

# 中極性キャピラリーカラム(DB-17HT)による HxCDDs の測定法の検討

本多 隆・植野康成・馬場強三

## Study of Method for Determination of HxCDDs on Midpolarity Capillary Column(DB-17HT)

Takashi HONDA, Yasunari UENO and Tsuyomi BABA

According to Japanese Industrial Standard(JIS) method and others, hexachloro-dibenzo-*p*-dioxins(HxCDDs) are determined on the strongpolarity capillary column such as SP-2331 or its equivalent GC columns by high resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry(HRGC/HRMS). In this case, the signal-to-noise ratio(S/N) for the GC peak of HxCDDs is the worst.

But, if HxCDDs were determined on the midpolarity capillary column such as DB-17HT, S/N was greater than it on the SP-2331 column and the separation of isomer peaks was satisfactory.

The GC peaks of 2,3,7,8-,distributed HxCDDs on the DB-17HT column weren't influenced by any GC Peaks of polychlorinated biphenyls(PCBs).

As this result, DB-17HT has been found useful for the determination of HxCDDs.

And, the peak of 1,2,3,4,6,8-HxCDD is single on the DB-17HT column. Because this isomer in flue gas is the particular high peak, compared with other samples(sediment, soil, public water), it is suggested to be one of hints about the source identification of Dioxins.

Key words : HxCDDs, Midpolarity capillary column, DB-17HT, Dioxins

キーワード : HxCDDs, 中極性キャピラリーカラム, DB-17HT, ダイオキシン類

### はじめに

ダイオキシン類の GC/MS 測定は, JIS 等の測定マニュアル<sup>1-5)</sup>の測定例では, 使用するキャピラリーカラムについて TeCDD/Fs, PeCDD/Fs 及び HxCDD/Fs は SP-2331 等のシアノコバラミン系強極性カラム, HpCDD/Fs 及び OCDD/F はメチルシリコン系の DB-17 等の中極性カラムまたは DB-5MS 等の微極性カラム, Co-PCBs は DB-5MS 等の微極性カラムまたは PCB 測定用のスペシャルカラムである HT-8 を使用し, 最低 3 回の測定が必要となってくる。

このうち, TeCDD/Fs, PeCDD/Fs 及び HxCDD/Fs の同時測定においては, HxCDDs の設定質量数が最も大きくなる。高分解能 GC/MS 測定は測定物質中の最低質量数を装置の最高加速電圧に設定し, 高質量数になるにしたがって加速電圧が小さくなるため, 理論的には高質量数ほど感度が低下する。さらに SP-2331 等のカラムでは, そのバックグラウンドの影響が大きいことも重なり, 低濃度における感度(S/N)を上げるのが最も困難な同族体である。

一方, 中極性カラムである DB-17HT は SP-2331 と比較するとカラムのバックグラウンドが少ないため, 当然低濃度における感度(S/N)は向上することが考えられる。また, Ryan ら<sup>6)</sup>により HxCDDs の中で毒性等価係数(TEF)が設定されている 3 つの異性体は単一ピークで分離し, 全ピーク本数も SP-2331 よりも 1 本多くなることが報告されている。HxCDDs を HpCDD/Fs 及び OCDD/F と同時に測定すれば, ダイオキシン類全体の測定回数も変わらない。

そこで, 今回, DB-17HT による HxCDDs の測定法を検討し, 実試料の SP-2331 測定分との感度(S/N)や定量値比較, PCBs の妨害ピークの影響等について調べたので報告する。

### 方 法

標準物質及び検体(排ガス, 環境大気, 土壌, 底質, 環境水)において, HxCDDs を SP-2331 及び DB-17HT の 2 種類のカラムで分離した異性体ごとに実測濃度を計算し, 定量値を比較した。ピーク

アサインは前述の文献を参考に行った。GC/MS の測定条件は表 1~ 2 に示すとおりである。

また、すべての PCB を含む排ガス試料を用いて

PCBs の妨害ピークの影響を調べた。表 1 及び 2 と同じ GC 条件において、表 3 に示すコンパウンドリストの測定を行った。

表 1. SP-2331 の測定条件

Instrument:	HP6890 GC System PLUS / JEOL JMS-700	
GC Column:	SP-2331(SUPELCO) 60m(length)×0.32mm(i.d.), 0.20 μ m(film)	
Column Temp.:	100°C(1.5min), 20°C/min to 180°C, 3°C/min to 260°C(25min)	
Injection:	Splitless Injection mode by Auto Injector	
Ion Source:	EI ion source, positive	
Source Temp:	260°C	
Interface Temp.:	260°C	
Ionization Voltage:	38V	
Trap Current:	500 μ A	
Accel. Voltage:	10kV	
Resolution:	>10,000(10% valley)	
Monitor Ions		
TeCDDs	319.8965	321.8936
PeCDDs	353.8576	355.8546
HxCDDs	389.8157	391.8127
TeCDFs	303.9016	305.8987
PeCDFs	339.8597	341.8567
HxCDFs	373.8208	375.8178
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDDs	331.9368	333.9339
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDDs	365.8978	367.8949
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDDs	401.8559	403.8530
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -TeCDFs	315.9419	317.9389
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -PeCDFs	351.9000	353.8970
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDFs	385.8610	387.8580
質量校正用標準物質 (PFK)	330.9792	

表 2. DB-17HT の測定条件

GC Column:	DB-17HT(J&W) 60m(length)×0.32mm(i.d.), 0.15 μ m(film)		
Column Temp.:	130°C(1min), 30°C/min to 200°C, 4°C/min to 280°C(15min)		
Source Temp:	270°C		
Interface Temp.:	280°C		
Group	Monitor Ions		
1	HxCDDs	389.8157	391.8127
	HxCDFs	373.8208	375.8178
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDD	401.8559	403.8530
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDF	385.8610	387.8580
2	HpCDDs	423.7767	425.7737
	HpCDFs	407.7818	409.7788
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDDs	435.8169	437.8140
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HpCDFs	419.8220	421.8191
3	OCDD	457.7377	459.7348
	OCDF	441.7428	443.7398
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	469.7780	471.7750
	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	453.7830	455.7801
質量校正用標準物質 (PFK)	380.9760	(Group 1)	
	430.9729	(Group 2)	
	442.9729	(Group 3)	

注)表 1 及び表 2 で共通部分は、表 2 に記載していない。

表 3. PCBs の妨害チェック用コンパウンドリスト

Monitor Ions		
HxCDDs	389.8157	391.8127
H7CBs	393.8025	
O8CBs	429.7606	
N9CBs	463.7216	
D10CB	497.6826	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -HxCDDs	401.8559	403.8530
<hr/>		
質量校正用標準物質 (PFK)	430.9729	

結 果

1. 感度(S/N)の比較

検量線作成時に使用する標準物質の最低濃度である、0.2pg/μl の 1μl を SP-2331 及び DB-17HT のそれぞれのカラムで測定を行ったクロマトグラムを図 1 に示す。SP-2331 では、0.2pg で S/N が 10 までは出にくいですが、DB-17HT では、S/N が 10 以上は楽にクリアーでき、検出下限や定量下限が向上されることがわかった。

2. 実試料におけるカラム間比較

各種の実試料において、2 種類のカラムで測定を行った。その HxCDDs のクロマトグラムを図 2 に示す。SP-2331 の方はカラムのバックグラウンドの影響で、低濃度試料になるにつれてピーク形状が多少くずれているものやノイズに埋もれて S/N が小さいピークもある。一方、DB-17HT の方は、SP-2331 と比べると S/N もはっきりしており、異性体ピークの分離状況も問題なかった。

また、TEF が設定されている 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 1,2,3,7,8,9-HxCDD の 3 つの異性体 (いわゆる 2,3,7,8-体) 及び HxCDDs の同属体(Total-HxCDDs)の 2 種類のカラムによる実測濃度の相関のグラフを図 3 に示す。なお、環境大気及び環境水については、検出された 2,3,7,8-体の検体数が少なかったため、Total-HxCDDs のみの相関グラフを示した。

これによると、定量下限以上のものはほぼ一致しており相関が見られたが、特に環境水や土壌等の検出下限付近から定量下限までの濃度ははばらつくものが多かった。

3. PCBs の妨害ピークの影響

ダイオキシン類の GC/MS 測定の場合、その分子イオンピークの 2 つを定量することとなっている。化合物を構成する各元素には同位体というもの存在し、その天然同位体存在比が明らかに

なっており、分子量(M)が必ずしも一番強いピークになるとは限らない。HxCDDs の場合は、(M+2)<sup>+</sup>イオンの質量数 389.8157 と(M+4)<sup>+</sup>イオンの質量数 391.8127 が強いピークとなり、この 2 つを定量している。このうち、(M+4)<sup>+</sup>イオンの質量数 391.8127 は、HpCBs(7 塩素の PCB 類)の M<sup>+</sup>イオンの質量数 391.8054 を分離するためには、約 54,000 以上の分解能が必要となってくる。分解能 10,000 で測定する高分解能 GC/MS での分離は不可能である。質量分析計(MS)で分離不可能である場合は、ガスクロマトグラフ装置(GC)で分離可能であれば問題がない。

そこで、2 種類のカラムにおける HxCDDs 測定における PCBs による妨害ピークの影響を調べたクロマトグラムを図 4 に示す。これによると、HpCBs そのもののカラムからの溶出は、HxCDDs よりも早いため影響はなかったが、O8CBs(8 塩素の PCB 類)及び N9CBs(9 塩素の PCB 類)のそれぞれ 1 つ及び 2 つが脱塩素したフラグメントイオンが HxCDDs の(M+4)<sup>+</sup>イオンのピークに重なる可能性があり注意を要するが、かなり高濃度でないとその影響は小さいことがわかった。

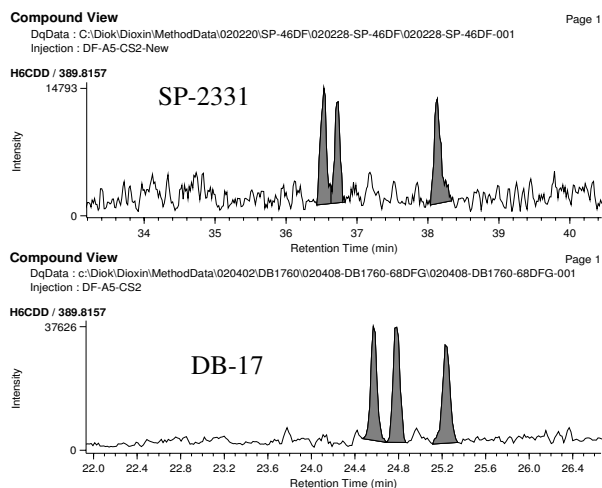


図 1. 標準物質(0.2pg)のクロマトグラム

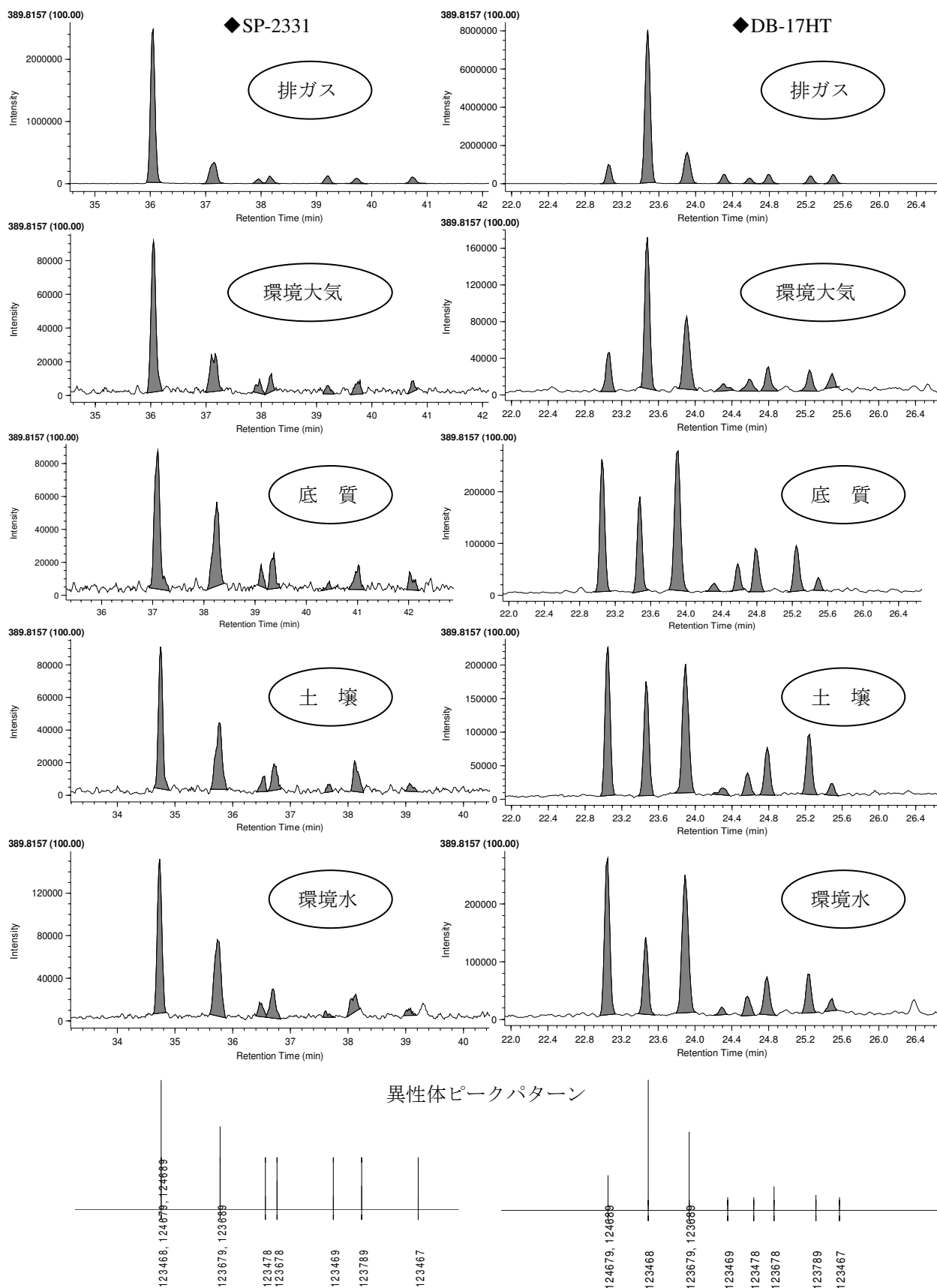


図2. 媒体別同一試料のカラム間比較

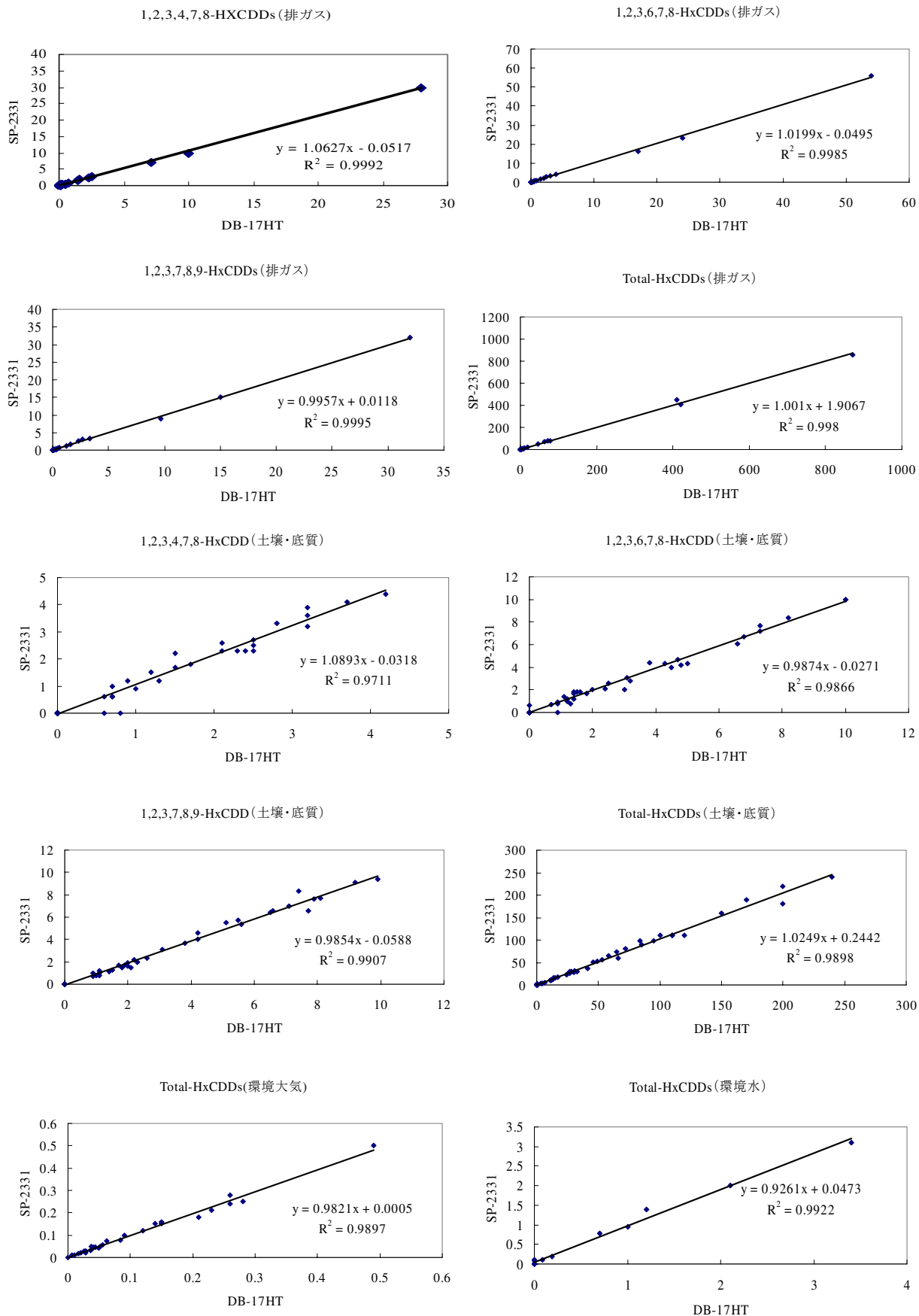


図3. 各種媒体試料の SP-2331 と DB-17HT との実測濃度の相関

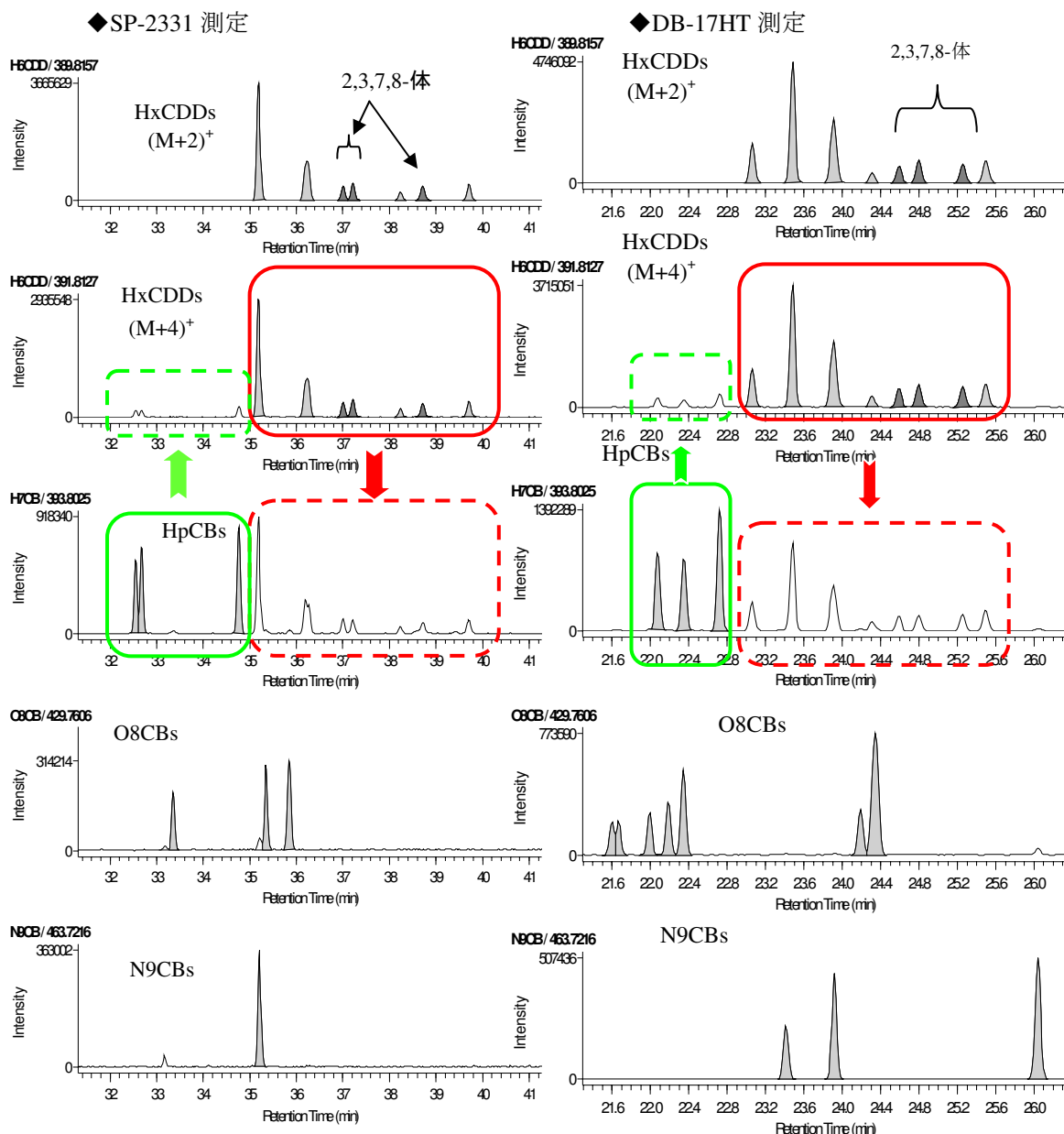


図 4. PCBs の妨害ピークの影響 (排ガス試料)

考 察

今回、HxCDDs の測定カラムとして、中極性の DB-17HT での測定の可能性について検討したが、SP-2331 と比べてカラムのバックグラウンドも少なく、S/N が大きく向上し、分離能も問題なく、SP-2331 との実測濃度もほぼ相関性があった。

PCBs の妨害については、O8CB と N9CB が高濃度であった場合に、HxCDDs の(M+4)<sup>+</sup>への影響が懸念されるため注意を要するが、2,3,7,8-体の 3 つのピークへの影響はない。したがって、HxCDDs の測定カラムとして DB-17HT 等の中極性カラムは有用である。

また、SP-2331 で最初に溶出する異性体は、1,2,4,6,7,8-, 1,2,4,6,8,9-及び 1,2,3,4,6,8-HxCDD の 3 つの混合ピークであるが、DB-17HT では 1,2,4,6,7,9-, 1,2,4,6,8,9-HxCDD の混合ピークと 1,2,3,4,6,8-HxCDD の単一ピークの 2 つに分かれる。各種媒体を比較すると、排ガス及びその影響を受けやすい環境大気試料は 2 本目の 1,2,3,4,6,8-HxCDD のピークが高かったが、それ以外の排ガスの影響がない環境試料は 1 本目の混合ピークの方が高かった(図 2 参照)。1,2,3,4,6,8-体/(1,2,3,4,6,7,9+1,2,4,6,8,9)-体の実測濃度の比率を媒体別にプロットしたグラフを図 5 に示す。この比率が 1 を超えると燃焼の影響を受けている

可能性がある。このことは、SP-2331では不明であった異性体比率がDB-17HTでは判明してくるため、起源推定の手掛かりの1つとなる可能性が示唆された。

**おわりに**

ダイオキシン類測定においては、中極性カラムとして30mのDB-17が一般的に使用されているが、今回は、よりピーク分離を向上させ、さらにDB-17よりもブリードを少なくする目的で60mのDB-17HTを使用した。

DB-17HT(DB-17も同様)はHxCDDsのS/N向上等の他にも次のような利点がある。SP-2331では、単一ピークとはならない2,3,7,8-TeCDFがDB-17HTでは単一ピークとなり、SP-2331では感度(S/N)が低く、しかもHpCDFのフラグメントの影響を受けやすくなるため正確な定量値が出にくい1,2,3,7,8,9-HxCDFが、DB-17HTではSP-2331よりも感度も上がり、HpCDFのフラグメントの影響も受けない。したがって、現在は2,3,7,8-TeCDFと1,2,3,7,8,9-HxCDFも同時に定量し、カラム間チェックを行うようにしている。

今後、新しいダイオキシン類測定用キャピラリーカラムも開発されつつあるが、より感度良く、正確に定量できるものを検討し、使用する必要がある。

**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) 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, pp.131-183(1991)

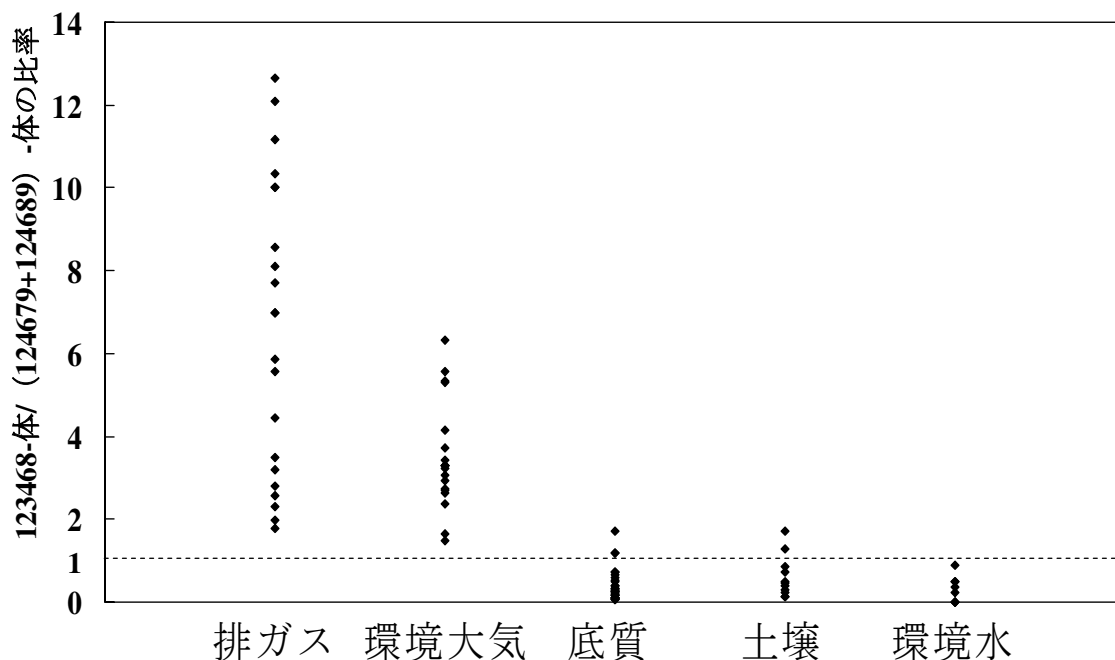


図5. 媒体別1,2,3,4,6,8-HxCDD/(1,2,4,6,7,9+1,2,4,6,8,9)-HxCDDsの比率