

四重極型GC/MSによるPCBの分析方法の検討（その2）

松木 司 竹井 秀夫* 下田 喜則 矢野 泰正
今村 光徳

前報¹⁾に引き続き、四重極型GC/MSによるPCBの分析方法の検討を行った。今回は、都市部海域の底質試料を用いてDMSO/ヘキサン分配の検討を行い、良好な結果が得られた。この操作を行うことにより分析精度が向上し、四重極型MSでの測定結果は高分解能MSでのものとほぼ一致するものとなった。

また、これらの底質試料から検出されるPCB異性体の存在パターンはKC製品のものと非常に類似していた。ただし、染料製造等の中間生成物である3,3'-ジクロロベンジジン由来のPCB(#11)が高濃度で検出された。

キーワード： PCB，環境ホルモン，DMSO/ヘキサン分配，分析法検討

はじめに

PCBは、1972年に我国で生産が中止されたにもかかわらず、今日でもなお、環境中から検出され続けている代表的な環境汚染物質のひとつである。また、内分泌攪乱化学物質としてもリストアップされ、全国で種々のモニタリングが行われている。

平成10年に作成された環境省の「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」²⁾により、PCB分析にGC/MSによる異性体分析が採用され、平成14年にはJIS K 0093³⁾が改正され、従来のガスクロマトグラフ法にGC/MSによる異性体分析が追加された。

前報では、暫定マニュアルに基づき分析方法の検討を行い、全異性体の溶出時間の把握、妨害ピークの把握、RRF値と検出下限の算出、多層シリカゲルの分画試験、クリーンアップスパイクの回収率等について報告したが、今回は更に分析精度の向上を目的に検討を行い、分析法の改良を行ったので報告する。

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 Automass Sun 200及びJEOL JMS-700Dを使用した。

2 GC/MS測定条件

測定条件を表1に示す。

表1 GC/MS測定条件

(GC)
カラム：SGE HT8(50m, 0.22mmID, 膜厚0.25 μm)
昇温(1~5塩化物四重極測定):
130 (1min)-20 /min 180 -2 /min-
270 -20 /min 320 (7min)
昇温(6~10塩化物四重極測定及び高分解能MS測定):
130 (1min)-20 /min 220 -5 /min-
320 (10min)
注入口温度：250
注入量：1 μl
ヘリウムガス流量：1ml/min
(四重極MS)
イオン源温度：230
インタフェース温度：250
イオン化電圧，電流：70eV，300 μA
(高分解能MS)
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 μA
加速電圧：10kV
分解能：> 10000

結果と考察

1 ガスクロマトグラフ昇温条件の検討

前報で、2塩素上位のPCBのフラグメントイオンによる妨害を受けるピークを列挙したが、この中で、4塩化物の#77と#81は6塩化物の#149と#151の

*：現（財）広島市産業振興センター先端科学技術研究所

フラグメントイオンの妨害を各々受けている。

#149と#151はKC製品の主要成分であり、実試料においても検出されるため、#77と#149、#81と#151のピークが各々分離できる条件に変更した。これが表1の1～5塩化物四重極測定条件であり、6～10塩化物四重極測定条件は前報と同様である。

この条件で前報と同様に機器の検出下限を求めたところ同レベルであった。

2 DMSO/ヘキサン分配の検討

底質の実試料を前報の方法すなわち、アルカリ分解、硫酸洗浄、多層シリカゲル処理で前処理し測定したところ、都市部海域の試料で図1の上段で示すクロマトグラムが得られた。ベースラインが盛り上がり、PCB以外のピークも出現し、検出されるPCBのピークもS/N比が低く、定量が困難であった。これは、剣持ら⁴⁾が報告している鉱物油が原因と考えられたので、廃棄物中のPCB分析で採用され、油の除去に効率的なDMSO/ヘキサン分配⁵⁾を行うこととし、その検討を行った。

ヘキサン25mlに¹³C体PCBの1～10塩化物を各々40ng添加し、ヘキサン飽和のDMSO25mlで4回抽出した。DMSO相を合わせヘキサン洗浄水100mlを加え、ヘキサン75mlで3回逆抽出した。ヘキサン相を合わせ、ヘキサン洗浄水で3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後濃縮した。シリンジスパイクとしてフルオランテン-d₁₀を40ng添加し0.5mlに濃縮しGC/MS測定を行った。

¹³C体PCBの回収率を表2に示す。7塩化物から10塩化物にかけて塩素数の増加に伴い回収率が低下していた。

なお、このDMSO/ヘキサン分配の方法は厚生省告示⁶⁾の方法に準じたものであるが、これによれば、DMSOで抽出後、残存する油分を除去するためDMSO相をヘキサン40mlで洗浄する操作がある。しかし、これを行うとDMSO相のPCBが一部ヘキサン相へ移行し、特に高塩素化物のもの程この傾向が強かった。よってこの操作は省くこととした。

DMSO/ヘキサン分配を前述の都市部海域の底質試料に施したところ、図1の中段のクロマトグラムが得られた。なお、上段及び中段の黒塗りのピークはPCBの標準品と溶出時間が一致し検出下限を超えたものである。

この中段のクロマトグラムをみると、ベースラインは安定しピークのS/N比も向上したことがわかる。また、クロマトパターンは、環境汚染の起源とされている図1下段のKC製品のものと非常に類

表2 DMSO/ヘキサン分配回収率

物質	回収率 (%)
¹³ C-M1CB(#3)	87
¹³ C-D2CB(#15)	93
¹³ C-T3CB(#31)	98
¹³ C-T4CB(#52)	94
¹³ C-P5CB(#118)	96
¹³ C-H6CB(#153)	97
¹³ C-H7CB(#180)	92
¹³ C-O8CB(#194)	91
¹³ C-N9CB(#206)	78
¹³ C-D10CB(#209)	43

似したものとなった。

検出されたピークにおける定量イオンと確認イオンのピーク面積比(確認イオン/定量イオン)の、天然同位体の存在比から推定されるイオン強度比からのずれを図2の上段と中段に示す。DMSO/ヘキサン分配によりこのずれが少なくなり、分析精度が向上したことがわかる。

よって、都市部海域の底質のように鉱物油が含まれているような試料は、DMSO/ヘキサン分配を行うこととし、前報で報告した分析フローにこの操作を追加し、それを図3に示す。また、このフローによって前処理した都市部海域の底質2試料のクリーンアップスパイクの回収率を表3に示す。

10塩化物で回収率が50%を下回ってしまったが、良好なクロマトグラムが得られることにより、全体の分析精度が向上することを考慮すれば、DMSO/ヘキサン分配は欠かせない操作と思われる。

表3 底質試料におけるクリーンアップスパイク回収率

物質	試料1	試料2
¹³ C-M1CB(#3)	83	72
¹³ C-D2CB(#15)	93	87
¹³ C-T3CB(#31)	95	90
¹³ C-T4CB(#52)	96	91
¹³ C-P5CB(#118)	103	103
¹³ C-H6CB(#153)	94	87
¹³ C-H7CB(#180)	92	87
¹³ C-O8CB(#194)	87	90
¹³ C-N9CB(#206)	74	75
¹³ C-D10CB(#209)	41	45

単位 (%)

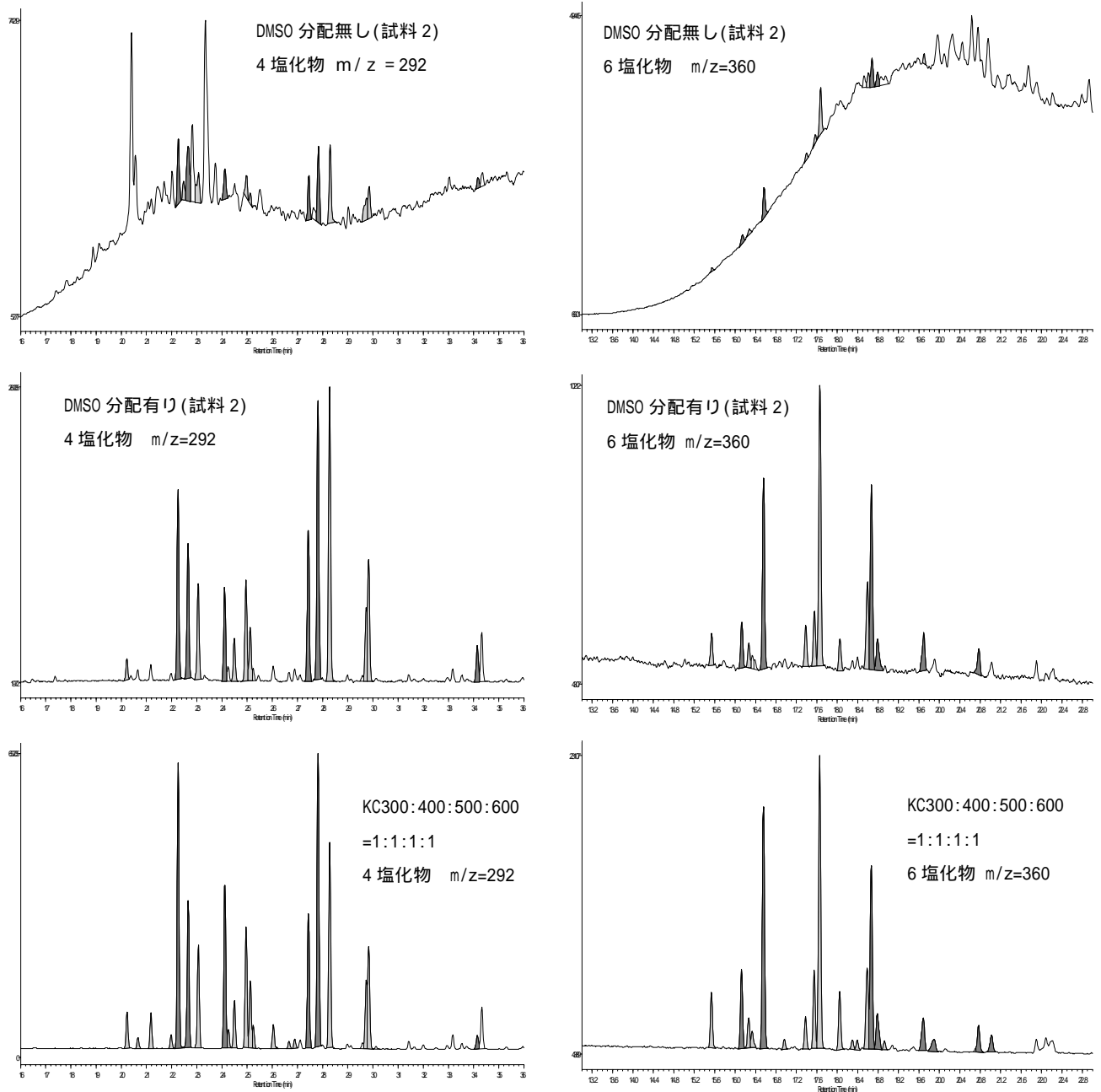


図1 クロマトグラム

3 高分解能GC/MSとの比較

都市部海域の底質2試料について四重極型MSと高分解能MSで各々測定し比較を行った。それを図4に示す。なお、各異性体の検出下限は四重極型MSのもので統一した。

DMSO/ヘキサン分配無しでの四重極型MS測定では、夾雑物の影響で比較的高い値となっているが、DMSO/ヘキサン分配有りでの四重極型MS測定は高分解能MS測定とほぼ同じ値となった。

また、分析精度でも図2下段に示すように、DMSO/ヘキサン分配有りでの四重極型MS測定は高分解能

MS測定程ではないが、それに近いものであった。

4 実試料における検出パターン

底質試料におけるPCB異性体の検出パターンは、図1にみられるようにKC製品と類似したものであった。このことは、過去に使用されたKC製品が環境中に蔓延し、未だに存在していることを示している。

しかし、KC製品中では極微量成分であり、そのクロマト上でピークもみられない2塩化物の#11が底質試料から検出された。クロマトグラムを図5に示す。その濃度は検出された異性体中最も高濃度で

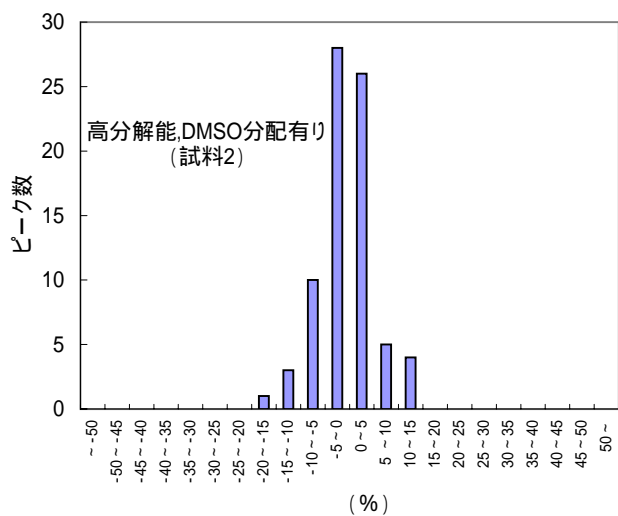
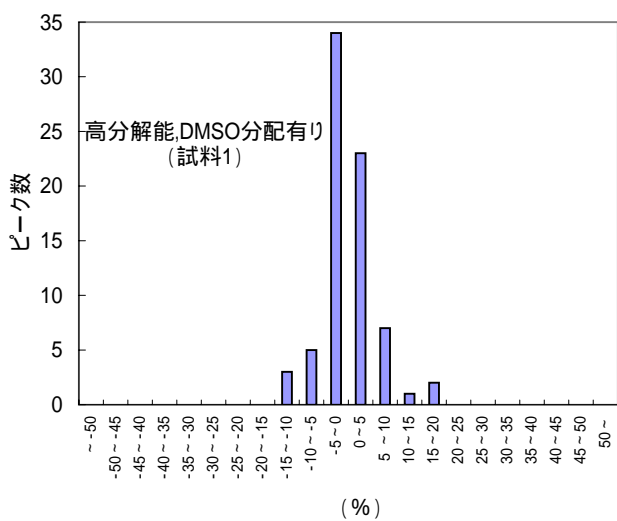
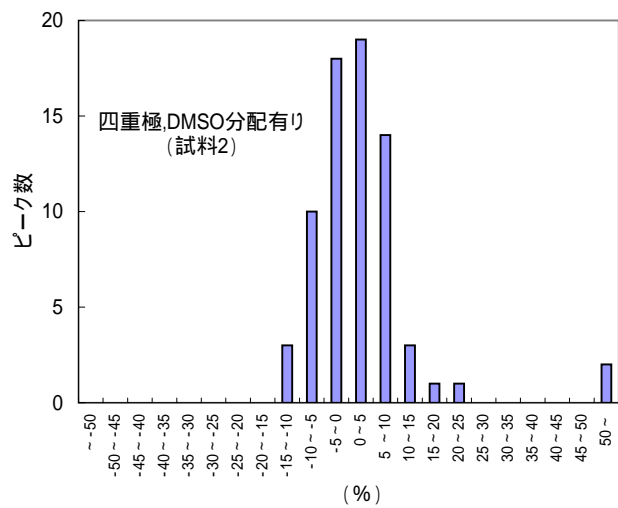
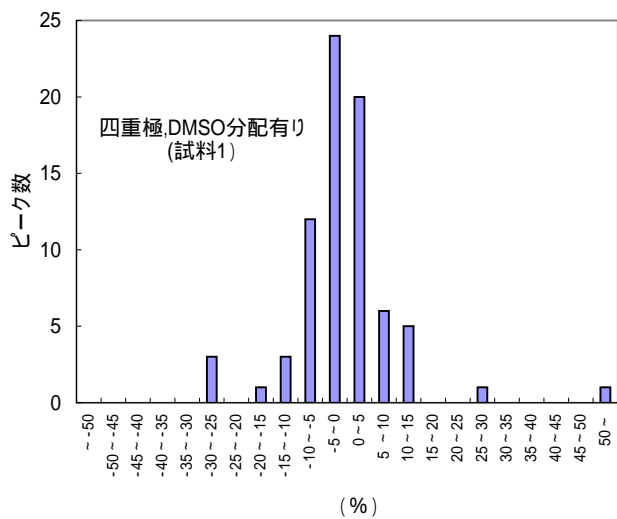
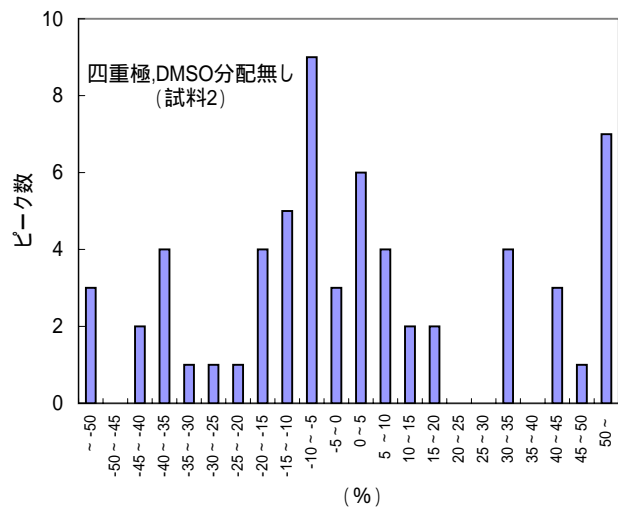
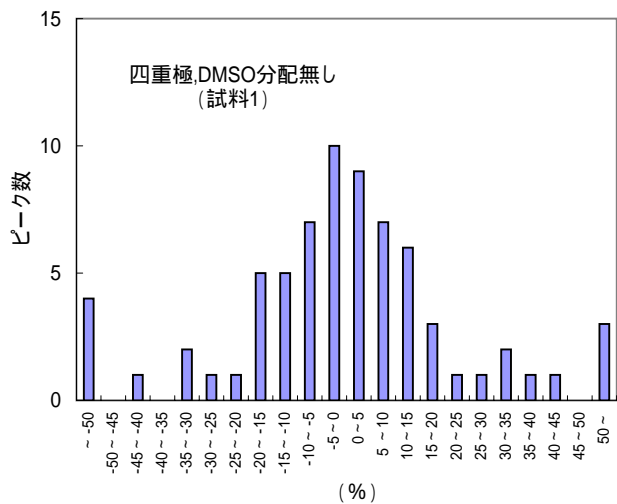


図2 モニターイオン面積比の推定イオン強度比からのずれ

あり、#11のPCB総量に占める割合は試料1で12%、試料2で15%であった。

この#11については近年環境中からの報告例⁷⁾があり、その由来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であるとされている。GC/MSの測定段階で標準品としてKC製品のみを用いた場合にはこの#11を見落とすことになるので、この点は留意すべきである。

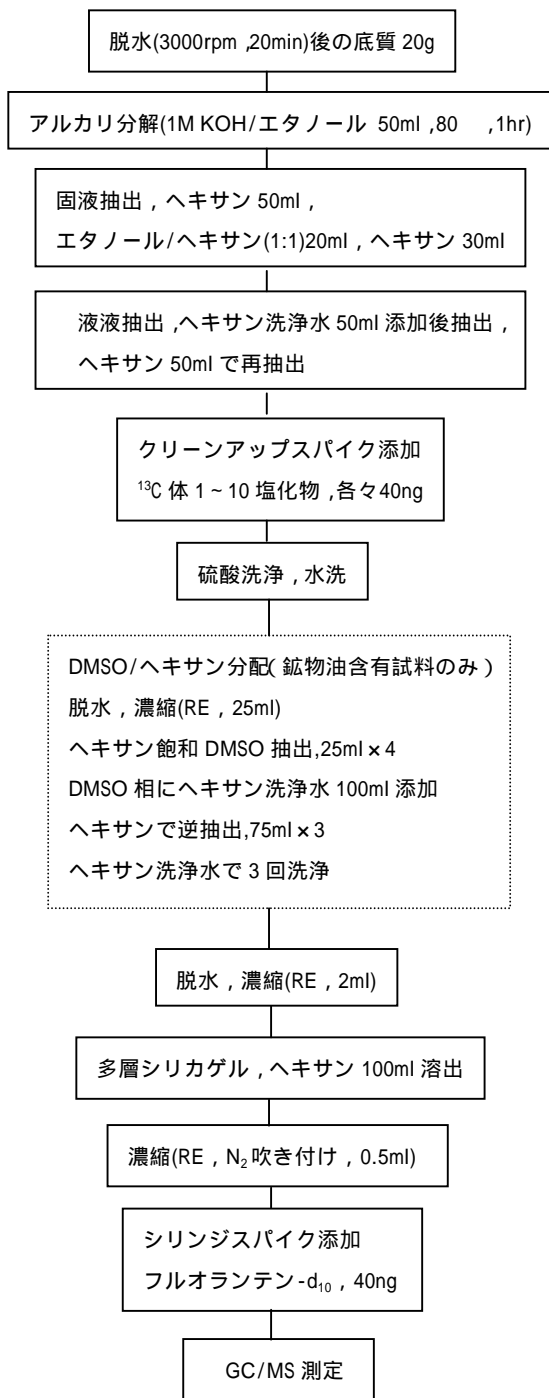


図3 底質分析フロー

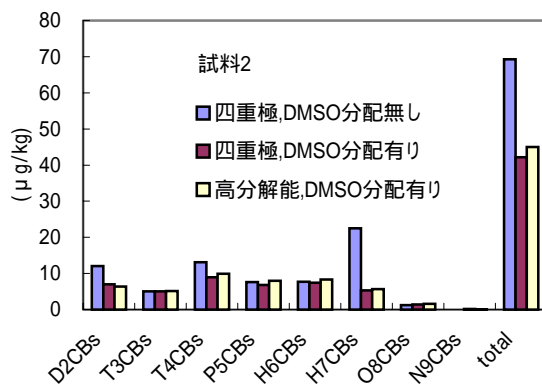
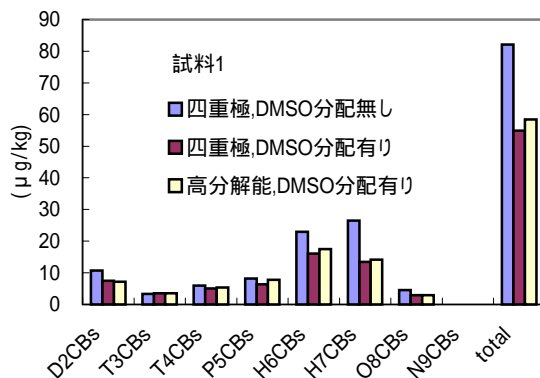


図4 測定値の比較

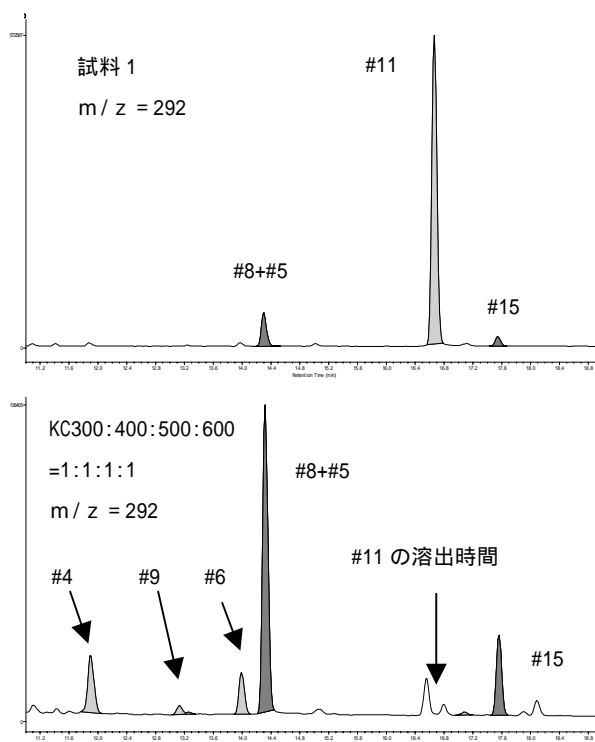


図5 2塩化物のクロマトグラム

文 献

- 1) 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)
- 2) 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)
- 3) (財)日本規格協会：用水・排水中のポリクロロビフェニル(PCB)の試験方法 JIS K 0093 (2002)
- 4) 劔持堅志：全国環境研会誌，26，15～23 (2001)
- 5) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB処理技術ガイドブック，194～195，(株)ぎょうせい (1999)
- 6) 厚生省告示：特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法，平成4年7月3日厚生省告示第192号
- 7) 今西克也 他：環境水中でのPCB(2塩素化，3塩素化)異性体の挙動，第11回環境化学討論会講演要旨集，478～479(2002)