

土壌中のダイオキシン類の分析

竹井 秀夫 下田 喜則 松木 司 矢野 泰正
 今村 光徳 世良 勝利*

環境土壌 20 検体についてダイオキシン類の分析を行った。その総 TEQ 値は 0.017~16pg-TEQ/g の範囲で土壌における国の環境基準値 1000pg-TEQ/g を大きく下回った。また、各検体の同族体濃度比は類似したパターンを示したが、これらと異なる農薬由来のパターンを示す地点もあった。

キーワード： ダイオキシン類、環境土壌、同族体濃度比

はじめに

平成 12 年 1 月に施行された「ダイオキシン類対策特別措置法」により、環境モニタリング等が地方自治体に義務づけられた。分析の対象となるのはそれまでのダイオキシン(PCDDs/Fs)に co-PCBs を加えたものである。これに併せて、環境庁より「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」¹⁾ (以下「マニュアル」と略す)等の各種環境試料測定用マニュアルが示された。

本市ではこれに対処するため、衛生研究所内の RI 管理棟の改装を行いダイオキシン類を取り扱うための化学物質安全実験施設とし、分析に必要な機器をそろえた。また、ダイオキシン類分析担当職員の配置も行い、設備とともに充実を図った。

本報では平成 13 年度に行った中で、環境土壌の分析検討、及び行政依頼検査として発生源周辺環境土壌 20 検体を分析した結果について報告する。また、これらの分析データを用い、ダイオキシン類実測濃度、および同族体濃度比を示し、その中で特異な濃度パターンを持つ検体の由来について調べた。

方 法

1 試料

土壌試料の採取についてはマニュアルに準拠した。採取した土壌のうち、測定には 1 検体当たり 30 g を使用した。

2 試薬

(1) 内部標準物質

ダイオキシン類の ¹³C 置換体を使用した。全て Wellington Laboratories 社製である。クリーンアッ

プスパイクとして DF-LCS-C, PCB-LCS-A1, またシリンジスパイクとして DF-IS-H, PCB-IS-A をそれぞれノナンで希釈して使用した。含まれる異性体の一覧を表 1 に示す。なお、本報では PCB のラベルに IUPAC ナンバーを使用する。

(2) その他試薬

n-ヘキサン、活性炭分散シリカゲル

— 関東化学(株)製ダイオキシン類分析用無水硫酸ナトリウム

— 関東化学(株)製残留農薬測定用トルエン、ジクロロメタン、2%KOH/シリカゲル、44%H₂SO₄/シリカゲル、22%H₂SO₄/シリカゲル、10%AgNO₃/シリカゲル

— 和光純薬(株)製ダイオキシン類分析用

表1 内部標準物質

対象異性体	PCDDs	PCDFs	
PCDDs/Fs	四塩化物	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF
	五塩化物	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF
			¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF
	六塩化物	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF
		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF
			¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF
	七塩化物	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
			¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
			¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,8,9-HpCDF*
八塩化物	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	
Co-PCBs	四塩化物	¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB (#70) [*]	
		¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB (#77)	
		¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB (#81)	
	五塩化物	¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	
		¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB (#118)	
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	
		¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	
	六塩化物	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	
		¹³ C ₁₂ -2',3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	
		¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	
		¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	
		¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180)	
七塩化物	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5'-HpCB (#170)		

*: シリンジスパイク
 その他: クリーンアッパイク

*: 現 安佐南区厚生部

ノナン

－和光純薬(株)製特級

シリカゲル(Silicagel 60, 粒径 0.063~0.200mm)

－MERCK 社製

3 分析方法

分析方法はマニュアルを基にした。分析フローを図1に示す。

(1) 抽出

風乾後の土壌試料 30g を円筒ろ紙に入れ、16 時間のトルエンソックスレー抽出を行う。抽出液を 2ml にロータリーエバポレーター濃縮(以下「RE 濃縮」と略す)し、トルエンを除去するためにヘキサン 50ml を加えて再度 2ml に RE 濃縮する。ヘキ

サンで 20ml に定容する。10ml を分取し、クリーンアップスパイクを添加する。

(2) 前処理

a 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ(クリーンアップ)

カラムの下からマニュアル通りの順に各シリカゲルを n-ヘキサンで湿式充填する。ただし、一番上の無水硫酸ナトリウムは厚さ 10mm とする。2ml まで RE 濃縮した試料をカラムに載せ、ヘキサン 190ml で展開する。

b 活性炭分散シリカゲルカラムクロマトグラフィ(分画)

カラム(内径 8mm, 長さ 150mm)の下からマニ

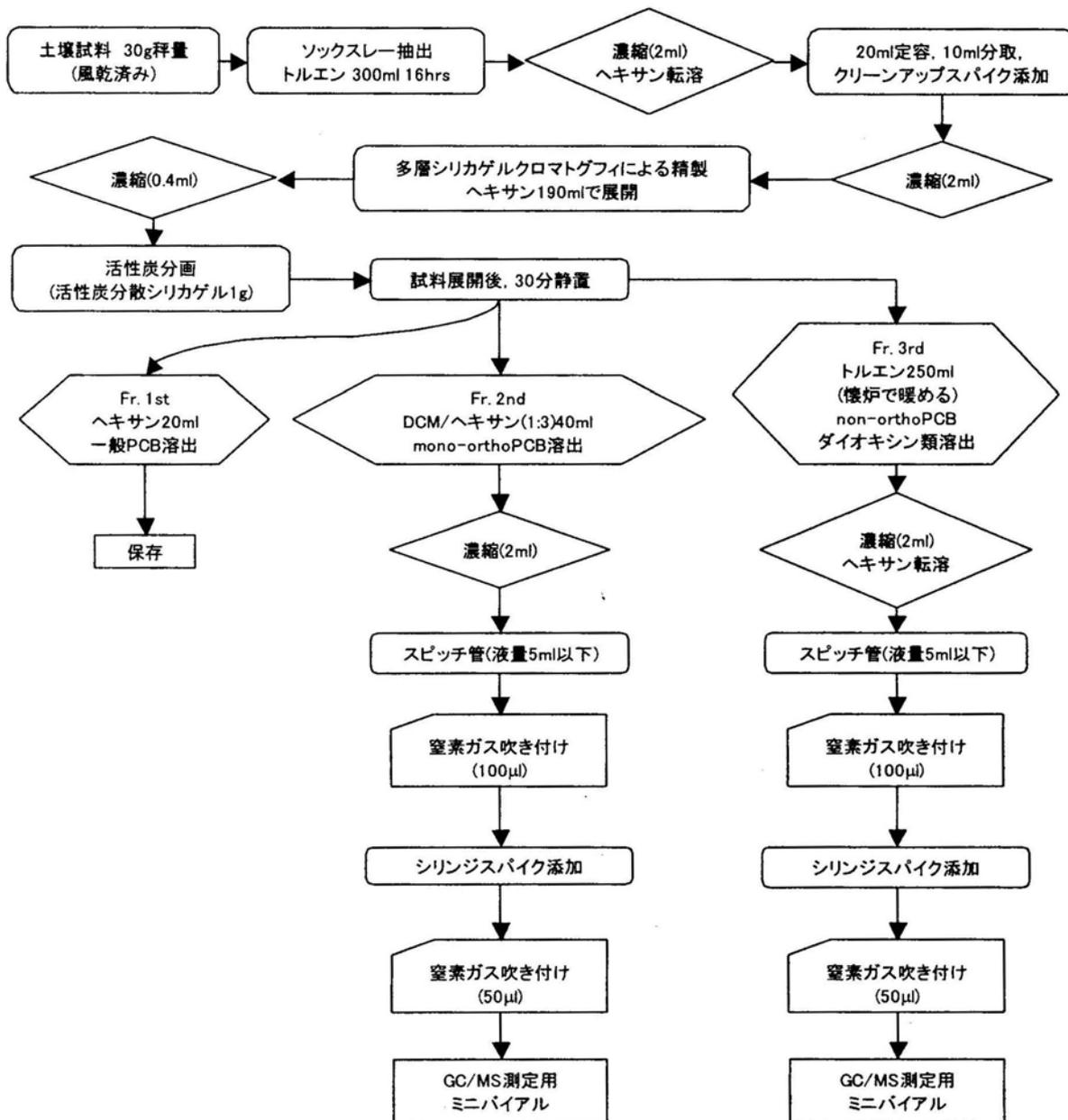


図1 分析フロー

アル通りの順に活性炭分散シリカゲル等を乾式充填する。2ml まで RE 濃縮した試料をさらに窒素ガスを吹き付け 0.4ml まで濃縮しカラムに載せる。そのまま 30 分静置する。分画は以下の通りである。

第一画分

- ヘキサン 20ml
- ダイオキシン類の溶出はなし

第二画分

- ジクロロメタン/ヘキサン(1:3) 40ml
- モノオルソ PCB が溶出

第三画分

- トルエン 250ml (クロマト管を懐炉で温めながら)
- ノンオルソ PCB 及び PCDDs/Fs が溶出

第二画分と第三画分を各々2ml に RE 濃縮し、第三画分はトルエンを除去するためヘキサン 50ml を加えもう一度 2ml に RE 濃縮する。窒素ガスを吹き付け 100 μl まで濃縮しシリジスパイクを添加する。再び窒素ガスを吹き付け最終液量である 50 μl まで濃縮する。これを GC/MS 用ミニバイアルに移し測定用試料とする。

4 GC/MS 測定方法

使用した GC/MS は JEOL 製 JMS-700D(GC 部分は Agilent 社製 6890)である。

GC に使用したカラムは 3 種類で、各カラムにおける GC の測定条件を表 2 に、MS の条件を表 3 に示す。GC/MS への注入量は 1 μl とした。

測定はロックマス方式による SIM 法で検出し、保持時間及びイオン強度比からダイオキシン類であることを確認し、ピーク面積から内部標準法により定量する。モニターイオン及び確認イオンの質量数はマニュアル通りである。

結果 および 考察

1 検量線の作成

各塩化物標準物質の濃度とピーク面積について内標準物質との比の関係から検量線を作成し、次式により相対感度係数(RRF: Relative Response Factor)を算出した。

$$RRF = \frac{C_{is}}{C_s} \times \frac{A_s}{A_{is}}$$

- Cis: 標準溶液中の内標準物質の濃度
- Cs: 標準溶液中の分析対象物質の濃度
- As: 標準溶液中の分析対象物質のピーク面積
- Ais: 標準溶液中の内標準物質のピーク面積

5 段階の濃度(PCDDs/Fs は 0.2, 1, 10, 50, 200ng/ml, ただし 8 塩化物はそれぞれ 2 倍の濃度, co-PCB は 0.2, 2, 10, 50, 250ng/ml)に対しそれぞれ 3 回の分析を繰り返して行い、全濃度領域では合計で 15 点のデータを得た。このデータから算出された RRF 値を表 4 に示す。

2 検出下限及び定量下限

マニュアルによれば、機器の検出下限及び定量下限を試料量、固形分の割合、分取割合、最終液量、GC/MS 注入量等で換算したものをを用いることになっている。

機器の検出下限及び定量下限は、検量線の最低濃度(0.2pg/μl, ただし 8 塩化物は 0.4pg/μl)を 1 μl の注入量で 5 回繰り返し測定し、その標準偏差の 3 倍を検出下限、10 倍を定量下限とした。また、各試料の検出下限及び定量下限は、これらの値を試料ごとに換算したものとした。参考として試料量 30g である本報の試料の検出下限と定量下限を

表2 ガスクロマトグラフ条件

	T4-H6CDDs/Fs	H7-O8CDDs/Fs	coplanerPCBs
カラム種類	SP2331	DB-17	HT-8
長さ(m)	60	30	50
内径(mm)	0.32	0.32	0.22
膜厚(μm)	0.2	0.25	0.25
オーブン温度	100°C(1.5min) ↓ (20°C/min) ↓ 180°C ↓ (3°C/min) ↓ 260°C(30min) 計62.2分	100°C(1min) ↓ (20°C/min) ↓ 280°C(13min) 計23分	100°C(1.5min) ↓ (20°C/min) ↓ 180°C ↓ (8°C/min) ↓ 260°C(27min) 計42.5分
注入口温度(°C)	260	280	280
注入法	スプリットレス	スプリットレス	スプリットレス
スプリットタイム(min)	1.0	1.0	1.0
キャリアーガス流量 (ml/min)	1.5	1.2	1.0
注入量(μl)	1	1	1

機種: Agilent 6890

表3 質量分析部条件

	T4-H6CDDs/Fs	H7-O8CDDs/Fs	coplanerPCBs
分解能	>10000	>10000	>10000
測定モード	EI	EI	EI
ポーラリティー	+	+	+
イオン源温度(°C)	270	270	280
イオン化電圧(V)	38	38	38
イオン化電流(μA)	600	600	600
加速電圧(kV)	10	10	10
GCインターフェイス温度(°C)	260	270	280
インレットパイプ温度(°C)	260	270	280
PFKインレット温度(°C)	80	80	80
イオンマルチ電圧(°C)	1.1	1.1	1.1

機種: JMS-700D

表4 15点検量線におけるRRF値

Compound	Isomer	RRF
T4CDD	2378	1.1008
P5CDD	12378	1.1177
H6CDD	123478	1.1473
H6CDD	123678	1.0320
H6CDD	123789	1.0708
H7CDD	1234678	1.1337
O8CDD	12346789	1.1510
T4CDF	2378	1.0843
P5CDF	12378	1.1077
P5CDF	23478	1.0900
H6CDF	123478	1.1005
H6CDF	123678	1.0552
H6CDF	123789	1.0363
H6CDF	234678	1.0778
H7CDF	1234678	0.9822
H7CDF	1234789	0.9670
O8CDF	12346789	1.1033
T4CB	#77	1.0654
T4CB	#81	1.0450
P5CB	#105	1.1182
P5CB	#114	1.1210
P5CB	#118	1.1150
P5CB	#123	1.1180
P5CB	#126	1.1925
H6CB	#156	0.9994
H6CB	#157	1.0181
H6CB	#167	1.0925
H6CB	#169	1.0239
H7CB	#170	1.1335
H7CB	#180	1.1157
H7CB	#189	1.0796

求めた。機器及び試料の検出下限と定量下限を表5に示す。これらの値はJISの目標検出下限値である4, 5塩化物で0.1pg, 6, 7塩化物で0.2pg, 8塩化物で0.5pg, co-PCBで0.2pgを, また, マニュアルの目標定量下限値である4, 5塩化物で1pg/g, 6, 7塩化物で2pg/g, 8塩化物で5pg/g, co-PCBで1pg/gをクリアしている。

3 土壌試料の測定結果

(1) 概要

平成13年度発生源周辺調査として, 安佐北工場及び中工場の周辺, 各々10地点ずつの土壌を採取し, 分析した。地点の選定はマニュアルに準じて行った。

(2) 結果

全20検体のTEQ(毒性等量)値を表6に示す。TEQ値は各異性体の濃度にTEF(毒性等価係数)を乗算したものである。各TEQの値は0.017~16pg-TEQ/gの範囲で, いずれも土壌における国の環境基準値1000pg-TEQ/gを大きく下回った。

表5 装置及び試料の検出下限及び定量下限

Compound	Isomer	装置		試料(30g)	
		検出下限 (pg)	定量下限 (pg)	検出下限 (pg/g)	定量下限 (pg/g)
T4CDD	2378	0.031	0.10	0.1	0.3
P5CDD	12378	0.028	0.093	0.09	0.3
H6CDD	123478	0.038	0.13	0.1	0.4
	123678	0.059	0.20	0.2	0.7
	123789	0.062	0.20	0.2	0.7
H7CDD	1234678	0.039	0.13	0.1	0.4
O8CDD	12346789	0.097	0.32	0.3	1
T4CDF	2378	0.038	0.13	0.1	0.4
P5CDF	12378	0.045	0.15	0.2	0.5
	23478	0.071	0.24	0.2	0.8
H6CDF	123478	0.074	0.25	0.2	0.8
	123678	0.059	0.20	0.2	0.7
	123789	0.027	0.09	0.09	0.3
	234678	0.040	0.13	0.1	0.4
H7CDF	1234678	0.062	0.21	0.2	0.7
	1234789	0.017	0.055	0.06	0.2
O8CDF	12346789	0.12	0.39	0.4	1
T4CB	#77	0.020	0.068	0.07	0.2
	#81	0.049	0.16	0.2	0.5
P5CB	#105	0.054	0.18	0.2	0.6
	#114	0.025	0.084	0.08	0.3
	#118	0.036	0.12	0.1	0.4
	#123	0.026	0.088	0.09	0.3
	#126	0.042	0.14	0.1	0.5
H6CB	#156	0.079	0.26	0.3	0.9
	#157	0.053	0.18	0.2	0.6
	#167	0.083	0.28	0.3	0.9
	#169	0.020	0.066	0.07	0.2
H7CB	#189	0.072	0.24	0.2	0.8

(3) 同族体濃度比

各検体のPCDDs/Fsについて, 各同族体ごとの実測濃度を図2に示す。また, 同族体の中で最も高いO8CDDの実測濃度を1とした場合の各同族体の比の検体平均(H13B8を除く)を併せて示す。これらのグラフによると, O8CDDが飛びぬけて高く, 他の同族体はPCDDでは高塩素化物のほうが, PCDFでは低塩素化物のほうが濃度が高くな

表6 各検体の総TEQ値

検体番号	毒性等量 (pg-TEQ/g)	検体番号	毒性等量 (pg-TEQ/g)
H13A1	0.065	H13B1	3.1
H13A2	0.058	H13B2	16
H13A3	0.027	H13B3	0.74
H13A4	0.32	H13B4	1.6
H13A5	0.079	H13B5	0.017
H13A6	0.041	H13B6	0.39
H13A7	0.42	H13B7	0.23
H13A8	0.12	H13B8	9.8
H13A9	0.15	H13B9	0.57
H13A10	0.079	H13B10	0.022

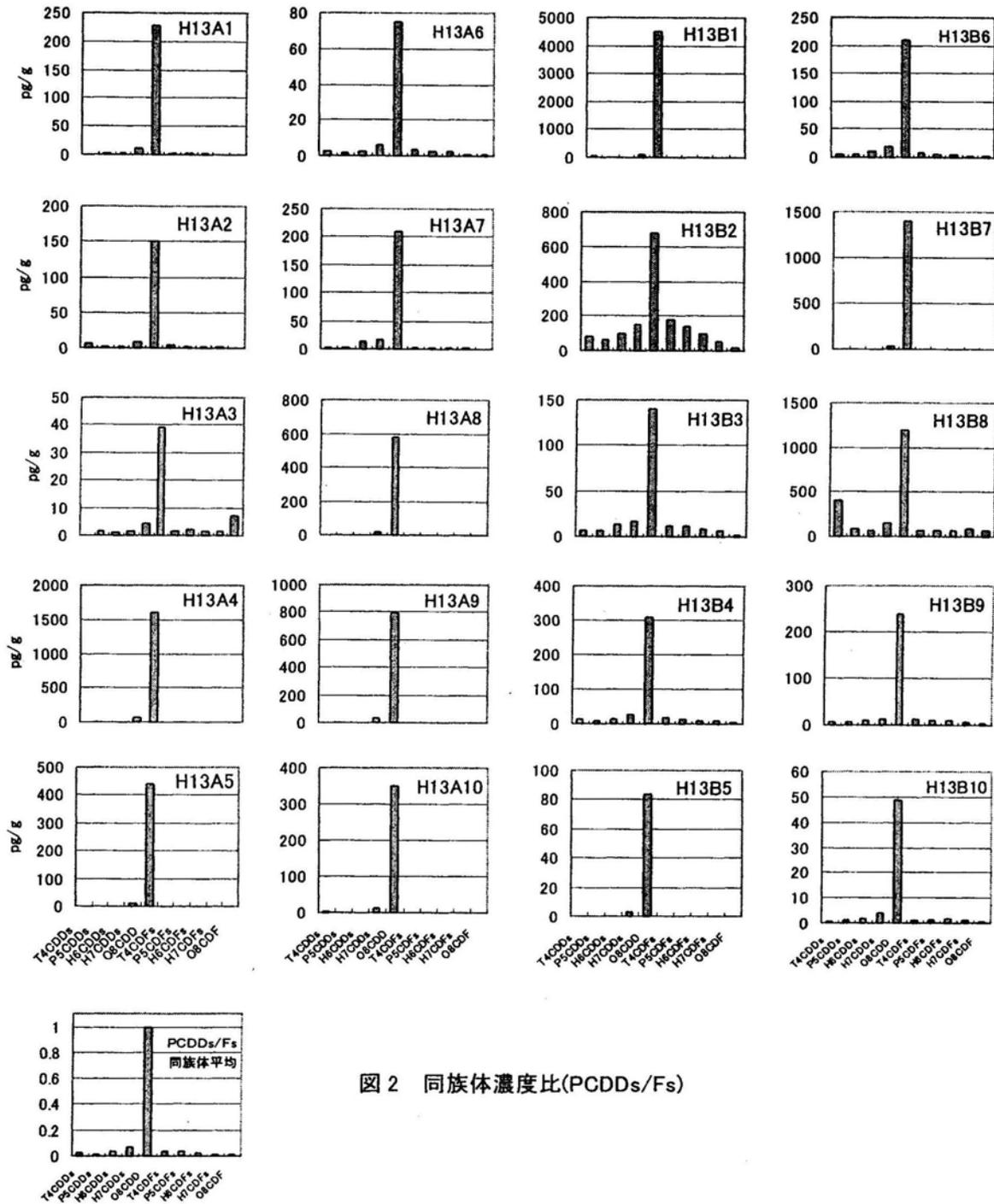


図2 同族体濃度比(PCDDs/Fs)

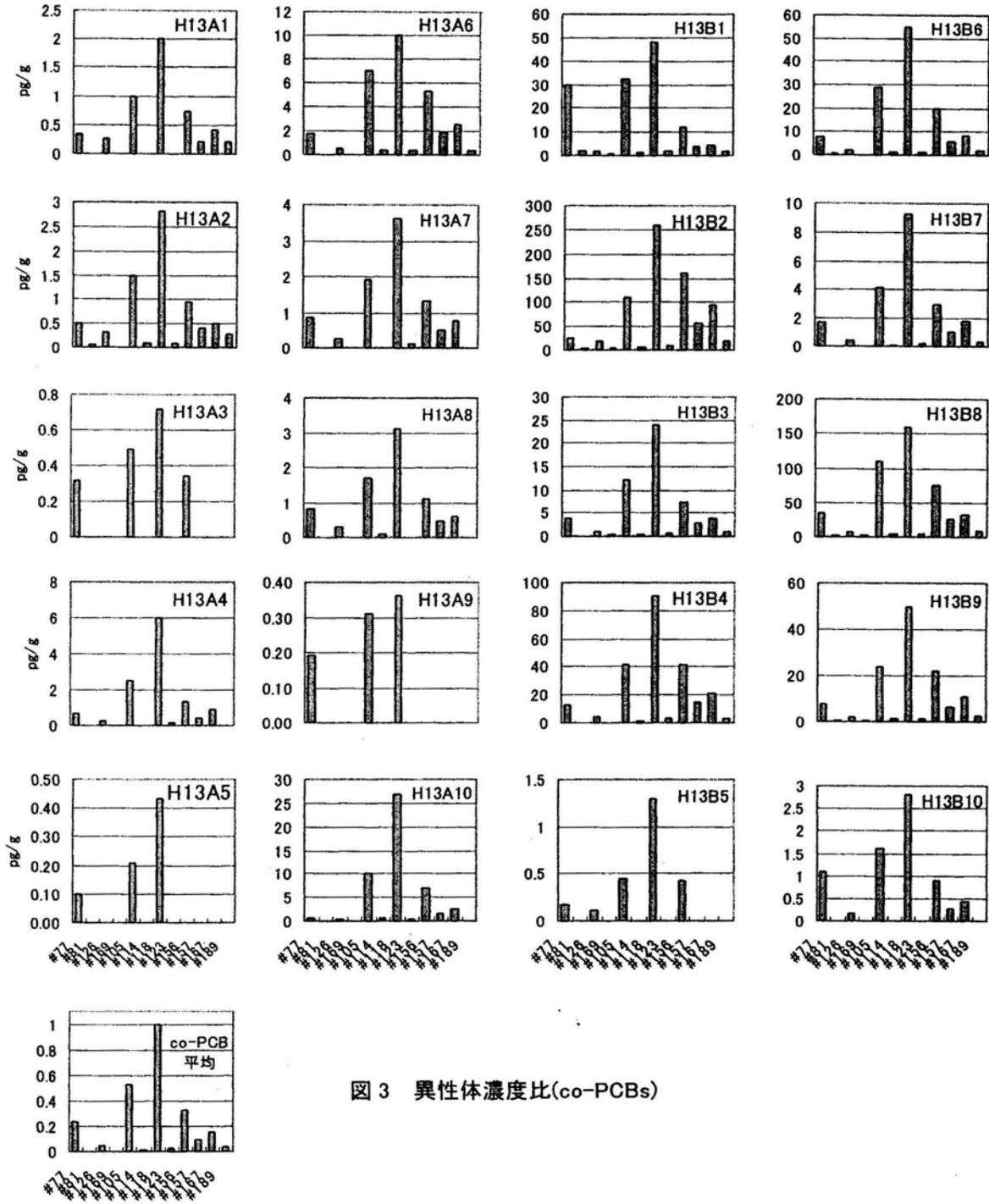


図3 異性体濃度比(co-PCBs)

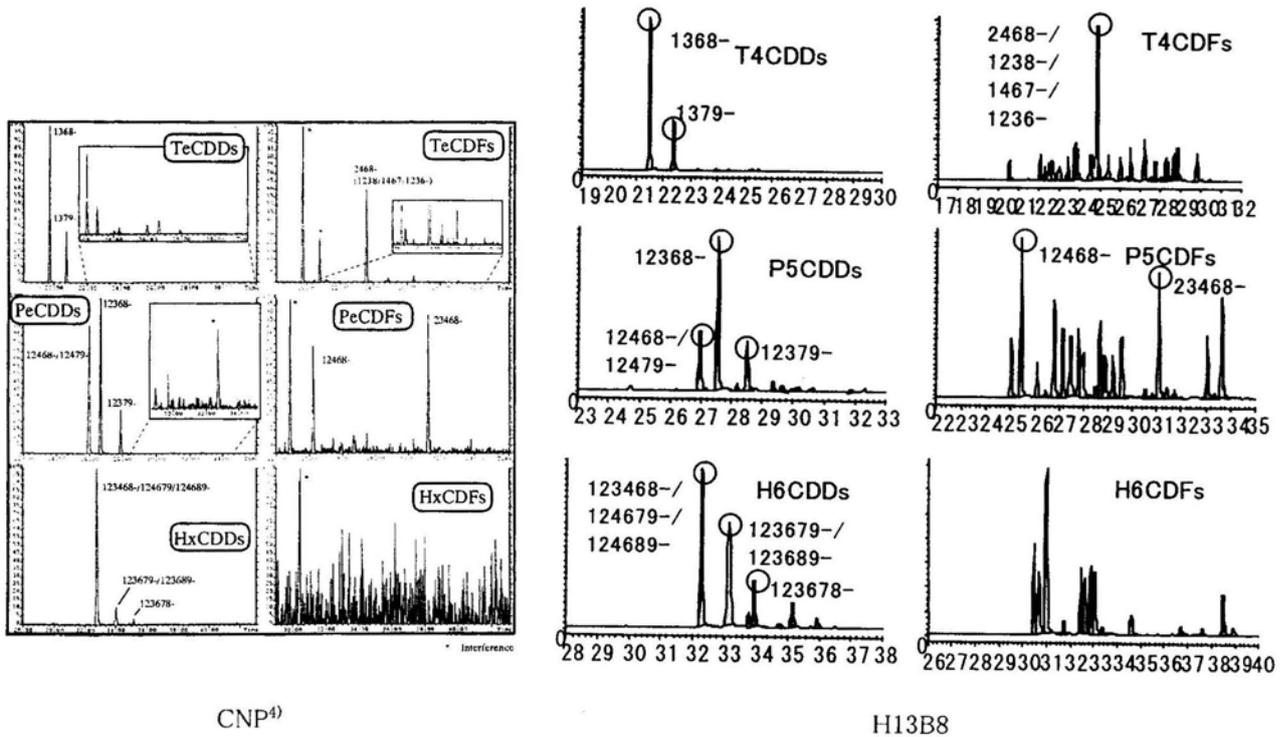


図4 クロマトグラフの比較

る傾向があった。この傾向は全体の平均パターンについても同じである。これらの特徴は、報告されている焼却パターン²⁾⁻³⁾とは異なり、土壌特有の形である。その中で検体番号 H13B8 は T4CDDs がかなり高く、他と異なるパターンを示した。この検体については次の項で更に考察する。

次に co-PCB について、各同族体ごとの実測濃度を図 3 に示す。また、同様に最も高い 2,3',4,4',5-PeCB(#118)の実測濃度を 1 とした場合の各異性体の比の検体平均(H13B8 を除く)を併せて示す。検体ごとによって検出されない異性体もあるが、検出されたものは概ね平均のパターンと似た傾向を示した。また、全ての検体で 2,3',4,4',5-PeCB(#118)の濃度が最も高く、次いで 2,3,3',4,4'-PeCB(#105), 2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)が高い場合が多く見られた。

4 特異な同族体濃度比を持つ検体の由来

H13B8 の検体が示した濃度比は T4CDDs 濃度が非常に大きいことから、燃焼とは違った由来があるのではと考えられる。そこで、先山らの除草剤 CNP に含まれるダイオキシン類についての報告⁴⁾で示された特徴と比べてみた。CNP と 検体 H13B8 から得られたクロマトグラフを図 4 に示す。CNP では 1368-と 1379-T4CDD を主成分とするダ

イオキシソンのピークが検出されている。また、2468-位に塩素がついた異性体がピークとして高く現れている。これら CNP のピークは H13B8 でも見ることができ、特に 2468-TeCDF のピークは他の検体と比べて顕著に現れている。これらのことは、かつてこの地点に CNP が撒かれた可能性があることを示唆している。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局土壌農薬課：ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (2000)
- 2) 東野和雄 他：東京都環境科学研究所年報, 187~193, (2000)
- 3) 山本 務 他：香川県環境研究センター所報, No.25, 86~94, (2000)
- 4) 先山孝則 他：第 8 回環境化学討論会講演要旨集, 210~211, (1999)