

ダイオキシン類分析における迅速化の検討について

東野 和雄 佐々木 裕子 吉岡 秀俊 蒔田 茂穂*
(*環境改善部)

要 旨

ダイオキシン類分析は抽出や精製等の前処理が極めて煩雑で、かつ長時間を必要とすることがよく知られている。今回、我々はより多くの試料を高い精度で迅速に分析するために、長時間を要するソックスレー抽出からASEを用いた高速溶媒抽出への変換について土壌、大気、水の各環境媒体を用いて比較分析を行った。ASEによる高速溶媒抽出はソックスレー抽出と比較すると抽出に必要な時間がはるかに短く、使用溶媒量が少ないだけでなく、抽出効率についてもソックスレー抽出と同等かそれ以上で行うことができた。特に土壌試料では安定して高い抽出効率が認められた。これらの抽出効率の向上にはASE抽出の場合、試料中に含まれる水分による妨害が小さいことが影響していると考えられる。

適用できる環境媒体の種類や抽出溶媒の選定等、検討課題も残るが、ASEを用いた高速溶媒抽出はダイオキシン分析の迅速化に向けて非常に有効な手段であることが確認された。

キーワード:迅速化、抽出、ASE、PCDD/DFs

1 はじめに

近年ダイオキシン問題が大きくクローズアップされる中、東京都は国に先駆けて、平成9年11月に「東京都ダイオキシン類対策取組方針」をとりまとめるなど、積極的な対応を行ってきた。また、平成12年1月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行となり、大気、水、土壌に関する規制値が設定された。これを受け、法的にも地方自治体による環境モニタリング等が義務づけられることになり、ますますダイオキシン類分析の重要性が増してきている。しかしながら、ダイオキシン類分析では抽出や精製等の前処理が極めて煩雑で、かつ長時間を必要とするため、多くの検体の処理を行うためには大がかりな施設や多くの人手が必要である。法整備によるモニタリングの実施等で、多くの検体の分析が必要とされる現在、高い精度を保ったまま迅速かつ簡易に行える分析方法の開発が切望されている。

そこで今回、ダイオキシン類分析の律速因子の一つである抽出操作の迅速化を図るために、実際に環境検体を使用し、長時間の抽出が要求されるソックスレー抽出法に代わる高速溶媒抽出装置（以下、ASEとい

う。）を用いた抽出法を検討したので、報告する。

2 実験方法

(1) 処理操作

各環境検体の分析は、環境庁より発表されたマニュアル¹⁾²⁾³⁾に準じて行い、精製過程に関しては、検体の状況に応じて適切と思われる操作を選択した。代表として、土壌試料の分析フローチャートを図1に示す。

(2) 試薬

ダイオキシンの標準品については、Wellington社製のものを適宜希釈して使用した。また、アセトン、ヘキサン、ジクロロメタン及びトルエンの各溶媒に関してはダイオキシン類測定用を使用した。

(3) 機器

抽出装置にはDIONEX社のASE200を用いた。図2にASE抽出フローチャートを、表1に抽出条件を示す。今回、抽出溶媒には、過去のデータ⁴⁾からある程度の実績があったことと、溶媒自身の毒性が低く環境負荷が小さいことからアセトンを選択した。

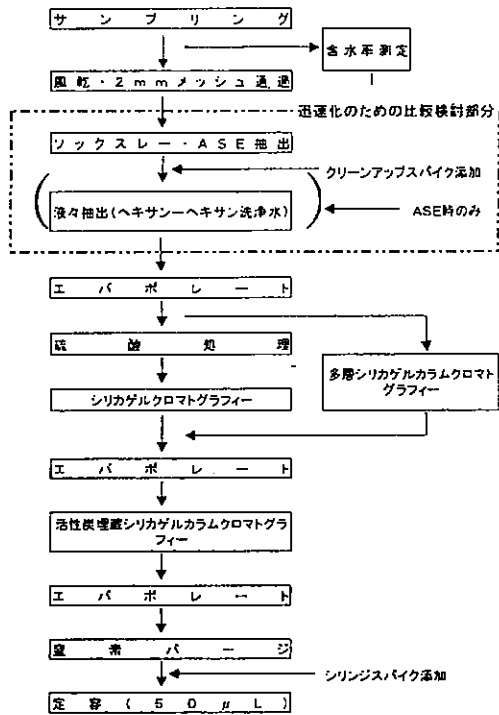


図1 ダイオキシン類分析フローチャート (土壌)

また、検出機器には、磁場型の高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を使用した。表2に使用条件を示す。

(4) ASE抽出

ASE抽出では試料の入った金属製のセルに抽出溶媒を加え、高圧状態にすることで、液体状態を保ったまま沸点以上の高温で試料に接触させることが可能である。この結果、抽出効率が向上し、ソックスレー抽出法に比較して大幅に抽出時間が削減できるとともに、

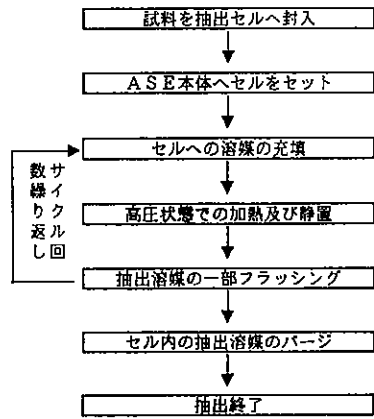


図2 ASE抽出フローチャート

表1 ASE使用条件

ASE部	
Solvent	アセトン
Temp	150°C
Pressure	2000psi
Heat	7min
Static	10min
Flush vol	50%
Purge	60sec
Cycle	3times

使用する抽出溶媒が少量という利点がある。今のところ、ダイオキシン類分析のマニュアルには抽出方法として収録されていないが、すでにEPAでは公定法として採用されている。日本でも、国立環境研究所等が先駆的に取り入れているだけでなく、民間分析機関でも導入するところが増えており、新しい抽出方法として基礎的検討が進められている。⁵⁾

(5) 媒体別抽出手順

ア 土壌試料

表2 GC/MS測定条件

GC部	
装置	HP-6890
カラム	4~6塩化物: SP2331 (60m×0.25mm×0.25μm) (SUPELCO) 7~8塩化物: PTE-5 (30m×0.25mm×0.25μm) (SUPELCO)
カラム温度	4~6塩化物: 120°C (1min) - 20°C/min - 200°C (0min) - 2°C/min - 260°C (26min) 7~8塩化物: 120°C (1min) - 30°C/min - 200°C (0min) - 5°C/min - 270°C (13.34min)
キャリアーガス	He (1.0ml/min)
注入方法	スプリットレス
注入口温度	4~6塩化物: 260°C 7~8塩化物: 270°C
注入量	2μL (オートサンプラー)
MS部	
装置	JEOL JMS-700
測定モード	EI+
イオン化電流	600μA
イオン化電圧	45V
加速電圧	10kV
イオン源温度	4~6塩化物: 260°C 7~8塩化物: 270°C
インターフェイス温度 及び インレットパイプ温度	4~6塩化物: 260°C 7~8塩化物: 270°C
分解能	10000
二次電子倍増管電圧	1.3kV

比較試料として、今年度に環境庁が実施した「環境測定統一精度管理調査」の試料及び都内でサンプリングした5カ所の土壌試料を使用した。

試料は風乾後、2mmのふるいを通したものをを用いた。なお、別途水分含量を測定し、補正を行っている。

ソックスレー抽出に関しては、マニュアルに従い、トルエンを抽出溶媒として16時間以上の抽出作業を行った。なお、試料を入れる円筒ろ紙はトルエンで事前に16時間以上の前洗浄を行ったものをを用いた。

これに対し、A S E抽出では、1試料につき1時間弱で抽出を終えることができた。また金属セル中に詰めるガラスビーズ等の洗浄についても同様の操作により処理を行うことができるため、作業時間を10分の1以下に短縮する事ができた。ただし、A S Eを通したアセトン抽出液には試料から出た水分や大量の夾雑物が混在しており、クリーンアップ操作の前に、一度ヘキサン-ヘキサン洗浄水による抽出作業を行う必要があった。

イ 大気試料

1999年5月より月一回24時間、研究所の屋上においてハイボリウムエアサンプラーによる大気中のダイオキシンモニタリングを行っている。そこで、9月から12月までの4ヶ月の間、隣接してもう一台ハイボリウムエアサンプラーを設置し、同条件でサンプリングを行った。追加分についてはA S E抽出を行い、ソックスレー抽出で行っている通常のデータとの結果を比較した⁶⁾。

本来、大気の場合、1枚の石英繊維ろ紙と2段に重ねたポリウレタンフォーム（以下、P U Fという。）によってサンプリングを行ない、それぞれを別途抽出した後、その抽出液を合わせてからクリーンアップ操作を行う。今回は、異なる吸着媒体からの抽出効率について検討するために、ろ紙部とP U F部をクリーンアップ操作以降も別々に行っている。そのため、4ヶ月分のデータを計8検体分として比較検討した。

ソックスレー抽出を行う場合、マニュアルに従い、ろ紙についてはトルエン、P U Fについてはアセトンで18時間以上の抽出作業を行った。また、土壌試料と同様に石英繊維ろ紙を抽出する際に使用する円筒ろ紙についてもアセトンで事前に18時間以上の前洗浄を行った。

A S Eについては土壌試料と同様に行い、1試料に

つき1時間程度で抽出を終えることができた。大気試料では土壌試料のように水は確認されなかったが、特にP U F部の抽出液に大量の夾雑物が混じっていた。これが抽出液を濃縮した際に固化し、クリーンアップ作業への移行がスムーズに行えず、回収率が低下する場面があった。そのため、土壌試料同様、ろ紙部、P U F部ともにアセトン抽出液からクリーンアップ操作に移行する前にヘキサン-ヘキサン洗浄水による液々抽出作業を追加している。

ウ 水試料

水質に関しては、当研究室では委託会社のクロスチェックという形でA S E抽出でのみ分析を行った。そのため単純に抽出法としての比較はできないが、委託会社との比較結果を行った。⁷⁾⁸⁾⁹⁾

マニュアル上、固相抽出を行った場合、水の場合は固相抽出に使用したガラス繊維ろ紙及びエムポアディスクをよく脱水した後、円筒ろ紙に入れ、トルエンにより16時間以上のソックスレー抽出を行うことになっている。特にエムポアディスクは乾燥作業を十分に行わないと水分が残りやすく、抽出効率の低下が起りやすい。

一方、A S E抽出を行った場合は、抽出時間が短縮できるだけでなく、ディスク中に水分が多少残留していても抽出効率低下の心配がないという利点がある。ただし、アセトン抽出液中には水分が含まれるため、硫酸ナトリウムによる脱水程度では水分を取りきることができず、濃縮後、そのまま多層カラム等のクリーンアップ作業を行うことはできない。この場合もヘキサン-ヘキサン洗浄水による抽出作業が必要である。

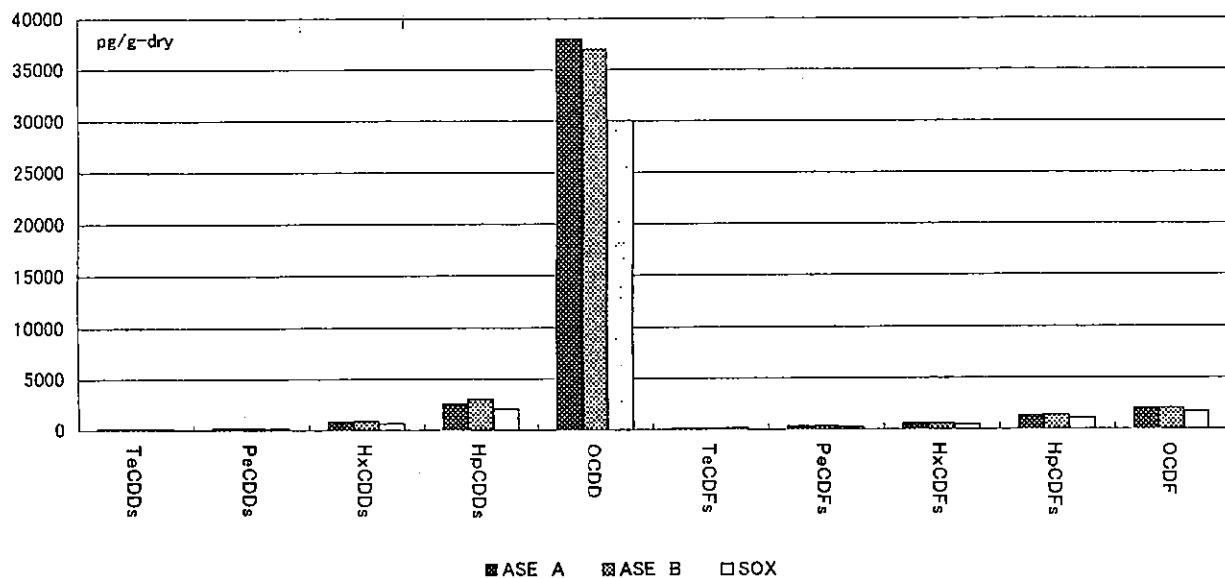
3 結果と考察

(1) 土壌試料

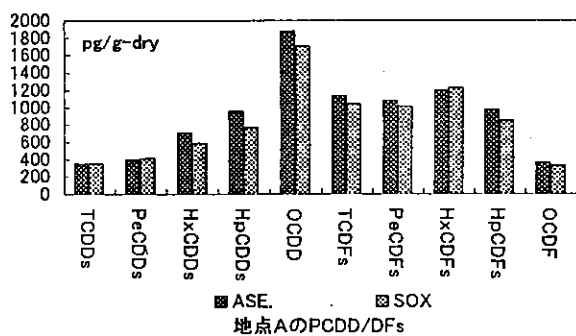
土壌試料のA S E抽出結果とソックスレー抽出結果を比較したものを図3に示す。

A S Eを用いた方が、ソックスレー抽出を行った場合に比較し、ほぼ全ての異性体において同等かそれ以上に抽出できることが確認できた。特にO C D Dについては大幅に抽出効率が向上した。また「環境測定統一精度管理調査」の試料に関しては、A S E抽出を同一条件で2度行っているが、再現性についても良好であった。

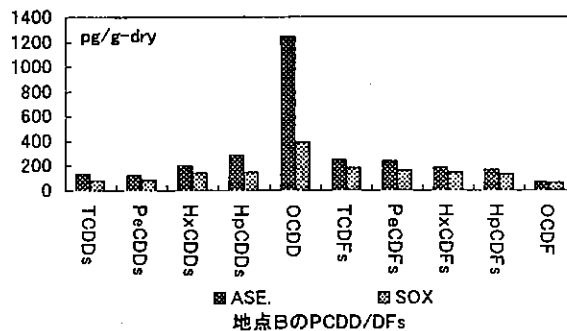
A S Eの抽出効率が高かった原因として、試料に含



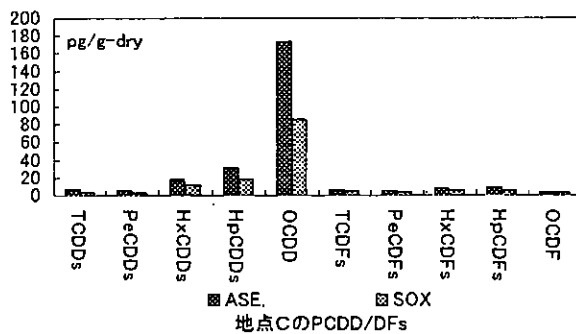
環境測定統一精度管理調査試料のPCDD/DFs



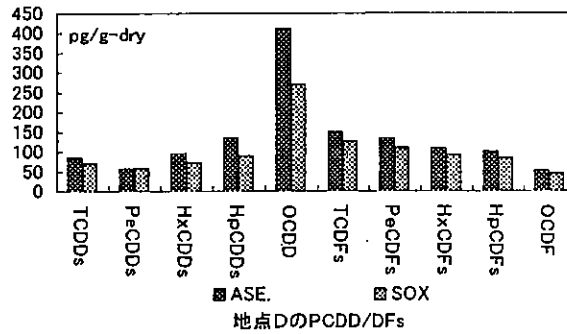
地点AのPCDD/DFs



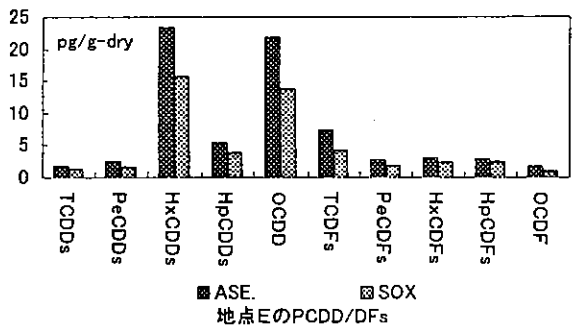
地点BのPCDD/DFs



地点CのPCDD/DFs



地点DのPCDD/DFs



地点EのPCDD/DFs

図3 土壌試料測定結果比較

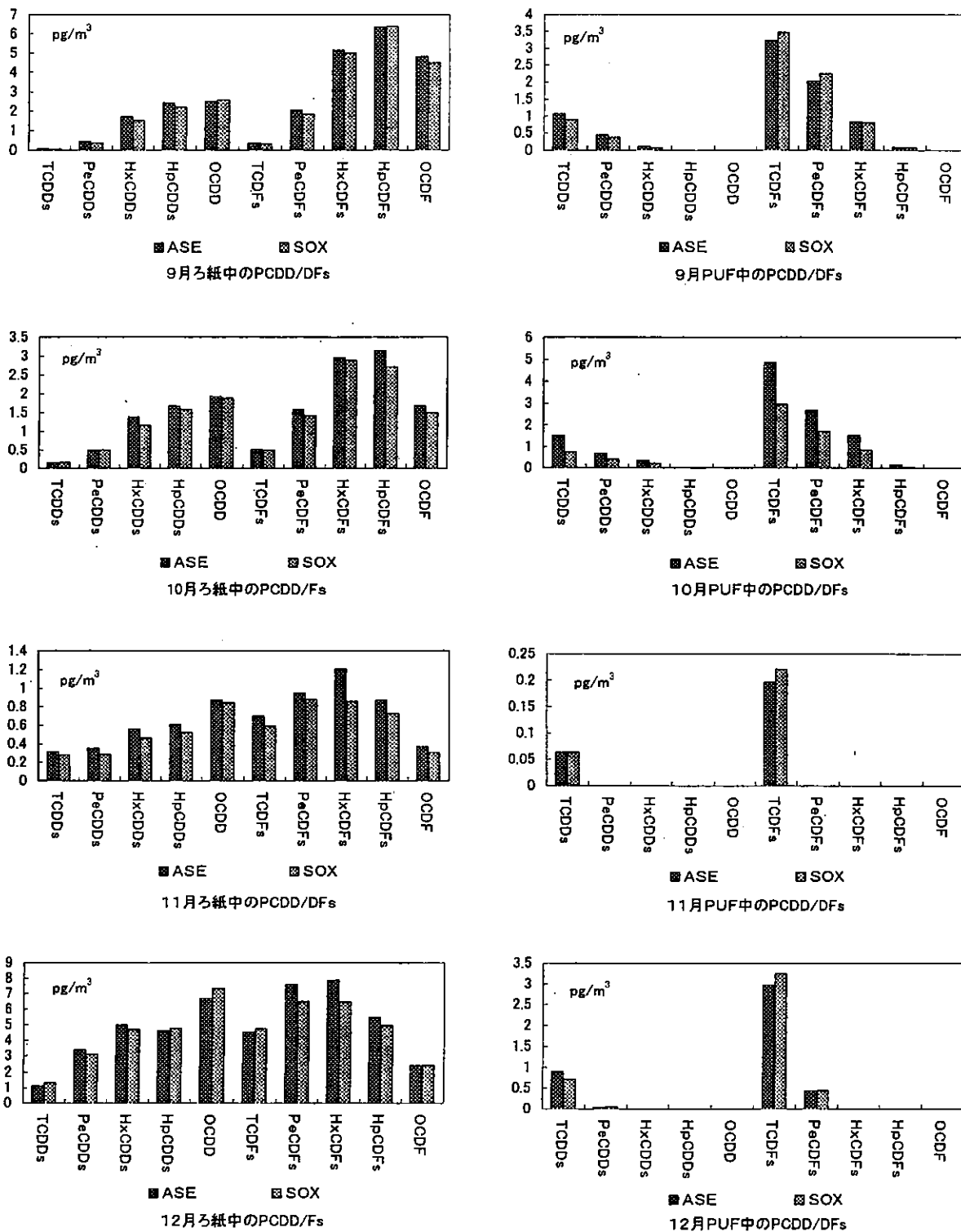


図4 大気試料測定結果比較

まれる水の影響が考えられる。ソックスレー抽出では、試料に水が含まれていると、抽出溶媒が試料全体に十分接触できずに大幅な抽出率の低下が起こることがよく知られている。

一方、ASE抽出では、水と親和性の高いアセトン抽出溶媒として使用しているだけでなく、高温・高圧をかけることにより、試料全体に抽出溶媒が接触す

ることができる。風乾してそのまま抽出を行う土壌試料では他の環境媒体に比較し、試料中に水分を含む割合が高くなるため、ソックスレーによる抽出効率が低く、ASE抽出との差が大きく出たものと思われる。

また、一般に環境試料のダイオキシン濃度は定量限界ぎりぎりであることが多く、ベースラインの解釈などの判断が難しい場合も多い。土壌試料は環境媒体と

表3 水質試料測定結果比較表

	地下水				河川水		海水	
	N公園(ASE)	N公園(SOX)	H公園(ASE)	H公園(SOX)	河川T(ASE)	河川T(SOX)	海域A(ASE)	海域A(SOX)
2378-TCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
TCDDs	0.16	0.11	0.49	0.18	6.2	—	0.77	—
12378-P5CDD	ND	ND	ND	ND	ND	0.1	ND	ND
P5CDDs	—	—	—	—	0.8	0.1	0.15	—
123478-H6CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123678-H6CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123789-H6CDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
H6CDDs	—	—	—	—	0.8	0.0	0.65	—
1234678-H7CDD	ND	ND	ND	0.58	0.7	0.5	0.32	0.31
H7CDDs	—	—	—	1.6	1.6	0.5	1.3	0.31
O8CDD	0.84	ND	1.6	4.1	5.6	3.2	2.2	1.9
2378-T4CDF	ND	ND	0.20	0.13	0.3	0.17	0.16	ND
T4CDFs	—	—	0.66	0.13	1.8	0.17	0.63	—
12378-P5CDF	ND	ND	0.10	0.10	0.1	0.34	ND	0.16
23478-P5CDF	ND	ND	ND	ND	0.2	0.31	ND	0.11
P5CDFs	—	—	0.10	0.10	1.9	0.65	—	0.3
123478-H6CDF	ND	ND	ND	ND	ND	0.31	ND	ND
123678-H6CDF	ND	ND	ND	ND	ND	0.24	ND	ND
123789-H6CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
234678-H6CDF	ND	ND	ND	ND	ND	0.25	ND	ND
H6CDFs	—	—	—	—	—	0.80	—	—
1234678-H7CDF	ND	ND	ND	0.25	0.6	0.73	ND	0.49
1234789-H7CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
H7CDFs	—	—	—	0.25	1.0	0.73	—	0.49
O8CDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

単位: pg/L

しては比較的高濃度であり、微妙なレベルでの影響等を受けにくかったことも、抽出率の向上が明確に確認できた一因であると思われる。

(2) 大気試料

大気試料のASE抽出結果とソックスレー抽出結果を比較したものを図4に示す。

異性体組成比を見ても同じ傾向を示しており、ASEを用いた場合もソックスレー抽出と同様に抽出できていることが確認できる。また抽出率についても、土壤試料ほど明確ではないが、ASEを用いた方がほとんどの場合、ソックスレー抽出を行った場合に比較し、同等かそれ以上の濃度で検出されている。

(3) 水試料

水試料のASE抽出結果とソックスレー抽出結果を比較したものを表3に示す。

水試料については、検体中に含まれるダイオキシン濃度が極めて低いため、検出されている異性体についても検出下限ぎりぎりというものが多いため、そのため土壤試料のような明確な差は出なかったが、概ねソックスレー抽出と同等の抽出結果が得られていることが確認できた。

4 まとめ

(1) ソックスレー抽出に代えてASE抽出を行ったところ、抽出時間を10分の1以下に減少させることがで

きた。ソックスレー抽出では、一つの検体が抽出時間の間中、装置を完全に独占してしまうため、分析全体での律速段階になりやすい。この部分をASE抽出に変換することで作業全体についてもより効率的に行う事ができる。

(2) 媒体により効果は多少異なるものの、抽出率においてもソックスレーと同等もしくはそれ以上の効果が確認された。特に土壤検体に関しては安定して高い効果が確認できた。これは、ASEの高温・高圧の条件と共に水に親和性の強いアセトンを溶媒に用いたことが大きいと考えられる。

(3) 今回、ASEの抽出溶媒にアセトンを採用したが、目的としない検体中の水分や大量の夾雑物まで抽出する現象が見られ、クリーンアップ処理の前にヘキサン-ヘキサン洗浄水による液々抽出作業が必要であった。そのため、一行程作業が増えてしまい、迅速化を図る上では、さらに抽出溶媒を中心とした抽出条件についての再検討が必要であった。

以上、ASEを用いた高速溶媒抽出は全ての環境媒体に関して有効であることが確認された。また、抽出効率についてもソックスレー抽出より優れており、特に土壤検体のOCDDではかなりの向上が見られた。

5 おわりに

ソックスレー抽出はマニュアルで規定された抽出方

法であるが、長時間の抽出作業が必要なだけでなく、抽出前に十分な脱水が必要不可欠であり、一部の媒体については十分に抽出できないとの指摘もある。特に、水が多く含まれるような媒体について安定した結果を出すことができるという点ではASE抽出の方が優れているといえる。

今後は、より操作の簡易化を図るべく、抽出溶媒を媒体に対応して変更したり、脱水作用を持つハイドロマトリクスを金属セル中で試料に混合した上で抽出溶媒を疎水性の溶媒に変更する等、より迅速かつ分析を行う上で有利な形でダイオキシンの抽出が行えるよう検討を行っていきたい。

また、飛灰、底質や動物試料等、他の媒体についても活用していく予定である。特に飛灰については、ASE抽出は難しいとされていたが、抽出溶媒に酢酸を入れ、酸処理過程を加えることで抽出率を上げた報告例もあり、積極的に活用していきたい。

引用文献

- 1) ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル（平成10年7月 環境庁水質保全局水質規制課）
- 2) ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアル（平成10年1月 環境庁水質保全局水質規制課）
- 3) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル（平成11年3月 環境庁大気保全局大気規制課）
- 4) 高菅卓三ら 高速溶媒抽出（ASE）法を用いたダイオキシン類への応用 第6回環境化学会講演要旨集p.107-108
- 5) 高瀬慎二ら 高速溶媒抽出法を用いたダイオキシン類測定の迅速化 環境と測定技術 vol27 No4 p.27
- 6) 吉岡秀俊ら、環境中のPCDDsとPCDFsのガス・粒子分配、東京都環境科学研究所年報、2000, p.7-13
- 7) 佐々木裕子ら、東京の水環境におけるPCDDsとPCDFsの汚染、東京都環境科学研究所年報、2000, p.45-50
- 8) 東京都河川・内湾のダイオキシン類調査結果（平成11年度）
- 9) 東京都内地下水中のダイオキシン類調査結果（平成11年度）

Investigation of Rapid Analysis for Dioxins using an Accelerated Solvent Extractor

Kazuo Higashino, Yuko Sasaki, Hidetoshi Yoshioka and Shigeo Makita*

*Environmental Improvement Division

Summary

Analysis of PCDD/DFs is considered a troublesome job that needs complicated and time-consuming pretreatment, during extraction and clean-up procedures. In order to analyze accurately and rapidly more samples of various environmental media (soil, air, and water), we evaluated an extraction method using accelerated-solvent-extractor (ASE) as a substitute for the standard Soxhlet extraction method. The ASE extraction method was executed in less time and with less solvent. In addition, the ASE extraction efficiency of each isomer/homologue of PCDD/DFs was equal or higher than that of the Soxhlet extraction. Higher and more stable extraction efficiency was obtained even for soil samples. It is suggested that the higher efficiency of ASE extraction might be explained by the reduced moisture effect in the samples.

The results indicate that the ASE extraction method is effective for rapid analysis for PCDD/DFs, although further study on applicable environmental media and better solvents is needed.

Keywords: rapid analysis, extraction, ASE, PCDD/DFs