

ダイオキシン類分析における妨害物質である ポリ塩素化ジフェニルエーテル類の除去方法の検討

本多 隆・植野康成・馬場強三・益田宣弘

The Removal of Polychlorinated Diphenyl Ethers(PCDEs) as the Interference in Dioxin Analysis by HRGC-HRMS

Takashi HONDA, Yasunari UENO, Tsuyomi BABA and Nobuhiro MASUDA

The pre-treatment process for analysis of Dioxins by Japanese Industrial Standard(JIS) method and others is very long. But the interfering peak is frequently observed on SIM chromatogram of poly-chlorinated dibenzofurans(PCDFs).

It turned out that a lot of interfering substances are poly-chlorinated diphenylethers(PCDEs). The base peak of PCDEs is the fragment ion peak eliminated 2 chlorines. The chemical composition and mass number of molecular ion of PnCDF is the same as that of base peak ion of P(n+2)CDE.

Because PnCDF is influenced by P(n+2)CDE, it's necessary to remove PCDEs by pre-treatment(cleanup). As compared with various cleanup methods, it was found that active carbon silica gel column chromatography is superior to others (multi layer silica gel column chromatography and alumina column chromatography).

Key words: PCDEs, Interference, Analysis of Dioxins

キーワード: ポリ塩素化ジフェニルエーテル類, 妨害物質, ダイオキシン類分析

はじめに

ダイオキシン類分析は最終的に高分解能 GC/MS-SIM による測定を行うが、測定の妨害となる夾雑物を除去するために長い前処理工程(クリーンアップ)が必要となってくる。しかし、様々なクリーンアップを行っても、完全にダイオキシン類だけの最終検液にはならず、その SIM クロマトグラム上に妨害成分がみられることがある。特にポリ塩化ジベンゾフラン類(PCDFs)の SIM クロマトグラム上に妨害成分が出現するが多い。

また、臭素化ダイオキシン類(PBDFs)分析において、臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)が妨害となることが報告されているが¹⁻³⁾、今回、PBDFs 測定への PBDEs の妨害と同様に PCDFs 測定への塩素化ジフェニルエーテル類(PCDEs)による妨害が判明し、その除去方法等について検討を行ったので報告する。

方法

PCDEs 標準物質: PCDE 混合標準液(Cambridge Isotope Laboratory)
前処理用カラム

シリカゲルカラム: ガラス製多層シリカゲルカラム (Supelco)

アルミナカラム : ダイオキシン類分析用活性アルミナ(ICN)

活性炭シリカゲルカラム: 活性炭分散シリカゲルリバースカラム(関東化学)

GC/MS 装置 : HP6890 GC System PLUS /JEOL JMS-700

キャピラリーカラム

4-6CDDs/DFs

Restek Rtx-2330(60m×0.25mm×0.10μm)

Oven: 130 (1min)-20 /min-190 -1
/min-225 -3 /min-275 (5min)

Flow: Constant flow 1.0ml/min

7-8CDDs/DFs

Agilent DB-17HT(30m×0.25mm×0.15μm)

Oven: 130 (1min)-20 /min-240 -3
/min-280 (4min)

Flow: Constant flow 1.0ml/min

また、測定対象 PCDEs のモニター質量数は表 1 に示した。

表 1 . 測定対象 PCDEs のモニター質量数

Congener	Formula	Exact Mass	
		(Relative Abundance)	
HxCDEs	C ₁₂ H ₄ Cl ₆ O	375.8364	377.8335
		(100)	(80.54)
HpCDEs	C ₁₂ H ₃ Cl ₇ O	409.7975	411.7946
		(100)	(96.52)
OCDEs	C ₁₂ H ₂ Cl ₈ O	443.7585	445.7556
		(88.89)	(100)
N ₉ CDEs	C ₁₂ H ₁ Cl ₉ O	477.7195	479.7166
		(77.83)	(100)
D ₁₀ CDE	C ₁₂ Cl ₁₀ O	513.6776	515.6747
		(100)	(85.69)

結果

1. PCDEs 標準液のマススペクトル

PCDEs 標準液の一例として D₁₀CDE と OCDF のマススペクトルを比較したものを図 1 に示した。これによると、D₁₀CDE のベースピークと OCDF の分子イオンピークの質量数は一致することがわかった。そのため、D₁₀CDE は OCDF 測定時の妨害となる可能性がある。これは、他の PCDEs 同族体においても同様であった。したがって、P(n+2)CDE は分子イオンから 2 塩素脱離したものが、ベースイオンピークであり、これが PnCDF 測定時のモニター質量数と一致するため、妨害ピークとなることが示唆された。

2. PCDEs 標準液の SIM クロマトグラム

これは、図 2 に示すとおり、PCDEs 標準液中に含まれる Hx-D₁₀CDE (但し、標準混合液に N₉CDE は含まれていない) の SIM クロマトグラムの結果によっても明らかとなった。P(n+2)CDE の分子イオンピークよりも 2~3 倍ピーク強度が高い PnCDF のピーク (本来 PCDEs 標準液には含まれていない) となって出現していた。

P(n+2)CDE のベースピークと PnCDF の分子イオンピーク (モニターイオン) の質量数は一致するため、MS による分離は不可能であり、精度良く PCDFs の定量を行うためには、前処理によって P(n+2)CDE を除去する必要があることがわかった。

3. 排ガス試料における PCDEs の除去方法の検討

JIS 等のダイオキシン類測定マニュアル⁴⁻⁸⁾には各種クリーンアップ方法が記載されているが、今回、排ガス試料を用いて、多層シリカゲルカラム処理、アルミナカラム処理及び活性炭シリカゲルカラム処理における P(n+2)CDE の除去状況と PnCDF への影響について比較検討を行った。

ダイオキシン類として測定対象となる PnCDF (Te (tetra) ~ O (octa) CDF) それぞれの溶出時間の SIM クロマトグラムとその溶出時間内の P(n+2)CDE の SIM クロマトグラフを図 3~7 に示した。

図 3~7 のダイオキシン類 (PCDD/Fs) 測定画分以外であるアルミナカラムの 2%ジクロロメタン/ヘキサン (DCM/Hx) 100ml、活性炭シリカゲルカラムのヘキサン (Hx) 50ml 及び 25%DCM/Hx 40ml においては、図 2 に示す標準液と同様に、P(n+2)CDE のピークの殆どはそのまま PnCDF のピークとしても出現し、しかもその強度は P(n+2)CDE の分子イオンピーク強度よりも 2~3 倍高くなっていった。

したがって、精度良く定量を行うために、前処理において PCDEs を除去し、PCDD/Fs 測定画分にできるだけ PCDEs を残さないことが重要である。図 3~7 から各前処理による PCDEs の除去状況を表 2 にまとめた。これによると、多層シリカゲルカラム処理のみでは PCDEs の除去はできず、活性炭シリカゲルカ

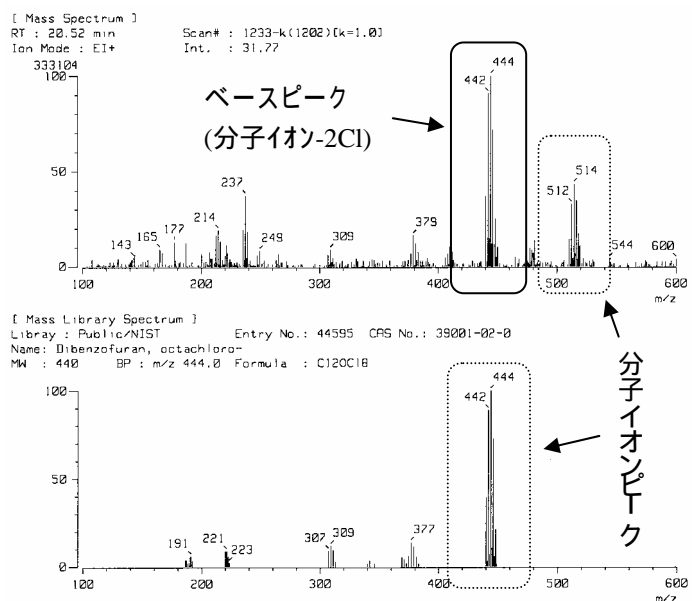


図 1 . D₁₀CDE (上段) と OCDF (下段) のマススペクトル

ム処理及びアルミナカラム処理のいずれかが必要となってくる。両者を比較すると、活性炭カラムの方が PCDEs 除去にはより有効であることがわかった。

考 察

今回、環境試料中には PCDEs が含まれており、ダイオキシン類測定最終検液中に混在している場合は、PCDFs の妨害ピークとなることがわかり、これらは MS による分離は不可能であるため、前処理によって PCDEs を除去することが必要であった。

検討の結果、活性炭シリカゲルカラム処理によって、mono-ortho 体の Co-PCBs と PCDD/DFs (non-ortho 体の Co-PCBs を含む) とを分画する方法が最も有効であった。しかし、完全除去は不可能であったため、mono-ortho 体の Co-PCBs の溶出画分である 25% DCM/Hx 溶出量の検討を行ったが、PCDEs の完全除去はやはり不可能であった。これは、PCDEs の異性体は PCBs と同数の 209 異性体が存在し、non-ortho 体の Co-PCBs と同様に、前処理において PCDD/Fs と同じ挙動をする異性体が存在するものと考えられる。

したがって、前処理によって除去不可能な PCDEs の異性体が、毒性等価係数 (TEF) を持つダイオキシン類異性体測定妨害とならないように GC 条件設定等には注意が必要である。

参 考 文 献 等

- 1) 小野寺潤 他：分析化学, Vol.52, No.3, pp.205-213 (2003)
- 2) 高菅卓三 他：第 10 回環境化学討論会講演要旨集, pp.112-113 (2001)
- 3) 崔宰源 他：第 10 回環境化学討論会講演要旨集, pp.452-453 (2001)
- 4) 日本工業規格 JIS K 0311: 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法 (平成 11 年 9 月)

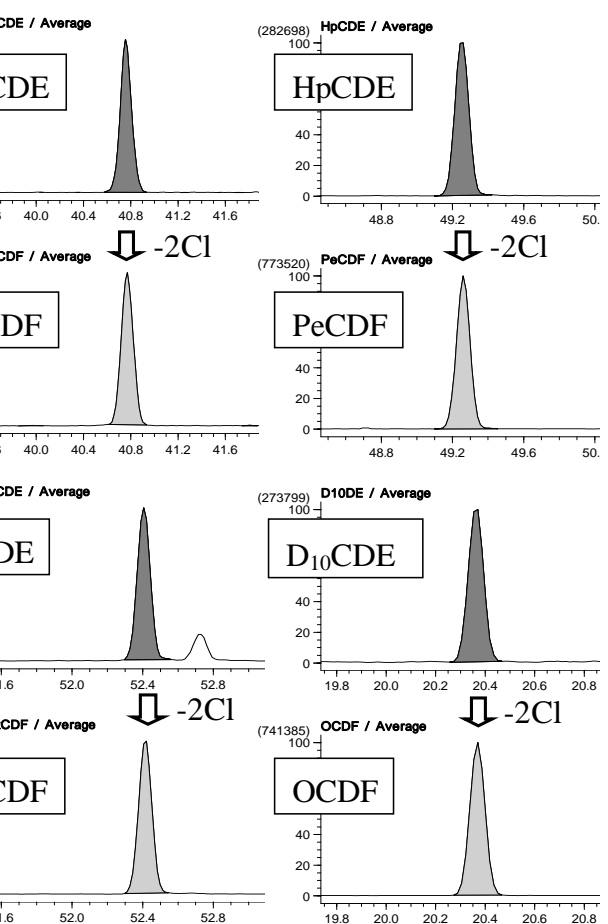


図 2. PCDEs 標準液の SIM クラマトグラム

- 5) 日本工業規格 JIS K 0312: 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 (平成 11 年 9 月)
- 6) 環境省環境管理局 総務課ダイオキシン対策室 大気環境課, ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル (平成 13 年 8 月)
- 7) 環境庁水質保全局水質管理課, ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (平成 12 年 3 月)
- 8) 環境庁水質保全局土壌農薬課, ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (平成 12 年 1 月)

表 2. 各前処理による PCDEs の除去状況一覧

	多層 シリカゲルカラム	アルミナカラム	活性炭 シリカゲルカラム
HxCDEs	×	×	
HpCDEs	×		
OCDEs	×		
N ₉ CDEs	×		
D ₁₀ CDE	×		

注) ×: 除去不能 : ほぼ除去可能 : 除去可能

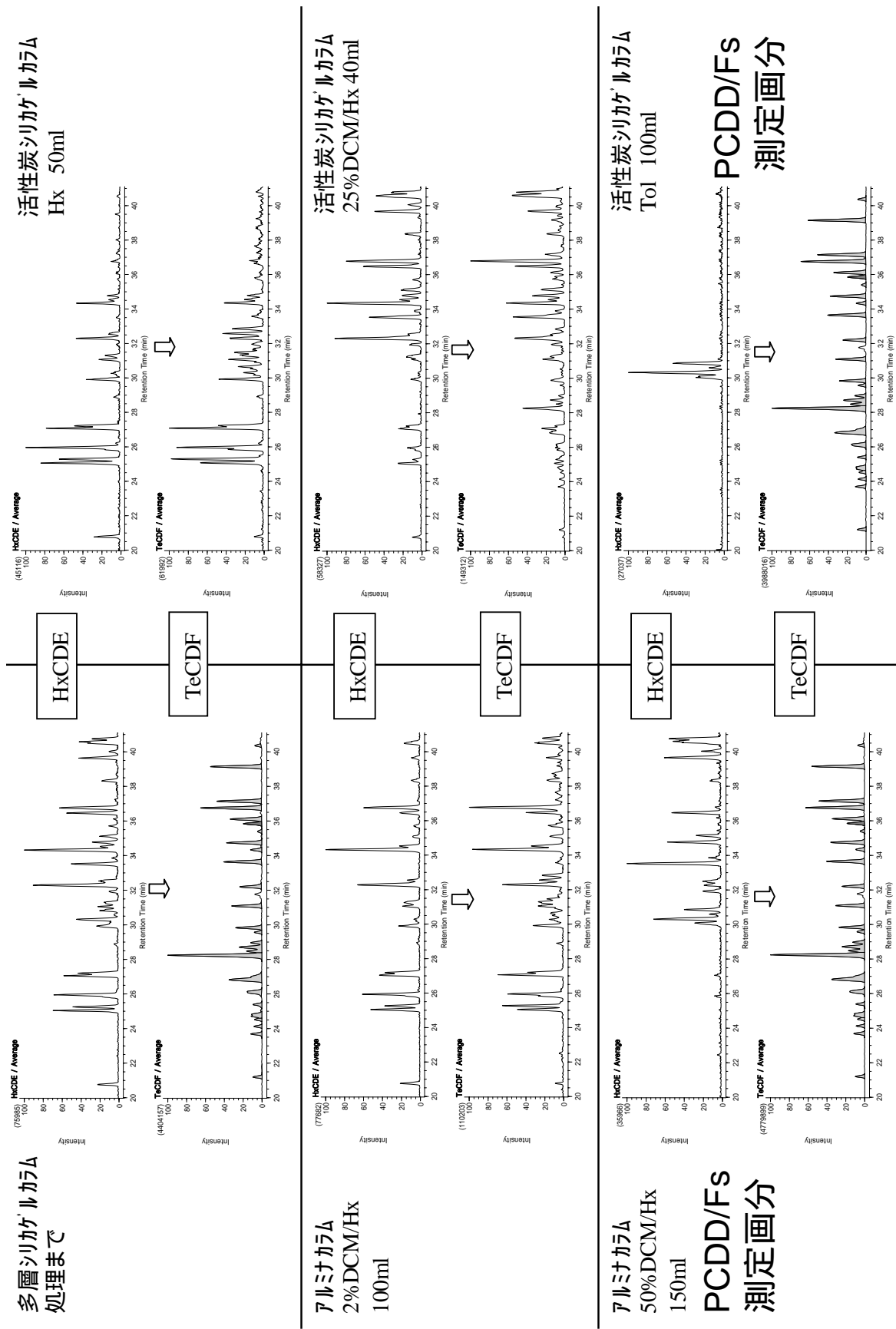


図3. 各前処理によるHxCDEsの除去状況とTeCDFsへの妨害（排ガス試料）

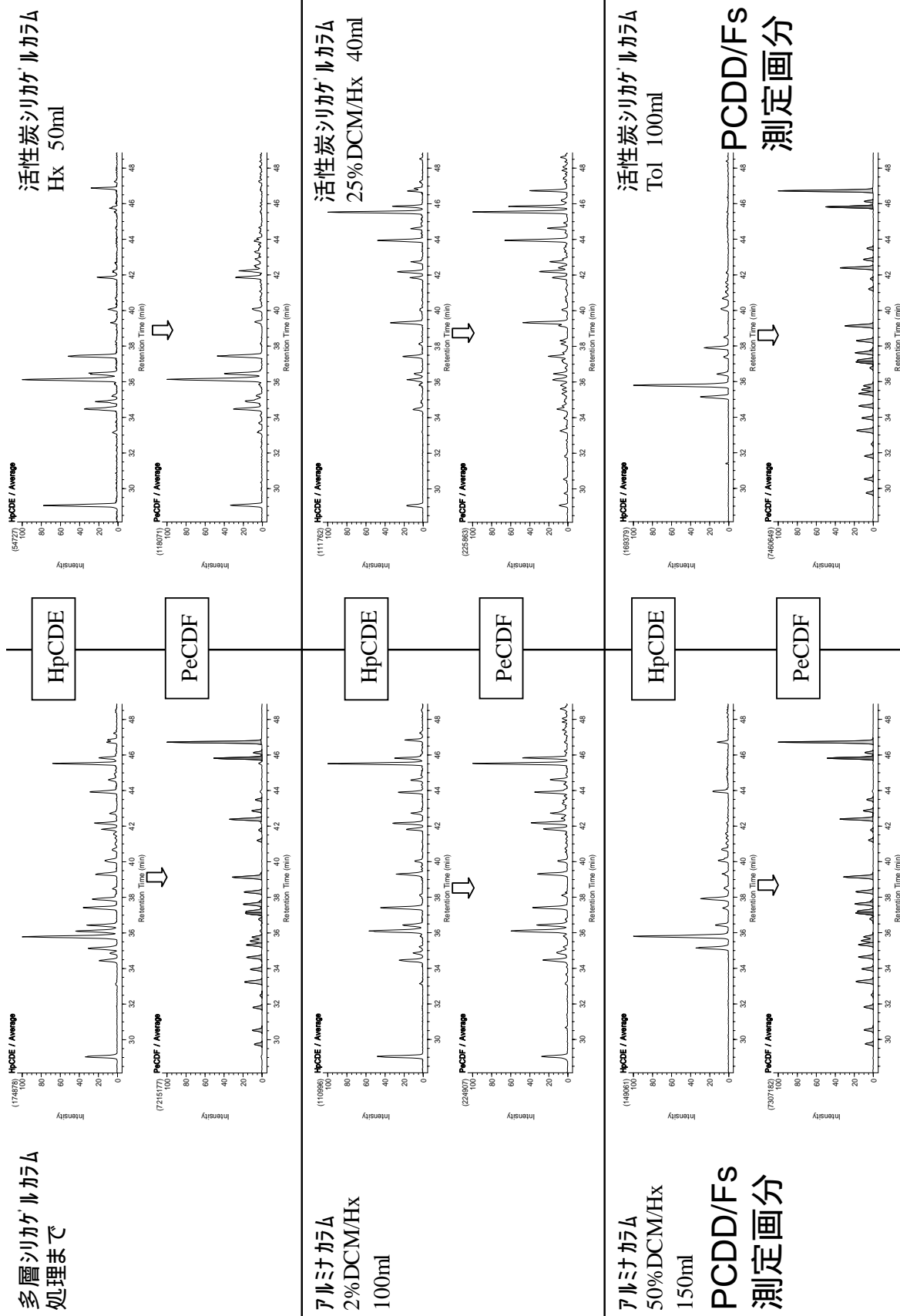
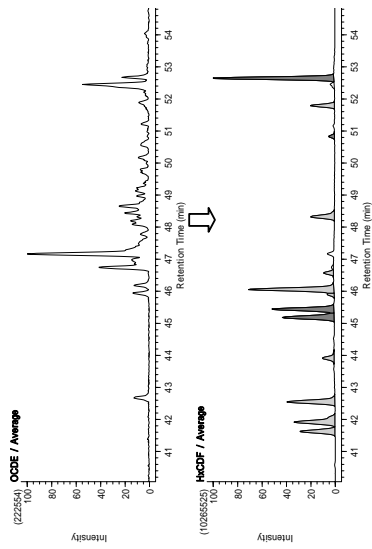
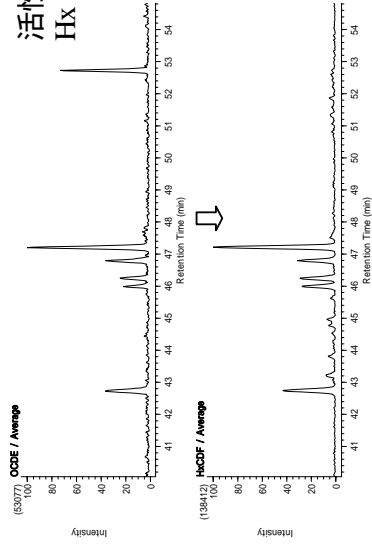


図4. 各前処理によるHpCDEsの除去状況PeCDFsへの妨害(排ガス試料)

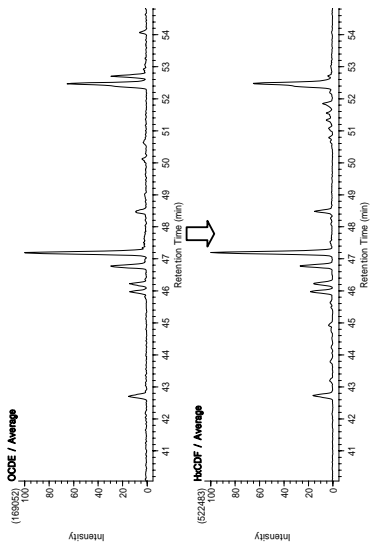
多層シリカゲルカラム
処理まで



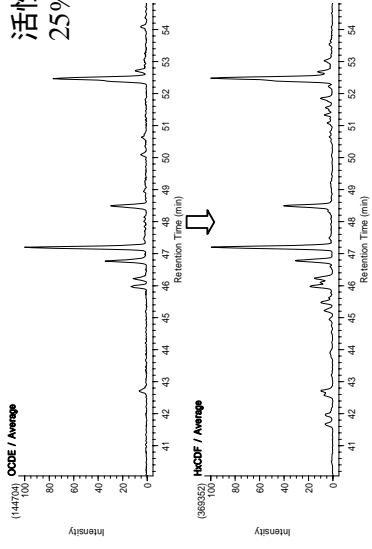
活性炭シリカゲルカラム
Hx 50ml



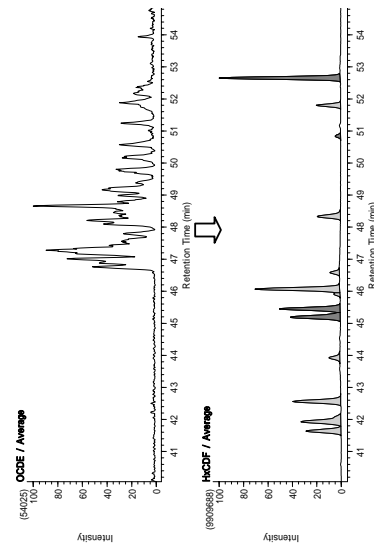
アルミナカラム
2%DCM/Hx
100ml



活性炭シリカゲルカラム
25%DCM/Hx 40ml



アルミナカラム
50%DCM/Hx
150ml
PCDD/FS
測定画分



活性炭シリカゲルカラム
ToI 100ml
PCDD/FS
測定画分

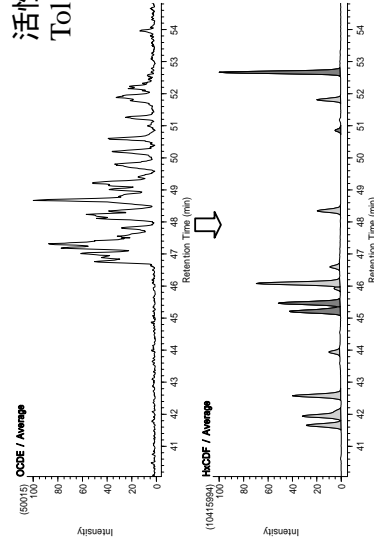


図5. 各前処理によるOCDEsの除去状況とHxCDFsへの妨害（排ガス試料）

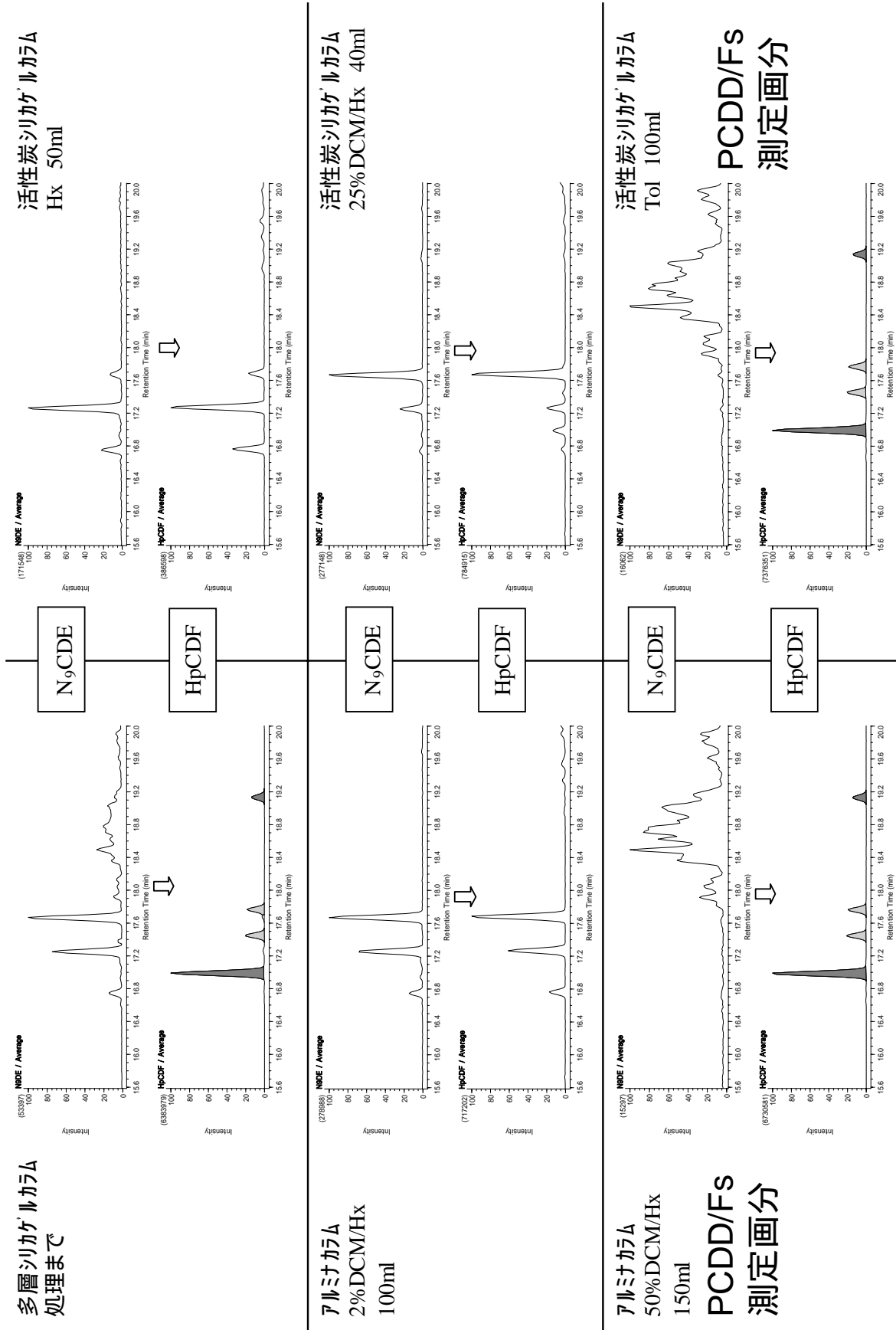


図6. 各前処理によるN₉CDEsの除去状況とHpCDFsへの妨害（排ガス試料）

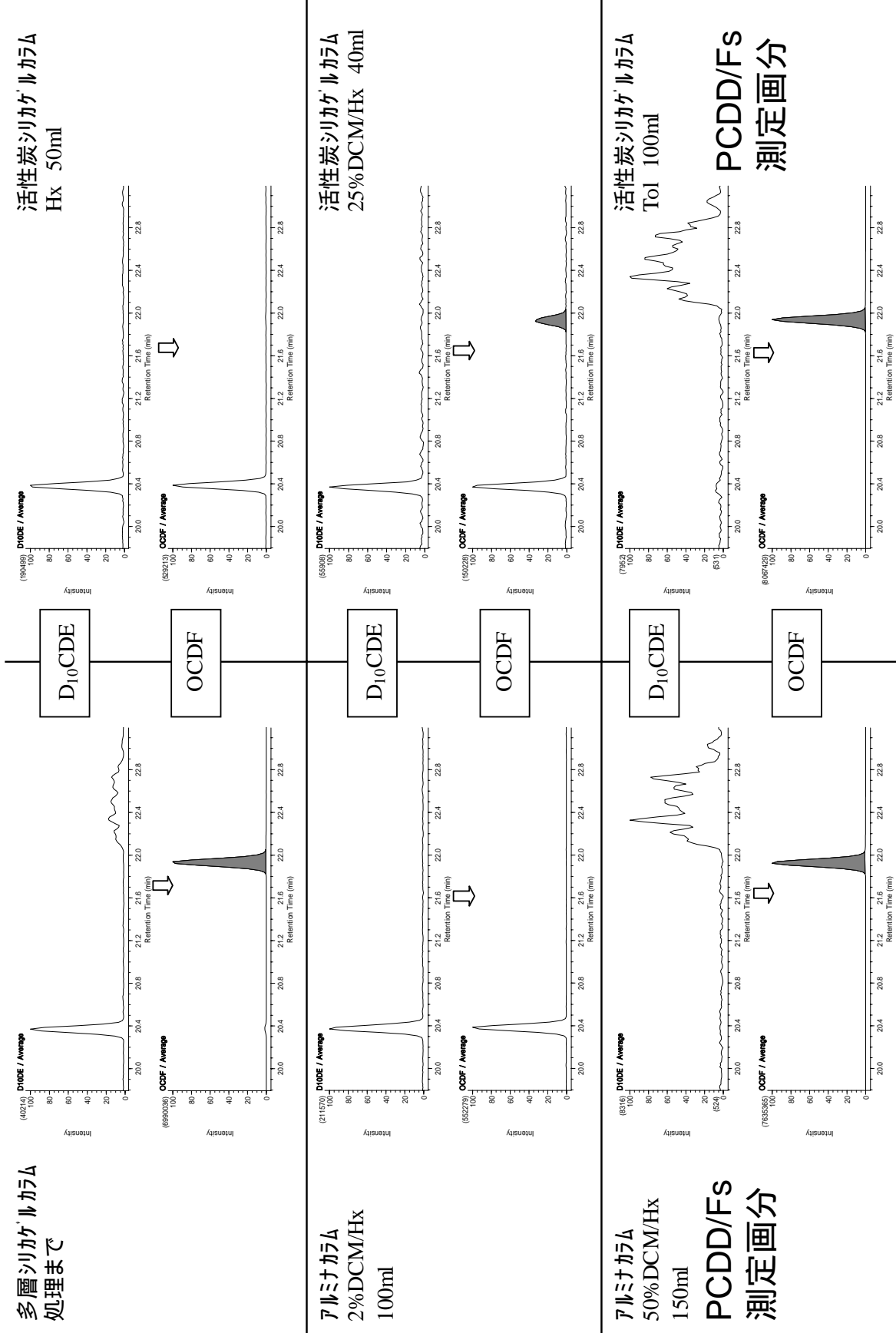


図7. 各前処理によりD₁₀CDEsの除去状況とOCDFへの妨害（排ガス試料）