

河川底質のダイオキシン類対策に必要な簡易測定技術

小森行也¹、八十島誠¹、田中宏明¹、南山瑞彦²、鈴木穰²、伊藤弘之³

1. 独立行政法人土木研究所水循環研究グループ(水質)
2. 独立行政法人土木研究所材料地盤研究グループ(リサイクル)
3. 独立行政法人土木研究所水循環研究グループ(河川生態)

概要: ダイオキシン類対策特別措置法が平成12年1月15日に施行され、ダイオキシン類汚染に対して適切に対策を講じることが必要となった。河川底質のダイオキシン類対策にあたっては、汚染範囲の確認、対策実施中の施工管理、対策施工後の汚染現場の改善効果の把握など、調査・測定対象となる試料数が多くなることから、短時間で測定でき比較的安価な簡易測定技術による調査が必要となる。現時点においては、土壌、焼却飛灰、排出ガス等について簡易測定技術を用いた例は見られるものの、河川底質への適用例は少ない。

本研究では、河川底質のダイオキシン類対策に必要な簡易測定技術の開発要件を明らかにし、さらに、既に報告されている四重極GC/MS、ELISA等の簡易測定技術の特徴を整理するとともに、河川底質のダイオキシン類対策にあたって必要となる調査・工事段階における簡易モニタリング技術の開発状況を報告する。

キーワード: 河川底質、ダイオキシン類、簡易測定、ELISA

1. はじめに

ダイオキシン類については、従来から指摘されている発がん性等の有害性に加えて外因性内分泌かく乱物質(いわゆる環境ホルモン)としても注目されている物質であり、ダイオキシン類対策特別措置法が平成11年7月16日に公布、平成12年1月15日に施行され、ダイオキシン類汚染に対して適切な対応を取ることが必要となった。河川管理においても河川水・底質の汚染に対して適切な対応を取る必要がある。これまでの調査^{1)~4)}により河川水・底質のダイオキシン類汚染の状況も明らかになりつつあるが、これらの調査により高濃度の汚染が判明したところにあつては対策の実施が必要である。環境省告示第四十六号(平成14年7月22日)により「水底の底質」の環境基準(150pg-TEQ/g以下)が示された。河川底質においてもこの値を目標に対策を講じる必要があるが、これまでの実態把握調査においてこの値を超過しているところも見つかっており、対策実施のためにも簡易測定技術の開発が急がれる。対策は、発生源対策が基本となることは言うまでもないが、底質汚染対策にあつては表-1に示すとおり、原位置処理、掘削除去処理による汚染対策⁵⁾等が必要となる。

これら河川底質のダイオキシン類汚染対策を実施するために、まず、どこが最も汚染されていて優先的に対策を講じる必要があるのか見極める必要がある。そのためには、汚染区域を詳細に調査することが重要であるが、既存の分析方法(公定法)では、

ダイオキシン類の濃度をより正確に知ることはできるものの、高価な分析機器、高度な分析技術が必要なため、分析費が高額となるうえに、前処理、結果の整理が煩雑なため分析結果を得るまでに長時

表-1 ダイオキシン類対策技術の分類⁵⁾

原位置処理	掘削除去処理
・覆砂処理	・浚渫
・覆砂+固化処理	・締切+浚渫(掘削)
・締切+固化+コンクリート	・締切+固化+掘削

間を要する等課題も多い。そのため、公定法と比較して簡易に、迅速に、かつ一般的な実験室や現場で試料の前処理から測定までできる新たな技術、即ち、ダイオキシン類の簡易測定技術の開発が望まれている。

2. 簡易測定技術

これまで、ダイオキシン類の簡易測定技術については、

- ① 四重極 GC/MS による方法^{6) 7)}
- ② 四重極イオントラップ型 GC/MS/MS による方法^{8) 9)}
- ③ 免疫測定 (ELISA) による方法¹⁰⁾
- ④ Ah レセプターバインディングアッセイによる方法¹¹⁾
- ⑤ 生物検定による方法^{12) 13)}
- ⑥ クロロベンゼン、クロロフェノールを測定する方法¹⁴⁾
- ⑦ 半・難揮発性有機ハロゲン化合物 (SNVOX) を測定する方法¹⁵⁾

など、多くの報告が見られるが、これらは土壌、排出ガス、焼却灰等を対象としたものが多く、底質を対象とした報告は少ない。

①の方法は、比較的安価な四重極 GC/MS によりダイオキシン類の一部を測定するものであり、公定法で用いる高分解能 GC/MS に比べ感度が劣るが、この問題を少しでも緩和するため GC に注入する試料濃縮液を従来より数十倍多くし、溶媒を先に揮発放出させてからダイオキシン類を分離カラムに導入するプログラム昇温気化 (Programmed Temperature Vaporizer : PTV) 法を用いる場合が多い。

②の方法は、四重極イオントラップ型 GC/MS/MS によりダイオキシン類の一部を測定する方法であり、対象化合物が持つ特有の2次イオンを選択することにより選択性の高い分析を行うことができる。この装置も比較的安価である。

③の方法は、抗原と、抗原に対してきわめて高い特異性を持つ抗体との結合能力を利用した測定方法であり、ダイオキシン類の一部を抗原として取得したモノクローナル抗体を用いている。

④の方法は、ダイオキシン類の識別に Ah レセプターバインディング法を、そしてその検出過程に免疫測定法を利用した方法であり、Ah レセプターに反応する物質を測定する。

⑤の方法は、ダイオキシン類の生物への毒性発現メカニズムを用いた方法である。Ah レセプターに結合する物質があるとルシフェラーゼを誘導する遺伝子を組み込んだヒト肝細胞を用いている。

⑥の方法は、廃棄物焼却施設におけるダイオキシン類生成の前駆物質として知られているクロロベンゼン類、クロロフェノール類を測定する方法であり、測定が容易なことからダイオキシン類の代替指標として焼却施設の燃焼管理への適用が検討されている。

⑦の方法は、SNVOX を測定するものである。ダイオキシン類は、難揮発性有機ハロゲン化合物であることからダイオキシン類の代替指標として検討されている。測定に用いる全有機ハロゲン (TOX) 計は比較的安価で操作も簡便なことから容易に結果を得ることができる。

以上、これらの方法は、分析精度に課題はあるものの、公定法に比べ前処理の簡易化も行っていることから分析結果を得るまでの時間も短縮でき、また、分析費用も安価となる可能性がある。

3. 河川底質のダイオキシン対策に必要な簡易測定技術の開発

河川底質のダイオキシン類対策を実施することを想定した場合、調査段階、工事段階、工事終了後においてそれぞれダイオキシン類の測定が必要となる。これらは、(1) 調査段階では汚染範囲の確認調査、工事の影響範囲調査、(2) 工事段階では工事境界での底泥の巻き上げ状況把握、上下流への輸送状況の監視、工事区域外の水質、底質への影響、中間処理・処分施設等の監視を行う。また、(3) 工事終了後においては汚染現場の改善効果の把握、底質処分場の環境影響を監視する目的でモニタリングを実施する。これらのモニタリングでは多数の試料の速やかな測定、対策中の監視とフィードバックが必要となることから、分析時間が

表-2 河川底質のダイオキシン類対策にあたって必要となる調査・工事段階における簡易モニタリング技術の要件

	調査段階		工事段階				工事終了後	
	汚染範囲確認調査	工事の影響範囲調査	工事境界における底泥の巻き上げ、上下流への輸送の監視	工事区域外の水質、底質への影響の監視	中間処理・処理施設での固液分離液、仮置きヤードのモニタリング	底質処分場からの漏出の有無の監視	汚染現場の改善効果の把握	底質処分場の環境影響の監視
分析時間短縮	○	○	○	◎	○	◎	○	◎
連続モニタリング			◎		◎	○		
低コスト化	◎	◎		○			◎	○
分析信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○

注：簡易モニタリングの検討において考慮すべき事項 ◎：最も優先すべき事項 ○：優先すべき事項

短く、低コストの方法であることが望ましく、目的によっては連続的なモニタリングが必要である。従って、簡易測定技術を適用できる可能性がある。しかし、簡易測定法であっても分析信頼性の確認は重要であり、その分析方法の特徴を十分把握した上で目的にあった利用が必要である。河川底質のダイオキシン類対策にあたって必要となる簡易モニタリング技術の要件を表-2に示し、その概要を以下に記述する。

(1) 調査段階

- ・汚染範囲確認調査：対策必要範囲の絞り込みでは水平、鉛直方向に多くの試料を採取・測定する必要があり低コストの分析方法が望まれる。
- ・工事の影響範囲調査：工事による影響がどの程度まで及ぶのかを把握するため、工事前の状況を空間的、時間的に調査するモニタリング。空間的、時間的に多くの試料を測定する必要があり低コストの分析方法が望まれる。

(2) 工事段階

- ・工事境界：工事境界において施工中の底泥の巻き上げ、上下流への輸送を監視する目的で行うモニタリング。連続モニタリングが可能な方法或いは短時間に結果が得られる方法が望まれる。
- ・工事区域外：施工中、工事区域外の水質、底質への影響を監視する目的で行うモニタリング。短時間で結果が得られる方法が望まれる。
- ・中間処理・処分施設：施工中、中間処理・処分施設での固液分離液、仮置きヤードの底質のモニタリング。連続モニタリングが可能或いは短時間に結果が得られる方法が望まれる。
- ・底質処分場：施工中、底質処分場からの漏出の有無を監視する目的で行うモニタリング。短時間で結果が得られる方法が望まれる。

(3) 工事終了後

- ・汚染現場の改善効果：工事終了後に汚染現場の改善効果の把握を目的としたモニタリングで、水平、鉛直方向に多くの試料を採取・測定する必要があり低コストの分析方法が望まれる。
- ・底質処分場：工事終了後に底質処分場の環境影響を把握する目的で行うモニタリング。短時間で結果が得られる方法が望まれる。

4. 土木研究所における開発状況

以上、述べてきた河川底質のダイオキシン類対策に必要な簡易モニタリング技術の要件を開発目標とし、土木研究所では民間との共同研究によりダイオキシン類の簡易測定技術の開発を目的として前述した簡易測

定技術のなかで河川底質への応用が可能と思われる免疫測定法、Ah レセプターバインディングアッセイ法について検討を実施している。平成 12 年度より積水化学工業 (株)・(株) 矢内原研究所・大塚製薬 (株)・東洋建設 (株) との共同研究を開始し、新たな抗体の取得から前処理技術についての検討を実施している。本共同研究では、19 匹の家兎に免疫して新たな抗体を作成¹⁶⁾し、この抗体を用いた ELISA キットの作成と標準物質を用いた測定特性の把握、底質試料への適用について検討を進めている。平成 13 年度より (株) クボタ、第一ファインケミカル (株) との共同研究も開始し製品化されている ELISA キット、Ah レセプターバインディングアッセイを底質試料に応用するための前処理方法の改善と検出できる異性体特性の整理を行っている。

また、底質試料からのダイオキシン類の抽出手法について検討を行っている¹⁷⁾。公定法では風乾後、ソックスレー抽出法により抽出し、濃縮・精製後、高分解能 GC/MS により測定することとなっているが、特に長時間を要する乾燥・抽出工程の迅速化について高速溶媒抽出法の抽出条件の検討を行い、抽出時間が短縮できることを明らかにした。

さらに、ELISA 以外の簡易測定技術 (例えば、四重極 GC/MS、SNVOX) についても河川底質試料への適用性について検討を進めているところであり、それぞれの特徴をまとめる予定である。

5. おわりに

ダイオキシン類の簡易測定技術について既存技術の概要、河川底質のダイオキシン類対策に必要な要件、土木研究所の取り組みについて述べてきた。

河川底質のダイオキシン類対策にあたっての調査段階、対策工事終了後の確認においては調査・測定試料数が膨大になることが予想されることから、低コストの方法が望まれるが、低コストの簡易測定技術を用いて対策底質を推定する場合には、分析信頼性に課題があることから対策必要量を過大に見積もることも予想され、結果として対策のトータルコストに大きな影響を与えることも考えられる。また、対策工事の施工段階では工事区域外への影響を常時監視することも必要となることから、濁度等の代替手法による連続モニタリング技術についての開発も必要である。

平成 14 年 7 月 22 日に底質の環境基準が示されたことにより、この基準を超過しているところでは出来るだけ早く具体的な対策実施が必要であり、このためにも簡易測定技術の開発が急がれる。

参考文献

- 1) 国土交通省、平成 11 年度水環境における内分泌かく乱物質及びダイオキシン類に関する実態調査結果について、平成 12 年 7 月 21 日
- 2) 環境省、平成 11 年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果について、平成 12 年 8 月 25 日
- 3) 国土交通省、平成 12 年全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査等の結果について、平成 13 年 12 月 18 日
- 4) 環境省、平成 12 年度ダイオキシン類に係る環境調査結果について、平成 13 年 12 月 18 日
- 5) 底質浄化協会技術委員会第 1 分科会、ダイオキシン類汚染底質の対策技術、ヘドロ、No.83,pp.23-31 (2002)
- 6) 永柳、4 重極 GC/MS によるダイオキシン類の簡易測定技術、資源環境対策、Vol.37,pp.921-925 (2001)
- 7) 上東浩、ダイオキシン類測定分析の迅速化・簡易化、資源環境対策、Vo.37,pp.942-947 (2001)
- 8) 大川真、GC/MS/MS によるダイオキシン類の簡易分析、資源環境対策、Vo.37,pp.932-935 (2001)
- 9) 中村朋之 他、大容量注入装置を用いたイオントラップ型 GC/MS/MS によるダイオキシン類分析法の検討、第 9 回環境化学討論会、pp.248-249 (2000)
- 10) 坂田一登 他、高速溶媒抽出法と免疫測定法を組み合わせた迅速ダイオキシン分析技術、資源環境対策、Vol.37,pp.87-91 (2001)
- 11) 小林康男 他、Ah イムノアッセイによる環境サンプルのダイオキシン類測定の実例、造水技術、Vol.27,pp.3-8 (2002)
- 12) 橋場常雄、リポータージーンアッセイ法によるダイオキシン類の分析について、造水技術、Vol.27,pp.14-19 (2002)
- 13) 村田弘司、ジーン・バイオアッセイによるダイオキシン類の測定、資源環境対策、Vol.37,pp.970-974 (2001)
- 14) 前田恒昭、クロロベンゼン・クロロフェノール測定による焼却炉煙道でのダイオキシンの連続測定、資源環境対策、Vol.37,pp.936-941 (2001)
- 15) 加藤みか、ダイオキシン類の測定を正確かつ大幅に効率化できる方法、第 2 回効率的な環境管理のための最新の簡易測定技術、エコケミストリー研究会、平成 13 年 12 月 4 日
- 16) 小平司 他、非意図的生成物質 (ダイオキシン類) の簡易測定法の開発、第 38 回環境工学研究フォーラム講演集、pp.136-138 (2001)
- 17) 南山瑞彦 他、底質中のダイオキシン類の抽出手法、土木技術資料、Vol.44, No.7, pp.40-45 (2002)