

特集／第28回環境保全・公害防止研究発表会

[ミニシンポジウム]

第1部「ダイオキシン類の分析法・汚染実態および組成解析」

コーディネーター：中野　武
発　表　者：村山　等／木下　誠／鈴木　滋／佐藤　清彦
　　　　　　柿本　均／陣矢　大助／大平　武俊

発表の前に、中野氏から今回のミニシンポジウムの構成として大きく①施設の安全対策、廃棄物処理法②抽出法③同族体組成、異性体組成（起源推定）の3つになるとの紹介があった。また、この発表会以前に各発表者間でメーリングリストを立ち上げ意見交換をしていた、とのことで情報共有の重要性が語られた。次いで各発表者から発表があった。

村山 2000年12月のダイオキシン測定施設内の火災の状況報告を行った。事故の要因は「大量の溶剤を長時間加熱」するソックスレーの作業であったため、今後は代替法として還流抽出法やASEによる抽出法を検討した。また火災発生リスク低減のための安全対策、および万一発生した場合の消火設備や非難口の追加についても検討した。事故後、施設内の廃棄物については廃掃法に従って処理した。

木下 水試料中の前処理法で過去に開発した凝集沈殿法に変え、今回は高速ホモジナイザーを用いてプランクトン等を破碎し抽出する方法を検討した。その結果、高速ホモジナイザーで破碎するだけではダイオキシン類の抽出効率が悪かったため、水酸化カリウムを添加し一晩放置後に高速ホモジナイザーで破碎後に抽出する方法を追加検討した。今後さらに検討を加えていきたい。

鈴木 平成12年度環境庁主催の環境測定分析統一制度管理調査—ダイオキシン類—の底質の分析過程で、ASE法が約2割ソックスレー法より抽出率が高くなるデータが得られた。また、平成13年6月に愛知県の角脇氏らが発表したソックスレー抽出法でのPCDFsの分解について、追試実験を

行った結果、とくに顕著なPCDFsの分解は認められなかった。

佐藤 平成12年度から開始した「最終処分場や工場・事業場の排水」および「焼却炉排ガス」等の調査結果におけるPCDDs+PCDFsの同族体成分比クラスター分析を行った。結果は、①発生源の種類による特有な同族体パターンは見られない、②最終処分場排水では「ばいじん・燃えがらの埋立処分の有無および排水処理方法」と「クラスター分析結果」の関係はなかった、③排ガスの同族体パターンではTeCDFがもっとも高く、低塩素の構成比が高いものが多かった。今後は異性体組成についての検討も加え、汚染原因や排出源寄与の割合推定のための基礎データを蓄積したい。

柿本 石川県の6地点で2000年の四季に採取された環境大気試料と、それぞれの採取地点近傍で春季に採取された土壤試料中ダイオキシン類のPCDDs/DFs同族体組成および異性体組成を比較した。その結果、①PCDDsでは大気でTeCDDsの比率が高く、土壤試料では1地点(M市)を除きOCDDが高かった。M市の土壤ではOCDDよりTeCDDsの比率が高かった。またTeCDDsの異性体組成では大気試料、土壤試料に共通して1,3,6,8-,1,3,7,9-TeCDDの比率が高かったが、M市およびT町での土壤ではそれらが他地点に比べて明らかに低比率を示していた。②PCDFsでは大気試料ではTeCDFsの比率が高かったが、土壤では試料ごとに差がみられる場合が多かった。

陣矢 北九州市で平成12年度に分析した環境媒

体等55検体の汚染実態を平成10年度実施された全国調査結果と比較し、北九州市の汚染の特徴を考察した。その結果、①洞海湾海水はCo-PCBの割合およびPCDF濃度が高い。②流域に農地を持つ河川は、市街地を流れる河川と比較して総PCDD濃度に占める1,3,6,8-および1,3,7,9-TeCDDの割合が高い。③下水処理場放流水はPCDD/DFが低濃度である。④洞海湾奥底質は他の海域底質と比較してCo-PCBおよびPCDF濃度が高い。⑤魚類（カワハギ）は全国調査でのヒラメ、スズキ、コノシロ等と比較して、PCDD/DFおよびCo-PCBともに低い、等の点が明らかとなった。

大平 岐阜県内の3河川において河川水、底質、鮎、付着藻類を採取し、同族体組成について解析を行った。その結果、PCDD+PCDFの異性体構成比は河川水、底質、付着藻類で類似していたが、鮎では1,3,6,8-TCDDおよびTCDFsの割合が高く、O₈CDDの割合が低い傾向にあり、PCDDs+PCDFs濃度は付着藻類より鮎の方が大幅に低かった。また、各河川における各媒体中のCo-PCBsの構成比は、各媒体間できわめて類似しており、Co-PCBs濃度は付着藻類より鮎のほうが高かった。これらの結果から、河川環境中のダイオキシンの挙動は河川水、底質、付着藻類、鮎が密接に関係していることが示された。

発表が終了した後、中野氏からダイオキシン類の起源推定を行うに当たって、1～3塩素体の分析を実施していると、非常に有力な情報が得られる旨の報告があった。大気、河川水、排ガス、フライアッシュ等の1～3塩素体の分析結果を示し、各種農薬や燃焼由来のパターンについて貴重なデータが示された。

その後、参加者から質問を受け付けた。

参加者 自治体がダイオキシンをはじめ硫酸やフィルター、カラムの充填材などの廃棄物処理をどうするのか、それぞれの基準がばらばらで、今後どうしていくべきか、何か考えがあればお教えいただきたい。

村山 分析施設は特別措置法の特定施設に該当しないので、難しい面はありますが、排出者みずからが廃棄物処理に責任を持って、最後まで適正に処理されることを確認し、業者にお願いすることだと思います。

参加者 鈴木氏へ、溶媒としてトルエンを使用されていますが、通常はアセトンが多用されているのですが、両方を比較、検討されたことはありますか。

鈴木 アセトンも検討すべきだったが、今回はクロスチェックの検体で量が少なかったので、とりあえずトルエンで行い、アセトンは検討していません。

参加者 木下さんの場合、破碎しただけでは無理なのではないか。ジクロロメタンを使用したとしても脱水状態でないと完全抽出は無理なのではないでしょうか？

木下 今回の凝集沈殿と、ただ破碎しただけの結果を見てみると、破碎したときのほうが低いということで、まだ抽出は完全にうまくいっていないということはあります。

中野 ss分もあるので、脱水状態で長時間かけてやらないとヘキサンのような疎水性溶媒では難しいのではないかと思う。

木下 今回、細胞の破碎のほうは完全にうまくいったと考えているので、その残りの部分は、微粒子でss分に付着しているダイオキシンの抽出率をどうやって上げるかということを、検討していきたいと考えています。

参加者 抽出法では、食品のPCB分析でも高速溶媒抽出法がトルエンソックスレーよりも2割ぐらいいい値が得られていた。それと、角脇さんがやられた分解の問題では、溶媒の質や容器の洗浄法、沸石にどんなものを使われたのか、等の факторが効いてきたのではないかなというふうな気がします。

鈴木 単にトルエンとダイオキシンを混ぜ、加熱しただけでPCDFsが分解することはないと考えています。

中野 時間もあまりないですが、その他みなさん何かお話したいことがあれば発言してください。

柿本 先ほどの発表でM市の土壤については、サンプリングポイントが海岸線から1km程度のところに位置し、その中間に焼却場があり、1日のうち海風と陸風が半々になっています。大気の分析結果では打ち消しあって通常のパターンになつたが、土壤では降下物の影響で燃焼由来のパ

ターンが出た、と考えています。

中野 M市の土壤で1,3,6,8-,1,3,7,9-TeCDD以外の異性体で燃焼由来と思われるとか,1,2,3,4-TeCDDが高いとか特徴的なものはありましたか?また7塩素フランで3本目のピークが高かつたのはこの地点だったのですか?

柿本 特徴的なものはあまり観測できませんでした。また7塩素フランの3本目のピークについてはとくにこの地点だけでなく、全般に神社の境内の土壤でよくこのパターンがみられました。

大平 今回の鮎についての結果ですが,1,3,6,8-TeCDD, 2,4,6,8-TeCDFが高く、農薬CNPの影響が強く出ていました。魚類として鮎を選んだのは、1年で大きくなり汚染の生態がそのまま出てくるし、食性も雑食ではなく付着藻類のみを食べるという理由からです。

陣矢 ダイオキシンの分析では、分析に多量の溶媒を使って回収、廃棄するが、大気中に飛散す

る部分がかなりあります。簡易分析法を開発し、溶媒の使用量を少なくするとか、廃棄物を少なくする分析法の開発が非常に必要だと感じました。

村山 情報の共有ということで、中野さんが提供してくれているホームページで情報交換をやっています。その活動の1つとして、毎年ダイオキシンの国際シンポジウムが開かれています。その中で非常に貴重な発表が行われていますが、その翻訳事業をこのメーリングリストの中で行っています。世界的に見るとダイオキシンの研究は進んでおり、いろんな研究がなされています。しかし、私たちはできるだけいろいろなところから情報を仕入れる必要があるわけです。国際学会での発表内容は毎年500題を超えており、1人では見切れないぐらいのボリュームがあります。それを多くの人たちに参加していただいて、簡単に和訳をしようということをやっています。