

# (G0054) 土壌・底質中のダイオキシン類迅速分析方法の開発

吉実年正・長濱剛・神津勝信・岡田孝幸  
株式会社太平洋コンサルタント

## 1. はじめに

平成 20 年度の我が国のダイオキシン類総排出量は、対平成 15 年比で 43% 減となっており、平成 17 年 6 月の削減計画における平成 22 年度目標量もクリアしている。<sup>1)</sup> 国が推進している排出量削減策は順調に推移していると評価される。

我々は、廃棄物焼却施設等から排出されるガス及び灰等の固体試料を適用範囲とする、迅速かつ低廉で、所要の信頼性も兼ね備えたダイオキシン類迅速分析法を開発し、ダイオキシン類削減施策の効率化に貢献してきた。また、その成果の一部を学会等で発表した。<sup>2), 3)</sup>

一方で、過去に排出されたダイオキシン類は、種々移動経路を経て土壌、底質等に蓄積されており、その問題が近年顕在化してきている。

これらダイオキシン類の調査には、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル」「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(以下 公定法) が用いられる。しかしながら、測定の効率化に問題があるとの声に対し、環境省は、「土壌のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」「底質のダイオキシン類簡易測定法マニュアル」(以下 簡易法) を平成 21 年 3 月に制定した。これらは、適用範囲における評価方法として、有効な手法であると言える。

我々は、廃棄物焼却施設等を対象にしたダイオキシン類迅速分析法をベースとして、土壌、底質の公定法の合理化を試みた。結果、簡易法に比べて、更なる迅速化が図られ、所要の信頼性も確保された分析方法として成果が確認されたので、報告する。

## 2. 迅速分析法の概要

今回我々が開発した迅速分析法は、公定法を合理化することで迅速化を図ることを特徴としており、それぞれの個別操作は、全て公定法(もしくは準ずる)として定められた方法である。方法の概要を図 - 1 に示す。

### 2.1 試料調製

試料が含水していると抽出率が悪化するため、公定法では恒量になるまで自然乾燥が求められており、迅速化の妨げとなっている。本迅速法では、次工程で脱水抽出を加える事で、篩い分け作業が行える程度の粗風乾状態でも十分な抽出効果が得られることが確認できた。適宜粗砕しながら乾燥することで、ほぼ 1 昼夜で篩い分け作業は完了した。

### 2.2 抽出

公定法では、トルエンを溶媒に 16 時間以上ソックスレー抽出することが求められている。迅速法では、短時間で同等以上の抽出効果が得られる高速溶媒抽出(写真 - 1)を採用した。あらかじめソックスレー抽出と同等の効果が得られる抽出条件を検討した。また、粗風乾試料に残っている水分を除去するためアセトンによる脱水抽出工程を追加した。

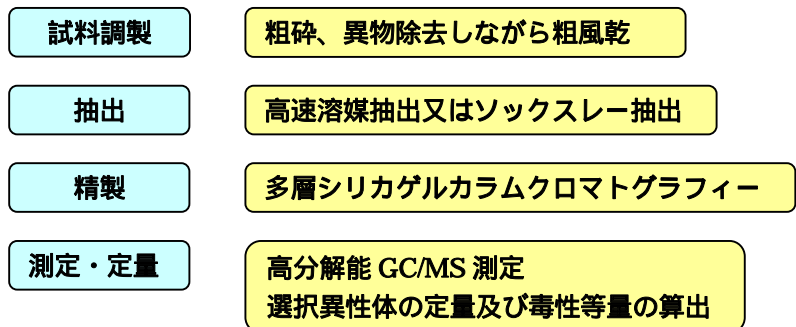


図 - 1 迅速分析法 概要



写真 - 1 高速溶媒抽出

Development of a rapid analysis method for Dioxins in the soil and sediment

Toshimasa Yoshizane, Tsuyoshi Nagahama, Katsunobu Kouzu, and Takayuki Okada (Taiheiyo Consultant Co.,Ltd.)

連絡先: 〒285-0802 千葉県佐倉市大作 2-4-2 (株)太平洋コンサルタント

TEL 043-498-3914 FAX 043-498-3887 E-mail: Toshimasa\_Yoshizane@grp.taiheiyo-cement.co.jp

## 2.3 精製

抽出液中には、ダイオキシン類の分析において妨害成分となる様々な夾雑物が存在しており、これらの物質の濃度レベルは、ダイオキシン類に比べてはるかに高い。従って公定法においては、様々な精製操作を組み合わせるよう規定している。

迅速法では、工程に定められている種々の精製操作の中から、多くの夾雑成分の除去に有効である多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー（写真 - 2）1工程のみで精製処理する方法を検討した。

多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーは、種々の異なった夾雑成分を各層で除去するよう積層構造をとっており、それぞれの層が試料の汚染の度合いにより着色する等、目視により汚染度合い、精製効果が判断できる。公定法では、精製が不十分な場合、精製操作の繰り返し、もしくは他の精製操作の追加等が必要であるが、本迅速法では、あらかじめ供試料量を加減する、処理時に加温する等の工夫により、測定に支障を及ぼすことなく合理的に精製操作を実施することができた。

## 2.4 測定・定量

ダイオキシン類の濃度は、異性体毎に定められた毒性等価係数（TEF）を各異性体の実測濃度に乘じたものを毒性等量と言い、その総和を全毒性等量（TEQ）と称し、各



写真 - 3 高分解能 GC/MS

基準値等は、この TEQ によって設定されている。現在使用されている TEF は 2006 年に WHO により制定されたもので、29 の異性体に定められている。TEQ を求めるためには、これら 29 の異性体を定量すれば良いことになり、簡易法では合理的にこの 29 異性体のみを定量することになっている。本迅速法では、さらに合理化を図り、TEQ への寄与率の高い異性体 10 種を選定し、そのみを定量する方法を採用した。

測定には、公定法で要求される性能を満足する高分解能 GC/MS（写真 - 3）を使用し、測定対象とする異性体の溶出順位が判明しているキャピラリーカラム RH-12ms（INVENTx）を用い、1 回の



写真 - 2  
多層シリカゲル  
カラム  
クロマトグラフィー

測定で対象異性体が全て定量できる条件で行った。

## 3. 迅速法の検証

土壌、底質試料を公定法と迅速法で分析した結果を図 - 2 に示す。ほぼ傾き 1 の線上に収束しており、本迅速法で求めた結果を補正することなく、公定法の結果が高い精度で推定できると言える。

図中に簡易法で判断基準としている「公定法 × 0.5 ~ 2.0」の範囲、及び公定法の結果 ± 30% 範囲を示すが、1pg-TEQ/g を下回るような低濃度域から、特別管理廃棄物に該当する 3000pg-TEQ/g を超える高濃度域にわたって広い濃度範囲で、概ね公定法の結果 ± 30% の範囲に入っており、簡易法に求められる精度は十分に満足している。例えば環境基準値の超過判定を行うモニタリング用途であれば、十分な精度で活用できる方法であるといえる。

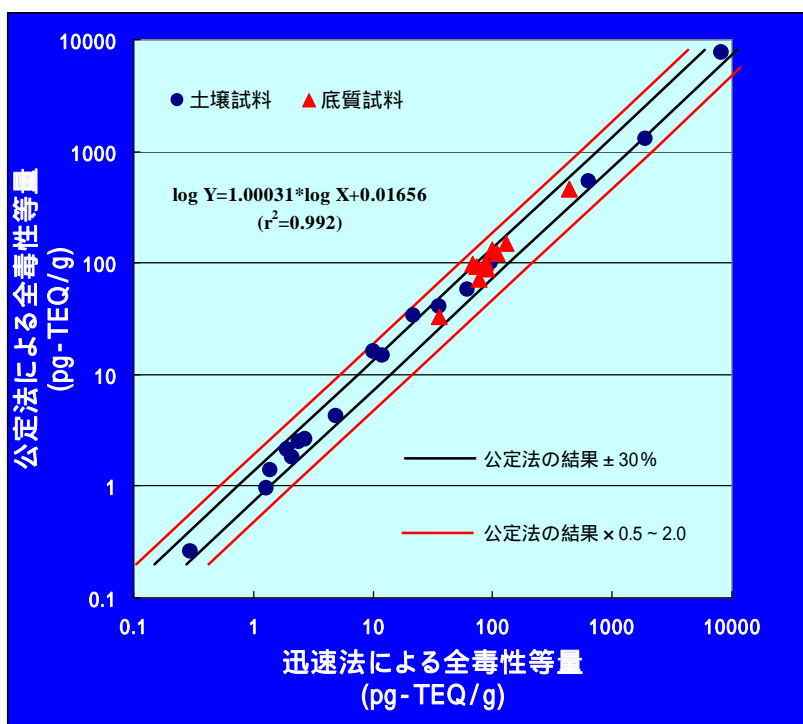


図 - 2 土壌・底質試料における公定法と迅速法の分析結果

一方ダイオキシン類は、汚染原因により同族体、異性体が特徴的な分布を示す事が知られている。今回検討した試料のPCDDs, PCDFs 同族体の分布を図-3に示す。代表的な汚染原因としては、「燃焼由来」「除草剤PCP由来」「除草剤CNP由来」「PCB製品由来」等がある。これら汚染原因の違いによる異性体、同族体の特徴については、本報では触れないが、土壌・底質試料においては種々の汚染原因が複合的に作用している事が推察される。今回検討した試料においても、異なった同族体分布を示している事が図より読み取れる。

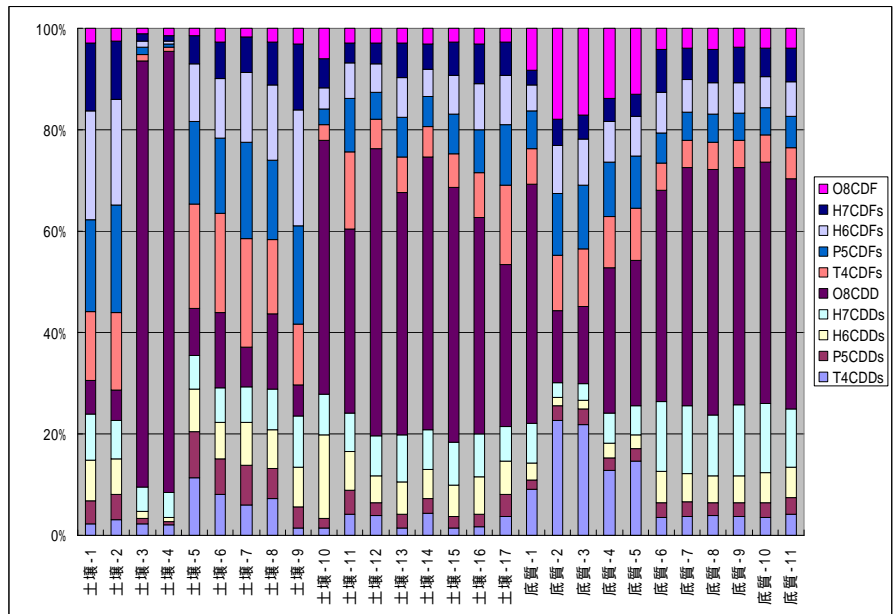


図 - 3 土壌・底質試料の同族体分布

これらのうち、汚染原因の異なると思われる試料について3試料抽出して、それぞれの同族体分布、及び公定法、迅速法の全毒性等量を示したものを図-4~6に示す。図から明らかのように、同族体の分布が異なる場合においても、迅速法の結果は、公定法の結果に良く一致しており、汚染原因に左右されない事がわかる。

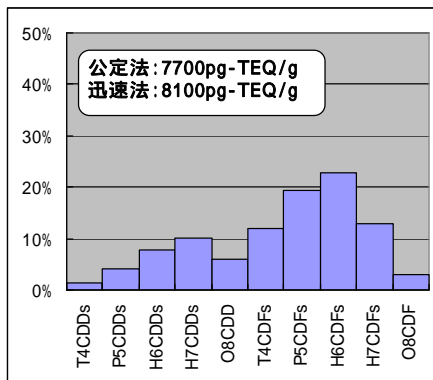


図 - 4 同族体分布と分析結果  
土壌試料 例1

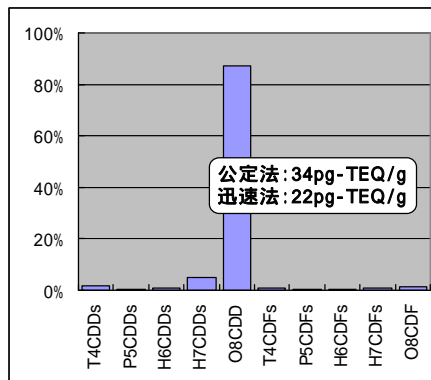


図 - 5 同族体分布と分析結果  
土壌試料 例2

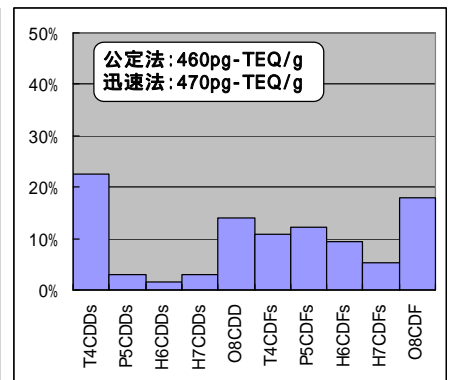


図 - 6 同族体分布と分析結果  
底質試料 例1

#### 4. 今後の展開

現在、汚染土壌・底質の浄化工事等の現場において、発生する浸出水、洗浄水等の処理判断に濁度を採用しているケースがある。ダイオキシン類の水への溶解度は低く、固体に吸着しやすい性質に基づき、濁度をダイオキシン類濃度の判定指数としているものと推測される。しかしながら、油分、脂質、界面活性剤等がマトリックス中に存在することで、ダイオキシン類の水への溶解度は変化し、濁度を指標とする事についての信頼性が乏しくなることも考えられる。我々は、今回効果が確認された迅速分析法を、水質試料にまで適用範囲を拡大することを目指している。現時点ではまだ比較データも少ないため、可能性について言及できないが、今後も引き続き検討を進め、技術を確立していく計画である。

#### 5. まとめ

これまでの検討結果について以下にまとめる。

- 土壌・底質試料を対象とした迅速法は、公定法により求めた  $TEQ \pm 30\%$  の範囲に概ね収束し、高い信頼性で公定法による  $TEQ$  を推測できる事が確認された。
- $1 \sim 10,000 \text{pg-TEQ/g}$  という広い濃度レベルにおいて、高い相関関係を有しており、基準値の超過判定、無害化処理の効果の確認等幅広い用途で十分な信頼性を有する迅速分析法として活用できる。
- 汚染原因の異なる試料においても信頼性の高い結果を提供できる事が確認された。
- 試料調製における乾燥時間の短縮、精製処理の合理化、測定・定量異性体の選択により、迅速性が大幅に

向上し、簡易法よりも早く結果報告できる。

#### 6. 参考文献

- 1) 環境省(2009): ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)
- 2) 長濱剛,丸田俊久,佐藤大祐(2004):スクリーニング的活用を目的としたダイオキシン類の簡便な定量,無機マテリアル学会第109回学術講演会要旨集,p.40-41
- 3) 長濱剛,山崎剛,佐藤大祐,丸田俊久,森田昌敏(2006):焼却施設を対象としたスクリーニング的活用を目的とするダイオキシン類の迅速分析方法,環境化学,Vol.153,p11-12