

PCBの異性体分析とその応用

新日本気象海洋株式会社 環境創造研究所 ○松村徹・増崎優子・坪田博行
国立環境研究所 伊藤裕康・森田昌敏

Determination for All Compounds of Chlorinated Biphenyls using HRGC/HRMS

Tohru MATSUMURA⁽¹⁾, Yuko MASUZAKI⁽¹⁾, Hiroyuki TSUBOTA⁽¹⁾, Masatoshi MORITA⁽²⁾, Yasuhiro ITO⁽²⁾

(1) Institute of General Science for Environment, Shin-Nippon Meteorological and Oceanographical Consultant Co. Ltd.

(2) National Institute for Environmental Studies

1. はじめに

塩化ビフェニル(以下 CB)は 10 個までの塩素が置換可能な有機化合物で、塩素の配位する『位置』と『数』により 209 種の化合物が存在する(Fig.1)。CB 各化合物の物性は化合物毎に異なるので、個々の化合物によって環境中における『各種媒体』への『再分配』のされ方も異なるはずである。また、脱塩素反応により、環境中で別の CB 化合物へと変化することも考えられる。したがって『地球環境中での CB の挙動と運命』を知るためには、可能な限り多く種類の CB 化合物に関して、個別に分離定量可能であることが望ましい。現在までに、CB 全化合物の標準品と高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計(HRGC/HRMS)を用いて、(A) CB 各化合物の分離に適した液相のカラムを調べ、(B)そのカラムを用いて全 209 種の化合物の溶出順位を決定し、(C)その際の各化合物のレスポンスファクターを求め、(D)起源のひとつであるナフthalen 中の CB 化合物組成を明らかにし、(E)種々の環境媒体に本法を適用し、CB 化合物濃度・組成を求め、また、(F) CB の光による脱塩素反応を調べた。ここでは得られた結果について概略を紹介する。

2. 方法

標準物質に関しては CB 全 209 種の化合物及びビフェニル(AccuStandard, USA 及び Dr. Ehrenstorfer, ドイツ)及び ¹³C-CB 化合物 27 種(Wellington Lab., カナダ)を用いている。GC 分離カラムは各化合物(特に non-ortho, mono-ortho CBs)に関して他の CBs と分離が良好であること、octa ~ deca CB(s) に関して十分な感度が得られること、測定時の再現性が良いこと、カラム液相由来のバックグラウンドが低いこと、液相の熱安定性が良いことから polysiloxane-carborane 系のものが適していると考え、これを用いている(HT8, SGE)。質量分離にはトリケタ型(EBE 形式)の HRMS(AutoSpec, Micromass)を用いている。

3. 結果

3.1. 溶出順位

HT8(SGE)による詳細な溶出順位は既報¹⁾に示した。紙面の関係上、本報では省略する。Carborane 系の液相が co-planer 構造の CB 化合物の分離に有効であった。

3.2. レスポンスファクター

全ての標準品を準備・調整するにはコストと労力を要する。そこで、GC カラム(HT8)を用いた場合の各 CB 化合物のレスポンスファクターを求め利用できるようにした。カラム製造ロットによる差も考慮し、5 本の異なった製造ロットのカラムを用いて全化合物物のレスポンスファクターを算出した。例として Tetra CB 各化合物のレスポンスファクターを示す(Table 1)。

3.3. ナフthalen 中の CB 化合物組成

日本では環境中の CB の主な起源はナフthalen とアノナフthalen であると考えられる。ナフthalen 300, 400, 500 及び 600 中の CB 化合物濃度・組成を調べた。(Fig.2 にナフthalen 300, 400, 500 及び 600 の等量混合物の化合物組成を示す。)

3.4. 大気中の CB 化合物組成

本方法を用いて種々の環境媒体中の CB 化合物濃度・組成を調べた。一例として、大気に関する結果を示す(Fig.3)。卓越存在種はナフthalen(Fig.2)に一致するが、組成パターンは蒸気圧の影響を受けているものと思われる。また、ナフthalen 中には存在しない化合物種(起源が異なる、脱塩素反応による)も確認された。

3.4. 脱塩素反応

CB 各化合物に光を照射し、脱塩素速度を調べた。本実験の目的は CB 化合物全てに関して脱塩素速度を求めることにより、『degradation』のメカニズムを明らかにしようとするものである。Mono-CB に関する結果を Fig.4 に示す。Ortho 位に配位する塩素が他の位置の塩素より離脱しやすいことがわかる。複数の塩素が配位している CB 化合物に関しては、塩素配位位置のみではなく、配位の組合せも脱塩素速度に影響を与えることも実験的に分かってきた。

4. おわりに

本法を種々の環境媒体中の CB の濃度・組成の決定、あるいは実験に用いることは、環境中における CB の挙動と運命を明らかにして行く一手段となると考えている。

5. 文献

(1) Matsumura, T., Tsubota, H., Ikeda, Y., Chisaki, Y., Ito, H. and Morita, M. (1997) Retention order of all 209 Chlorobiphenyl compounds on capillary column SGE HT8. *Organohalogen Compounds*, 1997, **31**, 14-19.

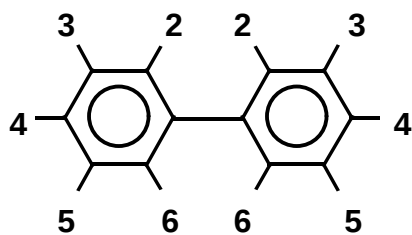


Fig.1.CB の基本骨格構造 .

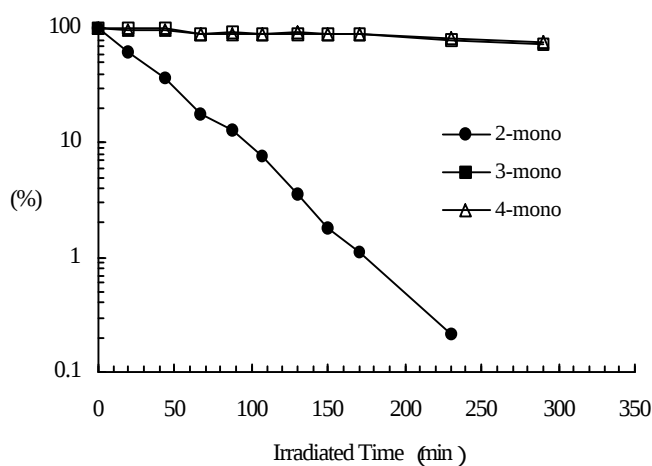


Fig.4. 光による Mono CB の脱塩素 .

Table 1. HT8 による Tetra CB のレシオンスファクター .

BZ#	54	50	53	51	45	46+52+69	73	43+49
Average	1.00	0.78	0.79	0.83	0.67	2.44	0.87	1.50
SD	-	0.02	0.02	0.02	0.02	0.11	0.04	0.06
SD(%)	-	2.4	2.2	2.4	2.4	4.4	4.3	4.0
BZ#	75+65+47+48	62	44	59	42	72	64	71
Average	3.80	0.98	0.64	1.07	0.68	1.05	0.97	1.22
SD	0.18	0.04	0.04	0.08	0.03	0.08	0.06	0.10
SD(%)	4.8	4.4	7.0	7.7	5.1	8.0	6.4	8.4
BZ#	68+41	57+40	67	63+58	61+74	70	80+76	66
Average	1.66	1.42	0.99	1.87	2.02	1.14	1.96	0.91
SD	0.11	0.10	0.11	0.16	0.27	0.14	0.23	0.14
SD(%)	6.4	7.3	10.7	8.5	13.2	12.6	12.0	15.3
BZ#	55	60+56	79	78	81	77		
Average	0.91	1.91	0.90	0.82	0.81	0.81		
SD	0.13	0.22	0.14	0.14	0.16	0.17		
SD(%)	13.8	11.6	15.6	16.6	19.5	20.9		

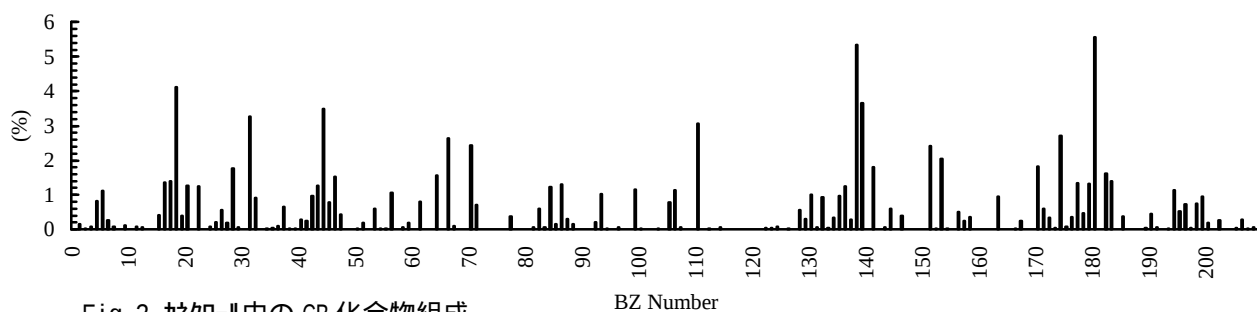


Fig.2. 気相中の CB 化合物組成 .

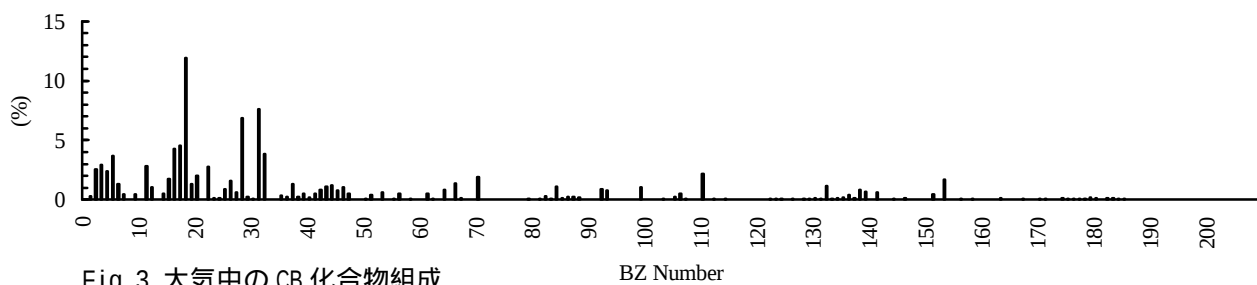


Fig.3. 大気中の CB 化合物組成 .