

(3) 逆相高速液体クロマトグラフィーによるピリチオンの分析

FERIOLI V et.al. ; *Chromatographia* VOL.40 NO.11.12 , 669-673(1995)

(要旨)

シャンプー試料に硫酸銅溶液を加えて亜鉛ピリチオンを安定な銅錯体としたのち、Lichrospher 100 R・18カラム、移動相にアセトニトリル／リン酸塩緩衝溶液 (pH7) を用いて分析を行なった。回収率は98%で、共存成分による妨害ピークも認められなかった。

(4) 銅キレート形成に基づくふけ防止剤中のジンクピリチオンの高速液体クロマトグラフ分析

NAKAJIMA K et.al. ; *J Chromatogr* VOL.502 NO.2 , 379-384(1990)

(要旨)

高速液体クロマトグラフィーによるふけ防止調剤のジンクピリチオンの(ZPT)の簡単で迅速な定量法を開発した。試料中のZPTは硫酸銅溶液との混合により安定な銅(II)錯体に転換し、クロロホルムで抽出する。HPLCは移動相にメタノール・水(3:2)、紫外検出に320nmを用いてNucleosil 5 C18カラムより行なった。ふけ防止の調剤がされていない4種のシャンプーに1.0%のZPTを加え、分析した結果、回収率98-100.6%、CVは0.8-2.0%であった。

(5) 順相液体クロマトグラフィーによるヘアケア製品中ジンクピリチオンの定量

FENN R J et.al. ; *J Liq Chromatogr* VOL.11 NO.16 , 3403-3413(1998)

(要旨)

試料シャンプー。試料を十分浸透して10mM硫酸銅溶液を添加し、Iを銅錯体に変換後塩化メチレンにより抽出する。カラムは μ Porasil(300×3.9mm 内径)、移動相は0.25%イソプロピルアルコール／塩化メチレンの勾配溶離法を用いて分離し、UV254nmにより検出。この条件により、Iと数種の不純物が良好に分離した。迅速、特異的、正確かつ高精度な方法

3. 2. LC/MSによる水中のジंकピリチオン定量に関する検討(現状の試案の検討)

(1) ジンクピリチオン (ZnPT) 定量法確立の必要性

近年、GC/MS分析の困難な不揮発性化合物や加熱に対し不安定な化合物の定量に関してLC/MS分析法が注目を集めている。LC/MS分析は環境分析においてはまだ応用例が少なく、その分析手法の確立およびデータベースの蓄積が必要とされている。そのような中でジンクピリチオンは環境庁の定めた要調査項目に指定されており、その分析方法の確立やノウハウの蓄積が急務とされている。このような事情から本検討においてはLC/MS分析法に関し、その目的化合物としてジンクピリチオンを選択した。

(2) LC/MSの移動相の効果(メタノール系とアセトニトリル系)

現状の試案の測定条件例ではアセトニトリル/酢酸アンモニウム水溶液が用いられている。しかし、ZnPT; 100 ppb (SIR=316: CuPTに変換して測定)でメタノール系はアセトニトリル系の10倍以上の感度がある(図1および2)。これは、アセトニトリル系では[M+H]⁺イオンが形成されにくくなっているためと考えられる。試案の例においてアセトニトリルを用いた明確な理由は不明だが、ZnPTの変換物であるCuPTがアセトニトリルに対し比較的溶解性が高いことがまず考えられる。しかし、分析対象となる環境水試料中の濃度範囲においてはメタノール系でも溶解度の問題はなかった。アセトニトリル系を使用する別の理由としては機器メーカーの相違によるハードの違いがあるが、これについては現状では確かめることができなかった。

(3) 検量線の直線性

試案に記載されている検量線用標準液の濃度範囲である10~500 ng/mlの範囲では検量線は上に凸の曲線となった(図3および4)。直線範囲はメタノール系、アセトニトリル系共に~100 ng/ml程度である。また、両者の検量線を比較するとメタノール系ではCuPT標準品で作成した検量液のプロット(図5中の△印)と比較的一致しているのに対し、アセトニトリル系ではCuPT標準品のプロットよりも下方に位置している。すなわち、アセトニトリル系移動相ではZnPTからCuPTへの変換率が低下しているか、あるいは変換物のCuPTが首尾良く[M+H]⁺の擬分子イオンになっていない可能性がある。いずれにせよ標準品のCuPTに対するレスポンスの一致性の点からもメタノール系移動相の使用が適当と思われる。

(4) ZnPTからCuPTへの変換

図6および7は各濃度のZnPT標準品をメタノール系およびアセトニトリル系移動相にて分析し、ZnPTおよびCuPTそれぞれをモニターしたクロマトグラムである。メタノール系およびアセトニトリル系共に1~2 ppmの濃度でZnPTのCuPTへの

変換がほぼ全て行われてしまうように見受けられる。従って、前章ではアセトニトリル系においては変換が首尾良く行われない可能性も指摘したが、むしろ変換物のCuPTの[M+H]の擬分子イオンが生成されないことの方がアセトニトリル系における感度低下およびCuPT標準品とのレスポンスの相違の原因の大部分を占めている可能性が高いと思われる。

(5) 添加回収試験結果

表1. ZnPTの添加回収実験結果*

	ガラス器具処理方法	回収率(%、N=3)
1	未処理	18.7
2	濃硝酸で洗浄のみ	15.5
3	濃硝酸に浸漬**	72.5

* ミリQ水250mlにZnPT250ngを添加

** 6日間浸漬

まず最初にガラス器具の洗浄方法について検討した。試案の通りに濃硝酸に一昼夜以上浸漬しなければ、満足な回収率は得られなかった。また、今回は透明なガラス器具を使用した。濃硝酸への浸漬をしっかりと行えば、褐色のものを用いなくても問題はないと思われる。非ガラス製の器具（ポリマー製等）の検討は行わなかったが、非ガラス製を使用する際には、ポリマーの可塑剤溶出等の予備検討を十分行う必要がある。

(6) ZnPT分析の実施例

ごみ集積場の浸出水についてZnPT分析を行った。試料水250mlをジクロロメタン25mlで2回抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥後、エバポレーターで乾固直前まで溶媒を飛ばした。これにアセトニトリル1mlを加え、300 μ Lまで濃縮し、分析に供した。LC/MS分析はメタノール系移動相で行った。検量線はZnPTとCuPTの標準品の濃度曲線で一致する部分(5~100ppb)を用いた。なお、実サンプル分析前に精度管理を行い、目標検出下限値である0.02 μ g/Lが達成できることを確認した。また、用いた器具は濃硝酸で浸漬処理した通常の透明ガラス器具である。サンプルの分析結果のクロマトグラムを図8に示す。ZnPTと思われるピークは検出されなかった。

(6) 試案と本検討におけるLC/MS分析条件の比較

本検討で用いたLC/MS分析の条件と試案に記載されている条件の比較を表2に示す。

表2. 試案と本検討におけるLC/MS分析条件の比較

		試案	本検討
装置		HP1100 Series LC/MSD	LC: alliance 2690 (Waters) MS: ZMD (Micromass)
HPLC	カラム	Inertsil C4 (4.6 x 150 mm, 5 μ m)	Inertsil C4 (4.6 x 150 mm, 5 μ m)
	移動相	A: アセトニトリル B: 2mM AcONH ₄	A: メタノール B: 2mM AcONH ₄
	分離条件	0~10分 A液(20→95%) 10~15分 A液(95~100%)	0~10分 A液(20→95%) 10~15分 A液(95~100%) 15~20分 A液(100%)
	カラム温度	40°C	40°C
	注入量	20 μ L	20 μ L
MS	イオン化法	ESI+	ESI+
	モニタイオン (CuPT)	316(定量用)	316(定量用)
		318(確認用)	318(確認用)

(7) 今後の課題

- ・器具の前処理過程の簡略化を視野に入れた、ZnPTの前処理における非ガラス製器具使用の可能性検討
- ・マトリックスの影響を考慮に入れたLCの分離条件検討
- ・APCIなど他のイオン化法検討も視野に入れた、さらに感度を向上させるMSのイオン化条件の検討

(8) 参考文献

平成11年度 要調査項目等調査マニュアル、p 34-46、環境庁

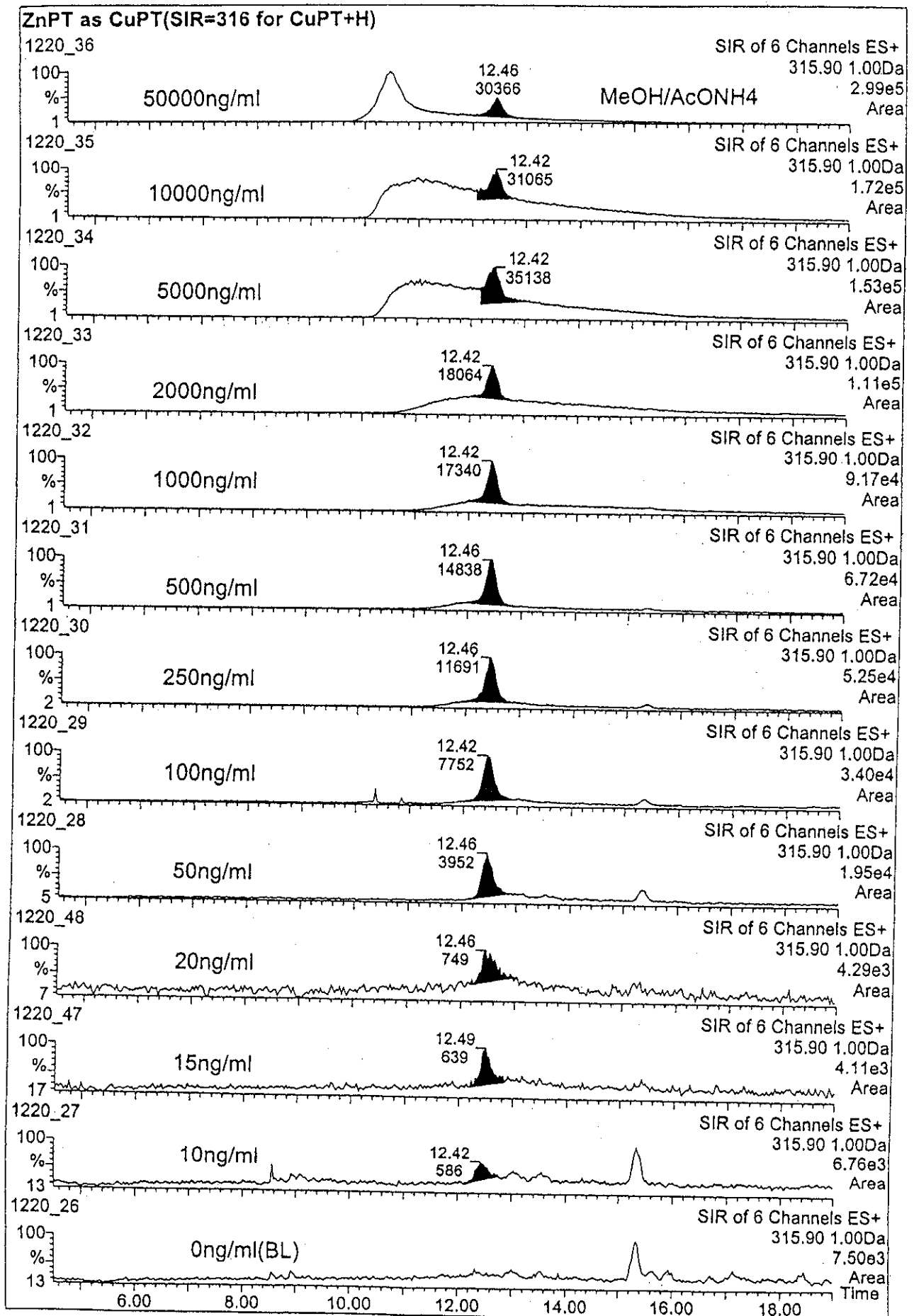


図1. メタノール系移動相の SIR クロマトグラム

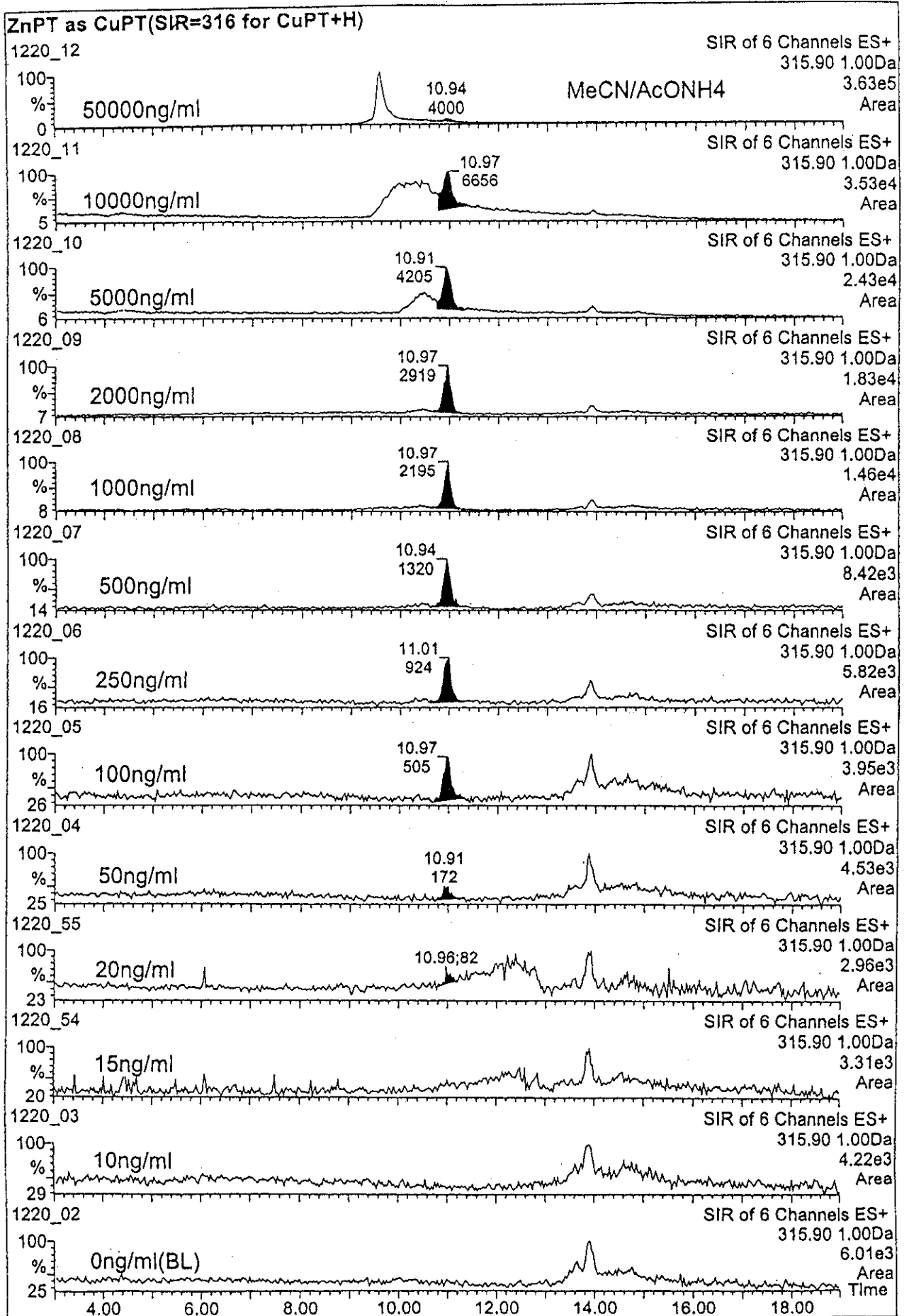


図2. アセトニトリル系移動相の SIR クロマトグラム

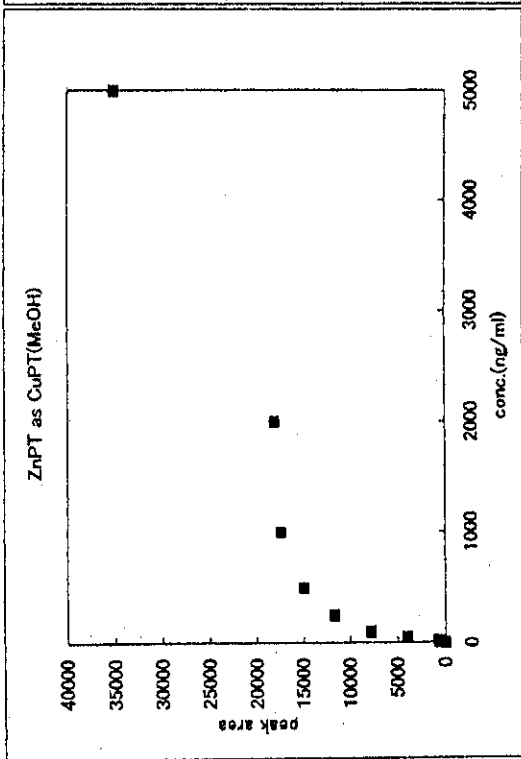
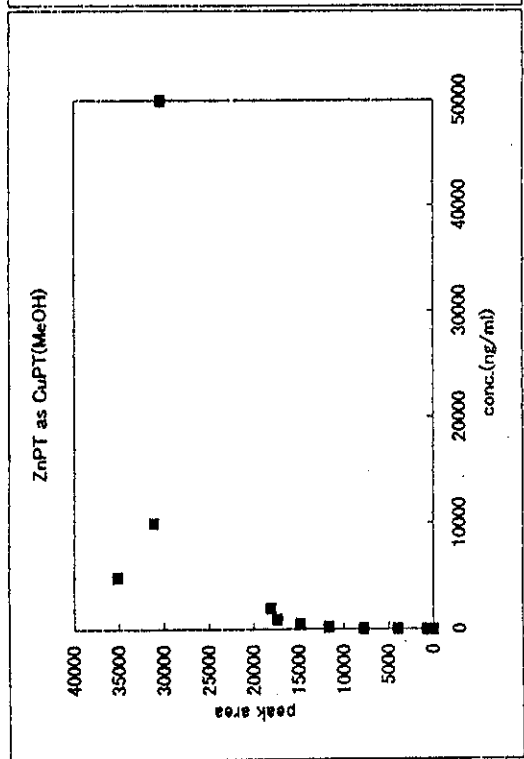
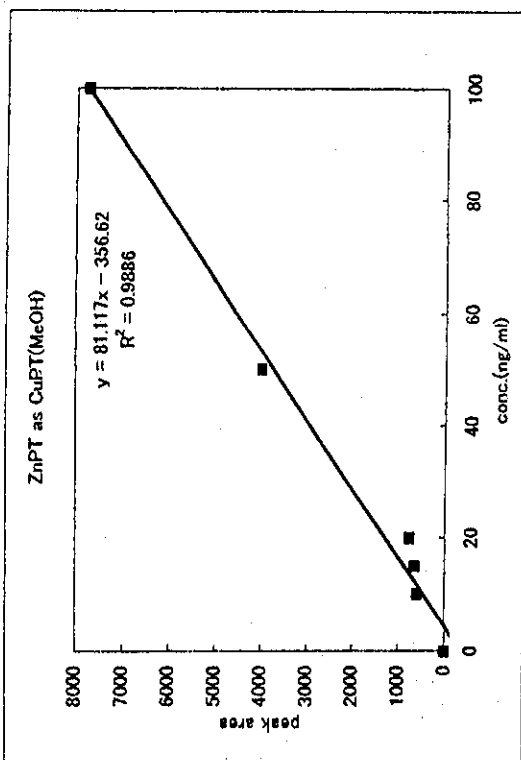
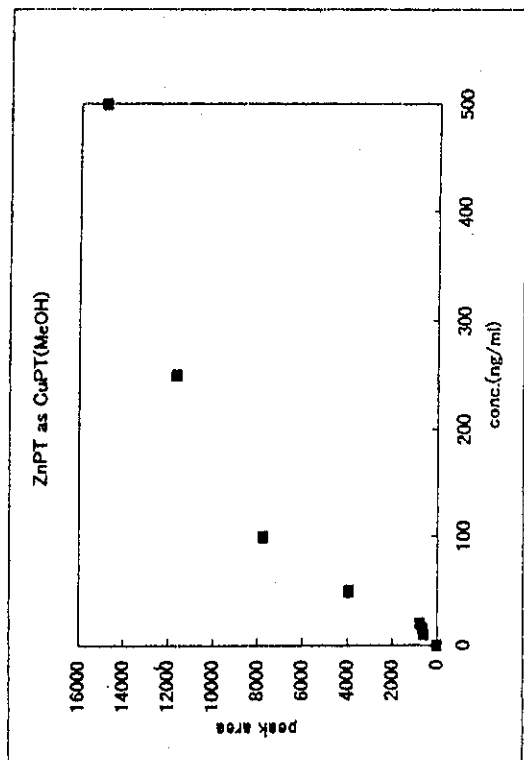


図3. メタノール系移動相のZnPT検量線

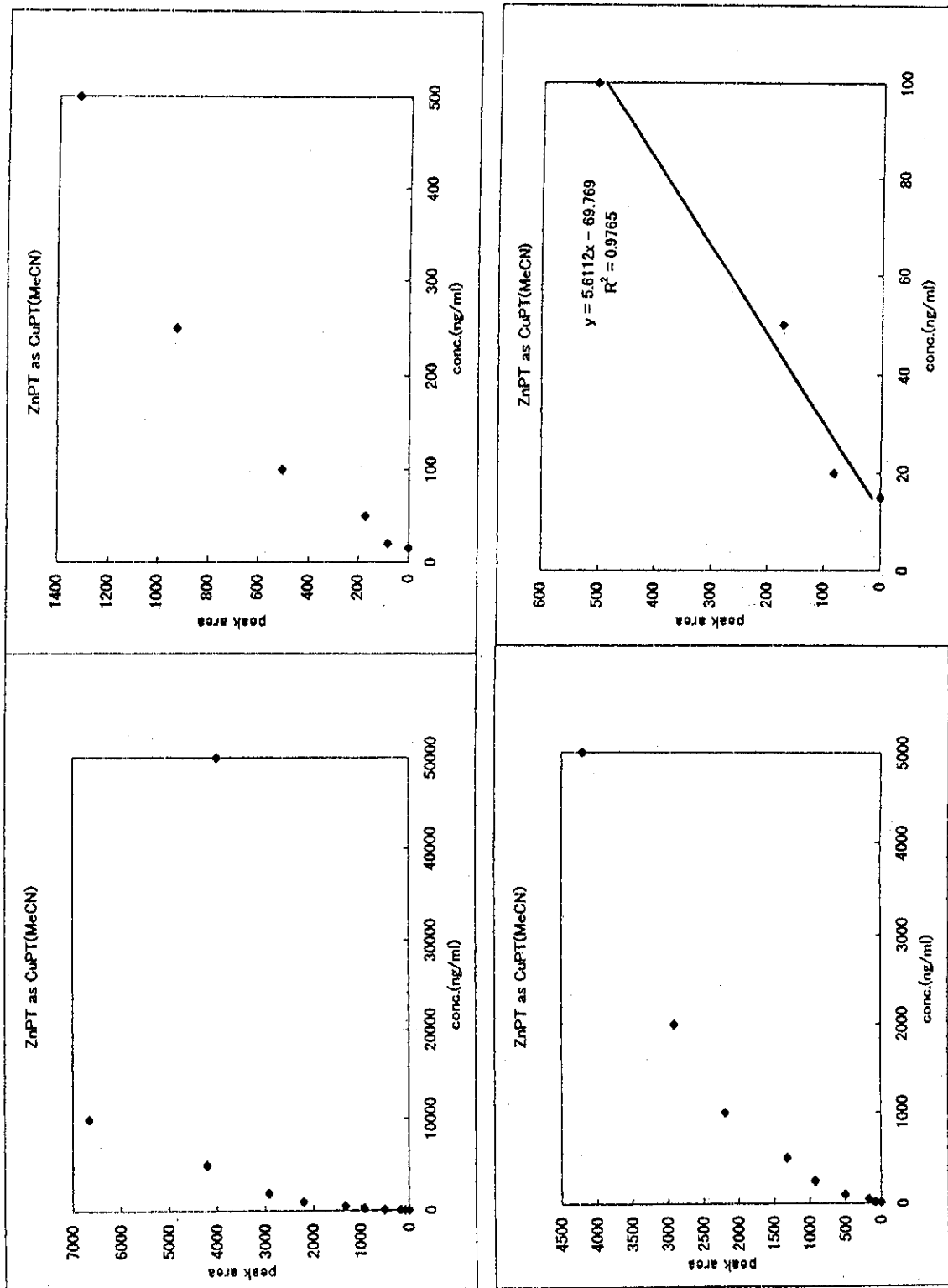


図4. アセトニトリル系移動相の ZnPT 検量線

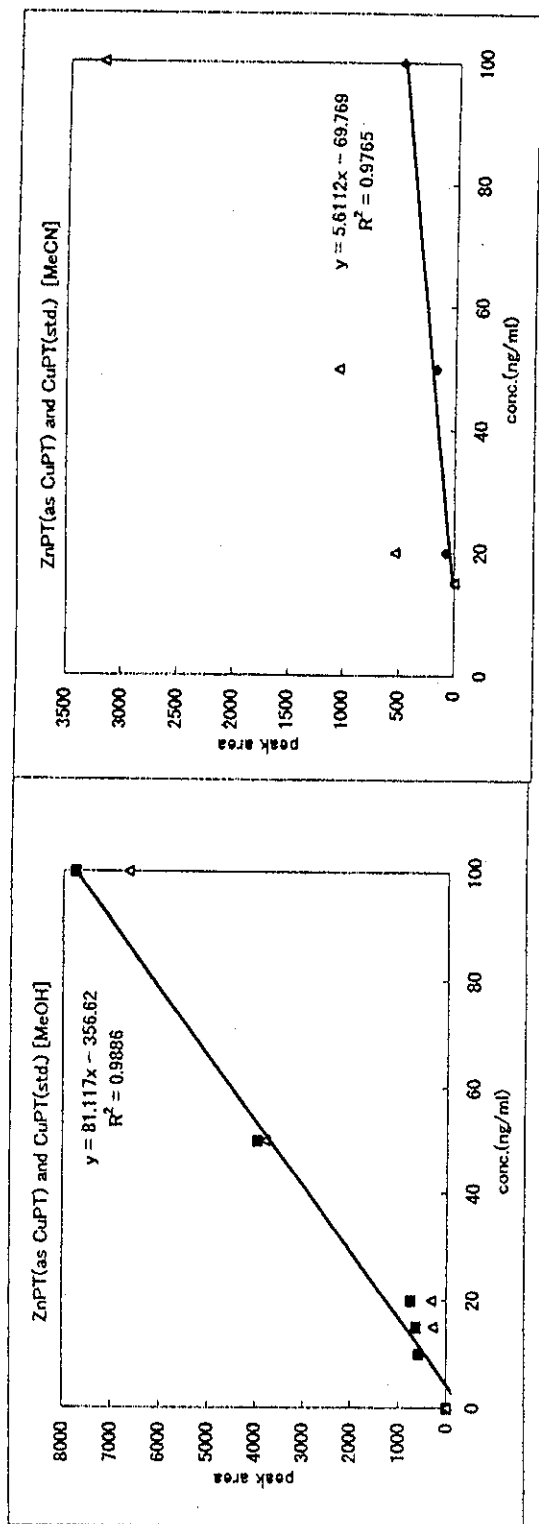


図5. ZnPTとCuPTの応答性 (左: MeOH系移動相、右: MeCN系移動相)

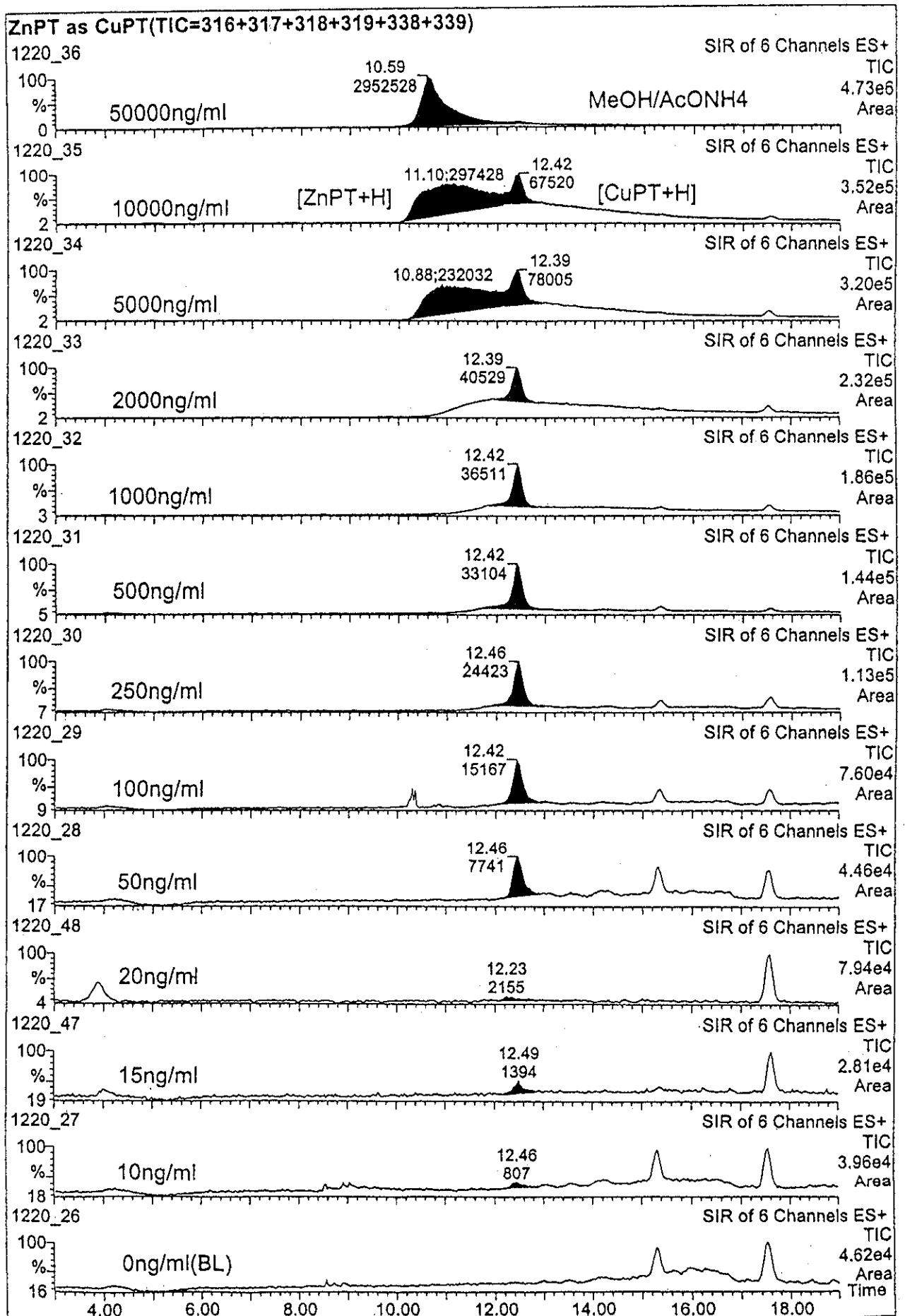


図6. メタノール系移動相における TIC クロマトグラム

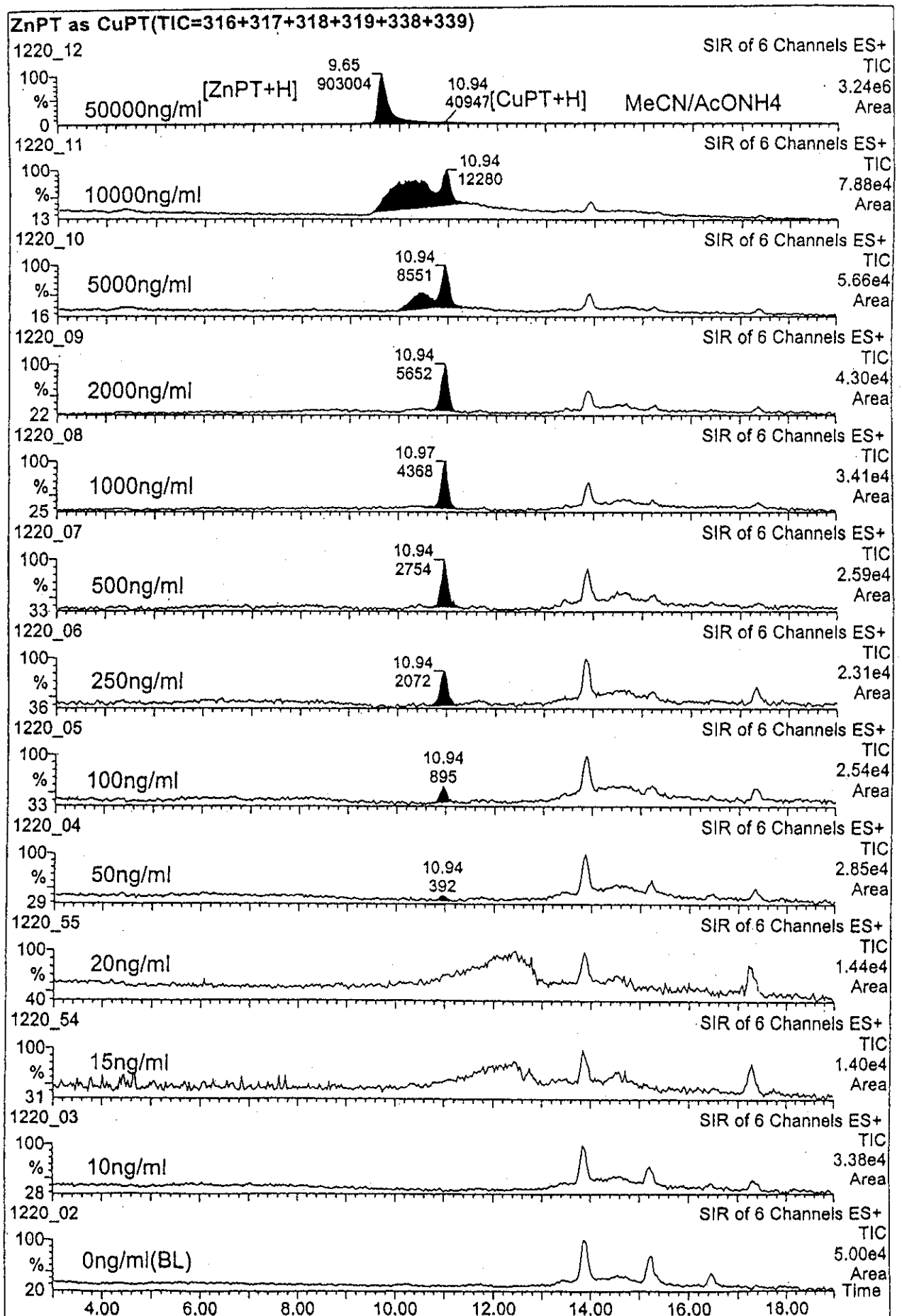


図7. アセトニトリル系移動相における TIC クロマトグラム

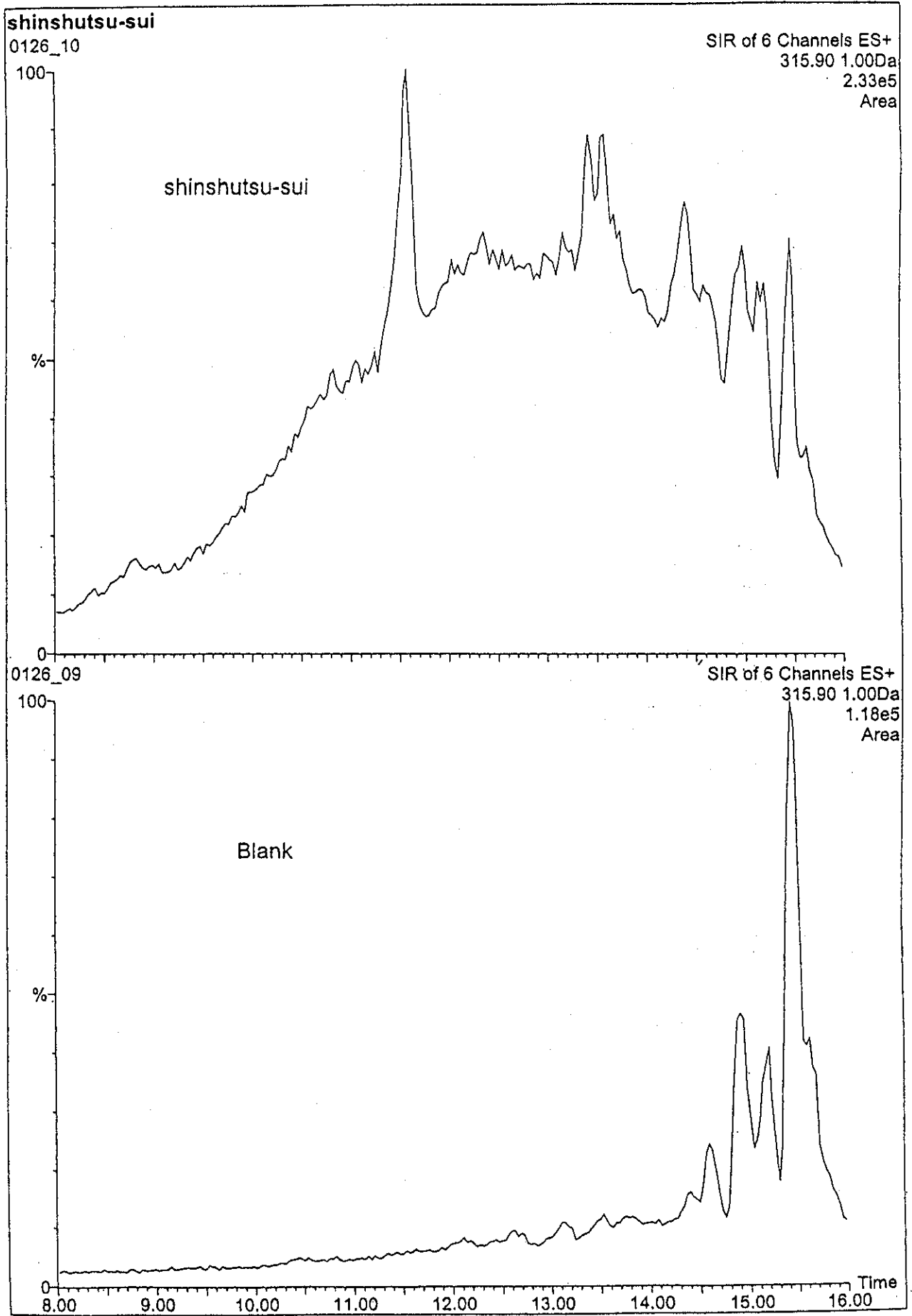


図 8. 浸出水抽出液のクロマトグラム

2-6. まとめ

廃棄物取扱いにおける事故例が多い硫化水素ガス中毒に関連してその発生源となる廃棄物中の硫黄の含有量及び混触反応性硫化物の迅速分析方法を検討した結果、廃棄物中硫黄含有量の分析方法としてポンベ式質量法で試料の前処理を行い、ICP 発光分光分析法 (ICP-AES) で硫黄をカルシウムの分光干渉を補正して分析する方法が多様な試料への汎用性が高く迅速分析方法として適すると考えられた。又、混触反応性硫化物の分析方法として米国 EPA SW846 法に準じた改造型ガス発生装置による硫化水素の分析方法を検討した結果、廃棄物の組成への応答が实际的であり、危険性評価に有用な方法と考えられた。

重金属の迅速分析方法に関し、作業環境中の重金属の種類と量を現地で簡便にモニタリングする手法としてエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (ED-XRF) による定量分析の可能性を検証した結果、ハイボリュームエアサンプラーにて試料捕集後、ニススプレーで試料固化して蛍光 X 線分析する方法で、目標定量下限値 (作業環境管理濃度又は TLV-TWA 値の 1/10) 付近の金属量では粉塵量が少々振れても ICP-AES 測定と比較的良く合う結果が得られ感度に問題なく、大気中重金属類の定性分析に使用が可能であることが確認できた。さらにローボリュームエアサンプラーにても同様の結果を確認し、捕集ろ紙ロール化による短時間間欠連続分析が基本的には可能である事が判った。

揮発性有機化合物の迅速分析方法に関し、各種産廃汚泥中の揮発性有機化合物を簡便迅速に測定する新しい手法として、ヘッドスペース法と長光路赤外分光分析法の組み合わせによる分析方法についてベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンを分析対象にして模擬試料での基礎的な検討を行った結果、各極大赤外吸収波長は分離しており、大気中の水蒸気、二酸化炭素の赤外吸収スペクトルの影響を受けず、濃度と極大吸収波長域吸光度の相関も良好で、数分以内の測定が可能と判った。今後、共存物質の影響、前処理法、測定条件の検討がさらに必要であるが、簡易迅速な定量分析の可能性が期待出来る方法である事が判った。

残留性有機化合物の分析方法に関し、廃油試料中 PCB s の GPC と HPLC によるクリーンアップ法を検討した結果、GPC 法で大半の油状物質と硫黄の効率的な除去が可能と判った。多環芳香族類の分離については HPLC 法が有効と判ったがさらに前処理法の検討が必要である。又ブランク低減対策にクリーンドラフトの効果が大きい事が確認できた。さらに、新しい分析手法として環境庁の要調査項目に指定されているジंकピリチオン (ZnPT) の LC/MS 分析法を検討した結果、移動相としてはメタノール系が適当と考えられる結果が得られた。ごみ集積場浸出水の分析では ZnPT は検出されなかったが、さらに分析条件について検証が必要である。

第3章 ダイオキシン類測定新マニュアルの検討

3-1 目的

ダイオキシン類の測定については、平成9年2月に「ダイオキシン類測定標準法」が改訂され、その後、環境庁からも有害大気汚染物質調査マニュアルをはじめ種々の媒体の調査マニュアルが出されている。ダイオキシン類と共にコプラナー PCB についても国際的にダイオキシン類と同様に扱われはじめ、排出実態の調査及び対策が必要となり、本委員会においても、平成9年度にコプラナー PCB を含む標準測定分析マニュアル(案)を提出した。これをもとに後の環境庁有害大気汚染物質マニュアル等各種マニュアル及び平成11年9月制定の JIS0311[排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法]等に採用されている。現在各種マニュアルとの整合性についても検討評価が必要となってきた。一方、調査対象としては、焼却施設のみならずその周辺環境影響実態調査も含め各種試料の調査方法の確立が必要である。

本研究ではこの新マニュアルの検討に関して、ダイオキシン類測定分析の新たな知見を得るための検証を行うことを主眼としている。

ダイオキシン類の調査、測定分析結果に関しては、極めて低いレベルの数値を扱うため、分析データには客観性が求められ、方法論的な検討や、要求事項について十分に検討し押さえておくことが必要である。また、そのデータの精度管理や品質管理には十分に注意を払う必要がある。今後もダイオキシン類の分析技術の進歩や分析機器の高度化により、一定期間ごとに本マニュアルが見直されることが望ましいのは言うまでもない。

3-2 実施経過と内容

1) 平成9年度報告内容(概要)

一昨年度の報告においては、欧米および国内の分析方法の文献調査並びに参画各社の分析方法を比較検討した。米国のような分析操作の詳細に至るまで規定したものに對し、カナダ・ヨーロッパのような詳細を規定せず要求事項が満足される方法であればどのような方法でもよいといったものは、ここ数年来分析機関の認定システムが整備され分析の QA/QC のシステムが確立してきたため、標準法を詳細に規定しなくても分析値の信頼性を確保することが可能になったことと関連があり、改良法や新しい方法を受け入れやすくする方向性、およびその方法の妥当性が認められれば採用される方向性がみられる。

マニュアルに関する測定法の検証として、まず GC-MS 分析の精度評価として、低濃度標準溶液を GC-MS で5回分析した結果から標準偏差を求め、その3倍を検出下限値、10倍を定量下限値として示した。その結果、装置の定量下限値は四～五塩化物で0.05～0.54ng/ml、六～七塩化物で0.14～.37ng/ml、八塩化物で0.16～0.73ng/mlであった。

6機関による飛灰試料の分析所間精度の評価を行ったが、結果は良好で分析所間精度評価の結果、各異性体濃度に関しては変動係数で4.1～22.9%、同族体濃度で5.3～22.9%、TEQ濃度では5.1%であり、良好な結果であり、概ね20%以内であった。

さらに排ガスについてもサンプリングの再現性（二重測定）の精度が確認された。測定した排ガスの濃度範囲は 0.2~4.1ng-TEQ/m³N であったが、2重測定の標準偏差は異性体で 2.2~21.3%であり、同族体では 2.7~13.5%であった。また Total TEQ では 4~6.5%であった。

2) 平成10年度報告内容(概要)

昨年度は実際の運用面で生じた問題点の列挙とその対策案と評価を行い、以下の点を挙げた。試料採取時における問題として①ろ紙捕集部の温度制御の注意点、②配管材質に関する比較検討（特にテフロンによる吸着）、③低濃度レベルのダイオキシン類採取に置ける注意事項、④採取方法や吸着剤の比較検討。その他、分析全般に渡る要求事項と許容範囲の具体的詳細な明文化。分析の最終結果確定に至る二重チェックシステム案。特に低濃度試料の測定精度実質的な限界として排ガスでは現行のマニュアルで扱える TEQ レベルは概ね 0.01ng-TEQ/m³N 程度までであり、さらに最新の施設や実験施設ではさらに定量下限値を下げる必要があること。試料採取ガス量に限界がある場合には、濃縮倍率を上げることである程度対応可能であること。また長期間の連続モニタリング法の開発も必要であることをあげた。

3) 平成11年度の実施内容

今年度は「ダイオキシン類対策特別措置法」の施行に伴う大気排出基準、水質排出基準及びばいじん等の処理基準の設定に応じた対応の必要性を検討した。特にばいじん等については採取方法を中心に別途案を作成し、厚生省告示第6号「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法」とされた。毒性等量（TEQ）の算出方法としては今後 WHO-TEF (1998) を用いることで統一化されたが、I-TEF と WHO-TEF による差の比較検討データの集約。さらに、特にコプラナー PCB 分析における注意点、例えば汚染源調査として実験室内や試薬のブランクレベル低減対策、分析方法における注意点等について検討した。また、排ガスのダイオキシン対策として活性炭噴霧した飛灰が多くなることを考慮し、活性炭噴霧した飛灰からの抽出効率の評価試験を実施した。

さらに新たな知見を得る事を目的に、標準溶液及び飛灰を対象とした PCDD, PCDF とコプラナー PCB 分析のクロスチェックを行った。特に分析機関のばらつきや再現性（二重測定）等も含めた評価、さらに国際クロスチェック等との比較評価も行い、誤差要因について検討した。

その他、廃棄物処理場周辺環境におけるダイオキシン類及びコプラナー PCB の調査方法の確立として、基本的には環境庁の各種媒体のダイオキシン類調査マニュアルを参考とし、大気採取方法についてはハイボリュームとローボリュームサンプリング法の比較検討も含め日変動を考慮した適切な採取時間の設定についても検討した。

廃油、汚泥、ごみ等の複雑な混合物の廃棄物試料におけるダイオキシン類及びコプラナー PCB 分析方法のマニュアル化を前提として、主として抽出液のクリーンアップ方法の一部必要追加事項について示した。

3-3 研究結果

3-3-1 各種検討結果

3-3-1-1 コプラナー PCB 分析における注意点

◆ サンプルング

ガスのサンプルング時において最もブレイクスルーしやすい成分として低塩素化の PCB が挙げられ、PCDD, PCDF 以上に捕集効率に配慮する必要がある。

◆ ブランクの問題

極微量の PCBs がバックグラウンドレベルで環境中や実験室内環境、吸着剤、試薬・器具類等に存在するため、その汚染を極力排除するための対策が必要がある。特に超微量分析では、コプラナー PCB の中には #105 及び #118 P₅CB (場合により #77 も) のブランクレベルが高いため、他のコプラナー PCB と同じ定量下限を満足することは困難に近い。

◆ 内標準の種類

抽出前後に試料濃度に応じて 13C ラベル化したコプラナー PCB 内標準物質の添加を行うが、14 種すべてを用いることが望ましいが、少なくとも non-ortho Co-PCBs はすべて、mono-ortho 及び di-ortho Co PCBs は各塩化物ごとに 1 種以上用いる。しかしながら、クロスチェックのアンケート結果から、現状では内標準の使用の種類を適切に行っていない分析機関がある事がわかった。

◆ GC-MS 分析

P₁CDDs と P_(n+1)CBs が GC-MS 分析上お互いのイオンに影響を及ぼし合うため特に注意を要する。分離に必要な分解能は R>49,000 (n=6) 等であり、現実的には HRMS で分離不可能である。アルミナカラムクロマトグラフィーにより、5%-ジクロロメタン/ヘキサン展開溶媒でコプラナー PCB を含む大部分の PCBs が溶出するため、燃焼由来試料のように比較的多く存在する PCDDs の影響を避けるためにはこの方法で Co-PCBs 及び PCBs を定量する方が好ましい。その他、フラグメントイオンの影響にも配慮する必要がある。特に M-2Cl のフラグメントは強く出る。少なくとも PCB 中でコプラナー PCB の存在比率が少ない試料においては、主要 PCB 異性体の影響を受ける可能性が有るため、キャピラリーカラムによる十分な分離と、高塩素化 PCB からのフラグメントイオンの影響がないか確認する必要がある。

★P(n)CB (M) ⇔ P(n-1)CDD (M+4) R>49,000 (n=6), R>36,000 (n=4,5)

★P(n)CB (M) ← P(n+2)CB (M-2Cl) R>15,500(n=6)

★P(n)CB (M) ← P(n+1)CB (M-Cl) R>65,800(n=4), R>72,400(n=5)

3-3-1-2 DMSO/ヘキサン分配について（廃油、汚泥、ごみ等の複雑な混合物の廃棄物試料対応）

廃油試料や鉱物系及び生物系油分の多い試料の PCDD, PCDF, PCB 分析のクリーンアップ効率の向上のために効果的な精製方法として、ジメチルスルホキシド（DMSO）/ヘキサン液/液分配がある。これは DMSO 中の硫黄原子とフェニル基の π 電子との間の静電結合により、PCB などの塩素化芳香族炭化水素類がヘキサンから DMSO に移行することを利用したもので、油の除去に非常に効果的である。この方法で除去可能なものは脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、アルキルベンゼン類であり、多環芳香族炭化水素類は除去できない。またジメチルホルムアミド（DMF）/ヘキサン分配でも同様の効果が期待される。油の除去が不十分な場合には分析機器の感度低下やピークの分離能の低下、検出器の汚れ等を生じる可能性がある。

回収率がばらつく可能性がある試料や成分については、特に内標準の添加が必要である。

アセトニトリル/ヘキサン液/液分配も用いられるが、動植物性油脂の除去に効果的であるものの、鉱物油では効果が少なく DMSO/ヘキサン分配の方が優れている。

◆ DMSO/ヘキサン分配操作方法

試料の着色がひどい場合には次の DMSO/n-ヘキサン分配を効果的に行うため、あらかじめ硫酸/シリカゲル処理を行う。

300ml 分液ロートに n-ヘキサン飽和の DMSO 25ml を入れ、これに先の操作で得られた n-ヘキサン溶液試料 10ml を入れ、振とう抽出により目的成分を DMSO 層に抽出する。DMSO 層を一旦取り出し、さらに 3 回（合計 4 回）この抽出操作を行う。合わせた DMSO 層抽出液（約 100ml）に新しい n-ヘキサンを 40ml 加え、残存する油分を除去する。

別の 300ml 分液漏斗に n-ヘキサン 75ml、n-ヘキサン洗浄済みの水 100ml を入れ、DMSO 抽出液（約 100ml）を入れる。振とう抽出により n-ヘキサン層に目的成分を抽出する。ヘキサン層を一旦取り出し、さらに 2 回（合計 3 回）この抽出操作を行う。

得られたヘキサン層（約 225ml）を必要に応じて 300ml 分液ロートにて、10ml の 2N-KOH によるアルカリ洗浄を行う。さらに、水洗浄（25ml）を 2 回行い、無水硫酸ナトリウムによる脱水後、濃縮器で 10ml まで濃縮する。

3-3-1-3 I-TEF と WHO-TEF による計算結果の比較検討

クロスチェック飛灰データをもとに、I-TEF と WHO-TEF による計算結果の比較とコプラナー PCB を加えた場合の WHO-TEQ 比較を行った。

下の表から以下のことがわかった。

従来 PCDD, PCDF で I-TEQ として計算していたものは WHO-TEQ にすると 1.055 倍となり、高いものでも 1.097 倍となり、大きく変わることはない。

また、コプラナー PCB を測定した場合の WHO-TEQ は PCDD, PCDF のみを測定した場合の WHO-TEQ の 1.082 倍となり、高いものでも 1.128 倍となる。

WHO-TEQ ではコプラナー PCB の占める割合は 2.365% で高いものでは 3.936% であった。

クロスチェック飛灰試料(①,②,③)の比較 (単位:ng/g(dry))							
分析機関No.	1,2,3,4,5, 6,7 (n=7)	8,9,10,11 ,12,13,14 (n=7)	16,17,18, 19,20 (n=5)	7	7	7	
飛灰種類	①	②	③	①	②	③	
	AVRAGE	AVRAGE	AVRAGE	AVRAGE	ng/g	ng/g	
(A) PCDD+PCDF I-TEQ	2.86	1.95	2.67	3.1	1.91	3.19	
(B) PCDD+PCDF WHO-TEQ	2.88	2.08	2.93	3.12	2.02	3.49	
(C) COPCB WHO-TEQ	0.0505	0.0866	0.0503	0.052	0.0771	0.0538	
(D) PCDD+PCDF+COPCB WHO-TEQ	2.9	2.2	3	3.2	2.1	3.5	
							平均
COPCB % (C/D) WHO-TEQ	1.741	3.936	1.677	1.625	3.671	1.537	2.365
WHO/I-TEQ (B/A)	1.007	1.067	1.097	1.006	1.058	1.094	1.055
WHO-total-TEQ/I-TEQ (D/A)	1.014	1.128	1.124	1.032	1.099	1.097	1.082

3-3-1-4 活性炭噴霧飛灰の抽出効率評価試験

排ガスのダイオキシン対策として活性炭噴霧した飛灰が多くなることを考慮し、活性炭噴霧した飛灰からの抽出効率の評価試験を実施した。

一般にダイオキシン類は活性炭に非常に強く吸着される。抽出において活性炭試料は最も抽出の難しいものであることが一般に認識されている。クリーンアップ法としてもこの性質を利用して活性炭クリーンアップが行われている。

一般の焼却飛灰には、未燃炭素分が多いもので数%存在している。近年排ガスのダイオキシン対策として活性炭噴霧することが多くなり、当然の事ながら飛灰中にもこの活性炭を含有する飛灰として分析することになるが、活性炭噴霧の飛灰からの抽出効率の問題点に関する報告はあまりされていない。

今回、活性炭噴霧を行っている飛灰について、クリーンアップスパイクとして 17 種の 2378 系異性体を用い、抽出前の添加と抽出後の一般的に行われている方法を比較した。

試料は 30g または 17g を塩酸処理後、大型のソックスレー抽出器で抽出した。添加量は 1 または 2ng とし、抽出前試料の添加では塩酸処理後の飛灰に直接添加した。抽出後の添加では、クリーンアップ用に分取した溶液に添加した。多層シリカゲルおよびアルミナカラムクリーンアップ後、シリンジスパイクに $^{13}\text{C}_{12}$ -1234-TCDD を用いて GC-MS 分析し、クリーンアップスパイクをもとに、定量値を算出した。結果を次項に示す。

分析結果から、定量値については抽出前に添加した試料の方が通常の抽出後に添加した試料よりも高くなった。抽出前に添加した試料を 100 とすると、通常の抽出後に添加した試料では 59~82%程度と低かった。特に高塩素化体で低い傾向があった。

また、内標準の回収率は抽出前に添加した試料では悪くなり、60~87%であったが、通常の抽出後に添加した試料では 89~99%と良好であった。

さらに、通常の抽出後に添加した試料の 17 異性体の定量値を、抽出前に添加した試料の内標準の回収率でさらに補正計算してみると、抽出前に添加した試料の定量値に極めて近い結果となった。

以上の結果から、活性炭噴霧飛灰試料においては、抽出前に添加した内標準でさえその回収率が少し悪く、実際の試料からの抽出が完全ではない可能性が示唆され、抽出効率についてさらに検討する必要がある事がわかった。少なくともこのような試料においては、抽出前に内標準を添加することが推奨される。

活性炭噴霧飛灰の抽出効率評価試験

	抽出後に内 標準添加 (A)	抽出前に内 標準添加 (B)	(A)/(B) 抽出後添加/ 抽出前添加%	内標準回収率		抽出後に内標 準添加(A)を (B)の回収率 で補正
	(A)	(B)		(A)	(B)	(A)
単位	ng/g	ng/g	%	%	%	ng/g
2378-T4CDD	0.13	0.19	68.42	95	72	0.18
12378-P5CDD	0.42	0.64	65.63	94	69	0.61
123478-H6CDD	0.47	0.73	64.38	94	63	0.75
123678-H6CDD	1	1.6	62.50	92	67	1.49
123789-H6CDD	0.61	0.9	67.78	93	68	0.90
1234678-H7CDD	6.7	10	67.00	98	66	10.15
O8CDD	13	22	59.09	99	64	20.31
2378-T4CDF	0.9	1.1	81.82	89	66	1.36
12378-P5CDF	1.9	2.7	70.37	90	75	2.53
23478-P5CDF	1.6	2.2	72.73	96	73	2.19
123478-H6CDF	1.5	2.5	60.00	95	63	2.38
123678-H6CDF	1.7	2.9	58.62	93	60	2.83
123789-H6CDF	0.13	0.18	72.22	98	87	0.15
234678-H6CDF	1.8	2.7	66.67	92	69	2.61
1234678-H7CDF	4.5	7.5	60.00	95	63	7.14
1234789-H7CDF	0.57	0.83	68.67	96	73	0.78
O8CDF	1.7	2.7	62.96	97	82	2.07
T4CDDs	5	7.3	68.49			
P5CDDs	8.4	12	70.00			
H6CDDs	14	21	66.67			
H7CDDs	13	20	65.00			
O8CDD	13	22	59.09			
Total PCDDs	53	82	64.63			
T4CDFs	28	36	77.78			
P5CDFs	23	31	74.19			
H6CDFs	14	22	63.64			
H7CDFs	7.1	11	64.55			
O8CDF	1.7	2.7	62.96			
Total PCDFs	74	100	74.00			
Total PCDD/DFs	130	180	72.22			
Total TEQ	2.4	3.5	68.57			