

検体保存に伴うダイオキシン類の濃度変化について

Changes in Dioxin Concentration of Preserved Samples

山本 務
Tsutomu YAMAMOTO

稲井 宏樹
Hiroki INAI

I はじめに

廃棄物処分場からの放流水等の検体については採水後速やかに分析を行っているが、容器破損などにより分析が出来ない場合等を想定して、同時に2検体分のサンプルを採取することがある。予備のサンプルは冷暗所で保管されるが、分析結果が決裁・報告された時点で不要となり処分される。もし、何らかの理由で最初の分析結果の真偽が不明な場合には冷暗所で保存していた予備のサンプルで分析を実施・確認することとなるが、それが採水当日のものと同一結果を示すか否かは不確定な点が多い。今回はこれを確認することを目的とする。

II 調査方法

- 1 調査項目：ダイオキシン類濃度(TEQ値、及び実測濃度)
- 2 調査検体：県下の廃棄物処分場の放流水(分析用として1検体に付、10L採水する)
- 3 調査期間：平成17~18年度で採水した計6組
- 4 調査方法：調査日に2検体分の試料を同時採水し、一方はその日のうちに前処理(吸着ろ紙を用いて濃縮する操作。以下、当日分析という)を行

い、他方は冷暗所等に保存しておき一定の日が経過した後に取り出し、室温となってから同様に前処理(以下、後日分析という)を行う。なお、分析全般についてはJIS K0312(2005)に準じ、分析機器は日本電子(株)製JMS700型GC/MSを使用した。

III 調査結果

放流水のTEQ値について、調査結果をダイオキシン系列(以下、PCDD/DF)とDL-ポリ塩化ビフェニル系列(以下、PCBs)、及びその合計(以下、DXNs)別に比較した結果を表1に、同実測濃度については表2に示す。検体の保存方法は冷暗所保存が4検体、常温暗所保存が2検体である。また、保存期間は最短で11日間、最長で27日間である。TEQ値については表1に示すとおり、当日分析結果では0.20~9.1pg-TEQ/lであった。

結果の比較について、チェックポイントは2つある。第1点はTEQ値に差異が見られるか否か(表1)、第2点はダイオキシン類の起源推定に実測濃度の同族体等含有比率(パターン解析)を用いているので、その出現パターンに差異が見られるか否かである(表2)。

表1 ダイオキシン類検体の保存による分析値の差異 (TEQ値)

(TEQ値) 地点	PCDD/DF(pg-TEQ/l)		PCBs(pg-TEQ/l)		DXNs(pg-TEQ/l)		*後日分析用 検体の保管方法
	当日分析	後日分析*	当日分析	後日分析*	当日分析	後日分析*	
放流水1	8.0	7.1	1.1	1.1	9.1	8.2	5℃で17日間保存
放流水2	4.5	5.4	0.66	0.60	5.2	6.0	5℃で20日間保存
放流水3	0.033	0.087	0.17	0.26	0.20	0.35	5℃で27日間保存
放流水4	0.29	0.22	0.22	0.22	0.52	0.44	5℃で27日間保存
放流水5	0.32	0.59	0.01	0.15	0.33	0.74	常温で11日間保存
放流水6	0.61	2.3	0.37	0.40	0.98	2.7	常温で11日間保存

表2 ダイオキシン類検体の保存による分析値の差異 (実測濃度)

(実測濃度) 地点	PCDD/DFの実測濃度(pg/l)		PCBsの実測濃度(pg/l)		DXNs実測濃度計(pg/l)		*後日分析用 検体の保管方法
	当日分析	後日分析*	当日分析	後日分析*	当日分析	後日分析*	
放流水1	513	577	453	508	966	1085	5℃で17日間保存
放流水2	436	430	313	296	748	726	5℃で20日間保存
放流水3	54	54	123	141	178	196	5℃で27日間保存
放流水4	121	96	99	88	219	184	5℃で27日間保存
放流水5	99	115	78	94	178	209	常温で11日間保存
放流水6	270	382	134	164	405	546	常温で11日間保存

1 TEQ 値 (評価値) の差異について

図1は表1の結果を図化したものである。図1-2のPCBsの散布図上の各点は $y=x$ に近似しているといえるが、図1-1のPCDD/DFの散布図にはバラつきがみられる。双方の合計値が図1-3のDXNs散布図であるが、図1-1と図1-2のグラフスケールが約8倍異なることから図1-3の結果(評価値)は必然的に図1-1と類似した結果となる。TEQ値は実測濃度に毒性等価係数(TEF)を掛け合わせた値の合計値であるのでTEFの係数(別表2)が大きい異性体ほど結果に影響を与え易いと言える。

図1をもう少し詳しく検討するため、図2ではTEF値がゼロでない29種の同族体等(PCDD/DF:17

種, PCBs:12種)について、調査日毎に比較・図化(詳細表は、別表1)した。散布図上の各点が $y=x$ のライン上に並んでいれば検体保存による各同族体等の差異は見られないこととなるが、実際はかなりバラつきが見られる。各図において散布の主系列から大きく外れている点については何らかの誤差要因を含んでいる可能性があるが、それが①採取した同一2検体の差異(例えば、検体にはSSが含まれていることから同一条件下でサンプリングすることは極めて難しい)によるのか、②保存中(保存温度、保存期間)の形態変化によるものか、それとも③GC/MS分析による分析誤差によるものか等、今回の結果からはそれらの影響の有無を確認することはでき

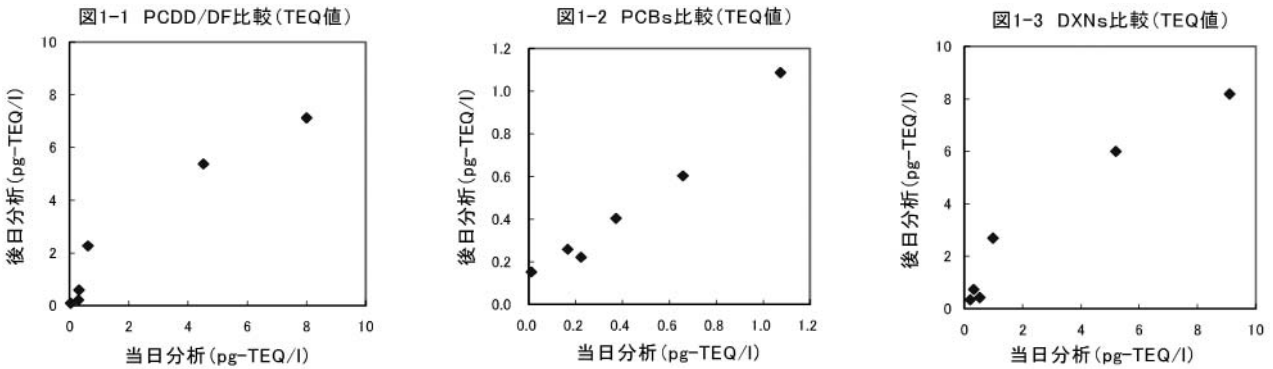


図1 ダイオキシン類の検体別 TEQ 値比較

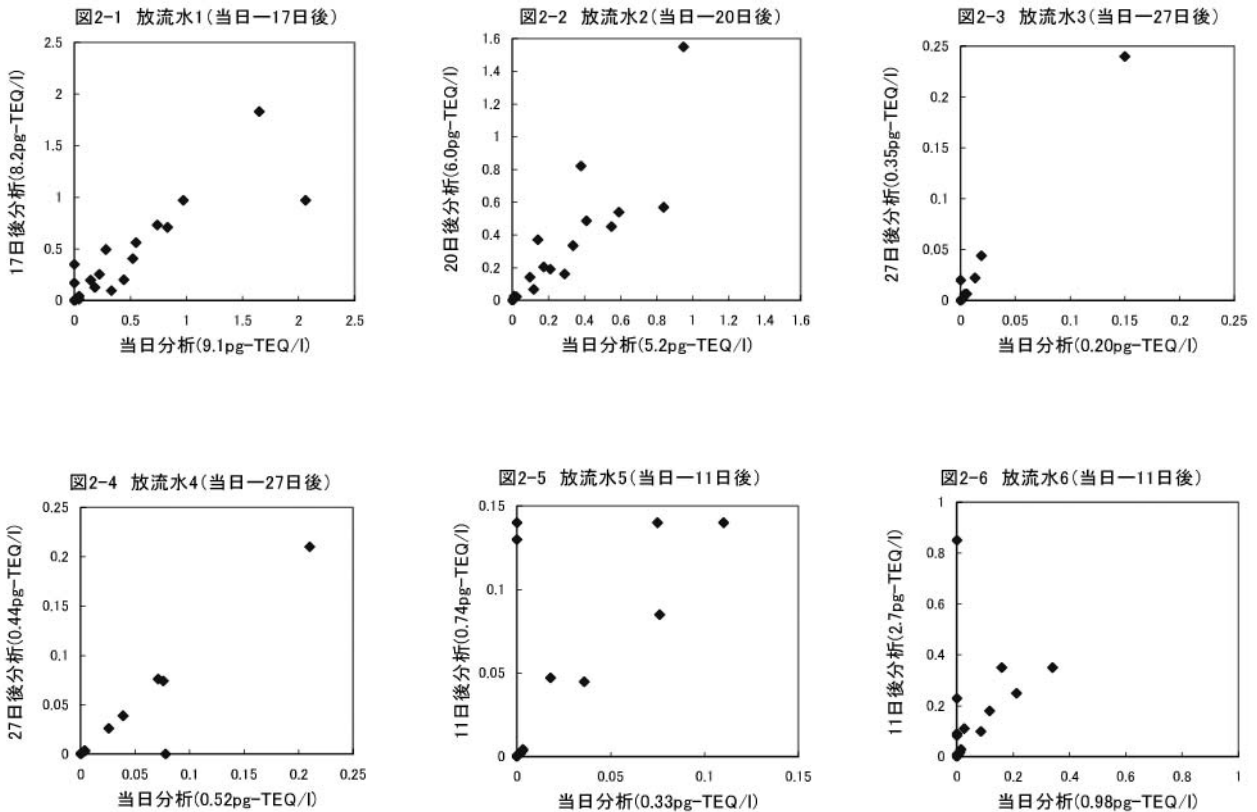


図2 毒性等価係数(TEF)値を有する29異性体の比較

ないが、少なくとも保存検体中のダイオキシン類が分解・消失することはないと考えられる。なお、図中低濃度域において値がゼロとなっている点は、GC/MS測定の実測値が定量下限値(別表2)を下回ったものであり、分析精度上「正確な定量が出来ない」という判定で値をゼロとすることから、検体のダイオキシン類濃度が低濃度の場合当日分析と後日分析との結果に誤差が生じ易くなる。しかし、この場合基準値の10pg-TEQ/lと比べ十分に低濃度域であるため、この基準値を超過するか否かという議論にはならない。以上のことから、20日程度であれば冷蔵所保存が基準値判定の結果に影響を与えることにはならないと考えられる。

2 実測濃度による同族体等含有比率(パターン)の差異について

前述したが、このパターン解析は従来からダイオ

キシン類の起源推定に用いられているものである。検体保存によりこのパターンに大きな差異がみられた場合には、保存検体の結果を同起源推定に用いられないこととなる。PCDD/DFは同族体として10種類、PCBsは異性体として12種類ある(別表3)。なお、PCDD/DFとPCBsとは元来発生起源が異なることから別々に図化・比較し図3に示す。

図3-2のPCBsのパターンについてはこの6組に限らず一般的に環境中のパターンとよく似た傾向¹⁾を示し、PCBs製品からの寄与(#105, #118)が大きいことがわかる。一方、図3-1のPCDD/DFについては多少のバラつきはあるものの各組は良く似た傾向にあり、当日分析、後日分析いずれの結果を用いても農薬起源(CNP:T4CDDs, PCP:08CDD)や燃焼起源(T4CDFs, P5CDFs, H6CDFs)を推定するのに支障ないと考えられる。

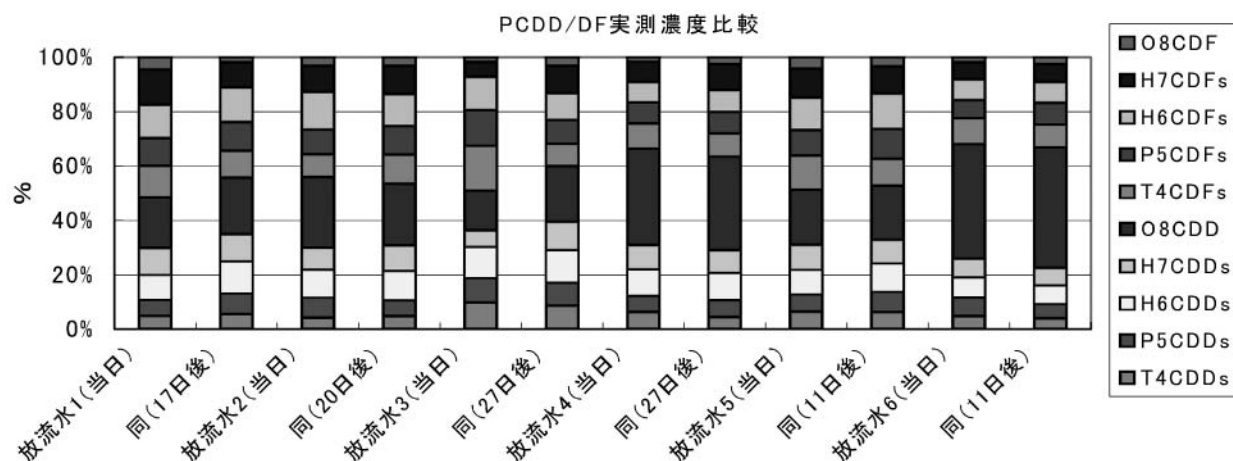


図3-1 検体(6組)

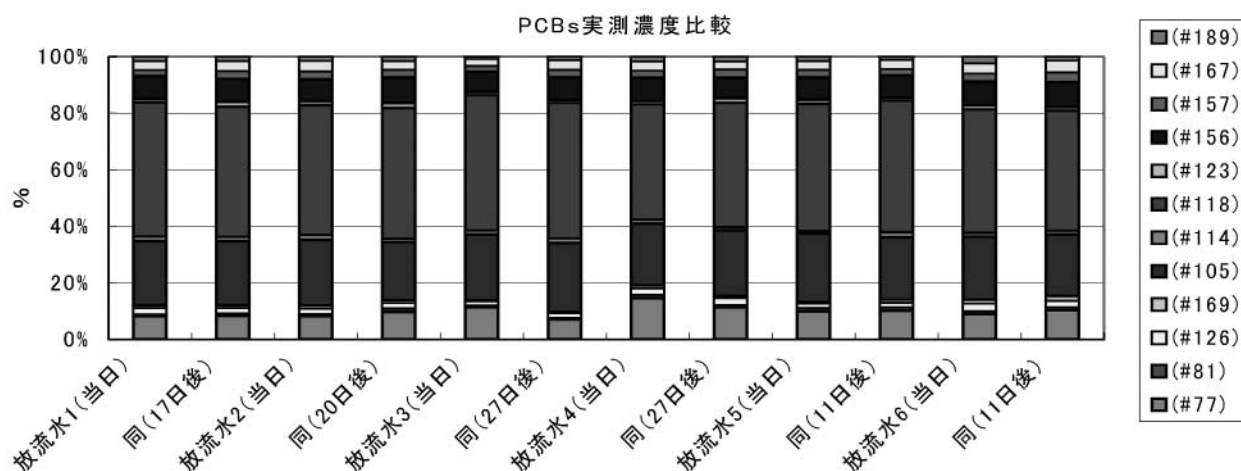


図3 6組の実測濃度パターン比較

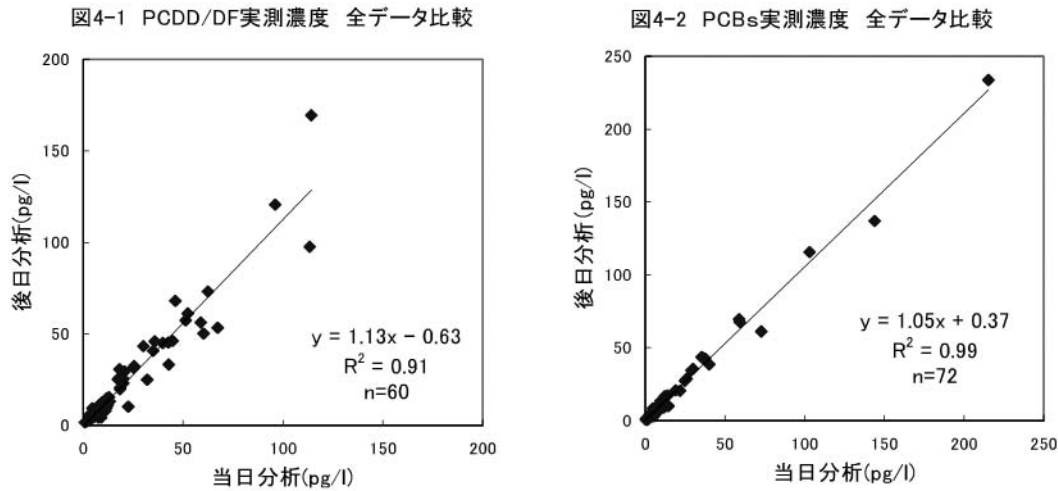


図4 PCDD/DF及びPCBsの実測濃度全結果比較

参考までに、図4にPCDD/DFとPCBsについて全同族体又は異性体を比較した図を示す。図4-1のPCDD/DFは同族体(注：各同族体には複数の構造異性体を含み、その合計値が実測濃度となる。別表3)の比較であるが、図4-2のPCBsは異性体(それぞれが単一物質)の比較であるので必然的にPCDD/DFの方がバラつきやすくなる。また、両図とも各点が回帰直線 $y=x$ 上にくれば当日分析と後日分析の間には差異がないこととなる。図4-2のPCBsはそれに近い結果である。図4-1のPCDD/DFは高濃度域の1点(放流水6のO8CDD)を除けば多少のバラつきはあるものの主系列は $y=x$ に帰一する。

IV まとめ

ダイオキシン類濃度について、当日分析と後日分析について6組比較した。濃度は最高で9.1pg-TEQ/lで、基準値(10pg-TEQ/l)を下回っていた。また、比較例が6組と少ないこととダイオキシン類濃度に及ぼす要因が複数あるため詳細な検討はできなかったが結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) TEQ値(評価値)については、6組とも一致しなかった。後日分析結果が当日分析よりも高値の

時もあり、少なくとも保存によるダイオキシン類の分解・消失はないと考えられる。

- 2) 実測値によるダイオキシン類の発生起源推定のパターン比較については、発生起源の推定に誤判定を与えることはないと考えられる。
- 3) 本調査の目的(基準値の10pg-TEQ/l超過の有無の再確認)からして、当日分析結果に疑義が生じた場合、あるいは容器破損等による分析不能の場合、保存検体(冷暗所で20日間程度まで)の分析結果を採用しても問題はないと考える。

文献

- 1) 山本務, 大津和久, 石川英樹, 鈴木佳代子, 西岡信浩: 環境及び発生源中のダイオキシン類異性体の構成比率について, 香川県環境保健研究センター所報, 1, 159-165 (2002)

別表1 毒性等価係数値を有する異性体の比較 一覧

異性体	①当日	①17日後	②当日	②20日後	③当日	③27日後	④当日	④27日後	⑤当日	⑤11日後	⑥当日	⑥11日後
2378-T4CDD	0	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12378-P5CDD	2.06	0.97	0.38	0.82	0	0	0	0	0	0	0	0
123478-H6CDD	0.33	0.096	0.097	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0
123678-H6CDD	0.28	0.494	0.291	0.16	0	0	0	0	0	0	0	0
123789-H6CDD	0.444	0.2	0.14	0.37	0	0	0	0	0	0	0	0.09
1234678-H7CDD	0.224	0.252	0.174	0.204	0.013	0.022	0.039	0.039	0.036	0.045	0.085	0.1
O8CDD	0.0096	0.0121	0.0113	0.0097	0.00068	0.0011	0.00423	0.0033	0.00196	0.0023	0.0114	0.017
2378-T4CDF	0.181	0.129	0.117	0.066	0	0	0	0	0	0	0	0.084
12378-P5CDF	0.145	0.1975	0.21	0.19	0	0.02	0.026	0.026	0.018	0.047	0.027	0.11
23478-P5CDF	1.65	1.83	0.95	1.55	0	0	0	0	0	0	0	0.85
123478-H6CDF	0.55	0.56	0.55	0.45	0	0	0	0	0	0.13	0.212	0.25
123678-H6CDF	0.74	0.73	0.41	0.485	0	0	0.078	0	0.075	0.14	0	0.23
123789-H6CDF	0	0.17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
234678-H6CDF	0.83	0.71	0.84	0.57	0	0	0.076	0.074	0.11	0.14	0.16	0.35
1234678-H7CDF	0.52	0.407	0.337	0.335	0.019	0.044	0.071	0.076	0.076	0.085	0.116	0.18
1234789-H7CDF	0.04	0.015	0.01	0.025	0	0	0	0	0	0	0	0.0083
O8CDF	0.00224	0.00104	0.00131	0.00129	0	0.00016	0.00016	0.00023	0.00033	0.00037	0.00047	0.00094
(#77)	0.0037	0.0042	0.0025	0.0028	0.0012	0.00096	0.00137	0.00096	0.0007	0.00091	0.00113	0.0017
(#81)	0.00023	0.00038	0.00014	0.00035	0	0	0	0	0	0.00011	0	0.00016
(#126)	0.97	0.97	0.59	0.54	0.15	0.24	0.21	0.21	0	0.14	0.34	0.35
(#169)	0.041	0.045	0.023	0.022	0	0	0	0	0	0	0.014	0.029
(#105)	0.0102	0.0114	0.0072	0.006	0.00277	0.0034	0.00208	0.002	0.0018	0.002	0.0029	0.0035
(#114)	0.0035	0.0035	0.0027	0.00105	0.0007	0.00105	0	0	0	0.0008	0.00055	0.00095
(#118)	0.0214	0.0228	0.0141	0.0134	0.00561	0.0067	0.0038	0.0037	0.0033	0.0042	0.0056	0.0068
(#123)	0.00035	0.00081	0.00033	0.00045	0	0	0	0.00011	0	0	0	0.00017
(#156)	0.019	0.021	0.0121	0.0134	0.00395	0.006	0.0041	0.0032	0.0031	0.00375	0.00565	0.0075
(#157)	0.0047	0.007	0.00425	0.0038	0.0011	0.0018	0.00065	0.0012	0.0007	0.001	0.0019	0.00275
(#167)	0.000136	0.000172	0.000114	0.000087	0.000026	0.000047	0.000031	0.000025	0.000016	0.00003	0.000046	0.000067
(#189)	0.00072	0.00083	0.00047	0.00048	0	0.00017	0.00013	0.00014	0	0.0001	0.00031	0.00023
計 (pg-TEQ/L)	9.1	8.2	5.2	6.0	0.20	0.35	0.52	0.44	0.33	0.74	0.98	2.7

別表2 定量下限値と毒性等価係数(TEF)

異性体	定量下限値 (pg/l)	TEF
2378-T4CDD	0.3	1
12378-P5CDD	0.3	1
123478-H6CDD	0.7	0.1
123678-H6CDD	0.7	0.1
123789-H6CDD	0.7	0.1
1234678-H7CDD	1	0.01
O8CDD	1	0.0001
2378-T4CDF	0.3	0.1
12378-P5CDF	0.3	0.05
23478-P5CDF	0.7	0.5
123478-H6CDF	0.7	0.1
123678-H6CDF	0.7	0.1
123789-H6CDF	0.7	0.1
234678-H6CDF	0.7	0.1
1234678-H7CDF	0.7	0.01
1234789-H7CDF	0.7	0.01
O8CDF	1	0.0001
(#77)	1	0.0001
(#81)	1	0.0001
(#126)	1	0.1
(#169)	1	0.01
(#105)	1	0.0001
(#114)	1	0.0005
(#118)	1	0.0001
(#123)	1	0.0001
(#156)	1	0.0005
(#157)	1	0.0005
(#167)	1	0.00001
(#189)	1	0.0001

別表3 同族体、異性体数

同族体	異性体数	
T4CDDs	22	
P5CDDs	14	
H6CDDs	10	
H7CDDs	2	
O8CDD	1	
T4CDFs	38	
P5CDFs	28	
H6CDFs	16	
H7CDFs	4	
O8CDF	1	
P C B s	(#77)	1
	(#81)	1
	(#126)	1
	(#169)	1
	(#105)	1
	(#114)	1
	(#118)	1
	(#123)	1
	(#156)	1
(#157)	1	
(#167)	1	
(#189)	1	