

◆特集：公共工事で遭遇する土壤汚染問題への対応について◆

底質中のダイオキシン類の簡易分析手法

小森行也* 鈴木 穰** 田中宏明*** 八十島 誠****
 南山瑞彦***** 三宅祐一***** 加藤みか***** 浦野紘平*****

1. はじめに

平成12年1月15日に「ダイオキシン類対策特別措置法」が施行され、平成14年7月22日に環境省告示第46号によりダイオキシン類(DXNs)に関する「水底の底質」の環境基準(基準値:150pg-TEQ/g以下)が示された。DXNsの定期モニタリング調査等により基準値を超える高濃度汚染が判明したところにあっては対策の実施が必要である。「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の施行について(通知)」¹⁾(以下、通知)によると底質において環境基準値を超える汚染が判明した場合は、対策を講じることとされているが、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かを見極める必要がある。現在、底質のDXNs分析は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」²⁾(以下、公定法)に準拠して行われている。公定法では高度な前処理技術と高分解能GC/MSという高価な分析装置を要し、分析結果を得るまでに1ヶ月程度の期間を要する場合が多い。高濃度汚染の汚染範囲を詳細に調査する場合、公定法では、より正確な結果が得られる反面、結果を得るまでに時間が掛かる等課題も多い。そこで、迅速にDXNs濃度を知る方法(以下、簡易分析手法)があれば、これらの方法を用いて高濃度汚染範囲を容易に知ることも可能になる。そのため、対策実施のためにも簡易分析手法の開発が望まれている。

DXNsの簡易分析手法については、これまでも多くの報告があり、DXNsそのものを測定する方法^{3), 4), 5), 6), 7)}と、DXNsと相関があるとされる代替指標を測定する方法^{8), 9)}に大別される。これらの方法は、土壌や排ガス、焼却灰等に適用した例は多いが、底質を対象とした例は少ない。河川底質のDXNs対策実施を想定すると、調査段階、工事段階、工事終了後においてDXNsの測定が必要となる¹⁰⁾。「調査段階」では汚染範囲の確

認調査及び工事の影響範囲調査、「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、底質への影響及び中間処理・処分施設等の監視を行う。「工事終了後」で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。モニタリングでは多数の試料の迅速な測定、対策中の監視とフィードバックが必要となることから、迅速で低コストの方法であることが望ましい。通知において、簡易分析手法の適用は「汚染範囲確定のための詳細調査範囲を絞り込む場合に用いることは差し支えない」とされている。従って、調査段階における汚染範囲確認調査においては簡易分析手法の適用が可能である。他の工事段階では、簡易分析手法の適用は明確化されてはいないが、公定法を用いてDXNs濃度をモニターした場合、分析結果が得られるまで工事が進捗しないなど課題も多い。このため、他の工事段階においても簡易分析手法を適用できる可能性が高いと考えられる。しかし、簡易分析手法であっても分析信頼性の確認は重要であり、その方法の特徴を十分把握した上で目的にあった利用が必要である。

2. 本研究の目的

本研究の目的は、これまで提案されているDXNsの簡易分析手法が底質汚染の見られる現場において汚染範囲の確認に利用できる可能性があるか、また、利用の際の信頼性の評価方法について、実際の汚染現場の底質試料を用いて検討することにある。ここでの利用シナリオとしては、汚染現場の底質汚染の範囲確認を目的とする場合に絞り込む。対象とした簡易分析手法は、土木研究所が公募した「底質ダイオキシン類の簡易測定技術の開発に関する共同研究」に対し応募のあった、抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイによる方法、抗Ahレセプター複合体抗体を用いたイムノアッセイによる方法と四重極GC/MSによる方法、半・難揮発性有機ハロゲン化合物

Inexpensive and Rapid Analytical Methods for Dioxins in River Sediment

(SNVOX) を測定する方法とした。また、測定方法と並んで重要な要素として、乾燥・抽出・精製の前処理のプロセスがある。この方法として、時間の掛かる乾燥(風乾)を行わずに抽出が可能な高速溶媒抽出法¹¹⁾、加熱流下抽出法¹²⁾について検討を行った。精製については、公定法の多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを簡略化した5層シリカゲルカラムクロマトグラフィーについて検討した。

3. 簡易分析手法による DXNs の測定

3.1 方法

3.1.1 測定方法

抗ダイオキシン類抗体を用いたイムノアッセイによる方法、抗 Ah レセプター複合体抗体を用いたイムノアッセイによる方法では、共同研究を実施した第一ファインケミカル(株)の ELISA キット (DELFLIA TCDD Test Kit: 以下 ELISA (DT2))、積水化学工業(株)・(株)矢内原研究所・大塚製薬(株)・東洋建設(株)グループの ELISA キット (エコアッセイ®ダイオキシン ELISA キット: 以下 ELISA (ECO)) 及び(株)クボタの Ah レセプターバインディングアッセイ (Ah-イムノアッセイ™: 以下 Ah-IA) を用いた。それぞれの測定方法についてはメーカーの説明書に従って実施した。

四重極 GC/MS による方法は、DXNs の中から毒性等価係数 (TEF: Toxicity Equivalent Factor) を有するポリ塩化ジベンゾ-パラジオキシン (PCDDs) の 7 異性体とポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) の 10 異性体を同一カラムを用いて同時分析する。分離カラムは、J & W 社製の DB-17 (内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.25 μ m) を用い、パルスドスプリットレス方式で前処理した試料を 1 μ l 導入し、昇温 (70 $^{\circ}$ C (3min) \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 180 $^{\circ}$ C \rightarrow 5 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 280 $^{\circ}$ C (4min)) 分析した。ここでは、特定の異性体濃度から DXNs 濃度を推定する方法の検討として、測定 17 異性体のうち 2,3,7,8-TCDD の測定値 (以下、四重極 GC/MS (2378D)) について検討した。

半・難揮発性有機ハロゲン化合物 (SNVOX) を測定する方法は、燃焼-電量滴定装置により全有機ハロゲンを測定する方法 (以下、SNVOX) と燃焼-イオンクロマトグラフ装置により塩素イオンを測定する方法 (以下、SNVOCl) について

検討した。試験方法については文献 9 に従った。

これらの測定方法は、公定法の高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC/HRMS) で測定する方法に比べ、測定値を得るまでの時間を大幅に短縮できる。公定法ではデータの確認作業を含め通常結果を得るまでに 1ヶ月程度を要しているが、これらの測定法は 1週間程度で結果を得ることができる。

3.1.2 前処理方法

風乾・ソックスレー抽出を用いた公定法のほか、乾燥・抽出を簡易化した高速溶媒抽出法¹¹⁾、加熱流下抽出法¹²⁾について検討した。高速溶媒抽出法は、湿泥をアセトン (120 $^{\circ}$ C、10.3MPa、20分) で抽出した後、トルエン (160 $^{\circ}$ C、10.3MPa、20分) で抽出し、各抽出液を合わせて次の精製操作を行った。加熱流下抽出方法は、湿泥をエタノール脱水法を用いて水分を除去した後、抽出カラムに充填し常圧下においてカラム上部から加熱したトルエンを一定速度の押し出し流れで通液し抽出する方法である。抽出時間は、高速溶媒抽出で約 40分、加熱流下抽出で約 2時間であり、約 1週間の風乾とソックスレー抽出 16時間の前処理に比べ大幅に短縮できる。

精製については公定法の多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー (多層シリカ)、活性炭カラムクロマトグラフィー (活性炭)、アルミナカラムクロマトグラフィー (アルミナ) に加え 5層シリカゲルカラムクロマトグラフィー (5層シリカ) について検討した。5層シリカは、公定法の多層シリカのうち 22%硫酸シリカゲル層と水酸化カリウムシリカゲル層とその間にあるシリカゲル層を除いたものである。精製カラム作成時間を短縮でき有害薬品の使用量・廃棄量を削減できる。

3.1.3 前処理法と測定方法の組み合わせ

本研究で実施した前処理と測定との組み合わせを図-1に示した。ELISA (DT2)、ELISA (ECO)、Ah-IA、四重極 GC/MS (2378D) と SNVOX、SNVOCl では前処理の組み合わせは異なるものの、いずれも 5つの前処理である。本検討では大量の底質を一括抽出した後、抽出液を分割し種々の精製を行いそれぞれ異なる測定方法により測定した。

3.1.4 測定試料

検討試料は、表-1に示す 5河川の汚染された底質 20検体である。A河川では 5地点、B河川では 9地点、C河川では 1地点、D河川では 4地点、E

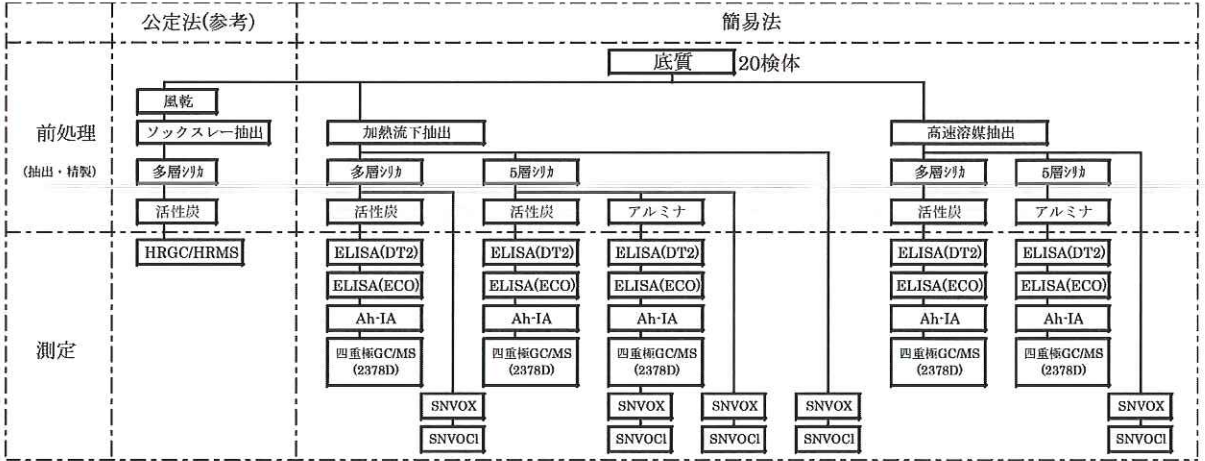


図-1 簡易分析手法によるDXNs測定検討フロー

河川では1地点で、エクマンバジ型採泥器を用いて表層10～20cmを採取した。

A河川のA-①からA-④の底質は、total TEQに占めるPCDDsの割合は50.3～59.1%、PCDFsが35.8～43.2%、Co-PCBsが4.5～6.5%であり異性体構成も同様であったが、A-⑤は、PCDDsが23.9%、PCDFsが35.0%、Co-PCBsが41.1%とA-①からA-④の底質に比べCo-PCBsの割合が高い異性体構成であった。B河川のB-①からB-⑧の底質は、PCDDsが31.0～41.2%、PCDFsが30.5～51.6%、Co-PCBsが13.4～37.2%でありA河川の底質と比べるとPCDDsが低くPCDFs、Co-PCBsの割合が高い異性体構成であった。B-⑨の底質は、PCDDsが78.1%、PCDFsが11.6%、Co-PCBsが10.3%であり他の底質とは異なりPCDDsの占める割合が高い異性体構成であった。C河川、D河川、E河川の底質は、D-②の底質がPCDDsが13.2%、PCDFsが76.2%、Co-PCBsが10.6%でありPCDFsの占める割合が高い底質であったが、他はPCDDsが29.1～36.0%、PCDFsが42.4～47.6%、Co-PCBsが18.2～26.9%でありB河川のB-①からB-⑧と似通った異性体構成であった。

3.2 結果

測定結果は、ELISA (DT2)、ELISA (ECO)、Ah-IA は、標準物質である2,3,7,8-TCDD換算のDEQ値 (Dioxin Equivalent Quantity) として、四重極GC/MS法は、測定対象とした異性体量として、またSNVOXおよびSNVOClは、ハロゲン総量あるいは塩素換算量として表示される。

表-1 検討試料一覧

河川名	試料No.	強熱減量 (%)	含水率 (%)	DXNs (pg-TEQ/g)
A河川	A-①	17.1	72.4	65
	A-②	14.3	70.3	76
	A-③	12.0	64.0	64
	A-④	12.1	62.0	77
	A-⑤	9.6	50.3	280
B河川	B-①	13.0	39.7	160
	B-②	14.0	41.8	140
	B-③	13.7	44.5	190
	B-④	6.8	30.5	210
	B-⑤	16.1	44.3	330
	B-⑥	12.2	39.5	160
	B-⑦	15.0	47.9	310
	B-⑧	12.9	45.7	280
	B-⑨	8.4	38.9	640
C河川	C-①	25.9	72.1	130
D河川	D-①	7.3	48.3	75
	D-②	19.2	71.9	400
	D-③	13.8	71.5	150
	D-④	7.4	55.6	74
E河川	E-①	12.5	69.7	88

簡易分析手法の測定結果は、そのままDXNs量として表示されるわけではなく、公定法に基づき毒性等量 (TEQ: Toxic Equivalent Quantity) 値を別途測定、その結果と簡易分析手法での前述した測定値との相関関係を把握し回帰式を求め、それに基づき濃度未知の試料を簡易分析手法の測定値からDXNsのTEQを推定することになる。一般に、簡易分析手法と公定法との相関をとる場合、

表-2 公定法と簡易分析手法の関係

検出方法	抽出方法	精製方法		logy = b · logx + loga (n = 20)		
				b	a	r
ELISA (DT2)	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	0.46	15.5	0.535
		5層シリカ	活性炭	0.56	5.30	0.594
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	0.39	15.4	0.365
		5層シリカ	アルミナ	0.47	12.8	0.592
ELISA (ECO)	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	0.46	11.6	0.565
		5層シリカ	活性炭	0.32	19.6	0.368
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	0.66	1.26	0.614
		5層シリカ	アルミナ	0.61	2.51	0.711
Ah-IA	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	0.41	6.74	0.672
		5層シリカ	アルミナ	0.75	0.65	0.382
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	0.56	5.61	0.610
		5層シリカ	活性炭	-0.14	447	0.225
四重極GC/MS (2378D)	加熱流下抽出	多層シリカ	アルミナ	0.21	35.7	0.298
		5層シリカ	活性炭	0.38	11.6	0.608
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	-0.03	202	0.036
		5層シリカ	アルミナ	0.30	100	0.710
SNVOX	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	0.27	105	0.773
		5層シリカ	アルミナ	0.25	119	0.612
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	0.37	79.7	0.891
		5層シリカ	アルミナ	0.29	93.0	0.789
SNVOCI	加熱流下抽出	多層シリカ		0.43	249	0.614
		5層シリカ	アルミナ	0.63	239	0.650
	高速溶媒抽出	5層シリカ		0.57	140	0.433
		精製なし		0.50	32.5	0.589
SNVOCI	加熱流下抽出	精製なし		0.58	22.3	0.632
		多層シリカ	0.44	254	0.624	
	高速溶媒抽出	5層シリカ	アルミナ	0.63	239	0.645
		5層シリカ	0.72	165	0.604	
高速溶媒抽出	精製なし		0.51	32.9	0.600	
	精製なし		0.56	24.2	0.627	

(注) y : 公定法測定値、x : 簡易分析手法測定値

X軸を簡易法の測定値 (x)、Y軸を公定法のTEQ (y) とし、回帰線を線形、べき乗等とする。ここでは、回帰線をべき乗とした場合の結果で以下議論する。つまり $y = ax^b$ ($\log y = b \cdot \log x + \log a$) とし、a、bは定数である。また相関係数は、両対数を取って線形化した場合の値である。

ELISA (DT2)、ELISA (ECO)、Ah-IA、四重極GC/MS (2378D)、SNVOX、SNVOCIの6つの測定方法と高速溶媒抽出法、加熱流下抽出法の2つの抽出方法、さらに精製方法の簡易化について30の組み合わせを対象に検討した結果を以下に示す。

3.2.1 公定法と簡易分析手法の相関性

簡易分析技術による測定値と公定法によるDXNs測定値 (pg-TEQ/g) の相関を表-2に示した。測定方法から整理すると、ELISA (DT2) は、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせを除きどの前処理との組み合わせにおいても相関係数 (r) が0.5~0.6であった。ELISA (ECO)

は、加熱流下抽出+多層シリカ+活性炭、高速溶媒抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせ以外でrが0.6~0.7であった。Ah-IAは、加熱流下抽出+多層シリカ+活性炭、高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせでrが0.6であった。四重極GC/MS (2378D) は、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせを除いて、どの前処理との組み合わせにおいてもrが0.7を超えていた。なかでも高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせはrが0.891であった。2,3,7,8-TCDDが四重極GC/MSで測定可能な濃度であったこと、TEF (Toxicity Equivalent Factor : 毒性等価係数) を持つ異性体構成が類似していたことが要因として考えられる。SNVOXは、加熱流下抽出+5層シリカを除きどの前処理との組み合わせにおいてもrは0.6程度であった。SNVOCIは、どの組み合わせにおいてもrは0.6程度であった。rが0.7を超えた組み合わせについて回帰式の傾きを比較すると四重極GC/MS (2378D) で測定したケー

スで傾きが小さく (0.27~0.37)、TEQ 濃度差が小さい試料間の区別判定の観点からも優れている結果となった。

3.3 考察

3.3.1 簡易分析手法の現場への適用

簡易分析法の現場へ適用する場合として、次の2つのケースが考えられる。

(1) 高濃度汚染分布の推定

公定法と簡易分析手法の関係 (回帰式) から底質中の DXNs 濃度を求め、高濃度汚染範囲を推定する場合であり、公定法と簡易分析手法の相関の強さによって、推定の誤差が大きく影響する。誤差を含むことを前提として大まかな汚染濃度分布を予測し、範囲確定のためには公定法によって最終的な測定を行い汚染範囲を確定することが必要である。

(2) 基準値 (150pg-TEQ/g) の超過の判定

簡易分析手法による推定値を基準値超過の有無の判定に適用する場合であり、推定する値が低めに見積もられるのを防ぐために回帰式の信頼区間の上限値を用いて TEQ を推定することが考えられる。信頼区間の上限値としては、一般に 90%、95%、99%などが考えられるが、判断の重要性によって信頼度を決定する必要がある。

3.3.2 公定法と簡易分析手法の回帰式選択の妥当性

3.2では、公定法と簡易分析手法の相関を回帰線がべき乗となる場合で議論したが、直線回帰とべき乗回帰それぞれで関係式を求め、両者の違いを議論するため、ELISA (DT2) の関係を例として図-2に示した。

公定法と簡易分析手法の相関を相関係数で比較すると大きく異なることはなく、両者に大きな違いはみられない。ここには示していないが、このほかの場合においても同様な傾向にあった。したがって、公定法と簡易分析手法の関係式を用い高濃度汚染の範囲を推定する場合には、いずれの回帰式を用いても大きな違いはないと考えられる。しかし、底質環境基準値 (150pg-TEQ/g) を超過しているか否かの判定に使用する場合には、簡易分析手法のデータの信頼性を考慮し $a\%$ (例えば 95%) 信頼区間の上限値を用いて TEQ を推定する方法が考えられる。この場合、図-2からも明らかなように直線回帰では 95%信頼区間の上限曲線の y 切片は基準値 (150pg-TEQ/g) を超え

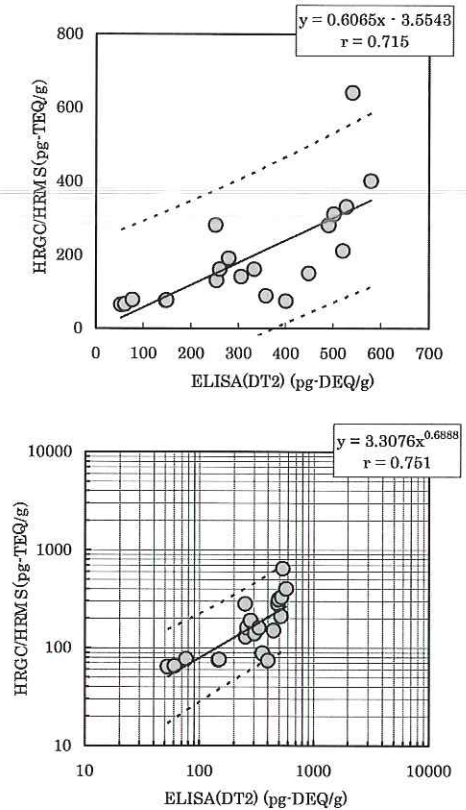


図-2 公定法測定値 (pg-TEQ/g) と ELISA (DT2) の関係 (点線は 95%信頼区間)

ており、簡易分析値が仮に 0pg/g であった場合でも許容されない結果となる。一方、べき乗回帰を用いた場合、低濃度側において信頼区間の幅が収れんされるためそのようなことが起こりにくい。

以上のことから公定法と簡易分析法との関係式から TEQ を推定する場合にあってはべき乗回帰を用いる方が実用的であると考えられる。

3.3.3 回帰線の信頼区間の取り方

簡易分析手法によってある基準値を超過しているか否かの判定等に適用する場合、測定値の信頼性を考慮する必要がある。例えば、図-3のように ELISA (DT2) を例にすると、環境基準値 150pg-TEQ/g に相当する ELISA (DT2) の測定値は、回帰線上の値である 254pg-DEQ/g の可能性が最も高い。この値 (254pg-DEQ/g) をもって基準値超過を判定しようとする、基準値を超える可能性もあることから、安全サイドとなるように $a\%$ の信頼度をもつ回帰線の信頼区間の上限値を用いることが必要となる。 a としては、90%、95%、99%などが通常取られる。 $a = 90\%$ が取

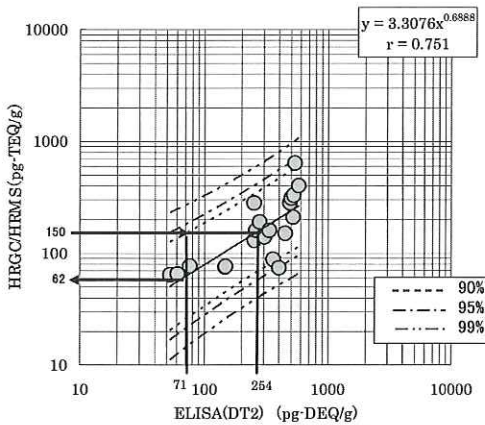


図-3 回帰式の90%、95%、99%信頼区間

られたとすれば、 $y = 150\text{pg-TEQ/g}$ に相当する90%の信頼区間上限値のELISA (DT2)による推定値は71pg-DEQ/gとなるが、その値に対して最も可能性が高い公定法による値は62pg-TEQ/gに相当する。従って、環境基準値150pg-TEQ/gを90%信頼区間上限値で推定すると最確値に対し2.4倍程度の安全サイドの判定をすることになる。回帰式から推定する値の信頼区間を大きくすると、その推定幅も当然大きくなるため、信頼区間をいくつにとるかについては目的に応じて判断する必要がある。

4. 四重極GC/MSによる簡易測定手法を用いた小河川のDXNs汚染調査

4.1 方法

4.1.1 検討試料

検討試料は、都市域の小河川(川幅約36m)の約1,000mの区間において、等間隔を基本としながら、過去の調査により高濃度汚染が明らかな地点にあっては密に25試料を採取した。エクマンバージ型採泥器を用いて表層10~20cmを採泥した。採取した25試料について公定法による測定を行った。25試料のDXNs濃度は、81~19,000pg-TEQ/g(中央値:210pg-TEQ/g)、total TEQに占めるPCDDsの割合は0.5~34.4%、PCDFsが34.4~99.2%、Co-PCBsが0.3~34.6%であり、PCDFsの割合が高い試料であった。

4.1.2 測定方法

四重極GC/MSによる方法は、高速溶媒抽出法¹¹⁾により抽出し、濃縮・精製した試料をガスクロマトグラフ(6890N series GC system, Hewlett

Packard)を用い、TEFを有するPCDDsの7異性体とPCDFsの10異性体を同一の分離カラム(BPX-DXN (SGE))により分析、Co-PCBsの12異性体を分離カラムRH-12ms (INVENTX)により分析する方法とした。前処理試料1 μ lをスプリットレス方式により導入し、昇温(130 $^{\circ}$ C(1min) \rightarrow 15 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 210 $^{\circ}$ C(0min) \rightarrow 3 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 290 $^{\circ}$ C(0min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 330 $^{\circ}$ C(hold))分析した。各異性体の定量は、質量分析計(5973N MSD, Hewlett Packard)を用い、SIMにより行った。

4.1.3 特定異性体の定量値によるTEQの推定

3. 簡易分析法によるDXNsの測定の四重極GC/MSによる方法では2,3,7,8-TCDDの測定値と公定法のTEQの関係について検討を行ったが、ここでは再度以下の手順に従い特定異性体の選定を行った。

(1) 簡易測定に用いる特定異性体の選定手順

公定法による測定を行った25試料の分析結果を用い以下の手順で特定異性体の選定を行った。

- 1) TEQとの相関が高い異性体を選定。公定法で測定する全異性体32化合物について、各異性体とTEQの相関を求め、べき乗回帰の相関係数(r)が高い異性体を選定。
- 2) 四重極GC/MSで測定する異性体を選定。TEFを持たない異性体1,2,7,8-TeCDFを除いた。
- 3) 四重極GC/MSにより安定して測定が可能な高濃度に存在する異性体を選定。25試料の測定において検出下限値以下の定量結果があった異性体2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8-PeCDFを除いた。
- 4) 以上の結果、2,3,7,8-TeCDF、2,3,4,6,7,8-HxCDFを簡易測定に用いる特定異性体候補とし、以下の検討では2,3,7,8-TeCDFを特定異性体とした。

(2) 特定異性体(2378-TeCDF)の定量値によるTEQの推定

1) 5点検量線による方法

実際に四重極GC/MSによる2,3,7,8-TeCDFの定量値(以下、四重極GC/MS(2378F))からTEQを推定する場合は、複数の試料について公定法での測定も行い、四重極GC/MS(2378F)と公定法によるTEQの関係式からTEQを推定することになる。本検討では、25試料の中から四重極

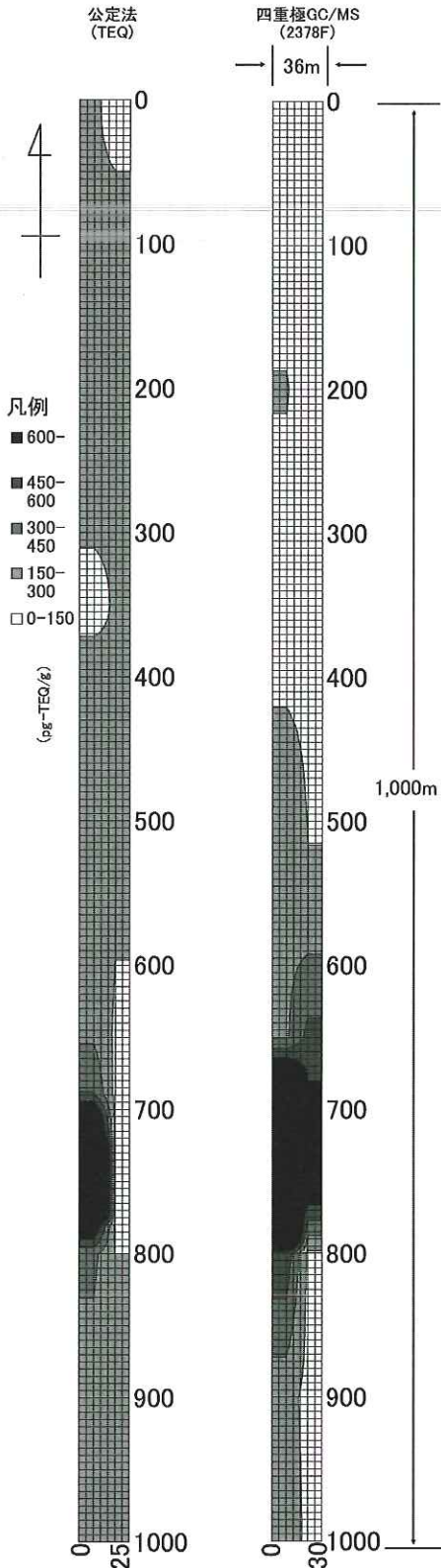


図-4 小河川におけるDXNs汚染調査結果

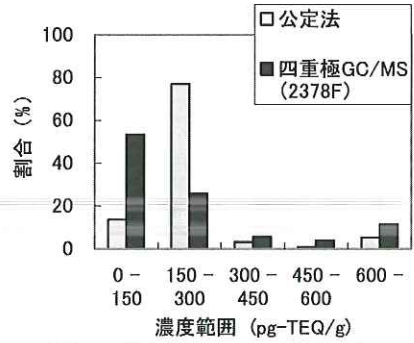


図-5 調査区間のDXNs濃度分布

GC/MS (2378F) の定量値を基に、最大値、最小値、中央値及びまたその中間値から5試料を選出した。選出した5試料の公定法と四重極GC/MS (2378F) の関係 (5点検量線) を用い25試料のTEQを推定した。

4.2 結果と考察

本検討に供した試料を採取した小河川 (川幅約36m、調査区間約1,000m) の底質DXNsの濃度分布を図-4に示した。また、各測定法による結果を基に推定した濃度分布から調査区間の濃度分布割合を求め図-5に示した。公定法と四重極GC/MS (2378F) の結果を比較すると、150pg-TEQ/g以下の占める割合が大きく、150~300pg-TEQ/gの占める割合が小さい結果となったが、300pg-TEQ/g以上の占める割合は同等であった。公定法の結果と異なる結果となったものの、容易に濃度分布の傾向を知ることが可能であり、DXNsの高濃度汚染範囲の予測に用いる簡易分析法として現場への適用可能性が確認された。

5. おわりに

本研究でELISA (DT2)、ELISA (ECO)、Ah-IA、四重極GC/MS (2378D)、SNVOX、SNVOClの6つの検出方法と抽出方法・精製方法の簡易化について30の組み合わせを対象に、20試料の底質を用いて、簡易分析法と公定法での底質DXNs濃度との関係を比較検討した結果以下の結論を得た。

- (1) 簡易分析法と公定法との相関性は、四重極GC/MS (2378D) がどの前処理との組み合わせでも比較的高い相関関係にあり、なかでも高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせの相関性が最も良好であった。
- (2) 公定法と簡易分析法の相関で使用する回帰

式は、直線回帰とべき乗回帰でも決定係数は大きく異なることはないが、基準値 (150pg-TEQ/g) を超過しているか否かの判定に使用する場合にあっては、直線回帰では信頼区間を考慮した判定が不可能な場合があることから、べき乗回帰を用いる方が実用的である。

また、四重極GC/MS (2378F) の方法により小河川のDXNs汚染調査を行った結果、公定法の値と比較し150pg-TEQ/g以下の占める割合が大きく、150~300pg-TEQ/gの占める割合が小さい結果となったが、300pg-TEQ/g以上の占める割合は同等でありDXNsの高濃度汚染範囲予測に用いる簡易分析手法としての適用可能性が確認された。

本検討では限られた試料を用い、限られた分析手法について検討を行ったものであり、このデータのみから一般的な結論を導くことはできないため、今後は以下の点についてさらに検討を行う必要がある。

- (1) 公定法と簡易分析手法の関係をより明確に評価するため、数pg-TEQ/gから数百pg-TEQ/gのより広範囲な試料やより多くの試料を用いてさらに検討する必要がある。
- (2) 簡易分析手法は、簡易な前処理との組み合わせで使用することにより、よりその利点が生かせることから、各簡易分析手法に適した簡易な前処理法の検討が必要である。
- (3) 他の汚染地域での確認調査を行うとともに、2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8-TeCDF以外の異性体についても検討を行う必要がある。

なお、本稿は既に発表した成果^{13), 14)}を元にとまとめたものである。

参考文献

- 1) 環境省環境管理局水環境部長、ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の施行について (通知) (2002)
- 2) 環境庁、ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (2000)
- 3) 永 柳 衍、4重極GC/MSによるダイオキシン類の簡易測定技術、資源環境対策, 37, 921-925 (2001)
- 4) 大川 真、GC/MS/MSによるダイオキシン類の簡易分析、資源環境対策, 37, 932-935 (2001)
- 5) 坂田一登、松本宏和、岡本巧誠、谷岡洋平、藤本昇、高速溶媒抽出法と免疫測定法を組み合わせた迅速ダイオキシン分析技術、資源環境対策, 37, 979-983 (2001)
- 6) 小林康男、中西俊夫、AhイムノアッセイTMによる

環境サンプルのダイオキシン類測定の実例、造水技術, 27 (4), 3-8 (2002)

- 7) 村田弘司、ジーン・バイオアッセイによるダイオキシン類の測定、資源環境対策, 37, 970-974 (2001)
- 8) 前田恒昭、クロロベンゼン・クロロフェノール測定による焼却炉煙道でのダイオキシンの連続測定、資源環境対策, 37, 936-941 (2001)
- 9) 加藤みか、ダイオキシン類の測定を正確かつ大幅に効率化できる方法、第2回効率的な環境管理のための最新の簡易測定技術、エコケミストリー研究会 (2001)
- 10) 小森行也、八十島誠、田中宏明、南山瑞彦、鈴木穰、伊藤弘之、河川底質のダイオキシン類対策に必要な簡易測定技術、学会誌「EICA」, 7 (2), 255-258 (2002)
- 11) 南山瑞彦、落 修一、鈴木 穰、底質中のダイオキシン類の抽出手法、土木技術資料, 44 (7), 40-45 (2002)
- 12) 加藤みか、浦野紘平、清水優子、小口正弘、伊藤日本男、栗原浩、固体試料からのダイオキシン類等高沸点有機物の「高速流下抽出装置」、第12回環境化学討論会講演要旨集, 616-617 (2003)
- 13) 小森行也、田中宏明、八十島誠、南山瑞彦、鈴木穰、三宅祐一、加藤みか、浦野紘平、ダイオキシン類簡易分析技術の底泥対策への利用と課題、学会誌「EICA」, 9 (2), 133-140 (2004)
- 14) 小森行也、田中宏明、八十島誠、鈴木 穰、四重極GC/MSによる河川底質ダイオキシン類の簡易測定技術、第11回環境工学研究フォーラム講演集, 107-109 (2004)

独立行政法人土木研究所

水循環研究グループ水質チーム主任研究員 小森行也*
Koya KOMORI

同 水循環研究グループ水質チーム上席研究員 鈴木 穰**
Yutaka SUZUKI

京都大学大学院教授、工博 (前 独立行政法人土木研究所水循環研究グループ水質チーム上席研究員) 田中宏明***
Dr. Hiroaki TANAKA

東和科学株式会社 (前 独立行政法人土木研究所水循環研究グループ水質チーム、交流研究員) 八十島 誠****
Makoto YASOJIMA

国土交通省国土技術政策総合研究所 (前 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、主任研究員) 南山瑞彦*****
Mizuhiko MINAMIYAMA

横浜国立大学大学院 三宅祐一*****
Yuichi MIYAKE

同 客員助教授、工博 加藤みか*****
Dr. Mika KATO

同 教授、工博 浦野紘平*****
Dr. Kohei URANO