油 脂 中 の P C B 分 析 法

田 辺 弘 也

国立衛生試験所 (東京都世田谷区上用賀 1-18-1)

Methods of Analysis of PCB in Edible Oil and Fat

Hiroya TANABE

National Institute of Hygienic Sciences (18-1, Kami-yōga 1-Chome, Setagaya-ku, Tokyo)

電子捕獲型検出器 (ECD) が実用化され本格的に食品中の残留農薬試験が始まったところから、DDT およびその分解産物を主対象とする欧米の有機塩素系殺虫剤残留分析研究者の間でしばしば複雑な親電子性物質のためにこれら農薬の残留分析が妨害されることが話題となり、これらの物質の本体究明が急がれていた¹⁾ が 1966 年スウェーデンの Jensen は鳥類ならびに魚類についてこの種親電子性物質について詳細に検討し、これらが PCB にほかならないことを証明しうることに至った²⁾。この知見は直ちに欧米各国で追試確認されたが同時にこれら諸国の多くの生体試料からもつぎつぎと PCB が検出されその汚染のただごとでないことが明らかにされ、ここに至って環境汚染の指標としての生体試料中の PCB の正確な含量の測定が必要となるにおよびこの定量分析法の複雑困難さが問題となってきた。これには二つの理由がある。その一つは PCB と現在あらゆる試料中に検出される有機塩素系殺虫剤との分離の問題であり、これが容易でないことは上述の PCB 汚染発見の端緒から見ても明らかである。第二の問題点は PCB 自体の複雑さに由来するものである。すなわち周知のように PCB と呼ばれうる化合物は monochloro 体 3 種を含めて 210 種もあり、また市販 PCB 製品中に存在の確認された化合物だけでも 100 種以上といわれている³⁾ ほどに PCB はきわめて多数の化学構造の酷似した化合物類の混合物であり、しかもこれら PCB 中すでに合成されて化学構造の明らかな純粋物質はわずかに 24 種が知られているに過ぎない⁴⁾。

すなわち化学分析を行なおうにも対象となる物質が明確でないわけであり理論的に PCB の分析は不可能であるということになる。このため従来きわめて大胆な仮定の下に分析が行なわれ多くの報告にはそのデータが概略値に過ぎない旨の断り書が記されている。

このような難問を抱えた PCB の分析法を食品ならびに飲料水について設定すべく厚生省が研究班を組織したのは一昨年 8 月であったがこの時点では前記二つの問題点解決のいと口は何一つ得られておらず PCB と有機塩

素系農薬との分離に関する報文もないわけではなかったがまことに信ぴょう性に乏しいものであった⁵⁾。このような事情下にもかかわらず研究班ではきわめて意欲的な分析法確立のための検討が進められ、まず二つの原則が取り上げられた。それは、当然のことながら、衛生学的解析に耐え得る分析値を得るため第一に共存する有機塩素系殺虫剤と PCB とを同時に分析すべきであることおよび第二にあまりにも大胆かつ主観的な仮定に基づいた概略値を排し多少の実験誤差は止むを得ないとしてもあくまでも理論的根拠を持った測定値の得られる分析方法を設定すべきことの二項目であった。

第一の有機塩素系殺虫剤と PCB との同時分析を行なうためには試料中の PCB のクリーンアップの段階で農薬類を分解する方法は採用できないわけで当然カラムクロマトグラフィーによる PCB と農薬類との分類操作が必要となるが、この方法が従来完成されておらず、とくに魚介類の場合に重要な低塩素化ビフェニルと *p*, *p'*-ジクロロフェニルジクロルエチレン [(Cl- -)₂C=CCl₂] (DDE) との分離が不可能であった。研究班ではこの点に関し深く検討し特殊シリカゲルの創製によってこの難問を解決することに成功した。現在 Wakogel S-1 として市販されているシリカゲル製品がこれに当たるが、創製後日なお浅く現在も大量生産は困難で今後製造条件の一層の検討が必要のようである。

つぎに第二の衛生学的解析に耐える正確な測定値が得られる分析法でなくてはならないという点であるが、これを解決するには二つの問題点があると考えられた。すなわち前述のごとく本当の意味の標準品が入手できないのであるから、できるだけ正しい標準品を選択し測定の指標となるピークの選択法も充分慎重を期す必要があるということと、前述のとおりこれらをいかに慎重に行なっても理論的根拠に欠けていることから、測定値に対し理論的根拠を与えうる方法を開発しなければならないということである。これらの問題を解決するために研究班では標準品として各種市販 PCB 工業製品を混合し、試料よりの PCB のガスクロマトグラムパターンにでき

るだけ一致したパターンを与える混合品を調製する方法を採用し、測定指標ピークについては一つのピークが必ずしも一つの化合物からなっているわけではなく、それら化合物の ECD 感度も理論的にすべて異なるわけであるので数少ないピークに頼ることは危険であると考え、個々のピークの持つ誤差の原因を分散させ、より平均的で正確な値を得る目的で操作は複雑になるが全ピークの和をもって測定の指標とすることと決められた。いっぽう測定値に対し理論的根拠を与える方法として、試料中の PCB を完全に塩素化しここに得られた十塩化ビフェニルの定量を行なう方法が採用された。これは環境を汚染しているおもな PCB 製品の塩素含量が 42~60% ということからこれらの塩素含量を 50% と仮定し、したがってビフェニル含量も 50% と仮定しても大きな誤差はないという事実に基づき、PCB を完全に塩素化して得られる十塩化ビフェニルを測定しこれよりビフェニル量を算出しその 2 倍 (PCB 中のビフェニル含量が 50% であるから) の量を PCB 量とする方法である。

PCB をアルコール中で Na 処理して完全に脱塩素化し、得られたビフェニルあるいは塩素イオンを測定して PCB を定量する方法はカネミ油症事件に際しすでに利用された分析法であるが、今回の環境、食品汚染問題ではこれらの方法は感度の点で不充分であり、このため逆に PCB を塩素化し ECD ガスクロマトグラフィーによる高感度定量法を考案しビフェニル量を求める方法が採用されることとなったわけである。この方法では理論誤差は PCB 中のビフェニル含量を 50% と仮定したのに対し KC-600 の場合ビフェニル含量は 40% であるから正の誤差は、 $(50-40/40) \times 100$ で 25% となる。負の誤差は約 14% でいずれにしても正負の誤差が 25% を越えることはない。幸いにして現段階における食品の PCB 汚染は最高濃度の場合でも 10 ppm のオーダーであり、したがって $\pm 25\%$ の誤差は操作のきわめて複雑な微量分析という観点からみて決して看過しがたい値とはいえず、また衛生学的解析に重大な過失を招くものとも考えられない。このようにいくらかの理論的誤差はあるとしても先の PCB 自身のガスクロマトグラムより測定した分離分析値を、全ピークを一化合物に総括して正確に測定し直して分離分析値の正しさについてチェックするような考え方は世界的にも従来まったく例がなく、本研究班による分析法に特有のきわめてユニークな方法であって、分離分析での誤った値は直ちにそれと判別されることになる。

以上のように研究班は分析法を分離分析法および総括分析法の二種類設定しているが、PCB 含量を知るには総括分析法だけで充分なはずであり誰しも分離分析法の設定理由に疑問をいだくものと考えられるが、実はこの点が化学分析と衛生試験の大きく異なる所であって、

PCB の慢性毒性はその塩素化の程度によりかなり異なり、完全な毒性試験成績はまだ得られていないが、たとえばある濃度で低塩素化 PCB は肝の機能障害を起こすにとどまっているのに反し、高塩素化 PCB は肝の基質障害にまで及ぶことも知られており、さらに後者は代謝が遅く人体内に長く留まって種々の作用を及ぼすであろうと考えられることから、最悪の場合には発ガン、催奇などの作用も毒性試験の現段階では完全に否定し去ることができず、したがって PCB の食品衛生学的評価にあたっては、総 PCB 含量のみならず食品中の PCB の塩素化度の分布を知っておく必要があり、これは分離分析によってのみ可能であって総括分析法ではこれに関する知見はまったく得られない。慢性毒性に関する試験成績が明らかになった暁には、たとえば KC-300, KC-400 などを 5 ppm 含んだ油脂より KC-500 を 1 ppm 含んだものの方が危険であるというようなことになるかも知れず、したがって本研究班の食品をおもな対象とする分析法では分離分析成績を主とし、総括分析成績を従として後者により、理論的根拠を欠く前者のデータをチェックする方法が取られた次第である。

なお、本分析法では分離分析における PCB 分析時全ピークの和をもって測定の指標とすること、すなわち標準 PCB の目方とその全ピークの和とで検量線を描くことと決められているむね先に述べたが、ピークの測定法は周知のようにピーク面積法とピーク高法とがあり、通常の場合は前者がより正確であると考えられている。従来の多くの PCB 分析に関する報告ではピーク高法が利用されていたが、米国 FDA 法では 10 種の PCB 市販製品をあげてこの中から標準品を選び、そのピーク面積の和で検量線を描き定量を行なうことになっている。ピーク高法およびピーク面積法のいずれを選ぶべきかについて研究班において数種のピーク化合物を分取しそれぞれの ECD 感度を詳細に検討した結果、ピーク面積法ではピークの種類により 50 倍以上の感度差のあることが明らかとなった。

すなわち、PCB のこれら化合物 (あるいは R_f のまったく等しい化合物の混合物) の同一量に対し、ECD-ガスクロマトグラム上に後に出てくる化合物ほど原則として塩素含量が大であるので、ピーク面積が大となるわけであるが、 R_f の小さいピークに比し、 R_f の大きなピークの面積は検討した 7 種のピークの中でも 50 倍も大きいものがあり、これらを同一感度とみなして PCB 重量-ピーク面積総和の検量線を描き、これに基づいて定量を行なうことは測定値の正確さを期する上ではなほ危険である。これに反しピーク高についてのおのおのを比較すると R_f の小さいものは原則として塩素含量が少なく ECD 感度が小さいがピークがシャープであるため R_f の大きなものに比し見掛け上のピーク高感度にはそれほ

ど大きな差はなく、検討した範囲で比の最大の場合も 4 倍程度であって、ピーク面積による検量線を用いる定量に比しはるかに正確を期しうることが明らかとなり、ピークの測定はその高さで行なうことに決められた。

以上、厚生省環境衛生局の組織した研究班により設定された PCB 分析法の重要点について簡単に解説したが、全体の操作手順はつぎのとおりであり、その操作の詳細を後にまとめて読者の参考にと供することとした。

表-1 厚生省研究班の PCB 分析法

なお、PCB の定性法は本試験法にも一応触れられてはいるが決して容易なものではない。Jansen は PCB による生物汚染を発見した際、それが PCB であることの確認に、酸、アルカリに対する安定性その他の理化学性状のほか、GC-Mass も利用しているが後者は現在必ずしも自由に使える方法ではない。いっぽう従来の農薬あるいは有機水銀など ECD-ガスクロマトグラフィーを用いるコン跡分析では、同時に物質の確認のため薄層クロマトが併用されてきたが PCB の場合、薄層クロマトに関する報告はほとんどなくわが国でも検討されていなかった。おそらく組成の複雑な PCB の分析には薄層クロマトは不向きであると考えられたためと思われる。したがってあらためて検討する余裕もなく厚生省試験法にも薄層クロマトについてはまったく触れられていない。最近になって PCB の薄層クロマトに関する詳細な研究が報告され始めたが、その中の一つに PCB と有機塩素系殺虫剤との分離に関するものがある⁶⁾。この報告では PCB 類はおおむね一つのスポットにかたまり農薬類と分離しているが、PCB と DDE とは分離されず、これを解決するために検液を三酸化クロムで処理し、DDE

をジクロロベンゾフェノンとして PCB と完全に分離する方法が取られており、この方法は諸種の観点から検討してみる価値があるように思われる。ECD ガスクロマトによる分離分析値はおおむね総括分析法で得られた値より高目であり、また分離したピークの中にはステロイド系化合物と思われる炭化水素の含まれていることも GC-Mass のデータから知られており、これらが薄層クロマトにより分離することができればさらに定量に正確を期すことができると考えられる。また総 PCB の定量法である十塩化ビフェニル法はその操作が分析化学者にとって必ずしもなじみ深いものではなく、したがってこの操作の習熟にはかなりの時間が必要であり、もし常圧で反応の進行する塩素化剤が発見されれば操作ははるかに容易になると考えられ、現在この点に関して種々検討されつつあるが、一方クーロメトリーによれば塩素イオンの ng も測定可能であることから上記薄層クロマトと簡易クーロメトリーとの組合せについてもわが国で検討が行なわれつつある。

「PCB 分析操作法」

科学技術庁より公表された試験法⁷⁾には理論などが語る述べられていて操作法がわかりにくい、油脂中の PCB 分析操作だけをまとめると以下のとおりである。

1 PCB 分析予試験

1.1 アルカリ分解

脂肪分約 3 g を 200 ml のフラスコ中に精ヒョウし、1 N-NaOH (または KOH)-エタノール溶液 50 ml を加え、還流冷却器を付して水浴上で 1 hr おだやかに煮沸し、ケン化後 50°C 付近まで冷却したのち、*n*-ヘキサン 50 ml を加えてかくはん混合し、室温まで冷却する。ついで 300 ml 分液漏斗に *n*-ヘキサン-エタノール (1 : 1) の混液 20 ml を用いて完全に洗い込み、さらに、水 25 ml を加えて数 sec 激しく振とうする。しばらく静置後、下層を別の分液漏斗に取り、再び *n*-ヘキサン 50 ml を加えて振とう抽出し、その *n*-ヘキサン層は 1 回目の *n*-ヘキサン層と合する。同様にして計 3 回アルカリ-エタノール溶液から *n*-ヘキサンで抽出し、抽出ヘキサンは全部合したのち、*n*-ヘキサンであらかじめ洗浄した水 100 ml ずつで 3 回洗う。ついで *n*-ヘキサン溶液を約 10 g の無水硫酸ナトリウムのカラムに通し、KD 濃縮器の受器に取り 5 ml 以下の一定量まで濃縮する。

1.2 シリカゲルカラムクロマトによるクリーンアップ

一方、活性化したシリカゲル 2~3 g を *n*-ヘキサン約 25 ml を入れたビーカー中に取り、かくはんして気ホウを除いたのち径約 1 cm、長さ約 30 cm のコック付カラムクロマト用ガラス管に脱脂綿 (またはガラス毛) を詰め、*n*-ヘキサンを用いて気ホウを除去したものに注入

し、常法に従ってシリカゲルカラムを調製し、さらに無水硫酸ナトリウム約 1 g をシリカゲルカラムにのせる。

ここに調製したシリカゲルカラムを *n*-ヘキサン約 20 ml を流して洗浄したのち、上記 PCB 抽出濃縮液を加えカラムコックを操作して試料液を無水硫酸ナトリウム面まで流下させ、2 ml ずつの *n*-ヘキサンで数回容器およびガラス管壁を洗ったのち、*n*-ヘキサンで溶出を行ない 50~100 ml の画分を集める。これを KD 濃縮器を用いて 5 ml 以下に濃縮し、ECD-ガスクロマトグラフィーに供する。

1.3 PCB の ECD-ガスクロマトグラフィー

PCB 測定の項、4.1 ECD ガスクロマトグラフィーによる分離分析に従って操作する。

試験目的が PCB の定量のみの場合は、さらに 4.2 十塩化ビフェニルによる総 PCB の定量も行なう。

2 有機塩素化合物のクリーンアップ

アセトニトリル-*n*-ヘキサン分配については、三~六塩化ビフェニルに関する限り、回収率は満足すべきものではないが精度は高く、またピークパターンの変化も少なく、回収率についてあとで測定値を補正すればよい。補正係数は実験の結果 1.5 と決定した。

2.1 アセトニトリル-*n*-ヘキサン分配

試料脂肪 3 g を少量の *n*-ヘキサンを用いて 125 ml の分液漏斗に取り、総 *n*-ヘキサン溶液の量は 15 ml とする。これに *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 ml を加え、1 min 激しく振とう抽出する。ついで二層に分離後アセトニトリル層を 2%塩化ナトリウム溶液 700 ml および *n*-ヘキサン 100 ml を入れた 1 l の分液漏斗中に取り、125 ml 分液漏斗中の *n*-ヘキサン層は *n*-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 ml ずつで 3 回、毎回 1 min 激しく振とうして抽出する。全アセトニトリル層を 1 l 分液漏斗中に合し、よく混和する。二層に分離するまで放置し、ついで水層を第 2 の 1 l 分液漏斗中に取り、これに *n*-ヘキサン 100 ml を加え、15 sec 激しく振とうし、二層に分離するまで放置する。水層を棄て、両 1 l 分液漏斗中の *n*-ヘキサン溶液を合し、2%食塩水 100 ml ずつで 3 回洗う。有機層を約 6 cm の厚みの無水硫酸ナトリウムカラム層でろ過し、ろ液を 500 ml の KD 濃縮器に取り 10 ml まで濃縮し、つぎのフロリジルカラム処理に供する。

2.2 フロリジルカラムクロマトグラフィー

径約 2 cm、長さ 30 cm のコック付ガラス管に、*n*-ヘキサンを用い湿式の常法によって活性フロリジルを約 12 cm の高さにつめ、表面を平らにしたのち、その上に無水硫酸ナトリウムを約 1.5 cm つめる。この上に少量の *n*-ヘキサンを残しておく。カラムの受器として KD 濃縮器を置く。2.1 で得た *n*-ヘキサン溶液をカラム上

に注ぎ容器をさらに 5 ml ずつの *n*-ヘキサンで 2 回洗い、洗液をカラム上に入れる。ガラス管壁を少量の *n*-ヘキサンで洗ったのち、5 ml/min の速度で 15%エチルエーテル含有 *n*-ヘキサン溶液 200~300 ml で溶離する。溶離液は 4 ml 以上に濃縮後つぎのシリカゲルカラムクロマトグラフィーに供する。

3 PCB と有機塩素系農薬との分離

3.1 PCB および DDE 含有比の概略測定、ならびに DDE 含量の高い試料の PCB と DDE 以外の有機塩素系農薬との分離

径約 1 cm、長さ約 30 cm の活セン付きカラムクロマト用ガラス管の底部に脱脂綿（またはガラス毛）をつめ、これに *n*-ヘキサンを加えて完全に気ホウを除去し、活性化したシリカゲル 2 g を *n*-ヘキサンとともに流し込み、さらに *n*-ヘキサンの少量を用いて容器、ガラス管中の *n*-ヘキサンが全部出つくすことのないよう注意しながら、これを流出させ、シリカゲル層が沈降してほとんど停止するに至らしめる。ついでコックを *n*-ヘキサンの滴下速度を約 2 滴/sec 程度を目安として調節し、シリカゲルカラム上にその少量が残る程度まで *n*-ヘキサンを流出させる。

ついで、これに 2.2 で得たフロリジル処理試料 *n*-ヘキサン溶液 4 ml 以下を静かに加え、溶液がカラム上に少量残る程度まで流下させ、約 1 ml ずつの *n*-ヘキサンでガラス壁を数回洗う。

約 100 ml のヘキサンを入れた分液漏斗をガラスカラムに装着し、*n*-ヘキサンを流出させ、最初のカラム流出液 10~20 ml を棄てつぎの流出液を受器に集める。第二の流出液量は、全 PCB 画分（したがって DDE も含まれる）を含み、DDE 以外の有機塩素系農薬を溶出ししない量にとどめる。ただし、この量は PCB などの含量、シリカゲルの活性度のわずかな差によりかなり変動するので、事前に数回の予備実験を行ない、検討しておく必要があるが、通常 50 ml 以下で充分である。受器に集めた溶離液は、KD 濃縮器により一定量（1 ml 以上）に濃縮し、ECD ガスクロマトグラフィーに供する。

シリカゲルカラムは、さらに 15% エチルエーテル含量 *n*-ヘキサンを用いて DDE 以外の全有機塩素系農薬を溶離し（この際の溶離液必要量についても事前に検討しておく必要がある）濃縮後 ECD ガスクロマトグラフィーに供する。

PCB+DDE の画分を後記のガスクロマトグラフィー条件に従って操作して得たガスクロマトグラムにおいて、DDE のピーク高が PCB のピーク高の最大のものの 5 倍以上の場合は、DDE の含量は PCB と完全に分離することなく、分析するに充分な高濃度であると判定する。

3.2 PCB と DDE を含む全有機塩素系農薬との完全分離

3.1 における概略測定の結果、PCB+DDE の画分のガスクロマトグラムにおいて、DDE のピーク高が PCB のピーク高の最大のものの 5 倍より小さい場合には、DDE を正確に測定するために、以下に述べる大型シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、PCB と DDE を完全に分離する必要がある。

2.2 フロリジルカラムクロマトグラフィーに使用したものと同様の径約 2cm、長さ約 30 cm の活セン付きカラムクロマト用ガラス管の底部に脱脂綿（またはガラス毛）をつめ、これに *n*-ヘキサンを加え、完全に気ホウを除去しておく。ついで漏斗を用いて 130°C、15 hr 活性化したシリカゲル 10~12 g に *n*-ヘキサンを加えて製したゲル状シリカゲルを流し込み、さらに *n*-ヘキサン少量を用いて漏斗、ガラス管壁のシリカゲルを洗い落とす。

カラム上部まで *n*-ヘキサンを満たしたのち、コックを全開し、必要に応じカラム上部より加圧し、シリカゲル層が沈降してほとんど停止するに至るまでヘキサンを流出させる。ついでコックを *n*-ヘキサンの滴下速度を約 2 滴/sec 程度を目安として調節し、シリカゲルカラム上にその少量が残る程度まで過剰の *n*-ヘキサンを流出させる。

ついでこれに 2.2 で得たフロリジル処理試料 *n*-ヘキサン溶液 4 ml 以下を静かに加え、必要に応じ加圧して *n*-ヘキサン溶液をカラム上に少量残る程度まで流下させ、約 1 ml ずつの *n*-ヘキサンでガラス壁を数回洗う。

200 ml の *n*-ヘキサンを入れた分液漏斗をガラスカラム上に装着し、必要に応じてこれに圧を加えて *n*-ヘキサンを流出させ、カラム流出液は予備受器に取る（この画分には PCB および有機塩素系農薬は含まれない。*n*-ヘキサンがシリカゲルカラム上にわずかに残る程度まで流出したとき、再び分液漏斗中に *n*-ヘキサン 350 ml を取り、同様の操作で *n*-ヘキサンをシリカゲルカラム上にわずかに残る程度まで流出させ、ここに得た全 PCB を含む溶離画分を受器に集め、ついで KD 濃縮器で一定量 (1 ml 以上) まで濃縮し、ECD-ガスクロマトグラフィーに供する。

シリカゲルカラムは、さらに 30% エチルエーテル含有 *n*-ヘキサン 200 ml で溶離し、得られた画分を濃縮後 ECD-ガスクロマトグラフィーに供する。

本操作の場合も 1 の場合と同様、シリカゲルの活性度などにより必要溶離液量変動することがあるので、事前に充分予備実験を行っておく必要がある。

4 PCB の測定

4.1 ECD ガスクロマトグラフィーによる分離分析

4.1.1 PCB 標準品の調製とその選択

PCB 標準品としては、たとえば下記のものが考えられるが、試験担当者がそれぞれの経験によって KC-200~KC-600 を混合し、試料よりのガスクロマトグラムパターンにもっともよく合った適当な標準品を調製することが望ましい。場合によっては、米国モンサント社製アロクロール類を使用する場合もある場合も起こりうる。

標準品 例

KC-200

KC-300, KC-400, KC-500, KC-600

KC-300+KC-400 (1:1)

KC-300+KC-500 (1:1)

KC-300+KC-600 (1:1)

KC-400+KC-500 (1:1)

KC-400+KC-600 (1:1)

KC-300+KC-400+KC-500 (1:1:1)

KC-300+KC-400+KC-500+KC-600 (1:1:1:1)

最後の組合せは大阪湾の魚類中の PCB のガスクロマトグラムパターンによく一致するといわれている。

なお、試験成績報告に際しては、調製使用した標準品について上記のように組成を必ず付記する必要がある。

図-1

4.1.2 定性分析

ガスクロマトグラフィー条件

PCB の分析には ECD-ガスクロマトグラフィーを利用する。PCB の定性に当っては一種のカラムによるガスクロマトグラムによって判定することは危険であるので、極性を異にする数種のカラムを用いて検液のガスクロマトグラムを画き、選んだ標準品のガスクロマトグラムがいずれのカラムを用いた場合にも検液のそれと相似であることを確認する方法により定性試験を行ない、PCB を確認した後の定性試験にあつては、定性に使用

した諸カラム中ピークの分離の最もすぐれたカラムを用いて行なう。

カラム担体 Gas Chrom Q または Chromosorb G あるいは W (いずれも AW-DMCS または AW-HMDS)

固定液相 2% QE-1
2% SE-30 (または 2% OV-1, 2% DC-200)
2% OV-17
2% DEGS+0.5% H_3PO_4

ただし、2%の数値は 1.5~5%の範囲で変動しても得られる成績に大きな影響を及ぼすことはない。

DEGS+ H_3PO_4 の例でも 1.5~2% DEGS+0.3~0.5% H_3PO_4 で充分使用しう。

カラム温度 180~200°C

キャリアーガス N_2

カラム温度、キャリアーガス流速などは、カラムの長さ(1.5~2 m)との関連において、保持時間が適当な値であるよう選べばよい。

4.1.3 ECD-ガスクロマトグラフィーによる総 PCB の定量

調製して得た標準品について定量条件下における全ピークのピーク高の和をもって検量線を作製する。DDE と重なるピークは、これを無視することとする。

ついで、検液より得られた標準品ピークと R_f のほぼ一致する全ピークのピーク高の和を測定し、先の検量線より検液中の総 PCB を定量する。

なお、現在 PCB 中のいくつかの化合物についてその純品の製造が進められており、これらについては近い将来 ECD に対する感度ならびにその毒性が明らかになるものと考えられるので、前記検液の各ピークについて、全ピークのピーク高の和のみならず、各ピーク間のピーク高の相対比についても記録しておくことが望ましい。

4.2 十塩化ビフェニルによる総 PCB の定量

径約 1 cm, 長さ約 25 cm のガラス管の一端を封じ、これに最終精製検液一定量 (PCB として 1 μg 以上) を注入し、溶媒を蒸発させたのち五塩化アンチモン 0.5 ml

を加え、ガラス管上端を溶封する。混合物を 220°C, 1 hr 加熱し、完全に反応させ、冷後ガラス管上端を充分注意して切断開封し、内容物をベンゼン* 約 50 ml を用いて 100 ml の分液漏斗中に洗い込む。これを 30% 塩酸 30 ml, ついで 10% 酒石酸水溶液 25 ml ずつで 2 回、最後に水 25 ml で洗浄したのち、ベンゼン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、KD 濃縮器を用いて濃縮後、ECD-ガスクロマトグラフィーに供する。

* ここに用いるベンゼンは着色の認められなくなるまで充分濃硫酸で洗浄し、ついで水、アルカリおよび水の順に充分に洗浄し、脱水後蒸留したものを使用する必要がある。

ガスクロマトグラフィー条件

カラム 1) 2% DEGS-0.5% H_3PO_4 (6.7)

2) SE-30 (7.3) (または OV-1 (6.8))

いずれもカラムの長さ約 1 m が適当

() は DDE=1 としたときの相対保持時間

カラム温度 200°C

なお本法による総 PCB の定量は同一種類の検体中数検体および 4.1 の分離分析値で問題があると考えられる検体などについて行なえばよく、必ずしも検体すべてについて施行する必要はない。

(昭和 47 年 9 月 30 日受理)

文 献

- 1) U.S. Department of Health, Education and Welfare: Report of the Secretary's Commission of Pesticides and Their Relationship to Environmental Health, p. 257 (1969)
- 2) S. Jensen, *New Scientists*, **32**, 612 (1966)
- 3) G. Widmark., OECD Report, Sweden (1968)
- 4) O. Hutzinger *et al.*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **6**, 209 (1971)
- 5) J. A. Armour, J. A. Burke, *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, **53**, 761 (1970)
- 6) B.M. Mulhern *et al.*, *J. Assoc. Offic. Anal. Chemists*, **54**, 548 (1971)
- 7) 厚生省環境衛生局 PCB 分析研究班: 昭和 46 年度科学技術庁特別研究促進調整費による PCB 様物質による環境汚染の防止に関する特別研究, 分析方法に関する研究