ポリ塩化ビフェニール (PCB) の分析方法 (第 I 報)

塗料原料中の PCB の分析方法

藤 沢 光 宏*・中 森 紀 夫*
小 島 務*・斉 藤 治 一*

要 旨

乳肉食品・水・農作物・土壌などの中の PCB の定量に関しては確立された分析方法があるが塗料原料に関しては公定の方法はない。

われわれは乳肉食品などに適用されている電子捕獲形ガスクロマトグラフによる定量方法を参考にして、特に前処理工程を改良することによって油脂・合成樹脂・顔料・溶剤などに適合する分析方法を確立した。

1. 緒 言

動物組織・バター・チーズ・牛乳・練乳・粉乳・水を対象とする PCB の定量に関しては厚生省環境衛生局 PCB 分析研究班による統一分析方法¹⁾があり、水質・底質・土壌・農作物に対しては環境庁水質保全局発表の分析方法²⁾がある。

これらの分析方法はクリーンアップ(精製)過程で農薬の分離に重点を置いているが、塗料原料を対象とする場合は農薬に限らず他の妨害物質の存在が予想される。

従って重点を *n*-ヘキサンによる PCB の抽出とクリーンアップの方法に置くことにして予備実験を重ねた結果試料の内容によって分析方法を変える必要があり、油脂・エポキシ樹脂・熱硬化アクリル樹脂・ポリウレタン樹脂・アルキド樹脂・塩化ビニル樹脂・溶剤・顔料について PCB 回収率 80% 以上を目標とする分析方法を確立したので報告する。

塗料塗膜中の PCB の分析に関しては第 II 報以降で述べる。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

試薬は残留農薬試験用を用いる。残留農薬試験用がないときは特級試薬を残留農薬試験用 *n*-ヘキサンで 3 回以上洗浄してから用いる。

2.2 水

水道水をガラス製蒸留装置で蒸留したのち、*n*-ヘキサンで 3 回以上洗浄してから用いる。

2.3 装置および使用条件

電子捕獲形検出器つきガスクロマトグラフをつぎの条件で使用する。

機	種—島津製作所製, 5A P ₃ FE 形
試 料	室—オンカラム方式
カ ラ	ム—ガラス製, 直径 3 mm, 長さ 2 m
担	体—クロモソルブ W-AW-DMCS 60~80 メッシュ
固 定 相 液 体	—2% OV 17
検 出 器	—線源 ⁶³ Ni 10 mCi
温	度—カラム室 225°C 試 料 室 250°C 検 出 器 260°C

キャリアーガス—窒素

流 量—60 ml/min

チャート送り—10 mm/min

試 料 投 入 量—2 μl

昭和 48.11.29 受理

Determination of Poly Chlorinated Biphenyl. I.
Determination of Poly Chlorinated Biphenyl in
Raw Materials for Paints

Mitsuhiro FUJISAWA, Norio NAKAMORI,
Tsutomu KOJIMA and Jiichi SAITO

* (財)日本塗料検査協会 東支部検査所
神奈川県藤沢市宮前 428

表-1 分析工程

試料 分析 工程	油脂	エポキシ 樹脂	硫酸化 アクリル樹脂	ポリウレタン 樹脂	アルキド 樹脂	塩化ビニル 樹脂	溶剤A	溶剤B	顔料
	厚生省 統一分析方法	日本塗料検査協会 分析方法							
試 料	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7		
n-ヘキサン抽出				B法		C法			D法
濃 縮 (5ml)				A法		A法			A法
アルカリ分解	○	○	○	○	○	○			
n-ヘキサン抽出	A法	A法	E法	A法	A法	A法			
濃 縮 (5ml)	A法	A法	A法	A法	A法	A法			
シリカゲルカラム クリーニングアップ					○				
濃 縮 (5ml)					A法		A法	B法 (25ml)	
蒸発乾固							○	○	
シリカゲルカラム クリーニングアップ					○				
定 性					○				
定 量					○				

3. 分析 方 法

予備実験の結果にもとづく各試料の分析方法を分析の工程と操作に分けてつぎに示す。

3.1 分析工程

塗料用原料全てを同一の方法で分析することは困難であるため各原料ごとに分析工程を表-1 に示す。

3.2 分析操作

3.2.1 n-ヘキサン抽出

A法

1) アルカリ分解 (3.2.3 参照) の終わった試料を容器から 300 ml の第1の分液漏斗に移す。

2) 容器を n-ヘキサン-エタノール (1:1Vol.) 混液 20 ml で2回, さらに水 20 ml で2回洗い, 洗液を第1の分液漏斗に移す。分液漏斗をゆっくり振り, 静置して分液する。

3) 下層を 300 ml の第2の分液漏斗に移し, n-ヘキサン 50 ml を加えて振り動かす。

4) 静置して分液し, 下層をさらに 300 ml の第3の分液漏斗に移し, 3)の操作を繰り返す。

5) 3回目に分液した下層は捨て, 上層は2)の第1の分液漏斗に移す。

6) 第1の分液漏斗に水 100 ml を加え振り動かして洗浄, 分液を3回繰り返す。

7) 上層は 300 ml の三角フラスコに移し無水硫酸ナトリウム約 10g を加え, 10~15 分間静置して脱水する。

B法

1) 試料 5g を 300 ml のビーカーに採りアセトン 10 ml を加えて樹脂を溶かす。

2) ガラス棒でかきまぜながら n-ヘキサンを滴加し

樹脂分を十分に析出させる。

3) 上澄み液を 1 l の第1の分液漏斗に移す。

4) 析出した樹脂分にあセトン 10 ml を加えて1) から3) までの操作を2回繰り返したのち上澄み液全部を第1の分液漏斗に合わせる。

5) 第1の分液漏斗に集めた溶液に水 400 ml (使用したアセトンの 10 倍量以上を用いる) を加え激しく振り動かす。

6) 静置して分液し, 下層を 1 l の第2の分液漏斗に移し, n-ヘキサン 100 ml を加えて激しく振り

動かす。

7) 静置して分液し, 下層を捨て, 上層を第1の分液漏斗に合わせ水 100 ml を加えて激しく振り動かす。

8) 静置して分液し, 下層を捨て, 上層を 300 ml の三角フラスコに移し無水硫酸ナトリウム約 10g を加えて 10~15 分間静置して脱水する。

C法

B法と同じ, ただし

1) および4) で用いるアセetonは 20 ml とする。

5)の水は 700 ml とする。

D法

1) 試料 5g を 300 ml のビーカーに採り, ガラス棒でかきまぜながら n-ヘキサン 100 ml を加える。

2) 静置して上澄み液をKD濃縮器へ移す。

3) 1)のビーカーに再び n-ヘキサン 100 ml を加えかきまぜたのち静置して上澄み液を2)のKD濃縮器に移す。

E法

1) アルカリ分解 (3.2.3 参照) の終わった試料を容器から 300 ml の第1の分液漏斗に移す。

2) 容器は n-ヘキサン-エタノール (1:1Vol.) 混液 20 ml で2回, さらに2%食塩水 25 ml で2回洗い, 洗液を分液漏斗に移す。分液漏斗をゆっくり振り, 静置して分液する。

3) 以下A法3)以降と同じ。

3.2.2 濃 縮

A法

KD濃縮器を用いて減圧濃縮する。

B法 (沸点が高くてA法では濃縮できないものに用いる)

試料を蒸留フラスコに採りその 95% を留出する。

3.2.3 アルカリ分解

1) 試料を 200 ml のナスフラスコに採り 1N-水酸化カリウム-エチルアルコール溶液を 50 ml 加える。

2) 還流冷却器をつけて水浴上で 1 時間おだやかに煮沸する。

3) 約 50°C に冷却したのち *n*-ヘキサン 50 ml を加え、振り動かして混合し室温まで冷却する。

3.2.4 フロリジルカラムによるクリーンアップ

フロリジルカラムクロマト管の作り方

1) クロマト管(直径 20 mm, 長さ 300 mm, 活栓付)の底部にガラスウールを詰める。

2) 展開溶媒 (*n*-ヘキサン 85 : エチルエーテル, 15 Vol.) 約 50 ml を入れ、あわを抜きながら活栓を湿らせる。

3) 活性化フロリジル (ベンゼンで洗浄したのち, 130°C で 15 時間加熱し約 50°C に放冷し直ちに用いる) 16 g を少しずつクロマト管に入れる。

4) 活性化フロリジルが沈降したのち無水硫酸ナトリウムを 8 g 入れる。

5) クロマト管の活栓の開閉調節によって展開液を 5 ml/min の展開速度で流出させながらフロリジル層を完全に沈着させる。

展開液の上面が無水硫酸ナトリウム層の上面約 1 cm に達したとき活栓を閉じる。

クリーンアップ

1) 試料液を容器からフロリジルカラムクロマト管に静かに注ぎ込み、容器を少量の展開溶媒で洗い洗液をクロマト管に加える。

2) クロマト管の下に 50 ml のメスシリンダーを置き、活栓を調節し 5 ml/min の速度で展開させる。

3) 試料液の表面が下降して無水硫酸ナトリウムの上面に達したならば展開溶媒を静かにクロマト管が一杯になるまで加える。

展開中はクロマト管が常に溶媒で満たされているようにする。

4) 最初に溶出する 50 ml を採取する。

3.2.5 蒸発乾固

1) 無水硫酸ナトリウム 1 g を入れた 200 ml のナスフラスコに試料液を入れ、容器は *n*-ヘキサンで洗い洗液はナスフラスコに入れる。

2) 80°C の水浴上でロータリーエバポレーターで減圧して溶媒を蒸発させる。

3) 溶媒が蒸発し無水硫酸ナトリウムが乾燥したとき直ちに減圧を止め、内容物がとび散らないように注意し

ながら常圧にもどす。

4) ナスフラスコに *n*-ヘキサン 5 ml を加え混合する。

3.2.6 シリカゲルカラムによるクリーンアップ

シリカゲルカラムクロマト管の作り方

1) クロマト管(直径 15 mm, 長さ 300 mm, 活栓付)の底部にガラスウールを少量詰める。

2) *n*-ヘキサン約 5 ml を入れ、あわを抜きながら活栓を湿らせる。

3) 活性化シリカゲル (130°C で 15 時間加熱し約 50°C に放冷し直ちに用いる) 3 g を 100 ml のピーカーに採り、*n*-ヘキサン約 20 ml を加えかきまぜてあわを抜いたのち駒込ピペットでクロマト管に *n*-ヘキサンと共に注入する。

4) ピーカーを少量の *n*-ヘキサンで洗い洗液をクロマト管に移す。

5) シリカゲルが沈降したのち無水硫酸ナトリウム 1 g を入れる。

6) クロマト管の活栓の開閉調節によって *n*-ヘキサンを 2 drop/sec の滴下速度で流出させながらシリカゲル層を完全に沈着させ、*n*-ヘキサン 20 ml を加えてシリカゲル層を洗浄し、*n*-ヘキサンの上面がシリカゲル層の上面約 2 cm に達したとき活栓を閉じる。

クリーンアップ

1) 試料液を容器からシリカゲルカラムクロマト管に静かに注ぎ込み、容器を少量の *n*-ヘキサンで洗い、洗液をクロマト管に加える。

2) クロマト管の下にメスシリンダーを置き活栓を調節して 2 drop/sec の速度で展開させる。

3) 試料液の表面が下降してシリカゲル層の上面に達したならば *n*-ヘキサンを静かにクロマト管が一杯になるまで加える。

展開中はクロマト管が常に *n*-ヘキサンで満たされているようにする。

4) PCB が溶出する区画の溶出液を採取する。(PCB 混合物で溶出区画をあらかじめ調べておく。本実験の場合は最初の 300 ml であった。)

3.2.7 定性

試料のクロマトグラムと PCB の標準クロマトグラム(単品および各種混合物について作成しておく)と比較して大体の成分をは握し、さらに何種類の PCB を混合してできるだけ類似した標準クロマトグラムを作成する。

この際、保持時間の短いピークは相対感度が小さいのでなるべく正確に合わせる事が大切である。

表-2 分析試料および PCB 添加量

試 料		試料採取量	P C B 添 加 量
油	煮 あ ま に 油	5 g	試料中の含有量が 1 ppm, 10 ppm, 100 ppm になるような 量を試料に添加した。
エポキシ樹脂	固形樹脂エポキシ当量 450~500 ^{a)}	5 g	
熱硬化アクリル樹脂	不揮発分 50%, 溶剤トルエン	5 g	
ポリウレタン樹脂	不揮発分 75%, 溶剤酢酸エステル	5 g	
アルキド樹脂	不揮発分 50%, 溶剤石油系混合 サフラワー油変性, 長油性	5 g	
塩化ビニル樹脂	不揮発分 45%, 溶剤トルエン	5 g	試料中の含有量が 10 ppb, 100 ppb にな るような量を試料に添加した。
顔 料	ルチル形チタン白	5 g	
溶 剤	混 合 溶 剤 A ^{b)}	500 ml	
溶 剤	混 合 溶 剤 B ^{c)}	500 ml	

注) a) 固形樹脂をアセトンに溶解して用いた。

b) 組成はつぎのとおり。(重量比)

メタノール 5, iso-ブタノール 10, 酢酸エチル 10, MIBK 10, トルエン 65

c) 組成はつぎのとおり。(重量比) キシレン 50, ミネラルスピリット 50

表-3 PCB の 回 収 量

試 料	PCB 添加量	PCB 回 収 率 (%)				
		100ppm	10ppm	1ppm	100ppb	10ppb
油	脂	95	94	81		
エポキシ樹脂		96	95	90		
熱硬化アクリル樹脂		97	88	66		
ポリウレタン樹脂		82	85	88		
アルキド樹脂		86	87	87		
塩化ビニル樹脂		94	80	71		
顔 料		83	80	83		
溶 剤	A				84	80
溶 剤	B				84	61

レン (DDE) と重なるピークは無視する。

ついで試料より得られたクロマトグラムについて全ピークのピーク高さの和を算出し、先の検量線より試料中の総 PCB を定量する。

なお試料と標準の両ガスクロマトグラムがよく一致すれば、いずれか一本または数本のよく分離したピークで検量線を描いてもよいわけであるが、いずれのピークも特に試料より得られたものが単一で、標準と同一組成である保証はなく、数少ないピークに頼ることは危険であると考えられるのでその危険を分散させ誤差を少なくする目的で全ピークの和をもって検量線を書く。

同時に空試験を行ない本実験値より空試験値を差し引

他に親電子性の高い化合物があるので、PCB と誤認されることをさけるため極性の異なるカラム充填剤を用いた数種類のカラムによって確認することが望ましい。(たとえば2%ジエチレングリコールサキシネート+0.5% H₃PO₄ などがある)

3.2.8 定 量

通常ガスクロマトグラフィー分析法では面積法を用いて定量するが PCB の場合は見掛け上単一ピークでも数種類の化合物よりなる場合が多いことは明らかで、また各ピークの相対感度が異なるのでピーク高さ法を用いた。

定性で試料に最も似ている標準品のガスクロマトグラムをえらび全ピークのピーク高さの和をもって検量線を作成する。この時 *p-p'*-ジクロロジフェニルジクロロエチ

図-1 KC 400 のクロマトグラム

いて測定値とする。

4. 実 験

各塗料原料にあらかじめ PCB の一定量を添加し, 3. 分析方法によってそれぞれ定量した。

PCB は KC 400 を用いた。

4.1 分析試料および PCB 添加量

分析に用いた試料・採取量および PCB 添加量を表-2 に示す。

4.2 分析結果

PCB 添加試料の回収率を表-3 に示す。

分析は同時に未添加試料を並行分析して, その測定値を添加試料の測定値から差し引いた。

KC 400 と回収実験のうち油脂を試料として実験したときの回収 PCB とのクロマトグラムを図-1, -2 に示す。

図-2 油脂から回収した KC 400 のクロマトグラム

5. 結 語

PCB には多くの異性体が含まれておりそれらを一括して分析することは望ましい方法ではないが, 現在のところ他に良い方法がないためやむをえない。

そのために分析誤差の要因が多くなり, また抽出工程など複雑な工程が多いので回収率の目標を一般定量分析より悪い 80% 以上として回収実験を行なった。

油脂とエポキシ樹脂では厚生省統一分析法¹⁾と同じ操作で分析出来た。

試料が固体のときは二次汚染や損失をさけるために粉碎せずにそのまま溶媒に溶かすことが望ましい。

アルキド樹脂の場合は油脂と同じ工程では PCB 以外の妨害物質が溶出するので, フロリジルカラムによるクリーンアップを併用して除去した。

熱硬化アクリル樹脂の場合は回収率が悪いので, *n*-ヘキサンへの抽出を効果的にするため塩析操作をとくにそ

う入した。

ポリウレタン樹脂と塩化ビニル樹脂の場合はアルカリ分解の前に大部分の樹脂の分離を行なう方が抽出効果が良く回収率を上げる事が出来た。

溶剤の場合は高沸点溶剤の含有量が多いときは KD 濃縮器で十分濃縮が出来ないので蒸留法を採用し濃縮操作が二つに分かれた。

顔料の場合は試料に油脂・農薬が混入していると考えられるときは, 濃縮工程のつぎにアルカリ分解工程を追加し以下油脂と同じ方法によることが望ましい。

文 献

- 1) 厚生省環境衛生局 PCB 分析研究班「分析方法に関する研究」(昭和 47 年 1 月)
- 2) 環境庁水質保全局「PCB による環境汚染実態調査における水質, 底質, 土壌および農作物中の PCB 分析法」(昭和 47 年 7 月)