

## ダイオキシン類分析(底質)における硫酸処理および脱硫黄処理の効率化

山岡 誠司 下田 喜則 松木 司 矢野 泰正  
今村 光徳

底質試料におけるダイオキシン類測定の前処理は、硫酸処理、脱硫黄処理後に、多層シリカゲルカラム処理を行っている。本検討では、硫酸処理、脱硫黄処理の簡略化を検討した。多層シリカゲルを改良したもの(改良多層シリカゲル)を用いることにより硫酸処理等の工程を省略することが可能であった。これにより、底質試料におけるダイオキシン類測定の作業時間を大幅に短縮することが可能となった。

キーワード：ダイオキシン類，前処理，底質，多層シリカゲル

### はじめに

環境省のダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル<sup>1)</sup>(以下、環境省マニュアル)では、底質試料におけるダイオキシン類測定の前処理は、硫酸処理後に、シリカゲルカラム又は多層シリカゲルカラム処理を行うようになっている。また、多層シリカゲルカラム処理時において、多層シリカゲルカラムの最上段に活性化させた銅チップ等をのせることにより脱硫黄処理を行うようになっている。上記の現況を踏まえ、硫酸処理および脱硫黄処理の簡略化を検討し、底質サンプルにおいての前処理の効率化を検討した。

### 方法

#### 1 装置

ガスクロマトグラフはAgilent 6890 Seriesを、質量分析装置はJEOL JMS-700Dを使用した。

#### 2 試薬

##### (1) クリーンアップスパイク

全てWellington社製で、PCDDs/Fsは<sup>13</sup>Cでラベル化された17種類の2,3,7,8-位塩素置換異性体、Coplanar PCBsは<sup>13</sup>Cでラベル化された14種類の異性体が含まれている。その異性体は表1のとおりである。

##### (2) シリンジスパイク

全てWellington社製で、PCDDs/Fsのスパイクとしては<sup>13</sup>Cでラベル化された4種類の異性体、<sup>13</sup>Cでラベル化されたCo-PCBsについては3種類の異性体が含まれている。その異性体は表2のとおりである。

表1 クリーンアップスパイク

PCDDs	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-T4CDD
	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-P5CDD
	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-H6CDD
	<sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-H6CDD
	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-H6CDD
	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD
	<sup>13</sup> C-08CDD
PCDFs	<sup>13</sup> C-2,3,7,8-T4CDF
	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8-P5CDF
	<sup>13</sup> C-2,3,4,7,8-P5CDF
	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8-H6CDF
	<sup>13</sup> C-1,2,3,6,7,8-H6CDF
	<sup>13</sup> C-1,2,3,7,8,9-H6CDF
	<sup>13</sup> C-2,3,4,6,7,8-H6CDF
	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF
	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,7,8,9-H7CDF
	<sup>13</sup> C-08CDF
Co-PCBs	<sup>13</sup> C-3,3',4,4'-T4CB (#77)
	<sup>13</sup> C-3,4,4',5'-T4CB (#81)
	<sup>13</sup> C-2',3,4,4',5'-P5CB (#123)
	<sup>13</sup> C-2,3',4,4',5'-P5CB (#118)
	<sup>13</sup> C-2,3,3',4,4'-P5CB (#105)
	<sup>13</sup> C-2,3,4,4',5'-P5CB (#114)
	<sup>13</sup> C-3,3',4,4',5'-P5CB (#126)
	<sup>13</sup> C-2,3',4,4',5,5'-H6CB (#167)
	<sup>13</sup> C-2,3,3',4,4',5'-H6CB (#156)
	<sup>13</sup> C-2,3,3',4,4',5'-H6CB (#157)
	<sup>13</sup> C-3,3',4,4',5,5'-H6CB (#169)
	<sup>13</sup> C-2,3,3',4,4',5,5'-H7CB (#189)
<sup>13</sup> C-2,2',3,4,4',5,5'-H7CB (#180)	
<sup>13</sup> C-2,2',3,3',4,4',5'-H7CB (#170)	

表2 シリンジスパイク

for	<sup>13</sup> C-1,2,7,8-T4CDF
PCDDs/Fs	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6-P5CDF
	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,9-H6CDF
	<sup>13</sup> C-1,2,3,4,6,8,9-H7CDF
for	<sup>13</sup> C-2,3',4',5'-T4CB (#70)
Co-PCBs	<sup>13</sup> C-2,3,3',5,5'-P5CB (#111)
	<sup>13</sup> C-2,2',3,4,4',5'-H6CB (#138)

表3 試料の性状

色相	外観	強熱減量
黒灰色	泥状	10.2%

3 試料の調整

汚染が進行している都市部閉鎖水域の底質を試料として用いた。試料の性状は表3に示した。風乾したこの底質試料(75g)を用いて、ソックスレー装置(ディーンスターク型、使用溶媒トルエン300mL、16時間)により、抽出溶液の作成を行った。同様の抽出を計2回行い、これを併せたものを濃縮、その後、200mLのトルエン溶液に調整した。以下の実験では、この試料20mLをヘキサンに転溶し、10mLのヘキサン溶液に調整したもの(底質試料15g相当)を使用した。以下、これを試料Aとする。

4 試験後の試料の評価方法

各操作を行ったものに対しては、以下の試験によりその精製度を確認した。

(1) 硫酸試験

試料に硫酸を添加し、添加した硫酸部位の着色試験(着色なしで合格)。

(2) 残硫黄試験

塩酸により活性化した銅を用いた銅の変色試験(変色なしで合格)。

5 各種試験方法

(1) 多層シリカゲルカラムによる精製度の確認

図1の左側記載の多層シリカゲルカラムに、試料Aをチャージし、ヘキサン190mLで展開し、これを5mLに濃縮した。これに硫酸試験、残硫黄試験を行った。

(2) 硝酸銀シリカゲルの硫黄成分除去能の確認

多層シリカゲルの成分である10%硝酸銀シリカゲルが硫黄分の除去に効率的なことは知られている<sup>2)</sup>。

そこで、この硝酸銀シリカゲルの硫黄分除去能を検討した。単体硫黄の各種溶剤に対する溶解性は低く、室温(23℃)での溶解度は、ヘキサンには、0.01w/w%以下であり、また、ヘキサン/トルエン=9/1の混合溶媒においても0.1w/w%以下である。

そこで通常多層シリカゲル処理を行うときに混入されている量としては過剰と思われる0.01gの硫黄を処理するための硝酸銀シリカゲル量を求めることを検討した。

内径15mm長さ300mmのクロマト管の底に、石英ガラスウールを詰め、底から順に、10%硝酸銀シリカゲル(15g)、硫酸ナトリウム(1cm)を充填した。

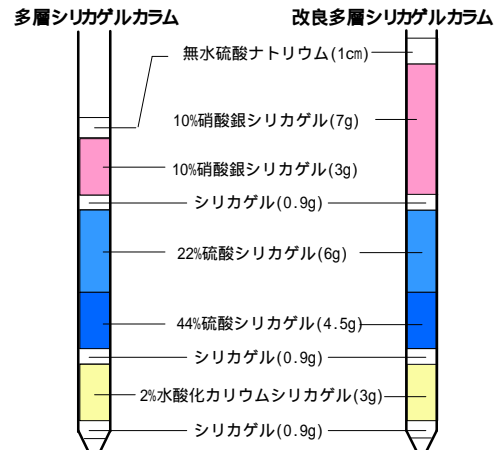


図1 多層シリカゲルカラムと改良多層シリカゲルカラム

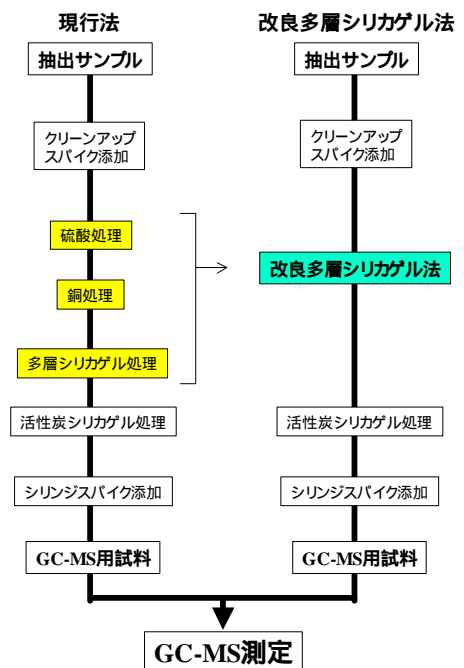


図2 底質試料の処理フロー

これに、0.1w/w%の硫黄溶液(ヘキサン/トルエン=3/1)10gをチャージし、ヘキサン150mLで展開。展開終了後、硝酸銀シリカゲルが着色した長さより、0.01gの硫黄を処理するために必要な硝酸銀シリカゲルの量を計算した。

(3) 改良多層シリカゲル法の検討

図1に示した多層シリカゲルカラムの10%硝酸銀シリカゲルの量を3gから7gに増量したカラム(以下、改良多層シリカゲル)を用いて、試料Aを処理することを検討した。

ここでは、試料Aにクリーンアップスパイクを添加したものを、一方で図2に示しているように、環境省マニュアルを参考にした当所での現行法で、

他方で硫酸処理等を省略した改良多層シリカゲル(展開にヘキサン250mLを使用)を用いる方法で行った。処理した両検体の各異性体の濃度, トータルTEQおよびクリーンアップスパイクの回収率を比較した。

(4) 測定方法の検出下限

改良多層シリカゲル法による測定方法の検出下限を求めた。10pg(8塩化物に関しては20pg)のPCDDs/FsおよびCo-PCBsのnative試料をヘキサンに添加し, 改良多層シリカゲルを用いる方法で5検体前処理を行った。GC-MS測定試料の最終液量は, 50 µLになるように調整した。5検体の測定値の標準偏差の3倍を測定方法の検出下限とした。

結果と考察

1 多層シリカゲルによる精製度の確認

硫酸試験は合格であり, 残硫黄試験は不合格であった。このことより, 硫酸処理を抜きにしても, 多層シリカゲルカラム処理を行うことにより, 硫酸処理で取り除ける夾雑物の除去は可能であると考えられる。

そのため, 多層シリカゲルを行う際に硫黄を除去する処理を行うことにより, 底質試料の前処理の簡略化が可能であると考えられる。

2 硝酸銀シリカゲルの硫黄成分除去能の確認

多層シリカゲルの成分である10%硝酸銀シリカゲルが硫黄分の除去に効率的なことは知られている<sup>2)</sup>。

そこで通常多層シリカゲル処理を行うときに混入されている量としては過剰と思われる0.01gの硫黄を処理するために必要な硝酸銀の量をカラムの着色度から計算したところ, 5.5gの硝酸銀シリカゲルが必要であることが判明した。

3 改良多層シリカゲル法の検討

これまでのことより, 硫黄分除去能の向上を目的とし, 多層シリカゲルの硝酸銀シリカゲルの量を現行の3gから7gに増量させた改良多層シリカゲルを用いて, 試料Aを処理することを検討した。この時, 硫酸試験, 残硫黄試験は共に合格であった。

つぎに, 硫酸処理等を省略し改良多層シリカゲルを用いる方法と, 当所の現行法で前処理をした場合の分析結果の比較を表4に示す。

各異性体の濃度の差異は二検体の平均値から最大でも5.7%であり, 改良多層シリカゲル法が現行法の分析と同様の値を示す結果となった。トータルTEQは, 改良多層シリカゲル法, 現行法, 共に18

表4 改良多層シリカゲル法と現行法での試料Aの分析結果

Compound	Isomer	改良多層シリカゲル法 (pg/g-dry)	現行法 (pg/g-dry)	(改良法 - 平均) / 平均 (%)
T4CDD	2378	0.39	0.44	-5.7
P5CDD	12378	2.9	2.9	0.0
P6CDD	123478	4.1	4.2	-1.2
	123678	10	10	0.0
	123789	10	10	0.0
H7CDD	1234678	210	220	-2.3
O8CDD	12346789	5000	5300	-2.8
T4CDF	2378	3.3	3.4	-1.5
P5CDF	12378	7.0	7.0	0.0
	23478	6.4	6.5	-0.8
H6CDF	123478	10	10	0.0
	123678	7.9	7.7	1.3
	123789	3.9	4.2	-3.6
H7CDF	234678	11	11	0.0
	1234678	62	62	0.0
	1234789	8.8	8.8	0.0
O8CDF	12346789	93	89	2.2
T4CB	#77	200	200	0.0
	#81	10	10	0.0
	#105	600	570	2.6
T5CB	#114	28	27	1.9
	#118	1600	1600	0.0
	#123	30	31	-1.6
H6CB	#126	17	17	0.0
	#156	210	210	0.0
	#157	59	57	1.8
H7CB	#167	490	492	-0.2
	#169	4.4	4.4	0.0
	#189	44	44	0.0

(pg-TEQ/g)であった。

また, 各クリーンアップスパイクの回収率は, 精度管理上の要件が50% ~ 120%であることに対し, 改良多層シリカゲルを用いた方法で79 ~ 105%であった。

4 測定方法の検出下限

測定方法の検出下限を検討した。当所では, 通常30gの底質試料を抽出したものを二分割し, その一方(底質試料15g相当)を用いて前処理操作を行っている。

改良多層シリカゲル法を用いる場合の測定方法の検出下限を求めた結果, 表5に記載したように, 環境省マニュアルの目標検出下限をクリアすることができた。

表5 検出下限

Compound	Isomer	検出下限 (pg/g)	目標検出下限 (pg/g)
T4CDD	2378	0.07	0.1
P5CDD	12378	0.07	0.1
P6CDD	123478	0.1	0.2
	123678	0.1	0.2
	123789	0.2	0.2
H7CDD	1234678	0.1	0.2
O8CDD	12346789	0.3	0.5
T4CDF	2378	0.08	0.1
P5CDF	12378	0.09	0.1
	23478	0.07	0.1
H6CDF	123478	0.09	0.2
	123678	0.1	0.2
	123789	0.09	0.2
	234678	0.1	0.2
H7CDF	1234678	0.1	0.2
	1234789	0.1	0.2
O8CDF	12346789	0.4	0.5
T4CB	#77	0.2	0.5
	#81	0.1	0.5
T5CB	#105	0.1	0.5
	#114	0.2	0.5
	#118	0.2	0.5
	#123	0.2	0.5
	#126	0.2	0.5
H6CB	#156	0.3	0.5
	#157	0.1	0.5
	#167	0.3	0.5
	#169	0.2	0.5
H7CB	#189	0.3	0.5

5 総括

図3に示したように、通常4日間以上かかっていたダイオキシン類測定のための底質試料の前処理工程が、改良多層シリカゲル法を使用することにより、2日間で行うことができるようになった。

また、現行法の硫酸処理、銅処理で使用する

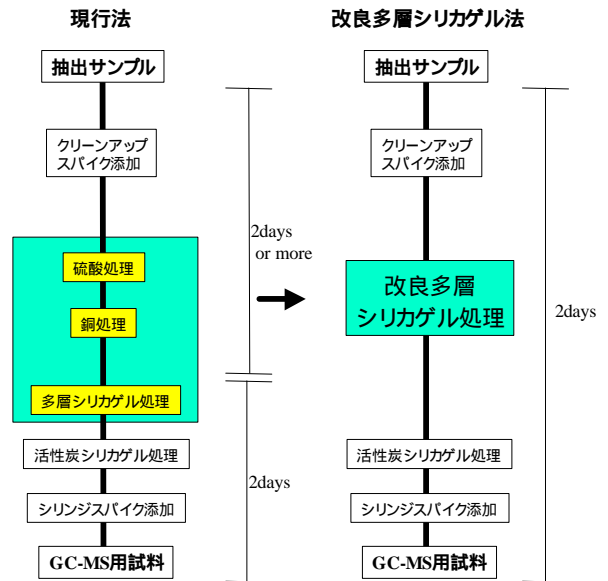


図3 総括

試薬、器具が不必要となり、材料的コストも削減された。

さらに、従来の硫酸処理では、毒性の高いクリーンアップスパイクを添加した試料を分液処理していたが、本操作ではそのような工程がないため、作業者がダイオキシン類に暴露する可能性が低減された。

文 献

- 1) 環境庁水質保全課水質保全課:ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(2000)
- 2) 保母敏行 他:詳細ダイオキシン類およびコプラナーPCBの測定方法, 94~95, (財)日本規格協会(2001)