

# 塩素化法による環境中の ポリクロルナフタレン(PCN)の分析\*

見 玉 剛 則\*\*

## 1. 緒 言

塩素化ナフタレン（以下、PCN と略す）はナフタレンの水素を塩素によって置換したもので、PCB と同様に種々の塩化物を含む混合物であり、木材の防腐剤としての用途が主であり、その他としては、樹脂、ゴム等の軟化剤にも使用されている。この PCN は膿疱、強い色素沈着、角化症、脂腺閉塞等の特異な皮膚障害を生じ、とくに五塩化ナフタレンや六塩化ナフタレンはこの皮膚障害のほか、強い肝機能退化作用がある<sup>1) 2)</sup>。このように、PCN は PCB や農薬などと 同様に強い毒性を呈することから、環境中における PCN の分析方法について検討を行なったところ、五塩化アンチモンによって含有されている PCN を全塩素化し八塩素化ナフタレン（以下、OCN と略す）とすることにより共存する PCB との分別も可能となり、水質では 0.1ppb の底質および生体類では 10ppb 前後までの分析が可能となったので報告する。

## 2. 装置および試薬

### 2.1 装 置

定量には島津製 GC 5A型ガスクロマトグラフ（検出器 ECD Ni<sup>63</sup>）を使用し、同定には日本電子製 JMSO 7型質量分析計（GC/MS）を使用した。抽出液等の濃縮には東京理化製 N-1 型ロータリー エバポレーターを使用し、ガラス器具等は PCB 分析<sup>3)</sup>におけるものを準用した。アンプル中の試料液の濃縮には東京理化製ミニペーパーを使用した。ガラス 器具の使用上の注意は PCB 分析の場合にならった。

### 2.2 試 薬

1. 五塩化アンチモン PCB 分析用
2. PCN 和光純薬製（以下 PCN-W と略す）およびハローワックス
3. 標品  
その他は PCB 分析用を使用した。

## 3. PCN のガスクロマトグラおよび質量分析結果

表1のガスクロマトグラフ分析条件によった各種 PCN のガスクロマトグラムを 図1 に、またその質量分析結果を 図2, 3 および表2 に示す。このことから PCN の大半は四～六塩化物によって構成されていることが明らかとなった。

## 4. カラム処理

カラムクロマトグラフィーによる分離について検討した。充てん剤として、シリカゲル、アルミナ、フロリジルおよびセライトについての結果を表3 に示す。したがって、PCB と PCN をカラム処理によって分別することは不可能であることが明らかとなった。

## 5. 揮 発 性

一般に、ナフタレン系の化合物は揮発性があり、真空中において容易に気化する場合があるため分析操作中試料液の真空濃縮を行なう場合、この点とくに注意せねばならない。そこで、試料濃縮のさいの操作条件について検討した結果を表4 に示す。このことから、ロータリー

表1 Apparatus and operating conditions

Gas chromatograph	Shimazu GC5A
Detector	ECD(Ni)
Column	glass column 0.3cm $\phi$ 1.0m 2% Thermon-1000+0.5%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1.5m 1.5%OV17 Chromosorb W AW, 60/80mesh
Temperature	Injection 200 $^{\circ}$ C Column 200 Detector 230
Carrier Gas	N <sub>2</sub> ,40ml/min

\* Determination of Polychlorinated Naphthalenes by Chlorination in Environment.

\*\* Takanori Kodama (愛知県公害調査センター) Aichi Environmental Research Center.

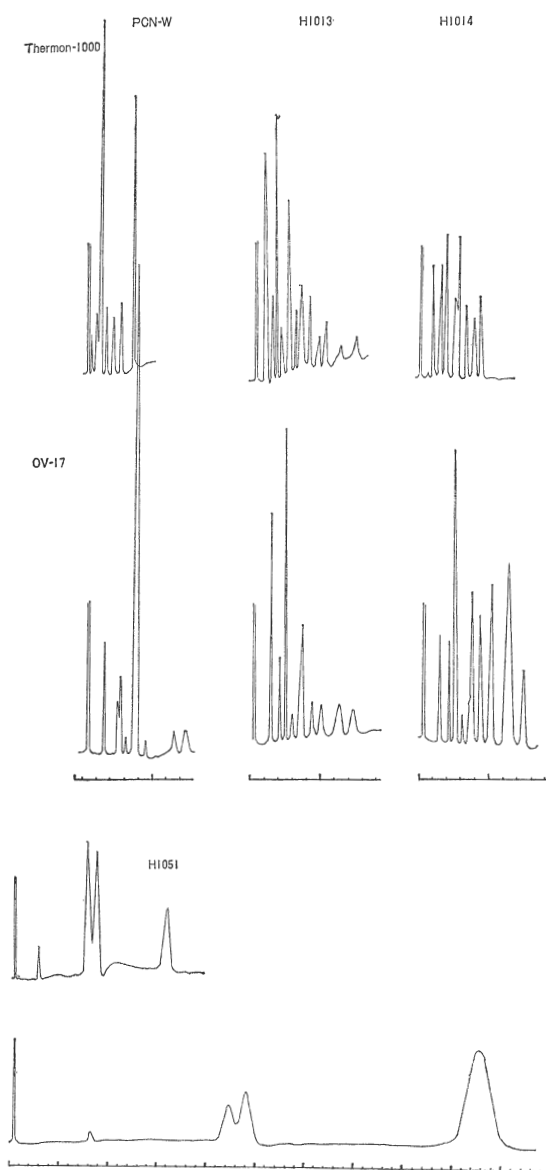


図1 Gas chromatogram of PCN

エバポレーターによる試料濃縮にあたっては、湯浴の温度を50°Cまでとし、溶媒が留去された後は直ちに操作を停止する必要がある。

## 6. 水蒸気蒸留

ナフタレン系化合物は前述のごとく、揮発性を示すことから、循環式水蒸気留装置による回収について検討した結果を表5に示す。PCNは約1時間の蒸留によってその大半が回収されるが、OCNの回収は良好ではなかった。

## 7. 前処理

水質、底質および生体類のすべてについて、試料からの抽出・精製（ケン化およびカラム処理）の操作はPCB分析法を準用すればよく、その概略は表4のとおりである。

## 8. 塩素化

前処理を経た試料液（C<sub>n</sub>ヘキサン溶液）をアンプル（内容量5ml前後）に移し、ミニベーパーによって溶媒を留去する。次いで、五塩化アンチモン2mlを加え、封管したのち、一夜放置する。アンプルを開封し、50mlのベンゼンにて内容物を100~200ml分液ロートに移し、塩酸（1:1）30mlで2回、次いで酒石酸（10%）30mlにて同様に洗浄する。最後に、蒸留水にて2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムにて脱水後、濃縮し一定容量とする。このさい、試料によっては副生物が生じることもあるため表3のシリカゲルおよびフロリジル混合カラムにて精製する。操作の概略を図5に、またPCBおよびナフタリンを同様に塩素化した場合のガスクロマトグラムを図6に示す。

## 9. 定量

前述のとおり、PCNはPCBと同様、多種類の塩化物から成る混合物である。このような混合物が、PCBと共存する場合に、ガスクロマトグラフにより判別することは不可能である<sup>4)</sup>。したがって、定量はPCNを塩素化して得たOCNを表1においてThermon1000を液相としたカラム充てん剤を使用した分析条件にて行なうことにした。これによれば、PCB分析において汎用されているSilicon OV.1やOV.17と比べ、カラム温度も低くしかも短時間で目的物であるOCNが分析可能となる。

## 10. 同定

ナフタレンおよびPCN-Wを使用して前述にしたがい、塩素化した試料についてGC/MSによる分析を行なった。質量分析計の分析条件は表6のとおりであり、分析の結果いずれからも標品と同様のマススペクトルを示したことから、OCNの生成が明らかとなった。

## 11. 考察

縮合多環芳香族化合物の塩素化は単環の場合と同等かより容易に行なわれ、低温での親電子的モノハロゲン置換では電子密度の高い位置が一定していることから単一の生成物が得られやすい<sup>5)</sup>。一方、OCNの生成につい

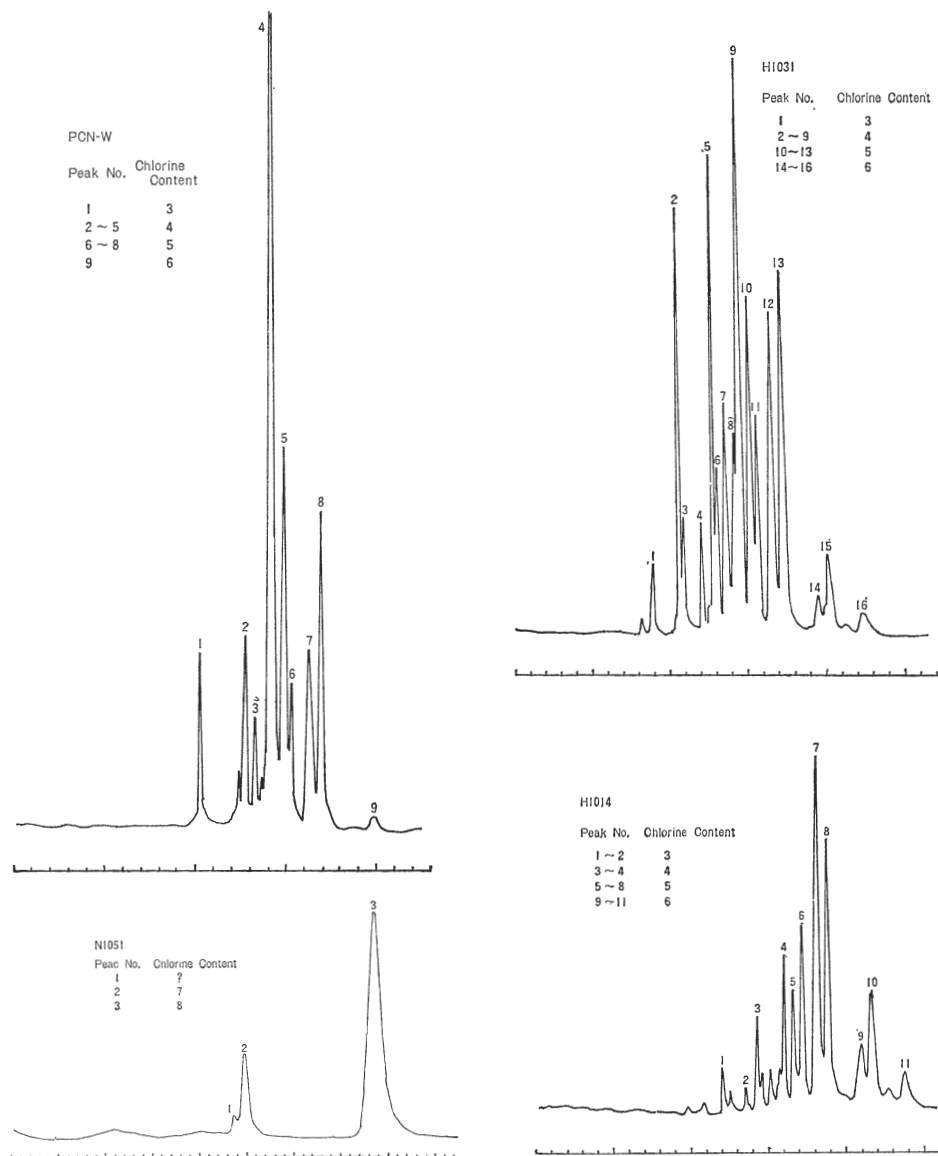


図2 TIM chart and chlorine content of PCN

ては直接塩素処理の他、五塩化アンチモン、触媒として鉄とヨウ素との混合物あるいはアルミニウムなどを使用した塩素化法が報告<sup>6)</sup>されている。しかし、これらは工業的製法であったり、各種 PCN を製造するさいに副生するというもので、単一物質の生成を目的としたものではない。一方、PCB の場合はすでに十塩素化法として、一塩化イオウ含有の塩化スルフリルによる方法、五塩化アンチモンによる方法が公定法として定められている。そこで、今回はこの方法について検討したところ図6および表7の結果を得た。OCN の生成については反応温度を高くするとかえって回収率が悪くなる傾向にあるこ

とから、室温、長時間放置という方法を用いた。この方法による反応生成率(回収率)は約50%であり、その変動は小さい。ハマチ(かんづめ、PCB 分析クロスチェック用)に PCN・W を標準添加した試料について分析精度を検討した結果を表8に示す。また、実際例として、木曾川河口で採取した魚について分析した結果を表9に示す。

## 12. まとめ

環境試料中の PCN の分析方法について検討したところ、五塩化アンチモンを使用して常温・長時間放置によ

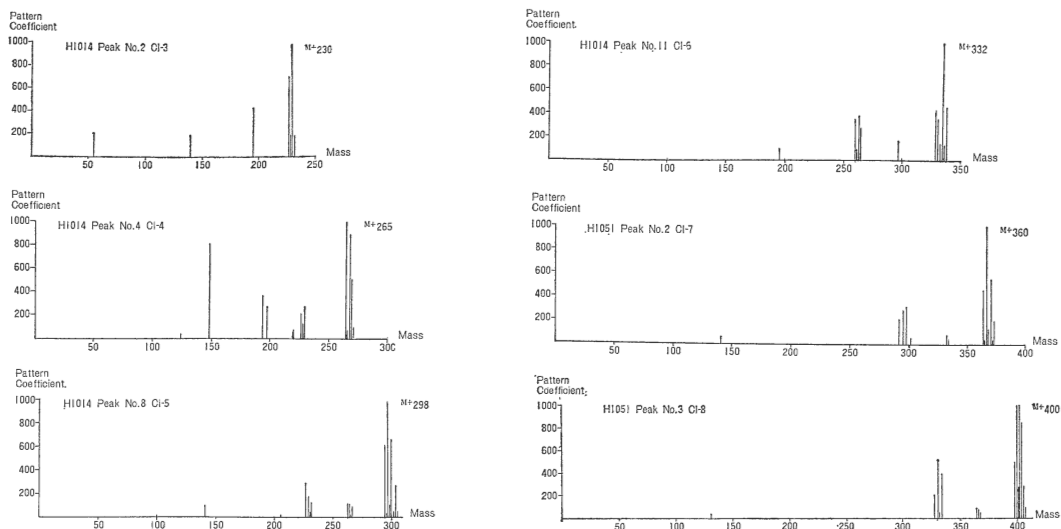


図3 Mass fragment of PCN

表2 Chlorine content of PCN by GC/MS Analysis

Peak No.	PCN-W	H-1013	H-1014	H-1051
1	3	3	3	?
2	4	4	3	7
3	4	4	4	8
4	4	4	4	
5	4	4	5	
6	5	4	5	
7	5	4	5	
8	5	4	5	
9	6	4	6	
10		5	6	
11		5	6	
12		5		
13		5		
14		6		
15		6		
16		6		

る塩素化によって PCN を OCN とすることにより、PCB との分別も可能となり、環境中の PCN について ppb オーダーの分析が可能となった。

(なお、本稿は日本分析化学会第25年会〔昭和51年10月、新潟市〕においてその一部を発表)

## — 参 考 文 献 —

1) 化学大辞典編集委員会編, 化学大辞典 3, p. 249(1974) 共立出版

2) 通産省プロセスフローシート研究会編, 製造工程図全集 2, p. 492 (1969) 化学工業社  
 3) JISK 0093, 工場排水中のポリ塩素化ビフェニル (PCB) の試験方法 (1974)  
 4) 皆川興栄, 滝沢行雄, 戸田芳徳, 北嶋哲雄, 公害と対策12, p. 300 (1976)  
 5) 有機合成化学協会編, 有機化学ハンドブック, p. 241 (1970) 技報堂  
 6) 小竹無二雄監修, 大有機化学第 11 巻芳香族化合物 III, p. 126 (1970) 朝倉書店

表3 Chromatographic separation by Florisil, Silica Gel, Alumina and Mix of Florisil and Silica Gel

Eluting volum	Packing volum	0-50		50-100		100-150 (ml)	
		PCN	PCB	PCN	PCB	PCN	PCB
Florisil	5 (g)	70	70	25	30	5	—
Silica Gel	1	75	78	25	22	—	—
Alumina	3	65	63	35	36	—	—
Celite	3	73	71	27	24	—	5
Mix	5+1	71	72	29	28	—	—

Sample PCN ; PCN-W+H-1051=1+1

PCB ; KC300+400+500+600=1+1+1+1

Eluting solution, nHexane

Column 2 cmφ-30 cm

表4 Volatility of PCN by Vacuum distillation

Distillation time		50	80	100	150 (°C)
5 min	Nap.	100	100	100	100 (%)
	PCN-W	—	13	15	27
	H-1051	—	5	9	18
10	Nap.	100	100	100	100
	PCN-W	—	20	36	79
	H-1051	—	9	22	61
15	Nap.	100	100	100	100
	PCN-W	4	28	69	95
	H-1051	—	15	25	77

Distillation speed 10 ml/min

Sample Nap. ; Naphthalene 10 mg/50 ml

PCN-W 1 mg/50 ml

H-1051 1 mg/50 ml

表5 Recovery of PCN by cyclic steam distillation

Distillation time (min)		30	60	90
Solvent	Sample			
	H <sub>2</sub> O			
	PCN-W (10ug/50ml)	72	21	7 (%)
	H-1051	47	21	15
2N-KOH	PCN-W	70	21	9
	H-1051	39	35	12

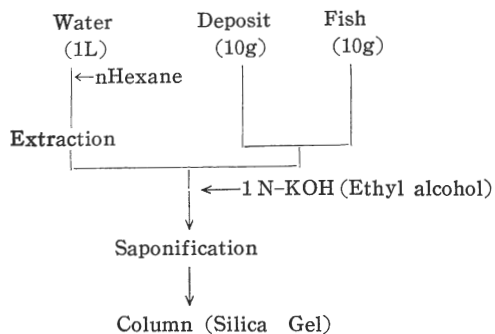


図4 Operation of pre-treatment

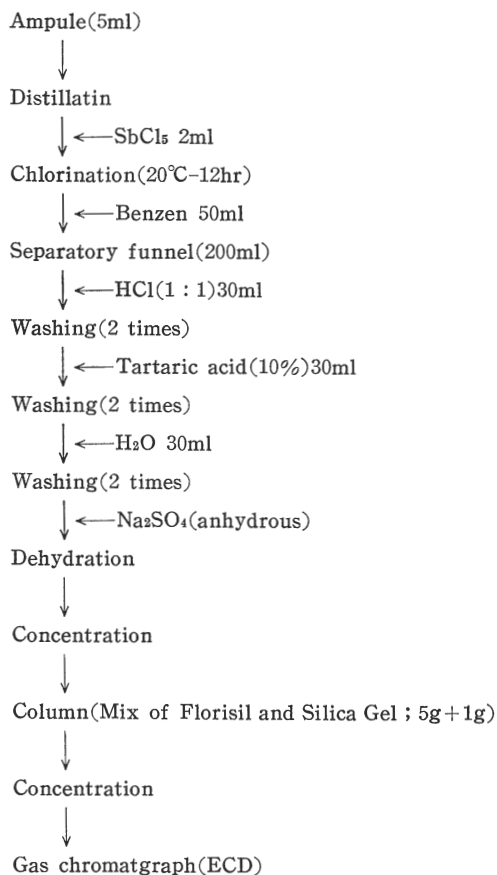
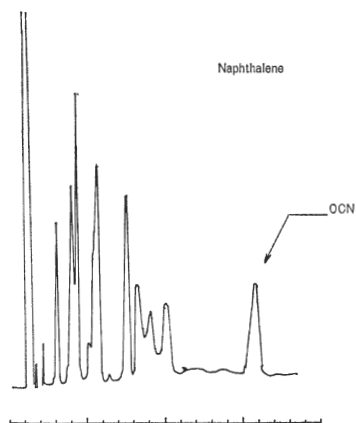
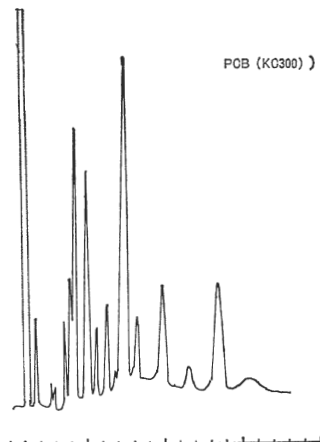
図5 Operation of chlorination by SbCl<sub>5</sub>

図6 Gas chromatogram of PCB(KC300) and Naphthalene

表6 Apparatus and operating conditions of GC/MS

Gas chromatograph	Nihondenshi JGC1100
Mass spectrometer	Nihondenshi JMS07
Detector	TIM
Column	glass column 0.2φ-200cm 1.5%OV17 Chromosorb W AW, 60/80mesh
Temperature	Injection 200 C Column 100-230 C 10 C/min
Ion Current	300uA
Ion Volt	25eV
Accel Volt	3.0KV
E. M. Sens.	1.2KV

表7 Recovery of Chlorination method for PCN

	Recovery (%)					
	Temperature(°C)			Volum of SbCl <sub>5</sub> (ml)		
	20	50	250	2	1	0.5
PCN-W	48	31	15	50	42	33
H-1013	52	29	17	55	43	35
H-1014	53	33	18	52	43	31
H-1051	100	89	59			

Experimental condition

10mg(PCN)/2ml(SbCl<sub>5</sub>) or 10mg(PCN)/20°C

表8 Result of recovery test

Operation	Recovery (%)	
	1*	2*
1	98	53
2	97	52
3	96	51
4	95	55
5	91	45

Operation 1\* ; pre-treatment

2\* ; all treatment

Sample Hamachi 5g

Original concentration of PCB 0.69ppm

Additional volum of PCN-W 5ug(1.0ppm)

表9 Analytical result

Sample	ppm	PCB Formation	PCN ppm	Ratio PCN/PCB
Hamachi	0.69	K C 300 : K C 500 = 1 : 1	0.035	0.051
Nigo	0.00		0.020	—
Ina	0.27	400 : 500 = 1 : 1	0.006	0.022
Seigo	0.80	400 : 500 = 1 : 1	0.020	0.025
Ugui	0.30	400 : 500 = 3 : 1	0.034	0.113
Funa	0.19	400 : 500 = 3 : 1	0.000	—