

9. 河川底質のダイオキシン類対策におけるモニタリング技術の実用化研究

水質チーム 上席研究員 鈴木 穰
主任研究員 小森行也

1. はじめに

平成 14 年 7 月 22 日に環境省告示第 46 号によりダイオキシン類 (DXNs) に関する「水底の底質」の環境基準 (基準値:150 pg-TEQ/g以下) が示された。DXNsの定期モニタリング調査等により基準値を超える高濃度汚染が判明したところにあつては対策の実施が必要であるが、どこが最も汚染されていて優先的に対策を講じる必要があるかを見極めることが重要である。現在、底質のDXNs分析は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」¹⁾ (公定法) に準拠して行われている。公定法では高度な前処理技術と高分解能GC/MSという高価な分析装置を要し、分析結果を得るまでに 1 ヶ月程度の期間を要する場合が多い。高濃度汚染の汚染範囲を詳細に調査する場合、公定法では、より正確な結果が得られる反面、結果を得るまでに時間が掛かる等課題も多い。そこで、迅速にDXNs濃度を知る方法があれば、これらの方法を用いて対策を講じる範囲を容易に知ることが可能になる。

平成 16 年 7 月に「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル (案)」²⁾ (簡易測定マニュアル) が示された。簡易測定マニュアルで示されている測定方法のうちGC/MS法は、試料前処理後、四重極GC/MS等を用い毒性等価係数 (TEF) を持つDXNs異性体 (29 化合物) を個別に定量し、それぞれの定量値にTEFを乗じ毒性等量 (TEQ) を求める方法である。高価な高分解能GC/MSを使用することなくDXNsの定量が可能となったものの、その分析操作は未だかなり繁雑である。

平成 16 年度は、より簡易な測定方法として特定の 1 異性体を汎用的な GC/MS である四重極GC/MSにより定量し、その定量値からTEQを求める方法の現場適用可能性について検討した結果を報告する。

2. 方法

2. 1 検討試料

検討試料は、都市域の小河川 (川幅約 36m) の約 1,000m の区間において、等間隔を基本としながら、過去の調査により高濃度汚染が明らかな地点にあつては密に 25 試料を採取した。エクマンバージ型採泥器を用いて表層 10~20cm を採泥した。採取した 25 試料について公定法による測定を行った。25 試料のDXNs濃度は、81~19,000pg-TEQ/g (中央値:210pg-TEQ/g)、total TEQに占めるPCDDsの割合は0.5~34.4%、PCDFsが34.4~99.2%、Co-PCBsが0.3~34.6%であり、PCDFsの割合が高い試料であった。

2. 2 測定方法

四重極GC/MSによる方法は、高速溶媒抽出法³⁾により抽出し、濃縮・精製した試料をガスクロマトグラフ (6890N series GC system, Hewlett Packard) を用い、TEFを有するPCDDsの7異性体とPCDFsの10異性体を同一の分離カラム (BPX-DXN(SGE))により分析、Co-PCBsの12異性体を分離カラムRH-12ms (INVENTX)により分析する方法とした。前処理試料 1 μ lをスプリットレス方式により

導入し、昇温 (130°C (1min) → 15°C/min → 210°C (0min) → 3°C/min → 290°C (0min) → 10°C/min → 330°C (hold)) 分析した。各異性体の定量は、質量分析計 (5973N MSD, Hewlett Packard) を用い、SIMにより行った。

2. 3 特定異性体の定量値による TEQ の推定

(1) 簡易測定に用いる特定異性体の選定手順

公定法による測定を行った 25 試料の分析結果を用い以下の手順で特定異性体の選定を行った。

1) TEQ との相関が高い異性体を選定。公定法で測定する全異性体 32 化合物について、各異性体と TEQ の相関を求め、べき乗回帰の相関係数 (r) が高い異性体を選定。

2) 四重極 GC/MS で測定する異性体を選定。TEF を持たない異性体 1, 2, 7, 8-TeCDF を除いた。

3) 四重極 GC/MS により安定して測定が可能な高濃度に存在する異性体を選定。25 試料の測定において検出下限値以下の定量結果があった異性体 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF、1, 2, 3, 7, 8-PeCDF を除いた。

4) 以上の結果、2, 3, 7, 8-TeCDF、2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF を簡易測定に用いる特定異性体候補とし、以下の検討では 2, 3, 7, 8-TeCDF を特定異性体とした。

(2) 特定異性体 (2378-TeCDF) の定量値による TEQ の推定

1) 5 点検量線による方法

実際に四重極 GC/MS による 2, 3, 7, 8-TeCDF の定量値 (以下、四重極 GC/MS(2378F)) から TEQ を推定する場合は、複数の試料について公定法での測定も行い、四重極 GC/MS(2378F) と公定法による TEQ の関係式から TEQ を推定することになる。本検討では、25 試料の中から四重極 GC/MS(2378F) の定量値を基に、最大値、最小値、中央値及びまたその中間値から 5 試料を選出した。選出した 5 試料の公定法と四重極 GC/MS(2378F) の関係 (5 点検量線) を用い 25 試料の TEQ を推定した。

3. 結果と考察

本検討に供した試料を採取した小河川 (川幅約 36m、調査区間約 1,000m) の底質 DXNs の濃度分布を図-1 に示した。また、各測定法による結果を基に推定した濃度分布から調査区間の濃度分布割合を求め図-2 に示した。公定法と四重極 GC/MS(2378F) の結果を比較すると、150pg-TEQ/g 以下の占める割合が大きく、150-300pg-TEQ/g の占める割合が小さい結果となったが、300pg-TEQ/g 以上の占める割合は同等であった。公定法の結果と異なる結果となったものの、容易に濃度分布の傾向を知ることが可能であり、DXNs の高濃度汚染範囲の予測に用いる簡易分析手法として現場への適用可能性が確認された。

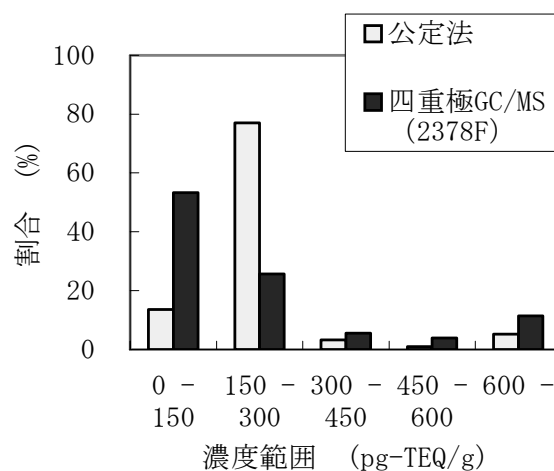


図-2 調査区間のDXNs濃度分布

4. まとめ

四重極 GC/MS (2378F) の方法により小河川の DXNs 汚染調査を行った結果、公定法の値と比較し 150pg-TEQ/g 以下の占める割合が大きく、150-300pg-TEQ/g の占める割合が小さい結果となったが、300pg-TEQ/g 以上の占める割合は同等であり DXNs の高濃度汚染範囲予測に用いる簡易分析手法としての適用可能性が確認された。

本検討では限られた試料を用い、限られた分析手法について検討を行ったものであり、このデータのみから一般的な結論を導くことはできないため、今後は、他の汚染地域での確認調査を行うとともに、2, 3, 7, 8-TeCDD、2, 3, 7, 8-TeCDF 以外の異性体についても検討を行う必要がある。

なお、本研究は、運営費交付金（一般勘定）により実施されたものである。

5. 参考文献

- 1) 環境庁, ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (2000)
- 2) 国土交通省, 河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル(案) (2004)
- 3) 南山瑞彦, 落修一, 鈴木穰, 底質中のダイオキシン類の抽出手法, 土木技術資料, 44 (7), 40-45 (2002)

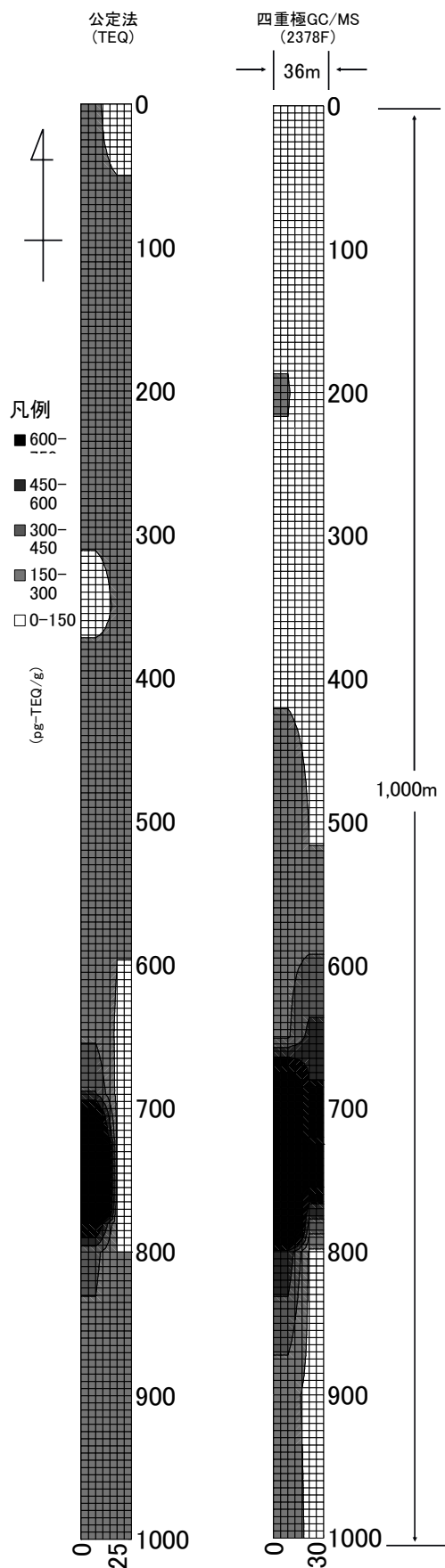


図-1 小河川におけるDXNs汚染調査結果