

日本水環境学会MS技術研究委員会 第8回e-シンポ
「有機ハロゲン化合物問題の現状と課題」
(2009年8月1日:神戸市環境保健研究所)

水環境中のダイオキシン類 および水酸化PCB

大阪市立環境科学研究所
先山孝則

都市域を中心とした 水環境中のダイオキシン類汚染の実態 ～大阪市の事例～

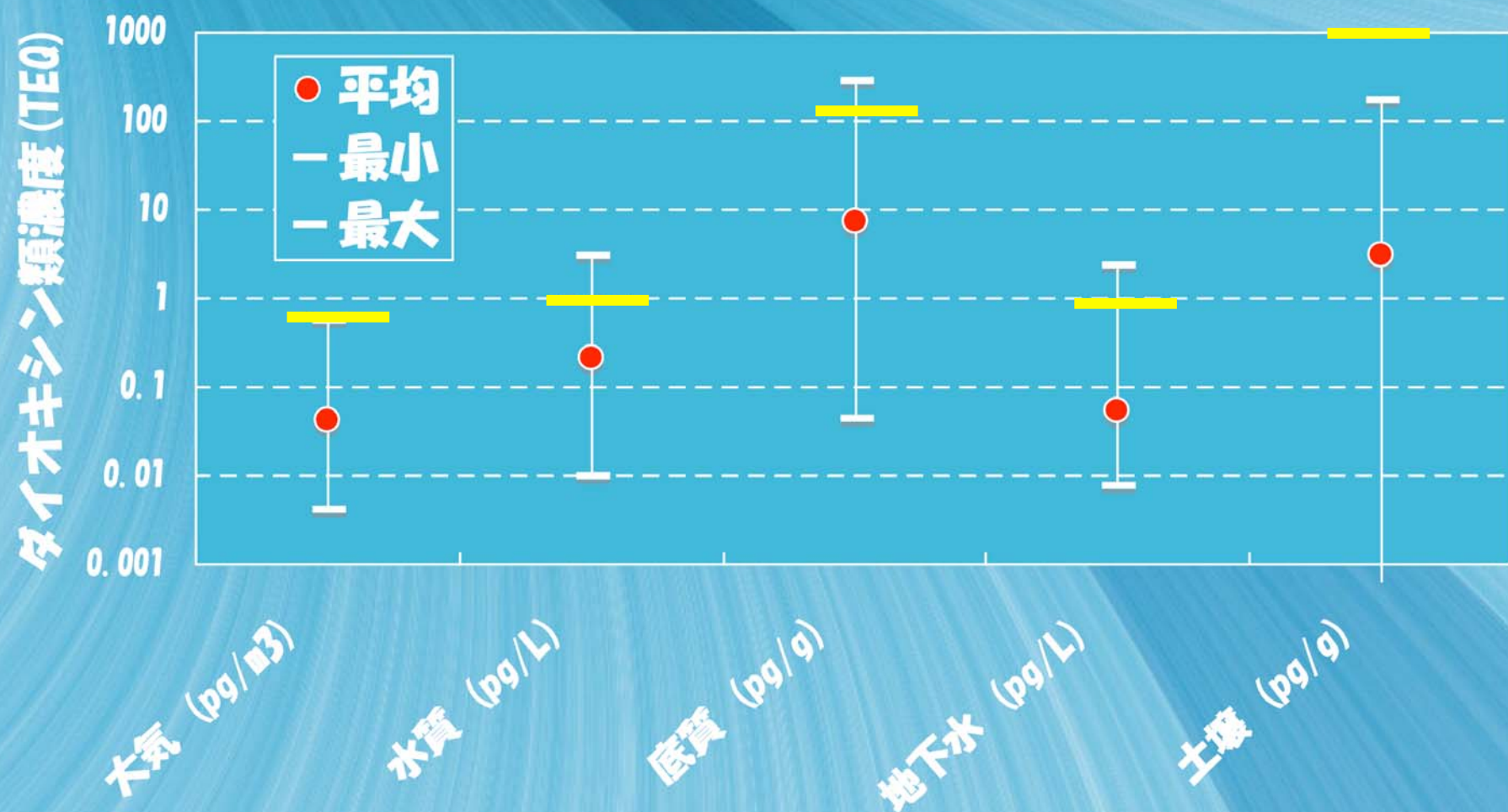
- ✓ **水質・底質中のダイオキシン類の濃度レベルと分布
(大阪市内河川・港湾域及び大阪湾)**
- ✓ **大阪市内の水環境中ダイオキシン類の汚染要因**

我が国のダイオキシン類

(平成20年12月環境省発表)

- ◆ **ダイオキシン類推計排出量**
 - ◆ 286～307g-TEQ/年（平成15年比で約23%削減）
（平成22年の削減目標量：315～343g-TEQ/年）
- ◆ **ダイオキシン類の環境中濃度**
 - ◆ **大気、土壌（一般的状況調査）：環境基準超過なし**
 - ◆ 大気（継続調査地点：40 地点）：PCDD/F平均値は大幅低下
平成9年：0.61pg-TEQ/m³ → 平成19年：0.049pg-TEQ/m³
 - ◆ **水質、底質、地下水質：環境基準超過あり**
 - ◆ 水質環境基準超過地点：45地点（2.5%）
 - ◆ 底質環境基準超過地点：8地点（0.5%）

平成19年度ダイオキシン類に係る環境調査結果 (平成20年12月：環境省)



大阪市内における ダイオキシン類の環境モニタリング

- ✓ 平成4年度より土壌の調査を実施→調査対象を徐々に拡大して大気、水質、底質、土壌、ムラサキイガイ、植物について市内数カ所でのモニタリングを進める
- ✓ 「ダイオキシン類対策特別措置法」に基づき、平成12年度より大気、水質、底質、地下水、土壌におけるダイオキシン類の汚染状況の常時監視を本格的に開始

～水環境～

- ◆ 水質：27地点（海域6、河川域21）、年1～4回
 - ◆ H12:年1回 → H13～17:年2回 → H18～:年1～4回
- ◆ 底質：27地点（原則として水質と同地点）、年1回
 - ◆ H14, 15:一部地点の調査を休止→追加調査に変更
- ◆ 地下水：2～3地点、年1回
 - ◆ H12～16:3地点 → H17～:2地点



試料

◆水質：27地点 ●・年1～4回 ・ 100～200 ℓ

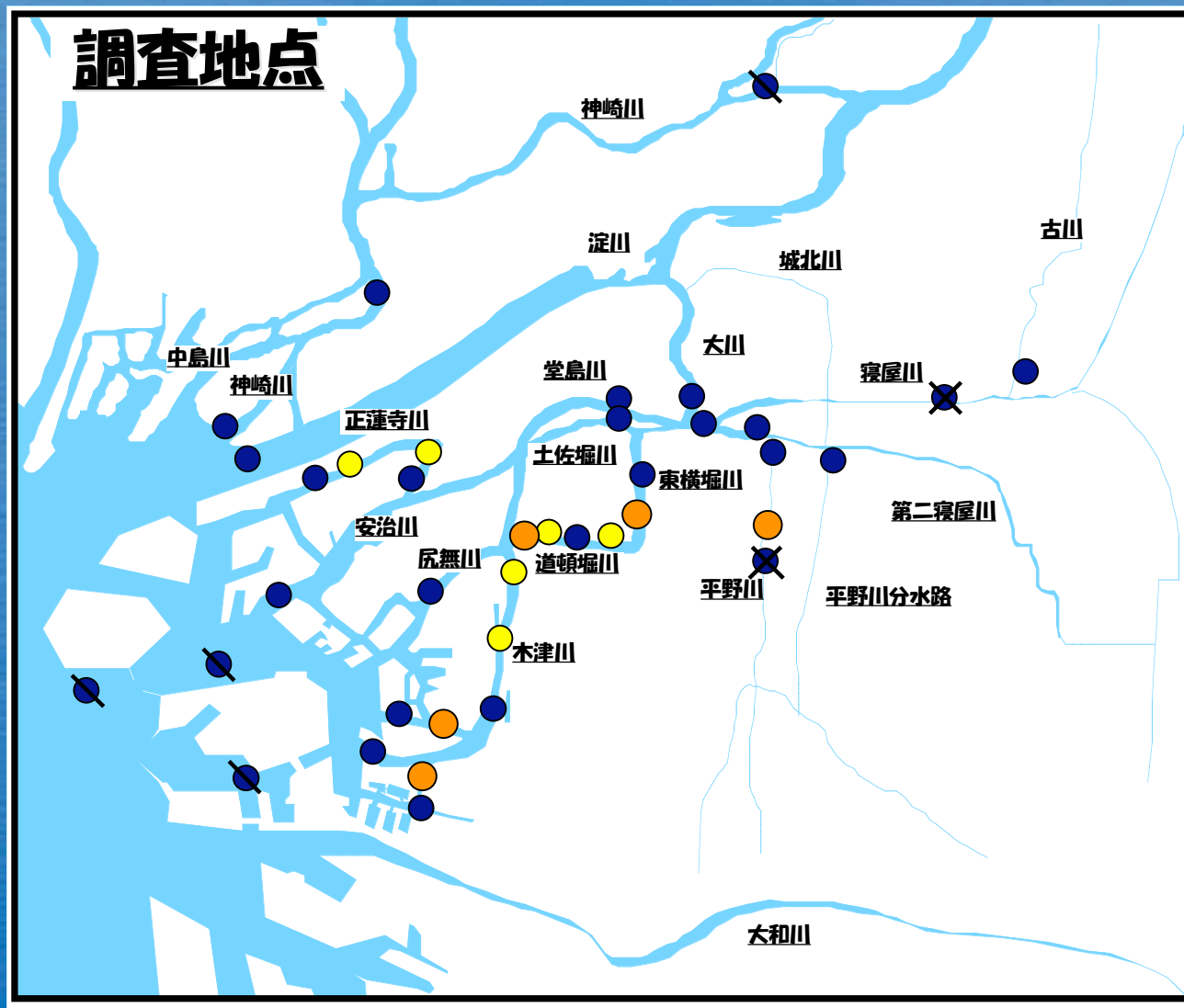
◆底質：27～30地点・年一回（のべ38地点）

平成12, 13, 16年度：水質と同じ地点

平成14, 15年度：水質と同じ地点の一部を休止、高濃度地点周辺に調査地点を追加

休止-  14年度のみ、 14, 15年度

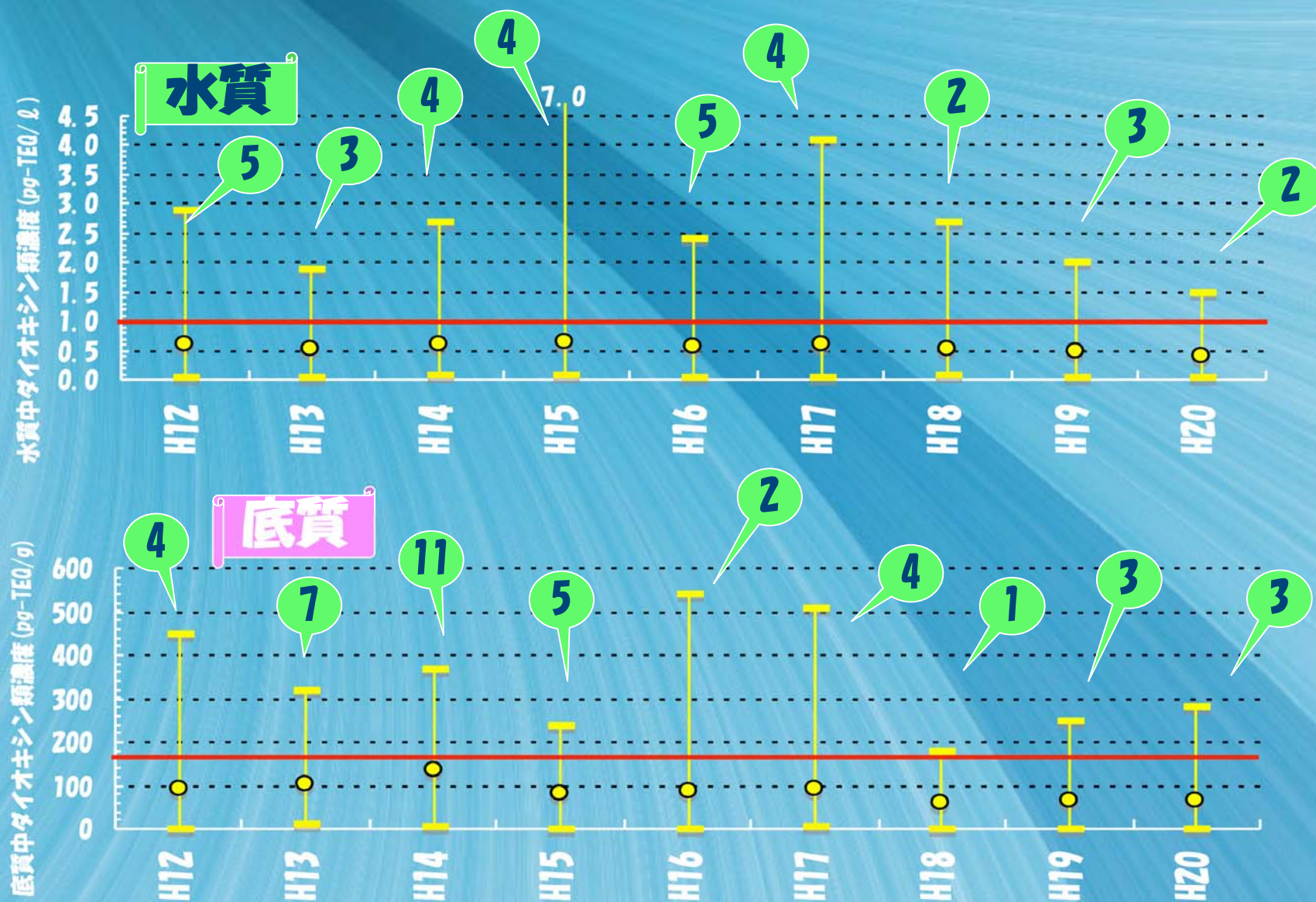
追加-  14年度(6地点)、 15年度(5地点))

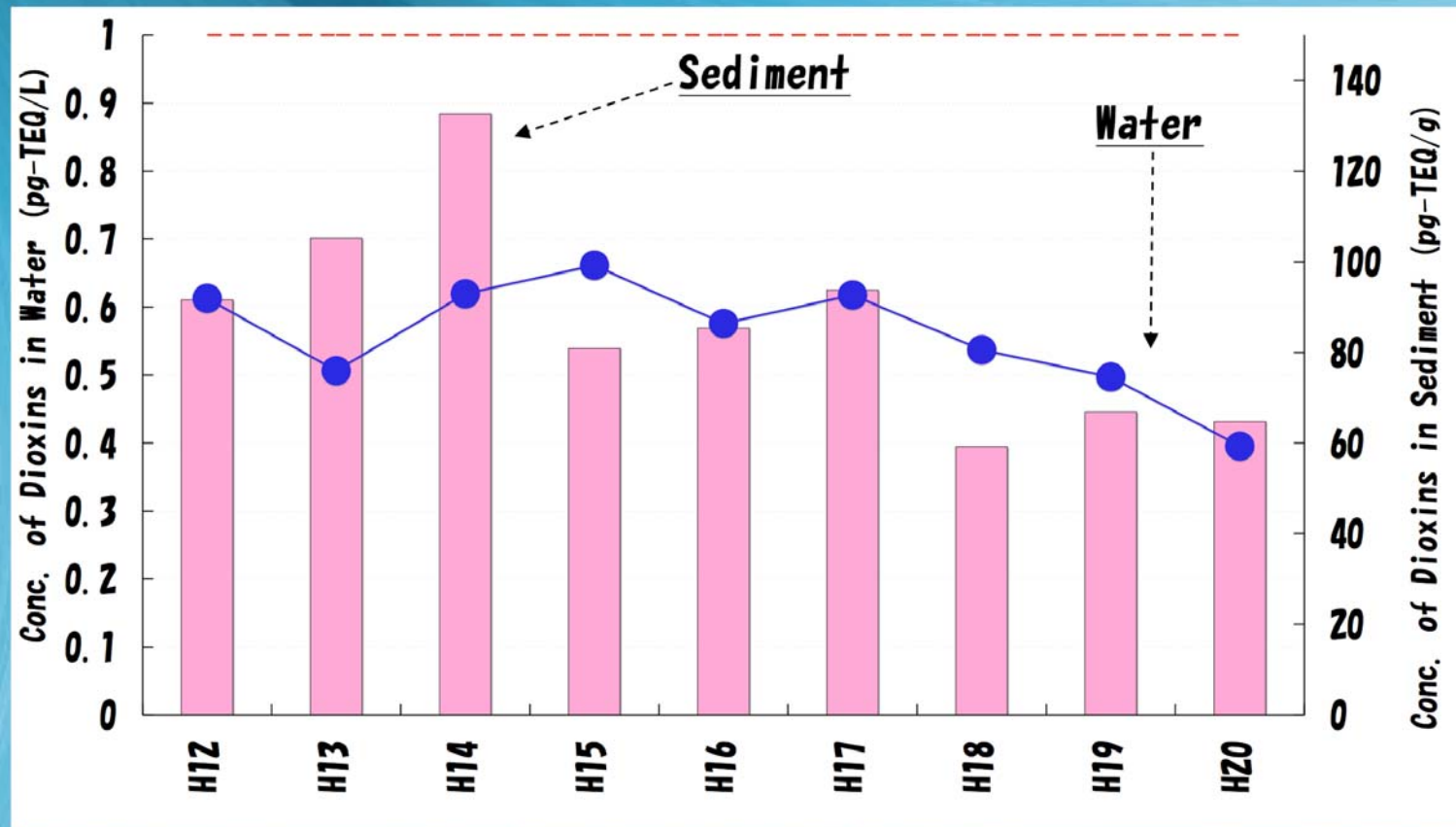


A black and white photograph of a desk lamp with a flexible arm, positioned on the left side of the frame. The lamp's head is directed towards a light-colored wall, casting a focused beam of light. The beam illuminates the Japanese text '大阪市内の濃度レベル' (Concentration level in Osaka city), which is written in large, bold, black characters. The text is arranged in two lines: the first line contains '大阪市内の' and the second line contains '濃度レベル'. The background wall is plain and light-colored, with a subtle horizontal line near the top. The overall composition is simple and focused on the text and the lamp's light source.

大阪市内の 濃度レベル

水質・底質中のダイオキシン類濃度





大阪市域の水質および底質中の
平均ダイオキシン類濃度の経年変化

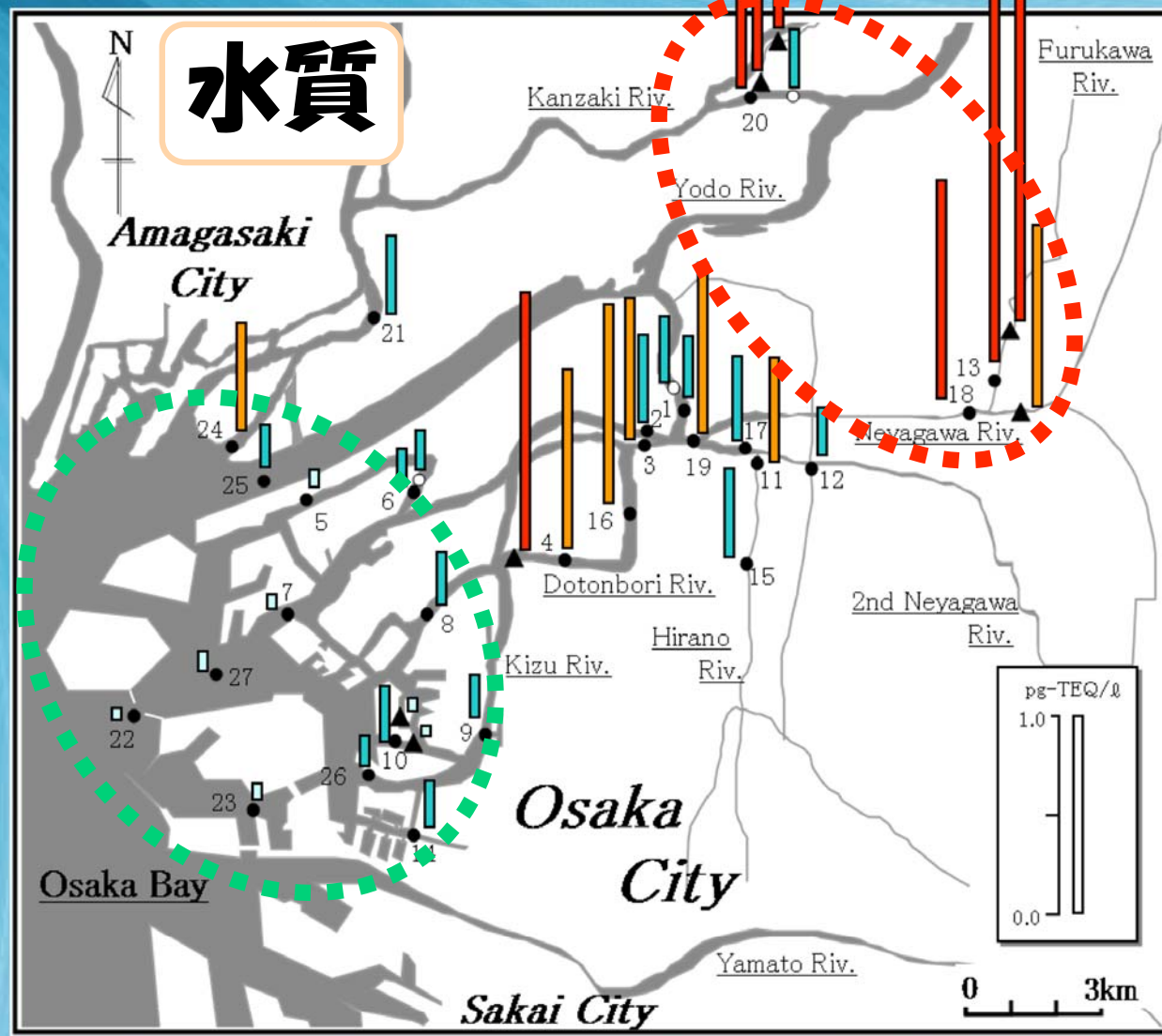
大阪市内の分布

水質中のダイオキシン類分布

(H12-20年度の全調査平均)

● 分布の特徴

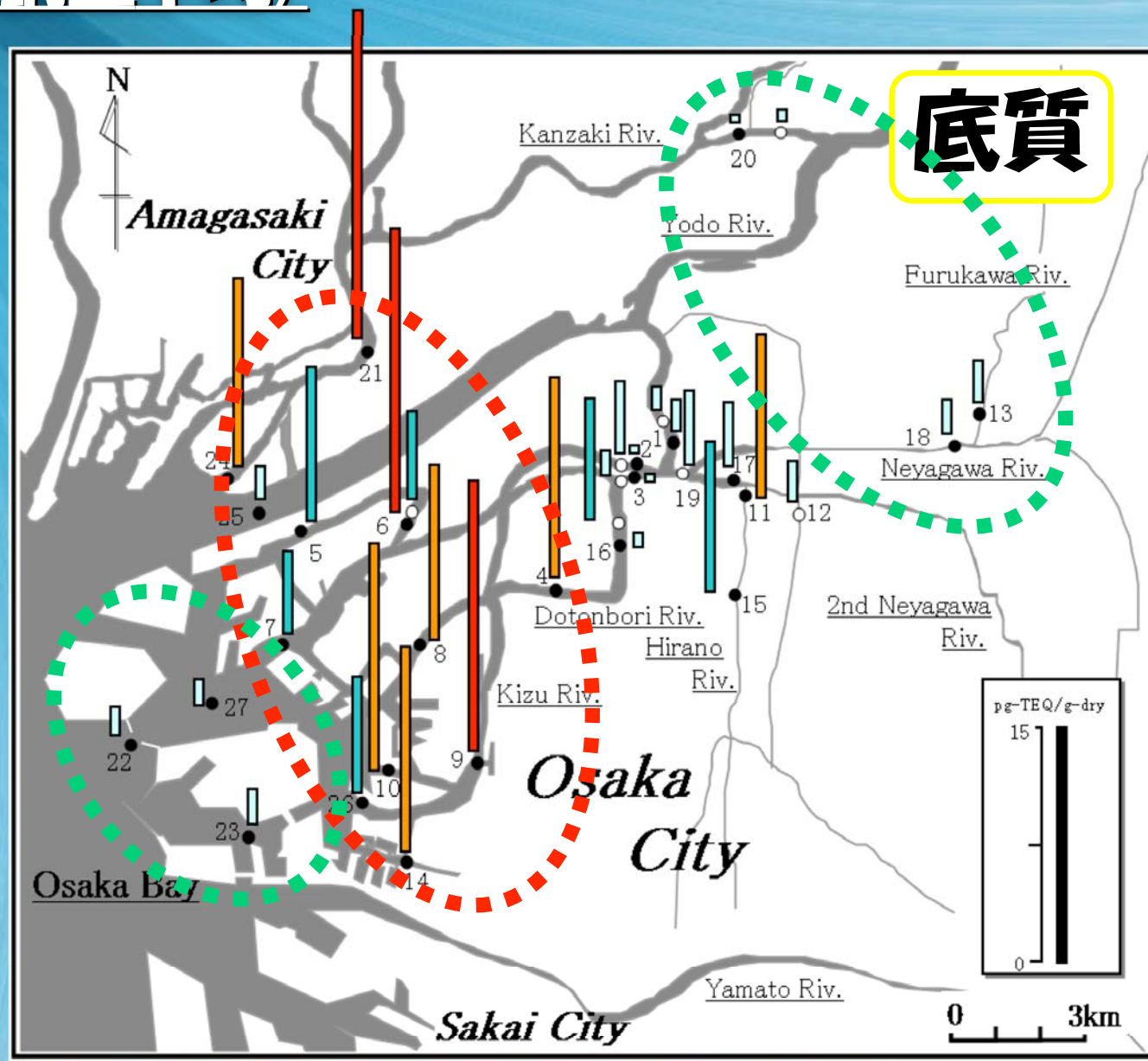
- ✓ 河川上流域で濃度が高く、汽水域から海域にかけて濃度が減少する傾向がある



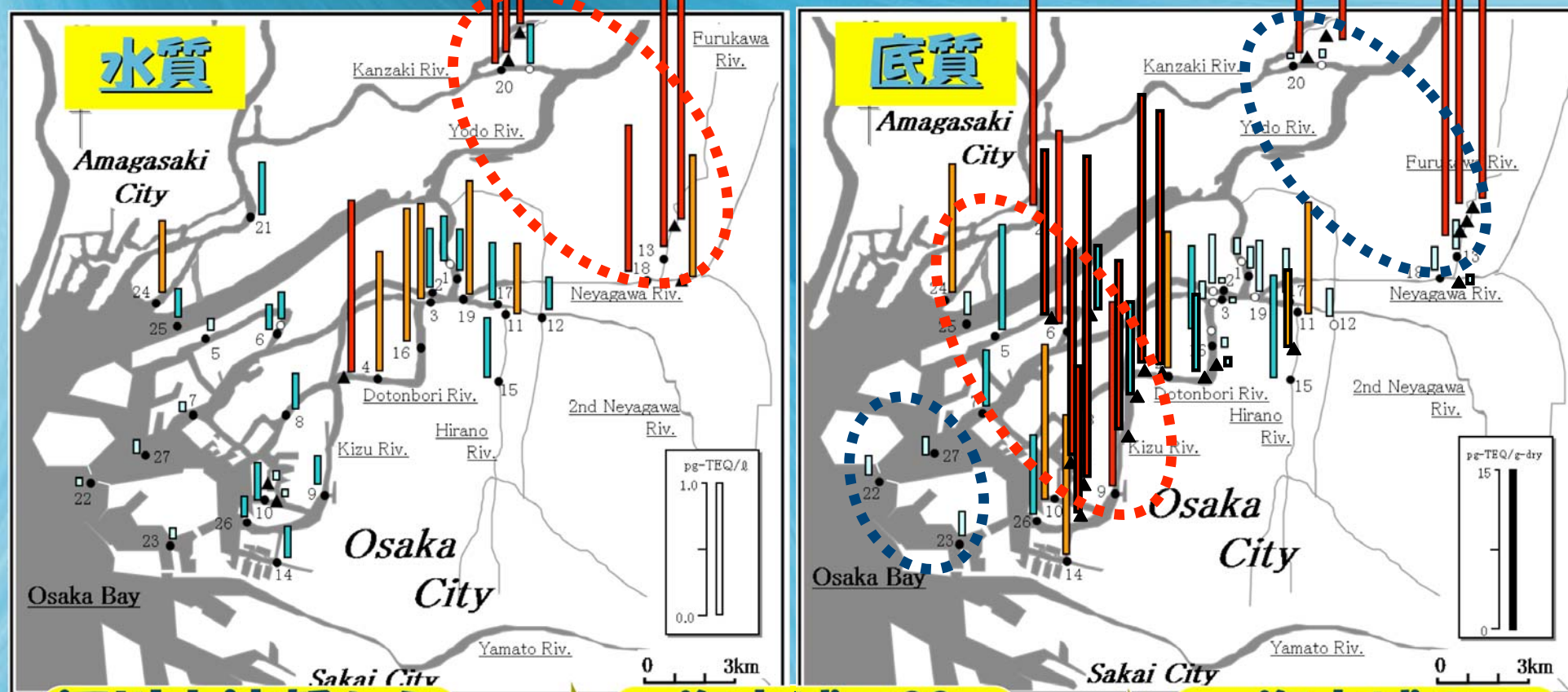
底質中のダイオキシン類分布 (H12-20年度の全調査平均)

● 分布の特徴

- ✓ 汽水域で濃度が高く、河川上流及び海域で濃度が低くなる傾向がある



大阪市内水環境中のダイオキシン類の分布



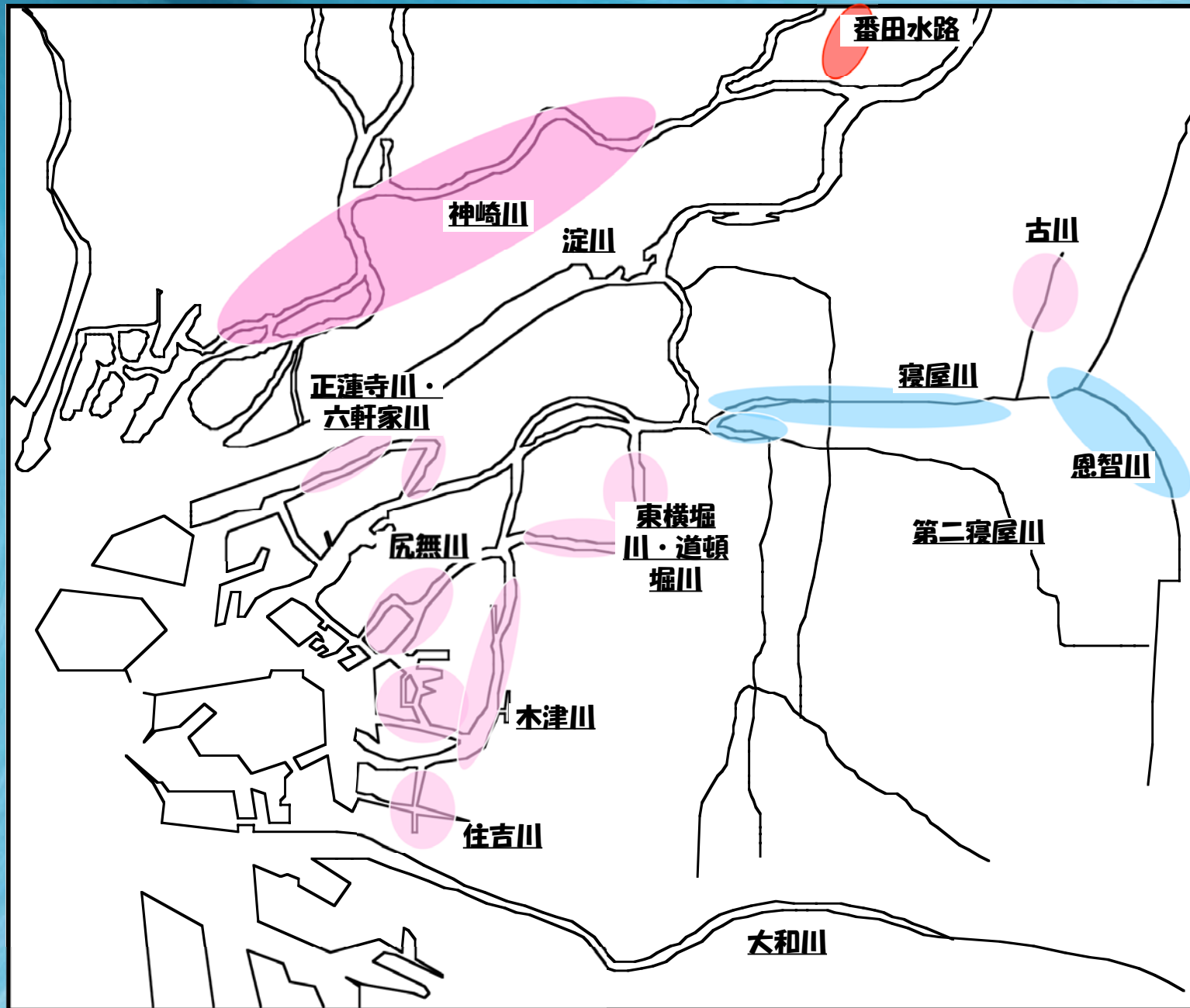
河川上流部から
水とともに移動

汽水域でSS
とともに沈降

汽水域の
底質中に堆積

ダイオキシン類

大阪府・市による底質浄化対策実施予定地域

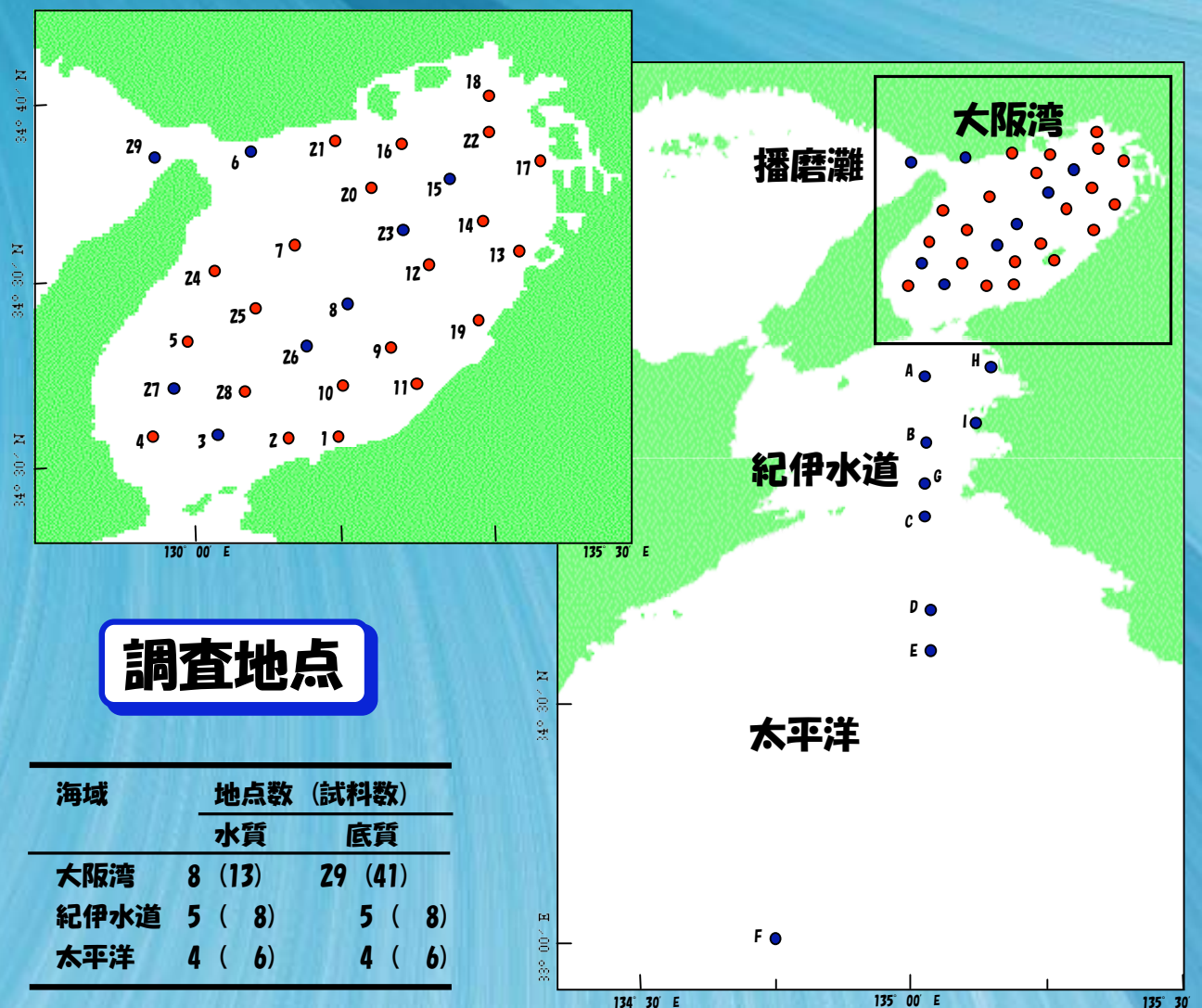


**大阪市域外への
汚染の拡大は？**

大阪湾から太平洋に至る海域の調査

独) 瀬戸内海区水産研究所との共同研究

期間：平成12年4月～平成14年5月



調査船と 調査風景



スミスマッキンタイヤー型採泥器
による表層底質の採取

調査船 しらふじ丸

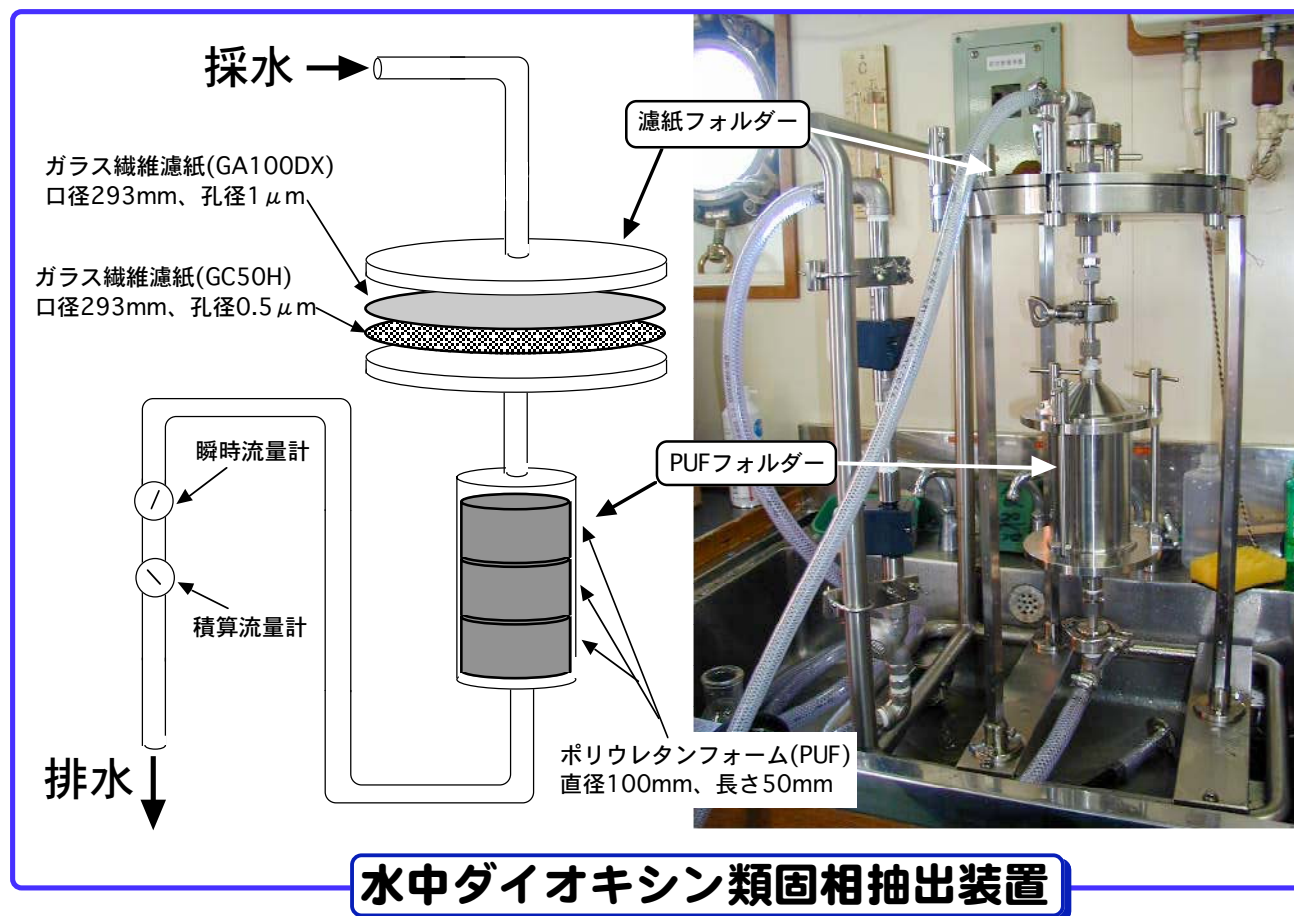
所 属 : (独) 水産総合研究センター
瀬戸内海区水産研究所

全長 : 36.5m 幅 : 6.90m

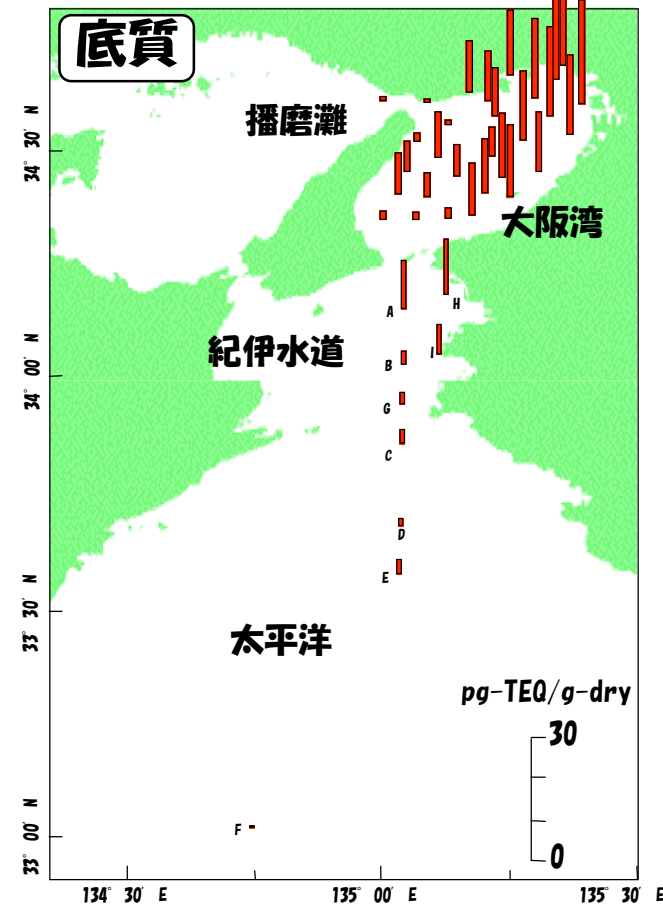
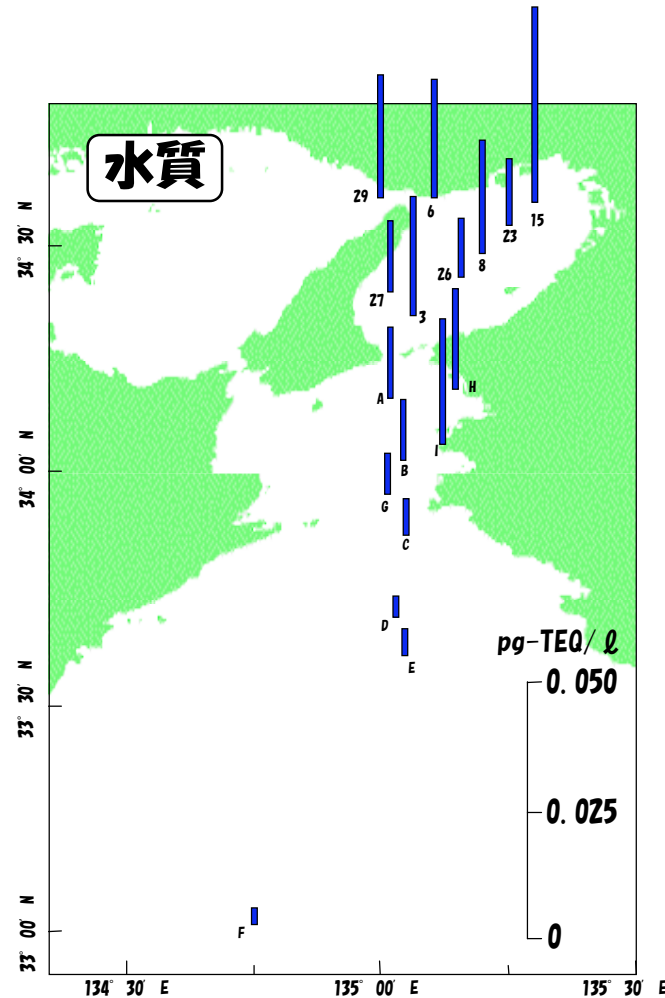
総トン数 : 138トン

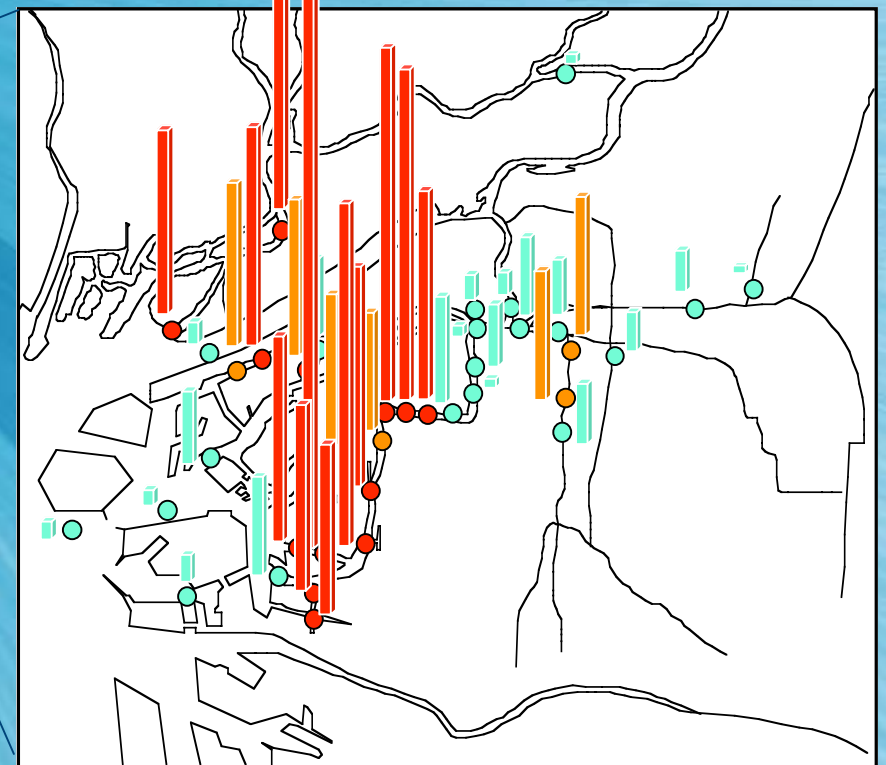
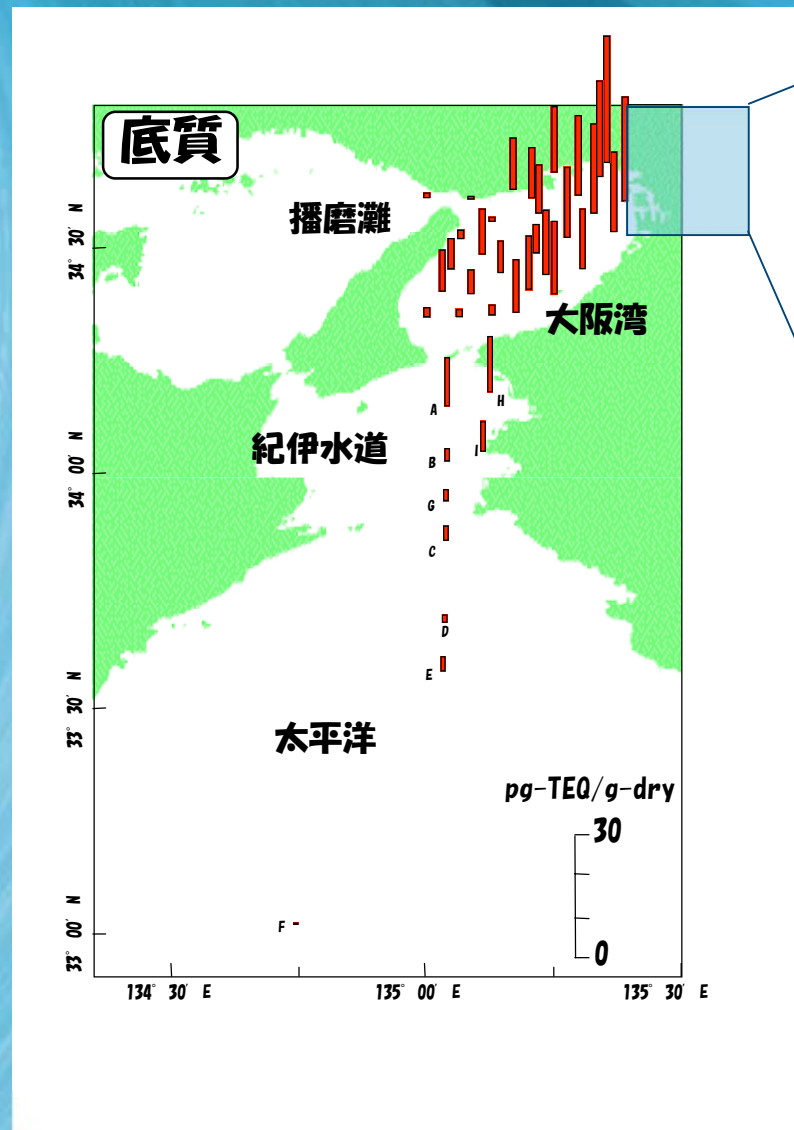


船上での大量海水試料の濃縮



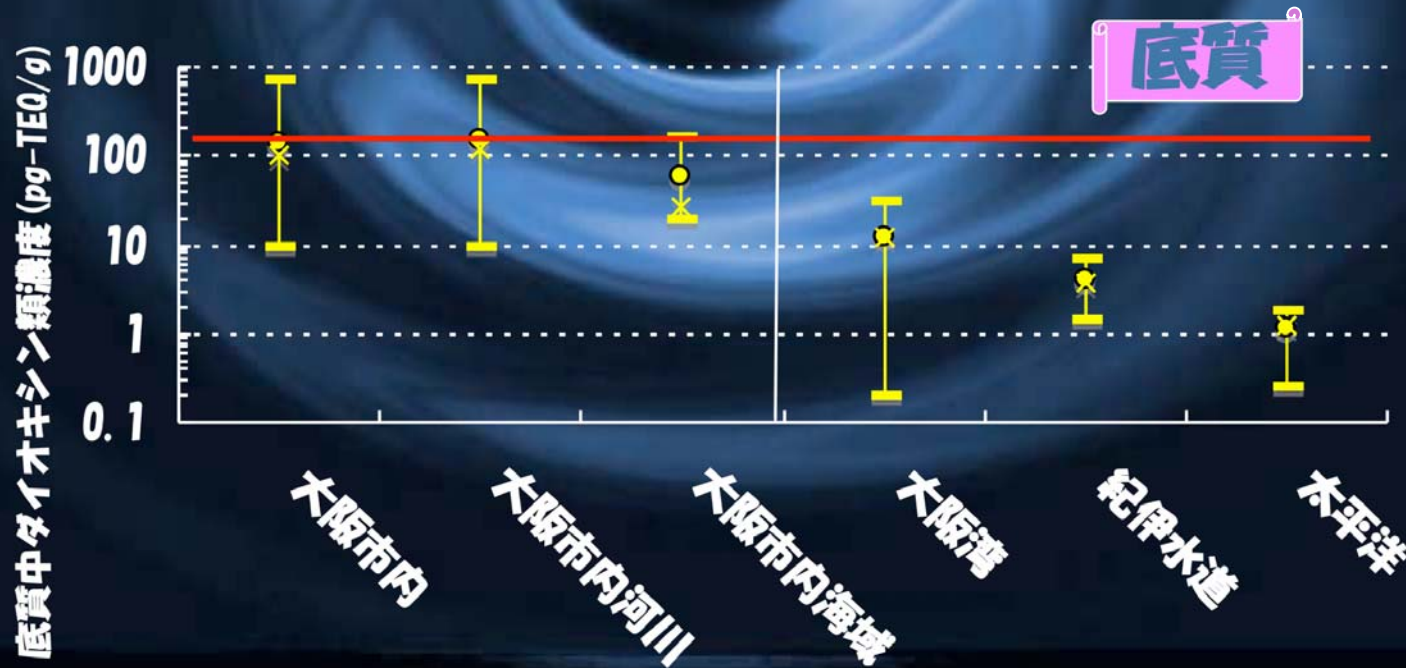
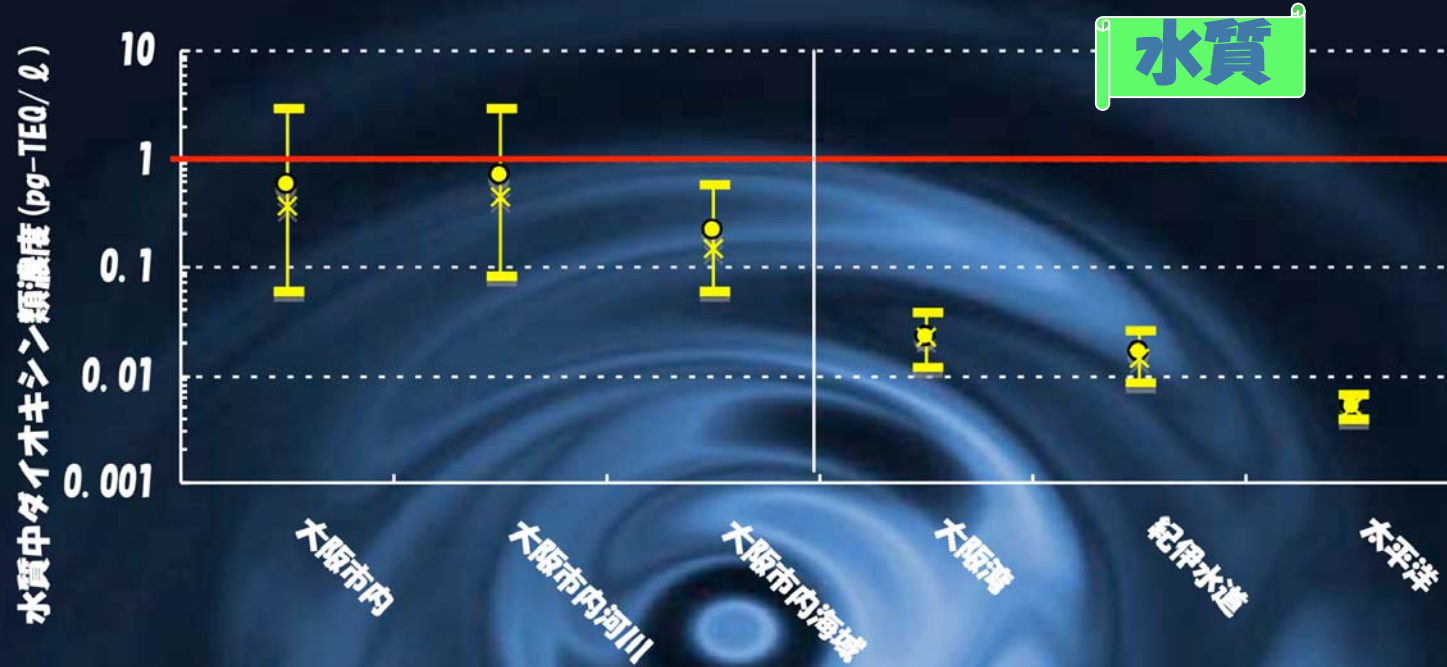
大阪湾から太平洋に至る海域における ダイオキシン類の濃度分布



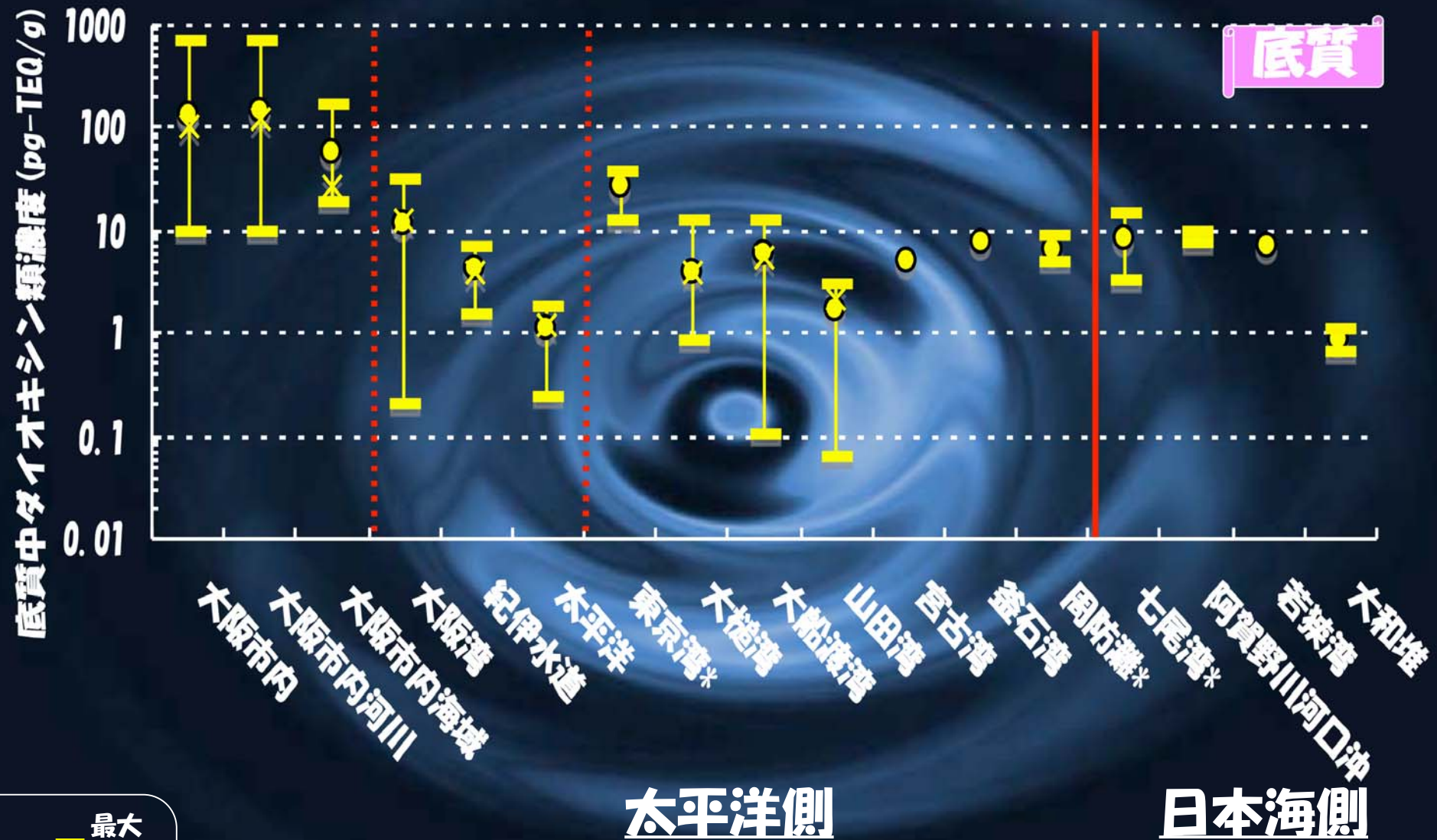


大阪市域から大阪湾における
底質中のダイオキシン類の分布

水質・底質中のダイオキシン類濃度



海域による底質中ダイオキシン類濃度の比較



* mono-ortho-PCBを含まない

大阪市内の水環境中 ダイオキシン類の汚染要因

環境中のダイオキシン類の特徴

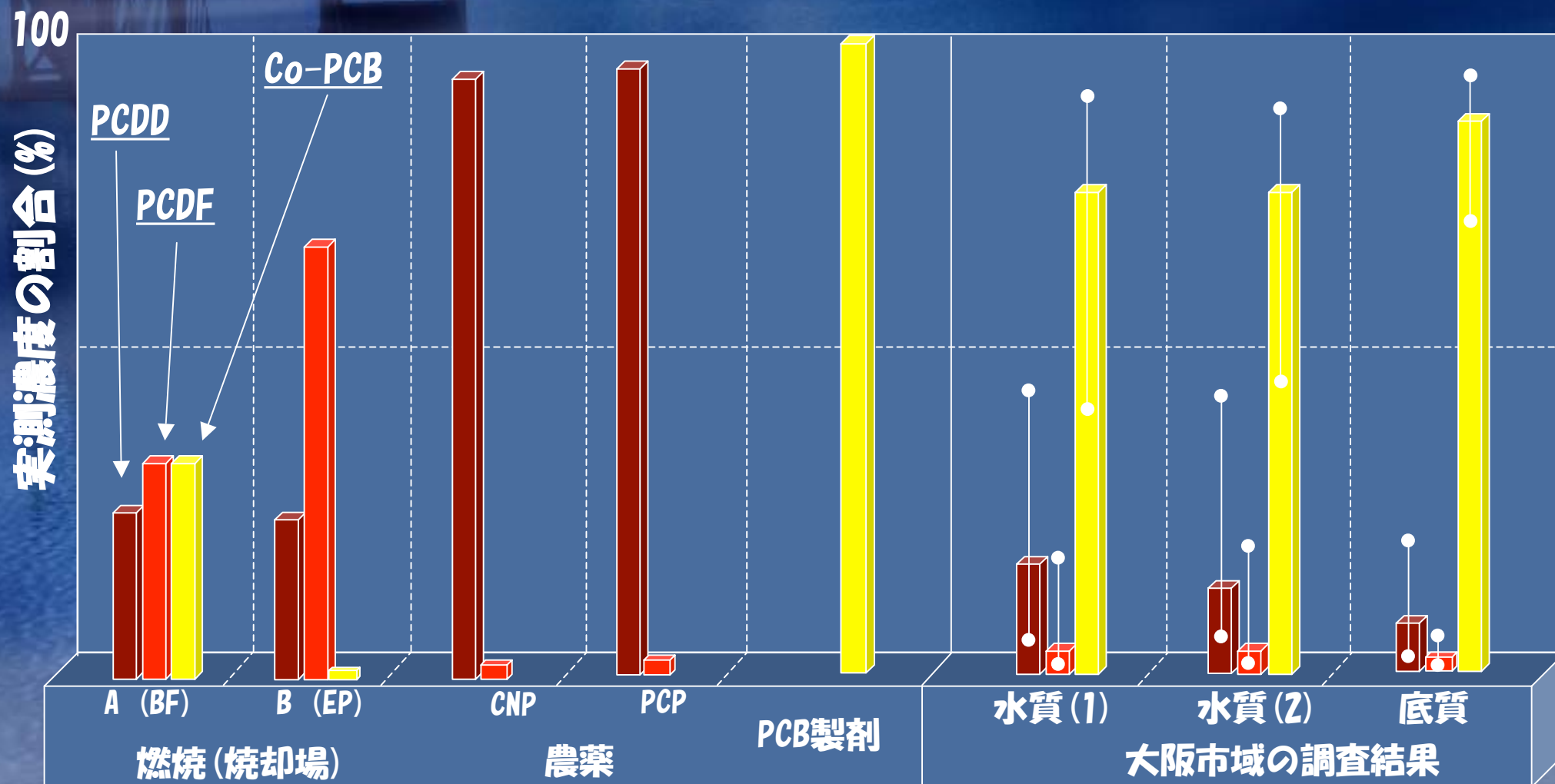
- ◆ 多成分から構成される
 - ◆ ダイオキシン類は多種の化合物で構成
- ◆ 成分組成は影響を受けた発生源の種類により異なる

<代表的な発生源>

- ◆ 二次生成
 - ◆ 燃 焼 : 廃棄物焼却など
 - ◆ 塩素漂白 : 紙パルプ製造など
- ◆ 工業製品の不純物
 - ◆ 農薬不純物 : CNP、PCPなど
 - ◆ PCB製剤 : カネクロール製品など

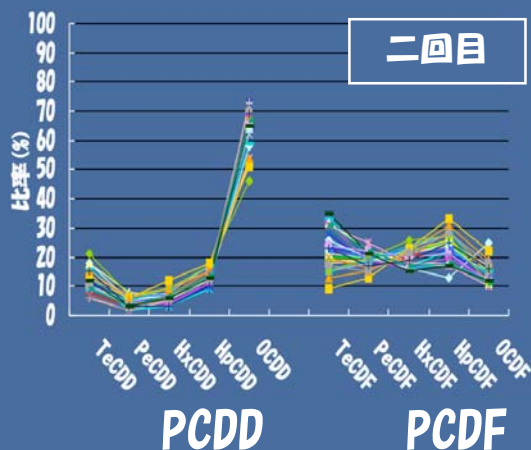
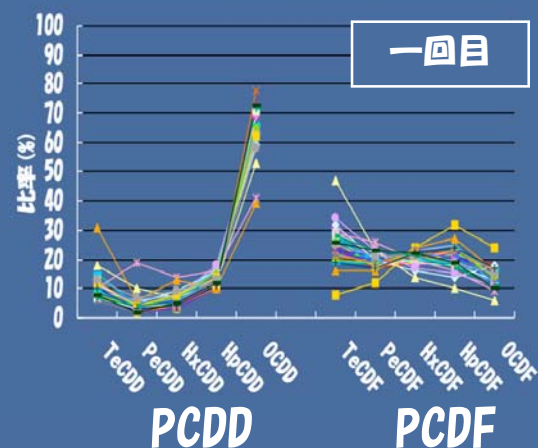
ダイオキシン類の成分組成の比較

(1) 化合物の割合

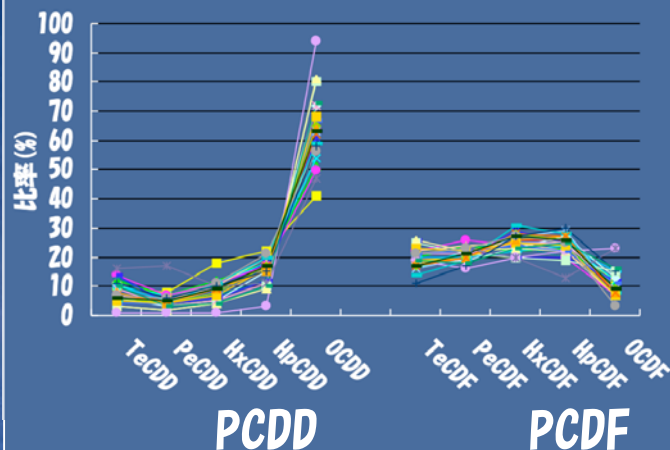


ダイオキシン類の成分組成の比較(2) PCDD/F同族体組成

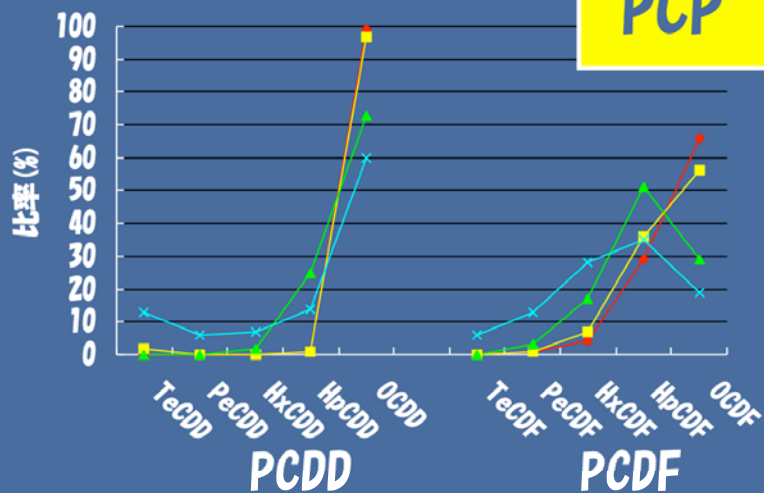
水質



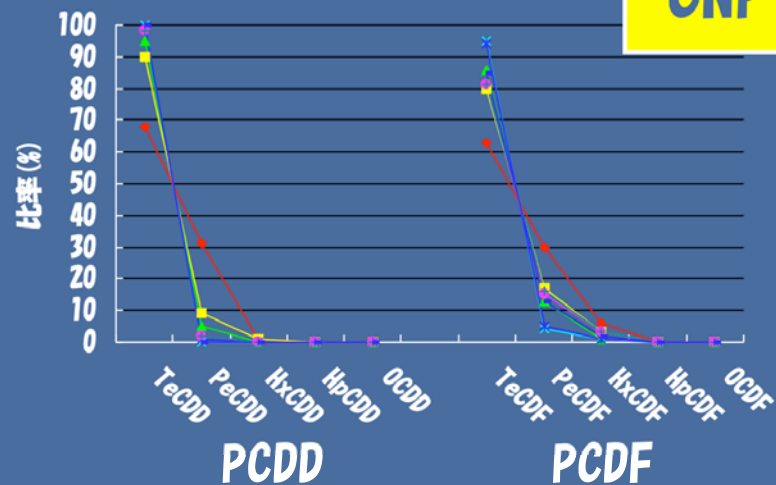
底質



PCP

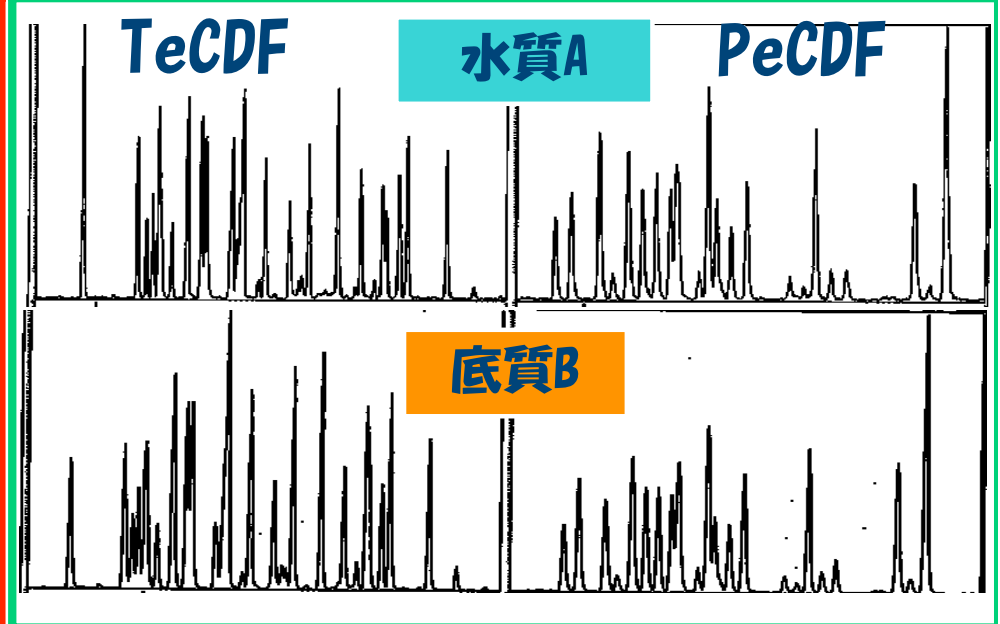
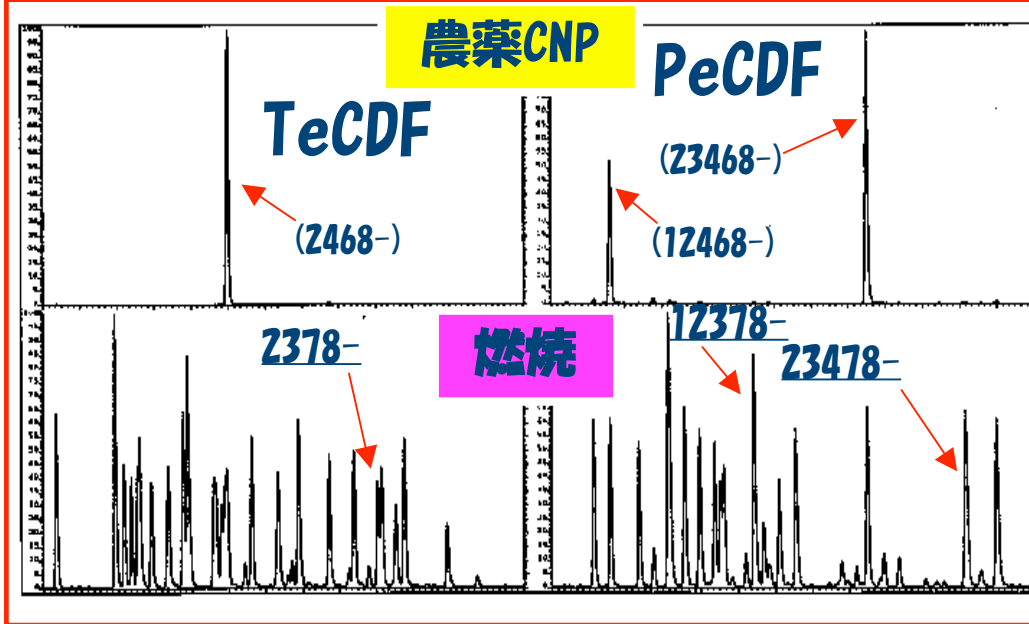
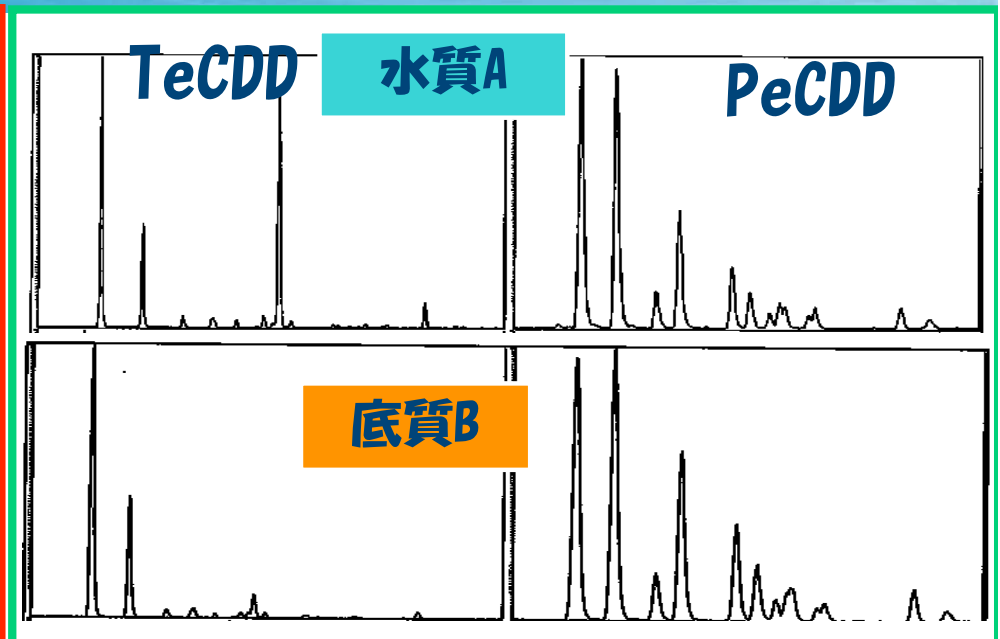
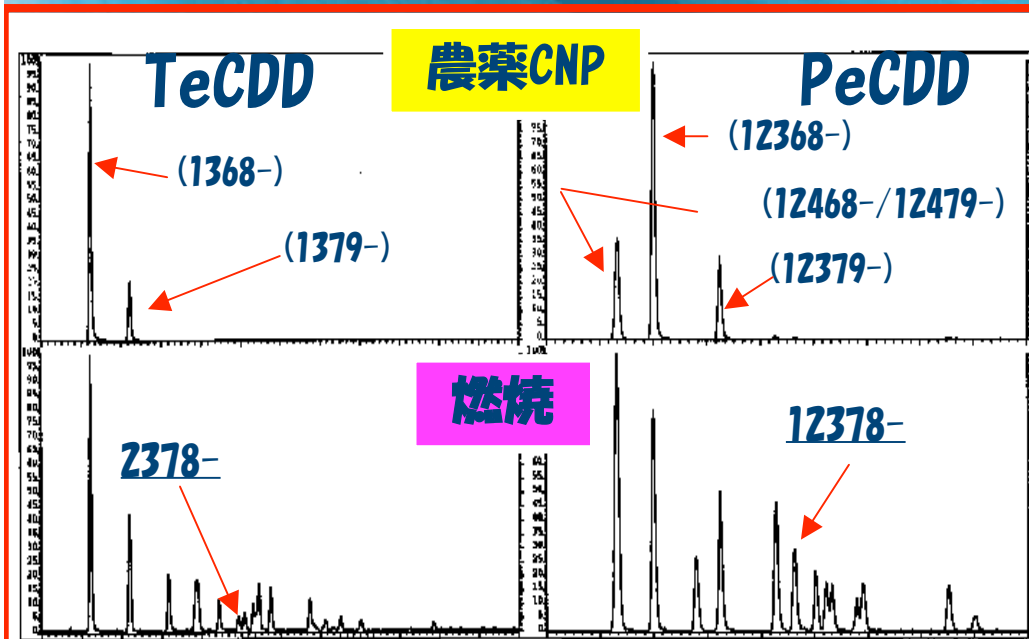


CNP



ダイオキシン類の成分組成の比較 (3-1)

: PCDD, PCDFの異性体組成 (低塩素化成分)



: PCDD, PCDFの異性体組成(高塩素化成分)

農薬PCP

HxCDD

HpCDD

123678-

Mass spectrum of the sample showing peaks at m/z 1236.79, 1246.99, 1251.00, 1257.00, and 1279.00. A red arrow points to the peak at m/z 1257.00.

HxCDF

1234678-

Mass spectrum of the sample showing a base peak at m/z 424 and a smaller peak at m/z 436. A red arrow points from the label '1234b' to the peak at m/z 436.

1234678-

1234789-

Mass spectrum of the sample showing peaks at m/z 410, 40, and 46. The peak at m/z 40 is the base peak. Red arrows point to the peaks at m/z 410 and 46.

HpCDF

HxCDD

HpCDD

水質A

HxCDF

HpCDF

燃燒

HxCDD

HpCDD

1234678-

123478-

123678-

123789-

123478-

123678-

HxCDF

234678-

123789-

HpCDF

1234678-

1234789-

HxCDD

HpCDD

底質B

HxCDF

HpCDF

底質中のダイオキシン類組成比較

TeCDFs

PeCDFs

HxCDFs

一般的な地点

特異的な地点

大阪市内水環境中の ダイオキシン類の成分組成

◆PCDD及びPCDF

- 同族体組成：OCDDの割合が大きい
 - 農薬(PCP)の特徴と類似
- 異性体組成：多くの異性体が存在する
 - 燃焼系発生源(焼却炉など)の特徴と類似

◆Co-PCB

- 23' 44' 5-PeCB(#118)、233' 44' -PeCB(#105)の割合が大きい
- Non-ortho PCBの割合は小さい
 - PCB製剤(カネクロールなど)の特徴と類似

発生源寄与率の計算

◆ 計算方法

➤ Chemical Mass Balance (CMB) 法

→ 目的とする環境サンプルとその周辺の複数の発生源サンプルの成分組成等を元に、環境サンプルに寄与したと考えられる発生源を推定し、その寄与率を求める方法

◆ 解析データ

➤ 環境試料

- 大阪市内河川及び海域の底質試料

➤ 発生源 (大阪府下)

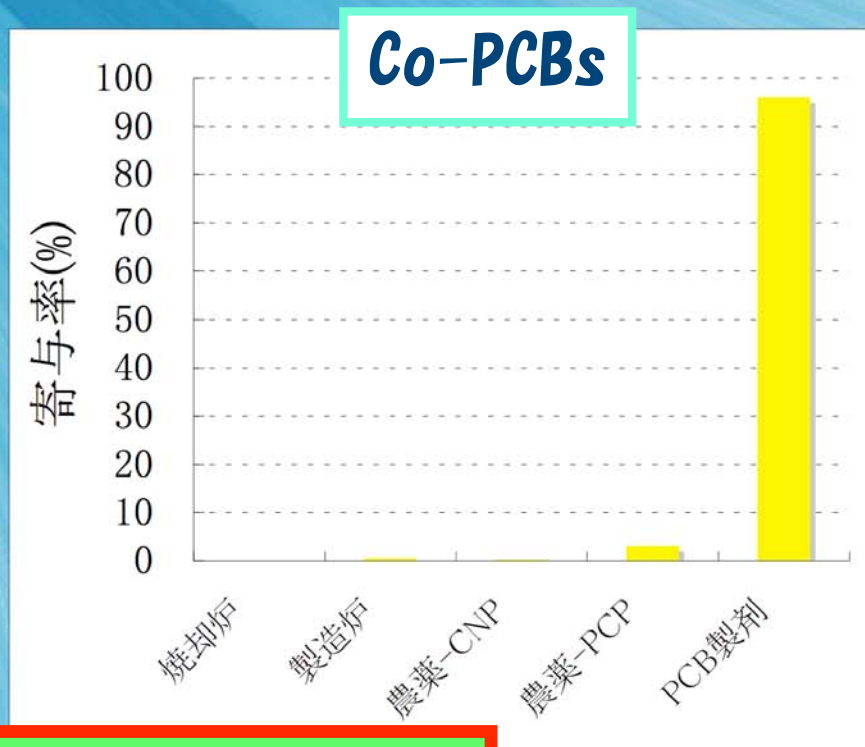
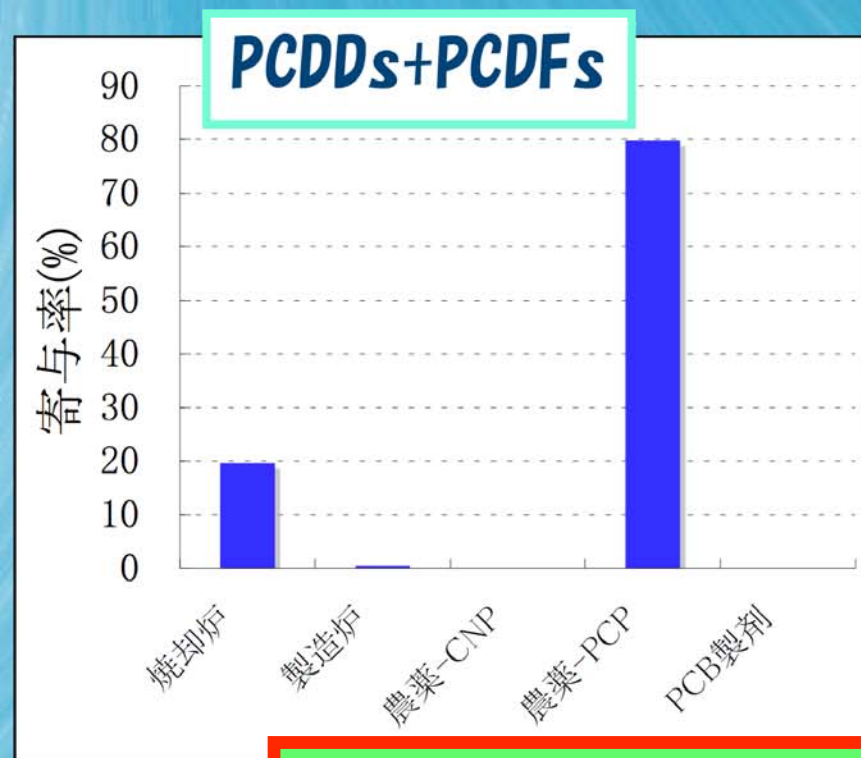
- 廃棄物焼却炉 (一般廃棄物焼却炉, 産業廃棄物焼却炉)
- 製造炉 (製鋼用電気炉, アルミニウム製造炉)
- 農薬 (CNP, PCP)
- PCB製剤 (カネクロール)

➤ 使用成分

- TEFを持つ成分

発生源寄与率計算の結果

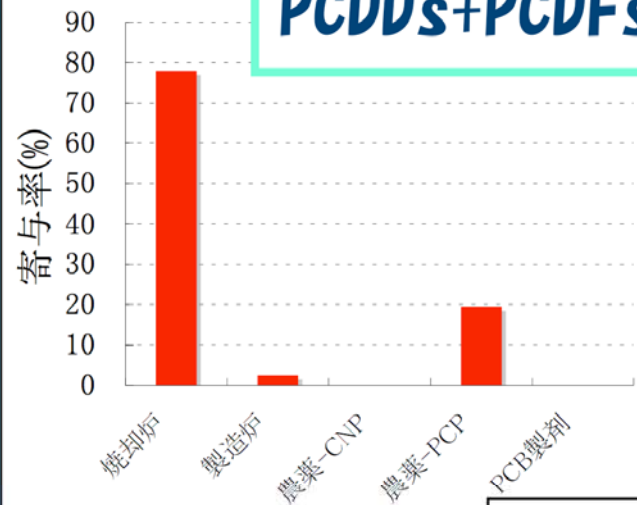
- ◆ ダイオキシン類総濃度への発生源寄与率
→ 実測濃度の割合を用いて計算
- ◆ PCDD及びPCDFと、Co-PCBを分けて計算
→ 存在量に大きな差があるため



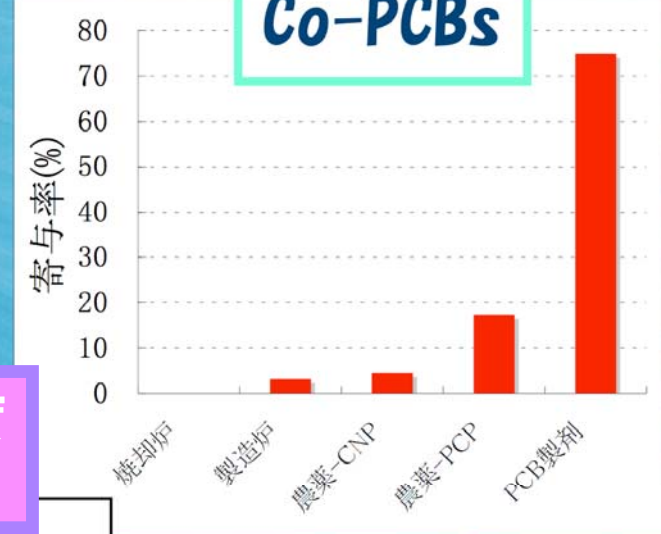
ダイオキシン類総濃度 (実測濃度)

TEQsへの発生源寄与率

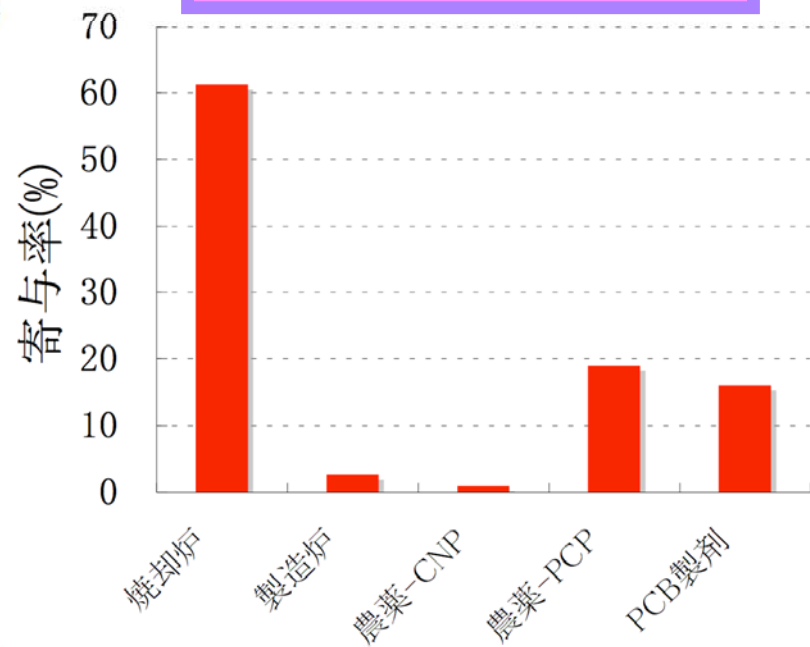
PCDDs+PCDFs



Co-PCBs



ダイオキシン類濃度 (TEQ)

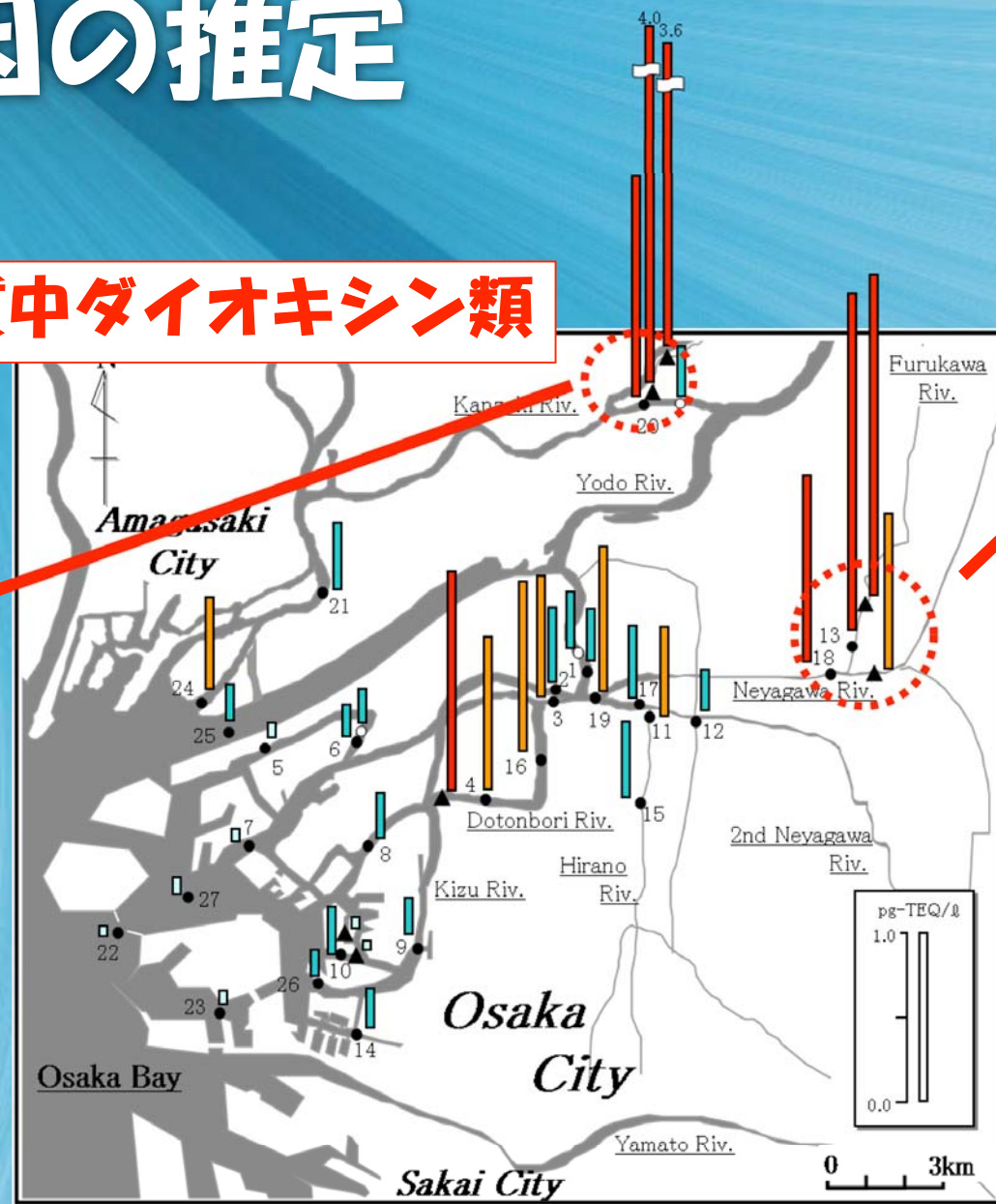


大阪市内河川上流域における 汚染要因の推定

水質中ダイオキシン類

神崎川上流

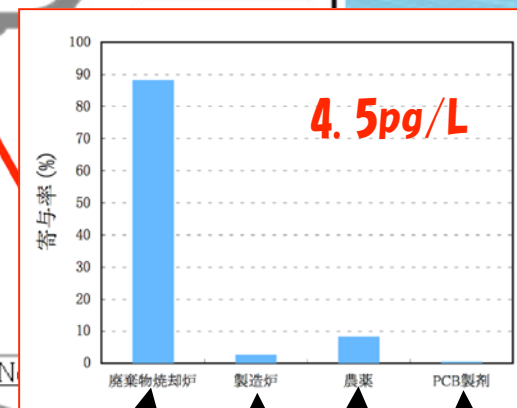
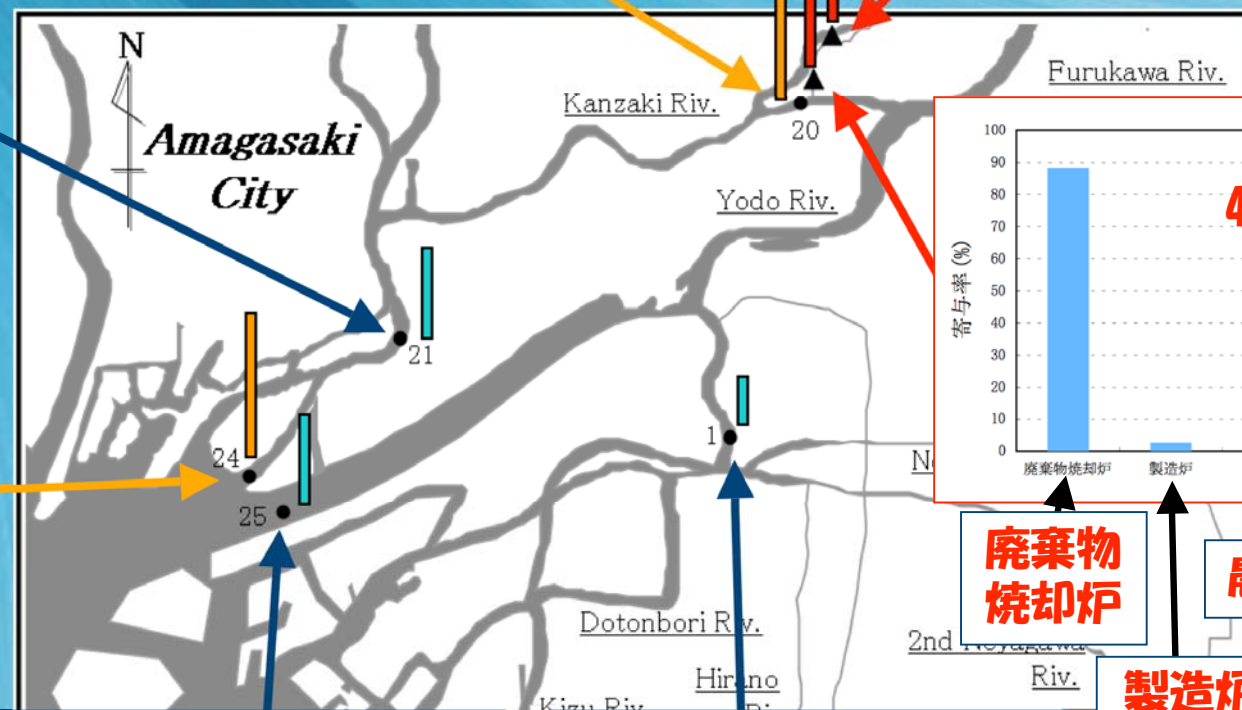
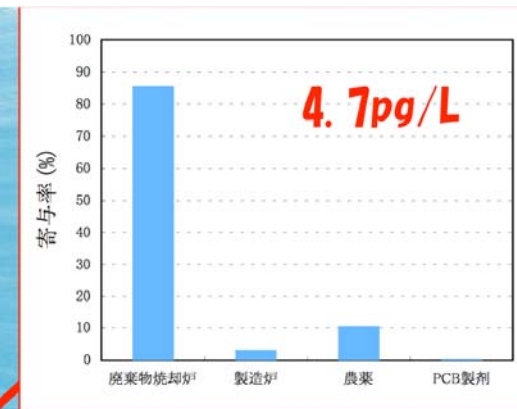
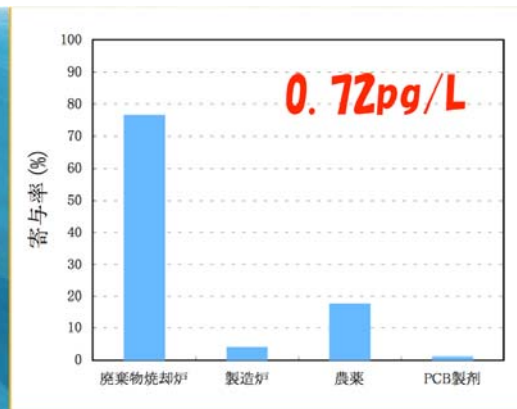
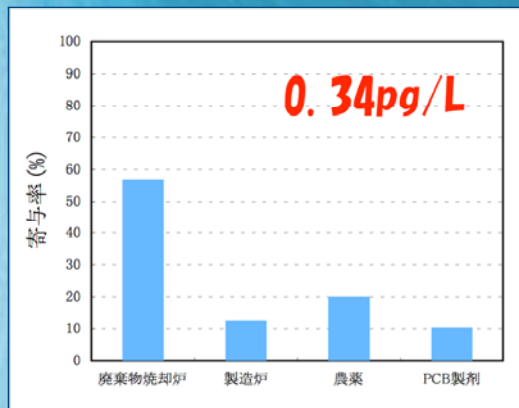
寝屋川上流
(古川)



神崎川上流

〈水質〉

(H16年7月調査)

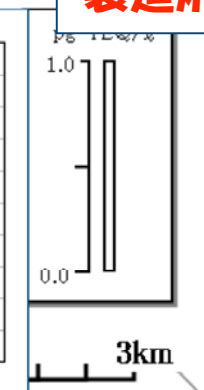
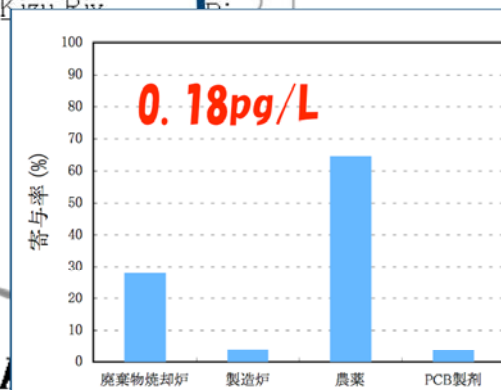
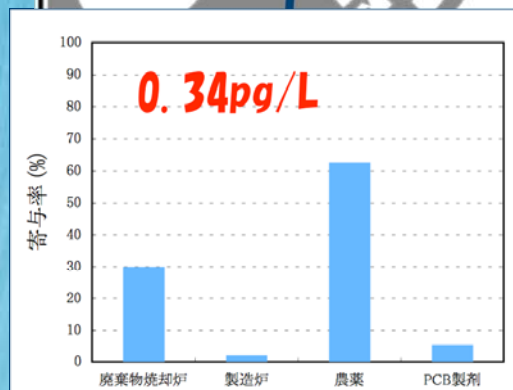


廃棄物
焼却炉

農薬

製造炉

PCB

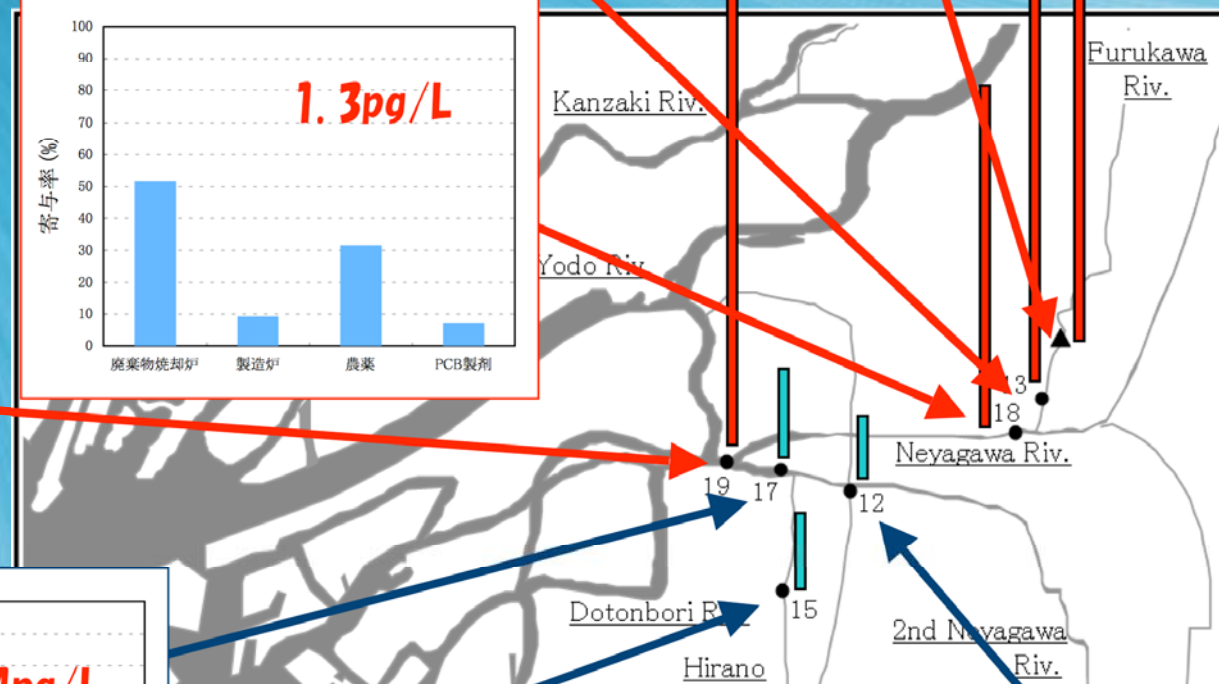
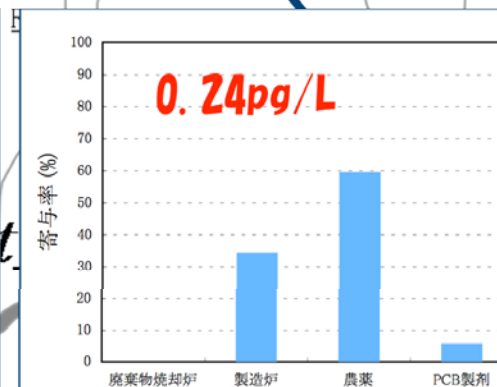
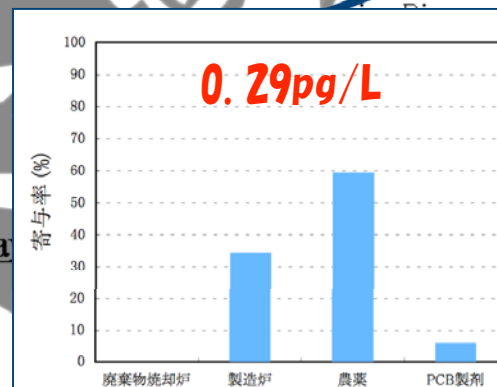
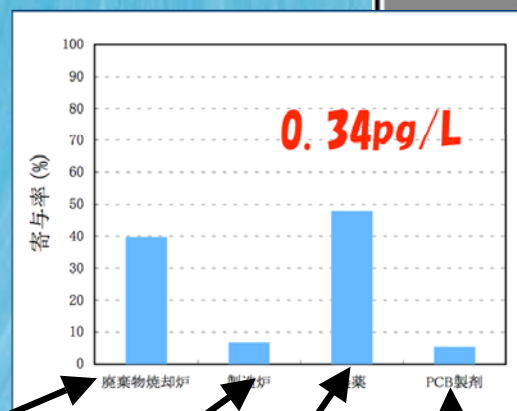
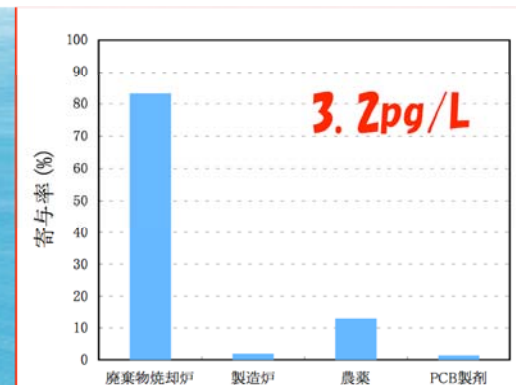
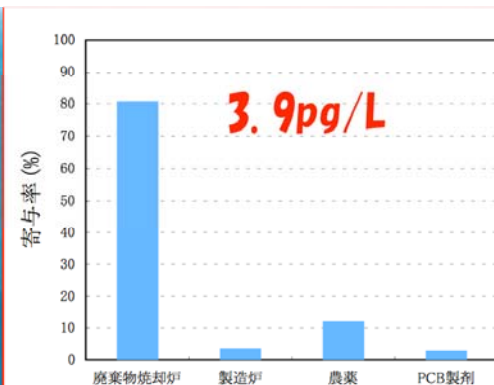
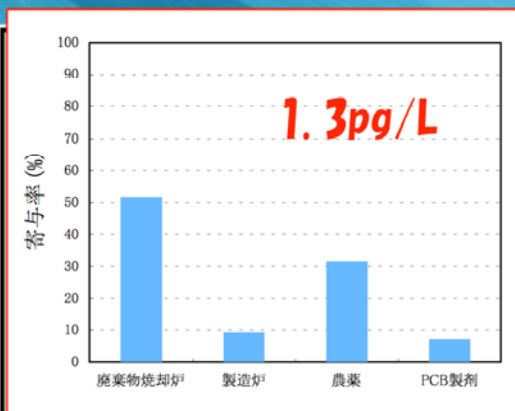
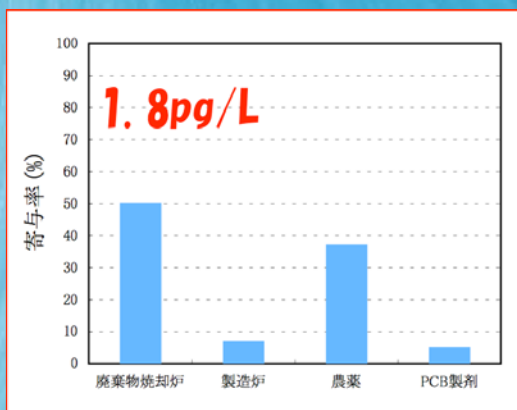


3km

寝屋川上流

<水質>

(H16年12月調査)



廃棄物
焼却炉

製造炉

農薬

PCB

大阪市内を中心とした水環境中の ダイオキシン類汚染の実態（１）

✓ 大阪市内の濃度レベル

- ✓ 水質：年平均 $0.42 \sim 0.66 \text{ pg-TEQ/l}$ で推移（地点別 $0.026 \sim 10 \text{ pg-TEQ/l}$ ）
- ✓ 底質：平均 100 pg-TEQ/g （地点別 $0.46 \sim 940 \text{ pg-TEQ/g}$ ）
- ✓ 大阪湾や他水域と比べ高い

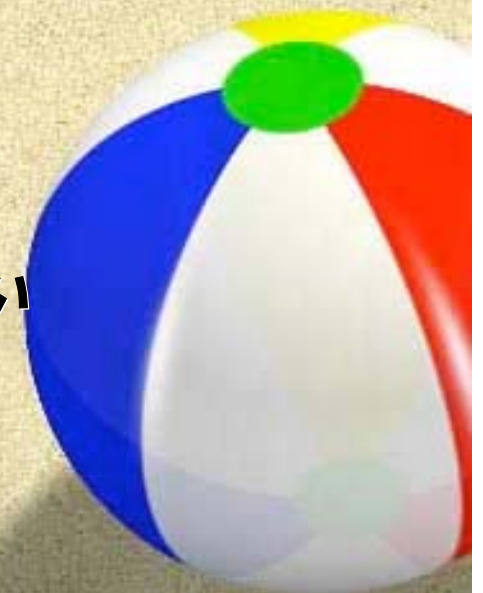
✓ 濃度分布

✓ 大阪市内

- ✓ 水質：河川上流から下流にかけて濃度が減少
寝屋川水系で濃度が高い
- ✓ 底質：汽水域で濃度が高く、河川上流と海域では濃度が低い

✓ 大阪湾から太平洋

- ✓ 水質・底質とも大阪湾奥で最も濃度が高い
- ✓ 紀伊水道から太平洋にかけて濃度が減少



大阪市内を中心とした水環境中の ダイオキシン類汚染の実態（２）

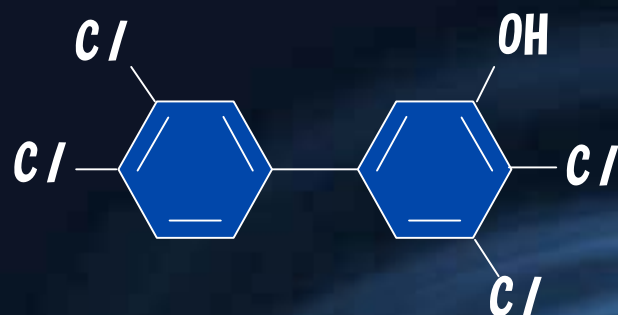
✓ 成分組成の特徴

- ✓ PCDD, PCDF → 同族体ではOCDDの割合が大きい
多くの異性体が存在
- ✓ Co-PCB → #118, #105の割合が大きい
Non-ortho PCBの割合は小さい

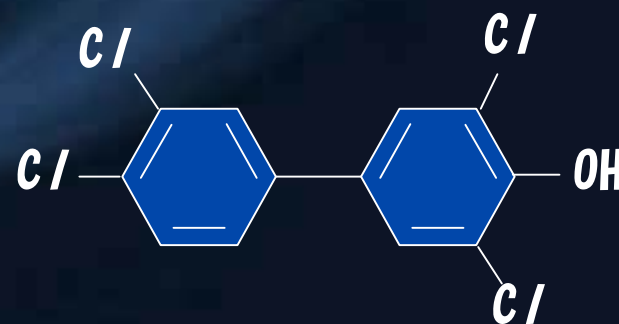
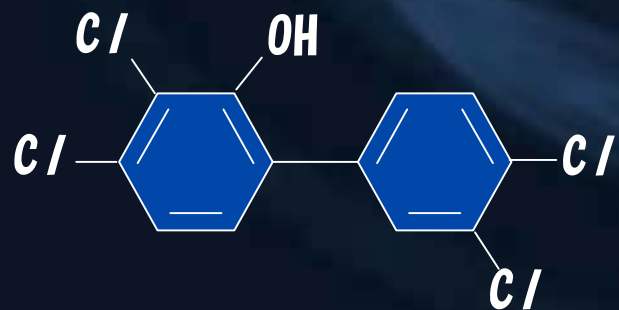
✓ 汚染要因（底質への発生源寄与率）

- ✓ ダイオキシン類総濃度（実測濃度）
 - ✓ PCDD, PCDF → 農薬PCPが約80%、廃棄物焼却炉が約20%
 - ✓ Co-PCB → PCB製剤が90%以上
- ✓ ダイオキシン類濃度（TEQ）
 - ✓ 廃棄物焼却炉が約60%、農薬PCPが約20%、PCB製剤が約15%

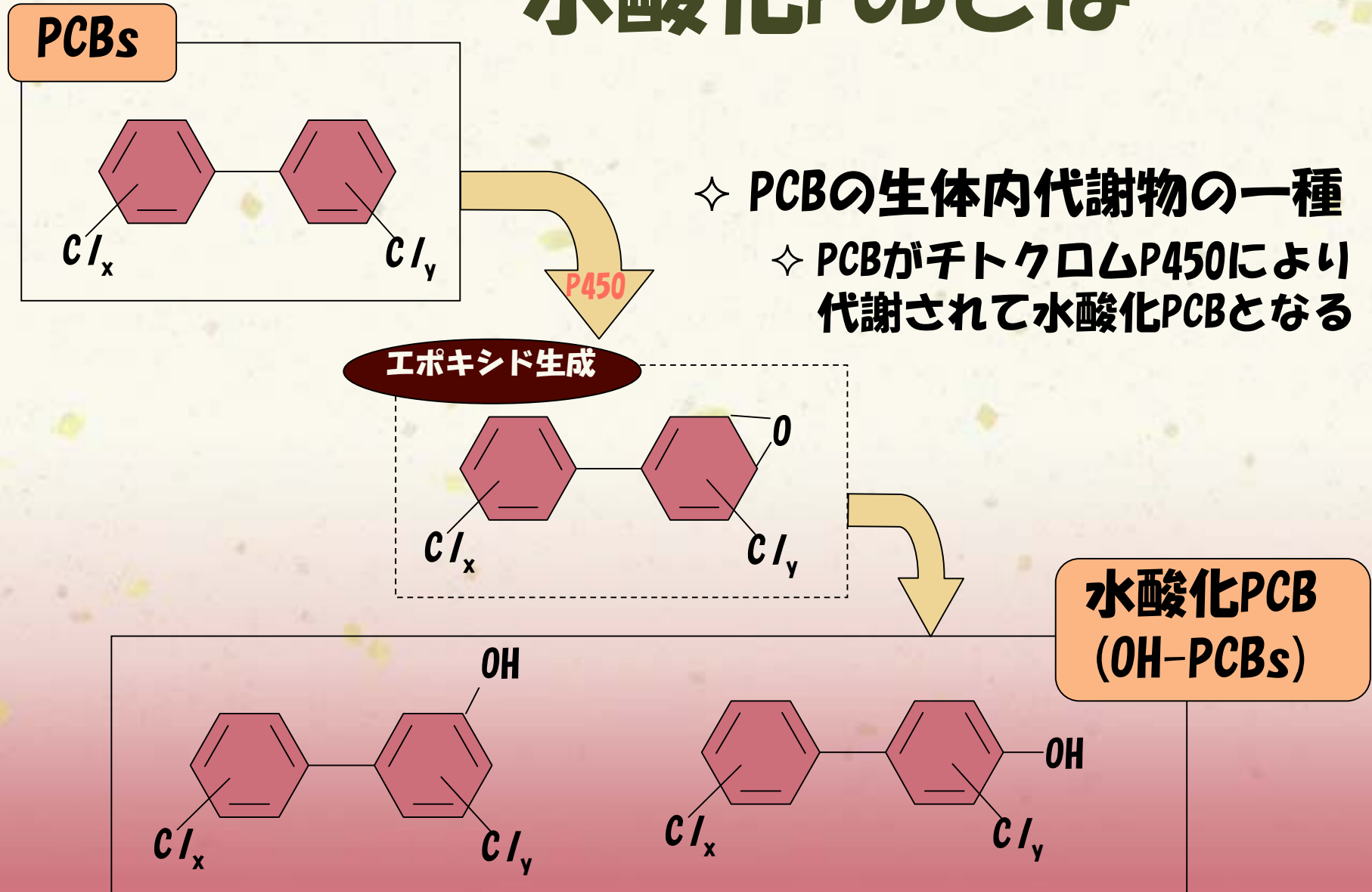




水環境中の水酸化PCBについて



水酸化PCBとは



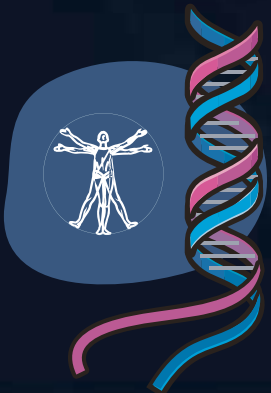
水酸化PCBの毒性

➤ 急性毒性

- 2, 3' , 4, 4' -TeCBより代謝産物である5-水酸化体の方が数倍強い急性毒性を持つ

➤ 内分泌攪乱作用

- エストロゲン様作用、抗エストロゲン様作用
 - 性分化、発ガン、精子減少など
- 甲状腺ホルモンと輸送タンパク (TTR) との結合阻害
 - 神経及び脳の細胞分化や発達の遅延
 - ビタミンAの吸収阻害→皮膚の異常乾燥・色素沈着・角質化



森脇洋, 中野武. PCB代謝物の毒性, 生活衛生, 50, 3-11 (2006)

懸念される環境中の 水酸化PCBの影響



✧ 野生生物への影響

✧ エストロゲン様作用・抗エストロゲン作用

⇒ 性分化や生殖に影響が懸念される

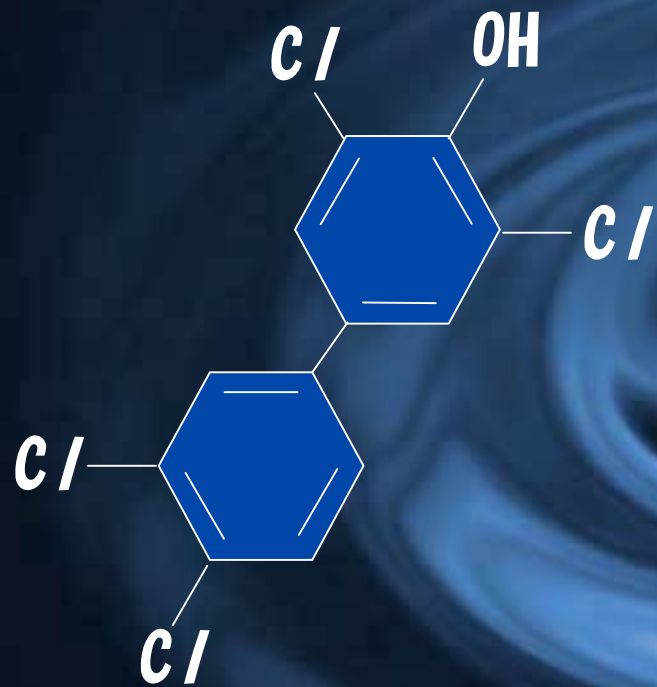
✧ 甲状腺ホルモン様作用

⇒ 脳神経系分化、体毛成長、海水と淡水間の移動、変態、代謝レベル制御(冬眠)等への影響が懸念される

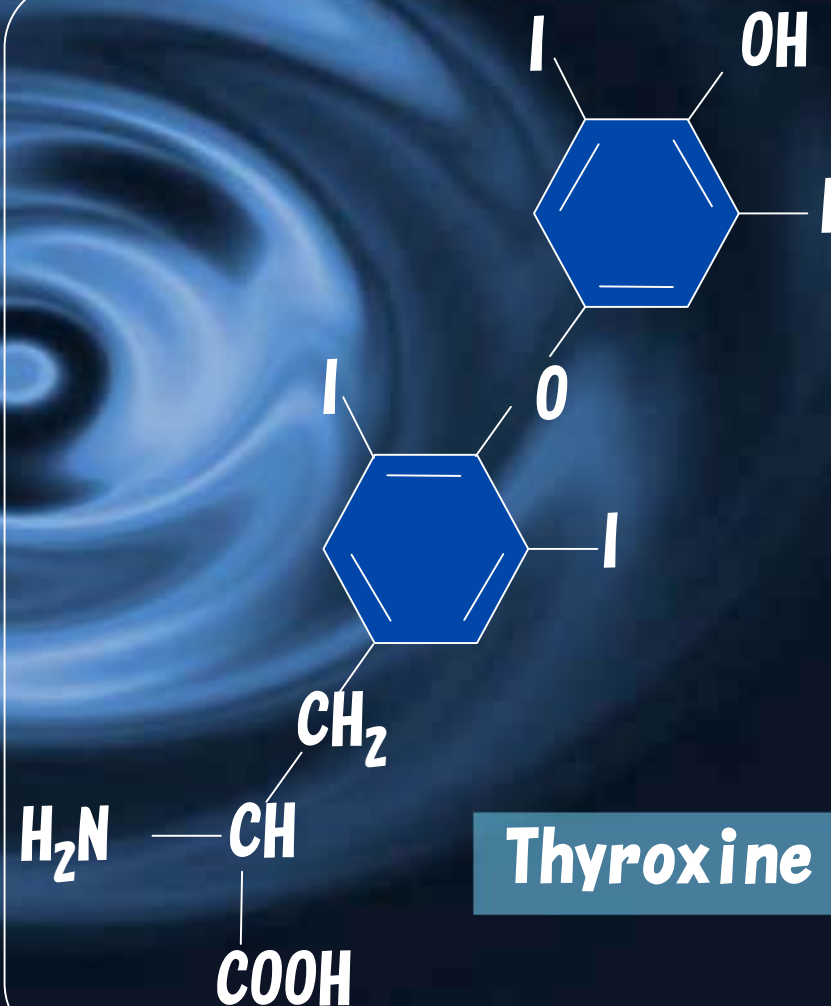


**生態系異常
食糧減産……**

水酸化PCBと甲状腺ホルモン



4-OH-3,3',4',5-
TeCB



Thyroxine

主な水酸化PCBの調査・研究

➤ PCBの生体内代謝物としての調査

➤ PCBの体内挙動→毒性発現機構との関連性

例) 知能・行動発達異常→甲状腺ホルモン攪乱作用

➤ 最近の調査事例(国内)

◆人体(組織・血液・母乳・脳髄液など)

- 黒木ら(第一薬科大)
- 西尾・榎本・脇本ら(愛媛大・農)
- 野見山・篠原ら(熊本県立大)
- 高菅ら(島津リサーチ) & 黒田ら(東京都神経総合科学研)

◆野生生物(ほ乳類・鳥類など)

- 国末・田辺ら(愛媛大・沿環研)
- 長谷川(動物衛生研) & 志岐・森田・脇本ら(愛媛大・農)



環境中に水酸化PCBはないのか？

✧ 大気中PCBの主な分解経路がOHラジカル反応によるものであると推定

Anderson & Hites, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1756-1763 (1996)

✧ 微生物によるPCB分解過程の中間生成物

Flanagan & May, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2207-2212 (1993)

亀井 & 近藤, 第17回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 1089-1091 (2006)

環境中に存在する水酸化PCBの調査事例

- **都市域周辺の底質と水生生物**

先山ら(大阪市環科研) & 奥村(元大阪府環境情報セ), 2004～

- **雪・雨と表層水(カナダ)**

上野(佐賀大・農) & Muirら(Envirnment Canada), 2004～

- **土壌(PCB汚染・一般)**

森田・島瀬・福沢ら(日鉄環境エンジニアリング) & 先山(大阪市環科研), 2007～

- **琵琶湖水・製紙排水**

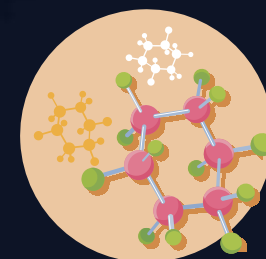
難波・森田ら(愛媛大・農), 2008～

- **下水放流口付近の河川水とPCB汚染土壌**

内山・野見山・篠原ら(熊本県立大), 2008～

- **大気・雪解け水**

鈴木・松村・中野(兵庫県健環研セ), 2009～



水酸化PCBの分析方法

- PCBの生体内代謝物としての調査
 - 残留しているPCB成分から代謝により生成される成分を予想
→限られた成分を対象とした分析法
- 環境中に存在する水酸化PCBの調査
 - 様々な反応から水酸化PCB成分が生成される可能性がある
→全成分を対象とした分析方法が必要



奥村(大阪府環境情報センター)により分析方法が開発された

※奥村為男, 水酸化ポリ塩化ビフェニル (PCB-OH) の分析について
， 第12回環境化学討論会講演要旨集, 212-213 (2003)

水酸化PCBの成分数

CL	PCB	OH-PCB (水酸化PCB)	(OH) ₂ -PCB (カテコールPCB)
1	3	19	64
2	12	64	203
3	24	136	376
4	42	198	473
5	46	198	376
6	42	136	203
7	24	64	64
8	12	19	12
9	3	3	-
10	1	-	-
合計	209	837	1771

水酸化PCBの標準物質

CL	水酸化PCB 成分数	AccuStandard (水酸化体)	Wellington Lab.		奥村合成 (2003)
			水酸化体	メトキシ体	
1	19	4	0	0	0
2	64	6	0	0	0
3	136	6	0	0	40
4	198	12	1	1	32
5	198	10	5	1	10
6	136	2	3	3	0
7	64	3	3	6	0
8	19	0	0	6	0
9	3	0	0	1	0
合計	837	43	12	18	82

環境試料中の水酸化PCBの分析方法

試料

底質：10g、水生生物：10g、土壌：1～50g
(湿泥) [ホモジナイズ]

¹³C-水酸化PCB

抽出

アセトニトリル：30mL×2
ホモジナイズ(10分)、振とう(10分)、遠心分離(2500rpm, 10分)

ヘキサン洗浄

ヘキサン：20mL+10mL、振とう10分 → ヘキサン層除去

転溶

10%NaCl水溶液：250mL
ヘキサン：50mL×2回、振とう(10分)

精製

Sep-Pak Plus Florisil
0.5%ジエチルエーテル/ヘキサン：6mL
50%アセトン/メタノール：6mL → 水酸化PCB画分

濃縮

- 先山ら, 第14回環境化学討論会講演要旨集, 498-499 (2005)
- 森田ら, 第16回環境化学討論会講演要旨集, 464-465 (2007)
- Sakiyama et. al., Organohalogen Compounds, 69, 1380-1383 (2007)

誘導体化方法

× 誘導体化なし

- ・ GC/MS測定に不向き
 - ・ 検量線の直線性がなく、感度も悪い
 - ・ 成分による感度差が大きい

× トリメチルシリル化 (TMS化)

- ・ GC/MS測定問題なし
 - ・ 検量線の直線性あり、感度良い
- ・ 誘導体化物が不安定
 - クリーンアップが困難

○ メチル化

- ・ GC/MS測定問題なし
 - ・ 検量線の直線性良好、感度良い
- ・ 誘導体化物が安定
 - アルカリ処理でも分解しない

メチル誘導体化法の比較

誘導体化試薬	取り扱い易さ	誘導体化効率
ジアソメタン	適時調製が必要	× (成分により差※)
トリメチル ジアソメタン	購入試薬を そのまま使用	○
硫酸ジメチル		○

※ 松本ら, 各誘導体化試薬による水酸化PCBsのメチルエーテル誘導体化効率について,
第14回環境化学討論会講演要旨集, 496-497 (2005)

環境試料中の水酸化PCBの分析方法

誘導体化 (メチル化)

3N-水酸化カリウム/エタノール(5~10%含水) : 0.2mL

硫酸ジメチル : 0.5mL

3N-水酸化カリウム/エタノール(5~10%含水) : 約0.5mLずつ添加(発泡,発熱)
→最終的に4mLにする

アルカリ分解

70℃、1時間

再抽出

10%NaCl水溶液 : 4mL

ヘキサン : 2mL×2回、激しく振とう

精製

Sep-Pak Plus Florisil

ヘキサン : 2mL →廃棄

5%ジエチルエーテル/ヘキサン : 6mL

測定

高分解能GC/MS (Micromass社, Autospec-Ultima)

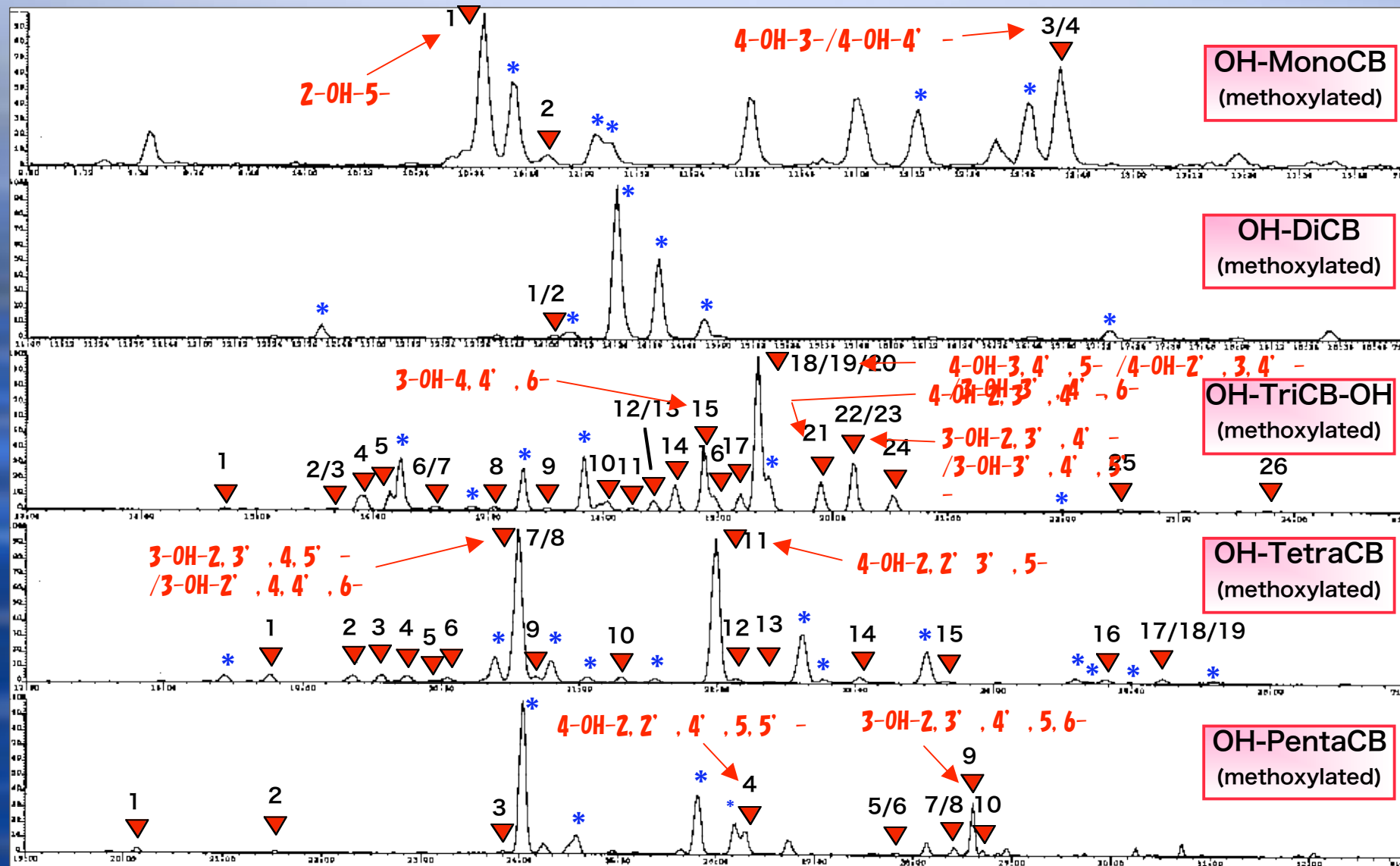
分解能 10,000以上

GCカラム : HT-8PCB(関東化学)

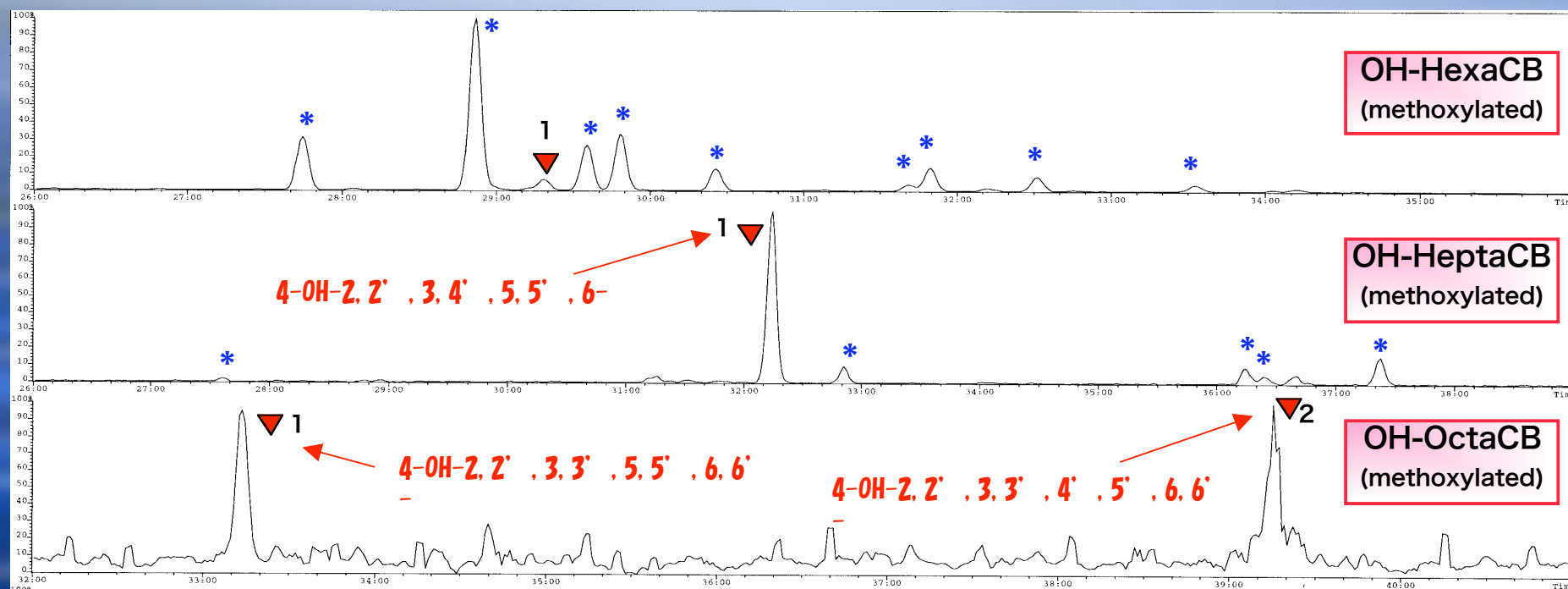
水酸化PCBの測定

- ・ 装置：高分解能GC/MS ($R \geq 10,000$)
- ・ GCカラム：HT-8PCB (関東化学)
- ・ モニターイオン
 - ・ 同定・定量：分子イオン
 - ・ OH置換位置の推定：フラグメントイオン
$$(M-C/CH_3)^+ \rightarrow \textit{Ortho} \text{位}$$
$$(M-COCH_3)^+ \rightarrow \textit{Meta} \text{位 or } \textit{Para} \text{位}$$

底質で検出された水酸化PCB (1)

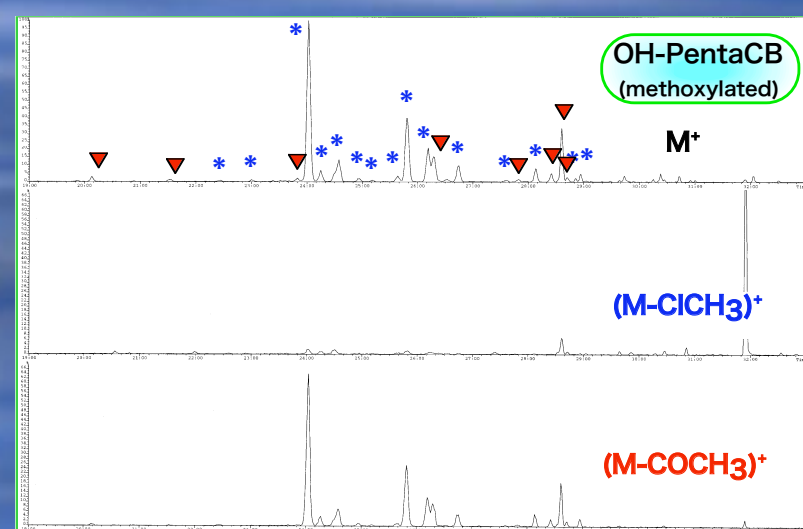
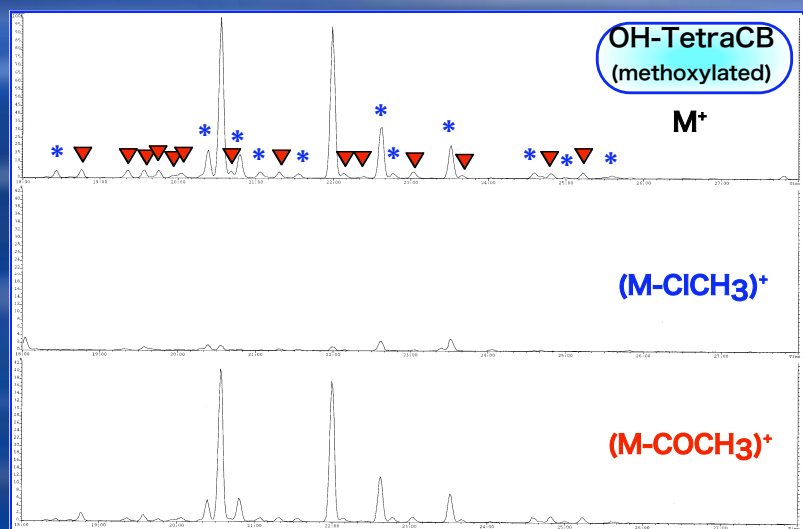
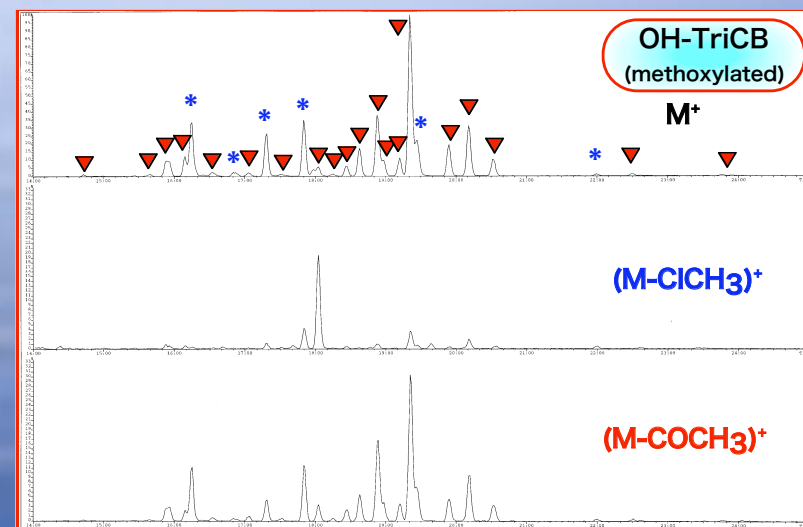


底質で検出された水酸化PCB (2)



底質中で検出された未同定 水酸化PCBの構造推定

- ◆OHの置換位置により
特異的なフラグメントイオンを生成
- *Ortho*位 (2位) → $(M-C/CH_3)^+$
 - *Meta*位 (3位) または *Para*位 (4位)
→ $(M-COCH_3)^+$

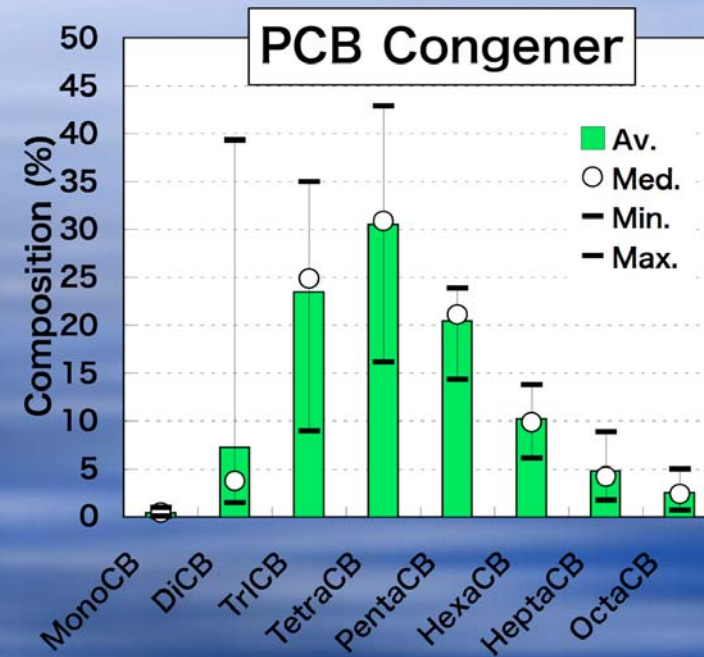
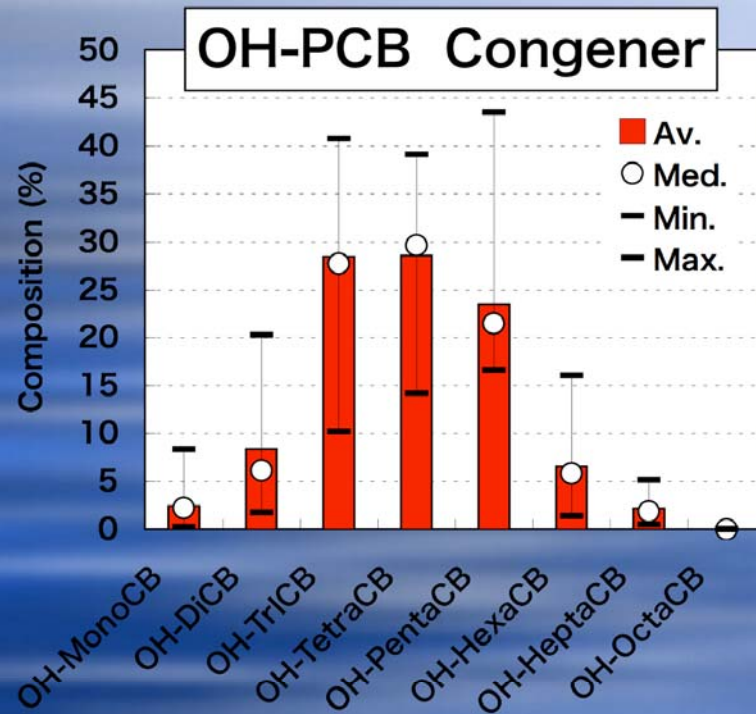


底質中の水酸化PCB濃度

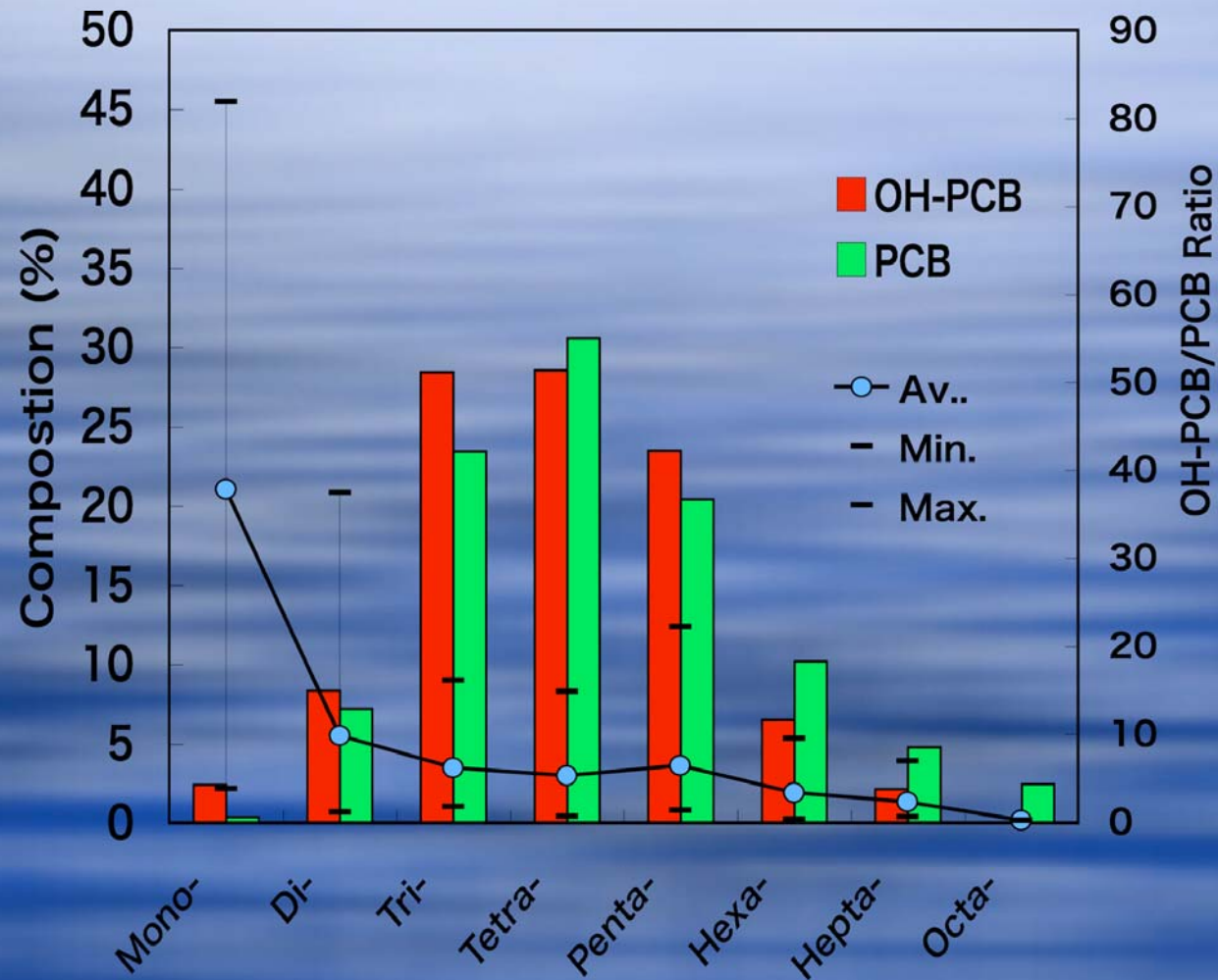
(n=18)

	水酸化PCB濃度 (ng/g-dry)			PCBに対する割合 (%)		
	Av.	Med.	範囲	Av.	Med.	範囲
OH-MonoCB	0.24	0.16	(0.017 - 0.71)	38	38	(3.8 - 82)
OH-DiCB	1.6	0.74	(0.044 - 6.9)	9.9	5.2	(1.1 - 38)
OH-TrICB	7.2	1.4	(0.36 - 41)	6.2	5.4	(1.8 - 16)
OH-TetraCB	8.1	1.4	(0.19 - 53)	5.3	4.6	(0.66 - 15)
OH-PentaCB	5.2	1.8	(0.21 - 36)	6.5	4.3	(1.3 - 22)
OH-HexaCB	1.5	0.33	(0.016 - 14)	3.4	3.3	(0.37 - 9.6)
OH-HeptaCB	0.41	0.14	(0.024 - 3.5)	2.3	2.0	(0.62 - 7.0)
OH-OctaCB	0.091	-	(- - -)	0.19	-	(- - -)
T o t a l	24	6.0	(0.90 - 150)	5.2	4.2	(1.4 - 13)

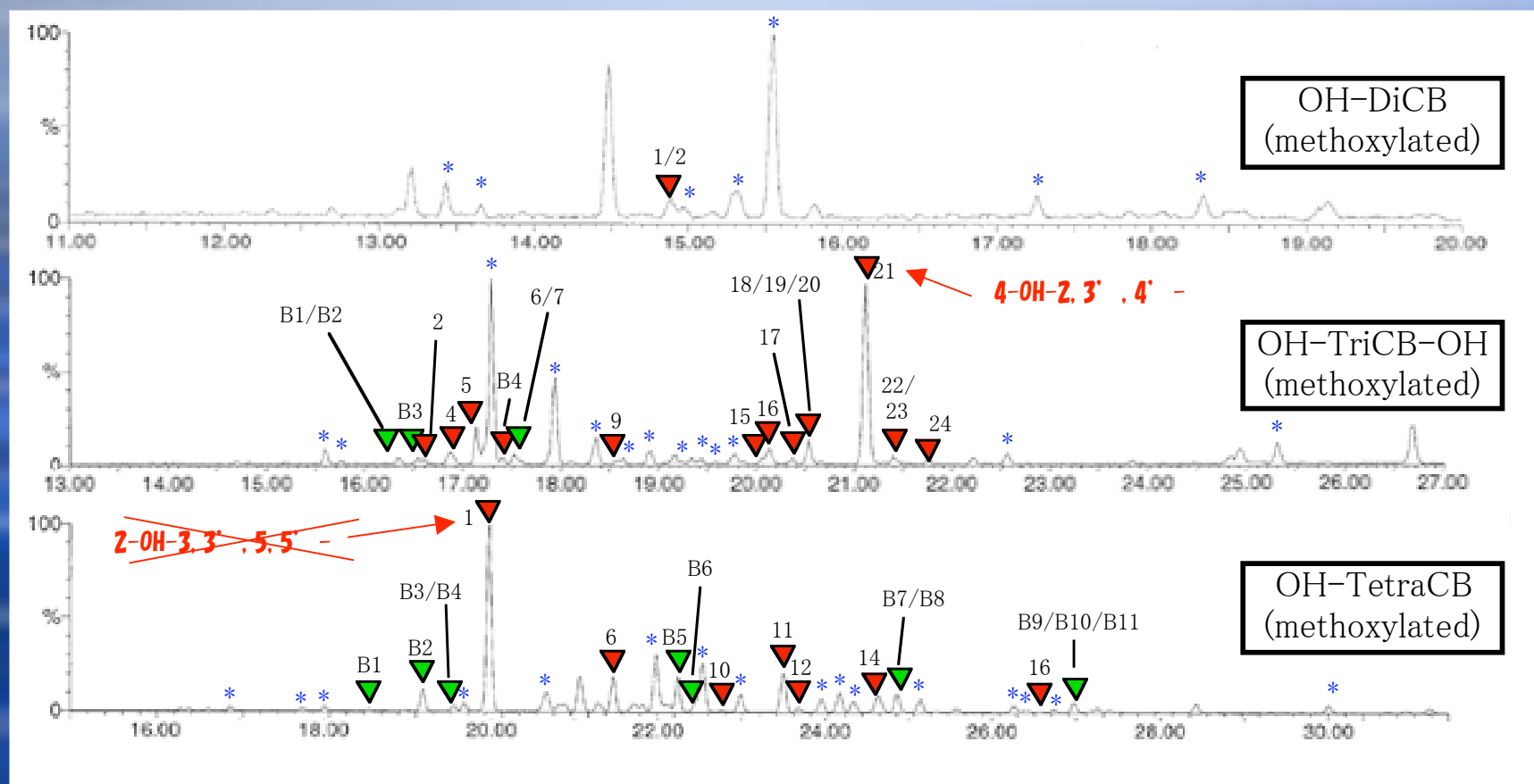
底質中の水酸化PCBとPCBの成分組成



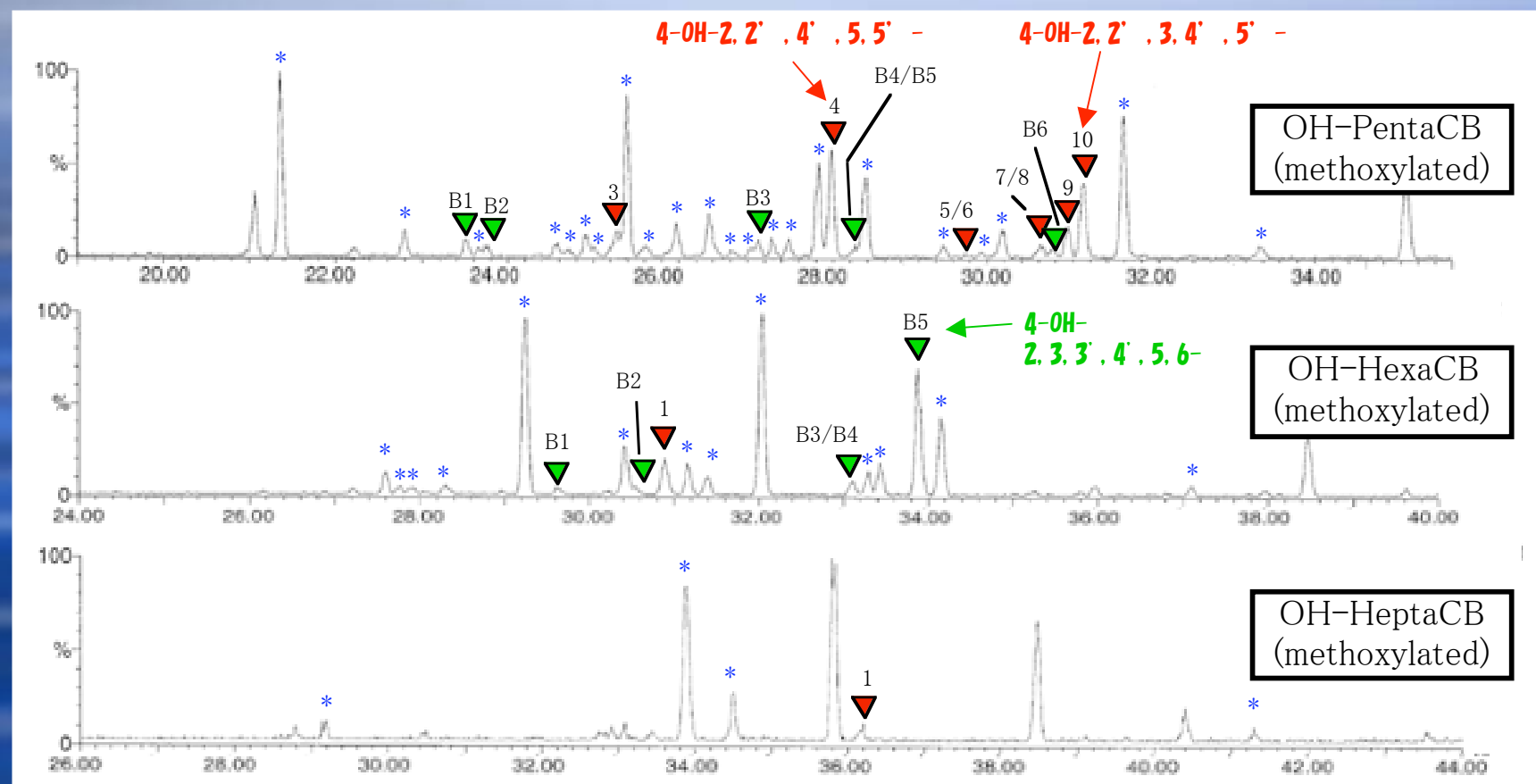
底質における 水酸化PCBとPCBの成分組成比較



ムラサキイガイ中の水酸化PCB (1)



ムラサキイガイ中の水酸化PCB (2)



水環境中の水酸化PCBの起源推定

◆ 予想される起源

◆ 生物による代謝物の排泄

- ◆ 鳥類の排泄物で水酸化PCBを検出 (志岐ら, 2008)

◆ PCBの光酸化

- ◆ TiO_2 による光酸化により水中でPCBが水酸化することを確認 (野見山ら, 2006)

◆ 産業活動による非意図的生成

- ◆ 製紙排水中に水酸化PCBを検出 (難波ら, 2008)

◆ 微生物による分解生成物

- ◆ 遮光した土壌に水分を加えると水酸化PCBの生成量が増える (森田・福沢ら, 2008 & 2009)

環境中の水酸化PCBについて

「何がわかったか」

◆ 環境中の水酸化PCBの実態概要

- ◆ 様々な環境媒体中に水酸化PCBが存在する
- ◆ 検出される成分数が多い→未同定ピークも多い

◆ 環境中の水酸化PCBの様々な起源

- ◆ 生物排泄物、PCB光酸化、産業活動、微生物分解・・・
- ◆ 底質では微生物の関与により水酸化PCBが生成？



「今後の課題」

◆ 非生物環境媒体の調査事例が非常に少ない

◆ 環境中の水酸化PCBが生物に与える影響

- ◆ PCBの体内代謝物←→水酸化PCBの暴露

都市と調和した 水環境の再生をめざして

ご静聴
ありがとうございました