

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

熊谷宏之・三木崇

Study on Analytical Method of Dioxins and Hexachlorobenzen in Environmental Water

Hiroyuki KUMAGAI, Takashi MIKI

環境中での残留性が高い非意図的生成物質であるダイオキシン類 (DXNs) とヘキサクロロベンゼン (HCB) による水環境への汚染実態や相関関係などを解明するため、DXNs の分析法をベースに HCB との同時分析が行えないか検討した。

その結果、DXNs と HCB との同時分析は可能だが、HCB は DXNs と比べて前処理工程で損失しやすく、比較的清浄な水試料をろ過、固相抽出する場合、凝集剤に活性炭分散シリカゲルを含有させた捕集剤を添加すると有効であった。また、精製工程で HCB の回収率が低下する原因は、濃縮時の損失と考えられ、濃縮作業を慎重に行う必要があると考えられた。

1. はじめに

ダイオキシン類 (DXNs) の主な汚染源として、ごみ焼却等の燃焼、農薬 (CNP、PCP) の不純物、PCB 製品などが一般的に知られている^{1)~4)}。しかし、福井県内の一部河川で認められるダイオキシン類汚染の原因として、一般的に知られている汚染源のほかに、事業場系未規制発生源である染色排水があり、染料に不純物として含まれること (染料由来) が要因となっていることを我々はすでに報告している^{5)~8)}。

一方、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いるヘキサクロロベンゼン (HCB) は、DXNs と同様に燃焼の過程等で非意図的に生成されるほか、近年、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 が含有されるとの報告もみられる⁹⁾。また、HCB は 1979年に製造、使用が禁止されたが、それまで、除草剤 PCP の製造原料として工業的に使用されていた。このため、PCP 製剤には、DXNs とともに HCB も不純物として含まれ¹⁰⁾、1990年に農薬登録は失効しているが、土壌中に現在もストックされている懸念がある。このように、DXNs と HCB の汚染源には相互関連性がみられる。

こうした背景を踏まえ、残留性有機汚染物質 (POPs) に関するストックホルム条約の対象物質のなかで、特に非意図的生成物質に着目し、水環境への汚染実態や相関関係などを解明するため、DXNs の分析法をベースに HCB との同時分析が行えないか検討した。

2. 方法

図1に示すように、水質に係る DXNs の測定は、JIS K 0312 による方法が公定法としてあり、HCB の測定は環境省から POPs モニタリング調査マニュアルが示されている。POPs モニタリングで示されているフロリジルカラムを用いたクリーンアップについては、同時分析法の検討にあたり、DXNs 分析の条件を困難にするともみられたことから、JIS K 0312 に準拠した DXNs 分析法をベースに検討し、次に示す添加回収試験等を行った。

なお、添加回収試験の評価にあたっては、各精製工程

や抽出までの回収率 (捕集率) が概ね 90% 以上か、前処理全体の回収率が 50% 以上かを目安とした。

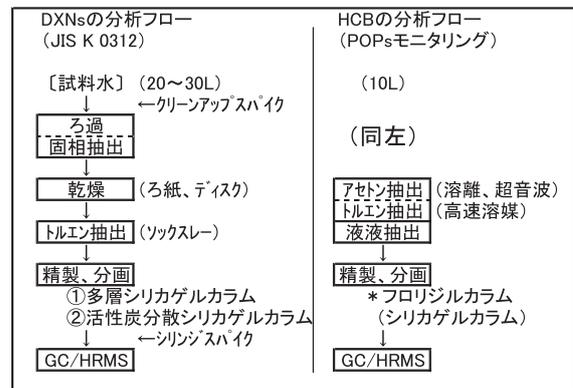


図1 DXNs と HCB の分析法 (公定法)

2. 1 精製工程での添加回収試験

多層シリカゲルカラム、活性炭分散シリカゲルカラム (関東化学㈱製のリバースカラム) の精製・分画工程ごとに HCB の内標準物質 (¹³C-HCB) を添加し、その溶出パターンと回収率を確認した。

なお、¹³C-HCB の回収率は、シリンジスパイクとして ¹³C-TeCB (#70) を用いて算出した。

2. 2 純水を用いた添加回収試験

純水 5L に、標準品として HCB (1000pg) と ¹³C-1,2,3,4-TeCDD (200pg) を添加し、ろ過、固相抽出による捕集、乾燥後、ソックスレー等によるトルエン抽出を行い (一部試験でアセトン併用)、精製・分画して回収率を確認した。各試験の条件は、結果のところでも示すが (表3)、捕集剤 (凝集剤等) の添加やクリーンアップスパイク (¹³C-HCB、DXNs-CS) の添加位置など各種条件を変え、HCB 等の挙動を推察した。

なお、捕集剤には、ポリ塩化アルミニウム (PAC) (キシダ化学㈱製) とシルキア FP-10 (日華化学㈱製) を等量混合したもの (捕集剤(A)、捕集剤(A)に活性炭分散シリカゲル (関東化学㈱製) を約 10% 混合させたもの (捕集剤(B))、三浦工業㈱製のダイオフロック (捕集剤(C)) の 3 種類を用い、約 1g を純水 5L に添加した。ただし、

純水のような緩衝能の少ない水試料では、捕集剤(A) (B) を添加すると pH が低くなり凝集効果が低下することから、pH 調整剤として炭酸ナトリウムを添加した。

2. 3 河川水での添加回収試験と濃度評価

県内の中小河川を中心に平成 20 年度に採取した河川水を用いた。

1) 河川水試験(1)

SS 濃度が 1mg/L 未満の清浄な試料水 6L に、内標準物質としてクリーンアップスパイク (¹³C-HCB、DXNs-CS) を添加し、純水での試験と同様に前処理を行い、同一試料間での HCB および DXNs の濃度差やクリーンアップスパイクの回収率を確認した。なお、ろ過、固相抽出後の乾燥は風乾のみ行った。

2) 河川水試験(2)

染色排水が流入する前後の河川水(中流、下流)について、試料水 6L に ¹³C-HCB と ¹³C-1,2,3,4-TeCDD を添加し、先と同様に前処理を行い、添加した内標準物質の回収率を求め、その挙動等を推察した。なお、ろ過、固相抽出後の乾燥は風乾と凍結乾燥(4 時間)を行い、トルエン抽出液に DXNs-CS を添加した。

2. 4 HRGC/HRMS 測定条件

HRGC/HRMS による測定では、DXNs と POPs の測定に対応できる GC カラムとして RH-12ms を用い、既報¹¹⁾の DXNs 測定条件に準拠し、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。グルーピングの設定条件については、その概要を表 1 に示す。

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
	PCDDs/PCDFs	HCB、DL-PCB	
1	—	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

なお、河川水の DXNs 測定による濃度評価では、既報の条件に従い、GC カラムとして SP-2331 を追加して同定・定量を行い、RH-12ms との組み合わせで、毒性等価係数が設定された 29 異性体が単独定量できるように精度確保を図った。

3. 結果および考察

3. 1 精製工程における HCB の挙動

精製工程における ¹³C-HCB の添加回収試験の結果を表 2 に示す。

多層シリカゲルカラム(ヘキサン 150ml 展開)では、HCB は 85%以上が回収された。活性炭分散シリカゲルカラムでは、ヘキサン 50ml で HCB は溶出されず、その後の 25%ジクロロメタン/ヘキサン 50ml(モノオルト

PCB 画分)に 85%以上が回収された。この結果から DXNs と同じ精製・分画で HCB との同時分析が可能とみられる。ただし、回収率が 90%をやや下回ったのは濃縮時に損失したためではないかと推察された。なお、精製工程全体で回収率を確認すると、DXNs-CS は約 90~100%となるのに対し、¹³C-HCB は 50%を下回る場合もあり、これは濃縮時の損失が重なったのが原因と推察された。ロータリーエバポレータによる濃縮では、ウオーターバスの温度や乾固直前の終了操作などに注意する必要があると考えられる。

なお、多層シリカゲルと活性炭分散シリカゲルとの連結カラムで、濃縮工程の回数を減らし、改善が図れないか試みたが、ヘキサン 150ml で HCB が 10%以上溶出したため、適当ではないとみられた。また、DXNs だけに限れば迅速化の観点からメリットはあるものの、展開する濃縮液にトルエンが残っていると分画ミスが生じる恐れがあるため、慎重に操作を行う必要がある。

表 2 精製工程における ¹³C-HCB の添加回収試験結果

精製、分画法	Fr.	溶媒(展開量ml)	回収率(%)	DXNs画分
①多層シリカゲルカラム	1	ヘキサン(150ml)	86	PCDDs PCDFs DL-PCB
	1	ヘキサン(50ml)	0	(other)
②活性炭分散シリカゲルカラム	2	25%ジクロロメタン/ヘキサン(50ml)	86	モノオルトPCBs
	3	トルエン(リバー) (50ml)	2	ノンオルトPCBs PCDDs PCDFs
①⇒②の全工程		②-Fr.2、Fr.3	40~50%	90~100%
連結カラム(①+②)	1	ヘキサン(150ml)	12	(other)
	2	25%ジクロロメタン/ヘキサン(50ml)	73	モノオルトPCBs
	3	トルエン(リバー) (50ml)	1	ノンオルトPCBs PCDDs PCDFs

3. 2 純水試験による HCB 等の挙動

DXNs 分析でソックスレーと同等の効果があつた迅速自動抽出(ソックスサム)を採用し、事前にトルエン抽出の直前に HCB を、抽出液に ¹³C-HCB を添加し、HCB の回収が約 100%得られることを確認した。このうえで、純水による添加回収試験を行ったところ、表 3 に示す結果が得られた。また、その結果を捕集剤の区分ごとに図 2-1~図 2-4 にまとめた。

試験①~④(図 2-1)をみると、試験①のみ HCB の回収率が 20%と著しく低く、凍結乾燥によって大きく損失するとみられた。試験⑤⑥(図 2-1)では、凍結乾燥しなかったにもかかわらず HCB の回収率が 50%を下回っているが、ろ過操作から入る場合は、HCB が一時的にろ紙に吸着するものの、吸引ろ過中に速やかに損失する可能性が考えられる。

捕集剤(A)(PAC+FP-10)を添加した試験⑦⑧(図 2-2)では、試験⑤⑥と比べ、ろ紙側に多く捕集されるものの、HCB の回収率が 50%を下回り改善はみられず、吸着剤としての効果は低いとみられる。

次に、改良した捕集剤(B)(PAC+FP-10+活性炭分散シリカゲル)を添加した試験⑨⑩(図 2-3)では、乾燥方法などに関係なく、HCB と ¹³C-1,2,3,4-TeCDD

表3 純水による添加回収試験の結果一覧(条件等を含む)

試験	区分	試料水(添加回収%)		捕集剤	捕集、抽出工程			クリーンアップスパイク(回収%)		
		HCB	¹³ C-1,2,3,4-TeCDD		(I)ろ過、固相抽出	(II)乾燥	(III)ソックスサム等	添加位置	¹³ C-HCB	¹³ C-DXNs-CS
試験①	ディスク	20	68	-	固相(ディスクのみ)	風乾、凍結乾燥	トルエン抽出	III直後	70	90~100
試験②	ディスク	98	100	-	固相(ディスクのみ)	乾燥なし(→III)	アセトン→トルエン抽出	I直後	77	80~100
試験③	ディスク	89	93	-	固相(ディスクのみ)	乾燥なし(→III)	トルエン抽出	I直後	52	80~100
試験④	ディスク	92	96	-	固相(ディスクのみ)	風乾のみ	トルエン抽出	II直後	57	80~100
試験⑤	ろ紙	2	2	-	ろ過	風乾のみ	トルエン抽出	II直後	57	80~100
	ディスク	45	77	-	ろ過後、固相	風乾のみ	トルエン抽出	II直後	56	80~100
試験⑥	ろ紙	2	7	-	ろ過	乾燥なし(→III)	アセトン→トルエン抽出	I直後	62	80~100
	ディスク	45	70	-	ろ過後、固相	乾燥なし(→III)	アセトン→トルエン抽出	I直後	65	80~100
試験⑦	ろ紙	5	24	A	ろ過	風乾のみ	トルエン抽出	II直後	44	80~100
	ディスク	33	66	A	ろ過後、固相	風乾のみ	トルエン抽出	II直後	53	80~100
試験⑧	ろ紙	15	38	A	ろ過	乾燥なし(→III)	アセトン→トルエン抽出	I直後	60	80~100
	ディスク	29	49	A	ろ過後、固相	乾燥なし(→III)	アセトン→トルエン抽出	I直後	64	80~100
試験⑨	ろ紙	73	89	B	ろ過	風乾、凍結乾燥	トルエン抽出	III直後	74	90~100
	ディスク	22	9	B	ろ過後、固相	風乾、凍結乾燥	トルエン抽出	III直後	70	90~100
試験⑩	ろ紙	87	93	B	ろ過	乾燥なし(→III)	アセトン→トルエン抽出	I直後	58	70~100
	ディスク	10	4	B	ろ過後、固相	乾燥なし(→III)	アセトン→トルエン抽出	I直後	75	70~100
試験⑪	ろ紙	110	104	C	ろ過	風乾のみ	トルエン抽出	II直後	61	60~100
	ディスク	3	0	C	ろ過後、固相	風乾のみ	トルエン抽出	II直後	64	80~100

- 1)HCBと¹³C-1,2,3,4-TeCDD(DXN-SS)の回収(捕集)率は、それぞれ¹³C-HCBと¹³C-2,3,7,8-TeCDDを用いて算出。
- 2)¹³C-HCBとDXNs-CS(TEFを持つ異性体を中心に30種)の回収率は、それぞれ¹³C-TeCB(#70)と1,2,3,4,6-PeCDF等5種を用いて算出
- 3)捕集剤(A)は、ホリ塩化アルミニウム(PAC)(キタ化学㈱製)とシルキアFP-10(日華化学㈱製)を等量混合し、pH調整剤として炭酸ナトリウムを添加
- 4)捕集剤(B)は、捕集剤(A)に活性炭分散シリカゲル(関東化学㈱製)などを約10%混合させたもの(含有量は試験⑨より⑩の方が若干多め)
- 5)捕集剤(C)は、ダイオフロク(三浦工業㈱製の固相抽出捕集剤)(環境水用)

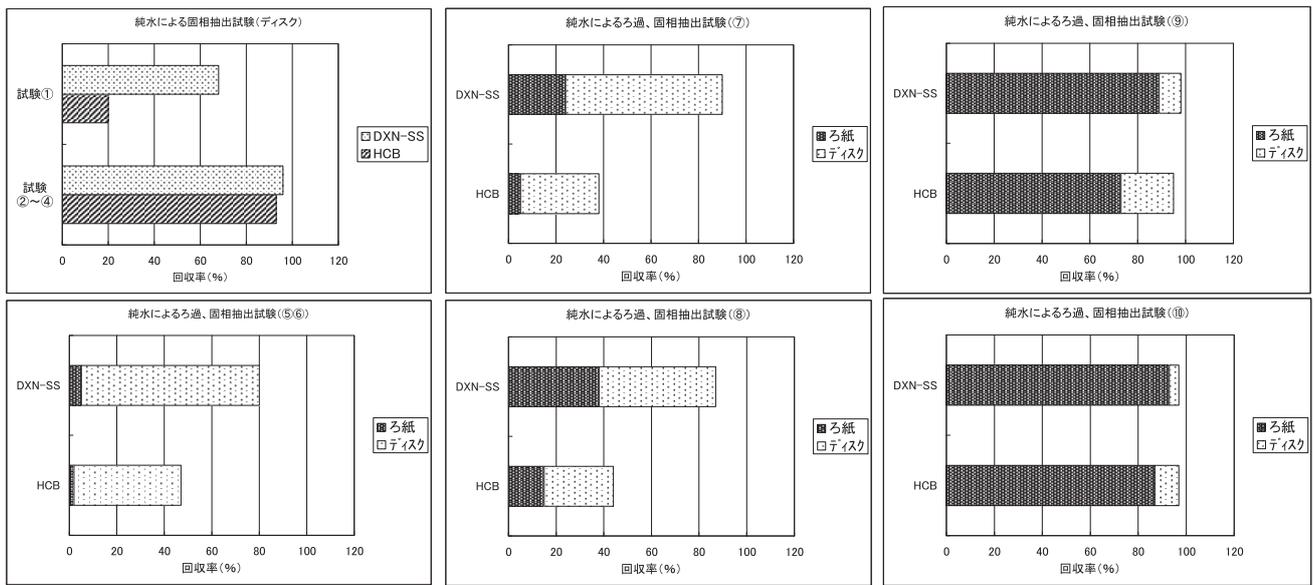


図 2-1 純水試験 (①~⑥; 捕集剤なし)

図 2-2 純水試験 (⑦⑧; 捕集剤(A))

図 2-3 純水試験 (⑨⑩; 捕集剤(B))

(DXN-SS)の回収率はいずれも90~100%程度と良好となり、ろ紙側に多くが捕集された。また、試験⑨と同様の試験(乾燥は風乾のみ)で再現性も認められた。

さらに、捕集剤(C)(ダイオフロク)を添加した試験⑪(図2-4)では、HCBと¹³C-1,2,3,4-TeCDDはほぼ完全にろ紙側に捕集され、固相ディスクへの通水が不要とみられた。この点で言えば、抽出操作の簡便化が図れるため非常にメリットが大きい。しかし、トルエン抽出前に添加したDXNs-CSのうち、OCDDやOCDFなど高塩素化物の回収率がやや低下する傾向もみられた。これは、トルエン抽出前の乾燥不足や分画操作時の活性炭分散シリカゲル(ロットによる活性度の違い)による影響

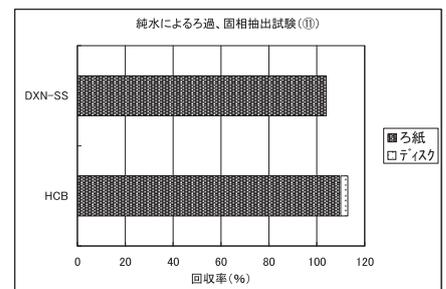


図 2-4 純水試験 (⑪; 捕集剤(C))

などがあつた可能性も否定はできないが、水に添加した活性炭の含有量などによってはトルエン抽出時のデメリットとなる可能性も考えられる。また、既報⁷⁾¹²⁾において、分散染料の濃度が高い特殊な試料水では、凝集剤(シルキア FP-10)を主成分としたものと比べ、ダイオフロクではDXNsが十分捕集できなかった試験結果にも留意しておく必要がある。

今回の試験結果から、比較的清浄な試料水では、HCBをろ過、固相抽出で完全に捕集し、乾燥工程での損失を防ぐには、凝集剤(PAC+FP-10)に活性炭分散シリカゲルなどを含有させた捕集剤(B)をベースに添加し、抽出(捕集)することが有効と考えられた。また、トルエン抽出時に高塩素化物の回収率を低下させない範囲で、活性炭シリカゲルの含有量を適度な量に調製することなどによって、捕集剤(C)(ダイオフロク)のように、ディスクへの通水操作が省略できる簡便化が図れる可能性がある。

3. 3 河川水試験によるHCB等の挙動

1) 河川水試験(1)

環境省が毎年実施しているエコ調査(POPsモニタリング)地点の河川水(笙の川;SS濃度が1mg/L未満)を用いた比較試験結果を表4に示す。

表4 河川水試験(1)―添加回収試験等の結果

捕集剤の添加	—	(A)	(B)
HCB濃度の評価(%)	5	0	5
¹³ C-HCB回収率(%)	33	36	57
DXNs異性体濃度の評価(%)	1~12	2~8	3~14
DXNs-CS回収率(%)	70~90	80~100	80~100

(備考)各濃度は、3試験の平均値との差で評価

過去のデータと同様にHCB濃度は低く、HCBとDXNs(定量下限以上の異性体(OCDD等))は、3試験とも濃度差はみられない。しかし、¹³C-HCBの回収率をみると、捕集剤(B)では50%以上となったが、他の2試験では35%程度と低くなった。この回収率の差は、ろ過操作時から風乾(凍結乾燥なし)までの工程で、捕集剤(B)以外は、ろ紙上からHCBが揮散損失しやすかったため、回収率に差が生じたのではないかと考えられる。

2) 河川水試験(2)

次に、染色排水が流入する前後(中流、下流)の河川水を用いた試験結果を表5に示す。

表5 河川水試験(2)―添加回収試験の結果

内標準物質 (試料水に添加)	¹³ C-HCB (最終濃縮までの回収率%)			¹³ C-1,2,3,4-TeCDD (トルエン抽出までの回収率%)		
	—	(A)	(B)	—	(A)	(B)
捕集剤の添加						
ろ紙	1	6	42	47	65	89
中流	ディスク	13	20	10	42	23
	<合計>	14	26	52	89	88
	ろ紙	16	44	48	54	95
下流	ディスク	24	8	5	16	3
	<合計>	40	52	53	70	97

(備考)トルエン抽出液に添加したDXNs-CSの回収率は全試験とも概ね80~100%

中流(SS濃度が5mg/L)では、¹³C-HCBの回収率が、捕集剤(B)では50%以上であるのに対し、捕集剤を添加しない系や捕集剤(A)では30%以下と低くなった。これは、精製工程での濃縮操作以外に、ろ過操作時から乾燥(凍結乾燥あり)までの工程における揮散損失が影響しているのではないかと推察された。

一方、下流(SS濃度が約20mg/L)では、¹³C-HCBの

回収率が、凝集剤を添加しない系で50%をやや下回ったものの、捕集剤(A)および(B)で50%以上となった。

さらに、中小河川でSS濃度が約10mg/L以上の試料水を中心に24Lを用いて試験したところ(表6)、活性炭分散シリカゲルを含有しない捕集剤(A)でも¹³C-HCBの回収率は概ね50~70%と改善していたほか、捕集剤を添加しない系でも回収率が50%前後となるケースもみられた。これは、マトリックス成分の共存によって、HCBの揮散損失が多少抑制されるのではないかとみられる。ただし、マトリックスが非常に多いために、同じ精製操作を繰り返して濃縮回数が増えた試料では、¹³C-HCBの回収率は50%を下回った。

表6 中小河川(24L)での¹³C-HCBの回収率

	捕集剤	¹³ C-HCB 回収率	SS濃度 (mg/L)	備考
試料1-1	(A)	57%	11	精製条件 (濃縮回数) が同じ
試料1-2	—	51%	(同上)	
試料3	(A)	67%	9	
試料4	(A)	72%	23	
試料5	(A)	40%	45	精製操作 繰り返し
試料6	(A)	64%	26	
試料7	(A)	34%	13	

(備考)ろ紙、ディスクは凍結乾燥

なお、表5に示すように、¹³C-1,2,3,4-TeCDDの抽出操作までの回収率をみると、中流は捕集剤の添加の有無に関係なく、下流は捕集剤を添加した場合、概ね90%以上であるのに対し、下流で捕集剤を添加しない系だけ70%と回収率が低下した。トルエン抽出液に添加したDXNs-CSから、DXNs濃度を求め、定量下限以上のPCDDs/PCDFs異性体を評価すると、下流で凝集剤を添加しない系だけ、異性体濃度を20~50%程度過小評価する傾向がみられた。これは、既報⁷⁾¹²⁾でも述べているが、ろ過、固相抽出でDXNsが捕集されず染料成分とともに破過していることを意味する。このような問題点は、染色排水流入河川を用いて同様の試験結果を積み重ねて確認しており、染色排水の負荷の程度によって、ろ過、固相抽出における破過の程度は多少変わると推察される。HCBの場合、今回の試験では、ろ過、固相抽出時における破過の問題を検証することはできないが、DXNsと同様の現象が多少なりとも起こる可能性は否定できない。

3. 4 同時分析の最適化に向けた課題

HCBとDXNsの物理化学的性質を表7に示すが¹⁰⁾、今回の試験結果は、蒸気圧などの違いを比較的反映したのものになっていると考えられる。こうした物性等の違いを十分考慮し、同時分析を適切に行う必要がある。

表7 HCBと2,3,7,8-TeCDDの物理化学的性状

	HCB	2,3,7,8-TeCDD	(単位)
分子量	284.8	322	(g/mol)
融点	230	305	(°C)
蒸気圧	0.0023	2×10^{-7}	(Pa)
溶解度	0.005	1.93×10^{-5}	(mg/L)
ヘンリー定数	131	3.34	(Pa·m ³ /mol)
Log Kow	5.5	6.8	
Log Koc	4.9	6.2	

また、捕集剤(A)(B)のような凝集剤をベースとしたものを試料水に添加すると、染色排水の影響が大きい試料

水では目詰まりが多少改善され、ろ紙の枚数を少なくできるメリットがあるが、純水や比較的清浄な試料水では逆に目詰まりを起しやすくなるデメリットがある。環境水の DXNs 分析では、通常 20L 以上の試料水を用いることから、ろ過作業で効率性が著しく低下することがないよう配慮する必要がある。こうした点を考慮し、試料水の性状に応じて、凝集剤と粉末活性炭の混合割合や沈降助剤の添加などの調製を行うことで、抽出（捕集）率の向上と操作性のバランスがとれるよう改善を図っていく必要がある。

4. まとめ

残留性有機汚染物質（POPs）のなかで、特に非意図的生成物質に着目し、DXNs の分析法をベースに HCB との同時分析が行えないか検討した。

その結果、HCB は DXNs 分析の標準的な前処理操作で同時分析が可能なものの、蒸気圧が比較的大きいため挙物の違いもみられ、次のことが明らかとなった。

- (1) 活性炭分散シリカゲルカラムを用いた標準的な分画操作において、HCB の大部分はモノオルト PCB 画分に溶出した。
- (2) HCB は DXNs と比べて前処理工程で損失しやすく、ろ過、固相抽出後のろ紙とディスクの乾燥、精製工程での濃縮作業などに注意する必要がある。
- (3) 比較的清浄な環境水をろ過、固相抽出する場合、凝集剤（PAC+FP-10）に活性炭分散シリカゲルなどを含有させた捕集剤を添加すると、HCB の回収（捕集）に有効であった。

今後、妨害成分の多い試料などを中心に検討を重ね、ダイオキシン類等非意図的生成物による汚染実態や相関関係などの解明を進めていく予定である。

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) 野馬幸生他：保管 PCB 廃棄物の PCBs およびダイオキシン類，環境化学，14(3)，501-518（2001）
- 3) Masunaga, et al：Dioxin and Dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulation, *Chemosphere*, 44, 873-885（2001）
- 4) 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）
- 5) 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）
- 6) 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）
- 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（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）
- 9) 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
- 10) 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）
- 11) 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—年間濃度変動と各汚染寄与割合の推定—，福井県衛生環境研究センター年報，4，66-71（2005）
- 12) 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）