

(2) 平成10年度の結果

PUFP (サイズ: $\phi 90 \times 50$ mm) の溶存態 PCDDs/DFs 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水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水を用いて同様の試験を実施した。このときの試験装置を図 7-3-28 に示す。

試験結果より、

- ・ PUFP 2 段において、通水量 1L/min では、PCDDs/DFs の捕集率は 60~80%であるが、通水量 0.1L/min では殆どが吸着した。
- ・ PUFP 6 段では、通水量 1L/min, 3.9L/min の何れにおいても PCDDs/DFs の殆どが吸着した。
- ・ 実液ベースの試験水による通水試験 (PUFP 6 段, 通水量 1L/min) でも、PCDDs/DFs の殆どが吸着した。

これより、実液ベースの PUFP 6 段は通水量が 3L/min においても溶存態 PCDDs/DFs 吸着が十分に行える可能性が示唆された。

これまでの結果を踏まえて、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を考案したが、実試料水によるサンプリングシステム全体の性能評価が次年度の課題となった。

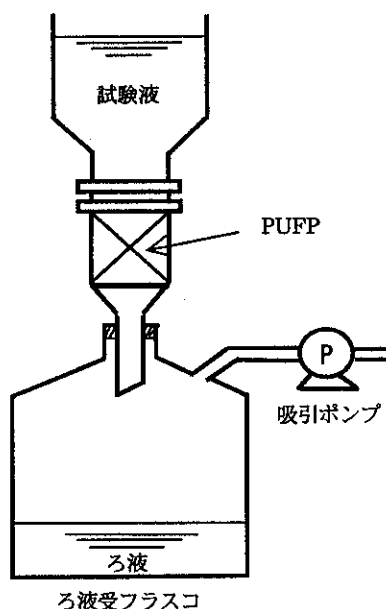


図 7-3-28 試験装置

(3) 平成11年度の結果

a. 最適ろ過条件及びサンプリングシステムの検討結果

ろ過材単体又は複数組み合わせにおいて実河川水 (SS: 4~7mg/L) を通水し、積算通水量、ろ過速度の比較により性能を評価し、最適な条件を求めた。なお、現地作業での実用性 (目標: 50L/30min) 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。

ろ過試験におけるろ過速度の結果は図7-3-29~30に示す。

- ・ PUFP 自体のろ過効果は殆ど認められなかった。
- ・ ガラス繊維濾紙 (GFF) の組み合わせだけでは、20Lのろ過が限界であった。
- ・ ガラスウールの使用により、40Lのろ過処理可能なシステムとなった。

これより、最適サンプリングシステムは、GFF (0.6, 1.0 μ m) の前段にガラスウールを充填したろ過装置と後段にPUFPを設置する構成となった。

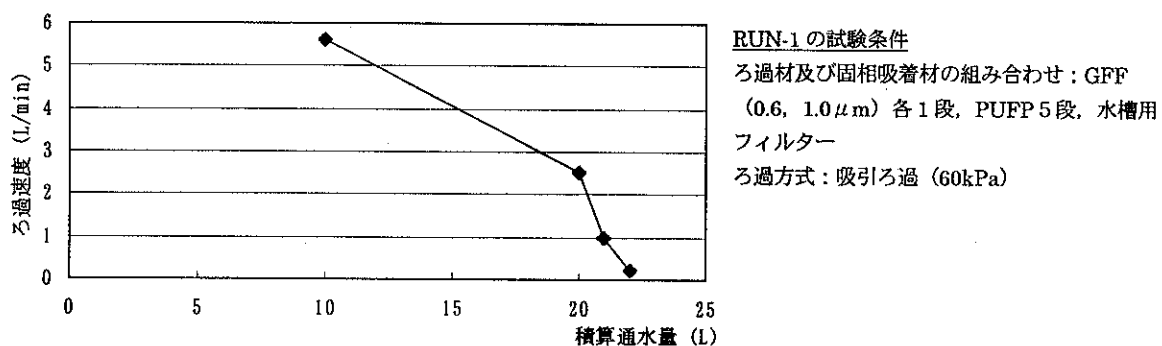


図7-3-29 RUN-1におけるろ過速度

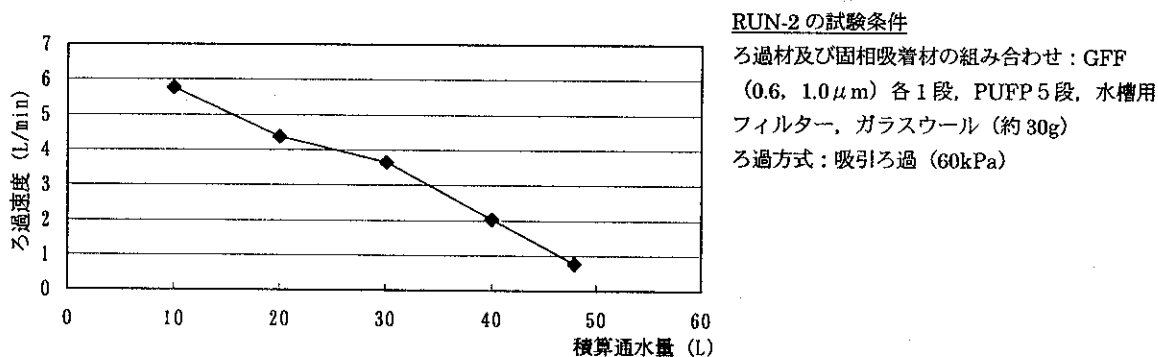


図7-3-30 RUN-2におけるろ過速度

b. サンプリングシステムの性能評価結果

a. 項のろ過試験結果より、図7-3-31に示す試験装置を用いて実河川水 (SS: 4~5mg/L), 実海水 (SS: 1~2mg/L) 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、PUFP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、以下に示す条件で行った。

- ・ ろ過材及び固相吸着材の組合せ: GFF (0.6, 1.0 μ m) 各1段, PUFP 5段, ガラスウール (約50g)
- ・ ろ過方式: 吸引ろ過 ろ過速度約2L/min (吸引圧は流量により調整した。)

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

いう) の分析結果を表 7-3-9~10 に示す。

- ろ過性能は実河川水 (SS : 4~5mg/L), 実海水 (SS : 1~2mg/L) とともに、ほぼ目標に近いろ過能力が得られた。
- 実河川水に対するダイオキシン類の捕集率は、PCDDs で 97%、Co-PCBs では 87%を示した。PCDFs はろ液から検出されなかった。
- 実海水に対するダイオキシン類の捕集率は、PCDDs で 85%、Co-PCBs では 42%を示した。PCDFs はろ液から検出されなかった。

これより、本サンプリングシステムは、河川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。

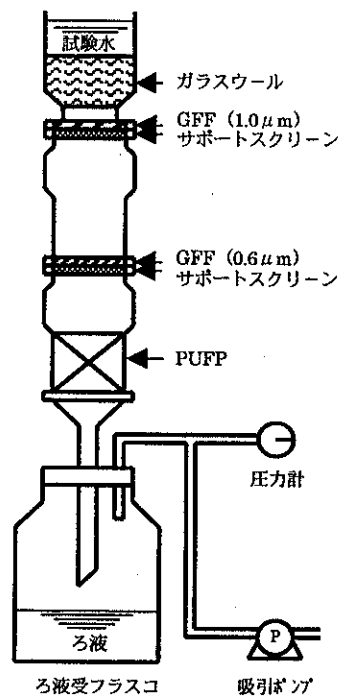


図 7-3-31 試験装置

表 7-3-9 実河川水の試験結果

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 (%) $B / (A+B) \times 100$
PCDDs	2.5	78	97
PCDFs	N.D.	2.6	—
Co-PCBs	6.1	40	87
Total	8.6	120	93

表 7-3-10 実海水の試験結果

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 (%) $B / (A+B) \times 100$
PCDDs	1.7	9.9	85
PCDFs	N.D.	0.19	—
Co-PCBs	14	10	42
Total	16	20	56

5) 総括

平成9～11年度の研究により、PUFPを用いたサンプリングシステムが河川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ため原因説明が必要である。

6) 今後の課題

- ・ 海水におけ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。

3. 液液抽出法の改良法の検討及び現場型固相抽出法の基礎的検討

1) はじめに

水試料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おり、大容量の水試料についての分析が必要になって来ている。これらのニーズへの対応が急がれており、水試料中のダイオキシン類高感度簡易分析法として液液抽出法の改良法と固相抽出法について実用的な簡易迅速化システムとしての確立を目的に平成9年より平成11年に渡り検討を行なった。

2) より低い定量下限に対応する液液抽出法の開発（平成9年度）

固相抽出法の確立までのつなぎとして、定量下限 0.1pg/リットルの達成を目標に 40 リットル程度の水試料を対象にすぐに分析対応が可能となる実用的な分析手法を作る事を目的に、操作フローが確立している 3～10 リットルの水試料を対象とした現行の液液抽出法のスケールアップ改良法を検討した。

大容量の水試料に適するサンプリング容器と液液抽出装置の調査の結果、液液抽出はコンタミの防止よりシンプルな液液振とう抽出法を選択した。又サンプリング容器はガラス容器が推奨されているが、作業性、強度より難点がある為、実用面から材質の見直しを検討した結果、ステンレス容器が放置期間3週間にも内壁付着量のアセトン、n-ヘキサンによる洗浄回収でガラス容器と同等の回収率となり、使用可能と判った。

検討したサンプリング容器材質及び使用容器を表7-3-10に、ダイオキシン類17種の混合標品を添加した試料水を使用した一定期間放置試験における容器材質による回収率の違いを表7-3-11及び図7-3-32に示す。

表7-3-10 サンプリング容器及び使用容器

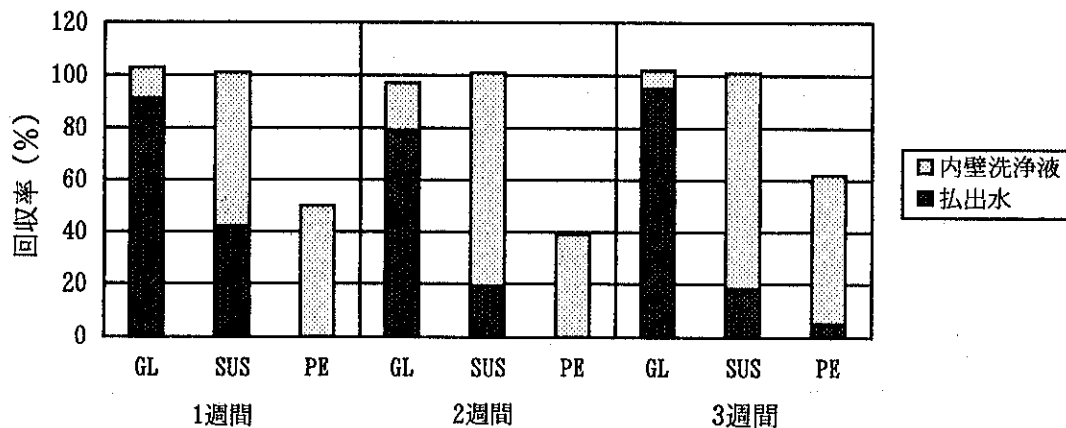
材質	使用容器	備考
ガラス (GL)	残農薬分析用アセトン空瓶 (3リットル)	
ステンレス (SUS)	市販の容器 (5リットル)	SUS304 バフ仕上げ
ポリエチレン (PE)	市販の容器 (3リットル)	低密度ポリエチレン製
容器の放置期間	1, 2, 3週間	

表7-3-11 容器材質によるダイオキシン回収率の違い

	払出水及び内壁洗浄液よりの回収率 (%) ※								
	1週間放置			2週間放置			3週間放置		
	GL	SUS	PE	GL	SUS	PE	GL	SUS	PE
払出水	91	42	0	79	19	0	95	18	5
内壁洗浄液	12	59	50	18	82	39	7	83	57
回収率合計	103	101	50	97	101	39	102	101	62

※ 回収率は17種のダイオキシン標準物質の平均回収

図7-3-32 容器材質による回収率の違い



一方、液液抽出法のスケールアップ改良法についてはサンプリング容器と同じ10リットルのステンレス容器を抽出容器に使用する事による処理の合理化、迅速化を目指して液液振とう抽出条件を検討した結果、回収率は試料水に添加使用したダイオキシン標品17種についていずれも90%以上と良好であり、定法(3リットル分液ロート法)と同等である事が判った。又、ブランク試験でのコンタミも7塩素化、8塩素化ダイオキシン類以外は0.1pg/リットルの定量下限で検出されず問題がない事が判り、40リットルの水試料を5バッチの抽出操作で容易に処理ができる液液抽出の改良法として使用できることが判った。

7塩素化、8塩素化ダイオキシン類のコンタミ低減については継続して検討して行く必要がある。改良法の液液振とう抽出条件を表7-3-12に、改良法及び定法の液液振とう抽出での回収率を表7-3-13と表7-3-14に示す。

表7-3-12 改良法液液振とう抽出条件

振とう機	理研式産廃溶出振とう機 TYPBMW-YS
ストローク数、時間	200rpm 10分
抽出溶剤	0.8リットル-ジクロロメタン/8リットル-試料水 5バッチ
抽出回数	2回

表7-3-13 改良法 (10リットルステンレス容器) 液液振とう抽出回収率

標準物質	抽出液よりの回収率(%)			
	実験1	実験2	実験3	平均値
2,3,7,8-T ₄ CDD	99	98	94	97
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	96	95	96	96
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	99	93	96	96
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	91	89	100	93
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	93	90	93	92
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	88	98	90	92
O ₈ CDD	85	95	96	92
2,3,7,8-T ₄ CDF	93	101	99	98
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	96	99	86	94
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	99	96	97	97
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	99	91	93	94
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	96	93	95	95
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	95	99	95	96
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	95	98	95	96
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	92	94	87	91
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	94	95	97	95
O ₈ CDF	91	89	94	91
平均値	94	95	94	94
内部標準				
¹³ C-2,3,4,7,8-P ₅ CDF	98	95	99	97
¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDD	98	103	98	100

表7-3-14 定法 (3リットル分液ロート) 液液振とう抽出回収率

標準物質	抽出液よりの回収率(%)			
	実験1	実験2	実験3	平均値
2,3,7,8-T ₄ CDD	90	95	91	92
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	87	95	93	92
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	89	105	93	92
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	93	102	92	96
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	95	73	87	85
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	94	98	107	100
O ₈ CDD	90	97	95	94
2,3,7,8-T ₄ CDF	97	105	99	100
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	85	98	92	92
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	92	101	94	96
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	87	97	94	93
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	91	96	93	93
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	89	89	90	89
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	109	100	97	102
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	103	94	109	102
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	94	98	98	97
O ₈ CDF	96	93	98	96
平均値	93	96	95	95
内部標準				
¹³ C-2,3,4,7,8-P ₅ CDF	99	98	98	98
¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDD	97	98	95	97

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

(平成10年度)

液液抽出フローのスケールアップ改良法をベースに、さらに比較的大容量の水試料に容易に対応が出来る改良法として、溶解しているダイオキシン類を予め水試料に添加した固体(吸着剤)に吸着させ、以降の処理をSS(懸濁粒子)を含む固体に吸着したダイオキシン類の抽出処理のみに一元化して処理フローを簡略化、且つ迅速化する事ができないか検討を行った。

この方法はバッチ式処理法であるが、ろ液の処理が不要となる事から実験室での比較的大容量の水試料の処理に大変有効な方法と期待される。

本処方は吸着剤の選定がポイントとなるが、ダイオキシン類の吸着能が比較的高く、脱着が比較的容易なグラファイトカーボン Carbpak C (SUPELCO) を吸着剤に選定して10リットルステンレス容器を用いて種々吸着条件を検討し、又、ソックスレー抽出条件を検討した結果、グラファイトカーボン量やろ過助剤(トルエン洗浄品)の選定等、条件の適正化により88%前後の良好なダイオキシン類の回収率が得られる事が判った。

又、グラファイトカーボンのコンタミ量は無視できる量である事が確認出来、本処方が実液の分析に適用可能な方法であり、比較的大容量の水試料に対して抽出操作の簡易迅速化がさらに期待できる方法である事が判った。

本処方の実験処理フロー例を図7-3-33に、実液での実験データを表7-3-15に、又、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を表7-3-16に示す。

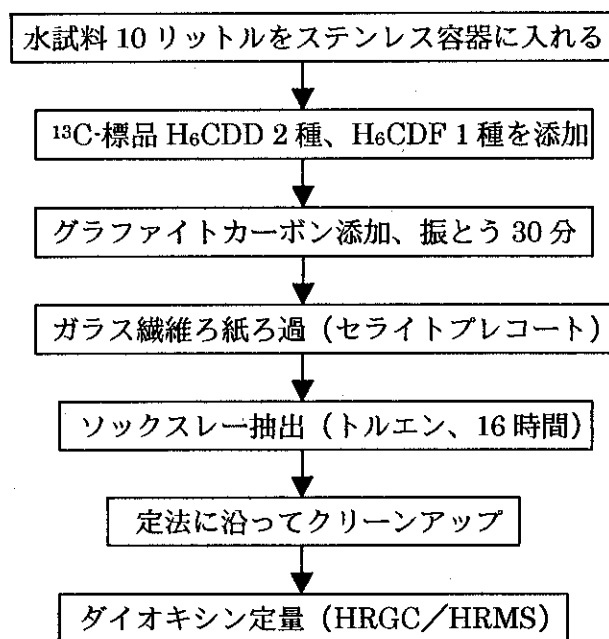


図7-3-33 グラファイトカーボン添加吸着法実験処理フロー

表7-3-15 実液（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)				
	ガラスファイバーホーン量	0.5g (0.05g/リットル)				
	振とう時間	30 分				
	ろ過	ガラスファイバーろ紙 + ろ過助剤（セライト 10g）				
	ソックスレー抽出時間	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 ₆ CDD	8.2	ND(<0.2)	>97	ND(<0.2)	ND(<0.2)	-
P ₆ 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 ₆ CDF	11	ND(<0.2)	>98	ND(<0.2)	ND(<0.2)	-
2,3,4,7,8-P ₆ CDF	13	ND(<0.2)	>98	ND(<0.2)	ND(<0.2)	-
P ₆ 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	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

表7-3-16 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

全 29 試料のうち、回収率がやや低いサンプルが 5 点あるものの、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事が判った。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事も考えられ
 るため、今後、データを蓄積して吟味して行きたい。

4) 現場型固相抽出法の基礎的検討 (平成11年度)

より低濃度の水試料へのニーズの広がりから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も容易に対応ができる実用的な簡易迅速分析手法を目標に、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。

排水や河川水等多様な水試料中のダイオキシンはその大部分がSS(懸濁粒子)に吸着された懸濁態ダイオキシンと水中に溶解した微量の溶存態ダイオキシン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あたっては、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なく、ろ過材の選定が重要なポイントになる。又、溶存態ダイオキシンに対しては実用的な2リットル/分の通水流量域で良好な吸着回収率が得られる吸着剤の選定がポイントになる。

課題の効率的なSS捕集に有効なろ過材について、ろ過性、SS捕集性、懸濁態ダイオキシン捕集性、抽出溶剤耐性の各視点より河川水を用いて各種ろ過材を広く探索した結果、SS捕集率が高いろ過材は良好なダイオキシン回収率が期待できる事が判り、さらなる検討の結果、コットン製デブスタイプフィルター(0.5 μ m)1段とガラス繊維ろ紙(1.0 μ m+0.6 μ m)の組み合わせが良好なSS捕集効率(約90%)と連続ろ過性を両立させる事が出来、大容量の水試料の迅速なろ過処理とろ過材のソックスレー直接抽出による操作の簡素化を可能とするろ過システムとして有効な方法である事が判った。

一方、吸着剤については操作性からポリウレタンフォーム(PUFP)について通水条件を検討した結果、PUFP8段で目標流量域でダイオキシン回収率70%以上を確保できる事が判った。

以上により選定したろ過システムとPUFPカラムを連結して現場型固相抽出装置を構築し、河川水を用いてろ過処理性の確認とダイオキシンの定量実験による性能評価を行った結果、河川水のSS量の触れが大きくても最少限のろ紙交換(1回)にて190リットル処理時間約2.5時間と良好なろ過性と、平成10年度に実用性を確認したグラファイトカーボン添加吸着法と同等のダイオキシン定量結果を得る事が出来た。

さらに条件の最適化が必要であるが、大容量の水試料の迅速な固相抽出処理が期待出来る実用性高い方法である事が判った。

本研究にて選定したろ過システムによる大容量水試料処理の為に固相抽出実験装置を図7-3-34に、実験フロー例を図7-3-35に、河川水による性能試験でのろ過システムのSS捕集率を表7-3-17に、ろ過システムの流量の変化とろ過差圧の変化を図7-3-36と図7-3-37に示す。

又、グラファイトカーボン添加吸着法とのダイオキシン定量結果の比較結果を表7-3-18に、同族体分布の比較結果を図7-3-38と図7-3-39に示す。

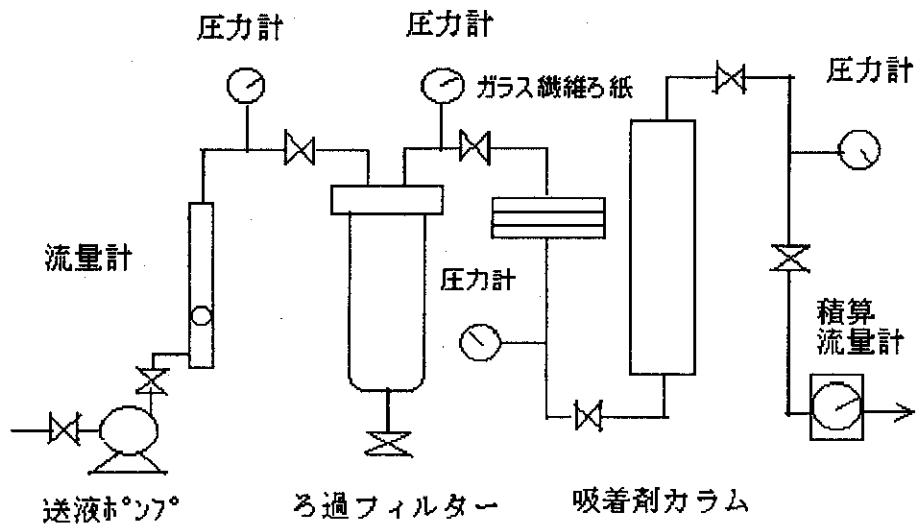


図7-3-34 固相抽出実験装置

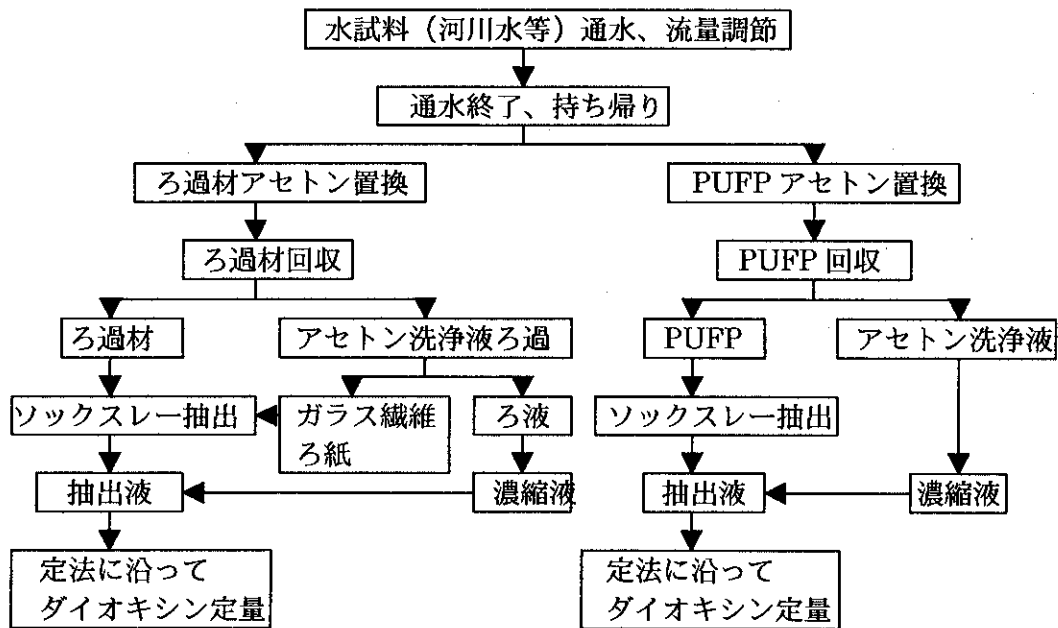


図7-3-35 実験フロー例

表7-3-17 ろ過システムろ過時のSS捕集率

	SS量	
	mg/リットル	比率(%)
河川水、原水SS	13.8	100
ろ過システム通過水SS	1.55	89

図7-3-36 ろ過システムのろ過流量の変化

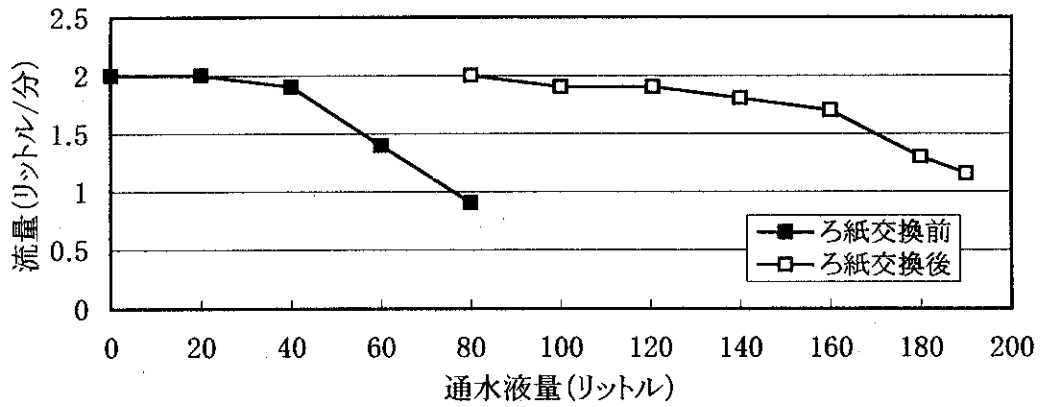
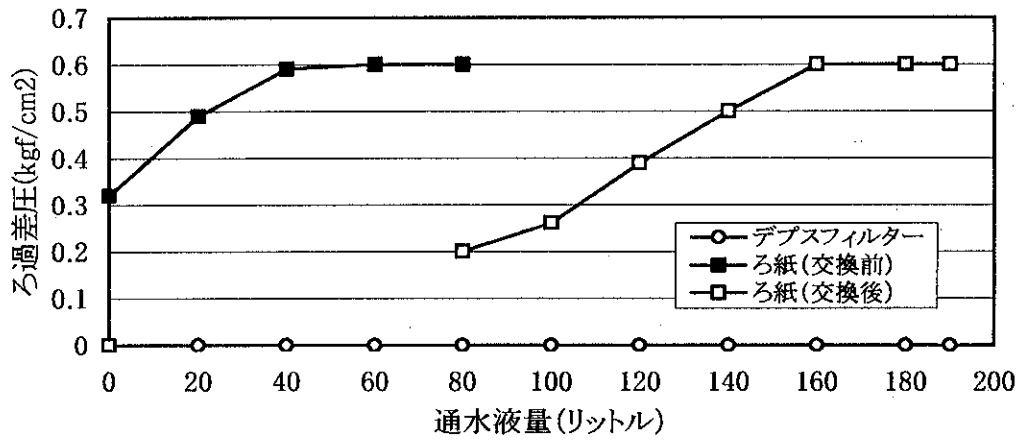


図7-3-37 ろ過システムろ過差圧の変化



実験実施日の河川水 SS は通常範囲 (6mg/リットル) の 2 倍 (13.8mg/リットル) と高かった為ガラス繊維ろ紙の目詰まりが進んだと考えられるが、交換は 1 回におさまった。デブスフィルターには目詰まりは見られなかった。

表7-3-18 河川水のダイオキシン定量実験結果の比較

	分析結果(pg/リットル)			
	ろ過システム固相抽出法			グラファイトカーボン 添加吸着法 DXN 濃度
	フィルター部 回収からの DXN 濃度	PUFP 部 回収からの DXN 濃度	合計値 DXN 濃度	
2,3,7,8-T ₄ CDD	ND(<0.01)	0.013	0.013	0.040
T ₄ CDDs	59	7.4	66	68
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	0.12	0.011	0.13	0.14
P ₅ CDDs	13	1.3	14	14
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.23	ND(<0.02)	0.23	0.21
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.33	0.068	0.40	0.41
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.34	0.038	0.38	0.42
H ₆ CDD	4.7	2.2	6.9	5.3
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	9.3	1.1	10	11
H ₇ CDDs	19	2.9	22	24
O ₈ CDD	120	5.1	130	140
PCDDs	220	19	240	250
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.033	ND(<0.01)	0.033	0.048
T ₄ CDFs	2.9	0.98	3.9	4.0
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.061	0.011	0.072	0.083
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.059	0.014	0.070	0.076
P ₅ CDFs	2.0	0.99	3.0	2.6
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.19	0.091	0.28	0.22
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.13	ND(<0.02)	0.13	0.14
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	ND(<0.02)	ND(<0.02)	ND(<0.02)	ND(<0.02)
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.20	0.036	0.24	0.22
H ₆ CDFs	3.4	0.45	3.9	6.8
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	2.5	0.13	2.6	1.7
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.27	ND(<0.02)	0.27	0.27
H ₇ CDFs	5.6	0.62	6.2	5.2
O ₈ CDF	5.0	0.21	5.2	5.1
PCDFs	19	3.3	22	24
PCDDs+ PCDFs	240	22	260	270

図7-3-38 ろ過システム固相抽出法での同族体分布

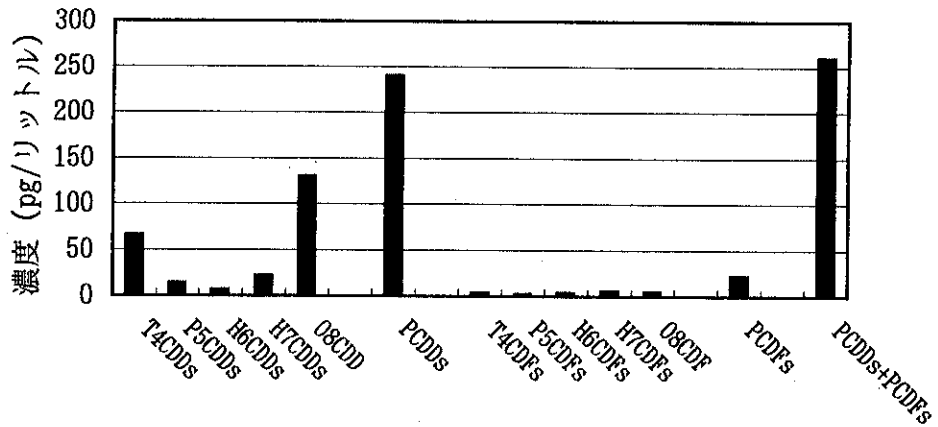
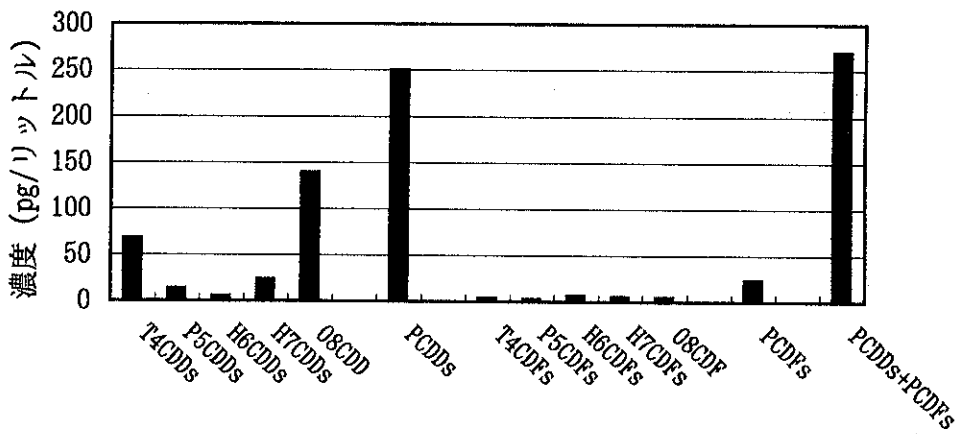


図7-3-39 グラファイトカーボン添加吸着法での同族体分布



ダイオキシンの定量結果はグラファイトカーボン添加吸着法と同等であり、異性体分布、同族体分布にも差は見られなかった。

今後の課題として河川水はもとより、各種処理水など多様な SS を含む環境水及び上水、水道水のさらに大容量を必要とする水試料への適用性と操作ブランク低減策を検討して行く必要がある。又、Co-PCBs を含めた性能の総合評価も今後必要である。

4. XAD-2 樹脂を用いた分析法の検討

1) はじめに

水中ダイオキシン類分析は、非常に低濃度の試料を処理する必要があるため、大量のサンプルが必要である。現行の液-液抽出法では、時間がかかり、コストの面でも問題がある。そこでXAD樹脂を用いた分析法について、文献調査ならびに、実験を行ったので報告する。

2) XAD樹脂について

XAD樹脂は、巨大網状構造をもつ合成吸着剤で、硬く、不溶解性の多孔性ポリマーの球状樹脂である。表 7-3-19 に樹脂の主な種類及び性質を示す。

表 7-3-19 アンバーライト XADの種類と性質

アンバーライト名	樹脂母体	極性	比表面積 (m^2/g)	平均孔径 (nm)	骨格の密度 (g/cm^3)
XAD-2	Styrene-DVB	無極性	300	9	1.08
XAD-4	Styrene-DVB		725	5	1.06
XAD-2000	Styrene-DVB		580	4.5	1.09
XAD-2010	Styrene-DVB		660	28	1.09
XAD-7	Acrylic Ester	中極性	450	9	1.25
XAD-16	Polystyrene		800	10	1.08

ポリマー系吸着剤には、上記のアンバーライト（ロームアンドハース社）をはじめ、アンバークロム、ダイヤイオン、ダウエックスなど数多くの種類がある。

3) 文献調査 (XAD樹脂の適用例)

XAD樹脂を使用した、有機物質の抽出や排水処理など数多くの例が報告されているが、ダイオキシン類への適用例は少なく、以下に報告例を示す。

- (1) UZA, M., HUNSINGER, R., THOMPSON, T., CLEMENT, R.E.,: VALIDATION STUDIES OF AN AUTOMATED PRECONCENTRATION WATER SAMPLER (APS) FOR CHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS AND DIBENZOFURANS, Chemosphere, Vol. 20 Nos. 10-12, pp 1349-1354 (1990)

オンタリオ州環境省と Carleton 大学により、開発された自動前濃縮装置であり、試料を2段階のフィルターシステムでろ過後、ダイオキシン類をXAD-2樹脂に吸着させる。

- (2) 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., Vol. 38, pp 21-29 (1990)

XAD-2樹脂を用い、 ^{13}C -PCDD及び200Lの水で各種条件によるダイオキシン類の回収率調査実験を行っている。

4) 回収率調査

XAD-2及びXAD-4樹脂において、十分なダイオキシン類の吸着及び回収が可能であるかを調査した。

(1) XAD樹脂回収実験

XAD-2及びXAD-4樹脂を、含水状態で50gをクロマト管に充填し、飛灰抽出液(アセトン溶液)を添加した超純水5Lを200mL/分で通水した。通水後、各樹脂はメタノールでソックスレー抽出後、さらにトルエンにてソックスレー抽出を行い、クリーンアップ後、高分解能GC/MSによってPCDDs, PCDFsの分析を行なった。

(2) XAD樹脂回収実験結果

XAD-2及びXAD-4使用によるダイオキシン類の回収結果を表7-3-20に示す。

表 7-3-20 XAD-2 及び XAD-4 使用によるダイオキシン類の回収率 (%)

ダイオキシン類	XAD-2	XAD-4
TeCDD	87.7	81.1
PeCDDs	89.1	67.3
HxCDDs	75.9	42.5
HpCDDs	31.8	15.0
OCDD	19.3	7.6
TeCDF	91.6	84.6
PeCDFs	87.1	67.3
HxCDFs	82.0	42.6
HpCDFs	33.8	18.2
OCDF	16.5	5.6

表 7-3-20 の結果から、XAD-4 よりも XAD-2 の方が、回収率が良好であった。しかし、高塩素化物の回収率が悪く、樹脂以外での吸着も考えられる。このため吸着の可能性が考えられるガラス器具の吸着調査を行なった。

また、今後の検討には、XAD-2 を使用することとする。

(3)ダイオキシン類のガラス吸着率調査

上記、4) - (2) の実験結果において、高塩素化物の回収率の低下が見られ、原因を調査するため、ガラス吸着率調査を行なった。実験方法は、クロマト管に、XAD-2 樹脂を 50 g 充填し、飛灰抽出液 (アセトン溶液) を添加した水を 60 mL / 分で通水し、このときのクロマト管をアセトン洗浄した洗浄液を分析することとした。

表 7-3-21 に各塩素化物のガラス吸着率を示す。この結果より、ダイオキシン、ジベンゾフランともに高塩素化物についてガラス吸着が多くなり、回収率低下の原因となることが判った。

表 7-3-21 ダイオキシン類のガラスへの吸着調査

ダイオキシン類	吸着率 (%)
TeCDD	0.8
PeCDDs	3.5
HxCDDs	14.0
HpCDDs	22.4
OCDD	17.3
TeCDF	0.8
PeCDFs	3.4
HxCDFs	12.8
HpCDFs	23.9
OCDF	21.4

5) XAD-2樹脂の各抽出法による回収率調査

洗浄済みXAD-2樹脂30mLに飛灰抽出液を加える。これを、ソックスレー抽出、超音波抽出、高速溶媒抽出の3種類の抽出方法による比較調査を行なった。各抽出方法の条件は、表7-3-22に示す。高速溶媒抽出については、溶媒の種類による差異についても調査した。

表 7-3-22 XAD-2樹脂の抽出方法一覧

抽出方法		ソックスレー抽出	超音波抽出	高速溶媒抽出 ①	高速溶媒抽出 ②
抽出条件		16時間 マニュアル どおり	溶媒200mL 15分	オープン温度 抽出圧力 セル容量 フラッシュ容量 抽出サイクル (抽出時間)	: 150℃ : 2000psi : 33mL : 60% : 2回 : 約1時間
溶媒	抽出1回目	メタノール抽出	メタノール抽出	メタノール抽出	アセトン抽出
	抽出2回目	トルエン抽出	トルエン抽出	メタノール抽出	アセトン抽出
	抽出3回目	トルエン抽出	トルエン抽出	トルエン抽出	トルエン抽出

※ 抽出1回目は、脱水が可能なように極性溶媒を用いた。

表 7-3-23 に各抽出方法による回収率調査結果を示す。

表 7-3-23 各抽出方法による回収率 (%)

ダイオキシン類	ソックスレー抽出	超音波抽出	高速溶媒抽出 ①	高速溶媒抽出 ②
TeCDD	97.3	98.3	73.1	84.4
PeCDDs	97.5	93.6	85.9	113.2
HxCDDs	95.4	92.5	83.2	109.3
HpCDDs	90.1	88.9	80.2	93.1
OCDD	90.4	88.5	99.4	89.9
TeCDF	98.1	94.2	82.2	100.9
PeCDFs	94.3	93.6	80.2	102.8
HxCDFs	92.5	92.7	84.8	117.5
HpCDFs	87.1	89.3	79.5	88.9
OCDF	88.8	88.2	89.4	103.7

なお、回収率は、飛灰抽出液を濃縮したものを基準とし、算出した。

$$\text{回収率(\%)} = \frac{\text{各項目のクロマト面積値}}{\text{飛灰抽出液濃縮液のクロマト面積値}} \times 100$$

この結果より、総合的な回収率は、抽出方法ごとに若干ばらつきがあるものの、良好な結果が得られた。上記各抽出方法のうち、高速溶媒抽出は、抽出工程が自動であるため、最も簡易な方法であった。

6) 浄水の測定

定量下限値を環境水より二桁以上低くすることを目標にした。したがって、処理する試料量は、環境水の100倍の 2 m^3 となる。そこで 2 m^3 の浄水をXAD-2樹脂に通水したときの吸着調査を行なった。

含水状態のXAD-2樹脂を30 mL充填したステンレス管を準備し、直列に接続する。これに、各異性体 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ の添加回収試験用標準液 $10\text{ }\mu\text{L}$ を水1 Lに溶解した液を、徐々に上から通水する。浄水の蛇口にステンレス管を接続したテフロン管を継ぎ、漏れや詰まりがないことを確認する。

なお、ここで使用するステンレス管は、高速溶媒抽出装置のセルと同様の形状とし、直接装置に装着可能なものとし、通水の速度は通水開始時の流量を 1.4 L/分 とした。(水道水の圧力ネック)

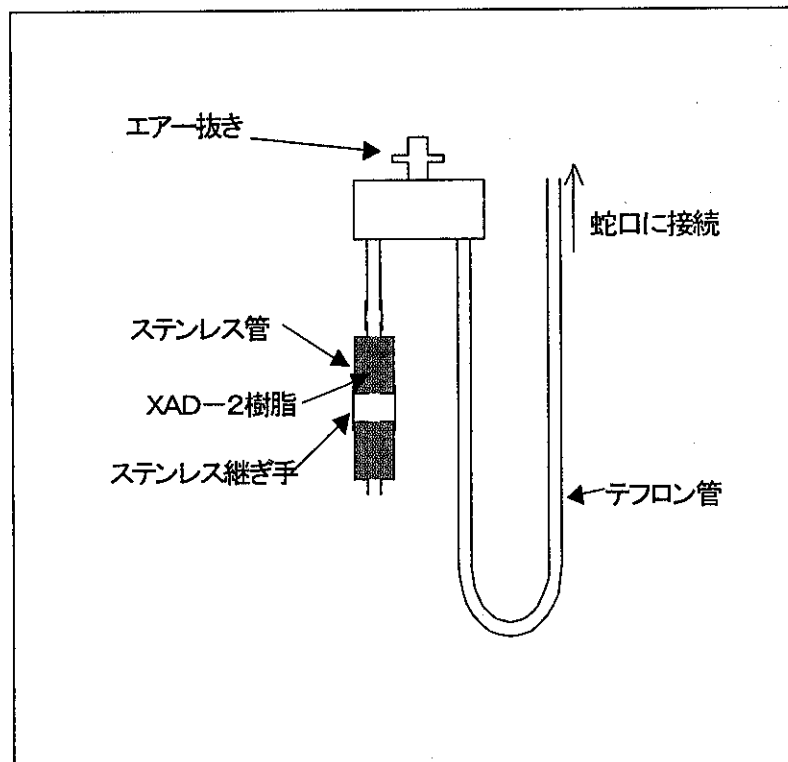


図 7-3-40 浄水通水テスト装置

図 7-3-40 に示す方法により、浄水を通水した後、XAD-2樹脂を充填したステンレス管を高速溶媒抽出装置にて抽出を行なった。結果を表 7-3-24 に示す。