Amberlite XAD-2 樹脂による水中微量有機物の抽出法の検討

篠原 亮太，古賀 実，篠原 純子，堀 悌二*

(1977 年 7 月 30 日受理)

XAD-2 樹脂を用いて ppb 及び ppt レベルでの有機物の抽出を試みた。ppb レベルでは，精製水 5 l に多環芳香族炭化水素 9 種，脂肪族炭化水素 7 種，フタル酸エステル 6 種，塩素化ベンゼン 9 種，フェノール類 4 種，高級脂肪酸 10 種，高級脂肪酸メチルエステル 6 種，ステロイド類 9 種の各 50 µg を添加し，XAD-2 樹脂に吸着させた後，ジエチルエーテル 100 ml で溶出させた。これを 1 ml まで濃縮し，水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフィー(GC-FID)で回収率を求めた。ppb レベルでの平均回収率は 83% であった。

ppt レベルでは多環芳香族炭化水素，脂肪族炭化水素，塩素化ベンゼン各 100 ng を 5 l の精製水に添加し，抽出，濃縮を行った。定量はマスフラグメントグラフィー法を用いたが，この平均回収率は 86% であった。

本法を水道水中の微量有機物の抽出に適用し，多環芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素について定量を行った結果，ピフェニル，アセナフテン，フルオレン，フェナントレン，クリセンが 1 ppt から 10 ppt の範囲で，*n*-ペンタデカンから *n*-テトラコサンまでの 10 種が 3 ppt から 30 ppt の範囲で定量された。

1 緒 言

河川水，海水，下水，上水中の微量有機物をガスクロマトグラフィー(GC)あるいはガスクロマトグラフ-質量分析(GC-MS)法によって分析する場合，試料中の各種有機物を抽出，濃縮する操作が必要である。特に GC-MS 法を用いる多成分同時分析においては，より多くの成分を定量的に抽出する方法が要求される。

従来から一般に用いられている方法として，溶媒抽出法，活性炭吸着法，通気法などがあり，最近の水中微量有機物の分析報告でもこれらの方法によるものが多い^{1)~7)}。

一方，Amberlite XAD 樹脂が開発され⁸⁾，各種の有機物に対しその広範な吸着特性が明らかにされるに従い，水中微量有機物濃縮の吸着剤として利用されるようになった。この XAD 樹脂を水中微量有機物の抽出に使用するための基礎的な実験を行った例として Junk ら⁹⁾の報告がある。かれらはモデル化合物として約 80 種の有機化合物を選び 10 ppb から 100 ppb の濃度範囲で，又，6 種類の有機塩素系農薬を 20 ppt の濃度で，それぞれ XAD 樹脂による抽出実験を行うとともに，樹脂の精製と取り扱い，試料の調製，抽出液の濃縮に使用する

容器などについて詳細に検討し，この XAD 樹脂抽出法が正確で有用性があると報告している。

更に Webb¹⁰⁾も 4 種の XAD 樹脂 (2, 4, 7, 8) を使用し，ppb レベルの抽出率を検討している。

著者らは，これらの報告から XAD 樹脂抽出法が環境中に存在する ppb あるいは ppt レベルの有機汚染物質に対しても有効であると考え，60 種の標準物質を用い，抽出，濃縮の実験条件の検討を行い，更に上水試料の分析を試みた。ppb レベルの実験では GC-FID により，ppt レベルのそれは高感度検出法であるマスフラグメントグラフィー法を用いた。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

メタノール，エタノール，アセトン，アセトニトリル，ジエチルエーテル (エーテル)，石油エーテル：特級試薬を蒸留して精製した。

硫酸ナトリウム・無水物：特級試薬をベンゼン-エタノール (1:1) 混合溶媒で 24 時間ソックスレー抽出し，減圧下で乾燥後 500°C，4 時間加熱して精製した。

XAD-2 樹脂：Rohm and Haas 社製 (20~50) メッシュをメタノールで 8 時間ソックスレー抽出器で洗浄し，再度新しいメタノールで 8 時間洗浄した。その後アセトニトリルで 8 時間，更にメタノールと同様にエーテルで 8 時間ごと 2 回洗浄を繰り返した。洗浄を終了した XAD-2 樹脂はメタノール中に保存した。

* 北九州市環境衛生研究所：福岡県北九州市戸畑区新池 1-2-1

精製水: 蒸留水(脱イオン後蒸留したもの)を XAD-2 樹脂に通したものを使用した。

充てん剤: 3% OV-17, Gas-Chrom Q (80~100) メッシュ, 5% OV-101+5% Bentone 34, Gas-Chrom Q (80~100) メッシュ, 10% SP-1000, Chromosorb W (80~100) メッシュ (AW, DMCS 処理)。

標準物質: 本実験に用いた多環芳香族炭化水素, 塩素化ベンゼン, フェノール類は東京化成工業製, 脂肪族炭化水素, フタル酸エステル, 高級脂肪酸, 高級脂肪酸メチルエステル, ステロイド類はガスクロ工業製の純品をそのまま使用した。

ビス・トリメチルシリル・トリフロアセトアミド (BSTFA): ガスクロ工業製を使用した。

2.2 装 置

ガスクロマトグラフ: 島津 GC-5APF (水素炎イオン化検出器及び直線昇温装置付き) を使用した。

GC-MS: 日本電子社製 JGC-20KP 型の GC に JMS-01SG-2 型の MS を連結させたものを使用した。

3 実 験

3.1 回収実験操作

3.1.1 XAD-2 樹脂カラムの作製 少量のガラスウールを内径 1.5 cm のガラスカラムの底部に詰め, メタノール中に保存しておいた XAD-2 樹脂をメタノールとともにカラムに注ぎ込み, XAD-2 樹脂が沈降した後, メタノールの液面が樹脂上にわずかに残るまで, カラムに気ほうの入らぬようにしてメタノールを流出させた。次に, 少量のガラスウールを XAD-2 樹脂の上部に詰め, 精製水 200 ml でメタノールを洗い出し, このカラムをアセトン, 精製水で洗浄した受器の下部に装着した。この抽出装置を Fig. 1 に示した。

XAD-2 樹脂の充てん量は, 回収実験の場合内径 1.5 cm×長さ 10 cm とし, 上水試料の場合は内径 1.5 cm×長さ 15 cm とした。

3.1.2 抽出操作 精製水 5 l に 10 ppb (50 µg) 又は 20 ppt (100 ng) となるように各標準物質を添加して調製した検水を Fig. 1 に示した抽出装置により毎分 (40~50) ml の流速で通水した。通水終了後, カラムの活せんを開放してカラム中に残留する水を流出させた。次に活せんを閉じ, エーテル 100 ml を加え, 10 分間放置してエーテルを樹脂に十分浸潤させた後, これを流出させエーテル溶出液とした。

3.1.3 脱水濃縮操作 XAD-2 樹脂からのエーテル溶出液は分液漏斗に採り, この際流出してくる水を除去した。エーテル層は脱水効果を上げるため石油エーテルを 10 ml 加えて軽く振り混ぜ, 無水硫酸ナトリウムを充てんしたカラム (内径 1.5 cm×長さ 4 cm) で脱水を行

Fig. 1 Scale drawing of grab sample extraction device

(1) Cap; (2) 50/50; (3) 5-Liter reservoir; (4) 34/40; (5) Glass wool plugs; (6) I. D.~1.5 cm×10 cm, (20~50) mesh XAD-2 resin

Fig. 2 Final concentration apparatus

(1) Micro-Snyder distillation column; (2) SPC 14 (Sibata Chemical Apparatus MFG. Co., Ltd.); (3) 50 ml (or 100 ml) vessel; (4) Small boiling chip

った。脱水後のエーテル抽出液は 100 ml の濃縮管に採り, 小さな沸石を入れて, クデルナ・ダニッシュ濃縮器により常圧で約 5 ml 程度に濃縮した。次にこの濃縮管

に Fig. 2 に示したマイクロ・スニーダーカラムを取り付け、抽出液を 1 ml まで濃縮した。

3.2 定量操作

ppb レベルの回収実験ではすべて GC-FID によって定量を行った。濃縮液 (1 ml) を 5 μ l ずつ GC へ注入し、同量の標準物質のピーク高との比から回収率を求めた。同一カラム条件で分離可能な物質については混合状態のまま抽出・定量を同時に行った。

ppt レベルの回収実験ではマスフラグメントグラフィー法によって定量を行い回収率を求めた。脂肪族炭化水素とフタル酸エステルは、特徴的なフラグメントイオンである m/e 85, m/e 149 で、他は親イオンでそれぞれマスフラグメントグラフィー測定を行い、GC-FID の場合と同様にして回収率を求めた。

4 結果及び考察

4.1 溶出溶媒の検討

液-液抽出溶媒として多用されているジクロロメタンとエーテルの溶出効率を多環芳香族炭化水素を用いて求めたところ、ジクロロメタンはエーテルの約 80% であった。Junk ら⁹⁾は溶出溶媒としてエーテルを推奨しており、その溶出効率はメタノールの約 2 倍であったと報告している。以上のことから本実験においてもエーテルを溶出溶媒とした。使用するエーテル量については、次に示す溶出実験を行い Fig. 3 の結果を得た。すなわち、精製水 100 ml に各標準物質 50 μ g を添加し、これを XAD-2 樹脂カラム (1.5 cm $\times$ 10 cm) に通し、エーテル量を変化させてその回収率を求めた。これによると溶

Fig. 3 Ether volume and elution efficiency

—○— 2,3-Dimethylnaphthalene; —□— Fluorene;
—△— Phenanthrene; —●— Pyrene; —■— Chrysene;
—▲— Benzo(a)pyrene

解性の低いベンツ (a) ピレンを定量的に溶出させるにはエーテル 100 ml 以上必要であることが分かった。

4.2 濃縮による有機物の揮散

揮発性の高い有機物は最終的な濃縮時 (5 ml 以下) に揮散による損失が起これ、これが回収率低下の原因となると考えられる。そこで、一般に行われている窒素気流による濃縮とマイクロ・スニーダーカラム (Fig. 2) による濃縮を比較検討した。

エーテルを溶媒とした場合、エーテル 10 ml に各標準物質 50 μ g を加え、これを 1 ml まで濃縮した。窒素の流量は毎分約 4 l、マイクロ・スニーダーは 3 球入りを

Table 1 Average recovery of each compound by Micro-Snyder column and the nitrogen gas-stream method

Compounds tested	Ether				Benzene			
	N ₂ -stream		Micro-Snyder		N ₂ -stream		Micro-Snyder	
	(%)	S. D.†	(%)	S. D.†	(%)	S. D.†	(%)	S. D.†
2,3-Dimethylnaphthalene	88	1.9	94	1.2	79	1.0	90	3.0
Fluorene	88	2.1	94	2.2	81	2.4	91	2.2
Phenanthrene	89	2.0	94	1.2	87	1.2	92	2.5
Pyrene	92	3.3	94	2.3	90	2.1	94	3.3
Chrysene	92	2.2	96	1.2	94	2.6	98	2.6
Benzo(a)pyrene	94	2.1	99	0.8	95	5.0	99	2.2
<i>o</i> -Dichlorobenzene	84	12	93	2.5				
<i>m</i> -Dichlorobenzene	84	12	95	2.4				
<i>p</i> -Dichlorobenzene	86	7.0	94	1.9				
Phenol	83	5.5	98	1.0				
<i>o</i> -Cresol	84	4.7	94	2.6				
2,4-Xylenol	79	5.9	85	2.6				
<i>m</i> -Chlorophenol	82	4.0	95	3.7				

† Standard deviation

使用した. 又, ベンゼンを溶媒とした場合, ベンゼン 5 ml に各標準物質 50 μ g を加え, これを 1 ml まで濃縮した. 窒素の流量はエーテルの場合と同様であるが, マイクロ・スニーダーは 2 球入りを使用した. この実験結果を Table 1 に示したが, 窒素気流による濃縮では標準物質の損失が明らかに認められ, そのうえばらつきも大きいことが分かった.

4.3 XAD 樹脂の粒径と検水の通水速度の検討

市販の (20~50) メッシュの XAD-2 樹脂を乳ばちで粉碎し, ふるいで (100~150) メッシュ範囲のものを作製した. これを洗浄後, カラムに充てんして回収実験を行ったところ, 通水速度が極端に小さくなり実験の継続が不能となった. そこで通水速度を定常の毎分 (40~50) ml とするため, カラム下部より吸引操作を行ったが, これによる回収率は (20~50) メッシュ樹脂の 50% 以下となった. 又, 繰り返し実験間でのばらつきも大きく, 粒径を小さくすることによる利点は見いだせなかった. 更に, 通水速度を毎分 30 ml, 40 ml, 50 ml, 60 ml と変化させて検討したが有意の差は見られなかった.

4.4 ppb レベルの回収実験結果

全操作を通じて求めた ppb レベルの回収率を Table 2 に示した. 全体の平均回収率は 83% とほぼ満足すべき結果が得られた. 極性が高く, 分子量の小さいフェノールは 48% と低い回収率であったが, これはフェノールが XAD-2 樹脂に対し親和性が乏しく, 吸着し難いことを示している. 又, *p*-ターフェニル, ヘキサクロルベンゼンの回収率が低いのは両者がエーテルに対し溶解度が低いためと考えられる. 高級脂肪酸やステロイドなどの極性の高い化合物ほど回収率の変動が大きい, これは XAD-2 樹脂からの脱離性, 容器や脱水剤の吸着が原因していると考えられる.

4.5 ppt レベルの回収実験結果

全操作を通じて求めた ppt レベルの回収率を Table 3 に示した. 全体の平均回収率は 86% で, ppb レベルの場合と同様, 満足すべき結果が得られた. しかし, 脂肪酸炭化水素の中には (40~50)% という低い回収率を示すものもあり, これは実験操作中に揮散したものと思われる. なお, ジブチルフタレートは, このレベルではブランク値が高く測定不能であった.

4.6 上水試料への応用

XAD-2 樹脂を用いて水道水 200 l から微量有機物を

Table 2 Over-all recovery of organics from water by the XAD-2 resin extraction method at the ppb level

Compounds tested	% Recovery	S. D.†
Polycyclic aromatics		
2,3-Dimethylnaphthalene	76	3.1
Fluorene	78	4.7
Phenanthrene	82	3.5
Pyrene	80	4.2
Chrysene	86	2.2
Benzo(a)pyrene	87	3.3
<i>o</i> -Terphenyl	90	3.7
<i>m</i> -Terphenyl	90	5.1
<i>p</i> -Terphenyl	57	4.1
<i>n</i> -Alkanes		
<i>n</i> -Octadecane	95	2.5
<i>n</i> -Nonadecane	97	1.0
<i>n</i> -Heneicosane	97	1.0
<i>n</i> -Tricosane	97	1.5
<i>n</i> -Heptacosane	96	1.4
<i>n</i> -Nonacosane	98	0.0
<i>n</i> -Triacotane	94	1.4
Phthalates		
Diethylphthalate	90	6.2
Diisopropylphthalate	90	5.7
Diallylphthalate	89	4.5
Diisobutylphthalate	89	4.5
Dibutylphthalate	90	4.9
Dimethyl- <i>p</i> -phthalate	100	5.0
Halogen compounds		
<i>o</i> -Dichlorobenzene	83	2.8
<i>m</i> -Dichlorobenzene	77	2.2
<i>p</i> -Dichlorobenzene	79	1.6
1,3,5-Trichlorobenzene	78	1.5
1,2,4-Trichlorobenzene	87	2.8
1,2,3-Trichlorobenzene	93	2.2
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	86	3.0
1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	92	2.4
Hexachlorobenzene	63	1.9
Phenols		
Phenol	48	0.5
<i>o</i> -Cresol	85	0.9
2,4-Xylenol	95	4.5
<i>m</i> -Chlorophenol	94	4.7
Fatty acids		
Capric acid	83	8.1
Undecylic acid	82	6.3
Lauric acid	82	7.4
Tridecylic acid	81	6.5
Myristic acid	83	6.2
Pentadecylic acid	82	6.3
Palmitic acid	87	6.4
Margaric acid	85	8.7
Stearic acid	87	8.0
Nonadecylic acid	12	11
Fatty acid methylesters		
Methyl caprylate	85	4.7
Methyl caprate	76	7.7
Methyl laurate	79	7.6
Methyl myristate	75	4.5
Methyl palmitate	64	6.6
Methyl stearate	70	6.7
Steroids		
Androsterone	81	3.4
Testosterone	74	3.7
Cholesterol	36	3.3
Pregnanediol	78	3.4
Progesterone	95	2.1
Cholestanol	81	3.7
17- β -Estradiol	94	11
Coprostanol	85	9.9
β -Sitosterol	81	11

† Standard deviation

Table 3 Over-all recovery of organics from water by the XAD-2 resin extraction method at the ppt level

Compounds tested	% Recovery	S. D.†
Polycyclic aromatics		
2,3-Dimethylnaphthalene	96	4.3
Fluorene	80	5.2
Phenanthrene	100	3.5
Pyrene	96	2.2
Chrysene	92	6.2
n-Alkanes		
n-Octadecane	46	5.7
n-Nonadecane	41	4.0
n-Heneicosane	57	17
n-Tricosane	87	11
Phthalates		
Diethyl phthalate	95	7.9
Diisopropyl phthalate	94	4.2
Diallyl phthalate	95	10
Diisobutyl phthalate	84	10
Halogen compounds		
o-Dichlorobenzene	96	2.4
m-Dichlorobenzene	92	4.8
p-Dichlorobenzene	94	4.5
1,3,5-Trichlorobenzene	84	9.4
1,2,4-Trichlorobenzene	95	4.7
1,2,3-Trichlorobenzene	94	3.1
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	95	4.7
1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	94	6.1
Hexachlorobenzene	83	4.5

† Standard deviation

抽出し、マスフラグメントグラフィーによって中性物質の定性、定量を試みた。

マスフラグメントグラフィー法は検出感度が高く、選択的な検出機構により妨害も少なく、保持時間と質量数の二つの要素を持つため、より確実な定量が可能である。しかし、GC-MS への試料注用量が微量のため、

Fig. 4 Gas chromatogram (TIM) and mass fragmentogram (m/e 85) of XAD-2 resin extract from tap water

Column: I. D.-2 mm $\times$ 2 m glass column packed with 3% OV-17 on (80-100) mesh Gas-Chrom Q; Temperature programmed from (100-300) $^{\circ}$ C at 10 $^{\circ}$ C/min; Carrier gas: Helium at a flow-rate of 20 ml/min

GC カラムやエンリッチャーなどへの吸着の度合いが再現性や感度に大きな影響を与えるため、本実験においては、(20-50) μ l のシリル化剤 (BSTFA) を GC へ適宜注入した。これによって GC ピークのテーリングが減少し、感度が向上するなどの良好な結果を得た。

水道水から抽出した有機物のガスクロマトグラム (TIM) と脂肪族炭化水素の特徴的なフラグメントイオンである m/e 85 のマスフラグメントグラムを Fig. 4 に示した。又、多環芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素の定量結果を Table 4 に示した。この検索により水道水中にもごく微量ではあるが、炭化水素類の存在が確認された。

Table 4 Polycyclic aromatic hydrocarbons and aliphatic hydrocarbons in tap water

Compounds	Concentration (ppt)	Detection limit (ppt)†
Biphenyl	1.4	0.05
Acenaphthene	4.0	1.5
Dimethylnaphthalene	Trace	1.0
Fluorene	0.6	0.02
Phenanthrene + Anthracene	0.7	0.05
Pyrene	ND	0.5
Benzo(a)fluorene	Trace	0.1
Benzo(a)anthracene + Chrysene + Triphenylene	9.5	0.5
Benzo(a)pyrene	ND	2.0
n-Pentadecane	3.0	
n-Hexadecane	6.0	
n-Heptadecane	19	
n-Octadecane	26	
n-Nonadecane	12	
n-Eicosane	8.0	
n-Heneicosane	4.3	
n-Docosane	4.8	
n-Tricosane	4.0	
n-Tetracosane	3.4	

† Sample size: 200 l

5 結 語

水中の微量有機物を GC-MS で分析、同定する場合の抽出、濃縮法を 60 種の標準物質を用い、ppb 及び ppt レベルにおいて検討し、以下の結果を得た。(1) XAD-2 樹脂を吸着剤として用い、エーテルで溶出する本法によって、ppb レベルでは 83%, ppt レベルでは 86% の平均回収率を得た。(2) 抽出溶媒として 1 回蒸留のエーテルを用いたが、分析上支障はなかった。(3) 最終濃縮時にマイクロ・スニーダーを使用することにより回収率が向上した。(4) 本法を水道水に適用し、ビフェニル、アセナフテン、フルオレン、フェナントレン、クリセンが (1-10) ppt の範囲で、n-ペンタデカンから

n -テトラコサンまでの 10 種が (3~30)ppt の範囲で定量された。(5) 以上の結果から XAD 樹脂抽出法は大量の水試料から微量有機物を抽出、濃縮する場合、優れた方法であることを確認した。この方法は多成分同時分析における前処理の手法として提案したものであるが、水中の特定の有機物を定量するための前処理法に適用する場合、樹脂の量、通水速度、溶出溶媒などを別に検討すれば、更に精度よく定量的な抽出が可能であると考えらる。

終わりに、本研究を行うに当たり、御助言を頂いた北九州市環境衛生研究所長、秋山 高博士に感謝します。

(1976 年 10 月, 日本分析化学会)
(第 25 年会において一部発表)

文 献

- 1) 半谷高久, 石渡良志: 第 4 回水質汚濁研究に関するシンポジウム講演集, p. 19 (1972).
- 2) A. P. Meijers, R. C. Van Der Leer: *Water Research*, **10**, 597 (1976).
- 3) R. D. Kleopfer, B. J. Fairless: *Environ Sci. Technol.*, **6**, 1036 (1972).
- 4) B. J. Dowty, D. R. Carlisle, J. L. Laseter: *ibid.*, **9**, 762 (1975).
- 5) K. Grob: *J. Chromatogr.*, **84**, 255 (1973).
- 6) K. Grob: *ibid.*, **90**, 303 (1974).
- 7) T. A. Bellar, J. L. Lichtenberg: *Environmental Monitoring Series*, EPA-67014-74-009, November, 1974, USA.
- 8) Anonymous: *Amberlite XAD Macroreticular Adsorbents. New, Highly Effective Media for Application in the Sugar, Pharmaceutical, Industrial and Waste Treatment Fields*, Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA 19105, USA.
- 9) G. A. Junk, J. J. Richard, M. D. Grieser, D. Witiak, J. L. Witiak, M. D. Arguello, R. Vick, H. J. Svec, J. S. Fritz, G. V. Calder: *J. Chromatogr.*, **99**, 745 (1974).
- 10) R. G. Webb: *Environmental Monitoring Series*,

EPA-660/4-75-003, June, 1975, USA.

☆

Extraction of trace organics from water with Amberlite XAD-2 resin. Ryota SHINOHARA, Minoru KOGA, Junko SHINOHARA and Teiji HORI (The Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences, 1-2-1, Shinike, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka)

For the analysis of water for trace organics procedure of sample treatment to extract and concentrate the organics with XAD-2 resin was studied. At the levels of 10 ppb and 20 ppt the extraction and the concentration method were tested for 60 organic compounds including polycyclic aromatics, n -alkanes, phthalates, chlorinated benzenes, phenols, fatty acids, fatty acid methyl-esters, and steroids possibly found in surface waters. To 5 l purified distilled water, 50 μ g or 100 ng of each compound was added. After mixing the solution was passed through the XAD-2 resin column. The absorbed organics were eluted from the resin with 100 ml diethyl-ether and then the eluate was concentrated to 1 ml in a Kuderna-Danish evaporator. In ppb levels the organics were determined by GC-FID method and their average recovery was 83%. In ppt levels the analysis was performed by mass fragmentography and average recovery was 86%. By this method polycyclic aromatics (acenaphthene, fluorene, phenanthrene, and chrysene) and n -alkanes ($C_{15}\sim C_{24}$) were determined in tap water. In these determinations polycyclic aromatics were found in the range of 1 ppt to 10 ppt and n -alkanes in 3 ppt to 30 ppt.

(Received July 30, 1977)

Keywords

Gas chromatography
Mass fragmentography
Mass spectrometry
Solid-liquid extraction
Trace organic pollutants
XAD-2 resin