

## ダイオキシン類とコプラナー PCB の分画条件の検討

福田直大 水口定臣

Examination of the Fractional Conditions separating PCDDs, PCDFs from Coplanar-PCBs

Naohiro FUKUDA, Sadaomi MINAKUCHI

The clean-up conditions by the silica gel column and the multilayer silica gel column were checked in analyzing PCDDs, PCDFs and coplanar-PCBs. Moreover, the fractional conditions separating PCDDs, PCDFs from coplanar-PCBs using alumina column and activated carbon column were examined. Consequently, PCDDs, PCDFs and non ortho coplanar-PCBs were separated from mono ortho coplanar-PCBs.

**Keyword:** PCDDs, PCDFs, Coplanar-PCBs, silica gel column, multilayer silica gel column, Alumina column, Activated carbon column

### はじめに

ダイオキシン類及びコプラナー PCB は極めて微量の分析であり、検出下限値を下げる必要性から試料採取量が多量となる。一方、前処理には数種類のカラム Clean-up 工程があり、JIS K 0311, 0312 では、アルミナカラム操作前に、試料液をダイオキシン類測定用とコプラナー PCB 測定用とに 2 分割して前処理操作を行うこととなっている。この場合、試料を 2 分割すると、ダイオキシン類及びコプラナー PCB の検出下限値が 2 倍になり、検出下限値を 2 分の 1 にするには、元の試料採取量が 2 倍必要となる。今回、本県で機器の整備を行い、ダイオキシン類及びコプラナー PCB の分析を始めるにあたり、それぞれのカラム Clean-up 溶出条件の確認を行った。また、ダイオキシン類及びコプラナー PCB 分析においては多量の試料採取が困難なこともあって、前処理で分割操作を行わないことで試料採取量を JIS 法の 2 分の 1 にし、ダイオキシン類及びノンオルトコプラナー PCB とモノオルトコプラナー PCB とが分画できる条件の検討をアルミナカラム、活性炭カラムによって行ったので報告する。

### 試料と実験方法

#### 1. 標準試料

ダイオキシン類 (PCDDs, PCDFs) は Wellington 製 5CWDS を、PCBs は Wellington 製 BP-MS を用いた。

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町 8 丁目 234 番地

#### 2. 実験方法

カラムの充てん方法は JIS K 0311, 0312 に準じて行った。各溶出液は、10ml ずつ分取して、50 μl に濃縮の後、GC - MS 分析用試料とした。

##### 1) シリカゲルカラム

130°C で 3 時間加熱して活性化したシリカゲル (MERCK 社, Silicagel60, 0.063 - 0.200 mm, for column chromatography) 3 g を充てんし、ヘキサン 100ml を流した。

##### 2) 多層シリカゲルカラム

シリカゲル 0.9g, 2%水酸化カリウムシリカゲル 2 g, シリカゲル 0.9g, 44%硫酸シリカゲル 2 g, 22%硫酸シリカゲル 4 g, シリカゲル 0.9g, 10%硝酸銀シリカゲル 4 g を JIS に準じて順次充てんし、ヘキサン 240ml を流した。

シリカゲルについては MERCK 社製 (Silicagel60, 0.063 - 0.200 mm, extra pure for column chromatography) を用い、その他の試薬は和光純薬工業社製のダイオキシン類分析用試薬を用いた。

##### 3) アルミナカラム

活性アルミナ(和光純薬工業社製, 300mesh)を 130°C で 18 時間加熱して活性化したもの 10 g を使用した。

##### 4) 活性炭カラム

乳鉢で粉碎し、45 μm のふるいを通った和光純薬工業社製の活性炭粉末とシリカゲル (ワコーゲル S-1) をそれぞれ 1 : 50 で混合し、ソックスレー抽出器を用いて、トルエンで 24 時間以上洗浄し、乾燥したもの 1 g を使用した。

条件Ⅰ：第一画分としてジクロロメタン（25vol%）含むヘキサン溶液100mlを流し、第二画分でトルエン200mlを流した。

条件Ⅱ：第一画分としてヘキサン溶液150mlを流し、第二画分でトルエン200mlを流した。

### 3. 分析条件

使用機器：日本電子 Automass Sun200(スキャン測定)  
カラム：DB-5 (J & W 製)  
注入方法：パルスドスプリットレス  
注入温度：270°C, イオン源温度：220°C  
イオン化電圧：70eV, フォトマル電圧：700V  
流速：1 ml / min

## 結果及び考察

### 1. シリカゲルカラム

ダイオキシン類及びコプラナーPCBの分画の検討に先立ち、シリカゲルカラム、多層シリカゲルカラムの溶出条件について確認した。

表1にはシリカゲルカラムの分画試験の結果を示し、図1に最初に溶出を始めたOCDFと最後に溶出を始めたTeCDDsの溶出パターンを示した。ダイオキシン類については8塩素から溶出を始め、最後にFr.4で溶出を始めた1, 2, 8, 9 - TeCDDがFr.7で全て溶出した。また、コプラナーPCBについてはHpCB #189がFr.1で溶出を始め、Fr.5で全てのコプラナーPCBが溶出した。JISではシリカゲルのロットや活性度の違いを考慮して、ヘキサン150mlを画分としており、本検討では70

表1 シリカゲルカラム分画試験溶出パターン  
(ヘキサン100ml)

(単位：%)

		Fr.1	Fr.2	Fr.3	Fr.4	Fr.5	Fr.6	Fr.7	Fr.8-10
		0~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	70~100
TeCDDs	1, 3, 6, 8 - TeCDD		29.4	68.3	2.3				
	1, 3, 7, 9 - TeCDD		48.9	50.1	1.0				
	1, 2, 8, 9 - TeCDD				12.9	70.6	15.1	1.5	
PeCDDs	1, 2, 4, 7, 9 - PeCDD		30.5	67.0	2.4				
	1, 2, 3, 8, 9 - PeCDD				37.7	58.5	3.8		
HxCDDs	1, 2, 4, 6, 7, 9 - HxCDD		39.3	58.4	2.3				
	1, 2, 3, 4, 6, 7 - HxCDD			69.1	29.2	1.6			
HpCDDs	1, 2, 3, 4, 6, 7, 9 - HpCDD		80.3	19.7					
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDD		78.0	22.0					
OCDD	OCDD	3.3	94.7	2.0					
	1, 3, 6, 8 - TeCDF	4.7	93.5	1.8					
TeCDFs	1, 2, 8, 9 - TeCDF			14.0	77.3	8.4	0.4		
	1, 3, 4, 6, 8 - PeCDF	5.6	92.4	2.0					
PeCDFs	1, 2, 3, 8, 9 - PeCDF				91.5	8.5			
	1, 2, 3, 4, 6, 8 - HxCDF	7.4	90.9	1.7					
HxCDFs	1, 2, 3, 4, 8, 9 - HxCDF		23.5	73.8	2.7				
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDF	16.3	83.0	0.7					
HpCDFs	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 - HpCDF		96.7	3.3					
	OCDF	37.9	62.1						
CoPCBs	3, 4, 4', 5	TeCB#81*		14.2	81.7	4.2			
	3, 3', 4, 4'	TeCB#77*			75.8	23.4	0.8		
CoPCBs	2', 3, 4, 4', 5	PeCB#123		87.1	12.6	0.2			
	2, 3', 4, 4', 5	PeCB#118		75.2	24.5	0.3			
CoPCBs	2, 3, 4, 4', 5	PeCB#114		66.5	33.1	0.4			
	2, 3, 3', 4, 4'	PeCB#105		8.4	85.3	6.3			
CoPCBs	3, 3', 4, 4', 5	PeCB#126*		35.0	62.3	2.6			
	2, 3', 4, 4', 5, 5'	HxCB#167		60.5	35.3	4.2			
CoPCBs	2, 3, 3', 4, 4', 5	HxCB#156		76.1	23.0	0.9			
	2, 3, 3', 4, 4', 5'	HxCB#157		66.4	32.8	0.8			
CoPCBs	3, 3', 4, 4', 5, 5'	HxCB#169*		70.3	28.9	0.8			
	2, 3, 3', 4, 4', 5'	HxCB#189	3.1	97.6	2.4				

\*ノンオルト体

mlまでに全て溶出したが、溶出条件は3, 4, 6, 7 - TeCDFがかなり遅く溶出するとの報告<sup>1)</sup>もあり、安全を見積もって100mlとした。なお、フライアッシュ試料において全ての異性体が分画されていることを確認している。

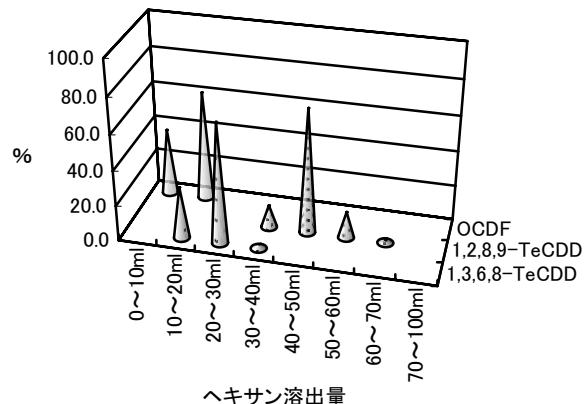


図1 シリカゲルカラム分画試験溶出パターン

### 2. 多層シリカゲルカラム

表2には多層シリカゲルカラムの分画試験の結果を示した。これによると、7, 8塩素のダイオキシン類、コプラナーPCBはFr. 3～4で溶出を始めていた。また、ダイオキシン類においては塩素数が少なくなるに従い、同族体間の溶出において顕著な違いが見られた。これは、低塩素のダイオキシン類ほど、構造的に塩素がつく位置によって極性が異なってくるためと推察した。1, 2, 8, 9 - TeCDD, 1, 3, 6, 8 - TeCDDと1, 2, 8, 9 - TeCDF, 1, 3, 6, 8 - TeCDFは同族体の中でも全く溶出パターンが異なっており、図2にこれら特異的な溶出を示した物質のパターンを示した。

最も遅れて溶出を始めた1, 2, 8, 9 - TeCDDがFr. 16までに全て溶出したことから、溶出条件は安全を見積もって200mlとした。JISでは溶出条件は120mlとなっており、JISより今回の多層を構成するシリカゲル類の充てん量は少ないにもかかわらず、溶出溶媒量が多くなったことから、シリカゲルの種類や活性度の違い、流出速度など諸条件により溶出条件が異なると考えられるため、

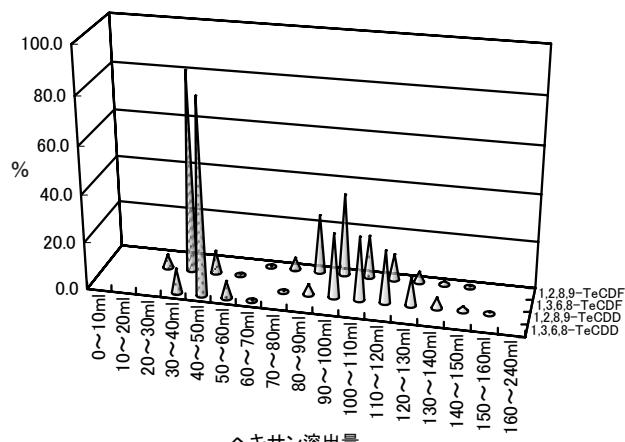


図2 多層シリカゲルカラム分画試験溶出パターン

分画試験で確認する必要がある。

### 3. アルミナカラム

アルミナについては分画性能に含水率が大きく影響するとの報告<sup>2)</sup>もあることから、使用的都度活性化することとした。

表3には第一画分としてヘキサン180mlを流し、第二画分でジクロロメタン(50vol%)含むヘキサン溶液30mlを流したときの分画試験の結果を示した。また、図3に

は第一画分でヘキサン180ml流したときのHxCB #167, HxCB #157, TeCB #81, 1, 3, 6, 8 - TeCDFの溶出パターンを示す。図3から分かるように、最初にFr.6で溶出を始めたモノオルトコプラナーPCBのHxCB #167がFr.10で全て溶出しているが、別のモノオルトコプラナーPCBのHxCB #157はFr.13で溶出を始め、ノンオルトコプラナーPCBのTeCB #81と溶出が重なっている。またダイオキシン類ではFr.14で1, 3, 6, 8 - TeCDFが

表2 多層シリカゲルカラム分画試験溶出パターン(ヘキサン240ml)

(単位: %)

		Fr.1 0~10	Fr.2 10~20	Fr.3 20~30	Fr.4 30~40	Fr.5 40~50	Fr.6 50~60	Fr.7 60~70	Fr.8 70~80	Fr.9 80~90	Fr.10 90~100	Fr.11 100~110	Fr.12 110~120	Fr.13 120~130	Fr.14 130~140	Fr.15 140~150	Fr.16 150~160	Fr.17-24 160~240
PCDDs		1, 3, 6, 8 - TeCDD			10.4	82.0	7.4	0.2										
		1, 3, 7, 9 - TeCDD			1.9	68.6	27.5	2.0										
		1, 2, 8, 9 - PeCDD							0.2	4.5	27.1	26.8	22.2	11.9	4.6	2.0	0.6	
PCDFs		1, 2, 4, 7, 9 - PeCDD				72.0	26.4	1.6										
		1, 2, 3, 8, 9 - PeCDD					0.5	22.2	52.0	19.0	4.9	1.4						
		1, 2, 4, 6, 7, 9 - HxCDD				40.1	52.7	6.8	0.4									
PCDFs		1, 2, 3, 4, 6, 7, 9 - HpCDD					16.2	53.1	24.9	4.9	0.9							
		1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDD				1.2	65.9	30.5	2.5									
		OCDD				8.2	80.9	9.8	1.0									
CoPCBs		1, 3, 6, 8 - TeCDF			5.7	84.4	9.5	0.3										
		1, 2, 8, 9 - TeCDF						0.2	5.0	24.7	34.6	17.9	11.0	4.5	1.5	0.6		
		1, 3, 4, 6, 8 - PeCDF			1.3	73.3	24.9	0.5										
CoPCBs		1, 2, 3, 8, 9 - PeCDF						6.0	41.8	39.2	9.9	2.7	0.5					
		1, 2, 3, 4, 6, 8 - HxCDF			0.8	69.7	29.2	0.4										
		1, 2, 3, 4, 8, 9 - HxCDF					2.2	42.7	41.0	11.4	2.3	0.3						
CoPCBs		1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDF			0.5	59.9	38.7	0.9										
		1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 - HpCDF				10.6	79.3	9.6	0.5									
		OCDF			0.4	51.7	46.8	1.2										
CoPCBs		3, 4, 4', 5	TeCB#81*			0.8	15.2	56.3	21.8	5.2	0.7							
		3, 3', 4, 4'	TeCB#77*			0.3	2.1	6.4	37.5	38.9	10.7	3.3	0.6	0.2				
		2', 3, 4, 4', 5	PeCB#123		1.0	68.7	30.0	0.3										
CoPCBs		2, 3', 4, 4', 5	PeCB#118			45.9	52.8	1.3										
		2, 3, 4, 4', 5	PeCB#114			31.9	64.2	3.7	0.1									
		2, 3, 3', 4, 4'	PeCB#105		0.5	2.1	58.9	35.4	2.7	0.2		0.1						
CoPCBs		3, 3', 4, 4', 5	PeCB#126*		4.3	9.8	19.1	53.6	11.1	1.9	0.2							
		2, 3', 4, 4', 5, 5'	HxCB#167		6.1	84.3	9.5											
		2, 3, 3', 4, 4', 5	HxCB#156			49.9	49.2	0.9										
CoPCBs		2, 3, 3', 4, 4', 5'	HxCB#157		13.1	19.8	62.9	4.1	0.1									
		3, 3', 4, 4', 5, 5'	HxCB#169*			5.3	79.4	14.7	0.7									
		2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'	HxCB#189			7.0	83.9	8.8	0.3									

\*ノンオルト体

表3 アルミナカラム分画試験溶出パターン(第一画分ヘキサン180ml, 第二画分ジクロロメタン(50vol%)含むヘキサン溶液30ml)  
(単位: %)

		ヘキサン															ジクロロメタン(50vol%)含むヘキサン		
		Fr.1~5 0~50	Fr.1~6 50~60	Fr.1~7 60~70	Fr.1~8 70~80	Fr.1~9 80~90	Fr.1~10 90~100	Fr.1~11 100~110	Fr.1~12 110~120	Fr.1~13 120~130	Fr.1~14 130~140	Fr.1~15 140~150	Fr.1~16 150~160	Fr.1~17 160~170	Fr.1~18 170~180	Fr.2~1 Fr.2~2 Fr.2~3 Fr.2~4 Fr.2~5 Fr.2~6 Fr.2~7 Fr.2~8 Fr.2~9 Fr.2~10 Fr.2~11 Fr.2~12 Fr.2~13 Fr.2~14 Fr.2~15 Fr.2~16 Fr.2~17 Fr.2~18 Fr.2~19 Fr.2~20 Fr.2~21 Fr.2~22 Fr.2~23 Fr.2~24 Fr.2~25 Fr.2~26 Fr.2~27 Fr.2~28 Fr.2~29 Fr.2~30 Fr.2~31 Fr.2~32 Fr.2~33 Fr.2~34 Fr.2~35 Fr.2~36 Fr.2~37 Fr.2~38 Fr.2~39 Fr.2~40 Fr.2~41 Fr.2~42 Fr.2~43 Fr.2~44 Fr.2~45 Fr.2~46 Fr.2~47 Fr.2~48 Fr.2~49 Fr.2~50 Fr.2~51 Fr.2~52 Fr.2~53 Fr.2~54 Fr.2~55 Fr.2~56 Fr.2~57 Fr.2~58 Fr.2~59 Fr.2~60 Fr.2~61 Fr.2~62 Fr.2~63 Fr.2~64 Fr.2~65 Fr.2~66 Fr.2~67 Fr.2~68 Fr.2~69 Fr.2~70 Fr.2~71 Fr.2~72 Fr.2~73 Fr.2~74 Fr.2~75 Fr.2~76 Fr.2~77 Fr.2~78 Fr.2~79 Fr.2~80 Fr.2~81 Fr.2~82 Fr.2~83 Fr.2~84 Fr.2~85 Fr.2~86 Fr.2~87 Fr.2~88 Fr.2~89 Fr.2~90 Fr.2~91 Fr.2~92 Fr.2~93 Fr.2~94 Fr.2~95 Fr.2~96 Fr.2~97 Fr.2~98 Fr.2~99 Fr.2~100 Fr.2~101 Fr.2~102 Fr.2~103 Fr.2~104 Fr.2~105 Fr.2~106 Fr.2~107 Fr.2~108 Fr.2~109 Fr.2~110 Fr.2~111 Fr.2~112 Fr.2~113 Fr.2~114 Fr.2~115 Fr.2~116 Fr.2~117 Fr.2~118 Fr.2~119 Fr.2~120 Fr.2~121 Fr.2~122 Fr.2~123 Fr.2~124 Fr.2~125 Fr.2~126 Fr.2~127 Fr.2~128 Fr.2~129 Fr.2~130 Fr.2~131 Fr.2~132 Fr.2~133 Fr.2~134 Fr.2~135 Fr.2~136 Fr.2~137 Fr.2~138 Fr.2~139 Fr.2~140 Fr.2~141 Fr.2~142 Fr.2~143 Fr.2~144 Fr.2~145 Fr.2~146 Fr.2~147 Fr.2~148 Fr.2~149 Fr.2~150 Fr.2~151 Fr.2~152 Fr.2~153 Fr.2~154 Fr.2~155 Fr.2~156 Fr.2~157 Fr.2~158 Fr.2~159 Fr.2~160 Fr.2~161 Fr.2~162 Fr.2~163 Fr.2~164 Fr.2~165 Fr.2~166 Fr.2~167 Fr.2~168 Fr.2~169 Fr.2~170 Fr.2~171 Fr.2~172 Fr.2~173 Fr.2~174 Fr.2~175 Fr.2~176 Fr.2~177 Fr.2~178 Fr.2~179 Fr.2~180 Fr.2~181 Fr.2~182 Fr.2~183 Fr.2~184 Fr.2~185 Fr.2~186 Fr.2~187 Fr.2~188 Fr.2~189 Fr.2~190 Fr.2~191 Fr.2~192 Fr.2~193 Fr.2~194 Fr.2~195 Fr.2~196 Fr.2~197 Fr.2~198 Fr.2~199 Fr.2~200 Fr.2~201 Fr.2~202 Fr.2~203 Fr.2~204 Fr.2~205 Fr.2~206 Fr.2~207 Fr.2~208 Fr.2~209 Fr.2~210 Fr.2~211 Fr.2~212 Fr.2~213 Fr.2~214 Fr.2~215 Fr.2~216 Fr.2~217 Fr.2~218 Fr.2~219 Fr.2~220 Fr.2~221 Fr.2~222 Fr.2~223 Fr.2~224 Fr.2~225 Fr.2~226 Fr.2~227 Fr.2~228 Fr.2~229 Fr.2~230 Fr.2~231 Fr.2~232 Fr.2~233 Fr.2~234 Fr.2~235 Fr.2~236 Fr.2~237 Fr.2~238 Fr.2~239 Fr.2~240 Fr.2~241 Fr.2~242 Fr.2~243 Fr.2~244 Fr.2~245 Fr.2~246 Fr.2~247 Fr.2~248 Fr.2~249 Fr.2~250 Fr.2~251 Fr.2~252 Fr.2~253 Fr.2~254 Fr.2~255 Fr.2~256 Fr.2~257 Fr.2~258 Fr.2~259 Fr.2~260 Fr.2~261 Fr.2~262 Fr.2~263 Fr.2~264 Fr.2~265 Fr.2~266 Fr.2~267 Fr.2~268 Fr.2~269 Fr.2~270 Fr.2~271 Fr.2~272 Fr.2~273 Fr.2~274 Fr.2~275 Fr.2~276 Fr.2~277 Fr.2~278 Fr.2~279 Fr.2~280 Fr.2~281 Fr.2~282 Fr.2~283 Fr.2~284 Fr.2~285 Fr.2~286 Fr.2~287 Fr.2~288 Fr.2~289 Fr.2~290 Fr.2~291 Fr.2~292 Fr.2~293 Fr.2~294 Fr.2~295 Fr.2~296 Fr.2~297 Fr.2~298 Fr.2~299 Fr.2~300 Fr.2~301 Fr.2~302 Fr.2~303 Fr.2~304 Fr.2~305 Fr.2~306 Fr.2~307 Fr.2~308 Fr.2~309 Fr.2~310 Fr.2~311 Fr.2~312 Fr.2~313 Fr.2~314 Fr.2~315 Fr.2~316 Fr.2~317 Fr.2~318 Fr.2~319 Fr.2~320 Fr.2~321 Fr.2~322 Fr.2~323 Fr.2~324 Fr.2~325 Fr.2~326 Fr.2~327 Fr.2~328 Fr.2~329 Fr.2~330 Fr.2~331 Fr.2~332 Fr.2~333 Fr.2~334 Fr.2~335 Fr.2~336 Fr.2~337 Fr.2~338 Fr.2~339 Fr.2~340 Fr.2~341 Fr.2~342 Fr.2~343 Fr.2~344 Fr.2~345 Fr.2~346 Fr.2~347 Fr.2~348 Fr.2~349 Fr.2~350 Fr.2~351 Fr.2~352 Fr.2~353 Fr.2~354 Fr.2~355 Fr.2~356 Fr.2~357 Fr.2~358 Fr.2~359 Fr.2~360 Fr.2~361 Fr.2~362 Fr.2~363 Fr.2~364 Fr.2~365 Fr.2~366 Fr.2~367 Fr.2~368 Fr.2~369 Fr.2~370 Fr.2~371 Fr.2~372 Fr.2~373 Fr.2~374 Fr.2~375 Fr.2~376 Fr.2~377 Fr.2~378 Fr.2~379 Fr.2~380 Fr.2~381 Fr.2~382 Fr.2~383 Fr.2~384 Fr.2~385 Fr.2~386 Fr.2~387 Fr.2~388 Fr.2~389 Fr.2~390 Fr.2~391 Fr.2~392 Fr.2~393 Fr.2~394 Fr.2~395 Fr.2~396 Fr.2~397 Fr.2~398 Fr.2~399 Fr.2~400 Fr.2~401 Fr.2~402 Fr.2~403 Fr.2~404 Fr.2~405 Fr.2~406 Fr.2~407 Fr.2~408 Fr.2~409 Fr.2~410 Fr.2~411 Fr.2~412 Fr.2~413 Fr.2~414 Fr.2~415 Fr.2~416 Fr.2~417 Fr.2~418 Fr.2~419 Fr.2~420 Fr.2~421 Fr.2~422 Fr.2~423 Fr.2~424 Fr.2~425 Fr.2~426 Fr.2~427 Fr.2~428 Fr.2~429 Fr.2~430 Fr.2~431 Fr.2~432 Fr.2~433 Fr.2~434 Fr.2~435 Fr.2~436 Fr.2~437 Fr.2~438 Fr.2~439 Fr.2~440 Fr.2~441 Fr.2~442 Fr.2~443 Fr.2~444 Fr.2~445 Fr.2~446 Fr.2~447 Fr.2~448 Fr.2~449 Fr.2~450 Fr.2~451 Fr.2~452 Fr.2~453 Fr.2~454 Fr.2~455 Fr.2~456 Fr.2~457 Fr.2~458 Fr.2~459 Fr.2~460 Fr.2~461 Fr.2~462 Fr.2~463 Fr.2~464 Fr.2~465 Fr.2~466 Fr.2~467 Fr.2~468 Fr.2~469 Fr.2~470 Fr.2~471 Fr.2~472 Fr.2~473 Fr.2~474 Fr.2~475 Fr.2~476 Fr.2~477 Fr.2~478 Fr.2~479 Fr.2~480 Fr.2~481 Fr.2~482 Fr.2~483 Fr.2~484 Fr.2~485 Fr.2~486 Fr.2~487 Fr.2~488 Fr.2~489 Fr.2~490 Fr.2~491 Fr.2~492 Fr.2~493 Fr.2~494 Fr.2~495 Fr.2~496 Fr.2~497 Fr.2~498 Fr.2~499 Fr.2~500 Fr.2~501 Fr.2~502 Fr.2~503 Fr.2~504 Fr.2~505 Fr.2~506 Fr.2~507 Fr.2~508 Fr.2~509 Fr.2~510 Fr.2~511 Fr.2~512 Fr.2~513 Fr.2~514 Fr.2~515 Fr.2~516 Fr.2~517 Fr.2~518 Fr.2~519 Fr.2~520 Fr.2~521 Fr.2~522 Fr.2~523 Fr.2~524 Fr.2~525 Fr.2~526 Fr.2~527 Fr.2~528 Fr.2~529 Fr.2~530 Fr.2~531 Fr.2~532 Fr.2~533 Fr.2~534 Fr.2~535 Fr.2~536 Fr.2~537 Fr.2~538 Fr.2~539 Fr.2~540 Fr.2~541 Fr.2~542 Fr.2~543 Fr.2~544 Fr.2~545 Fr.2~546 Fr.2~547 Fr.2~548 Fr.2~549 Fr.2~550 Fr.2~551 Fr.2~552 Fr.2~553 Fr.2~554 Fr.2~555 Fr.2~556 Fr.2~557 Fr.2~558 Fr.2~559 Fr.2~560 Fr.2~561 Fr.2~562 Fr.2~563 Fr.2~564 Fr.2~565 Fr.2~566 Fr.2~567 Fr.2~568 Fr.2~569 Fr.2~570 Fr.2~571 Fr.2~572 Fr.2~573 Fr.2~574 Fr.2~575 Fr.2~576 Fr.2~577 Fr.2~578 Fr.2~579 Fr.2~580 Fr.2~581 Fr.2~582 Fr.2~583 Fr.2~584 Fr.2~585 Fr.2~586 Fr.2~587 Fr.2~588 Fr.2~589 Fr.2~590 Fr.2~591 Fr.2~592 Fr.2~593 Fr.2~594 Fr.2~595 Fr.2~596 Fr.2~597 Fr.2~598 Fr.2~599 Fr.2~600 Fr.2~601 Fr.2~602 Fr.2~603 Fr.2~604 Fr.2~605 Fr.2~606 Fr.2~607 Fr.2~608 Fr.2~609 Fr.2~610			

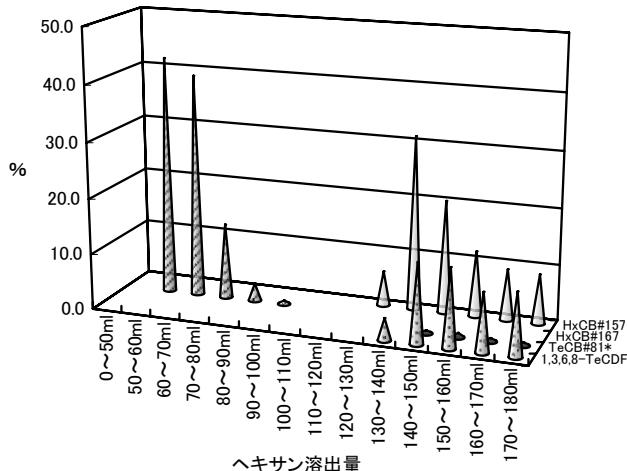


図3 アルミナカラム分画試験溶出パターン

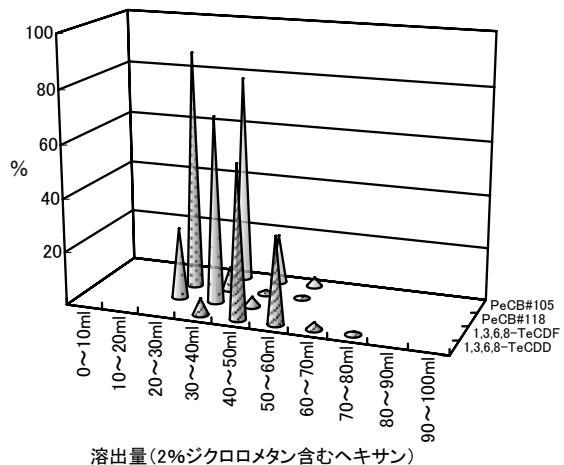


図4 アルミナカラム分画試験溶出パターン

溶出を始めており、これらのことから、展開溶媒としてヘキサンのみではダイオキシン類、ノンオルトコプラナーPCB、モノオルトコプラナーPCBの分画はできなかつた。また、第一画分を2%ジクロロメタン含むヘキサン溶液で行った場合、さらに溶出が重なり、分画は困難であった(図4参照)。なお、第二画分のジクロロメタン(50vol%)含むヘキサン溶液ではさらに全体的に溶出が早くなり、30mlで全て溶出した(表3参照)。

アルミナカラムでは、ダイオキシン類とコプラナーPCBを展開溶媒のヘキサンとジクロロメタンの混合割合の違いによって分画することを目的とするが、混合割合の違いが分画の可否に大きく影響する。このため、JISでもアルミナの活性度は常に確認し、統一して検討するよう述べている。今回アルミナの活性度は常に確認して検討を行ったが、ダイオキシン類とコプラナーPCBとの分画には到らなかった。今後はさらに展開溶媒の混合割合など、ダイオキシン類とコプラナーPCBの分画条件を検討する必要がある。

#### 4. 活性炭カラム

表4には条件Iの第一画分でジクロロメタン(25vol%)含むヘキサン溶液100mlを流したときのコプラナーPCB

の溶出結果を示した。Fr.1でモノオルト体のコプラナーPCBは99%が溶出したのに対して、ノンオルト体はTeCB#77がFr.5で溶出を始めた。またダイオキシン類は第一画分には溶出しなかつた<sup>3)</sup>。ダイオキシン類はコプラナーPCBと比べ、より平面構造であるため活性炭との吸着力が強く、溶出しなかつたものと考えられる。この条件Iにおいて、モノオルトコプラナーPCBとノンオルトコプラナーPCB及びダイオキシン類の分画が可能であった。

表5には条件IIの第一画分でヘキサン150mlを流し、第二画分でトルエン200mlを流したときのダイオキシン類、ノンオルトコプラナーPCBの溶出結果を示した。ダイオキシン類、ノンオルトコプラナーPCBは第一画分では溶出しなかつたが、第二画分でノンオルトコプラナーPCBと低塩素のダイオキシン類から溶出を始め、OCDD, OCDFは緩やかに溶出し、Fr.12で全て溶出した。また、同族体の中での違いはあまり見られなかつた。図5にこのときのPCDD各同族体とノンオルトコプラナーPCBのトルエン溶出パターンを示した。条件IIではモノオルトコプラナーPCBは第一画分のFr.3から溶出を始め、トルエン画分にまで溶出しており、この条

表4 活性炭カラム分画試験溶出パターン(第一画分ジクロロメタン(25vol%)含むヘキサン溶液100ml)  
(単位: %)

Co-PCBs		ジクロロメタン(25vol%)含むヘキサン										
		0~10	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~70	70~80	80~90	90~100	
	3,4,4',5	TeCB#81*					0.7	6.2	18.3	11.7	10.1	2.5
	3,3',4,4'	TeCB#77*							2.4	3.3	4.6	1.3
	2',3,4,4',5	PeCB#123	99.2	0.8								
	2,3',4,4',5	PeCB#118	99.1	0.9								
	2,3,4,4',5	PeCB#114	99.5	0.5								
	2,3,3',4,4'	PeCB#105	99.1	0.9								
	3,3',4,4',5	PeCB#126*										
	2,3',4,4',5,5'	HxCB#167	99.0	1.0								
	2,3,3',4,4',5	HxCB#156	99.4	0.6								
	2,3,3',4,4',5'	HxCB#157	99.3	0.7								
	3,3',4,4',5,5'	HxCB#169*										
	2,3,3',4,4',5,5'	HpCB#189	99.0	1.0								

\*ノンオルト体

表5 活性炭カラム分画試験溶出パターン（第一画分ヘキサン 150ml, 第二画分トルエン 200ml）

(単位：%)

		ヘキサン	トルエン												
		Fr.1-l~15 0~150ml	Fr.2-1 0~10	Fr.2-2 10~20	Fr.2-3 20~30	Fr.2-4 30~40	Fr.2-5 40~50	Fr.2-6 50~60	Fr.2-7 60~70	Fr.2-8 70~80	Fr.2-9 80~90	Fr.2-10 90~100	Fr.2-11 100~110	Fr.2-12 110~120	Fr.2-13~20 120~200
PCDDs	TeCDDs	1, 3, 6, 8-TeCDD		95.2	3.7	1.1									
		1, 3, 7, 9-TeCDD		92.9	5.7	1.4									
		1, 2, 8, 9-TeCDD		82.4	15.4	2.1									
PCDFs	PeCDDs	1, 2, 4, 7, 9-PeCDD		86.7	11.8	1.6									
		1, 2, 3, 8, 9-PeCDD		39.7	52.7	7.6									
HxCDDs		1, 2, 4, 6, 7, 9-HxCDD		61.5	33.4	5.1									
		1, 2, 3, 4, 6, 7-HxCDD		25.9	62.5	11.7									
HpCDDs		1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-HpCDD		3.0	57.3	29.8	5.5	3.6	0.8						
		1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD			36.8	46.4	9.3	5.9	1.7						
OCDFs	OCDDs	OCDD			3.0	21.4	24.4	22.1	7.2	7.9	4.6	4.3	2.0	1.6	
	TeCDFs	1, 3, 6, 8-TeCDF			92.8	4.9	1.4	0.5	0.3						
		1, 2, 8, 9-TeCDF			62.7	30.6	5.1	1.0	0.6						
PCDFs	PeCDFs	1, 3, 4, 6, 8-PeCDF			82.7	15.0	2.3								
		1, 2, 3, 8, 9-PeCDF			14.5	67.8	14.1	2.5	0.9						
		1, 2, 3, 4, 6, 8-HxCDF			34.6	52.6	10.0	1.7	1.1						
Co-PCBs	HxCDFs	1, 2, 3, 4, 8, 9-HxCDF			7.6	65.9	20.5	4.2	1.9						
	HpCDFs	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF				23.2	46.8	14.4	10.1	2.5	2.9				
OCDFs	OCDFs	OCDF				2.4	17.2	19.9	23.1	8.2	13.3	5.9	4.0	2.6	
	3, 4, 4', 5	TeCB#81*				97.0	1.8	0.9	0.3						
	3, 3', 4, 4'	TeCB#77*				97.3	1.8	0.7	0.3						
Co-PCBs	PeCB#126*	PeCB#126*				97.4	1.8	0.8							
	3, 3', 4, 4', 5, 5'	HxCB#169*				97.9	1.5	0.7							

\*ノンオルト体

件では分画できなかった。

## おわりに

アルミナカラム、活性炭カラムによるダイオキシン類及びコプラナーPCBの分画条件を検討した。両者の分画については高菅ら<sup>4,5)</sup>はHPLCによるClean-upが効果的であると報告している。今回の検討ではアルミナカラム、活性炭カラムにより、ダイオキシン類及びノンオルトコプラナーPCBとモノオルトコプラナーPCBの分離が可能となり、GC-MS分析における、PeCDDsに対するHxCBsの妨害、HxCDDsに対するHpCBsの妨害が排除できた。しかし、ダイオキシン類と全コプラナーPCBの分離はできず、この点についてはさらに検討が必要である。

## まとめ

ダイオキシン類、コプラナーPCBの分析にあたり、シリカゲルカラム、多層シリカゲルカラムによるClean-up条件、アルミナカラム、活性炭カラムを使った両者の分画条件を検討した。その結果、以下の条件においてダイオキシン類及びノンオルトコプラナーPCBとモノオルトコプラナーPCBの分離が可能であった。

- シリカゲルカラム、多層シリカゲルカラムによるClean-upでは、溶出条件はシリカゲルカラム：ヘキサン100ml、多層シリカゲルカラム：ヘキサン200mlとする。
- アルミナカラムでは、第一画分としてヘキサン30mlを溶出の後、第二画分としてヘキサン70mlを溶出し、モノオルトコプラナーPCB含む試料として保存する。第三画分としてジクロロメタン(50vol%)含むヘキサン溶液50mlを溶出し、次の活性炭カラム用の試料

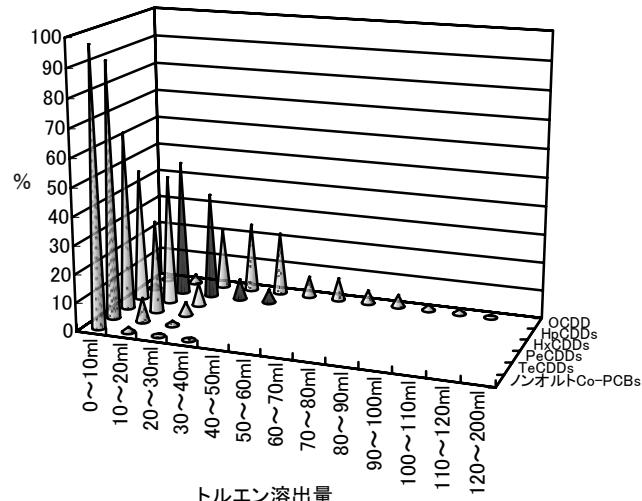


図5 活性炭カラム分画試験溶出パターン

とする。

- 活性炭カラムでは、第一画分でジクロロメタン(25vol%)含むヘキサン溶液30mlを流し、アルミナカラムの第二画分と合わせてモノオルトコプラナーPCB測定用試料とする。
- 第二画分でトルエン200mlを溶出し、ダイオキシン類及びノンオルトコプラナーPCB測定用試料とする。

## 文献

- 高菅卓三ほか：環境化学, 2, 599-613 (1992)
- 加藤みか、浦野紘平ほか：第10回環境化学討論会講演要旨集, 410-411 (2001)
- Smith L : Anal. Chem, 53, 2152-2154 (1981)
- 高菅卓三ほか：第3回環境化学討論会講演要旨集, 512-513 (1994)
- 高菅卓三ほか：環境化学, 5, 647-675 (1995)