

いずれのグループでも、 O_8 CDD 濃度の増加に伴い、毒性等量 (TEQ) も増加する傾向が認められ、相関係数はグループ1の HRGC/MS で 0.94、Q-MS で 0.94、ECD で 0.92、グループ2の HRGC/MS で 0.99、Q-MS で 0.99、ECD で 0.99 であった。ちなみにグループ3 (平成11年度の結果のみ) 単独の相関係数は、HRGC/MS で 0.97、Q-MS で 0.97、ECD で 0.95 であった。

	y	x1	x2	x3
	TEQ	O8CDD HRGCMS	O8CDD QMS	O8CDD ECD
1	2.2	130	180	160
2	6.1	970	950	990
3	7.0	1800	2100	1900
4	0.32	170	200	190
5	0.087	33	41	48
6	1.2	59	76	71
7	0.54	180	160	190
8	6.5	790	810	780
9	5.0	580	580	560
10	6.9	730	710	690
11	0.14	110	100	100
12	1.6	1100	1100	1000
13	0.76	630	620	640
14	3.0	480	450	470
15	1.8	450	470	500
16	4.5	1100	1000	1200
17	9.2	2200	2200	2200
18	3.2	350	390	380
19	0.81	440	450	410
20	7.2	2000	2000	1900
21	0.024	17	15	19
22	0.019	12	11	16
23	0.10	90	100	110
24	1.5	1300	1300	1400
25	2.1	760	770	800
相関係数		0.791591491	0.788692159	0.784040692

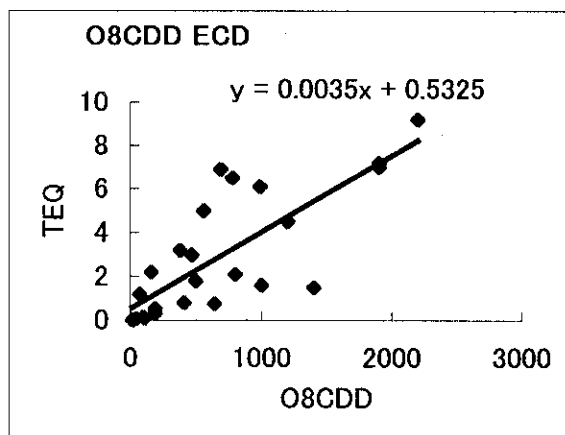
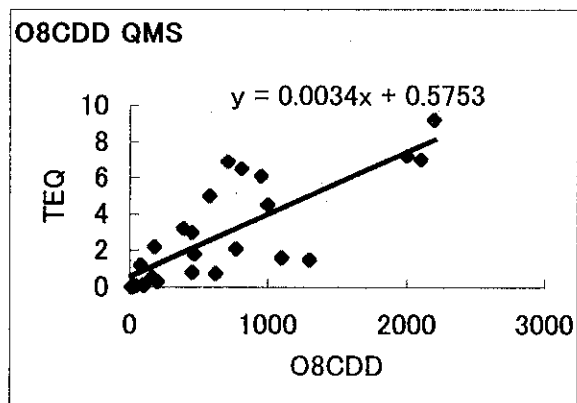
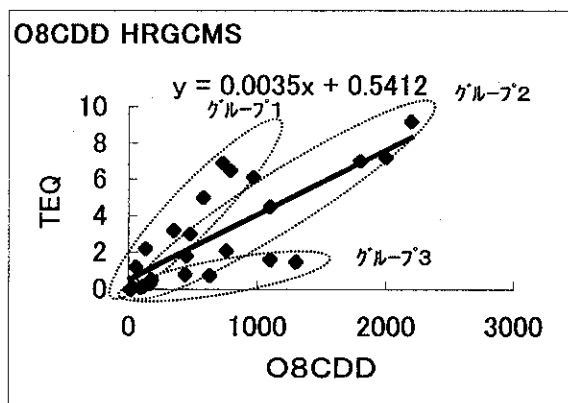


図7-3-14 各試料の濃度および相関関係

(e) 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。

平成10年度に行った検定結果では HRGC/MS による 1,3,6,8- T_4 CDD と毒性等量との相関関係は水田土壌、都市土壌とも有意水準5%、1%で正の相関関係は認められなかった。

O_8 CDD と毒性等量との相関関係は水田土壌で、HRGC/MS、Q-MS、ECD のいずれの処理工程においても有意水準5%、1%で正の相関関係が認められた。一方都市土壌においてはいずれの場合にも有意水準5%でしか正の相関関係が認められず、若干精度が落ちた。

平成11年度に行った全試料(25)についての、 O_8 CDD 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。

また、平成10年度の結果を平成11年度のグループ1（都市土壌）とグループ2（都市土壌－水田土壌の中間）に追加して分類した結果では、両グループとも O_8 CDD 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。

(5) 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、HRGC/MS を用いて定量した O_8 CDD の定量値と、Q-MS、ECD を用いた各処理工程における O_8 CDD の定量値はよく一致しており、硫酸処理まで行っておけば、Q-MS、ECD で HRGC/MS と同等の定量値を得られることが確認できた。

b. 回帰係数の検定結果について

平成10年度の回帰係数の検定の結果では、特定の異性体として分析を行った O_8 CDD については、水田土壌で5%および1%の有意水準で正の相関関係が認められたが、都市土壌では1%の有意水準では正の相関関係は認められなかった。

HRGC-MS による総ダイオキシン類から毒性等量を推定することが最も精度が高いといえるが、簡易分析法の開発という観点からははざれることになり、Q-MS あるいは ECD を用いた簡易的な手法で毒性等量を推定することが最良であり、データを蓄積し、精度をあげていくことにより、毒性等量をより精度よく推定することが必要である。

そこで、平成11年度においては、特に低濃度領域の精度を向上させることを目的としてデータの蓄積を行ったが、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_8 CDD の間には有意水準1%で正の相関関係は認められたものの、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_4 CDD、 O_8 CDD 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り、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。

平成11年度に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_8 CDD の間に正の相関関係が認められ、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_8 CDD 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。

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_8 CDD 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。

（6） まとめ

以上の結果から、土壌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。

別紙 文献調査一覧表

No.	タイトル	著者 文献	分析方法	抽出方法	クリーンアップ法	特記
1	土壌及び下水汚泥の分析 Die Analytik von Boden und Klaerschlämmen	STOCK H-D, ALBERT J (Landesumweltamt NRW Essen) B0081A Vol. 47, No. 3 A26-A31 1995	高分解能GC/MSD 0.000001- 0.000010mgTQ/kg	ソックスレー抽出 (HPLC)	シリカ・7Mシカム	PAH, PCB, PCDD/F, AOX, EOXなどの 分析方法, 試料処理法, 検出方法
2	加速溶媒抽出 (ASE) を用いた環境試料 からのポリブタジエン・p-ジイソチン及び ネオプレン・p-ジイソチンの抽出	RICHTER B, EZZELL J L, KNOWLES D E HOEFLER F (Dionex Corp., Utah USA) E0843A Vol. 34, No. 5/7 975-987 1997	高分解能GC/MS	加速溶媒抽出 25分以下/ 10g 溶媒量 15ml/試料	多層シリカ・7Mシカム	ソックスレー抽出と比較
3	火災残留物中のポリブタジエン・p- ジイソチン及びp-ジイソチンの迅速分析法	HARMS M, LORENZ W, RAHADIR M (Technische Univ. Braunschweig) D0580A Vol. 39, No. 8 724-729 1995	高分解能GC/MS	超音波抽出処理 (30min) ペン シカ性の7Mシカムのみ		すす試料では共存する多量の妨害 物質が測定に影響
4	漁組織中の多塩素化ジブテン・p-ジイソチン とジブテン・p-ジイソチンの迅速分析法	KING T L, UTHE J F (Physical and Chemical Sciences Branch, Dep. Fisheries and Oceans, Nova Scotia, CAN) cal. Sciences Branch, Dep. Fisheries and Oceans, Nova Scotia, CAN) A0392A Vol. 118, No. 10	低分解能GC/MS	加水分解後, ペン抽出	ゲル浸透クロマトグラフィー	漁貝類組織中の迅速分析
5	中国の工業用ペンタクロロフェニール中のダイオキシン Dioxins in Chinese technical pentachlorophenols	JIANG K, CHEN Y, XU X (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing CHN) E0843A Vol. 25, No. 7/10 1493-1497 1992	MS/MS 20pg	前処理なし		工業用ペンタクロロフェニール中のPCDD及び PCDFの迅速分析
6	土壌中の優先的に取り組むべき有機汚 染物質の検出及び定量限界	TERVITZE K, KOEDEL R, ALDAG R, HANEL J, HEIN D, KELLER E, KLEIN M, KUHN G, VON DER TRECK K L (Berlin, DEU) E0843A Vol. 31, No. 4 3051-3083 1995	高分解能GC/MS U.S. EPA CLP U.S. EPA CLP PCB 0.5g/kg 4-6CDD/F 0.2ng/kg 7-8CDD/F 5ng/kg		U.S. EPA CLP	7Mシリカ・7Mシリカ, DDT, HCB, HCH, PAH PCB, PCDD/PCDFの検出限界と定量限界
7	多塩素化ジブテン・p-ジイソチンとジブテン・p- ジイソチンの大気沈降を土壌から推定する方法	BRZUZY L P, HITES R A (Indiana Univ., Indiana) B0839A Vol. 29, No. 8 2090-2098 1995	高分解能GC/MS	ソックスレー抽出 (300ml 2-propanol 24h) (300ml dichloromethane 24h)	シリカ・7Mシカム	上部15cmに80%が含まれ, 有機炭素と 相関がある。
8	土壌の試料採取 Soil sampling	FORTUNATI G U (Studio di Ingegneria Ambientale, Milano, ITA) E0425A Vol. 348, No. 1/2 86-100 1994				Sevesoの工場での土壌シリカ法の検討
9	国際QA/QCプログラムにおけるPCDD/ PCDF土壌標準	KEITH L H, NICHOLS A W, (Radian Corp., TX) E0843A Vol. 25, No. 7/10 1333-1341 1992	GC/MS			GC/MS測定などに使用する全17種類 の異性体添加土壌と無添加 (天然) 土壌 の調整法
10	高沸点のPCDD類及びPCDF類を含む銅ス ラグで汚染された表層土壌についてのペ ントクロロ芳香族化合物の定量に基づいたシ リカ法	DOERING J, DAMBERG M, GAMRADT A (ALCONTRAL GmbH, Bremen, DEU) E0843A Vol. 25, No. 6 755-762 1992	キャピラリーCD	溶媒抽出 (メト10ml, ペン50ml) 蒸留水500mlで洗浄後Na ₂ SO ₄ で 脱水直接分析		TCDD等固体濃度と全てのペンクロロ芳香族化 合物濃度の相関 r>0.96 (n=34)
11	生体および非生体試料中のPCB同族体 77, 126, 169の測定方法	HARRAD S J, SEWART A S, BOUNPHREY R DUARTE-DAVIDSON R, JONES K C (Lancaster Univ., Lancaster, GBR) E0843A Vol. 24, No. 8 1147-1154 1992	高分解能GC/MS	シリカ抽出8-12h ペン/アセトン	多層シリカ・7Mシリカ シリカ	母乳, 脂肪組織, 鳥類の組織, 土壌, 下水 汚泥等の分析, 定量方法 0-位置換PCBの分離にシリカを利用
12	残存及び堆積物中のPCDD及びPCDFの同 族体特異分析用ブローノールの研究所内及 び研究所間の比較	CLARKE N, CLARKE J H (Eckenfelder Inc., Tennessee, USA) E0843A Vol. 23, No. 8/10 991-1000 1991	低分解能GC/MS	ソックスレー抽出 (16h)		シリカ抽出-高分解能GC-MS分析法と 良い一致を示す
13	大過剰の塩素化炭化水素の存在下にお ける土壌中の2, 3, 7, 8-テトラクロロジブテン p-ジイソチンの定量	KOCAN A (Research Inst. Preventive Me dicine, Bratislava) B0288A Vol. 56, No. 6 1221-1227 1991	高分解能GC/MS 10ppt		硝酸銀で処理した多層シリカ シリカ・7Mシカム	農業, 加工食品の製造設備周辺の土壌の 定量方法

7-3-2 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。

本研究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、現有設備で対応可能な（１）塩酸処理、ソックスレー抽出および液／液抽出工程を還流抽出法に代替する一括抽出化、（２）高山、宮田ら¹⁾が発表している硫酸処理、シリカゲルカラムクロマトグラフィ、アルミナカラムクロマトグラフィ等のミニカラム法の改良による時間短縮化等を計る事を目的とした。

2. 技術開発動向調査

科学文献速報データベースの過去10年間について、JICSTによって検索を行った。

ダイオキシン類の分析法の前処理に関する文献で、簡易前処理に関するものは非常に少ないが、その中では分離精製および抽出等の研究例が参考^{1)~7)}になった。

3. 実験方法

（１）焼却灰試料の調製

焼却灰は還流抽出法の検討用基準試料とするために調製した。採取した焼却灰約500gをJIS30メッシュ（0.5mm）以下に粉碎、混合し、クリーンドラフト内で風乾した後、これを分析機関2社で分析を行い焼却灰基準試料とした。

（２）液体試料の調製

液体試料はクリーンアップ法の検討用基準試料とするために調製した。公定法に準拠し、焼却灰試料150gを塩酸処理後、ろ過洗浄し、残渣を風乾した後、トルエンでソックスレー抽出した。

ろ過液および洗浄液はトルエンによる液／液振とう抽出を行い、ソックスレー抽出液と合わせてエバポレーターで濃縮したのち、100mlのメスフラスコに移し入れてトルエンでメスアップした。この抽出・濃縮液は分析機関2社で分析を行い液体基準試料とした。

（３）還流抽出法およびクリーンアップ法

還流抽出法およびクリーンアップ法の実験は図7-3-15, 17および18に示す操作手順に従って行った。

4. 検討結果

1) 還流抽出法の検討

還流抽出法の検討はH10年度に第一ステップとして、標準焼却灰試料を用いて塩酸、アセトン、トルエンが同時に共存する系において、加熱抽出時間に対するダイオキシン類の抽出効率の検討を行った。その結果、ダイオキシン類の抽出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ず16時間の加熱還流においても回収率約49%で低い値であった。

H11年度はこの点を改善するため、第二ステップとして、トルエンの代わりに沸点の高いキシ

レンを抽出溶媒に選定し、塩酸相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。結果は図7-3-16に示すように9時間の抽出に於いて回収率約73%を得ることが出来たがフラスコの器壁には試料中に生成した塩化カルシウムの多水塩による物と思われる固着が確認された。この試料の固着はダイオキシン類の抽出効率を阻害する要因と考えられた。

そのため、第三ステップとして、塩化カルシウムの結晶水の除去を目的に、塩酸よりも沸点が高く水溶性である酢酸およびブタノール等を添加したキシレン還流抽出法の検討を行った。

結果は表7-3-6に示すように、3時間の抽出に於いて回収率95%以上が得られ、定量的な簡易抽出法を確立することができた。

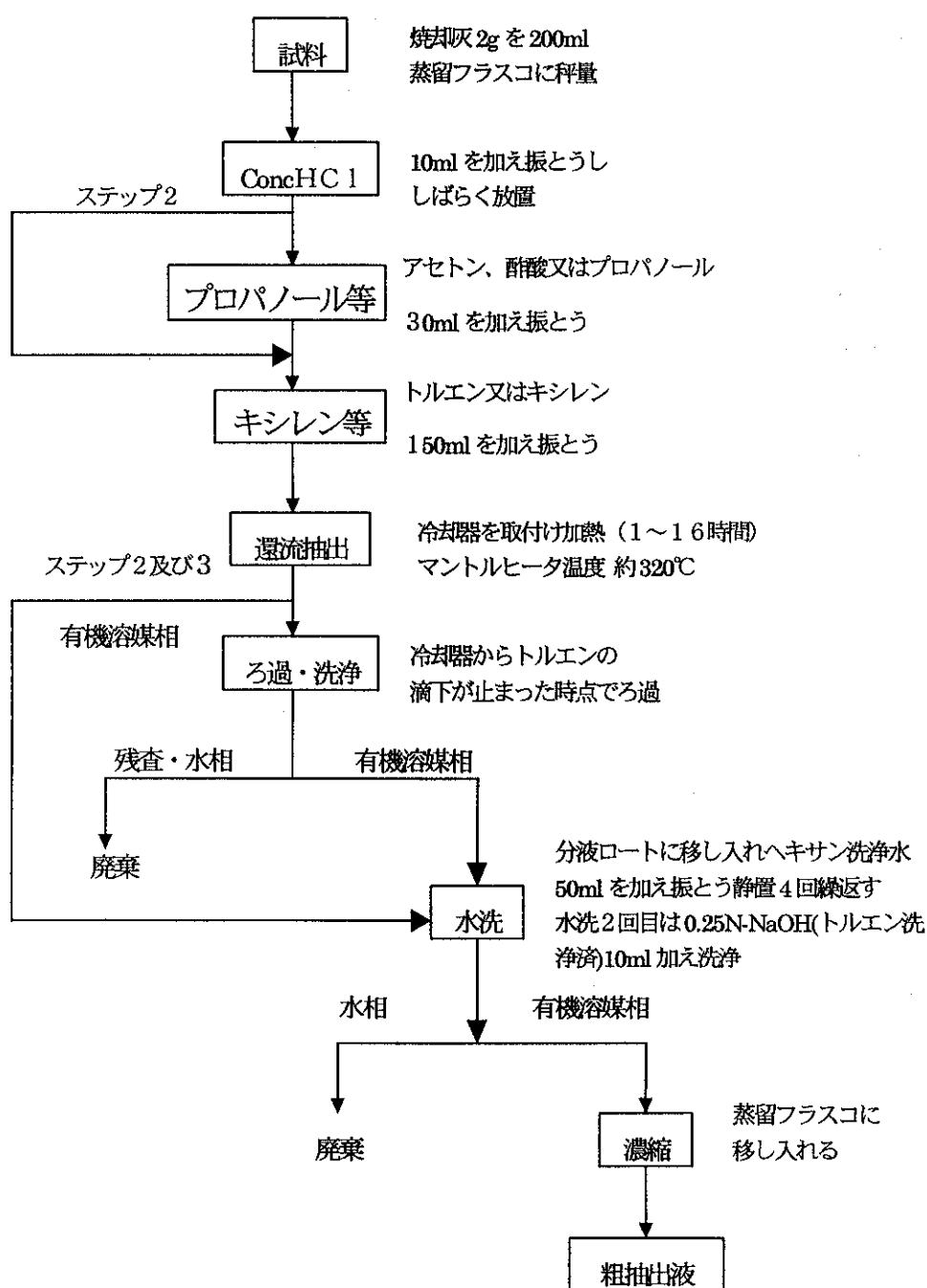


図7-3-15 還流抽出法の操作フロー

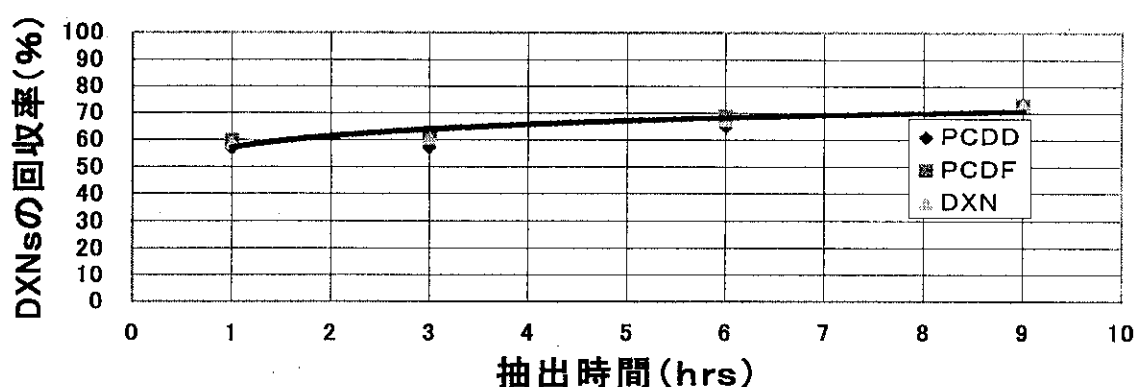


図7-3-16 キシレンによるDXNs抽出時間と回収率の関係

表7-3-6 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-H ₇ CDD	87.0	92.8	97.6
H ₇ CDDs	87.7	91.5	100.3
O ₈ CDD	93.4	99.3	102.7
Total PCDDs	91.0	96.1	101.7
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	86.7	100.6	94.2
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	83.6	97.6	108.5
H ₇ CDFs	86.4	98.0	99.8
O ₈ CDF	87.7	99.8	105.7
Total PCDFs	86.9	98.6	101.9
Total (PCDDs+PCDFs)	90.0	96.8	101.7

2) シリカゲルクリーンアップ法の検討

シリカゲルクリーンアップの操作は多層シリカゲルクロマトグラフィーに用いられている 10% (w/w)AgNO₃/シリカゲルと 44%(w/w)H₂SO₄/シリカゲルをバッチ法で行った。

粗抽出液に対するシリカゲルの添加量は振とう後の検液の着色が認められた時には少量追加して調整した。 10%(w/w)AgNO₃/シリカゲルおよび 44%(w/w)H₂SO₄/シリカゲル処理（検液が無色になるまで振とう）を行った後のDXNの回収はそれぞれヘキサン 1 ml で4回洗浄する事で約 100%が得られた。

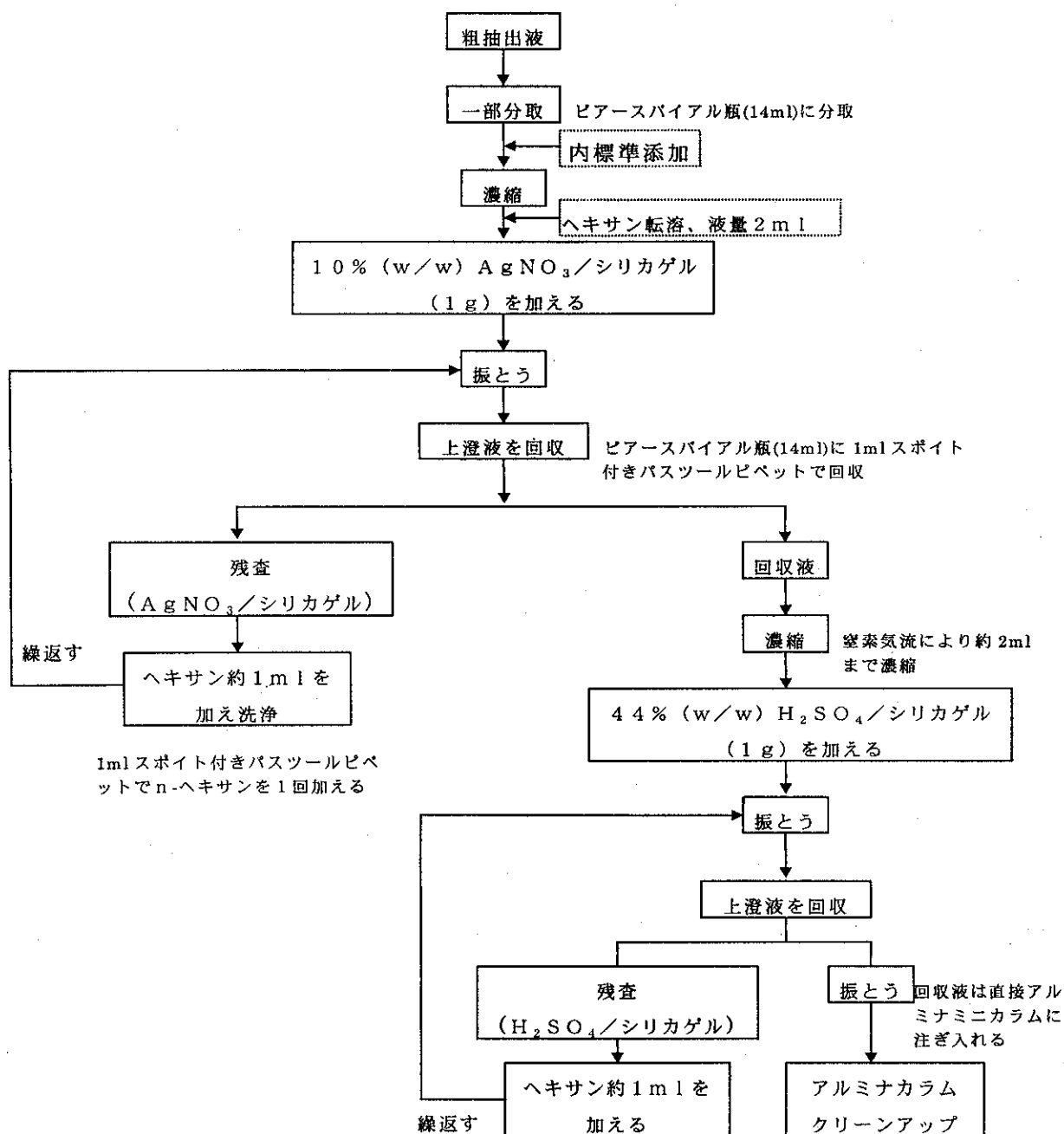


図 7-3-17 シリカゲルクリーンアップ操作フロー

3) アルミナミカラムクリーンアップ法の検討

(1) アルミナミカラム分画試験

図 7-3-18 に示すアルミナミカラムによる PCBs および DXNs の分画試験を行った。

PCBs の溶出液量と回収率の関係は図 7-3-19 に示す。PCBs は 2% ジクロロメタン - n-ヘキサン 溶媒 10ml の溶出で、99.5% 以上が回収され、14ml では 100% が回収された。この溶出液から DXNs は、全て検出されなかった。

PCDDs および PCDFs の溶出液量と回収率の関係は図 7-3-20 に示す。PCDDs および PCDFs はともに、4 塩素体から 8 塩素体になるに従って、溶出が遅くなり、テーリングする。

50%ジクロロメタン- n-ヘキサン溶媒を用い、1,3,6,8-四塩素化物は4ml、8塩素化物(O_8 CDF)は10ml、(O_8 CDD)は12mlでそれぞれ100%回収された。

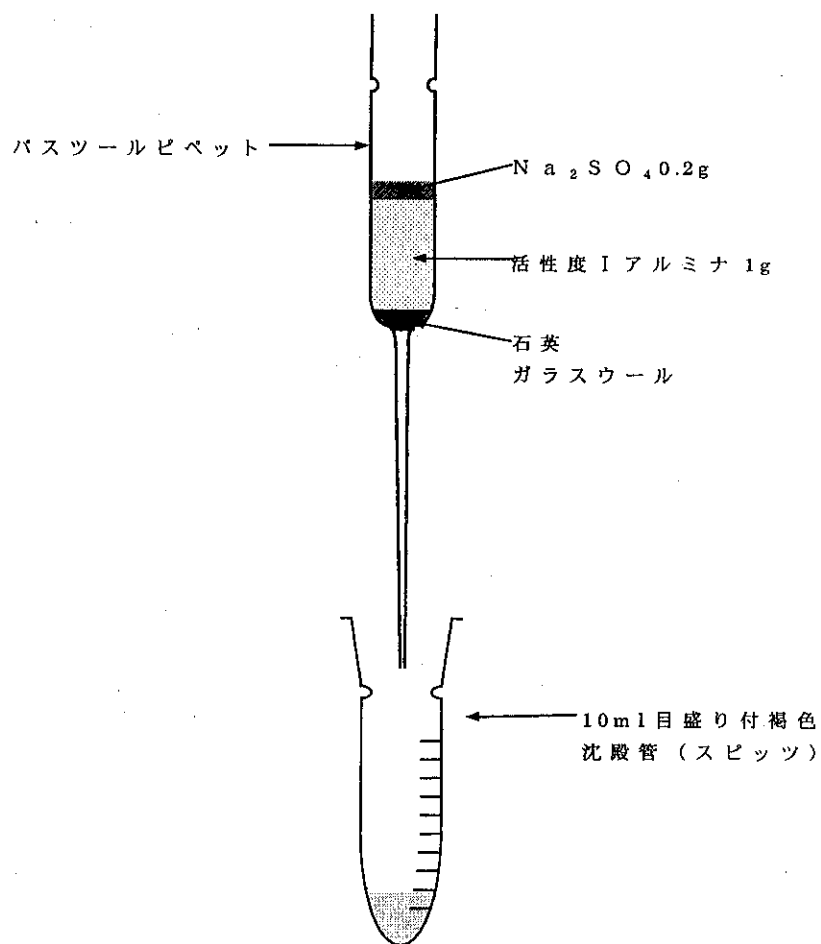


図 7-3-18 アルミナミニカラムクリーンアップ方法図

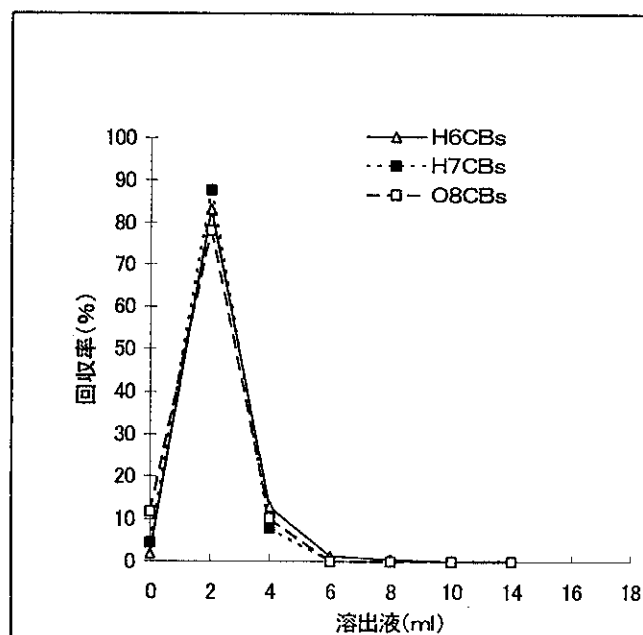
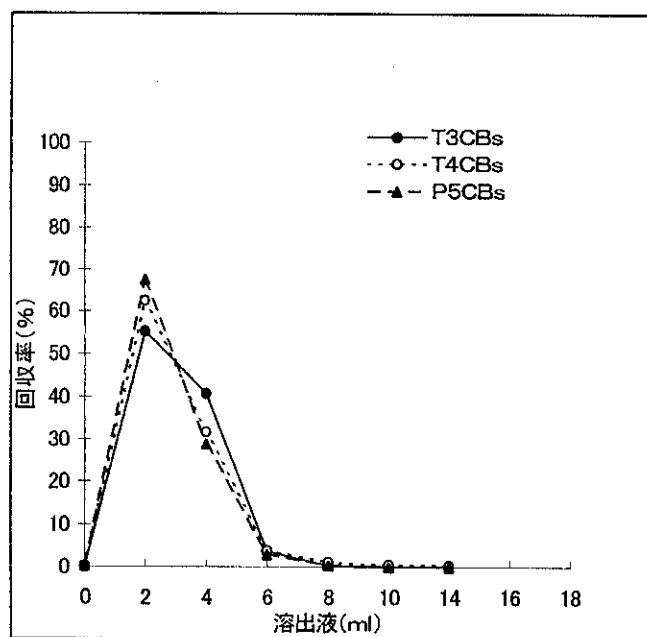


図 7-3-19 2%ジクロロメタン- n-ヘキサン溶媒によるPCBs分画試験結果

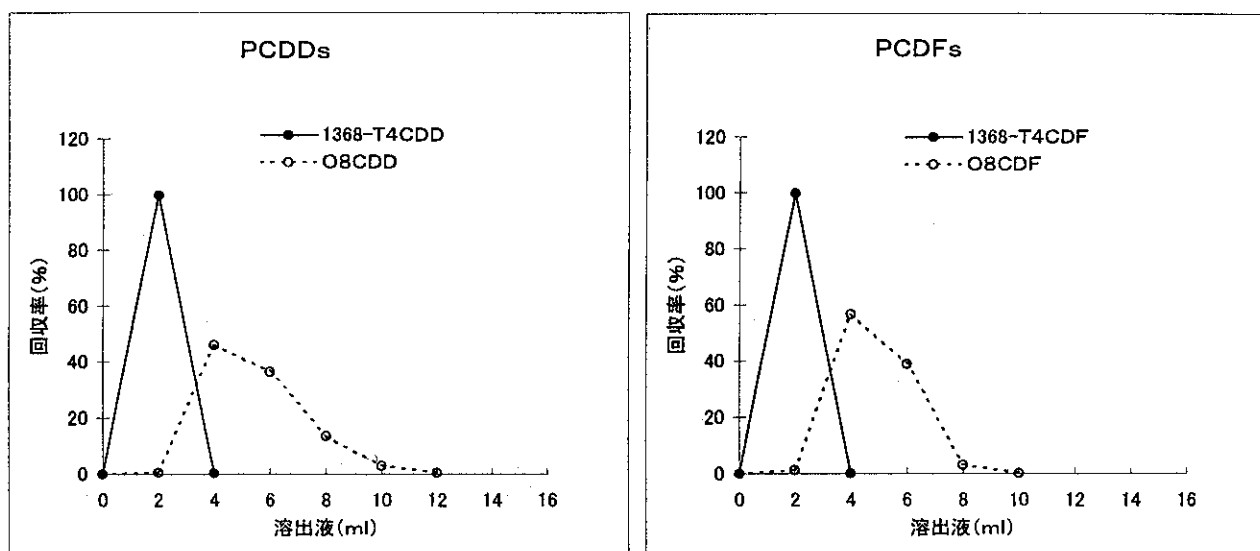


図 7-3-20 50%ジクロロメタン-*n*-ヘキサン溶媒による
T₄およびO₈PCDDsおよびPCDFs分画試験結果

(2) 抽出液基準試料によるクリーンアップ工程の信頼性確認

クリーンアップ工程の一連の信頼性を確認するために、抽出液基準試料による回収率の検討を行った。結果は表 7-3-7 に示す。

3 回の実験のバラツキは小さく、PCDDs の変動係数率 (標準偏差: 1 σ) については約 2%、PCDFs については約 1% が得られた。PCDDs と PCDFs の総和については約 2% が得られた。

基準値に対する平均回収率は PCDDs については約 80%、PCDFs については 88% で、PCDDs および PCDFs の総和については 84% が得られた。なお内標準物質の回収率 (ピーク面積比) は、85%~120% で平均 102% であった。

本一連のクリーンアップ操作は 4 時間以内で終了できた。

5. まとめ

「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」の抽出工程およびクリーンアップ工程の簡略・迅速法について検討を行った。

- ① 抽出工程では、試料の秤量から粗抽出液調製まで一括処理する方法 (還流抽出法) の検討を行い塩酸、プロパノールの共存下でキシレンによる 3 時間還流抽出を行うことで回収率は 95% 以上の満足すべき結果が得られた。
- ② クリーンアップ工程では、検液に直接 AgNO₃/シリカゲルおよび H₂SO₄/シリカゲルを加え振とうする方法およびパスツールピペットを用いたアルミナカラム法を検討し、回収率 85% の方法を確立した。
- ③ クリーンアップ工程の所要時間は、4 時間以内で従来の約 1/3 に短縮できた。また分析器具は、ピアースバイアル瓶とパスツールピペット (使い捨て) のみで、器具の洗浄もピアースバイアル瓶だけである。使用する *n*-ヘキサンは、約 35 ml/検体およびジクロロメタンは、約 5 ml/検体で、有機溶媒の使用量も極めて少なく、経済的である。

表7-3-7 抽出液基準試料の分析結果

	分析項目	抽出液基準値	実験 1	実験 2	実験 3
ダイオキシン	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	0.95	0.79	0.79	0.82
	T ₄ CDDs	56	37	39	37
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	9.5	8.4	8.1	8.4
	P ₅ CDDs	150	130	130	130
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	19	16	15	16
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	37	27	27	28
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	27	22	22	22
	H ₆ CDDs	390	310	320	305
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	340	270	260	270
	H ₇ CDDs	640	490	470	500
	O ₈ CDD	880	730	730	650
	Total PCDDs	2120	1700	1690	1620
ジベンゾフラン	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	3.6	3.2	3.1	3.1
	T ₄ DCFs	120	110	100	100
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	14	14	14	14
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	20	16	16	17
	P ₅ CDFs	230	220	210	220
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	36	30	30	30
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	34	30	32	31
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	2.8	4.5	4.1	4.6
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	56	50	49	49
	H ₆ CDFs	410	320	340	320
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	240	240	230	230
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	26	26	25	26
	H ₇ CDFs	390	400	390	400
	O ₈ CDF	210	180	170	170
	Total PCDFs	1360	1230	1210	1210
Total PCDDs + Total PCDFs		3480	2930	2900	2830

注 1 実測濃度：ダイオキシン、ジベンゾフラン濃度 (ng/ml)

6. 今後の課題

H9年度から3年間の研究を行い、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) クリーンアップ行程のさらなる簡易迅速化

7. 文献

- 1) 高山幸司、宮田秀明、味村真弓、尾垣淳治、樫本 隆：都市焼却場試料中のPCDDs, PCDFs及びポリ塩化ベンゼン迅速分析法., 衛生化学, 34(3), 231-236(1988)

7-3-3 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

排水中低濃度ダイオキシン類の分析依頼の急増並びにダイオキシン類対策特別措置法（平成12年1月15日施行）での新設基準値対応ダイオキシン類簡易迅速分析法の開発を目的として、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。

3) 概要

初年度の文献調査で現存固相抽出法の問題点並びに注意点を整理し、2年目以降で以下の検討を行った。すなわち、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、水道水では実用可能な方法が確立できた。

4) 検討結果

(1) 固相抽出剤の検討並びに水道圧利用式ろ過装置（現地採取）の検討

固相抽出剤として3M製Empore Disk 90mmのFast Flowタイプ（以下、FFタイプ

と略す) とスペルコ製 ENVI DISK 90mm を比較検討した結果、前者の通水スピードは、後者より少なくとも 1.5 倍速いことが明らかになった。また、水道水と言えども鉄錆等の固形物を多く含むことより、通水量を増加させるには、ろ紙での固形分除去が不可欠である。そこで、図 7-3-21 の装置を用いて各種検討を繰り返した結果、各種ポアサイズろ紙 4 枚と FF1 枚を重層したセット (以下、最適セットと略す) で破過なく 1200L の水道水を処理可能な系を確立した。また、この系はろ紙径を 100mm にアップすることにより、2000L 採取も可能である。一方、FF タイプのロット間の通水スピードにおけるばらつきは 1000L 通水で 1.4 倍にも達することが判明した。

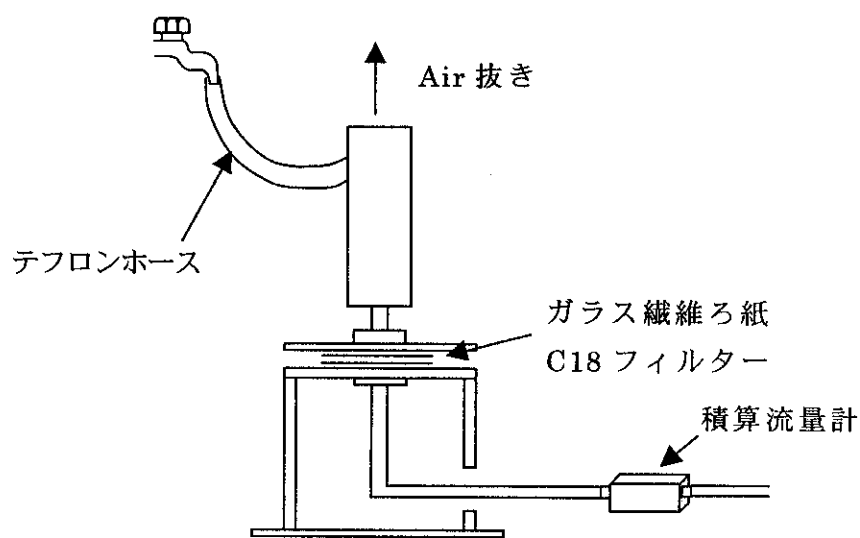


図 7-3-21 水道圧利用式ろ過装置

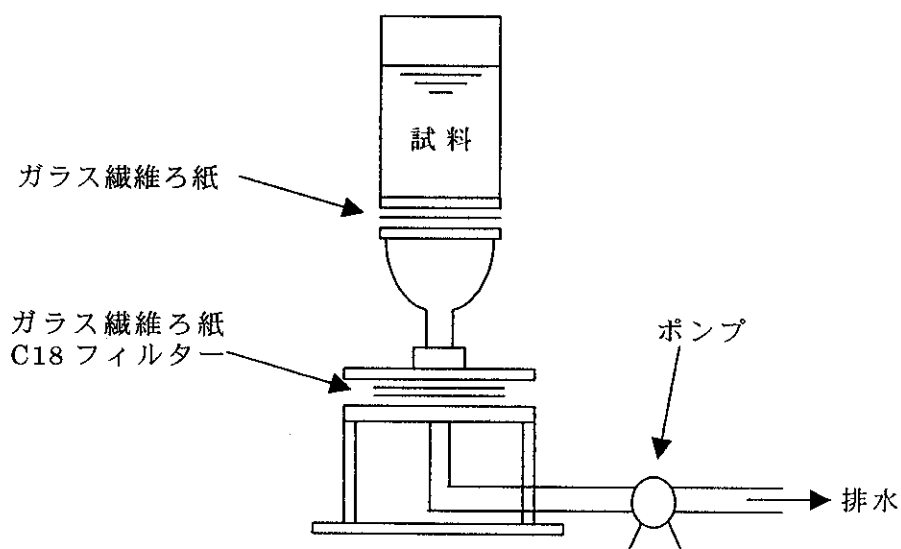


図 7-3-22 改良型減圧吸引ろ過装置

(2) 改良型減圧吸引ろ過装置（持帰り試料用）の検討

大阪府立公衆衛生研究所の渡辺先生が開発された吸引ろ過装置を改良して、図 7-3-22 に示すような 20～200L の持帰り試料水に対応可能な装置の開発を試みた。排水及び環境水 20L 処理では破過の危険性を考慮して、上記最適セットの FF を 2 枚に増やした系で検討した。その結果、コンタミなくかなり低濃度まで適用可能であることが判明したが、採取量を 200L まで増加させるには、100mm 系への変更以外に加圧式の適用等のさらなる改良が必要と考えられる。

(3) 現地自動採水装置（排水及び環境水用）の検討

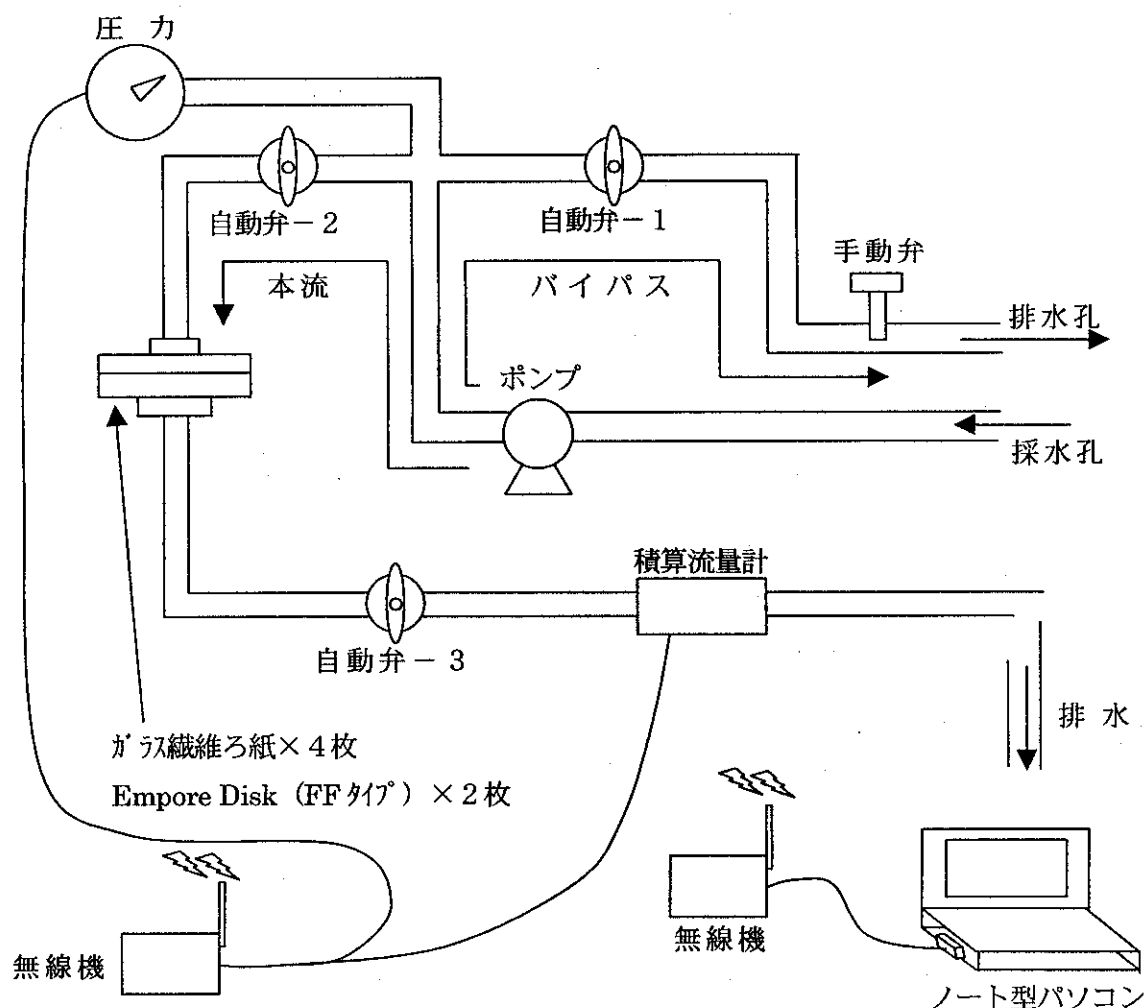
浄水、井戸水などの飲用に供する水中のダイオキシン類濃度を精度よく分析するためには、200L 以上の試料を現地でコンタミなく採水する必要がある。そこで、現地自動採取装置についても、基礎的検討を開始した。

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押さえることができ、水道水では 3,000L の通水を達成した。装置の概要は、図 7-3-23 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 C 18 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 C 18 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 7-3-8 に、分析結果を図 7-3-24～26 に示した。

図 7-3-24 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 塩化の PCDDs/PCDFs で多少違いは認められるが、3 試験共にほぼ類似のパターンを示した。また、異性体パターンを比較するために、図 7-3-25 は各化合物のメインピークを 100% としてグラフ化した。これより、Co-PCBs、PCDDs 及び PCDFs のメインピークは 3 試験ともそれぞれ #118、1,3,6,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCDF であり、他の異性体パターンも比較的類似した結果が得られた。一方、図 7-3-26 は、自動採水装置におけるサンプリングスパイクの部位別トラップ率をグラフ化したものである。本結果より、すべての異性体において、ほとんどが C 18 の 1 枚目に存在しており、高塩素化程ろ紙でのトラップ率が増加する傾向が認められた。また、コンディショニングなしでの Co-PCBs を含めたダイオキシン類の各異性体別回収率は、70～105% の範囲に収まった。

以上のことより、加圧方式の場合、アセトンで湿った状態を維持すれば、再度コンディショニングなしで採水可能と考えられ、水道圧利用式へも適用できると推測される。今後、自動採水装置を用いた環境水への適用性の検討が早急に望まれるところである。



<パソコン内で集計可能な項目>

圧力 (kg/cm^2)・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 ($^{\circ}\text{C}$)・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-装着部品: 3.3kg)

図 7-3-23 現地自動採取装置の概要

表 7-3-8 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 2 7 日	1 0 月 1 3 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

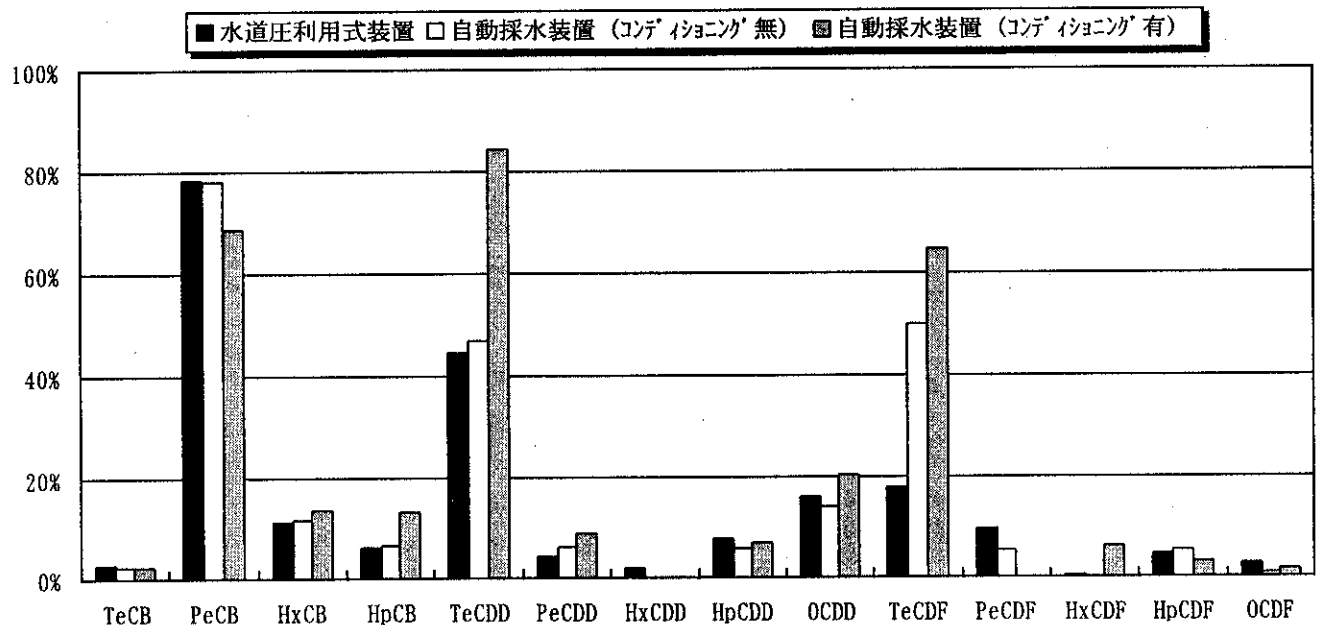


図 7-3-24 水道水中ダイオキシン類の各同族体存在率比較
(PCDD 及び PCDF : ×100 倍表示)

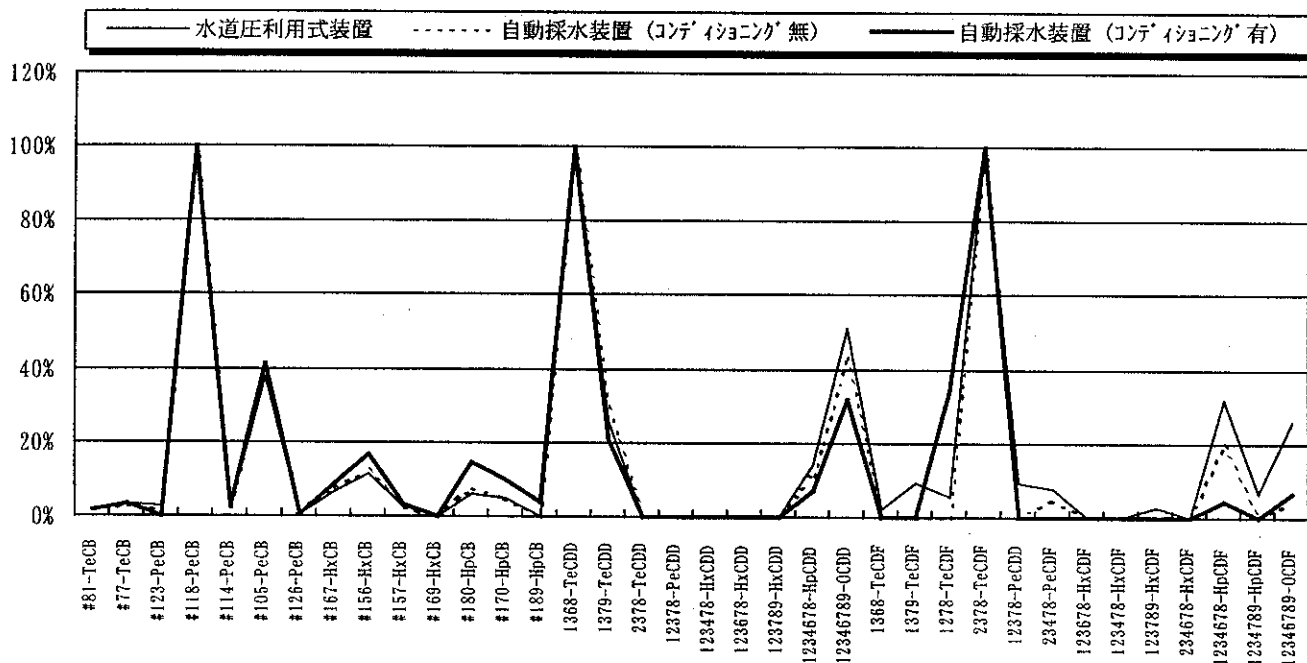


図 7-3-25 水道水中ダイオキシン類の各異性体存在率比較 (各化合物のマイレ-ク=100%)

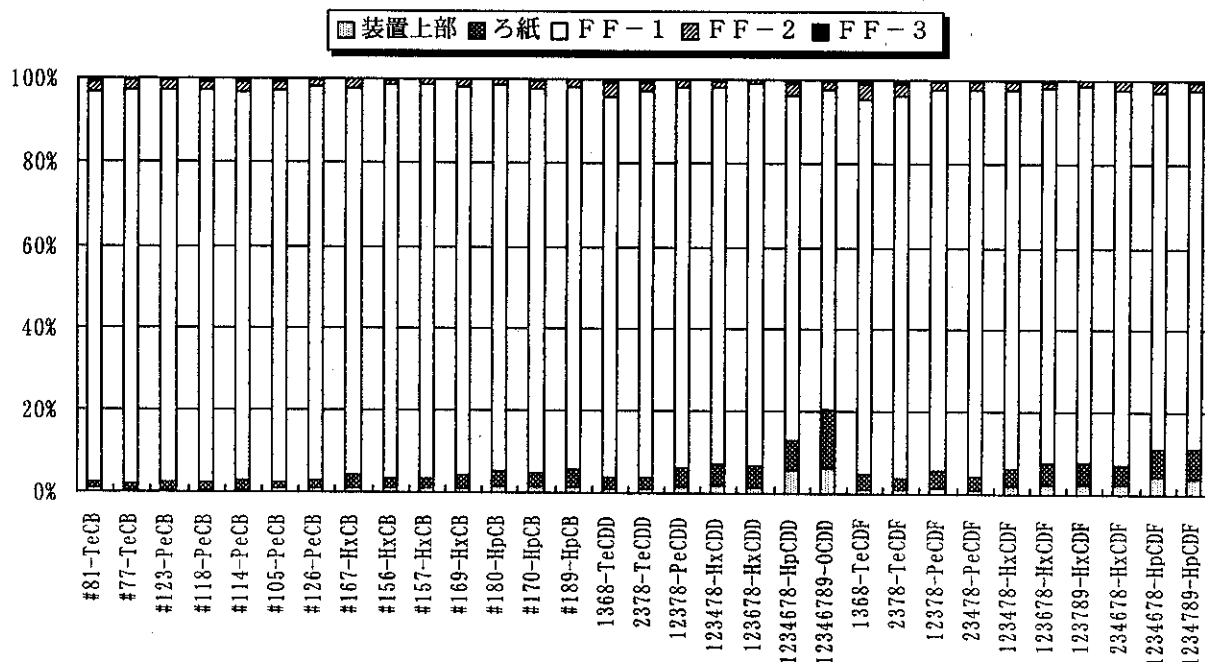


図 7-3-26 自動採水装置 (コンディショニングあり) に添加した
サンプリングスパイクの各ろ紙間における存在割合

2. ポリウレタンフォームを用いた簡易迅速法の検討

1) はじめに

水試料中のダイオキシン類(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs)と Polychlorinated dibenzofurans(PCDFs)、以下 PCDDs/DFs という)及びコプラナーPCB (以下、Co-PCBs という)については、廃棄物焼却施設洗煙排水、埋立処分場浸出水をはじめ工場排水や環境水(河川水及び海水)など、様々な試料に対して検討がなされている。その中でも環境水については極めて濃度が低いことから、分析値の定量下限を確保するためには大容量の試料水を処理する必要がある。この場合現地からラボへ大容量の試料水を運搬しなければならず、大変な労力がかかる。このような状況を鑑みて、本研究では試料採取作業の簡易・迅速化をめざした現場対応型の採取装置について取り組んだ。

水中の PCDDs/DFs 及び Co-PCBs は殆ど懸濁粒子(SS)に吸着している(以下、これを懸濁態 PCDDs/DFs, Co-PCBs という)とされており、油分を多く含む水質によっては、懸濁態 PCDDs/DFs, Co-PCBs をろ過捕集した後の液にも、微量ながら PCDDs/DFs, Co-PCBs が存在している(以下これを溶存態 PCDDs/DFs, Co-PCBs という)ことが考えられる。この溶存態 PCDDs/DFs, Co-PCBs を捕集する方法としては、液-液抽出法や固相吸着法(C₁₈逆相吸着樹脂またはディスク, XAD樹脂, ポリウレタンフォームプラグ)等がある。ここでは固相吸着法のうち、ポリウレタンフォームプラグ(以下、PUFP という)を用いた検討を行った。

2) 目的

試料水中の PCDDs/DFs 及び Co-PCBs の捕集に対する PUFP の適用性を検討し、懸濁態・溶存態 PCDDs/DFs 及び Co-PCBs を迅速かつ確実に捕集できるサンプリングシステムの構築を図る。

3) 研究項目

(1) 平成9年度の研究

初年度にあたり、水試料に対して PUFP を用いた測定分析事例の文献調査と、予備検討として PUFP を用いた懸濁態 PCDDs/DFs の捕集性能について検討した。

(2) 平成10年度の研究

平成9年度の研究結果を踏まえ、平成10年度は PUFP の溶存態 PCDDs/DFs に対する吸着性能を調べるために、実河川水のろ液をベースに PCDDs/DFs を添加調製した試験水を用いて通水試験を実施した。

(3) 平成11年度の研究

平成11年度は、前年度までの研究結果を踏まえ、溶存態のダイオキシン類の吸着に有効である PUFP と懸濁態のダイオキシン類を捕らえるフィルターとを組み合わせ、実用的なサンプリングシステムモデルの構築を目的とし、大容量水を短時間処理可能な最適ろ過条件及びサンプリングシステムの検討と性能評価を行った。

4) 研究結果の概要

(1) 平成9年度の結果

図 7-3-27 に示す試験装置を用い、埋立最終処分場浸出水を母液として、これにごみ焼却排ガス洗浄排水の濃縮液を少量添加した試験水による、SS 及び PCDDs/DFs の捕集性能試験を実施した結果、

- ・メンブレンフィルター (0.45 μ m) と PUFP (サイズ: $\phi 90 \times 50$ mm) を組み合わせた場合、何れもろ液中の SS 及び PCDDs/DFs は定量下限値以下 (SS < 0.05mg/L, PCDDs/DFs < 4pg-TEQ/L) であった。
- ・メンブレンフィルターを通した時点で、ろ液中の SS 及び PCDDs/DFs は定量下限値以下であった。
- ・PUFP のみの場合では、SS 及び PCDDs/DFs の捕集性能は悪くなった。

これより、本試験に用いた試験水中の PCDDs/DFs は殆どが懸濁態であり、SS に同伴した挙動をしているものと考えられる。このような形態の試料水については、SS を確実に捕集できるフィルターを用いることによって、懸濁態 PCDDs/DFs の捕集が十分可能であると考えられる。一方、PUFP 自体の SS 捕集性能は十分でないことから、PUFP 単独使用による懸濁態 PCDDs/DFs の捕集は困難である。

この結果を踏まえて、溶存態 PCDDs/DFs に対する PUFPP の吸着性能の確認が次年度の研究課題となった。

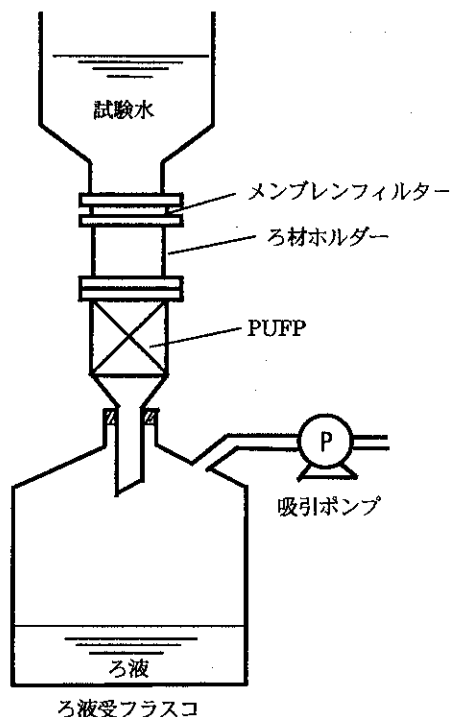


図 7-3-27 試験装置