

原著論文

ダイオキシン類のTEQ指標異性体の検索

安武大輔, 飛石和大, 大野健治, 桜木建治, 岩本眞二, 北直子, 松枝隆彦

排ガス, 大気, 土壌, 底質及び河川水の簡易分析法に適用するため, ダイオキシン類データベースを用いてTEQ指標異性体の検索を行った. 2000年度から2004年度に福岡県内において採取された排ガス (n=54), 大気 (n=167), 土壌 (n=213), 底質 (n=121) 及び河川水 (n=140) の試料を用いて, 媒体ごとに116種類の異性体濃度とTEQとの相関からTEQ指標異性体を調査した. その結果, 排ガスと大気では2,3,4,7,8-PeCDF, 土壌では2,3,4,6,7,8-HxCDF, 底質では1,2,3,4,8/1,2,3,7,8-PeCDF, 河川水では1,2,3,6,7,8-HxCDDが, TEQと高い相関を示し, TEQ指標異性体として利用可能であることが分かった. また, 1,2,3,6,7,8-HxCDD及び1,2,3,4,6,8-HxCDFが, 全媒体で比較的高い相関を示し, 共通なTEQ指標異性体として利用できると思われる.

[キーワード : データベース, TEQ指標異性体, 簡易分析法, ダイオキシン類]

1 はじめに

平成12年に施行された「ダイオキシン類対策特別措置法」によって, 排ガス, 大気, 土壌, 底質及び水質等様々な媒体におけるダイオキシン類濃度が明らかとなってきた. 施行以来, 年数が経過し, データの蓄積も進んできたため, 試料採取日時, 試料の地点情報, 毒性当量 (TEQ) 及び各異性体濃度等で構成されたダイオキシン類データベースを構築し, 解析を進めてきた¹⁾.

公定法におけるダイオキシン類の評価は, 毒性等価係数 (TEF) が設定されている29種類の異性体濃度を定量し, TEQを算出することによって行われる. ダイオキシン類濃度測定は, 抽出, 濃縮, 精製等の煩雑な前処理を必要とし, 分析機器として高価な高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) を使用するため, 多大な時間, 労力及び費用を必要とする. そのため, 公定法は, 汚染地域におけるダイオキシン類のスクリーニング等に不向きであり, 迅速で, 安価なダイオキシン類の簡易測定法の確立が望まれている.

福岡県では, 排ガス及び大気中のダイオキシン類のTEQ指標異性体を検索し, 簡易分析法への応用を検討してきた²⁾. 本簡易分析法では, TEQと相関の高いTEQ指標異性体のみを安価なガスクロマトグラフ/四重極質量分析計 (HRGC/QMS) で測定し, データベースで得られたTEQと指標異性体の回帰係数と, 測定したTEQ指標異性体濃度からTEQを推定することが可能である. そのため, 公定法のようにTEFを持つ29種類の異性体濃度の定量に必

要な数種類のキャピラリーカラムの交換が不要で時間短縮が可能である. また, 安価なHRGC/QMSの使用のため操作性も向上する, したがって, 各媒体におけるTEQ指標異性体の検討は非常に重要である.

ダイオキシン類データベースでは, TEFを持つ29種類の異性体と, 本来公定法で評価する必要のない87種類の非2,3,7,8-位塩素置換異性体の合計116種類のパラメータを使用している. そこで, 排ガス, 大気, 土壌, 底質及び河川水中のダイオキシン類の簡易分析法に適用するため, ダイオキシン類データベースを用いてTEQ指標異性体の検索を行った. また, 全媒体で利用可能な共通のTEQ指標異性体の検討も実施した.

2 方法

2・1 試料

排ガス, 大気, 土壌, 底質及び河川水等の環境試料は, 2000年度から2004年度に福岡県内において採取された.

2・2 ダイオキシン類測定方法

ダイオキシン類の分析は, 福岡県保健環境研究所で実施された. 各媒体試料中のポリクロロジベンゾ-p-ジオキシン (PCDDs), ポリクロロジベンゾフラン (PCDFs) 及びダイオキシン様ポリクロロビフェニル (DL-PCBs) を含むダイオキシン類は, JIS及び環境省の測定マニュアルに従い, 表1に示す分析条件により可能な限り分離され, HRGC/HRMS (6980 series Agilent Technology社製/Autospec-Ultima Micromass社製) で分析された.

表1 キャピラリーカラムによる分析条件

キャピラリーカラム	SP-2331	BPX-DXN	HT8-PCB
	シグマアルドリッチ社製	関東化学社製	関東化学社製
	60m×0.25mm×0.2μm	60m×0.25mm	60m×0.25mm
測定対象	4~5-CDDs/4~5-CDFs	6~8-CDDs/6~8-CDFs Non- <i>ortho</i> -Co-PCBs	Mono- <i>ortho</i> -Co-PCBs
昇温条件	130°C (1min)→20°C/min→220°C →4°C/min→260°C (30.5min)	150°C (1min)→20°C/min→220°C →3°C/min→320°C (2.2min)	130°C (1min)→20°C/min→ 220°C→3°C/min→280°C→20°C/min→300°C (3.5min)

2・3 異性体濃度とTEQとの相関解析

表1の分析条件において分離可能であった4から8塩素化のPCDDs及びPCDFsの異性体濃度（104異性体）及びTEFの定められているDL-PCBsの異性体濃度（12異性体）とTEQについての相関関係を解析した。相関解析には、環境省の定める各媒体におけるダイオキシン類の基準値内にある排ガス（n=54）、大気（n=167）、土壌（n=213）、底質（n=121）及び河川水（n=140）のデータを使用した。今回使用した各種媒体におけるダイオキシン類のTEQの内訳を表2に示す。

表2 データベースに用いた各媒体におけるTEQ

媒体	データ数	最小値	最大値	平均値	中央値	環境基準値	単位
排ガス	54	0.001	22	1.6	0.16	10*	ng-TEQ/m ³
大気	167	0.006	0.46	0.098	0.071	0.6	pg-TEQ/m ³
土壌	213	0.0001	45	1.7	0.47	1000	pg-TEQ/g
底質	121	0.079	87	7.3	1.2	150	pg-TEQ/g
河川水	140	0.012	0.98	0.28	0.19	1	pg-TEQ/L

*：排ガスでは、排出基準値が炉の種類及び規模により異なり、最大10 ng-TEQ/m³である。また、排ガスでは排出基準超過の結果も採用した。

3 結果と考察

異性体濃度とTEQとの相関関係を同族体毎に解析した結果の概要を表3に、各媒体において相関係数の高い異性体順に並べた結果を表4に示す。なお、表4における回帰係数に異性体濃度を乗じることによりTEQの予測が可能である。表3及び表4より、本来定量する必要のない非2,3,7,8-位塩素置換異性体でもTEQと相関の高い異性体が存在することが分かった。

排ガスでは、PeCDDs、PeCDFs及びHxCDFsにおいて相関係数が高く、2,3,4,7,8-PeCDFで最も相関が高かった。排ガスにおける2,3,4,7,8-PeCDF濃度とTEQとの関係を図1aに示す。また、116種類のパラメータ（異性体濃度）のうち44種類のパラメータで、TEQとの相関係数が0.9以上であった。このことから、排ガス試料毎の異性体分布は比較的類似していると考えられる。

大気では、排ガスと多少類似しており、PeCDFs及びHx

CDFsにおいて相関係数が高く、2,3,4,7,8-PeCDFで最も相関が高かった。大気における2,3,4,7,8-PeCDF濃度とTEQとの関係を図1bに示す。また、2,3,4,7,8-PeCDF以外でも同種の異性体で相関係数が高かった。2,3,4,7,8-PeCDFの回帰係数が排ガスと大気で同値であることから、大気では、排ガス由来（燃焼系由来）のダイオキシン類の影響が大きいと考えられる。

土壌では、土壌の環境基準1,000pg-TEQ/gと比較してダイオキシン類濃度が極めて低い試料が多かった。全般的に相関係数が低いが、PeCDDs、HxCDDs、PeCDFs及びHxCDFsで比較的高い相関係数が得られ、2,3,4,6,7,8-HxCDFで最も高い相関を示した。土壌における2,3,4,6,7,8-HxCDF濃度とTEQとの相関関係を図1cに示す。底質では、PCDFs及び高塩素化DDsで相関係数が高く、1,2,3,4,8/1,2,3,7,8-PeCDFで最も高い相関が得られた。1,2,3,4,8/1,2,3,7,8-PeCDF濃度とTEQとの相関関係を図1dに示す。また、他の媒体に比べてNon-*ortho*-Co-PCBsで相関係数が高いという特徴がみられた。

河川水では、高塩素化DDs/DFsで多少高い相関を示し、1,2,3,6,7,8-HxCDDで最も高い相関が得られた。1,2,3,6,7,8-HxCDD濃度とTEQとの相関関係を図1eに示す。しかし、河川水試料では、全体的に相関係数が極端に低く、試料毎に異性体組成が多様であると考えられる。一般的に、土壌、底質及び河川水中のダイオキシン類は、多様な汚染源が存在し、汚染機構が複雑である。そのため、相関関係のみで汚染の由来を判断することは困難である。

各媒体において相関係数が比較的高い異性体（相関係数が約0.9以上の異性体と、表4で列挙した異性体）より、すべての媒体で共通なTEQの指標となる異性体を検討した。その結果、4媒体以上で高い相関を示した異性体を表5に示す。表5より、1,2,3,6,7,8-HxCDDと1,2,3,4,6,8-HxCDFはすべての媒体で利用可能なTEQ指標異性体であった。また、表5に示すように、非2,3,7,8-位塩素置換異性体でも共通指標異性体となり得ることから、非2,3,7,8-位塩素置換異性体を定量する重要性を明らかにすることができた。

表3 各種媒体における異性体濃度とTEQとの相関関係

同族体	パラ メー タ数	排ガス (n=54)			大気 (n=167)			土壌 (n=213)		
		相関係数 R			相関係数 R			相関係数 R		
		最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値
TeCDDs	15	0.4145	0.9454	0.7434	0.1646	0.7986	0.6187	0.3286	0.7869	0.6266
PeCDDs	11	0.6281	0.9911	0.8483	0.5265	0.8327	0.7439	0.5701	0.8950	0.7855
HxCDDs	7	0.6453	0.9544	0.8713	0.6275	0.8803	0.7783	0.6035	0.9483	0.8260
HpCDDs	2	0.7820	0.8072	0.7946	0.6426	0.7164	0.6795	0.4904	0.7079	0.5992
OCDD	1	—	—	0.5875	—	—	0.0998	—	—	0.2465
TeCDFs	27	0.4965	0.9378	0.7851	0.0295	0.9326	0.6921	0.0478	0.9083	0.6860
PeCDFs	23	0.7146	0.9982	0.9090	0.3081	0.9855	0.8517	0.0530	0.8889	0.7034
HxCDFs	13	0.8031	0.9775	0.9381	0.8269	0.9810	0.9273	0.0131	0.9581	0.6906
HpCDFs	4	0.8905	0.9155	0.9037	0.7768	0.9103	0.8422	0.3788	0.6671	0.5551
OCDF	1	—	—	0.7425	—	—	0.7782	—	—	0.3975
Non-ortho-Co-PCBs	4	0.4661	0.7814	0.6013	0.3241	0.9006	0.6279	0.2125	0.7816	0.4541
Mono-ortho-Co-PCBs	8	0.1500	0.6250	0.4294	0.2397	0.7866	0.4511	0.1482	0.3652	0.2656

同族体	パラ メー タ数	底質 (n=121)			河川水 (n=140)					
		相関係数 R			相関係数 R					
		最小値	最大値	平均値	最小値	最大値	平均値			
TeCDDs	15	0.1980	0.8649	0.5158	0.1308	0.7834	0.4231	TeCDDs 4塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン		
PeCDDs	11	0.2593	0.7476	0.5036	0.2577	0.7335	0.5827	PeCDDs 5塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン		
HxCDDs	7	0.5663	0.9341	0.7456	0.4618	0.9098	0.7432	HxCDDs 6塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン		
HpCDDs	2	0.8670	0.9536	0.9103	0.8076	0.8488	0.8282	HpCDDs 7塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン		
OCDD	1	—	—	0.9411	—	—	0.8064	OCDD 8塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン		
TeCDFs	27	0.3085	0.9729	0.7521	0.1058	0.7078	0.4721	TeCDFs 4塩素化ジベンゾフラン		
PeCDFs	23	0.0663	0.9748	0.6950	0.0785	0.8313	0.4568	PeCDFs 5塩素化ジベンゾフラン		
HxCDFs	13	0.4031	0.9687	0.8023	0.2475	0.8892	0.6581	HxCDFs 6塩素化ジベンゾフラン		
HpCDFs	4	0.9062	0.9570	0.9280	0.4821	0.8501	0.7269	HpCDFs 7塩素化ジベンゾフラン		
OCDF	1	—	—	0.9281	—	—	0.3100	OCDF 8塩素化ジベンゾフラン		
Non-ortho-Co-PCBs	4	0.8242	0.8713	0.8457	0.2451	0.6339	0.4479			
Mono-ortho-Co-PCBs	8	0.2945	0.5809	0.3975	0.3175	0.5757	0.4579			

表4 各媒体においてTEQと高い相関係数を有する異性体

順位	排ガス (n=54)			大気 (n=167)			土壌 (n=213)		
	異性体	回帰係数	相関係数	異性体	回帰係数	相関係数	異性体	回帰係数	相関係数
1	2,3,4,7,8-PeCDF	1.5065	0.9982	2,3,4,7,8-PeCDF	1.5684	0.9848	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.9354	0.9581
2	2,3,4,6,7-PeCDF	1.0572	0.9942	1,2,3,4,7,9-HxCDF	1.0725	0.9719	1,2,3,4,6,9 / 1,2,3,6,8,9-HxCDF	3.5487	0.9489
3	1,2,3,7,8-PeCDD	4.1464	0.9911	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.2341	0.9712	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.4289	0.9483
4	1,2,3,8,9-PeCDD	6.7520	0.9868	1,2,3,6,7-PeCDF	2.3716	0.9632	1,2-(3,4,6,8)/(4,6,7,9)/(4,6,8,9)-HxCDD	0.2050	0.9260
5	1,2,4,7,8-PeCDD	4.7371	0.9860	1,2,3,4,6,7-HxCDF	0.9762	0.9569	2,3,4,6-TeCDF	3.6756	0.9083
6	1,2,3,8,9-PeCDF	12.8000	0.9854	1,2,4,6,9 / 1,2,6,7,8-PeCDF	1.4990	0.9547	1,2,3,6,7,9 / 1,2,3,6,8,9-HxCDD	0.2633	0.9037
7	1,2,3,6,7-PeCDD	8.2751	0.9821	1,2,3,4,8 / 1,2,3,7,8-PeCDF	1.1871	0.9482	1,2,3,4,6,8-HxCDF	1.0246	0.9031
8	1,2,4,8,9-PeCDF	9.1132	0.9810	1,3,4,7,8 / 1,2,3,6,8-PeCDF	0.9620	0.9467	2,3,6,8-TeCDF	3.6579	0.8997
9	1,2,4,6,7,9-HxCDF	5.1798	0.9775	1,3,4,6,7,8 / 1,3,4,6,7,9-HxCDF	0.6586	0.9460	1,2,3,6,9-PeCDD	7.6549	0.8950
10	1,2,3,4,7,8 / 1,2,3,4,7,9-HxCDF	1.5255	0.9746	1,2,3,4,6,8-HxCDF	0.9889	0.9443	1,2,3,7,8-PeCDD	1.6808	0.8934
11	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.5456	0.9714	1,2,4,7,9 / 1,3,4,6,7-PeCDF	1.4989	0.9437	1,2,3,8,9-PeCDD	3.7679	0.8931
12	1,2,4,6,8,9-HxCDF	13.1378	0.9702	1,2,3,4,7 / 1,4,6,7,8-PeCDF	1.2090	0.9429	1,2,3,6,9-PeCDF	26.1200	0.8889
13	1,2,3,4,6,9 / 1,2,3,6,8,9-HxCDF	3.7936	0.9699	1,2,4,6,7-PeCDF	1.7304	0.9416	2,3,4,6,7-PeCDF	2.0091	0.8858
14	1,2,3,4,9-PeCDF	12.3696	0.9680	1,3,4,6,8-PeCDF	1.6304	0.9415	1,2,3,4,7 / 1,2,4,6,9-PeCDD	0.7281	0.8816
15	1,2,4,6,7 / 1,2,4,8,9-PeCDD	3.9608	0.9664	1,2,4,6,8-PeCDF	1.5201	0.9379	1,3,4,6,8-PeCDF	4.5562	0.8666

順位	底質 (n=121)			河川水 (n=140)		
	異性体	回帰係数	相関係数	異性体	回帰係数	相関係数
1	1,2,3,4,8 / 1,2,3,7,8-PeCDF	3.3724	0.9748	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.3038	0.9098
2	1,2,3,4,7 / 1,4,6,7,8-PeCDF	4.3648	0.9744	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.9976	0.8892
3	1,4,6,8-TeCDF	2.5864	0.9729	2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.2131	0.8883
4	1,2,4,6,8-PeCDF	0.8783	0.9724	1,2,3,4,6,8-HxCDF	0.6206	0.8732
5	1,2,4,6,7,8-HxCDF	0.3065	0.9687	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0022	0.8571
6	1,2,3,4,6,8-HxCDF	1.1312	0.9648	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.1065	0.8501
7	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.1210	0.9570	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0515	0.8488
8	1,2,4,6,7-PeCDF	7.2471	0.9553	1,2,3,6,7,9 / 1,2,3,6,8,9-HxCDD	0.2913	0.8424
9	1,2,4,6 / 1,2,6,8-TeCDF	2.8800	0.9541	1,2,4,6,7,8-HxCDF	0.1904	0.8333
10	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0754	0.9536	1,2,3,4,8 / 1,2,3,7,8-PeCDF	2.1130	0.8313
11	1,2,4,7,8-PeCDF	1.7180	0.9533	1,2-(3,4,6,8)/(4,6,7,9)/(4,6,8,9)-HxCDD	0.1851	0.8153
12	1,2,3,4,8,9-HxCDF	5.6158	0.9462	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	0.0401	0.8076
13	1,2,4,6,9 / 1,2,6,7,8-PeCDF	2.7566	0.9416	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.8429	0.8064
14	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0026	0.9411	1,3,4,6,7,8 / 1,3,4,6,7,9-HxCDF	0.3299	0.7908
15	1,2,7,8-TeCDF	4.8289	0.9357	1,3,7,8-TeCDD	1.8038	0.7834

4 まとめ

非2,3,7,8-位塩素置換体を含むダイオキシン類の異性体濃度とTEQとの相関関係より、排ガス、大気、土壌、底質及び河川水の各媒体において簡易分析法に有効な指標異性体を検索することができた。また、すべての媒体において共通な指標異性体が明らかとなった。したがって、単一のキャピラリーカラムを用いて数種類の指標異性体をHRGC/QMSで測定することで、短時間で、より正確なTEQの算出が可能になると考えられる。また、指標異性体

として非2,3,7,8-位塩素置換体を利用すれば、TEFの無い内部標準の使用が可能となり、分析操作上の安全性も確保できると考えられる。

文献

- 1) 岩本眞二ら：環境化学，14，805-815，2004.
- 2) T. Matsueda et al.：Organohalogen Compounds，67，385-388，2005.

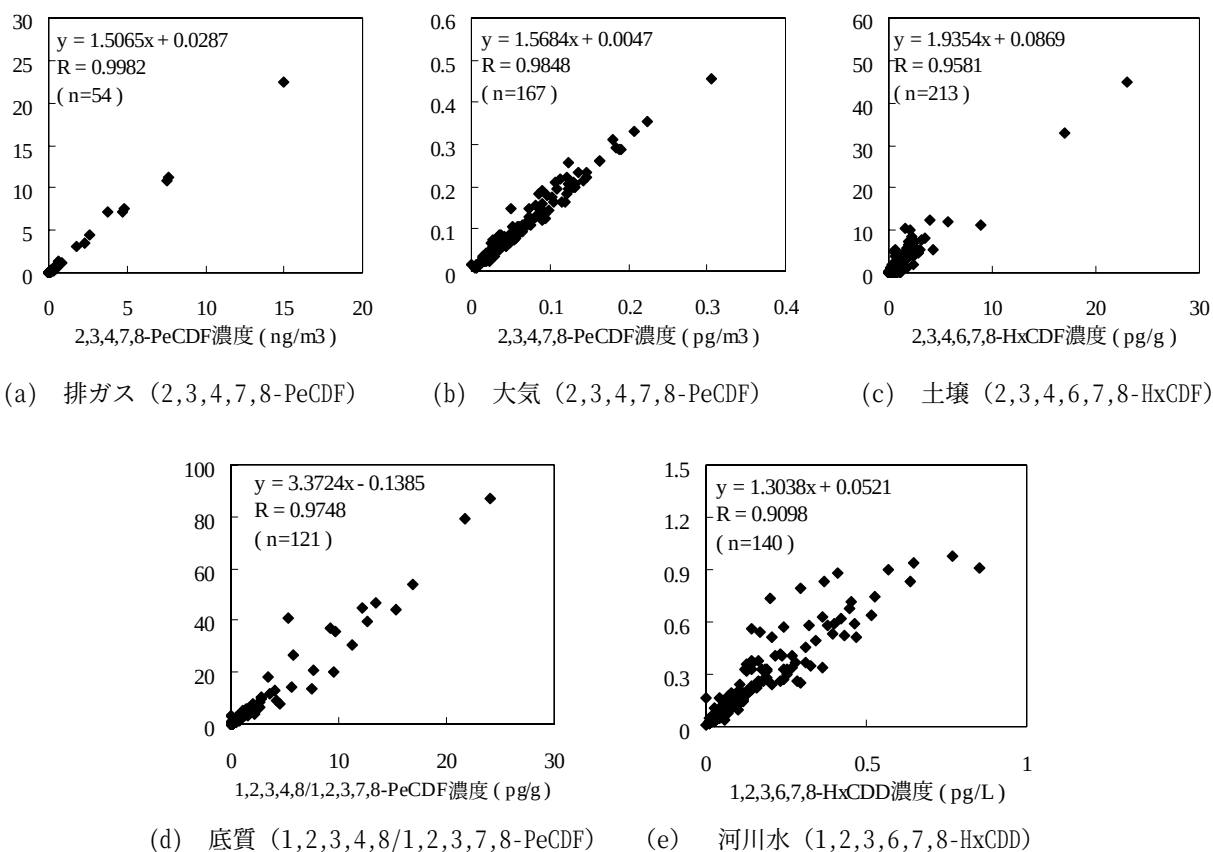


図1 各種媒体において最も高い相関を示す異性体とTEQとの関係

表5 各媒体において共通なTEQ指標異性体

	排ガス		大気		土壌		底質		河川水	
	回帰係数	相関係数	回帰係数	相関係数	回帰係数	相関係数	回帰係数	相関係数	回帰係数	相関係数
1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.1409	0.8915	2.5047	0.8840	1.4289	0.9483	1.6942	0.9341	1.3038	0.9098
1,2,3,4,6,8-HxCDF	1.4861	0.8826	0.9889	0.9443	1.0246	0.9031	1.1312	0.9648	0.6206	0.8732
1,2,3,4,8 / 1,2,3,7,8-PeCDF	1.1425	0.9359	1.1871	0.9482	—	—	3.3724	0.9748	2.1130	0.8313
1,2,3,4,6,9 / 1,2,3,6,8,9-HxCDF	3.7936	0.9699	2.2179	0.8904	3.5487	0.9489	2.1245	0.8998	—	—
1,3,4,6,7,8 / 1,3,4,6,7,9-HxCDF	0.9139	0.9606	0.6586	0.9460	—	—	0.5524	0.8909	0.3299	0.7908
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.6999	0.9155	0.2552	0.8747	—	—	0.1210	0.9570	0.1065	0.8501

Investigation of Target Isomers as an Indicator for TEQ of Dioxins

Daisuke YASUTAKE, Kazuhiro TOBIISHI, Kenji OHNO, Kenji SAKURAGI
Shinji IWAMOTO, Naoko KITA and Takahiko MATSUEDA

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka, 818-0135, Japan*

The toxic equivalent quantity (TEQ) indicators of dioxins were investigated from the dioxins database, in order to apply to a simple method of dioxins analysis in environmental medium sample, including exhaust gas, ambient air, soil, sediment and river water. In the dioxins database, the samples of 54 exhaust gases, 167 ambient airs, 213 soils, 121 sediments and 140 river waters were used. Those samples were collected in Fukuoka, Japan from 2000 to 2004. The dioxins database consists of a total of 126 parameters, including isomer concentrations (116 parameters) and congener concentrations (10 parameters). The TEQ indicators were decided from correlation between isomer concentrations (116 parameters) and TEQ in each medium. Consequently, it was confirmed that 2,3,4,7,8-PeCDF in exhaust gas and ambient air, 2,3,4,6,7,8-HxCDF in soil, 1,2,3,4,8/1,2,3,7,8-PeCDF in sediment, and 1,2,3,6,7,8-HxCDD in river water are available as TEQ indicators.

[Key words; database, TEQ indicator, simplified analysis, dioxins]