



【既報】報文：環境化学 Vol.10, No.4, pp.841-848, 2000

## 凝集剤を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発

○清家伸康<sup>1)\*</sup>, 山下正純<sup>1)</sup>, 大内宗城<sup>1)</sup>, 宮本伊織<sup>2)</sup>, 本田克久<sup>2)</sup>

1) 三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所 (〒799-2430 愛媛県松山市北条辻 864-1)

\*現住所：農業環境技術研究所 (〒305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-1)

2) 愛媛大学 農学部 環境産業科学研究室 (〒790-8566 愛媛県松山市樽味 3-5-7)

## Development of Sampling Method for Dioxins and Related Compounds in Water by Coagulant

Nobuyasu SEIKE<sup>1)\*</sup>, Masazumi YAMASHITA<sup>1)</sup>, Muneki OHUCHI<sup>1)</sup>, Iori MIYAMOTO<sup>2)</sup>, Katsuhisa HONDA<sup>2)</sup>

1) Miura Institute of Environmental Science, MIURA Co., Ltd. (864-1, Hojo Tsuji, Matsuyama Ehime, 799-2430)

\*Present Address: National Institute of Agro-Environmental Sciences (3-1-1 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604)

2) Environmental Science for Industry, Ehime University (3-5-7 Tarumi, Matsuyama Ehime, 790-8566)

### Summary

The sampling method for polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans (PCDD/Fs) and coplaner polychlorinated biphenyls (Co-PCBs) in water based on coagulant with fast sedimentation and filtration was studied. It was found that recovery rates of PCDD/Fs and Co-PCBs were from 73% to 119% and from 79% to 107%, respectively. No significant effect by surfactant in water was found the difference of recovery rates of PCDD/Fs and Co-PCBs. Moreover, concentrations and compositions of PCDD/Fs and Co-PCBs in river water samples from Matsuyama by coagulant method were nearly equal to those by ODS method. It is indicated that this method stand comparison with ODS method. It is confirmed that this coagulant method can useful for the analysis of PCDD/Fs and Co-PCBs in water samples.

**Key words:** PCDDs, PCDFs, Co-PCBs, Water, Coagulation

## 1. はじめに

河川水, 海水, 湖沼水といった環境水中のダイオキシン類 ( Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and Coplaner Polychlorinated Biphenyls: PCDD/Fs and Co-PCBs) 分析における最大の問題点は, 濃度が非常に低いことである. PCDD/Fs 及び Co-PCBs を測定する高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) の感度に限界があり, 分析には 20ℓ 以上の試料量を必要とする. また, 現状では採水した試料をガラス瓶に入れ分析機関まで輸送し, ダイオキシン類を捕集しなければならない. このことにより, 輸送コスト高, 輸送中のガラス瓶の破損, 輸送および保存中のガラス瓶への吸着, さらに, コンタミネーション等, 様々な問題点が生じている. これらの問題を可能な限り少なくする手段として, 採水現場で捕集する方法の開発が望まれている.

現在, 環境水中のダイオキシン類の捕集には, オクタデシル基 (ODS) を化学的に結合させたシリカゲルを固定したディスク型固相<sup>1-3)</sup>, 或いはポリウレタンフォーム (PUF)<sup>4-6)</sup> といった固相に, 採水した試料水を通水し, ダイオキシン類を捕集する方法が主に用いられている. 特に, ODS を用いた捕集方法は, JISK0312(1999)「工業用水・工場排水中のダイオキシン類およびコプラナーPCB の測定方法」<sup>7)</sup> に例示されている. 固相抽出法の大きな問題点として, 捕集時における通水効率の低下, つまり, 通水中の目詰まりが挙げられる. 固相抽出部の目詰まりにより長時間の通水が必要になる場合や, ガラス繊維ろ紙 (GFF), さらに, 抽出用固相の交換が必要な場合がある.

これらの問題を解決するために, 筆者らは

Matsuda ら<sup>8)</sup> が報告している水酸化第二鉄を用いた共沈法に着目した. この共沈法は水中のほとんどのダイオキシン類が粒子吸着態であることを基に開発された方法であるが, ろ紙の目詰まりの原因となる懸濁物質 (SS) だけではなくコロイドも捕集可能であるという大きな利点を有している. しかし, この共沈法では生成した水酸化第二鉄のフロックの沈降速度が遅く, さらにフロックに多量の水分が含まれているため, 前述の固相捕集法と同じように通水効率が悪い, つまり, ろ過速度が遅い等の問題がある.

水中のダイオキシン類の捕集を採水現場で行うことを目的として, 沈降速度が速かつろ過速度が速い凝集剤および捕集材を用いた凝集法を考案した. 今回, この凝集法を環境水中のダイオキシン分析に適用するための検討を行った. 本報では, その検討結果を報告する.

## 2. 試料と方法

### 2.1 本実験で実施した凝集法

本検討に用いた装置の概略を Fig.1 に示す. 本装置は試料水を入れ凝集沈降させる凝集沈殿槽, 生成したフロックを捕集する PUF (100mm × 50mm: 柴田科学株式会社製) 3 個, そして支持用のガラス繊維ろ紙 GFF (GB100R: ADVANTEC 製), および上澄み液を PUF の上部に流すバイパスラインから構成している. なお, 実験に用いた PUF および GFF は, トルエンにより 24 時間ソックスレー洗浄し, デシケーター内で吸引乾燥し, 洗浄後のコンタミネーションを防いだ.

この装置では 1ℓ/min 以上で通水が可能であり, サンプル時間が短縮される. またフロックの捕集部

に PUF を用いることでいわゆる固相抽出法が可能となる。即ち、水中の SS はフロック中に捕集されるので固相抽出法における GFF の代用となり、さらに上澄み液も PUF に通水することで固相抽出が可能になる。また生成したフロックを乾燥させると、比表面積の大きいパウダー状になるためフロックの内部に埋蔵されることはなく容易に抽出が可能となる。

凝集剤(40ℓ 分析時)は、凝結材としてポリ塩化アルミニウム(多木化学株式会社製) 1g, 沈降助剤としてカルシウム型人工ゼオライト(産業振興株式会社製) 7g, そして塩化カルシウム(和光純薬工業株式会社製) 100g および高分子凝集剤(第一工業株式会社製) 0.1% 水溶液 20ml により構成される。

フロックの生成方法は、以下のとおりである。ポリ塩化アルミニウム、カルシウム型人工ゼオライトおよび塩化カルシウムを試料水に加え攪拌した。羽の形状などにより異なるが、本実験ではまず 164 回転/分で急速攪拌した。生成したフロックが大きくなってきたら 62 回転/分で緩速攪拌して、高分子凝集剤を添加した。さらに 7.5 回転/分で緩速攪拌してフロックをより大きなものに熟成させ、沈降させた。フロックが完全に沈降した後、バイパスラインを使用し、上澄み液を PUF に通水し、その後フロックを含む水を流し、フロックを PUF で捕集した。

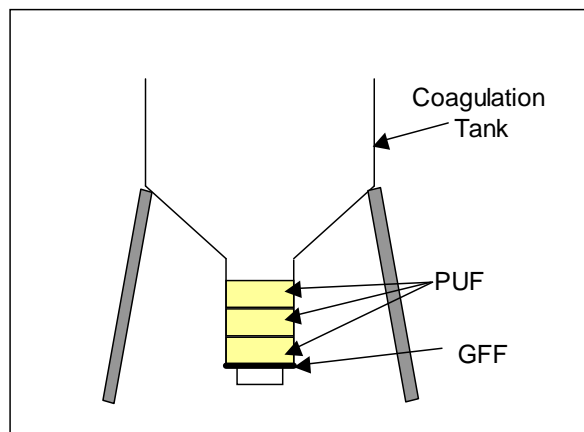


Fig.1 Outline of coagulation apparatus

## 2.2 ODS 法

本凝集法と従来の ODS 法を比較するため用いた ODS ディスク型固相(C18 FF:3M 製)の抽出は、JISK0312「工業用水・工場排水中のダイオキシン類およびコプラナーPCB の測定方法」<sup>7)</sup>に準拠した。即ちあらかじめトルエンとアセトンで洗浄したディスク型固層をメタノールでコンディショニングし、ヘキサン洗浄水を通水後、試料を通水した。

## 2.3 抽出及びクリーンアップ

捕集以降の操作は JISK0312「工業用水・工場排水中のダイオキシン類およびコプラナーPCB の測定方法」<sup>7)</sup>に準拠した。以下その方法を示す。凝集剤により生成したフロックを捕集した PUF および GFF をデシケーター内で乾燥した後、トルエンにより 24 時間ソックスレー抽出した。ODS の場合も同様にデシケーター内で乾燥した後、トルエンにより 24 時間ソックスレー抽出した。この粗抽出液にクリーンアップスパイク( $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/Fs:  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF および  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF はそれぞれ 500pg,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD および  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF はそれぞれ 1000pg, そして  $^{13}\text{C}_{12}$ -Co-PCBs:  $^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5'-TeCB,  $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB,  $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5'-PeCB,  $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB,  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5'-PeCB,  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB,  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB および  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB はそれぞれ 500pg)を添加し、ヘキサンに転溶した。クリーンアップは多層シリカゲルカラム(硝酸銀シリカゲル, 硫酸シリカゲル, KOH シリ

カゲル), アルミナカラムおよび活性炭埋蔵シリカゲルを用いた。クリーンアップを終えた試料溶液に, シリンジスパイク ( $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7-HxCDD : 50pg,  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,5,5'-HxCB : 500pg) を添加し, 最終溶液を 50 $\mu\text{l}$  として GC/MS 分析に供した。

PCDD/Fs 及び Co-PCBs の GC/MS 分析条件を, それぞれ Table 1 と 2 に示す。PCDD/Fs 測定は, GC 分析キャピラリーカラムとして SP-2331 及び SPB-50 (Supelco) を装着した HRGC-HRMS (JMS-700: 日本電子株式会社) で行った。Co-PCBs 測定は, GC 分析キャピラリーカラムとして DB-5MS (J&W) を装着した HRGC-HRMS (SX-102A: 日本電子株式会社) で

## 2.4 GC/MS 分析

Table 1 Operational conditions of HRGC/HRMS for PCDD/Fs analysis

GC/MS		HP6890(Hewlett-Packard) / JMS-700(JEOL)	
・・・GC Conditions・・・			
<u>TeCDDs, TeCDFs, PeCDFs, and PeCDDs, HxCDDs, HxCDFs</u>			
Column	SP-2331 (0.25 mm i.d. $\times$ 60 m, 0.20 $\mu\text{m}$ )		
Oven Temp.	170 $^{\circ}\text{C}$ , 1 min - 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 210 $^{\circ}\text{C}$ - 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 255 $^{\circ}\text{C}$		
Carrier Gas	He: 70 kPa, 1 min - 14 kPa/min $\rightarrow$ 298 kPa - 1.4 kPa/min $\rightarrow$ 339 kPa - 100 kPa/min $\rightarrow$ 500 kPa		
Injection Temp.	250 $^{\circ}\text{C}$		
Injection Mode	Splitless (1 min)		
Injection Volume	3 $\mu\text{L}$		
<u>1,2,3,7,8,9-HxCDF, HpCDDs, OCDD, HpCDFs, OCDF</u>			
Column	SPB-50 (0.25 mm i.d. $\times$ 30 m, 0.25 $\mu\text{m}$ )		
Oven Temp.	170 $^{\circ}\text{C}$ , 1 min - 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 230 $^{\circ}\text{C}$ - 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ $\rightarrow$ 290 $^{\circ}\text{C}$		
Carrier Gas	He: 100 kPa (37.9 cm/s, 1.0 ml/min), Constant Flow		
Injection Temp.	250 $^{\circ}\text{C}$		
Injection Mode	Splitless (1 min)		
Injection Volume	3 $\mu\text{L}$		
・・・MS Conditions・・・			
Resolution	10000		
Ionizing Current	800 $\mu\text{A}$		
Ionizing Voltage	70 eV		
Ion Source Temp.	270 $^{\circ}\text{C}$		
Accel. Voltage	10 kV		
Monitor Ions	$^{12}\text{C}_{12}$		
	TeCDDs	319.8965, 321.8937	$^{13}\text{C}_{12}$
	PeCDDs	355.8547, 353.8576	TeCDDs
	HxCDDs	389.8157, 391.8128	PeCDDs
	HpCDDs	423.7767, 425.7738	HxCDDs
	OCDD	457.7377, 459.7348	HpCDDs
	TeCDFs	303.9016, 305.8987	OCDD
	PeCDFs	337.8627, 339.8598	TeCDFs
	HxCDFs	373.8208, 375.8179	PeCDFs
	HpCDFs	407.7818, 409.7789	HxCDFs
	OCDF	441.7428, 443.7399	HpCDFs
			OCDF
			331.9368, 333.9339
			367.8949, 365.8978
			401.8559, 403.8530
			435.8169, 437.8140
			469.7779, 471.7750
			315.9419, 317.9389
			349.9029, 351.9000
			385.8610, 387.8581
			419.8220, 421.8191
			453.7830, 455.7801

行った。

同定は、2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs と Co-PCBs については定量用標準物質及び  $^{13}\text{C}$  でラベルされた標準物質の保持時間から行い、2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs 以外の異性体は Ryan ら<sup>9)</sup> による相対保持時間及び飛灰抽出物中の PCDD/Fs 保持時間から推定した。

定量は 2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs と Co-PCBs については定量用標準物質毎に相対感度係数を求め、クリーンアップスパイクとの相対感度比から濃度を算出した。2,3,7,8-位塩素置換 PCDD/Fs 以外の異性体は、同じ塩素数の 2,3,7,8-位塩素置換体の相対感度比 (PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs そして HpCDFs の場合は平均値) から濃度を算出した。

## 2.5 検討項目

### 2.5.1 凝集剤の量について

試料に添加する凝集剤の適正量は、環境水に凝集剤を添加しフロックを生成・沈降した後、上澄み液の濁度を測定し決定した。環境水の例としてアオコが発生している湖沼水を水道水で希釈したもの 40ℓ (初期濁度 62mg/ℓ) を用いた。ポリ塩化アルミニウムとカルシウム型人工ゼオライトの混合物 (1:7) をそれぞれの試料水に対し 0.4g, 0.8g, 2g, 4g, 8g, 12g, 20g 添加した。この混合物は試料水中濃度としてそれぞれ 10ppm, 20ppm, 50ppm, 100ppm, 200ppm, 300ppm, 500ppm に相当する。なお、すべての試料水に塩化カルシウム 100g, 高分子凝集剤 0.1% 水溶液 20ml を同一量添加した。フロックの生成方法は 2.1 に従い、フロックを沈降させ上澄み液の濁度を測定した。濁度は濁度計 (Water Analyzer 2000; 日本電色工業株式会社) で測定した。

Table 2 Operational conditions of HRGC/HRMS for Co-PCBs analysis

GC/MS		HP5890 Series (Hewlett-Packard) / JMS-SX102A(JEOL)	
···GC Conditions···			
<u>TeCBs, PeCBs, HxCDBs and HpCBs</u>			
Column	DB-5MS (0.25 mm i.d. × 60 m, 0.25 μm)		
Oven Temp.	170 °C, 1 min - 5 °C/min → 290 °C		
Carrier Gas	He: 100 kPa (37.9 cm/s, 1.0 ml/min), Constant Flow		
Injection Temp.	250 °C		
Injection Mode	Splitless (1 min)		
Injection Volume	3μL		
···MS Conditions···			
Resolution	10000		
Ionizing Current	800 μA		
Ionizing Voltage	70 eV		
Ion Source Temp.	270 °C		
Accel. Voltage	10 kV		
Monitor Ions	$^{12}\text{C}_{12}$		
	TeCBs	289.9224, 291.9194	$^{13}\text{C}_{12}$
	PeCBs	325.8804, 327.8775	TeCBs 301.9626, 303.9597
	HxCBs	359.8415, 361.8385	PeCBs 337.9207, 339.9178
	HpCBs	393.8025, 395.7995	HxCBs 371.8817, 373.8788
			HpCBs 405.8428, 407.8398

### 2.5.2 凝集剤中のブランクの確認および低減方法

本研究で用いる凝集剤の中で、ブランクが問題になるポリ塩化アルミニウムおよびカルシウム型人工ゼオライトについて、ソックスレー抽出洗浄によるブランク低減時間について検討した。ポリ塩化アルミニウム 20g およびカルシウム型人工ゼオライト 20g をソックスレー抽出し、24 時間ごとに新しいトルエンに交換して、その抽出液中の PCDD/Fs および Co-PCBs を測定した。

### 2.5.3 添加回収試験

PCDD/Fs および Co-PCBs が凝集法によって捕集されるかの確認のために、添加回収試験を行った。河川水および海水 2ℓ に、アセトン溶液にした 17 種の PCDD/Fs 異性体 (各 2ng) および 14 種の Co-PCBs 異性体 (各 2ng) を添加し、凝集法により回収試験を

行った。添加試験に用いた PCDD/Fs 及び Co-PCBs 標準品を Table 3 に示した。フロックの生成及び捕集方法は 2.1 に従い、PUF と GFF を個別に分析した。なお上澄み液の PUF への通水速度は 1ℓ/min で行った。

### 2.5.4 界面活性剤の影響に関する検討

水中の PCDD/Fs, Co-PCBs 捕集で問題になる可能性がある界面活性剤の影響について検討した。河川水 2ℓ に洗濯用合成洗剤 (界面活性剤の成分: 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム, アルキル硫酸エステルナトリウム, 脂肪酸ナトリウム) を 0mg, 0.4mg, 4mg そして 40mg 添加した。これらは河川水中濃度として, 0ppm, 0.2ppm, 2ppm そして 20ppm に相当する。これに Table 3 に記載したアセトン溶液の PCDD/Fs および Co-PCBs 異性体 (各 2ng) を添加し、凝集法により回収試験を行った。フロックの生成及び

Table 3 List of PCDD/F and Co-PCB standards used in this experiment

<u>PCDDs</u>	<u>PCDFs</u>	<u>Co-PCBs</u>
2,3,7,8-TeCDDs	2,3,7,8-TeCDFs	#770 3, 3', 4, 4' -TeCB
1,2,3,7,8-PeCDDs	1,2,3,7,8-PeCDFs	#810 3, 4, 4', 5 -TeCB
1,2,3,4,7,8-HxCDDs	2,3,4,7,8-PeCDFs	#105 2, 3, 3', 4, 4' -PeCB
1,2,3,6,7,8-HxCDDs	1,2,3,4,7,8-HxCDFs	#114 2, 3, 4, 4', 5 -PeCB
1,2,3,7,8,9-HxCDDs	1,2,3,6,7,8-HxCDFs	#118 2, 3', 4, 4', 5 -PeCB
1,2,3,4,6,7,8-HpCDDs	1,2,3,7,8,9-HxCDFs	#123 2', 3, 4, 4', 5 -PeCB
OCDD	2,3,4,6,7,8-HxCDFs	#126 3, 3', 4, 4', 5 -PeCB
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDFs	#156 2, 3, 3', 4, 4', 5 -HxCB
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDFs	#157 2, 3, 3', 4, 4', 5' -HxCB
	OCDF	#167 2, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB
		#169 3, 3', 4, 4', 5, 5' -HxCB
		#170 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5 -HpCB
		#180 2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' -HpCB
		#189 2, 3, 3', 4, 4', 5, 5' -HpCB

捕集方法は 2.1 の本実験で実施した凝集法に従い、PUF のみを分析した。この検討では凝集法と ODS 法との性能比較のために、通水速度を 1ℓ/min に統一して行った。

### 2.5.5 環境水の測定

凝集法の性能を明らかにするため、河川水中の PCDD/Fs と Co-PCBs を凝集法と ODS 法で採取分析し、それぞれの濃度と組成を比較した。松山平野を流れる重信川水系の河川水を 2000 年 6 月 1 日に採水した。採水した河川水は、過去の測定でダイオキシン類汚染度合いが異なる事が知られており<sup>10)</sup>、上流(地点 1)、中流(地点 2)、下流(地点 3)、そして支流との合流付近(地点 4)の計 4 地点とし、各地点でそれぞれ 20ℓ 採水した。これらの河川水中の PCDD/Fs および Co-PCBs を凝集法と ODS 法により

捕集し、測定した。凝集法では PUF のみを、ODS 法では ODS と GFF を合わせて分析した。通水速度は、凝集法では 1ℓ/min、ODS 法では 200ml/min で行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 凝集剤の量について

凝集剤の適正量の把握は、2.5.1 に記載した方法で、凝集剤を添加しフロックを生成・沈降させた後上澄み液の濁度を測定し、さらに、凝集剤の添加量を変化させて行った。その実験結果、つまり、凝集剤の添加量による濁度の変化を Fig.2 に示す。凝集剤の添加量を増やすことで上澄み液の濁度を減少できる、および、フロックの生成時間を短縮できるが、添加量が多すぎると生成したフロック量が増加しすぎ、フロックの捕集が困難となる。Fig.2 より、試料水に対

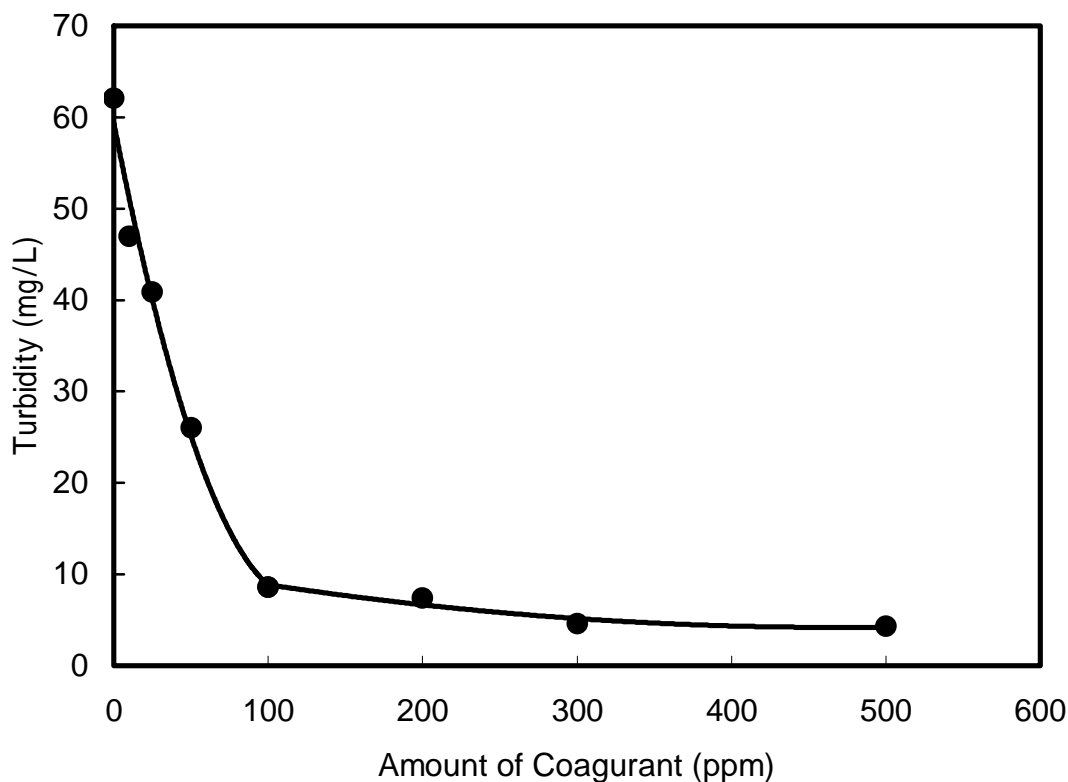


Fig.2 Change of turbidity based on amount of coagulant

し凝集剤 100ppm 付近で濁度は不連続な曲線を示しており、その濃度で、濁度は 20%以下になっていることが確認された。凝集剤をそれ以上添加しても、濁度の改善効果はそれほど大きくなく、安全率を 2 として凝集剤の添加量は以下の実験において 200ppm とした。

### 3.2 凝集剤中のブランクの確認および低減方法

2.5.2 に記載した方法で、市販のポリ塩化アルミニウムおよびカルシウム型人工ゼオライトをソックスレー抽出しダイオキシン類濃度変化を調べた。24 時間ごとに新しいトルエンに交換して、それぞれの抽出液中に含まれている PCDD/Fs および Co-PCBs を測定し、その結果を Fig.3 に示す。この結果から凝集剤(ポリ塩化アルミニウムおよびカルシウム型人工ゼオライト)中に PCDD/Fs および Co-PCBs が含有されていることが分かる。48 時間、72 時間と時間が経過すると抽出液中のダイオキシン類濃度は減少し、72 時間では抽出液中のダイオキシン類濃度は検出限界以下であり、ソックスレー抽出、つまり、洗浄することにより、PCDD/Fs および Co-PCBs の除去が可能であることが分かった。

以後の添加回収試験および環境水の測定には、ポリ塩化アルミニウムおよびカルシウム型人工ゼオラ

イトを 72 時間ソックスレー洗浄後、デシケーター内で吸引乾燥したものをを用いることにした。

### 3.3 添加回収試験

2.5.3 で示した実験(検討)方法を用い、河川水および海水を用いた添加回収試験を実施した。その結果を Fig. 4 に示す。PUF における回収率は PCDD/Fs では 73~119%, Co-PCBs では 79~107% であった。このことより、本方法は河川水や海水といった環境水中のダイオキシン類分析に応用できることが分かった。一方 GFF における回収率は PCDD/Fs および Co-PCBs いずれも 5~10%程度であった。PUF のみでも良好な回収率得られていること、通水中の圧力損失を生じる原因となることなどの理由から、本凝集法による捕集においては、PUF のみでも効率よく同等の結果が得られるものと推測できる。

### 3.4 界面活性剤の影響に関する検討

界面活性剤の影響を調べるため、2.5.4 の方法で河川水に界面活性剤を加えた実験を実施した。その添加回収試験結果を Table 4 に示す。凝集法での回収率は、界面活性剤の濃度の影響を大きく受けず 75~113%の範囲であり、界面活性剤の有無にかかわ

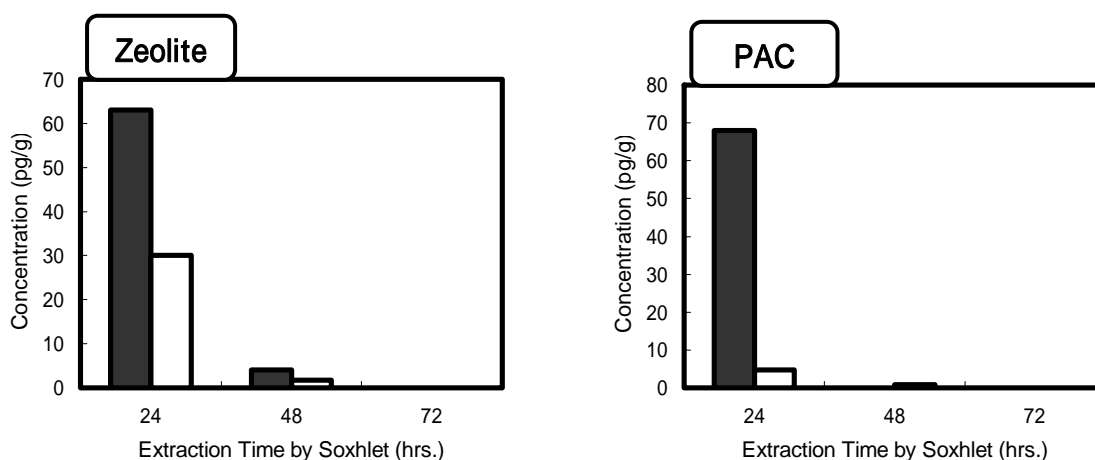


Fig.3 Concentrations of PCDD/Fs and Co-PCBs in Zeolite and PAC



らず良好な結果であった。一方、ODS を用いた方法では、界面活性剤濃度にかかわらず 46~88%の範囲であり、水溶解度が低く<sup>11)</sup> 粒子吸着性の大きい高塩素化物ほど Table 4 のように回収率が悪い傾向に

あった。この ODS 法では流速 1ℓ/min で通水しているが、GFF や ODS ディスクを通過するような微細な粒子に吸着した PCDD/Fs や Co-PCBs が捕集されにくいものと考えられる

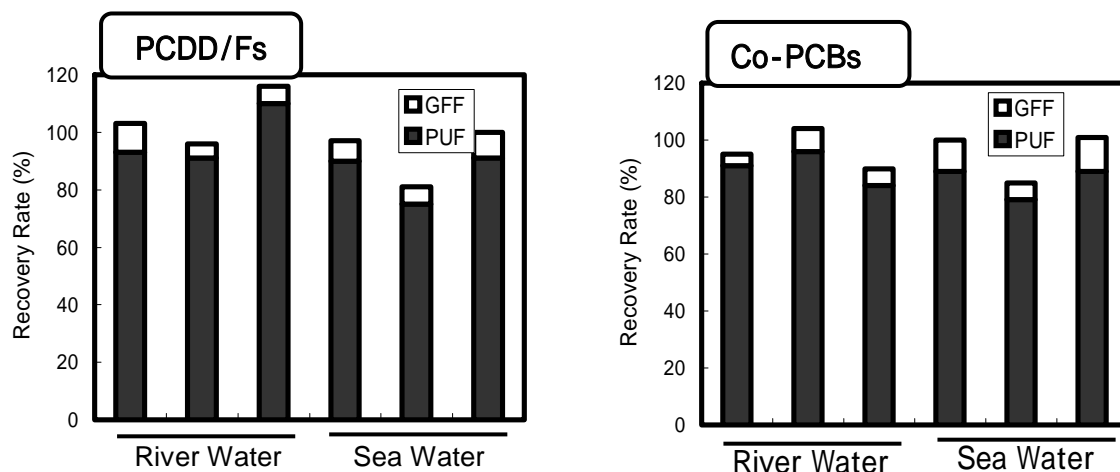


Fig.4 Recovery rate of PCDD/Fs and Co-PCBs analyzed by coagulation method

Table 4 The difference of recovery rate(%) of PCDD/DFs and Co-PCBs on various concentrations of surfactant

	This Study*				ODS Method*			
	0	0.2	2	20	0	0.2	2	20
PCDDs								
TeCDDs	84	97	81	87	78	78	82	82
PeCDDs	85	104	95	90	88	74	75	85
HxCDDs	105	75	80	81	65	63	55	69
HpCDDs	93	82	92	86	61	60	59	67
OCDD	98	88	113	81	53	51	52	60
PCDFs								
TeCDFs	98	99	114	95	80	85	88	80
PeCDFs	87	109	109	85	81	65	75	77
HxCDFs	88	89	91	93	69	61	69	70
HpCDFs	96	91	84	87	62	65	58	67
OCDF	88	89	100	89	58	51	46	48
Co-PCBs								
TeCBs	113	95	94	92	78	83	78	75
PeCBs	82	104	101	95	72	74	67	63
HxCBs	85	81	82	87	66	60	70	63
HpCBs	98	83	91	89	64	62	61	60

\* Concentration of surfactant (ppm)

### 3.5 環境水の測定

実際の環境水での本凝集法の適用性を判断するため、ODS法と比較した。松山平野における重信川水系の4地点を、2.5.5に記載の方法で本凝集法とODS法によりそれぞれ環境水を分析した。その結果をFig.5に示す。本凝集法によるPCDD/Fs濃度は地点1において3.8pg/l、地点2では61pg/l、地点3では210pg/l、地点4では130pg/lであった。ODS法では地点1で2.8pg/l、地点2で53pg/l、地点3で180

pg/l、地点4では100pg/lであった。また凝集法によるCo-PCBs濃度は地点1において5.4pg/l、地点2では21pg/l、地点3では16pg/l、地点4では43pg/lであった。ODS法では地点1で3.6pg/l、地点2で14pg/l、地点3で20pg/l、地点4では38pg/lであった。このことから凝集法は通水速度が1l/minでも、ODS法によるものと同様な結果を得ることができることが分かった。

また Fig. 6 は PCDD/Fs, Co-PCBs 濃度および組

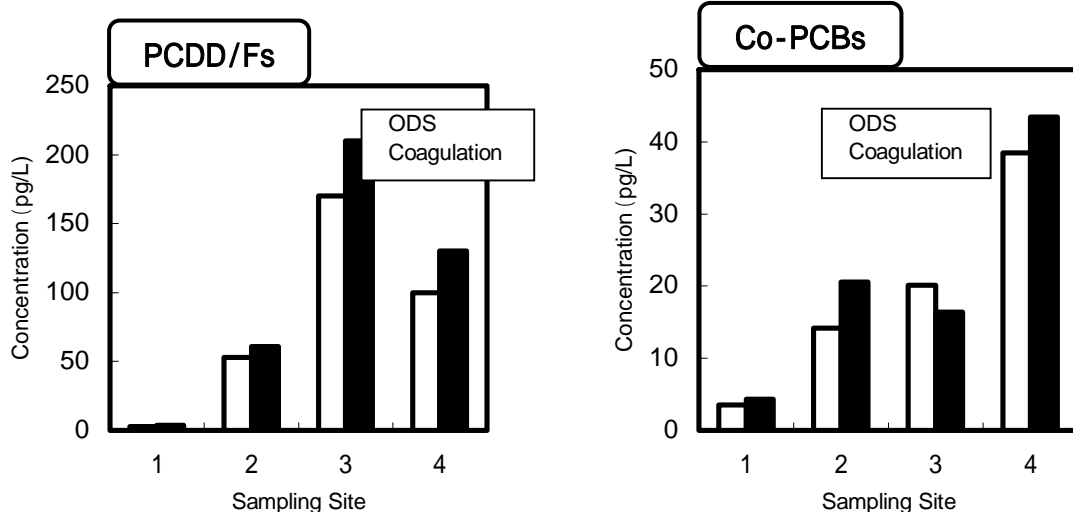


Fig.5 Concentration of PCDD/Fs and Co-PCBs in river water analyzed by ODS method and coagulation method

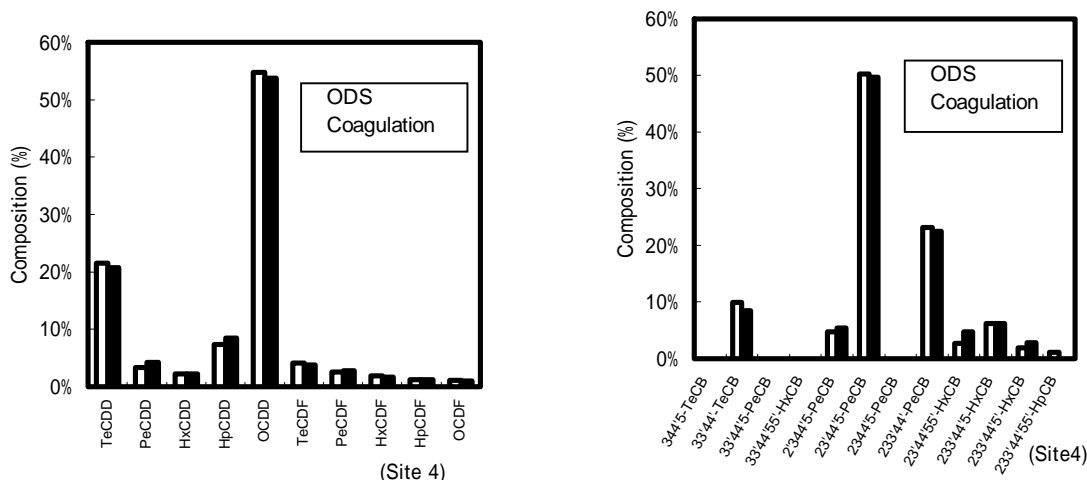


Fig.6 Compositions of PCDD/Fs and Co-PCBs in river water analyzed by ODS method and coagulation method

成について凝集法と ODS 法で比較した結果を示している。凝集法では PCDD/Fs と Co-PCBs とともに組成においても ODS 法と同様な結果が得られている

これらの結果から、凝集法は、通水速度が 1ℓ/min であっても環境水中のダイオキシン類分析として十分に適用可能であることが分かった。

## 要約

沈降速度が速くかつろ過速度が速い凝集剤および捕集材を用い、環境水中のダイオキシン分析に適用するための検討を行った。添加回収試験では良好な回収率が得られ、界面活性剤が存在する状況でも回収率には影響がなかった。また固相吸着法として主に用いられている ODS 法と本凝集法を実際の河川水を分析することで比較すると、凝集法は同様或いはそれ以上の結果が得られた。また本法の通水速度は 1ℓ/min であり、通水時間の短縮が可能となった。これらのことから本法は、環境水中のダイオキシン類分析として十分に適用可能であることが示された。

## 文献

- 1) O'Keefe, P., Meyer, C., Smith, S., Hilker, D., Aldous, K. and Wilson L.: Reverse-phase adsorbent cartridge for trapping dioxins in drinking water, *Chemosphere*, **15**, 1127-1134 (1986)
- 2) 渡辺功, 宮野啓一, 小泉義彦, 鶴川正弘: C18 ディスク型固相を用いた環境水中ダイオキシン分析の検討, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集, 198-199 (1999)
- 3) 広田茂雄, 松本めぐみ, 太田達雄, 松村千里, 中野武: 固相抽出ディスクを用いた環境水中ダイオキシン類抽出法の検討, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集, 192-193 (1999)
- 4) Rappe, C., Kjeller, K. and Kulp, S.E.: Sampling and analysis of PCDDs and PCDFs in surface water and drinking water at 0.001ppq levels, *DIOXIN'90*, 2207-210 (1990)
- 5) Broman, D., Naf, C., Rolff, C. and Zebuhr, Y.: Occurrence and dynamics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polycyclic aromatic hydrocarbons in the mixed surface layer of remote coastal and offshore waters of the Baltic, *Environ.Sci.Technol.*, **25**, 1854-1864 (1991)
- 6) 松村徹, 関好恵, 大塚俊晶, 眞柄泰基, 森田昌敏, 伊藤裕康: 現場型濃縮装置を用いた環境水中の低濃度レベルダイオキシン類の定量, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集, 204-205 (1999)
- 7) JIS K 0312-1999, 「工業用水・工業排水中のダイオキシン類およびコプラナーPCBの測定方法」
- 8) Matsuda, M., Horii, Y., Seike, N. and Wakimoto, T.: The sampling and analysis of PCDDs/PCDFs in water sample by means of co-precipitation, *Organohalogen Compounds*, **31**, 41-45 (1997)
- 9) Ryan, J.J., Conacher, H.B.S., Panopio, L.G., Lau, B.P.Y. and Hardy, J.A.: Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *J.Chromatography*, **541**, 131-183 (1991)
- 10) 松田宗明, 河野公栄, 脇本忠明, 松本めぐみ, 清家伸康: 河川水中 PCDD/Fs について 松山平野・定期調査, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集, 108-109, (1999)
- 11) Mackay, D., Shiu, W.Y., and Ma, K.C.: Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals (1992)

The logo for MIURA, featuring the word "MIURA" in a bold, blue, sans-serif font. The letter "i" is lowercase and has a blue dot above it and a blue dot below it, while the other letters are uppercase.

グリーンテクノロジーを創成する  
三浦環境科学研究所

愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430  
TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351

三浦工業株式会社  
<http://www.miuraz.co.jp>