

[資 料]

ダイオキシン類試料の調製における新規活性炭シリカゲルの適用性について

細野繁雄 大塚宜寿 蓑毛康太郎

1 はじめに

活性炭は平板状の化合物を特異的に吸着する性質を持つことから、ダイオキシン類分析の前処理において、平板状化合物であるダイオキシン類を他の化合物と分離する目的に活性炭シリカゲルが汎用されている。

ダイオキシン類の前処理用として国内で市販されている活性炭シリカゲルには、活性炭埋蔵シリカゲル(和光純薬工業(株))、活性炭分散シリカゲル(関東化学(株))があるが、最近、活性炭混合シリカゲル(和光純薬工業(株))が追加された。この活性炭混合シリカゲルは、吸着力を弱めた活性炭を使用しており、従来の活性炭シリカゲルに比較してダイオキシン類の溶出が容易となるため、ポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン及びポリ塩化ジベンゾフラン(PCDD/Fs)とコプラナーPCB(co-PCBs)とに分けて試料を処理する場合に、PCDD/Fsの処理が迅速に行える(トルエン50mLで溶出が完了する)利点がある。他方、PCDD/Fsとco-PCBsを同時に処理しようとした場合には、co-PCBsの一部が他のPCBsとともに溶出してしまう危険性がある。この活性炭混合シリカゲルについては、これまでに排ガス試料¹⁾、母乳試料²⁾に適用した報告がある程度で、一般環境試料に適用した事例は見当たらない。

今回、市販品及び特別に調製した活性炭混合シリカゲルを用い、PCDD/Fsとco-PCBsを1本の検液として同時に処理するための溶出条件を確認するとともに、環境大気、土壌及び底質試料の調製に使用して、PCDD/Fs及びco-PCBsの同時処理における環境試料への適用の可能性を検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

PCDD/Fs及びco-PCBsの標準物質はWellington製、溶媒は全て関東化学(株)製のダイオキシン類分析用を使用した。濃硫酸は和光純薬工業(株)製の精密測定用、44%硫酸シリカゲル、10%硝酸銀シリカゲル、ワコーゲル DXは和光純薬工業(株)製のダイオキシン類分析用を使用した。活性

炭シリカゲルは、和光純薬工業(株)製の活性炭混合シリカゲル(市販品)及び市販の活性炭混合シリカゲルの粒度を下げたもの(Type-I)、活性炭の混合比を市販の60%としたもの(Type-II)、逆に混合比を市販の2倍としたもの(Type-III)を特別に調製して使用した。

2.2 標準溶液による分画試験

市販品、Type-I及びType-IIIでは1g、Type-IIでは2gの活性炭混合シリカゲルをガラスカラム(内径8mm)に乾式で充てんし、PCDD/Fs及びco-PCBs標準物質各1,000pg(OCDD/Fは2,000pg、ノナン溶液)を負荷した。30分程放置した後、市販品、Type-I及びType-IIは50mL、Type-IIIでは80mLのヘキサン、次いで50mL(市販品、Type-I及びType-II)及び100mL(Type-III)のトルエンを流して溶出した。溶出液は10mL及び20mLずつ分取し、各溶出液にクリアップスパイク500pg(OCDD/Fは1,000pg)を添加した後、50µLに濃縮してGC/MSで測定し、標準物質の溶出状況を確認した。

2.3 環境試料への適用性評価

環境大気、土壌及び底質試料は、それぞれのマニュアル^{3),4),5)}に従って抽出し、抽出液の一部(大気試料で500m³、土壌及び底質試料で20~25g相当)をナス型フラスコに分取した。クリアップスパイクを添加し、ロータリーエバポレーターで乾固直前まで濃縮した後、ヘキサン約30mLを加えて溶解した。これに濃硫酸約5mLを直接加え、回すように軽く振った後しばらく放置した。パスツールピペットを用いて着色した硫酸層を除き、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウム、Wakogel DX(1g)、44%硫酸シリカゲル(4g)の順に積層したロートに通し、さらに10mLのヘキサンでロートを5回洗って硫酸処理した。得られたヘキサン溶液は、ロータリーエバポレーターで1mL程度に濃縮し、10%硝酸銀シリカゲル2gを湿式充てんしたカラムに負荷した。100mLのヘキサンで溶出し、溶出液をロータリーエバポレーターで乾固直前まで濃縮して活性炭混合シリカゲルカラムに供した。溶出条件は、標準溶液による分画試験の結果に従った。トルエン溶出液を濃縮後、シリンジスパイク(¹³C₁₂-1,2,7,8-TeCDF、¹³C₁₂-1,2,3,4,6,8,9-HpCD

F、¹³C₁₂-2,2',5,5'-TeCB(#52)、¹³C₁₂-2,2',4,5,5'-PeCB(#101)、¹³C₁₂-2,2',3,4,4',5'-HxCB(#138)、¹³C₁₂-2,2',3,3',5,5',6-HpCB(#178)を各500pg含む)を加え、50 μLに濃縮してGC/MSで測定し、クリンアップスパイクの回収率を算出して適用の可能性を評価した。

2.4 分析方法

PCDD/Fs及びco-PCBsの測定は、HRGC-HRMS (HP6890-JEOL JMS-700)を用い、分解能を10,000としたロックマス方式によるEI-SIM法で行った。キャピラリーカラムは、Te~HxCDD/Fsの測定にCP-Sil88 for Dioxins (60m,0.25mmi.d., 0.1 μm)、HpCDD/Fs、OCDD/F及びco-PCBsの測定にはDB-5ms (60m,0.25mmi.d.,0.25 μm)を使用し、キャリアーガスはヘリウムを1.2mL/minの定流量で使用した。

3 結果及び考察

3.1 標準溶液による分画試験

市販品及びType-I~IIIの各活性炭混合シリカゲルにおけるPCDDs、PCDFs及びco-PCBsの溶出状況を、典型的な異性体を用いて図1に示す。

全ての活性炭混合シリカゲルで、PCDD/Fsはヘキサンに全く溶出せず、トルエンを流すことで初めて溶出した。市販品及び活性炭の混合比を下げたType-II (ただし充てん量は2倍)では、50mLのトルエンで最も溶出しにくいOCDD/Fでも90%以上が溶出しているが、Type-Iでは70~80%に止まった。また、活性炭の混合比を上げたType-IIIでは、OCDD/Fをほぼ完全(90%以上)に溶出するには100mLのトルエンを要するものの、いずれも従来の活性炭シリカゲルに比べて大幅な溶媒量の削減、溶出時間の短縮が可能であった。

他方、co-PCBsは、市販品及びType-IIでモノオルトPCBsの一部がヘキサンに溶出した。しかも最初の10mLに溶出していることから、これらの活性炭混合シリカゲルでは、ヘキサン量を調節することで、co-PCBsの溶出を抑えることは困難と考えられる。Type-I及びType-IIIではヘキサンにほとんど溶出せず、トルエンを流すことで初めて溶出された。Type-Iは市販品を細粒化した以外、何の変更も加えていないことから、co-PCBs及び上記のOCDD/Fにおける溶出の違いは、粒度の違いに由来するものと考えられる。

また、ここにはデータを示さなかったが、使用した標準物質には、2,2',3,3',4,4',5-HpCB(#170)及び2,2',3,4,4',5,5'-HpCB(#180)の2種類のジオルトPCBsが含まれ、これらの異性体は、市販品、Type-I及びType-IIで最初の10mLに約80%、Type-IIIでも最初の20mLに約70%が溶出した。このことから、Type-IIIであっても不要なPCBs等の夾雑物質を溶出するに要するヘキサン量は、他の活性炭混合シリカゲルと同じ50mLで充分と考えられた。

3.2 環境試料への適用性評価

活性炭混合シリカゲルカラムを環境試料に適用し、PCDD/Fsとco-PCBsを同時処理する条件は、標準溶液における分画試験の結果から、ヘキサン50mLを流して洗浄後、トルエン50mL(市販品及びType-I)又は100mL(Type-III)で溶出することとした。Type-IIについては、他の活性炭混合シリカゲルより充てん量が2gと多く、試料処理に係る費用面で不利であることから、検討の対象としなかった。

3.2.1 大気試料への適用

一般環境大気約500m³に相当する抽出液を試料とし、各活性炭混合シリカゲルにより処理後、GC/MS分析してクリンアップスパイクの回収率を算出した。結果を表1に示す。

当初、市販品、Type-I、Type-IIIそれぞれ3試料ずつ適用したが、この時点においてType-IIIは、全てのクリンアップスパイクが全試料で極めて良好に回収されたことから、さらに5試料を追加して合計8試料とした。

PCDD/Fsのクリンアップスパイクの回収率は、いずれの活性炭混合シリカゲルにおいてもマニュアルに規定された範囲(50~120%)を下回ることはなく、また使用した活性炭混合シリカゲルのタイプによる顕著な差異は認められない。逆に一部のクリンアップスパイクで150%を上回る異常に高い回収率を記録したが、この原因は不明であった。

他方、co-PCBsのクリンアップスパイクの回収率は、使用した活性炭混合シリカゲルのタイプにより変動が認められた。最もヘキサンに溶出し易いモノオルトPCBsの#114で比較すると、市販品においては3試料全てで、Type-Iにおいては2試料で、Type-IIIにおいても4試料でマニュアルに規定された範囲を下回った。さらに、市販品では、2試料でモノオルトPCBsのほとんどが、Type-IIIでも1試料でモノオルトPCBsの全てがマニュアルに規定の範囲を下回り、必ずしも良好な結果は得られなかった。

適用した試料は全て異なっており、また活性炭混合シリカゲルのタイプにより試料数が異なり、しかも極めて限られているものの、比較した内ではType-IIIが最も有効と考えられた。

3.2.2 土壌、底質試料への適用

大気試料への適用で最も有効と考えられたType-IIIに絞り、適用性を評価した。一般環境土壌及び底質20~25gに相当する抽出液を試料とし、Type-IIIにより処理後、GC/MS分析してクリンアップスパイクの回収率を算出した。土壌、底質ともに5試料に適用した結果を表2に示す。

PCDD/Fsのクリンアップスパイクの回収率は、大気試料に適用した場合と同様、全てマニュアルに規定された範囲を下回ることがなく、一部で範囲を上回っているものの、全体には良好に回収されている。

co-PCBsのクリンアップスパイクの回収率も、全てマニュアルに規定された範囲を下回ることがなく、良好に回収されている。しかし、モノオルトPCBsの回収率は、大気試料で見ら

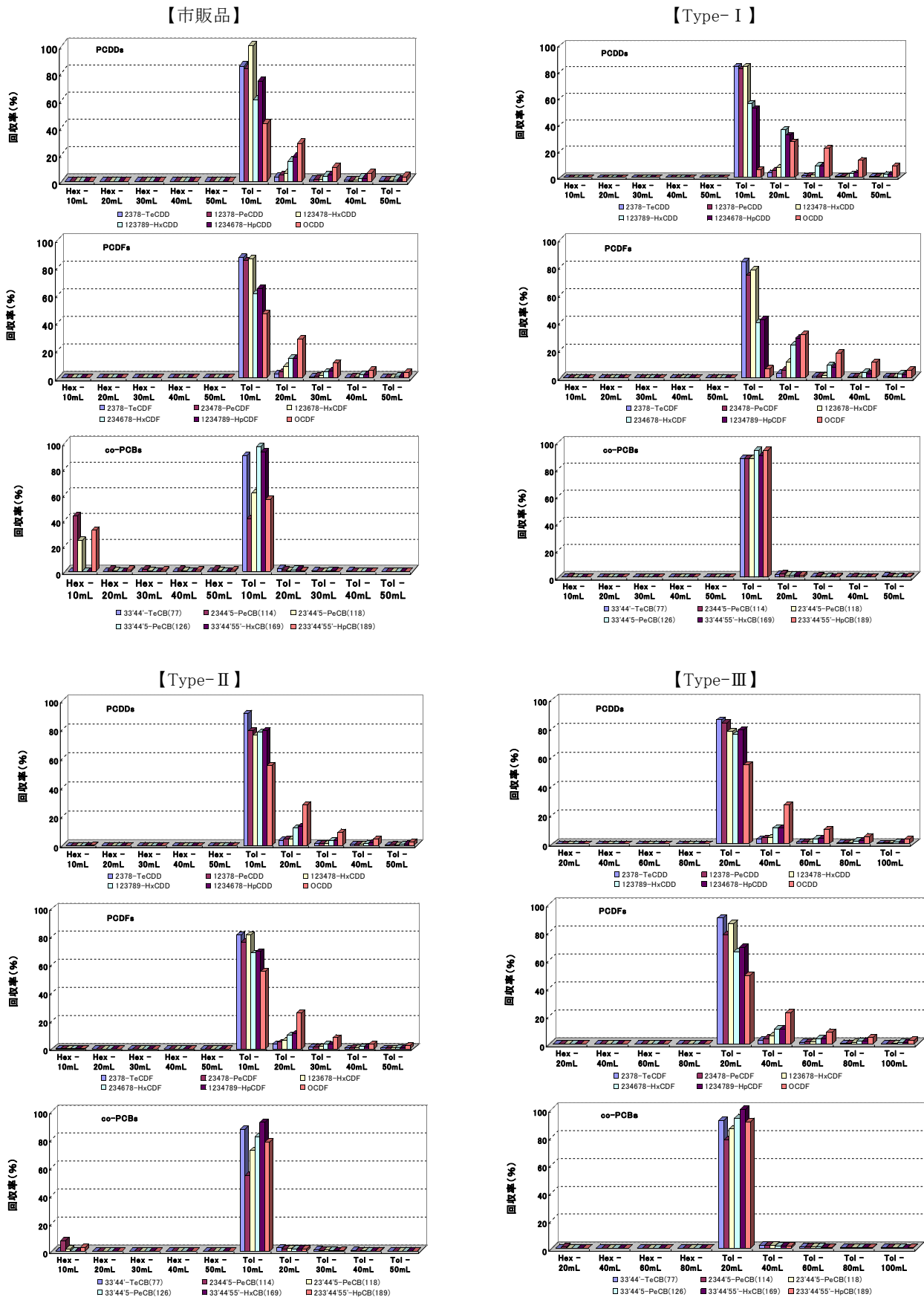


図1 各種混合シリカゲルにおけるPCDD/Fs及びco-PCBsの溶出パターン
 活性炭混合シリカゲル充てん量: 1g (Type-IIは2g)、標準物質添加量: 1,000pg (OCDD/Fは2,000pg)

表1 各種活性炭混合シリカゲルの大気試料への適用におけるクリンアップスパイクの回収率

化 合 物	市販品(n=3)			Type-I (n=3)			Type-III(n=8)		
	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-TeCDD	93	122	72	87	88	85	90	101	82
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	123	166	93	110	111	107	98	108	89
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	93	108	76	91	95	87	107	128	96
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	92	98	82	86	89	84	98	118	84
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	93	103	83	85	88	81	91	99	87
¹³ C ₁₂ -OCDD	86	93	78	75	76	74	85	99	74
¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-TeCDF	101	139	79	87	88	84	88	100	80
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	116	157	89	88	93	79	94	102	85
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	119	167	87	96	101	92	96	111	90
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	87	93	76	80	85	75	95	113	84
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	82	90	75	83	84	81	96	111	84
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	86	92	80	82	84	80	98	117	91
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	75	90	62	82	84	79	94	121	85
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	91	101	78	87	89	86	93	97	83
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	107	123	79	95	98	92	102	109	88
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77)	95	112	85	98	108	91	97	102	87
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB(#81)	85	96	64	99	109	92	95	105	80
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-PeCB(#105)	53	63	46	79	100	67	80	109	40
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	27	44	17	45	68	30	61	94	20
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	38	58	26	68	90	56	73	102	32
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	41	62	30	65	83	53	74	105	31
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	94	103	88	115	124	101	100	119	84
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	52	77	34	73	84	59	75	96	39
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	66	84	48	83	90	76	77	91	45
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	50	72	30	71	84	59	75	94	36
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	140	159	119	116	126	110	104	114	94
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	54	80	34	78	93	62	88	120	38

注) いずれも約500m³の試料量に相当する抽出液を処理した。単位は%。

表-2 Type-IIIの土壌、底質試料への適用におけるクリンアップスパイクの回収率

化 合 物	土壌試料(n=5)			底質試料(n=5)		
	平均値	最大値	最小値	平均値	最大値	最小値
¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-TeCDD	90	95	85	88	95	83
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	97	100	95	104	109	101
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	107	115	101	124	130	118
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	121	134	110	124	128	118
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	89	95	86	91	98	85
¹³ C ₁₂ -OCDD	80	91	73	91	103	68
¹³ C ₁₂ - 2,3,7,8-TeCDF	88	89	86	86	96	81
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	87	91	85	91	96	86
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	97	100	95	99	101	97
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	97	103	94	108	112	106
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	107	111	101	112	119	107
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	79	87	73	91	101	85
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	101	107	94	109	112	104
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	89	96	82	95	106	88
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	90	112	81	92	103	86
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB(#77)	111	141	90	89	107	78
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB(#81)	103	130	87	83	103	68
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-PeCB(#105)	97	116	86	82	89	75
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	86	103	74	68	81	63
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	93	108	84	78	91	72
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	96	106	92	79	88	72
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	101	121	90	90	102	77
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	90	96	85	84	96	77
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	87	96	75	82	91	74
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	91	102	86	86	97	79
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	98	103	91	100	117	90
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	94	103	84	84	101	75

注) いずれも20~25gの試料量に相当する抽出液を処理した。単位は%。

れたような極端な低下はないものの、低めになる傾向が見られることから、有機物を多く含む汚濁性の高い試料等へ適用する際には、注意が必要と思われる。

4 まとめ

最近市販された活性炭混合シリカゲル及び市販品より粒度を下げたType-I、活性炭の混合比を市販品の60%に下げたType-II、混合比を市販品の2倍としたType-IIIの3タイプの活性炭混合シリカゲルを特別に調製し、これらを用いて、PCDD/Fsとco-PCBsを1本の検液として同時に処理する溶出条件の確認及び環境試料(大気、土壌及び底質)への適用性を評価した。

標準溶液を用いた分画試験では、ヘキサン50mLで不要なPCBsの大部分を除去した後、トルエン50mL又は100mLでPCDD/Fs及びco-PCBsをほぼ完全に溶出することができ、大幅な溶媒の削減、溶出時間の短縮が可能であった。ただし、Type-Iについては、モノオルトPCBsの一部がヘキサンで溶出し、しかも最初の画分に多くが溶出したことから、ヘキサン量の調節により溶出を抑えることは困難であると判断された。

充てん量が2gと多く試料処理に係る費用面で不利なType-IIを除く3種類を大気試料へ適用し、クлинаップスパイクの回収率から適用性を評価した。PCDD/Fsの回収は良好であ

ったが、co-PCBsではモノオルトPCBsの回収率がマニュアルに規定された範囲を下回る場合があり、大気試料への適用は必ずしも適当ではないと判断された。

大気試料への適用において、3種類の中で最も有効と判断されたType-IIIについて、さらに土壌及び底質試料への適用性を評価した。クлинаップスパイクの回収率は、PCDD/Fs、co-PCBsともに全て良好で、適用の有効性が予想された。しかし、モノオルトPCBsの回収率が若干低い傾向があることから、適用にあたって注意が必要であると判断された。

文 献

- 1) 中尾晃幸, 太田壮一, 青笹治, 宮田秀明(2002)焼却施設排ガス中に検出されたダイオキシン類(PCDD/DF, PBDD/DF, PXDD/DF)とニトロ化多環芳香族炭化水素の発生実態の解明, 第11回環境化学討論会講演要旨集, 90.
- 2) 大田壮一, 西村肇, 奥村尚志, 中尾晃幸, 青笹治, 宮田秀明(2003)ヒト母乳試料を指標とした有機臭素系化合物の人体汚染の究明, 第12回環境化学討論会要旨集, 654.
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課(1999)有害大気汚染物質測定方法マニュアル(ダイオキシン類及びコプラナーPCB).
- 4) 環境庁水質保全局土壌農薬課(1998)ダイオキシン類に係る土壌調査マニュアル.
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課(1998)ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル.