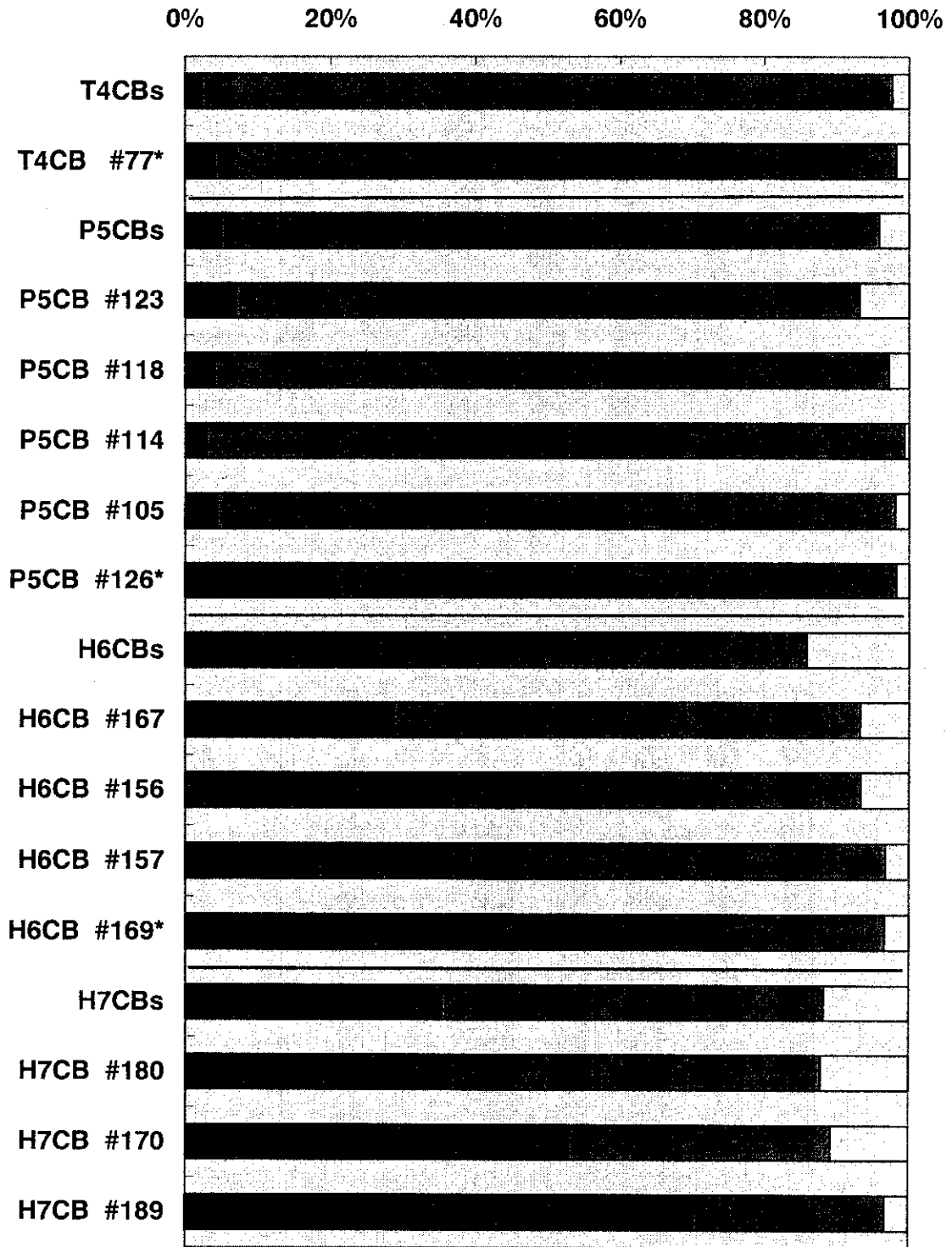


PCB Congeners

■ (Glass Fiber filter) ■ (PUF-1st) □ (PUF-2nd)



3. 調査結果のまとめ

実施内容をまとめると以下の通りである。

平成9年度

- ◆ 欧米および国内の分析方法の文献調査並びに参画各社の分析方法を比較検討
- ◆ ダイオキシン類との同時測定分析可能な Co-PCB の分析手法のマニュアル化
- ◆ GC-MS 分析の精度評価
- ◆ 飛灰試料の分析所間精度の評価
- ◆ 排ガスについてサンプリングの再現性（二重測定）の精度

平成10年度

- ◆ 実際の運用面で生じた問題点の列挙とその対策案と評価
- ◆ 試料採取時の問題
- ◆ ろ紙捕集部の温度コントロール
- ◆ 配管にテフロンを多く使用した場合の評価
- ◆ 採取方法や吸着剤の比較検討
- ◆ 分析全般に渡る要求事項と許容範囲の具体的詳細な明文化
- ◆ 分析に使用する GC カラムの2種以上の併用 クロスチェック結果からばらつきの大きい成分についての対処方法として最終結果確定に至る二重チェックシステム案
- ◆ 特に低濃度試料の測定精度実質的な限界の明確化
- ◆ 毒性等量 (TEQ) の算出方法の統一化

平成11年度

- ◆ 「ダイオキシン類対策特別措置法」の施行に伴う大気排出基準、水質排出基準及びばいじん等の処理基準の設定に応じた対応の必要性
- ◆ 特にばいじん等については採取方法を中心に別途明示
- ◆ I-TEF と WHO-TEF の差の比較検討データ集約。概ね I-TEQ の 1.17 倍程度が WHO-TEQ となる
- ◆ 精度管理の徹底について内容を充実したマニュアル化：別に精度管理部会で精度管理マニュアル作成
- ◆ 外部精度管理システムとしてブラインドテストを実施

- ◆ 外部精度管理システムとして標準溶液及び標準試料を用いたクロスチェックを実施。
- ◆ 廃棄物処理場周辺環境におけるダイオキシン類及びコプラナーPCB の調査方法の確立
- ◆ 大気採取方法についてはハイボリュームとローボリュームサンプリング法の比較検討
- ◆ 廃油、汚泥、ごみ等の複雑な混合系の廃棄物試料におけるダイオキシン類及びコプラナーPCB 分析方法のマニュアル化 主として試料採取と抽出液作成及びクリーンアップ方法の一部必要事項追加
- ◆ 特にコプラナーPCB 分析における注意点、例えば汚染源調査として実験室内や試薬のブランクレベル低減対策、分析方法における注意点等
- ◆ その他ダイオキシン類関連化学物質の国際動向など

7-3. ダイオキシン類高感度、簡易迅速分析の検討

7-3-1. ダイオキシン類簡易分析法の検討

1. 代替成分（クロルベンゼン類、TOX等）の簡易分析法の検討

1) クロルベンゼン類の簡易分析法の検討

(1) 研究成果の概要

クロルベンゼン類をダイオキシン類の代替成分と想定し、吸着剤で吸着後、溶媒によって脱着し、GC-FID で分析する方法を試みた。その結果、濃度既知の模擬サンプルを用いた実験において、吸着剤として ODS を充填したカラムを用いることにより、クロルベンゼン類の一つであるペンタクロルベンゼンを 80% の回収率で回収できることが分かった。また、実ガスの凝縮水を用いた同様の実験においても、ペンタクロルベンゼンを定量できることを確認した。今後、この方法を用いて定量したペンタクロルベンゼンとダイオキシン類の濃度の相関関係を求めることが課題である。

(2) 研究目的

厚生省がマニュアルで定めたダイオキシン類の分析法（公定法）に代わるダイオキシン類の簡易・迅速な分析方法の一つとして、ダイオキシンの代替物質としてクロルベンゼン類等を分析する技術について報告例があり、これを簡便に分析する方法について検討した。

(3) 研究方法

ダイオキシンの代替物質であるクロルベンゼン類を吸着剤により吸着後、溶媒で脱着し、GC-FID で分析する方法を採用した。

吸着剤としては、活性炭と ODS カラムの 2 種類を用いてクロルベンゼン類の吸着実験を行った。

a. 活性炭を用いた吸着実験

(a) 模擬ガスを用いた吸着実験

まず、吸着剤として活性炭を用い、クロルベンゼン類を吸着・回収することを試みた。実験には、図 7-3-1 に示す柴田科学製の活性炭充填済みガラス管を用い、吸着テストは図 7-3-2 に示す装置を用いてクロルベンゼン濃度を变化させたガスを、活性炭充填ガラス管に通して行った。手順は以下のとおり。

①クロルベンゼン原液および 10 倍希釈溶液を用意し、マイクロシリンジで所定の量を 1 リットルガラス瓶に注入する。

- ②容量 10 リットルのガスバッグにブランク空気を充填する。
- ③活性炭充填ガラス管を開封し、セットしたあと、所定の流量（50～300ml/min）で、9 リットルのガスを吸引する。
- ④ガス終了後、ガラス管より活性炭を取り出し、2ml の二硫化炭素（CS₂）を加え、所定時間抽出した後、CS₂ 溶液を GC 分析してクロルベンゼンの回収量を測定する。

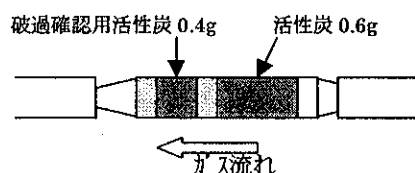


図7-3-1 活性炭充填ガラス管

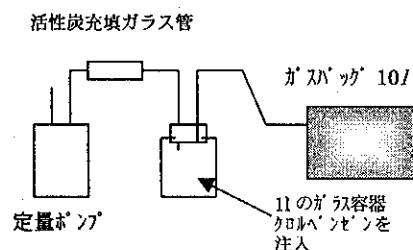


図7-3-2 加ベンゼン吸着用実験装置

(b) 実ガスを用いた吸着実験

一般ごみ焼却場の一つにおいて、比較的ダイオキシン類濃度の高いと思われるバグフィルター入口のガスを上記活性炭充填ガラス管に通してサンプリングした。通ガス量の影響を調べるため、3種類のガス流量によりサンプリングを行なった。サンプリング後の活性炭充填ガラス管を持ち帰り、(a)と同様、CS₂抽出を行なったあと、GC分析を行なった。

(c) 模擬凝縮水を用いた吸着実験

排ガスのサンプリングをガスの状態で実施する方法の他に、液体（水が主成分と考えられる）として凝縮させ、活性炭に通液してサンプリングした後抽出して、クロルベンゼン類を回収する方法を試みた。まず、水にクロルベンゼンを溶解させた模擬凝縮液を用意して、液体状態での活性炭吸着処理および抽出後の GC 分析を検討した。模擬凝縮液としては、0.1～10 μl のクロルベンゼンを、100ml の 10%メタノール水溶液に加えたものを調製し、これら模擬凝縮液を吸引ポンプにより上記活性炭充填ガラス管に通液して、同様の手順で抽出および GC 分析を行なった。

(d) ガスクロマトグラフィー

以下の表7-3-1の条件で分析を実施した。

表7-3-1 ガスクロマトグラフィーの分析条件

装置	ヒューレットパッカード社製 HP5890 型ガスクロマトグラフ
カラム	DB-1 (内径: 0.53mm×30m)
カラム温度	80℃ (5分保持) →150℃ (昇温速度: 4℃/min)
試料注入量	1 μl
スプリット比	20
キャリアーガス	ヘリウムガス (6 psi)
検出器	FID

b. ODS カラムを用いた吸着実験

(a) 模擬サンプルを用いた実験

ODS カラムとしては GL サイエンス製のボンドエリート LRC (C18, 充填量 50mg) を用い、図7-3-3に示すような実験装置を組み立てて実験を行った。実験としては、まず模擬サンプルとして濃度の異なるペンタクロルベンゼン水溶液 500ml を調製し、以下のような手順で行った。

- ① ODS カラムに純水とアセトニトリルを通過し洗浄する。
- ② アスピレータで減圧に引きながらペンタクロルベンゼン水溶液を ODS カラムに通し、吸着させる。
- ③ 少量の純水で ODS を洗浄後、数分間減圧吸引を続け、ODS カラムを乾燥させる。
- ④ アセトニトリル 0.5ml を通過して、吸着されていたペンタクロルベンゼンを脱着させ、脱離液を GC-FID 分析に供する。

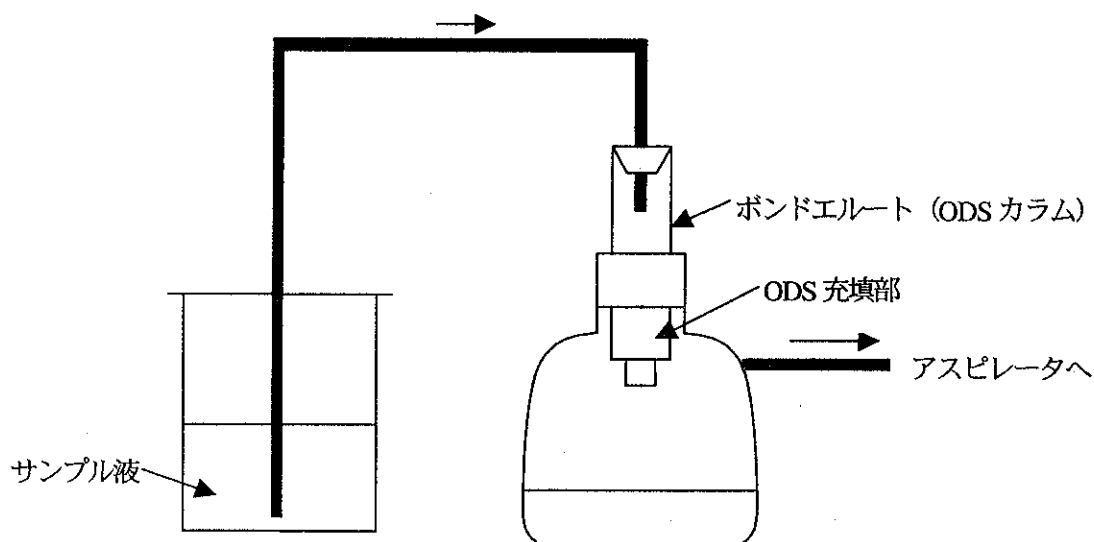


図7-3-3 実験装置図

(b) 実サンプルを用いた実験

図7-3-4に示す凝縮液サンプリング装置を製作し、実ガスの凝縮液をサンプリングした。そのサンプルを用い、前項の模擬サンプルを用いた検討結果を踏まえて凝縮液中のペンタクロルベンゼン濃度をGC-FID分析により求めた。

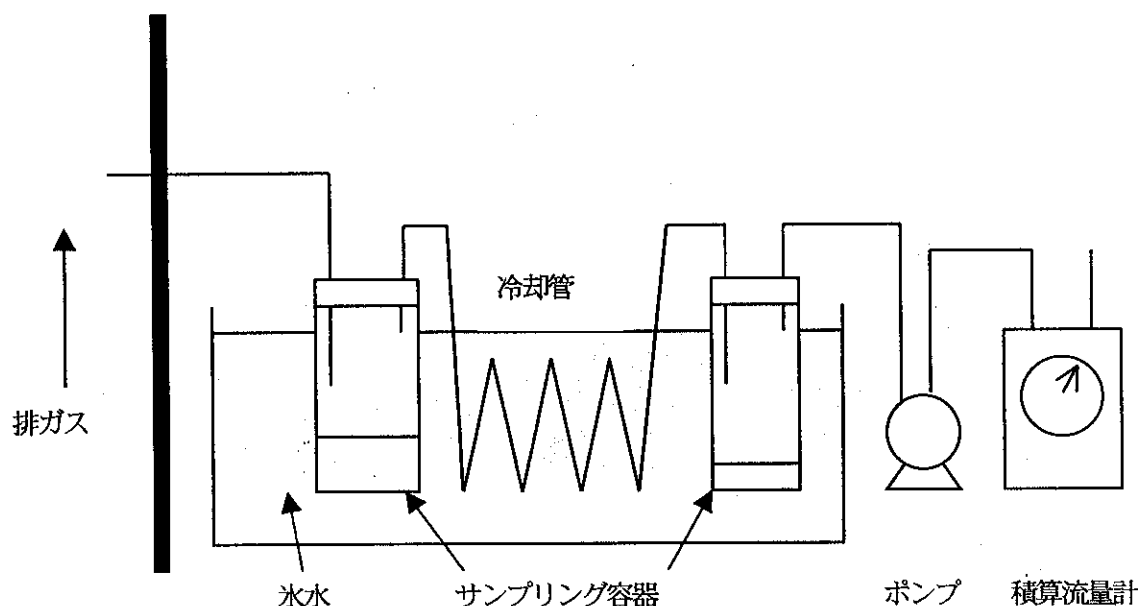


図7-3-4 凝縮液のサンプリング装置

(c) ガスクロマトグラフィー

以下の表7-3-2の条件で分析を行った。

表7-3-2 ガスクロマトグラフィーの分析条件

装置	ヒューレットパッカード社製 HP5890 型ガスクロマトグラフ
カラム	DB-1 (内径: 0.53mm×15m)
カラム温度	40℃ (5分保持) → 300℃ (昇温速度: 10℃/min)
試料注入量	1 μl
注入法	スプリットレス注入法
キャリアーガス	ヘリウムガス (6 psi)
検出器	FID

(4) 結果

a. 活性炭カラムによる吸着実験

(a) 模擬ガスを用いた吸着実験

次に、図7-3-3の装置を使って、クロルベンゼンの注入量として、0.04~2μl の範囲でガス吸着ラポテストを実施した。その結果を図7-3-5に示す。当初、吸着後の活性炭からの抽出を放

置 2hr (ガラス管の説明書に記載の方法)、一昼夜放置後に行ったところ、放置 2hr ではピークがまったく出現しなかった。一昼夜放置後のサンプルにおいては、図 7-3-5 中で●で示したような仕込みと回収量の関係が得られた。ほぼ比例関係があるものの回収率は全体的に低かった。そこで、抽出時に超音波による強制攪拌手順を加えたところ、図 7-3-5 中に○で示したように、回収率が 100% 近くになった。

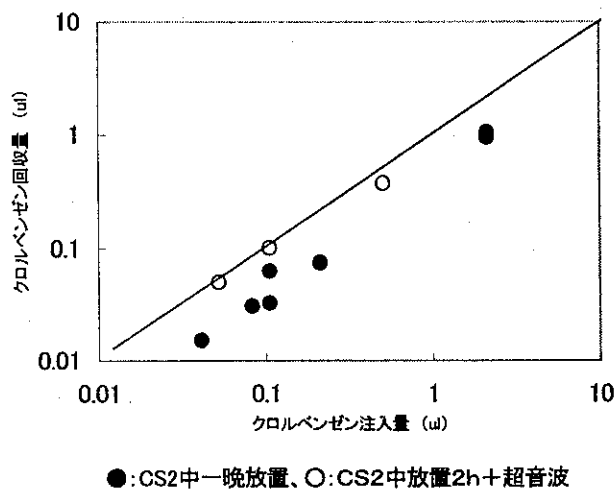


図 7-3-5 クロロベンゼン吸着・回収

(b) 実ガスを用いた吸着実験

通ガス量を変えてサンプリングした 3 種類のサンプルについて、クロロベンゼンを定量した。その結果を表 7-3-3 に示す。クロロベンゼンについては、流量の低かった Run3 において若干高めの値が出た。流速の問題あるいは検出下限に近いことによる誤差の可能性はある。しかしながら、このような簡易的なサンプリングでクロロベンゼンを検出できる可能性があることが分かった。

表 7-3-3 クロロベンゼン定量結果まとめ

		Run		
		1	2	3
通ガス量	Nm ³	0.1715	0.1106	0.0532
捕捉量	μl	0.0158	0.0096	0.0096
濃 度	μl/Nm ³	0.092	0.087	0.180
	μg/Nm ³ (*1)	100	98	200

*1:クロロベンゼンの比重: 1.128 とした。

(c) 模擬凝縮水を用いた吸着実験

図7-3-6 に、実験結果を示す。10%メタノール水溶液中に添加したクロルベンゼンの量、0.1、0.2、10 μ l に対して、CS₂ によって抽出回収後、GC 分析した結果である。この予備的検討では、回収量は添加量の40%程度で十分な回収は行なえなかったものの、添加量と回収量の相関は見られ、凝縮液中に存在するクロルベンゼンが活性炭により吸着回収できる可能性のあることが分かった。

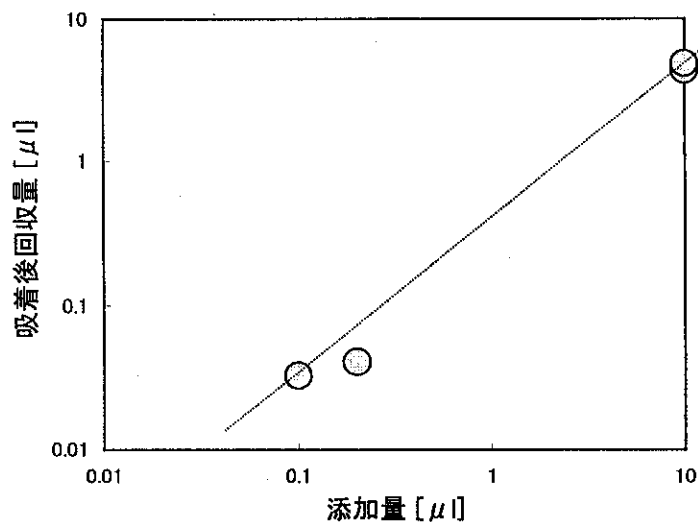


図7-3-6 模擬凝縮液からの活性炭によるクロルベンゼンの回収量

b. ODS カラムを用いた吸着実験

(a) 模擬サンプルを用いた実験

図7-3-7にペンタクロルベンゼンの添加量と回収量の関係を示した。

両者の間には良好な直線関係が得られ、回収率も80%程度と昨年の40%からかなり向上した。この関係を用いることにより、実サンプルの場合、回収したペンタクロルベンゼンの量からもともとサンプル中に含まれていたペンタクロルベンゼンの濃度を見積もることができる。

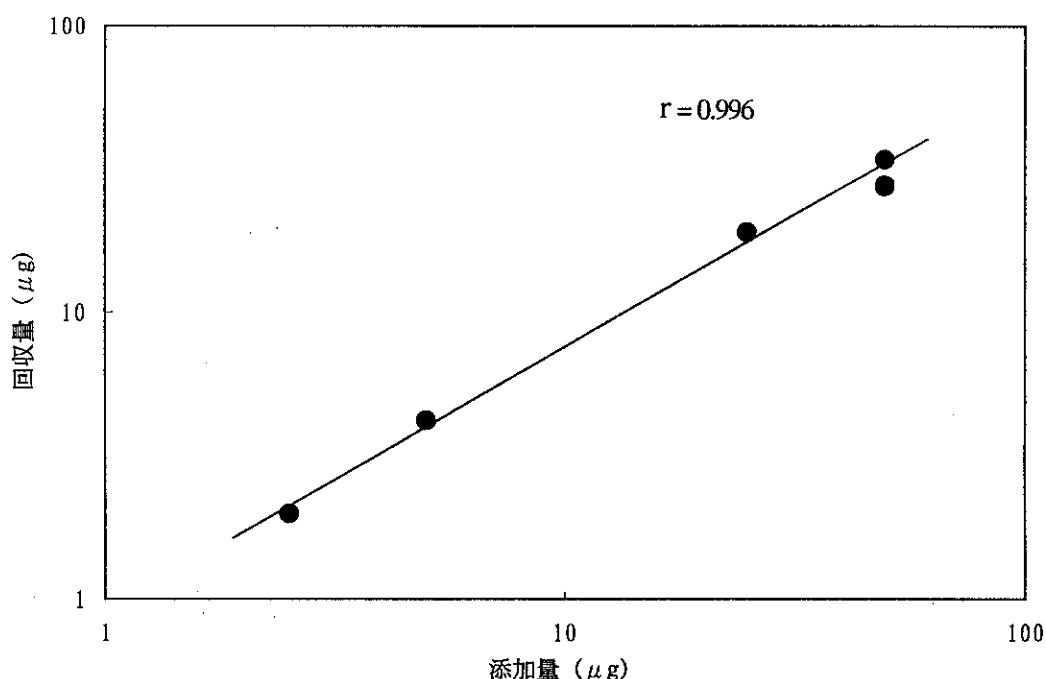


図7-3-7 模擬凝縮液からのODSカラムによるペンタクロルベンゼンの回収量

(b) 実サンプルを用いた実験

実ガスの凝縮液をサンプリングし、模擬サンプルと同様の処理を行った。得られたガスクロマトグラムでは多くのピークの中にペンタクロルベンゼンのピークが観測され、図7-3-7に示した直線関係をもとにペンタクロルベンゼンを定量した結果、 $2.1 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ という値が得られた。(このサンプルのダイオキシン類濃度を分析した結果、 $1.1 \text{ng-TEQ}/\text{Nm}^3$ であった。)

以上のように、実サンプルの系においてもODSカラムを用いた濃縮により、ペンタクロルベンゼンを定量できることが確認された。

(5) まとめ

ダイオキシンの代替物質としてペンタクロルベンゼンを想定し、ODSカラムを用いて実ガスの模擬凝縮液中のペンタクロルベンゼンを吸着・脱離してGC-FIDで分析することを試みた。その結果、この方法により、実ガス中のペンタクロルベンゼンの濃度を見積もれる可能性が示唆された。今後、サンプル数を増やして、ペンタクロルベンゼン類の濃度とダイオキシン類のTEQとの相関関係を検討する必要がある。

2) ダイオキシン類濃度とTOXとの相関解析

(1) 研究成果の概要

ダイオキシンの代替指標として、NVOXの有効性について検討した。その結果、排ガスについては回帰式は文献値に良く一致していた。土壌サンプルについては、OCDDが高いサンプルと低いサンプルに分類して相関を求めると、回帰式の精度が上がる事が明らかになった。

(2) はじめに

ダイオキシン類の指標項目としてのTOXの有効性を調査することを目的とする。

以下、検討結果の説明に先立ち、TOX分析に関する既往の検討状況を紹介する。

a. PRTR 技術検討会報告書

「PRTR 技術検討会報告書 環境排出登録パイロット事業について (PRTR パイロット事業排出量推計マニュアル付き)」(平成9年5月 PRTR 技術検討会)の記載内容は以下のようである。

- ・資料1：廃棄物焼却施設排ガスのダイオキシン類のTEQ濃度と他の指標との相関

(ダイオキシン類合計濃度、クロロベンゼン類合計濃度、難揮発性全有機ハロゲン濃度)

- ・資料2：廃棄物焼却施設排ガスのダイオキシン類のTEQ濃度推算のための簡易測定方法

本文献に、ダイオキシン類TEQ濃度を推計するための関係式が次のように示されている。

$$\begin{aligned} & \text{ダイオキシン類TEQ濃度}[\text{ng-TEQ}/\text{m}^3\text{N}] \\ & = 0.029 (\text{ダイオキシン類合計濃度}[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}])^{0.90} \\ & = 0.029 \{1.3 \times (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.7}\}^{0.90} \\ & = 0.037 (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.5} \end{aligned}$$

すなわち、ダイオキシン類合計濃度 $[\text{ng}/\text{m}^3\text{N}] = 1.3 \times (\text{NVOX}[\mu\text{g-Cl}/\text{m}^3\text{N}])^{1.7}$ となる。

ここでは、沸点が概ね200℃以上の有機ハロゲン化合物をNVOX(難揮発性有機ハロゲン化合物)と呼んでいる。

b. IC法によるVTOX測定

関東学院大学の川本克也らは、代替指標としての揮発性全有機ハロゲン化合物の測定方法として、IC(イオンクロマトグラフ)法の検討を行っている(KUBOTA TECHNICAL REPORT No.34 1998)。その概要を以下に示す。

活性炭を充填したガラス管にドレン水を通じたガスを通して有機ハロゲン化合物を吸着させた後(活性炭カラムに硝酸アンモニウム溶液を通液し、無機ハロゲン化合物を除去)、燃焼を行い、過酸化水素水で捕集、その後IC法にてハロゲンイオンを分離・定量する測定方法である。IC法を用いる

ことにより、ハロゲン元素の内訳を把握できるのが特徴である。

測定の結果、VTOX（揮発性全有機ハロゲン化合物）は、DXNs(TEQ)の 5×10^4 倍前後のレベルであった。ここでは、ドレン水を通じたガスのサンプリングであることから、比較的揮発性の高い成分を捕集していると考えられるので、VTOXと表現している。

本法で排ガスを測定すると、排ガス中に臭素イオンは検出されなかったことから、IC法による分離は今のところ必要ないと考えられる。

(3) 実試料測定

実試料をTOX計で分析を行うことにより、ダイオキシン類とTOXに相関関係が成立するのか、指標項目として期待できるのかどうか調査した。

a. 試料

下記実試料について分析を行った。

- ・ 焼却炉の排ガス試料：18検体
- ・ 焼却炉の灰試料：15検体
- ・ 土壌試料：20検体

b. 分析方法

通常のダイオキシン類分析と同様に、排ガス、灰試料は、「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」（平成9年2月 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課）に、土壌試料は、「ダイオキシン類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土壌農薬課）に準じて前処理・抽出を行い粗抽出液を得た。

得られた粗抽出液の一部を分取しTOX計に供しNVOX（難揮発性有機ハロゲン化合物）を測定した。一方、粗抽出液の一部を通常のダイオキシン類分析に供し、ダイオキシン類濃度を測定した。

(4) 結果と考察

測定結果を文献値と併せて表7-3-4及び図7-3-8～図7-3-13に示す。

表7-3-4 TOX測定結果

媒体	ダイオキシン類の総濃度とNVOX		ダイオキシン類の総濃度とTEQs	
	相関係数	回帰式	相関係数	回帰式
排ガス	0.959	$TOTAL[ng/m^3_N] = 2.6 \times (NVOX[\mu g-Cl/m^3_N])^{1.5}$	0.989	$TEQ[ng/m^3_N] = 0.014 \times (TOTAL[ng/m^3_N])^{0.97}$
文献値 a (排ガス)		$TOTAL[ng/m^3_N] = 1.3 \times (NVOX[\mu g-Cl/m^3_N])^{1.7}$		$TEQ[ng/m^3_N] = 0.029 \times (TOTAL[ng/m^3_N])^{0.90}$
灰	0.693	$TOTAL[ng/g] = 52 \times (NVOX[\mu g-Cl/g])^{1.2}$	0.990	$TEQ[ng/g] = 0.0088 \times (TOTAL[ng/g])^{1.0}$
土壌	0.945	$TOTAL[pg/g] = 0.12 \times (NVOX[ng-Cl/g])^{1.3}$	0.941	$TEQ[pg/g] = 0.0020 \times (TOTAL[pg/g])^{1.1}$
文献値 b (土壌)				$TEQ = 0.0093 \times (TOTAL)^{1.00}$

- ・ TOTAL：ダイオキシン類合計濃度 (PCDDs+PCDFs)
- ・ TEQ：ダイオキシン類毒性等価濃度 (international)
- ・ NVOX：難揮発性有機ハロゲン化合物
- ・ 文献値 a：「PRTR技術検討会報告書 環境排出登録パイロット事業について (PRTR パイロット事業排出量推計マニュアル付き)」(平成9年5月 PRTR技術検討会)
- ・ 文献値 b：「環境試料におけるダイオキシン類の総濃度とTEQsの関係について」(福島実他、第8回環境化学討論会講演要旨集、p88、1999.7)

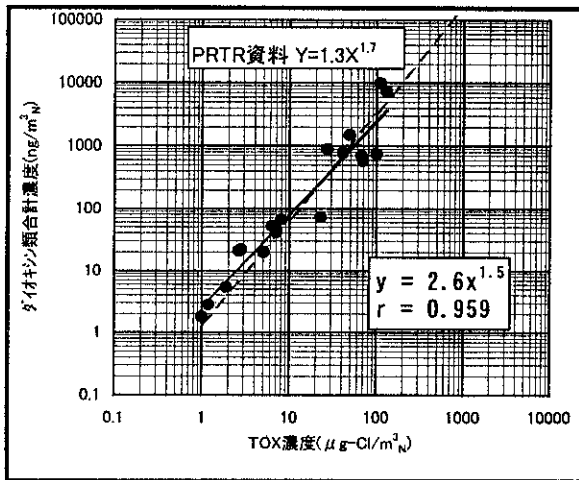


図7-3-8 TOX濃度とダイオキシン類合計濃度との相関 (廃棄物焼却排ガス)

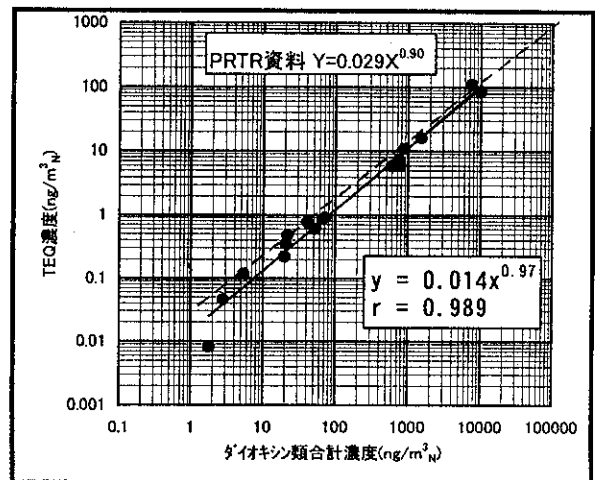


図7-3-9 ダイオキシン類合計濃度とTEQ濃度との関係 (廃棄物焼却排ガス)

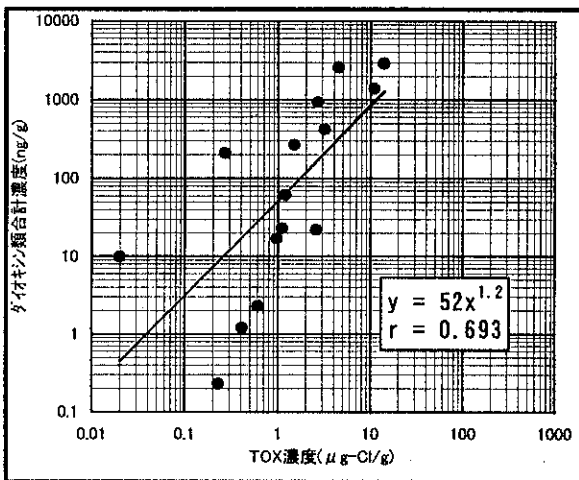


図7-3-10 TOX濃度とダイオキシン類合計濃度との相関 (灰)

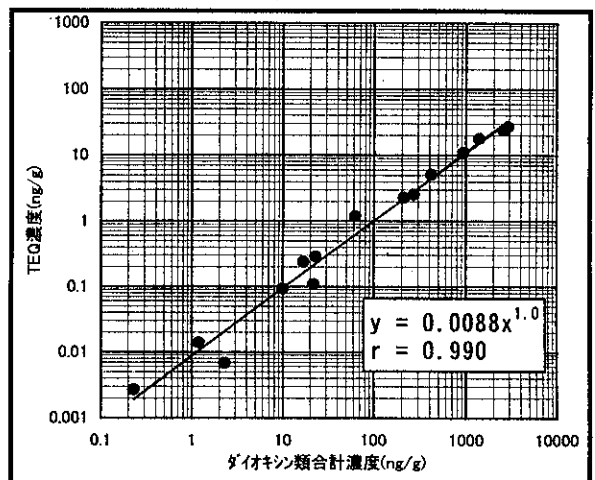
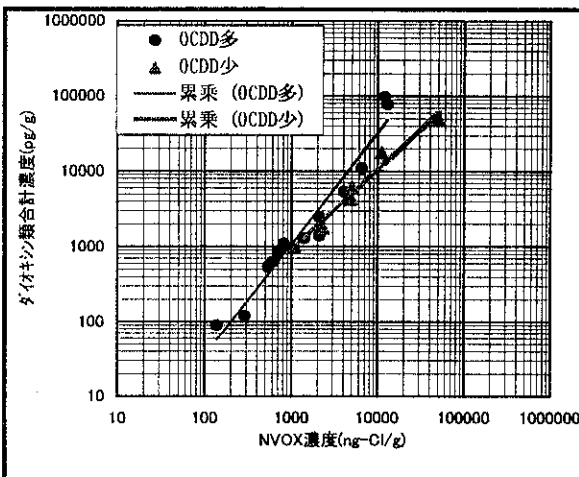
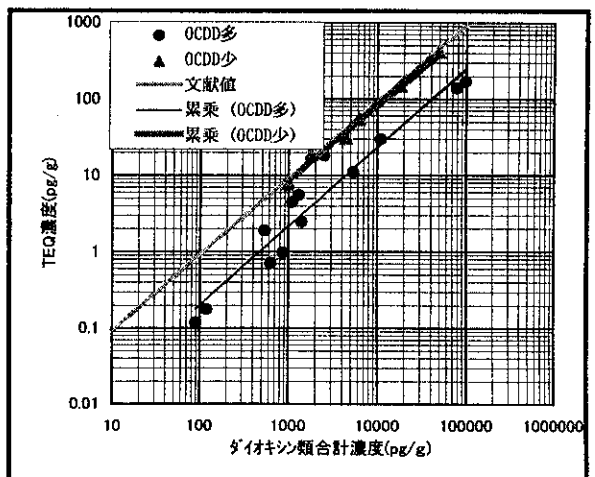


図7-3-11 ダイオキシン類合計濃度とTEQ濃度との関係 (灰)



OCDD多 $y = 0.038 \cdot x^{1.5}$ $r = 0.974$
 OCDD少 $y = 0.57 \cdot x^{1.1}$ $r = 0.984$

図7-3-12 TOX濃度とダイオキシン類合計濃度との相関 (土壌)



OCDD多 $y = 0.0018 \cdot x^{1.0}$ $r = 0.968$
 OCDD少 $y = 0.0088 \cdot x^{1.0}$ $r = 0.996$
 文献値 $y = 0.0093 \cdot x^{1.0}$

図7-3-13 ダイオキシン類合計濃度とTEQ濃度との関係 (土壌)

第8回環境科学討論会(99/07) p88(福島)

排ガス、灰、土壌の調査結果から、ダイオキシン類の指標項目として NVOX は有効であることが確認できた。また、排ガスの回帰式は文献値によく一致していた。

一方、土壌試料についてのダイオキシン類の総濃度と TEQs の関係について、文献値と比較すると、文献値は本調査結果より TEQs が高い。そこで、農薬 (PCP) の不純物として含まれていたとされる OCDD に着目すると、OCDD50%未満試料の関係は文献値によく一致していることから、土壌中 OCDD 比率が高いと予想される試料 (農薬由来?) とそうでない試料を分けた方が指標としての精度が向上すると思われる。

2. 固体試料の新規簡易分析法の検討

(1) 研究成果の概要

ダイオキシン類の分析方法および調査マニュアルは、焼却炉等の排ガス、環境大気、飛灰および焼却灰、土壌、汚泥、生物組織試料等に関する GCMS を用いる標準的な手法が確立されつつある。

従来の標準分析方法に近い簡易手法で、ある程度ダイオキシン類総量濃度（毒性等量）を確認することが可能であれば、経費削減および分析時間短縮の面で役立つものとする。

そこで、固体試料の新規簡易分析手法を確立することを目的とし、まず参考となる資料としてダイオキシン、ジベンゾフランおよび Co-PCB 等のダイオキシン類に関する文献を調査し、有用と思われる実験例を調査した。ついで、ダイオキシン類の毒性等量と特定の異性体濃度との間には、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、ダイオキシン類の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、簡易的な分析手法としての妥当性を検討した。

土壌中ダイオキシン類の毒性等量の推定には、低濃度（10pg-TEQ/g 以下）領域においても O₈CDD 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確認できた。また、試料の性状や汚染由来がわかれば、試料のグループ分けにより、さらに精度よく毒性等量を推定することが可能となった。

(2) 目的

GCMS を用いた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。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、評価が行えるまでには長い時間と経費が必要とされている。従来の標準分析方法に近い簡易手法で、ある程度ダイオキシン類総量濃度（毒性等量）を確認することが可能であれば、土壌調査などにおいて、汚染された地域の範囲の掌握等に、経費削減および分析時間短縮の面で役立つものとする。

そこで、ダイオキシン類の物理的、科学的性質に基づいた、固体試料の新規簡易分析手法を確立することを目的とし、まず参考となる資料としてダイオキシン、ジベンゾフランおよび Co-PCB 等のダイオキシン類に関する文献を調査した。ついで、ダイオキシン類の特定の異性体濃度と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、実土壌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、マニュアルに従って定量を行った毒性等量との間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) 調査方法

a. 文献調査

1981年～1998年を検索対象とし、JICSTによる検索を行った。検索に用いたキーワードとその組み合わせは以下のとおりである。

①ダイオキシン類+コプラナー PCB

②分析

③検出方法 ①*②*③

④簡易分析 ①*④

⑤迅速分析 ①*②*⑤

⑥土壌分析 ①*②*⑥

該当する文献について、有用と思われるものを選択して順次入手し、その内容を調査した。

b. 固体試料の新規簡易分析法の検討

(a) 調査項目

調査項目は表7-3-5に示すとおりである。

特定の異性体としては、我が国の土壌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-T₄CDD、O₈CDD を選んだ。

平成11年度においては特定の異性体としては、平成10年度の結果をふまえ、O₈CDD のみを選び、前処理工程はHRGC/MS 以外は粗抽出+硫酸処理のみとした。

表7-3-5 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	・相関関係 (回帰式、相関係数) ・回帰係数の検定
	HRGC/MS による 1,3,6,8-T ₄ CDD、 O ₈ CDD 濃度		
	Q-MS による総ダイオキシン量	・粗抽出液 ・硫酸処理液 ・マニュアル通り	
	Q-MS による 1,3,6,8-T ₄ CDD、O ₈ CDD 濃度		
	ECD による総ダイオキシン量		
	ECD による 1,3,6,8-T ₄ CDD、O ₈ CDD 濃度	・粗抽出液 ・硫酸処理液 ・マニュアル通り	

*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

(b) 試料

調査に用いた試料は水田土壌および都市土壌で、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10gずつ分取し、合計で50gを分析用試料とした。

平成10年度においては、試料のダイオキシン類含有濃度は0.2~120pg-TEQ/gと幅広く設定したが、平成11年度においては、低濃度領域における精度を向上させることを目的として、毒性等量が10pg-TEQ/g以下の低濃度試料を対象とした。

(c) 分析方法

分析方法は、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、に準じて行い、HRGC/MSによる分析は正規に行った。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。

(4) 調査結果

a. 文献調査

JICSTによる検索では、ダイオキシン類とコプラナーPCBに関する文献は7,685件検索された。その中で簡易分析で検索された文献はなく、迅速分析では16件が検索された。本来自然界にはダイオキシン類等の有機塩素化合物系の有害物質は低濃度であり、簡易分析方法を検討する上では、前処理の段階における妨害物質が多量に含まれると考えられる灰や産業廃棄物では、いろいろな問題を考慮する必要があるため、第一段階として土壌分析に限って検索した結果は109件であった。検出方法、迅速分析、土壌分析での1990年以降の文献数はトータルで72件であり、これらの中から主旨に合うものを選択し、参考となる実験例を調査した。参考とした文献のタイトルと著者名は別紙に示す。

b. 固体試料の新規簡易分析法の検討結果

(a) HRGC/MSによる定量結果

平成10年度において、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0.92~0.99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0.20~0.74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。

平成11年度においては O_8 CDDのみを対象として調査を行った。平成11年度における各項目の O_8 CDDの定量結果を図7-3-14に示す。HRGC/MSを用いた定量結果では、 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が、相関係数は 0.79 であり、平成 10 年度の結果より低いものであった。

(b) 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、1,3,6,8- T_4 CDD、 O_8 CDD 以外の異性体濃度は微量であり、精度良く定量できなかったことや、低分解能であるがゆえに夾雑物のピークの妨害があり、正確な定量ができなかったことから、総ダイオキシン類濃度の定量は行わなかった。

平成 10 年度において、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、相関係数は 0.91~0.99 であった。

一方、平成 11 年度における、Q-MS による O_8 CDD の定量結果では、 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が、相関係数は 0.79 であり、平成 10 年度の結果より低いものであった。

(c) ECD による分析結果

平成 10 年度において、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、相関係数は 0.89~0.99 であった。

一方、平成 11 年度における、ECD による O_8 CDD の定量結果でも、 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が、その相関係数は 0.78 であり、平成 10 年度の結果より低いものであった。

(d) 試料のグループ分け

平成 11 年度の定量結果を見ると、 O_8 CDD の濃度が 1000pg/g より低い領域での TEQ の濃度のばらつきが多く、回帰直線を中心として上下にばらついている。このばらつきの原因として、試料の性状の違いが推測されたので、各試料の異性体出現パターン、同族体濃度分布、毒性等量のデータを詳細に検討した結果、グループ 1：都市土壌 (焼却由来の影響が強い)、グループ 2：都市土壌—水田土壌の中間的グループ、グループ 3：水田土壌 (1,3,6,8- T_4 CDD と O_8 CDD の濃度が高い農業汚染由来)、の 3 グループに分類できる可能性が考えられた。

そこで今回の結果を上記の 3 グループに分類した上で (図 7-3-14 参照)、平成 10 年度に行った分析結果と平成 11 年度の結果をグループ別に合わせ、それぞれのグループについて回帰式と相関係数を求めた回帰分析を行った。平成 10 年度の都市土壌はグループ 1 に、また水田土壌はグループ 2 に分類する方が適切と考えられたので、それぞれ分類した。