

1-4 ダイオキシン類の存在形態とモニタリング・分析手法に関する研究

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 12～平 14

担当チーム：リサイクルチーム

研究担当者：鈴木 穰、南山瑞彦、
落 修一

【要旨】

近年、極微量でも高い毒性を持つとされているダイオキシン類による汚染が全国的に大きな問題となっており、建設事業に対応した、迅速に結果が得られる底質中のダイオキシン類の分析手法の検討、開発が求められている。14年度は、前年度に引き続き、底質試料中のダイオキシン類の分析の迅速化を目的として、乾燥、抽出工程の迅速化に関する比較検討を行った。その結果、高速溶媒抽出法（PFE法）の応用による乾燥、抽出工程の迅速化が可能であることが明らかとなった。

キーワード：ダイオキシン類、底質、分析、乾燥、抽出、迅速化

1. はじめに

底質中のダイオキシン類の濃度は位置により大きく変化する可能性があるため、万一その汚染が発見された場合に効率的な対策を行うには、簡易かつ低コストで迅速に概略のダイオキシン類の分布状況を推定し、施工管理や対策評価をより適切に行う必要がある。一方、底質中のダイオキシン類測定に係る公定法¹⁾は試料採取から分析結果の解析までに長時間を必要としており、施工管理等の建設事業に対応したより簡易で迅速に結果が得られる分析手法の検討、開発が必要である。

本研究は、底質中に含まれる可能性のあるダイオキシン類の分析にあたり、建設事業に対応するため、より迅速に結果が得られる分析手法の検討、開発を目的としている。底質試料を対象とした公定法では、乾燥、抽出、精製の各工程に長時間を要する手法が採用されている。これは、底質試料は含水率が高く、有機質が多く含まれる場合が多いことが一因であろうと推察される。本研究では、これらの工程の内、乾燥、抽出工程の迅速化に関する比較検討を行った。

2. 底質からのダイオキシン類の迅速な乾燥・抽出手法の検討

2.1 研究方法

河川底質試料を用い、乾燥・抽出手法の違いが分析結果に及ぼす影響を検討した。

一般に、固体試料からの抽出には、振とう抽出法¹⁾、ソックスレー抽出法¹⁾、高速溶媒抽出法²⁾

（Pressurized Fluid Extraction法、以下、PFE法）、マイクロウェーブ抽出法³⁾、超音波抽出法⁴⁾、超臨界流体抽出法⁵⁾、加熱流下抽出法⁶⁾等が用いられる。これらの抽出手法を用いた、固体試料からのダイオキシン類等の抽出に関する検討も多くなされているが、これらの検討の多くは、飛灰や土壌を検討対象としているものであり、底質を対象としている場合でも、乾燥工程を含めた迅速化の検討を行っている例は少ない。本検討では、乾燥方法としては風乾、凍結乾燥、加熱乾燥、溶媒脱水、抽出方法としてはソックスレー抽出法、湿泥－ヘキサン抽出法¹⁾、PFE法、超音波抽出法を用いた乾燥・抽出条件の比較検討を行った。検討した各手法の主な操作と所要時間を表-1に示す。

公定法（風乾＋ソックスレー抽出法）は前述の通り、環境庁マニュアルに用いられている方法である。本法は、試料を風乾した後、トルエンを抽出溶媒として用いて16時間以上の抽出を行う方法である。

湿泥－ソックスレー抽出法は、環境庁マニュアルで公定法の代替法として注記されている方法の一つである。本法は、試料にアセトンまたはメタノールを加えて乾燥させた後、トルエンで24時間以上ソックスレー抽出を行う方法である。公定法より所要時間が短く、省力化が可能である。なお、本検討では抽出時間を公定法にそろえている。

湿泥－ヘキサン抽出法は湿泥－ソックスレー抽出法とともに環境庁マニュアルで公定法の代替法として注記されている方法である。本法は、試料に水酸

化カリウムエタノール溶液を加え、1夜室温で放置した後、ヘキサンで振とう抽出を行う方法である。

PFE法は、試料と抽出溶媒を高温、高圧条件下で接触させ、目的物質を比較的短時間で抽出する方法である²⁾。

PFE法での抽出条件は、公定法の抽出条件を参考としつつ、底質からの迅速なダイオキシン類抽出を目指して本検討の中で設定したものである。風乾+PFE法は、公定法における抽出操作のみをPFE法に置きかえた操作条件である。これは、16時間以上とされているソックスレー抽出法による抽出時間を40分程度に短縮することを期待して設定した。PFE法条件①～⑦は、一般に数日を要する風乾を行わないことによる迅速化を期待して設定した。PFE法条件①は、風乾+PFE法から乾燥工程を省いた操作条件である。PFE法条件②～⑥はアセトン、条件⑦はエタノールによる脱水を期待して設定した。

超音波抽出法は、試料と抽出溶媒の接触をより効率的に行うために超音波を用いる方法である²⁾。超音波抽出法での抽出条件は、アセトンによる脱水に期待した条件設定とした。

試料の採取および抽出工程より後の分析操作は、環境庁マニュアルに従って行った。分析対象物質はポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)およびコプラナーポリ塩化ビフェニル(Co-PCBs)とした。

2.2 研究結果

各乾燥・抽出手法で得られた分析結果(毒性等量)を比較したところ、公定法である風乾+ソックスレー抽出法より高い分析結果となったのは、凍結乾燥+ソックスレー抽出法、風乾+PFE法、PFE法の条件③④⑦であった(図-1)。

表-1 公定法と各乾燥・抽出手法の分析値の比較

名称	風乾+ソックスレー抽出法	湿泥+ソックスレー抽出法	凍結乾燥+ソックスレー抽出法	加熱乾燥+ソックスレー抽出法	風乾+高速溶媒抽出法	湿泥+ヘキササン抽出法	超音波抽出法
乾燥	風乾(数日~十日)	アセトンろ過+風乾(1日)	凍結乾燥	加熱乾燥(50℃)	風乾(数日~十日)	水酸化カリウムエタノール溶液を入れ、室温放置(1夜)	アセトンで抽出(30分)+トルエンで抽出(30分)+ヘキサンで抽出(30分)
抽出	トルエンでソックスレー抽出(16時間以上)	トルエンでソックスレー抽出(16時間以上)	トルエンでソックスレー抽出(16時間以上)	トルエンでソックスレー抽出(16時間以上)	トルエンで高速溶媒抽出(20分2回)	ヘキサンで振とう抽出(10分3回)	
備考	公定法					公定法(注9A)	

名称	高速溶媒抽出法(PFE法)						
	条件①	条件②	条件③	条件④	条件⑤	条件⑥	条件⑦
乾燥・抽出	トルエンで抽出(20分2回)	20%アセトン含有トルエンで抽出(20分2回)	アセトンで抽出(20分)+トルエンで抽出(20分)	アセトンで抽出(20分、120℃)+トルエンで抽出(20分)	アセトンで抽出(10分)+トルエンで抽出(10分)	アセトンで抽出(10分)+トルエンで抽出(10分)+ヘキサンで抽出(10分)	エタノールで抽出(20分)+トルエンで抽出(20分)

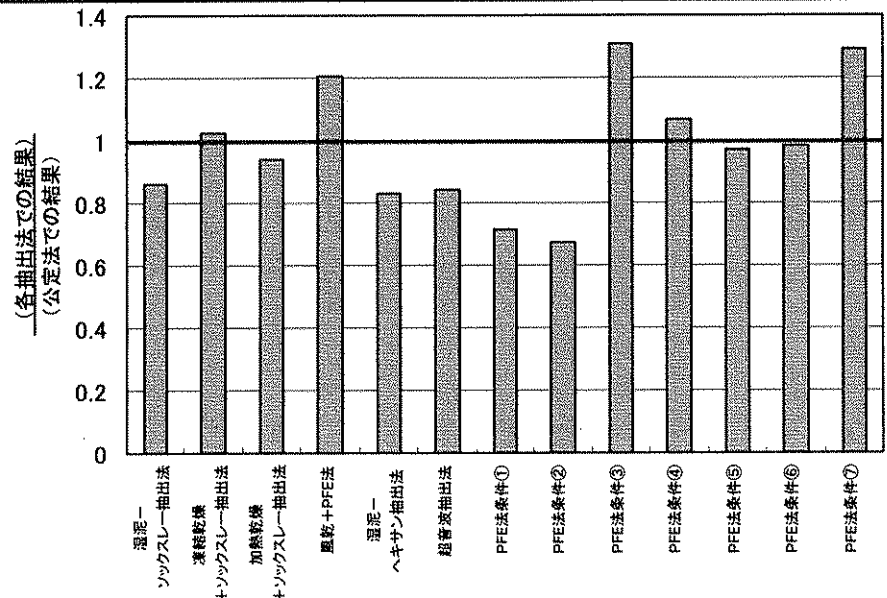


図-1 公定法と各乾燥・抽出手法の分析値の比較

各乾燥・抽出手法で得られた分析結果(毒性等量)の変動係数を比較したところ、公定法と同程度以下の変動係数となったのは、風乾+PFE法とPFE法条件④、超音波抽出法であった。

PFE法は抽出時間が比較的短い抽出方法である。特に、条件①～⑦では乾燥に要する時間が短縮される。これらのうち、条件③④⑦では毒性等量が公定法より高い値を示しただけでなく、ほとんどの化合物で分析結果が公定法での分析結果より高くなっており、安全側の値を示す傾向にあった。これらのうち、条件④での変動係数が比較的小さいこと、他の操作条件に比べて操作条件が穏やかであることから、底質中のダイオキシン類含有量の迅速・簡易な乾

燥・抽出手法としては、PFE 法条件④が有望な手法の一つであると考えられる。

ここまでの検討に使用した底質とは性状の異なる底質についても、同等の抽出傾向を示すことを確認するため、表-2に示す4種の底質について、公定法とPFE 法条件④で得られた分析結果（毒性等量）を比較した。今回用いた4種の底質試料に関しては、PFE 法条件④で得られた分析結果が公定法での結果と同等以上の値を示し、安全側の値を示す傾向にあることが明らかとなった。このため、性状の異なる底質試料に対しても、乾燥・抽出工程へのPFE 法条件④の適用が可能であることが明らかとなった。

3. 迅速乾燥・抽出手法と簡易検出法との組み合わせに関する検討

3.1 研究方法

複数の河川底質試料を用い、簡易分析技術に関する比較検討を、本研究と協調して研究を実施している水質チームと共同で実施した。乾燥・抽出、精製、検出工程の簡易化・迅速化を目指し、複数の手法の組み合わせによる比較検討を行った。この検討の中で、迅速乾燥・抽出手法と簡易検出法との組み合わせに関する検討を行った。

比較検討した乾燥・抽出手法は、公定法とPFE 法条件④である。各乾燥・抽出手法により得られた抽出液を公定法で精製した後、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC/HRMS)を用いる公定法、水質チームで検討したELISA法(ELISA_{ECO}法、ELISA_{DT2}法)、Ahレセプターバインディングアッセイ法(AhR法)の各検出法で測定し、その結果を比較した。

本検討に用いた底質試料は、関東地方の河川底質試料である。これらの試料は、環境省または国土交通省の調査で、ダイオキシン類の濃度が比較的高いとの報告がある地点を含むように選定して採取した。同一汚染地域の複数地点で20検体以上の試料を採取し、四重極GCMSによる簡易法で高濃度試料から低濃度試料までを含むように5試料を選定して使用した。

3.2 研究結果

各乾燥・抽出手法で得られた抽出液を公定法の精製・検出方法で分析した。得られた分析結果（毒性等量）を表-3に示す。本検討で用いた5

表-2 公定法とPFE法の分析値の比較

	底質A	底質B	底質C	底質D
泥質	シルト	砂混じりシルト	シルト混じり砂	砂
泥色	黒	オリーブ黒	黒	オリーブ黒
臭気	微硫化水素臭	微硫化水素臭	微硫化水素臭	無臭
混入物	木葉、ビニール	植物片	植物片	なし
含水率(%)	62.8	63.4	45.5	25.7
強熱減量(%)	12.4	10.8	8.2	1.6
公定法結果(pg-TEQ/g-dry)	92	42	17	0.89
PFE法結果(pg-TEQ/g-dry)	98	49	20	1.8

種の底質試料のうち、4種の試料についてはPFE法の結果が公定法と同等以上の値を示した。また、残る1種(底質1090)についても、7%程度の差であった。分析実測値の例を図-3に示す。底質1020については、個々の化合物の分析値についてもPFE法の方が公定法と同等以上の値を示していた。一方、PFE法での毒性等量が低めに出た底質1090にはCo-PCBsが高濃度で混入しており、これらの化合物のPFE法での値が低かった。Co-PCBsの毒性等価係数が小さいため、毒性等量への影響が小さかったものである。本検討では、精製工程において全試料を統一した操作で処理したため、予想外に負荷が大きかった底質1090の精製に不具合が生じたことが、値の解離の一因であると思われる。実際の調査でPFE法の抽出液に公定法による検出を適用する場合は、分析の結果得られる各化合物の濃度分布形状を確認しておく必要があると思われるが、迅速乾燥・抽出手法としてのPFE法の適用は可能であると考えられる。

簡易検出法で得られた実測値と、公定法での各化合物の分析値と交差率の積から算出される計算値を比較し、図-4に示す。縦軸の値が1に近づくほど、

表-3 各乾燥・抽出手法での抽出試料のHRGC/HRMSでの分析結果

		底質1020	底質1030	底質1060	底質1080	底質1090
強熱減量(%)		17.1	14.3	12.0	12.1	9.6
HRGC/HRMS (pg-TEQ/g-dry)	公定法	65	76	64	77	2.8×10^2
	PFE法	75	88	82	1.0×10^2	2.6×10^2

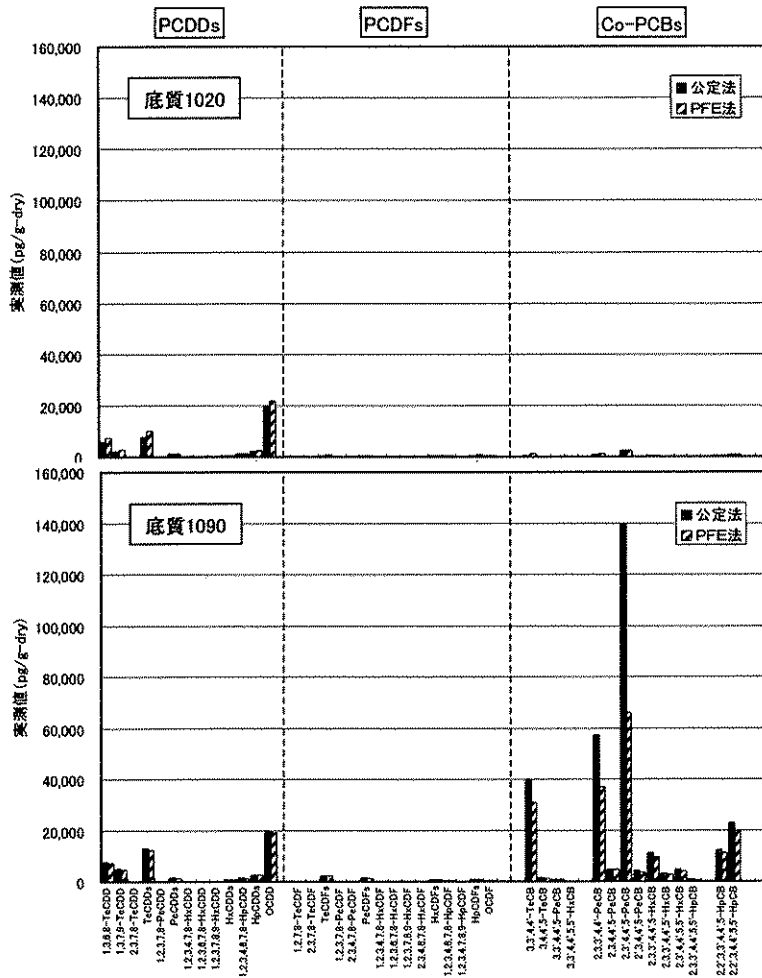


図-3 各乾燥・抽出手法での抽出試料の実測値の例

計算値に近い値、即ち、純物質で得られた値に近づくことになる。PFE法を用いることにより概ねELISA_{ECO}法、AhR法では1に近づき、ELISA_{DT2}法では1から離れる傾向にあり、それぞれの機構を明確には把握できなかった。PFE法と簡易検出法との組み合わせに関しては、より多くの試料を用いた検討が必要であると考えられる。

4. まとめ

底質中のダイオキシン類の汚染調査にあたっては、調査結果の使用目的に応じ、操作に要する時間、回収率、検出方法との適合性等を踏まえて適切な調査方法を選択すべきであると考えられる。

本研究では、短時間で底質のダイオキシン類汚染状況の概略を把握する目的で、公定法としての試験結果を要さない場合を想定し、底質中のダイオキシン類分析のための各分析工程の内、乾燥及び抽出工程の迅速化に関する検討を行ったところ、PFE法の応用による工程の迅速化が可能であることが明らかとなった。

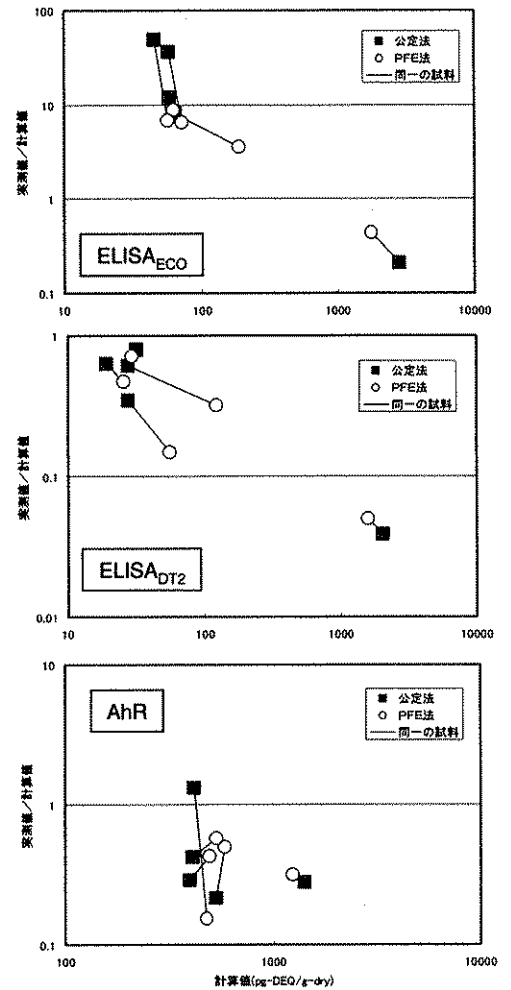


図-4 簡易検出法との組み合わせ結果

参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル, 2000
- 2) U.S.EPA：Pressurized Fluid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3545A, 2000
- 3) U.S.EPA：Microwave Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3546, 2000
- 4) U.S.EPA：Ultrasonic Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3550C, 2000
- 5) U.S.EPA：Supercritical Fluid Extraction of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3562, 1998
- 6) 浦野紘平, 加藤みか：高沸点有機ハロゲン化合物汚染の効率的な調査・監視・対策のための測定方法, 廃棄物学会誌, Vol.12, No.6, pp.376-385, 2001