

図1-2-12 堆積物、生物相中のPBDEsの分析フロー

注)

deca-BDEは上記条件ではリテンションタイムが長すぎるため、HP-5カラムを0.2mm \times 25mとし、最終温度を295 $^{\circ}$ Cに上げている。

表1-2-4 臭素化ジフェニルエーテル (PBDES) の分析方法に関する文献の要約

No.	タイトル	マトリックス	臭素数	異性体分析	GC/MS条件		前処理等	出典
					カラム	温度		
1	河川堆積物中のデカブロモジフェニルエーテル	堆積物	10		OV-1 2mm, 1m	8°C/min 250°C—310 °C	図3-2 参照	Watanabe 1986 文献番号 27
2	堆積物、下水汚泥中の多塩素化芳香族化合物の分析	堆積物、下水汚泥	4~6	○	Ultra 2 0.2mm, 25m	20°C/min 180—240 °C—310 °C (2min)	振とう抽出(アセトン、アセトン/n-ヘキサン) ⇒クリーンアップ(2-プロパノール、TBA-sulfite)	Nylund 1992 文献番号 28
3	堆積物、生物相中のPBDES	堆積物、生物相	4~5	○	DB-5MS 0.25mm, 15m	20°C/min 80°C—280 °C—315 °C (17min)	抽出(アセトン、アセトン/n-ヘキサン) ⇒洗浄 ⇒濃縮⇒硫酸除去(プロパノール/TBA sulfite) ⇒濃縮硫酸処理	Sellstrom 1998 文献番号 29
4	堆積物、生物相中のPBDES	堆積物、生物相	4~5	○	HP-5, HP-1701 0.2mm, 30m + 0.25mm, 60m	15°C/min 90°C—165 °C—285 °C (2min)	ソックスレー(n-ヘキサン/アセトン) ⇒アルミナカラム (n-ヘキサン、トリメチルベンゼン)	Allchin 1999 文献番号 30
5	難燃剤中のPBDESのGC分析	難燃剤	2~7	○	CPSil-8 HP-1701 SP-2380, SP-Smectic	カラムによって異なる	4種のカラムを用いて、標準物質31種により、市販難燃剤に含まれる未知の異性体を同定定量。新たに9種を同定、うち8種を定置している。	Stodin 1998 文献番号 31
6	ハロゲン化ジフェニルエーテルの分析における妨害	合成品	1~4		DB-5		分析法の詳細は記載されていないが、各ハロゲン化ジフェニルエーテルの互いの妨害は大きくなかった。	Jay 1997 文献番号 32
7	環境中のPBDES	生物相	4~5		HP-1, HP-5 Ultra 2	30°C/min 90—240 °C—310 °C (1min)	アセトン/n-ヘキサンと共にホモゲナイズ⇒硫酸処理⇒クリーンアップ	Sellstrom 1993 文献番号 33
8	生物相におけるPBDES等の同定と定量	生物相	3~6		DB-5 0.32mm, 60m	15°C/min 140—200 °C—300 °C (5min)	硫酸ナトリウムと共にホモゲナイズ⇒カラム (アセトン/n-ヘキサン、n-ヘキサン/ジエチルエーテル) ⇒硫酸処理 ⇒濃縮⇒GPC	Haglund 1997 文献番号 34
9	海生哺乳類中のPBDES	海生哺乳類	4, 5, 10				ソックスレー(n-ヘキサン/アセトン) ⇒硫酸処理⇒シリカカラム (iso-オクタン、ジエチルエーテル/iso-オクタン) ⇒GC/NCI-MS	Boer 1998 文献番号 35
10	鯉中のPCBs, PBDDs/DFs, PBDES	魚	4~6	○	DB-5 0.25mm, 60m		ソックスレー (ジクロロメタン) ⇒シリカカラム-アルミナカラム (ジクロロメタン、ヘキサン)	Loganathan 1995 文献番号 36
11	魚中のPBDESの定量	魚	2~7	○	Restek Rt.5 0.25mm, 60m	15°C/min 110—180 °C—280 °C (1min)	硫酸ナトリウムと共にホモゲナイズ⇒カラム (ジクロロメタン) ⇒濃縮⇒GPC	Sergeant 1998 文献番号 37
12	母乳中のPBDES	母乳	3~6	○	SP-54 fused silica	5°C/min 190—230 °C—270 °C (0.1min) (0.2min) (8min)	Lipidex 5000⇒アルミナ⇒シリカゲル ⇒GPC (Bio-Beads S-X3)	Meironyte 1998 文献番号 38
13	ヒト脂肪組織中のPBDESの検出	ヒト脂肪組織	4~6		DB-5 0.25mm, 60m		硫酸ナトリウムと共にホモゲナイズ⇒カラム (ジクロロメタン) ⇒多層シリカカラム⇒アルミナカラム (テトララタン)	Meneses 1999 文献番号 39

4. テトラブロモビスフェノールA (TBBPA) の分析方法

河川あるいは海洋堆積物中のTBBPAの測定例が報告されているが、GC/MSによる定量の前に無水酢酸によるアセチル化⁴⁰⁾又は臭化エチルによるエチル化^{41, 42)}が実施されている。分析フローの概略を図1-2-13~14に示す。

一方、Riessらは、樹脂中の臭素系難燃剤をメタノール/プロパノールによるソックスレー抽出後、HPLCによる測定を行っている⁴³⁾。検出限界(試料:0.5g)を表1-2-5に示す。以上の3文献の要約を表1-2-6に示す。

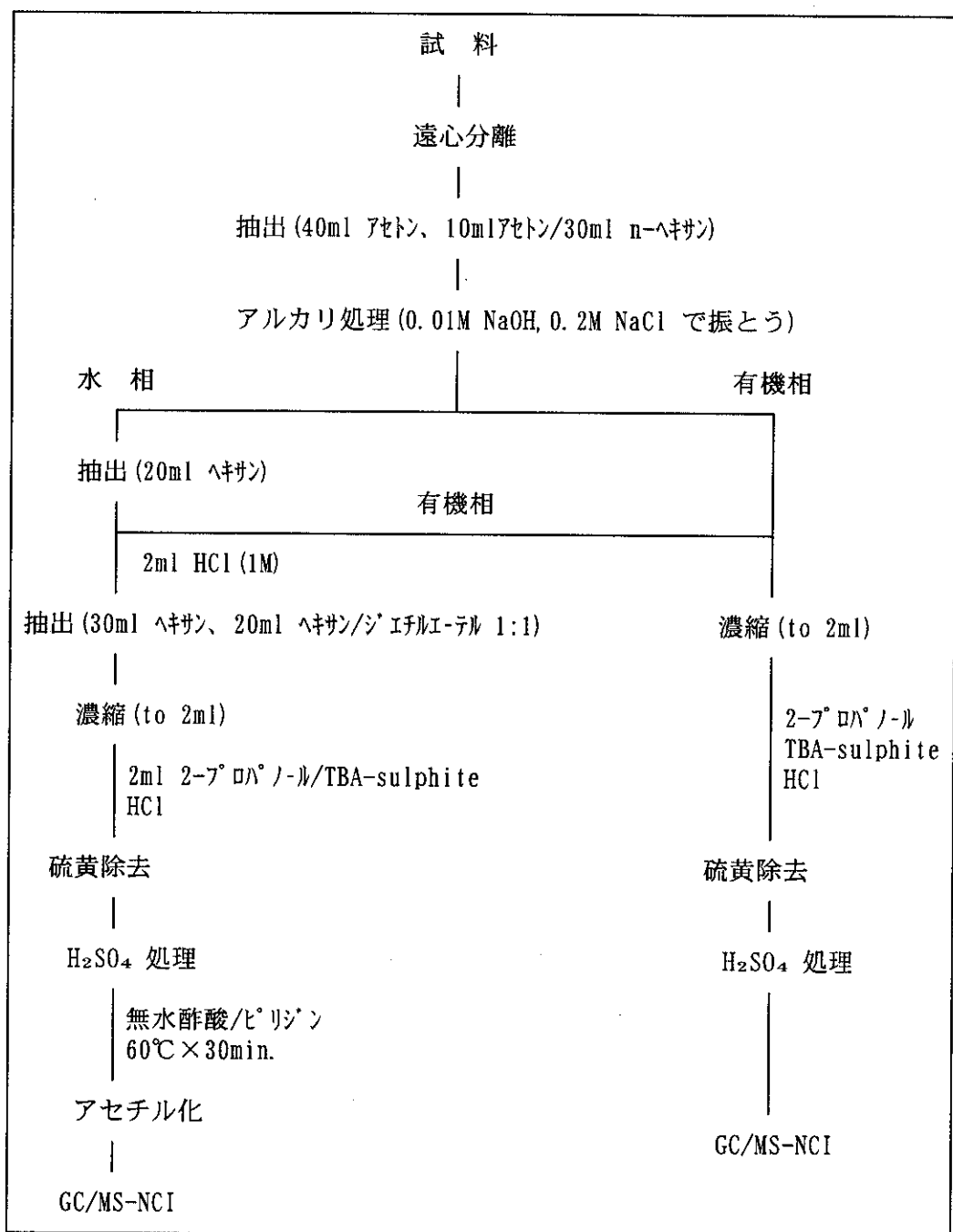
表1-2-5 樹脂中の臭素系難燃剤のHPLCによる検出限界

化合物	検出限界 (ppm)
TBBPA	14
トリブロモフェノール	24
デカブロモジフェニルエーテル	48
オクタブロモジフェニルエーテル	40
ペンタブロモジフェニルエーテル	28
デカブロモビフェニル	47
オクタブロモビフェニル	39
ヘキサブロモビフェニル	20

5. ポリ臭化ビフェニル (PBBs) の分析方法

古い文献(1980)⁴⁴⁾であるが、大気中及び土壌中のPBBsの測定方法が詳細に検討されている。大気中のPBBsの検出限界はBr₁~Br₁₀のトータルで3.3ng/m³であるが、臭素数が6以上のPBBsのそれぞれの検出限界は各0.6ng/m³となっている。土壌の場合は臭素数1~10のそれぞれの検出限界が各、約1μg/kgのレベルである。分析フローの概略を図1-2-15に示すが、ジエチルエーテルによる振とう抽出、フロリジルカラムによるクリーンアップ後、GC/MSにより定量されている。同じ頃(1982)、ヒト脂肪組織中のPBBsがやはりGC/MSにより測定されているが、前処理はフロリジルカラムを用いた抽出後、GPCによるクリーンアップを実施している⁴⁵⁾。その後、Buserは、GC/NCI-MSを用いて、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモダイオキシン類等と共にPBBsの定量(調製試料)を行い、それぞれの妨害作用がなく、分析感度:0.1pg以下であったことを報告している⁴⁶⁾。

以上の3文献の要約を表1-2-7に示す。



GC/MS-NCI 条件 : カラム:Ultra-2, fused silica, 0.2mm×25m

80°C (1.5min) $\xrightarrow{25^\circ\text{C}/\text{min}}$ 220°C $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 310°C (10min)

図1-2-13 堆積物、下水汚泥中のTBBPAの分析フロー

Wet Sediment (50g)

25ml of distilled water
10g of copper powder
shaken and extracted 3 times
(50ml of acetone)

Extract

500ml of 2% NaCl
pH 10-11 with 1N K_2CO_3
extracted 3 times with 100ml hexane

Basic Solution

pH 2-3 with 1N HNO_3
extracted 3 times
(100ml of hexane/diethyl ether 2:1)

Extract

dried with anhydrous Na_2SO_4
concentrated to 0.5ml
etylated with ethyl bromide
(150°C × 15min. with 2ml of
ethyl bromide/ethanol/acetone 1:1:1
and 100mg of K_2CO_3)

Resultant

50ml of 2% NaCl
extracted 3 times with 25ml hexane

Extract

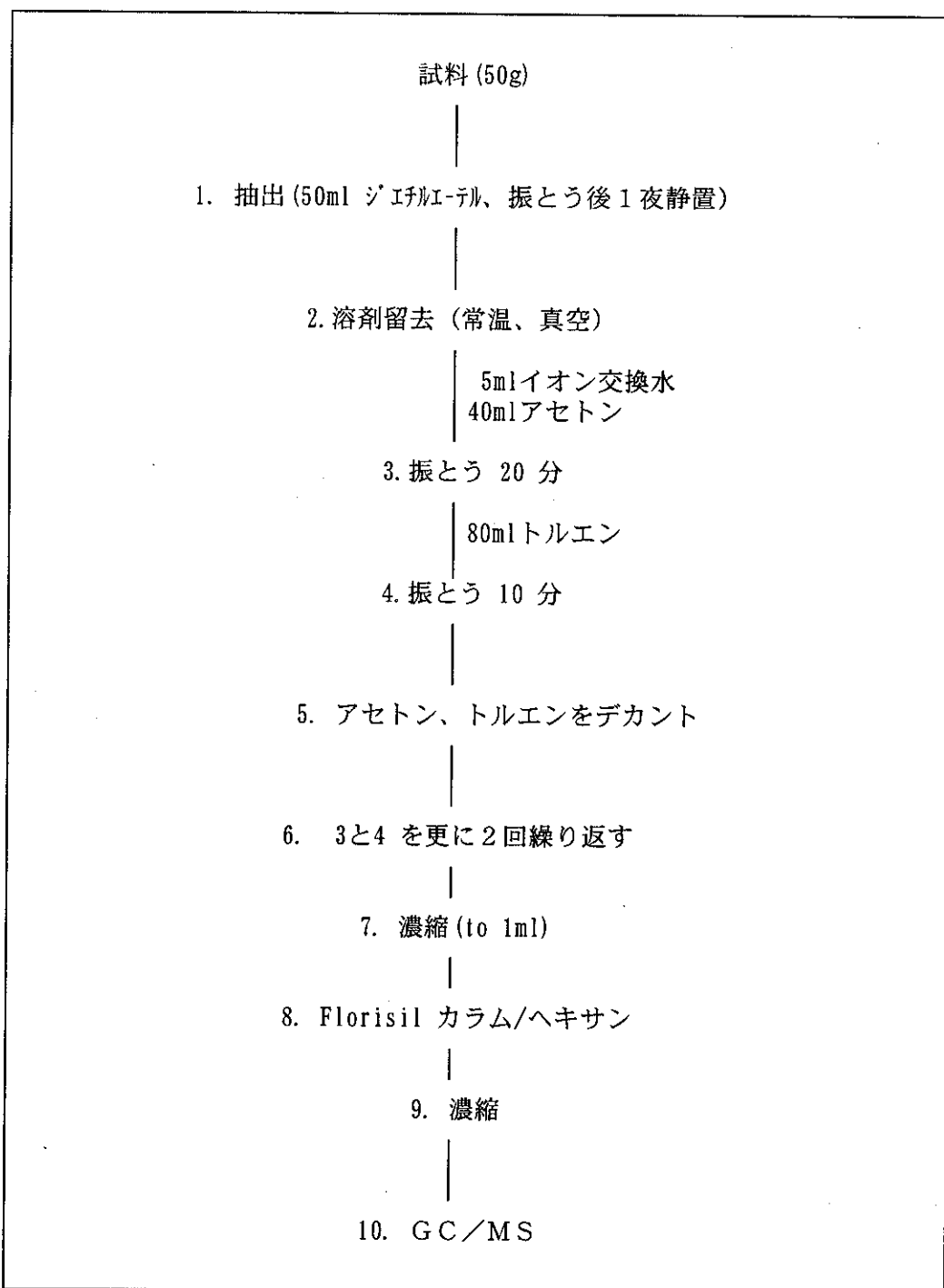
dried with anhydrous Na_2SO_4
concentrated to 10ml
treated with conc. H_2SO_4

GC/MS

GC : 2% OV-1 on 100-120mesh Gas Chrom Q
glass column 2mm × 1.8m
235°C

MS : 2% OV-1
glass column 2mm × 1m
270°C

図1-2-14 堆積物中のTBPAの分析フロー



GC : 2% OV-101 on 80-100mesh Gas Chrom Q
 glass column 2mm×1.8m (Br₁~Br₆)
 190-280°C (12°C/min.)

2mm×42cm (Br₆~Br₁₀)
 240-280°C (8°C/min.)

図1-2-15 土壤中のPBBsの分析フロー

表1-2-6 テトラブロモビスフェノールA (TBBPA) の分析方法に関する文献の要約

	タイトル	マトリックス	臭素数	異性体分析	GC/MS条件		前処理等	出典
					カラム	温度		
1	製品、環境試料中のTBBPA	プリント配線基板 堆積物 下水汚泥			Ultra-2 fused silica 0.2mm, 25m	25°C/min 80 — 220 °C (1.5min) 5°C/min 310 °C (10min)	Sellstrom 1995 文献番号 40	
2	堆積物中のTBBPA及びその代謝生成物	堆積物			OV-1 2mm, 1.8m	235 °C	検出限界 0.5ppb Watanabe 1983 文献番号 41, 42	
3	HPLCによるポリマー中の臭素系難燃剤の同定	ポリマー	TBBA Polybromo Biphenyl (Br数:6, 8, 10) Polybromo Biphenyl oxide (Br数:5, 8, 10)				ソックスレー (メタノール、プロパノール) ⇒HPLC (Nucleosil BT T カラム、メタノール/酸緩衝液移動相で分離後、走査紫外線吸収検出) Riess 1998 文献番号 43	

表1-2-7 ポリ臭化ビフェニル (PBBS) の分析方法に関する文献の要約

	タイトル	マトリックス	臭素数	異性体分析	GC/MS条件		前処理等	出典
					カラム	温度		
1	空気及び土壌中のPBBS	大気 土壌	1~6 6~10		OV-101 glass column 0.2mm, 1.8m	12°C/min 190 — 280 °C	米EPA55 1980 文献番号 44	
2	ヒト脂肪組織中のPBBSの同定	脂肪組織	6		OV-101 glass column 0.2mm, 42cm	8°C/min 240 — 280 °C	抽出 (フロリジルカラム; ジエチルエーテル/ヘキサン) ⇒GPC Lewis 1982 文献番号 45	
3	GC/MS-NCIによる臭素化芳香族化合物の選択的検出	PCB製品 自動車排ガス すず	6		SE 54 0.31mm, 25m	8°C/min 60 — 300 °C (1min, 12m) 20°C/min 80 — 160 °C (2min) 5°C/min 280 °C	感度 0.1pg Buser 1986 文献番号 46	

6. ポリ臭化ベンゼン (PBBz) の分析方法

PBBzの分析を直接主題にした分析は少ないが、既に述べた他の臭素化合物と同時分析した報告以外の文献のいくつかを紹介する。

ヘキサブロモベンゼンの抽出は一般的には、アセトンやベンゼン、ヘキサン等の溶媒を用いて振とう抽出により行われる。しかし、この方法では抽出効率が低く、抽出率は60%程度と言われている²⁷⁾。カラムを用いた抽出方法も試みられているが、この方法も効率がよくない。しかし、その改良方法が提案されており、渡辺らは、堆積物中のヘキサブロモベンゼンのカラム抽出においてセルローズ微粉を添加して抽出し、ヘキサブロモベンゼンの回収率：91%、テトラ及びペンタブロモベンゼンの回収率：85%を得ている。抽出方法は既に述べた図1-2-8に示したカラムを使用しており、分析フローは図1-2-9に示したとおりである²⁷⁾。また、検出限界はトリ～ヘキサブロモベンゼンについて、各0.5 μg/kgである。また渡辺らは同じ頃、ムラサキ貝中の有機臭素化合物のGC/MS-COMによる多成分同時分析を行っており、デカブロモジフェニルエーテルやテトラブロモビスフェノールA等とともにトリ及びテトラブロモベンゼンを検出している。GCカラムはSE-54 (0.25mm×12.5m)を用い、カラム温度は110~300℃(8℃/min.)で分析している⁴⁷⁾(図1-2-16参照)。

7. ポリ臭化フェノール (PBPs) の分析方法

古くは、渡辺らによる河川、河口、湾内の堆積物中のGC/MS及びGC(ECD)分析例がある⁴⁸⁾。分析方法はTBBPAの分析(図1-2-14)と同様である。GC/MS法はGC(ECD)に比較して感度に問題があり、金子らはGC/MSによる定量法の改善を試み、環境水中のトリブロモフェノールの定量下限：0.6~0.02 μg/L、底質中の定量下限：1.5~0.8 μg/kgを得ている⁴⁹⁾(図1-2-17参照)。Tolosaらも、河口堆積物中の臭化フェノール類をGC/MSで定量している⁵⁰⁾(図1-2-18参照)。一方BoothらはGC(ECD)により廃水中のng/Lレベルのハロゲン化フェノール類を定量している⁵¹⁾。前処理は塩化ナトリウムを加えた試料水をジクロロメタンで振とう抽出し、これを濃縮後、水酸化ナトリウム水溶液で逆抽出し、ペンタフルオロベンゾイルクロリド、炭酸水素ナトリウム、ヘキサンを添加して誘導体化反応を行ったのち、GCに供している。2,3,4-ブロモフェノールの抽出回収率は60~82%であった。Heebらは、都市ごみ焼却排ガス中のジブロモフェノール、トリブロモフェノール及び31種のブロモクロロフェノール類の分

析において、ヘキサンと水酸化カリウム水溶液による抽出後、無水酢酸によりアセチル化し、ヘキサンによる抽出、シリカゲルカラムによるクリーンアップを行っている。定量はGC (ECD) およびGC/MSにより行っている⁵²⁾ が、検出限界は明記されていない。また、Masiらは、PBPsとの分析を炎イオン化検出により定量し、検出下限：1 ng以下を得ている⁵³⁾。GCカラムはSE-30を使用している。

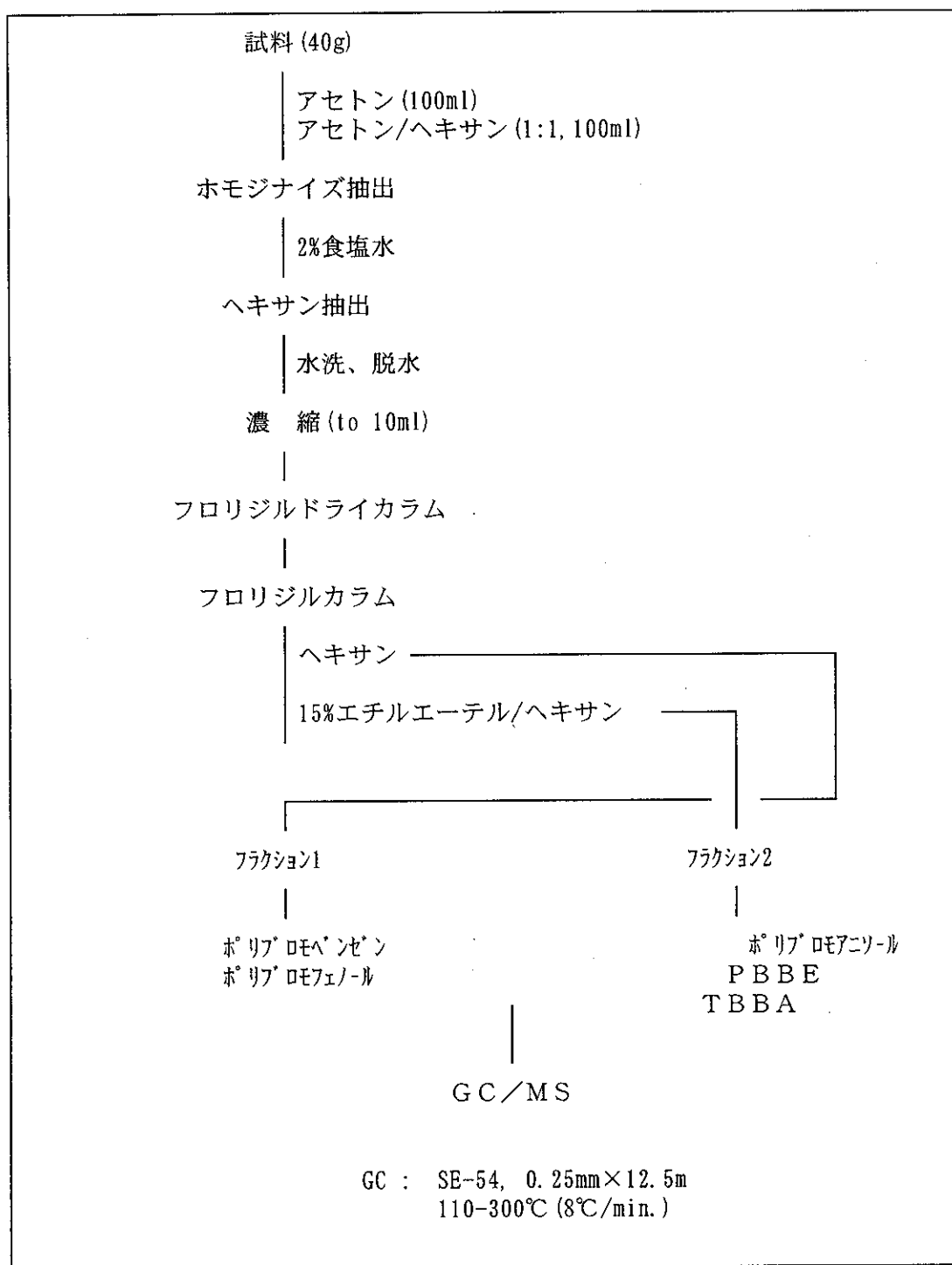


図1-2-16 生物試料中のPBPs等の分析フロー

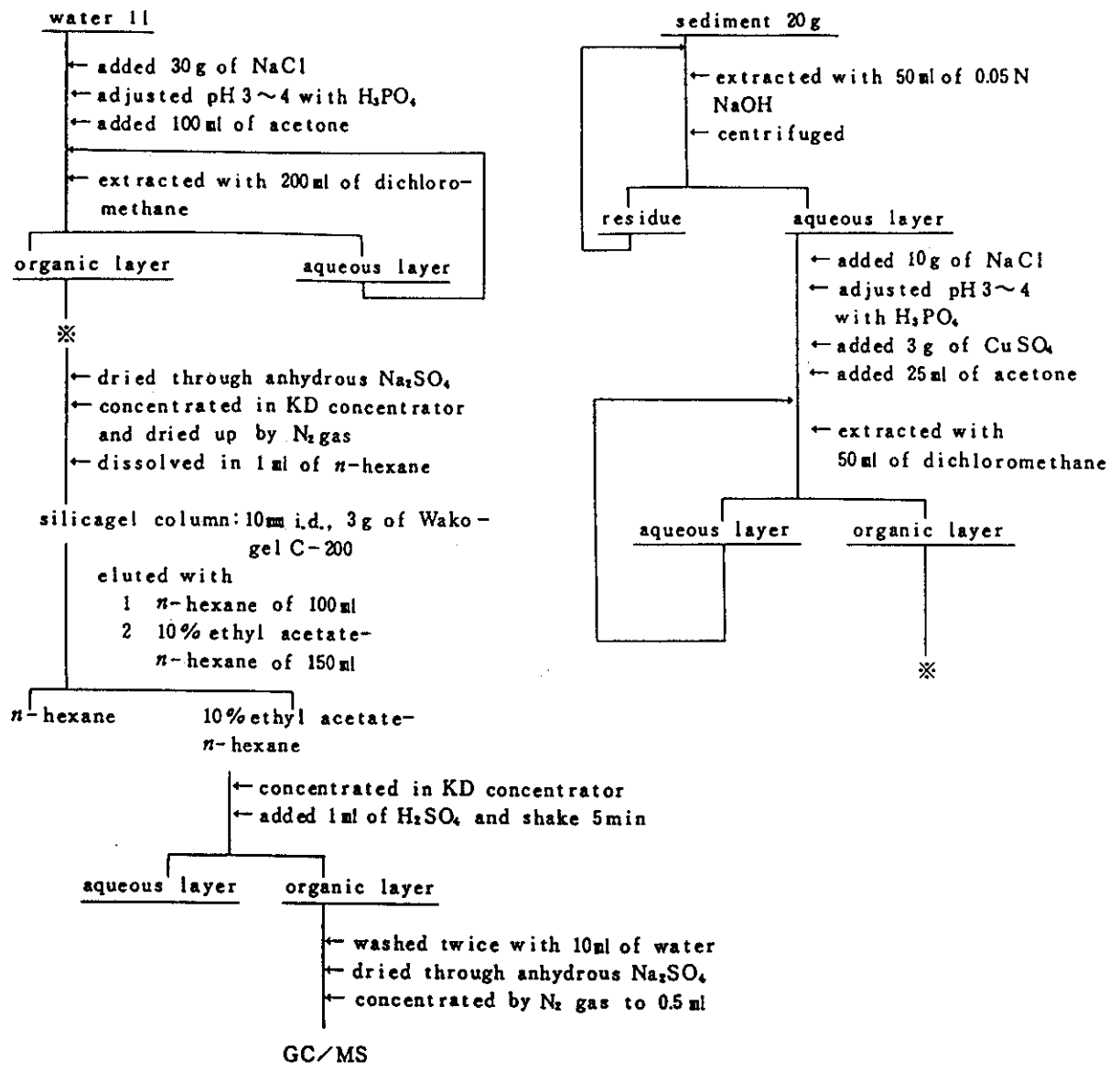


図1-2-17 水中及び底質中のテトラブロモフェノールの分析フロー

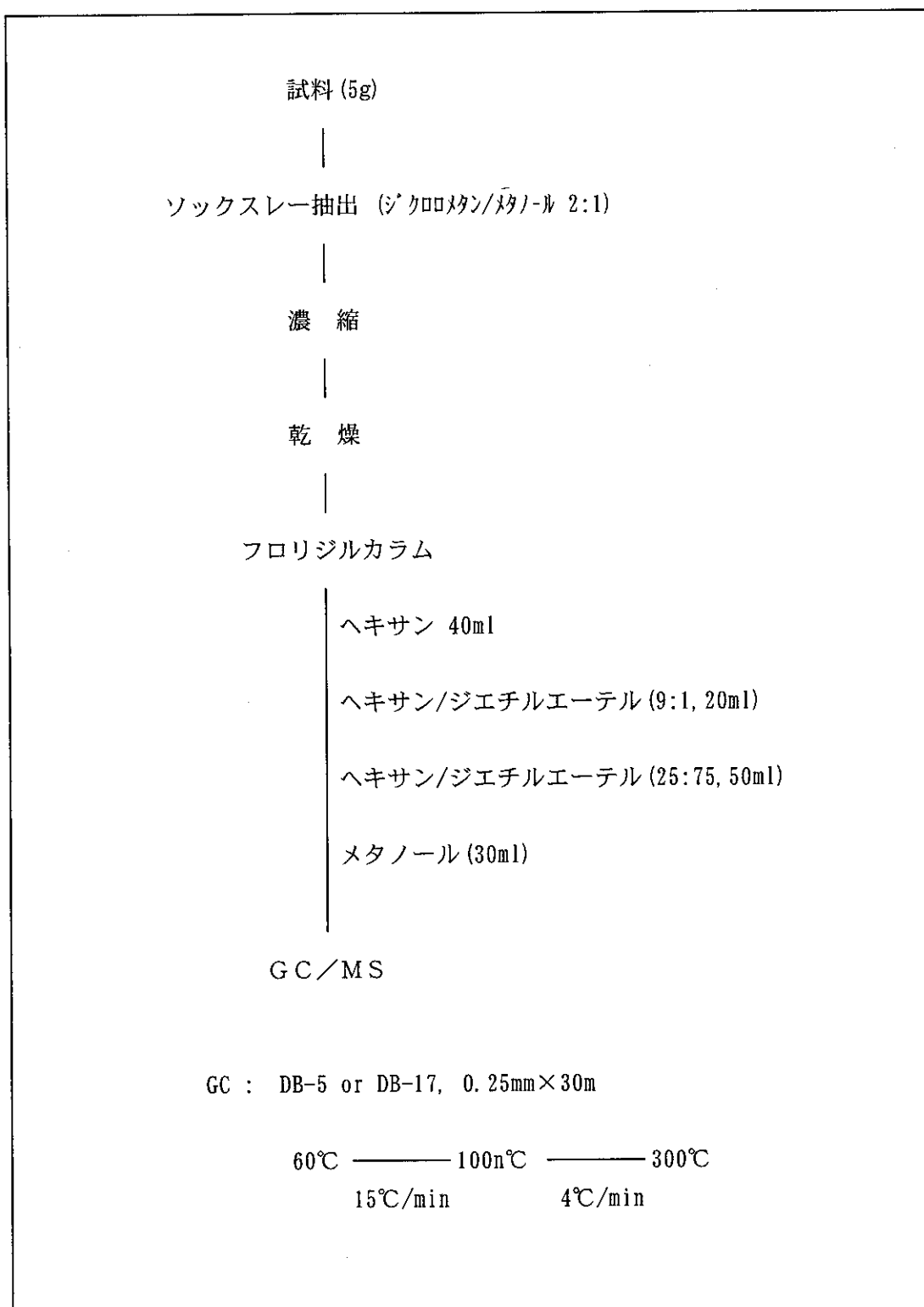


図1-2-18 生物試料中のPBP sの分析フロー

8. ポリ塩化ナフタレン (PCNs) の分析方法

PCNsの分析は今川らによって古くから検討されており、定性分析レベルではPCNsの2～5塩化物について全異性体の同定が可能となっている⁵⁴⁻⁵⁶⁾。しかし、75の異性体があるPCNsの分離定量の検討は十分とは言えず、異性体の定量分析に関する検討が続けられている。定量分析が困難な理由の一つに入手できる標準品が少ないことがあるが、PCNs製剤であるハロワックスの組成が明らかにできれば、定量用の二次標準物質として使用でき、この観点から今川らはハロワックス中のPCNs各同族体の組成を求める方法について検討している⁵⁷⁾。その後の今川らの報告例では、トリクロロナフタレンの1,2,4-と1,4,6-および1,4,5-と1,3,8-の異性体が分離に問題があるOV-1701のGCカラムからDB-5へと変更している⁵⁸⁾、また、1,3,3,4,5,7-/1,2,3,5,6,8-HxCNと1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-HxCNの分離をシクロデキストリンを固定相としたカラムを用いて成功している⁵⁹⁾。この際、SB-Smetacカラムでも検討しており、これらのカラムを用いてHxCNの10の異性体のうち8つを定量している。

HxCNの異性体について付言すると、1,2,3,4,6,7-と1,2,3,5,6,7-異性体は人体蓄積性が高いPCNsとして知られており、これらの分析にはWilliamsらの信頼できる分析法が報告されている⁶⁰⁾。この二つの異性体以外のヘキサクロロナフタレンも人体や堆積物中に存在しており、1,3,3,4,5,7-/1,2,3,5,6,8-HxCNと1,2,4,5,6,8-/1,2,4,5,7,8-HxCNをDB-5あるいはOV-1701カラムを用いた検討例が報告されている^{61, 62)}が十分ではなかった。

一方、中野らは、PTE-5とUltra-2の2種類のカラムを用いてPCNを41本のピークに分離している^{63, 64)}。また彼らは、Supelco Wax-10とUltra-2の2本のカラムによるPCNs異性体のPTRIと同定結果を示し、その保持指標と異性体の立体構造との関連を考察している⁶⁵⁾。

以上のように、PCNの分析方法に関する検討は異性体の分離定量方法を中心に行われており、適切なGCカラムの選定が主な主題になっているので、各文献をGCカラムを中心にして表1-2-8に整理したが、特に分析方法そのものが主題になっていない文献⁶⁶⁻⁷⁶⁾も加え、温度条件や前処理方法については表1-2-9に要点をまとめた。

なお、分析の妨害物質について特に触れている文献はほとんどなかったが、クロルデンが妨害物質となることを指摘している文献があった⁷⁶⁾。

表1-2-8 PCNs分析に使用されるGCカラム

分析対象	GCカラム	内 容	著 者	年度	文献番号
PCBs製品	SE-54	Cl ₃ -Cl ₈ の異性体のパターン	Weistrand	1992	66
PCNs製品	PTE-5, Ultra-2	Cl ₁ -Cl ₈ の異性体を41本のピークに分離	中野武	1992	63, 64
PCNs製品	PTE-5, Ultra-2	各異性体を41本のピークに分離	中野武	1992	65, 68
焼却排ガス、排水	PTE-5, Ultra-2	各異性体のPTRI値の検討等	中野武	1992	64
水質	Supelco Wax-2, Ultra-2	保持指標と異性体の立体構造との関連を考察	中野武	1993	65
PCNs製品	Supelco Wax-10, Ultra-2	各異性体のPTRI値の検討	中野武	1993	65
ヒト脂肪組織		Cl ₆ 異性体のうち2種の分離	Williams	1993	60
飛灰	HP SE54 Ultra-2	電子衝撃イオン化モル応答を用いたGC/MS	Wiedmann	1993	69
PCBs製品	DB-5	Cl ₂ -Cl ₈ in PCBs	Haglund	1993	70
PCNs製品、飛灰	OV-1701	トリクロロフタレンの一部の異性体は分離できない	今川隆	1993	56
PCNs製品	TC-1701	Cl ₂ -Cl ₆ の異性体のうち9種を分離定量	今川隆	1994	57
	OV-1701	Cl ₆ 異性体のうち4種の分離の検討	今川隆	1994	62
排ガス	DB-5	Cl ₆ 異性体のうち4種の分離の検討	Nikiforov	1994	61
	DB-5	都市ごみ焼却排ガス中のPCNs等	Sakai	1996	71
底質、飛灰	DB-5	Cl ₃ -Cl ₆ 異性体26種を定量	今川隆	1996	58
PCNs製品	シクロデキストリン	Cl ₆ 異性体のうち従来分離できなかった4種の分離	今川隆	1997	59
河川水	DB-5	河川水中のPCNsの評価	Espadaler	1997	72
土壌、堆積物	DB-5, DB-1701	土壌、堆積物中のPCNs分析	Kannan	1998	73
堆積物	DB-5MS	堆積物中のPCNs分析	Jarnberg	1999	75
排ガス	DB-5	焼却排ガス中のPCNs分析	Abad	1999	76

表 1-2-9 ポリ塩化ナフタレン (PCNs) の分析方法に関する文献の要約

	タイトル	マトリックス	塩素数	異性体分析	GC/MS条件		前処理等	出典
					カラム	温度		
1	PCNs 製剤組成の分析	PCNs 製品	2~6	○	TC-1701 0.25mm, 30m	6°C/min 140 °C — 300 °C	トルエンに溶解	今川陸ら 1994 文献番号 57
2	ポリクロロベンゼン、ポリクロロフェ ノール、PCNsのGC/MS-SI M分析	PCNs 製品	1~8	○	PTB-5 0.25mm, 30m Ultra 2 0.2mm, 25m	30°C/min 8°C/min 50°C — 200 °C — 280 °C (1min) 30°C/min 8°C/min 50°C — 200 °C — 280 °C (2min)	PTB-5 と Ultra-2 の 2 種類のカラムを用いて、GC/MS -SIM による異性体分析を実施、PCNs を 4 1 本のピ ークに分離し、標準品入手可能な異性体を同定。	中野武ら 1992 文献番号 63
3	ヘキサクロロナフタレンのGGCによる 単離	調製試料	6	○	fused silica 0.25mm, 30m	各種条件で検討	シクロデキストリンを固定相としたカラムによる、ヘキサ クロロナフタレンの異性体の分離・定量方法が報告されて いる。SB-Smectic カラムでも検討。	T. Imagawa 1997 文献番号 59
4	都市ごみ焼却炉におけるコブアラナPC Bs及びPCNsの挙動	排ガス	2~8		DB-5		抽出 (トルエン) ⇒ シリカゲルカラム (ヘキサソ) ⇒ アルミナカラム (ヘキサソ、ジクロロメタン)	S. Sakai 1996 文献番号 71
5	焼却炉からのダイオキシン類PCNs の存在の評価	排ガス	1~8	○	DB-5 fused silica 0.25mm, 50m	20°C/min 4°C/min 60°C — 150 °C — 285 °C (1min) (12min)	ソックスレー (トルエン) ⇒ 液-液抽出; ジクロロメタン ⇒ 濃縮 ⇒ シリカカラム ⇒ フロリジルカラム ⇒ アルミナカラ ム ⇒ 活性炭カラム	E. Abad 1999 文献番号 76
7	水試料中のPCNsの評価	河川水	1~8	○	DB-5 fused silica 0.25mm, 60m	20°C/min 3°C/min 60°C — 150 °C — 285 °C (1min) (15min)	抽出 (disk cartridge; 酢酸エチル)	I. Espadaler 1997 文献番号 72
6	廃棄物の焼却に伴う有機塩素化合物の 生成	排ガス スクラバ循環水	1~8	○	PTB-5 0.25mm, 30m	30°C/min 8°C/min 50°C — 200 °C — 280 °C (1min) (8min)	捕集液 (ヘキサソ) ⇒ 濃縮 GCカラムはUltra 2(0.2mm, 25m)でも検討	中野武ら 1992 文献番号 64
8	PCNsの異性体分析	水	1~8	○	Supelco Wax-10 0.25mm, 30m Ultra 2 0.2mm, 25m	10°C/min 150 °C — 250 °C (1.5min.) (10min) 10°C/min 8°C/min 80°C — 200 °C — 300 °C (1min)	焼却プロセス循環水中のPCNs異性体分析を実施し、Wax- 10及びUltra-2 カラムによるPTRIと同定結果を示し、その 保持指標と異性体の立体構造との関連を考察	中野武 1993 文献番号 65, 68

表1-2-9 ポリ塩化ナフタレン(PCNs)の分析方法に関する文献の要約(続き)

	タイトル	マトリックス	塩素数	異性体分析	GC/MS条件		前処理等	出典
					カラム	温度		
9	PCB製品中のPCNsの定量	PCB製品	2~8	○	DB-5 0.25mm, 30m	10°C/min 90°C — 150°C — 280°C (2.5min) (1min.)	GC/MSの前にgel permeation chromatography で分離 カラム: polystyrene-divinylbenzene copolymer, 7.8mm, 30c 検出感度例: 0.008 µg/(C18)	P. Haglund 1993 文献番号 70
10	バックグラウンド堆積物中のPCNs 同族体プロフィール	堆積物	3~6	○	DB-5, MS fused silica 0.25mm, 60m		抽出⇒硫黄除去⇒HPLC	U. G. Järnberg 1999 文献番号 75
11	土壌、堆積物、生物相のPCNsの異 性体分析	堆積物 土壌 生物相	3~8	○	DB-1701, DB-5 fused silica 0.25mm, 30m	4°C/min 160°C — 280°C (1.5min.) (10min)	ソックスレー(トルエン)⇒濃縮⇒ シリカゲルカラム(ヘキサン) 検出限界: 1ng/g dry(堆積物), 2-60pg/g wet(生物相)	K. Kannan 1998 文献番号 73
12	異性組成比較による底質中PCNs の起源の推定	底質、灰	3~4	○	DB-5 0.25mm, 60m	4°C/min 140°C — 280°C (1min.)	ソックスレー(トルエン)⇒濃縮⇒ヘキサン転溶⇒洗浄⇒ 硫黄除去(活性炭化)⇒シリカゲルカラム OV-1701が1,2,4-,1,4,6- と1,4,5-,1,3,8- 分離不能	今川隆 1996 文献番号 58
13	電子衝撃イオン化のモル応答を用いる GC-MSによるPCNsの定量	飛灰	1,4,8	○	HP SE54 Ultra2 0.20mm, 50m	3°C/min 120°C — 310°C (3min.) (8min)	ソックスレー⇒シリカゲルカラム⇒アルミナカラム	T. Wiedmann 1993 文献番号 69
14	焼却灰中のPCNs及びダイオキシン 類	焼却灰	3~7				焼却灰処理: 塩酸処理⇒ソックスレー(トルエン); 固相 液一液抽出(ヘキサン); 液相⇒硫酸処理 ⇒シリカゲルカラム⇒アルミナカラム	上田守男 1998 文献番号 74
15	環境試料中のPCNsの分析	魚(内臓)	4~6		BP-1 0.2mm, 25m	20°C/min 10°C/min 70°C — 170°C — 280°C (2min) (10min)	抽出/トリメチルナフタレン⇒洗浄/濃硫酸⇒ セライト545/カーボン(トリメチルペンタン、トルエン) クロルデンが妨害物質となるのでクリーンアップで除去	B. Jansson 1984 文献番号 66

9. PAHの分析方法

排ガス中のPAHの分析方法は比較的最近(1996.11)、米カルフォルニア州(Research Division of California Air Resources Board)で分析方法の改良案が出されている⁷⁷⁾。最近の標準的な分析方法の1つと考えられるので、まずその方法について概要を述べる。提案されている方法は、大量の溶剤と時間を要するソックスレー抽出の代わりに超音波抽出法が採用され、クリーンアップを経てGC/MSによる定量が骨子になっている。この他に、試料の新しい採取器、超臨界流体抽出法も記載されているが、ここでは抽出、クリーンアップ、GC/MSの要点にとどめる。

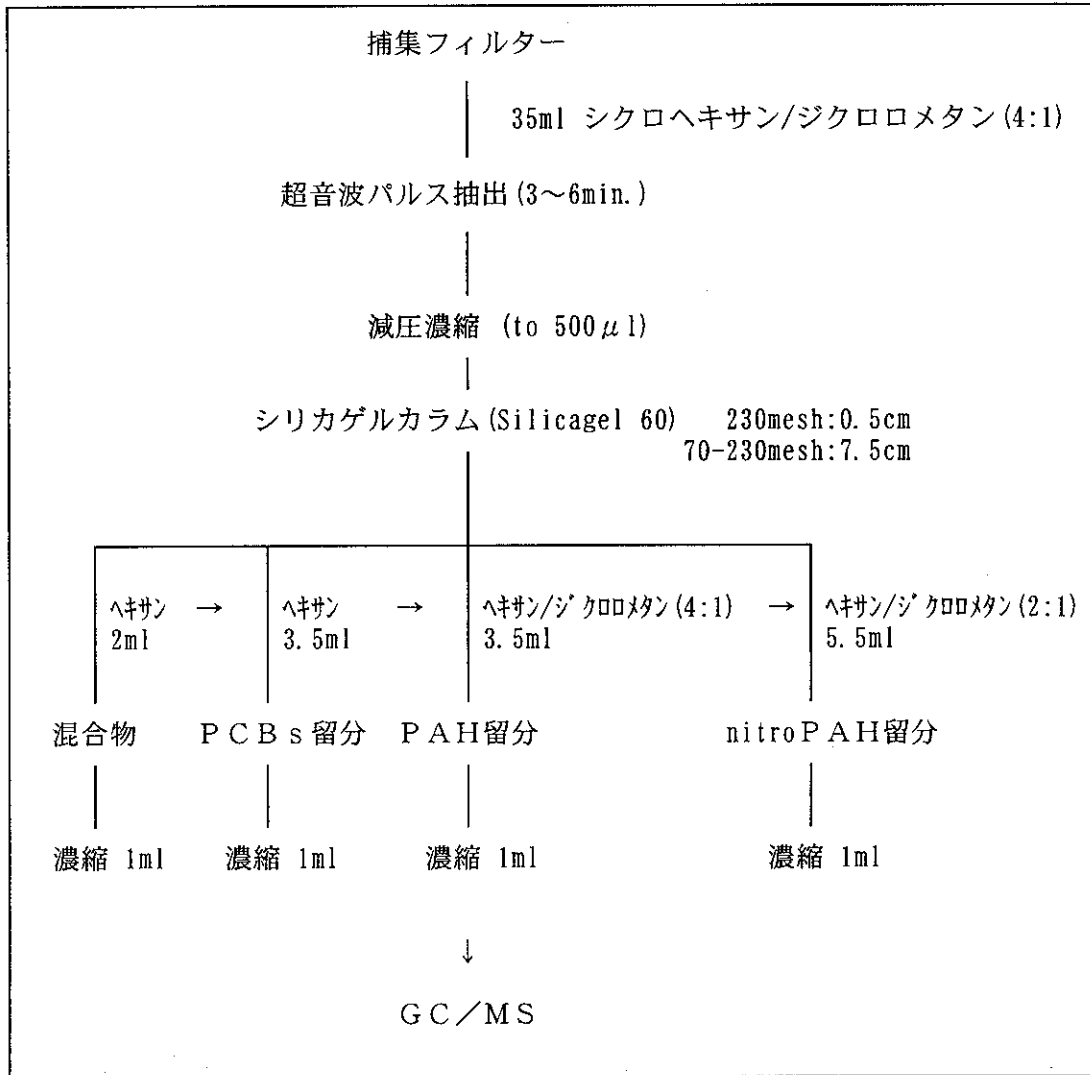
まず、排ガスの捕集はポリウレタンフォーム(PUF)が使用されている。吸着剤としてXAD-2を使用する方法もあるが、XAD-2中の妨害物質を除くための処理に時間がかかること、捕集効率が必ずしもよくないことから採用されていない。PUFからの抽出はシクロヘキサン/ジクロロメタン(4:1)を溶媒として行い、得られた抽出液を濃縮後GC/MSでPAHを測定する。なお、抽出法は新しく開発された単純圧縮抽出法が使用されている。

ガス中の粒子の捕集はフィルターによって行われ、超音波パルス抽出後、シリカゲルカラムでクリーンアップされている。報告書には極めて詳細に方法が記載されているが、概略のフローは図1-2-19に示すとおりである。

PAHの分析に関する最近の主な文献を表1-2-10に整理したが、主題が分析方法そのものに係る文献以外でも、採用されている分析方法を参考として抽出した。以下に概要を述べる。

1) 抽出法

一般的な抽出方法としてはソックスレー抽出が用いられてきたが、この方法は大量の溶媒が必要であり、抽出に時間がかかる欠点がある。それに対し、超音波抽出法は短時間で少ない溶媒量で抽出できる利点があり、Purushothamaらは、石炭飛灰中のPAHの分析において、超音波抽出が最良の再現性を示したことを報告している⁷⁸⁾。抽出溶媒はジクロロメタン、ヘキサン、トルエン等が使用されているが、この中ではジクロロメタンの抽出能が高く、使用されている例が多い。しかし、米カルフォルニア州の提案による改良法ではジクロロメタンを単独で使用した場合、PAHの分析を妨害する極性物質の溶出が多くなるため、シクロヘキサン/ジクロロメタン(4:1)の混合溶媒の使用を推奨している⁷⁷⁾。



GC条件 カラム：DB-5MS 0.25mm×30m

温度：70°C $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 320°C
(8min) (13min)

図1-2-19 煙道ガス中のPAHs分析フロー

抽出法の簡便化は、超音波抽出とは別に高温(50~200℃)と高圧(7~20MPa)で抽出する方法が提案されている(米EPAのMethod 3545)。Fisherらは、この促進型溶媒抽出技術を用いて土壤中の14種のPAHsをジクロロメタン/アセトン(1:1)で抽出し、性能は従来の抽出法と同等であり、代替技術として好適であるとしている。しかし、バックグラウンド物質による妨害作用の除去技術が必要であった⁷⁹⁾。Popらは同じ方法で土壤等中のPAHsを定量しており、抽出溶剤はアセトン/ヘキサン、ジクロロメタン/アセトン、トルエンの3種のうちトルエンが最適であったことが報告されている⁸⁰⁾。分析フローを図1-2-20に示すが、試料が土壤の場合は抽出後のクリーンアップは必要ではなかった。

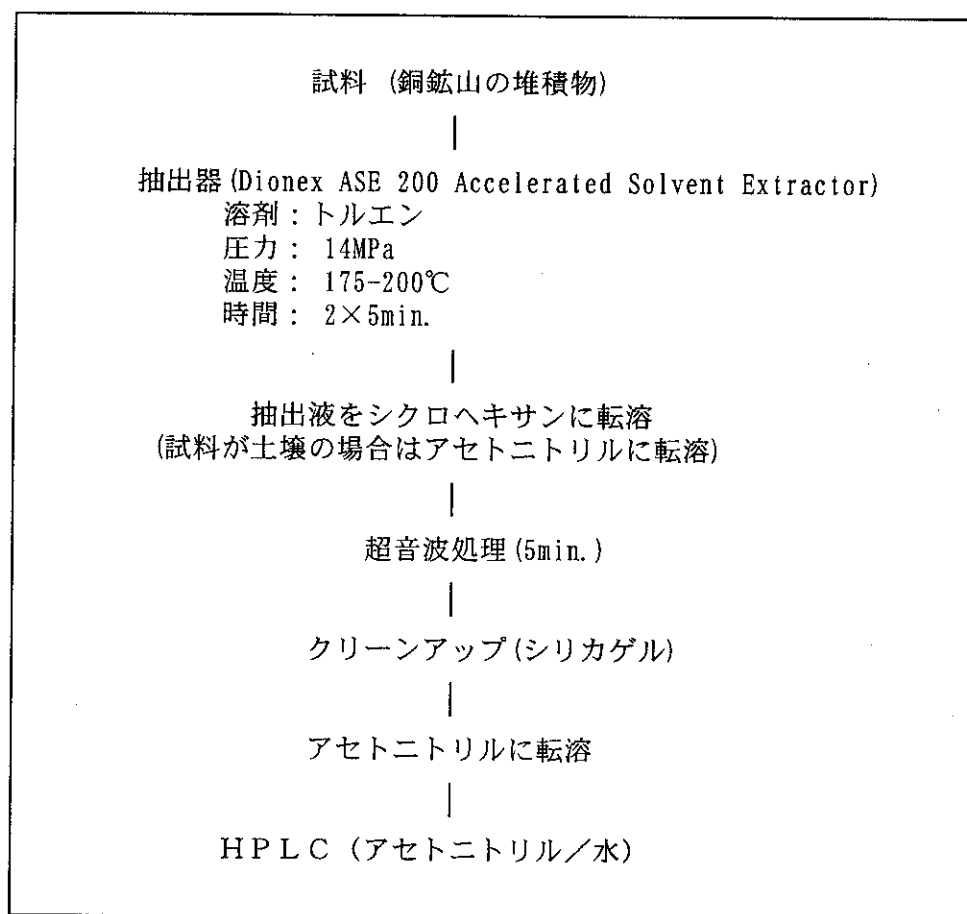


図1-2-20 促進型溶媒抽出によるPAHsの分析フロー

試料が水質の場合、Michorらは、液液抽出法に比べて溶媒量が著しく少なく、迅速に抽出できる固相ディスク抽出法を提案している。天然水中の23種のPAHを分析し、検出限

界は9～56ng/lであった⁸¹⁾。

2) クリーンアップ

PAHの分析は試料中の妨害物質が問題になるが、たとえば底質中には多量の色素が含まれており、これがPAHの定量に大きな妨害となる。特に無極性の黄色色素はカラムクロマトグラフィーによるクリーンアップにおいて、微極性のPAHと類似した溶出特性を示すため、両者を完全に分画することは困難である。このため、アセトニトリル抽出とヘキサン洗浄を組み合わせた方法による色素の除去方法が検討され、良好な結果が得られたことが報告されている⁸²⁾ (図1-2-21)。定量はGC/MS法で定量限界は約1ng/g dryである。(底質中のPAHの抽出には、通常アセトンが用いられ、得られたアセトン抽出液を水で希釈後、ヘキサンに転溶する方法が採用されている)

土壌等にも着色成分が含まれており、PCBやダイオキシン類の前処理では抽出液を硫酸洗浄することにより着色成分を除去する方法が有用であるが、PAHの分析においてはPAHの一部が硫酸に移行し、分解によるロスが生じるため望ましくない。しかし、カラムクリーンアップのみでは土壌中の妨害物質を除去しきることが困難であり、このためHPLC/UV検出法では問題があることが報告されている⁸³⁾ (図1-2-22)。しかし、蛍光検出の場合は問題なく、GC/MSの場合を含めて通常はシリカカラムを用いたクリーンアップが実施されている。

試料が生物組織の場合は脂質がPAHの分析の妨害になる可能性があり、Aliらは、脂質のバックグラウンド存在下でもPAHのGC/MSによる定量が可能な、超臨界CO₂を使用した選択的抽出法を提案している⁸⁴⁾。この方法は、最初の試料スラリーにC₁₈吸着剤を添加し、C₁₈吸着剤を含む乾燥混合物を超臨界流体抽出室内に導入する方法である。10種類のPAHの分析に適用した結果PAHの回収率は94～100%であった。一方O'Keefeらは、脂質の除去をGPCを用いて行っている⁸⁵⁾。

クリーンアップ法においても処理の迅速・簡便化の検討が行われており、木下らは市販の固相抽出用ミニカラムを適用し操作の簡易・迅速化を検討している。この結果、①Sep-Pak シリカが使用できること、②抽出液を15%エーテル含有ヘキサンからn-ヘキサンのみに変更することにより、妨害物質のさらなる除去が可能であったこと、③サンプリング量、試薬等をほぼ半分にスケールダウンして操作を行うことが可能であること、等が報告されている(図1-2-23)⁸⁶⁾。この報告は加工食品中の12種のPAHのHPLCによる定量を行ったもので、従来法⁸⁷⁾の簡便化を図ったものである。

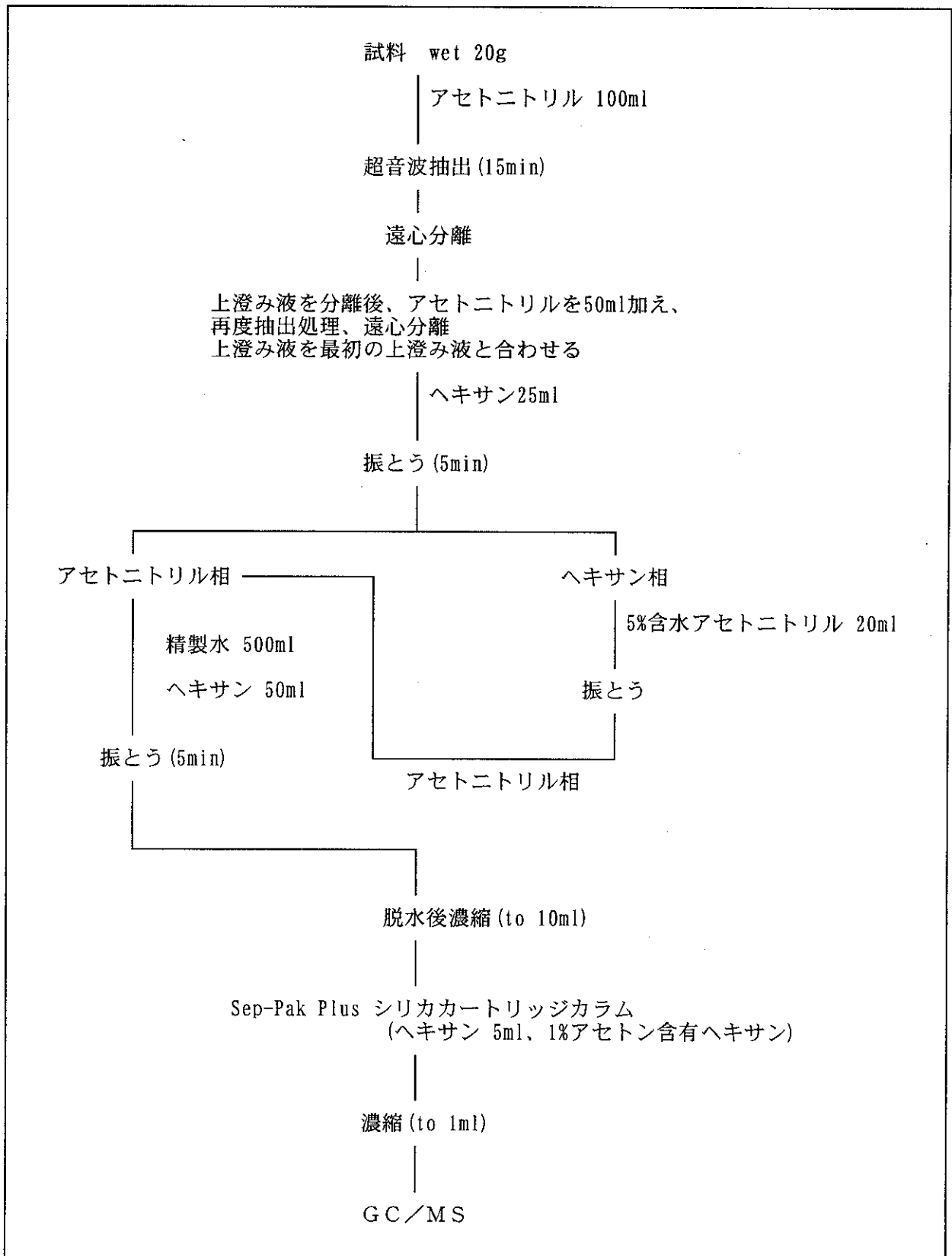


図1-2-21 底質中のPAHs分析フロー