

# ダイオキシン類前処理における簡易カートリッジカラムの利用について

半野 勝正 吉澤 正 石渡 康尊 田中 崇\* 依田 彦太郎 原 雄

(\*: 現千葉支庁)

## 1 はじめに

環境試料中のダイオキシン類を精度良く分析するためには、きちんとした前処理が必要である。しかしながら、現行の公定法に記載されているクリーンアップ法は煩雑であり時間と使用溶媒量が多く、分析者はもとより地球環境にとっても好ましくない状況である。筆者らは、市販されている充填済み多層シリカカラムと Co-PCBs 分画用活性炭充填カラムを直列に連結して、前処理の短時間・省溶媒化について検討したので報告する。

## 2 試薬等及び検討方法

### 2.1 試薬等

公定法で調製する多層カラムの代用として Supelco 製スペルクリン(4層式, 10%AgNO<sub>3</sub>-silica (1g) / silica (0.2g) / 44% $\text{H}_2\text{SO}_4$ -silica (3g) / silica (0.2g) . 12ml PP tube)を、Co-PCBs 分画用活性炭充填カラムの代用として Supelco 製 Carboxen 1000 (200mg)又は Carboxen 1016 (200mg)を直列に連結して使用した。(図1)

### 2.2 試料の作成

試料は2001年に県内ごみ焼却施設で採取したフライアッシュ(1~4ng-TEQ/g)のトルエン粗抽出液(20ml定容)から4ml(1/5容)分取し、ロータリーエバポレーターで1ml程度まで濃縮した。ノナン1mlを添加しトルエンを完全に除去し、スピッツ管に移し窒素により0.5mlまで濃縮し試料とした。

### 2.3 検討方法

カラムは図1に示すように多層シリカカラムと Carboxen 1000 (200mg)又は Carboxen 1016 (200mg)を直列に接続して、その上に溶媒リザーバーを乗せ、n-ヘキサン50mlでコンディショニングした後、2.2で示した試料を負荷しn-ヘキサン50mlを流し溶出液を捕集する(Fraction 1)1、次に10%ジクロロメタン/n-ヘキサン40mlを流し溶出液を捕集する(Fraction 2)。更に、Carboxen 1000 (200mg)又は Carboxen 1016 (200mg)をはずし、ノナン型アッシャーを用いて逆向きにリザーバーに取付、トルエン

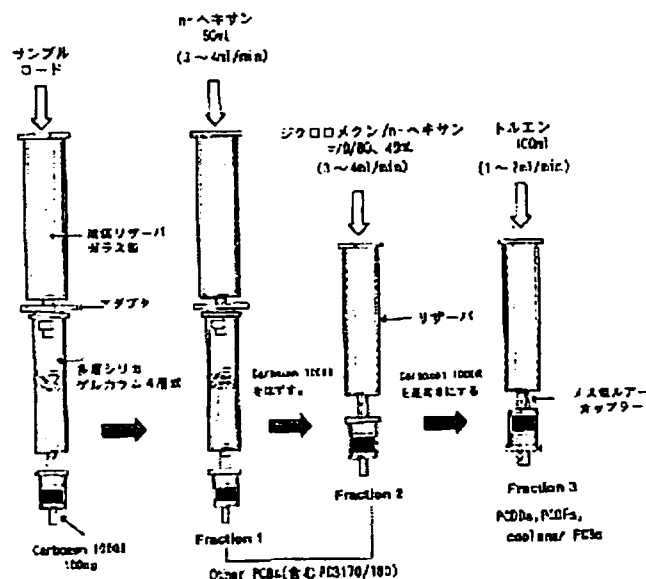


図1 カートリッジカラムによる精製・分画方法

100mlで溶出させ捕集する(Fraction3)。

上記Fraction1~Fraction3の試料を100ulまで濃縮しGC/MSで測定した。

## 3 結果

PCDD/FsはCarboxen1000・1016ともすべてFr3に溶出していた。しかし、Carboxen1000はダイオキシン類に対する吸着力が強くO8CDD/Fの回収率が低くなる傾向が見られ50%を切るものもあった。

次に、Co-PCBsについての測定結果を表1に示す。Carboxen1000はダイオキシン類に対する強い吸着力のためT4CBs~H7CBsすべてFr3に溶出していた。回収率に関しては良好(80~100%)であった。

Carboxen1016はミクロアを排除した活性炭のためダイオキシン類に対する強い吸着力はCarboxen1000より弱い。そのためノナン Co-PCBs 以外はFr1・2に溶出し、ノナンのCo-PCBsはFr3に溶出していた。回収率に関しては良好(80~100%)であった。

## 4 まとめ

市販のカートリッジカラムと活性炭カラムを使用

表1 CarboxenによるコプラナPCBの分画結果

Superclean	Isomer	Fr1 Hex 50ml ↓	Fr2 10% DCM/Hex40ml ↓	Fr3 Toluen100ml ↑	Total
+ Carboxen-1000	T4CBs	0.6	0.3	99.1	100.0
	#77	0.6	0.3	99.0	100.0
	#81	0.7	0.2	99.1	100.0
	P5CBs	1.0	0.9	98.1	100.0
	#105	0.3	1.4	98.3	100.0
	#114	0.6	1.8	97.6	100.0
	#118	2.3	0.6	97.1	100.0
	#123	1.1	0.5	98.5	100.0
	#126	0.9	0.2	98.9	100.0
	H6CBs	0.0	0.0	100.0	100.0
	#156	0.0	0.0	100.0	100.0
	#157	0.0	0.0	100.0	100.0
	#167	0.0	0.0	100.0	100.0
	#169	0.0	0.0	100.0	100.0
	H7CBs	0.0	0.0	100.0	100.0
	#170	0.0	0.0	100.0	100.0
	#180	0.0	0.0	100.0	100.0
	#189	0.0	0.0	100.0	100.0
Superclean	Isomer	Fr1 Hex 50ml ↓	Fr2 10% DCM/Hex40ml ↓	Fr3 Toluen100ml ↑	Total
+ Carboxen-1016	T4CBs	0.5	0.0	99.5	100.0
	#77	0.7	0.0	99.3	100.0
	#81	0.3	0.0	99.7	100.0
	P5CBs	73.2	0.0	26.8	100.0
	#105	100.0	0.0	0.0	100.0
	#114	100.0	0.0	0.0	100.0
	#118	100.0	0.0	0.0	100.0
	#123	100.0	0.0	0.0	100.0
	#126	0.0	0.0	100.0	100.0
	H6CBs	60.7	7.1	32.2	100.0
	#156	86.5	9.8	3.8	100.0
	#157	80.4	13.4	6.2	100.0
	#167	89.7	7.0	3.3	100.0
	#169	0.0	0.0	100.0	100.0
	H7CBs	100.0	0.0	0.0	100.0
	#170	100.0	0.0	0.0	100.0
	#180	100.0	0.0	0.0	100.0
	#189	100.0	0.0	0.0	100.0

して前処理の短時間・省溶媒化について検討した。使用溶媒量は240mlで、従来法(約700ml)の3分の1量であり所要時間も同じく3分の1に短縮できる。Carboxen1000については、ダイオキシン類に対する強い吸着力のため高塩素側のPCDD/Fsの回収率が悪くなる欠点があるが、PCDD/FsからCo-PCBsすべてがFr3に溶出するので前処理の更なる迅速化が期待できる利点もある。

Carboxen1016は、ダイオキシン類に対しての吸着力がCarboxen1000より弱いとため高塩素側のPCDD/Fsの回収率が悪くなる欠点は少ないが、ソルベ以外のCo-PCBsがFr1にほとんど溶出してしまいFr1とFr2を一緒にして測定しなくてはならない、またFr1に出てくる着色物

質等とも分離できないという欠点がある。

多層リガムは試薬量が少なく、多環芳香族が多い試料(灰・土壌・底質試料等)では処理しきれないものがみられた。また、カートリッジの材質によるものかわからないが、窒素パージによる最終液濃縮後の液中に固形物が見られるものもあった。これらは今後の検討課題である。

参考文献

- 1) 松村千里, 中野武ら: ダイオキシン類前処理操作の簡素化, 第8回環境化学討論会, 202-203(1999)