

PCB分析方法の問題点について

松木 司 国寄 勝也 山岡 誠司^{*1} 下田 喜則
矢野 泰正^{*2} 山本 修 久保田明利

底質中のPCB分析において、海域底質を試料とし、異なる前処理方法でPCBの測定値を比較した結果、抽出効率は、加圧流体抽出法>ソックスレー抽出法>加熱アルカリ分解法であることがわかった。

加熱アルカリ分解法で湿泥状態の試料を処理すると、他の前処理方法を用いた場合に比較して、#11(3,3'-ジクロロビフェニル)が高濃度で検出される結果が得られた。原因として、試料中に存在する何らかの前駆体から#11が生成した可能性が高い。

このことと、抽出効率を考慮すれば、底質中のPCB分析においては、加圧流体抽出法あるいはソックスレー抽出法が適していると考えられる。

キーワード： PCB，#11，アルカリ分解，加圧流体抽出，ソックスレー抽出

はじめに

環境省の「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」¹⁾に基づき、これまでに、加熱アルカリ分解法による底質試料のPCB分析の検討を行ってきた。²⁾³⁾

今回は、加熱アルカリ分解法に加え、加圧流体抽出法とソックスレー抽出法で同一試料を分析し、測定値の比較を行った。

沼田らは、底質中のPCB分析に関する検討の報告⁴⁾の中で、海域底質中の2塩化物の#11が前処理方法により測定値が異なり、風乾試料では、加熱アルカリ分解法での測定値が加圧流体抽出法の2.0倍となり、風乾試料に水を添加した場合は、アルカリ分解法での測定値が加圧流体抽出法(風乾試料)の7.5倍となった。この原因として、加熱アルカリ分解の過程で、何らかの前駆体から#11が生成した可能性が考えられることを述べている。

このことは、湿泥状態の底質を加熱アルカリ分解した場合、試料中に前駆体が存在していれば、#11の測定値は大きな誤差を含むことを示唆している。

実際に、広島湾の底質を湿泥状態で加熱アルカリ分解法すると、#11が高濃度で検出される。そこで、このことが前駆体の存在によるものか、あるいは、試料中に#11が高濃度で存在しているのかを検証してみると共に、#11の生成要因に関する検討も

行った。

方 法

1 試料

(1) 湿泥

エクマンバージ採泥器を用いて、広島湾の底質を採取し、これを3000rpmで10分間遠心分離器にかけて脱水した。水分含量は46%であった。

(2) 乾泥

湿泥を室温で風乾し、粉碎後に2mm目の篩にかけた。水分含量は10%であった。

2 異なる前処理方法での測定値の比較

次にあげる4つの前処理方法で同一試料を処理し、PCBの異性体濃度及び同族体濃度の比較を行った。

(1) 加圧流体抽出法

乾泥を約16g採取し、ダイオネクス社製ASE-300を用いて、140℃10分間でアセトン抽出を2回行い、160℃10分間でトルエン抽出を2回行った。

抽出液を濃縮しヘキサン転溶後、クリーンアップスパイクとして、Wellington LaboratoriesのMBP-CGを100μg/lに希釈したものを400μl添加した。抽出液がほぼ無色になるまで硫酸処理を行い、水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。

濃縮後、還元銅による脱硫黄処理を行い、25mlのヘキサン溶液とした。ヘキサン飽和のDMSO25mlで4回抽出を行いDMSO層を合わせた。これにヘキサン洗浄水100mlを添加し、ヘキサン75mlで3回逆抽出

*1：現 水道局水質管理課

*2：現 環境局環境保全課

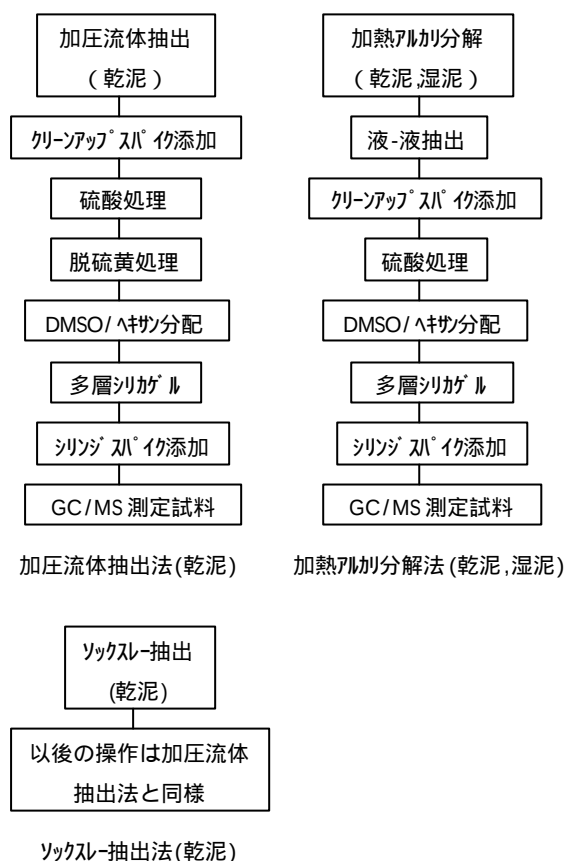


図1 前処理方法フロー図

を行った。水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。

試料溶液を濃縮後、10%硝酸銀シリカゲルを除いた多層シリカゲル²⁾に載せ、ヘキサン100mlで展開した。濃縮後、シリンジスパイクとして2mg/lのフルオランテン-d₁₀溶液20μlとノナン0.5ml添加し、窒素ガス吹き付けで濃縮し、最終液量を0.5mlとした。

(2) ソックスレー抽出法

乾泥を約16g採取し、トルエン300mlで16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液を濃縮し、これ以降の操作は加圧流体抽出法と同様に処理した。

(3) 加熱アルカリ分解法(乾泥)

乾泥を約16g採取し、1mol/lの水酸化カリウム/エタノール液を50ml加え、80℃で1時間還流冷却しながらアルカリ分解を行った。

ヘキサン50mlを加え、分解液をガラス繊維濾紙で減圧濾過した。残さは、エタノール/ヘキサン(1:1)20mL及びヘキサン30mlで濾過装置へ洗い込んだ。濾液にヘキサン洗浄水50mlを加え10分間振とう抽出した。水層にヘキサン50mlを加え、更に10分間振とう抽出した。

ヘキサン層を合わせクリーンアップスパイクを添加した。これ以降の操作は加圧流体抽出法と同

様に処理した。ただし、アルカリ分解の過程で硫黄分は除去されるため、還元銅による処理は行っていない。

(4) 加熱アルカリ分解法(湿泥)

湿泥を約21g採取し、加熱アルカリ分解法(乾泥)と同様に処理した。

3 #11の生成要因に関する検討

(1) 水の添加量による#11測定値の変化

沼田らの報告⁴⁾から、水の存在が#11の生成に関係していることが伺われる。

そこで、乾泥約13gに5ml、10mlと異なる量の水を添加し、各々加熱アルカリ分解を行い#11の濃度を比較した。前処理の方法は加熱アルカリ分解法(乾泥)と同様とした。

(2) 3,3'-ジクロロベンジジンの加熱アルカリ分解試験

#11は、染料製造等の中間産物である3,3'-ジクロロベンジジンに由来することが報告されている。⁵⁾そこで、加熱アルカリ分解の過程で、3,3'-ジクロロベンジジンから#11が生成するか否かを検証した。

表1に示す5試料を加熱アルカリ分解し、#11の測定を行った。試料1と試料2は、3,3'-ジクロロベンジジンの直接アルカリ分解で、試料3と試料4は、底質雰囲気中での3,3'-ジクロロベンジジンのアルカリ分解である。試料5は比較試料である。

各々の試料を、加熱アルカリ分解法(乾泥)と同様に処理した。ただし、試料1と試料2は、精製処理の硫酸処理、DMSO/ヘキサン分配及び多層シリカゲル処理は行わなかった。

表1 3,3'-ジクロロベンジジンの加熱アルカリ分解試験試料

試料	3,3'-ジクロロベンジジン	水	乾泥
	0.2μg	-	-
	0.2μg	10ml	-
	-	5ml	4g
	0.2μg	5ml	4g
	0.4μg	5ml	4g

4 定量方法

Wellington LaboratoriesのBP-MSを希釈して20,100,200μg/lの溶液を調製した。この溶液中のクリーンアップスパイクとシリンジスパイクは前述の試薬を用いて80μg/lに調製した。

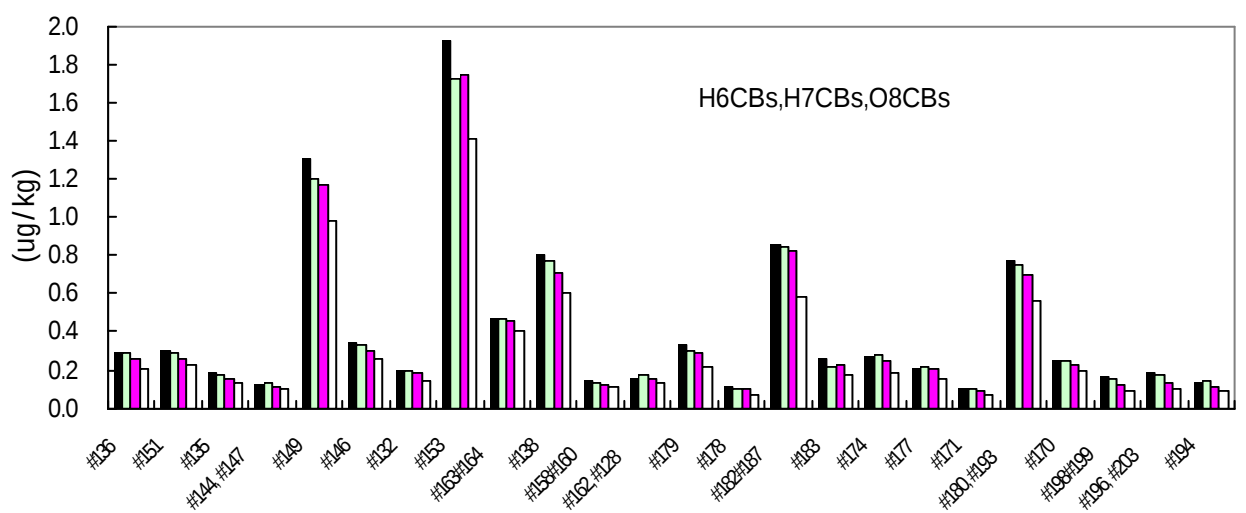
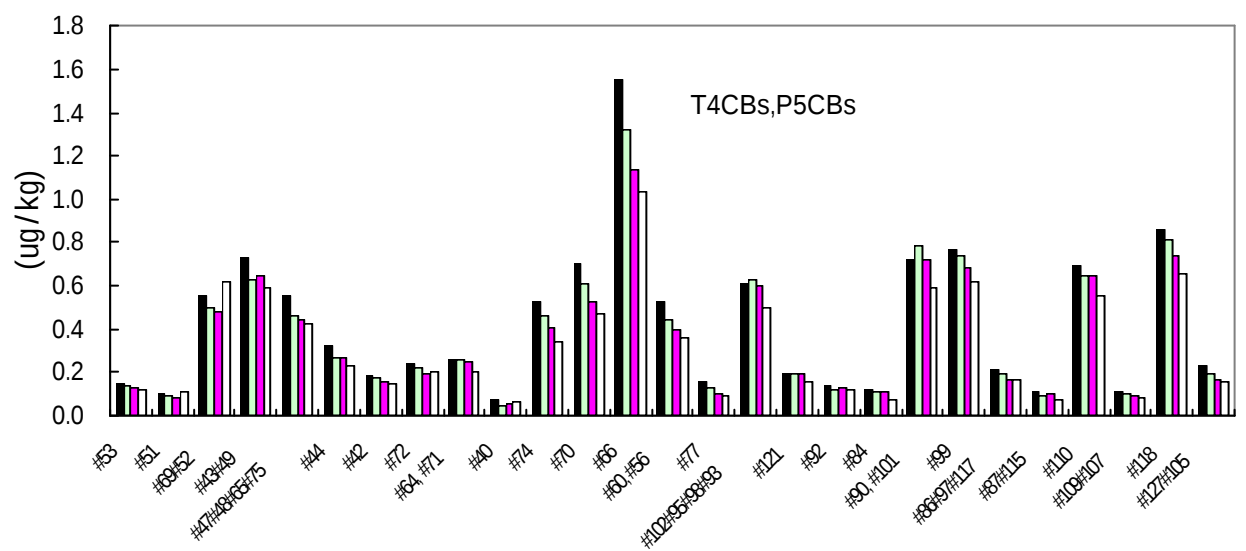
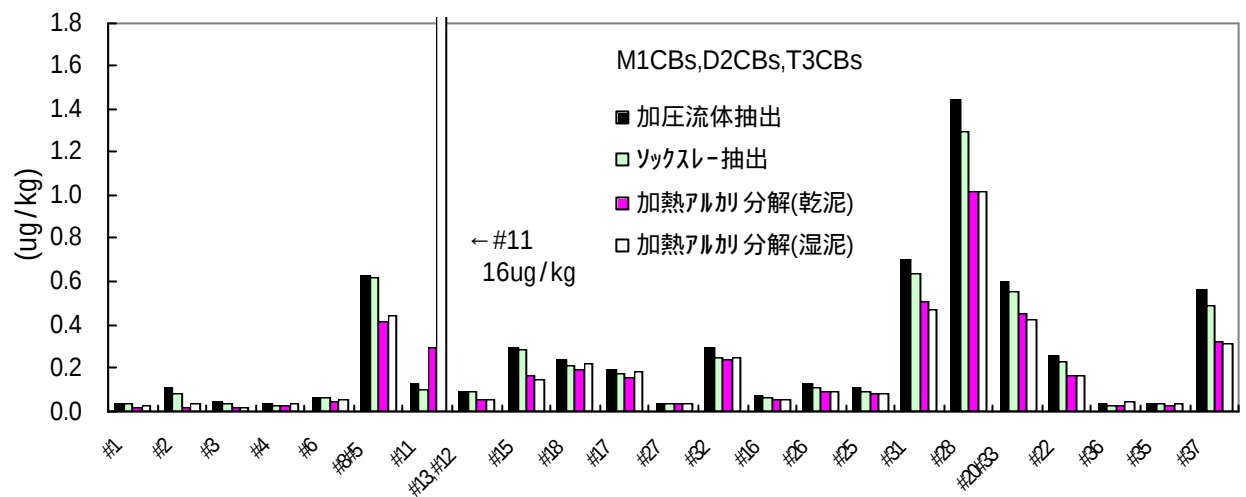


図2 異性体濃度の比較

表2 GC/MS測定条件

(GC部)

カラム：SGE HT8(50m,0.22mmID,膜厚0.25 μ m)

昇温(1～5塩化物)：

130 (1min)-20 /min→180 -2 /min-
→270 -20 /min→320 (7min)

昇温(6～10塩化物)：

130 (1min)-20 /min→220 -5 /min-
→320 (10min)

注入口温度：280

注入量：1 μ l

ヘリウムガス流量：1ml/min

(MS部)

イオン源温度：280

インタフェース温度：280

イオン化電圧，電流：38eV，600 μ A

加速電圧：10kV

分解能：>10000

この標準溶液より，各同族体の平均相対感度係数を算出し定量に使用した。

5 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。

6 GC/MS測定条件

測定条件を表2に示す。

結果と考察

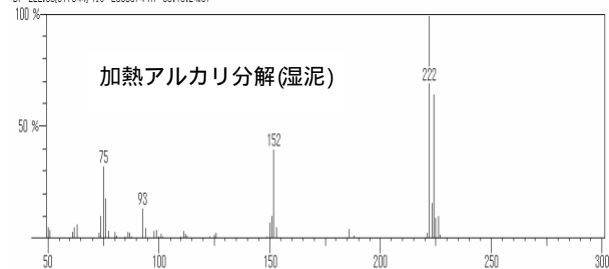
1 異なる前処理方法での測定値の比較

(1) 異性体濃度

定量下限以上の異性体について，4つ試験方法での測定値の比較を図2に示す。測定値は概ね，加圧流体抽出法>ソックスレー抽出法>加熱アルカリ分解法(乾泥)>加熱アルカリ分解法(湿泥)の順となった。ダイオキシン類の測定においては，公定法であるソックスレー抽出法と加圧流体抽出法の比較に関しての報告が多くある。加圧流体抽出法はソックスレー抽出法と同等あるいは，それ以上の抽出効率であるとの結果が得られているが，今回の結果より，PCBについても同様であることがわかった。

しかし，#11については，加熱アルカリ分解法(湿泥)の測定値が他の3法に比較して，極端に大きな値となった。この#11のGC/MS測定時における2つのモニターイオン面積比は理論値から-2.4%のずれしかなく，スキャン測定で得られたマスペクトルも図3に示すように標準品のものと一致した。こ

BP=222.00(517844) TIC=2330894 RT=06:16:24.67



BP=222.00(304560) TIC=1374474 RT=06:16:24.66

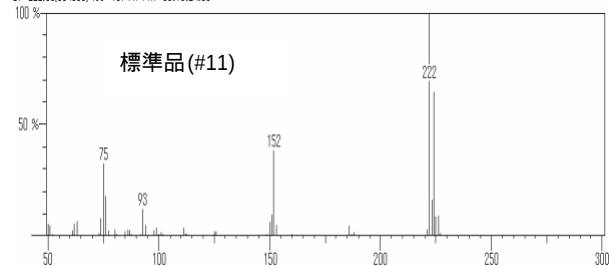


図3 #11のマスペクトル

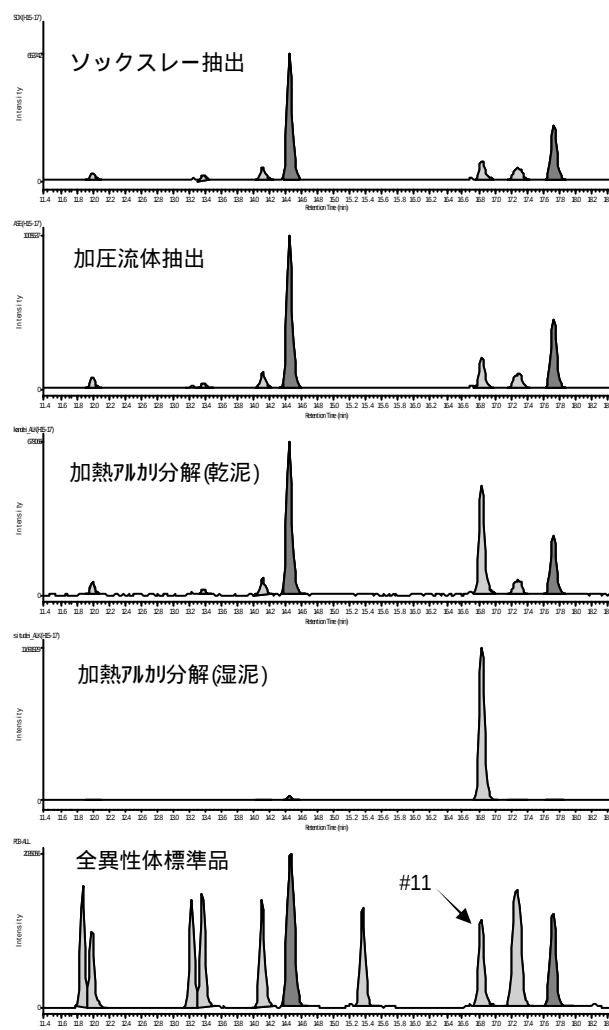


図4 2塩化物のクロマトグラム ($m/z=222.0003$)

これらのことより#11と同定したことに間違いはない。

#11の測定値を表3に、2塩化物のクロマトグラムを図4に示す。加圧流体抽出法とソックスレー抽出法は同程度であったが、加熱アルカリ分解法(乾泥)は加圧流体抽出法の2.3倍となった。加熱アルカリ分解法(湿泥)は加圧流体抽出法の120倍となり、沼田らの報告⁴⁾より更に高いものとなった。

図2における他の異性体の測定値比較より、加熱アルカリ分解法(湿泥)が他の3法に比較して、#11だけの抽出効率が極端に高いとは考え難い。他のPCB異性体が脱塩素反応により#11に変化した可能性もあるが、そうであれば、加熱アルカリ分解法(湿泥)の測定値が他法より大きく低下する異性体が存在するはずであるが、図2より、そのような異性体は無い。また、ブランク試験で#11は検出されていない。

以上のことより、何らかの前駆体が試料中に存在し、水の存在下での加熱アルカリ分解過程で、#11が生成された可能性が高い。

表3 #11の測定値比較

分析方法	#11($\mu\text{g/kg}$)
加圧流体抽出法	0.13
ソックスレー抽出法	0.10
加熱アルカリ分解法(乾泥)	0.30
加熱アルカリ分解法(湿泥)	16

(2) 同族体濃度

同族体濃度の比較を図5に示す。図から、同族体組成比を基にした解析あるいは、PCB総濃度を算出する場合においても、加熱アルカリ分解法(湿泥)

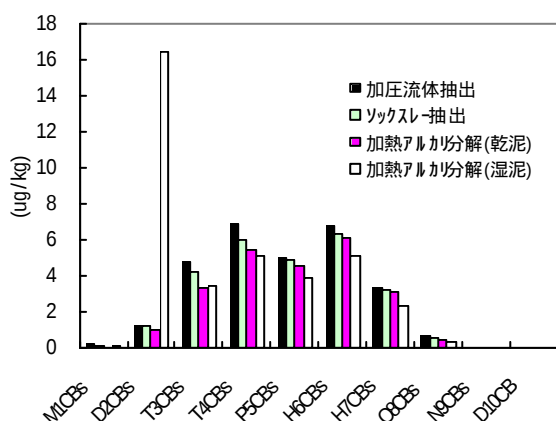


図5 同族体濃度の比較

による測定結果は、大きな誤差を含むことがわかる。

2 #11の生成要因に関する検討

(1) 水の添加量による#11測定値の変化

結果を図6に示す。水の添加量に応じて#11の測定値が変化していることより、水の存在が#11の生成要因の一つと考えられる。

また、異なる前処理方法での測定値の比較で、#11が高濃度で検出されたのは、湿泥を試料に用いた場合のみであり、乾泥では高濃度で検出されていない。つまり、風乾の過程で、試料中に存在する#11が揮散した可能性があったが、この実験結果より、その可能性は低いと考えられる。

(2) 3,3'-ジクロロベンジジンの加熱アルカリ分解試験

試料 と試料 で、#11は検出されなかった。試料 ~ で、#11の測定値に有意な差は無かった。また、既報⁶⁾の方法で、底質の3,3'-ジクロロベンジジンを測定したが検出されなかった。

これらのことより、3,3'-ジクロロベンジジンは、湿泥を加熱アルカリ分解した際に#11が高濃度となる原因の前駆体ではないと考えられる。

ま と め

海域底質中のPCB分析において、湿泥状態の試料を用いると、加熱アルカリ分解の過程で、何らかの前駆体から、#11が生成される可能性があることがわかった。抽出効率も加圧流体抽出法やソックスレー抽出法が優れていることから、底質中のPCB分析においては、加圧流体抽出法あるいはソックスレー抽出法が適している。

今回、湿泥状態の試料を用いた加圧流体抽出法は行っていないが、適用可能であれば試料の風乾が不要となり迅速さの点からも、加圧流体抽出

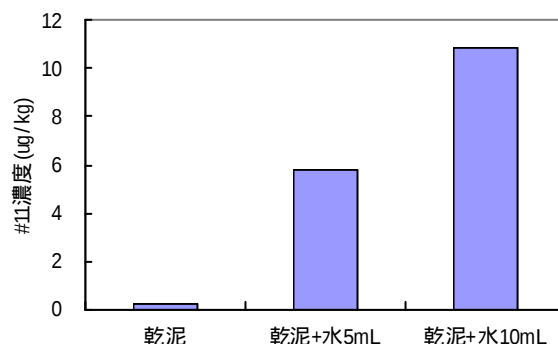


図6 水の添加量による#11測定値の変化

法が最良の方法と思われる。

また,今回の検討は,海域底質を試料としたものであり,含有される塩化ナトリウムが#11の塩素源となっている可能性もある。今後は,この点を踏まえた検証実験も行っていきたい。

文 献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課:外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(水質,底質,水生生物), -1 ~ -21, (1998)
- 2) 松木 司 他:四重極型GC/MSによるPCBの分析方法の検討, 広島市衛生研究所年報, 21, 66 ~ 73(2002)
- 3) 松木 司 他:四重極型GC/MSによるPCBの分析方法の検討(その2), 広島市衛生研究所年報, 22, 73 ~ 78(2003)
- 4) Numata M et al : Investigation of saponification for determination of polychlorinated biphenyls in marine sediments,Chemosphere,58,865 ~ 875,2005
- 5) S.Litten et al:Determination of PCDD/PCDF and 209PCB congeners in New York harbor and Hudson basin using filtration/XAD integrating samples and US EPA methods 1668 and 1613B,Organohalogen Compounds, 46,369 ~ 372(2000)
- 6) 環境省環境保健部環境安全課:化学物質と環境 平成14年度 化学物質分析法開発調査報告書,12 ~ 28, (2003)