

# ダイオキシン類分析におけるフタル酸エステル類の妨害

本多 隆 ・ 植野 康成 ・ 馬場 強三

## Disturbance of Phthalic Acid Esters for Analysis of Dioxins

Takashi HONDA, Yasunari UENO and Tsuyomi BABA

In the pretreatment process of analysis of Dioxins, the sample for the analysis was contaminated by many kinds of Phthalic Acid Esters (PAEs), especially Di (2-ethyl-hexyl) Phthalate (DEHP), and Diheptyl Phthalates (DHpPs). As the result, there was a decline of the base-line of the lock-mass and the ion-abundance of the peak of Dioxins in Low Resolution (LR)-GC/MS-Scan and High Resolution (HR)-GC/MS-SIM measurement.

The PAEs contamination was generated in the concentration of the sample and especially, it was remarkable when the Kuderna-Danish(KD) concentrator was used. The concentration technique by the nitrogen blow-down apparatus was the method in which there was most small PAEs contamination.

From this fact, it was effective to carry out the silica gel mini-column processing after the usual pretreatment for the removal of PAEs and to use the nitrogen blow-down apparatus as the last concentration technique for control of PAEs contamination.

Key words: Phthalic Acid Esters (PAEs), Dioxins, Lock-mass, Disturbance

キーワード: フタル酸エステル類, ダイオキシン類, ロックマス, 妨害

### はじめに

ダイオキシン類分析は、最終的な高分解能 GC/MS 測定に到るまでの前処理工程が、時間的なものを含めて非常に長く、また求められている検出量が pg(ピコグラム)あるいは数百 fg(フェムトグラム)と非常に低いため、試料の濃縮率は逆に非常に高くする必要がある。試料をクリーンアップしつつ濃縮していくと、測定対象物であるダイオキシン類が濃縮されるだけでなく、測定妨害物質(いわゆるコンタミ)の混入があった場合は、これらも濃縮され、少量のコンタミでも GC/MS 測定に影響を及ぼすこともある。

高分解能 GC/MS-SIM 測定では、モニターする質量数が小数点以下 4 桁の精密質量であるため、測定中の磁場のズレを補正する目的で、試料測定中は同時に適量の標準物質(通常は PFK(パーフルオロケロセン))を導入しながら測定するロックマス法を用いる。このロックマスの強度がある程度フラットであれば、試料の前処理がうまくいっており、測定に問題がないことがわかる。逆に、ロックマス強度が、波打ったり、強い落ち込み等があれば、前処理が不十分か、もしくはコンタミの混入が予想され、正常な定量ができなくなる場合がある。

試料を、通常のダイオキシン類分析の前処理後、高分解能 GC/MS-SIM 測定を行った場合、程度の差はあるが、決まった時間にロックマスの強度が落ち込み、その時間だけピーク強度も落ち込み、ロックマスの落ち込み部分が定量対象ピークであった場合、ダイオキシン類の定量値及び回収率に影響を及ぼすことが判明した。このロックマス落ち込みは、操作ブランクだけでなく、ヘキササン 100ml 程度を濃縮(特にクデルナーダニッシュ(KD)濃縮)しただけで同様の現象が発生するため、コンタミは検体由来ではなく試料濃縮時に混入するものと思われる。

今回、ロックマス落ち込み試料の低分解能 GC/MS-Scan 測定を行った結果、そのマススペクトルからコンタミ成分が可塑剤として使用され、環境中に多量に存在することが知られているフタル酸エステル類(PAEs)であることが判明し、さらにその除去方法等について検討を行い、良好な知見を得たので報告する。

### 方法

測定装置(GC/MS): HP6890 GC System PLUS / JEOL JMS-700

高分解能 GC/MS-SIM 測定: イオン化電流 500 $\mu$ A,

表 1. PAEs モニターイオンの設定質量数

名称	略号	m/z-1	m/z-2
フタル酸ジブチル	DBP	278.1518(100)	279.1552(18.28)
フタル酸ジペンチル	DPEP	306.1831(100)	307.1865(20.56)
フタル酸ベンジルブチル	BBP	312.1362(100)	313.1396(21.58)
フタル酸ジシクロヘキシル	DCHP	330.1831(100)	331.1865(22.79)
フタル酸ジヘキシル	DHxP	334.2144(100)	335.2178(22.85)
フタル酸ジヘプチル	DHpP	362.2457(100)	363.2491(25.13)
アジピン酸ジエチルヘキシル	DEHA	370.3083(100)	371.3117(25.25)
フタル酸ジエチルヘキシル	DEHP	390.2770(100)	391.2804(27.42)

注)m/z-1 と m/z-2 の ( ) 内の数値は、m/z-1 と m/z-2 のイオン強度比

イオン化電圧 38V、分解能 10,000

低分解能 GC/MS-Scan 測定:イオン化電流 300 $\mu$ A、

イオン化電圧 70V、分解能 1,000

Scan 測定はキャピラリーカラム HT8-PCB(関東化学社製)を使用し、高分解能 GC/MS-SIM 測定は、SP-2331(スバルコ社製)及び HT8-PCB におけるロックマス落ち込みによるダイオキシン類定量への影響を調べた。

PAEs の高分解能 GC/MS-SIM 測定におけるモニターイオン(分子イオンピーク)の設定質量数を表 1 に示す。

また、ガラス製シリカゲルミニカラム(GL サイエンス社製 5010-Glass SPE SI 500mg/6mL)による PAEs の除去条件を検討し、その改善状況の確認測定を行った。

**結果**

1 低分解能 GC/MS-Scan 測定

キャピラリーカラム HT8-PCB を用い、試料の低分解能 GC/MS-Scan 測定を行った結果を図 1 に示す。得られたピークのマススペクトルとリテンションタイムを標準物質と比較した結果、フタル酸ジ-n-ブチル(DBP)とフタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)が確認された。また、フタル酸ジ-n-ヘプチル(DHpP)のマススペクトルと一致する多数のピークが確認されたが、これらは DHpP の異性体ピークと考えられる。なお、DBP はピークのリテンションタイムから考えると、ダイオキシン類測定に影響はないことがわかった。

2 PAEs の高分解能 GC/MS-SIM 測定

表 1 に示すモニターイオン(分子イオンの精密質量数)を低分解能 GC/MS-Scan 測定と同じガスクロマトグラフィー(GC)条件により、DEHP 及び DHpPs の高分解能 GC/MS-SIM 測定を行い、Scan 測定及び SIM 測定のチャートについて、リテンションタイム揃えて並べたものを図 2 に示す。これによると、両測定のパーク位置及びロックマスの落ち込みと一致したため、ロックマ

ス落ち込みの原因物質は、フタル酸エステル類のうち、特に DEHP 及び DHpP であることがわかった。

3 PAEs の汚染経路

高分解能 GC/MS-SIM 測定で、ロックマスの落ち込みまで引き起こす原因物質は PAEs であることがわかった。当初、PAEs は広く環境中に存在することが知られているため、試料に最初から含まれていて、それが濃縮されて測定妨害成分になると思われたが、試料を用いない操作ブランクでも、同様な現象が発生するた

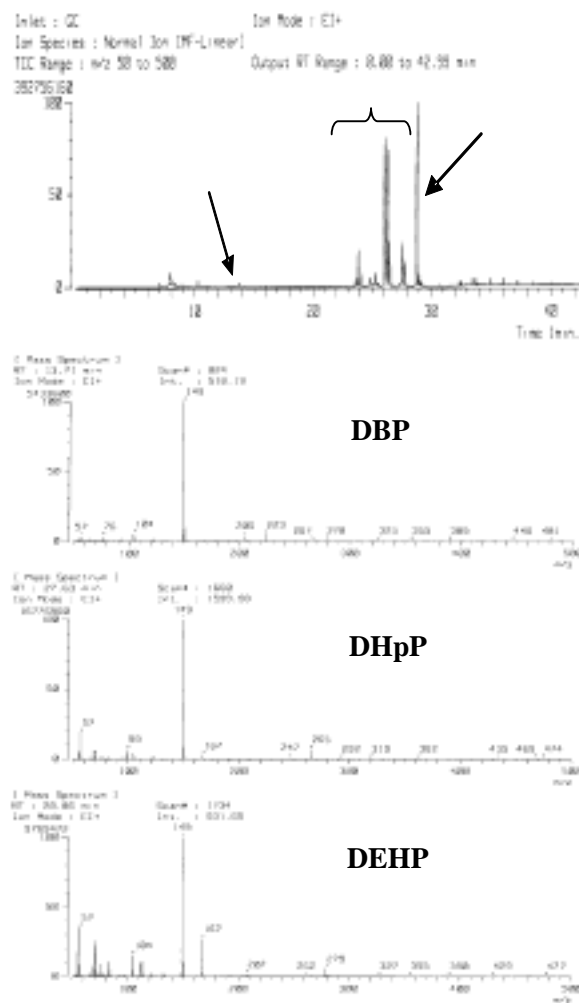


図 1. 試料の低分解能 GC/MS-Scan 測定

め、その前処理工程中に実験室内から混入することが考えられた。

各工程、使用試薬及び使用器具等を調べたところ、ロックマス落ち込み現象は、前処理工程の試料濃縮方法で KD 濃縮を行ったものに顕著に表われることがわかった。そこで、ヘキサン 100ml 程度を KD 濃縮し、50 $\mu$ l に濃縮すると、予想通りロックマス落ち込み現象が確認された。したがって、試料濃縮時に PAEs が混入することが確認された。なお、溶媒濃縮法の違い(ロータリーエバポレーター、KD 濃縮、窒素气流濃縮)による PAEs の混入の比較したものを図 3 に示すが、最も安全な濃縮方法は窒素气流濃縮であり、KD 濃縮が最も PAEs の混入量が多いことがわかった。

4 実試料のダイオキシン類 GC/MS-SIM測定における PAEs の影響

PAEs 混入によるロックマス落ち込みの影響を SP-2331 で測定した結果を図 4 に示す。PAEs の混入によりロックマス落ち込みのある試料と PAEs の混入はあるが、ロックマス落ち込みはない試料のクロマトグラム(TeCDDs 及び TeCDFs 部分)を並べたものである。両者とも同じ排ガスの粗抽出液を同量使用している。

これによると、ロックマス落ち込み部分には、DHpP と DEHP の非常に高いピークがあることがわかる。ロックマス強度が落ち込んでいる時間帯はピーク強度の落ち込みやピーク形状の変形が確認された。HT8-PCB による Co-PCBs 測定も、ロックマス落ち込みがピークと重なる場合は同様の状況となる。

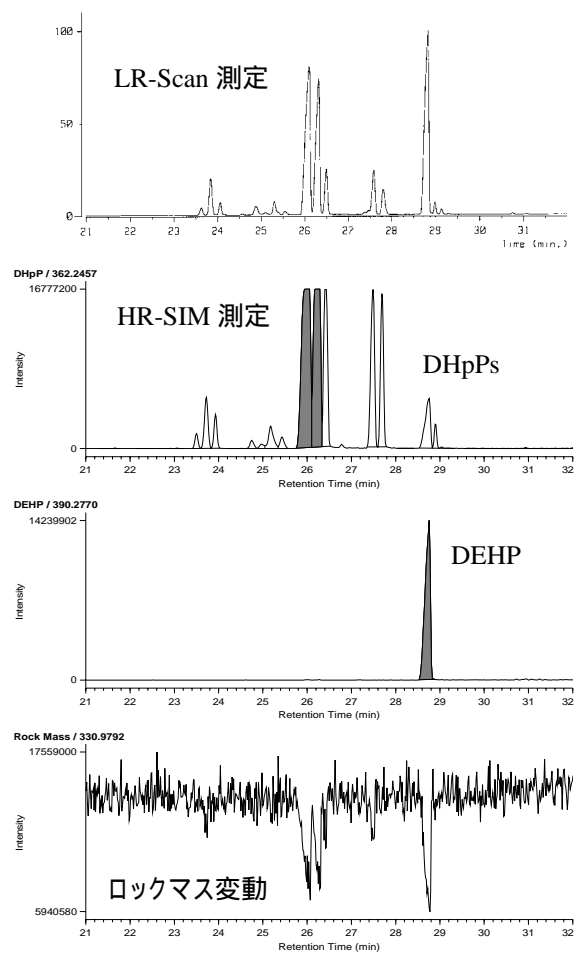


図 2. Scan 測定とロックマス変動

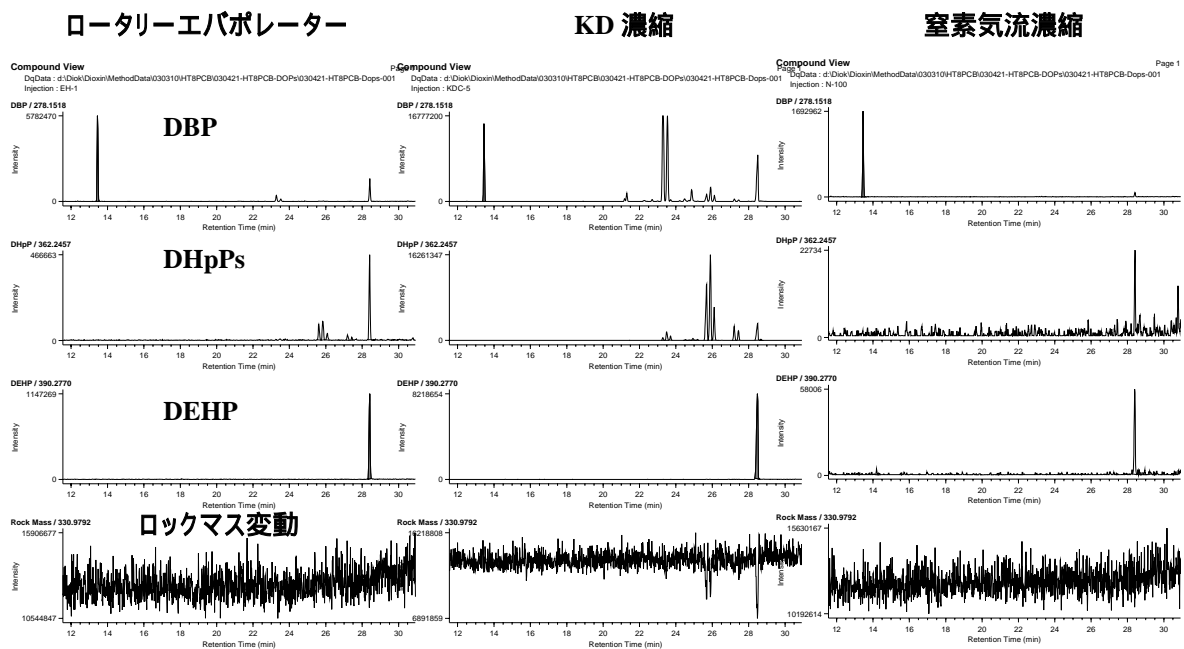


図 3. 溶媒濃縮法の違いによる PAEs 混入の比較

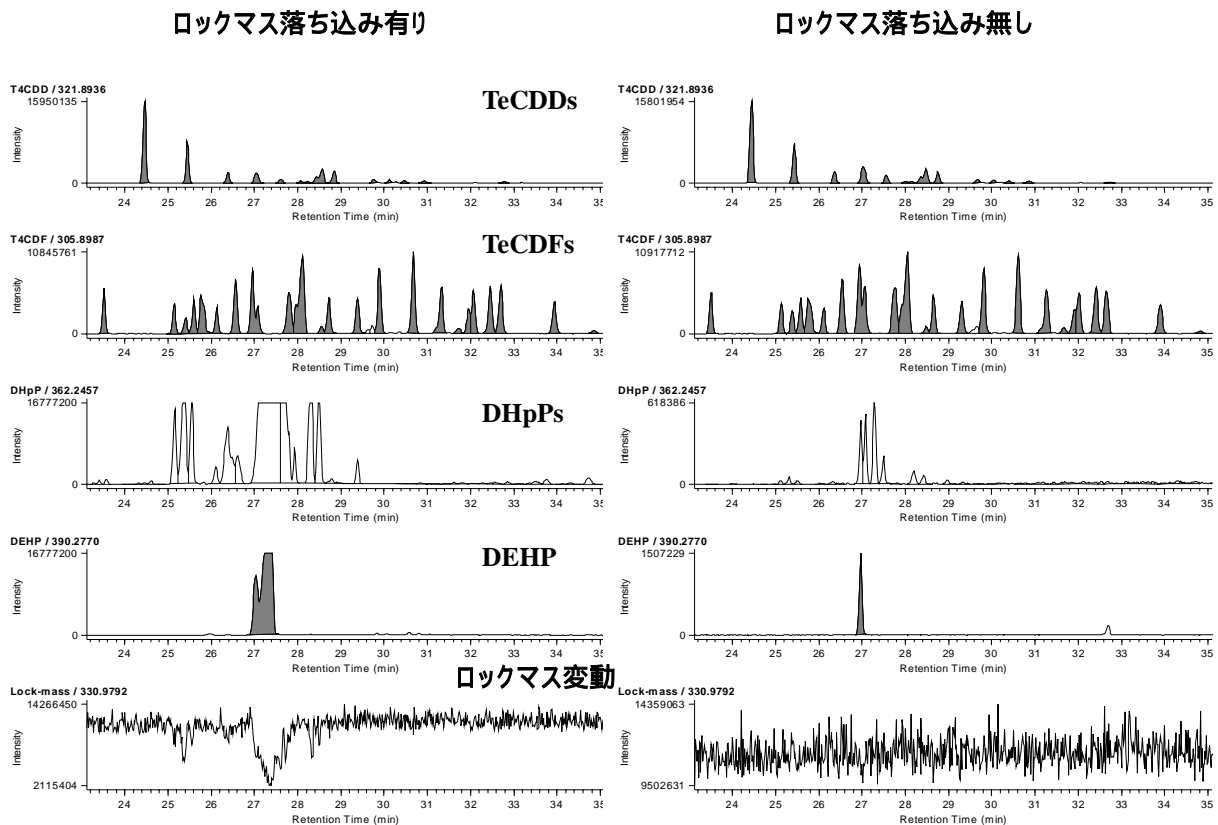


図4. PAEs 混入によるロックマス落ち込みの影響 (TeCDDs, TeCDFs)

5 PAEs 混入時の除去方法

ロックマスが落ち込んだ試料については、その部分に定量対象ピークがあると、適正な定量ができない可能性があるため、最低でも原因物質である PAEs をロックマスが落ち込まない程度まで除去しなければならない。PAEs 除去処理後の濃縮方法に KD 濃縮やロータリーエバポレーター濃縮を行うと、その際に PAEs の再混入の可能性がある。したがって、除去処理後の濃縮は窒素気流濃縮にする必要があり、そのためには処理のミニマム化(最終濃縮量が 10ml 以下)が重要なポイントとなる。この点に留意し検討した結果、ガラス製シリカゲルミニカラム(GLサイエンス社製 5010-Glass SPE SI 500mg/6mL)処理が有効であった。その処理フローを図5に示す。30~50ml のヘキサンでコンディショニングし、通常の前処理終了検体を 1ml のヘキサンに転用後チャージし、洗液も含め、ヘキサン 10ml でダイオキシン類は溶出してくるが、PAEs は殆ど溶出せず、窒素気流濃縮後、最終試料とすると、ロックマス落ち込み現象もなくなることがわかった。その結果を図6に示した。

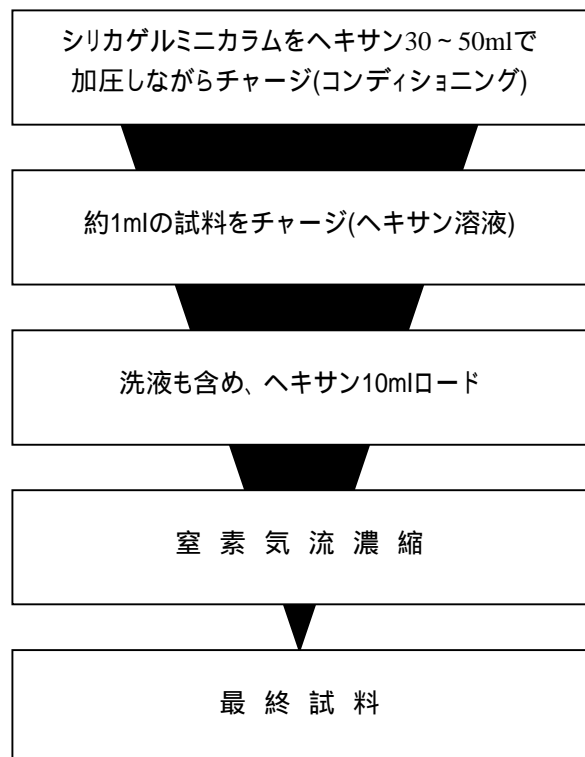


図5. シリカゲルミニカラム処理フロー

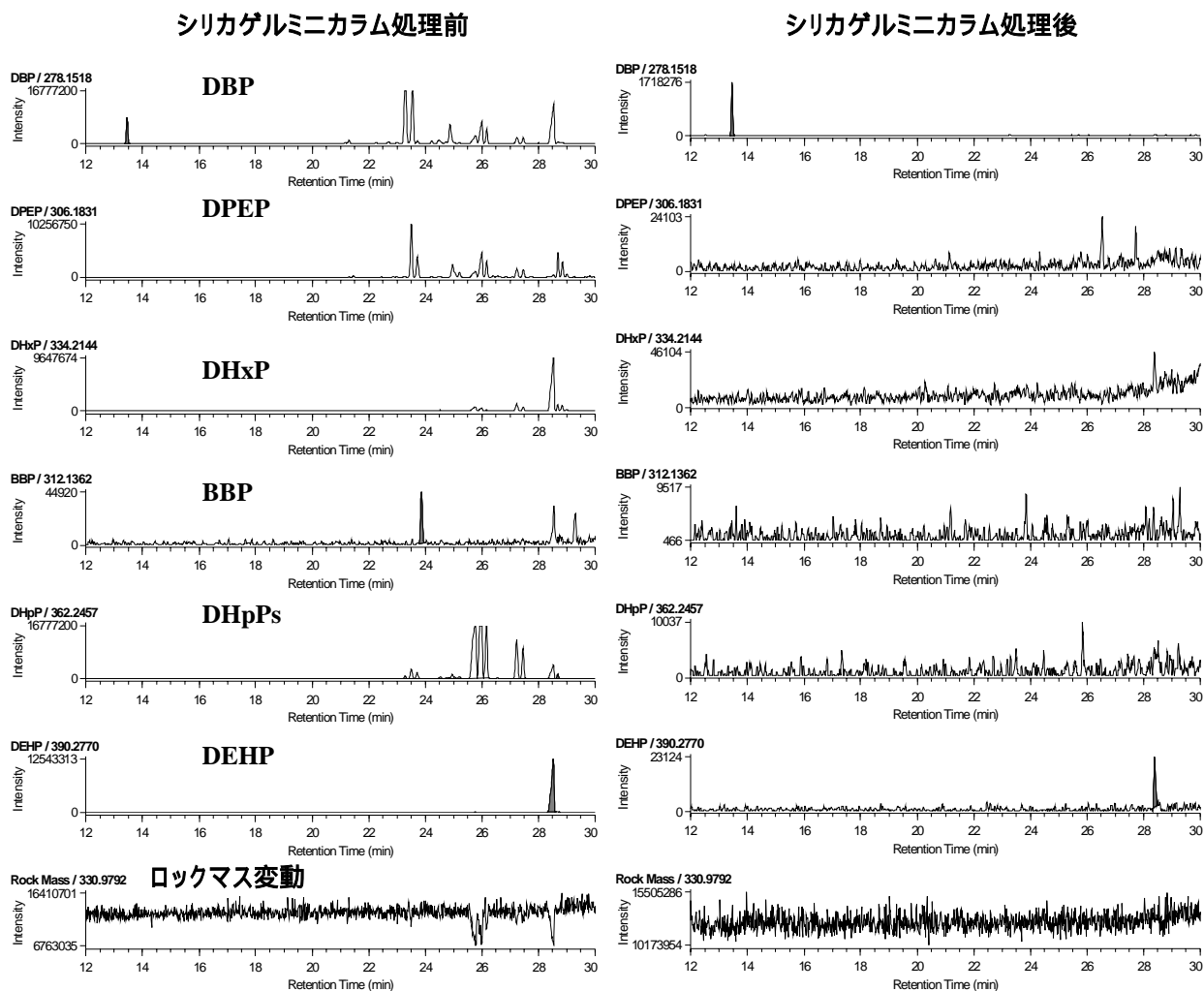


図 6. シリカゲルミニカラム処理による PAEs の除去状況

6 ロックマス落ち込みによる定量値及び回収率への影響

ロックマスが落ち込んだ部分がピークと重なった場合の定量値への影響を TeCDDs 及び TeCDFs について調べた。ロックマス落ち込み試料と、これにシリカゲルミニカラム処理したものをそれぞれ定量し、シリカゲルミニカラム処理したものを 100%とした場合の濃度比を異性体ごとにプロットしたものを図 7 に示した。濃度比が 60~80%程度になる異性体は、ロックマスが落ち込んでいる部分と一致していることがわかった。

また、ロックマス落ち込みによる回収率への影響を調べた。Co-PCBs 測定では、GC の昇温条件によっては、図 8 の A に示すとおり、ロックマス落ち込み部分が 2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)と重なる場合がある。このとき定量するピークとそれに対応する内標準物質がともにピーク強度が小さくなるため、定量値としてはロックマス落ち込みがない図 8 の B と変わらない。しかし、内標準物質のピークが小さくなっているため、回収率を算出すると、測定マニュアル等<sup>1)~5)</sup>で規定されている

50%~120%を下回ることがある。

なお、ロックマス落ち込みがある場合でも、図 8 の C のように昇温条件を変更すれば、影響を回避することができる場合もある。

ま と め

今回、低分解能 GC/MS-Scan 測定と高分解能 GC/MS-SIM 測定を併用することで、ダイオキシン類の前処理工程において多量の PAEs、特に DEHP 及び DHpP が混入すると、ロックマスが落ち込み、その部分ではイオン強度が低下することがわかった。

汚染経路としては、試料濃縮時(特に KD 濃縮)に混入し、最も安全な濃縮方法は窒素気流濃縮であった。

対処方法としては、通常の前処理終了後、シリカゲルミニカラム処理を行い、窒素気流濃縮だけで最終濃縮を行うことが有効であることがわかった。

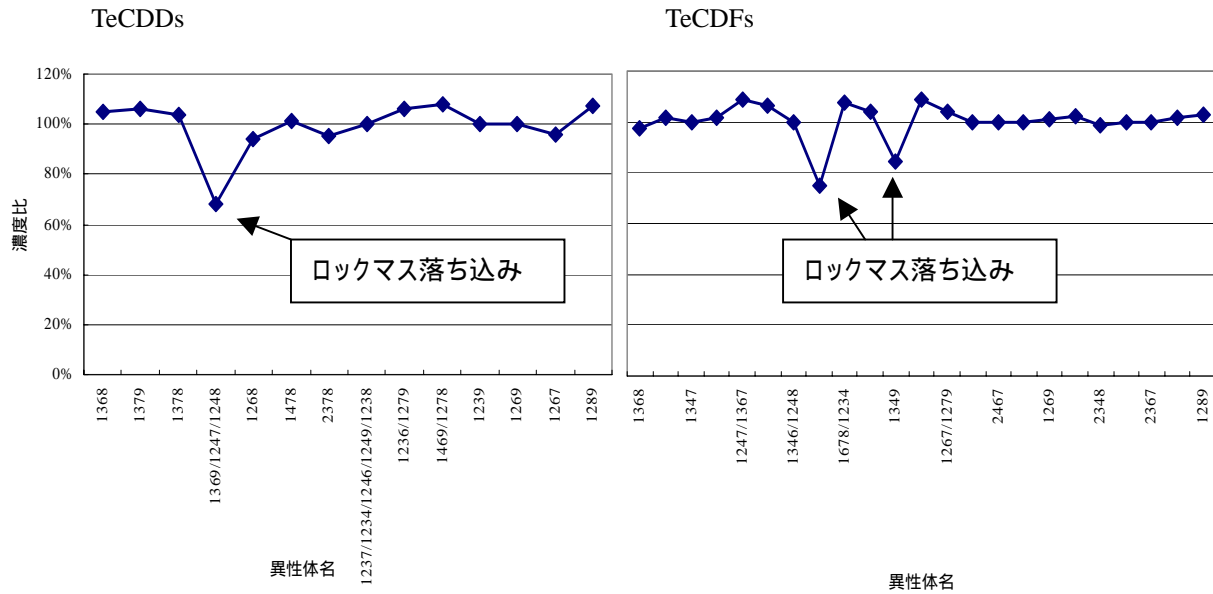
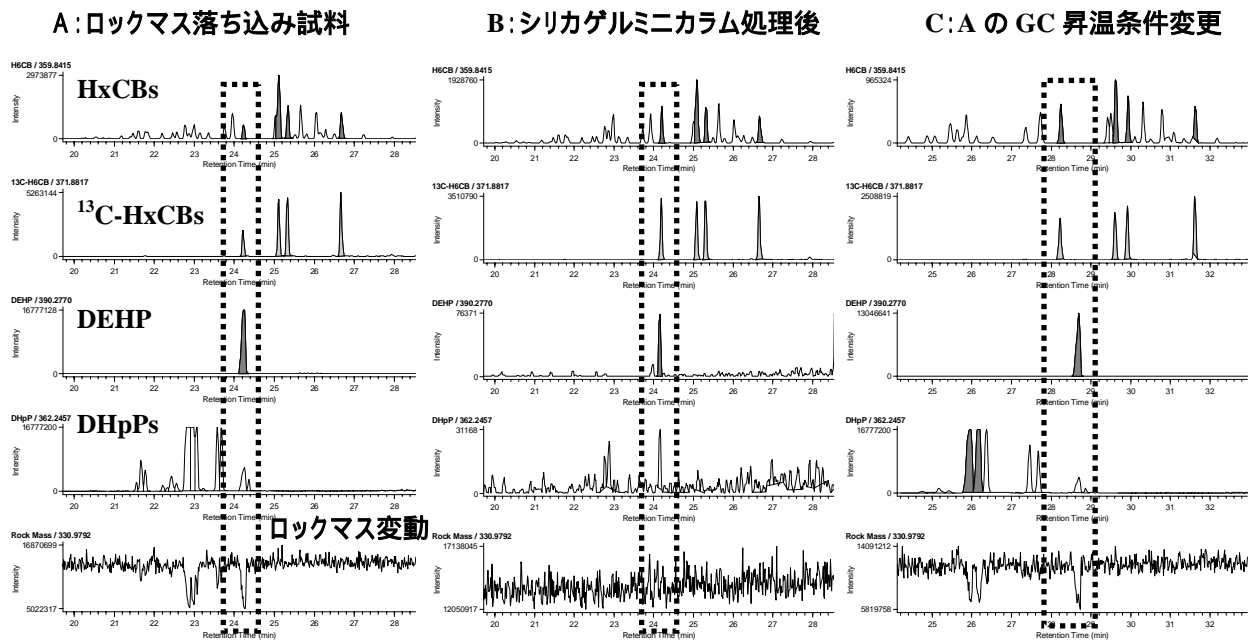


図 7. ロックマス落ち込みによる定量値への影響 (TeCDDs, TeCDFs)



注) 点線で囲んだ部分が 2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)のピークの部分である。

図 8. ロックマス落ち込みによる回収率への影響 (HxCBs)

### 考 察

低分解能 GC/MS-Scan 測定により、前処理工程における PAEs のコンタミを確認できた。PAEs のコンタミによりロックマスの落ち込みを引き起こすことはよく知られているが、種類が多い PAEs のなかで実際にどの物質であるかを解明した報告はされておらず、そういう意味では今回の実験は意義があるものと思われる。

PAEs の混入の度合い(影響の有無)や、その種類の相違は実験室環境によって違ってくると思われるが、可塑剤として使用されるフタル酸エステル類フリーの実験室環境を作ることは現実的に不可能である。

また、ロックマス落ち込み現象は、大量の PAEs が GC/MS 装置のイオン化室に入ってくる時間帯に PFK も含めたイオン化効率が一時的に低下するために発

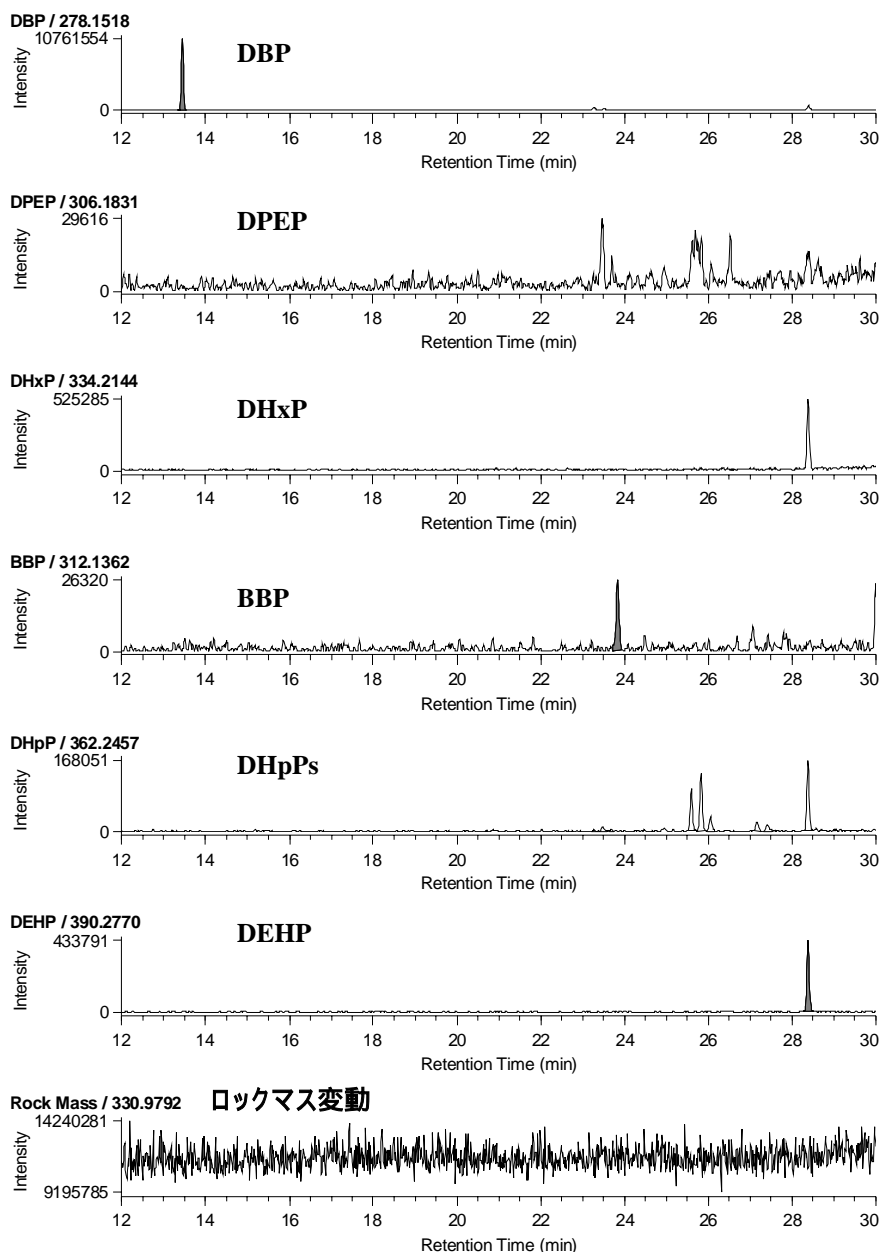


図9. 多層シリカゲルカラムと活性炭カートリッジカラム連結処理における PAEs の混入

生ずるとされる。

PAEs は試料濃縮時に混入するため、前岡らの報告<sup>6)</sup>にあった多層シリカゲルカラムと活性炭カートリッジの連結によるクリーンアップは、濃縮回数を減らすことができ、図9に示すとおりその混入量は少なかった。

なお、現在は、シリカゲルミニカラム処理は、前処理工程の最後に必ず行うようにしており、PAEs 除去目的だけでなく、再クリーンアップ効果も期待でき、安定したGC/MS-SIMクロマトグラムが得られている。

今回、コンタミ成分としての PAEs の確認とその有効な除去方法及び汚染経路の解明はできたが、今後、発生源の特定とその抑制方法についても明らかにして

いきたい。

**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) 前岡理照: 第 11 回環境化学討論会講演要旨集, p.298-299(2002)