

表 3.10 気中塩素化ダイオキシン類(PCDD/PCDF)濃度の存在状態
(TEQ 濃度)

施設 No.	作業場 No.	PUF (%)	ろ紙 (%)	PUF+ろ紙 (%)
1401	1	6	94	100
	2	5	95	100
1402	1	20	80	100
	2	22	78	100
1403	1	35	65	100
	2	13	87	100
1404	1	36	64	100
	2	33	67	100
1405	1	21	79	100
	2	30	70	100
1406	1	38	62	100
	2	42	58	100
全体	平均	25.1±12.5	74.9±12.5	—

表 3.11 気中 Co-PCB 濃度の存在状態 (TEQ 濃度)

施設 No.	作業場 No.	PUF (%)	ろ紙 (%)	PUF+ろ紙 (%)
1401	1	57	43	100
	2	46	54	100
1402	1	19	81	100
	2	25	75	100
1403	1	87	13	100
	2	46	54	100
1404	1	73	27	100
	2	40	60	100
1405	1	53	47	100
	2	50	50	100
1406	1	55	45	100
	2	53	47	100
全体	平均	50.3±18.4	49.7±18.4	—

表 3.12 飛灰及び焼却灰中 塩素化ダイオキシン類の実測濃度

施設 No.	飛灰 (ng/g)					焼却灰 (ng/g)				
	PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL	PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL
1401	733.03	219.61	952.64	9.25	961.89	—	—	—	—	—
1402	—	—	—	—	—	0.02	1.13	1.16	0.04	1.20
1403	87.11	29.92	117.03	1.36	118.39	0.15	0.29	0.44	0.27	0.71
1404	9.90	17.17	27.07	0.29	27.36	0.03	0.08	0.10	0.03	0.14
1405	47.02	75.13	122.15	1.59	123.74	0.07	0.39	0.45	0.12	0.57
1406	1.30	0.10	1.39	0.04	1.43	—	—	—	—	—

<注> DF : PCDD + PCDF, TOTAL : DF + PCB

表 3.13 飛灰及び焼却灰中 塩素化ダイオキシン類の TEQ 濃度

施設 No.	飛灰 (ng TEQ/g)					焼却灰 (ng TEQ/g)				
	PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL	PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL
1401	1.52	2.32	3.85	0.16	4.00	—	—	—	—	—
1402	—	—	—	—	—	ND	0.02	0.02	ND	0.02
1403	0.28	0.45	0.73	0.02	0.74	ND	ND	ND	ND	ND
1404	0.14	0.28	0.42	ND	0.42	ND	ND	ND	ND	ND
1405	1.14	1.24	2.39	0.03	2.41	ND	ND	ND	ND	ND
1406	ND	ND	ND	ND	ND	—	—	—	—	—

<注> DF : PCDD + PCDF, TOTAL : DF + PCB

表 3.14 気中粉じん、臭素化・臭素系及び塩素化ダイオキシン類の実測濃度 (再掲)

施設 No.	作業場 No.	粉じん (mg/m ³)	臭素化・臭素系 ダイオキシン類 (pg/m ³)	塩素化ダイオキシン類 (pg/m ³)
1401	1	0.02	7.02	333.65
	2	0.02	3.28	137.92
1402	1	0.78	0.87	10.87
	2	0.51	0.67	11.41
1403	1	0.13	21.95	44.74
	2	0.12	1.52	16.24
1404	1	0.07	0.11	9.64
	2	0.02	0.28	4.93
1405	1	0.04	0.34	9.68
	2	0.03	0.1	8.53
1406	1	0.19	0.12	3.19
	2	0.05	0.27	4.01

表 3.15 飛灰及び焼却灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度と塩素化濃度の実測値の比較

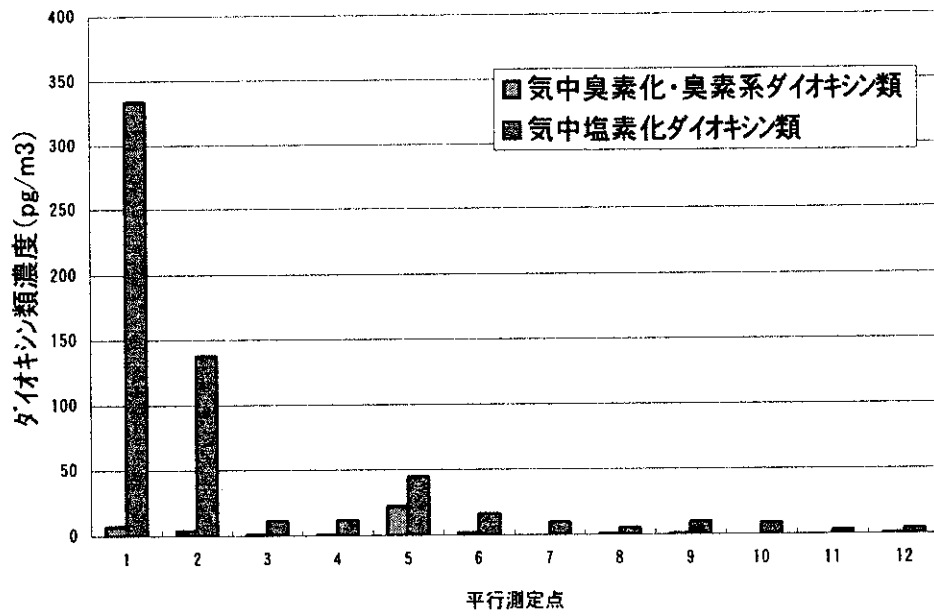


図3.1 気中の臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類の比較

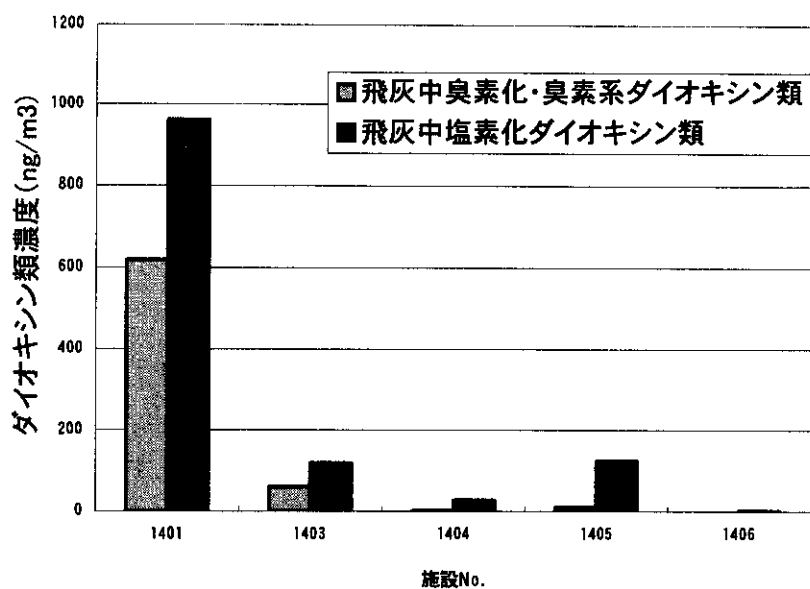


図3.2 飛灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類の比較

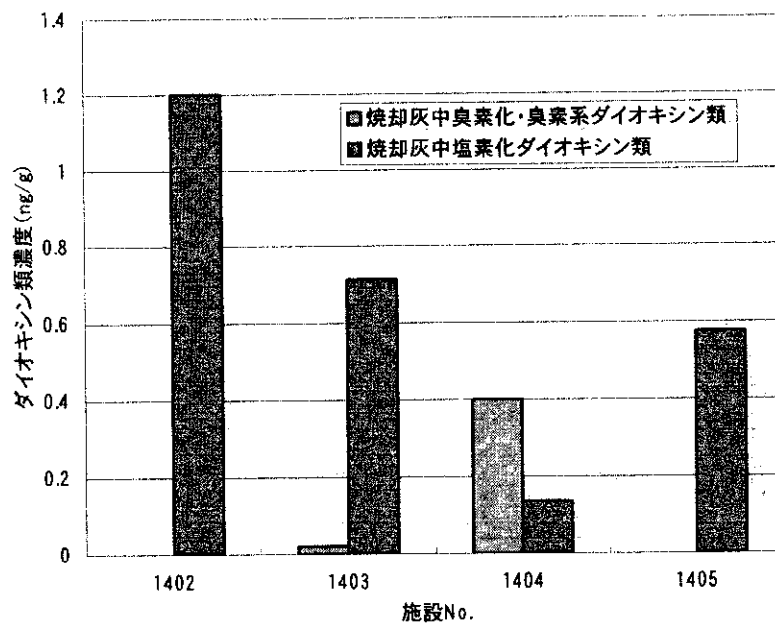


図3.3 焼却灰の臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類

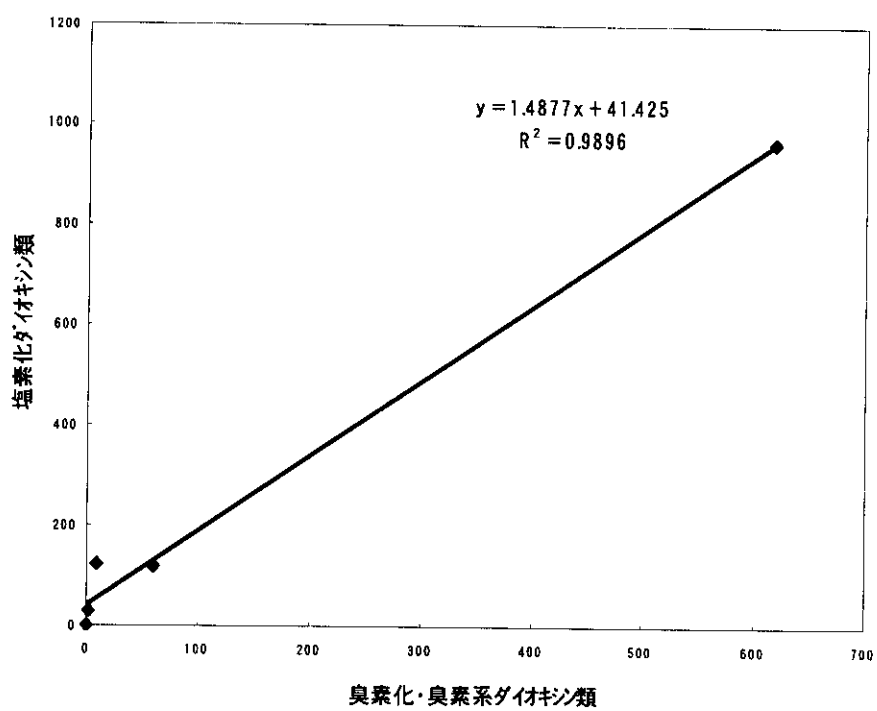


図3.4 飛灰中臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類の比較

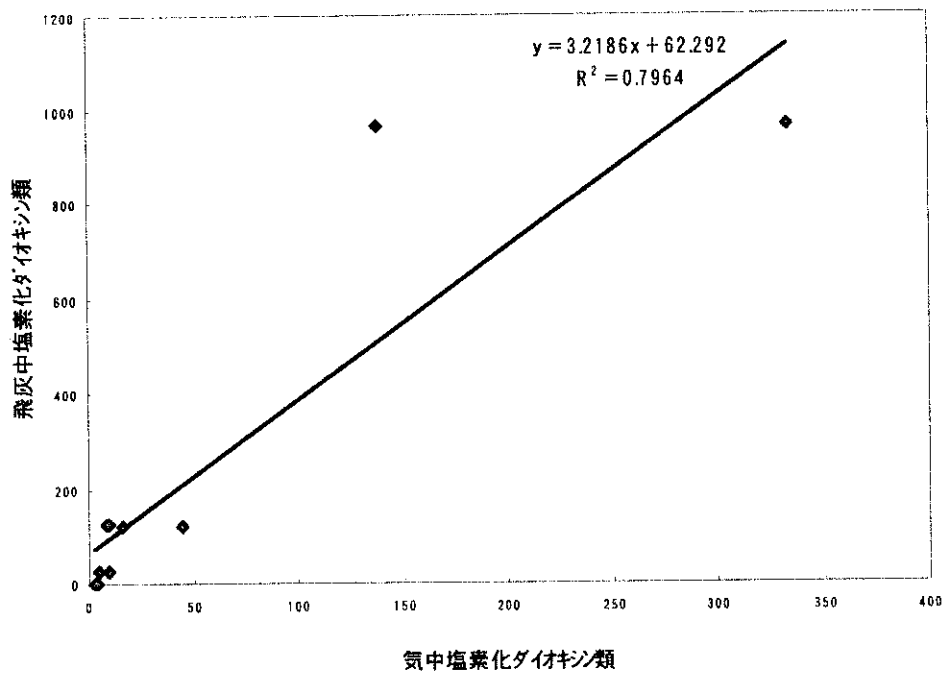


図3.5 気中塩素化ダイオキシン類と飛灰中塩素化ダイオキシン類の比較

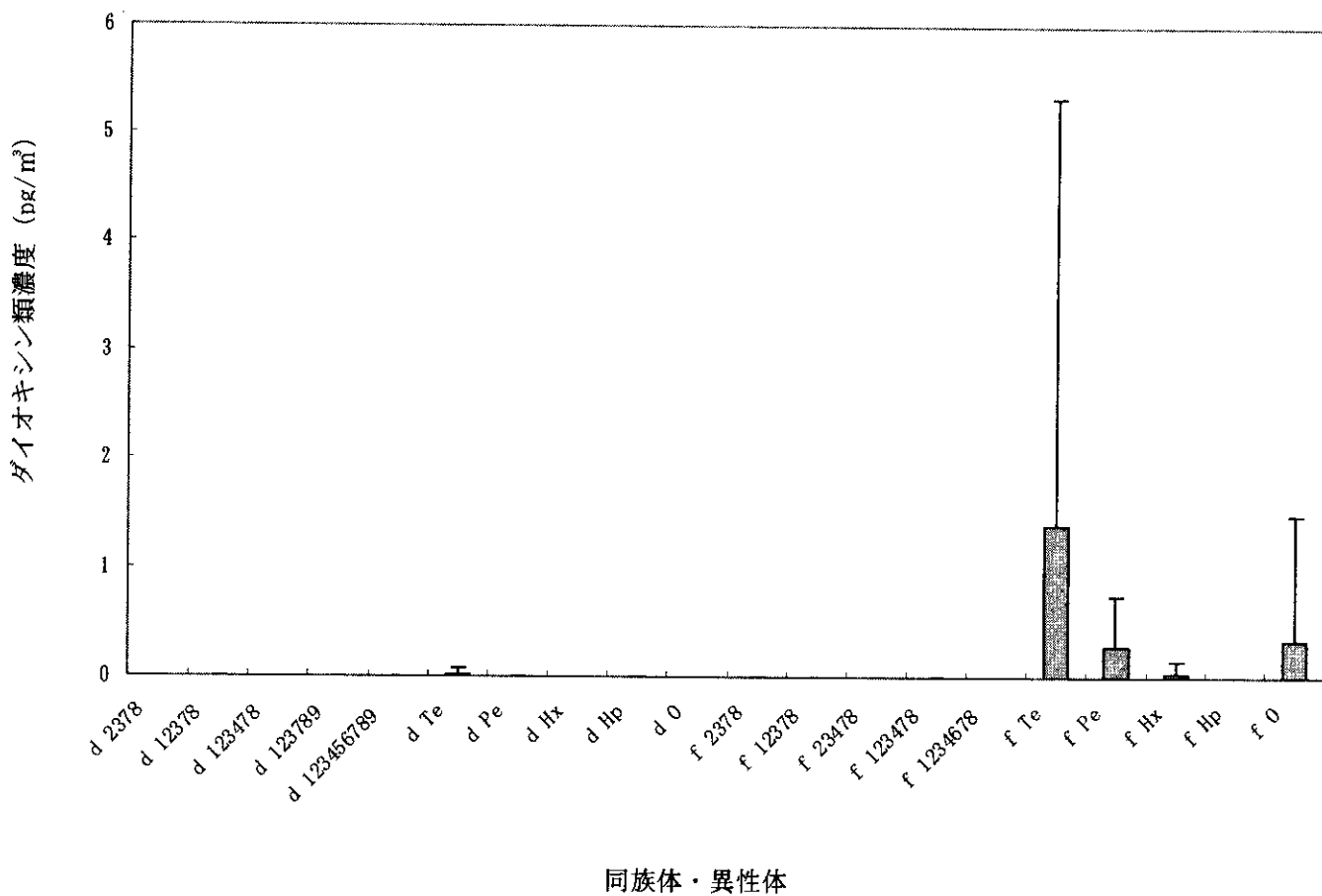


図 3.6 気中臭素化ダイオキシン類 (PBDD/PBDF) 濃度の同族体・異性体分布

<注>d 2378 : 2,3,7,8-TeBDD, d 12378 : 2,3,7,8-PeBDD, d 123478/123678 : 1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxBDD, d 123789 : 1,2,3,7,8,9-HxBDD, d 123456789 : 1,2,3,4,5,6,7,8,9-OBDD, d Te : TeBDDs, d Pe : PeBDDs, d Hx : HxBDDs, d Hp : HpBDDs, d O : OBDDs, f 2378 : 2,3,7,8-TeBDF, f 12378 : 1,2,3,7,8-PeBDF, f 23478 : 2,3,4,7,8-PeBDF, f 123478 : 1,2,3,4,7,8-HxBDF, f 1234678 : 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF, f Te : TeBDFs, f Pe : PeBDFs, f Hx : HxBDFs, f Hp : HpBDFs, f O : OBDF,

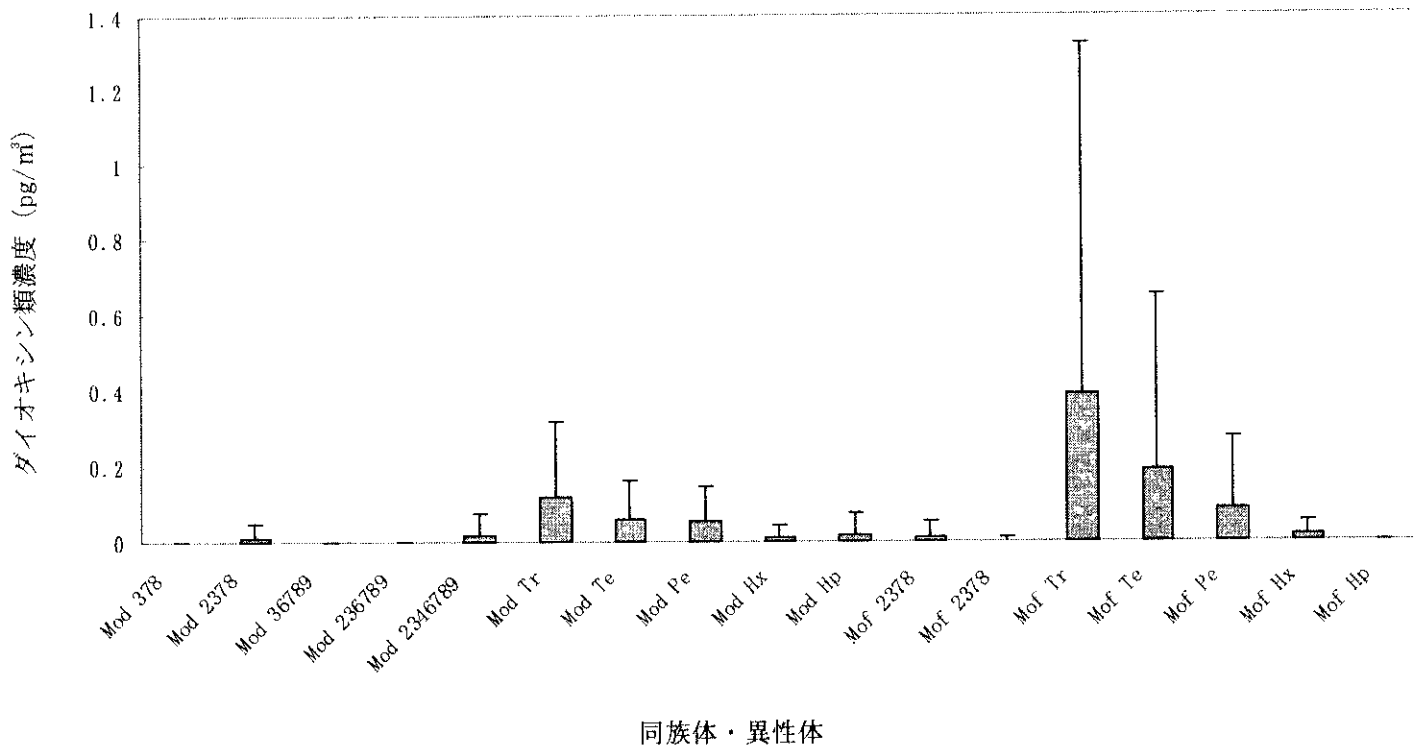


図 3.7 気中臭素系ダイオキシン類 (MoPBDD/MoPBDF) 濃度の同族体・異性体分布

<注>Mod 378 : 2-MoB-3,7,8-TrCDD, Mod 2378 : 1-MoB-2,3,7,8-TeCDD, Mod 36789 : 2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD, Mod 236789 : 1-MoB-2,3,6,7,8,9-HxCDD, Mod 2346789 : 1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD, Mod Tr : MoB-TrCDDs, Mod Te : MoB-TeCDDs, Mod Pe : MoB-PeCDDs, Mod Hx : MoB-HxCDDs, Mod Hp : MoB-HpCDDs, Mof 278 : 3-MoB-2,7,8-TrCDF, Mof 2378 : 1-MoB-2,3,7,8-TeCDF, Mof Tr : MoB-TrCDFs, Mof Te : MoB-TeCDFs, Mof Pe : MoB-PeCDFs, Mof Hx : MoB-HxCDFs, Mof Hp : MoB-HpCDFs,

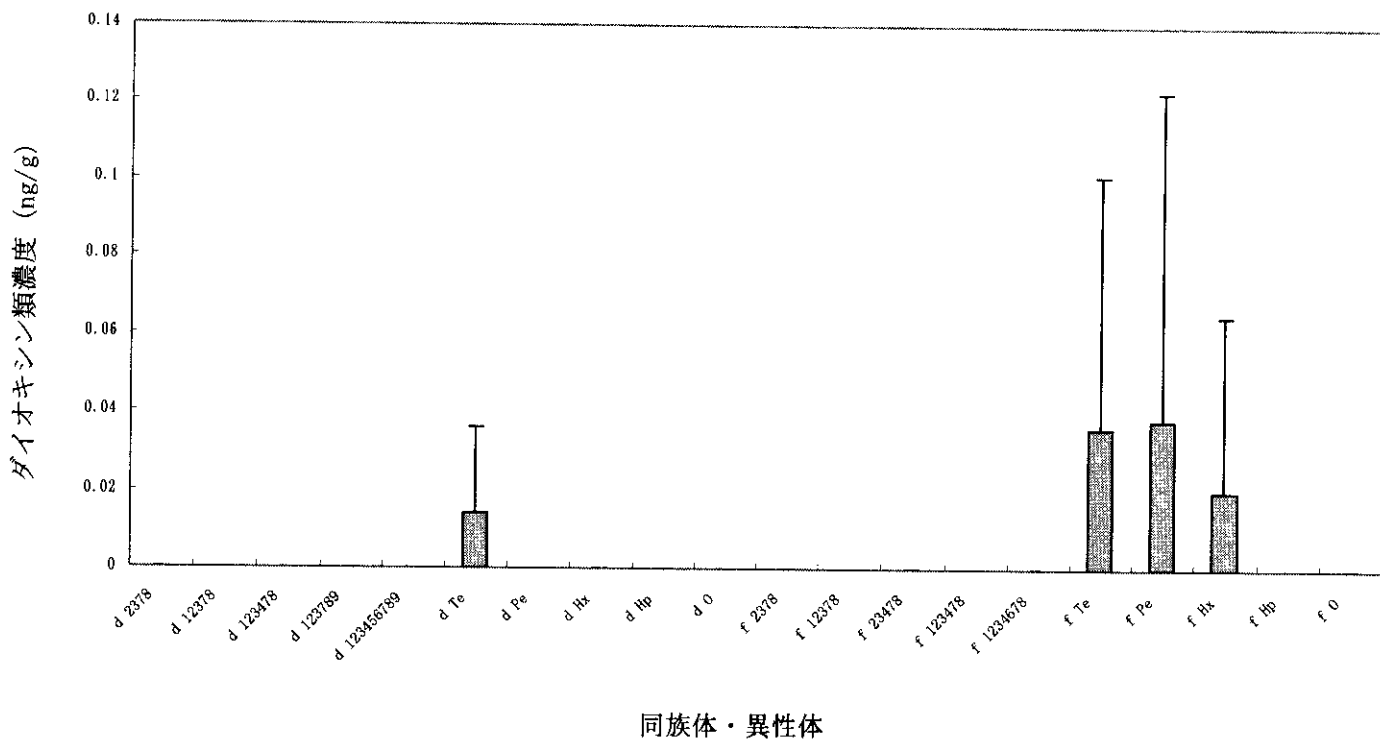


図 3.8 飛灰中臭素化ダイオキシン類 (PBDD/PBDF) 濃度の同族体・異性体分布

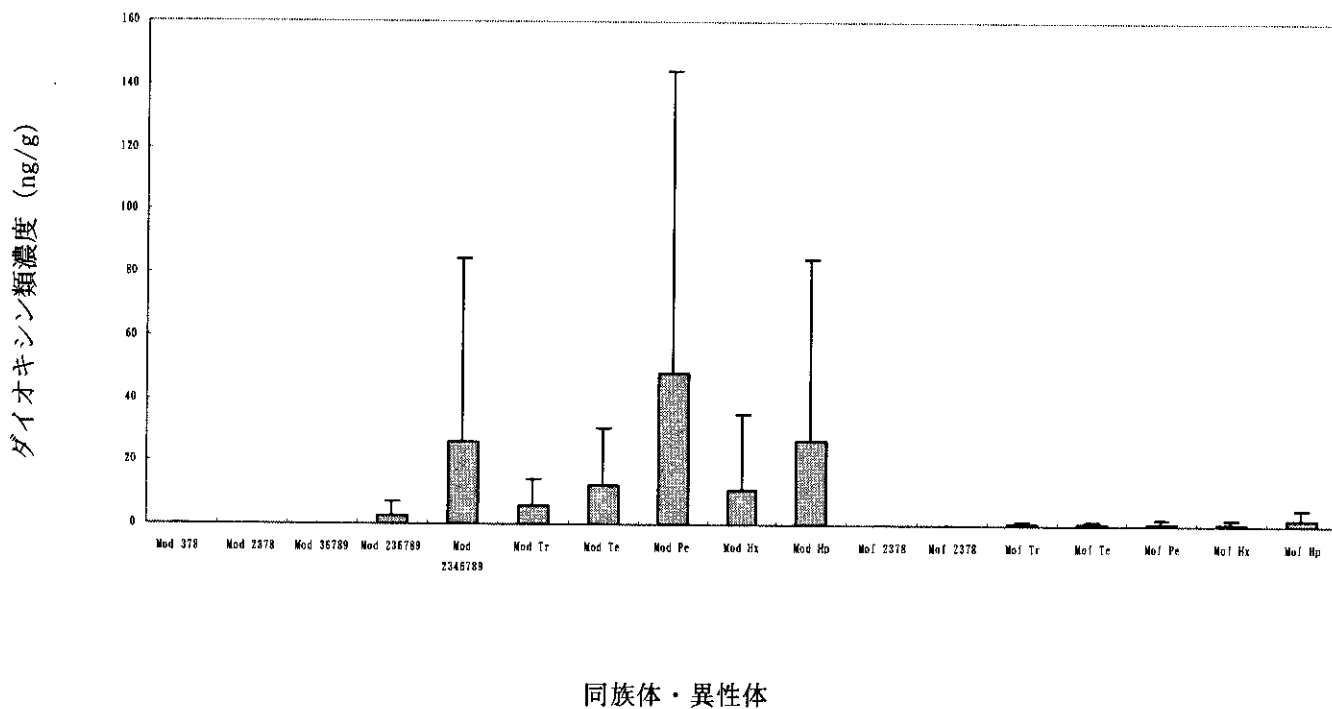


図 3.9 飛灰中臭素系ダイオキシン類 (MoPBDD/MoPBDF) 濃度の同族体・異性体分布

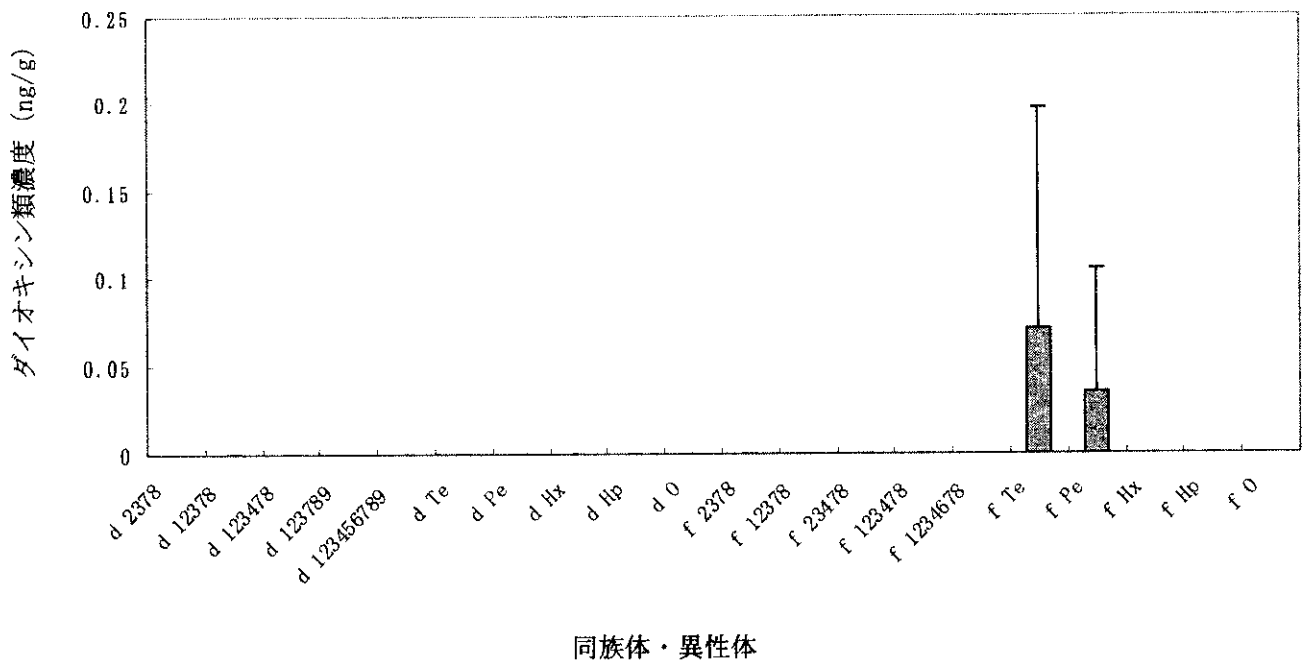


図 3.10 焼却灰中臭素化ダイオキシン類 (PBDD/PBDF) 濃度の同族体・異性体分布

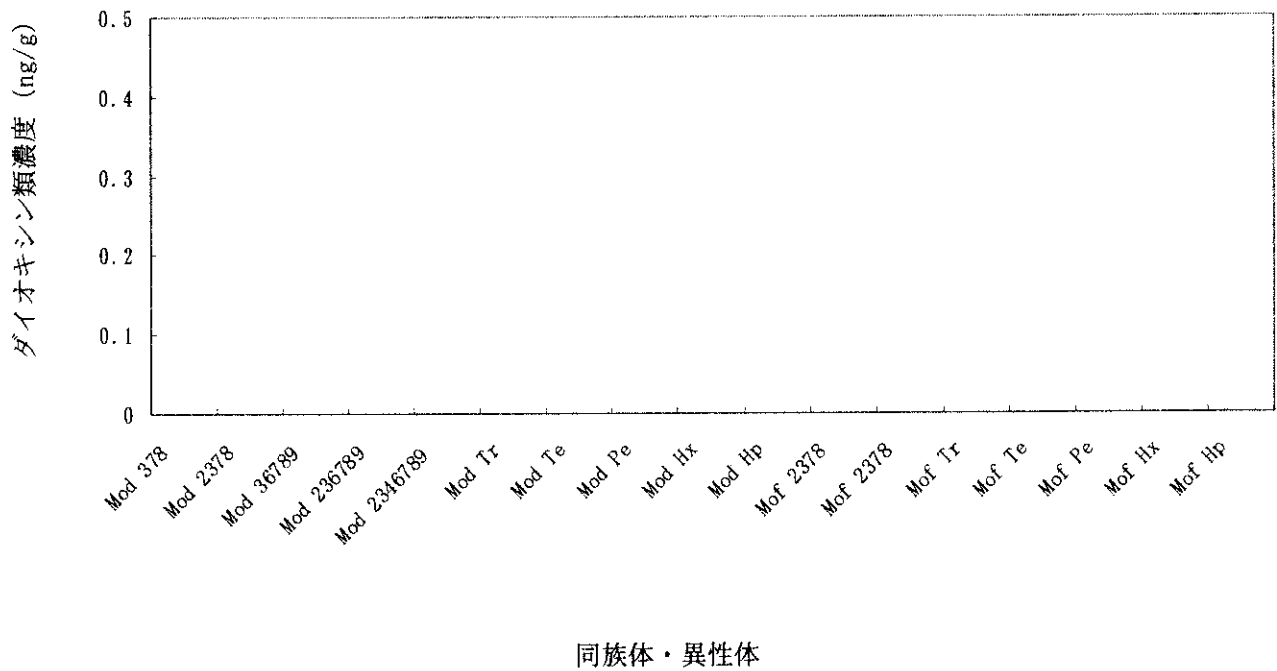


図 3.11 焼却灰中臭素系ダイオキシン類 (MoPBDD/MoPBDF) 濃度の同族体・異性体分布

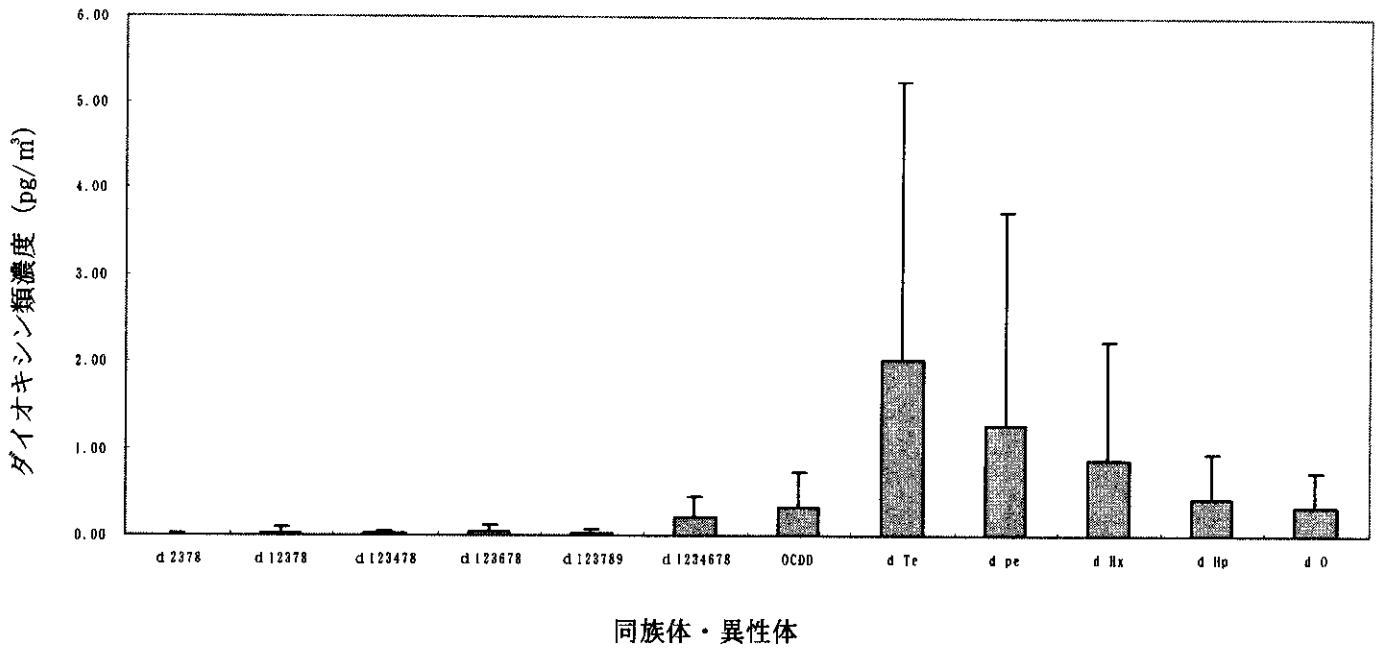
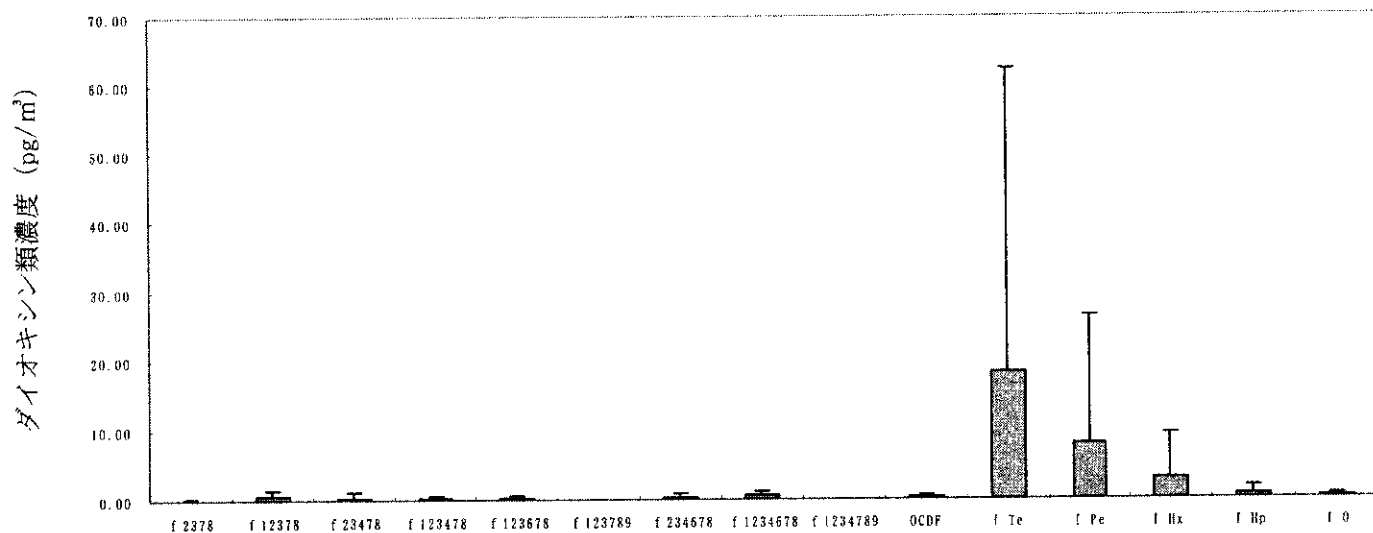


図 3.12 気中 PCDD 濃度の同族体・異性体分布

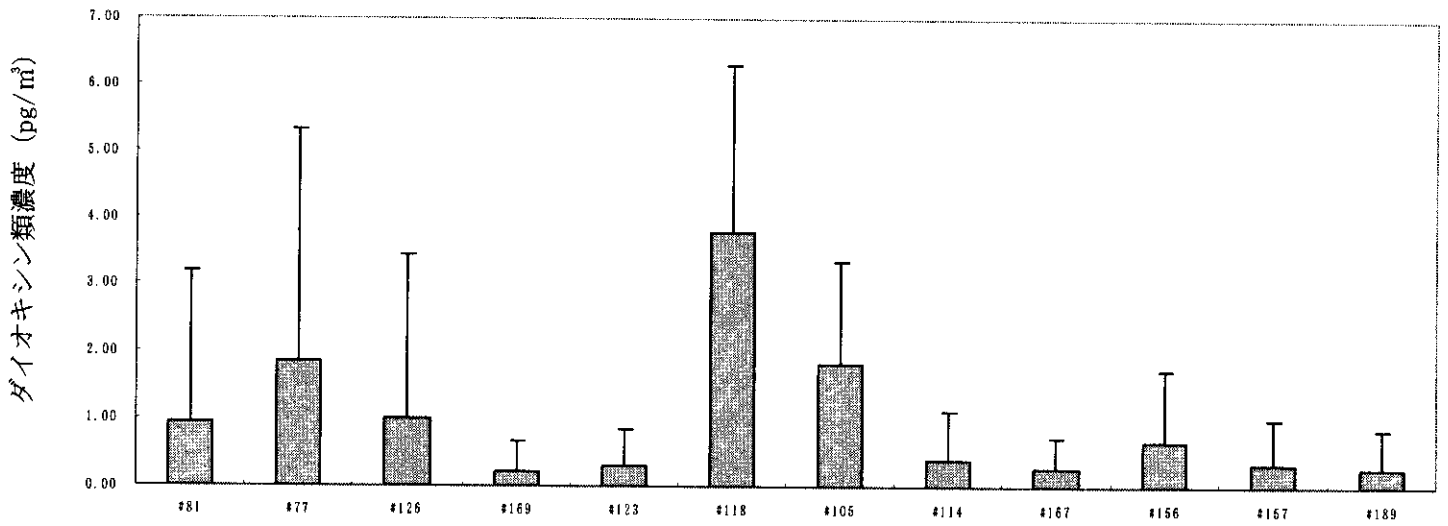
<注>d2378 : 2,3,7,8-TeCDD, d12378 : 1,2,3,7,8-PeCDD, d123478 : 1,2,3,4,7,8-HxCDD, d123678:1,2,3,6,7,8-HxCDD
d123789 : 1,2,3,7,8,9-HxCDD, d1234678 : 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, OCDD, dTe : TeCDDs, dPe : PeCDDs, dHx:HxCDDs,
dHp : HpCDDs, dO : OCDF



同族体・異性体

図 3.13 気中 PCDF 濃度の同族体・異性体分布

<注> f2378 : 2,3,7,8-TeCDF, f12378 : 1,2,3,7,8-PeCDF, f23478 : 2,3,4,7,8-PeCDF, f123478 : 1,2,3,4,7,8-HxCDF,
 f123678 : 1,2,3,6,7,8-HxCDF, f123789 : 1,2,3,6,7,8,9-HxCDF, f234678 : 2,3,4,6,7,8-HxCDF, f1234678 : 1,2,3,4,6,7,8-HpC
 DF, f1234789 : 1,2,3,4, 7,8,9-HpCDF, OCDF, fTe : TeCDFs, tPe : PeCDFs, fHx : HxCDFs, fHp : HpCDFs,
 fO : OCDF



同族体・異性体

図 3.14 気中 PCB 濃度の同族体・異性体分布

<注>#81 : 3,4,4',5'-TeCB, #77 : 3,3',4,4'-TeCB, #126 : 3,3',4,4',5'-PeCB, #169 : 3,3',4,4',5,5'-HxCB, #123 : 2',3,4,4',5-PeCB, #118 : 2,3',4,4',5-PeCB, #105 : 2,3,3',4,4'-PeCB, #114 : 2,3,4,4',5-PeCB, #167 : 2,3',4,4',5,5'-HxCB, #156 : 2,3,3',4,4',5-HxCB, #157 : 2,3,3',4,4',5'-HxCB, #189 : 2,3,3',4,4',5,5',-HpCB

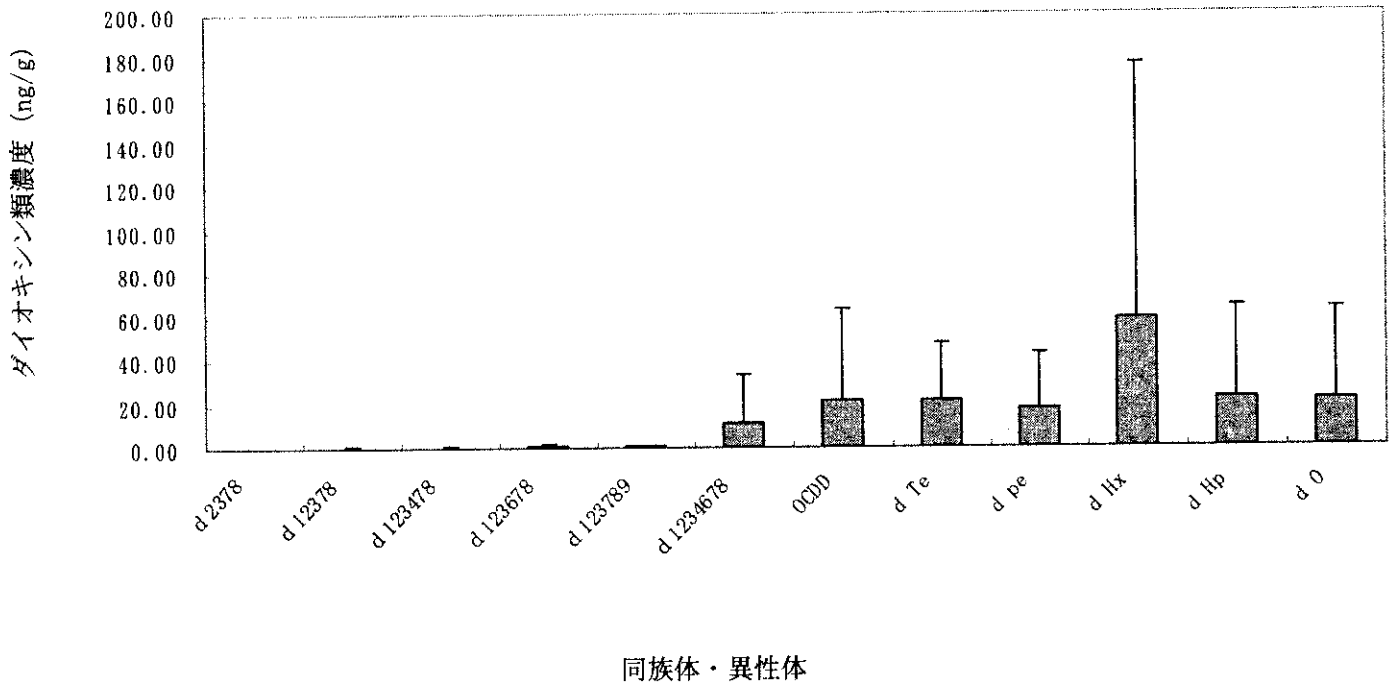


図 3.15 飛灰中 PCDD 濃度の同族体・異性体分布

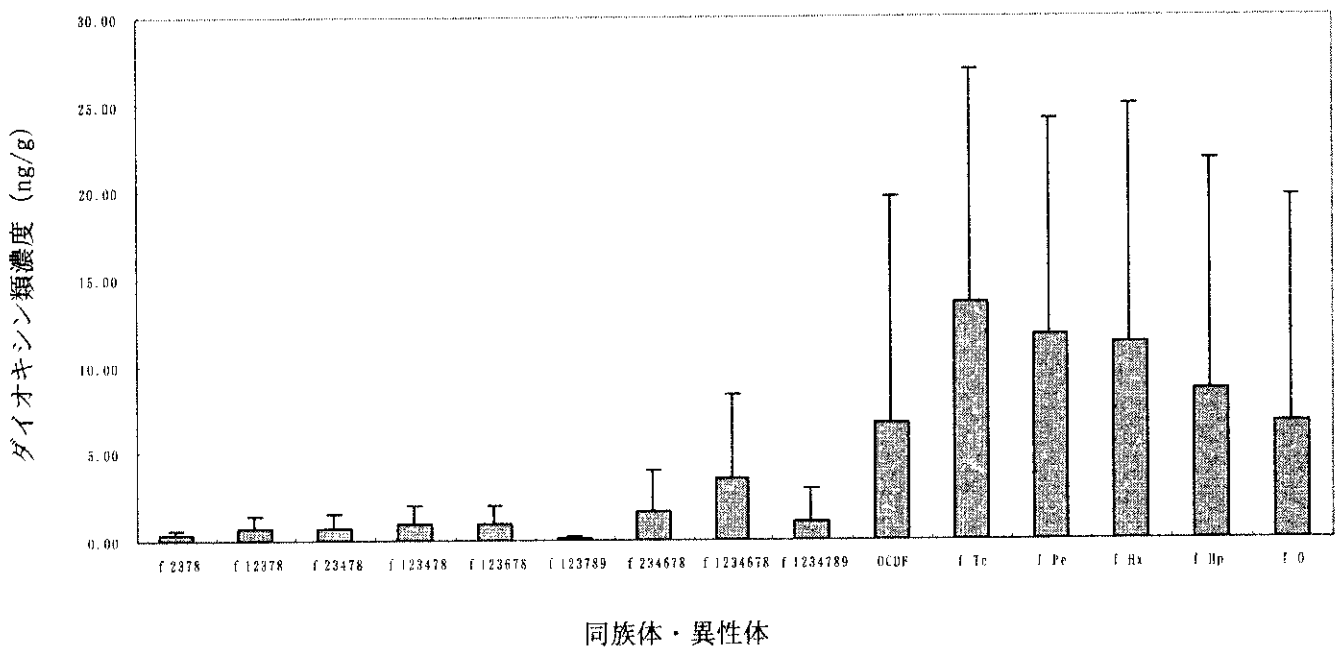
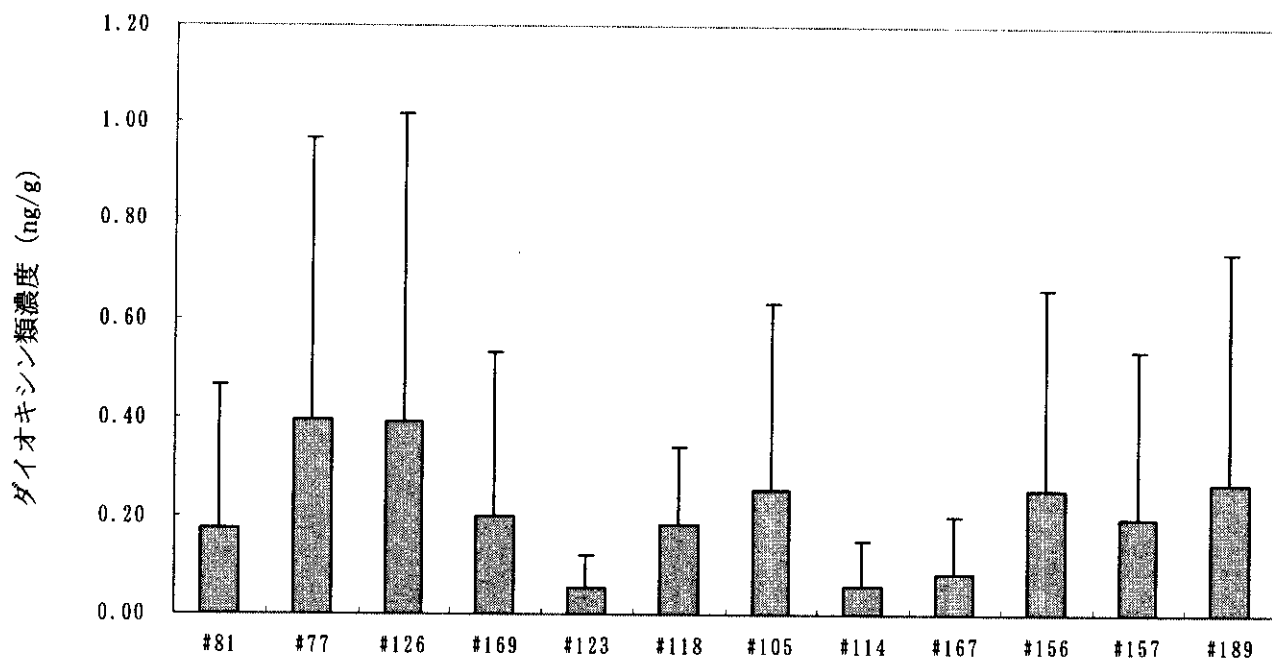
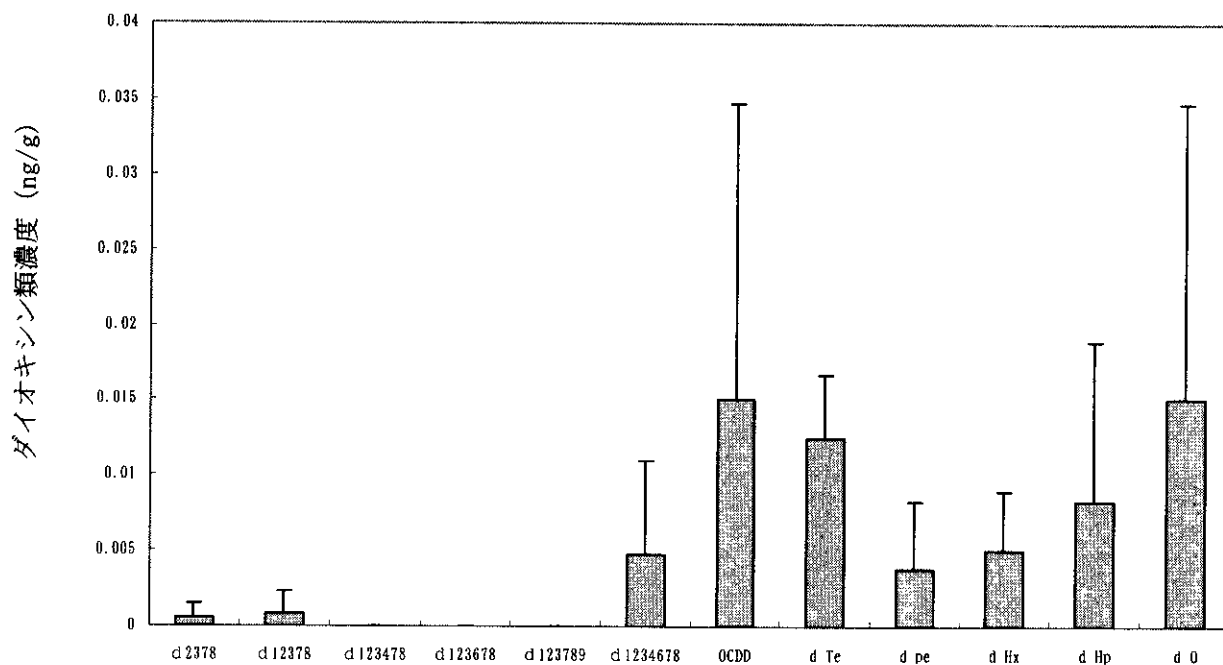


図 3.16 飛灰中 PCDF 濃度の同族体・異性体分布



同族体・異性体

図 3.17 飛灰中 PCB 濃度の同族体・異性体分布



同族体・異性体

図 3.18 焼却灰中 PCDD 濃度の同族体・異性体分布

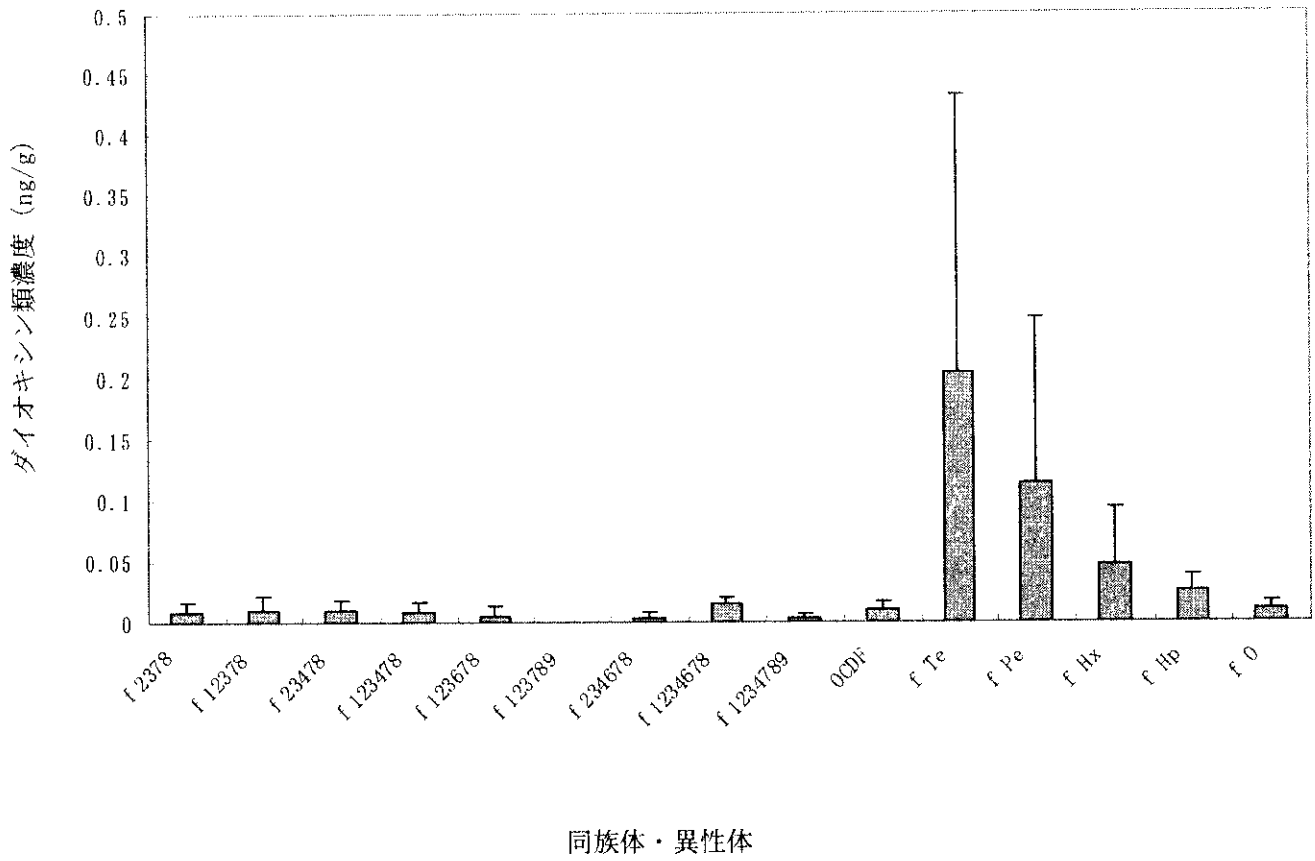


図 3.19 焼却灰中 PCDF 濃度の同族体・異性体分布

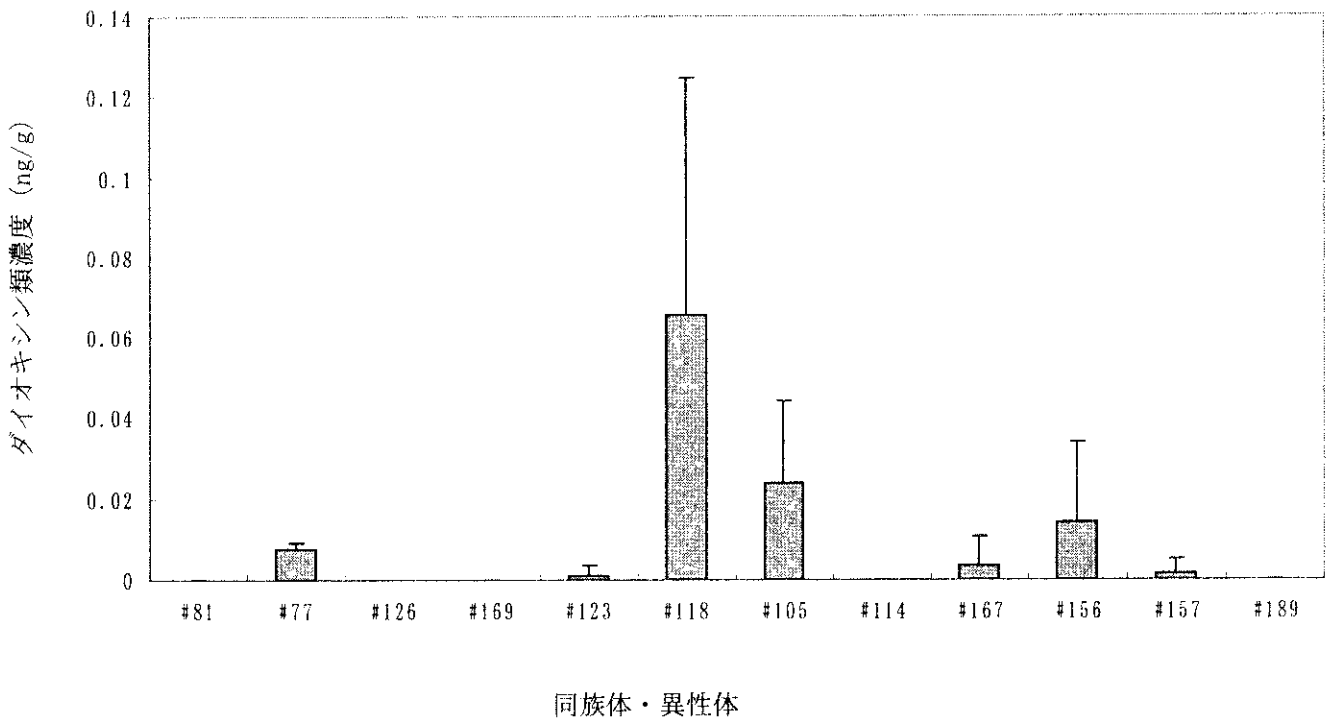


図 3.20 焼却灰中 PCB 濃度の同族体・異性体分布

第2編 血液中塩素化ダイオキシン類及び臭素化ダイオキシン類の高感度分析方法の開発

神山 宣彦

独立行政法人産業医学総合研究所

作業環境部

1. はじめに

労働現場の臭素化ダイオキシン類のリスク対策に貢献することを目的にしている本研究の中で、本分担分においては作業員個人のばく露量を測定するいわゆるバイオロジカルモニタリングの確立を目指して研究を進めている。内容は主に

1) 臭素化ダイオキシン類の血中分析法の確立

2) 臭素化ダイオキシン類の高感度分析化等の研究開発と前処理方法の簡易化

を作業員の血液中の塩素化ダイオキシン類測定法を参考にしながら検討している。最終目標は、より少量の血液でバイオロジカルモニタリングが行えるように、感度の向上と分析精度の安定化を図りながら、被検血液試料の微量化を達成することであるが、本章ではその研究の途中結果を報告する。

1. 塩素化ダイオキシン類の分析

本研究所では従前からヒト血液試料を用いたバイオロジカルモニタリングのための塩素化ダイオキシン類分析法の高度化を進めている。そのバイオロジカルモニタリングでは、被験者負担軽減のためにできるだけ少量の試料を用いた分析方法と分析の簡易・迅速化を図っている。そのために新しい分析機器を積極的に導入している。この章では、臭素化ダイオキシン類の分析法の検討結果の報告の前に、まずそれら塩素化ダイオキシン類の測定法の開発に導入した最新の分析機器を用いた方法とその分析例を示す。

ダイオキシン類の測定は、定量目的の化合物（ダイオキシン類）と同じ化学構造を持つ化合物の炭素を全て ^{13}C に置き換えた標識化合物を内標準物質として最初に試料に添加（スパイク）する「同位体希釈法」で行う。この内標準物質を試料中のダイオキシン類と共に抽出・精製した試料中のダイオキシン類の同位体比 ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) をガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) により測定する。そして、はじめに既知量添加した内標準物質との比から試料中の含有量を計算する。この方法は定量結果が回収率に左右されないという利点があるので、血液中のダイオキシン類の測定もこの方法で行っている。

なお、従来から環境試料その他の塩素化ダイオキシン類の分析方法の公定法や暫定マニュアルで認められている抽出方法は、ソックスレー抽出あるいは振とう抽出による液-液抽出が用いられている。またカラムクロマトグラフィによるダイオキシン類の分画には、ガラスカラムクロマト管の使用などが定められている。これらは、本研究で採用している方法とは大きく異なる。

1-1. 血液試料の前処理方法

1-1-0. 試薬および実験器具

塩素化ダイオキシン類試薬は、ダイオキシン分析用として希釈した試薬が市販されているものを使用し、無い場合は可能な限り高純度の結晶粉末試料を精製・希釈して使用する。

ガラス器具は十分に洗浄した後、電気炉を用いて 500℃で 4 時間加熱処理してから使用する。加熱処理できない場合は、使用する溶媒等で十分に洗浄してから使用する。

1-1-1. 試料からの脂肪抽出

ダイオキシン類は主に脂肪にとけ込んでいるため、はじめに脂肪分を血液から抽出する。従来の抽出方法では、先ずシュウ酸アンモニウム飽和水溶液や硫酸アンモニウム飽和水溶液などを加えて化学的に細胞を破壊するか、またはホモジナイザー等を用いて物理的に細胞を破壊して、次に分液ロート中で有機溶媒と共に振とうし、脂肪分を抽出する方法がとられている。この方法では、時間と大量の有機溶媒を必要とする。本研究所では、高温高圧の条件下で抽出を行う高速溶媒抽出装置を用いて、時間と有機溶媒の節約を図っている。高速溶媒抽出装置は、土壌・底質・固形廃棄物からの多環芳香族炭化水素・殺虫剤・除草剤などの抽出装置として、米国環境保護庁（EPA）の公定法に採用されるなど、最近、環境汚染物質の抽出に採用されるようになってきている。従来、高速溶媒抽出装置は主に固形試料からの抽出に用いられているが、分散剤として珪藻土を混合させることにより、血液などの液体試料にも応用可能である。

高速溶媒抽出操作：先ず、予め分析試料と同条件で抽出操作を行って洗浄した珪藻土 10 g を 200mL ビーカーにとる。それを上皿電子天秤にのせ、ヒト血液 10g (約 10mL) を徐々に加えながら精秤する。血液を十分にしみこませ混合した珪藻土を、高速溶媒抽出装置用抽出セルに移す。取り残しの無いよう先のビーカーに新たに珪藻土 5g を入れて内壁を十分に洗い込み、これも抽出セルに加える。

なお、血液を含んだ珪藻土を抽出セルの一番下に入れると、血球などの組織が抽出液に混入してしまう。また抽出セル内に空隙が多いと抽出溶媒を無駄に必要とする。そのため、抽出セルの容量を見込んで一番下と上に新たな珪藻土を入れ、試料を含んだ珪藻土を挟むように充填する。

各抽出セルに内標準物質（クリーンアップスパイク）として ^{13}C 標識塩素化ダイオキシン類（PCDDs/PCDFs）各 20pg を添加し、以下の条件で脂肪分の抽出を行った。

表 1. 高速溶媒抽出装置（ASE300、ダイオネクス社製）抽出条件

項目	条件
抽出セルサイズ	99mL 抽出セル
分散剤	珪藻土
抽出溶媒	アセトン／ヘキサン（65：35）