

土壌及び底質中の塩素化ダイオキシン類とその類似化合物の 抽出及び濃縮方法と汚染源の同定に関する研究

木口 倫

土壌及び底質中のダイオキシン類の高圧液体抽出（PLE 法）に用いる溶媒が抽出効率に及ぼす影響及び試料濃縮における操作条件がダイオキシン類の損失に及ぼす影響を検討し最適化をした。また、秋田県の主要河川流域の水田土壌及び底質中のダイオキシン類の濃度と組成の特徴を検討し、汚染源を同定した。

1. はじめに

ダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾ-*p*-ジオキシン類とジベンゾフラン類：PCDDs/PCDFs 及びコプラナーポリ塩化ビフェニル類：Co-PCBs）は脂溶性かつ難分解性であり、ひとたび環境中へ放出されると粒子等に付着して土壌や水を汚染し、長い年月の間に河川や海域の底泥（底質）に残留・蓄積され、多様な経路から食物連鎖を通して人体に取り込まれて蓄積されと考えられている。体内に摂取されたダイオキシン類は比較的長期にわたって保持され、微量でも人への悪影響が懸念されている。このため、ダイオキシン類の環境中への排出及び移動の抑制や人及び生態系への暴露影響を把握するには、環境中でのそれらの化合物の汚染レベル及び組成の特徴を検討し、その汚染源を明らかにすることが肝要である。特に、土壌や底質中には、ダイオキシン類が長期間安定に存在し、過去の様々な汚染源からの影響が残留・蓄積されているため、これらの媒体に注目した調査は対象地域の汚染源とその実態を明らかにするうえで極めて重要な意味をもっている。しかしながら、河川流域のような広い範囲を対象として、その土壌や底質中におけるダイオキシン類の濃度レベル及び汚染源の実態把握を系統的に行った調査研究は少ない。これは、ダイオキシン類の効率的かつ精密な分析測定技術の確立が容易ではないことが主たる理由であると考えられる。このため、環境中におけるダイオキシン類の詳細な汚染実態を把握するには、ダイオキシン類の分析測定技術の確立が重要な要素になると考えられる。なかでも、前処理技術については煩雑で手間と時間のかかるプロセスを効率化することの困難さによって今なお様々な検討が行われている。

こうしたことから、本研究は、前処理技術のうち、抽出及び濃縮方法に注目して最適化するとともに、これらを適用して秋田県の主要河川流域の水田土壌及び河川底質中におけるダイオキシン類の濃度レベルや汚染源の実態把握に寄与するために行ったもので、その概要は次のとおりである。

2. 認証標準物質を用いたソックスレー抽出法と高圧液体抽出法（PLE 法）の比較

土壌及び底質中の PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs を効率よくかつ同時に抽出するため、PLE 法に適した抽出溶媒について検討した。

PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs の土壌及び底質の認証標準物質（日本分析化学会製、JSAC0422 及び 0431）をトルエン、*n*-ヘキサン、アセトン、アセトン/トルエン、アセトン/*n*-ヘキサン（1:1,v/v）の 5 種類の溶媒で抽出し、その抽出効率を PLE 法とソックスレー抽出法とで比較した。PLE 法では単一及び混合溶媒ともにソックスレー抽出法での抽出効率と同等かそれ以上の良好な結果が得られた。特に、アセトンを添加した混合溶媒の抽出効率が最も良く、PLE 法では単一溶媒より混合溶媒が適しており、アセトン/トルエン又はアセトン/*n*-ヘキサンが最適であることが明らかとなった。

3. PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs の窒素ガス濃縮操作による損失

窒素ガス吹付け濃縮操作におけるダイオキシン類の損失を低減するため、吹付け流量と濃縮溶媒が回収率に及ぼす影響について検討した。

窒素ガス吹き付け濃縮には、流量計付き窒素ガス濃縮装置を用いた。検討した条件は、吹き

付け流量については 203, 261, 332, 456 mL/min, 濃縮溶媒についてはアセトン, *n*-ヘキサン, ジクロロメタン, トルエンである。検討の結果, 吹付け流量については 203~332 mL/min, 濃縮溶媒についてはトルエンを用いることによってダイオキシン類の損失が少なく, 良好な回収率で濃縮できることが明らかとなった。この条件を実試料に適用した結果, ダイオキシン類の回収率の低下は認められず, 実試料へも適用可能であることが明らかとなった。

4. PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs の減圧濃縮操作による損失

減圧濃縮操作における濃縮溶媒がダイオキシン類の回収率に及ぼす影響について検討した。

減圧濃縮装置にはロータリーエバポレーターを用い, *n*-ヘキサンとトルエン溶液中の PCDDs/PCDFs と Co-PCBs の回収率を比較した。その結果, Co-PCBs の低塩素化物のみがトルエンに比べて *n*-ヘキサン溶液中で回収率の低下が認められ, トルエン溶液では減圧濃縮操作での損失の影響を受けにくいことが明らかとなった。

5. 秋田県における水田土壌及び河川底質中の PCDDs/PCDFs 及び Co-PCBs

分析法の検討によって最適化された方法を用いて秋田県の主要 3 河川である米代川, 雄物川及び子吉川流域の水田土壌及び河川底質中ダイオキシン類の濃度レベルの実態把握と異性体解析による汚染源の同定を行った。

試料採取は, 水田土壌については 3 河川の上流, 中流及び下流域を代表する計 9 地点から表層土壌を採取した。底質については 3 河川本流の河口 1 地点を含む米代川では 7 地点, 雄物川では 9 地点及び子吉川では 5 地点から表層底質を採取した。また, 組成パターンの比較のため, 各河川の中流又は下流域を代表する一般環境の計 3 地点から表層土壌を採取した。分析試料は採取試料を風乾, 調製したものを用いた。ダイオキシン類の分析は, ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(環境庁, 平成 12 年 1 月)及び底質調査測定マニュアル(環境庁, 平成 12 年 3 月)をもとに, 抽出, 前処理, 試料調製および GC/高分解能 MS 測定を行った。

ダイオキシン類の濃度レベルについては, 毒性当量では水田土壌及び河川底質ともに環境基準値の数分の一から数百分の一の低いレベルであった。また, 毒性当量及び実測濃度ともに PCDDs/PCDFs が Co-PCBs に比べて高かった。PCDDs/PCDFs の実測濃度については水田土壌に比べて底質中で低く, 水田土壌から河川底質への流出の影響は小さいことが明らかとなった。また, 各河川底質中のダイオキシン類の濃度は源流域から下流域に比べて河口域で高く, ダイオキシン類は河口域に残留・蓄積していることが明らかとなった。

河川底質中の PCDDs/PCDFs の同族体組成を流域別にみると, 源流域では 8 塩素化 PCDD の割合が, 源流よりも下流域では 4 塩素化 PCDDs 及び 8 塩素化 PCDD の両方又はどちらか一方の寄与する割合が高かった。こうした河川底質中の PCDDs/PCDFs の同族体組成については, 源流域では一般環境土壌や大気降下物の組成パターンに, 源流域よりも下流域での同族体組成は水田土壌及び農薬不純物の組成パターンと極めて良く一致した。類似の結果は異性体組成のパターンの比較によっても得られた。水田土壌及び底質中の PCDDs/PCDFs 異性体の組成と既知汚染源の異性体組成を統計的手法により定量的に検討した結果, 水田土壌及び河川底質中の PCDDs/PCDFs は, 過去に日本の水田地域で多量に使用されていたとされている塩素系除草剤農薬(クロロニトロフェン及びペンタクロロフェノール)中の不純物及び大気降下物中の PCDDs/PCDFs の主要成分と一致した。これらの結果から, 農薬不純物と大気降下物に由来する PCDDs/PCDFs は, 秋田県の水田土壌及び河川底質の重要なダイオキシン類の汚染源であることが明らかとなった。

謝辞

本研究の遂行及び本論文の作成にあたり御指導と御鞭撻を賜りました秋田大学工学資源学部の小川信明教授には心より深く感謝いたします。本論文作成にあたって貴重な御助言を頂きました秋田大学工学資源学部の藤原一彦助手及び菊地良栄技術専門員に謹んで感謝いたします。本研究の遂行にあたり御高配を賜りました長沼隆生活環境文化部前参事(現健康環

境センター所長), 環境あきた創造課杉本俊比古前課長(現県民文化生活課長), 環境センター吉田昇元所長(現環境あきた創造課環境管理室長), 環境政策課眞壁江田男元課長(現財団法人秋田県総合公社環境保全局長), 生活環境文化部小林裕元次長及び環境政策課(現環境あきた創造課環境管理室)の関係各位に深く感謝の意を表します。また, 本研究の遂行にあたり御協力と御鞭撻を頂きました土田重二環境センター前所長(現健康環境センター環境部長), 総務管理班並びに化学物質班の関係各位に感謝の意を表します。

付記

本文は, 著者が平成15年から17年度の3年間, 環境センター(現健康環境センター環境部)の高度技術研修の一環で秋田大学大学院工学資源学研究科博士後期課程に在籍し, 平成18年3月22日に工学博士の学位を授与された際の論文の概要であり, その詳細は以下に掲載されている。

1) Kiguchi, O., Kobayashi, T., Saitoh, K., Ogawa,

N.: Loss of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls during Nitrogen Gas Blowdown Process for Ultra-Trace Analysis, *Anal. Chim. Acta.*, **546**, 2005, 102-111.

2) Kiguchi, O., Kobayashi, T., Saitoh, K., Ogawa, N.: Loss of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls during Vacuum Concentration for Ultra-Trace Analysis, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **13**, 2005, 22-27.

3) Kiguchi, O., Kobayashi, T., Saitoh, K., Ogawa, N.: Pressurized Liquid Extraction of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Coplanar Polychlorinated Biphenyls from Contaminated Soil, *J. Chromatogr. A*, **1108**, 2006, 176-182.

4) Kiguchi, O., Kobayashi, T., Wada, Y., Saitoh, K., Ogawa, N.: Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans in Paddy Soils and River Sediments in Akita, Japan, *Chemosphere*, **67**, 2007, 557-573.