

多摩川水系の底質におけるポリクロロジベンゾ チオフェンの分布及びその残留性の評価

2005年

中井 智司

東京農工大学大学院共生科学技術研究部 講師

目次

第1章 序論

1 はじめに	1
2 環境試料の分析例	1
3 曝露による蓄積	5
4 生物に対する影響	6
5 発生源	8
6 本研究の目的	11

第2章 PCDTs によるダイオキシン類様内分泌かく乱作用の検討

1 はじめに	12
2 Ah イムノアッセイ	12
3 実験方法	13
4 結果及び考察	14
5 まとめ	15

第3章 多摩川底質、飛灰及び土壌の PCDTs 分析

1 はじめに	16
2 実験方法	16
3 結果及び考察	18
4 まとめ	21

第4章 PCDTs の光分解性の検討

1 はじめに	22
2 実験方法	22
3 結果及び考察	23
4 まとめ	25

第5章 PCDTsの生分解性の検討

1 はじめに	26
2 実験方法	26
3 結果及び考察	28
4 まとめ	31

第6章 まとめ	32
---------------	----

引用文献	33
------------	----

第1章 序論

1. はじめに

我が国のダイオキシン類特別対策措置法においてダイオキシン類として掲げられている物質は、ポリクロロジベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs)、ポリクロロジベンゾフラン(PCDFs)やコプラナーポリクロロビフェニル(co-PCBs)である。また、最近では、ダイオキシン類のみならず、その類縁物質として塩素が臭素に置換された臭素化ダイオキシンや臭素化ビフェニルエーテルが注目されるようになった。平成14年10月には環境省により「ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法」が作成されるなど、それらの発生源や環境中での分布、分解性などの情報が蓄積されつつある。しかしながら、ダイオキシン類縁物質はハロゲンの置換物だけではなく、ダイオキシン類の基本骨格自体が類似しているものもある。従って、ダイオキシン類縁物質に関して調査を行う場合、骨格が類似している物質に対しても注意を払う必要がある。

ダイオキシン類である PCDDs、PCDFs は、ベンゼン環の間に酸素を含む複素環化合物である。これらの骨格と類似した構造を有する物質で酸素を含まない物質として多環芳香族炭化水素があり、多環芳香族にはナフタレンのような縮合芳香族も含まれる。ポリクロロナフタレン(PCNs)は、一般廃棄物焼却炉から発生することが報告され(Abad et al., 1999; 中野ら、1992)、ダイオキシン類と類似した毒性を有することも明らかにされてきた(Marvin et al., 2002; Hayward et al., 1998)。一方、複素環化合物では、酸素と同じ16族に属する元素である硫黄を有するチアントレン、フェノキサチンやジベンゾチオフェンがある(図1-1)。

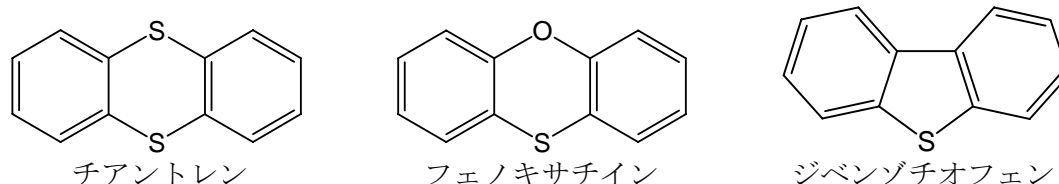


図1-1 チアントレン、フェノキサチン、ジベンゾチオフェンの構造

しかしながら、ダイオキシン類や PCNs と比べ、含硫黄ハロゲン化複素環化合物であるポリクロロチアントレン(PCTAs)、ポリクロロジベンゾチオフェン(PCDTs)、ポリクロロフェノキサチン(PCPTs)を対象とした研究例は極めて少ない。従って、これまでに得られた知見をふまえ、今後情報を蓄積していく必要がある。この章では、既往の研究で報告された PCTAs、PCDTs、PCPTs の環境レベルや生物への影響、これらの発生源に関する情報を整理すると共に、本研究の目的を明らかにする。

2. 環境試料の分析例

2.1 土壌、底質

Hilker et al. (1985)は、化学工場付近の下水道から採取した堆積物の抽出物を分析すると共にこれ

をバイオアッセイしてダイオキシン類様の活性を評価し、検出された 2,3,7,8-TeCDD の濃度ではバイオアッセイの結果を説明できないことを見出した。そして、ガスクロマトグラフ高分解能質量分析装置(HRGC/HRMS)を用いてその抽出物を分析し、フラグメントパターンや精密質量数から未知の物質の組成が $C_{12}H_4S_2Cl_4$ であることを見出した。さらに、別途合成した 2,3,7,8-TeCTA を分析した結果、保持時間やフラグメントパターンが一致したことから、堆積物には 2,3,7,8-TeCTA が含まれていたと結論づけた。ただし、その濃度は明らかにされなかった。一方、Benz et al. (1992)は、土壌やコンポスト、下水汚泥に含まれる OCTA の濃度は 1~45 ng/kg であり、汚泥の濃度が最も高かったと述べた。しかし、それでも OCDD の濃度の 0.5%以下であった。現時点において、環境試料中の PCTAs を定性したという報告は他にない。また、PCPTs の検出例は全く見られない。これに対し、PCDTs に関しては比較的多くの分析事例が見られる。

Peterman et al. (1986, 1988)、かつて PCBs(アルクロール 1242、1254)を含むコンデンサを焼却処理していたサイトの土壌から 67000 ng/kg の PCDTs を検出した。異性体は明らかにされていないが、Di~HpCDTs が検出されたと報告している。また、河川の底質の分析例では興味深い結果が得られている。米国ニュージャージー州にある Passaic 川は、不純物として 2,3,7,8-TeCDD を含む 2,4,5-T による汚染が起こったことが知られる河川である(Huntley et al., 1994; Buser and Rappe, 1991; Belton et al., 1985)。Buser and Rappe (1991)は、Passaic 川の下流にある Newark 湾 Elizabeth から採取したカニに含まれる 2,3,7,8-TeCDD を HRGC/HRMS を用いて分析した際、2,3,7,8-TeCDD のモニタリングに使用したチャンネル(m/z 320)大きな未知物質のピークを認め、そして、その未知の物質が 2,4,6,8-TeCDT であることを明らかにした。その後、Pruell et al. (1993)は Passaic 川の底質を分析した。その結果、表 1-1 に示されるように 2,4,6,8-TeCDT が 2,3,7,8-TeCDD を上回る濃度で検出されたことを報告した。この結果は、2,4,6,8-TeCDT を排出した汚染源による周辺環境への深刻な影響が生じている可能性を示した。

表 1-1 Passaic 川から採取した底質中の分析結果(Pruell et al., 1993 から抜粋)

異性体	平均 (SD) ^a
2,3,7,8-TeCDD [pg/g] ^b	656 (97)
2,3,7,8-TeCDF [pg/g] ^b	334 (6)
2,4,6,8-TeCDT [pg/g] ^b	3,680 (1,380)

^a 標準偏差 (n=6)、^b 乾重ベース

この他、フィンランドのユバスキュラ大学のグループも PCDTs の環境レベルに関する調査を行ってきた。Sinkkonen et al. (2001)は、パルプ工場や化学産業によって重度に汚染された Kymijoki 川の底質を調査した。調査地点は図 1-2 の通りであり、Kuusankoski では、木材の防腐剤 Ky-5 (主成分 2,3,4,6-テトラクロロフェノール、他にペンタクロロフェノールと 2,4,6-トリクロロフェノールを含む)が 1940 年から 1984 年の間に 24000 t 生産されたと述べられていた。一方、Ky-5 は非意図的副生成物の PCDDs、PCDFs を含んでおり、Kuusankoski の下流 10 km の地点では PCDDs、PCDFs が 36 ng/g、

10400 ng/g にて検出されたことも知られる(Mikkelsen et al., 2000)。

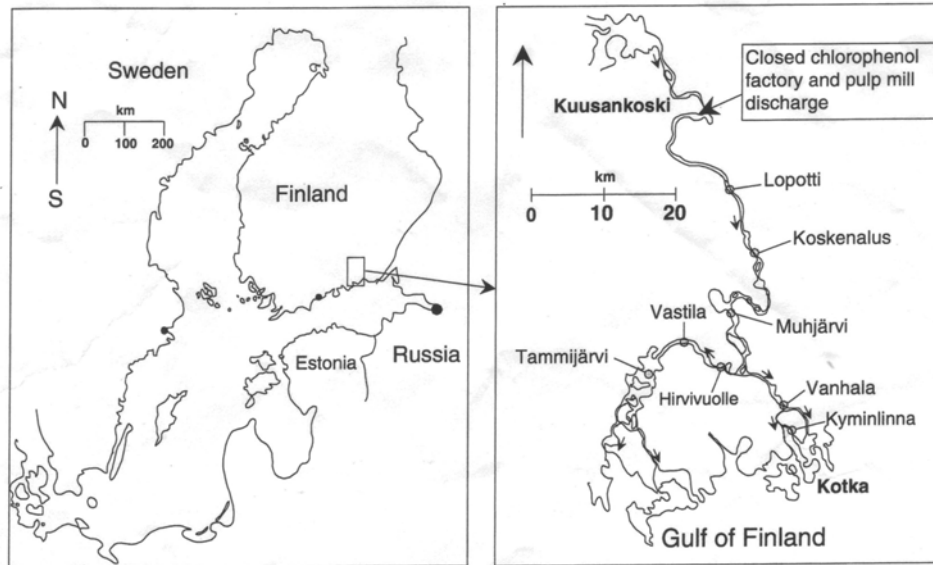


図 2-2 Kymijoki 川での試料採取地点(Sinkkonen et al., 2001).

Kymijoki 川の底質を分析した結果、TeCDTs～HxCDDs は底質の表層に存在し、下流となるにつれて PCDTs の濃度は減少する傾向が認められた(表 1-2; Sinkkonen et al., 2001)。PCDTs の濃度は PCDFs よりも著しく低かったが、PCDTs の減少傾向は PCDFs と類似しており、両者に有意な相関関係が認められたことから、PCDTs の由来は Ky-5 の生産であることが示唆されたと結論づけられた。この他、Sinkkonen のグループは、製紙工場がある河川の底質も分析している。彼らは、製紙工場の放流口の下流 0.5 km の場所から採取した底質を分析し、その表層に Tri 及び TeCDTs が各々 20、2 pg/g にて含まれることを見出した。さらに、9 km 下流では、TeCDTs は検出されず、10 pg/g の TriCDTs を検出したとされる(Sinkkonen et al., 1994a)。

表 1-2 Kymijoki 川から採取した底質中の PCDTs 及び PCDFs の濃度(Sinkkonen et al., 2001)

Place	Sample Abbr.	Distance [km ^a]	Layer (mean) [cm]	TeCDTs [pg/g]	PeCDTs [pg/g]	HxCDDs [pg/g]	PCDTs [pg/g]	PCDFs [pg/g]
Lopotti	LOP1.5	10	0-3 (1.5)	386.0	174.0	< 5	563	6651
Lopotti	LOP4.5	10	3-6 (4.5)	102.0	30.0	< 5	135	9060
Koskenalus	KOS1.5	18	0-3 (1.5)	76.0	20.0	< 5	99	1066
Muhjärvi	MUH7.5	25	6-9 (7.5)	< 5	< 5	< 5	8	115
Hirvivuolle	HIR1.5	32	0-3 (1.5)	105.0	< 5	< 5	110	563
Hirvivuolle	HIR7.5	32	6-9 (7.5)	25.0	6.0	6.0	37	601
Vastilla	VAS1.5	36	0-3 (1.5)	22.0	127.0	31.0	180	178
Tammijärvi	TAM1.5	40	0-3 (1.5)	63.0	< 5	< 5	68	542
Tammijärvi	TAM7.5	40	6-9 (7.5)	42.0	30.0	40.0	112	607
Vanhala	VAN1.5	35	0-3 (1.5)	73.0	< 5	< 5	78	601
Kyminlinna	KYM1.5	38	0-3 (1.5)	< 5	< 5	< 5	8	326

^a Kuusankoski からの距離

2.2 生物

生物体内の含硫黄ハロゲン化複素環化合物を分析した例は少なく、これまでに水生生物が分析されたのみにとどまっている。Buser と Rappe (1991)は、ニュージャージー州の Newark 湾 Elizabeth から採取したカニやロブスター、スウェーデンの Värö のカニの肝臓に含まれる PCDTs や PCTAs を分析した。その結果、表 1-3 に示すように全ての試料に Tri~PeCDTs が含まれていることが確認された。但し、全 2,3,7,8-TeCDF や PCTAs は検出されなかったとされる。Elizabeth から採取したカニの肝臓の 2,3,7,8-TeCDF の濃度は Värö のものとほぼ同じであったのに対し、Elizabeth のカニの肝臓の Tri~PeCDTs の濃度は 3 倍以上、特に 2,4,6,8-TeCDF や PeCDF(異性体 1)は Värö の約 185 倍、32 倍となり、特異的な排出源が疑われた。また、彼らは、カニやロブスターの体内に認められた PCDTs の排出源は PCBs ではないと結論づけた。

表 1-3 甲殻類から検出した PCDTs の濃度(比較のため 2,3,7,8-TeCDF も示した; Buser と Rappe, 1991)

物質名	濃度 ^a pg/g		
	Elizabeth, NJ		Värö, Sweden
	カニ	ロブスター	カニ
TriCDTs	140	n.d.	n.d.
2,4,6,8-TeCDF	8300	1000	45
TeCDTs	500	n.d.	30
PeCDF (isomer 1)	1300	60	40
PeCDF (isomer 2)	240	25	80
2,3,7,8-TeCDF	600	300	590

^a n.d.: 検出下限以下 (< 5–20 pg/g)

Cai et al. (1994)は、Newark 湾の St. 3 と Raritan 湾の St. 1 (Sandy Hook)、St. 2 (East Branch)、St. 4 (Wards Point)(図 1-3)にてガザミ(blue crab, *Callinectes sapidus*)を採取し、肝臓と筋肉組織とに分けて分析した。



図 1-3 Newark/Raritan 湾(Cai et al., 1994)

2,4,6,8- TeCDT は、Newark/Raritan 湾の 4 ヶ所から採集した全ての試料において検出されたが(表 1-4)、その濃度は 2,3,7,8-TeCDD よりも高く、最大で 14 倍以上になった。また、採取地点で比較すると、St. 3 から採集した肝臓の 2,4,6,8-TeCDT 濃度が最も高く、続いて St. 4、St. 2、St. 1 となり、Passaic 川の 2,3,7,8-TeCDD(2,4,5-T) の汚染源から離れるにつれて徐々に減少する傾向が認められた。また、2,4,6,8-TeCDT の濃度と 2,3,7,8-TeCDD 濃度には相関関係が認められたことから、彼らは、2,3,7,8-TeCDT や 2,3,7,8-TeCDD の発生源が同じである可能性があると推定した。この他、PeCDTs や TeCTAs の分析も行ったが、PeCDTs は St. 3 の肝臓組織のみでの検出となり(濃度は 2,4,6,8-TeCDT の約 20 分の 1)、TeCTAs は全く検出されなかったとされる。また、Cooper (1993) も Newark 湾のガザミの肝臓を分析したが、概ね同レベルで TeCDTs (14,800 ng/kg)を検出した。

表 1-4 カニ試料中の 2,3,7,8-TeCDD^a 及び 2,4,6,8-TeCDT のレベル[pg/g] (Cai et al., 1994).

サンプル ID	採取地点	性別	組織 ^c	Sep., 1991 ^{b, e}		June, 1992	
				2,3,7,8-TeCDD	2,4,6,8-TeCDT	2,3,7,8-TeCDD	2,4,6,8-TeCDT
NJCL8E, 11D	3	male	mu	50	610	30	260
NJCL8F, 11F	3	female	mu	40	480	20	270
NJCL9A, 10A	1	male	hp	50	300	80	510
NJCL8A	1	female	hp	40	290		
NJCL7C, 10B	2	male	hp	90	490	70	510
NJCL7D, 10G	2	female	hp	95	1500	45	NA ^d
NJCL8C, 10C	3	male	hp	940	1200	425	4600
NJCL8B, 10E	3	female	hp	690	10000	480	4300
NJCL9B, 10D	4	male	hp	210	1400	80	310
NJCL9C, 10F	4	female	hp	60	430	60	440

^a 既往の研究 19)を参照, ^b サンプル採取時期, ^c mu = 筋肉; hp = 肝臓, ^d NA = 分析されなかった
^e 2,3,7,8-TeCDD 及び 2,4,6,8-TeCDT の検出下限は各々 1 and 3 ppt であった

3. 曝露による蓄積

Pruell et al. (1993) は、Passaic 川の底質にゴカイ (*Nereis virens*)、貝 (*Macoma nasuta*) とエビ (*Palaemonetes pugio*) を直接曝露し、体内の 2,4,6,8-TeCDT や 2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCDF、PCBs を分析して次の式で定義される蓄積係数(AF)を用いて各々の蓄積性を評価した。

$$AF = \frac{C_{organism}^i / LIPID}{C_{sediment}^i / TOC}$$

$C_{organism}^i$ = 水生生物の汚染物質 i の濃度 [ng/g-dry wt]

$C_{sediment}^i$ = 底質の汚染物質 i の濃度 [ng/g-dry wt]

LIPID = 水生生物の脂質の濃度 [g/g-dry wt]

TOC = 底質の有機物の濃度 [g/g-dry wt]

その結果、図 1-4 に示されるように 3 種の底生生物全てが 2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCDF、PCB や

2,4,6,8-TeCDT を蓄積することが明らかとなった。これらの中では PCB(#153)の蓄積係数が最も高かったが、その他に関しては生物種によって蓄積の傾向が異なった。蓄積係数が定常となる期間は、貝が最も早く 10 日間、ゴカイでは 70-120 日間であると推定された。エビは 28 日間のみ暴露となったため、定常状態に達しなかったとされる。それにも関わらず、エビにおける 2,4,6,8-TeCDT の蓄積係数は 2,3,7,8-TeCDD や 2,3,7,8-TeCDF の値よりも高く、このエビには PCDDs や PCDFs よりも PCDTs が蓄積しやすい可能性が考えられた。

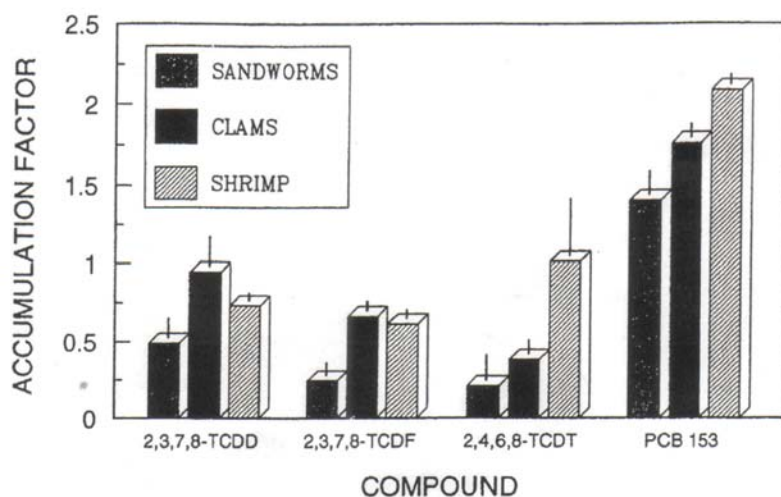


図 1-4 3 種の供試生物における 2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCDF、2,4,6,8-TeCDT 及び PCB #153 の蓄積係数(Pruell et al., 1993)

さらに、Pruell et al. (2000)は、底生生物のゴカイやアメリカンロブスターを用い食物連鎖を通じた濃縮の可能性を検討した。まず、Passaic 川から採取した汚染底質にゴカイ(*Nereis virens*)を 70 日曝露させ、汚染底質に曝露させたゴカイ、あるいは清浄な底質で育てたゴカイを 112 日間、アメリカンロブスター(*Homarus americanus*)に給餌した。その結果、先のエビ(*Palaemonetes pugio*)を用いた場合と異なり、ロブスターの肝臓における 2,3,7,8-TeCDD や 2,3,7,8-TeCDF の蓄積係数は各々約 0.75、0.6 となり 2,4,6,8-TeCDT の値(約 0.2)よりも高くなった。

このように、PCDTs に関しては、一部の異性体のみではあるが、底生生物体内への蓄積の可能性が評価されているものの、他の含硫黄ハロゲン化複素環化合物に関する生物蓄積に関するデータは見られない。

4. 生物に対する影響

Mäntylä et al. (1992)は3,4,6,7-TeCDT、2,3,7,8-TeCDT、1,3,4-TriCDTを雄のAh応答マウス(C57BL/6J)に単回腹腔内投与し、2,3,7,8-TeCDT、1,3,4-TriCDTによる肝ミクロソームEROD活性の誘導を確認した。しかし、その誘導能はPCB(#77)よりも低かった。一方、マウスの上皮細胞を用いた分裂阻害試験では、2,3,7,8-TeCTAがダイオキシン様の毒性を示すことが認められた。ただし、これらの報告では定量的な情報が十分示されていなかった(Hilker et al., 1985)。

Kopponen et al. (1994)は、マウス肝癌細胞Hepa-1のサブクローンHep1c1c7細胞を用い、2,3,7,8-TeCTA, 2,3,7,8- TeCDT、3,3',4,4'-テトラクロロジフェニルスルフィド(TeCDPS)によるAHH/EROD活性を測定した。その結果、2,3,7,8-TeCTA、2,3,7,8-TeCDTによるAHH/EROD活性の誘導が認められ、2,3,7,8- TeCTA、2,3,7,8-TeCDTがCYP1A1を介したダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を示す可能性が明らかとなった(図1-5)。2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCTA、2,3,7,8- TeCDTのEC₅₀は、各々約8 pM、700 pM、7.5 nMとなり、2,3,7,8-TeCTA、2,3,7,8-TeCDTの毒性等価係数は、各々0.01、0.001と求められた。

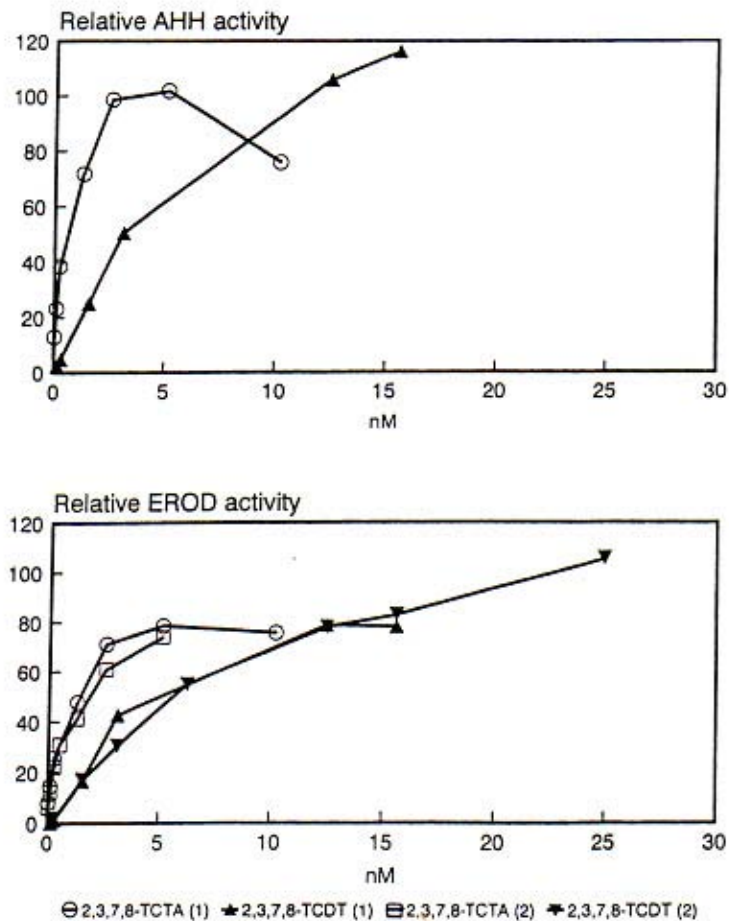


図 1-5 2,3,7,8-TeCTA 及び 2,3,7,8-TeCDT による相対 AHH/EROD 誘導活性(2,3,7,8-TeCDD を 100 とする). EROD 誘導活性は 2 回測定した(Kopponen, 1994)

このように TeCDT や TeCTA に関しては、ダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を引き起こす可能性が明らかにされたが、その一方で、Weber et al. (1998)は 1 mg/kg の 2,3,7,8-TeCTA をマウスに与えても、2,3,7,8-TeCTA が体内から早く排除され、体重の減少や他の毒性は現れなかったと報告した。これらの結果からは、PCTAs 及び PCDTs のダイオキシン類様の内分泌攪乱作用は PCDDs よりも弱いと考えられる。ただし、5 塩素化以上の高塩素化物の内分泌攪乱作用の可能性を検討した例は全くない。また、データ数が少なく、毒性がどの程度弱いかを推定するには不十分である。従って、このように生物への影響に関する情報と併せて環境中での分布、そして生物への取り込みに関するデータの蓄積が必要であろう。

5. 発生源

PCDTs に関する情報は比較的多く、PCDFs や PCDDs と同様に化学製品生産プロセスや燃焼/焼却プロセスが発生源として挙げられている(表 1-5)。PCTAs や PCPTs に関しては分析例自体が少ないため、発生源はほとんどわかっていない。特に、PCPTs に関しては、検出例は全く見られない。

表 1-5 2,4,6,8-TeCDT 及び他の PCDTs の発生源(Huntley et al., (1994)を一部改変)

知られている発生源	潜在的発生源
燃焼 廃棄物焼却 PCB 焼却	燃焼 自動車排気ガス 木材燃焼 オイル/ガスの暖房
化学物質製造 クロロチオフェノール	化学物質製造 PCBs トリクロロベンゼンスルホン酸
その他のプロセス パルプ漂白 金属再生	その他のプロセス 下水汚泥

5.1 化学製品生産

Benz et al. (1992)は、タイヤ製造業でペンタクロロチオフェノールがゴムの加硫プロセスにおける添加剤として使用されていたこと、ペンタクロロチオフェノール(ヘキサクロロベンゼンから製造される)を製造する際、副生成物として OCTA や OCDT が生成することを見出した。あるペンタクロロチオフェノールの工業製品には、OCDA が 7.1 ng/g にて含まれていた。一方、Huntley et al. (1994)はトリクロロベンゼンスルホン酸や PCBs が含まれる化学プロセスで PCDTs が生成する可能性を指摘している。

5.2 燃焼

Sinkkonen et al. (1991, 1993)は、廃棄物焼却炉の煙道ガスに Te 及び PeCDTs が存在することを見出した。この他、Tri 及び TeCTAs と期待される物質も検出した(Sinkkonen et al., 1993a)。ただし、これらの報告に記載されていたデータは、定性的なものであった。

一方、Buser et al. (1991)は、一般廃棄物焼却炉(試料 1~3)やカーシュレッダー工場のアーク電気炉(試料 4)から採取した電気集塵灰を分析した。その結果、表 1-6 に示すように最大で 30 ng/g の Te 及び PeCDTs を検出したが、これらの濃度は、PCDDs と PCDFs の濃度よりも低かった。また、一般廃棄物焼却飛灰で認められた最も顕著な 3 種の TeCDT 異性体は 2,3,6,7-TeCDT、2,3,7,8-TeCDT 及び 2,4,6,8-TeCDT であったと報告している。

さらに、Sinkkonen et al. (1995)は、泥炭、木材チップ、一般廃棄物由来のごみ固形燃料(RDF)など

の混合物を 850°C 以上で流動床炉にて燃焼させ、得られた飛灰を分析した。この結果、木材チップ 100% の場合、Tri 及び TeCDTs の濃度が約 500 pg/g と最も高くなったが、木材に RDF を添加すると濃度は減少することが示された。従って、一般廃棄物の燃焼時よりも木材チップの燃焼時に PCDTs が多く生成する可能性が明らかとなった。ただし、先の廃棄物の場合と同様に、Tri 及び TeCDTs の濃度は、Tri や TeCDDs よりも低かった。

表 1-6 電気集塵した飛灰中の PCDDs, PCDFs 及び PCDTs の濃度(Buser et al., 1991)

Compounds	Concentration, ng/g			
	Incin. 1	Incin. 2	Incin. 3	Incin. 4
TeCDDs	200	10	50	0.2
PeCDDs	450	40	240	1.4
HxCDDs	1100	18	300	2.0
HpCDDs	600	16	230	1.6
OCDD	730	45	150	0.8
TeCDDs	75	25	170	9.5
PeCDFs	140	17	500	8.2
HxCDFs	170	9	520	8.0
HpCDFs	210	9	280	3.3
OCDF	100	3	120	4.2
TeCDTs	< 2 ^b	12	25	2
PeCDTs	< 4 ^b	8	30	2

^a PCDDs 及び PCDFs は先に分析した結果である、^b 検出下限以下

Wiedmann et al. (1997) は、都市部の道路のトンネルにある排気シャフトのダストを分析し、Te~HpCDTs の存在を確認した。しかしながら、このダストに PCTAs や PCPTs は含まれなかった。この他、彼らはシクロヘキサンと CS₂ と CHCl₃ の混合物を燃焼させる実験も行った。PCTAs、PCPTs の生成は認められなかったが、発生したガスには M~TeCDTs が含まれていたことが確認されている。なお、この報告では定量的な情報が示されていない。

燃焼時における PCDTs の生成経路として、デノボ合成が考えられる(Bechtler et al. 1995, 1998)。また、PCDTs の生成には硫黄の含有量が影響しているという実験結果も報告されている。Bechtler et al. (1995, 1998) は、硫黄元素を添加した一般廃棄物焼却施設の飛灰を用いて 300~500°C での加熱実験を行い、硫黄の添加量が増加すると、PCDTs の生成量が増加したことを示した。硫黄の存在量と PCDTs の生成量が明確に示されているのは彼らの報告のみである。また、木材と一般廃棄物由来の RDF との混合物の燃焼において、RDF の含有率の上昇と共に PCDTs の生成量が減少したという結果(Sinkkonen et al., 1995)も硫黄含有量の差によるものと考えられる。しかしながら、その一方で、表 1-6 において最も高い濃度の Te 及び PeCDTs を含む試料 3 を採取した煙道の SO₂ 濃度は試料 1 及び 2 を採取した煙道よりも低かったと述べられており(Buser et al., 1991)、原料に含まれる硫黄の存在形態が PCDTs の生成に影響する可能性もある。

この他、PCBs を含んだ電気コンデンサーの焼却を行った地面より採取した土壌サンプルには 67,000 ng/kg の PCDTs を含んでいることが発見された⁸⁾ことから、PCBs の燃焼時に PCDTs が生成する可能性もある。実際、PCDTs の合成に PCBs と硫黄の反応を応用した例もある(Sinkkonen et al., 1993b; Buser and Rappe, 1991)。

5.3 製紙

Sinkkonen et al. (1992)はフィンランドの製紙工場の漂白プロセスなどから水試料を採取して分析し、2,3,7,8- TeCDT と 3,4,6,7-TeCDT、その他未同定の TeCDT 異性体を検出した。パルプ工場の排水中の TeCDFs では2,3,7,8-TeCDFが多いのと同様に、TeCDTs の中で2,3,7,8-TeCDT 異性体の濃度(55 pg/L)は最も高かった。一方、スウェーデンの紙パルプ工場の下流から採取されたカニの組織では2,4,6,8-TeCDT が発見されたことから(Buser and Rappe, 1991)、Huntley et al. (1994)は上述の未同定の TeCDT 異性体は2,4,6,8-TeCDT であろうと推定した。

さらに、Sinkkonen et al. (1994a)は、ある製紙工場の異なる二つの生産プロセスから水試料を採取して分析した。この製紙工場では、漂白プロセスの排水は活性汚泥により処理され、希釈後海に放流されていた。サンプルの情報と分析結果は表 1-7 の通りである。PeCDTs や PeCTAs は検出されなかったものの、Tri 及び TeCDTs や Te 及び TeCTAs が検出されており、製紙工場は PCDTs や PCTAs の排出源となることが明らかとなった。なお、海への放流水に含まれる TriCTAs 濃度が活性汚泥処理処理前後の水よりも高くなっているが、その原因は言及されていなかった。

表 1-7 流出水中の TriCDTs, TeCDTs, TriCTAs 及び TeCTAs の濃度(Sinkkonen et al., 1994a)

試料	TriCDTs	TeCDTs	TriCTAs	TeCTAs
C1	910	610	420	130
C2	320	-	100	-
E1	2560	200	360	110
E2	200	-	250	90
IN	3730	500	250	190
OUT	360	-	140	40
DIS	170	40	390	40

C1: ソフトウッドクラフトの酸流出液(漂白プラント 1-C-ステージ)、C2: ソフトウッドクラフトの酸流出液(漂白プラント 2-C-ステージ)、E1: ハードウッドクラフトのアルカリ流出液(漂白プラント 1-E-ステージ)、E2: ハードウッドクラフトのアルカリ流出液(漂白プラント 2-E-ステージ)、IN: 活性汚泥プロセス流入水、OUT: 活性汚泥プロセス処理水、DIS: 海への放流水

5.4 金属再生

PCTAs や PCDTs の排出源としてアルミ精錬所やカーシュレッダーが挙げられている。Sinkkonen et al. (1994b)は、300~850°Cで運転されているアルミニウム溶解炉やカーシュレッダープロセスから発生するガス、飛灰やスラグを分析した。この分析では、PCTAs、PCDTs やポリクロロジフェニルスルフィドが対象となっていたが、これら含硫黄ハロゲン化合物の中では、Tri~PeCDTs が最も多かったと結論づけている。図 1-6 はアルミニウム溶解炉の排気ガスの分析例であり、PCDDs

に匹敵する量の PCDTs が生成していたこと、PCTAs は一部の同族体のみを検出となったことがわかる。なお、PCDDs よりも PCDFs の方が多く生成する可能性も考えられるが、PCDFs に関する分析結果は記述されていなかった。

Aliotta et al. (1996)は、アルミニウム溶解炉とカーシュレーッダーの排ガスに含まれる PCDDs や PCDFs、さらに PCTAs や PCDTs など、他の塩素化芳香族化合物の分析を行った。その結果、アルミニウム溶解炉の排ガスに含まれる PCDDs、PCDFs、PCDTs の濃度は、各々約 1000 ng/m³、1600 ng/m³、500 ng/m³ となり、濃度自体は PCDDs や PCDFs よりも低い、それらと近いレベルで PCDTs が生成していることが明らかとなった。しかしながら、PCTAs は検出されなかった(< 0.2 ng/m³)。また、カーシュレーッダーの排ガスには PCDTs と PCTAs は共に含まれていなかった。この他、Sinkkonen et al (2003)は、アルミ精錬所の排気ガス処理施設から採取した飛灰を分析し、最大で約 50 ng/g の Te~HpCDTs を検出したが、その濃度は Te~HpCDDs や Te~HpCDFs よりも低かったと報告している。

これらの報告はフィンランドの金属再生工場を調査した結果である。ドイツのアーク電気炉(表 1-6, Incin. 4)のように、PCDDs を上回る PCDTs が検出された例もあり(Buser et al., 1991)、PCDTs の発生量は処理プロセスや再生対象とする材料によって変化する可能性も考えられる。

6. 本研究の目的

これまでに含硫黄ハロゲン化複素環化合物に関して報告された例を紹介してきた。現時点では、含硫黄ハロゲン化複素環化合物の環境レベルや発生源を報告した例も少なく、また、生物濃縮性や生物に対する影響に関する情報も極めて限られている。しかしながら、ダイオキシン類様の内分泌攪乱作用が疑われることから、今後、それらの環境レベルや内分泌攪乱作用の可能性のみならず、環境中での消長に関する情報を蓄積する必要がある。特に、我が国に関しては環境試料の分析例はなく、また世界的に見ても 5 塩素化以上の高塩素化物の内分泌攪乱作用の可能性や、環境中での分解挙動に関する情報は全く報告されていない。

そこで本研究では、含硫黄ハロゲン化複素環化合物の中で商業的に入手が可能であったポリクロロジベンゾチオフェン(PCDTs)を対象として一般的な環境の代表として多摩川を選び、多摩川から採取した底質を分析した。河川は、環境汚染物質の蓄積が起りやすい場所であり、農地や住宅地、工業地を流域に含む多摩川において、PCDTs の分布を把握できれば PCDTs の発生源に関する情報が得られると期待されたためである。この他、多摩川流域にある一般廃棄物の焼却処理場から採取した飛灰、そして東京や大阪のダイオキシン類汚染土壌も分析した。また、環境中での残留性を明らかにするため、多摩川の底質を植種源として用いた生分解性実験及びランプを用いた光分解実験を行うと共に、さらに PCDTs によるダイオキシン類様内分泌攪乱作用の可能性を評価するため、4~8 塩素化物のアリルヒドロカーボンレセプター(Ah レセプター)への結合能を評価した。

第2章 PCDTsによるダイオキシン類様内分泌かく乱作用の検討

1. はじめに

第1章で述べたように、PCDTsは、PCDFsとの構造の類似性から内分泌かく乱作用を持つ可能性が予想され、マウスの肝細胞を用いた2,3,7,8-TeCDTの内分泌かく乱作用の試験において、2,3,7,8-TeCDDの1/1000のAHH、EROD活性を持つ可能性が示唆されたが(Kopponen et al., 1994)、その他の毒性関連の試験はほとんど行われてこなかった。しかしながら、PCDTsが注意を要する環境汚染物質か否かを評価するにあたり、有害性を評価しておくことが不可欠である。そこで本研究では、PCDTsによるダイオキシン類様内分泌攪乱作用の可能性を明らかにするため、Ah免疫アッセイキット™を用い、PCDTsのAhレセプターに対する結合能を評価した。Ah免疫アッセイキット™にはダイオキシン類が生体内で毒性を発揮する際に結合することが知られるAhレセプターが組み込まれており、Ahレセプターと結合物質が存在すると、その量に比例して発光する仕組みになっている。すなわち、PCDTsがダイオキシン類と同様にAhレセプターとの結合能を有するならば、その発光の度合いによってPCDTsに関して、ダイオキシン類のTEFに相当する値を評価することができる。

2. Ah免疫アッセイ™

Ah免疫アッセイ™は、TEFを有するダイオキシン類を高分解能GC/MSで分離定量し、各物質にTEFを乗じることでTEQとして算出するという現在の公定法に対する簡易測定法として開発された方法である。本アッセイにおいて、ダイオキシン類が細胞内のAhレセプターと結合すると、ARNT(Ah Receptor Nuclear Translocator)と呼ばれる蛋白質と結合・変形して複合体を形成し、この複合体がDRE(Dioxin Response Element)と結合する。続いてこの複合体に特異的に反応する一次抗体(AB1)、発色反応を起こさせる二次抗体(AB2)を添加して結合させると、Ahレセプターに結合したダイオキシン類の量に応じた黄色系統の発色が起こるので、その吸光度を測定する。標準物質として2,3,7,8-TCDDを用い、同様に吸光度を測定して検量線を作成する。この検量線を基に交差値(DEQ: Dioxin Equivalency Quantity)を求めることにより、ダイオキシン類の量を2,3,7,8-TeCDDに対する毒性等量として定量化する(小林、2001)。また、このときの各化学物質の発光の指標を交差反応性と言い、TEFと同様に「最も毒性が強いとされる2,3,7,8-TeCDDの毒性を1(基準)とし、その他のダイオキシン類の毒性を、相対的な毒性の強さを表したもの」と定義される。そのため、この交差反応性は意味合いとしてTEFと同義となる。

但し、TEFを持つダイオキシン類のみがAh免疫アッセイ™によって交差反応性を示す訳ではない。Ah免疫アッセイ™において、交差反応性の判明している化学物質を表2-1に示す。表2-1より、TEFの設定されているダイオキシン類の交差反応性はTEFと完全に一致はしないものの、高い相関があることが分かる。他方、TEFが未設定の無毒のダイオキシンや、臭素化ダイオキシン類、

PAHs も交差反応性を示すものが存在することが分かる。そのため、キットによって Ah レセプターとの結合能が確認された物質のすべてがダイオキシン類様の毒性を示すものと断言することはできないが、交差反応性の確認される化学物質には Ah レセプターとの結合能があり、ダイオキシン類様の毒性を発揮する可能性があると言える。

表 2-1 Ah イムノアッセイキット™ に対するダイオキシンおよび PAHs の交差反応性(小林、2001)

PCDDs/Fs (TEFあり)	WHO-TEF	交差反応性	PCDDs/Fs (TEFなし)	交差反応性	PBDDs/Fs & PAHs	交差反応性
2,3,7,8-TCDD	1	1	(PCDDs)		(PBDDs/Fs)	
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.8	2,3,7-TriCDD	0.03	2,3,7,8-TeBDD	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.5	1,2,3,4-TCDD	0.005	1,2,3,7,8-PeBDD	0.3
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.5	1,2,7,8-TCDD	0.9	OBDD	0.004
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.5	1,2,8,9-TCDD	0.3	2,3,7,8-TeBDF	0.5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.2	1,3,6,8-TCDD	ND	1,2,3,7,8-PeBDF	0.2
OCDD	0.0001	0.003	1,3,7,9-TCDD	ND	2,3,4,7,8-PeBDF	0.3
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.06	1,2,3,7-TCDD	0.7	1,2,3,4,7,8-HxBDF	0.03
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	0.07	1,2,3,8-TCDD	0.4	(PAHs)	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	0.9	1,2,3,4,7-PeCDD	0.2	Benzo(b)fluoranthene	1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.08	1,2,3,8,9-PeCDD	0.7	Benzo(j)fluoranthene	0.3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.6	1,2,4,7,8-PeCDD	0.5	Benzo(k)fluoranthene	1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.6	1,2,3,4,6,7-HxCDD	0.4	Benzo(a)fluorene	0.001
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.5	1,2,3,4,6,9-HxCDD	0.001	Benzo(b)fluorene	0.001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.06	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	0.02	Benzo(a)pyrene	0.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.07	(PCDFs)		Benzo(e)pyrene	ND
OCDF	0.0001	0.008	2,3,8-TriCDF	0.0005	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.8
3,4,4',5'-TetraCB(#81)	0.0001	0.03	1,2,3,4-TCDF	0.006	Dibenzo(a,c)anthracene	0.3
3,3',4,4'-TetraCB(#77)	0.0001	0.01	1,2,3,8-TCDF	0.002	Dibenzo(a,h)anthracene	1
3,3',4,4',5'-PentaCB(#126)	0.1	0.3	1,2,3,9-TCDF	0.006	Dibenzo(a,i)pyrene	0.1
3,3',4,4',5,5'-HexaCB(#169)	0.01	0.06	1,2,6,9-TCDF	0.01	Dibenzo(a,i)pyrene	0.6
2,3,4,4',5'-PentaCB(#123)	0.0001	0.002	1,2,7,8-TCDF	0.06	Picene	0.9
2,3',4,4',5'-PentaCB(#118)	0.0001	0.0002	1,2,8,9-TCDF	0.007	3-Methyl-cholanthrene	0.8
2,3,4,4',5'-PentaCB(#114)	0.0005	0.001	1,3,4,6,8-PCDF	0.01	Benzo(a)anthracene	0.001
2,3,3',4,4'-PentaCB(#105)	0.0001	0.0003	2,3,4,6,7-PeCDF	0.9	Naphthalene	ND
2,3',4,4',5,5'-HexaCB(#167)	0.00001	0.0001	1,2,3,4,6,8-HxCDF	0.01	Phenanthrene	ND
2,3,3',4,4',5'-HexaCB(#156)	0.0005	0.001	1,2,3,4,6,7-HxCDF	0.4	Anthracene	ND
2,3,3',4,4',5'-HexaCB(#157)	0.0005	0.002	1,2,3,4,8,9-HxCDF	0.2	Fluoranthene	ND
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB(#189)	0.0001	0.0002	1,2,3,8,9-PCDF	0.07	Pyrene	ND

3. 実験方法

3-1 試料の調製

2,3,7,8 位置に塩素を持つ、PCDTs 標準物質[2,3,7,8-TeCDT (Cambridge Isotope Lab., USA)、1,2,3,7,8-PeCDT (Enbiatec Lab., Japan)、1,2,3,7,8,9-HxCDD (Enbiatec Lab., Japan)、1,2,3,4,7,8,9-HpCDT (Enbiatec Lab., Japan)、OCDD (Enbiatec Lab., Japan)]を Ah イムノアッセイキット™ での評価対象とした。これらの標準物質は、予めジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させて 3.2 ng/μl の溶液とした。

3-2 Ah イムノアッセイキット™ による測定

測定手順はキットに付属しているマニュアルに準じた。まず、冷蔵保管していたキットを取り出し室温に戻し、同時に冷凍庫よりサイトソル成分(サイトソル,DRE Oligo, ARNT extract, Activator)を取り出し、蒸留水を入れたビーカーにサイトソルを入れて解凍した。解凍したサイトソルに、順に DRE Oligo, ARNT extract, Activator を加え、静かに振とうした。この混合物を活性化サイトソルと呼ぶ。2-5-1 節で調製したサンプルを 2 μl、ブランクとしての DMSO を 2 μl、活性化サイトソルを 200 μl ずつプレートに分注した。プレートにふたをして、30℃で 2 時間インキュベートし、その間

20×Wash Buffer を蒸留水 500 ml で希釈し、洗浄液を作製、また、AB1 を AB Diluent に混合し、一次抗体溶液を作製した。

2 時間のインキュベート後、アスピレーターでウェルの中身を除去し、作製した洗浄液を 390µl 加え、2 分放置し、アスピレーターで除去した。以下、ウェルの中身の除去→洗浄液添加→洗浄液の除去の操作を洗浄操作と呼ぶ。この洗浄操作を更に二回くりかえし、計 3 回洗浄した。先に作製した一次抗体溶液をウェルに 200 µl ずつ分注し、プレートにふたをして、30°C で 1 時間インキュベートした。その間 AB2 を AB Diluent に混合し、二次抗体溶液を作製した。1 時間のインキュベート後、再度洗浄操作を行った。次に、作製した二次抗体溶液をウェルに 200 µl ずつ分注し、プレートにふたをして、30°C で 1 時間インキュベートした。その間、Detection tablet を Detection Buffer に入れ、発色試薬溶液を作製し、インキュベート後、洗浄操作を施したウェルに発色試薬溶液 200 µl ずつ分注した。再度プレートにふたをし、30°C で 30 分インキュベートした。その後プレートをプレートリーダーにセットし、プレートリーダーで 405 nm の吸光度を測定した。15～30 分再度インキュベートし、再び 405 nm の吸光度を測定した。

4. 結果及び考察

2,3,7,8-TeCDT, 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9- HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT, OCdT の Ah レセプターに対する結合能を評価した結果を表 2-2 に示す。OCdT を除く 4 種の PCDTs は Ah レセプターとの結合能を有することが確認された。これより、5～7 塩素化の PCDTs はダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を引き起こす可能性が明らかとなった。但し、また、4 塩素化物以上の Ah レセプターとの結合能は、塩素数が多くなるにつれて減少した。

表 2-2 PCDTs の DEQ ならびに交差反応性(DEF)

Isomer	2,3,7,8-T4CDD [pg-DEQ/ng]	DEF [-]
2,3,7,8-T4CDT	111	0.1
1,2,3,7,8-P5CDT	117	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDT	44	0.04
1,2,3,4,7,8,9-H7CDT	50	0.05
OCdT	N.D.	-

小林(2001)は、本研究で用いた PCDTs と相応の PCDFs 異性体の Ah レセプターに対する交差反応性を調査し、各々は 0.06 (2,3,7,8-TeCDF), 0.07 (1,2,3,7,8-PeCDF), 0.6 (1,2,3,7,8,9-HxCDF), 0.07 (1,2,3,4,7,8,9-HpCDF), 0.008 (OCDF)であると報告した。本実験で認められた 2,3,7,8-TeCDT や 1,2,3,7,8-PeCDT の交差反応性は、対応する PCDF 異性体の交差反応性よりもやや大きく、1,2,3,7,8,9-HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT の場合は逆に小さくなっており、PCDTs は PCDFs とほぼ同

レベルの交差反応性を示すと予想された。

一方、マウス肝癌培養細胞 Hepa-1 のサブクローンを用いた AHH/EROD 誘導活性の評価では、2,3,7,8-T4CDT の誘導活性は 2,3,7,8-TeCDD の約 1/1000 であったとされ(Kopponen et al., 1994), 本実験で認められた DEF よりも低い値となっている。現時点では、これら以外に PCDTs によるダイオキシン類様内分泌攪乱作用の可能性を考察できるデータは得られていないが、PCDTs のダイオキシン類様内分泌攪乱作用のポテンシャルは PCDFs と同程度かそれよりも低いと予想された。但し、生物体内への蓄積や代謝は、種によって異なると予想され、今後、環境中の PCDTs の分布の調査と共に PCDTs の毒性に関する知見を蓄積していく必要があると考えられる。

5. まとめ

2,3,7,8-TeCDT, 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9- HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT に Ah レセプターとの結合能を確認した。従って 5 塩素化以上の高塩素化物にもダイオキシン類様内分泌攪乱作用を引き起こす可能性が明らかとなった。また、PCDTs は PCDFs とほぼ同レベルの交差反応性を示すと予想された。

第3章 多摩川底質、飛灰及び土壌の PCDTs 分析

1. はじめに

わが国において、これまで PCDTs を分析した例はない。しかしながら、先に述べたように PCDTs にはダイオキシン類様の内分泌攪乱作用を引き起こす可能性が確認されたことから、わが国の環境中での PCDTs のレベルを調査する必要があると考えられた。そこで、一般的な環境の代表として多摩川を選び、多摩川から採取した底質中の PCDTs を分析した。河川は、環境汚染物質の蓄積が起りやすい場所であり、農地や住宅地、工業地を流域に含む多摩川において、PCDTs の分布を把握できれば PCDTs の発生源に関する情報が得られると期待されたためである。また、多摩川底質中の PCDTs の発生源を検討するため、多摩川流域にある一般廃棄物の焼却処理場から採取した飛灰も分析した。

2. 実験方法

2-1 分析試料

底質は多摩川上流側より、拝島橋、関戸橋、多摩川原橋、大師橋付近でエックマンバージ採泥器等を用いて採集した。試料採集場所は、図 3-1 の通りである。なお、焼却飛灰試料は流域にある A 処理場のものを用いた。

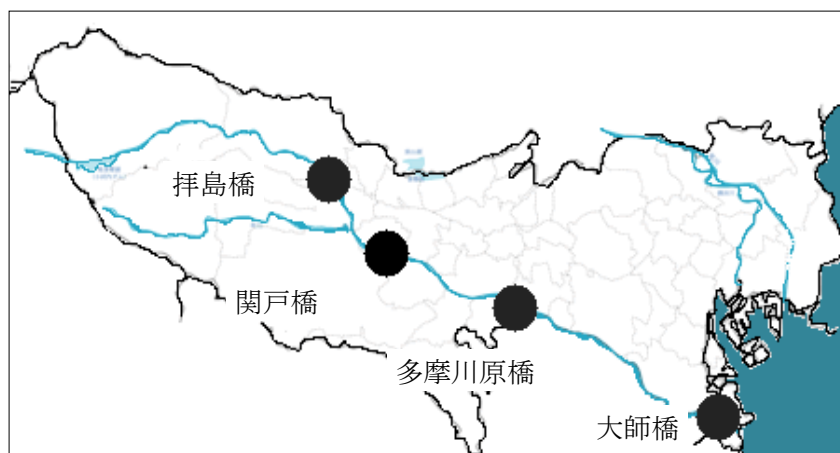


図 3-1 東京都多摩川流域地図

なお、後述するように、PCDTs の分析を行うにあたり、ダイオキシン類の公定分析法の適用可能性を評価する必要があった。そこで、多摩川の底質を分析する前に既に分析例のあるダイオキシン類汚染土壌を分析することとした。供試した土壌は大阪府能勢町の土壌及び東京都八王子市にある圏央道建設予定地の焼却灰を含む土壌である

2-2 標準物質

PCDTs の標準物質として、2,3,7,8-TeCDT (Cambridge Isotope Lab., USA)、1,2,3,7,8-PeCDT (Enbiatec Lab., Japan)、1,2,3,7,8,9-HxCdT (Enbiatec Lab., Japan)、1,2,3,4,7,8,9-HpCDT (Enbiatec Lab., Japan)、OCdT (Enbiatec Lab., Japan)を使用した。また、¹³C でラベルした PCDTs の入手は困難であったため、

クリーンアップスパイクとして ^{13}C でラベルした 2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF を含む NK-LCS-I (Wellington Lab., USA) を、シリンジスパイクとして ^{13}C でラベルした 1,2,3,4-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD を含む NK-IS-A (Wellington Lab., USA) を使用した。

2-3 クリーンアップ法の検討

環境試料中の微量の PCDTs を分析する場合、ダイオキシン類の分析と同様に抽出と前処理(クリーンアップ)、そして濃縮後に高分解能質量分析計付きガスクロマトグラフ(HRGC/HRMS)を用いた分析が必要である。既往の研究において、PCDTs の抽出にはトルエンが使用されてきた(Sinkkonen et al., 2001, 2003; Buser et al., 1991)。また、前処理に関しては、EPA8280 法に従った前処理では PCDTs が PCDDs や PCDFs と同じ画分に含まれることが報告されており(Sielex and Andersson, 1997)、Sinkkonen et al.(2001, 2003)も PCDDs や PCDFs を含む画分を、PCDTs を含む画分として分析している。そこで本研究では、「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」、「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」及び「ダイオキシン類に係わる底質調査測定マニュアル」に準拠したクリーンアップ操作を行い、PCDTs の回収率を第一に確認することとした。

まず、2,3,7,8-TeCDT, 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9-HxCDT, 1,2,3,4,7,8,9- HpCDT 及び OCdT 各々を 20 ng 添加したガラス繊維製円筒ろ紙を、**図 3-2** に示す抽出ー前処理操作に供した。

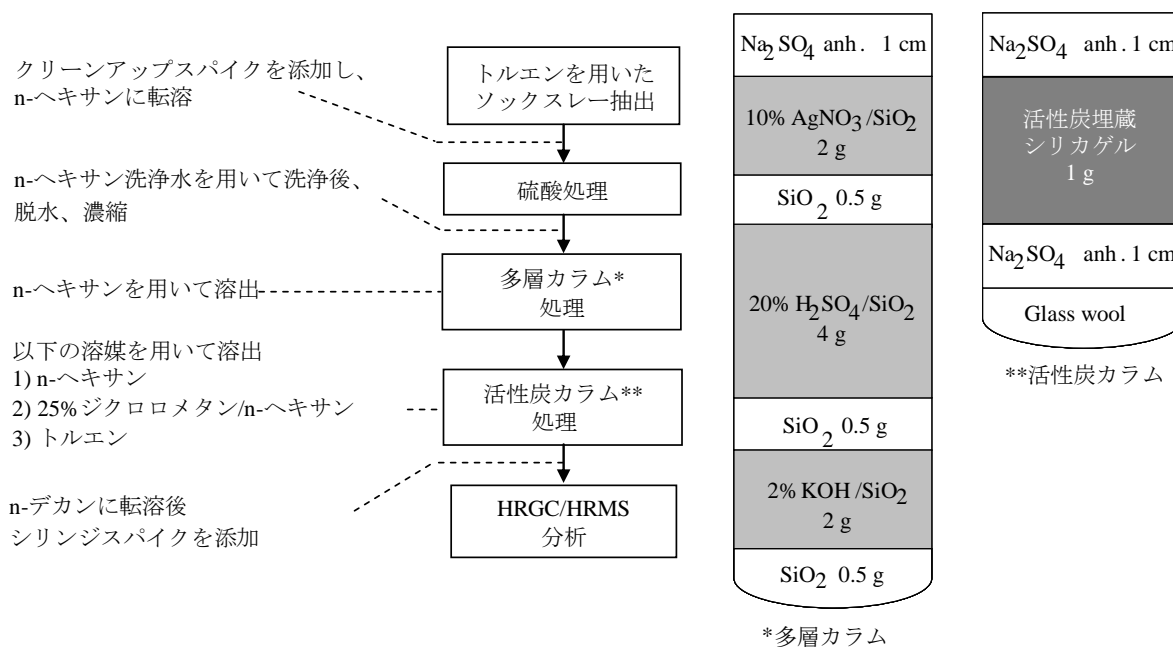


図 3-2 抽出ー前処理操作の概要

次に、得られた各画分を高分解能質量分析器付きガスクロマトグラフ(GC/HR-MS) (JMS-700, 日本電子)を用いて**表 3-1** に示す条件にて分析した。PCDTs の同定は Sielex and Anderson (1997)が報告した PCDTs リテンションインデックスや塩素の同位体存在比に基づいた。また、PCDDs と PCDTs

を見分けるため、質量分析器の分解能は 22000 以上とした。なお、クリーンアップスパイク及びシリンジスパイクをモニタリングするための質量数はダイオキシン類に係る土壌調査マニュアルに従った。また、PCDTs の検量線は、2,3,7,8-TeCDT, 1,2,3,7,8-PeCDT, 1,2,3,7,8,9-HxCdT, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT, OCdT, ¹³C-PCDFs 及び ¹³C-1,2,3,4-TeCDD を所定の濃度となるように混合した液を分析して得た。

表 3-1 HRGC/HRMS の分析条件

同族体	Tetra-HexaCDTs	Hepta-OctaCDTs
分解能	22000	24000
カラム*	DB-5MS (J&W Scientific) 0.25 mm I.D. × 30 m, 0.25 μm	
オープン温度*	80°C (2 min) - 8 °C/min - 320 °C (5 min)	
イオン源温度	275°C	
イオン化法	電子衝撃	
イオン化条件	500 μA (42 keV)	
注入量	1 μL (スプリットレス)	
SIM モニタリングイオン	TeCDTs: 319.8788, 321.8758 HxCdT: 389.7979, 391.7949 OCdT: 457.7199, 459.7170	PeCDTs: 355.8369, 357.8339 HpCDTs: 423.7589, 425.7560

*: Sielex and Andersson (1997)によって報告された

2-4 試料の分析

能勢町土壌及び圏央道建設予定地の焼却灰を含む土壌のダイオキシン類は焼却施設由来であることから、試料からの抽出操作は焼却飛灰と同様に「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアルに従った。まず、塩酸処理を行い、ガラス繊維濾紙(0.45 μm, アドバンテック)でろ過した後、ろ液はジクロロメタンを用いた液-液抽出に、残渣はトルエンを用いたソックスレー抽出に供した。次に、これらの抽出液を合わせて濃縮後、n-ヘキサンに転溶した。また、多摩川から採取した底質は風乾後、トルエンを用いたソックスレー抽出に供し、得られた抽出液を濃縮後 n-ヘキサンに転溶した。こうして得られた n-ヘキサン濃縮液は図 3-2 に示すようにクリーンアップした。2-3 で行った予備実験の結果、活性炭埋蔵シリカを用いたカラムクロマトグラフィーにおいて、PCDTs がトルエン画分にのみ含まれていたことが確認されたため、トルエン画分のみを分析に供した。

3. 結果及び考察

3.1 試料の分析

多摩川から採取した底質、能勢町土壌や圏央道、焼却飛灰から PCDTs が検出され、わが国にも PCDTs が存在することが示された。能勢町土壌の分析により得られた Te 及び PeCDTs の SIM クロマトグラムを図 3-3 に示す。PCDTs を EI 法で検出する場合、[M-Cl]⁺や[M-2Cl]⁺イオンが主に生成しうることが明らかにされているが(Buser and Rappe, 1991; Buser et al., 1991; Sinkkonen et al., 1993a)、

本分析においても同様の傾向が認められた。DB-5MS を用いた本分析条件では、TeCDTs 異性体の中で最も遅く溶出するのが 2,3,7,8-TeCDT であったが(Sielex and Andersson, 1997)、**図 3-3** の a)に示されるように 2,3,7,8-TeCDT の溶出後にもピークが現れた。一方、PeCDTs のクロマトグラムでは(**図 3-3** の b))、2,3,7,8-TeCDT の溶出後に現れたピークと類似したピークが認められた。

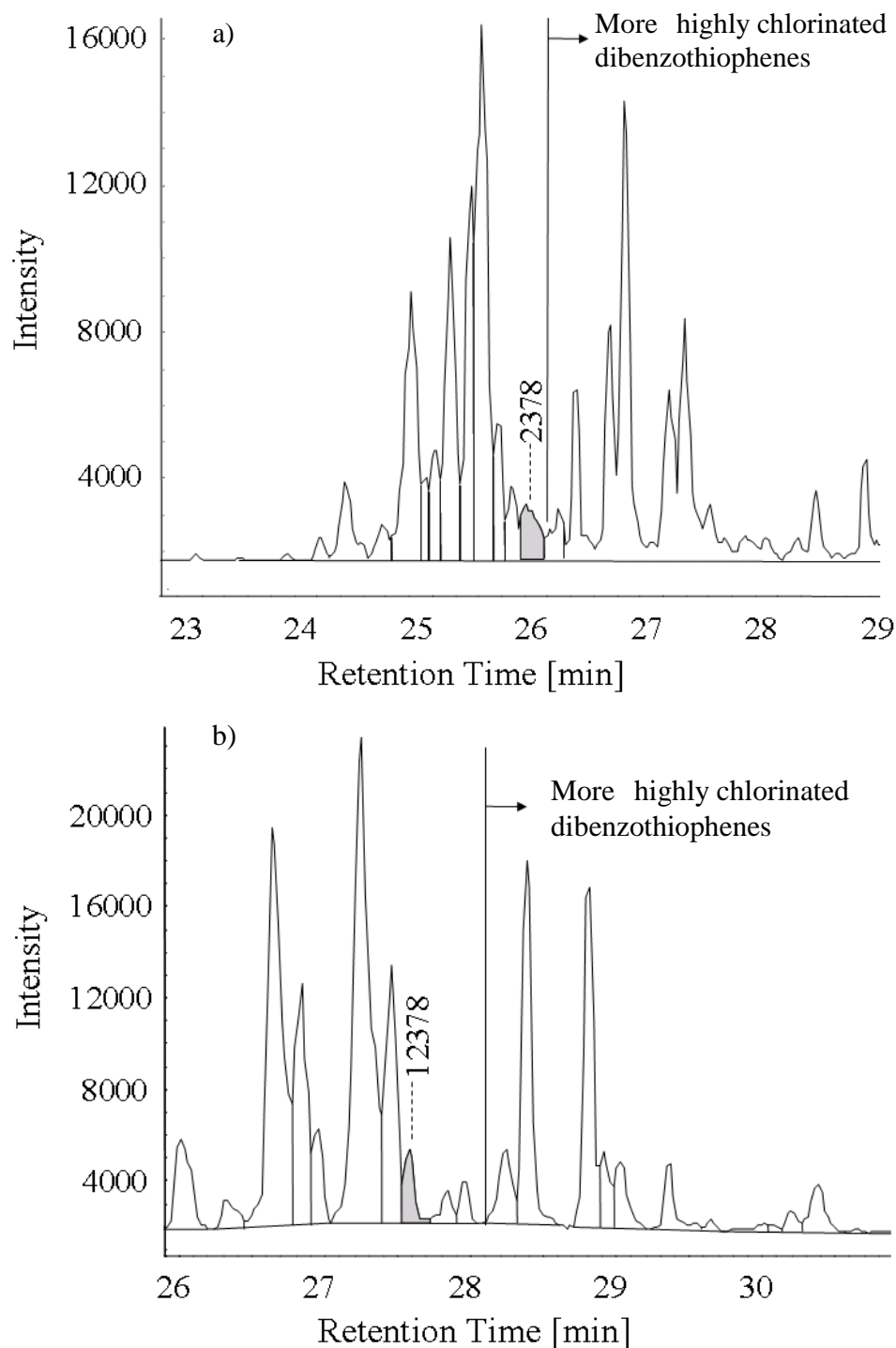


図 3-3 能勢町土壌試料の SIM クロマトグラム[a] TeCDTs の M^+ イオン(m/z 319.8788)、b) PeCDTs の $(M+2)^+$ イオン(m/z 355.8369)]

能勢町土壌や圏央道土壌、焼却飛灰において検出された PCDTs, PCDDs, PCDFs の同族体の組

成を表 3-2 に示す。能勢町土壌では Te~OCDTs が検出されたが、圏央道土壌では OCDT、飛灰では Hp~OCDTs が検出されなかった。これらの試料における PCDTs の存在量は PCDDs や PCDFs よりも少なかった。PCDTs はデノボ合成からも生成することが報告されているが(Bechtler et al. 1995, 1998)、PCDTs の架橋構造に含まれる原子は硫黄である。通常、燃焼炉に供給される酸素量と比較して硫黄量は少ないことから、一般的な廃棄物の燃焼では、PCDDs や PCDFs よりも多量の PCDTs が生成しないと考えられた。なお、同様の傾向は一般廃棄物の焼却炉由来の飛灰を分析した既往の研究でも確認されている(Buser et al., 1991)。

表 3-2 PCDTs, PCDDs 及び PCDFs の濃度[pg/g][a]能勢土壌、b)圏央道土壌、c)焼却飛灰]

	PCDTs	PCDDs	PCDFs
Tetra	990	630	12000
Penta	610	4800	49000
Hexa	2900	23000	130000
Hepta	750	48000	160000
Octa	1300	44000	88000
Total	6550	120430	439000

	PCDTs	PCDDs	PCDFs
Tetra	1700	3600	24000
Penta	1700	3600	15000
Hexa	720	3100	11000
Hepta	64	1800	4600
Octa	N.D.	1200	500
Total	4184	13300	55100

	PCDTs	PCDDs	PCDFs
Tetra	440	2800	12000
Penta	480	4100	8900
Hexa	460	6100	5900
Hepta	N.D.	5600	2900
Octa	N.D.	6000	850
Total	1380	24600	30550

一方、一般的な環境の代表として採取した多摩川の底質において、PCDTs が検出されたのは河口から採取した試料のみであった。多摩川から採取した底質中の PCDTs 濃度の測定結果を表 3-3 に示す。大師橋付近から採取した底質のみ PCDTs が約 30 pg/g 検出された。これに対し、多摩川河口付近の底質では約 4,000 pg/g (毒性等量換算ではない)の PCDD/DFs が検出されていた(東京都環境局)。唯一 PCDTs が検出された大師橋底質での PCDTs の濃度は報告された PCDD/DFs よりもはるかに小さかったことから、多摩川における PCDTs のレベルは PCDD/DFs よりも低いことが示唆された。

表 3-3 多摩川から採取した底質中の PCDTs 濃度[pg/g]

同族体	サンプル採取場所			
	拝島橋	関戸橋	多摩川原橋	大師橋
TeCDTs	N.D.	N.D.	N.D.	13
PeCDTs	N.D.	N.D.	N.D.	3.7
HxCDTs	N.D.	N.D.	N.D.	13
HpCDTs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
OCDT	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

次に、大師橋の底質の TeCDTs の SIM イオンクロマトグラム(図 3-4)を飛灰の TeCDTs (図 3-5)と比較したところ、類似している部分があり、焼却由来の PCDTs が大師橋付近で検出された PCDTs に寄与している可能性が考えられた。今後、この考察の妥当性を検証するためには、種々の飛灰の PCDTs の異性体パターンを明らかにしていく必要がある。

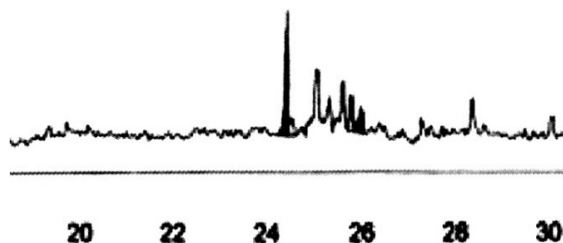


図 3-4 大師橋から採取した底質の TeCDTs の SIM クロマトグラム

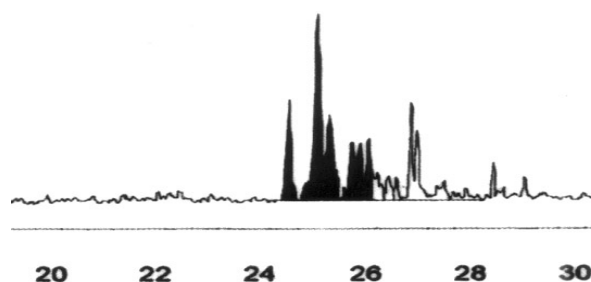


図 3-5 飛灰の TeCDTs の SIM クロマトグラム

4. まとめ

- 1) 多摩川河口付近の大師橋から採取した底質において PCDTs を検出した。しかしながら、拝島橋、関戸橋、多摩川原橋付近から採取した底質には PCDTs は検出されなかった。唯一 PCDTs が検出された大師橋底質での PCDTs の濃度は PCDD/DFs よりもはるかに低かったことから、多摩川における PCDTs のレベルは PCDD/DFs よりも低いことが示唆された。
- 2) 一般廃棄物の焼却飛灰やダイオキシン類汚染土壌からも PCDTs が検出された。但し、その濃度は PCDD/DFs よりも低く、一般的な廃棄物の燃焼では、PCDDs や PCDFs よりも多量の PCDTs が生成しないと考えられた。

第4章 PCDTsの光分解性の検討

1. はじめに

これまでに本研究において分析してきた試料にて検出されたPCDTsのレベルは、PCDD/DFsよりも低かった。その理由として、Buser et al. (1991)らも報告したように、一般廃棄物の燃焼由来によるPCDTsの生成量はPCDD/DFsよりも少ないことが考えられた。しかしながら、製紙工場付近などPCDTsの生成の可能性がある場所は他にもあり、また、Passaic川(Pruell et al., 1993)のように、発生源が不明な特定のPCDT異性体による極端な汚染がある可能性もある。従って、環境中での一つの重要な動態として、PCDTsの残留性に関する情報を得ておく必要があると考えられた。しかしながら、これまでPCDTsの分解性を評価した研究例はない。そこで本章ではPCDTsの光分解性を検討することとした。

2. 実験方法

2-1 供試物質

PCDTsの光分解性の評価では、2,3,7,8-TeCDT (Cambridge Isotope Lab., USA)及びOCDT (Enbiotec Lab., Japan)を対象物質として用いた。また、分解生成物の定性のため、1,2,3,7,8,9-HxCdT (Enbiotec Lab., Japan)、1,2,3,4,7,8,9-HpCDT (Enbiotec Lab., Japan)を使用した。さらに、光分解性の比較のため2,3,7,8-TeCDFやOCDF (Cambridge Lab., USA)を用いた実験も行った。

2-2 光分解

各物質をn-ヘキサンを用いて溶解させて初期濃度を約1000 pg/ μ Lに調製し、容量約4 cm³の石英キュベット(GL Science, S11-UV-10)に封入した後、主波長が254 nmである出力5.3 Wの低圧水銀ランプ(Germipak, GCL212/11.4/CELL/C)を用いて紫外線を照射した(図4-1)。

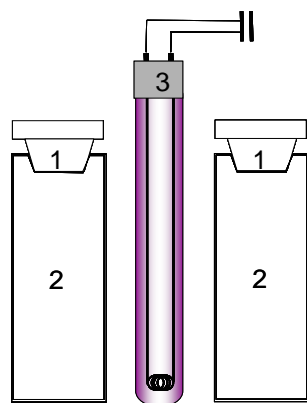


図4-1 光分解実験の概要 (1, テフロンキャップ; 2, 石英セル; 3, UV ランプ)。

照射開始後、所定の時間毎にキュベット内のn-ヘキサン溶液を採取し、各親化合物及びその分解生成物を低分解能質量分析器付きガスクロマトグラフ(HRGC/LRMS) (HP5973-HP6890, Agilent)を用いて分析した(表4-1)。

表 4-1 HRGC/LRMS の分析条件

カラム	HP-5MS (Agilent)0.32 mm I.D. × 30 m, 0.25 μ m
オープン温度	50 $^{\circ}$ C (1 min)-3 $^{\circ}$ C/min -310 $^{\circ}$ C
イオン源温度	230 $^{\circ}$ C
イオン化法	電子衝撃
検出モード	スキャン
注入	1 μ L (スプリットレス)

3. 結果及び考察

紫外線による OCDF 及び OCDF の分解の様子を図 4-2 に示す。OCDF が検出下限(10 pg/ μ L)以下となったのが 0.5 h 後であったのに対し、OCDF は 0.1 h 時間で検出されなくなった。これより、OCDF の分解は OCDF よりも遅いことが明らかとなった。

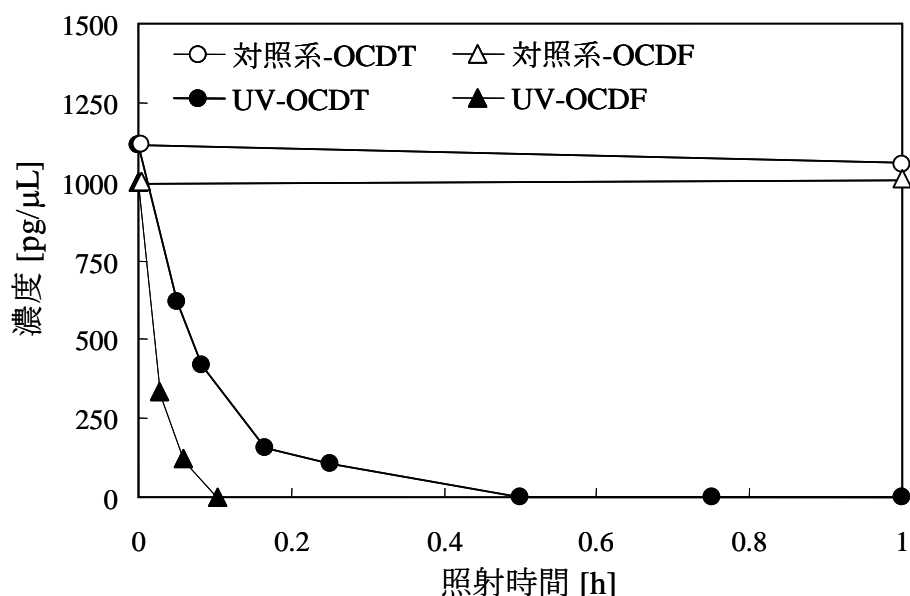


図 4-2 2,3,7,8-TeCDF/DT 及び OCDF/DT の光分解実験の結果

また、OCDF や OCDF、2,3,7,8-TeCDF、2,3,7,8-TeCDF の光分解は、図 4-3 に示すように 1 次反応近似に置いて直線として示すことができた。2,3,7,8-TeCDF の分解は OCDF よりも遅いことが報告されており(李ら、1999 ; 鈴木ら、2003)、n-ヘキサン中では OCDF の分解速度は 2,3,7,8-TeCDF の 10 倍近くであったとされる(李ら、1999)。本実験では約 7 倍の差が認められ、ほぼ同様の結果となった。一方、チオフェン類とフラン類では、2,3,7,8-TeCDF の分解速度定数は 2,3,7,8-TeCDF の 1.5 倍であったのに対し、OCDF の場合、OCDF の 3.2 倍となり、その差は高塩素化物で大きくなった。これらの結果より、PCDTs は PCDFs よりも光に対して安定であることが示された。

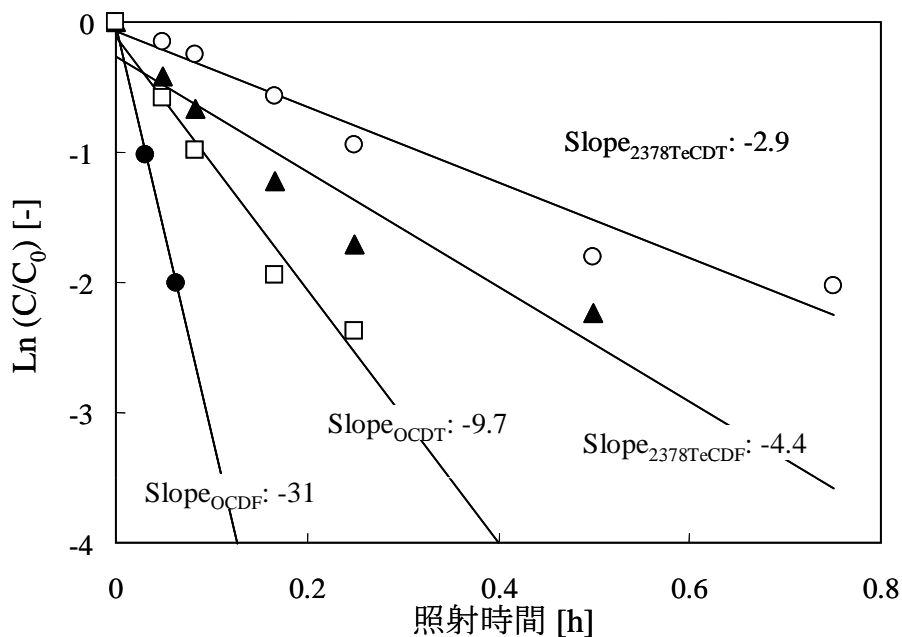


図 4-3 2,3,7,8-TeCDF/DT 及び OCDF/DT 光分解の一次反応近似プロット

紫外線を 15 min 照射した後の OCDF 溶液の TIC を図 4-4 に示す。Tr~HpCDTs が検出されており、OCDF が脱塩素化分解されたことが確認された。OCDF の分解において、HpCDTs の中で最も高濃度で検出された異性体は 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT であり、1,2,3,4,7,8,9- HpCDT の濃度は実験開始 15 min 後に最大に達したが、その後は徐々に減少した(データは示さない)。さらに脱塩素化された HxCDTs では、1,2,3,7,8,9-HxCDT と未知の異性体が主要なピークとして認められた。

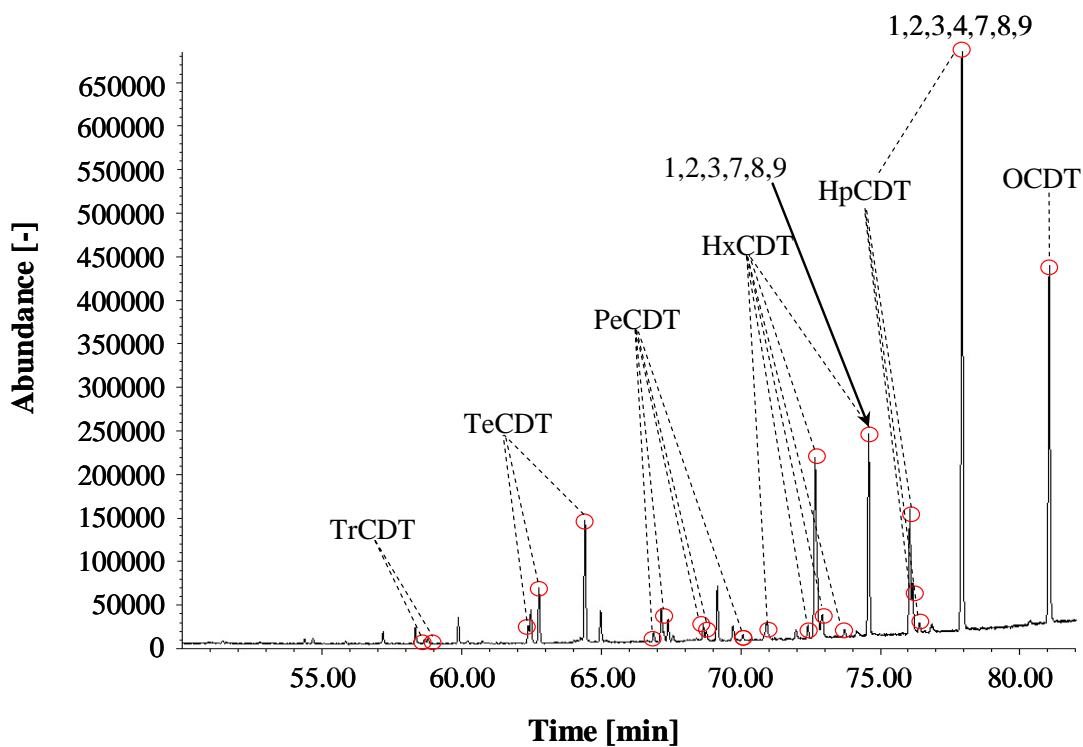


図 4-4 紫外線 15 min 照射後の OCDF 溶液のトータルイオンクロマトグラム

OCDF の 8 つの塩素の結合力ではオルト位が弱いとされており、OCDF の光分解では 1, 9 位の塩素から脱離していくことが実験的に確かめられている(Wagenaar et al., 1995; 鈴木ら、2003)。一方、OCDT の光分解では、先に述べたように 1,2,3,4,7,8,9-HpCDT や 1,2,3,7,8,9-HxCdT が主要なピークとして認められたことから、1, 9 位ではなく 4, 6 位から脱塩素していく可能性が示された。この考察を検証するためには、1,2,3,4,7,8,9-HpCDT の光分解速度を把握すると共に、OCDT の分解で生成した未知の HxCdT の同定を行う必要がある。

4. まとめ

PCDTs の光分解は脱塩素化を伴って進行した。また、PCDTs の分解速度は PCDFs よりも小さく、PCDTs は PCDFs よりも光に対して安定であることが示された。脱塩素化経路は PCDFs と異なり、1, 9 位ではなく 4, 6 位の塩素の脱離から進行していく可能性が明らかとなった。

第5章 PCDTsの生分解性の検討

1. はじめに

化学物質の環境中での残留性を議論する場合に重要な項目として、光分解性の他に生分解性が挙げられる。太陽光には紫外線が含まれており、土壌や地表水の表層など、光が届く環境中の化学物質は一部太陽光で分解されうる。但し、PCDTsの光分解性はPCDFsよりも低いことは先に述べたとおりである。また、土壌や底質などにおいては、光はとどかないものの、微生物による生分解が起こると期待される。

ダイオキシン類に関しては、これまでに光分解性、生分解性に関する研究が多く行われているものの、PCDTsに関しては生分解性を評価した例はない。そこで、本章ではPCDTsの環境への残留性を評価するため、好気条件下/嫌気条件下におけるPCDTsの生分解性を検討した。生分解性に関しては、ダイオキシン類において塩素数の違いによって分解速度に差があることが示されていることから(Wittich, 1998)、4塩素化、8塩素化のPCDTsを河川底質に加えた実験系で生分解性を評価した。

2. 実験方法

2-1 標準物質

PCDTsの標準物質として、2,3,7,8-TeCDT (Cambridge Isotope Lab., USA)、OCDT (Enbiotec Lab., Japan)を使用した。また、¹³CでラベルしたPCDTsの入手は困難であったため、クリーンアップスパイクとして¹³Cでラベルした2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,6,7,8,9-OCDFを含むNK-LCS-I (Wellington Lab., USA)を、シリンジスパイクとして¹³Cでラベルした1,2,3,4-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDDを含むNK-IS-A (Wellington Lab., USA)を使用した。

2-2 作成実験系

好気及び嫌気条件下における2,3,7,8-TeCDT及びOCDTの生分解性を評価するために設定した実験系を表5-1に記載した。実験系は全て2連で用意した。なお、バクテリアの植種源として、PCDTsが検出された大師橋付近で採取した底質を、添加する水としてその直上水を使用した。

1) 好気条件下での分解性評価

一般的な河川等において、底質の表層は好気条件になっていると考えられる。そこで、好気条件下での分解性は、河川底質表層とその直上水を使用して評価した。振盪フラスコに2,3,7,8-TeCDTあるいはOCDTをスパイクした底質50gとその直上水を50ml入れ、30℃にて往復振盪培養し、2,3,7,8-TeCDTやOCDTの濃度を分析した。なお、対照系には滅菌した底質に2,3,7,8-TeCDTとOCDTをスパイクしたものを加えた。これらの標準物質をスパイクした量は表5-1の通りであるが、この量は元来大師橋底質に含まれていたPCDTsが無視できる程度の量である(表3-3参照)。

2) 嫌気条件下での分解性評価

河川の底質では、表層を除き嫌気条件になる。そこで、嫌気条件下での分解では河川から底質を用いた。2,3,7,8-TeCDT あるいは OCDD をスパイクした底質 10 g をバイアルビンに入れて窒素雰囲気下で密封し、30℃にて培養し、2,3,7,8-TeCDT あるいは OCDD の経時変化をモニタリングした。対照系では、オートクレーブ滅菌した底質を使用した。また、嫌気条件となっていることを確認するため、バイアルヘッドスペースにおけるメタン及び硫化水素の分析を行った。

表 5-1 生分解性評価実験系

条件	実験系	添加物質			
		底質[g]	直上水[g]	2,3,7,8-TeCDT[ng]	OCDD[ng]
好気	TeCDT 分解系	50	50	200	-
	OCDD 分解系	50	50	-	2000
	対照系	50	50	200	2000
嫌気	TeCDT 分解系	10	-	100	-
	OCDD 分解系	10	-	-	400
	対照系	10	-	100	400

2-3 分析方法

1) メタン及び硫化水素

メタンは水素炎イオン検出器を装着したガスクロマトグラフ(GC-14B)、硫化水素は炎光光度検出器を装着したガスクロマトグラフ(GC-14B)を用いて分析した。用いたメタン標準ガス及び硫化水素標準ガスは全て日本酸素製であった。

2) 2,3,7,8-TeCDT 及び OCDD

2,3,7,8-TeCDT 及び OCDD の分析は、ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアルに基づき、第3章で述べたように、2,3,7,8-TeCDT (Cambridge Isotope Lab., USA)や OCDD (Enbiotec Lab., Japan) の他に ¹³C でラベルした 2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF、2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,4,7,8-HxCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF を含む NK-LCS-I (Wellington Lab., USA)をクリーンアップスパイクとして、¹³C でラベルした 1,2,3,4-TeCDD、1,2,3,7,8,9-HxCDD を含む NK-IS-A (Wellington Lab., USA)をシリンジスパイクとして使用して行った。好気分解系のサンプルは、図 5-1 に示すように試料をガラス繊維濾紙で濾過後、残渣はトルエンを用いたソックスレー抽出に、ろ液は水を用いたジクロロメタン抽出に供した。一方、振盪フラスコはアセトンを用いて洗い、アセトン溶液を無水硫

酸ナトリウムで脱水した。これらを合わせてヘキサンに転溶後、硫酸処理以降のクリーンアップ操作(図 3-2 参照)に供した。一方、嫌気分解系のサンプルは、風乾後ソックスレー抽出を行い、以降同様にクリーンアップを行った。HRGC/HRMS 分析条件は表 3-1 と同様である。

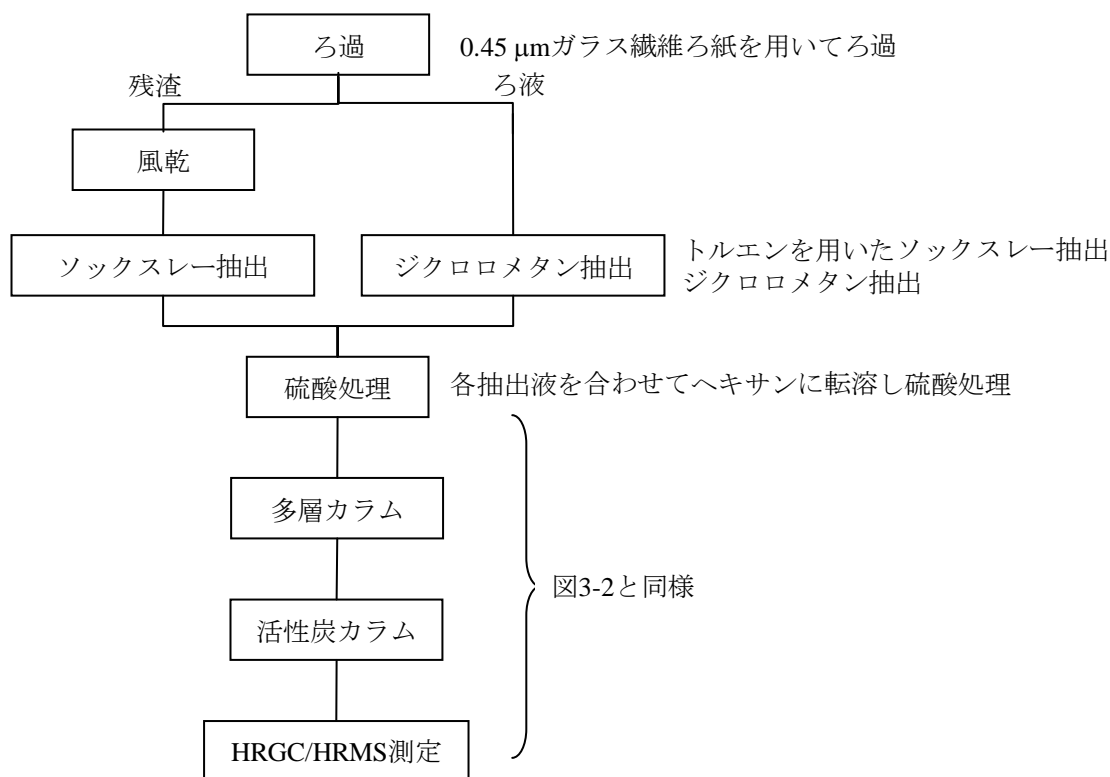


図 5-1 生分解性評価実験での 2,3,7,8-TeCDT 及び OCDD 分析フロー

3. 結果及び考察

3-1 メタン及び硫化水素濃度

メタン及び硫化水素の分析結果を表 5-2 に示す。実験期間中、メタンは約 3500 ppm 以上で検出された。これに対し、硫化水素もメタンほど多くはないが検出されていた。これより、硫酸還元菌圏気よりもメタン生成菌圏気が優占していたと推察された。メタン生成菌は、偏性嫌気性菌であるため、各バイアルは嫌気状態となっていることが示された。

表 5-2 実験サンプル中の CH₄ 濃度[ppm]

実験系	TeCDT 分解系 1	TeCDT 分解系 2	OCDD 分解系 1	OCDD 分解系 2
メタン	3464	4114	4785	4168
硫化水素	2.407	2.538	2.350	2.423

3-2 嫌気条件下での分解

嫌気条件下に於ける OCDDT の消長を図 5-2 に示す。嫌気条件下において底質中の微生物による OCDDT の明確な分解は起こっていないことが示された。次の図 5-3 にて対照系の濃度を 100%としたときの OCDDT 及び 2,3,7,8-TeCDDT の残存の様子を比較する。OCDDT では明確な分解は認められなかったのに対し、2,3,7,8-TeCDDT では残存量の減少が認められた。データより、2,3,7,8-TeCDDT の半減期は、約 6 ヶ月程度と推定された。これより、大師橋付近で採取した底質には 2,3,7,8-TeCDDT を分解する微生物が存在することが示唆された。また、培養時間を延長することにより、OCDDT の分解も期待できると考えられた。

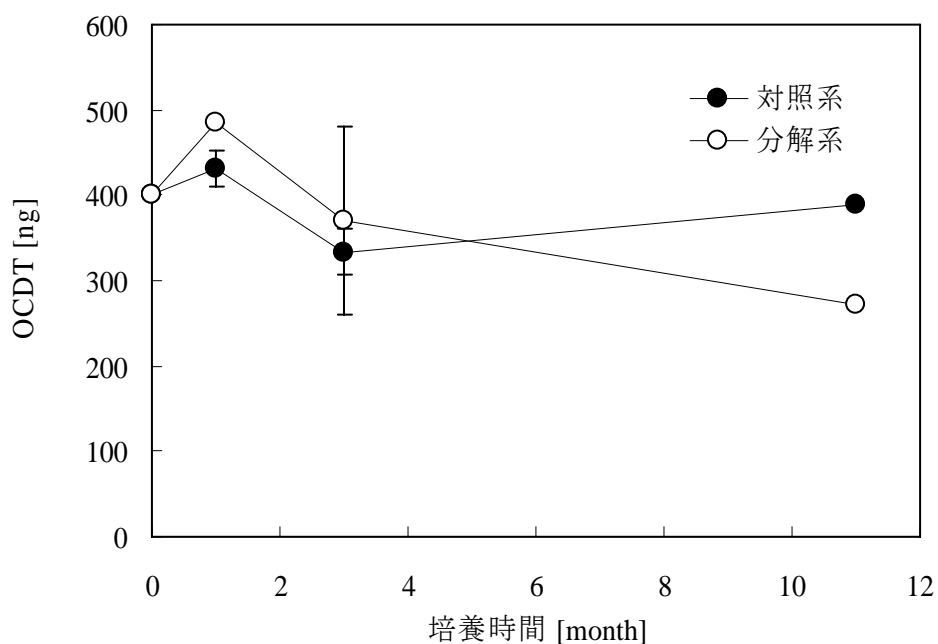


図 5-2 嫌気条件での OCDDT の残存量の変化(バーは平均値との差を表す)

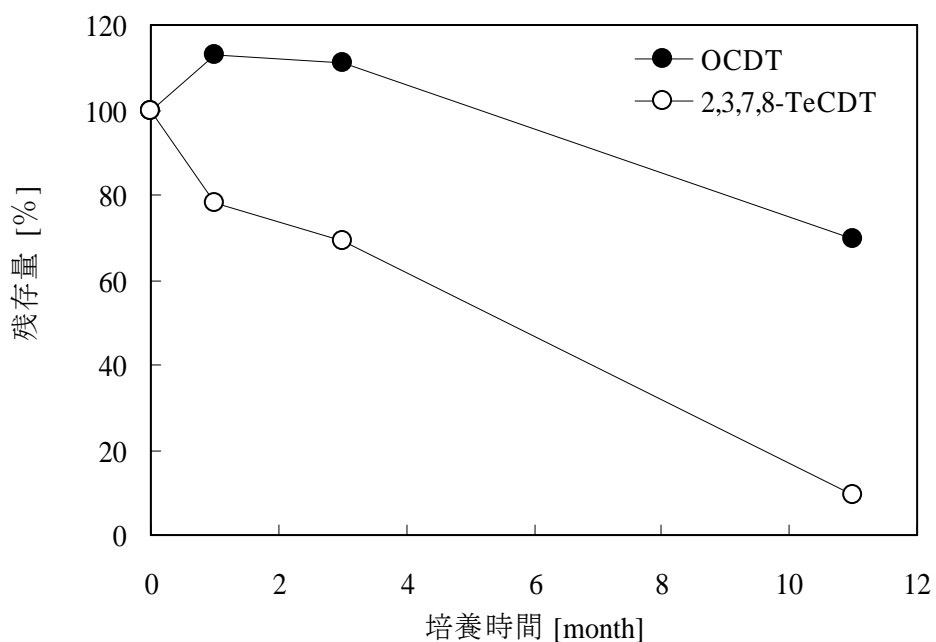


図 5-2 嫌気条件での OCDDT 及び 2,3,7,8-TeCDDT の消長の比較

3-3 好気条件下での分解

好気条件下に於ける 2,3,7,8-TeCDT の消長を図 5-4 に示す。嫌気条件下において 2,3,7,8-TeCDT の減少が認められたのに対し、好気条件下では明確な減少は認められなかった。同様に OCDD の分解も全く認められなかった(データは示さない)。一般にダイオキシン類の高塩素化物の分解は、嫌気条件下よりも好気条件下の方が起こりにくいとされてきたが(Ballschmitter and Bacher; 1996, Wittich, 1998)、本研究で実施した実験でもそうした傾向が認められた。

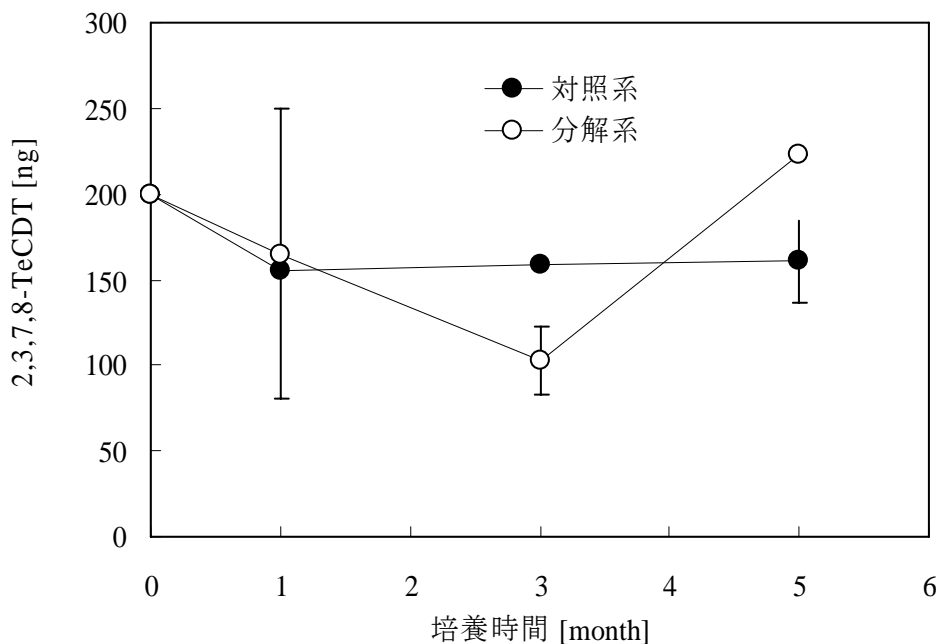


図 5-4 好気条件での OCDD の残存量の変化(バーは平均値との差を表す)

3-4 ダイオキシン類の生分解性との比較

上述のように、2,3,7,8-TeCDT や OCDD の生分解実験を行った結果、嫌気条件下でのみ 2,3,7,8-TeCDT の分解が認められた。一方、本研究と同様に河川の底質(PCBs に汚染されたハドソン川から採取)を用いて 30°C でダイオキシン類の分解性を評価した Adriaens & Grbic-Galic (1994) の実験では、表 5-3 に示されるように 4 種のダイオキシン類異性体の半減期は 1 年以上のオーダーであることが示された。

ジオキシン類、フラン類での半減期を比較すると、高塩素化物の方が半減期が長くなっており、塩素数が増えると半減期が最大で二倍となっていた。一方、PCDDs と構造が類似している PCDFs の 5 塩素化物である 1,2,4,6,8-PeCDF の半減期が 1 年であったことから、4 塩素化物の TeCDFs の半減期はほぼ半年～1 年と見積もられた。これに対し、本研究で得た 2,3,7,8-TeCDT の半減期は上述のようにほぼ半年であり、大差はなかった。また、好気条件下では 2,3,7,8-TeCDT 及び OCDD 共に分解は認められなかったが、この結果も高塩素化物以上のダイオキシン類は好気条件下では生分解されにくいという結果(Ballschmitter and Bacher; 1996, Wittich, 1998)と矛盾しない。これらより、PCDDs の生分解性はダイオキシン類の PCDFs とほぼ同じであることが示唆された。なお、表 5-3

に示されたデータから、OCDTの半減期を予測するためには、さらに数年の評価が必要と考えられた。

表 5-3 嫌気条件下における PCDDs/DFs の半減期

化合物名	底質中での半減期 [year]
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2.1
1,2,4,6,8-PeCDF	1.0

4. まとめ

2,3,7,8-TeCDD や OCDT の生分解実験を行った結果、好気条件下では分解は認められなかった。一方、嫌気条件下では 2,3,7,8-TeCDD の分解が起こっていることが示された。好気条件下で分解が認められなかったことや実験的に求められた 2,3,7,8-TeCDD の半減期から、PCDTs の生分解性はダイオキシン類の PCDFs とほぼ同じであることが示唆された。

第6章 まとめ

本研究では、多摩川底質等環境試料の PCDTs を分析すると共に、PCDTs のダイオキシン類様内
分泌攪乱作用の可能性や PCDTs の残留性の指標として光分解性や生分解性を評価した。拝島橋や
関戸橋、多摩川原橋と大師橋付近から底質サンプルを採取して分析を行った結果、大師橋付近から
採取した底質からは、PCDTs が 30 pg/g 検出されたが、拝島橋や関戸橋、多摩川原橋からは検出さ
れなかった。この大師橋での検出濃度は既往の研究で報告されたダイオキシン類の濃度よりも低か
った。一方、焼却飛灰や焼却由来の汚染土壌にもダイオキシン類よりも低濃度ながら PCDTs が検
出された。異性体のパターンから、大師橋の底質の PCDTs のソースは燃焼プロセスである可能性
が考えられた。次に、環境中での残留性を評価するため、OCDT、TeCDT 及びこれらに相当するジ
ベンゾフラン(OCDF と TeCDF)の光分解性及び生分解性を評価した。その結果、PCDTs の光分解速
度は PCDFs よりも遅いが、生分解性に関しては PCDFs とほぼ同じであることが示唆された。これ
より、PCDTs は PCDFs と同様に残留性の高い物質であることが示唆された。また、PCDTs の Ah
レセプターとの結合能力から、PCDTs には PCDFs と同程度のダイオキシン類様の内分泌攪乱作用
の可能性が認められた。

引用文献

- Abad E., Caixach J., and Rivera J.: Dioxin like compounds from municipal waste incinerator emissions: assessment of the presence of polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*, 38(1), 109-120 (1999)
- Adriaens, P. & Grbic-Galic, D.: Reductive dechlorination of PCDD/F by anaerobic cultures and sediments, *Chemosphere*, 29(9-11), 2253-2259 (1994)
- Aliotta J.-P., Paasivirta, J., Vattulainen, A., Sinkkonen S., Koistinen J., Tarhanen J.: Formation of chloroaromatics at a metal reclamation plant and efficiency of stack filter in their removal from emission. *Chemosphere*, 32, 99-108 (1996)
- Belton T. J., Hazen R., Ruppel B. E., Lockwood K., Mueller R., Stevenson E. and Post J. J.: A study of dioxin (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin) contamination in select finfish, crustaceans and sediment of New Jersey waterways, Office of Science and Research, New Jersey Department of Environmental Protection (1985)
- Ballschmiter, K. and Bacher, R., 1996. Dioxine Chemie, analytisch, vorkommen, umweltverhalten und toxikologie der halogenier. VCH, Weinheim. (in German)
- Bechtler R., Zwick G., Hedwig K., Roth W., Stieglitz L.: Formation of polychlorinated aromatic and aliphatic compounds on fly ash in the presence of sulfur. *Organohalogen Compd.* 23 (1995)
- Bechtler R., Stieglitz L., Zwick G., Will R., Roth W., and Hedwig K.: Influence of elemental sulfur on the de-novo-synthesis of organochlorine compounds from residual carbon on fly ash. *Chemosphere*, 37(9-12), 2261-2278 (1998)
- Buser H.-R., Dolezal I. S. and Wolfensberger M.: Polychlorodibenzothiophenes, the sulfur analogues of the polychlorodibenzofurans identified in incineration samples. *Environ. Sci. Technol.*, 25(9), 1637-1643 (1991)
- Buser H.-R. and Rappe C.: Determination of Polychlorodibenzothiophenes, the Sulfur analogues of polychlorodibenzofurans, using various gas chromatographic/Mass spectrometric techniques. *Anal. Chem.*, 63, 1210-1217 (1991)
- Benz, T., Hagenmaier H., Lindig C., and She J: Occurrence of the sulphur analogue of octachlorodibenzo-p-dioxin in the environment and investigations on its potential source. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 344, 286-291 (1992)
- Cai Z., Giblin D. E., Ramanujam V. M. S., Gross M. L., and Cristini A.: Mass-Profile Monitoring in Trace Analysis: Identification of Polychlorodibenzothiophenes in Crab Tissues Collected from the Newark/Raritan Bay system. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1535-1538 (1994)
- Cai Z., Ramanujam V. M. S., Gross M. L., Cristini A., Tucker R. K.: Levels of polychlorodibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in crab tissues from the Newark/Raritan Bay system. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1528-1534 (1994)
- Claus C., Heininger P., Bade M., Jüring H., and Raab M.: Mass spectrometric identification of polychlorinated dibenzothiophenes (PCDBTs) in surface sediments of the river Elbe. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361, 54-58 (1998)
- Cooper K.: Dioxin levels in mollusks and other invertebrates in Newark bay and Arthur Kill. Symposium on Dioxin Contaminated sediments in Newark bay, Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Hudson/Delaware Chapter, Environmental and Occupational Health Sciences Institute, Rutgers University, Feb. 26 (1993)
- Hayward D.: Identification of bioaccumulating polychlorinated naphthalenes and their toxicological significance. *Environ Res Sect A*, 76(1), 1-18 (1998)
- Hilker, D. R., Aldous, K. M., Smith, R. M., O'Keefe, P. W., Glerty, J. F., Jurusik, J., Hibbins, S. W., Spink, D., Parilo, R. J.: Detection of sulfur analog of 2,3,7,8-TCDD in the environment. *Chemosphere*, 14, 1275-1284 (1985)
- Huntley, S. L., Wenning, R. J., Paustenbach, D. J., Wong, A. S., and Luksemburg, W. J.: Potential sources of polychlorinated dibenzothiophenes in the Passaic river, New Jersey. *Chemosphere*, 29(2), 257-272 (1994)
- Kopponen P., Sinnkonen S., Poso A., Gynther J., and Kärenlamp S.: Sulfur analogues of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and diphenyl ethers as inducers of CYP1A1 in mouse hepatoma cell culture and structure-activity relationships. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13(9), 1543-1548 (1994)
- Marvin C., Alae M., Painter S., Charlton M., Kauss P., Kolic T., Macpherson K., Takeuchi D., Reiner E.: Persistent organic pollutants in Detroit River suspended sediments: Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, dioxin-like polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere*, 49(2), 111-120 (2002)

- Mäntylä, E., Ahotupa, M., Nieminen, L., Paasivirta, J., Sinkkonen, S.: Polychlorinated dibenzothiophenes: toxicological evaluation in mice. *Organohalogen Compd.*, 10, 161-163 (1992)
- Mikkelsen J. and Paasivirta J.: Long-term impact of bound chlorophenolics in chlorine and ECF bleachery discharges: exposure of fish from sediments. *Proceedings 4th international conference on environmental impacts of the pulp and paper industries*, Helsinki, June 12-15, 263-269 (2000)
- Peterman P. H., Smith L. M., Stalling D. L., and Petty J. D.: Identification of Chlorinated biphenylenes and other polycyclic aromatic compounds formed from the incineration of PCB-dielectric fluids at a capacitor plant's disposal site. *Proceedings of the 34th Annual conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, Cincinnati, OH, June 8-13, 486-487 (1986)
- Peterman, P. H., Lebo, J. A., and Major H. J.: Accurate mass determinations of polychlorinated dibenzothiophenes in soil from a capacitor plant's incineration site. *Proceeding of the 36th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, San Francisco, CA, June 5-10, 240-241 (1988)
- Pruell R. J., Rubinstein N. I., Taplin B. K., LiVolsi J. A. A., and Bowen R. D.: Accumulation of Polychlorinated Organic Contaminants from Sediment by Three Benthic Marine Species. *Arch Environ. Contam. Toxicol.*, 24, 290-297 (1993)
- Pruell R. J., Taplin B. K., McGovern D. G., and McKinney R., and Norton S. B.: Organic contaminant distributions in sediments, polychaetes (*Nereis virens*) and American lobster (*Homarus americanus*) from a laboratory food chain experiment. *Mar. Environ. Res.*, 49(1), 19-36 (2000)
- Sielek K. and Andersson, J. T.: Separation of polychlorinated dibenzothiophenes from polychlorinated dibenzodioxins and -furans. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359, 261-266 (1997). Sinkkonen S., Paasivirta J., and Lahtiperä M.: Chlorinated and methylated dibenzothiophenes in sediment samples from a river contaminated by organochlorine wastes. *J. Soils Sediments*, 1, 1-6 (2001)
- Sinkkonen S., Kolehmainen E., Paasivirta, J., Koistinen J., Lahtiperä, M. and Lammi R.: Identification and level estimation of chlorinated neutral aromatic sulfur compounds and their alkylated derivatives in pulp mill effluents and sediments. *Chemosphere*, 28, 2049-2066 (1994)
- Sinkkonen S., Paasivirta, J., Koistinen J., and Tarhanen J.: Tetra- and pentachlorodibenzothiophenes are formed in waste combustion. *Chemosphere*, 23(5), 583-587 (1991)
- Sinkkonen S., Kolehmainen E., Koistinen J. and Lahtiperä M.: High-resolution gas chromatographic-mass spectrometric determination of neutral chlorinated aromatic sulphur compounds in stack gas. *J Chromatogr.*, 641, 309-317 (1993a)
- Sinkkonen S., Mäkelä R., Vesterinen R., and Lahtiperä M.: Chlorinated dioxins and dibenzothiophenes in fly ash samples from combustion of peat, wood chips, refuse derived fuel and liquid packaging boards. *Chemosphere*, 31(2), 2629-2635 (1995)
- Sinkkonen S., Kolehmainen E., Laihia K., and Koistinen J.: Substituted dibenzothiophenes II: synthesis, chromatography, mass spectrometry and structure elucidation by NMR spectroscopy of 3-monochloro-, 1,3-dichloro-, 1,3,4-trichloro- and some other substituted dibenzothiophenes. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 50, 117-128 (1993b)
- Sinkkonen S., Paasivirta J., Koistinen J., Lahtiperä M., and Lammi R.: Polychlorinated dibenzothiophenes in bleached pulp mill effluents. *Chemosphere*, 24(12), 1755-1763 (1992)
- Sinkkonen S., Vattulainen, A., Aliotta J.-P., Paasivirta, J., Tarhanen J. and Lahtiperä, M.: Metal reclamation produces sulphur analogues of toxic dioxins and furans. *Chemosphere*, 28, 1279-1288 (1994)
- Sinkkonen S., Lahtiperä, M., Vattulainen, A., Takhiskov V. V., Viktorovskii, I. V., Utsal, V. A., and Paasivirta, J.: Analyses of known and new types of polyhalogenated aromatic substances in oven ash from recycled aluminium production. *Chemosphere*, 52, 761-775 (2003)
- Wagenaar W. J., Boelhouwers, E. J., Kok de H. A. M., and Groen C. P.: A comparative study of the photolytic degradation of octachlorodibenzofuran (OCDF) and octachlorodibenzo-p-dioxin (OCDD). *Chemosphere*, 31, 2983-2992 (1995)
- Weber R., Hagenmaier H. and Schrenk D.: Elimination kinetics and toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorothianthenen, a thio analogue of 2,3,7,8-TCDD. *Chemosphere*, 36, 2635-2641 (1998)
- Wiedmann, T.; Riehle, U.; Kurz, J.; Ballschmiter, K. HRGC-MS of polychlorinated phenanthrenes (PCPhen), dibenzothiophenes (PCDT), thianthrenes (PCTA), and phenoxathiins (PCPT). *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 359(2), 176-188 (1997)
- Wittich R. M. (ed.): Biodegradation of dioxins and furans. Springer, (1998)

環境庁水質保全局土壌農薬課: ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル(2000).

- 環境庁水質保全局水質管理課: ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(2000)
- 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課: 廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル(1997).
- 小林康男: Ah レセプターを利用したダイオキシンの簡易測定, 資源環境対策, 9(37), 65-70 (2001)
- 鈴木滋, 中村朋之, 清野陽子, 加藤謙一, 高橋正弘, 橋本俊次, 伊藤裕康, 森田正敏: PCDDs, PCDFs 分析過程での光分解による内標準法の問題点, 環境化学, 13, 705-718 (2003)
- 東京都環境局: 平成9年度環境汚染状況調査結果(東京湾)
http://www2.kankyo.metro.tokyo.jp/kansi/dioxin/kasen_naiwan/h9/naiwan9.htm
- 中野武, 沖典男, 辻正彦, 奥野年秀, 安原昭夫: 廃棄物の焼却に伴う有機塩素化合物の生成, 環境化学, 2(4), 833-844 (1992)
- 李炳大, 小林晶子, 細見正明: 残留性有機汚染物質(POPs)の分解性—その3 光による分解—, 用水と排水, 41, 483-491 (1999)

「^{た ま がわすいけい ていしつ}多摩川水系の底質におけるポリクロロジベンゾチオフェン

^{ぶんぷ およ ざんりゅうせい ひょうか}の分布及びその残留性の評価」

(研究助成・学術研究 VOL. 34-N0. 253)

著 者 ^{なかい さとし}中井 智司

発行日 2006年3月31日

発行者 財団法人 とうきゅう環境浄化財団

〒150-0002

東京都渋谷区渋谷1-16-14 (渋谷地下鉄ビル内)

TEL (03) 3400-9142

FAX (03) 3400-9141