

報告 (Note)

ダイオキシン類の迅速な抽出・分離法の開発

加藤陽一，長谷川敦子，飯田勝彦
(大気環境部)

How to measure of Dioxins by rapid extraction and clean up

Yoichi KATO, Atsuko HASEGAWA, Katsuhiko IIDA
(Air Quality Division)

キーワード：ダイオキシン類迅速分析，高速溶媒抽出装置，硫酸カラム処理

1 はじめに

環境調査において，多種多様な化学物質が低濃度ではあるが広範囲において多数検出されている¹⁾。このなかには，発ガン性などの有害性が指摘されている物質も含まれている。

その中でもダイオキシン類は極微量での有害性が指摘されている物質²⁾のひとつである。

ダイオキシン類の分析法は現在，環境省が示したマニュアル^{3,4)}やJIS等⁵⁾(以下、公定法という。)に定められているが，試料処理に多大な時間と労力を必要とすること，極微量の目的物質を定量することから，通常試料採取から分析結果の報告まで1～2月を要するのが現状である。

そこで本研究では，ダイオキシン類を迅速に分析することが，当所の現有設備でどこまで可能であるかを検討したので報告する。また，イムノアッセイ法との比較も試みたので併せて報告する。

2 方法

2.1 試薬

試薬は，アセトン(和光純薬工業(株) ダイオキシン類分析用)，ジクロロメタン(和光純薬工業(株) ダイオキシン類分析用)，トルエン(和光純薬工業(株) ダイオキシン類分析用)，ヘキサン(和光純薬工業(株) ダイオキシン類分析用)，硫酸(関東化学(株) 有害金属測定用)，珪藻土(関東化学(株) カラムクロマトグラフィー用)を用いた。

多層シリカゲルカラムは，ダイオキシン用4層多層カラム(スペルクリン シグマアルドリッチ ジャパン(株)およびシリカカートリッジ(sep-pak @Plus 日本ウォーターズ(株))を用いた。

カラムクロマト用アルミナは，活性アルミナB(塩基性)スーパーI(和光純薬工業(株) ダイオキシン類分析用)を用いた。

ダイオキシン類の標準物質は Wellington 社製を用いた。

2.2 器具及び装置

2.2.1 高速溶媒抽出装置

高速溶媒抽出装置は，ダイオネクス社製 ASE300 を使い，内容量 33ml のセルを使用して抽出を行った。

2.2.2 自動クリーンアップ装置

自動クリーンアップ装置は，GL サイエンス社製 DAC695 を使い，硫酸カラム及び多層カラムによるクリーンアップを行った。

2.2.3 GC/MS

ダイオキシン類の測定は，Agilent 社製 6890/日本電子社製 JMS700D を使い，ロックマス方式により分解能 10,000 以上を確保して測定した。

2.3 分析方法

分析試料は，公定法と同様にノナン溶液 50 μ l とした後，1 μ l をスプリットレス注入した。4-6 塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン/ジベンゾフラン(以下「PCDD/PCDFs」と略す。)，7-8 塩素化 PCDD/PCDFs 及びコプラナー PCB(以下「Co-PCB」と略す。)のクリーンアップ方法および GC/MS 分析条件を以下に示す。

(1) クリーンアップ法

試料の抽出

高速溶媒抽出装置により抽出した。抽出条件は以下のとおり。

オープン温度 150

フラッシュ容量 セル容量の60%

抽出圧力 1500psi (1.034 × 10⁷Pa)

1 段目 抽出溶媒 アセトン

圧力保持時間 15分

保持サイクル数 1回

窒素パージ時間 100秒

2 段目 抽出溶媒 トルエン

圧力保持時間 15分

保持サイクル数 2回

窒素パージ時間 100秒

硫酸処理および多層シリカカラム処理

自動クリーンアップ装置により行った。条件は以下のとおり。

硫酸カラム (珪藻土 3g+硫酸 5ml/珪藻土 5g)

展開溶媒 ヘキサン 100ml(25ml/min)

多層カラム (多層カラム+シリカカートリッジ)

展開溶媒 ヘキサン 150ml(2.5ml/min)

アルミナカラム処理

分画条件は、以下のとおり

公定法

PCDD/PCDFs

2%ジクロロメタン/ヘキサン 90ml (保存)

50%ジクロロメタン/ヘキサン 70ml(測定試料)

Co-PCB

ヘキサン 40ml (保存)

5%ジクロロメタン/ヘキサン 120ml(測定試料)

50%ジクロロメタン/ヘキサン 70ml (保存)

迅速法

ヘキサン 40ml (保存)

5%ジクロロメタン/ヘキサン 100ml (co-PCB)

50%ジクロロメタン/ヘキサン 70ml
(PCDD/PCDFs)

GC/MS 測定条件

測定条件は、以下のとおり。

公定法

4-6 塩素化 PCDD/PCDFs

CP-Sill88 (60m × 0.25mm × 0.1 μ m)

キャリアガス He(1.5ml/min.)

100 (1.0min.) 20 /min. 200

2 /min. 260 (12min.)

7-8 塩素化 PCDD/PCDFs

DB-17HT (30m × 0.32mm × 0.15 μ m)

キャリアガス He(1.5ml/min.)

100 (1.5min.) 20 /min. 200

10 /min. 280 (5.5min.)

Co-PCB

HT-8 (50m × 0.22mm × 0.1 μ m co-PCB)

キャリアガス He(1.5ml/min.)

130 (1.0min.) 20 /min. 220

5 /min. 320

迅速法

4-8 塩素化 PCDD/PCDFs

CP-Sill88 (60m × 0.25mm × 0.1 μ m)

キャリアガス He(1.5ml/min.)

100 (1.0min.) 20 /min. 200

2 /min. 260 (12min.)

Co-PCB

CP-Sill88 (60m × 0.25mm × 0.1 μ m)

キャリアガス He(1.5ml/min.)

100 (1.0min.) 20 /min. 200

2 /min. 250

3 結果と考察

3.1 高速溶媒抽出法の検討

公定法における試料からのダイオキシン類の抽出は、一般的に試料風乾後に、トルエンによるソックスレー抽出を行うこととなっている。また、高速溶媒抽出法による抽出も検討されているが、風乾後の試料や⁶⁾調整済み試料による⁷⁾もののみであった。

しかし、試料の前処理を開始するためには、焼却灰の塩酸処理や底質など、試料の風乾が1日から数日必要となる。もし、湿潤状態のまま試料からダイオキシン類の抽出が可能であれば、同時に試料の水分測定を行うことにより速やかに抽出処理を行うことが可能となる。そこで、平成13年度統一精度管理調査(取りまとめ機関(財)日本環境衛生センター)において配布されたばいじん試料を用いて、塩酸処理後ろ過した試料を直ちに高速溶媒抽出装置により、アセトン単独抽出および、アセトン+トルエン2段階抽出の検討を行った。アセトンは、環境大気試料のウレタンフォームなどトルエンが使用できない場合の抽出溶媒として公定法でも用いられていること、水との親和性が強いことから湿潤状態でも試料からのダイオキシン類抽出が可能であると予想されることから選定した。同様にトルエンも公定法による抽出溶媒として用いられていることから選定した。その結果を表1に示す。

表1 高速溶媒抽出法によるダイオキシン類の抽出

単位：ng/g

異性体名	アセトン(n=3)		アセトン+トルエン (n=3)		公定法(n=5)	
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
2,3,7,8-T4CDD	0.51	0.19	4.0	0.70	3.6	0.27
T4CDDs	10	4.5	59	13.5	49	3.8
1,2,3,7,8-P5CDD	2.2	0.68	24	3.8	27	1.9
P5CDDs	19	6.0	113	23	174	11
1,2,3,4,7,8-H6CDD	2.3	0.7	36	5.5	39	3.7
1,2,3,6,7,8-H6CDD	2.1	1.1	33	4.7	38	3.4
1,2,3,7,8,9-H6CDD	1.9	0.72	46	7.4	50	2.8
H6CDDs	28	10	360	46	380	29
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	15	5.7	207	23	238	13
H7CDDs	28	10	340	35	390	21
O8CDD	27	9.1	233	21	276	15
全 PCDDs	109	37	1,100	100	1,260	55
2,3,7,8-T4CDF	1.1	0.51	7.4	0.90	7.0	0.73
T4CDFs	70	29	280	46	236	15
1,2,3,7,8-P5CDF	2.9	0.95	20	1.0	24	0.89
2,3,4,7,8-P5CDF	3.0	1.7	23	2.5	23	1.5
P5CDFs	54	19	183	75	350	21
1,2,3,4,7,8-H6CDF	5.1	1.4	46	5.9	45	3.0
1,2,3,6,7,8-H6CDF	4.3	1.4	45	5.5	47	4.6
1,2,3,7,8,9-H6CDF	1.2	0.42	17	1.0	23	1.5
2,3,4,6,7,8-H6CDF	4.4	1.2	36	4.5	36	1.9
H6CDFs	51	15	290	62	432	22
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	14	4.4	160	17	156	11
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	1.2	0.20	18	2.3	17	0.89
H7CDFs	23	5.5	263	25	238	23
O8CDF	3.5	0.78	57	6.5	60	3.2
全 PCDFs	200	66	1,043	140	1,320	84
全 (PCDD/PCDFs)	313	107	2,200	100	2,600	71
公定法に対する抽出割合(%)	12.1		84.6			100
3,3',4,4'-T4CB #77	3.7	0.99	3.6	0.35	4.1	0.11
3,4,4',5-T4CB #81	0.60	0.0	0.46	0.042	0.49	0.023
3,3',4,4',5-P5CB #126	2.4	0.49	3.9	0.49	4.5	0.22
3,3',4,4',5,5'-H6CB #169	1.0	0.17	1.8	0.21	2.3	0.11
Non-ortho PCBs	7.6	0.28	9.5	0.78	11	0.55
2,3,3',4,4'-P5CB #105	4.6	1.3	3.0	0.42	3.0	0.15
2,3,4,4',5-P5CB #114	0.52	0.25	0.26	0.057	0.21	0.016
2,3',4,4',5-P5CB #118	7.0	4.2	3.4	0.28	2.2	0.089
2',3,4,4',5-P5CB #123	1.6	0.28	0.47	0.14	0.81	0.29
2,3,3',4,4',5-H6CB #156	1.8	0.071	2.1	0.78	2.2	0.13
2,3,3',4,4',5,5'-H6CB #157	1.4	0.14	1.3	0.14	1.6	0.13
2,3',4,4',5,5'-H6CB #167	1.1	0.14	1.1	0.14	1.3	0.16
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB #189	2.1	0.14	2.0	0.21	2.3	0.35
Mono-ortho PCBs	20	5.7	14	2.1	13	0.55
全 Coplanar PCBs	28	6.4	23	2.8	25	1.1
公定法に対する抽出割合(%)	115		92.0			100
試料量 (mg)	20		20		200	

表2 硫酸カラム処理によるダイオキシン類の分析結果

単位 : pg/g

アセトン単独による抽出結果は PCDD/PCDFs の抽出率が低く (12.1%) 湿潤状態での試料からダイオキシン類の抽出が十分に行えないことがわかった。

アセトン+トルエン 2 段階抽出の結果を同様に表 1 に示す。アセトンで抽出後、続いてトルエンによる抽出を行うことにより、試料からの脱水を行うとともに、公定法に対し PCDD/PCDFs で 84.6%、Co-PCB で 92.0% の抽出率を得た。このことからアセトン+トルエン 2 段階抽出により、湿潤状態の試料からダイオキシン類の抽出が充分行われていることがわかった。

また Co-PCB については、アセトン単独による抽出のほうが高い値を示している。これは、高速溶媒の抽出効率は、ソックスレー抽出よりも高いという報告⁸⁾を支持している。

3.2 カラムクロマトグラフィーの検討

3.2.1 硫酸含浸カラムによる硫酸処理

剣持の手法⁹⁾を参考に、硫酸含浸カラムによる抽出試料の硫酸処理を検討した。試料は、農業用水路の底質試料を用い、高速溶媒抽出装置で抽出後ヘキサン転溶し、珪藻土 3g+硫酸 5ml/珪藻土 5g のカラムを用いて、硫酸処理の代替とした。結果を表 2 に示す。

この試料は、妨害物質が多く、公定法による硫酸処理を 10 回程度行う必要があった。これを硫酸カラムにより処理を 1 回行うことにより公定法に対し、0.8 ~ 1.8 倍の値を得た。このことから、硫酸カラムにより処理を 1 回行うことにより十分に硫酸処理が行われていることがわかった。

3.2.2 アルミナカラムクロマト処理

アルミナの活性は、製造ロット及び開封後の保存期間によってかなりの変化が認められる¹⁰⁾ため、公定法におけるアルミナカラムクロマト処理は、シリカカラムクロマト処理後の試料を 2 分割し、PCDD/PCDFs と Co-PCB を別々に処理することにより余裕を持った分画処理を行い、回収率を確保している (50 ~ 120%)。この方法は、回収率確保において有

異性体	公定法	迅速法	迅速法/ 公定法
2,3,7,8-T4CDD	0.87	1.3	1.5
T4CDDs	220	330	1.5
1,2,3,7,8-P5CDD	10	8.0	0.80
P5CDDs	300	290	0.97
1,2,3,4,7,8-H6CDD	9.8	13	1.3
1,2,3,6,7,8-H6CDD	23	34	1.5
1,2,3,7,8,9-H6CDD	19	25	1.3
H6CDDs	440	490	1.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	260	360	1.4
H7CDDs	480	680	1.4
O8CDD	1,000	1,800	1.8
全 PCDDs	2,500	3,600	1.4
2,3,7,8-T4CDF	9.3	10	1.0
T4CDFs	340	440	1.3
1,2,3,7,8-P5CDF	18	29	1.6
23478-P5CDF	25	30	1.2
P5CDFs	410	460	1.1
1,2,3,4,7,8-H6CDF	44	52	1.2
1,2,3,6,7,8-H6CDF	41	49	1.2
1,2,3,7,8,9-H6CDF	32	44	1.4
2,3,4,6,7,8-H6CDF	87	88	1.0
H6CDFs	570	580	1.0
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	250	320	1.3
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	59	71	1.2
H7CDFs	520	500	0.96
O8CDF	320	300	0.94
全 PCDFs	2,200	2,300	1.1
全(PCDD/PCDFs)	4,700	5,900	1.3
3,3',4,4'-T4CB #77	220	260	1.2
3,4,4',5-T4CB #81	11	18	1.6
3,3',4,4',5-P5CB #126	28	34	1.2
3,3',4,4',5,5'-H6CB #169	13	17	1.3
Non-ortho PCBs	270	430	1.6
2,3,3',4,4'-P5CB #105	780	780	1.0
2,3,4,4',5-P5CB #114	49	49	1.0
2,3',4,4',5-P5CB #118	1,300	1,900	1.5
2',3,4,4',5-P5CB #123	33	36	1.1
2,3,3',4,4',5-H6CB #156	260	230	0.88
2,3,3',4,4',5'-H6CB #157	90	72	0.80
2,3',4,4',5,5'-H6CB #167	110	93	0.85
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB #189	32	32	1.0
Mono-ortho PCBs	2,700	3,100	1.2
全 Coplanar PCBs	3,000	3,600	1.2

効であるが作業量が2倍になる。試料を分割せずにクリーンアップができれば作業量の軽減につながる。

迅速分析法といえども、クリーンアップ作業における回収率は重要な精度管理項目ではあるが、異性体の存在パターンが判らなくなるほどの極端な回収率低下を引き起こさなければ、厳密に取り扱う必要はない。

そこで試料溶液を分割せずに一括処理を行うことにした。分画処理は次のとおりである。また、その場合の回収率を表3に示す。

結果からわかるように、この方法の回収率は78.8~120%と良い結果が得られた。また、精製方法は、公定法と同じ操作法で溶出液量が異なるのみであることから、精製についても満足できるレベルである。ただし、アルミナの活性状態により1,3,6,8-4塩素化ジベンゾ-p-ジオキシン/ジベンゾフランの回収量が急激に低下するので、アルミナの活性度を定期的にチェックする必要がある。

3.3 GC/MSにおける迅速化の検討

3.3.1 PCDD/PCDFs 一斉分析

公定法におけるPCDD/PCDFs分析は、4-6塩素化PCDD/PCDFsと、7-8塩素化PCDD/PCDFsを分けて測定している。これはGC/MS測定において、データサンプリング周期を1秒程度に抑えることと、同位対比確認のため2つのモニターチャンネルを要すること、及び定量下限の要求があり、4-8塩素化PCDD/PCDFs一斉分析は、現在の技術では公定法の要求を満足しない。

しかし、実際には精度を犠牲にしても、より速やかに概算値等の結果報告を求められる場合も想定される。そこで現状における4-8塩素化PCDD/PCDFs一斉分析の可能性について検討した。

PCDD/PCDFs分析はCPSi1188を使用している。このカラムは、各異性体分離に適しているが、最高使用温度が280と低いことから、高塩素化PCDD/PCDFsのリテンションタイムが遅く、定量下限値が大きくなる。また異性体同士のリテンションタイムが重なることからモニターチャンネルのグルーピングは困難である。そこでnative及び¹³C₁₂ダイオキシン類について、各1chモニターすることによる一斉分析について検討した。

モニターイオンを1chにした場合、同位対比によるダイオキシン類の確認はできないことから、分析精度は公定法に比べて劣る。しかし分解能10,000を確保することと、リテンションタイムによる同定により、分析のスピード化を図る上で有

表3 アルミナカラム一括処理によるダイオキシン類の回収率

異性体	回収率(%)	
	公定法	迅速法
1,3,6,8-T4CDD	95.9	105
2,3,7,8-T4CDD	106	104
1,2,3,7,8-P5CDD	94.1	109
1,2,3,4,7,8-H6CDD	95.5	99.4
1,2,3,6,7,8-H6CDD	92.6	97.2
1,2,3,7,8,9-H6CDD	101	110
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	87.4	99.9
O8CDD	77.4	115
1,3,6,8-T4CDF	81.6	105
2,3,7,8-T4CDF	80.8	106
1,2,3,7,8-P5CDF	105	113
2,3,4,7,8-P5CDF	99.9	120
1,2,3,4,7,8-H6CDF	88.0	107
1,2,3,6,7,8-H6CDF	87.5	104
1,2,3,7,8,9-H6CDF	93.3	99.0
2,3,4,6,7,8-H6CDF	86.6	115
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	85.8	102
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	86.9	104
O8CDF	68.6	117
3,3',4,4'-T4CB #77	55.1	78.8
3,4,4',5-T4CB #81	82.3	80.4
3,3',4,4',5-P5CB #126	85.5	87.5
3,3',4,4',5,5'-H6CB #169	93.5	81.3
2,3,3',4,4'-P5CB #105	85.2	87.5
2,3,4,4',5-P5CB #114	92.0	86.0
2,3',4,4',5-P5CB #118	87.3	83.6
2',3,4,4',5-P5CB #123	91.0	82.5
2,3,3',4,4',5-H6CB #156	95.8	81.0
2,3,3',4,4',5'-H6CB #157	89.7	87.0
2,3',4,4',5,5'-H6CB #167	99.1	83.5
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB #189	102	86.1
2,2',3,3',4,4',5-H7CB #170	93.0	74.9
2,2',3,4,4',5,5'-H7CB #180	98.2	80.4

効であると考えられる。この方法による定量下限は表4のとおりである。

予想どおり高塩素化ダイオキシンの定量下限値は大きくなった。しかし、高塩素化PCDD/PCDFsは、低塩素化PCDD/PCDFsに比べたTEF値が小さいことや、試料中濃度が高いことが多いことから迅速分析を行う上で問題になることはないと考えられる。

表 4 迅速法による定量下限値

単位：pg/g

同族体	異性体	定量下限値
T4CDD	2,3,4,7	0.02
P5CDD	1,2,3,7,8	0.03
H6CDD	1,2,3,4,7,8	0.03
H6CDD	1,2,3,6,7,8	0.04
H6CDD	1,2,3,7,8,9	0.03
T4CDF	2,3,7,8	0.02
P5CDF	1,2,3,7,8	0.02
P5CDF	2,3,4,7,8	0.02
H6CDF	1,2,3,4,7,8	0.03
H6CDF	1,2,3,6,7,8	0.02
H6CDF	1,2,3,7,8,9	0.03
H6CDF	2,3,4,6,7,8	0.04
H7CDD	1,2,3,4,6,7,8	0.05
O8CDD	1,2,3,4,6,7,8,9	0.07
H7CDF	1,2,3,4,6,7,8	0.03
H7CDF	1,2,3,4,7,8,9	0.05
O8CDF	1,2,3,4,6,7,8,9	0.1
T4CB	#77	0.02
T4CB	#81	0.02
P5CB	#105	0.02
P5CB	#114	0.02
P5CB	#118	0.02
P5CB	#123	0.02
P5CB	#126	0.01
H6CB	#156	0.02
H6CB	#157	0.01
H6CB	#167	0.01
H6CB	#169	0.02
H7CB	#170	0.02
H7CB	#180	0.02
H7CB	#189	0.02

3.3.2 CPSi1188 による Co-PCB 分析

ダイオキシン類の迅速分析を考える上でもう一つの問題は、GC/MS 分析において複数のカラムを使うことによるカラム交換がある。カラム交換は、装置の昇降温や、カラム内・装置内のガス置換等が必要であることから、装置を安定させるために最低でも半日程度は分析できない。しかし、PCDD/PCDFs と同じ分析カラムで測定を行えばカラム交換に伴うタイムロスはなくなり、PCDD/PCDFs 分析終了後、直ちに装置を調整して Co-PCB 分析が行えることになる。そこで CPSi1188 による Co-PCB 分析の可能性について

検討を行った。この方法による定量下限は表 4 に、実試料を用いた HT-8 による Co-PCB 分析との比較を表 5 に示す。

表 5 CP-Si1188 による Co-PCB 測定

単位：pg/g(TEQ-pg/g)

カラム名	HT-8	CP-Si1188
異性体		
3,3',4,4'-T4PCB #77	4,400 (0.44)	3,400 (0.34)
3,4,4',5'-T4PCB #81	600 (0.060)	780 (0.078)
3,3',4,4',5'-P5PCB #126	2,000 (200)	1,900 (190)
3,3',4,4',5,5',-H6PCB #169	860 (8.6)	910 (9.1)
Non-ortho PCBs	7,800 (210)	7,000 (200)
2,3,3',4,4'-P5PCB #105	5,500 (0.55)	6,100 (0.61)
2,3,4,4',5'-P5PCB #114	690 (0.35)	590 (0.30)
2,3',4,4',5'-P5PCB #118	9,900 (0.99)	9,000 (0.90)
2',3,4,4',5'-P5PCB #123	1,800 (0.18)	1,7000 (1.7)
2,3,3',4,4',5'-P5PCB #156	1,800 (0.91)	1,800 (0.88)
2,3,3',4,4',5'-H6PCB #157	1,300 (0.65)	1,300 (0.64)
2,3',4,4',5,5'-H6PCB #167	1,200 (0.012)	1,200 (0.012)
2,3,3',4,4',5,5'-H7PCB #189	2,000 (0.20)	1,800 (0.18)
Mono-ortho PCBs	2,4000 (3.8)	39,000 (5.2)
全 Co-PCBs	32,000 (220)	46,000 (210)

CP-Si1188 分析時に#123 が、およそ 10 倍の値を示したが、TEF 値が低いため、全体に対する大きな影響は与えなかった。また、TEF 値が 0.1 ともっとも大きい#126 はどちらも同程度の値を示したことから全 Co-PCBs における TEQ はほぼ一致した。このことから、分析値の概算値を求める上で CP-Si1188 による Co-PCBs 分析は有効であると思われる。

これらのことから、精度を犠牲にしてもより迅速に分析結果を得たい場合には、CP-Si1188 による 4-8 塩化ダイオキシン一斉分析および CP-Si1188 による Co-PCBs 分析は有力な手法であると思われる。

CP-Si1188 による 4-8 塩化ダイオキシン一斉分析および Co-PCB 分析は、分析精度の観点からは好ましい方法とはいえない。しかし、カラム交換をする必要がないことから、装置の昇降温を必要とせず、GC/MS 分析時間を 1/2 程度に短縮できる。

4 未知試料測定におけるイムノアッセイ法による簡易スクリーニング手法との比較

今回検討した迅速分析法とイムノアッセイ法による簡易スクリーニング手法¹¹⁾の比較を行った。結果を表 6 に示す。

表6 イムノアッセイ法との比較

単位：pg-TEQ/g

試料番号	イムノアッセイ (2回目の測定)	迅速法	公定法
1	160(40)	75	-
2	100(740)	750	610
3	50	58	-
4	10	6.8	-
5	500(580)	530	510
6	30	41	-
7	90	180	-
8	130(90)	180	-
9	350(1200)	1,000	870
10	70(50)	59	-
11	20	32	-
12	350	980	990

表中カッコ内はイムノアッセイ測定の結果である。表に示したようにイムノアッセイによる測定値は、試料中のダイオキシン濃度が高い場合に測定値に大きな差がみられる。イムノアッセイ分析値は実際に得られた測定値(pg-DEQ/g)の1/10をpg-TEQ/g値としている。3000pg-DEQ/g以上の試料については、土壌の環境基準値1000pg-TEQ/gを超える可能性があることが分析事例¹²⁾として示されている。また、イムノアッセイ法による簡易スクリーニング手法は、ダイオキシン類以外(多環芳香族等)とも交差反応をする¹³⁾ことから、測定試料中のマトリックスの影響を受けやすいことが考えられる。

迅速分析法との相関を図1に示す。相関は図に示したように、 $R^2 = 0.5344$ であった。また4試料について公定法による測定を行い、迅速法との

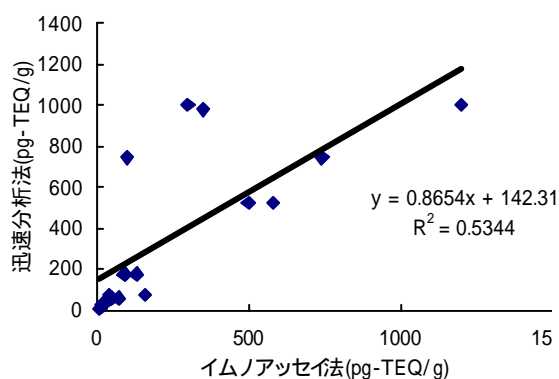


図1 迅速分析法とイムノアッセイ法の相関

相関を図2に示す。相関は図に示したように、 $R^2 = 0.8814$ と良い相関を示した。イムノアッセイ法による簡易スクリーニング手法で得られる値のばらつきが大きいことを考えると今回開発した迅速分析法は、公定法による測定結果を推定する上でより有効であると考えられる。

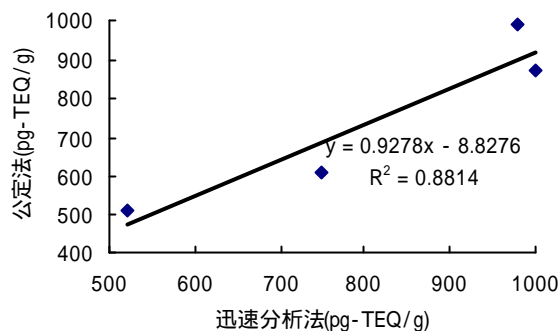


図2 迅速分析法と公定法の相関

5 まとめ

高速溶媒抽出装置による抽出は、アセトン+トルエン2段階抽出により、湿潤状態の試料からダイオキシン類を効率よく抽出することが可能であった。

クリーンアップ作業は、硫酸含浸カラム-多層シリカカラム-アルミナカラム(一括処理)を行うことにより迅速に行うことが可能である。

GC/MSによる分析では、CP-Sil188により4-8塩化ダイオキシン類は、各1chモニターすることにより可能となった。ただし、この場合は、同位対比によるダイオキシン類の確認はできない。また、定量下限も公定法に比べて劣る。また、Co-PCBs分析は、#123が他のPCBと重なるため公定法よりも高い値となった。ただし、精度を犠牲にしてでもより迅速に分析結果を得たい場合には、CP-Sil188による4-8塩化ダイオキシン-斉分析およびCP-Sil188によるCo-PCBs分析は有力な手法であると思われる。

これらの手法を組み合わせることにより、最短10日間程度で概算値を得ることが可能である。

6 謝辞

イムノアッセイ法によるデータを提供していただいた高橋専門研究員と大塚技師にこの場をかりてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境(平成 12 年度版)
- 2) ダイオキシン類対策特別措置法(平成 11 年法律 第百五号) 等
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシンに係る底質調査測定マニュアル(2000 年 3 月)
- 4) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室 大気環境課：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(2001 年 8 月)
- 5) JIS K 0311 排ガス中のダイオキシン類およびコプラナー PCB の測定方法(1999)
- 6) 佐々木晃一, 大塚健次, 宝輪勲, 石橋耀一：ダイオキシン類分析における迅速な抽出・分離法の検討, 第 7 回環境化学討論会講演要旨集, 106 - 107(1998)
- 7) 種岡裕, 高井透, 茨城剛, 村山等, 斎藤真一：「自動ソックスレー抽出法, 高速溶媒抽出法のダイオキシン類への適用」, 全国環境研会誌, 27 (3), 154-163(2002)
- 8) 浅井重博, 北野憲治, 近藤武一, 柳俊彦, 澁谷隆, 岡部篤宜, 上野順士：高速溶媒抽出装置を用いた土壌中のダイオキシン類分析の検討, 第 9 回環境化学討論会講演要旨集, 242 - 243(2000)
- 9) 剣持由起夫：ダイオキシン類迅速分析法の最新情報, 神奈川地区 GC/MS セミナー(アルテア技研㈱主催 2002 年 7 月 2 日)
- 10) (財)日本規格協会：詳解ダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法
- 11) 神奈川県環境科学センター：廃棄物焼却炉から排出されるダイオキシン類の簡易スクリーニング手法(2001 年 12 月)
- 12) ㈱クボタ：Ah イムノアッセイ™ カタログ
- 13) 中西俊夫, 小林康男, 萩原克俊, 中尾晃幸, 宮田秀明：Ah レセプター利用ダイオキシン簡易測定技術の実証研究, 第 10 回環境化学討論会講演要旨集, 434 - 435(2001)

行政依頼研究 [平成 14 年度]

課題名：ダイオキシン類迅速分析法の開発