

&lt;報 告&gt;

# ダイオキシン類の測定に係る抽出方法に関する アンケート調査結果について\*

新潟県保健環境科学研究所\*\*・東京都環境科学研究所\*\*\*

**キーワード** ①ダイオキシン ②抽出方法 ③高速溶媒抽出装置 ④自動抽出装置

## 要 旨

全国の地方自治体環境研究所のうち、ダイオキシン類の測定を実施または実施予定の機関に対し、ダイオキシン類の測定に係る抽出について実施方法や使用機器、抽出条件等に関するアンケート調査を実施し、その結果をまとめた。

### 1. はじめに

ダイオキシン類による環境汚染および健康影響を防止するため、ダイオキシン類対策特別措置法が1999年に施行された。そして地方自治体の責務として環境中のダイオキシン類のモニタリングを行うこと、および排出事業者に対し立入調査を行う、その排出状況の把握に努めることとなった。これに伴い、国によって水、大気、土壌、水生生物などの環境試料、排ガス、排水、廃棄物などの発生源試料、血液や母乳などの生体試料、野生動物、食品、水道水など種々の試料に対する測定マニュアルが整備された。2001年4月現在、環境監視を行っている地方自治体の環境研究所（全国環境研究所協議会加盟機関）68機関のうち、過半数を超える36機関がダイオキシン測定施設を整備している、もしくは整備を予定している状況にあり、今後さらに測定施設を整備する機関が増えるものと予想される。

ダイオキシン類は親油性の化学物質であることから、いずれのマニュアルにおいても固形物または固体吸着剤に捕集した試料からの抽出にはソックスレー抽出法が採用されている。このソックス

レー抽出法は抽出溶剤を加熱還流しながら使用することにより、固体に比較的強く吸着したダイオキシン類でも抽出できるため、広く使用されてきた。しかしソックスレー抽出法は抽出に長時間（16時間以上）を必要とし、かつ可燃性溶剤を加熱することから火災発生の危険性があるなどの問題点がある。

このため最近ではソックスレー抽出の代替法として高速溶媒抽出装置(ASE)や自動ソックスレー抽出装置、炭酸ガスを溶媒として使用する超臨界抽出法(SFE)、マイクロウェーブを用いた抽出法などが開発され、迅速に抽出可能な手法として検討されてきた。すでに米国環境保護庁(EPA)では廃棄物中の有機化合物の抽出にMETHOD3545(ASE)、METHOD3560(SFE)、METHOD3541(自動ソックスレー抽出)を作成し、これらの手法を採用している。日本ではまだ十分な検討がなされておらず、公定法としての採用には至っていないが、「大気中のダイオキシン類の測定方法マニュアル」においても、「測定方法にかかわる技術の進歩は著しく、これらの新しい手法を有効に活用することは重要である」と記されているように、今

\*Questioning Results on the Extracting Method in the Measurement of Dioxins

\*\*Niigata Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences

\*\*\*The Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection

後はこれらの迅速な抽出方法が徐々に浸透していくものと予測される。

こうした状況のなか、各自治体でのダイオキシン類測定における抽出方法の実施状況を把握するためにアンケート調査を実施し、さらにこの中で先進的に使用している抽出装置の使用条件や問題点等についても把握を試みた。

## 2. アンケート調査の実施方法

全国環境研究所協議会加盟67機関(都道府県49機関、政令市18機関)のうち、2001年10月現在でダイオキシン測定施設を整備しているもしくは整備を予定している機関は36機関(都道府県29機関、政令市7機関)あり、このうち、測定を実施していたのは33機関であった。残りの3機関については2002年度から測定開始予定が2機関、2003年度から測定開始予定が1機関であった。アンケートは2001年10月に質問表を調査対象機関に送付し、それに回答を記入してもらい、返送してもらうことで行った。調査項目の中で実際にはまだ実施していないものでも、今後実施予定の場合には予定内容を記載してもらうこととし、それも含めて集計を行った。また、実施内容については行政検査等で通常用いている方法について回答してもらった。

## 3. アンケート調査結果

### 3.1 環境水および排水の採取試料量と測定に使用した量

環境水(河川水、海水、湖沼水、地下水など)および事業場排水の通常行政検査等で行っている試

料採取量について問合せを行った。その結果、環境水の測定は30機関が実施していた。環境水の試料量については表1に示すように最少20 l~最大120 lと機関によって大きな差が見られ、20~40 lを採取している機関がもっとも多く、次いで40~60 lが多かった。採取した試料のうち、前処理に使用する量は20~40 lが15機関ともっとも多く、次いで $\leq 20$  l(20未満はなく、すべての機関で20 lであった)が10機関であり、これらを合わせると全体の8割以上を占めていた。

採取した試料の全量を前処理に使用している機関は13機関あった。それ以外の機関は2~40 lを再測定用に保管しており、採取した試料のうち半分を保管しているのが8機関あった。

排水の測定は24機関が実施していた。排水の試料採取量は表2に示すように4~40 lであり、20 l未満の機関が全体の2/3を占めた。採取した試料のうち、前処理に使用する量は20 l未満がほとんどであった。また環境水と異なり、採取した試料の全量を前処理に使用している機関は6機関と少なく、多くの機関が再分析に備えて予備を用意していることが伺われた。

### 3.2 水試料からの抽出方法

水試料(環境水および排水)からダイオキシン類を抽出する方法について問合せを行ったところ、表3に示すように回答のあった32機関のうち大半の26機関が固相抽出を行っており、5機関が液々抽出を行っていた。液々抽出を行う際の前処理として凝集沈殿を行っている機関が1機関あった。

固相抽出を行っている26機関のうち25機関が固

表1 環境水の試料量

| データ区間<br>(1)     | 頻度  |      |
|------------------|-----|------|
|                  | 採取量 | 前処理量 |
| $\leq 20$        | 4   | 10   |
| $20 < \leq 40$   | 13  | 15   |
| $40 < \leq 60$   | 8   | 3    |
| $60 < \leq 80$   | 3   | 0    |
| $80 < \leq 100$  | 1   | 2    |
| $100 <$          | 1   | 0    |
| 合計               |     | 30   |
| 全量を前処理に使用している機関数 |     | 13   |

表2 排水の試料量

| データ区間<br>(1)     | 頻度  |      |
|------------------|-----|------|
|                  | 採取量 | 前処理量 |
| $\leq 10$        | 7   | 13   |
| $10 < \leq 20$   | 9   | 10   |
| $20 < \leq 30$   | 5   | 1    |
| $30 < \leq 40$   | 3   | 0    |
| $40 < \leq 50$   | 0   | 0    |
| $50 <$           | 0   | 0    |
| 合計               |     | 24   |
| 全量を前処理に使用している機関数 |     | 6    |

表 3 水試料からの抽出(濃縮)方法

| 方法    | 回答数 | 固相の種類 (機関数)   | 抽出方法 (機関数)   | 抽出溶媒 (機関数) |
|-------|-----|---------------|--------------|------------|
| 液々抽出* | 5   | —             | —            | ジクロロメタン(5) |
| 固相抽出  | 26  | 固相ディスク(25)    | ソックスレー抽出(22) | トルエン(22)   |
|       |     |               | ASE(1)       | アセトン(1)    |
|       |     |               | 自動抽出装置(2)    | トルエン(2)    |
|       |     | ポリウレタンフォーム(1) | ソックスレー抽出(1)  | アセトン(2)    |

\* 1 機関は液々抽出前に凝集沈殿処理

表 4 水試料以外の試料の抽出方法と抽出溶媒

| 試料           | 抽出方法  |        |        |        |       |          | 抽出溶媒   |      |      |      |         |     |
|--------------|---|--------|--------|--------|-------|----------|--------|------|------|------|---------|-----|
|              | ソックスレー抽出  |        |        | 自動抽出装置 |       |          | アルカリ抽出 | 還流抽出 | トルエン | アセトン | ジクロロメタン | その他 |
|              | 小型(0.5l)  | 中型(1l) | 大型(2l) | ASE    | Buchi | Gerhardt |        |      |      |      |         |     |
| 大気 (PUF)     | 20  | 4      | 3      | 3      | 2     |          |        | 2    | 29   | 1    |         |     |
| 大気 (Hivolろ紙) | 21  | 2      |        | 3      | 5     | 1        |        |      | 27   | 4    | 1       | 1   |
| 土壌           | 21  |        |        | 4      | 5     | 2        |        |      | 29   | 3    |         |     |
| 底質           | 23  |        |        | 4      | 4     | 1        |        |      | 29   | 3    |         |     |
| 飛灰           | 24  |        |        | 1      | 1     | 1        |        |      | 26   | 1    |         |     |
| 排ガス          | 1   | 1      |        |        |       |          |        |      | 2    |      |         |     |
| 廃棄物          | 2   |        |        |        |       |          |        |      | 2    |      |         |     |
| 生物 (魚貝類)     | 1   |        |        | 1      |       |          | 7      |      | 1    | 1    |         | 7   |
| 松葉           |   |        |        |        |       |          |        | 1    | 1    |      |         |     |
| 備考           | 1 試料につき複数の抽出方法を実施または複数の溶媒を使用しているとの回答の場合、延べ数として数えた |        |        |        |       |          |        |      |      |      |         |     |

相ディスクを、1機関がポリウレタンフォーム(PUF)を使用していた。固相ディスクからの抽出方法としてはJIS K0312に基づくソックスレー抽出が22機関と大多数を占めたが、一部の機関ではASE(1機関)や常圧での自動抽出装置(2機関)を使用していた。抽出溶媒としてはソックスレー抽出を行っている機関ではすべてトルエンを使用していたが、ASEを用いている機関ではアセトンを使用していた。液々抽出を行っている機関ではいずれも抽出溶媒としてジクロロメタンを使用していた。

### 3.3 水試料以外の試料の抽出方法

大気、土壌、底質、廃棄物、排ガスなど水試料以外の試料に対する抽出方法と抽出溶媒について問い合わせた結果を表4に示す。生物や松葉試料以外の試料に対しては、ほとんどの機関がソックスレー抽出を採用していたが、一部の機関ではASEなどの迅速自動抽出装置も利用していた。

ソックスレー抽出器としては、大気試料以外に

についてはすべての機関で小型(フラスコ容量0.5l程度)しか用いられていないが、大気試料では中型(フラスコ容量1l程度)や大型(フラスコ容量2l程度)も利用している機関も見受けられた。PUFの洗浄にソックスレー抽出器を用いる場合、PUFを型崩れさせないためには中型以上の大きさの抽出器が必要となる。このためPUFの抽出においても大型のソックスレーが使用されているものと推測される。

抽出溶媒としては大気PUF試料の場合、大半の機関でアセトンが使われており、一部の機関でジクロロメタンやトルエンも使われていた。大気PUF以外の試料の場合トルエンが主に使われており、ASEを用いて抽出を行っている機関ではアセトンを用いている機関が多かった。

なお実施機関は少なかったが、生物試料ではアルカリ抽出が主に使用されており、また松葉試料で還流抽出を行っている機関もあった。

表 5 高速溶媒抽出装置の使用条件等

| 機関名        | 1. 北海道環境科学研究センター                 | 5. 宮城県保健環境センター                      | 9. 茨城県公害技術センター                       | 11. 埼玉県環境科学国際センター               | 12. 東京都環境科学研究所   | 16. 新潟県保健環境科学研究所                     |  |
|------------|----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| 対象媒体       |                                  |                                     |                                      |                                 |  |                                      |  |
| 抽出条件       | 抽出溶媒                             | トルエン                                | トルエン                                 | アセトン, トルエン各50%                  | トルエン   | アセトン                                 | アセトン   |
|            | 抽出温度                             | 150℃                                | 150℃                                 | 80℃                             | 150℃   | 150℃                                 | 150℃   |
|            | 抽出圧力                             | 2000psi                             | 2000psi                              | 1500psi                         | 2000psi  | 2000psi                              | 2000psi  |
|            | 抽出回数                             | 2回                                  | 2回                                   | 3～4回                            | 2回   | 3回                                   | 3回   |
|            | 抽出時間                             | 15分                                 | 10分                                  | 各5min                           | 15分(1分(preheat)—7分(heat)—7分(Static))                                     | 10min                                | 15min  |
|            | ハイドロマトリックス                       | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 使用  | 未使用                                  | ガラスビーズ                          |  | アセトン使用の場合必要性?                        | 使用   |
|            | ろ紙                               | 円筒, 円形                              | 円形のみ                                 | 筒底にガラスろ紙                        | ディスク   | 円筒+円形                                | 円形   |
|            | 銅添加                              | 使用せず                                | 還元銅粉使用                               | なし                              | なし   | セル底部銅粉添加効果の程度—不明                     | していない  |
| 対象媒体       | 大気 PUF                           | 未検討                                 | 未検討                                  | ○                               |  | 試行有                                  | 未検討  |
|            | 大気 Hivol ろ紙                      | 未検討                                 | 未検討                                  | ○                               |  | ○                                    | 未検討  |
|            | 水エムボア+ろ紙                         | 未検討                                 | 未検討                                  |                                 |  | ○                                    | 未検討  |
|            | 土壌                               | 未検討                                 | ○                                    |                                 | ○  | ○                                    | △試行有   |
|            | 底質                               | 未検討                                 | ○                                    |                                 |  | ○                                    | △試行有   |
|            | 飛灰                               | ○                                   | 未検討                                  |                                 |  | 未検討                                  | 未検討  |
|            | 生物                               | 未検討                                 | 未検討                                  |                                 |  | 未検討                                  | 未検討  |
|            | その他                              | 未検討                                 | 未検討                                  |                                 |  | 未検討                                  | 未検討  |
| 対象媒体の問題点   |                                  |                                     |                                      |                                 |  |                                      |  |
| 問題点        | 溶媒                               |                                     | 含水率の高い試料に対するトルエンの抽出効率                | ウレタンに着色物残留(極性物質?)とくにろ紙からウレタンに移行 |  | アセトン—極性物質の溶出                         | アセトンで抽出した場合に抽出液に着色, 浮遊物がみられる場合あり(同じものをトルエン—ソックスレーの場合は無色)これらの影響不明 |
|            | 他の溶媒使用検討                         |                                     |                                      |                                 |  | 2回目以降トルエンにすると抽出率向上—高菅談               | 未検討  |
|            | その他問題点                           |                                     |                                      |                                 |  | 硫黄の多い検体—セルの変色, 円筒ろ紙入れにくい             |  |
| 使用暦, トラブル暦 | 圧力トランスデューサー不良により圧力0調整不能, 交換      | 分析開始当初より(00年度)HCセンサー不良のため1回交換       | 静止バルブつまりにより交換(7万円弱)                  |                                 | 分析開始当初(99年度)より, HCセンサー, 不良のため交換2回  | 平成11年度より, ニードルが抽出液を入れるガラスびんにささったまま停止 |  |
| その他コメント    | 分析化学会 Fly ash 標準試料で保証値との同等性を確認済み | 全体的にソックスレー抽出より高値。セル容量の問題(ASE200の場合) | ウレタンとろ紙を同時抽出すると低塩素が残留する可能性がある, 現在検討中 |                                 | 現在, 土壌, 底質については, クロスチェック等で普通で使用。土壌はソックスレーと比べ高塩化の PCDD でとくに抽出効率高い(倍以上のもの) | ソックスレーとの比較検討に使用したが, 行政依頼の試料には使用していない |  |

表 5 高速溶媒抽出装置の使用条件等(続き)

| 機関名        | 19. 岐阜県保健<br>環境研究所 | 21. 名古屋市環<br>境科学研究所 | 21. 名古屋市環<br>境科学研究所 | 24. 兵庫県立公<br>害研究所              | 25. 広島県保健<br>環境センター  | 33. 佐賀県環境<br>センター |                     |    |
|------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|--|-------------------|---------------------|----|
| 対象媒体       |                    | 水試料                 | 大気試料                |                                |  |                   |                     |    |
| 抽出条件       | 抽出溶媒               | 現在検討中               | アセトン                | アセトン(ろ紙についてはさらに同条件でヘキササン抽出を行う) | アセトン   | アセトン-ヘキササン(1:1)   | アセトン                |    |
|            | 抽出温度               |                     | 120℃                | 100℃                           | 150℃   | 150℃              | 150℃                |    |
|            | 抽出圧力               |                     | 1500psi             | 1500psi                        | 2000psi  | 2000psi           | 10.3MPa             |    |
|            | 抽出回数               |                     | 2回                  | 2回                             | 3回   | 2回                | 3回                  |    |
|            | 抽出時間               |                     | 10分                 | 10分                            | 10分  | 15min             | 7+5+5+5(23min)      |    |
|            | ハイドロマトリックス         |                     | ガラスビーズを入れる          | HVろ紙にガラスビーズを入れる                | 底質等湿試料に適用  | ガラスビーズとともに使用      | ガラスビーズ              |    |
|            | ろ紙                 |                     | 円形                  | 円形                             | 円形   | セルの下部に1枚          | 円形                  |    |
|            | 銅添加                |                     | 使用せず                | 使用せず                           | 使用せず   | 経験なし              | なし                  |    |
| 対象媒体       | 大気 PUF             | 未検討                 |                     | ○                              | ○ASE300  | 使えることのみ確認済み       | なし                  |    |
|            | 大気 Hivol ろ紙        | 未検討                 |                     | ○                              | ○  | 未検討               | なし                  |    |
|            | 水エムポア+ろ紙           | 未検討                 | ○                   |                                | ○  | ○                 | なし                  |    |
|            | 土壌                 | 試行あり                |                     |                                | ○  | ○                 | なし                  |    |
|            | 底質                 | 試行あり                |                     |                                | ○  | ○                 | なし                  |    |
|            | 飛灰                 | 未検討                 |                     |                                |  | 検討中               | 未検討                 | なし |
|            | 生物                 | 未検討                 |                     |                                |  | 未                 | 未検討                 | なし |
|            | その他                | 未検討                 |                     |                                |  | 植物(葉)             | 未検討                 | なし |
| 対象媒体の問題点   |                    | アセトンで極性物質が出てくる      | アセトンで極性物質が出てくる      |                                |  |                   | なし                  |    |
| 問題点        | 溶媒                 |                     |                     |                                |  | アセトン-極性物質の溶出      |                     |    |
|            | 他の溶媒使用検討           |                     |                     |                                |  |                   |                     |    |
|            | その他問題点             |                     |                     |                                |  |                   | 抽出効率がソックスレーよりよくなること |    |
| 使用暦, トラブル暦 |                    | 99mlセルで液漏れが多い       | 99mlセルで液漏れが多い       | 98年度                           | 分析開始当初(00年度)より。ただし、ルーチン分析には使用していない                               | セルを運ぶアームの初期不良     |                     |    |
| その他コメント    |                    |                     |                     | 抽出効率がよい。使用溶媒量が少ない。抽出時間が短い      | 土壌、底質はソックスレーと比べ全般に高濃度を示す。抽出効率が高いためなのか、それとも、夾雑物による影響かが完全に確認できていない | 現在、条件検討段階である      |                     |    |

表 6 自動抽出装置(常圧)の使用条件等

| 機関名        |                         | 1. 北海道環境<br>科学研究セン<br>ター                    | 9. 茨城県公害<br>技術センター   | 12. 東京都環境<br>科学研究所  | 13. 千葉県環境<br>研究センター   | 17. 長野県衛生<br>公害研究所              |
|------------|-------------------------|---|--|---|---|---------------------------------|
| 対象媒体       |                         |   |  |   |   |                                 |
| 抽出条件       | 機器                      | 柴田科学(Buchi)                                 | 柴田科学(Buchi)  | 柴田科学(Buchi)   | 柴田科学(Buchi)   | 柴田科学(Buchi)                     |
|            | 機種(同時処理検体数)             | B-811(4検体)                                  | B-811(4検体)   | B-811(4検体)  | B-811(4検体)  | B-811(4検体)                      |
|            | 抽出溶媒および量(ml/件)          | トルエン<br>220                                 | トルエン, アセ<br>トン各150   | トルエン<br>約180  | トルエン<br>180   | トルエン<br>約180                    |
|            | 抽出時の下部ヒーター設定温度          | [13]に設定                                     |  | 280℃  | 280℃  | 約280℃                           |
|            | 抽出時の上部ヒーター設定温度          | [6]に設定                                      |  | —   | —   | —                               |
|            | 溶媒煮沸(抽出)時間              | 5時間30分                                      | 24時間   | 16時間以上  |   | 18時間                            |
|            | 抽出法(ソックスレー, 熱間, 高温, 連続) | 高温  | 大気試料: ソク<br>クスレー, それ<br>以外: 熱間70℃                                    | ソックスレー  | 高温  | ソックスレー                          |
|            | 使用円筒ろ紙の外径×高さ(mm)        | 45×150                                      | 32×120   | 40×100, 35×<br>100  | 円筒ろ紙使用せ<br>ず(Hivolろ紙<br>専用)   | 28×100                          |
|            | サイクル時間(分/回)             | —   |  | —   | 30  |                                 |
|            | 溶媒排出量(ml)および回数          | —   |  | —   |   | —                               |
|            | リンス時間(分)                | 30  |  | —   |   | 15                              |
|            | 濃縮時間(分)                 | —   |  | —   |   | —                               |
|            | 1検体当たりの総作業時間            | 60分   |  | 16時間以上  | 120分  | 約18時間                           |
| 対象媒体       | 大気 PUF                  | 未検討   | ○(アセトン)  | 未検討   | 試行有り  |                                 |
|            | 大気 Hivolろ紙              | 未検討   | ○(トルエン)  | 未検討   | ○(折り曲げて<br>入れる)   |                                 |
|            | 水エムポア+ろ紙                | 未検討   | ○  | ○   | 未検討   |                                 |
|            | 土壌                      | 未検討   | ○  | ○   | 未検討   | ○                               |
|            | 底質                      | 未検討   | ○  | ○   | 未検討   | ○                               |
|            | 飛灰                      | ○   |  | ○   | 未検討   |                                 |
|            | 生物                      | 未検討   |  | 未検討   | 未検討   |                                 |
|            | その他                     | 煙道試料(円筒<br>ろ紙, XAD2)                        |  | 未検討   | 未検討   |                                 |
| 対象媒体の問題点   |                         |   |  |   |   |                                 |
| 問題点        | 溶媒                      |   |  |   |   |                                 |
|            | 他の溶媒使用検討                |   |  |   |   |                                 |
|            | その他問題点                  |   | 円筒ろ紙サイズ<br>が装置のサイズ<br>に合わない。は<br>さみで切って使<br>用。使用当初部<br>品がトルエンに<br>溶解 |   | 受器の縁が欠け<br>やすく, 以前超音<br>波洗浄で欠けたも<br>のを使用中に液漏<br>れしたことがある<br>。また, 電磁弁の<br>不良で溶媒が回転<br>しなかったことも<br>ある | トルエンでも長<br>時間使用による<br>ロスが大きい    |
| 使用暦, トラブル暦 |                         |   | ヒーター部分に<br>温度コントロール<br>不能発生。交換                                       | 分析開始当初<br>(99年度)より。<br>トラブル経験は<br>なし  | 1999年4月から<br>本格稼動, 行政<br>依頼検査等では<br>大気 Hivolろ紙<br>用に適用してい<br>る。トラブルは<br>上記                          | 2000年2月から<br>使用<br>トラブル経験な<br>し |
| その他コメント    |                         | 分析化学会 Fly<br>ash 標準試料で<br>保証値との同等<br>性を確認済み | 2~3時間では<br>ほとんど抽出で<br>きているが, マ<br>ニュアル(24時<br>間)により使用<br>している        | クロスチェック<br>を中心に, 一部<br>で通常のソック<br>スレーと同様に<br>使用(抽出時間<br>も同様)。円筒<br>ろ紙は Advan<br>tec 製を切って<br>使用している | 大気 Hivolろ紙<br>は折り畳んで直<br>接抽出器に挿入<br>する。(円筒ろ<br>紙使わず)現在,<br>大気 Hivolろ紙<br>専用となっている                   |                                 |

表6 自動抽出装置(常圧)の使用条件等(続きその1)

| 機関名                     | 18. 石川県保健環境センター  | 25. 広島県保健環境センター   | 27. 山口県環境保健研究センター   | 27. 山口県環境保健研究センター   | 31. 福岡市保健環境研究所                           |
|-------------------------|--|---|---|---|--|
| 対象媒体                    |  |   | 大気試料  | 水試料   |  |
| 機器                      | 柴田科学(Buchi)  | 柴田科学(Buchi)   | 柴田科学(Buchi)   | 柴田科学(Buchi)   | 柴田科学(Buchi)                              |
| 機種(同時処理検体数)             | B-811(4検体)   | B-811(4検体)  | B-811(4検体)  | B-811(4検体)  | B-811(4検体)                               |
| 抽出溶媒および量(ml/件)          | トルエン<br>250  | トルエン<br>約170  | トルエン<br>150   | トルエン<br>150   | トルエン<br>150                              |
| 抽出時の下部ヒーター設定温度          | 温度レベル13  | 280℃程度  | [12]に設定   | [13]に設定   | 220℃                                     |
| 抽出時の上部ヒーター設定温度          | 温度レベル5   | 約100℃   | —   | —   | 100℃                                     |
| 溶媒煮沸(抽出)時間              | 960分(16時間)   | —   | 16時間  | 16時間  | —  |
| 抽出法(ソックスレー, 熱間, 高温, 連続) | 熱間抽出   | 高温抽出  | ソックスレー  | ソックスレー  | ソックスレー,<br>高温抽出                          |
| 使用円筒ろ紙の外径×高さ(mm)        | 43×123   | 35×105  | 折り畳んで直接挿入   | 40×150  | —  |
| サイクル時間(分/回)             | —  | —   | 20~30   | 20~30   | —  |
| 溶媒排出量(ml)および回数          | —  | —   | —   | —   | —  |
| リンス時間(分)                | 0  | —   | —   | —   | 30                                       |
| 濃縮時間(分)                 | 0  | —   | 受器の溶媒が少なくなった時点で手動ストップ                                     | 受器の溶媒が少なくなった時点で手動ストップ                                     | —  |
| 1検体当たりの総作業時間            | 1080分(18時間)  | 高温抽出300分  | 16時間  | 16時間  | 60分                                      |
| 大気 PUF                  | 未検討  | 未検討   | 未使用   |   | ○(溶媒:アセトン)                               |
| 大気 Hivol ろ紙             | 未検討  | 未検討   | ○   |   | ○  |
| 水エムボア+ろ紙                | ○  | 未検討   |   | ○   | ○  |
| 土壌                      | ○  | ○   |   |   | ○  |
| 底質                      | 未検討  | ○   |   |   | ○  |
| 飛灰                      | 未検討  | 未検討   |   |   |  |
| 生物                      | 未検討  | 未検討   |   |   |  |
| その他                     | 未検討  | 未検討   |   |   |  |
| 対象媒体の問題点                | 適当なろ紙サイズがない。(ADVANTEC社製をカットして使用)   |   |   |   |  |
| 問題点                     | 溶媒   |   |   |   |  |
|                         | 他の溶媒使用検討   |   |   |   |  |
|                         | その他問題点   | 手軽に洗浄できない器具であるため、クロスコンタミの防止に気をを使う。使用前後にアセトンおよびトルエンによる空運転を実施し、洗浄している | 土壌、底質の高温抽出で通常のソックスレー、ASEと比較したところ、若干抽出率が悪かった(1回の試行)        |   |  |
| 使用暦、トラブル暦               | 2000年10月から本格稼働。溶剤容器擦り合せ部のごくわずかな損傷でトルエンが漏洩。ヒーターを損傷、交換   | 2001年1月に導入。当初電磁弁の初期不良などがあって、うまく溶媒が回転しなかったことがある。現在ルーチン分析にはまだ使用していない  | 2001年から本格稼働。気密が悪く、溶媒が飛んだ事例あり                              | 2001年から本格稼働。気密が悪く、溶媒が飛んだ事例あり                              | 1999年から稼働。土壌、底質、大気 PUF、大気ろ紙、水質の沈殿物の抽出に使用 |
| その他コメント                 | 熱間抽出ではあるが通常のソックスレーとは異なる条件を採用した。夕方セッティング翌朝停止のサイクルでも検体数によってはとくに不足は感じない。冷却水循環装置自体もトラブルで自動停止すれば終夜運転でさらに安心できる | 円筒ろ紙は Advatec の 86R を切って長さ を 105mm としたものを特注して使用している(径は35mm)         | 通常のソックスレー装置を使用している PUF と、夜間同時に抽出しているため、通常のソックスレーとして使用している | 通常のソックスレー装置を使用している PUF と、夜間同時に抽出しているため、通常のソックスレーとして使用している |  |

表 6 自動抽出装置(常圧)の使用条件等(続きその2)

| 機関名        |                         | 35. 大分県衛生環境研究センター | 16. 新潟県保健環境科学研究所   | 19. 岐阜県保健環境研究所                                  | 21. 名古屋環境科学研究所                            |
|------------|-------------------------|-------------------|--|---|---|
| 対象媒体       |                         |                   |  |   |   |
| 抽出条件       | 機器                      | 柴田科学(Buchi)       | Gerhardt 社   | Gerhardt 社                                      | Gerhardt 社                                |
|            | 機種(同時処理検体数)             | B-811(4検体)        | SoxthermS306(6検体)  | SoxthermS306(6検体)                               | SoxthermS306(6検体)                         |
|            | 抽出溶媒および量(ml/件)          | トルエン<br>130       | トルエン<br>170  | トルエン<br>150                                     | トルエン                                      |
|            | 抽出時の下部ヒーター設定温度          | 280℃              | 280℃   | 280℃  | 280℃                                      |
|            | 抽出時の上部ヒーター設定温度          | 120℃              | —  | —   | —   |
|            | 溶媒煮沸(抽出)時間(分)           | 240               | 30   | 30  | —   |
|            | 抽出法(ソックスレー, 熱間, 高温, 連続) | 高温                | 高温   | 還流抽出  | 高温  |
|            | 使用円筒ろ紙の外径×高さ(mm)        | 円筒ろ紙: 28×100      | 40×85, 33×80   | 33×94   | 33×80                                     |
|            | サイクル時間(分/回)             | —                 | —  | —   | —   |
|            | 溶媒排出量(ml)および回数          | 約10ml, 約230回      | 15ml, 8回   | 15ml, 8回  | 検討中                                       |
|            | リンス時間(分)                | 10                | 30   | 30  | 検討中                                       |
|            | 濃縮時間(分)                 | 0(省略)             | 0(省略)  | 9   | 検討中                                       |
|            | 1検体当たりの総作業時間(分)         | 270               | 90   | 99  | 検討中                                       |
| 対象媒体       | 大気 PUF                  | 未検討               | 未検討  | 未検討   | 未検討                                       |
|            | 大気 Hivol ろ紙             | ○                 | ○  | 未検討   | 未検討                                       |
|            | 水エムポア+ろ紙                | 未検討               | 未検討  | ○   | 未検討                                       |
|            | 土壌                      | ○                 | ○  | 未検討   | 検討中                                       |
|            | 底質                      | ○                 | ○  | 試行有   | 検討中                                       |
|            | 飛灰                      | 未検討               | 未検討  | 未検討   | 検討中                                       |
|            | 生物                      | 未検討               | 未検討  | 未検討   | 未検討                                       |
|            | その他                     | 未検討               | 未検討  | 未検討   | 未検討                                       |
| 対象媒体の問題点   |                         | —                 | Hivol ろ紙は通常規格の円筒ろ紙に収まらない(40mm径ならOK)                          | 河川・地下水専用として利用し, 他環境試料からの汚染をさけている                |   |
| 問題点        | 溶媒                      | —                 |  |   |   |
|            | 他の溶媒使用検討                | —                 |  |   |   |
|            | その他問題点                  | 2000年7月から本格稼働     | 溶媒排出後の残存溶媒量は常に一定量とならない。ただし円筒ろ紙の下端に溶媒が触れていた経験はない              | リンス後の溶媒量は常に一定量とならない。ただし円筒ろ紙の下端に溶媒が触れていた経験はない    | 残存溶媒量が一定量にならない。乾固に近くなることもある。ふっせきの処理をどうするか |
| 使用暦, トラブル暦 |                         | —                 | 2000年4月から本格稼働。精度管理実施後, 行政依頼検査では土壌に適用している。トラブル経験はなし           | 2000年4月から本格稼働, 行政依頼検査では地下水・河川水に適用している。トラブル経験はなし |   |
| その他コメント    |                         | —                 | 現在, 土壌, 底質については全国統一精度管理検査等で使用。土壌は標準試料(日本分析化学会)の保証値と同等性を確認できた | 底質については, 乾燥底質に水10%程加え, 乾燥底質と同程度の値を確認            |   |



### 3.4 迅速自動抽出装置等の保有台数

高温高圧で抽出を行う ASE にはセル容量が最大33ml の機種(ASE200)と最大99ml の機種(ASE300)があり、それぞれ16および9 機関が保有していた。また一部では同一機種あるいは異なる機種を複数台保有している機関も見受けられた。ASE200または300いずれかを保有する機関は23機関あり、全体の7割にもなった。

常圧での自動抽出装置としては柴田科学製自動ソックスレー抽出装置(Buchi)およびGLサイエンス製ソックスサーモ(Gerhardt)が国内で市販されている。これらのいずれかを保有する機関は19機関あり、全体の6割を占めていた。何らかの迅速自動抽出装置を保有する機関は28機関と全体の8割以上にのぼり、自動抽出への関心の高さが伺われた。

### 3.5 迅速自動抽出装置による使用条件等

迅速自動抽出装置を使用している機関に対し、抽出条件や対象媒体、使用上の問題点等に関する詳細なアンケートを行った。各機関から寄せられた報告をそのまま一覧表に取りまとめた。ASEの抽出条件を表5に常圧での自動抽出装置による抽出条件を表6に示す。これらの抽出条件については表を見るとわかるように、同じ装置を用い同じ媒体を対象とする場合でも機関によって多少異なっている。

ASEで使用している抽出溶媒としてはアセトンが多く使われているが、トルエンやアセトンとトルエンの混合溶媒やアセトンとヘキサンの混合溶媒も使われており、アセトンの後にヘキサンで抽出を行っている機関もある。アセトンで抽出を行った場合、極性物質が多く抽出される問題が指摘されている。また抽出効率がソックスレーよりも高いとのコメントも寄せられている。さらに使

用上のトラブル等も多く寄せられた。これらについては引続き情報交換を行い、検討を重ねることにより、よりよい使用条件が構築されていくことが望ましい。

常圧の自動抽出装置のうち Buchi を使用している機関では、抽出モードをソックスレー(ソックスレー抽出器と同じ抽出動作を行う)とし、抽出時間をソックスレー抽出の場合と同等に16時間以上としているところが多く見られた。一部の機関では高温抽出モード(抽出物を抽出溶媒に浸し、溶媒の沸点温度で加熱しながら抽出を行う=還流抽出)にして1~6時間の抽出時間で行っているところもあった。これに対して Gerhardt を使用している機関では使用例が少ないこともあるが、いずれも全抽出工程で90分程度の還流抽出を行っていた。

迅速自動抽出装置は抽出時間が短く、使用溶媒量が少なく、過熱防止機能や冷却水停止時に自動停止機能があるため安全な抽出作業を行い得る、などの利点があることから、今後さらに利用されていくものと考えられる。そのためにはそれぞれの装置の特徴を活かしながら、試料に適した抽出条件や使用範囲を把握することがますます重要である。

### 謝辞とお詫び

アンケートにご協力いただいた全国環境研協議会会員機関のダイオキシン担当者の皆さまに感謝します。このアンケートについては2001年10~11月に調査を行い、12月末に結果を取りまとめて調査協力機関に送付しておりましたが、その後、回答内容に一部記載ミス等が見つかったので、今回の報告の中では修正をさせていただきました。お詫びして訂正します。