



【既報】講演要旨：第 15 回環境化学討論会 (2006)

水中ダイオキシン類捕集剤(ダイオフロック®)の捕集条件の検討

山本一樹¹⁾, 濱田典明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)

Investigation of technical conditions for analysis of dioxins in water using a trapping reagent, Dioflock.

Kazuki YAMAMOTO¹⁾, Noriaki HAMADA¹⁾, 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

水中ダイオキシン類の捕集法として我々は固相吸着および凝集を用いた水中ダイオキシン類捕集剤(ダイオフロック®)を開発し、昨年の第 14 回環境化学討論会¹⁾にて発表を行った。ダイオフロック®は吸着固相として活性炭を用い、凝集剤を併用した水中ダイオキシン類の捕集方法で、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に済むというメリットがある。また、溶存しているダイオキシン類を吸着固相である活性炭で捕集し、さらに凝集により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でき、高い回収率を得ることができる

ことが確認されている。しかし、分析操作方法や試料水の水質によっては凝集しにくく、ろ過速度が遅くなる例も報告されている。また工程水の中には高い回収率を得ることができない事例もあり、ダイオフロック®の使用範囲拡大のための妥当性確認試験が必要である。そこでダイオフロック®を用いた分析での不具合例やそれに対する解決法についての検討結果および、ダイオフロック®使用範囲拡大として、工程水((社)日本分析化学会主催の第 6 回ダイオキシン類分析技能試験に用いられた排水)の分析、底質(土壌)試料の溶出試験への対応、下水流入水の分析について検討を行ったのでその結果について報告する。<ダイオキシン類抽出方法>ダイオフロック®

を用いた試料水の抽出は Fig.1 に示すフローにて行った。抽出後、粗抽出液を多層シリカゲルカラム、活性炭カラムなどにより精製を行い、HRGC/HRMSにて測定を行った。

検討結果

凝集状態に関する検討

凝集状態が悪くなる条件として懸濁物質が多い(高濁度水)場合と、試料水の pH 緩衝能不足の 2 種類について検討を行った。高濁度水に関しては試料水にクリーンアップスパイクを添加し吸引過を行い懸濁物質濃度を低下させた後、ダイオフロク® を添加することで解決した。pH 緩衝能が不足している試料水の例としてイオン交換水を用い検討を行った。イオン交換水 3ℓ にダイオフロク® を添加し攪拌すると、生成したフロクは小さくデカンテーションによる過

が効率的に行えない状態となったが、ダイオキシソ類の抽出時の回収率は 81%~103%であった。またその時の試料水の pH は 4.6 であった。この状態であるとダイオキシソ類は捕集されているが過速度が遅くなるため、その改善を目的とし試料水にダイオフロク® を添加した後、ヘキサソ洗浄水に溶解させた無水炭酸ナトリウムを 30mg/ℓ になるように添加し状態の確認を行ったところ、フロクの生成状態も良好であり、過速度も改善された。その時の試料水の pH は 6.9 であった。よって、pH 緩衝能がない試料については無水炭酸ナトリウムを最大 30mg/ℓ 添加することで作業性が改善されることが確認された。

工程水の分析

(社)日本分析化学会主催の第 6 回ダイオキシソ類分析技能試験に用いられた排水についてダイオフロク® を用いて分析を行った結果、全異性体の Z スコアは -1.11 ~ 0.71 の範囲にあり、Total TEQ の Z スコアは -0.69 と良好な結果であった。またその時の回収率(精製工程も含む)は 70%以上であり、基準を満たしていた。

底質(土壌)試料の溶出試験

底質(土壌)試料の溶出試験は底質(土壌)試料を乾燥重量で 3 %にて溶出し吸引過後、ろ液に対してクリーンアップスパイクを添加し、ダイオフロク® による抽出を行った。クリーンアップスパイクの回収率の結果を Table 1 に示した。回収率は良好であり、定量値も従来法と変わらず、底質(土壌)試料の溶出試験に対してもダイオフロク® が適用できることが確認できた。

下水流入水の分析

下水流入水は液々抽出法による抽出を行うことが一般的であるが抽出中にエマルジョンができることが多

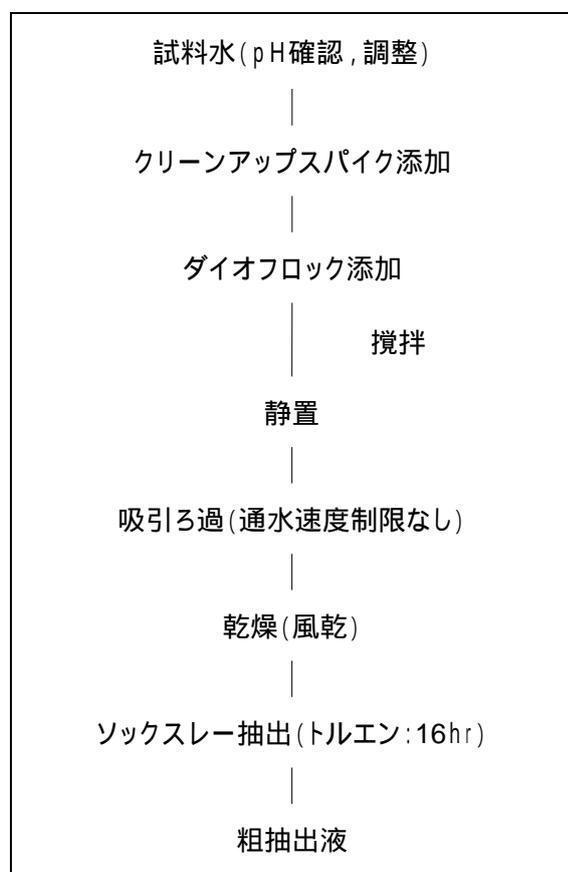


Fig.1 ダイオフロクを用いた水試料の抽出フロー

く、その抽出作業には手間、技術が必要であったが、ダイオフロック®を使用することにより実作業時間を短縮できた。クリーンアップスパイクの回収率の結果を Table 2 に示した。回収率も規定の範囲を満たしていた。

低回収率に関する検討

クリーンアップスパイクの回収率が悪くなる原因の 1 つとしてソックスレー抽出工程が上げられ、ろ紙の風乾不足、円筒ろ紙内での活性炭密度過多が考えら

れた。これらの回収率は高塩素(7,8 塩化物)のダイオキシン, フランが低くなる傾向であり, 乾燥を確実にすることもしくはディーンスタークを使用して抽出を行うこと, ソックスレー抽出器内の円筒ろ紙にろ紙を詰めすぎないことにより改善できた。これとは別に, 溶存有機物(色素など)が多く含まれる工程水の中にはコプラナ PCB や低塩素(4,5 塩化物)のダイオキシン, フランのクリーンアップスパイク回収率が 50%を下回る試料が見られた。これはダイオフロック®によるダイオキシン類の捕集が十分ではないことが考えられた。

Table.1 溶出試験の回収率(底質, 土壌)

	森林土壌 クリーンアップスパイク 回収率(%)	底質(ヘドロ状) クリーンアップスパイク 回収率(%)	底質(砂質) クリーンアップスパイク 回収率(%)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD	98.8	103.7	99.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	96.3	102.2	98.7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	108.9	111.5	115.3
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	109.8	109.7	104.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	100.8	100.5	103.1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	101.6	101.0	104.3
¹³ C ₁₂ -OCDD	105.5	104.4	108.6
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF	110.5	110.1	110.2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	99.1	106.2	103.9
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	104.9	110.2	107.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	102.4	98.8	106.2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	97.8	94.7	103.8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	99.7	97.3	104.2
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	98.9	96.3	101.1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	98.7	97.0	98.2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	102.8	100.0	102.7
¹³ C ₁₂ -OCDF	106.2	99.6	107.0
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB(#81)	100.0	99.6	94.9
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77)	95.1	97.2	94.9
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	97.1	111.5	100.9
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	102.8	105.7	107.0
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	89.6	99.9	92.4
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	88.5	100.3	89.7
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	90.8	100.9	93.9
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	92.1	101.0	91.7
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	78.0	87.8	84.1
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	93.1	92.9	93.5
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	95.4	95.5	95.3
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	87.3	92.4	89.2

対応する方法としては、攪拌する時間や静置時間を長くする方法が考えられるが、原因となる要因ははっきりとせず現在検討を行っている。

参考文献

- 1) 山本ら:第 14 回環境化学討論会講演要旨集, P.18-19(2005)

Table.2 下水流入水の平均回収率(n=25)

	クリーンアップスパイク 回収率(%)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD	95.9
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	88.7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	89.4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	86.8
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	90.4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	85.5
¹³ C ₁₂ -OCDD	88.5
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF	98.5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	91.7
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	99.7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	88.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	88.5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	89.7
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	91.1
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	85.6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	86.0
¹³ C ₁₂ -OCDF	86.7
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB(#81)	99.0
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77)	100.3
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	94.7
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	90.6
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	82.0
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	84.1
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	86.5
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	79.4
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	83.1
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-HxCB(#156)	86.1
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	84.5
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	87.2

(注)ダイオフロクは弊社の登録商標です。

	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