技術論文

加圧流体抽出法及び同位体希釈-ガスクロマトグラフィー/ 質量分析法による底質中ポリクロロビフェニルの定量

鎗田 孝^{®1}, 仲間 純子¹, 沼田 雅彦¹, 青柳 嘉枝¹,
山崎美佐子¹, 高津 章子¹

Determination of polychlorinated biphenyls in sediment by isotope-dilution gas chromatography/mass spectrometry with pressurized fluid extraction

Takashi YARITA¹, Atsuko NAKAMA¹, Masahiko NUMATA¹, Yoshie AOYAGI¹,
Misako YAMAZAKI¹ and Akiko TAKATSU¹

¹ National Metrology Institute of Japan (NMIJ), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba Central 3-10, 1-1-1, Umezono, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8563

(Received 6 June 2003, Accepted 26 August 2003)

A rapid and accurate method for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments was developed using pressurized fluid extraction (PFE) and isotope-dilution gas chromatography/mass spectrometry (ID-GC/MS). Four PCB congeners used as the target compounds could be quantified using an equation that has been used for describing the IDMS method. The PFE behavior of PCBs from a sediment sample was evaluated in terms of the extraction solvent, pressure and temperature, and the PFE conditions were established so as to provide a higher extraction efficiency, as follows: extraction solvent, hexane/acetone (1 : 1, v/v); extraction pressure, 15 MPa; extraction temperature, 150°C; static time, 30 min. Under these conditions, the recoveries of ¹³C₁₂-labelled PCB congeners spiked onto the sediment sample were in the range of 79.5~86.8%, and no significant degradation of target PCB congeners was observed. The present method was then applied to an analysis of a certified reference material, 536 (PCBs in freshwater harbor sediment), supplied by the Community Bureau of Reference, and compared with those using Soxhlet extraction; the present method was suitable for the rapid and accurate determination of PCB congeners.

Keywords : polychlorinated biphenyls; sediment; isotope-dilution mass spectrometry; pressurized fluid extraction; gas chromatography/mass spectrometry.

1 緒 言

ポリクロロビフェニル (PCB) は難分解性の有機塩素化合物群であり, 製造や使用が禁止されてから 30 年以上が経過した今日でも, 底質中などに残留している. 底質中の PCB は水生生物を介して人体へ取り込まれる可能性があるため, 残留濃度の測定が継続的に行われている. 一方, 近年 PCB の内分泌かく(攪)乱作用が指摘されたことによ

り, 底質中の PCB 測定には従来の分析法よりも高感度な分析法が適用されている. しかし, これらの方法の多くは煩雑で長時間を要する分析操作が必要であるため, 迅速かつ得られる測定値の信頼性が高い分析法の開発が求められている.

一般に, 底質中の極微量 PCB の測定はガスクロマトグラフィー/質量分析法 (GC/MS) によって行われる. その際, “最高の計量学的な質を有した” primary method¹⁾ の 1 つである同位体希釈質量分析法 (IDMS) を適用すれば, 原理的には測定の系統誤差が抑制される. また, 同法を適

¹ 独立行政法人産業技術総合研究所計量標準総合センター: 305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 つくば中央 3-10

用した場合、抽出前に測定対象物質の同位体標識体（標識体物質）を試料に添加すれば、原理的には測定値は抽出法に依存しない。しかし、実際には完全な同位体平衡を実現することは困難であるため、測定対象物質と標識体物質の抽出率の差が測定値のバイアスとなりうる。そのため、正確な PCB 測定を行うためには高効率な抽出法の適用が不可欠である。

底質中の PCB の抽出法としては、アルカリ分解-溶媒抽出法やソックスレー抽出法（SOX）が広く適用されている。前者は我が国の底質中 PCB の準公定分析法である、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）²⁾にも採用されている方法であるが、高温でのアルカリ分解処理において高塩素化ビフェニルが分解されることが指摘されている³⁾⁴⁾。一方、後者は固体試料中の多様な半～難揮発性物質の抽出が可能な手法であり⁵⁾、排ガス中や工業用水・排水中のダイオキシン類やコプラナー PCB の公定分析法⁶⁾⁷⁾にも採用されているが、抽出には長時間を要する。これらの抽出法に対し、近年急速に普及しつつある加圧流体抽出法（PFE）は迅速で高効率な抽出が期待できる抽出法であり、同法を適用した底質中の PCB 測定も数例報告されている^{8)~11)}。

PCB の毒性は異性体ごとに異なるため、各異性体含有量を正確に測定することは、PCB によるリスクを正確に評価する上で重要である。また、PCB 分析に関する国際規格である ISO 6468¹²⁾や ISO 10382¹³⁾では PCB の主要異性体が測定の対象となっている。このような観点から、底質中の PCB 異性体の迅速かつ正確な測定法の開発を目的として、PFE と ID-GC/MS を組み合わせた分析法を検討した。検討における対象物質には、PCB 主要異性体のうち、国際度量衡委員会/物質質量諮問委員会（CIPM/CCQM）が主催した国際比較¹⁴⁾ CCQM-P17（底質中の PCB 測定）の測定対象物質であった 2,4,4'-trichlorobiphenyl（IUPAC 番号を利用して CB28 と記す、以下同）、2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl（CB101）、2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl（CB153）及び 2,2',3,3',4,4',5-heptachlorobiphenyl（CB170）を用いた。本報告では、ID-GC/MS 測定における定量値の算出や PFE 条件の最適化の検討結果、及び認証標準物質分析において本法と従来法とを比較した結果について述べる。

2 実 験

2・1 試薬及び試料

2・1・1 試薬 CB28, CB101, CB153 及び CB170 標準原液として Cambridge Isotope Laboratories 製標準液（各 $35 \pm 3.5 \mu\text{g ml}^{-1}$ 、2,2,4-トリメチルペンタン溶液）を用いた。また、標識体原液として Wellington Laboratories 製 $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 標準液（各 $50 \mu\text{g ml}^{-1}$ 、ノナン溶液）を用い

た。還元銅はキシダ化学製有機元素分析用（0.17～0.25 mm）を用い、2,2,4-トリメチルペンタンとノナンは関東化学製特級試薬を用いた。他の試薬はすべて関東化学製残留農薬試験・PCB 試験用を用いた。

2・1・2 試料 底質試料として次の 2 試料を使用した。

1) 都市部湾岸から採取した底質を乾燥、ふるい分け（61～250 μm ）及びかくはん混合したもの。

2) Community Bureau of Reference（BCR）製認証標準物質 CRM 536（淡水域底質中の PCB）。

2・2 装置と操作

2・2・1 標準溶液及びサロゲート溶液の調製 標準溶液の調製は、測定に供した試料の種類ごとに以下の手順で行った。底質試料中の測定対象 PCB 4 種と同じ組成比となるように、標準原液と標識体原液を別々にヘキサンで希釈、混合した（以下、各々の混合液を混合標準液と混合標識体溶液と記す）後、両者を合わせて、これを標準溶液とした。その際、標準溶液中の測定対象 PCB と標識体 PCB の濃度が、底質試料の抽出・クリーンアップによって得られる試料溶液中の測定対象 PCB 濃度とほぼ等しくなるように調製濃度を決定した。

サロゲート溶液は、前述の混合標識体溶液を 2,2,4-トリメチルペンタンで希釈することによって調製した。その際、調製したサロゲート溶液 0.4 ml 中の各標識体 PCB の含有量が、測定試料中に含有する各測定対象 PCB 量にほぼ等しくなるように希釈倍率を決定した。

なお、上記の調製は質量比混合法で行った。その際、標準原液及び標識体原液の濃度を質量比に換算するために、Anton Paar 製振動式密度計 DMA 5000 によって 2,2,4-トリメチルペンタン及びノナンの密度を測定し、測定値を各原液の密度とした。

2・2・2 加圧流体抽出 PFE による底質試料中 PCB の抽出には Dionex 製高速溶媒抽出装置 ASE-200 を用いた。

底質試料 2 g と無水硫酸ナトリウム 10 g を抽出セル（内容量 11 ml）に入れ混合し、サロゲート溶液 400 μl を添加した後抽出に供した。抽出溶媒にはヘキサン、アセトン、ヘキサン/アセトン（1:1, v/v）又はジクロロメタンのいずれかを用い、抽出温度：60～150℃、抽出圧力：9～18 MPa、スタテック（静置抽出）時間：30 分の条件で行った。得られた抽出液はロータリーエバポレーターによって約 10 ml に濃縮した。

2・2・3 ソックスレー抽出 SOX による BCR CRM 536 中の PCB の抽出は、Büchi 製ソックスレー抽出装置 B-811 を用いて行った。

底質試料 2 g と無水硫酸ナトリウム 10 g を円筒戸紙中で混合し、更にサロゲート溶液 400 μl を添加した後、抽

出に供した。抽出は抽出溶媒: ジクロロメタン, 抽出時間: 24 時間, サイクル時間: 約 15 分の条件下で行った。得られた抽出液はロータリーエバポレーターによって約 10 ml に濃縮した。

2・2・4 クリーンアップ Schantz⁸⁾ らの方法を参考として, PFE 及び SOX によって得られた抽出液に還元銅による処理, 固相抽出 (SPE) 処理, 及び高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による分画処理を順次行った。

還元銅による処理: あらかじめヘキサンによって洗浄した還元銅 5 g を抽出液に加え, 1 分以上激しくかくはんした。かくはん後, 抽出液を PTFE ディスクフィルター (細孔径: 0.2 μm) を用いて汙過し, 汙液をロータリーエバポレーターによる濃縮及び窒素気流下による濃縮によって約 1 ml にした。

SPE 処理: Waters 製 Sep-pak { 充てん剤: シリカゲル (690 mg) } SPE カートリッジをヘキサン 10 ml を用いてコンディショニングした後, 還元銅による処理液を負荷した。更にヘキサン/ジクロロメタン (9:1, v/v) 15 ml を通過し, 溶出液を回収した。得られた溶出液をロータリーエバポレーターによる濃縮及び窒素気流下による濃縮によって 0.2 ml 以下にした。

HPLC による分画処理: HPLC 装置として, Reodyne 製 7725i サンプルインジェクター (サンプルループ: 200 μl) を接続した Agilent 製 HP1100 システムを用いた。カラムには Waters 製 $\mu\text{Bondapak NH}_2$ (カラムサイズ: 7.8 mm i.d. $\times$ 300 mm, ガードカラムサイズ: 3.9 mm i.d. $\times$ 20 mm, 粒径: 各 10 μm) を用いた。

HPLC 条件は移動相流速: 3 ml min⁻¹, カラム温度: 室温, UV 検出波長: 254 nm, 移動相組成: ヘキサン (0~12 分) $\rightarrow$ ヘキサン/ジクロロメタン (95:5, v/v) (12~45 分) とした。分画処理は以下のとおり行った。SPE 処理液全量を HPLC 装置に注入し, 4~11.5 分に溶出する画分を回収した。得られた画分をロータリーエバポレーターによる濃縮及び窒素気流下による濃縮によって 0.4 ml にした。以下, この溶液を試料溶液と記す。

2・2・5 測定 試料溶液を GC/MS 測定に供した。GC 装置は Agilent 製 6890 ガスクロマトグラフで, カラムには SGE 製 HT-8 (カラムサイズ: 0.22 mm i.d. $\times$ 50 m, 膜厚: 0.25 μm) を使用した。また, MS 装置には日本電子製 JMS-700 を用い, 測定は選択イオン検出法 (SIM) で行った。GC/MS 条件の詳細は Table 1 のとおりである。

2・2・6 底質試料の含水率測定 乾燥底質換算での PCB 含有濃度を求めるために, 底質試料の含水率を測定した。すなわち, 底質試料約 1 g を 105~110 $^{\circ}\text{C}$ で 60 時間乾燥し, その前後のひょう量値の差から底質試料の含水率を算出した。なお, 60 時間の乾燥によって底質試料のひょう量値が恒量となることをあらかじめ確認した。

Table 1 Operating conditions of GC/MS system

GC conditions:	
Mobile phase	helium
Flow rate	1.3 ml min ⁻¹
Injection mode	splittless
Injection temperature	250 $^{\circ}\text{C}$
Injection amount	2 μl
Column temperature	55 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) $\rightarrow$ +30 $^{\circ}\text{C}$ min ⁻¹ $\rightarrow$ 170 $^{\circ}\text{C}$ $\rightarrow$ +3 $^{\circ}\text{C}$ min ⁻¹ $\rightarrow$ 300 $^{\circ}\text{C}$ (5 min)
MS conditions:	
Ionization mode	electron ionization
Electron accelerating voltage	70 eV
Ionization temperature	250 $^{\circ}\text{C}$
Mass resolution	10000
Detection mode	selected ion monitoring
Monitoring ion (target compound)	255.9613 (CB28) 325.8805 (CB101) 359.8415 (CB153) 393.8025 (CB170) 268.0016 (¹³ C ₁₂ -CB28) 337.9207 (¹³ C ₁₂ -CB101) 371.8817 (¹³ C ₁₂ -CB153) 405.8428 (¹³ C ₁₂ -CB170)

2・2・7 空試験 底質試料中の PCB の抽出, クリーンアップ及び GC/MS 測定と併行して, 底質試料を用いないで同様の処理を施す空試験を行い, 空試験値が PCB 測定値に影響しない濃度範囲であることを確認した。

3 結果と考察

3・1 定量値の算出

IDMS における定量値は分析対象物質とその標識体物質との質量比と GC/MS 測定による両者の同位体ピーク強度比から求めるため, 質量混合比既知の溶液を用いて両者の関係を明らかにする必要がある。分析対象物質の分子数 (N_x) と標識体物質の分子数 (N_y) の比は次式によって表される¹⁵⁾。

$$\frac{N_x}{N_y} = \frac{(R_y - R_b)}{(R_b - R_x)} \times \frac{(1 + R_x)}{(1 + R_y)} \quad (1)$$

ここで, R_x は分析対象物質の同位体比, R_y は標識体物質の同位体比, R_b は分析対象物質に標識体物質を加えたときの同位体比である。

本研究の分析対象 PCB である CB28, CB101, CB153 及び CB170 と, 標識体 PCB である ¹³C₁₂-CB28, ¹³C₁₂-CB101, ¹³C₁₂-CB53 及び ¹³C₁₂-CB170 の合計 8 成分について, 各標準原液と標識体原液の GC/MS 分析を行った。その結果, いずれの標準原液と標識体原液についても, 不純物として他の 7 成分は検出されなかった。したがって, 式(1) は次のように簡略化される。

Fig. 1 Effect of the extraction solvent on the PFE for the determination of PCBs in sediment from urban bay

Extraction temperature: 90°C, extraction pressure: 15 MPa

Fig. 2 Effect of the extraction temperature on the PFE for the determination of PCBs in sediment from urban bay

Extraction solvent: hexane/acetone (1:1, v/v), extraction pressure: 15 MPa

$$\frac{N_x}{N_y} = \lim_{\substack{R_x \rightarrow \infty \\ R_b \rightarrow 0}} \frac{(R_y - R_b)}{(R_b - R_x)} \times \frac{(1 + R_x)}{(1 + R_y)} = R_b \quad (2)$$

ここで、 C を試料中の分析対象物質の濃度、 M_s を測定に供した試料の質量、 $M_{\text{spk}(s)}$ を試料に添加した標識体溶液の質量、 C_{spk} を標識体溶液中の標識体物質の濃度(質量比)、 R_b を分析対象物質に標識体物質を加えた試料のGC/MS測定における分析対象PCBの標識体PCBに対するピーク面積比とすると、式(2)より

$$C = \frac{k \times R'_b \times M_{\text{spk}(s)} \times C_{\text{spk}}}{M_s} \quad (3)$$

なる比例関係が得られる(ただし、 k は係数)。実際に、4種類の測定対象PCBとその標識体PCBについて、底質試料から得た試料溶液中の各測定対象物質濃度を含むように混合比を変えて5水準の混合液を調製し、GC/MS測定を行った。その結果、いずれのPCBに関しても原点を通る良好な直線関係(相関係数: 0.998以上)が得られ、本実験の測定濃度条件では式(3)の関係が成り立つことが確認された。

そこで、ID-GC/MSによる定量は一点検量線法によって行うこととし、各測定対象PCB濃度 C_{PCB} は式(3)から導いた次式から求めた。

$$C_{\text{PCB}} = \frac{R_{\text{sample}} \times M_{\text{cal}} \times C_{\text{cal}} \times M_{\text{spike}(\text{sample})}}{R_{\text{cal}} \times M_{\text{sample}} \times M_{\text{spike}(\text{cal})}} \quad (4)$$

ここで、 R_{sample} は試料溶液測定における分析対象PCBの標識体PCBに対するピーク面積比、 R_{cal} は標準溶液測定における分析対象PCBの標識体PCBに対するピーク面

積比、 C_{cal} は混合標準液中の測定対象PCB濃度(質量比)、 M_{cal} は標準溶液中の混合標準液の質量、 $M_{\text{spike}(\text{sample})}$ は試料溶液中の混合標識体溶液の質量、 $M_{\text{spike}(\text{cal})}$ は標準溶液中の混合標識体溶液の質量、 M_{sample} は底質試料の乾燥質量である。

3.2 加圧流体抽出条件の検討

抽出効率の高いPFE条件を設定するために、PFEに用いる抽出溶媒や抽出圧力、抽出温度の影響を検討した。検討には底質試料1)を使用した。はじめに、SOXで一般的に使用される4種類の溶媒を用いて、PFEによる底質中のPCBの抽出効率を比較した。Fig. 1に抽出温度を90°C、抽出圧力を15 MPaに設定したときのPCBの測定値を示す。抽出溶媒としてアセトン、ヘキサン/アセトン(1:1, v/v)及びジクロロメタンを用いた場合には、ほぼ同等の測定結果が得られた。これに対し、ヘキサンを抽出溶媒としたときの測定値の平均値は、他の3種類の抽出溶媒による測定値の平均値よりも低かった。特にCB28については、ヘキサンをを用いた場合の測定値と、アセトンやヘキサン/アセトン(1:1, v/v)を用いた場合の測定値には有意な差(有意水準: 0.05)があった。次に、ヘキサン/アセトン(1:1, v/v)を抽出溶媒に用い、抽出温度90°Cにおける抽出圧力の影響を検討した。その結果、検討した圧力範囲9~18 MPaにおいて、4種類のPCBの測定値に有意な差はなかった。一方、抽出圧力15 MPaにおける抽出温度の影響を検討したところ(Fig. 2)、抽出温度が高くなるほどCB28とCB170の測定値が高くなった。以上の検討結果から、底質中のPCBを高効率で抽出するためのPFE条件として、抽出溶媒: ヘキサン/アセトン(1:1,

Fig. 3 GC/MS SIM chromatograms of PCBs determined in BCR CRM-536

v/v), 抽出圧力: 15 MPa, 抽出温度: 150℃ なる条件で以降の抽出を行うこととした。

3.3 標識体 PCB の回収率

PFE とクリーンアップにおける標識体 PCB の回収率を測定した。その際、底質試料の抽出、クリーンアップによって得た試料溶液に、既知量の $^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDE {2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene} (Laboratory of the Government Chemists より入手) をシリンジスパイクとして添加し、GC/MS 測定 ($^{13}\text{C}_{12}$ -4,4'-DDE のモニターイオン: 329.9753) における標識体 PCB 注入量の違いを補正した。その結果, $^{13}\text{C}_{12}$ -CB28, $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB101, $^{13}\text{C}_{12}$ -CB153 及び $^{13}\text{C}_{12}$ -CB170 の回収率は各々 86.8% (5.6%), 85.0% (4.4%), 83.1% (4.4%), 79.5% (8.5%) {mean (SD), $n=6$ } であった。底質中 PCB の準公定分析法²⁾における内部精度管理の指標では、標識体 PCB の回収率は 50～

120% が望ましいとされているが、本結果は十分これを満たした。また、PCB の回収率が高く、塩素数の違いによる回収率の差もないことから、測定対象である 4 種類の PCB には抽出過程での分解反応は生じていないと考えられた。

3.4 認証標準物質の分析

本法を BCR 認証標準物質 CRM 536 中の PCB 測定に適用した。得られた GC/MS クロマトグラムを Fig. 3 に示す。本 GC 条件では、CB28, CB153 及び CB170 と各々の異性体とを良好に分離することが可能であった。一方、CB101 については、他のペンタクロロビフェニル類¹⁶⁾¹⁷⁾と思われるピークとのベースライン分離はできなかったため、ピークを垂直分割することによって定量値を算出した。

本法との比較のために SOX を利用した測定も行った。

Table 2 Comparison of the observed value by PFE with that by SOX and certified value in the determination of PCBs in BCR CRM 536^{a)}

PCB congener	Observed value (ng g ⁻¹) ^{b)}		Certified value (ng g ⁻¹) ^{c)}
	PFE ^{d)}	SOX ^{e)}	
CB28	51.5 (1.7)	41.0 (1.6)	44 ± 5
CB101	52.8 (0.8)	42.0 (2.2)	44 ± 4
CB153	57.2 (0.2)	48.4 (5.1)	50 ± 4
CB170	11.8 (0.3)	10.1 (0.3)	13.4 ± 1.4

a) Each value is listed in dry base; b) Mean (SD), $n = 4$; c) Certified value ± uncertainty, The uncertainty is taken as the half-width of the 95% confidence interval; d) Extraction solvent: hexane/acetone (1 : 1, v/v), temperature: 150°C, pressure: 15 MPa, static time 30 min; e) Extraction solvent: dichloromethane, time: 24 h

なお、抽出溶媒には SOX による PCB の抽出で一般的に用いられている溶媒の 1 つであるジクロロメタンを用いた。両法による測定結果と認証値を Table 2 に示す。すべての PCB について、PFE による測定値は SOX による測定値や認証値よりもおおむね高かった。PFE と SOX での測定を通じて標準溶液やサロゲート溶液は同一のものをを用いており、抽出後のクリーンアップや GC/MS 測定も併行して行った。また、両法間には 4 種の標識体 PCB の回収率に差はなかった。そのため、測定値の違いは PFE と SOX における測定対象 PCB の抽出効率の違いに起因すると考えられた。抽出法の違いが測定値に及ぼす影響は供した底質試料の特性などにより異なると考えられるものの、底質中の PCB に関する PFE の抽出効率は SOX と同等以上であることが示唆された。また、CRM536 は複数機関による共同分析値を基に認証値が決定されているが、各機関では主に SOX を用いていたことから¹⁸⁾も前記の考察が支持された。一方、Table 2 に示した両法の SD 値の比較から、本法の併行精度は SOX による測定の精度と同等以上と考えられた。

4 結 言

PFE と ID-GC/MS を組み合わせた分析法による、底質中 PCB の異性体測定を検討した。本法による PCB の抽出効率は SOX と同等以上であり、抽出時間も 1 時間以内であったことから、本法は従来法よりも迅速かつ正確な分析法であると考えられた。なお、本研究では 4 種類の代表的な PCB 異性体を用いて検討を行ったが、コプラナー PCB を含むほかの異性体の測定においても本法は有用であろう。今後、より多くの PCB 異性体や底質試料につい

て、本法の妥当性が確認されることが期待される。

本研究はミレニアム・プロジェクト「ダイオキシン類・環境ホルモン適正管理・無害化の促進：物質中・環境中の定量分析技術開発（分類番号 14-2）」の一部として遂行された。

（2001 年 6 月，第 62 回分析化学討論会において一部発表）

文 献

- 1) T. J. Quinn: *Metrologia*, **34**, 61 (1997).
- 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）（1998.10）.
- 3) V. Van der Valk, Q. T. Dao: *Chemosphere*, **17**, 1735 (1988).
- 4) 高菅卓三，青野さや香，秋月哲也，中川貴之，渡邊清彦，井上 毅：日本環境化学会第 10 環境化学討論会要旨集，p. 7 (2001).
- 5) EPA Method 3540C, Soxhlet extraction (1996).
- 6) 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 (1999).
- 7) JIS K 0312, 工業用水・工業排水中のダイオキシン類及びコプラナー PCB の測定方法 (1999).
- 8) M. M. Schantz, J. J. Nichols, S. A. Wise: *Anal. Chem.*, **69**, 4210 (1997).
- 9) E. Björklund, S. Bøwadt, T. Nilsson, L. Mathiasson: *J. Chromatogr. A*, **836**, 285 (1999).
- 10) C. Bandh, E. Björklund, L. Mathiasson, C. Näf, Y. Zebühr: *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4995 (2000).
- 11) Y. Abrha, D. Raghavan: *J. Hazard. Mater.*, **80**, 147 (2000).
- 12) ISO 6468, Water quality-Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes-Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction (1996).
- 13) ISO 10382, Soil quality-Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls-Gas chromatographic method with electron capture detection (2002).
- 14) 倉橋正保：計測と制御，**40**, 915 (2001).
- 15) K. S. Webb, D. Carter, V. J. Barwick: *Metrologia*, **36**, 89 (1999).
- 16) T. Matsumura, H. Tsubota, Y. Ikeda, Y. Chisaki, H. Ito, M. Morita: *Organohalogen Compounds*, **31**, 14 (1997).
- 17) T. Matsumura, H. Tsubota, Y. Ikeda, Y. Chisaki, H. Ito, M. Morita: *Organohalogen Compounds*, **35**, 141 (1998).
- 18) J. W. M. Wegener, E. A. Maier, G. N. Kramer, W. P. Cofino: "The Certification of the Contents (Mass Fractions) of Chlorobiphenyls IUPAC No 28, 52, 101, 105, 118, 128, 138, 149, 153, 156, 163, 170 and 180 in Freshwater Harbour Sediment-CRM 536", (1997), (Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg).

要 旨

底質中のポリクロロビフェニル (PCB) 異性体の迅速かつ精確な測定を目的として, 加圧流体抽出法 (PFE) と同位体希釈-ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (ID-GC/MS) を組み合わせた分析法を確立した. ID-GC/MS による定量のために, 4 種類の測定対象 PCB (塩素数: 3, 5, 6 及び 7) と, その標識体として試料に添加した 4 種類の $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB について, 質量比とピーク面積比との関係を検討した. また, PFE による PCB の抽出挙動を検討し, 高抽出効率が達せられる条件 {抽出溶媒: ヘキサン/アセトン (1:1, v/v), 抽出圧力: 15 MPa, 抽出温度: 150°C 及びスタテック時間: 30 分} に抽出条件を設定した. 確立した測定条件における $^{13}\text{C}_{12}$ -PCB の回収率は良好 (79.5~86.8%) であった. 更に本法を Community Bureau of Reference 製認証標準物質 CRM 536 (淡水域底質中の PCB) の分析へ適用した. 本法による測定値はソックスレー抽出法による測定値や認証値よりもおおむね高く, 併行精度も良好であったことから, 本法は底質中の PCB 異性体の迅速かつ精確な測定法であることが示された.