

## ダイオキシン類の分析における前処理方法の検討 (第2報)

福岡かおる<sup>1</sup>・中牟田啓子<sup>1</sup>・上田英弘<sup>2</sup>・松原英隆<sup>3</sup>

## Study of Pretreatment in Dioxins Analysis

Kaoru FUKUSHIMA, Keiko NAKAMUTA, Hidehiro UEDA  
and Hidetaka MATSUBARA

## Summary

Followed to the flocculation, precipitate was freeze-dried for Soxhlet extractor. 20L of the seawater and the river water was analyzed by the freeze-drying method. Dioxins were detected 0.08pg-TEQ/L (CV=40%, n=3) in the seawater while 0.41pg-TEQ/L (CV=9%, n=3) in river water. Although there were some variations in the result of the low-concentration samples, no significant difference was found in Environment Quality Standard level (1 pg-TEQ/L). The freeze-drying method on removal of moisture from sediment sample for pretreatment of Dioxins Analysis was examined. Comparing with the conventional air-drying processing method, no significant differences were found in the extraction efficiency for Dioxins and lower CV% in variation.

**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

## I はじめに

ダイオキシン類分析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。そこで平成11年度、水質試料、底質・土壌試料、牛乳試料について、より短期間に精度よく分析を行う手法を開発した<sup>1)</sup>。

今回は、前報の検討結果を元により詳細な検討を行ったので、その結果を報告する。

## II 実験方法

## 1. 水質試料

前回の検討で、水質試料は、ろ過にかかる時間を短縮するために、試料に凝集沈殿処理し上澄水と沈殿物に分

けた後それぞれろ過することにより大幅にろ過時間を短縮することができた。しかし上澄水のろ過時間に比較して、沈殿物のガラス繊維ろ紙によるろ過に長時間を要した。

そこで、沈殿物についてはろ過せず遠心分離でさらに上澄水と沈殿物に分け、得られた沈殿物を凍結乾燥し、その乾燥試料を、上澄水をろ過したガラス繊維ろ紙とエポキシディスクと合わせてソックス抽出することとした(図1)。抽出液は常法に従いクリーンアップ(硫酸処理・シカゲラム)、活性アルミ分画後高分解能GC/MSで分析した。海水と河川水を同じポイントから3検体ずつ採水し試料として用いた。

## 2. 底質試料

2mmメッシュのふるいを通した試料20gを風乾処理または凍結乾燥処理により十分に水分を除去した後ソックス抽出を行った。抽出液は常法に従い分析を行った。

ダイオキシン類の定量処理に及ぼす凍結乾燥処理の影響を把握するため、凍結乾燥処理の前後にクリーンアップスパイク(<sup>13</sup>Cでラベル化されたダイオキシン類やコプラナーPCB類)5ppbを100μL添加した試料を分析し定量値を比較した。

1. 福岡市保健環境研究所環境科学課  
(現 環境科学部門)
2. 福岡市保健環境研究所環境科学課  
(現所属:保健福祉局 食肉衛生検査所)
3. 福岡市保健環境研究所環境科学課  
(現所属:(株)新日本環境計測)

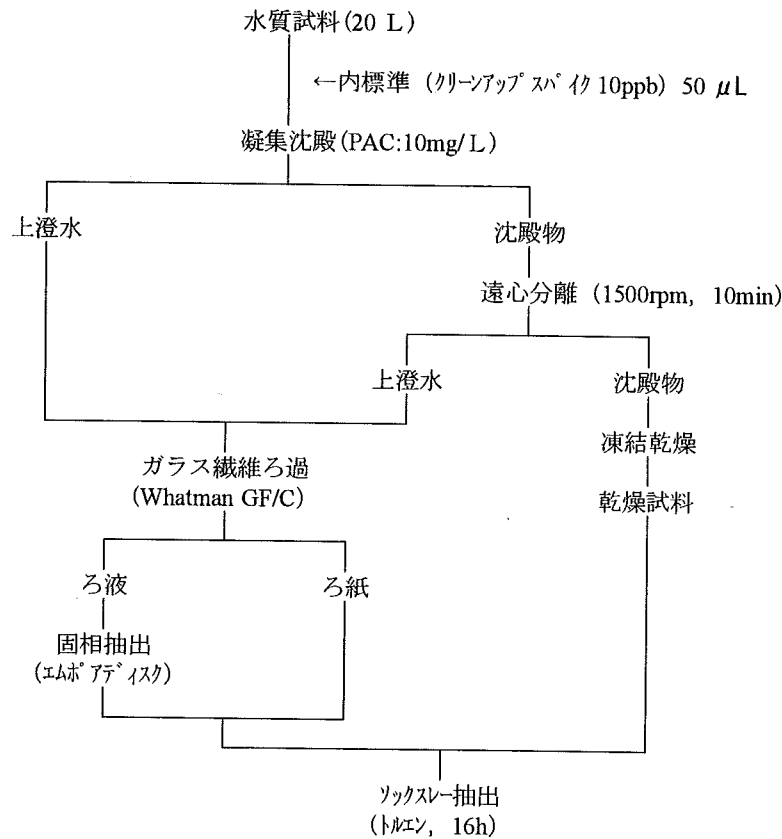


図1 水質試料の前処理フロー（抽出まで）

また、風乾処理と凍結乾燥処理による抽出効率の違いを把握するため、風乾処理または凍結乾燥後にクリーンアップ spikes 5ppb を 100 μL を添加した試料を分析し定量値を比較した。

### III 実験結果及び考察

#### 1. 水質試料

沈殿物については、2度のろ過（ガラス繊維ろ紙によるろ過とエポアテイスでの固層抽出のためのろ過）の代わりに遠心分離—凍結乾燥処理を行うことで、より短時間に、しかも十分に水分を除去した状態でソックスレー抽出に進むことが出来た。表1には海水・河川水より検出したグアイキシン類を記載している。河川水と比べて低濃度だった海水の値は若干ばらつきが大きかった。(C.V.値 50 ~ 70%) が、今回の方法で十分に信頼できる定量値を得ることができた。

#### 2. 底質試料

試料の乾燥減量・強熱減量はそれぞれ 54.1, 12.1% であった。表2に風乾処理及び凍結乾燥処理による水分除

去率の変化を記載しているが、風乾では凍結乾燥ほど水分を除去することは出来なかった。

凍結乾燥によるグアイキシン類定量への影響については、凍結乾燥前にクリーンアップ spikes を添加した試料と凍結乾燥後に添加した試料の定量値（表3）にほとんど差がないことから凍結乾燥処理がグアイキシン類の定量に及ぼす影響はないと考えられる。

また、表4から明らかなように風乾試料と凍結乾燥試料の定量値には大きな違いがなく、C.V.値もあまり大きくなかったことから試料の乾燥方法の違いによる抽出効率に差がないことがわかった。

表2 風乾処理及び凍結乾燥処理による水分除去率 (%)

	風乾	凍結乾燥
1日後	9.4	55.4
5日後	32.5	-
10日後	45.4	-
21日後	50.9	-
24日後	50.9	-

※値はそれぞれ5検体の平均値

表1 水質試料のダイオキシン類定量結果

(pg/L ただしC.V.値は%)

	海 水					河 川 水				
	1	2	3	平均	C.V.値	1	2	3	平均	C.V.値
2,3,7,8-TeCDD	ND	ND	ND	ND	—	ND	ND	ND	ND	—
1,2,3,7,8-PeCDD	ND	ND	ND	ND	—	0.08	0.07	0.12	0.09	26
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.04	ND	ND	ND	—	0.07	0.04	0.04	0.05	38
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.03	ND	ND	ND	—	0.10	0.04	0.07	0.07	44
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ND	ND	ND	ND	—	0.07	0.09	0.07	0.08	15
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.22	0.36	0.12	0.23	50	1.9	1.1	2.4	1.8	38
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	5.1	6.6	6.8	6.2	15	39	51	52	47	15
2,3,7,8-TeCDF	0.06	0.08	0.05	0.06	32	0.11	0.16	0.15	0.14	20
1,2,3,7,8-PeCDF	0.58	0.64	0.92	0.72	25	0.09	0.24	0.25	0.20	45
2,3,4,7,8-PeCDF	0.12	ND	0.08	ND	—	0.54	0.44	0.34	0.44	23
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	ND	—	0.12	0.14	0.13	0.13	5.9
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	ND	—	0.08	0.11	0.08	0.09	17
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND	ND	ND	ND	—	ND	ND	ND	ND	—
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND	ND	ND	ND	—	0.17	0.13	0.19	0.16	17
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.02	0.01	0.04	0.02	66	0.25	0.29	0.24	0.26	10
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.08	ND	0.02	ND	—	0.02	ND	ND	ND	—
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	ND	0.15	0.08	ND	—	2.0	1.3	2.0	1.8	24
3,3',4,4'-TeCB(#77)	1.7	7.2	5.9	4.9	59	15	18	17	17	8.1
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.11	0.56	0.41	0.36	63	0.99	1.1	1.0	1.1	7.2
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.08	0.09	0.09	0.08	8.7	ND	1.1	1.0	ND	—
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	ND	ND	ND	ND	—	ND	0.14	0.15	ND	—
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	3.7	11	9.0	7.8	47	70	70	72	71	1.0
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.35	1.4	1.1	0.94	58	4.0	5.3	6.0	5.1	20
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	8.8	31	26	22	53	170	100	64	110	49
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.15	0.88	0.73	0.58	66	3.0	4.3	4.1	3.8	18
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.61	0.79	0.78	0.73	13	17	15	17	16	6.4
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.16	0.21	0.24	0.20	19	4.8	5.4	4.0	4.7	15
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.21	0.36	0.38	0.32	29	7.3	6.3	7.0	6.9	7.1
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.08	ND	0.01	ND	—	1.7	1.1	0.98	1.2	31

## &lt;備考&gt;

- 1 定量値についてはS/Nが3より大きい値について定量し、有効数字2桁(ただし小数点以下2桁)で表した。S/Nが3以下のものはNDと表記した。
- 2 C.V.値については有効数字2桁で表した。

表3 底質試料のダイオキシン類定量結果(凍結乾燥処理の影響)

(pg/g-dry ただしC.V.値は%)

	乾燥処理(c.s.を処理前に添加)					凍結乾燥処理(c.s.を処理後に添加)					凍結乾燥処理	
	1	2	3	平均値	C.V.値	1	2	3	平均値	C.V.値	平均値	C.V.値
2,3,7,8-TeCDD	0.19	0.21	0.17	0.19	8.4	0.12	0.14	0.19	0.15	23	0.17	19
1,2,3,7,8-PeCDD	1.2	1.3	1.3	1.3	4.1	1.3	1.1	1.1	1.2	9.4	1.2	8.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.90	0.73	0.96	0.86	14	0.86	0.78	0.80	0.81	5.6	0.84	10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.7	1.5	1.7	1.6	7.6	1.6	1.5	1.7	1.6	5.1	1.6	5.9
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.9	1.9	1.9	1.9	23	2.0	2.0	1.8	1.9	7.1	1.9	5.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	91	97	65	84	20	70	93	54	72	28	78	23
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	2000	2000	2800	2300	21	2400	1900	1600	2000	21	2100	20
2,3,7,8-TeCDF	0.98	0.92	1.2	1.0	14	0.82	0.90	0.96	0.89	7.5	0.96	13
1,2,3,7,8-PeCDF	2.1	2.0	2.2	2.1	5.9	2.1	1.9	1.9	2.0	4.3	2.0	5.5
2,3,4,7,8-PeCDF	3.5	2.3	3.4	3.1	21	1.0	2.9	1.1	1.7	62	2.4	46
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.9	1.8	1.9	1.9	3.5	2.0	2.0	1.9	2.0	2.3	2.0	3.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.95	0.87	0.91	0.91	4.4	0.77	0.85	0.87	0.83	6.0	0.87	6.9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.24	0.21	0.19	0.21	13	0.37	0.25	0.29	0.30	20	0.26	25
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.88	0.72	0.76	0.79	10	0.75	0.70	0.69	0.71	4.7	0.75	9.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.1	3.9	5.0	4.4	12	4.8	4.2	4.5	4.5	6.8	4.4	9.0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	—	ND	ND	ND	ND	—	ND	—
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	41	43	24	36	29	25	42	30	32	26.4	34	25
3,3',4,4'-TeCB(#77)	61	84	65	70	18	60	57	46	54	14	62	20
3,4,4',5'-TeCB(#81)	7.6	5.4	3.8	5.6	34	3.0	3.1	3.6	3.2	11	4.4	40
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	130	250	220	200	31	230	160	100	160	40	180	33
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	26	11	11	16	53	11	13	12	12	7.6	14	42
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	900	600	600	700	24	550	530	490	520	5.6	610	24
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	26	13	12	17	45	10	14	13	12	15	15	38
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	5.6	5.8	4.9	5.4	8.6	4.8	4.9	5.1	4.9	3.1	5.2	7.8
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	81	66	65	71	13	61	57	47	55	13	63	18
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	16	14	13	14	10	13	12	10	12	12	13	16
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	38	31	28	32	16	28	24	23	25	10	29	19
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.57	0.68	0.73	0.66	12	0.57	0.67	0.61	0.61	8.4	0.64	10
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	6.0	5.7	6.1	5.9	3.9	4.8	5.3	4.4	4.9	9.5	5.4	12

<備考>

- 1 定量値についてはS/Nが3より大きいピークについて定量し、有効数字2桁(ただし小数点以下2桁)で表した。S/Nが3以下のものはNDと表記した。
- 2 C.V.値については有効数字2桁で表した。

表4 底質試料のダイオキシン類定量結果(乾燥処理方法による影響)

(pg/g-dry ただしC.V.値は%)

	凍結乾燥処理					風乾処理					両乾燥処理	
	1	2	3	平均値	C.V.値	1	2	3	平均値	C.V.値	平均値	C.V.値
2,3,7,8-TeCDD	0.09	0.12	0.14	0.12	19	0.15	0.56	0.20	0.31	73	0.21	83
1,2,3,7,8-PeCDD	1.3	1.3	1.1	1.2	9.1	1.2	1.2	1.2	1.2	0.7	1.2	6.0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.75	0.86	0.78	0.80	7.5	0.70	0.79	0.68	0.72	8.4	0.76	8.8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.6	1.6	1.5	1.6	4.1	1.6	1.9	1.7	1.7	7.8	1.6	7.3
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.8	2.0	2.0	1.9	6.8	1.7	1.7	2.0	1.8	9.1	1.9	8.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	110	70	93	91	22	55	98	67	73	30	82	26
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	1900	2400	1900	2000	15	1500	2000	1700	1700	13	1900	16
2,3,7,8-TeCDF	1.1	0.82	0.90	0.94	15	1.1	0.78	1.1	1.0	19	1.0	16
1,2,3,7,8-PeCDF	1.9	2.1	1.9	2.0	3.6	2.0	2.0	2.0	2.0	1.2	2.0	2.6
2,3,4,7,8-PeCDF	1.3	1.0	2.9	1.7	57	3.3	0.3	1.3	1.6	91	1.7	67
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.1	2.0	2.0	2.0	1.7	1.8	1.8	1.7	1.8	1.6	1.9	7.6
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.91	0.77	0.85	0.84	7.9	0.79	0.94	0.84	0.86	9.3	0.85	7.7
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.27	0.37	0.25	0.30	21	0.09	ND	ND	ND	-	0.25	46
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.91	0.75	0.70	0.79	14	0.88	1.1	1.1	1.0	11	0.90	17
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.3	4.8	4.2	4.4	7.1	5.5	4.1	4.6	4.7	16	4.6	12
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND	ND	ND	ND	-	ND	ND	ND	ND	-	ND	-
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	42	25	42	35	28	33	39	39	37	9.9	37	18
3,3',4,4'-TeCB(#77)	47	60	57	55	12	62	64	63	63	2.2	59	11
3,4,4',5'-TeCB(#81)	2.4	3.0	3.1	2.8	14	4.6	3.1	4.2	3.9	20	3.4	24
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	110	230	160	170	34	200	160	200	180	14	180	23
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	8.4	11	13	11	21	13	17	8.3	13	35	12	29
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	530	550	530	530	1.8	630	630	660	640	2.6	590	9.9
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	15	10	14	13	17	22	78	11	37	96	25	110
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	4.9	4.8	4.9	4.9	1.5	5.2	5.3	5.3	5.3	0.7	5.1	4.5
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	59	61	57	59	3.5	61	90	73	75	20	67	19
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	12	13	12	12	4.7	13	12	13	13	4.7	12	4.4
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	27	28	24	26	6.6	27	28	29	28	3.2	27	5.6
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.85	0.57	0.67	0.70	21	0.73	0.65	0.52	0.63	17	0.66	18
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	5.4	4.8	5.3	5.2	6.3	4.3	6.6	4.9	5.2	23	5.2	15

## ＜備考＞

- 1 定量値についてはS/Nが3より大きいピークについて定量し、有効数字2桁(ただし小数点以下2桁)で表した。S/Nが3以下のものはNDと表記した。
- 2 C.V.値については有効数字2桁で表した。

## 文 献

- 1) 福岡かおる他：ダイオキシン類の分析における前処理方法の検討，福岡市保健環境研究所報，25，156～157，2000