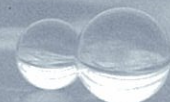


ダイオキシン類分析技術の現状と当社の取組み



ダイオキシン類は廃棄物の燃焼過程などで非意図的に発生し、環境中に排出されている有害化学物質である。ふぐ毒よりも強い一般毒性のほかに、極微量でも催奇形性や発癌性、内分泌攪乱作用などを有し、人工物質としては史上最強の毒物ともいわれ、早急な対策が求められている。

ダイオキシン類の測定分析は、その環境中における挙動や汚染実態の把握、また対策技術の開発や施策決定に欠かすことのできない基礎情報を提供する手段であり、高い測定精度と信頼性が要求される。ダイオキシン類とその分析法について、すでに紹介している¹⁾、本稿では、ダイオキシン類による環境汚染の特徴を分析技術の視点から概観したのち、分析結果の信頼性確保の課題や、最近の分析研究について概略を紹介する。



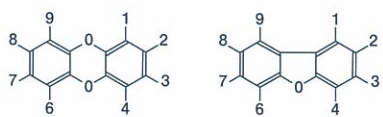
ダイオキシン類とは

A-1

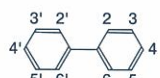
化学構造

ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾジオキサン類(PCDDs)とポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)の総称である。第1図(a),(b)に示すような酸素を介して結合されたベンゼン核に、1~8個の塩素が結合した有機塩素化合物であり、塩素の結合位置、塩素の結合数の違いにより75および135種類の異性体を有する。そのうち、毒性の強い化合物が第1表(1)に示される17成分である。

また、ダイオキシン類と同様の毒性を示すコプラナPCBsは、209種類のポリ塩化ビフェニル(PCBs)の異性体のうち、第1図(c)に示す10個の配



(a)ポリ塩化ジベンゾジオキサン (b)ポリ塩化ジベンゾフラン



(c)ポリ塩化ビフェニル

第1図 ダイオキシン類とコプラナPCBsの化学構造

位位置のうち塩素の結合位置によって平面構造をとる有機塩素化合物で、第1表(2)に示す成分が対象となる。

ダイオキシン類の毒性については、もっとも毒性の強い2,3,7,8-TeCDDを1として、その他の異性体の毒性が換算される(第1表)。これらの毒性等価係数(TEF)に各異性体の分析値を乗じて積算した値が毒性等量(TEQ)として示される。

1) 谷口政行:こべるにくす, vol.1 (1992) ,p.4

第1表(1) ダイオキシン類対象物質と毒性等価係数

異性体		WHO-TEF (1997)	International-TEF (1988)
PCDDs	2,3,7,8-TeCDD	1	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0.0001	0.001
	PCDFs	2,3,7,8-TeCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF		0.05	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF		0.5	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF		0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0.01	0.01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF		0.0001	0.001

第1表(2) コプラナPCBs対象物質と毒性等価係数

異性体		IUPAC No.	WHO-TEF (1997)	WHO-TEF (1993)
ノンオルト (Non-ortho)	3,4,4',5'-TeCB	# 81	0.0001	—
	3,3',4,4'-TeCB	# 77	0.0001	0.0005
	3,3',4,4',5'-PeCB	#126	0.1	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HpCB	#169	0.01	0.01
モノオルト (Mono-ortho)	2',3,4,4',5'-PeCB	#123	0.0001	0.0001
	2,3',4,4',5'-PeCB	#118	0.0001	0.0001
	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	0.0001	0.0001
	2,3,4,4',5'-PeCB	#114	0.0005	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HpCB	#167	0.00001	0.00001
	2,3,3',4,4',5'-HpCB	#156	0.0005	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HpCB	#157	0.0005	0.0005
	2,3,3',4,4',5,5'-HxCB	#189	0.0001	0.0001
ジオルト (Di-ortho)	2,2',3,4,4',5,5'-HxCB	#180	—	0.00001
	2,2',3,3',4,4',5'-HxCB	#170	—	0.0001

2) 環境庁、ダイオキシン排出抑制対策検討会：「ダイオキシン類排出抑制対策検討会第二次報告（平成11年6月）」、1999

排出インベントリー

平成11年6月にまとめられた「ダイオキシン類排出抑制対策検討会第二次報告」(環境庁)²⁾によれば、平成10年におけるダイオキシン類の排出インベントリーは、第2表のとおりで、一般廃棄物焼却炉および産業廃棄物焼却炉からの排出が大半を占め、総排出量は、平成9年の推計6,330～6,370g-TEQ/年に比較して大幅な減少となっている。1997年12月1日に施行の廃棄物処理法改正により、大幅な削減が進められた結果によるものと推定される。

第2表 平成10年の排出量推計

発生源	排出量(g-TEQ/年)	備考
一般廃棄物焼却施設	1,340	平成11年4月厚生省推計
	水 0.016	平成11年6月環境庁推計
産業廃棄物焼却施設	960	平成11年4月厚生省推計
	水 0.065	平成11年6月環境庁推計
未規制小型廃棄物焼却炉(事業所)	325～345	平成11年6月環境庁推計
火葬場	1.8～3.8	平成11年5月厚生省推計
産業系発生源		
製鋼用電気炉	114.7	平成11年6月通商産業省推計
製鋼業焼結工程	100.2	同上
亜鉛回収業	16.4	同上
アルミニウム合金製造業	14.3	同上
その他の業種(水への排出含む)	26	平成10年11月通商産業省推計
たばこの煙	0.079～13.9	平成11年6月環境庁推計
自動車排出ガス	2.14	同上
最終処分場	水 0.078	同上
合計	2,900～2,940 (0.56)	

()内は水への排出を示す

しかし、総排出量は、たとえば英国の560～1,064g-TEQ(1994年)、ドイツの334g-TEQ(1994年)³⁾に比較して、高い値であり、国内で環境濃度も含めて基準がさらに厳しく定められようとしている。

また、汚染実態の把握のために、これまでの焼却炉関係の物質(排ガス、焼却灰など)だけでなく、環境大気、排水などの水質、さらに土壤や動植物などにおいても調査が進められ、高い分析精度で濃度を把握することが求められている。また、ダイオキシン類と同様の毒性を示すコプラナPCBsについてもダイオキシン類同様の調査が進められている。

A-2

分析技術の現状

公定法

ダイオキシン類の測定分析方法は、平成9年2月に厚生省より「廃棄物処理に係わるダイオキシン類標準測定分析マニュアル」³⁾が発行された。このマニュアルでは、排ガス、灰、排水試料の測定分析法を規定している。ついで、排ガス、環境大気試料を対象に平成9年10月に環境庁よりマニュアル⁴⁾が発行され、環境庁のマニュアルは、平成11年3月に、コプラナPCBsを含めたマニュアル⁵⁾として改訂されている。土壤、公共水などについても、環境庁より平成10年1月、7月に発行⁶⁾されている。

これらは採取した試料に応じて、試料分解などの前処理操作が若干異なるが、基本的には、後述する抽出とクリーンアップを組み合わせたもので、いずれもほぼ同じ操作である。

なお、排ガスおよび工業用水・工場排水中のダイオキシン類およびコプラナPCBsの測定分析方法が今秋にもJIS化される予定である。

試料採取

ダイオキシン類は、発生源から環境中へガス状(分子状)、粒子状、あるいは固体粒子や液体(水滴)ミストに吸着もしくは含有された状態で排出されると考えられる。試料採取についての詳細は省略するが、採取する試料の性状にあわせた代表性のある採取、汚染のない採取が求められる。

分析フロー

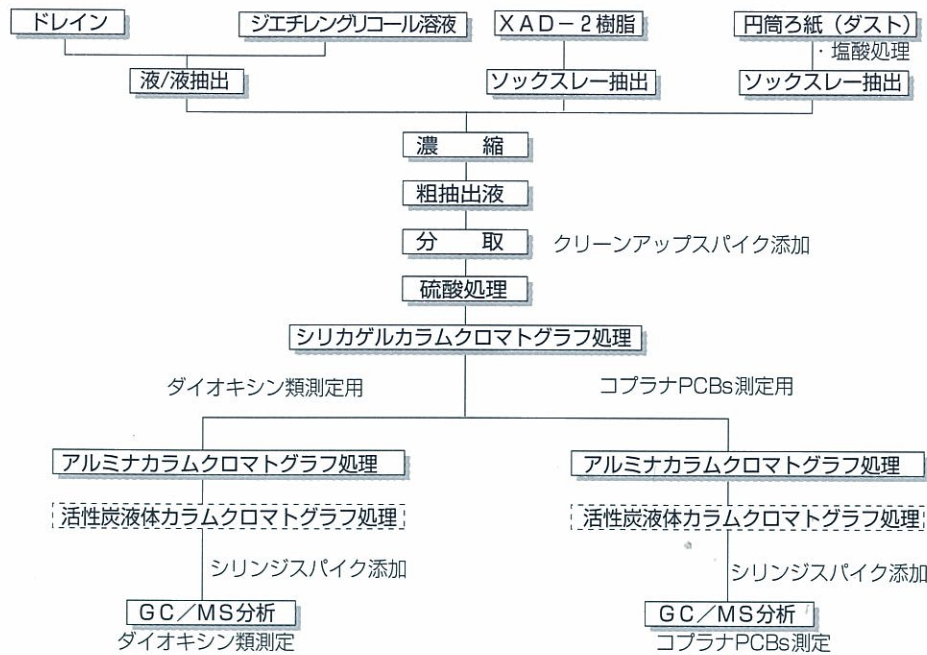
採取した試料中には、ng(ナノグラム,10⁻⁹g)～pg(ピコグラム,10⁻¹²g)オーダーの超微量のダイオキシン類が含まれ、いっぽう、試料中には未燃焼の有機物や揮発性有機物(VOCs)が多種多様に含まれている。このため、ダイオキシン類をこれら共存有機物から分離して濃縮するために、高度の分離技術と高感度高分解能分析法が不可欠である。

ダイオキシン類とコプラナPCBsの分析フローを、一例として排ガスの場合について第2図に示す。基本的な操作は、液体部分(ドレインおよびジエチレングリコール液)の液/液振とう抽出によってえ

3) 厚生省生活衛生局水道環境部環境整備課：「廃棄物処理に係わるダイオキシン類標準測定分析マニュアル(平成9年2月)」、1997

4) 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(平成9年10月)」、1997

5) 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(平成11年3月)」、1999



注) [] 内の操作は必要に応じて行う

第2図 排ガス採取試料のダイオキシン類およびコプラナPCBs分析フロー

6)環境庁水質保全局土壌農薬課：「ダイオキシン類に係わる土壌調査暫定マニュアル（平成10年7月）」、1998
 同庁同局水質管理課：「ダイオキシン類に係わる底質調査暫定マニュアル（平成10年7月）」、1998
 同庁同局水質規制課：「ダイオキシン類に係わる水質調査マニュアル（平成10年7月）」、1998
 同庁同局水質管理課：「ダイオキシン類に係わる水生生物暫定マニュアル（平成10年7月）」、1998

た粗抽出液、樹脂吸着部分のソックスレー抽出液、塩酸処理したダスト状部分のソックスレー抽出液に、入念なクリーンアップ処理として、硫酸処理とシリカゲルカラムクロマトグラフィーおよびアルミナクロマトグラフィーを適用したのち、活性炭カラム液体クロマトグラフィーでダイオキシン類とコプラナPCBsに分離し、高分解能のガスクロマトグラフ質量分析により同族体および異性体の分離分析をおこなうものである。

精度管理

一般の化学分析では、分析対象物質の試料の前処理から最終工程の定量に至るまでの回収率がほぼ100%であることを前提としているが、ダイオキシン類の分析では、極微量を対象に長時間にわたって数多くの抽出、濃縮および分離操作を繰り返すので、その過程での揮散、蒸発などが生じて回収率が低くなったり、逆に系外からの汚染混入などにより回収率が計算上100%を上回ることもある。

本法では、ダイオキシン類を構成する12個の炭素原子(¹²C)のすべてを安定同位体(¹³C)で置換した標識化合物を、試料からのダイオキシン類と同一挙動をする内標準物質として添加(スパイク)し、上記の操作過程における回収率を求めて分析値の補正をおこない、その正確さを追求している。

極微量の分析における分析値の信頼性確保のために、ステップに応じた精度管理が求められ、まず試料採取の段階では、サンプリングスパイクを添加し、共存有機物の除去過程ではクリーンアップスパイクを添加し、それぞれ、添加回収率が70%以上130%以下、50%以上120%以下であること

が求められる。第3表に当社で環境大気試料を分析した場合のクリーンアップスパイク回収率の一例を示す。10試料の平均として異性体ごとの回収率は64%~84%で良好な値を示し、精度よく分析されていることがわかる。

第3表 環境大気試料のクリーンアップ回収率の例(n=10)

	平均回収率(%)	標準偏差(%)
T4CDD	82	6.4
P5CDD	82	7.9
H6CDD	83	11.5
H7CDD	83	3.8
O8CDD	64	5.9
T4CDF	77	7.4
P5CDF	84	5.1
H6CDF	82	7.5
H7CDF	81	4.9
O8CDF	65	4.8

また、極微量分析では、定量下限の確保が重要であり、検量線最低濃度溶液から求めた定量下限および測定チャートにおけるS/N比(シグナルとノイズの比)から定量下限を常に求めておくことが必要である。一例として、直近の定量下限測定例を第4表に示す。

さらに、分析値の信頼性確保の点から、外部機関とのクロスチェックによって、分析値にバイアスが生じていないことを定期的に確認することも重要である。当社でも、各種学協会主催のクロスチェックや海外機関の国際クロスチェックに参加し、データの信頼性確保に努めている。

第4表 定量下限値の測定例

	測定濃度 pg/μl	定量下限値 (標準偏差の10倍) pg/μl	排ガス換算の 定量下限値*1 ng/m ³
2,3,7,8-T4CDD	0.2	0.15	0.00075
1,2,3,7,8-P5CDD	0.2	0.13	0.00064
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.2	0.13	0.00063
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.2	0.26	0.0013
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.2	0.088	0.00044
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	1	0.13	0.00065
O8CDD	2	0.034	0.0017
2,3,7,8-T4CDF	0.2	0.58	0.00029
1,2,3,7,8-P5CDF	0.2	0.13	0.00067
2,3,4,7,8-P5CDF	0.2	0.10	0.00051
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.2	0.097	0.00048
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.2	0.17	0.00084
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.2	0.18	0.00091
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.2	0.084	0.00042
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	1	0.28	0.0014
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	1	0.47	0.0023
O8CDF	2	0.28	0.0014
3,3',4,4'-T4CB	0.5	0.40	0.0020
3,4,4',5-T4CB	0.5	0.54	0.0027
3,3',4,4',5-P5CB	0.5	0.53	0.0026
3,3',4,4',5,5'-H6CB	0.5	0.39	0.0020
2,3,3',4,4'-P5CB	0.5	0.28	0.0014
2,3,4,4',5-P5CB	0.5	0.43	0.0022
2,3',4,4',5-P5CB	0.5	0.22	0.0011
2',3,4,4',5-P5CB	0.5	0.56	0.0028
2,3,3',4,4',5-H6CB	0.5	0.40	0.0020
2,3,3',4,4',5'-H6CB	0.5	0.34	0.0017
2,3',4,4',5,5'-H6CB	0.5	0.38	0.0019
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB	0.5	0.73	0.0037
2,2',3,3',4,4',5-H7CB	0.5	0.67	0.0033
2,2',3,4,4',5,5'-H7CB	0.5	0.63	0.0031

注) *1 ガス採取量4m³、最終測定液量20μlでの計算値

A-3

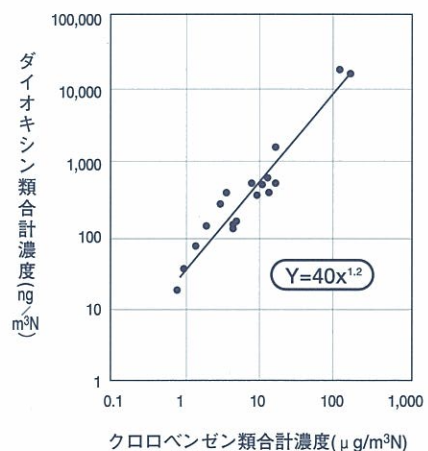
新しい分析の試み

ダイオキシン類の分析では、第2図に示すフローに従えば、2~3週間の期間が必要となるが、設備改善などにおける研究開発のスピードアップや焼却炉の異常判定などのためには、一刻も早く分析する必要があるため、種々の代替分析法の開発が進められている。

ダイオキシン類の代替成分として、ダイオキシン類の前駆体といわれているクロルベンゼン類を分析して検討した結果、第3図⁷⁾に示すように、おおよその傾向は認められるものの、まだまだ検討の余地が残されており、実用化には至っていない。

また、ダイオキシン類の迅速な簡易定量法として、抗原抗体反応をもちいるイムノアッセイ法も検討されている⁸⁾。ダイオキシン類の抽出分離は必要であるが、高価なGC/MSによる分析・解析が不要で、TEQ値と相関が認められることから、簡易に判定できる方法として注目されている。

ダイオキシン類による環境汚染の問題を把握するためには、正確な分析値を提供することがまず第一歩である。そのために、試料採取を含めた測定分析工程全般にわたる精度管理がますます重要となってきている。ここでは、ダイオキシン類の試料採取以降の分析工程を中心にその精度管理な



第3図 排ガス試料に関するダイオキシン類とクロルベンゼン類(ダイオキシン前駆体)の相関関係

どについて記述したが、採取試料の代表性や採取時の精度管理は、データの解釈上さらに重要な意味を持っているといえよう。採取環境を代表する試料の採取、採取した試料の高精度な分析は、分析会社にとっての社会的使命であろう。

また、異常時のすみやかな処置のためにも、データの即時性が重要であり、ダイオキシン類分析の社会性を考えると、迅速分析法や代替成分分析法の開発が待たれるところである。

[西神事業所 環境化学室 今北 毅]

7) 環境庁リスク対策研究会：「PRTRパイロット事業排出量推計マニュアル」、1997、化学日報社

8) 坂井るり子, 吉田幸弘, 芳賀直樹, 岩島清, 大迫政浩, 田中勝: 環境衛生工学研究, 9 (1995), p.305