

平成16年度の京都府内のダイオキシン類環境調査結果と その精度管理について

鳥居南 豊 茶谷 祐行 中嶋 智子 古山 和徳
中西 貞博 日下 哲也 山川 和彦

Environmental Monitoring of Dioxins and its Quality Control in Kyoto Prefecture (2004-2005 Fiscal Year)

Yutaka TORIIMINAMI, Yoshiyuki CHATANI, Satoko NAKAJIMA, Kazunori FURUYAMA,
Sadahiro NAKANISHI, Tetsuya KUSAKA and Kazuhiko YAMAKAWA

キーワード：ダイオキシン類、環境調査、精度管理、京都府

key words : dioxins, environmental monitoring, quality control, Kyoto prefecture

はじめに

京都府では、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、測定は府内の民間分析機関に委託している。測定結果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する「ダイオキシン類測定精度管理検討会」が設置された。我々作業部会は、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、その調査結果から府内のダイオキシン類の汚染状況について評価を行っており、その結果は既に何報か報告した。¹⁻⁶⁾

今回、平成16年度ダイオキシン類環境調査結果⁷⁾に関し、委託分析機関に対する精度管理上の評価と調査結果から考察した環境状況の評価について報告する。

調査の概要と評価の方法

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16年7月～平成17年3月にかけて、一般環境として府内9地点、発生源周辺環境として3地点(表1)で、それぞれ季節ごとに年4回、1週間の連続採取を行った。試料採取及び分析は、大気環境調査マニュアル⁸⁾に従って、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16年12月～平成17年2月にかけて、河川水質は25地点、海域水質は11地点、河川底質は9地点(表2)で、地下水は22地点(表3)で実施した。試料採取及び分析は各マニュアル^{9, 10)}に従い、委託分析機関のB社が行った。

土壌中のダイオキシン類調査は、平成16年12月に一般

環境把握を目的に8地点、固定発生源周辺状況把握のために10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¹¹⁾に従い委託分析機関のB社が実施した。

2. 評価の実施方法

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各指針^{12, 13)}に照らし、添付されるべき資料の提出を確認し、その内容を検討するとともに、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の精度管理指針に基づき評価した。

2.2 調査結果による環境評価

環境中のダイオキシン類汚染度の評価として、毒性等量(以下「TEQ」と記す。)については、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¹⁴⁾を用いて、府内データと全国データの比較を行った。

ダイオキシン類の実測濃度をはじめとする詳細なデータの検討には、平成11年度及び12年度の全国データを用いたダイオキシン類特異データ検索システムVer1.0(日本電子(株)製)を使用した。

結果と考察

1. 各分析機関への精度管理指針に基づく評価

平成16年度の環境調査は、大気関係はA社、それ以外の媒体についてはB社に委託されていたので、委託機関別に精度管理指針に基づく評価を取りまとめたものを表5に示した。

提出された調査結果報告書は、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

(平成18年7月31日受理)

表1 環境大気調査結果

区分	測定地点	測定日	TEQ (pg-TEQ/m ³)	PCDDs (pg/m ³)	PCDFs (pg/m ³)	Co-PCB (pg/m ³)
一般環境大気	宇治測定局	H16.7.21~7.28	0.028	0.61	1.3	8.9
		H16.10.14~10.21	0.018	0.36	0.64	3.9
		H16.12.2~12.9	0.057	1.2	2.2	2.1
		H17.2.23~3.2	0.037	0.71	1.4	1.1
		平均	0.035	0.72	1.4	4.0
	久御山測定局	H16.7.21~7.28	0.071	1.7	3.4	8.5
		H16.10.14~10.21	0.014	0.21	0.41	1.6
		H16.12.2~12.9	0.010	2.0	4.7	2.1
		H17.2.23~3.2	0.048	0.75	2.0	1.4
		平均	0.058	1.2	2.6	3.4
	精華測定局	H16.7.21~7.28	0.025	1.4	1.0	4.9
		H16.10.25~11.1	0.26	3.1	10	2.3
		H16.12.2~12.9	0.051	1.1	1.9	1.2
		H17.2.23~3.2	0.12	1.4	4.2	1.2
		平均	0.11	1.8	4.3	2.4
	亀岡測定局	H16.7.21~7.28	0.021	3.9	1.2	4.7
		H16.10.14~10.21	0.042	1.0	1.8	0.96
		H16.12.2~12.9	0.094	2.1	3.1	1.5
		H17.2.23~3.2 A	0.029	0.58	1.1	0.23
		H17.2.23~3.2 B	0.030	0.64	1.2	0.26
	平均	0.043	1.6	1.7	1.5	
	福知山測定局	H16.7.30~8.6 A	0.0083	0.32	0.28	4.6
		H16.7.30~8.6 B	0.008	0.33	0.24	4.4
		H16.10.14~10.21	0.043	1.0	2.4	2.0
		H16.12.13~12.20	0.046	0.69	1.4	1.0
		H17.2.14~2.21	0.015	0.46	0.47	0.59
	平均	0.024	0.56	0.96	2.5	
	長田野測定局	H16.7.30~8.6	0.0076	0.26	0.18	1.6
H16.10.14~10.21		0.029	1.0	0.78	1.5	
H16.12.13~12.20		0.040	0.90	1.4	1.3	
H17.2.14~2.21		0.011	0.37	0.56	0.42	
平均		0.022	0.63	0.73	1.2	
東舞鶴測定局	H16.7.30~8.6	0.0085	0.35	0.27	4.6	
	H16.10.25~11.1 A	0.025	0.49	0.81	1.4	
	H16.10.25~11.1 B	0.028	0.44	0.68	1.4	
	H16.12.13~12.20	0.030	0.60	0.73	0.96	
	H17.2.14~2.21	0.010	0.12	0.18	0.40	
平均	0.020	0.40	0.53	1.8		
西舞鶴測定局	H16.7.30~8.6	0.0098	0.34	0.27	3.2	
	H16.10.25~11.1	0.016	0.44	0.75	1.2	
	H16.12.13~12.20	0.023	0.67	1.0	0.98	
	H17.2.14~2.21	0.016	0.23	0.55	0.42	
	平均	0.016	0.42	0.64	1.5	
峰山総合庁舎	H16.7.30~8.6	0.0096	0.43	0.27	3.1	
	H16.10.25~11.1	0.033	0.60	1.5	1.5	
	H16.12.13~12.20	0.012	0.36	0.56	0.84	
	H16.12.13~12.20	0.016	0.36	0.56	0.82	
	H17.2.23~3.2	0.016	0.26	0.58	0.52	
平均	0.017	0.40	0.69	1.4		
発生源周辺大気	精華町役場	H16.7.21~7.28 A	0.020	0.90	1.0	5.3
		H16.7.21~7.28 B	0.023	0.91	1.2	5.4
		H16.10.25~11.1	0.048	1.3	1.8	1.9
		H16.12.2~12.9	0.040	0.95	1.4	1.2
		H17.2.23~3.2	0.047	1.1	1.5	0.70
	平均	0.036	1.0	1.4	2.9	
	亀岡市立 つじヶ丘 小学校	H16.7.21~7.28	0.020	0.86	1.1	4.6
		H16.10.14~10.21	0.008	0.30	0.23	0.77
		H16.12.2~12.9	0.037	0.62	1.3	0.98
		H17.2.23~3.2	0.013	0.27	0.44	0.28
	平均	0.020	0.51	0.77	1.7	
	日吉ダムビジター センター	H16.7.30~8.6	0.0083	0.21	0.26	1.7
H16.10.25~11.1		0.0096	1.2	0.28	0.56	
H16.12.13~12.20		0.014	0.21	0.30	0.23	
H17.2.14~2.21		0.0069	0.30	0.079	0.17	
平均	0.0097	0.48	0.23	0.67		

* A,B : 二重測定

表2 公共用水域水質及び底質のダイオキシン類測定結果

地点	水質				底質					
	TEQ	PCDDs	PCDFs	co-PCB	TEQ	PCDDs	PCDFs	co-PCB		
	(pg-TEQ/L)	(pg/L)	(pg/L)	(pg/L)	(pg-TEQ/g)	(pg/g)	(pg/g)	(pg/g)		
河川	小畑川	小畑橋	0.021	5.7	0.37	4.0	0.72	220	22	170
	大谷川	三ノ橋	0.22	41	6.9	72	0.54	140	21	120
	田原川	蛸橋	0.25	41	9.1	120	0.66	130	22	250
	和束川	菜切橋	0.026	7.6	0.85	8.8				
	犬飼川	並河橋	0.050	47	4.0	19				
	弓削川	寺田橋	0.018	3.7	0.13	2.7				
	由良川	安野橋	0.015	0.46	0	1.3				
	棚野川	和泉大橋	0.015	1.4	0	1.5				
	園部川	神田橋	0.025	14	0.89	6.6	0.23	77	7.9	29
	高屋川	黒瀬橋	0.030	17	1.4	3.9	0.32	110	8.2	20
	由良川	山家橋	0.016	2.1	0.13	2.3	0.45	250	13	160
	上林川	五郎橋	0.025	4.8	0.28	2.4	0.10	43	1.9	5.9
	八田川	八田川橋	0.017	4.4	0.25	1.4	0.34	180	15	34
	犀川	小貝橋	0.11	40	4.4	12	0.15	77	3.8	12
	牧川	天津橋	0.020	11	0.52	4.6				
	宮川	宮川橋	0.019	5.5	0.13	2.6				
	伊佐津川	相生橋	0.030	16	0.89	4.8				
	河辺川	第一河辺川橋	0.035	21	1.4	2.0				
	大手川	京口橋	0.15	140	5.5	8.5				
	野田川	六反田橋	0.15	87	6.5	6.4				
	野田川	堂谷橋	0.39	180	16	16				
	福田川	新川橋	0.082	130	3.6	7.1				
	竹野川	荒木野橋	0.13	98	4.4	12				
	宇川	宇川橋	0.086	14	3.7	3.1				
	佐濃谷川	高橋橋	0.40	340	17	9.3				
海域	舞鶴湾	キンギョ鼻地先	0.025	2.6	0.28	5.6				
	舞鶴湾	恵比須埼地先	0.016	0.97	0	1.9				
	舞鶴湾	念仏鼻地先	0.043	6.3	1.2	6.3				
	舞鶴湾	檜埼地先	0.027	2.9	0.26	10				
	宮津湾	江尻地先	0.023	6.9	0.27	2.0				
	宮津湾	島埼地先	0.024	10	0.42	2.7				
	阿蘇海	野田川流入点	0.10	72	3.8	6.4				
	阿蘇海	中央部	0.058	47	2.4	4.0				
	阿蘇海	溝尻地先	0.11	76	4.4	4.4				
	久美浜湾	湾口部	0.023	25	0.52	4.6				
	久美浜湾	湾奥部	0.030	42	0.62	5.3				

表3 地下水のダイオキシン類測定結果

市町村名	メッシュ番号	TEQ (pg-TEQ/L)	PCDDs (pg/L)	PCDFs (pg/L)	co-PCB (pg/L)
笠置町	2517	0.015	0.39	0	1.9
和束町	2517	0.23	160	13	3.7
精華町	2615	0.018	0.61	0	0.93
南山城村	2619	0.017	0.28	0	1.1
亀岡市	1910	0.026	16	1.1	1.5
亀岡市	1911	0.023	3.8	0.46	2.5
亀岡市	2011	0.017	1.8	0.070	1.3
亀岡市	2111	0.016	0.17	0	5.7
園部町	1810	0.015	0.19	0	1.1
日吉町	1611	0.015	0.36	0	1.7
瑞穂町	1609	0.022	2.4	0.29	2.3
和知町	1409	0.050	6.0	1.1	3.9
福知山市	1305	0.015	0.12	0	2.3
福知山市	1306	0.020	6.0	0.43	1.1
夜久野町	1203	0.015	0.11	0	0.80
大江町	1105	0.017	0.98	0	1.4
舞鶴市	0908	0.015	0.18	0	1.1
舞鶴市	0909	0.015	0.18	0	1.0
京丹後市	0403	0.017	0	0	0.96
京丹後市	0404	0.015	0.11	0	1.3
京丹後市	0402	0.015	0.12	0	1.1
京丹後市	0502	0.020	5.9	0	1.4

表4 土壌のダイオキシン類測定結果

調査区分	市町村名	調査地点	TEQ (pg-TEQ/g)	PCDDs (pg/g)	PCDFs (pg/g)	co-PCB (pg/g)
一般環境	長岡京市	新田公園	1.5	500	43	32
	宇治市	京都府山城広域振興局	0.52	78	19	33
	久御山町	久御山中学校	1.1	85	45	52
	福知山市	伯耆丸公園	1.6	110	54	260
	舞鶴市	東舞鶴運動公園多目的広場	0.099	290	7.3	4.0
	宮津市	市立八幡児童遊園	0.089	470	2.4	4.0
	加悦町	町民グラウンド	0.016	75	0.84	2.9
	野田川町	運動公園	0.11	140	11	3.0
固定発生源 周辺環境	八幡市	八幡市民スポーツ公園	0.090	19	11	6.4
	京田辺市	大住中学校	0.0073	4.9	0.99	2.0
	亀岡市	王子神社	15	680	490	720
	園部町	るり溪開発株式会社	0.057	58	5.6	4.4
	綾部市	綾部市クリーンセンター	0.95	310	42	1300
	舞鶴市	市立与保呂小学校	0.68	1200	19	9.5
	福知山市	市立中六人部小学校	2.2	360	88	52
	宮津市	宮津運動公園	0.15	510	9.0	3.3
	宮津市	遊び場	1.2	1200	32	220
	加悦町	滝区公民館	0.055	200	5.2	26

表5 品質保証・品質管理結果報告書の問題点

	A社	B社
採取記録	天候が採取開始時と終了時しか記載されていない 曖昧な採取地点記録	採取場所を示した地図が省略 採水方法の誤記入 チェック項目の未記入
試料受入 保管管理記録	管理記録添付なし	管理記録添付なし
前処理		実施内容に関する資料添付なし
GCMS 装置点検記録	点検記録添付なし	日常点検結果に対する判定なし 感度変動記録実施日時不明 定期点検記録添付なし
GCMS分析	標準試料の分析間隔が長い co-PCBのクロマトグラムで、ベースラインの落ち込み多発 標準試料、シリンジスパイクのピーク面積値記載なし	操作ブランクのクロマトグラム 添付なし 極小ピークに関する拡大図添付なし ピーク面積の取り方に問題あり 操作ブランクにおけるco-PCB(#77)の変動大

証・品質管理報告書では、試料採取において両社ともいくつかの問題点が見い出された。A社においては、試料採取期間中の天候が開始時と終了時しか記載されておらず、また、B社では、記載すべき項目が空白であったり、土壌試料に対し採取地点を示す地図が添付されていないなどの不備も見受けられた。

試料の保存・前処理の記録については、A社では「適切な保存管理を行った」との文言があるものの、その具体的なデータが附記されておらず、B社では保存・前処理に関する資料が全く添付されておらず、精査することさえできなかった。

GCMSの維持管理については、A社は日常・定期点検を実施しているものの、その詳細な実施記録が添付されていなかった。B社では、日常点検の実施記録の提示はあったものの実施日時が不明であり、点検結果に対する判定が行われていなかった。さらに定期点検については、全く不明であった。

GCMS測定や定量操作においては、A社では、S/N比が十分大きいピークについて塩素同位対比で規定値(15%)を越えているため不検出と判断しているデータが提示されていた。また、co-PCBのクロマトでベースラインの急激な落ち込みが散見された。さらに、標準試料及

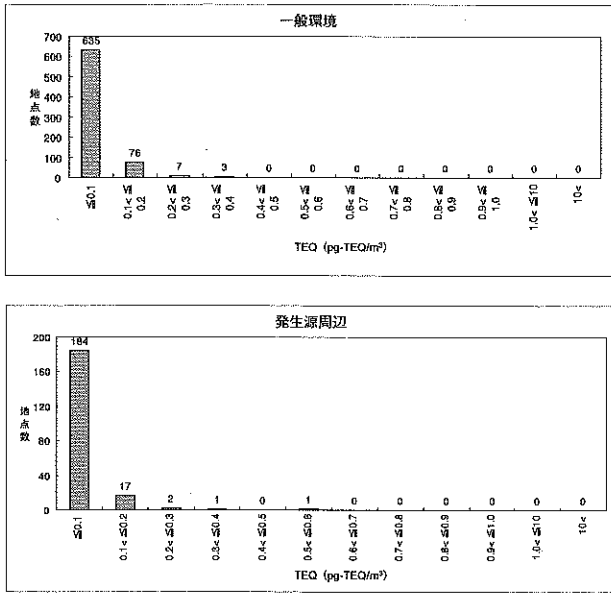


図1 平成16年度大気中ダイオキシン類濃度 (全国値)

びシリジンスパイクのピーク面積に関するデータがなく、各試料の分析結果について詳細な評価ができなかった。B社では、操作ブランクのクロマトグラムが添付されていない。また、クロマト上では視認できないほどの極小ピークに対し、面積計算がなされているにもかかわらず、拡大図が添付されていないため、その妥当性を評価することができなかった。

2. 京都府内のダイオキシン類の環境評価

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。年平均値では、精華測定局の0.11pg-TEQ/m³が最高で、いずれの地点でも環境基準値(0.6pg-TEQ/m³)を下回っていた。

平成16年度の全国調査結果では、一般環境大気で721地点のうち635地点が、発生源周辺大気で205地点のうち184地点が0.1pg-TEQ/m³以下であった(図1)。京都府の場合、全12地点のうち11地点で0.1pg-TEQ/m³以下であり、全国と同様の結果であった。

精華局では春季と秋季に0.12,0.26pg-TEQ/m³と比較的高い値を検出した。特異データ検出システムでは、化合物組成比で精華局の春季と秋季にPCDFsの割合が上位5%を超え、春季ではco-PCBsの#126/#77の比が、秋季では#169/#157の比が高く、また#126,#169の濃度も高く、発生源の影響と推定された。

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の概要を表2に示した。公共用水域水質において河川では、0.015~0.40pg-TEQ/L、海域では0.016~0.11pg-TEQ/Lの範囲内であり、環境基準値(1pg-TEQ/L)を大幅に下回っていた。今回の結果は、全国値と比較して、低値に属するものであった。公共用水域底質では0.10~0.72pg-

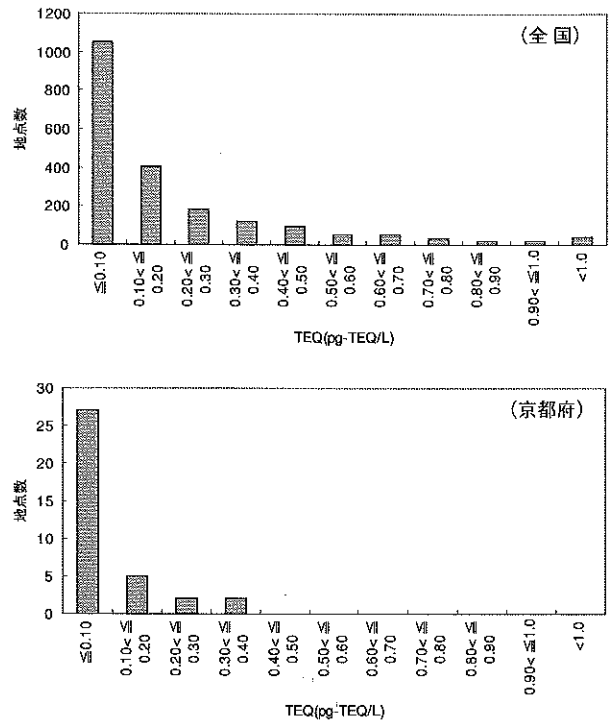


図2 公共用水域水質 全国値との比較

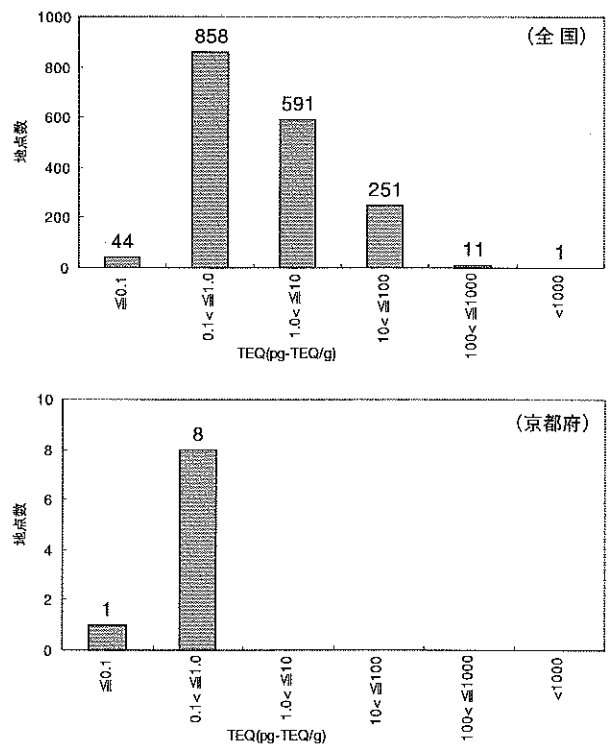


図3 公共用水域底質 全国値との比較

TEQ/gの範囲であり全地点で1pg-TEQ/gを下回っており、全国的に見ても低い結果であった(図2、3)。

特異データ検索システムによる解析の結果、田原川蜷橋の水質でco-PCBが高いという結果が得られた。同地点のco-PCBは平成12年度から15年度まで、実測濃度で40pg/L未満で推移していたが、平成16年度、120pg/Lに

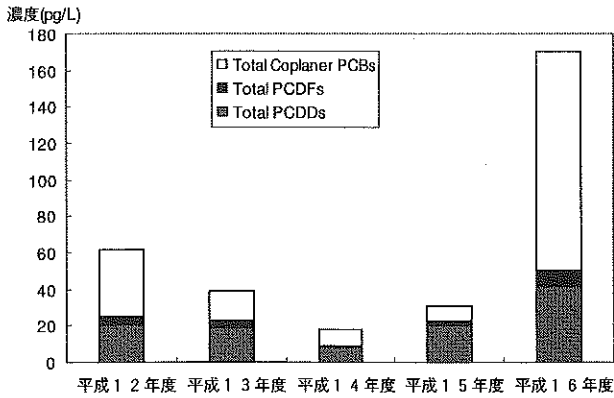


図4 田原川蚩橋 ダイオキシン類濃度推移

表6 田原川蚩橋 co-PCB組成比推移

	H12	H13	H14	H15	H16
(#77)	2%	11%	7%	7%	1%
(#81)	0%	0%	0%	0%	0%
(#126)	1%	0%	0%	1%	0%
(#169)	0%	0%	0%	1%	0%
(#105)	22%	22%	24%	21%	23%
(#114)	2%	2%	1%	2%	2%
(#118)	65%	53%	53%	55%	59%
(#123)	1%	1%	1%	1%	1%
(#156)	3%	6%	7%	6%	8%
(#157)	1%	2%	3%	2%	2%
(#167)	2%	2%	4%	3%	3%
(#189)	0%	0%	0%	1%	0%

急増した(図4)。co-PCBの組成比を見てみると、#118が50%以上を占め、次いで#105が多く含まれることから、PCB製品由来の汚染であると推察された(表6)。

2.3 地下水調査結果

地下水調査結果は、表3のとおり全22地点で環境基準値(1pg-TEQ/L)を下回っていた。和束町での0.23pg-TEQ/Lは、平成12年度から実施している京都府下における地下水調査(図5)の内、2番目に高い値であった。またこのデータを全国値と比較しても、高値側5%内に含まれていた(図6)。そのダイオキシン類組成をみると、PCDDs濃度が160pg/Lと極めて高く、その中でも8塩素体が9割近くを占めていた(表7)。この地下水の採取井戸は農地に隣接していることから、散布農薬の地下浸透による汚染の可能性が示唆された。

2.4 土壌調査結果

平成16年度の土壌調査結果は、表4のとおり最大値が15pg-TEQ/g(亀岡市王子神社 固定発生源周辺環境調査)であり、全て環境基準値(1000pg-TEQ/g)未満の極めて低い濃度であった。王子神社のダイオキシン類実測濃度は1900pg/gであり、その組成比を見るとPCDFsが固定発生源土壌試料全10検体中、最も高い490pg/gであった。また、PCDDsにおいても、4塩素体、8塩素体が高い割合を示していることから、本検体は燃焼系と農薬系の複合汚染の可能性が推察された(表8)。

さらに、検索システムの解析結果から、綾部市クリーンセンターでco-PCBの割合が高いと判定された。各化合

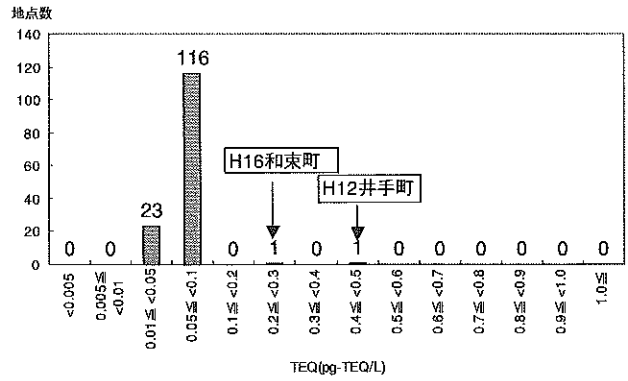


図5 京都府における地下水中ダイオキシン類濃度結果(H12~H16)

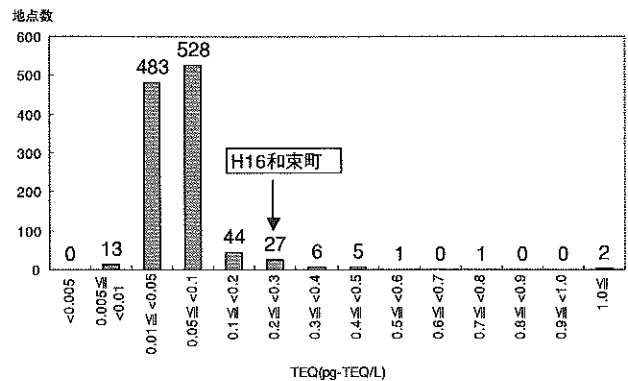


図6 平成16年度地下水中ダイオキシン類濃度結果(全国)

表7 和束町地下水ダイオキシン類組成

	実測濃度 (pg/L)
Total PCDDs	160
TCDDs	6.6
PeCDDs	1.1
HxCDDs	2.2
HpCDDs	14
OCDDs	140
Total PCDFs	13
Total co-PCB	3.7

表8 王子神社土壌のダイオキシン類組成

	実測濃度 (pg/g)
Total PCDDs	680
TCDDs	180
PeCDDs	78
HxCDDs	84
HpCDDs	110
OCDDs	230
Total PCDFs	490
Total co-PCB	720

物の組成比を見ると、co-PCBでは#118が50%以上を占め、次いで#105、#156の順であることから、PCB製品由来の汚染の可能性が疑われるとともに、PCDDsにおいても4塩素体及び8塩素体が高い割合で含まれていることから、農薬系の影響も考えられた(表9)。

表9 綾部市クリーンセンター土壌のダイオキシン類組成

	実測濃度 (pg/g)
Total PCDDs	310
TCDDs	110
PeCDDs	16
HxCDDs	5.9
HpCDDs	19
OCDDs	160
Total PCDFs	42
Total co-PCB	1300
#77	6.2
#81	(0.3)
#126	1.6
#169	ND
#105	310
#114	12
#118	740
#123	12
#156	110
#157	27
#167	39
#189	3.9

まとめ

平成16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環境汚染状況からみた評価を行った。

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は見られなかったものの、精度管理に関する添付資料では、分析結果のトレーサビリティの面からは、必要な書類が添付されていないなど、いくつかの問題点が散見された。
2. 調査媒体全てにおいて、環境基準値を超過するものはなかった。
3. 各検体の実測濃度と過去のデータとの比較から、いくつかの検体で特異性がみられたが、その原因について

は推測の域を出ることができず、今後も調査を継続していく必要性が感じられた。

謝 辞

今回の検討にあたり、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) 京都府：ダイオキシン類等の調査結果 (平成16年度)
- 8) 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13年8月)
- 9) JIS K0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法、(財)日本企画協会
- 10) 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)
- 11) 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)
- 12) 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12年11月14日)
- 13) 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)
- 14) 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/tech/index.html>