

厚生労働科学研究費補助金

食品・化学物質安全総合研究事業

水道におけるダイオキシン類の実態等の解明に関する研究

平成 15 年度 総括研究報告書

主任研究者 眞柄 泰基

平成 16 (2004) 年 3 月

目 次

I. 総括研究報告

水道におけるダイオキシン類の実態等の解明に関する研究-----	1
---------------------------------	---

眞柄泰基(北海道大学大学院)、国包章一(国立保健医療科学院)、
相澤貴子(横浜市水道局)、安藤正典(国立医薬品食品衛生研究所)、
亀井翼(北海道大学大学院)

II. 研究成果の刊行に関する一覧表 -----	11
--------------------------	----

III. 研究成果の刊行物・別刷 -----	12
------------------------	----

総括研究報告書

水道におけるダイオキシン類の実態等に関する研究

研究者 眞柄 泰基 北海道大学大学院工学研究 教授
国包 章一 国立保健医療科学院 水道工学部長
安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部
相沢 貴子 横浜市水道局 技術顧問
亀井 翼 北海道大学大学院工学研究科 助教授

研究要旨 水道原水の由来を明らかにするため水田の代掻き時期に詳細な調査を行ったところ、水道原水のダイオキシン類は河川水濁度や農薬との関係が認められ、流域に残留している農薬やその不純物として存在していたダイオキシン類は代掻き時期に濁質とともに流出することが明らかとなった。しかし、このようにダイオキシン類が高い時期にあっても浄水では 0.0056~0.0098 pg-TEQ/l と十分低い値まで除去されていた。

水道原水および浄水について、これまで測定されていなかった地域についての調査を行うとともに、これまで高濃度のダイオキシン類が原水で測定されている水道での調査を行い、ダイオキシン類の経年変動を調べた。水道原水では最大 1.6 pg-TEQ/l や環境基準値である 1 pg-TEQ/l に達する水道原水が存在したが、高いところでも 0.5 pg-TEQ/l 程度のところが多く、それ以下の所がほとんどである。しかし、浄水では浄水処理により 90% 以上の除去率が期待できることから、最大でも水道水質基準監視項目の評価値の 10% 以下である 0.1 pg-TEQ/l 超える値は検出されなかった。このようなことから、水道水由来のダイオキシン類の暴露量は低く、実質的な安全なレベルであることが明らかとなった。なお、都市部にある浄水場での水道原水のダイオキシン類は低減化している傾向が見られたが、農業活動の影響を受けているところではそのような現象は明らかでなかった。

高度浄水処理および NF 膜濾過など有機物質を除去する機能を有する水処理プロセスではダイオキシン類も除去できることが明らかとなった。

臭素化ダイオキシン類同族体の総和濃度は水道原水で 0.56 pg/L および 1.1 pg/L であり、浄水では 0.023 pg/L および 0.13pg/L とダイオキシン類と同じように高い除去率であることが明らかとなった。なお、PeBDDs 及び HxBDDs はいずれの試料からも検出されなかった。

ダイオキシン類の測定精度管理マニュアルを作成することを前提にして、今年度は 19 機関の協力を得て、共通試料を送付し、測定された結果から測定精度について検討した。その結果、多くの機関では所要の精度を満たしていたが、低濃度試料や実試料ではカラムの選定に問題があるという結果が明らかとなった。また、分析室の雰囲気（クリーンルーム仕様）やガラス器具の洗浄などに対する細心の注意が必要である機関も存在することが明らかとなった。

A. 研究目的

水道水のダイオキシン類については、平成 11 年 12 月に水質基準を補完する項目の監視項目として位置づけられ、その指針値を 1 pg-TEQ/L とされた。しかし、ダイオキシン類の一日耐用摂取量が見

直される可能性も高く、監視項目指針値が見直される可能性が高い。しかし、ダイオキシン類は監視項目であるため水道事業者による測定データが少ないため、その実態が十分に明らかにされていない。

これまでの調査研究により、過去に CN

PやPCP等の農薬を使用していた水系において、ダイオキシンの検出頻度が増加する傾向があること。低濃度ではあるが、水道水の塩素処理によって、ダイオキシン類の増加した事例があること。水道事業者自らが測定している事例はなく、全て外部機関への委託している。しかし、これらの機関の測定精度等についての調査はなされていないこと。臭素化ダイオキシンについての水道における検出実態は、現時点では未把握であること等が明らかとなっている。

そこで、ダイオキシン類についての全国的な状況を明らかにするとともに、水道原水中の農薬との相関、浄水過程における挙動、臭素化ダイオキシン類、精度管理、について検討を行い、水道におけるダイオキシン類対策の在り方についての提言を行うことにより、水道水の安全性を確保に資することを目的とする研究を行った。

B. 研究方法

水道水中のダイオキシン類についての調査では、これまで調査が実施されていなかった地域での調査に重点を置いて行い、全国すべての都道府県の水道におけるダイオキシンのリスク評価を行う。

また、ダイオキシン類が高く農薬類との関係が深い水道について、綿密な調査を水田の代掻きから田植えの時期に行い、農薬類ダイオキシン類の管理手法についての提言を行う。さらに、臭素化ダイオキシン類についての調査を行うための分析法の開発をおこない、それを基に水道におけるダイオキシン類の調査を行う。浄水場におけるダイオキシン類の挙動を明らかにするため、汎用されている急速砂濾過、高度浄水処理およびNF膜処理の実験プラントの挙動調査を行う。

精度管理については、精度管理マニュアルの作成に資する知見を得るため、ダイオキシン類測定機関の協力を得て、外部精度管理調査を行う。

なお、ダイオキシン類の測定に関しては「水道原水および浄水中のダイオキシン類調査マニュアル（平成11年9月厚生省水道整備課）」によることとし、国土環境株式会社環境創造研究所に委託して実施

した。

C. 研究結果と考察

(1) 水源由来のダイオキシン類に関する調査

春季、特に田植前の代掻き時期に濁度の高い農業用水が排出されることから、この時期の水道原水及び浄水中のダイオキシン類分析を行い、ダイオキシン類濃度に対する農薬の影響などを検討した。調査地点は、過去のダイオキシン類調査結果から農薬の影響を受けていると考えられる新潟県内のA浄水場と農薬などの影響が懸念されている琵琶湖周辺の浄水場について調査した。A浄水場については、ダイオキシン類の他にCNP、PCP、TOC及び一般項目についても分析を行った。

A浄水場の調査結果を図-1に示す。信濃川流域では代掻き時期の河川水濁度と相関が見られ、また、この測定でのダイオキシン類の最高濃度は、PCDDs+PCDFsが1300pg/l おおおよびCo-PCBs15pg/lであり、毒性等量では1.6pg-TEQ/lと指針値を大きく超え、これまでの調査結果からみて最も高いダイオキシン類が1.6pg-TEQ/lが2回測定された。なお、この河川の代掻き時期以外の測定値は0.16pg-TEQ/lである。このダイオキシン類とCNPおよび濁度との関係をそれぞれ図-2, 3に示す。この時期のCNP濃度は $2 \sim 3 \times 10^{-3} \mu\text{g/l}$ と高い値を示し、また、昨年度CNPやPCPの不純物として存在していることが明らかとなったOCDDsの占める割合が高く農薬由来の特徴が見られた。また、濁度が高くなるとダイオキシン類も高くなる傾向が見られ、代掻き時期の濁度管理が有用であることが明らかとなった。このことから、水道原水のダイオキシン類は農薬との関係が認められ、流域に残留している農薬やその不純物として存在していたダイオキシン類は代掻き時期に濁質とともに流出するものと考えられる。なお、このようにダイオキシン類が高い時期にあっても浄水では0.0056~0.0098pg-TEQ/lと十分低い値まで除去されていた。

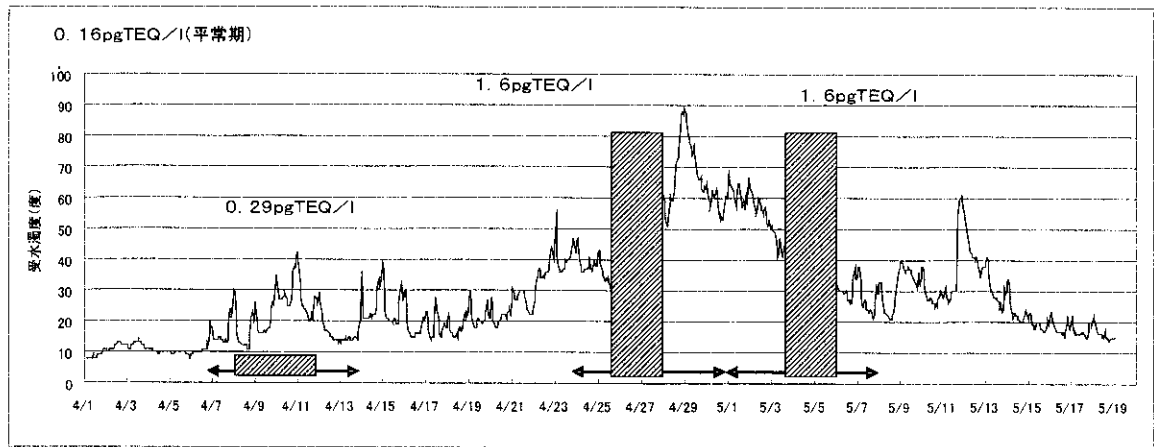


図-1 水田代掻き期のダイオキシン類の推移

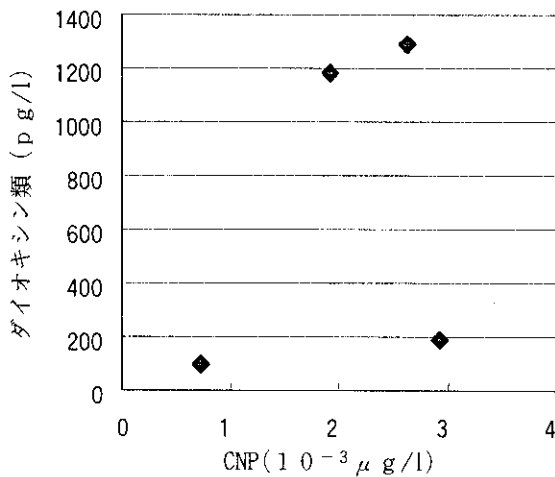


図-2 CNPとダイオキシン類の関係

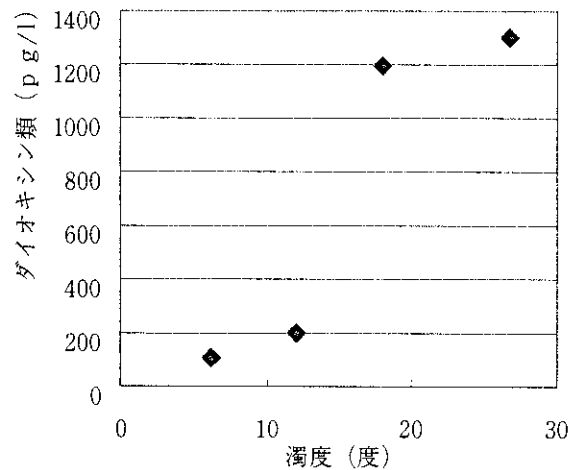


図-3 濁度とダイオキシン類の関係

これに対して、琵琶湖流域の4浄水場での調査結果は原水で0.034~0.14pg-TEQ/l、浄水で0.0043~0.011pg-TEQ/lとその濃度には浄水場により大きな差異が見られた。このうち琵琶湖の南湖に位置する浄水場ではダイオキシン類の濃度が原水、浄水とも最も高かったがその理由は不明である。

(2) 水道原水および浄水に関する調査
(2-1) 新規調査結果

平成11年度から全国の水道水源および浄水について調査を実施してきたが、調査されなかった12県の代表的な12浄水場について水道原水および浄水について調査を行った。その結果、毒性等量のデータの範囲は浄水で0.0018~0.014pg-TEQ/Lで、平均値は0.0051 pg-TEQ/Lであった。原水のデータ範囲は0.0050~0.19pg-TEQ/Lで、平均値は0.043pg-TEQ/Lであり、浄水、原水共に1pg-TEQ/Lを超

える地点はなかった。

水道原水及び浄水に存在するダイオキシン類測定分析結果は、濃度、同族体組成及び各同族体内に占める2,3,7,8-位塩素置換異性体の割合から、それぞれバックグラウンド型、農業由来型及び都市型に分類できる。盛岡市新庄浄水場、今市市瀬尾浄水場、鳥取市叶水源地はバックグラウンド型の組成と類似していた。叶水源地に関しては、2,3,7,8-位塩素置換異性体がほとんど検出されていないが、同族体の組成からバックグラウンド型と推測できる。また、甲府市平瀬浄水場は浄水中のTeCDFs濃度が高いため都市型に類似しているが、その中に占める2,3,7,8-TeCDF濃度割合の増加は見られなかった。富山市流杉浄水場は、原水中のTeCDFs濃度が高く、どのパターンにも分類できなかった。それ以外の高崎市、三重県企業庁、和歌山市、兵庫県企業庁、

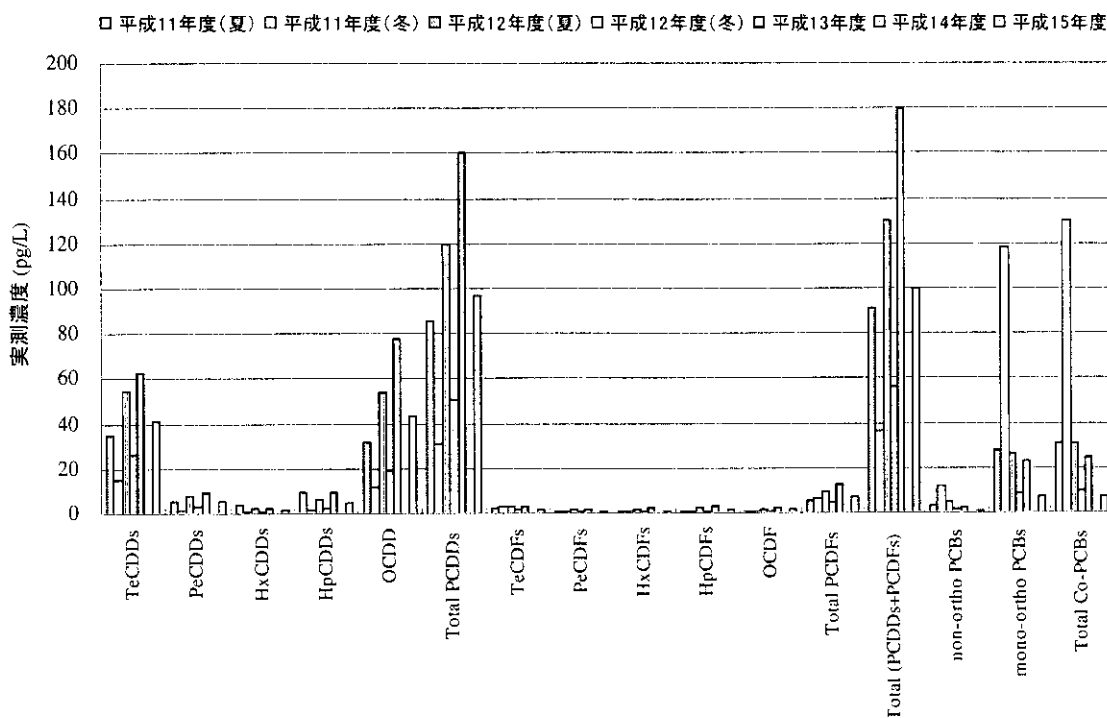


図-4 W浄水場原水のダイオキシン類の分布

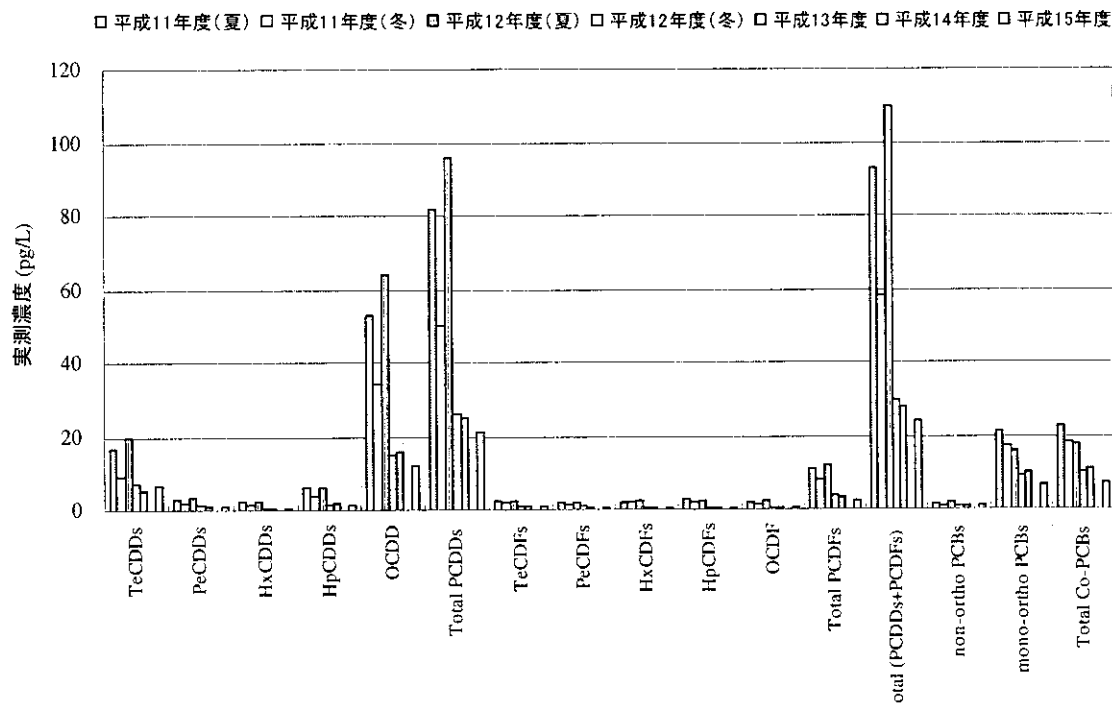


図-5 G浄水場原水のダイオキシン類の分布

山口県、香川県および大分県の調査対象浄水場は農業由来型と類似していた。

(2-2) 高濃度水道における経年変化

平成11年度から実施してきた浄水場の中でダイオキシン類濃度が高い9浄水場に調査を行うとともに、都市内河川伏流水を水源としている浄水場についても調

査した。

W浄水場原水のダイオキシン類の同族体組成と2,3,7,8-位塩素置換異性体濃度の割合を示す。この浄水場の原水の特徴は、TeCDDs及びOCDDが高濃度であることから農業由来型のパターンに類似していると言える。今年度の原水のダイオキシン

類は 0.15pg-TEQ/L であり、これまでの 0.12~0.394pg-TEQ/L の範囲であった。浄水では 0.00064pg-TEQ/L であり、これまでの 0.0009~0.00334pg-TEQ/L に比べれば低い値である。なお、この浄水場の浄水は 2,3,7,8-TeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF 及び 2,3,4,7,8-PeCDF の同族体に占める割合が増加する傾向が見られ、塩素処理によって生成する前駆物質が浄水に存在するという特徴を有している。

G 浄水場の原水のダイオキシン類の同族体組成と 2,3,7,8-位塩素置換異性体濃度の割合を示す。この浄水場の特徴は、原水中の TeCDDs 及び OCDD が高濃度であることと、浄水での 2,3,7,8-TeCDF を始めとする PeCDFs において 2,3,7,8-位塩素置換異性体の同族体に占める割合の増加が挙げられる。これらのことから都市型のパターンに類似していると言える。

原水及び浄水の実測濃度及び毒性等量はそれぞれ 0.081 pg-TEQ/L, 0.027 pg-TEQ/L であり、過去の結果と比較すると原水の実測濃度では TeCDDs 及び OCDD 濃度が高いという組成は変わっていないが、調査日の天候等にも左右される可能性はあるものの、濃度の低下傾向が見られた。浄水においてはわずかながら PeCDFs の毒性等量が減少している傾向が見られた。

K 浄水場の原水は OCDD が高濃度であり、実測濃度のレベルも他の地点に比べて高い。浄水では TeCDDs 濃度が高く、2,3,7,8-位塩素置換異性体の同族体に占める割合には特徴的な変化は見られなかった。原水および浄水のダイオキシン類はそれぞれ 0.67 pg-TEQ/L, 0.0031 pg-TEQ/L であり、これまでの値と大きな差異は見られなかったが、原水のダイオキシン類濃度は他の浄水場に比べて一番高い値であった。この原因としては流域が水田地帯である湖沼が水源であるため、流域から流入するダイオキシン類に加えて湖沼の底泥に蓄積したダイオキシン類の影響を受けているためと考えられる。この K 浄水場は江戸川の表層水を水源とする浄水場であるが、比較のために多摩川の伏流水を水源とし

ている砧下浄水場でも調査を行った。浄水の同族体組成で TeCDFs の濃度が多少高いものの、全体の濃度レベルは低く、先述の 3 パターンに分類するとバックグラウンド型であり、都市内河川を水源としていても水源や浄水処理の相違によって、水道水中のダイオキシン類濃度には大きな差があることが分かった。

KO 浄水場の原水の組成は OCDD の濃度が高いが、濃度レベルは低く、浄水中の 2,3,7,8-TeCDF の割合の大幅な増加もないことから、都市型に近いバックグラウンド型であると考えられる。また、ダイオキシン類の濃度は平成 11 年の 0.47 pg-TEQ/l から経年的に低下し、今回の調査では 0.063 pg-TEQ/l まで低下していた。これは、都市内のダイオキシン類の発生源対策が寄与しているものと考えられる。

O 浄水場の原水は OCDD 濃度が高く、浄水は TeCDDs 濃度が高かった。2,3,7,8-位塩素置換異性体濃度の割合では、原水及び浄水は非常に類似したパターンを示した。浄水中の 2,3,7,8-TeCDF の割合は 18.6% と高めであるが原水中にも 20.5% 含まれており、浄水過程における生成ではないと考えられる。今年度の原水は 0.06 pg-TEQ/l、浄水は 0.007 pg-TEQ/l であり、これまでの測定結果と大きな差異は認められなかった。

KI 浄水場原水の実測濃度では OCDD 濃度が非常に高く、他の地点の中で最も高い AR 浄水場の 87pg/L を大幅に超える 380pg/L であった。浄水は TeCDDs 濃度が高かった。2,3,7,8-位塩素置換異性体濃度の割合では、原水と比較して浄水で増加した異性体等はなく、特徴的な変化はなかった。この浄水場も県南水道事務所同様に、3 パターンには分類できなかった。原水では平成 11 年度の調査と比較して、平成 14 年度、15 年度の濃度が著しく上昇しているが、浄水では大きな変化は見られなかった。また原水では比較的lowかったコプラナー PCB の実測濃度が、どの時期の調査結果においても高いことが特徴的である。

□平成11年度(夏) □平成11年度(冬) □平成12年度(夏) □平成12年度(冬) □平成13年度 □平成14年度 □平成15年度

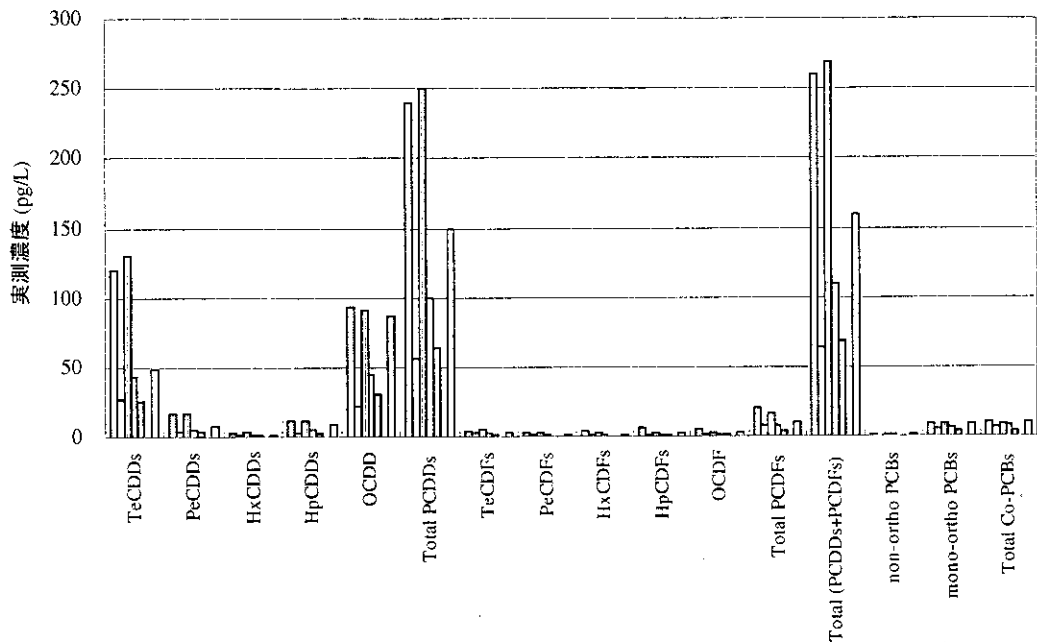


図-6 AR浄水場のダイオキシン類の分布

KU 浄水場原水の OCDD が高濃度であることと、浄水での 2,3,7,8-TeCDF の同族体に占める割合の増加が挙げられる。これらのことから都市型のパターンに類似していると言える。今年度の原水は 0.13 pg-TEQ/l でありこれまでの結果と大きな

の同族体組成と 2,3,7,8-位塩素置換異性体濃度の割合図-6 に示す。この浄水場の特徴は TeCDDs 及び OCDD が高濃度であることから農業由来型のパターンに類似していると言える。また、実測濃度で 160 pg/l、毒性等価濃度で 0.21 pg-TEQ/l と、

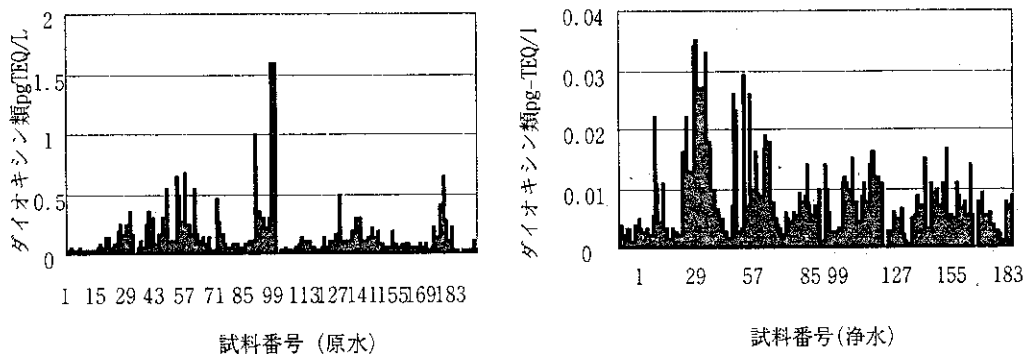


図-7 水道原水及び浄水のダイオキシン類の測定結果

差異は認められなかった。浄水では、0.0024 pg-TEQ/l であり、ダイオキシン類が凝集沈殿砂ろ過によって除去できることと、この浄水場ではオゾン・活性炭による高度浄水処理を行っていることから、浄水のダイオキシン類濃度がごく低濃度まで低減されているものと考えられる。

AR 浄水場原水の原水のダイオキシン類

KI 浄水場について高い濃度であった。浄水では 0.0062 pg-TEQ/l と十分低い濃度まで低減されていた。この浄水場の水源域は水田地帯であることから農業由来型のパターンであることが一致しているが、これまでの調査では夏季での濃度が冬季より低いことから、上記の水田地帯での浄水場と同じように代掻き時期の高濁度時の

浄水管理が重要であるものと考えられる。
(2-3)水道におけるダイオキシン類のリスク評価

平成11年度から今年度まで実施したダイオキシン類の調査結果を示すと図7-7のようである。水道原水では最大1.6 pg-TEQ/lや環境基準値である1 pg-TEQ/lに達する水道原水が存在したが、高いところでも0.5 pg-TEQ/l程度のところが多く、それ以下の所がほとんどである。すなわち、水道原水のダイオキシン類は全国的に見たとき大きく分布しているといえる。しかし、浄水では浄水処理により90%以上の除去率が期待できることから、最大でも水道水質基準監視項目の評価値の10%以下である0.1 pg-TEQ/lを超える値は検出されなかった。このようなことから、水道水由来のダイオキシン類の暴露量は低く、実質的な安全なレベルであることが明らかとなった。

(3)高度浄水処理によるダイオキシン類の挙動

浄水過程におけるダイオキシン類の挙動を明らかにするため沖縄県石川浄水場の原水、浄水を測定するとともに、高度処理実験プラントおよびNF膜ろ過プラントの処理工程についても測定をした。また、食塩電解による生成次亜塩素酸ソーダを用いている2浄水場における生成次亜塩素酸ソーダ中のダイオキシン類についても測定をした。

石川浄水場原水のダイオキシン類濃度は67.4 pg/l, 0.043pg-TEQ/lであり、凝集沈殿砂ろ過処理した浄水では検出限界以下となっていた。高度処理実験プラントの砂ろ過水では0.2 pg/l残存していたがオゾン・活性炭処理により検出限界以下と低減されていた。NF濾過膜プラントのMF膜流入水(凝集沈殿水)では0.5 pg/l残存していたが、MF膜、NF膜濾過水ではダイオキシン類は検出限界以下となっていた。このようなことから、高度浄水処理あるいはMF/NF膜濾過によりダイオキシン類は十分低減化されることが明らかとなった。

食塩電解法による次亜塩素酸ソーダ中のダイオキシン類濃度はそれぞれ6.8 pg/l, 71 pg/lであり、毒性等価脳では0.20 pg-TEQ/lおよび1.1 pg-TEQ/lと大きな

差が認められた。これは、次亜塩素酸ソーダ濃度による差異であるが、通常の塩素注入率の範囲であれば浄水中のダイオキシン類の濃度を著しく高めるほど出ないことが明らかとなった。

(4)臭素化ダイオキシン類についての調査

平成13年度の調査において臭素化ダイオキシン類はほとんど検出されなかったが、本年度は比較的ダイオキシン類濃度が高いKA浄水場及びKU浄水場において調査した。試料採取方法は「水道原水及び浄水中のダイオキシン類調査マニュアル(平成11年9月 厚生省水道環境部水道整備課)」に準拠した。原水は200L以上、浄水は24時間採水で2000L以上の採水を行った。PUFP及びGFFは分析開始までポリエチレン製袋及びアルミ袋に入れ、溶融密封して-50℃で冷凍保存した。測定分析方法は「ポリプロモジベンゾーパラジオキシン及びポリプロモジベンゾフランの暫定調査方法(平成14年10月 環境省環境管理局)」に準拠して前処理、クリーンアップを行い、高分解能ガスクロマトグラフ/二重収束型高分解能質量分析計(HRGC/HRMS)を用いて測定を行った。測定対象はtetra~octa BDD(s)/BDF(s)とした。

臭素化ダイオキシン類同族体の総和濃度は水道原水で0.56 pg/L および1.1 pg/Lであり、浄水では0.023 pg/L および0.13pg/Lとダイオキシン類と同じように高い除去率であることが明らかとなった。なお、PeBDDs及びHxBDDsはいずれの試料からも検出されなかった。また、塩素化ダイオキシン類濃度と臭素化ダイオキシン類濃度との相関はなかった。これらの結果は、環境省が行った公共用水域での調査結果に比べると濃度は低いものの、同族体の構成は家電リサイクル工場周辺のそれと類似していることが明らかとなった。

(5)ダイオキシン類の測定精度管理

ダイオキシン類の測定精度管理マニュアルを作成することを前提にして、今年度は19機関の協力を得て、共通試料を送付し、測定された結果を基にダイオキシン類の測定精度について検討した。なお、測定結果が報告されたのは18機関であった。

配布した試料はA-1、A-2、B-1及びB-2

の4種類とした。

配布試料 A-1 は低濃度レベルの測定が正確にできているかを確認することを目的とし、調製した。調製した試料は 2ml アンプルに約 1.2ml 入れて封入したものである。

配布試料 A-2 はクロマトグラムの分離を確認することを目的としている。ダイオキシン類の測定分析においては、マニュアルで規定されている TEF を持つ 2,3,7,8-位塩素置換異性体 17 種類、コプラナー PCB12 種類及び TEF は持たないが起源推定の参考となる異性体 3 種類 (1,3,6,8-TeCDD 、 1,3,7,9-TeCDD 、 1,2,7,8-TeCDF) について個別定量する必要があるが、これらすべての化合物を単独分離できる GC カラムは現在のところ存在しない。そのため、通常 2~3 種類の GC カラムを使用して測定が行なわれている。クロマトグラム上で隣接あるいは重複する異性体と分離できていない場合、その異性体は過大評価され、TEQ にも影響する。そこで GC カラムの種類によって、2,3,7,8-位塩素置換異性体と隣接あるいは重複する可能性のある化合物を添加し、2,3,7,8-位塩素置換異性体が正確に個別定量できているかを確認できる試料とした。

配布試料 B-1 は、実際の水道水試料の採取には PUFP とガラス繊維ろ紙 (以降 GFF) が用いられており、その PUFP 及び GFF に含まれる目的物質を確実に抽出できているかを確認することである。環境試料の抽出液を調製し、ダイオキシン類測定分析用洗浄済みポリウレタンフォームプラグ (以降 PUFP、関東化学株式会社製 Cat. No. 96942-00) に添加した。抽出液を添加した PUFP はステンレス製容器 (洗浄後 450℃ で 4 時間加熱処理したもの) に入れ、フッ素樹脂製テープでシールした。さらにクリーンガスバリアー袋 (材質:無添加ポリエチレン+ナイロン樹脂、アズワン製)、ラミジップ (材質:ポリエステル・アルミニウム・ポリエチレンの三層フィルム、アズワン製) に 2 重に入れて溶融密封し、配布した。

配布試料 B-2 は、各分析機関におけるラボラトリーブランク及びその濃度レベルを確認することを目的とした。そこで、B-1 と同じダイオキシン類測定分析用洗

浄済みポリウレタンフォームプラグを配布した。

各分析機関から報告された結果は、z-score を求めてデータの標準化を行い、判定評価を行った。

配布試料 A-1 の各機関のデータの標準偏差は 6~27% と他の試料と比較するとばらつきが小さかったが、z-score がいくつかの異性体、同族体において ± 3 を超える機関が見られた。機関 R の場合は、塩素同位体比が合わないことにより欠測扱いとなったためであり、機関 A は 1,2,7,8-TeCDD が N.D. であったため z-score が -3 を超えた。また機関 P は全体に濃度が高い傾向が見られ、計算に使用している標準溶液に問題がある可能性が示唆された。

配布試料 A-2 の各機関のデータの標準偏差は 5~86% であった。1,3,6,8-TeCDD 及び 1,3,7,9-TeCDD については、配布溶液に添加していないため、ほとんどの機関で検出下限値未満であり、その場合データとして各機関の検出下限値をそのまま入力しているためにばらつきが大きかった。標準偏差が 72% の 2,3,7,8-TeCDD は機関 R の値が高いことによるもので、この値を除くと標準偏差は 15% となる。この溶液には GC カラムによって、2,3,7,8-位塩素置換異性体と分離できない他の異性体を数種類混合してあるが、多くの機関ではそのままの値が報告されていた。混合した異性体の濃度は 2,3,7,8-位塩素置換異性体よりも低い割合で混合しており、毒性等量には大きく影響しないが、異性体が重なっているという記載がない機関が多く、試料の種類によっては毒性等量へも影響する可能性が示唆された。

配布試料 B-1 の標準偏差は PCDDs 9~46%、PCDFs 11~145%、Co-PCBs 13~220%、TEQ 12~34% であった。PCDDs については、PeCDDs で 46% の標準偏差を示したが、この理由は検出されていない機関が 3 機関と、計算ミスまたは記載ミスとも考えられる機関 R の値によるものと考えられる。しかし、表記されている検出下限よりも実際の濃度は高く、表記されている検出下限のレベルまで実際は測定できていないと考えられる。PCDFs については、1,2,3,7,8,9-HxCDF で標準偏差が 145%

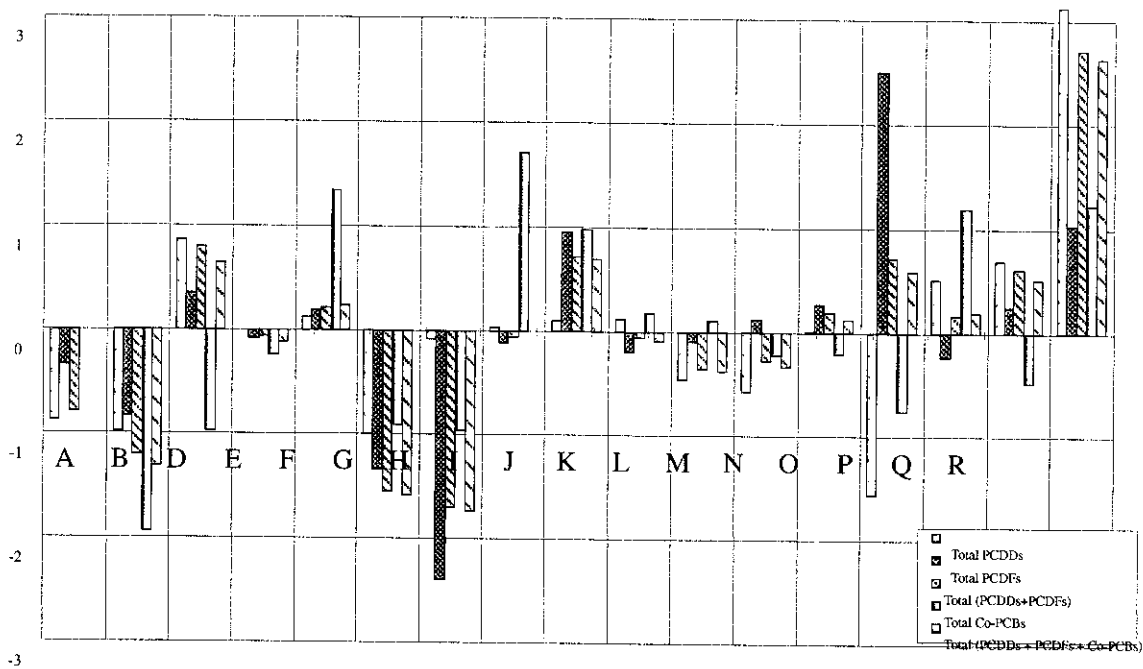


図-8 TEQのz値の機関別分布

と高い値を示した。この異性体は他のHxCDFsの異性体に比べて環境中での存在割合が低く、今回の試料中に含まれる濃度も測定条件によって検出できるか否かのレベルである。そのため多くの機関ではN.D.と表記されていたが、平均値や調製濃度と比較して検出下限の値の方が低い機関が多く、前述のPCDDsと同様に、表記されている検出下限のレベルまで測定できていないと考えられる。A-2では各機関のばらつきは少ないが(標準偏差14%)、B-1では最小値と最大値の差は約5倍と大きくばらついている。したがって、A-2のような妨害が少ない試料では測定できても、実試料では前処理過程での損失や妨害物質の影響などにより測定できていない可能性が考えられる。またこの異性体についても機関Rの計算ミスまたは記載ミスと考えられる値により、さらに標準偏差が大きくなっているものと考えられ、機関Rの値を除くと標準偏差は46%となる。

この試料のTEQについてのz-scoreを図-8に示す。TEQで比較するとTotal(PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)では標準偏差が19%と昨年度の調査(5%)よりもばらつきが大きかった。最小値と最大値とは2倍以上の差が見られたが、今回の試料は極低濃度試料であるため、基準値

1pg-TEQ/Lとの比較にはあまり影響がない結果となった。しかし、試料中の異性体及び同族体組成によって、TEQに大きく影響する可能性があるため、注意が必要である。

配布試料B-2はブランクを確認する試料であるため、標準偏差及びz-scoreによる判定は基本的に行わず、マニュアルで目標としている定量下限との比較を行ったが、ほとんどの機関の検出下限はマニュアルの値を満足していた。しかしCo-PCBsにおいては、機関Kで高濃度のmono-ortho PCBsが検出された。分析中のクロスコンタミネーションだとしても、#105、#118と同レベルであると予想される#77が検出されていないことから、他にも原因があると考えられる。PCBは環境中に多く含まれるため、ブランクを低減させるためには、分析室の雰囲気(クリーンルーム仕様)やガラス器具の洗浄などに対する細心の注意が必要である。

E. 結論

水道原水の由来を明らかにするため水田の代掻き時期に詳細な調査を行ったところ、代掻き時期の河川水濁度と相関が見られ、また、この測定でのダイオキシン類の最高濃度は、PCDDs+PCDFsが1300pg/l

おおよび Co-PCBs15pg/l であり、毒性等量では 1.6pg-TEQ/l と指針値を大きく超え、これまでの調査結果からみて最も高いダイオキシン類が 1.6 pg-TEQ/l が 2 回測定された。水道原水のダイオキシン類は農薬との関係が認められ、流域に残留している農薬やその不純物として存在していたダイオキシン類は代掻き時期に濁質とともに流出するものと考えられる。しかし、このようにダイオキシン類が高い時期にあっても浄水では 0.0056 ~ 0.0098 pg-TEQ/l と十分低い値まで除去されていた。

水道原水および浄水について、これまで測定されていなかった地域についての調査を行うとともに、これまで高濃度のダイオキシン類が原水で測定されている水道での調査を行い、ダイオキシン類の経年変動を調べた。水道原水では最大 1.6 pg-TEQ/l や環境基準値である 1 pg-TEQ/l に達する水道原水が存在したが、高いところでも 0.5 pg-TEQ/l 程度のところが多く、それ以下の所がほとんどである。すなわち、水道原水のダイオキシン類は全国的に見たとき大きく分布しているといえる。しかし、浄水では浄水処理により 90% 以上の除去率が期待できることから、最大でも水道水質基準監視項目の評価値の 10% 以下である 0.1 pg-TEQ/l 超える値は検出されなかった。このようなことから、水道水由来のダイオキシン類の暴露量は低く、実質的な安全なレベルであることが明らかとなった。なお、都市部にある浄水場での水道原水のダイオキシン類は低減化している傾向が見られたが、農業活動の影響を受けているところではそのような現象は明らかでなかった。

高度浄水処理およびNF膜濾過など有機物質を除去する機能を有する水処理プロセスではダイオキシン類も除去できることが明らかとなった。

臭素化ダイオキシン類同族体の総和濃度は水道原水で 0.56 pg/L および 1.1 pg/L であり、浄水では 0.023 pg/L および 0.13pg/L とダイオキシン類と同じように高い除去率であることが明らかとなった。なお、PeBDDs 及び HxBDDs はいずれの試料からも検出されなかった。

ダイオキシン類の測定精度管理マニユ

アルを作成することを前提にして、今年度は 19 機関の協力を得て、共通試料を送付し、測定された結果を基にダイオキシン類の測定精度について検討した。その結果、多くの機関では所要の精度を満たしていたが、低濃度試料や実試料ではカラムの選定に問題があるという結果が明らかとなった。また、分析室の雰囲気(クリーンルーム仕様)やガラス器具の洗浄などに対する細心の注意が必要である機関も存在することが明らかとなった。

F. 研究発表

Magara Y., Aizawa T., Ando M., Seki Y. and Matsumura T. Dioxin Concentration in Raw/Treated Water at Three River System in Japan.

Organohalogen Compounds, Vol.62, pp65-68, 2003

研究成果の刊行に関する一覧表

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Magara Y., Aizawa T., Ando M., Seki Y., Matsumura T.	Dioxin Concentration in Raw/Treated Water at Three River System in Japan	Organohalogen Compounds	62	65-68	2003

20031305

以降は雑誌/図書等に掲載された論文となりますので、
「研究成果の刊行に関する一覧表」をご参照ください。