

PCB分析時における妨害物質に ついての検討

Studies on the Interference in PCB Analysis

中島 純夫 大森 茂 横田 秀幸
市川 修三 高杉 信男

Sumio Nakajima, Shigeru Ohmori, Hideyuki Yokota,
Shyuzo Ichikawa and Nobuo Takasugi

1 緒 言

河川水および工場排水中のPCB分析は、昭和50年2月3日付環境庁告示第3号附表4に掲げる方法により行っているが、当所では、種々の検体のPCB分析の際、ガスクロマトグラム上に同一化学物質に由来すると思われる複数のピークが出現するため、これらをECDガスクロマトグラフィー（ECD-GC）およびガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー（GS-MS）等の手法により、妨害原因物質（妨害作用を起こす物質）の同定を試みたので、その結果を報告する。

2 実験方法

2-1 試 薬

ヘキサン、エタノール：残留農薬試験用

無水硫酸ナトリウム：PCB・フタル酸エステル試験用

水酸化ナトリウム：特級

DHP標準品：フタル酸エステル試験用DHP標準品

2-2 装 置

ガスクロマトグラフ：(株)日立製作所製 073型（ECD⁶³-Ni付）

ガスクロマト質量分析計：(株)島津製作所製 GC-MS LKB-9000

ロータリーエバポレーター：柴田化学器械工業

精製

2-3 アルカリ分解

妨害物質を含む検体のアルカリ分解は、環境庁告示第3号附表4の方法により行った。なお、すべての実験操作に用いたガラス器具は、ヘキサンで洗浄し乾燥させ、濃縮操作はロータリーエバポレーターによった。また、各試料の調製に際しては、空試験溶液も調製した。

2-4 ECD-GCおよびGC-MSの測定条件

2-4-1 ECD-GCの測定条件

カラム管：ガラス製（内径3mm，長さ2.0m）

充てん剤：2%OV-17/ChromosorbW

AWDMCS（80~100，メッシュ）

カラム温度：230℃

注入口温度：260℃

検出器温度：260℃

キャリアーガス流量：純窒素50ml/min

なお、2%OV-17の他に2%DEGS+0.5% H_3PO_4 ，2%DC-200等も用いた。

2-4-2 GC-MSの測定条件

カラム管：ガラス製（内径3mm，長さ1.0m）

充てん剤：2%OV-17/ChromosorbW

AWDMCS（60~80，メッシュ）

カラム温度：210℃

セパレーター温度：250℃

キャリアーガス流量：ヘリウム $30\text{ml}/\text{min}$

イオン化電圧：70 eV

2-5 各種合成樹脂ヘキサン溶出液の調製

実験室内で使用されている各種の合成樹脂のヘキサン溶出液を適宜調製し、溶出液中のDHP濃度に応じ、ロータリーエバポレーターで濃縮するか、あるいは、原液のままガスクロマトグラフに注入した。

3 結果

3-1 アルカリ分解

妨害物質を含む検体のクロマトグラムと、これをアルカリ分解した検体のガスクロマトグラムとを比較すると、アルカリ分解後には、主な二つのピークは、消失した(図1)。

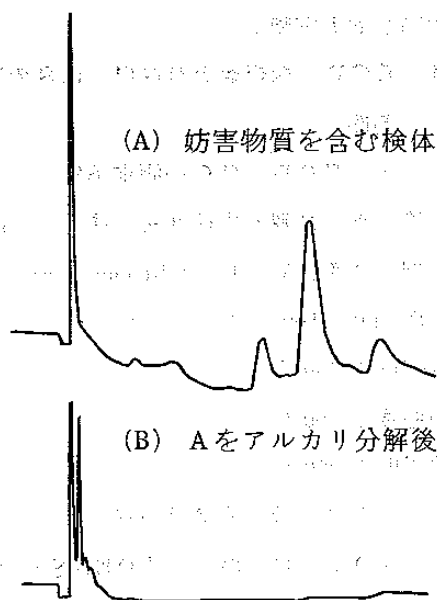


図1 妨害物質を含む検体のアルカリ分解結果(2%OV-17ガスクロカラムによる)

3-2 ECD-GC

妨害物質がアルカリ分解されることが判明し、

フタル酸エステルであることも予想されるため、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジヘプチル(DHP)、フタル酸ブチルグリコレート(BPBG)、フタル酸エチルヘキシル(DEHP)の4種のフタル酸につき2%OV-17カラムで妨害物質とのガスクロマトグラムの比較を行ったところ、クロマトグラムのパターンは非常に似ていた(図2)。

また、2%DEGS+0.5% H_3PO_4 および2%DC-200等のガスクロカラムを使用した際にも妨害物質とDHPとのクロマトグラムのパターンは、ほぼ一致した。

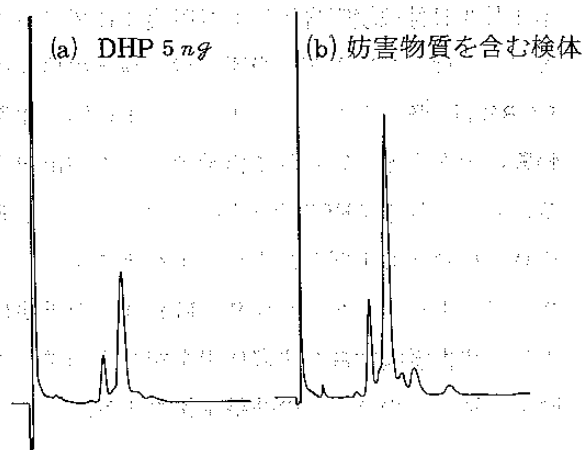


図2 DHP標準品および妨害物質を含む検体のガスクロマトグラム(2%OV-17ガスクロカラムによる)

3-3 GC-MS

ECD-GCの結果から、妨害物質はDHPであることが予想されるので、さらに、確認のためGC-MSを行った。

妨害物質のマスペクトルには、DHPがMcLafferty転移した際に予想されるとおり、 m/e 149の他に、 m/e 57, $M-97$ m/e 265, $M-115$ m/e 274等のフラグメントイオンがみられ、 M^+ はスペクトル上にはほとんどあらわれていなかったが、DHP標準品のマスペクトルとほぼ一致した(図3)。

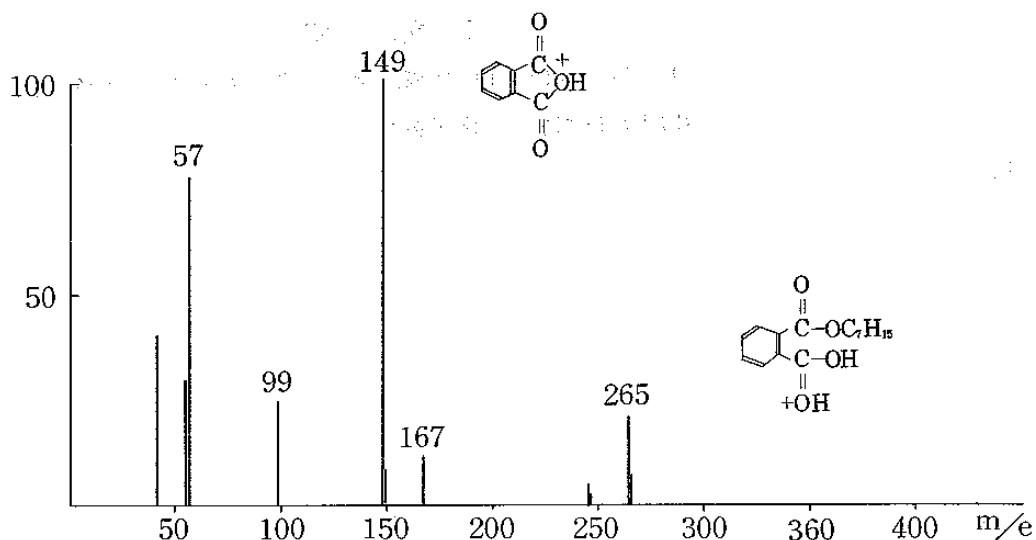


図3 妨害物質のマスペクトル

3-4 DHP汚染源の同定

PCB分析時には、濃縮操作をクーデルナーダニッシュ濃縮器(キャピラリーを用いる方法)で行っているが、DHPが空気中より混入したのであれば、さらに多数の検体がDHPで汚染されるものと予想される。しかし、同一分析条件下でも混入するDHP量に非常な差があるうえ、妨害ピークが特定の検体に限らず、空試験のクロマトグラム上にも出現していることから、DHP汚染源は、実験室内の合成樹脂製品等であるものと判断し、2-5で調製した試料のガスクロマトグラムを調べたところ、クランプ先端を被覆している合成樹脂部分から多量のDHPが検出され、他の合成樹脂製品からは、少量しか検出されなかった。

5個のクランプ合成樹脂部分からとった表面積 2 cm^2 の小片をヘキサン 100 ml 中に1分間静置した際

表1 クランプ合成樹脂部分(表面積 2 cm^2)からのDHP溶出量

検出量 (mg)	平均値 (mg)
7.0	10.2 ± 5.3
18.0	
6.8	
5.8	
13.5	

のDHP溶出量の平均値は、 10.2 mg であった(表1)。

4 考察

DHPは、合成原料のヘプタノールとして3-メチルヘキサノールおよび5-メチルヘキサノールの混合物を使用しているため、主として3種類の異性体の混合物であり、ガスクロマトグラム上に、主として3つのピークが現われることとなる。

PCB分析時には、ガラス器具をヘキサンで洗浄し、乾燥させたものを用いているうえ、アルカリ分解操作も行っているが、クランプ合成樹脂部分中にDHPが、多量に含まれているため、濃縮あるいはカラムクロマトグラフィー等の実験操作の際に混入したと思われる。

5 結語

- 1) PCB分析時の妨害物質は、ECD-GCおよびGC-MS等の結果により、DHPであることを確認した。
- 2) DHPの主たる汚染源は、クランプ先端を被覆している合成樹脂部分であることが予想された。

6 謝 辞

終りにあたり、GC-MS分析にお力添えをいただいた北海道立衛生研究所山岸喬博士に深謝いたします。

7 文 献

- 1) 片瀬隆雄：フタル酸エステルの分析，公害研究所教材