



【既報】報文:環境化学 Vol.15,No.4,pp.783-793,2005

固相吸着および凝集を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発

濱田 典明, 山本 一樹, 松田 壮一, 本田 克久

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)

Development of Trapping Method by Solid-Phase Adsorption and Coagulation for PCDDs, PCDFs and Coplanar PCBs in Water.

Noriaki HAMADA, Kazuki YAMAMOTO, Souichi MATSUDA, Katsuhisa HONDA

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

Summary

To develop a simple and rapid trapping method for analysis of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs (dioxins) in water, a new solid-phase adsorption and coagulation (SPAC) reagent, which consists of powder activated charcoal, poly aluminum chloride, silica gel and sodium carbonate was studied on recovery tests of spiked dioxins standard to several experiment, environment and waste waters. Their results were also compared to those of the conventional tests such as ODS and liquid-liquid extraction methods. The newly developed reagent was added into experiment, environment and waste waters after shaking well by a little amount of water, and then after allowance to stand for about one hour the precipitated flock was recovered on glass fiber filter. Thereafter, dioxins in the flock were extracted by toluene soxhlet and followed by dioxins determination by HRGC-HRMS. The results of dioxins recovery-test showed nearly same or relatively high recovery rates (>90 %) and reproducibility as compared to those of ODS and liquid-liquid extraction methods. These results indicate that the newly developed SPAC method has the merit of easy operation and high/stable trapping rate of dioxins, being applicable to waste and environment waters with wide range of nature.

Key words: Solid-phase adsorption, Coagulation, PCDDs, PCDFs, Coplanar PCBs, Water

1. はじめに

水中ダイオキシン類の捕集は、一般的に粒子態と溶存態の分画から始まる¹⁾。粒子態の捕集方法には、ろ紙によるろ過と遠心分離があるが、水中のダイオキシン類は濃度が極めて低く、大量の試料水を処理する必要があるため、一般的にはろ紙によるろ過が行われ、そのろ紙も、メンブレンフィルタのように厳密な分離を行うろ紙ではなく、通常、ガラス繊維ろ紙が用いられる。

溶存態の捕集方法としては、液-液抽出法と固相抽出法に大別される。液-液抽出法は伝統的な方法であり、その抽出効率、対象物質の物理化学的性質による理論的な分配係数に従うため、信頼性が高い。しかしながら、ダイオキシン類は濃度が極めて低く、大量の試料水を用いて抽出しなければならないことから、分液ロートによる抽出では抽出回数が多く、大型の抽出装置を用意しなければならず²⁾、また抽出溶媒が大量に必要ななど、現実的な方法とはいえない。これらを改善するため、近年は固相抽出法が開発され、多くの試料水で用いられるようになっていく。

ところで、溶存態とはろ紙でろ過したろ液中に存在しているものを指すが、ダイオキシン類の物理化学性から考えて、疎水性であるためダイオキシン類の分子が単独で水中に溶解しているとは考えにくく、ろ液中のダイオキシン類の大半は、ガラス繊維ろ紙を通過した微小な粒子やコロイドあるいは溶存有機物等に吸着した状態で存在しているものと考えられる。

ダイオキシン類の吸着固相としては、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体樹脂^{3,4)}、オクタデシル基(ODS)を化学結合させたシリカゲル⁵⁻⁷⁾、ポリアクリルアミド(PAA)⁸⁻¹⁰⁾などが用いられ、中でも ODS 修飾シリカゲルをディスク型に固定化したものは、日本における水中ダイオキシン類分析の公定法(JIS K 0312)¹¹⁾に示されている。しかしながら、これらの吸

着固相へのダイオキシン類の吸着様式としては、疎水的結合しか期待できないため、溶存態ダイオキシン類の存在状態によっては捕集率が低下することがある。このような場合は、ろ液の液性を酸性にして極性基を非解離状態にした後、固相抽出するなどの工夫が必要になる¹²⁾。

我々は既報¹³⁾により、水酸化第二鉄を用いた共沈法¹⁴⁾を改良し、生成したフロックの沈降速度が速く、ろ過が効率的に行える凝集剤を開発し、水中ダイオキシン類の分析に応用した。その結果、凝集法は懸濁物質のみならず、コロイド等に吸着したダイオキシン類もフロックとして取り込み、効率的に水中のダイオキシン類を捕集することができることが明らかとなった。また、フロックに取り込まれにくい物質に吸着したダイオキシン類、特に PCB は凝集法のみでは完全に捕集することができないため、バックアップの吸着固相として PUF を用いることにより、溶存態ダイオキシン類の完全捕捉を行っていた。しかしながら、PUF は XAD 等の粒子状の吸着固相と比較して、取り扱いが容易で圧力損失が少ない等の利点があるが、通水するための装置が必要になり、また市販の PUF にはダイオキシン類のブランクが高いため、使用前に多量の有機溶媒により十分な洗浄を行わなければならない等の問題点があった。

以上の課題を解決するため本報では、PUF の代わりに吸着固相として活性炭と凝集剤を併用した水中ダイオキシン類の捕集方法について検討し、簡便かつ迅速な方法が得られたのでその結果について報告する。活性炭へのダイオキシン類の吸着は基本的には、ダイオキシン類と活性炭との間の疎水結合と考えられるが、活性炭には様々な官能基が存在するため、ダイオキシン類単独以外にも溶存有機物に結合したダイオキシン類を吸着することが期待できる。

2. 実験方法

2.1 試薬等

アセトン, ジクロロメタン, トルエンおよびヘキサンは残留農薬・PCB 試験用, デカンは環境測定用, 硫酸は精密分析用のものを使用し, また硝酸銀, 水酸化カリウムおよび硫酸ナトリウムは特級を用いた. 上記の試薬はすべて和光純薬工業株式会社製を用いた. 固相吸着・凝集法の検討において, 親水性カーボンブラック (Aqua-Black HA3, 東海カーボン株式会社), 粉末活性炭 (PK, 30 ~ 50 μm , クラレケミカル株式会社), ポリ塩化アルミニウム (紛体, 250AD, 多木化学株式会社), カオリン (化学用, 和光純薬工業株式会社), シリカゲル (ワコーゲル[®], 0.005 ~ 0.020 mm および 0.020 ~ 0.040 mm, カラムクロマトグラフ用, 和光純薬工業株式会社) および炭酸ナトリウム (特級, 和光純薬工業株式会社) を用いた. る過に用いるガラス繊維ろ紙は GB-100R (保留粒子径 0.6 μm , 東洋濾紙株式会社) を用いた. 従来法との比較には, ODS ディスク型固相としてエムポア[™]ディスク (C18FF, 90 mm, スリーエムヘルスケア株式会社) を用いた. カラムクロマトグラフ用充填材として, シリカゲル 60 (球状, 0.040 ~ 0.100 mm, カラムクロマトグラフィ用, 関東化学株式会社) および活性炭分散シリカゲル (ダイオキシン類分析用, 関東化学株式会社) を用いた.

クリーンアップスパイクおよびシリンジスパイクとして, また相対感度係数 (RRF) を求めるため, native および $^{13}\text{C}_{12}$ でラベル化されたダイオキシン類の標準溶液 (Wellington Laboratories Inc.) を用いた. クリーンアップスパイクには $^{13}\text{C}_{12}$ でラベル化された PCDD と PCDF の 2,3,7,8-位塩素置換異性体 17 種と, コプラナ PCBs の異性体 12 種を用いた. また, シリンジスパイクとして $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TeCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,9-HxCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,8,9-HpCDF, $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-HxCB (IUPAC #138) を用いた.

2.2 装置等

TeCDDs, PeCDDs, HxCDDs, TeCDFs, PeCDFs および 1,2,3,7,8,9-HxCDF を除く HxCDFs の測定用キャピラリーカラムには, SP-2331 (0.25 mm i.d. \times 60 m, 0.25 μm , Sigma-Aldrich Co.) を使用した. 1,2,3,7,8,9-HxCDF, HpCDDs, OCDD, HpCDFs, OCDF およびコプラナ PCBs は RH-12ms (0.25 mm i.d. \times 60 m, INVENTX Co.) を用いて測定した. 高分解能ガスクロマトグラフ - 高分解能質量分析計 (HRGC-HRMS) は JMS-SX102A, JMS-700 および JMS-700D (日本電子株式会社) を用いた.

2.3 分析方法

捕集操作は, pH を 6 ~ 9 に調整した試料水にアセトン溶液のクリーンアップスパイクを添加し, 十分に攪拌してから行った. 固相吸着・凝集法に用いる薬剤 (以下, 固相吸着・凝集剤という) は, 吸着固相, 凝集剤, 沈降助剤, pH 調整剤からなる混合物であり, その詳細については後述する. 固相吸着・凝集法の操作方法を Fig. 1 に示す. 固相吸着・凝集剤の入ったバイアル瓶にヘキサン洗浄水を少量入れ, 数秒間激しく振り混ぜた後, 試料水に添加した. 薬剤が試料水全体に拡散する程度に穏やかに混ぜた後, 50 分以上静置した. 静置後フロクの生成を促すため, 数秒間強く振り混ぜ 10 分以上静置した. 生成したフロクをデカンテーションによりガラス繊維ろ紙でろ過した. フロクを捕集したガラス繊維ろ紙は乾燥後, トルエンで 16 時間ソックスレー抽出を行った. 試料容器内壁をトルエンで洗浄し, 脱水後抽出液に合わせた. 従来法との比較のため ODS ディスク型固相を用いた固相抽出法 (以下, ODS 法という) および液 - 液抽出法についても行い, それらの抽出操作は JIS K 0312 に従った. なお ODS 法については, 試料水が酸性条件下でない場合, ダイオキシン類の回収率が低下

することから¹²⁾, 本検討ではろ液のpHを2に調整し, 通水流量 100 ml/min で, また通水量は1枚に付き5ℓまでとした.

精製ならびに測定はJIS K 0312に準拠して行った. つまり, トルエン抽出液を濃縮し, デカンに転溶後, 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, 水酸化カリウムシリカゲル)に添加し, ヘキサンで溶出した. 溶出液をカートリッジカラムに充填した活性炭分散シリカゲルに添加し, ヘキサンで洗浄した後, 25 vol%ジクロロメタン/ヘキサンで溶出させ, mono-ortho コプラナ PCBs 画分を得た. さらに逆向き

にしてトルエンを流して溶出させ, non-ortho コプラナ PCBs/PCDDs/PCDFs 画分を得た. 各画分を濃縮し, シリンジスパイクを添加後, デカンに転溶して一定量にしたものをGC/MS測定溶液とした.

GC/MS測定溶液はHRGC-HRMSにより, パーフルオロケロセン(PFK)を用いたロックマス方式によるSIM法で測定した. HRGC-HRMSによる測定条件をTable 1に示す. ダイオキシン類を保持時間およびイオン強度比で同定し, 抽出前に添加したクリーンアップスパイクを内標準物質として, RRFによる内標準法により定量した.

2.4 検討項目

2.4.1 固相吸着・凝集剤

凝集剤には紛体状のポリ塩化アルミニウム(PAC)を用いた. なお, 除濁性能曲線から, 濁度 500~1000 程度の高濁度水に対しても十分な凝集除去効果が期待できるように, 予め, 濁度とPAC使用量について検討し, 添加量を50 ppmとした. PACは使用前にトルエンによるソックスレー抽出を行い, ブランクを除去した. PACには剤の安定性を高める目的で硫酸根が含まれており, 水に溶解すると液性は酸性を示す. 緩衝能の少ない試料水の場合, PACを添加するとpHが低くなり, そのままでは凝集が起こらないことがある. そこで, 凝集剤添加後のpH調整の手間を避けるため, 炭酸ナトリウムを予めPACに加えた.

吸着固相には, 親水性カーボンブラック(以下, 水溶性活性炭という)および粉末活性炭の2種類を用いて検討した. 水溶性活性炭は親水基を導入し, 水への分散性を高めたものを用いた. 活性炭は試料水3ℓに対し10, 20, 50, 150, 500 mgの添加量について検討を行った. なお, これらの吸着固相は使用前に, トルエンによるソックスレー抽出を行い, ダイオキシン類のブランクを除去した.

PACにより生成したフロックは軽いため, 沈降する

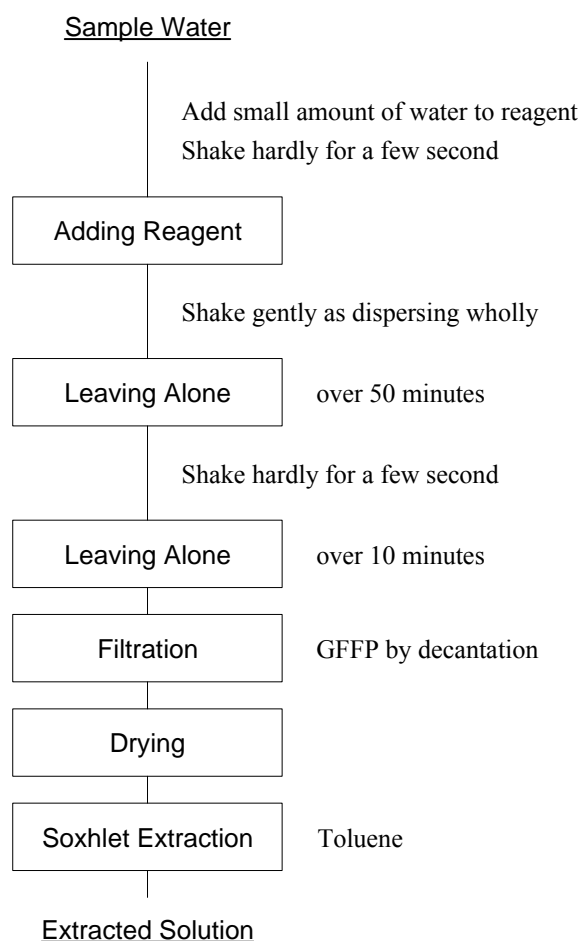


Fig.1 Flow diagram of solid-phase adsorption and coagulation (SPAC) method for trapping PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in water.

までに長時間を要する。一方、デカンテーションを行わないとろ過に要する時間が長くなる。そこで、沈降助剤として、カオリンと粒径の異なる2種類のシリカゲルについて検討を行った。

2.4.2 添加回収試験

精製水 20 l に、JIS K 0312 に規定する試料における定量下限付近および定量下限の 10 倍程度の濃

度になるように native のダイオキシン類標準液をアセトン溶液で添加し、十分に攪拌した。その後固相吸着・凝集法によりダイオキシン類を捕集した。トルエン抽出液にクリーンアップスパイクを添加してから以下の操作を行い、native のダイオキシン類濃度を定量し、また、native の添加濃度と測定濃度から回収率を求めた。ここで、捕集操作前にクリーンアップスパイクを添加し、その回収率をもって添加回収試験としなかつ

Table 1 Measurement conditions of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs by HRGC-HRMS

HRGC Conditions		
TeCDDs, TeCDFs, PeCDDs, PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs		
Column	SP-2331 (0.25 mm i.d. × 60 m, 0.20 μm)	
Oven Temp.	130 °C, 1 min – 20 °C/min → 210 °C – 2 °C/min → 260 °C	
Carrier Gas	He: 246 kPa (35 cm/s, 1.7 mℓ/min), Constant flow	
Inlet Temp.	250 °C	
Injection Mode	Splitless (1 min)	
1,2,3,7,8,9-HxCDF, HpCDDs, HpCDFs, OCDD, OCDF, Coplanar PCBs		
Column	RH-12ms (0.25 mm i.d. × 60 m)	
Oven Temp.	150 °C, 1 min – 10 °C/min → 210 °C – 3 °C/min → 320 °C	
Carrier Gas	He: 258 kPa (35 cm/s, 1.7 mℓ/min), Constant flow	
Inlet Temp.	250 °C	
Injection Mode	Splitless (1 min)	
HRMS Conditions		
Ionization Current	800 μA (JMS-SX102A), 500 μA (JMS-700, JMS-700D)	
Ionization Voltage	70 V (JMS-SX102A), 38 V (JMS-700, JMS-700D)	
Source Temp.	270 °C	
Accel. Voltage	10 kV	
Resolution	> 10000	
Monitor Ions	Native	Labeled
TeCDDs	319.8965, 321.8937	331.9368, 333.9339
PeCDDs	355.8547, 353.8576	367.8949, 365.8978
HxCDDs	389.8157, 391.8128	401.8559, 403.8530
HpCDDs	423.7767, 425.7738	435.8169, 437.8140
OCDD	457.7377, 459.7348	469.7779, 471.7750
TeCDFs	303.9016, 305.8987	315.9419, 317.9389
PeCDFs	339.8598, 341.8568	351.9000, 353.8970
HxCDFs	373.8208, 375.8179	385.8610, 387.8581
HpCDFs	407.7818, 409.7789	419.8220, 421.8191
OCDF	441.7428, 443.7399	453.7830, 455.7801
TeCBs	289.9224, 291.9194	301.9626, 303.9597
PeCBs	325.8804, 327.8775	337.9207, 339.9178
HxCBs	359.8415, 361.8385	371.8817, 373.8788
HpCBs	393.8025, 395.7995	405.8428, 407.8398

たのは、精製以降の操作による影響を排除し、固相吸着・凝集法における捕集、抽出操作のみの回収率を評価するためである。上記の添加回収試験をそれぞれの濃度で2回行った。

2.4.3 吸着保持力試験

20 mg の吸着固相に native のダイオキシン類標準液を添加し、溶媒を揮散させてから 25 mm のガラス繊維ろ紙上に広げ、水道水を 100 ℓ 通水した。以降は前項と同様な操作を行って native のダイオキシン類量を定量し、回収率を求めた。この試験を2回を行い、その回収率により、吸着固相の吸着保持力を評価した。

2.4.4 従来法との比較

JIS K 0312 に示されている従来法と固相吸着・凝集法の比較を環境水と排水について行った。環境水としては河川水、湖沼水、地下水、海水を用い、ODS 法と本検討との比較を行った。また排水として最終処分場の浸出水と放流水、焼却施設のスクラパー排水と放流水、化学工場の排水について ODS 法およびノもしくは液-液抽出法と比較した。抽出法の違いによる濃度や組成の一致性、クリーンアップスパイクの回収率について検証した。

また、試料水の性状が捕集率に及ぼす影響を確認するため、試料水の pH、電気伝導率、懸濁物質(SS)濃度、ノルマルヘキサン抽出物質濃度および溶存有機態炭素(DOC)濃度(株式会社島津製作所製全有機炭素計 TOC-5000 による)を測定した。

3. 結果および考察

3.1 固相吸着・凝集剤

吸着固相として、まず、水への分散性に優れる水溶性活性炭について検討を行った。その結果、精製水にクリーンアップスパイクを添加し、固相吸着・凝集

法により捕集したところ、生成したフロックを捕集した後のろ液からはクリーンアップスパイクが検出されなかったことから、十分な捕集率があると判断した。しかし、一部の異性体についてはフロックからのダイオキシン類の回収率がやや低く、水溶性活性炭の親水基がトルエンとの接触を妨害し、通常のトルエンによるソックスレー抽出ではダイオキシン類が十分に抽出できなかったためであると考えられた。また、mono-ortho コプラナ PCBs 画分において、HRGC-HRMS 測定時に PFK の落ち込みが見られ、GC-MS のスキャン法により同定したところ、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルであった。すなわち、水溶性活性炭にはフタル酸エステルが大量に含まれており、器具の汚染や、多層シリカゲルカラムクロマトグラフで十分に処理できなかったため、測定時の妨害を引き起こしたものと考えられた。以上より、固相吸着剤としての水溶性活性炭は、吸着力には優れているものの、吸着後の抽出が不十分なことが明らかとなった。

次に、粉末活性炭について検討を行った。粉末活性炭はそのままでは水に分散させることができないが、予め少量の水を加え、激しく振り混ぜた後に試料水に添加すれば、試料水全体に均一に分散させることができたことから、疎水性の活性炭はダイオキシン類と十分接触が可能と考えられた。そこで、クリーンアップスパイクを添加した試料水 3 ℓ に対して、活性炭の添加量を 10, 20, 50, 150, 500 mg に設定し、固相吸着・凝集法により捕集率の検討を行った結果を Table 2 に示す。活性炭の添加量が 10 mg では、コプラナ PCBs の回収率がわずかに低下する傾向が認められ、活性炭の添加量不足により活性炭とダイオキシン類の接触効率が十分行われなかったために捕集できなかったものと考えられる。一方、添加量が 500 mg では、低塩素化 PCDDs, PCDFs およびコプラナ PCBs の回収率は十分に高かったが、高塩素化 PCDDs および PCDFs は塩素数が増加するにつれて回収率が

低下し、35 %程度にまで減少した。これは、活性炭量が多くなると、水中からの捕集は十分に行われるものの、通常のトルエンによる 16 時間程度のソックスレー抽出では、活性炭からの十分なダイオキシン類の抽出率が得られなかったためと考えられる。通常、排水については 3 ℓ、環境水は 20 ℓ を用いてダイオキシン類を測定しており、上記の結果とも併せて、以

後の試験は活性炭の添加量を排水では 50 mg、環境水は 120 mg (それぞれ約 17 および 6 ppm になる) とすることとした。

沈降助剤として用いたカオリンは、製造過程に漂白工程があり、いわゆるブリーチングパターンとして 1,2,7,8-TeCDF および 2,3,7,8-TeCDF を高濃度に含んでいた。またこれらの TeCDFs は、ソックスレー抽出

Table 2 Recoveries (%) of clean-up spikes in relation to additive amounts of activated charcoal as adsorptive solid-phase.

	Activated charcoal (mg)				
	10	20	50	150	500
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD	93	103	100	93	93
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	100	111	108	87	100
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	89	114	118	91	90
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	91	113	112	86	86
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	89	109	109	88	71
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	90	89	108	84	57
¹³ C ₁₂ -OCDD	77	79	97	86	36
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF	88	98	95	84	96
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	89	95	97	85	88
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	88	94	97	85	87
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	92	97	102	80	77
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	87	102	100	77	76
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	89	86	92	82	53
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	85	102	106	85	74
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	96	87	101	86	51
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	88	91	91	83	52
¹³ C ₁₂ -OCDF	82	86	85	90	35
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB (#81)	70	105	92	106	82
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB (#77)	72	98	95	97	86
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	75	95	101	95	93
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	78	90	97	84	95
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	80	89	91	91	85
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	85	88	92	89	86
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	86	93	98	92	88
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	77	88	91	90	85
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	79	87	96	81	92
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	78	84	102	85	96
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	84	87	100	85	95
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	77	86	99	84	98

や加熱処理を行っても完全に除くことができなかった。そこで、カラムクロマトグラフ用のシリカゲルを 600 で 30 分間加熱処理したものを沈降助剤として検討した。粒径が 0.005 ~ 0.020 mm のものと 0.020 ~ 0.040 mm のものについてフロックの沈降速度を検討した結果、粒径の異なる 2 種類のシリカゲルを等量混合し、100 ppm 程度の濃度になるように試料水に添加する

と、PAC とのなじみが良く、しかも適度な沈降速度で、ほぼ 1 時間の静置でフロックが全て沈降することが明らかとなった。また、上記の加熱処理を行うことで、ブランク値を問題のないレベルにまで低減することができた。

3.2 添加回収試験

Table 3 Recoveries (%) of spiked native standards at the concentration level of quantitation limit (QL) and ten times to quantitation limit (QL × 10).

	QL			QL × 10		
	1	2	Average	1	2	Average
2,3,7,8-TeCDD	100	91	95	101	90	96
1,2,3,7,8-PeCDD	109	106	107	91	90	90
1,2,3,4,7,8-HxCDD	93	90	92	93	90	92
1,2,3,6,7,8-HxCDD	114	100	107	95	89	92
1,2,3,7,8,9-HxCDD	101	106	104	98	103	100
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	106	98	102	93	102	98
OCDD	94	93	94	93	93	93
2,3,7,8-TeCDF	104	104	104	120	115	117
1,2,3,7,8-PeCDF	95	95	95	105	90	98
2,3,4,7,8-PeCDF	91	91	91	94	89	92
1,2,3,4,7,8-HxCDF	102	107	104	96	92	94
1,2,3,6,7,8-HxCDF	108	106	107	91	97	94
1,2,3,7,8,9-HxCDF	90	95	92	95	92	93
2,3,4,6,7,8-HxCDF	104	109	106	88	94	91
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	98	91	94	95	96	96
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109	95	102	96	95	95
OCDF	92	94	93	92	90	91
3,4,4',5'-TeCB (#81)	96	108	102	101	94	98
3,3',4,4'-TeCB (#77)	116	100	108	94	105	99
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	89	103	96	95	100	97
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	112	96	104	88	95	91
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	92	95	94	97	91	94
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	106	100	103	114	116	115
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	102	95	98	101	108	104
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	97	111	104	102	99	100
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	103	114	109	93	95	94
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	104	94	99	95	94	94
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	112	110	111	94	100	97
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	104	90	97	93	94	93

精製水 20 ℓ に native のダイオキシン類の標準溶液を添加し、固相吸着・凝集法により得た添加回収試験の結果を Table 3 に示す。定量下限付近および定量下限の 10 倍程度の濃度のいずれにおいても、添加したいずれの化合物も回収率は 88 % 以上であり、2 回の平均値では、すべての化合物において 90 % 以上の回収率であった。すなわち、固相吸着・凝集

法は定量下限付近および定量下限の 10 倍程度の低い濃度レベルであっても、十分な捕集率と回収率が得られることが分かった。

3.3 吸着保持力試験

吸着固相として用いた活性炭に native のダイオキシン類を添加し、その後水道水による通水試験を行

Table 4 Recoveries of spiked native standards to active carbon.

	Added (pg)	Recovery (%)		
		1	2	Average
2,3,7,8-TeCDD	200	86	87	87
1,2,3,7,8-PeCDD	200	101	102	101
1,2,3,4,7,8-HxCDD	400	87	92	89
1,2,3,6,7,8-HxCDD	400	91	83	87
1,2,3,7,8,9-HxCDD	400	99	97	98
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	400	84	85	84
OCDD	1000	86	82	84
2,3,7,8-TeCDF	200	83	84	83
1,2,3,7,8-PeCDF	200	105	107	106
2,3,4,7,8-PeCDF	200	77	77	77
1,2,3,4,7,8-HxCDF	400	71	73	72
1,2,3,6,7,8-HxCDF	400	83	86	84
1,2,3,7,8,9-HxCDF	400	70	70	70
2,3,4,6,7,8-HxCDF	400	71	73	72
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	400	101	96	98
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	400	70	72	71
OCDF	1000	70	71	71
3,4,4',5'-TeCB (#81)	400	86	90	88
3,3',4,4'-TeCB (#77)	400	86	86	86
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	400	87	93	90
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	400	73	78	75
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	400	80	82	81
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	400	83	82	82
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	400	83	84	83
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	400	86	81	83
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	400	89	85	87
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	400	84	85	84
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	400	82	81	81
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	400	103	109	106

Table 5 Deviation (%) of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs concentration between SPAC method and ODS method for the environment waters.

	River water	Pond water	Ground water	Sea water
Usual method	ODS	ODS	ODS	ODS
1,3,6,8-TeCDD	-1	-2	1	6
1,3,7,9-TeCDD	5	-7	(-0)	1
2,3,7,8-TeCDD	-	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	(-6)	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	(-2)	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-12	0	(2)	-3
OCDD	-18	-5	9	-5
1,2,7,8-TeCDF	(9)	-	-	-
2,3,7,8-TeCDF	(-0)	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDF	1	-	-	-
2,3,4,7,8-PeCDF	7	-	-	(-5)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	10	-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-9	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-6	(5)	-	-29
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	(-25)	-	-	-
OCDF	-15	(13)	-	(-10)
TeCDDs	0	-1	1	6
PeCDDs	-21	-18	-	-2
HxCDDs	-7	-10	(2)	-7
HpCDDs	-15	3	-7	-3
TeCDFs	16	-5	-	-29
PeCDFs	-2	-	-	-18
HxCDFs	-2	-	-	-28
HpCDFs	-9	(5)	-	-19
3,4,4',5'-TeCB (#81)	-	(14)	-	-
3,3',4,4'-TeCB (#77)	9	12	-6	-14
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	(11)	(7)	-	-
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	-	-	-	-
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	(1)	16	-	(-26)
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	-4	19	-13	-22
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	-6	22	3	-18
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	-17	21	(-9)	-22
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	-11	11	(-12)	(-11)
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	-3	10	-24	-23
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	-8	-18	-	(-25)
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	-	3	-	(-24)
PCDDs	-14	-4	4	-3
PCDFs	1	8	-	-24
Coplanar PCBs	-4	17	-10	-21
PCDDs + PCDFs + PCBs	-5	13	-5	-11
TEQ	-5	1	1	-9

(): below quantitation limit; -: below detection limit

Table 6 Deviation (%) of PCDDs, PCDFs and Co-PCBs concentration between SPAC method and ODS or liquid-liquid extraction (L-L) methods for the waste waters.

	Reclamation site				Incinerator		Chemical plant
	Leachate		Waste water		Scrubbed waste	Waste water	Waste water
Usual method	ODS	ODS	ODS, L-L	ODS	L-L	ODS	ODS, L-L
1,3,6,8-TeCDD	-5	-1	-22	1	2	6	4
1,3,7,9-TeCDD	(-14)	(-6)	-25	-	2	7	25
2,3,7,8-TeCDD	-	-	-	-	0	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	-	-	-	-	5	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	-	-	-	4	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	-	-	-	-	3	-	(-0)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	-	-	-	-	4	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	(2)	-	-6	-	11	2	-8
OCDD	3	-8	9	(-24)	24	19	-4
1,2,7,8-TeCDF	-	-	-	-	1	(12)	(9)
2,3,7,8-TeCDF	-	-	-	-	2	(22)	(7)
1,2,3,7,8-PeCDF	-	-	-	-	7	(-3)	-5
2,3,4,7,8-PeCDF	-	-	-	-	6	-	(8)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	-	-	-	-	9	(5)	-5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	-	-	-	-	5	-	4
1,2,3,7,8,9-HxCDF	-	-	-	-	3	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	-	-	-	-	5	-	(-11)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	-	-	(15)	-	11	10	-2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	-	-	-	-	13	-	(-23)
OCDF	-	-	(23)	-	24	19	-2
TeCDDs	-8	-3	-20	1	1	6	7
PeCDDs	-	-	-4	-	3	-10	4
HxCDDs	-	-	-14	-	4	10	12
HpCDDs	(19)	-	-11	-	13	7	-9
TeCDFs	-	-	20	-	2	2	5
PeCDFs	-	-	29	-	4	10	-4
HxCDFs	-	-	-	-	6	(25)	1
HpCDFs	-	-	(15)	-	11	10	-2
3,4,4',5-TeCB (#81)	-	-	-	-	3	(7)	(-5)
3,3',4,4'-TeCB (#77)	-17	-15	(-16)	-13	6	0	-22
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	-	-	-	-	3	(8)	(-2)
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	-	-	-	-	6	-	(-8)
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	-	-	-	-	6	(-2)	(-11)
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	-29	-22	-3	-9	-15	-12	-7
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	-27	-26	3	-9	-3	-7	-8
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	-	(-13)	-	(-20)	-3	5	-21
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	-	-	-	-	-16	(-15)	-1
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	-	(-25)	(-7)	(6)	4	-12	-6
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	-	-	-	-	4	(-17)	-13
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	-	-	-	-	2	-	-12
PCDDs	16	-12	-3	-16	3	16	-2
PCDFs	-	-	22	-	3	11	-1
Coplanar PCBs	-28	-23	-5	-11	2	0	-8
PCDDs + PCDFs + PCBs	-11	-21	-1	-11	3	3	-4
TEQ	-19	-20	-4	-13	5	5	-16

(): below quantitation limit; -: below detection limit

い、ダイオキシン類の吸着保持力の試験を行った結果を Table 4 に示す。添加したいずれの化合物も回収率は 70 %以上であり、2 回の平均値でも、すべての化合物において 70 ~ 106 %の回収率を示した。すなわち、固相吸着・凝集法で用いる活性炭は、十分な吸着保持力を持っており、吸着したダイオキシン類が水道水では容易に脱着しないことが確認された。

3.4 従来法との比較

環境水として河川水、湖沼水、地下水および海水について ODS 法と比較した結果を Table 5 に示す。なおここでは、ODS 法と固相吸着・凝集法による結果の平均値に対する固相吸着・凝集法による結果の偏差(%)として表した。すなわち、JIS K 0312 に規定された二重測定による妥当性確認の判断基準(平均値の ± 30 %以内)により、従来法と固相吸着・凝集法の一致性を評価した。判断基準の適用範囲外ではあるが、定量下限未満の濃度のものについても、括弧付

きで偏差を示した。

河川水、湖沼水、地下水および海水のいずれの環境水においても、全ての化合物において平均値の ± 30 %以内であり、ODS 法とよく一致していた。また、低塩素化体から高塩素化体や、PCDDs, PCDFs およびコプラナ PCBs 間において、偏差の大小や正負に明確な傾向は認められなかった。

排水として最終処分場の浸出水(2 試料)と放流水(2 試料)、焼却施設のスクラバー排水と放流水ならびに化学工場の排水について、ODS 法および液-液抽出法と比較した結果を Table 6 に示す。表示方法は Table 5 と同様である。なお、ODS 法と液-液抽出法の両方を行った試料については、固相吸着・凝集法を含めた三つの方法による結果の平均値を用いて、固相吸着・凝集法による偏差を求めた。

環境水と同様に、全ての化合物において平均値の ± 30 %以内であり、また、偏差の大小や正負に明確な傾向は認められず、固相吸着・凝集法は ODS

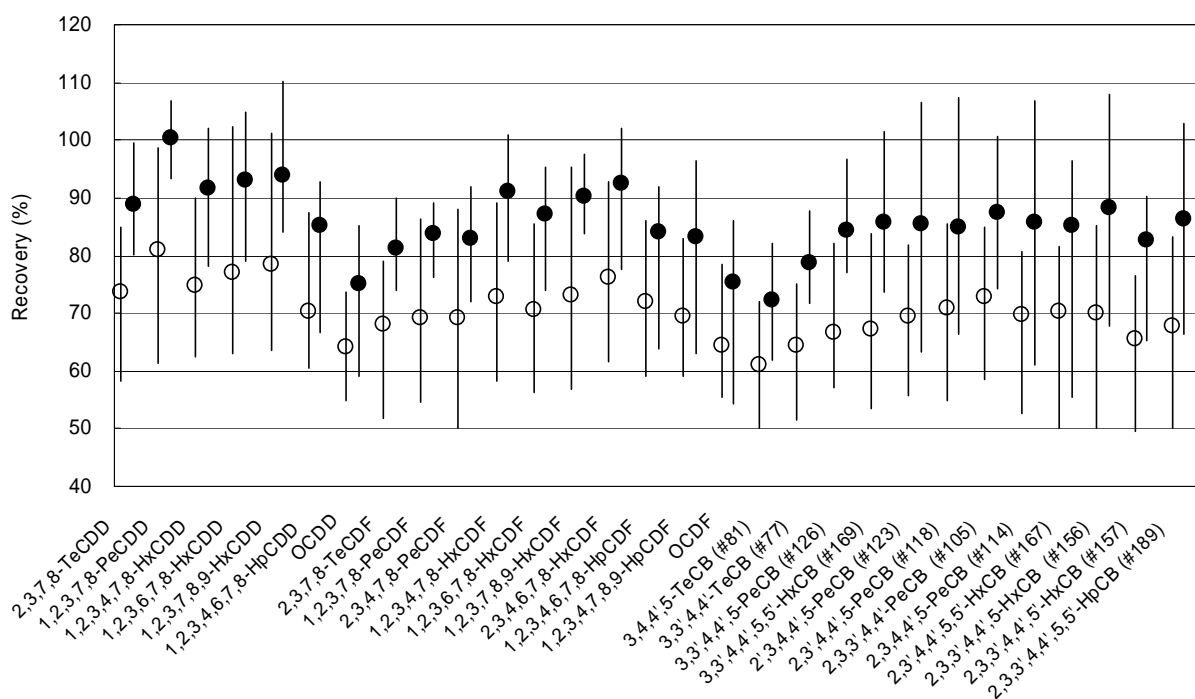


Fig. 2 Range and average of recoveries of clean-up spike by SPAC () and ODS () method for analysis of waters.

法や液 - 液抽出法とよく一致していた。

Fig. 2 に、上記で検討した固相吸着・凝集法 11 試料および ODS 法 10 試料におけるクリーンアップスパイクの回収率について範囲と平均値を異性体別に示す。固相吸着・凝集法におけるクリーンアップスパイクの平均回収率は、全ての化合物において ODS 法と比較してほぼ 15 ポイント高く、70 ~ 100 % の範囲であった。また、回収率の範囲は、コプラナ PCBs においては ODS 法とほぼ同等であったが、PCDDs および PCDFs においては ODS 法より明らかに狭く、回収率の変動係数も ODS 法の 14 % に対し、固相吸着・凝集法は 8 % と明らかに小さかった。すなわち、ODS による固相抽出においては疎水的吸着しか期待できないため、試料水中の成分組成の影響を受けて捕集率が変動しやすいものと考えられる。一方、固相吸着・凝集法においては吸着固相として用いた活性炭の様々な吸着様式が期待できるため、比較的安定かつ、高い捕集率が得られたものと考えられる。

検討した試料水の pH は 6.8 ~ 7.9、電気伝導率は 10 ~ 4600 mS/m、SS 濃度は 0.9 ~ 52 mg/l、ノルマルヘキサン抽出物質濃度は 0.04 ~ 5.3 mg/l、DOC 濃度は 1.1 ~ 63 mg/l の範囲であった。上記の結果より、これらの範囲において捕集率に影響を及ぼす要因は認められず、本検討に用いた固相吸着・凝集法は広範な性状の水試料に対して適用可能であると考えられる。

まとめ

水中ダイオキシン類の簡易かつ迅速な測定法の開発を目的として、固相吸着・凝集法による水中ダイオキシン類捕集用の固相吸着・凝集剤(吸着固相、凝集剤、沈降助剤、pH 調整剤からなる混合物)を開発した。

吸着固相として粉末活性炭を環境水には約 6 ppm に、排水には約 17 ppm になるように添加すると

よいことが分かった。凝集剤として、濁度 500 ~ 1000 程度の高濁度水にも適用できるようにポリ塩化アルミニウムを 50 ppm の濃度で添加することとした。沈降助剤として、粒径が 0.005 ~ 0.020 mm と 0.020 ~ 0.040 mm のシリカゲルを等量混合し、100 ppm 程度の濃度になるように添加すると、1 時間程度の静置時間でフロックが沈降する条件が得られた。ポリ塩化アルミニウムに含まれる硫酸根を中和する目的で炭酸ナトリウムを予め加えておくことにした。

添加回収試験において、定量下限付近および定量下限の 10 倍程度の濃度のいずれにおいても、2 回の平均値は全ての化合物において 90 % 以上の回収率であった。吸着保持力試験において、2 回の平均値は全ての化合物において 70 ~ 106 % の回収率の範囲であった。従来法として ODS 法および液 - 液抽出法と、4 種の環境水ならびに 7 種の排水について比較した結果、全ての水試料の全ての化合物において、固相吸着・凝集法による濃度は平均値の ± 30 % 以内であり、平均値からの偏差の大小や正負には明確な傾向は認められなかった。クリーンアップスパイクの平均回収率は、全ての化合物において ODS 法よりほぼ 15 ポイント高く、70 ~ 100 % の範囲であった。

すなわち、開発した固相吸着・凝集剤を用いた固相吸着・凝集法は操作が簡便であり、実作業時間も短く、使用する器具も最小限である。加えて、安定した高い捕集率が得られ、広範な性状の水試料に適用可能であると考えられる。

要約

水中ダイオキシン類の簡易かつ迅速な測定法の開発を目的として、固相吸着・凝集法による水中ダイオキシン類捕集用の固相吸着・凝集剤(吸着固相、凝集剤、沈降助剤、pH 調整剤からなる混合物)を開発した。捕集方法は、固相吸着・凝集剤の入ったバ

イアル瓶に少量の水を加え、数秒間激しく振り混ぜた後、試料水に添加して攪拌する。生成、沈降したフロックをデカンテーションによりガラス繊維ろ紙上をろ過し、乾燥後トルエンによるソックスレー抽出を行うだけである。

ダイオキシン類の標準物質を用いた添加回収試験および吸着保持力試験により、十分な捕集率 (>90 %)、吸着保持力 (>70 %) および抽出率が得られた。4 種の環境水および 7 種の排水について、ODS 法および液 - 液抽出法と比較した結果、同等の分析結果であった。クリーンアップスパイクの平均回収率は、ODS 法より約 15 ポイント高かった。

開発した固相吸着・凝集剤を用いた固相吸着・凝集法は、分析操作が簡便で、安定した高い捕集率が得られ、広範な性状の水試料に適用可能である。

文献

- 1) 松村徹, 伊藤裕康, 山本貴士, 森田昌敏: 環境水中のダイオキシン類の分析法について - 水試料からの抽出方法 -, 環境化学, **3**, 683-697 (1993)
- 2) Clement, R. E., Suter, S. A. and Tosine, H. M.: Analysis of large volume water samples near chemical dump sites using the aqueous phase liquid extractor (APLE)., *Chemosphere*, **18**, 133-140 (1989)
- 3) Lebel, G. and Williams, D. T.: Analysis of polychlorodibenzo-p-dioxins in raw and treated waters. Part 2: Optimization of an XAD-2 resin column methodology., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 21-29 (1990)
- 4) Uza, M., Hunsinger, R., Thompson, T. and Clement, R. E.: Validation studies of an automated preconcentration water sampler (APS) for chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, *Chemosphere*, **20**, 1349-1354 (1990)
- 5) 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)
- 6) 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, pp192-193, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集(1999)
- 7) 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, pp198-199, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集(1999)
- 8) Rappe, C., Kjeller, L.-O. and Andersson, R.: Analysis of PCDDs and PCDFs in sludge and water samples., *Chemosphere*, **19**, 13-20 (1989)
- 9) 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)
- 10) 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, pp204-205, 第 8 回環境化学討論会講演要旨集(1999)
- 11) 日本工業標準調査会: 「JIS K 0312, 工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法」, 日本規格協会, 東京(1999)
- 12) 大高広明, 下野寿夫: 水試料中のダイオキシン類分析精度に対する腐植質(フミン質)の影響, pp374-375, 第 12 回環境化学討論会講演要旨集(2003)
- 13) 清家伸康, 山下正純, 大内宗城, 宮本伊織, 本田克久: 凝集剤を用いた水中ダイオキシン類捕

集法の開発, 環境化学, **10**, 841-848 (2000)

- 14) 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)

	<p>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</p>
---	---