環境大気中のダイオキシン類の分析法 及び分析法の問題点

桑田 一弘・山下 幸康

大阪府公害監視センター

(〒537 大阪市東成区中道1丁目3-62)

[平成3年8月3日受理]

Practical method for determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in ambient air

Kazuhiro Kuwata and Yukiyasu Yamashita

Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture

(1-3-62, Nakamichi, Higashinari-ku Osaka 537)

[Received August, 3, 1991]

Key Words: ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン, ポリ塩化ジベンゾフラン, カラムクロマトグラフ法, ガスクロマトグラフ/質量分析法, セレクティドイオンモニター法。

1. はじめに

ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン (PCDDs) 及びポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) は、一般にそれぞれダイオキシン及びジベンゾフランと呼ばれ、まとめてダイオキシン類と呼ばれる。PCDDs 及び PCDFs の同族体及び異性体はそれぞれ85及び135存在する可能性がある。環境においては毒性の高い4～8塩化物が調査対象となっている。

我国では、昭和58年、ゴミ焼却灰 (フライアッシュ) 中にダイオキシン類が検出されて以来、全国的にダイオキシン類汚染実態調査が実施され、環境、魚類、人体組織及び母乳中のダイオキシン類濃度が次第に明らかにされている。又、各種試料中のダイオキシン類の分析法も確立されつつある^{1), 2)}。大阪府公害監視センターでは、環境庁のダイオキシン環境汚染全国調査の一環として、昭和61年から2年毎に、環境大気中のダイオキシン類のモニタリング調査を実施してきた。大気中のダイオキシン類濃度はゴミ焼却炉のばい煙、生物試料等に比べて極めて低く、しかも大気中には多くの妨害物質が存在するので、試料の捕集、精製、分析において、特殊な技術が必要とする。又、大気中のダイオキシン類の測定に関する研究は比較的少なく、試行錯誤に頼らなければならな

いところが多い。環境調査においては、ある期間にわたり、同時刻に、多地点で試料を採取する必要がある。経済的で、分析機器の保守管理も容易で、多くの試料を限られた時間内に処理できる方法でなければ実用的な方法とはいえない。

本編では、環境大気中のダイオキシン類の分析法と問題点について、我々の経験も加えながら解説する。

2. ダイオキシン類分析のための安全設備

建物、実験室や周囲環境のダイオキシン汚染及び部外者や分析従事者への暴露を防止するため、環境庁又は厚生省等の示した安全基準に従い²⁾、安全設備を整える必要があろう。特に、下記に示す事項には留意するべきである。

2.1 分析室

分析室は、ダイオキシン類分析専用とし、2～3室に仕切り、①試料の前処理室と、②ガスクロマトグラフ質量分析装置による分析室とする。室外に空気が漏れないように、ドラフト又は排気装置により室内を陰圧に引き、より高濃度のダイオキシンを扱う場所の方向へ空気が流れるようにする。出入口は、二重扉にし、関係者以外が立ち入らないように注意マークを貼る。

2.2 排ガス及び排水システム

- ①前処理室の換気はドラフトチャンバー、フード付き実験台で行う。排ガスは、活性炭を充填したフィルターを通した後、排気する。又、室内に溶剤蒸気が充満しないように換気を十分に行う。
- ②排水は、活性炭を充填したろ過装置を通した後、排水する。
- ③ガスクロマトグラフィー質量分析装置(GC/MS)のロータリポンプ及びディフュージョンポンプの排ガスは、活性炭フィルター(内径4 cm, 長さ20 cmの管に粒状活性炭を充填したもの)を通した後、排気する。

2.3 標準物質及びダイオキシン類添加試料の保管

標準物質は、出来れば各物質濃度 $10\mu\text{l/ml}$ 以下の混合標準液を小量(1.2 ml)づつ、入手するのが好ましい。

万一の事故を考慮し、標準溶液は二重栓フラスコに、分析試料は密封性のよい容器に入れ、さらに耐震容器に入れ、(防爆型)冷蔵庫内に固定し、施錠して保管する。特別の理由がない限り、ダイオキシン類を室外に持ち出さない。

2.4 分析作業者の健康確保

- ①分析者の安全と健康を守るための規定を定める。
- ②作業者は、分析室専用の実験着、靴、帽子を着用し、作業中は手袋、活性炭入りマスクを着用する。又、適当に休息をとり、疲労が残らないようにする。
- ③少なくとも6カ月に一度は有機溶剤の健康診断を受診する。

3. 環境大気中のダイオキシンの分析方法

3.1 標準試薬

標準試薬は、米国マサチューセッツ州CIL (Cambridge Isotope Laboratories) から日本の代理店を通して、溶液状又は結晶状で入手できる。各物質濃度が $1\sim 5\mu\text{g/ml}$ 、容量1.2 mlの4～9種類の混合標準溶液が適当であろう。 ^{13}C ラベル化4～8塩化ダイオキシン(2,3,7,8-異性体)7種混合標準溶液($1\mu\text{g/ml}$, 1.2 ml, 価格 ¥722,000), ^{13}C ラベル化4～8塩化ベンゾフラン(2,3,7,8-異性体)9種混合標準溶液($1\mu\text{g/ml}$, 1.2 ml, 価格 ¥1,350,000), 非ラベル化4～7塩化ダイオキシン(1,2,3,4-異性体)7種混合標準溶液($5\mu\text{g/ml}$, 1.2 ml, 価格 ¥247,000), 非ラベル化4～7塩化ダイオキシン(2,3,7,8-異性体)6種混合標準溶液($5\mu\text{g/ml}$, 1.2 ml, 価格 ¥351,000)及び非ラベル化4～7塩化ベンゾフラン(2,3,7,8-異性体)9種混合標準溶液($5\mu\text{g/ml}$, 1.2 ml, 価格 ¥530,000)を確保しておくことが好ましい。

同定用標準として、ゴミ焼却炉フライアッシュから抽出、精製処理²⁾した溶液を用いる。

3.2 捕集装置及び分析装置

3.2.1 捕集装置

図1に捕集装置を示す。通常、ハイボリュームエアサンプラーに石英繊維ろ紙(QFF)と円柱状のポリウレタンフォームプラグ(PUFP)を装着した捕集装置を使用する。ガス状物質捕集剤として、直径10 cm, 高さ5 cm,

図1. 環境大気捕集装置

ポリエーテルタイプ、密度 0.020 g/cm^3 の円柱状PUFPをアセトン300 mlで24時間ソックスレー抽出洗浄したものを使用する。

3.2.2 ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 装置

キャピラリーガスクロマトグラフ及び分解能3,000～5,000以上を持つ二重集束型高分解能質量分析装置を使用する。分解能8,000～12,000 (常用8,000) あれば好ましい。

分析はセレクトッドイオンモニター (SIM) 法による。分析条件を表1に示す。質量分析装置の質量分解能は3,000～5,000である。モニターイオン質量数チャンネルは各異性体にたいし4チャンネル、計8チャンネルにする。GC/MS分析は最低1試料に付き5回行う。即ち、4及び6塩化物 (4塩化物が溶出した後、6塩化物のモニターイオン質量数に切り替える)、5塩化物、7及び8塩化物の分析が各1回、前2回の分析、最後の分析にたいしてそれぞれ1回フライアッシュ標準液の分析を行う。

3.3 分析操作

分析操作手順を図2に示す。以下に各操作について述べる。

図2. 分析手順

表1. GC/MS装置及び分析条件

装置	ガスクロマトグラフ	HP 5790 A		
	質量分析装置	DX-303 / DA 5000		
	4,5,6 塩化物	7,8 塩化物		
カラム	長さ30 m, 内径0.25 mm, フィルム厚0.20 μm SP-2331 キャピラリーカラム	長さ25 m, 内径0.31 mm, フィルム厚0.52 μm Ultra-1 キャピラリーカラム		
注入方法	スプリットレス (90 sec)	スプリットレス (90 sec)		
注入口温度	260℃	260℃		
カラムヘッド圧	1.0 kg / cm ²	1.0 kg / cm ²		
分析カラム	160℃で2分間保持, 8℃/min で200℃まで昇温, 3℃/minで 265℃まで昇温, 30分間保持	160℃で2分間保持, 20℃/min で200℃まで昇温, 5℃/minで 310℃まで昇温, 30分間保持		
セレクトイド イオンモニター 質 量 数 (SIM)	¹² C	¹³ C	¹² C	¹³ C
	T ₄ CDFs	304,306 316,318	H ₇ CDFs	408,410 420,422
	T ₄ CDDs	320,322 332,334	H ₇ CDDs	424,426 436,438
	P ₅ CDFs	340,342 350,352	O ₈ CDFs	442,444 452,454
	P ₅ CDDs	356,358 368,370	O ₈ CDDs	460,462 470,472
	H ₆ CDFs	374,376 386,388		
	H ₆ CDDs	390,392 402,404		
イオンマルチプライヤ電圧	2.0 kV	2.0 kV		
EI 電圧	70 eV	70 eV		

3.3.1 大気試料の採取及び抽出

大気を0.6～0.7 m³/minで24時間採取する。試料採取したQFFとPUFPをそれぞれアセトン500 mlで16時間ソックスレー抽出を行う。抽出液を併せて、5 mlまでKD濃縮を行い、窒素を吹き付けて1 mlまで濃縮する。

3.3.2 硫酸処理

濃縮液を分液ロートに移し、ヘキサン150 mlを加え、表2に示す10種類の¹³Cラベル化内部標準各7.5 ngを加える。硫酸5 mlを加えて洗浄し、着色が薄くなるまで洗浄を繰り返す。その後、ヘキサン層を水50 mlで3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水し、KD濃縮を行い、窒素を吹き付けて3 mlまで濃縮する。

3.3.3 シリカゲルカラムクロマトグラフ処理 (Si-CC)

内系1 cm、長さ30 cmのカラムクロマトグラフ管にシリカゲル(例：ワコーゲルS-1を130℃で1昼夜活性化したもの)3 gを充填し、その上に無水硫酸ナトリウム1 cmを重層したものを用いる。これに硫酸処理した試料液を移し入れ、ヘキサン250 mlで溶出する。続いて、10 mlまでKD濃縮し、窒素を吹き付けて3 mlまで濃縮する。

3.3.4 アルミナカラムクロマトグラフ処理 (Al-CC)

上述と同じ管に、アルミナ(活性度1, 塩基性)5 gを充填し、その上に無水硫酸ナトリウムを約1 cm重層する。これにSi-CCで処理した試料液を移し入れ、ヘキサン20 mlで洗い、ついでヘキサン+ジクロロメタン(1:1)50 mlで溶出する。この操作を2度行う。抽出液をKD濃縮し、窒素を吹き付けて約100 μlにする。これにトルエン200 μl加え、窒素を吹き付けて100 μlとする。この操作を3回繰り返し、最終検液量を50 μlとし、GC/MSに供する。

3.3.5 ガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)

試料液3 μlをGC/MS装置に注入し、各物質群に対して設定質量2チャンネルを選びGC/MSを行う。二つ

のモニターイオン質量数のピーク面積比が内部標準(¹³C-同位体)の面積値に対して±30%以内に入る場合を定量対象とする。ピーク比が±30%を越えた場合は、フライアッシュ中のPCDDs及びPCDFsのピークパターンと比較し、定量が可能か否かを判定する。

4. 試料採取及び分析法に関する考察並びに問題点

4.1 大気試料の採取及び抽出

空気及び排ガス中のダイオキシン類の採取には、円筒ろ紙、インピンジャー、XAD-2樹脂、石英繊維ろ紙(QFF)、ポリウレタンフォームプラグ(PUFP)等の捕集剤が使用される²⁻⁶⁾。環境大気中のPCDDs及びPCDFs濃度は、非常に低く、それぞれ2～100 pg/m³及び2～200 pg/m³である。又、4塩化物の濃度は数pg/m³にすぎない。都市ゴミ焼却炉等のばい煙濃度の1/100～1/1000程度である。従って、正確な分析を期するには、できるだけ大量の空気を採取する必要がある。

大部分のダイオキシン類は粉じんに着着されており、QFFに捕集されるが、気化しやすい1～3塩化物でもPUFPに効率よく捕集される。ダイオキシン類はQFF及び1段目のPUFPで95%以上、4～8塩化物は99%以上捕集されるが、念のためPUFPを2段にして採取する。

大気粉じんの抽出液は、フライアッシュ試料等に比べ有機汚染が高く、非常に粘性が高い。特に、高汚染地域で採取した試料においては、濃縮中に綿状の沈殿物が析出し、ろ別する必要がある。硫酸処理した後でも粘性が高い。PUFPからかなりの汚染物質が溶出するようであり、これが抽出液の粘性を高めていることが考えられる。

4.2 内部標準添加及び硫酸処理

分析誤差を小さくするためにできるだけ多種類の内部標準(¹³C-同位体)を加えたほうがよい。しかし、標準が高価であるため上述の全てを揃えるのは難しい。表2に示す10種類でも正確な分析ができる。

硫酸洗浄は、脂肪類や塩基性物質等大部分の有機物を除去する目的で行われる。硫酸の着色が薄くなるまでに少なくとも3～4回の洗浄が必要である。高汚染地域の試料では、6回も洗浄する必要がある。処理後の試料の粘性も高い。

4.3 Si-CC

Si-CCは、展開溶剤がヘキサンであるので、強極性物質や色素成分の除去に効果的であり、最初の精製段階で用いるのが好ましい^{6),7)}。このカラムでは、3,4,6,7-TCDFが他のダイオキシン類に比べて比較的遅く溶出する。シリカゲルは製造ロット及び処理の方法によって活性が異なるので、使用する条件で標準物質を用

表2. 内部標準(¹³C-同位体)

¹³ C-PCDDs ¹⁾	¹³ C-PCDFs ¹⁾
2,3,7,8-T ₄ CDD	2,3,7,8-T ₄ CDF
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1,2,3,7,8-P ₅ CDF
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF
1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF

1) ¹³C-同位体と同じNativeの標準品を用いて、同位体に対する各異性体の相対感度係数を求める。

いて分画試験を行い、対象のダイオキシン類が溶出することを確認しておく必要がある。

大気中のダイオキシン類測定には、当初、焼却灰の分析に準じて、Si-CCを用いずに、Al-CCと高速液体クロマトグラフ処理（HPLC：Silica-ODS）を用いる方法が推奨された。しかし、図3に示すように、HPLCによるクリーンアップ効果は認められなかった。SIM法においてベースラインが上昇し、又、妨害ピークの出現したため、O₈CDD及びO₈CDFを除くダイオキシン類は定量不可能であった。又、HPLCでは、時間と労力がかかり、インジェクター部からの試料汚染が確認された。

Si-CCをもちいることで4～8塩化ダイオキシン類を定量できるようになった。

4.4 Al-CC

Al-CCでは、妨害となるPCBsの大部分を除去する。又、Si-CCで除去できない色素成分等も効率よく除去される⁶⁻⁸⁾。大気試料は汚染が高いので、Al-CCで2回処理する必要がある。アルミナ使用量を増やせば1回でよくなるかも知れない。シリカゲルカラムと同様、標準物質を用いて分画試験を行い、カラムの性質を把握しておく必要がある。

4.5 その他のクリーンアップ方法

Waters製 Sep-PAK シリカカートリッジ（SP-Si）を Si-CC の代わりに使用するとよいとの報告がある⁶⁾。SP-Si をルーアロック付き注射に接続し、ヘキサン10mlで洗浄する。ヘキサン5ml 試料液をゆっくり流下させ

る。ヘキサン2mlで3回洗い、ヘキサン10mlで溶出する。必要ならその後ヘキサン10mlで1～2回溶出し、溶出液を併せる。ダイオキシン類は最初のヘキサン10mlで95%以上溶出し、つぎの10mlで99%以上が回収される。又、必要に応じて2～3個のSP-Siを直列に接続して使用することもできる。Si-CCに比べて作業が迅速で、取扱い流量も非常に少なく、分析の簡易化に有用である。2,3,7,8-T₄CDDの回収率が悪いという意見があり、その辺の検討が進めば、この方法が用いられるようになる可能性がある。

同様に、Sep-PAK アルミナカートリッジを Al-CC の代わりに用いることも有望である。

HPLCは、4～8塩化ダイオキシンをまとめて分取するとクリーンアップ効果はないが、特定の物質、例えば2,3,7,8-T₄CDD又はT₄CDFだけにターゲットを絞れば、カラムクロマトグラフでは出来ない精密な分取が可能である。

4.6 GC/MS

4.6.1 キャピラリーカラムGC分析による分離及び同定

最近、環境中のダイオキシン類の毒性評価は2,3,7,8-T₄CDDの毒性に換算した毒性相当量（TEQ）で表すので、全4～8塩化物同族体及び異性体を定量することが必要になった。2,3,7,8-T₄CDDの毒性を1とした場合の各成分の毒性係数を表3に示す。2,3,7,8-の位置に塩素が置換した化合物は毒性が強く、少なくとも、表3に示す15種のダイオキシン類は必ず定量する必

(1) Al-CC 及び HPLC によるクリーンアップ

(2) Si-CC 及び Al-CC によるクリーンアップ

図3. カラムクロマトグラフ処理によるクリーンアップ効果

現在、SP-2331（スベルコ社製 Stabilized 63% cyanopropyl polysiloxane）が、全同族体及び異性体にたいする分離が優れ且つ溶出順位の情報（Retention data）が明らかにされている唯一のカラムである⁹⁻¹²⁾。このカラムは強極性であり、高分子物質の分析では、時間がかかり、高温で溶出する必要がある。その結果、カラムのブリーディングが増加し、劣化が早くなり、分析の精度を損ない易い。又、O₈CDF ピークが分解又はカラムへの吸着等によって小さくなるという欠点がある^{11),12)}。このため、7 及び 8 塩化物の分析には無極性の Ultra-1（HP 社製 Cross-linked methyl silicone）を用いる（DB-5 でもよい）。最近、分離能の優れたカラム（DB-Dioxin, Quandrex DXN, Quandrex 23 等）が発売されているが、異性体の溶出順位に関する情報が十分ではないので、調査に用いることが出来ない。SP-2331（4-6 塩化物）及び Ultra-1（7 及び 8 塩化物）におけるダイオキシン類異性体の溶出順位を表 4 及び 5 に示す。

ゴミ焼却炉フライアッシュの抽出試料には全てのダイオキシン同族体及び異性体が比較的高濃度で含まれており、全てが同定されている。即ち、大気中に存在する全てのダイオキシン類はフライアッシュ中に存在するので、大気試料中のダイオキシンの同定、即ち溶出時間の確認にはフライアッシュ抽出試料を標準として用いる。フライアッシュを用いてダイオキシン類異性体の溶出順位を示したマスキロマトグラムを図 4 に示す。

4.6.2 GC/MS による同定及び定量

同定及び定量の判定は米国環境保護省の Method 8290¹²⁾に定める基準、即ち、

- (a) 各 PCDDs/PCDFs に対応する 2 つのモニターイオンの SIM クロマトグラム上で、他のピークを良好な分離にあり、保持時間が標準と一致すること。
- (b) 2 つのモニターイオンのピーク面積比が、同一条件で分析した標準品のピーク面積比と同等であり、塩素のナチュラルアバUNDANSの理論値に対し±15～30%以内であること。
- (c) S/N 比は 2.5～3 以上であること。

に従って行くとよいであろう。

大気試料とフライアッシュ試料中の異性体パターンは殆ど同一であるので、上述の基準だけで判定しにくいときは、フライアッシュ抽出試料を標準にして判定すると便利である。

大気試料中にはクリーンアップで除去できない塩素化多環炭化水素や含酸素又は含窒素環状化合物が含まれている可能性がある。それらのマスフラグメントがモニターイオン質量数に近似していれば妨害する。特に、T₄CDDs 及び T₄CDFs 分析ではもっと高度のクリーンアップが要求される。例えば、Hexachloro naphtalene は¹³C-T₄CDD イオンに妨害を与える^{7),13)}。

最近、分析誤差を小さくするために内部標準を多く添加するが、同位体のフラグメントが Native モニターイ

表 3. 2,3,7,8-TCDD の毒性を 1 とした場合の各成分の毒性係数（TEF : Toxicity Equivalency Factor）

化 合 物	毒性係数（TEF）		
	FHO ¹⁾	Nordic ²⁾	I-TEF ³⁾
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	1	1
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.1	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	0.011	0.011	0.011
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.1	0.01	0.05
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.1	0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	0.001	0.001	0.001

1) Federal Health Office of West Germany (1984).

2) Nordisk Ministerrad Kobenhavn (1988).

3) North Atlantic Treaty Organization (1988).

（これが国際的に使用されている）

表4. ダイオキシン異性体の溶出順位

No. ¹⁾ T ₄ CDDs ²⁾	No. ¹⁾ P ₅ CDDs ²⁾	No. ¹⁾ H ₆ CDDs ²⁾
1 1,3,6,8	1 1,2,4,6,8	1 1,2,3,4,6,8
2 1,3,7,9	1,2,4,7,9	1,2,4,6,7,9
3 1,3,7,8	2 1,2,3,6,8	1,2,4,6,8,9
4 1,2,4,7	3 1,2,4,7,8	2 1,2,3,6,7,9
1,2,4,8	4 1,2,3,7,9	1,2,3,6,8,9
1,3,6,9	5 1,2,3,4,7	③ 1,2,3,4,7,8
5 1,2,6,8	1,2,4,6,9	④ 1,2,3,6,7,8
6 1,4,7,8	⑥ 1,2,3,7,8	5 1,2,3,4,6,9
⑦ 2,3,7,8	7 1,2,3,6,9	⑥ 1,2,3,7,8,9
8 1,2,3,4/1,2,3,7	8 1,2,4,6,7	7 1,2,3,4,6,7
1,2,3,8/1,2,4,6	1,2,4,8,9	
1,2,4,7	9 1,2,3,4,6	No. ¹⁾ H ₇ CDDs ³⁾
9 1,2,3,6/1,2,7,9	10 1,2,3,6,7	1 1,2,3,4,6,7,9
10 1,2,7,8/1,4,6,9	11 1,2,3,8,9	② 1,2,3,4,6,7,8
11 1,2,3,9		
12 1,2,6,9		No. ¹⁾ O ₈ CDD ³⁾
13 1,2,6,7		① 1,2,3,4,6,7,8,9
14 1,2,8,9		

1) 溶出順位 2) SP-2331による分離 3) Ultra-1による分離
○: 2,3,7,8-位置換体

表5. ベンゾフラン各異性体の溶出順位

No. ¹⁾ T ₄ CDFs ²⁾	No. ¹⁾ P ₅ CDFs ²⁾	No. ¹⁾ H ₆ CDFs ²⁾
1 1,3,6,8	1 1,3,4,6,8	1 1,2,3,4,6,8
2 1,3,7,8/1,3,7,9	2 1,2,4,6,8	2 1,3,4,6,7,8
3 1,3,4,7	3 1,3,6,7,8	1,3,4,6,7,9
4 1,3,6,8	4 1,3,4,7,8	3 1,2,4,6,7,8
5 1,2,4,7/1,3,6,7	5 1,3,4,7,9/1,2,3,6,8	4 1,2,4,6,7,9
6 1,3,4,8	6 1,2,4,7,8	⑤ 1,2,3,4,7,8
7 1,2,4,8/1,3,4,6	7 1,2,4,7,9/1,3,4,6,7	1,2,3,4,7,9
8 1,2,4,6/1,2,6,8	8 1,2,4,6,7	⑥ 1,2,3,6,7,8
1,2,3,7/1,4,7,8	9 1,2,3,4,7/1,4,6,7,8	7 1,2,4,6,8,9
1,3,6,9	10 1,3,4,6,9	8 1,2,3,4,6,7
9 1,2,3,4/2,3,4,9	⑪ 1,2,3,4,8/1,2,3,7,8	9 1,2,3,6,7,9
10 1,2,3,6/1,2,3,8	12 1,2,3,4,6	10 1,2,3,4,6,9
1,4,6,7/2,4,6,8	13 1,2,3,7,9	1,2,3,6,8,9
11 1,3,4,9	14 1,2,3,6,7	⑪ 1,2,3,7,8,9
12 1,2,7,8	15 1,2,4,6,9/2,3,4,8,9	12 1,2,3,4,8,9
13 1,2,6,7/1,2,7,9	16 1,3,4,8,9	⑬ 2,3,4,6,7,8
14 2,3,6,8/1,4,6,9	17 1,2,4,8,9	
1,2,4,9	18 1,2,3,6,9	No. ¹⁾ H ₇ CDFs ³⁾
15 2,4,6,7	19 2,3,4,6,8	① 1,2,3,4,6,7,8
16 1,2,3,9/2,3,4,7	20 1,2,3,4,9	2 1,2,3,4,6,7,9
17 1,2,6,9	⑫ 2,3,4,7,8	3 1,2,3,4,6,8,9
⑬ 2,3,7,8/2,3,4,8	22 1,2,3,8,9	④ 1,2,3,4,7,8,9
19 2,3,4,6	23 2,3,4,6,7	
20 2,3,6,7/		No. ¹⁾ O ₈ CDF ³⁾
3,4,6,7		① 1,2,3,4,6,7,8,9
21 1,2,8,9		

1) 溶出順位 2) SP-2331による分離 3) Ultra-1による分離
○: 2,3,7,8-位置換体

図4. ダイオキシン類の溶出順位を示すSIMクロマトグラム
 フライアッシュ試料中のダイオキシン類
 異性体の番号及び名称に関しては表4及び5を参照

オン質量数と近似し、妨害ピークとなることがある。例えば、 ^{13}C -PCDD の $M + 2 - ^{13}\text{COCI}$ 及び $M + 4 - ^{13}\text{COCI}$ が T_4 CDF の M 及び $M + 2$ のクロマトグラム上に現れる。 O_8 CDD のように Native 成分が多い場合は、このフラグメントイオン ($M + 12$, $M + 14$) が同位体内標準質量ピークに重なり、回収率が100%を超えることがある。このような影響を避けるには、分解能が理論的上4塩化物で8,000、6塩化物で9,800、8塩化物で11,600必要である¹²⁾。

これらの理由で高分解能質量分析装置が必要と言われる。しかし、高分解能質量分析においては、機器の安定性が悪く、常にPFKでイオン質量数を校正しなければならず、又感度及び測定精度も低下するので、多数の試料を分析する場合は非常に煩わしい。できるだけ妨害にならない内部標準を選び、感度は少し低下しても妨害の受けにくいモニターイオン質量を選んで測定すれば、分解能3,000～5,000程度でも十分正確な分析が出来る。

大気中の異性体濃度は極めて低いので、出来るだけ高い分析感度が望まれる。モニターイオン質量数のチャンネル数は機種によっては32もとることが出来、多くとれば分析の回数を少なくすることが出来るが、感度は著しく犠牲になる。高感度分析を維持するには、通常8チャンネルにするのが無難である。各異性体に対し検出限界2 pgは必要であろう。ほとんどの異性体濃度は検出限界付近にある。PCDDs及びPCDFs濃度はそれぞれ49種(35ピーク)及び86種(62ピーク)の異性体濃度の合計で表すので、この付近の異性体を検出するか否かで、測定結果は大きく異なってくる。このため、測定結果を比較するためには、分析条件を厳格に統一しておくことが肝要である。

表1のモニターイオン質量数は、 O_8 CDD, O_8 CDF, H_6 CDFs及び P_5 CDFs分析において妨害ピークの影響を考慮して、厚生省のマニュアル²⁾に示したものと異なっている。

4.7 データ処理

各試料につき測定項目が多いので、データ処理は単純だが膨大なものになる。最近のパソコンの計算及びデータ処理ソフトを利用すれば、計算に必要な定数や変数(試料採取量, 試料濃縮量, 内部標準添加量, 試料導入量, 内部標準に対する感度比, 測定面積比等)を随時入力し、迅速な計算, データ整理及び解析を行うシステムを作ることが出来るだろう。

5. 実試料の分析結果

図2のクリーンアップ操作における添加内部標準の回収率は、一般の大気試料において、70～90%である。しかし、試料によっては回収率が100%近くになったり、

100%を超える場合がある。この原因として、上述のように共存物質から生ずるフラグメントが測定イオン質量数に近似するか、重なっていることが考えられる。又、高汚染試料のクリーンアップにおいては、硫酸洗浄及びカラムクロマトグラフ処理の繰り返し回数を多くする必要があり、回収率が50%程度になることがある。このような高汚染試料の分析では、分析精度が低下する可能性があり、さらに適切なクリーンアップ法を開発する必要がある。

大気試料中のダイオキシン類の分析例としてSIMクロマトグラムを図5に示す。図に見られるように、ダイオキシンの定量の判定は難しく、かなりの熟練を必要とする。

各ダイオキシン類の定量限界は、環境大気1000 m³を採取したとき、0.5 pg/m³である。ダイオキシン類は、大気1000 m³程度を採取すれば、田舎のきれいな大気からでも検出される。PCDDs及びPCDFs濃度はそれぞれ2～100 pg/m³及び2～200 pg/m³であり、後者が約2倍高い。TEQはそれぞれ0～0.6 pg/m³及び0～1.2 pg/m³である。大気から2,3,7,8- T_4 CDD及び2,3,7,8- T_4 CDFは検出されない。ダイオキシン類は、夏期より冬期のほうが、又、田舎より都市のほうが高濃度で検出される。また、ダイオキシン濃度は粉じん量とかなり高い相関がある。表6に代表的な都市大気の実例を示す。PCDDs及びPCDFsそれぞれ49種(35ピーク)及び86種(62ピーク)の異性体を測定し、塩素数別に合計した値である。PCDDsの濃度は7 > 8 > 5 > 6 > 4塩化物、PCDFsの濃度は5 > 6 > 7 > 4 > 8塩化物の順になっている。

6. 廃棄物の処理

環境大気分析で扱うダイオキシン類は極微量であるが、万一の環境汚染を考え、又、部外者の精神的不安を除くために、以下の処理を行う必要があろう。

6.1 汚染された器具及び廃棄物

ダイオキシンが付着している可能性のある器具等はアセトンで洗浄し、廃液として集める。又、活性炭のような廃棄物はソックスレー抽出し、抽出液を廃液に併せる。廃液は、蒸留し、残さ溶液に一昼夜紫外線を照射し、ダイオキシン類を分解する。回収した溶剤は廃溶剤として焼却処分する。

6.2 分析済みの試料

分析試料を併せ、一昼夜紫外線を照射し、ダイオキシン類を分解する。

図5. 大気中のダイオキシン類のSIMクロマトグラム
異性体の番号及び名称に関しては表4及び5を参照

表6. 都市大気環境中のダイオキシン類の測定例

	PCDDs ¹⁾ (ピーク数, 異性体数)	PCDFs ¹⁾ (ピーク数, 異性体数)
4 塩化物	9.4 (14, 22)	28.8 (21, 37)
2,3,7,8-T ₄ CDD	0.0 (—, —)	0.0 (—, —)
5 塩化物	15.9 (11, 14)	45.0 (23, 28)
6 塩化物	13.9 (7, 10)	35.2 (13, 16)
7 塩化物	23.1 (2, 2)	31.9 (4, 4)
8 塩化物	20.5 (1, 1)	15.0 (1, 1)
合 計	82.8 (35, 49)	155.9 (62, 86)

1) pg/m³

6.3 その他の廃棄物

マスク、手袋、衣服、帽子、シリカゲル、アルミナ、抽出処理した活性炭等、汚染のないものは焼却処分する。

紫外線処理した残さ溶液及び試料液は焼却処分してよいと考えられるが、その扱いにおいて、周囲に脅威を与えたり、社会問題にならないように注意する必要がある。

7. おわりに

上述のように、大気中のダイオキシン類の測定は多大の時間と労力を要する仕事である。しかも、高度の分析知識と技術が必要であり、まだ研究すべき問題が多く残されている。安全設備及び分析機器の整備に対する経済的負担も大きい。一方、ダイオキシン類の同定に必要なフライアッシュ抽出試料の供給体制を整える必要もある。

また、難問の一つとしては廃棄物の処分がある。ダイオキシン類を分解処理したものについては焼却処分しても科学的にはなんら問題ないと考えられるが、猛毒物質の廃棄処分という理由で社会的に脅威を与えるという問題が懸念される。各分析機関は、ダイオキシン類を分解処理したもので、焼却処分出来ずに、保管しているのが現状である。

地球環境汚染が緊急な国際問題になった昨今、ダイオキシン類のような有害化学物質の環境モニタリングは避けて通れなくなっている。このような問題に早期に対処するには、関係機関が積極的協力をおこない、より良い環境を整えていくよりほかはないと思われる。

参考文献

- 1) 文部省「環境科学」特別研究, “ダイオキシン定量の標準化”, 環境科学研究報告集 B-322-S-917 (1987).
- 2) 廃棄物研究財団, “廃棄物処理におけるダイオキシン類測定分析マニュアル”(1991年1月8日).
- 3) R. G. Lewis and M. D. Jackson, *Anal. Chem.*, **54**, 592 (1982).
- 4) J. L. Hudson and D. A. Morey, *Chemosphere*, **18**, 141 (1989).
- 5) D. J. Wagel, T. D. Tierman, M. L. Taylor, J. H. Garrett, G. F. VanNess, J. G. Solch and L. A. Harden, *Chemosphere*, **18**, 177 (1989).
- 6) 高菅卓三, 井上 毅, 鈴木卓爾, *PPM*, **1991 (5)**, 73; *PPM*, **1991 (6)**, 16.
- 7) L. M. Smith, D. L. Stalling and J. Johnson, *Anal. Chem.*, **56**, 1830 (1984).
- 8) H. Hagenmaier, H. Brunner, R. Hagg and M. Kraft, *Frenenius'Z Anal. Chem.*, **323**, 24 (1986).
- 9) H. R. Buser and C. Rappe, *Anal. Chem.*, **56**, 442 (1984).
- 10) Protocol for the analysis of 2,3,7,8-T₄CDD by high-resolution GC/MS, EPA 600/4-86-004, January 1986.
- 11) Performance of RCRA Method 8280 for the analysis of PCDDs and PCDFs in hazardous waste samples, EPA 600/4-86-021, April 1986.
- 12) Y. Tondeur, W. F. Beckert, B. Billets and R. K. Mitchum, *Chemosphere*, **18**, 119 (1989).
- 13) Y. Tondeur, W. N. Niederhut and J. E. Campana, *Biomed. and Environ. Mass Spectrometry*, **14**, 449 (1987).