〈総 説〉

底質中の有機汚染物質の分析法 —特に抽出法, 前処理法—について

Analytical methods for organic pollutants in environmental sediments
—extraction and pretreatment methods—

門 上 希和夫*
Kiwao KADOKAMI

篠 原 亮 太*
Ryota SHINOHARA

1. はじめに

有機汚染物質による水環境の汚染実態やその分析法については、数多くの調査研究がなされ、報告されている。その主なものは、環境水や魚類に関するものであり、底質に関する報告は少ない。その理由としては、水や魚類に含まれる汚染物質は、経口的経路により直接人に影響を与えるおそれがあるため、衛生学的見地から多くの仕事になされてきたことによる。それに対し、底質に含まれる有機汚染物質は、人の健康に直接影響を与える可能性は少ない。しかし、底質中の有機汚染物質濃度は、通常水中の濃度より高く、環境中での残留状態を容易にモニタリングすることができるため、有機汚染物質による汚染の早期検出が可能である。また底質と環境水中の有機汚染物質の種類と濃度を比較することにより、水環境中での有機汚染物質の挙動を解明するためのデータをを得ることができる。さらには底質中の汚染物質濃度の垂直分布から、汚染の時系列変化を知ることができる。以上の点から、底質中の有機汚染物質の汚染実態を明らかにする意義は大きい。

底質中の有機汚染物質の分析は、そのマトリックスの複雑さのため水質に比べ一般的に難しい。自然にあるいは人工的に生成された有機物は、大気や陸水を経由して最終的に河川、湖沼、海域の底質に蓄積する。そのため、底質には種類、量共に非常に多くの有機物が含まれている。さらに、地域の地理的状況や汚染の歴史の影響を大きく受け、場所によりその中身が著し

く異なっている。また汚染された底質は、還元状態のため、通常多量の硫黄を含んでいる。このような底質の複雑なマトリックスの中から極微量の有機汚染物質を抽出・分離し測定するために、底質の分析法は、水の分析法と一部異なったものになる。

底質試料中の有機汚染物質の分析は、通常(1)試料からの抽出・濃縮、(2)分離・分画、(3)検出の3つの基本ステップから成り立つ。これらの各ステップの内容は、分析目的や目的物質により相当に異なる。底質中の有機汚染物質をGC/MSを用いて検索するような場合は、抽出はできるだけ多種類の有機物を同時に抽出する方法がよく、分画は抽出された有機物を体系的に分類できなければならない。一方、特定の有機物を分析する場合は、目的物質だけを効率よく抽出し、他の妨害物質はできるだけ抽出しない方がよい。分画も、目的物質だけを簡単に単離できる方法がよい。このような特定の有機汚染物質の環境分析は、「化学物質環境安全性総点検調査」として昭和51年度以降、環境庁により計画的に進められており、昭和61年までに600物質が調査されている。個別の有機汚染物質の分析法は、環境庁から毎年刊行されている「化学物質分析法開発調査報告書」を参考にすることとし、本文では主に多成分の同時分析法に着目して記述する。

2. サンプルングと保存

底質中の有機汚染物質調査を目的とした試料の採取法として特に定められたものは少ない。底質調査法¹⁾には、採泥に関する地点、時期、方法などが詳細に記

* 北九州市環境衛生研究所 〒804 北九州市戸畑区新池1-2-1, The Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences, 1-2-1, Shinike, Tobata-ku, Kitakyushu, 804 Japan

述されている。環境庁が実施している「化学物質環境安全性総点検調査」では、500m 四方の範囲を1つの採取地区とし、1地区で3検体を採取している。なお、1検体は、周囲50m 内の3カ所の底質を均質に混合して調製している。

試料の保存に関する報告も少ない。「環境試料の保存とそれを用いた環境変化の解析法に関する研究」が現在進行中である。森田²⁾は、凍結乾燥による試料(血液)の保存を検討している。これによると、有機塩素系農薬などの揮発性物質が凍結乾燥中に一部消失している。Amin³⁾は、揮発性の高い脂肪族系ハロゲン化炭化水素やベンゼン類を含む粘土にメタノールを少量添加し-5°Cで保存すれば、90日間はほとんど揮発しないと報告している。一般的に、底質の分析は試料採取後速やかに行い、保存が必要な場合は、-20°C以下にする必要がある。

3. 抽出法

底質からの有機汚染物質の抽出法は、(1)ソックスレー抽出、(2)機械的混合抽出(振とう、ホモジナイズ、攪拌)、(3)超音波抽出、(4)水蒸気蒸留、(5)トラッピング(減圧を含む)に大別される。(1)~(3)は主に低揮発性の有機物に用いられ、(4)はある程度の揮発性を持つ有機物の抽出に、(5)は揮発性の高い有機物に適用される。また、(1)~(3)の抽出操作に使用される溶媒は、疎水性溶媒、親水性溶媒、および両者の混合物である。親水性溶媒を使用した場合は、抽出後水を加えて疎水性溶媒に転溶する。

3.1 ソックスレー抽出(連続抽出を含む)

ソックスレー抽出器を用いて、揮発性溶媒により底質中の抽出溶媒より揮発性の低い有機物を抽出する。溶媒が底質と連続的に接触し目的物質を抽出する。有機物の抽出法としては最も一般的なものであり、有機汚染物質の検索^{4)~7)}、石油系炭化水素^{8)~11)}、ベンゼン類¹¹⁾、多環芳香族炭化水素^{11),13)~15)}、芳香族系ハロゲン化炭化水素^{16)~19)}、ダイオキシン類²⁰⁾、農薬^{19),21),22)}、有機金属化合物²³⁾およびPCB¹⁹⁾などに適用されている。底質は、湿泥でも乾泥でもよい。Johnsen²⁴⁾らは、乾泥と湿泥からの有機塩素系農薬の抽出率をソックスレー抽出、機械的混合抽出および超音波抽出で調べたが、ソックスレー、機械的混合抽出では湿泥の回収率がわずかによく、超音波抽出では両者に差がなかったと報告している。同様に Kjolholt²²⁾は、乾泥と湿泥からの有機リン農薬をアセトン/ヘキサン(4:1)でソックスレー抽出し比較したが、抽出率に差はなかったと報告している。底質を乾燥すれば揮発性の物質は損失するため^{2),25)}、底質は湿泥のまま抽出したほうがよい。抽

出溶媒は、ベンゼン、ジクロロメタンなどの疎水性溶媒、メタノール/ベンゼン、アセトン/ヘキサンなどの混合溶媒、さらに水分を除くため最初に親水性溶媒で抽出し、次に疎水性溶媒で抽出することも多い。ベンゼンは多環芳香族炭化水素を選択的に抽出すると報告されている²⁶⁾。ソックスレー抽出は、抽出率は良いものの抽出に要する時間が長い(通常10時間以上)のが欠点である。また長時間加熱するため、熱に不安定な有機物には適さない。

3.2 機械的混合抽出法(振とう、ホモジナイズ、攪拌)

この方法も有機汚染物質の検索^{26)~28)}、フェノール類^{25),29),30)}、多環芳香族炭化水素³⁰⁾、農薬^{16),25),31)}、ダイオキシン³²⁾、有機金属化合物^{33),34)}およびPCB^{25),35)}などの底質からの抽出によく用いられる方法である。児玉²⁷⁾は、底質をジクロロメタン、アセトン、メタノールによってホモジナイズ抽出し、抽出成分の吸光スペク

Fig. 1 Comparison of gas chromatograms (FID) of dichloromethane, acetone and methanol, extracts of sediment²⁷⁾

トル, GC, GPC, TLCおよびCN含有比を比較検討している。Fig. 1に各抽出液のガスクロマトグラム(FID)を示す。それらの結果から、有機物の抽出のしやすさは、ジクロロメタン>アセトン>メタノールの順であり、多成分の同時抽出にはジクロロメタンが適しており、またアセトンは硫黄を抽出しやすいと報告している。同様な調査を北九州市環境衛生研究所(環境庁委託研究)²⁶⁾でも親水性溶媒を用いて行っているが、アセトン>テトラヒドロフラン>メタノールの順で抽出力が大きい。なおテトラヒドロフランは、分解しやすいため抽出溶媒には適さない。Lopez-Avila²⁸⁾は、成分の分画を兼ねた抽出を行っている。即ち、底質のpHを11以上として中性および塩基性成分を、2以下として酸性成分を抽出している。有機金属化合物では、キレート剤を添加して抽出する。トロポロンが有機スズ³⁴⁾に、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムが有機鉛化合物³⁵⁾に用いられている。

3.3 超音波抽出

超音波抽出は、超音波洗浄器に試料を入れ超音波振動を利用して抽出するものである。この方法は、簡便な方法であり、底質中の有機汚染物質の抽出法によく用いられている^{12),16),24),36),37)}。Johnsen²⁴⁾は、有機塩素系農薬をベンゼン/メタノール、エタノール、ヘキサン/アセトン、石油エーテルおよびアセトンで超音波抽出し回収率を調べている。その結果、アセトンでの回収率が一番良く、ソックスレー抽出の場合より良い結果が得られている。湿泥の石油エーテルによる回収率は20%以下であった。これは底質と抽出溶媒の十分な接触が重要であることを示している。

3.4 水蒸気蒸留(循環式水蒸気蒸留を含む)

水蒸気蒸留は、底質に水を加えその中に水蒸気を導入し、水蒸気と共に目的の物質を留出させるものである。循環式は、蒸気となった水を回収する際、疎水性溶媒層に通し液々抽出により抽出するものである。ともに水に不溶性で蒸気圧の比較的高い化合物に適用される。水蒸気蒸留法は、抽出と分離・分画を兼ね備えた操作であり、不揮発性物質を除去できるため、抽出後の精製が容易である。しかし、ソックスレー抽出と同様熱に不安定な物質には適さない。Belisle³⁸⁾は底質中の石油系炭化水素を循環式水蒸気蒸留で回収している。これによると0.04mg・kg⁻¹添加時 *n*-C₂₀H₄₂で75%、フェナントレンで100%の回収率を得ている。またVeith³⁹⁾はPCBの回収に用いている。しかし、PCBの50mg・kg⁻¹添加時の回収率が78%と高濃度のわりには回収率が低い結果となっている。Veith³⁹⁾は、この理由をPCBと底質の強い相互作用のためとしている。Onuska¹⁹⁾は、循環式水蒸気蒸留を用いた塩素

化ベンゼン類の抽出率が、ソックスレー抽出および超音波抽出の抽出率より良いと報告している。

3.5 パージ・トラップ法

この方法は底質中の揮発性成分の抽出に用いられる。Ferrario⁴⁰⁾およびAmin³⁾は、底質を加熱しながらその中に窒素ガスまたは空気を吹き込み、有機高分子系吸着剤で脂肪族系ハロゲン化炭化水素とベンゼン類を回収している。Hiatt⁴¹⁾は真空中で揮発性成分を気化し、液体窒素で冷却したコールドトラップに回収することにより、平均94%の回収率を得ている。

4. 分離・分画法

底質は、水質に比較して多くの有機物を含むため、底質中の有機汚染物質の分析では、抽出液中の混合物をその物理化学的性質により、分離し分画する操作が不可欠である。この分離・分画法には、クロマトグラフィーと液液分配があるが、単独より両者を組み合わせて行う方が一般的であり、分離効率も良い。

4.1 クロマトグラフィー

有機汚染物質分析で主に用いられるのは、操作が容易なカラム吸着クロマトグラフィーである。シリカゲル、アルミナおよびフロリジルなどの吸着剤をカラムに充填し、試料を上部に吸着後、極性を調整した溶媒で展開し混合物を分画する。この方法は操作が簡単であるが、吸着剤の含水率(活性度)、展開溶媒の組成および溶出液量などを厳密にコントロールしないと再現性のある結果が得られない。また実際に使用する場合は、事前に標準物質によって溶出パターンを確認しておくことが望ましい。北九州市環境衛生研究所(環境庁委託研究)²⁶⁾の報告では、液液分画で抽出液から酸性および塩基性成分を除き、シリカゲルで中性成分を14分画している。これによると、溶媒の極性を少し変化させても溶出成分はほとんど同じであった。またLopez-Avila²⁸⁾は底質に性質の異なる51の有害物質を添加し、pHを変えて抽出した後、中性および塩基性成分をシリカゲルで、酸性成分をBiobeads SX-3でGPC分画している。この時得られた中性・塩基性成分の分画結果をTable 1に示す。これによるとハロゲン化炭化水素はフラクションIに、多環芳香族炭化水素はフラクションIIIに、極性の大きい化合物はフラクションIVに溶出してくる。いくつかの化合物は、2,3のフラクションにまたがって溶出してくるが、その75%は1つのフラクションに含まれている。このようにカラムクロマトグラフィーでは、分画を細分化しても成分の精密分離はできない。精密分離が必要な場合は、Smith³²⁾がダイオキシンの分析で適用したHPLCを用いた分離を行う必要がある。Giger

Table 1 Elution patterns and recoveries of base/neutral compounds by silica-gel chromatography²⁸⁾

compound	fraction I hexane (100 mL)	fraction II 10% dichloromethane/ hexane (50 mL)	fraction III 50% dichloromethane/ hexane (50 mL)	fraction IV 5% acetone/ dichloromethane (150 mL)	total recovery, %
bis(2-chloroethyl) ether				+	95 ± 22
1,3-dichlorobenzene	+				64 ± 6
1,2-dichlorobenzene	+				67 ± 9
hexachloroethane	+				73 ± 14
N-nitrosodi-n-propylamine				+	94 ± 12
nitrobenzene			+	+	67 ± 3
bis(2-chloroethoxy)methane				+	66 ± 5
1,2,4-trichlorobenzene	+				70 ± 17
naphthalene	+	+	+		58 ± 7
hexachlorobutadiene	+				142 ± 51
hexachlorocyclopentadiene	+				300 ± 55
2-chloronaphthalene	+	+			94 ± 5
acenaphthylene		+	+		77 ± 21
2,6-dinitrotoluene				+	93 ± 19
acenaphthene		+	+		88 ± 12
2,4-dinitrotoluene				+	95 ± 14
fluorene				+	87 ± 22
4-chlorophenyl phenyl ether			+		109 ± 12
diethyl phthalate			+	+	90 ± 41
4-bromophenyl phenyl ether			+		116 ± 15
hexachlorobenzene	+				136 ± 28
phenanthrene			+		86 ± 30
anthracene			+		83 ± 28
di-n-butyl phthalate				+	80 ± 51
fluoranthene			+		51 ± 20
pyrene			+		63 ± 12
endosulfan sulfate				+	67 ± 17
n-butyl benzyl phthalate			+	+	87 ± 35
chrysene			+		72 ± 5
3,3'-dichlorobenzidine				+	40 ± 2
bis(2-ethylhexyl) phthalate				+	95 ± 61
benzo[a]pyrene			+		70 ± 34
dibenz[a,h]anthracene			+		84 ± 17
γ-BHC		+	+	+	66 ± 27
aldrin	+				67 ± 14
heptachlor epoxide			+	+	88 ± 3
p,p'-DDE	+	+	+		80 ± 6
endrin				+	77 ± 18
p,p'-DDD			+		78 ± 7
p,p'-DDT			+	+	91 ± 17
α-endosulfan			+	+	86 ± 17

ら¹⁴⁾は底質中の多環芳香族炭化水素をGPC、吸着クロマトグラフィー、電価移動錯体の生成により詳細に分離している (Fig. 2)。すなわちデキストランゲルの Sephadex LH-20を用いGPC/吸着クロマトグラフィーによって抽出液中の大部分の色素や脂質を除き、次にアルミナ/シリカゲルにより飽和炭化水素、オレフィン、高極性化合物を除去する。さらに多環芳香族炭化水素だけを2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノンの電価移動錯体としてメチルケトン類から分離し、最後にアルミナを用いて多環芳香族炭化水素を8分画している。Scottら⁴²⁾もシリカゲルと Sephadex LH-20を用いて底質中の多環芳香族炭化水素の分離を行っている。彼らは飽和炭化水素と極性成分をシリカゲルで除き、多環芳香族炭化水素とオレフィン成分をSephadex LH-20で分離している。多環芳香族炭化水素の溶出パターンを Fig. 3 に示す。この場合、一部アルキルベン

ゼン(トリイソプロピルベンゼン)は、オレフィンと一部重複するが、多環芳香族炭化水素は完全に分離している。多環芳香族炭化水素の溶出順序は、分子量の小さい順また極性の大きい順であった。これはGPCで予想される溶出順の逆であるが、Sephadex LH-20が芳香族化合物を強く吸着する性質を持つため、GPCに加え吸着クロマトグラフィーとしての機能も働いたためである。Wakeham¹³⁾は底質中のアザレン類をGPCと吸着クロマトグラフィーを組み合わせて分離している。アザレン類の吸着クロマトグラフィーにおける溶出は、窒素原子の位置により大きく異なる。例えば1, 2-ベンズアクリジンは、3, 4-体 비해窒素原子が外に出ているため固定相に強く吸着し溶出が遅れる。Smithら⁴³⁾は、抽出と分画をカラム中で同時に行うユニークな方法を用いて底質中のダイオキシンおよびポリ塩化ジベンゾフラン類を分析している。こ

Fig. 2 Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples¹⁴⁾

れによると、まずカラム中で試料から有機物を抽出し、シリカゲルをベースとした一連のカラムクリーンアップ処理後多塩素化多環芳香族炭化水素を活性炭に回収する。次にシリカゲルおよびアルミナクロマトグラフィーを連続的に行い、残った多環芳香族やポリ塩化ナフタレン類を除去するという効率的な方法である。

4.2 液液分配

カラムクロマトグラフィーが、物質の極性や分子の大きさを利用して分離をするのに対し、液液分配は混じり合わない2層の溶媒への溶解度の差を利用して分離するものである。そのため液液分配による分画法は、操作が簡単で迅速であるものの、カラムクロマトグラフィーのように分画を小さくすることができない。Colgroveら⁴⁴⁾は強酸、弱酸、塩基および中性成分の混合物の液液分配による分画を検討している。Fig. 4にそのフローを示す。カルボン酸は強酸性フラクションに、フェノールは強酸と弱酸フラクションに、塩基成分は塩基性と中性フラクションにそれぞれ分画されている。Natuschら⁴⁵⁾はジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた液液分配を検討している。DMSOは、芳香族の π 電子と相互作用をし、また強い水素結合力を持つため、この性質を利用して混合物を次のように分離した。 n -ペンタン抽出液をDMSOで3回抽出する。次にDMSO層に水を加え n -ペンタンで3回逆抽出する。その結果、脂肪族炭化水素は最初の n -ペンタン層に残り、アルコール、低分子量の酸およびフェノールがDMSO-水層に、多環芳香族炭化水素、フタル酸エステル、高分子量の酸および芳香族の塩基が最後

Fig. 3 Elution pattern of selected aromatic hydrocarbons on Sephadex LH-20 using cyclohexane-methanol-dichloromethane (6:4:3)⁴²⁾

Fig. 4 Flow chart for fractionation of acid-base-neutral components⁴⁴⁾

の n -ペンタン層に移行する。この方法の欠点は、アルキル置換多環芳香族炭化水素のDMSOへの抽出率が低いことである。

5. 妨害の除去

5.1 硫黄の除去

底質中に存在する硫黄は、有機汚染物質と同時に有機溶媒に抽出される。抽出時底質に銅粉末³⁰⁾や硫酸銅溶液を加えれば、抽出そのものを抑えることができ、ジクロロメタンを用いれば硫黄の抽出は少ない²⁷⁾。抽出された硫黄を除くには、(1)抽出液を銅チップを充填したカラムに通す^{6),7),10),11),14),16),18),20),39),42),46)}、(2)抽出液に水銀を入れる^{16),35),47)}、(3)抽出液を亜硫酸テトラブチルアンモニウムで処理する^{22),25),27),31)}などがある。硫黄が少量の場合は、最も一般的な銅カラム法で十分除けるが、多量では反応性の強い水銀がよい¹⁶⁾。水銀は、硫黄分子の他に有機硫黄化合物を除き、パラチオンやマラチオンとも反応する⁴⁷⁾。最近開発された亜硫酸テトラブチルアンモニウムを用いる方法では、有機硫黄化合物と反応しない²²⁾。この方法は、

TBA⁺=テトラブチルアンモニウムイオンの反応で硫黄を水溶性のチオ硫酸ナトリウムとし、水に抽出する。硫黄が多量に含まれている場合は、亜硫酸ナトリウムを追加すればよい。児玉²⁷⁾は12種(硫黄濃度27~4,900mg・l⁻¹)の抽出液を用い、最大3回の操作で硫黄濃度を10mg・l⁻¹以下にできることを示している。しかしこの方法は亜硫酸ナトリウムを用いるためカルボン酸が一部損失する²⁷⁾。また硫酸水素テトラブチルアンモニウム中にテトラおよびペンタクロロフェノールが不純物として含まれているため²⁵⁾、検索調査の場合には適さないかもしれない。

5.2 脂質の除去

底質には、生体由来の脂肪酸の誘導体である脂質が存在する。これはカラムクロマトグラフィーでも除去できるが、脂質だけを効果的に除去するには次の方法がある。底質調査法¹⁾のPCB分析に採用されているアルカリ分解溶媒抽出法は、底質をアルカリ溶液中で加熱還流し妨害物質である脂質を分解後、溶媒で抽出する方法である。この方法は、目的物質がアルカリ性条件下で安定でなければならない。例えば、DDT、DDDおよびクロルデンは、脱塩化水素⁴⁸⁾を起こす。その他の脂質除去法には、GPC^{11),13),14),42)}、硫酸処理^{21),25),30),48)}、KOH処理^{48),49)}がある。硫酸処理は、脂質だけでなく色素および硫黄化合物などの除去にも有効である。操作は、抽出液中に濃硫酸を加え、振り混ぜるだけでよい。目的物質は抽出液中に保持されている。しかし一部の物質、例えばフタル酸エステルは濃硫酸に抽出され、ディルドリンは分解される^{21),48)}ので注意が必要である。

6. 検 出 法

先に示した分離・分画法によっても、底質の複雑なマトリックスから目的とする極微量の有機汚染物質を完全に分離することはできない。そのため検出装置には、高分離能、高選択性および高感度が求められる。特定の有機物群を定量するには、キャピラリーカラムで分離後、高感度、高選択性を持つ検出器で測定するのが一般的である^{3),12),13),16)~20),22),28),29),31),32),36),37),43)}。検出器は、通常ECD^{1),3),16),17),19),21),23),28)~31),37),43),48)}やNPD^{13),22)}が用いられているが、より選択性の高いGC/MS-SIM^{9),12),18),20),32),36),43)}も最近よく使用されている。有機金属化合物の測定では、検出器に原子吸光度計³³⁾を用いて選択性を高めている。ダイオキシンなど特に高感度、高選択性が要求される測定では、ネガティブCI-SIM^{20),43)}や高分解能SIM³²⁾が用いられている。ただしネガティブCI-SIMは、低塩素化ダイオキシン類に対し検出感度が低い。キャピラリーカラムを用いて分析する場合は、定量性の良い内標準法で行われている^{10),11),13),20),22),28),32),36),37),43),44)}。

底質中の有機汚染物質の検索を目的とした場合、成分の同定にはGC/MS^{4)~7),26)~28)}が用いられている。GCカラムは、高分離が達成できるキャピラリーカラム^{6),7),27),28)}が最近の主流である。同定はマススペクトルによるものの他、保持時間やPTRIデータ(Programmed Temperature Retention Index)²⁷⁾も参考にされている。HPLCで分離後、MSに直接導入し同定を行っている例もある⁷⁾。

直接GC分析ができない化合物には、種々の誘導体化が適用されている。例えば、脂肪酸をLiAlD₄でアルコールに還元後、トシルクロリドによりトシル化し、さらにLiAlD₄で還元的解裂により脂肪族炭化水素としている⁹⁾。またシリル化²⁷⁾も行われている。有機金属類は、アルキル化^{33),34)}、フェノール類はアセチル化²⁹⁾やアルキル化³⁰⁾、ステロール類はシリル化⁴⁹⁾の後GC分析されている。なお誘導体化に関してはすぐれた成書^{50)~53)}があるので、詳細はそれらを参考にされたい。

7. 分析時の注意点

7.1 汚 染

極微量の有機汚染物質の分析において最も重要なことの一つは、調製試料の汚染防止である。汚染の原因は、(1)試薬、(2)溶媒、(3)器具、(4)雰囲気、(5)副反応などである。市販の試薬や溶媒に不純物が含まれている場合^{4),25),27),44)}は、蒸留や液液洗浄などの精製が必要である。器具からの汚染を防止するためには、使用直前の十分な洗浄が不可欠である²⁷⁾。当然実験室などは、十

分清掃されていなければならない。酸処理やアルカリ処理をすれば、反応により新しい物質が生成する可能性があり^{21),25),48)}、予備的な物性調査が必要である。

7.2 抽出液の乾燥・濃縮

抽出液は、一般に濃縮前に無水硫酸ナトリウムで乾燥する。抽出液の濃縮法には、(1)ロータリーエバポレーター、(2)クデルナ・ダニッシュ濃縮、(3)窒素気流吹き付け、(4)マイクロスニードーカラムを用いる方法がある。(1)と(2)は、数 ml までの濃縮に、(3)と(4)は数 ml を 1 ml 以下にする場合に用いる。北九州市環境衛生研究所(環境庁委託研究)⁴⁾では、窒素気流とマイクロスニードーカラムによる濃縮時の損失を比較している。その結果、明らかにマイクロスニードーを用いた方法の損失が少なかった。揮発性の少ない物質には、操作が簡単で短時間ですむ(1)と(3)の組み合わせが良い。より揮発性の高い物質を濃縮する場合は、(2)と(4)を組み合わせる。なお揮発損失を抑える目的で、高沸点物質を添加する場合もある^{22),25)}。

(原稿受理 昭和63年7月12日)

引用文献

- 1) 環境庁水質保全局長(1975) 環水管120-底質調査方法について。
- 2) 森田昌敏(1981) 凍結乾燥法による環境試料の保存に関する基礎研究、環境試料の保存とそれを用いた環境変化の解析法に関する研究中間報告、90-97、文部省「環境科学」特別研究“試料保存研究班”。
- 3) Thakor A. Amin and Rajinder Singh Narang (1985) Determination of volatile organics in sediment at nonogram-per-gram concentrations by gas chromatography. *Analytical Chemistry*, **57**, 648-651.
- 4) 北九州市環境衛生研究所(1977) 昭和51年度化学物質環境追跡調査結果報告(環境庁委託研究)。
- 5) 北九州市環境衛生研究所(1978) 昭和52年度化学物質環境追跡調査結果報告(環境庁委託研究)。
- 6) Vincent A. Elder, Bertha L. Proctor, and Ronald A. Hites (1981) Organic compounds found near dump sites in Niagara Falls, New York, *Environmental Science & Technology*, **15**, 1237-1243.
- 7) Gregory A. Jungclaus, Viorica Lopez-Avila, and Ronald A. Hites (1978) Organic compounds in an industrial wastewater: A case study of their environmental impact, *Environmental Science & Technology*, **12**, 88-96.
- 8) Brians S. Middleditch, Brenda Basile, and Evelyn S. Chang (1977) Environmental effects of offshore oil production: Alkanes in the region of the buccaneer oilfield, *Journal of Chromatography*, **142**, 777-785.
- 9) 信義義夫、石渡良志(1981) 環境試料中の直鎖飽和の脂肪酸・アルコール・炭化水素の分布と起源、陸水学雑誌, **42**, 72-81.
- 10) Susan E. Hamilton, Timothy S. Bates, and Joel D. Cline (1984) Sources and transeport of hydrocarbons in the Green-Duwamish River, Washington, *Environmental Science & Technology*, **18**, 72-79.
- 11) 高田秀重、石渡良志, Sun Ja Yun (1984) 東京湾堆積物中の炭化水素類、水質汚濁研究, **7**, 172-181.
- 12) James C. Peterson and David H. Freeman (1982) Phthalate ester concentration variations in dated sediment cores from the Chesapeake Bay, *Environmental Science & Technology*, **16**, 464-469.
- 13) Stuart G. Wakeham (1979) Azaarenes in recent lake sediments, *Environmental Science & Technology*, **13**, 1118-1123.
- 14) Walter Giger and Max Blumer (1974) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: Isolation and characterization by chromatography, visible, ultraviolet, and mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, **46**, 1663-1671.
- 15) John D. Haddock, Peter F. Landrum, and John P. Giesy (1983) Extraction efficiency of anthracene from sediments, *Analytical Chemistry*, **55**, 1197-1200.
- 16) F.I. Onuska and K.A. Terry (1985) Determination of chlorinated benzenes in bottom sediment samples by WCOT column gas chromatography, *Analytical Chemistry*, **57**, 801-805.
- 17) Barry G. Oliver and Karen D. Nicol (1982) Chlorobenzenes in sediments, water, and selected fish from Lakes Superior, Huron, Erie, and Ontario, *Environmental Science & Technology*, **16**, 532-536.
- 18) Ray Kaminsky and Ronald A. Hites (1984) Octachlorostyrene in Lake Ontario: sources and fates, *Environmental Science & Technology*, **18**, 275-279.
- 19) Barry G. Oliver and Murray N. Charlton (1984) Chlorinated organic contaminants on settling particulates in the Niagara River Vicinity of Lake Ontario, *Environmental Science & Technology*, **18**, 903-908.
- 20) Jean M. Czuczwa and Ronald A. Hites (1984) Environmental fate of combustion-generated polychlorinated dioxins and furans, *Environmental Science & Technology*, **18**, 444-450.
- 21) Peter G. Meier, Donald Chen Fook, and Karl F. Lagler (1983) Organochlorine pesticide residues in rice paddies in Malaysia, 1981, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **30**, 351-357.
- 22) Jesper Kjolholt (1985) Determination of trace amounts of organophosphorus pesticides and related compounds in soils and sediments using capillary gas chromatography and a nitrogen phosphorus detector, *Journal of Chromatography*, **325**, 231-238.
- 23) 高橋一暢、大八木義彦(1987) ガスクロマトグラフィーによる海水及び底質土中の微量トリブチルスズ化合物の定量、分析化学, **36**, 133-137.
- 24) Richard E. Johnsen and Robert I. Starr (1972) Ultrarapid extraction of insecticides from soil using a new ultrasonic technique, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **20**, 48-51.
- 25) Soren Jensen, Lars Renberg, and Lars Reutergardh (1977) Residue analysis of sediment and sewage sludge for organochlorines in the presence of elemental sulfur, *Analytical Chemistry*, **49**, 316-318.
- 26) 北九州市環境衛生研究所(1979) 昭和53年度化学物質環境追

- 跡調査結果報告 (環境庁委託研究)。
- 27) 児玉剛則, 白根義治, 篠原亮太他 (1984) GC/MS を用いた環境中の化学物質検索マニュアル(案)—水質・底質編—, 環境庁環境保健部保健調査室。
- 28) Viorica Lopez-Avila, Raymond Northcutt, Jon Onstot, Margie Wickham, and Stephen Billets (1983) Determination of 51 priority organic compounds after extraction from standard reference materials, *Analytical Chemistry*, **55**, 881-889.
- 29) R.C.C. Wegman and H.H. Van Den Broek (1983) Chlorophenols in river sediment in the Netherlands, *Water Research*, **17**, 227-230.
- 30) Isao Watanabe, Takashi Kashimoto, and Ryo Tatsukawa (1983) Identification of the flame retardant tetrabromobisphenol-A in the river sediment and the mussel collected in Osaka, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **31**, 48-52.
- 31) R.C.C. Wegman and A.W.M. Hofstee (1982) Determination of organochlorines in river sediment by capillary gas chromatography, *Water Research*, **16**, 1265-1272.
- 32) Robert M. Smith, Patrick W. O'Keefe, Kenneth M. Aldous, David R. Hilker, and John E. O'Brien (1983) 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin in sediment samples from Love Canal Storm Sewers and Creeks, *Environmental Science & Technology*, **17**, 6-10.
- 33) Y.K. Chau, P.T.S. Wong, G.A. Bengert, and J.L. Dunn (1984) Determination of dialkyllead, trialkyllead, tetraalkyllead, and lead (II) compounds in sediment and biological samples, *Analytical Chemistry*, **56**, 271-274.
- 34) R. James Maguire and Richard J. Tkacz (1985) Degradation of the tri-*n*-butyltin species in water and sediment from Toronto harbor, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **33**, 947-953.
- 35) Donald F. Goerlitz and Leroy M. Law (1974) Determination of chlorinated insecticides in suspended sediment and bottom material, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **57**, 176-181.
- 36) Poutanen E.L., Raisanen S., and Lindberg J.J. (1981) Determination of some aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Baltic Sea, *Chemosphere*, **10**, 347-354.
- 37) Ed W.B. De Leer (1985) The Identification of highly chlorinated ethers and diethers in river sediment near and epichlorohydrin plant, *Water Research*, **19**, 1411-1419.
- 38) Andre A. Belisle and Martha L. Gay (1982) Isolation of hydrocarbon residues from sediment by steam distillation, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **29**, 539-543.
- 39) G.D. Veith and L.M. Kiwus (1977) An exhaustive steam-distillation and solvent-extraction unit for pesticides and industrial chemicals, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **17**, 631-636.
- 40) Joseph B. Ferrario, George C. Lawler, Ildefonso R. DeLeon, and Jone L. Laseter (1985) Volatile organic pollutants in biota and sediments of Lake Pontchartrain, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **34**, 246-255.
- 41) Michael H. Hiatt (1981) Analysis of fish and sediment for volatile priority pollutants, *Analytical Chemistry*, **53**, 1541-1543.
- 42) L. Scott Ramos and Patty G. Prohaska (1981) Sephadex LH-20 chromatography of extracts of marine sediment and biological samples for the isolation of polynuclear aromatic hydrocarbons, *Journal of Chromatography*, **211**, 284-289.
- 43) Lawrence M. Smith, David L. Stalling, and James L. Johnson (1984) Determination of part-per-trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples, *Analytical Chemistry*, **56**, 1830-1842.
- 44) Steven G. Colgrove and Harry J. Svec (1981) Liquid-liquid fractionation of complex mixtures of organic components, *Analytical Chemistry*, **53**, 1737-1742.
- 45) D.F.S. Natusch and B.A. Tomkins (1978) Isolation of polycyclic organic compounds by solvent extraction with dimethyl sulfoxide, *Analytical Chemistry*, **50**, 1429-1434.
- 46) Max Blumer (1957) Removal of elemental sulfur from hydrocarbon fractions, *Analytical Chemistry*, **29**, 1039-1041.
- 47) D.F. Goerlitz and L.M. Law (1971) Note on removal of sulfur interferences from sediment extracts for pesticide analysis, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **6**, 9-10.
- 48) Richard F. Bopp, H. James Simpson, Curtis R. Olsen, Robert M. Trier, and Nadia Kostyk (1982) Chlorinated hydrocarbons and radionuclide chronologies on sediments of the Hudson River and Estuary, New York, *Environmental Science & Technology*, **16**, 666-676.
- 49) R.H. Pierce and R.C. Brown (1984) Coprostanol Distribution from sewage discharge into Sarasota Bay, Florida, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **32**, 75-79.
- 50) V.G. Berezkin (1983) Chemical Methods in Gas Chromatography, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands.
- 51) R.W. Frei and J.F. Lawrence (1981) Chemical Derivatization in Analytical Chemistry, Plenum Publishing Corporation, New York, N.Y.
- 52) Karl Blan and Graham King (1977) Hand Book of Derivatives for Chromatography, Heyden & Son Ltd., London, U.K.
- 53) Daniel R. Knapp (1979) Handbook of Analytical Derivatization Reaction, John Wiley & Sons, New York, N.Y.

富栄養湖の金属錯化容量

小林 節子* 西村 肇**

* 千葉県水質保全研究所 ** 東京大学工学部化学工学科

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.10 (1988) pp.647~653〉

好気下における底泥からのリンの溶出機構を鉄の錯形成との関連から検討した。すなわち、好気下において底泥から溶出したリンの溶存を防げていると考えられる Fe(III)-水酸化物の生成が、Fe(III)-錯体の生成により阻害されるならば、好気下でも上層水中のリン濃度に影響を与えるだけのリンの溶出がみられるのではないかと考え、実験的検討を行った。

ここでは、手賀沼の金属錯体容量(CC)の測定を行い、自然水の持つ錯体成能を把握し、鉄の溶存形態を考察した。CCの測定法として本研究で用いた水酸化銅沈殿法は、EDTA や NTA などの強錯形成剤は完全に定量されたが、弱錯形成剤の回収率は低かった。手賀沼の CC 値は $0.54 \sim 3.15 \mu\text{M}$ 、流入河川は $0.58 \sim 14.16 \mu\text{M}$ であった。また、沼内の CC, s-Fe, $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の間には、おおむね類似の季節変化がみられた。s-Fe 濃度および CC 値からみると、手賀沼で測定された s-Fe は錯体を形成して溶存しているのではないかと考えられた。

底質中の有機汚染物質の分析法—特に抽出法、前処理法—について

門上 希和夫* 篠原 亮太*

* 北九州市環境衛生研究所

〈水質汚濁研究 Vol.11 No.10 (1988) pp.654~661〉

底質中の有機汚染物質の残留状態を把握することは、有機汚染物質による環境汚染の早期検出や水環境中での有機汚染物質の挙動を知る上で重要である。しかし、底質に含まれる有機物は、水質に比べ多種類かつ多量であり、水中には存在しない硫黄が存在するなど、底質のマトリックスは複雑である。そのため底質の分析法は、水の分析法と異なったものとなる。

今回我々は、底質中の多成分の有機汚染物質を同時分析する分析法に着目して文献調査を行った。本文は試料の採取、保存から抽出、分離、測定までの底質の一連の分析法を具体的に紹介しながら、実際の分析手順に沿ってまとめたものである。また実際に底質を分析する上で問題となる調整試料の汚染や他の注意すべき事項についても具体的に紹介した。