

〔短 報〕

BPX-DXN及びRH-12msカラムを用いたダイオキシン類分析について

－ 2カラム2インジェクションによるダイオキシン類分析－

石川県保健環境センター 環境科学部 安田 和弘・高田 啓子・山森 泰大
川畑 俊之

〔和文要旨〕

ダイオキシン類測定において、当センターではSP-2331, DB-17ms及びHT8-PCBの3つのカラムを使用して測定してきた。今回はBPX-DXN及びRH-12msの2つのカラムを用いて測定する分析条件を検討した。その結果、2つのカラムを使用する場合、カラム交換及び機器の調整回数が少なくなることから、測定に係る時間を約2/3に短縮することができた。

また、試料の前処理において活性炭分散シリカゲル・リバーサカラムクロマトグラフィの際に、PCDDs/PCDFsとDL-PCBsを分画しないことで、前処理の時間も短縮することができた。

キーワード：ダイオキシン類, BPX-DXN, RH-12ms

1 はじめに

当センターでは既報¹⁾のとおり3種類のカラム (SP-2331, DB-17ms, HT8-PCB) を使用しダイオキシン類の測定を行ってきた。しかし、その測定方法には次の2つの問題点があった。

まず第1に、ガスクロマトグラフ高分解能質量分析装置 (HRGC/HRMS) でダイオキシン類を測定する際、3種類のカラムを交換する毎に機器の調整に時間を要した。

第2に、SP-2331は高極性カラムであるためにカラム寿命が短く、ロットによっては20～30件の試料の測定で使用できなくなることがあり、カラム交換のたびにカラムのエージング及び機器の調整が必要であった。

そこで、松村らの報告²⁾をもとに高極性カラムではないBPX-DXN及びRH-12msの2種類のカラムを用いたダイオキシン類の測定方法を検討した。

また、前処理についても、ポリクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン (以下、PCDDs) とポリクロロジベンゾフラン (以下、PCDFs) とダイオキシン様ポリクロロビフェ

ニル (以下、DL-PCBs) を分画せずに測定する方法についても検討したので報告する。

2 材料と方法

2・1 標準溶液及び試薬

シリンジスパイク (以下、SYR) は、Two column PCDDs/PCDFs Syringe SpikeとModified JIS Method DL-PCBs Syringe Spike (いずれもCambridge Isotope Laboratories社製、以下、CIL社製) を、クリーンアップスパイク (以下、CLN) はPDF-CL-A20 (関東化学社製) を、検量線作成用の標準溶液はTwo column PCDDs/PCDFs+DL-PCBs定量分析用混合標準溶液 (CIL社製、以下、本標準溶液をCIL標準溶液とする) を用いた。

試薬については既報³⁾のとおり。

2・2 分析操作

分析操作はJIS K0312:2008⁴⁾及び環境省のダイオキシン類に係る各調査マニュアル⁵⁾⁻⁷⁾ (以下、JIS等) に準拠した。

An improved method of Dioxin Analysis using BPX-DXN and RH-12ms Columns. by YASUDA Kazuhiro, TAKADA Keiko, YAMAMORI Yasuhiro and KAWABATA Toshiyuki (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : dioxins, BPX-DXN, RH-12ms

表 1 BPX-DXN及びRH-12msにおける測定条件

測定対象	カラム	昇温条件
4～6塩素化物 PCDDs,PCDFs*	BPX-DXN** (長さ60m, 内径0.25mm, SGE社製)	150℃ (1min)→(20℃/min)→220℃ (0min)→(2℃/min) →260℃ (0min)→(5℃/min)→320℃ (4.5min)
7～8塩素化物 PCDDs,PCDFs DL-PCBs*	RH-12ms** (長さ60m, 内径0.25mm, INVENTEX社製)	150℃ (1min)→(10℃/min)→210℃ (0min)→(3℃/min) →280℃ (0min)→(20℃/min)→320℃ (11.7min)

注入法：スプリットレス法

注入口, 接続管, イオン源温度：280℃

イオン化電圧：38eV

イオン化電流：500μA

カラムヘッド圧：255kPa (流速1.7mL/min, 34.8cm/s, コンスタントフロー)

* 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF及び1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDFについてはRH-12で2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)についてはBPX-DXNで測定を行った。PCDDs/PCDFsの総量 (Total値) は4～6塩素化物はBPX-DXNで, 7塩素化物はRH-12msで定量を行った。

** カラムの検出器側に約1mの不活性処理フェーズドシリカカラム (Agilent社製, 高温(400℃)対応) を接続し, その接続はSilTite™ μ-Union (SGE社製) で行った。

(1) 試料の前処理

抽出操作についてはJIS等に準拠し, 濃縮後の前処理操作は既報³⁾のとおりとした。

(2) GC/MS測定装置及び条件

測定は高分解能GC/MS分析装置 (GC:Agilent社製7890B GCシステム, MS:日本電子株式会社製JMS-700D) を用いて分析を行った。

使用したカラムや昇温条件等については日本電子株式会社の推奨設定を参考とした。その概要を表1に示す。

(3) 溶出時間確認用測定条件

松村らの報告²⁾をもとに, 表2及び表3の測定条件を設定し, これを溶出時間確認用測定条件とした。

(4) クロマトグラムの解析

測定で得られたクロマトグラムはDiok V4 (日本電子株式会社製) を用いて解析を行い, 得られたピークの内積値から定量計算等の解析を行った。

そこで, RH-12msカラムでSYRとCLNのピークが重ならない標準溶液としてCIL標準溶液を用いて測定条件の検討を行った。

3・2 グループ切り替え時間の検討

(1) BPX-DXNカラムについて

表2の測定条件でCIL標準溶液と燃え殻試料の測定をBPX-DXNカラムで行い検討した結果, グループの切り替え時間等の検討を行った。

より感度良く測定を行うため, 1質量数あたりの測定時間は80ミリ秒以上, サロゲート物質は40ミリ秒程度とし, 表4の条件をBPX-DXNカラムでの測定条件とした。

(2) RH-12msカラムについて

RH-12msカラムにおいても表3の測定条件でCIL標準溶液と燃え殻試料の測定を行い, 表5の条件をRH-12msでの測定条件とした。

(3) 溶出時間が変動した時の対応

2カラムでの測定条件では, グループの切り替えが細かく設定されているため, 溶出時間が変動した場合には, (1)及び(2)の測定を行い, グループ切り替え時間を変更する必要がある。

特に, 図2-1及び図2-2のクロマトグラムにおいて, 近接するピーク分離度が低下し, その改善のためにカラムの注入口側の切断を行った場合に, グループ切り替え時間の変更が必要となる。

3・3 単独で定量出来ないピークについて

BPX-DXNカラムでは2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDFと1, 2, 3, 6, 8, 9-HxCDFの溶出時間が同じである (図3-1)。しかし, RH-12msカラムでは1, 2, 3, 6, 8, 9-HxCDFは単独のピークとなっているため (図3-2), RH-12msカラムで1, 2, 3, 6, 8, 9-HxCDFを定量し, BPX-DXNカラムで定量した2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDFの値から差し引くこととした。

なお, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDFに隣接するピークが大きい場合等で2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDFが分離できない場合は,

3 結果と考察

3・1 標準溶液の選定

従来のSP-2331等の3種類のカラムを用いての測定で使用していた標準溶液DF-CVA-A10 (Wellington Laboratories社製) で測定条件の検討を行った。

DF-CVA-A10はBPX-DXNカラムでの測定では使用可能であったが, RH-12msカラムでは, 図1のとおり, ヘキサクロロジベンゾフラン (以下, HxCDF) でSYRとCLNのピークが重なった。

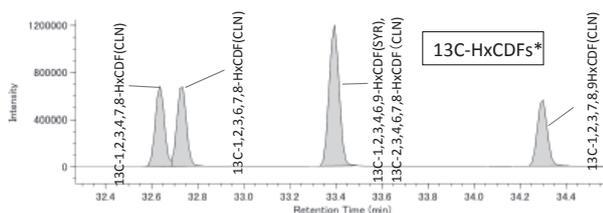


図1 RH-12msカラムにおける標準溶液 (DF-CVA-A10) のクロマトグラム

* HxCDFs : 6塩化ジベンゾフラン

表 2 BPX-DXN カラムでの溶出時間確認用測定条件

Group#1-Segment#1				
チャンネル番号	質量	デイレート時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	303.9016	20	25	TeCDFs
2	305.8987	5	25	TeCDFs
3	315.9419	5	25	13C-TeCDFs
4	317.9389	5	25	13C-TeCDFs
5	319.8965	5	25	TeCDDs
6	321.8936	5	25	TeCDDs
7	330.9792	5	25	Lock Mass
8	330.9792	5	25	Lock Check
9	331.9368	5	25	13C-TeCDDs
10	333.9339	5	25	13C-TeCDDs
11	339.8597	5	25	PeCDFs
12	341.8568	5	25	PeCDFs
13	351.9000	5	25	13C-PeCDFs
14	353.8576	5	25	PeCDDs
15	353.8970	5	25	13C-PeCDFs
16	355.8546	5	25	PeCDDs
17	359.8415	5	25	HxCBs
18	361.8387	5	25	HxCBs
19	365.8978	5	25	13C-PeCDDs
20	367.8949	5	25	13C-PeCDDs
21	371.8817	5	25	13C-HxCBs
22	373.8207	5	25	HxCDFs
23	373.8788	5	25	13C-HxCBs
24	375.8178	5	25	HxCDFs
25	385.8610	5	25	13C-HxCDFs
26	387.8580	5	25	13C-HxCDFs
27	389.8156	5	25	HxCDDs
28	391.8127	5	25	HxCDDs
29	401.8559	5	25	13C-HxCDDs
30	403.8530	5	25	13C-HxCDDs

Group#2-Segment#1

チャンネル番号	質量	デイレート時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	373.8207	20	30	HxCDFs_Gr2*
2	375.8178	5	30	HxCDFs_Gr2*
3	385.8610	5	30	13C-HxCDFs_Gr2*
4	387.8580	5	30	13C-HxCDFs_Gr2*
5	389.8156	5	30	HxCDDs_Gr2*
6	391.8127	5	30	HxCDDs_Gr2*
7	401.8559	5	30	13C-HxCDDs_Gr2*
8	403.8530	5	30	13C-HxCDDs_Gr2*
9	407.7818	5	30	HpCDFs
10	409.7788	5	30	HpCDFs
11	419.8220	5	30	13C-HpCDFs
12	421.8191	5	30	13C-HpCDFs
13	423.7767	5	30	HpCDDs
14	425.7737	5	30	HpCDDs
15	430.9729	5	30	Lock Mass
16	430.9729	5	30	Lock Check
17	435.8169	5	30	13C-HpCDDs
18	437.8140	5	30	13C-HpCDDs
19	441.7428	5	30	OCDF
20	443.7398	5	30	OCDF
21	453.7830	5	30	13C-OCDF
22	455.7801	5	30	13C-OCDF
23	457.7377	5	30	OCDD
24	459.7348	5	30	OCDD
25	469.7780	5	30	13C-OCDD
26	471.7750	5	30	13C-OCDD

* JMS-700D 付属ソフトウェアでは同じ化合物名を別グループに設定できないため、化合物名を変えて設定した。

表 3 RH-12ms カラムでの溶出時間確認用測定条件

Group#1-Segment#1				
チャンネル番号	質量	デイレート時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	289.9224	20	30	TeCBs
2	291.9195	5	30	TeCBs
3	301.9626	5	30	13C-TeCBs
4	303.9597	5	30	13C-TeCBs
5	325.8804	10	30	PeCBs
6	327.8775	5	30	PeCBs
7	330.9792	5	30	Lock Mass
8	330.9792	5	30	Lock Check
9	337.9207	5	30	13C-PeCBs
10	339.8597	5	30	PeCDFs
11	339.9177	5	30	13C-PeCBs
12	341.8568	5	30	PeCDFs
13	351.9000	5	30	13C-PeCDFs
14	353.8970	5	30	13C-PeCDFs
15	359.8415	5	30	HxCBs
16	361.8387	5	30	HxCBs
17	371.8817	5	30	13C-HxCBs
18	373.8788	5	30	13C-HxCBs
19	393.8025	10	30	HpCBs
20	395.7995	5	30	HpCBs
21	405.8428	5	30	13C-HpCBs
22	407.8398	5	30	13C-HpCBs

Group#2-Segment#1

チャンネル番号	質量	デイレート時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	339.8597	20	30	PeCDFs_Gr2*
2	341.8568	5	30	PeCDFs_Gr2*
3	351.9000	5	30	13C-PeCDFs_Gr2*
4	353.8970	5	30	13C-PeCDFs_Gr2*
5	359.8415	5	30	HxCBs_Gr2*
6	361.8387	5	30	HxCBs_Gr2*
7	371.8817	5	30	13C-HxCBs_Gr2*
8	373.8209	5	30	HxCDFs
9	373.8788	5	30	13C-HxCBs_Gr2*
10	375.8179	5	30	HxCDFs
11	385.8612	5	30	13C-HxCDFs
12	387.8582	5	30	13C-HxCDFs
13	389.8158	5	30	HxCDDs
14	391.8128	5	30	HxCDDs
15	393.8025	5	30	HpCBs-Gr2
16	395.7995	5	30	HpCBs-Gr2
17	401.8561	5	30	13C-HxCDDs
18	403.8531	5	30	13C-HxCDDs
19	404.9760	5	30	Lock Mass
20	404.9760	5	30	Lock Check
21	405.8428	5	30	13C-HpCBs_Gr2*
22	407.8398	5	30	13C-HpCBs_Gr2*

Group#3-Segment#1

チャンネル番号	質量	デイレート時間 (ミリ秒)	サンプリング時間 (ミリ秒)	化合物名
1	373.8209	20	30	HxCDFs_Gr3*
2	375.8179	5	30	HxCDFs_Gr3*
3	385.8612	5	30	13C-HxCDFs_Gr3*
4	387.8582	5	30	13C-HxCDFs_Gr3*
5	389.8158	5	30	HxCDDs_Gr3*
6	391.8128	5	30	HxCDDs_Gr3*
7	401.8561	5	30	13C-HxCDDs_Gr3*
8	403.8531	5	30	13C-HxCDDs_Gr3*
9	407.7818	5	30	HpCDFs
10	409.7788	5	30	HpCDFs
11	419.8220	5	30	13C-HpCDFs
12	421.8191	5	30	13C-HpCDFs
13	423.7767	5	30	HpCDDs
14	425.7738	5	30	HpCDDs
15	430.9729	5	30	Lock Mass
16	430.9729	5	30	Lock Check
17	435.8169	5	30	13C-HpCDDs
18	437.8140	5	30	13C-HpCDDs
19	441.7431	5	30	OCDF
20	443.7400	5	30	OCDF
21	453.7830	5	30	13C-OCDF
22	455.7801	5	30	13C-OCDF
23	457.7380	5	30	OCDD
24	459.7350	5	30	OCDD
25	469.7783	5	30	13C-OCDD
26	471.7753	5	30	13C-OCDD

* JMS-700D 付属ソフトウェアでは同じ化合物名を別グループに設定できないため、化合物名を変えて設定した。

表4 BPX-DXNでのグルーピング条件(測定用)

Group#1-Segment#1				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	303.9016	20	90	TeCDFs
2	305.8987	5	90	TeCDFs
3	315.9419	5	40	13C-TeCDFs
4	317.9389	5	40	13C-TeCDFs
5	319.8965	5	90	TeCDDs
6	321.8936	5	90	TeCDDs
7	330.9792	5	30	Lock Mass
8	330.9792	5	30	Lock Check
9	331.9368	5	40	13C-TeCDDs
10	333.9339	5	40	13C-TeCDDs
11	339.8597	5	85	PeCDFs
12	341.8568	5	85	PeCDFs
13	371.8817	15	40	13C-HxCBs
14	373.8788	5	40	13C-HxCBs
Group#1-Segment#2				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	330.9792	20	30	Lock Mass
2	330.9792	5	30	Lock Check
3	339.8597	5	85	PeCDFs
4	341.8568	5	85	PeCDFs
5	351.9000	5	40	13C-PeCDFs
6	353.8576	5	85	PeCDDs
7	353.8970	5	40	13C-PeCDFs
8	355.8546	5	85	PeCDDs
9	359.8415	5	85	HxCBs
10	361.8387	5	85	HxCBs
11	365.8978	5	40	13C-PeCDDs
12	367.8949	5	40	13C-PeCDDs
13	371.8817	5	40	13C-HxCBs
14	373.8788	5	40	13C-HxCBs
Group#1-Segment#3				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	330.9792	20	30	Lock Mass
2	330.9792	5	30	Lock Check
3	339.8597	5	85	PeCDFs
4	341.8568	5	85	PeCDFs
5	353.8576	5	85	PeCDDs
6	355.8546	5	85	PeCDDs
7	373.8207	10	85	HxCDFs
8	375.8178	5	85	HxCDFs
9	385.8610	5	40	13C-HxCDFs
10	387.8580	5	40	13C-HxCDFs
11	389.8156	5	85	HxCDDs
12	391.8127	5	85	HxCDDs
13	401.8559	5	40	13C-HxCDDs
14	403.8530	5	40	13C-HxCDDs
Group#2-Segment#1				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	407.7818	20	100	HpCDFs
2	409.7788	5	100	HpCDFs
3	419.8220	5	40	13C-HpCDFs
4	421.8191	5	40	13C-HpCDFs
5	423.7767	5	100	HpCDDs
6	425.7737	5	100	HpCDDs
7	430.9729	5	30	Lock Mass
8	430.9729	5	30	Lock Check
9	435.8169	5	40	13C-HpCDDs
10	437.8140	5	40	13C-HpCDDs
Group#2-Segment#2				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	430.9729	20	30	Lock Mass
2	430.9729	5	30	Lock Check
3	441.7428	5	100	OCDF
4	443.7398	5	100	OCDF
5	453.7830	5	40	13C-OCDF
6	455.7801	5	40	13C-OCDF
7	457.7377	5	100	OCDD
8	459.7348	5	100	OCDD
9	469.7780	5	40	13C-OCDD
10	471.7750	5	40	13C-OCDD

表5 RH-12msでのグルーピング条件(測定用)

Group#1-Segment#1				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	289.9224	20	100	TeCBs
2	291.9195	5	100	TeCBs
3	301.9626	5	40	13C-TeCBs
4	303.9597	5	40	13C-TeCBs
5	325.8804	10	100	PeCBs
6	327.8775	5	100	PeCBs
7	330.9792	5	50	Lock Mass
8	330.9792	5	30	Lock Check
9	337.9207	5	40	13C-PeCBs
10	339.9177	5	40	13C-PeCBs
Group#1-Segment#2				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	325.8804	20	100	PeCBs
2	327.8775	5	100	PeCBs
3	330.9792	5	50	Lock Mass
4	330.9792	5	30	Lock Check
5	337.9207	5	40	13C-PeCBs
6	339.8597	5	100	PeCDFs-Gr1
7	339.9177	5	40	13C-PeCBs
8	341.8568	5	100	PeCDFs-Gr1
9	359.8415	10	100	HxCBs
10	361.8387	5	100	HxCBs
11	371.8817	5	40	13C-HxCBs
12	373.8788	5	40	13C-HxCBs
13	405.8428	5	20	13C-HpCBs-Gr1_Kakunin*
14	407.8398	5	20	13C-HpCBs-Gr1_Kakunin*
Group#1-Segment#3				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	330.9792	20	50	Lock Mass
2	330.9792	5	30	Lock Check
3	339.8597	5	100	PeCDFs-Gr1
4	341.8568	5	100	PeCDFs-Gr1
5	351.9000	5	40	13C-PeCDFs
6	353.8970	5	40	13C-PeCDFs
7	359.8415	5	100	HxCBs
8	361.8387	5	100	HxCBs
9	371.8817	5	40	13C-HxCBs
10	373.8788	5	40	13C-HxCBs
11	393.8025	5	20	HpCBs-Gr1_Kakunin*
12	395.7995	5	20	HpCBs-Gr1_Kakunin*
13	405.8428	5	20	13C-HpCBs-Gr1_Kakunin*
14	407.8398	5	20	13C-HpCBs-Gr1_Kakunin*
Group#2-Segment#1				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	339.8597	20	15	PeCDFs-Gr2_Kakunin**
2	341.8568	5	15	PeCDFs-Gr2_Kakunin**
3	373.8209	15	80	HxCDFs
4	375.8179	5	80	HxCDFs
5	385.8612	5	40	13C-HxCDFs
6	387.8582	5	40	13C-HxCDFs
7	389.8158	5	80	HxCDDs
8	391.8128	5	80	HxCDDs
9	393.8025	5	80	HpCBs-Gr2
10	395.7995	5	80	HpCBs-Gr2
11	401.8561	5	40	13C-HxCDDs
12	403.8531	5	40	13C-HxCDDs
13	404.9760	5	50	Lock Mass
14	404.9760	5	30	Lock Check
15	405.8428	5	40	13C-HpCBs-Gr2
16	407.7818	5	15	HpCDFs-Gr2_Kakunin**
17	407.8398	5	40	13C-HpCBs-Gr2
18	409.7788	5	15	HpCDFs-Gr2_Kakunin**
Group#3-Segment#1				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	373.8209	20	20	HxCDFs-Gr3_Kakunin**
2	375.8179	5	20	HxCDFs-Gr3_Kakunin**
3	407.7818	15	100	HpCDFs
4	409.7788	5	100	HpCDFs
5	419.8220	5	50	13C-HpCDFs
6	421.8191	5	50	13C-HpCDFs
7	423.7767	5	100	HpCDDs
8	425.7738	5	100	HpCDDs
9	430.9729	5	50	Lock Mass
10	430.9729	5	30	Lock Check
11	435.8169	5	50	13C-HpCDDs
12	437.8140	5	50	13C-HpCDDs
Group#3-Segment#2				
チャンネル番号	質量	デレイ時間(ミリ秒)	サンプリング時間(マイクロ秒)	化合物名
1	430.9729	20	50	Lock Mass
2	430.9729	5	30	Lock Check
3	441.7431	5	100	OCDF
4	443.7400	5	100	OCDF
5	453.7830	5	50	13C-OCDF
6	455.7801	5	50	13C-OCDF
7	457.7380	5	100	OCDD
8	459.7350	5	100	OCDD
9	469.7783	5	50	13C-OCDD
10	471.7753	5	50	13C-OCDD

* 13C-7Clは5本のピークが検出されるが溶出順序確認用として設定した。定量はGroup2で行う。
 ** 溶出時間が変動して別のグループとなってもこれらのピークが確認できるように設定した。

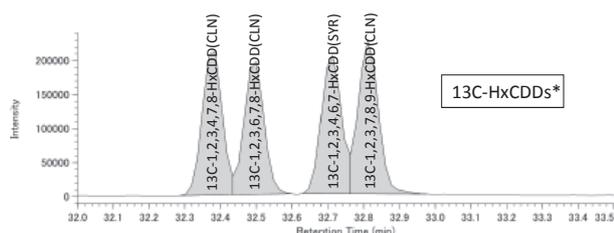


図2-1 BPX-DXNカラムによるサロゲート物質のHxCDDs クロマトグラム
* HxCDDs : 6 塩化ジベンゾ-バラ-ジオキシン

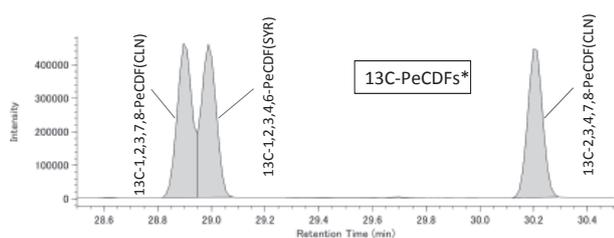


図2-2 RH-12msカラムによるサロゲート物質のPeCDFs クロマトグラム
* PeCDFs : 5 塩化ジベンゾフラン

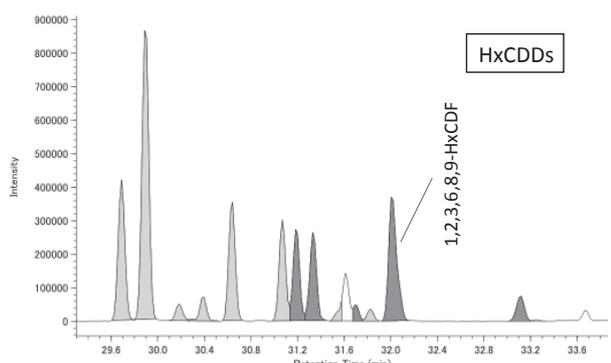


図3-1 BPX-DXNカラムによる底質試料のHxCDF クロマトグラム

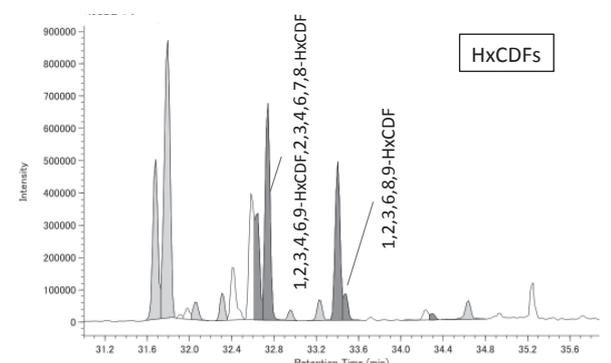


図3-2 RH-12msカラムによる底質試料のHxCDF クロマトグラム

CPS-1, DB-210, SP-2331, Rtx-2330 及び CP-SiL88 カラムで2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF が単独のピークとなること が報告されていることから、これらのカラムで測定を行 うことも可能であると考えられる⁸⁾⁹⁾。

3・4 活性炭分散シリカゲル・リバースカラムの 溶出条件の検討

(1) 溶出条件の検討

従来のSP-2331等のカラムを用いた測定では既報⁷⁾の とおり、活性炭分散シリカゲル・リバースカラム (関東 化学社製, 以下, リバースカラム) に試料を添加後, ヘ キサン70mLで溶出させ (Fr1: 廃棄画分), 次にトルエ ン:ヘキサン1:3の溶液25mLで溶出させ (Fr2: DL- PCBs溶出画分), 最後に, カラムを反転させ, トルエ ン40mLで溶出を行い (Fr3: PCDDs/PCDFs溶出画 分), 得られたFr2, Fr3を濃縮してそれぞれ対応する カラムで測定を行っていた。

しかし, BPX-DXNカラム及びRH-12msカラムでの 測定では, DL-PCBsとPCDDs/PCDFsを同時に測定す ることにより, 分画の必要がないため, リバースカラム による前処理操作を次のとおりとした。

リバースカラムに試料を添加後に, 70mLのヘキサン で溶出を行った後 (Fr1: 廃棄画分), カラムの上下を 反転させ40mLのトルエンで溶出 (Fr2: DL-PCBs/ PCDDs/PCDFs溶出画分) を行い, この溶液を濃縮し て測定に用いた。

(2) 実試料を用いての検討

実際の環境試料である大気, 水質, 底質, 土壌試料を 用いて分析を行った結果, 大気, 水質及び土壌試料の回 収率はJIS等で定められる分析精度の範囲内 (50~ 120%) に収まった。しかし, 底質試料のうち, 強熱減 量が比較的高い (10%前後) 一部の試料において, 7~ 8塩素化物のPCDDs/PCDFsの回収率が数%~50%未 満となる場合があった。

通常の実験操作では, 40gの底質試料の抽出液を濃縮 し, 10mLに定容する。そのうち5mLを分取し硫酸処 理→多層シリカゲルカラム処理→リバースカラム処理を 行い, 最終的に50μLに定容して測定を行っていた。

回収率の低かった底質試料については濃縮液の分取量 を5mLから2mLに減らすことで, 回収率を50%以上 とすることができた。今後は, 回収率が低下する原因を 究明し, 前処理条件の検討を行いたい。

4 まとめ

(1) 3つのカラム (SP-2331, DB-17ms, HT8-PCB) を用いた測定から2カラム (BPX-DXN, RH-12ms) 2インジェクション測定に変更することで, 測定にか かる時間を2/3に短縮することができた。

(2) リバースカラムによる前処理において, DL-PCBs とPCDDs/PCDFsを分画する必要がなくなったため, 省力化が可能となった。ただし, 底質試料で有機物を 多く含む試料において, 7~8塩素化物の回収率が低

くなる場合があった。

文 献

- 1) 岡秀雄, 柿本均, 原田由美子: ダイオキシン類測定におけるクロマトグラム上のピーク分離改善に関する検討, 石川県保健環境センター研究報告書, **39**, 101-106 (2002)
- 2) 松村徹, 関好恵, 増崎優子, 社本博司, 森田昌敏, 伊藤裕康: 新しい2種類のキャピラリーカラムによるPCDDs/PCDFs及びPCBs全溶出順位, 第11回環境化学討論会講演要旨集, 152-153 (2002)
- 3) 野口邦雅, 岡秀雄, 清水隆二, 塚林裕, 蔵本和夫: ダイオキシン類の水質環境基準超過事例について考察(その1), 石川県保健環境センター研究報告書, **45**, 23-31 (2008)
- 4) 「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法」(JIS K0312:2008)
- 5) 環境省 水・大気環境局: ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル, 平成20年3月
- 6) 環境省 水・大気環境局: ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル, 平成21年3月
- 7) 環境省 水・大気環境局: ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル, 平成21年3月
- 8) JOHN J. RYAN, HENRY B. S. CONACHER, LUZ G. PANOPIO, BENJAMIN P.-Y. LAU and JACQUES A. HARDY and YOSHITO MASUDA: Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *Journal of Chromatography*, **541**, 131-183 (1991)
- 9) 本多隆, 植野康成, 馬場強三, 益田宣弘: 各種キャピラリーカラムによるダイオキシン類分析の検討, 長崎県衛生公害研究所報, **49**, 20-30 (2003)