

## 第 2 調 査 研 究 業 績 (講演発表・論文・報告書)

### 1. 講 演 発 表

## 排ガス中のダイオキシン類に対する迅速分析法の開発

谷崎定二、花田喜文（北九州市環境科学研究所）、松枝隆彦（福岡県保健環境研究所）、姚元、黒岩猛（（株）九州テクノリサーチ）、森口誠（（株）SBC テクノ九州）、今坂藤太郎（九州大学工学部）

第11回環境化学討論会（箱根町）

平成14年5月

### 1 はじめに

ダイオキシン類特別措置法では、平成14年12月から排ガス中ダイオキシン類の排出基準について、最も厳しいもので $0.1\text{ng}\cdot\text{TEQ}/\text{m}^3$ が適用される。排ガス中のダイオキシン類濃度は、燃焼状態によって左右されるため、基準達成のために炉の燃焼管理をしながら迅速にダイオキシン類濃度をモニタする需要が生じている。しかしながら、現在の所排ガス中のダイオキシン類分析には長時間を要するため、精度の高い簡易・迅速分析手法の開発が望まれている。

松枝らは、排ガス中のダイオキシン類の総毒性当量(TEQ)濃度は、ダイオキシン類の異性体のうち、特に五塩素化ジベンゾフラン(PeCDF)濃度と高い相関があると報告しており、排ガス中のPeCDFを定量することにより、TEQ濃度を精度よく把握できる可能性を示している。

一方、加熱脱着-GC/MS法は、①試料中の被検成分の全量を分析装置に導入できるため高感度化が図れること、②分析操作のステップが少なく自動化が容易である、というメリットがあるため、VOC等の環境化学物質の分析に広く応用されている。

今回、排ガス中の簡易・迅速分析手法の開発の第一段階として、Tenax-TA捕集・加熱脱着-GC/MS法を用い、PeCDFの代表的な異性体の一つである1,2,4,6,8-PeCDFの分析について検討し、迅速分析法の可能性について考察した。

### 2 実験

#### 2.1 装置

加熱脱着装置は、Gerstel社製加熱脱着システムTDS-2型を使用した。また、GC/MSにはAgilent製5973N型質量分析計付き6890N型ガスクロマトグラフを用いた。分析条件をTable1に示す。

#### 2.2 試薬

内標準に用いた $^{13}\text{C}$ -1,2,3,7,8-PeCDF標準品は、GLサイエンス社製のものを、その他のPeCDF標準品については、福岡県保健環境研究所から提供されたものを用いた。有機溶媒については、全て関東化学製のダイオキシン類分析用を用いた。Tenax-TA捕集管は、Gerstel社製のものを窒素ガスで、8時間(300°C)でエージングし、活性炭入りデシケータ中で保管したものを用いた。

#### 2.3 操作

Tenax-TA捕集管にPeCDF標準液または飛灰抽出液を所定量、及び $2\text{pg}/\mu\text{l}$ の $^{13}\text{C}$ -1,2,3,7,8-PeCDFのトルエン溶液を $5\mu\text{l}$ 添加し、Table1の条件にしたがってドライバージ及び分析を行った。定量値はSIMクロマト上の内標準と対象物質のピーク面積の強度比から計算した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 GC条件の最適化

Development of rapid measurement system for dioxin compounds in waste gas Teiji TANIZAKI and Yoshifumi HANADA: Kitakyushu city Institute of Environmental Sciences, Shinike 1-2-1, Tobata-ku, Kitakyushu, 804-0082, JAPAN, tel093-882-0333, fax093-871-2535 [k2612020@city.kitakyushu.jp](mailto:k2612020@city.kitakyushu.jp), Takahiko MATSUEDA: Fukuoka Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences, Yuan YAO and Takeshi KUROIWA: Kyushu Techno Research, Makoto MORIGUCHI: SBC Techno Kyushu, Totaro IMASAKA: Department of Engineering, Kyushu University.

Table 1 Analytical conditions

Sampling tube	Sampling tube conditioning keeping	Tenax-TA tube (Gerstel), 6mm i.d., 180mg Nitrogen gas, 300°C, 8h Metallic desiccator (with activated carbon)
Thermal desorption (Gerstel TDS-2)	Dry purge condition Desorb temperature Desorb gas	He, 40°C, 10mins 40°C(1.5min)-60°C/min-300°C(5min) He, 40ml/min
	Cryo-focussing 1 Cryo-focussing 2	Trap temp. -150°C, desorb temp. 300°C(10mins) Trap temp. 0°C, desorb temp. 300°C(10mins)
Gas-chromatography (Agilent 6890N)	Column Oven temperature Carrier gas	HP-5ms, 0.25µm film thickness, 0.25mm i.d., 30m long 100°C(14mins)-40°C/min-220°C-2°C/min-245°C(1min)-40°C/min-310°C(3mins) He, 1.2ml/min
Mass spectrometry (Agilent 5973N)	Ion source temp. Monitoring mode Monitoring ion	250°C SIM, dwell time 120ms/ch m/z 342 for 1,2,4,6,8-PeCDF, m/z 354 for 1,3C-1,2,3,7,8-PeCDF

PeCDF 異性体の GC/MS 分析を精度よく行うため、各異性体の分離について検討した。飛灰からの粗抽出液を Tenax-TA 捕集管に添加し、GC クロマトグラム上の各異性体の分離状況を確認した。その結果、Table1 に示す GC 条件で、日本工業規格の排ガス中のダイオキシン類分析法 (JIS 法) に示されている PeCDF の分離例に近い分離が得られた。この分析に要する時間は Tenax-TA 捕集管のドライバージ開始から合計 60 分であった。

### 3.2 検量線及び装置検出限界

1,2,4,6,8-PeCDF 標準溶液を、添加量が 1-100pg になるようにマイクロシリンジを用いて Tenax-TA 捕集管に添加し、前述の分析方法に従って分析した。その結果を Table2 に示す。

1,2,4,6,8-PeCDF の検量線は 1-100pg の範囲で、相関係数 0.999 以上と良好な直線性を示した。また、各濃度における相対感度係数(RRF)の標準偏差は 6.7%と、JIS 法で規定されているクライテリアの 5%以内には入らなかったものの、定量は十分可能であった。このため本研究における定量用の RRF はここで算出された 0.843 を今後用いることとした。また、検量線作成用の最低濃度の標準液(1pg)の繰り返し測定の結果から、装置検出限界を算出したところ 0.1pg となった。

松枝らの報告では、排ガス中の TEQ 濃度と 1,2,4,6,8-PeCDF 濃度については、次のような関係がある。

$$\text{TEQ 濃度 ( ng-TEQ/m}^3 \text{ )} = 1.94 \times 1,2,4,6,8\text{-PeCDF 濃度 (ng/m}^3\text{)}$$

これから、目標検出下限値を 0.01ng-TEQ/m<sup>3</sup>とした場合、要求される 1,2,4,6,8-PeCDF の検出限界は、約 0.005ng/m<sup>3</sup>となり、理論的には排ガスを 20L サンプルングすれば、目標の検出限界を達成できることを意味している。

### 3 まとめと今後の方針

以上の結果より、加熱脱着-GC/MS システムを用いることで、サンプル終了から 1 時間程度という短時間でダイオキシンを高感度に分析することが十分可能であることが明らかになった。

今後の方針としては、実際の排ガス試料をサンプルングし、粒子状物質による影響を確認するとともに、これに含まれる夾雑物の影響とその除去方法を検討する。

# 環境試料中の極微量ハロゲン化フェノール類のガスクロマトグラフィー/質量分析法におけるペンタフルオロベンジルブロマイド誘導体化法の応用<sup>1</sup>

花田喜文、谷崎定二、  
今泉五和男（北九州市環境局環境保全部）  
城戸浩三（(財)北九州国際技術協力協会）  
古賀実（熊本県立大学環境共生学部）  
白石寛明（国立環境研究所化学環境部）  
相馬光之（静岡県立大学生活健康科学研究科）  
第 28 回九州衛生環境技術協議会  
平成 14 年 10 月 宮崎市

## 【 緒 言 】

塩素化フェノール類は木材処理剤や農業の中間体として広く用いられている。また、天然由来など非意図的に生成されるものもあるため、環境中では広範囲に分布している。フェノール類の毒性については、生態系への影響も含め数多くの研究事例がある。これらの研究をもとに、US-EPA は 11 種のフェノール化合物を主要汚染物質リストに挙げ、その中から塩素化フェノール類を発ガン性物質に指定している。また、同様に EU においてもモノクロロフェノールを主要汚染物質に指定している。このように、塩素化フェノール類はそれ自体が汚染物質として定義されていることに加え、哺乳動物に高い毒性を持つダイオキシンの前駆物質としても知られている。このことは、臭素化フェノール類が近年問題視されている臭素化ダイオキシンを生成するという懸念もあるため、臭素化物を含むハロゲン化フェノール類の存在及び挙動を把握する環境実態調査は非常に重要である。

フェノール類の GC 分析では誘導体化を用いることが多い。メチル化やアセチル化が、ピークのテーリングを低減し、分離を改善するために広く使用されている。しかし、メチル化はモノハロゲン化フェノールに対する反応速度が遅く、アセチル化はジクロロフェノールの異性体分離が十分ではないなどの欠点がある。これに対し、ペンタフルオロベンジルブロマイド (PFBB) はフェノール類と速やかに反応し、操作も簡単である。

本研究では、水質、大気及び底質中に ppb 以下の濃度で存在するハロゲン化フェノール類の分析に、PFBB 誘導体化を試みた。また、キャピラリーカラムを用いた高分離 GC と GC/MS-SIM 検出法を用いて、被検成分の分離と検出感度の向上を試み、良好な結果を得たので報告する。

## 【 実 験 】

**試料前処理方法**：大気—大気試料 1000 L を PS-2 Sep PAK™ カートリッジに 0.8 L/分の流量で 24 時間通過させた後、被検成分を 2mL の 2-プロパノールで溶出した。水質—水質試料 500mL を 6 M 塩酸で pH 3 に調整し、ジクロロメタン 100mL で 2 度抽出した後、KD-濃縮器で 2mL まで濃縮した。濃縮液に 2-プロパノール 5mL を加え、再度 2mL に濃縮した。底質—底質試料 10g (湿泥) を 0.1M 水酸化ナトリウム/メタノール溶液 50mL で 2 度振とう抽出した。抽出液に蒸留水 500mL 加え、ジクロロメタン 50mL を用いて洗浄した後、前述の水質試料と同様の操作を行った。

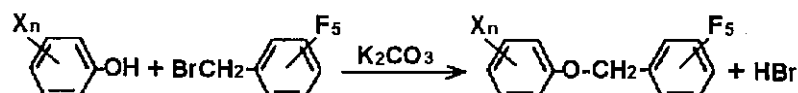
**誘導体化**：試料液に PFBB 溶液 2mL 及び炭酸カリウム 3mg を加えた後、80°C で 30 分間反応させた。15 分間室温で放置した後、蒸留水 30mL を加え、ヘキサンで抽出後 1mL に濃縮した。

**GC/MS 分析**：装置 Automass 20 (JEOL)、カラム DB-5ms (30m×0.25mm, 0.25μm)、注入口温度 250°C、オープン温度 50°C (2 分) → 10°C/分 → 250°C (3 分)、SIM モニターイオン m/z 308 (for monochloro-), m/z 342 (for dichloro-), m/z 352 (for monobromo-)、内標準 [2H<sub>10</sub>]フェナントレン

**クリーンアップ**：GC/MS-SIM 分析で妨害ピークが観察された場合は、シリカゲルカラムによるクリーンアップを行った。操作は、内径 10mm のクロマト管にシリカゲル 5g を湿式充填したカラムに試料を負荷し、ヘキサン 20mL で洗浄後 10% エーテル含有ヘキサン 20mL で溶出した。

## 【 結果及び考察 】

**PFBB 誘導体化**：ハロゲン化フェノールの PFBB 誘導体物の GC 保持時間とマススペクトルを測定した。誘導体化反応を以下に、マススペクトルの例と SIM クロマトグラムを図 1 及び 2 に示す。



全てのマススペクトルにおいて  $m/z$  181 (ペンタフルオロベンジルイオン) の強度が最も強かった。分子イオンの強度は小さかったが、ハロゲン原子の置換位置に関係無く全ての物質で確認された。 $m/z$  181 は、誘導体化試薬やその不純物からも発生するため、定量には分子イオンを用いた。その結果、50pg と微量の注入量にも関わらず、SIM クロマトグラムでは、全ての被検成分が分離し、テーリングのない左右対称形の良いピークが得られた。

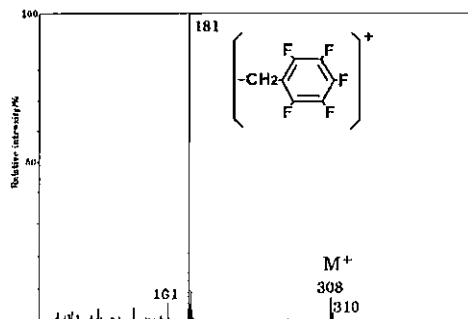


図1 誘導体化物のマススペクトルの例  
(2-クロロフェノール・PFBB)

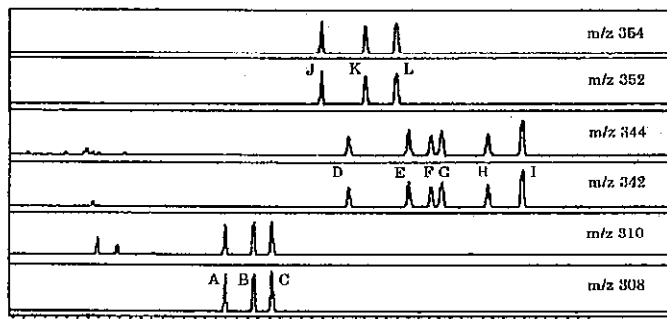


図2 ハロゲン化フェノールの SIM クロマトグラム (注入量: 各 50pg)  
A: 2CP, B: 3CP, C: 4CP, D: 26DCP, E: 25DCP, F: 24DCP, G: 35DCP, H: 23DCP, I: 34DCP, J: 2BP, K: 3BP, L: 4BP

**反応条件** : 低濃度における PFBB との反応を最適化するため、反応時間と反応率の関係を検討した。図3に示すように、全ての物質において、30分の反応時間で最大収率が得られた。

**大気試料の捕集** : PS-2 Sep PAK カートリッジによるハロゲン化フェノールの捕集能力を検討するため、環境大気を用いた回収試験を行った。3個のカートリッジを連結し、2段目のカートリッジに 100 ng のハロゲン化フェノールを添加し、大気を 1000 L 及び 2000L 吸引した。このときの大気試料の平均気温及び相対湿度は各々 22°C 及び 48% であった。1000L 及び 2000L の捕集では、バックアップのカートリッジ (3段目) からハロゲン化フェノールは検出されなかった。また、2段目のカートリッジからの回収率は、全ての物質で 86% 以上であった。以上の結果から、PS-2 Sep PAK カートリッジにより 2000L までの大気試料を捕集可能であることが示された。

**水質試料抽出における pH の効果** : ジクロロメタンによるフェノール類の抽出では水質試料の pH が影響する。そこで、蒸留水にハロゲン化フェノール標準溶液を添加し、6 M 塩酸及び 5 M 水酸化ナトリウム溶液を用いて pH を変化させたときの回収率への影響を調査した。その結果、pH 3 で全ての被検成分がジクロロメタン層に移行した。また、pH 10 の塩基性下ではジクロロメタンに全く抽出されないため、この pH でジクロロメタンによる洗浄が可能であることが示された。

**検出限界** : 検量線の最低濃度 (0.02 ppm) の繰り返し測定から検出限界を計算した。その結果、検出限界は、大気が 0.0033 - 0.0073  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、水質試料が 0.0066 - 0.0147  $\mu\text{g}/\text{L}$ 、底質試料が 0.33 - 0.73  $\mu\text{g}/\text{kg}$  であり、環境試料中のフェノール類を分析する上で十分満足できる濃度に低減化できた。

**実試料を用いた回収実験** : 実試料に検出限界の 10 倍程度の濃度になるように添加し、回収試験を行った。その結果、殆どの化合物で回収率 90% 及び相対標準偏差 10% 以下の良好な結果が得られた。また、無添加の底質試料からクロロフェノールが 5.3 - 9.2  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{wet}$  の濃度範囲で検出された。

**<文献>**  
1) Yoshifumi HANADA, et al., Application of Pentafluorobenzyl Bromide Derivatization Method in Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Trace Levels of Halogenated Phenols in Air, Water and Sediment Samples, *ANALYTICAL SCIENCES*, 18, 655-659 (2002).

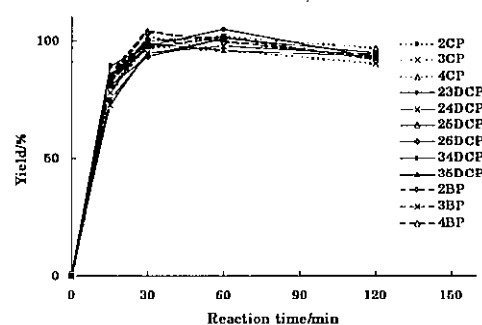


図3 反応時間の影響

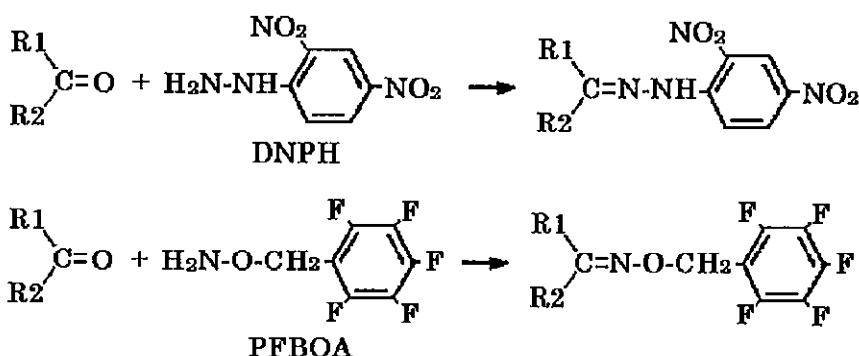
【はじめに】大気中のアルデヒド類は、古くは光化学スモッグの中間反応生成物質<sup>1</sup>として、また、近年ではシックハウスの原因物質<sup>2</sup>として、人の健康に悪影響を及ぼすことが知られている。そのため、わが国においては、平成9年から実施されている有害大気汚染物質対策や平成13年に施行されたPRTR法などの中で、ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド等を監視対象物質に指定し、これらの物質による環境汚染の未然防止に努めている。しかしながら、環境大気中にはこれらの物質以外にも様々な種類のアルデヒド類が存在し、その全貌は未だ解明されていない。このような事象に対し、豊富な質量スペクトルデータから環境中に存在する微量な化学物質を同定するGC/MS検索調査(GC/MS survey analysis)は、非常に有効である。

一方、室内空気や環境大気中に存在するアルデヒド類は低分子量のものが多く、これらの物質は揮発性が高いため、大気中化学物質の分析に一般的に用いられている活性炭等の吸着捕集剤では、破過容量が小さく、少ない試料量しか捕集することができない。そのため、誘導体化反応を利用した反応捕集法が、有害大気汚染物質対策などで広く用いられている。反応捕集法に用いる誘導体化試薬としては、ヒドラゾン体を生成する2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)やオキシム体を生成するO-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンジル)ヒドロキシアミン(PFBOA)などがある。しかしながら、これらの試薬によって生成する誘導体化合物は、GCでは比較的容易に測定できるものの電子イオン化法(EI)を用いたGC/MSでは、分析に支障をきたす場合がある。DNPHでは、誘導体化合物のマススペクトルが測定条件により異なることが報告されており<sup>3</sup>、また、PFBOAの場合は、誘導体化合物の分子イオンを検出できないので分子構造を決定できないなどの欠点がある。今回、我々は大気中に存在するアルデヒド類などの低分子量カルボニル化合物の実態を把握する目的で、誘導体化後GC/MSで物質を同定する際の検出法に、化学イオン化法(CI)の適用を検討した。その結果、EI-GC/MSでは得られなかった分子構造に関する情報を得ることに成功したので報告する。

【実験】<試薬> DNPHカートリッジはWaters、PFBOAカートリッジは住化分析センター、カルボニル化合物の標準品(C<sub>1</sub>~C<sub>9</sub>)は関東化学から購入した。<GC/MS条件>装置: DX-303型(JEOL); カラム: Ultra-1(HP), 0.32 mm i.d., 25 m long; カラム温度: 30°C(1min)→10°C/min→300°C; GC注入方式: スプリットレス(パージ時間, 1min); 注入口温度: 280°C; スキャン範囲: m/z 35 - 600; スキャンスピード: 1 s/cycle; イオン源温度: 250°C; CI反応ガス: メタン; イオン化エネルギー: EI 70eV, CI 200eV。<分析操作> 100 μg/ml標準溶液0.1 mlを各カートリッジに付加し、誘導体化を行った後、アセトニトリル5 mlで誘導体化合物を溶出した。溶出液にヘキサン5 mlを加え、0.1M塩酸50 mlで洗浄した後、ヘキサン層を1 mlまで濃縮し、GC/MS分析に供した。

### 【結果及び考察】

DNPH及びPFBOAによる誘導体化反応を右図に示す。反応式に示されるように、どちらの誘導体化合物もC=N結合を持つため、syn-, anti-の異性体が存在する。そのため、アセトンなどのようにアルキル基の炭素数が同じ化合物(R1=R2)を除き、これらの物質の誘導体化合物は、GCクロマトグラム上に2本のピークを生じる。今回の実験で対象としたC<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>の16種のカルボニル化合物標準品について、誘導体化した後、異性体のマススペクトルを比較した結果、PFBOA誘導体のpositive-CIの場合を除き、全ての測定条件で明瞭な違いは見られなかった。



ヘキサナール標準品を例として、DNPH誘導体化合物のEI及びpositive-CIのマススペクトルをFig.1に示す。EIでは多種類のフラグメントイオンが生成し、分子イオンの判別が困難な複雑なマススペクトルであったが、CIではプロトン負荷した疑分子イオン(MH<sup>+</sup>)をベースピークとする単純なマススペクトルが得られた。また、メタンを反応ガスとしたときの特徴であるM+29([M+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup>)なども観察され、アルデヒド類の分子量を簡単に決定することができた。

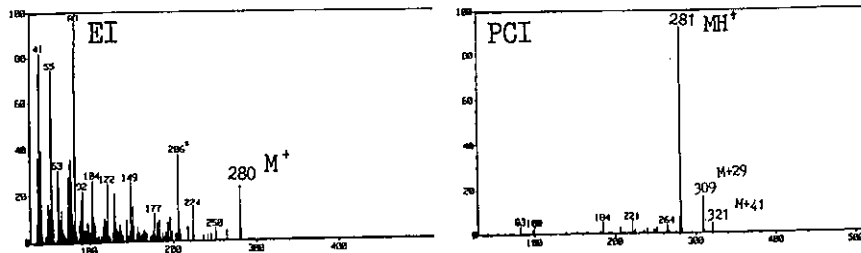


Fig.1 EI and positive-Cl mass spectra of hexanal-DNPH derivative

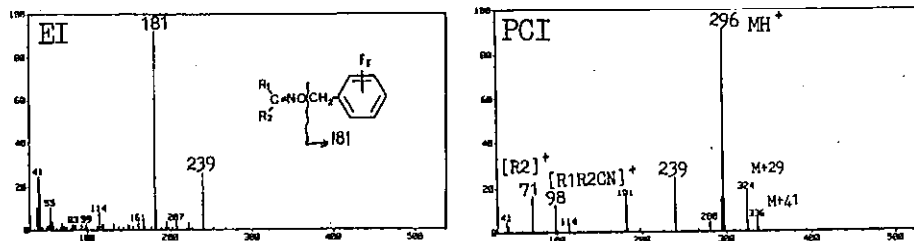


Fig.2 EI and positive-Cl mass spectra of hexanal-PFBOA derivative

ヘキサナル-PFBOA 誘導体化合物のマススペクトルを Fig.2 に示す。EI では、DNPH ほど複雑なマススペクトルではないものの分子イオンは観察されなかった。EI マススペクトルでの主なイオンは  $m/z$  181 及び 239 であり、前者は誘導体化合物の単純開裂によるペンタフルオロベンジルイオン、後者は McLafferty 転位により生成したイオンと考えられた。一方、CI では疑分子イオンがベースピークになるため、分子量の決定が可能であった。また、アルデヒドのカルボニル基に結合しているアルキル基のフラグメントイオン ( $R_2^+$ ) 等も観測され、分子構造の決定に有用なマススペクトルが得られた。

これらの知見をもとに、環境大気中のカルボニル化合物を検索した結果を Table 1 に示す。ホルムアルデヒド等のカルボニル化合物 10 種が検索され、本法の有効性が示された。

Table 1 Carbonyl compounds found in real air sample

Compounds	Rational formula	Compounds	Rational formula
Formaldehyde	HCHO	3-Pentanone	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Acetaldehyde	CH <sub>3</sub> CHO	2-Hexanone	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCH <sub>3</sub>
Butanal	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO	3-Hexanone	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
Pentanal	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO	Hexene-2-one	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> COCH <sub>3</sub>
2-Pentanone	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COCH <sub>3</sub>	Hexadiene-2-one	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>

#### 引用文献)

1. Cleveland, W. S., Graedel, T. E. and Kleiner, B., Urban formaldehyde: observed correlation with source emission and photochemistry, *Atmos. Environ.*, 11, 357-360 (1977).
2. 田辺新一, 真鍋純, 吉田淳. "シックハウス相談に係る実務研修会テキスト": シックハウス問題への厚生労働省の取組について, 厚生労働省医薬局化学物質安全対策室編集, 住宅リフォーム・紛争処理支援センター, 東京, 2001, pp.95-153.
3. Budzikiewicz, H., Djerassi, C. and Williams, D. H. "有機化合物のマススペクトル": 含窒素カルボニル誘導体, 中川有造, 池田正澄 訳, 丸善, 東京, 1973, pp.367-408.

### 北九州市における平成 13 年度の環境大気中のダイオキシン類濃度について

谷崎定二、花田喜文 (北九州市環境科学研究所)  
江藤優子 (北九州市環境局環境対策課)

第 29 回環境保全・公害防止研究発表会 (宮崎市)  
平成 15 年 1 月

#### 1 はじめに

ダイオキシン類特別措置法により、地方自治体による環境大気中のダイオキシン類濃度の監視

が義務づけられるようになった。

北九州市でもこれを受けて、市内4箇所で年4回定期的に監視を実施している。

今回、これらのデータを集計し、市内の環境大気におけるダイオキシン類のパターン等について検討したので報告する。

## 2 モニタリング手法

環境大気の実験手法は、ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル<sup>(1)</sup>に従った。

### (1) サンプリング地点及び手法

環境大気中のダイオキシン類のモニタリング地点は、ダイオキシン類の発生源周辺地域やバックグラウンド地域を選定し、企救丘、松ヶ江、黒崎及び若松の4地点とした。Fig1 にその地点を示す。

サンプリングには、石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームを装着したハイボリウムエアサンプラを用いて流量約700l/minで、24時間サンプリングし、吸引量が概ね1,000m<sup>3</sup>になるよう環境大気を採取した。

### (2) サンプリング期間

平成13年5月、平成14年2月

### (3) 装置及び条件

石英繊維ろ紙及びポリウレタンフォームについて、前処理を加えた後、高分解能SIM測定を行った。

ポリ塩素化ジベンゾジオキシン(PCDD)及びポリ塩素化ジベンゾフランの分析については、スペルコ社製 SPB2331 及びアジレントテクノロジー社製 DB-17、コプラナポリ塩素化ピフェニル(Co-PCB)の分析については、SGE社製のHT-8のキャピラリーカラムを用いた。GC/MSには、日本電子のJMS700を用いた。

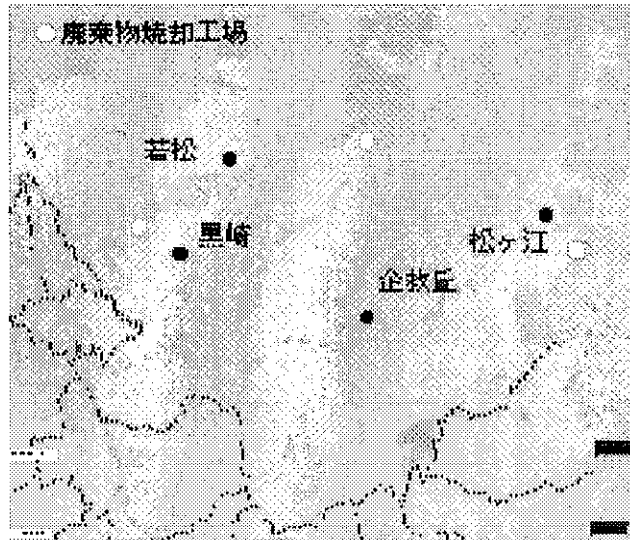


Fig. 1 Sampling point

に  
で

## 3 結果と考察

### (1) 全毒性等量(TEQ)の平均値について

平成13年度の北九州市の環境大気中のダイオキシン類の全毒性等量(TEQ)は、平均0.16pg-TEQ/m<sup>3</sup>であり、環境基準値(0.6pg-TEQ/m<sup>3</sup>)を満足している。また、これは全国平均値<sup>(2)</sup>の0.13pg-TEQ/m<sup>3</sup>とほぼ同じレベルであった。

### (2) Co-PCB成分の異性体パターンについて

Fig.2に、Co-PCBの各異性体の平均濃度を示す。モノオルトCo-PCBについては、#118と#105の濃度が特に高い事が分かった。これらについては季節的な変動があり、5月・8月にかけて、他の月に比較して濃度が高かった。また、ノンオルトCo-PCBのうち、#77、#126、#169の3つの異性体について濃度比を計算した所、その比が概ね7:4:1となり、排ガスを発生源とするダイオキシン類に多く見られる異性体パターンに、やや類似していることが分かった。<sup>3)</sup>このことから、北九州市の

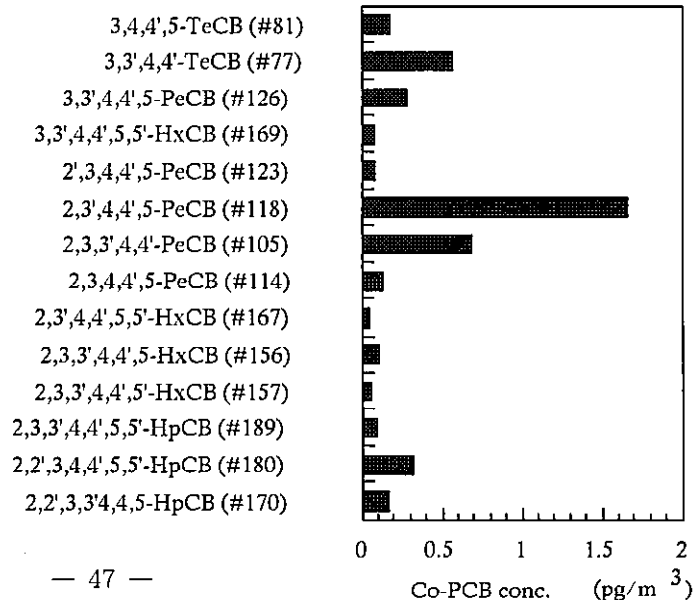


Fig.2 Average concentration of Co-PCB isomer



環境大気中の Co-PCB の主要な発生源の一つとして燃焼排ガスがあると考えられる。

(3) TEQ に及ぼす各 2,3,7,8 置換異性体の寄与について

Fig3 に、ダイオキシン及びフランについて、異性体の毒性当量が TEQ に及ぼす寄与率について示す。

ダイオキシンに比べてフランの寄与率が高く、特に 2,3,4,7,8-PeCDF の寄与率が 30%以上を占めていることが分かった。また、Co-PCB については、#126 の寄与率が最も高く、この 2つの異性体を合計すると、TEQ に対して 50%以上の寄与率となった。

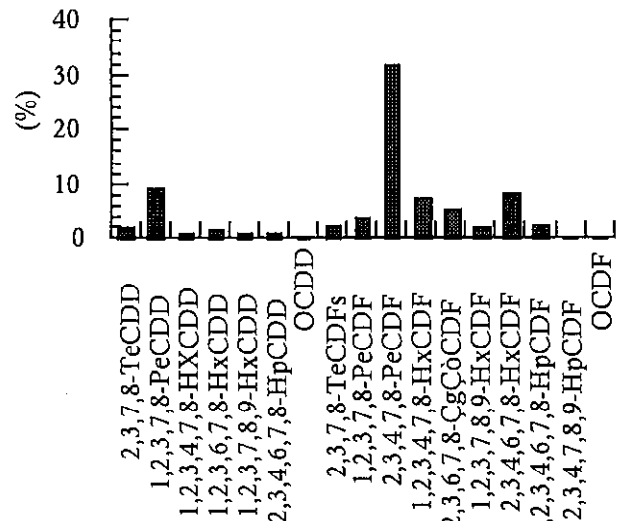


Fig.3 Relative ratio of PCDD/DF-TEQ for Total TEQ

4 まとめ

北九州市における環境大気中の PCDD,PCDF 及び Co-PCB の濃度について考察した。ダイオキシン類に関する環境基準は満足されている。環境大気中のダイオキシン類は燃焼排ガスに由来する部分が多いと考えられる。各異性体の毒性等量のうち、TEQ に占める割合が最も多いのは、2,3,4,7,8-PeCDFであった。

5 文献

- 1) 環境省：「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」平成12年5月
- 2) 環境省：平成13年度ダイオキシン類に係る環境調査結果 平成14年11月
- 3) 先山孝則ほか，第8回環境化学討論会講演要旨集，88-89 (1999)

## LC/MSによる化学物質分析法の基礎的検討(13)

—食品衛生法対象農薬の同時検出法の検討—

樋口雅之

第11回 環境化学討論会(箱根町)

平成14年6月

食品中農薬に関しては229種が食品衛生法に基づく「食品、添加物の規格基準」(昭和34年10月28日厚生省告示)によって基準値と試験法が定めている。これらの農薬の試験法に汎用されているHPLC-UV法は、被検成分に対する選択性が十分ではなく、また、一斉分析法への適用も困難である。ここでは、食品中農薬を監視するための分析作業の効率化及び選択性の向上を図る目的で、LC/MSによるカーバメート系及び尿素系農薬の同時検出方法を検討した。

対象とした農薬はOxamyl、Aldicarb、Bendiocarb、Menthabenzthiazuron、Prinicarb、Ethiofencarb、Carbaryl、Fenobucarb、Diflubenuron、Tebufenzide、Pencycuron、Hexaflumuron、Flufenoxuron及びChlorfluazuronの14種である。

今回の検討の結果、全ての物質で0.05、0.5 µg/mLの範囲で良好な直線性が得られた。また、検量線の最低濃度(0.05 µg/mL)を繰り返し測定して求めた装置検出限界はBendiocarbの0.009 µg/mLからOxamylの0.029 µg/mLの範囲であった。

## 北九州市民のフェノール類の1日摂取量調査

川村誠二、苗床江理、大和康博、高橋正規

岩寄吉哉(独)農林水産消費技術センター門司センター)

第39回全国衛生化学技術協議会(山形市)

平成14年11月

### 【はじめに】

内分泌攪乱作用が疑われているビスフェノールAやノニルフェノール等のアルキルフェノール類は、樹脂の原料や添加剤、界面活性剤、農薬製剤等の用途で幅広く使用されている。これらフェノール類は環境中のみならず、多くの食品中からも検出されている。

そこで食品を介して、これらフェノール化合物をどの程度摂取しているか、国民栄養調査の北九州市地域のデータを基に推定した。

### 【方法】

平成12年国民栄養調査結果の北九州市の食品摂取量データに基づき、食品を16群に分類して購入食品を決定し、153種の食品を北九州市内のスーパーで購入した。各食品を摂取量に応じて秤量し、食品群毎にステンレス製のマルチブレンダーミルで均一に破碎混合して試料とした。さらにそれらの食品群を表1のように6群に分類して分析用試料とした。

分析方法は、「内分泌かく乱化学物質の健康影響に関する検討会報告書追補」(平成13年12月26日、厚生労働省医薬局化学物質安全対策室)の食品中の4-ノニルフェノールの分析法を用いた。概要は次のとおりである。試料からアルカリ性エタノールで加熱還流して抽出し、精製後、ヘptaフルオロブチル(HFB)誘導体とした後にガスクロマトグラフ/質量分析計により測定した。

### 【結果と考察】

操作ブランクで検出された2,4-ジクロロフェノール(2,4-DCP)、4-tert-ブチルフェノール(4-tert-BP)、4-tert-オクチルフェノール(4-tert-OP)及び4-ノニルフェノール(4-NP)については、測定値からブランク値を差し引いた値を検出値とした。

表1 食品群別摂取量

群	A	B	C	D	E	F
食品群 (摂取量g)	米・米加工品 170.4	種実類、いも類 47.9	魚介類	肉類 75.2	乳類	砂糖・菓子類 34.8
	米以外の穀類 89.0	豆類 62.8		卵類 28.5		油脂類 15.9
		果実類 109.8				調味料・嗜好飲料 189.0
		緑黄食野菜 94.6				その他の食品 3.0
		その他の野菜 159.6				
		きのこ類、海草類 17.0				
摂取量(g)	259.4	491.7	105.5	103.7	119.9	242.7

今回測定した11種類のフェノール化合物のうち6種類が検出された。4-NPは、B、C、D群から6.9~12.8ng/g検出され、検出率、濃度ともに最も高かった。4-NPは、多種の食品中から検出され、特に魚介類から高濃度で検出されている<sup>1)</sup>。4-NPはフェノール系化合物のなかでも広く環境中から検出されるとともに、食品包装用のポリ塩化ビニル製ラップフィルムやトレイの材質である耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)から溶出することが報告されており<sup>2)</sup>、輸送時や販売時の包装資材、調理加工時の器具などからの接触移行の可能性が指摘されている。今回調査に用いた食品は、すべてスーパーで購入したもので、B、C、D群の食品はプラスチック製の袋やトレイにラップ包装をしたものが多かった。

表2 群別の検出濃度

(単位：ng/g)

群	A	B	C	D	E	F	検出限度
2,4-ジクロロフェノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1
4-tert-ブチルフェノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.2
4-sec-ブチルフェノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1
4-tert-アミルフェノール	ND	0.40	ND	ND	ND	ND	0.05
4-n-アミルフェノール	ND	0.30	0.27	ND	ND	ND	0.05
4-n-キシルフェノール	ND	0.37	ND	ND	ND	ND	0.05
4-tert-オクチルフェノール	1.23	1.54	ND	ND	ND	ND	0.1
4-n-ヘプチルフェノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.1
4-n-ヘキシルフェノール	ND	ND	0.33	ND	ND	ND	0.1
4-n-ニルフェノール	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.05
4-ニルフェノール(Mix)	ND	10.5	12.8	6.9	ND	ND	5

表3 フェノール類の1日摂取量

(単位:  $\mu\text{g}$ )

群	A	B	C	D	E	F	合計
2,4-ジクロロフェノール	(0.13)	(0.25)	(0.053)	(0.052)	(0.060)	(0.12)	0.665
4-tert-ブチルフェノール	(0.026)	(0.049)	(0.011)	(0.010)	(0.012)	(0.024)	0.132
4-sec-ブチルフェノール	(0.013)	(0.025)	(0.005)	(0.005)	(0.006)	(0.012)	0.066
4-tert-ペンチルフェノール	(0.006)	0.20	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.006)	0.221
4-n-ペンチルフェノール	(0.006)	0.15	0.028	(0.003)	(0.003)	(0.006)	0.196
4-n-ヘキシルフェノール	(0.006)	0.18	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.006)	0.201
4-tert-オクチルフェノール	0.32	0.76	(0.005)	(0.005)	(0.006)	(0.012)	1.108
4-n-ヘプチルフェノール	(0.013)	(0.025)	(0.005)	(0.005)	(0.006)	(0.012)	0.066
4-n-オクチルフェノール	(0.013)	(0.025)	0.035	(0.005)	(0.006)	(0.012)	0.096
4-n-ニルフェノール	(0.006)	(0.012)	(0.003)	(0.003)	(0.003)	(0.006)	0.033
4-ニルフェノール(Mix)	(0.65)	5.16	1.35	0.72	(0.30)	(0.61)	8.79

( )は、フェノール類不検出の検体で、検出限度の1/2相当が含まれているものとして計算した。

その他、4-tert-ペンチルフェノール(4-tert-PeP)がB群から、4-n-ペンチルフェノール(4-n-PeP)がB、C群から、4-n-ヘキシルフェノール(4-n-HexP)がB群から、4-tert-OPがA、B群から4-n-オクチルフェノール(4-n-OP)がC群から検出された。2,4-DCP、4-tert-BP、4-sec-ブチルフェノール(4-sec-BP)、4-n-ヘプチルフェノール(4-n-HepP)、4-n-ニルフェノール(4-n-NP)はいずれの群からも検出されなかった。また、B群からは4-tert-PeP、4-n-PeP、4-n-HexP、4-tert-OP及び4-NPの5物質が検出され、C群からは4-n-PeP、4-n-OP、4-NPの3物質、A群からは4-tert-OP、D群からは4-NPが検出された。E、F群からはすべての化合物が検出されなかった。

1日の摂取量は、4-NPが8.79  $\mu\text{g}$ と一番多く、次いで4-tert-OPが1.1  $\mu\text{g}$ 、その他のフェノールは1  $\mu\text{g}$ 未満で、4-sec-BP、4-n-HepP、4-n-OP、4-n-NPは0.1  $\mu\text{g}$ 未満であった。

今回の調査では、4-NPが検出率、濃度ともに高かった。これは、今回購入した食品の中で、野菜、果物、魚介、肉類等の包装形態は、プラスチック製の袋やトレーにラップ包装のものが多く、食品中に含まれる4-NPだけでなく、包装材料からの移染の可能性も考えられる。今後は、食品の包装形態や季節的な食材の変化等を考慮した調査を行って行きたい。

- 参考文献 1) 佐々木久美子、高附巧、根本了、今中雅章、衛藤修一、村上恵美子、豊田正武：食品中のブチルフェノール及び2,4-ジクロロフェノールの分析，食衛誌，40,460 - 472 (1999)
- 2) 河村葉子、前原玉枝、飯嶋広代、山田隆：食品用プラスチック製品及び玩具中のニルフェノール，食衛誌,41,212 - 218 (2000)

# 北九州市における一般家庭の室内空気中の揮発性有機化合物濃度調査

梨田 実、徳崎 里美、大和 康博、高橋 正規  
第39回全国衛生化学技術協議会（山形市）

平成14年11月

## 【はじめに】

居住環境の化学物質の汚染については、いわゆる「シックハウス症候群」、「化学物質過敏症」等の健康問題が指摘され、注目を集めている。こうしたなか、平成12年6月に室内空気中のホルムアルデヒド、トルエン、キシレン等の揮発性有機化合物についての指針値が厚生労働省から示され、その後も物質が追加されている。居住環境の化学物質の存在状況把握については緒についたばかりであり、さらに調査を重ねる必要がある。そこで、北九州市において、これらの物質の一部について現状把握調査を実施したので、報告する。

## 【調査方法】

### 《対象住宅》

平成11～14年に、北九州市内の築後4ヶ月～29年の戸建住宅13戸、集合住宅6戸合計の19戸を選定し、室内及び室外それぞれ1ヶ所について調査を実施した。ただし、アルデヒド類については、平成12～14年に、14戸を対象に調査を実施した。

### 《対象物質》

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼン、テトラデカンの8物質

### 《採取方法及び測定方法》

試料採取は、「室内空気汚染に係るガイドライン」（厚生労働省）にある標準的測定方法に準じて行った。すなわち、室内及び室外の空気を100m<sup>3</sup>/分の流速で24時間吸引し、測定対象物質を捕集管に吸着させた。捕集した物質は、ガイドラインに示された溶媒で抽出したのち、ホルムアルデヒド類はHPLCで、それ以外のトルエン、キシレン等はGC/MSで測定した。

## 【結果と考察】

19戸の一般住宅について室内及び室外空気中の揮発性有機化合物について調査した結果、室内のアセトアルデヒドが1ヶ所、パラジクロロベンゼンが3ヶ所でガイドラインの指針値を超過した。その他については、指針値以下であった。（表1）測定値を全国調査<sup>1)</sup>、<sup>2)</sup>の平均値と比較すると、パラジクロロベンゼンを除いてほぼ同じか低い値であり、中央値（アルデヒド類除く）もほぼ同じか低い値であった。

指針値を超えた化合物についてみると、まず、アセトアルデヒドは、平均値、中央値ともにホルムアルデヒドと比べるとやや高かった。ホルムアルデヒドについては、現在の建材、接着剤等の使用削減対策状況を考えると、今後も指針値を超過することはないと思われる。一方、アセトアルデヒドについて、指針値はホルムアルデヒドの約半分と低いことや様々な食物やアルコールを含むもの、人そのものも発生源になり得ることなどからも、今後も指針値を超過することがあると思われる。次にパラジクロロベンゼンについてみると、他の化合物と比較して平均値と中央値の差が大きかった。これは、パラジクロロベンゼンの発生源である衣料用防虫剤の使用や使用量が室内濃度に大きく影響したものと思われる。なかでも、4200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と指針値を大きく超過した住宅では、採取時にパラジクロロベンゼンの臭気を感じ、実際に防虫剤の使用量も多かった。さらに、室外も他の家屋周辺に比べ高

いことから（表2の最大値）、この住宅では、ほかの部屋の濃度に大きく影響していることが推測された。

ヒトへの健康影響が心配されていた当初は、住居の建材、家具、塗料等からのホルムアルデヒドやトルエン等の揮発性有機化合物が問題であった。しかし、今回の調査において、建材由来と考えられるこれらの濃度は低かった。最近では、これら物質の削減対策も進み、建材からの揮発性有機化合物の発生量が少ないことを謳った住宅も販売されている。

これらのことから、今後は、建材等からの発生よりも、防虫剤や芳香剤の使用、喫煙等の居住者のライフスタイルが、室内の揮発性有機化合物濃度に影響を与える大きな要因となることも予想される。また、今回の調査は気温の低い冬に行ったため、今後は、揮発性有機化合物の放散量が増加する夏時期の調査を行っていきたい。

表1 揮発性有機化合物の測定結果（室内）

測定物質名	北九州市				全国平均				指針値
	最大値	最小値	平均値	中央値	最大値	最小値	平均値	中央値	
ホルムアルデヒド	47.0	7.84	27.0	26.4	97	0.9	28	—	100
アセトアルデヒド	58.1	17.3	30.0	29.3	400	1.0	21	—	48
トルエン	66.8	5.97	20.7	15.0	3389.8	0.200	98.3	25.4	260
キシレン	157	0.82	19.0	13.4	569.2	0.272	34.3	14.0	870
エチルベンゼン	80.9	1.82	10.7	7.24	501.9	0.100	22.5	6.8	3800
ステレン	2.76	ND	0.70	0.72	132.6	0.002	4.9	0.2	220
パラジクロロベンゼン	4200	0.39	288	13.0	2246.9	0.059	123.3	16.1	240
テトラデカン	8.44	1.04	3.89	3.38	1114.8	0.036	18.7	4.4	330

表2 揮発性有機化合物の測定結果（室外）

測定物質名	北九州市				全国平均			
	最大値	最小値	平均値	中央値	最大値	最小値	平均値	中央値
ホルムアルデヒド	5.33	ND	1.75	1.59	11	0.4	3.6	—
アセトアルデヒド	3.87	ND	1.25	1.30	8.7	0.7	3.1	—
トルエン	20.6	2.60	6.79	5.29	444.7	0.200	21.2	10.1
キシレン	10.8	0.47	3.62	2.82	92.8	0.103	6.5	3.4
エチルベンゼン	6.42	0.79	2.44	2.04	90.1	0.100	4.9	2.0
ステレン	0.72	ND	0.18	ND	6.7	0.001	0.2	0.1
パラジクロロベンゼン	9.45	0.14	1.17	0.54	129.3	0.042	4.9	1.4
テトラデカン	5.05	ND	2.21	1.57	56.5	0.002	2.1	0.7

参考文献 1)「居住環境内における揮発性有機化合物の全国実態調査」(厚生省、平成11年)

2)「室内空気中の化学物質に関する調査研究」平成10~12年度総合研究報告書(厚生科学研究費補助金研究報告書、平成13年)

# Pollution of Coastal Water by Man-made Chemicals

Kiwao Kadokami, Daisuke Jinya  
Tomomi Iwamura (Construction Bureau)  
Ryota Shinohara, Minoru Koga (Prefectural University of Kumamoto)  
ISOPE-2002 (Kitakyushu) 2002, May

## ABSTRACT

A study was carried out to elucidate the pollution by 285 chemicals in coastal waters around an industrial area, Japan and estimate their effects on aquatic organisms. The total number of chemicals detected was 180, and the mean concentration of each location ranged from 0.24 to 15.8  $\mu\text{g/l}$ . The risk of the detected chemicals to marine organisms was calculated by the quotient method; the division of a concentration by an end points such as a no-observed-effect concentration. Polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides contributed the most in the assessment. The quotient values were as high as toxic effects are expected to occur.

**KEY WORDS:** Gas chromatography/mass spectrometry; simultaneous analysis; chemicals; environmental survey; coastal water; ecological risk; quotient method.

## INTRODUCTION

The Environment Agency, Japan (EAJ, the former organization of The Ministry of Environment) has been carrying out nationwide environmental surveys on synthetic chemicals, since environmental pollution by PCB and organochlorine pesticides was found. They had already surveyed 782 kinds of chemicals up until 1999 and had detected 322 chemicals from environmental media; water, bottom sediments and air (EAJ, 1977 to 2000). We have cooperated with EAJ in doing the survey since 1974 and have detected several dozen chemicals in seawater. However, it was difficult to evaluate the whole environmental condition, because the number of chemicals was limited because of the restriction of the analytical methods. Thus, in order to know the complete conditions at present, we have developed an analytical method (Kadokami, Sato, Hanada, Shinohara, Koga, and Shiraishi, 1995a; Kadokami, Sato, Koga, and Shinohara, 1995b) which can simultaneously determine 285 compounds in a water sample.

It is known that fish and shellfish in the Seto Inland Sea, which is one of the most rich seas in terms of fishery resources in Japan, has been decreasing (Montani, 1996). The annual catch amounts of fish in 1982 reached a maximum of 320,000 tons, but it decreased to 190,000 tons in 1992. Shellfish also decreased from 120,000 tons in 1972 to 13,000 tons in 1992. This situation is the same as in Kitakyushu City (KCO, 1996) which is located on the west of the Seto Inland Sea. We considered that the adverse effects of chemicals could be one of the causes for the decrease. The purposes of the study are the following: (a) to elucidate the chemical pollution in coastal waters around Kitakyushu City; (b) to estimate

emission sources of chemicals detected; and (c) to estimate the ecological risk of detected chemicals to aquatic organisms.

## EXPERIMENTAL SECTION

### Description of Study Area

The location of the survey area and 18 sampling locations are shown in Fig. 1. The mean  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  value in the survey period and the depth of each location are also shown in Fig. 1. The population of Kitakyushu City and Shimonoseki City are 1,050,000 and 256,000. Kitakyushu is known as a heavy industrial city. The annual gross product of the manufacturing industry in Kitakyushu City was 987 billion yen in 1994; the steel industry and chemical industry were 662 and 162 billion yen (KCO, 1996), respectively. Most heavy industry and chemical factories are located along the coast,

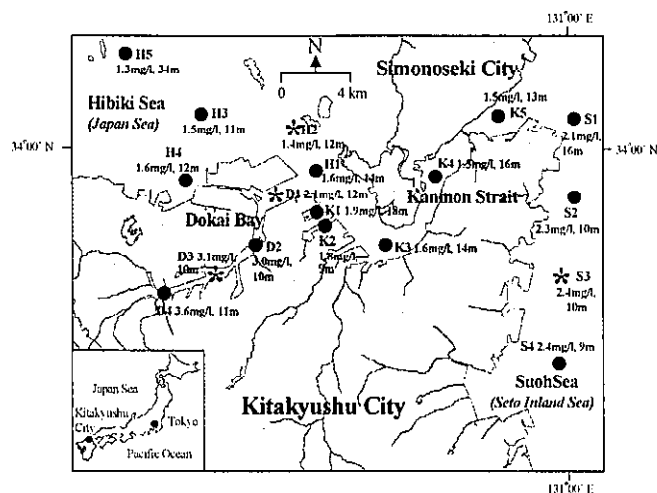


Fig. 1. Location of survey area and sampling locations. Samples were taken at 4 asterisk locations every month and were taken twice at 14 black circles from April 1995 to March 1996. Figures by each sampling location are the mean  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  during the survey period and the depth.

particularly around Dokai Bay, 13 km length and 0.7 km width. It is known through our previous studies that Dokai Bay has been heavily polluted with nutrients (Ueda, Tsutsumi, Yamada, Takeuchi, and Kido, 1994) and chemicals (EAJ, 1977 to 1995;

Uchimura, Ishikawa, Shinohara, and Kido, 1990). Hibiki Sea is a part of the Japan Sea and its COD<sub>Mn</sub> value is the lowest among the surveyed area. Suoh Sea is located on the west of the Seto Inland Sea. The Suoh Sea has a wide tidal flat coast. The land facing the Suoh Sea is a rural area, and rice planting is extensive. Kanmon Strait connects the Hibiki Sea and the Suoh Sea. The distance of the narrowest point is only 0.8 km. In 1995, 74,704 ships, including 8,257 with more than 100 measurement tons, sailed into Kitakyushu City (KCO, 1996).

### Sample Collection

During the survey period, April 1995 to March 1996, surface water samples for simultaneous analysis were collected every month at 4 locations (D1, D3, H2, S3), shown in Fig. 1, and twice, August 1995 and February 1996, at the other 14 locations.

### Preparation and GC/MS Analysis for 285 Chemicals

The 285 target chemicals are summarized in Table 1. The targets consist of chemicals that are regulated by laws relative to environmental protection in Japan or the USA and chemicals detected in the nationwide surveys (EAJ, 1977 to 1994). Thirty of endocrine disrupting chemicals (Kadokami, 1997) are included in the targets. Analysis of the chemicals was carried out according to the method that we developed (Kadokami, Sato, Hanada, Shinohara, Koga, and Shiraishi, 1995a; Kadokami, Sato, Koga, and Shinohara, 1995b), with some modifications of extraction conditions: reduction of volume of both samples and extraction solvent, and adjustment of pH of samples at 7.0. The recoveries, precision and detection limits of each chemical are shown in the previous papers (Kadokami, Sato, Hanada, Shinohara, Koga, and Shiraishi, 1995a; Kadokami, Jinya, Iwamura, and Tanizaki, 1998).

Table 1. Summary of the target chemicals and the chemicals detected

Compound	Compound	Number
Compounds consisting of CH	Aliphatic compounds	25 (21)
	Benzenes	16 (11)
	Polyaromatic compounds	43 (34)
	Others	4 (2)
Compounds consisting of CHO	Ethers	8 (4)
	Ketones	5 (5)
	Phenols	22 (16)
	Phthalates	9 (9)
	Others	8 (5)
Compounds consisting of CHN (O)	Aromatic amines	36 (21)
	Quinoline	1 (1)
	Nitro compounds	19 (14)
	Nitrosoamines	3 (0)
Compounds consisting of CHS (NO)	Others	1
		7 (5)
Compounds consisting of CHP (NOS)	Phosphoric esters	6 (4)
Pesticides	Insecticides	36 (11)
	Herbicides	20 (9)
	Fungicides	16 (7)
Total		285 (180)

Parentheses show the number of chemicals detected.

Two hundred and fifty milliliters of sample water was used for analysis. Before being extracted with dichloromethane, 13 g of

sodium chloride, a 2M phosphorus buffer (pH 7.0) and a mixed surrogate solution, which is used for confirming recoveries, were added to the sample. Extraction was carried out twice with dichloromethane (30 ml, 20 ml), using a mechanical shaker for 10 min each. Each extract was combined and dehydrated with anhydrous sodium sulfate, and concentrated to a few milliliters with a KD concentrator. Hexane (0.3 ml) was added to the concentrate and re-concentrated to less than 0.5 ml with a micro-snyder column. Prior to GC/MS measurement, a mixed internal standard solution was added to the concentrate. Finally, a one-microliter aliquot of the concentrate was injected into a GC-Ion trap MS (Finnigan Mat ITS40) with an auto-sampler. Method blanks were obtained the same procedure using water washed twice with dichloromethane.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Contamination Level at Each Sampling Location

The total number of chemicals detected reached 180 out of 285 target chemicals (Table 1). The maximum number of chemicals detected was 103 at D3 in January 1996, and the minimum number was 6 at H2 in March 1996. Fig. 2 shows the mean concentrations of each compound group classified as Table 1 at each sampling location. The concentrations of chemicals, particularly raw materials and intermediates for chemical syntheses, in Dokai Bay were much higher than those of the other areas. The cause of these high concentrations probably is chemical factories and a sewage treatment plant because the concentrations increased with getting nearer the factories. Several rivers also flow into the inner part of the bay and we found relatively high concentrations of pesticides in the rivers, hence the pesticide concentration is higher than the other areas. Several heavy industry and chemical factories are located near K1 and K2, thus these show relatively high concentrations. On the other hand, concentrations at the sampling locations far from the industrial area were less than 0.5 µg/l. The total concentration at H5, which is 7 km from Kyushu Inland, is the lowest: 0.242 µg/l including phthalates.

### Chemicals Detected at High Concentration Levels

Table 2 lists 10 chemicals detected at high mean concentrations that are calculated except not detected data. Several phthalates occupied the top of the list. Frequencies of di(2-ethylhexyl) phthalate, diheptyl phthalate and di-n-butyl phthalate that were above 10 µg/l were 17 times, 3 times and once, respectively. High concentrations of diheptyl phthalate and di-n-butyl phthalate were found not only at the inner part of Dokai Bay, but at other coastal areas. Such high concentrations were not frequently found, though this finding shows that the coastal area was polluted by them in spite of their readily biodegradable properties (FED, 1989a; FED, 1989b). In addition to their vast production amounts, 290,000 tons of di(2-ethylhexyl) phthalate and 7,500 tons of diheptyl phthalate in Japan in 1994 (CD, 1996), the cause of the high concentrations was that they are easily released into the aquatic environment through all kinds of effluents. Although 2,4-dinitroaniline, N-ethylaniline, 2,4,6-trichlorophenol and 1,3-dichloro-2-propanol had not been detected in the past nationwide survey by EAJ (EAJ, 1977 to 1995), they were detected in our survey, particularly at the inner part of Dokai Bay. High concentrations of dimethylsulfone were observed at D3 and D4 in Dokai Bay throughout the year. It is known that dimethylsulfone is formed by oxidation of dimethyl sulfide which is produced by microorganisms and algae (HSDB, 1997). Thus, the cause of the high concentration of dimethylsulfone is probably organisms.



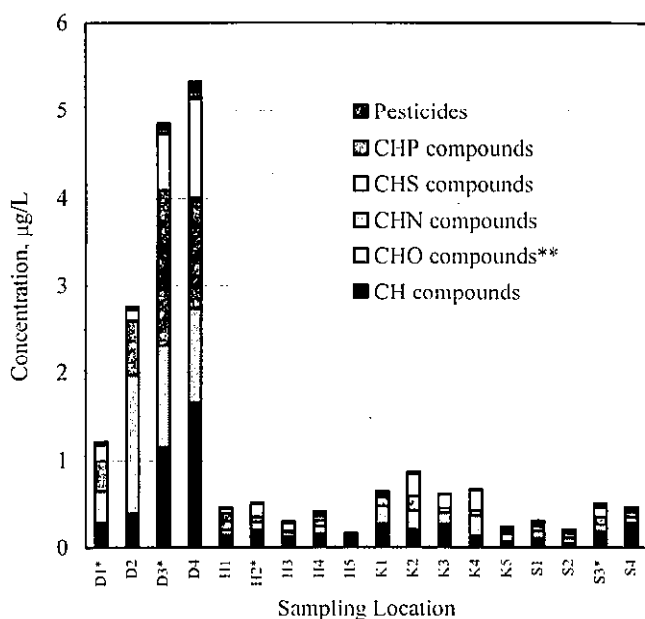


Fig. 2. Mean concentrations of each compound group at each sampling location. Not detected was considered to be zero. \* Samples were taken every month. The others are twice a year. \*\* Except phthalates from calculation.

Table 2. Chemicals detected at high concentration

No	Compound	Concentration, µg/l		Detected frequency, %
		Max	Mean*	
1	Di(2-ethylhexyl) phthalate	98	11	44.5
2	Diheptyl phthalate	16	9.9	8.4
3	Di-n-octyl phthalate	6.3	1.6	8.4
4	Dimethyl sulfone	4.4	0.75	19.3
5	Di-n-butyl phthalate	11	0.62	27.7
6	2,4-Dinitroaniline	0.47	0.35	2.5
7	Butyl benzyl phthalate	0.55	0.33	1.7
8	N-Ethylaniline	6.0	0.32	59.7
9	2,4,6-Trichlorophenol	5.7	0.29	42.9
10	1,3-Dichloro-2-propanol	1.0	0.19	63.9

\* Mean concentration was calculated except not detected samples.

### Chemicals Detected with a High Frequency

Chemicals detected with a high frequency are listed in Table 3. The most frequently detected compound is benzothiazole. This compound is used as a vulcanization-accelerator for rubber products such as tires. The sources, therefore, seem to be automobiles. High correlation ( $r=0.982$ ) of concentrations between carbazole and diphenylamine indicates common origins, however their origins were not known. Acenaphthene, acenaphthylene, acetophenone and nitrobenzene were detected at high concentrations with high frequencies in Dokai Bay, because they are used as raw materials in

chemical industries and are by-products of coke production. 2-Nitrophenol was detected at all locations with about the same concentration. It is reported that 2-nitrophenol is emitted in vehicular exhaust gas and is produced by photooxidation of aromatic hydrocarbons with nitric oxide in air (FED, 1989c).

Table 3. Chemicals detected with high frequency

No	Compound	Detected frequency, %	Concentration, µg/l	
			Max	Mean*
1	Benzothiazole	100	0.65	0.076
2	Carbazole	91.6	0.43	0.014
3	Dimethyl phthalate	88.2	0.58	0.034
4	Acenaphthene	84.0	0.067	0.010
5	2-(Methylthio) benzothiazole	82.4	0.085	0.012
6	2-Nitrophenol	79.8	0.17	0.050
7	Acenaphthylene	79.0	0.020	0.0041
8	Acetophenone	78.2	0.29	0.032
9	Nitrobenzene	75.6	1.0	0.13
10	Diphenylamine	74.8	0.94	0.028

\* Mean concentration was calculated except not detected samples.

Halogenated chemicals detected with high frequencies are listed in Table 4. The halogenated chemicals, except for tris(2-chloroethyl) phosphate, were mainly detected in Dokai Bay. Uchimura and Shinohara (1988) had surveyed 11 kinds of chlorobenzenes in coastal waters around Kitakyushu City from 1980 to 1984, and had found dichlorobenzenes (DCB) and trichlorobenzenes. In this survey the concentration of 1,4-DCB was higher than that of 1,2-DCB as well as that of the results of survey by EAJ (EAJ, 1977 to 1996). However we found a reverse result particular to Dokai Bay. The difference between 1,2-DCB and 1,4-DCB increased the closer to the inner part of the bay. The influence of factories located at the inner part of the bay probably causes the difference.

Ishikawa, Taketomi, and Shinohara (1985a) had found tris(2-chloroethyl) phosphate from seawater in the same area as our survey and had determined the main emission sources of organophosphoric esters (OPEs): effluents from factories and municipal sewage treatment facilities (Ishikawa, Shigezumi, Yasuda, and Shigemori, 1985b). In our study, 4 OPEs, including tris(2-chloroethyl) phosphate, were found and their concentration were the same level as it had been 12 years before. Although OPEs have the same toxicity as organophosphorus pesticides (Fukushima, 1994), reports on these esters are more infrequent than those on the pesticides. Further investigation on OPEs is needed.

Table 4. Halogenated chemicals detected with high concentration

No	Compound	Concentration, µg/l		Detected frequency, %
		Max	Mean*	
1	2,4,6-Trichlorophenol	5.7	0.29	42.86
2	1,3-Dichloro-2-propanol	1.0	0.19	63.87
3	1,2,4-Trichlorobenzene	0.77	0.096	43.70
4	1,2-Dichlorobenzene	0.57	0.072	43.70
5	3,4-Dichloroaniline	0.41	0.057	25.21
6	2,6-Dichlorophenol	0.21	0.039	36.13
7	2,4-Dichlorophenol	0.38	0.039	36.13
8	1,4-Dichlorobenzene	0.12	0.035	31.93
9	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	0.114	0.035	23.53
10	Tris(2-chloroethyl) phosphate	0.131	0.034	56.30

\* Mean concentration was calculated except not detected samples.

### Pesticides

The number of pesticides detected is 27 out of 72 pesticides (Table 1). Pesticides detected with a high frequency are listed in Table 5. Pesticide concentrations were higher during the growing season as compared with the non-growing season, in particular S3: more than 0.03 µg/l in summer (0.338 µg/l in July 1995) and below 0.01 µg/l in the other seasons. The herbicide thiobencarb, commonly applied to paddy fields, was detected in all areas in July 1995. Concentrations of the herbicides (simetryn, thiobencarb, molinate, bromobutide, esprocarb and mefenacet) applied for paddy fields had high correlations (mean  $r=0.876$ ) each other. In addition, carbaryl (insecticide) and tricyclazole (fungicide) also highly correlated (mean  $r=0.858$ ) with these herbicides. From these findings, these pesticides are used at the same season. On the other hand, though the correlation between the fungicides flutolanil and isoprothiolane, also applied to rice, was high ( $r=0.889$ ), these had low correlations with other pesticides used for paddy fields. This difference is due to difference application time. Other pesticides, terbucarb (MBPMC), diazinon and fenitrothion (MEP), also had low correlations, because these use is not for paddy fields. The insecticide fenobucarb is usually detected in summer at other area in Japan. In this survey, however, it was detected at all seasons and its concentration increased the closer to the inner part of Dokai Bay. In addition, a factory producing pesticides is located at a coast of the inner part of the bay. Thus fenobucarb seems to be discharged from the factory.

Relatively high concentrations of 1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexanes (HCHs) were found at the inner part of Dokai Bay. HCHs was produced 389,000 tons until the ban on production 25 years ago, and had accounted for 90 % of organochlorine pesticides in Japan (HSDB, 1997). In addition, it was reported that the insecticides were highly persistent in soil: 4 % of the applied  $\alpha$ -HCH remained in the soil after 15 years (FED, 1991), and  $\beta$ -HCH is the most persistent in soil (HSDB, 1997). We also detected HCHs in rivers flowing into Dokai Bay. Thus HCHs detected are leached from soil and flow into the bay through rivers. However, the concentration was one-tenth of the result of the survey carried out by Suzuki in 1981 (Suzuki, 1983).

Table 5. Pesticides detected with high frequency

No	Compound	Concentration, µg/l		Detected frequency, %
		Max	Mean*	
1	Fenobucarb(BPMC)	0.074	0.015	58.8
2	Isoprothiolane	0.040	0.010	26.1
3	Flutolanil	0.044	0.009	22.7
4	Terbucarb (MBPMC)	0.008	0.003	18.5
5	Bromobutide	0.064	0.016	12.6
6	Thiobencarb	0.068	0.015	12.6
7	$\alpha$ -Hexachlorocyclohexane ( $\alpha$ -HCH)	0.007	0.003	12.6
8	$\beta$ -Hexachlorocyclohexane ( $\beta$ -HCH)	0.022	0.010	7.6
9	Diazinon	0.017	0.006	7.6
10	Fenitrothion (MEP)	0.013	0.008	3.4

\* Mean concentration was calculated except not detected samples.

### Estimating Risk of Detected Chemicals to Marine Organisms

The effects of the detected chemicals on aquatic organisms are estimated by the quotient method (Yoshioka and Ose, 1993; Suter, 1995; EPA, 1996). The quotient method is the division of the environmental concentration (EC) by some toxicological benchmark concentration (TBC) such as a no-observed-effect concentration. If the quotient (Q) is greater than one,

$$Q = EC/TBC > 1$$

then a toxic effect is expected to occur. Since the method is the simplest quantitative technique for estimating ecological risks, it is the only assessment method that is used with any frequency. We obtained toxic data on aquatic organisms from 4 literatures: Clean Water Act (CWA) (IRIS, 1997), The Pesticide Manual (PM) (BCPC, 1997), toxic data published by The Ministry of Environment (TDME) (ME, [www.env.go.jp/chemi/sesaku/seitai.html](http://www.env.go.jp/chemi/sesaku/seitai.html)) and Water Quality Standards for Fishery (WQSF) (NSSHK, 1995). However only 110 chemicals' TBC could be obtained in the 180 detected chemicals. An elaboration of the method applies factors to TBC to account for extrapolations and uncertainties. We used factors of 0.1 for both variations in species sensitivity (SS) and the acute/chronic extrapolation (A/C). We obtained TBC as follows: acute toxicity of marine in CWA multiplied by A/C's factor of 0.1; acute toxicity of PM and of TDME multiplied by both SS's and A/C's factors of 0.01; and the no-observed-effect concentration for daphnia multiplied by SS's of 0.1. We directly used chronic toxicity of marine in CWA and standards in WQSF as TBC. Table 6 lists 10 high Q value chemicals in order of Q value. The Q value of Benzo(a)pyrene (B(a)P) has the largest. Hanada, Ishikawa, Sueta and Kido (1990) have reported that the sediment of Dokai Bay was heavily polluted by PAHs, and one of the sources of PAHs was the effluent from coke oven facilities. Since many kinds of PAHs are produced during coke production, the risk of PAHs is surely higher than the estimated value. The chemicals in Table 6 are ubiquitous compounds or pesticides.

Table 6. Chemicals having high Q value

No	Compound	Max	Mean*	Detected frequency, %
1	Benzo(a)pyrene (B(a)P)	11.6	1.44	51.3
2	Di(2-ethylhexyl) phthalate	1.64	0.09	44.5
3	Fenitrothion (MEP)	1.30	0.12	3.36
4	β-Hexachlorocyclohexane (β-HCH)	0.65	0.05	7.56
5	Chlorpyrifos	0.36	0.18	0.84
6	Fenobucarb	0.25	0.03	58.8
7	Carbaryl (NAC)	0.23	0.05	0.84
8	Diheptyl pathalate	0.23	0.05	8.40
9	α-Hexachlorocyclohexane (α-HCH)	0.21	0.04	12.6
10	δ-Hexachlorocyclohexane (δ-HCH)	0.15	0.03	3.36

\* If any analyte was below the detection limit, half of the detection limit was used in the calculation of the mean of ecological risk.

Appearance frequency of high Q values is also very important to evaluate a toxic effect of a chemical. If a high Q value appears only once for a short period, the effect will be ignored except its concentration is higher than the concentration that exerts acute toxicity. Thus we estimated probability that Q value of each chemical is larger than 1 at 4 points where samples were taken every month. Since environmental concentrations of pollutants usually show skewed distributions, we estimated the probabilities after transforming the analytical results to logarithmic values. As a result, only B(a)P had more than 1 % of probability; the probabilities that the Q values of B(a)P at D3 and D1 exceed 1 were 96 % and 40 %, respectively. Therefore, some effects on marine organisms by B(a)P was suspected to occur in Dokai Bay.

### Estimating The Sum of Ecological Risk to Marine Organisms

Ecological risk (ER) at a particular site is defined as the sum of Q on the supposition that there are no antagonistic effects or synergistic effects.

$$ER = \sum(EC_i/TBC_i) = \sum Q_i \quad (1)$$

where  $EC_i$  is the mean concentration of a chemical (i);  $TBC_i$  is TBC of a chemical (i). If any analyte was below the detection limit, half of the detection limit was used in the calculation of the mean concentration. The ER of each location is listed in Table 7. Water Quality Standards for Fishery (NSSHK, 1995) suggests that less than 1 ER is desirable for aquatic organisms. ER of the sampling locations where are located in Dokai Bay and small bays were larger than 1. We estimated probabilities that ER at the 4 locations where samples were taken every month are larger than 1. Calculations were done on the assumption that ER values show skewed distributions. Probabilities of ER exceeding 1 at D3, D1, H2 and S3 are 99.6, 89.1, 13.1 and 21.2 %, respectively. From the results, it was confirmed that marine organisms in Dokai bay, in particular the inner most part of the bay, are very likely to be adversely affected by chemicals. On the other hand, it was also confirmed that pollution by chemicals at other coastal areas around

Kitakyushu City is not serious for marine organisms. This calculation results agree with the results of the biological survey reported by Kajiwara and Yamada (1997); the activity of benthos living in the inner part of the bay was lower than that in the other areas.

Fig. 3 graphs the ER of each chemical group at the 4 locations. PAHs, pesticides and phthalates occupied almost of the entire ecological risk; PAHs were the main chemicals in Dokai Bay. There are no TBC data on 70 chemicals including PAHs and halogenated compounds that are predicted to have a relatively high risk due to their structures. If TBC are obtained for all detected chemicals, the ER certainly becomes larger. In order to remedy water quality for aquatic organisms, a high priority must be put on the reduction of the emission and consumption amounts of chemicals having a high ecological risk such as PAHs and pesticides.

Table 7. Ecological risk (ER\*) at each sampling location

Sampling location	D1	D2	D3	D4	
ER	1.70	0.97	6.77	6.84	
Sampling location	K1	K2	K3	K4	K5
ER	1.30	1.56	0.88	0.71	0.74
Sampling location	H1	H2	H3	H4	H5
ER	1.03	0.78	1.05	0.71	0.68
Sampling location	S1	S2	S3	S4	
ER	0.91	0.65	0.83	0.72	

\* ER is calculated using the formula.  $ER = \sum(EC_i/TBC_i) = \sum Q_i$ , where  $EC_i$  is the mean concentration of a chemical (i) not including undetected data;  $TBC_i$  is a toxicological benchmark concentration of the chemical (i). Compound classes correspond to Table 1. ER of CHN, CHS and CHP compounds were ignored because of their small ER.

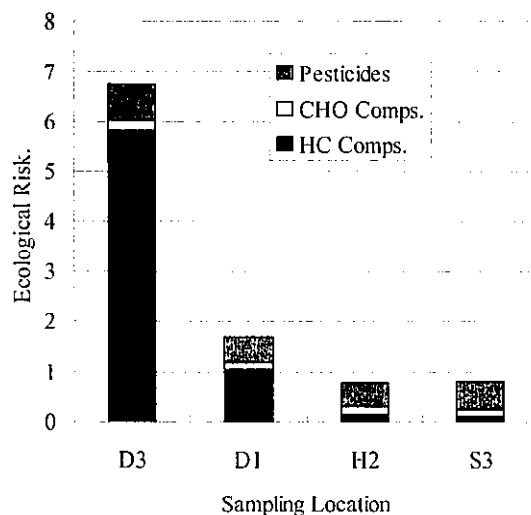


Fig. 3. Ecological risk (ER) at the 4 locations where samples were taken every month. \* ER is obtained by the same way as Table 7.

## CONCLUSIONS

The results of the study are as follows. (1) The total number of chemicals detected reached 180 out of 285 target chemicals. (2) The mean concentration of each location ranged from 0.24 to 15.8 µg/l. Concentrations increased with getting nearer emission sources. (3) Most of the chemicals detected at high concentrations were phthalates and the others were raw materials of chemical production. (4) Benzothiazole, which is used as a vulcanization-accelerator for rubber products such as tires, was detected with the highest frequency. 2-Nitrophenol, whose occurrence seemed to be exhausted gas, was also detected everywhere with a high frequency. PAHs discharged from coak production were mainly detected in the closed bay. (5) Detection of pesticides used at present reflected their uses and time of use; the pesticides used for paddy fields were mainly found in summer; the others were detected throughout the year. HCHs, which were banned to use 25 years ago, were detected at relatively high concentrations. This finding indicates that residual HCHs leach from soil. (6) The ecological risk calculated by the quotient method, the division of the environmental concentration by some toxicological benchmark concentration, showed that the closed bay was not suitable for aquatic organisms. (7) B(a)P had the highest ecological risk among the detected chemicals. Several pesticides ranked high ecological risk.

## ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Professor Y. Yoshioka (Ohita University) for his advice on ecological risk. We also wish to thank the staff of the Kitakyushu City Environmental Bureau who helped us to take samples.

## REFERENCES

- BCPC (1997). *The Pesticide Manual*, 11th ed. (Edited by Tomlin C.) British Crop Protection Council, Surrey, UK.
- CD (1996). *12996 of Chemical Products*, The Chemical Daily Co., Tokyo, pp 971-972 (in Japanese).
- EAI (1977 to 2000). *Chemicals in the Environment*, Environmental Health and Safety Division, Environmental Agency, Japan, Tokyo (in Japanese).
- EPA (1996). *Proposed Guidelines for Ecological Risk Assessment*. EPA/630/R-95/002B. Risk Assessment Forum, EPA: Washington, DC.
- FED (1989a). *Fate and Exposure Data Vol. I*, (Edited by Howard P. H.), pp 217-218. Lewis Publishers, Inc. MI.
- FED (1989b). *Fate and Exposure Data Vol. I*, (Edited by Howard P. H.), pp 431-438. Lewis Publishers, Inc. MI.
- FED (1989c). *Fate and Exposure Data Vol. I*, (Edited by Howard P. H.), pp. 279-285. Lewis Publishers, Inc. MI.
- FED (1991). *Fate and Exposure Data Vol. III*, (Edited by Howard P. H.), pp. 434-448. Lewis Publishers, Inc. MI.
- Fukushima, M (1994). In *Thinking about marine environment*, pp 41-44. Kouseikakukouseisya, Tokyo (in Japanese).
- Hanada, Y, Ishikawa, S, Sueta, S, and Kido, K (1990). "The Characteristics and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sea Sediments in Kitakyushu Area." *Eisei Kagak*, **36**, pp 8-14 (in Japanese).
- HSDB (1997). *Hazardous Substances Data Bank in CHEM-BANK (CD-ROM)*, Silver Platter International N.V., Amsterdam, Netherlands.
- IRIS (1997). *Integrated Risk Information System in CHEM-BANK (CD-ROM)*, Silver Platter International N.V.: Amsterdam, Netherlands.
- Ishikawa, S, Taketomi, M, and Shinohara, R (1985a). "Determination of Trialkyl and Triaryl Phosphates in Environmental Samples," *Water Res*, **19**, pp 119-125.
- Ishikawa, S, Shigezumi, K, Yasuda, K, and Shigemori, N (1985b). "Determination of organic phosphate esters in factory effluent and domestic effluent." *Suishituidaku Kenkyu*, **8**, pp 529-535 (in Japanese).
- Kadokami, K, Sato, K, Hanada, Y, Shinohara, R, Koga, M, and Shiraishi, H (1995a). "Simultaneous Determination of 266 Chemicals in Water at ppt Levels by GC-Ion Trap MS." *Anal. Sci*, **11**, pp 375-384.
- Kadokami, K, Sato, K, Koga, M, and Shinohara, R (1995b). "Simultaneous Determination of 285 Chemicals in Water at ppt Levels by GC-Ion Trap Mass Spectrometry." *Anal. Sci. Technol*, **8**, pp 771-778.
- Kadokami, K, Jinya, D, Iwamura, T, and Tanizaki, T (1998). "Chemical Pollution in Coastal Waters around Kitakyushu City and Their Origins." *J. Environ. Chem*, **8**, pp 435-453.
- Kadokami, K (1997). In *Endocrine disrupting chemicals*, pp 67-88. Kankyoshinbunsha, Tokyo (in Japanese).
- Kajiwara, Y and Yamada, M (1997). "Study on Occurrence Characteristics of Sessile Animals and Classification of Eutrophic Level in Dokai Bay." *Nippon Suisan Gakkais*, **20**, pp 185-192 (in Japanese).
- KCO (1996). *Annual Report on Kitakyushu City*; Kitakyushu City Office: Kitakyushu City (in Japanese).
- Montani, S (1996). In *Natural resources and environment in the Seto Inland Sea* (Edited by Okaichi T., Komori S. and Nakanishi H.), pp. 1-37. Kouseikakukouseisya, Tokyo (in Japanese).
- NSSHK (1995). *Water Quality Standards for Fishery*, Nihon Suisan Shizen Hogo Kyokai, Tokyo (in Japanese).
- Suter, GW (1995). "Introduction to ecological risk assessment for aquatic toxic effects." In *Fundamentals of Aquatic Toxicology* (Edited by Rand G. M.), pp 803-816. Taylor & Francis, PA.
- Suzuki, M (1983). "A Selected Ion Monitoring Method for Environmental Contaminants (I) Hexachlorocyclohexane Isomers in Aquatic Environment." *Biomed. Mass Spectrom*, **10**, pp 352-357.
- Uchimura, Y and Shinohara, R (1988). "Chlorobenzenes in aquatic environment in the Kitakyushu area." *Suishituidaku Kenkyu*, **11**, pp 123-127 (in Japanese).
- Uchimura, Y, Ishikawa, S, Shinohara, R, and Kido, K (1990). "Chemicals in Dokai Bay." *Zenkoku kougaiken zasshi*, **15**, pp 98-104 (in Japanese).
- Ueda, N, Tsutsumi, H, Yamada, M, Takeuchi, R, and Kido, K (1994). "Recovery of the Marine Bottom Environment of a Japanese Bay." *Mar. Pollut. Bull*, **28**, pp 676-682.
- Yoshioka, Y, and Ose, Y (1993). "A Quantitative Structure-Activity Relationship Study and Ecotoxicological Risk Quotient for the Protection from Chemical Pollution." *Environ. Toxicol. Water Quality*, **8**, pp 87-101.

# A Comparison of Bioaccumulated Dioxins in Freshwater Fish

Kiwao Kadokami

第2回内分泌攪乱化学物質問題等に関する日韓共同シンポジウム（つくば市）

平成14年12月

## 1 Research Outline

Unable to plan joint studies, including selection of the fish species to be examined, to be conducted with researchers in South Korea in 2002, we were prevented from analyzing dioxins using actual test samples. Therefore, we assembled results from studies investigating dioxins in freshwater fish (carp) conducted by Ministry of the Environment and evaluated the amounts of bioaccumulated dioxins in Japanese freshwater fish while continuing to draw up plans for studies in which the necessary analyses would be made. Referring to the results of our analyses, we drew up concrete plans for studies and then presented them to the corresponding South Korean team. It was then determined exactly what would be covered in the studies to be implemented by the joint Japan–Korean research group from 2003 onward.

## 2 Conclusions

- 1) We found that carp in the Kanto region have bioaccumulated dioxin concentrations of 2.98 pg-TEQ/g (wet weight) and 209 pg-TEQ/g (lipid basis).
- 2) We found that dioxin concentration (wet weight) increases proportionally with the fat (lipid) content, indicating the appropriateness of using concentrations calculated on a lipid basis in comparing amounts of bioaccumulated dioxins.
- 3) Six months after spawning, there was no difference in the amount of bioaccumulated dioxins according to sex. This confirms that sex of the samples need not be considered if the samples are collected six months after the spawning season of the species being studied.
- 4) We found differences in bioaccumulated dioxin levels ranging from a factor of 3.40 to 7.61 (lipid basis) among samples taken from the same site, indicating that analyses of heterogeneous samples is necessary for continuation of efficient studies. Moreover, analyses of at least 20, or if possible, 30 samples from each of the four sites studied is necessary to achieve an interval estimation of the population mean with a 95% confidence limit whereby the interval estimation remains within  $\pm 20\%$  of the point mean.
- 5) Bioaccumulated Co-PCBs accounted for approximately 55% of all bioaccumulated dioxins in TEQ concentrations; this figure is lower than that for marine fish.
- 6) The proportion of 1,3,6,8-TCDD and 1,3,7,9-TCDD in total PCDD/DF concentrations varied greatly with the site, while the congener profiles for each site also varied, indicating that the dioxins at each site originated from different sources.

## Concentrations of endocrine disrupting-chemicals in the environment in Japan

Kiwao Kadokami, Yoshihumi Hanada

第76回日本薬理学会年会、第80回日本生理学会大会(福岡市)

平成15年3月

According to Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors (EDs) (SPEED '98) in May 1998, Environmental Agency (the former organization of Ministry of the Environment (ME)) has carried out the nationwide environmental survey in 1999. The number of target chemicals was 67, and the number of sample, which consisted of air, water, bottom sediment and organisms, reached to 2,430; this large scale was unprecedented survey in the world. Nine of 10 chemicals were detected in 198 air samples. Twenty-seven of 61 chemicals were found in 1,177 water samples, but only 7 substances were higher than the past survey levels. Twenty-four substances of 61 were found in 266 sediment samples. In aquatic organisms, one-third of the targets, 22 of 61 substances were detected. Since this survey has been conducted every year from 1999, temporal trend of concentrations can be evaluated. The concentration of nonylphenol, which has been officially acknowledged as ED by ME, has been gradually decreasing. A part of organochlorines has also decreased their concentrations, but most of them have not changed. These persistent chemicals have been detected in not only organisms but blood and umbilical cords of human. This finding indicates that every Japanese including fetus is polluted with them. In addition, it is reported that these chemicals could affect the immunity system when one is exposed to them at relatively low concentration levels for a long time. Further research therefore is needed to clarify the effects of EDs on sensitive populations, especially fetuses and babies.

## Success Story from Industrial Pollution and Research on Present Environmental Problems in Dokai Bay, Kitakyushu City, Japan

—Success Story from Industrial Pollution and Outline of new Research—

Machiko Yamada, Manabu Suzuki

ISOPE-2002(Kitakyushu)

2002, May

Environmental measurement of Dokai Bay surrounded by a Japanese leading heavy and chemical industrial area is evaluated as one of the success instances from the heavy industrial pollution which degraded the bay's ecosystem to be called "the dead sea". After the restoration, the bay newly encounters the water pollution including man-made chemical contamination and eutrophication. We start the comprehensive investigation and research reviving the rich aquatic ecosystem. In this paper, we reported the outline of condensed and typical water pollution history of the bay and our present results and plan of new research improving the bay's ecosystem.

## TNTにより誘起された、体外培養の染色体異常は抗酸化酵素で押さえられる

花田秀樹, 柏木昭彦, 柏木啓子, 吉里勝利(広島大)

武石全慈(北九州市自然史博), 倉本満(北九州環境ホルモン委)

小野勇一(北九州環境ホルモン委), 門上希和夫

日本動物学会第73回大会(金沢市)

平成14年9月

2,4,6-トリニトロトルエン(TNT)は広く使用されているが、重大な環境汚染物質であり、突然変異性を有する。0.001 から 0.1ppm の濃度の TNT をカエル白血球細胞の培養液に添加したのち 24 時間放置すると、全濃度で染色体異常が起こった。しかし、抗酸化酵素や抗酸化物質を加えると、染色体異常が著しく減少した。TNT によるカエル白血球の染色体異常の誘起に活性酸素種が関係していると思われる。

# 化学物質と環境

門上希和夫  
市民のための環境セミナー（北九州市）  
平成14年11月

## 1 はじめに

現在の人類の繁栄の基礎となっているものの一つに化学物質がある。農作物の増産には農薬や肥料が必要であり、衣服や化粧品など我々の身の回りには化学物質があふれている。このように化学物質は、人類の生存にとって欠かせないものであり、全世界で約10万種が生産され、毎年1000～2000種増加している。また、生産量は年間4億トンにも達している。その反面、一部の化学物質は、使用や廃棄を通して環境汚染を引き起こし、人間の健康や自然生態系に悪影響を及ぼしている。しかし、化学物質に関する情報は非常に限られており、多くの市民がその影響に不安を感じている。ここでは、化学物質による環境汚染の現況と濃度を評価する上での問題点を示し、今後どのように化学物質に対応していくべきか私見を述べる。

## 2 全国及び北九州市の化学物質汚染状況

### 2.1 環境庁の全国調査結果

#### 2.1.1 化学物質調査の結果の概要

環境省は、PCB汚染を契機に、1974年から化学物質による環境汚染の実態を把握する全国調査を開始した。1974年から2000年の27年間に調査した物質は、表1に示すように794物質にのぼり、その中の42%の物質が環境中から検出されている。調査で検出された物質は、結果の評価を行い、必要に応じて製造禁止や生産量の制限などの法規制が実施されている。そのようにして規制された代表的な物質としては、シロアリ防除剤のクロルデンや船底塗料に殺生物剤として混ぜられる有機スズ化合物などがある。

表1 日本における化学物質の検出状況

	水質	底質	魚類	大気	総数
調査物質数	761	737	247	235	794
検出物質数	146	232	100	151	333
検出割合 (%)	19.2	31.5	40.5	64.3	41.9

環境省調査では、物質濃度の増減、即ち経年変化を調べるための調査も実施されている。一例として、有機スズ化合物の経年変化を図1に示す。有機スズは、1990年に製造や使用の規制が始まったため、それ以降急激に濃度が減少している。しかし、一部（トリブチルスズ）は現在でも外航船や外国の船舶で使用されているため、最近では濃度が横ばいの傾向である。海産巻貝のイボニシなどの雌が雄化する現象（インボセックス）は、海水中有機スズ濃度が1ng/L程度で生ずることが知られており、現状の濃度（不検出～10ng/L程度）では雄化をくい止めることは困難である。

### 2.2 北九州市環境科学研究所の環境調査

北九州市環境科学研究所では、1995年から1年間環境汚染が懸念される285物質を対象として北九州市の水環境（海域、河川、井水）を調査した。ここでは、海域調査の概要を示す。海域からは、(1)12種の環境ホルモンを含む180物質が検出されたが、その多くは日本国内の廃棄物処分場浸出水中で検出された物質と重複していた。

(2)発生源は、工場や下水処理場だけでなく、自動車由来の物質も高頻度で検出された。

(3)検出農薬には、用途別に高い相関が見られた。

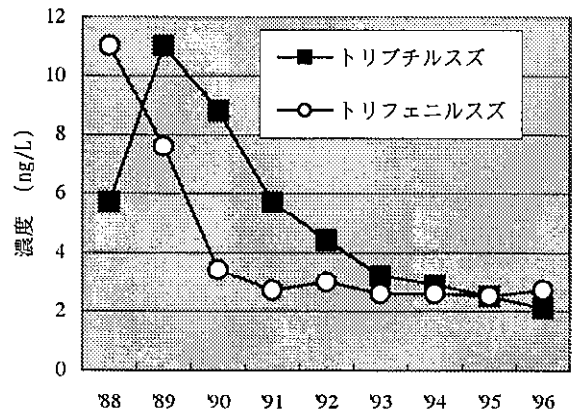


図1 海水中有機スズの経年変化 (全国の幾何平均値)

表2 高濃度検出上位10物質

No.	化学物質	平均値 μg/L	検出頻度 %
1	フタル酸ジエチルヘキシル	11	45
2	フタル酸ジヘプチル	9.9	8.4
3	フタル酸ジオクチル	1.6	8.4
4	ジメチルスルホン	0.75	19
5	フタル酸ジブチル	0.62	28
6	2,4-ジニトロアニリン	0.35	2.5
7	フタル酸ブチルベンジル	0.33	1.7
8	N-エチルアニリン	0.32	60
9	2,4,6-トリクロロフェノール	0.29	43
10	1,3-ジクロロ-2-プロパノール	0.19	64

表3 高頻度検出上位10物質

No.	化学物質	検出頻度 %	平均値 μg/L
1	ベンゾチアゾール	100	0.076
2	カルバゾール	92	0.014
3	フタル酸ジメチル	88	0.034
4	アセナフテン	84	0.010
5	2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール	82	0.012
6	2-ニトロフェノール	80	0.050
7	アセナフチレン	79	0.004
8	アセトフェノン	78	0.033
9	ニトロベンゼン	76	0.131
10	ジフェニルアミン	75	0.028

また、過去に使用されたものが溶出したと考えられるHCHが検出された。高濃度検出物質及び高頻度検出物質の上位10物質を表2と表3に示す。また、検出された環境ホルモンを表4に示す。

### 3 化学物質の環境中での挙動

化学物質の環境汚染を評価する場合、その環境中での挙動を把握することが非常に重要である。環境中での挙動は、(1)環境中での分解性、(2)生物濃縮性、(3)水溶性、(4)揮発性等の物理化学的性質をもとにある程度予測することが可能である。生産量も環境汚染の面からは重要な因子である。PCBやHCHなどの有機塩素化合物の環境中での挙動を例として示す。

有機塩素化合物は、難分解性（半減期は数十年から百年）であるため、揮発しやすいHCHなどは地球規模で汚染が進行している。また、生物濃縮されやすく、内分泌攪乱作用や他の毒性もあるため、人間や野生生物への影響が懸念されている。

表4 環境ホルモンと疑われている物質濃度

化学物質	平均値 μg/L	検出頻度 %
ベンゾ(a)ピレン	0.027	51
4-オクチルフェノール	0.015	15
2,4-ジクロロフェノール	0.039	36
フタル酸ジエチルヘキシル	11	45
フタル酸ブチルベンジル	0.33	1.7
フタル酸ジブチル	0.62	28
フタル酸ジエチル	0.020	61
フタル酸ジヘプチル	9.9	8.4
4-ニトロトルエン	0.025	3.4
β-HCH	0.010	7.6
カルバリル(NAC)	0.014	0.8
γ-HCH	0.004	1.7

#### 3.1 有機塩素系化学物質の地球規模での汚染拡大

有機塩素系化学物質（PCB、DDT、HCH、クロルデン）が先進国で使用されていた1970年代の海水中濃度は、使用国が位置する北半球の中緯度地方で高かった。しかし、現在の海水中のHCH濃度は、HCHを使用している熱帯地域よりむしろ北緯40度以上のベーリング海や北極海で高濃度である。この理由は、図2に示すメカニズムによると考えられている。即ち、熱帯地方で使用されたHCHが揮発し、大気循環により高緯度地域に移動したためであり、バツタ効果と呼ばれている。高緯度地方の気温は低く揮発しないため、HCHはそこに蓄積することとなる。一方、沸点が高く比較的揮発しにくいDDTは、使用地域周辺で高濃度であった。クロルデンやPCBは、

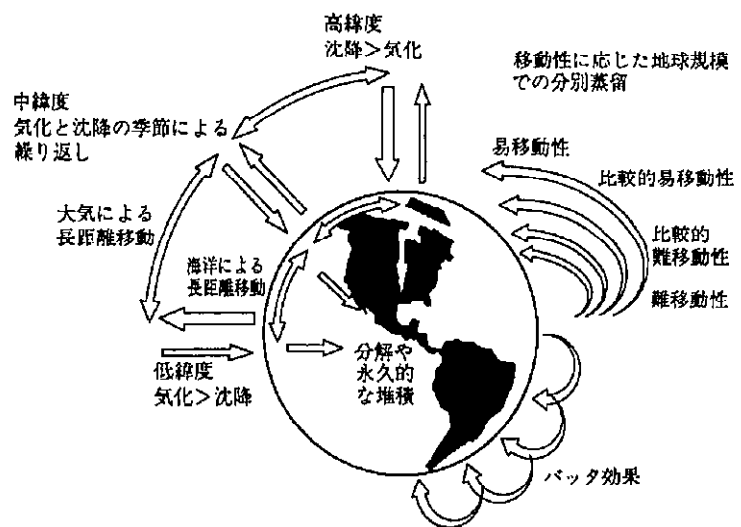


図2 有機塩素系化学物質の地球規模での汚染拡大機構



南北両半球で濃度が同様であった。これは、途上国での使用量の増加と海水中のPCBが、再度気化して拡散したことによると考えられる。以上の結果をまとめると、難分解性の有機塩素系物質は、揮発しやすいものほど寒い地域に移行する傾向があり、その結果地球的規模に汚染が拡大している。

### 3.2 有機塩素化合物の生物濃縮

有機塩素化合物は、油に溶けやすい性質を持つため、食物連鎖を通し上位生物に高濃度に濃縮されていく。海の世界食物連鎖の最上位に位置するクジラなどの海棲ほ乳類では、海水中濃度の数千万倍にも濃縮され、脂肪中のPCBやDDTがそれぞれ数百mg/kgにもなることが知られている。これは犬などの陸上生物の4000倍である。

以上の例が示すように、化学物質の性質によっては、使用場所とは全く異なる場所が汚染されたり、生物濃縮により高濃度に蓄積されたりすることが分かる。

## 4 リスクアセスメントの必要性

化学物質が検出された場合、各種基準値と比較することで濃度を評価している。この方法は、基準値が定められている物質には有効だが、基準値が無い大多数の物質には適用できない。さらに、前述の「2 化学物質汚染状況」で示したように環境中からは規制を受けていない物質が多数検出されており、検出値をどの様に評価すべきかが問題となる。

### 4.1 健康リスクの評価法

リスクアセスメントは、(1)有害性確認(定性的評価)、(2)用量・反応評価(定量的評価)、(3)暴露評価、(4)リスク判定から構成される。一部の代表的な物質に関しては、米国などにおいて用量・反応評価が実施されており、これと暴露データを用いてリスクの判定が可能であるが、大多数の物質については有害性確認に関するデータも充分ではない。また、内分泌攪乱作用のように従来と異なる毒性についての情報もほとんど整備されていない。特に、日本の場合、環境濃度の測定に関しては世界のトップクラスと言えるが、毒性データに関する試験体制は充分とは言えない。毒性データは、暴露データと共にリスクアセスメントに必須の情報であるため、今後は毒性データを得るための試験にも予算を振り向ける必要がある。

### 4.2 人間の健康だけでなく生態系の保全も必要(生態リスク評価)

化学物質の影響は、野生生物、特に水生生物に現れやすい。ここでは、北九州市周辺海域で検出された化学物質の水生生物への生態リスク評価を例として示す。生態リスクの計算は、米国環境保護庁が1996年に公表したProposed Guidelines for Ecological Risk Assessmentに示されているシングルポイント予測(生態リスク比)を用いて行った。

生態リスク比とは、暴露濃度を影響濃度で除した比(暴露濃度/影響濃度)のことであり、一般に化学物質の生態リスク評価に用いられる最も簡単な評価手法である。暴露濃度は環境濃度を、影響濃度は、基準値や毒性データをそれぞれ用いて計算した。

北九州市周辺海域における生態リスク比の上位10物質を表5に示す。各物質の生態リスク比を比較することにより、どのような物質の生態リスクが大きいかを知ることができ、効果的なリスク削減が可能である。またこの方法では、化学物質の相乗効果や抑制効果がないと仮定して複数の化学物質のリスクの積算もできる。即ち、検出物質の生態リスク比を合計して総生態リスク比を得る。この様にして求めた北九州市周辺海域の総生態リスク比は、0.6~6.8であった。水産用水基準では、この値が1未満であることが望ましいとしており、一部の海域の化学物質濃度は、水生生物にとって快適とは言えないようである。この例は、評価手法が単純すぎるように考えられるが、生物を対象とした化学物質の毒性データや実際に生息している生物の生息状況(生

表5 生態リスク比の上位10物質

No.	化学物質	生態リスク比*	用途
1	ベンゾ(a)ピレン	1.4	燃焼副生物
2	クロロピリフォス	0.18	殺虫剤
3	フェントロチオン(MEP)	0.12	殺虫剤
4	フタル酸ジエチルヘキシル	0.09	可塑剤
5	β-HCH	0.05	殺虫剤
6	カルバリル(NAC)	0.05	殺虫剤
7	フタル酸ジヘプチル	0.05	可塑剤
8	α-HCH	0.04	殺虫剤
9	フェノブカーブ	0.03	殺虫剤
10	δ-HCH	0.03	殺虫剤

\*：検出濃度の平均値を用いて計算

息数の増減、健康状態など)に関する情報が、ほとんど無い現状ではやむ終えない。より正確な生態リスクの把握のためには、生物種毎の急性、慢性、生殖毒性などのデータの整備、毒性が認められた物質の環境濃度の把握、及び実際の環境中の生物種類、個体数、健康度などの情報収集が必要である。

## 5 今後の課題

### 5.1 化学物質と共存する

21世紀中頃には、全世界の人口が90億人に達すると予測されている。この様な人口増加に対応し、現在のような快適な生活を維持するには、化学物質の負の面をできるだけ減らし、有効に活用していかなければならない。化学物質の持つ人間の健康及び生態系へのリスクを削減するために、行政、試験研究機関、企業及び市民がそれぞれの役割を果たしていく必要がある。

行政や試験研究機関では、環境中の化学物質濃度や人間及び生物が暴露している化学物質量を明らかにする。また、化学物質の各種の毒性データを収集する。企業は、低毒性、易分解性、生物濃縮されにくい新規化学物質の開発、及び既存化学物質の安全性確認や化学物質放出量の削減が求められる。農業分野では、農薬や合成肥料のみに依存した農業からの脱却が必要である。21世紀の環境保全には、特に、市民の役割が非常に重要である。現在のような、過度な清潔志向、便利さのみの追求、必要以上にきれいな作物などが化学物質の種類や量の増大を招いていることを踏まえ、環境を意識したライフスタイルを確立する必要がある。

### 5.2 リスクコミュニケーションが必要

環境ホルモンやダイオキシンなど、多くの人々は化学物質の健康影響や次世代への影響に不安を抱いている。その原因の1つは、化学物質に関する情報が不足しているからである。情報不足ほど人間を不安にさせるものはない。正しい情報(質の良い情報)を出来るだけ多く、迅速に提供する必要がある。しかし、市民側も提供された情報を理解するための勉強をしなければならない。ゼロリスクを求め、少しのリスクをも許容しないならば、情報を提供する側は非難をおそれて都合の良い情報だけしか出さなくなる可能性がある。市民は冷静にかつ科学的に情報に対応する必要がある。今後は、化学物質の持つリスクとベネフィットを市民に情報提供し、市民はそれに冷静に対応するというリスクコミュニケーションを行い、理性的な市民社会を創造することが求められている。

### 5.3 化学物質の野生生物への影響も考慮

環境ホルモンの影響が種々言われているが、人間への影響に関してはほとんど分かっていない。しかし、野生生物への影響はほぼ間違いないと考えられている。その理由は、(1)野生生物は比較的狭い地域に生息し、(2)餌の種類も限られており、(3)世代交代が早いいため、影響を受けやすく、また影響を発見しやすいためである。この様に、化学物質の悪影響は野生生物に最初に現れると考えられる。「炭坑のカナリヤ」のように野生生物の異変を監視することで、早期に化学物質の影響を把握することができ、環境汚染の未然防止が可能となる。

身近な生物であったカエル、水生昆虫、水草などが最近ずいぶん少なくなっている。この減少の原因の1つとして、農薬などの化学物質が、自然開発や水質汚濁などと共に考えられている。人類も生態系の一部であり、野生生物と共存していく必要がある。化学物質の影響を考える場合、生態系への影響を今以上に考慮すべきと考える。

最後に、21世紀の環境問題は、加害者と被害者が明確であった従来の公害問題とは異なり、発生者自身が被害者になり得る複雑さがある。化学物質問題も同様である。市民が排出した廃棄物が、他人だけでなく排出者自身や次世代にも影響を与えることを理解する必要がある。市民、企業、大学(研究機関)、行政がそれぞれの役割を認識し、的確な対応をすることにより化学物質の悪影響を小さくすることが可能である。