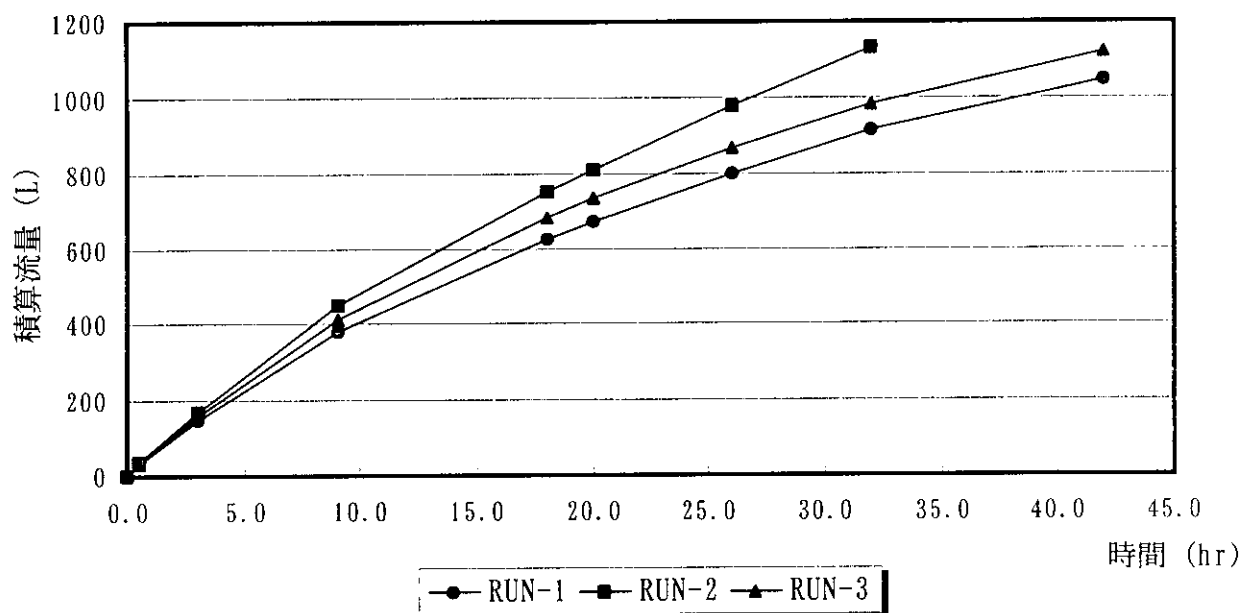


表4-4-1 各ガラスあるいはシリカ繊維ろ紙除去時の目詰まり度比較

Run-3	瞬間流量 (L/min)	復活流量 (L/min)	目詰まり度目安 (%)
最終瞬間流量	0.26	—	—
ろ紙『F』を除去	0.37	0.11	29.73
ろ紙『G』を除去	0.57	0.20	35.09
ろ紙『A』を除去	0.63	0.06	9.52
ろ紙『D』を除去	5.80	5.17	89.14
Run-4			
最終瞬間流量	0.20		
ろ紙『F』を除去	0.97	0.77	79.38
ろ紙『G』を除去	2.42	1.45	59.92
ろ紙『B』を除去	3.08	0.66	21.43
ろ紙『D』を除去	5.82	2.74	47.08

* 復活流量 = ろ紙除外前の瞬間流量 - ろ紙除外後の瞬間流量

* 目詰まり度目安 (%) = 復活流量 / 瞬間流量 * 100



RUN-1~3: ろ紙4枚: F, G, B, D / C18 2枚: Empore Disk FF x2

図4-4-4 水道直結型固相法におけるろ紙とC18の最適セットでの再現性比較

2) 100～200L 処理可能な減圧吸引ろ過装置の検討

今回ベースとして採用した装置は、大阪府立公衆衛生研究所の渡辺先生が開発された装置である。本研究における主な改良点は、図4-4-5に示すように途中にL字型のトラップ管を設けたことである。これにより、セッティング時に上段フィルター部の下流で生ずる気泡を確実に除去可能であることに加え、減圧吸引ろ過途中に発生する気泡による下段C18逆相ディスクへの影響を防ぐことも出来る。また、減圧開放時に生じるろ紙の破れ防止にも非常に有効な手段である。

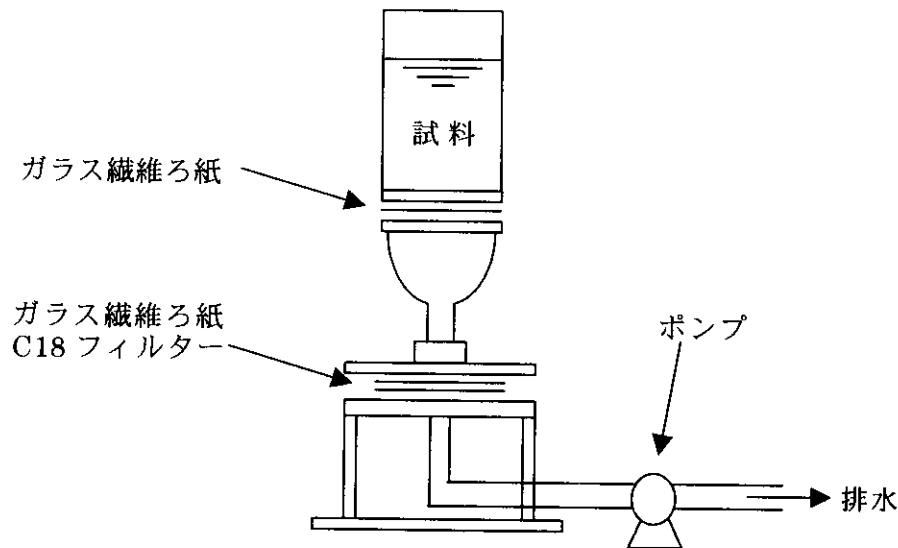


図 4-4-5 改良型減圧吸引ろ過装置

図4-4-6は、同じ水道水を用いたときの改良型減圧吸引装置におけるろ紙/C18セットでの比較検討結果をまとめたものである。水道直結型での検討結果を踏まえて、上段フィルター部には、同セットのろ紙4枚(F,G,B,D)を採用した。また、下段には、Dろ紙とFFタイプ1枚および2枚ならびにENVI DISK1枚を重ねたときの比較を試みた。

その結果、C18各1枚ずつの比較では、水道直結タイプ同様に、ENVI DISKよりFFタイプの方が良好な結果が得られ、200Lを290分(平均流速0.69L/min)で処理可能であった。また、同じ系で、FFタイプを2枚にした場合、通水スピードは80Lを196分(平均流速0.41L/min)とかなり遅くなり、100Lは可能だが、200L通水にはかなりの労力を要する。ただ、水道直結型のデータを、より通水スピードの遅い減圧吸引に適用して考えた場合、水道水に限っては、FF1枚でも破過する可能性は少ないと推察される。従って、上段ろ紙4枚+下段ろ紙1枚/FF1枚セットで200Lを5時間で通水可能と考えられる。

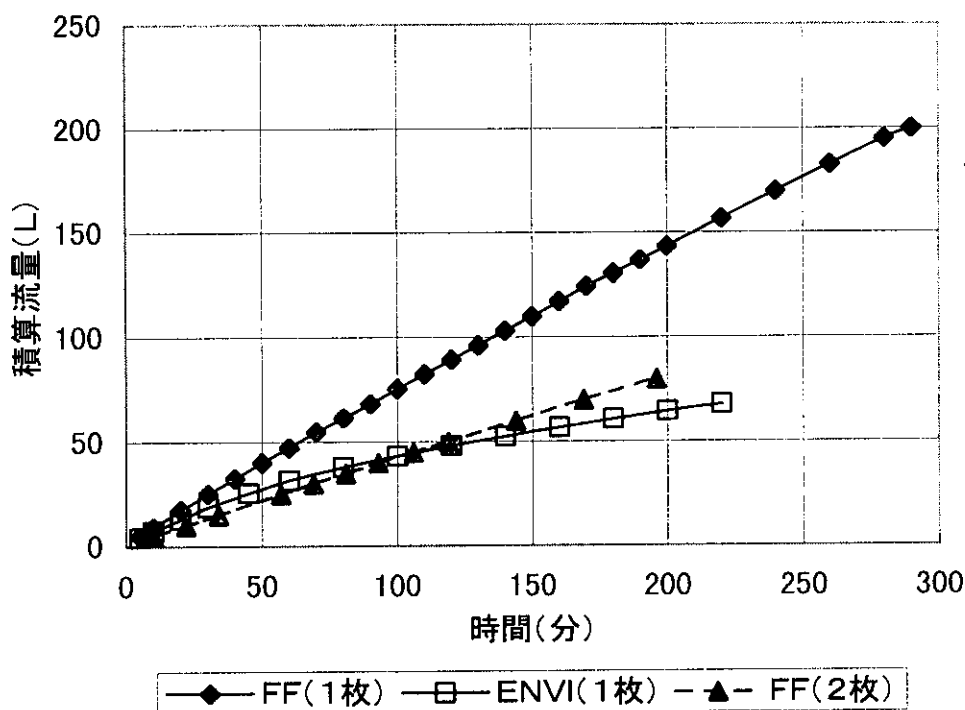


図4-4-6 改良型減圧吸引装置におけるろ紙/C18セットでの比較検討

一方、ろ紙と ENVI DISK のセットにおいて、徐々に通水スピードが減少する原因を把握するために、220L 通水後のろ紙を除去して復活流量を確認したが、ほとんど回復しなかった。従って、通水スピード低下の主因は、ENVI DISK のつまりにあると断定した。

表4-4-2は、改良型減圧吸引装置を実際の環境水について適用したときの通水スピードをまとめたものである。水道水に比べて環境水の場合は、いずれも通水スピードがかなり遅くなる。これは、 $0.3\mu\text{m}$ ガラス繊維ろ紙を通過する可溶性物質による FF タイプのつまりが原因であるが、ろ紙関係で圧損を極端に増加することなくトラップすることは困難と考えられる。今後、ろ紙以外でのトラップ方法の併用も検討する予定である。

また、A 試料水は、可溶性の鉄分がかなり多く溶けた状態の透明な黄褐色の水である。この試料の場合は、10L の試料量の割には通水スピードもかなり遅く、FF 1 枚目は、濃赤褐色で 2 枚目にも少し濃い目の色が通過していた。この試料の場合も水道水同様に 4 塩化体の多くは、FF 1 枚目に存在し、5~8 塩化体は、ろ紙上に多かった。また、塩素数が増加するに従ってろ紙上の比率が高くなる傾向が顕著であった。一方、FF 2 枚目にも 1,3,6,8-T₄CDD を含め、4~8 塩化 PCDDs が検出された。今後、詳細について検討していく予定であるが、環境水処理においては、破過を考慮して FF タイプを 2 枚用いる方がベターだと考えられる。

表 4 - 4 - 2 改良型減圧吸引装置の実試料への適用性の検討

実 試 料		ろ 過 量 (L)	ろ過時間 (H r)	平均流速 (L/min)
A : 最終処分場浸出水 (可溶性鉄分を多量に含む 黄褐色透明水) pH : 7.6 SS量 : 4mg/L		10	2.0	0.083
B : 山間池水 (雨水主体のきれい水) pH : 7.1 SS量 : <1mg/L	①	20	5.5	0.061
	②	20	5.5	
C : 河川水 (染色物による汚染された有色透明水) pH : 7.2 SS量 : 3mg/L	①	20	5.0	0.067
	②	20	5.0	0.067
D : 河川源流水 pH : 7.3 SS量 : <1mg/L		20	2.5	0.13

5) ま と め

平成10年7月の環境庁の水質調査新マニュアルにより、水中のダイオキシン類分析の定量下限が引き下げられ、多量の水を処理する必要性が生じてきた。

そこで、新マニュアル記載の固相抽出法をベースに、以下の2点について検討した。

1) 200～2000L処理可能な水道直結ろ過装置の検討

水道水中のダイオキシン類濃度は極めて低濃度であるため、現地の水道水圧を利用して、コンタメなく多量の水を処理可能な水道直結型加圧式吸引ろ過装置について検討した。

まず、SS対策用に、90mmのガラスあるいは石英繊維ろ紙を4枚重ねる系について検討した結果、2000Lを25時間(平均流速1.3L/min)で通水可能な系を確立できた。この系に、ENVI DISKの通水スピードの1.5倍程度速いEmpore Disk FFタイプ90mmを2枚重ねて検討した結果、ろ紙単独よりはかなり通水スピードは低下するものの、30時間で1000Lを達成可能な系も見いだせた。また、N=2で3分割して定量した結果、ほとんどのダイオキシン類は、FF1枚目に存在し、水道水の毒性等量は0.0049～0.0057 pg-TEQ/Lと低レベルで、2,3,7,8-T₄CDFの毒性寄与率が9割以上を占めていた。

以上の結果より、水道水を試料とする場合は、FF1枚のみで1200L処理も可能と考えられるが、実試料を用いたさらなる検討が必要である。

2) 100～200L処理可能な減圧吸引ろ過装置の検討

水道水を含めた比較的多量の持ち込み試料を処理する方法として、大阪府立公衆衛生研究所の渡辺先生開発の装置にL字型トラップ管を設けた改良タイプについて検討した。

その結果、水道直結型のデータを考慮すると、より通水スピードの遅い改良型減圧吸引ろ過装置で水道水を処理する場合に限っては破過の可能性が少ないことより、上段ろ紙4枚+下段ろ紙1枚/FF1枚の系で200Lを5時間で通水可能と考えられた。

一方、水道水に比べて環境水の場合は、通水スピードがかなり遅くなる。これは、0.3μmガラス繊維ろ紙を通過する可溶性物質によるFFタイプのつまりが原因であるが、ろ紙関係で圧損を極端に増加することなくトラップすることは困難と考えられる。今後、ろ紙以外でのトラップ方法の併用も検討する予定である。

今回検討した系では、可溶性物質の量によっても異なるが10～40L程度なら処理可能である。ただし、FF2枚目にも1,3,6,8-T₄CDDを含め、4～8塩化PCDDsが検出された試料が認められたことより、今後とも環境水処理においては、破過を考慮してFFタイプを2枚用いる方がベターだと考えられる。

2. ウレタンフォームを用いた分析方法の検討

1) はじめに

水試料中のダイオキシン類(Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins(PCDDs)と Polychlorinated dibenzofurans(PCDFs)、以下 PCDDs/DFs という)は、廃棄物焼却施設洗煙排水、埋立処分場浸出水をはじめ工場排水、河川水および海水など、さまざまな試料に対して検討がなされている。その結果、水中の PCDDs/DFs の大部分は懸濁粒子に吸着していることが明らかになってきている(以下、懸濁態 PCDDs/DFs という)。しかし、水質によっては pH の影響や有機物質の共存により懸濁態 PCDDs/DFs をろ別した後の水中にも微量ながら PCDDs/DFs が存在している(以下、溶存態 PCDDs/DFs という)。この溶存態 PCDDs/DFs を分析する手法として、液-液抽出法、C18 逆相吸着樹脂または同ディスク法、XAD 樹脂吸着法あるいはポリウレタンフォームプラグ(PUFP)法などの検討がなされている。

2) 目的

平成9年度の研究結果を踏まえ、平成10年度はポリウレタンフォームプラグ(PUFP)の溶存態ダイオキシン類に対する吸着特性を詳細に検討し、(PUFP)の有用性の可否を判断する。

3) 概要

PUFP のダイオキシン類に対する吸着性能を評価するにあたり、まず精製水ベースの溶存態ダイオキシン類を含む試験液を用いた吸着性能試験を行い、さらに河川水をろ過した実液ベースの試験液を用いて同様の試験を実施した。

4) 試験要領

4) - 1 試験液の調製

RUN 1では、T₄, P₅, H₆, H₇, O₈ CDD/CDF の17異性体各0.1pg/ μ l(溶媒:アセトン)を含む標準液をマイクロシリンジで2000 μ l分取し、精製水10lに添加し、十分に攪拌したものを試験液とした。

RUN 2~5では、T₄, P₅, H₆, H₇, O₈ CDD/CDF の17異性体各0.12pg/ μ l(溶媒:アセトン)を含む標準液をマイクロシリンジで1700 μ l分取し、純水または実液10lに添加し、十分に攪拌したものを試験液とした。

実液は河川水を0.45 μ mのメンブレンフィルタ(ADVANTEC社製:A045A047A)でろ過したものを母液とした。

4) - 2 試験装置

- a) ろ材 ポリウレタンフォームプラグ(PUFP) : $\phi 90 \times 50\text{mm}$
- b) ろ過装置 本試験に用いた装置を図 4-4-7 に示す。
ホルダー及びろ液受フラスコはガラス製のものを用いた。

4) - 3 試験操作

4) - 1 で調製した試験液 10 l を図 4-4-7 に示す試験装置に通水し、ろ液と PUFP に吸着したダイオキシン類について分析した。

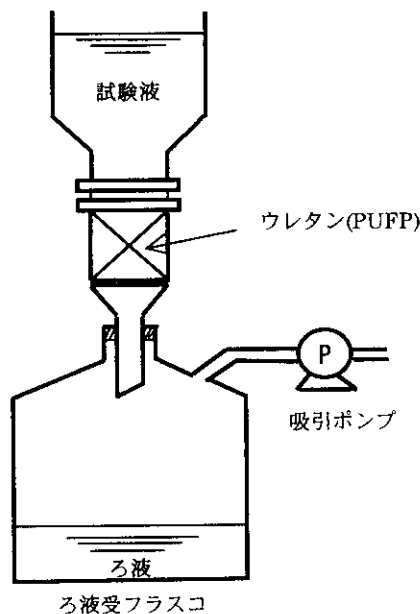


図 4-4-7 試験装置

4) - 4 試験条件

試験条件について表 4-4-3 に示す。

表 4-4-3 試験条件

RUN No.	試験液の種類	PUFP の重ね段数	通水量(l/min)
1	純水ベース	2	1.0
2	純水ベース	2	0.1
3	純水ベース	6	1.0
4	純水ベース	6	3.9
5	実液ベース	6	1.0

4) - 5 ろ液及び PUFP の抽出

ろ液は、水量に対して 1/10 量のジクロロメタンを用い 2 回液・液振とう抽出を行った。通水後の PUFP は水分を絞った後、デシケータ中で乾燥し、アセトンを溶媒としてソックスレー抽出を 16 時間行った。

5) 試験結果及び考察

ろ液及び PUFP に吸着したダイオキシン類の分析結果を表 4-4-4~8 に示す。

- ・ PUFP 2 段において、通水量 1ℓ/min では、ダイオキシン類の吸着量は 60~80% であるが、通水量 0.1ℓ/min では殆どが吸着した。
- ・ PUFP6 段では、通水量 1ℓ/min, 3.9ℓ/min の何れにおいてもダイオキシン類の殆どが吸着した。
- ・ 実液ベースの試験液による通水試験 (PUFP6 段, 通水量 1ℓ/min) でも、ダイオキシン類の殆どが吸着した。

以上の結果より、PUFP への溶存態ダイオキシン類の吸着率は、通水量によって大きく影響されることがよくわかる。これより、吸着性能を維持しつつ通水量を上げる場合は PUFP の重ね段数を増やすことである程度まで対応が可能であると推察され、PUFP6 段では通水量が 3ℓ/min でも吸着が十分に行えることがわかった。

また、河川水においても SS (粒子状物質) を含まない (事前にフィルター等でろ過する) 液では純水と同様の吸着性能が得られるものと判断される。

表 4-4-4 RUN 1 のろ液及び PUFP 中のダイオキシン類

ダイオキシン類 (17 異性体)		ろ液 : A (pg)	PUFP : B (pg)	吸着率 (%) B/200×100	回収率 (%) (A+B)/200×100
P C D D	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	42	165	82.5	103.5
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	48	160	80.0	104.0
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	50	136	68.0	93.0
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	48	144	72.0	96.0
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	52	122	61.0	87.0
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	50	137	68.5	93.5
	O ₈ CDD	60	136	68.0	98.0
P C D F	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	58	160	80.0	109.0
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	54	155	77.5	104.5
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	56	139	69.5	97.5
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	58	140	70.0	99.0
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	46	138	69.0	92.0
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	46	140	70.0	93.0
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	60	151	75.5	105.5
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	52	135	67.5	93.5
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	38	152	76.0	95.0
O ₈ CDF	60	130	65.0	95.0	

(注) ダイオキシン類の値は各試料とも総量で示した。

表 4-4-5 RUN 2 のろ液及び PUF 中のダイオキシン類

ダイオキシン類 (17 異性体)		ろ液 : A (pg)	PUF : B (pg)	吸着率 (%) B/204×100	回収率 (%) (A+B)/204×100
P C D D	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	ND (<4)	198	97.1	←
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	ND (<4)	195	95.6	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	ND (<10)	202	99.0	←
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	ND (<10)	191	93.6	←
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	ND (<10)	190	93.1	←
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	ND (<20)	188	92.2	←
	O ₈ CDD	ND (<20)	190	93.1	←
P C D F	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	ND (<4)	194	95.1	←
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	ND (<4)	200	98.0	←
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	ND (<4)	204	100.0	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	ND (<10)	194	95.1	←
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	ND (<10)	189	92.6	←
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	ND (<10)	190	93.1	←
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	ND (<10)	200	98.0	←
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	ND (<20)	191	93.6	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	ND (<20)	195	95.6	←
	O ₈ CDF	ND (<20)	185	90.7	←

(注) ダイオキシン類の値は各試料とも総量で示した。

表 4-4-6 RUN 3 のろ液及び PUF 中のダイオキシン類

ダイオキシン類 (17 異性体)		ろ液 : A (pg)	PUF : B (pg)	吸着率 (%) B/204×100	回収率 (%) (A+B)/204×100
P C D D	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	ND (<4)	196	96.1	←
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	ND (<4)	201	98.5	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	ND (<10)	195	95.6	←
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	ND (<10)	194	95.1	←
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	ND (<10)	197	96.6	←
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	ND (<20)	200	98.0	←
	O ₈ CDD	ND (<20)	191	93.6	←
P C D F	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	ND (<4)	198	97.1	←
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	ND (<4)	195	95.6	←
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	ND (<4)	189	92.6	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	ND (<10)	190	93.1	←
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	ND (<10)	198	97.1	←
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	ND (<10)	191	93.6	←
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	ND (<10)	201	98.5	←
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	ND (<20)	195	95.6	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	ND (<20)	199	97.5	←
	O ₈ CDF	ND (<20)	190	93.1	←

(注) ダイオキシン類の値は各試料とも総量で示した。

表 4-4-7 RUN 4 のろ液及び PUFF 中のダイオキシン類

ダイオキシン類 (17 異性体)		ろ液 : A (pg)	PUFP : B (pg)	吸着率 (%) B/204×100	回収率 (%) (A+B)/204×100
P C D D	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	ND(<4)	195	95.6	←
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	ND(<4)	190	93.1	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	ND(<10)	196	96.1	←
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	ND(<10)	204	100.0	←
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	ND(<10)	202	99.0	←
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	ND(<20)	197	96.6	←
	O ₈ CDD	ND(<20)	186	68.0	←
P C D F	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	ND(<4)	190	93.1	←
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	ND(<4)	192	94.1	←
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	ND(<4)	199	97.5	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	ND(<10)	195	95.6	←
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	ND(<10)	195	95.6	←
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	ND(<10)	190	93.1	←
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	ND(<10)	201	98.5	←
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	ND(<20)	185	90.7	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	ND(<20)	182	89.2	←
	O ₈ CDF	ND(<20)	186	91.2	←

(注) ダイオキシン類の値は各試料とも総量で示した。

表 4-4-8 RUN 5 のろ液及び PUFF 中のダイオキシン類

ダイオキシン類 (17 異性体)		ろ液 : A (pg)	PUFP : B (pg)	吸着率 (%) B/204×100	回収率 (%) (A+B)/204×100
P C D D	2, 3, 7, 8-T ₄ CDD	ND(<4)	200	98.0	←
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDD	ND(<4)	198	97.1	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDD	ND(<10)	202	99.0	←
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDD	ND(<10)	204	100.0	←
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDD	ND(<10)	196	96.1	←
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDD	ND(<20)	191	93.6	←
	O ₈ CDD	ND(<20)	193	94.6	←
P C D F	2, 3, 7, 8-T ₄ CDF	ND(<4)	194	95.1	←
	1, 2, 3, 7, 8-P ₅ CDF	ND(<4)	195	95.6	←
	2, 3, 4, 7, 8-P ₅ CDF	ND(<4)	199	97.5	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8-H ₆ CDF	ND(<10)	200	98.0	←
	1, 2, 3, 6, 7, 8-H ₆ CDF	ND(<10)	192	94.1	←
	1, 2, 3, 7, 8, 9-H ₆ CDF	ND(<10)	190	93.1	←
	2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₆ CDF	ND(<10)	201	98.5	←
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-H ₇ CDF	ND(<20)	192	94.1	←
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-H ₇ CDF	ND(<20)	202	99.0	←
	O ₈ CDF	ND(<20)	196	96.1	←

(注) ダイオキシン類の値は各試料とも総量で示した。

6) まとめ

平成9年度の研究で PUFP は懸濁態ダイオキシン類に対する吸着能力が低い、すなわち微粒子の捕集性能が悪いことを確認したが、本年度の研究では、溶存態ダイオキシン類に対し PUFP の段数を増やすことで、2～3 l/min の通水量でも十分な吸着性能が得られることを確認した。これは溶存態ダイオキシン類についての実用性を示す結果であり、実際のサンプリング装置は前段に懸濁態を捕集するフィルター部と後段に溶存態を吸着する PUFP の充填層を組み合わせた構成になるものと考えられる。

たとえば環境水のようにダイオキシン類が低濃度である試料を採取する時、定量下限の問題から大容量の水を比較的短時間に処理する必要が生じてくるが、装置への通水量をさらに増やすことは、むしろ懸濁態を捕集するフィルター部の通水抵抗によって制限される状況が予想される。

また、PUFP の段数を増設したとしても、吸着性能を維持するために通水量の最大限界はあると考えられるので、その能力とともにサンプリングシステム全体でみた最終的な性能評価が課題となる。

3. グラファイトカーボン添加吸着による排水中ダイオキシン類の簡易分析法の検討

1)はじめに

排水中のダイオキシン類は一般的にその大部分が懸濁粒子（以下 SS と略す）に吸着されていると言われているが、一方では、微量ながらも無視できない量が水中に溶解しているというデータも示されている。従って水試料中のダイオキシン類定量にはそのような場合を考慮し、ろ過で分別した SS 分だけではなく、そのろ液についても抽出操作を行うというのが定法になっている。SS を分別したろ液を液液抽出で処理する方法は実績がある確実な方法であるが、試料量が多い場合には非常に大きな作業量とコンタミ低減のための労力が必要であり、これが固相抽出法が求められる所以である。

水中のダイオキシン分析についてはより低濃度を高精度に分析するニーズがますます高まってきており、それに伴いより多量の水試料の処理が必要となってきた。

本検討は、平成 9 年度に行った技術検討の延長線上にあるもので、操作フローが確立している現行フローをベースに、より多量の水試料にすぐに対応可能な実用的な処理フローを作ることを目的としたものである。すなわち本検討は、水試料に溶解しているダイオキシン類をあらかじめ試料に添加した固体（粉体）に吸着させ、以降の処理を SS 成分の処理のみに一元化することによって、処理フローを簡略化する方法の検討である。この方法はいわゆる固相抽出法のメリットの一つである現場サンプリングには不適であるが、ろ液の処理が不要となることから大幅に現行のフローを簡略化でき、実験室で比較的少量の水試料を取り扱うことができる。この方法は吸着材の選定がポイントとなるが、本検討ではダイオキシン類の吸着能が比較的高く、しかも脱着が比較的容易と考えられるグラファイトカーボンを選定した。

2)目的

水試料にグラファイトカーボンを添加して振とうした後ろ過し、固形分をソックスレー抽出するという水試料中ダイオキシン類の抽出方法について、ダイオキシン類の回収率が良好となるグラファイトカーボン量、ろ過条件等の検討を行うとともに、実液でのデータを取得してその可能性を明らかにする。

3)実験

(1)実験の概要

ダイオキシン類を含む水試料に粉末状グラファイトカーボンを添加して振とうを行った後、ガラスフィルターろ紙でろ過して固形分を分別し、固形分はソックスレー抽出、ろ液は液液抽出を行い、以降は定法に基づきそれぞれダイオキシン類を定量した。回収

率については、固形分中およびろ液中のダイオキシン量を個別に求め、添加したダイオキシン量との対比でそれぞれの回収率を計算するとともに、これをクリーンアップスパイクの回収率で補正することによって、グラファイトカーボン抽出工程の回収率を算出した。予備検討にはダイオキシン類を添加した純水を用い、グラファイトカーボン量、振とう時間、ソックスレー抽出時間等の条件について検討した。予備検討で条件を設定した後、実液で確認実験を行った。

(2)水試料

- ・蒸留水、あるいは所定量のダイオキシン類 (native) を添加した蒸留水
- ・実液 (^{13}C -ダイオキシン類標品を添加)

(3)実験装置

- a)容器：10 リットルステンレス容器
- b)吸着材：グラファイトカーボン Carbpak C (メッシュサイズ 60/80、SUPELCO)
- c)ろ過：
 - ・ろ紙：ガラスファイバーろ紙 GB-100R (保留粒子径 $0.6\mu\text{m}$ 、アドバンテック)
 - ・ろ過助剤：セライト Celite 545 AW (SUPELCO)、(トルエン洗浄したもの)
 - ・ろ過装置：吸引式ろ過装置

(4)実験手順

- ①10 リットルのステンレス容器に水試料を入れ、目的に応じて所定量のダイオキシン類 (native あるいは ^{13}C -標品) を添加して試料を調整
- ②粉末状グラファイトカーボンを添加 (水試料 1 リットルに対して 0.05g 又は 0.25g) して 30 分間 (あるいは 240 分間) 振とう
- ③ガラスフィルターろ紙 (必要に応じてろ過助剤としてセライト 10g 使用) で吸引ろ過
- ④ろ紙部はトルエンでソックスレー抽出 (16 時間あるいは 32 時間)、ろ液はジクロロメタンで液液振とう抽出 (ろ液に対して 10%のジクロロメタン)
- ⑤それぞれの抽出液に定法に基づいて内標 (^{13}C -17 種) を添加し、別々にクリーンアップした後、ダイオキシン類を定量

4)実験結果と考察

(1)模擬水試料を用いた回収率確認実験

所定量のダイオキシン類 (native 17 種) を溶解した純水を用いて、グラファイトカーボン量、振とう時間、ソックスレー抽出時間を変えた抽出実験を行い、これらの回収率への影響について調べた。実験条件および結果を表 4-4-9 に示す。

表4-4-9 グラファイトカーボン量、振とう時間、ソックスレー抽出時間の回収率への影響

実験 No.		RUN-1-1	RUN-1-2	RUN-2	RUN-3				
実験条件	水試料	純水 2リットルにダイオキシン (native) 17種を各 40pg 添加したもの (各 20pg/リットル)							
	グラファイトカーボン量	0.1g (0.05g/リットル)				0.5g (0.25g/リットル)			
	振とう時間	30分			240分		30分		
	ろ過	ガラス繊維-ろ紙							
	ソックスレー抽出時間	16時間		プラス 16時間		16時間			
分 析 結 果									
		固形分よりの回収率(%)	ろ液よりの回収率(%)	固形分よりの回収率(%)	ろ液よりの回収率(%)	固形分よりの回収率(%)	ろ液よりの回収率(%)	固形分よりの回収率(%)	ろ液よりの回収率(%)
	2,3,7,8-T ₄ CDD	93.3	2.5	3.3	—	90.9	4.2	91.4	3.3
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	92.8	ND	12.4	—	92.0	4.2	84.3	3.2
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	96.1	ND	ND	—	100.7	ND	96.2	ND
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	97.5	ND	ND	—	99.8	ND	101.2	ND
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	86.0	ND	12.0	—	93.3	ND	74.2	ND
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	102.7	ND	13.2	—	100.5	ND	105.4	ND
	O ₈ CDD	106.0	ND	15.4	—	109.0	ND	108.1	ND
	2,3,7,8-T ₄ CDF	93.9	2.7	ND	—	103.8	5.7	95.3	5.0
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	99.0	2.5	5.8	—	94.4	4.7	102.4	3.7
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	79.7	2.6	4.5	—	81.3	4.3	70.0	4.2
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	110.0	ND	ND	—	107.5	ND	107.0	ND
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	115.1	ND	ND	—	108.0	ND	114.9	ND
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	100.4	ND	ND	—	98.9	ND	104.0	ND
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	108.9	ND	9.9	—	99.1	ND	74.5	ND
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	122.2	7.0	12.9	—	103.4	ND	122.2	ND
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	122.2	ND	ND	—	117.2	ND	105.8	ND
	O ₈ CDF	104.6	ND	15.8	—	80.5	ND	119.2	ND
	平均値	101.8				98.8		98.6	

(注)・回収率は、クリーンアップスパイク補正した後のグラファイトカーボン抽出工程の回収率。

- ・GC/MS の定量下限値は、4,5-塩素化を 0.1pg、6,7-塩素化を 0.3pg、8 塩素化を 0.5pg とした。従って水試料中濃度に換算した定量下限値は、4,5 塩素化で 0.5pg/リットル、6,7 塩素化で 1.25pg/リットル、8 塩素化で 2.5pg/リットルとなる。

実験結果より以下のことが判った。

- ・グラファイトカーボン量：

0.05g/リットルと 0.25g/リットルではほとんど回収率に差が無かった。グラファイトカーボン量は 0.05g/リットルで充分と考えられる。

- ・振とう時間：

振とう時間 30 分と 240 分では差が見られず、いずれも回収率は良好であった。振とう時間 30 分で水中のダイオキシン類は充分グラファイトカーボンに吸着されたと考えられる。

- ・ソックスレー抽出時間：

16 時間ソックスレー抽出を行った後更に 16 時間抽出を行った場合、5～15%のダイオキシン類がさらに抽出された。このことは 16 時間では大部分が

抽出されているものの、若干抽出が足りない可能性があることを示している。
ソックスレー抽出時間についてはさらに検討が必要であると思われるが、本シリーズの検討については作業性を考慮して 16 時間とした。

以上の結果から、グラファイトカーボン量は 0.05g/リットル、振とう時間 30 分、ソックスレー抽出時間 16 時間を今後の検討の基本条件として設定した。

(2)実液を用いた確認実験

a 実液 A (処理水) を用いた実験

模擬液による実験で設定した抽出条件を用いて、2 種類の実液を用いた確認実験を行った。

溶解性ダイオキシン類が多い試料を想定して、ダイオキシン類濃度が低い実液 A (処理水) に native の 4~6 塩素化ダイオキシン 12 種を添加した試料を用い、実験を行った。実験の中で、ろ過の際に若干 SS 成分およびグラファイトカーボンの漏れが観察されたため、ろ過助剤としてセライトを使用したデータも取得した。実験条件及び結果を表 4-4-10 に示す。

表 4-4-10 実液 A (処理水) を用いた実験データ

実験 No.		RUN-4			RUN-5		
実験条件	水試料	実液 (処理水) 5 リットルに 4~6 塩素化 DXN (native) 12 種を各 200pg (40pg/リットル) 添加したもの					
	グラファイトカーボン量	0.25g (0.05g/リットル)					
	振とう時間	30 分					
	ろ過	グラファイトろ紙		グラファイトろ紙 +ろ過助剤 (セライト 10g)			
	ソックスレー抽出時間	トレン 16 時間					
分 析 結 果							
	固形分よりの回収率 (%)	ろ液よりの回収率 (%)	回収率の合計 (%)	固形分よりの回収率 (%)	ろ液よりの回収率 (%)	回収率の合計 (%)	
	2,3,7,8-T ₄ CDD	50.7	18.7	69.4	78.6	10.4	89.0
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	50.6	19.1	69.7	84.1	12.3	96.4
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	45.8	19.1	64.9	95.2	17.5	112.7
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	46.9	19.1	66.0	87.5	14.6	102.1
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	50.0	18.8	68.8	81.3	11.8	93.1
	2,3,7,8-T ₄ CDF	47.5	24.1	71.6	85.9	13.8	99.7
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	53.7	18.0	71.7	82.5	11.0	93.5
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	82.4	22.5	104.9	76.2	11.3	87.5
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	45.9	23.9	69.8	84.8	12.8	97.6
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	44.6	21.1	65.7	84.8	10.8	95.6
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	41.5	18.2	59.7	78.4	12.5	90.9
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	44.2	17.3	61.5	84.8	9.2	94.0
	平均	50.3	20.0	70.3	83.7	10.4	94.1

実験結果より以下のことが判った。

- ・グラスファイバーろ紙単独の場合ダイオキシン類の回収率は低かった。これはろ過時に SS 成分がろ液側へ漏れることによりろ液の液液抽出における抽出率が低下したため、回収率が低下したものと推定された。
- ・ろ過時の漏れを防ぐためろ過助剤としてセライトを使用した場合には、回収率は比較的良好となった。この場合でもろ液からは 10%前後ダイオキシン類が検出され、純水にダイオキシン類標品を添加した実験に比べて、グラファイトカーボンへのダイオキシン類の吸着が低下していることが示唆された。

b.実液 B（処理水）を用いた実験

a とは別の実液（処理水）を用いて実験を行った。今回は native のダイオキシン類は添加しなかった。ろ過での漏れの影響を無くするためろ過助剤（Celite-545AW）を使用した。また、コンタミの程度を把握するため、操作ブランクとして純水 10 リットルを用いて同様の操作を行った。グラファイトカーボン処理工程の回収率を確認するため、グラファイトカーボン処理前の試料水に ^{13}C -標品 3 種（ ^{13}C -1,2,3,4,7,8- H_6CDD 、 ^{13}C -1,2,3,7,8,9- H_6CDD 、 ^{13}C -2,3,4,6,7,8- H_6CDF ）各 20pg/リットルを添加した。

実験条件および結果を表 4-4-11 に示す。

この結果より、ろ液より検出されたダイオキシン類量は固形分のそれよりもかなり低く、回収率はかなり高い値（86%以上）であること、またグラファイトカーボン処理工程の回収率を示す ^{13}C -標品も比較的高い回収率（3 種の平均で 88%）であることが判った。

操作ブランクでは、 T_4CDDs 、 P_5CDFs 、 O_8CDF でわずかに検出された。

表4-4-1 1 実液B (処理水) を用いた実験データ

実験 No.		RUN-6	RUN-7			
実験条件	水試料	実液 (処理水) 10 リットル	純水 10 リットル			
	添加標品	¹³ C-標品 3 種 (¹³ C-1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD, ¹³ C-1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD, ¹³ C-2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF) 各 200pg (20pg/リットル)				
	グラファイトカーボン量	0.5g (0.05g/リットル)				
	振とう時間	30 分				
	ろ過	ガラスファイバー紙 + ろ過助剤 (セライト 10g)				
	ソックスレー抽出時間	トロン 16 時間				
分 析 結 果						
	固形分よりの DXN 濃度換算 (pg/リットル)	ろ液よりの DXN 濃度換算 (pg/リットル)	固形分の DXN 濃度割合 (%)	固形分よりの DXN 濃度換算 (pg/リットル)	ろ液よりの DXN 濃度換算 (pg/リットル)	固形分の DXN 濃度割合 (%)
2,3,7,8-T ₄ CDD	1.3	ND(<0.2)	>86	ND(<0.2)	ND(<0.2)	-
T ₄ CDDs	410	1.2	100	0.3	ND	-
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	8.2	ND(<0.2)	>97	ND(<0.2)	ND(<0.2)	-
P ₅ CDDs	190	ND	100	ND	ND	-
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	18	ND(<0.5)	>97	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	30	ND(<0.5)	>98	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	26	ND(<0.5)	>98	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
H ₆ CDDs	430	ND	100	ND	ND	-
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	380	0.60	100	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
H ₇ CDDs	660	0.60	100	ND	ND	-
O ₈ CDD	930	3.0	100	ND(<1.0)	ND(<1.0)	-
Total PCDDs	2,600	4.8	100	0.3	ND	-
2,3,7,8-T ₄ CDF	3.6	ND(<0.2)	>94	ND(<0.2)	ND(<0.2)	-
T ₄ CDFs	140	1.7	99	ND	ND	-
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	11	ND(<0.2)	>98	ND(<0.2)	ND(<0.2)	-
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	13	ND(<0.2)	>98	ND(<0.2)	ND(<0.2)	-
P ₅ CDFs	180	1.2	99	0.4	ND	-
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	23	ND(<0.5)	>97	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	23	ND(<0.5)	>97	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	7.9	ND(<0.5)	>94	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	42	ND(<0.5)	>98	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
H ₆ CDFs	260	ND	100	ND	ND	-
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	170	ND(<0.5)	>99	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	29	ND(<0.5)	>98	ND(<0.5)	ND(<0.5)	-
H ₇ CDFs	320	ND		ND	ND	-
O ₈ CDF	170	1.0	99	1.0	ND(<1.0)	-
Total PCDFs	1,100	3.9	100	1.4	ND	-
Total PCDDs + Total PCDFs	3,700	8.7	100	1.7	ND	-
13C-回収率 (%)						
¹³ C-1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	89.4	3.0	97	80.8	0	100
¹³ C-1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	89.7	5.5	94	80.3	2.9	97
¹³ C-2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	83.3	4.6	95	86.0	1.1	99
¹³ C-平均値	87.5	4.4	95	82.4	1.3	98

(3) グラファイトカーボンのコンタミ量の確認

本方法ではグラファイトカーボンの使用量は試料水の量に比例するため、グラファイトカーボンに微量のダイオキシンによる汚染があった場合には試料水量が多くなるに従って影響が大きくなっていくことになる。そこでグラファイトカーボンのコンタミ量を調べるとともに、ソックスレー抽出による洗浄でどの程度除けるかについて調べた。方法は、グラファイトカーボン 10g（水 200 リットルに使用する量に対応）についてトルエンによるソックスレー抽出を 2 回行い抽出されたダイオキシン量を定量する方法とした。同時にこの操作の操作ブランクも測定した。結果を表 4-4-12 に示す。

表 4-4-12 グラファイトカーボンのコンタミ量の分析結果

実験 No.		RUN-8-1	RUN-8-2	RUN-8-3 操作ブランク
実験 条件	グラファイトカーボン量	10g		無し
	ソックスレー抽出時間	16 時間	+ 16 時間	16 時間
	抽出溶媒	トルエン		
分析結果				
	検出された DXN 量 (pg)	検出された DXN 量 (pg)	検出された DXN 量 (pg)	検出された DXN 量 (pg)
2,3,7,8-T ₄ CDD	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)
T ₄ CDDs	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)
P ₅ CDDs	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
H ₆ CDDs	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
H ₇ CDDs	ND	ND	ND	ND
O ₈ CDD	ND(<1.0)	ND(<1.0)	ND(<1.0)	ND(<1.0)
Total PCDDs	ND	ND	ND	ND
2,3,7,8-T ₄ CDF	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)
T ₄ CDFs	ND	ND	ND	ND
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)	ND(<0.2)
P ₅ CDFs	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
H ₆ CDFs	ND	ND	ND	ND
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.9	0.5	0.8	0.8
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)	ND(<0.5)
H ₇ CDFs	1.5	0.5	0.8	0.8
O ₈ CDF	1.6	1.6	1.2	1.2
Total PCDFs	3.1	2.1	2.0	2.0
Total PCDDs + Total PCDFs	3.1	2.1	2.0	2.0

(注) グラファイトカーボンは開封直後のものを使用した。

このデータから、グラファイトカーボンのトルエン抽出液から微量の 7 塩素化及び 8 塩素化 PCDF (定量下限の 1.2~3 倍) が検出されたものの、操作ブランクからもほぼ同量が検出されているためそれを差し引くと、グラファイトカーボン中のコンタミ量は ND (4 塩素化体換算で 0.2pg/g 以下) と考えられ、10g 程度の使用では無視できる量であると判断した。

(4)種々の実液を用いた回収率確認実験

実液中ダイオキシン類濃度の定量に本方法を適用し、実験 b と同様にグラファイトカーボン添加抽出の前に 3 種の ^{13}C -標品を添加することによって、グラファイトカーボン処理工程の回収率を調べた。結果を表 4-4-13 に示す。

表 4-4-13 種々の実液でのグラファイトカーボン添加抽出工程の回収率

試料 No.	回 収 率 (%)				
	標品 A	標品 B	標品 C	3 種の平均値	CV 値
1	80	75	70	75	6.7
2	83	80	69	77	9.5
3	76	77	70	74	5.1
4	92	91	85	89	4.2
5	88	85	77	83	6.8
6	99	91	85	92	7.7
7	94	82	72	83	13.3
8	97	89	77	88	11.5
9	97	94	78	90	11.4
10	96	84	75	85	12.4
11	89	79	84	84	6.0
12	98	92	81	90	9.5
13	75	81	91	82	9.8
14	86	81	95	87	8.1
15	94	95	97	95	1.6
16	112	129	97	113	14.2
17	88	91	95	91	3.8
18	85	88	77	83	6.8
19	89	101	94	95	6.4
20	98	94	93	95	2.8
21	99	96	87	94	6.6
22	84	90	113	96	16.0
23	64	71	65	67	5.7
24	93	91	104	96	7.3
25	92	75	92	86	11.4
26	105	101	105	104	2.2
27	83	84	69	79	10.7
平均値	90	88	85	88	8.1
CV 値	11	13	15	11	46

(注)・標品 A : ^{13}C -1,2,3,4,7,8- H_6CDD 、標品 B : ^{13}C -1,2,3,7,8,9- H_6CDD 、標品 C : ^{13}C -2,3,4,6,7,8- H_6CDF

表 4-4-13 のデータより、全 29 試料のうち、回収率がやや低いサンプルが 5 点 (試料 No.1, 2, 3, 23, 27) あるものの、その他は比較的良好な回収率であり、本方法が充分実液に適用できることが判った。回収率が低い試料についての原因は特定できなかった

が、液性の違いによって回収率が変動することも考えられるため、今後データを蓄積して吟味していきたい。

5)まとめ

水試料にグラファイトカーบอนを添加して振とうした後にろ過し固形分をソックスレー抽出するという水試料中ダイオキシン類の抽出方法について、模擬水、実液を用いた実験を行い、その可能性を調べた。

グラファイトカーบอน量 0.05g/リットル、振とう時間 30 分、ソックスレー抽出 16 時間で比較的良好な回収率が得られ、それぞれの条件の最適化が必要であるものの基本的には実液に適用できる処方であることが判った。

本方法では試料量に比例して吸着剤であるグラファイトカーบอน量が増えるため、グラファイトカーบอน中のコンタミの有無の確認が重要であるが、分析の結果からは ND（4 塩素化体で 0.2pg/g 以下）であり、10g 使用の場合（試料水 200 リットルに対応）でもコンタミ量は問題ないレベルであった。

本方法を実液に適用してグラファイトカーบอน処理工程の回収率を調べた結果、いくつか回収率が低い試料が見られたものの、全体的には比較的良好な回収率であったため、おおむね実液でも問題がないことが確認できた。操作ブランク値の低減は今後の課題である。

以上