

(第5号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏名	濱田典明
審査委員	主査 松枝 直人 副査 多田 邦尚 副査 康 峪梅 副査 河野 公栄 副査 本田 克久

論文名

ダイオキシン類の計測技術に関する開発研究

審査結果の要旨

ダイオキシン類(DXNs)は主に焼却、漂白や農薬製造等の過程で非意図的に生成され、その毒性は極めて高く、2004年のストックホルム条約によって世界的な規制対象化学物質となっている。日本では1996年に全国の廃棄物焼却施設の一斉調査を皮切りに、様々な媒体についてDXNs汚染の実態調査が行われた。それらの結果に基づき、1999年に施行されたDXNs対策特別措置法によってDXNsの排出規制が行われている。実態調査の過程でDXNsの測定方法が制定されたが、緊急性を要したこともあり、慣習的で確実性を優先したため、効率性や迅速性に欠けた測定方法であったことは否めない。

そこで、申請者は排ガス、水、大気、生物および土壌中のDXNsの採取および抽出過程における問題点を明らかにし、測定値の正確さと精度を維持し、かつ、効率的で迅速かつ簡便な測定技術を開発することを目的として、以下の(1)～(5)に関する研究を行った。

(1)排ガス中DXNs捕集技術の開発：従来の排ガス中DXNsの採取装置は、ばいじんを捕集するフィルタ、吸引ガスを冷却する装置、気相中DXNsを捕集する液相吸収液、固相吸着剤などから成っている。冷却装置は大掛かりで、ガラス器具類の接続部からの漏れや準備・抽出・洗浄操作が煩雑で、二次汚染や破損の危険性も高かった。申請者は冷却なしでDXNsを捕集し容易に回収できる吸着剤の開発を行った結果、高温下でDXNsを吸着できるアルミナと高水分状態でDXNsを吸着できる活性炭を見出し、その捕集装置の開発に成功した。また、本採取装置と方法はJIS K 0311に採用された。

(2)水中のDXNs捕集技術の開発：水中DXNsは粒子吸着態と溶存態に分けられ、粒子態捕集はガラス繊維ろ過法により、溶存態捕集は液-液抽出法あるいは固相抽出法に依っていた。水中DXNsは大量の試料水を用いて抽出するため、通常、ディスク形に固定化した抽出用固相による固相抽出法が用いられる。しかしながら、既方法は捕集率の低下や通水速度の制限などの問題点があった。申請者は溶存態と粒子態のDXNsの効率的な捕集材料の開発に成功し、また、本捕集方法は固相吸着・凝集法としてJIS K 0312に認定された。

(3)大気中 DXNs 捕集技術の開発: 大気中 DXNs は粒子態を石英繊維ろ紙、ガス態をポリウレタンフォーム (PUF) によって採取されてきた。しかしながら、PUF は DXNs を含むため、大量の有機溶媒による長時間洗浄が必要であるほか、PUF の装着偏りによるチャネリング等の問題があった。申請者は PUF 代替の捕集材を検討した結果、アクリル樹脂バインダ付きガラス繊維ろ紙を加熱処理して得られた捕集フィルタが DXNs の吸着に優れていることを見出した。本材料は洗浄が不要であり、石英繊維ろ紙と重ねて装着し、採取後は石英繊維ろ紙と本捕集フィルタから同時抽出できるため、簡便かつ迅速に、しかも抽出溶媒量の大幅な削減が可能となった。

(4)生物中 DXNs 抽出技術の開発: 生物中 DXNs は試料をアルカリ分解法により分解後、抽出・精製して測定していた。しかしながら、アルカリ分解時の脱塩素反応を避けるため、温和な加熱条件でしか行えなかったため、後工程のエマルジョン除去や精製操作に時間と労力を要するなどの問題があった。脱塩素反応の抑制方法として、ピロガロール添加-加熱アルカリ分解法が提案されてきたが、蛋白質と脂質の同時処理は十分ではなかった。申請者は既分解法に詳細な検討を加え、広範な生物種や組織に適用できる、新しいピロガロール添加-加熱アルカリ分解法を確立した。

(5)土壌中 DXNs 抽出技術の開発: 土壌中 DXNs 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。しかしながら、抽出には水分量が影響するほか、多量の溶媒と長時間を要する等の問題点があった。申請者は抽出過程での溶媒量の削減や時間の短縮を目的として、1)超臨界流体、2)マイクロ波及び3)超音波による抽出法の検討を行った。その結果、1)水をエントレーナとした超臨界二酸化炭素抽出法は有機炭素含量の高い土壌への適用は難しいが、その他の土壌では約3時間抽出によりソックスレーと同等の抽出率を示すことが分かった。2)マイクロ波抽出法は水、エタノール、トルエンを添加後、マイクロ波を30分間照射すれば十分な抽出ができ、また、3)超音波抽出法では水とアセトンを添加後、超音波を約1時間照射すれば DXNs の抽出が可能であることを明らかにした。

以上、申請者が研究開発し、公定法 (JIS) にも採用されている本成果には、分析化学的分野にいくつかの新しい知見が認められると共に、熟練を必要とし、また、時間とコストをかけてきた DXNs の測定分析に関して、簡便性と迅速性及び廉価性の点で大きく貢献するところがある。

本論文に関する公開審査会は平成 26 年 8 月 2 日に香川大学農学部で開催され、申請者の論文発表と適切な質疑応答が行われた。引き続き行われた学位論文審査委員会で本論文の内容を慎重に審議した結果、審査委員全員一致して博士 (学術) の学位を授与するに値するものと判定した。