

<報 文>

ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) 分析における
ポリ塩化ジフェニルエーテル (PCDE) の妨害影響とその分画の検討*

姉崎 克典**

キーワード ①ポリ塩化ジベンゾフラン ②ポリ塩化ジフェニルエーテル ③妨害 ④分画 ⑤前処理

要 旨

底質・土壌試料中のポリ塩化ジフェニルエーテル (PCDE) の妨害によるポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) の定量値への影響とその除去手法に関する検討を行った。活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ処理における25%ジクロロメタン/ヘキサン分画を行わない場合のほか、アルミナカラムクロマトグラフ処理及び自動前処理装置による分画では、PCDEがPCDFのフラクションに残存し、その定量値に大きな影響を及ぼす可能性があることが観察された。一方、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ処理における25%ジクロロメタン/ヘキサン分画を行う場合及びHPLCによる分画を行うことにより、その大部分の影響を取り除くことが可能であり、現時点ではPCDEの影響を排除する最良の方法であることが確認された。

1. はじめに

ダイオキシン類は極めて微量でも環境や人体に悪影響を及ぼすことから、その発生源及び環境モニタリングにおいては、極微量 (pg又はfgオーダー) のダイオキシン類を精確に定量することが求められる。このため、一般的なダイオキシン類分析では、種々の試料からの抽出液に含有する夾雑物を分離・除去し、キャピラリーカラムを用いる高分離能ガスクロマトグラフと二重収束型の高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) による測定・定量が行われている。一部の簡易法を除き、JIS K 0311¹⁾や0312²⁾、大気³⁾・土壌⁴⁾・底質⁵⁾の各調査マニュアル (以下、「公定法」という。) などでもこの方法による分析が指示されている。特に一部の夾雑物はHRGC/HRMSにおいてもその影響を完全に排除することができないことから、前処理工程における夾雑物の除去は重要とされ、硫酸処理や多層カラムクロマトグラフ処理、アルミナカラムクロマトグラフ処理、活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ処理といった一般的なクリーンアップ方法に加え、ジメチルスルホキシド分配やゲル浸透クロマトグラフ処理などの特殊な方法もマニュアルには規定されている。しかしながら、これらの前処理法とHRGC/HRMSによっても、妨害成分を完全には除去できず、クロマトグラム上のダイオ

キシン類のピークに干渉したり、ロックマスの落ち込みや感度低下などの影響が認められることが報告されている⁶⁾。

ダイオキシン類分析において妨害となる成分として、ポリ塩化ジフェニルエーテル (PCDE) がある。PCDEはそのフラグメント (P(n+2)CDE(-2Cl)) がポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) の精密質量数や塩素同位体比と一致し、さらにHRGCにおける保持時間 (RT) もほぼ同じであることから、重大な妨害物質として認識されている^{6),7)}。一般にPCDEは活性炭シリカゲルカラムクロマトグラフ処理又はアルミナカラムクロマトグラフ処理やフロリジルカラム処理で除去可能とされている^{6),8)}が、それでも完全にはPCDFと分離することは困難とする報告もあり⁷⁾、また、その定量的な評価に関する検討はほとんどなく、詳細な検討が必要とされてきた。

本研究では、PCDEの影響が懸念される土壌および底質試料を対象に、国内で一般的に使用されているキャピラリーカラムを用いて、PCDFのクロマトグラムおよび定量値に及ぼす影響を検討した。さらに、公定法における複数の前処理法におけるPCDEの分離・除去性能についても一定の知見が得られたので報告する。

*Study on the Interference Effects of Polychlorinated Diphenyl Ethers in the Analysis of Polychlorinated Dibenzofurans and in Fractionation Techniques

**Katsunori ANEZAKI ((地独) 北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 エネルギー・環境・地質研究所)
Hokkaido Research Organization, Industrial Technology and Environment Research Department, Research Institute of Energy, Environment and Geology

2. 実験方法

2.1 試料

検討に使用した試料は次のとおりである。

- ・網走湖St. 2（底質）2023年9月採取
- ・サロマ湖St. 5（底質）2023年10月採取
- ・発生源周辺土壌 2005年採取（バグフィルターなどの高度なばいじん除去施設のない廃炉済みの産業廃棄物焼却炉の周辺で採取した土壌）
- ・2022年に独立行政法人製品評価技術基盤機構が実施した第7回MLAP技能試験で使用された底質

技能試験以外の試料は採取後、石などを取り除き風乾し、乳鉢ですり潰し均一化した。

2.2 試薬と装置

PCDFの標準物質（クリーンアップスパイク及びシリンジスパイク）はCIL製を用いた。前処理に使用する硫酸（精密分析用）、10%硝酸銀シリカゲル、22%及び44%硫酸シリカゲル、2%水酸化カリウムシリカゲル、活性アルミナB（塩基性）スーパーI（いずれもダイオキシン類分析用）は富士フィルム和光純薬製を、アセトン、ヘキサン（Hx）、トルエン（T1）、ジクロロメタン（DCM）、活性炭分散シリカゲル（いずれもダイオキシン類分析用）は関東化学製を用いた。還元銅はエレメンタルマイクロアナリシス製の元素分析用（線状）を使用前にヘキサンで超音波洗浄して使用した。

高圧流体抽出装置（PLE）はサーモフィッシャーサイエンティフィック製ASE-350を用いた。抽出条件は溶媒：トルエン、温度：150℃、圧力：1,500 psi、静置時間：15分、フラッシュ：150%，繰返：2回とした。ダイオキシン分析用自動前処理装置は三浦工業製SPD600GCを用いた。なお、この自動前処理装置は初期型のものであり、分画可能な改良型のG0-EHTとは異なることを申し添える。高速液体クロマトグラフ（HPLC）は、島津製作所製LC-10ATvpを用い、活性炭カラム（サーモフィッシャーサイエンティフィック製 Hypercarb S，100 mm×4.6 mm i. d）を装着した。HRGC/HRMSは、Agilent製7890及び日本電子製JMS-800Dをそれぞれ使用し、キャピラリーカラムにはBPX-DXN（トレイジャン、60 m, 0.25 mm i. d.）及びRH12ms（トレイジャン、60 m, 0.25 mm i. d.）を使用した。測定条件はいずれのキャピラリーカラムも同じであり、注入温度は300℃、昇温条件は130℃（1min）→15℃/min→210℃（0min）→3℃/min→310℃（0min）→5℃/min→320℃（7min）とした。キャリアーガスはヘリウム、電子加速電圧は38 eV、分解能は10,000以上、イオン源温度は320℃、ロックマス方式による選択イオンモニタリング（SIM）で検出を行った。検討の対象とした同族体は4～6塩素化体のPCDF（Te, Pe, Hx-CDF）であり、対応するPCDE

は6～8塩素化体（Hx, Hp, Oc-CDE）である。これらのモニター質量数は既報を参照されたい⁷⁾。なお、活性炭分散シリカゲル、活性アルミナ及びHPLCにおけるPCDFの分画条件は、事前にフライアッシュ抽出液を用いて分画試験を実施して決定したものである。

2.3 分析

本検討では、前処理方法別でのPCDEの挙動を確認するため、次のとおり抽出と前処理を行った。

2.3.1 抽出と前処理（全試料共通）

試料は精密天秤でmg単位で秤取り、PLEにより抽出を行った。得られた抽出液はHxに転溶後、分液漏斗に移し、濃硫酸による処理を着色が消失するまで繰り返した。処理後のHx層は水洗・脱水を施したのち、なす形フラスコに移し、50 gの還元銅を加えてよく攪拌し、一晩静置して脱硫黄処理を行った。続いて、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップを実施し、溶出液を得た。溶出液は定容後、一定量を分取し、クリーンアップスパイクを添加して試験液とした。

2.3.2 活性炭カラムクロマトグラフ処理（活性炭カラム）

内径8 mmのクロマトグラフ管に活性炭分散シリカゲル（1 g）を充填し、濃縮した試験液を添加した。30分静置後、Hx 40 mL（フラクション（Fr）1）、25% DCM/Hx 65 mL（Fr2）、T1 250 mL（Fr3）で分画した。各溶離液は2～3秒/滴で流下させた。また、Fr2を実施しない分画も別途行った（本報内では25% DCM/Hxによる分画を行ったものを「Fr2あり」、行っていないものを「Fr2なし」と表記する。）。PCDFの異性体はFr3に分画されることから、このFrの分析を行った。

2.3.3 アルミナカラムクロマトグラフ処理（アルミナカラム）

内径10 mmのクロマトグラフ管に活性アルミナ（7.5 g）を充填し、濃縮した試験液を添加して2% DCM/Hx 80 mLを流下させた。次に50% DCM/Hx 50mLを流下させ溶出液を得た。PCDFの異性体はこの画分に溶出される。各溶媒は2秒/滴で流下させた。

2.3.4 HPLC

試験液を2 mL程度に濃縮し、HPLCで処理した。カラムオープンに35℃にセットし、試料を活性炭カラムに導入しHxを1.0 mL/minで11分流した。次に30% T1/Hxを2.0 mL/minで16分流した。次に活性炭カラムの溶媒の流向を逆転させオープンに50℃として100% T1で溶出させた。

この画分にPCDFの異性体は分画される。

2.3.5 自動前処理装置

試験液を4 mL程度に濃縮し、自動前処理装置に導入した。装置メーカー指定の精製カラムの温度を80℃とし、Hxを90 mL流して活性炭カラムに捕集させた。次に活性炭カラムにT1を3 mLを逆方向から導入し、処理液を得た。

2.4 評価

HRGC/HRMSによって得られたPCDF及びPCDEのSIMクロマトグラムと溶出時間を合わせて比較し、PCDFへのPCDEフラグメントの影響について視覚的に評価するとともに、PCDFの定量値への寄与 (2378位塩素置換体及び同族体) を評価することにより、各前処理法によるPCDEの除去性能について検討した。

3. 結果

3.1 網走湖St. 2 (底質)

各分画法によるPCDFの定量結果を表1に示す。また、BPX-DXNで得た各分画法におけるPeCDFとHpCDEのクロマトグラムを図1に示す。

活性炭カラムにおけるFr2なしでは、PCDEのピークが認められ、BPX-DXNによる分析においてHxCDE, HpCDE, OcCDEのフラグメントがTeCDF (1346置換体 (以下「置換体」を省略する。)) 2467, 1269, 1239), PeCDF (12467, 12348, 12378) (図1), HxCDF (134679) の各異性体に影響を及ぼしていた。また、PCDFの異性体の溶出時間と重複しないPCDEのピークも散見された。特に2378位塩素置換体である12378-PeCDFをはじめとするPeCDFへの影響は重大であった (図1)。Fr2ありでは、PCDEのピークはほぼ認められなかった。定量値を比較すると、PCDEの寄与が認められた12378-PeCDFでは、Fr2なしでは4.7 pg/gだったのに対し、Fr2ありでは0.46 pg/gであり、PCDEの妨害が極めて大きかったことが確認された。同様にPeCDFs, HxCDFsの同族体濃度についても、Fr2による分画を行うことでPCDEによる定量値への干渉を回避することができた (e.g., PeCDFs 35 pg/g → 22 pg/g, HxCDFs 46 pg/g → 40 pg/g)。TeCDFsについては、1368-TeCDFの割合が高く、この異性体にはFr2なしにおいてもHxCDEの干渉がなかったことから、Fr2のありとなしで定量値の差異は認められなかった。RH-12msでは、

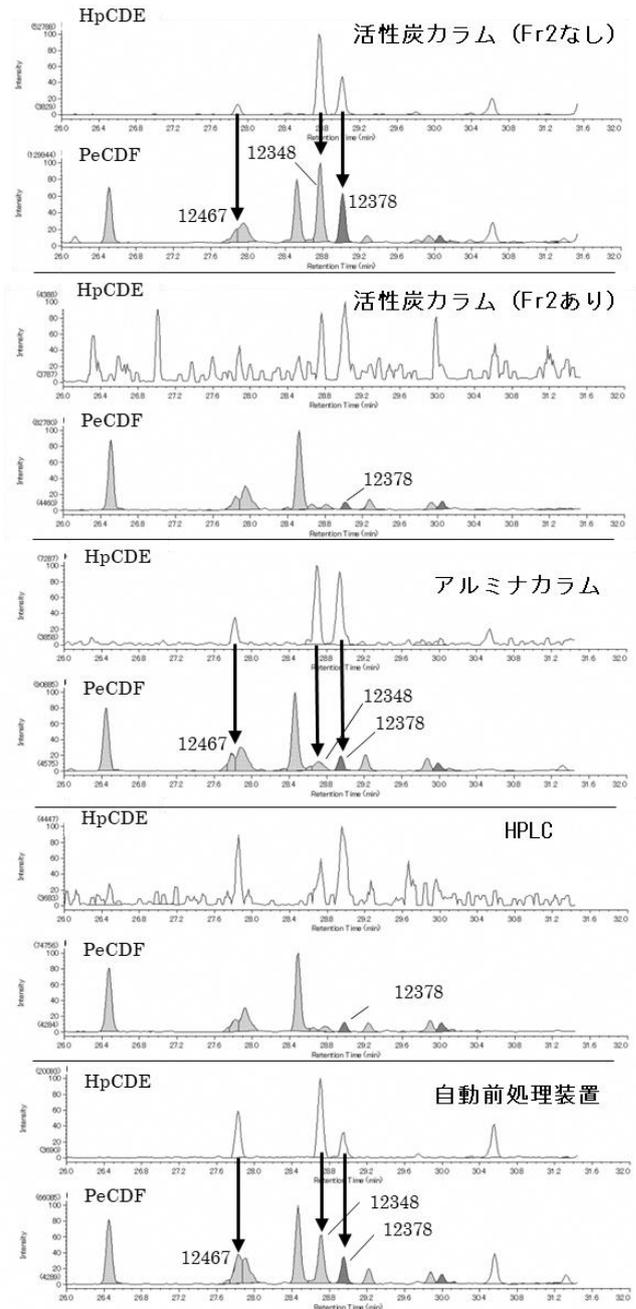


図1 網走湖St. 2(底質)の各分画法におけるPeCDF vs HpCDEのクロマトグラム (BPX-DXN)

表1 網走湖St. 2 (底質) の分画法別のPCDF定量結果 (pg/g)

分画法 キャピラリーカラム	活性炭カラム				アルミナ		HPLC		自動前処理装置	
	BPX-DXN		RH-12ms		BPX-DXN	RH-12ms	BPX-DXN	RH-12ms	BPX-DXN	RH-12ms
	Fr2なし	Fr2あり	Fr2なし	Fr2あり						
2,3,7,8-TeCDF	0.92	1.0	1.0	0.89	0.88	0.86	0.94	0.80	1.1	0.70
TeCDFs	45	43	47	44	41	38	37	35	47	46
1,2,3,7,8-PeCDF	4.7	0.46	0.58	0.60	1.3	0.68	0.60	0.54	2.5	0.82
2,3,4,7,8-PeCDF	-	-	0.86	0.64	-	0.50	-	0.66	-	0.86
PeCDFs	35	22	35	23	25	23	19	20	31	34
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.5	2.7	3.1	2.9	2.7	3.0	2.4	2.5	2.5	3.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.3	1.5	-	-	2.0	-	1.4	-	1.7	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.2	1.9	-	-	2.0	-	1.9	-	2.5	-
HxCDFs	46	40	45	45	45	40	34	39	45	50

1) Fr2は25% DCM/Hx分画を示す。
 2) 「-」は溶出時間又は使用した内標準物質の関係で単独定量できなかった異性体を示す。
 3) 斜字の値はPCDEのフラグメントの影響が観測された値であることを示す。

TeCDF (1234, 1347, 2367), PeCDF (12467, 12479, 12379), HxCDF (123468) への影響が認められたが, BPX-DXNのように12378-PeCDFへ影響は認められなかった。Fr2ありの場合の定量値は, BPX-DXNの定量値と概ね一致した。

アルミナカラムでは, 活性炭カラムのFr2なしに比べPCDEは大幅に除去されており, 残存するピークはPCDFの異性体の溶出時間と重複しなかったり, 影響しても軽微なものであった。ただし, BPX-DXNでは12378-PeCDFへの影響が残り (図1), その定量値に異常が認められた (1.3 pg/g)。また, HpCDEのフラグメントがPeCDFに影響しており, BPX-DXNでは12467及び12348-PeCDFへ (図1), RH-12msでは12467及び12479-PeCDFの異性体への寄与が認められた。

HPLCでは, PCDEのピークはほぼ認められず, PCDFの定量値もいずれのキャピラリーカラムで測定しても活性炭カラムのFr2ありとほぼ同等であった。

自動前処理装置ではPCDEのピークが認められ, BPX-DXNではTeCDF (1347, 1269, 1239), PeCDF (12467, 12348, 12378) (図1), HxCDF (134679) の各異性体に影響を及ぼしていた。RH-12msでも, TeCDF (1347), PeCDF (12467, 12479, 12379, 12378), HxCDF (123468, 123467) への影響が認められた。このため, いずれのカラムで定量した結果でも, 活性炭カラムのFr2ありやHPLCに比べ12378-PeCDF, TeCDFs, PeCDFs及びHxCDFsは高い値を示した。

3.2 サロマ湖St.5 (底質)

各分画法によるPCDFの定量結果を表2に示す。また, BPX-DXNで得た各分画法におけるTeCDFとHxCDEのクロマトグラムを図2に示す。なお, 本試料についてはアルミナカラムでの検討は行っていない。

活性炭カラムにおけるFr2なしでは, PCDEのピークが認められ, いずれのキャピラリーカラムでもTeCDF, PeCDF, HxCDFの各クロマトグラムへのフラグメントが観察された。PeCDF, HxCDFについては, RH-12msについて124679-HxCDFへの強い影響が認められた。また, TeCDFへは, BPX-DXNでは2378及び3467-TeCDFに (図2), RH-12msでは1249, 1349及び1269-TeCDFの異性体への影響が示唆された。Fr2の分画を行うことにより, HpCDE及びH0cCDEは全く認められなくなったものの, HxCDEのピークは依然として認められ, Fr2分画なしと同様にTeCDFの上記異性体に影響していた (図2)。定量値はBPX-DXNではFr2のありとなしで, 差異は認められなかったものの, RH-12msではHxCDFsの定量値が高くなる傾向が観察された (4.1 pg/g)。

同様にHPLC及び自動前処理装置でもHxCDEは除去されなかった (図2)。しかしながら, 2378-TeCDF及びTeCDFsの定量値は, HxCDEのピークの溶出時間と重複するBPX-DXNと, 重複しないRH-12msでほとんど差異はなかったことから, フラグメントとしての影響は軽微であることが示唆された。

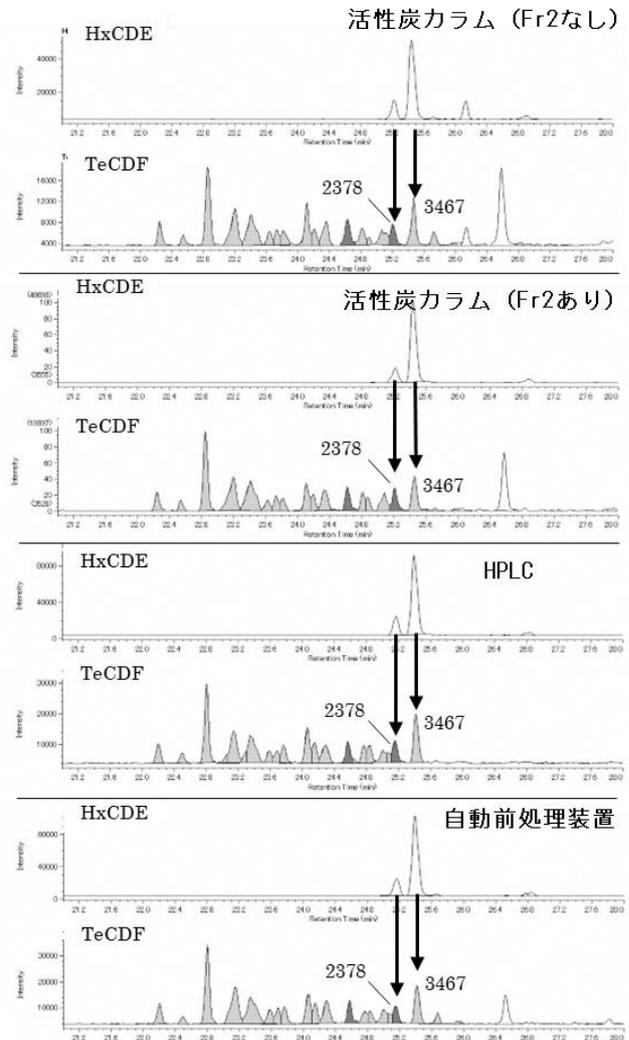


図2 サロマ湖St.5 (底質) におけるTeCDF vs HxCDEのクロマトグラム (BPX-DXN)

表2 サロマ湖St.5 (底質) の分画法別のPCDF定量結果 (pg/g)

分画法 キャピラリーカラム	活性炭カラム				HPLC		自動前処理装置	
	BPX-DXN		RH-12ms		BPX-DXN	RH-12ms	BPX-DXN	RH-12ms
	Fr2なし	Fr2あり	Fr2なし	Fr2あり				
2,3,7,8-TeCDF	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
TeCDFs	6.6	6.6	7.8	7.2	6.3	5.8	6.3	6.4
1,2,3,7,8-PeCDF	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
2,3,4,7,8-PeCDF	-	-	0.2	0.2	-	0.3	-	0.2
PeCDFs	4.0	3.8	4.6	4.7	4.3	4.6	4.1	4.2
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.4	0.4	0.5	0.2	0.4	0.5	0.3	0.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.3	0.2	-	-	0.3	-	0.3	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.3	0.4	-	-	0.3	-	0.3	-
HxCDFs	2.9	3.2	4.1	3.4	3.4	3.6	3.3	3.1

1) Fr2は25% DCM/Hx分画を示す。
 2) 「-」は溶出時間又は使用した内標準物質の関係で単定量できなかった異性体を示す。
 3) 斜字の値はPCDEのフラグメントの影響による明確な異常値であることを示す。

3.3 発生源周辺土壌

各分画法によるPCDFの定量結果を表3に示す。また、BPX-DXNで得た各分画法におけるPeCDFとHpCDEのクロマトグラムを図3に示す。

活性炭カラムにおけるFr2なし及び自動前処理装置ではPCDEのピークが多数確認され、いずれのキャピラリーカラムでもPCDFの異性体と溶出時間が重複していた。特に2378-TeCDF, 12378-PeCDF (図3), 123478-HxCDF, 123678-HxCDFなどの2378位の塩素置換体とも重複するピークが認められた。アルミナカラムでもPCDEのピークが認められたが、活性炭カラムにおけるFr2なし及び自動前処理装置に比べそのピーク強度は低く、一定程度除去されていた。活性炭カラムにおけるFr2あり及びHPLCでは、PCDEはほぼ除去されており、残存するピークも微量なものであった。PCDFの定量値は、いずれの分画法で処理した試料でもほぼ同等の結果となった。発生源周辺の土壌であることから、PCDF及びPCDEは多くの異性体が存在する試料であるものと推測されたが、比較的濃度の高いPCDFに比べ、PCDEのピーク強度は大きくなく、活性炭カラムにおけるFr2なし及び自動前処理装置のようにPCDEの多くが残存している状態でも、PCDFの定量値への影響は軽微だったものと考えられた。

3.4 第7回MLAP技能試験 (底質)

各分画法によるPCDFの定量結果を表4に示す。また、BPX-DXNで得た各分画法におけるTeCDFとHxCDEのクロマトグラムを図4に示す。

活性炭カラムにおけるFr2なし及び自動前処理装置では、PCDEのピークが多数確認された。HxCDFのクロマトグラムへの影響は、0cCDEのフラグメントがHxCDFのNativeの溶出時間と重複しなかったり、フラグメントの強度が比較的軽微であったことから、大きな寄与は認められなかった。しかしながら、TeCDFやPeCDFへの寄与は大きく、BPX-DXNではTeCDF (1269, 1239) (図4), PeCDF (12348) への寄与が、RH-12msではTeCDF (1234), PeCDF (12467) への影響が確認された。また、いずれのキャピラリーカラムでも12378-PeCDFへの影響も軽微ながら認められた。アルミナカラムでは、活性炭カラムにおけるFr2なし及び自動前処理装置に比べそのピーク強度は低く、一定程度除去されていたものの、12378-PeCDFなどへの影響は残存していた。活性炭カラムにお

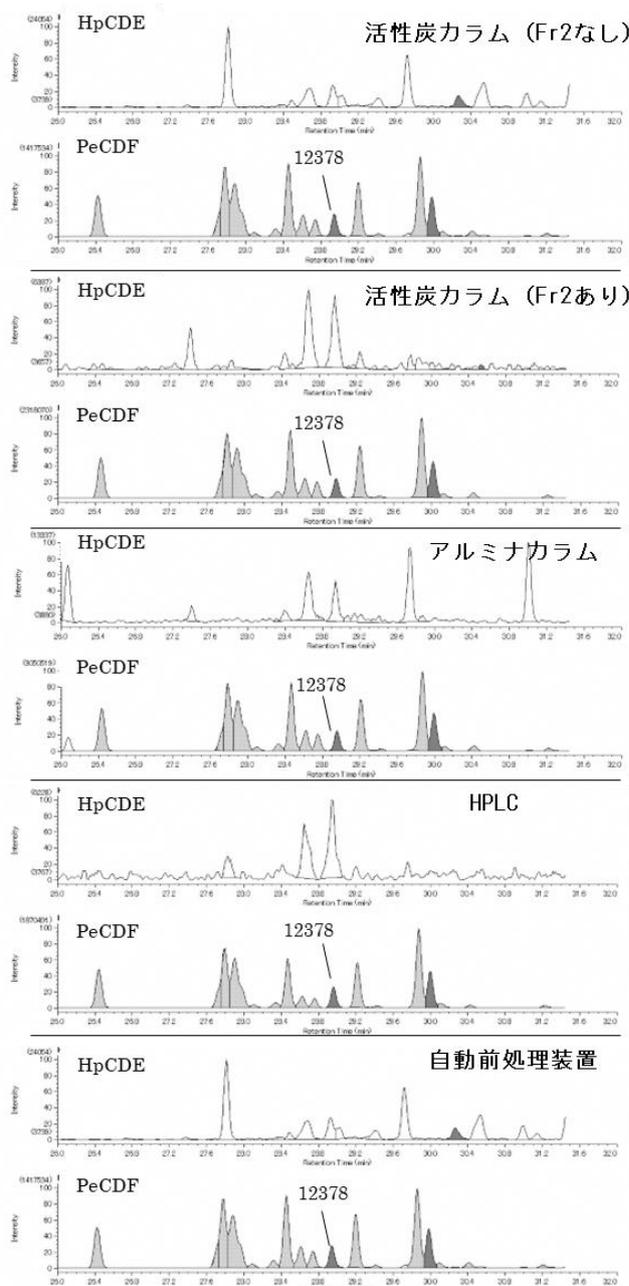


図3 発生源周辺土壌におけるPeCDF vs HpCDEのクロマトグラム (BPX-DXN)

表3 発生源周辺土壌の分画法別のPCDF定量結果 (pg/g)

分画法 キャピラリーカラム	活性炭カラム				アルミナ		HPLC		自動前処理装置	
	BPX-DXN		RH-12ms		BPX-DXN	RH-12ms	BPX-DXN	RH-12ms	BPX-DXN	RH-12ms
	Fr2なし	Fr2あり	Fr2なし	Fr2あり						
2,3,7,8-TeCDF	0.047	0.047	0.045	0.046	0.049	0.043	0.047	0.042	0.049	0.049
TeCDFs	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9	1.8	1.5	1.3	1.8	1.8
1,2,3,7,8-PeCDF	0.056	0.045	0.054	0.044	0.046	0.045	0.044	0.046	0.048	0.050
2,3,4,7,8-PeCDF	-	-	0.086	0.082	-	0.084	-	0.080	-	0.084
PeCDFs	1.3	1.3	1.3	1.2	1.3	1.2	1.1	1.3	1.3	1.3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.077	0.078	0.080	0.082	0.079	0.071	0.073	0.076	0.076	0.077
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.076	0.078	-	-	0.079	-	0.071	-	0.071	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.11	0.11	-	-	0.11	-	0.10	-	0.10	-
HxCDFs	0.85	0.87	0.90	0.91	0.90	0.80	0.79	0.84	0.84	0.84

1) Fr2は25% DCM/Hx分画を示す。
2) 「-」は溶出時間又は使用した内標準物質の関係で単独定量できなかった異性体を示す。

るFr2ありの場合及びHPLCでは、PCDEのピークはほぼ認められなかった(図4)。そのためBPX-DXNでの定量値を比較すると、活性炭カラムにおけるFr2なし、アルミナカラム及び自動前処理装置における12378-PeCDF, TeCDFs, PeCDFsの定量値(12378-PeCDF 9.7-11 pg/g; TeCDFs 220-260 pg/g; PeCDFs 190-210 pg/g)は、活性炭カラムにおけるFr2分画ありやHPLC(12378-PeCDF 6.9-7.2 pg/g; TeCDFs 180-200 pg/g; PeCDFs 160-180 pg/g)よりも高い値となった。技能試験結果の全参加機関の中央値は、活性炭カラムにおけるFr2ありやHPLCの定量値とほぼ同等であるのに対し、その他の分画法では12378-PeCDF, TeCDFs及びPeCDFsで高い値となっており、PCDEのフラグメントによる妨害によって定量値に影響を受けていることが確認された。

3.5 アルミナカラムクロマトグラフ処理によるPCDFとPCDEの分画

EPA method⁸⁾では、PCDE対策としてアルミナカラムによる前処理を行うことが推奨されている。これまでの検討により、アルミナカラムを用いる分画ではPCDEの影響を一定程度緩和することができたものの完全な除去はできなかった。そこで公定法に従い、活性アルミナを10 g使用し、試料としてほぼすべてのPCDEの異性体が含有すると推測される発生源周辺土壌により分画試験を行った。溶離液としてまず2% DCM/Hxを15 mLずつ19フラクション(計285 mL)流下させ、次に50% DCM/Hxを50 mL流下させ、PCDF及びPCDEの挙動を観察した。結果を図5に示す。HxCDE及びHpCDEは2% DCM/Hx 150 mLで、OcCDEについては60 mLで概ね溶出され、その後の2% DCM/Hxのフラクションには検出されなかった。TeCDFについては2% DCM/Hxを240 mL以上流下させたフラクションから僅かながら溶出が始まった。PeCDFとHxCDFは2% DCM/Hxでは溶出しなかった。次の50% DCM/Hxの画分には、Te~HxCDFはほぼ定量的に溶出したが、

HxCDE及びHpCDEの一部も溶出した。この画分に溶出したHxCDE及びHpCDEは全体の10%程度であったものの、BPX-DXNでの測定において2378-TeCDFや12378-PeCDFとほぼ同じ溶出時間

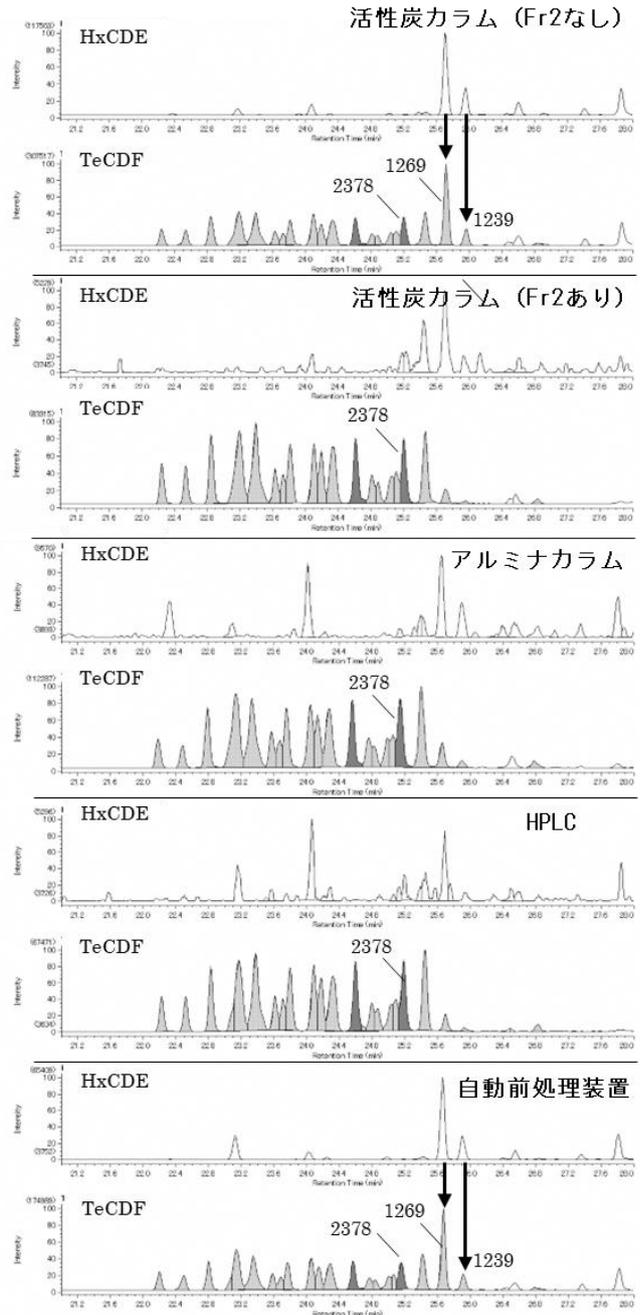


図4 第7回NITE技能試験試料(底質)におけるTeCDF vs HxCDEのクロマトグラム(BPX-DXN)

表4 第7回MLAP技能試験試料(底質)の分画法別のPCDF定量結果(pg/g)

分画法 キャピラリーカラム	活性炭カラム				アルミナ		HPLC		自動前処理装置		技能試験 中央値
	BPX-DXN		RH-12ms		BPX-DXN	RH-12ms	BPX-DXN	RH-12ms	BPX-DXN	RH-12ms	
	Fr2なし	Fr2あり	Fr2なし	Fr2あり							
2,3,7,8-TeCDF	12	13	14	13	15	13	13	12	14	13	12.6
TeCDFs	240	200	240	200	220	190	180	170	260	210	188
1,2,3,7,8-PeCDF	10	7.2	8.5	7.4	9.7	9.2	6.9	7.5	11	9.9	7.88
2,3,4,7,8-PeCDF	-	-	-	8.7	-	9.8	-	8.1	-	10	9.12
PeCDFs	200	180	210	180	190	180	160	150	210	210	179
1,2,3,4,7,8-HxCDF	17	18	20	21	20	17	17	18	19	23	18.2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	9.3	11	-	-	12	-	11	-	10	-	10.9
2,3,4,6,7,8-HxCDF	12	11	-	-	11	-	10	-	11	-	10.66
HxCDFs	240	230	280	270	240	210	200	220	230	240	229

1) Fr2は25% DCM/Hx分画を示す。
 2) 「-」は溶出時間又は使用した内標準物質の関係で単独定量できなかった異性体を示す。
 3) 斜字の値はPCDEのフラグメントの影響による明確な異常値であることを示す。
 4) 技能試験に参加した全機関の報告値の中央値を示す。

の異性体も観察され、その定量値への影響が懸念された。0cCDEは50% DCM/Hxのフラクションには検出されなかった。

4. 考察

種々の分画法を用いてPCDFとPCDEの分離を試みたが、両者を完全に分離できる方法は見出されなかった。ただし、活性炭カラムによるFr2ありの処理及びHPLCによる分画では、大部分のPCDEを分離することが可能であった。試料によってはPCDEを完全に除去できず、PCDFを含む画分に残存するPCDEが、使用するキャピラリーカラムによってはPCDFの2378位塩素置換体とほぼ同等の保持時間を示す場合もあった。しかしながら、今回検討した4試料においては、これら残存PCDEがPCDFの異性体や同族体の定量に影響を及ぼすことは認められなかった。このことから、現時点の知見では、活性炭カラム（Fr2あり）及びHPLCによる分画法が最も有効であると考えられた。なお、より厳密な分析を行う場合には、PCDEの質量数を対象としたクロマトグラムも併せてモニタリングし、PCDFへの干渉の有無を確認する必要がある。干渉が懸念される場合は、異なるキャピラリーカラムを用いて測定を行い、PCDEの影響を受けないクロマトグラムを得ることが望ましいと考えられた。

アルミナカラムによる分画では、一般に2% DCM/HxでPCDEを含む夾雑物を分離した後、50% DCM/HxでPCDFを溶出させる方法が用いられる。この方法では、分画条件を工夫することでPCDEの大部分をPCDFと分離することは可能であるが、一部のPCDE異性体（特に2378位塩素置換体）と保持時間が類似しており、PCDFの異性体や同族体の定量に干渉する可能性が完全には排除できなかった。

一方、活性炭カラムによるFr2なしの処理や、自動前処理装置を用いた場合では、PCDEとPCDFが同一の画分として溶出するため、PCDEがPCDFのクロマトグラムに干渉し、その定量結果に影響を及ぼすことが確認された。

PCDEは、クロロフェノールの製造やPCB生産における副生成物であるほか、廃棄物の燃焼によっても生成される^{9),10)}。すなわち、非意図的に生成されるうえ、規制対象ともされてこなかったことから、過去から現在に至るまで無意識的に環境中へ放出されてきたものと推察される。一方で、ダイオキシン類対策特別措置法の施行により、行政的な対策が進んだ結果、現在の環境試料中のダイオキシン類濃度は極めて低いレベルとなっている。このよ

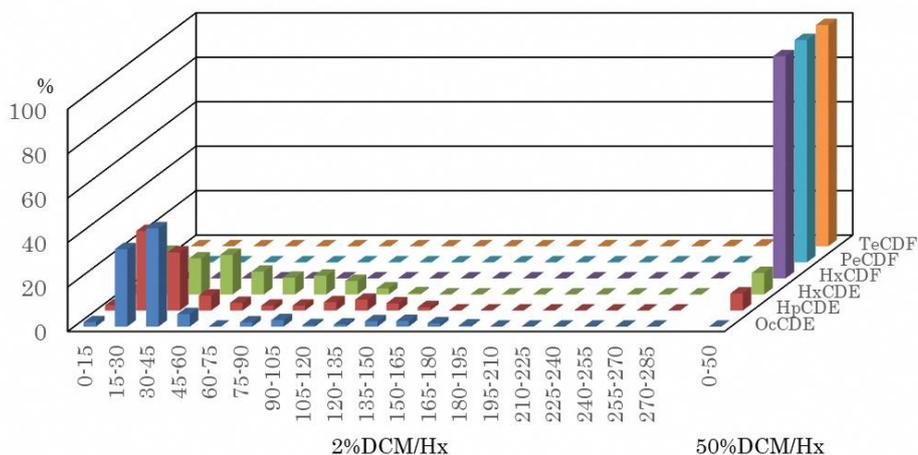


図5 アルミナカラムクロマトグラムによるPCDFとPCDEの溶出パターン

うな状況下では、環境中に残存するPCDEがPCDFの分析に与える影響は、相対的に大きくなっている可能性がある。そのため、ダイオキシン類の分析においては、SIMクロマトグラムを常に注視し、PCDEによる干渉の有無に十分配慮することが求められる。

5. 謝辞

PCDEの分画に関する助言ならびに、ダイオキシン類自動前処理装置の利用にあたりご協力いただいた環境調査研修所の岩切良二先生に、心より深く感謝申し上げます。

6. 引用文献

- 1) 日本規格協会：日本産業規格 JIS K 0311 排ガス中のダイオキシン類の測定方法，2020
- 2) 日本規格協会：日本産業規格 JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法，2020
- 3) 環境省：ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル，2022
- 4) 環境省：ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル，2022
- 5) 環境省：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル，2022
- 6) 日本分析化学会編：現場で役立つダイオキシン類分析の基礎，pp. 80-95，オーム社，2011
- 7) 本多隆，植野康成，馬場強三，益田宣弘：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。長崎県衛生公害研究所報，50，2004
- 8) U.S. Environmental Protection Agency (EPA)：Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, Office of Water, Engineering and Analysis Division, Washington,

- D. C. , 1994
- 9) Wu, Q., Wu, Q., Wang, X., Zhang, X., Zhang, R.
: Polychlorinated Diphenyl Ethers in the
Environment: A Review and Future Perspectives. Int.
J. Environ. Res. Public Health, 20, 3982, 2023
- 10) Koistinen J. : Polychlorinated Diphenyl Ethers
(PCDE), pp.157-201, in Paasivirta J. (ed.) : The
Handbook of Environmental Chemistry, Vol.3, Part K
: New Types of Persistent Halogenated Compounds,
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000