

調査研究

未規制発生源からのダイオキシン類による河川への影響について
— 特異的な異性体組成と染色系未規制発生源との関係 —

熊谷 宏之・玉柿 励治

Influence on the River by Dioxins from Unregulated Generation Source in Law

Hiroyuki KUMAGAI, Reiji TAMAGAKI

平成14年度の河川水調査において、PCDFsで特異的な異性体組成パターン（1, 3, 6, 8-、1, 3, 6, 7, 8-、1, 2, 3, 4, 7, 9-が主成分）を確認し、新たな汚染源の存在と分析上の問題点を指摘した。これを受けて平成15年度に追跡調査を行ったところ、繊維染色事業所の排水（未規制発生源）が要因となっていることを究明した。また、染色排水は毒性等量（TEQ）ベースでも規制事業所に適用される排水基準（10pg-TEQ/ℓ）の2分の1程度と比較的濃度が高く、特徴として2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDFsの寄与率が高かった。

1 はじめに

福井県では、ダイオキシン類の環境中の挙動解明と排出削減を目的に、平成14年度から調査研究を開始した。環境媒体については大気、水質など5媒体について分析を行い、その組成パターンからダイオキシン類の主な発生源として知られている^{1) 2)} 燃焼系、農薬系（CNP等）、塩素漂白、PCB製品との関連などについて、地域間で比較解析を行っている。

平成14年度の研究結果から、一部の河川水では、ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）で特異的な異性体組成パターン（1, 3, 6, 8-、1, 3, 6, 7, 8-、1, 2, 3, 4, 7, 9-、1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-が各同族体で顕著に検出）が確認され、新たな汚染源が示唆された。さらに、これに関連してGC分離能に関する分析上の問題点も確認され、特にSP-2331のカラムで1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDFを同定・定量すると、毒性等量濃度（TEQ濃度）を高めに評価してしまう恐れがあることを我々はすでに報告した^{3) 4)}。

本県の常時監視結果（民間委託）をみても、このような特異的な異性体組成パターンが確認される河川水は、全国平均濃度を上回ることが多く、同一業種からの未規制排水の流入が認められた。そこで、特異的なピークの由来やTEQベースでの汚染寄与の解明を進めるため、平成14年度の常時監視結果（民間委託）で環境基準（1pg-TEQ/ℓ）を超過した地点を含め、高濃度水系3河川流域で追跡調査を行った。

今回、さらに蓄積したデータを踏まえ、特異的な異性体組成パターンの特徴や分析上の問題点、そしてその要因とみられる未規制発生源（繊維染色事業所排水）との関連などについて報告する。

2 調査方法

2. 1 調査地点

福井・坂井地区の中小河川として、比較的濃度の高い3河川流域（礪部川、荒川、狐川）で繊維染色事業所の排水も含め追跡調査を行った。

①水質（3河川6地点、年1～2回）

礪部川（安沢橋）、荒川（水門）、狐川（狐橋）の下流3地点、荒川上流2地点（河増橋、東今泉橋）、狐川上流1地点（稗の山橋）

②底質（3河川4地点、年1回）

礪部川（安沢橋）、荒川（水門）、狐川（狐橋）の下流3地点、荒川上流1地点（河増橋）

③排水（3事業所、年1回）

3河川流域で比較的排水量が多い事業所（1流域1事業所；排水量1000m³/日以上）

なお、各河川における調査地点の位置関係は図1のとおりである。

2. 2 測定方法

JIS K 0312⁵⁾ およびダイオキシン類にかかる底質調査マニュアル⁶⁾ 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。表1に分析前処理操作の概略を、表2にHRGC-HRMSの測定条件を示した。水質・底質の前処理操作やMS条件の設定質量数などは前報³⁾のとおりである。ただし、一部の水質試料では、ロックマスマス変動や妨害ピークに対処するため、再分画精製を行った。妨害ピークについては後で詳細に述べる。

なお、DB-17による測定ではグルーピング方式にして、4～6塩素化物はSP-2331とのカラム間チェックにより、毒性等価係数（TEF）が設定されている2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体の分析精度の向上を図った。

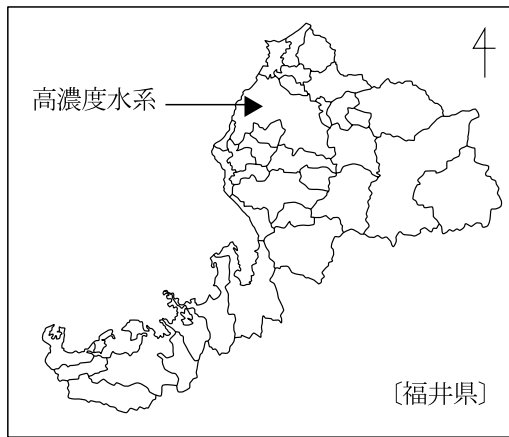
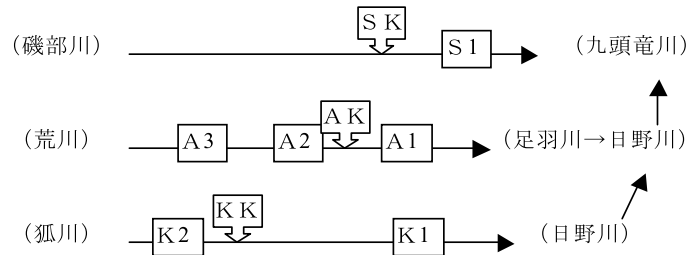


図1 調査地点（位置関係）



流域	水質・底質	排水
磯部川	S1 安沢橋	SK 事業所①
荒川	A1 水門	AK 事業所②
狐川	K1 狐橋	KK 事業所③
荒川（上流）	A2 河増橋	
荒川（上流）	A3 東今泉橋	
狐川（上流）	K2 稗の山橋	

表1 分析前処理操作の概略

媒体	試料量	抽出	精製・分画操作
河川水質	24 l	固相抽出→ソックスサム（トルエン抽出）	（硫酸処理）→多層シリカゲルクロマトグラフィー→活性炭HPLC（Fr2:Co-PCB、Fr3:DD/DF）
河川底質	40g	トルエンソックススレー抽出	（硫酸処理）→多層シリカゲルクロマトグラフィー→活性炭分散シリカゲルクロマトグラフィー（Fr2:mono-PCB、Fr3:non-PCB, DD/DF）
繊維染色排水	12 l	固相抽出→トルエンソックススレー抽出	（硫酸処理）→多層シリカゲルクロマトグラフィー→活性炭分散シリカゲルクロマトグラフィー（Fr2:mono-PCB、Fr3:non-PCB, DD/DF）

表2 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	PCDDs (4~8Cl) PCDFs (4~8Cl) <4ヶル-ヒンク>	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	SGE製 HT-8 長さ 50m 内径 0.22mm 膜厚 0.25 μm
	オープン温度	140℃(1.5min) ↓10℃/min 200℃(0min) ↓2.5℃/min 255℃(30min)	120℃(1min) ↓20℃/min 160℃(0min) ↓3℃/min 280℃(12min)	100℃(1min) ↓20℃/min 180℃(0min) ↓3℃/min 300℃(20min)
	キャリアガス流量 (He)	2.0ml/min	1.5ml/min	1.2ml/min
	注入量	1 or 2 μl	1 μl	1 μl
	注入口温度	260℃	280℃	290℃
	注入方式	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス
	分解能	10000	10000	10000
	測定モード	EI	EI	EI
MS条件	ポーラリティー	+	+	+
	イオン源温度	270℃	280℃	290℃
	イオン化電圧	38eV	38eV	38eV
	イオン化電流	500 μA	500 μA	500 μA
	加速電圧	10kV	10kV	10kV
	GCインターフェース温度	270℃	280℃	290℃
	インレットパイプ温度	270℃	280℃	290℃
	PFKリザーバ温度	80℃	80℃	80℃
	イオンマルチ電圧	0.8~1.2kV	0.8~1.2kV	0.8~1.2kV
	検出方式	SIM（ロックマス）	SIM（ロックマス）	SIM（ロックマス）

3 結果および考察

3. 1 ダイオキシン類濃度（TEQ濃度）

平成15年度の調査結果では、水質、底質とも環境基準を下回っていた。しかし、環境省が集計した平成14年度の全国の平均濃度と比較すると⁷⁾、水質はそれをやや上回っていた。また、今回の排水については、排水基準の適用は受けないが、その約2分の1（5pg-TEQ/ℓ 前後）と比較的濃度が高く、過去の行政検査結果（民間委託）でも認められない濃度レベルであった。分析結果の概要は以下のとおりであり、表3～4にまとめた。

①水質（環境基準；1pg-TEQ/ℓ）〔全国平均 0.25〕

0.19～0.61 pg-TEQ/ℓ（上流地点を除く。）

年平均値で0.25～0.43pg-TEQ/ℓ

②底質（環境基準；150pg-TEQ/g）〔全国平均 11〕

1.4～4.0pg-TEQ/g（上流地点を除く。）

③排水（排水基準；10pg-TEQ/ℓ）

0.12～6.3pg-TEQ/ℓ（排水基準適用外）

3. 2 排水中のダイオキシン類とSS

排水中のダイオキシン類濃度が5pg-TEQ/ℓ 前後では、SS濃度は15～28mg/ℓ となっている。一方、0.12pg-TEQ/ℓ では、SS濃度は4mg/ℓ と低くなっている。仮に、排水中のダイオキシン類濃度とSS濃度との間に一定の相関関係があるとすれば、SSの排水基準（120mg/ℓ）を下回っても、その近似値であれば、ダイオキシン類の排水基準（10pg-

TEQ/ℓ）を満たせない可能性も考えられる。ただし、3事業所のデータのみで統計的な相関関係を見いだすことは困難であり、今後さらにデータを蓄積していくことが求められる。

3. 3 排出インベントリー

福井県内には、水質汚濁防止法の規制対象（50m³/日以上）となる繊維染色事業所は、嶺北地方を中心に約50事業所ある⁸⁾。仮に排水中のダイオキシン類濃度を2.5～5pg-TEQ/ℓ として年間排出量を試算すると、合計排水量を7～8万m³/日、年間稼働日数を300日と仮定すれば、年間排出量は0.05～0.12g-TEQとなる。環境省が推計した平成14年度の排出インベントリーによれば⁹⁾、我が国における水からのダイオキシン類排出を2.58g-TEQ/年としている。これを47都道府県に単純に均等に割り当てれば約0.05g-TEQ/年となる。しかし、実際にはダイオキシン類対策特別措置法に基づく規制対象事業所の施設数や規模からみて、本県ではさらにそれを下回り、平成14年度の自主測定結果¹⁰⁾から試算すると0.003g-TEQ/年程度と推計される。これは、染色排水から試算した年間排出量と比べると、全く本県の実態を反映していない推計量と考えられる。本県においては、繊維染色事業所（未規制発生源）からの年間排出量が、事業系排水負荷全体の多くを占めている可能性も否定できない。なお、繊維染色事業所の染色手法等はすべて同一ではないことから、今後さらにデータの蓄積を図り、より正確な年間排出量を推計していく必要がある。

表3 水質・底質

	(pg-TEQ/ℓ)		(pg-TEQ/g)	
	水質 (7月)	水質 (11月)	水質 (年平均値)	底質 (7月)
磯部川（安沢橋）（下流S1）	0.24	0.61	0.43	2.1
荒 川（水門）（下流A1）	0.30	0.19	0.25	1.4
狐 川（狐橋）（下流K1）	0.51	0.35	0.43	4.0
荒 川（河増橋）（上流A2）	0.21	—	0.21	1.3
荒 川（東今泉橋）（上流A3）	—	0.073	0.073	—
狐 川（稗の山橋）（上流K2）	—	0.29	0.29	—
参考データ	SS (mg/ℓ) (5月)	SS (mg/ℓ) (10月)		強熱減量(%) (7月)
磯部川（安沢橋）（下流S1）	4	8		2.3
荒 川（水門）（下流A1）	8	3		2.6
狐 川（狐橋）（下流K1）	12	10		3.6
荒 川（河増橋）（上流A2）	2	—		3.5
荒 川（東今泉橋）（上流A3）	—	2		—
狐 川（稗の山橋）（上流K2）	—	3		—

表4 排水 (pg-TEQ/ℓ)

	排水 (8月)	SS (mg/ℓ) (8月)
事業所排水①（磯部川S1流域）	4.0	15
事業所排水②（荒川A1流域）	6.3	28
事業所排水③（狐川K1流域）	0.12	4

注) 3事業所とも排水基準は適用されない。

3. 4 特異的な同族体・異性体組成

3. 4. 1 同族体組成

3河川流域の下流地点における水質・底質および繊維染色事業所排水について、PCDDs/PCDFs同族体組成の構成比を図2に示した。本県の河川水ではTeCDDやOCDDの構成比が高くなり、過去に水田除草剤として使用されたPCP (1990年登録失効) やCNP (1996年登録失効) の影響を受けていると¹¹⁾ 推察されるデータが多い。しかし、図2をみると、TeCDFsやPeCDFsの構成比が高くなるデータがみられる。特に今回の調査では礪部川で顕著であり、水質ではPCDDsよりPCDFsの構成比が高く、TeCDFsが約30%、PeCDFsが約50%となっている。また、農薬由来の負荷が大きくなると

考えられる水稻栽培期間の7月調査時よりも、非灌漑期の11月調査時の方が、3地点ともTeCDFsとPeCDFsの構成比が高くなる傾向がみられる。なお、このように水質でみられる特異的な組成パターンは、底質ではあまり顕著にみられなくなる。

さらに、3河川流域で共通にみられる各繊維染色事業所の排水をみると、TeCDFsとPeCDFsの構成比は比較的高く、河川水への影響が示唆された。ただし、3データとも構成パターンは必ずしも一致しない点もみられ、操業形態や排水処理状況などの違いが影響しているものと推察される。

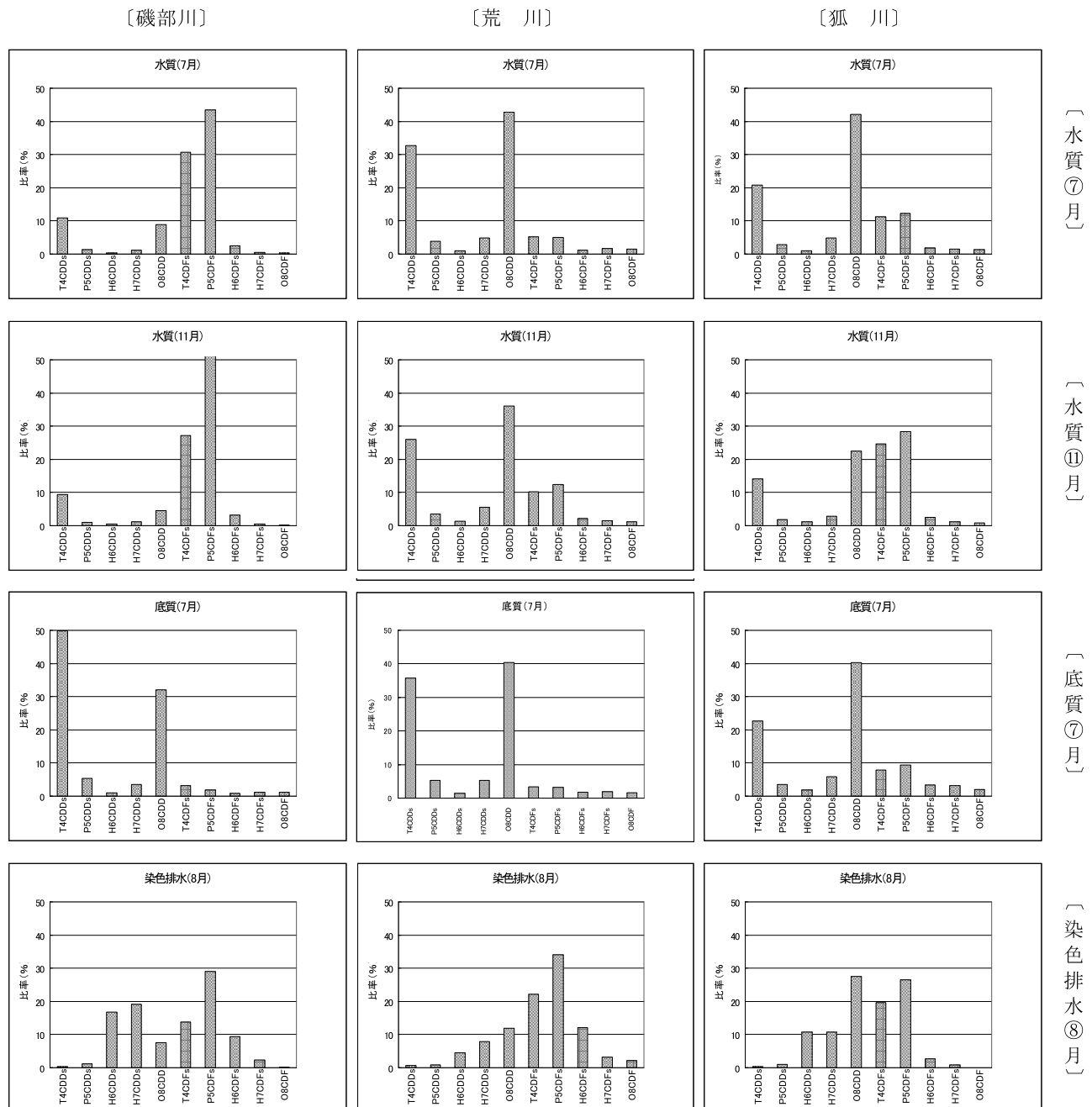


図2 高濃度水系における同族体組成パターン (3河川下流地点：水質・底質、染色排水)

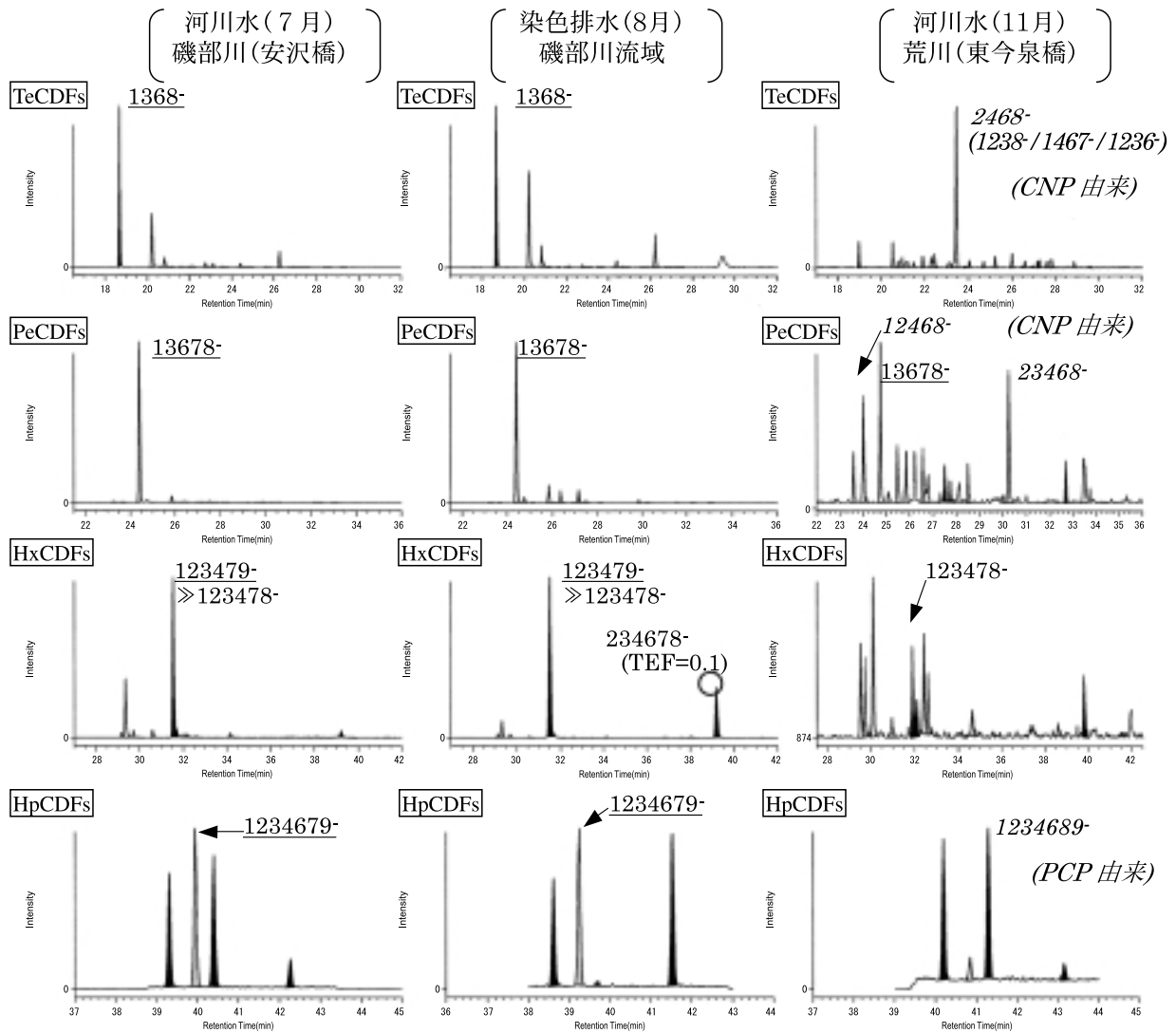


図3 染色排水流入河川におけるPCDFsのクロマトグラム（礪部川流域の水質と排水）

（備考）4～6 塩素化物はSP-2331、7塩素化物はDB-17のカラムで測定したクロマトグラムである。

4～6 塩素化物の異性体組成パターンは、3 河川流域とも水質（下流地点）と染色排水で同様なパターンとなっており、ここでは、代表例として礪部川流域を示した。

また、対照的に農薬由来の寄与が顕著にみられた荒川上流（東今泉橋）を参考として示した。

3. 4. 2 PCDFs異性体組成と汚染源の特定

PCDDsの各同族体における異性体組成パターンは、TeCDDやPeCDDなどは3河川ともCNP由来に特徴的な異性体組成パターンを示している¹²⁾。しかし、PCDFsについては、図3に示すとおり前報³⁾と同様、3河川の下流地点では、各同族体で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-）が特異的に検出された。特に、4～6 塩素化物のPCDFsで、1, 3, 6, 8-、1, 3, 6, 7, 8-、1, 2, 3, 4, 7, 9-の3異性体は各同族体に占める割合が最も高くなっている。ただし、同族体組成でTeCDFsやPeCDFsの構成比が他と比べ比較的小さかった荒川（水門）では、農薬由来の負荷が大きくなるとみられる7月調査時では、TeCDFsの異性体組成パターンが中間的となった。つ

まり、1, 3, 6, 8-と2, 4, 6, 8-（農薬由来で顕著）が相対的に同レベルで検出された。

次に、繊維染色事業所排水と河川水とを比較解析した結果、図3に示すとおり、先に述べた特異的に検出される異性体は、河川水と同様、繊維染色事業所の排水からも検出された。特に、4～6 塩素化物のPCDFsは3河川流域の染色排水でおおむね同様のパターンとなっており、河川水へ影響を与えているとみられた。したがって、新たな汚染源は基幹産業となっている繊維染色事業所からの排水であることが判明した。なお、HpCDFsにおける1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-の検出状況は、染色排水によって違いがみられ、礪部川流域で最も顕著に検出されていた。

さらに上流地点の結果をみると、調査事業所の流域外で

ある荒川（河増橋）は、別の染色排水（50m³/日以上）からの影響が示唆された。ただし、さらに上流の荒川（東今泉橋）では、染色排水の影響を受けないことから、農薬由来を示唆するパターンであった（図3）。狐川上流の稗の山橋では、河川流量が少ないためか、小規模染色排水（50m³/日未満）からの影響がやや示唆された。

3. 4. 3 繊維染色排水の特徴（TEQへの寄与）

先に述べた特異的に検出される異性体（1, 3, 6, 8-, 1, 3, 6, 7, 8-, 1, 2, 3, 4, 7, 9-, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-）は、いずれも毒性等価係数（TEF）が設定されていない。しかし、調査した3事業所のうち2事業所では、排水基準（10pg-TEQ/ℓ）（適用外）の2分の1程度と比較的濃度が高かった。その2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体の検出状況として、CNP由来の指標となる^{10) 13)}1, 2, 3, 7, 8-PeCDD（TEF=1）（A）は全く検出されないが、2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF（TEF=0.1）（B）はかなり検出され、TEQベースで占める割合が約40%と最も高くなっている。図4に示すように、河川水ではこの2異性体の構成比に特徴がみられ、染色排水流入河川ではB/A

の濃度比が高くなる傾向があり、農薬由来の負荷が減少するとみられる秋季調査（10～11月）でその傾向が顕著である。環境基準を超過する要因としては、農薬および染色由来からの排出負荷や河川流量などが関係していると考えられる。特に、平成14年度の常時監視（民間委託）で環境基準を超過した磯部川（安沢橋）および荒川（水門）において、年2回調査のうち2河川とも1データのみが環境基準値（1pg-TEQ/ℓ）を超過している。そのデータからは、2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDFのTEQベースに占める割合が32%および53%、また、B/Aの濃度比が32および143となっており、染色由来の寄与が比較的高かったものと推察される。

なお、染色排水では、Co-PCBsのTEQに占める割合は小さい。Co-PCBs実測濃度が150pg/ℓと最も高かった荒川流域の事業所排水でも1.5%である。しかし、図5に示すように、その染色排水はCo-PCBs実測濃度の構成比に特徴がみられ、PCB製品パターンとは異なり、#77の構成比が最も高く、荒川（水門）では染色排水中のCo-PCBsの影響をやや受けているとみられる。

各繊維染色事業所の操業内容はポリエステル長繊維の染

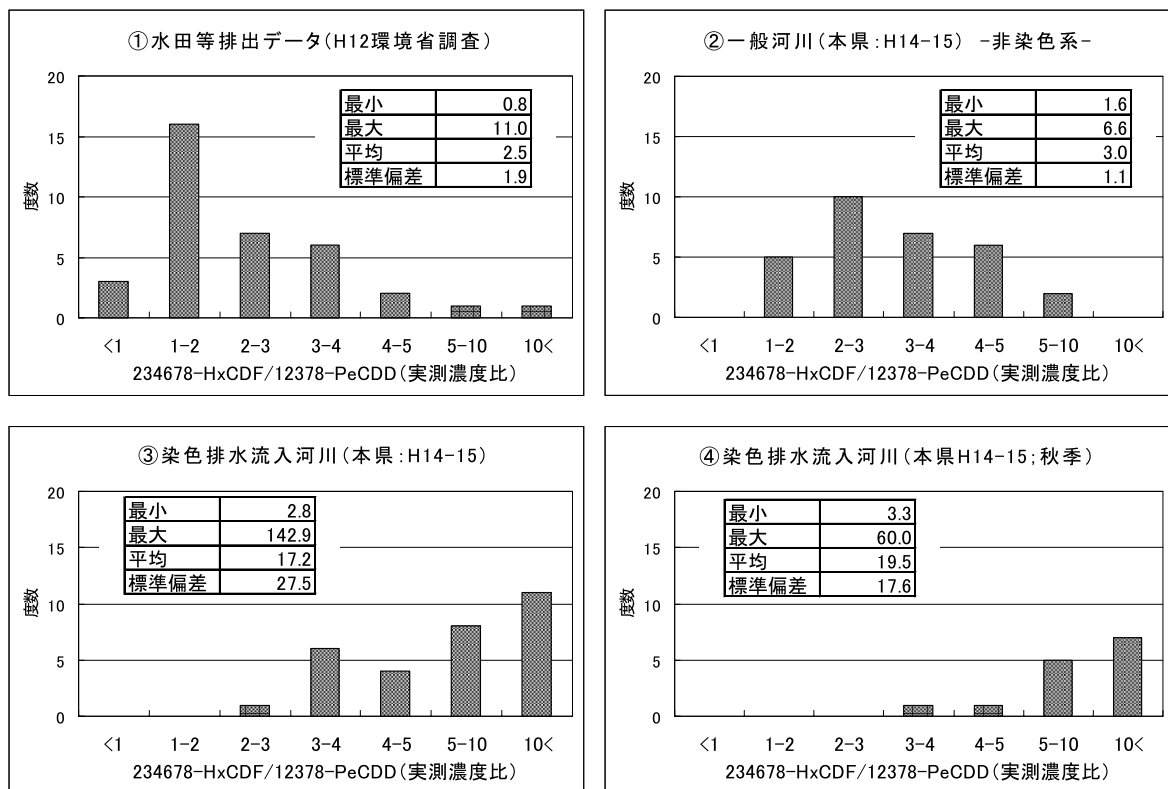


図4 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF/1, 2, 3, 7, 8-PeCDD濃度比（実測ベース）

（備考）

- ①は平成12年度に環境省が実施した水田排水等のデータであり¹⁴⁾、用水、非農用地土壌および不検出（ND）データを除外して集計したものである。
- ②～④は本県の河川水のデータであり、平成14～15年度までの常時監視結果（民間委託）を含む。

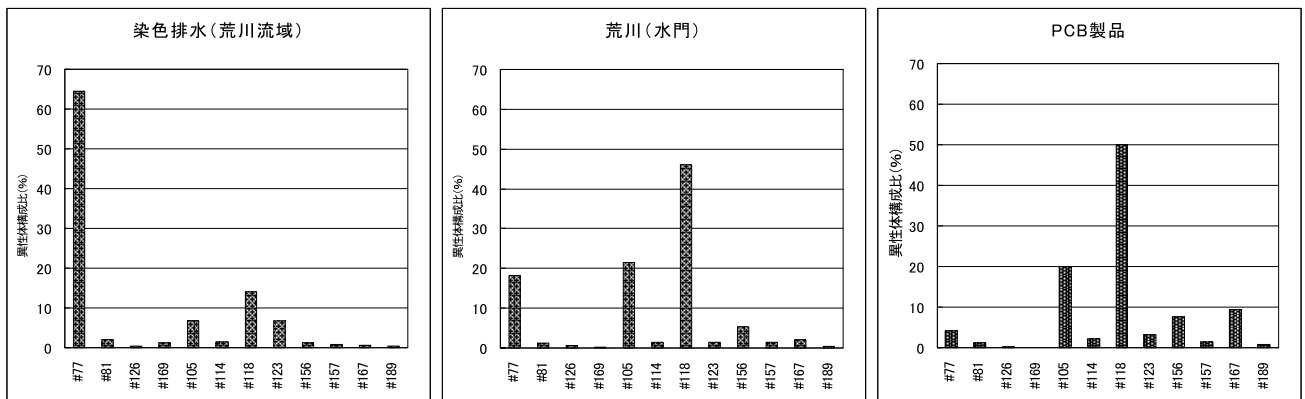


図5 荒川流域におけるCo-PCBs異性体構成比（染色排水と河川水） ※PCB製品は、KC-300、KC-400、KC-500、KC-600を等量混合した分析値¹⁵⁾

色加工など、その形態はさまざまであることから、さらに業態別の排出実態など染色系のデータ蓄積を図っていく必要がある。今回の調査結果より、染色排水による河川環境への影響が懸念されることから、今後、繊維染色事業所排水中のダイオキシン類生成・排出機構について、原材料（染料など）の比較・分類なども含めて詳細に解明し、排出削減を講じていく必要がある。なお、今回調査した1事業所ではダイオキシン類濃度が排水基準の100分の1程度と低く、同時にSS濃度も低かった。これはダイオキシン類がSSに吸着している可能性を示唆している。このことから、暫定的には汚濁負荷削減による排水処理でもダイオキシン類の排出低減が可能ではないかと思われる。

3. 5 染色系試料における分析上の問題点

3. 5. 1 PCDFsの同定・定量

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をすでに報告している^{3) 4)}。つまり、図3に示すように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、図6に示すように、DB-17のカラムでクロスチェックすることで解決できる。この問題点については、今回の調査で染色排水でも同様に認められ、染色排水が要因となっていることが判明した。さらに、1, 2, 3, 7, 8-PeCDF (TEF=0.05) もSP-2331のカラムでは1, 2, 3, 4, 8-と分離できないが、染色排水では、DB-17とのクロスチェックにより1, 2, 3, 4, 8-が主であることが判明した。

SP-2331とDB-17のGC分離能を表5に示すが、染色系試料においては、SP-2331の分離能の問題点がTEQに大きな影響を与える。両カラム間の濃度比較（TEQの相違）を表6に示す。染色排水負荷の度合いなどが影響するのか、TEQ濃度の相違には程度の差がみられるが、SP-2331では分離不能な異性体の影響によってTEQ値が高めになる。試料によっては、環境基準値（1pg-TEQ/l）を超える濃度として誤った評価をしてしまう可能性がある。

2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体のすべてを独立定量可能にするにはどうすればよいか。1方法として、SP-2331の代わりにDB-5MSまたはBPX-DXNを用い、DB-17では4~6塩素化物をクロス測定すれば、完全にTEQ値を保証できるであろう。また、別のカラム同士の組合せなども考えられるだろう。

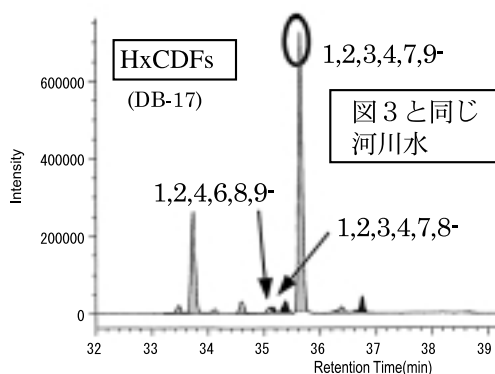


図6 HxCDFsのクロマトグラム (DB-17)

表5 GC分離能 (SP-2331とDB-17)

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

(*1) 1,2,3,4,8-はDB-17で、1,2,3,4,6-はSP-2331で分離可能。

(*2) 1,2,3,4,7,9-はDB-17で、1,2,4,6,8,9-はSP-2331で単独分離可能。

表6 染色排水および流入河川水におけるカラム間によるTEQ濃度の相違

◎磯部川流域

	染色排水(8月)		河川水(7月)		河川水(11月)	
	SP-2331	DB-17	SP-2331	DB-17	SP-2331	DB-17
1,2,3,7,8-PeCDF	0.425	0	0.009	0.004	0.0185	0.003
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3.2	1	0.56	0.011	0.88	0.011
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)	6.2	3.5	0.78	0.23	1.5	0.60

◎荒川流域

	染色排水(8月)		河川水(7月)		河川水(11月)	
	SP-2331	DB-17	SP-2331	DB-17	SP-2331	DB-17
1,2,3,7,8-PeCDF	0.44	0.06	0.0065	0.0035	0.0065	0.0025
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3.1	0.53	0.045	0.014	0.061	0.012
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)	8.8	5.9	0.33	0.29	0.24	0.19

◎狐川流域

	染色排水(8月)		河川水(7月)		河川水(11月)	
	SP-2331	DB-17	SP-2331	DB-17	SP-2331	DB-17
1,2,3,7,8-PeCDF	0	0	0.014	0.01	0.014	0.008
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.18	0	0.19	0.028	0.22	0.021
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)	0.30	0.12	0.68	0.51	0.55	0.34

(単位:pg-TEQ/L)

う。しかし、1,2,3,7,8-PeCDFについては、トータルTEQに占める割合でみれば影響は小さく、河川水ではほぼ無視できるレベルである。調査研究の継続性から、2,3,7,8-位塩素置換異性体以外の異性体情報も含め、発生源解析などに支障がでないよう配慮する必要もある。DB-17でも1,2,3,4,7,8-HxCDFであればピークの谷を切り単一ピークとして独立定量できる。このような点を踏まえ、表2に示したように、SP-2331とDB-17との組み合わせにより、4～6塩素化物は両カラムによるクロスチェックで精査して精度の確保を図ることになっている。なお、1,2,3,7,8-PeCDFでは両カラムで分離できない異性体が異なる。したがって、より真値に近くなるカラムで定量したうえで、分離できない異性体による影響がプラス30%程度までで収まるか、またトータルTEQへの影響が無視できるレベルか十分に精査し、場合によってはさらに別のカラムで定量することも考えることにしている。しかし、現時点において適用したケースはない。SP-2331で4～6塩素化物、DB-17で7～8塩素化物という測定方法は、分析研修などで習得した測定法であったが、少なくとも本県特有の染色系水試料では適用できない測定法である。

3. 5. 2 #126 (3,3',4,4',5-PeCB) の同定・定量

表1に示したように、河川水分析の標準メソッドでは、Co-PCBsをモノオルトとノンオルトに分別せずに測定を行っている。しかし、前報³⁾で述べたように、狐川(狐橋)では、#126 (TEF=0.1) 近傍に妨害ピークが現れ問題となった。この点について解析を行ったところ、表7に示す

(狐川 (狐橋))

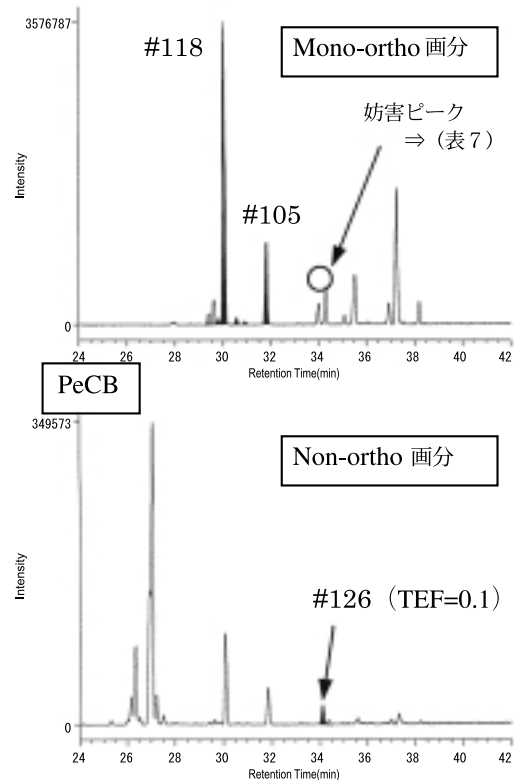


図7 PeCBの妨害ピーク

表7 PeCBと妨害物質

	M	M+2	M+4
PeCB	323.8834	325.8804	327.8776
同位体存在比	61.42	100	65.29
ジブロモベンゾフラン	323.8785	325.8765	327.8746
同位体存在比	51.13	100	49.41
分離できる分解能	66098	83558	109292

ように、同位体ピークの存在比や分解能などから、妨害ピークはジブロモジベンゾフランではないかと推察された。ただし、この物質が、元々試料に入っていたものか、分析工程上で高臭素化合物が分解生成したものかは定かでない。この問題に関しては、PeCBとジブロモジベンゾフランの同位体ピークの天然存在比 (M、M+2、M+4) が比較的近く、誤ってピーク同定してしまう恐れがある。TEFが0.1と比較的大きく、トータルTEQに大きな影響を及ぼす恐れがあり注意が必要である。図7に示すように、分画精製操作において、妨害ピークはモノオルト画分に溶出することがわかり、必ずノンオルトと分画することによりHRGC-HRMS測定に対処できることが判明した。

なお、この分析上の問題点についても、事業所排水の影響を受けていると推察された。しかし、HxCDFsのように3河川流域で同様にみられるものでなく、磯部川 (安沢橋) や荒川 (水門) では、#126定量に支障となるような妨害ピークはさほどみられない。したがって、染色排水でも別の異なる要因が関係していると考えられる。

3. 5. 3 特殊試料にかかる精度確保と外部委託

染色系水試料はTEQベースで無視できない濃度レベルであるが、先に述べた分析上の問題点に十分注意し、誤って高値に評価することは避けなければならない。過去に民間委託したデータを精査すると、染色排水の影響を受けるとみられる河川水データではTEQ値を高めに評価しているケースが見受けられる。したがって、平成16年度以降の外部委託にあたっては、行政当局とも連携を図りながら、委託先においても本県特有の分析上の問題点が十分認識され、社内で周知徹底されるよう指導を行うことにしている。このように、本県特有の特殊試料について分析精度の確保を図るには、分析メソッドの変更など臨機応変な対応が望まれる。しかし、民間分析機関によっては、既存ルーチンメソッドの大幅な変更を余儀なくされ、対応が困難な場合もあることから、今後の外部委託にあたっては、対応可能な分析機関のみ受注できるように仕様書の見直しなどを検討する必要がある。

ダイオキシン類分析は、操作が煩雑で時間も手間もかかる。簡易測定法の研究なども盛んに行われており、環境省でも、適用範囲を明確にしたうえで導入することを検討している¹⁶⁾。分析法の効率化・迅速化などは重要なテーマと思われ、今後検討が必要と考えているが、媒体や試料特性など適用可能性を十分吟味したものでなければならない。この点を無視して、どのような試料でも単純に効率化を図れるなどとの誤った認識を持つことは避けなければならない。ダイオキシン類異性体のような超微量分析においては、分析が一樣でないことを肝に銘じておくべきである。

4 まとめ

福井市など嶺北地方の一部河川では、特異的な異性体組成パターン (新たな汚染源) を示し、比較的高濃度で検出されることから、3河川流域で追跡調査を行った。その結果、PCDFsで特異的に検出される異性体 (1,3,6,8-、1,3,6,7,8-、1,2,3,4,7,9-、1,2,3,4,6,7,9-) と、それに関連した1,2,3,4,7,8-HxCDF (TEF=0.1) の同定・定量における問題点は、未規制発生源である繊維染色排水が要因となっていることが判明した。また、その染色排水のTEQ濃度は、排水基準 (10pg-TEQ/ℓ) の2分の1程度のレベルで検出される事業所排水 (但し排水基準は適用されない。) もあり、特徴として2,3,4,6,7,8-HxCDF (TEF=0.1) のTEQ寄与率が約40%と高かった。

このように、染色排水中のダイオキシン類が河川環境に与える影響は無視できない。今後、染色排水中のダイオキシン類生成・排出機構の解明のほか、農薬系由来の排出負荷も含めた総合的な汚染機構の解明などに向け、一層のデータ蓄積を図っていく必要がある。

なお、本報告については、すでに学会等^{4) 17)} で報告している。これと関連性のある研究報告として、国外ではフタロシアニン染料¹⁸⁾ や未使用繊維製品¹⁹⁾ からダイオキシン類が検出されたとの報告もなされている。しかし、国内では、我々と同時期に同様な特異的な異性体組成を確認した報告²⁰⁾ などもあるが、今回の染色排水 (未規制発生源) の特定まで踏み込んだ報告例はみられない。今後、国内における類似の新規汚染源データの集積が望まれる。

5 謝 辞

本調査の試料採取にあたっては、県環境政策課の職員をはじめ関係者の方々に御協力いただき、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) 熊谷宏之他：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—、福井県衛生環境研究センター年報, 1, 68-83 (2002)
- 4) 熊谷宏之他：都市部中小河川におけるダイオキシン類組成の特徴について—特異的な異性体組成と分析上の問題点—、第30回環境保全・公害防止研究発表会要旨

- 集, 35-36 (2003)
- 5) 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)
- 6) 環境省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)
- 7) 環境省: 平成14年度ダイオキシン類に係る環境調査結果 (平成15年12月)
- 8) 福井県: 環境白書 (資料編) (平成15年度版)
- 9) 環境省: ダイオキシン類の排出量の目録 (排出インベントリー) (平成15年12月)
- 10) 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)
- 11) 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)
- 12) 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 (1999)
- 13) 益永茂樹他: 農薬のダイオキシン不純物, 廃棄物学会誌, 13(5), 247-254 (2002)
- 14) 環境省: 平成12年度水田等農用地を中心としたダイオキシン類の排出実態調査結果一測定データー (平成13年8月)
- 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) ダイオキシン類簡易測定法検討会 (環境省設置): ダイオキシン類簡易測定法検討会報告書 (平成16年5月)
- 17) 熊谷宏之他: 福井県内の河川におけるダイオキシン類組成の特徴と汚染由来について一特異的な異性体組成と未規制発生源との関係一, 第13回環境化学討論会講演要旨集, 608-609 (2004)
- 18) Heindl A, Hutzinger O: Search for industrial source of PCDD/PCDF: IV. Phthalocyanine dyes, Chemosphere, 18, 1207-1211 (1989)
- 19) Horstmann M, McLachlan MS: Results of an initial survey of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD) and dibenzofurans (PCDF) in textiles, Chemosphere, 31, 2579-2589 (1995)
- 20) 柿本均他: 河北潟周辺の水質試料にみられたダイオキシン類の特異な異性体分布について, 石川県環境保健センター研究報告, 40, 49-56 (2003)