

# 水酸化 PCB の生成について

福沢志保, 森田健志, 島瀬正博, 國武明伸 (日鉄環境エンジニアリング株)  
先山孝則 (大阪市立環境科学研究所), 奥村為男 (元大阪府環境情報センター)

Production of Hydroxylated PCBs, by Shiho FUKUZAWA, Takeshi MORITA, Masahiro SHIMASE, Akinobu KUNITAKE (Nippon Steel Kankyo Engineering Co., Ltd.), Takanori SAKIYAMA (Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences), Tameo OKUMURA (Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefectural, Government, retirement)

## 1. はじめに

水酸化ポリ塩化ビフェニル (水酸化 PCB) は生体内における PCB の代謝物の一つで、一部の異性体は甲状腺ホルモンや女性ホルモン等の作用に影響を与えると指摘され<sup>1)</sup>、生体試料に関する測定事例が多数報告されている。環境試料では先山ら<sup>2)</sup>が水環境や底質中に水酸化 PCB が存在することを示した。この調査結果は、環境中においても物理化学反応や生物の代謝反応によって PCB が水酸化 PCB に変化する可能性を示唆している。

我々も土壤中の水酸化 PCB の存在実態について調査し、汚染土壌と環境土壌との区別なく水酸化 PCB 濃度と PCB 濃度に相関が見られることを報告した<sup>3)</sup>。野見山ら<sup>4)</sup>は軌道計算により前駆 PCB から生成される水酸化 PCB を予測しているが、実際に主要 PCB から生成される水酸化 PCB を調査した例はまだない。そこで本報告では、PCB から水酸化 PCB への生成機構を確認するため、PCB の単体を土壌及びシリカゲルに添加し、紫外線照射および遮光条件で生成する水酸化 PCB の同定を行い、いくつかの知見を得たので以下に報告する。

## 2. 試験方法

水酸化 PCB の生成確認試験の出発物質として #3, #12, #26, #31, #52, #101, #118, #153, #180, #209 (Accu Standard 社製) の 10 種類の PCB 異性体を用いた。PCB 標準品 10 $\mu$ g を各媒体に添加して、図-1 に示す条件にて水酸化 PCB の生成確認試験を実施した。

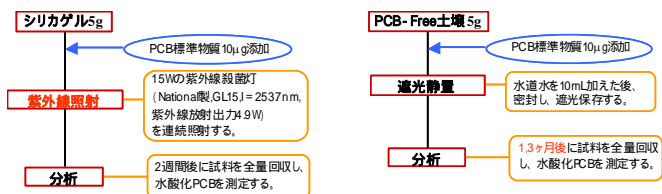


図-1 試験条件

各媒体に <sup>13</sup>C でラベル化した水酸化 PCB (2~7 塩化物) を加え、アセトニトリルで振とう抽出後、遠心分離、ヘキサン洗浄、ヘキサン抽出し、フロリジルカートリッジカラム (Sep-Pak Plus Florisil, Waters 社製) で精製した。硫酸ジメチルを用いて誘導体化し、アルカリ分解、ヘキサン抽出後、再度フロリジルカートリッジカラムにより精製し、測定試料とした。

測定には高分解能 GC/MS (JMS-700、日本電子社製) を用い、GC カラムには HT-8PCB (長さ: 60 m, 内径 0.25 mm、関東化学社製) を使用した。水酸化 PCB の同定・

定量には市販標準物質 (47 種) と合成標準物質 (80 種)<sup>5)</sup> を使用し、1~9 塩化の水酸化 PCB を測定した。標準物質群と近接する RT に検出されたピークのうち、同位体イオン強度比が一致したものを水酸化 PCB として同定した。

## 3. 結果と考察

### (1) 水酸化 PCB の同定

単一 PCB から生成された水酸化 PCB のクロマトグラムは紫外線照射条件、遮光条件共に、ピーク本数が 10 本前後と環境試料に比べ少なく、特定のピークだけが大きい等、特異的なものであった。

一例として、図-2 に #118 を 2 週間、紫外線に照射した条件で生成した水酸化 PCB のクロマトグラムを示した。

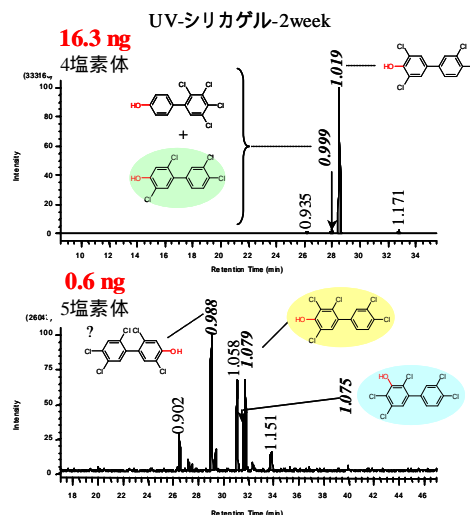


図-2 #118 の紫外線照射で生成した水酸化 PCB のクロマトグラム

同定した異性体を前駆 PCB の脱塩素体、OH 付加体、Cl 置換体と分類した際に、前駆 PCB に由来しない異性体が同定されるものもあった。これは標準物質を保有しない他の成分である可能性が考えられる。

図-3 に #101, #118, #153 の遮光条件 3 ヶ月で生成された水酸化 PCB のクロマトグラム、図-4 に KC400, 500 で汚染された土壌中の水酸化 PCB 及び KCmix の遮光条件 3 ヶ月で生成した水酸化 PCB のクロマトグラムを示した。

#101, #153 からは 4'OH-CB101 と考えられる水酸化 PCB のピークが、#118 からはそれに近接する水酸化 PCB ピークが確認された。また、#101 からは 3'OH-CB101 と考えられる水酸化 PCB のピークも確認できた。これらのピークは環境試料中에서도検出される特徴的な水酸化 PCB ピークであった。

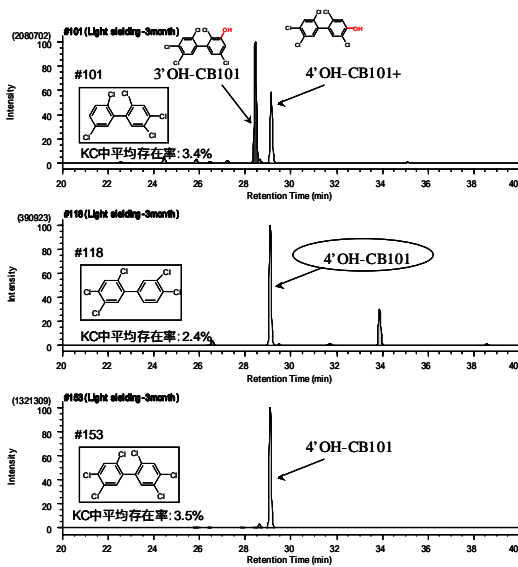


図-3 単一 PCB から生成される水酸化 PCB (5 塩素体) のクロマトグラム

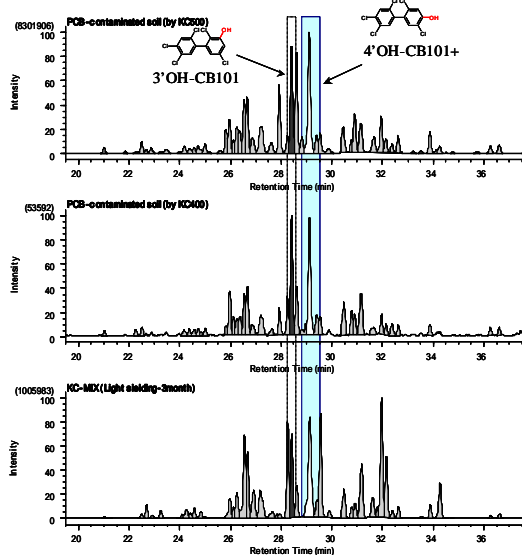
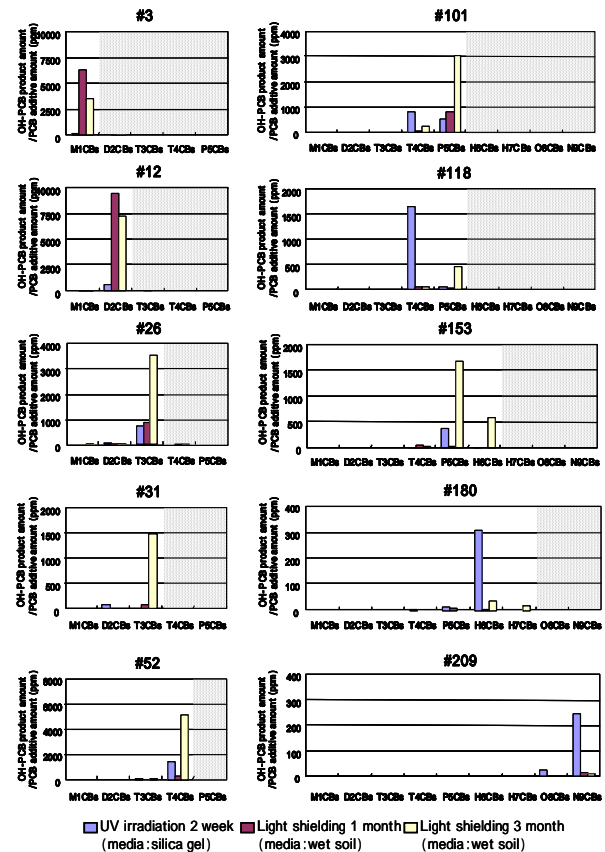


図-4 混合 PCBs から生成される水酸化 PCB (5 塩素体) のクロマトグラム

## (2) 水酸化 PCB の生成量

図-5 に紫外線照射条件及び遮光条件で単体 PCB から生成した水酸化 PCB の同族体濃度分布を示す。

遮光条件では前駆 PCB と同じ塩素数の水酸化 PCB ができる OH 付加、紫外線照射条件では前駆 PCB より 1 塩素少ない水酸化 PCB ができる脱塩素が起こりやすい傾向が見られた。1~10 塩素体の PCB について水酸化 PCB の生成確認試験を実施したが、今回選択した PCB 異性体においては低塩素体の方が生成した水酸化 PCB の量が多かった。しかし、同じ 5 塩素体であっても #101 の水酸化 PCB 生成量は #118 の水酸化 PCB 生成量の 5 倍以上 (遮光条件) であった。このように水酸化 PCB の生成のしやすさは、PCB の構造によって大きく異なることが示唆された。また、#3、#12 では、遮光 1 ヶ月に比べ 3 ヶ月の水酸化 PCB の生成量が少なく、反応がより進行することが予想される。



1塩素	2塩素	3塩素	4塩素	5塩素	6塩素	7塩素	10塩素		
#3	#12	#26	#31	#52	#101	#118	#153	#180	#209

図-5 各条件で生成する水酸化 PCB の同族体分布

## 4. 結論

今回の結果から、環境中で光や微生物等の作用により PCB は特定の水酸化 PCB に変化することが示唆された。#101、#153 からは 4'-OH-CB101、#118 からは 4OH-CB107 と考えられる水酸化 PCB が同定された。われわれのこれまでの調査では土壤中の水酸化 PCB の濃度は PCB に対して 1/1000~1/10000 程度含まれる結果であった。水酸化 PCB は PCB よりも水への溶解性が高いため、環境中で生成された水酸化 PCB の水環境への汚染が懸念される。

標準物質がなく同定できていない水酸化 PCB ピークがまだ多くあり、かつ保持時間による同定の不確定性はあるが、前駆 PCB からの水酸化 PCB の生成機構に関して有用な情報が得られたと考えられる。

今後も引き続き水酸化 PCB の生成機構について調査していきたいと考えている。

### 【参考文献】

- 1) 森脇洋ら: 生活衛生, 50, 1, 3-11 (2006)
- 2) 先山孝則ら: 第 16 回環境化学討論会講演要旨集, 408-409 (2007)
- 3) 島瀬正博ら: 第 17 回環境化学討論会講演要旨集, 480-481 (2008)
- 4) 野見山桂ら: 第 17 回環境化学討論会講演要旨集, 474-475 (2008)
- 5) 奥村為男: 第 12 回環境化学討論会講演要旨集, 212-213 (2003)