

学位論文要旨 Dissertation Abstract

氏名： 濱田典明
Name

学位論文題目： ダイオキシン類の計測技術に関する開発研究
Title of Dissertation

学位論文要旨：
Dissertation Abstract

ダイオキシン類は非意図的に生成される化学物質であり、毒性と残留性の高さから、POPsに関するストックホルム条約により規制対象となっている。日本では1996年からあらゆる媒体における汚染の実態調査が行われ、ダイオキシン類対策特措法により排出規制が行われるようになった。その過程で様々な媒体の測定方法が制定されたが、緊急性を要していたこともあり、慣習的で確実性が優先され、効率性や迅速性といった視点が乏しかったことは否めない。そこで焼却炉排ガス、水、大気、生物および土壌中ダイオキシン類の採取、抽出過程における従来法の問題点を明らかにし、効率的で迅速・簡便な測定技術の開発研究を行った。

従来の排ガス中ダイオキシン類の採取装置は、ばいじん捕集用のフィルタ、吸引ガスの冷却機構およびガス態ダイオキシン類捕集用の吸収液／吸着剤からなっている。冷却機構は大掛かりで、準備・抽出・洗浄操作に長時間を要する、試料ガスの接触面積が広く二次汚染の低減に多大な労力を要するなどの問題点があった。そこで、冷却機構を不要にするため高温で捕集でき、かつ容易に抽出回収できる固相吸着剤の検討を行った。その結果、アルミナと活性炭を組み合わせた捕集材を開発した。JIS K 0311で規定された採取装置が備えるべき条件について確認した結果、すべての条件を満足しており、従来の装置と同等の捕集性能を有していることが分かった。

水中ダイオキシン類の捕集では、粒子態はろ紙によるろ過、溶存態は液-液抽出法や固相抽出法が用いられる。液-液抽出法は大量の溶媒が必要となり現実的とはいえない。ODS修飾シリカゲルをディスク形に固定化したものを用いた固相抽出法が一般的に行われているが、存在状態によっては捕集率が低下する、通水速度に制限があるなどの問題点があった。そこで、溶存態を効率的に捕集するとともに、粒子態のろ過捕集も同時に行える手法として、固相吸着・凝集法による捕集方法を考案した。JIS K 0312で規定された抽出用

固相が備えるべき条件はすべて満足するものであった。また従来法と比較した結果、同等以上の捕集性能を有していることが分かった。

大気中ダイオキシン類の捕集には、粒子態は石英繊維ろ紙で、ガス態は PUF で捕集する採取装置が用いられている。しかしながら PUF は、使用前に大量の有機溶媒と長時間をかけて洗浄、乾燥する必要がある、ホルダへ装着する際に偏りが生じて漏れを引き起こす等の問題が起りがちであった。そこで PUF に替わる捕集材について様々に検討した。その結果、アクリルバインダを使用したガラス繊維ろ紙を加熱処理した捕集フィルタを開発した。夏季において低塩素化 DL-PCBs の捕集率が低下するなどさらに検討は必要であるが、使用前の洗浄が不要、採取の際はろ紙と重ねて装着するだけ、ろ紙と共に抽出できるなど、効率的で簡便な捕集方法になることが期待できる。

生物中ダイオキシン類の抽出にはアルカリ分解法が用いられてきたが、高塩素化 PCDFs の脱塩素反応を抑制するため温和な条件下でしか行えないので、ヘキサン抽出時のエマルジョン発生や、精製に時間と労力を要するといった問題点があった。このため、抗酸化剤としてピロガロールを添加して脱塩素反応を抑制しながら、加熱により効率的にアルカリ分解を行う手法が大高らにより提案された。しかしながら提案された条件では、たんぱく質と脂質を同時に十分分解することはできなかった。そこで広範な生物種ならびに組織に適用できる分解条件を詳細に検討し、生物中ダイオキシン類の抽出におけるピロガロール添加・高アルカリ加熱分解法を確立した。

土壌中ダイオキシン類の抽出は風乾後ソックスレー抽出を行うのが一般的であるが、自然乾燥に長時間を要するなどの問題点があった。そこで抽出液が得られるまでの時間短縮を目的に超臨界流体、マイクロ波および超音波を用いた抽出法の検討を行った。水をエントレーナとした超臨界 CO₂ により、一般的土壌では同等の抽出が可能であるが、活性炭様の有機物を含む土壌への適用はさらに検討を要することが分かった。抽出後に固液分離・水相からの抽出・脱水・濃縮・転溶操作が必要になるものの、水、エタノール、トルエンを添加してマイクロ波により、あるいは水、アセトンを添加して超音波により、1 時間以内で抽出が可能であることが分かった。

これらの成果として、排ガス中ダイオキシン類の捕集材は、JIS K 0311 附属書 1 で JIS II 形装置として採用された。水中ダイオキシン類の捕集剤は、MLAP の認定を行っている NITE から、確認試験を行うことで使用を認めるとの通知が出ている。生物中ダイオキシン類のピロガロール添加アルカリ分解抽出法は、環境省による野生生物のダイオキシン類蓄積状況等調査マニュアルに採用された。以上のように、ダイオキシン類の計測技術の発展に寄与するとともに、社会的・経済的にも貢献した。