

原 著

環境水中ダイオキシン類の分析精度に及ぼす
溶存腐植酸の影響についての検討清 原 拓 二 實 成 隆 志 寶 未 俊 一
大 高 広 明¹

要 旨

環境水中ダイオキシン類の分析精度に及ぼす溶存腐植酸 (DHA) の影響を評価するため、オクタデシルシリカディスク (ODS) およびポリウレタンフォームプラグ (PUFP) によるDHA溶液中ダイオキシン類の捕集効率を調査した。弱アルカリ性 (pH 8) DHA溶液を用いた添加回収試験により、アルカリ性下でダイオキシン類分子と複合体を形成したDHAが、たとえ通水速度が十分に小さい (60 mL min^{-1}) 場合でもODSおよびPUFPを通過してしまうことが分かった。一方、酸性 (pH 2) DHA試料を用いたODSによる添加回収試験においては、通水速度を非常に大きく (1 L min^{-1}) しても回収は良好であった (全成分で >80%)。これらの結果より、ダイオキシン類-DHA複合体のODSによる捕集効率は、試料水の通水速度ではなく、その存在形態 (極性) により影響を受けることが示唆された。

キーワード：ダイオキシン類，溶存腐植酸，ODS，PUFP，捕集効率，通液速度

1 はじめに

環境水中ダイオキシン類の分析法として、オクタデシルシリカディスク (ODS) を用いた濃縮法 (ODS法) が広く用いられているが、処理試料量が大きい (20~50 L) ため抽出操作に手間がかかる、通水速度が制限されている (旧JIS K 0312¹⁾ では 100 mL min^{-1} 程度と規定) ため抽出処理に時間を要する、といった難点がある。2005年に改正されたJIS K 0312²⁾ では、従来の液-液抽出法およびODS法に加え、ポリウレタンフォームプラグ (PUFP) を用いた濃縮法 (PUFP法) が新たに採用されている。PUFP法は、分析室内に大量の試料を持ち込む必要がなく、ODS法に比較して処理操作が簡便である。

大高ら³⁾ はODS法において、内標準物質 (CS) が溶存腐植酸 (dissolved humic acids, DHA) に吸着し、その複合体がODSを素通りすることによりCSの回収率が低下することを報告しているが、PUFP法におけるダイオキシン類の捕集効率に及ぼす溶存腐植酸の影響や、ODS法

における実試料中のダイオキシン類の回収率に及ぼす通液速度の影響については検討がなされていない。

このため本研究では、まずODS法及びPUFP法によるダイオキシン類の捕集効率に及ぼすDHAの影響を調査した。次に、酸性DHA溶液を試料として、ODSディスクへの通液速度がダイオキシン類-DHA複合体の捕集効率に及ぼす影響を調査した。

2 試料および試薬

腐植酸 (フミン酸) は和光純薬製の化学用を用いた。 50 mmol L^{-1} 水酸化ナトリウム溶液を用いて 2 g L^{-1} の濃度に調製したものを希釈原液とした。ODSディスクはエムポアディスク C18FF (住友スリーエム社製、直径 90 mm) を用いた。PUFPはアドバンテック製FS-142-K用ポリウレタンフォームプラグ (直径 100 mm, 厚さ 50 mm) を用いた。

鹿児島県環境保健センター 〒892-0835 鹿児島市城南町18番地
1 環境省環境調査研究所 〒359-0042 埼玉県所沢市並木3-3

3 実験方法

3.1 ODSディスクおよびPUFPの捕集効率に及ぼすDHAの影響

分析フローを図1に、実験方法の概要を以下に示す。腐植酸希釈原液を10 mmol L⁻¹リン酸水素二ナトリウム溶液にて希釈(2 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹)し、リン酸にてpH 8に調整した。一晩放置後ガラス繊維ろ紙GF-75(保留粒子径 0.3 μm)を用いてろ過し、ろ液を試料とした。試料1 LにCS (¹³C-PCDD/Fs 19種 + ¹³C-DLPCBs 12種)を添加後、通液速度60 mL min⁻¹でC18FFとPUFP(各1枚)にそれぞれ通液した。

3.2 酸性DHA溶液中ダイオキシン類のODS捕集に及ぼす通液速度の影響

分析フローを図2に、実験方法の概要を以下に示す。ここでは、ダイオキシン類分子を吸着させる能力を持ち、かつpH 2で不溶化しない画分(フルボ酸に近い性質を持つフミン酸画分)を用いて添加回収試験を行う必要があった。すなわち、腐植酸希釈原液を10 mmol L⁻¹リン酸

水素二ナトリウム溶液にて希釈(100 mg L⁻¹)し、リン酸にてpH 2に調整した。これを3.1と同様に放置、ろ過したもの(TOC 5.5 mg L⁻¹)、およびヘキサン洗浄水を試料とした。試料1 LにCSを添加し、C18FFに通液した。通液速度は①60 mL min⁻¹、②350 mL min⁻¹、③1 L min⁻¹の3段階で行った。なお、通液後のディスクの水洗は行わなかった。なお①については、試料通液後引き続いて10 mmol L⁻¹リン酸水素二ナトリウム溶液(pH 9.3) 400 mLを通液するパターンも並行して行った。

各試験において試料通液後、捕集材および通過画分は、高速溶媒抽出装置(C18FF:アセトン, PUFP:ジクロロメタン)および液-液抽出(ジクロロメタン)にて抽出を行った。抽出液にシリジスパイク(¹³C-PCDD/Fs 4種 + ¹³C-PCBs 4種)を添加したのち、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィにてクリーンアップを行い、HRGC-HRMS測定に供した。各捕集材の高速溶媒抽出装置による抽出条件を表1および表2に、HRGC-HRMSの測定条件を表3に示す。

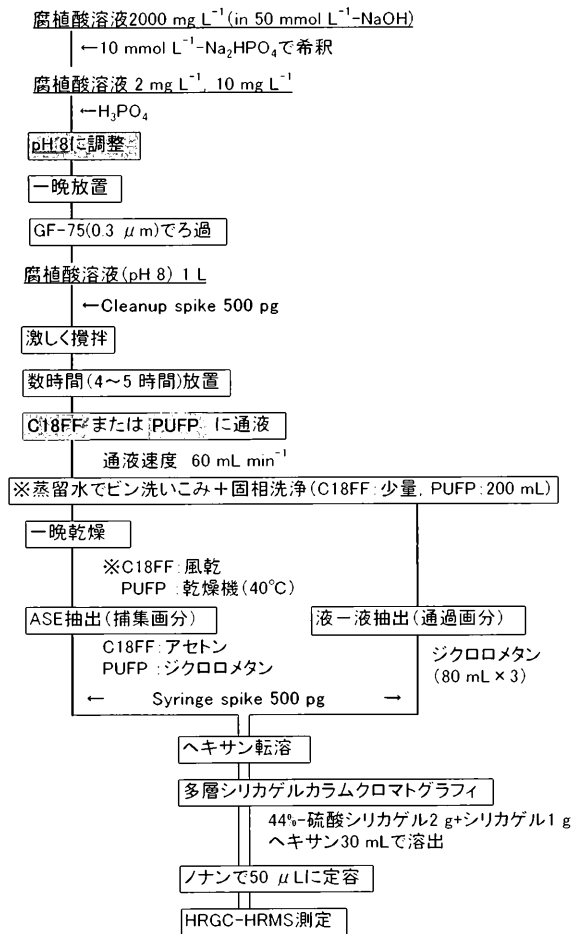


図1 分析フロー1

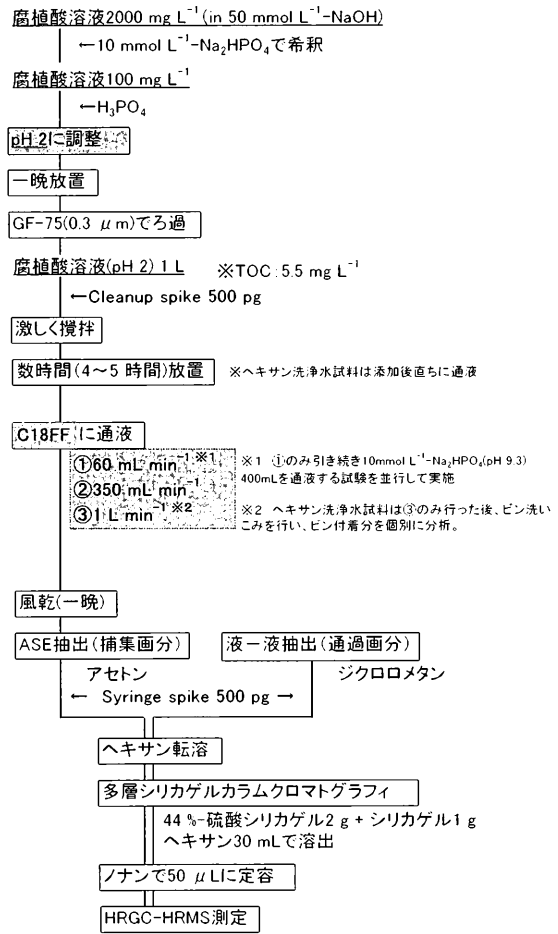


図2 分析フロー2

表1 C18FF抽出条件 (ASE-200)

cell volume	33 mL
solvent	acetone
pressure	1500 psi
temperature	60 °C
static	7 min
flash	100 %
purge	60 sec
cycle	2

表2 PUFPP抽出条件 (ASE-300)

cell volume	66 mL
solvent	dichloromethane
pressure	1500 psi
temperature	50 °C
static	7 min
flash	150 %
purge	100 sec
cycle	2

表3 HRGC-HRMS測定条件

Column	BPX-DXN	HT-8 PCB
GC oven temperature program		
Injection temperature (°C)	290	290
Initial temperature (°C)	130	130
Initial time (min)	1.5	1.5
Rate 1 (°C min ⁻¹)	20	20
Final temperature 1 (°C)	210	240
Rate 2 (°C min ⁻¹)	3	4
Final temperature 2 (°C)	315	300
Final time (min)	0	0
MS		
Resolution	>10000	>10000
Ion current (μA)	550	500
Electron voltage (eV)	38	35
Ion source temperature (°C)	290	280

4 結果および考察

4.1 ODSディスクおよびPUFPPの捕集効率に及ぼすDHAの影響

C18FFまたはPUFPP, および通過画分からのCSの回収率を図3-1~3-4に示す。アルカリ性 (pH 8) DHA溶液を用いた場合, 両捕集材とも捕集効率が低く, またDHA濃度が高いほどCSの回収率は低かった。DHA溶液に添加したダイオキシン類は, 分子そのものが水和溶解した形 (freely-dissolved form, FDF) またはDHAとの複合体 (humic-bound form, HBF) のどちらかの形態をとる。前者形態については, ODS, PUFPPとも捕集効率は良好であると考えられる。したがって, 上述の結果は, ODS,

PUFPP双方ともダイオキシン類-DHA複合体の捕集効率が低いことを示している。しかしながら, DHA濃度が等しい試料についての結果を比較すると, PUFPPによるCSの捕集効率はC18FFによるそれに比較して高かった。これはODSとPUFPPの吸着メカニズムの違いによるものと考えられる。DHAがもつ主な官能基であるカルボキシル基及びフェノール性水酸基の解離定数が多様であるため⁴⁾, DHA分子の極性も一様でない。すなわち, ODSには吸着されないがPUFPPには吸着されるような分子極性のレンジが存在するのかもしれない。いずれにせよ, ダイオキシン類-DHA複合体の捕集効率が, 両捕集材で異なることが考えられる。

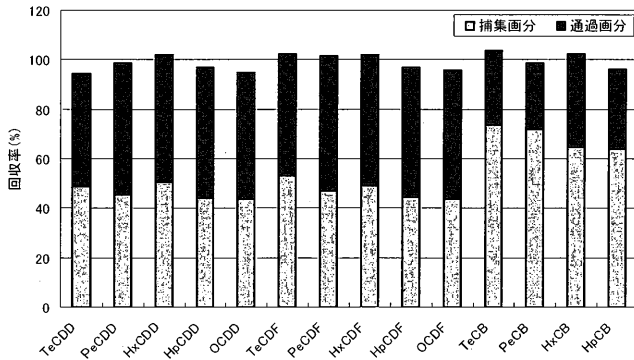


図3-1 C18FF/腐植酸溶液 2 mg L⁻¹

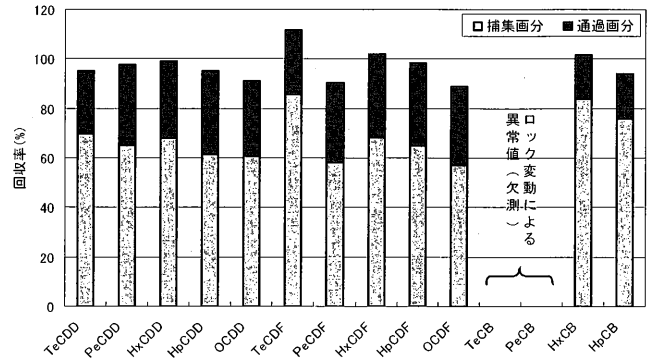


図3-3 PUFPP/腐植酸溶液 2 mg L⁻¹

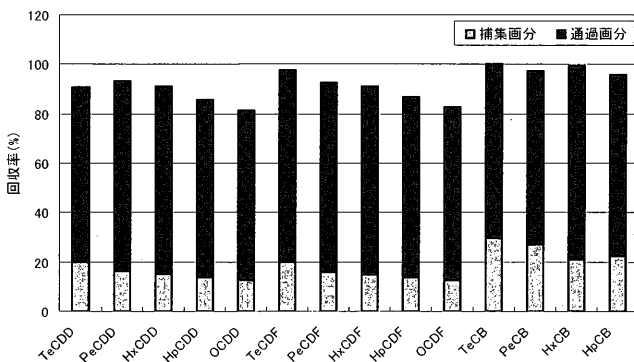


図3-2 C18FF/腐植酸溶液 10 mg L⁻¹

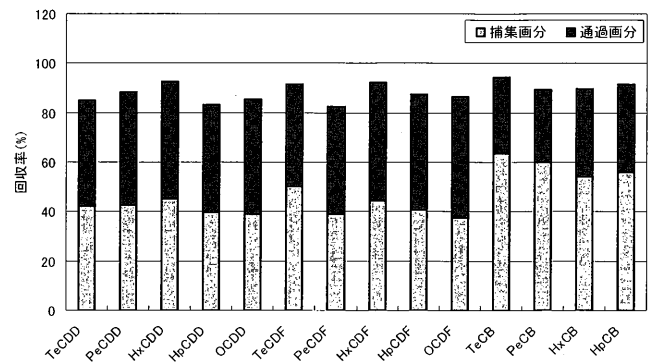


図3-4 PUFPP/腐植酸溶液 10 mg L⁻¹

4. 2 酸性DHA溶液中ダイオキシン類のODS捕集に及ぼす通液速度の影響

酸性DHA溶液については、通液速度 $60 \text{ mL min}^{-1} \sim 1 \text{ L min}^{-1}$ の範囲で、全てのCS成分がC18FFから良好に ($>80\%$) 回収された (図4)。また、ヘキサン洗浄水も通液速度 1 L min^{-1} において回収率は同様に良好であった。しかし、酸性DHA溶液を通液後、 10 mmol L^{-1} リン酸水素二ナトリウム溶液を引き続き通液した場合に、CSのODSからの脱着が確認され (図5)、特に高塩素化PCDD/Fsの脱着率が高かった (溶出画分からの回収率 $30 \sim 38\%$)。ダイオキシン類はヘキサン洗浄水試料中ではFDFとして存在し、酸性DHA試料中では、先に述べたとおりFDFとHBFが共存していると考えられる。 10 mmol L^{-1} リン酸水素二ナトリウム溶液通液による脱着成分は、FDFとしてODSへ吸着していたのではなく、HBFとしてODSへ吸着していたと考えられる³⁾。これらの結果から、FDFのみならずHBFについても、大きい通液速度によってもC18FFによる捕集効率は良好であることが示された。

アルカリ性試料を用いた場合、たとえ通水速度が十分に小さくても (60 mL min^{-1}) ODSへの吸着効率は良好でなかった (4. 1 参照)。試料水のpHの違いにより、ダイオキシン類-DHA複合体中の酸性官能基の解離度、すなわち複合体全体の極性が異なる。したがって、ダイオキシン類-DHA複合体のODSへの捕集効率は、それがもつ官能基の解離度により決定されると考えられる。

5 まとめ

溶存腐植酸を含む試料水をODS法で分析する場合は、試料を酸性に調整することでダイオキシン類-腐植酸複合体の官能基解離を抑制し、そのODSによる捕集率を向上させることが可能であるが、PUFP法は現場での直接採取のため、pH調整ができない。PUFP法を用いる場合にもODS法と同様、試料水中の溶存腐植酸の影響を受けるので捕集効率の低下に留意する必要がある。また、ODSによる捕集効率は、試料の通液速度よりも、試料水におけるダイオキシン類の存在形態 (すなわち、溶存態あるいは溶存腐植酸吸着態、および腐植酸複合体の官能基の解離状態) により強く依存することが示唆された。

以上の結果から、環境水分析においては、ダイオキシン類の存在形態を十分考慮した上で、溶存腐植酸による影響を考慮した手法を採用する必要がある。

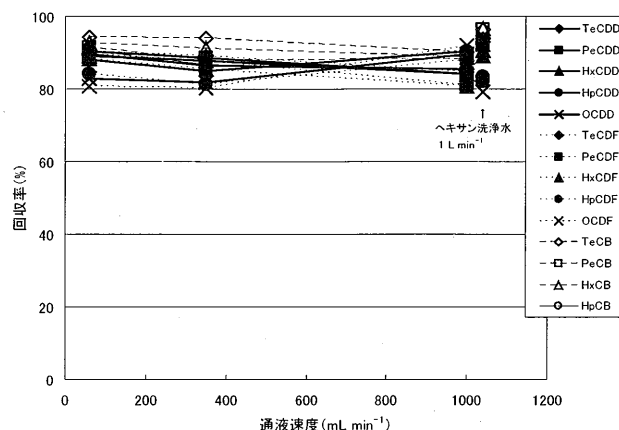


図4 C18FF通液における通液速度と回収率の関係

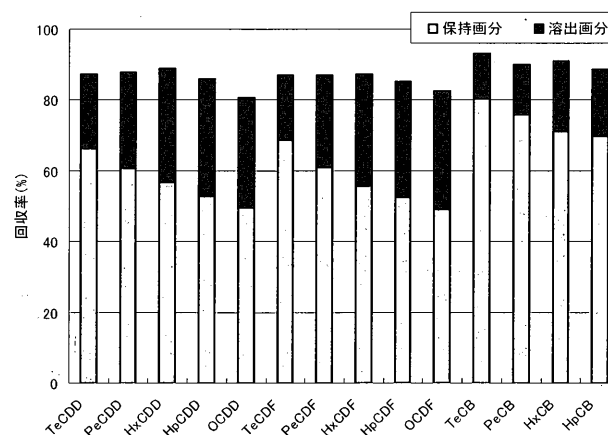


図5 $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液通液試験

参考文献

- 1) JIS K 0312 : 1999 工業用水・工業排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法 日本規格協会
- 2) JIS K 0312 : 2005 工業用水・工業排水中のダイオキシン類の測定方法 日本規格協会
- 3) Hiroaki Otaka, Hisao Shimono, Shunji Hashimoto ; Optimization of solid-phase extraction procedure for determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and coplanar polychlorinated biphenyls in humic acid containing water, Anal Bioanal Chem, 378, 1854-1860 (2004)
- 4) 米林甲陽 ; フミン物質の分離とそのキャラクターゼーション, 水環境学会誌, 18, 257-260 (1995)

Effects of dissolved humic acid on determination accuracy of dioxins in environmental water

Takuji KIYOHARA, Takashi MINARI, Shun-ichi HORAI, Hiroaki OTAKA¹

Kagoshima Prefectural Institute for Environmental Research and Public Health, 18, Jonan-cho,
Kagoshima-shi, Kagoshima 892-0835, JAPAN

¹National Environmental Research and Training Institute, Ministry of the Environment, 3-3 Namiki,
Tokorozawa-shi, Saitama 359-0042, JAPAN

Abstract

In order to estimate the influence of dissolved humic acid (DHA) on determination accuracy of dioxins in environmental water, collection efficiency of them in humic acid solutions with an octadecylsilica disk (ODS) and a polyurethane foam plug (PUFP) was evaluated. Recovery experiments using weak alkaline DHA solutions (pH 8) revealed that DHA permit dioxins to pass through both ODS and PUFP, even though percolation rate was quite low (60 mL min^{-1}), by associating with them under alkaline conditions. On the other hand, recoveries of dioxins from acidic DHA solutions (pH 2) by using ODS were sufficient (over 80 % for all homologues) despite quite high percolation rate (1 L min^{-1}). These results suggest that the collection efficiency of dioxin-DHA complexes by using ODS would not be affected by percolation rate but by their physical states or polarity.

Keywords : dioxins, dissolved humic acid, octadecylsilica disk, polyurethane foam plug, collection efficiency, percolation rate