

単位: pg/g

	y	x1	x2	x3
	TEQ	O8CDD HRGCMS	O8CDD QMS	O8CDD ECD
1	0.32	170	200	190
2	0.087	33	41	48
3	0.54	180	160	190
4	0.14	110	100	100
5	1.6	1100	1100	1000
6	0.76	630	620	640
7	0.81	440	450	410
8	0.024	17	15	19
9	0.019	12	11	16
10	0.10	90	100	110
11	1.5	1300	1300	1400
相関係数		0.97101976	0.970151981	0.9505794

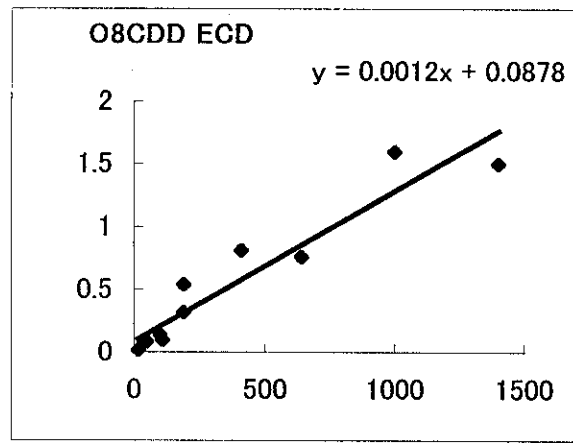
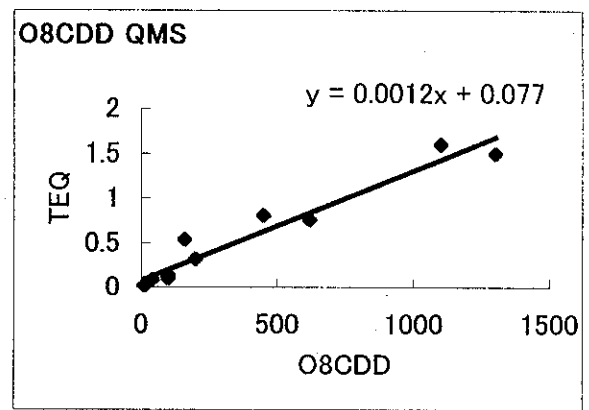
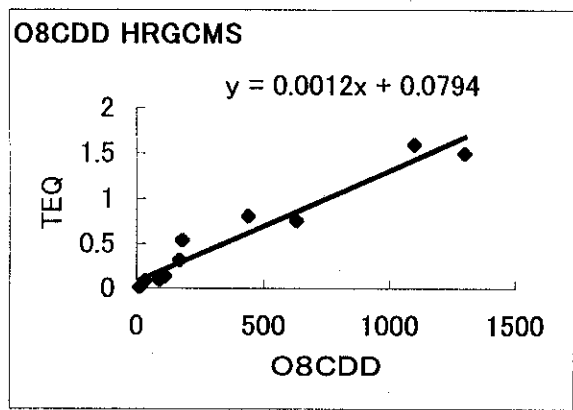


図4-2-13 各試料の濃度および相関関係(グループ3)

	y	x1	x2	x3
	TEQ	O8CDD HRGCMS	O8CDD QMS	O8CDD ECD
1	2.2	130	180	160
2	6.1	970	950	990
3	0.32	170	200	190
4	0.087	33	41	48
5	1.2	59	76	71
6	0.54	180	160	190
7	6.5	790	810	780
8	5.0	580	580	560
9	6.9	730	710	690
10	0.14	110	100	100
11	3.0	480	450	470
12	3.2	350	390	380
13	0.024	17	15	19
14	0.019	12	11	16
15	0.10	90	100	110
16	26	3100	3100	3500
17	8.4	360	360	370
18	3.7	77	74	84
19	24	1600	1500	1300
20	27	3600	3500	3400
相関係数		0.942482923	0.938324222	0.920515382

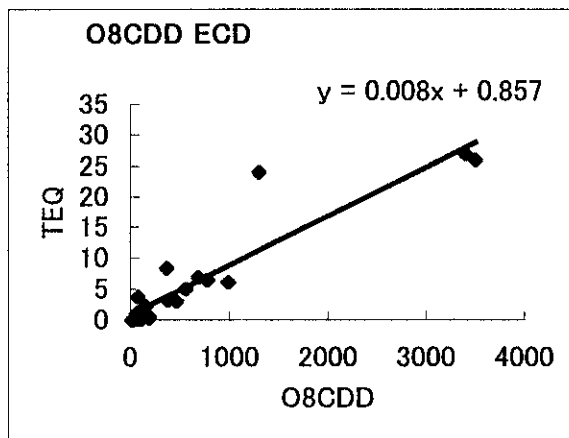
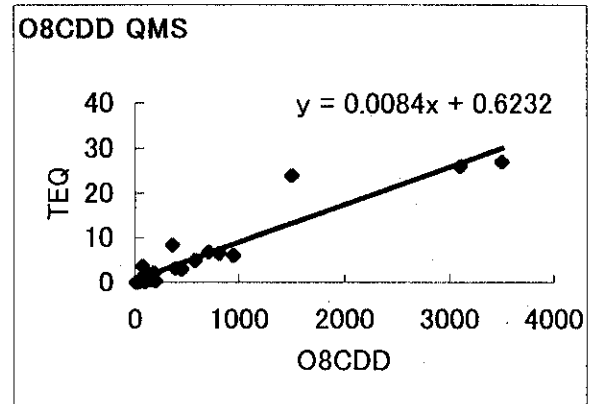
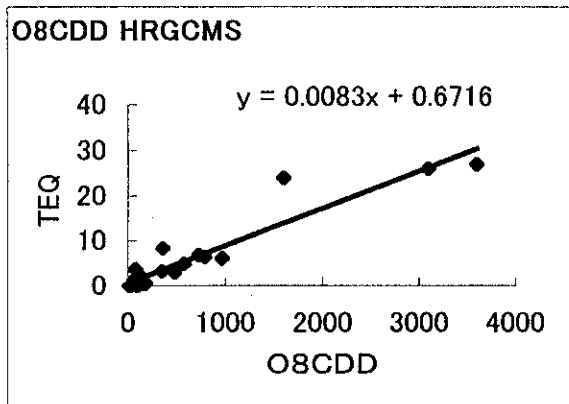


図4-2-14 各試料の濃度および相関関係(グループ1+平成10年度都市土壤)

	y	x1	x2	x3
	TEQ	O8CDD HRGCMS	O8CDD QMS	O8CDD ECD
1	7.0	1800	2100	1900
2	0.32	170	200	190
3	0.087	33	41	48
4	1.2	59	76	71
5	0.54	180	160	190
6	0.14	110	100	100
7	3.0	480	450	470
8	1.8	450	470	500
9	4.5	1100	1000	1200
10	9.2	2200	2200	2200
11	0.81	440	450	410
12	7.2	2000	2000	1900
13	0.024	17	15	19
14	0.019	12	11	16
15	0.10	90	100	110
16	2.1	760	770	800
17	2.4	670	730	770
18	33	9900	10000	9600
19	1.9	180	200	140
20	21	4600	4300	5500
21	120	47000	48000	48000
22	27	6500	6500	6200
23	0.20	96	93	87
相関係数		0.99272646	0.991823026	0.992301108

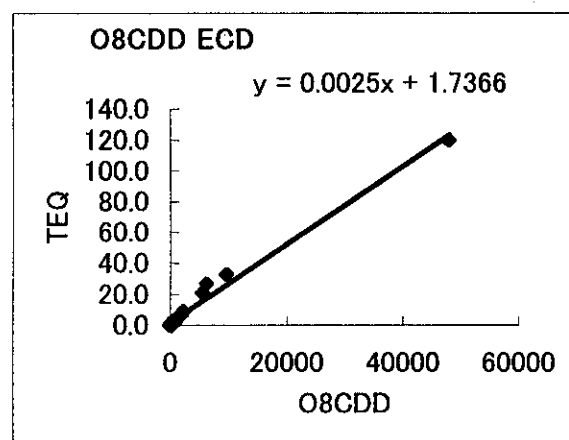
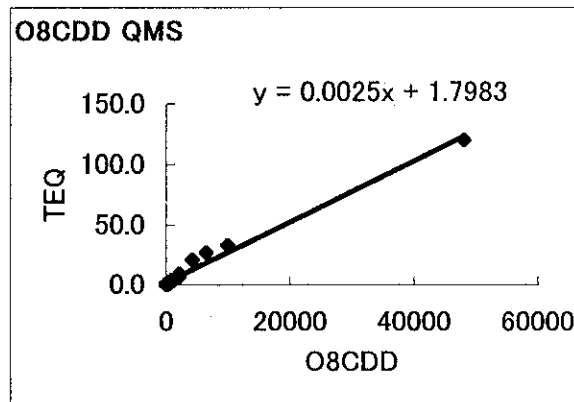
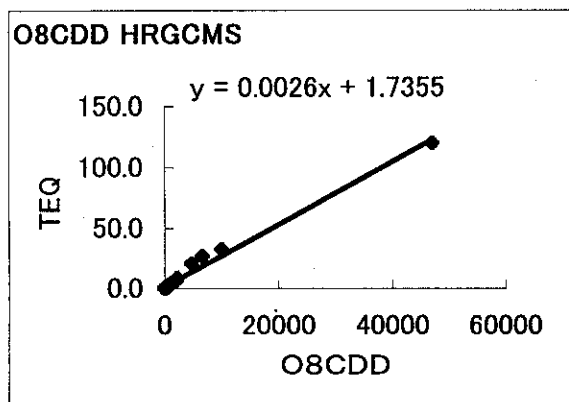


図4-2-15 各試料の濃度および相関関係(グループ2+平成10年度水田土壌)

c. 回帰係数の検定

それぞれの回帰分析結果について、回帰係数の有意性の検定を行い実際に正の相関関係があるかどうか検定を行った。検定結果を表4-2-4, 4-2-5および表4-2-6に示す。

(a) 全試料

今年度行った全試料(25)について O_8CDD と毒性等量との相関関係は、HRGC/MS、Q-MS、ECDのいずれにおいても有意水準1%で正の相関関係が認められた。

(b) グループ分け

グループ1、2、3のいずれについても、 O_8CDD と毒性等量との相関関係は、HRGC/MS、Q-MS、ECDとも有意水準1%で正の相関関係が認められた。

また、平成10年度の結果をグループ1(都市土壌)とグループ2(都市土壌-水田土壌の間)に追加して分類した結果では、両グループとも O_8CDD と毒性等量との相関関係は、HRGC/MS、Q-MS、ECDのいずれも有意水準1%で正の相関関係が認められた。

表4-2-4 回帰係数の検定結果 (平成11年度全試料)

TEQ-O₈CDD

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.01	7.8811	<	38.60	*
Q-MS	0.01	7.8811	<	37.85	*
ECD	0.01	7.8811	<	36.70	*

*は有意水準1%で相関があることを示す

表4-2-5 回帰係数の検定結果 (グループ分け)

TEQ-O₈CDD グループ1

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.01	8.8617	<	120.46	*
Q-MS	0.01	8.8617	<	144.94	*
ECD	0.01	8.8617	<	105.45	*

TEQ-O₈CDD グループ2

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.01	8.8617	<	374.69	*
Q-MS	0.01	8.8617	<	271.37	*
ECD	0.01	8.8617	<	378.21	*

TEQ-O₈CDD グループ3

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.01	10.5615	<	148.56	*
Q-MS	0.01	10.5615	<	144.05	*
ECD	0.01	10.5615	<	84.36	*

*は有意水準1%で相関があることを示す

表4-2-6 回帰係数の検定結果（グループ分け、平成10年度分追加）

TEQ-O₈CDD グループ1+平成10年度都市土壌

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.01	8.2855	<	143.11	*
Q-MS	0.01	8.2855	<	132.57	*
ECD	0.01	8.2855	<	99.92	*

TEQ-O₈CDD グループ2+平成10年度水田土壌

分析・処理工程	有意水準	F-value		分散比	判定
HRGC/MS	0.01	8.0166	<	1427.86	*
Q-MS	0.01	8.0166	<	1268.37	*
ECD	0.01	8.0166	<	1348.10	*

*は有意水準1%で相関があることを示す

(4) 考察

a. 分析手法間の定量値の比較

今回行った実験においては、HRGCMS を用いて定量した O_8CDD の定量値と、Q-MS、ECD を用いた O_8CDD の定量値はよく一致しており、平成10年度と同様に、硫酸処理まで行っておけば、Q-MS、ECD でHRGCMS と同等の定量値を得られることが確認できた。

b. 試料の性状によるグループ分け

今年度の分析結果では、毒性等量が 10pg-TEQ/g 以下の低濃度領域において、毒性等量と O_8CDD の間には正の相関関係が認められたものの、その相関係数は低く、値もばらついたものであった。

しかしながら、試料の性状、ダイオキシン類の同族体濃度分布、異性体出現パターンを詳細に見ると、主に焼却由来の異性体パターンが見られる都市土壌系の試料（グループ1）、1,3,6,8- T_4CDD 、 O_8CDD の濃度が極端に高い水田土壌系の試料（グループ3）とこの両者の中間に位置する試料（グループ2）に大別できることがわかった。平成10年度の結果を追加してグループ分けを行った回帰分析でも、その相関関係は良好なものであった。

このことは、対象とする試料の性状、汚染由来がわかっているならば、試料のグループ分けによって、より精密な毒性等量値の推定が可能であることを示している。

問題点としては、試料の性状、汚染由来等の情報が不十分だと、試料のグループ分けが行えないことであり、毒性等量の濃度範囲を示す程度の推定しか行えない。事前の情報収集が必要であり、あるいは O_8CDD 以外の焼却由来に特徴的な異性体を選定して、その存在の有無を確認する、などの手法が必要となるであろう。

c. 回帰係数の検定結果について

今回行った回帰係数の検定結果では、全ての条件において、有意水準1%で毒性等量と O_8CDD の間に正の相関関係が認められた。特に今年度は毒性等量が 10pg-TEQ/g 以下の低濃度領域での調査であったが、データが蓄積され、さらに試料の性状によるグループ分けが可能であれば、本手法により、 O_8CDD の濃度から精度良く毒性等量を推定することが可能であることがわかった。

しかしながら、毒性等量が 1pg-TEQ/g 以下の濃度範囲は、各グループの低濃度域が重なりあう領域であり、推定精度が落ちることが予想されるが、今後さらにデータを蓄積していくことで精度を上げることが可能と考える。

(5) まとめと今後の取り組み

以上の結果から、土壤中ダイオキシン類の毒性等量の推定には、低濃度 (10pg-TEQ/g 以下) 領域においても O_8 CDD が有効であり、試料の前処理も硫酸処理までで簡易的にかつ迅速に済ませられることが確認できた。また、試料の性状や汚染由来がわかれば、試料のグループ分けにより、さらに精度よく毒性等量を推定することが可能となった。

一方、問題点としては、試料の性状、汚染の由来に関する情報が不十分だと、試料のグループ分けが行えず、より精度のよい毒性等量の推定が行えないことがある。

そこで、今後と取り組みとしては以下の点に焦点をおき調査を続けることとする。

- ① 対象とする調査媒体を広げる。焼却灰、飛灰、汚泥など
- ② O_8 CDD 以外の特定異性体の選定、調査 2,3,4,7,8- P_5 CDF、1,2,3,6,7,8- H_6 CDF など

本手法のマニュアル化については、現段階では調査試料のグループ分けが不十分であるため、試料のグループ分け手法を確立し、 O_8 CDD 以外の特定異性体の選定、調査を進めた上でマニュアル化を行いたいと考える。

4-3 ダイオキシン類分析における簡易前処理法の検討

1. 目的

ダイオキシン類の分析方法は、厚生省生活衛生局水道環境整備課発行の「廃棄物処理におけるダイオキシン類標準測定マニュアル」（以下、マニュアルと略称）に準拠している。しかし、分析は長時間を要し、費用も高価になるために迅速化と費用低減化への要望が強まっている。

昨年度はマニュアルに準拠（ごみ焼却プラントの焼却灰、飛灰および土壌を対象）した塩酸処理、ソックスレー抽出および液/液抽出の各工程を一工程にまとめた簡易還流抽出法の検討を行った。

焼却灰基準試料を用いて、塩酸、アセトンおよびトルエンを同時に加えた系では16時間の還流加熱抽出を行っても回収率約49%で低い値であった。

本年度は還流加熱抽出時間の短縮とダイオキシン類の回収率の改善を目的として、溶媒の選定および操作方法等の検討を行う。

2. 還流加熱装置および抽出溶媒の選定

焼却灰基準試料に塩酸、アセトン、トルエンを同時に加えた系での還流加熱抽出法はアセトンが塩酸相に溶解したままでトルエン相に分配されないためのロス、灰試料の細孔内部に吸収した塩酸がトルエンと置換されないための抽出効率の低下又は灰試料中に生成する塩化カルシウムによる抽出効率の低下等が考えられた。

この点を改善するため、下記3項目について検討を行った。

- (1) 簡易加熱抽出装置の改良
- (2) 抽出溶媒としてトルエン (b.p.110.6) より沸点の高いキシレン (b.p.138.5~144.4) の使用による希塩酸 (b.p.108.6) の蒸留除去
- (3) 灰試料中の細孔内部水分 (希塩酸) および塩化カルシウム生成による試料の固着等による DXNs の抽出効率の低下を緩和させる水溶性有機溶媒 (キシレンと共沸混合物を生成する酢酸、イソプロパノール、プロパノール) の添加効果を確認

3. 実験方法

還流加熱抽出は塩酸相を除去しながらDXNsを抽出するため、図4-3-1に示す油中の水分の蒸留定量装置を一部改良（目盛受器の下部に活栓付加、リーピヒ型を還流型に）して用いた。

回収率の確認実験は焼却灰基準試料2gをベースに行った。

キシレンによる還流抽出実験は図4-3-2に示すステップ2の実験方法に従い、灰試料中の細孔内水分（希塩酸）および塩化カルシウムの影響緩和は図4-3-2に示すステップ3の実験方法に従って行った。ステップ3では特に、キシレンに水溶性の有機溶媒である酢酸、イソプロパノール又はプロパノールをそれぞれ30ml添加した。

ダイオキシン類の回収率の評価は焼却灰基準試料をベースに、抽出溶媒のトルエンをキシレンに換えて16時間の抽出を行い、7塩素体と8塩素体（一般的に抽出効率の悪い）の定量結果を基準にして算出した。

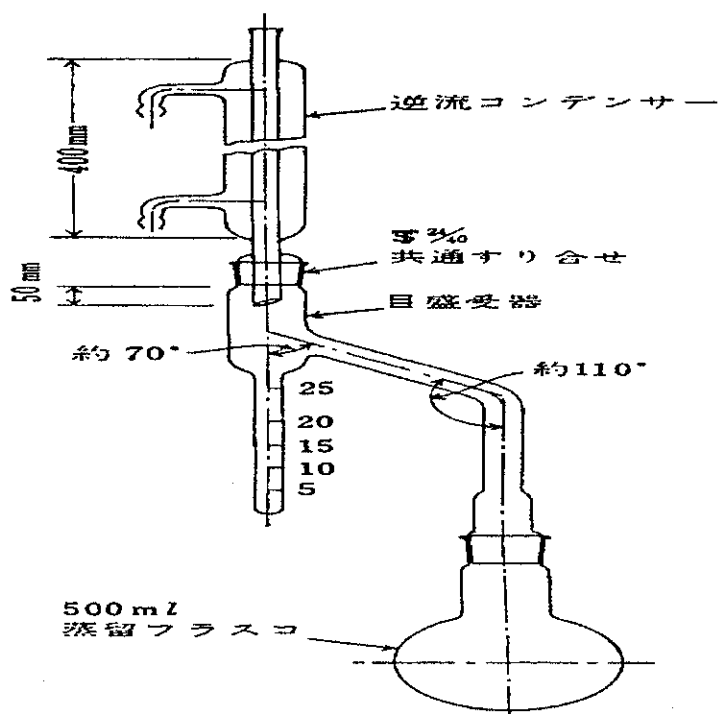


図4-3-1. 還流加熱抽出装置

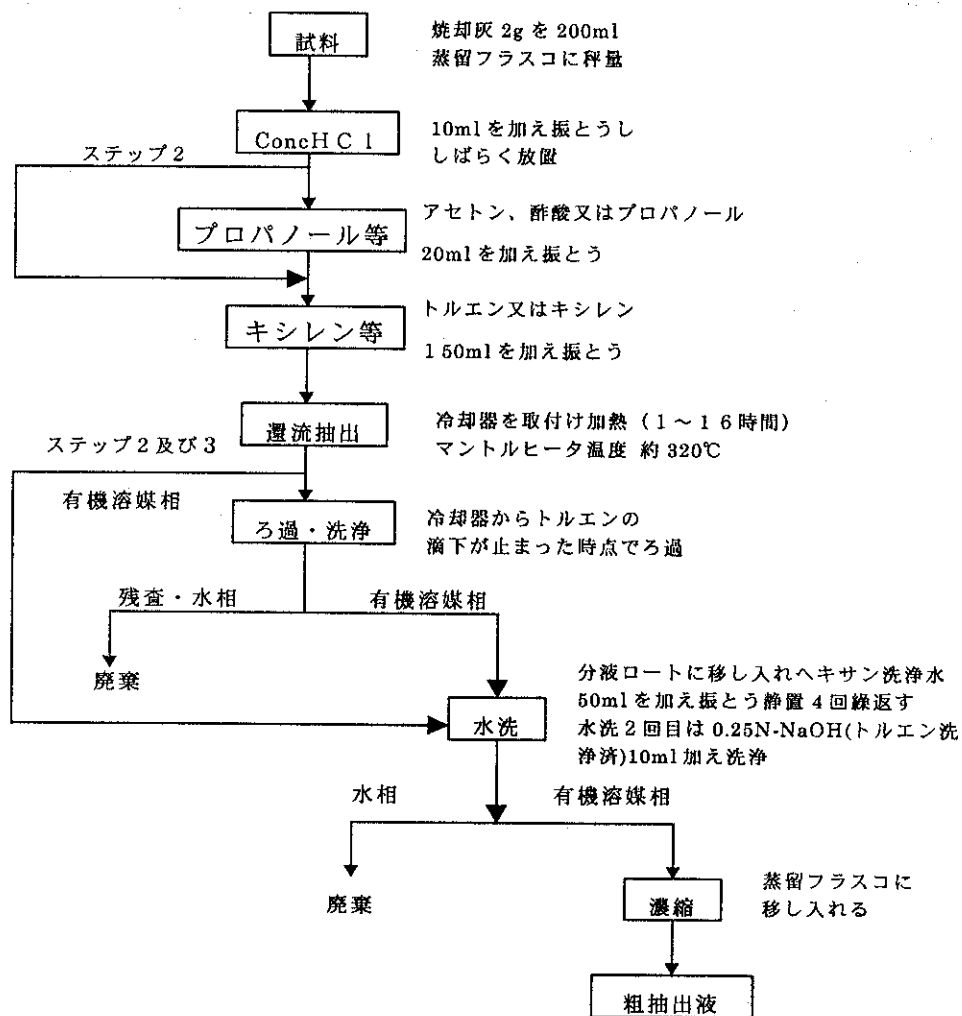


図4-3-2. 還流抽出法の操作フロー

4. 検討結果と考察

1) キシレンによる還流加熱抽出時間とDXNs回収率

沸点の高いキシレンを抽出溶媒に選定し、塩酸層を初期段階で蒸留除去しながらダイオキシン類を抽出する方法の検討を行った。その結果、9時間の抽出においてDXNsの回収率は約73%を得ることが出来た。

表4-3-1、図4-3-3および図4-3-4にH10年度と今年度のキシレン抽出による還流加熱抽出法のデータを併せて示す。

灰試料、塩酸、キシレンの混合系では加熱処理過程では灰試料中のカルシウムが塩酸と反応して塩化カルシウムを生成する。

次第に塩酸が蒸留除去されるに従って灰試料中に塩化カルシウムの脱水により、2水塩が生成してフラスコの器壁や試料同士の固着を来す。この結果、試料の固着現象が現れ、ダイオキシン類の抽出効率の低下をきたしていると思われる。

参考のため、塩化カルシウムの結晶水系の変化は図4-3-5に示す。

この塩化カルシウムからの結晶水の引き抜きを行い試料の固着現象が緩和できれば、試料と溶媒との接触効率が上がり、ダイオキシン類の抽出効率も向上すると考えられる。

表4-3-1 キシレンによる還流加熱抽出時間とDXNsの回収率

抽出時間 (hrs)	H10年度結果(%)			H11年度結果(%)		
	PCDD	PCDF	DXN	PCDD	PCDF	DXN
1	33.6	40.4	36.0	57.0	59.8	58.8
3	34.9	45.7	39.2	57.2	62.7	60.8
5	39.0	46.8	41.7	—	—	—
6	—	—	—	64.9	68.6	67.3
9	—	—	—	72.3	73.2	72.9
16	44.5	55.3	48.8	—	—	—

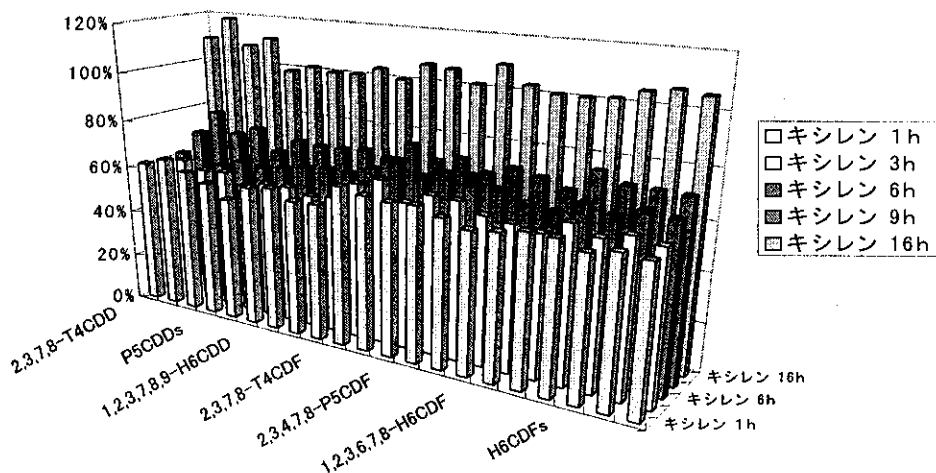
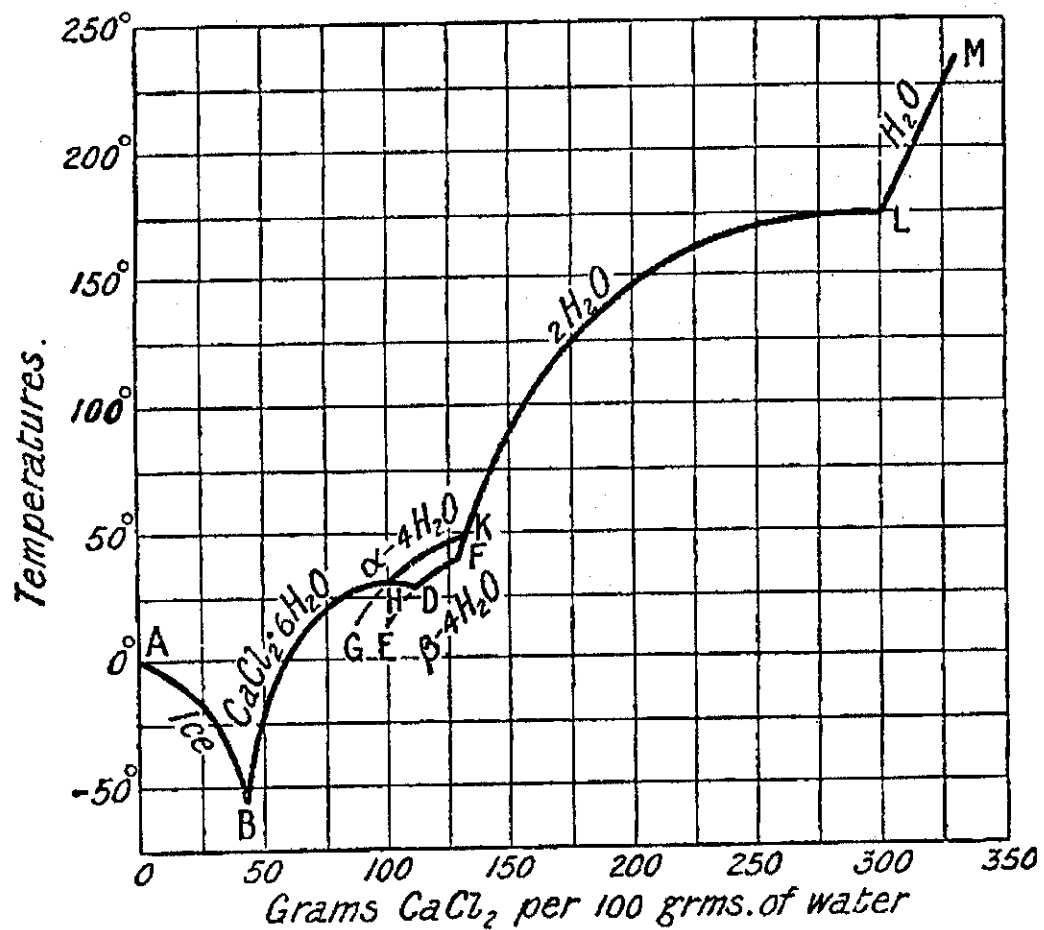
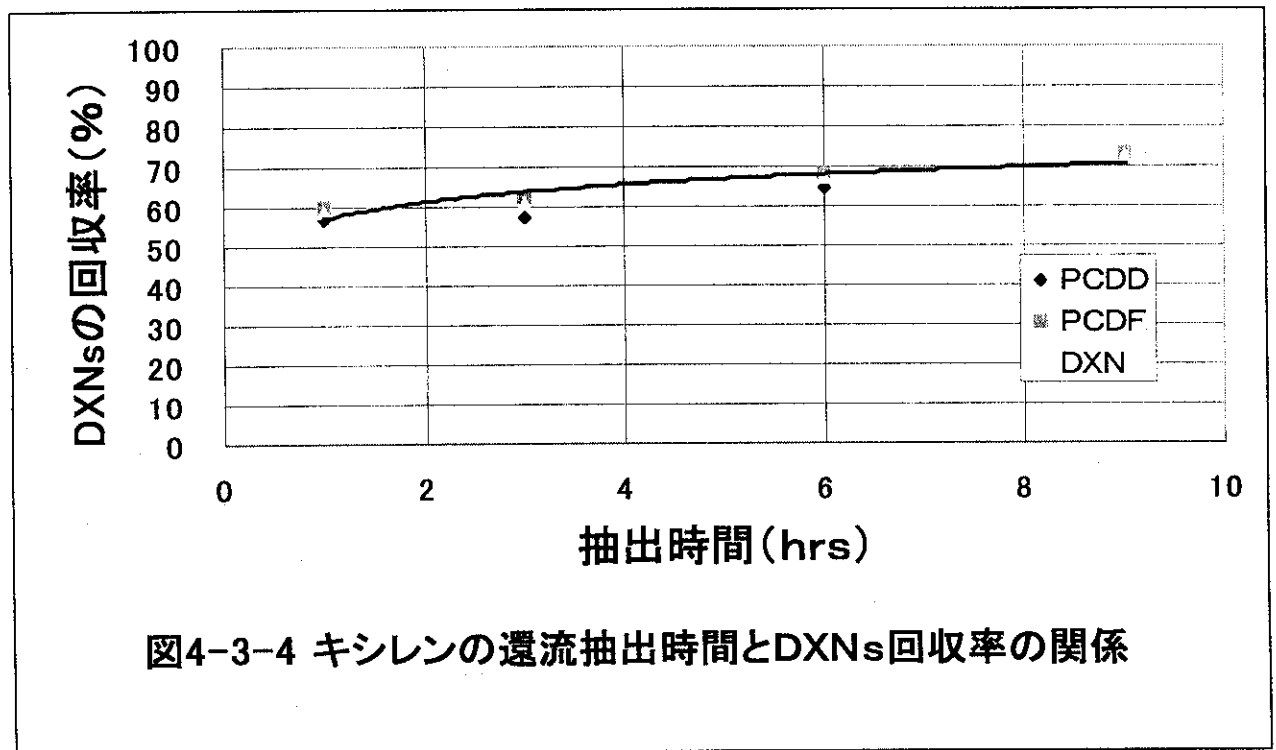


図4-3-3 キシレン還流抽出によるDXNs回収率分布



2) 灰試料中の細孔内水分（希塩酸）を除去する水溶性有機溶媒の添加効果

灰試料中の細孔内部希塩酸および塩化カルシウム生成による試料の固着等によるDXNsの抽出効率の低下を緩和させるため、キシレンと共沸混合物を生成し、110℃（塩酸の沸点：108.6以上）になる酢酸、イソプロパノール、プロパノール等の水溶性有機溶媒を選定して、その添加効果の確認を行った。

灰試料2gを抽出装置のフラスコに入れ、塩酸10ml、添加溶媒（プロパノール、イソプロパノール、酢酸等）30ml、キシレン150mlを混合して3時間の加熱抽出を行った。ろ過した溶媒は粗抽出液として、H10年度に検討を行った簡易クリーンアップ方法により、ダイオキシン類（7,8塩素体）の定量を行った。

結果は表4-3-2、図4-3-6に示すように、酢酸については100%、イソプロパノールについては90%、プロパノールについては97%が得られた。これらの添加溶媒の効果は絶大で、この簡易還流加熱法は充分実用に供する事がわかった。

表4-3-2 キシレン添加溶媒の効果(3時間抽出のDXNs回収率%)

DXNs項目	イソプロパノール	プロパノール	酢酸
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	87.0	92.8	97.6
H7CDDs	87.7	91.5	100.3
O8CDD	93.4	99.3	102.7
Total PCDDs	91.0	96.1	101.7
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	86.7	100.6	94.2
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	83.6	97.6	108.5
H7CDFs	86.4	98.0	99.8
O8CDF	87.7	99.8	105.7
Total PCDFs	86.9	98.6	101.9
Total (PCDDs+PCDFs)	90.0	96.8	101.7

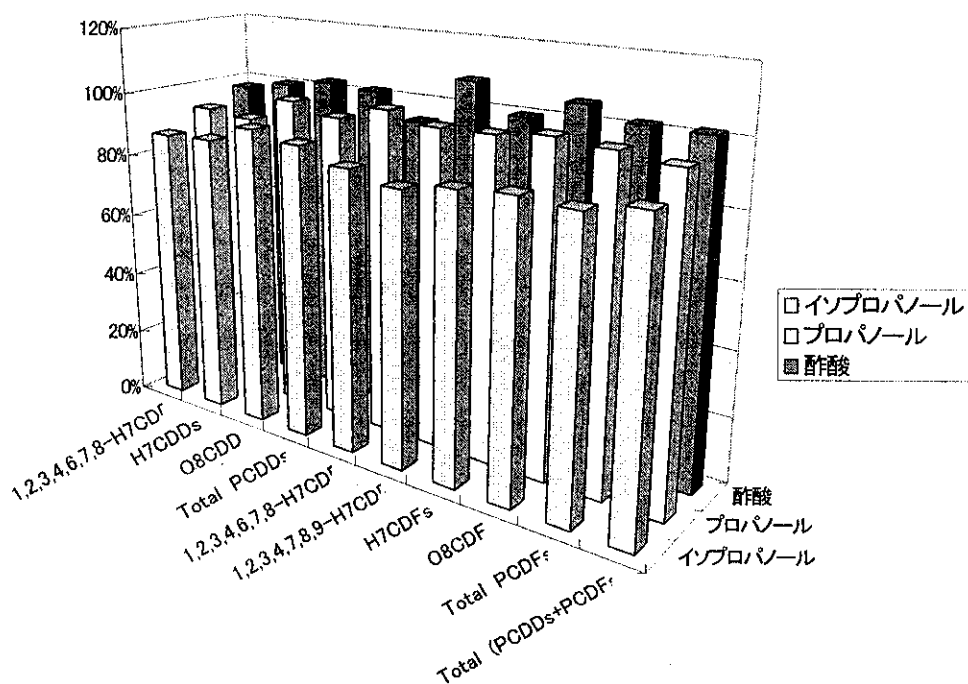


図4-3-6 キシレン添加溶媒の効果(DXNs回収率分布)

5. まとめ

- (1) マニュアル法によるキシレンでのダイオキシン類の16時間抽出は100%の回収率が得られ、トルエンでの抽出と同じ効率が得られた。
- (2) キシレンによる簡易還流加熱抽出は1時間抽出において59%、9時間では73%の回収率が得られた。回収率が短時間で向上しない理由は試料細孔内部の水分および塩化カルシウムによる抽出効率の低下を来していると考えられる。
- (3) 細孔水分および塩化カルシウムによるキシレン抽出の効率低下はキシレンと共沸混合物を生成する溶媒を添加して、3時間の抽出を行えば十分影響を緩和できた。7および8塩素体のDXNsの回収率は酢酸については100%、イソプロパノールについては90%、プロパノールについては97%が得られた。これらの添加溶媒の効果は絶大で、この簡易還流加熱法は充分実用に供するものと判断する。

6. 今後の課題

還流加熱抽出法の改良の検討を行い、下記3項目のさらなる改善と検討の必要性が明らかになった。

- (1) 還流抽出法による土壌、底質、飛灰試料への適用性の検討
- (2) 試料に対する塩酸処理の優位性の評価
- (3) 添加溶媒の種類と量の最適化と抽出時間短縮化

以上

4-4 排水中のダイオキシン類分析方法の検討

1. ガラスフィルターろ紙及びC18逆相ディスクを用いた簡易迅速法の検討

1) はじめに

平成8年度に実施された全国の一般ごみ焼却場における総点検調査以降、一般住民のダイオキシン類に関する関心度は急激に高まり、今では、毎日のようにマスコミで取り上げられるまでに至っている。また、平成12年1月15日より施行されたダイオキシン類対策特別措置法により、排出水に10pg-TEQ/Lの排出基準、環境水に1pg-TEQ/Lの環境基準並びに浄水に1pg-TEQ/Lの暫定基準がそれぞれ設定された。これらの基準値に対応するためには、より大量の試料をコンタミなく分析可能な簡易分析方法の開発が急務である。

そこで、持ち帰り水試料並びに現地採取排出水・環境水の場合は20～200L、現地採取水道水の場合は1000～2000L対応可能なダイオキシン類簡易迅速分析方法を開発する目的で、C18逆相ディスクを用いた固相抽出法について検討を試みた。

2) 目的

平成12年1月15日より施行されたダイオキシン類対策特別措置法により定められた、各種基準値に対応するダイオキシン類簡易迅速分析方法を開発する目的で、固相抽出法のうち、多種ポアサイズろ紙とC18逆相ディスクの重層法についてその適用性を検討した。

3) 概要

持ち帰り水試料並びに現地採取排出水・環境水の場合は20～200L、現地採取水道水の場合は1000～2000L対応可能なダイオキシン類簡易迅速分析方法を開発するために、固相抽出法のうち、多種ポアサイズろ紙とC18逆相ディスクの重層法について検討した結果、比較的良好な結果が得られた。

4) 検討結果

(1) 固相抽出装置の検討

加圧タイプのろ過器を用いて、水道圧利用式ろ過（現地水道水採取用）、吸引ろ過（持ち帰り試料用）可能な固相抽出装置並びに現地自動採水装置（排出水及び環境水用）の検討を試みた。

a. 水道圧利用式ろ過装置を用いた実試料データの検討

図4-4-1に示す装置を用いて、平成10年度確立した方法により、実試料データについて検討するとともに、ロット等の通水時間のばらつき因子についても検討した。なお、実試料データについては、3) 現地自動採取装置の項で、Co-PCBsも含めて比較検討的に示した。

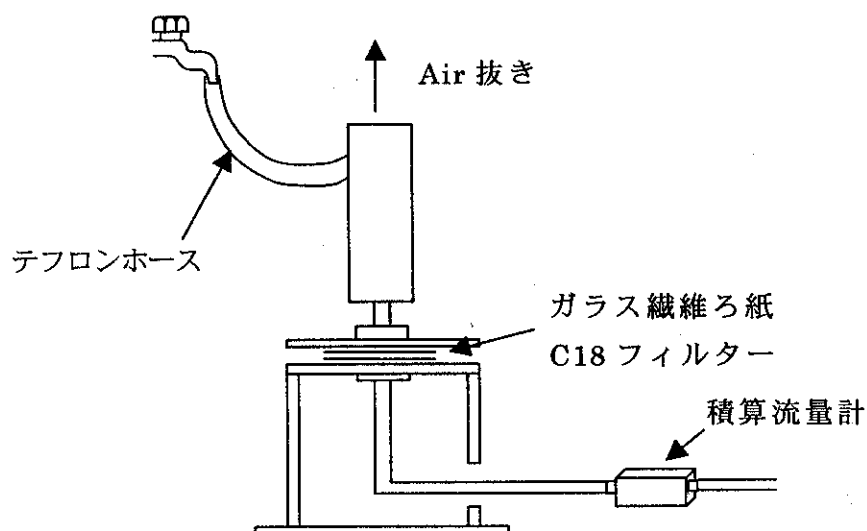


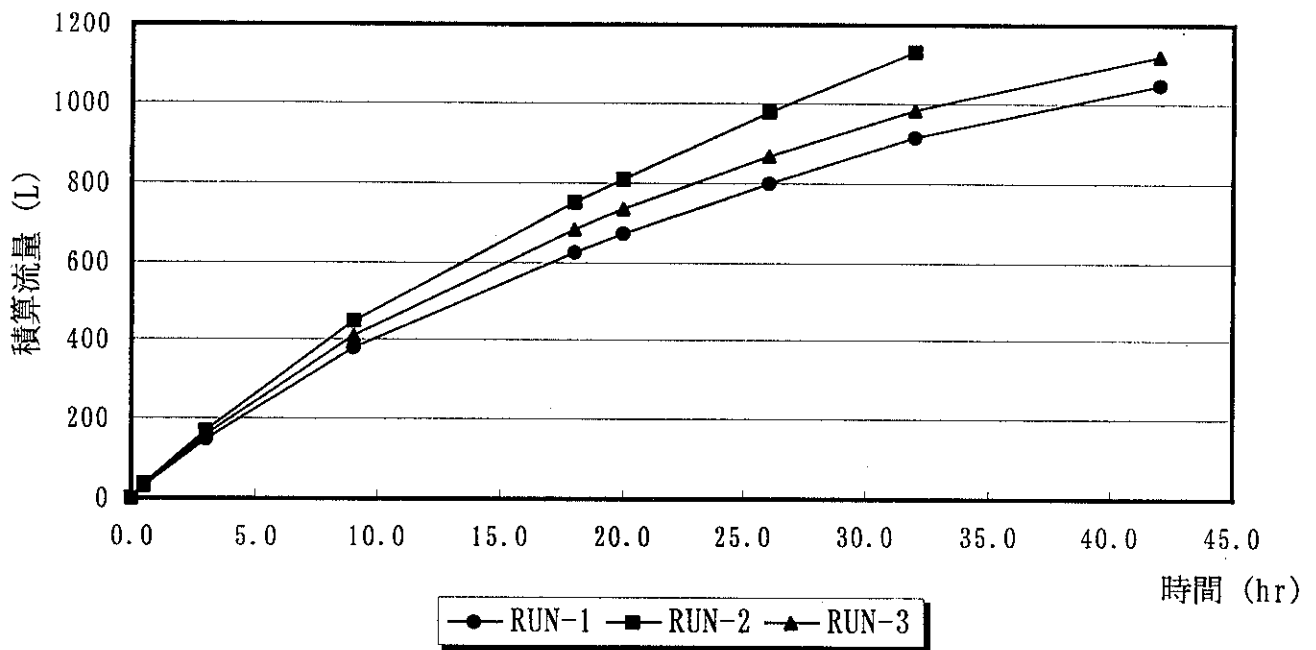
図 4-4-1 水道圧利用式ろ過装置

図4-4-2は、ロットの異なるEmpore Disk FF2枚をろ紙4枚と組み合わせて水道水の通水試験を行ったときのロット間のばらつきを示したものである (Run-1:ロットA, Run-2:ロットB, Run-3:ロットC)。

Empore Disk FFには比較的大きなロット間のばらつきが認められ、その差は、1000Lの通水で1.4倍にも達した。また、同じロット間のばらつきはほとんど認められないことより、製造工程での僅かな違いが原因ではないかと考えられる。

b. 改良型減圧吸引ろ過装置を用いた実試料データの検討

平成10年度確立した方法を用いて、実試料データについて検討した。表4-4-1は、比較的SSの少ない (<5 mg/L) 4種類の環境水を各20L用いて、PCDDs/PCDFsについて検討した結果である。また、図4-4-3は、同試料について各異性体ごとの回収率を比較したものである。



RUN-1~3:ろ紙4枚:F, G, B, D / C18 2枚:Empore Disk FF x2

図4-4-2 水道圧利用式固相法におけるろ紙とC18の最適セットでの再現性比較

表4-4-1 ダイオキシン類測定結果(PCDDs+PCDFs)

	実測濃度 (pg/L)	TEQ (pg-TEQ/L)
A (池水)	52	0.018
B (河川水)	8.0	0.0061
C (谷水)	18	0.011
D (地下水)	1.2	0.000086

表4-4-1より、PCDDs/PCDFsに関しては、コンタミなくかなり低濃度まで適用可能である。一方、図4-4-3の結果から、回収率にばらつきが生じているものの、異性体及び同族体間での傾向が認められないことより、操作上の精度向上による回収率の安定化は可能と推定される。また、今回はSSの比較的少ない試料についての分析結果であるが、今後、多種多様な環境水並びに排水等への適用並びにCo-PCBsについても検討する必要がある。

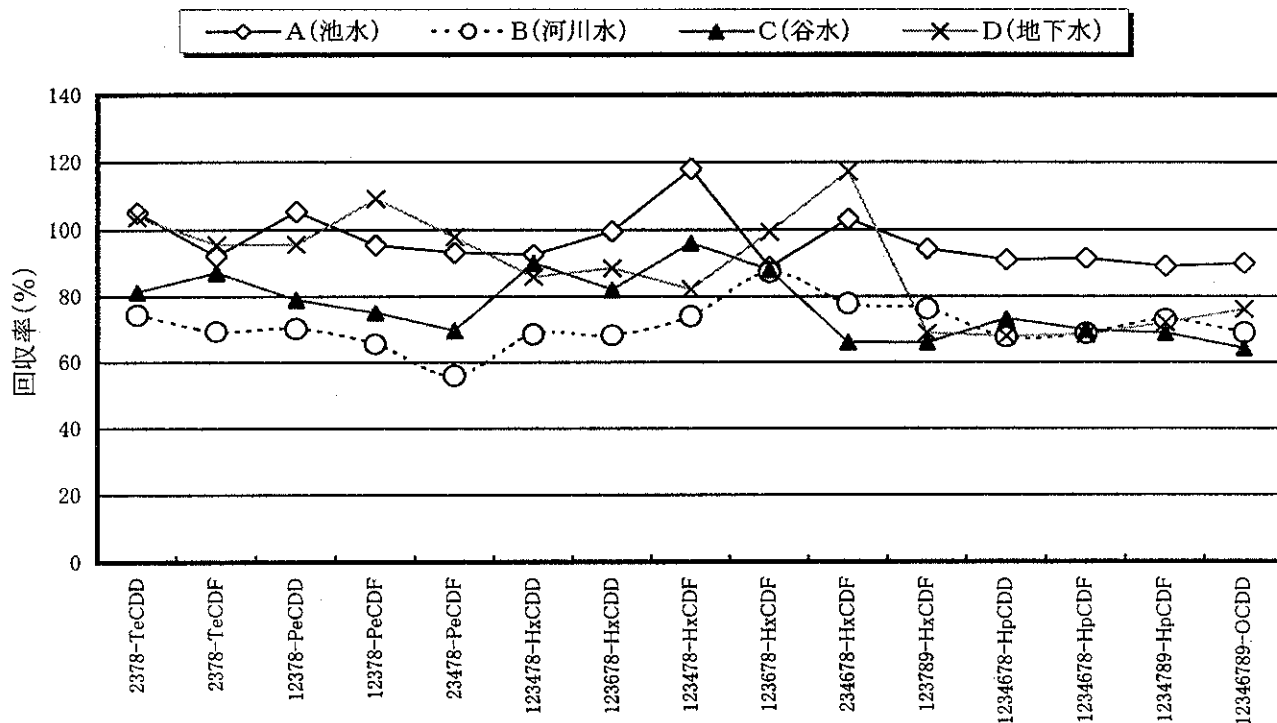


図4-4-3 環境水でのPCDDs/PCDFs回収率の検討

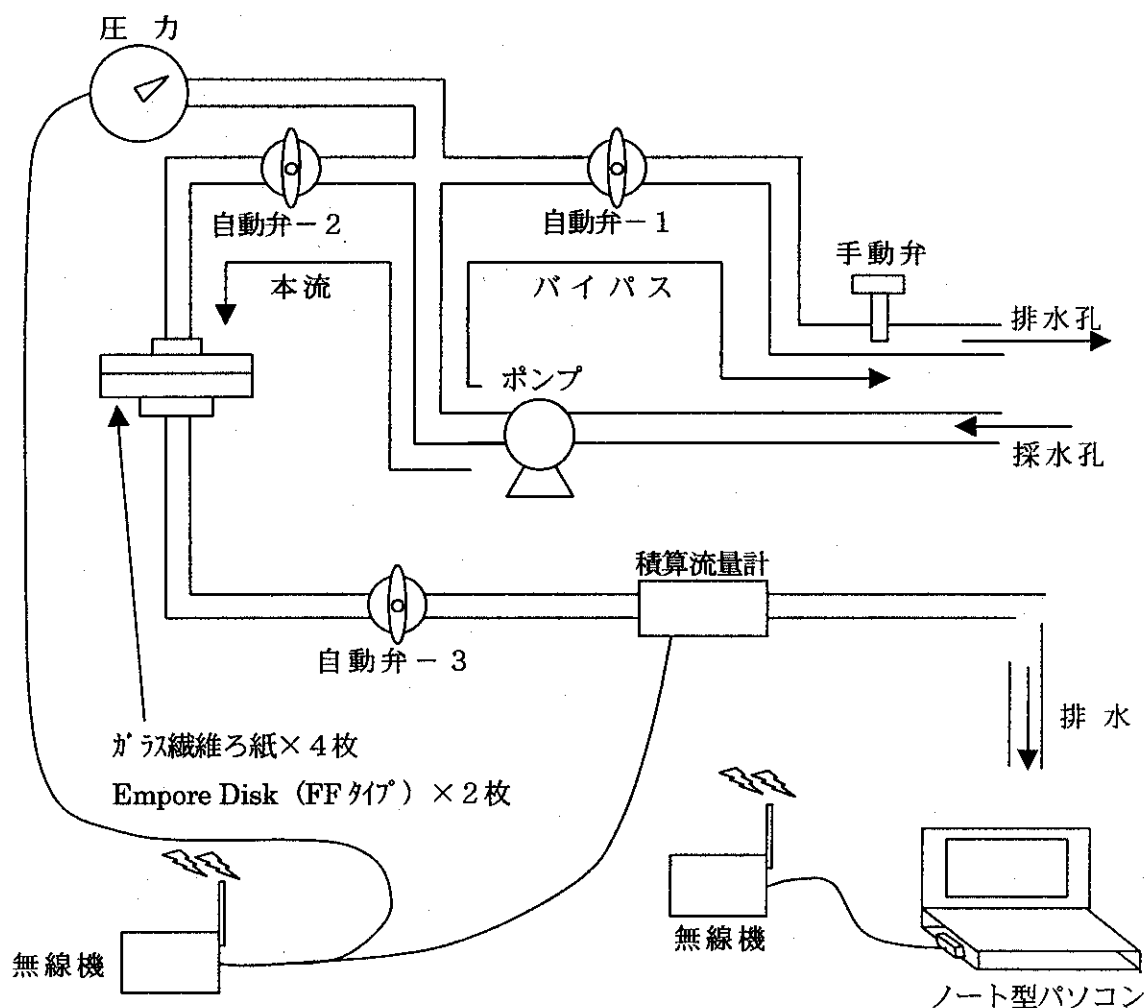
c. 現地自動採取装置についての検討

水道水を蛇口から採取する場合は、上記 a. の水道圧利用式ろ過装置を用いれば、実用化も可能だと考えられる。一方、浄水、井戸水などの飲用に供する水中のダイオキシン類濃度を精度よく分析するためには、200L以上の試料を採水する必要がある。そこで、現地自動採取装置についても、基礎的検討を開始した。

まず、現地採取の場合はあらゆるケースが考えられることより、加圧式ポンプを用いて、自動的に圧力補正可能なシステムとした。これにより、流量低下を最小限に抑ええことができ、水道水では3,000Lの通水を達成した。装置の概要は、図4-4-4に示した通りである。本システムは、採取時間・圧力・積算流量なども無線を通じて、パソコンにデータ転送されるため、エクセルでのデータ管理も可能である。本システムは加圧式のため、通常コンディショニングなしでは、通水できないC18タイプのろ紙でも簡単に通水することが可能である。

そこで、一晚トルエン浸漬洗浄済みのC18をアセトン洗浄後、半乾き状態でセットしたもの（コンディショニングなし）と、それを再度コンディショニングしたもの（コンディショニングあり）を水道圧利用式ろ過装置と比較検討した。そのときの試験条件を表4-4-2に、分析結果を図4-4-5～7に示した。

図4-4-5は、各同族体の存在比率をグラフ化したものであるが、Co-PCBs濃度は、PCDDs/PCDFsに比べて極端に高いため、後者は100倍表示して比較した。この図より、4



<パソコン内で集計可能な項目>

圧力 (kg/cm²)・積算流量 (L)・採取時間 (hr)・採取流量 (L/min)・データ数・開始日時・現在時間・装置内温度 (℃)・ファン (ON or OFF)・浸水警報 (ON or OFF)

<装置総重量>

42.9kg (本体装置部分：31.0kg 本体外側補強部品 (浮き付き)：8.6kg
固相フィルター装着部品：3.3kg)

図 4-4-4 現地自動採取装置の概要

表 4-4-2 各種試験条件一覧表

	水道圧利用式装置	自動採水装置	自動採水装置
採取日	10月6日	9月27日	10月13日
サンプリング時間	7.5時間	7.7時間	8.8時間
積算流量	1024 L	1016 L	1021 L
平均流量 (最大流量～最小流量)	2.28 L/min (3.05~2.09)	2.20 L/min (2.35~2.10)	1.93 L/min (2.10~1.84)
平均圧力 (最小圧力～最大圧力)	1.7 kg·f/cm ²	1.81 kg·f/cm ² (1.64~1.94)	2.18 kg·f/cm ² (1.89~2.30)
コンディショニングの有無	あり	なし	あり
ろ紙洗浄溶媒種及び量		トルエン 50mL アセトン 30mL	
固相ディスク漬け込み溶媒 (漬け込み期間)		トルエン 1000 (一晚)	

ポンプの種類：マグネットギア式 最大流速：4.8 L/min 最大圧力：6 kg·f/cm²

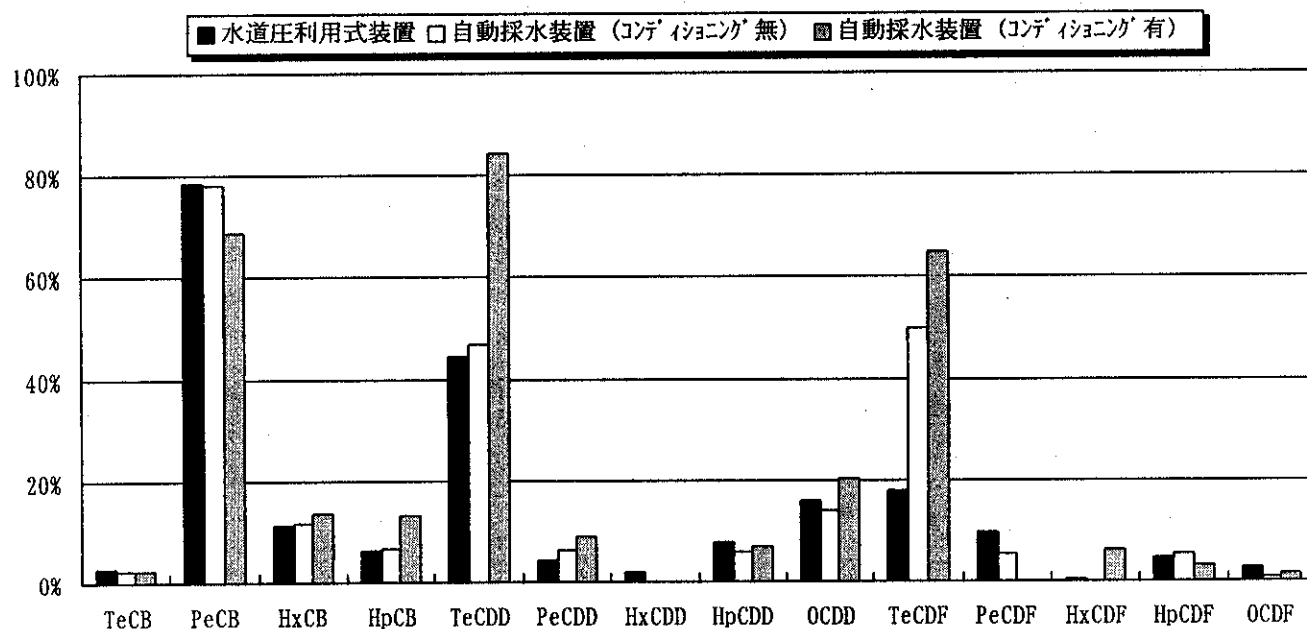


図 4-4-5 水道水中ダイオキシン類の各同族体存在率比較
(PCDD 及び PCDF : ×100 倍表示)