

底質中微量化学物質の分析法*

花田 喜文**

キーワード ①GC/MS ②analytical method ③sediment ④chemicals

Summary

Analytical methods for trace amounts of chemicals in sediment samples by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) were reviewed. Various chemicals were classified in volatile organic compounds (VOC), semivolatile organic compounds and nonvolatile chemicals, and the pretreatment techniques of analysis in each category were described. Especially, the analytical techniques of semivolatile organic compounds were commented in detail because of their toxicity, persistent and biological accumulation. The analytical procedures for the chemicals consist of three steps: (1) extraction; (2) clean-up; and (3) detection. The useful techniques in each step were illustrated with the examples of the analysis of actual chemicals, such as PCB, dioxins, chlorobenzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). In addition, purge-and-trap and derivatization methods were showed in the chapters of VOC and nonvolatile chemicals' respectively.

1. 緒言

現代人はさまざまな人工有機化学物質(以下「化学物質」という)を使用して社会生活を営んでいる。化学物質は、人類が自らの生活に役立てることを目的として開発したものであるが、なかにはその有益性の反面、人の健康や生態系に悪影響を及ぼす物質も数多く存在している。また、人類が合成・生産した物質以外にも燃焼などで非意図的に生成される化学物質もあり、社会的に大きな注目を集めているダイオキシンなどはその代表的なものである。

これら人間活動に由来する化学物質は、大気や陸水を経由し、最終的には河川、湖沼、海域の底質にたい積する。そのため、底質中の化学物質濃度は一般に大気や水中の濃度より高く、底質を調べることによって環境中に残留する化学物質をモニタリングすることができる。また、底質中の化

学物質濃度の垂直分布から、汚染の時系列変化を知ることができるなど、底質中の化学物質の実態を明らかにする意義は非常に大きい。

底質中に濃縮された状態で化学物質は存在するといえども、その濃度レベルは ng/g(ppb) もしくは pg/g(ppt) と超微量濃度域である。また、底質中には人為起源以外にも分析を妨害する多数の共存物質が存在している。このような底質中化学物質の分析は抽出、濃縮、分離、精製、検出、といったプロセスに従って行われ、とくに検出過程で使用する分析機器の選択性や感度が問題となる。検出に用いる分析機器は、感度と選択性を考慮すると利用可能なものは限定され、ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)が環境試料中に存在する化学物質の分析にもっとも広く使用されている。しかもこの装置を用いると、標準物質との比較による定性・定量だけではなく、公表されている豊

*Analytical Method for Trace Amounts of Chemicals in Sediment Samples

**Yoshifumi HANADA (北九州市環境科学研究所) Kitakyushu City Institute of Environmental Sciences

富な質量スペクトルデータを利用した環境中の未確認化学物質の検索調査も可能となる¹⁻⁵⁾。

底質中の化学物質を分析する場合、対象とする化学物質の物性によって、底質からの抽出や濃縮方法などが大幅に異なる。たとえば、化学物質分析で一般に使用されているロータリーエバポレーターによる濃縮操作は、揮発性の高い物質では濃縮損失が大きいことが知られており、高揮発性物質を分析する場合は他の濃縮方法を採用しなければならない。被検成分の物性、とくに化学物質の揮発性は分析法を決める上で重要な因子となるため、本章では化学物質を揮発性有機化合物、半揮発性有機化合物および不揮発性化学物質の3つの物質群に分類し、それぞれの分析方法について述べる。これらの物質群の厳密な定義は時として意見の分かれるところであるが、米国環境保護庁(EPA: Environmental Protection Agency)の分析方法では、25℃における飽和蒸気圧が 10^{-1} mmHg以上の物質を揮発性、 10^{-1} ~ 10^{-7} mmHgの範囲のものを半揮発性、それ以下のものを不揮発性化学物質として分類している。現在のところ、このカテゴリーが化学物質分析の一般的目安になっているため、この分類に従って議論を進める。

2. 揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds)

揮発性有機化合物(VOC)は、有機化学製品の合成原料や溶剤などその用途が多岐にわたっているため生産量も非常に多い。代表的なVOCであるクリーニング溶剤のトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンは各々7万t、石油系炭化水素のベンゼンに至っては220万tが日本国内で生産されている⁶⁾。

これらのVOCは排水や排ガスに含まれ気圏または水圏に放出された場合、その高い揮発性のため大部分が底質よりはむしろ大気へ移行するものと考えられている。しかしながら、底質中にまったく存在しないというわけではなく、環境庁の調査によると、塩化ビニルモノマーの原料である1,2-ジクロロエタン(生産量:190万t)などが、河口域や沿岸海域の底質から検出されている⁷⁾。

底質中VOCの分離・精製法としては、パージ・トラップ法⁸⁻¹¹⁾、溶媒抽出法¹²⁻¹⁵⁾、ヘッドス

ペース法^{9,15)}などがあり、いずれの方法も検出にGC/MSを使用することが可能である。なかでもパージ・トラップ法は、底質中のVOCを強制的に気相に移行させた後、被検成分の全量を一括して分析するため、他の方法に比べ高感度な分析が期待できる。米国EPAでも底質中VOCの分析法として、パージ・トラップ法とGC/MSを組み合わせた方法を推奨している⁸⁾(Table 1)。

2.1 パージ・トラップ法

パージ・トラップ法は、被検成分のパージ、吸着剤への捕集(トラップ)、ガスクロマトグラフ(GC)あるいはGC/MSへの導入、という3つの基本的な過程から構成され、一連の操作は自動化された専用の装置を用いて行う。パージ・トラップ装置の概略をFig. 1に示した。

Table 1 Example of determinable chemicals by purge-and-trap method¹⁶⁾

Compound	molecular formula
freone 11	CCl ₃ F
freone 12	CCl ₂ F ₂
freone 113	C ₃ Cl ₃ F ₃
tetrachloromethane	CCl ₄
tetrachloroethylene	C ₂ Cl ₄
trichloroethylene	C ₂ HCl ₃
chloroform	CHCl ₃
1,2-dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂
1,2-dichloropropane	C ₃ H ₆ Cl ₂
acrylonitrile	C ₃ H ₃ N
acetonitrile	C ₂ H ₃ N
isobutylnitrile	C ₅ H ₉ N
benzene	C ₆ H ₆
toluene	C ₇ H ₈
ethylbenzene	C ₈ H ₁₀
xylene (o-/m-/p-)	C ₈ H ₁₀
chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl
nitrobenzene	C ₆ H ₅ NO ₂
dichloromethane	CH ₂ Cl ₂
vinyl chloride	C ₂ H ₃ Cl
chloromethane	CH ₃ Cl
1,1,1-trichloroethane	C ₂ H ₃ Cl ₃
chlorodibromomethane	CHClBr ₂
dichlorobromomethane	CHCl ₂ Br
bromoform	CHBr ₃
1,1-dichloroethane	C ₂ H ₄ Cl ₂
1,2-dichloroethylene (trans-/cis-)	C ₂ H ₂ Cl ₂
Bromomethane	CH ₃ Br
Bromethane	C ₂ H ₅ Br

author: Yoshifumi HANDA

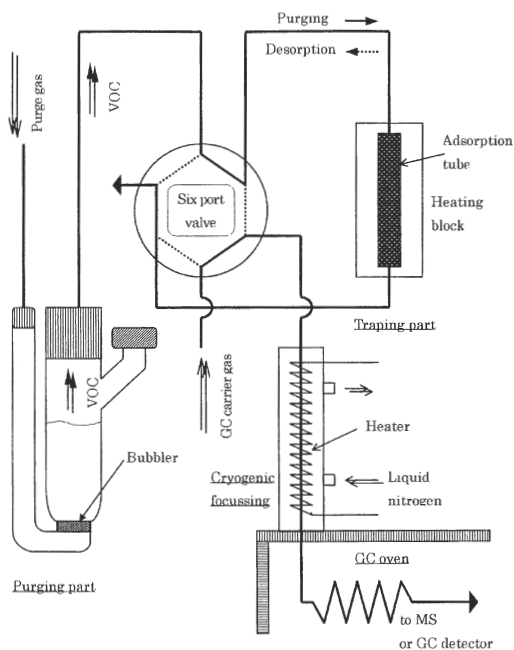


Fig. 1 Scheme of purge-and-trap system, author: Yoshifumi HANDA

底質をパージ・トラップ法で分析する際、底質の試料量は通常 1g 以下とし、これにブランク水を加え懸濁させた試料液にパージガスを通じ、試料から気相中に移行する VOC を吸着剤で捕集するか、または VOC を高濃度を含んでいる底質の場合は、試料中の VOC をメタノールで抽出し、その一部をブランク水で希釈した後、パージ・トラップ法で分析する方法を用いる。

パージガスにはヘリウムや窒素ガスなど不活性ガスが用いられ、VOC のトラップにはポラスポリマー (Tenax 等)、活性炭、シリカゲルなどを単独あるいは数種類積層してガラス管に充填した吸着捕集管が使用されている。この吸着捕集管を加熱し、被検成分を熱脱離させ、GC/MS へ導入する。

現在、GC の分離カラムにはキャピラリーカラムが一般に使用されており、キャピラリーカラムの高い分離能を有効に活用するためには、加熱脱

Table 2 Analytical procedure and relative factor of purge-and-trap method¹⁷⁾

procedure	factor
Preparation of samples	Stability and stock of samples Prevention of contamination
Purging from samples	Purge efficiency Number of target substances Sample volume Temperature and flow rate of purge gas
Adsorption of VOC	Efficiency of adsorption Selection of resin Volume of breakthrough
Thermal desorption	Efficiency of desorption Decomposition of target substances Temperature and flow rate of desorption Contamination from resin Dry up resin
Cryogenic focussing	Cryogenic medium Flow rate and temperature
Introduction to GC column	Efficiency of injection Heating speed Injection volume
Separation by GC column	Selection of column Amount of sample loading
MS analysis	Sensitivity and sample volume Monitor ion Interference substance

author: Yoshifumi HANDA, Table 2, scale of request: about 60%

着させた被検成分をカラムの先端部分に狭いバンド幅で再濃縮させる必要がある。これにはカラムの先端を液体窒素等によって -100°C 以下に冷却し、被検成分をコールドトラップする方法（クライオフォーカシング）が用いられている。GC/MSでの検出では、このクライオフォーカシングシステムが不可欠である。

ページ・トラップ法の操作手順と関連要因をTable 2に示した。

2.2 VOCの溶媒抽出法

底質や土壌の分析では、汚染された底質から環境への流出を監視する目的で定められた「溶出試験」といわれる分析方法がある¹⁵⁾。この方法は、底質や土壌から水に溶出する被検成分を分析する方法であり、底質中に存在する被検成分の成分含有量を分析する方法ではない。溶出試験におけるVOCの分析方法では、ページ・トラップ法と共に溶媒抽出法が採用されている。

VOCの分析に溶媒抽出法を用いた場合、抽出後にロータリーエバポレーターやクアルナ・ダニッシュ濃縮器などで抽出溶媒を蒸発させる濃縮操作を行うと、被検成分が抽出溶媒とともに留去されてしまうことがある。その場合、濃縮操作を行わずに抽出液をそのままGCあるいはGC/MSに注入しなければならず、被検成分の検出限界が十分でないことが考えられる。またGC分析による検出では、溶媒と被検成分をカラム内で分離させることが必要である。この2つの要因のため、溶媒抽出法はページ・トラップ法と比べ検出感度や対象物質の種類に制限が多い。

VOCの溶媒抽出法は、これらの欠点があるものの操作が容易で特殊な抽出・濃縮装置を必要としないため、溶出試験以外にも土壤中トリクロロエチレン類の成分含有量の分析に用いられている^{12,13)}。この方法は、エタノール10mlを入れたねじ口遠沈管に土壌試料5gを添加し、被検成分を試料からエタノールに抽出する。次に、ブランク水20mlとデカン10mlを加えて再度抽出し、デカン相に移行する被検成分をGC-ECDあるいはGC/MSで分析する方法である。浦野¹⁴⁾は、実際の汚染土壌では、VOCが土壌粒子の深部まで入り込んでいるため、エタノールで抽出する際、最初20分間、その24時間後に10分間、さらに24時間

後に10分間の計3回の振とう抽出を行うことが、土壌中の含有量を正確に分析するために必要であると指摘している。

3. 半揮発性有機化合物 (Semivolatile Organic Compounds)

半揮発性有機化合物には、環境中の常在成分といわれているPCB、DDT類、フタル酸エステル類、クロロベンゼン類、多環芳香族炭化水素(PAH)などが上げられる。ダイオキシン類もこの物質群に入り、環境の安全性を考える上で重要な意味を持つ化学物質が多い。また、半揮発性有機化合物の中には高い生物濃縮性を持つものが多く、食物連鎖により人間の体内に濃縮する可能性もあるため、環境中での存在や残留性を明らかにしておくことが必要である。さらに、半揮発性有機化合物は環境中に放出された後、底質へと移行する性質があるため、環境媒体の中でも底質に高濃度で存在していることが考えられる。

以上の点から半揮発性有機化合物は、底質中化学物質の中でもっとも重要な物質群であり、精密な調査が求められる。そのため、ここでは分析方法を、①抽出、②分離・精製、③検出、という3つのプロセスに分けて述べる。

3.1 抽出

3.1.1 有機溶媒による抽出法

有機溶媒による抽出法には、ソックスレー抽出法、機械的混合抽出法（振とう、ホモジナイズ、かくはん等）、超音波抽出法がある。その適用範囲は広く、化学物質の検索調査¹⁻⁵⁾、石油系炭化水素¹⁸⁻²⁰⁾、PAH²¹⁻²³⁾、ダイオキシン類^{24,25)}、PCB^{26,27)}などの抽出に用いられている。

ソックスレー抽出法は、ソックスレー抽出器を用いて底質と揮発性溶媒を連続的に接触させ、底質から有機成分を抽出する方法である。この方法は固体試料中の化学物質の抽出方法としてもっとも一般的のものであり、超臨界抽出法などの新しい抽出方法を検討する際、抽出率の基準に用いられる。抽出溶媒にはベンゼン、ジクロロメタンなど疎水性溶媒、メタノールなど親水性溶媒、あるいはエタノール/ベンゼン、アセトン/ヘキサンなど沸点の近い親水性と疎水性の混合溶媒が使用されている。とくにベンゼンはPAHを効率的に抽

Table 3 Results of recovery test of PAH with acetone²³⁾

Compound	recovery [%]	coefficient of variation [%]
Phenanthrene	87	3
Anthracene	90	4
Fluoranthene	92	3
Pyrene	91	3
Benzo[a]fluorene	92	3
Benzo[b]fluorene	92	2
Benz[a]anthracene	95	3
Chrysene	97	2
Benzo[b]fluoranthene	103	2
Benzo[e]pyrene	104	4
Benzo[a]pyrene	97	4
Perylene	96	5
Benzo[ghi]perylene	100	7

author: Yoshifumi HANDA, Table 3, scale of request: about 60%

出し、アセトンは含硫黄化合物を抽出しやすいことが知られている。しかし、ソックスレー抽出法は、抽出効率がよいものの抽出に長時間を要すること、また、熱に不安定な有機化合物には適さないなどの欠点がある。

機械的混合抽出法や超音波抽出法は、振とうや超音波振動などによって底質と有機溶媒の接触を促進させる抽出方法であり、ソックスレー抽出法に比べて短時間で底質中の化学物質を抽出することができる。アセトンを用いた振とう抽出法による底質からのPAHの回収率をTable 3に示した²³⁾。

この際の底質試料量は湿泥50g、PAHの添加量は各々50 μ g、抽出に用いたアセトンの量は200mlである。この結果から振とう抽出法が底質中の微量化学物質の分析に十分適用可能であることが分かる。また、超音波抽出法では、時としてソックスレー抽出法より良好な抽出率を得られることがある。Johnsenら²⁸⁾は、有機塩素系農薬の抽出に適した溶媒を選択するため、ベンゼン/メタノール、エタノール、ヘキサン/アセトン、石油エーテル、アセトンと溶媒を変えて超音波抽出し、回収率を比較した。その結果、アセトンでの回収率ももっとも優れ、ソックスレー抽出法より高い回収率が得られている。また、石油エーテルでは20%の回収率しか得られていない。これは底質と抽出

溶媒の接触を十分に行うことが良好な抽出率を得るための重要な因子であることを示している。

3.1.2 水蒸気蒸留法

水蒸気蒸留法は、底質に水を加えその中に水蒸気を導入し、化学物質を水蒸気とともに留出させる方法である。水に不溶で比較的蒸気圧の高い化学物質に適用できる。この方法は分析の妨害となる揮発性成分や有機溶媒で抽出される無機成分を被検成分と分離することができ、抽出と分離・精製の機能を合わせ持った抽出方法である。底質分析では石油系炭化水素²⁹⁾、PCB³⁰⁾などの分析に用いられているが、Veithら³⁰⁾によるPCBの回収実験では、50mg/kgと高濃度であるにもかかわらず78%と比較的低い回収率であった。底質中にはフミン酸等の高分子の不揮発性有機成分が多量に存在しており、底質の中でこれらに溶け込んでいるPCBを抽出する場合、水蒸気はエタノールなどの有機溶媒に比べ抽出能力が十分でないと考えられる。したがって、フミン質などが多い底質試料に水蒸気蒸留法を用いる場合、多量の水蒸気の通気が必要であるため、一定量の水蒸気を還流させて使用するDean-Starkなどの循環式水蒸気蒸留の方が適している (Fig. 2)。

3.1.3 超臨界抽出 (SFE : Supercritical Fluid Extraction)

CO₂やN₂Oなどは温度と圧力を臨界点付近にすると、超臨界状態と呼ばれる流体となる。超臨界抽出(SFE)は、この流体を抽出媒体として底質粒

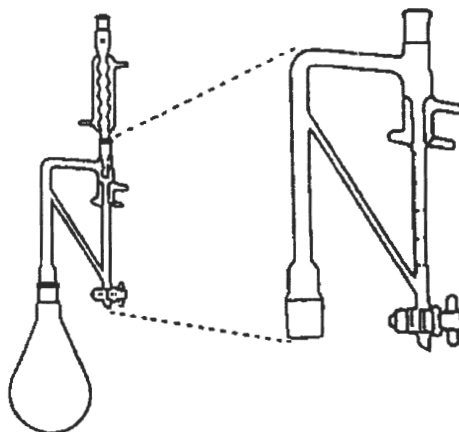


Fig. 2 Dean-Stark extractor, author: Yoshifumi HANDA

子と接触させ、被検成分を抽出する方法である。この方法は近年急速に底質分析に応用され始めた新しい抽出方法であり、石油系炭化水素³¹⁾、PAH³¹⁻³³⁾、PCB^{31,34-37)}、農薬^{31,37)}、アミン類³⁸⁾、クロロフェノール類³⁹⁾などへの適用が報告されている。**Fig. 3**にSFEの概略を示す。

底質試料を抽出容器に入れ、超臨界状態の流体を容器中の試料と接触させ、試料から被検成分を抽出した後、バイアル内に被検成分をトラップする。トラップには少量のメタノールやODS樹脂などを用いるため、抽出に使用する有機溶媒の量はソックスレー抽出法などに比べて格段に少なくて済む。

SFEに用いる流体にはCO₂、N₂O、SF₆、メタノール、水、フロン-22などがあり、分析目的に合わせて選択することができる。通常、CO₂がもっとも多く用いられているが、アミン類の抽出にはCO₂よりN₂Oの方が効果的に抽出できることなどが示されている³⁸⁾。

また、抽出効率を改善するために、モディファイアの添加が試みられている。CO₂に対するモディファイアとしてはメタノール、ジクロロメタン、アセトニトリル、水などがあり、ポンプを用いてモディファイアとCO₂を混合した状態で使用する方法と、モディファイアを底質に直接添加する方法がある。Leeら³⁵⁾が行った底質の

PCBとクロロベンゼン類を対象とした実験では、乾燥試料ではモディファイアの添加が抽出率を上げるために効果的であったが、湿泥の場合は効果が認められなかったことが報告されている。またソックスレー抽出法と比較すると、ジクロロベンゼンなど比較的揮発性の高い物質の回収率は、SFEの方がよい結果が得られている。これはソックスレー抽出法で生じやすい濃縮損失を、SFEでは回避することができるためである。

最近では、SFE装置とGCをオンラインで接続し、抽出から検出までの一連の過程を自動化した装置も開発されている⁴⁰⁾。化学物質分析へのSFEの実用化によって、煩雑な底質分析の前処理が簡素化、自動化され、底質の分析技術が飛躍的に進歩すると期待される。

3.2 分離・精製（クリーンアップ）

底質試料中には被検成分以外に大量の夾雑物が存在する。そのため、抽出液をそのままGC/MSで分析すると、被検成分の同定や定量に妨害が生じるだけではなく分離カラムの寿命を短くし、検出機器の劣化を引き起こすことになる。したがって、底質の抽出液から被検成分以外を除去する分離・精製（クリーンアップ）が必要となり、これには一般に液液分配やカラムクロマトグラフィーが用いられる。

また、化学物質の検索調査ではこれらの操作が、有機成分の分画を兼ねており、検出物質の物性に関する基礎情報を得る目的で用いられている。

3.2.1 カラムクロマトグラフィー

底質中化学物質分析のクリーンアップでは、一般に順相クロマトグラフィーが用いられる。強極性の吸着剤をカラムに充填し、上部に底質から抽出・濃縮した試料液を負荷したのち、極性の小さい溶離液を流すと、被検成分は極性の順に溶出されて分画することができる。吸着剤には、アルミナ、シリカゲルおよびフロリジルが一般に用いられている。これらの吸着剤を用いて実際に実験を行う場合、吸着剤の被検成分に対する吸着力に差があるため、あらかじめ溶出パターンを確認しておく必要がある。

このほか、高分子量の夾雑物を除去する目的でゲル浸透クロマトグラフィーが用いられている。GC/MSでは一般に分子量500以下の物質を対象に

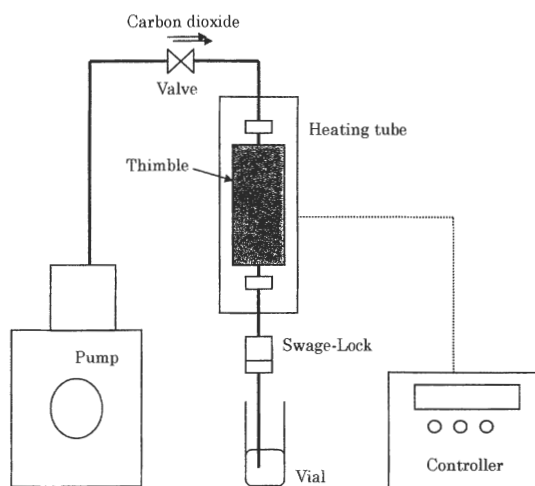


Fig. 3 Scheme of supercritical fluid extraction (SFE) system, author: Yoshifumi HANDA

しているため、高分子量の夾雑物を一括して排除できるクリーンアップ法として有効である。脂質を多量に含んだ試料中のジトロベンゼンやクロロベンゼン類の分析に応用例がみられる⁴¹⁾。

3.2.2 液液分配

液液分配によるクリーンアップとしては、アセトニトリル・ヘキサン分配が、試料から脂質を除去する目的で広く用いられている。この方法は、被検成分をアセトニトリル相に排除したい脂質をヘキサン相に分配して、脂質と被検成分を分離する方法である。ただし、被検成分がヘキサクロロベンゼンなどの微極性物質の場合は、その一部が脂質とともにヘキサン相に移行するので注意を要する。

その他の方法としては、酸・アルカリ分配がフェノールなどの酸性物質やアニリンなどの塩基性物質のクリーンアップに適用できる。たとえば、フェノール類試料をジクロロメタンなどの疎水性溶媒中に抽出した後、pH12~13に調整した蒸留水を加えてフェノール類を水相に逆抽出する。溶媒を除いた後水相をpH2以下とし、疎水性溶媒で再度抽出するとフェノール類を塩基性および中性物質と分離できる。塩基性物質の場合はpHを逆にして同様の操作を行えばよい。

3.3 検出

GC/MSは、GC部で被検成分と夾雑物を分離した後、MS部で各々の化学物質に固有の質量スペクトルを「ng」以下のレベルで測定できる。また、この装置は同位体希釈法や内標準法など定量精度の高い検出方法を、他の分析装置に比べて容易に適用することもできる。そのため、複雑なマトリックスと共存している微量化学物質を分析する上でもっとも適した分析装置として汎用されている。

この装置の使用法には、質量スペクトルを測定するスキャンモードと、被検成分の質量スペクトルから特定のイオン(m/z)だけを選択しモニターする選択イオン検出法(SIM法)の2種類がある。

SIM法は、スキャンモードに比べ百倍~数千倍程度の高い感度が得られる。ただし、SIM法は設定したm/zのみを検出するため、物質の同定に関する情報が少ない。一方、スキャンモードはSIM

法に比べて感度が劣るものの、クロマトグラム上に得られたピークについて質量スペクトルが測定できるため同定精度が高く、また質量スペクトルデータベースとの併用により、未確認物質の同定が可能という特徴を持っている。一般にこの2つの方法は、被検成分の定量はSIM法、検出物質の確認や検索調査はスキャンモード、というように使い分けられている。

GC/MSを用いた環境中化学物質の検索調査は、ここで述べた「抽出」「クリーンアップ」および「検出」のすべてを総括した分析技術によって初めて可能となるものである。現在まで、底質の検索によりクロロベンゼン類、ハロゲン化安息香酸、クロロフェノール類、ハロゲン化アニリン、PAH、アザアレーン、チオフェン類、有機金属など数百種にのぼる有機成分の存在が明かにされている^{1~5)}。

4. 不揮発性化学物質 (Nonvolatile Chemicals)

不揮発性化学物質は、常圧で気化させることが困難なため、そのままではGCまたはGC/MSによる検出はできない。そこで、検出装置に高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いることとなるが、HPLCはGCに比べ分離能が劣るため、多成分同時分析への応用は難しく、個々の被検成分を対象とした個別分析方法が多い^{42~46)}。

不揮発性化学物質の代表的なものとして、家庭用洗剤、工業用洗剤、農薬乳化剤の主成分である界面活性剤が知られている。界面活性剤には、陰イオン系、陽イオン系および非イオン系があり、陰イオン系界面活性剤が84万tと全体の70%の生産量⁴⁷⁾を占めている。なかでも直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)は年間30万tと、もっとも大量に生産されているため、ここでは底質中のLAS分析を中心に述べる。

4.1 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩(LAS)の分析

LASは炭素数C₁₀-C₁₄のアルキル基を持ち、各々のアルキル基に対してベンゼン環の付加位置が異なる異性体を持つ混合物である。したがって、クロマトグラム上には多数のピークが出現するため、通常これらのピークを合計し総量として定量する。

底質や汚泥からの LAS の抽出は、アルカリ性メタノールを還流し抽出する方法や、試料に水酸化ナトリウム溶液を添加後メタノールでソックスレー抽出を行う方法などがある。LAS は不揮発性であるため、ロータリーエバポレーターなどにより抽出溶媒を完全に留去でき、その後のクリーンアップや検出方法に適した溶媒に容易に転溶することができる。

LAS のクリーンアップとしては、Comellas ら⁴³⁾ の Sep-Pak(r) カートリッジ(C₁₈)を用いた方法が、操作が簡単で実用的である。この方法は、試料をメタノールを含んだ水に溶解させてカートリッジに負荷し、塩酸で洗浄した後、LAS をメタノールで溶出させる方法である。

LAS の検出では HPLC-UV を用いることもできるが、Nakae ら⁴²⁾ が提案した蛍光逆相 HPLC による方法が、アルキル基の炭素数まで定量が可能で、しかも、感度と選択性も優れている。

また、抽出した LAS を水に溶解した後、三級アミンとイオン対を形成させ、ジクロロメタンで抽出後、ジアゾメタンによるメチル化を行い、GC/MS で分析する方法⁴⁸⁾ も有用である。この方法によれば、質量スペクトルからアルキル基の炭素数や異性体も同定できるため、生分解しやすい LAS の環境中での動態を調べることも可能である。

4.2 誘導体化法による分析

LAS 分析の項で述べたメチル化などの誘導体化法は、不揮発性化学物質の揮発性を高めて GC/MS で検出が可能となるようにする前処理方法である。LAS 以外の不揮発性化学物質に誘導体化法を利用した例としては、メラミン樹脂の原料である 2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン(慣用名:メラミン)の分析がある。この物質は、水中から活性炭で抽出・濃縮後、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドでトリメチルシリル化(TMS 化)を行うと、GC/MS を用いた検出が可能である⁴⁹⁾。環境庁は、底質中のメラミンを超音波抽出後水に溶解したのちの操作に、この方法を採用して全国の底質調査を実施した⁵⁰⁾。

また、誘導体化法を検索調査に利用した例では、海域底質中の脂肪酸を TMS 化し、炭素数 C27 までの飽和脂肪酸を検出している^{4,5)}。

TMS 化以外の誘導体化法として、水酸基やア

ミノ基に対するアシル化などが上げられるが⁵¹⁾、底質中の不揮発性化学物質に適用できるものは少ない。したがって、今後の底質中微量化学物質分析の進展のためには、HPLC と質量分析計を組み合わせた LC/MS など新しい技術の底質分析への実用化が望まれる。

—引用文献—

- 1) R. Shinohara, M. Koga, A. Kido, S. Eto, T. Tabata, T. Hori and T. Akiyama: Presence and Behavior of Organic Pollutants in an Aqueous Environment Surrounded by an Industrial Area. *Environment International*, 4, 163-174, 1980
- 2) V. A. Vincent, B. L. Proctor and R. A. Hites: Organic Compounds Found near Dumpsites in Niagara Falls. *Environ. Sci. Technol.*, 15 (10), 1237-1244, 1981
- 3) H. Shiraishi, A. Otsuki, and K. Fuwa: Identification of Extractable Organic Chemicals in Sewage Effluent by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Biomed. Environ. Mass Spectro.*, 12 (2), 86-94, 1985
- 4) A. Terashi, Y. Hanada, A. Kido and S. Ishikawa: Organic Compounds Found in Dokay Bay; Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 50, 348-355, 1993
- 5) 花田喜文, 門上希和夫, 白石寛明, 今村清, 鈴木茂, 長谷川教子, 村山等: ガスクロマトグラフィー/質量分析法を用いた環境中の化学物質検索, *環境化学*, 5 (1), 47-64, 1995
- 6) 環境庁環境化学物質研究会: 環境化学物質要覧. p. 299, 丸善, 1988
- 7) 化学物質と環境 (平成元年版), p. 44, 環境庁保健調査室, 1984
- 8) U. S. Environmental Protection Agency: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 8240. National Technical Information Service, Washington, DC, 1986
- 9) T. C. Voice and B. Kolb: Static and Dynamic Headspace Analysis of Volatile Organic Compounds in Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 27 (4), 709-713, 1993
- 10) P. Kuran, R. Kubinec, I. Ostrovsky, L. Sojak: Purge-and-trap injection capillary gas chromatographic determination of volatile aromatic hydrocarbons in river sediment. *J. Chromatogr. A*, 665, 133-138, 1994
- 11) O. C. Amaral, L. Olivell, J. O. Grimalt, J. Albaiges: Combined solvent extraction-purge and trap method for the determination of volatile organic compounds in sediments. *J. Chromatogr. A*, 675, 177-187, 1994
- 12) 石田美土里, 宮本健一, 藤江幸一, 浦野紘平: 土壤中有機塩素化合物の測定方法, 第26回日本水環境学会講演集, 374-375, 1992
- 13) 福島直美, 宮本健一, 藤江幸一, 浦野紘平: 土壤中有機汚染物質の溶出試験方法と含有量試験方法, 第28回日本水環境学会講演集, 532-533, 1994
- 14) 浦野紘平: 土壌・地下水汚染の調査・測定方法, *水環境学会誌*, 17 (2), 81-85, 1994
- 15) 環境庁通達「土壌の汚染に係る環境基準の検液の作成方法及び測定方法について」, 平成6年3月3日付環水土第37号, 1994

- 16) 環境庁保健調査室：ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた最新環境微量物質分析マニュアル。p. 15, 公害対策技術同友会, 1992
- 17) Sample Introduction for Trace VOCs in Capillary Gas Chromatography. p. 6, ジーエルサイエンス, 1992
- 18) B. S. Middleditch, B. Basile and E. S. Chang: Environmental effects of offshore oil production. *J. Chromatogr.*, 142, 777-785, 1977
- 19) 信楽義夫, 石渡良志：環境試料中の直鎖飽和の脂肪酸・アルコール・炭化水素の分布と起源, *陸水学会誌*, 42, 72-81, 1981
- 20) 高田秀重, 石渡良志, Sun Ja Yun：東京湾堆積物中の炭化水素類。水質汚濁研究, 7 (3), 172-181, 1984
- 21) S. G. Wakeham：Azaarenes in Recent Lake Sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 13 (9), 1118-1123, 1979
- 22) J. D. Haddock, P. F. Landrum and J. P. Giesy: Extraction efficiency of anthracene from sediments. *Anal. Chem.*, 55 (7), 1197-1200, 1983
- 23) 花田喜文, 石川精一, 末田新太郎, 城戸浩三：北九州市周辺海域底質中のPAHの濃度分布と特徴。衛生化学, 36 (1), 8-14, 1990
- 24) J. M. Czuczwa and R. A. Hites: Environmental Fate of Combustion-Generated Polychlorinated Dioxins and Furans. *Environ. Sci. Technol.*, 18 (6), 444-450, 1984
- 25) R. M. Smith, P. W. Okeefe, K. M. Aldus, D. R. Hilker and J. E. Obrien：2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Sediment Samples from Love Canal Storm Sewers and Creeks. *Environ. Sci. Technol.*, 17 (1), 6-10, 1983
- 26) B. G. Oliver and M. N. Charlton：Chlorinated Organic Contaminants on Settling Particulate in the Niagara River Vicinity. *Environ. Sci. Technol.*, 18 (12), 903-908, 1984
- 27) S. Jensen, L. Renberg and L. Reutergardh: Residue Analysis of Sediment and Sewage Sludge for Organochlorines in the Presence of Elemental Sulfur. *Anal. Chem.*, 49 (2), 316-318, 1977
- 28) R. E. Johnsen and R. I. Sterr: Ultrarapid extraction of insecticides from soil using a new ultrasonic technique. *J. Agric. Food. Chem.*, 20 (1), 48-51, 1972
- 29) A. A. Belisle and M. L. Gay: Isolation of Hydrocarbon Residues from Sediment by Steam Distillation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 29, 539-543, 1982
- 30) G. D. Veith and L. M. Kiwus：An Exhaustive Steam-Distillation and Solvent-Extraction Unit for Pesticides and Industrial Chemicals. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 17, 631-636, 1977
- 31) G. Subramanian：Quality Assurance in Environmental Monitoring, *Instrumental Methods*, p. 25-54, VCH, Weinheim, 1995
- 32) S. B. Hawthorne: Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction. *Anal. Chem.*, 62 (11), 633A-642A, 1990
- 33) H. B. Lee and T. E. Peart：Supercritical carbon dioxide extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments. *J. Chromatogr.*, A, 653, 83-91, 1993
- 34) G. Reimer and A. Suarez: Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the analysis of native polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *J. Chromatogr.*, A, 699, 253-263, 1995
- 35) H. B. Lee and T. E. Peart: Optimization of supercritical carbon dioxide extraction for polychlorinated biphenyls and chlorinated benzenes from sediments. *J. Chromatogr.*, A, 663, 87-95, 1994
- 36) S. Bowaidt and B. Johansson: Analysis of PCBs in Sulfur-Containing Sediments by Off-Line Supercritical Fluid Extraction and HRGC-ECD. *Anal. Chem.*, 66 (5), 667-373, 1994
- 37) R. Tilio: Reduction/elimination of sulfur interference in organochlorine residue determination by supercritical fluid extraction. *J. Chromatogr.*, A, 662, 191-197, 1994
- 38) M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor and P. Zimmerman: Nitrous Oxide versus Carbon Dioxide for Supercritical Fluid Extraction and Chromatography of Amines. *Anal. Chem.*, 62, (11) 1177, 1990
- 39) H. B. Lee and T. E. Peart: In situ extraction and derivatization of pentachlorophenol and related compounds from soils using a supercritical fluid extraction system. *J. Chromatogr.*, A, 605, 109, 1992
- 40) M. D. Burford, S. B. Hawthorne and D. J. Miller: Analysis of volatile organics by supercritical fluid extraction coupled to gas chromatography. *J. Chromatogr.*, A, 685, 95-111, 1994
- 41) 花田喜文, 佐藤健司, 門上希和夫, 馬場謙三, 白石寛明：GC/MSを用いた水環境中のベンゼン誘導体の分析。第3回環境化学討論会講演要旨集, 516-517, 1994
- 42) A. Nakae, K. Tsuji and M. Yamanaka: Determination of Trace Amounts of Alkylbenzenesulfonates by High-Performance Liquid Chromatography with Fluorimetric Detection. *Anal. Chem.*, 52 (14), 2275-2277, 1980
- 43) L. Comellas, J. L. Portillo and M. T. Vaquero: Development of an analytical procedure to study linear alkylbenzenesulphonate (LAS) degradation in sewage sludge-amended soils. *J. Chromatogr.*, A, 657, 25-31, 1993
- 44) T. F. Jenkins and M. E. Walsh: Instability of tetra-*n*-butyl extraction. *J. Chromatogr.*, A, 662, 178-184, 1994
- 45) D. Barcelo and G. Durand: Determination of quaternary amine pesticides by thermospray mass spectrometry. *J. Chromatogr.*, A, 647, 271-277, 1993
- 46) A. Khoshab and R. Teasdale: Application of high-performance gel-permeation chromatography clean-up in the determination of hexaflumuron residues in soil. *J. Chromatogr.*, A, 660, 195-198, 1995
- 47) 吉村孝一：化学物質としての界面活性剤。水環境学会誌, 16 (5), 2-9, 1993
- 48) 寺師朗子, 花田喜文, 篠原亮太：ジアゾメタンによる直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩のメチル誘導体化／ガスクロマトグラフィー。分析化学, 38 (3), 143-145, 1989
- 49) 門上希和夫, 篠原亮太：活性炭抽出法を用いたガスクロマトグラフ質量分析法による環境水中の微量2, 4, 6-トリアミノ-1, 3, 5-トリアジンの定量。分析化学, 35 (10), 875-879, 1986
- 50) 化学物質と環境 (昭和62年版), p. 43, 環境庁保健調査室 (1987)
- 51) D. R. Knapp: Handbook of Analytical Derivatization Reactions. p. 10-11, John Wiley & Sons, New York, 1979