

<volume, page no.>

49S, 1-4

<English title>

PRETREATMENT OF DIOXIN ANALYSIS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

<Japanese title>

環境試料中のダイオキシン分析の前処理

<authors>

Chisato MATSUMURA, Kazuo FUJIMORI and Takeshi NAKANO

<key words>

dioxin, soil, sediment, air, accelerated solvent extraction (ASE)

<Japanese key words>

ダイオキシン、土壌、底質、大気、高速溶媒抽出 (ASE)

<captions>

Table 1 抽出方法

Scheme 1 環境サンプルの精製方法

(C1 : Sep-Pak Plus Silica, C2 : Carboxen 1000R)

Figure 1. Carboxen 1000RとSep-Pak Plus silicaを用いたダイオキシン及び関連化合物の溶出パターン

<summary>

本研究は、土壌や底質試料からのダイオキシンの抽出効率をソックスレー抽出、超音波抽出及び高速溶媒抽出 (ASE) で比較を行った。その結果ASEは多数のサンプルからダイオキシン類を同時に抽出するに大変便利で、抽出溶媒に用いられるアセトンが少量で次のクリーンアップ操作へ移る為、n-ヘキサンへの転換が容易であった。

労力を要するクリーンアップ操作を改良する為、カーボン埋蔵シリカゲル、市販されている充填済みカートリッジ (ENVI-CARB, ENVI-CARB C, Carboxen 1000及びCarboxen 1000R) を用いダイオキシン類の溶出試験を行った。Carboxen 1000Rをトルエンで逆方向から溶出した時、理想的な溶出パターンが得られる事がわかった。

<translator>

金子敏郎

はじめに

廃棄物焼却炉から排出される高い毒性のダイオキシン類 (PCDDs/PCDFs) による汚染への高い関心から、これらの化合物の環境汚染分布とその動向の把握についての社会的要求が急速に高まっている。自治体焼却炉から発生するPCDDs/PCDFsの分析方法は、通達 (日本環境庁ガイドライン、1996年9月1日付け) により指導され、近日、公式の環境試料の分析方法が提出される見込みである。

従来のダイオキシン分析前処理方法は複雑で、時間を要し、精度を維持するに大量の溶媒を消費する。

本研究では、土壌や底質試料からのダイオキシンの抽出効率の比較をソックスレー抽出、超音波抽出及び高速溶媒抽出 (ASE) で行った。又ソックスレー抽出における低沸点溶媒、アセトンとヘキサンの適合性についても検討した。労力を要するクリーンアップ操作を改良する為、カーボン埋蔵シリカゲル、市販されている充填済みカートリッジ (ENVI-CARB, ENVI-CARB C, Carboxen 1000及びCarboxen 1000R) を用いダイオキシン類の溶出試験を行った。

器具と方法

土壌と底質

トルエンによるソックスレー抽出、アセトン／ヘキサンによる超音波抽出及びアセトンを用いたASEを評価した。

大気サンプル

約1000m³の大気をハイボリュームエアーサンプラーを用い、微粒子は石英ファイバーフィルター(QMF)に、ガス状ダイオキシン類はポリウレタンフォームプラグ(PUF)に捕集した。

QMFはソックスレー抽出で最初にアセトン、続いてトルエンを、PUFは最初にn-ヘキサン、続いてアセトンを用い行った。

クリーナアップ

各抽出液はヘキサン分配、硫酸洗浄、水洗浄、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフ及び活性炭埋蔵シリカゲルカラムクロマトグラフにより精製した。

ミニカートリッジによるクリーンアップ

ENVI-CARB, ENVI-CARB C, Carboxen 1000及びCarboxen 1000R(Supelco)

ASE(DIONEX ASE-200)

抽出はアセトンを用い150℃、2000psi、60%フラッシング溶媒、5～10分の平衡時間を3回行った。

HRGC/HRMS-SIM

HP-5890/JEOL JMS-700, GC column: SP-2331(60m, 0.25mmID. film:0.2um)

120℃(1min)-50℃/min-200℃-2℃/min-270℃(14.7min)、キャリアーガス：ヘリウム(1.5ml/min)、注入ポート：250℃、イオン化室：250℃、イオン化エネルギー：70eV、詳細なGC/MS分析は前報に記載。

サンプル抽出

土壌と底質サンプルは次の3つの方法、超音波抽出、ソックスレー抽出及び高温高速溶媒抽出(ASE)で抽出した。抽出液は30mLに濃縮しn-ヘキサンで再抽出し、大気サンプルと同様に処理した。

PUFとQMFはソックスレー抽出で24時間アセトンを用い数回抽出した。その後、抽出液を30mLに濃縮しn-ヘキサンで再抽出。その抽出液は硫酸洗浄、続いて水洗浄をした。有機溶媒層は硫酸ナトリウムで乾燥。硫黄を還元する為、少量の活性化した銅を添加し、大気サンプルは1mL、大気粒子と海水は0.3mLに濃縮した。

Table 1 抽出方法

サンプル

超音波

ソックスレー

ASE

土壌、底質 (20-50g)

溶媒

アセトン30ml x 2

n-ヘキサン30ml x 2

トルエン 500ml

アセトン50ml

時間

10min each

24 hours
45 min
Air PUF
溶媒

n-ヘキサン50ml
トルエン 500ml

Air QMF
溶媒

アセトン500ml
トルエン 500ml
アセトン50ml

結果と考察

ASEに土壌、底質サンプル適用した時のPCDD/DF抽出効率は、サンプル及びダイオキシン異性体の特性により有効であり、これらはソックスレー抽出と同じであった。

ASEは、一昼夜抽出後減圧下で溶媒（トルエン）除去を要するソックスレー抽出と比較し、時間と溶媒量を削減する。超音波を用いる抽出法のPCDD/DF回収率は、ソックスレーの50%以下であった。ASEは多数のサンプルからダイオキシン類を同時に抽出するに大変便利で、抽出溶媒に用いられるアセトンが少量で次のクリーンアップ操作へ移る為、n-ヘキサンへの転換が容易であった。

空気中の粒子状PCDD/DFを捕集したQMFは、アセトン、続いてトルエンを用いたソックスレー抽出で行った。ほとんどのPCDD/DFは最初のアセトンで抽出され、続くトルエン抽出にはほとんど見られなかった。アセトンはQMFからPCDD/DFを抽出するのに大変有用で次のクリーンアップ操作の為のn-ヘキサンへの転換が容易にできた。

PUFはn-ヘキサンを用いソックスレー抽出し、次にアセトンで抽出した。ほとんどのPCDD/DFはn-ヘキサンで抽出され、次のアセトンには何も抽出されなかった。

数種類の充填済みカーボンカートリッジにおけるPCDD/DF、PCBs及びPCNsの溶出を調べた。ノンポーラスのグラファイトカーボンENVI-CARB(100m²/g)、ENVI-CARB C(10m²/g)でのPCDD/DFの溶出容量は大きく変化し、PCDD/DFはジクロルメタン／n-ヘキサン=20/80に時々溶出した。

これはカートリッジ内でチャンネルリング現象が起こり、溶媒はマクロポアーが無い為、粒子のポアー内ではなく表面を通過した為と考えられた。それに対しCarboxen 1000、Carboxen 1000 Rはモレキュラーシーブであり、球状で大きい表面積を有しカートリッジ内にしっかり充填されている。これらの合成吸着剤はマクロポアー（500Å）を持つ為、強い吸着力を有する。そして分析対象化合物に対する強い吸着により通常の溶出に時間を要する。しかしCarboxen 1000 Rは溶出方向を変えられるリバーシブルタイプである為、n-ヘキサン、ジクロルメタン/n-ヘキサン（20/80）を正方向で流した後、PCDD/DFをトルエンでバックフラッシュ溶出する事により他の妨害物質との分離が良好で、シリカゲルカーボンクロマトグラフィーより理想的であった。

Figure 1にSep-Pak SilicaとCarboxen 1000Rを直列に接続した時のダイオキシン類の溶出パターンを示す。

Carboxen 1000Rをトルエンで逆方向から溶出した時、理想的な溶出パターンが得られる事がわかった。しかし、この条件では、non-ortho, mono-ortho PCBsとdi-ortho PCBs及びdi-ortho-PCBs,PCNsがダイオキシンフラクションに溶出した。Carboxen 1000Rに予備加熱した

トルエンを用いバックフラッシュする方法がPCDD/DFクリーンアップに推奨される。

参考文献

図1. 環境サンプルのクリーンアップ

Figure 1. Carboxen 1000RとSep-Pak Plus silicaを用いたダイオキシン及び関連化合物の溶出パターン

縦軸：回収率、横軸：溶出番号

1-10：n-ヘキサンでの正方向溶出(100mL)

11-16：20%ジクロロメタン/n-ヘキサンでの正方向溶出(60mL)

17-24：トルエンでのバックフラッシュ(80mL)

<volume, page no.>

49S, 5-8

<English title>

Level of PCB congeners in Ambient Air

<Japanese title>

大気中PCB同族体の濃度レベル

<authors>

Chisato MATSUMURA, Kazuo FUJIMORI, Takeshi NAKANO

<key words>

PCB, air, homologue distribution, particle, gas

<Japanese key words>

PCB、大気、同族体分布、粒子状、ガス状

<captions>

Figure 1平均温度(°C)、大気圧(hPa)、降雨量とPCB濃度の変化

Figure 2平均温度(°C)、大気圧(hPa)とガス状及び粒子中PCB分布の関係

Figure 3ガス状及び粒子中PCBの同族体分布

Figure 4各同族体中のPCB異性体比

<summary>

この研究では高分解能GC/MS-SIMで特定されるCo-PCBsを含むPCBsの環境への分布に焦点を当てた。そしてPCBs組成とサンプリング日の気候との関係を議論した。

大気中のPCB合計濃度は平均して600pg/m³(80~1,700pg/m³)であった。大気中でガス状及び粒子中PCB濃度は、それぞれ50~1,700pg/m³、2~120pg/m³であった。ガス状PCBと粒子中PCBの同族体分布に違いがあり、ガス状には3~5塩化PCBsが、粒子中のPCBは5~7塩化PCBsが主として占められていた。

<translator>

金子敏郎

はじめに

ポリクロロビフェニル(PCBs)は209種類の同族体からなり、その化学的安定性及び熱安定性により熱媒体やトランス油として広く使用されていた。生態系への重大な影響の為、1972年にその製造と使用が中止された。過去の未規制な放出とその長期安定性の為、食物連鎖を介し濃縮され生態系に重大な影響を与えた。最近、廃棄物の燃焼過程で生成されるコプラナーPCB(Co-PCBs)の毒性を理解する為、環境研究では特定の同族体PCB分析が必要とされている。

この研究で我々は高分解能GC/MS-SIMで特定されるCo-PCBsを含むPCBsの環境への分布に焦点を当てた。そしてPCBs組成とサンプリング日の気候との関係を議論した。

使用器具と方法

大気サンプルは神戸にある研究所屋上で捕集した。65サンプルは1996年9月から12月に、4サンプルは1997年11月から12月にサンプリングを行った。

大気捕集

粒子の捕集には石英製マイクロファイバーフィルター(QMA;Whatman QM-A 8 x 10

inches)、ガス状PCBsには2つのポリウレタンフォーム(PUF, 9cm径 x 5cm)を付けたハイボリュームエアサンプラー(紀本電子株式会社)を用い大気サンプルの捕集を行った。大気サンプルは24時間で1000m³捕集した。PUFプラグは使用前にアセトンを用いたソックスレー抽出で24時間洗浄した。

サンプル抽出

PUFとQMAはアセトンを用いたソックスレー抽出で24時間、数回抽出し、抽出液を30mL迄濃縮しn-ヘキサンで再抽出した。その抽出液は硫酸で洗浄し、さらに水で洗浄した。有機層は硫酸ナトリウムで脱水。硫黄を還元するため少量の還元銅を添加し、PUF抽出液は1mL、QMA抽出液は0.3mLに濃縮した。

GC/MS-SIM 条件

PCB同族体のHRGC/HRMS-SIM分析はJMS-700質量分析計(JEOL)をHP5890ガスクロマトグラフに接続し行なった。分離には5%ジフェニルポリジメチルシロキサン(膜厚0.33μm)にコーティングした内径0.2mm、長さ25mのフーズドシリカカラム(HP Ultra-2, Hewlett Packard)を用いた。キャリアーガスとしてHeを流速1.5ml/minで流した。サンプル注入量2μL、注入ポート温度250°C、インターフェイス温度250°C、チャンバー温度250°C、カラムオーブンは70°C(2 min) - 8°C/min - 300°C(8 min)の昇温プログラムを行った。質量分析計はイオン化エネルギー70eVのイオン衝撃イオン化法で行った。分解能は10,000以上[perfluorokerosene(PFK)のm/z 219]であった。

結果と議論

PCB濃度

大気中のPCB合計濃度は平均して600pg/m³(80~1,700pg/m³)であった。大気中でガス状及び粒子中PCB濃度は幅広い濃度範囲で存在し、それぞれ50~1,700pg/m³、2~120pg/m³であった。

サンプリング日の平均温度(°C)、大気圧(hPa)、降雨量とPCB濃度変化をFigure 1に示す。降雨により大気中PCB濃度は低下するようである。サンプリング日の平均温度(°C)、大気圧(hPa)とガス状及び粒子中のPCB分布の関係をFigure 2に示す。温度とガス状PCB濃度にわずかの相関が認められたが、大気圧との間には相関が見られなかった。それに反して、粒子中PCBと温度、大気圧には相関が見られた。PCB製品から放出される大気中PCBsは、粒子に吸着及び脱着を交互に起こし、環境に拡散し、一方、燃焼過程で生成するポリクロロナフタレン(PCN)とポリクロロダイオキシン類(PCDD/PCDF)は大気中の微粒子に強く結合していると考えられる。

同族体分布と異性体パターン

ガス状PCBと粒子中PCBの同族体分布に違いがある。ガス状には3~5塩化PCBsが、粒子中のPCBは5~7塩化PCBsが主として占められていた。Figure 3にガス状及び粒子中PCBの同族体分布の例を示す。

大気中のジクロロ体PCBの主な異性体は#5(2,3-)/#8(2,4'-),#11(3,3'-),#12(3,4-)#13(3,4'-)と#15(4,4'-)であった。Figure 4に各同族体の異性体比の例を示す。KC(カネクロール300,400,500,600の当量混合)と比較すると、3塩化PCB異性体の場合、#22(2,3,4'-),#35(3,3',4'-)と#37(3,4,4'-)が増加した。4塩化異性体の場合、#70(2,3',4',5-),#66(2,3',4,4'-),#56(2,3,3',4'-)及び#77(3,3',4,4'-)がKCに比較しかなり増加していた。5塩化異性体は#118(2,3',4,4',5-)と#105(2,3,3',4,4'-)が主であり、#82(2,2',3,3',4-),#123(2,3',4,4',5'),#107(2,3,3',4',5-)と#126(3,3',4,4',5-)がKCに比較し増加していた。特に粒子中には#126(3,3',4,4',5-)がKCに比較し増加していた。6塩化異性体の場合、KC中最

も少ない含有量の#155(2,2',4,4',5-)が大気中でも検出された。#156(2,3,3',4,4',5-),#157(2,3,3',4,4',5'-)と#169(3,3',4,4',5,5'-)がKCに比較し増加した。

Figure 1平均温度(°C)、大気圧(hPa)、降雨量とPCB濃度の変化

Figure 2平均温度(°C)、大気圧(hPa)とガス状及び粒子中PCB分布の関係

Figure 3ガス状及び粒子中PCBの同族体分布

Figure 4各同族体中のPCB異性体比

参考文献

<volume, page no.>

49S, 9-12

<English title>

THE MONITORING OF DIOXINS AND RELATED COMPOUNDS IN RIVER WATER

<Japanese title>

河川水中ダイオキシン類及び関連化合物のモニタリング

<authors>

Chisato MATSUMURA, Kazuo FUJIMORI, Takeshi NAKANO

<key words>

Dioxin, PCB, PCN, river water

<Japanese key words>

ダイオキシン、PCB、PCN、河川水

<captions>

Table 1 河川水中のPCDDs, PCDFs, PCBs及びPCNsの濃度

Figure 1 河川水中のPCDDプロファイル

Figure 2 河川水中のPCDFプロファイル

Figure 3 河川水中のPCBプロファイル

Figure 4 河川水中のPCNプロファイル

Figure 5-1 河川水中のTe4-O8CDDsとTe4-O8CDFsの比較

Figure 5-2 河川水中のM1-Tr3CDDsとM1-Tr3CDFsの比較

<summary>

加古川の河川水100 Lを5つのポリウレタンフォーム(PUF: 径8.5cm x 長さ5cm)の入ったガラス製コンテナに流速2 L/minで通水し捕集。1998年7月より隔月でサンプリング。

その結果PCDDs/DFs(4塩化～5塩化)は11-110pg/Lで文献値より少し低めであった。

PCDDs(1塩化～8塩化)は65-200pg/L(平均130)、PCDFs(1塩化～8塩化)は15-17pg/L(平均16)であった。

2塩化ジベンゾ-p-ダイオキシンでは2,6-/2,7-/2,8-D2DDs、4塩化ジベンゾ-p-ダイオキシンの約90%は1,3,6,8-T4CDDと1,3,7,9-T4CDDで構成されていた。5塩化ジベンゾフランではCNPから発生した2,4,6,8-T4CDFが最も重要な異性体であった。

大気ではPCDDsとPCDFsの比はフライアッシュのと類似しているが、水と土壌ではPCDFsの比が減少する傾向にある。

2塩化ビフェニルでは大気、底質などにも見られる4つの異性体、11(3,3'-), #15(4,4'-), #12(3,4'-), #13(3,4'-) (IUPAC No) が主な異性体であった。

<translator>

金子敏郎

はじめに

ポリクロロジベンゾ-p-ダイオキシン(PCDDs)/ポリクロロジベンゾフラン(PCDFs)はそれぞれ75, 135の異性体がある。これらは燃焼工程、パルプの漂白及び農薬の製造から生成する。ポリクロロビフェニル(PCBs)とポリクロロナフタレン(PCNs)はそれぞれ209, 75の異性体がある。PCBsとPCNsは熱媒体、電子用オイルなど幅広く大量に使用されてきた。PCBs, PCNsも又燃焼工程で生成されると報告されている。これらの化合物は化学的又生物学的にも安定な為、環境に残存すると考えられる。それ故、これらの化合物の生体濃縮とその生態系への影響が指摘されている。PCDDs, PCDFs及びPCBsのいくつかの異性体は高い毒性を有し又内分泌攪乱物質として

も疑われている。さらに、これらの異性体分布から、これらの発生源と同様に拡散、消長及び挙動に関する重要な情報が得られる。それ故、環境中のこれらの異性体濃度と分布をモニターする事は重要である。さらに、これらの化合物は多くの異性体を持ち、かつ環境中濃度が低い為、水サンプル中ではこれらの化合物をしばしば検出できない。環境中の異性体分布と濃度レベルを把握するため、河川水をサンプリングする場所で大量捕集しなければならない。

それ故、我々は現場サイトでポリウレタンフォーム(PUF)の吸着剤を用い河川水を100L捕集し、高分解のGC/MS-SIM(HRGC/MS-SIM)によりダイオキシン類の異性体を特定した。この報告ではこの検討結果について記載する。

使用器具と方法

サンプリング方法

サンプリングは加古川で1998年7月より隔月で行った。100 Lの河川水をクリーンな5つのポリウレタンフォーム(PUF: 径8.5cm x 長さ5cm)の入ったガラス製コンテナに流速2 L/minで通水した。この方法で化合物は吸着され捕集された。

サンプル抽出とクリーンアップ

PUFはアセトンを用いたソックスレー抽出で24時間、数回抽出し、抽出液を30mL迄濃縮しn-ヘキサンで再抽出した。その抽出液は硫酸で洗浄し、さらに水で洗浄した。有機層は1 mLに濃縮した後、硫酸ナトリウムで脱水した。

クリーンアップはSep-Pak silicaとCarboxen 1000Rを直列に接続し行なった。フラクション1と2をいっしょにし、1 mLまで濃縮しco-PCBsを除くPCBsの測定をした。

フラクション3は0.1mLまで濃縮しPCDDs,PCDFs,co-PCBs及びPCNsの測定をした。

GC/MS-SIM 条件

ダイオキシン類のHRGC/HRMS-SIM分析はJMS-700質量分析計(JEOL)をHP5890ガスクロマトグラフに接続して行った。分離には5%ジフェニルポリジメチルシロキサン(膜厚0.33um)にコーティングした内径0.2mm、長さ25mのフーズドシリカカラム(HP Ultra-2, Hewlett Packard)を用いた。キャリアガスはHeを線速51.5cm/sec、サンプル注入量1uL(all-glass falling needle injector)、注入ポート温度250°C、セプタム温度250°C。インターフェイス温度250°C、チャンバー温度250°C、昇温プログラムはTe4-O8CDD/DF分析用に120°C(2 min) - 20°C/min - 192°C(0 min) - 3°C/min - 290°C(2min)で、M1-Tr3CDD/DF,PCB,PCNは70°C(2min) - 8°C/min - 300°C(8min)で行った。質量分析計はイオン化エネルギー70eVのイオン衝撃イオン化法で行った。分解能は10,000以上[perfluorokerosene(PFK)のm/z 331]であった。定量は同位体希釈質量分析で行った。

Table 1 河川水中のPCDDs, PCDFs,PCBs及びPCNsの濃度

結果と考察

100Lの河川水中のダイオキシン類はポリウレタンフォーム(PUF)に濃縮、捕集し異性体分析に用いた。

河川水中ダイオキシン及び関連化合物の濃度

濃度をTable 1に示す。PCDDs/DFs(4塩化～5塩化)の濃度は11-110pg/Lで文献値(1)より少し低めであった。PCDDs(1塩化～8塩化)の濃度は65-200pg/L(平均130)、PCDFs(1塩化～8塩化)は15-17pg/L(平均16)であった。PCDDs/PCDFs濃度は7月から11月にかけて減少したが、PCBs/PCNs濃度には変化が見られなかった。

河川水中ダイオキシン及び関連化合物の同族体分布

Figure 1-4に同族体分布を示す。

2塩化ジベンゾ-p-ダイオキシンでは2,6-/2,7-/2,8-D2DDsが主な異性体であった。4塩化ジベンゾ-p-ダイオキシンの約90%は1,3,6,8-T4CDDと1,3,7,9-T4CDDで構成されていた。5塩化ジベンゾフランではCNPから発生した2,4,6,8-T4CDFが最も重要な異性体であった。2塩化ビフェニルでは大気、底質などにも見られる4つの異性体、11(3,3'-),#15(4,4'-),#12(3,4'-),#13(3,4'-) (IUPAC No) が主な異性体であった。また、#35(3,3',4'-)と#37(3,4,4'-)、#77(3,3',4,4'-),#126(3,3',4,4',5'-),#156(2,3,3',4,4',5'-),#157(2,3,3',4,4',5'-)、#169(3,3',4,4',5,5'-)、#189(2,3,3',4,4',5,5'-)の異性体も検出された。Figure 5はPCDDsとPCDFsの比を示す。大気ではPCDDsとPCDFsの比はフライアッシュのそれと類似しているが、水と土壌ではPCDFsの比率が減少する傾向にある。

Figure 1 河川水中のPCDDプロファイル

Figure 2 河川水中のPCDFプロファイル

Figure 3 河川水中のPCBプロファイル

Figure 4 河川水中のPCNプロファイル

Figure 5-1 河川水中のTe4-O8CDDsとTe4-O8CDFsの比較

Figure 5-2 河川水中のM1-Tr3CDDsとM1-Tr3CDFsの比較

参考文献

<volume, page no.>

49S, 13-16

<English title>

CURRENT STATE OF KNOWLEDGE ABOUT ENVIRONMENTAL LEVELS, SOURCES AND HEALTH RISKS POSED BY DIOXINS IN SAN FRANCISCO BAY, CALIFORNIA USA

<Japanese title>

米国カリフォルニア州サンフランシスコにおけるダイオキシン類の汚染状況、発生源及び健康リスクに関する認識について

<authors>

Richard J, Wenning, Scott N.Folwarkow, Jay F. Murray and James W.Embree

<key words>

dioxin, fish, SAN FRANCISCO BAY,source

<Japanese key words>

ダイオキシン、魚、サンフランシスコ湾、発生源

<captions>

カリフォルニア州、サンフランシスコ湾の水圏に放出されるPCDD,PCDF(出所：SFRWQCB,1997)

カリフォルニア州、サンフランシスコ湾の大気に放出されるPCDD,PCDF(出所：BAAQMD,1996)

<summary>

1999年5月、米国環境保護局(USEPA)は、Clean Water Act 303(d)に基づきサンフランシスコ湾がポリクロロジベンゾ-p-ダイオキシン類とジベンゾフラン類(PCDDs/PCDFs)により汚染されている事を発表した。USEPAの決定は、魚や貝及び底質中のPCDDs/PCDFsにより曝される漁師への理論的な健康リスク、環境汚染レベルや発生源に関する議論を、その地域で活発にした。いくつかの環境団体は魚に含まれるPCDDs/PCGFsの濃度レベルが漁師に及ぼす健康リスクがある事及び湾岸地域にある産業がこの汚染に責任があると主張している。しかしながら、過去5年間に行われた環境の研究によれば、魚に含まれるそれらの濃度は低く、産業からの発生は、湾の汚染の主要な発生源ではない事を示している。この研究ではサンフランシスコ湾における環境汚染レベルについての現況の知識と漁師に対する健康リスクと発生源の誤った認識について触れてみる。

<translator>

金子敏郎

はじめに

1999年5月、米国環境保護局(USEPA)は、Clean Water Act 303(d)に基づきサンフランシスコ湾がポリクロロジベンゾ-p-ダイオキシン類とジベンゾフラン類(PCDDs/PCDFs)により汚染されている事を発表した。USEPAの決定は、魚や貝及び底質中のPCDDs/PCDFsにより曝される漁師への理論的な健康リスク、環境汚染レベルや発生源に関する議論を、その地域で活発にした。いくつかの環境団体は魚中に含まれるPCDDs/PCGFsの濃度レベルが漁師に及ぼす健康リスクがある事及び湾岸地域にある産業がこの汚染に責任があると主張している。しかしながら、過去5年間に行われた環境の研究によれば、魚に含まれるそれらの濃度は低く、産業からの発生は、湾の汚染の主要な発生源ではない事を示している。この研究ではサンフランシスコ湾における環境汚染レベルについての現況の知識と漁師に対する健康リスクと発生源の誤った認識について触れてみる。

環境レベル

過去10年間に渡り、魚、底質、湾に流れ込む雨水中に含まれるPCDDs、特に2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins(2,3,7,8-TCDD)及びPCDFsの存在を検討してきた。二、三の研究では木材加工工場5や雨水の流れ込む河口6などの疑わしき発生源からの溶出に焦点が当てられた。一方他の研究では湾全体のモニタリングプログラム9の一部として地域条件の確立に焦点が当てられた。米国やその他の国においては同程度又はそれ以上に開発された都市の河口域との比較すると、湾の2,3,7,8-TCDDの濃度は比較的低いレベルである。魚、大気及び雨水中のPCDDs、PCDFsの分布パターンは、多種多様の燃焼源からの発生する分析パターンと大変類似している。5,6,9底質中の濃度に関してのデータはわずかであるが、そのPCDDs、PCDFsの分布は、魚、大気及び雨水中に見られる分布パターンを反映していると思われる。湾岸地域から得られた環境データはhepta-、octa-chlorinated PCDDs、PCDFsの存在を示し、生物に大きい影響を与えると見られる四塩化、五塩化同族体は存在しない。

サンフランシスコ湾中PCDDs、PCDFsの主な発生源

サンフランシスコ地区の水質管理局（SFRWQCB）によると、PCDDやPCDFは主として雨水によりサンフランシスコ湾へ放出される(Figure 1)。2

別のPCDD、PCDFの研究では、南カリフォルニアのロサンジェルス地区に位置するサンフランシスコ湾やサンタモニカ湾には雨水から流れ込み、同程度の濃度レベルでかつ類似したパターンを示している。いずれの研究も雨水からのPCDDs、PCDFsの排出総量は、既に知られている、又は疑いのある産業や市民生活から排出される量をはるかに越えている事を示している。

湾岸地区大気管理局によれば、湾岸地区の大気への主な発生源は、自動車と住宅木材の焼却である(Figure 1)。三大発生源からの総2,3,7,8-TCDD毒性当量(TEQs)は2.4g TEQ/yearで他の発生源の合計量(0.47 TEQ/year)のほぼ6倍以上である。湾岸地区のダイオキシン発生源の内容が、USEPAによる米国基準として定められた発生源と著しく異なるのは驚くことではない。USEPAにより特定された多くの大量発生源はサンフランシスコ湾岸地区では見られません。湾岸地区の厳しい規制がこの違いとなり貢献した。

魚中濃度レベルと漁師への理論的な健康リスク

米国388カ所でUSEPAによりサンプリングされた魚の比較12より、サンフランシスコ湾で捕獲された魚中のPCDD、PCDF濃度は、米国における最低濃度レベルの群に属している。7

データは湾で捕獲された魚中の平均2,3,7,8-TCDD TEQは0.77pptでUSEPAにより推定された米国の魚組織中のバックグランドレベルよりも低い値である。魚中のPCDDs、PCDFs濃度は、USEPAにより報告されている北アメリカのクリーンな地域で採れた魚60サンプルのバックグランドレベルの範囲以内である。7

過去5年間に渡りサンフランシスコ湾の魚は高いレベルの水銀とPCBsに汚染されている事から健康への忠告が公表されていた。14

仮に0.7ppt 2,3,7,8-TCDD TEQを含む魚を49g/day（USEPAリスクアセスメントガイドに基づく）摂取したとすると、毎日約38pg 2,3,7,8-TCDD TEQ/dayになる。

米国市民が摂取する魚のPCDDs、PCDFsバックグランド量は、8-65 pg2,3,7,8-TCDD TEQ/dayで、それらは全ての食事からの摂取量（120 pg 2,3,7,8-TCDD TEQ/day）の7-54%になる。全ての魚をサンフランシスコ湾から摂取する漁師は、米国一般市民が曝されるPCDDs、PCDFs量とほぼ同一濃度レベル内である。

カリフォルニア州、サンフランシスコ湾の水圏に放出されるPCDD,PCDF(出所：

SFRWQCB,1997)

カリホルニア州、サンフランシスコ湾の大気に放出されるPCDD,PCDF(出所：BAAQMD,1996)

参考文献