

底質中の微量化学物質分析

北九州市環境科学研究所 花 田 喜 文

1. 緒言

現代人は様々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、海域の底質に堆積する。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も高く、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と、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、特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最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。例えば、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、特に化学物質の揮発性は分析方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及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°Cにおける飽和蒸気圧が 10^{-1} mmHg以上の物質を揮発性、 $10^{-1} \sim 10^{-7}$ 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. 挥発性有機化合物 (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7万トン、石油系炭化水素のベンゼンに至っては220万トンが日本国内で年間に生産されている⁶⁾。

これらのVOCは排水や排ガスに含まれ気圧又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、底質中に全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: 190万トン)などが、我が国の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)}などがある。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のち、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の分析方法として、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⁾。(表1参照)

(1) パージ・トラップ法

表1 パージ・トラップ法の適用化合物例¹⁶⁾

| 化 合 物 名 | 構造式 |
|-----------------------------|--|
| トリクロロフルオロメタン (フロン111) | CCl ₃ F |
| ジクロロジフルオロメタン (フロン12) | CCl ₂ F ₂ |
| トリクロロトリフルオロエタン (フロン113) | C ₃ Cl ₃ F ₃ |
| 四塩化炭素 | CCl ₄ |
| テトラクロロエチレン | C ₂ Cl ₄ |
| トリクロロエチレン | C ₂ HC ₁ Cl ₃ |
| クロロホルム | CHCl ₃ |
| 1,2-ジクロロエタン | C ₂ H ₄ Cl ₂ |
| 1,2-ジクロロプロパン | C ₃ H ₆ Cl ₂ |
| アクリロニトリル | C ₃ H ₃ N |
| アセトニトリル | C ₂ H ₃ N |
| イソブチルニトリル | C ₅ H ₉ N |
| ベンゼン | C ₆ H ₆ |
| トルエン | C ₇ H ₈ |
| エチルベンゼン | C ₈ H ₁₀ |
| キシレン (o-, m-, p-) | C ₈ H ₁₀ |
| クロロベンゼン | C ₆ H ₅ Cl |
| ニトロベンゼン | C ₆ H ₅ NO ₂ |
| ジクロロメタン | CH ₂ Cl ₂ |
| 塩化ビニル | C ₂ H ₃ Cl |
| 塩化メチル | CH ₃ Cl |
| 1,1,1-トリクロロエタン | C ₂ H ₃ Cl ₃ |
| クロロジプロモメタン | CHC ₁ Br ₂ |
| ジクロロプロモメタン | CHCl ₂ Br |
| プロモホルム | CHBr ₃ |
| 1,1-ジクロロエタン | C ₂ H ₄ Cl ₂ |
| 1,2-ジクロロエチレン (trans-, cis-) | C ₂ H ₂ Cl ₂ |
| 臭化メチル | CH ₃ Br |
| プロモエタン | C ₂ H ₅ Br |

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、という三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図1に示した。

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。また、VOCを高濃度に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のち、パージ・トラップ法で分析する方法を用いる。

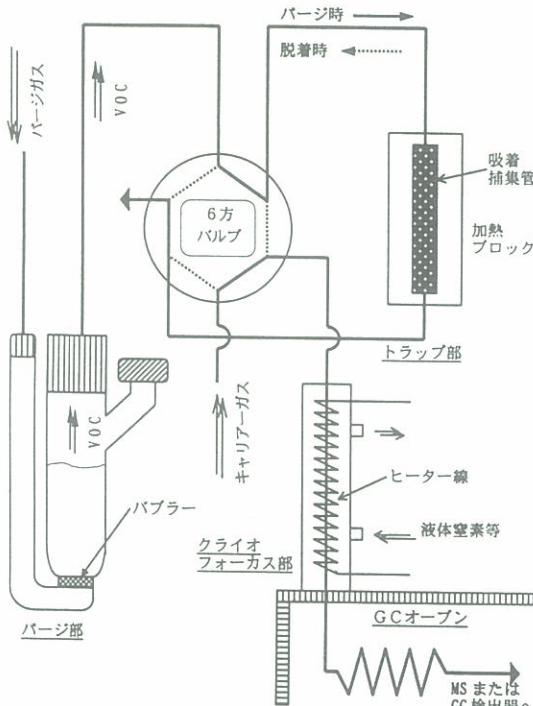


図1 パージ・トラップシステムの概要

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のトラップにはポーラスポリマー(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又は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、数分間かけて加熱脱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(クライオフォーカス)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ッショングシステムが不可欠である。

表2 パージ・トラップ法の一般的な操作手順と関連要因¹⁷⁾

| 操作手順 | 関連要因 |
|--------------|---|
| 試料の準備 | 試料の安定性と保存 汚染対策 |
| 試料のパージ | パージ効率 測定物質種類・数と試料量、濃度 試料温度とパージガス流量 |
| VOCのトラップ | トラップ効率 捕集剤の選択とブレイクスルー |
| 加熱脱着 | 脱着効率 加熱による分解 脱着温度とガス流量 捕集剤からの汚染 |
| クライオフォーカス | クライオフォーカス効率 試料量とブレイクスルー クライオフォーカス温度 |
| キャピラリーカラム導入 | キャピラリーカラム導入効率 加熱速度と試料バンド幅 試料導入量 |
| キャピラリーカラムの分離 | 分離カラムの選択 分離と試料負荷量 |
| MS測定 | 感度と試料導入量 測定及び確認用m/z 妨害成分 |

表2にパージ・トラップ法の操作手順と関連要因を示した。

(2) VOCの溶媒抽出法

土壤の分析では、汚染された土壤から地下水や環境水への流出を監視する目的で定められた「溶出試験」¹⁵⁾と言われる分析方法がある。この方法は、土壤から水に溶出する被検成分を分析する方法であり、土壤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、パージ・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、抽出後ロータリーエバポレーター やクデルナ・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共に

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壤試料5gを添加後振とうし、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を加えて再度振とうし、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、実際の汚染土壤では、VOCが土壤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、その後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、土壤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。

2. 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言われている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)などが挙げられる。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のち、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と考えられる。

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最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ていく。

(1) 抽出

(a) 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、攪拌等)、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)}、PAH^{21)~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最も一般的なものであり、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。特に、ベンゼンはPAHを効率的に抽出し、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、抽出効率が良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の回収率を表3に示した。

この際の底質試料量は湿泥50g、PAHの添加量は各々 $2\mu\text{g}$ 、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

表3 振とう抽出（アセトン）によるPAHの回収率²³⁾

| 物質名 | 平均回収率 [%] | CV % |
|-----------------|-----------|------|
| フェナントレン | 87 | 3 |
| アントラセン | 90 | 4 |
| フルオランテン | 92 | 3 |
| ピレン | 91 | 3 |
| ベンゾ [a] フルオレン | 92 | 3 |
| ベンゾ [b] フルオレン | 92 | 2 |
| ベンゾ [a] アントラセン | 95 | 3 |
| クリセン | 97 | 2 |
| ベンゾ [b] フルオランテン | 103 | 2 |
| ベンゾ [e] ピレン | 104 | 4 |
| ベンゾ [a] ピレン | 97 | 4 |
| ペリレン | 96 | 5 |
| ベンゾ [ghi] ペリレン | 100 | 7 |

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が最も優れ、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。

(b) 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共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不揮発性成分や有機溶媒で抽出される無機成分（分子硫黄など）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

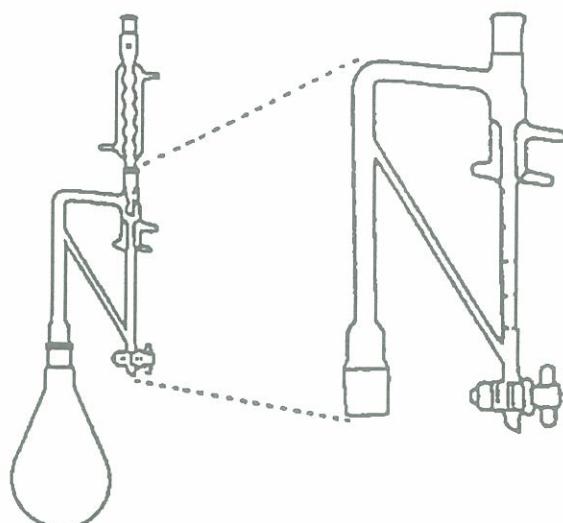


図2 循環式水蒸気蒸留の例（Dean-Stark装置）

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。(図2参照)

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

CO_2 や N_2O 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⁾、PAH^{31)~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。図3にSFEの概略を示す。

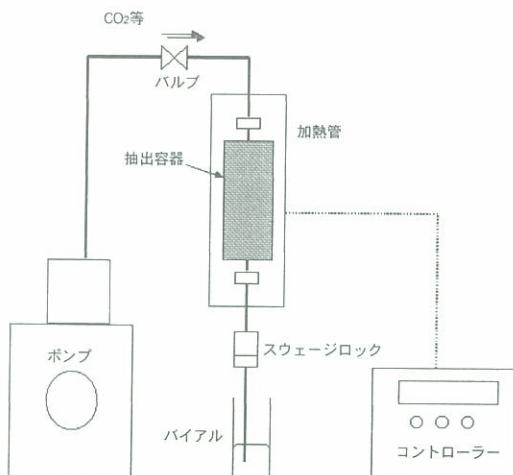


図3 超臨界抽出システムの概要

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のち、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 CO_2 、 N_2O 、 SF_6 、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、 CO_2 が最も多く用いられているが、アミン類の抽出には CO_2 より N_2O 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、モディファイナーの添加が試みられている。 CO_2 に対するモディファイナー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ナーと CO_2 を混合した状態で使用する方法と、モディファイナー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ナー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の方が良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。

(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、これには一般に液々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。

(a) 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ができる。吸着剤には、アルミナ、シリカゲル及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、予め溶出パターンを確認しておくことが必要である。

この他、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ニ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⁾。

(b) 液々分配

液々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、その一部が脂質と共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。例えば、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のち、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。溶媒を除いたのち、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及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) 検出

GC/MSは、GC部で被検成分と夾雑物を分離したのち、MS部で各々の化学物質に固有の質量スペクトルを‘ng’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最も適した分析装置として汎用されている。

この装置の使用方法には、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、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、被検成分の定量には SIM 法、検出物質の確認や検索調査にはスキャンモード、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」及び「検出」の全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)}。

3. 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でき困難なため、そのままでは GC 又は 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、陽イオン系及び非イオン系があり、陰イオン系界面活性剤が 84 万トンと全体の 70% の生産量を占めている⁴⁷⁾。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 万トンと、最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。

(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 LAS 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、塩酸で洗浄したのち、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を水に溶解したのち、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⁴³⁾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。

(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^{41), 51)}。

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挙げられる

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 Dump Sites 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.Toxycol., 50, 348 - 355 (1993)
- 5) 花田喜文, 門上希和夫, 白石寛明, 今村清, 鈴木茂, 長谷川敦子, 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「土壤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.Toxycol., 29, 539 – 543 (1982)
- 30) G.D.Veith and L.M.Kiwus : An Exhaustive Stream – Distillation and Solvent – Extraction Unit for Pesticides and Industrial Chemicals, Bull.Environ.Contam.Toxycol., 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 extractionfor 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 tetryl to Soxhlet 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)