

豊島処分地関連水における

特定ダイオキシン類異性体を用いた簡易迅速定量法の検討

Rapid Determination of Dioxins in Teshima's Wastewater Using Indication Isomer

六車 満由美 山本 務 *真鍋 潔司
 Mayumi MUGURUMA Tsutomu YAMAMOTO Kiyoshi MANABE

要 旨

豊島の浸出水等の試料についてダイオキシン類の各異性体実測濃度と毒性等量 (TEQ) との関係調べ、その中の相関係数の高い異性体を説明変数とし、重回帰分析による理論値 (予測値) の算出を試みた。中でもTEQに対する毒性等価係数 (TEF値) の高いsp2331カラム (4~6塩素化物対象) 測定に異性体に着目し、これを説明変数として理論値を算出した。結果、豊島関連水において $\pm 1.0 \text{ pg-TEQ/l}$ 以内の精度で理論値を得、迅速なダイオキシン類濃度の予測が可能となった。

キーワード：ダイオキシン類異性体, 予測値, 重回帰分析, 豊島

I はじめに

ダイオキシン類の測定には、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計が用いられ3種類のカラムを使用して各異性体の濃度を求め毒性当量を算出している。異性体ごとに高感度、高精度の測定ができる反面、結果を得るまでに長時間を要し緊急時等においても、迅速に測定することが困難である。加えて分析コストが高いなどの問題がある。平成16年12月にダイオキシン類対策特別措置法施行規則の一部が改正され、従来の高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計を用いる方法に加えて、生物検定法による測定やダイオキシン類を抗原とする抗原抗体反応を利用した簡易測定方法が追加され迅速化と低コスト化の整備が行われている。しかし、これら簡易法によっては、公定法のように回収率を加味した測定系にはなっておらず、迅速で簡便な測定法ではあるが、測定精度の面での問題を抱えている。

近年、ある特定のダイオキシン類異性体とTEQ値の間に強い相関があることが報告されている^{1) 3) 4)}。そこで、豊島の浸出水等の試料についてダイオキシン類の各異性体濃度と毒性等量 (TEQ) との関係調べ、指標となる異性体を検討し理論値の算出を試みたので報告する。

II 方法

1 調査試料

平成15年4月から平成16年10月までに豊島で採取された水試料 (n=43) について解析を行った。表

1に解析を行った検体の内訳を示す。

表1 解析した豊島関連水の内訳

	n	ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/l)			
		平均	中央値	最大値	最小値
沈砂池 (1) 池水	8	2.8	2.1	9.1	0.0026
沈砂池 (2) 池水	8	8.4	7.8	19	0.22
地下水	7	0.71	0.37	1.8	0.19
高度処理排水	6	0.0056	0.00029	0.019	0
北揚水井戸水	7	0.77	0.45	1.9	0.29
承水路水	2	38	38	76	0.11
雨水	1	0.47	0.47	0.47	0.47
その他	4	19	5.3	64	0.86
合計	43	5.85	0.86	76	0

2 分析機器及び分析方法

分析はJIS-k0312 (1999) に準じ、分析機器は日本電子 JEOL-700型高感度GCMSを使用した。(以下公定法²⁾ という)

III 解析結果と考察

1 実測濃度による同族体比率

図1に表1の各試料グループごとにダイオキシン類の同族体比率を示す。また豊島の焼却灰含有シュレッターダストとシュレッターダスト主体廃棄物を用いて、環告13号法に準じて溶出液を採取し同様に測定した同族体比率も図1に併記した。

これによると沈砂池1と承水路の同族体は類似した構成比率にあるが、他の試料については、明白な類似性はないように思われる。これは、豊島処分場内の雨水等の流入経路や投棄されている廃棄物の種類による違いと考えられる。

*小豆総合事務所 環境管理室

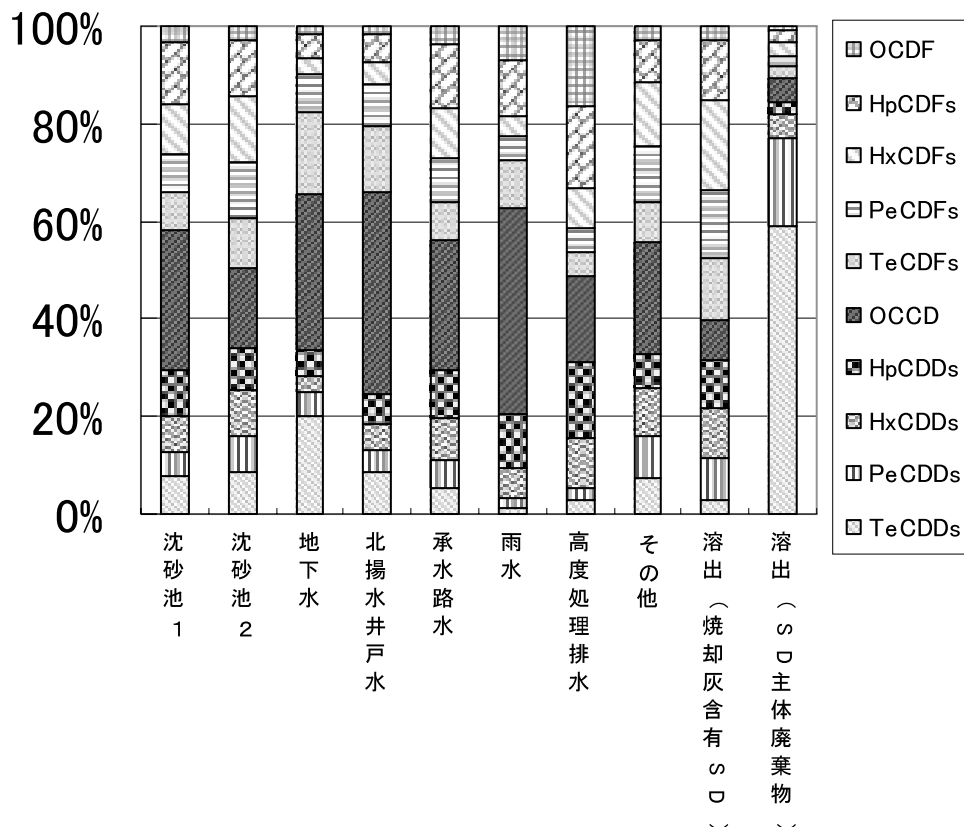


図1 豊島関連水の同族体比率

2 各異性体濃度とTEQの相関関係

公定法により測定した豊島関連水等 (n = 43) のダイオキシン類各異性体 (TEF 値のある異性体について) の実測濃度と毒性等量 (TEQ) との相関を調べ、相関係数を測定カラム別にまとめた。またこの相関係数を比較するために、同時期に当研究センターで立入検査を行った県下の廃棄物焼却炉から排出された燃え殻とばいじんについての相関係数も併記し表2に示す。

sp2331カラム測定の塩素数4~6 (PCDD/Fs) について、豊島関連水は、TEFのある12種異性体の内、9種で相関係数0.9以上の相関をみとめた。特に1.2.3.7.8-PeCDF, 2.3.4.7.8-PeCDF, 1.2.3.4.7.8-HxCDF, 2.3.4.6.7.8-HxCDFは、相関係数0.99以上の強い相関がみられた。燃え殻は1.2.3.4.7.8-HxCDF, 1.2.3.6.7.8-HxCDF, 1.2.3.7.8-PeCDF, 2.3.4.7.8-PeCDF, 1.2.3.7.8-PeCDFに、ばいじんは1.2.3.4.7.8-HxCDF, 1.2.3.6.7.8-HxCDFに0.9以上の相関をみとめた。燃え殻、ばいじんについては、施設によって焼却物の種類も様々であると思われるが、1.2.3.4.7.8-HxCDF, 1.2.3.6.7.8-HxCDFの2つの異性体には、共通して強い相関がみられた。db17カラム測定の塩素数7~8 (PCDD/Fs) について、豊島関連

水は、PCDDs体、PCDFs体ともに相関係数0.9以上の相関がみられたが、燃え殻、ばいじんについては相関係数0.9以上ある異性体はみられなかった。db5mカラム測定のCOPCBsについて豊島関連水は、3.3'.4.4'.5.5'-HxCBに相関係数0.99以上の相関が、3.4.4'.5.-TeCB, 3.3'.4.4'.5-PeCB, 2.3.3'.4.4'.5.5'-HpCBに0.9以上の相関がみられた。燃え殻、ばいじんには相関係数0.9以上の異性体はみられなかった。

豊島関連水は燃え殻、ばいじんと比較するとTEQとの相関係数が高い異性体が多かった。これはダイオキシン類の発生源が豊島処分場内に限定されていることによると思われる。

3 重回帰分析による理論値の算出

豊島関連水について、TEQと相関係数が高く、TEQに対するTEF値が高い5・6塩素化物ジベンゾフラン及び5・6塩素化物ジベンゾジオキシンの異性体に着目し、重回帰分析 (実測値と理論値とが近くなるように関係式の係数を見つける手法) による理論値の算出をこころみた。

表2 カラム別にみた各異性体濃度とTEQとの相関表

カラム種	異性体	TEF	相関係数		
			豊島水試料(n=45)	燃え殻(n=48)	ばいじん(n=57)
sp 2331	2, 3, 7, 8-TeCDD	1	0.7852	0.8768	0.4476
	2, 3, 7, 8-TeCDF	0.1	0.6705	0.8122	0.4429
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1	0.9731	0.9097	0.872
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.05	0.9938	0.9331	0.7447
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.5	0.9987	0.9588	0.8804
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.1	0.9577	0.6503	0.7293
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.1	0.9847	0.4896	0.7277
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.1	0.9359	0.5779	0.7228
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.1	0.9976	0.9343	0.932
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	0.9753	0.922	0.9115
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.1	0.559	0.5701	0.6856
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	0.996	0.8076	0.8017
db 17	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.01	0.9737	0.3835	0.5257
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.01	0.9755	0.6267	0.5585
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.01	0.978	0.8782	0.5495
	OCCD	0.0001	0.9663	0.3231	0.3273
	OCDF	0.0001	0.983	0.2575	0.2101
db 5ms	3, 3', 4, 4'-TeCB	0.0001	0.6525	0.4083	0.7215
	3, 4, 4', 5'-TeCB	0.0001	0.9308	0.7773	0.649
	3, 3', 4, 4', 5'-PeCB	0.1	0.9692	0.6504	0.6273
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB	0.01	0.9901	0.4421	0.6083
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB	0.0001	0.4244	0.2344	0.6249
	2, 3, 4, 4', 5'-PeCB	0.0005	0.3606	0.4709	0.6105
	2, 3', 4, 4', 5'-PeCB	0.0001	0.4089	0.092	0.5776
	2', 3, 4, 4', 5'-PeCB	0.0001	0.534	0.5828	0.6455
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB	0.0005	0.4836	0.4523	0.6865
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB	0.0005	0.6288	0.6148	0.5872
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB	0.00001	0.5322	0.5138	0.6976
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpC	0.0001	0.9705	0.4354	0.6057

は、理論値の算出のために説明変数とした異性体相関係数の太字は、相関係数0.9以上

重回帰分析はエクセル統計を用いた。sp 2331カラムで分析される異性体のうち、相関係数0.9以上の異性体の中から、TEF値、相関係数等を参考に、また多重共線性を考慮して、異性体の絞込みをおこなった。

はじめに2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, の二つ異性体を説明変数、TEQを目的変数として重回帰分析を行った。

重回帰式は、

$$y = 1.268 x_1 + 0.391 x_2 + 0.136$$

(TEQ) x_1 : 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF濃度
 x_2 : 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF濃度

これによる残差(実測値と理論値との差・図2)は-1.2~+1.3 pg-TEQ/l, 重相関係数は0.99であった。実測値と理論値との相関グラフを図3にし

めず。実測値5.0 pg-TEQ/l以上の試料について見た場合に、誤差を5%とした場合の精度は55%, 誤差を10%とした場合の精度は82%であった。

次に2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDFの、三つの異性体濃度を説明変数、TEQを目的変数として重回帰分析をおこなった。図4~5

重回帰式は

$$y = 1.057 x_1 + 0.257 x_2 + 0.223 x_3 + 0.081$$

(TEQ) x_1 : 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF濃度
 x_2 : 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF濃度
 x_3 : 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF濃度

これによる残差は、-0.95~+0.82 pg-TEQ/l, 重相関係数は、0.999であった。実測値5.0 pg-TEQ/l以上の試料について見た場合、誤差

を5%とした場合の精度は64%, 誤差を10%とした場合の精度は82%であった。

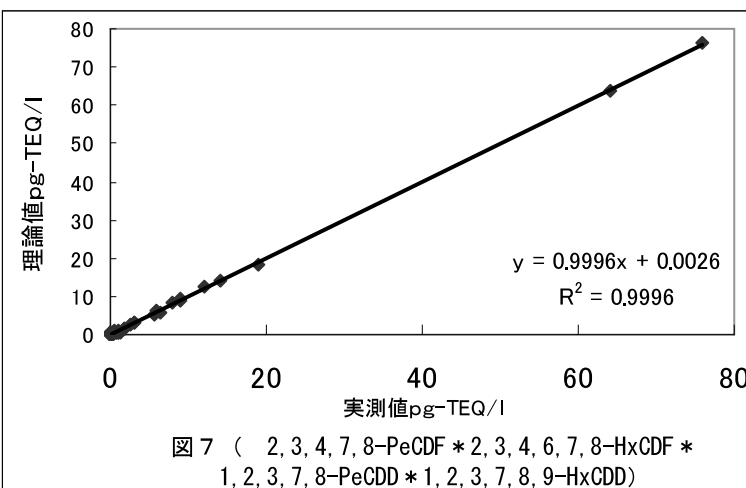
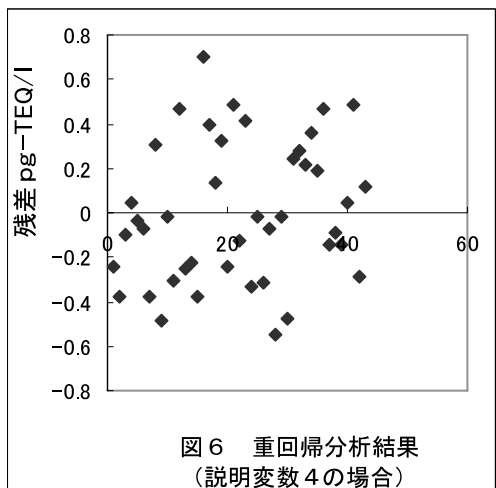
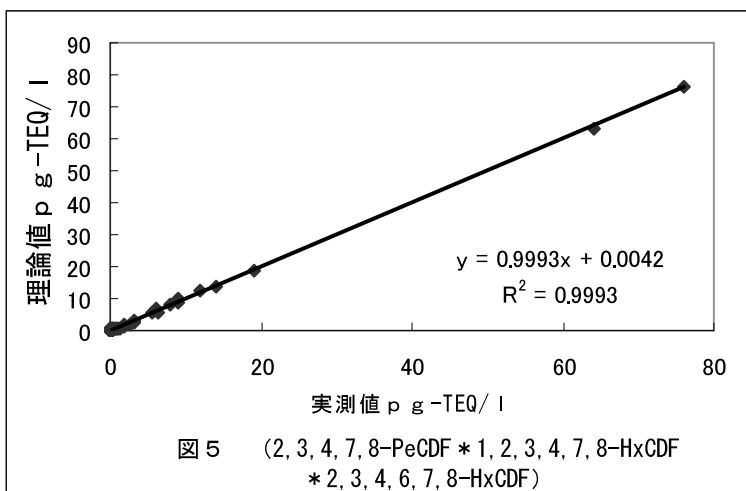
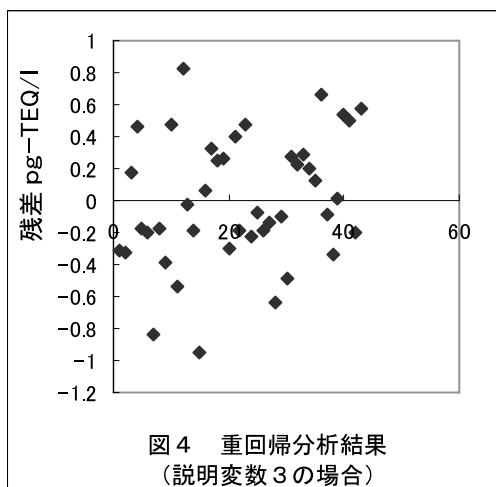
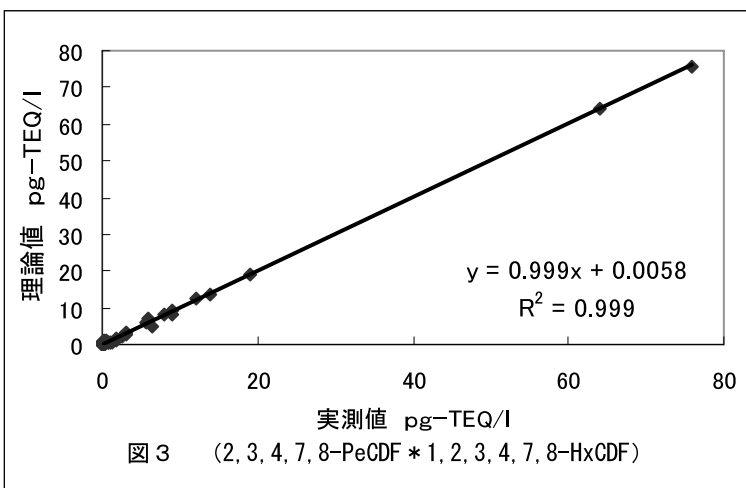
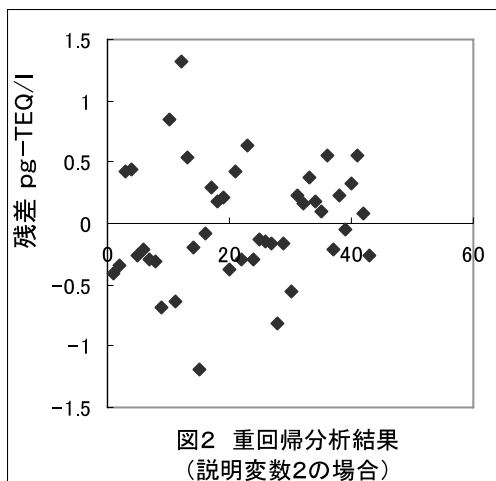
同様に 2,3,4,7,8-PeCDF, 2,3,4,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD の四つの異性体を説明変数とした場合の残差は, -0.55~+0.70 pg-TEQ/l (図4), 重相関係数は0.999 (図5), 誤差を5%とした場合の精度は73%, 誤差を10%とした場合の精度は100%であった。

重回帰式は

$$y = 1.021 x_1 + 0.271 x_2 + 1.093 x_3 + 0.256 x_4 + 0.015$$

(TEQ)

- x_1 : 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF濃度
- x_2 : 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF濃度
- x_3 : 1, 2, 3, 7, 8-PeCDD濃度
- x_4 : 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD濃度



本手法による簡易迅速定量法は、異性体測定に高感度GC/MSを使用しているため、生物検定法等の簡易法に比べ、異性体の定量値の精度および感度が確保されているという利点がある。sp2331カラムで測定する数種類の特定のダイオキシン類異性体のみを濃度を算出し、db-17及びdb5msカラムでの測定を待つことなくTEQ値の予測値を高い精度で算出することが可能であった。豊島関連水においては、TEQと相関の高い異性体が多く確認されたので説明変数を多くすれば分析精度を良くすることができるが、迅速性を考慮すれば3～4異性体が適当と思う。本手法は、排水等の放流基準値(10pg-TEQ/l)に対して、早急に基準適合性の判定等を把握しなければならない場合に有効と考える。燃え殻、ばいじんについても相関係数の高い異性体を確認されたので、適切な異性体を選択することで、豊島関連水と同様に予測値の算出が可能と思われる。

IV まとめ

- 1 豊島関連水においてはTEQと高い相関のある異性体を多く確認できた。カラム別にみると、sp2331、db-17カラム測定の異性体に高い相関がみられた。
- 2 2.3.4.7.8-PeCDF, 1.2.3.4.7.8-HxCDF, 2.3.4.6.7.8-HxCDF の3つの異性体または、2.3.4.7.8-PeCDF, 2.3.4.6.7.8-HxCDF, 1.2.3.7.8-PeCDD, 1.2.3.7.8.9-HxCDD の4つの異性体濃度から高い精度でTEQの予測値を算出することが可能であった。
- 3 燃え殻、ばいじんについては1.2.3.4.7.8-HxCDF, 1.2.3.6.7.8-HxCDF の2つの異性体には共通して強い相関がみられた。

V 参考文献

- 1) ダイオキシン類対策特別措置法施行規則の一部を改正する省令, 平成16年環境省令第30号
- 2) JIS-k0312 (1999)
- 3) 藤原弘樹等: 免疫化学測定法によるダイオキシン類の迅速測定, 第25回全国都市清掃研究・事例発表会論文集, 75-77, 2004
- 4) 柴山基等: 指標異性体を用いたダイオキシン類の迅速測定法, 環境化学, 13 (1), 17-29, 2003