

ダイオキシン類分析用 活性炭分散シリカゲルリバーサカラム

Active carbon-dispersed Silica gel Reversible Column for dioxins analysis

関東化学株式会社 草加工場 生産技術部 小林 幹夫
MIKIO KOBAYASHI

Production Technique Dept., Soka Factory, Kanto Chemical Co., Inc.

1. はじめに

ダイオキシン類はさわめて毒性が高く、その環境汚染は大きな社会問題となっている。ここで、ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)、およびコプラナーポリ塩化ビフェニル(Co-PCBs)の総称である(図1)。PCDDs、PCDFsには置換塩素の数や位置によりそれぞれ75種と135種の同族体及びそれらの異性体が存在する。そのうち2,3,7,8-位に塩素が置換しているPCDDs7種とPCDFs10種は強い毒性を示し分析の対象となっている。一方、PCBsには209種の同族体・異性体が存在する。そのうちortho位(2,2',6及び6')に塩素が全く置換していないnon-ortho PCBs 4種と、ortho位に1個塩素が置換しているmono-ortho PCBs 8種は平板状(planar)構造を持つことからコプラナーPCBsと呼ばれ、PCDDsやPCDFsと類似の強力な毒性を示し分析対象となっている。

ダイオキシン類の分析は通常、①試料採取、②溶媒抽出(試料からダイオキシン類を抽出)、③クリーンアップ(抽出液から夾雑物質を分離除去)、④高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(HRGC/HRMS)による定量の順に行われる¹⁾²⁾。

一般に抽出液中に存在するダイオキシン類量はppb~ppq(10^{-9} ~ 10^{-15})レベルと極めて微量である。一方、抽出液中には多くの種類の夾雑物質(分析妨害物質)が高濃度で含まれている。そのため、HRGC/HRMSで高精度にダイオキシン類の定量をするには、クリーンアップ操作で夾雑物質を可能な限り除去することが重要で

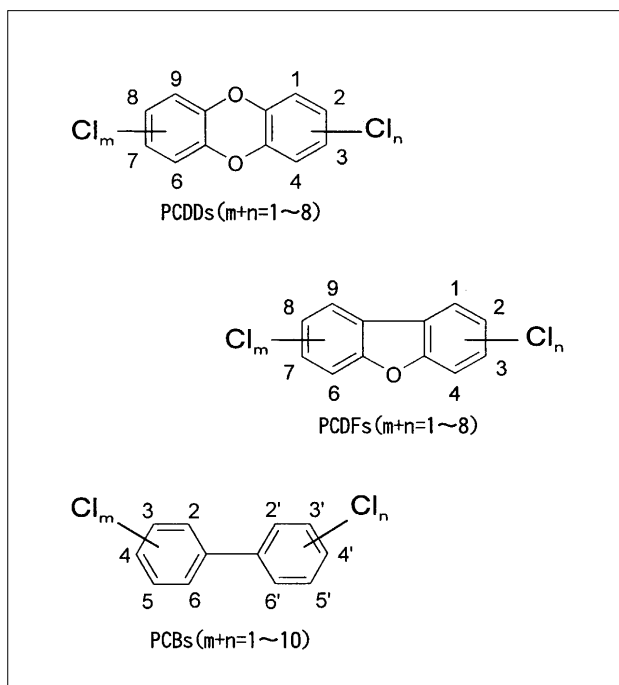


図1 ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)及びポリ塩化ビフェニル(PCBs)の化学構造式

ある。このクリーンアップ操作は、除去すべき夾雑物質の種類に合わせて複数のステップを組み合わせで行われるが、多層シリカゲルカラム→アルミナカラム→活性炭カラムの3種のステップを組み合わせた方法が多用されている。

活性炭カラムは、ダイオキシン類のような平板状(planar)構造を有する分子を特異的に吸着するという活性炭の性質を利用して、ダイオキシン類とその他の夾雑物質を効率よく分離することができ、ダイオキシン類分析のクリーンアップ用カラムとして優れている³⁾⁴⁾。また、製造ロットや保管条件などにより活性及び溶出挙動が変

動しやすいアルミナと違い、活性炭の分画性能は比較的安定性が高い。

当社では、愛媛大学農学部 脇本教授の御指導を受け、ダイオキシン類分析用の活性炭分散シリカゲルを開発し⁵⁾、2000年に上市した。この製品は分画性能に優れ、かつ、低ブランクであるという特長を持ち、現在ダイオキシン類分析に広く使用されている。今回、この活性炭分散シリカゲルをカートリッジ化して、使い勝手を向上させた活性炭分散シリカゲルリバースカラムを開発・製品化したので、その特長について以下に述べる。

2. 活性炭分散シリカゲルリバースカラムの特長

2.1 活性炭分散シリカゲルリバースカラムの概要

活性炭分散シリカゲルリバースカラムの外観を図2に示す。カラムは、内径8.8mm、長さ160mmのガラス管に活性炭分散シリカゲル1gを充填し、その両端を硫酸ナトリウムを含有させたガラス繊維濾紙で固定した構造になっている。硫酸ナトリウムは、カラムに負荷する試料溶液や溶出用有機溶媒に含まれる水分を除去し、水分によりカラムの分画特性が変動するのを防ぐ働きがある。なお、ガラス繊維濾紙(片側一片)には硫酸ナトリウム約0.12gが分散した状態で含まれており、最大約0.15gの水分を吸収する能力がある。

活性炭分散シリカゲルリバースカラムを使用して、自然滴下の方法で通液する場合の全体図を図3に示す。リバースカラムの上に、テフロンストレートユニオンを介してガラス製リザーバーを接続し、その上に分液ロートを接続した構成で、液はテフロンストレートユニオンには接触しないようになっている。この自然滴下の方法で約0.5～0.7ml/minのほぼ一定した速度で通液することが可能である。

2.2 ブランク確認試験

表1に活性炭分散シリカゲルリバースカラムのブランク確認試験の結果を示す。4種類の製造ロットから各3本をとり、計12本のリバースカラムのブランクを評価したが、全てのカラムで、分析対象のPCDDs/PCDFs計17種とコプラナーPCBs計12種は検出下限未満であった。

一般に活性炭含有充填剤はダイオキシン類などの分析妨害成分で汚染されていることが多い。そのためJIS



図2 活性炭分散シリカゲルリバースカラム

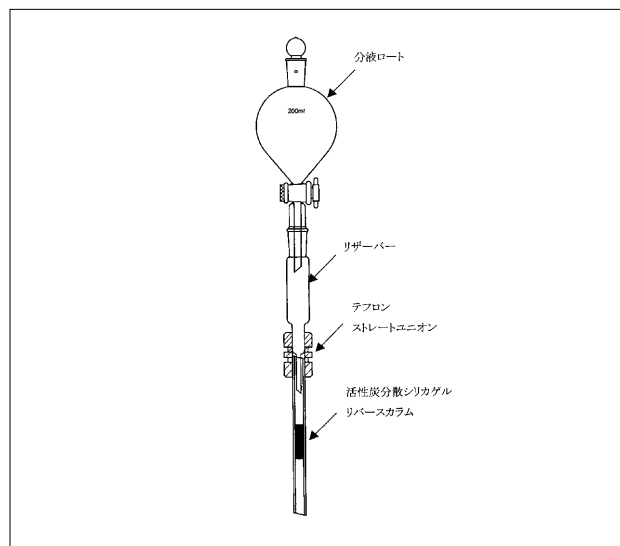


図3 活性炭分散シリカゲルリバースカラムを用いた通液の全体図(自然滴下の場合)

などの公定法では、クリーンアップ操作に先立ち、事前にトルエンで洗浄するよう指示されているが、その操作は煩雑で作業に長時間を要する。一方、ダイオキシン類は低酸素雰囲気で加熱することにより脱塩素化反応を起こし分解することが知られている⁶⁾。当社の活性炭分散シリカゲルリバースカラムは充填剤調製時およびカラム充填後に窒素気流下での加熱処理を行い、ブランク値を低減しているため、事前の洗浄なしでそのまま使用可能である。⁷⁾

2.3 分画特性⁸⁾⁹⁾

分画試験の結果を図4に示す。ヘキサン画分では

表1 ブランク確認試験結果

試料の 検出下限値 (pg)	測定値 (pg) (全試料)		試料の 検出下限値 (pg)	測定値 (pg) (全試料)	
2,3,7,8-TeCDD	0.3	ND	3,4,4',5'-TeCB (#81)	1	ND
1,2,3,7,8-PeCDD	0.4	ND	3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.9	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.8	ND	3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.9	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.5	ND	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.5	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.6	ND			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.9	ND	2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.5	ND
OCDD	3	ND	2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.5	ND
			2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.5	ND
2,3,7,8-TeCDF	0.4	ND	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.6	ND
1,2,3,7,8-PeCDF	0.4	ND	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.8	ND
2,3,4,7,8-PeCDF	0.4	ND	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.5	ND
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.5	ND	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.6	ND
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.6	ND	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.6	ND
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.8	ND			
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.6	ND			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1	ND			
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1	ND			
OCDF	3	ND			

注) 評価カラム：
活性炭分散シリカゲルリバースカラム
計12本(製造ロット4種類、各3本)
方法：
カラムにトルエン50mLを流し、濃縮後、
HRGC/HRMSで分析
ND: 検出下限未満
Te: tetra(4塩化),
Pe: penta(5塩化),
Hx: hexa(6塩化),
Hp: hepta(7塩化),
O: octa(8塩化)
#: IUPAC No.

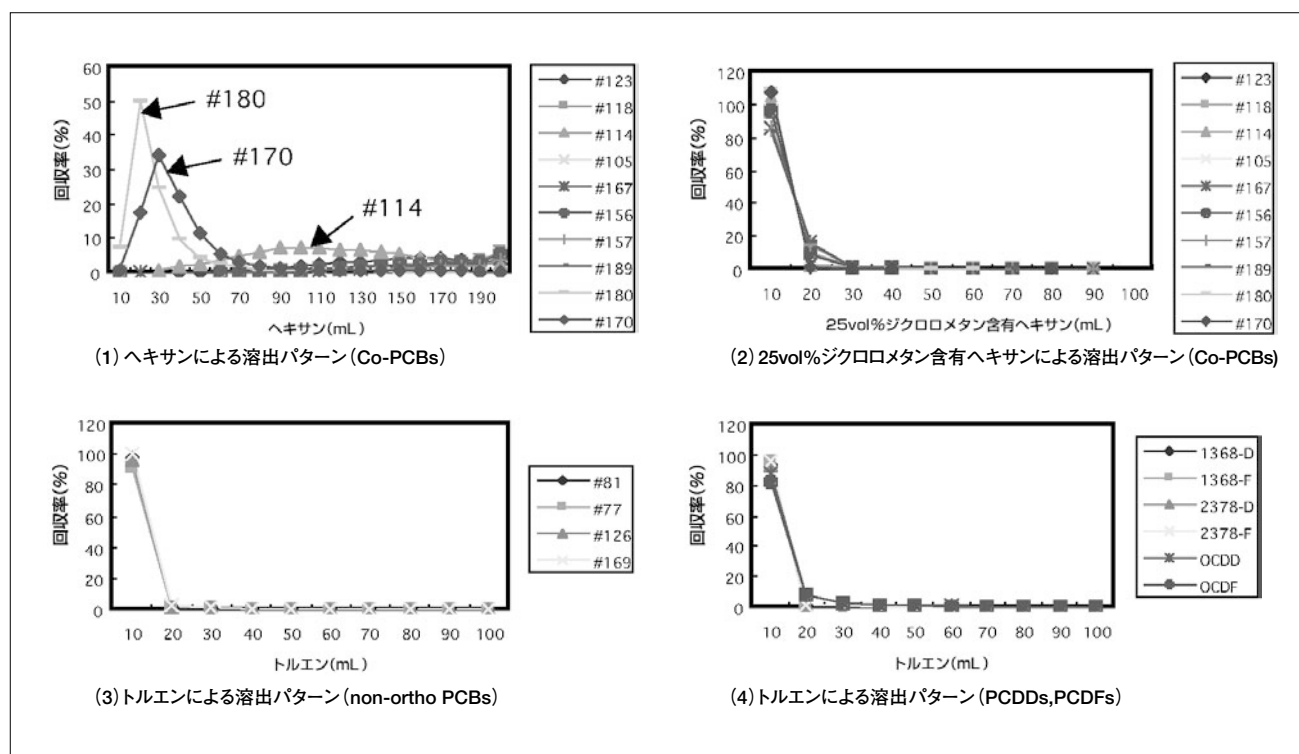


図4 分画試験結果

注) 評価カラム：活性炭分散シリカゲルリバースカラム

試料：PCDDs, PCDFs及びCo-PCBsの標準物質 (4,5塩素化物:1000pg, 6,7塩素化物:2000pg, 8塩素化物5000pg)

方法：①ヘキサン→②25vol%ジクロロメタン含有ヘキサン→③(カラムを上下反転後)トルエン 濃縮後, HRGC-HRMSで分析

mono-ortho PCBs (#114) が40mlから溶出し始めた。non-ortho PCBs及びPCDDs/PCDFsはヘキサン画分に溶出しなかった。次に25vol%ジクロロメタン含有ヘキサン画分ではmono-ortho PCBsが40mlまでに溶出し、non-ortho PCBs及びPCDDs/PCDFsは溶出しなかつ

た。次にトルエン画分(カラムを上下反転後通液)ではnon-ortho PCBs及びPCDDs/PCDFsが60mlまでに溶出した。この結果より、①ヘキサン40mlで夾雑物質を溶出、②25vol%ジクロロメタン含有ヘキサン40mlでmono-ortho PCBsを溶出、そして③カラムを上下反転

表2 添加回収試験結果

	添加量 (pg)	測定値 (pg)	回収率		添加量 (pg)	測定値 (pg)	回収率
1,3,6,8-TeCDD	1000	872	87%	3,4,4',5'-TeCB (#81)	2000	1900	95%
2,3,7,8-TeCDD	1000	848	85%	3,3',4,4'-TeCB (#77)	2000	1654	83%
1,2,3,7,8-PeCDD	1000	885	89%	3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	2000	1962	98%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2000	1839	92%	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	2000	1991	100%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	2000	1795	90%				
1,2,3,7,8,9-HxCDD	2000	1773	89%	2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	2000	2174	109%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2000	1829	91%	2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	2000	2151	108%
OCDD	5000	4420	88%	2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	2000	2172	109%
				2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	2000	2064	103%
2,3,7,8-TeCDF	1000	856	86%	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	2000	2112	106%
1,2,3,7,8-PeCDF	1000	916	92%	2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	2000	2115	106%
2,3,4,7,8-PeCDF	1000	872	87%	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	2000	2101	105%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2000	1779	89%	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	2000	2071	104%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2000	1785	89%				
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2000	1763	88%				
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2000	1801	90%				
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	2000	1752	88%				
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	2000	1771	89%				
OCDF	5000	4455	89%				

注) 評価カラム：
活性炭分散シリカゲルリバースカラム
方法：
①ヘキサン40mL→
②25vol%ジクロロメタン含有ヘキサン40mL→
③(カラムを上下反転後)
トルエン60mL
濃縮後、HRGC/HRMSで分析

後、トルエン60mlでnon-ortho PCBsとPCDDs/PCDFsを溶出という分画条件が得られた。なお、di-ortho PCBs(#170,#180)(以前分析対象であったが、最近の公定法では分析対象外)を測定する場合は、ヘキサン画分の最初(0~10ml)から溶出するため、ヘキサンによる溶出は行わずに、25vol%ジクロロメタン含有ヘキサンとトルエンによる分画を行う方が望ましい。

ダイオキシン類標準物質を添加し、上記溶出条件で回収試験を行った。その結果を表2に示すが、良好な回収率が得られた。

以上のように、活性炭分散シリカゲルリバースカラムではダイオキシン類の明確な分画が可能であった。また、従来の一方向からの通液方法では、活性炭への吸着力が大きいOCDD/OCDFをカラムから溶出させるのに約250ml以上のトルエンを要したのに対し、カラムを反転して通液(バックフラッシュ法)することにより60ml以下の少量のトルエン量で済み、トルエンの使用量を大幅に削減できることがわかった。

3. まとめ

ダイオキシン類の分析では、厳しい精度管理とともに分析時間の短縮(簡易化・迅速化)が強く求められている。活性炭分散シリカゲルリバースカラムは、ダイオキシン類分析のクリーンアップ用カラムとして優れた特性(分画、回収率、ブランクなど)を有している。また、バックフラッ

シュ法の採用により、従来の分析法に比較してトルエン使用量を大幅に削減でき、また、溶媒濃縮等の作業時間を短縮できるメリットもある。さらに煩雑なカラム作製に要する作業時間も省くことができ、ダイオキシン類分析の効率化に極めて有効であると考ええる。

本報告に当たり、データを提供して頂いた独立行政法人農業環境技術研究所 清家伸康博士に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 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
- 2) 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
- 3) C.S.Creaser et al.,Chemosphere,**25**,1981(1992)
- 4) T.Wakimoto et al.,Chemosphere,**27**,2117(1993)
- 5) 小林幹夫,秋月哲也,松田宗明,脇本忠明,第9回環境化学討論会講演要旨集,408(2000)
- 6) Hagenmaler et al.,Environ.Sci.Technol.,**21**,1080(1987)
- 7) 特開 2001-305119
- 8) 清家伸康,横石英樹,殷 熙洙,上垣隆一,桑原 雅彦,上路 雅子,小林幹夫,第11回環境化学討論会講演要旨集,648(2002)
- 9) 増崎優子,松村徹,小林幹夫,第11回環境化学討論会講演要旨集,288(2002)