ダイオキシン類測定装置と測定結果の紹介

環境工学系　　技術専門職員　　大泉　　学

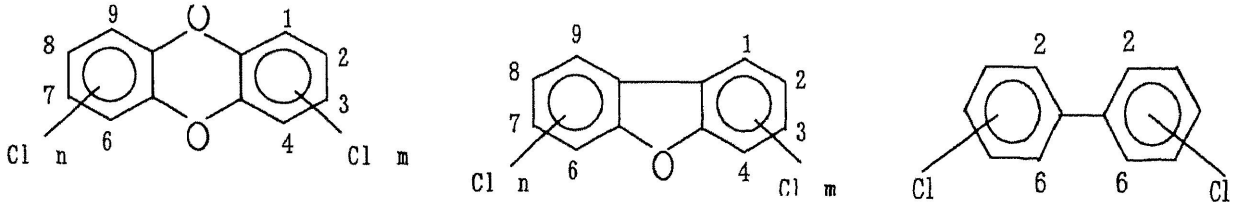
平成１０年度工学部建設学科にダイオキシン類測定用装置としてガスクロマトグラフ高分解能質量分析装置が購入されました。

一般にダイオキシン類の測定は、分解能*1) 10,000 以上の質量分析装置が必要である一方、測定までに高純度の有機溶媒を使用しての試料の精製過程が多数あり、簡単な分析ではありません。今回は測定装置の説明と工学部敷地内の松林中に廃棄されている焼却灰中のダイオキシン類の測定結果を紹介します。

１．ダイオキシン類について

ダイオキシンは、下に示したＰＣＤＤｓの通称ですが、その下に示したＰＣＤＦｓさらに平面構造のＰＣＢｓを含めてダイオキシン類と呼んで法律による規制がなされています。実際に毒性があるとされているものはＰＣＤＤｓでは７５種類中７種類、ＰＣＤＦｓでは１３５種類中１０種類，ＰＣＢでは２０９種類中１２種類です。一般にダイオキシン濃度と言う場合、各成分の濃度に毒性等価換算係数を積して合計した毒性等価換算濃度（TEQ 濃度）が用いられていますが、毒性のあるものだけを試料の精製過程で分離して分析する事は出来ません。

ポリ塩化ｼﾞﾍﾞﾝｿﾞﾊﾟﾗｼﾞｵｷｼン PCDDｓ　　ポリ塩化ジベンゾフラン PCDEFｓ　　ポリ塩化ジフェニル PCBｓ



２．ガスクロマトグラフ質量分析装置について

今回購入されたガスクロマトグラフ質量分析装置 JMS700 は HP6890 と日本電子製質量分析装置ＭＳ taition で構成されています。一般にガスクロマトグラフは有機物の測定に使われますが、溶媒と数種類の溶質の混合液を特有の性質を持った細長い管（カラム）の中をガス（一般的にヘリウムや窒素）によって移動させられている間に分離させて、溶質を個々に測定する装置です。この溶質の測定に質量分析計が使われているものが、ガスクロマトグラフ質量分析装置です。

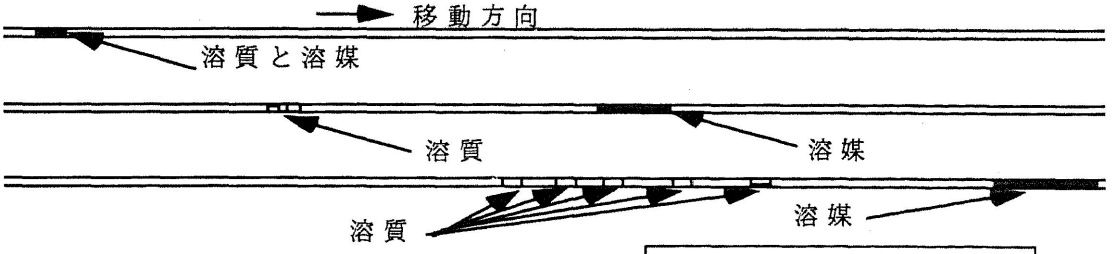


図１．カラム内での分離の模式

＊１）分解能　　たとえば質量(m/z) 400 と 400.1 について重なりが 10%で分離できるときこの分解能は、4,000 となります。分解能 10,000 以上の装置では、原子組成を決めることも出来るとされています。

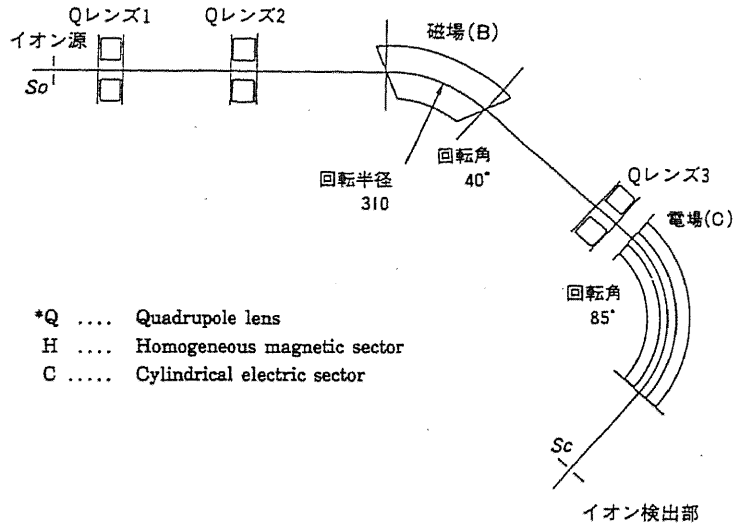


図２．MStaitom の光学系

質量分析装置 Mstation は、図２．のようなイオン光学系で構成されている、逆配置（磁場，電場の順に配置）の二重収束高分解能質量分析装置で、内部は高真空になっています。イオン化室でダイオキシン類は熱電子の衝撃で分子イオンになります。電場や磁場を変化させることで検出器に届くイオンの質量を変える事が出来ますが、実際の測定では、電場電圧を段階的に変え個々の質量の測定を 50 ミリ秒づつで切り替えて繰り返し測定しています。塩素数の違い等による質量の違うダイオキシンは、質量分析装置で分離できますが、塩素の付いている位置の違うダイオキシンはガスクロマトグラフでの分離が必要になります。

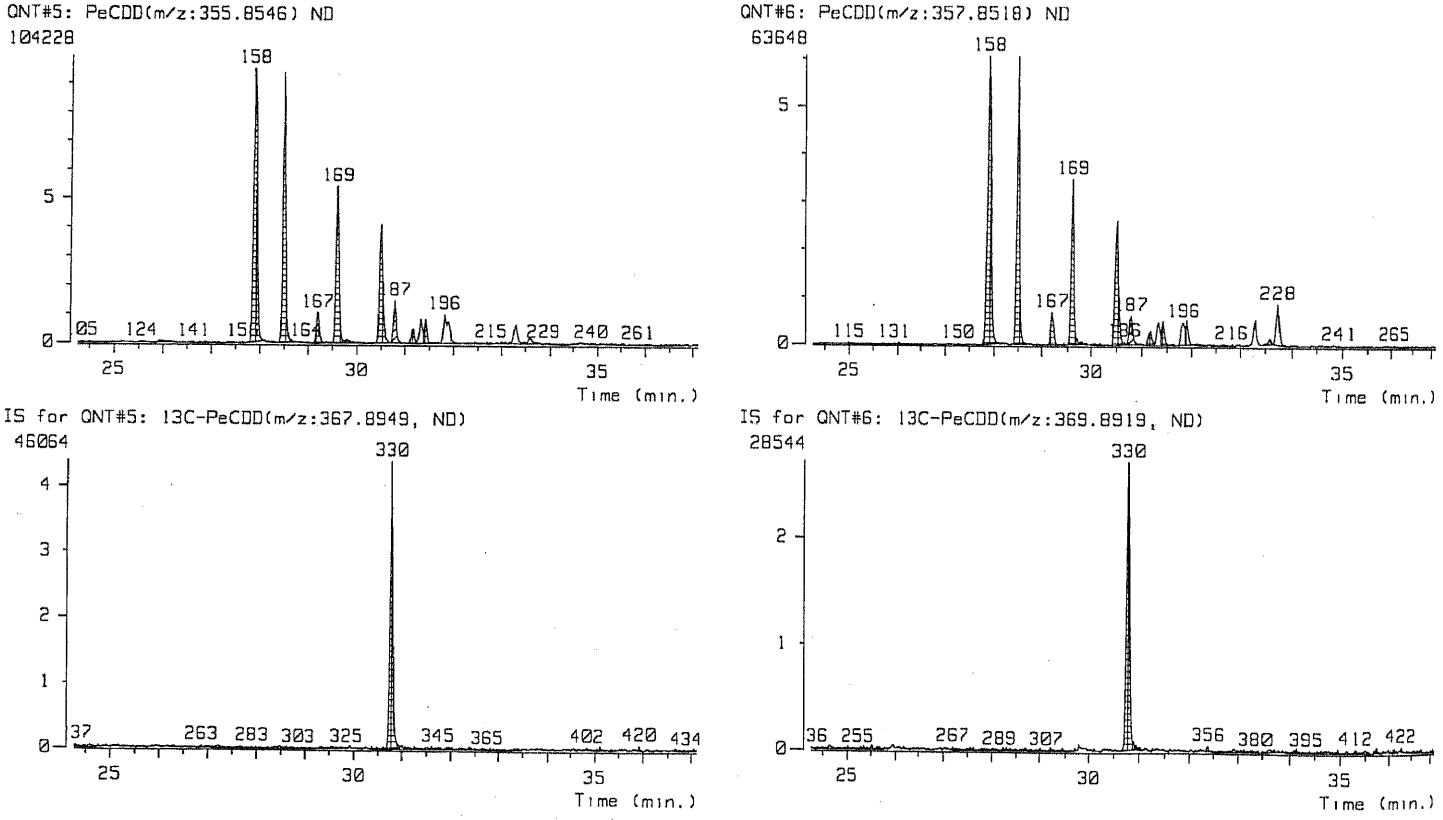


図３．五塩化ダイオキシンの測定

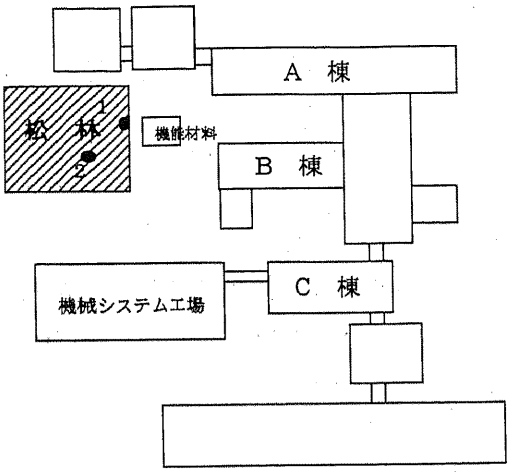
ダイオキシン類であることの確認のために、一種類のダイオキシンに対して２種類の質量を測定しています。質量数３５と３７の塩素が３対１の割合で存在する事から、図３.に示す五塩化ダイオキシンの場合、測定質量 335.8546 と 357.8518 での存在比は 100 対 65 と算出されています。

測定されたピークが ダイオキシン類か否かは、測定している２つの質量での同じ時間に現れたピー

クの面積比で判断される事になっています。同時に測定されている１３Ｃ PeCDD は、質量数１３の炭素でつくられた五塩化ダイオキシンで、試料作成前に一定量添加されたもので、この面積を基にダイオキシン類の回収率や濃度の算出を行います。また、１３Ｃ PeCDD は、五塩化ダイオキシンの中で唯一毒性のある 1,2,3,7,8 に塩素の付いたダイオキシンで、このピークと同じ時間のピーク（87）が試料中での毒性のある 1,2,3,7,8 五塩化ダイオキシンに当たります。測定する物質が低濃度であることに加え、検出したピークが確実にダイオキシン類である事を確認するために高分解能質量分析装置が必要です。

３．測定結果の紹介

ここで紹介する結果は、工学部敷地内の松林中に廃棄されている焼却灰中のダイオキシン類の測定結果です。昭和５４年の工学部移転後平成８年頃まで使われた一般ゴミ焼却炉の灰で、松林の中に捨てられつづけたものです。工学部から建設学科の高橋研究室へ測定の依頼があったもので、その結果を提供していただきました。



測定方法は、厚生省の「廃棄物処理におけるダイオキシン類分析マニュアル」に従っています。

試料は、図４に示す二点を掘って採取されました。

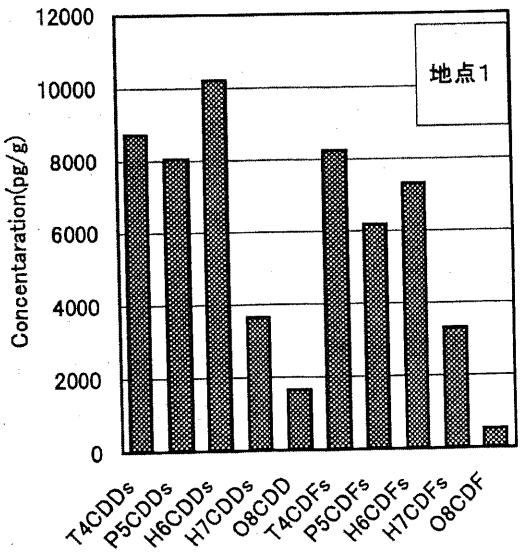
地点１は、灰の廃棄が始められた頃の場所です。

地点２は、焼却炉の閉鎖直前に灰を捨てていた場所で、主に紙を焼却するようになってからの灰と考えられます。

図５．に PCDDs と PCDFs の４～８塩化物の濃度を示しました。この濃度は、毒性の無いものも含んでいます。１～３塩化物は全て毒性等価係数は０であり、有害性を判断する目的では測定されません。

表１７に PCDDs と PCDFs の内毒性係数のある１７物質についての測定結果をまとめました。

図４．試料採取場



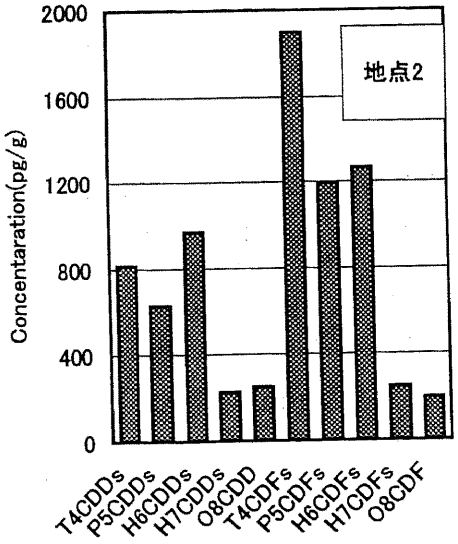


図５．同族体パターン（毒性のないものも含めた各塩素数のダイオキシン及びフランの濃度）

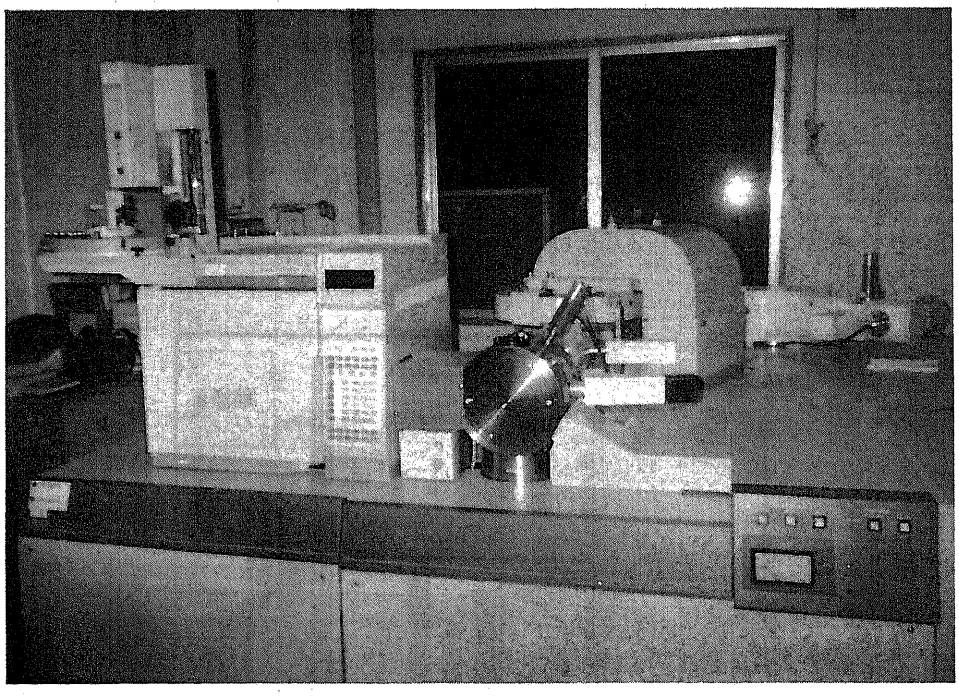
表１．毒性等価濃度の算出

単位:pg/g(1pg=0.000000000001)

	毒性等価係数 (WHO-TEF)	地　点　1		地　点　2	
		実測濃度	毒性等価濃度	実測濃度	毒性等価濃度
2,3,7,8-T_4CDD	1	36	36	5.5	5.5
1,2,3,7,8- P_5CDD	1	182	91	22	21.5
1,2,3,4,7,8- H_6CDD	0.1	170	17	22	2.2
1,2,3,6,7,8- H_6CDD	0.1	302	30	34	3.4
1,2,3,7,8,9- H_6CDD	0.1	215	22	27	2.7
1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD	0.01	1623	16	123	1.2
O_8CDD	0.0001	1652	1.7	252	0.025
2,3,7,8-T_4CDF	0.1	149	15	52	5.2
1,2,3,7,8- P_5CDF	0.05	393	20	102	5.1
2,3,4,7,8- P_5CDF	0.5	397	198	82	41
1, 2,3,4,7,8- H_6CDF	0.1	372	37	100	10
1,2,3,6,7,8- H_6CDF	0.1	541	54	95	9.5
1,2,3,7,8,9- H_6CDF	0.1	― ― ―	― ― ―	2.8	0.28
2,3,4,6,7,8- H_6CDF	0.1	1166	117	172	17
1,2,3,4,6,7,8- H_7CDF	0.01	1525	15	120	1.2
1,2,3,4,7,8,9- H_7CDF	0.01	406	4.1	29	0.29
O_8CDハ	0.0001	540	0.054	198	0.02
合　　計		9669	673	1437	126

最終的に毒性等価濃度は、地点1で、673pg-TEQ/g，地点2で123pg-TEQ/gとなります。地点２において、総ダイオキシン濃度，毒性等価濃度とも大きく減少しており、紙の焼却が主になった事が要因ではないかと考えられます。

また、それぞれの地点の毒性等価濃度は、焼却灰の有害物に関る判定基準値3000pg-TEQ /g や土壌の環境基準 1000-TEQ pg/g より低い値でした。一般土壌よりははるかにに高い値ですが、水田土壌では、数百pg-TEQ /g の土壌もあります。



JMS　　700