

## 平成17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

鳥居南 豊 古山 和徳 都築 英明 谷尾 桂子 中西 理恵  
日下 哲也 田村 義男

### Environmental Monitoring of Dioxins in Kyoto Prefecture and its Quarity Assurance in the 2005 fiscal year

Yutaka TORIIMINAMI, Kazunori FURUYAMA, Hideaki TSUZUKI, Keiko TANIO,  
Rie NAKANISHI, Tetsuya KUSAKA and Yoshio TAMURA

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

key words : dioxins, environmental monitoring, quality assurance, 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」が設置された。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っており、その結果は既に報告した<sup>1)~7)</sup>。

本報告は、平成17年度ダイオキシン類環境調査結果<sup>8)</sup>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17年7月～平成18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地点で実施し、それぞれ年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<sup>9)</sup>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17年11月～平成18年3月にかけて、水質は河川21地点、海域11地点で実施した。底質は河川6地点で、地下水は16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<sup>10) 11)</sup>に従い、委託分析機関のB社が実施

した。

土壌中のダイオキシン類調査は、平成17年11月～12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<sup>12)</sup>に従って委託分析機関のB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<sup>13) 14)</sup>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<sup>9)~12)</sup>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等量（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<sup>15)</sup>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㈱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. 各分析機関への精度管理指針に基づく評価

各分析機関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<sup>13) 14)</sup>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、

（平成19年8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 <sup>3</sup> )	PCDDs (pg/m <sup>3</sup> )	PCDFs (pg/m <sup>3</sup> )	co-PCBs (pg/m <sup>3</sup> )
一般環境	宇治測定局 (宇治市)	H17.7.13~7.20	0.039	1.0	2.1	10
		H17.10.14~10.21	0.020	0.43	0.74	5.5
		H17.12.12~12.19	0.030	0.52	1.1	0.86
		H18.2.20~2.27	0.032	0.69	1.2	2.1
		平均	0.030	0.66	1.3	2.8
	東宇治測定局 (宇治市)	H17.7.13~7.20	0.035	0.79	1.8	6.7
		H17.10.14~10.21	0.019	0.45	0.70	2.0
		H17.12.12~12.19	0.056	1.5	2.3	0.85
		H18.2.20~2.27	0.030	0.69	1.3	1.1
		平均	0.035	0.86	1.5	2.7
	久御山測定局 (久御山町)	H17.7.13~7.20	0.061	2.5	3.5	8.3
		H17.10.14~10.21	0.11	2.6	5.3	2.8
		H17.12.19~12.26	0.058	1.1	2.1	1.0
		H18.2.20~2.27	0.14	2.3	6.4	2.2
		平均	0.092	2.1	4.3	3.6
	田辺測定局 (京田辺市)	H17.7.22~7.29	0.025	1.1	1.1	4.6
		H17.10.14~10.21	0.034	1.0	1.5	3.0
		H17.12.12~12.19	0.086	3.5	2.8	0.87
		H18.2.20~2.27	0.031	0.79	1.3	1.1
		平均	0.044	1.6	1.7	2.4
精華測定局 (精華町)	H17.7.22~7.29	0.020	1.1	0.81	4.4	
	H17.10.14~10.21	0.021	0.85	1.0	1.7	
	H17.12.12~12.19	0.073	2.8	2.2	0.70	
	H18.2.20~2.27	0.030	0.84	1.2	1.8	
	平均	0.036	1.4	1.3	2.2	
亀岡測定局 (亀岡市)	H17.7.22~7.29	0.015	2.4	0.67	2.4	
	H17.10.4~10.11	0.032	1.6	1.3	1.7	
	H17.12.1~12.8	0.031	0.68	1.2	0.68	
	H18.3.2~3.9	0.041	1.9	1.6	0.68	
	平均	0.030	1.6	1.2	1.4	
福知山測定局 (福知山市)	H17.7.13~7.20	0.014	0.63	0.48	5.1	
	H17.10.4~10.11	0.013	0.39	0.39	3.0	
	H17.12.1~12.8	0.019	0.32	0.64	0.81	
	H18.3.2~3.9	0.022	0.66	0.75	1.1	
	平均	0.017	0.50	0.57	2.5	
綾部測定局 (綾部市)	H17.7.13~7.20	0.027	0.89	0.92	18	
	H17.10.4~10.11	0.022	0.80	0.76	9.4	
	H17.12.1~12.8	0.028	0.53	0.96	1.5	
	H18.3.2~3.9	0.035	0.59	1.3	1.8	
	平均	0.028	0.70	0.99	4.2	
東舞鶴測定局 (舞鶴市)	H17.7.13~7.20	0.016	0.54	0.64	6.2	
	H17.10.4~10.11	0.017	0.38	0.48	3.8	
	H17.12.1~12.8	0.016	0.30	0.52	0.79	
	H18.3.2~3.9	0.015	0.31	0.60	0.75	
	平均	0.016	0.38	0.56	2.9	
発生源周辺環境	長岡京市第2浄水場 (長岡京市)	H17.7.22~7.29	0.037	1.1	1.7	5.4
		H17.10.4~10.11	0.038	1.1	1.6	3.1
		H17.12.1~12.8	0.10	1.6	4.1	1.6
		H18.3.2~3.9	0.051	1.5	2.0	1.2
		平均	0.057	1.3	2.4	2.8
	京都府立府民スポーツ広場 (城陽市)	H17.7.22~7.29	0.018	0.49	0.80	2.7
		H17.10.14~10.21	0.015	0.36	0.61	1.3
		H17.12.12~12.19	0.040	0.70	1.5	0.92
		H18.2.20~2.27	0.022	0.54	0.85	0.87
		平均	0.024	0.52	0.94	1.4
	丹波小学校 (京丹後市)	H17.7.13~7.20	0.010	0.62	0.35	3.5
		H17.10.4~10.11	0.012	0.47	0.38	2.0
H17.12.1~12.8		0.012	0.20	0.43	0.66	
H18.3.2~3.9		0.023	0.52	0.97	0.94	
平均		0.014	0.45	0.53	1.8	

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 (pg-TEQ/L)	PCDDs (pg/L)	PCDFs (pg/L)	co-PCBs (pg/L)	TEQ (pg-TEQ/g)	PCDDs (pg/g)	PCDFs (pg/g)	co-PCBs (pg/g)
河川 小畑川 小畑橋	0.036	6.0	0.63	12				
大谷川 二ノ橋	0.16	29	4.6	100	0.43	160	17	120
田原川 蛸橋	0.13	9.9	2.8	18	0.61	110	19	100
和束川 菜切橋	0.080	18	2.9	19				
犬飼川 並河橋	0.058	21	2.7	8.7				
由良川 安野橋	0.021	0.55	0	0.58				
棚野川 和泉大橋	0.070	3.9	2.5	1.2	0.33	96	8.1	17
園部川 神田橋	0.045	24	1.3	5.0				
由良川 山家橋	0.025	8.3	0.56	2.5				
上林川 五郎橋	0.023	5.1	0.21	1.3				
八田川 八田川橋	0.027	14	0.79	3.7				
犀川 小貝橋	0.12	86	5.3	5.7				
牧川 天津橋	0.058	38	2.4	7.8				
伊佐津川 相生橋	0.049	19	1.8	4.8	0.48	90	7.3	1500
河辺川 第一河辺川橋	0.041	17	1.4	1.3				
大手川 京口橋	0.28	200	10	17	0.14	120	3.5	14
野田川 堂谷橋	0.38	300	15	23				
福田川 新川橋	0.28	220	10	22				
竹野川 荒木野橋	0.13	84	5.1	15	0.13	26	1.8	5.4
宇川 宇川橋	0.025	25	0.57	1.9				
佐濃谷川 高橋橋	0.067	90	2.8	4.5				
海域 舞鶴湾 キンギヨ鼻地	0.030	3.2	0.12	2.4				
舞鶴湾 恵比須埼地先	0.023	2.8	0	3.2				
舞鶴湾 念仏鼻地先	0.023	3.5	0.02	6.6				
舞鶴湾 樽崎地先	0.023	3.2	0.02	4.3				
宮津湾 江尻地先	0.024	4.9	0.05	0.95				
宮津湾 島崎地先	0.026	10	0.2	1.9				
阿蘇海 野田川流入点	0.025	8.9	0.44	2.0				
阿蘇海 中央部	0.023	4.3	0.09	1.4				
阿蘇海 溝尻地先	0.023	4.1	0.07	1.2				
久美浜湾 湾口部	0.025	14	0.38	1.1				
久美浜湾 湾奥部	0.024	12	0.08	1.4				

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-PCBs (pg/L)
長岡京市	3120	0.021	0.15	0.04	0.97
城陽市	3321	0.021	0.16	0	0.48
京田辺市	2415	0.023	3.0	0	0.58
井手町	2416	0.022	2.8	0.11	0.51
木津町	2616	0.024	0.72	0.04	0.48
南山城村	2518	0.023	0.09	0.03	0.33
山城町	2515	0.022	0.59	0	0.76
南山城村	2418	0.023	1.2	0.04	4.7
南丹市	1610	0.021	0.43	0	0.48
京丹波町	1408	0.021	0.23	0	0.36
京丹波町	1309	0.021	0.25	0	0.92
福知山市	1202	0.021	3.3	0.21	0.73
与謝野町	0605	0.021	0.23	0	0.21
伊根町	0307	0.022	2.4	0	0.46
京丹後市	0604	0.022	1.3	0	0.32
京丹後市	0304	0.021	0.33	0	0.40

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、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。また、B社では、採取位置を示す地図が提出されなかった。

試料の保管状況については、A、B両社とも温度管理の状況等、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。

GCMSの維持管理について、B社では分析時の日常点検結果に対する合否判定が行われておらず、また感度変動の確認日が明示されていない。

クロマトグラムについては、両社とも操作ブランクに関するものが添付されておらず、また、極めて小さなピークを同定した場合、その妥当性を証明するための拡大図が示されていない。さらにB社においては、一部のクロマトグラムにおいてベースラインを無視したピーク面積の積算が行われていた。この原因としては、ピーク

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-PCBs (pg/g)
一般環境	宇治田原町	宇治田原町住民グラウンド	0.023	120	0.85	3.9
	木津町	木津町ふれあい広場	2.0	810	77	110
	笠置町	笠置町立笠置小学校	0.66	120	29	15
	南山城村	南山城村立南山城小学校	0.026	20	0.65	3.6
	大江町	大江町立美河小学校	0.16	230	10	19
	京丹後市	京都府丹後広域振興局テニスコート	0.057	170	6.3	5.9
発生源 周辺環境	長岡京市	長岡京市スポーツセンター	0.15	43	10	13
	大山崎町	大山崎町早稲田配水池	7.8	1500	180	350
	宇治市	宇治市立北横島小学校	0.0081	80	0	2.0
	城陽市	城陽市立南城陽中学校	0.038	250	1.7	4.1
	八幡市	京都府立南八幡高等学校	0.090	22	6.6	12
	京丹波町	豊田区集会場駐車場	0.11	65	10	9.8
	福知山市	福知山市立大正小学校	0.032	26	0.6	6.6
	綾部市	梅迫中町簡易児童遊園	0.33	170	14	10
	宮津市	須津公園	0.029	63	0.97	3.5
	京丹後市	京丹後市立吉原小学校	0.35	2100	1.1	3.0

表5 品質保証・品質管理結果報告書に対する評価結果

	A 社	B 社
試料採取	一部の項目に記入漏れ (記録者名等)	一部の項目に記入漏れ (底質のpH、温度等) 採取場所を示す地図 添付なし
試料保存	具体的なデータ(室温等)の記載なし	実施内容記載なし
前処理	使用溶媒量等、各種パラメーターの記載なし	
GCMS 装置点検 記録	一部のGCMS点検記録欠落	点検結果の合否判定がなされていない 感度変動確認日不明
GCMS 分析結果	操作ブランクのクロマトグラム 添付なし 小さなピークについて、面積値を求めた場合、 その妥当性を証明するための拡大図なし ロックマスデータなし	操作ブランクのクロマトグラム 添付なし 小さなピークについて、面積値を求めた場合、 その妥当性を証明するための拡大図なし ピーク面積の計算結果を再確認していない

面積を解析ソフトにより自動計算し、その結果について目視によるクロマトグラムの再確認をすることなく、報告書として提出しているためと推察された。

## 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。年平均値では、久御山測定局の0.092pg-TEQ/m<sup>3</sup>が最高で、いずれの地点でも環境基準値(0.6pg-TEQ/m<sup>3</sup>)を下回っていた。平成17年度の全国調査結果<sup>15)</sup>では、一般環境大気で661地点のうち636地点が、発生源周辺大気で203地点のうち186地点が0.1pg-TEQ/m<sup>3</sup>以下であった(図1)。京都府の結果は、全国値の中では最低の濃度レベルに属していた。

久御山測定局については、秋と春にTEQが0.11pg-TEQ/m<sup>3</sup>及び0.14pg-TEQ/m<sup>3</sup>と比較的高い値を示し、PCDFs(略号表を参照、以下、同様)も他の測定局に比べて高い値であった。中西ら<sup>16)</sup>によると同地点は農業や燃焼由来の影響が比較的頻繁にみられる地域と推定されていることから、今回の調査結果も主に農業のPCP及びCNPによる影響に加え、燃焼由来の影響もあると推察さ

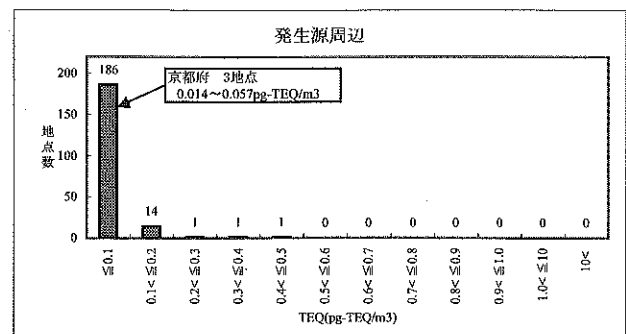
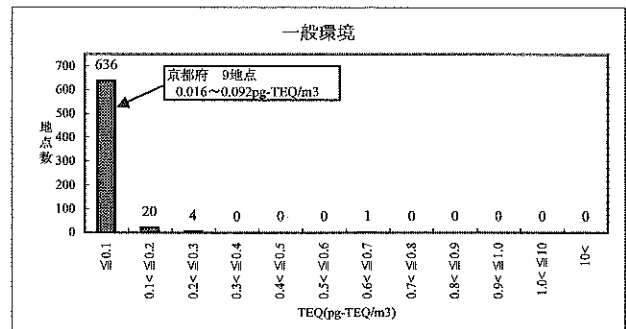


図1 平成17年度大気中ダイオキシン類濃度(全国値)

表6 綾部測定局のco-PCBs濃度

季節	平成12年度		平成17年度	
	測定日	co-PCBs pg/m <sup>3</sup>	測定日	co-PCBs pg/m <sup>3</sup>
夏	9.21~9.22	20	7.13~7.20	18
秋	11.13~11.14	2.3	10.4~10.11	9.4
冬	1.29~1.30	1.4	12.1~12.8	1.5
春	3.5~3.6	1.5	3.2~3.9	1.8

れた。

検索システムによる解析の結果、綾部測定局の夏期においてco-PCBsが特異的な高値(18pg/m<sup>3</sup>)であった。同地点では、平成12年度においても夏期にco-PCBsが20pg/m<sup>3</sup>を記録した(表6)。co-PCBsの組成比をみると、いずれも#118が60%以上を占めており、PCB製品由来の影響が示唆された(表7)。夏期に特異的な高値を示す原因については、周辺環境からの揮散によるものと考えられた。

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を表2に示した。公共用水域水質において河川では、0.021~0.38pg-TEQ/L、海域では0.023~0.030pg-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、全国値の低値に属するものであった(図2)。公共用水域底質では0.13~0.61pg-TEQ/gの範囲であり全地点で1pg-TEQ/g(環境基準値の1/150)を下回っており、全国的に見ても極めて低い結果であった(図3)。

検索システムによる解析では、野田川堂谷橋の水質でPCDDs濃度が高いという結果が得られた。同地点のPCDDsは平成15年度を除いて、調査を開始した平成12年度から増加傾向を示している(図4)。PCDDsの組成比をみるとTeCDDs及びOCDDの割合が高いことから、農業、特にPCP由来の影響を強く受けていることが推測された(図5)<sup>17)</sup>。

2.3 地下水調査結果

地下水調査結果は、表3のとおり0.021~0.025pg-TEQ/Lの範囲内であり、全16地点で環境基準値(1pg-TEQ/L)を大きく下回っていた。全国値と比較しても、京都府の値は極めて低いものであった(図6)。

2.4 土壌調査結果

平成17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0.023~2.0pg-TEQ/g、発生源周辺環境把握

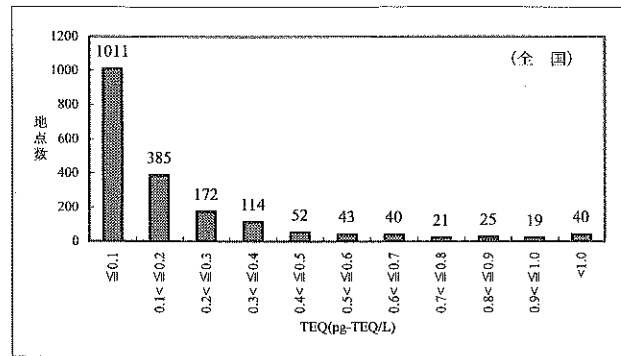


図2 公共用水域水質 平成17年度全国値との比較

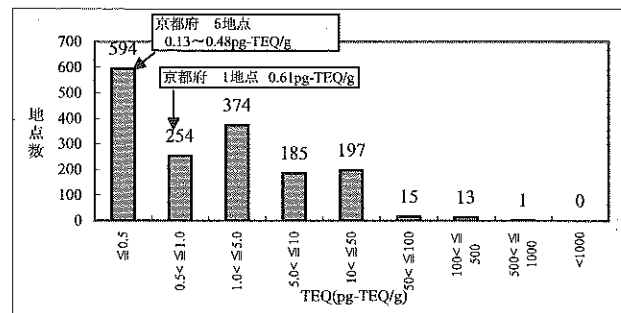
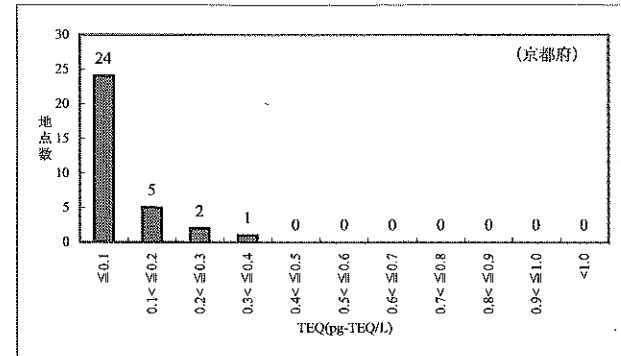


図3 平成17年度公共用水域底質中ダイオキシン類濃度(全国値)

調査では0.0081~7.8pg-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、京丹後市立吉原小学校でダイオキシン類全体に対しPCDDsの組成比が99.8%と極めて高い値を示した(表8)。PCDDsの各塩素数毎の組成比では、OCDDがPCDDs中98%以上を占め、

表7 綾部測定局 co-PCBs組成比

	平成12年度				平成17年度			
	#118	#105	#126	#169	#118	#105	#126	#169
夏	65.0	22.0	0.2	0.0	66.7	22.2	0.2	0.0
秋	65.2	20.0	0.7	0.4	66.0	22.3	0.2	0.0
冬	62.1	17.1	1.1	0.0	64.7	21.3	0.7	0.0
春	58.7	20.7	1.7	0.5	61.1	20.0	0.9	0.0
PCB製品	50.0	20.0	0.3	0.0	50.0	20.0	0.3	0.0

単位: %

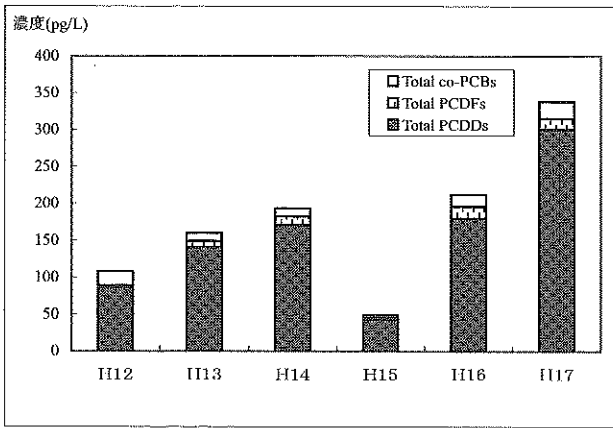


図4 野田川堂谷橋のダイオキシン類濃度経年変化

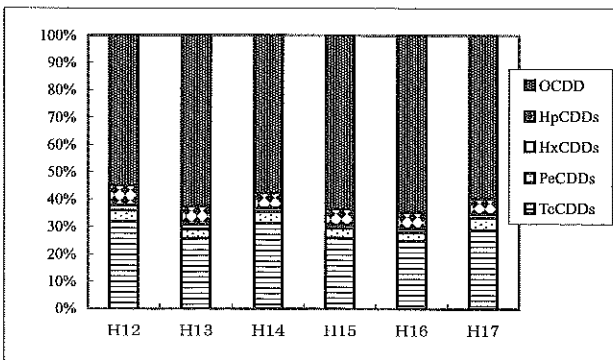


図5 野田川堂谷橋のPCDDs組成比経年変化

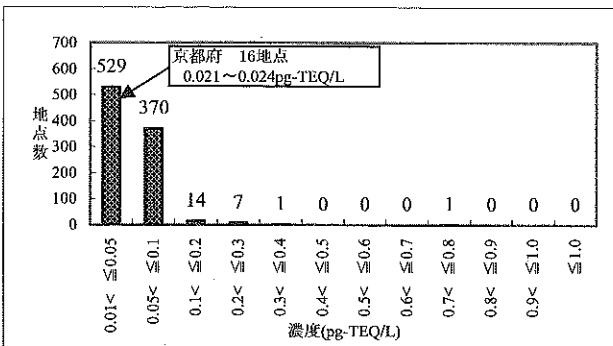


図6 平成17年度地下水全国値

表8 京丹後市立吉原小学校土壤のダイオキシン類組成

	実測濃度 (pg/g)	組成比 (%)
Total PCDDs	2100	99.8
TeCDDs	(0.66)	(0)
PeCDDs	(0)	(0)
HxCDDs	(1.9)	(0.1)
HpCDDs	(22)	(1.0)
OCDD	(2100)	(98.8)
Total PCDFs	1.1	0.1
Total co-PCBs	3.0	0.1

ついでHpCDDsであることから、PCP系農薬の可能性が示唆された。

## まとめ

平成17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. 検索システムによる解析の結果、いくつかの検体で特異性がみられたが、その原因を究明するためには、その地域の詳細な調査が必要である。

## 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) 京都府：ダイオキシン類等の調査結果 (平成17年度)
- 9) 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)
- 10) 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
- 11) 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)
- 12) 環境庁水質保全局水質管理課：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)
- 13) 環境省：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)
- 14) 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)
- 15) 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
- 16) 中西貞博ほか：本誌、51、14 (2005)
- 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)

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  
PCP : ペンタクロロフェノール  
CNP : クロロニトロフェン  
#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  
#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