

図 4-4-6 水道水中ダイオキシン類の各異性体存在率比較（各化合物のメインピーク=100%）

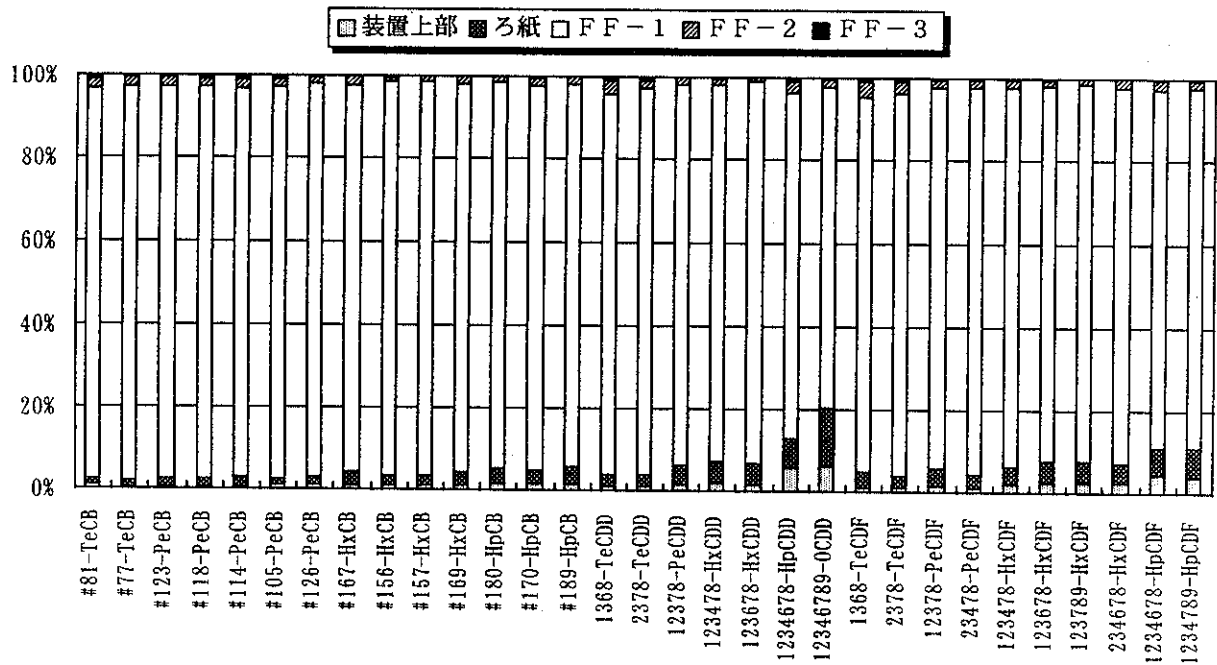


図 4-4-7 自動採水装置（コンディショニングあり）に添加したサンプリングスパイクの各ろ紙間における存在割合

塩化のPCDDs/PCDFsで多少違いは認められるが、3試験共にほぼ類似のパターンを示した。また、異性体パターンを比較するために、図4-4-6は各化合物のメインピークを100%としてグラフ化した。これより、Co-PCBs, PCDDs及びPCDFsのメインピークは3試験ともそれぞれ #118, 1,3,6,8-TeCDD, 2,3,7,8-TeCDFであり、他の異性体パターンも比較的類似した結果が得られた。一方、図4-4-7は、自動採水装置におけるサンプリングスパイクの部位別トラップ率をグラフ化したものである。本結果より、すべての異性体において、ほとんどがC18の1枚目に存在しており、高塩素化程度紙でのトラップ率が増加する傾向が認められた。また、コンディショニングなしでのCo-PCBsを含めたダイオキシン類の各異性体別回収率は、70~105%の範囲に収まった。

以上のことより、加圧方式の場合、アセトンで湿った状態を維持すれば、再度コンディショニングなしで採水可能と考えられ、水道圧利用式へも適用できると推測される。

今後、自動採水装置を用いた環境水への適用性の検討が早急に望まれるところである。

2. ポリウレタンフォームを用いた簡易迅速法の検討

1) はじめに

前年度までの研究結果から、PUFP は溶存態のダイオキシン類の吸着に有効であり、懸濁態のダイオキシン類を捕らえるフィルターとの組み合わせによって、実用的なサンプリングシステムになり得ることを確認した。現地における大容量の簡易迅速処理法として実用化を図るには、システムの最適化と能力評価が最終ステップの課題となった。これを踏まえて、本年度の研究は、PUFP を用いたサンプリングシステムモデルの構築を目的として取り組むものである。

2) 試験項目

(1) 最適ろ過条件及びサンプリングシステムの検討

大容量水を短時間処理する上で律速となるのは、懸濁物質 (SS) をろ過するフィルター部であると考えられる。現場での作業性を考慮し、フィルター部の交換頻度を軽減するために、最適なろ過条件を確認する。またこの結果を踏まえ、システム全体でみた装置の最適組み合わせを確認する。なお、本システムにおいては、装置内の吸着又は汚染の影響が少ない吸引ろ過方式を採用した。

(2) サンプリングシステムの性能評価

(1) 項の結果より、最適と判断したサンプリングシステムについて性能評価を行う。

3) 試験要領

(1) 最適ろ過条件及びサンプリングシステムの検討

ろ過材単体又は複数組み合わせにおいて試験水を通水し、通水量・ろ過速度の比較により性能を評価し、最適な条件を求める。

a. 試験水

実河川水 (千葉市内) *SS は 4~7mg/L

b. ろ過材及び固相吸着剤

- ・ガラス繊維濾紙 (GFF) (0.6, 1.0 μ m) : ϕ 90mm (ADVANTEC GS-25, GA-100)
- ・ポリウレタンフォームプラグ (PUFP) : ϕ 90 \times 50mmt (柴田科学株)
- ・ガラスウール : 40mmt (約 30g)
- ・水槽用フィルター¹⁾ : ϕ 90 \times 30mmt (材質 : ポリエステル製)

(a) GFF の前段において藻類等を除去し、GFF への負荷を軽減する目的で使用した。

c. 試験装置

本試験に用いたろ過装置を図 4-4-8~9 に示す。

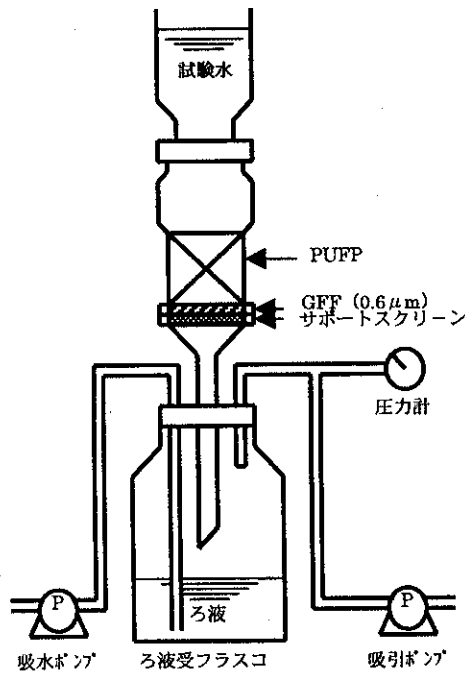


図 4-4-8 試験装置 I 型の構成

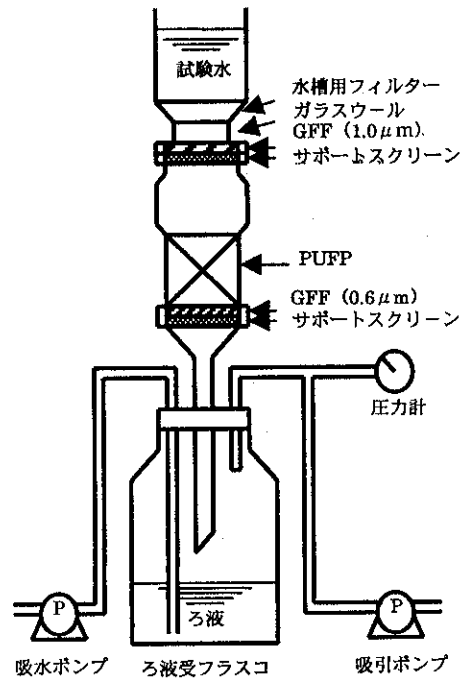


図 4-4-9 試験装置 II 型の構成

d. 試験条件

実河川水をろ過し、ろ過速度を測定した。なお、現地作業での実用性（目標：50Lの試料を30分以内にろ過する）を考慮して、ろ過速度は2L/min以上あることを性能判断の基準とした。試験条件について表4-4-3に示す。

表4-4-3 試験条件

テスト No.	ろ過材及び固相吸着剤の組合せ	ろ過方式	試験装置
RUN-1	GFF (0.6 μ m) 1段, PUFPP 6段	吸引ろ過 吸引圧 60kPa	I型
RUN-2	GFF (0.6 μ m) 1段, PUFPP 1 1段	吸引ろ過 吸引圧 60kPa	I型
RUN-3	GFF (0.6, 1.0 μ m) 各1段, PUFPP 5段, 水槽用フィルター	吸引ろ過 吸引圧 60kPa	II型
RUN-4	GFF (0.6, 1.0 μ m) 各1段, PUFPP 5段, 水槽用フィルター, ガラスウール (40mmt)	吸引ろ過 吸引圧 60kPa	II型

(備考) 吸引ポンプはダイヤフラム式（真空機工株, DA-60S型）を用いた。

(2) サンプリングシステムの性能評価

3) - (1) 項のろ過試験結果より、図4-4-10に示す試験装置を用いて実河川水、実海水のテストサンプリングを実施した。この際、ろ過速度は前年度の研究結果より、PUFPPによる溶存態ダイオキシン類の吸着性能を考慮して約2L/minとした。

a. 試験水

実河川水（千葉市内）*SSは4~5mg/L 実海水（千葉港）*SSは1~2mg/L

b. ろ過材及び固相吸着剤

- ・ガラス繊維濾紙 (GFF) (0.6, 1.0 μ m) : ϕ 90mm (ADVANTEC GS-25, GA-100)
- ・ポリウレタンフォームプラグ (PUFPP) : ϕ 90 \times 50mmt (柴田科学株)
- ・ガラスウール : 70mmt (約50g)

c. 試験装置

3) - (1) 項の試験結果より、最適なサンプリングシステムとして、図 4-4-10 に示す試験装置（Ⅲ型）を考案した。

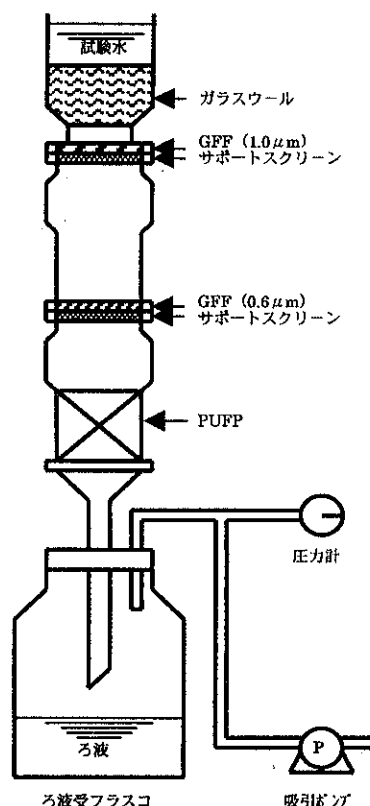


図 4-4-10 試験装置Ⅲ型の構成

d. 試験条件

表 4-4-4 試験条件

テスト No.	ろ過材及び固相吸着剤の組合せ	ろ過方式	試験装置
RUN-5	GFF (0.6, 1.0 μm) 各 1 段, PUFP 5 段, ガラスウール (70mmt)	吸引ろ過 ろ過速度約 2L/min * 吸引圧は流量により調整した。	Ⅲ型

(備考) 吸引ポンプはダイヤフラム式 (真空機工株, DA-60S 型) を用いた。

e. 試験操作

今回の試験は、現場における大気中からの汚染 (Co-PCBs 等) 及びサンプリングスパイクの添加を考慮し、実験室内において実施した。

- ・試験水の採取は、JIS K0094 に準じて行った。
- ・試験水はサンプリングスパイクとして、 $^{37}\text{Cl}_4$ -2,3,7,8-TeCDD, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF を各 2.0pg/μl (溶媒: アセトン) 含む標準液をマイクロピペットで 100 μl 分取し、

試験水 50L に添加、十分に攪拌したものを試験に用いた。

- ・ろ過速度は、溶存態ダイオキシン類の吸着性能を考慮し、約 2L/min に調整した。
- ・試験に用いたろ過材及び固相吸着剤は、予めトルエンを溶媒としてソックスレー抽出により洗浄を行った。
- ・ろ過材及び PUFP は凍結乾燥後、ソックスレー抽出（16h ろ過材/トルエン、PUFP/アセトン）を行い、濃縮、クリーンアップ等を行った後、GC/MS で分析を行った。
- ・ろ液については、濃縮、クリーンアップ等を行った後、GC/MS で分析を行った。

4) 結果及び考察

(1) 最適ろ過条件及びサンプリングシステムの検討

ろ過試験におけるろ過速度の結果を表 4-4-5~8 ならびに図 4-4-11~12 に示す。

- ・ろ紙の前段に PUFP を設置した RUN-1 (6 段)、-2 (11 段) において、ろ過能力に差異は認められず、いずれも 10L 以上の連続ろ過は困難であると判断される。

よって、SS によるろ過抵抗を軽減するには、RUN-3、-4 のような各種ろ過材を組み合わせた多段階のろ過を行うことが望ましいと考えられたので、図 4-4-9 に示す試験装置を考案した。

- ・GFF (1.0 μ m) を上部にセットした RUN-3 は、フィルター交換なしで 20L までろ過が可能であった。
- ・GFF (1.0 μ m) の上部にガラスウールを充填した RUN-4 は、フィルター交換なしで 30L までろ過が可能であった。

以上の結果より、RUN-4 の組み合わせが、一回のろ過（フィルター交換なし）で 50L 処理可能なシステムに成り得ると判断し、図 4-4-10 に示す試験装置を最適サンプリングシステムの性能評価に使用した。ただし、水槽用フィルターは耐溶剤性に欠けることから、使用に適さないと判断し、これを省いた。

(2) サンプリングシステムの性能評価

a. ろ過性能

- ・実河川水 (SS : 4~5mg/L) では 30L ろ過後、ろ過速度 (2L/min) が維持できなくなり GFF (1.0 μ m) 一枚のみ交換を行った。
- ・実海水 (SS : 1~2mg/L) ではフィルター交換なしで、50L のろ過が可能であった。

結果より、実河川水においては途中でろ紙交換が必要となったものの、ほぼ目標に近いろ過能力が得られた。また、実海水では目標を十分に満たすろ過能力が得られた。

b. ダイオキシン類及び Co-PCBs の捕集性能

ろ液、ろ過材及び PUFP 中のダイオキシン類及び Co-PCBs (以下総称してダイオキシン類と呼ぶ) の分析結果を表 4-4-9~12 に示す。また、PCDDs/PCDFs 同族体及び Co-PCBs の分布を図 4-4-13~16 に示す。

- ・実河川水を用いたろ過材及び PUFP の捕集率 (ろ過材+PUFP+ろ液=100 と仮定) は、PCDDs で 97%、PCDFs ではろ液から検出されず、Co-PCBs では 87%を示した。

・実海水を用いたろ過材及びPUFPの捕集率は、PCDDsが85%、PCDFsはろ過材及びPUFPからT₄CDFsのみ検出され、ろ液からは検出されなかった。Co-PCBsでは42%を示した。各物質(PCDDs, PCDFs, Co-PCBs)の捕集率は、実河水及び実海水いずれともPCDDs, PCDFsに比べCo-PCBsで低く、実海水においては特にその傾向が顕著であった。Co-PCBsの低い理由としては、PCDDs, PCDFsに比べ溶解性の高いことが考えられる。また、実河水と実海水における捕集率の差は、水質(塩類濃度, 油分の共存等)の違いによるものと推察される。結果より、本サンプリングシステムは、河水に対してほぼ満足のいく捕集性能が得られたが、海水に対してはCo-PCBsの捕集率が十分でないことが判った。

5) まとめ

今年度の研究により、本サンプリングシステムが河水に対して有効であることの実証データが得られ、実用化への見通しがついた。一方、海水に対してはCo-PCBsの捕集性能に課題が残る。

6) 今後の課題

- ・海水中に対するダイオキシン類の捕集性能が低い原因を解明し、それを踏まえた装置改善の検討。
- ・サンプリング作業迅速化のためのろ過能力向上化の検討。
- ・サンプリングシステム信頼性評価のためのデータ蓄積。

表 4-4-5 RUN-1 におけるろ過速度

ろ過回数	通水量 (L)	通水時間 (sec)	ろ過速度 (L/min)
1	9	87	6.2
2	9	99	5.5
3	9	118	4.6
4	9	123	4.4
5	9	225	2.4
6	9	149	3.6
7	9	156	3.5
8	9	140	3.9
9	9	156	3.5
10	9	138	3.9
ろ過速度平均 (L/min)			4.1

*実河川水 (千葉市内) PUF6 6 段
(GFFのみ 9L毎に交換)

GFF交換なしにおけるろ過速度

ろ過回数	通水量 (L)	積算通水量 (L)	通水時間 (sec)	ろ過速度 (L/min)
1	9	9	131	4.1
2	9	18	900	0.6

表 4-4-6 RUN-2 におけるろ過速度

ろ過回数	通水量 (L)	通水時間 (sec)	ろ過速度 (L/min)
1	9	105	5.1
2	9	126	4.3
3	9	125	4.3
4	9	123	4.4
5	9	126	4.3
6	9	130	4.2
7	9	132	4.1
8	9	130	4.2
9	9	134	4.0
10	9	132	4.1
ろ過速度平均 (L/min)			4.3

*実河川水 (千葉市内) PUF1 1 段
(GFFのみ 9L毎に交換)

GFF交換なしにおけるろ過速度

ろ過回数	通水量 (L)	積算通水量 (L)	通水時間 (sec)	ろ過速度 (L/min)
1	9	9	137	3.9
2	9	18	545	1.0

表 4-4-7 RUN-3 におけるろ過速度

ろ過回数	通水量 (L)	積算通水量 (L)	通水時間 (sec)	ろ過速度 (L/min)
1	10	10	107	5.6
2	10	20	237	2.5
3	1	21	60	1.0
4	1	22	260	0.2
ろ過速度平均 (L/min)				2.3

*実河川水 (千葉市内) PUPP 5段
GFF交換なし

表 4-4-8 RUN-4 におけるろ過速度

ろ過回数	通水量 (L)	積算通水量 (L)	通水時間 (sec)	ろ過速度 (L/min)
1	10	10	104	5.8
2	10	20	137	4.4
3	10	30	165	3.6
4	10	40	293	2.0
5	8	48	626	0.8
ろ過速度平均 (L/min)				3.3

*実河川水 (千葉市内) PUPP 5段
GFF交換なし

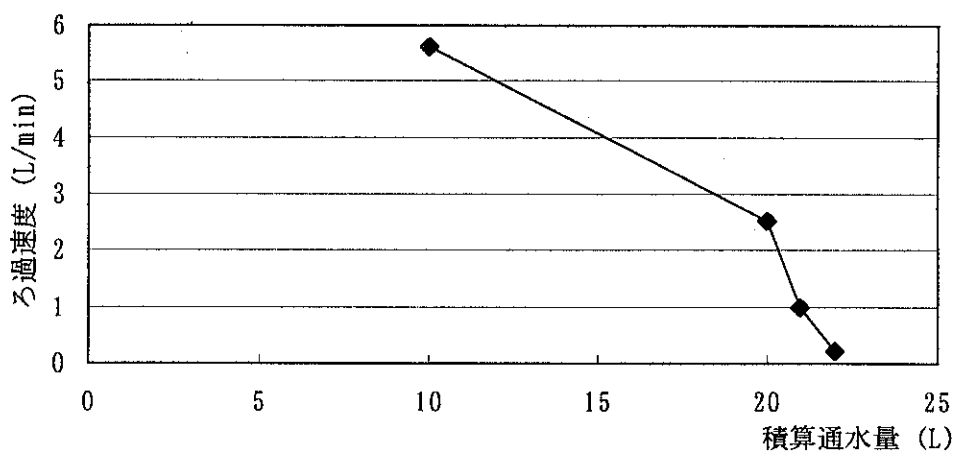


図 4-4-11 RUN-3 におけるろ過速度

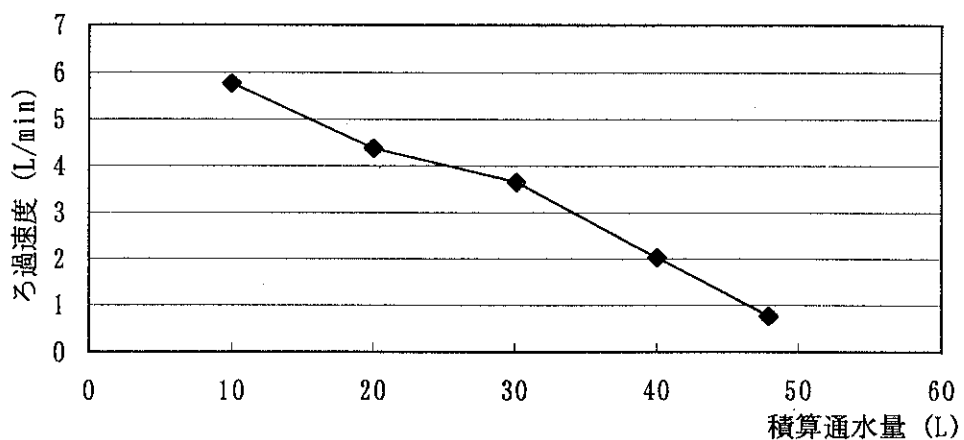


図 4-4-12 RUN-4 におけるろ過速度

表 4-4-9 実河川水中のダイオキシン類分析結果

ダイオキシン類 (同族体)		ろ液:A (pg/L)	ろ過材+PUFP:B (pg/L)	捕集率(%) B/(A+B)×100		
P C D D s	T ₄ CDDs	0.33	9.0	96		
	P ₅ CDDs	N.D.	1.9	—		
	H ₆ CDDs	N.D.	3.1	—		
	H ₇ CDDs	0.21	6.4	97		
	O ₈ CDD	1.9	58	97		
Total PCDDs		2.5	78	97		
P C D F s	T ₄ CDFs	N.D.	0.51	—		
	P ₅ CDFs	N.D.	0.10	—		
	H ₆ CDFs	N.D.	0.21	—		
	H ₇ CDFs	N.D.	1.1	—		
	O ₈ CDF	N.D.	0.68	—		
Total PCDFs		N.D.	2.6	—		
Total (PCDDs+PCDFs)		2.5	81	97		
C o - P C B s	3,3',4,4'-T ₄ CB	#77	0.77	1.3	63	
	3,4,4',5-T ₄ CB	#81	N.D.	0.29	—	
	3,3',4,4',5-P ₅ CB	#126	N.D.	0.39	—	
	3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	#169	N.D.	N.D.	—	
	Non-ortho PCBs			0.77	2.0	72
	2,3,3',4,4'-P ₅ CB	#105	1.4	8.2	85	
	2,3,4,4',5-P ₅ CB	#114	N.D.	0.99	—	
	2,3',4,4',5-P ₅ CB	#118	2.6	20	88	
	2',3,4,4',5-P ₅ CB	#123	N.D.	0.30	—	
	2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	#156	N.D.	1.6	—	
	2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	#157	N.D.	0.42	—	
	2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	#167	0.29	2.5	90	
	2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	#189	N.D.	N.D.	—	
	Mono-ortho PCBs			4.4	34	89
	2,2',3,3',4,4',5-H ₇ CB	#170	0.33	2.1	86	
2,2',3,4,4',5,5'-H ₇ CB	#180	0.61	2.5	80		
Di-ortho PCBs			0.93	4.6	83	
Total Co-PCBs			6.1	40	87	
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)			8.6	120	93	

注)ダイオキシン類の値は各試料とも実測濃度で示した。

定量下限値:

4-5CDD/DF 0.1pg/L

6-7CDD/DF 0.2pg/L

8CDD/DF 0.5pg/L

Co-PCB 0.2pg/L

表 4-4-10 実河川水中のダイオキシン類分析結果

ダイオキシン類 (異性体)		ろ液 (pg/L)	ろ過材+PUFP (pg/L)
P C D D s	2,3,7,8-T ₄ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	N.D.	2.8
	O ₈ CDD	1.9	58
P C D F s	2,3,7,8-T ₄ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	N.D.	N.D.
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	N.D.	N.D.
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	N.D.	0.45
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	N.D.	N.D.
O ₈ CDF	N.D.	0.68	

注)ダイオキシン類の値は各試料とも実測濃度で示した。

定量下限値:

4-5CDD/DF 0.1pg/L

6-7CDD/DF 0.2pg/L

8CDD/DF 0.5pg/L

表 4-4-11 実海水中のダイオキシン類分析結果

ダイオキシン類 (同族体)		ろ液:A (pg/L)	ろ過材+PUFP:B (pg/L)	捕集率(%) B/(A+B)×100	
P C D D s	T ₄ CDDs	0.76	6.3	89	
	P ₅ CDDs	0.20	0.62	76	
	H ₆ CDDs	N.D.	0.35	—	
	H ₇ CDDs	N.D.	0.67	—	
	O ₈ CDD	0.76	1.9	71	
	Total PCDDs	1.7	9.9	85	
P C D F s	T ₄ CDFs	N.D.	0.19	—	
	P ₅ CDFs	N.D.	N.D.	—	
	H ₆ CDFs	N.D.	N.D.	—	
	H ₇ CDFs	N.D.	N.D.	—	
	O ₈ CDF	N.D.	N.D.	—	
	Total PCDFs	N.D.	0.19	—	
Total (PCDDs+PCDFs)		1.7	10	85	
C o - P C B s	3,3',4,4'-T ₄ CB	#77	1.2	0.53	31
	3,4,4',5-T ₄ CB	#81	0.25	N.D.	—
	3,3',4,4',5-P ₅ CB	#126	N.D.	N.D.	—
	3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	#169	N.D.	N.D.	—
	Non-ortho PCBs		1.4	0.53	27
	2,3,3',4,4'-P ₅ CB	#105	2.6	1.7	40
	2,3,4,4',5-P ₅ CB	#114	0.22	0.21	49
	2,3',4,4',5-P ₅ CB	#118	5.8	5.4	48
	2',3,4,4',5-P ₅ CB	#123	N.D.	N.D.	—
	2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	#156	0.41	0.31	43
	2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	#157	N.D.	N.D.	—
	2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	#167	0.75	0.69	48
	2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	#189	N.D.	N.D.	—
	Mono-ortho PCBs		9.8	8.4	46
	2,2',3,3',4,4',5-H ₇ CB	#170	0.99	0.50	34
	2,2',3,4,4',5,5'-H ₇ CB	#180	1.7	0.75	31
Di-ortho PCBs		2.7	1.2	31	
Total Co-PCBs		14	10	42	
Total (PCDDs+PCDFs+Co-PCBs)		16	20	56	

注)ダイオキシン類の値は各試料とも実測濃度で示した。

定量下限値:

4-5CDD/DF 0.1pg/L

6-7CDD/DF 0.2pg/L

8CDD/DF 0.5pg/L

Co-PCB 0.2pg/L

表 4-4-12 実海水中のダイオキシン類分析結果

ダイオキシン類 (異性体)		ろ液 (pg/L)	ろ過材+PUFP (pg/L)
P C D D s	2,3,7,8-T ₄ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,7,8-P ₅ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	N.D.	0.27
	O ₈ CDD	0.76	1.9
P C D F s	2,3,7,8-T ₄ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,7,8-P ₅ CDF	N.D.	N.D.
	2,3,4,7,8-P ₅ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	N.D.	N.D.
	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	N.D.	N.D.
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	N.D.	N.D.
O ₈ CDF	N.D.	N.D.	

注)ダイオキシン類の値は各試料とも実測濃度で示した。

定量下限値:

4-5CDD/DF 0.1pg/L

6-7CDD/DF 0.2pg/L

8CDD/DF 0.5pg/L

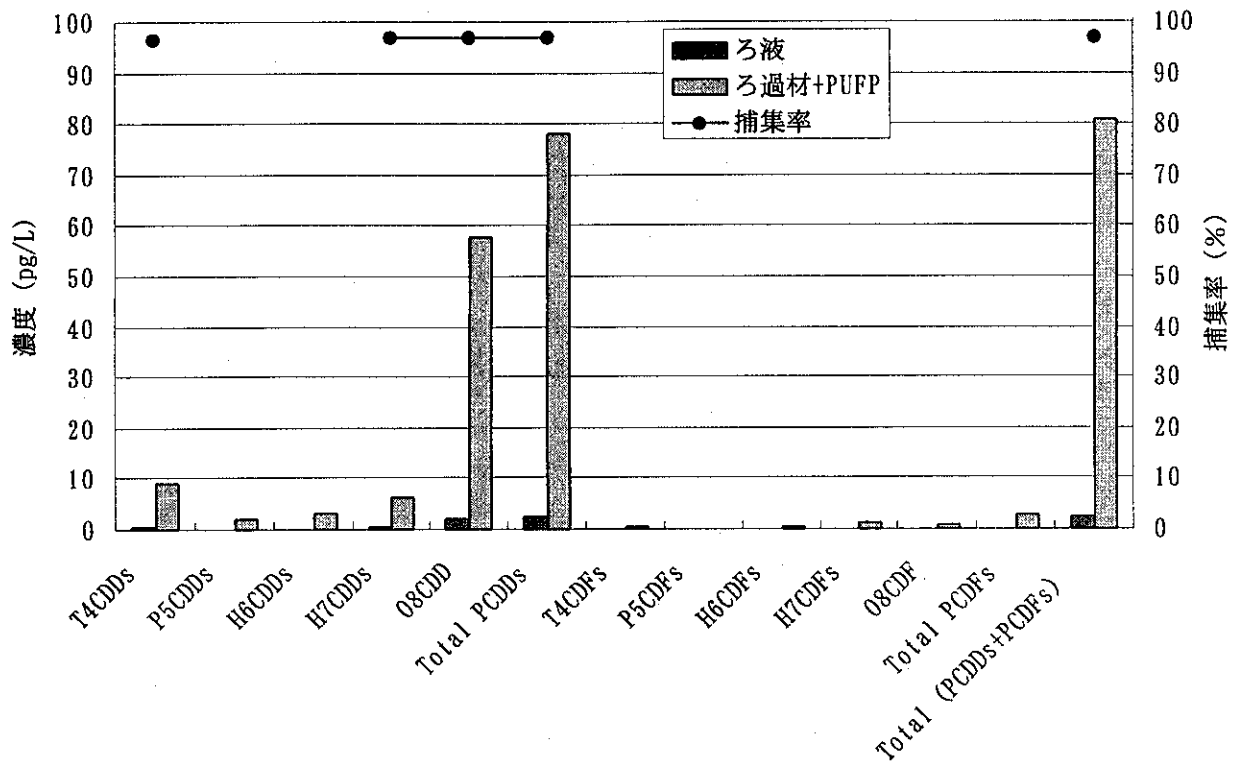


図 4-4-13 実河川水 PCDDs/PCDFs 同族体

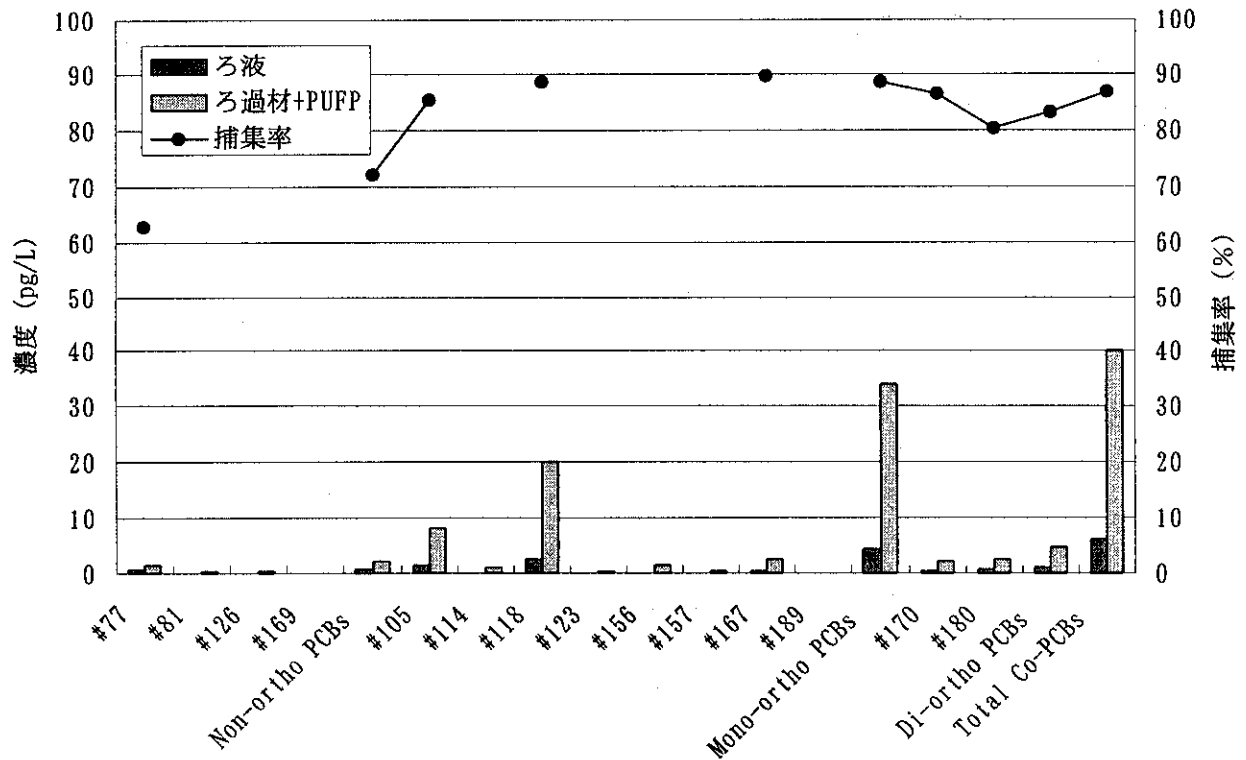


図 4-4-14 実河川水 Co-PCBs

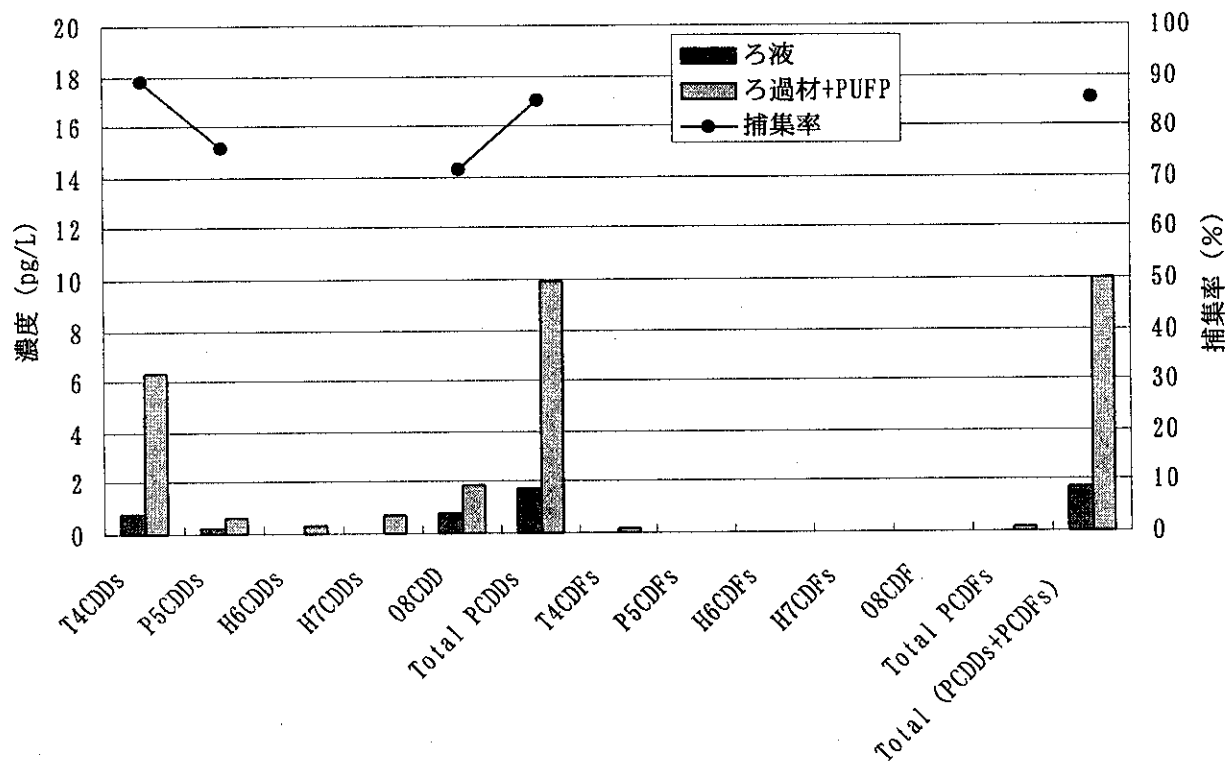


図 4-4-15 実海水 PCDDs/PCDFs 同族体

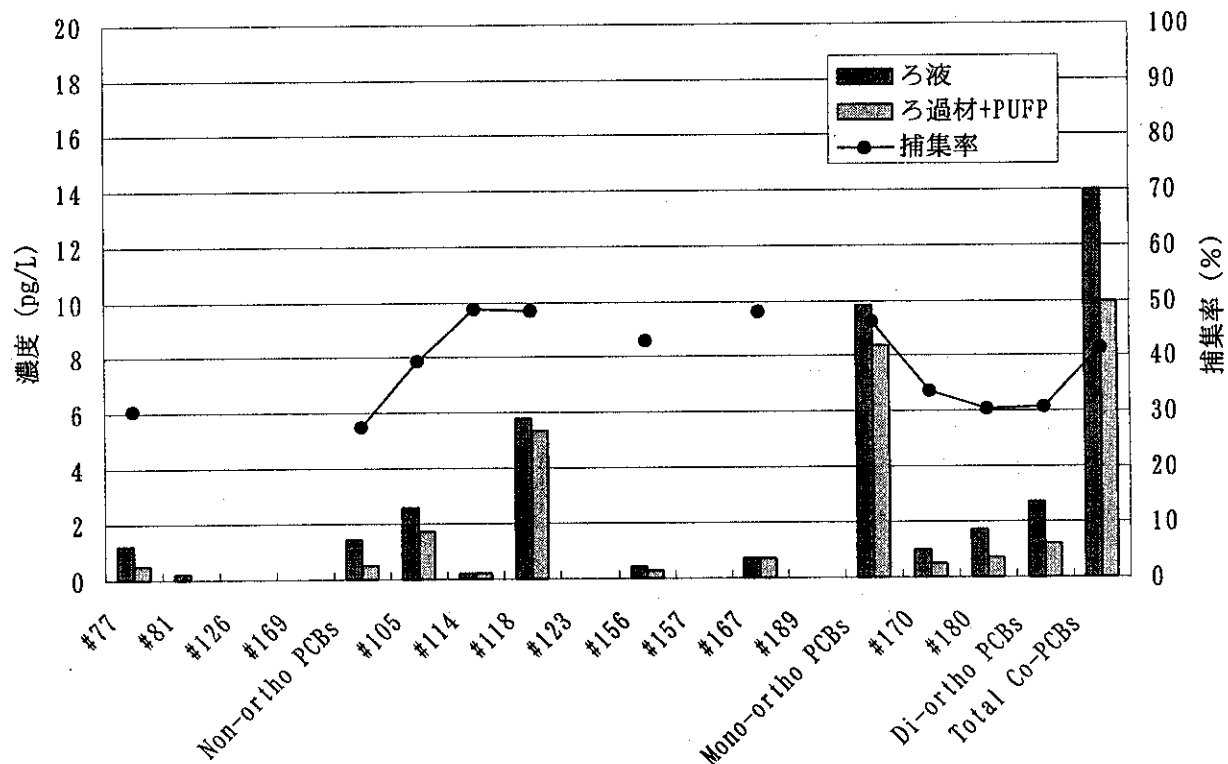


図 4-4-16 実海水 Co-PCBs

3. グラファイトカーボン添加吸着法並びに現場型固相抽出法の基礎的研究

1) はじめに

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益々高まって来ている。その為には環境庁の目標定量下限値よりも1桁低い定量下限を満足させる為に必要となる200リットルを越える大容量の水試料に対応出来る分析方法の開発が求められている。平成10年度では多量の水試料の処理には不向きである液液抽出法の改良技術としてグラファイトカーボン添加吸着による抽出法を検討し、実験室等での比較的多量の水試料の取り扱いを容易に行える有効な方法である事を確認する事が出来たが、さらに大容量の各種水試料への対応が容易に出来るように、大容量水試料中のSS捕集及び溶存ダイオキシンの吸着までを現場で実施できる固相抽出法を想定して、その重要なポイントとなるろ過システムを中心に現場型固相抽出法の実用化の為に基礎的検討を行なった。

2) 目的と検討の視点

排水や河川水等多様な水試料中のダイオキシン類は一般的にその大部分がSS(懸濁粒子)に吸着された懸濁態ダイオキシン類と水中に溶解した微量の溶存態ダイオキシン類の形で存在していると言われているが、固相抽出法を適用するに当たっては大容量の水試料中の懸濁粒子を汚染なく簡便に且つ安定的にろ過回収する事が容易ではなく大きな技術課題となっている。

本研究では目詰まりが少なく短時間でSSのろ過回収が可能で、さらに捕集したSSを簡便に直接ソックスレー抽出出来るろ過材の探索と選定を行い、溶存態ダイオキシン類の効果的な回収法との組み合わせによる固相抽出法を検討して大容量水試料の迅速処理に適する実用的なろ過システムとして、その可能性を明らかにする事を目的とした。

(検討の視点)

(1) SS捕集効率が高く目詰まりの少ないろ過材の探索

- ・ ガラス繊維ろ紙と同等のSS捕集効率の確保
- ・ 約2リットル/分の安定的なろ過流速の確保
- ・ トルエン・ソックスレーによるろ過材捕集SSの抽出

(2) 実用的なろ過システムの設定

- ・ 吸着剤カラムとの効果的組み合わせ

(3) 実液による確認

3) ろ過システム検討結果

(1) SS 捕集用ろ過材の選定

効率的に SS 捕集を行なうにはろ過材のろ過面積を稼ぐ事が効果的である。目的に適したろ過材形態を絞り込む目的で市販各種ろ過材のスクリーニングテストを行った。

a. 実験の概要

スクリーニングテストとして所定量のダイオキシン類 (^{13}C -標品 11 種) を含む所定量の水試料を送液ポンプを通して図 4-4-17 に示す供試用ろ過材をセットしたろ過フィルター実験装置に通液し、流量変化を測定する。通液終了後、ろ過材を回収し乾燥後ソックスレー抽出する。ろ過材のアセトン洗浄液の固形分は別途ガラス繊維ろ紙で回収して同時にソックスレー抽出し、アセトン溶液は濃縮後、抽出液と合わせた。又ろ液は液液抽出を行った。

以降は定法に沿ってダイオキシン類を定量し、添加したダイオキシン (^{13}C -標品 11 種) 量との対比で工程の回収率を算出した。

又、ろ過材のソックスレー抽出での加熱トルエン耐性の観察に加えて、目的に応じて河川水による現地でのろ過性テスト SS 捕集テストを行い最適となるろ過材の探索を行った。

b. 供試用水試料

- ・ 水道水又は河川水に所定量のダイオキシン類 (^{13}C -標品 11 種) を添加して作成。
- ・ 水道水又は河川水を目的により選別し、ろ過性テストに使用。

c. 実験装置

① ろ過材 (下記 5 種を中心に検討)

- ・ 市販浄水用中空糸膜 2 種 (PE^{*}、PSU^{*})
- ・ 市販メンブライアントイプカートリッジフィルター 2 種
(PP^{*}-0.8 μm 、親水性 PTFE^{*}-0.2 μm 、145mm 長、ブリーツ型、ADVANTEC 社製)
- ・ 市販デブスタイプカートリッジフィルター 1 種
(コットン-0.5 μm 、250mm 長、CUNO 社製)
- ・ ガラス繊維ろ紙 (1.0 μm 、0.6 μm 、0.3 μm 、ADVANTEC 社製)

※ PP: ポリエチレン、PSU: ポリスルホン、PP: ポリプロピレン
PTFE: テフロン。

※ 各々の μ 数値は捕捉粒子径を示す。

② 実験装置

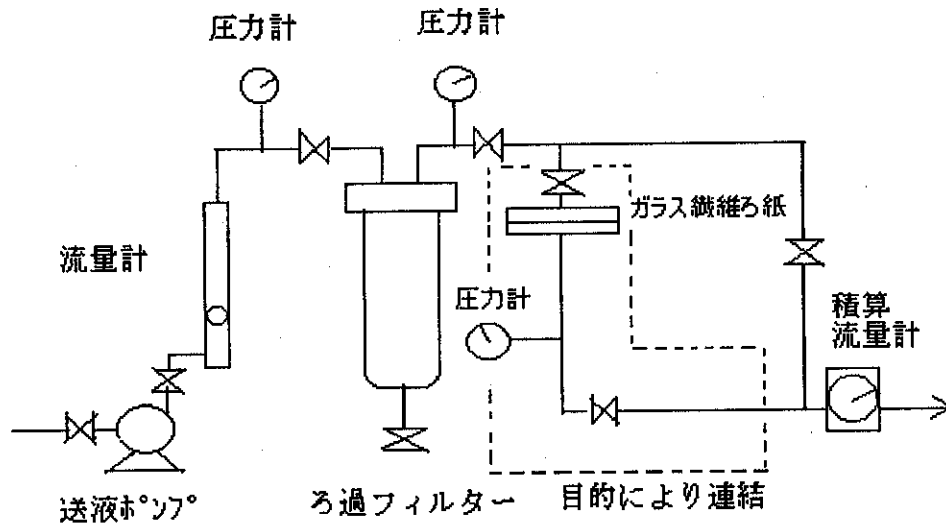


図 4-4-17 ろ過実験装置

d. スクリーニングテスト実験方法

- ① ガラス容器に水試料（水道水又は河川水）計 20 リットルを入れ、¹³C-ダイオキシン標品 11 種（T₄, P₆, H₆, H₇, O₈-CDD/CDF）を含む標準液を添加して十分混合し、11 種異性体各々 10pg/リットルを含む供試用水試料を調整。
- ② 溶剤洗浄処理済みのろ過フィルター実験装置に送液ポンプで所定流量（基本条件 2 リットル/分）で通液。通液中の目詰まりによる流速の変化を記録。
- ③ 通液終了後、蒸留水 3 リットルで押し出し、ろ過材に捕集したダイオキシン類とろ液に存在するダイオキシン類の各々について分析。
- ④ ろ過材は乾燥後、トルエンで 16 時間ソックスレー抽出。ろ液はジクロロメタンで 2 回液液振とう抽出。以降は各々定法に沿ってダイオキシン類を定量。

e. 河川水による現地でのろ過性テスト実験方法

- ① 河川水 10 リットルを 0.3 μ m ガラス繊維ろ紙でろ過して総 SS 量を測定。
- ② 河川水総計 100~200 リットルを送液ポンプで所定流量（基本条件 2 リットル/分）でろ過フィルター実験装置に通液し、一定系経時毎に通水流速と差圧の変化を測定。
- ③ ろ過ろ液より 10 リットルを 0.6 μ m と 0.3 μ m の各々のガラス繊維ろ紙でろ過して各々の残存 SS 量を測定し、総 SS 量より各ろ過材の SS 捕集率を算出。

f. 実験結果と考察

① ろ過材スクリーニングテスト結果

市販の浄水用中空糸膜 2 種 (PE、PSU)、及びカートリッジメンブランフィルター 2 種 (親水性 PTFE、PP、ブリーツ型) についてろ過性、ダイオキシンの回収率を比較検討した結果を表 4-4-13 及び表 4-4-14 に示す。

又、現地にて河川水を用いて行ったカートリッジメンブランフィルター 2 種のろ過性テストの結果を図 4-4-18 に示す。

表 4-4-13 市販中空糸膜比較検討結果

ろ過材		中空糸膜				ガラス繊維ろ紙 0.6 μ m	
		PE		PSU			
ろ過性 ※1	水道水	○		○		○	
	河川水	×		○		×	
	SS 捕集	○		○		△	
ダイオキシン類 (¹³ C- 標品 11 種) の回収率 平均値 (%) ※2		ろ過材側	ろ液側	ろ過材側	ろ液側	ろ過材側	ろ液側
		78.6	5.0	81.5	6.5	66.9	18.1
加熱トルエン耐性 ※3		△~○		×		○	

表 4-4-14 市販カートリッジメンブランフィルター比較検討結果

ろ過材		カートリッジメンブランフィルター				
		親水性 PTFE		PP		
ろ過性 ※1	水道水	-		-		河川水 100 リットル でろ過性をテストした。
	河川水	△~○		×		
	SS 捕集	○		○		
ダイオキシン類 (¹³ C- 標品 11 種) の回収率 平均値 (%) ※2		ろ過材側	ろ液側	ろ過材側	ろ液側	試料水 20 リットル で回収率を測定した。
		91.2	8.8	-	-	
加熱トルエン耐性 ※3		フレーム部×		×		

- ※1 ろ過開始より流量低下が始まり使用が難しいものを×、流速低下はわずかで使用が期待できるものを○で示した。SS 捕集は清澄液が得られたものを○で示した。
- ※2 T₄、P₅-CDD/CDF の回収率はいずれも約 90% の構成であった。各異性体回収率の平均値をスクリーニング指標とした。
- ※3 ソックスレー抽出時の加熱トルエンに膜本体に耐性が見られる物を○で示した。