

平成18年度の京都府内のダイオキシン類環境調査結果と その信頼性評価（精度管理）について

田口 寛 古山 和徳 都築 英明 辻 昭博
鳥居南 豊 日下 哲也 田村 義男

キーワード：ダイオキシン類、環境調査、精度管理評価、京都府

はじめに

京都府では、ダイオキシン類対策特別措置法の規定による大気、水質及び土壌の汚染状況の常時監視のため、平成12年度からダイオキシン類の環境モニタリング調査を開始した。そして、測定を委託している民間分析機関に対する信頼性を確保するため、平成14年度に学識経験者等で構成される「ダイオキシン類測定精度管理検討会（以下「検討会」と記す。）」が設置された。検討会の下に置かれた当研究所の職員で構成するダイオキシンワーキンググループは、分析機関から提出された測定結果の評価、分析機関への査察、クロスチェックの実施等により、分析機関に対する精度管理を実施するとともに、環境調査結果から府内におけるダイオキシン類の環境実態についての評価を行い、その結果を検討会に報告してきており、平成17年度までの結果は既に報告した¹⁻⁸⁾。

本報告は、平成18年度ダイオキシン類環境調査結果⁹⁾に関し、委託分析機関に対する精度管理上の評価と環境中のダイオキシン類についての解析をとりまとめたものである。

調査概要と評価方法

1. 環境モニタリング調査の概要

大気中のダイオキシン類調査は、平成18年5月～平成19年2月にかけて、一般環境として府内6地点、発生源周辺環境として3地点で実施し、季節毎に年4回、1週間の連続採取を行った（表1）。試料採取及び分析は、大気環境調査マニュアル¹⁰⁾に従い、委託分析機関のA社が実施した。

公共用水域水質、底質及び地下水中のダイオキシン類調査は、平成18年10月～平成18年11月にかけて、水質は河川24地点、海域11地点で実施した。底質は河川2地点、海域5地点の合わせて7地点で、地下水は10地点で実施した（表2、3）。試料採取及び分析は各マニュアル¹¹⁻¹³⁾に従い、A社が実施した。

土壌中のダイオキシン類調査は、平成18年10月～11月にかけて一般環境として6地点、発生源周辺状況把握のために6地点でサンプリングを行った（表4）。試料採取及び分析は、土壌調査測定マニュアル¹³⁾に従ってA社が実施

した。

2. 評価方法

2.1 各精度管理指針に基づく分析機関への評価

委託分析機関から提出された調査結果報告書について、ダイオキシン類の環境測定に関する精度管理指針^{14、15)}に照らし、提出されるべき資料を確認し、試料採取からGCMS分析に至る記録を評価するとともに、二重測定、トラベルブランク、クリーンアップスパイク及びサンプリングスパイクの回収率について、その適否を各マニュアルに示された精度管理指針¹⁰⁻¹³⁾に基づき判断した。

2.2 ダイオキシン類環境実態評価

環境中のダイオキシン類毒性当量（以下「TEQ」と記す。）の評価は、環境省が平成12年度から順次公表しているダイオキシン類に係る環境調査結果¹⁶⁾を用いて、府内データと全国データの比較により行った。また、平成11年度及び12年度の全国データを用いて作成されたダイオキシン類特異データ検索システムVer. 1.0（日本電子（株）製）（以下「検索システム」と記す。）を活用し、ダイオキシン類各化合物の実測濃度、同族体組成比等について検討を加えた。

結果と考察

1. 分析機関への精度管理指針に基づく評価

A社から提出された調査結果報告書及び品質保証・品質管理結果報告書について、精度管理指針^{14、15)}に基づく評価を行ったところ、調査結果報告書については、いずれも不備はなかったが、精度管理結果を示す資料として提出された品質保証・品質管理報告書では、表5に示したとおり、いくつかの問題点が散見された。

試料採取記録においては、前日等の天候の記載がない場合が多く見受けられた。複数の項目で未記入の箇所があり、採取記録記入に関して担当者への周知徹底の必要性が示唆された。

試料の保管状況については、温度管理の状況等、具体的なデータは示されていない。また、前処理についても、ソックスレー抽出における使用溶媒量等の詳細なデータについての記述は見当たらなかった。

（平成20年9月1日受理）

表1 環境大気調査結果

区分	番号	測定地点	試料採取日	TEQ (pg-TEQ/m ³)	PCDDs (pg/m ³)	PCDFs (pg/m ³)	co-PCBs (pg/m ³)
一般環境	aa	宇治測定局 (宇治市)	H18.5.19~5.26	0.021	0.68	0.97	4.9
			H18.7.31~8.7	0.026	0.65	1.2	9.4
			H18.10.11~10.18	0.019	0.63	0.61	4.6
			H19.1.29~2.5	0.047	1.1	1.8	1.4
			平均	0.028	0.77	1.1	5.1
	ab	久御山測定局 (久御山町)	H18.5.19~5.26	0.039	1.5	2.0	2.8
			H18.7.31~8.7	0.036	1.4	1.9	7.7
			H18.10.11~10.18	0.056	2.0	2.8	3.3
			H19.1.29~2.5	0.060	1.3	2.3	1.5
			平均	0.048	1.6	2.3	3.8
	ac	精華測定局 (精華町)	H18.5.19~5.26	0.051	1.9	2.1	2.2
			H18.7.31~8.7	0.024	1.1	1.2	5.4
			H18.10.11~10.18	0.026	1.7	0.82	2.4
			H19.1.29~2.5	0.063	1.3	2.3	1.5
			平均	0.041	1.5	1.6	2.9
	ad	亀岡測定局 (亀岡市)	H18.5.30~6.6	0.025	2.6	1.1	1.9
			H18.7.20~7.27	0.017	3.5	0.87	2.8
			H18.10.20~10.27	0.013	1.2	0.57	1.3
			H19.1.16~1.23	0.019	0.71	0.77	0.55
			平均	0.019	2.0	0.83	1.6
	ae	福知山測定局 (福知山市)	H18.5.30~6.6	0.018	0.59	0.60	2.3
			H18.7.20~7.27	0.012	0.53	0.46	4.4
			H18.10.20~10.27	0.021	0.66	0.81	2.0
			H19.1.16~1.23	0.021	0.50	0.75	0.77
平均			0.018	0.57	0.66	2.4	
af	東舞鶴測定局 (舞鶴市)	H18.5.30~6.6	0.017	0.43	0.73	2.0	
		H18.7.20~7.27	0.018	0.45	0.42	4.4	
		H18.10.20~10.27	0.014	0.27	0.42	3.8	
		H19.1.16~1.23	0.019	0.29	0.56	0.94	
		平均	0.017	0.36	0.53	2.8	
発生源周辺環境	ag	大山崎町体育館 (大山崎町)	H18.5.30~6.6	0.029	0.93	1.2	3.2
			H18.7.20~7.27	0.034	1.1	1.4	6.2
			H18.10.20~10.27	0.022	0.56	0.95	2.2
			H19.1.16~1.23	0.013	0.25	0.42	0.28
			平均	0.025	0.71	0.99	3.0
	ah	ふれあいパーク (綾部市)	H18.5.30~6.6	0.012	0.29	0.45	1.4
			H18.7.20~7.27	0.014	0.43	0.44	4.4
			H18.10.20~10.27	0.010	0.17	0.27	4.7
			H19.1.16~1.23	0.014	0.22	0.47	1.0
			平均	0.013	0.28	0.41	2.9
	ai	京都府織物・機 械金属振興セン ター (京丹後市)	H18.5.30~6.6	0.022	1.0	1.1	1.9
			H18.7.20~7.27	0.0088	0.57	0.23	2.3
			H18.10.25~11.1	0.013	0.70	0.42	1.0
			H19.1.16~1.23	0.015	0.35	0.54	0.73
			平均	0.015	0.66	0.57	1.5

表2 公共用水域水質および底質のダイオキシン類測定結果

番号	地点	水質					底質			
		TEQ (pg-TEQ/L)	PCDDs (pg/L)	PCDFs (pg/L)	co-PCBs (pg/L)	SS mg/L	TEQ (pg-TEQ/g)	PCDDs (pg/g)	PCDFs (pg/g)	co-PCBs (pg/g)
<河川>										
ra	小畑川 小畑橋	0.078	15	1.1	13	1.2				
rb	大谷川 三ノ橋	0.22	43	6.7	33	1.9				
rc	田原川 蛸橋	0.088	15	2.4	15	1.1				
rd	和束川 築切橋	0.091	20	3.0	15	1.2				
re	大畑川 笠河橋	0.18	83	7.3	15	3.7	0.41	120	12	64
rf	山良川 安野橋	0.067	0.91	0.03	1.0	<1	0.26	37	2.4	10
rg	桐野川 和泉大橋	0.068	3.0	0.05	1.5	<1				
rh	園部川 神用橋	0.083	29	2.5	12	1.5				
ri	高島川 黒瀬橋	0.076	19	1.5	3.8	1.0				
ri	由良川 山家橋	0.072	12	1.1	5.0	2.5				
rk	上林川 五郎橋	0.070	8.5	0.56	2.5	<1				
rl	八田川 八田川橋	0.080	27	2.1	11	<1				
rm	犀川 小貝橋	0.12	84	4.8	6.7	4.5				
rn	牧川 天津橋	0.070	9.1	0.49	2.5	<1				
ro	宮川 宮川橋	0.072	15	0.82	1.6	1.3				
rp	伊佐津川 相生橋	0.069	4.3	0.10	4.3	1.5				
rq	河辺川 第一河辺川橋	0.069	6.6	0.16	1.2	<1				
rr	大手川 京口橋	0.23	260	5.3	8.2	17				
rs	野田川 六反田橋	0.084	37	2.3	2.9	2.9				
rt	野田川 室谷橋	0.34	210	8.8	11	25				
ru	福田川 新川橋	0.11	72	2.7	14	1.4				
rv	竹野川 荒木野橋	0.096	36	2.1	5.8	1.9				
rv	宇川 宇川橋	0.067	4.5	0.14	1.0	<1				
rx	佐渡谷川 高橋橋	0.083	38	0.97	2.5	<1				
<海域>										
sa	舞鶴湾 キンギョ島地先	0.069	2.9	0.15	1.8	2.6				
sb	舞鶴湾 恵比須埼地先	0.069	2.6	0.12	2.6	1.8				
sc	舞鶴湾 念仏島地先	0.069	4.2	0.10	5.7	4.0				
sd	舞鶴湾 樽崎地先	0.071	7.2	0.34	3.9	2.8				
se	宮津湾 江尻地先	0.071	5.7	0.11	16	1.8	3.4	2100	90	200
sf	宮津湾 島崎地先	0.12	84	3.2	36	4.7	8.2	3300	150	5000
sg	阿蘇海 野田川湾入点	0.10	63	3.0	18	9.4	12	7900	450	780
sh	阿蘇海 中央部	0.12	86	3.7	14	11	5.0	4000	210	280
si	阿蘇海 溝尻地先	0.085	44	1.9	12	5.0	24	12000	810	1900
sj	久美浜湾 湾口部	0.069	5.1	0.08	1.1	<1				
sk	久美浜湾 湾奥部	0.070	12	0.07	1.5	1.8				

表3 地下水のダイオキシン類測定結果

番号	市町村名	メッシュ番号	TEQ (pg-TEQ/L)	PCDDs (pg/L)	PCDFs (pg/L)	co-PCBs (pg/L)
ua	大山崎町	3220	0.068	1.9	0	0.7
ub	宇治市	3122	0.069	2.9	0	0.6
uc	加茂町	2516	0.069	1.4	0.19	0.7
ud	亀岡市	1912	0.067	0.27	0	0.6
ue	南丹市	1711	0.067	0.75	0.03	0.6
uf	綾部市	1106	0.067	0.47	0	0.5
ug	福知山市	0904	0.084	6.6	0.48	0.8
uh	舞鶴市	0709	0.067	0.03	0	0.3
ui	京丹後市	0505	0.067	0.68	0	0.7
uj	京丹後市	0205	0.067	0.04	0	0.4

表4 土壌のダイオキシン類測定結果

番号	市町村名	調査地点	TEQ (pg-TEQ/g)	PCDDs (pg/g)	PCDFs (pg/g)	co-PCBs (pg/g)
一般環境						
la	井手町	多賀小学校	0.034	30	5.0	11
lb	山城町	稲倉小学校	0.46	190	62	31
lc	和束町	和束小学校	0.0042	14	4.9	31
ld	京丹波町	丹波ひかり小学校	0.00035	4.6	0	3.9
le	与謝野町	農村プラント	0.062	410	0.9	8.5
lf	伊根町	桜ヶ丘運動公園	0.14	980	0.7	3.2
発生源、周辺環境						
lg	京田辺市	松井ヶ丘小学校	0.50	77	59	26
lh	加茂町	小谷児童館	0.14	250	21	37
li	精華町	けいはんな記念公園	0.26	110	40	93
lj	綾部市	井根山公園	0.040	210	3.7	6.5
lk	綾部市	5号公園	0.085	170	0.60	26
ll	福知山市	岩井新町公民館	0.12	770	0.40	38

表5 A社における品質保証・品質管理結果報告書に対する評価結果

点検項目	問題点等
試料採取	・一部の項目に記入漏れ(天候、流量データ等) ・記入ミス(サンプリングスパイクの添加時刻)
試料保存	・具体的なデータ(室温等)の記載なし
前処理	・使用溶媒量等、各種パラメーターの記載なし
GCMS分析結果	・操作ブランクや最低濃度の検量線のクロマトグラムは添付なし ・塩素同族体の同定等の妥当性の確認のためのデータ等なし ・ロックマスデータなし ・二重測定のリターン率に差がみられた。

クロマトグラムについては、操作ブランクや最低濃度の検量線に関するものが添付されておらず、毒性等価係数のない異性体の同定等の妥当性が確認できなかった。また、大気中の二重測定試料において、クリーンアップスパイクの回収率が50%に近いものと80~90%のものがあり、これら提出された書類のみでの評価が困難な場合があったため、提示時には業者からの説明が必要と考えられた。

2. 京都府内のダイオキシン類環境実態評価

2.1 大気環境調査結果

一般環境大気及び発生源周辺大気の調査結果を表1に示した。一般環境大気で0.012~0.063pg-TEQ/m³、発生源周辺環境大気で0.0088~0.034pg-TEQ/m³であり、年平均値では、久御山測定局の0.048pg-TEQ/m³が最高で、いずれの地点でも環境基準値(年平均値0.6pg-TEQ/m³)を大きく下回っていた。平成18年度の全国調査結果¹⁶⁾では、一般環境大気で632地点のうち597地点が、発生源周辺大気で189地点のうち175地点が0.1pg-TEQ/m³以下であった(図1)。京都府の結果は、全国値の平均値(一般環境:0.049pg-TEQ/m³、発生源周辺環境:0.048pg-TEQ/m³)と比較し、低い濃度であった。

平成17年度久御山測定局において、他の測定局に比べ、秋と春にTEQが0.11pg-TEQ/m³及び0.14pg-TEQ/m³と比較的高い値を示し、PCDFs(略号表を参照、以下、同様)も同様に高い値であったが、本年度はそのような傾向は見られなかった。

また、co-PCBsについて、9カ所の測定地点のうち、8カ所で夏季に最も高い濃度を示した。co-PCBsは蒸気圧

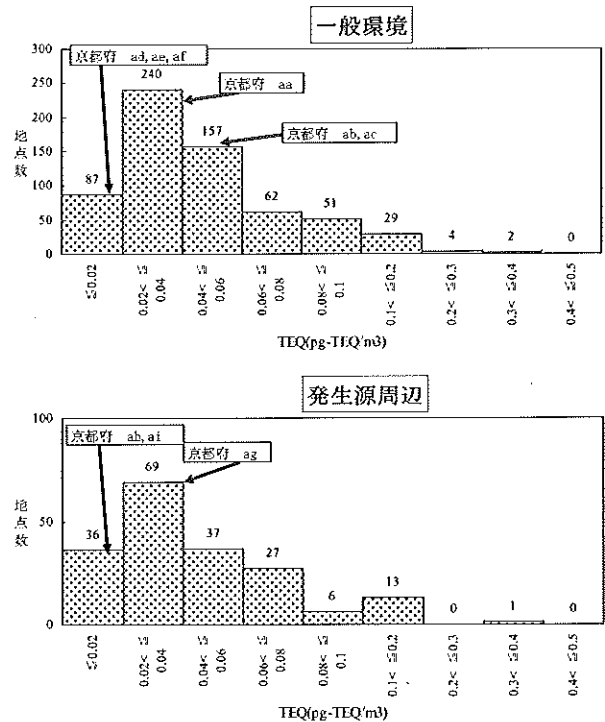


図1 平成18年度大気中ダイオキシン類濃度(全国値)
 図中数字は地点数を示す。
 図中口内英字は表1中の番号を示す。

がPCDDs、PCDFsに比較して高いため¹⁷⁾、夏季に最も揮散しやすくなったことによると考えられた。

検索システムによる解析の結果、久御山測定局の冬季で、co-PCBの#126/#77が25%以上、#169/#126が20%以上、#169/#157が16%以上となり特異的なデータと判定された。また、亀岡測定局の夏季で、1,3,6,8-TeCDDと1,3,7,9-TeCDDの相関及び1,3,6,8-TeCDDとTeCDDsの相関が上位5%を越え、ふれあいパークの秋季において、co-PCBsが上位5%を越え、それぞれ特異的なデータと判定された。

久御山測定局におけるco-PCBsの特異的な割合は、焼却排ガスに観察される組成比であり^{18,19)}、焼却系による影響が大きくなったためと考えられた。

亀岡測定局は、1,3,6,8-TeCDDと1,3,7,9-TeCDDの濃度がOCDDより高く、農薬CNP山米^{17,20)}の影響が大きい地点と推定された(図2)。

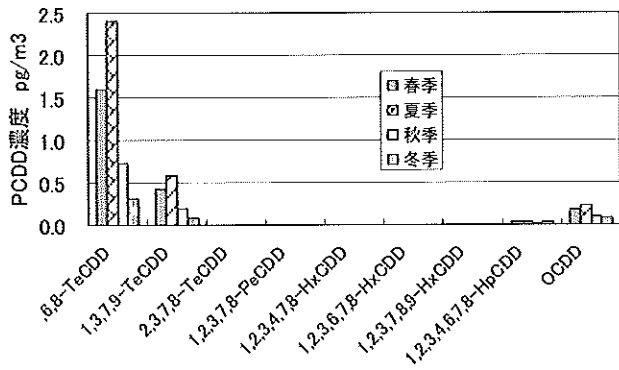


図2 亀岡測定局の季節ごとのPCDDsの濃度

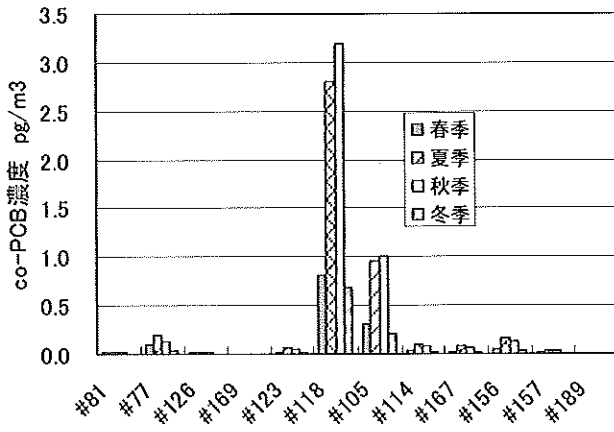


図3 ふれあいパークの季節ごとのco-PCBs濃度

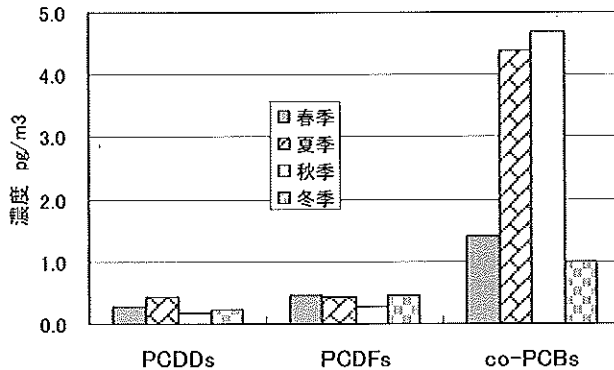


図4 ふれあいパークの季節ごとの同族体濃度

ふれあいパークの場合、秋季に検索システムでco-PCBの割合が高く特異的なデータと解析されたのは、夏季の場合と同じく#118と#105が多く(図3)、PCB製品由来の影響と、PCDDとPCDFの濃度が低くなったことによるものと考えられた(図4)。

2.2 公共用水域調査結果

公共用水域水質、底質のダイオキシン類調査結果を表2に示した。公共用水域水質において河川では、0.067~0.34pg-TEQ/L、海域では0.069~0.12pg-TEQ/Lの範囲内であり、環境基準値(1pg-TEQ/L)を下回っていた。今回の結果は、全国値の分布と同じ分布傾向を示した(図5)。

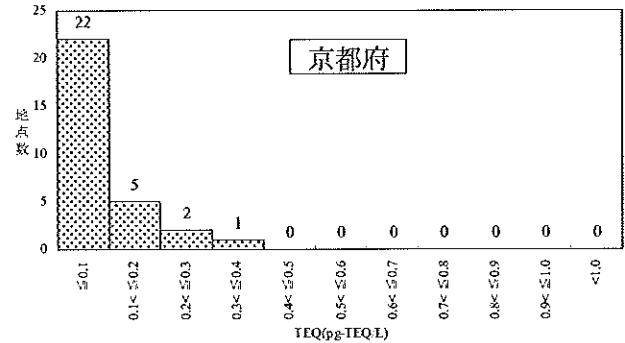
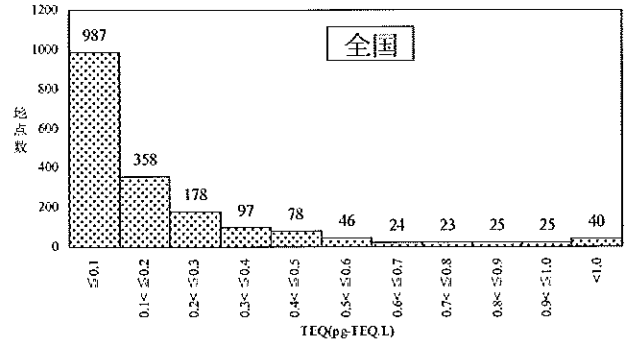


図5 公共用水域水質 平成18年度全国値との比較
図中数字は地点数を示す。

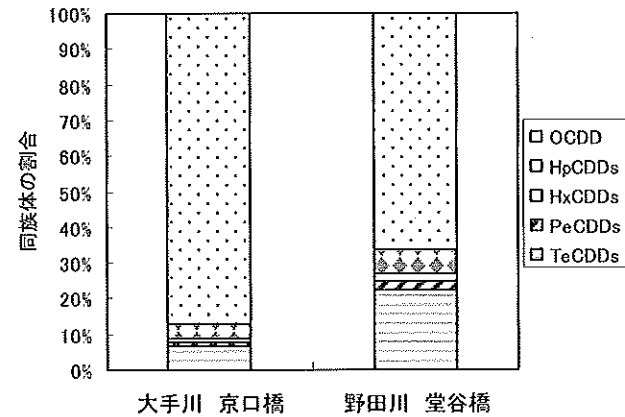


図6 大手川と野田川のPCDDsの組成比

大手川京口橋及び野田川堂谷橋で、PCDDsが200pg/Lを越えて検出され、PCDDsの組成比では、OCDDsが50%以上(京口橋:85%、堂谷橋:65%)を占めていた(図6)。ダイオキシン類は水への溶解度が低く、土壤粒子に吸着しているものが多く¹⁹⁾、SSと相関があると報告されており^{21, 22)}、両地点ともSSが10mg/l以上(京口橋:17mg/L 堂谷橋:25mg/L)であったことから、土壤に吸着していたものが分析されたと考えられた。

公共用水域底質では、河川で0.26~0.41pg-TEQ/g、海域で3.4~24pg-TEQ/gの範囲であり、環境基準値の150pg-TEQ/gを下回っており、全国的に見ても河川は極めて低い結果で、海域は全国値並みであった(表2、図7)。

特徴的な結果として、宮津湾島崎地先のco-PCBが他の地点に比べて極端に高い割合(59%)であった。図8のように、平成12年と13年の結果と比較し、今回はco-PCB

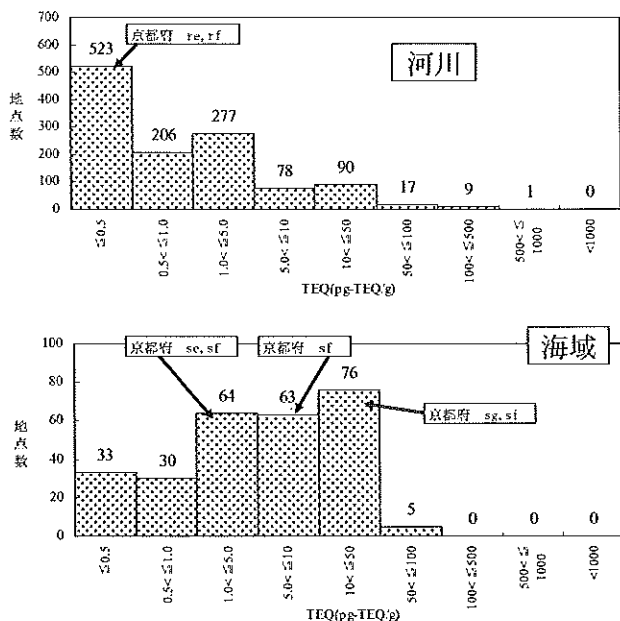


図7 平成18年度公共用水域底質（河川と海域）中の濃度分布

図中数字は地点数を示す。
図中□内英字は表2中の番号を示す。

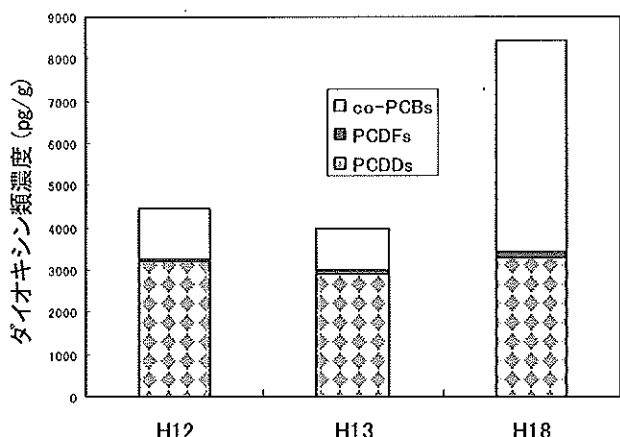


図8 宮津湾島崎地先底質のダイオキシン類経年変化

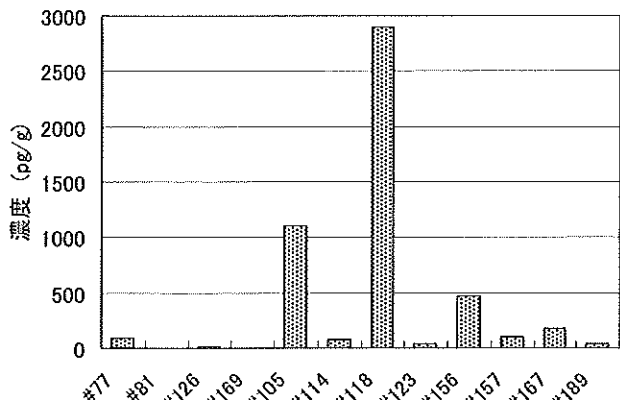


図9 島崎地先底質のco-PCBsの組成別濃度

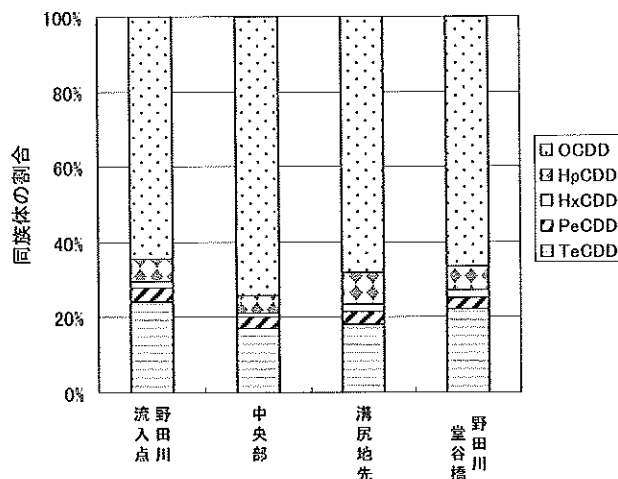


図10 阿蘇海底質及び野田川水質のPCDDs組成比

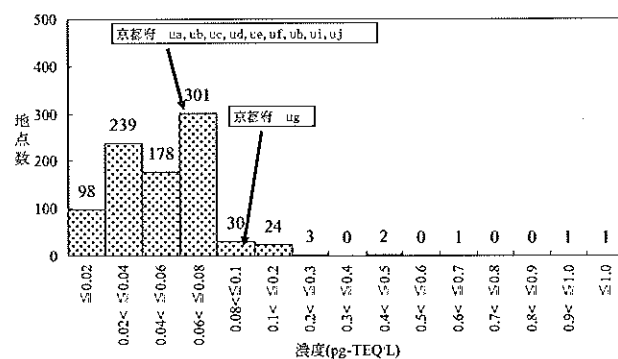


図11 平成18年度地下水全国値

図中数字は地点数を示す。
図中□内英字は表2中の番号を示す。

が実測濃度で約2倍に増加した。co-PCBの組成比をみると、#118と#105が突出しており、次いで、#156、#167、#77が多く、また、#126/#77が小さいというカネクロールMIXのパターン^{18, 19)}と一致していることから、PCBs製品由来の汚染が示唆された(図9)。

検索システムによる解析結果、阿蘇海溝尻地先及び阿蘇海野田川流入点でPCDDsが基準値の上位5%を越え特異的なデータと判定された。PCDDsの各組成比は、阿蘇海の流入河川である野田川の水質と同様の傾向を示しており、農薬由来と考えられるOCDDの割合が大きい野田川から流入してき、そのまま蓄積したものと推察された(図10)。

2.3 地下水調査結果

地下水調査結果は、表3のとおり0.067~0.084pg-TEQ/Lの範囲内であり、全10地点で環境基準値(1pg-TEQ/L)を大きく下回っていた。全国値平均値(0.056pg-TEQ/L)と比較すると、京都府の値はやや高い結果であった(図11)。

特異検索システムによる解析では、特異的なデータと判定された地点はなかった。

2.4 土壌調査結果

平成18年度の土壌の調査結果は、表4のとおり一般環境把握調査では0.00035~0.46pg-TEQ/g、発生源周辺環境把握調査では0.040~0.50pg-TEQ/gの範囲内であり、いずれも環境基準値(1000pg-TEQ/g)と比べてもはるかに低い濃度であった。

検索システムによる解析の結果、京丹波町丹波ひかり小学校で全てのダイオキシン類が特異的に低濃度を示した。土地の履歴が不明なため結果を評価できなかったことから、地点の選定に当たっては、土壌の履歴等の調査も必要と考えられた。

まとめ

平成18年度の京都府内の環境中ダイオキシン類調査結果について、委託分析機関に対する精度管理上の評価とダイオキシン類の環境実態評価を行った。

1. 委託分析機関から提出された調査結果報告書には、不備がみられなかったものの、精度管理に関する添付資料においては、分析結果の妥当性を評価する上で、必要なデータが提示されていないなど、いくつかの問題点が散見されたため、必要な指導を行った。
2. 調査地点全てにおいて、大気、水質及び土壌試料のダイオキシン類濃度に関し、環境基準値を超過するものはなかった。

謝辞

今回の報告にあたり、御助言をいただいた愛媛大学農学部環境計測室 松田宗明博士に深謝します。

引用文献

- 1) 茶谷祐行ほか：本誌、48、16 (2003)
- 2) 日下哲也ほか：本誌、49、30 (2004)
- 3) 安田知生ほか：本誌、49、34 (2004)
- 4) 中西貞博ほか：本誌、49、39 (2004)
- 5) 古山和徳ほか：本誌、49、44 (2004)
- 6) 中嶋智子ほか：本誌、50、75 (2005)
- 7) 鳥居南豊ほか：本誌、51、100 (2006)
- 8) 鳥居南豊ほか：本誌、52、76 (2007)
- 9) 京都府：ダイオキシン類等の調査結果 (平成18年度)
- 10) 環境省環境管理局：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル (平成18年2月)

- 11) JIS K0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法、(財)日本規格協会
- 12) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (平成12年3月)
- 13) 環境省環境管理局：ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (平成12年1月)
- 14) 環境庁：ダイオキシン類の環境測定に係る精度管理指針 (平成17年11月18日)
- 15) 環境省：ダイオキシン類の環境測定を外部に委託する場合の信頼性の確保に関する指針 (平成13年3月30日)
- 16) 環境省ホームページ：ダイオキシン類に係る環境調査結果 <http://www.env.go.jp/air/report/h19-07/>
- 17) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室：ダイオキシン類挙動モデルハンドブック (平成16年3月)
- 18) Kyoung Soo Kim et al : Chemosphere、55、539 (2004)
- 19) 菅卓三ほか：環境化学、3、647(1995)
- 20) 益永茂樹ほか：横浜国立大学環境科学研究センター紀要、26、1(2000)
- 21) 小林憲弘ほか：第12回環境化学討論会講演要旨集、404(2003)
- 22) 石川英樹ほか：香川県環境保健研究センター所報、2、57(2003)

略号表

PCDDs：ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
PCDFs：ポリクロロジベンゾフラン
co-PCBs：コプラナー-ポリクロロビフェニル
CNP：クロロニトロフェン
#77：3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル
#105：2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル
#118：2,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル
#126：3,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル
#156：2,3,3',4,4',5-ヘキサクロロビフェニル
#167：2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル
#169：3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル
TeCDDs：テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
PeCDDs：ペンタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
HxCDDs：ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
HpCDDs：ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン
OCDD：オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン