

# 自動ソックスレー抽出法，高速溶媒抽出法の ダイオキシン類への適用\*

種岡 裕\*\*・高井 透\*\*・茨木 剛\*\*  
村山 等\*\*・斎藤 真一\*\*

**キーワード** ①ダイオキシン類 ②自動ソックスレー抽出 ③高速溶媒抽出 ④土壌 ⑤底質  
⑥飛灰

## 要 旨

ダイオキシン類濃度が既知の底質および土壌標準試料4試料を用い、自動ソックスレー抽出法および高速溶媒抽出(ASE)法と通常のソックスレー抽出法との比較検討を行った。この結果、自動ソックスレー抽出はPCDD/F, co-PCBともソックスレー抽出と同等な結果が得られ、TEQも同等であった。一方、ASEはソックスレー抽出に比べPCDD/Fの同族体で平均20~40%程度、co-PCBで15%程度、TEQで11~38%大きな値を示した。これは、強固に吸着したダイオキシン類が、アセトン溶媒としたASEにより抽出されたためと考えられた。

### 1. はじめに

ダイオキシン類の測定方法は現在、環境省が示したマニュアルやJIS等<sup>1~4)</sup>で示されている。土壌、底質等固体試料からの抽出方法は主にトルエンを溶媒としたソックスレー抽出法が採用されている。ソックスレー抽出法では、抽出時間は16時間以上と規定されており、大気捕集用のウレタンを抽出する場合など形状を保持するために大型のソックスレー抽出装置を用いる場合もあり得る。大量の有機溶媒を使用することは、大量の廃棄物を排出することにつながることも健康への影響の可能性もある。また可燃性の有機溶媒を長時間加熱することは、火災発生等のリスクを高める原因にもなり得る。近年これに代わる抽出方法として自動ソックスレー抽出法や高速溶媒抽出(Ac-

celerated solvent extraction, 以下ASEという)法が開発されている<sup>5)</sup>。

図1および図2に自動ソックスレー、ASEの装置の概要を示した。自動ソックスレー抽出法は円筒ろ紙の中に土壌などの抽出物を入れ、これを溶媒中に浸し沸点まで加熱抽出し、その後余分な溶媒を留去蒸発させソックスレー抽出同様に還流させることにより、抽出を行う方法である。またASE法はセルと呼ばれる円柱状の金属容器の中に抽出物と溶媒を入れ高温、高圧をかけることにより抽出を行う方法である。

これらの方法は1~2時間程度での抽出が可能であり、かつ使用する溶媒量が100~200ml程度と少ないためにソックスレー抽出法に比べ有用な抽出方法であると考えられる。

\*Application of Automated Soxhlet Extraction and Accelerated Solvent Extraction for Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans and Co-planar PCBs

\*\*Yutaka TANEOKA, Toru TAKAI, Tsuyoshi IBARAKI, Hitoshi MURAYAMA, Shinichi SAITOH (新潟県保健環境科学研究所) Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

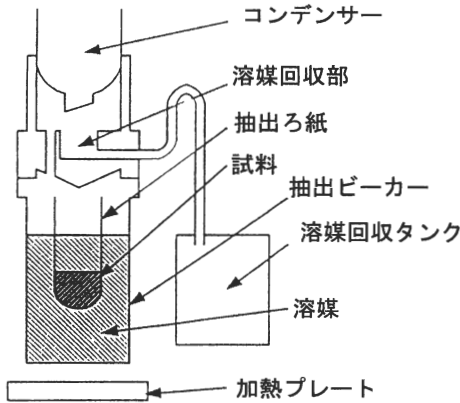
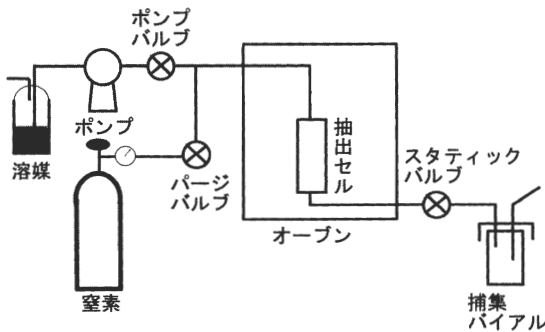


図1 自動ソックスレー装置の概要

図2 ASE装置の概要<sup>5)</sup>

この自動ソックスレー抽出法はUS EPA method 3541<sup>6)</sup>に採用されており、土壌、粘土、固形廃棄物、底質からのPCB、半揮発性有機化合物を抽出するのに用いられている。

ASE法はUS EPA method 3545A<sup>7)</sup>に採用されており、土壌、汚泥、飛灰等から半揮発性有機化合物、有機リン農薬、有機塩素系農薬、塩素系除草剤、PCB、ポリ塩化ジベンゾダイオキシン(PCDD)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF、以下PCDDとPCDFを合わせてPCDD/Fという)を抽出するのに用いられている。PCDD/Fの抽出には通常トルエンが用いられる。この中で飛灰については抽出前に塩酸処理後、トルエンによる抽出を行うか、塩酸処理の代わりに5% (v/v) 氷酢酸/トルエンで抽出を行うとしている。

今回はこれら2つの抽出方法と従来法であるソックスレー抽出法について比較検討を行ったので報告する。

表1 使用機器および抽出条件

	自動ソックスレー抽出	高速溶媒抽出
機 器	Gerhardt 社製 Soxtherms306	DIONEX 社製 ASE200
抽出溶媒	トルエン	アセトン
溶媒使用量	170ml	60ml
抽出時間	1時間30分/6検体	50分/1検体
抽出条件	設定温度: 280℃ 煮沸時間: 30分 溶媒排出: 15ml×8回 円筒ろ紙還流洗浄: 30分	温度: 150℃ 圧力: 2,000psi 静置: 15分 繰り返し: 3回 セル容量: 90ml 再注入溶媒量(Flush): セル容積の50%

## 2. 実 験

### 2.1 試 料

国立環境研究所作成の標準試料 NIES No. 12 MARINE SEDIMENT, NIES No. 21 SOIL, 日本分析化学会作成の土壤標準物質 JSAC 0421 森林土(中層)ダイオキシン類分析用(L), 土壤標準物質 JSAC 0422 森林土(表層)ダイオキシン類分析用(H)の4試料を用いた。

### 2.2 試 薬

PCDD/Fおよびco-PCBの標準品はWellington製を、アセトン、トルエン、ジクロロメタンおよびヘキサンは和光純薬製または関東化学製のダイオキシン類測定用を用いた。活性炭埋蔵シリカゲル、シリカゲルおよび硫酸は和光純薬製を、無水硫酸ナトリウムは関東化学製残留農薬試験用を用いた。

### 2.3 抽出およびクリーンアップ

表1に示した装置および抽出条件により抽出を行った。自動ソックスレーの抽出条件は操作マニュアルに記載されている抽出例を参考にして決定した。ASE法による抽出溶媒および抽出条件は高菅ら<sup>8)</sup>の方法を参考に決定した。この後のクリーンアップは土壤調査測定マニュアル<sup>1)</sup>、底質調査測定マニュアル<sup>2)</sup>に準拠して行った。操作の概要を図3に示す。

### 2.4 GC/MS 測定

ダイオキシン類の測定は、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析法により行った。測定条件の詳細を表2に示した。

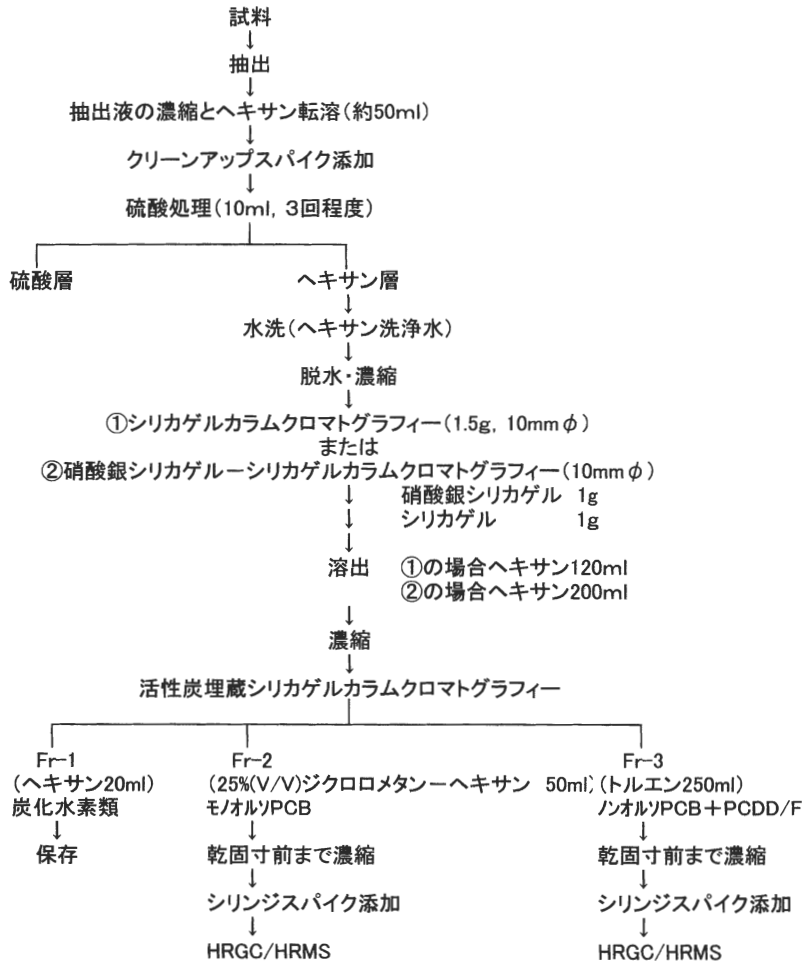


図3 試料の分析フロー

### 3. 結果と考察

#### 3.1 各試料の測定結果の概要

表3～表6に各試料の測定結果を示した。また図4～図7にソックスレー抽出法による参考値または認証値を100とした場合のPCDD/F同族体およびco-PCBの相対濃度を示した。

ここで用いた試料NIES No. 12中のPCDD/F同族体濃度はOCDDが一番高く、次にTCDDs、一番低い濃度のPeCDFsはOCDDの1/100以下である。NIES No. 21中の同族体濃度はOCDDが一番高く、次にHpCDDsであり、一番低いTCDDsはOCDDの数百分の1の濃度であった。JSAC 0421, 0422はごみ焼却炉に近接する山林の土壤である。JSAC 0421は表層から5～10cmの深さの

土壌で同族体濃度は約70pg/g(OCDF)～700pg/g(OCDD)の範囲である。JSAC 0422は表層から5cmの深さの土壌で、濃度は約250pg/g(OCDF)～1,700pg/g(OCDD)の範囲の土壌である。JSAC 0422は表層の土壌であることからJSAC 0421よりやや濃度が高い。

複数測定を行った検体について測定結果の相対標準偏差を求めるとはほぼ20%以内であった。このことから異なる抽出方法で得られた値を比較する際も±20%を目安に評価することとした。

#### 3.2 自動ソックスレー抽出法による測定結果

PCDD/Fの同族体の濃度比は4試料のうちNIES No. 21(図5)のPeCDDsおよびOCDDが、JSAC 0421(図6)のHxCDDsおよびHxCDFsがわずかに±20%を超えたが、これ以外の同族体はす

表2 高分解能ガスクロマトグラフ質量分析の測定条件

ガスクロマトグラフ部	
装置	Trace GC 2000
トランスファーライン温度	260℃
注入方法	スプリットレス
注入量	2 $\mu$ l
カラム	DB-5 ms (長さ30m, 内径0.25mm, 膜厚0.25 $\mu$ m)
注入口温度	280℃
カラム温度	120℃ (1 min) $\rightarrow$ 15℃/min $\rightarrow$ 220℃ $\rightarrow$ 3℃/min $\rightarrow$ 280℃
キャリアガス	1.0ml/min
カラム	SP-2331 (長さ60m, 内径0.25mm, 膜厚0.2 $\mu$ m)
注入口温度	260℃
カラム温度	120℃ (1 min) $\rightarrow$ 15℃/min $\rightarrow$ 220℃ $\rightarrow$ 2.5℃/min $\rightarrow$ 260℃ (33min)
キャリアガス	1.5ml/min
質量分析部	
装置	Finnigan MAT 95XL
イオン化電圧	55V
イオン化電流	1,000 $\mu$ A
加速電圧	6 kV
イオン源温度	280℃
質量校正標準物質	パーフルオロフェナントレン

表3 NIES No.12 MARINE SEDIMENT 中のダイオキシン類濃度

(pg/g)

	ソックスレー(参考値)*		ソックスレー		自動ソックスレー		ASE	
	平均値 n=3	標準偏差	平均値 n=2ただし PCBはn=1	平均値 n=4	標準偏差	平均値 n=4	標準偏差	
TCDDs	3,400	150	3,550	3,680	690	4,050	250	
PeCDDs	530	30	575	500	55	680	99	
HxCDDs	337	45	420	380	12	860	76	
HpCDDs	3,400	58	4,700	2,930	150	6,480	670	
OCDD	24,000	0	31,000	21,300	960	30,250	4,600	
TCDFs	327	12	265	275	41	300	28	
PeCDFs	233	15	220	198	13	265	17	
HxCDFs	693	42	900	695	17	828	59	
HpCDFs	2,100	58	2,600	2,130	130	2,800	270	
OCDF	2,400	58	2,450	2,050	240	2,980	210	
# 81	—	—	49	52.3	1.3	59.3	2.6	
# 77	—	—	1,500	1,530	50	1,730	50	
# 126	—	—	53	54.5	3.0	56.8	3.6	
# 169	—	—	6.0	5.08	0.71	4.28	0.49	
# 118	—	—	8,000	9,880	150	10,000	690	
# 105	—	—	3,800	4,100	280	4,280	50	
# 167	—	—	340	385	21	375	30	
# 156	—	—	770	873	39	905	55	
# 157	—	—	190	198	13	230	14	
# 189	—	—	50	65.5	5.2	64.8	3.9	
TEQ (PCDD/F)	62.6		77.2	62.1		81.5		
TEQ (PCDD/F+PCB)	—		84.4	69.7		89.3		

\* 国立環境研究所が測定したデータ(平成11年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシン類—<sup>(2)</sup>より)

表4 NIES No.21 SOIL中のダイオキシン類濃度

(pg/g)

	ソックスレー(参考値)*		ソックスレー		自動ソックスレー		ASE	
	平均値 n=3	標準偏差	平均値 n=4	標準偏差	平均値 n=4	標準偏差	平均値 n=4	標準偏差
TCDDs	89.0	3.0	75.5	7.7	72.8	8.1	123	13
PeCDDs	130	10	114	18	103	12	193	9.6
HxCDDs	577	21	510	38	533	61	890	93
HpCDDs	2,230	58	2,230	360	1,900	240	3,050	130
OCDD	33,000	1,000	25,300	2,900	25,000	4,500	40,000	1,400
TCDFs	102	7.2	81.0	9.5	86.8	11	135	5.8
PeCDFs	110	10	130	28	140	14	240	14
HxCDFs	433	21	460	100	380	29	595	31
HpCDFs	1,130	58	1,110	120	993	150	1,530	210
OCDF	1,900	58	1,040	300	1,530	130	2,450	170
#81	1.90	0.26	1.53	0.41	1.63	0.26	1.70	0.42
#77	20.3	2.5	19.3	3.4	19.5	3.0	24.8	5.0
#126	9.67	0.58	9.60	0.57	9.08	1.5	10.7	2.9
#169	3.47	0.72	3.85	0.91	3.45	0.50	5.73	1.0
#118	74.0	3.6	70.3	3.4	70.0	4.5	94.5	25
#105	47.0	5.6	43.8	1.7	42.8	4.6	59.3	11
#167	11.3	1.2	9.90	0.84	9.08	0.83	13.3	1.9
#156	18.7	3.2	17.5	1.3	17.8	1.5	23.3	2.9
#157	11.0	1.0	7.20	0.71	7.35	0.75	7.85	1.4
#189	4.40	0.66	4.45	0.45	4.48	0.34	4.70	1.4
TEQ (PCDD/F+PCB)	78.7		67.7		67.9		108	

\* 国立環境研究所が測定したデータ(平成12年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシン類—<sup>13)</sup>より)

表5 JSAC 0421のダイオキシン類測定結果 (pg/g)

	ソックスレー	自動ソックスレー		ASE
	認証値 (95%信頼区間)	平均値 n=3	標準偏差	n=1
TCDDs	183±29	213	49	310
PeCDDs	180±25	173	15	230
HxCDDs	256±29	320	26	340
HpCDDs	273±29	327	64	330
OCDD	682±60	787	116	930
TCDFs	260±37	283	25	350
PeCDFs	268±36	313	42	370
HxCDFs	242±27	293	15	340
HpCDFs	158±15	183	25	190
OCDF	75±10	87	11	100
#81	9.5±1.3	9.4	0.40	9.9
#77	100±13	103	5.8	110
#126	38.1±5.5	38.0	1.0	45
#169	12±0.96	12.0	0	15
#118	543±51	527	67	570
#105	205±24	200	20	210
#167	56.7±4.9	58.0	6.1	71
#156	104±9.2	104	15	120
#157	39.3±3.4	40.3	2.1	47
#189	21.6±2.4	22.0	3.0	24
TEQ	41.4±5.18	43.1		53.8

表6 JSAC 0422のダイオキシン類測定結果 (pg/g)

	ソックスレー	自動ソックスレー		ASE
	認証値 (95%信頼区間)	平均値 n=3	標準偏差	n=1
TCDDs	615±94	607	58	890
PeCDDs	612±86	573	31	740
HxCDDs	761±72	827	110	1,000
HpCDDs	774±80	697	57	890
OCDD	1,721±148	1,630	58	2,000
TCDFs	925±140	987	23	1,200
PeCDFs	911±130	873	21	1,200
HxCDFs	794±78	793	31	940
HpCDFs	517±49	497	38	570
OCDF	221±23	227	15	250
#81	31.4±3.1	30.7	1.2	34
#77	266±28	277	6	270
#126	110±11	103	5.8	120
#169	34.5±1.5	35.7	0.6	38
#118	1,249±84	1,100	100	1,500
#105	520±48	493	32	600
#167	130.6±8.3	117	12	150
#156	261±15	267	21	290
#157	100.4±6.8	107	6	110
#189	60.3±5	51.3	3	77
TEQ	123.7±13.8	117.8		137.3

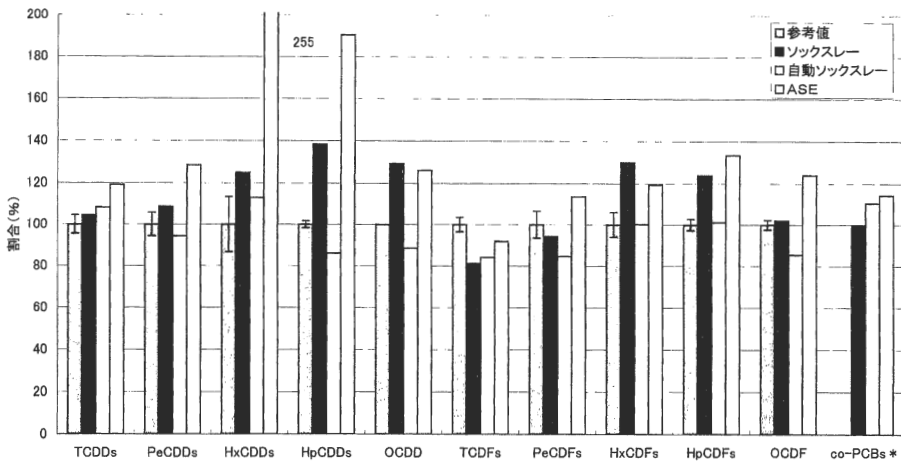


図4 参考値を100としたときの各同族体の相対濃度 (NIES No.12 MARINE SEDIMENT)  
\*co-PCBについては参考値がないためソックスレー抽出の値を100とした

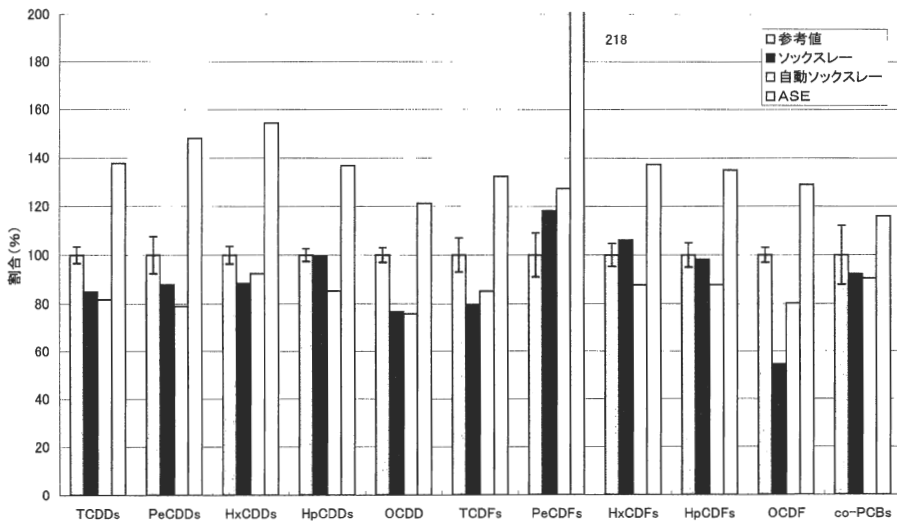


図5 参考値を100としたときの各同族体の相対濃度 (NIES No.21 SOIL)

べてこの範囲に入っていた。

co-PCBの濃度比は、一部の異性体(NIES No. 12の#123, #118, #189, NIES No. 21の#157)を除き±20%の範囲に入っており、co-PCBの平均濃度比はソックスレー抽出法による値と同等であった。NIES No. 21の#157が参考値の約70%と他の異性体に比べやや小さい値を示したのはソックスレー抽出法、ASE法による値も同様に小さい値となっていることから原因は抽出方法以外のところに原因があると考えられた。

自動ソックスレー抽出法による NIES No. 12,

NIES No. 21の2試料のTEQは、参考値(NIES No. 12はco-PCBを除く)の±20%以内であった。JSAC 0421, JSAC 0422のTEQは認証値の範囲に入っていた。

これらの結果から底質、土壌に関してトルエンによる自動ソックスレー抽出法(以下、抽出溶媒/抽出方法という)はトルエン/ソックスレー抽出法に比べてPCDD/Fおよびco-PCBの抽出率もほぼ等しく、TEQも同様な値を示した。このことから自動ソックスレー抽出法は、ソックスレー抽出法と同等の抽出能力を有する方法であると考

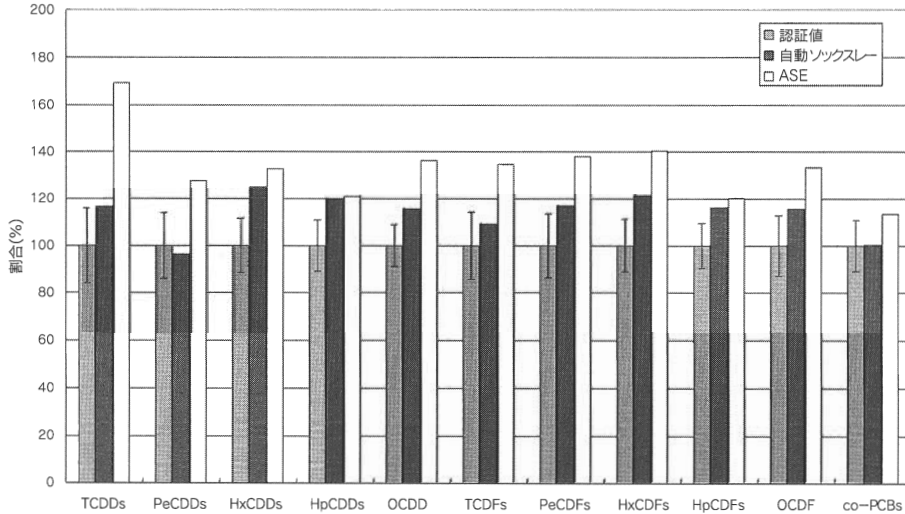


図 6 認証値を 100 としたときの各同族体の相対濃度(JSAC 0421)

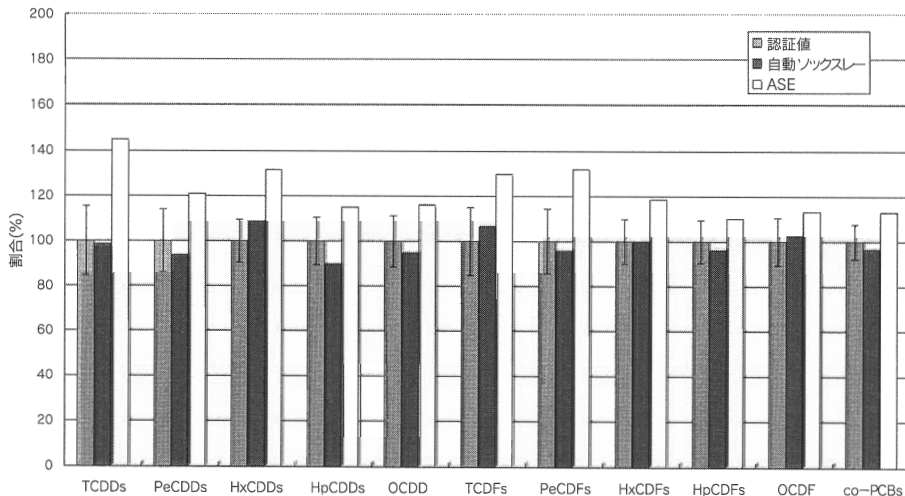


図 7 認証値を 100 としたときの各同族体の相対濃度(JSAC 0422)

えられた。

### 3.3 ASE 法とソックスレー抽出法の比較

図 4 に示すように NIES No. 12 の PCDD/F 同族体の濃度比は TCDFs が 92% と 100% を下回った以外は HxCDDs が 255%, HpCDDs が 190%, その他の同族体が 120% 前後と参考値(ソックスレー抽出法による)に比べ大きな値となった。co-PCB の濃度比は # 169 の値が約 70% になったがそれ以外の異性体はいずれも 100% 以上になり、平均で 114% となった。

図 5 に示すように NIES No. 21 の PCDD/F 同族

体の濃度比は PeCDFs が 218% と突出して大きな値となったが、それ以外の同族体は約 130% と全体的に大きな値となった。co-PCB の濃度比は # 169, # 157 がそれぞれが約 160%, 70% となったが、平均で 116% となった。

同様に JSAC 0421 の PCDD/F 同族体の濃度比は、図 6 に示すように TCDDs が 169% と突出しておりそれ以外は約 130% と全体的に大きな値を示した。co-PCB はいずれの異性体も 100% を下回ったものではなく、平均で 114% の値となった。

これに対し、図 7 に示すように JSAC 0422 の

PCDD/F 同族体の濃度比は極端に大きな値, または小さな値はなく, 平均して120%程度の値となった。co-PCB はいずれの異性体も100%を下回ったものはなく, 平均で113%となった。

これらの結果から試料によって多少差はあるもののPCDD/Fの抽出率はco-PCBの抽出率よりやや高い傾向がみられた。

参考値または認証値を100とした場合のNIES No. 12, NIES No. 21, JSAC 0421およびJSAC 0422のTEQはそれぞれ130(coPCBを除く), 138, 130および111%となった。JSAC 0422は認証値の範囲に入っていたが, 他の3試料については30%程度大きな値となった。これは突出してTEQに寄与した異性体があったわけではなく, 平均的に2378体濃度が大きかったからである。

中村ら<sup>9)</sup>はアセトン/ASE法により底質からダイオキシン類を抽出しトルエン/ソックスレー抽出法と比較検討を行った。この結果, 2つの抽出方法による測定値の差はないとしている。また坂井ら<sup>10)</sup>も標準試料(湖の底質)および土壌3試料を対象として同様な検討を行っており, 抽出効率, 各同族体, 異性体の抽出パターンもほとんど同じとしている。

これに対し高菅ら<sup>8)</sup>もアセトン/ASE法により底質, 土壌からダイオキシン類抽出を行い, トルエン/ソックスレー抽出法と比較した。その結果, 同族体の濃度でASE法の方が明らかに大きな値となったと述べている。また浅井ら<sup>11)</sup>も同様な実験を底質, 土壌に対し行っており, 総濃度で土壌はソックスレー抽出法に比べ1.3倍, 底質は1.1~1.7倍と試料によりバラツキがあったと報告している。また平成11年度の全国精度管理調査<sup>12)</sup>ではASE法の値がソックスレー抽出法の平均値より大きかったものの, 平均値+標準偏差の範囲に入っていた。12年度の結果<sup>13)</sup>ではASE法の値は平均値+標準偏差の範囲をやや上回っていた。これらの結果から, 土壌および底質を対象としたアセトン/ASE法はトルエン/ソックスレー抽出法に比べ, 同等またはそれ以上の値を示すと考えられる。

今回はアセトン/ASE法について検討を行ったが, US EPAの方法ではトルエンを抽出溶媒として使用することを例示している。Ryuら<sup>14)</sup>はトルエンを共通の抽出溶媒としてソックスレー抽出法

とASE法を4種類の土壌に適用した。その結果, 4種類のうち2種類の土壌はASE法によるTEQがソックスレー抽出法による値に比べやや小さな値を示しているが, 他の1つの土壌はほぼ同じ値, 残り1つの土壌はASEの方が大きい値を示しており, 平均的にみるとASE法とソックスレー抽出法とでは同等な値であった。

またRichterら<sup>15)</sup>も同じくトルエンを溶媒としてソックスレー抽出法とASE法を土壌に適用した結果, 抽出効率は同程度であるとしている。

今回の実験ではアセトン/ASE法はトルエン/ソックスレー抽出法に比べ, やや大きな値を示した。一般的に試料中に水分が残っている場合には抽出溶媒としてトルエンを用いると, トルエンは水に不溶性のため試料中の水分が影響し抽出が十分行われない可能性が考えられる。「ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル」<sup>1)</sup>には風乾後「2~3日ごとに秤量して, 水分の減少がなくなったことを確かめる」, 「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」<sup>2)</sup>では風乾, 破碎均一化後「デシケーター内で十分乾燥させる」としているが, 水分率に関する数字の規定はない。実際今回はNIES No. 12, NIES No. 21については, 当所でソックスレー抽出も行った。その結果, NIES No. 21のPCDD/F同族体についてはおおむね±20%の範囲に入ったがOCDFは参考値の50%と小さい値を示した。この一因として水分率の影響も考えられる。

高菅ら<sup>8)</sup>はアセトン/ASE法およびトルエン/ASE法を土壌に適用し, アセトンの方が抽出効率が低いことを示している。実際, トルエン/ソックスレー抽出法による抽出液とアセトン/ASE法による抽出液の色を比較すると, 明らかにASE法によるアセトン抽出液の方が強く着色していた。溶媒にアセトンを用いると, 試料中に水分が残っていたとしても一緒に抽出されるので影響は少ない。加えて高温, 高圧での抽出は溶解度が上昇し粒子の細部まで抽出が行われると考えられることから, より抽出効率が増すと考えられる。通常のソックスレー抽出法とASE法の濃度差が試料により異なるのはダイオキシン類の吸着状態の差によるものではないかと考えられる。Henkelmannら<sup>16)</sup>も物質が強く吸着している場合には



ASE法の方が高くなるとしている。これらの結果を総合すると、アセトン/ASE法はトルエン/ソックスレー抽出法の値と同等、またはそれ以上になっていると考えられる。

ところでUS EPAでは、飛灰にASE法を適用しダイオキシン類を抽出する場合には塩酸処理後トルエンで抽出を行うか、塩酸処理の代わりに5% (v/v) 氷酢酸/トルエンで抽出することとしている。Richterら<sup>15)</sup>は、飛灰をこの2つの方法で抽出を行いソックスレー抽出法と比較した。その結果、塩酸処理後のトルエン/ASE法は塩酸処理後のトルエン/ソックスレー抽出法と同様な結果であったとしている。また抽出前に酸処理を行わない5% (v/v) 氷酢酸/トルエンによりASEを行うとやや小さい値となるが、ソックスレー抽出法に対して96%の値となるので同等とみなして差し支えないとしている。

一方、辻野ら<sup>17)</sup>も同様な検討を行っており、塩酸処理トルエン/ASE法は通常のソックスレー抽出法と同様な結果が得られたとしている。しかし5%酢酸/トルエンによるASE法は、トルエン/ソックスレー抽出法に比べ優れているとはいえないとしている。また佐々木ら<sup>18)</sup>によると、トルエン/ASE法は塩酸処理後にトルエン/ソックスレー抽出を行った結果を100とすると179%と高い値を示した。また5%酢酸/トルエンによるASE法は125%とやや高い値を示したとしている。ダイオキシン類は炭素体に強く吸着するために試料中に活性炭を含むような飛灰の場合にソックスレー抽出法では十分な抽出が行われず、ASE法を用いた値の方が高くなる可能性がある。したがって、今後さらに種々の性質の異なる試料を用いて抽出効率を検討する必要がある。

### 3.4 公定法への適用の可能性

自動ソックスレー抽出法を、土壌および底質計4試料に適用し検討を行った結果、ソックスレー抽出法と同様な結果が得られた。自動ソックスレー抽出法はソックスレー抽出法と同じく常圧での抽出方法であり、同じ抽出溶媒を用いる限り基本的な抽出能力は同等と考えられることから、土壌や底質以外にもソックスレー抽出法に代わり得る抽出方法として十分適用可能であると考えられる。

またASE法についても土壌、底質について適用し検討を行った。この結果、ASE法は通常のソックスレー抽出法に比べ抽出効率が同等かそれ以上であり少なくともソックスレー抽出法よりも小さい値となることは少なく、十分な抽出能力を持った方法と考えられた。この差は、ソックスレー抽出法では十分に抽出が行われない、より強固に土壌粒子等に吸着したダイオキシン類でもASE法では抽出が可能であるためと考えられる。このことは、抽出方法により測定値に差ができるという問題を生じる。しかしトルエンによるソックスレー抽出法であっても水分除去が不十分であったり、溶媒の回転数が少ない場合に抽出率の低下が懸念されるが、ASEはこの心配は少ない。またASE法を用いると、ダイオキシン類の前処理時間の大幅な短縮が可能であり、また大量の有機溶媒を長時間使用しないで済むことから健康への影響も少なく、安全性も高い。これにより増大するダイオキシンの分析需要にも応えられることから、土壌や底質等の固体試料についてはASE法の公定法への適用が十分可能であると考えられた。

### — 参 考 文 献 —

- 1) 環境庁水質保全局土壌農業課：ダイオキシンに係る土壌調査測定マニュアル，平成12年1月
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシンに係る底質調査測定マニュアル，平成12年3月
- 3) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室大気環境課：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル，平成13年8月
- 4) JIS K 0311排ガス中のダイオキシン類およびコプラナPCBの測定方法，1999
- 5) B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzell, N. L. Porter, N. Avdalovic and C. Pohl: Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. *Anal. Chem.*, 68, pp. 1033~1039, 1996
- 6) Automated Soxhlet Extraction, US EPA method 3541, 1994
- 7) Pressurized Fluid Extraction (PFE), US EPA Method 3545 A, 2000
- 8) 高菅卓三, 井上毅, 梅津令士: 高速溶媒抽出 (ASE) 法を用いたダイオキシン類分析への応用, 第6回環境化学討論会予稿集, pp. 107~108, 1997
- 9) 中村朋之, 佐々木裕子, 村瀬秀也, 内藤季和, 植野康成, 橋本俊次, 伊藤裕康, 森田昌敏: 底質中におけるダイオキシン類分析の検討, 第8回環境化学討論会予稿集, pp. 228~229, 1999
- 10) 坂井るり子, 羽賀直樹, 吉田幸弘, 尹順子, 大迫政浩: ASE-EIA法を用いたダイオキシン類の迅速スクリーニングについて, 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp. 1047~1049, 1998

- 11) 浅井重博, 北野憲治, 近藤武一, 柳俊彦, 澁谷隆, 岡部篤宜, 上野順士: 高速溶媒抽出装置を用いた土壤中のダイオキシン類分析の検討, 第9回環境化学討論会予稿集, pp. 242~243, 2000
- 12) 環境庁企画調整局環境研究技術課: 平成11年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシン類—, 平成12年7月
- 13) 環境省環境管理局総務課環境管理技術室: 平成12年度環境測定分析統一精度管理調査結果—ダイオキシン類—, 平成13年9月
- 14) In Cheol Ryu, Jung hoon Uom, Youn Goog Lee, Seok Won Eom, Jae young Shin: Comparison of the extraction efficiency of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from soils using ASE & soxhlet, 20 th international symposium on halogenated environmental organic pollutant and POPs, 45, pp. 78~81, 2000
- 15) B. E. Richter, J. L. Ezzell, D. E. Knowles, F. Hoefler: Extraction of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from environmental samples using accelerated solvent extraction (ASE), *Chemosphere*, 34, Nos 5 - 7, pp. 975~987, 1997
- 16) B. Henkelmann, T. Wottgen, G. Chen, K.-W. Schramm, A. Kettrup: Accelerated Solvent extraction(ASE) of different matrices in the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: method development and comparison to soxhlet extraction. 19 th international symposium on halogenated environmental organic pollutant and POPs, 40, pp. 133~136, 1999
- 17) 辻野一茂, 梅津令士, 大井悦雅, 高菅卓三: 高速溶媒抽出(ASE)を用いた飛灰のダイオキシン類最適抽出条件の検討, 第7回環境化学討論会予稿集, pp. 80~81, 1998
- 18) 佐々木晃一, 大塚健次, 宝輪勲, 石橋耀: 高速溶媒抽出(ASE)を用いた飛灰のダイオキシン類最適抽出条件の検討, 第7回環境化学討論会予稿集, pp. 106~107, 1998