

図 4-2-7 TOX 濃度とダイオキシン類合計濃度との相関  
(廃棄物焼却排ガス)

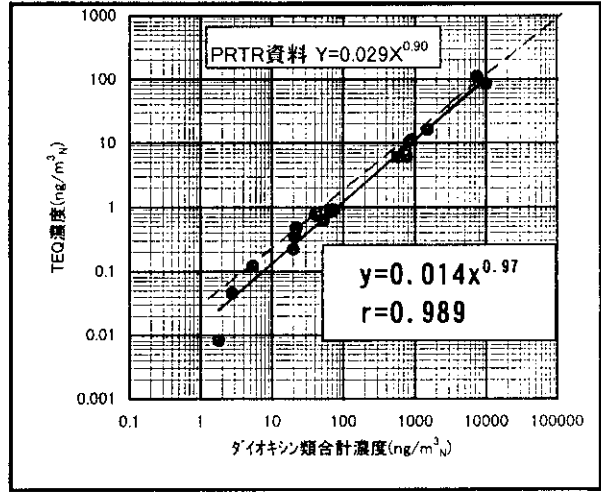


図 4-2-8 ダイオキシン類合計濃度と TEQ 濃度との関係  
(廃棄物焼却排ガス)

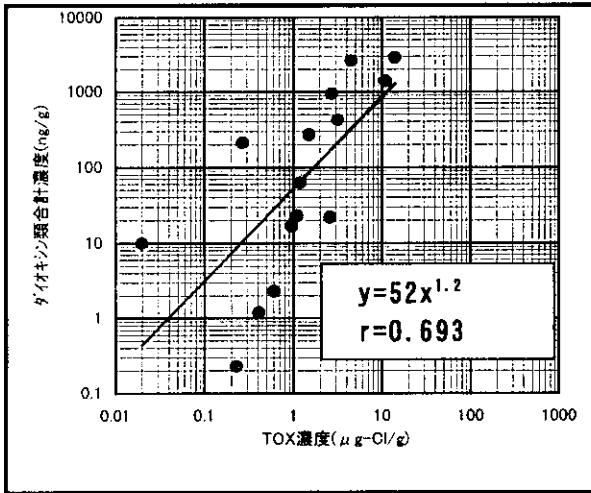


図 4-2-9 TOX 濃度とダイオキシン類合計濃度との相関  
(灰)

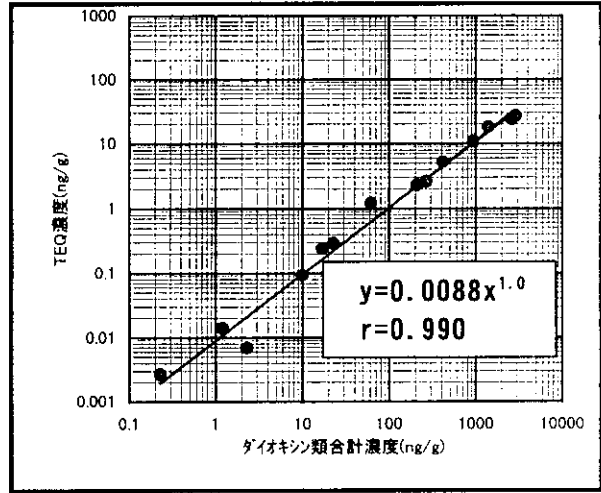


図 4-2-10 ダイオキシン類合計濃度と TEQ 濃度との関係  
(灰)

### 3) ダイオキシン類 TEQ 値と特定異性体濃度の関係

#### (1) はじめに

PRTR 技術検討会報告書等に示されているように、ダイオキシン類の TEQ 値とダイオキシン類総量との相関関係は良好であることが知られている。このことは、毒性に関係のある 17 の異性体の濃度がダイオキシン類の総量濃度に占める割合がほぼ一定しており濃度レベルが変わっても全体的な分布のパターンが類似している可能性を示している。したがって、17 異性体あるいはその他の一部ダイオキシン類の濃度により総量あるいは TEQ 値を代表でき、それに対する特異的な分析が可能になれば、簡易分析のひとつの可能性となってくる。そこで、本検討では、焼却炉排ガスのダイオキシン類分析結果を整理・解析し、各異性体濃度あるいは特定のグルーピング別定量値とダイオキシン類総量あるいは TEQ 値との相関関係を調べた。

#### (2) 用いたデータ

データは、ごみ焼却炉および産業廃棄物焼却炉の排ガスの分析結果 43 点であり、いずれも厚生省マニュアルに沿って分析した結果である。今回は、全体的な傾向を調べるため、焼却炉のタイプ分類等詳細な分類・解析は行なわなかった。抽出した実験データはまったく任意に行なった。今後、データ数を増やすとともに、詳細分類毎による相関関係の把握などを行なう予定である。

#### (3) 結果

##### a ダイオキシン類総量と TEQ の関係

図 4-2-11 に、ダイオキシン類総量（四～八塩化のジベンゾダイオキシンおよびジベンゾフラン）と TEQ の関係を示す。従来通り、両者の関係は良好であった。

##### b TEQ と各種異性体濃度の相関関係

表 4-2-5 に、17 種の毒性指標を持つ異性体濃度、四～八塩化の各同族体ならびに、七～八塩化のジベンゾダイオキシン、ジベンゾフラン合計濃度、各々について、TEQ との相関係数を計算した結果を示す。

17 異性体の中では、1,2,3,6,7,8-六塩化ジベンゾフランが相関係数 0.983 と予想外に高い相関を示した。次いで、2,3,4,7,8-五塩化ジベンゾフランも 0.919 という高い値を示した。また、ジベンゾダイオキシンに比べジベンゾフランの方が相関係数が高かった。

図 4-2-12 に、相関係数の高かった上記の 2 種類の異性体濃度、図 4-2-13 にジベンゾフラン総量および H7+O8 総量と TEQ の相関を図で表す。

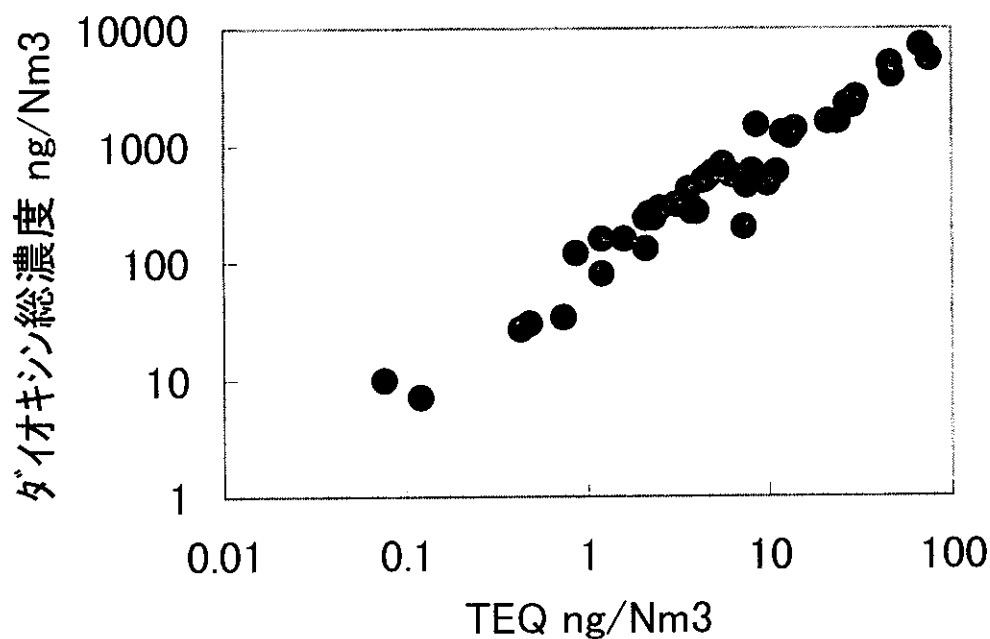


図 4-2-11 ダイオキシン類総量濃度と TEQ の関係 (焼却炉データ)

表 4-2-5 TEQ と各種成分濃度の相関係数

分類	相関係数	特定異性体	相関係数
T4CDDs	0.633	2,3,7,8-T4CDD	0.622
P5CDDs	0.711	1,2,3,7,8-P5CDD	0.729
H6CDDs	0.755	1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.796
H7CDDs	0.843	1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.793
O8CDD	0.708	1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.721
Total PCDDs	0.863	1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.793
T4CDFs	0.702	O8CDD	0.708
P5CDFs	0.913	2,3,7,8-T4CDF	0.577
H6CDFs	0.920	1,2,3,7,8-P5CDF	0.767
H7CDFs	0.726	2,3,4,7,8-P5CDF	0.919
O8CDF	0.631	1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.840
total PCDFs	0.876	1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.983
Total	0.974	1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.830
		2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.830
H7+O8CDDs	0.798	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.789
H7+O8CDFs	0.690	1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.637
H7+O8total	0.791	O8CDF	0.631

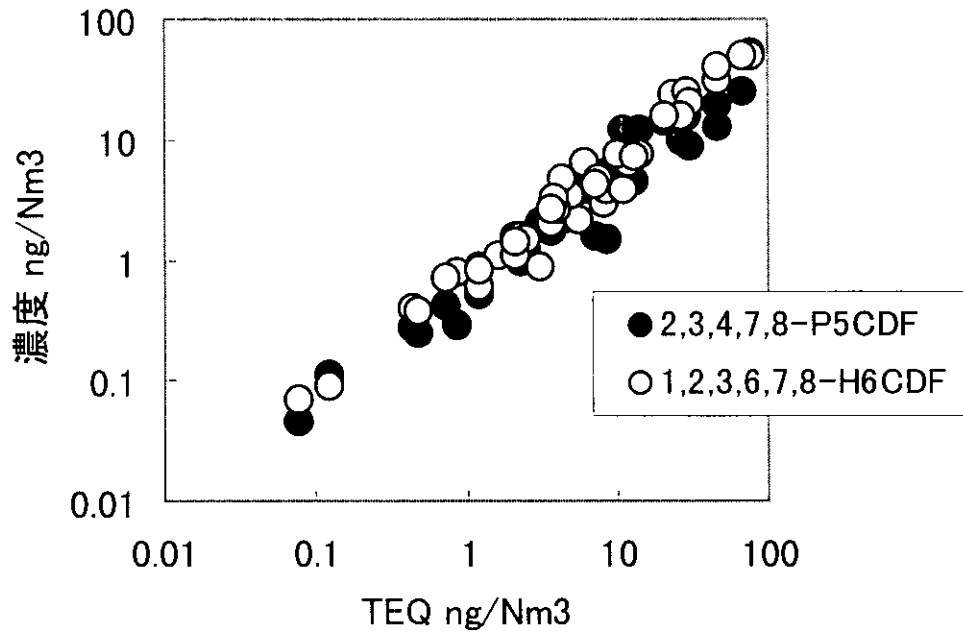


図 4-2-12 TEQ と相関の高かった異性体の相関図

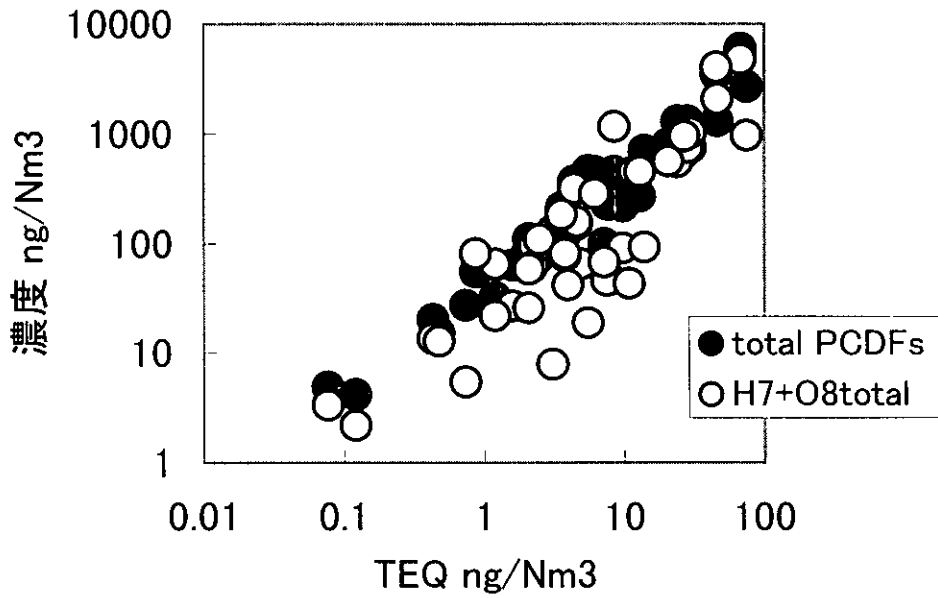


図 4-2-13 ジベンゾフラン総量および七塩化～八塩化物総量と TEQ の相関

#### (4) 考察

五塩化物および六塩化物のジベンゾフランの濃度と TEQ 値の相関が高いことについては、これらが一般に濃度が高く、また TEF も 0.5 あるいは 0.1 というように比較的高い値をもつこと、また、四～八塩化物の中で、分子量分布のちょうど中心付近に存在する成分であることなどが原因で代表的な成分として位置づけられたものと思われる。実際的には、この 2 成分のみを選択的に分析することは、現分析方法と同様に濃縮クリーンアップを要すると考えられるため、現状では非現実的である。しかしながら、例えば、イムノアッセイ用の抗体の設計などにおいては、毒性の高い T4CDD にこだわらず、これら五塩化物や六塩化物との反応性を制御したものを設計すれば、TEQ に相関の高いものを作りうる可能性が高いことを示唆しているものと思われる。

一方、ダイオキシン総量あるいはジベンゾフラン総量の相関が高いことから、GC/MS による分析において、現状のようにキャピラリーカラムにより各異性体を精緻に分離して、同定した結果をもって TEQ を計算する方法によらずとも分析が可能であることを示している。すなわち、若干分離能の悪いカラムであっても、SIM による分離ができれば、まとめてダイオキシン類総量あるいはジベンゾフラン類総量を分析するようなことも考えられる。以上の検討は、前処理・クリーンアップを経たサンプルの分析において、GC/MS の分析部分が簡略化できる可能性を示しているに過ぎないが、図 4-2-13 に示したようなジベンゾフラン類総量や七～八塩化物のように比較的濃度の高い成分に着目して分析することでも TEQ が推算できるのであれば、それに伴って、クリーンアップ等の前処理工程が簡易化しうる可能性も考えられ、今後検討していく意義はあると思われる。

## 2 固体試料の新規簡易分析法の検討

### 1) はじめに

ダイオキシン類の分析においては、その毒性を評価するという観点から、通常は2,3,7,8-位塩素置換異性体を他の異性体から分離定量して得られる毒性等量(TEQ)をもって評価している。正確な毒性等量を求めるためには、分析マニュアル等に従った、高度な抽出・前処理操作とそれに続く高分解能GC/MSを用いた高い精度の定性、定量分析が必要とされる。高い精度を維持しながら分析を行うためには、それなりの手間と時間が必要とされるため、最終的な数値が確定され、その数値に基づいた評価が行えるまでには長い時間が必要とされている。

しかしながら、従来の分析マニュアルに準じた簡易分析手法を開発することにより、ダイオキシン類の総量濃度を確認、推定することが可能であれば、たとえば多量のサンプルを分析する場合、汚染の有無とその程度、汚染の範囲等を迅速に判断することが可能となり、分析時間の短縮、経費削減の面で有益と考えられる。

そこで、ダイオキシン類の汚染の有無やその程度を総量として迅速に判断する手法を開発することを目的として、固体試料の新規簡易分析方法の基礎検討を行った。

### 2) 概要

ダイオキシン類の総量と毒性等量の間、また特定の異性体濃度とダイオキシン類総量あるいは毒性等量との間には、ある程度の相関関係が認められることに着目し、実試料において簡易的な手法により、ダイオキシン類総量あるいは特定の異性体のみを分離定量し、マニュアル等に従って定量を行った毒性等量との間に実際に相関関係が認められるかどうかを確認した。さらに、相関関係が認められる場合には、その信頼性を評価することにより、簡易的な分析手法の妥当性を検討した。

### 3) 実験内容

#### (1) 調査項目

調査項目は表4-2-6に示すとおりである。

特定の異性体としては、我が国の土壤汚染の原因物質とされている除草剤CNP、PCPに不純物として含まれている1,3,6,8-T<sub>4</sub>CDD、O<sub>8</sub>CDDを選んだ。これまでの分析例でも、1,3,6,8-T<sub>4</sub>CDD、O<sub>8</sub>CDDの濃度は総ダイオキシン濃度の6～7割を占め、汚染土壤に含まれるダイオキシン類の主成分となっている。

表 4-2-6 調査項目

縦 軸	横 軸		統計解析
	項 目	抽出行程	
HRGC/MS による 毒性等量	HRGC/MS による総ダイオキシン量	・マニュアル*1通り	<ul style="list-style-type: none"> <li>・相関関係 (回帰式、相関係数)</li> <li>・回帰係数の検定</li> </ul>
	HRGC/MS による特定異性体濃度		
	Q-MS による総ダイオキシン量	<ul style="list-style-type: none"> <li>・粗抽出液</li> <li>・硫酸処理液</li> <li>・マニュアル通り</li> </ul>	
	Q-MS による特定異性体濃度		
	ECD による総ダイオキシン量	<ul style="list-style-type: none"> <li>・粗抽出液</li> <li>・硫酸処理液</li> <li>・マニュアル通り</li> </ul>	
	ECD による特定異性体濃度		

\* 1 ダイオキシンに係る土壌調査暫定マニュアル：平成 10 年 1 月環境庁水質保全局

(2) 試料

調査に用いた試料は水田土壌、都市土壌で、それぞれ 5 試料程度を用いた。試料は全てマニュアルに従って 5 地点混合法により採取し、風乾後 10 g ずつ分取し、合計で 50 g を分析用試料とした。

(3) 分析方法

a 分析フロー

試料の分析フローを図 4-2-14 に示す。

HRGC/MS による分析はフローに従って正規に行った。Q-MS および ECD による分析はソックスレー抽出、分割後の粗抽出液、硫酸処理溶液および正規にクリーンアップを行った最終定容液の 3 段階の抽出液について、それぞれ分析を行った。

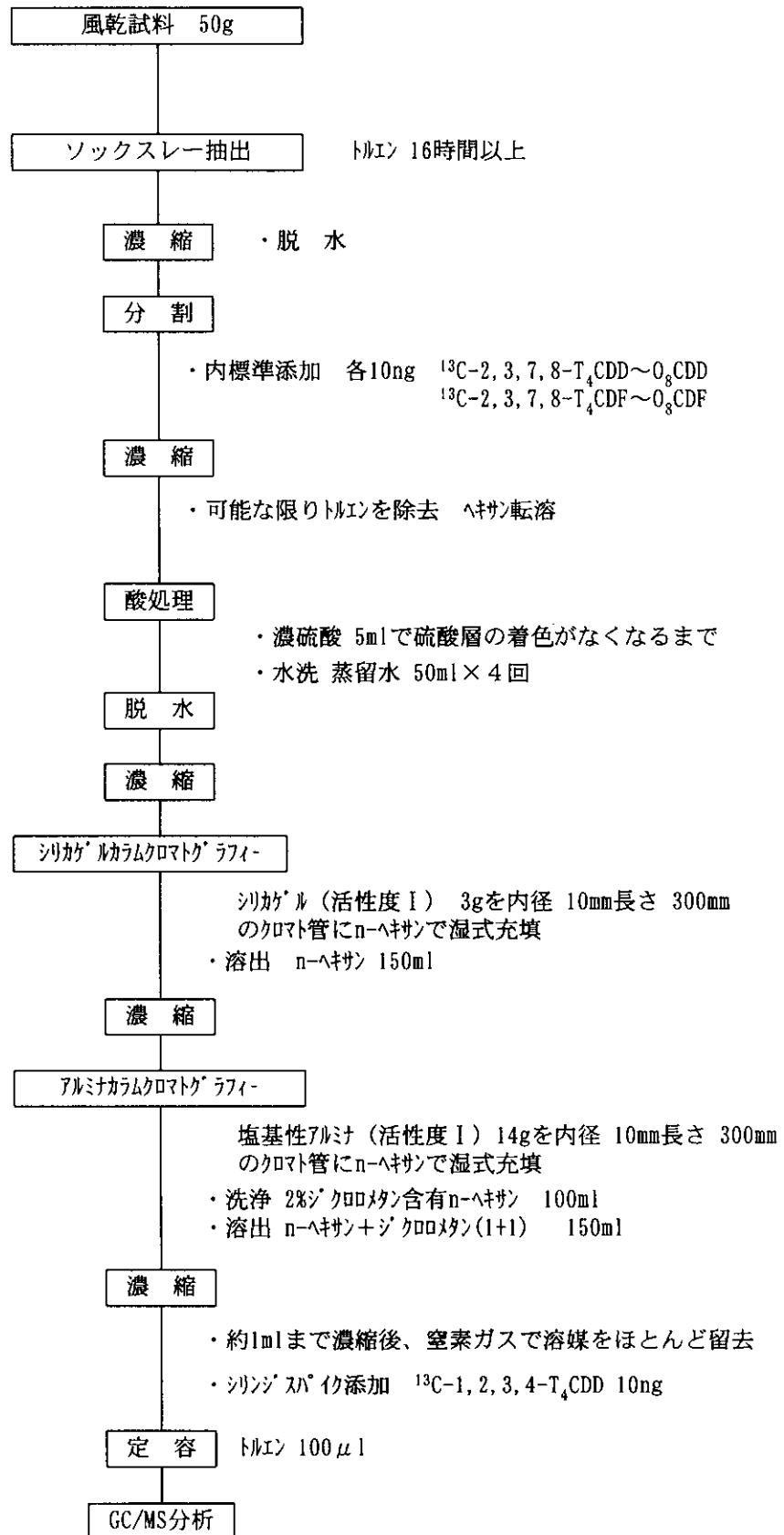


図 4-2-14 試料の分析フロー



b HRGC/MS 分析条件

- ・ 日本電子 JMS-700 Mstation
- ・ GC カラム : J&W DB-5 0.25mm×30m  
カラム槽温度 : 120℃×1.0min  
120~260℃ 20℃/min  
260~290℃ 10℃/min  
290℃ hold
- 注入口 : 270℃  
He 0.8ml/min(Split less)
- ・ MS 分解能 : 10000 以上  
イオン化電流 : 600 $\mu$ A  
イオン源温度 : 270℃  
加速電圧 : 10kV  
電子加速電圧 : 70e

c Q-MS 分析条件

- ・ HP5890, 5971A
- ・ GC カラム : J&W DB-5 0.25mm×30m  
カラム槽温度 : 120℃×1.0min  
120~260℃ 20℃/min  
260~290℃ 10℃/min  
290℃ hold
- 注入口 : 280℃  
He 30psi(Split less)
- ・ MS イオン化法 : EI  
イオン源温度 : 170℃

d ECD 分析条件

- ・ 島津 GC14A、検出器 ECD9
- ・ GC カラム : J&W DB-5 0.25mm×30m  
カラム槽温度 : 120℃×1.0min  
120~260℃ 20℃/min  
260~290℃ 10℃/min  
290℃ hold
- 注入口 : 270℃  
He 1.0ml/min(Split less)

#### 4) 結果

##### (1) HRGC/MS による定量結果

HRGC/MS による各項目の定量結果を図 4-2-15 および図 4-2-16 に示す。HRGC/MS を用いた定量結果では、水田土壌、都市土壌ともに総ダイオキシン類濃度あるいは  $O_8$ CDD 濃度の増加に伴い、毒性等量 (TEQ) も増加する傾向が認められた。相関係数は毒性等量- $O_8$ CDD 濃度では水田土壌で 0.99、都市土壌で 0.92、毒性等量-総ダイオキシン類濃度では水田土壌で 0.97、都市土壌で 0.97 であった。

一方、1,3,6,8- $T_4$ CDD に関しては総ダイオキシン類濃度の主成分となっているにもかかわらず、両者の間には明確な関係は認められず、相関係数は水田土壌で 0.74、都市土壌で -0.20 と低いものであった。従って、以後の分析においては 1,3,6,8- $T_4$ CDD の定量は行わないこととした。

##### (2) Q-MS による定量結果

Q-MS による定量および次の ECD による定量分析では、以下の理由により総ダイオキシン類濃度の定量は行わなかった。

- ① 今回分析を行った試料においては、1,3,6,8- $T_4$ CDD、 $O_8$ CDD 以外の異性体の濃度は数 pg 以下のオーダーであり、感度不足のため正確な定量ができなかった。
- ② ECD 分析においては、夾雑物のピークが必ず出現すること、また Q-MS においては分解能が低い場合、特に粗抽出液では夾雑物のピークの妨害があるため正確な定量ができなかった。

各項目の定量結果を図 4-2-17 および図 4-2-18 に示す。

Q-MS を用いた定量結果では、毒性等量 (TEQ) と  $O_8$ CDD 濃度との間には、水田土壌、都市土壌ともにいずれの前処理工程においても、 $O_8$ CDD 濃度の増加に伴い毒性等量も増加する傾向が認められた。相関係数は粗抽出液の段階では水田土壌で 0.99、都市土壌で 0.90、硫酸処理の段階では水田土壌で 0.99、都市土壌で 0.92、最終のクリーンアップの段階では水田土壌で 0.99、都市土壌で 0.91 であった。

##### (3) ECD による分析結果

各項目の定量結果を図 4-2-19 および図 4-2-20 に示す。

ECD を用いた定量結果でも、毒性等量 (TEQ) と  $O_8$ CDD 濃度との間には、水田土壌、都市土壌ともにいずれの前処理工程においても、 $O_8$ CDD 濃度の増加に伴い毒性等量も増加する傾向が認められた。相関係数は硫酸処理の段階では水田土壌で 0.99、都市土壌で 0.89、最終クリーンアップの段階では水田土壌で 0.99、都市土壌で 0.89 であった。

# 水田土壤(HRGC/MS)

単位: pg/g

	TEQ	1368-T4CDD	O8CDD	1368-T4CDD+O8CDD	TOTAL
1	2.4	66	670	736	900
2	33	19000	9900	28900	44000
3	1.9	640	180	820	1400
5	21	9300	4600	13900	22000
6	120	17000	47000	64000	87000
7	27	9000	6500	15500	24000
9	0.20	0.066	96	96	120
相関係数		0.736616286	0.99406779	0.982987879	0.971377053

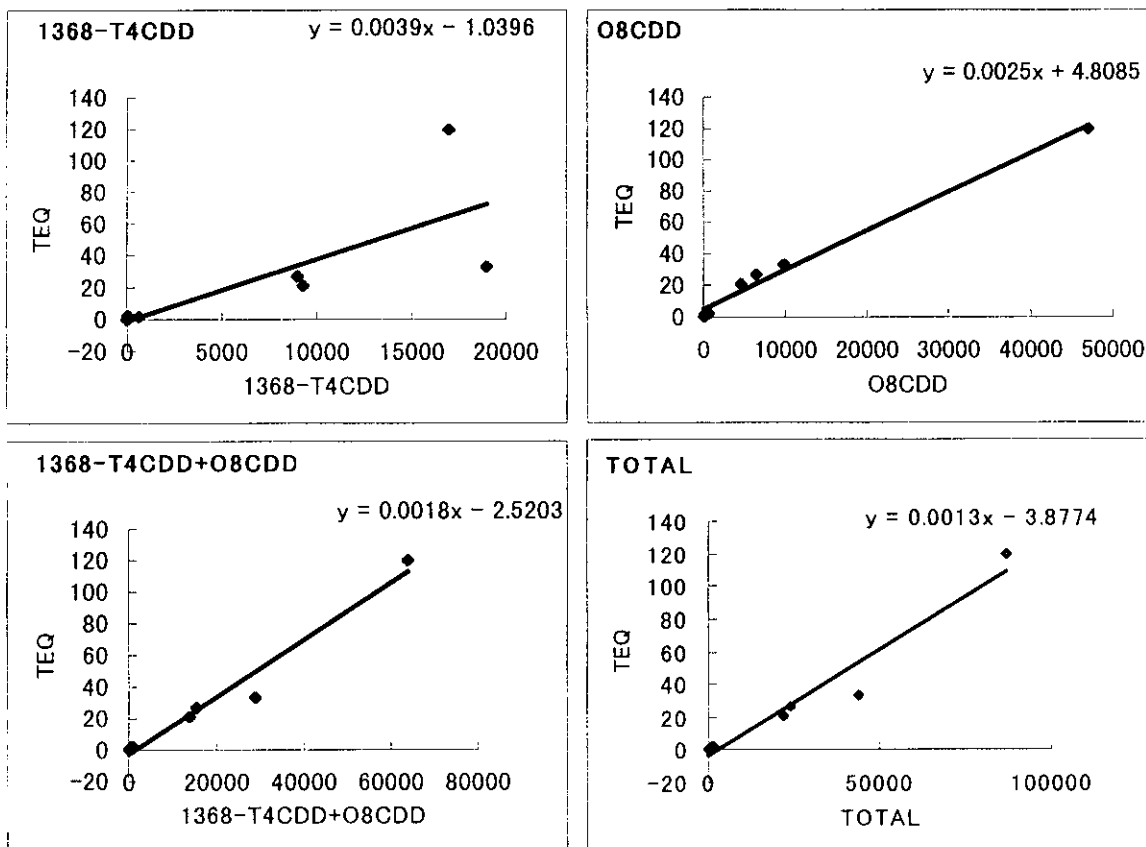


図4-2-15 HRGC/MSによる各試料の濃度および相関関係(水田土壤)

# 都市土壌(HRGC/MS)

単位: pg/g

	TEQ	1368-T4CDD	O8CDD	1368-T4CDD+O8CDD	TOTAL
1	26	61	3100	3160	4700
2	8.4	260	360	620	1200
3	3.7	17	77	94	310
4	24	78	1600	1680	3200
6	27	99	3600	3700	5200
相関係数		-0.197100761	0.923587471	0.923103459	0.967993033

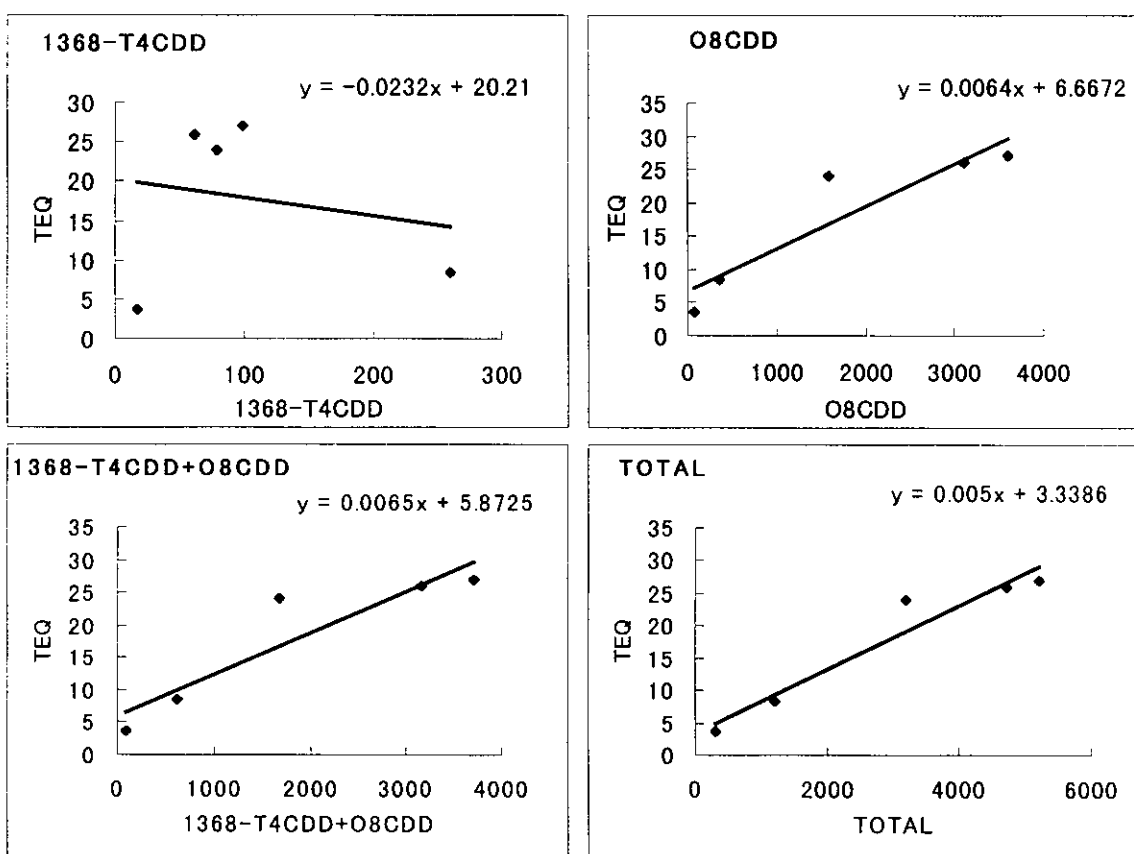


図4-2-16 HRGC/MSによる各試料の濃度および相関関係(都市土壌)

# 水田土壤(QMS)

単位: pg/g

	TEQ	O8CDD粗抽出液	O8CDD硫酸処理溶液	O8CDD最終クリーンアップ溶液
1	2.4	740	730	730
2	33	11000	10000	11000
3	1.9	170	200	190
5	21	4300	4300	4100
6	120	47000	48000	46000
7	27	6200	6500	6500
9	0.20	91	93	93
相関係数		0.993773072	0.99326428	0.99430938

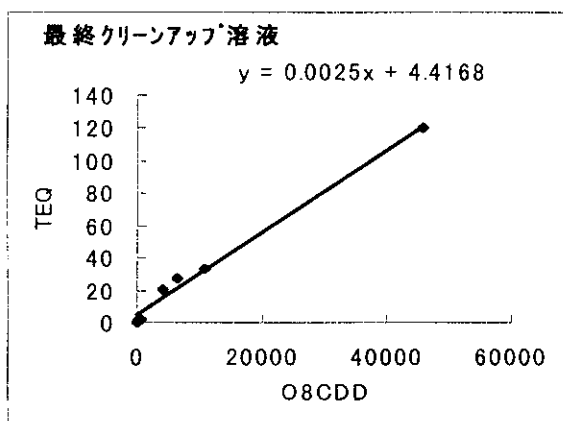
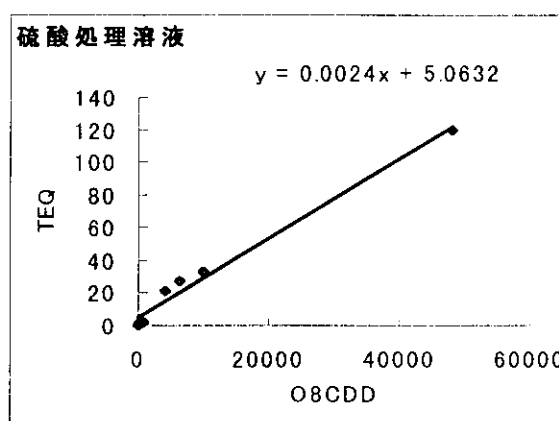
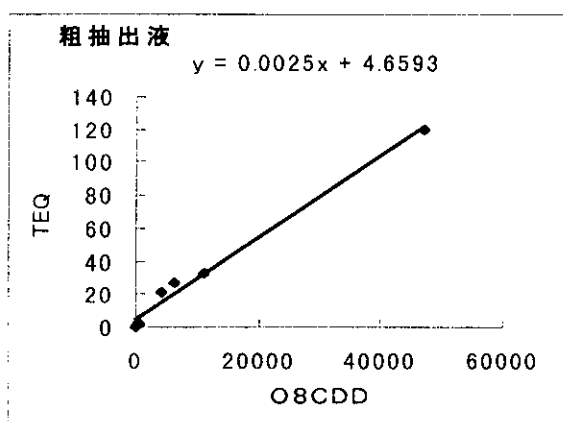


図4-2-17 QMSによる各試料の濃度および相関関係(水田土壤)

# 都市土壌(QMS)

単位: pg/g

	TEQ	O8CDD粗抽出液	O8CDD硫酸処理溶液	O8CDD最終クリーンアップ溶液
1	26	3200	3100	3100
2	8.4	390	360	370
3	3.7	79	74	79
4	24	1300	1500	1400
6	27	3100	3500	3400
相関係数		0.899214247	0.916724539	0.908146277

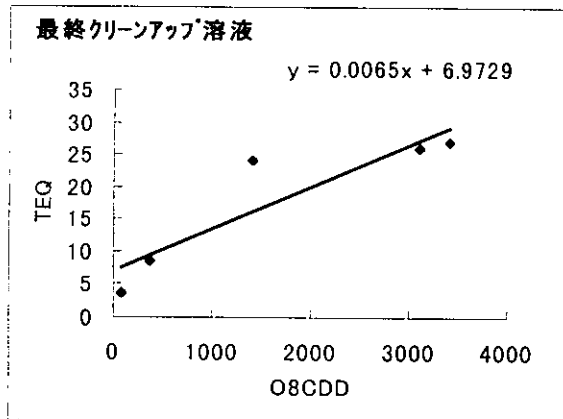
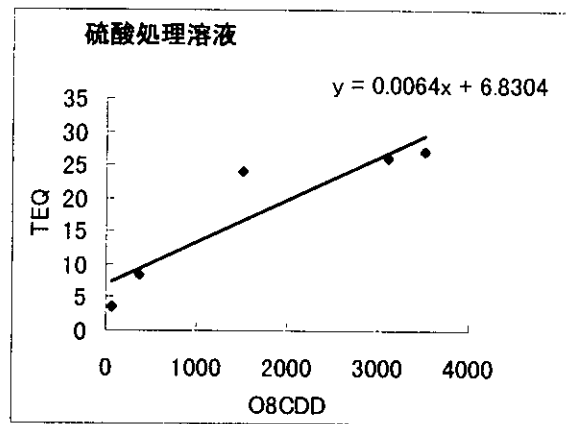
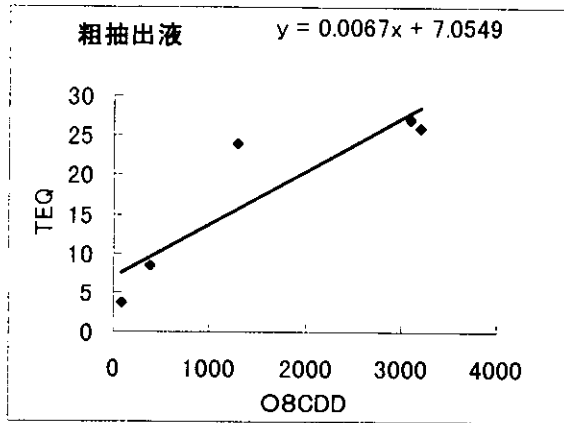


図4-2-18 QMSによる各試料の濃度および相関関係(都市土壌)

# 水田土壤(ECD)

単位: pg/g

	TEQ	O8CDD硫酸処理溶液	O8CDD最終クリーンアップ溶液
1	2.4	770	750
2	33	9600	9400
3	1.9	140	130
5	21	5500	5500
6	120	48000	47000
7	27	6200	6100
9	0.20	87	88
相関係数		0.993577308	0.993702803

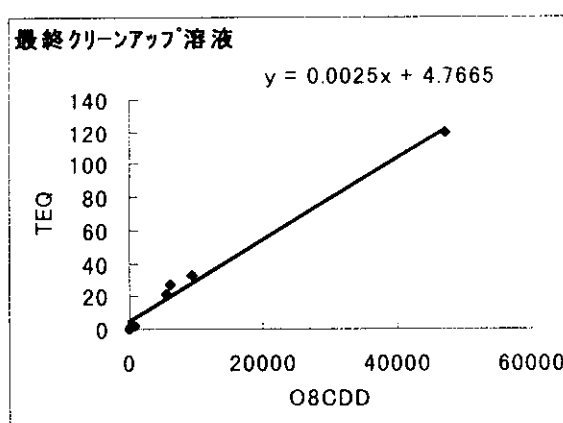
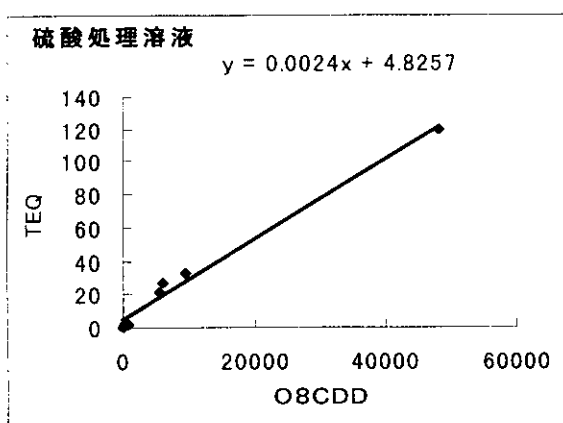


図4-2-19 ECDによる各試料の濃度および相関関係(水田土壤)

# 都市土壌(ECD)

単位: pg/g

	TEQ	O8CDD硫酸処理溶液	O8CDD最終クリーンアップ溶液
1	26	3500	3400
2	8.4	370	370
3	3.7	84	82
4	24	1300	1300
6	27	3400	3400
相関係数		0.885674213	0.888861424

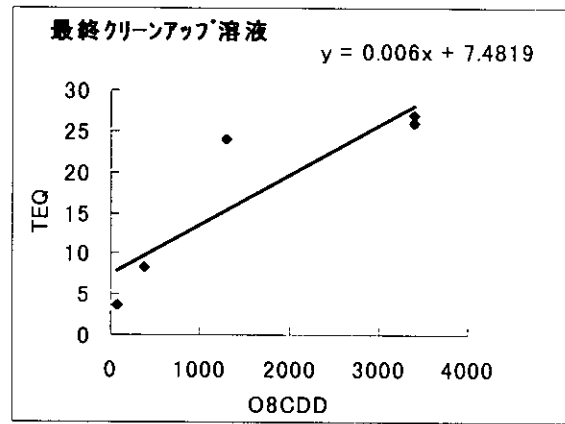
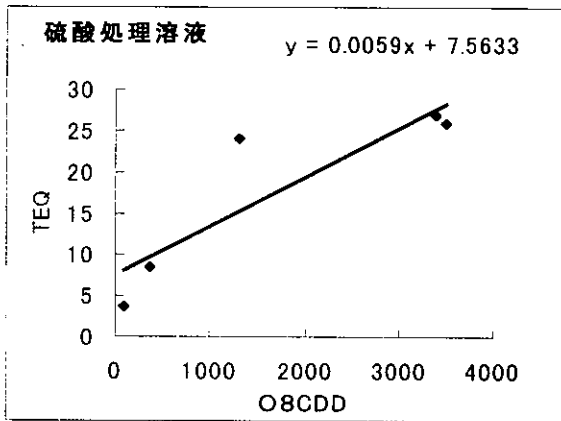


図4-2-20 ECDによる各試料の濃度および相関関係(都市土壌)



#### (4) 回帰係数の検定

それぞれの回帰分析結果について、回帰係数の有意性の検定を行い実際に正の相関関係があるかどうか検定を行った。検定結果を表 4-2-7, 4-2-8 および 4-2-9 に示す。

##### a 1, 3, 6, 8-T<sub>4</sub>CDD

HRGC/MS による 1, 3, 6, 8-T<sub>4</sub>CDD と毒性等量との相関関係は水田土壌、都市土壌とも有意水準 5 %、1 % で正の相関関係は認められなかった。

##### b 総ダイオキシン類

HRGC/MS による総ダイオキシン類と毒性等量との相関関係は水田土壌、都市土壌とも有意水準 5 %、1 % で正の相関関係が認められた。

##### c O<sub>8</sub>CDD

O<sub>8</sub>CDD と毒性等量との相関関係は水田土壌で、HRGC/MS、Q-MS、ECD のいずれの処理工程においても有意水準 5 %、1 % で正の相関関係が認められた。

一方都市土壌においてはいずれの場合にも有意水準 5 % でしか正の相関関係が認められず、若干精度が落ちるようであった。

表 4-2-7 回帰係数の検定結果 (1, 3, 6, 8-T<sub>4</sub>CDD)

TEQ - 1, 3, 6, 8-T<sub>4</sub>CDD(水田土壌)

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.05	6.6079	>	5.9314	
	0.01	16.2581	>		

TEQ - 1, 3, 6, 8-T<sub>4</sub>CDD(都市土壌)

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.05	10.1280	>	0.1213	
	0.01	34.1161	>		

表 4-2-8 回帰係数の検定結果 (総ダイオキシン類)

TEQ - 総ダイオキシン類(水田土壌)

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.05	6.6079	<	83.6107	*
	0.01	16.2581	<		

TEQ - 総ダイオキシン類(都市土壌)

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.05	10.1280	<	44.6270	*
	0.01	34.1161	<		

表 4-2-9 回帰係数の検定結果 (O<sub>8</sub>CDD)

TEQ - O<sub>8</sub>CDD(水田土壌)

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.05	6.6079	<	417.6818	*
	0.01	16.2581	<		*
Q-MS 粗抽出	0.05	6.6079	<	397.7360	*
	0.01	16.2581	<		*
Q-MS 硫酸処理	0.05	6.6079	<	367.4098	*
	0.01	16.2581	<		*
Q-MS 最終クリーンアップ	0.05	6.6079	<	435.5730	*
	0.01	16.2581	<		*
ECD 硫酸処理	0.05	6.6079	<	385.4989	*
	0.01	16.2581	<		*
ECD 最終クリーンアップ	0.05	6.6079	<	393.2560	*
	0.01	16.2581	<		*

TEQ - O<sub>8</sub>CDD(都市土壌)

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.05	6.6079	<	17.4101	*
	0.01	16.2581	>		
Q-MS 粗抽出	0.05	6.6079	<	12.6729	*
	0.01	16.2581	>		
Q-MS 硫酸処理	0.05	6.6079	<	19.7951	*
	0.01	16.2581	>		
Q-MS 最終クリーンアップ	0.05	6.6079	<	14.1164	*
	0.01	16.2581	>		
ECD 硫酸処理	0.05	6.6079	<	10.99159	*
	0.01	16.2581	>		
ECD 最終クリーンアップ	0.05	6.6079	<	11.2908	*
	0.01	16.2581	>		

## 5) 考察

### (1) 分析手法間の定量値の比較

今回行った実験においては、HRGC/MS を用いて定量した  $O_8CDD$  の定量値と、Q-MS、ECD を用いた各処理工程における  $O_8CDD$  の定量値はよく一致しており、Q-MS を用いるのであれば、粗抽出液の段階での定量が可能であることがわかった。しかしながら、粗抽出液の段階では抽出液は多量の有機物等の夾雑物を含んでおり、分析カラムに対する影響あるいはガスクロの試料注入口の汚染等の影響を考えると、少なくとも硫酸処理までは実施する方が賢明と考えられる。

一方 ECD を用いた場合は、粗抽出液の段階では夾雑物の影響で定量値の誤差が大きく、硫酸処理は必ず必要であった。

### (2) 回帰係数の検定結果について

回帰係数の検定の結果、水田土壌、都市土壌ともに 5 % および 1 % の有意水準で、毒性等量との間に正の相関関係が認められたのは、HRGC-MS による総ダイオキシン類濃度であった。一方、今回特定の異性体として分析を行った  $O_8CDD$  については、水田土壌で 5 % および 1 % の有意水準で正の相関関係が認められたが、都市土壌では 1 % の有意水準では正の相関関係は認められなかった。

以上の結果からは、HRGC-MS による総ダイオキシン類から毒性等量を推定することが最も精度が高いといえるが、簡易分析法の開発という観点からははずれることになる。Q-MS あるいは ECD を用いて  $O_8CDD$  を定量する手法では、都市土壌での精度が若干劣っていたが、今回はデータ数が 5 点と少なく、値もばらついていたためと思われる。また、結果には示していないが、回帰式から推定した毒性等量の 95 % 信頼区間の下限值は、低濃度になるほどマイナスの値になる結果となり、この点からもデータ数が十分とはいえない。

簡易・迅速といった観点からは、Q-MS あるいは ECD を用いた簡易的な手法で毒性等量を推定することが最良であり、今後、データを蓄積し、精度をあげていけば、毒性等量をより精度よく推定することは十分に可能と考えられる。

なお、参考までに水田土壌、都市土壌のデータを合わせて回帰分析を行った。結果では、Q-MS、ECD の全ての処理工程において、5 % および 1 % の有意水準で正の相関関係が認められた。

## 6) まとめ

以上の結果から、精度的にはまだ十分ではないが、土壌中のダイオキシン類の毒性等量の推定には  $O_8CDD$  が有効であり、試料の前処理も硫酸処理までで簡易的にかつ迅速に済ませられることがわかった。

今後、特に低濃度（数 pg オーダー）領域でのデータを蓄積することにより、より推測の精度を上げていく必要がある。