

## I-20 河川底質のダイオキシン類対策におけるモニタリング技術の実用化研究

研究予算：運営交付金（一般勘定）

研究期間：平 15～平 17

担当チーム：水循環研究グループ（水質）

研究担当者：鈴木穰，小森行也

### 【要旨】

平成 12 年の「ダイオキシン類対策特別措置法」の制定により、ダイオキシン類に対して適切な対応を取ることが必要となった。14 年 7 月 22 日にはダイオキシン類の底質環境基準が告示され、基準値（150 pg-TQE/g）超過の場合にあっては、水への溶出及び巻き上げ等を低減するための何らかの対策をとる必要がある。ダイオキシン類対策において、汚染範囲の特定、対策施工中の管理など調査対象となる試料数が多くなることが予想されることから、簡易測定手法と連続監視装置の利用が現場で必要である。本研究は、河川底質のダイオキシン類対策における簡易測定手法の開発とダイオキシン類の連続監視装置の開発を目標として実施した。

キーワード：ダイオキシン類、簡易測定、モニタリング、濁度、浚渫工事

### 1. はじめに

平成 12 年 1 月 15 日に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行され、平成 14 年 7 月 22 日に環境省告示第 46 号によりダイオキシン類（DXNs）に関する「水底の底質」の環境基準（基準値：150 pg-TEQ/g 以下）が示された。DXNs の定期モニタリング調査等により基準値を超える高濃度汚染が判明したところにおいては対策の実施が必要である。「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の施行について（通知）」<sup>1)</sup>（以下、通知）によると底質において環境基準値を超える汚染が判明した場合は、対策を講じることとされているが、まず、どこが最も汚染されていて優先的に対策を講じる必要があるかを見極める必要がある。

現在、底質の DXNs 分析は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」<sup>2)</sup>（以下、公定法）に準拠して行われている。公定法では高度な前処理技術と高分解能 GC/MS という高価な分析装置を要し、分析結果を得るまでに 1 ヶ月程度の期間を要する場合が多い。高濃度汚染の汚染範囲を詳細に調査する場合、公定法では、より正確な結果が得られる反面、結果を得るまでに時間が掛かる等課題も多い。そこで、迅速に DXNs 濃度を知る方法（以下、簡易分析手法）があれば、これらの方法を用いて高濃度汚染範囲を容易に知ることも可能になる。そのため、対策実施のためにも簡易分析手法の開発が望まれている。

DXNs の簡易分析手法については、これまでも多くの報告があり、DXNs そのものを測定する方法<sup>3),4),5),6),7)</sup>と、DXNs と相関があるとされる代替指標を測定する方法<sup>8),9)</sup>に大別される。これらの方法は、土壌や排ガス、焼却灰等に適用した例は多いが、底質を対象とした例は少ない。

河川底質の DXNs 対策実施を想定すると、調査段階、工事段階、工事終了後において DXNs の測定が必要とな

る<sup>10)</sup>。「調査段階」では汚染範囲の確認調査及び工事の影響範囲調査、「工事段階」では工事境界での底泥の巻き上げ状況把握、上下流への輸送状況の監視、工事区域外の水質、底質への影響及び中間処理・処分施設等の監視を行う。「工事終了後」では汚染現場の改善効果の把握、底質処分場の環境影響を監視する目的でモニタリングを実施する。モニタリングでは多数の試料の迅速な測定、対策中の監視とフィードバックが必要となることから、迅速で低コストの方法であることが望ましい。

通知において、簡易分析手法の適用は「汚染範囲確定のための詳細調査範囲を絞り込む場合に用いることは差し支えない」とされている。従って、調査段階における汚染範囲確認調査においては簡易分析手法の適用が可能である。他の工事段階では、簡易分析手法の適用は明確化されていないが、公定法を用いて DXNs 濃度をモニターした場合、分析結果が得られるまで工事が進捗しないなど課題も多い。このため、他の工事段階においても簡易分析手法を適用できる可能性が高いと考えられる。しかし、簡易分析手法であっても分析信頼性の確認は重要であり、その方法の特徴を十分把握した上で目的にあった利用が必要である。

### 2. 簡易分析手法による DXNs の測定

本研究の目的は、これまで提案されている DXNs の簡易分析手法が底質汚染の見られる現場において汚染範囲の確認に利用できる可能性があるか、また、利用の際の信頼性の評価方法について、実際の汚染現場の底質試料を用いて検討することにある。ここでの利用シナリオとしては、汚染現場の底質汚染の範囲確認を目的とする場合に絞り込む。

対象とした簡易分析手法は、土木研究所が公募した「底質ダイオキシン類の簡易測定技術の開発に関する共同研

究」に対し応募のあった、抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイによる方法、抗 Ah レセプター複合体抗体を用いたイムノアッセイによる方法と四重極 GC/MS による方法、半・難揮発性有機ハロゲン化合物 (SNVOX) を測定する方法とした。

また、測定方法と並んで重要な要素として、乾燥・抽出・精製の前処理のプロセスがある。この方法として、時間の掛かる乾燥（風乾）を行わずに抽出が可能な高速溶媒抽出法<sup>11)</sup>、加熱流下抽出法<sup>12)</sup>について検討を行った。精製については、公定法の多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを簡略化した 5 層シリカゲルカラムクロマトグラフィーについて検討した。

## 2. 1 方法

### 2. 1. 1 測定方法

抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイによる方法、抗 Ah レセプター複合体抗体を用いたイムノアッセイによる方法では、共同研究を実施した第一ファインケミカル（株）の ELISA キット（DELFA TCDD Test Kit：以下 ELISA(DT2)）、積水化学工業（株）・（株）矢内原研究所・大塚製薬（株）・東洋建設（株）グループの ELISA キット（エコアッセイ@ダイオキシン ELISA キット：以下 ELISA(ECO)）及び（株）クボタの Ah レセプターバインディングアッセイ（Ah-イムノアッセイ TM：以下 Ah-IA）を用いた。それぞれの測定方法についてはメーカーの説明書に従って実施した。

四重極 GC/MS による方法は、DXNs の中から毒性等価係数（TEF: Toxicity Equivalent Factor）を有するポリ塩化ジベンゾ-パラジオキシン（PCDDs）の 7 異性体とポリ塩化ジベンゾフラン（PCDFs）の 10 異性体を同一カラムを用いて同時分析する。分離カラムは、J&W 社製の DB-17（内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.25 $\mu$ m）を用い、パルスドスプリットレス方式で前処理した試料を 1 $\mu$ l 導入し、昇温（70 $^{\circ}$ C(3min)  $\rightarrow$  25 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  180 $^{\circ}$ C  $\rightarrow$  5 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  280 $^{\circ}$ C(4min)）分析した。ここでは、特定の異性体濃度から DXNs 濃度を推定する方法の検討として、測定 17 異性体のうち 2,3,7,8-TCDD の測定値（以下、四重極 GC/MS (2378D)）について検討した。

半・難揮発性有機ハロゲン化合物（SNVOX）を測定する方法は、燃焼-電量滴定装置により全有機ハロゲンを測定する方法（以下、SNVOX）と燃焼-イオンクロマトグラフ装置により塩素イオンを測定する方法（以下、SNVOCl）について検討した。試験方法については文献 9 に従った。

これらの測定方法は、公定法の高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC/HRMS)で測定する方法に比べ、測定値を得るまでの時間を大幅に短縮できる。公定法ではデータの確認作業を含め通常結果を得るまでに 1 ヶ月程度を要しているが、これらの測定法は 1 週間程度で結

果を得ることができる。

### 2. 1. 2 前処理方法

風乾・ソックスレー抽出を用いた公定法のほか、乾燥・抽出を簡易化した高速溶媒抽出法<sup>11)</sup>、加熱流下抽出法<sup>12)</sup>について検討した。高速溶媒抽出法は、湿泥をアセトン（120 $^{\circ}$ C、10.3MPa、20 分）で抽出した後、トルエン（160 $^{\circ}$ C、10.3MPa、20 分）で抽出し、各抽出液を合わせて次の精製操作を行った。加熱流下抽出方法は、湿泥をエタノール脱水法を用いて水分を除去した後、抽出カラムに充填し常圧下においてカラム上部から加熱したトルエンを一定速度の押し出し流れで通液し抽出する方法である。抽出時間は、高速溶媒抽出で約 40 分、加熱流下抽出で約 2 時間であり、約 1 週間の風乾、ソックスレー抽出の 16 時間に比べ大幅に短縮できる。

精製については公定法の多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー（多層シリカ）、活性炭カラムクロマトグラフィー（活性炭）、アルミナカラムクロマトグラフィー（アルミナ）に加え 5 層シリカゲルカラムクロマトグラフィー（5 層シリカ）について検討した。5 層シリカは、公定法の多層シリカのうち 22%硫酸シリカゲル層と水酸化カリウムシリカゲル層とその間にあるシリカゲル層を除いたものである。精製カラム作成時間を短縮でき有害薬品の使用量・廃棄量を削減できる。

### 2. 1. 3 前処理法と測定方法の組み合わせ

本研究で実施した前処理と測定との組み合わせを図-1 に示した。ELISA(DT2)、ELISA(ECO)、Ah-IA、四重極 GC/MS (2378D) と SNVOX、SNVOCl では前処理の組み合わせは異なるものの、いずれも 5 つの前処理である。本検討では大量の底質を一括抽出した後、抽出液を分割し種々の精製を行いそれぞれ異なる測定方法により測定した。

### 2. 1. 4 測定試料

検討試料は、表-1 に示す 5 河川の汚染された底質 20 検体である。A 河川では 5 地点、B 河川では 9 地点、C 河川では 1 地点、D 河川では 4 地点、E 河川では 1 地点で、エクマンバージ型採泥器を用いて表層 10~20cm を採取した。

A 河川の A-①から A-④の底質は、total TEQ に占める PCDDs の割合は 50.3~59.1%、PCDFs が 35.8~43.2%、Co-PCBs が 4.5~6.5%であり異性体構成も同様であったが、A-⑤は、PCDDs が 23.9%、PCDFs が 35.0%、Co-PCBs が 41.1%と A-①から A-④の底質に比べ Co-PCBs の割合が高い異性体構成であった。B 河川の B-①から B-⑧の底質は、PCDDs が 31.0~41.2%、PCDFs が 30.5~51.6%、Co-PCBs が 13.4~37.2%であり A 河川の底質と比べると PCDDs が低く PCDFs、Co-PCBs の割合が高い異性体構成であった。B-⑨の底質は、PCDDs が 78.1%、PCDFs が 11.6%、Co-PCBs が 10.3%であり他の底質とは異なり PCDDs の占める割合が高い異性体構成であった。

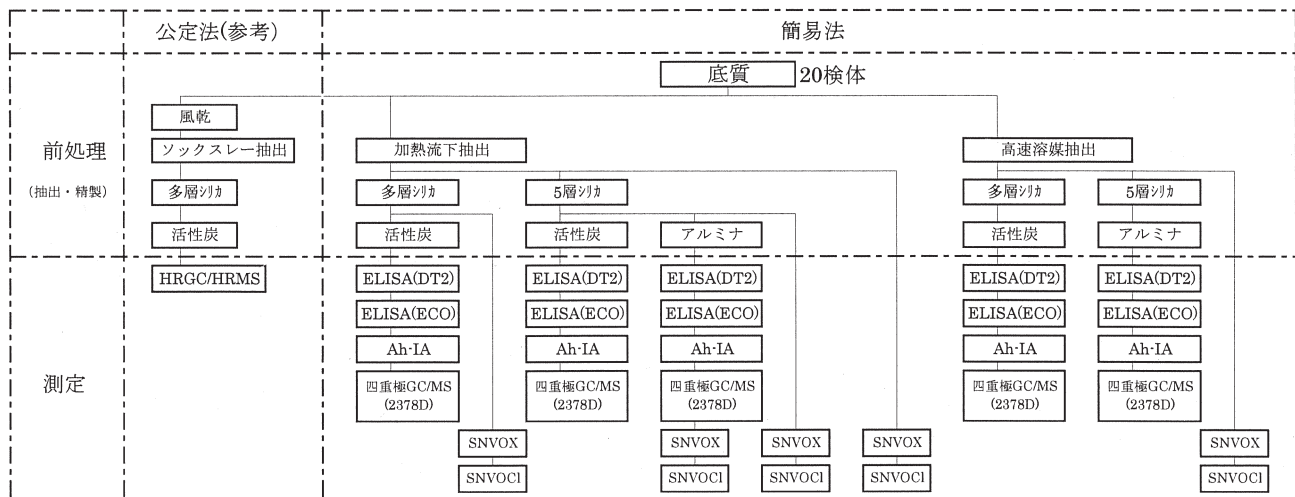


図-1 簡易分析手法によるDXNs測定検討フロー

表-1 検討試料一覧

河川名	試料No.	強熱減量 (%)	含水率 (%)	DXNs (pg-TEQ/g)
A河川	A-①	17.1	72.4	65
	A-②	14.3	70.3	76
	A-③	12.0	64.0	64
	A-④	12.1	62.0	77
	A-⑤	9.6	50.3	280
B河川	B-①	13.0	39.7	160
	B-②	14.0	41.8	140
	B-③	13.7	44.5	190
	B-④	6.8	30.5	210
	B-⑤	16.1	44.3	330
	B-⑥	12.2	39.5	160
	B-⑦	15.0	47.9	310
	B-⑧	12.9	45.7	280
	B-⑨	8.4	38.9	640
C河川	C-①	25.9	72.1	130
D河川	D-①	7.3	48.3	75
	D-②	19.2	71.9	400
	D-③	13.8	71.5	150
	D-④	7.4	55.6	74
E河川	E-①	12.5	69.7	88

C河川、D河川、E河川の底質は、D-②の底質がPCDDsが13.2%、PCDFsが76.2%、Co-PCBsが10.6%でありPCDFsの占める割合が高い底質であったが、他はPCDDsが29.1~36.0%、PCDFsが42.4~47.6%、Co-PCBsが18.2~26.9%でありB河川のB-①からB-⑧と似通った異性体構成であった。

## 2. 2 結果

測定結果は、ELISA(DT2)、ELISA(ECO)、Ah-IAは、標準物質である2,3,7,8-TCDD換算のDEQ値(Dioxin Equivalent Quantity)として、四重極GC/MS法は、測定対象とした異性体量として、またSNVOXおよびSNVOClは、ハロゲン総量あるいは塩素換算量として表示される。

簡易分析手法の測定結果は、そのままDXNs量として表示されるわけではなく、公定法に基づき毒性等量(TEQ: Toxic Equivalent Quantity)値を別途測定、その結果と簡易分析手法での前述した測定値との相関関係を把握し回帰

式を求め、それに基づき濃度未知の試料を簡易分析手法の測定値からDXNsのTEQを推定することになる。一般に、簡易分析手法と公定法との相関をとる場合、X軸を簡易法の測定値(x)、Y軸を公定法のTEQ(y)とし、回帰線を線形、べき乗等とする。ここでは、回帰線をべき乗とした場合の結果で以下議論する。つまり $y = axb$  ( $\log y = b \cdot \log x + \log a$ )とし、a、bは定数である。また相関係数は、両対数を取って線形化した場合の値である。

ELISA(DT2)、ELISA(ECO)、Ah-IA、四重極GC/MS(2378D)、SNVOX、SNVOClの6つの測定方法と高速溶媒抽出法、加熱流下抽出法の2つの抽出方法、さらに精製方法の簡易化について30の組み合わせを対象に検討した結果を以下に示す。

### 2. 2. 1 公定法と簡易分析手法の相関性

簡易分析技術による測定値と公定法によるDXNs測定値(pg-TEQ/g)の相関を表-2に示した。検討した30の組み合わせの20試料の結果について、測定方法から整理すると、ELISA(DT2)は、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせを除きどの前処理との組み合わせにおいても相関係数(r)が0.5~0.6であった。ELISA(ECO)は、加熱流下抽出+多層シリカ+活性炭、高速溶媒抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせ以外でrが0.6~0.7であった。Ah-IAは、加熱流下抽出+多層シリカ+活性炭、高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせでrが0.6であった。四重極GC/MS(2378D)は、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせを除いて、どの前処理との組み合わせにおいてもrが0.7を超えていた。なかでも高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせはrが0.891であった。2,3,7,8-TCDDが四重極GC/MSで測定可能な濃度であったこと、TEF(Toxicity Equivalent Factor: 毒性等価係数)を持つ異性体構成が類似していたことが要因として考えられる。

表-2 公定法と簡易分析手法の関係

検出方法	抽出方法	精製方法		log <sub>y</sub> =b·log <sub>x</sub> +a (n=20)			log <sub>y</sub> =b·log <sub>x</sub> +a (n=8)		
				a	b	r	a	b	r
ELISA(DT2)	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	15.5	0.46	0.535	343	-0.09	0.223
			活性炭	5.30	0.56	0.594	12.4	0.44	0.699
		5層シリカ	アルミナ	15.4	0.39	0.365	11.8	0.43	0.751
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	12.8	0.47	0.592	87.4	0.16	0.374
			5層シリカ	アルミナ	11.6	0.46	0.565	6.02	0.60
	ELISA(ECO)	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	19.6	0.32	0.368	449	-0.12
活性炭				1.26	0.66	0.614	16.4	0.34	0.661
5層シリカ			アルミナ	2.51	0.61	0.711	19.6	0.33	0.717
高速溶媒抽出		多層シリカ	活性炭	6.74	0.41	0.672	60.4	0.15	0.452
			5層シリカ	アルミナ	0.65	0.75	0.382	4.41	0.53
Ah-IA		加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	5.61	0.56	0.610	940	-0.23
	活性炭			447	-0.14	0.225	2.02	0.68	0.549
	5層シリカ		アルミナ	35.7	0.21	0.298	1.16	0.70	0.828
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	11.6	0.38	0.608	37.3	0.24	0.661
			5層シリカ	アルミナ	202	-0.03	0.036	14.1	0.33
	四重極GC/MS (2378D)	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	100	0.30	0.710	198	0.03
活性炭				105	0.27	0.773	89.1	0.33	0.808
5層シリカ			アルミナ	119	0.25	0.612	169	0.10	0.271
高速溶媒抽出		多層シリカ	活性炭	79.7	0.37	0.891	82.5	0.36	0.888
			5層シリカ	アルミナ	93.0	0.29	0.789	129	0.17
SNVOX		加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	249	0.43	0.614	205	-0.04
	5層シリカ			アルミナ	239	0.63	0.650	253	0.35
	5層シリカ		精製なし	140	0.57	0.433	203	0.26	0.301
	高速溶媒抽出	5層シリカ	精製なし	32.5	0.50	0.589	28.9	0.57	0.720
			精製なし	22.3	0.58	0.632	86.9	0.26	0.573
	SNVOCI	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	254	0.44	0.624	205	-0.04
5層シリカ				アルミナ	239	0.63	0.645	253	0.35
5層シリカ			精製なし	165	0.72	0.604	225	0.39	0.664
高速溶媒抽出		5層シリカ	精製なし	32.9	0.51	0.600	29.5	0.57	0.755
			精製なし	24.2	0.56	0.627	88.4	0.26	0.595

(注)y:公定法測定値, x:簡易測定手法測定値

SNVOXは、加熱流下抽出+5層シリカを除きどの前処理との組み合わせにおいてもrは0.6程度であった。SNVOCIは、どの組み合わせにおいてもrは0.6程度であった。rが0.7を超えた組み合わせについて回帰式の傾きを比較すると四重極GC/MS(2378D)で測定したケースで傾きが小さく(0.27~0.37)、TEQ濃度差が小さい試料間の区別判定の観点からも優れている結果となった。

本検討で用いた20試料は、前述したとおり採取河川が異なることからダイオキシン類の異性体構成もそれぞれ異なっているが、高濃度汚染の範囲を簡易に推定する場合への適用を考えた場合、ある程度狭い範囲ではその汚染原因も同一と考えられ、底質の異性体構成も類似の可能性が高い。比較的狭い範囲での推定に適用することを想定し、本検討試料20検体の中から、B河川で採取した底質9試料の異性体構成を比較し、異性体構成がほぼ同じ8試料(B-①から⑧)について公定法と簡易分析技術の関係を求めた。

8試料の場合では、ELISA(DT2)、ELISA(ECO)は、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナ、高速溶媒抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせでrが0.7を超えた。Ah-IAは、加熱流下+5層シリカ+アルミナの組み合わせでrが0.8を超えた。四重極GC/MS(2378D)は、加熱流下抽出+多層シリカ+活性炭、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせを除いて、どの前処理との組み合わせに

においてもrが0.7を超えた。なかでも、高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせはrが0.888であった。この8試料の2,3,7,8-TCDDの実測値は、12~64pg/gであり四重極GC/MSで測定可能な濃度であったこと、TEFを持つ異性体構成が類似していたことが他の組み合わせと比較して強い相関を示した要因として考えられる。

これらの結果から、同一河川の比較的狭い範囲で汚染原因が同じと考えられる底質へ適用する場合には、公定法と簡易分析技術の関係は比較的強い相関が得られる場合があると考えられる。

## 2. 3 考察

### 2. 3. 1 簡易分析手法の現場への適用

簡易分析法の現場へ適用する場合として、次の2つのケースが考えられる。

#### (1) 高濃度汚染分布の推定

公定法と簡易分析手法の関係(回帰式)から底質中のDXNs濃度を求め、高濃度汚染範囲を推定する場合であり、公定法と簡易分析手法の相関の強さによって、推定の誤差が大きく影響する。誤差を含むことを前提として大まかな汚染濃度分布を予測し、範囲確定のためには公定法によって最終的な測定を行い汚染範囲を確定することが必要である。

## (2) 基準値(150 pg-TEQ/g)の超過の判定

簡易分析手法による推定値を基準値超過の有無の判定に適用する場合であり、推定する値が低めに見積もられるよう回帰式の信頼区間の上限値を用いてTEQを推定することが考えられる。信頼区間の上限値としては、一般に90%、95%、99%などが考えられるが、判断の重要性によって信頼度を決定する必要がある。

### 2. 3. 2 公定法と簡易分析手法の回帰式選択の妥当性

2. 2では、公定法と簡易分析手法の相関を回帰線がべき乗となる場合で議論したが、直線回帰とべき乗回帰それぞれで関係式を求め、両者の違いを議論するため、ELISA(DT2)の関係を例として図-2に示した。

公定法と簡易分析手法の相関を相関係数で比較すると大きく異なることはなく、両者に大きな違いはみられない。ここには示していないが、このほかの場合においても同様な傾向にあった。したがって、公定法と簡易分析手法の関係式を用い高濃度汚染の範囲を推定する場合には、いずれの回帰式を用いても大きな違いはないと考えられる。

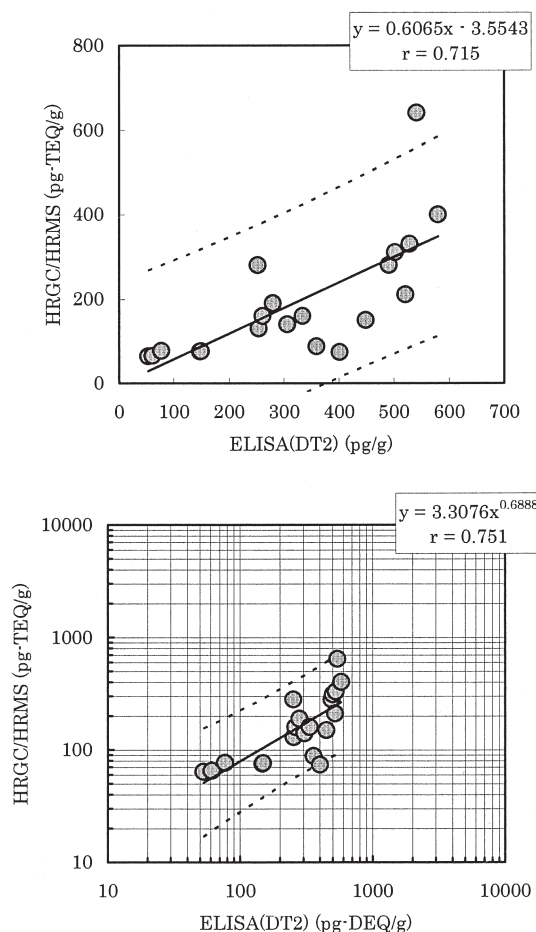


図-2 公定法測定値 (pg-TEQ/g) と ELISA(DT2)の関係

(点線は95%信頼区間)

しかし、底質環境基準値(150 pg-TEQ/g)を超過しているか否かの判定に使用する場合では、簡易分析手法のデータの信頼性を考慮し $\alpha\%$ (例えば95%)信頼区間の上限値を用いてTEQを推定する方法が考えられる。この場合、図-2からも明らかのように直線回帰では95%信頼区間の上限曲線のy切片は基準値(150 pg-TEQ/g)を超えており、簡易分析値が仮に0 pg/gであった場合でも許容されない結果となる。一方、べき乗回帰を用いた場合、低濃度側において信頼区間の幅が収れんされるためそのようなことが起こりにくい。

以上のことから公定法と簡易分析法との関係式からTEQを推定する場合にあつてはべき乗回帰を用いる方が実用的であると考えられる。

### 2. 3. 3 回帰線の信頼区間の取り方

簡易分析手法によってある基準値を超過しているか否かの判定等に適用する場合、測定値の信頼性を考慮する必要がある。例えば、図-3のようにELISA(DT2)を例にすると、環境基準値150 pg-TEQ/gに相当するELISA(DT2)の測定値は、回帰線上の値である254 pg-DEQ/gの可能性が最も高い。この値(254 pg-DEQ/g)をもって基準値超過を判定しようとする、基準値を超える可能性もあることから、安全サイドとなるように $\alpha\%$ の信頼度をもつ回帰線の信頼区間の上限値を用いることが必要となる。 $\alpha$ としては、90%、95%、99%などが通常取られる。 $\alpha = 90\%$ が取られたとすれば、 $y = 150$  pg-TEQ/gに相当する90%の信頼区間上限値のELISA(DT2)による推定値は71 pg-DEQ/gとなるが、その値に対して最も可能性が高い公定法による値は62 pg-TEQ/gに相当する。従って、環境基準値150 pg-TEQ/gを90%信頼区間上限値で推定すると最確値に対し2.4倍程度の安全サイドの判定をすることになる。回帰式から推定する値の信頼区間を大きくすると、その推定幅も当然大きくなるため、信頼区間をいくつにとるかについては目的に応じて判断する必要がある。

簡易分析技術を環境基準値150pg-TEQ/g超過の判定に使用する場合の安全側のマージンの大きさと回帰線の相関性の強さは、当然関係があると考えられる。仮に $\alpha = 95\%$ を信頼区間の上限値と回帰線から推定された最確値の比と回帰式の決定係数との関係を図-4に示すが、両者に負の相関が認められる。本検討で用いた20試料で相関をとる場合、相関係数0.7を超えるケースでは95%信頼区間の上限値/最確値は約3である。この結果から、簡易分析技術を基準値(150pg-TEQ/g)超過の判定に使用する場合、最確値からの乖離を3倍以下に抑える意味においても回帰式の相関係数は0.7以上であることが望ましい。ただし、図-4では検討を前

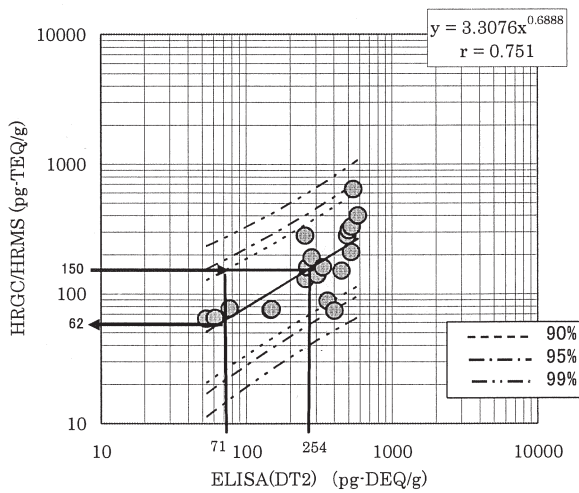


図-3 回帰式の90%, 95%, 99%信頼区間

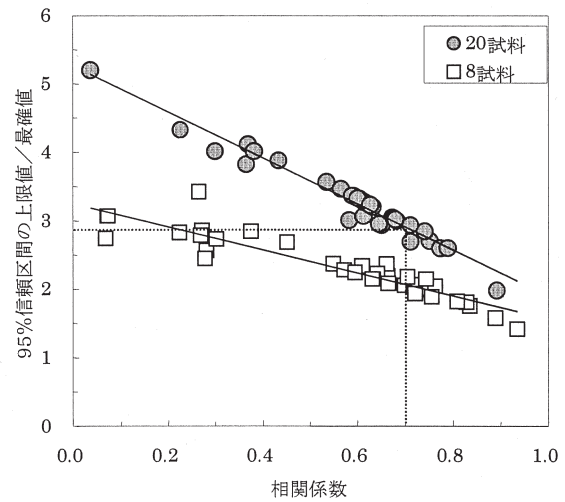


図-4 相関係数と95%信頼区間の上限値/最確値の関係

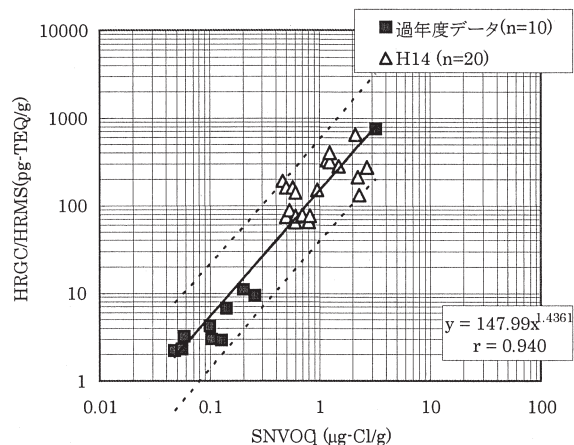
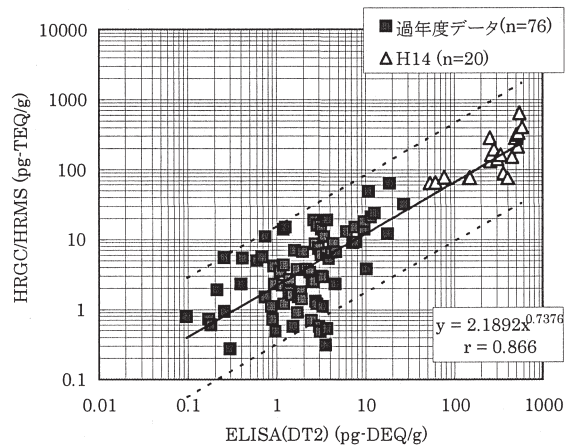


図-5 公定法と簡易分析技術の関係(過年度測定の高濃度試料を含む)  
(点線は95%信頼区間)

述の同一汚染現場8個の場合にした場合で、両者の関係が異なる(傾、y切片)ことが分かるように、公定法と簡易分析技術の関係を求める際の試料の特性、試料数等により相違があることに留意する必要がある。

### 2. 3. 4 公定法と簡易分析技術との相関関係を求める際の低濃度試料の重要性

これまで本検討に用いた20試料のダイオキシン類濃度は、64~640pg-TEQ/gであった。これらのデータを用いての関係式から数~数十pg-TEQ/gの値を外挿することには無理がある。低濃度試料の推定のため、過去に測定した低濃度の全国河川底質データも合わせて公定法と簡易分析技術の関係を求めたところ、図-5に示すように20試料のケースに比べ相関が改善した。ELISA(DT2)は、高速

溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の前処理の組み合わせのデータであり、相関係数が0.592から0.866に改善した。SNVOClは、加熱流下抽出+5層シリカの前処理の組み合わせのデータであり、相関係数が0.604から0.940に改善した。

これらのことから、公定法と簡易分析技術の関係を求めるに当たっては、推定する濃度域をカバーする広い濃度範囲の試料について関係を求める必要があるが、平面的に広い範囲の試料を採取すると汚染原因が異なることが考えられるため、汚染原因が同じと考えられる比較的狭い範囲、たとえば鉛直方向での採取を含めた狭い平面範囲で低濃度域から高濃度域まで底質を採取する工夫が必要である。

## 2. 4 まとめ

本研究で ELISA(DT2)、ELISA(ECO)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)、SNVOX、SNVOCl の 6 つの検出方法と抽出方法・精製方法の簡易化について 30 の組み合わせを対象に、20 試料の底質を用いて、簡易分析手法と公定法での底質 DXNs 濃度との関係を比較検討した結果以下の結論を得た。

(1) 簡易分析手法と公定法との相関性は、四重極 GC/MS(2378D)がどの前処理との組み合わせでも比較的高い相関関係にあり、なかでも高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせの相関性が最も良好であった。

(2) 公定法と簡易分析手法の相関で使用される回帰式は、直線回帰とべき乗回帰でも決定係数は大きく異なることはないが、基準値 (150 pg-TEQ/g) を超過しているか否かの判定に使用する場合にあっては、直線回帰では信頼区間を考慮した判定が不可能な場合があることから、べき乗回帰を用いる方が実用的である。また、公定法と簡易分析技術の関係は広い濃度範囲の試料を用いて求めることで、相関性が向上するため、比較的狭い汚染範囲の中で低濃度域から高濃度域まで底質を採取する工夫が必要である。

## 3. 四重極 GC/MS を用いた河川底質 DXNs の簡易測定

平成 16 年 7 月に「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル (案)」<sup>13)</sup>が発刊された。このマニュアルに示されている測定方法のうち GC/MS 法は、試料前処理後、四重極 GC/MS 等を用い毒性等価係数 (TEF) を持つ DXNs 異性体 (29 化合物) を個別に定量し、それぞれの定量値に TEF を乗じ毒性等量 (TEQ) を求める方法である。高価な高分解能 GC/MS を使用することなく DXNs の定量が可能となったものの、その分析操作は未だかなり複雑である。

ここでは、より簡易な測定方法として特定の 1 異性体を汎用的な GC/MS である四重極 GC/MS により定量し、その定量値から TEQ を求める方法の現場適用可能性について検討した結果を報告する。

## 3. 1 方法

### 3. 1. 1 検討試料

都市域の小河川 (川幅約 36m) の約 1,000m の区間において採取した底質 25 試料である。エクマンバージ型採泥器を用いて表層 10~20cm を採泥した。公定法による DXNs 濃度は、81~19,000 pg-TEQ/g (中央値 : 210 pg-TEQ/g)、total TEQ に占める PCDDs の割合は 0.5~34.4%、PCDFs が 34.4~99.2%、Co-PCBs が 0.3~34.6%であり、PCDFs

の割合が高い試料であった。

### 3. 1. 2 簡易測定法 (簡易法)

検討試料については、四重極 GC/MS による測定を行った。四重極 GC/MS による方法は、高速溶媒抽出法<sup>14)</sup>により抽出し、濃縮・精製した試料をガスクロマトグラフ (6890N series GC system, Hewlett Packard) を用い、TEF を有する PCDDs の 7 異性体と PCDFs の 10 異性体を同一の分離カラム (BPX-DXN (SGE)) により分析、Co-PCBs の 12 異性体を分離カラム RH-12ms (INVENTX) により分析する方法とした。前処理試料 1 $\mu$ l をスプリットレス方式により導入し、昇温 (130°C(1min)  $\rightarrow$  15°C/min  $\rightarrow$  210°C(0min)  $\rightarrow$  3°C/min  $\rightarrow$  290°C(0min)  $\rightarrow$  10°C/min  $\rightarrow$  330°C(hold)) 分析した。各異性体の定量は、質量分析計 (5973N MSD, Hewlett Packard) を用い、SIM により行った。

### 3. 1. 3 検討方法

公定法と簡易法の 2 方法により測定を行った 25 試料の分析結果を用い、特定の 1 異性体の測定値から TEQ を推定する方法について検討を行った。特定異性体の選定と検討方法の手順を以下に示す。

#### 1) 検討試料の確認 (選定)

異性体組成が類似のパターンを示すと考えられる現場 (試料) への適用を想定していることから、異性体組成が大きく異なる試料の排除を目的として、全試料の異性体組成を比較検討した。

#### 2) 公定法と簡易法で相関が高い異性体の抽出

公定法と簡易法の間で関連が低い異性体の排除を目的として、測定異性体 29 化合物について公定法と簡易法の相関を検討した。

#### 3) TEQ と相関が高い異性体の抽出

TEQ と相関が高い異性体の絞り込みを目的として、各異性体の公定法による実測濃度と TEQ の相関を検討した。

#### 4) TEQ 推定に適した異性体の選定

公定法と簡易法の相関が高く、TEQ との相関が高い異性体を TEQ 推定に適した異性体として選定した。

#### 5) 簡易法による TEQ の推定

選定された特定の 1 異性体について、簡易法の測定値を基に選定した 5 試料(min, 25%, mean, 75%, max)を用い、簡易法の測定値と TEQ の関係式を求め、この関係式から全試料の TEQ を推定した。

#### 6) 簡易法で測定した特定の 1 異性体から TEQ を推定する方法の評価

簡易法により推定した TEQ と公定法で実測した TEQ

を比較し、簡易法の適用可能性を評価した。

### 3. 2 結果と考察

#### 3. 2. 1 検討試料の確認 (選定)

全 25 試料の異性体構成比を図-6 に示した。全 25 試料間の類似指標 S.I.(similarity index)を (1) 式より求め各試料間の類似性を確認した。比較する 2 試料の各異性体実測濃度を  $a_i$ ,  $b_i$  とした。本検討では S.I.値が 0.9 以下を示した試料は他の試料と異性体組成が異なるものと判断し、検討から除いた。この結果、st.9-40w, st.11e の 2 試料が、他の試料と異なると判断された。

$$S.I. = \frac{\sum_{i=1}^k (a_i \times b_i)}{(\sum_{i=1}^k a_i^2 \times \sum_{i=1}^k b_i^2)^{\frac{1}{2}}} \dots \dots \dots (1) \text{ 式}$$

#### 3. 2. 2 TEQ 推定に適した異性体の選定

ほぼ同じ異性体組成と判断された 23 試料の各異性体について公定法と簡易法の相関、公定法で測定した異性体濃度と TEQ の相関を求め、その結果を図-7 に示した。「公定法と簡易法の相関」と「公定法で測定した異性体濃度と TEQ の相関」の両者の相関係数(R)が 0.8 ( $R^2=0.64$ ) を超えた異性体は図-7 に示すとおり、6 異性体となった。ここでは、23 試料を用い TEQ 推定に用いる異性体の選定を行ったが、現場への適用を考えると 10 試料程度での選定についても検討する必要がある。

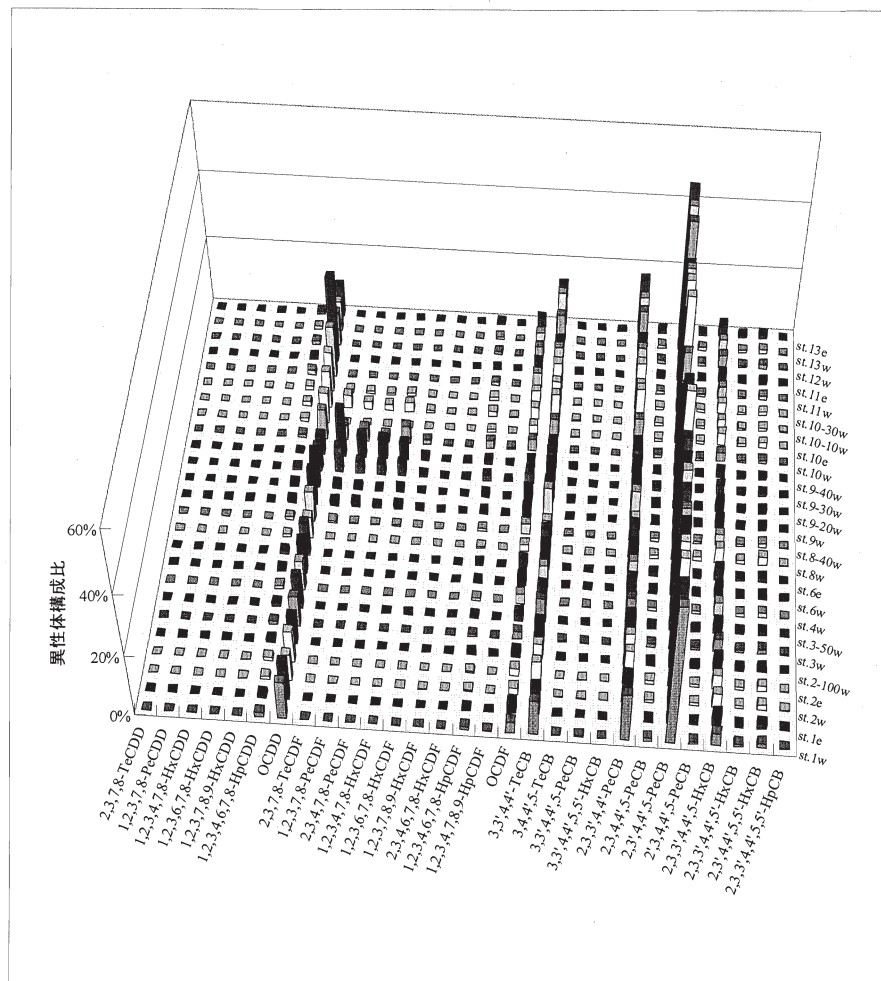


図-6 検討に用いた試料の異性体構成



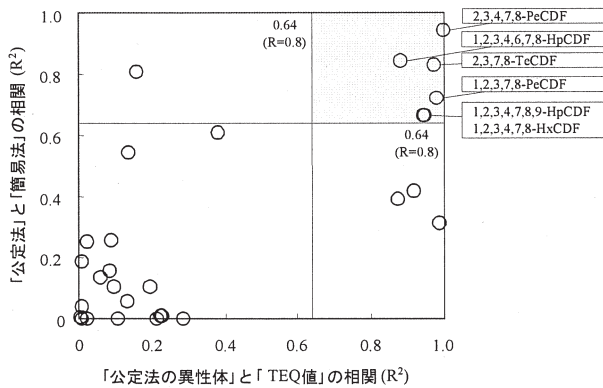


図-7 TEQ 推定に適した異性体の選定結果

### 3. 2. 3 簡易法で測定した特定の 1 異性体から TEQ を推定する方法の評価

前述の TEQ 推定に適した異性体として選定された 6 異性体について簡易法の測定値を基に選定した 5 試料を用い、簡易法の測定値と TEQ の関係式を求めた。この関係式から全 23 試料の TEQ をそれぞれ推定した。簡易法により推定した TEQ と公定法で実測した TEQ を比較し、簡易法の適用可能性を評価した。「推定 TEQ と実測 TEQ の相関」と「推定 TEQ と実測 TEQ の比」を求め図-8 に示した。推定 TEQ と実測 TEQ 相関は、 $R^2$  で 0.8 以上を示し強い相関がみられた。また、推定 TEQ と実測 TEQ の比は 0.73~1.3 を示した。なかでも、1,2,3,4,7,8-HxCDF は、推定 TEQ と実測 TEQ の相関 ( $R^2=0.86$ ) も強く、推定 TEQ と実測 TEQ の比が最も 1 に近い 1.1 を示し、TEQ 推定への適用可能性があると判断された。

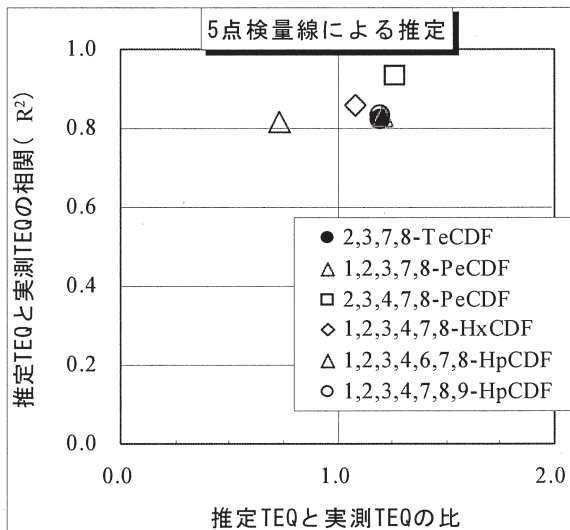


図-8 簡易法による TEQ 推定結果

## 4. 簡易測定手法を用いた小河川の DXNs 汚染調査

3. で述べた特定の 1 異性体を汎用的な GC/MS である四重極 GC/MS により定量し、その定量値から TEQ を求める方法の現場適用可能性について検討した。

### 4. 1 方法

#### 4. 1. 1 検討試料

3. 1. 1 に同じ。

#### 4. 1. 2 測定方法

3. 1. 2 に同じ。

#### 4. 1. 3 特定異性体の定量値による TEQ の推定

3. 1. 3 とほぼ同様の方法により特定異性体の選定を行うこととしたが、全 25 試料を用いた。

##### (1) 簡易測定に用いる特定異性体の選定手順

公定法による測定を行った 25 試料の分析結果を用い以下の手順で特定異性体の選定を行った。

1) TEQ との相関が高い異性体を選定。公定法で測定する全異性体 32 化合物について、各異性体と TEQ の相関を求め、べき乗回帰の相関係数 ( $r$ ) が高い異性体を選定。

2) 四重極 GC/MS で測定する異性体を選定。TEF を持たない異性体 1,2,7,8-TeCDF を除いた。

3) 四重極 GC/MS により安定して測定が可能な高濃度に存在する異性体を選定。25 試料の測定において検出下限値以下の定量結果があった異性体 2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8-PeCDF を除いた。

4) 以上の結果、2,3,7,8-TeCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDF を簡易測定に用いる特定異性体候補とし、以下の検討では 2,3,7,8-TeCDF を特定異性体とした。

##### (2) 特定異性体 (2,3,7,8-TeCDF) の定量値による TEQ の推定

実際に四重極 GC/MS による 2,3,7,8-TeCDF の定量値 (以下、四重極 GC/MS (2378F)) から TEQ を推定する場合は、複数の試料について公定法での測定もを行い、四重極 GC/MS (2378F) と公定法による TEQ の関係式から TEQ を推定することになる。本検討では、25 試料の中から四重極 GC/MS (2378F) の定量値を基に、最大値、最小値、中央値及びまたその中間値から 5 試料を選出した。選出した 5 試料の公定法と四重極 GC/MS (2378F) の関係 (5 点検量線) を用い 25 試料の TEQ を推定した。

## 4. 2 結果と考察

本検討に供した試料を採取した小河川 (川幅約 36m、調査区間約 1,000m) の底質 DXNs の濃度分布を図-9 に示

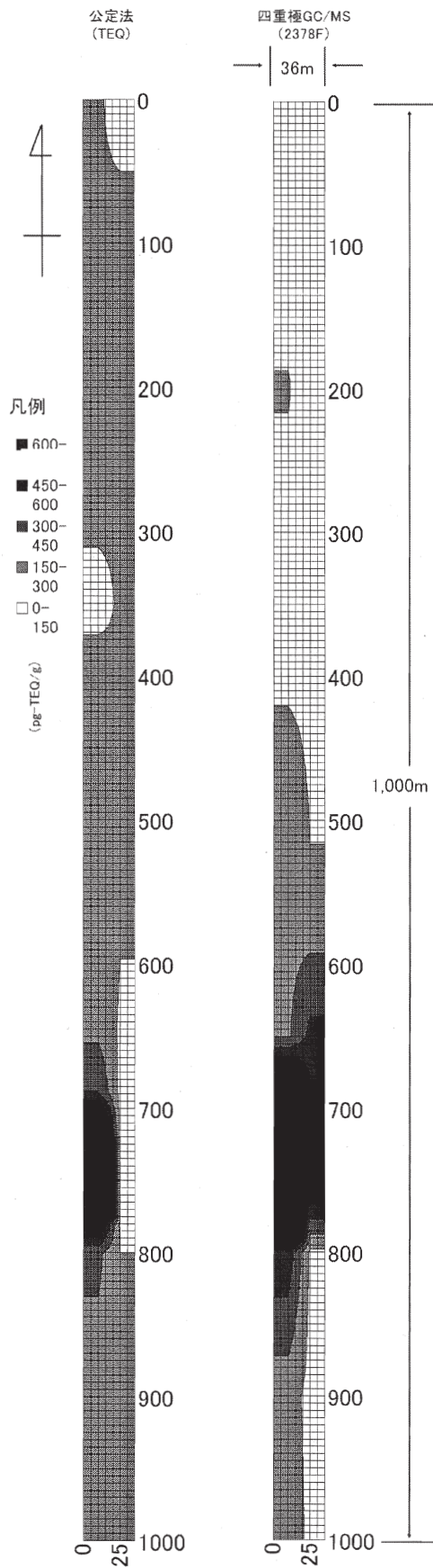


図-9 小河川における DXNs 汚染調査結果

した。また、各測定法による結果を基に推定した濃度分布から調査区間の濃度分布割合を求め図-10 に示した。公定法と四重極 GC/MS(2378F)の結果を比較すると、150 pg-TEQ/g 以下の占める割合が大きく、150-300 pg-TEQ/g の占める割合が小さい結果となったが、300 pg-TEQ/g 以上の占める割合は同等であった。公定法の結果と異なる結果となったものの、容易に濃度分布の傾向を知ることが可能であり、DXNs の高濃度汚染範囲の予測に用いる簡易分析手法として現場への適用可能性が確認された。

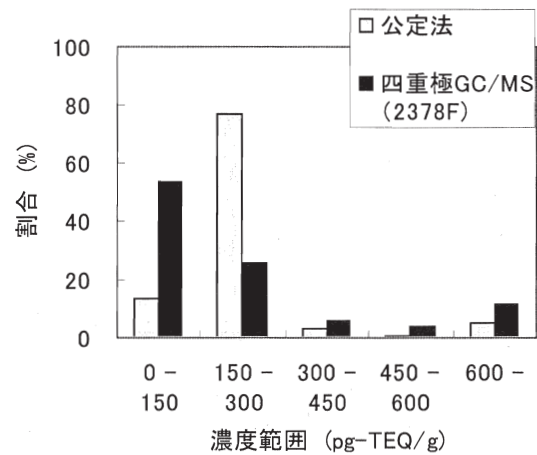


図-10 調査区間の DXNs 濃度分布

#### 4. 3 まとめ

四重極 GC/MS(2378F)の方法により小河川の DXNs 汚染調査を行った結果、公定法の値と比較し 150 pg-TEQ/g 以下の占める割合が大きく、150-300 pg-TEQ/g の占める割合が小さい結果となったが、300 pg-TEQ/g 以上の占める割合は同等であり DXNs の高濃度汚染範囲予測に用いる簡易分析手法としての適用可能性が確認された。

#### 5. 浚渫工事中の濁度の連続モニタリング

汚濁した河川環境改善の一つとして浚渫等、河川底質の掘削除去による方法がある。浚渫工事では、掘削による底泥の巻き上げが十分予想されるが、巻き上げられた底泥にはダイオキシン類等有害物質が含まれている可能性があり、これらによる下流への二次汚染が懸念される。

本調査では、浚渫工事中の濁度を連続モニタリングし、底泥巻き上げによる下流側への二次汚染の影響を監視するための安価で操作・メンテナンス性がよい連続濁度モニタリングシステムの開発を行い、浚渫工事現場においてこの連続モニタリングシステムを用いた濁度の連続監視を行った。本調査は (株) 鶴見精機と「共同研究」により実施した。

### 5. 1 濁度モニタリングシステム

濁度センサ及びデータロガーは市販されているもので、データロガーは 8 チャンネルの電圧入力値をコンパクトフラッシュカードに記録できる。濁度センサの濁度測定方式は後方散乱光方式で、センサの光源から赤外線を照射し、水中の粒子に当たって散乱する散乱光の強さを受光部で受け、電圧に変換して出力する。濁度センサから出力された電圧はデータロガーに入力され、電圧値として記録される。本濁度計のシステム概念図を図-11 に示す。

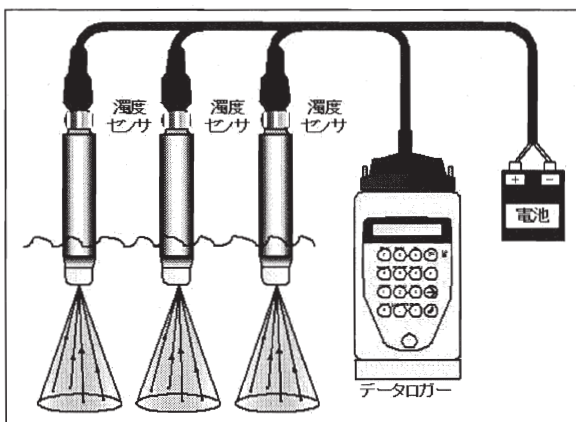


図-11 濁度モニタリングシステム概念図

### 5. 2 調査実施地点

調査は、埼玉県草加市綾瀬川蒲生大橋付近において国土交通省江戸川工事事務所が河川環境整備事業として実施している河川底泥の浚渫現場で行った。試験現場の周囲は住宅街となっており、通常時の濁度は 5~15ppm、平均で 10ppm である。綾瀬川では川の底に溜まった土砂やヘドロを取り除き、洪水時の流量確保と、水質環境改善を目的として浚渫工事を行っており、その間に試験を実施した。

### 5. 3 調査方法

#### 5. 3. 1 汚濁防止柵の効果 (調査 1)

浚渫船に取付けられた汚濁防止柵には、バックホーによる浚渫で巻き上げられた底泥が柵の外側へ流出するのを防ぐため、長さ 1m 程度の膜が取付けられている。膜により汚濁防止柵の内側と外側で濁度がどのように変化するかを確認するため、内側と外側の水深 50cm 位置に濁度計を設置し、連続モニタリングを行った。なお、河川の濁度監視の為、浚渫の影響がない上流にも濁度計を設置しモニタリングを行った。

#### 5. 3. 2 鉛直方向の濁度変化 (調査 2)

浚渫により巻き上がった底泥による浚渫位置より下流

側での変化を確認するため、また水深の違いによる濁度の変化を確認するため、浚渫船下流側後方 1m 付近に濁度計 3 台を水深 40cm、90cm、140cm の位置に設置し、連続モニタリングを行った。また、浚渫位置から下流側へ約 50m 離れた地点に濁度計を設置しモニタリングを行った。

#### 5. 3. 3 下流方向の濁度変化 (調査 3)

浚渫工事位置より下流側に離れるほど底泥が沈降していくため、濁度は低下していくと考えられる。そこで、浚渫工事位置から離れたときの濁度の変化を確認するため、また水深による濁度の変化を確認するため、ボートに調査 2 で用いた濁度計を水深 40cm、90cm、140cm の位置に設置し、下流側へ移動しながらモニタリングを行った。調査の概念図を図-12、図-13、調査の様子を写真-1 に示した。

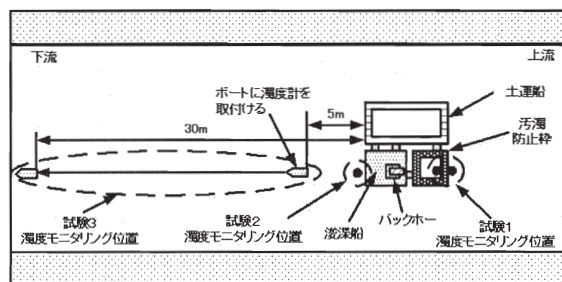


図-12 調査の概念図 (その 1)

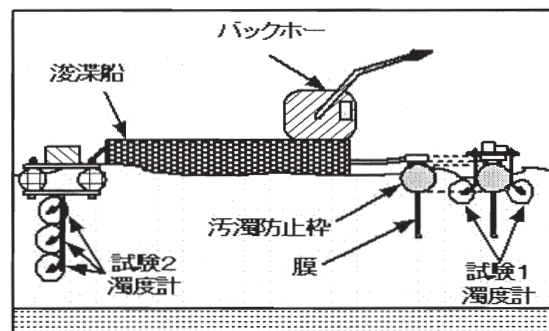


図-13 調査の概念図 (その 2)

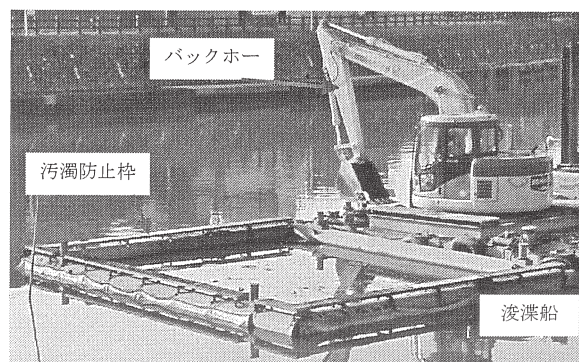


写真-1 調査の様子

## 5. 4 調査結果

### 5. 4. 1 調査1の結果

調査1の結果を図-14に示す。図-14は1秒の瞬時値を表したものであるが、モニタリング結果は、枠外側濁度で3000ppm以上、枠内側濁度で2000ppm以上の値を計測した。瞬間的な高濃度の値は、モニタリング中に、巻き上げられた底泥やゴミ等が濁度センサの計測面に触れたことが原因と考えられる。ここでは10分間の平均的な濁度変化を用いて評価することとした。10分平均値の結果を図-15に示す。

浚渫工事の流れは図-15に示しているように浚渫、休止、移動を行っていた。濁度のモニタリングは浚渫開始から120分継続した。浚渫工事中は汚濁防止枠の内側と外側で濁度の差が大きいが、浚渫休止、浚渫終了後は内側の濁度が下がり、外側の値に近くなり、経過時間120分では枠内外、上流の値がほぼ同じとなっている。経過時間50分から70分の濁度が高くなっているが、この原因として、浚渫船の移動、上流から流れてきたゴミ等の影響を受けたことが考えられる。上流に設置した濁度計は浚渫工事中、終了後も全く変化がなく、常に12ppm前後であった。

### 5. 4. 2 調査2の結果

調査2の結果を図-16に示す。調査2も試験1と同様に

1秒サンプリングで10分平均した値を表している。浚渫工事の流れは図-16に示しているように浚渫、休止、移動を行っていた。水深が深いほうの濁度が高いことから、汚濁防止枠内で巻き上げられた底泥は膜から流出し、下流へ沈降しながら移動していることが推測される。

また、試験1とは異なり、浚渫休止中、終了後でも、濁度が高くなっている。これは、浚渫を止めても流れ等の影響により巻き上げられた底泥がしばらく下流に流れるためと考えられる。

### 5. 4. 3 調査3の結果

調査3の結果を図-17に示す。調査に使用したボートは7秒で1m進むため、ここで計測した1秒間隔の濁度の7秒平均値をボートが1m進んだ濁度とした。浚渫工事の流れは図-17に示しているように枠外側を浚渫していた。距離が離れるにつれ、徐々に濁度は低くなっているが、通常時濁度10ppmを考慮すると、30m程度離れても浚渫の影響があることがわかる。また、浚渫船から25m付近までは、水深により濁度に差があるが、30m付近になると差がなくなっており、ほぼ均一になっている。

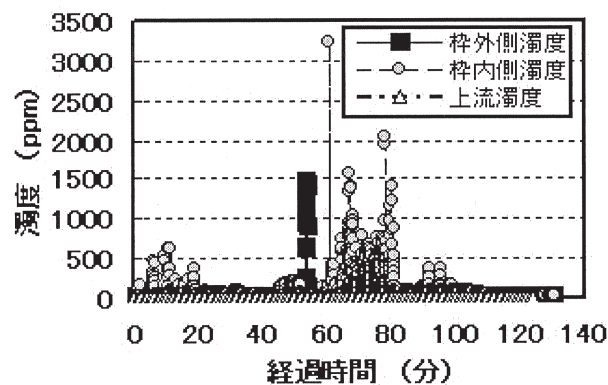


図-14 瞬時濁度のモニタリング結果 (調査1)

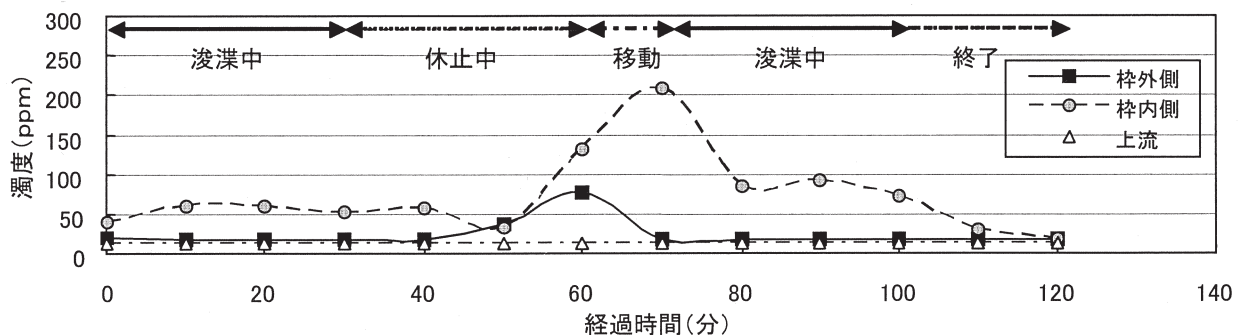


図-15 調査1の結果 (10分平均値)

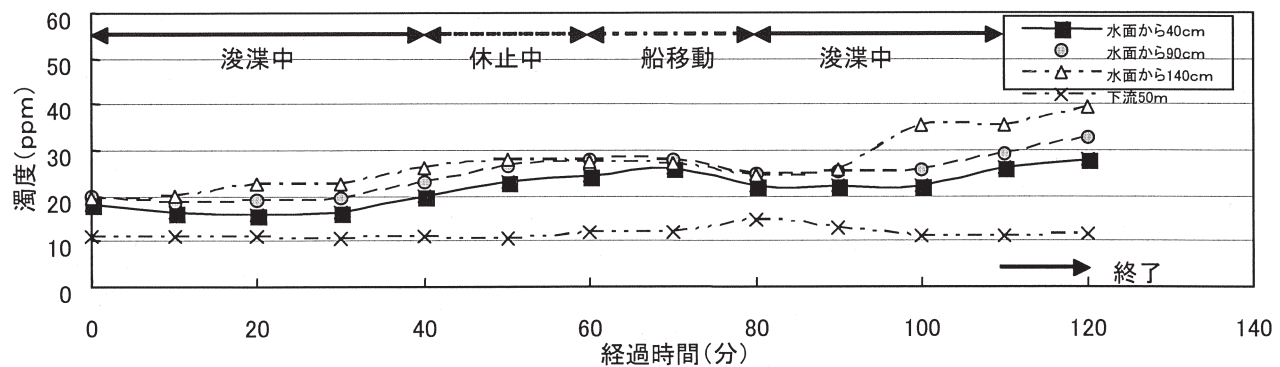


図-16 調査2の結果 (10分平均値)

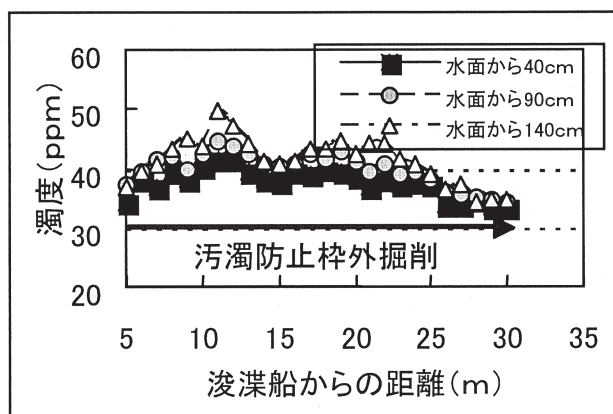


図-17 調査3の結果

## 5. 5 まとめ

調査結果により、浚渫工事時の濁度は汚濁防止枠内外で差があること、汚濁防止枠内を浚渫しても環境条件(流速、風、雨等)により底泥が膜の外部に流出し下流に影響を与えることを確認した。

また、開発した連続濁度モニタリングシステムは、比較的低濃度の濁度でも確実に記録すること、1台のデータロガーに複数の濁度計を接続できること、小型でいかなる場所でも設置が可能な装置であることを確認した。

## 6. まとめ

### 6. 1 河川底質のダイオキシン類対策における簡易測定手法の開発

本研究で ELISA(DT2)、ELISA(ECO)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)、SNVOX、SNVOC1 の6つの検出方法と抽出方法・精製方法の簡易化について30の組み合わせを対象に、20試料の底質を用いて、簡易分析手法と公定法での底質 DXNs 濃度との関係を比較検討した結果以下の結論を得た。

1) 簡易分析手法と公定法との相関性は、四重極 GC/MS(2378D)がどの前処理との組み合わせでも比較的

高い相関関係にあり、なかでも高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせの相関性が最も良好であった。

2) 公定法と簡易分析手法の相関で使用する回帰式は、直線回帰とべき乗回帰でも決定係数は大きく異なることはないが、基準値 (150 pg-TEQ/g) を超過しているか否かの判定に使用する場合には、直線回帰では信頼区間を考慮した判定が不可能な場合があることから、べき乗回帰を用いる方が実用的である。

また、四重極 GC/MS(2378F)の方法により小河川の DXNs 汚染調査を行った結果、公定法の値と比較し 150 pg-TEQ/g 以下の占める割合が大きく、150-300 pg-TEQ/g の占める割合が小さい結果となったが、300 pg-TEQ/g 以上の占める割合は同等であり DXNs の高濃度汚染範囲予測に用いる簡易分析手法としての適用可能性が確認された。

### 6. 2 ダイオキシン類連続監視装置の開発

ダイオキシン類対策を想定した浚渫工事時の濁度の連続モニタリングについて、実際の浚渫工事現場において調査した結果、浚渫工事時の濁度は汚濁防止枠内外で差があること、汚濁防止枠内を浚渫しても環境条件(流速、風、雨等)により底泥が膜の外部に流出し下流に影響を与えることが確認できた。

また、開発した濁度モニタリング装置が比較的薄い濃度の濁度でも確実に記録し、1台のデータロガーに複数の濁度計を接続でき、いかなる場所でも設置が可能といった安価な簡易モニタリング装置としての実用性とその効果についても確認できた。

#### [参考文献]

- 1) 環境省環境管理局水環境部長「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の施行について (通知) (2002)
- 2) 環境庁「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(2000)
- 3) 永柳 研「4重極 GC/MS によるダイオキシン類の簡易測定技術」資源環境対策, 37, 921-925 (2001)

- 4) 大川真「GC/MS/MSによるダイオキシン類の簡易分析」資源環境対策, 37, 932-935 (2001)
- 5) 坂田一登, 松本宏和, 岡本巧誠, 谷岡洋平, 藤本昇「高速溶媒抽出法と免疫測定法を組み合わせた迅速ダイオキシン分析技術」資源環境対策, 37, 979-983 (2001)
- 6) 小林康男, 中西俊夫「Ah免疫アッセイ TMによる環境サンプルのダイオキシン類測定の実例」造水技術, 27 (4), 3-8 (2002)
- 7) 村田弘司「ジーン・バイオアッセイによるダイオキシン類の測定」資源環境対策, 37, 970-974 (2001)
- 8) 前田恒昭「クロロベンゼン・クロロフェノール測定による焼却炉煙道でのダイオキシンの連続測定」資源環境対策, 37, 936-941 (2001)
- 9) 加藤みか「ダイオキシン類の測定を正確かつ大幅に効率化できる方法」第2回効率的な環境管理のための最新の簡易測定技術, エコケミストリー研究会 (2001)
- 10) 小森行也, 八十島誠, 田中宏明, 南山瑞彦, 鈴木穰, 伊藤弘之「河川底質のダイオキシン類対策に必要な簡易測定技術」学会誌「EICA」, 7(2), 255-258 (2002)
- 11) 南山瑞彦, 落修一, 鈴木穰「底質中のダイオキシン類の抽出手法」土木技術資料, 44 (7), 40-45 (2002)
- 12) 加藤みか, 浦野紘平, 清水優子, 小口正弘, 伊藤日本男, 栗原浩「固体試料からのダイオキシン類等高沸点有機物の高速流下抽出装置」第12回環境化学討論会講演要旨集, 616-617 (2003)
- 13) 国土交通省「河川、湖沼底質中のダイオキシン類簡易測定マニュアル (案)」 (2004)