

ダイオキシン類－ヘキサクロロベンゼン同時分析法による 環境挙動解明に関する研究

三木 崇・小川綾子・熊谷宏之*1

Environmental Behavior Research by Simultaneous Analysis of
Dioxins and Hexachlorobenzene

Takashi MIKI, Ayako OGAWA, Hiroyuki KUMAGAI*1

ヘキサクロロベンゼン（HCB）とダイオキシン類（DXNs）の同時分析法を検討し、水や大気、染料など、各試料に対応した同時分析法を確立した。水環境への汚染実態の解明を目的として、本分析法で県内 17 河川について調査を行った結果、環境省 POPs モニタリング（平成 21 年度）の HCB 濃度を超えるものはなく、河川の特徴を反映した DXNs/HCB 濃度相関が得られた。高分解能 GC/MS 測定における 1 カラム簡易評価手法を検討し、河川水試料を対象に公定法との比較検討を行った結果、公定法とよく一致した良好な定量結果を得ることができた。また、通年で採取した大気試料の分析結果からは、DXNs/HCB の吸着挙動の差が明らかとなった。

1. はじめに

ヘキサクロロベンゼン（HCB）は、ダイオキシン類（DXNs）と同様に、化学反応や燃焼反応に伴って副生成する非意図的生成物であり、毒性、難分解性、生物濃縮性の観点から、POPs の一種としてストックホルム条約の規制対象物質に指定されている。また、HCB は、1979 年に化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に指定されて製造・使用が禁止されるまで、除草剤 PCP の原料として工業的に使用されていた。PCP 製剤は 1990 年に農薬登録が失効したが、DXNs と HCB が不純物として含まれており^{1,2)}、現在も土壌中に残留しているおそれがある。また、近年では、テトラクロロ無水フタル酸（TCPA）と TCPA を用いて製造される顔料等の中に HCB が含有されているとの報告もみられる^{3,4)}。

さらに、福井県内の一部河川では、一般的に知られている DXNs 汚染要因（ごみ焼却等の燃焼、農薬（CNP、PCP）中の不純物、塩素漂白過程、PCB 製品など）以外に、染料由来によるダイオキシン類汚染が認められていることを我々は既に報告している⁵⁻¹⁰⁾。

こうした背景を踏まえ、非意図的生成物（DXNs と HCB）による水環境への汚染実態や両者の相関を解明することを目的として、DXNs 分析法をベースとした HCB 同時分析法を新たに開発し、河川水の DXNs－HCB 濃度相関および大気試料における吸着挙動の解明を行った。

本報は平成 20～22 年にかけて行った DXNs/HCB 研究の総括であり、既報¹¹⁾で報告済みの DXNs/HCB 同時分析法の検討結果も一部含めた形で報告する。

2. 方法

2. 1 DXNs/HCB 同時分析法の予備検討

DXNs と HCB の公定法を図 1 に示す。水質に係る DXNs 測定は JIS K 0312 が公定法として規定され、HCB 測定は環境省から POPs モニタリング調査マニュアルが示されている。

POPs マニュアルに示されているフロリジルカラムでは、精製不足で DXNs 分析の条件を困難にすると考えられたため、DXNs 分析法をベースとした手法を検討し、水質、大気、染料の DXNs/HCB 同時分析法を確立した。

なお、予備試験として行った添加回収試験では活性炭シリカゲルリバースカラムを用いた分画で HCB の大部分がモノオルト画分に溶出することが確認できた。環境水の場合は、ろ過・固相抽出の時点で、凝集剤（PAC+FP-10）に活性炭分散シリカゲルを含有させた捕集材を添加すると HCB の回収に有効であった。HCB は DXNs と比べ蒸気圧が高く気散しやすいため、特に減圧濃縮などの操作は慎重に行う必要があることが分かった。これらの詳細な結果は既報¹¹⁾のとおりである。

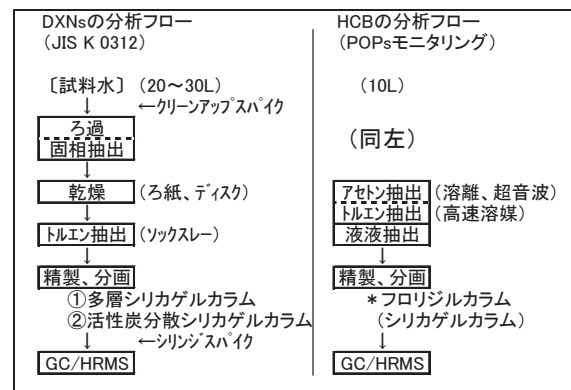


図 1 DXNs と HCB の分析法（公定法）

*1 福井県丹南健康福祉センター
(元衛生環境研究センター)

2. 2 環境試料(水質・大気)および染料の DXNs/HCB 同時分析法

(1) 水質試料(河川水)の分析:

試料水にクリーンアップスパイク (¹³C-HCB、¹³C-DXNs)、捕集剤(凝集剤に活性炭分散シリカゲル混合、pH調整)を添加、1時間程度放置した後、ろ過、固相抽出による捕集、乾燥後、ソックスサームによるトルエン抽出を行った。多層シリカゲルカラム、活性炭分散シリカゲルカラムで精製・分画を行い、GC/HRMSではSP-2331とRH-12msの2種類のGCカラムを用いて、毒性等価係数(TEF)を持つ29異性体を単独定量した。

(2) 大気試料の分析:

ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアルに準拠し、2009~2010年の夏、秋、冬、春に試料を採取して同時分析の検討を行った。試料採取では、ポリウレタンフォーム(PUF)の上部と下部の間に活性炭繊維フェルト(ACF)をはさみ、石英繊維ろ紙(QMF)、PUF、ACFを別々に前処理、GC/HRMS測定を行い評価した。精製やGC/HRMS測定は水質分析と同一である。

(3) 染料試料の分析:

分散染料0.5gを純水に分散させ、50mLに定容した。1mLを分取して分液ロートに入れ、硫酸30mLとクリーンアップスパイク(¹³C-HCB、¹³C-DXNs)を400pg添加し、ヘキサンで液液抽出(40mL×2回)を行った。水洗、脱水、濃縮後、多層シリカゲルカラムで精製した。分画操作は行わず40μLに濃縮し、シリンジスパイクを添加してGC/HRMS測定(RH-12msの1カラム測定)を行い評価した。(分析法の検討の詳細については3.3を参照)

2. 3 GC/HRMS測定条件

DXNsとPOPsの測定に対応できるGCカラムとしてRH-12msを用い、グルーピング方式でHCBとDXNs(毒性等価係数(TEF)を持つ29異性体)を同時測定した。グルーピング設定は表1のとおりである。

DXNs公定法では、SP-2331とRH-12msの2種類のGCカラムを用い、毒性等価係数(TEF)を持つ主要29異性体を単独定量した。また、1カラムによる迅速分析では、RH-12msもしくはBPX-DXNを使用してグルーピング方式でHCBとDXNsを同時測定し、定量した。

表1 RH-12msを用いたGC/HRMSのグルーピング設定

No.	測定対象物質(¹³ C-体を含む。)	備考
1	— PCDDs/PCDFs: HCB, DL-PCB	HCB (283.8102, 285.8072) (289.8303, 291.8273)
2	TeCDDs TeCDFs	TeCB PeCB HxCB 全異性体を測定
3	PeCDDs PeCDFs	HxCB HpCB グループ2, 4との関係で、PeCDDsとPeCDFsの一部異性体測定不可(TEFを持つ異性体は測定が可能)
4	HxCDDs HxCDFs	— 全異性体を測定
5	HpCDDs HpCDFs	— 全異性体を測定
6	OCDD OCDF	— 全異性体を測定

(備考)主要29異性体(TEF設定)とHCBは同時測定が可能

3. 結果および考察

3. 1 水質試料(河川水)のDXNs/HCB測定

平成21~22年度にかけて、県内の17河川24試料を採取し、DXNs/HCB同時分析を行った。結果は図2のとおりで、DXNs(実測濃度)/HCBの濃度相関はR=0.81となり、良い相関が得られた。また、今回行ったHCB調査結果は7.1~90pg/Lであり、環境省が全国で実施しているPOPsモニタリング⁵⁾の濃度範囲(平成21年度:2.4~180pg/L)を超える地点はなかった。

HCBの主たる環境排出源としては、ゴミ焼却、農薬由来、工業原料中の不純物などが報告されているが¹⁾、図2の分散図をDXNs排出源の一つである染色排水が流入する河川(染色河川)と、その他一般河川に分類すると、高濃度のデータは全て染色河川が占め、一般河川は全て低濃度であることが分かる。また、分類後のデータは染色河川、一般河川ともバラツキが大きく、各々についてDXNs/HCBの相関は認められなかった(図3)。

我々は20種類以上の染料についてDXNs/HCB同時分析を行ったが、DXNs/HCBの一方だけが含まれる染料もあるなど、その濃度比率は製品によって大きく異なる。したがって、工場からの染色排水は、個々の染料が積算して平均化された形で排出されているものと考えられ、染色河川においては、一般環境中の濃度に加え染料由来のDXNs/HCBが流入するため、比較的高濃度となる傾向があり、これら染色河川のDXNs/HCB濃度比は、工場で使用されている染料の種類や使用量など、2次的な要因が影響しているものと推察される。全河川で評価した際に得られた良い相関(R=0.81)に関しては、低濃度側の一般河川と高濃度側の染色河川との二極化によるものと推察される。

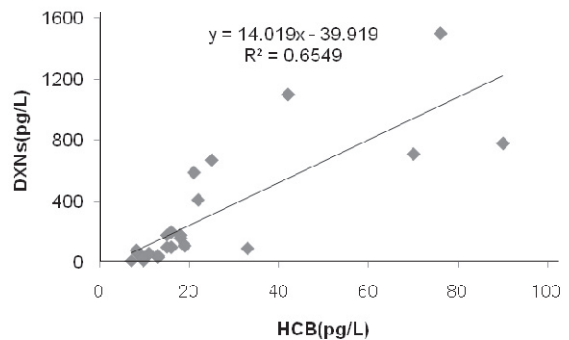


図2 県内17河川のDXNs/HCB相関(n=24)

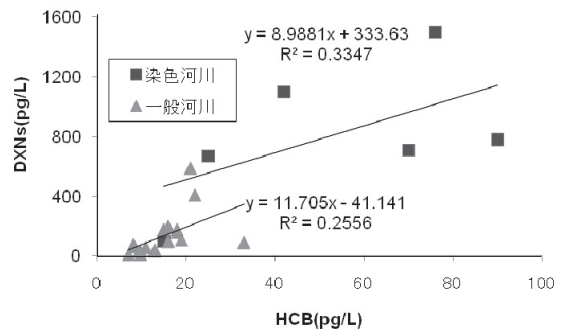


図3 排出源による河川分類

なお、過去の染料分析と太陽光照射試験結果⁵⁻¹⁰から染色排水由来との関係が最も示唆された染料種（DXNs 濃度：1.1～3.9ng-TEQ/g）について、製造メーカーやロットにより濃度差はあるものの、HCB 濃度は 84～110ng/g であった。BAT レベル（工業技術的・経済的に可能なレベル）⁴として設定されている 10,000ng/g (10ppm)を十分下回るものの、他の染料と比べ、やや高めの値であった。

以上より、DXNs/HCB 排出源の一つとして染料由来に着目して河川分類することで低濃度側・高濃度側へ分かれた結果を得ることができた。我々は DXNs/HCB 排出源として土壤中の残留農薬由来（PCP）にも着目し、代掻きや田植え等で農薬成分が顕著な灌漑期（5～6月）と非灌漑期（10～11月）への分類と相関係数の変化について検証した。

DXNs/HCB 排出源として PCP 由来の影響が顕著であれば、分類によって DXNs（実測濃度）/HCB の相関係数は改善されるかと思われたが、分類前後で相関が良くなる傾向は認められなかった。

次に、PCP 由来に特徴的な個々の DXNs 指標異性体濃度（OCDD など）と HCB の濃度相関について検討した。DXNs 指標異性体濃度は灌漑期に大きく増加するものの、もう一方の HCB 濃度に大きな変化はなく、両者に濃度相関は認められなかった（図 4～5、表 2）。これらの傾向を踏まえると、現時点における河川水への HCB 排出源としては、土壤中の残留農薬（PCP 由来）による影響は少ないものと考えられる。

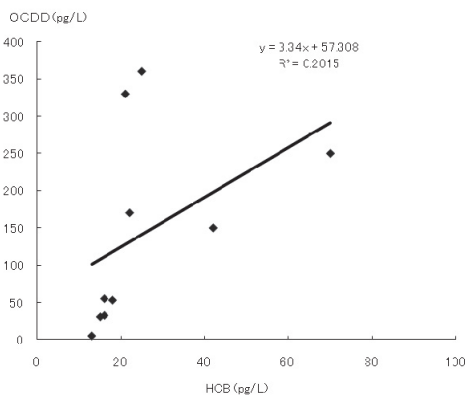


図 4 灌漑期（5～6月）の OCDD/HCB 濃度

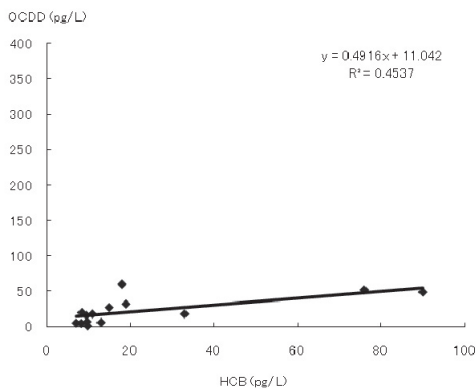


図 5 非灌漑期（10～11月）の OCDD/HCB 濃度

表 2 DXNs 汚染源と指標異性体(2006TEF)

	汚染源	異性体	TEF
TeCDD	CNP	1368	—
		1379	—
TeCDF	CNP	2468	—
PeCDD	CNP	12468, 12479	—
		12368	—
		12379	—
	CNP	12378	1
PeCDF	CNP	12468	—
HxCDF	PCP	124689	—
HpCDD	PCP	1234678	0.01
HpCDF	PCP	1234689	—
OCDD	PCP	12346789	0.0003
PeCDF	燃焼	23478	0.3
TeCDF	染色	1368	—
PeCDF	染色	13678	—
HxCDF	染色	123479	—
	染色	234678	0.1

一方、DXNs/HCB 排出源の一つとして燃焼由来に着目し、主な発生源が燃焼生成である 2,3,4,7,8-PeCDF について HCB との相関を検証した結果、全河川で $R=0.85$ 、染色河川を除外した低濃度一般河川で $R=0.78$ となり、どちらの場合も良い相関が得られた。全河川の場合は染色影響も含まれるが、河川水の DXNs/HCB 濃度には燃焼由来の寄与が大きいことを示唆する結果といえる。（図 6～7）

以上のように、DXNs/HCB 排出源には複数の要因が考えられる。今回の研究は県内全域を対象とした広域的な調査であったが、河川毎に分類して経時的にデータを蓄積していくことによって排出源が限定され、より相関の良い結果が得られる可能性も考えられる。

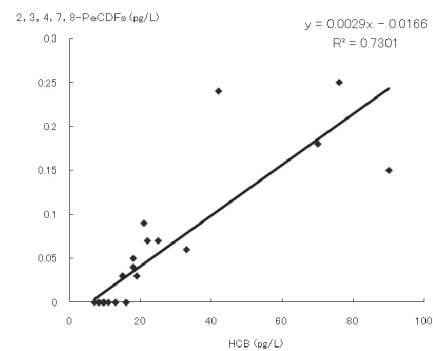


図 6 全河川（染色＋一般）の 2,3,4,7,8-PeCDF/HCB 濃度

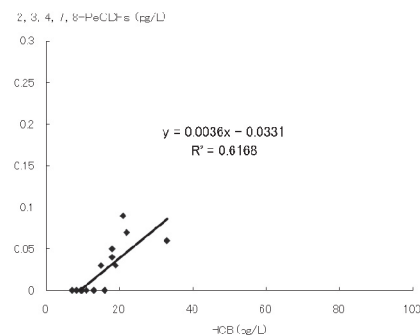


図 7 一般河川の 2,3,4,7,8-PeCDF/HCB 濃度

3. 2 大気試料のDXNs/HCB測定

各季節毎の HCB 濃度を図 8 に示す。HCB 濃度が環境省 POPs モニタリング¹²⁾ (平成 21 年度) の濃度範囲を超えるものはなく、全国と同様、夏季に HCB 濃度が相対的に高く、温暖期、寒冷期とも全国平均値に近い値であった(表 3)。また、4 季節ともガラス繊維濾紙 (QMF) 中の HCB 濃度はブランクレベルであった。HCB は蒸気圧が高く、ガス態で存在しやすいためと考えられる。

吸着部材ごとの HCB 吸着量に着目すると、各部材の HCB 濃度合計値は夏季が冬季の 2 倍近い値であるが (130pg/m³>71pg/m³)、上流側のポリウレタンフォーム (PUF①) の吸着量は、夏季は冬季の 1/3 程度 (8.6pg/m³<26.7pg/m³) であった。これらの結果は、PUF の HCB 吸着効率には顕著な温度依存性があり、高温条件下となる夏季には HCB の大部分が上流側の PUF①を破過し、下流側の活性炭フェルト (ACF) で捕集されている状況を示しているものと考えられる。

また、ダイオキシン類に関しては、ほぼ全てが QMF と PUF① (1 段目と 2 段目) に捕集されており、下流側の ACF (3 段目)、PUF② (4 段目) は ND であった (図 9)。QMF の吸着挙動に関しては浮遊じんの粒子径などの条件が影響している可能性も考えられるが、PCDD、PCDF、Co-PCB のいずれも、夏期は下流側 (PUF①) に移行しやすい傾向が認められた。

なお、HCB はモノオルト PCB 画分を GC/HRMS 測定することで、DXNs との同時分析が可能であり、回収率も概ね 50%以上を確保できた。しかし、河川水とは違い、大気中の HCB は DXNs 各異性体の実測濃度よりも数十～数万倍高いため、同一検液で GC/HRMS 同時測定は現実的に困難であり、検液を一部分取し、希釈して測定する必要がある。

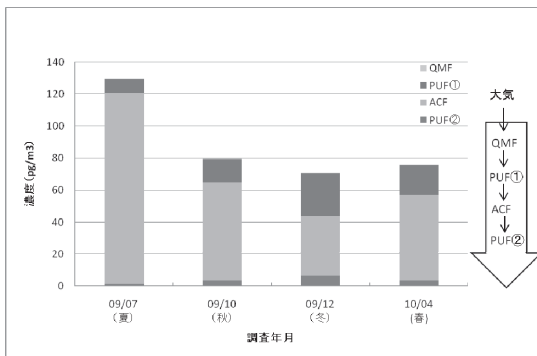


図 8 大気中 HCB 濃度 (衛生環境研究センター屋上)

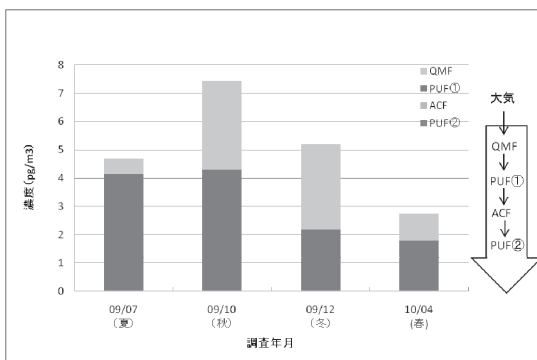


図 9 大気中の DXNs 実測濃度 (衛生環境研究センター屋上)

表 3 大気中 HCB 測定結果 (H21 環境省調査結果)

調査月	調査地点	DXNs濃度 (pg-TEQ/m ³)	HCB濃度 (pg/m ³)	全国のHCB濃度 (H21) (環境省エコ調査)	
				(温暖期)	(寒冷期)
7月	衛環研C (屋上)	0.018	130	78~210	59~150
<DXNs採取法>				平均: 110	平均: 87
10月	(同上)	0.081	80	(検出頻度: 34/34)	(検出頻度: 34/34)
12月	(同上)	0.055	71		
4月	(同上)	0.029	76		

(備考) DXNs大気環境基準: 0.6pg-TEQ/m³ (年平均で評価)

3. 3 染料試料のDXNs/HCb同時分析法の検討

分散染料中の DXNs 分析では様々な問題点が生じ、凝集剤を用いた抽出法の改善 (従前法) などについて既に報告している⁶⁾。この従前法をベースに HCB との同時分析を当初は検討したが、5 試験で ¹³C-HCB の回収率は 20~40%と悪く (表 4)、大気と同様に HCB のピークが飽和した染料もあった。そこで、DXNs 異性体の検出下限を従前法の 0.001ng-TEQ/g から 0.1ng-TEQ/g に変え、他の報告⁴⁾も参考に [硫酸溶解-ヘキサン抽出] で DXNs/HCb 同時分析を行った。この手法では、従来 5 回以上必要であった減圧濃縮操作が 2 回で済むこともあり、¹³C-HCB の回収率が 70%台まで改善され、DXNs 濃度 (Total-TEQ) も従前法とほぼ同値の結果が得られた (表 4、図 10)。さらに、本法は抽出段階で硫酸による精製が兼ねられるためエマルジョンが形成しないこと、また、分画操作を省略してもヘキサンのみの抽出や希釈率を高めることによって、従前法では精製不足で GC/MS への悪影響もあった欠点が解消される利点があり、著しい分析の迅速化も達成できた。ただし、低塩素化物 (ネイティブのみ) の抽出に難があるとみられた。染色排水 (染料) 由来では、TEF を有する低塩素化物が少ないため Total-TEQ への影響は少ないが、DXNs 分析としてはこのような点に留意して適切に運用する必要がある。

なお、本分析法で 20 種類以上のアゾ系・アントラキノン系染料の DXNs/HCb 濃度を測定した結果、両者のうち一方だけが含まれる染料もあるなど、その濃度比率は製品によって大きく異なり、濃度相関は認められなかった。また、アントラキノン系の染料の DXNs/HCb 濃度はどちらも非常に低い水準にあったが、アゾ系の染料は染料の種類によって濃度に差があり、幅広い結果となった。

表 4 染料の分析試験結果比較 (1 試料で 5 試験実施)

方法	RH-12ms DXNs (ng-TEQ/g)	HCB (ng/g)	¹³ C-HCB 回収率 (%)
従前法 (凝集、ろ過、ToI-Sox)	1.7~1.8	(回収率不足のため評価対象外)	20~39
硫酸溶解-Hex抽出法	1.6~1.7	84	71~83

(備考) 既報で DXNs は 1.8ng-TEQ/g (WHO-TEF2006 で 1.6)

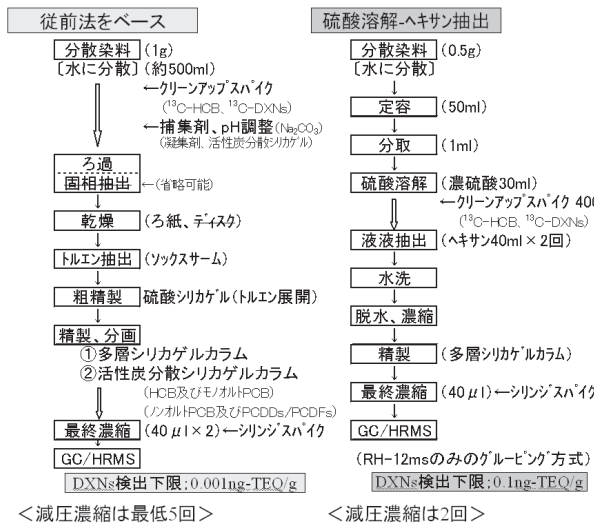


図10 [硫酸溶解-ヘキサン抽出法]の検討

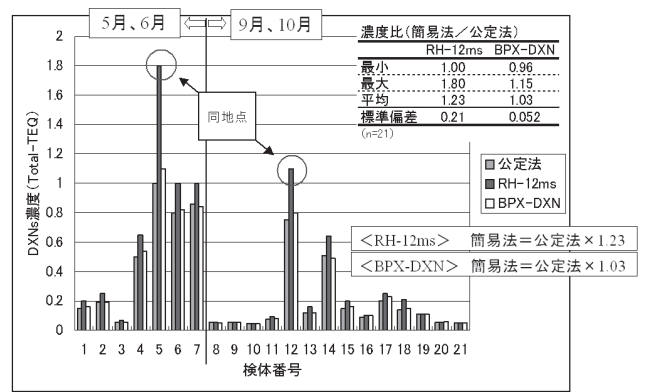


図11 簡易法と公定法の数値比較 (TEQ)

3. 4 河川水試料における迅速分析の評価

公定法と簡易法で定量したDXNs濃度 (Total-TEQ) の評価結果を図11に示す。濃度比 (簡易法/公定法) が2を超えるものはないが、RH-12msの方がBPX-DXNより高めの濃度となる傾向があった。

RH-12ms簡易法では、21試料のうち1試料で公定法の1.8倍の定量値となったが、他の20試料では濃度比が1.5以下で概ね1.0~1.3の範囲にあり、簡易法として十分適用可能と考えられる。簡易法ではBPX-DXNで濃度比が1.1となり、BPX-DXNの方が迅速分析として優位性が極めて高くなった。

RH-12msにおいてTEQ濃度が公定法の1.8倍になった試料は染色排水が流入する河川であり、2,3,4,6,7,8-HxCDF (TEF=0.1) 定量値が公定法の4.6倍となった。これは、2,3,4,6,7,8-HxCDFと1,2,3,4,6,9-HxCDFのリテンションタイムが同一でピーク分離できないため、TEF=0の1,2,3,4,6,9-HxCDFをTEF=0.1の2,3,4,6,7,8-HxCDFとして計上したためである。なお、別の染料由来の寄与が大きい河川では、2,3,4,6,7,8-HxCDFが主体的で1,2,3,4,6,9-HxCDF濃度が低かったため、Total-TEQにはほとんど影響がなかった。今回の例外的なケースは、公定法で環境基準値レベルの精査を要した検体ではあるものの、RH-12msで河川水の迅速評価を行う場合には、上記の点に留意する必要がある。

4. まとめ

- DXNs分析法をベースとしたDXNs/HCB同時分析法を開発し、水や大気、染料など、各試料に対応した同時分析法を確立した。
 - 大気中のHCBはDXNs実測濃度よりも数十~数万倍高いため、同一検液での同時測定は現実的に困難であり、DXNsとの濃度差を考慮したメソッドの構築が必要である。
 - 染料試料で検討した[硫酸溶解-ヘキサン抽出法]では、従前法での13C-HCBの回収率低下や精製不足などの問題点が解決でき、同時に大幅な迅速化も達成できた。
- 水環境への汚染実態や濃度相関を解明することを目的として、県内17河川24試料を採取して同時分析を行った。
 - 全河川での評価では、DXNs(実測濃度)/HCBの濃度相関はR=0.81となり、良い相関が得られた。
 - 河川分類した結果、染色河川は高濃度側、一般河川は低濃度側に偏る結果となり、各々についてDXNs/HCB濃度の相関は認められなかった。染色排水流入河川はDXNs・HCBとも高めの値が出やすい傾向があることに加え、個々の染料中のDXNs/HCB比に相関がないためと推察される。
 - 汚染源に特徴的な個々のDXNs異性体濃度についてHCB濃度との相関を評価した結果、農業(PCP)由来に関しては相関が認められず、燃焼由来の2,3,4,7,8-PeCDFとHCBには良い相関が認められた。(全河川でR=0.85、染色河川を除外した一般河川でR=0.78)
- 大気試料でDXNs/HCB測定を行った結果、DXNsはQMFとPUF①(1段目と2段目)に吸着するのに対し、HCBは大半がACF(3段目)に吸着しており、全濃度に対するPUF①の吸着量は、温暖期と寒冷期で顕著な差が認められた。
- 河川水21試料で1種類のGCカラムによる迅速分析を公定法と比較評価した結果、DXNs濃度 (Total-TEQ) はRH-12msとBPX-DXNの1カラム測定で公定法の2倍を下回り (概ね1.0~1.3倍)、BPX-DXNの方がやや優位性はあったが、いずれも有効な簡易手法と考えられた。

なお、本研究は文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により、「化学物質対策調査研究事業（平成20～22年度）」として実施した。

参考文献

- 1) 酒井伸一他：ヘキサクロロベンゼン (HCB) の環境排出とその発生源, 廃棄物学会誌, 12(6), 349-362 (2001)
- 2) 清家伸康他：水田土壤中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学, 13(1), pp.117-131 (2003)
- 3) 厚生労働省、経済産業省及び環境省：化学物質審査規制法第一種特定化学物質ヘキサクロロベンゼンの副生に係る対応について, 報道発表資料, 平成18年3月
- 4) 厚生労働省、経済産業省、環境省の合同委員会：TCPA及びソルベントレッド135中の副生HCBに係るBATレベルに関する報告書, 平成18年11月
- 5) 熊谷宏之他：未規制発生源からのダイオキシン類流入河川における汚染機構について一年間濃度変動と各汚染寄与割合の推定一, 福井県衛生環境研究センター年報, 4, 66-71 (2005)
- 6) 熊谷宏之他：福井県の未規制発生源からのダイオキシン類流入河川における年間濃度変動について, 第15回環境化学討論会講演要旨集, 304-305 (2006)
- 7) 熊谷宏之他：分散染料中のダイオキシン類分析について—抽出法の検討と測定データの特徴—, 福井県衛生環境研究センター年報, 5, 77-84 (2006)
- 8) 熊谷宏之他：未規制発生源である染色排水からのダイオキシン類排出機構について, 第16回環境化学討論会講演要旨集, 388-389 (2007)
- 9) 熊谷宏之他：分散染料中のダイオキシン類分析法の開発—凝集剤を用いた抽出法の評価—, 第16回環境化学討論会講演要旨集, 330-331 (2007)
- 10) 熊谷宏之他：未規制発生源である染色排水からのダイオキシン類排出機構について (その2) —太陽光照射によるPCDFsの生成反応—, 第17回環境化学討論会講演要旨集, 410-411 (2008)
- 11) 熊谷宏之他：環境水中のダイオキシン類とヘキサクロロベンゼンとの同時分析法に関する検討, 福井県衛生環境研究センター年報, 7, 56-60 (2008)
- 12) 環境省：平成22年度版 化学物質と環境, 218-221