



【既報】報文：環境化学 Vol.15, No.1, pp.117-128, 2005

ダイオキシン類分析における加熱多層シリカゲルカラム精製法の検討

藤田 寛之¹⁾、濱田典明²⁾、本田克久¹⁾

- 1) 愛媛大学 農学部 環境産業科学研究室 (〒790-8566 愛媛県松山市樽味 3-5-7)
- 2) 三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所 (〒799-2430 愛媛県松山市北条辻 864-1)

Investigation of purification method by heating multilayer silica gel column in dioxins analysis

Hiroyuki Fujita¹⁾, Noriaki Hamada²⁾, Katsuhisa Honda¹⁾

- 1) Environmental Science for Industry, Ehime University (3-5-7 Tarumi, Matsuyama Ehime, 790-8566)
- 2) Miura Institute of Environmental Science, MIURA Co., Ltd. (864-1, Hojo Tsuji, Matsuyama Ehime, 799-2430)

Summary

To develop the purification method for high accuracy and rapid analysis of dioxins, this study investigated the purification effects by heating chemical impregnated silica gel columns, *i.e.*, AgNO₃ silica gel and H₂SO₄ silica gel. Removal effects of contaminants in crude solutions from flue gas and sediment treated with AgNO₃ silica gel at 60°C were highly efficient for sulfur compounds, but not for polycyclic aromatic hydrocarbons compared with those at room temperature(24±2°C). Purification by heating H₂SO₄ silica gel at 60°C was excellent in mono- and poly-aromatic hydrocarbon compounds, and their removal effects were so far better than those at room temperature. In the case of chemical impregnated multilayer silica gel column, *i.e.*, AgNO₃ silica gel / H₂SO₄ silica gel, the purification effects by heating at 60°C were also highly efficient as compared to those at room temperature. These results indicate that the heating chemical impregnated multilayer silica gel column is useful for purification of sediment and biological samples enriched in sulfur compounds, and also for reduction of analytical time, amounts of solvents and contaminations in the capillary column and ionization spot.

Key words: Dioxins, Purification, Multilayer silica gel column, AgNO₃ silica gel, H₂SO₄ silica gel

1. はじめに

一般に、ダイオキシン類測定は、環境中の濃度が超微量であるため大量の試料を用いることが多く、試料の採取技術や複雑なマトリックス成分を除去するための前処理技術、また高い選択性と感度を持った機器が要求される。しかしながら、現在、法律に定められた排出ガスおよび排出水中ダイオキシン類の測定分析法 (JIS K 0311, JIS K 0312 (1999); 以下, JIS法という)¹⁾ や各省のマニュアル案として提示されている方法は、いずれも1検体にかかる分析時間が長く、また費用も高い。これらの問題を解決するため、これまで簡易法が検討され、そのいくつかについては、現在採用されているものもある。例えば、排ガスの簡易採取法としては、採取準備、操作性、二次汚染、安全性に優れたダイオアナフィルタ(三浦工業社製)²⁾、迅速な抽出法としては ASE(高速溶媒抽出装置 ダイオネクス社製)法³⁾、また、精製工程の効率化を図るための精製カラムキット⁴⁾があり、これらはすでに市販されている。さらに、測定に関しても、バイオアッセイやイムノアッセイ、GC-MS/MS、GC-LRMS等^{5,6)}による低コスト化と多検体処理を狙った測定法がいくつか提案されている。しかし、いずれの測定法においても前処理における妨害成分の除去が分析値に大きく影響する。

そこで、本研究はダイオキシン類を高精度かつ迅速に分析測定できる手法の開発を目的として、JIS法における多層シリカゲルカラム精製法に注目し、多層シリカゲルカラムの加熱による精製効果について検討した。

2. 試薬等及び実験方法

2.1 試薬と試料調製

本実験で用いた化学修飾シリカゲルは、10% (w/w)硝酸銀シリカゲルと44%(w/w)硫酸シリカゲルであり、JIS法に準じて作製した。なお、化学修飾シリ

カゲルの母剤シリカゲルには、球状シリカゲル60(63~200 μ m、関東化学社製)を用い、メタノールで洗浄後、130 $^{\circ}$ C、12時間乾燥させ、さらにダイオキシン類ブランクの低減のために500 $^{\circ}$ C、3時間焼成したものを気密瓶に保存したものを使用した。

化学修飾シリカゲルの加熱効果を検討するための試料及び標準液は、排ガス抽出試料、河川底質抽出試料、多環芳香族炭化水素類(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons:以下、PAHs)標準液、ダイオキシン類標準物質の計4種類を用いた。なお、排ガス抽出試料は、焼却炉からの排出ガス30検体についてJIS法に準じて採取、抽出したのから一定量分取し、すべてを混合したものをヘキサン(ヘキサン300、和光純薬社製)に転溶した(以下、排ガス標準液という。ダイオキシン類濃度は、1.4ng-TEQ/ml)。河川底質抽出試料は、採取した後風乾したものから、50gをトルエンによるソックスレー抽出を行った後、ヘキサン転溶した(以下、底質標準液という。ダイオキシン類濃度は、100pg-TEQ/ml)。PAHs標準液は、一般にPAHsと言われる化合物のうちNaphthalene, Dibenzofuran, Dibenzo-p-dioxin, Phenanthrene, Anthraceneの5種類と多層シリカゲルカラムでは処理されないTetrachlorobenzeneを内標準物質として、それぞれが各約10ng/ μ lになるようにヘキサンに溶解させ作製した。ダイオキシン類標準物質(Wellington Laboratories Inc.製)は、4-5塩素化物、6-7塩素化物、8塩素化物のダイオキシン及びフラン(以下、PCDD/DFs)、4-7塩素化物のビフェニル(以下、Co-PCBs)がそれぞれ10pg/ μ l、20pg/ μ l、50pg/ μ l、10pg/ μ lとなるようにヘキサンで希釈し作製した。

2.2 化学修飾シリカゲルカラムの作製とダイオキシン類溶出条件

硝酸銀シリカゲルカラムと硫酸シリカゲルカラムは

(Fig.1)、空カラム(10 × 150mm, ガラス製 LC 用カラム)に下層からガラスウール、無水硫酸ナトリウム、化学修飾シリカゲル(10%硝酸銀シリカゲル 3.5g、もしくは 44%(w/w)硫酸シリカゲル 5.6g)、無水硫酸ナトリウム、ガラスウールを充填し、それぞれの単層シリカゲルカラム (Fig.1 の Ex.1:硝酸銀シリカゲルカラムと Ex.2:硫酸シリカゲルカラム)を調整した。また、Fig.1 における Ex.3 と Ex.4 については、Ex.1 及び Ex.2 において調製した単層シリカゲルカラムを JIS 法の積層順で連結した場合 (Ex.3: 図中では $\text{AgNO}_3\text{-Si} > \text{H}_2\text{SO}_4\text{-Si}$ と表記)と逆に連結した場合 (Ex.4: 図中では $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Si} > \text{AgNO}_3\text{-Si}$ と表記)の 2 種類を調製した。以下、JIS 法の積層順に連結しものを JIS 多層シリカゲルカラムといい、逆に連結したものを逆配置多層シリカゲルカラムという。

Fig.1 のように作製した化学修飾シリカゲルカラム

からの加熱と室温によるダイオキシン類の溶出条件は以下のようにして求めた。ダイオキシン類標準物質は、カラムの最上部のガラスウールに 100 μl 添加し、ダイオキシン類溶出のための最高温度は、溶出に用いるヘキサン沸点(約 70 $^{\circ}\text{C}$)以下である 60 $^{\circ}\text{C}$ に、最低温度は室温(24 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$)に設定し、それぞれ恒温槽内に設置した。また、溶出試験に用いるヘキサン流速は、2.5ml/min (PU-2080 型インテリジェント HPLC ポンプ, 日本分光社製)とし、すべてのダイオキシン類の溶出に必要なヘキサン量を求めた。その結果、硝酸銀シリカゲルカラムと硫酸シリカゲルカラムではそれぞれの単独の場合は、60 $^{\circ}\text{C}$ でヘキサン 40ml、室温でヘキサン 50ml 通液することにより、すべてのダイオキシン類が溶出した。また、硝酸銀シリカゲルカラムと硫酸シリカゲルカラムを連結した場合、60 $^{\circ}\text{C}$ でヘキサン 50ml、室温でヘキサン 70ml であっ

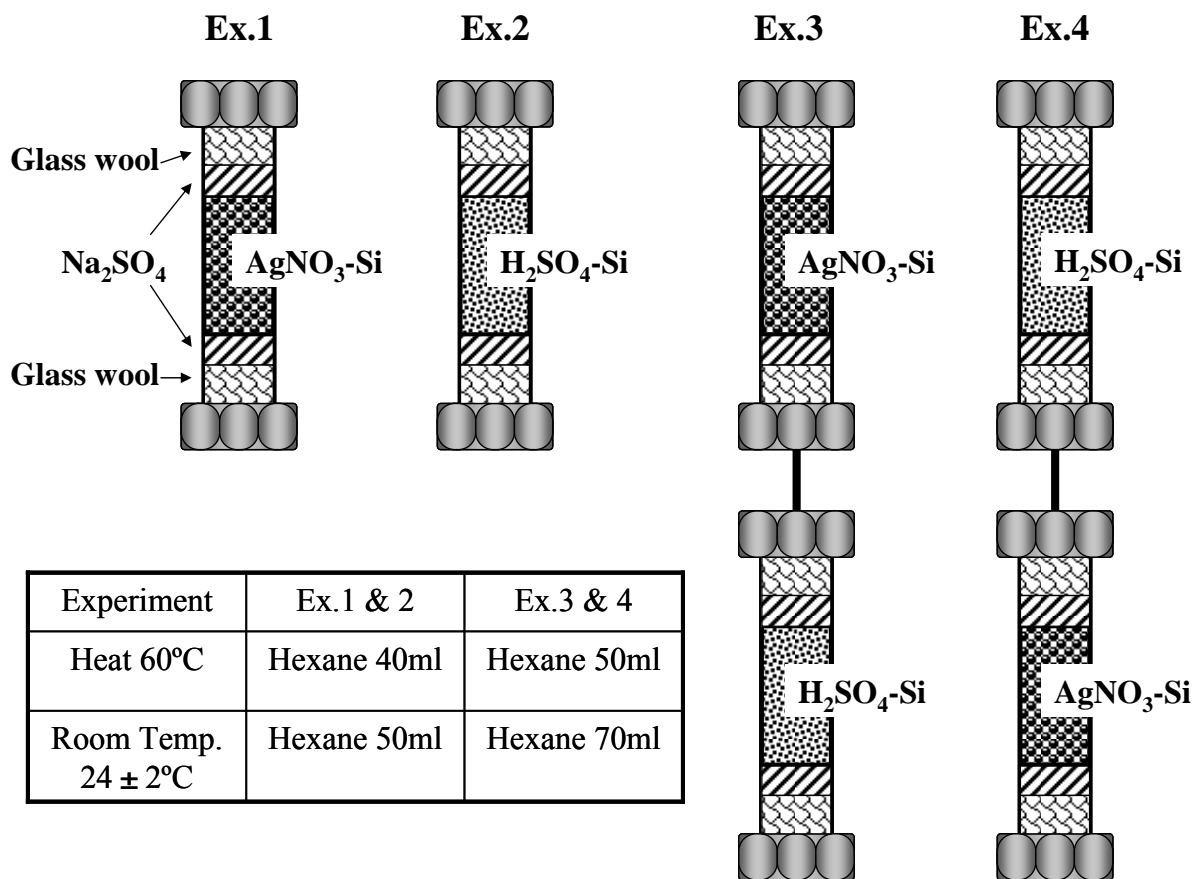


Fig.1 Chemical impregnated silica gel columns and experimental conditions in this study.

た。以下のすべての実験は、ここで求めた条件で行った。

2.3 化学修飾シリカゲルの加熱精製の試験方法

Fig.1 における Ex.1 ~ Ex.4 の全カラムについて、排ガス標準液を用いて 60°C と室温における精製度の比較を以下のように行った。それぞれのカラム最上部のガラスウールに排ガス標準液を 2ml 添加し、

ヘキサンを上部から通液し、カラムから溶出した液の全量を回収した後、ロータリーエバポレータにより 4ml まで濃縮した。ヘキサン 4ml 濃縮液の一部を UV 計にて 200 ~ 400nm までの吸光度を測定し、また、4ml ヘキサン濃縮液の残りを 500 μ l まで濃縮した溶液について HRGC-LRMS による SCAN 測定を行った。

さらに、硝酸銀シリカゲルと硫酸シリカゲルの単層

Table 1 Measurement and SCAN mode conditions of sample solutions by HRGC-HRMS and HRGC-LRMS.

HRGC Conditions	
SCAN	
Column	DB-5MS (60m \times 0.25mm I.D., 0.25 μ m Film)
Oven Temp.	70°C, 2min - 5°C/min 290°C, 14min
Carrier Gas	He: 233kPa (35cm/s, 1.5m /min), Constant flow
Inlet Temp.	250°C
Injection Mode	Splitless (1min)
TeCDDs, TeCDFs, PeCDDs, PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs	
Column	SP-2331 (60m \times 0.25mm I.D., 0.20 μ m Film)
Oven Temp.	150°C, 1.5min - 20°C/min 200°C - 2°C/min 260°C, 26min
Carrier Gas	He: 233kPa (35cm/s, 1.5m /min), Constant flow
Inlet Temp.	280°C
Injection Mode	Splitless (1min)
Co-PCBs, 1,2,3,7,8,9-Hexa-PCDF, HpCDDs, HpCDFs, OCDD, OCDF	
Column	RH-12MS (60m \times 0.25mm I.D., 0.20 μ m Film)
Oven Temp.	150°C, 1min - 15°C/min 210°C - 3°C/min 300°C, 20min
Carrier Gas	He: 233kPa (35cm/s, 1.5m /min), Constant flow
Inlet Temp.	270°C
Injection Mode	Splitless (1min)
MS Conditions	
LRMS (JMS-AM SUN 200)	
Ionization Current	450 μ A
Ionization energy	70eV
Source Temp.	250°C
HRMS (JMS-700S and JMS-700D)	
Ionization Current	500 μ A
Ionization Voltage	38V
Source Temp.	270°C
Accel. Voltage	10kV
Resolution	>10000

カラムについては、以下のような追加実験を行った。硝酸銀シリカゲルは、硫黄化合物類や PAHs 等の処理効果の高いことが知られているが、これら化合物が過剰に添加された場合の加熱効果を確認するために Fig.1 に示した Ex.1 の代わりに硝酸銀シリカゲル 1g を充填させ、硫黄化合物類が多いと予想される底質標準液 1ml と PAHs 標準液 1ml を用いて 60°C と室温にて精製の比較試験を行った。なお、底質標準液の添加試験におけるヘキサンの流速と溶出量は、Ex.1 の場合と同様とし、その濃縮液の測定には HRGC-LRMS を用いた。また、PAHs 標準液の添加試験では、ヘキサン 50ml 毎の 4 画分を採取し、それぞれを 5ml まで濃縮し、濃縮液の UV 測定を行い、PAHs の処理効果を比較した。

また、硫酸シリカゲルは一般に、作製時の室内の湿度や保存の仕方によって精製に差異が現れやす

い。そこで、製造日時の異なる 44%硫酸シリカゲルの 60°C 処理と室温処理を比較するため、PAHs 標準液 1ml を用いて Fig.1 における Ex.2 と同様の添加試験を行った。溶出液の差異については、HRGC-LRMS を用いて確認した。

2.4 UV スペクトル測定法および GC-MS 測定法

UV スペクトル測定(波長測定範囲 200 ~ 850nm, データ取込間隔 1nm, 走査速度 1000nm/min)は V-550 型紫外可視分光光度計(日本分光社製)を用い、GC-MS SCAN 測定(質量測定範囲は 40 ~ 600m/z)は HRGC-LRMS(GC 部: Agilent HP6890 series、MS 部: 日本電子製 JMS-AM SUN 200 series)で行った。GC-MS SCAN 測定用キャピラリーカラムは、DB-5MS(J&W 社製; 60m × 0.25mm I.D., 0.25µm Film)を用いた。ダイオキシン類の測定は、

Table 2 Recoveries of internal standard of PCDD/DFs and Co-PCBs in flue gas sample analyzed by heating multi-layer silica gel column .

PCDD/DFs		Co-PCBs		
Isomer	Recovery	Isomer		Recovery
1,3,6,8-TeCDD	98%	3,4,4',5-TeCB	#81	83%
2,3,7,8-TeCDD	89%	3,3',4,4'-TeCB	#77	80%
1,2,3,7,8-PeCDD	101%	3,3',4,4',5-PeCB	#126	85%
1,2,3,4,7,8-HxCDD	106%	3,3',4,4',5,5'-HxCB	#169	91%
1,2,3,6,7,8-HxCDD	112%	2',3,4,4',5-PeCB	#123	82%
1,2,3,7,8,9-HxCDD	107%	2,3',4,4',5-PeCB	#118	83%
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	107%	2,3,3',4,4'-PeCB	#105	86%
OCDD	112%	2,3,4,4',5-PeCB	#114	89%
2,3,7,8-TeCDF	95%	2,3',4,4',5,5'-HxCB	#167	90%
1,2,3,7,8-PeCDF	101%	2,3,3',4,4',5-HxCB	#156	86%
2,3,4,7,8-PeCDF	96%	2,3,3',4,4',5'-HxCB	#157	87%
1,2,3,4,7,8-HxCDF	109%	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	#189	89%
1,2,3,6,7,8-HxCDF	97%	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	#180	90%
1,2,3,7,8,9-HxCDF	109%	2,2',3,3',4,4',5-HpCB	#170	94%
2,3,4,6,7,8-HxCDF	100%			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	99%			
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	98%			
OCDF	106%			

HRGC-HRMS(MS 部:日本電子製 JMS-700S 及び JMS-700D)によりパーフルオロクロセンを用いたロックマス方式による SIM 法で行った。キャピラリーカラムは、4 塩素化物から 6 塩素化物の PCDD/DFs には SP-2331(Supelco 社製; 60m × 0.25 I.D., 0.25 μ m Film)を、また 7 塩化物から 8 塩化物の PCDD/DFs と Co-PCBs には RH-12MS(INVETX; 60m × 0.25mm I.D., 0.2 μ m Film)をそれぞれ使用した。また、GC-MS 測定条件の詳細を Table 1 に示す。なお、加熱処理試験において排ガス標準液を用いたダイオキシン類の内標準物質(クリーンアップスパイク)の回収率は、80~112%であり、JIS 法で規定される 50~120%の範囲を満たしていた (Table 2)。

3. 結果と考察

3.1 各化学修飾シリカゲルの加熱精製の効果

3.1.1 硝酸銀シリカゲル

排ガス標準液を硝酸銀シリカゲルカラム(Ex.1)により精製したときの UV スペクトルと排ガス標準液の UV スペクトルを Fig.2 に示す。なお、それぞれの UV スペクトルはヘキサンプランクとの差スペクトルを示している。排ガス標準液を硝酸銀シリカゲルにより精製した場合 (Fig.2)、加熱と非加熱に関わらず、精製処理前の排ガス標準液の UV 吸収に比べて、210~400nm の吸収域の大幅な減少が認められた。これは、分子内に電子を持ち、電子の π -遷移や n -遷移が起こる化合物に吸収域を持つ二重結合又は共役二重結合を持つ化合物や芳香族化合物類が除去されたことによると考えられる。また、硝酸銀シリカゲルの室

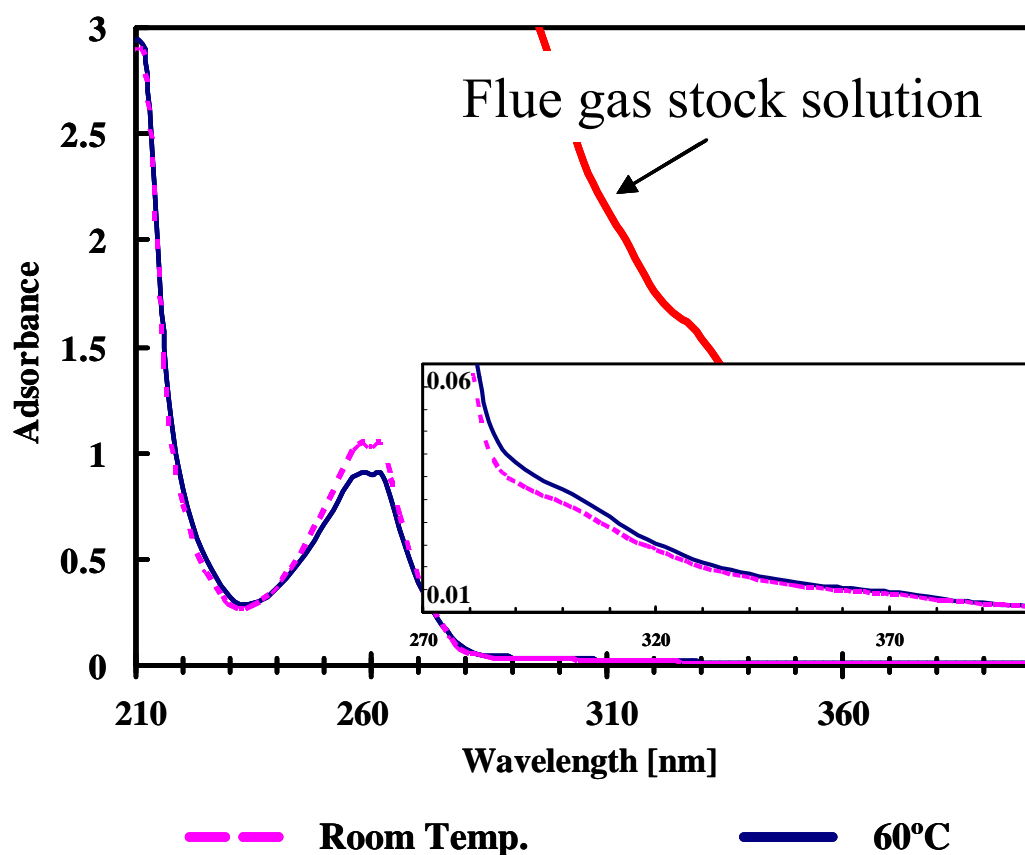


Fig.2 UV spectra of flue gas samples treated with AgNO_3 silica gel at room temperature ($24\pm 2^\circ\text{C}$) and 60°C .

温処理と 60°C 処理を比較すると、加熱処理によって 270 ~ 400nm の吸収に若干の上昇が認められた。この吸収域は、主に PAHs であり、これらの化合物が硝酸銀シリカゲルと電子移動錯体形成 (結合を持つ化合物分子内の d 電子による銀イオンへの流れ込み (供与性) によって起こる 錯体形成^{7,8)}) による物理吸着を起こしていると考えられる。硝酸銀シリカゲルの 60°C 加熱による 270 ~ 400nm の UV 吸収増加は、PAHs が硝酸銀シリカゲルから脱着しやすくなったためと考えられる。この点について、さらに詳細に見るために、PAHs 標準液を用いて 60°C 加熱による影響を検討し、その結果を Fig.3 に示す。硝酸銀シリ

カゲルの室温処理においては (Fig.3 には、50 ~ 100ml 画分のみ表示している)、ヘキサン 50ml 毎のいずれの画分においても 270nm 以上の PAHs 標準液に由来する特徴的な UV 吸収 (Naphthalene, Anthracene, Phenanthrene など) は認められなかったが、60°C 加熱処理すると、50ml ~ 200ml のいずれの画分についても 334, 352, 370nm の PAHs 標準液に由来する特徴的な UV 吸収が見られ、60°C 加熱により PAHs が硝酸銀シリカゲルから脱着しやすくなっていることが確認できた。以上の結果は、硝酸銀シリカゲルによる PAHs の除去には加熱処理は適さないことを示している。

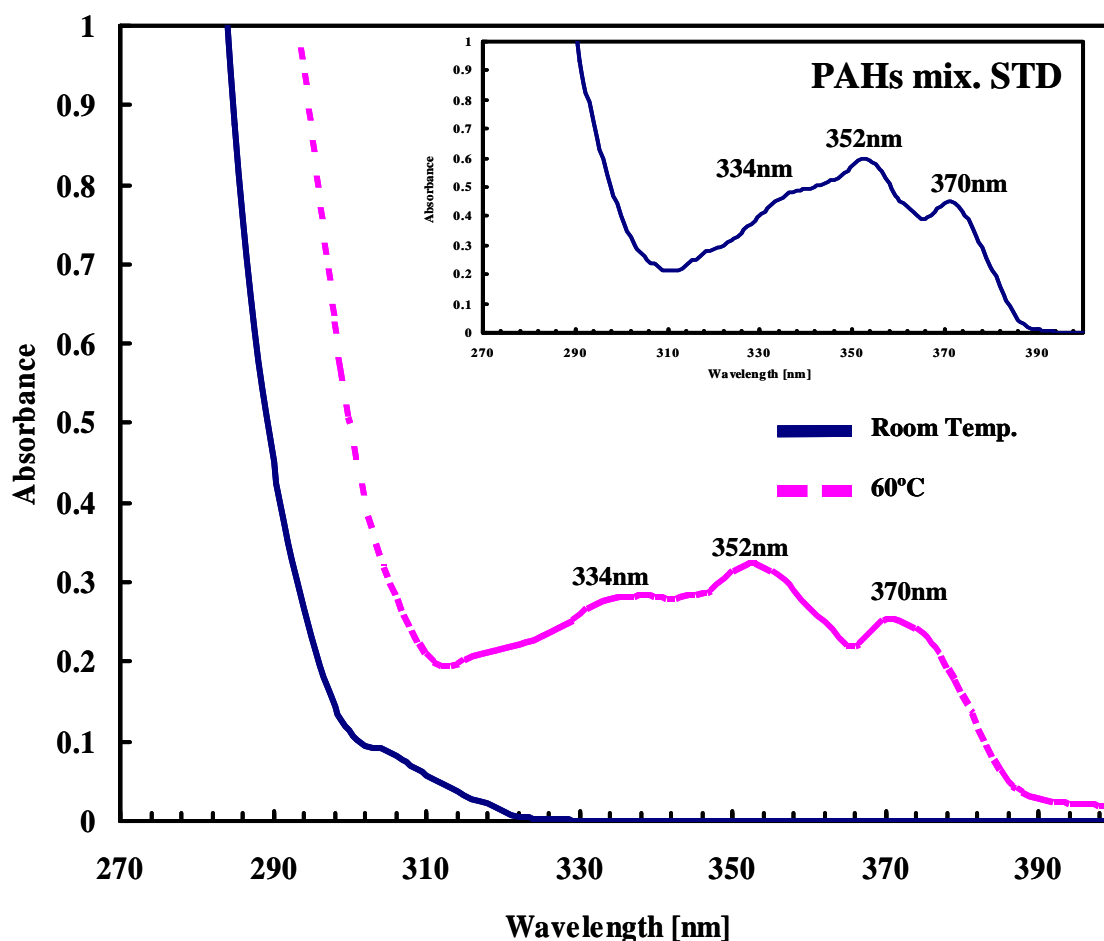


Fig.3 UV-spectra of PAHs elutions (50~100ml hexane fraction) treated with AgNO₃ silica gel at room temperature (24±2°C) and 60°C. Inset figure: UV-spectral of PAHs standard solution.

また、硝酸銀シリカゲルは、硫黄化合物類の処理に有効であるが底質などの硫黄化合物類の量が多い試料については、多層シリカゲルカラムによる処理を繰り返すか、硫酸処理もしくは銅処理が必要であった⁹⁾。そこで、硫黄化合物が比較的多いと予想される底質試料について室温と 60°C 加熱による処理を行った結果 (Fig.4)、室温処理に比べて 60°C 加

熱処理したものがイオウ (ここでは、Sulfur molecule : S₈) の除去効果が明らかに向上した。このことは、処理後のカラムの目視確認からも明らかであった。つまり、室温処理に比べ 60°C 加熱処理したものの方が、着色した部分の幅が小さく、硝酸銀とイオウの化学反応 (例えば、 $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}$) の速度が向上したことによると考えられる。

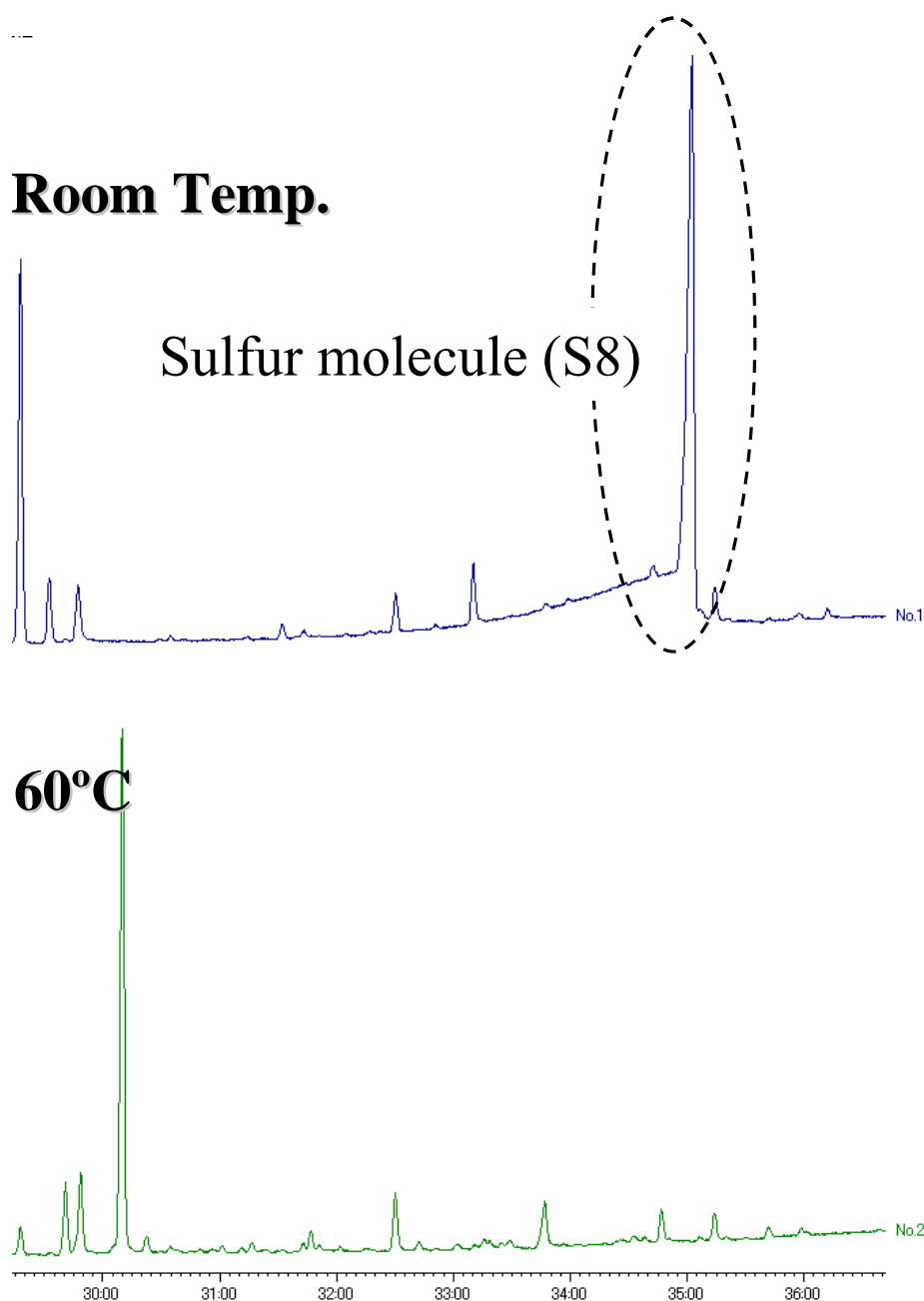


Fig.4 GC-MS TIC chromatograms of sediment sample solutions treated with AgNO₃ silica gel column at room temperature (24±2°C) and 60°C. (S₈): Cyclic sulfur octamar.

3.1.2 硫酸シリカゲル

次に、硫酸シリカゲルによる室温と 60°C 加熱について見ると (Fig.5)、硫酸シリカゲルにより処理したものは、60°C と室温いずれも排ガス標準液の UV 吸収が減少した。また、硫酸シリカゲルを 60°C 加熱すると室温処理に比べ明らかに UV 吸収が減少し、特に、先述した硝酸銀シリカゲル (Fig.2) の UV 吸収に見られた波長域 200 ~ 400nm の吸収が減少した。この波長域の吸収は主として焼却過程において生成される PAHs 又は単環芳香族炭化水素類であると推定される。そこで、この点の詳細を明らかにするため、GC-MS による SCAN 測定から PAHs 及び単環芳香族炭化水素類の質量数 $m/z=178 + 202$ (Phenanthrene($C_{14}H_{16}$) と Pyrene($C_{16}H_{10}$) などの PAHs に特徴的な質量数) と $m/z=133$ (アルキル鎖を

有する炭化水素類及び芳香族炭化水素類に特徴的な質量数) についてそれぞれの MS クロマトグラムを確認した (Fig.6)。硫酸シリカゲルの室温処理に認められたアルキル鎖を有する炭化水素類及び芳香族炭化水素類 (例えば、アルキルベンゼン類 (ABz) 及びアルキルピフェニル類 (ABP)) と推定されるピークや PAHs などのピークが 60°C 加熱処理をすると減少していた。また、Fig.6 に示したクロマトグラムをさらに詳細にマスペクトル解析したところ、室温処理では特徴的なフラグメントイオンの質量数として、 $m/z=119, 105$ が認められ、これらは芳香族カルボニル化合物の存在によるものと考えられた。この傾向は加熱処理した場合にも若干認められたが、この点の詳細については後述する。いずれにしても、硫酸シリカゲルの 60°C 加熱処理は、PAHs や単環芳香族炭化水素

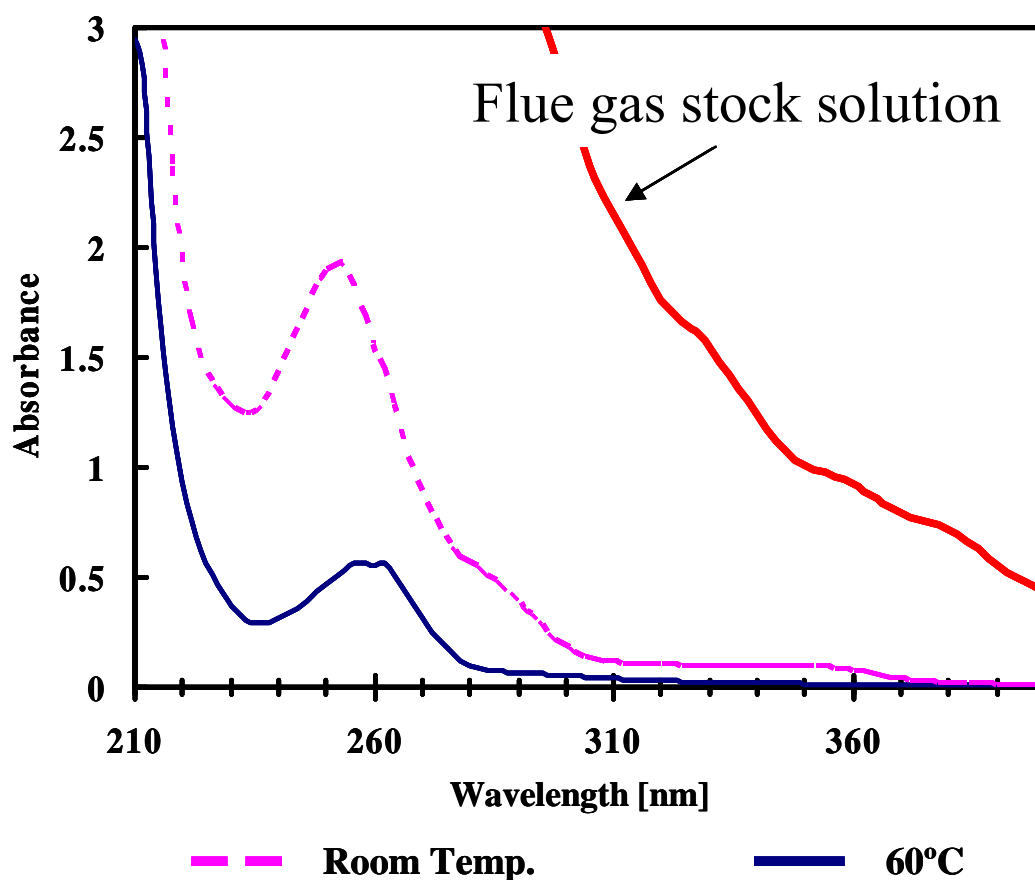


Fig.5 UV spectra of flue gas samples treated with H_2SO_4 silica gel at room temperature ($24 \pm 2^\circ C$) and $60^\circ C$.

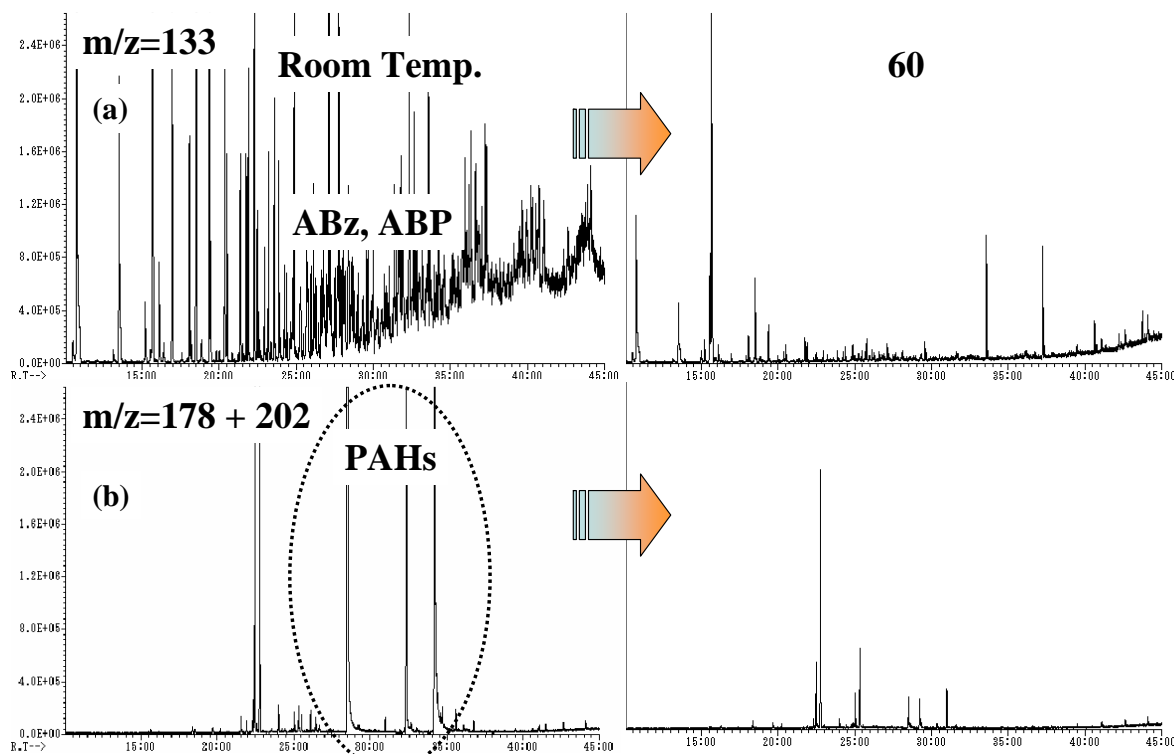


Fig.6 GC-MS mass chromatograms of flue gas solutions treated with H_2SO_4 silica gel at room temperature ($24\pm 2^\circ C$) and $60^\circ C$. (a) chromatogram (top left) shows fragment ions derived from alkylbenzene (ABz) and alkylbiphenyl (ABP). (b) chromatogram (bottom left) shows characteristic mass numbers of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).

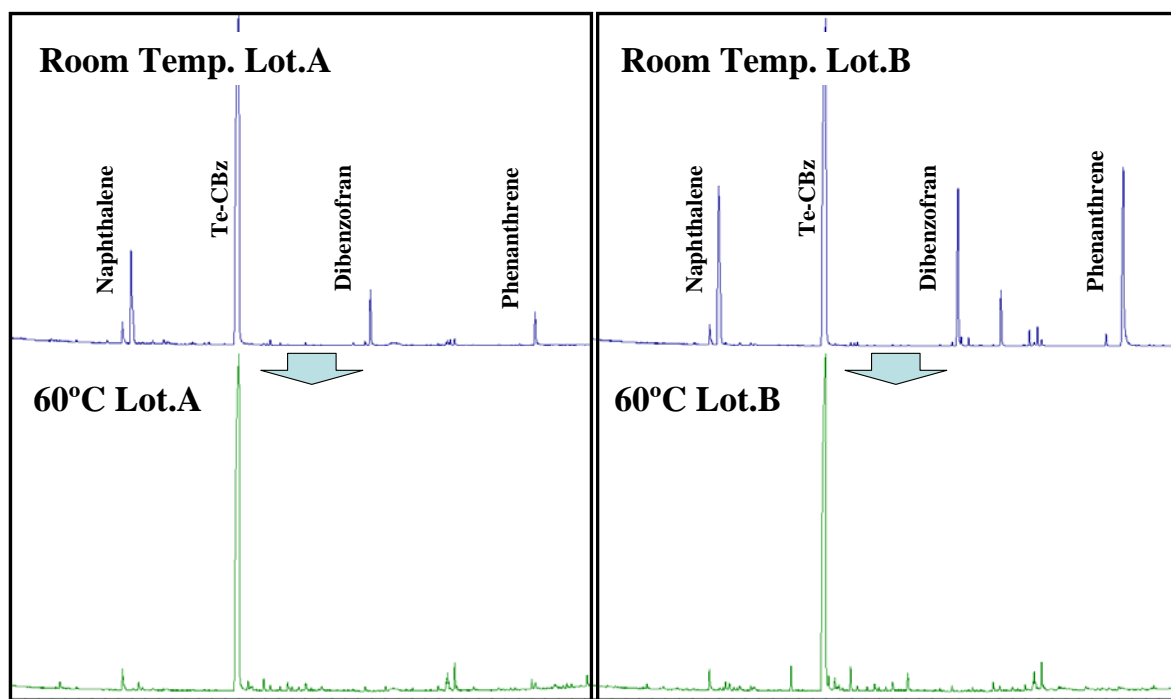


Fig.7 GC-MS TIC chromatograms of PAHs solutions treated with H_2SO_4 silica gel (daily differences in preparation of H_2SO_4 silica gels) at room temperature ($24\pm 2^\circ C$) and $60^\circ C$. Te-CBz: Tetrachlorobenzene.

類の除去に優れているといえる。

さらに製造日時の異なる硫酸シリカゲルの PAHs 処理の効果について室温と 60°C 加熱処理で調べた結果を Fig.7 に示す。室温処理においては Naphthalene, Dibenzofuran, Phenanthrene の処理能力にロット差が見られたが、60°C 加熱すると、これら化合物のピークはほとんど消失し、ロット間の差異は認められず、Naphthalene, Dibenzofuran, Phenanthrene がほぼ完全に処理された。つまり、加熱硫酸シリカゲル処理は、堅牢性があり、精製度を一定に保つことができるといえる。

3.2 JIS 多層シリカゲルと逆配置多層シリカゲルの加熱精製の効果

先述した硝酸銀シリカゲルカラム及び硫酸シリカゲルカラムを連結し、室温と 60°C 処理における精製効果について排ガス標準液を用いて検討した結果を Fig.8 に示す。なお、それぞれの UV スペクトルはヘキサンプランクとの差スペクトルを示し、また、本実験で得られたダイオキシン類の回収率は 80~112% であった。Fig.8 に見られるように JIS 多層シリカゲルカラム (Fig.8-(a), (b)) と逆配置多層シリカゲルカラム

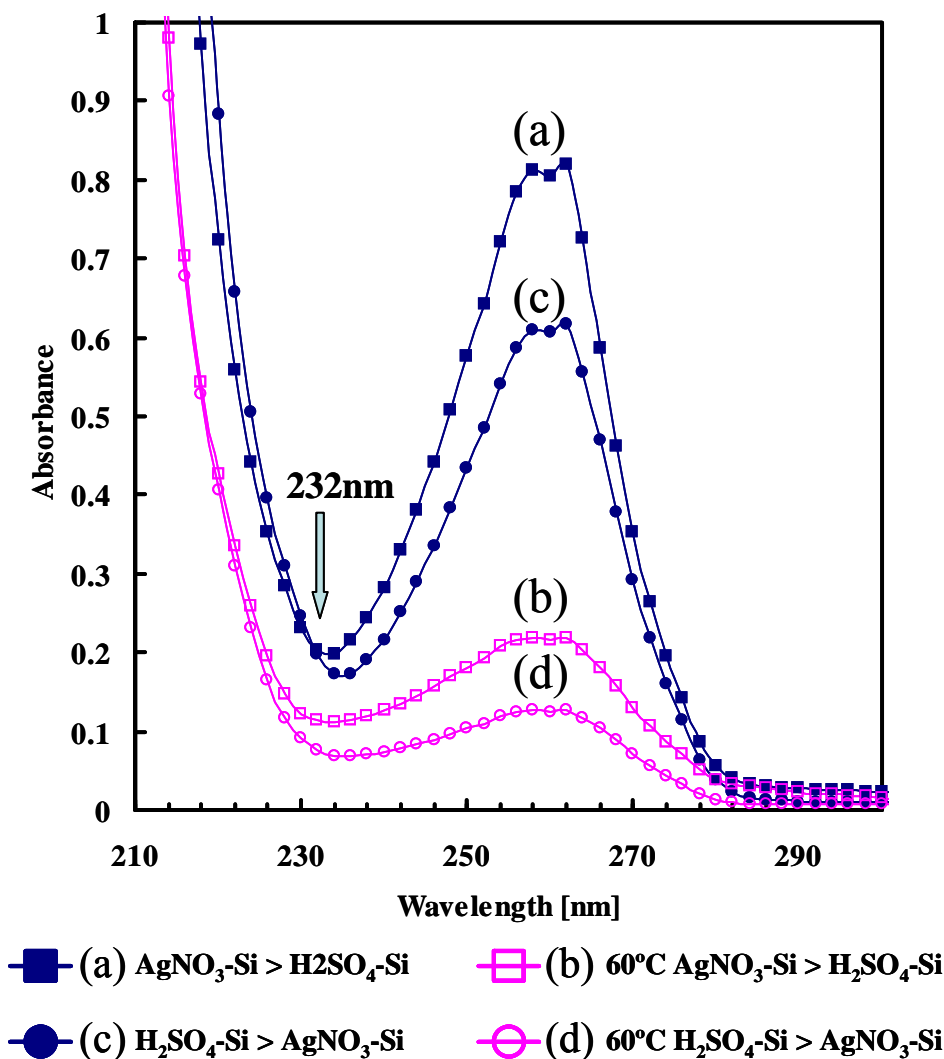


Fig.8 UV spectra of flue gas sample solutions treated with chemical impregnated multilayer silica gel columns at room temperature ($24\pm 2^\circ\text{C}$) and 60°C .

(Fig.8-(c), (d))のいずれも、室温処理に比べて60°C加熱処理したほうが210~400nmのUV吸収が小さく、またこのUV吸収は、加熱非加熱に関わらず、JIS多層シリカゲルカラムに比べて逆配置多層シリカゲルカラムの方が小さかった。UV吸収に及ぼす加熱効果は、先述したように硫酸シリカゲルの60°C加熱処理によるPAHsの除去効果が大きいことに起因すると思われ、従って逆配置多層シリカゲルカラムはJIS多層シリカゲルカラムよりもPAHsの処理に優れているといえる。

さらに、GC-MSマスキロマトグラムからも(Fig.9)同様な結果が得られた。つまり、JIS多層シリカゲルカラムと逆配置多層シリカゲルカラムのいずれも室温処理に比べ60°C加熱処理の方が化合物のピークが少なく、加熱による夾雑物の除去効果が向上したことが分かる。中でも、ABzやABPと推定されるフラグメントイオンである質量数 $m/z=133$ や119を持つ化合物類の除去効果は加熱処理の方が優れていることがマスペクトル解析から明らかであった。しかし、Fig.9におけるGC-MSマスキロマトグラムにおいて、逆配置多層シリカゲルカラムによる処理は、JIS多層シリカゲルカラム処理(Fig.9-(a), (b))に比べて、60°Cと室温処理共にベースのノイズがやや高く、しかもピークがやや多く現れていた。この点の詳細を調べるためにマスペクトル解析を行った結果(Fig.9)、主なフラグメントイオンは、 $m/z=119$ と105であり、ついで $m/z=91$, 71などが認められ、これらの質量数を持つ化合物としては、ABz等にカルボニル基を有した芳香族化合物類と推定される(Fig.9-(A))。また、特徴的なフラグメントイオンの質量数 $m/z=99$, 85, 71, 57などが認められ、これらは直鎖炭化水素にケトン基やカルボニル基を持つ化合物類であると推定される(Fig.9-(B))。これらのピークは、先述した室温での硫酸シリカゲル処理においても比較的多く検出されたことから、試料中に存在するアルコール類やアル

デヒド類が硫酸により酸化されて、生じたカルボニル化合物であると思われる。つまり、Fig.8に見られる232nm以下のUV吸収の逆転(JIS多層シリカゲルカラムよりも逆配置多層シリカゲルカラムの方が高いこと)は、JIS多層シリカゲルカラムでは、直鎖のアルコール類やアルデヒド類が硝酸銀シリカゲルにおいて吸着除去されるのに対し、逆配置多層シリカゲルの場合は、これらの化合物が硫酸シリカゲルにより酸化され、生じたカルボニル化合物(飽和/不飽和カルボニル化合物は、200~230nm付近にUV吸収帯を持つ)が下層の硝酸銀シリカゲルにおいて吸着除去されずに溶出したためと考えられる。

以上の結果は、JIS多層シリカゲルカラムと逆配置多層シリカゲルカラムは、いずれにおいても室温に比べ60°C加熱処理のほうが妨害物除去に有効であるといえる。しかし、逆配置多層シリカゲルカラム精製法は、試料中に直鎖状のアルコール類やアルデヒド類を多く含む場合、カルボニル化合物などを生成し、精製が十分に行われぬことに注意する必要がある。いずれにせよ、加熱による精製法は、底質や生物のように硫黄化合物類に富む試料の精製に、特に効果的であり、また、分析に要する時間や使用溶媒量の削減につながると共に、夾雑物によるGC-MSのキャピラリーカラムやイオン化室の負荷を軽減できるであろう。

要約

本研究は、ダイオキシン類を高精度かつ迅速に分析測定できる手法の開発を目的とし、JIS法による多層シリカゲルカラム精製法に注目し、硝酸銀シリカゲルと硫酸シリカゲル及びこれらの積層シリカゲルカラムについて加熱による精製効果を検討した結果、以下のことが明らかとなった。

60°C加熱状態での硝酸銀シリカゲル処理は、室温処理に比べてPAHsを脱着しやすいが、硫黄

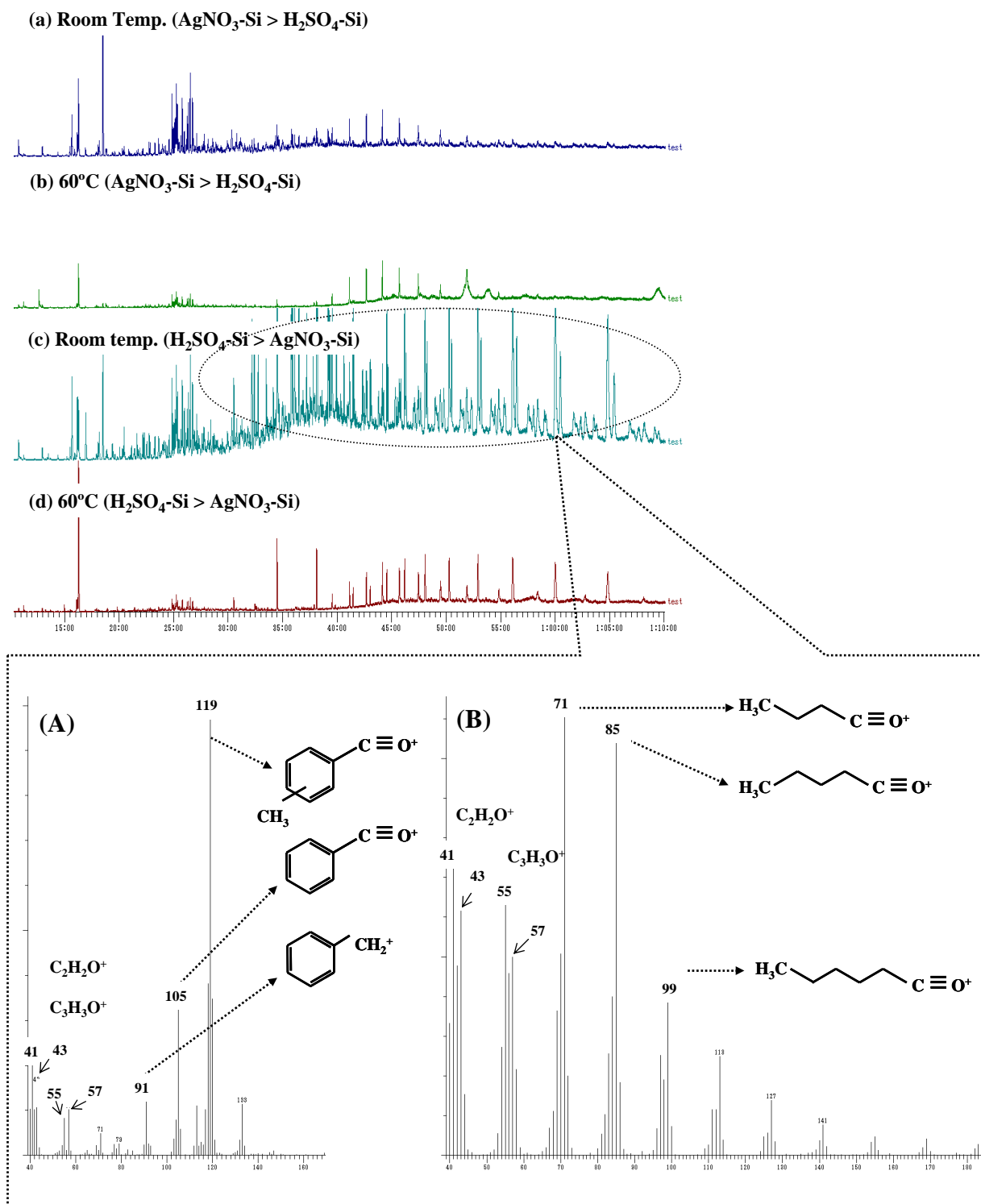


Fig.9 GC-MS mass chromatograms of flue gas sample solutions treated with two laminations, *i.e.*, $\text{AgNO}_3\text{-Si} > \text{H}_2\text{SO}_4\text{-Si}$ and $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Si} > \text{AgNO}_3\text{-Si}$, at room temperature ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) and 60°C . Right figure: Mass spectra of flue gas sample solutions treated with reverse multilayer silica gel ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Si} > \text{AgNO}_3\text{-Si}$) at room temperature. (A) in figure shows the mass spectra of carbonyl aromatic compounds and (B) in figure shows the mass spectra of carbonyl alkanes.

化合物類の除去能が向上した。

60°C 加熱状態での硫酸シリカゲル処理は、室温処理に比べて化学反応性の向上により PAHs 及び単環芳香族炭化水素類の除去が向上した。

60°C 加熱状態下での多層シリカゲルカラム(硝酸銀シリカゲル/硫酸シリカゲル)精製法は、室温状態下のそれに比べて夾雑物の除去に優れていた。

多層シリカゲルカラムの加熱処理法は、底質や生物のような硫黄化合物類に富む試料の精製に有効であり、分析時間の短縮と溶媒量の削減が可能である。また、夾雑物質による GC-MS のキャピラリーカラムやイオン化室の負荷の低減となる。

参考文献

- 1) 日本工業標準調査会:「JIS K 0311, 排ガス中ダイオキシン類及びコプラナーPCB の測定方法」, 日本規格協会, 東京(1999)
- 2) 濱田典明, 中村裕史, 本田克久:「排ガス中ダイオキシン類捕集用ダイオアナフィルタの有効性評価」, 環境化学, **14**, 613-623, (2004)
- 3) Richter, B.E., Ezzell, J.L., Knowles, D.E., Hoefler, F., Mattulat, A.K.R., Scheutwinkel, M., Waddell, D.S., Gobran, T. and Khurana, V.: Extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from environmental samples using accelerated solvent extraction (ASE). *Chemosphere*. **34**, 975-987 (1997)
- 4) 前岡理照, 井上到, 下野寿夫, 森田展正:「JIS規格に基づくダイオキシン分析における省力化の検討」, 第10回環境化学討論会講演要旨集, p.149
- 5) Clement, R. E., Bobbie, B. and Taguchi, V.: Comparison of instrumental methods for chlorinated dibenzo-p-dioxin (CDD) determination - interim results of a round-robin study involving GC-MS, MS-MS, and high resolution MS. *Chemosphere*. **15**, 1147-1156, (1986)
- 6) Harrison, R.O. and Eduljee, G.H.: Immunochemical analysis for dioxins — progress and prospects. *The Science of The Total Environment*. **239**, 1-18, (1999)
- 7) Kofahl, E.R. and Lucas, H.J.: Coordination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Silver Ion; Correlation of Equilibrium Constants with Relative Carcinogenic Potencies. *Journal of the American Chemical Society*. **76**, 3931-3935, (1954)
- 8) Munakata, M., Liang, P.W. and Gui, L.N.: A new type of multilayer system—silver (I) complexes of polycyclic aromatic compounds. *Coordination Chemistry Reviews*. **198**, 171-203, (2000)
- 9) Karlheinz, B. and Reiner, B.:「ダイオキシン - 化学・分析・毒性 - 」. 株式会社エヌ・ティー・エス, 東京(1999)



グリーンテクノロジーを創成する
三浦環境科学研究所

愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430
TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351

三浦工業株式会社
<http://www.miuraz.co.jp>