

9.9 ダイオキシンの分析方法

9.9.1 はじめに

ダイオキシンまたはダイオキシン類といわれるものは、ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン(PCDD)とポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)の総称であり、PCDDの75異性体とPCDFの135の異性体がある。ダイオキシン類は毒性が青酸カリの5,000倍という猛毒物質であるので、その取扱いには十分な訓練を受けた分析者が必要であり、9.1.7にも記したように十分に管理された実験室設備、高分解能のGC/MS(6千万~1億円程度)と標準物質類(1千万~8千万円)、廃棄物処理・保管設備が必要である。

さらに、分析は極めて低いレベルの数値を扱うので、データの精度管理や品質管理が確立していなければならない。このような体制の整った実験室は實際上、先進国の特定の専門実験室に限定される。

9.9.2 試料採取

①環境大気試料の採取¹⁾

9.6で述べたハイポリウムエアサンプラーのろ紙の後段に、ポリウレタンフォーム2枚を装着した採取筒(内径84mm×長さ200mm)を取り付けて、700ℓ/min程度で約24時間吸引する。

用いるろ紙およびポリウレタンフォームは、あらかじめ加熱処理やソックスレーによる16時間以上の洗浄などを経て、妨害物質を除去しておかなければならない。また精度管理のため、同一ロットのろ紙およびポリウレタンフォームをトラベルブランクとして用意しなければならない。

②排ガス試料の採取^{1,2)}

ダスト成分は8.1で述べたJIS Z 8808に規定する2形の捕集器(フィルタ)により等速吸引を行い、ろ紙捕集部が120℃以下になるようにする。

ガス状成分はインピンジャーと吸着剤(XAD-2樹脂)カラムに捕集する。厚生省法ならびに環境庁法では、図9.9.1に示すように吸着剤カラムの前に3本、後ろに2本のインピンジャーを直列に接続し、前の2本には水(ヘキサン洗浄水)を、第4本目のインピンジャーにはジエチレングリコールを入れる。各部の接続部分にグリースを使用してはならない。なお、U.S.EPAのメソッド23A⁴⁾では、吸着剤カラムの前に水の入ったインピンジャーを置く代わりに凝縮管を用いるなど、従来の半揮発性有機物質の採取方法³⁾から変更されている。

試料の採取は原則3m³以上(4時間平均)を基準とし、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に開始する。

用いるろ紙および吸着剤等は、あらかじめソックスレーによる洗浄を行うなどして、妨害成分を除去しておく。また、試料の保存やブランク試験も細かく規定されている。

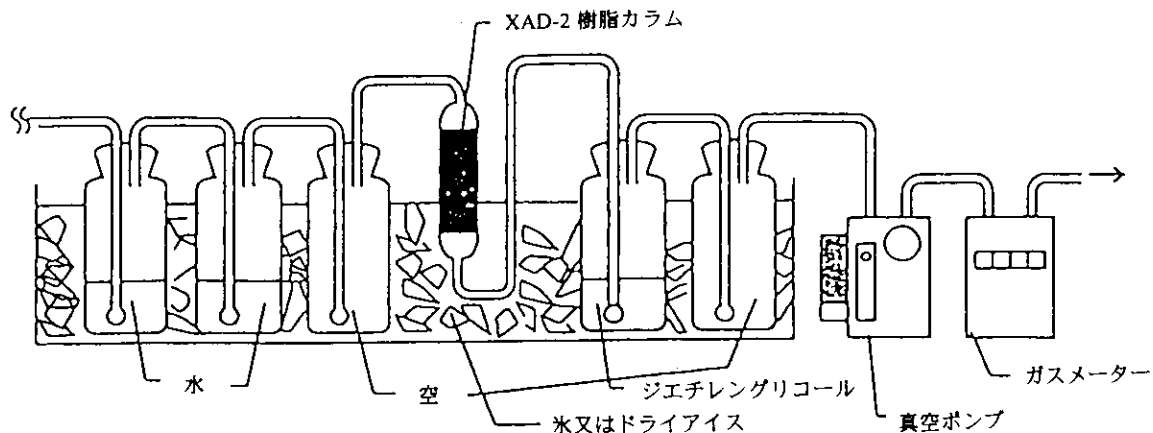


図 9.9.1 ろ紙捕集部より以降の排ガス採取装置の例

9.9.3 分析操作

サンプリングした試料中のダイオキシン類は個別に抽出し、水分を除去して濃縮した粗抽出液を、各種カラムクロマトグラフィーによりクリーンアップを行う。最終抽出液が無色になるまでクリーンアップした後、高分解能 GC/MS (HRGC/HRMS) に注入して分析する。図 9.9.2 は、厚生省マニュアル²⁾ に示された排ガス試料の分析フローの例である。

分析は四塩素化物 (T_4CDD, T_4CDF) から八塩素化物 (O_8CDD, O_8CDF) までの全ての異性体および塩素同位体 ^{37}Cl を含むダイオキシン類の全てを、選択イオンモニター (SIM、Selected Ion Monitor) 法で同定し定量する。

ダイオキシン類を内標準法により同定・定量するために、標準物質として C_{12} -PCDD 及び PCDF を 17 種類、内標準物質として $^{13}C_{12}$ -PCDD 及び PCDF を 16~19 種類、それと $^{37}Cl_4$ -PCDD を 1 種類用意する。内標準物質の添加 (スパイク) は、サンプリングスパイク、クリーンアップスパイク、シリンジスパイクについてそれぞれ別の異性体を用いる。

クリーンアップスパイクは、各塩素化物ごとに ^{13}C で標識された内標準として PCDD 及び PCDF について計 10 種類を用意し、クリーンアップの開始前に試料に添加する。(ただし、U.S. EPA 法では、OCDF については妨害を避けるために入れないので、計 9 種類をスパイクする。) この目的は極微量分析を可能にする同位体希釈法による定量を行うためと、クリーンアップが確実に行われたか否かを回収率によってチェックするためである。なお、U.S. EPA 法では内標準を抽出操作を始める直前に入れ、これにより抽出およびクリーンアップ操作を通した回収率をチェックするよう定められている。

シリンジスパイクは、分析機器の感度変化の影響を避けるため、GC/MS に注入直前に入れ、全ての濃度をシリンジスパイクの応答との相対濃度となるようにする。

試料のコンタミネーションの影響が小さいことを保証するため、採取用の吸着剤にはサンプリングスパイクをし、回収率を見る。また、実験室での全ての操作を実試料と同一に行い、全操作ブランクを分析定量し、ブランク値が定量下限以下であることを確認する。

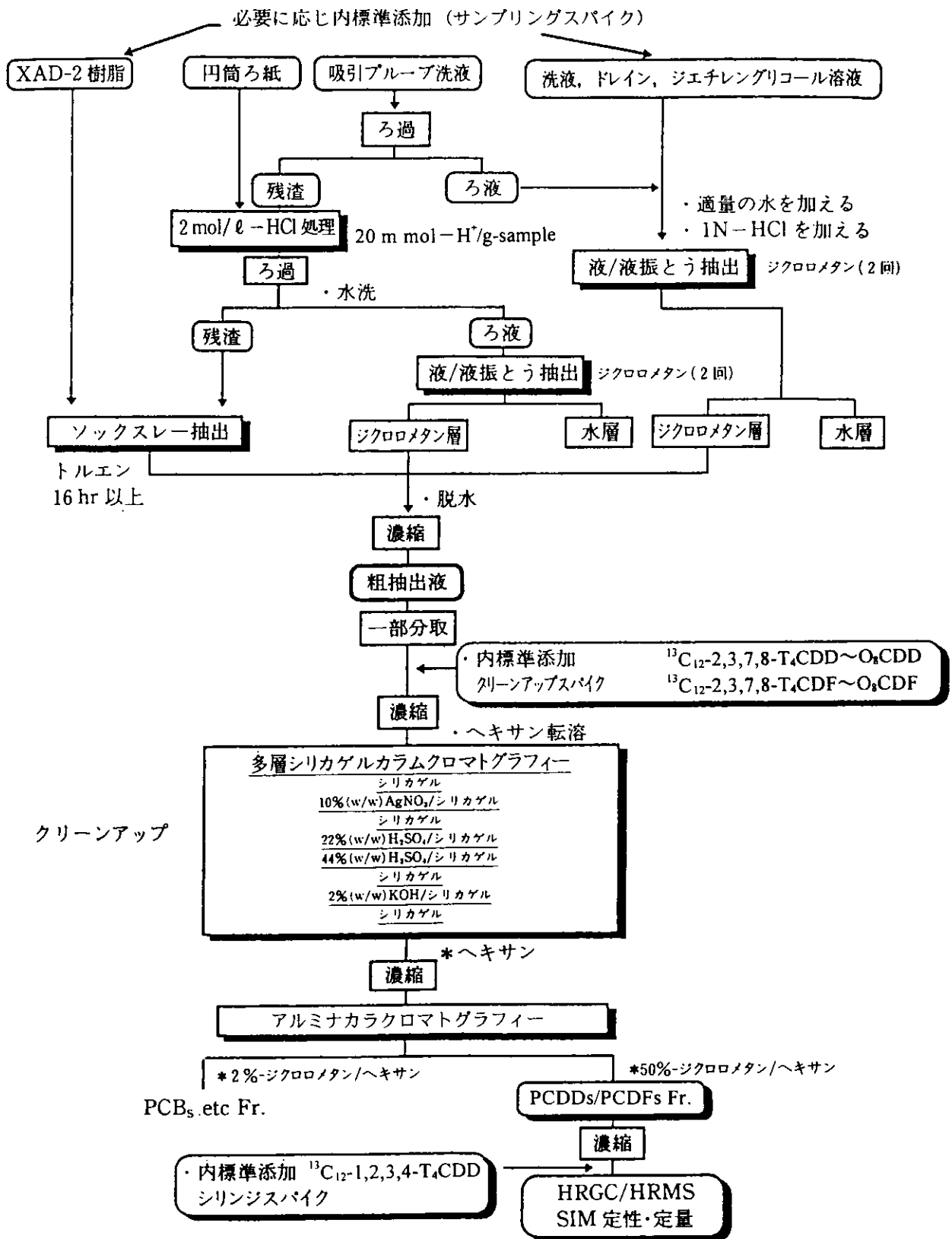


図 9.9.2 排ガス試料の分析フローの例

9.9.4 濃度の表示

実測濃度として、四塩素化物から八塩素化物の各同族体について、表 9.9.1 に表示するようにそれぞれ 2, 3, 7, 8-位塩素置換異性体の濃度と、それ以外の異性体の合計濃度で表示すると共に、その総和を表示する。

また、強い毒性を有する 17 異性体について、定量された濃度にダイオキシン類の毒性等価係数 (TEF, Toxicity Equivalency Factor) を乗じ、毒性当量 (TEQ, Toxic Equivalents) を求めて合計する。環境大気では pg-TEQ/m^3 、排ガスでは $\text{ng-TEQ/m}^3_{\text{N}}$ (乾きガス量) として表す。

表 9.9.1 ダイオキシン類の表示

塩素置換体	PCDDs		PCDFs	
	同族体	異性体	同族体	異性体
四塩素化物	T ₄ CDDs	2, 3, 7, 8 - その他	T ₄ CDFs	2, 3, 7, 8 - その他
五塩素化物	P ₅ CDDs	1, 2, 3, 7, 8 - その他	P ₅ CDFs	1, 2, 3, 7, 8 - 2, 3, 4, 7, 8 - その他
六塩素化物	H ₆ CDDs	1, 2, 3, 4, 7, 8 - 1, 2, 3, 6, 7, 8 - 1, 2, 3, 7, 8, 9 - その他	H ₆ CDFs	1, 2, 3, 4, 7, 8 - 1, 2, 3, 6, 7, 8 - 1, 2, 3, 7, 8, 9 - 2, 3, 4, 6, 7, 8 - その他
七塩素化物	H ₇ CDDs	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - その他	H ₇ CDFs	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - 1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 - その他
八塩素化物	O ₈ CDD	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 -	O ₈ CDF	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 -
Σ (四塩化物～八塩化物)	PCDDs	—	PCDFs	—