表 1 の濃度は、毒性等量 (TEQ) で示されている。この毒性等量は、測定 (TEF) で求められるダイオキシン類の各異性体の濃度に毒性等価係数を乗じたものの和として表される。毒性等価係数は表 2 に示すように、2,3,7,8-TeCDD の毒性を 1 としたときの各異性体の毒性を表した係数で、ダイオキシン類では、220 の異性体のうち 17 種のみがその対象となっている。また、PCB では 209 種の異性体のうち 12 種のみが対象となっている。

毒性等量で表した大気基準値は、東京ドーム (~1.2 × 10⁶ m³) といったの空気に、約 1 μg-TEQ 程度ということになる。

環境基準値は、例えば水質では WHO の「飲料水水質ガイドライン」に従い、飲料水経由の曝露を TDI (耐容 1 日摂取量) の 10% に割り当てるという取り扱いがなされている。体重 50 kg の人が 1 日当たり 2 リットルの水を飲むとして、水質の基準値は TDI 4 pg/kg/日の 10% として、4 × 10% / 50 kg (体重) / 2 l = 1 pg-TEQ/l となる。そのほか、水中のダイオキシンは、魚介類に濃縮されて人が摂食する場合の評価も含めて考慮した上で、1 pg-TEQ/l と設定されている。

(2) ダイオキシン類の変遷

ダイオキシン類は焼却炉等で非意図的に発生しており、その排出量は平成 11 年度の調査結果では表 3 に示すような構成である。焼却施設で発生するダイオキシン類が大半を占めている。これらの発生ダイオキシン類は、その物理化学的性質に

表 1 ダイオキシン類の環境基準

対象	環境基準	規 制
環境大気	年平均値 0.6 pg-TEQ/m ³	<ul style="list-style-type: none"> ・排ガスにかかわる排出基準値を対象施設ごとに設定 ・対象：産業廃棄物焼却炉、製鋼用電気炉、アルミニウム合金製造施設、等
水 質	年平均値 1 pg-TEQ/l	<ul style="list-style-type: none"> ・排水にかかわる排出基準値を対象施設ごとに設定 ・対象：パルプの塩素漂白施設、廃棄物焼却炉の排ガス洗浄施設、等
土 壤	1000 pg-TEQ/g	

表 2 毒性等価係数

異 性 体		WHO-TEF (1997)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0001
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0.0001
ノンオルト (Non-ortho)PCB	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0001
	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HpCB(#169)	0.01
モノオルト (Mono-ortho)PCB	2,3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.0001
	2,3,4,4',5'-PeCB(#118)	0.0001
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.0001
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.0005
	2,3,4,4',5,5'-HpCB(#167)	0.00001
	2,3,3',4,4',5'-HpCB(#156)	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HpCB(#157)	0.0005
	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB(#189)	0.0001

表 3 平成 11 年度のダイオキシン類排出インベントリー

発生源	排出量 (g-TEQ/年)
一般産業廃棄物焼却施設	1350
	[水] 0.028
産業廃棄物焼却施設	690
	[水] 0.50
小型産業廃棄物焼却炉 (事業所)	279 ~ 481
火葬場	2.2 ~ 4.8
産業系発生源	
製鋼用電気炉	141.5
鉄鋼業 焼結工程	101.3
亜鉛回収業	18.4
アルミニウム合金製造業	13.6
その他の業種	17.6
たばこの煙	0.1 ~ 0.2
自動車排出ガス	1.12
最終処分場	[水] 0.093
合計	2,620 ~ 2,820

表 4 我が国におけるダイオキシン類の 1 人 1 日摂取量 (pg-TEQ/kg/日)

大気	0.05 pg-TEQ/kg/日	大気	総計 約 2.3 pg- TEQ/kg/日
土壌	0.0084 pg-TEQ/kg/日	土壌	
魚介類	1.73 pg-TEQ/kg/日	食品計 2.25 pg- TEQ/kg/日	
肉・卵	0.35 pg-TEQ/kg/日		
乳・乳製品	0.095 pg-TEQ/kg/日		
有色野菜	0.025 pg-TEQ/kg/日		
米	0.017 pg-TEQ/kg/日		
その他	0.035 pg-TEQ/kg/日		

平成 11 年度トータルダイエツスタディ

なるが、魚介類からの摂取量が最も多い。その魚介類は、体重 50 kg の人が平均的に 1 日 100 g 程度摂食するとしての計算結果である。

3 測定分析の課題

3.1 試料採取

測定の対象となる環境や対象の施設は常に変動している。大気環境測定では、天候だけでなく測定対象周辺の交通事情や作業状況、水質測定では測定当日だけでなくその数日前からの天候の影響を受ける。1 回限りの測定で代表的な試料を採取するための課題を中心に述べる

(1) 環境大気試料採取

環境大気試料の測定では、ハイボリュームエアサンプラーを用いて 24 時間で 1000 m³ 採取することとなっている。ハイボリュームエアサンプラーで吸引した大気はフィルターにより集塵されたのち、ウレタンフォームを通過する間にダイオキシン類が吸着される。

代表的な試料採取のためには、雨天の日や強風時はなるべく避けることとなっている。また、環境基準値は年平均値として達成することが求められているため、一般に年 4 回測定されている。年平均値とはいえ、現状は比較的天候のよい日の平均的データとして測定されていることとなる。測定場所によっては、風が強いと土壌巻き上げの影響や、焚き火の影響を受けることがあり、サンプラーの設置場所には十分な注意が必要である。測定の精度確認のため、同時に 2 台のサンプラーで並行して試料採取を行う二重測定を実施している。

時間的にさらに代表的な試料採取のために、1 週間連続サンプリングがマニュアル化されており、今後さらに平均化されたデータが求められていくこととなる。

(2) 環境水質試料採取

環境水では、必要な定量下限を達成するために 20 ~ 60 l 採水する。ダイオキシン類は溶解度が小さく、K_{OW} が大きいことから、環境水中では、水そのものよりも大部分が微粒子に付着している。従って、試料採取時における懸濁物質量がダイオキシン類濃度を決定するといっても過言ではない。小さい河川では、採水時にかえって底質を巻き上げてしまい、本来の水質と異なる試料にしてしまう恐れがあり、代表的な試料採取が問われる。大気環境と同様に環境基準は年平均値であり、従って

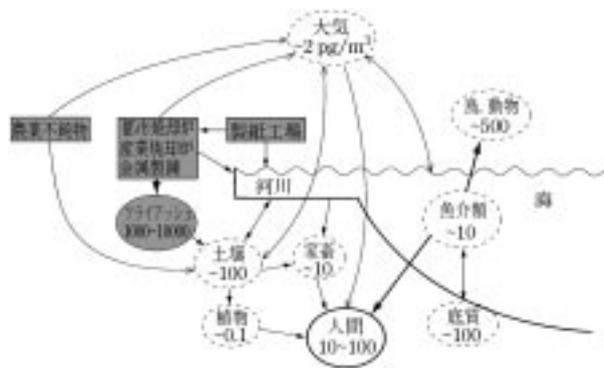


図 1 ダイオキシン変遷の図 (公害防止の技術と法規, p. 28)

従って、排ガスは大気へ、水質は河川から海洋へと変遷していくこととなる。この排出量は、排ガスあるいは排水などとして環境へ拡散する量を意味しており、燃焼に伴って発生する灰などに含まれているダイオキシン類は最終処分場等に処分される量として除外されている。

大気へ拡散したダイオキシン類も大半は微粒子状物質に付着していると推定されており、これらは降下して土壌へ沈着していく。一方、河川等へ排出されたダイオキシン類も、同様に水中の微粒子状物質に吸着しており、底質へ循環していくと推定されている (図 1)。

2,3,7,8-TeCDD の水への溶解度は 7.91 ~ 31 ng/l とされているが、有機溶媒への溶解性が高いため (水/オクタノール分配比 K_{OW} = 10⁶ ~ 10⁸)、土壌や底質へ蓄積していくものと考えられている。発生したダイオキシン類の変遷をシミュレーションすれば、98% 以上が土壌と底質に蓄積することが計算されている。

(3) ダイオキシン類の摂取

人が一生涯にわたり毎日摂取し続けても健康に対する有害な影響がないと判断される 1 日あたりの摂取量として TDI 4 pg/kg/日 が定められている (表 4)。人によって摂食量、種類が異

主要河川では複数回測定される。雨天後では、濁りが顕著であるため、数日の晴天後に採取する。

(3) 排出源試料採取

平均して一人あたり、1 kg/日のごみが排出されるが、このごみを都市ごみ焼却炉で燃焼処理すれば、排ガス中のダイオキシン類濃度 0.1 ng-TEQ/m³ として、年間で一人あたり、

$$365 \text{ kg/年} \times 5000 \text{ m}^3/\text{t}(\text{ごみ } 1 \text{ t あたりの排ガス量}) \times 0.1 \text{ ng-TEQ/m}^3 = 0.2 \mu\text{g}$$

のダイオキシン類を排出していることなる。

この排ガス測定は、最も代表性が難しい試料採取の一つである。マニュアル上では、燃焼が安定してから 4 時間で 3 m³ 程度採取することとなっている。燃焼の状態の代表性を確保することはたいへん困難で、また分析担当者には測定時の燃焼状態がその炉を代表しているか確認するすべがなく、この点最も施設との連絡を必要とする点である。また、試料採取場所は高温であったり、^{ふんじん}粉塵の多い場所であったり、作業者の安全性や粉塵によるコンタミネーションの影響排除に注意が必要である。採取管やその配管接続作業などコンタミネーションの危険性が排除できず、簡易で、コンタミネーションフリーのサンプリング法が待たれている。

燃焼排ガス中のダイオキシン類は、高温での燃焼中にはほとんど存在せず、排ガスの冷却過程で発生しているケースが大半であるとされている。特に 200 ~ 400 °C 程度の中温域での滞留時間、そこでの CO 濃度などに影響される。ガスとして排出するダイオキシン類を低減するために、この温度域の滞留時間を短くし、ダイオキシン類の付着しやすい微粒子を高性能のフィルターで除去している。燃焼過程で発生したダイオキシン類の排ガスへの排出は低減されているものの、生成したダイオキシン類は灰や排ガス洗浄水といった形で捕獲されていることになる。また、焼却の開始時や停止時には中温域に曝される時間が長く、通常燃焼時よりも発生量は多いとされており、この排出量も注目される必要がある。

3.2 分析

採取した試料の分析にあたっては、超微量分析特有の種々の課題がある。結果は一つの毒性等量で表されるが、分析は単一成分の分析ではなく、数種の同族体、200 以上の異性体の分析である。精度管理上の課題をいくつか紹介する。

(1) 前処理におけるコンタミネーション

超微量分析特有のコンタミネーションにたいへん注意が必要である。種々の試料はいったんトルエンなどの溶媒で抽出して粗抽出液とするが、粗抽出液中には試料に応じて以下のようにダイオキシン類が含有されている。

排ガス試料：0.1 ng 程度 ~ 30 ng-TEQ 程度

大気試料：0.05 ~ 1 ng-TEQ 程度

環境水：0.01 ~ 0.1 ng-TEQ 程度

最も少ない試料と最も高い試料間で数百倍の濃度差があり、また時として紛れ込む汚染土壌ではさらに 2 ~ 3 桁高濃度のケースがある。前処理に使用する器具類をいったん高濃度試料に使用すると、加熱洗浄されるまで除去されず、このため器具を

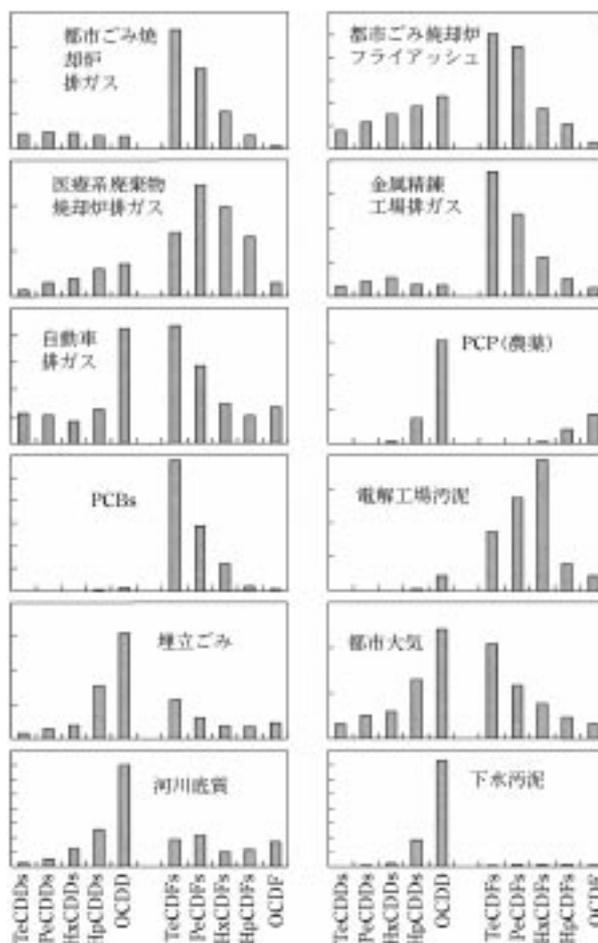


図 2 試料種によるダイオキシン類の同族体パターン例

通じた試料間の汚染に最も注意が必要である。4 ~ 5 桁も違えば、器具の接触ですら汚染の原因になるからである。

(2) 異性体分布の管理

環境試料では、試料種ごとに特徴的な同族体分布、異性体分布を有している。ダイオキシン類の物理化学的特性により、各媒体間の移行過程で分布が変遷するものと推定されるが、GC-MS 測定結果の解析では、異性体や同族体分布の観点で精度管理に活用されている。図 2 に示すように試料種ごとに特徴的な分布であり、異性体ではさらに特徴的なパターンを示す。これらのパターンを比較し、特徴的な異性体の大小関係を判定することにより、農薬由来や燃焼由来の判定がある程度可能であり、分析精度管理上重要となっている。

(3) 方法の課題

環境試料の分析では、時系列的なあるいは空間的な比較評価のために同質のデータを提供する必要があり、このためマニュアルが細かく定められている。一方、ダイオキシン類の分析は毒性等量が得られれば良いとの観点から、毒性異性体のみを分析する簡易分析法や毒性異性体に特異的な反応を利用するバイオアッセイ法が検討されている。コンタミネーションの機会を減らし、迅速な結果の得られる簡易法あるいは迅速法が実用化され、マニュアル化されることが期待される。

4 おわりに

ダイオキシン類の分析については、本書でも何度か取り上げられてきている。ダイオキシン類の測定・分析に関して常識的に思われていることについて、多少ともその中身を掘り下げようとしたが、不十分な点が多く、詳細は成書を参考とされた。ダイオキシン類分析に間接的に携わっている方々に参考にできれば幸いである。



今北 毅 (Tsuyoshi IMAKITA)
㈱コベル科研 (〒651-2271 神戸市西区高塚台 1-5-5)。京都大学大学院理学研究科修士課程了。博士 (工学)。現在の研究テーマ 原子力廃棄物処分研究における高圧環境下の計測技術開発。
E-mail : imakitat@kobelco.kaken.co.jp

標準物質頒布のお知らせ

『ダイオキシン類・PCB 同族体分析用 河川底質標準物質 低濃度 (JSAC 0431), 高濃度 (JSAC 0432)』

底質中の塩化ジベンゾジオキシン (PCDD) と塩化ジベンゾフラン (PCDF) の異性体 17 種, ジオルト体を除くコプラナー PCB (CoPCB) 12 種, 及び 1~10 塩素化までの各塩素数ごとの PCB 同族体 10 種の含有率を認証した標準物質です。認証値は, JSAC 0431 (低濃度) では, PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 45.1 pg TEQ/g, CoPCB12 種合計で 9.2 pg TEQ/g, PCB 合計は 1003 ng/g, JSAC 0432 (高濃度) では, PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 63.7 pg TEQ/g, CoPCB12 種合計で 13.9 pg TEQ/g, PCB 合計は 1530 ng/g です。頒布価格: 60 g 瓶入り各 1 本につき本会団体会員 10 万円, 会員外 15 万円 (税別, 送料込み)。

『農業成分分析用土壌標準物質 (シマジン, デイルドリン) JSAC 0441, JSAC 0442』

土壌中の残留農薬として, シマジンとデイルドリンの含有率, またシマジンについては溶出濃度を認証した土壌標準物質です。シマジンは土壌環境基準 (溶出濃度) が定められているものですが, デイルドリンは現在環境基準の項目にはない成分です。しかし, 今日もしばしばその残留が観測されているほど残留性が高いものであるため認証対象としました。認証値は JSAC 0441 ではシマジンの含有率は 92 ± 14 ng/g, 溶出濃度は 4.96 ± 0.36 µg/L, デイルドリンの含有率は 76 ± 14 ng/g, また JSAC 0442 では, シマジンの含有率は 28.2 ± 5.0 ng/g, 溶出濃度は 1.33 ± 0.18 µg/L, デイルドリンの含有率は 221 ± 24 ng/g です。頒布価格: 60 g 瓶入り 1 本につき本会団体会員 5 万円, それ以外 7 万 5 千円。

『ダイオキシン類分析用フライアッシュ標準物質 高濃度 (JSAC 0501), 低濃度 (JSAC 0502)』

フライアッシュ中の塩化ジベンゾジオキシン (PCDD), 塩化ジベンゾフラン (PCDF) 及びコプラナー PCB (CoPCB) の含有率を認証した標準物質です。認証値は PCDD 及び PCDF の異性体 17 種ならびに CoPCB12 種に対して, また PCDD/PCDF について塩素数 4 ないし 8 までの塩素数ごとの同族体について設定されています。JSAC 0501 では PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 2.58 ng TEQ/g, CoPCB12 種合計は 0.02 ng TEQ/g, JSAC 0502 ではそれぞれ 0.93 ng TEQ/g, 0.0172 ng/TEQ/g です。頒布価格: 50 g 瓶入り 1 本につき団体会員 10 万円, それ以外 15 万円。

『ダイオキシン類分析用土壌標準物質 森林土/中層 (JSAC 0421), 森林土/表層 (JSAC 0422)』
土壌中の塩化ジベンゾジオキシン (PCDD), 塩化ジ

ベンゾフラン (PCDF) 及びコプラナー PCB (CoPCB) の含有率を認証した標準物質です。認証値は PCDD 及び PCDF の異性体 17 種ならびに CoPCB12 種に対して, また PCDD/PCDF について塩素数 4 ないし 8 までの塩素数ごとの同族体について設定されています。JSAC 0421 では PCDD/PCDF 異性体 17 種合計で 37.8 pg TEQ/g, CoPCB12 種合計は 4.1 pg TEQ/g, JSAC 0422 ではそれぞれ 112 pg TEQ/g, 11.8 pg/TEQ/g です。頒布価格: 60 g 瓶入り 1 本につき団体会員 10 万円, それ以外 15 万円。

『金属成分分析用土壌標準物質 褐色森林土/添加 (JSAC 0401), 火山灰土壌/無添加 (JSAC 0411)』

褐色森林土及び火山灰土壌に含まれる Cd, Pb, Cr, As, Se, Be, Cu, Zn, Ni, Mn 及び V の 11 金属成分の含有率を認証した標準物質です。認証値は元素組成と溶出組成とに分けて示されています。JSAC 0401 は各成分を添加して調製したもので, 例えば Cd: 4 mg/kg のように各成分の含有率は比較的高く, JSAC 0411 は無添加の清浄な土壌で, 例えば Cd: 0.3 mg/kg のように各成分の含有率は低くなっています。頒布価格: 50 g 瓶入り 1 本につき団体会員 5 万円, それ以外 7 万 5 千円。

『金属成分分析用河川水標準物質

無添加 (JAC 0031), 添加 (JAC 0032)』

水質管理基準及び水道水質基準測定用の河川水標準物質です。基準項目の各元素を添加していないもの (無添加) と基準値の 1/10 程度の濃度となるように添加したもの (添加) との 2 本のセット (各 500 g) で頒布しています。Pb, Cr, Cd, Se, Cu, Fe, Mn, Zn 等 15 成分の含有率が認証されています。頒布価格: 「無添加」「添加」の 1 セットで団体会員 6 万円, それ以外 9 万円。

『LSI 用二酸化ケイ素標準物質 JAC 0011~0013』

頒布価格: 1 セットで団体会員 15 万円, それ以外 20 万円。

『LSI 用高純度アルミニウム標準物質 JAC 0021~0023』

頒布価格: 1 セットで団体会員 15 万円, それ以外 20 万円。

申込方法 希望標準物質名, 氏名 (会員の場合は会員番号), 所属, 電話番号, 送付先, 請求書宛名を明記の上, 下記にお申込下さい。なお, 価格は税別, 送料込みです。

申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 305 号 日本分析化学会標準物質係 [電話: 03-3490-3351, FAX: 03-3490-3572, E-mail: shomu@jsac.or.jp]