

報告

底泥中の化学物質の抽出方法の検討

森田 一夫 渡辺 正子 小島 高志
(大気保全部)和田 照美
(非常勤研究員)

1 はじめに

本報告は、当研究所で実施している「化学物質による環境汚染に関する研究」で、平成2年度に調査対象とした化学物質の底泥からの抽出方法について、検討した結果である。

底泥から化学物質を抽出する方法としては、①ソックスレー抽出、②機械的混合抽出（振とう、ホモジナイズ、かくはん）、③超音波抽出、④水蒸気蒸留、⑤トラッピングの5つに大別される。①～③は主に低揮発性の物質に、④はある程度の揮発性を持つ物質に、⑤は揮発性の高い物質に適用される。

化学物質による環境汚染に関する研究では、毎年20～30の物質を調査する計画なので、抽出方法が簡便なことで、一度でできるだけ多くの物質が抽出できることが望ましい。本報は、広範に用いられている②機械的混合抽出（振とう）と、前処理が簡単な④水蒸気蒸留の2つの方法について抽出率その他を比較検討した。

2 実験

(1) 調査対象物質及び試料の調製

表1に示す22（ただし、1.4-、1.5-、2.3-ジメチルナフタレンについては3物質一括で抽出率等を表した）の物質について検討した。同表にはこれらの物質の物理化学的特性を掲げた。

試料は東京内湾のSt.11, St.25, St.35で採取した底泥を用い、これを100～200gピーカーに秤り取り、底泥中の標準物質が所定濃度になるようにアセトン溶液とした標準品を一定量加えて良くかくはんし、一夜冷蔵保存したものを用いた。

(2) 抽出方法

ア 振とう法

試料10gを50ml共せん付遠沈管に秤り取り、n-ヘキ

サン/アセトン（1：1）を30ml加え10分間激しく振とうした後、3000rpmで5分間遠心分離して、液相と固相に分離した後有機溶媒層を分取する。更に、残渣にヘキサン20mlを加えて同様の操作を繰り返し、分取したヘキサン層を先の有機溶媒層に合わせ、(3)アの前処理用試料とする。

イ 水蒸気蒸留法

図1に示す装置を用いて行った。

1ℓの丸底フラスコ（図1A部）に試料20gと水500mlを、精油定量器（図1B部）にヘキサン5mlを加えて、2時間循環蒸留する。終了後コックを開けヘキサン層を容器に受け、冷却器と精油定量器を少量のヘキサンで洗い、洗液を先のヘキサンに加え(3)イの前処理用試料とする。

(3) 前処理方法

河川等に排出される有機物は最終的に底泥中に蓄積するため、底泥中には通常多量多量の有機物が含まれている。また、底泥は通常還元状態にあるために、多量の硫黄を含んでいる。

従って、底泥からの抽出物を分析する場合は、分析の妨害、機器の汚染原因になるこれらの物質の除去や、必要に応じて分画操作などの前処理が必要となる。

ただし今回は、分析方法として主としてガスクロマトグラフィー質量分析装置（以下、GC/MSという。）を用いたので、分画操作は省いた。

ア. 振とう法における前処理

抽出方法として振とう法を用いた場合には、脂質と硫黄分も抽出されるので、これらの除去操作を以下のようにして行った。

すなわち、(2)アで得られた前処理用試料に、銅粉末を添加し硫化銅を生成させて硫黄を除去し、同時に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。なお、硫化銅の生成

表1 調査対象物質とそれぞれの物理化学特性

特 性	分子量	沸 点	融 点	比 重	水溶解度	蒸 気 圧	水/オクタノール係
物質		°C	°C		mg/l (°C)	mmHg (°C)	
TPN	265.9	350	250		0.6 (25)	9.2 (170.4)	
α-ベンゾエピン	406.95		108		不 溶		
β-ベンゾエピン	406.95		208		不 溶		
trans-クロルデン	409.8	155		1.59 (25°C)	不 溶	10 ⁻⁵ (25)	
cis-クロルデン	409.5	155		1.59 (25°C)	不 溶	10 ⁻⁵ (25)	
trans-ノナクロル				1.59 (25°C)			
アセナフチレン	152.2	265	96.2	0.899 (26°C)	3.93 (25)		
アセナフテン	154.21	277.2	94.1	1.2195 (25°C)			
フルオレン	166.21	295	116	1.202	1.98 (25)		1.51×10 ⁴
ジフェニルメタン	168.25	261	26	1.0056 (25°C)	3 (24)		1.38×10 ⁴
2.6-ジメチルナフタレン	156.09	262	112				
1.3-ジメチルナフタレン	156.09	264.8	-4.2				
1.4,1.5,2.3-ジメチルナフタレン	156.09	265~269	5.5~105				
1.2-ジメチルナフタレン	156.09	269.4					
1.8-ジメチルナフタレン	156.09	270	65				
2-イソプロピルナフタレン	170.11	262~268		0.98 (25°C)			
2.6-ジイソプロピルナフタレン	212	301		0.975 (25°C)			
o-ターフェニル	230	350~400	213	1.234 (25°C)		10ppm以下	
m-ターフェニル	230	350~400	213	1.234 (25°C)		10ppm以下	
p-ターフェニル	230	350~400	213	1.234 (25°C)		10ppm以下	

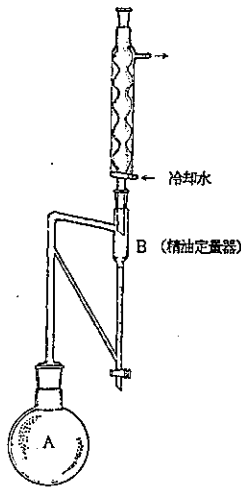


図1 水蒸気蒸留で用いた装置

にはある程度の時間を要するので、一夜放置した後、濾別するか傾斜分離した。

次いで、ヘキサン-アセトニトリル分配処理により脂質を除去した後に、ロータリーエバポレーターで5 mlに濃縮して(4)の分析試料とした。

イ 水蒸気蒸留法

抽出方法として水蒸気蒸留法を用いた場合は、脂質の抽出は少ないので、硫黄分を除去するために以下の操作を行った。すなわち、(2)イで得られた前処理用試料に銅粉末と、脱水目的の無水硫酸ナトリウムを加えて、一夜放置後濾別しロータリーエバポレーターにより5 mlに濃縮して、(4)の分析試料とした。

(4) 分析方法

有機塩素系農薬 (TPN等) はガスクロマトグラフ (以下、GCという。) で、その他はGC/MSで行った。使用機器及び分析条件は表2、3のとおりである。

3 結果と考察

実験は原則として、いずれも同一試料について同時に四連で行った。回収率の平均値と変動係数、測定数を表4に示した。

なお、回収率の算定にあたっては、標準物質を添加しない試料について、2(1)~2(3)の操作を行い、得られた値をブランクとして添加回収実験の値から差し引いて求めた。

表2 GCの分析条件

使用機種	HP5890Aオートインジェクター付き
使用カラム	J&W社製 DB-5 長さ30m 内径 0.25mm 膜厚 0.25 μm
オープン温度	150°C (2分保持)~180°C (2°C/分) ~ 270°C (8°C/min)
試料注入モード	スプリットレスモード パージオフタイム1.5分
試料注入量	1 μl
試料注入口温度	240°C

表3 GC/MSの分析条件

GC部機種	HP5890A
MS部機種	日立M80B
使用カラム	スベルコ社製 PTE-5 長さ30m 内径 0.25mm 膜厚 0.25 μm
オープン温度	150°C (2分保持)~180°C (2°C/分) ~ 270°C (8°C/min)
試料注入モード	スプリットレスモード パージオフタイム1.5分
試料注入量	1 μl
試料注入口温度	240°C

表4 回収率の検討結果

試料 物質名	振とう法										水蒸気蒸留法							
	ST11		ST25		ST35		全平均 回収率	ST11		ST25		ST35		全平均 回収率				
	平均回収率 (変動係数)	測定数	添加濃度 μg/kg	平均回収率 (変動係数)	測定数	添加濃度 μg/kg		平均回収率 (変動係数)	測定数	添加濃度 μg/kg	平均回収率 (変動係数)	測定数	最大値		測定数			
TPN	14 (64.0)	3	200	0 (0)	4	60	33 (3.3)	4	100	16			0 (0)	3	0 (0)	0	4	0
α-ベンゾエピン	76 (20.0)	3	100	77 (3.9)	4	30	85 (3.1)	4	50	79			26 (14.0)	3	19 (35.6)	27	4	27
β-ベンゾエピン	64 (26.0)	3	100	94 (2.4)	4	30	87 (3.7)	4	50	82			5 (70.0)	3	4 (34.9)	6	4	6
trans-クロルデン	93 (21.0)	3	50	75 (5.7)	4	15	87 (3.3)	4	25	85			82 (11.0)	3	58 (35.2)	79	4	81
cis-クロルデン	83 (21.0)	3	50	76 (5.9)	4	15	85 (3.8)	4	25	81			78 (12.0)	3	57 (34.7)	77	4	78
trans-ノナクロル	90 (22.0)	3	50	73 (5.3)	4	15	85 (3.0)	4	25	83			75 (10.0)	3	56 (33.7)	75	4	75
アセナフチレン	123 (14.0)	4	10.9	68 (1.7)	4	218	60 (2.4)	4	1088	84	76 (8.3)	4	38 (9.4)	3	35 (25.1)	45	4	52
アセナフテン	80 (8.5)	4	8.4	73 (3.4)	4	168	65 (1.6)	4	838	73	54 (20.0)	4	53 (14.0)	3	46 (25.6)	60	4	54
フルオレン	96 (18.0)	4	8.2	86 (4.6)	4	165	74 (2.0)	4	823	85	51 (34.0)	4	61 (13.0)	3	49 (24.3)	63	4	57
ジフェニルメタン	68 (4.7)	4	8.1	75 (7.1)	4	163	59 (1.5)	4	813	67	46 (6.6)	4	48 (14.0)	3	44 (26.7)	58	4	49
2,6-ジメチルナフタレン	76 (7.0)	4	100				94 (0.24)	4	750	85	82 (9.8)	4			51 (24.3)	67	4	75
1,3-ジメチルナフタレン	83 (6.3)	4	140				78 (4.2)	4	350	81	83 (8.4)	4			57 (34.5)	79	4	81
1,4, 1,5, 2,3-ジメチルナフタレン	84 (6.0)	4	140				87 (0.84)	4	350	86	80 (11.0)	4			56 (25.4)	74	4	77
1,2-ジメチルナフタレン	85 (11.0)	4	140				78 (2.6)	4	350	82	81 (13.0)	4			61 (34.6)	83	4	82
1,8-ジメチルナフタレン	81 (4.5)	4	100				78 (2.7)	4	750	80	80 (10.0)	4			58 (27.5)	77	4	79
2-イソプロピルナフタレン	84 (12.0)	4	140				80 (2.9)	4	350	82	76 (7.4)	4			57 (31.7)	78	4	77
2,6-ジイソプロピルナフタレン	73 (15.0)	4	420				90 (6.1)	4	1050	82	105 (7.0)	4			63 (33.9)	86	4	96
O-ターフェニル				92 (6.0)	4	182	96 (3.6)	4	908	94			77 (9.6)	3	64 (27.2)	82	4	80
m-ターフェニル				115 (16.0)	4	193	104 (8.4)	4	963	110			101 (9.0)	3	67 (29.3)	88	4	95
p-ターフェニル				117 (4.0)	4	167	83 (9.3)	4	833	100			95 (9.7)	3	95 (26.0)	75	4	85

(注) 水蒸気蒸留法の全平均回収率の計算にあたっては、ST35のデータは最大値だけを用いた。

(1) 振とう法

回収率はTPNを除いて概ね70%以上、変動係数はほぼ10%未満であった。

他の機関が実施した回収実験の結果を表5、6に示したが、ほぼ同様な結果であった。

TPNの回収率が極端に低かった原因は、底泥中のTPNを分析した例が見あたらなかったこともあり、明らかにできなかった。しかし、他機関が行った茶についての分析例では90%以上の回収率が得られているので、本法の操作には検討の余地があると思われる。

(2) 水蒸気蒸留法

有機塩素系農薬のうちのTPN、ベンゾエピン、多環芳香族のアセナフチレン～ジフェニルメタンを除いて、概ね80%以上の回収率が得られた。

TPNは全く回収されず、振とう法では高率で回収されたベンゾエピンもほとんど回収されなかったが、この方法による他の分析例を見いだせなかったため、結果との比較検討はできなかった。表1に示すように、これらの物質の沸点や水溶解度などの物理化学的性状を他の物質と比較したが、回収率を下げる要因は見あたらない。

アセナフチレン～ジフェニルメタンについては、魚肉を用いて行った検討結果が環境庁の報告²⁾に見られるが、実験では80%近い回収率が得られている。この場合は魚肉に1NのKOH、無水硫酸ナトリウムを加えて抽出しているのが、筆者らの方法と異なる点である。

振とう法や他機関の分析結果と比較すると、水蒸気蒸留法による回収率の変動係数は極めて大きい。特に試料St.35の結果は極端に変動が大きく、かつ、回収率も平均

表5 他機関による報告値 (底泥)

物質名	回収率 (%) () 内数値は変動係数						
TPN							
α-ベンゾエピン				96 (2.3)			
β-ベンゾエピン				91 (4.2)			
trans-クロロデン	68 (11)						
cis-クロロデン	83 (8.1)						
trans-ノナクロル	84 (4.7)						
アセナフチレン						61	0
アセナフテン						73	0
フルオレン						68	85 (2.4)
ジフェニルメタン							75 (4.1)
2,6-ジメチルナフタレン			90 (1.4)				
1,3-ジメチルナフタレン			91 (1.3)				
1,4, 1,5, 2,3-ジメチルナフタレン			90 (1.8)				
1,2-ジメチルナフタレン			90 (1.9)				
1,8-ジメチルナフタレン							
2-イソプロピルナフタレン			90 (0.7)				
2,6-ジイソプロピルナフタレン					80		
o-ターフェニル		94 (1.2)					
m-ターフェニル		95 (1.1)					
p-ターフェニル		96 (1.9)					
備考	文献(3)方法; 振とう法 GC/ECD	文献(6)方法; 水蒸気蒸留 GC/MS	文献(2)方法; 水蒸気蒸留 GC/MS	文献(2)方法; 振とう法 GC/ECD	文献(7)方法; 振とう法 GC/MS	文献(8)方法; 振とう法 GC/MS	文献(3)方法; 振とう法 GC/MS

表6 他機関による報告値 (茶、魚肉)

物質名	回収率 (%) ()内は変動係数	
TPN	96 (2.9)	
α-ベンゾエピン		
β-ベンゾエピン		
trans-クロルデン		
cis-クロルデン		
trans-ノナクロル		
アセナフチレン		82 (2.5)
アセナフテン		84 (4.3)
フルオレン		76 (5.3)
ジフェニルメタン		78 (3.0)
2,6-ジメチルナフタレン		
1,3-ジメチルナフタレン		
1,4,1,5,2,3-ジメチルナフタレン		
1,2-ジメチルナフタレン		
1,8-ジメチルナフタレン		
2-イソプロピルナフタレン		
2,6-ジイソプロピルナフタレン		
o-ターフェニル		
m-ターフェニル		
p-ターフェニル		
備考	文献(5) 対象 茶 方法; かくはん GC/ECD	文献(2) 対象 魚肉 方法; 水蒸気蒸留 GC/MS

すると他の試料の場合に比べて低い。

表7に、St.35についての回収率等の詳細を示した。

上述したように水蒸気蒸留は、図1の装置A, B, C, Dを用い、同時に4連で行っているが、St.35の場合、全ての物質の回収率がA→B→C→Dの順に低くなっている。

水蒸気蒸留操作では、冷却水に水道水を用いたが、試料St.35の場合は、水道水の水温が高かったため、冷水製造装置を用いて冷却水の流れをA→B→C→Dの順にしたため、冷却水温度はこの順に徐々に上昇したとみられ、その結果回収率はA→B→C→Dの順に低下したと考えられる。

このことは、回収率が冷却水の温度に大きく依存していることを意味している。また、冷却効果が1番大きいAの回収率が、冷却水の水温が適正であった試料St.11及びSt.25の回収率とはほぼ同じ値であることも、この推定を支持している。

4 まとめ

回収率、変動係数から判断すると、振とう法が優れている。ただし、前処理がやや煩雑であり、使用する器具も多く、分析に要する時間も長い。

一方、水蒸気蒸留法は、熱に不安定な物質には適さず、回収されにくい物質があるなどの欠点もあるが、抽出物が比較的きれいなために、クリーンアップの操作が容易であり、分析時間も短くて済む利点がある。従って、対象を限定すれば、優れた抽出方法と思われる。

参考文献

- 1) 鹿児島県衛生研究所年報21 (1985).
- 2) 化学物質分析方法開発調査報告書, 環境庁.
- 3) 静岡県衛生環境センター報告, No30, 1987.
- 4) 食品衛生学雑誌, 26, 4, (1985).
- 5) 鹿児島県衛生研究所年報21 (昭和60年).
- 6) 化学物質環境分析手法, 講談社.
- 7) 公害と対策, 11, 7.
- 8) 川崎市公害研究所年報, 23号 (昭和61年).

表7 水蒸気蒸留法による試料ST.35からの回収率

物質名	回収率 (%)						
	装置 A	装置 B	装置 C	装置 D	平均値	標準偏差	変動係数
TPN	0	0	0	0	0		
α -ベンゾエピン	27	24	17	9	19	6.84	35.63
β -ベンゾエピン	6	5	4	2	4	1.48	34.86
trans-クロルデン	78	76	51	28	58	20.51	35.17
cis-クロルデン	77	72	49	28	56	19.62	34.73
trans-ノナクロル	75	71	50	28	56	18.93	33.68
アセナフチレン	45	41	26	26	35	8.67	25.11
アセナフテン	60	56	35	35	46	11.86	25.61
フルオレン	63	58	41	34	49	11.90	24.25
ジフェニルメタン	58	53	31	34	44	11.69	26.65
2.6-ジメチルナフタレン	67	58	42	37	51	12.32	24.27
1.3-ジメチルナフタレン	79	75	38	37	57	19.79	34.45
1.4, 1.5, 2.3-ジメチルナフタレン	74	66	44	40	56	14.27	25.37
1.2-ジメチルナフタレン	83	80	40	39	61	20.92	34.55
1.8-ジメチルナフタレン	77	72	44	41	58	16.06	27.51
2-イソプロピルナフタレン	78	72	43	36	57	18.17	31.69
2.6-ジイソプロピルナフタレン	86	79	57	31	63	21.48	33.85
O-ターフェニル	82	76	60	37	64	17.32	27.18
m-ターフェニル	88	77	69	35	67	19.66	29.26
p-ターフェニル	75	65	59	34	58	15.11	25.98