

[資 料]

底質試料中ダイオキシン類の迅速抽出に関する検討

細野繁雄 蓑毛康太郎 大塚宜寿

1 はじめに

ダイオキシン類に係る底質試料の抽出液は、環境庁のダイオキシン類に係る底質調査マニュアル¹⁾に従い、風乾後にふるいを通してからトルエンでソックスレー抽出して調製するのが一般的であり、風乾及び抽出に長時間を必要とする。特に、汚染が確認された後の範囲確定調査等においては、多数の試料を早急に処理することが要求されることから、迅速化のための各種抽出法が比較、検討され、報告されている²⁾。マニュアルにも湿試料のまま抽出する2通りの方法が記載されているが、(B)湿泥－ソックスレー抽出法は、風乾を必要としないがソックスレー抽出に長時間を必要とする。また、(A)湿泥－ヘキサン抽出法については、実際に湿試料を用いて確認したところ、抽出前に添加したクлинаップスパイクの回収率は、コプラナーPCBでは概ね50%を上回ったが、ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフランでは塩素数の増加とともに減少し、7塩素化物で20～30%、8塩素化物では10%台にまで低下したことから、適用には問題があると判断された。

今回、環境基準値前後以上の比較的高濃度の汚染を想定し、少量の湿試料を有機溶媒で直接処理することにより、ダイオキシン類を簡易に抽出する方法について検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬等

ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフラン(PCDD/Fs)並びにコプラナーPCB(co-PCBs)の標準物質はWellington製、溶媒は全て関東化学(株)製のダイオキシン類分析用を使用した。濃硫酸は和光純薬工業(株)製の精密分析用、ワコーゲルDX、44%硫酸シリカゲル、10%硝酸銀シリカゲルは和光純薬工業(株)製のダイオキシン類分析用、活性炭シリカゲルは関東化学(株)製の活性炭分散シリカゲルを使用した。ダイオキシン類濃度が保証された底質標準試料は、オンタリオ湖の底質から調製したWellington製WMS-01を使用した。

2.2 抽出試料の調製

底質標準試料は、ダイオキシン類濃度が73pg-TEQ/gと比較的高いことから処理試料量を2.5gとした。風乾した試料を50mL遠沈管に秤量、分取し、クлинаップスパイク500pg(OCDD/Fは1,000pg)、さらに試料を湿潤状態とするため精製水3mLを添加して一晩放置し、抽出試験に供した。

実環境試料は、県内の河川から採取した底質及び排水路から採取したダイオキシン類に汚染された底質とし、湿試料の調製は底質調査方法³⁾に従った。湿試料約10g(河川底質)及び約5g(排水路底質)を50mL遠沈管に秤量、分取し、クлинаップスパイク500pg(OCDD/Fは1,000pg)を添加して抽出試験に供した。

2.3 抽出方法

試料の抽出は、底質試料からポリ臭化ジフェニルエーテルを抽出するのに使用されている方法³⁾を参考とした。

遠沈管に入れた試料にアセトン30mLを加え、1時間振とうした後、2,500rpmで10分間遠心し、液層を分液ロートに移した。さらにアセトン/ヘキサン(1:3)30mLを遠沈管に加え、30分間振とうした後に遠心し、液層を分液ロートに合わせた。分液ロートに2%NaCl水溶液40mLを加えて10分間振とう後、有機層をロートに載せた無水硫酸ナトリウムに通し、脱水してナス型フラスコに受けた。水層は、さらにヘキサン25mLで2回、10分間振とうし、有機層を同様に脱水してナス型フラスコに合わせ、抽出液とした。排水路から採取した底質試料については、振とうに代えて同じ溶媒系を用いた超音波処理による抽出も試験した。

また、実環境試料をマニュアルに従い、風乾してふるいを通した後にソックスレー抽出し、簡易抽出の対照とした。

2.4 前処理操作

各抽出液をロータリーエバポレーターで乾固直前まで濃縮した後、ヘキサン約30mLを加えて溶解した。これに濃硫酸約5mLを直接加え、回すように軽く振った後しばらく放置した。パスツールピペットを用いて着色した硫酸層を除き、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウム、Wakogel DX(1g)、44%硫酸シリカゲル(4g)の順に積層したロートに通し、さらに10mLのヘキサンでロートを5回洗って硫酸処理した。得られたヘキサン

溶液は、ロータリーエバポレーターで1mL程度に濃縮し、10%硝酸銀シリカゲル2gを充てんしたカラムに負荷し、100mLのヘキサンで溶出した。この際、カラム末端まで着色した場合は、硫黄の除去が不十分であるとして、再度、硝酸銀シリカゲルカラムによる処理を行った。溶出液をロータリーエバポレーターで乾固直前まで濃縮し、活性炭分散シリカゲル1gを乾式充てんしたカラムに負荷した。30分程放置した後に、ヘキサン40mL、次いでトルエン250mLを流して溶出した。トルエン溶出液を濃縮後、シリンジスパイク ($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,7,8-TeCDF、 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,8,9-HpCDF、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-TeCB(#52)、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,5,5'-PeCB(#101)、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-HxCB(#138)、 $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',5,5',6-HpCB(#178)を各500pg含む)を加え、50 μL に濃縮してGC/MSで測定した。

2.4 GC/MS測定

PCDD/Fs及びco-PCBsの測定は、HRGC-HRMS (HP6890-JEOL JMS-700)を用い、分解能を10,000としたロックマス方式によるEI-SIM法で行った。キャピラリーカラムは、Te~HxCDD/Fsの測定にCP-Sil88 for Dioxins (60m,0.25mmi.d., 0.1 μm)、HpCDD/Fs、OCDD/F及びco-PCBsの測定にはDB-5ms (60m,0.25mmi.d.,0.25 μm)を使用し、キャリアーガスはヘリウムを1.2mL/minの定流量で使用した。

3 結果及び考察

3.1 標準底質試料による抽出試験

使用した標準底質試料は、風乾後に粉碎し、ふるい分けして75 μm 以下の微細粒に調製されている。約2.5gの試料を用いた抽出試験を4回行った。簡易抽出における検出値を保証値とともに表1に示す。

標準底質試料のダイオキシン類濃度は、保証値の平均で73pg-TEQ/gであるのに対し、簡易抽出では平均71pg-TEQ/g (68~74pg-TEQ/g)で、対保証値の97%と極めて良く一致していた。各異性体の実測濃度も、1,2,3,6,7,8-HxCDFが保証値の2倍以上となった他は65~150%の範囲にあり、保証値の偏差も比較的大きいことから、検出値は保証値とほぼ一致していると考えられ、良好に抽出されたと判断された。

また、抽出前に添加したクлинаップスパイクの回収率も、OCDDを除き全てマニュアルに規定された範囲内にあり、特にco-PCBsでは完全に回収されていた。OCDDの回収は平均でも40%台と低率であったが、ソックスレー抽出後にクлинаップスパイクを添加した実環境試料の対照においても、回収率は50%台であることから、活性炭シリカゲルカラムからの溶出が不十分であるためであり、抽出によるものではないと考えられる。

3.2 実環境試料による抽出試験

3.2.1 河川底質

表1 標準底質試料の簡易抽出による検出値

化合物	保証値*	検出値*(n=4)
2,3,7,8-TeCDD	17.7±5.6	15±0.8
1,2,3,7,8-PeCDD	7.96±2.8	6.1±1.2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8.66±2.7	8.2±1.9
1,2,3,6,7,8-HxCDD	20.8±4.8	23±3.0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	17.3±8.0	21±4.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	293±63	290±5.8
OCDD	1899±456	1900±96
2,3,7,8-TeCDF	52.5±16	42±3.9
1,2,3,7,8-PeCDF	12.6±5.0	19±0.5
2,3,4,7,8-PeCDF	18.5±6.1	22±1.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	67.3±24	71±4.6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	20.3±8.7	44±9.4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.68±4.0	3.8±0.8
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16±8.0	13±2.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	299±73	260±20
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	15.1±4.6	13±1.4
OCDF	509±157	480±33
3,3',4,4'-TeCB(#77)	1717±520	1600±17
3,4,4',5'-TeCB(#81)	75±79	49±5.8
2,3,3',4,4',5'-PeCB(#105)	3998±951	3900±220
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	207±128	160±17
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	8115±1663	8000±320
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	209±191	190±17
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	84.9±35	82±4.9
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	715±248	720±26
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	186±81	190±9.6
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	330±85	340±17
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	7.97±5.3	8.8±1.3
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	85.2±17.8	91±6.0

*平均値±標準偏差(単位:pg/g)

県内の河川から採取した底質5試料について、簡易抽出の結果をソックスレー抽出と比較した。ソックスレー抽出で検出されたダイオキシン類濃度が5.7~21pg-TEQ/gであるのに対し、簡易抽出による検出濃度は4.9~16pg-TEQ/gであり、ソックスレー抽出の61~100%、平均で78%に相当した。また、各異性体のソックスレー抽出に対する比率(図1)も、不検出を除いた平均で43~130%に相当し、いずれも標準底質試料の場合より20%程度低かった。

クлинаップスパイクの回収率は、標準底質試料と同様であり、OCDDを除いて全てマニュアルに規定された範囲内であった。OCDDの回収は、平均で40%台と低率であったが、ソックスレー抽出における回収率(平均で55%)で補正すると平均で76%(最小値でも60%)となり、マニュアルに規定された範囲内となることから、クлинаップスパイクの回収は良好であると判断された。

3.2.2 排水路底質

排水路から採取した底質2試料は、ソックスレー抽出による結果から250pg-TEQ/g(No.1)及び190pg-TEQ/g(No.2)のダイオキシン類を含み、両試料とも環境基準値を超過していた。No.1の検出濃度は、振とう抽出が180pg-TEQ/g(ソックスレー抽出の72%)、超音波抽出が210pg-TEQ/g(同84%)で、超音波抽出が振とう抽出を若干上回った。他方、No.2は、振とう抽出が140pg-TEQ/g(ソックスレー抽出の74%)、超音波抽出が110pg-TEQ/g(同58%)で、No.1と逆の結果

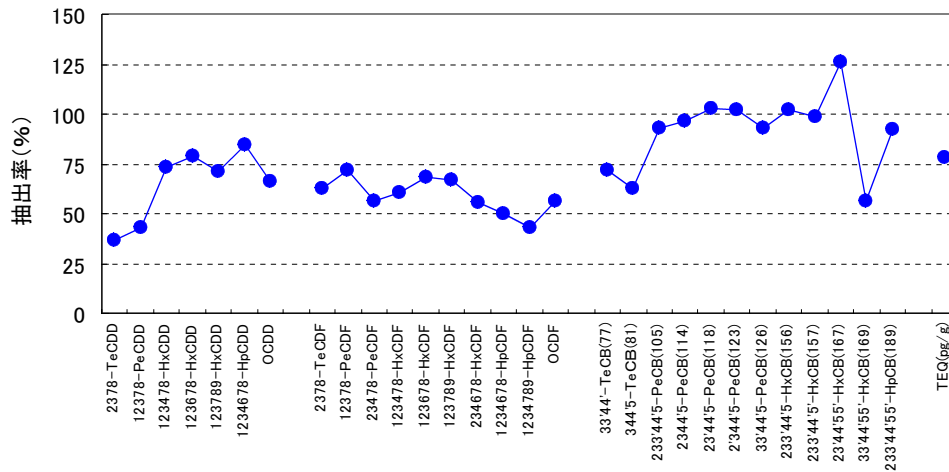


図1 河川底質の簡易抽出における抽出率(平均値、n=5)

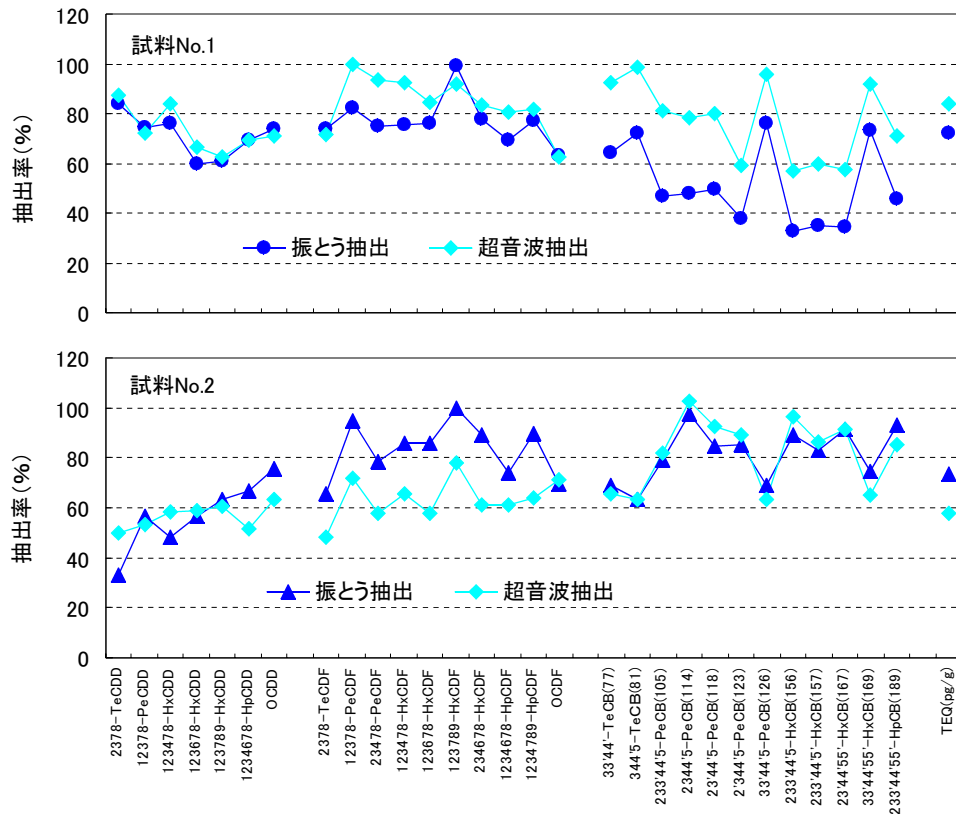


図2 排水路底質で検討した抽出方法による抽出率

となった。また、各異性体のソックスレー抽出に対する比率は、いずれの抽出方法においても、No.1、No.2とも概ね50～100%の範囲にあるが、No.1ではco-PCBsにおいて、No.2ではPCDFsにおいて抽出方法による違いが見られる(図2)。

クリンアップスパイクの回収率については、いずれの場合にも、OCDDを含めて全てマニュアルに規定された範囲内にあり、良好であった。

3. 2. 3 水分補正の簡略化

今回検討した簡易抽出では、抽出後の底質が容易に乾

燥することから、この重量を測定することで、湿試料の水分を測定して行う乾燥重量への補正に代替できないか確認した。

河川底質5試料について、抽出後に乾燥して求めた仮の乾燥重量は、底質調査方法による乾燥重量よりもわずかに重くなる傾向があった。その分、ダイオキシン類濃度は低めに評価されることになるが、重量差は5%以内であったことから、概算値の算出に適用可能であると考えられる。

4 まとめ

底質中のダイオキシン類を迅速に抽出する方法として、マニュアルに記載されている湿泥-ヘキサン抽出法を実試料に適用したところ、抽出前に添加したクリンアップスパイクの回収率が低かった。このため、別の方法として少量の湿試料を、アセトン及びアセトン/ヘキサンで直接振とう抽出する方法について検討した。

標準底質試料を用い、精製水を加えて湿潤状態としてから抽出した。抽出前に添加したクリンアップスパイクは良好に回収され、ダイオキシン類濃度及び各異性体濃度も保証値と良く一致した。

河川及び排水路から採取した底質試料に、湿試料のまま適用した。クリンアップスパイクは良好に回収されたが、ダイオキシン類の各異性体濃度はソックスレー抽出に比較して概ね50~100%の範囲にあり、ダイオキシン類濃度も平均で70%であった。超音波抽出も試みたが、振とう抽出と同等であった。

湿試料の直接振とう抽出は、ダイオキシン類を十分に抽出することはできず、マニュアルに従ったソックスレー抽出よりもダイオキシン類濃度を30%程度低く評価することになるが、底質試料を迅速に処理することが可能で、高濃度汚染を確認する等のスクリーニングに利用できるものと考えられる。

文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課(1998)ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル.
- 2) 南山瑞彦, 落修一, 鈴木稔(2003)底質を対象としたダイオキシン類分析の迅速化のための乾燥・抽出手法の比較, 第37回水環境学会講演集, 547.
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課編(1988)底質調査方法とその解説.
- 4) Kerstin N. ,Lillemor A.,Bo J. ,Per J. ,Kerstin L.and Ulla S. (1992) Analysis of some polyhalogenated organic pollutants in sediment and sewage sludge, *Chemosphere*, **24**, 1721-1730.