

[技術報告]

環境大気中のコプラナ-PCBsの分析に関する検討

Analytical method for coplanar polychlorinated biphenyls in ambient air

亀田 洋*、堀内 泰*、根津豊彦*

Hiroschi KAMEDA*, Yutaka HORIUCHI*, Toyohiko NEZU*

1. はじめに

ダイオキシン類は、廃棄物等の燃焼過程で非意図的に生成する物質であり、発ガン性等を有することが報告されている¹⁾。1997年8月に大気汚染防止法が改正され、継続的な摂取により長期毒性を有する物質として、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン(PCDDs)およびポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)が指定物質に追加された。

1998年の世界保健機構(WHO)専門家会合において、ダイオキシン類の耐用1日摂取量(TDI)の見直しが行われたが、その中でコプラナ-ポリ塩化ビフェニル(コプラナ-PCBs)も毒性評価の対象とすることが確認された。我が国では、1999年7月に制定された「ダイオキシン類対策特別措置法」(法律第105号)において、PCDDsおよびPCDFsにコプラナ-PCBsを合わせてダイオキシン類と定義した。

コプラナ-PCBsには、ノンオルト-PCBs 4種類、モノオルト-PCBs 8種類、ジオルト-PCBs 2種類の計14種類の異性体がある。このうち、ノンオルト-PCBs 4種類およびモノオルト-PCBs 8種類の計12種類は、毒性等価係数(WHO-TEF(1998))を有する異性体であり、PCDDsおよびPCDFsとともに総合的に毒性評価が行われている。

コプラナ-PCBsの分析方法として、黒川ら²⁾、高菅ら³⁾の報告例がある。黒川らは、採取した試料中のコプラナ-PCBsを溶媒で抽出した後、硫酸処理、シリカゲルカラム、アルミナカラム、活性炭カラムの順にクリーンアップを行い、ガスクロマトグラフ質量分析計により定量している。また、高菅らは、クリーンアップとして、多層シリカゲルカラムとアルミナカラムあるいは高速液体クロマトグラフを用いる方法を報告している。

1999年3月には、大気中のコプラナ-PCBsの測定方法として、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル(環境庁大気保全局大気規制課)⁴⁾」が制定された。本報告は、このマニュアルに規定されているコプラナ-PCBsの前処理方法についての検証を実施し、その有効性の検討結果を示したものである。

2. 実験方法

2.1 試薬および装置

- (1) ヘキサン、アセトン、トルエン、ジクロロメタン：関東化学製ダイオキシン類分析用 10000倍濃縮品
- (2) ノナン：関東化学製試薬特級
- (3) 無水硫酸ナトリウム：関東化学製残留農業試験用
- (4) シリカゲル：和光純薬工業製ダイオキシン類分析用
- (5) 2%水酸化カリウム被覆シリカゲル：和光純薬工業製ダイオキシン類分析用
- (6) 22%硫酸被覆シリカゲル：和光純薬工業製ダイオキシン類分析用
- (7) 44%硫酸被覆シリカゲル：和光純薬工業製ダイオキシン類分析用
- (8) 活性炭埋蔵シリカゲル：和光純薬工業製ダイオキシン類分析用
- (9) 多層シリカゲルカラム：内径15mmのカラムクロマト管に、シリカゲル0.9g、2%水酸化カリウム被覆シリカゲル3g、シリカゲル0.9g、44%硫酸被覆シリカゲル4.5g、22%硫酸被覆シリカゲル6g、シリカゲル0.9g、10%硝酸銀シリカゲル3gおよび無水硫酸ナトリウム6gを順次充填し、ヘキサン150mlで洗浄した。

* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
Dept. of Environmental Science, East Branch, JESC

- (10) 活性炭埋蔵シリカゲルカラム：内径 10 mm のカラムクロマト管に、無水硫酸ナトリウム 1 g、活性炭埋蔵シリカゲル 1 g、無水硫酸ナトリウム 1 g を積層して、トルエン 250 ml で洗浄し、ヘキサン 100 ml で置換した。
- (11) 石英繊維ろ紙：PALLFLEX 製石英繊維ろ紙を、あらかじめ 600°C で約 6 時間加熱処理したものを用いた。
- (12) ポリウレタンフォーム：柴田科学製 (8013-0941A) ダイオキシン用を、あらかじめ水およびアセトンで洗浄後、アセトンで約 24 時間ソックスレ抽出を行い、十分に乾燥させたものを用いた。
- (13) 大気試料採取装置：Fig. 1 に示すハイポリウムエアサンプラに、石英繊維ろ紙 1 枚およびポリウレタンフォーム 2 個を装着したものを用いた。
- (14) 標準溶液および内標準溶液：Wellington 製の標準溶液 ($2 \mu\text{g}/\text{ml}$) および内標準溶液 ($0.2 \mu\text{g}/\text{ml}$) (Table. 1 参照)。これをノナンで希釈して、クリーンアップスパイク用内標準溶液として $200 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ 、シリンジスパイク用内標準溶液として $20 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ に調製した。

Table. 1 List of Co-PCBs standards

	Native standards	Internal standards
Non-ortho-PCBs	3,3',4,4'-TeCB (#77)	$^{13}\text{C}_n$ -3,3',4,4'-TeCB (#77)*
	3,4,4',5'-TeCB (#81)	$^{13}\text{C}_n$ -3,4,4',5'-TeCB (#81)*
	3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	$^{13}\text{C}_n$ -3,3',4,4',5'-PeCB (#126)*
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	$^{13}\text{C}_n$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)*
Mono-ortho-PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	$^{13}\text{C}_n$ -2,3,3',4,4'-PeCB (#105)*
	2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	$^{13}\text{C}_n$ -2,3,4,4',5'-PeCB (#114)*
	2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	$^{13}\text{C}_n$ -2,3',4,4',5'-PeCB (#118)*
	2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	$^{13}\text{C}_n$ -2',3,4,4',5'-PeCB (#123)*
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	$^{13}\text{C}_n$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)*
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	$^{13}\text{C}_n$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)*
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	$^{13}\text{C}_n$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)*
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	$^{13}\text{C}_n$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)*
Di-ortho-PCBs	2,2',3,3',4,4',5'-HpCB (#170)	$^{13}\text{C}_n$ -2,2',3,3',4,4',5'-HpCB (#170)*
	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180)	$^{13}\text{C}_n$ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180)*
-	-	$^{13}\text{C}_n$ -1,3,6,8-TeCDD**

* : cleanup spike ** : syringe spike

2.2 分析方法

2.2.1 試料採取方法

試料採取には、大気試料採取装置 (Fig. 1) を用いた。毎分 700 L 程度の一定流量で 24 時間吸引し、約 1000 m³ の環境大気試料を採取した。

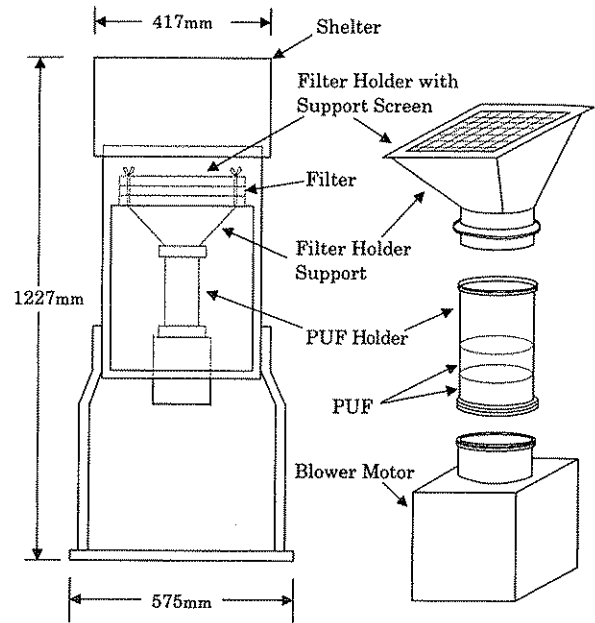


Fig.1 Sampling apparatus for Co-PCBs in ambient air (High volume air sampler)

2.2.2 試料の前処理

前処理操作のフローを Fig. 2 に示す。

ポリウレタンフォームと石英繊維ろ紙に、それぞれクリーンアップスパイク用内標準溶液を $2.5 \mu\text{l}$ 添加した後、別々に抽出した。ポリウレタンフォームはアセトンで約 24 時間、石英繊維ろ紙はトルエンで約 24 時間、それぞれソックスレ抽出を行った。得られた抽出液を KD 濃縮器で濃縮して混合した後、さらに濃縮してヘキサンに転溶し、100 ml に定容した。その 1/2 を正確に分取して 1 ml 程度まで濃縮した。

この濃縮液を多層シリカゲルカラムに移し入れ、ヘキサン 120 ml でダイオキシン類を溶出した。抽出液を 1 ml 程度まで濃縮した後、活性炭埋蔵シリカゲルカラムに移し入れ、25% ジクロロメタン含有ヘキサン 200 ml で溶出させ、第 1 画分 (Fr. 1) とした。この画分にはノンオルト以外のコプラナ-PCBs が含まれる。次いでトルエン 250 ml で溶出させ、第 2 画分 (Fr. 2) とした。この画分には、PCDDs、PCDFs およびノンオルト PCBs が含まれる。

Fr. 1 および Fr. 2 をそれぞれ KD 濃縮器で濃縮し、さらに窒素気流により濃縮した後、ノナンおよびシリンジスパイク用内標準溶液 $25 \mu\text{l}$ を加えて一定量 ($50 \mu\text{l}$) として GC/MS 測定用試料とした。

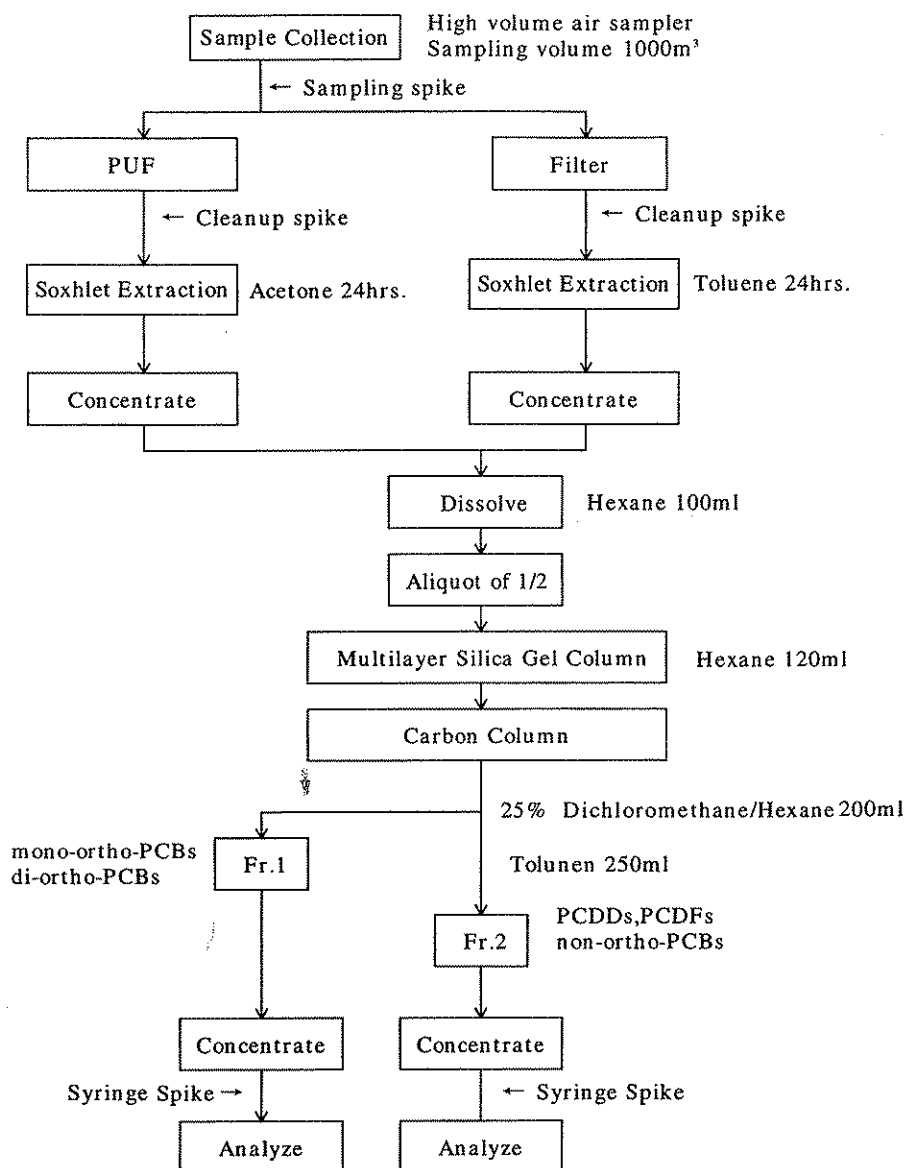


Fig. 2 Analytical procedure for PCDDs, PCDFs and Co-PCBs in ambient air

2.2.3 GC/MS 測定

GC/MS測定用試料 1 μl を GC/MS に注入し、コプラナ-PCBsの測定を行った。

同族体毎に 2 種類のイオンをモニターし、保持時間およびイオン強度比からダイオキシン類であることを確認した後、クロマトグラム上のピーク面積から内標準法によって定量を行った。このときの分析条件を以下に示す。

< GC/MS 分析条件 >

装置：日本電子製ガスクロマトグラフ質量分析計 JMS-700

使用カラム：HT-8 (SGE 社製)、内径 0.22 mm、長さ 50m、膜厚 0.25 μm

カラム温度：130 °C (1.5 min) → (20 °C/min) → 220 °C → (5 °C/min) → 320 °C

注入口温度：280 °C

試料導入法：スプリットレス方式 (90sec)

分解能：10000以上

イオン電圧：70eV

イオン化電流：1000 μA

検出方法：ロックマス方式によるSIM法

3. 検討結果

3.1 検量線の作成および検出限界

Wellington 製の標準溶液 (2 μg/ml) をノ

ナンで希釈して、0.2pg/ μ l、1pg/ μ l、10pg/ μ l、100pg/ μ l、1000pg/ μ lの5段階の標準溶液（各濃度段階におけるクリーンアップスパイクおよびシリンジスパイク用内標準物質の濃度は20pg/ μ l）を調製した。

各濃度段階につき3回の測定を行い、全濃度範囲で合計15点のデータを得て検量線を作成した。コプラナ-PCBs 14種類の検量線については、全て良好な直線性が得られた。このときの検量線の一例をFig. 3に示す。

また、最低濃度（0.2pg/ μ l）の標準溶液について7回繰り返し測定を行い、得られた測定値から標準偏差を求め、その3倍を装置の検出下限とした。このときの検出下限をTable. 2に示す。

なお、GC/MS測定用試料量（50 μ l）、分取倍率（1/2）および試料採取量（1000 m^3 ）から算出した試料における検出下限は0.00091pg-TEQ/ m^3 であった。

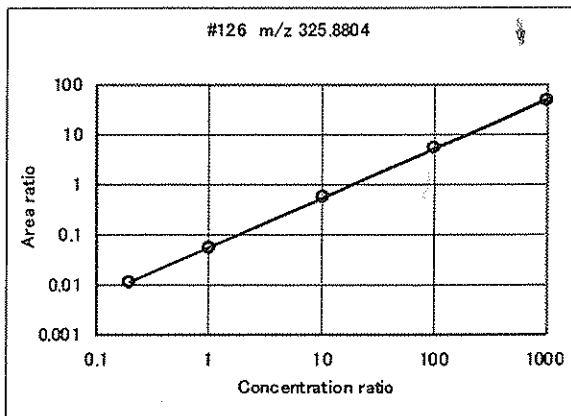


Fig. 3 Example of working curve

Table. 2 Detection limit of Co-PCBs

Non-ortho-PCBs	3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.078
	3,4,4',5'-TeCB (#81)	0.078
	3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.078
	3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.11
Mono-ortho-PCBs	2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.067
	2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0.060
	2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.051
	2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0.071
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.13
	2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.10
	2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.11
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.091
Di-ortho-PCBs	2,2',3,3',4,4',5'-HpCB (#170)	0.13
	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (#180)	0.087

3.2 クリーンアップ方法の検討

コプラナ-PCBsのクリーンアップ方法としてアルミナカラム、活性炭埋蔵シリカゲルカラム、高速液体クロマトグラフによる方法がマニュアル¹⁾に提示されている。このうち、アルミナカラムによる方法はアルミナの活性度等に課題³⁾があるため、本検討におけるクリーンアップ方法として活性炭埋蔵シリカゲルカラムを用いることとした。

活性炭埋蔵シリカゲルカラムを用いるにあたり、分画試験を行った。なお、試験には飛灰調製溶液を用いた。

飛灰調製溶液とは、飛灰試料の抽出溶液をクリーンアップ処理した後に、クリーンアップスパイク用内標準溶液を添加したものであり、PCDDs、PCDFsおよびコプラナ-PCBsのほとんどの異性体含有している溶液である。

活性炭埋蔵シリカゲルカラムに飛灰調製溶液1mlを移し入れ、25%ジクロロメタン含有ヘキサン100mlで溶出させ、第1画分(Fr.1)とした。同様に25%ジクロロメタン含有ヘキサン50mlで溶出させる操作を3回繰り返し、それぞれ第2画分(Fr.2)、第3画分(Fr.3)、第4画分(Fr.4)とした。最後に、トルエン250mlで溶出させ、第5画分(Fr.5)とした。各画分について所定の操作を行い、分析した。分画試験の結果をTable. 3および4に示す。

Fr.1~Fr.4に溶出するモノオルト-PCBsおよびジオルト-PCBs 10異性体の回収率は、いずれも57~72%の範囲内であった。Fr.5に溶出するノンオルト-PCBs 4異性体の回収率は、いずれも84~100%の範囲内であった。

モノオルト-PCBsおよびジオルト-PCBsについては、Fr.1の25%ジクロロメタン含有ヘキサン100mlでほとんどが回収されており、所定量の200mlで十分回収されることが認められた。

ノンオルト-PCBsについては、Fr.5のトルエン250mlで十分回収された。しかし、#81については25%ジクロロメタン含有ヘキサンの一部溶出することが認められた。そのため、25%ジクロロメタン含有ヘキサンの溶出液量が過剰にならないように、コントロールする必要がある。

3.3 既知濃度試料の分析

既知濃度試料として市販されているCanada National Water Research Institute製の底質

Table.3 Recovery (%) of mono-ortho-PCBs and di-ortho-PCBs

	#105	#114	#118	#123	#156	#157	#167	#189	#170	#180
Fr.1 25%DCM/Hex 0-100ml	57.4	61.8	66.2	67.0	58.6	62.1	68.8	56.6	57.6	56.6
Fr.2 25%DCM/Hex 100-150ml	0.8	0.5	0.9	1.0	0.7	0.9	1.6	1.0	0.1	0.1
Fr.3 25%DCM/Hex 150-200ml	0.3	0.2	0.5	0.3	0.4	0.3	1.1	0.3	0.1	0.1
Fr.4 25%DCM/Hex 200-250ml	0.5	0.2	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4	0.3	0.1	0.1
Fr.5 Toluene 250ml	1.1	0.4	0.7	0.7	0.6	0.5	1.5	0.7	0.2	0.1
Fr.1+Fr.2+Fr.3	58.6	62.5	67.6	68.3	59.6	63.3	71.5	57.9	57.8	56.8

Table.4 Recovery (%) of non-ortho-PCBs

	#77	#81	#126	#126
Fr.1 25%DCM/Hex 0-100ml	0.4	0.9	0.2	0.1
Fr.2 25%DCM/Hex 100-150ml	1.3	6.3	0.2	0.2
Fr.3 25%DCM/Hex 150-200ml	2.9	8.8	0.8	0.3
Fr.4 25%DCM/Hex 200-250ml	7.1	12.9	2.2	0.8
Fr.5 Toluene 250ml	100.2	84.0	90.7	93.1

Table.5 Analytical results of reference sediment (ng/g)

	Concentration	Reference value
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	36.1	34.2±13.5
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	48.7	79.8±37.1
2,2',3,3',4,4',5-HpCB (#170)	19.9	16.8±7.6

試料 (Reference Sediment EC-1) を用いて、前項で示したクリーンアップ方法の確認を行った。既知濃度試料 1g を秤量し、クリーンアップスパイク用の内標準物質を添加した後、トルエンを用いてソックスレ抽出を約 24 時間行った。抽出以降のクリーンアップ操作については、2.2.2 と同様に行った。

本試料において、モノオルト-PCBs 2 種、ジオルト-PCBs 1 種の計 3 種の異性体は保証値を有しており、それらの物質について分析した結果および保証値を Table.5 に示す。その結果、いずれも保証値の範囲内であり、活性炭埋蔵シリカゲルカラムによるクリーンアップが有効であることが示された。

4. 環境大気試料の分析

平成 12 年 1 月 27 日～1 月 28 日に、(財)日本環境衛生センター東日本支局 6 階屋上 (神奈川県川崎市) にて試料を採取した。本地点は、工業地帯

近傍の居住地域に該当する。

採取した試料を分析した結果を Table.6 に、得られたクロマトグラムを Fig. 4 に示す。コプラナ-PCBs の毒性等価濃度は 0.013pg-TEQ/m³ であった。

なお、環境庁が平成 10 年度に実施した「ダイオキシン類緊急全国一斉調査」⁹⁾ において、大気中のコプラナ-PCBs 濃度の平均値は 0.013pg-TEQ/m³、中央値は 0.011pg-TEQ/m³、検出範囲は 0.00024～0.074pg-TEQ/m³ (n=100) であったが、今回の分析値はこの範囲内であった。

5. まとめ

石英繊維ろ紙およびポリウレタンフォームに採取した大気試料中のコプラナ-PCBs を分析する方法について、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁴⁾」に提示された方法の検証を行った。

試料のクリーンアップとして、多層シリカゲルカラムおよび活性炭埋蔵シリカゲルカラムを用い

Table.6 Analytical results of ambient air

	Concentration pg/m ³	Toxicity Equivalency Factor	Toxicity Equivalency Quantity pg-TEQ/m ³
3,3',4,4'-T4CB #77	1.0	0.0001	0.00010
3,4,4',5-T4CB #81	0.11	0.0001	0.000011
3,3',4,4',5-P5CB #126	0.12	0.1	0.012
3,3',4,4',5,5'-H6CB #169	0.036	0.01	0.00036
Total non-ortho-PCBs	1.3	—	0.012
2,3,3',4,4'-P5CB #105	2.1	0.0001	0.00021
2,3,4,4',5-P5CB #114	0.24	0.0005	0.00012
2,3',4,4',5-P5CB #118	4.9	0.0001	0.00049
2',3,4,4',5-P5CB #123	0.15	0.0001	0.000015
2,3,3',4,4',5-H6CB #156	0.23	0.0005	0.00012
2,3,3',4,4',5-H6CB #157	0.084	0.0005	0.000042
2,3',4,4',5,5'-H6CB #167	0.11	0.00001	0.0000011
2,3,3',4,4',5,5'-H7CB #189	0.058	0.0001	0.0000058
Total mono-ortho-PCBs	7.8	—	0.00099
2,2',3,3',4,4',5-H7CB #170	0.17	—	—
2,2',3,4,4',5,5'-H7CB #180	0.36	—	—
Total di-ortho-PCBs	0.53	—	—
Total Coplanar PCBs	9.6	—	0.013

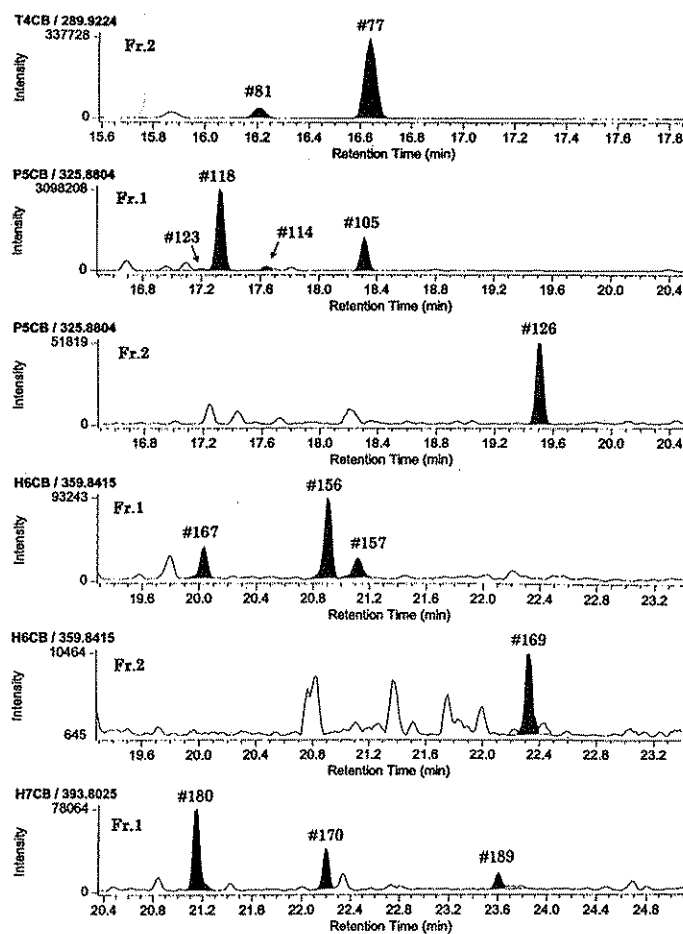


Fig.4 Chromatograms for Co-PCBs in ambient air sample

る方法を検討した。活性炭埋蔵シリカゲルカラムによる分画試験では、一部のコプラナ-PCBsの回収率が約60%と低かったものの、全体としてはほぼ満足できる結果であった。また、検討した方法に基づいて既知濃度試料の分析を行ったが、保証値の範囲内であり満足できる結果が得られた。

以上、マニュアルの検証を行った結果、試料のクリーンアップとして、多層シリカゲルカラムおよび活性炭埋蔵シリカゲルカラムを用いる方法を採用することより、コプラナ-PCBsの分析方法を確定することができた。

なお、環境試料には様々な因子が共存しているため、常に同一の方法で分析を行っても良い結果が得られるとは限らない。試料の状況に応じて様々な方法で対処できるように、今後検討を重ねる必要がある。

6. 参考文献

- 1) 宮田秀明 (1997) : ダイオキシン類の法的基準と環境・人体汚染の現状、大気環境学会誌、32(6)、ppA82-A91
- 2) 黒川陽一、松枝隆彦、大崎靖彦、中村又善、高田智、深町和美 (1994) : 大気中のコプラナ-PCBの濃度と特性、環境化学、4(1)、pp29-38
- 3) 高菅卓三、井上毅、大井悦雅 (1995) : 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、pp647-675
- 4) 環境庁大気保全局大気規制課 (1999) : 有害大気汚染物質測定方法マニュアル (ダイオキシン類およびコプラナPCBs)
- 5) 環境庁 (1999) : ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について (平成10年度実施)、環境庁ホームページ