

## 各種キャピラリーカラムによるダイオキシン類分析の検討

本多 隆・植野 康成・馬場 強三・益田 宣弘

## Analysis of Dioxins by Using Various GC Columns

Takashi HONDA, Yasunari UENO, Tsuyomi BABA and Nobuhiro MASUDA

According to Japanese Industrial Standard(JIS) method and others, Tetra-Hexa CDDs/CDFs are determined on the strong polarity capillary column such as SP-2331 by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry(HRGC/HRMS). In this case, the separation of 1,2,3,7,8-PeCDF and 1,2,3,4,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF and 1,2,3,4,7,9-HxCDF are impossible. Also, the peak of 1,2,3,7,8,9-HxCDF is influenced by the fragment ion peak of 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF by GC condition.

As compared with the separability of Tetra-Hexa CDDs/CDFs congeners by using Rtx-2330 and other strong polarity capillary columns, it was found that the Rtx-2330 column is superior to others, because the separation of 1,2,3,7,8-PeCDF and 1,2,3,4,8-PeCDF is possible, the separation of 2,3,7,8-TeCDF and 2,3,4,8-TeCDF is superior to others, and the influence of the fragment ion peak of 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF upon the peak of 1,2,3,7,8,9-HxCDF is very little.

Key words: Strong polarity capillary column, Dioxins, Rtx-2330, 1,2,3,7,8-PeCDF

キーワード: 高極性キャピラリーカラム, ダイオキシン類, Rtx-2330, 1,2,3,7,8-PeCDF

## はじめに

ダイオキシン類の高分解能ガスクロマトグラフ-質量分析(HRGC/HRMS分析)において, Tetra~Hexa CDDs/CDFs(4~6塩素化体のPCDDs及びPCDFs)は異性体数が多く, TEFが規定されている異性体を出るだけ単一ピークに分離するために, 分離能に優れているSP-2331(Supelco社製)等の高極性キャピラリーカラムを使用する機会が多い<sup>1~5)</sup>。ところが, このSP-2331で測定した場合においても, PeCDFの1,2,3,7,8-体と1,2,3,4,8-体のピーク及びHxCDFの1,2,3,4,7,8-体と1,2,3,4,7,9-体のピークは分離が不可能であり, GC条件によっては, 1,2,3,7,8,9-HxCDFのピークは1,2,3,4,6,7,8-HpCDFの脱塩素によるフラグメントイオンピークの影響を受けることもある。

今回, SP-2331及びこれと同等液相の高極性カラムであるRtx-2330(Restek社製), CP-Sil88(Varian社製)によるPCDDs/DFsの測定条件を検討し, 各カラムの分離能及び定量値の比較を行った。

その結果, 3種類の高極性カラムの中で, Rtx-2330は, SP-2331と同等以上の良好なピーク分離能があることがわかった。

また, 1,2,3,7,8-体と1,2,3,4,8-体のPeCDFのピーク

はBPX-DXN(関東化学社製)及びRH-12ms(Inventx社製)によりそれぞれ単一ピークに分離でき<sup>6)</sup>, 2,3,7,8-TeCDFについては, DB-17HT(Agilent社製)により単一ピークに分離できる<sup>7)</sup>。

さらに1,2,3,7,8,9-HxCDFのピークについては, DB-17HT及びRH-12msにより1,2,3,4,6,7,8-HpCDFのフラグメントイオンピークの影響を受けずに単一ピークとして定量することが可能である。

したがって, 今回, 特に注目する異性体については, 同一試料をBPX-DXN, RH-12ms及びDB-17HTによる測定を行い, 実測濃度比較を行った。

## 方法

GC/MS装置: HP6890 GC System PLUS / JEOL JMS-700

イオン化電流: 500 $\mu$ A

イオン化電圧: 38V

分解能: 10,000

また, 今回測定に使用したキャピラリーカラム及びそれぞれのカラムにおけるガスクロマトグラフ(GC)測定条件について, 表1にまとめた。

表 1. 各キャピラリーカラムにおける測定条件

Column	Inj.Temp.	Carrier Gas(He)	Oven.Temp.
Rtx-2330 (60m × 0.25mm × 0.10μm)	260	Constant Flow, 1.0ml/min	130 (1min) 20 /min-190 1 /min 225 3 /min 275 (5min)
SP-2331 (60m × 0.25mm × 0.20μm)	260	Constant Flow, 1.0ml/min	130 (1min) 6 /min 200 3.5 /min 260 (35min)
CP-Sil88 (60m × 0.25mm × 0.10μm)	260	Constant Flow, 1.0ml/min	100 (1.5min) 20 /min 180 3 /min 260 (35min)
BPX-DXN (60m × 0.25mm)	300	Constant Pressure, 25.4psi	130 (1min) 15 /min 210 3 /min 310 5 /min 320 (16min)
RH-12ms (60m × 0.25mm)	300	Constant Pressure, 25.4psi	130 (1min) 15 /min 210 3 /min 310 5 /min 320 (16min)
DB-17HT (60m × 0.32mm × 0.15μm)	280	Constant Flow, 1.0ml/min	130 (1min) 30 /min 200 4 /min 280 (20min)

**結果**

1. 2,3,7,8-TeCDD 及び 2,3,7,8-TeCDF の分離状況

図 1 に 3 種類のカラムによる 2,3,7,8-TeCDD 及び 2,3,7,8-TeCDF の分離状況を示した。これによると、2,3,7,8-TeCDD は SP-2331 が、2,3,7,8-TeCDF に関しては Rtx-2330 が最も分離能に優れており、CP-Sil88 による両異性体の分離能は、他のカラムと比較して劣っていることがわかった。

2. 1,2,3,7,8-PeCDF の分離状況

従来から、SP-2331 等の高極性カラムにおいては、1,2,3,7,8-PeCDF の単一ピークとしての分離が不可能であり、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,8-PeCDF の混合ピークとして定量が行われ、毒性等量が算出されている。

ところが、Rtx-2330 による GC 測定条件を検討した結果、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,8-PeCDF のピークトップが若干ずれて出現し、両者のピークは垂直切りによって分離定量することが可能であることがわかった。図 2 にそのクロマトグラムを示した。左から順に

Rtx-2330, SP-2331, CP-Sil88 で、上から順に、1,2,3,7,8-PeCDF の標準品(5pg), 1,2,3,4,8-PeCDF 標準品(5pg), 1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,8-PeCDF の等量混合標準品及び排ガス試料である。

これによると、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,8-PeCDF の分離可能なカラムは Rtx-2330 のみであり、SP-2331 及び CP-Sil88 では分離不可能であった。

3. 1,2,3,7,8,9-HxCDF への 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF のフラグメントイオンの影響

1,2,3,4,6,7,8-HpCDF のフラグメントイオンの 1,2,3,7,8,9-HxCDF への影響を比較したクロマトグラムを図 3 に示した。これは 3 種類の高極性カラムで同一排ガス試料を測定したクロマトグラムで、左から順に Rtx-2330, SP-2331, CP-Sil88 で、上から順に、HxCDFs, HpCDFs である。

この結果、SP-2331 と CP-Sil88 においては、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF のフラグメントイオンは、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF の直前に溶出するが、Rtx-2330 では、その溶出順位が逆転することがわかった。クロ

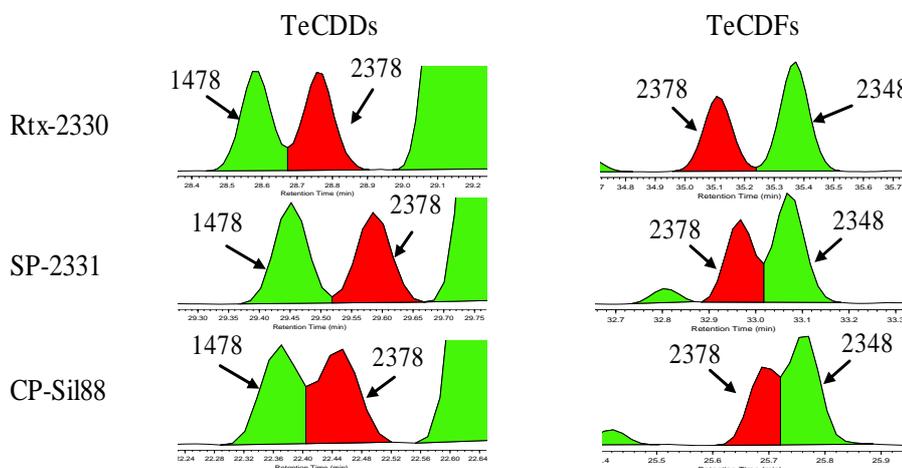


図 1. 2,3,7,8-TeCDD 及び 2,3,7,8-TeCDF の分離状況

マトグラムから判断すると、両イオンピークの溶出時間が最も離れている Rtx-2330 が、1,2,3,7,8,9-HxCDF に対する 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF のフラグメントイオンの影響は小さいものと考えられる。

4. 毒性等価係数 (TEF) 規定異性体の高極性カラムにおける分離状況

Tetra ~ Hexa CDDs/CDFs のうち、TEF が規定されている異性体の分離状況を表2にまとめた。これによ

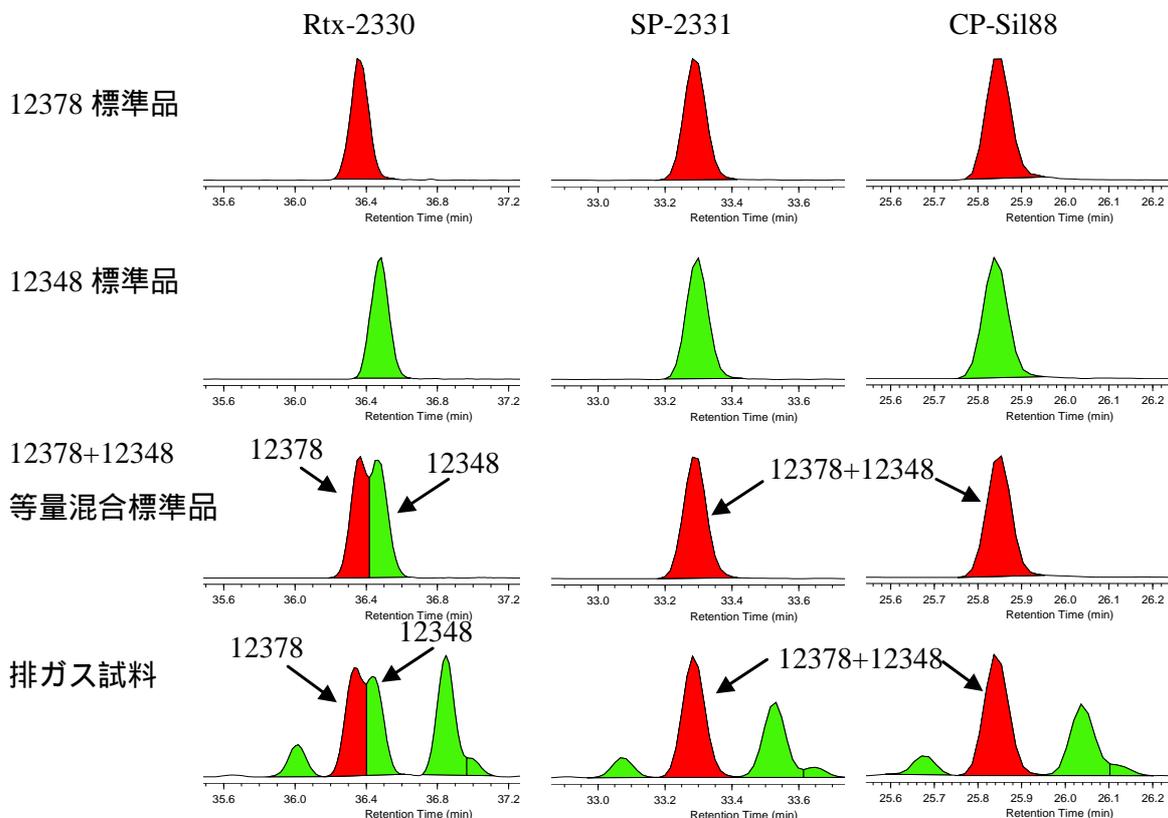


図 2 . 1,2,3,7,8-PeCDF の分離状況

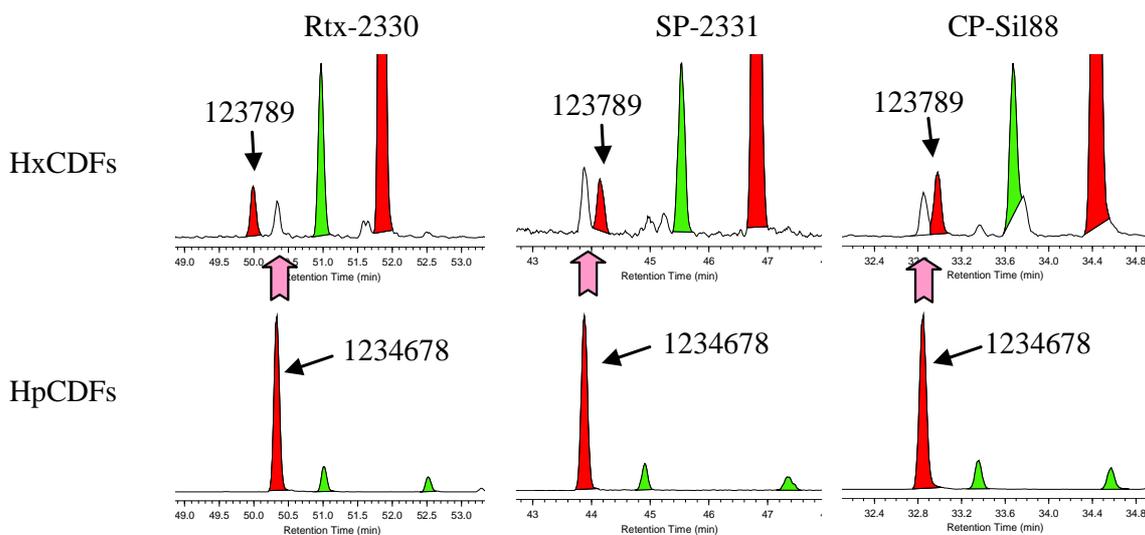


図 3 . 1,2,3,7,8,9-HxCDF への 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF のフラグメントイオンの影響

ると、総合的に判断して、Rtx-2330 が最も分離状況に優れているカラムであり、Tetra ~ Hexa CDDs/CDFs においては、1,2,3,4,7,8-HxCDF 以外の TEF 規定異性体はすべて単一ピークとして分離定量が可能であった。

5. 注目異性体実測濃度のカラム間比較

Tetra ~ Hexa CDDs/CDFs 測定時の高極性カラムの分離能を評価する際に、チェックの対象となる異性体としては、2,3,7,8-TeCDD, 2,3,7,8-TeCDF 及び 1,2,3,7,8,9-HxCDF 等がある。また、Rtx-2330 で分離可能であることがわかった 1,2,3,7,8-PeCDF 及び 1,2,3,4,8-PeCDF を加え、これら 5 種類を注目異性体とした。

注目異性体の実測濃度を、3 種類の高極性カラムとそれらを単一ピークとして分離定量可能なカラムである BPX-DXN, RH-12ms 及び DB-17HT で同じ排ガス試料の実測濃度を定量し、比較した結果を表 3 に示した。

これによると、各カラムで定量した注目異性体の実測濃度は、ほぼ同等であることがわかる。SP-2331 及び CP-Sil88 では単一ピークに分離不可能である 1,2,3,7,8-PeCDF は、Rtx-2330 では垂直切りによって分離可能であるが、1,2,3,7,8-PeCDF を単一ピークとして分離可能である BPX-DXN と RH-12ms で定量した実測濃度と比較してほぼ同等であった。

また、Rtx-2330 及び SP-2331 と比較してピーク分離能が若干劣っている CP-Sil88 での定量値は、やや高めであった。

6. 排ガス試料クロマトグラムの高極性カラム間比較

3 種類の高極性キャピラリーカラム (Rtx-2330, SP-2331 及び CP-Sil88) による同一排ガス試料の Tetra ~ Hexa CDDs/CDFs の全クロマトグラム及びそれぞれのカラムで定量した各異性体別実測濃度を比較したグラフを図 4 ~ 9 に示す。

これによると、3 種類のキャピラリーカラムにおける各異性体の実測濃度は、ほぼ同等であり、ピーク分離能に関しても、多少の相違はみられるが、異性体の溶出順位は同じであることがわかった。

考 察

今回、同等液相の高極性カラムである Rtx-2330, SP-2331 及び CP-Sil88 において、Tetra ~ Hexa CDDs/CDFs について、その分離状況及び定量値の比較検討を行った。

全異性体が含まれている排ガス試料における、それぞれの異性体ピークの定量値を比較することで、3 種類の高極性カラムの異性体溶出順位は同じであることが確認できた。

また、詳細な異性体ピーク分離を比較すると、2,3,7,8-TeCDD の分離は、SP-2331 の方が Rtx-2330

表 2. 各種高極性カラムにおける TEF 規定異性体の分離状況 (Tetra ~ Hexa CDDs/CDFs)

異性体名		Rtx-2330	SP-2331	CP-Sil88
ダイオキシン	2,3,7,8-TeCDD			
	1,2,3,7,8-PeCDD			
	1,2,3,4,7,8-HxCDD			
	1,2,3,6,7,8-HxCDD			
	1,2,3,7,8,9-HxCDD			
ジベンゾフラン	2,3,7,8-TeCDF			
	1,2,3,7,8-PeCDF		×	×
	2,3,4,7,8-PeCDF			
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	×	×	×
	1,2,3,6,7,8-HxCDF			
	1,2,3,7,8,9-HxCDF			
2,3,4,6,7,8-HxCDF				

注) 、 、 : 単一ピークに分離可能であるが、分離状況に差が認められる場合、最も分離状況が良いものから、順に 、 、 として表した。  
 × : 単一ピークに分離不可能

なお、1,2,3,7,8-PeCDF は、Rtx-2330 のみ垂直切りで単一ピークに分離可能であるため、 で表した。

よりも若干優れていたが、その他の注目異性体である、2,3,7,8-TeCDF の分離や 1,2,3,7,8,9-HxCDF への 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF のフラグメントイオンの影響等は Rtx-2330 が最も優れていた。

特に、1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,8-PeCDF のピークについては、Rtx-2330 のみが垂直切りで分離可能であった。1,2,3,7,8-PeCDF と 1,2,3,4,8-PeCDF は、BPX-DXN 及び RH-12ms では分離可能であるため、同一試料をこれらのカラムでも測定したが、Rtx-2330 とほぼ同等の定量結果となった。したがって、Rtx-2330 での 1,2,3,7,8-PeCDF の垂直切りによるピーク分離手法は適当であると考えられる。

また、CP-Sil88 のようにピーク分離能が劣ると、定量値が高めになることもわかった。

ピーク分離以外でのカラムの性能として問題となるのは、カラム液相からのバックグラウンドの影響である。ダイオキシン類等超微量の化学物質を分析する場合、カラム液相のバックグラウンドが測定対象ピークの S/N 比に大きく影響してくる。高極性カラムは、一般的な分離能としてみた場合、微～中極性カラムより優れているが、逆にカラムのバックグラウンドは大きいいため、S/N 比としてみた場合は、微～中極性カラムより劣っている。今回、検討対象とした 3 種類の高極性カラムでは、膜厚 0.2 $\mu$ m の SP-2331 よりも膜厚 0.1 $\mu$ m の Rtx-2330 及び CP-Sil88 の方がカラム液相のバックグラウンドの影響が小さく、低濃度測定時の S/N 比は向上することがわかった。

### 参考文献等

- 1) 日本工業規格 JIS K 0311:排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法(平成 11 年 9 月)
- 2) 日本工業規格 JIS K 0312:工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法(平成 11 年 9 月)
- 3) 環境省環境管理局 総務課ダイオキシン対策室 大気環境課,ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル(平成 13 年 8 月)
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課,ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成 12 年 3 月)
- 5) 環境庁水質保全局土壌農薬課,ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(平成 12 年 1 月)
- 6) 松村徹 他:新しい 2 種類のキャピラリーカラムによる PCDDs/PCDFs 及び PCBs 全溶出順位,第 11 回環境化学討論会講演要旨集,152-153(2002)
- 7) J. J. Ryan, H. B. S. Conacher, L. G. Panopio, B. P. -Y. LAU and J. A. Hardy : Gas chromatographic separations of all 136 tetra- to octa-polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans on nine different stationary phases, *Journal of Chromatography*, 541, 131-183(1991)

表 3. 注目異性体実測濃度 (排ガス試料) のカラム間比較

Isomer	(単位: ng/m <sup>3</sup> N)					
	Rtx-2330	SP-2331	CP-Sil88	BPX-DXN	RH-12ms	DB-17HT
2,3,7,8-TeCDD	0.38	0.37	0.46	0.35	-	-
2,3,7,8-TeCDF	3.4	3.4	3.5	3.9	3.6	3.4
1,2,3,7,8-PeCDF	1.9	-	-	1.7	1.6	-
1,2,3,4,8-PeCDF	1.5	-	-	1.4	1.5	-
(1,2,3,7,8+1,2,3,4,8)-PeCDF	3.4	3.4	3.0	3.1	3.1	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.094	0.077	0.12	-	0.088	0.093

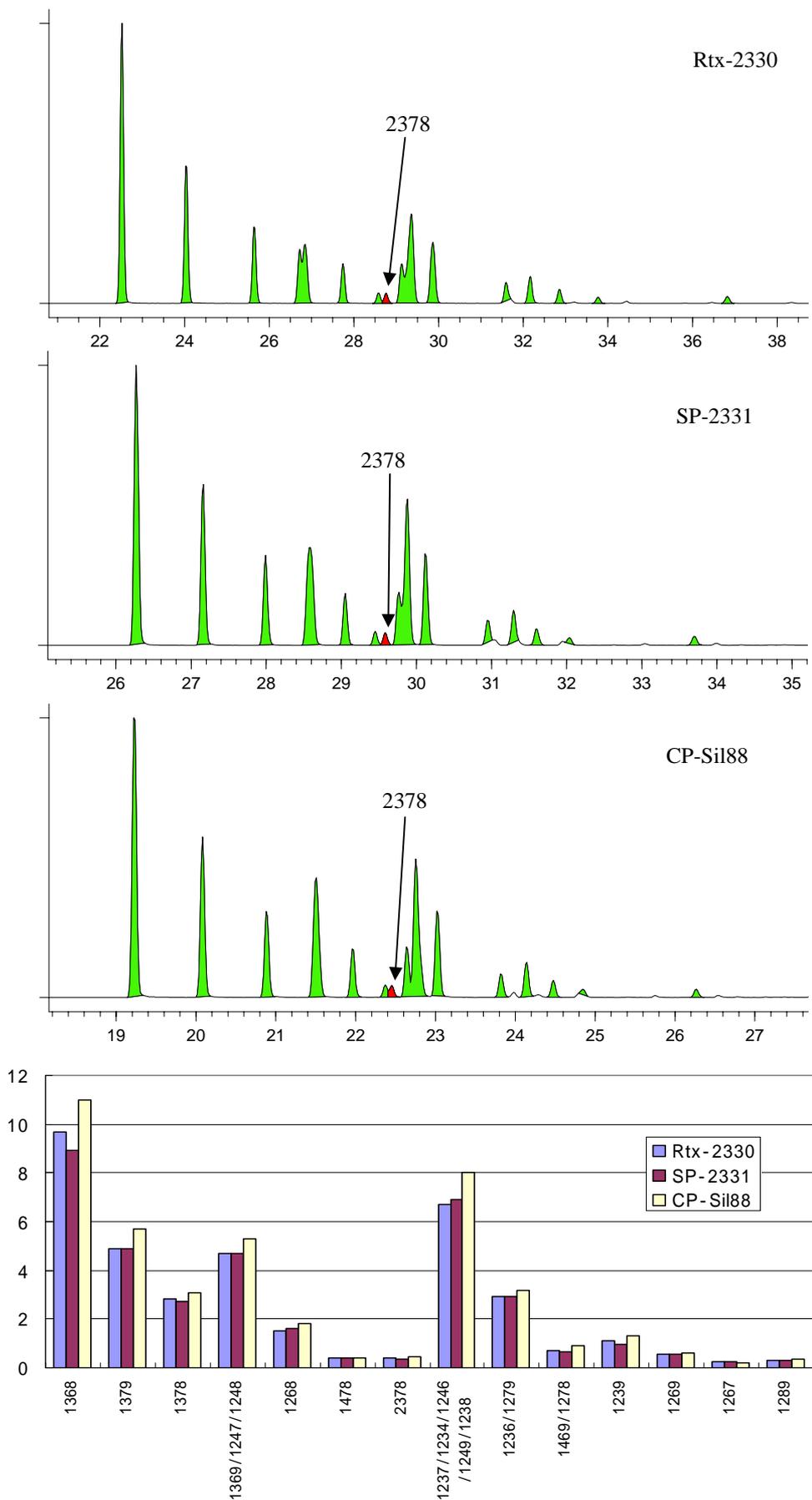


図4. 同一試料(排ガス)クロマトグラムと各異性体実測濃度のカラム間比較 < TeCDDs >

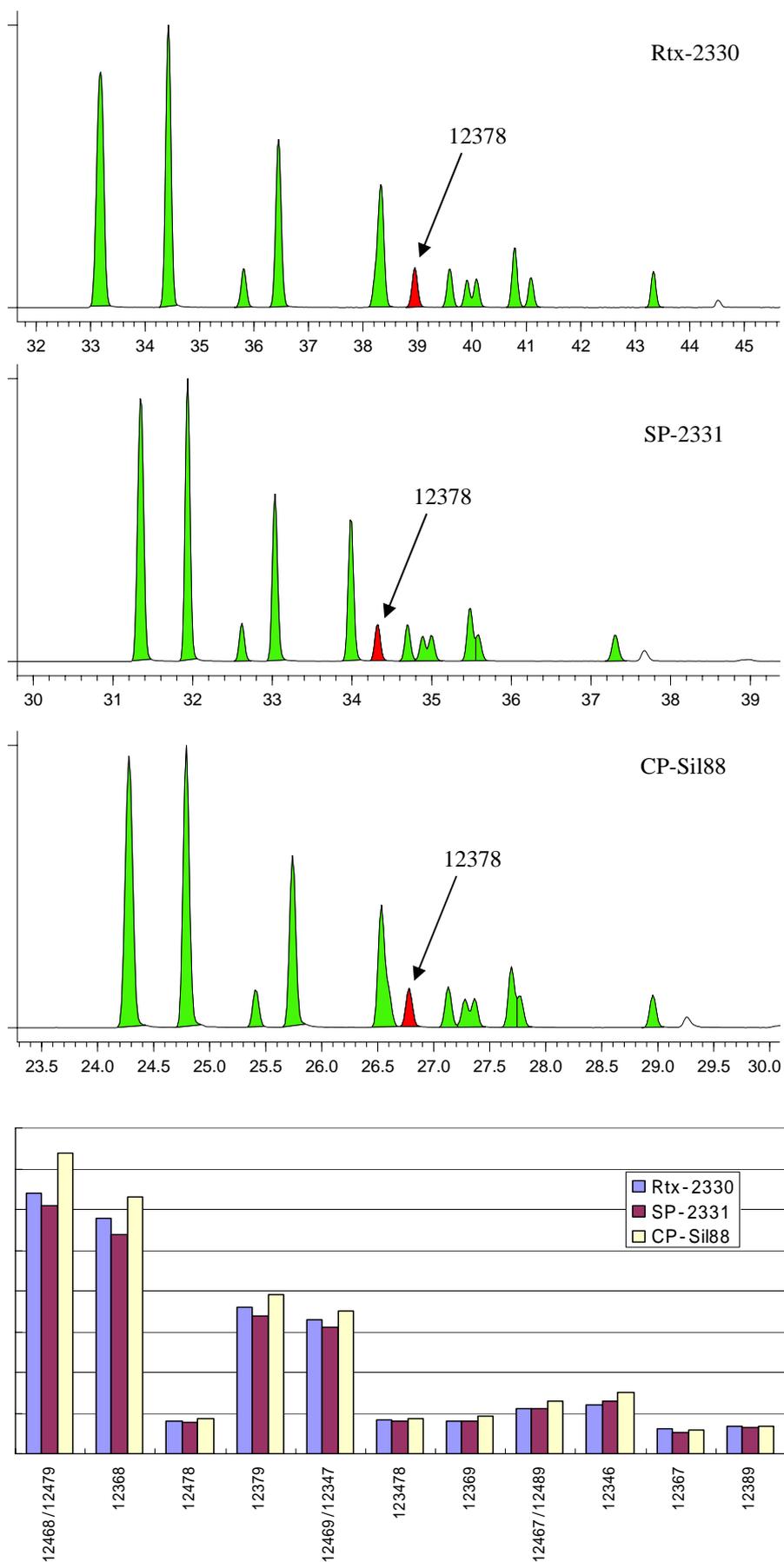


図 5. 同一試料(排ガス)クロマトグラムと各異性体実測濃度のカラム間比較 < PeCDDs >

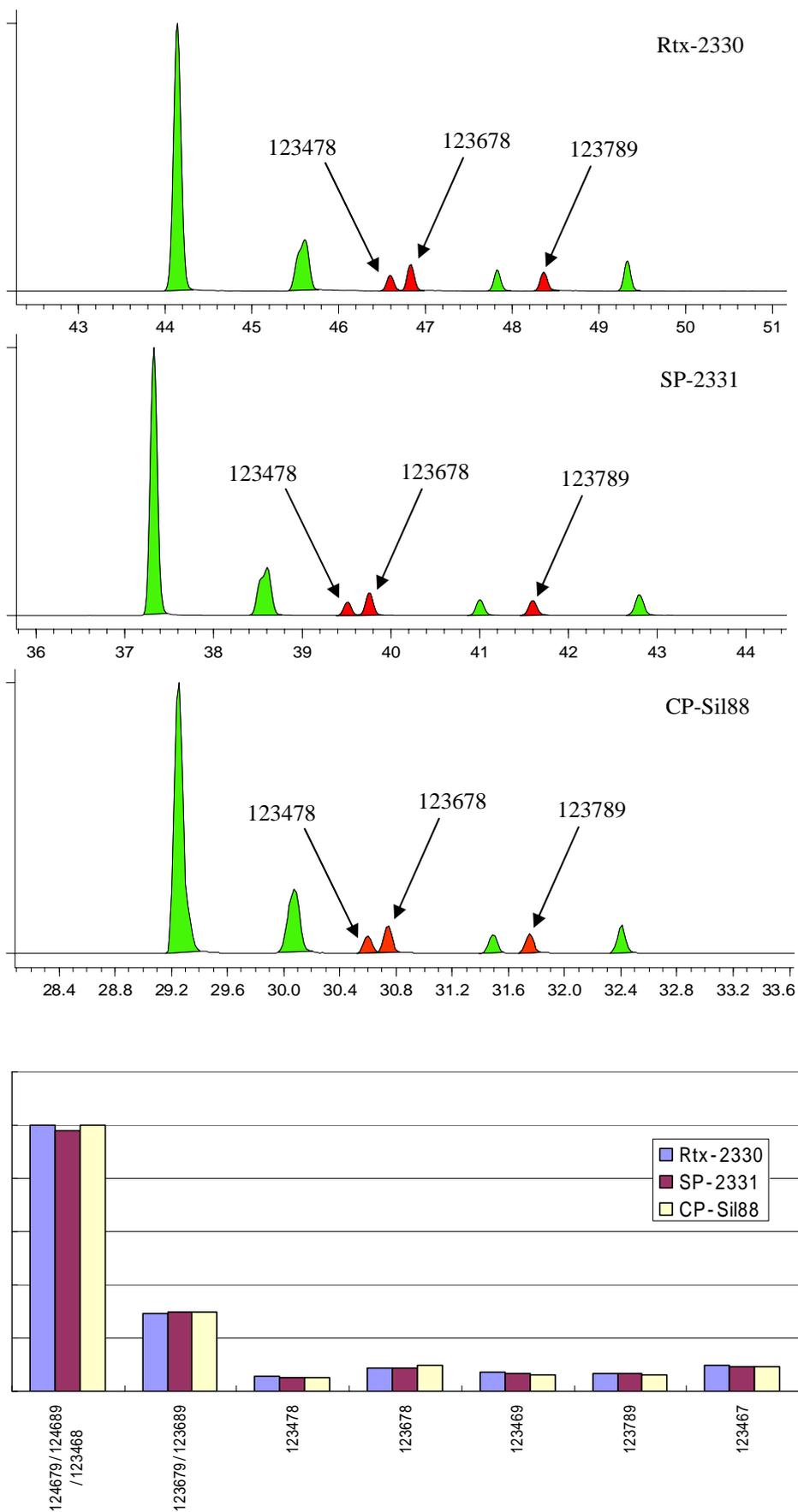


図 6. 同一試料(排ガス)クロマトグラムと各異性体実測濃度のカラム間比較 <HxCDDs>

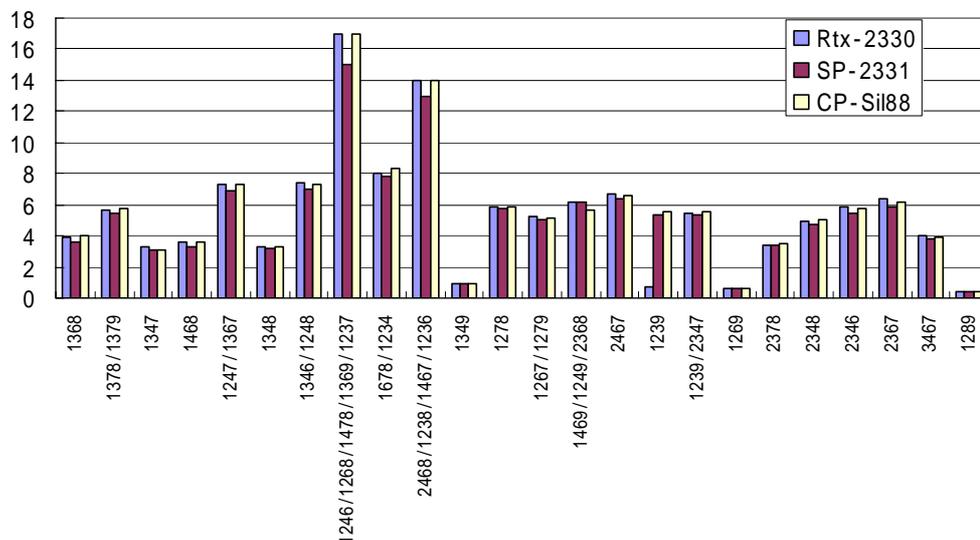
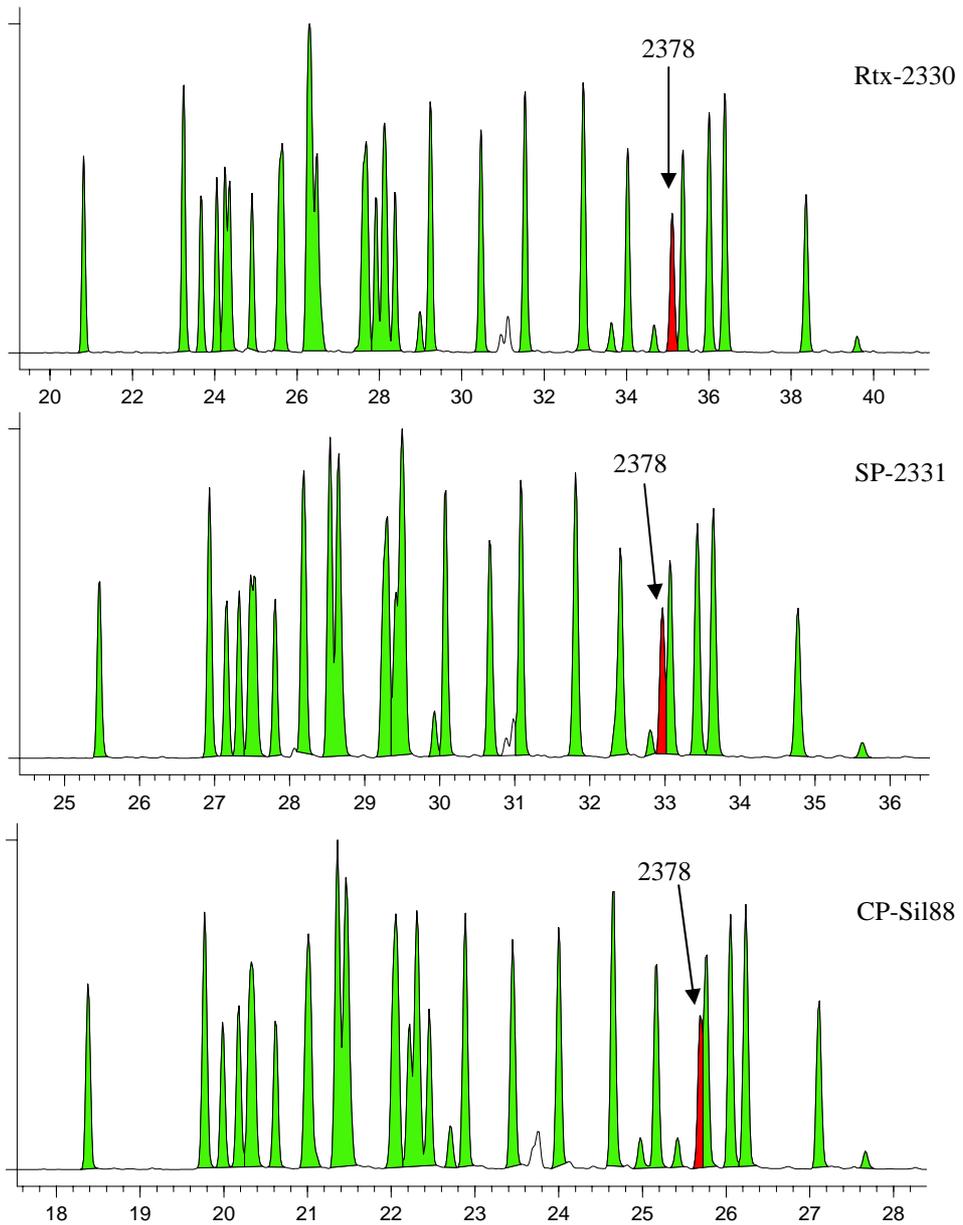


図7. 同一試料(排ガス)クロマトグラムと各異性体実測濃度のカラム間比較 < TeCDFs >

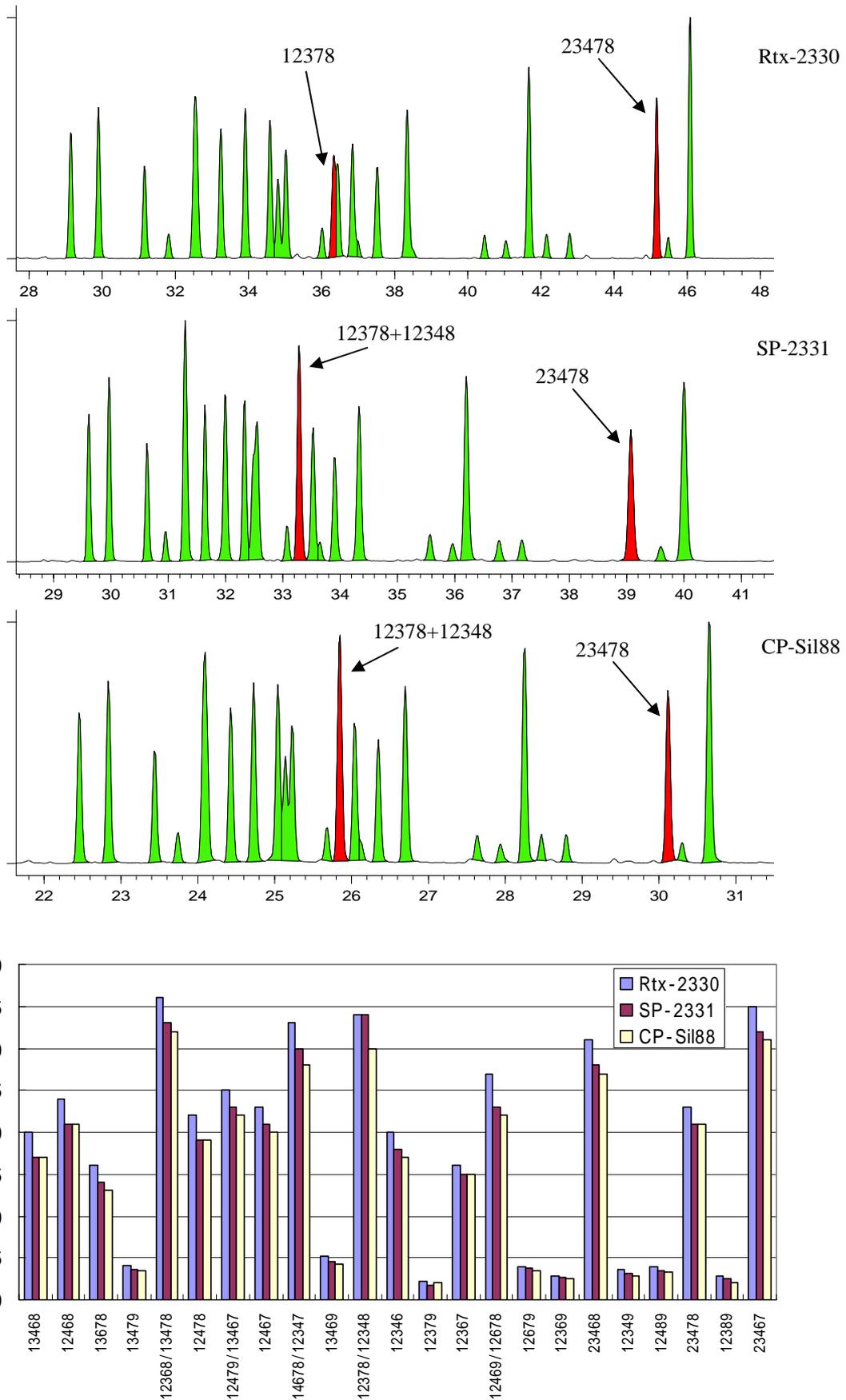


図 8. 同一試料(排ガス)クロマトグラムと各異性体実測濃度のカラム間比較 < PeCDFs >

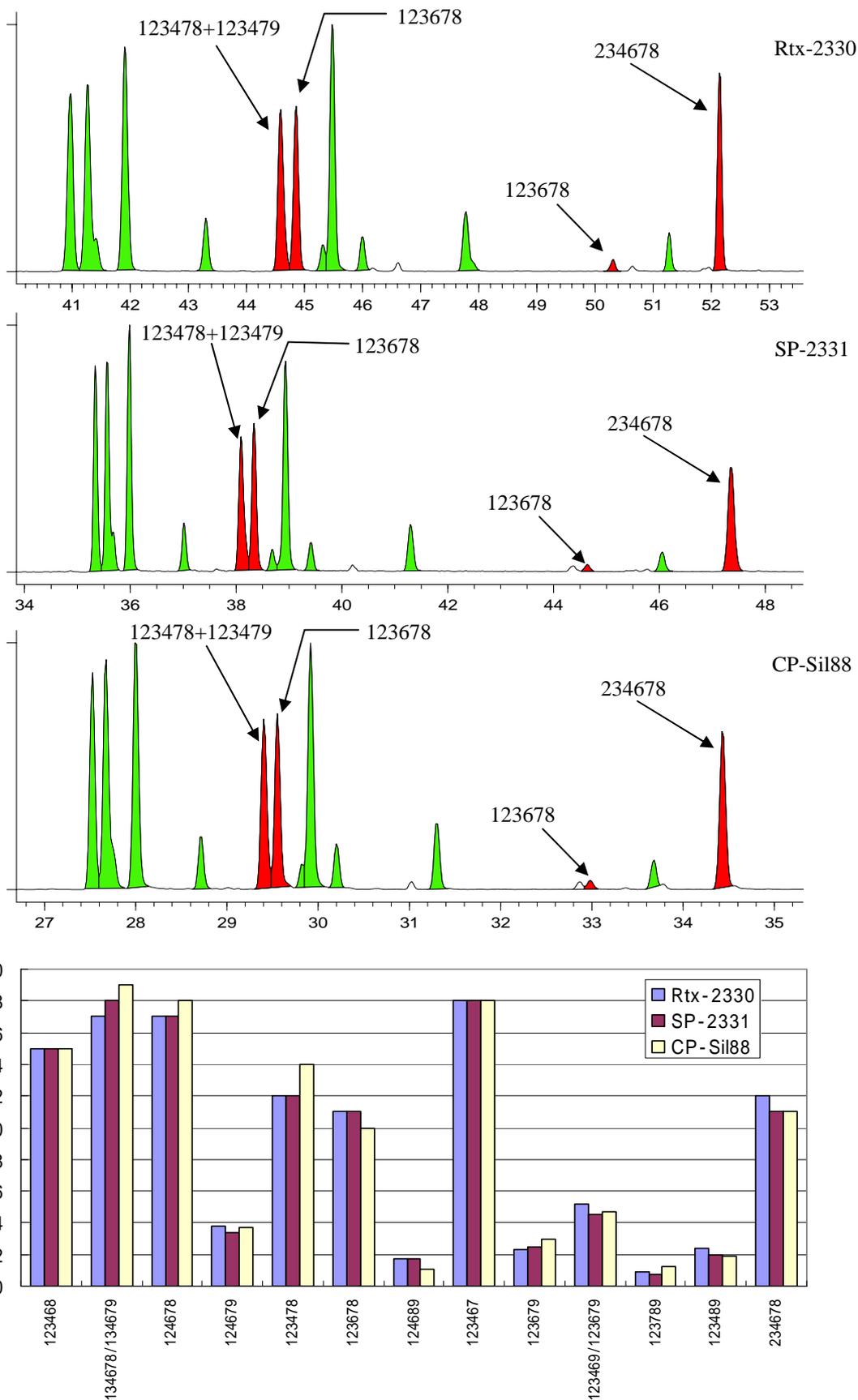


図9. 同一試料(排ガス)クロマトグラムと各異性体実測濃度のカラム間比較 < HxCDFs >