

平成 12 年度厚生科学研究費補助金
(生活安全研究事業)

研究課題名

水道におけるダイオキシン類の除去機構等に関する
調査

研究報告書

平成 13 年 3 月

研究者

眞柄	泰基	北海道大学大学院工学研究科	教授
国包	章一	国立公衆衛生院	水道工学部長
相澤	貴子	国立公衆衛生院	水道工学部水質管理室長
安藤	正典	国立医薬品食品衛生研究所	環境衛生化学部部長
古市	徹	北海道大学大学院工学研究科	教授

目次

I. 研究成果の概要	1
II. 研究報告	7
1. はじめに	7
2. ダイオキシン類の一般性状等	9
2.1 化学的構造等	
2.1.1 構造	
2.1.2 融点と沸点	
2.1.3 水溶解度	
2.1.4 有機溶媒溶解度	
2.2 ダイオキシン類の毒性	
2.2.1 毒性等価換算	
2.2.2 生体に及ぼす毒性	
2.2.3 毒性評価試験の限界	
2.2.4 TEF の限界	
2.3 発生源	
2.3.1 ハロゲン化物の工業プロセス	
2.3.2 熱プロセスからのダイオキシン発生源	
2.4 環境中の分布	
2.4.1 大気	
2.4.2 水	
2.4.3 土壌	
2.5 人体の摂取	
3. 水道におけるダイオキシン類の存在状況	19
3.1 調査方法	
3.2 試料採取場所等	
3.2.1 調査対象	
3.2.2 調査方法の概要	
3.2.3 測定分析方法	
3.2.4 測定結果	
4. 水道水におけるダイオキシン類の特性及び除去機構	25
4.1 原水	
4.1.1 実測値からダイオキシン類の存在形態	
4.1.2 毒性値 (TEQ) からダイオキシン類の存在形態	
4.2 浄水	
4.2.1 実測値からダイオキシン類の存在形態	

4.2.2	毒性値 (TEQ) からダイオキシン類の存在形態	
4.2.3	浄水中のダイオキシンの除去率	
4.3	昨年 (平成 11 年) 度の結果と比較	
4.3.1	原水	
4.3.2	浄水	
4.4	原水変動要因調査	
5.	ダイオキシン類浄水過程の挙動調査	45
5.1	調査目的	
5.2	調査対象及び方法	
5.3	調査結果	
5.3.1	処理工程別の濃度変化	
5.3.2	原水対比工程別ダイオキシン類の除去	
5.3.3	処理工程 (前工程) 対比ダイオキシンの除去	
6.	塩素処理によるダイオキシン類の生成に関する調査	57
6.1	研究目的	
6.2	実験	
6.2.1	塩素添加試験	
6.2.2	ダイオキシン類の測定及び前処理	
6.2.3	クロロフェノール類の測定	
6.3	塩素添加試験	
6.3.1	環境試料	
6.3.2	クロロフェノール類	
6.3.3	ジベンゾフラン、ピフェニル	
7.	水道におけるダイオキシン類の由来源調査	68
7.1	汚染源物質の異性体分布特性	
7.2	クラスター分析	
7.3	主成分分析	
7.3.1	全地点 (129 地点) の主成分分析	
7.3.2	グループ 1 (10 地点) の主成分分析	
7.3.3	グループ 2 (58 地点) の主成分分析	
7.3.4	グループ 3 (61 地点) の主成分分析	
8.	おわりに	82
Ⅲ.	(別表) ダイオキシン類測定結果表	87

I. 研究成果の概要

1. 研究目的

水道水水源が、ダイオキシン類が廃棄物焼却炉等の汚染源との関係やCNP等農薬の不純物として存在していたそれらによりで影響を受けていることも考えられる。

廃棄物焼却炉等の汚染源との関係が注目され、水道事業者等が個々に測定せざるを得ない場面が増えつつあるが、これに加えて平成10年度環境庁がダイオキシン類の緊急全国一斉調査を公共用水域204箇所を対象として実施しており、水道水中のダイオキシン類についての国民の関心は極めて高くなっている。また、TDIの見直しの検討に伴い、TDIと水道の寄与の関係が変わりうること、コプラナPCBsも毒性等価換算に含めることとなる可能性があること、コプラナPCBsのTEQの寄与はダイオキシン類のそれより10倍以上となっているデータがあることから、水道水に関するダイオキシン類及びコプラナPCBsについてのデータの把握の必要性が生じている。

このように、ダイオキシンについて浄水処理過程での除去についての知見も少なく、塩素消毒によるダイオキシン類の副成する可能性もあり、浄水処理過程での除去機構及び動態を明らかにする必要がある。

2. 研究方法

ダイオキシン類の水道における存在状況等についての調査方法、調査地点等を選定した。その結果を基に全国65浄水場において豊水期および低水期の2回の調査を行った。さらに、これらのデータをもとに水道原水のダイオキシン類の発生要因について多変量解析を行った。

浄水プロセスにおけるダイオキシン類の挙動をみるため、高度処理プロセスも備えた実験プラントでの調査を行った。

ダイオキシン類の塩素処理過程での生成を検討するため、パルプ排水の影響を受けた河川水やフェノール系有機物質の塩素処理を行いダイオキシン類を測定した。

3. 研究結果

浄水中のダイオキシン類の濃度は極微量であると考えられることから、2000リットルの浄水からダイオキシン類を自動で濃縮できる資料採取装置を開発制作した。本装置は清浄な実験室内でダイオキシン類の吸着濃縮剤を取り付け、採水場所まで輸送して試料水を通させた後、再び実験室に持ち帰ることにより試料採取および輸送過程におけるコンタミネーションを防止することが出来るものである。

ダイオキシン類の分析は新日本気象海洋株式会社に委託しておこなった。委託に際して分析精度管理を適切に行わせるため、精度管理に関する報告も分析結果と併せて求めた。測定精度管理は適切に行われており、分析結果は十分信頼に足るものであることを確認した。

全国65浄水場原水のダイオキシン類は0.000xpg/l-0.5TEQpg/lの濃度で広く分布していた。なお、浄水ではそれらの10%以下である。また、原水と浄水のダイオキシン

類の異性体の構成は大きく異なっていた。

水道における塩素処理副生成物生成機構に関する基礎的な検討をおこない、ハロ酢酸類、T O X、塩素化フラン類の測定法を確立した。

4. 考察

水道原水のダイオキシン類の最高濃度は平成 11 年度は 540pg/l、平成 12 年度は 277pg/l である。その平均濃度は約 50-60 pg/l である。また、平成 11 年度 84%(90 地点の中で 76 地点)、12 年度 74%(38 地点の中で 28 地点)が測定濃度 100pg/l 以下である。TEQ 値の平均濃度は平成 11 年度が 0.15pg-TEQ/l で、12 年度が 0.12pg-TEQ/l である。平成 11 年度では 0.5pg-TEQ/l 以上の地点が 4 地点あったが、平成 12 年度の最高濃度は 0.39pg-TEQ/l である。また、平成 11 年度は 63%(90 地点の中で 57 地点)、12 年度は 50%(38 地点の中で 19 地点)が毒性濃度 0.1pg-TEQ/l 程度である。

原水のダイオキシン類の内、PCDDs は平成 11 年度約 40pg/l(70%), 0.076pg-TEQ/l(51%) で、平成 12 年度 51pg/l(77%), 0.072pg-TEQ/l(59%) である。このように実測値は約 10pg/l 増加したが、毒性値は少し減少した。PCDFs は平成 11 年度約 4.23pg/l(7.5%), 0.063pg-TEQ/l(42.4%) で、平成 12 年度 4.3pg/l(6.6%), 0.043pg-TEQ/l(35.2%) である。Co-PCBs は平成 11 年度約 13pg/l(23%), 0.0094pg-TEQ/l(6.4%) で、平成 12 年度 11pg/l(16%), 0.0071pg-TEQ/l(5.9%) である。ダイオキシン類の中で PCDDs の占める割合が高いことが明らかとなった。

浄水のダイオキシン類の平均濃度は平成 11 年度 4.2pg/l、平成 12 年度 3.9pg/l である。最高濃度は平成 12 年度が 15pg/l、平成 11 年度は 25.5pg/l であり、原水に比べ約 1/10 にまで低下している。平成 11 年度 89%(84 地点の中で 75 地点)、12 年度 89%(38 地点の中で 34 地点) では測定濃度 10pg/l 以下である。TEQ 値の平均濃度は平成 11 年度が 0.019pg-TEQ/l で、12 年度が 0.0082pg-TEQ/l である。

浄水のダイオキシン類の内、PCDDs は平成 11 年度約 1.6pg/l(37%), 0.0019pg-TEQ/l(51%) で、平成 12 年度 1.9pg/l(49%), 0.0032pg-TEQ/l(39%) である。PCDFs は平成 11 年度約 0.56pg/l(13%), 0.016pg-TEQ/l(84%) で、平成 12 年度 0.31pg/l(8%), 0.0044pg-TEQ/l(51%) である。Co-PCBs は平成 11 年度約 2.1pg/l(50%), 0.0012pg-TEQ/l(6.2%) で、平成 12 年度 1.7 pg/l(43%), 0.0008pg-TEQ/l(9.7%) である。

これらの結果から、水道原水中のダイオキシン類は、その懸濁物質濃度との相関が高いことが明らかとなった。また、凝集沈殿砂濾過処理により、90%程度が除去されるものの、水道水中に存在するダイオキシン類は塩素数の少ない疎水性が小さなものであることが明らかとなった。その結果、浄水中には 4 塩素化フランの占める割合が高くなっていることが明らかとなった。。

水道水中に存在するダイオキシン類の発生源について、調査によって得られたダイオキシン類の異性体の構成に関して、多変量解析を行い、異性体の構成から農薬由来と思われる場合とそれ以外の発生源と思われる場合とに区分されることが明らかとなった。

水道原水では農薬由来と思われるダイオキシン類の寄与率が高いことが明らかとなり、特に、ダイオキシン類の濃度が高い原水でその傾向が見られた。このようなことから、水道原水中のダイオキシン類は燃焼によって発生するもの以外の寄与が高いものと思われる。

浄水処理過程におけるダイオキシン類の挙動を明らかにするために浄水処理工程別に試料を採取し、PCDDs、PCDFs、Co-PCBs を測定した。調査対象としては東京都実験処理施設で12月に1回採取した。採取した工程は原水、沈殿水、濾過水、オゾン処理水、活性炭濾過水及び塩素処理水とした。濃縮操作は、延べ3日間(連続48時間)にわたって原水及び沈殿水は間欠的に、砂ろ過水以外は連続的に採取することにした。

処理工程においてダイオキシン類は、原水 19.00 pg/l、沈殿水 11.21pg/l、砂濾過水 3.32pg/l、オゾン処理水 1.34pg/l、活性炭処理水 0.10pg/l、浄水(高度処理水) 0.12pg/l と変化していた。原水中では mono-ortho-PCBs の割合が約 58%、TeCDDs 及び OCDDs のがそれぞれ約 12%と 11%であり、mono-ortho-PCBs が非常に高い割合を示すことが分かる。また、PCDFs のは PCDDs(2.1pg/l、約 28%)と Co-PCBs(12pg/l、約 63%)に比べて低い数値(1.7pg/l、約 9%)を示す。沈殿水は原水の約 60%の濃度でほとんど同じパターンである。砂濾過水は 3.32pg/l で大部分のダイオキシンがこの段階で除去されている。また、残っているダイオキシンは強力な酸化剤のオゾン及び吸着性の高い活性炭によって除去されていることを示している。

ダイオキシン類の濃度分布は原水からオゾン処理水までは Co-PCBs の割合が少しずつ増加し、相対的に PCDDs 及び PCDFs は減少している。しかし、活性炭処理水及び浄水(高度処理水)では、PCDDs 及び PCDFs の減少はない。

TEQ 濃度は原水 0.044pg/l、沈殿水 0.025pg/l、砂濾過水 0.0038pg/l、オゾン処理水 0.0020pg/l、活性炭処理水 0.00021pg/l、浄水(高度処理水) 0.00018pg/l と変化していた。原水中の同族体の特徴は、実測値の場合 mono-ortho-PCBs の濃度の割合が約 58%と高かったが、TEQ 値では PCDFs が約 52%、PCDDs が約 32%、Co-PCBs が 17%と大きく変化した。沈殿水は実測値と同様に原水の約 44%の濃度で、類似のパターンを示している。砂濾過水は 0.0038pg/l で実測値と同じパターンで大部分のダイオキシンがこの段階で除去される。

原水対比除去率は原水に対して工程上で一般特性を知るためである。実測値として原水対比各工程別の除去率は沈殿水 41.0%、砂濾過水 82.5%、オゾン処理水 92.9%、活性炭処理水 99.5%、浄水 99.4%である。平成 11 年の研究結果から、ダイオキシンの中で懸濁態と溶存態の比率は 96:4 で、懸濁態が大部分を占めていることを考慮すると、沈殿池での凝集沈殿で高い除去が予測されるが、実際には沈殿水で 41.0%しか除去されない。砂濾過まで処理しても除去率は 82.5%である。その理由についてはさらに検討の必要がある。

原水中で PCDDs 及び PCDFs は同じ除去パターンを示す。すなわち、付加塩素数によってその除去率に大きな差があり四塩素化ダイオキシン及びフランの除去率は約 27

～33%で、八塩素化ダイオキシン及びフランの除去率は約 62～66%である。砂濾過水及びオゾン処理水もほとんど同じ除去パターンを示している。

原水対比 TEQ 除去率は実測値として沈殿水 44.1%、砂濾過水 91.5%、オゾン処理水 95.5%、活性炭処理水 99.5%、浄水 99.6%である。沈殿水は 44.1%であり実測値の 41.0%とほぼ一致しているが、砂濾過水では TEQ 値が実測値より 9%高い除去率を示す。それは TeCDDs 及び PeCDDs の高かったためである。原水中で PCDDs 及び PCDFs の同族体除去は実測値の除去パターンとほぼ一致している。ダイオキシン類(PCDDs、PCDFs、Co-PCBs)の除去は沈殿水でそれぞれ 38.5%、49.1%、39.5%であるが、砂濾過水以後オゾン処理水からはそれぞれ 96%、96%、93%以上高い除去率を示している。

浄水中に TeCDFs の占める割合が高くなり、試料によっては原水より高くなることがある。このようなことから、TeCDFs の増加は水中に存在するリグニン類と塩素との反応によるものと考えられる。そこで、このことについての室内実験を行った。各試料を褐色瓶に取り、pH が 7 となるように塩酸・水酸化ナトリウムを、残留塩素量が 1ppm となるように次亜塩素酸ナトリウムをそれぞれ添加した。同様に次亜塩素酸ナトリウムを添加しない試料も作成し、それぞれ 24 時間放置した。24 時間後の塩素添加試料中の測定対象物質濃度から塩素未添加試料中の測定対象物質濃度を差し引いたものを試料 1L あたりの生成量とした。

下水放流水からは塩素添加によりダイオキシン類の生成は確認されなかった。下水放流水の塩素未添加試料中の PCDDs/Fs の濃度は共に 1.2pg/l であった。フミンについても、一部同族体については生成が認められたもののその生成量は微小であった。リグニン・KP リグニン・パルプ排水からはダイオキシン類の生成が確認され、生成量は PCDFs が PCDDs に比べ高い傾向が見られた。また、浄水中では原水中に比べ PCDFs の存在割合が増加しており、このことから塩素添加により PCDFs の生成の可能性が考えられる。

KP リグニン、リグニンについては 2,4,6-trichlorophenol のみ生成が確認されたが、他の異性体の生成は確認されなかった。フミンについては今回測定を行った 4 種すべて生成は確認されなかった。前述した環境試料の実験結果でも、PCDFs はリグニン・KP リグニン中では検出されたもののフミン中では検出されておらず、同様の傾向が確認された。クロロフェノール類 (10 種) の混合物を塩素処理した結果においても、ダイオキシン類が生成され、その中で TeCDFs の占める割合が大半を占めていたことから前述した環境試料と同様の傾向が確認された。

これらのことから、リグニンを含む試料を塩素処理した結果生成するクロロフェノール類が TeCDFs の生成に寄与するものと考えられるが、さらに検討が必要である。

5. 結論

水道におけるダイオキシン類は、水道水質基準の監視項目指針値や環境基準値に比べれば低いものの、TDIの見直しによりさらに低い値となれば健康影響リスクを考慮しなければならなくなる。また、有機塩素系除草剤やフェノール系有機物質とダイオキシン類との関係については非常に新しい知見であり、さらに研究を継続して、ダイオキシン類の制御と管理に関する知見を集積する必要がある。本研究で対象としなかった臭素化ダイオキシン類についても研究を実施しなければならない。

6. 研究発表

Yasumoto Magara, Takako Aizawa, Masanori Andoh, Masatoshi Morita, Hiroyasu Ito, Yoshie Seki and Tohru Matsumura. "Determination of Low Dioxins and PCBs Concentration in Ambient Water Using Large Volume "in situ" Pre-Concentration System." 19th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs. Vol40.205-210 (1999)

Masaki Itoh, Shoichi Kunikane and Yasumoto Magara, Evaluation of nanofiltration for disinfection by-products control in drinking water treatment, Membranes in Drinking and Industrial Water Production, October 3-6, Paris, France, 2000

正木広志、金賢求、亀井翼、眞柄泰基、増田修一、松村徹、浄水処理過程におけるダイオキシン類の挙動に関する研究、第35回日本水環境学会年会、平成13年3月14日～16日、岐阜、日本、2000

Hyun-koo Kim, Hiroshi Masaki, Tasuku Kamei and Yasumoto Magara, Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and Co-PCBs in drinking water in Japan, 2000年度大韓環境工学会 秋季学術研究発表 November 3-4 Sokcho Korea 2000

松村徹、関好恵、眞柄泰基、伊藤裕康、森田昌敏 現場型水試料自動濃縮装置を用いた大容量・長期サンプリングと低濃度ダイオキシン類及びPCBの測定分析. 第9回環境化学討論会, 414-415. 2000

Magara, Y., Aizawa, T., Ando, M., Seki, Y., and Matsumura, T. Dioxins and PCB in Japanese tap water. Organohalogen compounds, 46, 463-466 2000

II. 研究報告

1. はじめに

環境中には種々の化学物質が存在する。それらの中にはダイオキシン等非意図的に存在する物質や、ヒトや環境生物に与える影響を積極的に評価してこなかったために微量ではあるが広範に存在するに至った外因性内分泌攪乱物質から、意図的に民生・産業用に利用され環境中に排出されている化学物質まで存在している。環境中の化学物質の制御と管理は、化学物質の審査に関する法律や農薬取締法等の上市前審査、環境基準や水道水質基準等における動物やヒトへの影響が明らかにされたものを対象として行われてきている。しかし、ダイオキシン等のように非意図的に存在するようになった化学物質やリスク評価の対象となっていない内分泌攪乱性を有する化学物質についての制御と管理は十分ではなかった。

厚生省生活環境審議会・食品衛生調査会、環境庁中央環境審議会はダイオキシンの耐容一日摂取量を4Pg-TEQ/Kg/日とすることを報告し、政府としてその値を達成すべく種々の対応策を策定するとともに、国会ではダイオキシン法が制定された。このようなダイオキシン対策が実施されることになったが、それらはこれまでとは異なる新しい考えに基づいている。ダイオキシンには多数の異性体が存在しているが、それぞれの毒性は異なるものと考えられる。そこで、環境中に多数の同族体の混合物として存在するダイオキシンの毒性の強さを、最も毒性の強い2,3,7,8TCDDを1として表した毒性等価係数(TEF)をそれぞれの同族体について求め、環境中のそれぞれの同族体の量にTEFを乗じて得られる毒性等量(TEQ)として制御と管理の指標としている。一日耐容摂取量もこのTEQを用いているが、TEFが与えられたのは17種のダイオキシン類と12種のダイオキシン類似化学物質であるコプラナーPCBについてである。

ダイオキシン類によるヒトへの健康影響は、イタリアのセペソにある化学工場の爆発事故による工場周辺住民や化学工場内での職業暴露による高用量暴露集団でのがん死亡率の上昇やクロルアクネの発生等で認められているが、通常レベルでの暴露による影響は認められていない。一方、動物実験では発ガン性、肝毒性や生殖毒性等種々の毒性が認められている。しかし、ダイオキシンの毒性は細胞内のAhレセプターという蛋白との結合を解して発現するとされており、そのためヒトはダイオキシンの毒性に対して感受性の低い種とみなされているし、発ガン性についても遺伝障害性はなく、プロモーターであるとされている。また、ダイオキシン類は非極性の化学物質であることから体内で蓄積する性質が強いことから、体内に蓄積したダイオキシンの量(Body burden)が毒性の発現に関係すると考えられている。このようなことから、ダイオキシンのヒトへの健康影響は毒性発現機構と体内動態とあわせて評価して耐容一日摂取量を求めている。ヒトへの健康影響を毒性発現機構と体内動態とを考慮して耐容一日摂取量を定める方式はWHO/UNEPのEHCですでに明らかにされているものであるが、具体的にこの方式が適用された最初の例としてもよいであろう。この方式によって、すでに耐容一日摂取量が定められている化学物質群を見直すことになれば、その耐容一日摂取量が変わるものが少なくないことを認識しなければならない。

耐容一日摂取量の見直しの検討に伴い、耐容一日摂取量と水道の寄与の関係が変わりうること、コプラナPCBsも毒性等価換算に含めることとなる可能性があること、コプラナPCBsのTEQの寄与はダイオキシン類のそれより10倍以上となっているデータがあることから、水道水に関するダイオキシン類及びコプラナPCBsについてのデータの把握の必要性が生じている。その際、ダイオキシンについては浄水処理過程での除去についての知見も少なく、塩素消毒によるダイオキシン類の副成する可能性もあり、浄水処理過程での除去機構及び動態を明らかにしていくことが求められている。

このようなことから、平成12年度には全国の代表的な水道水におけるダイオキシン類及びコプラナPCBについて測定を行い、浄水処理過程における除去機構及び動態の概要の把握を行った。また、昨年度の調査から4塩素化フランが塩素処理によって生成する可能性が認められたことから、これについて実験室レベルでの検討を行った。

2. ダイオキシン類の一般性状等

2.1 化学的構造等

2.1.1 構造

ダイオキシン類とは、Polychlorinated dibenzo-p-dioxin(PCDDs), Polychlorinated dibenzofuran (PCDFs) 及び Polychlorinated biphenyl(PCB)の総称であり置換塩素数の違いにより、それぞれの異性体の数や性質は異なる。

PCDDs は 8ヶ所に塩素が置換することができ、置換塩素の数や位置の違いにより 75 種類の異性体が存在する。PCDDs の構造を図 2-1 に示す。PCDFs も同様に 8ヶ所に塩素が置換することができ、置換塩素の数や位置の違いにより 135 種類の異性体が存在する。PCDFs の構造を図 2-2 に示す。PCB は 10ヶ所に塩素が置換することができ、置換塩素の数や位置の違いにより 209 種類の異性体が存在する。PCB の構造を図 2-3 に示す。特に、これらの異性体のうち、オルト位(2,2',6,6')に置換塩素を持たないものは non-ortho coplanar PCB、オルト位に置換塩素を 1つ持つものは mono-ortho coplanar PCB と呼ばれる。これらの異性体は平面状の構造をもつことから強い毒性を持ち、ダイオキシン類と類似した作用を示す。

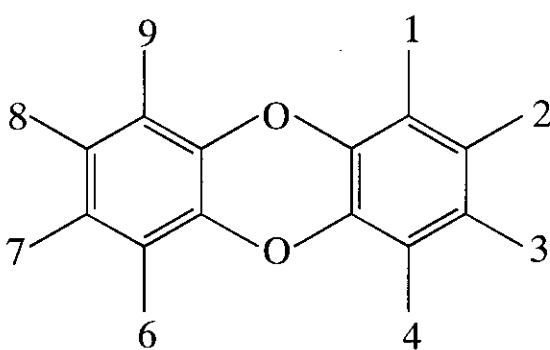


図 2-1 PCDD 構造図

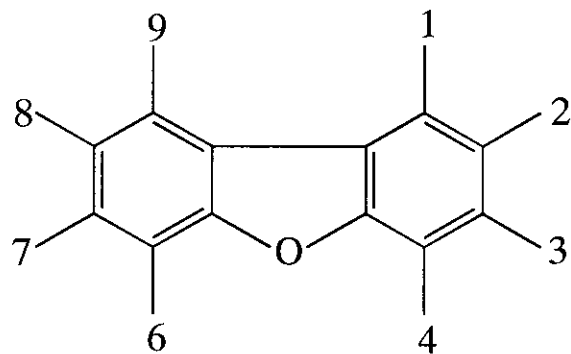


図 2-2 PCDF 構造図

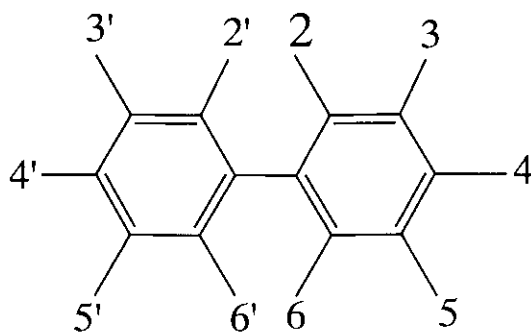


図 2-3 Co-PCB 構造図

2.1.2 融点と沸点

ダイオキシンは純粋な形態で25℃の状態の場合、無色の結晶状固体として存在する。主な PCDD の融点と沸点はそれぞれ 105～376℃、315～510℃で、PCDF はそれぞれ 103～307℃、220～507℃である。

2.1.3 水溶解度

ダイオキシンの水溶解度は、1L に対してマイクログラムからナノグラムまでというレベルであり、置換塩素数の少ない異性体ほど溶解度は高い。表 2-1 に水への溶解度を示す。

表 2-1 水への溶解度

	水への溶解度 (相対比)	オクタリン/水系の分配係数
MCDD	100	9.8 10 ³
DCDD	30	5.6 10 ⁴
TrCDD	5	2.8 10 ⁵
TeCDD	1	1.4 10 ⁶
PeCDD	0.2	7.0 10 ⁶
HxCDD	0.04	4.2 10 ⁷
HpCDD	0.007	1.4 10 ⁸
OCDD	0.001	9.8 10 ⁸

2.1.4 有機溶媒溶解度

ダイオキシンの有機溶媒への溶解度は溶媒により大きく異なる。表 1-2 にダイオキシン類の各有機溶媒への溶解度を示す。

表 2-2 有機溶媒中の溶解度

2,3,7,8-TCDD		OCDD	
溶媒	溶解度 (mg/L)	溶媒	溶解度 (mg/L)
ベンゼン	570	キシレン	3,575
クロロホルム	370	クロロホルム	562
アセトン	110	アニソール	1,730
n-オクタノール	50	ジオキサン	384
メタノール	10	ピリジン	400

2.2 ダイオキシン類の毒性

2.2.1 毒性等価換算

毒性についての情報が得られているダイオキシン類としては、2,3,7,8-TeCDD が主たるものであり、他の異性体や同族体については、限られた情報しか得られていない。ダ

イオキシシン様物質の毒性は、その分子骨格に付いた塩素の置換数と置換位置によって支配されており、その毒性のかなりの部分は、受容体との結合や AHH の誘導と密接に関連していると考えられている。受容体との結合能、誘導能及び毒性影響を勘案して、2,3,7,8-TeCDD 以外の PCDD、PCDF の異性体の毒性を 2,3,7,8-TeCDD の毒性として力価換算する案が提案されている。各異性体の TEF を表 2-3 に示す。(ただし、PCDDs、PCDFs は WHO-TEF(1998)、PCBs は WHO-TEF(1998)を採用した)

表 2-3 毒性等価換算係数(TEF)

PCDDs	TEF	PCDFs	TEF	Co-PCBs	TEF
2,3,7,8-TeCDD	1	2,3,7,8-TeCDF	0.1	3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	3,3',4,4',5-PeCB(#126)	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.01
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	2,3,3',4,4'PeCB(#105)	0.0001
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	2,3,4,4',5-PeCB(#114)	0.0005
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	2,3',4,4',5-PeCB(#118)	0.0001
OCDD	0.001	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2',3,4,4',5-PeCB(#123)	0.0001
		1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	0.0005
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.0005
		OCDF	0.000	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.00001
			1	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.0001

2.2.2 生体に及ぼす毒性

ダイオキシシンの毒性については、現在までのところ発ガン性、催奇形性、肝障害などが知られている。これらの毒性が現れるダイオキシシンの量は、発ガン性であれば、ラットを用いた動物実験の結果、体重 1 kg 当たり 1,000 pg を毎日投与した場合に肝臓への影響が現れ、この量を 10,000pg とした場合に肝臓ガンが発生するという報告がある。これら代表的な毒性を表 2-4 に示す。

表 2-4 ダイオキシシン類の生体に及ぼす毒性

毒性	症状	実験動物	NOAEL
発ガン性	肝細胞への影響 肝臓ガン発生	ラット	1 ng/kg-bw/day
		ラット	10ng/kg-bw/day
免疫毒性	感染防御機能低下	マウス	5ng/kg-bw/day
催奇形性	口蓋裂、腎盂拡張	マウス	100ng/kg-bw/day
その他の慢性毒性	体重増加抑制等	ラット	1ng/kg-bw/day

: bw : 体重

2.2.3 毒性評価試験の限界

ダイオキシンのTDI(耐容1日摂取量)は1998年にWHOが作成した1~4pg-TEQ/kgが使用されている。水道水の水質基準は監視項目として1999年度12月1.0pg-TEQ/l以下に制定されている。国内での基準値の算出基礎はいずれも、肝臓ガンなど組織・器官障害をエンドポイントとしており、近年、ダイオキシン類の毒性としてより重要であると認識されている、生殖障害・内分泌系または免疫系の攪乱作用などは十分考慮されていない。

現在の化学物質規制の判断基準となる毒性試験方法には、急性毒性試験、慢性毒性試験、特殊毒性試験の三つがある。急性毒性と慢性毒性を補完する特殊毒性試験については発ガン性、催奇形性、アレルギー性、変異原性、依存性、細胞毒性などの試験がある。また、慢性毒性試験では器官・組織障害以外の毒性作用を定量的に評価することは難しい。このようなことから、ダイオキシン類において対象となる広義の内分泌攪乱などの慢性毒作用については、評価方法が確立してないため、適切な判断をすることは難しいと考えられる。

2.2.4 TEFの限界

ダイオキシン類は物質別、異性体別に毒作用の差はあれ、Ah(aryl hydrocarbon hydroxylase)活性を持っている。これは細胞中のAh受容体というタンパク質に結合し、芳香族炭化水素参加酵素を誘導する性質である。この性質を利用してダイオキシン類の相対毒性を評価する方法が、現在、広く使われている。通常は、個々のダイオキシン類の量または濃度を、酵素誘導作用の最も強い2,3,7,8-T4CDDのそれに換算して表示し、ダイオキシン換算当量(2,3,7,8-T4CDD Equivalent Quantity; TEQ)と呼ばれる。換算するための係数(Toxic Equivalent Factor; TEF)は生体内に蓄積しやすい2,3,7,8位が塩素で置換されたすべての同族体・異性体とコプラナーPCB、臭化ジオキシン、一部の塩化ナフタレンなどについて算出されている。ダイオキシンや塩化ジベンゾフランは多数の同族体・異性体から構成され、量や毒性を個別に議論するのは困難なため、をこれらの化合物全体の量と相対的な危険性を表す指標としてTEQが多用されている。

現在使用されているTEFは研究機関によって異なっている可能性があり、一般に報道されるTEQの値がどのTEFを基に算出しているのかを注意する必要がある。その中で、WHO-TEF(1997)は、それぞれの異性体の毒性データと蓄積されやすさの生物種間差を顧慮し、人間、魚、鳥によって異なる値を提案した。これは、異なった綱(class)の生物は大きく異なった神経内分泌系を有することを顧慮し、ダイオキシン類の主要な毒作用として生殖異常や内分泌攪乱作用を評価する上で、非常に意味がある改良である。しかしTEFはいわゆる2,3,7,8-T4CDDの毒性をあらわすものではなくなっている。即ち、単なる酵素誘導能ではなく、ダイオキシン類の毒性を評価する指標として、科学的な厳密さよりも現実的な危険性を重視した公衆衛生的に有効な指標ということである。

また、現在の TEF はダイオキシン類の毒作用のごく一部を表すに過ぎず、長期慢性毒性、あるいは次世代影響についての十分な指標にはなり得ないことは注意しなければならない。したがって、人間に対する科学汚染の危険を正しく評価するためには、ダイオキシン類の毒作用に限定した TEQ だけを評価手法とするのではなく、むしろ内分泌・免疫攪乱作用など、環境中に混合物として存在する化学物質の複合毒性(共存する複数の科学物質による総合毒作用)の危険性を評価する方法を開発する必要がある。

2.3 発生源

ダイオキシンは、ほとんど人為的起源に由来する物質である。いくつかの報告書によると、クロロフェノールからの PCDD 及び PCDF の生物生成の可能性がある。例えば、ハロペルオキシダーゼ酵素による触媒作用、及び自然系での燃焼において観察されてきた。さらにダイオキシンは、何ら実際的な用途を有せず、化学工業によって意図的に製造されるものではないということである。大抵の場合、ダイオキシンはその同骨格体の複雑な混合物として環境に入る。

ダイオキシンの排出源は、主として三つの異なるグループに分けることができる。

- 1) 工業的発生： ハロゲン化学のプロセスと製品
- 2) 熱プロセス： 不完全燃焼の化学における生成
- 3) ダイオキシンの二次的発生： ごみ焼却場、廃棄物で汚染された地域

2.3.1 ハロゲン化物の工業プロセス

60年代及び70年代には、ハロゲン化物(例えば2,4,5-T)の工業プロセスが主要なダイオキシン発生源として認識された。一般的には、ハロゲン化物の生産及び使用の際のダイオキシンの生成は、そのプロセスにおいて高温アルカリ条件、UV 光あるいはラジカル発生剤が存在する場合に増大することが観察されている。ダイオキシンの工業的生成プロセスの特徴の一つとして、同骨格体の生成プロセス、熱プロセスよりも高い生成率が観察されることがある。

1) クロロフェノール

各種のポリ塩化フェノール(PCPh)30年代以来、大規模に工業生産されている。それは2,4-ジクロロ、2,4,5-及び2,4,6-トリクロロ、2,3,4,6-テトラクロロフェノール(PCP)であるが、これらの物質の主な用途は以下のようです。

- ① 殺菌剤、除草剤、殺虫剤
- ② 木材、皮革、繊維に用いる保存料
- ③ 鋼物油添加剤
- ④ 合成前の中間製品(例えば殺虫剤製造)

クロロフェノールの商業的生産の主な方式は、適した形に置換されたクロロベンゼンのアルカリ加水分解、及び各種の触媒を使用したフェノールの直接的塩素化である。PCDD 及び PCDF は、このプロセスにおいてクロロフェノール縮合における不純物として生成されることがある。

2) クロロフェノキシ酢酸とその誘導体

2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)及び2,4,5-トリクロロフェノキシ(2,4,5-T)とそれらの誘導体は、60年代及び70年代において最も多く使用された除草剤である。すでに60年代の末には、2,4-D と2,4,5-T が PCDD 及び PCDF に汚染されている可能性があることが確認されていた。これらの不純物は、合成に使用されるクロロフェノール(2,4-D と2,4,5-T)に起因する。

3) ポリ塩化ビフェニル(PCB)

ポリ塩化ビフェニル(PCB)は、その熱的・科学的安定性、良好な伝導性、及び誘電特性からして長い間最も多く使用された工業化学製品の一つであった。80年代初までに助剤として染料製造、また変圧器内部の電気絶縁体として生産されたポリ塩化ビフェニル(PCB)は使用の途上で大量に環境に入っていた結果、PCB は環境中に存在するようになった。

PCB が非常に蓄積性の強く、環境毒性があることはすでに早くから認識されていたため、その使用は禁止されている。

その他の塩素有機化合物中にみられる PCDD/PCDF 不純物はクロロベンゼン、ヘキサクロロシクロヘキサン、フタロシアニン染料、イルガサン DP300、ヘキサクロロフェン、クロロアルカン・クロロアルケン等がある。

4) 塩素を使用するパルプ・製紙工業の生産の工程

パルプ・製紙工程で塩素、次亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素等の塩素及び塩素を含む化合物が漂白及び脱リグニンのため使われる。この塩素漂白の時に PCDD 及び PCDF が生産されることが報告されている。

パルプ・紙生産からの試料では、PCDD 及び PCF の塩素同族体分布及び同骨格体分布の特徴は毒性に関連した四塩素化同骨格体が非常に高い割合を示し、中でも2,3,7,8-Cl₄DF、1,2,7,8-Cl₄DF、2,3,7,8-Cl₄DD が優勢であった。これは、焼却プロセスで生産されるダイオキシン類の存在比率と異なることから、環境中のダイオキシン類の発生要因についての明瞭な区別標識となるものである。焼却プロセスの場合は、この塩素同族タイプは、2,3,7,8-位置環の同骨格体の割合はるかに少なく、多くの同骨格体が複雑な分布パターンをしめす。これに対して塩素漂白のダイオキシンパターンでは、Cl₇DD と Cl₈DD も高い割合を有する。

2.3.2 熱プロセスからのダイオキシン発生源

ダイオキシンは熱力学的に特別安定した成分として、燃焼プロセスを通して環境中に入ってくる。基本的には3種類の異なる侵入経路がされているが、いずれも熱プロセスによって特徴つけられた試料中のダイオキシンの存在を説明するものである。

- ① ダイオキシンは別の発生源(例えばハロゲン化合物の工業プロセス)から燃焼物質の中に入り、その異常なほどの安定性のために、変化することなく燃焼残渣にも含まれる。しかしながら、その燃焼物質中のダイオキシン量を、それに続く燃焼の際に排出されるそれらの成分の測定量と対比して見ると、この侵入経路は非常に少ない。
- ② ダイオキシンは300-600℃の温度範囲の燃焼プロセスにおいて、例えばハロゲン化フェノール、ベンゼン、ジフェニルエチレンのような燃焼物質中に存在する前駆体から生成される。
- ③ 不完全燃焼の化学において、ハロゲン水素酸の存在下ではダイオキシンが生成される。その場合、ダイオキシンの発生前駆体としては、炭素源と有機あるいは無機のハロゲン供与体が対象となる。

一般的に燃焼プロセスから排出する場合のダイオキシンでは、ガス状で存在するものと、煤塵粒子と結びついて存在するものとを区別する必要がある。その際に、これらの物質は大気中へ移送され、大気輸送プロセスにより環境に分布される。そのため、ダイオキシンの広域拡散ばかりでなく、地域的に偏在することもある。

ダイオキシンの燃焼による遊離について主要な発生源は廃棄物焼却施設、下水汚泥の焼却、化石燃料ベースの発電所、鉍石からの一次金属生産、熱処理による二次金属生産と金属回収プロセス、家庭用燃料の燃焼、内燃機関(自動車関連の排出)、火災等である。

2.4 環境中の分布

2.4.1 大気

ダイオキシンは、さまざまな発生源から測定可能な量が空気中に運ばれるが、主として、例えばごみ焼却施設、家庭燃料燃焼、金属製造プロセスといった多種多様な熱的発生源から出るもの、散布された下水汚泥や他の表面発生源から気化あるいは流動作用により生じるものなどがある。それらのうち、塩素化体はこの場合も圧倒的に支配的であり、臭素化体はこれまでのところわずしか知られていない。ある特定の場所における大気のダイオキシンパターンは一般的にその大部分がその地方の汚染源からの排出物に特徴つけられている。しかし一方では、大気中を支配している一般的に輸送現象によって、永く離れた地域のさまざまな排出源からの汚染物質が組み込まれて、存在するようになることもある。

一般的に、大気試料中のダイオキシンは、それらの物質の粒子状で存在する部分と、気体状で存在する部分がある。これらの間の存在比は液体としての対象化合物の蒸気圧、大気中の粒子状物質の表面積とその性状に依存する。また、ダイオキシン類の常温(25℃)における蒸気圧の範囲を見ると、塩素数により PCDDs が $9 \times 10^{-7} \sim 0.08 \text{ Pa}$ 、PCDFs が $1 \times 10^{-7} \sim 1 \text{ Pa}$ 、PCB が $3 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ Pa}$ の範囲にあり、塩素置関数の違いによりガス相に偏在する化合物から粒子吸着相に偏在する化合物まで広く存在することが可能である。

大気沈着プロセスに関しては、乾性沈着(dry deposition)と湿性沈着(wet deposition)の二つのプロセスによって地上、あるいは、水面に降ってくる。乾性沈着と粒子物質の重力沈降によるもので、粒子に吸着されたダイオキシンはこのプロセスにより落ちてくる。これに対し、乾性沈着とは雨によって大気中の粒子状ダイオキシンが洗い流されてくると、ガス状のダイオキシンが雨に溶け込んで降ってくる両方のプロセスの和である。これまでの観測例によれば、粒子状のダイオキシン類、すなわち、塩素数の多いダイオキシン類同族体の方が、より効率よく大気から沈着している。また、気温の低い季節にダイオキシン沈着量は増える傾向にあり、これは、低温のためダイオキシン類のガス-粒子分配が粒子側に傾くためだと考えられている。乾性沈着では、粒子の大きさが沈着速度に影響する。一般に大気中の粒子は粒径が $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のところで沈着速度は最小になり、それより径が大きくても小さくても速くなる。

2.4.2 水

ダイオキシンは、親油性の強い化合物として例外なく非常に低い溶解度を有し、その溶解度はハロゲン化度の増加とともに減少し、 ng/l あるいはそれ以下のレベルで変動する(例えば 2, 3, 7, 8-Cl₄DD の水溶解度は最大 200 ng/l 、八塩素化ジベンゾパラダイオキシンは最大 0.4 ng/l である。これらの成分が水中に達するとその $\log K_{ow}$ 値と $\log K_{oc}$ 値が大きいため、懸濁した粒子(沈降汚泥)に優先的に吸着されるか、あるいは親油性の部分区画に分配される。

ダイオキシンの地表水域への広範囲な侵入路としては、まず第一に大気からの移行が考えられ、その結合は熱発生源が最も重要な排出源と見られる。さらに PCDD 及び PCDF は、工場及び家庭から流出する汚染排出によって、やはりかなりの規模で地表水域に到達する。

2.4.3 土壌

土壌中の PCDD 及び PCDF は、非常に長期間にわたり存在するという特徴を有している。農業用に利用された地面を通じて人間の食物連鎖の中に PCDD/PCDF が直接侵入する可能性もあり、さらに土壌試料の調査によって、PCDD/PCDF による環境汚染の径時をたどり、全体の汚染に対する各種の排出源の寄与を定量することができる。

非農業用に利用される土壌における PCDD/PCDF の最も重要な侵入路は、大気から