

B-23 四重極 GC/MS による河川底質ダイオキシン類の簡易測定技術

独立行政法人土木研究所 ○小森 行也
 京都大学大学院 田中 宏明
 東和科学株式会社 八十島 誠
 独立行政法人土木研究所 鈴木 穰

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も可能になる。

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。

本稿では、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. 検討試料及び四重極 GC/MS による測定方法

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、ほぼ等間隔で採取した汚染された底質 60 試料である。エクマンバージ型採泥器を用いて表層 10~20cm を採泥した。60 試料のうち 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、81~19,000 pg-TEQ/g (中央値:210 pg-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

採取 60 試料については、四重極 GC/MS による測定を行った。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 $^{\circ}$ C (1min) $\rightarrow$ 15 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 210 $^{\circ}$ C (0min) $\rightarrow$ 3 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 290 $^{\circ}$ C (0min) $\rightarrow$ 10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 330 $^{\circ}$ 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。

3. 特定異性体の定量値による TEQ の推定

公定法と四重極 GC/MS による測定を行った 25 試料の定量結果を用い、特定異性体の定量値から TEQ を推定する簡易測定法の検討を行った。

3. 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、直線回帰の相関係数 (r) が高い異性体各 5 化合物を表-1 に示した。

(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 1278-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。60 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 23478-PeCDF、12378-PeCDF を除いた。

(4) 以上の結果、2378-TeCDF、234678-HxCDF を簡易測定に用いる特定異性体候補とし、以下の検討では相関係数の高い 2378-TeCDF を特定異性体とした。

表-1 各異性体とTEQの関係

	Y=ax+b		
	a	b	r
23478-PeCDF	0.91	185	0.999
12378-PeCDF	0.80	51	0.996
2378-TeCDF	0.39	245	0.995
1278-TeCDF	0.38	253	0.994
234678-HxCDF	13	-282	0.990

3. 2 特定異性体 (2378-TeCDF) の定量値による TEQ の推定

(1) 1点検量線による方法

定期モニタリング調査等により高濃度汚染が判った場合の汚染範囲の確認を想定する。モニタリング調査時の高濃度汚染試料が保管されていることを前提とすると、この高濃度汚染試料を四重極 GC/MS を用いて 2378-TeCDF を定量することにより、2378-TeCDF の定量値と TEQ の関係から 1 点検量線を作成することが出来る。本検討では、公定法による DXNs 濃度 (TEQ) が判っている 25 試料について、それぞれ 1 点検量線の傾き 25 通りを求めた。この傾きは、0.1~3.05 と大きく異なっていたが、これらは各試料の異性体構成に起因する。ここでは、傾きを大きき順に並べ、非超過確率 25%、50%、75%の傾きを用い 60 試料の TEQ を推定した。

(2) 多点検量線 (5 点検量線) による方法

複数の試料について公定法での測定も行い、測定結果が得られた後に四重極 GC/MS による 2378-TeCDF の定量値と公定法による TEQ の関係式から TEQ を推定する場合を想定する。本検討では、四重極 GC/MS による 2378-TeCDF 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。公定法による測定結果を得るまでには 1 ヶ月程度の期間を要することから、1 点検量線による推定を行っておき公定法の結果を得た後に修正することイメージする。選出した 5 試料による検量線を用い 60 試料の TEQ を推定した。

4. 簡易測定技術を用いた小河川のダイオキシン類汚染調査

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。60 試料について 2378-TeCDF の定量値から前述の 1 点検量線、5 点検量線により推定した TEQ の値を基に作成したものに加え、公定法の TEQ を持つ 25 試料を基に作成したもの、簡易測定マニュアルに準じて求めた値を基に作成 (四重極 GC/MS(TEQ)) したものも図-1 に示した。各測定法により推定した濃度分布から調査区間の濃度分布割合を求め表-2 に示した。公定法と 2378-TeCDF (1 点検量線の傾きが平均的な非超過確率 50%のケース、5 点検量線のケース) の結果を比較すると、2378-TeCDF では 150 pg-TEQ/g 以下の占める割合が大きく、150-300 pg-TEQ/g の占める割合が小さい結果となったが、300 pg-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、容易に濃度分布を知ることが可能であり、DXNs の簡易測定技術として現場への適用可能性が確認された。また、簡易測定マニュアルに準じた四重極 GC/MS(TEQ)と比較しても、公定法の場合と同様の傾向であり、150 pg-TEQ/g 以下の占める割合が大きく、150-450 pg-TEQ/g 以上の占める割合が小さい結果であった。

以上、1点検量線については非超過確率50%のケースについて比較したが、25%の傾きが小さいケースでは推定値が小さく、75%の傾きが大きいケースでは推定値が大きくなることから、1点検量線から推定される値は、多点検量線での推定値が求まるまでの暫定値とする。

5. まとめ

特定異性体(2378-TeCDF)の定量値からTEQを推定する方法(多点検量線)を用い、汚染現場の濃度分布調査への適用可能性について検討した結果、150 pg-TEQ/g以下の判定で公定法、簡易測定マニュアルによる方法と異なった結果を示したものの、300 pg-TEQ/g以上の判定では同等の値を示し、容易に高濃度汚染の範囲を知るDXNsの簡易測定技術としての現場適用可能性が確認された。

今後は、他の汚染地域での確認調査を行うとともに、2378-TeCDF以外の異性体についても検討を行う予定である。

6. 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)

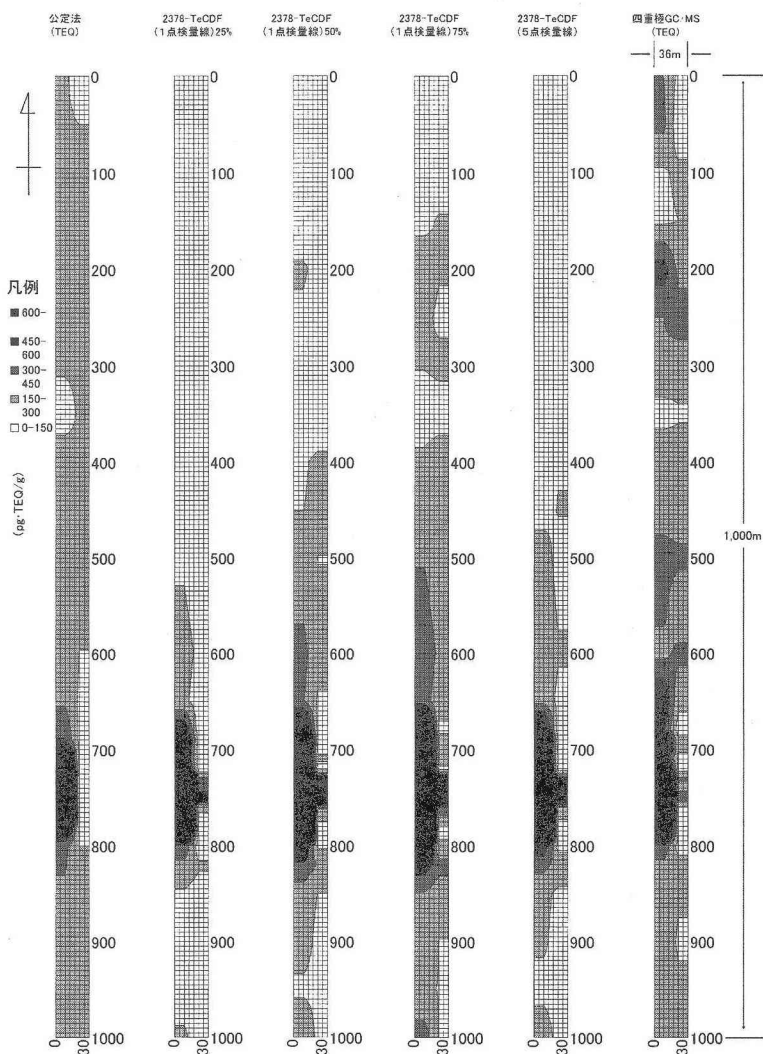


図-1 各測定法の結果を基に作成した濃度分布(%)

表-2 各測定法により求めた調査区間の濃度分布(%)

濃度範囲 (pg-TEQ/g)	公定法 (TEQ)	2378-TeCDF(1点検量線)			2378-TeCDF (5点検量線)	四重極GC/MS (TEQ)
		(25%)	(50%)	(75%)		
0・150	14	80	53	30	67	15
150・300	77	10	31	48	22	57
300・450	3	2	6	11	2	19
450・600	1	1	1	1	2	3
600・	5	7	9	10	8	6