

## VI. 建設技術研究開発経費による研究

# 1. ダイオキシン類の存在形態とモニタリング ・分析手法に関する研究 (1)

独立行政法人土木研究所材料地盤研究グループリサイクルチーム

上席研究員 鈴木 稜  
主任研究員 落 修一  
主任研究員 南山 瑞彦

## 1. はじめに

底質中のダイオキシン類の濃度は位置により大きく変化する可能性があるため、万一その汚染が発見された場合に効率的な対策を行うには、簡易かつ低コストで迅速に概略のダイオキシン類の分布状況を推定し、施工管理や対策評価をより適切に行う必要がある。一方、底質中のダイオキシン類測定に係る分析方法<sup>1)</sup>(以下、環境庁マニュアル)では試料採取から分析結果の解析までに長時間を必要としており、施工管理等の建設事業に対応したより簡易で迅速に結果が得られる分析手法の検討、開発が必要である。

本研究は、底質中に含まれる可能性のあるダイオキシン類の分析にあたり、建設事業に対応するため、より迅速に結果が得られる分析手法の検討、開発を目的としている。底質試料を対象とした分析方法では、乾燥工程、抽出工程、クリーンアップ工程に長時間を要する手法が採用されている。これは、底質試料は含水率が高く、有機質が多く含まれる場合が多いことが一因であろうと推察される。本研究では、これらの工程の内、乾燥及び抽出工程の迅速化に関する比較検討を行った。

## 2. 研究方法

河川の底質試料を採取し、同じ試料を用いて乾燥、抽出手法の違いが分析結果に及ぼす影響を検討した。13年度は高速溶媒抽出法(Pressurized Fluid Extraction、以下PFE法)を用いて抽出条件の検討を行った。12年度に行ったソックスレー抽出法<sup>1)</sup>と湿泥-ヘキサン抽出法<sup>1)</sup>を含め、検討した抽出手法の主な操作を比較し表-1に示す。ソックスレー抽出法は一般的に用いられている方法であり、湿泥-ヘキサン抽出法はソックスレー抽出法より所要時間が短く、省力化できる可能性のある方法である。PFE法は、米国環境保護庁で検討されている方法であり、試料と抽出溶媒を高温、高圧条件下で接触させて目的物質を比較的短時間で抽出する方法である<sup>2)</sup>。本研究で設定したPFE法の抽出操作条件は、環境庁マニュアルでのソックスレー抽出法を参考としつつ、底質からの迅速なダイオキシン類抽出を目指して設定した。条件Aは、環境庁マニュアルでのソックスレー抽出法による抽出操作のみをPFE法に置きかえた操作条件である。条件B~Dは、乾燥工程を省略・短縮することによる迅速化を目指して設定した。条件Bは、条件Aから乾燥工程を省いた操作条件である。条件C、Dはアセトンによる脱水を期待して設定したものである。なお、試料の採取及び抽出工程より後の分析工程は環境庁マニュアルに従

表-1 各抽出法の主な操作と所要時間

	ソックスレー抽出法	湿泥-ヘキサン抽出法	高速溶媒抽出法(Pressurized Fluid Extraction法)			
			条件A	条件B	条件C	条件D
乾燥	風乾 (数日~十日)		風乾 (数日~十日)			
抽出	トルエンでソックスレー抽出 (16時間以上)	水酸化カリウムエタノール溶液を入れ、室温放置(1夜) + ヘキサンで振とう抽出 (10分3回)	トルエンで抽出 (20分2回)	トルエンで抽出 (20分2回)	アセトンで抽出 (20分) + トルエンで抽出 (20分)	20%アセトン含有トルエンで抽出 (20分2回)

って行った。分析対象物質はポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、コプラナPCB (Co-PCBs)とした。

### 3. 研究結果

PFE法の各抽出条件で得られた分析結果とソックスレー抽出法での分析結果の比を各異性体毎に図-1に示す。PFE法の条件A、条件Cでの分析結果は、ほとんどの異性体でソックスレー抽出法での分析結果より高い値を示していた。一方、PFE法の条件B、条件Dでの分析結果は、ほとんどの異性体でソックスレー抽出法、湿泥-ヘキサン抽出法での分析結果より低い値を示した。

条件Aは、高温での有機溶媒(トルエン)と試料との接触により、抽出が促進されたものと思われる。条件Bは条件Aから風乾を除いた操作条件であり、試料中の水分が残留していることから、有機溶媒が試料に接触できず、抽出が十分行われなかったものと考えられる。条件Cでは、風乾による乾燥のかわりにアセトンによる脱水を行うことで、有機溶媒との接触が効率よく行われたものと考えられる。条件Dは、操作の単純化のため、脱水用のアセトンと抽出用のトルエンを混合したものであるが、十分な脱水、抽出効率の向上には至らなかったと考えられる。

PFE法は抽出時間が比較的短い抽出方法である。特に、抽出操作条件Cでは乾燥工程を要さないため乾燥・抽出時間が短くなるのみならず、ほとんどの異性体の分析結果がソックスレー抽出法での分析結果より高い値を示し、いわゆる安全側の分析結果を得ることができ、可能性が高いことが明らかとなった。これらのことから、条件CでのPFE法による底質試料からのダイオキシン類抽出は、建設事業に対応した底質中のダイオキシン類の迅速、簡易な分析を行ううえで、有望な手法の一つであると考えられる。

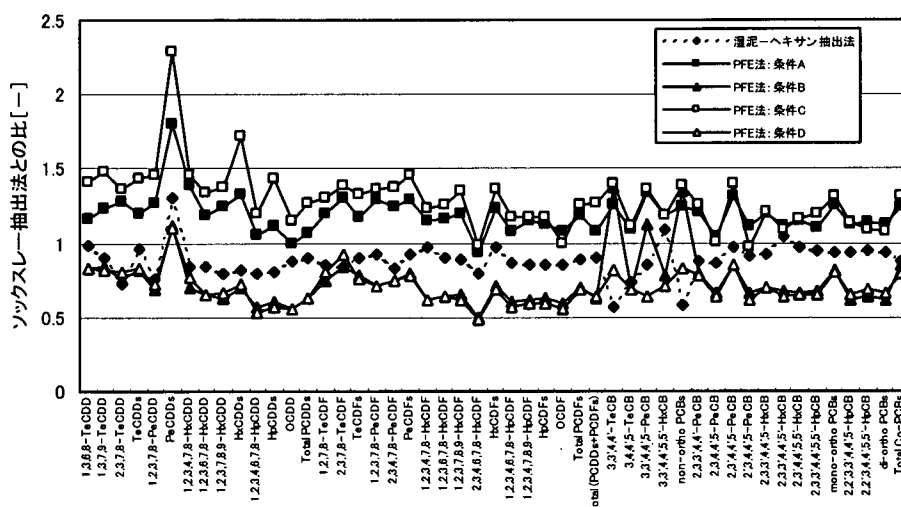


図-1 ソックスレー抽出法と各種抽出法によるダイオキシン類分析結果の比較

### 4. まとめ

本研究では、底質試料中のダイオキシン類の分析の迅速化を目的として、乾燥、抽出工程の迅速化に関する比較検討を行った。その結果、PFE法での抽出条件の検討により、比較的短時間の操作で、多くの異性体でソックスレー法で得られた分析結果より高めの分析結果を示す抽出条件があることが示唆された。

今後、より迅速な乾燥、抽出手法の検討、性状の異なる底質試料を用いた乾燥、抽出条件の検討を進めるとともに、迅速な乾燥、抽出手法により得られる抽出物を簡易な検出手法に適用するための検討を進める必要がある。

### 参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル，2000。
- 2) U.S.EPA：Pressurized Fluid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3545A, 2000。

## 2. ダイオキシン類の存在形態とモニタリング ・分析手法に関する研究 (3)

水質チーム 上席研究員 田中 宏明  
主任研究員 小森 行也  
研究員 岡安 祐司  
交流研究員 八十島 誠

### 1. はじめに

河川底質のダイオキシン類汚染対策を実施するために、まず、どこが最も汚染されていて優先的に対策を講じる必要があるのか見極める必要がある。そのためには、汚染区域を詳細に調査することが重要であるが、既存の分析方法（公定法）では、高価な分析機器が必要であり、分析費用が高額で前処理が煩雑で分析に時間を要する等課題も多い。そのため、公定法と比較して簡易に、迅速に、一般的な実験室、現場にて試料の前処理から測定までできる新たな技術の開発が望まれている。

本研究では、抗原抗体法(ELISA)などを用いた簡易な検出技術の開発を目的としている。また、公定法の精度管理手法は分析同様複雑で、専門家でないと判定が難しいが、本研究ではこれらをパターン化、システム化し、誰でも簡単に判定することができる手法の提案を行うことを目的としている。

### 2. 研究方法

#### 2.1 簡易分析手法の開発

河川底質のダイオキシン類対策を実施することを想定した場合、公定法での監視の他に①調査段階では汚染範囲の確認調査、②工事段階では工事境界での底泥の巻き上げ状況把握、上下流への輸送状況の監視、工事区域外の水質、底質への影響、中間処理・処分施設等の監視を行う必要がある。また、③工事終了後においては汚染現場の改善効果の把握、底質処分場の環境影響を監視する目的でモニタリングを実施する必要がある。

これらのモニタリングでは多数の試料の測定、連続的モニタリングが対象となることから、分析時間が短い、あるいは低コストである方法について検討を行うことが必要である。また、簡易分析法であっても分析信頼性の確認は重要であり、その分析方法の特徴を十分把握した上で目的にあった利用が望まれる。表-1に簡易モニタリング技術の検討において優先すべき事項を示す。

本研究では、平成12年度より簡易分析法の中でELISAキットの開発を中心に研究をすすめており、積水化学工

表-1 河川底泥のダイオキシン類対策にあたって必要となる調査・工事段階における簡易モニタリング技術の要件

	調査段階		工事段階				工事終了後	
	汚染範囲確認調査	工事の影響範囲調査	工事境界における底泥の巻き上げ、上下流への輸送の監視	工事区域外の水質、底質への影響の監視	中間処理・処分施設での固液分離液、仮置きヤードのモニタリング	底質処分場からの漏出の有無の監視	汚染現場の改善効果の把握	底質処分場の環境影響の監視
分析時間短縮	○	○	○	◎	○	◎		◎
連続モニタリング			◎		◎			
低コスト化	◎	◎		○			◎	
分析信頼性	○	○		○	○	○	○	○

注：簡易モニタリングの検討において考慮すべき事項

◎：最も優先すべき事項 ○：優先すべき事項

業(株)・(株) 矢内原研究所・大塚製薬(株)・東洋建設(株)との共同研究を実施している。この共同研究では、新たな抗体の取得から前処理技術、現地対応技術についての検討を実施している。

また、(株)クボタ、第一ファインケミカル(株)との共同研究も平成13年度より新たに実施している。この共同研究では環境試料に応用例のあるELISAキットを底質試料に応用するための前処理方法の改善と検出できる異性体特性の整理を行っている。

## 2.2 精度管理手法の検討

河川水、底質のダイオキシン類の分析において、データの信頼性を確保する手法の確立を目的とし、既存マニュアルの精度管理手法を整理し検討するとともに、現在、専門家が実施している精度管理手法をパターン化、システム化し、比較的簡単に判定できる手法を提案する。

## 3. 研究結果

### 3.1 簡易分析手法の開発

1) 本研究では19匹の家兎に免疫して新たな抗体を作成<sup>1)</sup>し、この抗体を用いたELISAキットの作成と標準物質を用いた測定特性の把握を行った。本法の繰り返し試験の精度(CV値)は室内精度8.4%、室間精度11.3%、検出下限値は100pg/mlであった。また、2,3,7-T3CDD、2,3,7,8-T4CDD、2,3,7,8-T4CDFの交差反応性は100%、2,3-D2CDD、2,7-D2CDD、1,2,3,7,8-P5CDD、1,2,3,4,7,8-H6CDD、1,2,3,4,6,7,8-H7CDD、08CDDの交差反応性はそれぞれ、46%、1.7%、11%、0.3%、0.2%、0.1%以下であった。本法では毒性の少ない2,3,7-T3CDDを標準物質として用いる方法を提案している。

今後は、抽出、濃縮、クリーンアップの手法と組み合わせることにより、環境試料中のダイオキシン類の多量検体を簡便にかつ迅速に測定できるかどうかを、実試料を用いて行う。

2) 土壌試料等の環境試料に応用例のあるAhリセプターバインディングアッセイ及びELISAによる簡易分析をダイオキシン類の異性体構成と存在量が分かっている河川底質試料の測定に用い、ダイオキシン類の異性体構成と測定値の関係を調査している。今後は、公定法との相関が得られる試料前処理手法の改良・検討を行う。

### 3.2 精度管理手法の検討

河川水、河川底質試料が対象であるが、現在公表されている各種マニュアル(13種類)も参考となることから、これらのマニュアルの精度管理手法について整理した。

## 4. まとめ

本研究では、ELISAによる簡易分析法と精度管理手法について以下の結果を得た。

- 1) 河川底質ダイオキシン類対策にあたって必要となる簡易モニタリング技術の要件を整理した。
- 2) 新たに作成した抗体を用いたELISAは、抽出、濃縮、クリーンアップの手法と組み合わせることにより、環境試料中のダイオキシン類の多量検体を簡便にかつ迅速に測定出来る可能性がある。
- 3) 商品化されているAhリセプターバインディングアッセイ及びELISAによる簡易分析をダイオキシン類の異性体構成が分かっている河川底質試料の測定に用い、ダイオキシン類の異性体構成と測定値の関係を調査している。
- 4) 13種類の既存マニュアルの精度管理手法について整理した。

今後は、各種のダイオキシン類簡易分析法の利用可能性を時間、コスト、分析信頼性等の視点から公定法と比較検討するとともに精度管理手法のパターン化、システム化を行っていく予定である。

## 参考文献

- 1) 小平司、加藤郁夫、愈新民、矢内原昇、伊佐野隆、大石和之、川辺俊樹、田中宏明、小森行也、岡安祐司：「非意図的生成物質(ダイオキシン類)の簡易測定法の開発」、第38回環境工学フォーラム講演集、pp.136-138、2001.11