

ペンタクロロフェノールのエチル誘導体化分析法における ヘキサクロロベンゼンの影響

○高橋厚¹, 稲葉康人¹, 中村好宏¹, 水谷太¹, 松井大宜¹, 豊田邦孝², 安部武史²,
木村辰徳², 松村徹¹,

(¹いであ(株)、²東北緑化環境保全(株))

【はじめに】

「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(以下、POPs 条約 という)」は、条約発効時からの附属書掲載の 12 物質に加え、2015 年の第 7 回締約国会議までにペンタクロロフェノール(以下、PCP という)とその塩及びエステル類を含む 13 物質が追加された(以降、2017 年の第 8 回会議で 3 物質追加)。PCP の公定法は、「底質調査方法」¹⁾や「化学物質分析法開発調査報告書」²⁾などがあり、トリメチルシリル化やエチル化などで誘導体化を行ってから、GC/MS で測定するのが一般的である。

本研究ではヘキサクロロベンゼンの一部がエチル化によって PCP の誘導体化体に変化することを確認したので、その結果について報告する。

【目的】

現在 POPs 条約の附属書に記載された POPs 物質は 28 物質あり、これら物質の分析方法は、「化学物質環境実態調査結果報告書」等で報告されているものの、対象物質のみをターゲットとして実施されるため、従来の POPs 物質と同時に前処理及び測定を行った検討事例は少ない。また、今回分析対象とした PCP は、極性が高く、揮発性が低いことから、GC で測定する場合には誘導体化するのが一般的であり、従来の POPs 物質と合わせて測定することは困難であるが、抽出やクリーンアップなど、一部工程だけでも合わせて前処理できればメリットは大きい。

そこで本研究では、PCP と、POPs 条約にある GC/MS 対象 POPs について、前処理の簡便化を目的として、一斉分析法を検討した。

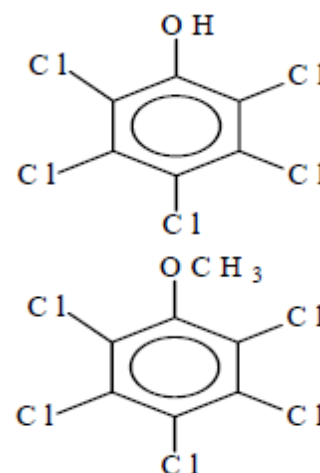


Fig.1 Molecular structure of the PCP (up) and PCA (down).

【検討内容と結果】

はじめに市販されている POPs の混合内標準物質 (CIL 社製: ES-5465-5X) に関して、PCP 及び PCA のブランクチェックを行った。標準物質はシリル化、エチル化 2 種類の誘導体化を行ってから測定を行った。

その結果、エチル化を行ったケースのみで 13C にラベル化された PCP の誘導体化物が確認された。そこで、混合内標準物質に含まれる 25 種類すべての POPs 物質を個別にエチル化して測定したところ、13-HCB の減少と共にラベル化された PCP の誘導体化物が確認され、その割合は誘導体化の条件によって変わるものの、最大 50%程度変化したケースが確認された (Fig. 2)。

さらに、この現象は native 体でも同様に確認され、また、PCP と構造に近いペンタクロロベンゼン

Influence of hexachlorobenzene on pentachlorophenol determination using ethyl derivatization

Atsushi Takahashi, Yasuto Inaba, Yoshihiro Nakamura, Futoshi Mizutani, Daiki Matsui, Kunitaka Toyota, Takeshi Abe, Tatsunori Kimura and Toru Matsumura:

IDEA Consultants, Inc., 1334-5 Riemon, Yaizu, Shizuoka 421-0212 JAPAN

Phone : +81-54-622-9552, Facsimile : +81-54-622-9522, E-mail: tatsushi@ideacon.co.jp

では起こらないことが分かった。

エチル誘導体化は、抽出液にジエチル硫酸と 1mol/L の水酸化カリウムを加えて良く攪拌した後、70°C の湯浴にかけて十分にケン化処理を行う事で、その後のクリーンアップを効果的なものにする事が出来る¹⁾。

これは、ダイオキシン類や PCB 分析で底質や生物などに実施するアルカリ分解と同様の操作であり、また、その際高塩素化物の回収率が低下することはよく知られている。

松永ら³⁾によると、PCB の還元されやすさは酸化還元電位で見ることができ、塩素の多い置換体で脱塩素が起こりやすい、としている。

つまり、今回の現象は、エチル誘導体化により HCB の一部がアルカリ分解によって脱塩素し、PCP の誘導体化物に変化したこと、また、構造が似通っているペンタクロロベンゼンは HCB よりも酸化還元電位が弱いいため、脱塩素反応が優先的に起こらなかったことが推察された。

【環境試料中の HCB 及び PCP の濃度】

平成 27 年度版 化学物質と環境⁴⁾によると、環境試料中の HCB 及び PCP の濃度範囲は表 1 のとおりであり、PCP の報告事例は非常に少なく、また、平成 17 年以降調査されていないため下限値が非常に高い。しかしながら、過年度の PCP の分析方法がエチル誘導体化法を採用していた場合、HCB の影響により、PCP の結果を過大評価している可能性が考えられる。

学会では、環境中の実試料を用いて様々な条件下で HCB と PCP の分析を行い、エチル誘導体化の影響の程度とその対応方法について詳細に発表する予定である。また、PCP の塩及びエステル類の一部であるペンタクロロアニソールも、エチル化により一部が PCP の誘導体化物に変化すると報告されている⁵⁾ため、その影響についても検証結果を発表する。

【参考文献】

1. 底質調査方法 (平成 24 年 8 月 水・大気環境局)
2. 化学物質分析法開発調査報告書 (平成 23 年、平成 24 年)
3. 松永ら (環境化学 Vol. 12, No. 1, pp33-43, 2002)
4. 平成 27 年度版 化学物質と環境 (平成 28 年 3 月 環境省 環境保健部 環境安全課)
5. 平成 28 年度版 化学物質と環境 (平成 29 年 3 月 環境省 環境保健部 環境安全課)

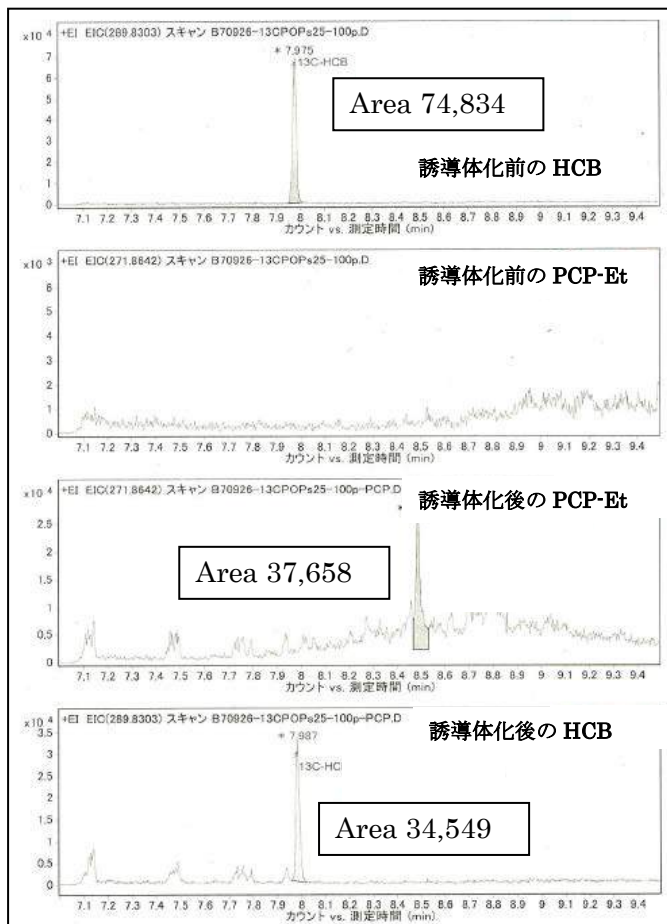


Fig.2 Chromatogram of the POPs standards using ethyl derivatization.

Table 1 The analysis of the past fiscal year of HCB and PCP.

HCB	unit	average	max	min
Water	pg/L	15	140	4.2
Sediment	pg/g-dry	100	17000	4
Biota	pg/g-wet	150	1700	14
Air	pg/m3	120	170	74
PCP	unit	average	max	min
Water	pg/L	<10000	-	-
Sediment	pg/g-dry	-	11000	14000