

◆ 水循環における水質リスク評価特集 ◆

## 底質中のダイオキシン類の抽出手法

南山瑞彦\* 落 修一\*\* 鈴木 穰\*\*\*

### 1. はじめに

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(図-1)による汚染が全国的に大きな問題となっている。平成12年度の公用水域の底質調査の結果<sup>1)</sup>では、1,836の調査地点について年間平均値でまとめると、調査地点間の平均値は9.6pg-TEQ/g、濃度範囲は0.0011~1,400pg-TEQ/gと報告されている。また、国土交通省の全国一級河川等を対象とした調査結果<sup>2)</sup>によると、平成12年冬期および秋期の調査から、検出範囲は0.038~48pg-TEQ/gと報告されている。

このように、底質の汚染状況が明らかとなりつつあるが、ダイオキシン類対策特別措置法第7条に基づく水底の底質に関する環境基準(以下、底質環境基準)については、現在のところ設定されていない。環境大臣は、平成13年12月に中央環境審議会に対してダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質汚濁のうち水底の底質の汚染に係る環境基準の設定等について諮問しており、答申を受け、近々、底質環境基準の値を設定するものと考えられる。底質環境基準は、汚染底質について

対策を講じるための目安となると考えられるため、今後、本格的に底質対策事業が推進される段階に入るものと思われる。

底質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。この傾向は国土交通省の水平分布調査<sup>2)</sup>でも示唆されている。そのため、万ーダイオ

キシン類による汚染が発見された場合には、低コストで迅速に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。しかし、現在、底質のダイオキシン類測定には、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いる。そのため、施工管理等に対応したより簡易で迅速な底質のダイオキシン類分析手法を検討、開発することが必要である。

このような観点から、独立行政法人土木研究所リサイクルチームでは底質中のダイオキシン類の分析の迅速化に関する検討を進めている。本報では、底質中のダイオキシン類の分析のうち、特に長時間を要する乾燥・抽出工程の迅速化について、これまでに得られた知見を報告する。

### 2. 底質のダイオキシン類分析の迅速化

環境試料中のダイオキシン類の一般的な分析フローの概略を図-2に示す。ダイオキシン類の分析操作は、乾燥工程、抽出工程、精製工程、検出工程に分けられる。

底質試料は含水率が高く、有機質を多く含む場合も多い。そのため、分析を行うにあたって、乾燥工程、抽出工程、精製工程に長時間を要する操作を必要としており、水質や土壌といった他の環境媒体を対象とした分析より、長時間を要する傾向にある。環境庁(現、環境省)の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル<sup>3)</sup>」(以下、環境庁マニュアル)では、乾燥工程には数日を要する風乾、抽出工程には16時間以上を要するソックスレー抽出法を採用している。このため、乾燥および抽出工程を迅速に行うことで分析の迅速化をはかることができると考えられることから、本検討では、乾燥および抽出手法の比較検討を行った。

### 3. 検討方法

河川の底質を採取し、同一試料を用いて乾燥・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

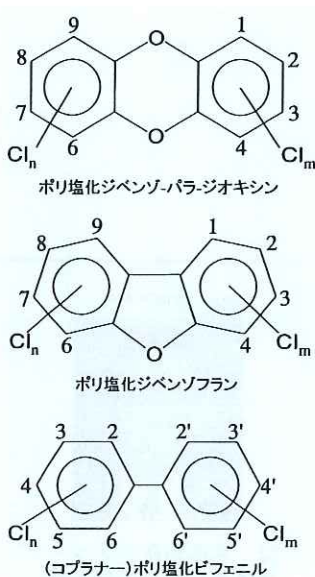


図-1 ダイオキシン類の構造

Speedup of Drying and Extraction Methods for the Analysis of Dioxines in Sediment

抽出法<sup>3)</sup>、ソックスレー抽出法<sup>3)</sup>、高速溶媒抽出法<sup>4)</sup>(Pressurized Fluid Extraction 法、以下、PFE 法)、マイクロウェーブ抽出法<sup>5)</sup>、超音波抽出法<sup>6)</sup>、超臨界流体抽出法<sup>7)</sup>、加熱流下抽出法<sup>8)</sup>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。

抽出手法の比較検討にあたり、ソックスレー抽出法<sup>3)</sup>、湿泥-ヘキサン抽出法<sup>3)</sup>、PFE法を用いた抽出条件の検討を行った。検討した各抽出手法の主な操作と所要時間を表-1に示す。

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。ソックスレー抽出装置の概略を図-3に示す。環境庁マニュアルでは、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こととされている。

湿泥-ヘキサン抽出法は環境庁マニュアルでソックスレー抽出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、ソックスレー抽出法より所要時間が短く、省力化が図れる可能性のある方法である。

PFE法は、米国環境保護庁で検討されている方法の一つである<sup>4)</sup>。装置の例を写真-1に示す。本法は、試料と抽出溶媒を高温、高圧条件

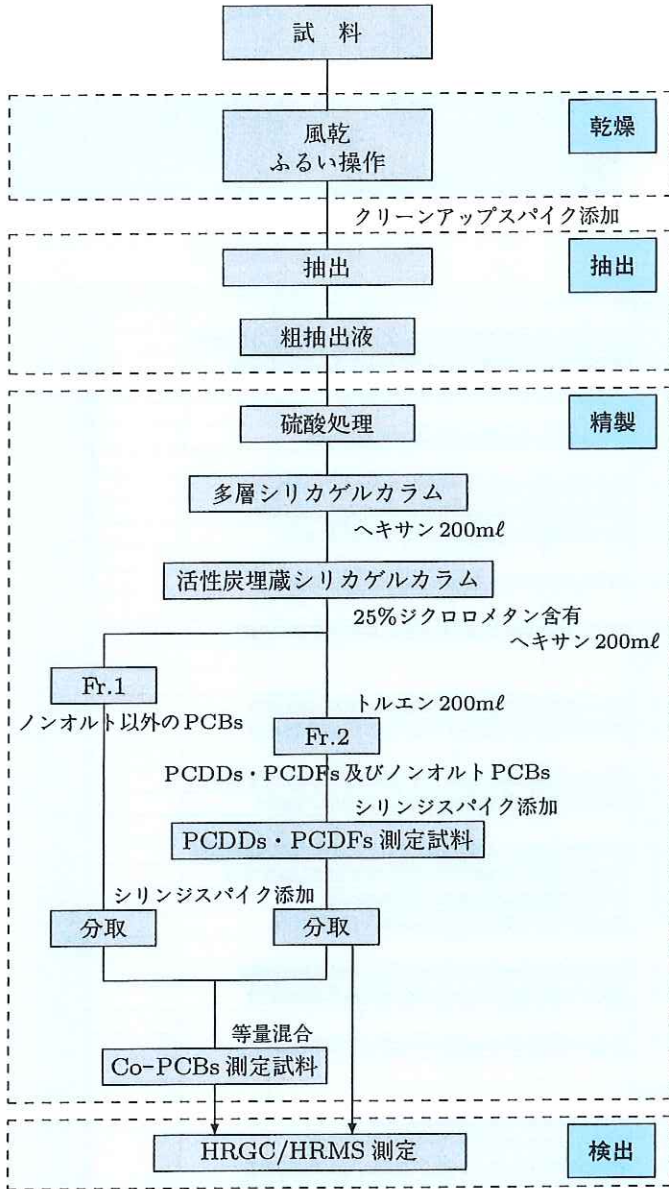


図-2 一般的なダイオキシン類分析フロー

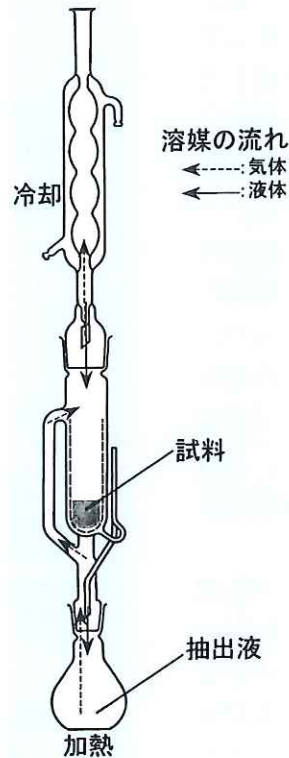


図-3 ソックスレー抽出装置の概略

表-1 各抽出手法の主な操作と所要時間

	ソックスレー抽出法	湿泥-ヘキサン抽出法	高速溶媒抽出法 (Pressurized Fluid Extraction 法)			
			条件 A	条件 B	条件 C	条件 D
乾燥	風乾 (数日~十日)		風乾 (数日~十日)	—		
抽出	トルエンでソックスレー抽出 (16時間以上)	水酸化カリウムエタノール溶液を入れ、室温放置 (1夜) + ヘキサンで振とう抽出 (10分3回)	トルエンで抽出 (20分2回)	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)	20%アセトン含有トルエンで抽出 (20分2回)

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。

PFE法の抽出条件は、環境庁マニュアルのソックスレー抽出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。条件Aは、表-1に示すとおり、環境庁マニュアルでのソックスレー抽出法による抽出操作のみを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。条件B~D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。条件Bは、条件Aから乾燥工程を省いた操作条件である。条件C、Dはアセトンによる脱水を期待して設定した。なお、抽出温度は160℃、抽出圧力は10.3MPa(1,500psi)で一定とした。

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。

試料は水深約2.3mの河川の底質をエクマンバージ型採泥器によって採取した。試料の含水率は67.9%、強熱減量は10.1%であった。

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。

#### 4. 検討結果

##### 4.1 ソックスレー抽出法と湿泥-ヘキサン抽出法との比較

湿泥-ヘキサン抽出法で得られた各化合物の分析結果をソックスレー抽出法での分析結果と比較し、図-4に示す。図中の各化合物の略語等は環境庁マニュアルまたは日本工



写真-1 PFE装置の例

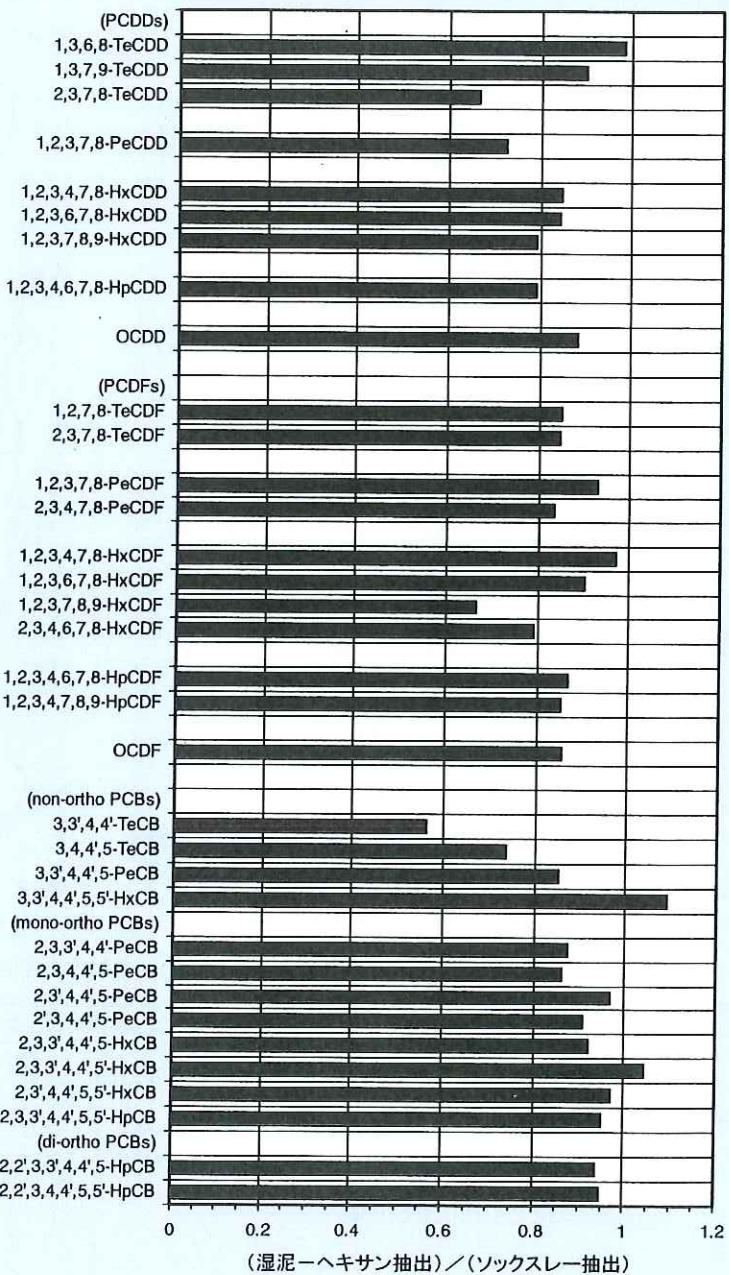


図-4 湿泥-ヘキサン抽出法とソックスレー抽出法との各化合物の分析結果の比較

業規格<sup>9)</sup>に従った(以下、同様)。ダイオキシン類の個々の化合物の分析結果では、7割以上の数の化合物がソックスレー抽出法の80%以上の値を示した。

ソックスレー抽出法(測定回数5回)と湿泥-ヘキサン抽出法(測定回数3回)での実測値および毒性等量(ダイオキシン類各化合物の毒性の強さを毒性の強い2,3,7,8-TeCDDに換算した値)の変動係数を表-2に示す。湿泥-ヘキサン抽出法はソックスレー抽出法に比べて変動係数が全般的に大きかった。

内標準物質(濃度定量のために添加する濃度既知の物質)の平均回収率を表-3にまとめて示す。湿泥-ヘキサン抽出法はソックスレー抽出法に比べて回収率が全般的に低かった。特にPCDDs、PCDFsについては、7塩化物、8塩化物の回収率が50%以下であった。

湿泥-ヘキサン抽出法は環境庁マニュアルに記載されている方法であるが、分析値が全般的にソックスレー抽出法の値よりも低く、変動係数が全般的に大きく、内標準物質の回収率も全般的に低い。このため、各現場の試料での回収率確認等が必要となると考えられることから、迅速なダイオキシン類抽出法としての利用は限定的にならざるを得ないと考えられる。

4.2 ソックスレー抽出法とPFE法との比較

条件A~Dの各抽出条件で得られたPFE法の分析結果とソックスレー抽出法での分析結果の比を図-5に示す。PFE法の条件A、条件Cでの分析結果は、ほとんどの化合物でソックスレー抽出法での分析結果より高い値を示した。一方、PFE法の条件B、条件Dでの分析結果は、ほとんどの化合物で、ソックスレー抽出法、湿泥-ヘキサン抽出法での分析結果より低い値を示した。

条件Aは、ソックスレー抽出法をPFE法に置きかえた操作条件である。PFE法ではソックスレー抽出法より試料と有機溶媒(トルエン)が高温・高圧で接触する。そのため、抽出が促進されたものと思われる。

条件Bは条件Aから風乾を除いた操作条件である。試料中の水分が残留していることから、有機溶媒が試料に接触できず、抽出が十分行われなかったものと考えられる。

条件Cでは、風乾による乾燥のかわりにアセトンによる脱水を行うことで、有機溶媒との接触が

表-2 ソックスレー抽出法と湿泥-ヘキサン抽出法での変動係数の比較

	ソックスレー抽出法 (%)	湿泥-ヘキサン抽出法 (%)	
実測値	1,3,6,8-TeCDD	3	11
	1,3,7,9-TeCDD	3	11
	2,3,7,8-TeCDD	6	11
	TeCDDs	3	12
	1,2,3,7,8-PeCDD	5	16
	PeCDDs	10	8
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	4	15
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	5	12
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	3	13
	HxCDDs	2	14
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6	9
	HpCDDs	13	9
	OCDD	7	10
	Total PCDDs	6	8
	1,2,7,8-TeCDF	2	14
	2,3,7,8-TeCDF	4	13
	TeCDFs	1	12
	1,2,3,7,8-PeCDF	3	32
	2,3,4,7,8-PeCDF	5	17
	PeCDFs	3	11
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3	26	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4	14	
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	18	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6	13	
HxCDFs	5	14	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3	8	
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2	14	
HpCDFs	3	8	
OCDF	3	12	
Total PCDFs	2	11	
Total (PCDDs+PCDFs)	5	10	
毒性等量	3,3',4,4'-TeCB	4	9
	3,4,4',5'-TeCB	10	7
	3,3',4,4',5'-PeCB	1	11
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	4	9
	non-ortho PCBs	4	8
	2,3,3',4,4'-PeCB	4	9
	2,3,4,4',5'-PeCB	8	8
	2,3',4,4',5'-PeCB	3	10
	2',3,4,4',5'-PeCB	6	11
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	3	10
	2,3,3',4,4',5',5'-HxCB	4	7
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	4	10
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	1	9
	mono-ortho PCBs	5	11
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	2	7	
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	4	4	
di-ortho PCBs	2	3	
Total Co-PCBs	3	9	
毒性等量	PCDDs/PCDFs	2	15
	Co-PCBs	1	11
	Total	1	15

表-3 ソックスレー抽出法と湿泥-ヘキサン抽出法の各内標準物質の平均回収率の範囲

	ソックスレー抽出法 (%)	湿泥-ヘキサン抽出法 (%)
PCDDs, PCDFs	58~98	27~58
Co-PCBs	79~101 (24~101)	75~89 (69~89)

注) 括弧は、di-ortho PCBsを含めた値

効率よく行われたものと考えられる。

条件Dは、操作の単純化のため、脱水用のア

セトンと抽出用のトルエンを混合した操作条件であるが、十分な脱水、抽出効率の向上には至らなかった。

PFE法の分析結果の変動係数(測定回数3回)を表-4に示す。(PCDDs + PCDFs)総量の変動

表-4 ソックスレー抽出法とPFE法の変動係数の比較

実測値	ソックスレー抽出法 (%)	PFE法 (%)			
		条件A	条件B	条件C	条件D
1,3,6,8-TeCDD	3	11	4	6	14
1,3,7,9-TeCDD	3	8	2	9	15
2,3,7,8-TeCDD	6	5	11	11	12
TeCDDs	3	10	3	6	14
1,2,3,7,8-PeCDD	5	0	5	16	20
PeCDD	10	5	4	12	14
1,2,3,4,7,8-HxCDD	4	9	4	11	19
1,2,3,6,7,8-HxCDD	5	2	10	3	17
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3	2	4	9	16
HxCDDs	2	2	6	5	14
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	6	5	8	3	16
HpCDDs	13	5	8	7	17
OCDD	7	1	7	5	19
Total PCDDs	6	4	5	3	16
1,2,7,8-TeCDF	2	6	7	10	7
2,3,7,8-TeCDF	4	6	9	14	14
TeCDFs	1	5	4	8	8
1,2,3,7,8-PeCDF	3	7	6	9	8
2,3,4,7,8-PeCDF	5	2	8	9	11
PeCDFs	3	4	8	6	10
1,2,3,4,7,8-HxCDF	3	3	7	5	11
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4	4	5	7	13
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2	2	10	6	13
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6	2	6	8	13
HxCDFs	5	4	6	8	11
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3	2	8	9	9
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2	1	8	8	15
HpCDFs	3	3	6	13	10
OCDF	3	4	18	21	19
Total PCDFs	2	3	7	9	10
Total (PCDDs+PCDFs)	5	3	9	5	15
3,3',4,4'-TeCB	4	11	69	6	8
3,4,4',5'-TeCB	10	5	19	3	11
3,3',4,4',5'-PeCB	1	11	38	15	18
3,3',4,4',5,5'-HxCB	4	8	5	8	13
non-ortho PCBs	4	10	67	6	8
2,3,3',4,4'-PeCB	4	10	9	8	6
2,3,4,4',5'-PeCB	8	9	23	7	5
2,3',4,4',5'-PeCB	3	6	4	3	3
2',3,4,4',5'-PeCB	6	11	7	10	16
2,3,3',4,4',5'-HxCB	3	4	10	8	1
2,3,3',4,4',5'-HxCB	4	7	13	6	2
2,3',4,4',5,5'-HxCB	4	7	9	5	0
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	1	5	6	6	6
mono-ortho PCBs	5	4	5	7	3
2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	2	8	7	8	8
2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	4	4	5	10	10
di-ortho PCBs	2	4	4	8	8
Total Co-PCBs	3	5	20	5	0
毒性等量					
PCDDs/PCDFs	2	2	6	9	13
Co-PCBs	1	9	34	11	13
Total	1	2	8	8	13

表-5 ソックスレー抽出法とPFE法の各内標準物質の平均回収率の範囲

	ソックスレー抽出法 (%)	PFE法 (%)			
		条件A	条件B	条件C	条件D
PCDDs, PCDFs	58~98	78~113	73~93	70~98	73~93
Co-PCBs	79~101 (24~101)	75~113 (28~113)	75~88 (32~88)	63~90 (21~90)	81~92 (31~92)

注) 括弧は、di-ortho PCBsを含めた値

係数は条件A、条件Cでソックスレー抽出法と同程度以下、条件B、条件Dではソックスレー抽出法での変動係数より大きかった。Co-PCBs総量、毒性等量の総量の変動係数は、PFE法がソックスレー抽出法より全般的に大きかった。

PFE法での内標準物質の回収率を表-5にまとめて示す。PCDDs、PCDFsについてはPFE法の方がソックスレー抽出法に比べて回収率が高い傾向にあり、Co-PCBsについては、ソックスレー抽出法の回収率が高めの値を示す傾向があった。

PFE法は抽出時間が比較的短かい抽出方法である。特に、条件Cでは乾燥・抽出時間が短くなるのみならず、ほとんどの化合物の分析結果がソックスレー抽出法での分析結果より高い値を示し、いわゆる安全側の分析結果を得ることができると考えられる。さらに、(PCDDs+PCDFs)総量の変動係数に関してはソックスレー抽出法と同程度の値を示した。これらのことから、条件CでのPFE法は、底質試料からの迅速なダイオキシン類抽出法として有望な手法の一つであると考えられる。

### 5. まとめ

底質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、開発が必要である。本検討では、乾燥・抽出工程の迅速化のため、ソックスレー法、湿泥-ヘキサン抽出法、PFE法での抽出条件の比較検討を行った。本検討の成果として、以下のことが明らかとなった。

- (1) 抽出工程の迅速化のため、ソックスレー抽出法をPFE法に置きかえた操作条件を設定することにより、16時間以上とされている抽出時間を40分程度に短縮することが可能であることが明らかとなった。

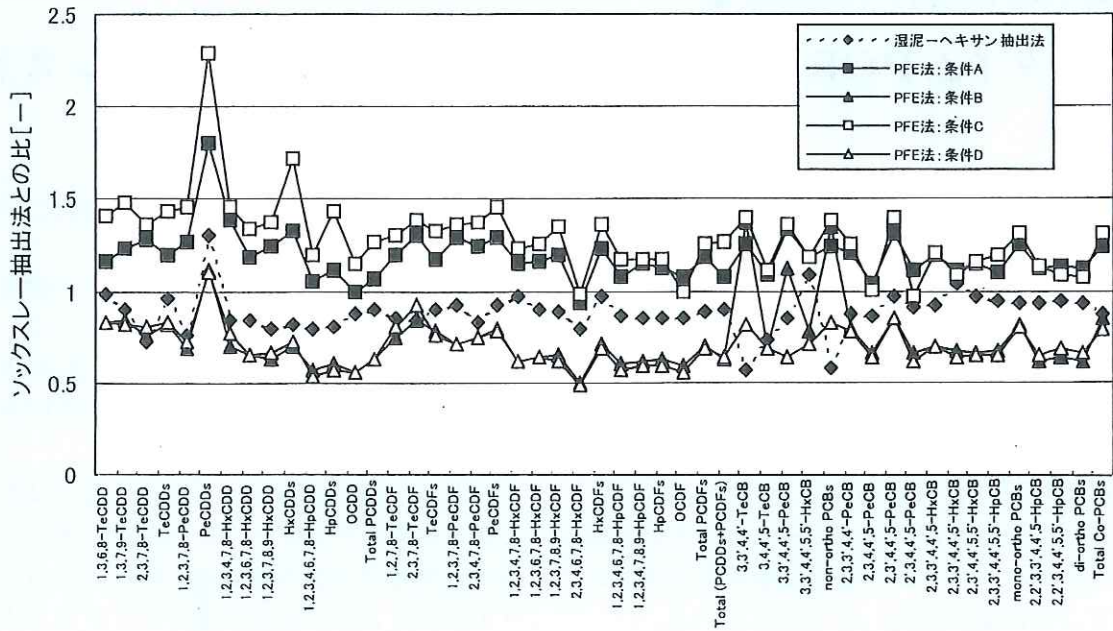


図-5 PFE 法とソックスレー抽出法との各化合物の分析結果の比較

(2) 乾燥・抽出工程の迅速化のため、風乾を行わず、アセトンによる脱水を期待する操作条件を設定し PFE 法によって抽出を行うことにより、一般に数日を要する乾燥・抽出工程を 40 分程度に短縮することが可能であることが明らかとなった。

今後、より迅速な乾燥・抽出手法の検討、性状の異なる底質試料を用いた乾燥・抽出条件の検討をさらに進めるとともに、迅速な乾燥・抽出手法により得られる抽出物を簡易な検出手法に適用し、分析のさらなる迅速化のための検討を行う必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 環境省：平成 12 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果, 2001.12
- 2) 国土交通省河川局河川環境課：平成 12 年河川におけるダイオキシン類に関する実態調査等の結果について, 2001.12

- 3) 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.
- 4) U.S.EPA : Pressurized Fluid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3545A, 2000.
- 5) U.S.EPA : Microwave Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3546, 2000.
- 6) U.S.EPA : Ultrasonic Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3550C, 2000.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 日本工業標準調査会：工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法, 日本工業規格 JIS K 0312, pp.2-4, 1999.9.

南山瑞彦\*



独立行政法人土木研究所材料地盤研究グループサイクルチーム主任研究員  
Mizuhiko MINAMIYAMA

落 修一\*\*



同 材料地盤研究グループサイクルチーム主任研究員  
Syuichi OCHI

鈴木 稔\*\*\*



同 材料地盤研究グループサイクルチーム上席研究員  
Yutaka SUZUKI