

旧嘉手納飛行場(25)土壤等確認調査

調査報告書

〔考察と提案〕

平成 25 年 7 月

沖縄防衛局 調達部
一般財団法人 沖縄県環境科学センター

目 次

1. 業務概要	
(1) 業務名称	1
(2) 業務目的	1
(3) 調査対象地	1
(4) 履行期限	1
(5) 発注者	1
(6) 受注者	1
(7) 適用法規及び基準類	3
(8) 業務内容	4
(9) 分析再委託先	6
2. 調査方法	
(1) 解析業務	7
3. 考察	
(1) 土壌調査	8
(2) ドラム缶付着物調査	11
(3) まとめ	18
4. 提案	
(1) 土壌汚染対策	19
(2) 埋設ドラム缶対策	19
(3) その他	19

[巻末資料]

平成 23 年度 ダイオキシン類に係る環境調査結果(抜粋)

参考文献(抜粋)

同族体組成比・異性体組成比 パターン図

1. 業務概要

本業務は、旧嘉手納飛行場返還跡地内において、ドラム缶が埋設されていた場所の周辺土壌および地中より発見されたドラム缶の付着物について、土壌等確認調査業務を実施したものである。

(1) 業務名称

旧嘉手納飛行場(25)土壌等確認調査

(2) 業務目的

本業務は、調査対象地において、ドラム缶が埋設されていた場所の周辺土壌および埋設ドラム缶より付着物を採取し、土壌汚染対策法に基づく特定有害物質、油分、油臭、油種の特定、ダイオキシン類、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T)およびポリ塩化ビフェニル(PCB)の分析、さらにドラム缶表面に記されている文字を判読することで、地中から発見されたドラム缶内容物の確認および周辺土壌への漏洩状況を把握することを目的とした。

(3) 調査対象地

旧嘉手納飛行場返還跡地内(図 1-1)

(4) 履行期限

自：平成 25 年 6 月 29 日

至：平成 25 年 7 月 31 日

(5) 発注者

発注者： 沖縄防衛局

所在地： 沖縄県中頭郡嘉手納町字嘉手納 290-9

連絡先： (098) 921-8131 (内線 371)

(6) 受注者

受注者： 一般財団法人沖縄県環境科学センター

所在地： 沖縄県浦添市字経塚 720 番地

連絡先： (098) 875-5208

建設コンサルタント事業所登録 建 19 第 7551 号

計量証明事業登録 沖縄県 濃第 18 号

土壌汚染対策法指定調査機関登録 環 2003-2-226

管理技術者： ██████████

担当技術者： ██████████、██████████

(7) 適用法規及び基準類

本業務の実施にあたっては、「旧嘉手納飛行場(25)土壌等確認調査」の特記仕様書、
図面などによるほか、J I Sに定める試験方法に基づき実施した。また、規格のない
ものについては、「地質調査の方法と解説（地盤工学会）」および「土質試験の方法と
解説（地盤工学会）」に準拠して実施した。

土壌調査は監督官との協議によるほか、下記の法令および基準に準拠して実施した。

- 1) 土壌汚染対策法、土壌汚染対策法施行令、土壌汚染対策法施行規則
- 2) 土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン（改定第2版）
（環境省水・大気環境局土壌環境課）
- 3) 環境省の油汚染対策ガイドライン（社団法人土壌環境センター編）
- 4) ダイオキシン類対策特別措置法、ダイオキシン類対策特別措置法施行令、
ダイオキシン類対策特別措置法施行規則
- 5) ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル
（環境省水・大気環境局土壌環境課）
- 6) 低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法(第1版)
（平成25年環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部）

(8) 業務内容

業務内容を表 1-1 に示す。

業務フローを図 1-2 に、業務工程を図 1-3 に示す。

表 1-1 業務内容

項目	規格・寸法	単位	設計 数量	実施 数量	備考
1. 解析業務					
資料整理とりまとめ	分析結果の考察等	業務	-	1	
打合せ協議		業務	-	1	

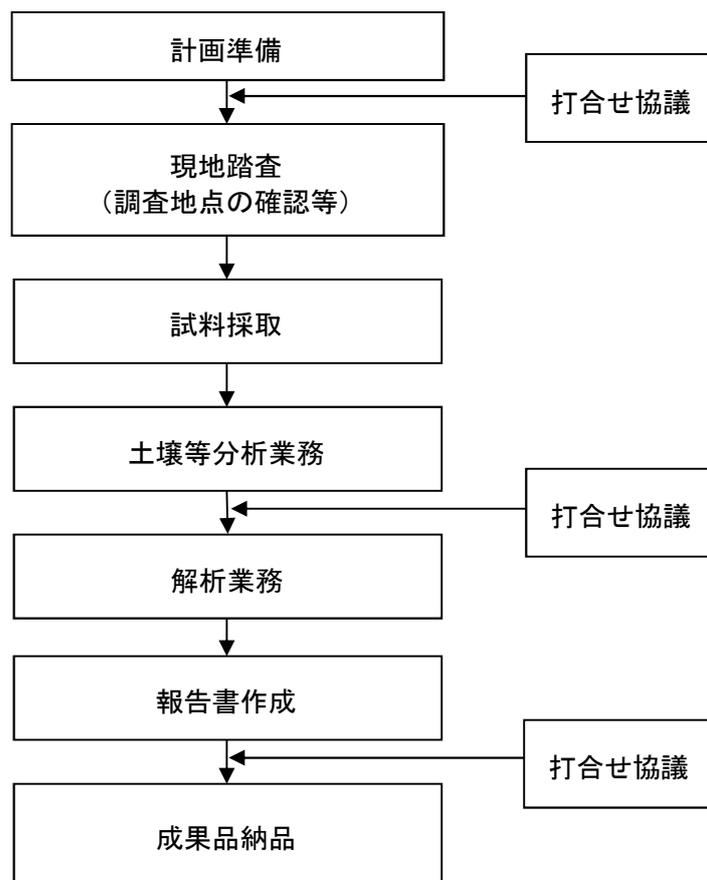


図 1-2 業務フロー

種別	月別		6月		7月	
	10	20	10	20	10	20
1.協議・打合せ					29	
2.試料採取					-	
3.土壌等分析業務						
4.解析業務						
5.成果品の提出						31

図 1-3 業務工程

(9) 分析再委託先

弊社は、ダイオキシン類の分析を行っていないため、下記の理由によりダイオキシン類等の分析を株式会社タツタ環境分析センターに再委託した。

本業務において、ダイオキシン類の測定は、平成 25 年度の環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格を有する測定機関における分析が必要であること、および早急にドラム缶内容物を特定する必要があることから、油種の特定を含めて速やかに分析可能な株式会社タツタ環境分析センターに測定を再委託した。

再委託先の詳細を表 1-2 に示す。

表 1-2 分析再委託先詳細

商号	株式会社タツタ環境分析センター
所在地	〒901-2111 大阪府東大阪市岩田町 2 丁目 3 番 1 号
連絡先	TEL:06-6725-6688 FAX:06-6721-0773
事業登録	計量証明事業：大阪府知事登録第 10091 号(濃度) 特定計量証明事業：大阪府知事登録第 10325 号 土壤汚染対策法指定調査機関：大阪府知事指定 H15-1-20 環境省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格 ：平成 24～26 年度 一般環境大気、公共水域水質、地下水質、土壌、底質、排出ガス、排出水、焼却灰、その他の燃え殻及びばいじん、作業環境
再委託項目	ダイオキシン類、油種の特定

2. 調査方法

(1) 解析業務

調査結果の解析として、分析結果より仮置土および埋立地点土壌の有害物質による汚染状況について考察した。また、ドラム缶付着物について、ダイオキシン類の異性体分布を解析し、ドラム缶内容物の考察を行った。

以上より、現況についての考察を行い、課題を整理し、今後の調査・対策について提案した。

3. 考察

(1) 土壌調査

仮置土は、土壌汚染対策法が定める要措置区域の指定に係る基準、ダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準について、基準値の超過はなかった。油分は 150 mg/kg 検出され、油臭はやっと感知できるにおいが確認された。

埋設地点土壌は、ダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準について基準値の超過はなかったが、土壌汚染対策法が定める要措置区域の指定に係る基準について、砒素及びその化合物(0.013 mg/L)、ふっ素及びその化合物(1.8mg/L)が基準値を超過して検出された。油分は定量下限値未満であり、油臭はやっと感知できるにおいが確認された。

① 砒素及びその化合物

埋設地点土壌について、砒素及びその化合物の土壌溶出量結果は、0.013mg/L(基準値 ≤ 0.01 mg/L)であった。土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン(改定第2版)によると、砒素は自然由来の土壌汚染と判断された事例が最も多い物質であり、土壌溶出量結果が基準値の概ね10倍を超える場合に人為的原因である可能性が比較的高くなるとされている。

今回検出された砒素及びその化合物の量は、基準値の1.3倍であることから自然由来の土壌汚染であると推定された。

② ふっ素及びその化合物

埋設地点土壌について、ふっ素及びその化合物の土壌溶出量結果は、1.8 mg/L(基準値 ≤ 0.8 mg/L)であった。土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン(改定第2版)によると、ふっ素も自然由来の土壌汚染と判断された事例が多い物質であり、土壌溶出量結果が基準値の概ね10倍を超える場合に人為的原因である可能性が比較的高くなるとされている。

また、ふっ素が自然由来の土壌汚染である場合は、海水の影響であることが多い。海水には、ふっ素と共にほう素も含まれており、海水の影響による自然由来の土壌汚染である場合は、ほう素及びその化合物の溶出量もふっ素及びその化合物と共に高い値を示すことが多い¹⁾。

埋設地点土壌は、ふっ素及びその化合物の量が基準値の2.3倍を示したが、ほう素及びその化合物は0.08 mg/Lと低い値であった。このことから、ふっ素及びその化合物の汚染原因は、海水の影響による自然由来の土壌汚染ではないと推定されるが、汚染原因は不明である。

1) 0 建設工事における自然由来重金属等含有岩石・土壌への対応マニュアル(暫定版)
建設工事における自然由来重金属等含有土砂への対応マニュアル検討委員会

③ ダイオキシン類

仮置土および埋設地点土壌に含まれるダイオキシン類濃度(52 pg-TEQ/g、140 pg-TEQ/g)は、ダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準(1000 pg-TEQ/g以下)、調査指標値(250 pg-TEQ/g)を下回る値ではあるが、日本国内各地の土壌のダイオキシン類濃度と比較すると高い値を示している(添付書類 平成23年度ダイオキシン類に係る環境調査結果 参照)。

日本におけるダイオキシン類の主要な発生源としては、ゴミ焼却、PCB製造、PCPやCNPなどの農薬の使用が知られており、ダイオキシン類の異性体分布を解析することで主要な発生源の特定が行われている。

仮置土および埋設地点土壌のダイオキシン類の異性体は、OCDDの含有量が多いことが確認された(図3-1)。これは、PCP(ペンタクロフェノール)の同族体分布²⁾と類似している。このことから、仮置土および埋設地点土壌のダイオキシン類は、PCP由来のダイオキシン類であることが推定される。

PCP(ペンタクロフェノール)・ナトリウム塩

登録:1955年4月6日(殺菌剤)、1957年3月30日(除草剤)。他にカルシウム塩、バリウム塩、銅塩があるが、前二者の登録はすでに失効している。

用途:殺菌剤。除草剤。シロアリ駆除剤。木材防腐剤。

毒性:劇毒区分-劇物(1%以下は指定なし)。魚毒性-水質汚濁性農薬。日本で製造されたPCP中には、1.9~720ppmのダイオキシン類が検出されている。

環境汚染:1986年に公表された水田土壌の分析結果によれば、PCPに由来すると思われるOCDDが1.7~130ppb検出された。

(農薬毒性の辞典³⁾より抜粋)

2) Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, and Junko Nakanishi

Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations
Chemosphere 44[4] 873-885(2001)

3) 農薬毒性の辞典

植村振作・河村宏・辻万千子・富田重行・前田静夫

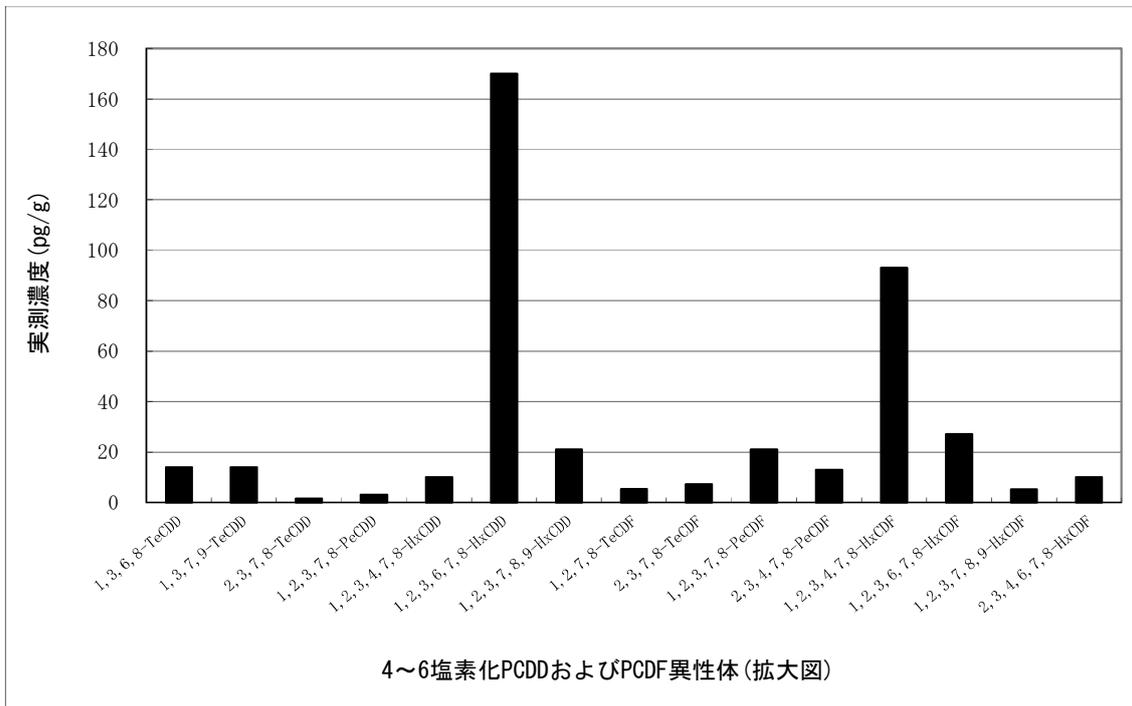
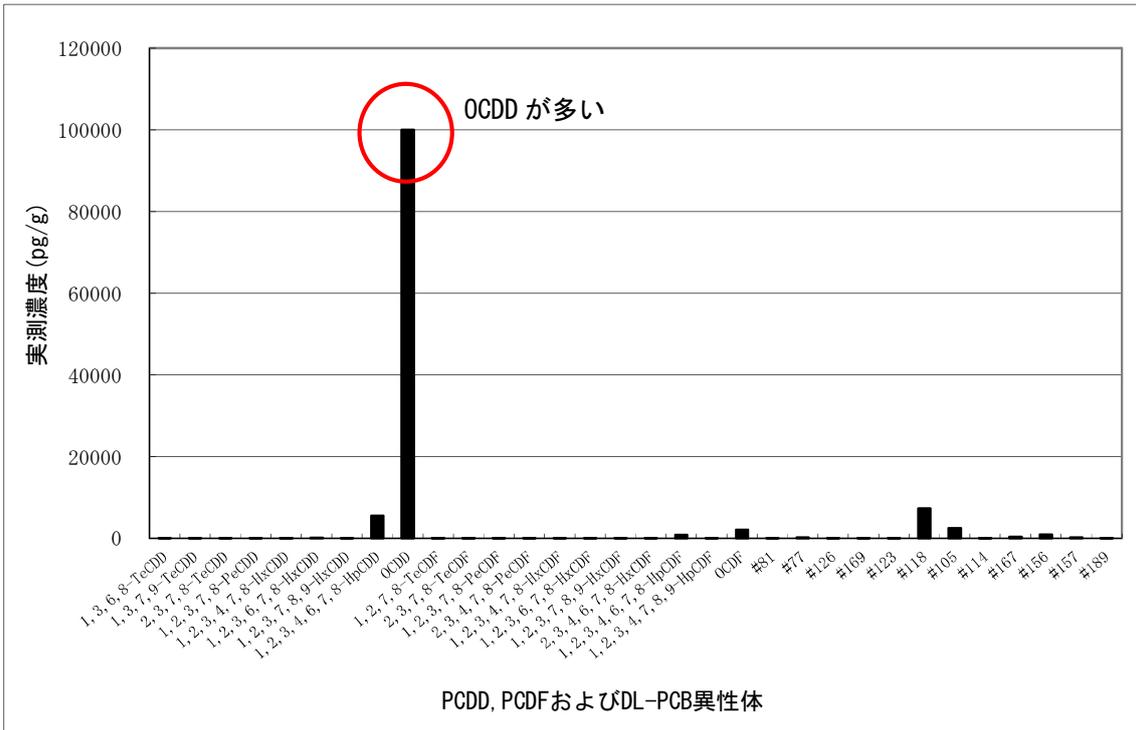


図 3-1 埋設地点土壌の異性体分布

(2) ドラム缶付着物調査

ドラム缶付着物からは、主としてC12～C28を含むTPHが180～93000 mg/kg 検出された。ダイオキシン類は62～1100 pg-TEQ/g 検出された。2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T)は0.5～6.5 mg/kg 検出された。2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)およびPCBは定量下限値未満であった。

ドラム缶付着物(水)は、ダイオキシン類が28 pg-TEQ/L 検出された。2,4,5-Tは0.087 mg/L 検出された。TPH、2,4-DおよびPCBは定量下限値未満であった。

① 油種の特定

ドラム缶付着物について、GC-FID法によりTPH濃度を測定したところ、C12～C28の軽油の炭素範囲の濃度が高かった。このことから、ドラム缶には、灯油や軽油またはA重油が含まれていたことが推定された。

② 2,4-D、2,4,5-T

ドラム缶付着物から、2,4,5-Tが検出された。このことから、ドラム缶には、2,4,5-Tが含まれていたことが推定された。

2,4,5-T(2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸)

登録：1964年9月9日 失効：1975年4月17日

用途：除草剤。フェノキシ系の薬剤で造林地で、広葉雑草やかん木を枯らすのに用いられた。アメリカ軍は、ベトナム戦争の際、枯葉剤として2,4,5-Tと2,4-Dの混合剤「オレンジ」剤をジャングルなどに散布した。

毒性：劇毒区分-登録当初は指定なしであったが、1971年に劇物となる。魚毒性-B類。2,4,5-トリクロロフェノールを原料として製造するため、猛毒物質2,3,7,8-TeCDDを含有する。

環境汚染：国有林で2,4,5-T系除草剤散布は、1968～1970年にかけて実施されたが、全林野労組の枯殺剤反対闘争の結果、1971年4月、林野庁は2,4,5-T剤の使用中止を決めた。

(農薬毒性の辞典³⁾より抜粋)

3) 農薬毒性の辞典

植村振作・河村宏・辻万千子・富田重行・前田静夫

③ ダイオキシン類

ドラム缶付着物に含まれるダイオキシン類濃度は、62～1100 pg-TEQ/g および 28 pg-TEQ/L(水)の値を示した。

ドラム缶付着物について、ダイオキシン類の異性体は以下のようなパターンが確認された。

- 1) OCDD の含有量が多いものが確認された(図 3-2)。
- 2) 2, 3, 7, 8-TeCDD の含有量が多いものが確認された(図 3-3)。
- 3) 2, 3', 4, 4', 5-PeCB(#118)の含有量が多いものが確認された(図 3-4)。
- 4) 上記 3 種類のすべてのパターンを含むものが確認された(図 3-5)。

OCDD は、過去に農薬で使用されていた PCP に高い濃度で含有されていたことが知られている。また、2, 3, 7, 8-TeCDD は、過去に農薬で使用されていた 2, 4, 5-T に高い濃度で含有されていたことが知られている。また、2, 3', 4, 4', 5-PeCB(#118)は、過去に絶縁油で使用されていたポリ塩化ビフェニル(PCB) に高い濃度で含有されていたことが知られている。このことから、ドラム缶付着物のダイオキシン類は、PCP 由来のダイオキシン類、2, 4, 5-T 由来のダイオキシン類および PCB 由来のダイオキシン類が混入していることが推定される。

なお、その他の物質由来のダイオキシン類が混入しているかは不明である。

ドラム缶付着物(水)に含まれるダイオキシン類濃度は、28 pg-TEQ/L であった。ダイオキシン類は、土壌粒子やフミン質等に吸着して水に混入する機会が多いことが知られており、水のダイオキシン類濃度は、それらの混入に大きく影響される。

ドラム缶付着物(水)は、分析に供した試料中に土壌粒子を混入していた。このことから、ドラム缶付着物(水)に含まれるダイオキシン類は、試料に混入していた土壌粒子に由来するダイオキシン類の可能性がある。

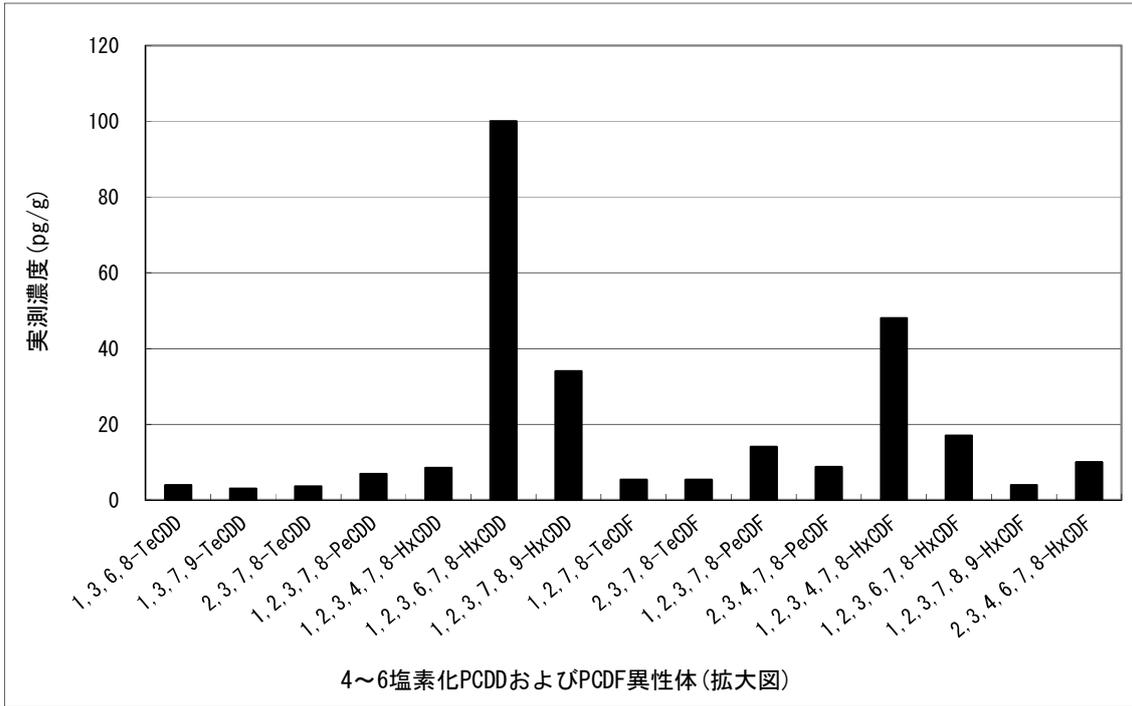
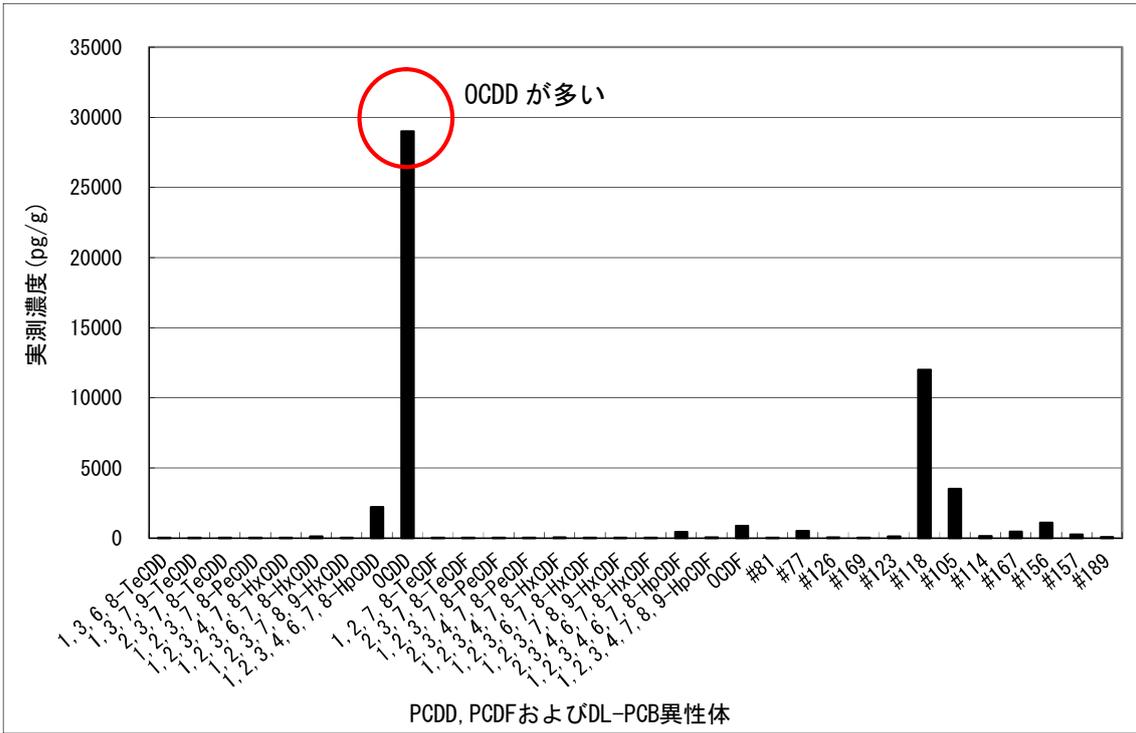


図 3-2 ドラム缶付着物 No. 4 の異性体分布

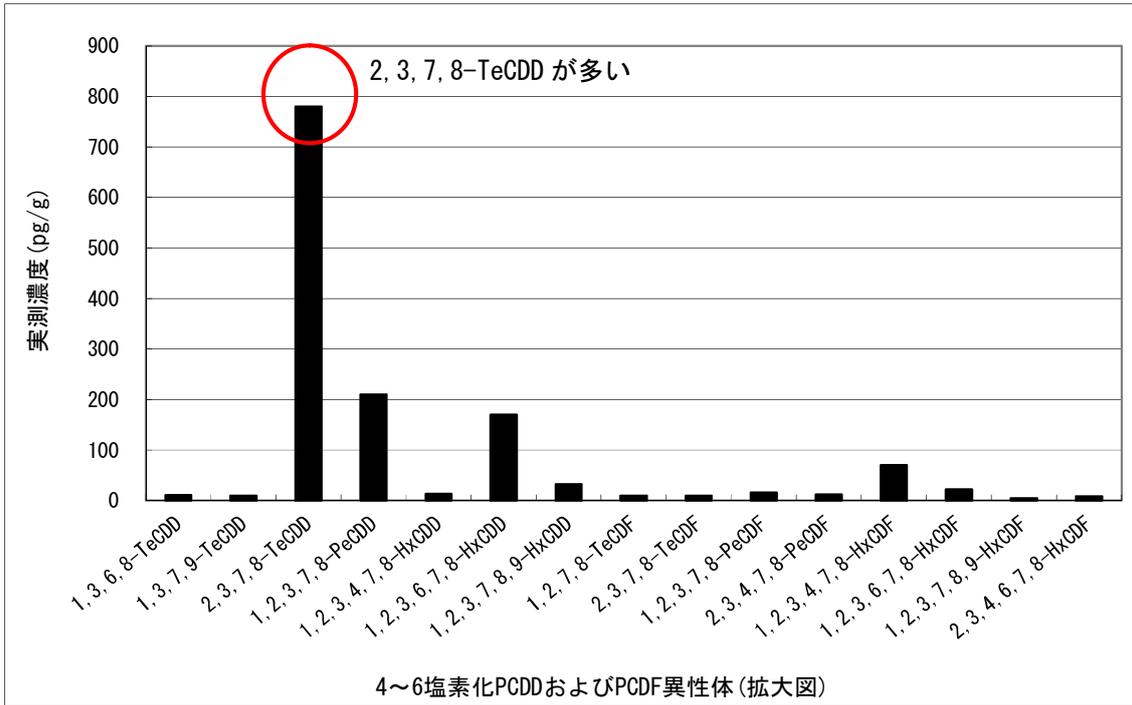
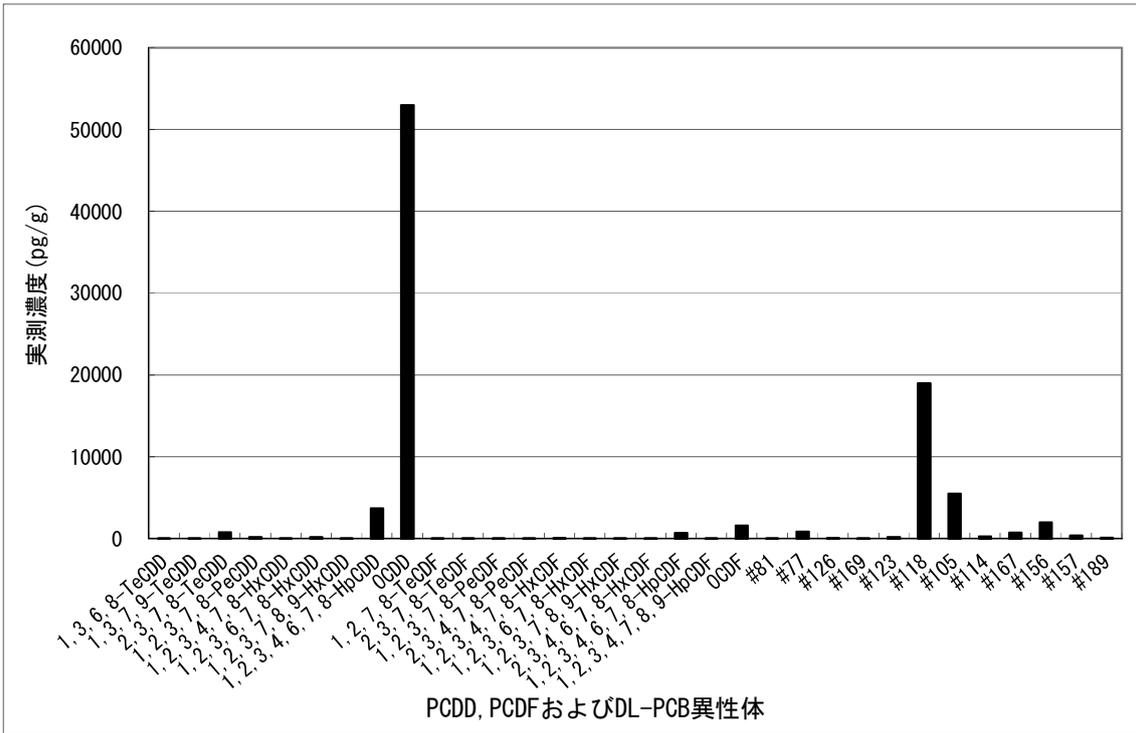


図 3-3 ドラム缶付着物 No. 6 の異性体分布

(3) PCB(ポリ塩化ビフェニル)

ドラム缶付着物の PCB は、すべて定量下限値未満(50 mg/kg 未満)であった。

一方で、ダイオキシン類の分析結果から、ドラム缶付着物には、ダイオキシン様 PCB(コプラナーPCB)が含まれていることがわかった。特に 2,3',4,4',5-PeCB(#118) は、11,000~230,000 pg/g (0.011~0.23 mg/kg)検出された。

PCB は過去に絶縁油で使用されており、その PCB 中には#118 が 0.4~10%程度含まれていた⁴⁾。

ドラム缶付着物 No.8 において、ドラム缶付着物中の#118 が PCB 由来で、その濃度を PCB 濃度の 10%であると仮定すると、ドラム缶付着物 No.8 (#118 : 0.23 mg/kg) には、PCB が 2.3 mg/kg 含まれていると計算される。

このことから、ドラム缶付着物には、「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法(第1版)」の定量下限値 50mg/kg 未満ではあるが、PCB が含まれていると推定される。

4) 高菅 卓三, 井上 毅, 大井 悦雅

各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析方法

環境化学, Vol.5, No.3, pp.647-675, 1995

(4) まとめ

① 仮置土および埋設地点土壌

土壌調査の結果から、埋設地点の土壌について、土壌汚染対策法が定める要措置区域の指定に係る基準について、砒素及びその化合物(0.013 mg/L)、ふっ素及びその化合物(1.8 mg/L)が基準値を超過して検出された。砒素及びその化合物による汚染の原因は、自然由来であることが推定された。ふっ素及びその化合物の汚染原因は、海水の影響による自然由来の土壌汚染ではないと推定されたが、汚染原因は不明である。

仮置土および埋設地点土壌に含まれるダイオキシン類濃度は、ダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準および調査指標値を下回る量ではあるが、日本国内各地の土壌のダイオキシン類濃度と比較すると高い値を示した。仮置土および埋設地点土壌に含まれるダイオキシン類は、ダイオキシン類の異性体分布から、PCP 由来であることが推定される。

② ドラム缶付着物

ドラム缶付着物調査の結果から、ドラム缶付着物より油類、2,4,5-T およびダイオキシン類が確認された。また、ダイオキシン類の異性体分布から、PCP、PCB の存在も推定された。したがって、埋設されたドラム缶には、油類(灯油や軽油または A 重油)、2,4,5-T、PCP、PCB が単体あるいは混合された状態で含まれていたと推定される。

なお、その他の物質が混入していたかは不明である。

4. 提案

(1) 土壌汚染対策

調査対象地では、土壌汚染対策法が定める要措置区域の指定に係る基準について、砒素及びその化合物、ふっ素及びその化合物が基準値を超過し、土壌汚染が確認された。したがって、土壌汚染対策法に則り「**土壌汚染対策法に基づく調査及び措置に関するガイドライン(改定第2版)**」にしたがい、土壌汚染調査および措置を実施することを提案する。

(2) 埋設ドラム缶対策

調査対象地には、現在複数のドラム缶が埋設されていることが確認されている。また、これらのドラム缶も今回調査されたドラム缶と同様に、油類、ダイオキシン類、2,4,5-トリクロフェニル酢酸(2,4,5-T)あるいはPCPといった農薬類に汚染されている可能性があり、早急に撤去することが望ましい。埋設ドラム缶を撤去する際には、作業中に新たに埋設ドラム缶が発見されることも考えられ、周辺環境への汚染拡大防止、作業者の安全確保、廃棄物の適正な処理をおこなうために、「**埋設農薬調査・掘削等マニュアル**」、「**建設工事で遭遇する廃棄物混じり土対応マニュアル**」、「**建設工事で遭遇するダイオキシン類汚染土壌対策マニュアル**」にしたがった調査・掘削・廃棄を提案する。

(3) その他

本調査では、埋設地点土壌について、砒素及びその化合物、ふっ素及びその化合物が基準値を超過して検出され、ダイオキシン類濃度が環境基準および調査指標値を下回る量ではあるが、日本国内各地の値と比較すると高い値を示している。ドラム缶付着物(水)については、ダイオキシン類が28 pg-TEQ/Lおよび2,4,5-Tが0.087mg/Lそれぞれ検出された。よって、ドラム缶付着物による地下水汚染の有無を確認するため、ドラム缶埋設地周辺4方位に観測井を設け、地下水の流向を確認した後、地下水下流側で地下水の水質汚濁に係る環境基準項目、ダイオキシン類および2,4,5-Tを調査することを提案する。なお、ダイオキシン類の調査については、「**ダイオキシン類測定のための地下水の採水に係る留意事項について(平成12年環水企231号)**」を参考に、地下水試料への土壌粒子の混入に留意し調査することを提案する。

本調査では、2,4,5-Tが検出され、また、ダイオキシン類の異性体分布からPCPの存在も推定された。これらは、人や環境への毒性、難分解性、高蓄積性及び人等への長期毒性等を有することから現在、農薬取締法で販売・使用が禁止されている。農薬取締法で販売・使用が禁止されている農薬は、27種類あるが、2,4,5-T以外の農薬の調査は、今回行っていない。他の農薬による汚染の有無を確認するために、ドラム缶付着物の2,4,5-T以外の農薬取締法で販売・使用が禁止された農薬の調査を提案する。

本調査では、ダイオキシン類の異性体分布の解析を行い、PCPおよびPCBの存在を推定した。しかしながら、ダイオキシン類の異性体分布の解析は、高い専門性が必要であることから、ダイオキシン類の専門家もしくは研究機関等において、さらに詳細な解析を行うことを提案する。

卷 末 資 料

平成23年度ダイオキシン類
に係る環境調査結果

平成23年度

ダイオキシン類に係る環境調査結果

平成25年3月

環 境 省

目 次

1	はじめに	1
2	調査地点数及び検体数	1
3	測定対象物質及び測定結果の表示方法	2
4	測定方法	2
5	調査結果	3
6	まとめ	5
表 1	平成 23 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果（総括表）	6
表 2	ダイオキシン類年度別調査地点数及び濃度	7
表 3	継続調査地点におけるダイオキシン類の濃度（平均値）の推移	8
図 1	平成 23 年度ダイオキシン類環境調査結果（大気）の濃度分布	9
図 2	継続調査地点における PCDD・PCDF の大気環境中の濃度平均値の経年変化	10
図 3	継続調査地点におけるダイオキシン類（公共用水域；水質）の濃度分布	11
図 4	継続調査地点における公共用水域の水質濃度平均値の経年変化	12
図 5	継続調査地点におけるダイオキシン類（公共用水域；底質）の濃度分布	13
図 6	継続調査地点における公共用水域の底質濃度平均値の経年変化	14
図 7	平成 23 年度ダイオキシン類環境調査結果（地下水質）の濃度分布	15
図 8	平成 23 年度ダイオキシン類環境調査結果（土壌）の濃度分布	16
別表 1	平成 23 年度ダイオキシン類環境調査結果（大気）県別調査地点数	17
別表 2	平成 23 年度ダイオキシン類環境調査結果（公共用水域水質・底質、地下水）県別調査地点数	18
別表 3	平成 23 年度ダイオキシン類環境調査結果（土壌）県別調査地点数	19
参考 1	ダイオキシン類に係る土壌の常時監視における調査の分類	20
参考 2	毒性等価係数について	21
別添	平成 23 年度ダイオキシン類環境調査結果地点別調査結果一覧	22
別添 1	大気	23
別添 2	公共用水域水質・底質	35
別添 3	地下水質	61
別添 4	土壌	66

1 はじめに

全国規模での環境中のダイオキシン類調査については、平成9年4月に施行された改正大気汚染防止法に基づき、平成9年度から地方公共団体により大気環境モニタリングが実施されているほか、旧環境庁においても、平成10年度に「ダイオキシン類全国緊急一斉調査」で大気、公共用水域水質・底質、地下水質及び土壌について、平成11年度に「平成11年度公共用水域等のダイオキシン類調査」で公共用水域水質・底質及び地下水質について調査してきているところである。

その後、平成12年1月にダイオキシン類対策特別措置法（以下「法」という。）が施行され、都道府県知事及び法の政令市（以下「政令市」という。）の長は、大気、水質（水底の底質を含む。）及び土壌のダイオキシン類による汚染の状況を常時監視し、その結果を環境大臣に報告することとされた。

これにより、法に基づく常時監視として、平成12年度から全国的に、大気、公共用水域水質・底質、地下水質及び土壌のダイオキシン類に係る調査が実施されている。

本資料は、平成23年度に実施されたダイオキシン類常時監視の結果として、都道府県知事等から環境大臣に報告されたダイオキシン類環境調査結果等を取りまとめたものである。

2 調査地点数及び検体数

平成23年度の各環境媒体における調査地点数及び検体数を表1に示した。

(1) 大気

平成23年度の大気調査は、全国756地点、2,337検体について行われた。

これらの調査地点は、平成9年度から大気汚染防止法に基づきダイオキシン類のモニタリングが実施されてきた地点を考慮して、都道府県及び政令市により選定され、調査が実施されたもののほか、環境省自らが定点調査している地点及び大気汚染防止法政令市が独自に調査している地点を含んでいる。また、756地点のうち689地点が、年間平均値を環境基準により評価することとしている地点である。

(2) 公共用水域水質

平成23年度の公共用水域の水質調査は、全国1,594地点（河川1,229地点、湖沼79地点、海域286地点）、2,123検体について行われた。

これらの調査地点は、水域を代表する地点を原則としつつ、ダイオキシン類の発生源及び排出水の汚濁状況、利水状況等を考慮して、都道府県及び政令市により効果的な監視のできる地点として選定され、都道府県、政令市のほか、一級河川のうち国の直轄管理区間については国土交通省地方整備局によって調査が行われた。

(3) 公共用水域底質

平成23年度の公共用水域の底質調査は、全国1,320地点（河川1,009地点、湖沼68地点、海域243地点）、1,374検体について行われた。

これらの調査地点は、公共用水域の水質調査地点と同一地点を原則としつつ、都道府県及び政令市により水域を代表する地点として選定され、都道府県、政令市のほか、一級河川のうち国の直轄管理区間については国土交通省地方整備局によって調査が行

われた。

(4) 地下水質

平成 23 年度の地下水質調査は、概況調査が全国 538 地点、539 検体について行われた。これらの調査地点は、都道府県及び政令市により地域の全体的な状況が把握できる地点が選定され、調査が行われた。

なお、このほかに継続監視調査（29 地点、30 検体）が実施された。

(5) 土壌

平成 23 年度の土壌調査は、一般環境把握調査が 674 地点、674 検体（うち 8 地点 8 検体は簡易測定法による）について、発生源周辺状況把握調査が 295 地点、295 検体について行われた。これらの調査地点は、ダイオキシン類の発生源の周辺を含め、一般環境における土壌中のダイオキシン類濃度の概況を把握するため、都道府県及び政令市の区域内において調査が実施されるよう年次計画を立てて調査地点を選定し、調査が行われた。

なお、このほかに対象地状況把握調査（8 区域 16 地点、16 検体）、継続モニタリング調査（1 区域 1 地点、1 検体）が実施された。

3 測定対象物質及び測定結果の表示方法

ダイオキシン類（PCDD、PCDF 及びコプラナー PCB のうち参考を示す異性体）を測定対象とし、測定結果は毒性等量（TEQ）で示した。これは、各異性体の実測濃度に毒性等価係数（TEF）を乗じそれらを合計したものである。

なお、平成 23 年度の調査は、毒性等価係数として WHO-TEF（2006）を用いた。

4 測定方法

(1) 大気

「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」

（平成 20 年 3 月 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室、大気環境課）

平成 14 年度調査からこれまでの 24 時間サンプリングによる測定方法に、1 週間連続サンプリング方法が追加されており、多くの自治体においては、1 週間連続サンプリング方法による調査が行われている。

(2) 公共用水域水質及び地下水質

JIS K 0312

（工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法）

(3) 公共用水域底質

「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」

（平成 21 年 3 月 環境省水・大気環境局水環境課）

(4) 土壌

「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」

（平成 21 年 3 月 環境省水・大気環境局土壌環境課）

「土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」

（平成 21 年 3 月 環境省水・大気環境局土壌環境課）

平成 21 年度調査から一定の基準を満たした簡易測定法（「土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」で定めた方法。以下、「土壌の簡易測定方法」という。）が、土壌中のダイオキシン類の測定方法として追加された。

5 調査結果

平成 23 年度の各環境媒体における調査結果を表 1 に示した。また、平成 9 年度から平成 23 年度までの調査地点数及び濃度を表 2 に示した。

なお、毒性等量の算出にあたっては、大気の場合は平成 10 年度以前の調査分については I-TEF (1988) を、大気の場合は平成 11 年度から平成 19 年度の調査分及びそれ以外の媒体の平成 19 年度以前の調査分については、WHO-TEF (1998) を用いている。

(1) 大気

大気については、都市計画法の規定による工業専用地域等通常住民が生活しているとは考えられない地域ではなく、かつ、夏期及び冬期を含む年 2 回以上の調査が実施された地点についてのみ、年間平均値を環境基準により評価することとしている。これらの調査地点は全国 689 地点あり、ダイオキシン類濃度の平均値は 0.028pg-TEQ/m³、濃度範囲は 0.0051~0.45pg-TEQ/m³であった。

大気環境基準（基準値；年間平均値 0.6pg-TEQ/m³以下）と比較すると、689 地点（一般環境 522 地点、発生源周辺 142 地点、沿道 25 地点）の全てで環境基準を達成していた。これにより平成 18 年度以降、全ての測定地点で環境基準を達成していることになる。

なお、756 地点中 67 地点は、年間平均値を環境基準により評価することとしている地点ではないが、ダイオキシン類の大気中の濃度を把握する上で貴重な情報となる。このため、これらの地点も含めた全調査地点の濃度分布を図 1 に示した。

大気汚染防止法に基づき大気環境モニタリングが開始されて以降のダイオキシン類の大気調査の推移を表 2 に示した。全国のダイオキシン類濃度の平均値の経年変化をみると、平成 9 年度 0.55pg-TEQ/m³、平成 10 年度 0.23pg-TEQ/m³、平成 11 年度 0.18pg-TEQ/m³、平成 12 年度 0.15pg-TEQ/m³、平成 13 年度 0.13pg-TEQ/m³、平成 14 年度 0.093pg-TEQ/m³、平成 15 年度 0.068pg-TEQ/m³、平成 16 年度 0.059pg-TEQ/m³、平成 17 年度 0.052pg-TEQ/m³、平成 18 年度 0.050pg-TEQ/m³、平成 19 年度 0.041pg-TEQ/m³、平成 20 年度 0.036pg-TEQ/m³、平成 21 年度 0.032pg-TEQ/m³、平成 22 年度 0.032pg-TEQ/m³、平成 23 年度 0.028pg-TEQ/m³となっている。平成 10 年度以前はダイオキシン類のうち PCDD 及び PCDF のみの調査であり、かつ毒性等量の算出方法が異なり、同一地点の経年変化ではないものの、ダイオキシン類濃度は全般的に低下傾向が見られる。

PCDD 及び PCDF について、平成 9 年度から平成 23 年度にかけて環境省及び地方公共団体が継続して調査を実施している地点における濃度の推移を表 3 及び図 2 に示した。

継続調査地点は全国 29 地点あり、これらの地点における平成 23 年度の PCDD 及び PCDF の平均値は 0.031pg-TEQ/m³であった。平成 9 年度の 0.64pg-TEQ/m³に比べ大幅に低下しており、年々低下する傾向にある（表 3）。

(2) 公共用水域水質

公共用水域の水質については、1,594 地点で調査が行われ、これらの地点のダイオキシン類濃度の平均値は 0.19pg-TEQ/L、濃度範囲は 0.012~3.4pg-TEQ/L であり、28 地点（地点超過率：1.8%（河川 27 地点、湖沼 1 地点））で水質環境基準（基準値；年間平均値 1 pg-TEQ/L 以下）を超過していた。

継続調査地点（全国 754 地点）におけるダイオキシン類濃度の平均値は、平成 23 年度は 0.22pg-TEQ/L であり、経年変化は河川と海域で僅かながら低下する傾向がみられる（表 3）。継続地点の濃度分布を図 3、平均値の経年変化を図 4 に示した。

(3) 公共用水域底質

公共用水域の底質については、1,320 地点で調査が行われ、これらの地点のダイオキシン類濃度の平均値は 7.0pg-TEQ/g、濃度範囲は 0.050~640pg-TEQ/g であり、3 地点（地点超過率：0.2%（河川 3 地点））で底質環境基準（基準値；150pg-TEQ/g 以下）を超過していた。

また、継続調査地点（全国 477 地点）におけるダイオキシン類濃度の平均値は、平成 23 年度は 9.2pg-TEQ/g であり前年と概ね同程度であった（表 3）。継続地点の濃度分布を図 5、平均値の経年変化を図 6 に示した。

(4) 地下水質

地下水質については、概況調査が全国 538 地点で行われ、ダイオキシン類濃度の平均値は 0.047pg-TEQ/L、濃度範囲は 0.0084~0.62pg-TEQ/L であり、水質環境基準（基準値；年間平均値 1 pg-TEQ/L 以下）を超過した地点はなかった。濃度分布を図 7 に示した。

また、汚染の監視等を目的とする継続監視調査が 29 地点で実施され、濃度範囲は 0.015~3.2pg-TEQ/L であり、1 地点で環境基準を超過していた。

(5) 土壌

土壌については、平成 23 年度の土壌調査は、一般環境把握調査（674 地点）では、平均値は 2.0pg-TEQ/g、濃度範囲は 0~96pg-TEQ/g、発生源周辺状況把握調査（295 地点）では、平均値は 6.7pg-TEQ/g、濃度範囲は 0~140pg-TEQ/g であり、いずれの調査でも環境基準（基準値；1,000pg-TEQ/g 以下）を超過した地点はなかった。

一般環境中の概況を示すこれらの調査結果をあわせた 969 地点では、ダイオキシン類濃度の平均値は 3.4pg-TEQ/g、濃度範囲は 0~140pg-TEQ/g となる。濃度分布を図 8 に示した。

また、汚染のおそれが示唆される対象地における対象地状況把握調査は 8 区域 16 地点、16 検体で実施され、濃度範囲は 0.41~2,900pg-TEQ/g、濃度の推移を把握するため 3~5 年の期間をおいた後に実施する継続モニタリング調査は 1 区域 1 地点、1 検体で実施され、濃度は 460pg-TEQ/g であった。

6 まとめ

(1) 調査結果の評価

大気では、全ての地点で環境基準を達成していたが、公共用水域水質・底質では、それぞれの環境基準を超過した地点がみられた。地下水質及び土壌については、環境の一般的状況を調査（地下水質：概況調査、土壌：一般環境把握調査及び発生源周辺状況把握調査）した結果では、環境基準を超過した地点はなかった。

(2) 今後の取組

現在、法等に基づきダイオキシン類の排出規制等が実施されており、今後とも法の適切な運用により、ダイオキシン類の環境中への排出の一層の低減に努めることとしているが、常時監視についても、その適正かつ効果的な運用を図り、環境中のダイオキシン類濃度の実態及びその推移を的確に把握することを通じて、対策の効果の確認、未知の発生源の把握等に資する必要がある。

環境基準を超過した地点等については、各地方公共団体において、現在、所要の調査、対策が検討され、取組が行われているところであるが、平成24年度以降の常時監視においても、これらの地点を考慮して、環境調査が実施されることとなる。

(参考) 各環境媒体における環境基準値

環境媒体	基準値
大気	0.6pg-TEQ/m ³ 以下
公共用水域水質	1pg-TEQ/L以下
公共用水域底質	150pg-TEQ/g以下
地下水質	1pg-TEQ/L以下
土壌	1,000pg-TEQ/g以下

(注1) 基準値は、2,3,7,8-四塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシンの毒性に換算した値とする。

(注2) 大気、公共用水域水質及び地下水質の基準値は、年間平均値とする。

(注3) 土壌の簡易測定方法により測定した値（以下「簡易測定値」という。）に2を乗じた値を上限、簡易測定値に0.5を乗じた値を下限とし、その範囲内の値を土壌の測定方法により測定した値とみなす。

(注4) 土壌にあつては、環境基準が達成されている場合であつて、土壌中のダイオキシン類の量が250pg-TEQ/g以上の場合（簡易測定方法により測定した場合にあつては、簡易測定値に2を乗じた値が250pg-TEQ/g以上の場合）には、必要な調査を実施することとする。

表1 平成23年度ダイオキシン類に係る環境調査結果（総括表）

単位：大気 pg-TEQ/m³
 水質 pg-TEQ/L
 底質 pg-TEQ/g
 土壌 pg-TEQ/g

環境媒体	調査の種類 又は地域分類 (水域群)	地点数	検体数	環境基準 超過 地点数	調査結果			環境 基準値
					平均値	最小値	最大値	
大気	全体	689 (756)	2,236 (2,337)	0 (-)	0.028 (0.028)	0.0051 (0.0051)	0.45 (0.45)	0.6
	一般環境	522 (559)	1,685 (1,740)	0 (-)	0.028 (0.027)	0.0051 (0.0051)	0.19 (0.19)	
	発生源周辺	142 (172)	461 (507)	0 (-)	0.032 (0.031)	0.0052 (0.0052)	0.45 (0.45)	
	沿道	25 (25)	90 (90)	0 (-)	0.025 (0.025)	0.0096 (0.0096)	0.072 (0.072)	
公共用 水域 水質	全体	1,594	2,123	28	0.19	0.012	3.4	1
	河川	1,229	1,722	27	0.22	0.012	3.4	
	湖沼	79	89	1	0.18	0.022	1.1	
	海域	286	312	0	0.065	0.016	0.57	
公共用 水域 底質	全体	1,320	1,374	3	7.0	0.050	640	150
	河川	1,009	1,061	3	6.3	0.050	640	
	湖沼	68	68	0	9.0	0.28	34	
	海域	243	245	0	9.5	0.077	97	
地下水質		538	539	0	0.047	0.0084	0.62	1
土壌	合計	969	969	0	3.4	0	140	1,000
	一般環境把握調査	674	674	0	2.0	0	96	
	発生源周辺状況把握調査	295	295	0	6.7	0	140	

注1：平均値、最小値及び最大値は、各地点の年間平均値の平均値、最小値及び最大値である。

注2：毒性等量の算出には、WHO-TEF(2006)を用いている。

注3：大気については、環境省の定点調査結果及び大気汚染防止法政令市が独自に実施した調査結果を含む。
 なお、下段()内は全調査地点の数値である。

注4：公共用水域底質の環境基準超過地点数は、年1回以上環境基準値を超過した地点数である。

注5：地下水質については、このほかに継続監視調査(29地点、30検体)が実施された。

注6：土壌については、簡易測定法による8地点8検体のデータは、平均値、濃度範囲の算出の対象外である。
 土壌については、このほかに対象地状況把握調査(8区域16地点、16検体)及び継続モニタリング調査
 (1区域1地点、1検体)が実施された。

表2 ダイオキシン類年度別調査地点数及び濃度

単位： 大気 pg-TEQ/m³
 水質 pg-TEQ/L
 底質 pg-TEQ/g
 土壌 pg-TEQ/g

環境媒体	調査の種類 または 地域分類 (水域群)		平成	10年度	11年度	12年度	13年度	14年度	15年度	16年度	17年度	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	23年度	環境 基準値		
			9年度																	
大気	全体	平均値	0.55	0.23	0.18	0.15	0.13	0.093	0.068	0.059	0.052	0.050	0.041	0.036	0.032	0.032	0.028	0.6		
		濃度範囲	0.010 ～1.4	0.0 ～0.96	0.0065 ～1.1	0.0073 ～1.0	0.0090 ～1.7	0.0066 ～0.84	0.0066 ～0.72	0.0083 ～0.55	0.0039 ～0.61	0.0053 ～0.40	0.0042 ～0.58	0.0032 ～0.26	0.0049 ～0.37	0.0054 ～0.32	0.0051 ～0.45			
		(地点数)	(68)	(458)	(463)	(920)	(979)	(966)	(913)	(892)	(825)	(763)	(740)	(721)	(712)	(691)	(689)			
	一般環境	平均値	0.55	0.23	0.18	0.14	0.14	0.093	0.064	0.058	0.051	0.051	0.041	0.035	0.031	0.031	0.028			
		(地点数)	(63)	(381)	(353)	(705)	(762)	(731)	(691)	(694)	(628)	(577)	(565)	(538)	(536)	(530)	(522)			
	発生源 周辺	平均値	0.58	0.20	0.18	0.15	0.13	0.092	0.078	0.063	0.055	0.050	0.040	0.041	0.035	0.036	0.032			
		(地点数)	(2)	(61)	(96)	(189)	(190)	(206)	(188)	(161)	(165)	(158)	(148)	(156)	(147)	(133)	(142)			
	沿道	平均値	0.47	0.19	0.23	0.17	0.16	0.091	0.076	0.055	0.054	0.050	0.044	0.036	0.031	0.028	0.025			
		(地点数)	(3)	(16)	(14)	(26)	(27)	(29)	(34)	(37)	(32)	(28)	(27)	(29)	(28)	(25)				
	公共用水域	水質	全体	平均値	—	0.50	0.24	0.31	0.25	0.24	0.24	0.21	0.21	0.21	0.20	0.19	0.19		0.19	1
濃度範囲				—	0.065 ～13	0.054 ～14	0.012 ～48	0.0028 ～27	0.010 ～2.7	0.020 ～11	0.0069 ～4.6	0.0070 ～5.6	0.014 ～3.2	0.0097 ～3.0	0.013 ～3.0	0.011 ～3.1	0.010 ～2.1	0.012 ～3.4		
(地点数)				—	(204)	(568)	(2,116)	(2,213)	(2,207)	(2,126)	(2,057)	(1,912)	(1,870)	(1,818)	(1,700)	(1,617)	(1,610)	(1,594)		
河川			平均値	—	—	0.40	0.36	0.28	0.29	0.27	0.25	0.24	0.23	0.25	0.23	0.21	0.22	0.22		
			(地点数)	—	—	(186)	(1,612)	(1,674)	(1,663)	(1,615)	(1,591)	(1,464)	(1,454)	(1,408)	(1,319)	(1,244)	(1,223)	(1,229)		
湖沼			平均値	—	—	0.25	0.22	0.21	0.18	0.20	0.17	0.18	0.18	0.16	0.16	0.21	0.17	0.18		
		(地点数)	—	—	(63)	(104)	(95)	(102)	(99)	(100)	(89)	(91)	(91)	(87)	(86)	(91)	(79)			
海域		平均値	—	—	0.14	0.13	0.13	0.092	0.094	0.095	0.082	0.096	0.072	0.078	0.077	0.073	0.065			
		(地点数)	—	—	(319)	(400)	(444)	(442)	(412)	(366)	(359)	(325)	(319)	(294)	(287)	(296)	(286)			
底質		全体	平均値	—	8.3	5.4	9.6	8.5	9.8	7.4	7.5	6.4	6.7	7.4	7.1	7.1	6.9	7.0	150	
			濃度範囲	—	0.10 ～260	0.066 ～230	0.0011 ～1,400	0.012 ～540	0.0087 ～640	0.057 ～420	0.050 ～1300	0.045 ～510	0.056 ～750	0.044 ～290	0.067 ～540	0.059 ～390	0.054 ～320	0.050 ～640		
			(地点数)	—	(205)	(542)	(1,836)	(1,813)	(1,784)	(1,825)	(1,740)	(1,623)	(1,548)	(1,505)	(1,384)	(1,316)	(1,328)	(1,320)		
	河川	平均値	—	—	5.0	9.2	7.3	8.5	6.3	7.1	5.6	5.8	6.6	6.4	6.3	5.9	6.3			
		(地点数)	—	—	(171)	(1,367)	(1,360)	(1,338)	(1,377)	(1,336)	(1,241)	(1,191)	(1,152)	(1,060)	(1,011)	(1,001)	(1,009)			
	湖沼	平均値	—	—	9.8	11	18	13	11	9.4	8.4	9.2	10	9.2	10	9.1	9.0			
(地点数)		—	—	(52)	(102)	(85)	(86)	(89)	(90)	(79)	(84)	(82)	(79)	(75)	(84)	(68)				
海域	平均値	—	—	4.9	11	11	14	11	9.0	9.2	9.7	10	9.4	10	10	9.5				
	(地点数)	—	—	(319)	(367)	(368)	(360)	(359)	(314)	(303)	(273)	(271)	(245)	(230)	(243)	(243)				
地下水質	平均値	—	0.17	0.096	0.092	0.074	0.066	0.059	0.063	0.047	0.056	0.055	0.048	0.055	0.048	0.047	1			
		濃度範囲	—	0.046 ～5.5	0.062 ～0.55	0.00081 ～0.89	0.00020 ～0.92	0.011 ～2.0	0.00032 ～0.67	0.0079 ～3.2	0.0088 ～0.72	0.013 ～2.2	0.0076 ～2.4	0.010 ～0.38	0.011 ～0.88	0.0098 ～0.44		0.0084 ～0.62		
		(地点数)	—	(188)	(296)	(1,479)	(1,473)	(1,310)	(1,200)	(1,101)	(922)	(878)	(759)	(634)	(608)	(590)		(538)		
土壌	合計	平均値	—	6.5	—	6.9	6.2	3.8	4.4	3.1	5.9	2.6	3.1	3.1	2.5	3.0	3.4	1,000		
		濃度範囲	—	0.0015 ～61	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
		(地点数)	—	(286)	—	(3,031)	(3,735)	(3,300)	(3,059)	(2,618)	(1,782)	(1,505)	(1,285)	(1,073)	(976)	(998)	(969)			
	一般環境	平均値	—	—	—	4.6	3.2	3.4	2.6	2.2	2.0	1.9	2.7	2.8	2.1	2.1	2.0			
		(地点数)	—	—	—	(1,942)	(2,313)	(2,282)	(2,128)	(1,983)	(1,314)	(1,159)	(991)	(831)	(717)	(714)	(674)			
	発生源 周辺	平均値	—	—	—	11	11	4.7	8.4	6.0	17	5.0	4.3	4.1	3.5	5.4	6.7			
(地点数)		—	—	—	(1,089)	(1,422)	(1,018)	(931)	(635)	(468)	(346)	(294)	(242)	(259)	(284)	(295)				

大気について
 (注1)平成9年～11年度は大気汚染防止法に基づく地方公共団体が実施した大気環境モニタリング調査結果(旧環境庁の調査結果を含む)である。
 (注2)年間平均値を環境基準により評価することとしている地点に限る。
 (注3)毒性等量の算出には、平成10年度以前は、T-TEF(1988)、平成11年度から平成19年度はWHO-TEF(1998)、平成20年度以後はWHO-TEF(2006)を用いている。
 (注4)原則として、平成10年度以前は、各異性体の測定濃度が定量下限未満の場合は0として毒性等量を算出している。
 平成11年度以後は、各異性体の測定濃度が定量下限未満で検出下限以上の場合はそのままその値を用い、検出下限未満の場合は検出下限の1/2の値を用いて毒性等量を算出している。

公共用水域、地下水質について
 (注1)毒性等量の算出には、平成19年度まではWHO-TEF(1998)、平成20年度以後はWHO-TEF(2006)を用いている。
 (注2)各異性体の測定濃度が定量下限未満で検出下限以上の場合はそのままその値を用い、検出下限未満の場合は検出下限の1/2の値を用いて毒性等量を算出している。

土壌について
 (注1)毒性等量の算出には、平成19年度まではWHO-TEF(1998)、平成20年度以後はWHO-TEF(2006)を用いている。
 (注2)各異性体の測定濃度が定量下限未満の場合は0として毒性等量を算出している。
 (注3)平成21年度以後の簡易測定法による地点は、平均値、濃度範囲等が算定できないため、上記表には含めていない。
 (注4)地方自治体が年次計画を定めて管内の地域を調査することとしているため、調査地点は毎年異なる。

参 考 文 献

建設工事における自然由来重金属等含有
岩石・土壌への対応マニュアル
(暫定版)

平成 **22** 年 3 月

建設工事における自然由来重金属等含有土砂への
対応マニュアル検討委員会

2.2 自然由来の重金属等の分布と溶出特性

岩石・土壌に含まれる自然由来の重金属等は、一般に人為由来の汚染と比較して、広範囲かつ低濃度に分布する傾向がある。しかし、火山作用・堆積作用など自然環境に影響を受けて濃集する地域がある。日本の国土は、環太平洋変動帯に位置しており、火山活動や地殻変動の活発な地帯である。このため、金属鉱山地域・火山地帯や特定の地質体などで周辺に比べて高い濃度で偏在する状況がある。

また、地質体に含まれる硫化鉱物の酸化に伴い、重金属等の溶出が増大することがある。

図 2.2.1、図 2.2.2 に産業技術総合研究所によって作成された有害元素を含む全国元素分布（「日本の地球化学図」¹⁾）データベースを基にして作成した各元素の濃度分布を示す。図 2.2.3 に重金属等を産出した記録のある鉱山の分布²⁾を示す。前節で身近に存在する自然由来の重金属等の一般的な性質や含有状況等を概説した。本節では、日本における自然地層や岩石中の重金属等の分布状況について概説する。

(1) ひ素 (As)

ひ素は、鉱脈鉱床や黒鉱鉱床などの熱水性の金属鉱床に高い濃度で含まれ、これまでもその採鉱・精錬の過程で環境中に拡散し、問題となってきた。図 2.2.2 に示す河川堆積物のひ素全含有量で高濃度を示す地域は、このような金属鉱山（図 2.2.3）が存在する箇所の河川流域である。高濃度地域は、このような特異な個所に限られ、ほとんどの試料の全含有量は、10mg/kg を下回る。図 2.2.1 に示す全含有量の頻度分布をみると、数 mg/kg に最頻値があり、環境省が示す「自然的原因による含有量の上限値の目安」39mg/kg を下回るものがほとんどである。ひ素を含む地層・岩石は、極端に高濃度を示さないが、海成泥質岩をはじめとする堆積岩に一般的に含まれる。海成泥質岩中には黄鉄鉱（パイライト）をはじめとする硫化物が含まれ、その中にひ素が随伴して含まれる。これらが風化過程の中で酸化され、地下水などへ溶出しやすくなる。酸化を受けた岩石などでは、ひ素は酸化鉄-水酸化鉄、粘土鉱物、有機物などに吸着されて存在し、酸化-還元状態や pH の変化によって溶出しやすくなる。このようにひ素全含有量のそれほど高くない一般的な堆積岩でも土壤溶出基準を上回って溶出する場合が多数みられる。海岸平野下の沖積層や洪積層においても自然由来のひ素が土壤溶出基準を上回る。図 2.2.4 に大阪平野の沖積層での事例³⁾を示す。沖積層中のひ素全含有量は 10mg/kg 程度までがほとんどである。一方、沖積粘土層の上端部で土壤溶出量が大きくなる傾向がみられるものの、土壤溶出基準の 10 倍を超えることはほとんどない。

(2) 鉛 (Pb)・カドミウム (Cd)

鉛・カドミウムもひ素と類似して金属鉱床に高い濃度で含まれる。鉛・カドミウムは銅、亜鉛、スズなどの金属鉱床に共在する。これらを産する鉱山は国内のほぼ全域に分布していて、グリーンタフが分布する地域（黒鉱鉱床）、三波川変成岩類の分布地域（特にキースラーガー鉱床）、鉱脈型の熱水鉱床、堆積岩が火成岩によって熱変成を受けてできたスカルン鉱床がその採掘対象である。このような金属鉱山地域で極めて高い全含有量を示すが、鉛の河川堆積物の元素全含有量の分布でみると、その全含有量は、一般的に 50mg/kg を下回る。図 2.2.1 に示す全含有量の頻度分布をみると、20mg/kg 前後に最頻値があり、環境省が示す「自然的原因による含有量の上限値の目安」140mg/kg

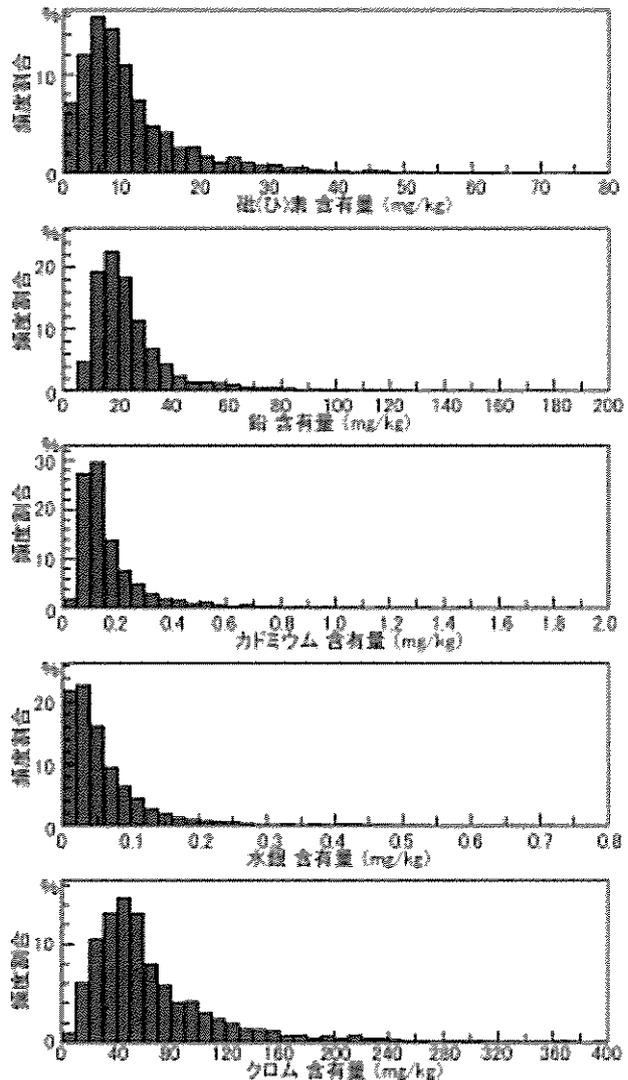


図 2.2.1 日本の河川堆積物における重金属等の濃度分布
(今井ほか¹⁾より作成)

ここでいう含有量は、概ね本マニュアルの全含有量に相当する。

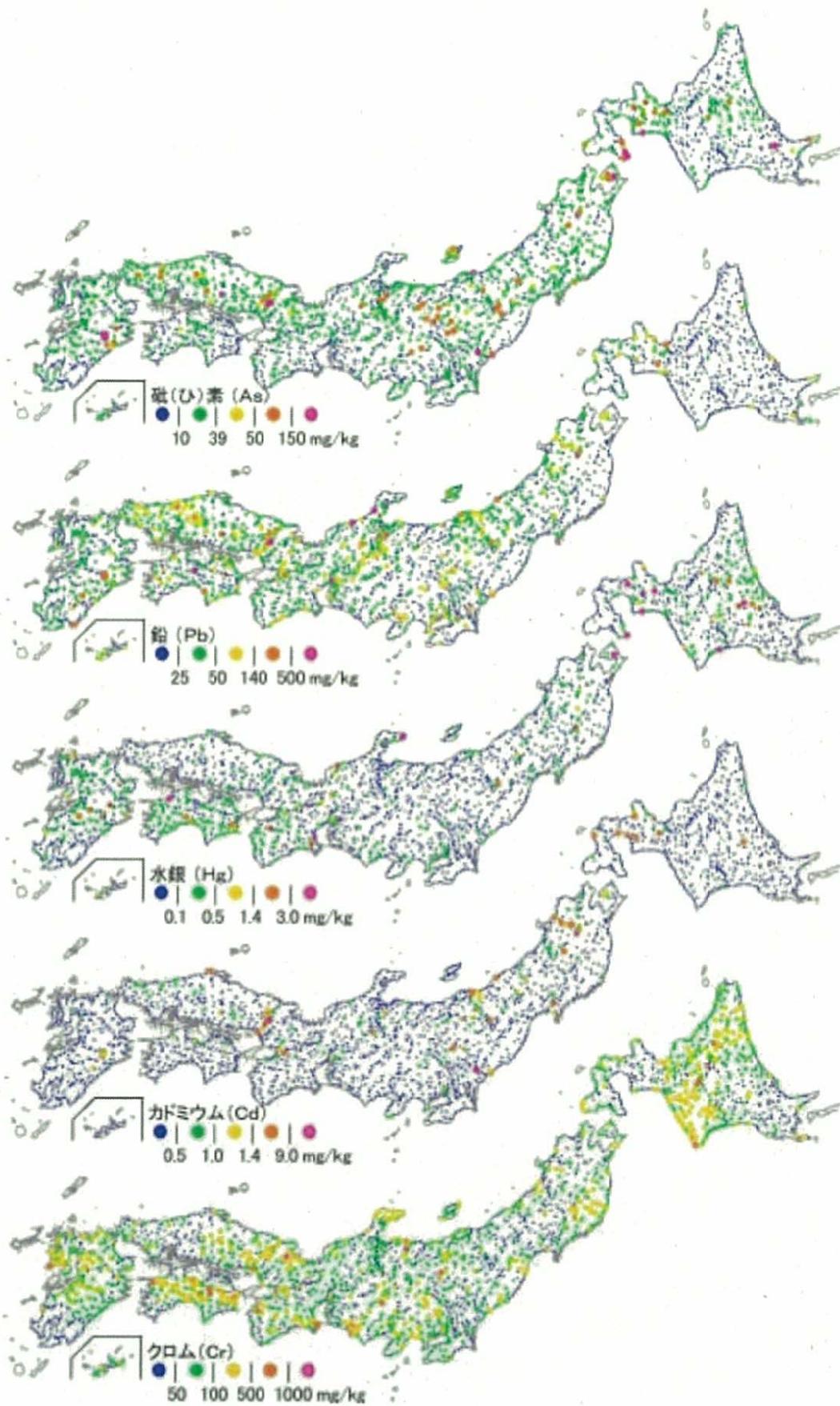


図 2.2.2 日本の河川堆積物の重金属等の含有量の分布
(今井ほか¹⁾より作成)

ここでいう含有量は、概ね本マニュアルの全含有量に相当する。

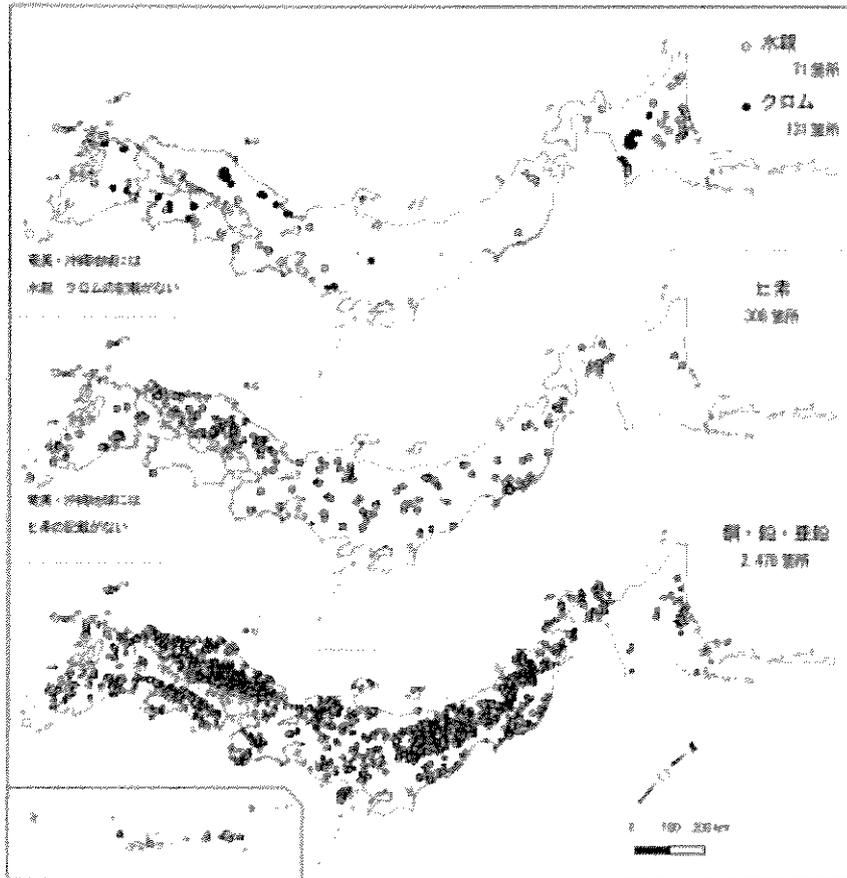


図 2.2.3 重金属等を産出した記録のある鉱山の分布²⁾

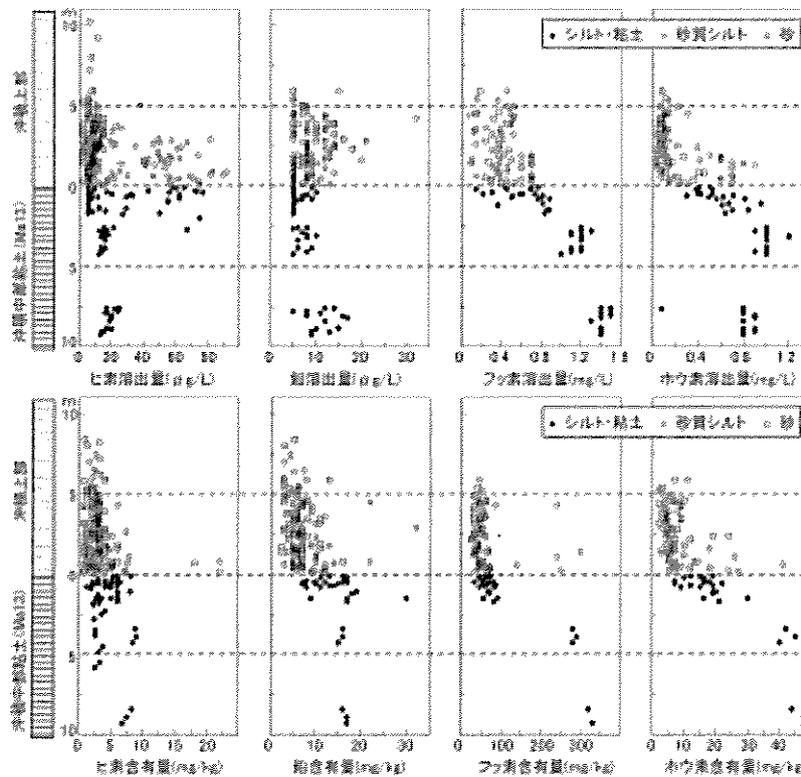


図 2.2.4 大阪平野主要部（大阪市域）沖積層のひ素・鉛・ふっ素・ほう素の溶出量・含有量の分布傾向³⁾
 大阪市内 6 地域の深度方向調査 61 孔の分析結果をまとめた。盛土での分析結果は除いてある。溶出量は土壌溶出量試験結果、含有量は底質調査方法による全含有量試験結果を示す。沖積中部粘土上限を基準として深度調整をしている。

を下回るものがほとんどである。カドミウムも 0.5mg/kg を下回り、その最頻値は 0.1mg/kg 程度で、「自然的原因による含有量の上限値の目安」1.4mg/kg を下回る。鉛の場合は、一般的な堆積岩にも低濃度で含有しているが、しばしば土壌溶出量基準を上回る。平野部に分布する沖積層をはじめとする第四紀堆積層でも土壌溶出量基準を数倍程度超過することがある（図 2.2.4）。

(3) ふっ素 (F)・ほう素 (B)

ふっ素・ほう素はいずれも海水中に一般的に含まれる元素である。このため、海域で形成された地層中に含まれることが多い。特に海成細粒堆積岩に含有することが多いが、土壌含有量基準を超過することはほとんどない。図 2.2.4 に示す大阪平野沖積層の事例³⁾でも、海成粘土層である沖積中部粘土(Ma13)で全含有量が相対的に高く、土壌溶出量基準を上回るが、その 10 倍を超えることは稀である。これは、細粒堆積物の粒子表面や含まれる有機物に吸着していたこれらの元素が比較的溶出しやすいためである。日本列島を構成する堆積岩の多くは海域で形成された地層であるため、これらの元素を一般的に含むことが多い。また、河川の河口付近の汽水域では、海水の影響を受けるため、これらの河川堆積物中にも含まれることが多い。さらに、これらの元素は熱水の影響を受けた岩石にも含まれる場合があり、特異的に全含有量が高く、かつ高い溶出量を示すこともある。

(4) 水銀 (Hg)

水銀を産出する鉱山は、熱水性の金属鉱山で、金、銀、鉛、亜鉛とともにこれらに随伴して存在することが多い。堆積岩などに含まれる場合にも火山岩の隣接地域など熱水脈によって濃集したものがあ。このような鉱山は北海道の北東部、東北の一部、紀伊半島から東海地域、九州南部から四国中南部などに分布し、火山岩に隣接した熱水変質地帯である。このほか、断層裂かに沿って地殻中の水銀蒸気が上昇し地下水に混入したと考えられる事例^{4,5)}がある。河川堆積物の全含有量（図 2.2.1）では、一般に 0.3 mg/kg より低く、最頻値は 0.03mg/kg 前後である。ほぼ上記の地質条件に相当する地域で特異的に高い全含有量を示す。

(5) セレン (Se)

「2.1 身近に存在する自然由来の重金属等」に示したように化学的性質が硫黄に類似するため、硫黄、硫化物中に少量含まれて産出される。石炭中に含まれて産することもある。一般的な火成岩や変成岩では比較的その全含有量は少ない。このような傾向から、日本においては、硫化物を主とする金属鉱山周辺や炭鉱地帯などで特異的に高い濃度で分布する可能性がある。また、泥質岩などでは全含有量は著しく小さいものの溶出試験によって検出される事例がある。

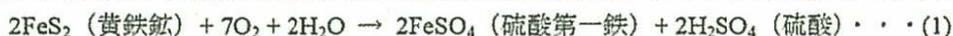
(6) クロム (Cr)

超塩基性岩体（かんらん岩・蛇紋岩体）に多く含まれるクロムは、北海道南部や中国山地中央部・四国山地から九州山地にかけて帯状に分布する。河川堆積物のクロム全含有量の高い地域も、ほぼこのようなクロムを産出する鉱山周辺の河川流域に相当している。その頻度分布は、250mg/kg 程度以下がほとんどで、40mg/kg 前後に最頻値がある。前節で述べたように、これらのクロムはほとんど三価クロムであって、六価クロムではない。但し、蛇紋岩での六価クロムの溶出事例も見られる^{6,7)}。

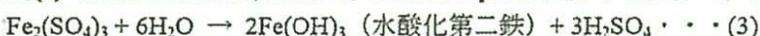
(7) 酸性水の発生と重金属等の溶出

地質体に含まれる硫化鉱物の酸化による酸性水の発生は、古くから酸性坑廃水として、また農業分野では酸性硫酸塩土壌として知られた現象である。酸性水の発生に寄与する主な鉱物は黄鉄鉱で、海成の泥岩や未固結堆積物や硫化鉱物を含む鉱床等に普遍的に含まれる。

桜本²⁶⁾によると、黄鉄鉱の酸化による酸性水の発生機構は、以下の化学反応式で示される。



また、(2)で生成した硫酸第二鉄は、水溶液の pH が上昇するに伴い、次の反応により硫酸を生成する。



硫酸第二鉄には強い酸化作用があり、様々な硫化鉱物を酸化させ、各々の重金属等を硫酸塩として溶出させる。例えば方鉛鉱(PbS)、黄銅鉱(CuFeS₂)、閃亜鉛鉱(ZnS)および閃亜鉛鉱などに含まれる硫化カドミウム(CdS)はそれぞれ、Pb, Cu, Zn, Cd を溶出させる。また、黄鉄鉱中に不純物としてひ素を含有することがあり、黄鉄鉱の酸化分解によって溶液中にひ素が溶出することがある。

硫化鉱物を含む岩石・土壌の溶出特性について、資料集 8 に整理したので合わせて参照されたい。

【引用文献】

- 1) 今井登ほか(2004)：日本の地球化学図．産業技術総合研究所地質調査総合センター，209p，<http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geochemmap/index.htm>
- 2) 佐々木靖人・阿南修司・伊藤政美・岩石由来の環境汚染対策研究グループ(2006)：土木分野における自然由来の重金属問題への対応．地質と調査，'06 第2号，8-13.
- 3) 関西圏地盤研究会(2007)：自然地盤に含まれる重金属類．新関西地盤 -大阪平野から大阪湾-2007，229-232.
- 4) 上野祐子ほか(2004)：城南区における地下水水銀汚染事例．福岡県保健環境研究所報，30，117-121.
<http://www.city.fukuoka.lg.jp/data/open/cnt/3/12997/1/H20chikasuikaigishiryoul.pdf>
- 5) 吉田直史ほか(2005)：石川市における地下水水銀汚染について．沖縄県衛生環境研究所報，39，55-61.
- 6) 千葉県嶺岡帯六価クロム調査班(1978)：嶺岡山系蛇紋岩帯における湧水中のCr(VI)について．地質学雑誌 84，721-727.
- 7) 藤本千鶴・中川保祐・豊倉善夫・三好洋(1979)：嶺岡山系蛇紋岩からの六価クロムの溶出．日本土壌肥料学雑誌，50，164-166.
- 8) 桜本勇治(1994)：海成泥質岩が酸性水を発生させる可能性について．地下水技術，36(4)，29-33.

【参考文献】

- 土木研究所・応用地質・大成建設・三信建設工業・住鉦コンサルタント・日本工営(2007)：建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル(暫定版)．土木研究所共同研究報告書第358号，91p.

Source: Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, and Junko Nakanishi
 Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations
 Chemosphere 44(4) 873-885 (2001)

Table 1 Dioxins in Japanese agrochemical formulations (2,3,7,8-congener and homologue profile)	Concentration in formulation (ng/g)													
	PCP-1967 NSD	PCP-1970 I	PCP-1971 I	PCP-1978 M	CNP-1983 S	CNP-1986 S	CNP-1987 S	CNP-1989 S	NIP-1969 TYC	TPN-1973 KC	TPN-1993 KC	MCP-1974 NSC	2,4-D-1996 I	2,4-D-1998 NSC
Content of active ingredient	25.0%	13.4%	13.4%	25.0%	9.0%	20.0%	20.0%	20.0%	7.0%	75.0%	50.0%	1.2%	49.5%	49.5%
Manufacturer				KHC										
Chemical-Expiry date														
Concentration in formulation (ng/g)														
2378-T4CDD	<1	<1	<1	1.9	5.1	<1.4	<1.7	<0.38	0.083	<0.002	<0.002	0.002	0.0021	<0.002
12378-P5CDD	5.8	<1	<1	11	730	340	1.9	0.62	0.064	0.0023	0.0033	<0.002	0.011	<0.002
123478-H6CDD	8.1	2.2	7.7	130	20	28	<0.02	0.023	<0.02	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
123678-H6CDD	870	4.6	120	9.5	480	300	65	0.54	0.027	0.0051	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
123789-H6CDD	38	<2	4.6	8	170	130	24	0.23	<0.02	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
1234678-H7CDD	58,000	290	3,100	380	130	75	7.2	0.19	0.03	0.03	0.0085	<0.005	<0.005	<0.005
O8CDD	5,800,000	34,000	12,000	1,800	<5	1.6	0.61	<0.05	0.14	0.21	0.2	0.097	<0.010	<0.010
2378-T4CDF	15	<1	<1	1.2	4.8	<0.1	0.1	0.015	0.33	0.01	0.0042	<0.002	0.002	<0.002
12378-P5CDF	3.9	3.8	7.9	5	12	<0.1	<0.01	0.038	0.054	0.011	0.0053	<0.002	0.0038	<0.002
23478-P5CDF	1.4	1.8	<1	2.8	43	<0.1	<0.01	0.04	0.012	0.006	0.0054	<0.002	<0.002	<0.002
123478-H6CDF	200	110	91	11	2	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.01	0.006	<0.005	<0.005	<0.005
123678-H6CDF	31	18	33	4	9.8	<0.1	5.5	0.027	<0.02	0.0071	0.006	<0.005	<0.005	<0.005
123789-H6CDF	<2	2.6	<2	<2	<2	<0.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
234678-H6CDF	14	8.5	12	6.1	820	250	2.8	0.27	<0.02	0.0055	0.0066	<0.005	<0.005	<0.005
1234678-H7CDF	4,600	640	960	52	18	9.8	0.42	0.024	<0.02	0.14	0.038	0.0067	<0.005	<0.005
1234789-H7CDF	600	280	260	5.3	<2	0.2	0.024	<0.02	<0.02	0.0075	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
O8CDF	47,000	4,400	3,000	81	<5	0.63	0.11	<0.05	<0.05	24	2.7	<0.010	<0.010	<0.010
I-TEQ (ND=0) (ngTEQ/g)	6600	66	86	32	544	242	11	0.44	0.16	0.034	0.011	0.0022	0.0078	N.D.
WHO-TEQ (ND=0) (ngTEQ/g)	1300	31	72	36	909	412	12	0.75	0.19	0.014	0.010	0.0022	0.013	N.D.
T4CDDs	3,100	720	17	390	390,000	730,000	650,000	87,000	320	0.45	0.13	3.8	0.041	<0.002
P5CDDs	360	60	6.5	190	180,000	73,000	33,000	350	3.2	0.16	0.085	0.16	0.018	<0.002
H6CDDs	1,600	32	270	200	6,500	4,400	750	19	0.26	0.099	0.074	0.014	0.008	<0.005
H7CDDs	73,000	400	4,200	420	150	88	12	0.31	0.082	0.063	0.062	0.016	<0.005	<0.005
O8CDD	5,800,000	34,000	12,000	1,800	<5	1.6	0.61	<0.05	0.14	0.21	0.20	0.097	<0.010	<0.010
Total PCDDs	5,900,000	35,000	16,000	3,000	580,000	810,000	680,000	87,000	320	0.98	0.55	4.1	0.067	N.D.
T4CDFs	190	24	40	26	12,000	22,000	1,700	140	850	0.27	0.13	0.099	2.7	0.0093
P5CDFs	440	70	260	57	5,800	4,700	250	5.9	8.1	0.12	0.082	0.03	0.89	<0.002
H6CDFs	3,000	560	1,700	120	1,200	810	26	1.3	0.11	0.051	0.051	0.016	0.019	<0.005
H7CDFs	21,000	2,800	5,300	150	27	12	0.65	<0.02	0.034	0.17	0.06	0.015	0.006	<0.005
O8CDF	47,000	4,400	3,000	81	<5	0.63	0.11	<0.05	<0.05	24	2.7	<0.010	<0.010	<0.010
Total PCDFs	72,000	7,900	10,000	430	19,000	28,000	2,000	150	860	25	3	0.16	3.6	0.0093
Total PCDD/DFs	6,000,000	43,000	26,000	3,400	600,000	840,000	680,000	87,000	1,200	26	3.6	4.3	3.7	0.0093
Concentration based on active ingredient (ng/g)														
I-TEQ (ND=0) (ngTEQ/g)	26,000	490	640	130	6,000	1,200	54	2.2	2.3	0.046	0.021	0.19	0.016	N.D.
WHO-TEQ (ND=0) (ngTEQ/g)	5,400	230	540	140	10,000	2,100	59	3.8	2.7	0.00018	0.00019	0.00018	0.027	N.D.
PCDDs	24,000,000	260,000	120,000	12,000	6,400,000	4,100,000	3,400,000	440,000	4,600	1.3	1.1	340	0.14	N.D.
PCDFs	290,000	59,000	75,000	1,700	210,000	140,000	10,000	750	12,000	33	6.0	13	7.3	0.019
PCDD/DFs	24,000,000	320,000	190,000	14,000	6,700,000	4,200,000	3,400,000	440,000	17,000	35	7.2	360	7.5	0.019

Expiry Date: In general, the date of production is three years prior to expiry date.

Determination of individual 2,3,7,8-congeners was performed using two different GC columns (DB-17HT and BPX5).
 I-TEQ and WHO-TEQ were calculated assuming that the amounts of congeners below the detection limit were zero.

Source: Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, and Junko Nakanishi
 Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations
 Chemosphere 44(4) 873-885 (2001)

Table 2. Congener-specific dioxin concentrations in Japanese agrochemicals formulations (ng/g or pg/g formulation)

Sample-Expiry date	PCP-1967	PCP-1970	PCP-1971	PCP-Ukwn	CNP-1978	CNP-1983	CNP-1986	CNP-1987	CNP-1989	NIP-1969	TPN-1973	TPN-1993	MCP-1974	2,4-D-1996	2,4-D-1998	
Active ingredient (%)	25.0%	13.4%	13.4%	25.0%	9.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	7.0%	76.0%	50.0%	1.2%	49.6%	49.5%	
Concentration in formulation	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	ng/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	pg/g	
T4CDDs																
	3,200	720	66	330	380,000	730,000	650,000	87,000	55,000	320	430	130	3,800	39	<2	
1	1368	1,700	520	27	12	270,000	600,000	480,000	66,000	41,000	220	270	75	3,000	30	<2
2	1379	1,300	190	26	5	93,000	210,000	170,000	21,000	14,000	74	110	28	110	5.6	<2
3	1369-1378	58	3.9	3.4	1.2	2,300	7,000	360	<0.01	<0.01	3.7	9.5	7	2.0	<2	<2
4	1247-1248	16	<1	1.7	2.4	3,300	1,200	<0.1	<0.01	<0.01	2.8	9.6	2.5	2.7	<2	<2
5	1478-1268	19	1	<1	<1	120	660	160	<0.01	<0.01	0.49	4.9	2.9	<2	<2	<2
6	1246-1249	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	2.1	2	<2	<2	<2
7	1469-2378	9.2	<1	<1	2	<1	14	1.7	0.38	0.59	0.032	<2	<2	2.4	<2	<2
8	1279											0.65	4.7	3	3.5	<2
9	1237-1238-1234	61	9.1	7.5		12,000	8,200	<0.1	<0.01	<0.01	20	18	7.4	12	<2	<2
10	1236					310	830	580	<0.1	<0.01	<0.01				<2	<2
11	1239-1269-1278	<1	<1	<1	<1	170	180	<0.1	<0.01	<0.01	0.16	3.1	<2	<2	<2	<2
12	1267	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<2	<2	<2	<2	<2
13	1289	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<2	<2	<2	<2	<2
T4CDFs																
	190	20	39	68	12,000	22,000	1,400	100	110	850	260	130	92	2700	8.1	
1	1368	11	<1	<1	<1	<1	34	<0.1	<0.01	<0.01	18	4.5	2	4.2	<2	
2	1468-2468-1378-1347	58	5.5	1.3	2.7	11,000	20,000	680	54	36	830	67	60	760	8.1	
3	1247					<1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	11	29	<2	<2	<2	
4	1367	<1	<1	<1	<1	53	<0.1	32	<0.01	<0.01	<0.01	7.4	4.8	<2	<2	
5	1379	<1	<1	<1	<1	<1	89	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.2	<2	<2	<2	
6	1346	<1	<1	<1	3.3	<1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	4.2	<2	2.1	<2	
7	1248-1348-1246		2	<1	2.2		840	550	49	69	2.1	20	7.8	2.5	4.5	
8	1478						<0.1	<0.1	<0.01	<0.01					<2	
9	1237-2368	44	1.2	1.5	2		<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	1.9	15	10	2.1	5.4	
10	1268-1467		1.6	2	1.4	<1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	1.8	11	3	2.5	<2	
11	1369						<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<2	<2	<2	<2	
12	1238	<1	<1	<1	<1	35	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	3.1	3.6	2.7	4.6	7.0	
13	2349-1236-1234-1278-2467	<1	4.9	6	25	380	360	<0.1	<0.01	<0.01	1.6	38	2.2	5.1	130	
14	2378	16	<1	<1	1.2	4.8	<0.1	0.1	0.015	0.023	0.33	10	4.3	<2	<2	
15	2347-1469	40	<1	6.3	4.3	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	0.3	9.7	6.7	<2	<2	
16	2348	<1	1	10	14	250	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	9.3	25	6.5	10	830	
17	1349-1279-1267-2346	<1	2	10	2.6		160	<0.1	<0.01	<0.01			9.5	2.3	100	
18	1249	<1	1	1.6	<1	18	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.084	6.9	7.2	<2	<2	
19	2367	<1					<0.1	<0.1	<0.01	<0.01					<2	
20	3467	19	1.2	1.7	8.9	150	210	<0.1	<0.01	<0.01	0.27	6.1	3.6	<2	2.2	
21	1239	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01		<2	<2	<2	<2	
22	1269	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	0.029	<2	<2	<2	<2	
23	1289	<1	<1	<1	<1	<1	82	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<2	<2	<2	<2	
P5CDDs																
	350	68	89	180	180,000	73,000	33,000	360	700	3.2	160	79	160	13	<2	
1	12468-12479	150	14	27	3.3	14,000	9,000	15,000	140	300	1.1	51	24	35	<2	
2	12368	130	28	29	3.7	130,000	48,000	13,000	160	270	1.3	48	24	91	<2	
3	12469-12478	<1	<1	2.5	3.8	<1	<0.1	<0.01	<0.01	0.096	5.6	4.1	<2	<2	<2	
4	12379-12369	71	11	<1	2.5	37,000	15,000	4,600	56	130	0.48	30	16	28	<2	
5	12347		20				140	<0.01	0.15	0.28			<2	<2	<2	
6	12467	<1	4.6	3.9	160	1,300	580	<0.01	0.97	0.65	0.12	13	2.9	<2	<2	
7	12489	<1		1.7			<0.1	<0.01	<0.01	<0.01			3.5	<2	<2	
8	12378	<1	<1	3.1	11	580	340	1.9	0.62	0.27	0.064	2.9	4.7	<2	13	
9	12346	<1	<1	6.8	<1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<2	<2	<2	<2	<2	
10	12367	<1	<1	<1	<1	46	91	<0.01	0.1	<0.01	<0.01	2.1	<2	<2	<2	
11	12389	<1	<1	1.5	<1	150	150	<0.01	0.052	<0.01	<0.01	2.5	<2	<2	<2	
P5CDFs																
	420	67	250	47	5,800	4,780	240	5.8	7.5	8.2	130	76	30	890	<2	
1	12468-13468	100	30	150	4.9	1,300	1,400	4.4	<0.01	0.21	1.3	16	8	5.1	2.2	
2	23479	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	3.6	3.8	<2	<2	<2	
3	12368-12478-13467-13478	<1	5.7	14	4.3	67	84	<0.01	0.18	<0.01	1.5	18	11	3.9	390	
4	13479-12467	<1	<1	5.5	1.2		<0.1	<0.01	0.036	<0.01	<0.01	5.5	<2	<2	<2	
5	23469	<1	1.3		<1	11	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	6	<2	<2	
6	12479	<1	<1	2.5	<1	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<2		<2	<2	
7	12347	<1	<1	3.7	<1	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	7.5	<2	<2	<2	
8	23468	<1	2.7	7	1.9	4200	3200	290	5.2	6.5	4.5	9.3	7	9.3	440	
9	13469	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<2	<2	<2	<2	<2	
10	12346-12378	120	7.5	15	20	18	<0.1	<0.01	0.038	0.078	0.054	11	6.7	<2	3.8	
11	12348-12469	<1	3.8	8.6	3.6	20	<0.1	0.13	0.16	0.37	4.5	<2	<2	31	<2	
12	12367	130	9	34	1.9	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	0.26	5	7.6	<2	<2	
13	12379	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.01	0.079	0.11	<0.01	19	4.2	<2	<2	
14	23489	<1	1	2.6	<1	11	<0.1	<0.01	0.014	0.06	<0.01	19	4.2	<2	<2	
15	23478	<1	1.5	3.3	2.5	38	<0.1	<0.01	0.04	0.029	0.019	7.2	5.2	<2	<2	
16	12369	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.01	<0.01	<0.01	<2	<2	<2	<2	<2	
17	13489-23467	25	1.9	3.4	3.4	110	<0.1	<0.01	0.046	0.035	0.11	6.9	8.7	2.1	<2	
18	12489-12349	48	2.2	3.7	<1	<1	<0.1	<0.01	0.033	0.018	0.054	5.9	2.1	<2	<2	
19	12389	<1	<1	<1	<1	<1	<0.1	<0.01	<1	0.023	<0.01	2.8	<2	<2	<2	
H6CDDs																
	1,500	28	360	200	6,500	4,300	750	19	26	0.25	90	66	5.5	<5	<5	
1	124679-124689	170	<2	33	<2	110	54	75	0.55	1.9	<0.02	7.4	5.5	<5	<5	
2	123468	120	16	42	34	3,900	2,200	290	15							

Source: Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, and Junko Nakanishi
 Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations
 Chemosphere 44[4] 873-885 (2001)

Table 3. Dioxin-like PCBs in Japanese agrochemicals

Samples-expiry date	PCP-1967	PCP-1970	PCP-1971	PCP-Ukwn	CNP-1978	CNP-1983	CNP-1986	CNP-1987	CNP-1989	NIP-1969	TPN-1973	TNP-1993	MCP-1974	24-D-1996	24-D-1998	
Content of active ingredient	25.0%	13.4%	13.4%	25.0%	9.0%	20.0%	20.0%	20.0%	20.0%	7.0%	75.0%	50.0%	1.2%	49.5%	49.5%	
Concentration in formulation																
non-ortho	T4CBs #77 ng/g	9.9	0.92	0.14	2.8	0.034	<0.02	<0.02	<0.02	0.27	0.006	0.076	0.0094	0.0087	0.0025	
	T4CBs #81 ng/g	1.2	0.015	<0.1	0.16	0.042	<0.02	<0.02	<0.02	0.094	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	
	P5CBs #126 ng/g	0.13	0.14	<0.1	0.13	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.005	0.0052	<0.002	<0.002	<0.002	
	H6CBs #169 ng/g	0.15	<0.01	<0.1	0.17	<0.02	<0.04	<0.04	<0.02	<0.02	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	
	P5CBs #105 ng/g	9.7	0.13	<0.1	7.2	-	-	-	-	0.52	0.0097	0.23	0.013	0.002	0.0021	
	P5CBs #114 ng/g	1.8	0.69	<0.1	0.75	-	-	-	-	0.64	0.0055	0.038	0.0064	<0.002	<0.002	
	P5CBs #118 ng/g	22	0.6	0.26	11	0.077	<0.02	<0.02	<0.02	1.4	0.028	0.45	0.032	0.0051	0.005	
	P5CBs #123 ng/g	0.63	0.53	<0.1	0.35	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.038	<0.005	0.011	<0.002	<0.002	<0.002	
	H6CBs #156 ng/g	4.3	1.3	<0.1	0.69	-	<0.04	<0.04	-	0.063	<0.005	0.036	<0.002	<0.002	<0.002	
	H6CBs #157 ng/g	0.63	0.031	<0.1	0.18	-	<0.04	<0.04	-	<0.02	<0.005	0.0077	<0.002	<0.002	<0.002	
	H6CBs #167 ng/g	1.8	0.073	<0.1	0.48	-	<0.04	<0.04	-	<0.02	<0.005	0.013	<0.002	<0.002	<0.002	
	H7CBs #189 ng/g	0.45	0.041	<0.1	0.24	<0.02	<0.04	<0.04	<0.02	<0.02	<0.005	<0.005	<0.002	<0.002	<0.002	
	H7CBs #170 ng/g	15	1.8	0.66	1.1	<0.02	<0.04	<0.04	<0.02	0.062	0.0097	0.075	0.0032	<0.002	<0.002	
	H7CBs #180 ng/g	44	0.56	0.22	3.3	<0.02	<0.04	<0.04	<0.02	0.064	0.019	0.12	0.0078	<0.002	<0.002	
	Detection limit	0.01	0.01	0.1	0.01	0.02	0.04	0.02, 0.04	0.02	0.02	0.005	0.005	0.002	0.002	0.002	
I-TEQ (ND=0)	pgTEQ/g	28	16	0.16	19	0.025	ND	ND	ND	0.69	0.011	0.68	0.013	0.0051	0.0020	
WHO-TEQ (ND=0)	pgTEQ/g	22	15	0.040	18	0.015	ND	ND	ND	0.58	0.0071	0.64	0.0086	0.0016	0.0010	
<i>Concentration based on active ingredient</i>																
WHO-TEQ (ND=0)	pgTEQ/g	110	120	1.2	76	0.27	ND	ND	ND	9.8	0.014	1.4	1.1	0.010	0.0040	
I-TEQ (ND=0)	pgTEQ/g	89	110	0.30	71	0.17	ND	ND	ND	8.3	0.0095	1.3	0.72	0.0032	0.0019	

ND: Some of the mono-ortho-P5CBs and mono-ortho-H6CBs in CNP samples could not be determined due to the interference of large amounts of T4CDDs and P5CDDs present.
 I-TEF: WHO/IPCS, 1993; WHO-TEF: WHO, 1997. I-TEQ and WHO-TEQ were calculated assuming that the amounts of congeners below the detection limit were zero.

各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いた ポリ塩化ビフェニル (PCBs) の 全異性体詳細分析方法

高菅 卓三, 井上 毅, 大井 悦雅
株式会社テクノリサーチ
(〒604 京都市中京区西ノ京三条坊町2番地4)

[平成7年7月11日受理]

All Congener Specific Analytical Method for Polychlorinated Biphenyls (PCBs) with Various Chromatographic Clean-up and HRGC / HRMS

Takumi TAKASUGA, Tsuyoshi INOUE and Etsumasa OHI
Shimadzu Techno-Research Inc.
(2-4 Nishinokyo-sanjo Bocho, Nakagyo-ku, Kyoto 604)

[Received July 11, 1995]

Summary

The chromatographic clean-up and HRGC/HRMS stages of an all congener specific analytical method for PCBs were investigated in detail. Various clean-up strategies, including DMSO treatment for oily samples, alumina column clean-up for all samples, and HPLC on PGC (Porous Graphitized Column) for coplanar PCBs, were discussed. HRGC/HRMS was used in conjunction with the clean-up strategies outlined to determine the GC elution profile of all congeners. The relative merits and problems of HRGC/HRMS, HRGC (ECD), and HRGC/LRMS as the final analytical technique for the determination of PCBs were outlined. It is expected that the data presented will be useful to analytical chemists performing analyses for either total or coplanar PCBs. Possible further developments in the analysis of PCBs are discussed.

Key words: PCBs, coplanar PCBs, HRGC/HRMS, HPLC (PGC), Clean-up

1. はじめに

PCBs (ポリ塩化ビフェニル, Polychlorinated biphenyls) はビフェニル骨格に塩素が1~10個置換したものであり, 置換塩素の数や位置によって理論的に209種類の異性体が存在する。市販のPCBs製品では100種以上の異性体が確認されている¹⁻⁴⁾。異性体間の物理化学的性質や生体内安定性および環境動態が多様であるため, PCBsの化学分析や環境汚染の様式を複雑にしている。しかし, それ故に, PCBsの詳細な化学分析より

得られる情報や法則性は, 単にPCBs汚染にとどまらず, 膨大な数にのぼる人工有機化学物質の汚染の環境動態を予測する有効な指標ともなりうる。

PCBsは1881年ドイツのSchumidtとShultzにより合成され, 1929年からアメリカのスワン社(モンサント社に合併)により商業ベースの生産が始まった。日本では1950年頃輸入が開始され, 1959年に鐘淵化学により, 1969年には三菱モンサントによる国内生産が始まった。

PCBsの有する種々の特性(例えば化学的安定性, 耐熱性, 耐酸化性, 耐酸・耐アルカリ性, 非腐食性(金属

に対し)、難水溶性、高絶縁性、高沸点、不燃性)のため、トランスやコンデンサー等の絶縁油、熱交換器の熱媒体、各種合成樹脂や塗料の難燃剤、感圧複写紙の溶媒、各種機械の潤滑油など広範囲にわたって使用された。わが国においては累計59,000トンが生産され、うち54,000トンが国内使用され、その3分の2は電気絶縁用として用いられた⁵⁾。

ところが、1960年代後半以来、PCBsの残留性や生体影響が明らかとなり、1970年代に至って先進諸国を中心にその生産、使用が規制あるいは禁止されるようになった。わが国でも「カネミ油症」による中毒事件を契機に、PCBsによる環境汚染が大きな社会問題として取り上げられ、1972年に生産および新たな使用が自主的に禁止されたあと、1974年「化学物質の審査及び製造に関する法律」により製造、輸入および新たな使用が原則的に禁止されるに至った。また、ノンカーボン紙をはじめ使用済のPCB充填コンデンサー・トランス等の廃棄物は、各事業所で保管が義務づけられた。

しかし、この時期までに流通したPCBs使用機器や様々な製品、たとえばトランス、コンデンサーなどは全国多数の事業所で使用されており、その使用PCBs量は日本における過去の総生産量の半ばに達すると考えられている。こうしたPCBsの回収、処理には課題も多く、PCBs汚染の長期化の要因の一つともなっている。

一方、「廃棄物の処理及び清掃に関する法律(廃棄物処理法)」が1991年10月全面改正、1992年7月に施行され、特別管理廃棄物制度が導入された。PCBs関係の廃棄物は特別管理廃棄物として位置付けられ、従来よりも規制の強化が進められている⁶⁾。

PCBsの分析に関しては主として電子捕獲型検出器(ECD)付きガスクロマトグラフ(GC)法による総PCBs分析が一般に行われてきたが、使用するGCカラムもバックドカラムからキャピラリーカラムを用いたHRGC(高分解能GC)へと次第に移り変わり、最近ではキャピラリーカラムにおける詳細なPCBs異性体の情報も報告されている^{1-4,7)}。また、分析機器の普及に伴いLRMS(低分解能MS)ないしHRMS(高分解能MS)を用いるGC/MS法も多く使用されるようになってきた^{8,9)}。

PCBsの個々の異性体についてみると、その化学構造で、オルト位(2,2',6および6')に置換塩素を持たないか、せいぜい1個か2個しか持たない4塩化体以上の異性体は、coplanar PCBs(non-ortho, mono-orthoおよびdi-ortho coplanar PCBs)と呼ばれている。これらのものは強い毒性を有し、ダイオキシン類(PCDDs/PCDFs)と類似した作用を示す^{10,11)}。したがって、近年世界的にcoplanar PCBsの個別分析が行われ、ダイオキシン類と同様に扱われて総合的に毒性評価が行われるようになっ

てきた¹²⁾。

non-ortho coplanar PCBsは日本やアメリカのPCBs製品中にそれぞれ0.1~0.8%および0.3~0.6%含まれていることが明らかにされており^{3,13)}、広範囲に環境汚染を引き起こしていることが報告されている。

また、近年、coplanar PCBsも含めPCBsは、ダイオキシン類と同様に廃棄物の焼却によっても生成されることが報告された¹⁴⁻¹⁹⁾。この場合のPCBs同族体組成および異性体パターンは従来のPCBs製品(カネクロール等)とは大きく異なり、coplanar PCBsが相対的に多いことが報告された^{14,18-21)}。このような廃棄物焼却ばいじん等は先に述べた「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」の改正により特別管理廃棄物に指定されたため、PCBs分析も必要となったわけであるが、特に従来のPCBs製品を標準とした総PCBs分析手法では、上記の点からその限界と問題点が明確になり、新たな分析手法の確立の必要性が指摘されている²³⁾。さらに廃棄物焼却関連試料においてもcoplanar PCBsがダイオキシン類と同様に扱われ総合的に毒性評価が行われるよう提唱されるに至っている¹⁴⁾。

しかしながら現在までのところ、ダイオキシン類と同時にcoplanar PCBsも含めたPCBs全異性体を対象にした各種クリーンアップ法とさらにHRGC/HRMSを組み合わせた詳細な微量分析方法の報告は少ない。これはPCBsの全異性体間の物理化学的性質が多様である点や、GCカラムにおける詳細な報告が少ない点、さらに従来のPCBs分析法がPCBs製品を標準としたバックドカラムGC(ECD)法による総PCBsとしての評価が主であったため等によると思われる。

特に毒性の強いcoplanar PCBs類を詳細に分析するためには高度な技術が要求される。つまり、多量に存在する妨害成分の除去、毒性の低い主PCBs異性体やダイオキシン類を高精度に分離した上で、キャピラリーカラムGC/ECD法、HRGC/LRMS法、さらにダイオキシン類と同等の分析レベルのHRGC/HRMSによる高感度・高選択性の高精度な定量分析が求められている。

また、同族体分析に関しても、特に最近、PCBs含有廃棄物の化学分解処理等の試料では、その分解効率を詳細に把握するため、PCBsの1塩素化物から10塩素化物まで、各塩素化物ごとの微量分析の必要性が生じてきている。

筆者らは近年PCDDs/PCDFsおよびPCBsに関する種々の分析手法の問題点に関する検討、改良を行い、様々な試料に応じた適切な分析方法を確立してこれらPCBs異性体の詳細分析を行っている。また新たに確立された分析手法の一部はすでに発表した^{22,23)}。このような手法により得られた結果は、詳細なデータの解析および評価に大きく貢献し、貴重な新しい情報を提供するものと

考える。

本報では各種クリーンアップ方法と HRGC/HRMS を用いた PCBs の全異性体の詳細分析方法について述べる。

2. 実験方法

2. 1 標準品および試薬

PCBs 分析用標準物質を Table 1 に示す。これらは主に Cambridge Isotope Laboratories 製で、Native 標準品に関しては個々の coplanar PCBs の他に PCB window defining mixture と数種の単品標準品から成り、一方内標準物質に関しては個々の ¹³C₁₂-coplanar PCBs の他に PCB cocktail mixture と数種の単品標準品から構成されている。これらの一定濃度の内標準混合物質に対する数段階の濃度 (0.1~1000pg/μl) の Native 標準品混合溶液を作成して検量線・定量用標準品とした。またカネクロール等量混合物も内標準物質を加えて同様に分析を

行った。特に各種クリーンアップの詳細検討には定量用標準品とカネクロール等量混合物さらに廃棄物焼却排ガス試料も混合し、すべての異性体の詳細検討に用いた。

試薬類等はすべて残留農薬分析用あるいは相当品を用い、ブランクレベルの確認を行った。

2. 2 分析対象項目

本法での分析対象項目は PCBs 全異性体であるが、特に Table 2 に示す coplanar PCBs (non-ortho, mono-ortho および di-ortho coplanar PCBs) の詳細分析、1~10塩素化物すべての同族体分析、さらに PCBs 製品であるカネクロール中の主要異性体および廃棄物焼却関連試料の主要異性体^{20,21)}分析についても検討を行った。

2. 3 分析対象試料とクリーンアップ方法

2. 3. 1 分析対象試料

本法での分析対象試料は、廃棄物焼却関連排ガス・灰

Table 1 List of PCB standards used in this experiment.

Native standards		
IUPAC No.		Abbreviation
# 1	2-Chlorobiphenyl	2-M1CB
# 3	4-Chlorobiphenyl	4-M1CB
# 10	2,6-Dichlorobiphenyl	2,6-D2CB
# 11	3,3'-Dichlorobiphenyl(★)	3,3'-D2CB
# 12	3,4-Dichlorobiphenyl(★)	3,4-D2CB
# 13	3,4'-Dichlorobiphenyl(★)	3,4'-D2CB
# 15	4,4'-Dichlorobiphenyl(★)	4,4'-D2CB
# 30	2,4,6-Trichlorobiphenyl	2,4,6-T3CB
# 37	3,4,4'-Trichlorobiphenyl(★)	3,4,4'-T3CB
# 54	2,2',6,6'-Tetrachlorobiphenyl	2,2',6,6'-T4CB
# 52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	2,2',5,5'-T4CB
# 81	3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl(★)	3,4,4',5-T4CB
# 77	3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl★	3,3',4,4'-T4CB
# 104	2,2',4,6,6'-Pentachlorobiphenyl	2,2',4,6,6'-P5CB
# 105	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl★★	2,3,3',4,4'-P5CB
# 114	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl★★	2,3,4,4',5-P5CB
# 118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl★★	2,3',4,4',5-P5CB
# 123	2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl★★	2',3,4,4',5-P5CB
# 126	3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl★	3,3',4,4',5-P5CB
# 155	2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl	2,2',4,4',6,6'-H6CB
# 156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl★★	2,3,3',4,4',5-H6CB
# 157	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl★★	2,3,3',4,4',5'-H6CB
# 167	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl★★	2,3',4,4',5,5'-H6CB
# 169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl★	3,3',4,4',5,5'-H6CB
# 188	2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorobiphenyl	2,2',3,4',5,6,6'-H7CB
# 189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl★★	2,3,3',4,4',5,5'-H7CB
# 202	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphenyl	2,2',3,3',5,5',6,6'-O8CB
# 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	2,2',3,3',4,4',5,5'-O8CB
# 208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-N9CB
# 206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphenyl	2,2',3,3',4,4',5,5',6-N9CB
# 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-D10CB
Internal standards		
# 3	¹³ C ₁₂ -4-Monochlorobiphenyl	¹³ C ₁₂ -4-M1CB
# 15	¹³ C ₁₂ -4,4'-Dichlorobiphenyl(★)	¹³ C ₁₂ -4,4'-D2CB
# 28	¹³ C ₁₂ -2,4,4'-Trichlorobiphenyl	¹³ C ₁₂ -2,4,4'-T3CB
# 77	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl★	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-T4CB
# 118	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl★★	¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-P5CB
# 126	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl★	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-P5CB
# 169	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl★	¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-H6CB
# 189	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl★★	¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-H7CB
# 202	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphenyl	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',5,5',6,6'-O8CB
# 209	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-D10CB

(★) : non-ortho-PCBs ★★ : mono-ortho-PCBs

These standards are from Cambridge Isotope Laboratories

Kanechlor(commercial PCBs) equivalent mixture
(KC-300:KC-400:KC-500:KC-600=1:1:1:1) from GL Sciences

Table 2 Target Isomers (coplanar-PCBs having a proposed TEF)

non-ortho-PCBs		mono-ortho-PCBs	
# 77	3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	# 123	2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl
# 126	3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	# 118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl
# 169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	# 105	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl
(# 81	3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl)	# 114	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl
di-ortho-PCBs		# 167	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl
# 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	# 156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl
# 170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl	# 157	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl
		# 189	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl

の他、環境大気・水、廃油、PCBs 製品等である。また、抽出方法に関しては常法に準じるものとした。

2. 3. 2 廃油試料の DMSO 処理

廃油試料や多量の油分を含む試料については、主成分である油の除去方法として Larsen ら²⁴⁾が行っている DMSO 処理²⁴⁻²⁷⁾を適用した。廃油試料 (0.1~0.5g 相当) を *n*-ヘキサン 5 ml (不溶の場合は 10% トルエン/ヘキサンに溶解) で希釈し内標準物質添加後、着色のひどい試料は予めシリカゲルカラムクリーンアップ²⁸⁾を行い、ヘキサン溶出液を約 10ml にし、分液ロートにてヘキサン飽和の DMSO 25ml で 4 回振とう抽出し、DMSO 層に PCBs 等の芳香族系化合物を選択的に抽出する。ヘキサン層を除去後、さらに DMSO 層にヘキサン洗浄水を 100ml 加え *n*-ヘキサン 70ml で 4 回逆抽出を行い、濃縮・脱水してクリーンアップのための試料とした。

2. 3. 3 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー

ガラスクロマト管に、下からシリカゲル、2% (w/w) KOH/シリカゲル、シリカゲル、44% (w/w) H₂SO₄/シリカゲル、22% (w/w) H₂SO₄/シリカゲル、シリカゲル、10% AgNO₃/シリカゲル、シリカゲル、無水硫酸ナトリウムを各々適切な量充填した多層シリカゲルを、*n*-ヘキサンで予め洗浄後、内標準を添加した試料 (粗抽出液) を移し入れ、*n*-ヘキサンで PCBs/PCDDs/PCDFs を溶出した。特に多層シリカゲル層への着色が多い場合には、この操作を繰り返した。得られた溶出液はそれぞれロータリーエバポレーターで濃縮した。

2. 3. 4 アルミナカラムクロマトグラフィー

ガラスクロマト管に、メルク社製塩基性アルミナ 90 (70-230mesh, 活性度 I) 10g を *n*-ヘキサンで湿式充填し、無水硫酸ナトリウムを重層し、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーで得られた試料 (ヘキサン溶液) を移し入れた。展開溶媒は通常のダイオキシン類で行っている方法 | 2%-ジクロロメタン/ヘキサン Fr. (アルミナ PCBs 画分)、50%-ジクロロメタン/ヘキサン

Fr. (アルミナ PCDDs/PCDFs + non-ortho-PCBs 画分) | では non-ortho-PCBs と一部の強極性 PCBs がダイオキシン画分に画分されるため、今回新たな方法として、まずヘキサン約 40ml で洗浄 (鎖状炭化水素等画分) 後、5% -ジクロロメタン/ヘキサン 80ml (アルミナ PCBs 画分)、次いで 50%-ジクロロメタン/ヘキサン 160ml (アルミナ PCDDs/PCDFs 画分) を展開した。得られた溶出液はそれぞれロータリーエバポレーターで濃縮し、さらに窒素気流により少量に濃縮した。また、アルミナカラムクロマトグラフィーは使用に先立ち詳細な分画試験を行った。

2. 3. 5 高速液体クロマトグラフィー (活性炭カラムによる)

活性炭カラムは多くの研究者が偏平 (planar) な化合物の選択的クリーンアップ方法として採用している²⁹⁻³¹⁾が、中でも Porous Graphitized Carbon (PGC) を充填した HPLC カラムは最も高精度の分画手法の一つとして使用されつつある^{32,33)}。本報では coplanar PCBs と PCDDs/PCDFs の同時詳細分離分析を目的として検討した。

HPLC に PGC カラム (SHANDON 社製 Hypercarb S, 100mm×4.6mm) を装着し、あらかじめトルエンで十分にカラムを洗浄した後、十分量のヘキサンで置換しておく。ついで多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー後の試料あるいはアルミナカラムクロマトグラフィーで得た PCBs 画分または PCDDs/PCDFs 画分を注入する。移動層としてヘキサン 8 ml (other-PCBs)、次いで 50%-ジクロロメタン/ヘキサン 40ml あるいは 1% および 2% -トルエン/ヘキサン各 10ml (mono-ortho-PCBs 画分) を得、次いで 30% -トルエン/ヘキサン 40ml で (non-ortho-PCBs 画分) 40ml、次いでオープン を 50℃ に加温し reverse flow でトルエン 30ml (PCDDs/PCDFs 画分) を用いて溶出する。各画分は濃縮したのち各 PCBs 分析および PCDDs/PCDFs 分析溶液とする。HPLC 操作条件は Table 3 に示した。詳細検討条件の概要等は^{22,23)}による。また、全クリーンアップ操作の概要のフローを Fig. 1

Table 3 HPLC PGC (porous graphitized carbon) conditions.

Model:	SHIMADZU LC-6A	
Column:	SHANDON Hypercarb S(porous graphitized carbon) 100 mm(length) × 4.6 mm(i.d.)	
Injector:	RHEODYNE 7125 loop volume:1ml, Injection volume:200 μ l	
Flow rate:	2 ml/min	
Detector:	UV-254 nm	
Eluent:	fraction I <other-PCBs>	hexane 8ml
	fraction II <mono-ortho-PCBs>	50% dichloromethane/hexane 40 ml (or 1 and 2 % toluene/hexane each 10 ml)
	fraction III <non-ortho-PCBs>	30% toluene/hexane 40 ml
	fraction IV <PCDDs/PCDFs>	toluene 30 ml*reverse flow & heat at 50°C
	Conditioning	solvent washed with toluene followed by hexane until no absorption by a UV detector

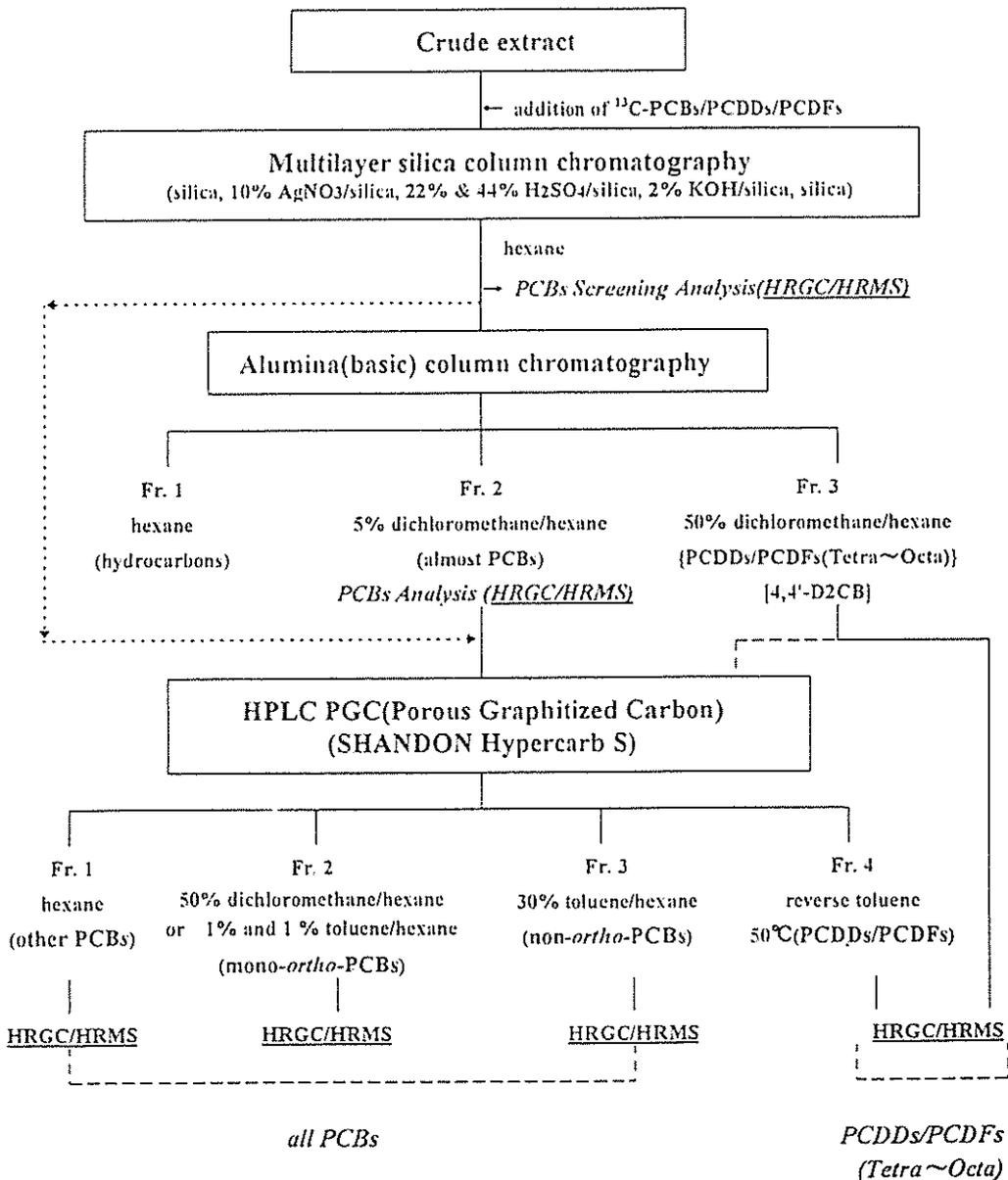


Fig. 1 Clean up procedure for mono-ortho, non-ortho-PCBs and PCDDs / PCDFs.

に示す。

一方、全PCBs画分とPCDDs/PCDFs (CL-8)画分の2分画にする場合には、Fig. 1の方法の個々のPCBs画分を合わせるかまたは以下のようにした。まず30%-トルエン/ヘキサン40ml (活性炭全PCBs画分)、次いでオープンで50℃に加熱しreverse flowでトルエン30ml (活性炭PCDDs/PCDFs CL4-8画分)を用いて溶出する。両画分は濃縮したのち全PCBs分析溶液とPCDDs/PCDFs (CL4-8)分析溶液とした。

2. 4 HRGC/HRMS装置および分析条件

HRGC/HRMS装置および分析条件はTable 4に示す。

2. 5 同定・定量方法

2. 5. 1 PCBsの検量線の作成

標準物質の数種の混合溶液から、各塩素化物ごとに内標準物質に対するNative標準物質の量 (pg)とピーク面積との比の関係線を作成する。またこの時、相対感度係数 (RF)を求める。なお、対応する内標準物質がな

Table 4 HRGC / HRMS conditions for PCBs.

Instrument:	SHIMADZU GC-14A / KRATOS CONCEPT 32 1S				
GC Column:	DB-5(J&W) 60 m(length)×0.32 mm(i.d.), 0.25 μ m(film) with Deactivated fused silica guard column 1m				
Column Temp.:	150° C(1min), 20° C/min to 185° C, 2° C/min to 245° C(3min), 6° C/min to 290° C(hold)				
Injection:	On-Column Injection mode by Auto Injector				
Ion Source:	EI ion source, positive				
Source Temp.:	270° C				
Interface Temp.:	295° C, Deactivated fused silica interface column 1 m				
Ionization Voltage:	35-40 eV				
Trap Current:	500 μ A				
Accel. Voltage:	8000V				
Resolution:	>10,000(5% valley)				
Monitor Ions	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺	(M+8) ⁺
M1CBs	188.0393	190.0366	192.0431		
Isotope ratio	100	33.25	0.28		
D2CBs	222.0003	223.9975	225.9949		[223.0037](M+1) ⁺
Isotope ratio	100	65.64	11.05		
T3CBs	255.9613	257.9585	259.9557	261.9532	
Isotope ratio	100	98.04	32.31	3.67	
T4CBs	289.9224	291.9195	293.9166	295.9139	297.9115
Isotope ratio	76.67	100	49.11	10.83	0.93
P5CBs	323.8834	325.8805	327.8776	329.8748	331.8721
Isotope ratio	61.42	100	65.29	21.42	3.56
H6CBs	357.8444	359.8415	361.8386	363.8358	365.8329
Isotope ratio	51.22	100	81.48	35.51	8.75
H7CBs	391.8054	393.8025	395.7996	397.7967	399.7939
Isotope ratio	43.93	100	97.67	53.09	17.38
O8CBs	425.7665	427.7636	429.7606	431.7578	433.7549
Isotope ratio	33.78	87.83	100	65.15	26.58
N9CBs	459.7275	461.7246	463.7217	465.7188	467.7159
Isotope ratio	26.3	76.89	100	75.94	37.13
D10CB	493.6885	495.6856	497.6827	499.6798	501.6769
Isotope ratio	21.05	68.38	100	86.73	49.42
¹³ C ₆ -M1CB	194.0594	196.0565	198.0633		
Isotope ratio	100	32.60	0.06		
¹³ C ₁₂ -D2CB	234.0406	236.0376	238.0347		
Isotope ratio	100	64.80	10.50		
¹³ C ₁₂ -T3CB	268.0016	269.9987	271.9957	273.9928	
Isotope ratio	100	97.19	31.49	3.40	
¹³ C ₁₂ -T4CB	301.9626	303.9597	305.9567	307.9538	309.9508
Isotope ratio	77.17	100	48.60	10.50	0.85
¹³ C ₁₂ -P5CB	335.9237	337.9207	339.9178	341.9148	343.9119
Isotope ratio	61.73	100	64.80	20.99	3.40
¹³ C ₁₂ -H6CB	369.8847	371.8817	373.8788	375.8758	377.8729
Isotope ratio	51.44	100	80.99	34.99	8.50
¹³ C ₁₂ -H7CB	403.8457	405.8428	407.8398	409.8369	411.8339
Isotope ratio	44.09	100	97.19	52.48	17.00
¹³ C ₁₂ -O8CB	437.8067	439.8038	441.8008	443.7979	445.7949
Isotope ratio	34.03	88.19	100	64.8	26.24
¹³ C ₁₂ -D10CB	505.7288	507.7258	509.7229	511.7199	513.7170
Isotope ratio	21.17	68.59	100	86.39	48.98

い N₉CBs は ¹³C₁₂-O₈CB (#202) あるいは ¹³C₁₂-D₁₀CB (#209) のいずれかを用いた。coplanar PCBs の個別異性体の定量の場合にも対応する内標準物質 (non-ortho PCBs あるいは mono-ortho PCBs) による相対感度係数 (RF) を求め検量線を作成した。対応する内標準物質がない場合にもこれらの相対感度係数を適用した。各同族体の定量の場合には、各同族体ごとに含まれる 1~6 種の Native 異性体の相対感度係数 (RF) の平均で検量線を作成した。

2. 5. 2 PCBs の同定

PCBs のイオン強度の強い M⁺, (M+2)⁺, (M+4)⁺ のイオンの内、各塩化物ごとに Native 成分と ¹³C-内標準 (添加した成分のみ) について各々 2 つ以上をモニターし、カネクロール混合標準品 (KC-300 : KC-400 : KC-500 : KC-600 1 : 1 : 1) および DB-5GC カラム用 PCB window defining mixture 標準品等から判断し、すべての PCBs 異性体の溶出する位置に相当するピークで、各 2 つのイオンの面積比が標準品とほぼ同じで、天然同位体比の理論値に対しても ±15% 以内のものを PCBs として同定する。特に coplanar PCBs については、各々の対応する標準物質、あるいは内標準と相対保持時間が一致するものをそれらと定性した。すべての異性体の相対溶出位置の定性には Schulz ら³⁾ や他の資料^{1, 2, 7)} も参照した。

なお、添加した各 ¹³C-内標準物質の全操作回収率の妥当性も確認した。

2. 5. 3 PCBs の定量

同定されたピーク的面積と相対感度係数を使用して内標準法により S/N 8 以上のピークについてピーク面積で各同族体ごとに定量した。non-ortho PCBs および mono-ortho PCBs については各々の対応する標準物質、あるいは内標準と相対保持時間が一致するものをそれらと同定し定量した。

各成分の定量値の算出は次の式によって行った。

$$C = \frac{(As) \times (Is) \times Tm}{(Ais) \times (Av RF)} \times \frac{1}{W}$$

C : 各異性体の試料中濃度 (ng/m³N, ng/g または ng/L)

As : 各異性体 (Native ion) のピーク面積

Ais : 試料の濃度補正に対応する各内標準物質ピーク面積

Is : 各内標準物質の添加量 (ng)

Av RF : 各成分の相対感度係数の平均値 (分析回数で平均する)

Tm : 試料抽出液分取ファクター

W : 試料採取量 (m³N, g または L)

3. 結果と考察

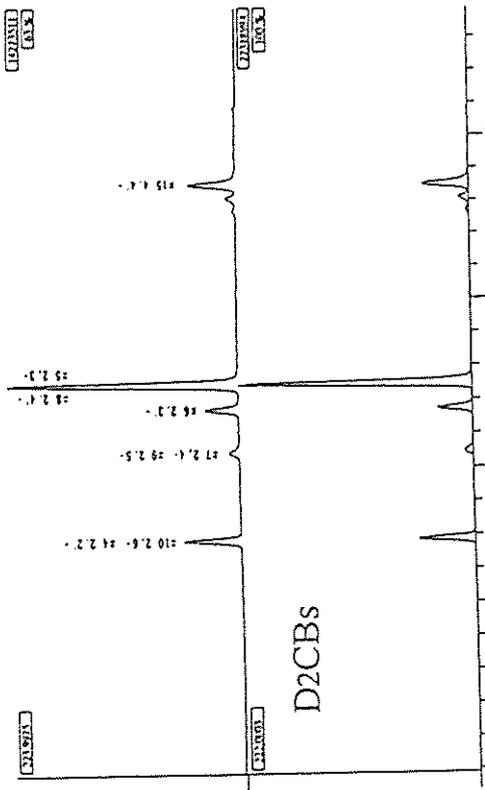
3. 1 HRGC/HRMS による全異性体の同定

各種クリーンアップ方法等を評価するにあたり、まず最初に詳細な PCBs の GC/MS 分析条件の確立と全異性体の同定を行った。標準品や Commercial PCBs だけではすべての異性体が存在しないため、廃棄物焼却関連の実試料も同時に比較することで、ほぼ同定が可能であった。しかし、すべての異性体の最終確認には個々の標準品が必要であろう。Fig. 2 に HR-SIM クロマトグラム例を示す。このクロマトグラムから PCBs 異性体の組成は PCBs 製品 (カネクロール等) と廃棄物焼却関連の実試料では大きく異なること、および PCBs 製品中に存在しない異性体が廃棄物焼却関連試料で存在していることがよくわかる。これらの点に関する考察の一部はすでに報告している^{20, 21)}。

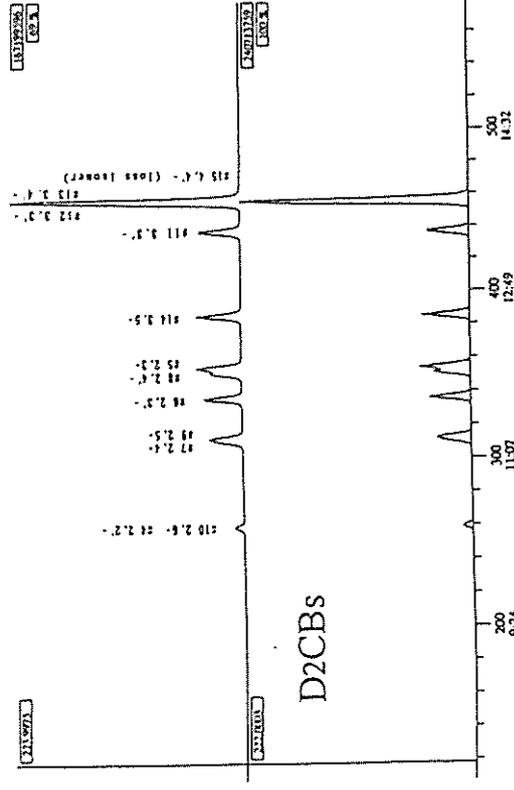
3. 2 各種クリーンアップ方法における結果と改良点および問題点

3. 2. 1 油試料の DMSO 処理方法

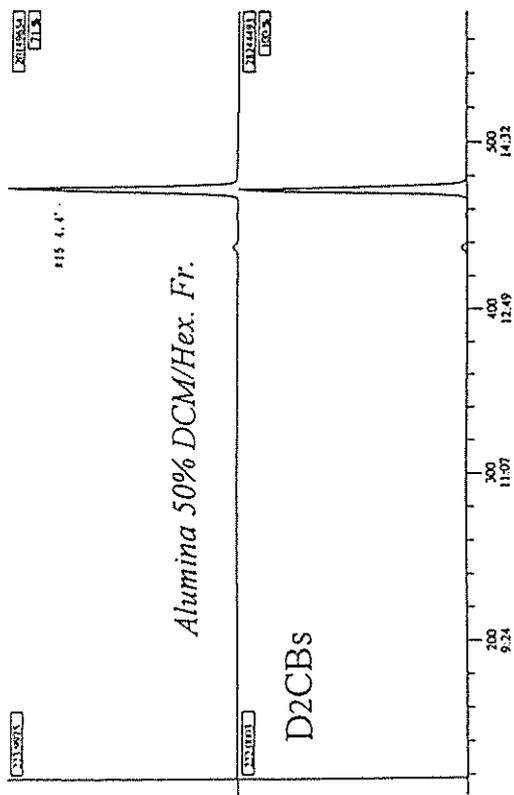
PCBs はその性質上、油と類似した挙動をとりやすいため、油や油分の多い試料に関して検液中の油分を除く操作が分析上必要不可欠である。DMSO 処理は特に効果的であった。この操作により大部分の油 (Aliphatic Hydrocarbons) が除去され、クロマトグラムのピーク形状の大幅な改善や GC/MS の感度変動および低下が改善された。しかし、さらに超微量分析の場合や着色のひどい油試料、そして芳香族系の油が多い場合には、さらにクリーンアップを必要とするものがあつた。現在ポリマー系充填剤カラムを用いた HPLC 順相吸着分配により極めて効果的な結果が得られている³¹⁾。廃油試料の DMSO 処理操作による各内標準物質の PCBs の回収率を Fig. 3 に示す。油試料を含まない DMSO 処理操作では全異性体の回収率は高く、相対的に D₁₀CB が約 20% 低くだけであったが、実際の試料の場合、共存する様々なマトリックスの影響や操作上の問題から低塩素化成分 (C11~2) と高塩素化成分 (C18~10) の回収が悪くまたばらついている。低塩素化成分の場合は実験操作上の濃縮過程等による気化による損失と同時にマトリックス成分による GC/MS の一時的感度低下による変動と思われる。高塩素化成分の場合特に D₁₀CB は PCBs の中でも無極性的な性質があるため、DMSO 処理操作で油成分と一部類似した挙動を示し回収率が悪くなるものと思われる。いずれにせよ、内標準の添加によりこれらの事実が確認出来たが、PCBs 全異性体を分析対象にした場合、このように回収率がばらつく可能性がある成分について



commercial PCBs(Kanechlor mix.)



Waste incineration sample(Alumina 5% DCM/Hex. Fr.)



Waste incineration sample(Alumina 50% DCM/Hex. Fr.)

Fig. 2-1 HRGC/HRMS-SIM chromatograms for PCBs both in commercial PCBs (Kanechlor) and waste incineration sample.

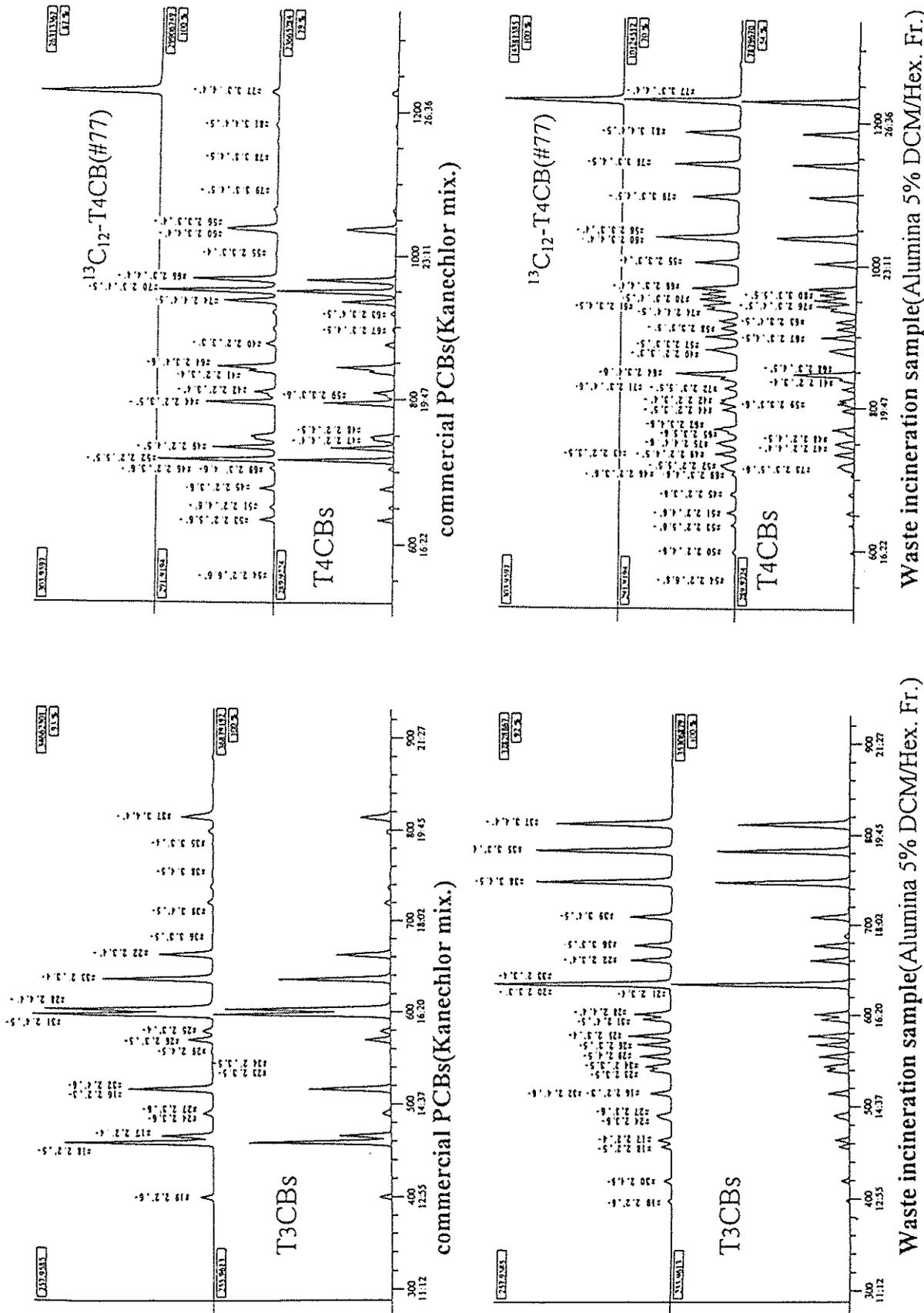


Fig. 2-2 HRGC/HRMS-SIM chromatograms for PCBs both in commercial PCBs (Kanechlor) and waste incineration sample.

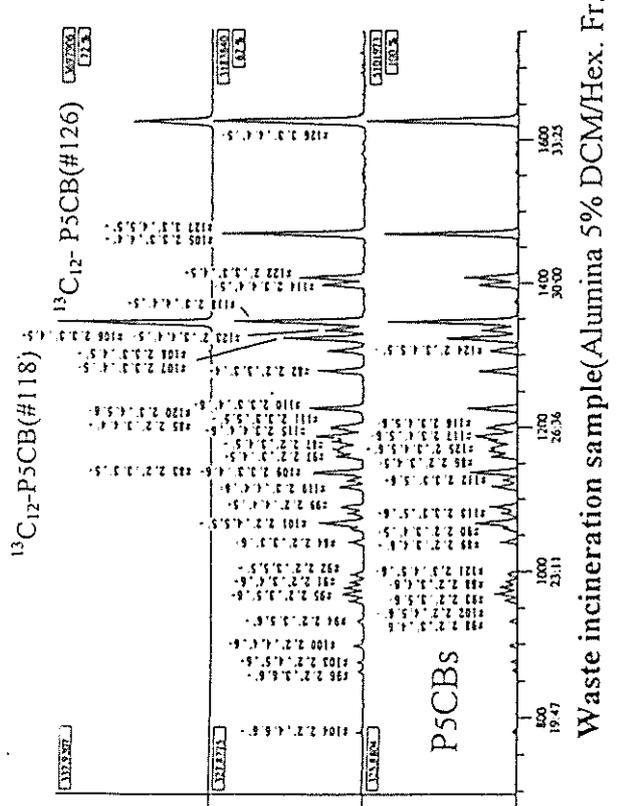
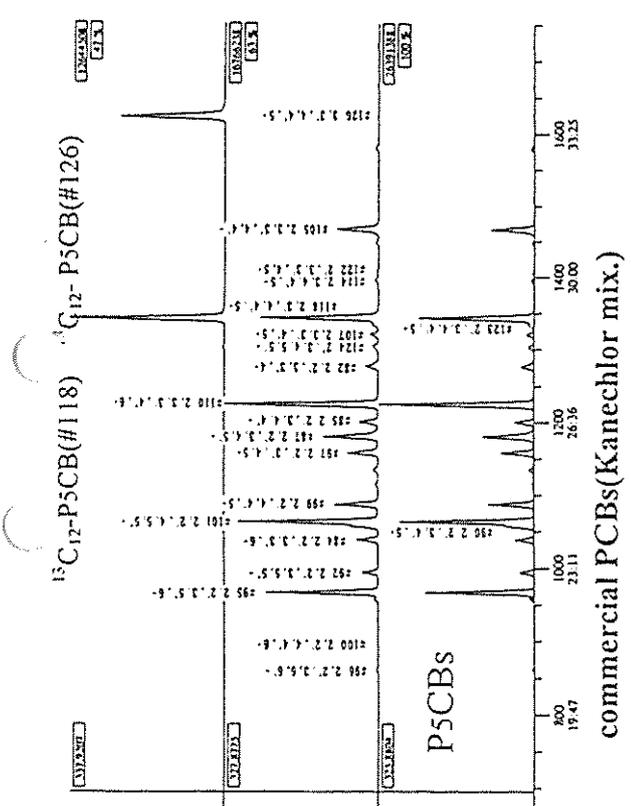
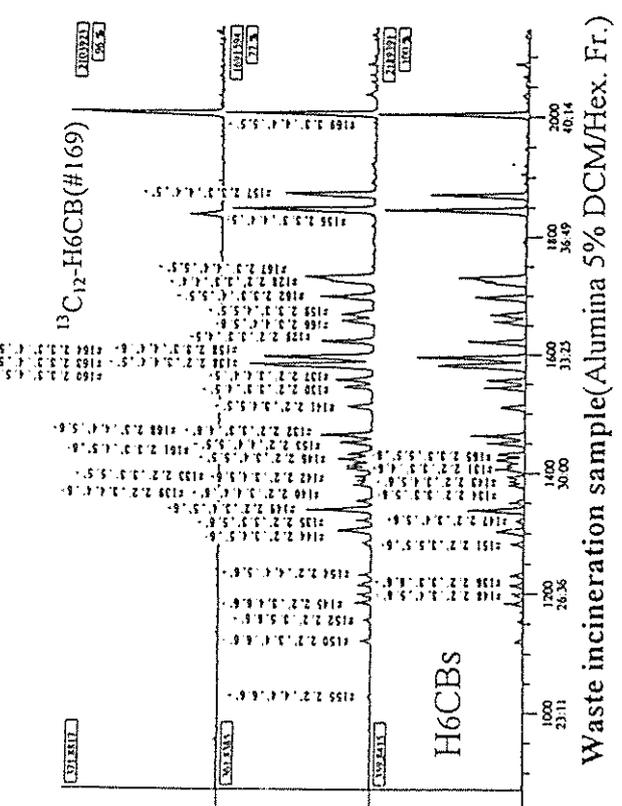
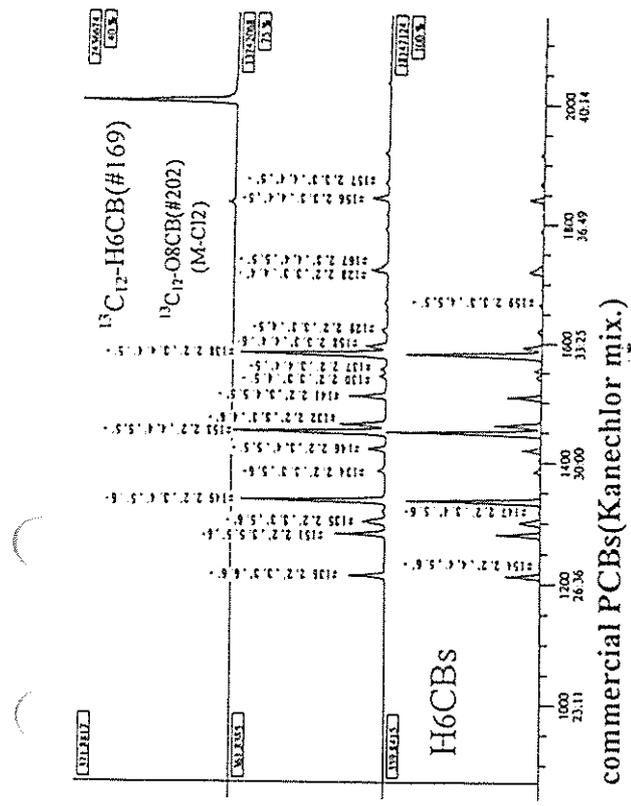


Fig. 2-3 HRGC / HRMS-SIM chromatograms for PCBs both in commercial PCBs (Kanechlor) and waste incineration sample.



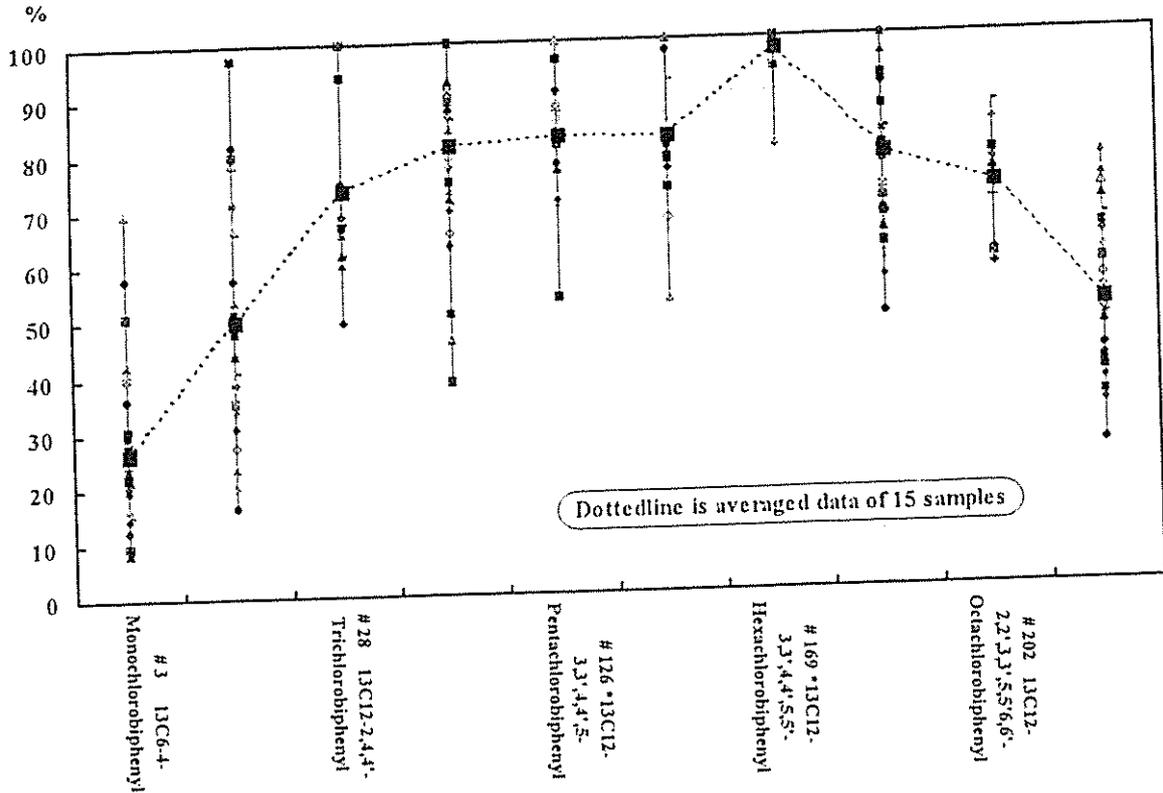


Fig. 3 Relative recovery (%) of ^{13}C -PCBs in oil samples.

は、特に内標準の添加が必要であろう。

3. 2. 2 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー
多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーは初期段階のクリーンアップ操作として最も効果的であった。特にその着色が目視で判別可能であることから、試料マトリックス成分の程度が推定可能であり、クリーンアップ効果の判断や次の精製段階の方法への目安となった。

3. 2. 3 アルミナカラムクロマトグラフィー
すでに通常のダイオキシン類分析条件 | 2%-ジクロロメタン/ヘキサン Fr.(アルミナ PCBs 画分), 50%-ジクロロメタン/ヘキサン Fr.(アルミナ PCDDs/PCDFs + non-ortho-PCBs 画分) | では non-ortho-PCBs と一部の PCBs が PCDDs/PCDFs 画分に画分され、この画分を用いて non-ortho-PCBs が分析可能であることを確認している。この場合 DB-5 タイプの微極性 GC カラムを用いると P(n)CDDs と non-ortho-P(n-1)CBs の分離が不十分な場合、特に 1,2,3,7,8-P₅CDD と 3,3',4,4',5,5'-H₆CB (#169) のクロマトグラムの分離と同時に、MS の分解能的な分離 ($R > 49,000$) にも困難な点があるのでより注意が必要であった^{35,36}。このため、アルミナカラムクロマトグラフィーにおける溶出条件の確立のため詳細な PCBs 全異性体の溶出パターンを検討した。Fig. 4 に

その結果を示す。この結果から以下のことが明らかになった。

まず、5%-ジクロロメタン/ヘキサン展開溶媒で大部分の PCBs が溶出した。最初に溶出する異性体は D₁₀CB であった。この異性体はヘキサンを展開溶媒として用いても最初に溶出するので、分画条件の検討には必須である。次に ortho 位が塩素置換された (tetra-ortho, tri-ortho) 高塩素化 PCBs から低塩素化 PCBs へと順次溶出し、その後 mono-ortho 体、そして最後に non-ortho 体が溶出した。特に non-ortho 体の溶出位置は他の異性体と比べかなり遅く IUPAC No. の #3(4-M₁CB), #37(3,4,4'-T₃CB), #77(3,3',4,4'-T₄CB), #126(3,3',4,4',5-P₅CB), #169(3,3',4,4',5,5'-H₆CB) がほぼ同じ溶出挙動を示した。これらの non-ortho 体がすべて溶出し終わる付近で PCDDs/PCDFs (Cl₄~) が溶出し始めたが、再現性良く完全分離が出来るとは言えない。さらに、IUPAC No. の #15(4,4'-D₂CB) は最も遅く、5%-ジクロロメタン/ヘキサンを 150ml 流しても溶出せず、50%-ジクロロメタン/ヘキサンではじめて溶出しはじめることが明らかとなった。従ってこの #15(D₂CB) 異性体だけはアルミナカラムクロマトグラフィーにおいては別画分として分析せざるを得ない (Fig. 2 参照)。もし、この #15(D₂CB) 異性体を同一 PCBs 画分として回収する目的で 50%-ジクロロメタン/ヘキサンで溶出

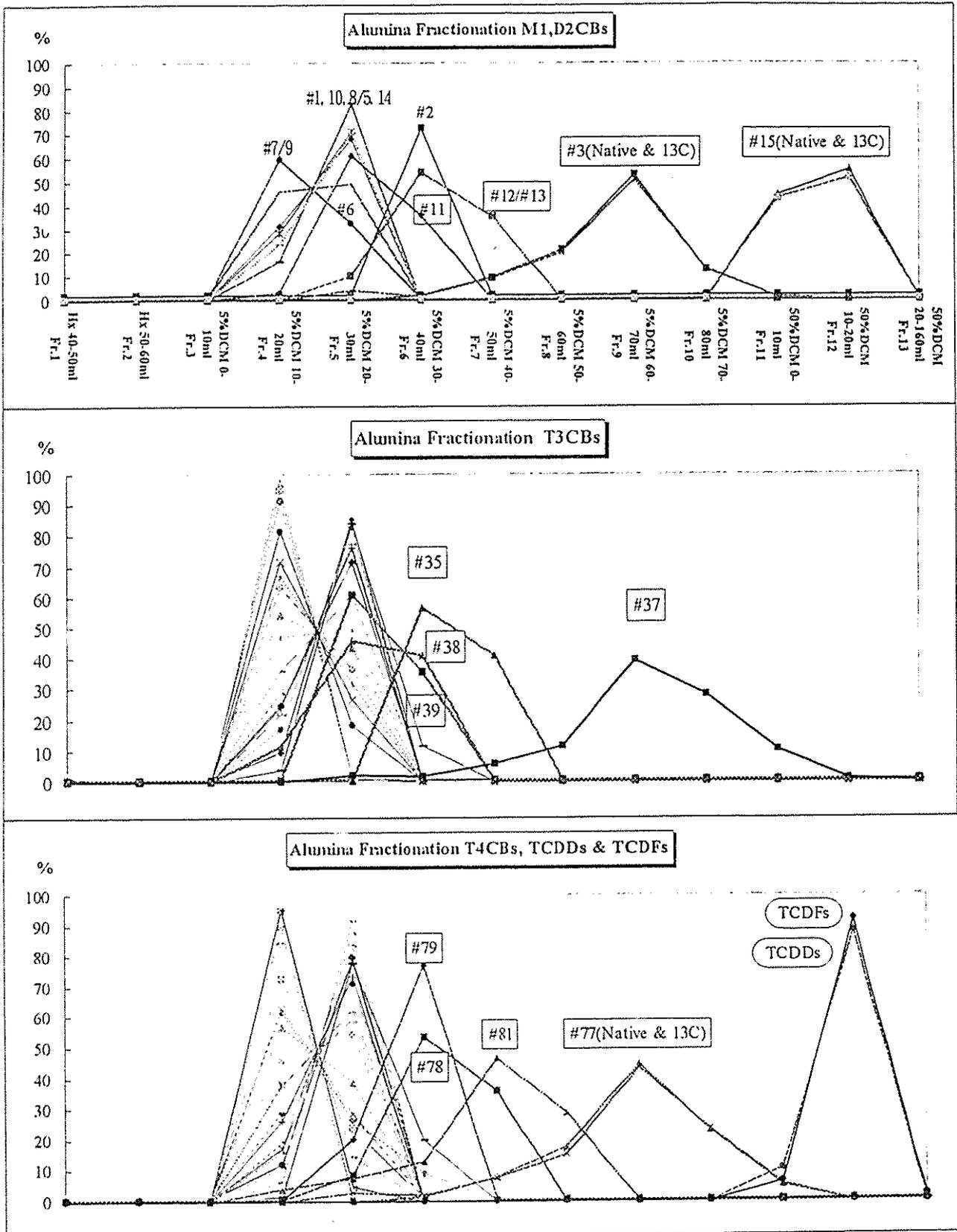


Fig. 4-1 Elution profiles of individual PCB isomers on alumina column chromatography.

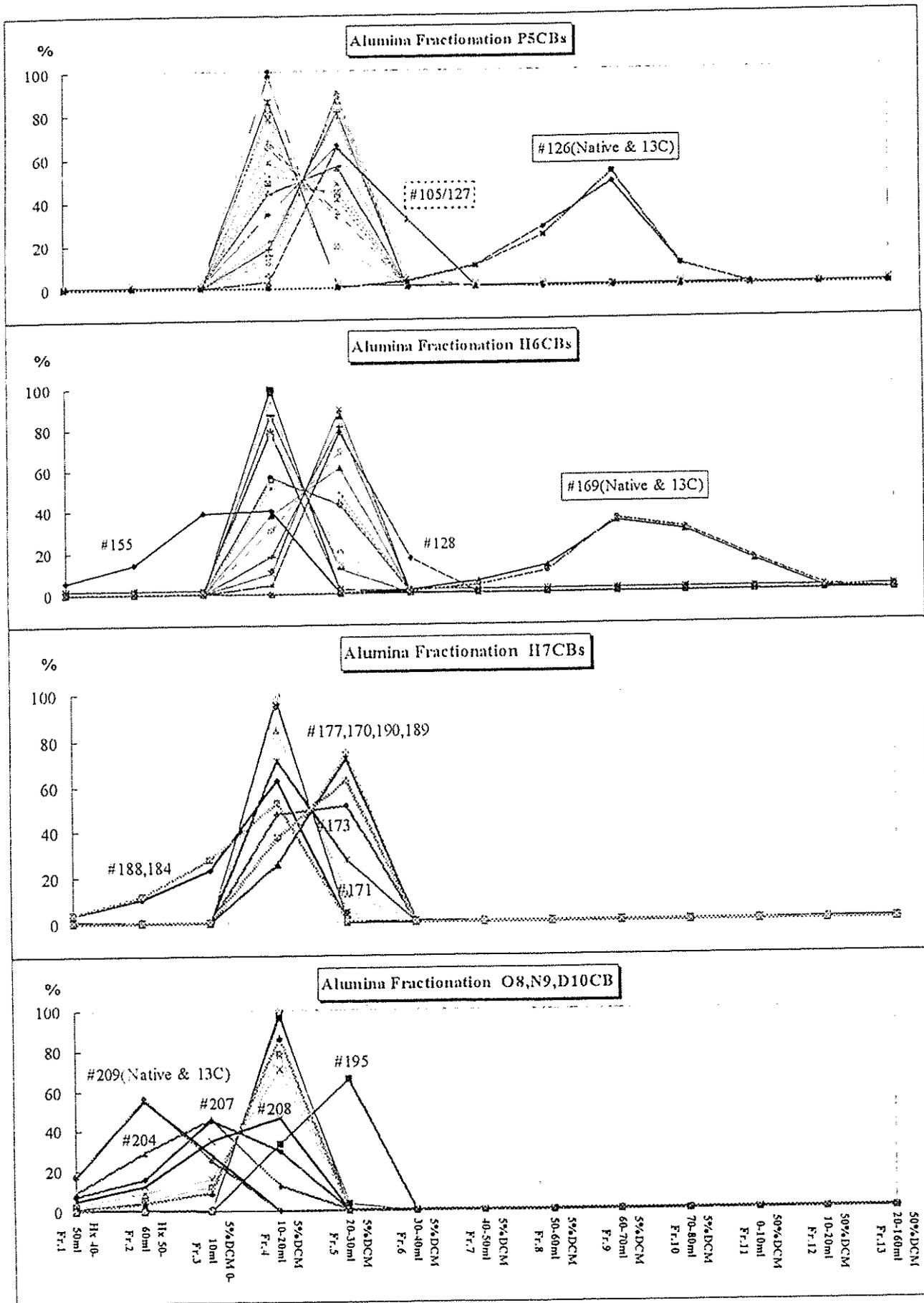


Fig. 4-2 Elution profiles of individual PCB isomers on alumina column chromatography.

させると、今度は PCDDs/PCDFs の多くが PCBs 画分に溶出するため、GC/MS 分析上お互いに妨害を及ぼし合い好ましくない。特に廃棄物焼却関連の試料では P(n) CDDs の (M+4)⁺ イオンが P(n-1)CBs の M⁺ イオンのクロマトグラムに妨害を及ぼした。

Storr-Hansen ら³⁷⁾ は各種カラムクロマトグラフィー (Alumina, Florisil, Silica) における 34 種の PCBs 異性体の溶出パターンを n-ヘキサンを用いて比較検討し、その non-ortho PCBs の保持のメカニズムについて考察している。本法の結果はこれを支持するものであった。

3. 2. 4 HPLC(PGC) クリーンアップ

種々の検討の結果により確立した条件で得られた mono-ortho, non-ortho-PCBs と PCDDs/PCDFs (4 塩化以上) の HPLC(PGC) における溶出プロファイルを図 5 に示す。この結果から、HPLC(PGC) が planar な化合物の分離に優れていることがよくわかる。標準品による各成分の回収率は 95% 以上であり、再現性にも優れていた。回収率の向上のために採用した溶出溶媒の交換と Reverse flow におけるオープンの加温 (50℃) が非常に効果的であった。この方法で最初に溶出する mono-ortho PCBs は IUPAC No. #189 (2,3,3',4,4',5,5'-H₇CB) と #167 (2,3',4,4',5,5'-H₆CB) で次に 114 (2,3,4,4',5-P₅CB) であった。この結果は Hong ら³³⁾ の報告とは異なっていた。また、トルエン/ヘキサン溶出溶媒を用いた gradient 法による廃棄物焼却関連試料中の個々の mono-ortho, non-ortho PCBs の溶出結果を図 6

に示す。この方法ではさらに新たなことが判明した。例えば DB-5GC カラムでは mono-ortho PCB の 2,3,3',4,4'-P₅CB (#105) と non-ortho PCB の一種である 3,3',4,5,5'-P₅CB (#127) の保持時間が完全に一致しており判別が困難であるが HPLC(PGC) の gradient 法により溶出位置が大きく異なることから別々の画分に分離可能となった。またこの事実は他の極性の異なるカラムでも確認済みである。

PCB 製品であるカネクロールと廃棄物焼却関連試料を用いてアルミナカラムクロマトグラフィーと HPLC(PGC) 法の各画分のクロマトグラムの対比を図 7 に示す。mono-ortho, non-ortho PCBs 異性体も他の妨害となる成分から効果的に分離することが可能であった。例えば、高塩素化 PCBs からのフラグメントイオンによる妨害 (M-Cl₂: 分離に要する分解能 R > 15,000) や廃棄物焼却試料中の PCDDs の妨害 (T₃CDDs が T₄CBs に、T₄CDDs が P₅CBs に妨害: 分離に要する分解能 R > 36,000) さらに、分析中に感度変動 (低下) をもたらす妨害成分の影響を効果的に除くことが可能であった。HPLC(PGC) カラムへのオーバーロードやトルエンからヘキサンへの不十分な溶媒置換等は HPLC(PGC) カラム画分に支障をきたす可能性があった。Fig. 7 の結果から PCB 製品の場合、mono-ortho, non-ortho PCBs 異性体画分の分離・精製はこれらに対して相対的に多量に存在する他の異性体の影響を受け、これを避けるために HPLC(PGC) カラム画分を繰り返すことがより効果的であると判断できる。

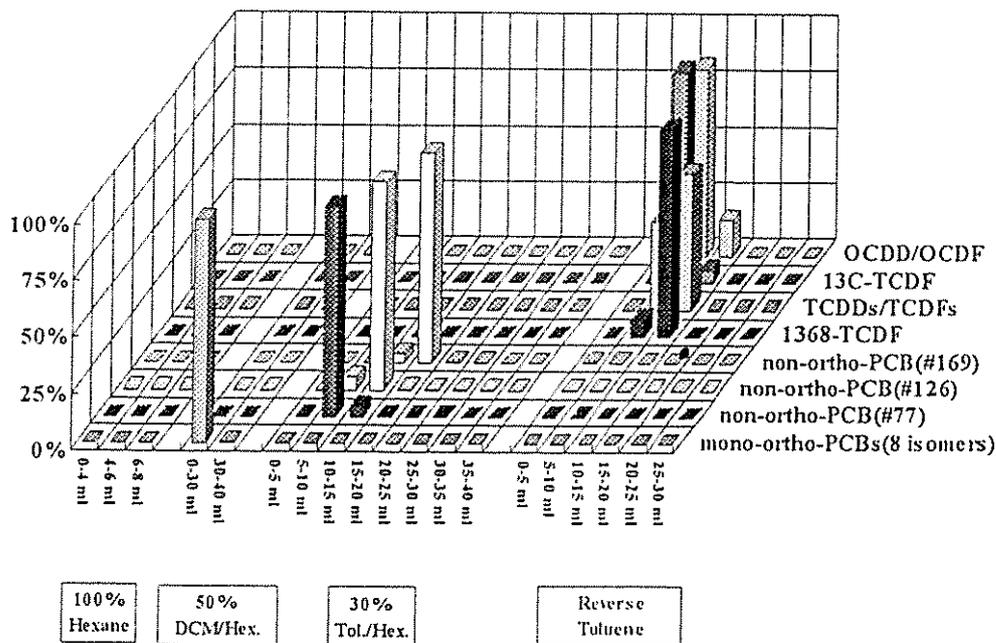


Fig. 5 Elution profiles of mono-ortho, non-ortho PCBs and PCDDs / PCDFs on HPLC PGC column.

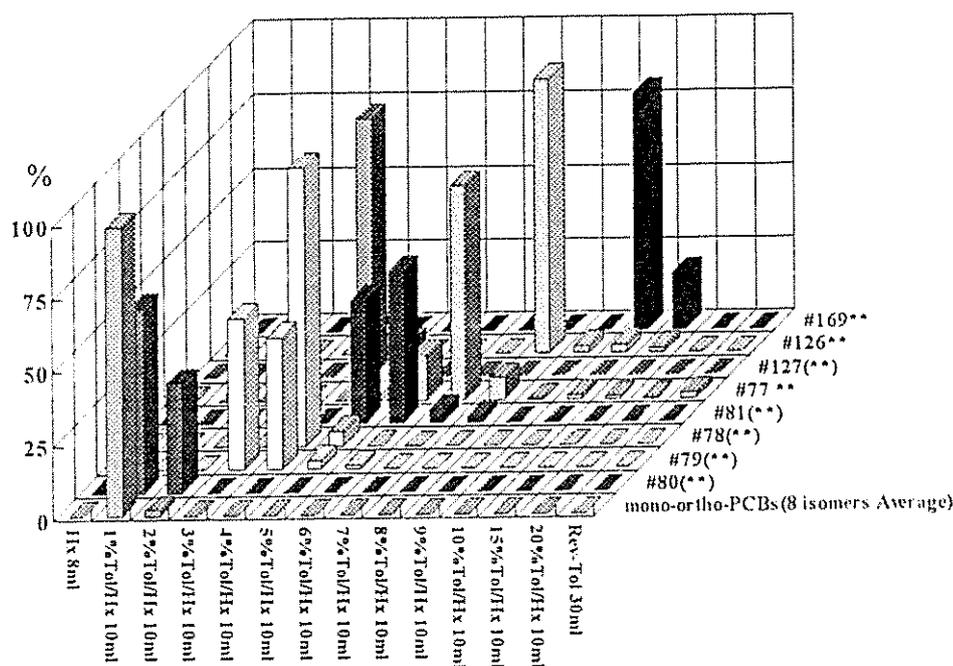


Fig. 6 Elution profiles of individual mono-ortho and non-ortho PCBs on HPLC PGC column in toluene / hexane eluent by gradient method.

本方法を用いると mono-ortho, non-ortho PCBs 異性体画分の分離・精製の他に PCDDs/PCDFs の同時詳細分離・精製が可能である点において、特に優れた手法と言える。なお、 $^{13}\text{C}_{12}$ -mono-ortho PCBs 標準品等の入手が困難な場合等には、mono-ortho PCBs 画分と non-ortho PCBs 画分を合わせることは効果的であろう。

なお、他の HPLC カラムとしては PYE(2-(1-pyrenyl) ethyldimethylsilylated silica column)^{38,39)} が有効であろう。また GPC クリーンアップ^{40,41)} も試料により適用する価値があると思われる。

3. 3 GC/MS 法における結果と問題点および改良点

3. 3. 1 GC(ECD) 法との比較および問題点

GC(ECD) 法の場合には、試料中の PCBs 以外の有機塩素 (あるいは有機ハロゲン) 化合物、あるいはイオウ化合物、フタル酸エステル等をピークとして検出し、またハロゲンの置換数に応じて感度が大きく異なるため、定性および定量が非常に複雑で難しく、定量誤差が大きくなる可能性があった。環境試料、特に環境大気試料では有機塩素系化合物の Chlordane 関連化合物 (主に白蟻駆除剤として使用された) による妨害ピークが多く確認された。Fig. 8 には PCBs 含有土壌試料を用いた HRGC(ECD) 法と HRGC/HRMS 法の分析比較結果を示す。HRGC(ECD) 法の場合、標準品として KC-400 を使用した。概ね 2 割程度の差がみられたが、同族体分布が低塩素化成分主体のパターンになった試料等では HRGC

(ECD) 法の場合に低塩素化成分が正確に定量されず、低めの定量値になっているようである。また、シュレッダーダストのような廃棄物試料では GC(ECD) クロマトグラム後半に妨害ピークが多く確認され、これらの一部は詳細な HRMS 分析の結果、臭素系難燃剤と定性された⁴⁰⁾。さらに廃棄物焼却関連試料ではすでに触れたように燃焼由来の PCBs 異性体パターンを示し、共存する有機ハロゲン化合物の妨害も受け、このようなタイプの試料における従来の PCB 製品を標準品とした定性・定量は困難であり、分析手法の限界をも意味している。

3. 3. 2 LRMS 法との比較および問題点

HRGC/LRMS 法の場合には GC(ECD) 法の場合よりも選択性が向上し、PCBs に特徴的なイオン (あるいはそれと同じイオンをもつ化合物) を検出するが、この手法でも試料由来の妨害成分の影響や、置換塩素数の大きい PCBs のフラグメントイオン ($(\text{M}-\text{Cl})^+$, $(\text{M}-\text{Cl}_2)^+$) の影響を大きく受け、定性・定量は複雑になった。また、微量分析になると GC カラムバックグラウンドの影響も受け S/N でみた定量下限は HRMS よりも約 100 倍程度悪くなった。Fig. 9 に PCBs 含有廃油試料を用いた LRMS と HRMS の分析比較結果を示す。これらは同一標準品および試料検液を用いた比較分析である。主要成分の定量値はかなり近いものとなったが、特にこのような試料では 1-3 塩素化 PCBs においてマトリックス成分由来の影響を大きく受け、妨害ピークおよびバックグラウンドペー

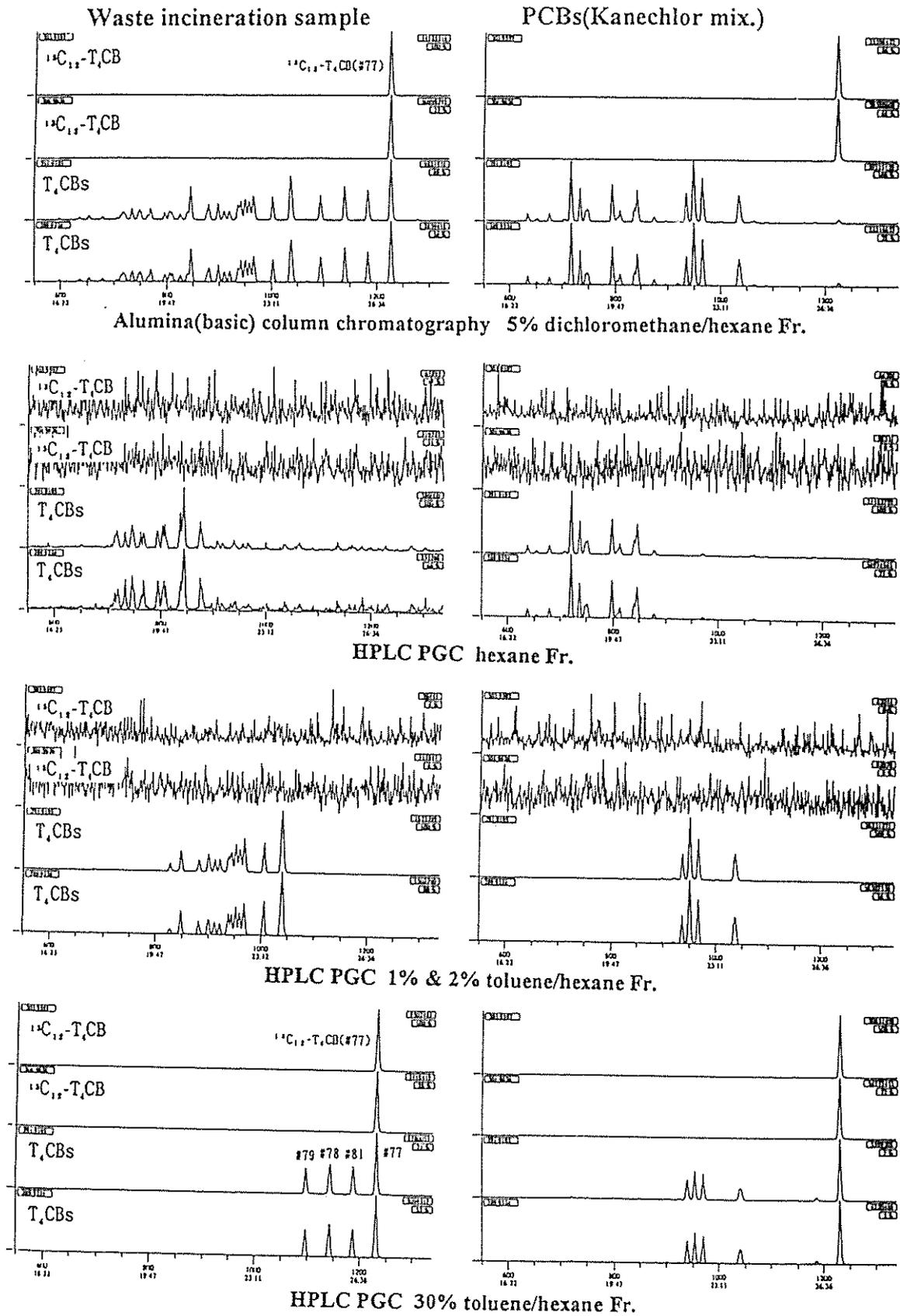


Fig. 7-1 HRGC / HRMS-SIM chromatograms for PCBs (tetra) by alumina column chromatography and HPLC (PGC) fractionation in Waste incineration sample (left) and commercial PCBs, Kanechlor mixture (right).

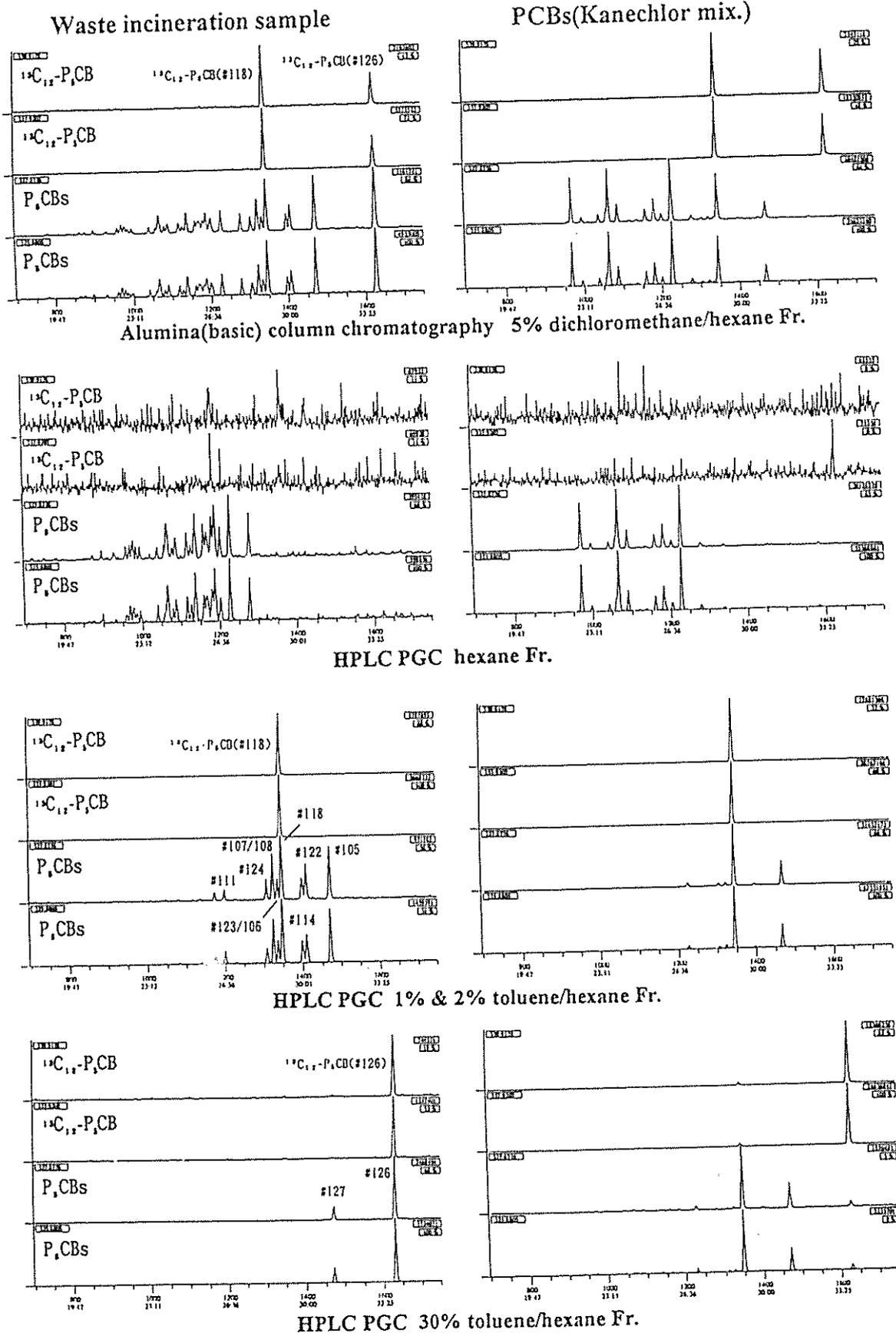


Fig. 7-2 HRGC / HRMS-SIM chromatograms for PCBs (penta) by alumina column chromatography and HPLC (PGC) fractionation in waste incineration sample (left) and commercial PCBs, Kanechlor mixture (right).

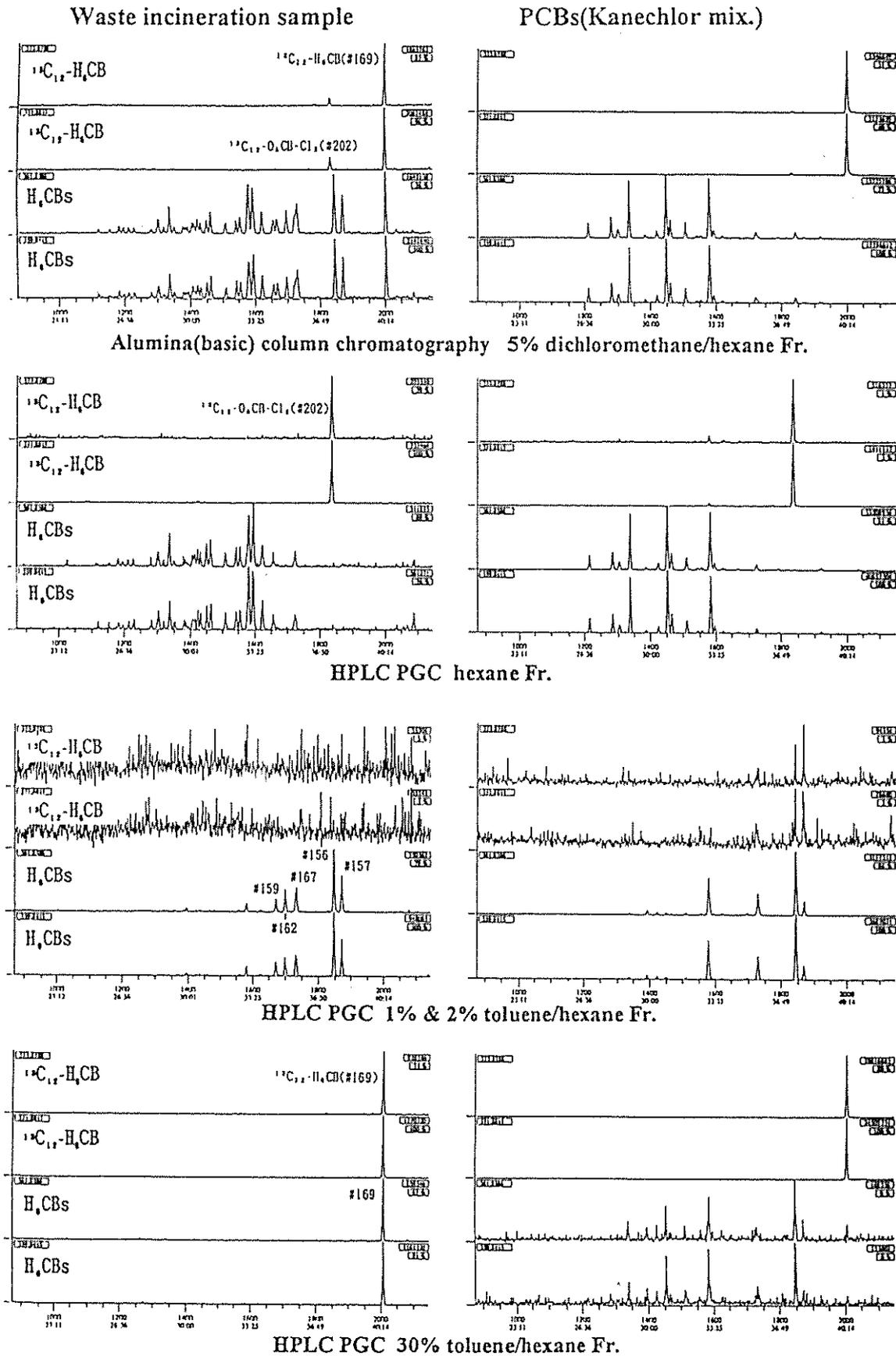


Fig. 7-3 HRGC/HRMS-SIM chromatograms for PCBs (hexa) by alumina column chromatography and HPLC (PGC) fractionation in waste incineration sample (left) and commercial PCBs, Kanechlor mixture (right).

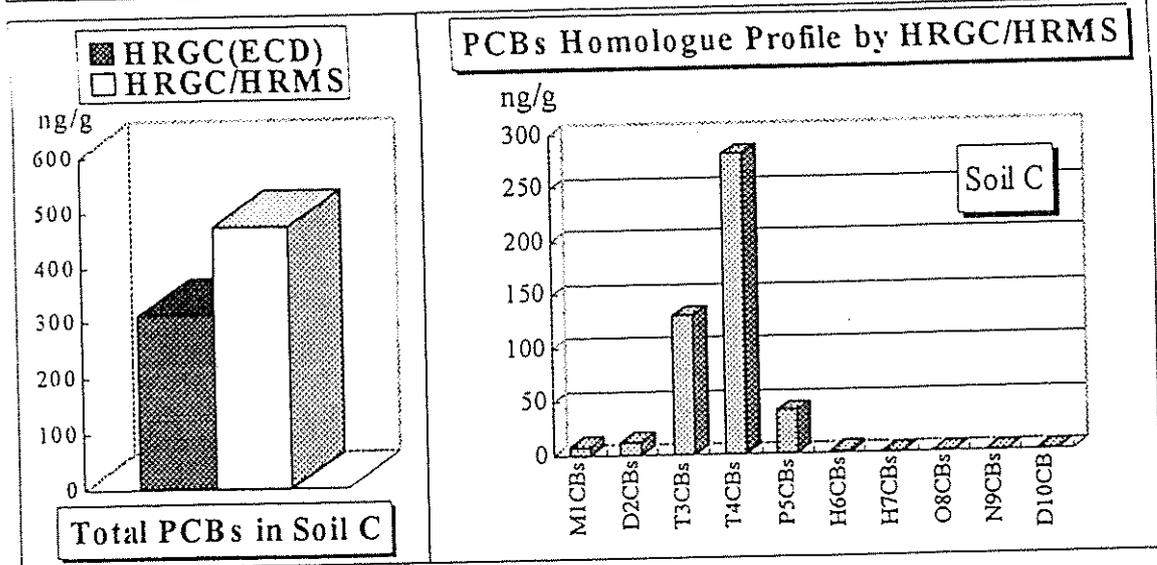
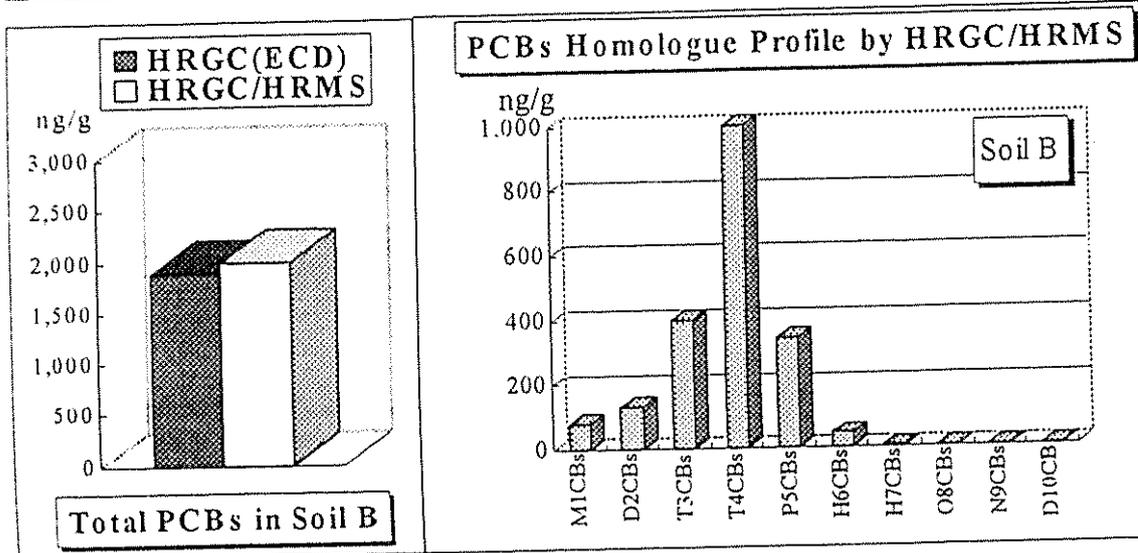
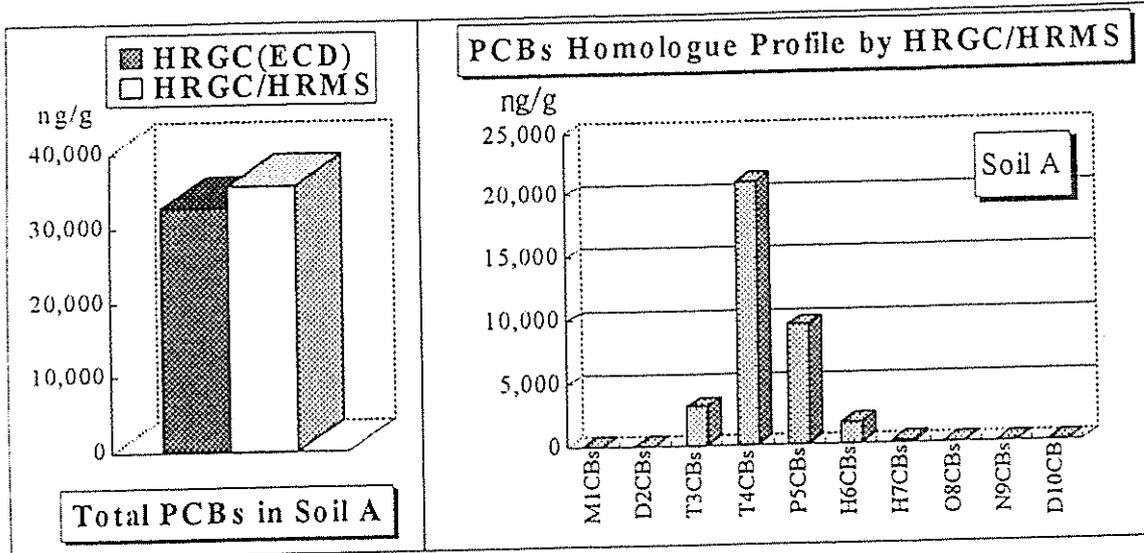


Fig. 8 Comparison of PCBs in contaminated soil samples by HRGC (ECD) and HRGC / HRMS.

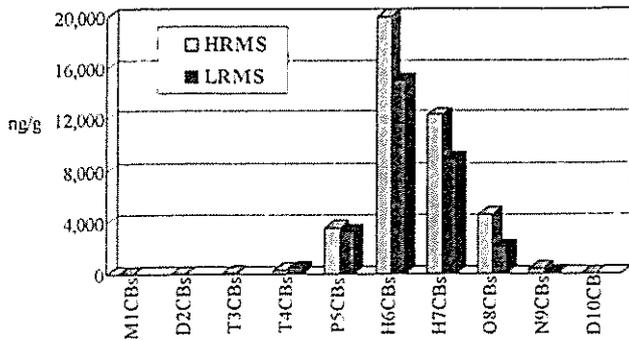


Fig. 9 Comparison of PCBs in waste oil by HRGC / LRMS and HRGC / HRMS.

スラインが上昇し微量分析が困難であった。廃油試料 0.1g を用いた場合の個々の PCBs 異性体の定量下限は LRMS で 50 ~ 100 ng/g であり、HRMS では < 1 ng/g であった。また、高塩素化 PCBs の定量値で HRMS 法との差が大きく見られたが (Fig. 10)、これは今回用いた Quadrupole 型の LRMS (島津 QP-5000) における高質量域での絶対感度が低い点や S/N 比が悪い点と関連しているようである。

3. 3. 3 HRMS 法における総合評価 (利点と問題点)

HRGC/HRMS 法の場合には、選択性、S/N でみた感度が非常に向上し、上記のような問題点はほぼ解決しているが、新たな問題点も生じてきた。

GC カラムとして一般に使用されている無極性あるいは微極性カラム (DB-5 相当) では、各塩素化成分が少しずつ重なり合い HRMS の分解能だけでは分離不可能な場合がある。特に P(n+2)CB のフラグメントの M-Cl₂ イオンが P(n)CB に強く妨害する。また、ダイオキシンや PFK も PCBs 分析を妨害するため定性段階での注意が必要である。

★P(n)CB(M) ← P(n+2)CB(M-Cl₂) , R > 15,500 (n=6)

★P(n)CB(M) ← P(n-1)CDD(M+4) , R > 49,000 (n=6)
 , R > 36,000 (n=4,5)

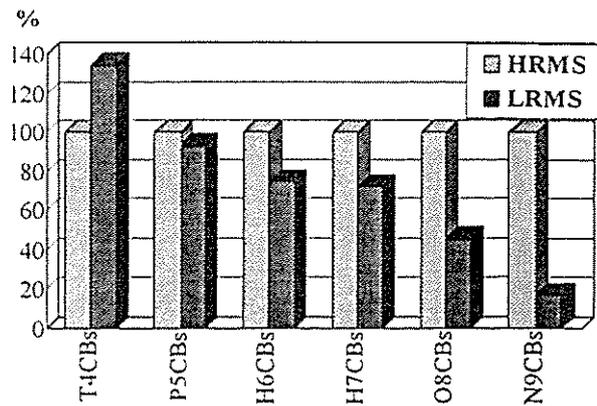
★D2CB(M+2) ← PFK (C₆F₈ = 223.87226) , R > 21750

★P(n)CB(M) ← P(n+1)CB(M-Cl)

ex.) #77 (T₄CB) ← #110 (P₅CB) , R > 65,800 (n=4)

ex.) #123/118 (P₅CB) ← #149 (H₆CB) , R > 72,400 (n=5)

微極性 GC カラムでも coplanar PCBs のみがカラムやイオン源が汚れてきた場合にテーリングや吸着現象がみられた。筆者らはガードカラムの使用・交換とイオン源等の洗浄によりこれらを改善した。また PCBs 個々の異性体の MS の感度差や M-Cl₂ のフラグメントの強度にも差がある⁹⁾。このため Total PCBs 定量の際にはできるだけ異なる極性の異性体を用いそのレスポンスファク



Data is % relative concentration of HRGC/LRMS to HRGC/HRMS data

Fig. 10 Relative comparison of PCBs in waste oil by HRGC / LRMS and HRGC / HRMS.

ターの平均を用いて行うのが好ましい。例えば CIL 製の PCB window defining mixture には DB-5 タイプの微極性 GC カラムで各塩素数ごとに最初と最後に溶出する異なる極性の異性体から成っているが、各塩素数の中でも両極端な性質を有するものとして各種クリーンアップの詳細検討や GC/MS の定量には最適であった。

今後 GC カラムに関してはその種類も検討され^{43,44)}、より PCBs 分析に適したものが提案されると思われるが、筆者らの DB-5 カラム GC 条件で全 PCBs 画分として分析した場合に coplanar PCBs 異性体に理論的に重なる可能性のある PCBs 異性体のリストを Table 5 に示す。

HRMS の定量精度の観点からは、内標準物質は少なくとも各塩素化物ごとに 1 種あることが望ましい。あるいは、クリーンアップ時の PCBs の物理化学的性質の範囲が広い点を考慮すると、coplanar PCBs 以外の di-ortho PCBs についても必要と思われる。またこれらの入手が困難な場合には、少なくとも SIM でグルーピングをして分析する場合には、各グループに 1 種以上の内標準物質が含まれることが好ましい。

3. 3. 4 HRMS 法による PCBs 中の組成分析結果

本報の手法を用いて PCB 製品のカネクロール標準品の組成分析を行ったところ、理論濃度との差は 10% 以内となり、標準品の誤差 ± 10% を考慮すれば、極めて良好な結果が得られた。Fig. 11 にカネクロール標準品の同族体組成を、また Fig. 12 に mono-ortho, non-ortho PCBs 異性体の各塩素化物中の相対存在量を示す。興味深いのは各カネクロール標準品でそれぞれの同族体組成が異なるだけでなく、mono-ortho, non-ortho PCBs 異性体の各塩素化物中の相対存在量も異なる点である。

またカネクロール等量混合標準品の主要同族体および Fig. 2 のクロマトグラムから選択した各塩素化物中にお

Table 5 Possible co-eluting PCBs congeners with coplanar PCBs on DB-5 GC column.

Target isomers	Possible co-eluting congeners
# 77★ 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	←# 110 2,3,3',4',6-Pentachlorobiphenyl
# 123★★ 2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	⇔(# 118 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl) ←# 149 2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphenyl
# 118★★ 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	
# 105★★ 2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl	⇔# 127 3,3',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl ←# 132 2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphenyl
# 114★★ 2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	⇔(# 122 2',3,3',4,5-Pentachlorobiphenyl)
# 126★ 3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	←# 129 2,2',3,3',4,5-Hexachlorobiphenyl ←# 178 2,2',3,3',5,5',6-Heptachlorobiphenyl
# 167★★ 2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	⇔# 128 2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphenyl
# 156★★ 2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl	←# 171 2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphenyl ←# 202 2,2',3,3',5,5',6'-Octachlorobiphenyl
# 157★★ 2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	←# 173 2,2',3,3',4,4',5,6-Heptachlorobiphenyl ←# 201 2,2',3,3',4',5,5',6-Octachlorobiphenyl
# 169★ 3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	
# 180★★★ 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	
# 170★★★ 2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphenyl	⇔# 190 2,3,3',4,4',5,6-Heptachlorobiphenyl
# 189★★ 2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	

(DB-5 GC column elution order)

★ : non-ortho-PCBs
★★ : mono-ortho-PCBs
★★★ : di-ortho-PCBs

← : influenced by higher degree of chlorination
⇔ : influenced by same degree of chlorination

ける主要異性体(約6%以上の相対面積)のリストをTable 6に示す。最近ドイツやオランダのPCBs分析方法では、PCBs製品中の主要異性体に相当する6あるいは7種を個別に定量する方法が出された。Table 7にはこれらの異性体も含めtotal PCBs中に占める主要異性体とmono-ortho, non-ortho PCBs異性体の存在割合を各カネクロール製品ごとに示した。またSchulzら³⁾の報告しているMultidimensional GC(ECD)法によるArochlorおよびClophen中の存在割合も参考に示した。塩素化度の対応する国内外のPCBs製品では主要異性体とmono-ortho, non-ortho PCBs異性体の存在割合が比較的類似した結果が得られたが、分析手法が異なるため、今後同一の手法により再比較および評価する予定である。Table 7からドイツやオランダの6あるいは7種のPCBs異性体分析方法ではその合計量は各PCBs製品中で、total PCBsの約13.5~36%に相当することが解る。また、筆者らがリストアップした各塩素化物物における主要異性体の合計ではtotal PCBs中の約52~67%を占める。さらにFig. 13に主要異性体のtotal PCBs中に占める存在割合をグラフで示した。塩素化度の異なるPCBs製品ではFig. 11の同族体分布のみならず主要異性体成分分布が大きく異なることを顕著に示している。従って数種の主要異性体のみ分析結果からtotal PCBs濃度を推定するには、試料の

タイプや履歴さらにTable 7やFig. 13に相当する詳細な比較検討および評価も必要であろう。特に環境試料や生物試料では個々のPCBs異性体の物理化学的性質の違いに加え、代謝や光化学分解・残留性・生物濃縮性など様々な要因によりPCBs製品で見られた組成とは大きく異なる場合がある。

また近年、廃棄物焼却関連の試料で指摘・確認されたPCBsの異性体・同族体パターンは従来のPCBs製品(カネクロール等)とは大きく異なり、ダイオキシン類と同様に燃焼により新たに生成している¹⁴⁻¹⁹⁾。この場合のPCBs異性体パターンは、coplanar PCBsが相対的に多いことが報告された^{14, 18-21)}。このような廃棄物焼却関連試料におけるPCBsの分析方法および分析結果の評価は、従来のPCBs製品を基準にしたものと比べて極めて複雑な様相を呈している。

3. 4 分析システム全体の総合評価

まず、少なくとも分析対象成分や要求される定量下限値や精度により最適方法を選択すべきである。微量分析になれば、試薬その他様々なものからPCBsが微量検出されるためダイオキシン類と同様の定量下限値の設定には多少なりとも無理が生じる。また、高精度化と同時に簡便化・効率化の方向性も考える必要がある。

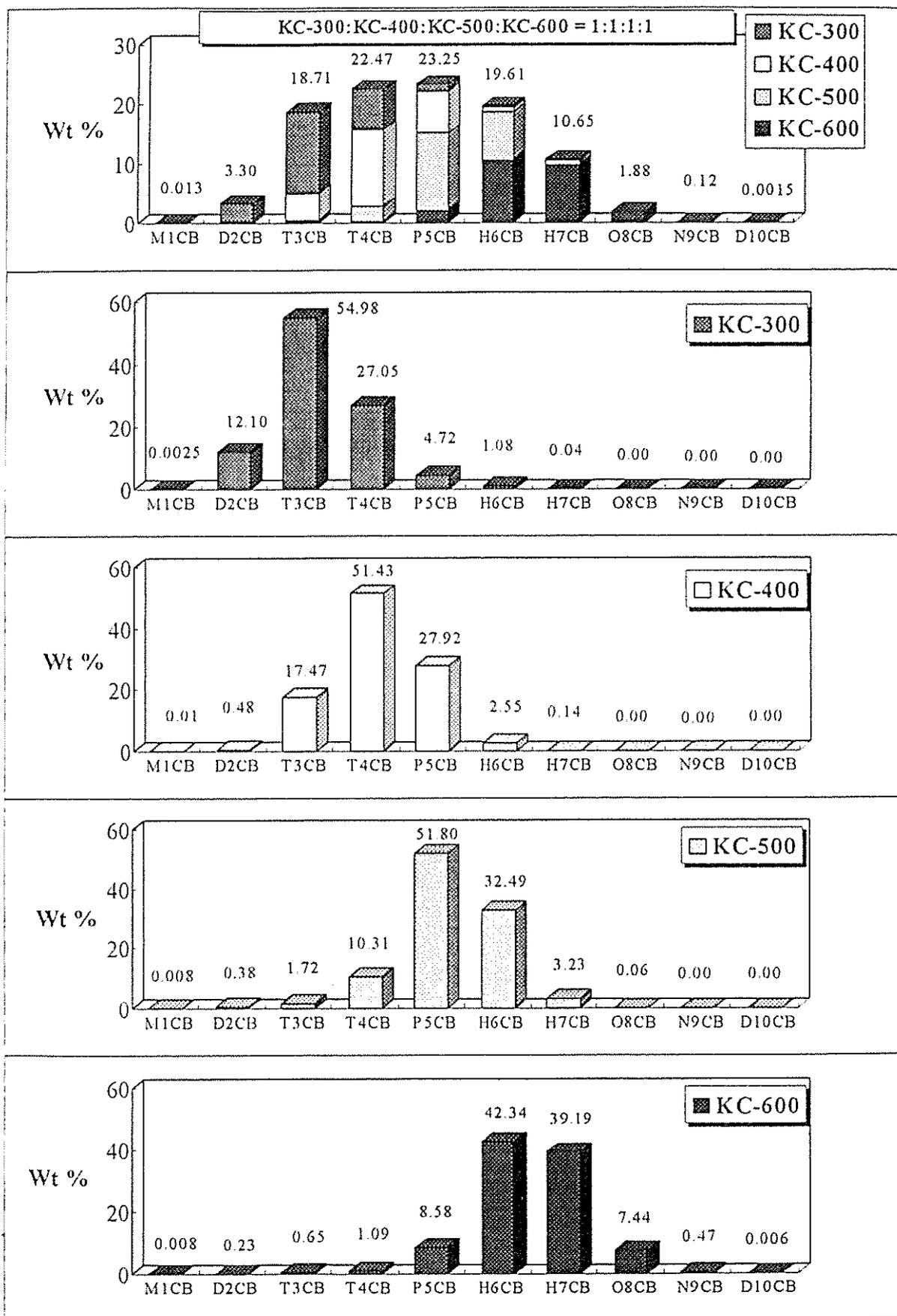


Fig.11 Commercial PCBs (Kanechlor) homologue profiles by HRGC/HRMS on relative weight % basis.

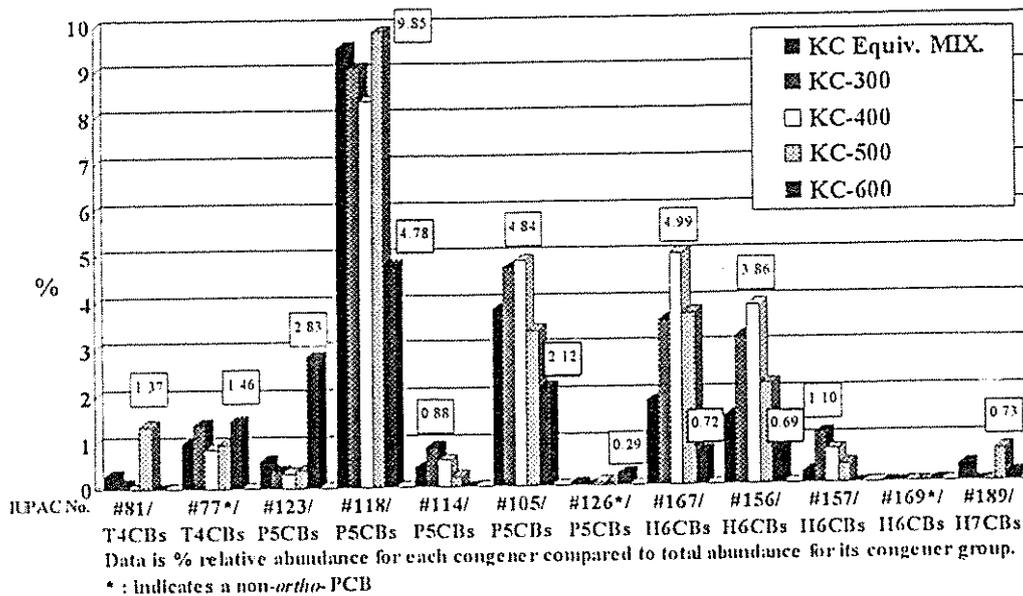


Fig.12 Relative abundances of individual non-ortho and mono-ortho PCB isomers in commercial PCBs (Kanechlor).

Table 6 Predominant isomers and homologues in commercial PCBs.

Predominant isomers in commercial PCBs		
IUPAC No. (DB-5 type GC column elution order)		
# 8	2,4'-Dichlorobiphenyl	(/ # 5 2,3- Dichlorobiphenyl)
# 18	2,2',5'-Trichlorobiphenyl	
# 31	2,4',5'-Trichlorobiphenyl	
# 28	2,4,4'-Trichlorobiphenyl	
# 33	2',3,4- Trichlorobiphenyl	(/ # 20 2,3,3'-Trichlorobiphenyl)
# 52	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	
# 44	2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl	
# 70	2,3',4',5'-Tetrachlorobiphenyl	
# 66	2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl	
# 95	2,2',3,5',6'-Pentachlorobiphenyl	
# 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	
# 110	2,3,3',4',6'-Pentachlorobiphenyl	
# 118★★	2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl	
# 105★★	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl	
# 149	2,2',3,4',5',6'-Hexachlorobiphenyl	
# 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	
# 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	
# 187	2,2',3,4',5,5',6'-Heptachlorobiphenyl	
# 174	2,2',3,3',4,5,6'-Heptachlorobiphenyl	
# 180★★★	2,2',3,4,4',5,5'- Heptachlorobiphenyl	
# 170★★★	2,2',3,3',4,4',5'-Heptachlorobiphenyl	
# 199	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	
# 203	2,2',3,4,4',5,5',6'-Octachlorobiphenyl	(/ # 196 2,2',3,3',4,4',5',6'-Octachlorobiphenyl)
# 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl	

*Bold Underline : isomers designated for analysis in waste oil PCBs analysis in Germany
(The Netherlands as Germany plus)*

★★ : mono-ortho-PCBs
★★★ : di-ortho-PCBs

Predominant homologues in commercial PCBs

Dichlorobiphenyl	Hexachlorobiphenyl
Trichlorobiphenyl	Heptachlorobiphenyl
Tetrachlorobiphenyl	Octachlorobiphenyl
Pentachlorobiphenyl	

Table 7 Percent contribution of individual toxic or predominant PCBs in commercial PCBs.

Toxic Isomers	Kanechlor					Arochlor ※				Clophen ※			
	KC-MIX	KC-300	KC-400	KC-500	KC-600	Ar1016	Ar1242	Ar1254	Ar1260	A30	A40	A50	A60
#81-T4	0.058	0.035	0.000	0.141	0.000								
#77*-T4	0.197	0.376	0.442	0.100	0.016		0.45			0.39	0.66		
#123-P5	0.144	0.019	0.093	0.207	0.243			0.81		0.55	0.56	0.85	
#118-P5	2.260	0.427	2.324	5.100	0.410		1.62	6.39	0.57	0.42	2.47	10.9	1.74
#114-P5	0.104	0.041	0.163	0.125	0.000						0.17		
#105-P5	0.907	0.222	1.352	1.731	0.182		0.86	3.83	0.07	0.49	1.43	1.9	0.12
#126*-P5	0.015	0.000	0.024	0.041	0.025							0.08	0.46
#167-H6	0.428	0.038	0.127	1.203	0.305			0.21	0.26		0.08	0.35	0.49
#156-H6	0.346	0.034	0.098	0.707	0.294		0.09	1.62	0.88		0.23	1.43	1.27
#157-H6	0.064	0.012	0.019	0.136	0.000				0.14		0.12	0.31	0.24
#169*-H6	0.002	0.000	0.000	0.000	0.008				0.05				
#189-H7	0.039	0.000	0.000	0.024	0.076				0.4				0.11
#180-H7	2.513	0.022	0.039	0.713	10.028		0.06	0.38	7.12		0.26	0.53	4.6
#170-H7	0.744	0.010	0.032	0.478	2.451		0.11	0.31	3.91		0.34	0.65	2.36
Predominant Isomers	KC-MIX	KC-300	KC-400	KC-500	KC-600	Ar1016	Ar1242	Ar1254	Ar1260	A30	A40	A50	A60
#8/5-D2	1.565	7.105	0.204	0.179	0.099	10.93	7.71			10.61	0.23		
#18-T3	2.566	7.752	2.656	0.262	0.096	9.03	6.28	0.41		8.81	2.81		
#31-T3	3.567	9.787	5.032	0.318	0.114	6.4	4.59	0.22	0.05	5.56	3.29	0.05	
#28-T3	3.392	10.611	3.722	0.296	0.118	8.71	6.52	0.25	0.05	8.92	3.68	0.05	
#33/20-T3	2.197	7.423	1.887	0.217	0.085	7.25	5.08	0.14		4.94	2.81	0.11	
#52-T4	2.601	2.245	5.811	3.483	0.214	4.46	4.04	5.18	0.56	2.8	7.26	5.53	0.75
#44-T4	1.636	2.029	4.114	1.051	0.085	3.5	3.2	2.03		2.4	5.44	2.46	
#70-T4	3.134	3.301	7.868	2.391	0.164	1.2	3.89	3.21	0.09	2.47	6.46	3.85	0.06
#66-T4	2.306	3.084	6.069	0.855	0.162	1.6	1.66	0.59		0.82	2.86	0.5	
#95-P5	2.858	0.519	2.541	6.164	1.922	0.55	2.87	6.02	3.04	2.27	4.96	6	3.7
#101-P5	4.169	0.740	3.434	10.204	2.677	0.15	1.33	7.94	5.02	0.5	2.63	7.72	5.21
#110-P5	4.574	1.514	4.300	10.256	1.278		1.53	5.85	1.9	0.42	2.91	6.27	2.15
#118-P5	3.478	0.665	3.658	8.391	0.678		1.62	6.39	0.57	0.42	2.47	10.9	1.74
#105-P5	1.453	0.349	2.234	2.952	0.240		0.86	3.83	0.07	0.49	1.43	1.9	0.12
#149-H6	4.103	0.145	0.367	4.776	9.230		0.63	2.21	7.83		0.18	4.5	8.57
#153-H6	4.872	0.193	0.313	5.296	10.585		0.68	4.26	10.8	0.55	1.15	4.17	11.43
#138-H6	5.128	0.265	0.601	7.895	7.452	0.19	0.54	3.2	6.13	0.42	0.96	3.61	8.2
#187-H7	1.618	0.000	0.016	0.304	6.623			0.32	3.97		0.09	0.3	3.55
#174-H7	1.260	0.000	0.010	0.368	4.507			0.34	3.85		0.21	0.37	3.92
#180-H7	2.509	0.022	0.039	0.714	10.032		0.06	0.38	7.12		0.26	0.53	4.6
#170-H7	0.748	0.010	0.032	0.478	2.469		0.11	0.31	3.91		0.34	0.65	2.36
#199-O8	0.569	0.000	0.000	0.013	1.764				1.31				1.03
#203/196-O8	0.696	0.000	0.000	0.029	2.002				1.31				1.03
#194-O8	0.484	0.000	0.000	0.022	1.362				1.3				1.47
Summed Data	KC-MIX	KC-300	KC-400	KC-500	KC-600	Ar1016	Ar1242	Ar1254	Ar1260	A30	A40	A50	A60
non-ortho-PCBs	0.213	0.376	0.466	0.142	0.049	0	0.45	0	0.05	0.39	0.66	0.08	0.46
non-ortho-(+81)	0.271	0.411	0.466	0.283	0.049	0	0.45	0	0.05	0.39	0.66	0.08	0.46
mono-ortho PCBs	4.292	0.793	4.175	9.234	1.510	0	2.57	12.86	2.32	1.46	5.06	15.74	3.97
di-ortho PCBs	3.257	0.032	0.071	1.191	12.479	0	0.17	0.69	11.03	0	0.6	1.18	6.96
CO-PCBs	7.821	1.236	4.711	10.707	14.039	0	3.19	13.55	13.4	1.85	6.32	17	11.39
Main Isomers	61.481	57.759	54.909	66.917	63.957	53.97	53.2	53.08	59.12	52.4	52.43	59.47	60.54
Main 7 isomers	26.149	14.742	17.578	36.280	31.755	13.51	14.79	27.6	30.25	13.61	18.41	32.51	31.93

Composition % in Total PCBs

※: Data by Schulz, D.E., et al. *Environ. Sci. Technol.* 23, 852-859 (1989)

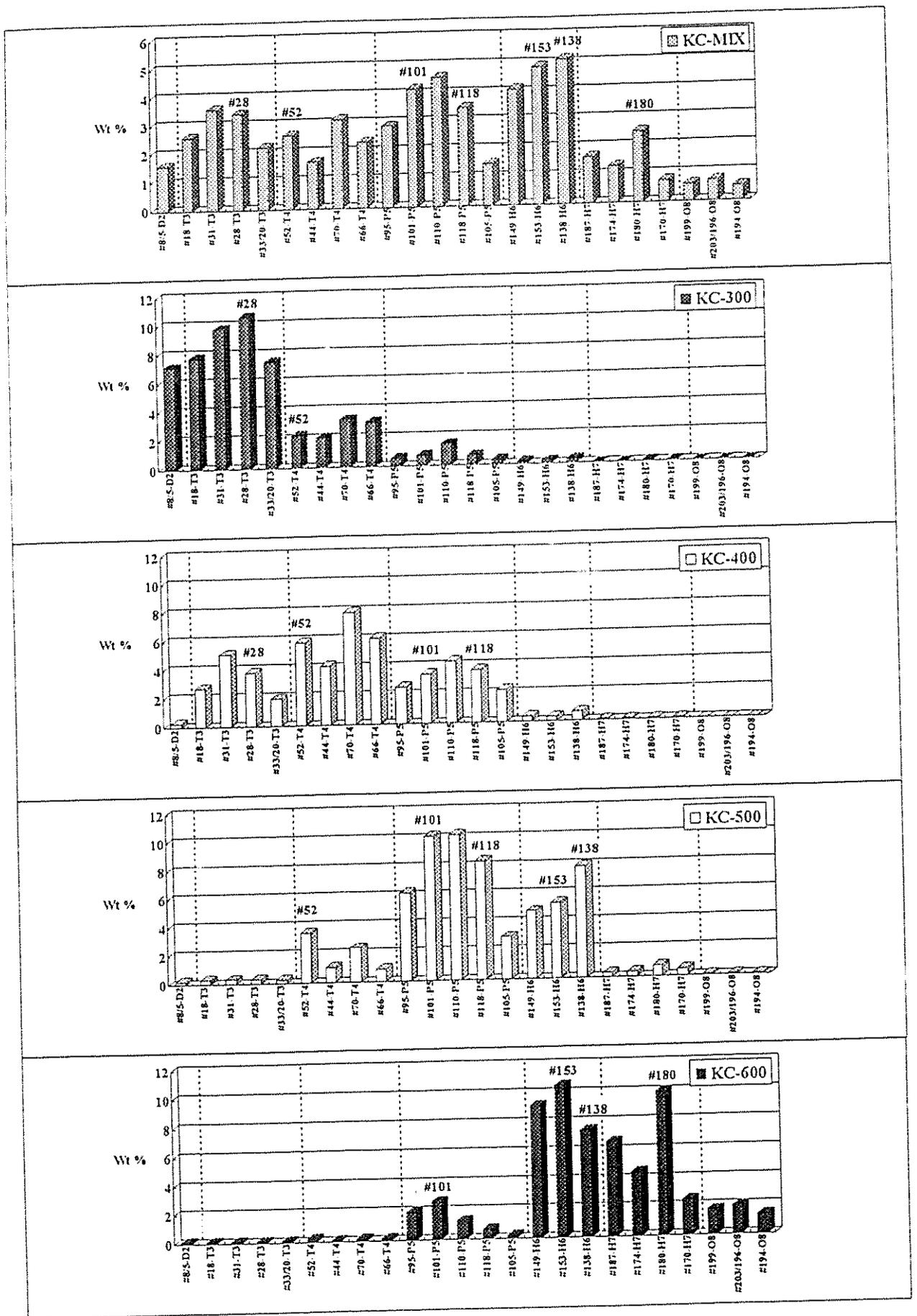


Fig.13 Individual abundances of predominant PCB isomers in commercial PCBs (Kanechlor).

今回はサンプリング等に関しては触れていないが、低塩素化成分のサンプリング時における Break through や前処理操作での気化による損失が生じやすい。

廃棄物焼却関連の試料では、特に飛灰等からの抽出は少なくともダイオキシン類と同様に行うべきであり、従来の公定法に準じた方法では抽出効率の点で極めて低い結果として分析・評価している可能性がある。

1 塩化～10塩化のすべてのPCBsを対象にするとPCBsの物理化学的性質の範囲が広がり（低塩素化成分や non-ortho 体は強極性、高塩素化成分の di～tetra-ortho 体は低極性の傾向を示す）単一画分にするクリーンアップ方法が少ない。したがって内標準物質としても coplanar PCBs 以外の di～tetra-ortho-PCBs も必要と思われる。しかし現状では標準品の入手の問題もある。また特に廃油中の PCBs 微量分析方法には今後さらに改善の余地がある。

オープンカラムクリーンアップでは、その再現性にばらつきがあるため、詳細な分画方法にはダイオキシン類の同時分析も含め細心の注意と高度な技術を要する。一般には PCBs とダイオキシン類を別々のフローで行う方が好ましい。

coplanar PCBs のみが主として極性も高く carbon その他の吸着剤への吸着力が強く、また GC カラムでもその現象がみられ、比較的ダイオキシン類と同様の挙動を示した。coplanar PCBs の個別定量の際はカラムクリーンアップで他の PCBs と別画分にする方が他の異性体の影響が抑えられる。

特に廃棄物焼却関連の試料でみられる PCBs の異性体同族体パターンは PCB 製品であるカネクロールとは大きく異なり、燃焼により新たに生成している。異性体の同定や定量方法に使用する標準品やその方法がまだ一般化されるに至っていないが、Total PCBs 定量の際には各同族体ごとにできるだけ多くの異なる極性の異性体の相対感度係数（レスポンスファクター）の平均を用いて行うのが好ましい。また 2,3,7,8-TCDD 毒性等価換算係数（TEF）が提案されている coplanar PCBs (Target isomer) 以外で燃焼により新たに生成した coplanar PCBs の取り扱いをどうするか今後の検討課題である。その他にも、染料等で特異的な PCBs 異性体のみが存在する試料や製品があるようだ^{45,46)}。

得られたデータの QA/QC (Quality Assurance/Quality Control) には最大の注意を払うべきである。

現在この新しい手法を用いた種々の試料中の PCBs の分析および解析を行っているところである。

要 約

各種のクリーンアップ方法と HRGC/HRMS 法を用いた PCBs の全異性体を対象とした詳細な分析方法につい

て述べた。クリーンアップ方法は特に油試料の DMSO 処理、アルミナカラムクロマトグラフィーさらに HPLC (Porous Graphitized Carbon) クリーンアップについて詳細な検討結果を示した。HRGC/HRMS 法は全異性体の同定の後、GC(ECD) あるいは LRMS 法との相互比較や各々の種々の問題点についても述べた。本報告により coplanar PCBs のみならず他の全 PCBs 異性体についての分析化学的情報の提供ができ、今後の PCBs 分析手法の普及および改良が期待できるものと考えられる。

文 献

- 1) Duinker, J. C. and Hillebrand, M. T. J.: Characterization of PCB components in Clophen formulations by capillary GC-MS and GC-ECD techniques. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 449-456 (1983)
- 2) Mullin, M. D., Pochini, C. M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S. H. and Safe, L. M.: High-resolution PCB analysis: Synthesis and chromatographic properties of all 209 PCB congeners. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 468-476 (1984)
- 3) Schulz, D. E., D. D. E., Petrick, G. and Duinker, J. C.: Complete characterization of polychlorinated biphenyl congeners in commercial Arochlor and Clophene mixtures by multidimensional gas chromatography-electron capture detection. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 852-859 (1989)
- 4) Kannan, N., Schulz, D. E., Petrick, G. and Duinker, J. C.: High resolution PCB analysis of Kanechlor, Phenochlor and Sovocol mixtures using Multidimensional gas chromatography. *Intern. J. Anal. Chem.*, **47**, 201-215 (1992)
- 5) 磯野直秀: 「化学物質と人間」中央口論社 (1975)
- 6) 橋詰博樹: PCB 関係廃棄物の処理対策について。廃棄物学会誌, **5**, 233-242 (1994)
- 7) 宮田秀明, 青笹 治, 間瀬由香里, 太田壮一: キャピラリーカラム・ECD-ガスクロマトグラフィーによるポリ塩化ビフェニル (PCBs) の数値化法。環境化学, **4**, 819-829 (1994)
- 8) Storr-Hansen, E. and Cederberg, T.: Determination of coplanar polychlorinated biphenyl (CB) congeners in seal tissue by chromatography on active carbon, dual-column high resolution GC/ECD and high resolution GC/high resolution MS. *Chemosphere*, **24**, 1181-1196 (1992)
- 9) Bütthe, A. and Denker, E.: Qualitative and quantitative determination of PCB congeners by using a HT-5 GC column and an efficient quadrupole MS. *Chemosphere*, **30**, 753-771 (1995)

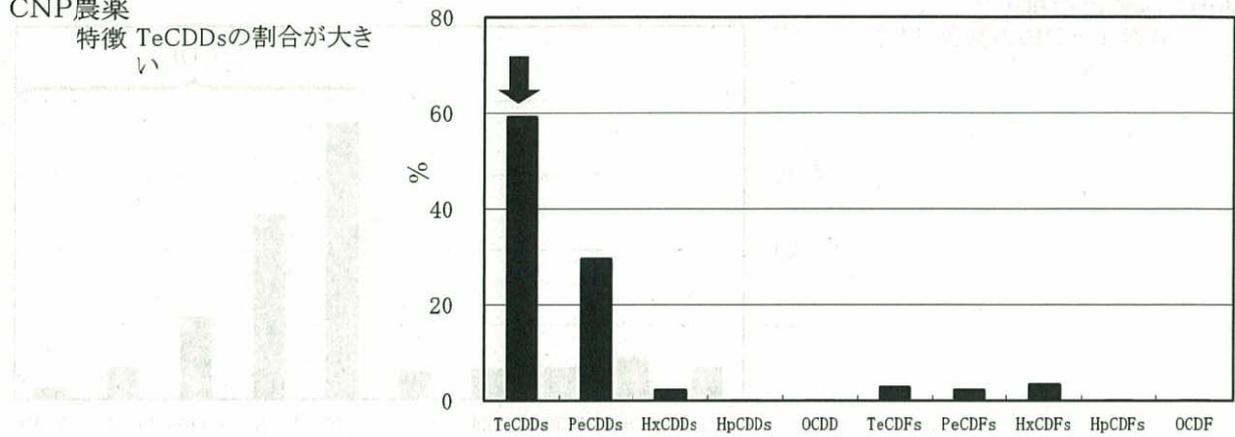
- 10) Brunstrom, B.: Toxicity of coplanar polychlorinated biphenyls in avian embryos. *Chemosphere*, **19**, 765-768 (1987)
- 11) Ahlborg, U. G., Becking, G. C., Birnbaum, L. S., Brouwer, A., Derks, H. J. G. M., Feeley, M., Golor, G., Hanberg, A., Larsen, J. C., Liem, A. K. D., Safe, S. H., Schlatter, C., Waern, F., Younes, M. and Yrjanheikki, E.: Toxic equivalency factors for dioxin-like PCBs: Report on a WHO-ECEH and IPCS consultation, December 1993. *Chemosphere*, **28**, 1049-1067 (1994)
- 12) Safe, S.: Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: Environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Critical Reviews in Toxicology*, **21**, 58-88 (1990)
- 13) Kannan, N., Tanabe, S., Wakimoto, T. and Tatsukawa, R.: A simple method for determining non-ortho substituted PCBs in Kanechlor, Arochlors and environmental samples. *Chemosphere*, **16**, 1631-1634 (1987)
- 14) Miyata, H., Aozasa, O., Mase, Y., Ohta, S., Khono, S. and Asada, S.: Estimated annual emission of PCDDs, PCDFs and non-ortho chlorine substituted coplanar PCBs from flue gas from urban waste incinerators in Japan. *Chemosphere*, **29**, 2097-2105 (1994)
- 15) Sakai, S., Hiraoka, M., Takeda, N. and Shiozaki, K.: Formation and emission of non-ortho CBs and mono-ortho CBs in municipal waste incineration. *Chemosphere*, **29**, 1979-1986 (1994)
- 16) Ballschmiter, K., Niemczyk, R., Schafer, W. and Zoller, W.: Isomer-specific identification of polychlorinated benzenes (PCBz) and biphenyls (PCB) in effluent of municipal waste incineration. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 583-587 (1987)
- 17) 高菅卓三, 井上 毅, 能登 隆: ごみ焼却プラントにおける有機塩素化合物等の挙動. 第2回環境化学討論会講演要旨集, 環境化学, **3**, 506-507 (1993)
- 18) Takasuga, T., Inoue, T., Ohi, E., Ireland, P., Suzuki, T. and Takeda, N.: Determination of halogenated aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons formed during MSW incineration. Dioxin '94 Extended Abstracts, *Organo Halogen Compounds*, **19**, 41-44 (1994)
- 19) 高菅卓三, 鈴木卓爾, 松下正和, 井上 毅, 大井悦雅: 廃棄物焼却に伴い発生する微量有機ハロゲン化合物. 第4回廃棄物学会研究発表会講演論文集II, 763-766 (1993)
- 20) Takasuga, T., Inoue, T., Ohi, E., Umetsu, N., Ireland, P. and Takeda, N.: Characterisation of PCBs formed during thermal processes. Dioxin '94 Extended Abstracts, *Organo Halogen Compounds*, **19**, 173-176 (1994)
- 21) 高菅卓三, 井上 毅, 大井悦雅, 梅津令士, Ireland, P., 武田信生: 熱プロセス過程で生成するPCBsのキャラクタリゼーション. 第4回環境化学討論会講演要旨集, 環境化学, **5**, 426-427 (1994)
- 22) Takasuga, T., Ohi, E. and Inoue, T.: Complete isolation and determination of mono-ortho and non-ortho substituted PCBs and PCDDs/PCDFs by HPLC porous graphitic carbon with HRGC/HRMS. Dioxin '93 Extended Abstracts, *Organo Halogen Compounds*, **11**, 101-104 (1993)
- 23) 高菅卓三, 大井悦雅, 井上 毅, 松下正和: mono-ortho, non-ortho PCBsとPCDDs/PCDFsのHPLC porous graphitic carbonとHRGC/HRMSを用いた分離分析法. 第3回環境化学討論会講演要旨集, 環境化学, **4**, 512-513 (1994)
- 24) Larsen, B., Tilio, R. and Kapila, S.: A DMSO-based cleanup procedure for determination of PCBs in waste oil. *Chemosphere*, **23**, 1077-1084 (1991)
- 25) 小泉敏章, 吉村広三: 鉱油及び廃油中のポリ塩化ビフェニル分析の前処理法. 分析化学, **34**, T143-T147 (1985)
- 26) Orazio, C., Meadows, J., Kapila, S., Parmer, C. and Yanders, A. F.: Simple clean-up procedures for determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin and polychlorinated dibenzofurans in waste oil, soil and biological tissue samples. *Chemosphere*, **18**, 69-76 (1987)
- 27) Voogt, P.: The determination of polychlorinated biphenyls in waste mineral oils: a review. *Chemosphere*, **23**, 901-914 (1991)
- 28) 高菅卓三, 井上 毅, 鈴木卓爾: 高分解能GC/高分解能MSによるダイオキシン類の測定・分析—測定・分析上の種々の問題点とその対策—, *PPM*, **22**, No. 5, 73-89 (1991) & **22**, No. 6, 16-31 (1991)
- 29) Creaser, C. and Krokos, F.: Analytical methods for the determination of non-ortho substituted chlorobiphenyls: a review. *Chemosphere*, **25**, 1981-2008 (1992)
- 30) Voogt, P. D., Wells, D. E., Reutergårdh, L. and Brinkman, U. A. Th.: Biological activity, determination and occurrence of planar, mono- and di-ortho PCBs. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **40**, 1-46 (1990)
- 31) Kannan, N., Petrick, G., Schulz, D., Duinker, J., Boon,

- J. Arnhem, E. and Jansen, S.: A comparison between activated charcoals and multidimensional GC in the separation and determination of (non-ortho CL substituted) toxic chlorobiphenyls. *Chemosphere*, **23**, 1055-1076 (1991)
- 32) Zebühr, Y., Naf, C., Bandh, C., Broman, D., Ishaq, R. and Petterson, H.: An automated HPLC separation method with two coupled columns for the analysis of PCDDs / Fs, PCBs and PACs. *Chemosphere*, **27**, 1211-1219 (1993)
- 33) Hong, C-S., Bush, B., Xiao, J. and Fitzgerald, E. F.: Isolation and determination of mono-ortho and non-ortho substituted PCBs (coplanar PCBs) in human milk by HPLC porous graphitic carbon and GC / ECD. *Chemosphere*, **24**, 465-473 (1992)
- 34) 高菅卓三, 未発表資料
- 35) 高菅卓三, 井上 毅, 大井悦雅: ダイオキシン類および関連化合物質のHRGC/HRMSによる超微量分離定量分析における最適条件化の検討, 環境化学, **2**, 599-613 (1992)
- 36) Takasuga, T., Ireland, P., Inoue, T. and Takeda, T.: Experiences with mass peak profile monitoring in dioxin analysis by HRGC / HRMS-SIM. *Chemosphere*, **27**, 33-40 (1993)
- 37) Storr-Hansen, E., Cleemann, M., Cederberg, T. and Jansson, B.: Selective retention of non-ortho substituted coplanar chlorinated biphenyl congeners on adsorbents for column chromatography. *Chemosphere*, **24**, 323-333 (1992)
- 38) Haglund, P., Asplund, L., Järnberg, U. and Jansson, B.: Isolation of mono- and non-ortho polychlorinated biphenyls from biological samples by electron-donor acceptor high performance liquid chromatography using a 2-(1-pyrenyl) ethyldimethylsilylated silica column. *Chemosphere*, **20**, 887-894 (1992)
- 39) Wells, D. and Echarrri, I.: Determination of chlorobiphenyls, with the separation of non-ortho, mono-ortho and di-ortho chloro congeners in fish and sea mammals. *Analytica Chimica Acta*, **286**, 431-449 (1994)
- 40) LeBel, G. L., Williams, D. T. and Benoit, F. M.: De-termination of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in selected paper products. *Chemosphere*, **23**, 737-746 (1991)
- 41) Bicking, M. K. L. and Wilson, R.: High performance size exclusion chromatography in environmental method development. 2. An automated procedure for determination of dioxins and furans. *Chemosphere*, **22**, 437-454 (1991)
- 42) Takasuga, T., Inoue, T., Ohi, E. and Umetsu, N.: Identification of polybrominated diphenylethers as possible interferences in dioxin analysis by HRGC-HRMS. submitted to Dioxin '95 Extended Abstracts, (1994)
- 43) Larsen, B., Bowadt, S., Tilio, R. and Facchetti, S.: Choice of GC column phase for analysis of toxic PCBs. *Chemosphere*, **25**, 1343-1348 (1992)
- 44) Larsen, B.: Critical review: HRGC separation of PCB congeners. *J. High Resol. Chromatogr*, **18**, 141-151 (1995)
- 45) A first screening method for the determination of polychlorinated biphenyls in dry diarylide pigments and dry phthalocyanine pigments, by the analytical committee of the Dry Color Manufactures Association (DCMS)
- 46) Perdih, A. and Jan, J.: Formation of polychlorobiphenyls in silicone rubber. *Chemosphere*, **28**, 2197-2202 (1994)
- 47) USEPA Method 8081: Organochlorine pesticides, Halowaxes and PCBs as Aroclors by gas chromatography: capillary column technique. Revision 0 (1992)
- 48) USEPA Method 505: Analysis of organochlorine pesticides and commercial polychlorinated biphenyl (PCB) products in water by microextraction and gas chromatography. Revision 2.0 (1989)
- 49) 環境庁告示, 水質汚濁に係る環境基準, 告示59号, 付表5 (1971年12月)
- 50) 日本工業規格 JIS K 0093: 工業排水中のポリ塩素化ビフェニル (PCB) の試験方法
- 51) 底質調査方法
- 52) 上水試験方法

同族体組成比・異性体組成比 パターン図

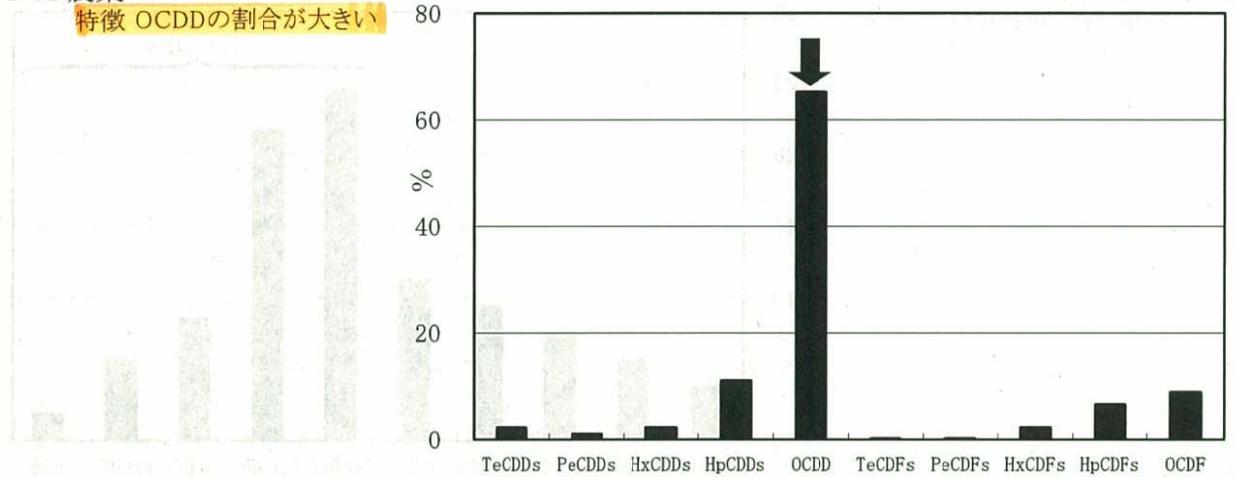
添付資料 同族体組成比・異性体組成比 パターン図①

CNP農薬
特徴 TeCDDsの割合が大きい



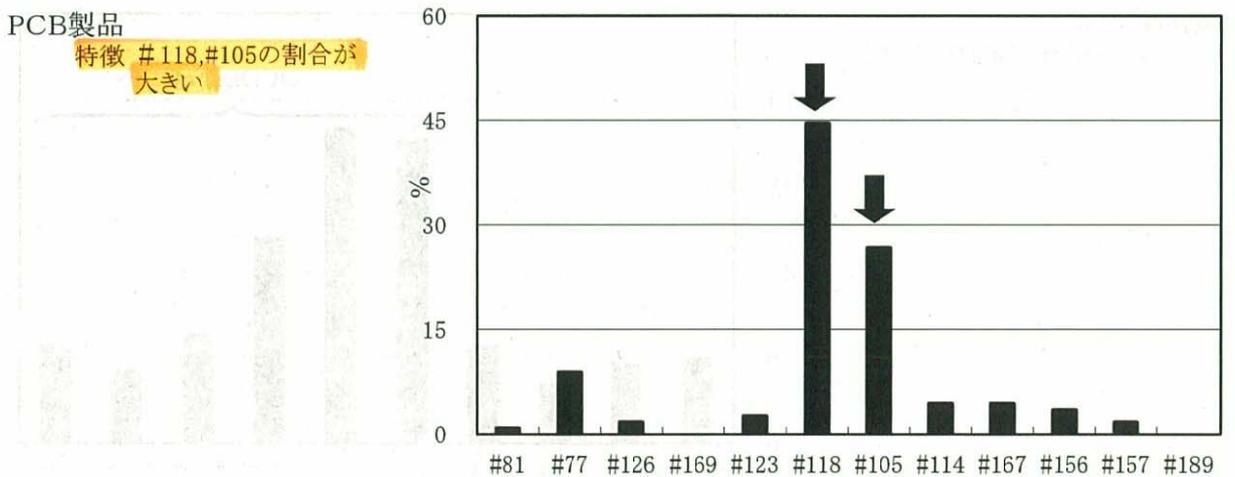
同族体組成比 (PCDDs+PCDFs)

PCP農薬
特徴 OCDDの割合が大きい



同族体組成比 (PCDDs+PCDFs)

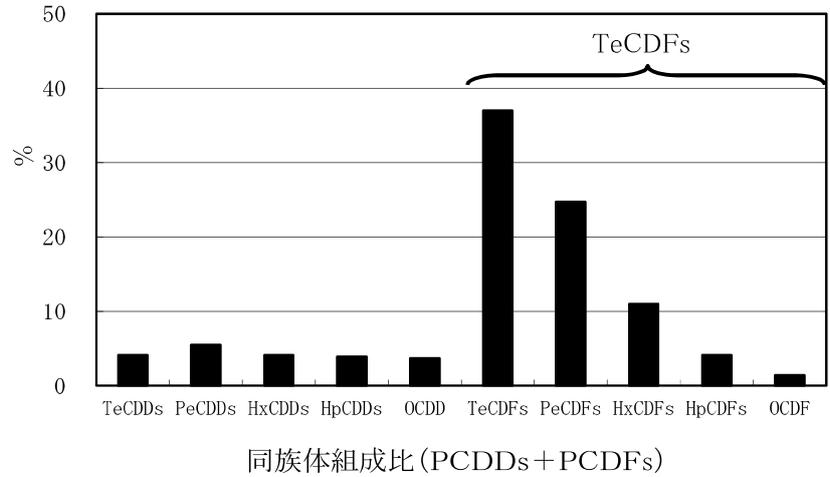
PCB製品
特徴 #118,#105の割合が大きい



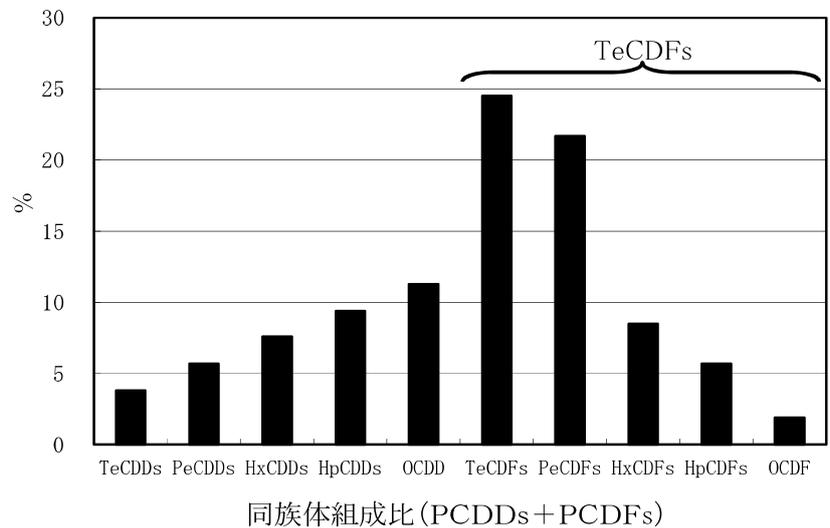
異性体組成比 (DL-PCB)

添付資料 同族体組成比・異性体組成比 パターン図②

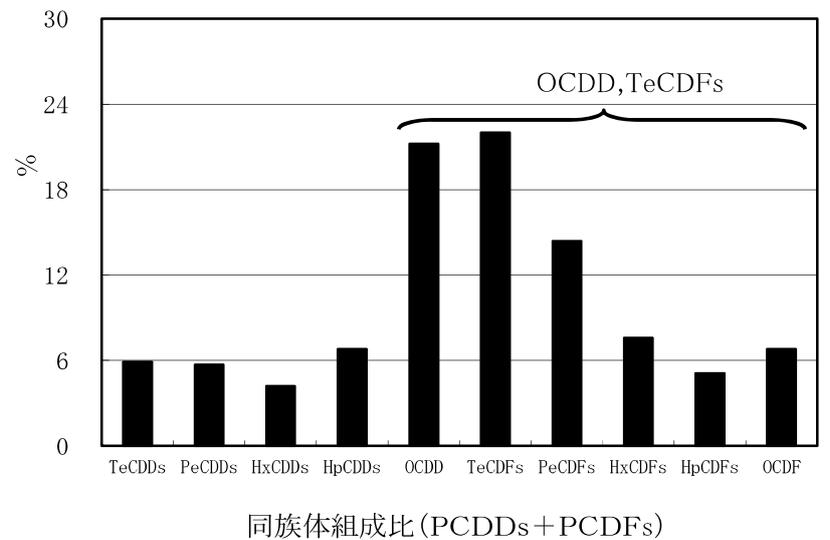
都市ごみ焼却炉排ガス
 特徴 TeCDFsの割合が大きい



都市ごみ焼却炉フライアッシュ
 特徴 TeCDFsの割合が大きい



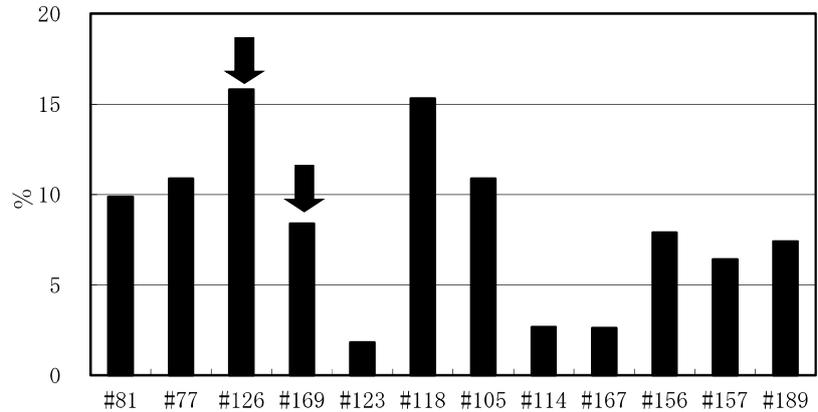
自動車排ガス
 特徴 OCDD, TeCDFsの割合が大きい



添付資料 同族体組成比・異性体組成比 パターン図③

都市ごみ焼却炉排ガス

特徴 PCB製品中からあまり検出しない#126、#169を検出する。



出典

- 1) 新・公害防止の技術と法規2006 ダイオキシン類編 (社団法人産業環境管理協会)
- 2) 鈴木 佳代子, 石川 英樹, 山本 務, 大津 和久, 西岡 信浩
土壤中のダイオキシン類の異性体比率について
香川県環境保健研究センター所報 第2号(2003)
- 3) Shigeki Masunaga, Takumi Takasuga, and Junko Nakanishi
Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations
Chemosphere 44[4] 873-885(2001)