

# GC-MSによるPCBの分析

## マスフラグメントグラフィーによる ムラサキイガイ中のPCBの確認

加藤 嘉久 保坂 久義 吉岡 康 佐伯 政信

Analysis of Polychlorinated Biphenyl(PCB) Isomers by GC-MS  
Identification of PCB in *Mytilus edulis* by Mass Fragmentography

Yoshihisa KATO, Hisayoshi HOSAKA, Yasushi YOSHIOKA and  
Masanobu SAEKI

### I はじめに

PCBは理論的には、210種類の化合物の総称である。しかし、通常使用している2%OV-1カラムを装着したガスクロマトグラフ(GC)では、約30のピークが分離されるにすぎず、そのうち26のピークを数値化法により定量を行っている。

今回、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)を用いて、PCB各ピークの塩素数を確認するとともに、マスフラグメントグラフィー(MF)によるムラサキイガイ中のPCBを確認したので報告する。

### II 実験方法

#### 1. 装置

- 1) GC 島津GC-4CM型
- 2) クロマトパック 島津C-R1A型

3) GC-MS 日立M-60型に002B型データ処理システムを接続したもの。

#### 2. 試薬

1) PCB標準品 KC-300, KC-400, KC-500, KC-600を各々100mg精秤し、n-ヘキサンに溶かし、10mg/ml溶液とした。

2) カラム用充てん剤 シリカゲル(メルク製)35~70メッシュを130°Cで1晩活性化した。

3) その他試薬は特級品を、各種溶媒はすべて残留農薬分析用を使用した。

#### 3. 実験方法

1) 試料 昭和58年3月に千葉港において採取したムラサキイガイのむき身を細切混和後、1kgを供試々料とした。

2) 分析方法 抽出および精製は、厚生省法<sup>1)</sup>、本日から<sup>2)</sup>の方法に準じた。

3) 検出・確認 PCB標準品およびムラサキイガイ

表-1. GCとGC-MSの操作条件

G		C		G C - M S	
検出	器	ECD- <sup>63</sup> Ni	TIM, MID	TIM, MID	TIM, MID
カ	ラ	2% Silicon OV-1 on Uniport Hp 60~80mesh, glass 1.5m×3.0mm (i.d)	2% Silicon OV-1 on Uniport Hp 60~80mesh, glass 2.0m×3.0mm (i.d)	2% Silicon OV-1 on Uniport Hp 60~80mesh, glass 2.0m×3.0mm (i.d)	2% Silicon OV-1 on Uniport Hp 60~80mesh, glass 2.0m×3.0mm (i.d)
温	度	注入口: 250°C カラム: 190°C	注入口: 250°C カラム: 150°C, 160°C, 170°C, 180°C 150~250°C (3°C/min)	注入口: 250°C カラム: 150°C, 160°C, 170°C, 180°C 150~250°C (3°C/min)	注入口: 250°C カラム: 150°C, 160°C, 170°C, 180°C 150~250°C (3°C/min)
キャ	リ	窒素 60ml/min	ヘリウムセパレーター: 250°C イオン化室: 180°C ヘリウム 40ml/min イオン加速電圧: 3.2KV イオン化電圧: 20, 70eV イオン化電流: 60μA	ヘリウムセパレーター: 250°C イオン化室: 180°C ヘリウム 40ml/min イオン加速電圧: 3.2KV イオン化電圧: 20, 70eV イオン化電流: 60μA	ヘリウムセパレーター: 250°C イオン化室: 180°C ヘリウム 40ml/min イオン加速電圧: 3.2KV イオン化電圧: 20, 70eV イオン化電流: 60μA

千葉県衛生研究所  
(1983年10月28日受理)

の試験溶液について、GC, GC-MSによる検出・確認を行った。GC, GC-MSの測定条件は表-1および表-2に示した。

表-2. マスフラグメントグラフィーに使用した質量数

条件	分子式	分子イオン	同位体イオン(m/e)
I	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>	222	224, 226
II	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub>	256	258, 260, 262
III	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub>	290	292, 294, 296
IV	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	324	326, 328, 330
V	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	358	360, 362, 364
VI	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	392	394, 396, 398

### III 結果および考察

#### 1. PCB標準品の塩素数

KC-300, KC-400, KC-500, KC-600およびその1:1:1:1の混合物(以下混合標準と略称する)のガスクロマトグラムにピーク番号をつけたのが図-1である。次にGC-MS分析を行い、各ピークの主成分の塩素数を確認した結果を表-3に示した。この結果、約30のピークが分離。検出されたが、一部同一保持時間内に2成分あるいは2成分以上のPCB異性体が混在しているのが認められた。

表-3. PCBの各ピークの塩素数

ピーク No.	Cl Na	KC-300	KC-400	KC-500	KC-600	KC-300-600 (1:1:1:1)
		塩素数	塩素数	塩素数	塩素数	塩素数
A	2	2	2	2	2	2
1		2	2	2	2	2
B	3	3	3	3	3	3
		2	3(2)	3	3	3(2)
		3	3	3	3	3
		4	3	3	3	3
5		3(4)	3(4)	3(4)	3(4)	
6		4	4	4	4	
7		4(3)	4(3)	4	4	4(3)
8	4	4	4	4	4	4
9		4(5)	4(5)	4(5)	5	4(5)
10		4	4(5)			4(5)
11		5	5	4(5)	5	5
12		5	5	5	5	5
13	5	5	5(6)	5(6)	6(5)	5(6)
14					6	6
15			5(6)	5(6)	6(5)	6(5)
16			5(6)	5(6)	6	6(5)
17	6			6(7)	6(7)	6(7)
18				6	6	6
19				6(7)	7	7(6)
20	7			6(7)	7	7(6)
21				7	7	7
22				7	7	7
23					8	8
24	8				8	8
25					8	8
26	9				9	9

( ): 混在成分

塩素数によってピークを分類すると、同一保持時間内に塩素数の異なるものが見られたが、ピークNo.A,1が2塩化物(C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>)、No.B,2~5が3塩化物(C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>)、No.6~10が4塩化物(C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>)、No.11~15が5塩化物(C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>)、No.16~18が6塩化物(C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>)、No.19~22が7塩化物(C<sub>12</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>)、No.23~25が8塩化物(C<sub>12</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>)、No.26が9塩化物(C<sub>12</sub>HCl<sub>9</sub>)であった。これらの結果は、鶴川ら<sup>3)</sup>の報告とはほぼ同様のものであった。2~9塩化物の代表的なピークについてマススペクトルを図-2に示した。2~4塩化物では、フラグメントイオン(M<sup>+</sup>-70)が基準ピークとなり、分子イオンピーク(M<sup>+</sup>)も強度が強くあらわれている。5~9塩化物では、M<sup>+</sup>が基準ピークとなり、M<sup>+</sup>-70に比較的強度が強いフラグメントイオンピークがあらわれている。いずれのマススペクトルも典型的な塩素原子を含む化合物のパターンを示している。<sup>4)-6)</sup>さらに混合標準のマスキロマトグラムを図-3に示した。

2. MFによるムラサキイガイ中のPCBの確認  
MFは、多重イオン検出器(MID・4チャンネル)を用いて測定した。使用した質量数(m/e)は、各PCBの分子イオンピークの強度が強くあらわれているので(図-2)、分子イオンピークと同位体イオンピークを選択した。すなわち、分子イオン(M<sup>+</sup>)と同位体イオンピークのM<sup>+</sup>+2, M<sup>+</sup>+4およびM<sup>+</sup>+6である。この条件はまとめて表-2に示した。PCBの確認は、分子イオンと各同位体イオンのピーク強度比並びに保持時間を標準品と比較して行った。ムラサキイガイと標準品のマスフラグメントグラムを図-4~9に、またムラサキイガイのガスクロマトグラムを図-10にそれぞれ示した。

MFの条件I, IIでは、GCと同様のピークが検出された。すなわち、条件IではピークNo.1の2塩化物が(図-4)、条件IIではNo.2,3,4,5の3塩化物が(図-5)それぞれ検出。確認された。条件IIIではNo.6,8,9,10とNo.8に重複していたNo.7、およびNo.5に混在していた4塩化物が(図-6)、条件IVではNo.11,15とPP'-DDEに重複していたNo.12,13、およびNo.9,10,16に混在していた5塩化物が(図-7)、条件VではNo.16,18とNo.13,14,15,19に混在していた6塩化物が(図-8)、条件VIではNo.19,20,21とNo.17に混在していた7塩化物が(図-9)それぞれ検出。確認された。表-4に示したように、GCで検出したムラサキイガイ中のPCBピークすべてを、MFにより確認した。また、同一保持時間内に混在していたPCBをもMFにより検出した。GCでは、同一保持時間内に混在している塩素数の異なるPCBを識別することは困難であるが、MFを使用することにより可能となった。

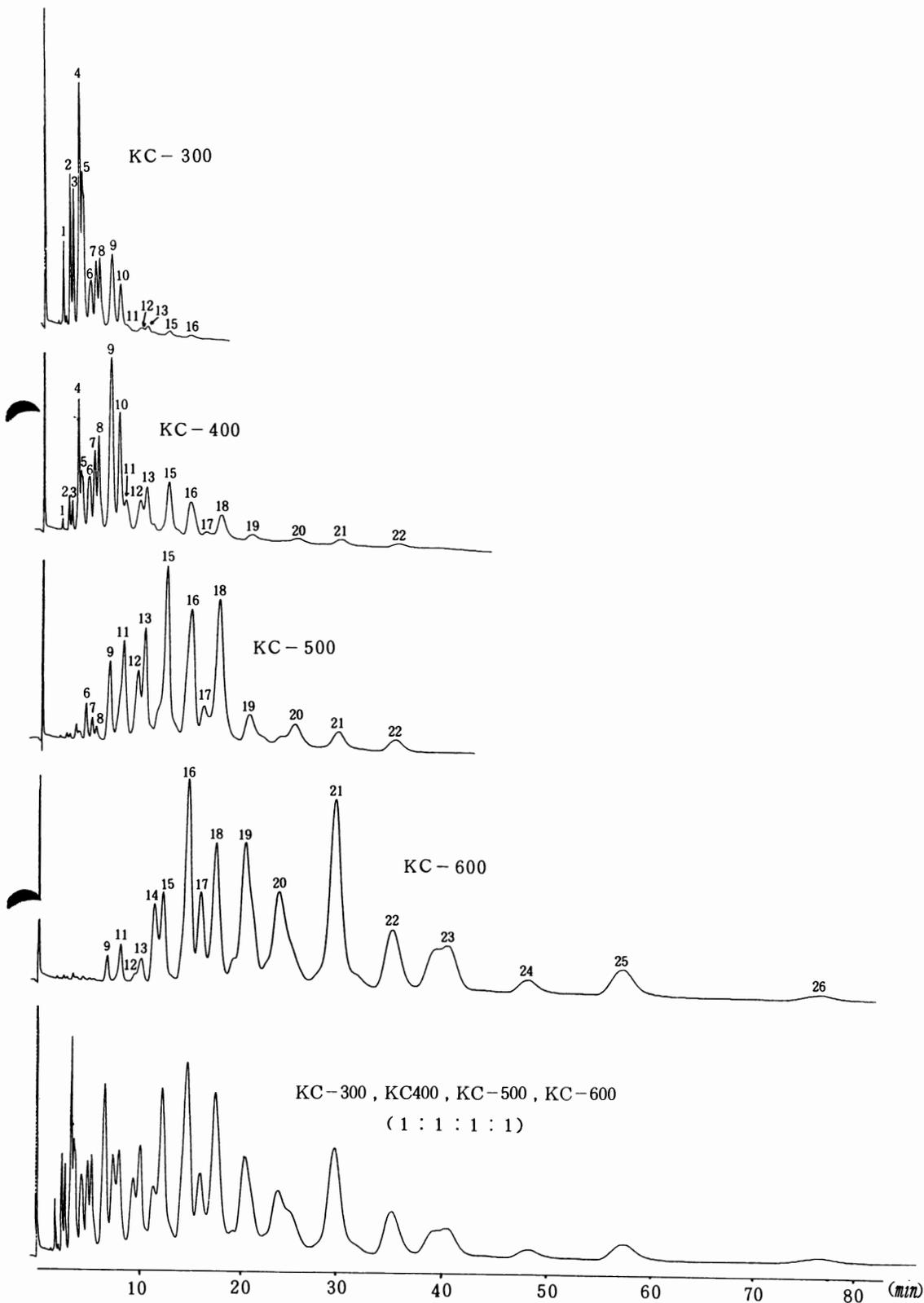


図-1. PCB標準品のガスクロマトグラム (2%OV-1 カラム温度: 190°C)

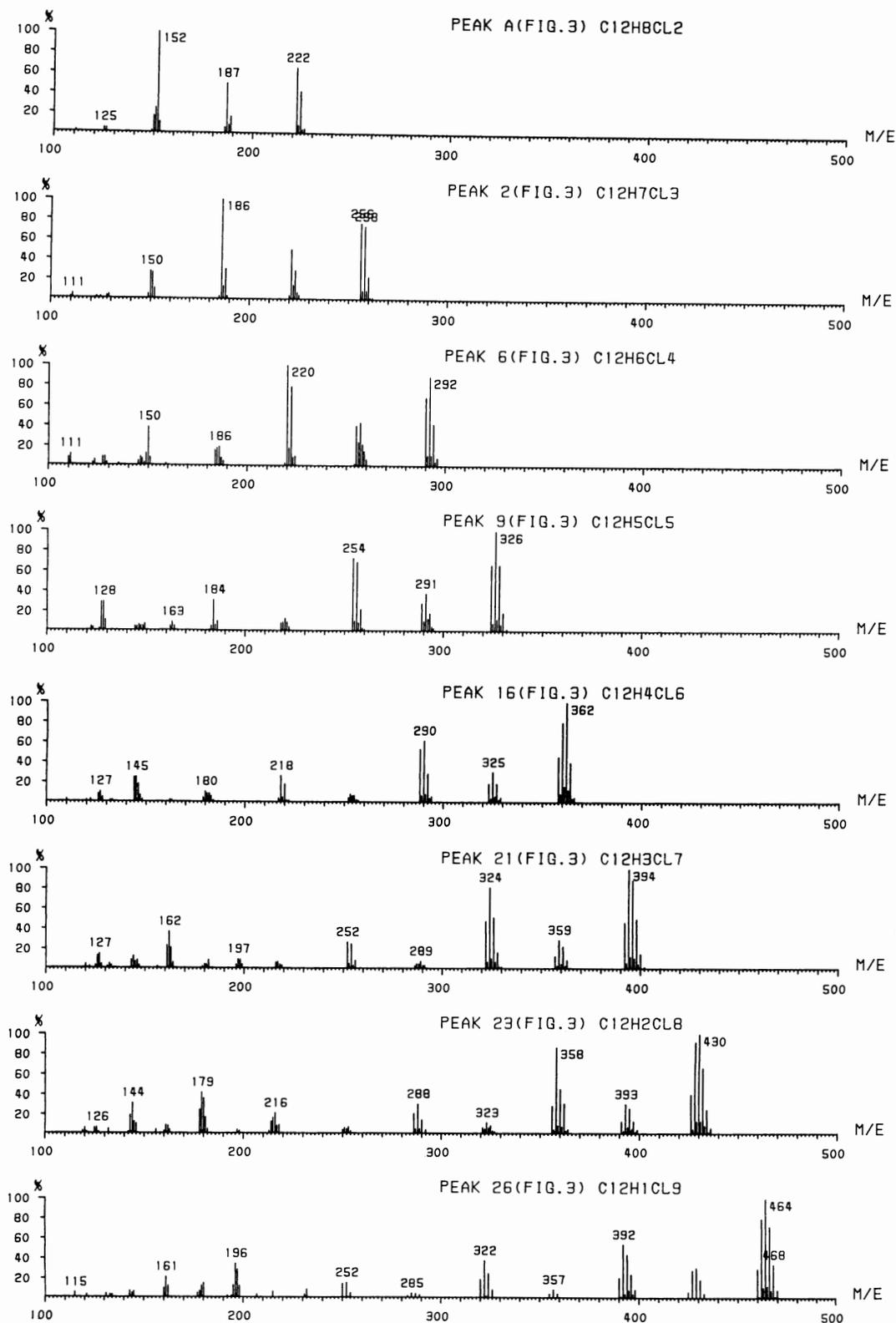


図-2. PCBのマススペクトル

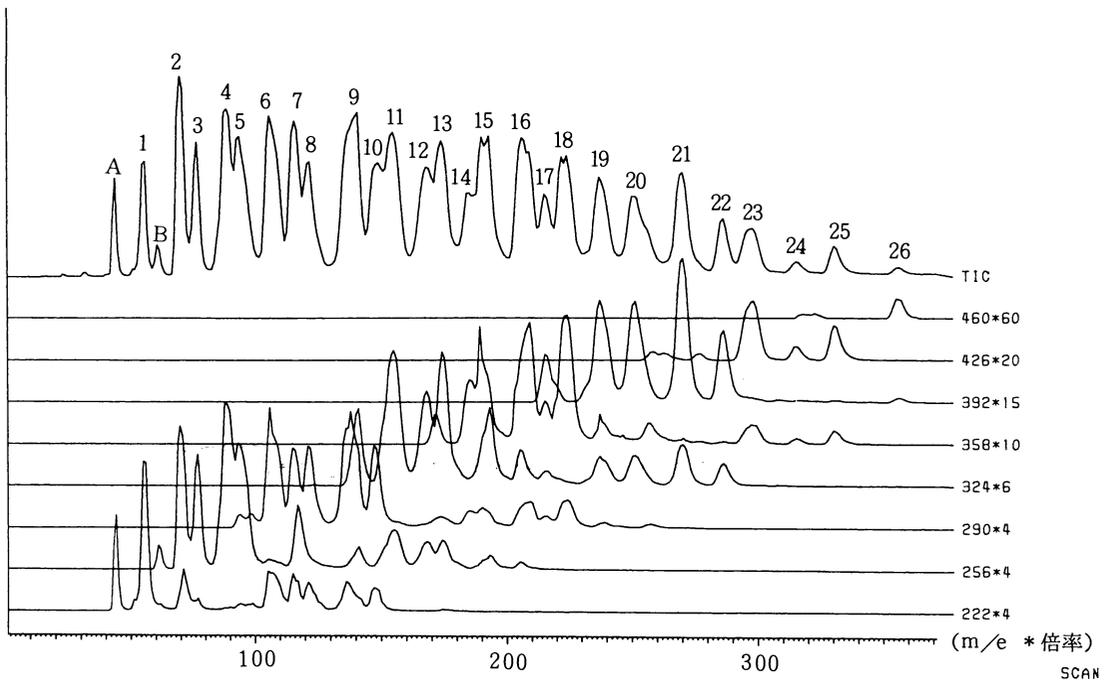


図-3. PCBのマスクロマトグラム  
2%OV-1 カラム温度：150→250℃  
(3℃/min)

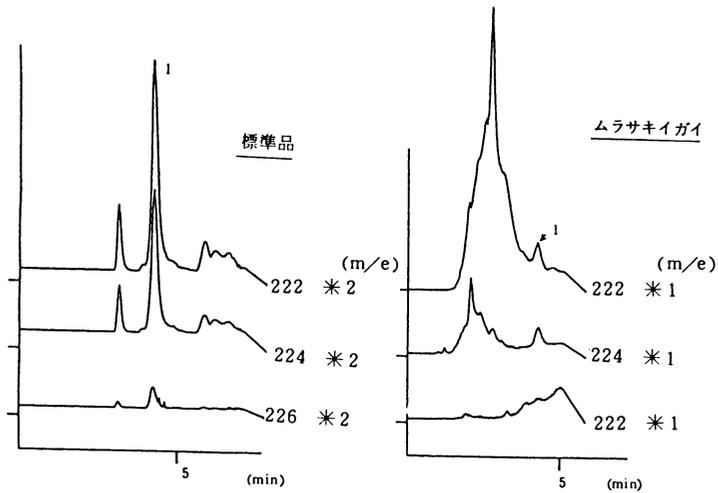


図-4. PCB標準品とムラサキイガイのマスフラグメントグラム(2%OV-1 カラム温度：150℃)

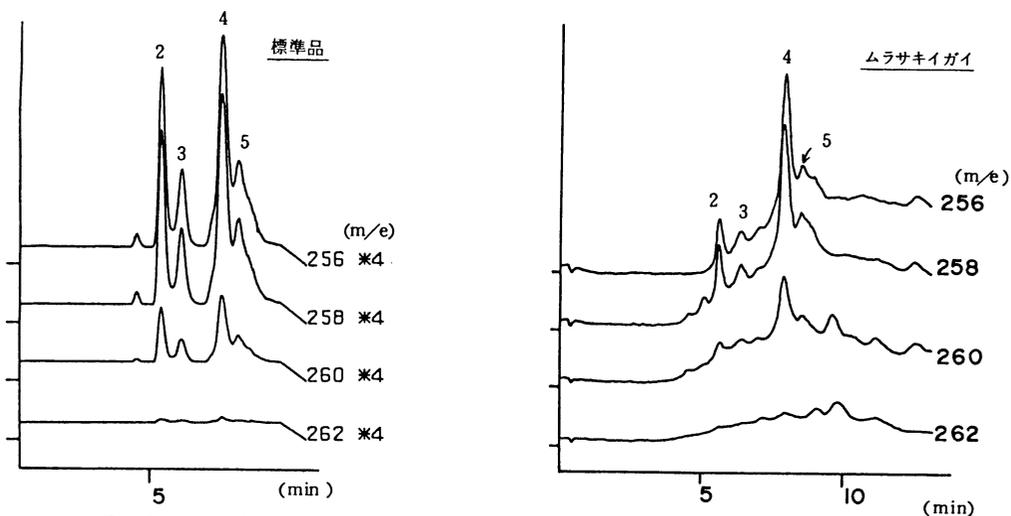


図-5. PCB標準品とムラサキガイのマスフラグメントグラム(2%OV-1 カラム温度:150°C)

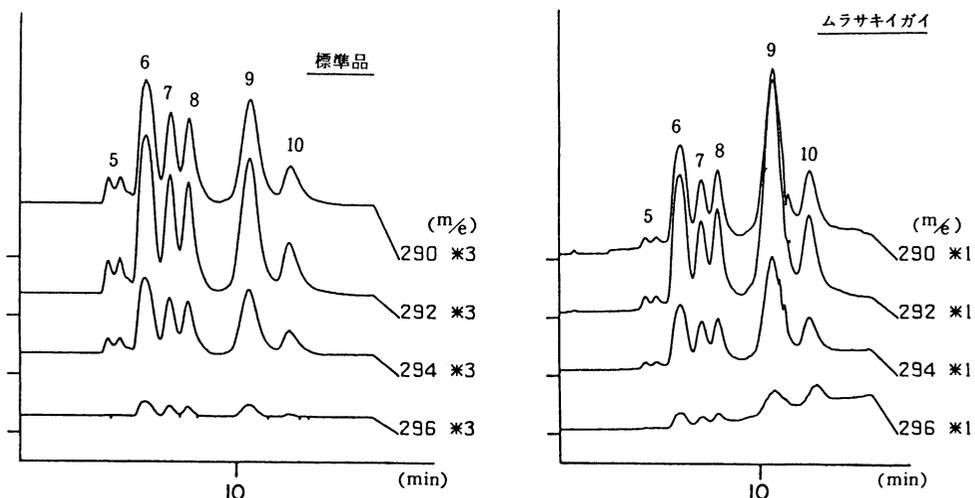


図-6. PCB標準品とムラサキガイのマスフラグメントグラム(2%OV-1 カラム温度:160°C)

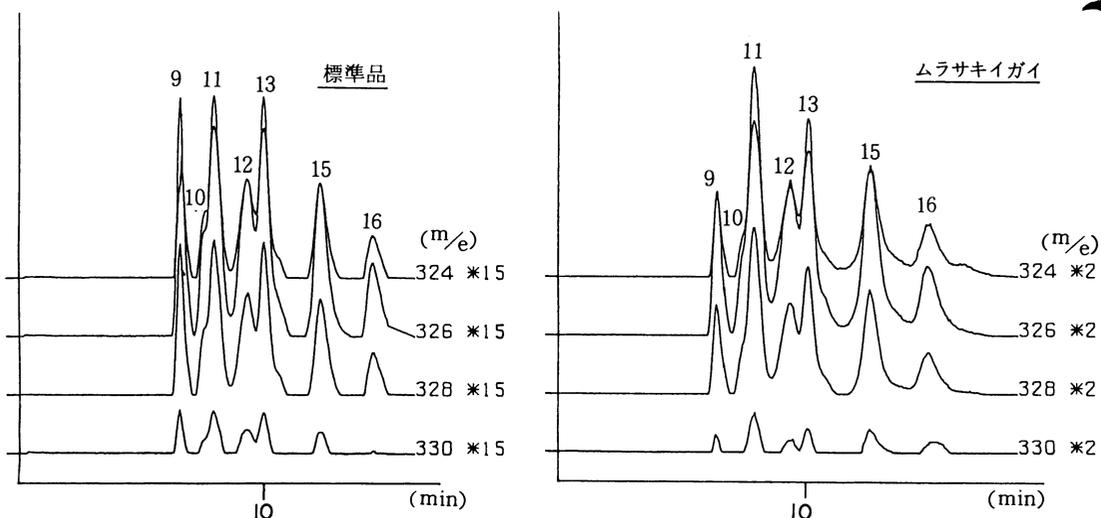


図-7. PCB標準品とムラサキガイのマスフラグメントグラム(2%OV-1 カラム温度:170°C)

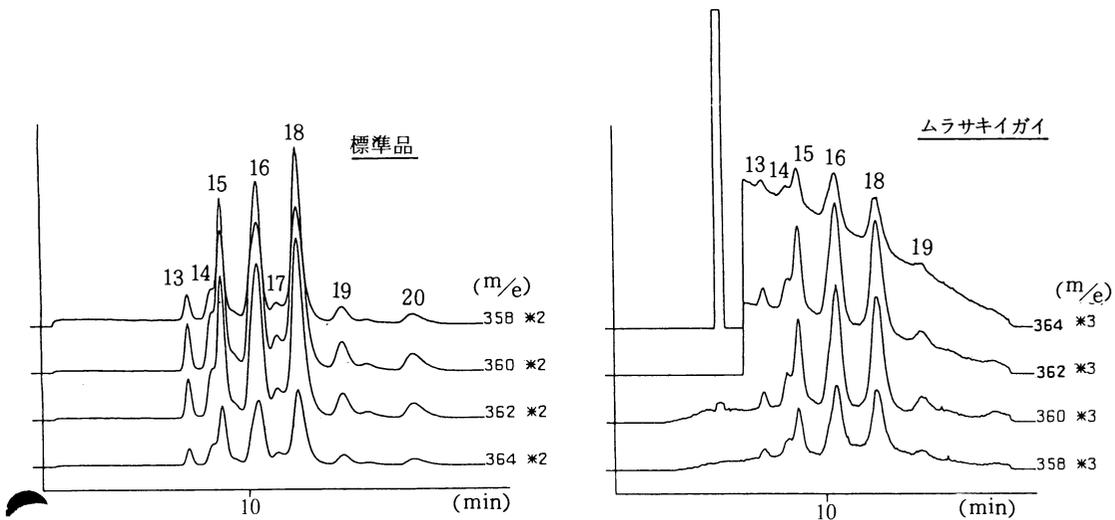


図-8. PCB標準品とムラサキイガイのマスフラグメントグラム(2%OV-1 カラム温度:180°C)

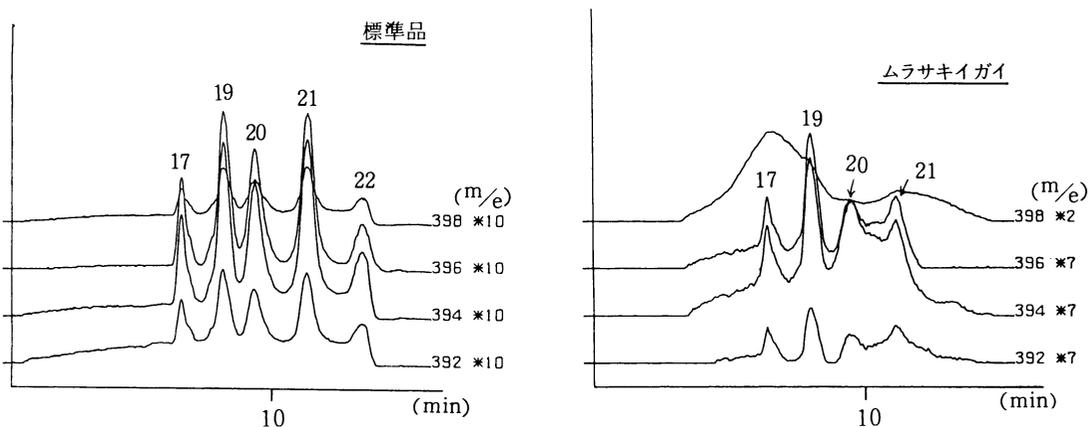


図-9. PCB標準品とムラサキイガイのマスフラグメントグラム(2%OV-1 カラム温度:180°C)

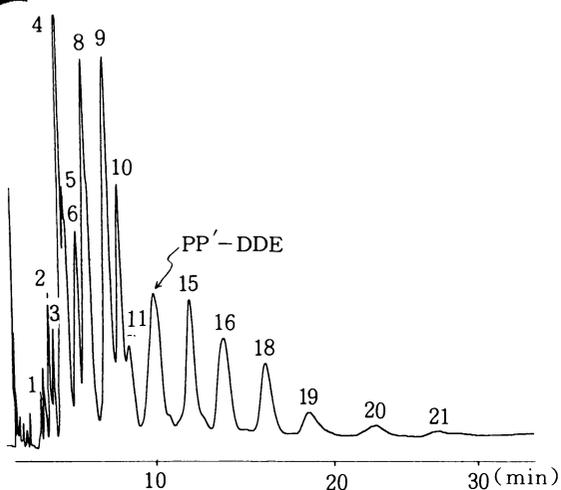


図-10 ムラサキイガイのガスクロマトグラム(2%OV-1 カラム温度:190°C)

表-4. MFおよびGCより検出したムラサキイガイ中のPCB

条件	塩素数	MF(ピークNo)	GC(ピークNo)
I	2	1	1
II	3	2,3,4,5	2,3,4,5
III	4	5,6,7,8,9,10	6,8,9,10
IV	5	9,10,11,12,13,15,16	11,15
V	6	13,14,15,16,18,19	16,18
VI	7	17,19,20,21	19,20,21

MFによるPCBの分析は<sup>7)-10)</sup>、選択性にすぐれ、ECDに匹敵するような感度をもつなどすぐれた手法であり、PCBの質的な解析を行う場合有用である。MFは今後、GCの検出器として使用できるものとする。

#### IV まとめ

1. GCで分離したPCB標準品のピークについて、GC-MSにより塩素数の測定を行った。一部のピークにPCB異性体の混在が認められた。

2. GCで分離したムラサキイガイ中のPCBピークについてMFで測定を行い、すべてPCBと確認した。

3. 今回の分析条件では、約30のピークしか分離しないため、今後は十分な分離をえる目的でキャピラリーカラムの使用を検討している。

#### V 文献

- 1) 厚生省環食第46号(1972): PCB分析研究班「分析法に関する研究」
- 2) 本田久義, 佐伯政信, 吉岡康, 山崎晴美, 安田敏子(1975): 県内産食品の総合汚染調査(第1報), 千葉衛研年報, 24, 36-39
- 3) 鶴川昌弘, 中村彰夫, 榎本隆(1973): PCBの数値化方法に関する研究, 食衛誌, 14, 415-424
- 4) 村田武, 高橋誠二, 立川涼(1971): GC-MSによるポリ塩化ビフェニール(PCB)の分析, 島津評論, 28, 93-95
- 5) 日高公雄, 大江武, 藤原邦達(1972): シジミの塩化ビフェニール, および有機塩素系農薬汚染について, 食衛誌, 13, 523-530
- 6) Bagley, G. E., Reichel, W. L., Cromartie, E. (1970): Identification of Polychlorinated Biphenyls in Two Bald Eagles by Combined Gas-Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 53, 251-261
- 7) 榎本隆, 中村彰夫, 鶴川昌弘(1973): PCBの数値化方法に関する研究(第2報) PCBのマスフラグメントグラフィー, 大阪府立公衛研所報 食品衛生編, 4, 13-17
- 8) 中村彰夫, 鶴川昌弘, 榎本隆(1974): PCBの数値化方法に関する研究(第3報) PCBのマスフラグメントグラフィー, 同上, 5, 1-4
- 9) 中村彰夫, 榎本隆, 鶴川昌弘(1975): PCBの数値化方法に関する研究(第4報) PCBのマスフラグメントグラフィー(3), 同上, 6, 89-91
- 10) 薬師寺積, 渡辺功, 桑原克義, 吉田精作(1977): 母乳中の低塩素化ビフェニールに関する研究 GC-MS解析と数値化法, 同上, 8, 45-50