*****ダイオキシン類の異性体分析

(PCB の全異性体分析)
コプラナPCBs は、コプラナ12 ～13 成分のみの分析では、分析結果の判定が困難
な場合があり、コプラナ以外のPCB 異性体についても同時に分析することは、精
度管理の点からも、起源推定の観点からも有効である。現在、PCB 異性体分析には、
HT-8 カラムの分離性能が優れていると報告されているが、HT-8 カラムを用いても
保持時間が重複する異性体は存在する。分離の点で劣る他のカラムを用いた分析
でも、毒性係数を考慮すると、環境試料のTEQ 計算結果への影響は無視できる。
分離能の向上とTEQ 計算結果への影響のバランスを考えると、通常の無極性カラム
を用いて分析してもリスク評価には、影響を及ぼさなかった。 5%フェニルメチル
シリコンを用いて分析したGC 保持時間をIUPAC番号、構造とともに、明らかにした。

(計算化学を利用した試み)
PCB 異性体の水溶解度を分子特性(分子量,生成熱,表面積,イオン化ポテンシャル,
電子親和力,双極子モーメント)から予測した例が報告されている。MOPAC93(MNDO-AM1/COSMO)により計
算で求めた物理化学パラメータを構造活性相関予測に活用している。我々は低塩素化PCDD,PCDF の溶出順
序を、計算化学によって求めた物理化学的パラメータで推定することを試みた。
PCN,PCB,PCBz,PCPh と合わせて塩素の置換位置、極性、保持時間の関係について検討した。
異性体の溶出順序は、同一塩素数ではほとんど数値に差はない(分子量、分子体積)
が、保持時間に大きく影響する項と、同一塩素数で、数値の異なるパラメータ(双極子モーメント、極性、エ
ンタルピー、立体エネルギー、誘電エネルギー)が影響する項との複合した結果で説明される。オクタノール
水分配係数、沸点、生成熱エネルギー、表面積を含めて計算された物理化学パラメータと相対保持時間の相
関について検討した。塩素化ベンゼンの立体エネルギーの大きさは、13,14,12,135,124,123 の順序になり、保
持時間に対応した。Habgood のキャピラリーカラム理論より、分配係数 K ＝C*exp(－ΔHs/RT)
GC 保持時間=A*exp(－ΔHs/RT)+B [A:圧力に関する定数、B:カラム液相通過時間]
相関関係を調べる上で、整理、検討した点は以下の内容である。
(1)PCBz ベンゼン環 塩素の置換位置による立体エネルギーの変化
(2)PCPh 水酸基による水素結合の影響が大きくo-位置換の有無で保持時間は大きく変動する
(3)PCN 平面構造及び分子の対象性にダイオキシンと共通性、酸素原子による架橋に相違点がある。
(4)PCB オルソ位置換の塩素数でC-C 結合まわりの回転の有無が保持時間に影響する。
(5)PCDD ナフタレン、ジベンゾフランとの共通点と相違点
(6)PCDF ダイオキシン、ビフェニル、ビフェニルエーテル、フェニルフェノールとの共通点と相違点
各異性体の溶出順序に規則性と共通性が見られた。隣接した位置に塩素が連続して置換すること、ペリ位の
塩素置換は、保持時間を大きくする。カラム液相の特性、極性の差が与える
影響は、TCDD の場合小さく、フェニルメチルシリコンのPh 含量が0 から50%まで増加して、1237/1238と
1236 及び1478 と1469 の間で逆転が起こったのみであった。PCDF の場合はPCDD より変動要因が増加した。

(低塩素化PCDD/PCDF)
環境中のダイオキシン類の挙動を把握する上で、試料中の異性体分布の解析は、非常に重要である．これま
で、毒性や分解性などから、4 ～8 塩素化物の報告が中心であった。今回、低塩素化物の全異性体分析を行っ
た。1 ～3 塩化DD/DF 全異性体を合成、同定した。全異性体分析の結果は、SP-2331 カラムで分析した
PCDD/PCDF 異性体のGC 相対保持時間として示した。都市大気中の低塩素DD/DF異性体のGC/MS-SIM クロマ
トグラム、同族体分布を示した。

******異性体分布と起源推定
(PCB 異性体分布と起源推定)
PCB の総生産量 58,000t (1954-1971)に対して、回収され熱分解処理された液状PCB は5,500t （生産量の10%
以下）である。適正に管理・保管されているもの、過去に閉鎖系で使用され、粗大ゴミの一部として廃棄物
処分場にストックされているもの、開放系で使用され環境へ放出されたもの、古い電気製品のシュレッダー
ダスト、ノンカーボン紙、蛍光灯の安定器、紙コンデンサー、船底塗料など、さまざまな地域で、さまざま
な形で環境へ移行し、大気系、水系、生態系に分布している。PCB は低塩素化物中心のノンカーボン紙・紙
コンデンサー由来(KC300)から、高塩素化物中心の船底塗料由来(KC600)まで、特異的な異性体、同族体分布
を呈する。環境試料中の起源を推定するため、同族体、異性体分布からみた特徴を整理した。燃焼起源、
PCB 製品(KC300-600)中のコプラナPCB 異性体の組成についても報告する。

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こと
が分かる。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。

異性体分布パターン 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、PCB では、大気中の異性体組成がPCB 製品と酷似している。雨水、降下物、底質中の
２ 塩素、３ 塩素化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。ガス状大気では、その
ような傾向は見られず、環境中での光分解によるオルト位の脱塩素(#56/#70/#55/#67->#35,
#33/#29/#21->#12)が、ひとつのプロセスとして推定される。底質中でも、4 塩素以上のPCB 異性体のパター
ンは、PCB 製品の異性体組成が、ほぼ保存される。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 の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。コプラナPCB コプラナPCB は、PCB 製品中の成分の一部としての側面と、燃焼プロセスから発生するダイオキシンと同様の非意図的生成物質としての側面があり、その起源を推定する上で、環境中 PCB の異性体毎の挙動把握は重要である。大気中PCB は TEQ 換算では、PCDD/PCDF の数%以下であり、大気経由の環境リスクを押し上げるほどのレベルではない。しかし、#126(3,3 ’,4,4 ’,5-PCB,TEF=0.1)は、毒性係数が大きく、PCB 製品に由来する過去の局地的な汚染がある場合は、周辺環境に影響を及ぼすことも予想される。今後、燃焼管理によるコプラナPCB の排出低減とともに、保管しているPCB の安全な管理が求められる。

(ダイオキシン異性体分布と起源推定)
ごみ焼却施設からのダイオキシン排出実態の総点検調査、ごみ焼却施設の周辺環境調査、環境大気および土壌中におけるダイオキシン類のモニタリング調査が、全国的に実施され、多くの関心を集めている。ダイオキシンによる環境リスク評価、生成機構、発生源からの拡散、環境中での挙動と変化、起源の推定と異性体分布の解明などが重要である。特に現段階においては、環境中のダイオキシン類のモニタリング調査の結果を評価し、解析する上で、その異性体分布の解析は、非常に重要になっている．起源の推定と影響評価を目的として、1 ～3 塩素化物の異性体分析を行った。

*****ダイオキシン類の環境挙動と分布
(環境大気中の低塩素化P C D D ,P C DF)
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ので、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い。
環境大気中の低塩素化PCDD/PCDF の異性体分布を燃焼起源のそれと比較して示す。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。

(植物中のP C D D /P C D F/コプラナP CB)
ポリ塩化シベンゾ-p-ジオキシン(PCDDs)およびポリ塩化シベンゾフラン(PCDFs)が、燃焼過程で非意図的に生成することは、よく知られている。1995 年1 月17 日の阪神・淡路大震災により、阪神間の広範な地域で火災が発生した。また、緊急避難的な廃材処理による簡易焼却や野焼きなどの非意図的なダイオキシン生成についても、その環境影響が懸念されている。我々は、燃焼過程で非意図的に生成するダイオキシン類(PCDDs/PCDFs)による環境影響を評価するため、コプラナPCB やポリ塩化ナフタレン(PCN)をあわせてモニタリングした。ダイオキシン分析については、福岡県の協力をいただいた。クスノキの葉中に蓄積するダイオキシン類濃度は、PCDDs が3 ～8pgTEQ/g-dry で、PCDFs が9 ～32pgTEQ/g-dry で、コプラナPCB が3 ～5pgTEQ/g-dry の範囲であった。コプラナPCB を含めて、16-45pgTEQ/g-dry であった (表2)。濃度レベルについては、日本の黒松針葉中に存在する濃度レベルと、ほぼ同様の範囲にあった。大気の場合と同様に、PCDD<PCDF の関係にあった。
降雨中のPCN 濃度は、震災2 ヶ月でピークに達し、その後、徐々に減少し、3 ヶ月後以降は定常濃度レベルに復帰した。クスノキの葉中に蓄積するダイオキシン類濃度は、PCDD<PCDF で、コプラナPCB を含めて、16-45pgTEQ/g であった。 同族体分布は、PCDD,PCDF ともに低塩素化物が、高い傾向にあった。PCDD,PCDF,PCB が全TEQ に占める割合は、1:3:1 ～1:5:1 程度であった。

(環境中のポリ塩化ナフタレン)
ダイオキシン、75 異性体の中で、4 塩化物の2,3,7,8-TeCDD が最も毒性が高く、ジベンゾフランの場合、135 異性体中、5 塩化物の2,3,4,7,8-PeCDF が最も毒性が高い。また、PCB では、209 個存在する異性体のうちで、5 塩化のコプラナPCB(3,3',4,4',5-PeCB)が最も毒性が高くなるなど、塩素置換位置の違いによって、毒性が大きく異なることはよく知られている。化学構造と毒性との関連が、重要な研究課題として、考えられる。個々の異性体を特定しながら、全異性体の情報を個別に把握することが非常に重要だと考えている。
PCN の毒性については、あまり、関心を集めていないが、ひとつのモデル物質として、指標物質として、ダイオキシンの生成機構を考える上では、非常に重要な情報を内在していると考えている。PCN の場合は、75 異性体のうち、1,2,3,5,6,7-HxCN が生体中に、蓄積しやすいという報告がある。1,2,3,5,6,7-HxCN は 2,3,7,8-TeCDD 、2,3,4,7,8-PeCDF 、5 塩化のコプラナPCB(3,3',4,4',5-PeCB)の化学構造、平面構造でしかも、塩素も

検討した異性体分析法を用いて、環境試料中のPCN を解析した。その結果、環境大気中の異性体パターンは、peri-位に塩素置換された成分が主要なPCN 製品(Halowax)の典型パターンとは異なり、PCN 工業製品には含まれない特定の異性体(1,2,3,6,7-PeCN など)を含む結果を示した。環境生態系における残留PCN の中で、1,2,3,4,6,7-と1,2,3,5,6,7-HxCN が主要成分であること、人体への取り込み経路を考える上で環境大気中のPCN 異性体組成は重要な情報を含んでいる。 環境大気中の1,6,7-TrCN 、1,2,6,7-TeCN 、1,2,3,6,7-PeCN のようなβ位多置換異性体は、PCN 製品(Halowax)の異性体分布とは異なり、焼却から生成する異性体が特徴的である。PCB では、大気中の異性体組成がPCB 製品(KC300,400,500,600)と酷似しているのに対して、PCN の場合、大気中PCN の異性体パターンはPCN 製品のそれとは、異なっていた。
一方、都市ごみ焼却などの焼却プロセスが環境大気中PCDD の主要な発生源として考えられている。ダイオキシン生成メカニズムを解明する上で、燃焼によって生成するPCN の異性体分布の解析は重要な一助となると考える。