



【既報】講演要旨：第 12 回環境化学討論会 (2003)

水溶性ナノディスク状活性炭を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発

松田壮一¹⁾, 山本義志¹⁾, 本田克久²⁾

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)

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 Water-Soluble Activated Carbon

Soichi MATSUDA¹⁾, Yoshiyuki YAMAMOTO¹⁾, Katsuhisa HONDA²⁾

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

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

はじめに

JIS K 0312 では、工業用水・工場排水中の PCDD/Fs および Co-PCBs の抽出を液液抽出法、固相抽出法から選択するとしてあるが、低濃度である環境水では大量の試料水を必要とするため、抽出操作の簡便な固相抽出法が主に用いられており、抽出用固相としては ODS ディスク型固相 (以下、ODS) が一般的である。水中の PCDD/Fs と Co-PCBs は、大部分が SS 成分に吸着した懸濁態として存在しており、保留粒子径 0.6 μm 程度のガラス繊維ろ紙 (以下、GFF) によって懸濁態を、ODS によって溶存態を捕集している。このうち、ODS については、通水量を約

100ml/min としてあることから、抽出操作に多くの時間を要している。本研究では、抽出操作の時間短縮と分析精度の向上を目的に、ODS の代替として、水溶性炭素材料を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発を行った。

実験方法

水溶性炭素材料は、水溶性ナノディスク状活性炭 (以下、水溶性 AC) と親水性カーボンブラック (以下、親水性 CB) の 2 種類について検討した。これらは、水への分散性が非常に良く、少しの攪拌で均一に分散し、ガラス壁面にも付着しにくいいため、操作が容易

であると共に、試料水に添加した後は、CaCl₂ 等を添加することで GFF によるろ過が可能となる。本研究では、予め水溶液としたものの中から、必要量を分取して試験水、試料水に添加した。

ダイオキシン類標準物質添加回収試験:

ダイオキシン類標準物質 (STD)として、Native PCDD/Fs (2,3,7,8-位塩素置換異性体 17 種: 4~5Cl 1ng/ml, 6~7Cl 2ng/ml, 8Cl 5ng/ml)と Native Co-PCBs (14種:各 1ng/ml)を別々のアセトン溶液に調製して使用した。ピーカー内の水道水 1L に、STD 溶液を各 1ml 添加したものを試験水とした。この試験水に水溶性 AC、親水性 CB を個別に添加した。最適条件の設定では、CaCl₂、カオリン、ポリ塩化アルミニウム (以下、PAC)などを追加使用した。それぞれ GFF 上の残渣、ろ液、ピーカー壁面吸着について回収率を求めた。さらに、同様の試験水を使用して、ODS の回収率も求めた。GFF 上の残渣と ODS はソックスレー抽出 (トルエン, 16 時間)、ろ液は液-液抽出 (ジクロロメタン, 3 回)によって抽出した。また、ピーカーのジクロロメタン洗浄液をピーカー壁面吸着抽出液とした。

試薬ブランク:

水溶性 AC、親水性 CB、CaCl₂、カオリン、PAC について、ブランクを分析測定した。CaCl₂ は 400 加熱、カオリンは 600 加熱、PAC は蒸留水に溶かし約 33mass%-PAC 水溶液とした後、トルエンによる液-液抽出洗浄をしてブランクの低減を行った。

河川水の分析:

松山平野を流れる重信川水系の河川水 (合流点: 出合橋付近)を供試料とし、5L 試料ビン を 8 本使用して合計 40L 採取した。このうちの 20L には、現場にて、試料ビン 1 本につき親水性 CB 5mg 相当を水

溶液で添加し、残りの 20L はそのまま実験室に持ち帰った。親水性 CB を添加した試料は、実験室にて凝集処理を行った。試料ビン 1 本につき、ブランクを低減した凝集試薬 (CaCl₂ 12.5g, カオリン 1g, PAC 0.125g 相当)を添加し、急速攪拌してフロックを生成し沈殿させた後、GFF による吸引ろ過を行い、GFF 上の残渣を 12 時間風乾後、ソックスレー抽出に供した。残りの 20L は JIS K 0312 に準拠し、ODS による抽出を行った。つまり、GFF による吸引ろ過の後、ろ液を ODS に 100ml/min で通水した。通水量は ODS 1 枚につき 5L とした。GFF 上の残渣と ODS を 12 時間風乾後、ソックスレー抽出に供した。いずれの試料も、ソックスレー抽出液と試料ビンのジクロロメタン洗浄液を合わせて最終的な抽出液とした。この抽出液にクリーンアップスパイクを添加し、多層シリカゲルカラム、活性炭カラム、アルミナカラムによって精製した後、シリジンスパイクを添加して HRGC/HRMS にて測定した。最終液量 20 μl, HRGC/HRMS への注入量 3 μl。

結果と考察

ダイオキシン類標準物質添加回収試験:

図 1 に、各抽出条件における回収率を、分配状態と共に示す。水溶性 AC は高い捕集力を有する反面、残渣中からの抽出が困難であった。しかし、凝集試薬のカオリンによる残渣中水溶性 AC 濃度の希釈効果により、抽出効率は向上した。同一条件にて、親水性 CB も高い捕集・抽出性能を示した。凝集処理は、水溶性炭素材料の沈降の加速が主目的であるが、それ自体も高い捕集・抽出性能を示した。ODS は Co-PCBs の捕集・抽出には良好な性能を示したが、PCDD/Fs では、ろ液 (ODS 通過水)に TeCDD/F 11%, PeCDD/F 27%, HxCDD/F 44%, HpCDD/F 53%, OCDD/F 56%が存在し、高塩素化合物ほど捕集率の低い傾向があった。

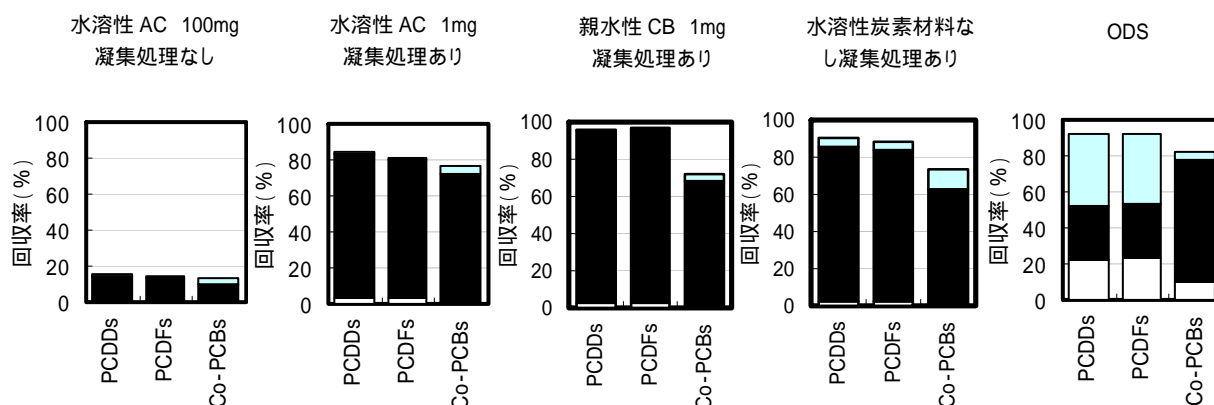


図 1. 水溶性炭素材料と ODS のダイオキシン類標準物質添加回収試験 (□ろ液 ■残渣 □ビーカー壁面吸着)

試薬ブランク:

凝集試薬のブランクは総濃度で、カオリン 34pg/g > PAC 1.6pg/g > CaCl₂ 0.36pg/g であり、CaCl₂ 以外は PCDD/Fs が Co-PCBs よりも高濃度であった。このうち、カオリンのブランクはブリーチングパターンを示した。カオリン製造工程の塩素漂白が原因であると考えられる。この 3 つの凝集試薬のブランクが水試料の分析に与える影響は、PCDD/Fs 濃度 6.5pg/L, Co-PCBs 濃度 1.3pg/L であり、ブランク低減後は PCDD/Fs 濃度 0.27pg/L, Co-PCBs 濃度 1.3pg/L であった。カオリンの役割は、ブランクの低い他の試薬(珪藻土など)で代用することも可能であろう。水溶性 AC のブランクは非常に高く、総濃度 43300pg/g (2265pg-TEQ/g) であり、カオリン同様ブリーチングパターンを示した。このブランクが水試料の分析に与える影響は、総濃度 43pg/L (2.3pg-TEQ/L) である。したがって、ブランク低減方法を確立するか、製造方法自体を見直さない限り、水溶性 AC は使用できない。ところで、カオリンと水溶性 AC からブリーチングパターンが検出されたことは、世の中に、この組成のダイオキシン類汚染が蔓延している可能性を示唆している。親水性 CB のブランクは、総濃度 659pg/g であ

り、水試料の分析に与える影響は、PCDD/Fs 濃度 0.49pg/L, Co-PCBs 濃度 0.17pg/L であった。親水性 CB と凝集試薬のブランク低減については今後の課題とし、本研究では、定量値から空試験のブランク値を差し引くことで、引き続き、河川水の分析における親水性 CB と ODS の性能を比較した。

河川水の分析:

定量値は、図 2 に示す通り、親水性 CB が、ODS を上回った。PCDD/Fs 濃度は、親水性 CB 51pg/L, ODS 40pg/L であり、Co-PCBs 濃度は親水性 CB 28pg/L, ODS 22pg/L であった。異性体・同族体組成は互いに類似していた。この結果から、親水性 CB は、ODS と同等以上の性能を有していることが確認できた。また、通水量の制約がある ODS に比べ、処理時間の短縮も可能であった。さらに、親水性 CB のろ液は、ODS 通過水よりも清澄であり、水中の溶存成分がより確実に捕集されていると共に、親水性 CB による抽出液は、ODS による抽出液に比べて着色が薄く、多層シリカゲルカラムの着色も薄い傾向があることから、ソックスレー抽出時に夾雑成分を排除する選択的抽出のなされていることも確認できた。

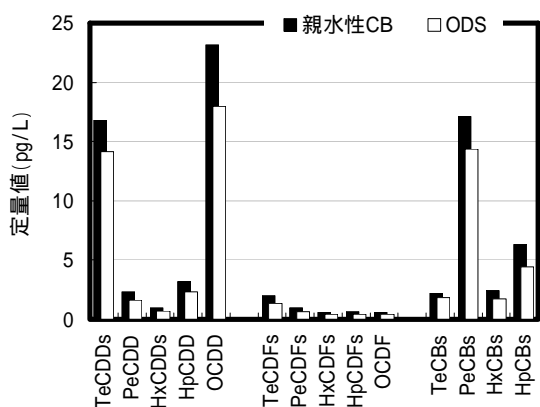


図 2. 親水性 CB と ODS の河川水の定量値

まとめ

水溶性炭素材料の親水性 CB は、ODS と同等以

上の性能を有しているが、地下水などの非常に低濃度な水試料に対応していくためには、親水性 CB と凝集試薬のブランクを更に低減することが今後の課題である。また、環境水分析の実績を増やす一方で、排水に対する適応などを含めた有効性と限界についても検討する必要がある。

謝辞

貴重な水溶性 AC を御提供頂いた、亀川克美氏 (産業技術総合研究所) に心より感謝致します。

参考文献

- JIS K 0312-1999 「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」



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>