

高分解能 GC/MS を用いた大気中のダイオキシン類分析

○中野 武（兵庫県立公害研究所）

1. はじめに

PCDD/DF 分析法は、毒性係数の示されている 17 異性体、4～8 塩素化 DD/DF のみを対象としており、各種媒体の分析は、4 塩素以上の異性体に集中してきた。低塩素化 DD/DF の異性体分布は、生成機構や分解過程の解明、毒性評価、起源推定などに非常に重要な情報を提供するが、これまであまり関心が払われなかったため、低塩素化 DD/DF のアサインメントについてはほとんど報告がなかった。我々は、SP-2331 などのカラムで、1～3 塩素化 DD/DF の全 74 異性体について、完全な同定結果を報告し¹⁾、環境大気試料を中心に、1～8 塩素化 DD/DF の全異性体分析を実施した。低塩素化 DD/DF の異性体分布の特徴を燃焼起源、農薬起源の異性体分布と比較して示す。[1]低塩素化ダイオキシンの異性体分析と起源推定、[2]環境大気中ダイオキシン類のモニタリング手法、[3]ダイオキシン類の全異性体分析、[4]メーリングリストによる情報交換と情報共有について、報告する。

2. 低塩素化ダイオキシンの異性体分析と起源推定

環境大気中 DD/DF は、PCDF>PCDD の関係にあり、MCDF>DiCDF>TrCDF, MCDD>DiCDD>TrCDD といずれも低塩素成分が高い傾向にあった。環境大気中の異性体分布は、MCDD で 2- > 1-, DiCDD で、13-, 27/28/23-異性体が高く、TrCDD は 138- が高い。MCDF の 1-, 3-, 2-, 4-異性体は、ほぼ同レベルにある。DiCDF では、12/24-異性体が主要成分であり、TrCDF の 28 個の異性体は、ほぼ同レベルにあるが、124-, 248-, 246-, 234-など 24-位が置換された異性体が、相対的に高い傾向にあった。ポリ塩化フェノール 19 異性体のうち、排ガス試料中多く含まれる 2,4-DCP, 2,4,6-TCP 等に対応した DD/DF 異性体が、環境大気中では主要であった。低塩素 DD/DF の異性体パターンから、4 塩素以上の DD/DF 異性体生成を推定しうる。2378-置換異性体の生成に、13-D/23-D, 138-D/237-D, 124-F/237-F はひとつの指標となる。SP-2331 カラムで分離できない 23-D と 27/28-D および 12-F と 24-F は、極性の異なるカラムで、個別に同定することが求められる。

3. 環境大気中ダイオキシン類のモニタリング手法

大気環境中のダイオキシン類濃度の測定は、現在、ハイボリュームエアーサンプラー（以後 Hi-vol. と略す）で連続 24 時間、1000m³ 採取して、分析に供する方法が一般的に行われている。しかし、1 日間のみの採取では、気象条件等の影響を受けやすいことが予想される。そこで、長期的、平均的な濃度レベルを把握する実用的な採取方法として、ローボリュームエアーサンプラー（以後 Low-vol. と略す）による測定を検討した。Hi-vol. との並行測定結果の解析から、ダイオキシン類の平均濃度等について比較した結果を報告する。測定期間中の雨量はゼロ、気温は 30 度前後で、天候に大きな差はなく、ほぼ同じ気象条件ではあったが、ダイオキシンは実測濃度で最大 36 倍、TEQ 濃度（毒性等価換算後の濃度）では 39 倍、Co-PCB は実測濃度で最大 5 倍、TEQ 濃度で 35 倍の開きがあった。実測濃度、TEQ 濃度の平均値で見ると Hi-vol. 法、Low-vol. 法ではほぼ同じ結果が得られることが、わかった。Hi-vol. と Low-vol. による PCDDs と PCDFs の実測濃度合計値の同族体分布は、全体的にほぼ同様の同族体分布を示している。Hi-vol. 法と Low-vol. 法による Co-PCB 濃度の異性体分布についても、全体的にほぼ同様の分布を示していた。

実測濃度、毒性等価換算後の濃度比率のいずれも PCDFs の割合が高いが、後者の場合の方が前者より PCDFs の寄与が大きかった。Hi-vol. 法と Low-vol. 法によるガス状（PUF）と粒子状（QMF）の同族体別の濃度の割合（実測濃度ベース）については、Hi-vol. 法、Low-vol. 法の両者とも 4, 5 塩素の同族体では大部分をガス状が占めているが、塩素数が増えるに従って、粒子状の割合が増加し、7, 8 塩素では粒子状が大部分であった。Co-PCB においては塩素数の違いによって明確な相違は見られず、ガス状の占める割合がいずれも 80% 以上あった。蒸気圧が一般にダイオキシンの粒子/ガスの比率を推定するパラメータに用いられているが、PCB の蒸気圧が PCDDs,

PCDFs に比べて高いことと対応している。

4. ダイオキシン類の全異性体分析

ダイオキシン分析において、PCDD/PCDF/PCB などの全異性体分析は、起源推定と精度管理に重要である。1～3 塩素の DD/DF、コプラナ以外の PCB を含めた異性体分布/同族体分布が、起源推定や精度管理においても重要な情報となりつつある。環境試料中ダイオキシン関連化合物の異性体分布/同族体分布の特徴についても報告する。その中で、平均的な異性体分布との違いによる特異データの抽出など、精度管理面でも有用であることを述べる。

同族体分布 環境試料、PCB 製品の同族体分布のピークは、PCB 製品 (KC300～600) の平均的な塩素化度に対応し、主要成分が変化している。用途別 PCB 由来の排出源周辺における、大気、底質試料では、使用された PCB とよく似た同族体分布を示す。ローカルな単一汚染サイトがある場合は、PCB 由来の推定は容易である。環境大気中 DD/DF は、PCDF>PCDD の関係にあり、MCDF>DiCDF>TrCDF, MCDD>DiCDD>TrCDD といずれも低塩素成分が高い傾向にあった。

異性体分布 大気中 PCN が、1,6,7-TrCN、1,2,6,7-TeCN、1,2,3,6,7-PeCN のような β 位多置換異性体、すなわち燃焼起源の異性体の存在が特徴的で、PCN 製品の異性体組成と燃焼起源の異性体の混合した様相を示すのに対して、大気中の PCB 異性体組成が PCB 製品と類似している。しかし、低塩素成分では、PCB 製品と比較して 2,2'-(#4)/2,6-(#10) の相対的減少と 3,3'-(#11) の相対的增加が見られた。

雨水、降下物、底質中の 2、3 塩化 PCB の異性体分布では、PCB 製品と比較してオルト位に塩素のない異性体 3,3'-(#11)、3,4-(#12)、3,4'-(#13)、3,3',4-(#35)、3,4,4'-(#37) が相対的に増加していた。河口域、海域では、底質、生物中の #180/#118、#189/#118 比が、河川底質と比較して相対的に高くなる傾向があった。モニタリング時に測定されるコプラナ PCB、14 異性体の中で、起源推定に利用しうる異性体を抽出し、環境試料、PCB 製品中の異性体比を示した。#180/#118、#170/#118 比は、KC-600 による影響を推定できる。

PCB 異性体 3,3'-ジクロロビフェニル(#11)は、PCB 製品中では存在しないが、環境中で各種媒体から検出されている。過去の試料の組成割合との比較、媒体毎の比較、#11 の底質分布から考えられる発生源と生成過程を推定した。#11、#35、#37 の組成割合の経年変化、媒体毎の変化についても、あわせて考察した。底質の微生物分解、大気系試料の光分解による脱塩素の可能性も予測した。

EPA の水質モニタリング調査で、#11 の存在割合の高い試料が、印刷インクに原料に使用される、3,3'-ジクロロベンジジン由来であることを報告している²⁾。1980 年当時の海域底質では、#11 の含有率は PCB 製品と同様の割合を示し、決して高くないので、#11 が PCB 起源推定の、新たな指標となりうると思われる。

5. メーリングリストによる情報交換と情報共有³⁾

その主な内容は、ケミカルハザード施設及び設置の経緯・ダイオキシン分析室整備計画、建設の予算区分・分析室の建設関連・段差スロープ・負圧制御・GC/MS 分析 LOCK MASS 用 PFP・使用標準品の種類と組み合わせ・サンプリング時の回収率と標準物質の蒸発・サンプリングスパイクと内容は多岐にわたる。濃縮操作テクニックや異性体分析・低塩素化ダイオキシンの分析・起源推定・GC への大量導入装置・クリンアップ関連では、活性炭カラム・連結カラム・カラムクリンナップ・アルミナカラム・PAH の除去法・脂肪除去法・ハイドロマトリックス洗浄法など、非常に具体的な討議が続いた。なお、ダイオキシン関連情報のメーリングリストには、現在、ダイオキシン分析を担当している自治体研究所、民間の分析機関、分析機器・試薬メーカーの担当者など、約 200 名が参加している。メーリングリストを通じて、情報交換された、ダイオキシン国際シンポジウムのタイトル、要約などの情報は web サーバーに登録されている⁴⁾。

引用文献

- 1) T. Nakano, R. Weber, Organohalogen Compounds, 46, 558-561 (2000)
- 2) S. Litten et al., Organohalogen compounds, 46, 369-372 (2000)
- 3) 中野 武：インターネットによるダイオキシン関連情報の共有， 全国公害研会誌， 25 (3), 34-36 (2000)
- 4) <http://www.ee-net.ne.jp/>