

調査研究

都市部の環境中におけるダイオキシン類の汚染実態と特徴について —異性体組成パターンの特徴や河川水分析における問題点を中心に—

熊谷 宏之・泉 康彦*¹

The Concentrations and Isomer Distributions of Dioxins in Urban Environmental Samples

Hiroyuki KUMAGAI, Yasuhiko IZUMI

福井市内の環境中におけるダイオキシン類調査を行った。濃度レベルは、環境基準以下で、河川水では全国平均を上回る地点もみられたが、大気等他の媒体では全国平均以下であった。特徴として、異性体組成パターンなどから、大気は主に燃焼系とPCB製品に由来し、水質は農薬由来と推察された。しかし、一部の河川で特異的な異性体パターンがみられ新たな汚染源が示唆された。また、それに関連して分析上の問題点が確認されたが、カラム間でクロスチェックを行うことで分析精度の確保が図れた。

1 はじめに

本県では、文部科学省が所管する特別電源所在県科学技術振興補助金により、平成12年度から化学物質調査研究施設として新たに研究棟を建設し、その1階にダイオキシン類、2階に環境ホルモンの分析施設を整備している。ダイオキシン類については、国や民間のダイオキシン分析研修に参加するなど分析体制を整え、平成14年度から本格的に調査研究を開始した。環境中（大気、降下物、水質、底質、土壌）のダイオキシン類の挙動解明調査として、平成14年度は都市部、平成15年度は沿岸部、平成16年度は山間部において、3年計画で調査を行う予定となっている。

平成14年度は、都市部として本県で最も人口が密集している福井市内で調査を行っている。一般環境中における大気試料については、中心部と東西南北に5地点を配置し、1週間サンプリング法により季節ごとに年4回試料採取を行い、粒子態とガス態を別々に前処理して分析を行った。また、水質、底質試料については、福井市内の都市中小河川を中心に5地点で、年2回の調査を行った。

ダイオキシン類の主な発生源として、ごみ焼却等の燃焼系、農薬（CNP等）の不純物、塩素漂白、PCB製品（カネクロール等）などが知られており^{1), 2)}、燃焼系以外は過去の遺産でありストック汚染として懸念されるものである。しかし、本調査で採取した水質試料については、同族体によってはこれらの発生源由来にみられないような特異的な異性体組成パターンが確認される地点があった。さらに、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン（PCDDs）、ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）、コプラナーポリ塩化ビフェニル（Co-PCBs）のうち、特にHxCDFsで分析精度

上の問題点を確認し、これまで環境省が実施した統一精度管理調査結果でも指摘されることがない1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFの同定・定量について十分注意を払わないと毒性等量（TEQ濃度）をかなり高めに見積もってしまうおそれのあることがわかった。

本報告では、環境媒体（ただし、降下物を除く。）ごとの汚染状況と異性体パターンなどの特徴について、大気と水質を中心に現時点で解析した結果の考察を行うとともに、特に河川水の調査で確認された特異的な異性体パターンの特徴や分析上の問題点などを中心に報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

都市部として福井市内から調査地点を選定し、中心部と東西南北の半径5 km圏内に5地点を配置した。調査地点の選定にあたっては、大気は大気汚染常時観測局（一般局）から、水質と底質は1流域1地点で常時監視地点から、土壌は大気調査地点周辺の公園など公共の場所から選定した。（図1）

①大気（5地点、年4回）

福井局、当センター、社局、清明局、大宮局

②水質（5地点、年2回）

足羽川（水越橋）、荒川（東今泉橋）、狐川（狐橋）、江端川（江守橋）、底喰川（西野橋）

③底質（5地点、年2回）

水質と同地点

④土壌（5地点、年1回）

東公園（市営球場）、県立盲学校、至民中学校グラウンド、下荒井南公園、経田公園

*¹ 福井健康福祉センター

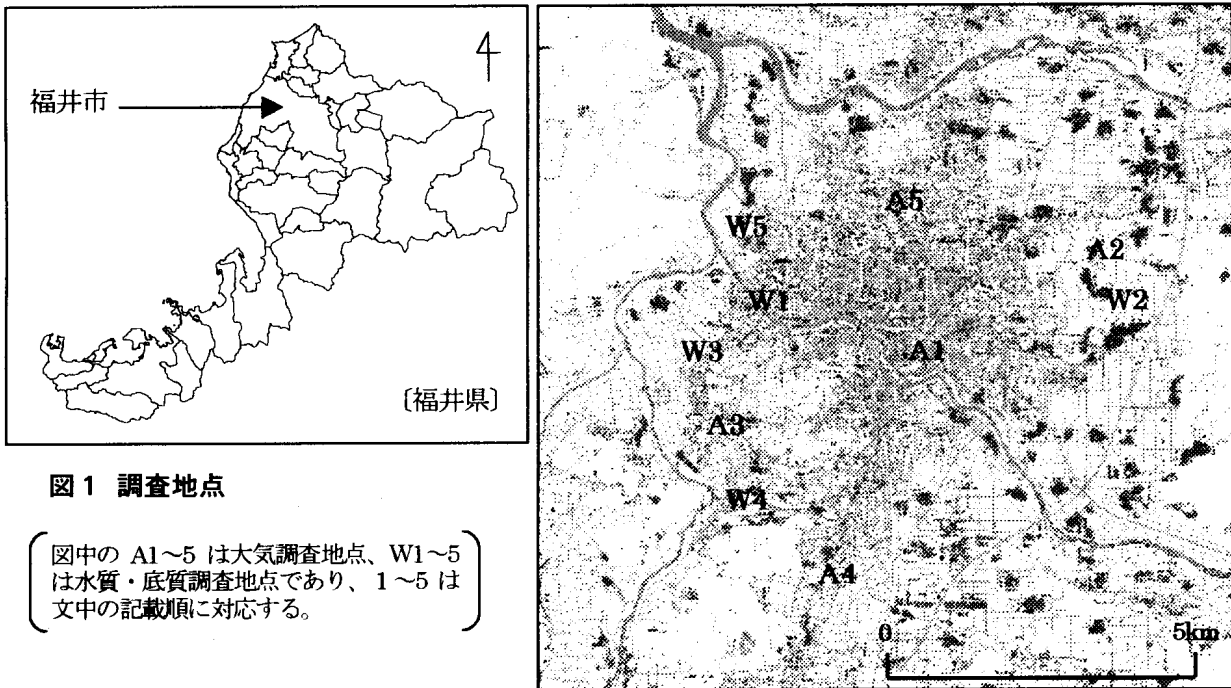
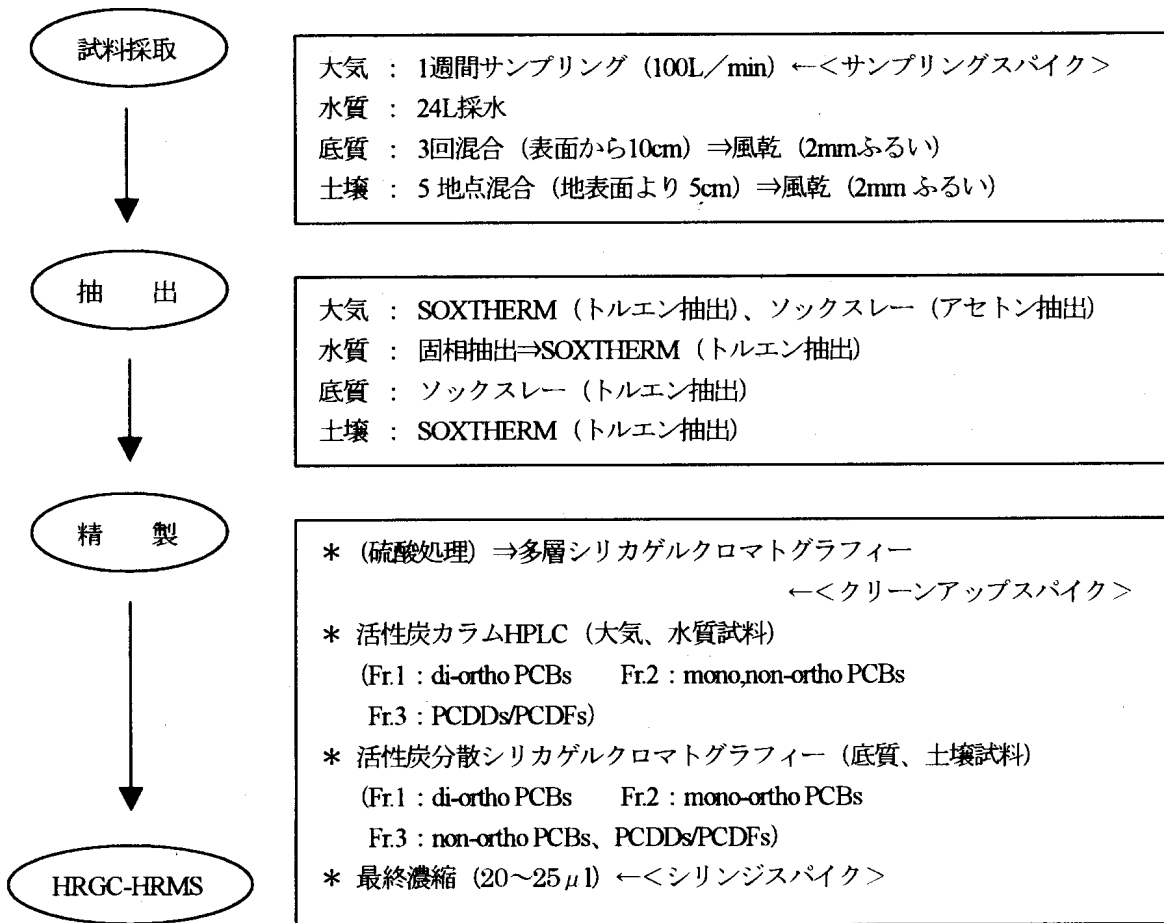


図1 調査地点

〔図中の A1~5 は大気調査地点、W1~5 は水質・底質調査地点であり、1~5 は文中の記載順に対応する。〕

図2 分析フロー



2.2 測定方法

環境媒体ごとの測定マニュアル(環境省通知)^{3)~5)}およびJIS K 0312⁶⁾に準拠し、試料採取、前処理操作、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC-HRMS)による測定を行った。分析操作のフローを図2に、HRGC-HRMSの測定条件を表1に示す。

なお、大気試料については、より詳細なデータを確保するため粒子態(石英繊維ろ紙; QMF)とガス態(ポリウ

レタンフォーム; PUF)を最終濃縮液まで別々に前処理しHRGC-HRMS測定を行った。

また、大気(QMF)、水質、土壌試料の抽出については、迅速自動抽出装置(Gerhardt社製 SOX THERM)を用い、抽出時間の短縮による効率化を図った。ただし、使用にあたっては、公定法であるソックスレー法との比較や抽出条件の検討などを行い、特に支障がないことを確認した。

表1 HRGC-HRMSの測定条件

ガスクロマトグラフ		Agilent HP6890			
質量分析装置		JEOL JMS700D			
測定対象物質		TeCDDs, TeCDFs PeCDDs, PeCDFs HxCDDs, HxCDFs	HxCDFs HpCDDs, HpCDFs OCDD, OCDF	PCDDs (4~8) PCDFs (4~8)	Co-PCBs
GC 条件	使用カラム	Supelco 製 SP-2331 長さ 60m 内径 0.32mm 膜厚 0.20 μm	J&W 製 DB-17 長さ 30m 内径 0.32mm 膜厚 0.25 μm	(同左)	SGE 製 HT-8 長さ 50m 内径 0.22mm 膜厚 0.25 μm
	オープン温度	140°C(1.5min) ↓10°C/min 200°C(0min) ↓2.5°C/min 255°C(30min)	140°C(1.5min) ↓20°C/min 220°C(0min) ↓8°C/min 280°C(17min)	120°C(1min) ↓20°C/min 160°C(0min) ↓3°C/min 280°C(12min)	80°C(2min) ↓30°C/min 170°C(0min) ↓3°C/min 290°C(15min)
	キャリアガス流量 (He)	2.0ml/min	1.5ml/min	(同左)	1.5ml/min
	注入量	1 or 2 μl	1 μl	(同左)	1 μl
	注入口温度	260°C	280°C	(同左)	290°C
	注入方式	スプリットレス	スプリットレス	(同左)	スプリットレス
MS 条件	分解能	10000	10000	(同左)	10000
	測定モード	EI	EI	(同左)	EI
	ポーラリティー	+	+	(同左)	+
	イオン源温度	270°C	280°C	(同左)	290°C
	イオン化電圧	38eV	38eV	(同左)	38eV
	イオン化電流	500 μA	500 μA	(同左)	500 μA
	加速電圧	10kV	10kV	(同左)	10kV
	GC インターフェース温度	270°C	280°C	(同左)	290°C
	インレットパイプ温度	270°C	280°C	(同左)	290°C
	PFK リザーバ温度	80°C	80°C	(同左)	80°C
	イオンマルチ電圧	0.8~1.2kV	0.8~1.2kV	(同左)	0.8~1.2kV
	検出方式	SIM (ロックマス)	SIM (ロックマス)	(同左) (4グループ)	SIM (ロックマス)
	設定質量数				
測定対象	モニターイオン		測定対象	モニターイオン	
TeCDDs	319.8965	321.8936	¹³ C-TeCDDs	331.9368	333.9339
PeCDDs	355.8546	357.8516	¹³ C-PeCDDs	367.8949	369.8919
HxCDDs	389.8157	391.8127	¹³ C-HxCDDs	401.8559	403.8530
HpCDDs	423.7766	425.7737	¹³ C-HpCDDs	435.8169	437.8140
OCDD	457.7380	459.7350	¹³ C-OCDD	469.7779	471.7753
TeCDFs	303.9016	305.8987	¹³ C-TeCDFs	315.9419	317.9389
PeCDFs	339.8597	341.8567	¹³ C-PeCDFs	351.9000	353.8970
HxCDFs	373.8208	375.8178	¹³ C-HxCDFs	385.8610	387.8580
HpCDFs	407.7818	409.7788	¹³ C-HpCDFs	419.8220	421.8191
OCDF	441.7431	443.7400	¹³ C-OCDF	453.7830	455.7801
TeCBs	289.9224	291.9194	¹³ C-TeCBs	301.9626	303.9597
PeCBs	325.8804	327.8775	¹³ C-PeCBs	337.9207	339.9178
HxCBs	359.8415	361.8385	¹³ C-HxCBs	371.8817	373.8788
HpCBs	393.8025	395.7995	¹³ C-HpCBs	405.8428	407.8398

3 結果および考察

3.1 ダイオキシン類濃度 (TEQ濃度)

大気、水質、底質、土壌のすべての検体で環境基準を下回っていた。分析結果の概要は以下のとおりであり、詳細は表2～4に示した。

- ①大気 (環境基準 ; 0.6pg-TEQ/m³) [全国平均 0.13]
0.051~0.22pg-TEQ/m³
年平均値で0.090~0.12pg-TEQ/m³
- ②水質 (環境基準 ; 1 pg-TEQ/L) [全国平均 0.25]
0.13~0.89pg-TEQ/L
年平均値で0.20~0.67pg-TEQ/L
- ③底質 (環境基準 ; 150pg-TEQ/g) [全国平均 8.5]
0.73~11pg-TEQ/g

④土壌 (環境基準 ; 1000pg-TEQ/g) [全国平均 6.2]

0.0040~2.3pg-TEQ/g

なお、環境省が集計した平成13年度の全国の平均濃度と比較すると⁷⁾、大気、底質、土壌については全国平均もしくはそれを下回る濃度レベルであったが、水質については全国平均を上回る地点もみられた。

また、国では人体への摂取量を大気と土壌からも試算しており、平成13年度の一人一日摂取量 (単位 ; pg-TEQ/kg/日) は、大気で0.039、土壌で0.012としているが⁸⁾、国と同じ試算方法⁹⁾をあてはめて本県の摂取量を試算した場合、大気で0.027~0.036、土壌で0.0046となり、全国平均を下回るものと考えられた。

表2 環境大気

(pg-TEQ/m³)

	5月	8月	10月	2月	年平均値
粒子態 (QMF) + ガス態 (PUF)					
福井局	0.13	0.086	0.089	0.11	0.10
衛生環境研究センター	0.19	0.055	0.10	0.11	0.11
(同上) (二重測定)	0.19	—	0.10	0.13	—
社局	0.22	0.10	0.074	0.075	0.12
清明局	0.12	0.051	0.068	0.12	0.090
大宮局	0.18	0.12	0.071	0.084	0.11
粒子態 / ガス態 (QMF / PUF)					
福井局	0.092 / 0.040	0.027 / 0.059	0.066 / 0.025	0.096 / 0.013	0.070 / 0.034
衛生環境研究センター	0.11 / 0.077	0.017 / 0.039	0.071 / 0.033	0.11 / 0.012	0.077 / 0.040
(同上) (二重測定)	0.11 / 0.077	— / —	0.073 / 0.029	0.12 / 0.013	— / —
社局	0.14 / 0.075	0.022 / 0.078	0.049 / 0.024	0.070 / 0.010	0.070 / 0.047
清明局	0.079 / 0.038	0.014 / 0.038	0.045 / 0.024	0.11 / 0.013	0.062 / 0.028
大宮局	0.12 / 0.057	0.029 / 0.089	0.049 / 0.024	0.075 / 0.012	0.068 / 0.046

(大気環境基準 ; 0.6pg-TEQ/m³)

表3 水質・底質

(pg-TEQ/L)

(pg-TEQ/g)

	水質 (5月)	水質 (10月)	水質 (年平均値)	底質 (5月)	底質 (10月)
足羽川 (水越橋)	0.22	0.17	0.20	0.73	1.4
荒川 (東今泉橋)	0.37	0.13	0.25	0.93	1.3
(同上) (二重測定)	0.41	0.16	—	—	1.1
狐川 (狐橋)	0.55	0.43	0.49	7.8	11
江端川 (江守橋)	0.89	0.45	0.67	2.2	1.6
底喰川 (西野橋)	0.67	0.13	0.40	5.9	1.9
参考データ	SS (mg/L) (5月)	SS (mg/L) (10月)		強熱減量(%) (5月)	強熱減量(%) (10月)
足羽川 (水越橋)	6	2		2.4	2.7
荒川 (東今泉橋)	8	2		2.7	2.8
狐川 (狐橋)	17	11		4.4	5.5
江端川 (江守橋)	15	2		2.7	2.4
底喰川 (西野橋)	34	2		4.3	2.2

(水質環境基準 ; 1pg-TEQ/L, 底質環境基準 ; 150pg-TEQ/g)

表4 土壌

(pg-TEQ/g)

	10月	強熱減量(%) (10月)
東公園 (市営球場横)	2.3	4.2
県立盲学校グラウンド	0.025	6.2
至民中学校グラウンド	0.28	6.5
下荒井南公園	0.019	5.6
経田公園	0.0040	6.0

(土壌環境基準 ; 1000pg-TEQ/g)

3. 2 環境媒体ごとの特徴

福井市内の中心部である福井局の環境大気、足羽川（水越橋）の水質・底質、東公園の土壌について、それぞれPCDDs/PCDFs同族体組成の構成比を環境媒体別に図3に示した。また、発生源の一例として飛灰¹⁰⁾や焼却排ガス¹¹⁾の分析結果、清家ら¹²⁾による農薬（CNPとPCP製剤）中のダイオキシン類分析結果を参考に、図3に併せて同族体組成の構成比を示した。

図3をみると、環境媒体によって、同族体組成パターンに特徴がみられ、大気と土壌が、また水質と底質が比較的類似していることがわかる。さらに発生源との比較では、大気と土壌が燃焼系の、水質と底質が農薬の寄与を受けていることが示唆される。

以下、同族体・異性体組成パターンなどの特徴について、環境媒体別に少し詳細に述べていく。

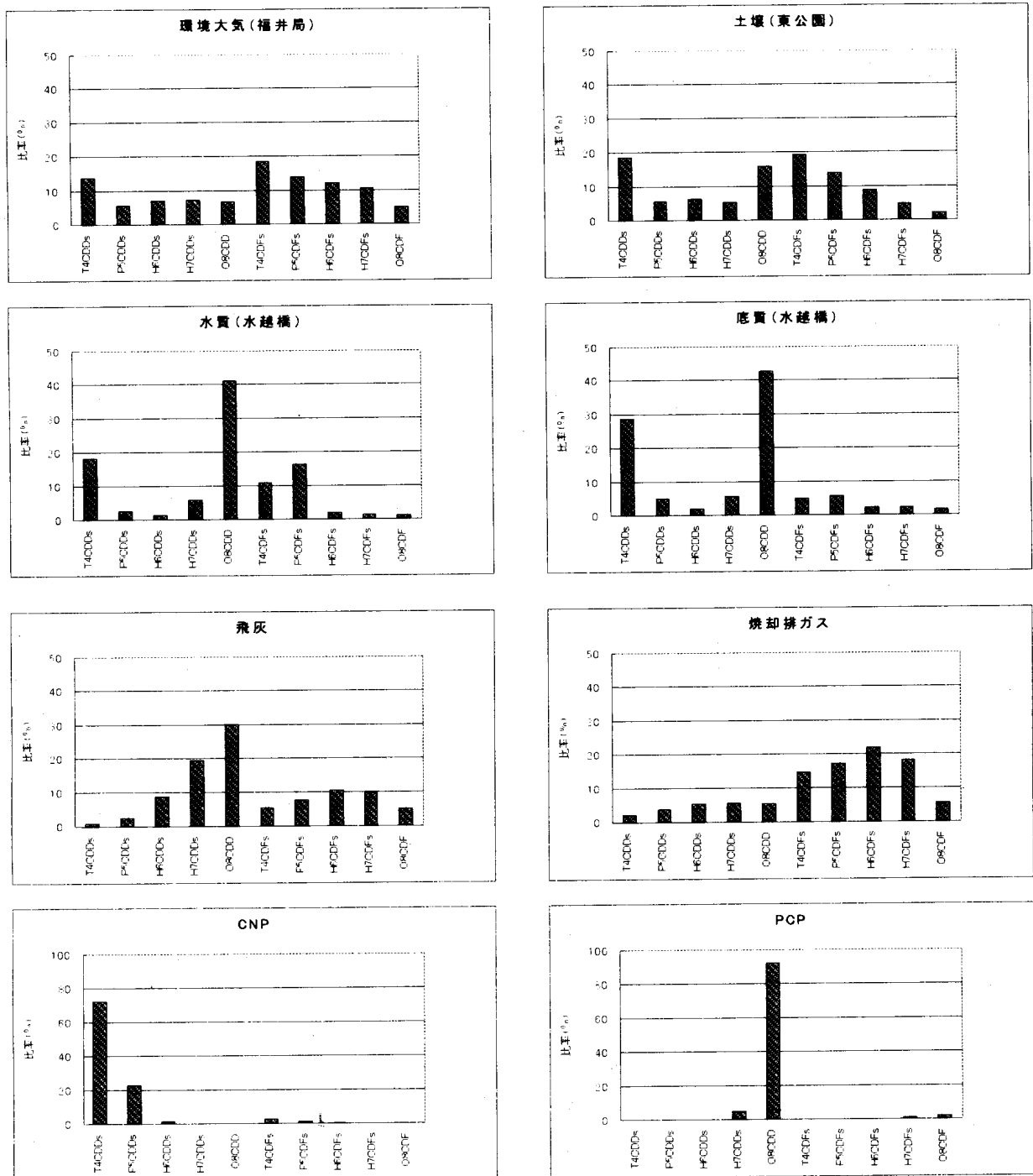


図3 環境媒体および発生源の同族体パターン例

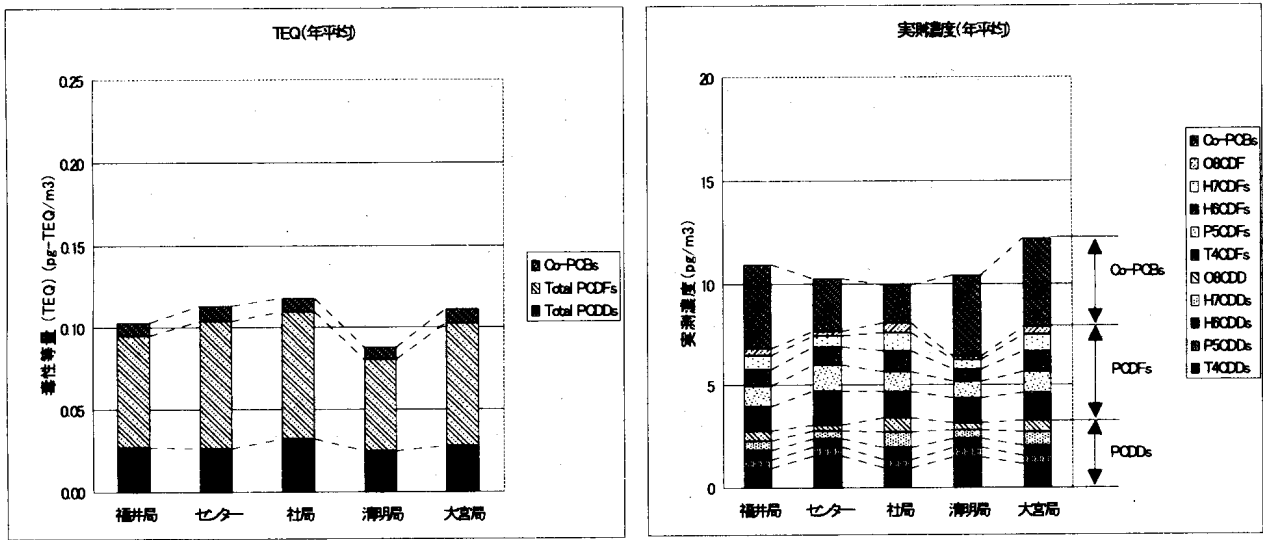


図4 大気中ダイオキシン類濃度と組成パターン (年平均)

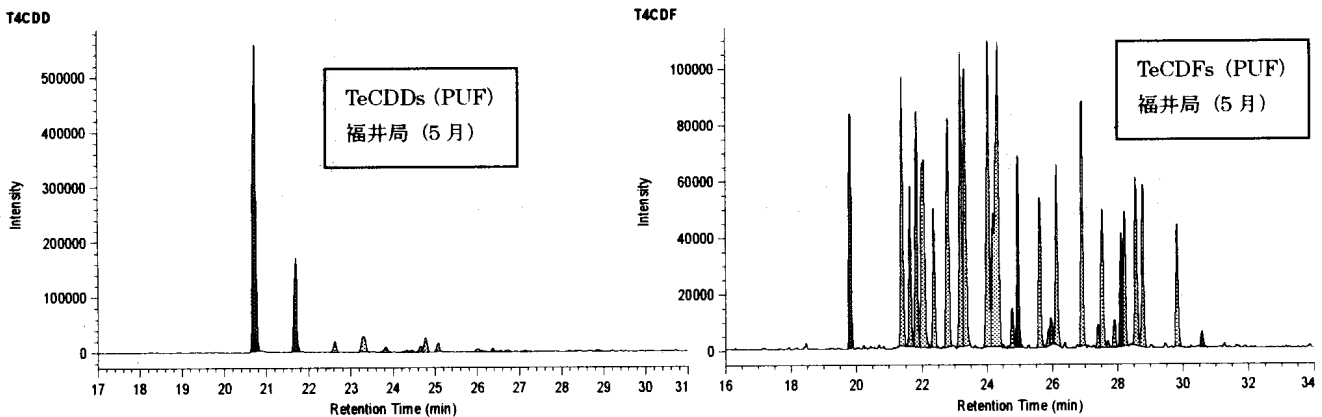


図5 大気試料のクロマトグラム (TeCDDsとTeCDFsの一例)

3. 2. 1 大気

(1) PCDDs/PCDFsの同族体・異性体組成

地点間を比較するため、年間平均値を組成パターンも含めて図4に示した。濃度レベルおよび組成パターンに地点間による顕著な違いは認められないことから、局所的な発生源の影響は受けず、一様に同一発生源による影響を受けているものと推察される。

PCDDsとPCDFsのクロマトグラムの一例を、4塩素化物について図5に示す。これを見ると、比較的多くの異性体から構成され、PCDDsは右下がりの、PCDFsはフラットなイメージであり、また、2,3,4,7,8-PeCDFのTEQ寄与率が比較的高いことなどから、福井市内の大気中PCDDs/PCDFsは、燃焼に由来するものが多いと推察される^{1), 13), 14)}。

(2) Co-PCBsの異性体組成

Co-PCBsの異性体の構成比 (実測濃度ベース) を表3

と図6に示した。

Co-PCBsの発生源由来としては、PCB製品の揮散やごみ焼却等が考えられる。PCB製品 (KC-300、KC-400、KC-500、KC-600を等量混合) の構成比¹⁵⁾ は、#118は50%、#105は20%を占め、#126、#169は1%未満と少ない。一方、ごみ焼却等の燃焼はPCB製品に比べて#126、#169が比較的多いとされ、市内清掃センターの飛灰¹⁶⁾ や産業廃棄物焼却施設からの排ガス中¹¹⁾ の構成比もPCB製品に比べて高くなっている。今回調査した環境大気中の異性体構成比は、non-ortho体 (#126、#169) の割合が低く、mono-ortho体 (#118、#105) の割合が高いことから、PCB製品による影響を受けていると推察される。

Co-PCB異性体12種のうち、PCB製品中には#169がほとんど存在しないことに着目し、#169を全量燃焼由来と仮定して、環境大気中のCo-PCBsの異性体組成が

表3 Co-PCBsの異性体構成比 (%)

	環境大気 (*1)	PCB製品 (*2)	飛灰 (*3)	排ガス (*4)
3,3',4,4'-TeCB (#77)	9.6	4.3	16	12
3,4,4',5-TeCB (#81)	2.8	1.3	3.7	5.4
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	2.2	0.30	15	14
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.67	0.044	6.3	9.8
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	20	20	13	11
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	2.3	2.3	1.3	2.0
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	54	50	9.8	6.8
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	1.5	3.2	2.4	2.0
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	3.4	7.6	11	11
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	1.1	1.4	7.1	6.8
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	1.6	9.4	3.3	3.9
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	1.1	0.80	11	16

※表中の構成比は実測濃度ベース

(*1) 年平均・5地点平均

(*2) KC-300、KC-400、KC-500、KC-600を等量混合した分析値¹⁵⁾

(*3) 市内清掃センター：平成14年度自主測定結果¹⁶⁾

(*4) 民間廃棄物焼却施設：平成13年度行政検査結果¹⁷⁾

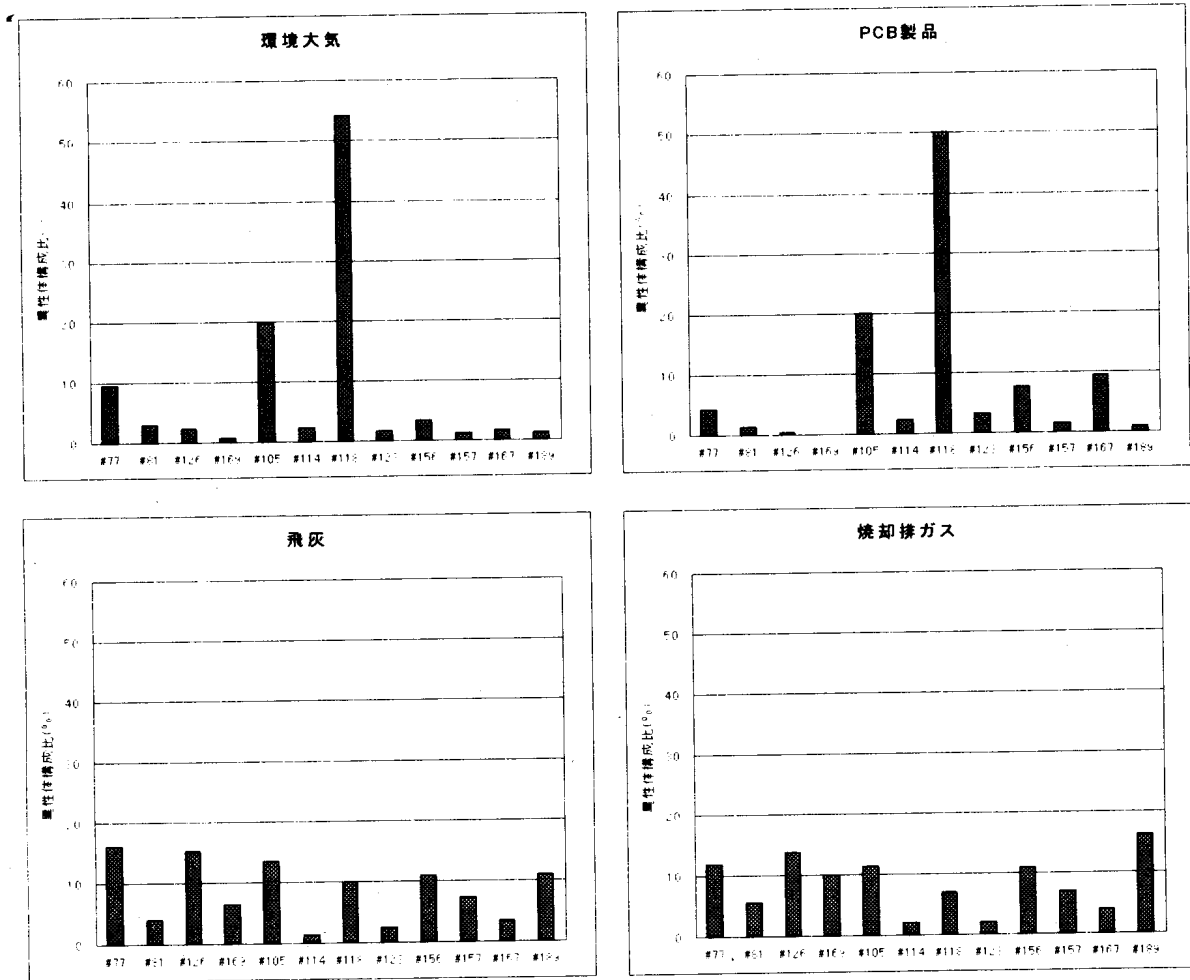


図6 Co-PCBs異性体の構成比

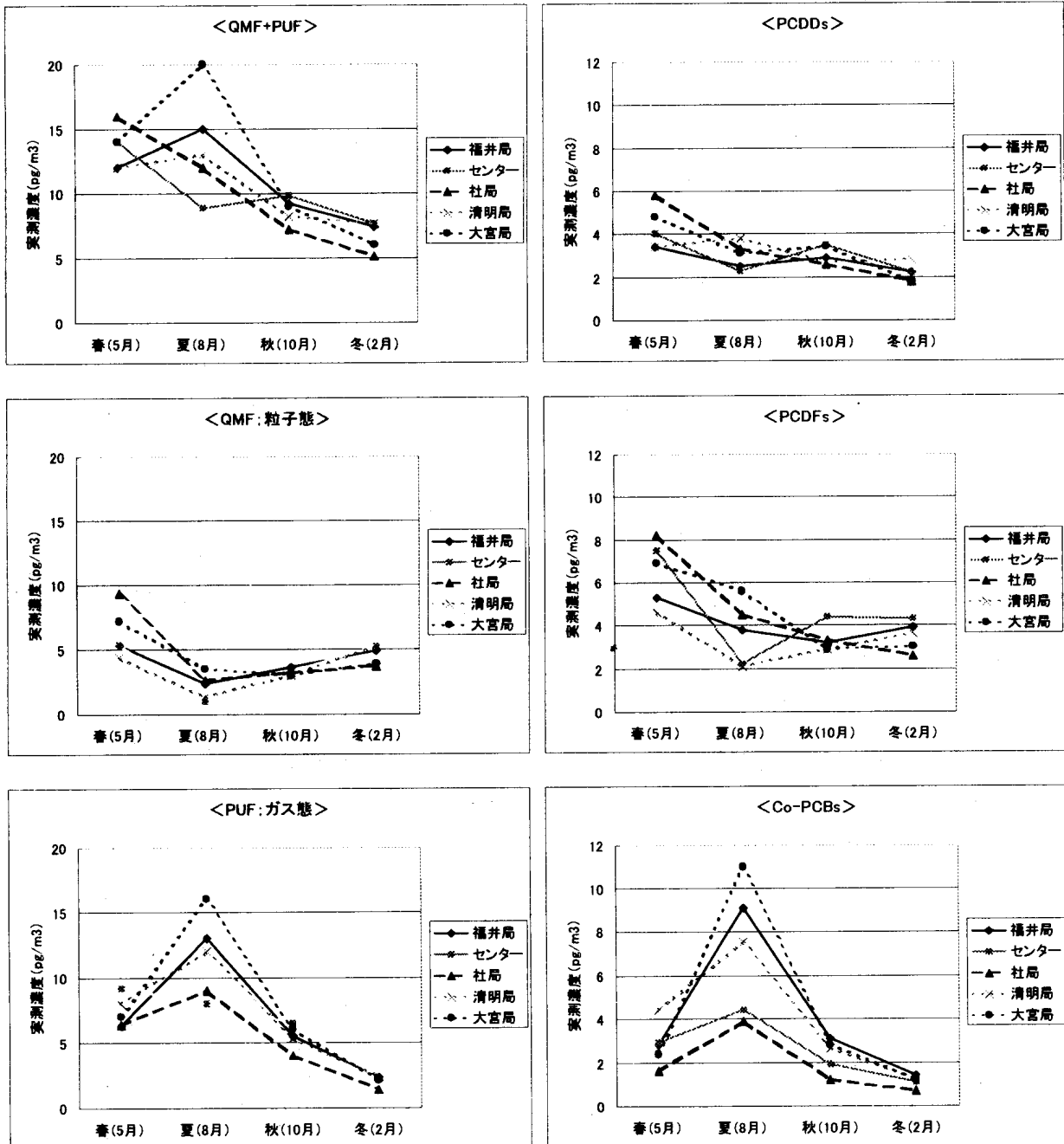
ら発生源寄与率の推定を試みた報告¹⁷⁾があるが、同様の方法で発生源寄与率を推定してみたところ、今回調査した福井市内の環境大気については、実測濃度ベースで燃焼系が7~11%、残り93~89%がPCB製品の揮散と推定された。また、TEQベースでも同様に算出してみたところ、燃焼系が41~69%、PCB製品が59~31%と推定された。

(3) 季節変動 (実測濃度)

季節変動を実測濃度ベースで存在状態別 (粒子・ガス) と組成別 (PCDDs・PCDFs・Co-PCBs) に分けて図7に示した。左図をみると、粒子態 (QMF) では濃度が春に高く、夏に低い傾向が認められた。一方、ガス態 (PUF) では逆に夏に高い傾向が認められた。結果としてトータル (QMF+PUF) では夏に最も濃度が

高くなる地点もみられた。これは、右図に示すように、PCDDs/PCDDFsに比べ、蒸気圧が高いCo-PCBs濃度が夏に高かったことが影響している。なお、太田らの報告¹⁸⁾では、大気中のダイオキシン類濃度は、夏に低く、冬に高いという現象が確認されている。しかし、今回の調査結果はそれとは異なる傾向がみられた。

このように、ダイオキシン類濃度は、各異性体の物理的性質や気象などの環境因子が密接かつ複雑に関係していると考えられる。また、特に冬季に降雪がみられる日本海側は、気象条件などが異なる太平洋側と同じような傾向を示さない可能性も考えられる。



*左側のグラフは、[PCDDs+PCDFs+Co-PCBs] ベース

*右側のグラフは、[QMF+PUF] ベース

図7 大気中のダイオキシン類濃度における季節変動

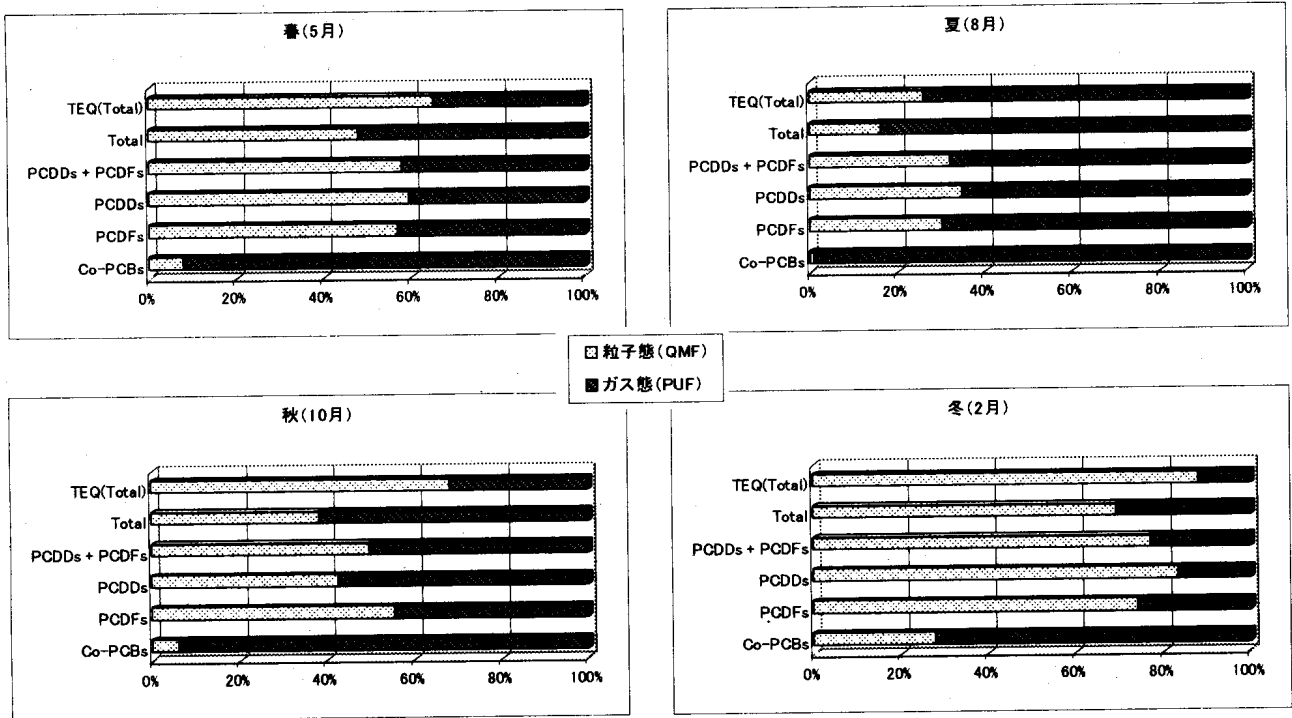


図8 粒子態とガス態の存在割合 * Total=PCDDs+PCDFs+Co-PCBs

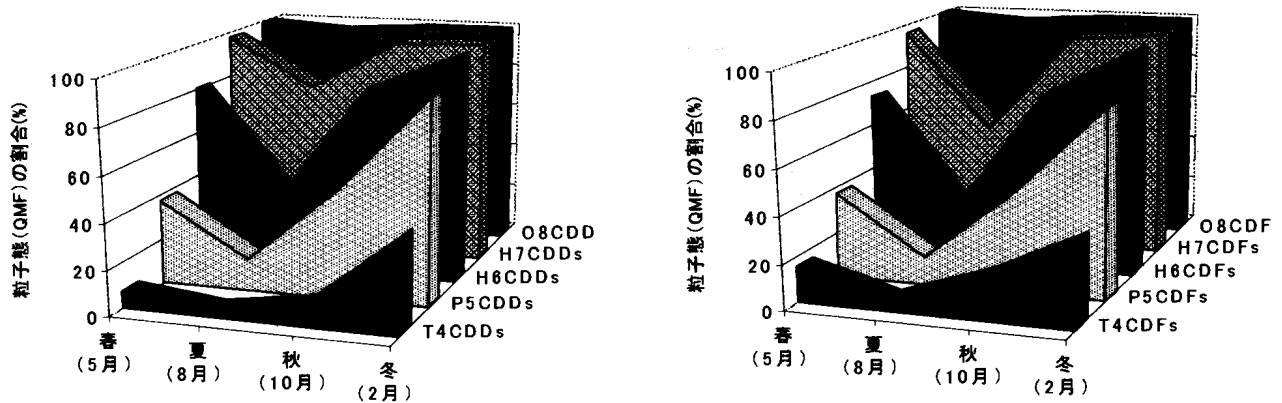


図9 PCDDs/PCDFs同族体の粒子態割合と季節

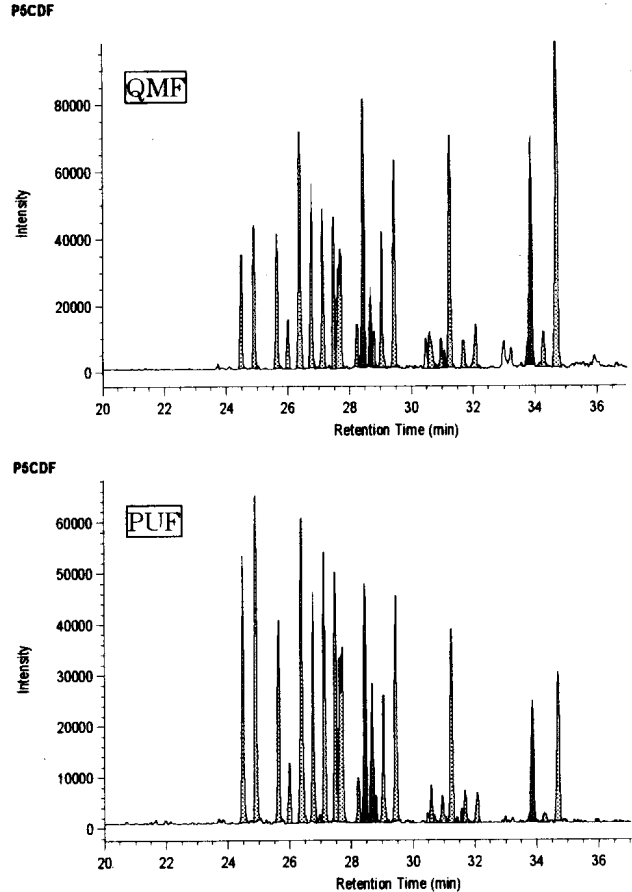
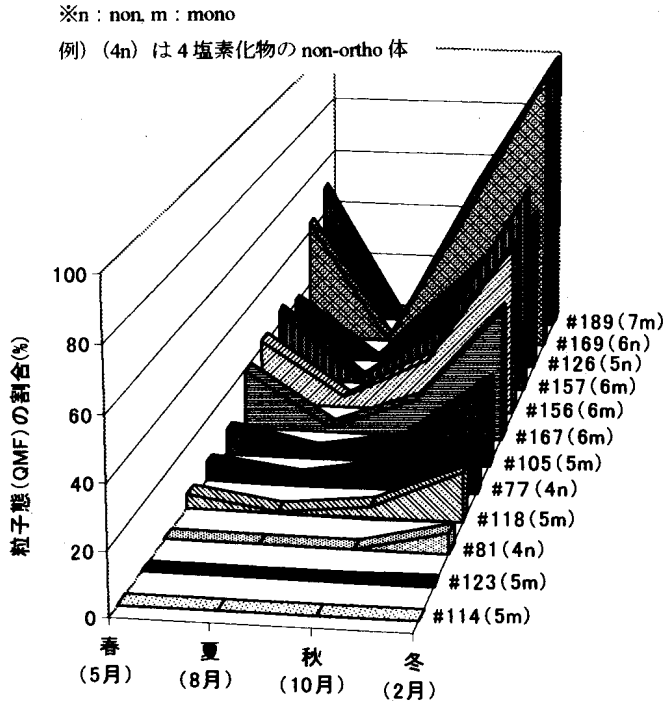
(4) ガス・粒子分配

ガス態と粒子態の存在割合をみると、図8のように、TEQベースでガス態が12~74%、粒子態が88~26%となっており、実測濃度ベースでもほぼ同様で、ダイオキシン類は気温が高い夏にガス態の存在割合が高く、気温が低い冬はその逆の現象が認められた。しかし、Co-PCBsは気温差に関係なくそのほとんどがガス態に存在しており、これはPCDDs/PCDFsに比べCo-PCBsは蒸気圧が高いことと関係していると考えられる。

さらに、同族体およびCo-PCBs異性体間の存在割合を比較してみると、図9~10のように、気温が高くなり塩素数が少くなるとガス態の割合が増加していた。また、同じ同族体の異性体でもHRGC-HRMSクロマトグラムの溶出時間が早いものほどガス態の割合が多い傾向が認められた。(図11)

粒子態とガス態を別々に分析して存在状態を解析している報告はいくつかみられ^{19)~21)}、サンプリング法の違いもあるが、それらの結果と概ね同様の傾向が認められた。このようなダイオキシン類の挙動(存在状態)は、季節

図11 粒子態 (QMF) とガス態 (PUF) のクロマトグラム (PeCDFsの一例)



変動のところでも述べたが、各同族体および各異性体の物理的性質や気象条件の違いが密接に関係していると考えられる。

大気環境基準を設定する際に、ダイオキシン類のヒトへの暴露に関する試算が行われている。そこでは、毒性等量濃度ベースでの存在割合をガス態が10~40%、粒子態が90~60%とし、また、ヒトへの吸収率をガス態が100%、粒子態が75%としたうえで、大気中ダイオキシン類 (TEQ) の吸収率を78~85%と推計している⁹⁾。今回の調査結果をその推計にあてはめると、本県の場合、大気中ダイオキシン類 (TEQ) の吸収率は78~93%となり、ほぼ同様な値が得られた。

3. 2. 2 水質

(1) PCDDsの異性体パターン

PCDDsの異性体パターンは5地点とも類似しており、過去に水田除草剤として使用されたPCP (1990年登録失効) や1960年代後半からPCPに代わって使用されたCNP (1996年登録失効) の影響を受けていると推察される。

図12に代表例として、荒川 (東今泉橋) のクロマトグラムを示す。この結果について、これまでに報告されているPCPおよびCNP製剤中のダイオキシン類分析結果^{22)~24)}などを参考に照らし合わせ確認したところ、以下に示すようなCNP由来特有の異性体パターンが認められた。

①TeCDDs : 1, 3, 6, 8-と1, 3, 7, 9-が主成分で、1, 3, 6, 8-がTeCDDsに占める割合も72~75%と高く、

1, 3, 6, 8-/1, 3, 7, 9-の比が3に近い。

②PeCDDs : 1, 2, 3, 6, 8->1, 2, 3, 7, 9->1, 2, 4, 6, 8-/1, 2, 4, 7, 9-の順で、これら3異性体でほとんどが占められる。

一方、HxCDDsとHpCDDsでは、高塩素側に支配的なPCP由来の異性体パターンとあまり類似しておらず、むしろ大気試料と類似していた。しかし、OCDDは同族体間で最も濃度割合が高くPCPの影響も考えられた。

これらの異性体パターンは、5月と10月調査時ではほぼ類似していた。

(2) PCDFsの異性体パターン

PCDDsとは違い、PCDFsの異性体パターンは、農薬由来が顕著と推察されるものと、別の発生源が考えられもとの大きく2つのパターンに分けられた。前者をパターンA、後者をパターンBとすると、調査した5地点は次のように分類された。

<パターンA>

荒川 (東今泉橋)、江端川 (江守橋)、底喰川 (西野橋)

<パターンB>

足羽川 (水越橋)、狐川 (狐橋)

ただし、5月調査時の足羽川 (水越橋) は2つのパター

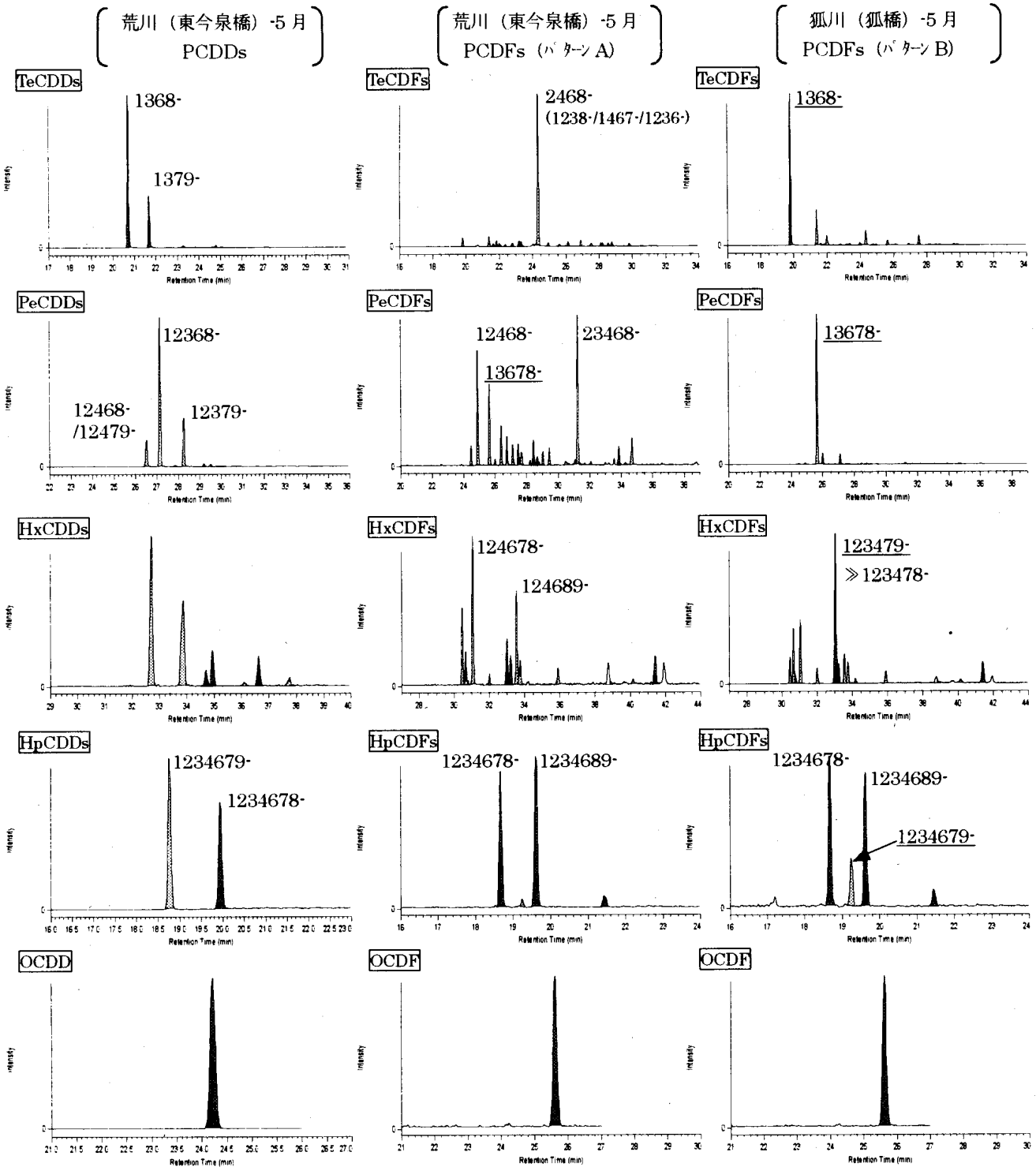


図12 河川水のPCDDs異性体組成

図13 河川水のPCDDs異性体組成 (2パターン比較)

ンの中間的なパターンであった。

図13にパターンAとBの代表例として、荒川(東今泉橋)と狐川(狐橋)のクロマトグラムを示す。この結果をみると、

①TeCDFs: パターンAは2, 4, 6, 8-が主成分で、CNP由来の寄与が推察されるが、パターンBでは1, 3, 6, 8-が主成分となっている。

②PeCDFs: パターンAは2, 3, 4, 6, 8->1, 2, 4, 6, 8-の順で、この2異性体が主成分となっており、CNP由来の寄与が推察される。一方、パターンBは1, 3, 6, 7, 8-が主成分となっている。なお、パターンAでも1, 3, 6, 7, 8-が検出されており、荒川(東今泉橋; 5月調査時)では1, 2, 4, 6, 8->1, 3, 6, 7, 8-の順であるが、他の地点と10月調査時では、その大小が逆転していた。

③HxCDFs: 一般的にPCP由来のものは、1, 2, 4, 6, 7, 8- < 1, 2, 4, 6, 8, 9-の順で、この2異性体が主成分となる。しかし、パターンAおよびBとも大小が逆で、さほど優位に検出されていない。また、パターンBは1, 2, 3, 4, 7, 9-が主成分となっている。

なお、パターンBで1, 2, 3, 4, 7, 9-と同一したピークはSP-2331のカラムでは毒性等価係数(TEF)が設定されている1, 2, 3, 4, 7, 8- (TEF=0.1) と分離できない異性体であることから、DB-17のカラムで確認したものである。

④HpCDFs: 一般的にPCP由来のものは、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- < 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-の順で、この2異性体が主成分となる。しかし、パターンAおよびBとも、その検出割合にほとんど差がみられないフラットなパターンであった。また、パターンBではパターンAにはみられない1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-のピークが確認された。

以上のように、パターンAは農業由来の寄与が大きいと推察されるが、パターンBはこれまであまり着目されることがない異性体(1, 3, 6, 8-, 1, 3, 6, 7, 8-, 1, 2, 3, 4, 7, 9-, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-) (2, 3, 7, 8-位塩素置換体以外) が特異的に検出され、塩素漂白パターン(TeCDFsに特徴)とも異なることから別の新たな汚染源が考えられる。

なお、本県の常時監視調査事業としてこれまで民間分析機関に委託していた水質試料の分析結果について一部確認したところ、パターンBに類似した特異的なPCDFsの異性体パターンが見受けられた。これらの特異的なパターンがみられる河川水の共通点は、同一業種からの工場排水の流入がみられることであるが、パターンBで特異的に検出される異性体はTEQに影響しない。しかし、今後、これらの特異的なピークがどのような汚染源に由来するのか詳細に調査を行い、TEQに寄与する2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体の検出状況も含め、解析を進めていく必要があると思われる。

3. 2. 3 底質

PCDDs/PCDFsの異性体パターンは水質と比較的類似していたが、PCDFsの異性体パターンの地点間における違いは水質ほど顕著に認められなかった。特に水質では狐川(狐橋)で、1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDFの突出した検出パターンがみられたが、底質ではそれは認められず、HxCDFsは地点間で類似していた。

また、Co-PCBsの濃度及び濃度割合が比較的高い地点がみられ、これらの地点では、#118や#105などの割合も高いことから、PCB製品の影響を受けていると推察された。

3. 2. 4 土壌

全体的に濃度レベルが低いため、明確な特徴は見出せないが、一部、農業由来を示唆する異性体パターンがみられるものの、全体的には大気のパターンと類似していた。

3. 3 河川水を中心とした分析上の問題点

3. 3. 1 HxCDF (1, 2, 3, 4, 7, 8-) の同定・定量

表1のHRGC-HRMSの測定条件で示したように、HxCDFsはSP-2331とDB-17の両カラムで分析している。これは環境省の統一精度管理調査結果^{25)~27)}でもばらつきが大きいと指摘されている1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFの分析精度を良くするためである。つまり、SP-2331では1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDFのフラグメントイオンによる妨害を受けるため(SP-2331でも昇温条件を工夫することで少し改善できるが)、単一ピークに分離できるDB-17で1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFを定量することが当初の目的であった。

今回、これとは別に、河川水のサンプルによっては、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFをSP-2331で定量した場合、TEQに大きな影響を与えるおそれのあることがわかった。著者らは当初、誤ってピーク同定を行い、狐川(狐橋)では、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFの定量値に10倍程度の誤差を生じさせた。本来、SP-2331で1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFは1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDFと分離できないため定量することは適当でないが、便宜上1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFとして同定・定量している分析機関もあるかと思われる。一般的には1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDFがさほど検出されることもないため、TEQに大きな影響を与えることもないが、本事例のようなサンプルによっては分析精度に大きな支障を与える場合があるので注意が必要である。

先山ら²⁸⁾は、異性体組成判定基準を提起しており、その中で、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFは Σ HxCDFsの15%以下としている。今回の事例はSP-2331で定量した場合、判定基準外となるものであり一応の精査は可能である。また、SP-2331のクロマトグラムを内部標準物質である¹³C-1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFと照らし合わせ注意してみると、1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDFの妨害が大きい場合、保持時間が若干遅めになっていることがわかる。しかし、DB-17でHxCDFsを測定していないと例外として見過ごす恐れがある。よって、SP-2331で4~6塩素化物、DB-17で7~8塩素化物を測定する方法は避けるべきであり、4~6塩素化物のうち少なくともHxCDFsについては、カラム間でクロスチェックを行える方法にすべきであろう。

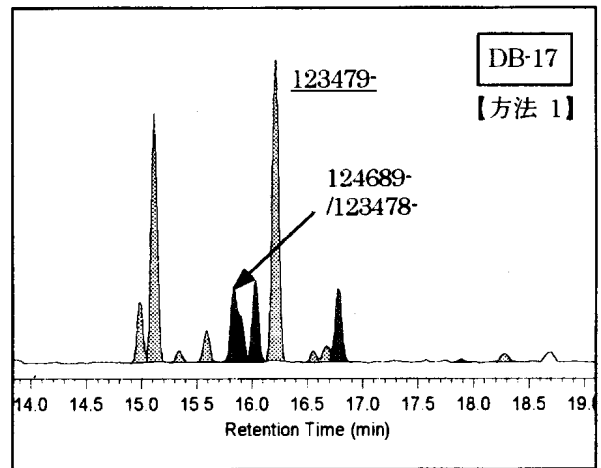
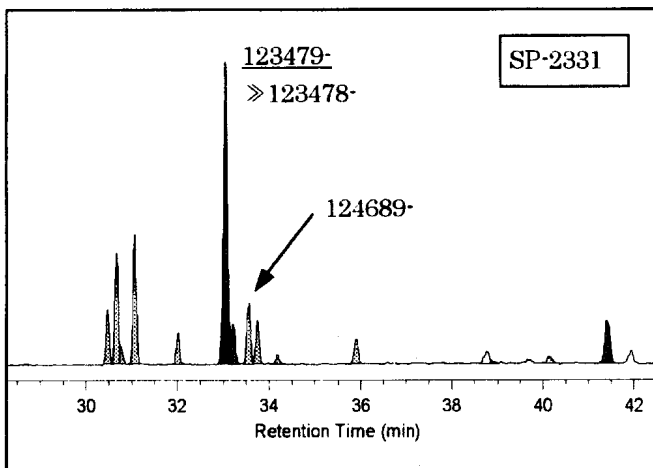
我々は、今回の事例について、以下の対応策を考え、精度の確保を図った(図14参照)。

表4 SP-2331とDB-17の異性体分離能

		TEF	SP-2331	DB-17
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1	○	× (1469)
	1,2,3,7,8-PeCDD	1	○	△ (12467/12489)
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	○	○
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	○	○
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	○	○
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	---	○
	OCDD	0.0001	---	○
PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1	△ (2348)	○
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	× (12348)	× (12346) (*1)
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	○	○
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	× (123479) (*2)	△ (124689) (*2)
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	○	× (123467)
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	△ (HpCDF 妨害)	○
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	○	○
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	---	○
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	---	○
	OCDF	0.0001	---	○

(*1) 1,2,3,4,6はSP-2331でほぼ単一ピークが得られる。

(*2) 1,2,3,4,7,9はDB-17で、1,2,4,6,8,9はSP-2331で単一ピークが得られる。



【方法1】

HRGC-HRMSの測定条件(表1)に示すように、DB-17で1,2,3,7,8,9-HxCDFのみをターゲットとして測定時間を短くした場合、1,2,3,4,7,8-HxCDFは1,2,4,6,8,9-HxCDFと分離できないが、SP-2331では1,2,4,6,8,9-HxCDFが、DB-17では1,2,3,4,7,9-HxCDFが単一ピークとして得られるので、それを差し引いて定量する。ただし、この2異性体は2,3,7,8-塩素置換異性体でなく標準物質の入手が困難と考えられるため、同族体の算出と同様、2,3,7,8-塩素置換異性体と同じ感度を持つものとして算出せざるを得ない。

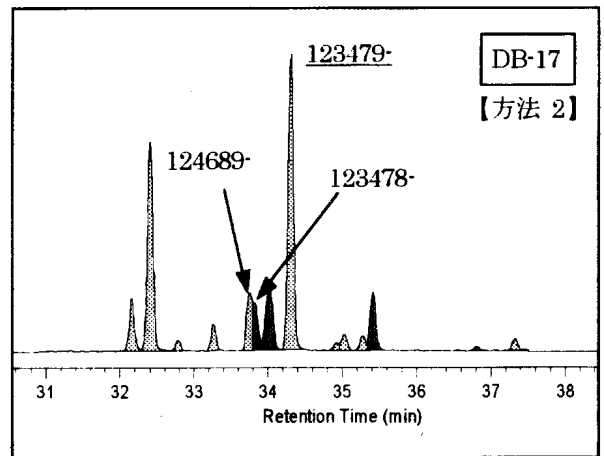


図14 HxCDFsのクロマトグラム (SP-2331とDB-17)

【方法2】

DB-17では1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFは1, 2, 4, 6, 8, 9-HxCDFと近接するが、HRGC-HRMSの測定条件(表1)に示すように、Ryanら²⁹⁾の文献と同様の昇温条件にすれば一応不完全ながら分離がみられるので、ピーク間の谷を切り単一ピークとしてDB-17で定量する。

【方法3】

1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFが単一で分離可能となるカラム(DB-5MS, BPX-DXNなど)を用いて測定する。

これら3つの方法のうち、単純に考えれば、方法3が最も望ましいが、ダイオキシン類分析を立ち上げたばかりで通常メソッドの大幅な追加、変更は業務遂行上大きな支障があるため、最終的に我々は、河川水の定量については方法2により数値の確定を行った。

このように、PCDDs/PCDFsをSP-2231とDB-17で測定する場合の問題点を述べたが、他にも全く問題点がないわけではなく、表4に2, 3, 7, 8-塩素置換異性体の両カラムにおける分離状況を示した。

DB-17では2, 3, 7, 8-TeCDFを単一ピークとして定量できることや、HxCDDsでは単一ピークの異性体数がSP-2231より1本多くなることなど、DB-17の測定上の利

点を述べた報告もある³⁰⁾。したがって、平成15年度からは、DB-17での測定を4~8塩素化物すべてに拡大し、方法2の昇温条件でグルーピング法によるSIM測定によりカラム間でクロスチェックを行い分析精度の確保を図っていく予定である。ただし、業務の効率化の観点から言えば適当でないことは否めない。なお、DB-17では、1, 2, 3, 4, 6-PeCDFと1, 2, 3, 7, 8-PeCDFが分離できないため、シリンジスパイクとして¹³C-1, 2, 3, 4, 6-PeCDFを用いることはできず、内部標準物質の選択に注意が必要なほか、PeCDDsでモニターイオンとして(M+4)⁺の357.8516を設定した場合、1, 2, 3, 7, 8-PeCDDはPCBs(HxCBs)による妨害を受けるので前処理における分画精製法によっては注意が必要である。そして、グルーピング法の場合、PCDFsの一部2, 3, 7, 8-塩素置換異性体以外の異性体(TEQに関係ない)は無視せざるを得ない。だが、この点については4~6塩素化物を2, 3, 7, 8-塩素置換異性体(TEQ)の精度チェックを主目的とするものなら特に問題ないであろう。

3.3.2 Co-PCBs測定におけるロックマス変動

Co-PCBsの測定において、河川水試料では高塩素側で

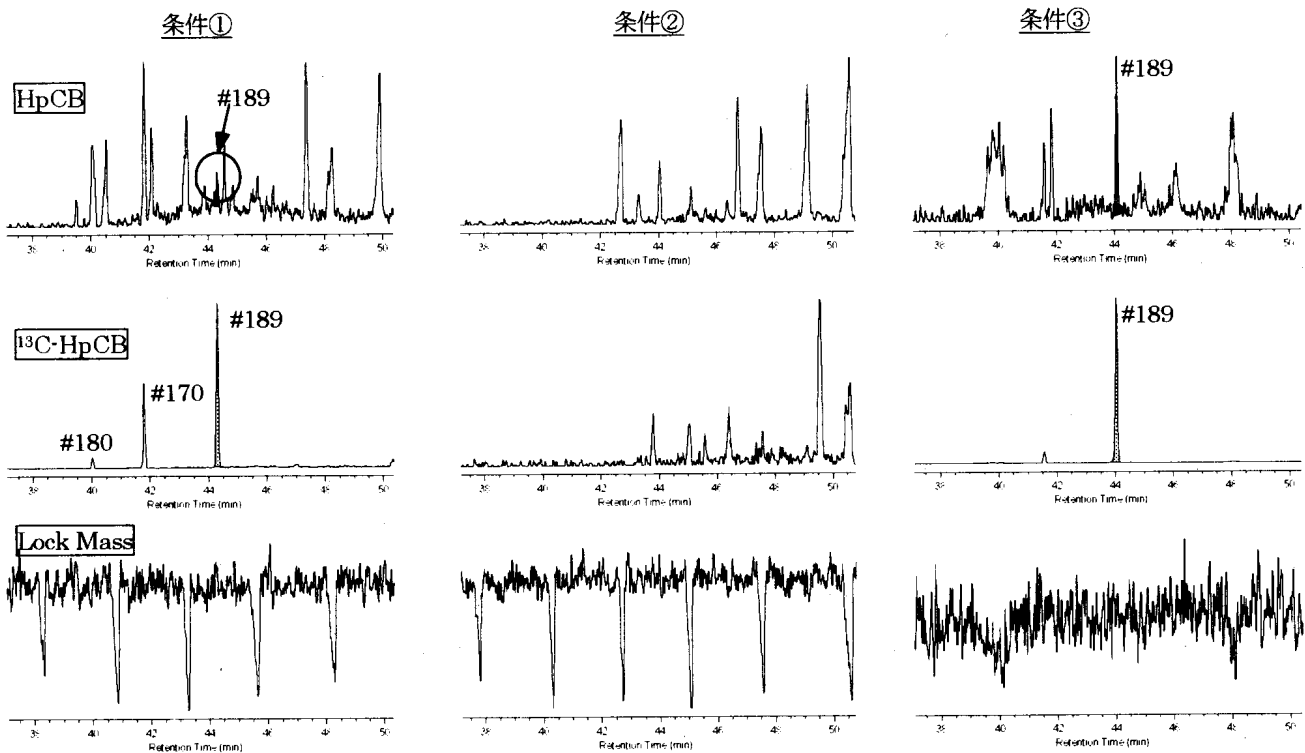


図15 Co-PCBsのロックマス変動

条件① HPLCでヘキサン 3.5ml 画分 (Fr.1) 除去後の Co-PCBs 画分 (Fr.2)
 条件② 条件③のヘキサン 50ml 画分を HPLCでヘキサン 3.5ml ⇒4ml または 8ml 画分 (Fr.1) 除去後の Co-PCBs 画分 (Fr.2)
 条件③ 条件①の Co-PCB 画分を活性炭分散シリカゲル (ヘキサン 50ml 画分 とトルエン 50ml 画分 (Co-PCBs)) で再分画精製した Co-PCBs 画分

ロックマスの変動がみられ (図15)、HpCBでクロマトグラムベースが大きく乱れ、#189が正確に定量できないことがあった。これはサンプルに由来するものか前処理工程上の問題か原因はまだ把握できていないが、通常の前処理工程に追加の分画精製操作を行うことで改善された。

なお、この際、活性炭カラム高速液体クロマトグラフィ (HPLC) による分画精製操作において、ヘキサン (第1画分; di-ortho (mono, non-ortho以外)) の溶出液量を多くする条件変更を試み、第2画分であるCo-PCBs (mono, non-ortho) を測定したが改善されなかった。そこで、HPLCで分画したCo-PCBs画分を活性炭分散シリカゲル (ヘキサン50ml画分 (di-ortho) とトルエン50ml画分 (Co-PCBs)) で再分画精製したところ、ロックマス変動の消失とクロマトグラムの形状に改善がみられ、#189を正確に定量することが可能となった (図15 条件③)。

3. 3. 3 Co-PCBs測定における妨害ピーク

さらに、Co-PCBs測定において、PCDFsの異性体パターンが特異的であった河川水サンプル (狐川) では、5月および10月調査時とも、#126に近接した位置に妨害ピークがみられた (図16)。これも誤ってピークアサインするとTEQのトータルが1 pg-TEQ/L を超えることとなるため注意が必要であった。

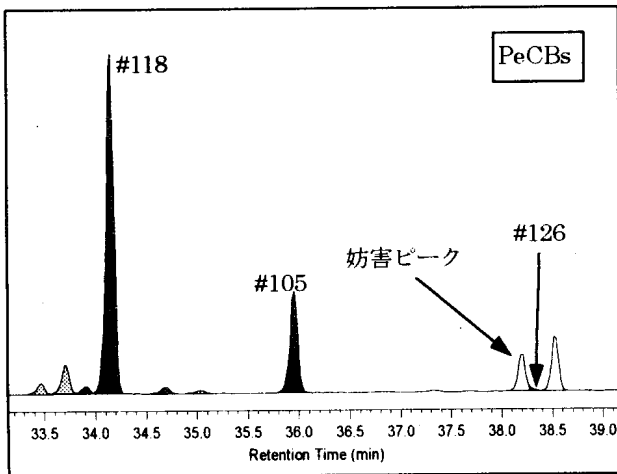


図16 PeCBsの妨害ピーク (#126近傍)

3. 3. 4 その他の問題点

大気のPUFの分析において、当初、回収率が50%前後となる問題点が生じたが、ソックスレー抽出後のアセトン抽出液からクリーンアップ操作へ移行する前にヘキサン-ヘキサン洗浄水による液液抽出の操作を行うことで回収率が改善されるとの報告³¹⁾を参考に、我々もこの操作を追加したところ回収率が改善された。なお、クリーンアップスパイクの添加はこの操作時とした。

その他、分析立ち上げ当初、特に低塩素体で回収率の低下がみられ、その原因を究明するのに時間を要した。分析

操作は民間分析機関で研修したメソッドを基本としたが、窒素ガスパージ濃縮での加温がその原因と推察された。これは室内環境の違いなどが影響しているのではないかと考えられ、以後の操作では、加温を行わないことにより回収率が改善された。

4 ま と め

今回、ダイオキシン類の環境中の挙動解明調査 (3年計画) の1年目として、都市部の福井市内で調査を行い、一部データの解析を行った。その結果、現時点において次のようなことが明らかとなった。

- (1) 大気、水質、底質、土壌のすべての検体で環境基準を下回っていた。また、平成13年度の全国平均濃度と比較すると、大気、底質、土壌については全国平均もしくはそれを下回る濃度レベルであったが、水質については全国平均を上回る地点もみられた。
- (2) 大気は、濃度レベルおよび組成パターンに地点間による顕著な違いは認められず、PCDDs/PCDFsの同族体・異性体パターンからは燃焼系、Co-PCBsの異性体パターンからはPCB製品の寄与が推察された。
また、ダイオキシン類は気温が高い夏にガス態の存在割合が高く、気温が低い冬はその逆の現象が認められた。
- (3) 水質は、PCDDsでは地点間による異性体パターンの違いはさほど認められず、過去に水田除草剤として使用された農薬由来が顕著と推察された。また、PCDFsでは農薬由来が顕著な異性体パターンがみられる地点がある一方、これまであまり着目されていない異性体 (1, 3, 6, 8-, 1, 3, 6, 7, 8-, 1, 2, 3, 4, 7, 9-, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-) の割合が高い特異的なパターンがみられる地点もあり、新たな別の汚染源が考えられた。

- (4) 分析上の問題点として、河川水のサンプルによっては、HRGC-HRMS測定でSP-2331のカラムを用いた場合、1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF (TEF=0.1) が正確に定量できず、TEQに大きな影響を与えることがわかった。これは、SP-2331のカラムでは1, 2, 3, 4, 7, 9-HxCDFとの分離が不可能なためであり、DB-17のカラムでクロスチェックすることにより精度の確保が図れた。

平成15年度は、沿岸部での調査を中心に行うほか、都市部での一部継続調査および常時監視高濃度地点 (水系) についても調査を行い、さらに詳細なデータの解析を進めていく予定である。

5 謝 辞

本調査の試料採取にあたっては、福井市環境保全課の職員の方をはじめ関係者の方々に御配慮いただき、心より感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 環境庁：ダイオキシン排出抑制対策検討会報告(平成9年5月)
- 2) 飯村文成他：水環境中の底質におけるダイオキシン類の蓄積，用水と廃水，45(6)，39-44(2003)
- 3) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室大気環境課：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成13年8月)
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成12年3月)
- 5) 環境省水質保全局土壌農薬課：ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(平成12年1月)
- 6) 日本工業規格：JIS K0312工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法(1999)
- 7) 環境省：平成13年度ダイオキシン類に係る環境調査結果，平成14年12月
- 8) 関係省庁共通パンフレット ダイオキシン(2003)
- 9) 中央環境審議会大気部会 ダイオキシン類環境基準専門委員会：大気汚染に係るダイオキシン類環境基準専門委員会報告，平成11年10月
- 10) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成10年度環境測定分析統一精度管理調査結果-ダイオキシン類-(平成11年7月)
- 11) 福井県福祉環境部：平成13年度ダイオキシン類行政検査結果
- 12) 清家伸康他：水田土壌中ダイオキシン類の起源と推移，環境化学，13(1)，pp.117-131(2003)
- 13) 柴山基他：ダイオキシン類分析における指標異性体について(その2)，第10回環境化学討論会講演要旨集，104-105(2001)
- 14) 柴山基他：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)，pp.17-29(2003)
- 15) 高菅卓三他：各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法，環境化学，5(3)，pp.647-675(1995)
- 16) ダイオキシン類特別措置法第28条第3項の規定に基づくダイオキシン類測定結果報告書(平成14年度)
- 17) 佐藤博：揮発するPCB-東京都における大気中Co-PCBの発生源推定一，資源環境対策，37(2)，43-50(2001)
- 18) 太田壮一他：黒松針葉を指標試料としたダイオキシン類の大気汚染評価法に関する検討(第5報)，第9回環境化学討論会講演要旨集，410-411(2000)
- 19) 鶴川正寛他：ローボリュウムエア-サンプラーを用いたダイオキシンの一般環境大気長期モニタリング，兵庫県立公害研究所報告，第32号，85-88(2000)
- 20) 東條俊樹他：大阪市域における大気中ダイオキシン類の時間的・地理的変動について，全国環境研会誌，27(1)，57-62(2002)
- 21) 吉岡秀俊他：環境大気中のダイオキシン類のガス・粒子分配，東京都環境科学研究所年報2002，20-29(2002)
- 22) Hagenmainer, H. and Brunner, H: Isomerspecific analysis of pentachlorophenol and sodium pentachlorophenate for 2, 3, 7, 8-substituted PCDD and PCDF at sub-ppb levels., *Chemosphere*, 16, 1759-1764(1987)
- 23) Masunaga, et al: Dioxin and Dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulation, *Chemosphere*, 44, 873-885(2001)
- 24) 先山孝則他：農薬原体中のダイオキシン類異性体分布，第8回環境化学討論会講演要旨集，210-211(2001)
- 25) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成11年度環境測定分析統一精度管理調査結果-ダイオキシン類-(平成12年7月)
- 26) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成12年度環境測定分析統一精度管理調査結果-ダイオキシン類-(平成13年7月)
- 27) 環境庁企画調整局環境研究技術課：平成13年度環境測定分析統一精度管理調査結果(本編)(平成14年8月)
- 28) 先山孝則他：ダイオキシン分析上の注意点，第8回環境化学討論会講演要旨集，234-235(2000)
- 29) Ryan, J.J. et al: Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *J. Chromatography*, 541, 131-183(1991)
- 30) 本多隆他：中極性キャピラリーカラム(DB-17HT)によるHxCDDsの測定法の検討，長崎県公害研究所報，47，14-20(2001)
- 31) 東野和雄他：ダイオキシン類分析における迅速化の検討について，東京都環境科学研究所年報2000，187-193(2000)