

【調査研究】

## 微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究

- ポリ塩化ビフェニル (PCBs) 及びポリ塩化ナフタレン (PCNs) の同時分析法と環境中濃度 -

吉岡敏行，西島倫子，林隆義，山辺真一，今中雅章（水質第二科），劔持堅志（衛生化学科）

### 要 旨

平成12年度に開発したPCBs及びPCNsの同時分析法を用いて環境試料の測定を行った。その結果，PCBsは水質と底質から検出され，PCNsは水質からは検出されなかったが，一部の底質から検出され，汚染の実態が明らかになった。

[ キーワード：ポリ塩化ビフェニル (PCBs)，ポリ塩化ナフタレン (PCNs)，環境試料，  
Gel Permeation Chromatography (GPC)，高分解能GC/MS-SIM ]

### 1 はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) とポリ塩化ナフタレン (PCNs) はよく似た物理化学的な性状を有し，電気絶縁体や熱媒体として国内でPCBsは約54,000トン，PCNsは約4,000トンが生産あるいは使用された。しかし，これらの物質は，環境中で分解されにくく人体への有害性が指摘され，「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」により製造や使用等が禁止されている。PCBsはビフェニル骨格に塩素が1～10個置換したもので理論的には209個の異性体が，PCNsはナフタレン骨格に塩素が1～8個置換したもので理論的に75個の異性体があるが，それぞれの異性体により毒性に違いがあるため異性体毎の個別分析が求められている。また，これらの物質はゴミの焼却等により非意図的に発生する点も共通し，異性体のパターンにより発生源の解析<sup>1-3)</sup>が試みられている。

当センターでは，平成12年度までに環境省が実施している化学物質環境汚染実態調査においてPCNsの分析法開発を受託した際に，既存の分析法<sup>4-10)</sup>を参考にしてPCNsとPCBsの同時分析の可能性について検討した。その結果，底質試料中の鉱物油成分や生物試料中に含まれる脂肪等の妨害成分の除去法として，環境ホルモンのフタル酸エステル類の前処理に用いられているGel Permeation Chromatography (GPC) 法<sup>7,11)</sup>を適用した迅速同時分析法を開発した<sup>12)</sup>。この同時分析法を用いてPCBs及びPCNsの低濃度添加回収試験を行ったところ良好な回収率が得られた。今回は，この同時分析法により水質と底質のPCBs及びPCNsの分析を行い，環境中での汚染状況を調査した。

### 2 分析方法

#### 2・1 GC/MSの測定条件

GC/MSの測定条件を下記に示す。

使用機器	: 日本電子 JMS - 700D
使用カラム	: キャピラリーカラム 液相: 5%フェニルメチルシリコン (J&W社DB - 5MS) 膜厚: 0.25 µm 長さ, 内径: 60m × 0.32mm
カラム温度	: 90 (2分) - 20 /分 - 160 - 5 /分 - 310 (5分)
注入法	: スプリットレス法 注入口温度: 270 注入量: 1 µl 流速: 1ml/min (ヘリウム: 定流量) パージ開始時間: 1.5分
インタフェース部	: ダイレクトカップリング: 300
イオン化条件	: イオン化電圧: 45eV (EI) イオン化電流: 700 µA イオン源温度: 250
測定条件	: SIM法 (分解能10,000) 加速電圧: 10kV
イオンマルチプライヤ電圧	: 1.2kV

表1から表4 - 2にPCNsとPCBsの測定イオンや標準物質，サロゲート物質を示す。

PCNsの場合は，感度係数法 (RF) により塩素数毎の異性体濃度および総濃度を求めた。

表3に示したPCN・MX・B（Wellington Laboratories）を用いて、PCN・MX・Bに含まれる塩素数毎の平均RFを用いて同一塩素数をもつ異性体の濃度をHalowax（GL Sciences）の保持時間を参考に求めるとともに、PCN・MX・Bと保持時間の一致するピークの濃度も個々の面積値を用いて定量した。PCBsの場合は、209異性体それぞれの標準物質により個々のピーク面積によって定量し

表1 PCNsの測定イオン

対象物質またはサロゲート物質	対象物質		サロゲート物質	
	定量イオン	確認イオン	定量イオン	確認イオン
一塩化ナフタレン	162.0236	164.0208	172.0571	174.0543
二塩化ナフタレン	195.9847	197.9818	206.0182	208.0153
三塩化ナフタレン	229.9457	231.9428	239.9792	241.9763
四塩化ナフタレン	265.9038	263.9067	275.9373	273.9402
五塩化ナフタレン	299.8648	301.8619	309.8983	311.8954
六塩化ナフタレン	333.8258	335.8229	343.8593	345.8564
七塩化ナフタレン	367.7869	369.7839	377.8204	379.8174
八塩化ナフタレン	403.745	401.7429	413.7785	411.7764
2-Chloronaphthalene-d <sub>7</sub>	-	-	169.0675	171.0647
2,6-Dimethylnaphthalene-d <sub>12</sub>	-	-	168.1692	169.1726

表2 PCBsの測定イオン

対象物質またはサロゲート物質	対象物質		サロゲート物質	
	定量イオン	確認イオン	定量イオン	確認イオン
一塩化ビフェニル	188.0393	190.0366	200.0795	202.0766
二塩化ビフェニル	222.0003	223.9975	234.0406	236.0376
三塩化ビフェニル	255.9613	257.9585	268.0016	269.9986
四塩化ビフェニル	291.9195	289.9224	303.9597	301.9626
五塩化ビフェニル	325.8805	327.8776	337.9207	335.9237
六塩化ビフェニル	359.8415	361.8386	371.8817	373.8788
七塩化ビフェニル	393.8025	395.7996	405.8428	407.8398
八塩化ビフェニル	429.7606	427.7636	441.8008	439.8038
九塩化ビフェニル	463.7217	461.7246	475.7619	473.7648
十塩化ビフェニル	497.6826	499.6798	509.7229	511.7199

表3 Wellington LaboratoriesのPCN・MX・Bに含まれるPCN

PCN Congener	Compounds
Monochloronaphthalene	2-Chloronaphthalene
Dichloronaphthalene	1,5-Dichloronaphthalene
Trichloronaphthalene	1,2,3-Trichloronaphthalene
Tetrachloronaphthalene	1,2,3,5-, 1,2,5,6-, 1,2,3,4-, 2,3,6,7-, 1,4,5,8-Tetrachloronaphthalene
Pentachloronaphthalene	1,2,3,5,7-, 1,2,3,4,6-, 1,2,3,5,8-, 1,2,3,4,5-Pentachloronaphthalene
Hexachloronaphthalene	1,2,3,4,6,7-, 1,2,3,5,7,8-, 1,2,4,5,7,8-, 1,2,3,4,5,6-Hexachloronaphthalene
Heptachloronaphthalene	1,2,3,4,5,6,7-Heptachloronaphthalene
Octachloronaphthalene	1,2,3,4,5,6,7,8-Octachloronaphthalene

表4-1 サロゲート物質および内標準物質（PCNs）

PCN Congener	
サロゲート物質	2-Chloronaphthalene-d <sub>7</sub>
	1,3,5,7-Tetrachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1,2,3,4-Tetrachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1,2,3,5,7-Pentachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1,2,3,5,6,7-Hexachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1,2,3,4,5,7-Hexachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1,2,3,4,5,6,7-Heptachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	1,2,3,4,5,6,7,8-Octachloronaphthalene- <sup>13</sup> C <sub>10</sub>
	2,6-Dimethylnaphthalene-d <sub>12</sub>
	2,4'-Dichlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>
内標準物質	2,2',3,3',4,4',5'-Heptachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>
	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>

た。

GC/MSの装置検出限界（IDL）は平成11年度第16回環境科学セミナー「分析法開発時におけるIDL算定基準の具体案」に従って算出した結果を表5、表6に示す。

表4-2 サロゲート物質および内標準物質（PCBs）

PCB Congener		IUPAC No.
4-Chlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		3
4,4'-Dichlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		15
2,4',5'-Trichlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		31
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		52
3,3',4,4',5'-Tetrachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		77
3,4,4',5,5'-Tetrachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		81*
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		105
2,3,4,4',5'-Pentachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		114
2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		118
2',3,4,4',5'-Pentachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>		123*
サロゲート物質	3,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	126
	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	153
	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	156
	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	157
	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	167
	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	169
	2,2',3,3',4,4',5'-Heptachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	170*
	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	180
	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	189
	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	194
内標準物質	2,2',3,3',4,4',5,5',6'-Nonachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	206
	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	209
	2,4'-Dichlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	8
	2,2',3,5',6'-Pentachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	95
	2,2',3,3',4,4',5'-Heptachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	170
	2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	202
	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Nonachlorobiphenyl- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	208

注：\*は、今回の定量では使用しなかった。

表5 PCNsの装置検出限界（IDL）

物質名	IDL(ng/ml)	水質		底質	
		濃縮率(倍)	IDL試料濃度換算値(ng/L)	濃縮率(倍)	IDL試料濃度換算値(ng/g)
一塩化ナフタレン	0.1	10000	0.01	200	0.0005
二塩化ナフタレン	0.1	10000	0.01	200	0.0005
三塩化ナフタレン	0.1	10000	0.01	200	0.0005
四塩化ナフタレン	0.1	10000	0.01	200	0.0005
五塩化ナフタレン	0.1	10000	0.01	200	0.0005
六塩化ナフタレン	0.1	10000	0.01	200	0.0005
七塩化ナフタレン	0.1	10000	0.01	200	0.0005
八塩化ナフタレン	0.1	10000	0.01	200	0.0005

表6 PCBsの装置検出限界（IDL）

物質名	IDL(ng/ml)	水質		底質	
		濃縮率(倍)	IDL試料濃度換算値(ng/L)	濃縮率(倍)	IDL試料濃度換算値(ng/g)
一塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005
二塩化ビフェニル	0.2	10000	0.02	200	0.0010
三塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005
四塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005
五塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005
六塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005
七塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005
八塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005
九塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005
十塩化ビフェニル	0.1	10000	0.01	200	0.0005

## 2・2 GPCの操作条件

GPCの操作条件を下記に示す。試料の分取毎に、テトラヒドロフラン（THF）：トルエン（1：1）1mlを注入してカラムを洗浄し、コンタミネーションやキャリアオーバーに極力注意した。

カラム : 昭和電工Shodex GLNpak PAE-2000  
(20mm × 300mm)

移動相及び流速 : シクロヘキサン/アセトン (5 : 95)  
4ml/min

カラム温度 : 40

注入量 : 2ml (サンプルループ容量 : 2ml)

サイクルタイム : 30min

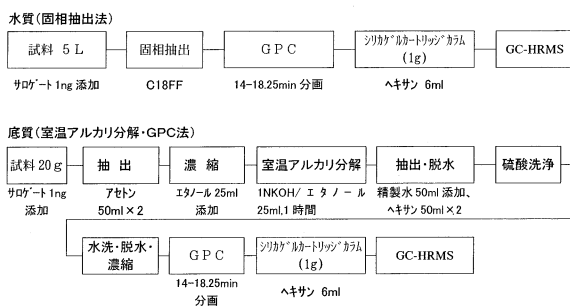


図1 分析法フローチャート

## 2・3 前処理方法

試料にサロゲート物質を添加し、十分混合した後、図1に示す分析フローで前処理を行い、最終的に内部標準物質を添加してノナン溶液0.1mlに定容した。ただし、水質の場合は、試料を1Lとし、GPCクリーンアップは省略した。

表7 調査地点と採取試料

水 域 名	測 定 地 点	市 町 村 名	水 質	底 質
高 梁 川 上 流	一 中 橋	新 見 市	○	
高 梁 川 中 流	高 梁 大 橋 歩 道 橋	高 梁 市	○	
成 羽 川	下 倉 橋	高 梁 市	○	○
小 田 川	神 崎 橋	高 梁 市	○	
旭 川 中 流	福 松 橋	真 備 町	○	
	落 合 橋	落 合 町	○	
	大 曾 根 堰	御 津 町	○	
	乙 井 手 堰		○	○
砂 川	新 橋	岡 山 市	○	○
吉 井 川 上 流	嵯 峨 堰	津 山 市	○	
吉 井 川 中・下 流	周 匝 大 橋	吉 井 町	○	
	熊 山 橋	熊 山 町	○	○
吉 野 川	鷺 湯 橋	美 作 町	○	
金 剛 川	宮 橋	和 気 町	○	
足 守 川	引 船 橋		○	
	今 保 通 学 橋	岡 山 市	○	○
	相 生 橋		○	○
笹 ヶ 瀬 川	笹 ヶ 瀬 橋		○	○
	下 灘 橋	倉 敷 市		○
倉 敷 川	倉 敷 川 橋	岡 山 市	○	
児 島 湖	湖 心		○	○
水 島 水 域	玉 島 港 沖 合		○	○
児 島 湾 水 域	波 張 崎 南		○	○
播 磨 灘 北 西 部	大 多 府 島 東 南 沖		○	○

## 2・4 試料

分析に使用した試料は、平成13年度に岡山県が実施した環境ホルモン等実態調査で採取したものと当センターが独自に採取したもので、表7に示す水質23地点、底質12地点について調査した。水試料はステンレス製バケツにより、底質試料はエックマンバジ式採泥器により採取した。また、倉敷川の下灘橋では、直径50mmのコアサンプラーを用いて底質を深さ約60cm採取し、表層から10cm間隔で底質を取り分けて分析を行い、鉛直分布を調査した。

## 3 結果及び考察

### 3・1 低濃度添加回収試験

添加回収試験は、河川水と海水では5Lに底質(湿泥)では20gにPCBs( BP・MS )とPCNs( PCN・MX・B )をそれぞれ0.2ngを添加し、図1に示す分析フローに従って行った。添加回収試験は繰り返し7回行い、その時の平均回収率を図2に示す。PCBs、PCNsともに低塩素のものと高塩素のものとの絶対回収率が若干低下する傾向がみられた。また、底質のように添加回収試験に使用した試料中にPCBs、PCNsが含まれる場合は、回収率がばらつく傾向がみられた。

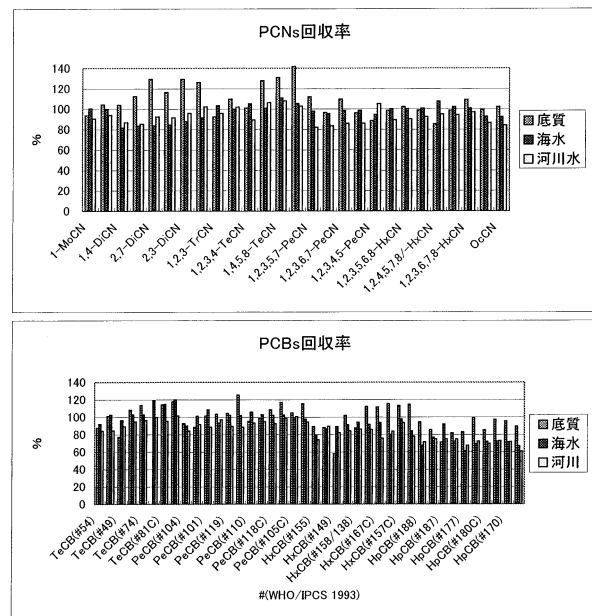


図2 添加回収試験結果

### 3・2 環境試料分析

水質を分析した結果、PCBsは、笹ヶ瀬橋と倉敷川橋、児島湖湖心で3～5塩素のPCBsが0.1ng/L検出された。これら3地点の水質は、他の地点に比べて富栄養化や底質

の巻き上げにより常にSSが高いため、PCBsの検出はSSに由来するものと考えられた。PCNsは、いずれの地点からも検出されなかった。今回の水質分析では1Lの試料で行ったため検出率が低くなったが、試料量をさらに増やしてより検出下限値を下げ、汚染レベルの把握を行う必要がある。

底質の分析結果を図3に示す。河川上流・中流域は、泥の堆積がほとんどなく、砂を主体とした水分・強熱減

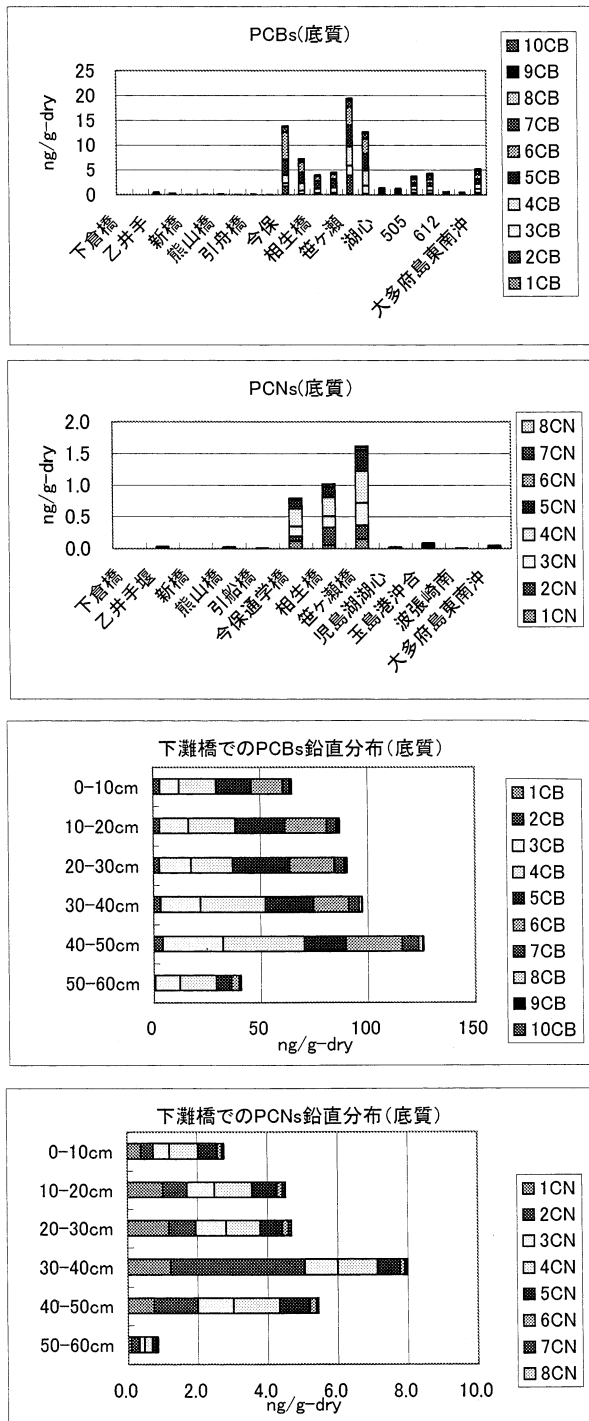


図3 底質測定結果

量 (IL) が低い底質で、PCBsとPCNsはともにほとんど検出されなかった。一方、市街地を流れる笹ヶ瀬川下流部の今保通学橋、相生橋、笹ヶ瀬橋と倉敷川の下灘橋は、水分・強熱減量 (IL) が比較的高い有機物に富んだ底質で、数ng/g-dry ~ 数十ng/g-dryのPCBsとPCNsが検出された。各地点のPCBs濃度は、PCNs濃度の約10倍であり、過去の使用量に見合った割合であった。また、海域の3地点のPCNsは、河川下流部の濃度に比べると低い値であったが、玉島港沖合と大多府島南東沖のPCBsは相生橋と同じ濃度レベルで検出されていた。

下灘橋での鉛直分布をみると、PCBsは表層から40~50cm層が最も濃度が高く、PCNsは表層から30~40cm層が最も濃度が高かった。50~60cm層の部分は川床の砂混じりの底質であることから過去に堆積した底質ほど濃度が高いことが判明した。塩素数毎の分布をみると、PCBsは3~6塩素が大部分を占め、PCNsは1~5塩素が大部分を占めていた。

焼却により特異的に生成する<sup>1)</sup>といわれる1,2,3,6,7-pentachloronaphthaleneの鉛直分布を図4に示す。20~30cm層の濃度が最も高く、30cm以降は大きく減少し、PCNs総量の濃度分布とは異なっていた。

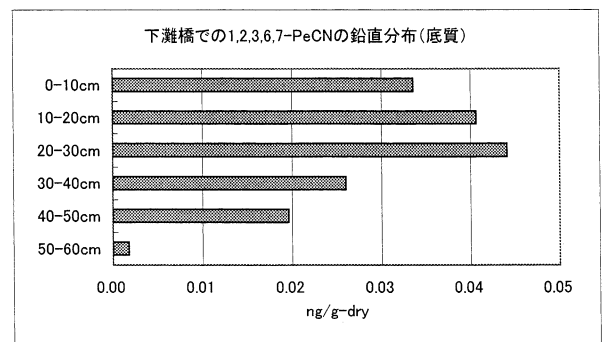


図4 底質測定結果

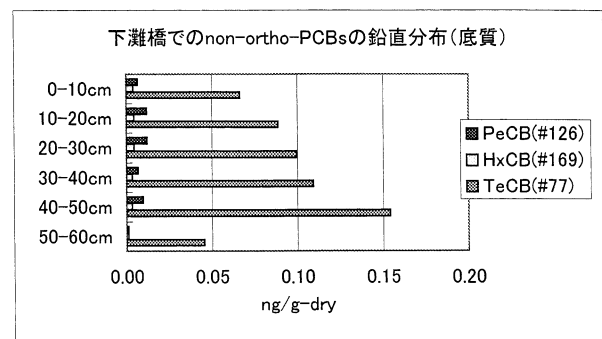


図5 底質測定結果

毒性の強いcoplanar PCBsのうちnon-ortho coplanar PCBsの鉛直分布を図5に示す。PCBs総量と同様に40～50cm層の濃度が高い傾向がみられた。

今回検出された底質中のPCBs濃度は、全国調査<sup>13)</sup>の海域と比較すると特別高い値ではないが、下灘橋の底質40・50cm層には120ng/g-dryを越える濃度のPCBsが検出され、何らかの発生源が関与していたことが疑われるため今後は、異性体パターンの詳細な解析を行い、発生源の推定を行う必要がある。

#### 4 まとめ

PCBsとPCNsの同時分析法を用いて環境試料の測定を行い、次の結果を得た。

- 1) 添加回収試験を行ったところ、水質・底質試料ともに良好な回収率が得られ、この同時分析法が環境試料に十分適応できることがわかった。
- 2) 環境試料を測定したところ、水質からはPCBsが一部の試料から検出されたが、PCNsは検出されなかった。底質中のPCBsとPCNsは、市街地の下流域の汚染が比較的高く、異性体パターン解析による発生源の推定を行う必要があった。また、下灘橋の鉛直濃度分布から、過去の汚染濃度が高い傾向がみられた。

なお、本研究は環境省委託の平成12年度化学物質分析法開発調査（環境安全課）及び岡山県が実施した平成13年度環境ホルモン等実態調査の一環として実施した。

#### 文 献

- 1) 今川隆：廃棄物焼却におけるポリ塩化ナフタレンの生成に関する研究，資源環境技術総合研究所研究報告，第29号，2000
- 2) 早川健一，谷治毅，高月紘，酒井伸一：異性体分布から見たポリ塩化ビフェニル（PCBs）の発生源に関する考察 - 主成分分析および重回帰分析を用いて - ，

環境化学，第12巻，第1号，2002

- 3) 中田晴彦，宮脇崇，境泰史：有明海の干潟底質におけるPCBs濃度および異性体組成とその発起源ならびに分布挙動の推定，環境化学，第12巻，第1号，2002
- 4) 日本薬学会：衛生試験法・注解，p467-477，2000
- 5) 日本規格協会：日本工業規格（JIS）K0098（ポリ塩化ビフェニル），1998
- 6) 日本規格協会：日本工業規格（JIS）K0102（工場排水試験方法），1998
- 7) 環境庁水質保全局：水質，底質及び生物の内分泌攪乱攪乱化学物質（環境ホルモン）の分析法，1999
- 8) 中野武，藤森一男，高石豊，奥野年秀：ポリクロロベンゼン，ポリクロロフェノール，ポリクロロナフタレンのGC/MS-SIM分析，兵庫県立公害研究所研究報告書，第24号，1992
- 9) 環境庁環境安全課：平成9年度化学物質分析法開発調査報告書（ポリ塩化ナフタレン；兵庫県公害研究所），1998
- 10) 高菅卓三，井上毅，大井悦雅：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法，環境化学，5，667-675，1995
- 11) 環境庁環境保健部環境安全課：平成11年度化学物質分析法開発調査報告書（その1）（フタル酸ブチルベンジル；東京都衛生研究所），2000
- 12) 吉岡敏行，西島倫子，剣持堅志：微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究 - GPC法を用いたポリ塩化ビフェニル（PCBs）及びポリ塩化ナフタレン（PCNs）の迅速分析 - ，岡山県環境保健センター年報，No.25，15-21，2000
- 13) 環境庁環境保健部環境安全課：平成10年度版化学物質と環境，1998