

ダイオキシン類の測定

愛媛事業所 今井 眞



筆者略歴
 愛媛事業所グループリーダー
 1971年 東京工業高等専門学校工業化学科卒業
 同年 住友化学工業(株)に入社
 以来、無機化学分析、無機構造解析、
 有機分析を中心に工業化に係わる分析法の
 開発、改良検討、試験分析および品質保証
 業務に従事。
 1994年(株)住化分析センター兼務
 現在に至る。

1. はじめに

“ダイオキシン”が連日新聞紙上を賑わし、社会的に大きな関心を生んでいる。

国内の汚染状況が明らかになるにつれ、各面からの実態調査ならびに削減対策の推進が緊急課題として取り上げられており、昨年8月には、厚生省が“廃棄物の処理及び清掃に関する法律”の政省令を、環境庁が“大気汚染防止法”施行令をそれぞれ改正して、ダイオキシン類排出施設は12月から法的規制を受けるようになった。

この“ダイオキシン”とは、ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, PCDDs) とポリ塩化ジベンゾフラン (Polychlorinated dibenzofurans, PCDFs) の総称^(注)である。合計210種類の構造異性体が存在するため、正しくはダイオキシン類と表現する。

“ダイオキシン”は猛毒物質といわれているが、ダイオキシン類の中で毒性を示すのはそのごく一部であり、毒性の強さも異性体毎に異なっている。このため、ダイオキシン類の測定に当たっては特定の異性体を正確に識別、定量することと、毒性を持つ異性体には超微量測定が要求される。従って、ダイオキシン類の定量には、夾雑物との分離精製操作と高感度、高分離、高分解能および高精度な測定手法が必要となる。

ここでは、1997年2月に厚生省より示された“廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル⁽¹⁾”および

同年10月に環境庁より示された“有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁽²⁾”を中心に測定法の概要を紹介する。

(注) 共偏平構造を持つコプラナーPCB (Co-PCB) を含めることもある。

2. ダイオキシン類の構造と毒性

ダイオキシン類の化学構造を図1に示すが、塩素原子の置換する位置や数によってPCDDsでは75種類、PCDFsでは135種類の異性体が存在する。表1に置換塩素数毎の異性体数を示す。

これら異性体の中で毒性を持つのは塩素原子を4個以上持ち、2,3,7,8-位に塩素原子が置換した化合物とされている。2,3,7,8-位塩素置換体はPCDDが7種、PCDFは10種の合計17種類存在するが、その毒性もまた個々の異性体によって異なっている。毒性が最も強いのは4塩化物の2,3,7,8- T_4 CDDで、モルモットに対する急性毒性 (LD_{50}) は、0.6-2.0 μ g/kgである⁽³⁾。2,3,7,8- T_4 CDDの毒性を1とした時の各異性体の相対的な毒性の強さは毒性等価係数 (TEF: KEYWORD参照) として示されており、毒性

表1 ダイオキシン類の異性体数

塩素原子数	PCDD	PCDF
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
合計 (1-8)	75	135
(4-8)	49	87

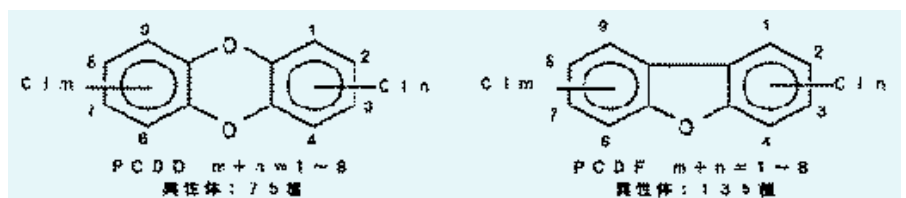


図1 ダイオキシン類の化学構造

が異なる異性体混合物の濃度は、各異性体の実測濃度だけでなく、2,3,7,8-TCDDの毒性等量 (TEQ) 濃度に換算して取り扱うのが一般的である。

3. 測定法

ダイオキシン類の測定法を表2に示す。測定対象試料によって最適なサンプリング法と前処理法を選択することが必要である。同定および定量はガスクロマトグラフ / 質量分析計 (GC/MS) が使用される。

3.1 サンプリング

焼却炉等の排ガス中のダイオキシン類は粒子状とガス状で存在する。粒子状物はシルカ繊維製フィルターで過捕集し、フィルターを通過したガス状物は樹脂吸着および溶液吸収を組み合わせて捕集する。排ガスサンプリング装置の構成例を図2に示す。採取ノズルは排ガス温度によってガラスまたは石英製を使い分ける。

焼却炉内でのダイオキシン類の生成は、飛灰(fly ash)中に存在する塩化銅が触媒となって生じるオキシクロリネーションが一因だとされている^{4,5)}。Voggら^{6,7)}は空気通気下120～600での飛灰の熱処理におけるPCDDsおよびPCDFsの挙

表2 ダイオキシン類分析法

分析法	対象試料等
厚生省マニュアル(1997)	排ガス 灰 排水 処理水
環境庁マニュアル(1997, 1999)	環境大気 排ガス 土壌
U.S. EPA 203	排ガス
U.S. EPA 1619	水 土壌 底質 スラッジ 主体組織
U.S. EPA 8290	魚 パルプ 生体組織 油 灰 水試料 土壌 底質
EUROPEAN STANDARD (EN 1948-1~3:1998)	排ガス

表3 フライアッシュ中ダイオキシン類の熱的挙動 (ng/g fly ash)

	temperature (°C)								
	non treated	120	200	250	300	350	400	500	600
PCDDs									
A. FLY ASH	395	325	310		3915 (706)		51 (3320)	4.4 (1536)	<0.1
B. VAPORIZED	—	—	—		1.9		230	9.1	<0.1
total sum(A+B)	395	325	310		3918		370	13.5	<0.1
PCDFs									
A. FLY ASH	358	318	372		4577		446	18	0.4
B. VAPORIZED	—	—	—		4		1153	236	27
total sum(A+B)	358	318	372		4581		1600	256	37

動を調査し、250 付近のアンダーリングから飛灰中のダイオキシン類濃度が増加し、300 付近では10～15倍に増加することを明らかにした(表3)。従って、排ガスの温度が高い場合にはフィルター部の温度を120以下に冷却し、ダイオキシンの二次生成を防止することが重要となる。逆に、フィルター部の温度が100 以下になると水分の凝縮によって通気抵抗が増大し、さらにはフィルター破損等のトラブルを引き起こすことがあるため、加熱機能を備えておくことも必要になる。

最終出口排ガスは炉の燃焼状態が安定した時点から最低1時間以上経過した後、等速吸引流量で4時間平均を基準とし、3m³N以上を採取する。

フィルターを通過したガス状ダイオキシン類は、インピンジャーにn-ヘキサン洗浄水を入れた液体捕集部 ()、XAD-2樹脂を充填した吸着カラムおよび吸収液にジエチレングリコールを用いた液体捕集部 () で吸収ならびに吸着捕集する。

XAD-2樹脂は温度に弱く、50 以上になると熱分解を引き起こして吸着力が低下するといわれている⁸⁾。このため、排ガスを冷却する目的で、液体捕集部は氷浴又はドライアイス浴に入れて5～6 以下に保持する。

また、ダイオキシン類は250および300nm付近の紫外線を吸収し、脱塩素反応によって無塩素化体にまで容易に光分解する。2,3,7,8-TCDD 1ppmジオキサン溶液の太陽光下での光分解半減期は夏場で1～2時間、冬場で4～7時間と推定されている⁹⁾。このように、難分解性といわれるダイオキシン類でも溶液状態では光で容易に分解するため、標準溶液や試

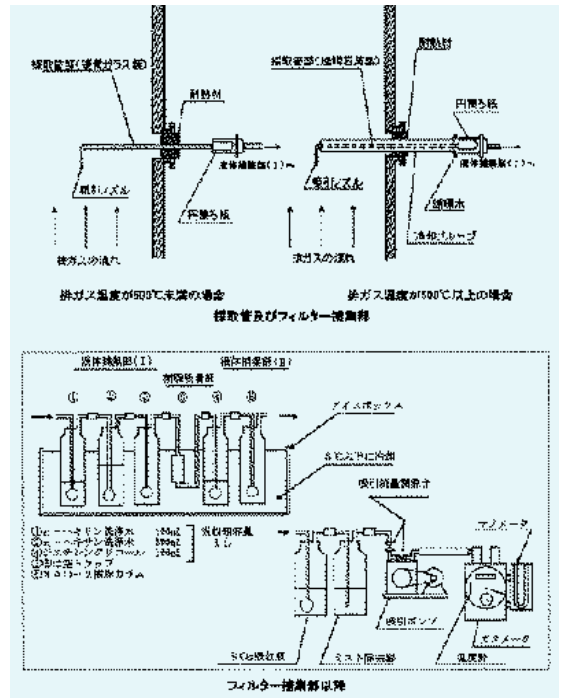


図2 排ガス採取装置の一例

料溶液の保管はもちろんのことサンプリングラインや採取器具類も遮光が必要である。

排ガス採取前には、試料採取操作全般にわたっての妥当性を確認するため、XAD-2樹脂またはインピンジャーに1³Cあるいは³⁷C Iでラベル化された内標準物質 (surrogate standards) を添加する。これをサンプリングスパイク (sampling spike) と呼び、回収率を確認する。

排ガス中ダイオキシン類の各捕集部での捕集割合は排ガス性状により変化すると思われるが、フィルター捕集部で～10%、液体捕集部 () 50～60%、XAD-2樹脂25～40%およびジエチレングリコール～5%となっている¹⁰⁾。本来、水インピンジャー部は排ガスの冷却を主目的とするが、ダイオキシン類は50%以上がここで捕集され、XAD-2樹脂吸着部と合わせると約90%が捕集される。

灰試料は採取口等から直接採取し、焼却灰は5mmのふるいでふるい分けした後試料とする。

環境大気中のダイオキシン類は石英繊維ろ紙(203×254mm)およびポリウレタンフォーム吸着材を用い、毎分0.7m³

程度の一定流量で24時間サンプリングを行い、約1000m³の大気を採取する。

水試料は測定すべき濃度下限値に応じて3~101以上採取する。試料容器はガラスビンを用い、遮光して冷所に保存する。

土壌試料¹¹⁾の場合には、調査目的に応じて試料採取地点を適切に選定し、各採取地点(約10m四方)毎に5地点混合方式で採取する。ダイオキシン類は大气経路で表層部分に多く蓄積されるため、採取深度は地表面から5cmまでの部分とし、農用地など人為的な攪拌を行う土地では地表面から30cmまでとする。

3.2 前処理

採取された各試料は、有機溶媒によるダイオキシン類の抽出、内標準物質の添加、各種カラムクロマトグラフィーによる精製等の処理を行いGC/MSの測定に供する。各種試料からのダイオキシン類の抽出方法を表4に示す。基本的に固形分は酸処理後またはそのままトルエン等でソックスレー抽出し、液体試料はジクロロメタンで液液抽出する。

表4 ダイオキシン類の抽出法

試料	抽出方法	文献
排ガス	ソックスレー抽出/トルエン、活性炭/濃硫酸/ソックスレー抽出/トルエン、液相抽出/ジクロロメタン抽出	1, 8)
灰	活性炭処理/ソックスレー抽出/トルエン	1, 2, 10)
水試料	ジクロロメタン抽出(60分/沸騰/ソックスレー抽出)、液相抽出/SDS抽出/トルエン	1, 12, 10)
環境大気	ソックスレー抽出/アセトン(ポリクレンソフォーム)およびトルエン(ろ紙)	2)
土壌 底質	液相抽出/ソックスレー抽出/トルエン、活性炭/トリウム濃縮/ソックスレー抽出/トルエン、活性炭濃縮/SDS抽出/トルエン	11, 18, 18)
パルプ	活性炭/トリウム濃縮/ソックスレー抽出/ジクロロメタン(又はヘキサン/ジクロロメタン1:1)、活性炭濃縮/SDS抽出/トルエン、赤フェナゾ抽出/ジクロロメタン	18, 19)
生体組織 魚	活性炭/トリウム濃縮/ソックスレー抽出/ジクロロメタン/ヘキサン(1:1)、液相抽出/ジクロロメタン/ヘキサン(3:1)抽出、アルカリ分解/ヘキサン抽出	18, 19, 20)
液 スラッジ(食水)	SDS抽出/トルエン	10)

*Oochies/Dean-Stark(DDO)

表5 内標準物質の一例

¹² C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-T ₄ CDF
³⁷ Cl ₄ -2,3,7,8-T ₄ CDD	
¹² C ₁₂ -1,3,6,8-T ₄ CDD	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-T ₄ CDD	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₂ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-P ₂ CDF
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-P ₂ CDF
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-H ₅ CDF
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-H ₅ CDF
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₅ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-H ₅ CDF
	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-H ₅ CDF
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₆ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF
	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-H ₆ CDF
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-O ₂ CDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8,9-O ₂ CDF

排ガス試料の前処理フローの一例を図3に示すが、排ガス中ダスト分や灰試料の場合は、粒子内部からのダイオキシン類の抽出効率を向上させる目的で2 mol/l塩酸による酸処理を行い炭酸塩等を分解する。不溶解残さはメタノールでリンス後風乾し、トルエンで16時間以上ソックスレー抽出を行う。この時、試料中に水分が残存すると抽出効率が悪化するため十分に乾燥させておくことが必要である。XAD-2樹脂も同様にトルエンで16時間以上ソックスレー抽出を行う。

各試料から得られた粗抽出液には¹³Cでラベル化された内標準物質 (internal standards) を添加する。これをクリーンアップスパイク (cleanup spike) と呼び、精製操作の妥当性確認と内標準法による定量操作に用いる。一般的に用いられる内標準物質を表5に示す。

クリーンアップスパイク後の粗抽出液はn-ヘキサンに溶媒置換し、濃硫酸を加えて有機物を分解除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで強極性物質や色素成分を吸着分離する。硫酸処理のかわりに水酸化カリウム、硫酸および硝酸銀含浸シリカゲルを重層した多層カラム¹²⁻¹⁴⁾も用いられており、特に硫黄分が多い試料に対しては硝酸銀がその除去に効果的である。硫黄分はGC測定の際カラム液相と相互作用してダイオキシン類の溶出を抑制することがあり¹⁵⁾、硫酸処理の場合はシリカゲルクロマトグラフィーの前に銅チップを入れて硫黄分の除去を行う。水酸化カリウムはフェノール性化合物等の酸性物質や色素類の除去に

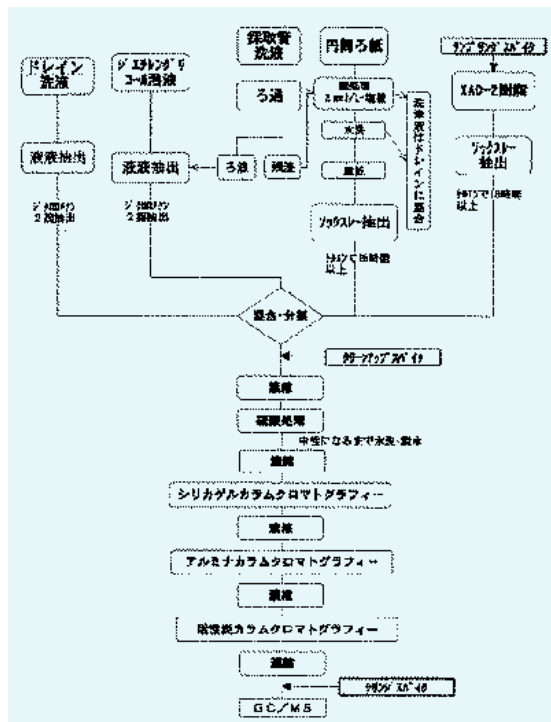


図3 排ガス試料の前処理フロー例

有効である。

次にアルミナカラムクロマトグラフィーで主にPCBを分画除去した後、¹³Cまたは³⁷Clでラベル化された内標準物質 (recovery standards) を添加する。これをシリンジスパイク (syringe spike) と呼び、サンプリングスパイクやクリーンアップスパイク定量時の内標準として用い、GC/MSへの試料注入量や装置の変動を補正する。最後にn-デカンを加えて20~100 μlに濃縮しGC/MS測定用試料とする。

しかし、ここまでのクリーンアップではGC/MS測定での溶出挙動が不安定になったり、質量分析計の変動を引き起こすことも多く、活性炭埋蔵シリカゲルクロマトグラフィーを組み入れた処理が有効である。活性炭はダイオキシン類のように偏平構造の化合物を強く吸着し、親和性の低い塩化ジフェニルエーテル等と分離することができる¹³⁾。また、活性炭カラムを用いたHPLC法も利用されている¹⁶⁾。

これらカラムクロマトグラフィーでは充填剤の保存期間やロットによってダイ

オキシンの溶出挙動が変化するため溶離条件は標準物質等の分画試験を行って決めなければならない。溶出挙動の一例を図4に示すが異性体によって挙動の異なることがわかる。

3.3 同定および定量

ダイオキシン類は、夾雑物との重なりを避け、個々の異性体を正確に、高感度で、精度良く定量することが必要である。このため同定および定量には高分離能のキャピラリーGC(HRGC)と高分解能の二重収束形質量分析計(HRMS)が用いられる。各同族体に特有なイオンを選択イオン

モニタリング(SIM)法で検出し、溶出時間ならびに同位体比を調べてダイオキシン類であることを確認(同定)した後、クロマトグラムのピーク面積から内標準法によって定量する。キャピラリーカラムはシアノプロピル系の強極性カラムがダイオキシン類を最も良く分離するため、4~6塩素化物の定量に使用される。しかし、沸点

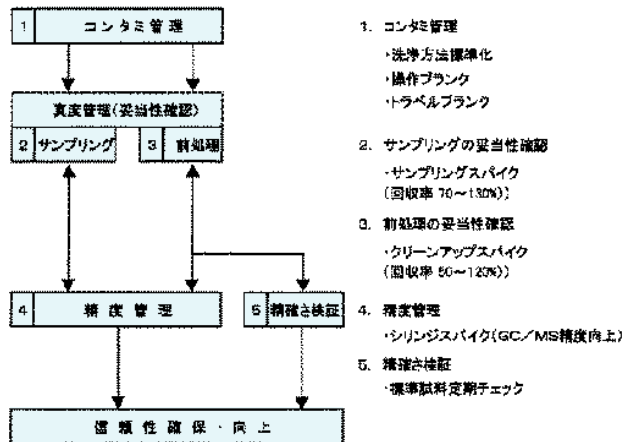


図7 品質管理概念図

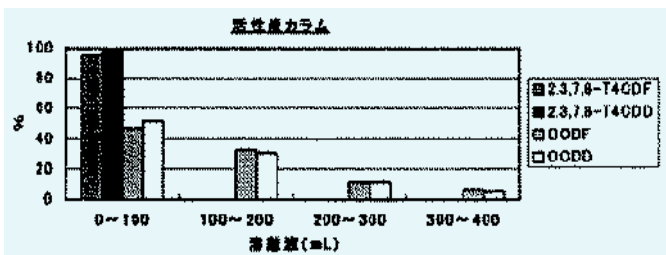


図4 ダイオキシン類の溶出挙動の一例

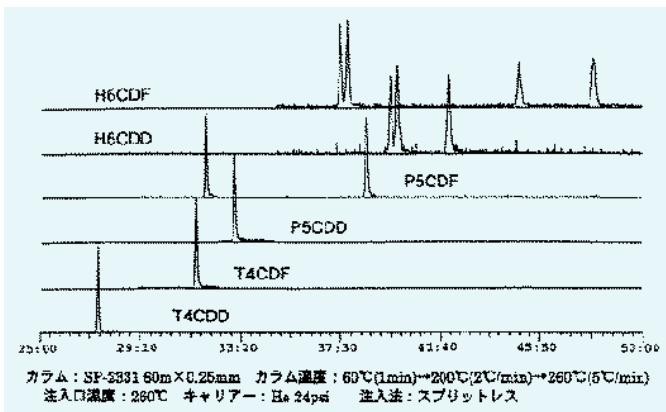


図5 ダイオキシン類標準溶液のSIMクロマトグラム(4~6塩素化物)

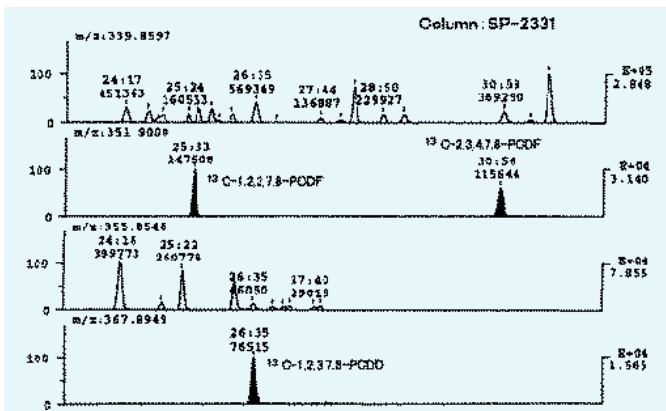


図6 排ガス試料のSIMクロマトグラムの一例(5塩素化物)

が高い7, 8塩素化物は溶出に時間がかかりピークがブロードになって感度が低下することから、高温での使用が可能なフェニルメチルシリコン系の低極性カラムを使用する。Ryanら¹⁷⁾は4~8塩素化物の全異性体を用い、低極性~高極性カラム9種類についてダイオキシン類の溶出挙動を調査しておりピーク判定の参考になる。図5に標準溶液のSIMクロマトグラムを示す。

量ピーク位置の変動を補正するためのロックマス機能, 2,3,7,8- T_4 CDD 0.2pg以下が測定できる定量感度等が要求される。モニターイオンは各同族体ごとに2つ以上とし、 M^+ , $(M+2)^+$ または $(M+4)^+$ を使用する。

ダイオキシン類の同定はモニターイオンのピーク面積比が同位体の天然存在比に対して $\pm 15\%$ 以内であること、またSIMクロマトグラムのピーク保持時間が標準品と同じであることを判断基準にしている。

検量線は $0.5\text{pg}/\mu\text{l} \sim 1\text{ng}/\mu\text{l}$ の範囲で作成し、その時の各標準液について相対感度係数(RRF)を求め、全RRFの変動係数が5%以内に収まるような精度管理が求められている。

実試料のSIMクロマトグラム測定例を図6に、また厚生省マニュアルにおける定量下限を表6に示す。

質量分析計は分解能10,000以上、質

4. 品質管理

ダイオキシン類の測定は極めて高い精

表6 ダイオキシン類各異性体の定量下限値(Limit of Quantification, LOQ)等

単位	ダイオキシン類			参考	
	4~5 塩素化物	6~7 塩素化物	8 塩素化物		
排ガス中濃度	ng/Nm ³	0.008	0.02	0.04	3~10Nm ³
灰中濃度	ng/g	0.0008	0.002	0.004	25~100g
排水中濃度	ng/l	0.004	0.01	0.02	3~10 l
処理水中濃度	ng/l	0.0004	0.001	0.002	10 l以上
最終検体量	50~100 μl (排水、処理水については20 μl)				

(参考)環境大気:0.03pg-TEQ/m³(H9.10環境庁有害大気汚染物質測定方法マニュアルA, 1.000m³サンプリング)

度および真度が求められる。従って、サンプリング、前処理、同定・定量は、厳密な品質管理の下で行われなければならない。基本的な管理のフローを図7に示す。ダイオキシン類の測定は超微量測定になるため全操作にわたって汚染防止を図ることが前提になる。これは操作ブランクやトラベルブランクで確認、検証する。サンプリングから前処理操作については各段階でスパイクした内標準物質の回収率が妥当性を確認し、GC/MSの定量精度はシリンジスパイクで確保する。さらに、このような精確さの管理が適切に行われていることを検証するため、基準試料による定期チェックが必要であると考えている。

5. おわりに

ダイオキシン類の測定は、煩雑な操作

に加え感度、精度、真度のいずれの面においても難易度の高い測定法であるが、測定値が社会に与える影響は極めて大きなものがあり、今後ともデータの信頼性を維持、向上させて行くことが大切である。

一方で、現行法は測定に長時間を要し、コストがかかる等の問題を抱えており、より迅速で安価な測定法が望まれている。簡易化、迅速化の検討が多くの研究機関で精力的に進められているが、我々も新技術へのアプローチを含めて、これからも社会のニーズに応えていけるよう努力を続けていきたい。

引用文献

- 1) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課，“廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定分析マニュアル”，(1997)
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課，“有害大気汚染物質測定方法マニュアル”，(1997)
- 3) 森田昌敏，“ダイオキシン汚染問題解決への展望”，研修社・工業技術会(1992)

- 4) L. Stieglitz et al., Chemosphere, 18, 1219 (1989)
- 5) 酒井伸一，環境管理，33, 1239 (1997)
- 6) H. Vogt et al., Chemosphere, 15, 1373 (1986)
- 7) L. Stieglitz et al., Chemosphere, 16, 1917 (1987)
- 8) U.S. EPA, Method 23 (1994)
- 9) 腰岡政二，PPM, [5], 53 (1991)
- 10) S. Asada et al., Chemosphere, 16, 1907 (1987)
- 11) 環境庁水質保全局土壌農業課：“ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル”，(1998)
- 12) L.L. Lamparski et al., Anal. Chem., 52, 2045 (1980)
- 13) L.M. Smith et al., Anal. Chem., 56, 1830 (1984)
- 14) L.K. Tan et al., Anal. Chem., 76, 191 (1998)
- 15) 高菅卓三他，PPM, [6], 16 (1991)
- 16) C.S. Creaser et al., Anal. Chem., 61, 1300 (1989)
- 17) J.J. Ryan et al., J. Chromatogr., 541, 131 (1991)
- 18) U.S. EPA, Method 1613 (1994)
- 19) U.S. EPA, Method 8290 (1994)
- 20) ダイオキシンリスク評価検討会，“ダイオキシンリスク評価検討会報告書”，(1997)

KEY WORD

最新分析用語解説

毒性等価係数と毒性等量

毒性等価係数 (Toxicity Equivalency Factor, TEF) とは、ダイオキシン類の中で最も毒性が強い 2,3,7,8- T_4 CDD の毒性を 1 とした時の各異性体の相対的な毒性の強さを表した値です。現在は表 1 の International-TEF (WHO/ICPS, 1988) が用いられています。2,3,7,8-位塩素置換体以外の異性体 (4~8 塩素化物で 119 種類存在) は、全て TEF=0 とされています。

ダイオキシン類と同様に、平板状 (Planar) の構造を持つコプラナー PCB (coplanar PCB,

Co-PCB) は、ダイオキシン類に近い毒性を示し、表 2 の TEF が与えられています。

毒性等量 (Toxic Equivalents, TEQ) は、各異性体の実測濃度に TEF を乗じた 2,3,7,8- T_4 CDD 換算値で、毒性が異なる異性体混合物の毒性濃度をわかり易く表現したものです。たとえば、TEF 0.1 の H_6 CDD が 10 ng/m³

存在していた時の毒性等量濃度は、1 ng/m³ となります。

現在、廃棄物焼却施設のダイオキシン類排出抑制基準は、新設炉で 0.1~5 ng-TEQ/Nm³ 以下、2002 年までに既設炉 1~10 ng-TEQ/Nm³ 以下、また、大気環境濃度の指針は 0.8 pg-TEQ/m³ 以下となっており毒性等量濃度で示されています。

表 1 国際毒性等価係数 (I-TEF)

PCDD異性体		PCDF異性体	
2, 3, 7, 8- T_4 CDD	1	2, 3, 7, 8- T_4 CDF	0.1
1, 2, 3, 7, 8- P_2 CDD	0.5	1, 2, 3, 7, 8- P_2 CDF	0.05
1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6 CDD	0.1	2, 3, 4, 7, 8- P_2 CDF	0.5
1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6 CDD	0.1	1, 2, 3, 4, 7, 8- H_6 CDF	0.1
1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6 CDD	0.1	1, 2, 3, 6, 7, 8- H_6 CDF	0.1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8- H_7 CDD	0.01	1, 2, 3, 7, 8, 9- H_6 CDF	0.1
O_2 CDD	0.001	2, 3, 4, 6, 7, 8- H_6 CDF	0.1
		1, 2, 3, 4, 7, 8, 9- H_7 CDF	0.01
		O_2 CDF	0.001

表 2 毒性等価係数 (WHO-1997) Co-PCB

3, 4, 4', 5'- T_4 CB	0.0001
3, 3', 4, 4'- T_2 CB	0.0001
3, 3', 4, 4', 5'- P_2 CB	0.1
3, 3', 4, 4', 5, 5'- H_6 CB	0.01
2, 3, 4, 4', 5'- P_2 CB	0.0005
2, 3, 3', 4, 4'- P_2 CB	0.0001
2, 3', 4, 4', 5'- P_2 CB	0.0001
2', 3, 4, 4', 5'- P_2 CB	0.0001
2, 3, 3', 4, 4', 5'- H_6 CB	0.0005
2, 3, 3', 4, 4', 5'- H_6 CB	0.0005
2, 3', 4, 4', 5, 5'- H_6 CB	0.0001
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'- H_6 CB	0.0005