

札幌市における臭素化ダイオキシン類の基礎調査

吉田 勤 鈴木恵子 三上 篤*1 水嶋好清 三笥 雄

1. 緒 言

臭素化ダイオキシン類は、塩素化ダイオキシン類（ポリ塩素化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDDs) またはポリ塩素化ジベンゾフラン (PCDFs)）の塩素がすべて臭素に置換した化合物で、現時点において国際的な毒性評価は定まっていないが、国際化学物質安全性計画 (IPCS) の環境保健クライテリアにおいて、塩素化ダイオキシン類に用いられている毒性等価係数 (TEF) を、臭素化ダイオキシン類に暫定的に適用することが提案されていることから、塩素化ダイオキシン類と同等の毒性を有する可能性が考えられ、環境省では排出実態等の調査を実施している。

そこで、当市においても臭素化ダイオキシン類の分析法を検討し、さらに保存されている検体等を測定し、当市における環境中の濃度の推測を行ったので報告する。

2. 方 法

2-1 試薬

臭素化ダイオキシン類の標準品は、CIL 社製の P BDD/F Sampling spike、PBDD/F Cleanup spike、P BDD/F Syringe spike、PBDD/F Calibration Solutions CS1-CS7 を使用した。

アセトン、ヘキサン、活性炭分散シリカゲルリバースカラムは関東化学 (株) のダイオキシン類分析用を用いた。

トルエン、ジクロロメタン、ノナン、無水硫酸ナトリウム、多層カラム各種シリカゲルは和光純薬工業 (株) のダイオキシン類分析用を用いた。

2-2 分析条件の検討

試料の前処理条件及び GC/MS 条件は、「ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法¹⁾」(以下、暫定調査法)を参考に検討した。

2-3 実試料の測定

大気試料は、2010 年 6 月に北 1 条局で採取した。

土壌試料は 2008 年 10 月に東米里小中学校、札幌北中学校、東部水再生プラザの 3 箇所、塩素化ダイオキシン類の検査用に採取し、保存してあった試料を使用した。

河川底質試料は 2009 年 8 月に豊平川中沼付近、新川第一新川橋、伏籠川茨戸橋の 3 箇所、塩素化ダイオキシン類の検査用に採取し、保存してあった試料を使用した。

札幌市における採取地点の位置を図 1 に示す。

3. 結果及び考察

3-1 GC/MS 条件の検討について

測定対象物質は塩素化ダイオキシン類と同様、4～8 臭素体のジオキシン及びフランとした。モニターイオンは表 1 のとおりである。

塩素化ダイオキシン類と同様、4～6 臭素体、7、8 臭素体の 2 つのグループに分けて分析方法を検討した。

カラムの種類、GC 条件及び MS 条件は暫定調査法にならった。

暫定調査法を検討してみたところ、7、8 臭素体の分析について問題が見られた。モニターイオンで最大の質量数を有するのはラベル化体の 8 臭素体

*1 札幌市環境局環境対策課

のジオキシンであり、その精密質量数(M+8)⁺は 827.3686 である。一方、当所で使用している質量分析計では、加速電圧を 10kV で測定している従来の方法では測定可能な質量数の最大は 832 である。ロックマス方式の測定法では、モニターイオンをロックマスではさみこんで測定しており、この場合ロックマスは 831 をモニターする必要がある。しかし、831 は分析範囲の限界に近いので、毎回安定してロックマスピークをモニターできない場合がある。そこで加速電圧を 9.5kV まで下げて分析を行うこととした。検討した MS 条件を表 2 に示す。

標準品による測定で、すべての同族体について、ピークを確認することができ、他のピークと十分に分離することができた。しかし、7、8 臭素体のシリンジスパイク用ラベル体は販売されておらず、別の物質でシリンジスパイクに適する物質を探るか、シリンジスパイク用ラベル体のある 6 臭素体を含めた、6~8 臭素体の同時分析法を開発する必要がある。そこで、福岡県保健環境研究所の安武らの報告²⁾で、1 種類のカラムを用いて、臭素系の各種有機化合物の測定が可能となる方法を報告しており、これを参考にして 6~8 臭素体の同時分析法を検討し、すべてのピークをモニターすることが可能となった。検討した GC 条件は表 3 のとおりである。

3-2 前処理条件の検討

前処理条件は暫定調査法によった。分析フローを図 2 に示す。クリーンアップ操作の組み合わせは多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び活性炭シリカゲルクロマトグラフィーとした。また、土壌及び底質試料等有機物が多く含まれる試料では、必要に応じて硫酸処理を行った。

多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー及び活性炭シリカゲルクロマトグラフィーについて、標準品を用いて添加回収試験を行った。多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーでは、ヘキサンのみの抽出では溶出しなかったため、ジクロロメタンを加え、その加える量を変えて、回収率を観察した。体積分率で 6%加えると安定して回収できることがわ

かった。結果を表 4 に示す。

活性炭シリカゲルクロマトグラフィーでは、トルエンによる第 3 画分のみから検出され、第 1、2 画分から不検出であることを確認した。

3-3 当市における測定結果

対象は大気、土壌、底質とし、試料採取に関する情報を表 5 に示す。環境水は塩素化ダイオキシン類の過去の測定結果で、検出下限値に近い低い値が多かったため対象外とした。

検量線情報は表 6-1、6-2 に、測定結果を表 7-1~7-3 に示す。

クリーンアップスパイクの回収率を表 8 に示すが、特に底質試料で回収率がよくなかった。これは、有機物が多い試料であるため、複数回多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を行ったことにより、ロスした可能性が考えられる。今後さらなる検討が必要であるが、硫酸処理の回数を増やして、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ操作を減らした方がよりよい回収率が得られると推測される。

また、検査室内の紫外線の除去が不十分な可能性があり、硫酸処理など長時間を要するものは遮光に十分に注意を払う必要がある。

4. まとめ

塩素化ダイオキシン類と同様に、臭素化ダイオキシン類の環境中でのモニタリング調査が可能となった。

同じ地点での、塩素化ダイオキシン類の過去 5 年間の値は表 9 のとおりであり、塩素化ダイオキシン類より低い傾向が見られた。

5. 文献

- 1) 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室：ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法，2007
- 2) 安武大輔，芦塚由紀，中川礼子他：食品中の臭素化ダイオキシン類，臭素化ジフェニルエーテ

ル及び臭素化ビフェニルの分析が可能なキャピラリーカラムの検討, 第19 回環境化学討論会講演要旨集, 370-371, 2010



図1 試料採取地点

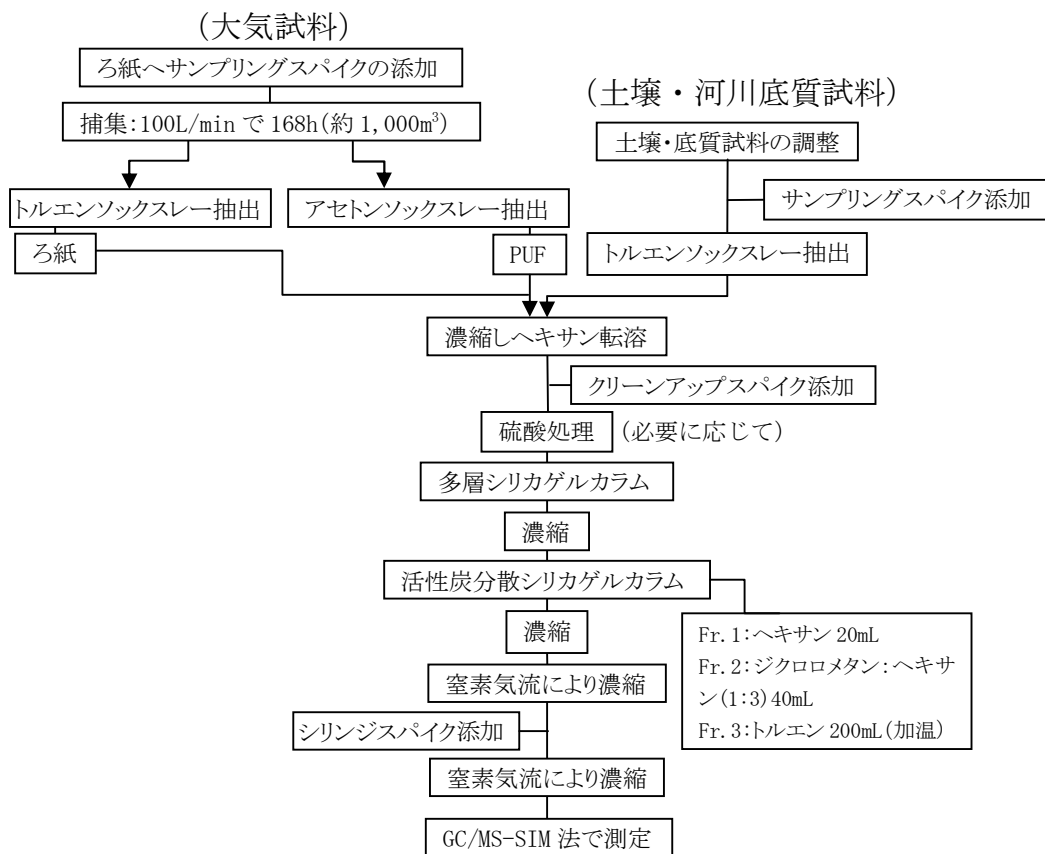


図2 分析フロー図

表1 モニターイオン

	モニターイオン	確認イオン
TeBDD	499.6904	497.6924
PeBDD	577.6009	579.5989
HxBDD	657.5094	655.5114
HpBDD	735.4199	737.4179
OBDD	815.3284	813.3304
TeBDF	483.6955	481.6975
PeBDF	561.6060	563.6039
HxBDF	641.5145	639.5165
HpBDF	719.4250	721.4230
OBDF	799.3335	797.3355
¹³ C-TeBDD	511.7307	509.7327
¹³ C-PeBDD	589.6412	591.6391
¹³ C-HxBDD	669.5496	667.5517
¹³ C-OBDD	827.3686	825.3706
¹³ C-TeBDF	495.7357	493.7378
¹³ C-PeBDF	573.6462	575.6442
¹³ C-HxBDF	653.5547	651.5568
¹³ C-HpBDF	731.4651	733.4631
¹³ C-OBDF	811.3736	809.3756

表2 MS条件

機種	JMS700D(JEOL)
イオン化エネルギー	38eV
イオン化電流	600 μ A
分解能	>10000
加速電圧	9.5kV
イオン化室温度	280°C

表3 GC条件

	機種	Agilent 6890 Plus(Agilent Technologies)
	ガスフローモード	コンスタントフローモード
456PBDD/DFs	使用カラム	DB-17HT(J&W社製) 内径 0.32mm、長さ 60m、膜厚 0.15 μ m
	昇温条件	150°C(2min)→(15°C/min)→190°C→(5°C/min)→ 280°C(30min)→(10°C/min)→310°C(10min)
	注入口温度	240°C
	試料注入量	1 μ L
	キャリアーガス流量	1.5mL
678PBDD/DFs	使用カラム	DB-5(J&W社製) 内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.10 μ m
	昇温条件	130°C→(20°C/min)→240°C→(5°C/min)→320°C(7.5min)
	注入口温度	280°C
	試料注入量	1 μ L
	キャリアーガス流量	1.5mL

※456PBDD/DFs は TeBDD、PeBDD、HxBDD、TeBDF、PeBDF、HxBDF のすべての同族体を指し、678PBDD/DFs は HxBDD、HpBDD、OBDD、HxBDF、HpBDF、OBDF のすべての同族体を指す。

表4 多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーでの抽出溶媒中のジクロロメタンの濃度別回収率

ヘキサン中のジクロロメタンの濃度		4(%)	6(%)	8(%)
¹³ C-TeBDD	2378	2.3	115.3	118.6
¹³ C-PeBDD	12378	5.7	101.5	109.3
¹³ C-HxBDD	123478	—	110.2	108.9
¹³ C-HxBDD	123678	—	107.4	109.4
¹³ C-TeBDF	2378	1.4	120.7	115.3
¹³ C-PeBDF	23478	—	101.7	99.6
¹³ C-HxBDF	123478	6.0	98.0	104.3 (%)

表5 試料採取場所情報

大気	採取場所	北1条局		
	住所	中央区北1条西2丁目		
	採取日時	平成22年6月15日～22日		
	平均気温	20.1°C		
	平均湿度	77%		
	平均気圧	1002.6hPa		
土壌	採取場所	札幌北中学校 グラウンド中央	東米里小中学校 グラウンド中央	東部水再生プラザ ゲートボール場中央
	住所	東区東苗穂10条3丁目	白石区東米里2124番地	白石区東米里2172番地
	採取日時	平成20年10月23日		
	気温	17.7°C	17.3°C	17.5°C
	湿度	44.7%	56.8%	60.4%
	外観	砂壤土(LS)	植土壌(GL)	砂土壌(LS)
	河川底質	採取場所	伏籠川 茨戸橋	新川 第一新川橋
住所		北区東茨戸2条1丁目付近	手稲区手稲山口265番地付近	東区中沼町45番地付近
採取日時		平成21年8月5日		
気温		25.0°C	25.0°C	22.5°C
水温		23.0°C	21.5°C	18.3°C
外観		黒色でヘドロ状	黒色でヘドロ状	暗灰色、砂、泥臭

表6-1 検量線の濃度列

		CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	CS6
TeBDD	2378	0.1	0.4	2	10	20	40
PeBDD	12378	0.2	0.8	4	20	40	80
HxBDD	123478	0.75	3	15	75	150	300
HxBDD	123678	0.75	3	15	75	150	300
HxBDD	123789	0.75	3	15	75	150	300
OBDD		1	4	20	100	200	400
TeBDF	2378	0.5	2	10	50	100	200
TeBDF	2468	0.5	2	10	50	100	200
PeBDF	12378	0.5	2	10	50	100	200
PeBDF	23478	0.5	2	10	50	100	200
HxBDF	123478	0.75	3	15	75	150	300
HpBDF	123678	0.75	3	15	75	150	300
OBDF		1	4	20	100	200	400
¹³ C-TeBDD	2378	10	10	10	10	10	10
¹³ C-PeBDD	12378	20	20	20	20	20	20
¹³ C-HxBDD	123478	75	75	75	75	75	75
¹³ C-HxBDD	123678	75	75	75	75	75	75
¹³ C-HxBDD	123789	100	100	100	100	100	100
¹³ C-OBDD		225	225	225	225	225	225
¹³ C-TeBDF	2378	40	40	40	40	40	40
¹³ C-TeBDF	2468	40	40	40	40	40	40
¹³ C-PeBDF	12378	40	40	40	40	40	40
¹³ C-PeBDF	23478	40	40	40	40	40	40
¹³ C-HxBDF	123478	40	40	40	40	40	40
¹³ C-HpBDF	1234678	100	100	100	100	100	100
¹³ C-OBDF		225	225	225	225	225	225 (ng/mL)

※検量線は濃度調製済みの標準品を使用しており、各濃度にCS〇という名称が付けられている。

表6-2 検量線の切片、傾き、相関係数及び相対感度係数

		モニターイオン	検量線	相関係数(R ²)	相対感度係数(RRF)	
PBDD	2378	497.6924	$y = 0.6844 x + 27618$	0.9999	1.1480	
		499.6904	$y = 0.9751 x + 6662$	0.9999	1.1351	
	12378	577.6009	$y = 1.0561 x + 18692$	0.9996	1.0621	
		579.5989	$y = 1.0306 x + 28416$	0.9996	1.0790	
	123478	655.5114	$y = 0.8763 x + 28700$	0.9999	0.9035	
		657.5094	$y = 1.1066 x + 149434$	0.9997	1.1401	
	123678	655.5114	$y = 0.8759 x - 145933$	0.9998	0.8797	
		657.5094	$y = 1.0940 x - 37305$	0.9999	1.1047	
	123789	655.5114	$y = 0.5940 x - 50327$	0.9997	0.6102	
		657.5094	$y = 0.7634 x - 203139$	0.9996	0.7433	
	12346789	815.3284	$y = 1.0500 x + 100837$	0.9998	0.6668	
		817.3264	$y = 0.8145 x + 85929$	0.9997	0.9903	
	PBDF	2378	481.6975	$y = 0.6443 x + 26705$	0.9998	0.6689
			483.6955	$y = 0.9652 x + 5427022$	0.9999	0.9875
2468		481.6975	$y = 0.6603 x - 10544$	0.9996	0.9546	
		483.6955	$y = 0.8843 x + 592928$	0.9979	0.9466	
12378		561.606	$y = 0.9261 x + 145087$	0.9998	1.0032	
		573.6462	$y = 0.9145 x + 141008$	0.9997	0.9915	
23478		561.606	$y = 0.9570 x + 122446$	0.9999	0.7388	
		573.6462	$y = 0.9370 x + 203659$	0.9998	0.9646	
123478		639.5165	$y = 0.7094 x + 191490$	0.9998	0.9487	
		641.5145	$y = 0.8803 x + 697527$	0.9991	0.9110	
1234678		719.425	$y = 0.9128 x + 67526$	0.9993	1.0796	
		721.432	$y = 0.8802 x + 72550$	0.9997	0.8552	
12346789		797.3355	$y = 0.8662 x - 62088$	0.9998	0.8865	
		799.3335	$y = 1.0442 x - 200485$	0.9998	1.0548	

表7-1 大気の測定結果

			実測濃度 (pg/m ³)	TEF	pg-TEQ/m ³ ND=LOD/2
北 1 条 局	TeBDD	2378	0.0046	1	0.0046
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	0.012	0.1	0.0012
		2468	0.074	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	0.098	0.1	0.0098
	HpBDF	1234678	0.29	0.001	0.00029
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	0.24	0.0003	0.000072
	合計 (pg-TEQ/m ³)				
北 1 条 局	TeBDD	2378	ND	1	0.0021
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	0.0096	0.1	0.00096
		2468	0.098	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	0.081	0.1	0.0081
	HpBDF	1234678	0.44	0.001	0.00044
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	0.18	0.0003	0.000054
	合計 (pg-TEQ/m ³)				

※北1条局では二重測定を行った。

表7-2 土壌の測定結果

		実測濃度 (pg/g)	TEF	pg-TEQ/g ND=LOD/2	
東米里 小中学校	TeBDD	2378	ND	1	0.0021
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	ND	0.1	0.000185
		2468	0.29	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	0.43	0.1	0.043
	HpBDF	1234678	ND	0.001	0.0000021
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	合計(pg-TEQ/g)				0.049
札幌北 中学校	TeBDD	2378	0.094	1	0.094
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	ND	0.1	0.000185
		2468	ND	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	ND	0.1	0.00026
	HpBDF	1234678	ND	0.001	0.0000021
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	合計(pg-TEQ/g)				0.098
東部水 再生プラザ	TeBDD	2378	0.12	1	0.12
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	ND	0.1	0.000185
		2468	ND	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	ND	0.1	0.00026
	HpBDF	1234678	ND	0.001	0.0000021
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	合計(pg-TEQ/g)				0.124

表7-3 河川底質の測定結果

		実測濃度 (pg/g)	TEF	pg-TEQ/g ND=LOD/2	
豊平川 中沼付近	TeBDD	2378	0.068	1	0.068
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	0.28	0.1	0.028
	TeBDF	2378	ND	0.1	0.000185
		2468	0.43	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	ND	0.1	0.00026
	HpBDF	1234678	ND	0.001	0.0000021
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	合計(pg-TEQ/g)				0.100
新川第一 新川橋	TeBDD	2378	ND	1	0.0021
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	0.32	0.1	0.032
		2468	4.8	0	0
	PeBDF	12378	ND	0.03	0.000066
		23478	0.35	0.3	0.105
	HxBDF	123478	5.7	0.1	0.57
	HpBDF	1234678	0.05	0.001	0.00005
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	0.5	0.0003	0.00015
	合計(pg-TEQ/g)				0.713
伏籠川 茨戸橋	TeBDD	2378	0.087	1	0.087
	PeBDD	12378	ND	1	0.0017
	HxBDD	123478	ND	0.1	0.00065
		123678	ND	0.1	0.00075
		123789	ND	0.1	0.00024
	TeBDF	2378	0.23	0.1	0.023
		2468	3.3	0	0
	PeBDF	12378	0.28	0.03	0.0084
		23478	ND	0.3	0.000465
	HxBDF	123478	7.3	0.1	0.73
	HpBDF	1234678	0.057	0.001	0.000057
	OBDD	12346789	ND	0.0003	0.00000063
	OBDF	12346789	1.4	0.0003	0.00042
	合計(pg-TEQ/g)				0.853

表8 各検体のクリーンアップスパイクの回収率

		大気		土壌			河川底質		
		北1条局-1	北1条局-2	東米里	札幌北	東部	豊平川	新川	伏籠川
¹³ C-TeBDD	2378	104.1	77.4	83.6	78.1	87.1	70.0	97.3	104.7
¹³ C-PeBDD	12378	90.6	79.8	99.0	89.8	101.7	82.0	90.0	76.4
¹³ C-HxBDD	123478	87.4	71.3	74.3	72.8	70.6	62.6	36.1	28.6
¹³ C-HxBDD	123678	89.0	67.6	67.8	81.5	77.7	62.8	37.0	38.9
¹³ C-TeBDF	2468	75.9	51.2	85.1	91.0	116.8	83.8	111.6	116.0
¹³ C-TeBDF	2378	99.0	82.3	78.9	83.6	86.5	72.4	82.0	84.3
¹³ C-PeBDF	23478	84.6	70.9	44.7	67.3	73.2	67.7	55.3	55.9
¹³ C-HxBDF	123478	82.3	70.0	126.3	155.7	160.2	122.1	64.0	38.4

(%)

表9 過去5年の塩素化ダイオキシン類の毒性等量

大気	北1条局		H22	H21	H20	H19	H18	平均
		春	0.034	0.049	0.070	0.15	0.028	0.066
夏	0.085	0.079	0.10	0.18	0.075	0.10		
秋	0.027	0.031	0.042	0.068	0.21	0.076		
冬	0.027	0.019	0.023	0.059	0.053	0.036		
平均	0.043	0.045	0.059	0.11	0.092	0.070		

(pg-TEQ/m³)

河川底質		H22	H21	H20	H19	H18	平均
		新川	1.4	1.1	1.4	1.0	0.97
伏籠川	4.8	4.6	5.0	6.7	7.2	5.7	
豊平川	0.22	0.10	0.17	0.16	0.18	0.17	

土壌		H22	H21	H20	H19	H18	平均
		札幌北中学校	0.0030	0.0024	0.0081	-	-
東米里小中学校	0.25	0.21	0.90	-	-	0.45	
東部水再生プラザ	0.00	0.00	0.0029	-	-	0.0010	

(pg-TEQ/g)