

環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究

- GC/MSを用いた低分子シリコン化合物の分析に関する基礎的検討 -

Determination of Low Molecular Weight Silicones in Sludge and
Environmental Samples by GC/MS

劔持 堅志，鷹野 洋，藤原 博一，吉岡 敏行*，浦山 豊弘，杉山 広和（水質第二科）

*岡山県生活環境部環境管理課

Katashi Kenmotsu, Hiroshi Takano, Hiroichi Fujiwara, Toshiyuki Yoshioka
Toyohiro Urayama and Hirokazu sigiyama

【調査研究】

環境中超微量有害化学物質の分析，検索技術の開発に関する研究

- GC/MSを用いた低分子シリコン化合物の分析に関する基礎的検討 -

Determination of Low Molecular Weight Silicones in Sludge and Environmental Samples by GC/MS

劔持 堅志，鷹野 洋，藤原 博一，吉岡 敏行*，浦山 豊弘，杉山 広和（水質第二科）

*岡山県生活環境部環境管理課

Katashi Kenmotsu, Hiroshi Takano, Hiroichi Fujiwara, Toshiyuki Yoshioka

Toyohiro Urayama and Hirokazu sigiyama

要 旨

下水汚泥に由来すると考えられる廃棄物を5%含水シリカゲルクロマトグラフィーにより分画し、GC/MS分析を行ったところ、1%アセトン／ヘキサンの分画に低分子シリコン化合物と推定される物質を検出した。本物質のマススペクトルを解析したところ、シリコンゴム等に由来する環状シリコン化合物とは異なり、鎖状シリコン化合物であると推定された。また、本物質は、ヘキサン抽出が可能で、ヘキサン／アセトニトリル分配においてヘキサン相に分配され、硫酸洗浄及びアルカリ分解操作で回収できない性質を有しており、河川水及び底質中にも存在した。本物質は、下水汚泥中から比較的高濃度に検出されることから、下水汚泥が廃棄物として投棄された場合に、下水汚泥に由来するか否かを判定するための指標化合物として有効であると考えられた。

[キーワード：シリコン，シロキサン，廃棄物，下水汚泥，GC/MS]

1 はじめに

最近、食品残渣、廃水処理汚泥、家畜排泄物等と考えられる廃棄物を堆肥原料と称して搬入・野積みするなどの廃棄物の不適正処理を行う事案が増加している。このような事案では、行政から搬入された廃棄物の組成、原料、性質、由来等を明らかにできる分析を実施してほしいとの要望が増加している。このため、筆者らは、廃棄物の溶出液及び溶媒抽出液について、酸塩基抽出、シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いた分画等を行った後、GC/MSを用いた未知物質検索を行い、廃棄物に特有な成分を検索してその由来を検討している。こうした事例の中で、廃棄物中から高濃度のシリコン化合物を検出した例があり、検出したシリコン化合物について分析法上の基礎的特性を把握し、その由来を検討したところ、シリコン化合物が下水汚泥中に比較的高濃度に存在し、環境試料（河川水及び底質）中にも存在することを見いだしたので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬

シリコン化合物標準品：信越化学工業（株）製 KF-96 (0.65cs~100cs)，KF-56，KF-994，KF-995

5%含水シリカゲル：和光純薬製シリカゲルを130℃で15時間活性化後、5%相当の水を添加した。

カートリッジカラム：Supelclean LC-Si またはFlorisil 6mL Glass Tube, 1g (SUPELCO社製)

その他試薬は、残留農薬分析用または特級試薬を用いた。

2.2 測定法

2.2.1 GC/MSの測定条件

使用機器：日本電子 Automass Sun

使用カラム：5% Phenyl Methylpolysiloxane (J&W社, DB-5MS)

膜厚：0.25 μ m 長さ、内径：30 m \times 0.25 mm

カラム昇温条件：50℃ (2分) - 20℃/分 - 120℃

- 7℃/分-310℃(10分)
 注入法 : スプリットレス法 注入口温度 :
 250℃ 注入力 : 1 μl
 流速 : 1.0mL/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 (240℃)
 イオン化条件 : イオン化電圧 : 70eV (EI)
 イオン化電流 : 300 μA
 イオン源温度 : 230℃
 測定法 : Scan法 (M/Z 33~520/0.4sec)

2.2 分析方法

試料20gを100mLの遠心分離管に採取し、アセトン
 50mLを加え、振とう後、超音波抽出を行った。遠心
 分離によりアセトン抽出液を採取後、残渣をアセトン
 50mLを用いて再度、振とう・超音波抽出・遠心分離
 操作を繰り返し、得られた抽出液は先の抽出液と合わ
 て、5%食塩水500mLに希釈し、ジクロロメタン100及
 び50mLで抽出した。抽出液にヘキササン30mLを添加後、
 脱水し、1mLまで減圧濃縮を行った。濃縮液にヘキサ
 サン10mLを添加後、1mLまで減圧濃縮を行い、更にこ
 の減圧濃縮操作を繰り返してジクロロメタン及びアセ
 トンをヘキササン溶液から留去した。試料液を5%含水
 シリカゲルカラムクロマトグラフィー (5g, 10mm φ)
 により分画 (1st : ヘキササン30mL, 2nd : 1%アセトン/

ヘキササン100mL, 3rd : 5%アセトン/ヘキササン50mL,
 4th : 20%アセトン/ヘキササン50mL, 5th : 5%エタノー
 ル/ベンゼン50mL) し、各分画を1mLまで濃縮して
 GC/MS測定を行った。

3 結果及び考察

3.1 廃棄物に含まれる未知物質の検索

分析対象の廃棄物は、黒褐色で堆肥と類似した外観
 を呈していた。廃棄物に含まれる成分を検索する目的
 で、廃棄物をアセトンで抽出し、5%含水シリカゲル
 クロマトグラフィーで分画したところ、第2分画 (1%
 アセトン/ヘキササン100mL) から等間隔にピークが出
 現する特徴的な物質群を検出した (図1)。この未知
 ピークの検索結果を図2に示すが、これらのピークの
 マススペクトルは、鎖状型の低分子シリコン化合物
 と推定された。検出した各ピークのマススペクトルは、
 保持時間が異なっているにもかかわらず極めて類似
 し、共通イオンとしてM/Z 73,147,221,295,369を有し
 ていたため、図1に示すようにM/Z 369を用いて鎖状
 シリコン化合物を選択的に検出することができた。
 一方、保持時間10分付近では環状シリコン化合物も
 検出したが (図3)、その濃度は鎖状シリコンに比
 較して低かった。

6-Fr2 1ul/5ml/2ml/10ml/5g 50-120-7-310

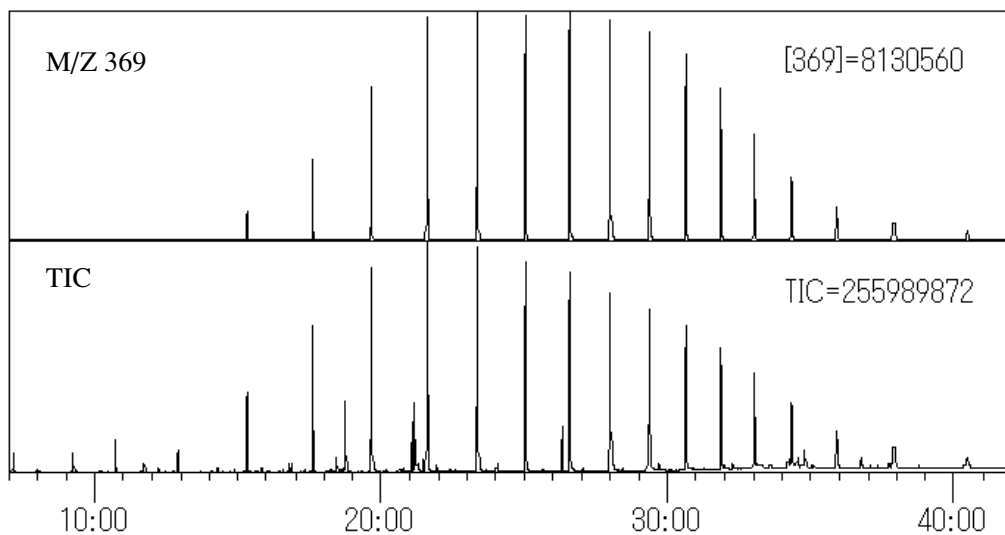


図1 廃棄物から検出された等間隔なピークを示す物質群
 (シリカゲルカラム第2分画)

C₁₆H₄₈O₆Si₇ Heptasiloxane, hexadecamethyl-

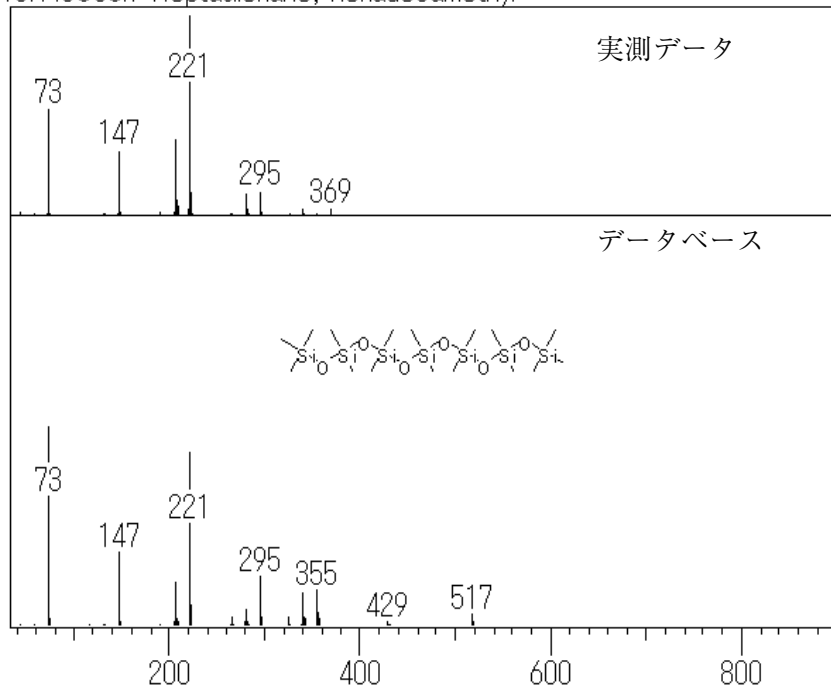


図2 廃棄物から高濃度に検出された鎖状シリコーンのマススペクトル
(保持時間12分57秒付近のピーク)

C₁₂H₃₆O₆Si₆ Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-

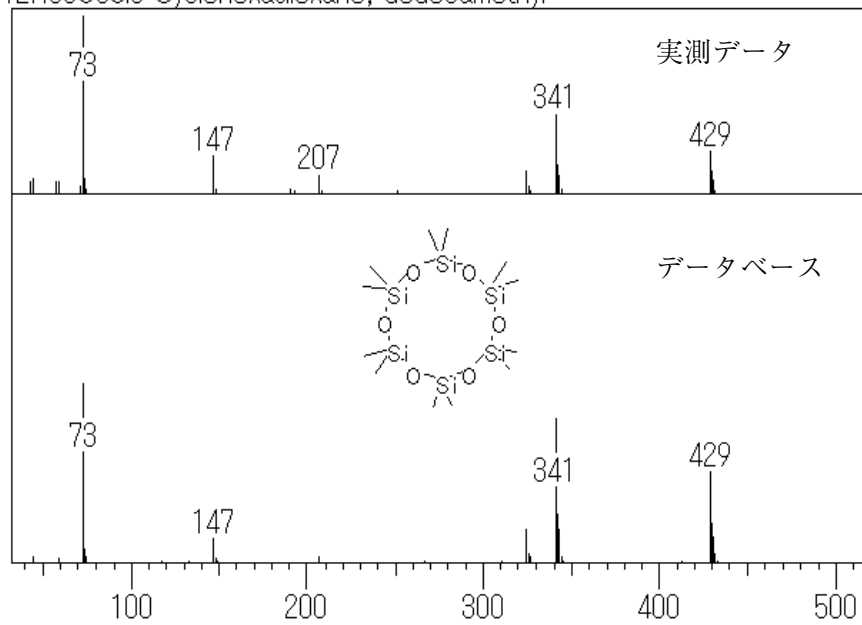


図3 廃棄物から微量検出された環状シリコーンのマススペクトル
(保持時間9分10秒付近の小さなピーク)

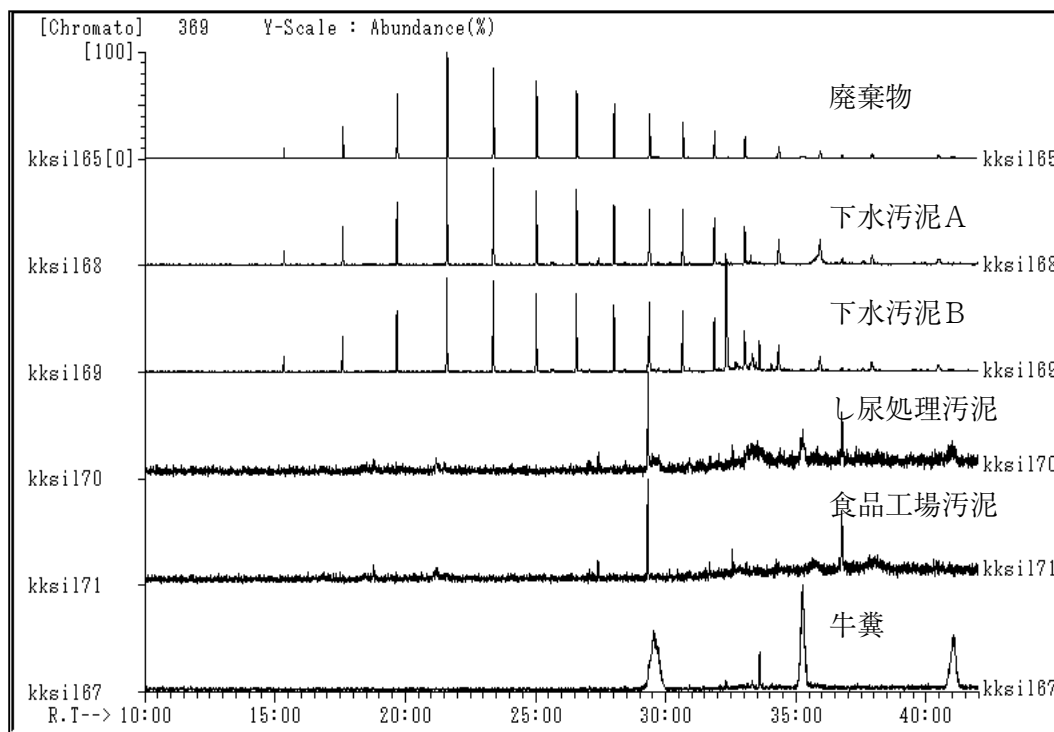


図4 各種廃水処理汚泥中のシリコン系化合物の検出結果 (M/Z 369)

3.2 汚泥に含まれるシリコン化合物の検索

廃棄物中から検出されるシリコン系化合物は、廃棄物として投棄された可能性のある各種廃水処理汚泥に由来することが考えられたため、各種廃水処理汚泥及び牛糞についてシリコン系化合物の検出を試み、その結果を図4に示した。検出は、シリコン系化合物を選択的に検出できるM/Z 369を用いて行ったが、2カ所の下水道汚泥からは、廃棄物と極めて類似したパターンのシリコン系化合物が検出された。一方、し尿処理汚泥、食品工場汚泥及び牛糞からはシリコン系化合物は全く検出されなかった。このように低分子シリコン化合物は、下水汚泥中から比較的高濃度に検出されるため、下水汚泥が廃棄物として投棄された場合に、下水汚泥に由来するか否かを判定するための指標化合物として有効であると考えられた。

3.3 シリコン系化合物の同定

検出されたシリコン化合物の同定を目的に、市販のシリコンオイル、ワックス、剥離剤、消泡剤等をヘキサン、アセトン、ベンゼン及びジクロロメタンの混合溶剤に溶解し、GC/MS測定を試みたが、全くピークを検出できなかった。一方、文献調査の結果、下

水処理場で稼働する下水汚泥消化ガス発電において、消化ガス中の微量成分であるシロキサン（有機ケイ素化合物）が、ガスエンジン燃焼室内および脱硝触媒において酸化されてSiO₂が生成し、ガスエンジン内部や点火プラグに付着したり、触媒表面を被覆したりする障害が生じることが報告¹⁾され、また、下水道に流入するシロキサンを含む有機ケイ素化合物の由来は、シャンプーやリンス、スキンケア化粧品などが主なものと考えられ、これらは汚泥に蓄積するとの報告²⁾、更に体内に埋め込まれたシリコン樹脂から溶出した低分子環状シリコン化合物をGC/MSで測定した報告³⁾があった。

これらの報告から、下水汚泥から検出されるシリコンは、市販のシリコン製品よりも分子量が小さい低分子シリコンと推定されたため、シリコンオイル製造メーカーから低分子シリコン製品の供与を受けて同定を試みた。工業用鎖状低分子シリコン製品と廃棄物のGC分離パターンの比較結果を図5に示したが、粘度の小さいKF-96L-2csはほとんどピークが存在しなかったが、それより粘度が大きいシリコン製品（KF-96L-5cs～KF-96-20cs）は下水汚泥と同一の保持時間にピークを有し、マススペクトルも一致し

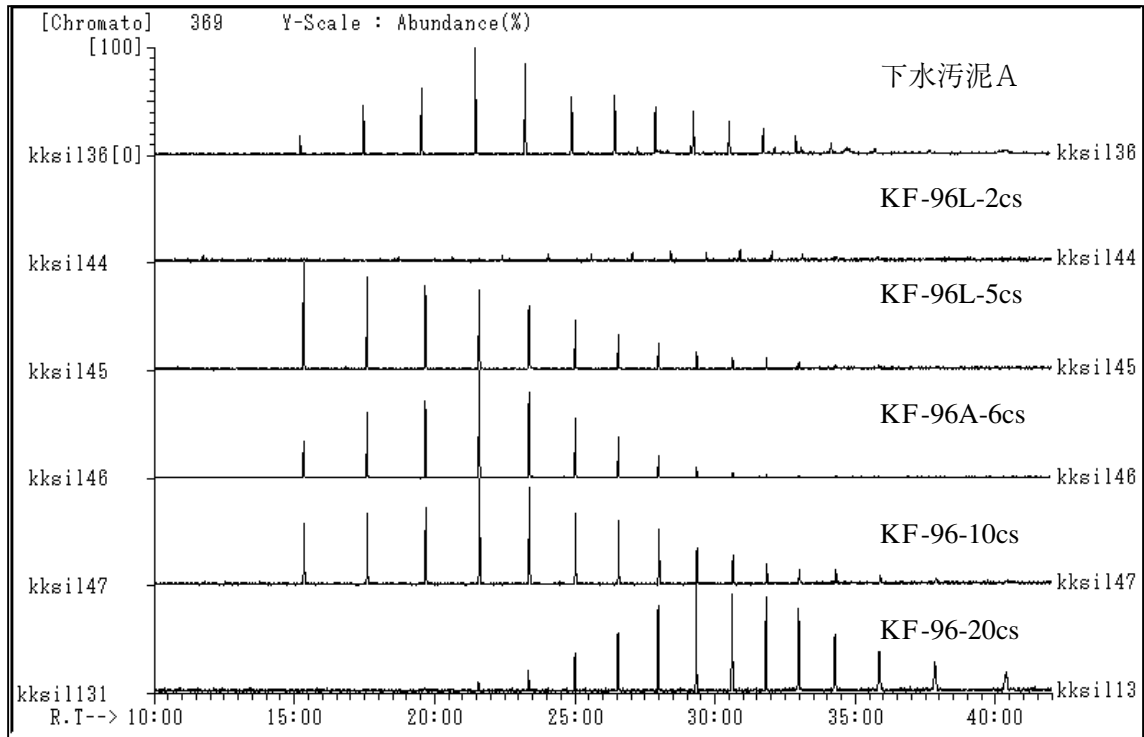


図5 工業用鎖状低分子シリコン製品と下水汚泥のGC分離パターンの比較 (M/Z 369)

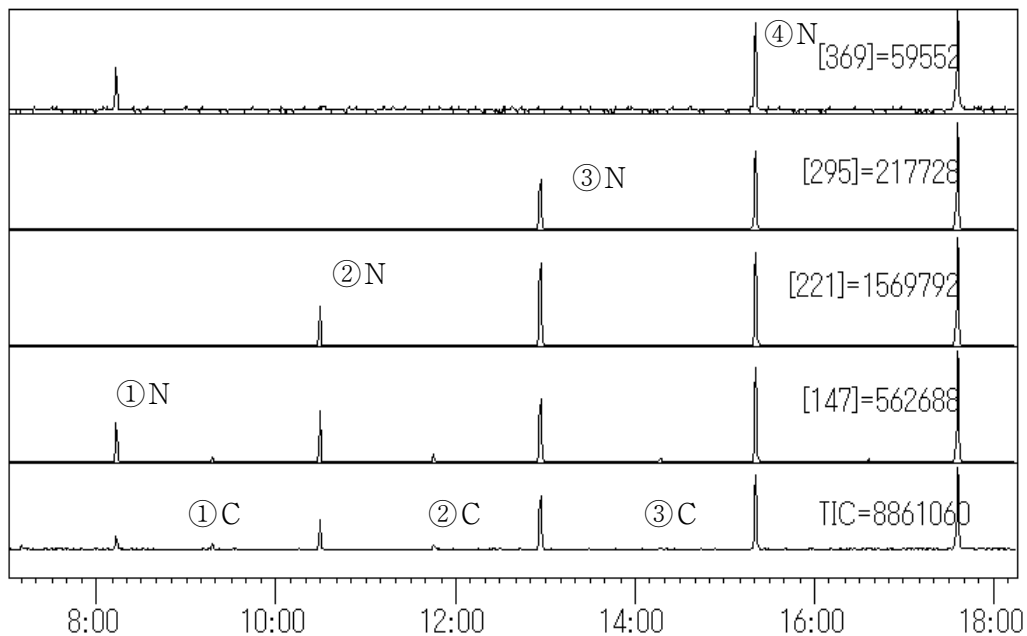


図6 工業用鎖状低分子シリコン製品 (KF-96-10cs) 低沸点領域の検索結果

- ①N : Dodecamethyl pentasiloxane ($C_{12}H_{36}O_4Si_5$, MW=384)
- ①C : Dodecamethyl cyclohexasiloxane ($C_{12}H_{36}O_6Si_6$, MW=444)
- ②N : Tetradecamethyl hexasiloxane ($C_{14}H_{42}O_5Si_6$, MW=458)
- ②C : Tetradecamethyl cycloheptasiloxane ($C_{14}H_{42}O_7Si_7$, MW=518)
- ③N : Hexadecamethyl heptasiloxane ($C_{16}H_{48}O_6Si_7$, MW=532)
- ③C : Hexadecamethyl cyclooctasiloxane ($C_{16}H_{48}O_8Si_8$, MW=592)
- ④N : Octadecamethyl octasiloxane ? ($C_{18}H_{54}O_7Si_8$, MW=606)

(注 : Nは鎖状シリコン、Cは環状シリコン)

ていた。工業用低分子シリコン製品は、複数のピークに分離されること、また、図6に示す工業製品(KF-96-10cs)の検索結果から、これらの工業製品は主成分がジメチルシロキサン(- $(\text{CH}_3)_2\text{Si-O}$ -)の鎖長が異なる鎖状型の異性体の混合物であり、不純物として存在する環状シリコンの含量は極めて小さいことが判明した。

3.4 分析前処理操作における低分子シリコン系化合物の挙動

下水汚泥から検出されるシリコン化合物のGC分離パターンの分布は、信越化学工業製KF-96-10csと類似していたことから、KF-96-10csを標準品として分析前処理操作における挙動を検討した。KF-96-10csは、表1に示すようにヘキサンで抽出可能であり、また、ヘキサン/アセトニトリル分配でヘキサン相に分配さ

れるなど、極めて疎水的な性質を示した。また、アルカリ分解や硫酸洗浄により分解することから、これらの操作を行うPCB、ポリ塩化ナフタレン(PCNs)等とは同時分析できないことが判明した。

各種クロマトグラフィーにおける溶離パターンを表2~4に示したが、KF-96-10csは、PCBや鉱物油よりやや極性が強く、PCNs、多環芳香族炭化水素類(PAHs)、残留性有機汚染物質(POPs)等と類似した溶離パターンを示した。なお、KF-96-10csの大部分ピークは、M/Z 369のモニターイオンで測定できたが、ピーク番号1~3のピーク(図6, ①N~③N)は、表のピーク番号に示したモニターイオンで測定する必要があり、極性も他のピークに比較して弱い傾向を示した。

廃棄物の分析に用いた分析法における回収率を表4

表1 各種抽出・分配操作等における低分子シリコン(KF-96-10cs)の回収率

ピーク番号	液々抽出			アルカリ分解	硫酸洗浄
	Hexane	CH ₂ Cl ₂	分配 Hex/CH ₃ CN		
1-281	89	67	90	0	0
2-281	97	89	94	0	0
3-221	99	96	98	0	0
4-369	99	97	101	0	0
5-369	101	96	106	0	0
6-369	104	98	104	0	0
7-369	101	100	104	0	0
8-369	102	98	105	0	0
9-369	110	110	104	0	0
10-369	108	108	101	0	0
11-369	98	98	96	0	0
12-369	97	110	100	0	0
13-369	98	99	101	0	0
14-369	90	92	102	0	0

(注1) ピーク番号の-で示した数字は、定量イオンを示す。

(注2) 液々抽出の水：溶媒比=10：1

(注3) 分配はヘキサン相への分配率を示す(Hex/CH₃CN=10：50)

表3 フロリジルカートリッジカラム(1g)における低分子シリコン(KF-96-10cs)の溶離パターン

ピーク番号	Hexane		10%Ether/Hexane	
	0-5mL	5-10mL	0-5mL	5-10mL
1-281	95	0	0	0
2-281	96	0	0	0
3-221	97	0	0	0
4-369	100	0	0	0
5-369	99	0	0	0
6-369	94	0	0	0
7-369	88	4	0	0
8-369	69	17	0	0
9-369	29	53	0	0
10-369	5	85	1	0
11-369	0	73	13	0
12-369	0	33	52	2
13-369	0	7	85	2
14-369	0	2	85	4

(注1) ピーク番号の-で示した数字は、定量イオンを示す。

表2 シリカゲルカートリッジカラム(1g)における低分子シリコン(KF-96-10cs)の溶離パターン

ピーク番号	Hexane		10%Ether/Hexane	
	0-5mL	5-10mL	0-5mL	5-10mL
1-281	94	0	0	0
2-281	93	0	0	0
3-221	90	4	0	0
4-369	41	53	0	0
5-369	2	94	0	0
6-369	0	98	1	0
7-369	0	64	26	0
8-369	0	2	99	0
9-369	0	0	103	0
10-369	0	0	102	0
11-369	0	0	99	0
12-369	0	0	104	0
13-369	0	0	97	4
14-369	0	0	108	2

(注1) ピーク番号の-で示した数字は、定量イオンを示す。

表4 5%含水シリカゲルクロマトグラフィー(5g)における低分子シリコン(KF-96-10cs)の溶離パターンと分析法における回収率

ピーク番号	1%Acetone/Hexane						分析法回収率(%)
	Hexane 30mL	0-20mL	20-40mL	40-60mL	60-80mL	80-100mL	
1-281	87	9	0	0	0	0	28
2-281	5	90	1	0	0	0	82
3-221	0	55	37	0	0	0	88
4-369	0	0	53	40	2	0	97
5-369	0	0	0	12	82	1	91
6-369	0	0	0	1	93	0	93
7-369	0	0	0	0	92	1	90
8-369	0	0	0	0	92	0	91
9-369	0	0	0	1	93	0	90
10-369	0	0	0	0	95	1	88
11-369	0	0	0	1	89	1	85
12-369	0	0	0	0	88	3	79
13-369	0	0	0	2	90	2	79
14-369	0	0	0	1	88	2	77

(注1) ピーク番号の-で示した数字は、定量イオンを示す。

(注2) 分析法の回収率は、試料を用いないで回収実験を行った。

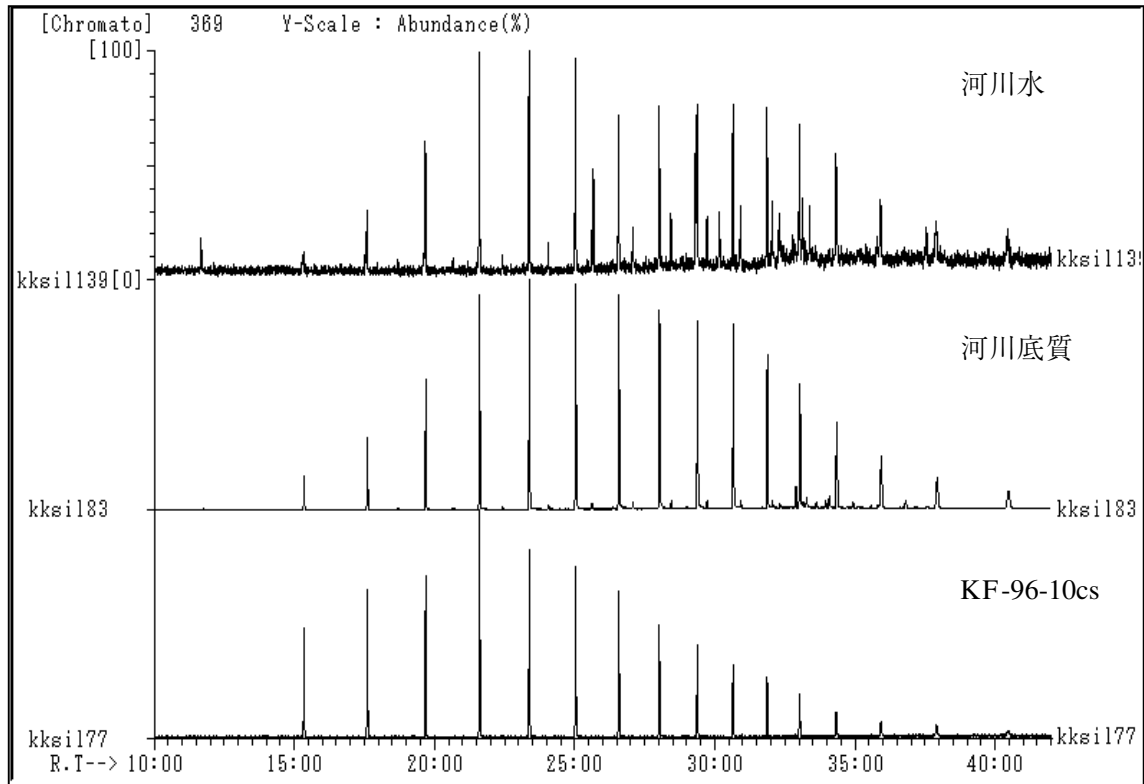


図7 環境試料から検出される鎖状低分子シリコーン (M/Z 369)

に示したが、第1分画に溶出するピーク1以外は良好な回収率を示した。

3.5 環境試料中における低分子シリコーン系化合物の検索

シリコーン系化合物は、安全性が高く、化学的に極めて安定であることから、シリコーンオイル、ワックス、剥離剤、消泡剤、樹脂、シャンプー、リンス、スキンケア化粧品等の多様な分野で使用⁴⁾されており、環境中からも検出される可能性がある。河川水及び河川底質の分析例を図7に示したが、低分子シリコーン化合物は底質中に比較的高濃度に存在し、また、河川水中からも微量ながら検出した。このように低分子シリコーン化合物は広範に検出されるが、この原因は、様々な用途に使用されているシリコーン製品から低分子シリコーンが溶出し、環境中に放出されているためと考えられる。

4 まとめ

廃棄物中から検出された低分子シリコーン化合物と考えられるピークについて、同定を試みるとともに、分析前処理法における挙動を検討し、次に示す結果を

得た。

- 1) 廃棄物から検出した未知ピークについて検索を行ったところ、鎖状型の低分子シリコーン化合物を同定した。
- 2) 工業製品 (KF-96-10cs) を標準品として分析前処理操作における挙動を検討した結果、低分子シリコーン化合物はヘキサンで抽出可能であり、ヘキサン/アセトニトリル分配ではヘキサン相に分配され、アルカリ分解や硫酸洗浄により分解する性質が認められた。
- 3) 各種クロマトグラフィーにおける挙動は、PCBよりも極性が強く、PCNs, PAHs, POPs等と類似した溶離パターンを示した。
- 4) 低分子鎖状シリコーン化合物は、下水汚泥及び河川底質に比較的高濃度に存在し、河川水中からも微量ながら検出した。このように低分子シリコーン化合物は、下水汚泥中から比較的高濃度に検出されるため、下水汚泥が廃棄物として投棄された場合に、下水汚泥に由来するか否かを判定するための指標化合物として有効であると考えられた。

文 献

- 1) 小北浩司：下水処理における有機ケイ素化合物の挙動と除去に関する研究，京都大学 工学研究科 都市環境工学専攻 環境デザイン工学講座修士論文，2004
- 2) 山田昭捷，竹尾義久，柴田康平：シロキサンに着目した脱硝・脱臭触媒の劣化，下水道協会誌，32(389)，79-84，1995
- 3) Flassbeck, D., Pfeleiderer, B., Grumping, R., Hirner, A.V. : Determination of low molecular weight silicones in plasma and blood of women after exposure to silicone breast implants by GC/MS, Analytical Chemistry, 73(3), 606-611, 2001
- 4) 13398の化学商品，化学工業日報社，p.890-896，東京，1998