海域底質中のポリ塩化ビフェニルのコンジェナー別分析 —前処理法に関する考察—

姉崎 克典

北海道立総合研究機構 環境・地質研究本部 環境科学研究センター
(〒060-0819 北海道札幌市北区北19条西12丁目)

[平成23年4月20日受付, 平成23年7月12日受理]

Determination of All PCB Congeners in Marine Sediment -Comparison Study of Pretreatment Methods-

Katsunori ANEZAKI

Hokkaido Research Organization, Environmental and Geological Research Department,
Institute of Environmental Sciences
(N19W12, Kita, Sapporo, Hokkaido 060-0819)

[Received April 20, 2011; Accepted July 12, 2011]

Summary

The author compared the six pretreatment methods for the analysis of PCBs in marine sediment, including the warming alkaline treatment method. The results of the six pretreatment methods showed nearly equal total PCBs concentration, but the analysis for each homologue and each congener indicated that in the case of the warming alkaline treatment method, high chlorinated congeners decreased and the amount of low chlorinated congeners was significantly low compared with the other methods. The other pretreatment methods showed almost the same results for each homologue and each congener, and surrogate recoveries were good. In addition, it was found that the pressurized liquid extraction with toluene-room temperature alkaline treatment method and the Discovery[®] Ag-ION SPE tube-based treatment are effective for removing impurities, such as mineral oil, in the pretreatment.

Key words: PCBs, marine sediment, pretreatment, alkaline treatment

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) は, その物理的・化学的安定性から様々な用途に広く使用され, それに伴い大気, 水, 土壌といった環境中へ放出され, 気温等の気象要因により大気-海・土壌間の移行を繰り返して地球全体に拡散し, 水圏の底質や生物等に蓄積されてきた。そのため, PCBs の製造・使用が中止されて 30 年以上経た現在でも, 一般的な環境を含む様々な媒体から PCBs が検出されている¹⁾。特に海域における底質は拡散が起りにくいことから, 閉鎖性の海域で高濃度に蓄積されていることが報告されている¹⁾。

底質中の PCBs の測定には長年にわたり加温アルカリ分解-溶媒抽出-電子捕獲検出器による方法がほぼ公定法的に用いられてきた²⁾。この方法は特に油分を主体とした多くの夾雑物を含む底質を効果的に分解処理できる反面, 操作の煩雑さや分解途中において目的物である PCBs まで分解されるという欠点が指摘されている³⁾。また, 近年では PCBs の組成の把握^{4,5)} や汚染由来の解明^{6,7)}, 生物濃縮の解明⁸⁾ 等のために測定をコンジェナー別に精確に行う必要性

が認識され, より詳細なデータが期待できる高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計 (HRGC/HRMS) による報告も増えつつある。

これらのことから, 多くの研究者によってアルカリ分解法の代替となる前処理法が提案されており, 例えば底質からの抽出をソックスレー抽出法や高圧流体抽出 (pressurized liquid extraction, PLE) 法^{1,9-11)} により行い, その抽出液を室温でアルカリ分解処理する方法⁹⁾ や, ジメチルスルホキシド (DMSO) 分配により夾雑物を除去する方法¹²⁾ が検討されてきた。また, 近年では煩雑で熟練を要する DMSO 分配処理と同等の前処理をオープンカラムで行う方法¹³⁾ や, 特に芳香族炭化水素の除去を目的として銀イオンを結合させたシリカゲルカラムを用いる方法¹⁴⁾ が開発され, 絶縁油中の PCBs 分析へ適用されるなど新たな前処理法も提案されている。しかしながら, これらの前処理法について全 PCB コンジェナーの組成解析を行うという目的としての妥当性を検討した報告は少ない。

このことを踏まえ, 本報では従来法である加温アルカリ分解法と種々の前処理法を比較検討し, それぞれの方法における PCBs 定量値やクリーンアップ効果などについて考察したので報告する。

2. 方法

2. 1 試薬及び試料

2. 1. 1 試薬

PCBsの標準物質はWellington製またはCambridge Isotope Laboratories製のものを希釈調整して使用した。使用したコンジェナーをTable 1に示す。なお、本報では各PCBsコンジェナーの名称は、全てIUPAC numberで表記した。水酸化カリウムは関東化学製の残留農薬試験用を使用した。DMSO及び濃硫酸は和光純薬工業製のインフィニティピュア及び精密分析用をそれぞれ使用した。還元銅はキシダ化学製の有機元素分析用（線状）を使用前にヘキサンで超音波洗浄して使用した。Supelclean™スルホキシンドSPEチューブ（6 g/20 mL）（スルホキシンドカラム）及びDiscovery®Ag-ION SPEチューブ（750 mg/6 mL）（Ag-IONカラム）はスペルコ製のものを使用した。その他の試薬は全て和光純薬工業製のダイオキシン類分析用を使用した。

2. 1. 2 試料

海域底質試料として平成22年度環境測定分析統一精度管理調査における底質試料を使用した¹⁵⁾。

2. 2 装置

PLEはダイオネクス製ASE-300を使用した。高速液体クロマトグラフ（HPLC）は、島津製作所製LC-10ATvpを使用した。HRGC/HRMSは、Agilent製6890及び日本電子製JMS-700Dを

それぞれ使用し、キャピラリーカラムにはHT8-PCB（関東化学、60 m・0.25 mm i.d.）¹⁶⁾を使用した。

2. 3 前処理方法

本検討では以下の6法の前処理法について検討した。概略をTable 2に示す。

2. 3. 1 加温アルカリ分解—溶媒抽出（Method A）

底質調査方法²⁾に準拠したが、以下のとおりシリカゲルカラムクロマトグラフィーを多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーに変更して実施した。

底質試料の数百mgを正確にはかり取り、200 mLのなす形フラスコに移した。これに1 mol/L水酸化カリウムのエタノール溶液50 mLとサロゲートを1～5 ng添加し、還流冷却管に装着して途中で数回なす形フラスコを攪拌しながら80℃の湯浴において1時間アルカリ分解を行った。分解後、還流冷却管を50 mLのヘキサンで洗い流し、分解液と合わせた。これを孔径1 µmのガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ過残渣をエタノール／ヘキサン（1：1）20 mL及びヘキサン30 mLで洗浄した。得られたろ液を300 mLの分液漏斗に移し、超純水50 mLを加え10分間振とうした。十分に分離後、水相を200 mLの分液漏斗に移し、ヘキサン50 mLを加え再度10分間振とうした。得られたヘキサン相を先の300 mL分液漏斗に移し合わせ、濃硫酸を20～30 mL添加して振とうした。これを硫酸相の着色が薄くなるまで数回繰り返した。ヘキサン相を100 mLの超純水で3回洗浄し、硫酸ナトリウムで脱水した。得られたヘキサ

Table 1 List of PCB standards

homologue	Native	Surrogate ¹⁾	Recovery standard ¹⁾
MonoCBs	#1, #3	#3	
DiCBs	#8, #9, #10, #12, #15	#15	#9
TriCBs	#18, #19, #33, #35, #37, #38	#28	#32
TetraCBs	#44, #52, #54, #57, #74, #77, #78, #79, #81	#60	#70
PentaCBs	#99, #104, #114, #118, #123, #126	#101	#97
HexaCBs	#153, #155, #156, #157, #162, #167, #169	#141	#153
HeptaCBs	#188, #189	#178	#180
OctaCBs	#194, #195, #202, #205	#194	#205
NonaCBs	#206, #208	#208	#206
DecaCB	#209	#209	

1) denote ¹³C₁₂ labeled standards

Table 2 List of pretreatment procedures in this study

Treatment	Method					
	A	B	C	D	E	F
Alkaline treatment at 80°C	○					
PLE with toluene		○	○	○	○	○
Alkaline treatment at room temp.		○				
H ₂ SO ₄	○	○	○	○	○	○
DMSO partitioning treatment				○		
Multi layer column chromatography except for AgNO ₃ silica gel	○	○	○	○	○	○
Reduced copper	○	○	○	○	○	○
HPLC			○			
Sulfoxide SPE					○	○
Ag-ION SPE						○

ン相を 1 mL 程度まで減圧濃縮したあと、200 mL のヘキサンにより多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー^{12,17)} で処理した。なお、この多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーでは、低塩素化 PCBs の回収が妨げられることから 10 % 硝酸銀シリカゲルは適用しなかった¹⁸⁾。次に還元銅を試料液に 10 ~ 20 g 程度加えよく攪拌し、約 3 時間程度静置した。還元銅を取り除き、濃縮して回収率算定用の内標準物質を添加し、緩やかな窒素気流にて 50 μ L 程度のノナン溶液とした。

2. 3. 2 PLE-室温アルカリ分解⁹⁾ (Method B)

底質試料の数百 mg を正確にはかり取り、PLE (溶媒: トルエン, 温度: 150 $^{\circ}$ C, 圧力 1,500 psi, 静置時間 15 分, フラッシュ 150 %, サイクル 2 回) で抽出処理した。抽出液にサロゲート 1 ~ 5 ng 添加してトルエンを除去後、1 mol/L 水酸化カリウムのエタノール溶液 25 mL 添加し暗所に室温 (20 $^{\circ}$ C) で 1 時間静置した。これを孔径 1 μ m のガラス繊維ろ紙で濾過し、ろ過残渣をエタノール/ヘキサン (1:1) の 20 mL 及びヘキサン 30 mL で洗浄した。得られたろ液を 300 mL の分液漏斗に移し、50 mL 超純水を加え 10 分間振とうした。十分に分離後、水相を 200 mL の分液漏斗に移し、ヘキサン 50 mL を加え再度 10 分間振とうした。以下、2.3.1 と同様に硫酸処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ処理、還元銅処理を行い、濃縮して回収率算定用の内標準物質を添加し、50 μ L 程度のノナン溶液とした。

2. 3. 3 PLE-HPLC 処理 (Method C)

2.3.2 と同様に PLE で抽出しサロゲートを添加して 2.3.1 と同様に硫酸処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ処理、還元銅処理を行った。試料液を濃縮後 HPLC¹⁹⁾ (カラム: SHANDON Hypercarb S 100 mm $\times$ 4.6 mm i.d.) で処理し、PCB のフラクションを濃縮して回収率算定用の内標準物質を添加し、50 μ L 程度のノナン溶液とした。

2. 3. 4 PLE-DMSO 処理¹²⁾ (Method D)

2.3.2 と同様に PLE で抽出しサロゲートを添加して 2.3.1 と同様に硫酸処理した。試料液を 10 mL のヘキサン溶液とし、DMSO を 25 mL 加え 20 分間振とうした。これを 4 回繰り返す、各 DMSO 相を合わせ超純水 100 mL を加えて均一化した後、ヘキサン 70 mL を加え 20 分間振とうした。これを 4 回繰り返す、各ヘキサン相を合わせ、超純水 200 mL で水洗し、硫酸ナトリウムで脱水した。以下、2.3.1 と同様に多層シリカゲルカラムクロマトグラフ処理、還元銅処理を行い、濃縮して回収率算定用の内標準物質を添加し、50 μ L 程度のノナン溶液とした。

2. 3. 5 PLE-スルホキシドカラム処理 (Method E)

2.3.2 と同様に PLE で抽出しサロゲートを添加して 2.3.1 と同様に硫酸処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ処理、還元銅処理を行った。スルホキシドカラムをアセトン及びヘキサンそれぞれ 20 mL でコンディショニングし、1 mL 程度に濃縮した試料液を添加し、ヘキサン 9 mL で夾雑物を溶出させ、次いでヘキサン 60 mL で PCBs を溶出させた¹³⁾。このフラクションを濃縮して回収率算定用の内標準物質を添加し、50 μ L 程度のノナン溶液とした。

2. 3. 6 PLE-スルホキシドカラム-Ag-ION カラム処理 (Method F)

2.3.2 と同様に PLE で抽出しサロゲートを添加して 2.3.1 と同様に硫酸処理、多層シリカゲルカラムクロマトグラフ処理、還元銅処理を行った。スルホキシドカラムを 2.3.5 と同様にコンディショニングした後、1 mL 程度に濃縮した試料液を添加し、まずヘキサン 9 mL で夾雑物を溶出させた。次にアセトン 10 mL 及びヘキサン 20 mL でコンディショニングした Ag-ION カラムをスルホキシドカラムの下部に連結し、5 % ジクロロメタン/ヘキサン 50 mL で

PCBs を溶出させた^{14,19)}。このフラクションを濃縮して回収率算定用の内標準物質を添加し、50 μ L 程度のノナン溶液とした。

3. 結果と考察

3. 1 PLE による PCB の抽出

底質の PCBs の抽出には加温アルカリ分解-溶媒抽出のほか、トルエンソックスレー抽出による方法も適用されている。しかしながら、ソックスレー抽出は概ね 16 時間以上行うことが求められることから、簡便性や安全性の観点から PLE も適用されつつあり、ソックスレー抽出と同等以上の抽出効率を持つことが確認されている^{10,11,20,21)}。本検討で用いた海域底質試料についても、PLE で抽出後に再度同条件で抽出を行い、その抽出液について PCBs を定量したところ、操作ブランクと同程度であり最初の抽出操作で定量的に抽出されていることが確認された。そこで抽出を PLE で行う場合、サロゲートはその抽出液に添加することとした。

3. 2 各処理法による PCBs 測定結果

Table 3 に各前処理法による PCBs の定量結果及びサロゲートの回収率を示す。それぞれの全 PCBs 濃度は 157 ~ 175 ng/g であり、概ね一致しているものと認められた。また、この値は環境測定分析統一精度管理調査における本底質のキャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ高分解能質量分析計による諸分析機関の測定結果の平均値 (159 ng/g) とほぼ一致していた²²⁾。

同族体別及びコンジェナー別の濃度は加温アルカリ分解 (Method A) では十塩素化物のサロゲート回収率が数%程度であり、定量が不能であった上、一〜三塩素化物では他の前処理法に比べ 10 ~ 60 % 程度低い値となり、特に一塩素化物について顕著であった。十塩素化物以外のサロゲートの回収率については九塩素化物で 25 % 程度であり、極めて低い回収率となった。加温アルカリ分解による PCB 分析においては処理中に高塩素化物が分解する可能性が指摘されており³⁾、本検討においても同様の結果となった。一方、二及び三塩素化物の回収率はそれぞれ 113, 114 % であり、他の前処理法のサロゲートと比較して高い回収率であった。

加温アルカリ分解以外の 5 法 (Method B ~ F) については、一塩素化物でやや結果にばらつきがあるが、その他の同族体別濃度及びコンジェナー別濃度のいずれも概ね同等の定量値を得た。また、各同族体濃度は上記統一精度管理調査の結果 (MoCBs: 1.12, DiCBs: 3.66, TrCBs: 15.2, TeCBs: 36.7, PeCBs: 44.1, HxCBs: 36.1, HpCBs: 12.5, OcCBs: 2.86, NoCBs: 0.346, DeCB: 0.359, 単位: ng/g) とほぼ一致していた。サロゲートの回収率についても一塩素化物を除き各法とも概ね 70 ~ 105 % であり良好な結果を得た。一塩素化物では各法とも 46 ~ 73 % にとどまっていたが、これは前処理中の濃縮の際に揮発したものと推測された。

3. 3 加温アルカリ分解による PCBs コンジェナーの変化

加温アルカリ分解により一部のコンジェナーが大幅に減少したり、一部のサロゲートの回収率が高くなる等の影響が認められたことから、Native 体のスタンダードを用いて加温アルカリ分解による PCBs コンジェナーの組成の変化について検討した。Table 1 に示す 44 種の Native 体コンジェナー 2 ~ 4 ng を加温アルカリ分解した後、得られた処理液にサロゲートを添加して多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理を行った。得られた溶離液に回収率算定用の内標準物質を添加後、濃縮して HRGC/HRMS で測定した。結果を Fig. 1 に示す。回収率は十塩素化物 (#209) では数%程度と非常に低く、九塩素化物 (#206, #208) は 30 % 程度、八塩素

Table 3 PCB concentrations and surrogate recoveries of the applied pretreatment methods for marine sediment

	Method ³⁾					
	A	B	C	D	E	F
	n ⁴⁾	3	3	5	4	6
PCB concentrations(ng/g) ¹⁾						
homologue						
MonoCBs	0.703 ± 0.107	1.54 ± 0.16	1.82 ± 0.52	1.55 ± 0.13	1.11 ± 0.08	1.86 ± 0.20
DiCBs	2.93 ± 0.42	3.63 ± 0.17	3.96 ± 0.46	3.84 ± 0.35	3.28 ± 0.18	3.99 ± 0.31
TriCBs	14.8 ± 1.3	20.7 ± 0.5	19.2 ± 2.1	21.6 ± 0.4	18.8 ± 1.3	18.3 ± 2.0
TetraCBs	36.9 ± 2.0	39.4 ± 0.6	40.9 ± 1.9	43.2 ± 1.9	39.5 ± 2.6	41.2 ± 2.6
PentaCBs	46.2 ± 5.2	53.2 ± 0.3	49.8 ± 6.6	53.1 ± 1.9	47.4 ± 3.7	46.5 ± 2.4
HexaCBs	39.6 ± 3.3	36.5 ± 1.2	42.4 ± 4.0	37.5 ± 1.5	40.4 ± 3.0	45.8 ± 6.5
HeptaCBs	12.2 ± 2.7	11.5 ± 0.6	13.0 ± 0.9	11.2 ± 0.3	12.3 ± 1.1	11.9 ± 0.6
OctaCBs	2.72 ± 1.31	2.24 ± 0.08	2.48 ± 0.21	2.36 ± 0.25	2.33 ± 0.73	2.28 ± 0.15
NonaCBs	0.435 ± 0.119	0.422 ± 0.016	0.464 ± 0.049	0.396 ± 0.057	0.453 ± 0.118	0.423 ± 0.061
DeCB(#209)	*** ±	0.380 ± 0.030	0.367 ± 0.042	0.384 ± 0.022	0.357 ± 0.015	0.362 ± 0.016
Total PCBs	157 ± 6	170 ± 2	175 ± 8	175 ± 4	166 ± 10	173 ± 9
congener ²⁾						
MoCB#3	0.177 ± 0.019	0.328 ± 0.01201	0.395 ± 0.054	0.373 ± 0.019	0.244 ± 0.013	0.410 ± 0.053
DiCB#5/#8	0.603 ± 0.051	0.905 ± 0.023	0.950 ± 0.165	1.01 ± 0.10	0.891 ± 0.045	0.996 ± 0.086
DiCB#15	0.644 ± 0.036	1.04 ± 0.06	1.12 ± 0.12	1.08 ± 0.07	1.00 ± 0.05	1.06 ± 0.10
TrCB#18	0.877 ± 0.048	1.20 ± 0.12	1.07 ± 0.11	1.42 ± 0.02	1.12 ± 0.07	1.05 ± 0.12
TrCB#20/#33	1.19 ± 0.11	1.68 ± 0.08	1.59 ± 0.20	1.75 ± 0.05	1.61 ± 0.08	1.62 ± 0.20
TrCB#28	4.07 ± 0.35	5.73 ± 0.24	5.17 ± 0.60	5.81 ± 0.24	5.05 ± 0.39	5.05 ± 0.60
TrCB#31	2.93 ± 0.36	4.12 ± 0.11	3.85 ± 0.41	4.23 ± 0.08	3.65 ± 0.21	3.68 ± 0.45
TeCB#44	2.22 ± 0.16	2.30 ± 0.07	2.33 ± 0.17	2.56 ± 0.13	2.29 ± 0.24	2.37 ± 0.15
TeCB#52/#69	4.20 ± 0.32	4.24 ± 0.07	4.47 ± 0.30	4.67 ± 0.31	4.15 ± 0.31	4.70 ± 0.22
TeCB#66	6.43 ± 0.33	7.13 ± 0.13	7.47 ± 0.24	7.58 ± 0.33	7.29 ± 0.56	7.38 ± 0.52
TeCB#70	5.87 ± 0.23	6.21 ± 0.14	6.48 ± 0.36	6.77 ± 0.30	6.22 ± 0.34	6.53 ± 0.59
TeCB#77	0.572 ± 0.038	0.724 ± 0.041	0.780 ± 0.007	0.770 ± 0.027	0.776 ± 0.045	0.700 ± 0.090
PeCB#93/#95/#98	2.54 ± 0.35	2.87 ± 0.05	2.60 ± 0.53	2.90 ± 0.09	2.55 ± 0.20	2.44 ± 0.17
PeCB#101	5.98 ± 0.75	6.83 ± 0.14	6.28 ± 0.98	6.89 ± 0.22	6.17 ± 0.49	5.72 ± 0.36
PeCB#105	3.29 ± 0.36	3.92 ± 0.06	3.86 ± 0.44	3.81 ± 0.16	3.43 ± 0.33	3.55 ± 0.24
PeCB#110	7.86 ± 0.87	8.95 ± 0.08	8.42 ± 1.17	9.00 ± 0.33	8.13 ± 0.53	8.19 ± 0.59
PeCB#118	10.5 ± 1.0	12.4 ± 0.1	11.8 ± 1.2	12.1 ± 0.6	10.9 ± 1.0	11.1 ± 0.7

Table 3 continuation

HxCB-#138	7.64 ± 0.75	7.06 ± 0.36	8.30 ± 0.80	7.06 ± 0.22	7.64 ± 0.41	8.99 ± 1.73
HxCB-#139#149	4.81 ± 0.37	4.46 ± 0.13	5.02 ± 0.56	4.66 ± 0.18	5.12 ± 0.44	5.20 ± 0.45
HxCB-#153	11.7 ± 1.0	10.7 ± 0.4	12.0 ± 1.2	11.0 ± 0.5	11.8 ± 1.0	13.2 ± 1.8
HxCB-#156	1.23 ± 0.13	1.21 ± 0.04	1.56 ± 0.18	1.20 ± 0.05	1.25 ± 0.07	1.75 ± 0.38
HpCB-#170	1.34 ± 0.23	1.23 ± 0.05	1.50 ± 0.11	1.23 ± 0.07	1.33 ± 0.11	1.39 ± 0.12
HpCB-#174	1.24 ± 0.31	1.13 ± 0.07	1.26 ± 0.15	1.12 ± 0.10	1.19 ± 0.10	1.11 ± 0.12
HpCB-#180	3.43 ± 0.80	3.28 ± 0.15	3.72 ± 0.17	3.00 ± 0.20	3.38 ± 0.43	3.45 ± 0.11
HpCB-#182#187	1.84 ± 0.45	1.71 ± 0.10	1.86 ± 0.11	1.70 ± 0.04	1.92 ± 0.11	1.74 ± 0.15
OcCB-#194	0.845 ± 0.397	0.625 ± 0.031	0.746 ± 0.073	0.654 ± 0.066	0.700 ± 0.229	0.694 ± 0.042
OcCB-#199	0.639 ± 0.350	0.465 ± 0.037	0.488 ± 0.041	0.476 ± 0.053	0.435 ± 0.136	0.444 ± 0.031
OcCB-#203	0.210 ± 0.098	0.293 ± 0.018	0.311 ± 0.025	0.308 ± 0.037	0.284 ± 0.083	0.280 ± 0.022
NoCB-#206	0.282 ± 0.081	0.265 ± 0.017	0.324 ± 0.033	0.271 ± 0.046	0.302 ± 0.075	0.300 ± 0.047
Surrogate recoveries(%) ¹⁾						
MoCB-#3	68 ± 5	73 ± 5	46 ± 4	64 ± 5	67 ± 1	56 ± 4
DiCB-#15	114 ± 12	106 ± 4	76 ± 3	101 ± 4	101 ± 2	91 ± 6
TrCB-#28	113 ± 5	105 ± 9	81 ± 9	98 ± 3	84 ± 3	105 ± 6
TeCB-#60	97 ± 3	101 ± 8	85 ± 6	92 ± 6	93 ± 2	90 ± 5
PeCB-#101	94 ± 4	94 ± 2	82 ± 5	95 ± 6	97 ± 3	87 ± 8
HxCB-#141	92 ± 2	101 ± 5	91 ± 3	97 ± 6	88 ± 8	91 ± 3
HpCB-#178	93 ± 7	93 ± 4	85 ± 3	98 ± 1	96 ± 4	88 ± 6
OcCB-#194	83 ± 2	101 ± 5	88 ± 7	94 ± 5	104 ± 6	89 ± 4
NoCB-#208	25 ± 4	81 ± 1	64 ± 5	73 ± 5	77 ± 3	67 ± 3
DeCB-#209	1.8 ± 0.5	85 ± 2	79 ± 9	71 ± 4	99 ± 4	79 ± 5

***: immeasurable

1) mean with standard deviation

2) predominant congeners in Kanechlor

3) abbreviation: indicated in Table 2

4) No. of analyses

Fig. 1 Effect of alkaline treatment at 80 °C on PCBs recovery

化物の#195は65%程度であり、加温アルカリ分解により減少していることが認められた。一塩素化物(#1, #3)及び二塩素化物の一部のコンジェナー(#9, #10)についても80～90%程度の回収率であり、10%程度のロスが認められたが、加温アルカリによる分解か、処理工程における揮発によるものかは明確ではなかった。その他のコンジェナーについては90～110%で定量的に回収されていた。また、検討した44種以外に検出されたコンジェナーはなく、例えば高塩素化物が脱塩素してより低位の塩素化物が生成されるといった事象は認められなかった。特に予め添加されていた#15がほぼ100%の回収率であったこと、そして添加されていない#28については生成が全く認められなかったことから、3.2において認められた加温アルカリ分解におけるこれらのコンジェナーのサロゲートの回収率の増加 (Table 3) が、高塩素化物の分解によるものではないことが確認された。

3. 4 各前処理法による夾雑物の除去効果

一般に港湾部における海域底質は、主に鉱油類などの油分系夾雑物を含有することが多いが、HRGC/HRMSにおいてロックマス方式による選択イオンモニタリング法 (SIM) で測定を行う場合には、これらを前処理工程で効果的に除去しなければロックマスの落ち込み等が生じるため良好な SIM クロマトグラムを得ることができず、精確な定量ができなくなる。そこで HRGC/HRMS での測定における各前処理法毎のロックマスの確認を行った。

各ロックマスキロマトグラム (PFK, m/z 242.9856) を Fig. 2 に示す。HPLC 処理 (Method C) では、明確な油分対策が行われていないこともあり 9～13 分の保持時間において鉱油の影響と推測されるロックマスの落ち込みが認められ、特に低塩素化物の PCB の定量への影響が危惧された。一方、油分対策として実施される DMSO 分配処理 (Method D) でも HPLC 処理と同等のクロマトグラムであり効果は認められなかった。スルホキシドカラムによる処理 (Method E) も同様であったが、スルホキシドカラムと Ag-ION カラムを組み合わせた処理 (Method F) ではロックマスキロマトグラムの大幅な改善が認められ、効果的なクリーンアップが行われたものと評価された。

一方、加温アルカリ分解 (Method A) ではロックマスに落ち込み等は全く認められず良好なクロマトグラムが得られた。また、室温アルカリ分解 (Method B) でも Method C, D 及び E で認められたようなロックマスの落ち込みは認められなかった。

Fig. 2 Mass chromatograms of PFK(m/z 242.9856) as lock mass

Abbreviation: indicated in Table 2

4. まとめ

加温アルカリ分解は、夾雑物の分解除去を極めて効果的に行うことが可能であり、検討したクリーンアップ法の中で最も優れていた。しかしながら、分解操作がやや煩雑であること、そして、一部の同族体の定量値が信頼性に欠けるなどの問題点が示された。これを解決する方法としての PLE-室温アルカリ分解法では、同族体別の濃度も含め定量値は統一精度管理調査の結果とはほぼ一致し、また、クリーンアップも効果的に行われており、有用な方法であることが確認された。HPLC による処理では、夾雑物によるものと推測されるクロマトグラムへの影響が認められた。この処理方法は油分対策が不十分であることから試料によってはその他のクリーンアップ法を組み合わせる必要があると考えられた。しかしながら、分画条件によってはダイオキシン類と PCBs をほぼ完全に分画することが可能である¹²⁾ ことから、両者の濃度レベルに相当の乖離がない限り同時に前処理を行えるメリットは大きい。油分対策としては DMSO 分配処理が従来から行われてきており、特に生物系の油分には極めて効果的である。しかしながら、操作が煩雑である上、本検討のように夾雑物の種類によっては除去が困難な場合もある。この DMSO 分配処理の煩雑さを改良したスルホキシドカラムによる処理は、主に絶縁油中の PCBs の処理方法として多くの成果を上げている。本検討においては DMSO 分配処理と同等の結果となり、夾雑物の除去は不完全であったが、処理時間はカラムのコンディショニングを含め 1 時間程度で、迅速かつ簡便であった。夾雑物の種類によっては有用な処理方法であると考えられる。また、このスルホキシドカラムに Ag-ION カラムを連結させることにより、ほぼ加温アルカリ分解と同等の前処理効果を得ることができた。また、定量値も PLE-室温アルカリ分解と同等であった。

現在、底質を含む環境中の PCBs 汚染はカネクロールに代表される PCB 製品によるものであり、その主要コンジェナーは三〜八塩素化物に集中している。よって、従来から行われている加温アルカリ分解法による値が不正確というものではない。また、分析の煩雑性やコスト、さらには必ずしも全コンジェナーの精確な分析を必要としない場合もあること等も考慮すれば、それぞれのクリーンアップ方法に優劣は付け難い部分はある。しかしながら、PCBs の詳細分析は全濃度の分析結果からだけでは判別できない有用な情報をもたらすことも多く、分析の目的、すなわち必要とされる情報などを考慮し前処理法を選択することが重要であると考えられる。

謝 辞

検討を行うにあたり、スルホキシドカラム及び Ag-ION カラムの分画条件等について貴重なご助言を頂いたシグマアルドリッチジャパン株式会社の金子敏郎様及び田中和徳様に深く感謝いたします。

要 約

海域底質における PCBs 分析の前処理法として、加温アルカリ分解法など 6 法の比較検討を行った。全 PCBs 濃度はいずれの前処理法でもほぼ同等の定量値が得られたが、同族体別及びコンジェナー別では加温アルカリ分解法において、高塩素化物が分解・減少したり、低塩素化物の濃度が著しく低く算出されるなど、信頼性の低い結果となった。その他の前処理法については同族体別、コンジェナー別のいずれでもほぼ一致しており、サロゲートの回収率も良好であった。また、前処理における鉱油を主体とする夾雑物の除去には高圧流体抽出 (PLE)-室温アルカリ分解と Discovery®Ag-ION

SPE チューブによる処理がより効果的であった。

文 献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：平成21年度版化学物質と環境 (2010)
- 2) 環境省環境管理局水環境部：底質調査方法 (2001)
- 3) 高菅卓三, 青野さや香, 秋月哲也, 中川貴之, 渡邊清彦, 井上毅：第10回環境化学討論会講演要旨集, 28-29 (2001)
- 4) Kim, K.S., Hirai, Y., Kato, M., Urano, K. and Masunaga, S.: Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations(Kanechlor), *Chemosphere*, **55**, 539-553 (2004)
- 5) Takasuga, T., Senthilkumar, K., Matsumura, T., Shiozaki, K. and Sakai, S.: Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography-high resolution mass spectrometry, *Chemosphere*, **62**, 469-484 (2006)
- 6) 姉崎克典, 山口勝透, 棗 庄輔, 岩田理樹, 橋本俊次：統計学的手法を用いるポリ塩化ビフェニルの汚染由来の推定, 分析化学, **56**, 639-648 (2007)
- 7) 本多 隆, 和田光弘, 中島憲一郎：長崎県の大気中ポリ塩化ビフェニルの定量とその汚染特性評価, 分析化学, **58**, 211-220 (2009)
- 8) Imaeda, D., Kunisue, T., Ochi, Y., Iwata, H., Tsydenova, O., Takahashi, S., Amano, M., Petrov, E.A., Batoev, V.B. and Tanabe, S.: Accumulation features and temporal trends of PCDDs, PCDFs and PCBs in Baikal seals(*Pusa sibirica*), *Environ. Pollut.*, **157**, 737-747 (2009)
- 9) 岡本研作, 安原昭夫, 中野 武, 剣持堅志, 松村 徹, 八木孝夫, 柿田和俊, 小野昭紘, 坂田 衛：河川底質中ポリ塩化ビフェニルの分析におけるアルカリ分解条件等の比較検討, 分析化学, **52**, 61-66 (2003)
- 10) 鎗田 孝, 仲間純子, 沼田雅彦, 青柳嘉枝, 山崎美佐子, 高津章子：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, 分析化学, **52**, 1011-1017 (2003)
- 11) 姉崎克典, 山口勝透, 大塚英幸, 岩田理樹：ポリ塩化ビフェニル全コンジェナー分析への迅速抽出法の検討, 北海道環境科学研究センター所報, **31**, 34-48 (2004)
- 12) 高菅卓三, 井上 毅, 大井悦雅：各種クリーンアップ法と HRGC/HRMS を用いたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の全異性体詳細分析方法, 環境化学, **5**, 647-675 (1995)
- 13) 金子俊郎, Chares Mi, Michael Ye, 川又 崇, 沼田雅彦, 大竹貴光, 伊藤信靖, 鎗田 孝：スルホキシド基を有する固定相を用いた絶縁油中 PCB の精製, 第16回環境化学討論会講演要旨集, 818-819 (2007)
- 14) 船越康嗣, 宮本健二, 金子俊郎：Discovery Ag-ION SPE における PCB 異性体の溶出挙動, 第19回環境化学討論会講演要旨集, 408-409 (2010)
- 15) 環境省：平成22年度環境測定分析統一精度管理調査実施要領 (2010)
- 16) 村松千里, 鶴川正寛, 中野 武, 江崎達哉, 大橋 眞：キャピラリーカラム (HT8-PCB) による PCB 全209異性体の溶出順位, 環境化学, **12**, 885-865 (2002)
- 17) 日本工業規格協会：「JIS K 0311, 排ガス中のダイオキシン類の測定方法」, 日本規格協会, 東京 (2008)

- 18) 高菅卓三：PCBs, pp417-423, 「第5版 実験化学講座20-2 環境化学」, 日本化学会編, 丸善, 東京 (2007)
- 19) 金子俊郎：Supelclean sulfoxide と Discovery Ag-ION を用いた絶縁油中 PCB の簡単な前処理法, 絶縁油中 PCB の測定法セミナー配付資料, 東京都品川区 (11/11/2010)
- 20) Josefsson, S., Westbom, R., Mathiasson, L. and Björklund, E.: Evaluation of PLE exhaustiveness for the extraction of PCBs from sediments and the influence of sediment characteristics, *Anal. chim. acta*, **560**, 94-102 (2006)
- 21) Abrha, Y. and Raghavan, D.: Polychlorinated biphenyl (PCB) recovery from spiked organic matrix using accelerated solvent extraction (ASE) and Soxhlet extraction, *J. Hazard. Mater.*, **80**, 147-157 (2000)
- 22) 環境省水・大気環境局総務課：平成22年度環境測定分析統一精度管理調査結果（本編）(2011)