

ダイオキシン類とコプラナー PCB の分画条件の検討 (第 2 報)

福田直大 水口定臣 進藤三幸

Examination of the Fractional Conditions separating PCDDs, PCDFs from Coplanar-PCBs (Part. II)

Naohiro FUKUDA, Sadaomi MINAKUCHI, Kazuyuki SHINDO

The fractional conditions of PCDDs, PCDFs and coplanar-PCBs using three kinds of alumina column and the activated carbon column were examined. As the result, PCDDs, PCDFs and non ortho coplanar-PCBs were separated from mono ortho coplanar-PCBs by silica gel column treatment and the fractionation of activated carbon column following it. Consequently, the fractionation of alumina column was able to be omitted. However, toluene remained in the solution of silica gel column treatment greatly influenced on the fractional pattern in case of the activated carbon column.

Keyword: PCDDs, PCDFs, Coplanar-PCBs, Alumina column, Activated carbon column

はじめに

前報¹⁾では、アルミナカラム、活性炭カラムを用いたダイオキシン類及びノンオルトコプラナー PCB の画分とモノオルトコプラナー PCB の画分を分離する条件を検討し、活性炭カラムにおける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 の分画条件を報告した。

今回は、新たに 3 種類のアルミナを用いてダイオキシン類とコプラナー PCB の分画試験を継続し、分画条件を検討した。また、活性炭カラムによる分画での一般 PCB の分画条件について検討を加えるとともに、実試料における活性炭カラム分画の溶存トルエンの影響についても検討し、若干の知見を得たので報告する。

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 または flyash 抽出液を、PCBs は Wellington 製 BP-MS 及びサンプリングスパイクで使用している MBP-79 を用いた。

2. 実験方法

1) アルミナカラム分画試験

カラムの充てん方法は JIS K 0311, 0312 に準じて行い、以下の 3 種のアルミナを 130°C で 18 時間加熱して活性化

したものの 10 g を使用し分画試験を行った。

溶出条件は第一画分でヘキサン 200 ml を流し、第二画分でジクロロメタン (50vol%) 含むヘキサン溶液 30 ml を流した。

- ・ 活性アルミナ (和光純薬工業社製, 300mesh)
- ・ Alumina B Activity I (ICN 社製)
- ・ Alumina B Super I for Dioxin Analysis (ICN 社製)

2) 活性炭カラムの分画条件の再検討

活性炭 1 g を口径 10mm, 長さ 150mm のカラムに乾式充てんし、300 μ l のヘキサン溶液に溶かした標準試料をパスツールピペットで活性炭カラムに添加し、200 μ l のヘキサンで 3 回洗い込みした後 30 分以上放置し、分画試験を行った。溶出条件は第一画分でヘキサン 20 ml を流し、第二画分でジクロロメタン (25vol%) 含むヘキサン溶液 50 ml を流し、第三画分でトルエン 100 ml を流した。

3) 活性炭カラム分画条件変動確認試験

実試料において、一部のモノオルトコプラナー PCB の回収率が悪くなることがあり、原因として試料中に残存するトルエンの影響が考えられた。このため、活性炭カラムに添加する 300 μ l の溶液中のヘキサンとトルエンの存在割合を変えて分画条件の変動確認試験を行い、分画に与える溶存トルエンの影響を検討した。カラムの充てんは 2) と同様に行った。溶出条件は第一画分でヘキサン 100 ml を流し (40 ml までは 5 ml ずつ分取、それ以降

は 10 ml ずつ分取), 第二画分でトルエン 100 ml を流した。

- 条件Ⅰ: トルエン 300 μ l
- 条件Ⅱ: トルエン 100 μ l + ヘキサン 200 μ l
- 条件Ⅲ: トルエン 10 μ l + ヘキサン 290 μ l
- 条件Ⅳ: ヘキサン 300 μ l

3. 装置及び測定条件

使用した装置及び測定条件を以下に示す。

1) アルミナカラム分画試験

使用機器: Micromass 社 Autospec NTS
(SIM 測定)

カラム: SP-2331 (スペルコ製)
長さ 60m, 内径 250 μ m, 膜厚 0.20 μ m

注入方法: スプリットレス

注入温度: 250 $^{\circ}$ C

オープン: 100 $^{\circ}$ C (1min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C \rightarrow
2 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C (36min)

イオン源温度: 250 $^{\circ}$ C

イオン化エネルギー: 35eV

イオン化電流: 0.5mA

流速: 1.5 ml/min

2) 活性炭カラム分画試験

使用機器: 日本電子 Automass Sun200 (スキャン測定)

カラム: DB-5MS (J & W 製)
長さ 60m, 内径 250 μ m, 膜厚 0.25 μ m
DB-5 (J & W 製)
長さ 60m, 内径 320 μ m, 膜厚 0.25 μ m

注入方法: パルスドスプリットレス

注入温度: 270 $^{\circ}$ C

オープン: 100 $^{\circ}$ C (2min) \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C (1min)
 \rightarrow 4 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 270 $^{\circ}$ C (30min)

イオン源温度: 220 $^{\circ}$ C

イオン化エネルギー: 70eV

フォトマル電圧: 700V

流速: 1 ml/min

結果及び考察

1. アルミナカラム分画試験

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²⁾もあることから, 前回同様, 使用の都度活性化することとした。

3 種類のアルミナを用いた分画試験の結果を表 1 ~ 3 に示した。表には, 第一画分としてヘキサン 200 ml を流し, 第二画分でジクロロメタン (50vol%) 含むヘキサン溶液 30 ml を流したときのそれぞれのアルミナカラムにおける 4 ~ 7 塩素 PCB および 1,3,6,8 - TeCDF の分画試験結果を同族体ごとの溶出順に示した。これらの表において, 複合ピークの # 123 と # 110 は最初の溶出が # 123 で, 後が # 110 である。ここでは, ダイオキシン類は最も早く溶出してくる 1,3,6,8 - TeCDF のみ示し

た。

これらの結果から, 3 種類のアルミナでは和光純薬工業社製の活性アルミナと ICN 社の Activity I がほぼ同じ保持能力で, 続いて ICN 社の Super I の順であった。いずれのアルミナも, 溶出してくる異性体の順序はほぼ同じであり, 吸着力の違いにより溶出に差が生じたものと思われる。また ICN 社の Activity I, Super I では活性度の高い Super I の方が逆に保持能力が弱い結果となったが, この点についてはさらに検討を要する。結果として, 3 種類いずれのアルミナも一般 PCB, モノオルトコプラナー PCB, ノンオルトコプラナー PCB, ダイオキシン類を分画することはできなかった。

2. 活性炭カラムの分画条件の再検討

今回は, 第一画分でヘキサンによる一般 PCB の前捨でと, 第二画分, 第三画分でモノオルトコプラナー PCB とノンオルトコプラナー PCB を分画する条件を検討した。表 4 に第一画分でヘキサン 20 ml を流し, 第二画分でジクロロメタン (25vol%) 含むヘキサン溶液 50 ml, 第三画分でトルエン 100 ml を流したときの分画試験結果を中野ら³⁾の例にならいう同族体ごとの溶出順に示した。この表に示すように, 第一画分のヘキサン 20 ml で一般 PCB がある程度除去できることが分かる。また, 第二画分のジクロロメタン (25vol%) 含むヘキサン溶液 30 ml でモノオルトコプラナー PCB は全て溶出し, ノンオ

表 4 活性炭カラム分画試験結果

(カラム: DB-5MS, DB-5) (単位: %)

	IUPAC No.	ヘキサン		ジクロロメタン(25vol%)含むヘキサン					トルエン 100ml
		Fr.1-1 0~10	Fr.1-2 10~20	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	
TeCBs	#54	100.00							
	#52	87.54	4.69	7.77					
	#49	89.04	3.94	7.02					
	#44	84.12	8.04	7.84					
	#74		4.71	94.73	0.56				
	#70		1.03	98.14	0.83				
	#79					7.13	30.21	37.51	25.16
	#81non						3.39	20.66	75.95
	#77non							2.17	97.83
	PeCBs	#104	98.11		1.89				
#95		90.76	3.94	5.30					
#101		85.43	6.67	7.91					
#99		79.32	9.64	11.04					
#119		80.32	11.59	8.09					
#87		69.57	20.36	10.08					
#110		26.65	52.26	21.09					
#123mono				99.16	0.84				
#118mono				98.61	1.04	0.35			
#114mono				99.13	0.87				
HxCBs	#155	98.33	0.61	1.06					
	#151	93.62	2.45	3.93					
	#149	90.63	3.75	5.61					
	#153	80.24	11.15	8.61					
	#168	80.19	12.51	7.31					
	#138	23.49	16.21	60.30					
	#158	41.63	41.75	16.62					
	#128		67.74	32.26					
	#167mono			97.83	2.17				
	#156mono			98.89	1.11				
HpCBs	#157mono			97.96	2.04				
	#169non							100.00	
	#188	97.55	0.69	1.76					
	#178	94.27	2.10	3.63					
	#187	94.52	1.84	3.65					
	#183	93.01	2.70	4.30					
	#177	91.71	3.92	4.37					
	#171	89.75	5.12	5.13					
	#180di	68.11	21.05	10.84					
	#191	42.82	41.40	15.78					
#170di	23.29	52.64	24.07						
			98.05	1.95					

※nonはノンオルトコプラナーPCB, monoはモノオルトコプラナーPCB, diはジオルトコプラナーPCB

表7 活性炭カラムにおける分画条件変動確認結果(トルエン 10 μ l +ヘキサン 290 μ l)カラム:DB-5MS (単位:%)

	IUPAC No.	ヘキサン														トルエン 100ml		
		Fr.1 0~5	Fr.2 5~10	Fr.3 10~15	Fr.4 15~20	Fr.5 20~25	Fr.6 25~30	Fr.7 30~35	Fr.8 35~40	Fr.9 40~50	Fr.10 50~60	Fr.11 60~70	Fr.12 70~80	Fr.13 80~90	Fr.14 90~100			
TeCBs	#54	75.7	21.7	1.1	0.4	0.3	0.3										0.4	
	#52	58.7	32.5	3.1	1.3	0.9	0.7	0.5	0.1	0.6							1.5	
	#49	63.3	30.2	2.9	1.1	0.6	0.4	0.3	0.2								1.1	
	#44	25.9	57.8	9.4	2.3	1.1	0.8	0.6	0.1	0.7							1.5	
	#74		0.6	1.2	3.0	8.1	16.1	17.4	5.9	27.7	5.3	3.7	2.0	1.4	0.7		7.0	
	#70			0.3	0.7	2.0	5.9	11.3	5.8	35.6	9.6	7.7	4.4	3.0	1.4		12.3	
	#79																100.0	
	#81non																100.0	
	#77non																	100.0
	#104	96.6	1.8	0.5	0.3	0.2	0.2											0.5
PeCBs	#95	63.9	30.5	2.5	0.9	0.5	0.4	0.4									0.8	
	#101	51.0	38.9	4.9	1.4	0.9	0.6	0.4	0.2	0.7							1.1	
	#99	51.9	38.4	4.8	1.4	0.7	0.6	0.4	0.1	0.4							1.2	
	#119	33.7	49.2	10.2	2.5	1.1	0.8	0.5	0.2	0.6							1.2	
	#87	10.9	54.6	22.1	5.2	2.3	1.2	0.8	0.3	1.1							1.6	
	#110	1.0	16.3	37.5	21.9	10.1	4.9	2.4	0.8	2.2	0.6						2.3	
	#123mono						0.3	1.4	2.4	20.4	18.5	12.7	9.4	7.6	3.4		23.9	
	#118mono							0.5	0.9	11.7	12.4	12.5	10.5	9.2	4.5		37.7	
	#114mono			0.1	0.3	1.1	5.0	11.1	7.6	34.9	16.2	6.8	3.9	2.8	0.8		9.3	
	#105mono									0.6	2.9	5.6	8.0	10.7	5.4		66.8	
#126non																	100.0	
HxCBs	#155	99.0	0.7	0.2													0.8	
	#151	89.6	7.6	1.0	0.5	0.5											0.9	
	#149	65.6	28.9	2.6	0.7	0.6	0.4	0.3									1.2	
	#153/#168	34.4	48.6	10.0	2.2	1.2	0.8	0.5	0.2	0.6	0.3						1.2	
	#138	4.0	37.4	36.1	9.8	4.7	2.3	1.2	0.6	1.5	0.6						1.8	
	#158	5.3	30.5	34.2	13.5	6.5	3.2	1.8	0.7	1.7	0.5						2.1	
	#128		3.3	24.2	28.6	19.2	10.4	5.4	1.9	3.7	0.9						2.4	
	#167mono								0.4	7.5	12.2	11.0	10.0	9.2	4.4		45.2	
	#156mono								0.2	3.1	7.1	8.2	9.1	9.9	5.3		57.0	
	#157mono										1.4	2.5	4.5	6.8	4.3		80.6	
#169non																	100.0	
HpCBs	#188	99.1	0.8	0.2													0.7	
	#178	93.8	4.1	0.9	0.3	0.2											0.5	
	#187	90.6	6.9	1.0	0.4	0.4	0.2										0.9	
	#183	85.6	11.2	1.2	0.4	0.5	0.2										0.7	
	#177	61.3	33.9	2.5	0.9	0.4	0.4										1.3	
	#171	50.6	41.5	4.3	0.9	0.6	0.5	0.4									1.7	
	#180di	14.6	52.5	20.3	4.7	2.1	1.2	0.8	0.3	1.2	0.5						2.0	
	#191	5.3	33.0	34.7	12.3	5.2	2.9	1.7	0.5	1.8	0.7						2.1	
	#170di	0.6	12.8	37.3	22.0	12.0	6.0	2.8	0.9	2.6	1.0						2.8	
	#189mono									2.8	6.7	7.3	8.1	8.4	5.0		61.8	

※nonはノンオルトコプラナーPCB, monoはモノオルトコプラナーPCB, diはジオルトコプラナーPCB

表8 活性炭カラムにおける分画条件変動確認試験結果(トルエン 0 +ヘキサン 300 μ l)カラム:DB-5MS (単位:%)

	IUPAC No.	ヘキサン														トルエン 100ml		
		Fr.1 0~5	Fr.2 5~10	Fr.3 10~15	Fr.4 15~20	Fr.5 20~25	Fr.6 25~30	Fr.7 30~35	Fr.8 35~40	Fr.9 40~50	Fr.10 50~60	Fr.11 60~70	Fr.12 70~80	Fr.13 80~90	Fr.14 90~100			
TeCBs	#54	55.4	39.4	2.0	0.7	0.6	0.4	0.4	0.3								0.8	
	#52	24.8	55.6	9.2	2.3	1.9	1.1	1.0	0.6	0.9							2.7	
	#49	25.6	56.4	8.7	2.1	1.6	1.0	0.7	0.5	0.8							2.6	
	#44	3.8	62.4	18.8	4.8	2.8	1.5	1.2	0.8	1.1							2.8	
	#74				0.3	4.6	12.3	17.9	11.5	20.5	11.4	4.7	3.0	2.2	1.0		10.6	
	#70					0.7	4.9	12.1	10.2	22.8	15.3	6.9	5.1	3.7	1.9		16.3	
	#79																	100.0
	#81non																	100.0
	#77non																	100.0
	#104	92.2	4.7	0.9	0.5	0.4	0.4											0.9
PeCBs	#95	31.6	54.9	6.5	1.6	1.0	0.9	0.7	0.4	0.6							1.7	
	#101	14.0	61.4	13.3	3.2	1.8	1.3	0.9	0.6	0.6							2.8	
	#99	12.4	63.5	13.6	3.1	1.9	1.1	1.0	0.4	0.7							2.4	
	#119	2.6	58.9	21.9	5.8	3.1	1.8	1.1	0.7	0.9	0.5						2.9	
	#87	0.5	43.5	30.4	9.2	5.3	3.5	1.8	0.9	1.0	0.6						3.3	
	#110		4.3	31.3	20.8	14.3	8.8	7.3	3.6	3.2	1.2	0.5	0.4				4.4	
	#123mono							2.1	4.0	12.7	18.1	12.2	9.0	6.3	3.1		32.4	
	#118mono							0.6	1.5	6.7	13.1	11.9	9.9	7.3	4.0		45.0	
	#114mono					0.6	4.7	12.6	11.8	22.8	16.4	6.5	4.8	3.6	1.2		15.1	
	#105mono									0.8	3.2	4.4	7.1	7.9	4.8		71.8	
#126non																	100.0	
HxCBs	#155	96.9	1.4	0.6													1.1	
	#151	70.4	23.3	2.5	0.6	0.8	0.0	0.6									1.8	
	#149	32.7	54.8	6.8	1.7	1.0	0.8	0.8									1.4	
	#153/#168	3.8	60.8	20.3	4.8	3.2	1.6	1.1	0.7	0.8							2.9	
	#138	21.0	39.0	12.5	9.5	5.8	4.3	2.1	1.7	0.9							3.3	
	#158		13.0	38.5	17.7	9.9	6.6	4.6	2.2	2.3	0.7						4.6	
	#128		0.3	16.0	25.3	18.3	11.7	9.9	5.5	6.1	1.7						5.2	
	#167mono								0.7	5.1	8.8	9.1	10.2	7.6	4.0		54.6	
	#156mono								0.3	2.5	5.8	7.5	9.3	7.5	4.2		62.9	
	#157mono										1.1	2.8	4.1	5.4	4.1		82.6	
#169non																	100.0	
HpCBs	#188	97.1	1.5	0.4													1.0	
	#178	80.5	15.5	1.6	0.6												1.9	
	#187	70.3	23.2	2.4	0.9	0.8	0.5										1.9	
	#183	57.6	34.5	3.0	1.1	0.7	0.8										2.3	
	#177	27.8	59.6	7.2	1.6	0.7	1.0	0.7									1.4	
	#171	16.7	66.4	10.8	2.0	0.7	0.8	0.6									2.0	
	#180di	0.7	46.3	29.1	8.1	5.2	3.2	1.8	0.8	0.9							3.9	
	#191		15.5	39.9	15.7	8.8	6.8	4.5	2.1	1.6	0.8						4.3	
	#170di		3.7	30.3	21.4	13.8	9.2	7.5	3.9	3.3	1.2	0.7					5.1	
	#189mono									1.9	5.0	6.7	7.8	6.9	4.6		67.1	

※nonはノンオルトコプラナーPCB, monoはモノオルトコプラナーPCB, diはジオルトコプラナーPCB

ルトコプラナー PCB との分画は可能であった。活性炭カラムを用いた分画条件の検討については増崎⁴⁾らも今回の実験とほぼ同様の検討を行っており、今回の結果もそれを裏付けるものとなった。また、高菅らの報告⁵⁾と同様に偏平構造の PCB ほど溶出が遅くなっている結果となり、サンプリングスパイクで使用している # 79 が Fr.2-3 で 7.1% 溶出し、モノオルトコプラナー PCB より遅く溶出していた。このため、第二画分の条件を 25 ml にし、確認実験を行ったところ、モノオルトコプラナー PCB と # 79 を完全に分離することができた。なお、ダイオキシン類についてはノンオルトコプラナー PCB と同様、第三画分でトルエン 200 ml を流すことにより回収が可能であった。

今回の検討では、活性炭カラムの第一画分でヘキサン 20 ml を前捨てすることにより、ある程度一般 PCB などの除去が可能であった。このことは、前処理過程におけるアルミナカラムを省略してのクリーンアップの可能性を示唆するものである。実際に、環境大気、土壌、底質、排ガス、水質などのサンプルで確認したところ、二重収束 MS においてロックマスの落ち込み等は起こらず、良好な分析結果を得ている。

3. 活性炭カラム分画条件変動確認試験

前節での検討結果をもとに、アルミナカラムを省略して実験を行ったところ、底質等のサンプルでモノオルトコプラナー PCB の # 114 等の回収率が悪くなるがあった。この原因として、抽出時に用いたトルエンがシリカゲル処理後の濃縮液にも存在し、活性炭カラムでの分画に影響していることが推察された。このため、活性炭カラムへのトルエンの添加を 4 段階に設定し実験を行った。結果を表 5～8 に示す。これらの結果から分かるように、活性炭カラムへの添加溶液中にトルエンが存在すると第一画分のヘキサン溶液においてもモノオルトコプラナー PCB の溶出がみられ、分画条件に大きく影響することが分かる。図 1 に示すように、特にコプラナー PCB において最も早く溶出する # 114 について、影響が許容されるトルエン量としては、10 μ l 前後と考えた。いずれにしても、活性炭カラム分画においては、添加する濃縮液中の溶存トルエンについて十分配慮する必要がある。

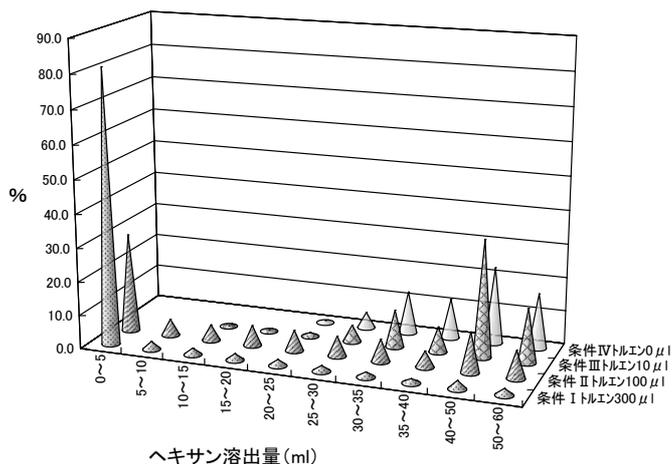


図 1 トルエン存在下における # 114 溶出パターンの相違

まとめ

アルミナカラム、活性炭カラムを用いたダイオキシン類とコプラナー PCB の分画条件、前処理条件を検討した。この結果、硫酸処理、シリカゲルカラムに続く活性炭カラムの分画条件の検討により、ダイオキシン類及びノンオルトコプラナー PCB のモノオルトコプラナー PCB との分離、さらには第一画分での一般 PCB の排除が可能となり、アルミナカラムを省略することができた。本法では、GC-MS 分析における、一般 PCB の妨害が排除できたが、活性炭カラムにおけるシリカゲル後の濃縮液中のトルエンを十分除去する必要性が明らかとなった。

文献

- 1) 福田直大他：愛媛衛環研年報，3，87 - 91
- 2) 加藤みか，浦野紘平他：第 10 回環境化学討論会講演要旨集，410 - 411 (2001)
- 3) 中野武他：第 10 回環境化学討論会講演要旨集，572 - 573 (2001)
- 4) 増崎優子他：第 11 回環境化学討論会講演要旨集，288 - 289 (2002)
- 5) 高菅卓三他：環境化学，5，647 - 675 (1995)