

ダイオキシン類における簡易分析法の検討

Studies on Simplified Analysis of Dioxins

中村 朋之 清野 陽子 鈴木 滋
加藤 謙一 高橋 正弘

Tomoyuki NAKAMURA, Yoko KIYONO, Shigeru SUZUKI
Ken-ichi KATO, Masahiro TAKAHASHI

キーワード：ダイオキシン類，簡易分析，イオントラップ型GC/MS
卓上型二重収束GC/MS

Key Words : Dioxins , Simplified Analysis , Ion trap GC/MS , Bench Top Double
Focusing GC/MS

国立環境研究所との共同研究の一環として環境標準試料を用い簡易分析法開発にむけての検討を行った。簡便な精製処理を行った試料を低分解能型GC/MSであるイオントラップ型GC/MS,卓上型二重収束GC/MSを用いて分析を行い、併せて高分解能GC/MSにより得られた定量値との比較も行った。この結果各種分析機器間において数値的に大きな相違は認められず、TEQ値としては比較的近似した結果を示した。

1 はじめに

ダイオキシン類については、平成12年1月のダイオキシン類対策特別措置法の施行を受け、都道府県知事が大気、土壌、水質、底質といった環境媒体におけるモニタリングの義務が課せられた。しかしながら分析法については工程が複雑かつ煩雑であるため最終的な数値確定までに時間を要し、結果を反映した緊急調査への迅速な対応は難しい状況にある。こうした状況を解決するために、現在簡易分析法の開発が待たれており、国としても簡易分析法のマニュアル化へ向けて準備を行っている。今回国立環境研究所との「地方公共団体環境研究機関との共同研究」の一環として環境標準試料を用い、簡易な精製を行った検液により低分解能GC/MSを中心とした分析装置における比較検討を行ったので報告する。

2 分析方法

2.1 試薬類

PCDDs/DFs及びCo-PCBの標準溶液はWellington及びCIL社製、有機溶媒はダイオキシン類分析用を使用し、その他の試薬についてはPCB分析用または特級以上のものを使用した。

2.2 分析試料

以下に示した国立環境研究所所有の環境標準試料を使用した。

CRM 12：海底質試料 (Lot No. -)

CRM 16：河川底質試料 (Lot No. 476)

CRM 20：湖沼底質試料 (Lot No.1068)

CRM 21：土壌試料 (Lot No. 167)

2.3 測定機器

2.3.1 イオントラップ型GC/MS (ITMS)

サーモクエスト製GC: TRACE GC2000, MS: Finnigan POLARISを用いた。分析カラムは、BPX-5(60m×0.25mm i.d. d_r=0.25μm, SGE製)を使用した。

2.3.2 卓上型二重収束磁場型GC/MS (LRMS)

SGE社製のSCLV (Solvent Cut Large Volume) インジェクションシステムをGCに搭載したヒューレットパカード製GC:HP6890及び日本電子製MS:GC-mate IIを用いた。分析カラムは、プレカラムとしてBPX-5(7m×0.25mm i.d. d_r=0.25μm, SGE製)、分析カラムとしてBPX-5(30m×0.15mm i.d. d_r=0.15μm, SGE製)を使用した。

2.3.3 高分解能二重収束磁場型GC/MS (HRMS)

分析値の比較対象として、HRGC/HRMSによる分析を行った。装置はヒューレットパカード製GC:HP6890、日本電子製MS:JMS 700を使用し、測定にはSP-2331(30m×0.25mm i.d. d_r=0.20μm, Supelco製)及びPTE-5(30m×0.25mm i.d. d_r=0.25μm, Supelco製)の2種類のカラムを用いた。

2.4 分析方法

2.4.1 分析装置間の分析値の比較

図1に示した工程に従って分析を実施した。抽出工程では高速溶媒抽出装置(以下ASEと略記)を用い、精製

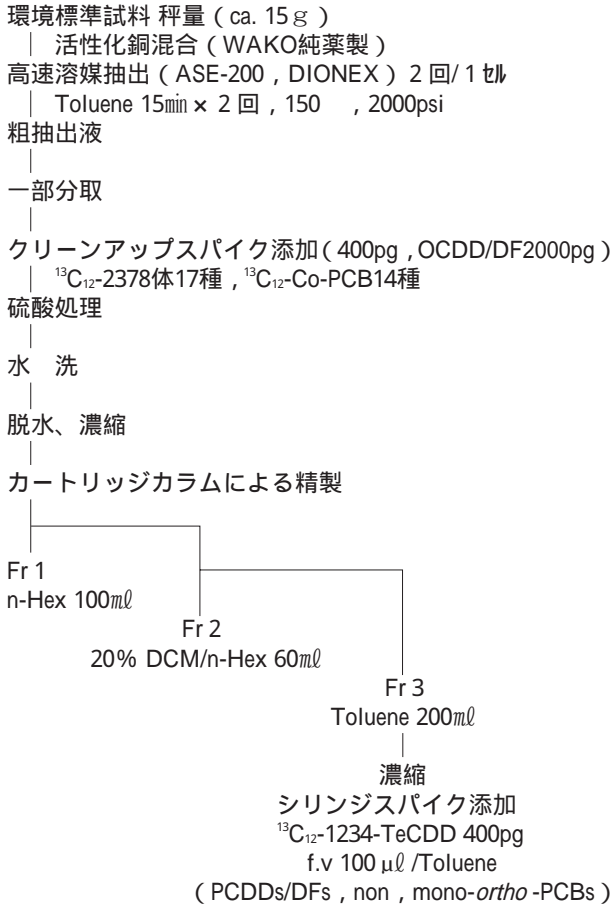


図1 分析工程

過程では多層シリカゲルカラムと活性炭カラムを連結させたカートリッジカラムによる方法¹⁾で行った。

2.4.2 分析機器の測定条件

ITMSは、既報²⁾³⁾に準じ、MS/MSによる測定を実施した。LRMSについては表1、HRMSは表2にそれぞれ分析機器の測定条件を示した。一般的に低分解能MSと呼ばれるITMS, LRMSについてはカラムバックの影響を考え、微極性カラム1種類のみ使用し、高分解能MSについては公定法どおり、2種の極性の異なるカラムを使用した。

3 結果及び考察

3.1 分析値の評価

分析機器間におけるトータルTEQ値の比較結果を表3に示し、PCDDs/DFs並びにCo-PCBsについて比較したものを図2、3に示した。TEQ値を算出するにあたって、2,3,7,8位置換異性体がNDのものについては、対象化合物の検出下限値の1/2にTEFを乗じた。この結果得られたトータルTEQ値はほぼ同様な結果が得られたものの、HRMSの結果と比較して、若干ながら低めに検出されるものもあり、過小評価される懸念も示唆された。またPCDDs/DFsとCo-PCBによる差を見てみると、前者が概ね近似した定量値を示したのに対し、後者は少々ばらつく

表1 測定条件 (LRMS)

装置 GC: HP-6890 MS: JEOL GC-Mate II

GC条件
 使用カラム:
 4~8-PCDDs/DFs, Co-PCB用
 プレカラム: BPX-5 7m × 0.25mm 膜厚0.25μm SGE社製
 分析カラム: BPX-5 30m × 0.15mm 膜厚0.15μm SGE社製
 カラム温度: 80 (0min) 20 /min 320 (5.12min) -70 /min
 180 (1min) 5 min 320 (1.5min)
 注入法: スプリットレス 注入口温度: 320
 キャリヤーガス流量: 1.0ml/min 注入量: 2μl

MS条件
 測定モード: E(+)
 イオン化電流: 300μA イオン化電圧: 40V
 イオンマルチ電圧: R=500: 500V, R=3000: 650V
 イオン源温度: 280 PFKインレット温度: 70
 インターフェース温度: 290 分解能: 500, 3,000

表2 測定条件 (HRMS)

装置 GC: HP-6890 MS: JEOL JMS-700

GC条件
 使用カラム
 1 7,8-PCDDs/DFs用
 カラム: PTE-5 30m × 0.25mm 膜厚0.25μm スベルコ社製
 カラム温度: 120 (1.5min) 30 /min 200 (0min) 5 /min
 240 (0min) 30 /min 290 (7.17min)
 2 4~6-PCDDs/DFs用
 カラム: SP-2331 30m × 0.25mm 膜厚0.20μm スベルコ社製
 カラム温度: 120 (1.5min) 25 /min 200 (0min) 2 /min
 240 (0min) 20 /min 270 (8.8min)
 3 Co-PCB用
 カラム: PTE-5 30m × 0.25mm 膜厚0.25μm スベルコ社製
 カラム温度: 120 (1min) 30 /min 200 (0min) 5 /min
 270 (10.34min)
 注入法: スプリットレス 注入口温度: 260
 キャリヤーガス流量: 1.0ml/min 注入量: 2μl

MS条件
 測定モード: E(+)
 イオン化電流: 600μA イオン化電圧: 40eV
 イオンマルチ電圧: 1.4kV 加速電圧: 10kV
 イオン源温度: 260 PFKインレット温度: 80
 インターフェース温度: PTE-5: 260 SP-2331: 270
 インレットパイプ温度: PTE-5: 260 SP-2331: 270
 分解能: 10,000(10%valley)

結果となった。これは、TEFが0.1とCo-PCB中でTEQへの寄与率が最も大きい3,3',4,4',5-PeCB (IUPAC No. #126)の定量結果が大きな要因であることがわかっており、Co-PCBsからのTEQ算出にあたっては、本異性体の確実な定量の必要性が確認された。次にTEQ算出に關与する2,3,7,8置換異性体17種並びにコプラナーPCB (Co-PCB) 12種類について分析値の相違を確認した。一部異性体については分析カラムの分離状況によりHRMSと比較して、高値になるものが観察された。これら結果の一例について海底質試料の結果を図4に示した。全体的には大きな定量値の相違は認められなかったが、低分解能MSにおいて内部標準物質への妨害等が見られた一部の化合物において数値の差が認められた。

表3 トータルTEQ値の比較
単位: pg-TEQ/g

	HRMS	LRMS (R=500)	LRMS (R=3000)	ITMS
海底質	61	58	69	69
河川底質	45	42	40	40
湖沼底質	11	9.4	10	13
土壌	110	99	110	100

注) TEQ値算出の際、検出下限値以下の異性体に関しては、検出下限値の1/2をTEFに乗じた

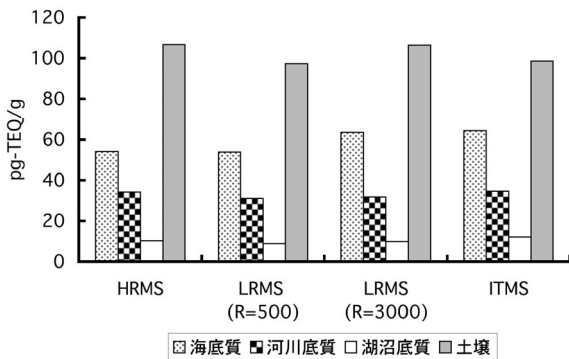


図2 PCDDs/DFsにおけるTEQ値の比較

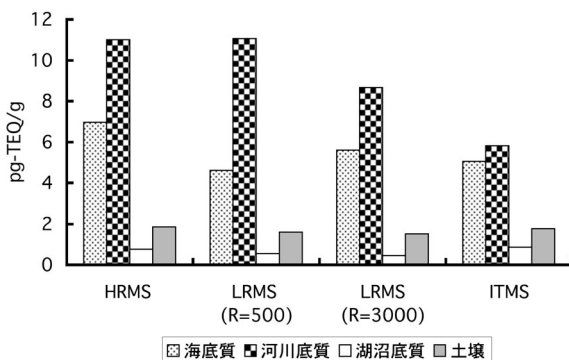


図3 Co-PCBにおけるTEQ値の比較

3.2 各機種における課題

今回分析に供した各分析機器において幾つかの課題が認められたので、今後に向けての取り組みと併せて考察する。

ITMSにおけるMS/MS条件について、剣持ら⁴⁾は試料中に存在するマトリクス量によりイオン化条件を制御する必要性を論じている。標準系列を用いた際の装置の検出下限は2,3,7,8-TCDDで0.5pg以下は得られているが実試料では、マトリクスの影響を受けて約1pg近傍までの感度低下が認められた。この点を踏まえ今後、イオン化条件の再検討と併せ、取込みイオン数の制限、スキャンタイムの延長等最適条件の更なる検討が必要である。

LRMSは二重収束磁場型MSの小型機であり、今回はSCLVインジェクションシステム搭載機を使用した。SCLVについては試料溶液中のマトリクス濃度が高い場合に装置パフォーマンスの限界が観察され、最適条件に

ついて今後の検討の必要性が認められた。装置の応用として高沸点側のマトリクスを除去でき、より確実なダイオキシン成分を得られるようなパラメーターの開発により、より効果的な測定が可能であると推測された。装置感度の検出下限は約0.2pgであったが、ネイティブである¹²C₁₂-PCDDの測定チャンネルにおいて内部標準物質¹³C₁₂-PCDFからの妨害が観察され、2,3,7,8置換異性体以外の化合物においても定量性に問題を残す形となった。分解能を500から3000に上げたことで僅かながらマスクロマトの改善は認められたが、低分解能MSの限界が認められた。低分解能MSによる測定においても、発生源予測のための道具として利用を考えた場合、可能な限り異性体パターンを抑える必要があり、TEFを有する異性体以外の確実な分離定量も考慮に入れる必要がある。これにより使用する内部標準物質の削減等今後改善すべき課題が多く認められた。

4 まとめ

ダイオキシン類の簡易分析法開発に向け、精製工程を簡便化し、低分解能MSによる分析を行い、測定装置間の相違を検討した。その結果数値的に大きな差は認められず、TEQ値としては比較的近似した傾向を示した。TEQ値を算出するにあたっては、スクリーニング的に低分解能GC/MSにおいても分析が可能であることが示唆されたが、発生源解明に向けて詳細な異性体情報を得るための分析を検討する際には、各分析機器において更なる最適条件の検討が必要であることが確認された。

5 謝辞

本共同研究を実施するにあたり、国立環境研究所より環境標準試料を供与頂きました。感謝申し上げます。

また本共同研究期間中、御指導並びに御助言を頂きました国立環境研究所高澤嘉一氏には深く謝意を表します。また、共同研究者の山形県環境保全センター佐藤氏、栃木県保健環境センター伊東氏には持参した試料の高分解能GC/MSによる測定を実施して頂きました。この場を借りて感謝申し上げます。最後に多忙中、終始御指導、御助言を頂き、また研究の遂行にあたり格段のご配慮をいただきました国立環境研究所伊藤主任研究員、橋本主任研究員に深く謝意を表します。

参考文献

- 1) 松村千里等：第8回環境化学討論会講演要旨集，202～203（1999）
- 2) 中村朋之等：第9回環境化学討論会講演要旨集，248～249（2000）
- 3) 中村朋之等：第10回環境化学討論会講演要旨集，310～311（2001）
- 4) 剣持由紀夫等：第11回廃棄物学会研究発表会講演文集，1268～1270（2000）

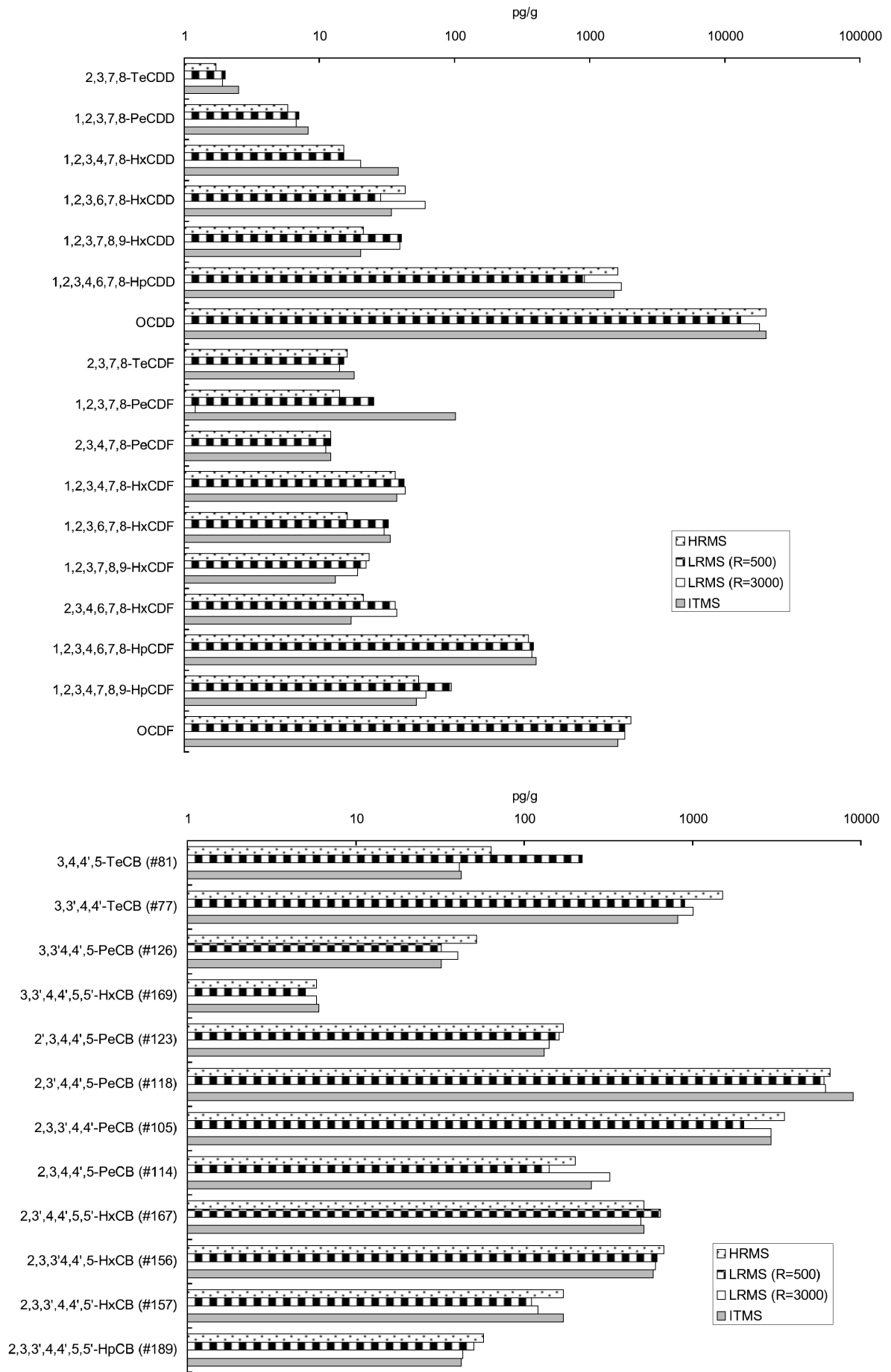


図4 海底質における異性体比較