報 文

マイクロ波を用いる土壌及び底質中ダイオキシン類の迅速抽出法

牧野 崇伯^{®1}, 宮 脇 崇¹, 本田 克久¹

マイクロ波を用いた土壌及び底質中ダイオキシン類の迅速抽出法に関する研究を行った。ヘキサン溶媒のみによる抽出が不十分であったため、マイクロ波及び溶媒特性に注目して水とエタノールを添加したところ、抽出率の大幅な向上が確認された。水及びエタノールの添加量について最適化を検討したところ、試料 1 g に対し、水 0.3～0.5 mL、エタノール 0.8 mL を添加した条件においてほぼ 100% の抽出率を示した。また、主要溶媒であるヘキサンの溶媒量は試料 1 g に対し、1 mL まで低減できることが分かった。更に、本抽出法の妥当性を調べるため 4 種の試料を用いて抽出試験を行ったところ、ソックスレー抽出と同等の結果を得ることができた。本抽出法は 30 分間で多検体同時抽出を行うことができるため、ダイオキシン類の迅速抽出法として期待できる。

1 はじめに

ダイオキシン類汚染防止に関する法律が施行され、特に土壌調査において汚染が確認された場合には、詳細な実態調査が行われる。土壌・底質中ダイオキシン類の分析法は、環境省によって作成されたマニュアル（以下、公定法）によって規定されており、抽出工程ではソックスレー抽出法が公定法として認められている¹⁾²⁾。ソックスレー抽出法は抽出能力が高く、安定した抽出が行えることから、従来より使用されてきた方法であるが、多量の有機溶媒を必要とし、抽出時間が長時間であることから、早急な汚染調査に適した分析法であるとは言い難い。

近年、ソックスレー抽出法の代替法として様々な迅速かつ簡便な抽出法が検討されている³⁾⁴⁾。これらの方法により抽出時間の大幅な短縮化が見込まれるが、多検体の同時抽出が不可能なため、検体数に伴い作業時間が長くなり、作業効率性に問題が残る。環境試料中有機汚染化学物質の迅速抽出法の 1 つにマイクロウェーブ抽出法 (microwave-assisted extraction, MAE) がある。この抽出法は最大 20 検体を同時に抽出することが可能であり、他の迅速抽出法に比べ作業効率が極めて高い。この方法の原理は、電磁波の一種であるマイクロ波を用いることで極性分子を回転させ、生じる摩擦熱が内部加熱効果の働きをして抽出を促進させるというものである。そのため、ヒーターなどの外部から熱を加えて抽出するソックスレー抽出法に比べて熱効率が良く、抽出時間が短いという利点がある。

近年、MAE 法を用いた有機汚染化学物質の抽出に関する研究が数多く行われており^{5)~7)}、アメリカ合衆国環境保護庁の公定法 (METHOD 3546) としても規定されているが⁸⁾、ダイオキシン類を対象とした研究例は比較的少ない。Criado らはトルエンを用いて飛灰中のポリクロロビフェニル (PCB) の MAE 試験を行い、抽出率が 80% 以上という結果を報告しているが⁹⁾、Eljarrat らは汚泥中からのポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン/ジベンゾフラン (PCDD/DFs) 抽出において、トルエンを用いても抽出率が 30～70% 程度であったことを報告している¹⁰⁾。このように PCDD/DFs 抽出について抽出能力の面でソックスレー抽出に比べ、必ずしも十分な結果が得られているわけではない。

そこで、本研究ではマイクロ波を用いた土壌及び底質中ダイオキシン類の迅速抽出法の確立を目的として、以下の試験を行った。

ダイオキシン類分析の効率化を図るため、精製工程で溶離液として用いるヘキサンを抽出溶媒とした。土壌及び底質中のダイオキシン類分析では一般的にトルエンが抽出溶媒として用いられているが、精製工程の前には抽出液からトルエンを十分に除去し、ヘキサンなどの溶媒に転溶する必要がある。そのため、はじめからヘキサンを抽出溶媒とすることでこの操作を省略することができると考えた。しかしながら、ヘキサンは無極性溶媒であるため、マイクロ波を照射しても内部加熱を得ることができない。そこで極性溶媒である水とエタノールを抽出溶媒に加え、それぞれの溶媒量について最適化の試験を行った。また、主要溶媒であるヘキサンについても溶媒量減量化の試験を行った。ヘキサン溶媒量を少なくすることで濃縮操作を短時間で

¹ 愛媛大学農学部環境産業科学研究室：790-8566 愛媛県松山市樽味 3-5-7

うことができ、迅速かつ効率的に精製工程に進むことができる。

MAE の抽出温度及び抽出時間については過去の報告例を参考にそれぞれ 125℃、30 分間とした¹¹⁾。試験結果から求められた抽出条件を用い、汚染源の異なる複数の土壌及び底質試料を用いて本抽出法の妥当性試験を行った。以下にその詳細を示す。

2 試料及び試験方法

本試験方法のフローを Fig. 1 に示す。試料調製、精製及び測定については公定法に準じて分析を行った。

Fig. 1 Flow chart of the experimental design

2・1 試験用試料の調製

本研究では松山平野の水田地帯、森林地帯、工業地帯から採取した土壌計 4 試料と港から採取した底質 1 試料を用いた。採取した試料はステンレス製バットに入れて、金属製のヘラ等で塊を押しつぶして砕きほぐし、秤量した後、ほこりなどが入らないようアルミホイル等で覆い、時々混ぜながら室内で約 2 週間静置して風乾した。これを篩にかけて 2 mm 以下に調製した。試料約 100 g は分析時まで茶褐色瓶に密閉し、常温にて保存した。茶褐色瓶に保存した試料中の水分含量を測るため、試料 5 g を量り取り、110℃ で約 2 時間乾燥した。これをデシケーター内で放冷した後、秤量し、乾燥前の重量との差から水分含量を算出した。試料情報の詳細を Table 1 に示す。各試料中のダイオキシン類濃度は公定法による 2 回の繰り返し分析によって得られた毒性等量の平均値で表しており、その相対平均偏差は 20% 以内であった。また、ダイオキシン類の汚染由来に関する過去の文献¹²⁾¹³⁾を参考にし、クロマトグラムより推定される主要な汚染源を記載した。

2・2 マイクロウェーブ抽出

検討試験に用いた Soil A の試料量は二重収束型質量分析計 (JMS-700D, 日本電子製) のダイオキシン類の測定限界と公定法より求めた実測濃度から 3 g とした。また、Soil B～D 及び Sediment A については毒性等量による評価を行うため、目標定量下限を満たす 6 g を試料量とした。本研究では、これらの試料を用いて、1) 抽出溶媒の検討試験、2) 抽出溶媒量の最適化試験、3) MAE 抽出の妥当性試験を行った。前述したとおり、抽出温度は 125℃、抽出時間は 30 分間とした。なお、本研究で用いた抽出容器の容量が約 100 mL であったため、抽出溶媒の使用量は最大で 50 mL 程度とした。

2・2・1 抽出溶媒の検討試験 検討に使用した抽出溶媒はヘキサン 50 mL、ヘキサン 50 mL・水 1.2 mL の混合液、ヘキサン 50 mL・水 1.2 mL・エタノール 1.2 mL の混合液の 3 種類である。検討試料には Soil A を用いた。試料約 3 g をテフロン製抽出容器へ入れ、これに各抽出溶媒を加えて密閉した。なお、ヘキサン溶媒のみの試験では、

Table 1 Characteristics of soil and sediment samples used in this study

Sample	Water content, %	Concentration ^{a)} (pg-TEQ/g)	Major pollution source ^{b)}
Soil A	3.2	49	Pentachlorophenol
Soil B	1.2	150	Combustion
Soil C	3.0	70	Combustion
Soil D	6.5	7.4	Pentachlorophenol
Sediment A	1.9	22	Pentachlorophenol

a) Concentrations in soil and sediment samples show the average values obtained from duplicate analyses by the official method. b) Major pollution sources were supposed from dioxin profiles by comparing with those in previous studies¹²⁾¹³⁾.

内部加熱が得られないため、マイクロ波を吸収し発熱する Weflon (マイルストーンゼネラル製) を入れて密閉した。これをマイクロウェーブ抽出装置 (ETHOS TC, マイルストーンゼネラル製) にセットした後、抽出を行った。粗抽出液はガラス繊維沓紙 (Φ 90 mm, 0.6 μ m, ADVANTEC 製) にて沓過した後、無水硫酸ナトリウム (関東化学製) にて脱水し、精製及び測定に供した。なお、本検討では抽出条件の検討を行うことが目的であるため、低～高塩素体 PCDD/DFs 及び dioxin like-PCBs (DL-PCBs) を含む主要異性体、計 15 物質を測定対象とした。なお、#180 は DL-PCBs に含まれない化合物であるが、Soil A において 6～7 塩素体 DL-PCBs の存在比が低かったことから、存在比の高かった #180 を参考データとして加えた。得られたクロマトグラム上において、ベースラインのノイズ幅 (N) に対して 3 倍以上のピーク高さ (S) である状態、すなわち $S/N = 3$ 以上であることを確認して対象ピークを定性・定量した。

2・2・2 抽出溶媒量の最適化試験 エタノール及び水の添加量に関する最適化試験並びに主要溶媒であるヘキサンの量の低減化について試験を行った。本試験においても Soil A を用いた。検討試験 2・2・1 と同様に、主要異性体計 15 物質を定性・定量した。

エタノール添加量の最適化: 試料 3 g を抽出容器に入れ、これに水 1.2 mL を添加し、エタノールについては試験ごとに 0.6, 1.2, 2.4, 6 mL と溶媒量を変えて添加した。これにヘキサン 50 mL を加えて密閉した後、抽出を始めた。

水添加量の最適化: 試料 3 g を抽出容器に入れ、水については試験ごとに 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5 mL と溶媒量を変えて添加した。なお、水の添加量が 1.2 mL 以上の試験では土壌試料が水を吸収しきれず、過剰水の状態になっていることが目視にて確認されたため、添加量の上限は 1.5 mL までとした。水の添加後、エタノール 2.4 mL 及びヘキサン 50 mL を加えて密閉した後、抽出を始めた。

ヘキサン溶媒量の減量化: 試料 3 g を試料量とし、ヘキサン溶媒量を 50, 20, 6, 3 mL の 4 段階に変えて抽出を行った。なお、水及びエタノールの添加量はそれぞれ 1.2, 2.4 mL とした。いずれの検討条件においても試料は溶媒に浸っていることを目視で確認した。

2・2・3 MAE 抽出の妥当性試験 MAE 抽出の妥当性を評価するため、ダイオキシン類濃度について公定法との比較試験を行った。試験試料には Soil B, C, D 及び Sediment A を用いた。試料 6 g を抽出容器に入れ、抽出溶媒のヘキサン 6 mL, 水 2.4 mL, エタノールを 4.8 mL を加えて密閉した後、抽出を始めた。

2・3 ソックスレー抽出

公定法に準じて調製した土壌試料 10 g に対して、トルエン 500 mL を用いてソックスレー抽出を行った。すべての試料の抽出時間は 16 時間とした。

2・4 精製及び測定

粗抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。これに PCDD/DFs 並びに DL-PCBs の内標準物質としてクリーンアップスパイク (Wellington 製) を添加して、多層シリカゲルカラム (2% 水酸化カリウム 1 g/シリカゲル 0.5 g/44% 硫酸シリカゲル 5 g/シリカゲル 0.5 g/10% 硝酸銀シリカゲル 3 g) 及び活性炭分散シリカゲルカラム (関東化学製) により精製を行った。シリンジスパイク (Wellington 製) を添加し、窒素気流下で 20 μ L に濃縮し、これを測定溶液とした。

PCDD/DFs 及び DL-PCBs の測定は二重収束型質量分析計を用いて分解能 10000 以上で行った。PCDD/DFs の 4～6 塩素体の測定にはキャピラリーカラムとして SP-2331 (60 m $\times$ 0.25 mm i.d Supelco 製) を、PCDD/DFs の 6～8 塩素並びに DL-PCBs の測定には RH-12MS (60 m $\times$ 0.25 mm i.d INVENTX 製) を使用した。測定対象の各異性体の定量下限値は 0.7～5 pg/g (乾重量換算) であった。なお、本研究におけるすべての試験について、PCDD/DFs 及び DL-PCBs の内標準物質の回収率は 50～120% の範囲内であった。

3 結果と考察

抽出条件の検討に用いた Soil A では 1,3,6,8-tetra chloro-dibenzo-*p*-dioxin (1,3,6,8-TeCDD) や octa chlorodibenzo-*p*-dioxin (OCDD) が非常に高い濃度で検出されたため、実測濃度の比較ではその他の異性体の抽出傾向が把握しにくい。そこで、同試料をソックスレー抽出して得られた実測濃度を 100% とし、MAE で得られた実測濃度との濃度比 (以下、抽出率) を用いて抽出効率を評価した。

3・1 抽出溶媒の検討試験

本試験では繰り返し試験を 2 回行い、得られた実測濃度の平均値とソックスレー抽出の平均値から、その抽出率を求めた。なお、すべての試験において繰り返し分析の相対平均偏差は 13% 以下であった。各抽出溶媒 (ヘキサン 50 mL, ヘキサン 50 mL・水 1.2 mL の混合液, ヘキサン 50 mL・水 1.2 mL・エタノール 1.2 mL の混合液) を用いて抽出した結果を Fig. 2 に示す。

ヘキサン溶媒のみを用いた場合、DL-PCBs の抽出率は一様に 70% 程度であったが、PCDD/DFs の抽出率は 2～19% と低く、また高塩素体ほど抽出率が低くなる傾向が見られた。これは PCDD/DFs のオクタノール/水分配係数

Fig. 2 Comparison of extraction efficiencies of PCDD/DFs and DL-PCBs (#180: reference data) in soil A by hexane and two solvent mixtures

Data show the average values of duplicate analyses.

や土壌吸着係数¹⁴⁾が示す傾向とほぼ一致しており、ヘキサン溶媒のみによる抽出では土壌に吸着しているPCDD/DFsを十分に抽出できないことが示された。

次に、ヘキサン溶媒に水を添加した抽出試験ではヘキサン溶媒のみの抽出に比べ、一部の異性体を除いたDL-PCBsにおいて10%程度、PCDD/DFsにおいては50~60%抽出率が向上した。なお、#180については抽出率が10%低下していたが、この理由については現段階で不明である。得られた内標準物質の回収率やクロマトグラムには問題はなかったが、分析上の誤差である可能性も考えられた。

上述した結果を踏まえ、水の添加により抽出率が向上した要因としては、水の内部加熱や膨潤作用による抽出効果が考えられたが、特に高塩素体PCDD/DFsの抽出率向上については、以下のことが考察された。土壌中有機汚染化学物質の抽出に関するこれまでの研究から、土壌中の水分が抽出を向上させる効果を持つことが報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾。また、土壌に含まれる腐植酸類や溶存有機物が化学物質の存在形態に深くかかわっていることが指摘されている¹⁷⁾。腐植酸は、多価フェノール形の芳香族化合物と含窒素化合物との縮合物であり、水及び疎水性物質への親和性を有する。Kimらの検討によって、腐植酸が水中に存在した場合、高塩素体のPCDD/DFsの溶解度が顕著に向上することが報告されている¹⁸⁾。ゆえに本試験においても抽出溶媒に水を添加することでPCDD/DFsを包含した腐植酸類が抽出され、土壌吸着性が高い高塩素体PCDD/DFsにおいても抽出率が向上したのではないかと考えられた。

次に、ヘキサン溶媒に水及びエタノールを添加した抽出試験では80~100%の抽出率が得られ、水だけを添加した試験に比べ、10%程度の向上が確認された。これはエ

タノールが内部加熱効果を持つ溶媒であることのほかに、ヘキサン及び水の両溶媒に対して親和性を持つ性質が抽出効果をもたらしたのではないかと考えられた。つまり、主要溶媒のヘキサンと水では混和しないため溶媒間の接触が十分ではなく、目的物質のヘキサン層への移行率が低いと考えられるが、両溶媒に可溶性エタノールを添加することで水層からヘキサン層への移行が促進し、抽出率が向上したのではないかと推察された。現段階においてこの仮説を検証するに至っていないが、本検討により、ダイオキシン類に対する抽出力が低いとされるヘキサン溶媒でも水やエタノールを添加することで、その抽出率が劇的に向上することが確認された。

3.2 抽出溶媒量の最適化試験

前節の試験から、水及びエタノール添加に抽出効果が認められたことから、それぞれの添加量について最適化試験を行った。すべての実験条件において2回の繰り返し試験を行った。なお、繰り返し試験の相対平均偏差は15%以内であった。

エタノールの添加量の試験結果をFig. 3に示す。添加量の増加に伴い、抽出率が向上しており、2.4 mL以上の条件において95~111%と高い抽出率が確認された。この結果より、以後の抽出試験ではエタノールの添加量を2.4 mLとした。

次に水の添加量の試験結果をFig. 4に示す。水の添加量が0.6 mLと0.9 mLの間において、PCDD/DFsの抽出率に13~35%の差があることが分かった。水の添加量が0.6 mL以下の場合、PCDD/DFsの抽出率は80%未満で、高塩素体PCDD/DFsほど抽出率がわずかに低下する傾向が見られた。一方、水の添加量が0.9 mL以上の試験では

Fig. 3 Variation in extraction efficiencies of PCDD/DFs and DL-PCBs (#180: reference data) in soil A by ethanol volume

Data show the average values of duplicate analyses.

Fig. 4 Variation in extraction efficiencies of PCDD/DFs and DL-PCBs (#180: reference data) in soil A by water volume

Data show the average values of duplicate analyses.

PCDD/DF 及び DL-PCBs の抽出率はほぼ 100% となり、ソックスレー抽出と同等の抽出効率を示した。また、水の添加量が 1.2 mL 以上の試験では土壌試料が水を吸収しきれず、過剰水の状態になっていたが、PCDD/DFs 及び DL-PCBs の抽出率は 94% 以上と高い抽出率が得られた。以上の結果から、水の添加量は 0.9 mL 以上の条件が適していることが分かった。前述したエタノール添加量の試験では、水の添加量を一定の 1.2 mL とし、エタノールの添加量が 2.4 mL 以上の条件においてほぼ 100% の抽出率が得られたことから、以降の抽出試験では水の添加量を 1.2

mL として試験を行った。

続いて、主要溶媒であるヘキサンの減量化試験を行った。これまでの抽出試験ではヘキサンは 50 mL を使用していたが、50～3 mL まで 4 段階の条件を設定して抽出試験を行った。すべての実験条件において 2 回の繰り返し試験を行い、その相対平均偏差が 9.2% 以下であることを確認した。試験結果を Fig. 5 に示す。50, 20, 6, 3 mL の各条件の抽出率はそれぞれ、95～111%, 102～129%, 88～108%, 86～113% であり、大きな差異は認められなかった。この結果から、ヘキサンの溶媒量は土壌試料 3 g

Fig. 5 Variation in extraction efficiencies of PCDD/DFs and DL-PCBs (#180 : reference data) in soil A by hexane volume

Data show the average values of duplicate analyses.

Table 2 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs, their averages and relative average deviation in soil B-D and sediment A ; extraction efficiencies between microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction

Compound	Soil B					Soil C				
	Conc.1 (pg/g dry.wt.)	Conc.2 (pg/g dry.wt.)	Average (pg/g dry.wt.)	R.A.D., %	E.E., %	Conc.1 (pg/g dry.wt.)	Conc.2 (pg/g dry.wt.)	Average (pg/g dry.wt.)	R.A.D., %	E.E., %
2,3,7,8-TeCDD	4.7	4.2	4.5	6.1	97	3.1	3.8	3.4	9.5	111
1,2,3,7,8-PeCDD	18	17	18	3.6	98	14	13	14	5.9	114
1,2,3,4,7,8-HxCDD	17	15	16	5.5	92	12	10	11	7.6	108
1,2,3,6,7,8-HxCDD	87	88	88	0.64	96	22	21	22	1.6	105
1,2,3,7,8,9-HxCDD	30	24	27	11	96	24	19	21	11	107
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	670	600	630	5.2	84	270	260	260	1.7	97
OCDD	3800	3700	3800	1.6	83	1700	1400	1600	9.5	97
2,3,7,8-TeCDF	230	220	230	2.0	97	29	22	26	13	106
1,2,3,7,8-PeCDF	87	72	79	9.2	92	48	42	45	6.7	97
2,3,4,7,8-PeCDF	57	52	55	4.4	97	46	39	43	8.8	109
1,2,3,4,7,8-HxCDF	86	77	82	5.6	98	72	60	66	9.0	108
1,2,3,6,7,8-HxCDF	69	56	63	10	95	59	48	53	11	108
1,2,3,7,8,9-HxCDF	6.1	4.7	5.4	13	98	4.2	3.7	3.9	5.8	99
2,3,4,6,7,8-HxCDF	62	49	55	12	94	53	48	51	5.2	101
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	270	240	260	7.2	88	280	250	270	5.3	98
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	25	21	23	9.5	85	26	22	24	9.5	104
OCDF	110	110	110	1.8	79	180	150	170	8.1	98
#81 3,4,4',5'-TeCB	550	620	580	6.3	99	7.5	6.1	6.8	10	120
#77 3,3',4,4'-TeCB	13000	14000	14000	3.9	101	140	100	120	14	121
#126 3,3',4,4',5'-PeCB	140	130	130	5.2	104	26	27	27	1.3	106
#169 3,3',4,4',5,5'-HxCB	17	18	18	0.72	101	8.6	11	9.6	10	102
#123 2',3,4,4',5'-PeCB	970	1000	990	2.5	93	29	25	27	7.1	113
#118 2,3',4,4',5'-PeCB	22000	26000	24000	8.3	93	1000	970	1000	3.6	112
#105 2,3,3',4,4'-PeCB	14000	15000	15000	3.9	102	420	400	410	2.5	114
#114 2,3,4,4',5'-PeCB	800	760	780	2.8	95	26	23	24	5.4	110
#167 2,3',4,4',5,5'-HxCB	1200	1400	1300	7.8	91	150	170	160	6.2	103
#156 2,3,3',4,4',5-HxCB	2800	3100	2900	4.5	95	190	200	190	3.0	105
#157 2,3,3',4,4',5'-HxCB	780	860	820	4.6	96	110	130	120	7.3	99
#189 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	240	220	230	4.4	93	44	47	46	2.9	96
Total TEQ (pg/g dry.wt.)	150	130	140	4.3	97	80	70	75	6.5	107

continued on p. 889

Table 2 Concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs, their averages and relative average deviation in soil B-D and sediment A ; extraction efficiencies between microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction (continued)

Compound	Soil D					Sediment A				
	Conc.1 (pg/g dry.wt.)	Conc.2 (pg/g dry.wt.)	Average (pg/g dry.wt.)	R.A.D., %	E.E., %	Conc.1 (pg/g dry.wt.)	Conc.2 (pg/g dry.wt.)	Average (pg/g dry.wt.)	R.A.D., %	E.E., %
2,3,7,8-TeCDD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,2,3,7,8-PeCDD	1.0	1.3	1.1	14	92	6.6	6.2	6.4	3.2	97
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.0	1.9	2.0	1.7	99	8.5	7.3	7.9	7.7	101
1,2,3,6,7,8-HxCDD	7.7	9.1	8.4	8.6	103	18	19	19	2.6	100
1,2,3,7,8,9-HxCDD	5.8	4.6	5.2	11	103	15	16	15	4.2	86
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	150	130	140	6.9	87	450	360	410	11	86
OCDD	2700	2600	2600	2.0	92	11000	9800	11000	7.5	92
2,3,7,8-TeCDF	—	—	—	—	—	1.7	1.2	1.4	16	88
1,2,3,7,8-PeCDF	1.7	1.5	1.6	5.5	99	3.3	2.7	3.0	9.4	87
2,3,4,7,8-PeCDF	1.5	1.3	1.4	5.3	98	3.1	2.6	2.9	8.7	90
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5.7	5.1	5.4	6.3	102	8.1	6.2	7.1	14	99
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.9	3.6	3.3	10	109	6.9	6.1	6.5	6.2	94
1,2,3,7,8,9-HxCDF	—	—	—	—	—	1.4	1.0	1.2	15	86
2,3,4,6,7,8-HxCDF	—	—	—	—	—	7.4	5.8	6.6	12	96
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	62	63	62	1.1	100	72	65	68	5.0	93
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3.2	3.8	3.5	8.5	89	8.3	7.1	7.7	7.7	76
OCDF	76	89	82	7.6	89	280	240	260	7.1	86
#81 3,4,4',5'-TeCB	—	—	—	—	—	1.0	1.1	1.1	6.1	90
#77 3,3',4,4'-TeCB	5.5	7.3	6.4	14	92	14	15	14	4.3	97
#126 3,3',4,4',5'-PeCB	1.9	2.6	2.2	16	90	3.4	2.9	3.2	8.1	83
#169 3,3',4,4',5,5'-HxCB	—	—	—	—	—	1.1	0.79	1.0	17	83
#123 2',3,4,4',5'-PeCB	3.0	3.5	3.2	7.2	114	1.8	2.2	2.0	10	103
#118 2,3',4,4',5'-PeCB	43	50	47	7.3	120	82	82	82	0.28	102
#105 2,3,3',4,4'-PeCB	15	19	17	11	117	33	31	32	3.1	95
#114 2,3,4,4',5'-PeCB	—	—	—	—	—	2.2	1.9	2.0	7.5	95
#167 2,3',4,4',5,5'-HxCB	5.1	6.0	5.6	8.1	105	5.0	4.8	4.9	2.2	102
#156 2,3,3',4,4',5-HxCB	8.4	9.3	8.9	5.1	119	10	11	11	3.9	99
#157 2,3,3',4,4',5'-HxCB	3.7	4.0	3.9	3.4	123	3.3	3.3	3.3	0.59	99
#189 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	1.4	1.5	1.5	5.0	102	2.3	2.1	2.2	4.9	114
Total TEQ (pg/g dry.wt.)	6.9	7.0	7.0	0.97	93	22	20	21	5.6	92

E.E. : Extraction efficiency = Dioxins concentrations by microwave assisted extraction / those by Soxhlet extraction ;
R.A.D. : Relative average deviation ; — : Not quantified

に対して 3 mL まで低減化できることが示された。

3.3 本抽出法の妥当性試験

これまでの試験結果から、土壌試料 3 g に対してヘキサ ン 3 mL、水 1.2 mL、エタノール 2.4 mL の溶媒量を用いた MAE が、ソックスレー抽出と同等の抽出効率を示すことが判明した。そこで、本抽出法の妥当性を調べるため、Table 1 に示すダイオキシン濃度及び主要な汚染源が異なる土壌 3 試料 (Soil B~D) 及び底質 1 試料 (Sediment A) を対象に抽出試験を行った。各試料の試験結果を Table 2 に示す。本試験では 2 回の繰り返し試験を行い、各試料におけるダイオキシン類の実測濃度及び総 toxicity equivalence quantity (TEQ) 濃度の平均値を算出し、公定法で得られた値との比率から抽出効率を求めた。なお、繰り返し試験の相対平均偏差は 20% 以下であり、ダイオキシン類分析上、特に問題のない値であると判断した。すべての試料において MAE による抽出効率は、総 TEQ 濃度ベースで 90% 以上であり、公定法であるソックスレー抽出と

ほぼ同等の結果を得ることができた。また、PCDD/DFs 及び DL-PCBs の各異性体についても抽出効率は 79~121% であり、良好な抽出結果が得られた。

以上の結果から、本抽出法が土壌及び底質中のダイオキシン類の迅速抽出として適用できる可能性が示された。しかしながら、本試験の試料数は 4 検体であったため、今後、試料数を増やして妥当性に関する更なる検証が必要である。特に工場跡地など、ダイオキシン汚染が懸念され、様々な夾雑物質を含むと予想される試料を中心に試験を行い、実用化に向けた研究を行う予定である。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局土壌農薬課：“ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル”，(2000)。
- 2) 環境庁水質保全局土水質管理課：“ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル”，(2000)。
- 3) B. E. Richter, J. L. Ezzell, D. E. Knowles, F. Hoefler, A. K. R. Mattulat, M. Scheutwinkel, D. S. Waddell, T. Gobran, V. Khurana : *Chemosphere*, **34**, 975 (1997)。

- 4) 宮脇 崇, 川嶋文人, 本田克久 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 707 (2005).
- 5) V. L. Avila, R. Young : *Anal. Chem.*, **66**, 1097 (1994).
- 6) 高岡昌輝, 高田純一, 武田信生 : 環境衛生工学研究, **12**, No. 3, 141 (1998).
- 7) J. Parera, F. J. Santos, M. T. Galceran : *J. Chromatogr. A*, **1046**, 19 (2004).
- 8) US Environmental Protection Agency : EPA SW-846, method 3546, (2007).
- 9) M. R. Criado, I. R. Pereiro, R. C. Torrijos : *J. Chromatogr. A*, **985**, 137 (2003).
- 10) E. Eljarrat, J. Caixach, J. Rivera : *Chemosphere*, **36**, 2359 (1998).
- 11) M. Schiabach, A. Biseth, H. Gundersen, M. Oehme : *Organohalogen compounds*, **23**, 105 (1995).
- 12) H. Hagenmaier, H. Brunner : *Chemosphere*, **16**, 1759 (1987).
- 13) M. Masunaga, T. Takasuga, J. Nakanishi : *Chemosphere*, **44**, 873 (2001).
- 14) H. Fiedler, K. W. Schramm : *Chemosphere*, **20**, 1597 (1990).
- 15) 宮脇 崇, 川嶋文人, 本田克久 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 989 (2003).
- 16) H. Bundzinski, M. Letellier, P. Garrigues, K. L. Menach : *J. Chromatogr. A*, **837**, 187 (1999).
- 17) K. Jussi, F. L. Peter : *Chemosphere*, **32**, 1063 (1996).
- 18) Y. Kim, D. Lee : *J. Hazard. Mater.*, **B91**, 113 (2002).

Rapid Extraction of Dioxins in Soils and Sediments Assisted by Microwave

Takanori MAKINO¹, Takashi MIYAWAKI¹ and Katsuhisa HONDA¹

¹ Environmental Science for Industry, Ehime University, 3-5-7, Tarumi, Matsuyama-shi, Ehime 790-8566

(Received 2 June 2008, Accepted 19 August 2008)

Microwave-assisted extraction (MAE) was applied to the extraction of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and dioxin, like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) in soils and sediments. The samples were extracted by MAE with solvents composed of hexane, water and ethanol at a temperature of 125°C for 30 min. The optimized extraction conditions were as follows : hexane (1 mL), water (0.3 ~ 0.5 mL) and ethanol (0.8 mL) for 1 g of an experimental sample. The concentrations of PCDD/DFs and DL-PCBs were equivalent to the results obtained by the conventional method using Soxhlet extraction, and the reproducibility of MAE was below 20% in experiments with four samples of soils and sediment. In addition, our extraction method could drastically reduce the extraction time and facilitate a reduction in organic solvent consumption, compared with the conventional method using Soxhlet extraction.

Keywords : microwave-assisted extraction ; dioxins ; soil ; sediment.