排水中のダイオキシン類の抽出法の改良に関する検討

安達収吾，岩田聡美，富所貴昭，猪又義広，小林智裕，水戸部英子

Study on Improvement of Extraction Methods of Dioxins in Waste Water

Shugo Adachi, Satomi Iwata, Takaaki Tomidokoro, Yoshihiro Inomata, Tomohiro Kobayashi and Hideko Mitobe

当所では環境水中のダイオキシン類の測定において，環境水用ダイオフロック®（三浦工業製）による捕集と捕集後の抽出工程に高速高圧抽出装置（PSE）を用いる方法を検討し，実試料に適用している．しかし，排水試料への適用については，排水用ダイオフロックを使用した場合の8塩素化体の回収率が低いことから，回収率向上のためPSEの抽出条件の更なる検討を行った．その結果，複数の抽出溶媒の使用や，抽出時間を段階的に長くすることで，回収率の向上が確認された．また，検討したPSEの抽出条件で排水等の実試料を測定した結果，規定の回収率が得られた．しかし，一部の化合物で現行法と測定値の違いが見られたため，排水試料へのダイオフロックの適用には，今後も様々な排水試料における回収率の良否等の知見を得るなど，さらに検討が必要である．

Keywords：ダイオキシン類，高速高圧抽出，排水

1　はじめに

水中のダイオキシン類（DXNs）の測定における抽出操作には，（1）ろ過後のろ液とろ過残さとをそれぞれ別に抽出する方法，（2）試料中で固相に捕集させてから，ろ過残さだけを抽出する方法がある[1]．（1）の場合，ろ液をジクロロメタンで液－液抽出する方法があるが，目標とする検出感度を得るには多量の試料が必要であるため，多量のジクロロメタンを使用するとともに，操作にも長時間を要する．

一方，（2）の方法として，水中に試薬（ダイオフロック®（三浦工業製）など）を添加し，そこにDXNsを吸着させ凝集沈殿物を生成させる分散型固相吸着－凝集法があり，（1）の方法に比べてジクロロメタンの使用量を削減でき，操作も簡便である．ダイオフロックには環境水用と排水用があり，当所では環境水中のDXNsの測定においては，環境水用ダイオフロックによる捕集と捕集後の抽出工程に高速高圧抽出装置（PSE）を用いる方法を検討し，実試料に適用している[2]．しかし，排水試料への適用については，排水用ダイオフロックを使用し，模擬排水試料を測定した結果，8塩素化体の回収率が30 %程度と低いことから，今後の検討課題としていた[2]．

PSEは，ろ過残さからの抽出に通常用いられているソックスレー抽出と比較して，短時間で抽出を行うことができ，溶媒使用量が少ないという利点がある．しかし，試料の性状によっては抽出されにくい場合がある．特に，活性炭のように炭素分の多い試料からのDXNs抽出は難しく，当所ではこれまでもPSEの抽出条件の検討を行ってきた[3]．ダイオフロックは製品中に活性炭を含有しており，その含有量は環境水用よりも排水用の方が多く[4]，ダイオフロックを用いた排水試料への適用のためには，やはりPSEの抽出条件の検討が必要である．

そこで，本研究では，前報告[2]の検討課題であった8塩素化体の回収率向上のため，PSE の抽出条件の検討を行い，排水用ダイオフロックとPSEを用いる抽出方法を排水試料に適用できるか検討を行ったので，その結果について報告する．

2　方　法

2.1　測定方法

フローチャートを図1に示す．pHを6～9に調整した水質試料約12 Lにクリーンアップスパイク用内標準物質（CS）を添加した後，ダイオフロックを加えた．振り混ぜた後，しばらく静置し，凝集沈殿物（フロック）をガラス繊維ろ紙を用いて吸引ろ過した．そのろ紙を風乾させた後，PSEにより抽出し，抽出液を濃縮・クリーンアップ（精製）した．その後，シリンジスパイク用内標準物質（RS）を添加し，GC-MS測定によりDXNsの同定・定量を行った．

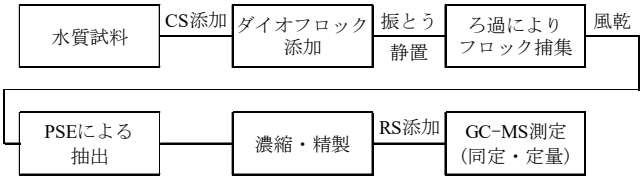

図1　ダイオフロックとPSEを用いたDXNsの測定方法

2.2　試薬等

ダイオフロックは市販の排水用を用いた．有機溶媒（トルエン，アセトン，ヘキサン，メタノール及びジクロロメタン）はすべてダイオキシン類分析用のもの，精製水は純水をヘキサンで洗浄したもの（ヘキサン洗浄水）を用いた．

また，使用した内標準物質は表1に示す．

ろ紙はADVANTEC製のGA-100（前段）及びGB-100R（後段）を用いた．また，クリーンアップには富士フィルム和光純薬製のプレセップ多層シリカゲル及び関東化学製の活性炭分散シリカゲルリバースカラムを用いた．

2.3　装置等

PSEはBÜCHI製のSpeed Extractor E-914を使用した．また，GC-MSは日本電子製のJMS-800Dを使用し，測定カラムはINVENTX製のRH-12ms（60 m×0.25 mm）及びAgilent製のCP-Sil 88 for Dioxins（60 m×0.25 mm）を使用した．

2.4　GC-MS測定条件

GC-MSの測定条件は以下のとおり．

（テトラからオクタクロロジベンゾ-p-ジオキシン（PCDDs）・テトラからオクタクロロジベンゾフラン（PCDFs）画分，CP-Sil 88 for Dioxins使用時）

カラム温度：120 °C（1 min）→20 °C /min→180 °C
→3 °C /min→250 °C（24 min）
注入口温度：260 °C
注入量：2 μL，スプリットレス
インターフェイス温度：260 °C

（PCDDs・PCDFs画分，RH-12ms使用時）

カラム温度：130 °C（1 min）→15 °C /min→210 °C
→3 °C /min→320 °C（8 min）
注入口温度：280 °C
注入量：2 μL，スプリットレス
インターフェイス温度：280 °C

（ダイオキシン様PCB（DL-PCBs）画分，RH-12ms使用時）

カラム温度：130 °C（1 min）→15 °C /min→210 °C→3 °C /min
→300 °C→20 °C /min→320 °C（8 min）
注入口温度：280 °C
注入量：1 μL，スプリットレス
インターフェイス温度：280 °C

（以下全て共通）

キャリアガス：高純度ヘリウム
イオン化法：EI
イオン化電流：500 μA
イオン化電圧：38 eV
イオン源温度：280 °C
測定モード：SIM（PFKによるロックマス方式）
質量分解能：10000以上

表１　内標準物質一覧

クリーンアップスパイク用	シリンジスパイク用
$^{13}C_{12}$-1,3,6,8-TeCDD $^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDD $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD	$^{13}C_{12}$-1,2,7,8-TeCDF
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD $^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7-HxCDD
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,8,9-HpCDF
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-TeCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}C_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF	$^{13}C_{12}$-1,2,7,8-TeCDF
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDF $^{13}C_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7-HxCDD
$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF $^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	$^{13}C_{12}$-1,2,3,4,6,8,9-HpCDF
$^{13}C_{12}$-3,4,4',5-TeCB(#81) $^{13}C_{12}$-3,3',4,4'-TeCB(#77)	$^{13}C_{12}$-2,3',4',5-TeCB(#70)
$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5-PeCB(#126)	$^{13}C_{12}$-2,3,3',5,5'-PeCB(#111)
$^{13}C_{12}$-3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	$^{13}C_{12}$-2,2',3,4,4',5'-HxCB(#138)
$^{13}C_{12}$-2',3,4,4',5-PeCB(#123) $^{13}C_{12}$-2,3',4,4',5-PeCB(#118) $^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4'-PeCB(#105) $^{13}C_{12}$-2,3,4,4',5-PeCB(#114)	$^{13}C_{12}$-2,3,3',5,5'-PeCB(#111)
$^{13}C_{12}$-2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167) $^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5-HxCB(#156) $^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157) $^{13}C_{12}$-2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	$^{13}C_{12}$-2,2',3,4,4',5'-HxCB(#138)

2.5　PSEの抽出条件等

PSEでは抽出セル（容量），溶媒，温度，圧力，ホールド時間（高温・高圧下における抽出時間）及びサイクル数（抽出回数であり，抽出毎にホールド時間を設定できる）等の条件を設定できる．本研究で検討したPSEの抽出条件を表2に示す．通常環境水中のDXNsの測定の際に使用するPSEの抽出条件（表2のA）を基本条件にして，抽出溶媒（B～D），ホールド時間（E-1～E-2），圧力（F）及びサイクル数（G）の各条件について検討を行ったうえで，実試料等での検証（H）に反映した．

なお，排水試料は入手が困難であり，pH緩衝能が低い精製水は生成するフロックが小さくろ過が効率的に行えない

表2　PSEの抽出条件

	A	B	C	D	E-1	E-2	F	G	H
	基本	前抽出溶媒の検討			ホールド時間		圧力	サイクル数	実試料等
セル(mL)	80							40	80
前抽出溶媒注)	―	アセトン	ヘキサン	メタノール	―				ヘキサン
抽出溶媒	トルエン								
温度(℃)	200								
圧力(bar)	103						150	103	
ホールド時間(分)	10				20	10-20-30		10	10-20-30
サイクル数	3							6	3

注）前抽出時は，温度80 ℃，圧力103 bar，ホールド時間3 分，サイクル数1の条件

可能性が考えられたため[5]，A～Gの検討には容易に多量の試料が入手できる河川水を用いた．

3　結果と考察

3.1　PSEの抽出条件の検討結果

3.1.1　前抽出溶媒の検討結果

基本条件（A）はトルエンによる抽出のみだが，抽出効率を上げるために，トルエン抽出の前にアセトン，ヘキサン又はメタノールで前抽出する方法を検討した．なお，アセトン，ヘキサン及びメタノールをそれぞれ単独に用いて抽出した場合，一部のDXNsが抽出されたことから，これら前抽出溶液も測定に供した．

検討時の主なPSEの抽出条件を表2（A～D）に，CS回収率の結果を図2に示す．その結果，アセトンやヘキサンの場合，8塩素化体を含む3分の2程度の化合物のCS回収率の向上が確認された．一方，メタノールの場合は，OCDFを含む半数程度の化合物しかCS回収率の向上が確認されなかった．

また，クリーンアップ操作はヘキサン溶液で行うため，前抽出溶媒はアセトンよりもヘキサンの方が，操作のうえで簡便であると考え，以後の検討で前抽出する際はヘキサンを使用することとした．

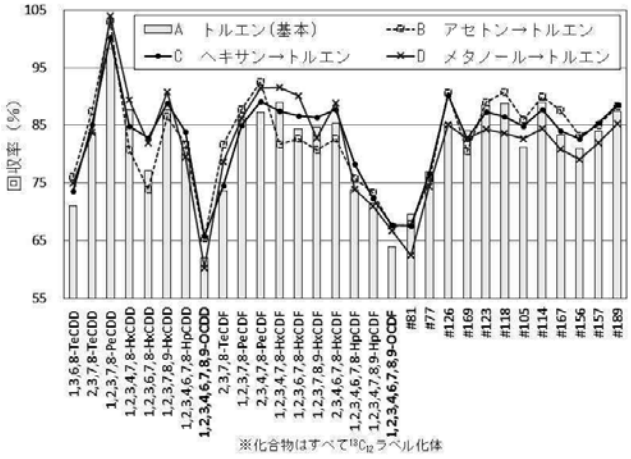

図2　抽出溶媒の検討結果（CS回収率，n=1）

3.1.2　ホールド時間，抽出圧力及びサイクル数の検討結果

ホールド時間,抽出圧力及びサイクル数の検討を行った．関川らの報告では，ホールド時間は，時間を長くするほどCS回収率が向上するとは限らないとされていることから[3]，サイクルごとのホールド時間を段階的に長くすることも検討した．検討時の主なPSEの抽出条件を表2（A，E～G）に，CS回収率の結果を図3～図5に示す．

ホールド時間の検討では，一律にホールド時間を長くする（E-1）よりも，段階的に長くする（E-2）方がCS回収率は高くなり（#156を除く），8塩素化体を含む多くの化合物でCS回収率の向上が確認された．

抽出圧力の検討では，圧力が高い場合（表2のE-2とFの比較），6塩素化体の化合物の一部を除きCS回収率が全体的に低下した結果となった．

サイクル数の検討では，サイクル数を多くした場合，CS回収率が向上又は低下した化合物数は同程度だった．

よって，抽出圧力の増大やサイクル数の増加では，全体的なCS回収率の向上は確認されなかったが，ホールド時間を段階的に長くすることは，CS回収率の向上に有効ではないかと考えられた．

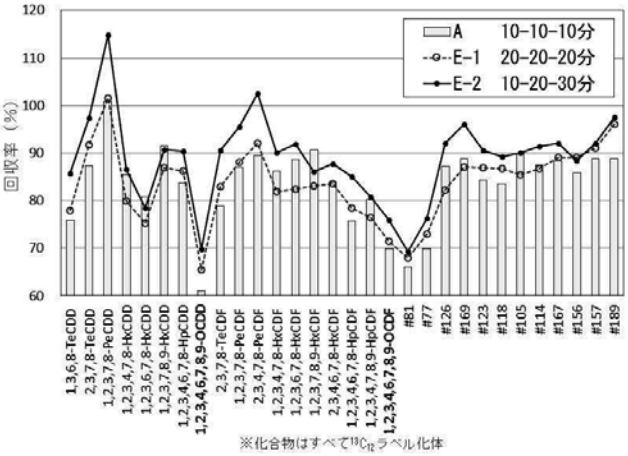

図3　ホールド時間の検討結果（CS回収率，n=1）

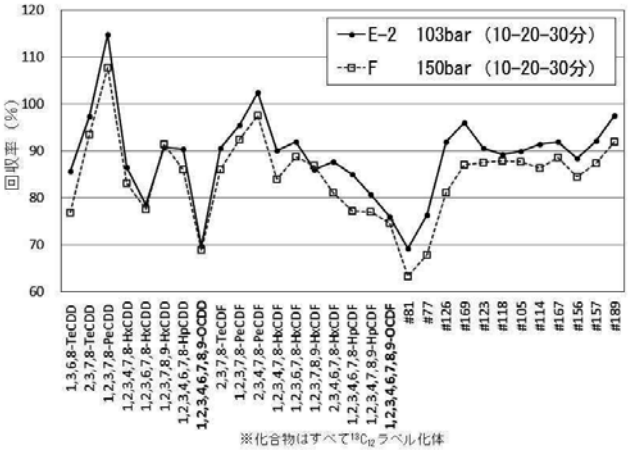

図4　抽出圧力の検討結果（CS回収率，n=1）

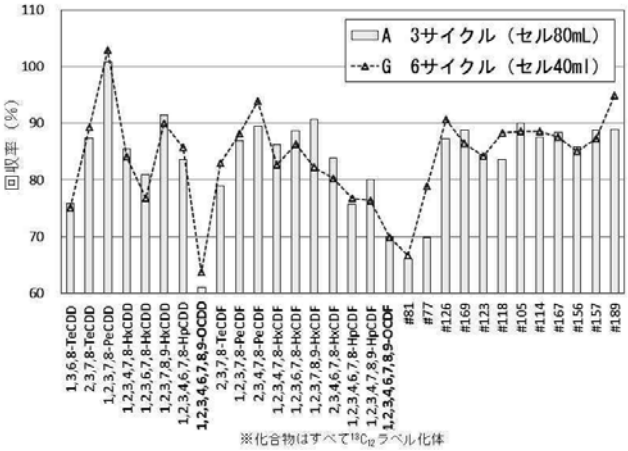

図5　サイクル数の検討結果（CS回収率，n=1）

3.2　模擬排水試料等の測定結果

3.1の検討結果を踏まえ，環境水中のDXNsの測定の際に使用するPSEの抽出条件（表2のA）から，前抽出溶媒とホールド時間を変更した条件（表2のH）（抽出セル80 mL，前抽出溶媒ヘキサン（温度80 ℃，圧力103 bar，ホールド時間3 分，サイクル数1），抽出溶媒トルエン（温度200 ℃，圧力103 bar，ホールド時間10 分-20 分-30 分，サイクル数3））で，ダイオキシン類の認証標準である模擬排水試料（JSAC 0321-3），河川水及び水道水を測定した（各n=3）．その結果，CS回収率（変動係数）は，それぞれ53.9～104.5 %（0.9～8.9 %），63.4～115.9 %（0.6～7.6 %）及び63.5～113.8 %（1.2～8.3 %）であり，規定を満足した．各化合物のCS回収率の平均値は，各試料において8塩素化体が一番低い値となり，PCDDsとPCDFsは模擬排水試料が低く，DL-PCBsは水道水が低くなる傾向が見られた．また，模擬排水試料中のDXNsの濃度を求め，抽出方法が同等かどうかのJISの判定方法[1]に準じて所間標準偏差を用いZスコアを算出した．その結果を図6に示す．Zスコアが±2以内であれば同等と評価されるが，4，5，7塩素化体の一部の化合物でZスコアが±2を超過した．

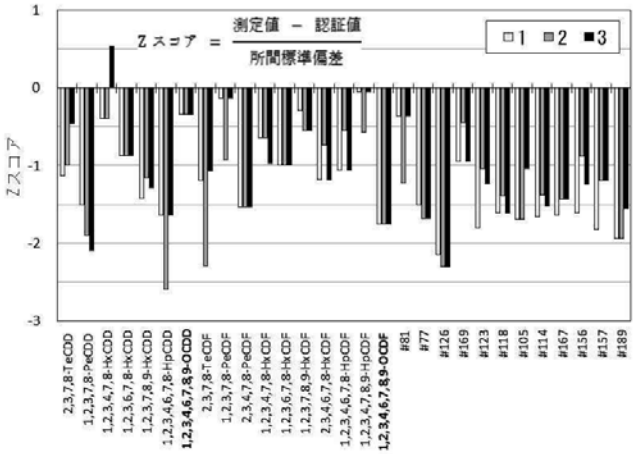

図6　模擬排水試料の測定結果（Zスコア、n=3）

3.3　現行の測定方法との比較結果

事業場排水と処分場放流水（実試料）を用いて，現行の方法（ろ液はジクロロメタンを用いて液－液抽出し，ろ過残さからの抽出にはPSE（抽出条件は表2のA）を用いる方法）と排水用ダイオフロックとPSE（抽出条件は表2のH）を用いる方法（以下「新法」という．）それぞれで測定した．その結果，両法ともCS回収率は規定を満足した．

測定結果については，総和（PCDDs+PCDFs+DL-PCBs）の毒性当量の値は現行法と一致した（排水0.34，放流水0.016 pg-TEQ/L）．個々の化合物の濃度を，抽出法が同等かどうかのJISの判定方法[1]に準じて比較した結果を図7に示した．新法の測定値が，両法の測定値の平均値の±15 %以内であれば同等と評価されるが，この評価値が±15 %を超過した化合物があった．

3.2のZスコアの結果も踏まえ，新法を排水試料に適用することは，現時点では難しいことがわかった．

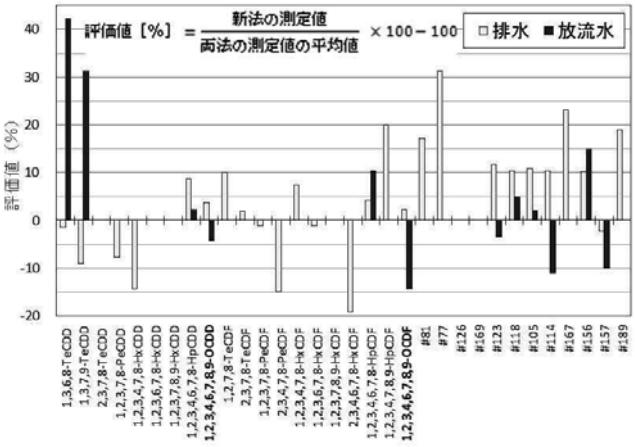

図7　現行の測定方法との比較結果（n=1）
（※　空欄の化合物は検出下限値未満）

4　まとめ

排水用ダイオフロックとPSEを用いた排水中のDXNsの測定方法において，8塩素化体の回収率向上のため，PSEの抽出条件の検討を行った．その結果，トルエン抽出前に別の溶媒で前抽出することや，ホールド時間を段階的に長くすることで回収率の向上が確認された．また，検討したPSEの抽出条件で排水等の実試料を測定した結果，規定の回収率が得られた．しかし，一部の化合物で現行法と測定値の違いが見られた．

排水試料にダイオフロックを適用するには，様々な排水試料における回収率の良否等の知見を得るなど，今後も検討が必要である．

本報文は経常研究「ダイオキシン類分析における抽出操作の改良に関する検討」（平成30～令和2年度）の成果の一部をまとめたものである．

5　参考文献

1)　工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法 (JIS K 0312：2020).
2)　松谷亮，髙橋司，庭野健太，廣瀬春美，赤石智美，家合浩明：新潟県保健環境科学研究所年報，33，69-72 (2018).
3)　関川真也，小武希，水戸部英子：第46回環境保全・公害防止発表会講演要旨集，82-83 (2019).
4)　濱田典明，山本一樹，松田壮一，本田克久：固相吸着および凝集を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発，環境化学，15，783-793 (2005).
5)　山本一樹，濱田典明，本田克久：第15回環境科学討論会講演要旨集，284-285 (2006).