

# ダイオキシン類の分析における前処理方法の検討

福嶋かおる<sup>1</sup>・中牟田啓子<sup>1</sup>・上田英弘<sup>1</sup>・松原英隆<sup>1</sup>

## Study of Pretreatment in Dioxins Analysis

Kaoru FUKUSHIMA, Keiko NAKAMUTA, Hidehiro UEDA  
and Hidetaka MATSUBARA

### 要 旨

平成 12 年 1 月のダイオキシン類対策特別措置法施行に伴いダイオキシン類の常時監視が義務付けられたが、ダイオキシン類の分析は前処理操作に多大な労力と時間を要するため、より迅速なダイオキシン類の前処理方法を水質試料、底質・土壌試料、牛乳試料について検討した。水質試料については、試料に凝集沈殿をかけることにより過時間を短縮することができた。底質・土壌試料については、風乾の代わりに凍結乾燥を行うことで試料の乾燥時間を大幅に短縮することができた。牛乳試料については、酸加水分解を行う前に試料を凍結乾燥処理することで用いる塩酸量をかなり低減することができた。

**Key Words:** ダイオキシン類 Dioxins, 前処理 Pretreatment, 凝集沈殿 Flocculation, 凍結乾燥 Freeze-drying, エマルジョン Emulsion

## I はじめに

ダイオキシン類の分析は、特に環境試料の場合その濃度は非常に低く、試料を徹底してクリーンアップし測定しなくてはならないため、その前処理はいくつもの行程から成り、多大な労力と時間を要する。しかし、ダイオキシン類の常時監視が義務付けられたことから、より短時間に精度よく分析を行うために、水質試料、底質・土壌試料、牛乳試料について検討を行いよい結果を得られたので報告する。

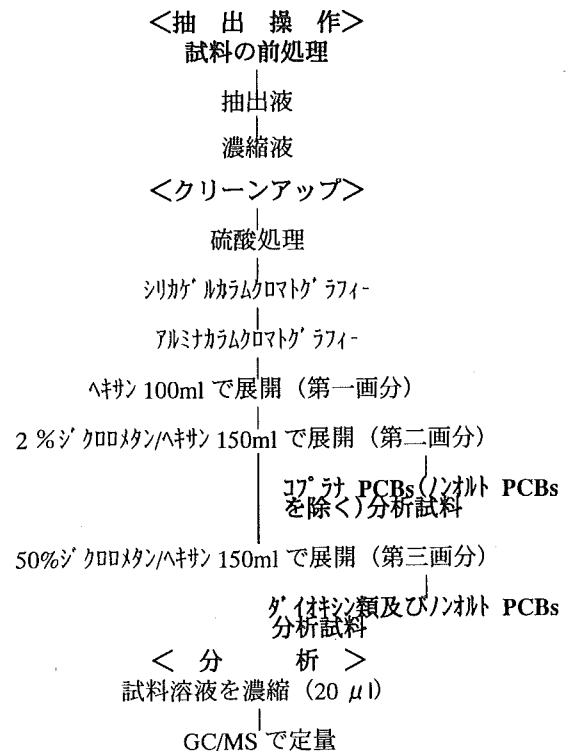
## II 実験方法

### 1. 水質試料

水質試料 20L に PAC を 10mg/l となるように添加して凝集沈殿処理した後、上澄水と沈殿物をそれぞれワットマン GF/C でろ過した。ろ液はさらにエポアディスクでろ過し先程のろ紙とあわせた。乾燥後それぞれトルエンでリクスレ抽出した。上澄水および沈殿物の抽出液は常法(図1)

1. 福岡市保健環境研究所 環境科学課

図1 ダイオキシン類の分析フロー



に従い、硫酸洗浄、シリカゲルカラムクリーニング、活性アルミ分画後高分解能 GC/MS で分析した。

2. 底質試料

2mm メッシュのふるいを通した試料 10 g を凍結乾燥処理後ソックスレ抽出を行った。抽出液は常法に従い分析を行った。凍結乾燥処理によるダイオキシン類のロス把握するため、凍結乾燥処理の前後にクリーンアップスパイク (13C でラベル化されたダイオキシン類やコプラ PCB 類) を添加した試料を分析し定量値を比較した。

3. 牛乳試料

市販の牛乳 100 g を凍結乾燥処理後、濃塩酸を 100ml 加えた後 1 時間振とうした。これにヘキサン 100ml 加え一晩振とうした。ヘキサン層を分離後塩酸溶液にヘキサン 70ml を加え更に 2 時間振とうした。ヘキサン層はあわせて後常法に従い分析した。

III 実験結果及び考察

1. 水質試料

水質試料を直接 GF/C でろ過後にイムポアデイスカでろ過する方法は、GF/C でろ過に長時間要する上 GF/C を通過した微粒子のためイムポアデイスカでろ過で更に長時間を要する。ところが、一度凝集沈殿処理を行ったものを GF/C でろ過すると短時間でろ過することができ次のイムポアデイスカろ過も短時間で済んだ。ろ過時間は合わせて約 1/10 に短縮できた。表 1 には試料水より検出したダイオキシン類を記載しているが、試料の沈殿物中にダイオキシン類の 9 割以上が含まれることがわかった。

表1 凝集沈殿処理した上澄水及び沈殿物中に含まれるダイオキシン類の定量値の代表例

水質試料	ダイオキシン類		コプラPCB類		
	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	検出率(%)	3,3',4,4'-T4CB	2,3',4,4',5-P5CB	2,3,3',4,4'-P5CB
河川水1/上澄水	3.2	13.9	<0.2	<0.2	<0.2
河川水1/沈殿物	20	86.1	8.0	32	12
河川水2/上澄水	1.2	1.0	<0.2	3.0	0.95
河川水2/沈殿物	110	99.0	11	46	23
海水1/上澄水	1.8	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
海水1/沈殿物	1000	99.8	5.7	18	2.4

2. 底質試料

底質試料を風乾後分析する方法は、室内汚染の心配がある上乾燥に長時間を要する (2 週間程度)。そこで短時間 (1 夜) のうちに乾燥できる凍結乾燥処理法を検討した。水分の除去については、表 2 に示したとおり風乾と比べて凍結乾燥では 1 夜のうちに十分に水分を除去することができた。

凍結乾燥による目的物への影響をみるために凍結乾燥前後にクリーンアップスパイク (C.S.) を添加して分析した結果

を表 3 及び表 4 に示す。両者の値にさほど大きな差は認められなかったことから、凍結乾燥処理によるダイオキシン類のロスは少ないことが明らかとなった。

また、凍結乾燥処理を行うことで、間隙水として存在する水が凍結後水から昇華するため、生じた空洞に溶媒が入りやすくダイオキシン類の抽出効率も上がることも期待できる。

表2 含水率及び強熱減量と風乾及び凍結乾燥による水分除去率 (%)

	含水率	強熱減量	風乾	凍結乾燥
底質	54	59	53 (10日間)	54 (1夜)
土壌A	5.9	8.1	5.8 (4日間)	6.0 (1夜)
土壌B	9.5	12	8.2 (5日間)	9.5 (1夜)

表3 底質試料中に含まれるダイオキシン類の定量値の代表例 (試料の凍結乾燥前にクリーンアップスパイクを添加)

	2,3,7,8-T4CDF	1,2,3,6,7,8-H6CDD	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	2,3',4,4',5-P5CB
1	3.2	8.3	32	760
2	2.9	7.8	23	580
3	2.8	7.4	28	660
平均	3.0	7.8	28	670
C.V.(%)	6.1	4.3	15	11

表4 底質試料中に含まれるダイオキシン類の定量値の代表例 (試料の凍結乾燥後にクリーンアップスパイクを添加)

	2,3,7,8-T4CDF	1,2,3,6,7,8-H6CDD	1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	2,3',4,4',5-P5CB
1	3.1	8.2	30	710
2	3.1	6.6	28	570
3	4.0	7.2	36	740
平均	3.4	7.3	31	680
C.V.(%)	12	9	11	11

3. 牛乳試料

試料を凍結乾燥処理後脂質を塩酸で加水分解した後ヘキサンで抽出することにより、表 5 に示すとおり直接加水分解後ヘキサンで抽出するよりもかなり少ない塩酸で十分に加水分解を行うことができたことから、ヘキサン抽出の際乳化作用の生成を抑制することができ精度よく分析できることがわかった。

表5 直接ヘキサン抽出法と凍結乾燥処理ヘキサン抽出法との塩酸添加量の比較

	直接ヘキサン抽出法 <sup>1)</sup>	凍結乾燥処理ヘキサン抽出法
試料容量	母乳 30 ml	牛乳 100 ml
塩酸の添加量	200 ml	100 ml
試料 1ml 当りの塩酸量	6.7 ml	1.0 ml

文 献

1) Marsha L. Langhorst and L. A. Shadoff, Analytical Chemistry, 52, 2037-2044, 1980