

## 短報

# 浮遊物質を含まない水試料からの抽出時におけるダイオキシン類の挙動に関する検討

酒谷圭一・小木曾俊孝

浮遊物質を含まない水試料について、ろ過から抽出までの工程におけるダイオキシン類の挙動を調査した。上部にガラス繊維ろ紙を、下部に抽出用固相を装着した装置に試料を通水することで、ガラス繊維ろ紙、抽出用固相、試料瓶、装置及び通液におけるダイオキシン類の存在割合を算出した。その結果、ダイオキシン類の大半がガラス繊維ろ紙、抽出用固相及び装置に存在することが明らかとなった。また、これらのうち、ガラス繊維ろ紙及び装置に存在するダイオキシン類の割合は塩素数の増加に伴い増加することが確認された。

[キーワード：ダイオキシン類、抽出挙動、水質、浮遊物質]

## 1 はじめに

当所では、水試料中のダイオキシン類の試験検査は、“JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法<sup>1)</sup>”で規定された方法に従い次のとおり行っている。試料にクリーンアップスパイクを添加した後、ろ過を行い、ろ液とろ過残差をそれぞれ抽出する。抽出後、硫酸処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ及び活性炭カラムクロマトグラフを組み合わせた精製を行う。精製後、シリンジスパイクを添加し、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/HRMS) を用いて測定する。

今般、同試験検査において、クリーンアップスパイクの回収率がJIS K 0312で定められている50-120%を満足しない事例があった。これらの事例について検証したところ、特に浮遊物質 (SS) 量が1 mg/L未満となるようなSSの少ない試料において、1,2,3,4,6,7,8,9-オクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン (1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD) や1,2,3,4,6,7,8,9-オクタクロロジベンゾフラン (1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF) の回収率が低くなる傾向が確認された。ろ過及び固相抽出後の精製から測定の工程においては、SSが回収率に及ぼす影響は小さいと考えられる。そこで、SSを含まない水を試料に用い、ろ過から固相抽出までの工程におけるダイオキシン類の挙動を調べた。なお、対象とするダイオキシン類はテトラからオクタクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン (PCDDs) 及びテトラからオクタクロロジベンゾフラン (PCDFs) のうち2,3,7,8-位に置換塩素を持つもの並びにダイオキシン様PCB (DL-PCBs) の計29化合物 (PCDDs 7化合物、PCDFs 10化合物及びDL-PCBs 12化合物) とした。

## 2 方法

### 2・1 試料

SSを含まない試料として精製水1000 mLを用いた。

### 2・2 試薬

精製水は富士フィルム和光純薬製の超純水 (LC/MS用) を用いた。アセトン、メタノール、ジクロロメタン、トルエン、ノナン及び硫酸ナトリウムは富士フィルム和光純薬製のダイオキシン類分析用を用いた。ガラス繊維ろ紙は東洋濾紙製のGC-50を用いた。抽出用固相はジーエルサイエンス製のエムポアディスクを用いた。また、測定対象としたダイオキシン類29化合物の<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-ラベル化体をクリーンアップスパイクとして、1,2,3,4-テトラクロロジベンゾ-*p*-ジオキシン (1,2,3,4-TeCDD)、1,2,3,4,6,8,9-ヘプタクロロジベンゾフラン (1,2,3,4,6,8,9-HpCDF) 及び2,2',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル (2,2',4,4',5,5'-HxCB) の<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-ラベル化体をシリンジスパイクとして用いた。これらダイオキシン類の標準品はWellington製のものを用いた。

### 2・3 ろ過及び抽出に用いた装置の構成

ろ過及び抽出にはジーエルサイエンス製の水中ダイオキシン固相抽出キットを用いた。装置の構成を図1に示す。

### 2・4 試験溶液の調製

抽出用固相はあらかじめアセトン、メタノール及び精製水でコンディショニングを行った。試料にクリーンアップスパイク0.2 ng (1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD及び1,2,3,4,6,7,8,9-OCDFについては0.4 ng) を添加した後、上部にガラス繊維ろ紙を、下部に抽出用固相を装着した装置に約100 mL/minの速度で通水することでろ過及び抽出操作を行った。続い

て、ガラス繊維ろ紙、抽出用固相、試料瓶、装置及び通液におけるダイオキシン類の存在割合を調べるため以下の操作を行った。

ガラス繊維ろ紙及び抽出用固相は装置から取り外し、それぞれトルエンを用いてソックスレー抽出を行った後、ノナンを加えて濃縮し、シリンジスパイク0.5 ngを添加して試験溶液とした。

試料瓶の壁面はジクロロメタン、アセトン、トルエンの順に約20 mLで3回ずつ洗浄し、洗液を回収した。また、装置各部はジクロロメタン、アセトン、トルエンの順に約100 mLで3回ずつ洗浄し、洗液を回収した。なお、装置については抽出用固相よりも上流に位置するガラスファンネル、テフロンスクリーン、ガラスウェアベース、テフロンチューブ及びステンレスホルダーを洗浄した。洗液は硫酸ナトリウムを用いて脱水した後、ノナンを加えて濃縮し、シリンジスパイク0.5 ngを添加して試験溶液とした。

通液はジクロロメタン100 mLを用いて液液抽出した後、硫酸ナトリウムを用いた脱水を行い、ノナンを加えて濃縮し、シリンジスパイク0.5 ngを添加して試験溶液とした。

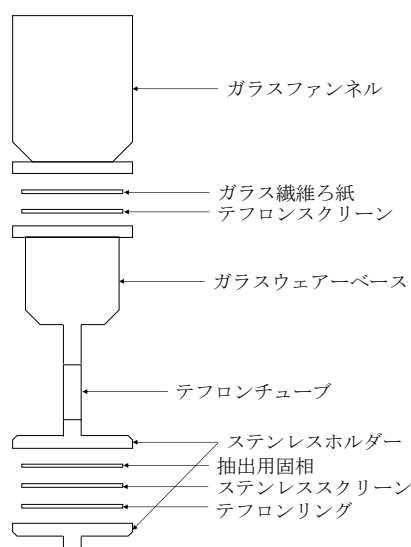


図1 ろ過及び抽出に用いた装置の構成

## 2・5 ダイオキシン類の測定

ダイオキシン類の測定にはオートインジェクタ (Agilent 製 7693A) を取り付けたGC/HRMS (Agilent 製 7890A / 日本電子製 JMS-800D UltraFOCUS™) を用いた。ダイオキシン類の分離はSP-2331 (Supelco 製)、BPX-DXN (SGE Analytical Science 製) 及びHT8-PCB (SGE Analytical Science 製) の各カラムによって行った。各カラムのサイズは、60 m×0.25 mm i.d.、膜厚0.25 μmであった。

## 2・6 各部分におけるダイオキシン類の存在割合の算出

クリーンアップスパイクのピーク面積とシリンジスパイクのピーク面積及び対応する相対感度係数を用いて、(1)式によりガラス繊維ろ紙、抽出用固相、試料瓶、装置及び通液におけるダイオキシン類の存在割合を算出した。

$$R = \frac{A_{CSI}}{A_{RSi}} \times \frac{Q_{RSi}}{RR_{RS}} \times \frac{1}{Q_{CSI}} \quad (1)$$

ここで、 $R$ は存在割合、 $A_{CSI}$ はクリーンアップスパイクのピーク面積、 $A_{RSi}$ は対応するシリンジスパイクのピーク面積、 $Q_{RSi}$ は対応するシリンジスパイクの添加量、 $RR_{RS}$ は対応するシリンジスパイクに対する相対感度、 $Q_{CSI}$ はクリーンアップスパイクの添加量である。

## 3 結果及び考察

### 3・1 各部分におけるダイオキシン類の存在割合

ガラス繊維ろ紙、抽出用固相、試料瓶、装置及び通液におけるダイオキシン類の存在割合を図2に示す。なお、各部分における存在割合の総和は、いずれのダイオキシン類においてもほぼ100%となったことから、100%換算値として示すこととした。

ダイオキシン類の存在割合はガラス繊維ろ紙において9～41%、抽出用固相において6～69%、装置において15～59%であり、これら3つの部分に89～95%と大半のダイオキシン類が存在していた。ガラス繊維ろ紙および抽出用固相に保持されたダイオキシン類は、JIS K 0312で定められたトルエンによるソックスレー抽出法を用いれば十分に回収することができる。一方、装置についてはジクロロメタンを用いて洗浄した洗液中に13～51%、さらにアセトンを用いて洗浄した洗液中にも2～9%のダイオキシン類が存在しており、回収率の向上には両者による入念な洗浄が有効と考えられる。なお、装置をトルエンを用いて洗浄した洗液中には、1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾフラン (1,2,3,7,8,9-HpCDF) が1%存在しており、他のダイオキシン類は確認されなかった。

試料瓶についてはジクロロメタンを用いて洗浄した洗液中に1～4%のダイオキシン類が存在していることが確認された。アセトン及びトルエンを用いて洗浄した洗液中にはダイオキシン類は確認されなかった。

通液については2～10%のダイオキシン類が存在しており、一部が捕集されることなく装置を通過していることが明らかとなった。

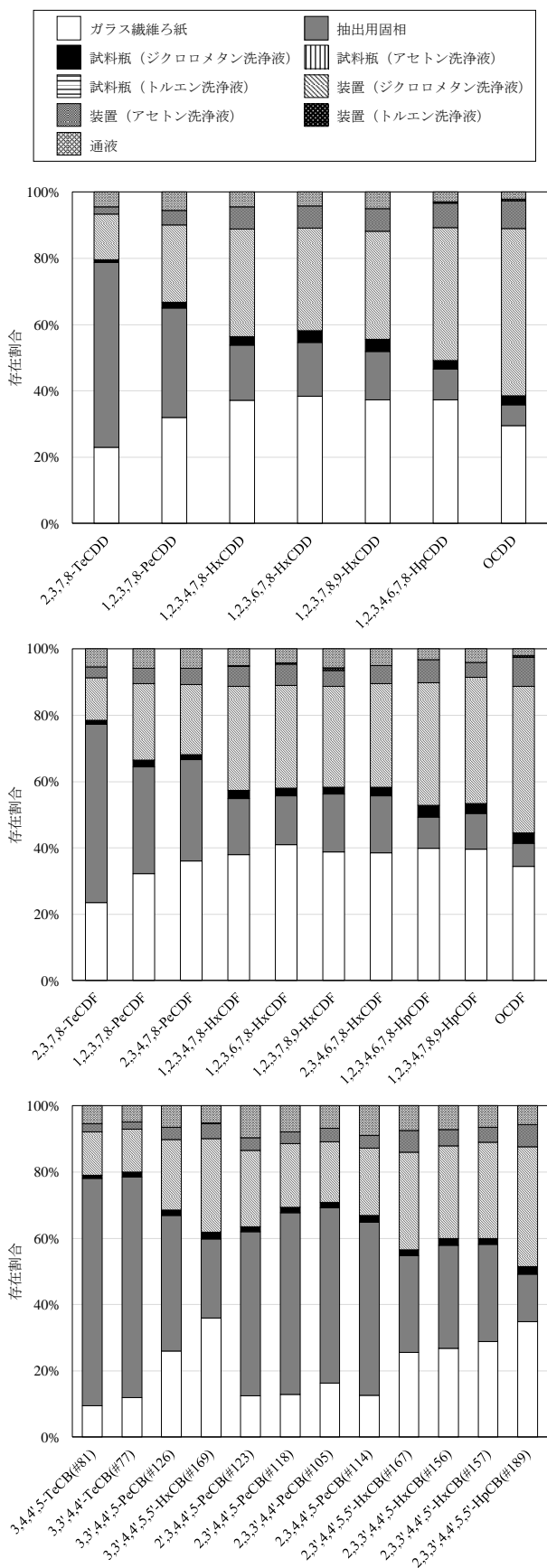


図2 ダイオキシン類の存在割合  
(上段：PCDDs、中段：PCDFs、下段：DL-PCBs)

### 3・2 存在割合の化合物ごとの特徴

ダイオキシン類の大半が存在していたガラス繊維ろ紙、抽出用固相及び装置のうち、ガラス繊維ろ紙及び装置に存在するダイオキシン類の割合は塩素数の増加に伴い増加した。特に、クリーンアップスパイクの回収率がJIS K 0312で定められている50-120%を満足しない事例が確認された1,2,3,4,6,7,8,9-OCDDでは89%が、1,2,3,4,6,7,8,9-OCDFでは88%がこれらの部分に存在していた。ダイオキシン類については塩素数の増加に伴いオクタノール水分配係数 (log Kow) が増加する傾向にある<sup>2-6)</sup>。このため、塩素数の大きい化合物ほど、水からガラス繊維ろ紙や装置への吸着が起こりやすかったものと考えられる。一方、抽出用固相に存在するダイオキシン類の割合は塩素数の増加に伴い減少した。これはダイオキシン類の高塩素化体が抽出用固相に保持されにくかったためではなく、抽出用固相の上流に位置するガラス繊維ろ紙や装置へ吸着したためと考えられる。

### 4 まとめ

SSを含まない水質について、ろ過から抽出までの工程におけるダイオキシン類の挙動を調査した。その結果、ダイオキシン類の大半がガラス繊維ろ紙、抽出用固相及び装置に存在することが明らかとなった。また、これらのうち、ガラス繊維ろ紙及び装置に存在するダイオキシン類の割合は塩素数の増加に伴い増加することが確認された。特に、SSの少ない試料において回収率が低くなる傾向が確認された1,2,3,4,6,7,8,9-OCDDでは89%が、1,2,3,4,6,7,8,9-OCDFでは88%がこれらの部分に存在していた。ガラス繊維ろ紙および抽出用固相からはトルエンを用いたソックスレー抽出によって十分にダイオキシン類が回収されることを考慮すると、装置の洗浄を入念に行うことが回収率の向上に有効と考えられる。

### 文献

- 1) 日本規格協会: 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) Mackay *et al.*: Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, 1992.
- 3) Sijm *et al.*: Octan-1-ol / water partition coefficients of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: Experimental values determined with a stirring method, Chemosphere, 19(1-6), 263-266, 1989.
- 4) Hawker Darryl W. and Connell Des W.: Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners, Environ. Sci. Technol, 22(4), 382-387, 1988.

- 5) Rapaport Robert A. and Eisenreich Steven J.:  
Chromatographic determination of octanol-water partition coefficients (Kow's) for 58 PCB polychlorinated biphenyl congeners, *Environ. Sci. Technol*, 18(3), 163-170, 1984.
- 6) Risby Terence H. *et al.*: Physicochemical parameters of individual hexachlorobiphenyl congeners, *Environ. Sci. Technol*, 24(11), 1680-1687, 1990.

(英文要旨)

## **Extraction behavior of dioxins from water without suspended solids**

**Keiichi SAKATANI and Toshitaka KOGISO**

*Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,  
Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan*

The objective of this work was to investigate the extraction behavior of dioxins from water without suspended solids. Each sample was first filtered through a glass fiber filter, and then extracted with a solid-phase extraction (SPE) disk. For the recovery test, the glass fiber filter, SPE disk, sample bottle, extraction apparatus, and clear filtrate were separately extracted. Most of the dioxins were detected from the glass fiber filter, the SPE disk, and the extraction apparatus. The recovery of dioxins from the glass fiber filter and extraction apparatus increased as the degree of chlorination increased.

[Key words; dioxins, extraction behavior, water, suspended solids]