

PCB 標準液の供給

生態系やヒトの健康をおびやかす環境中の PCB 濃度を測る

PCB をとりまく社会

PCB (ポリクロロビフェニル)は無味無臭の油状液体または固体で、“化学的に安定で燃えにくい”“電気的な絶縁性が高い”といった性質を持つことから、かつてはトランスやコンデンサの絶縁体、熱交換器用熱媒体、ノーカーボン紙、顔料、接着剤など、広範な用途で用いられていた。

PCB の有害性が大きく取り上げられるようになったのは、1968 年のカネミ油症事件がきっかけであろう。熱媒体として使われた PCB が製造過程で米ぬか食用油に混入し、それを食べた人に皮膚障害、肝機能障害などの油症を発症した事件である。PCB による環境汚染の社会問題化を契機として、難分解性、高蓄積性及び慢性毒性といった PCB と類似の性質を持つ化合物、いわゆる「残留性有機汚染物質 (POPs : Persistent Organic Pollutants)」による環境の汚染の防止を目的として「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (略して化審法)」が 1973 年に公布された。PCB は同法が定める「第一種特定化学物質」の一つに指定され、製造・輸入・使用等が厳しく規制されている。

それ以後、カネミ油症事件のような劇的な被害は知られていないものの、依然大量の未処理または保管中の PCB

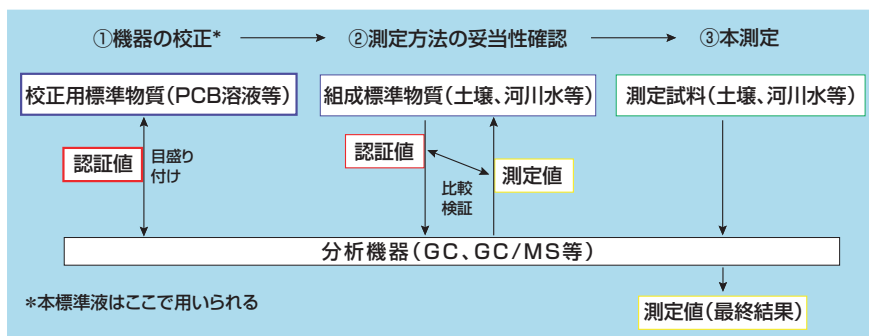


図 1 実試料の測定手順と標準物質の利用方法

を含む物質が存在するため、PCB の環境中への拡散が懸念されている。食物連鎖を通じて濃縮されやすく、ヒトの健康や生態系に重大な影響を及ぼす可能性があることから、環境中の PCB には今後も厳重な監視が必要である。

PCB 濃度を測る標準

環境中の PCB 濃度を正しく計測し、生態系の保護や、住民の健康への配慮を行うためには、以下に述べるような基準となる標準物質が不可欠となる。

標準物質には、大きく分けて二種類ある。ここで紹介する機器校正用標準物質と、本誌 38 ページで紹介されている底質標準物質等の組成標準物質である。図 1 に実際に土壌や河川水等の環境試料を測定する際の手順を示した。試料中の PCB 濃度を正しく計測するには、始めに①校正用標準物質を用いて測定機器の校正 (目盛り付け) を

行う必要がある。そこで用いられるのが、今回開発した PCB 標準液のような校正用標準液である。次に、②校正された分析機器を用いて底質標準物質のような実試料に近い組成を持った標準物質を測定し、正しく測定が行われることを確認する。その後、③本測定を行って試料の最終的な測定値を得ることができる。

ビフェニル分子に含まれる 10 個の水素原子の幾つか、または全てが塩素原子に置換した構造を持つ PCB は、含まれる塩素原子の数や結合位置の違いにより区別される 209 種類の同族体の総称である。個々の PCB は、1 ~ 209 の番号で識別されている。産総研では、代表的な 6 種類の PCB (PCB28、PCB70、PCB105、PCB153、PCB170、PCB194) の濃度を認証した標準液 (NMIJ CRM 4206 ~ 11) を開発した (図 2)。



図 2 認証標準物質 PCB 標準液

NMIJ CRM	成分	認証値 (mg/kg)	拡張不確かさ (mg/kg)
4206-a	PCB28	10.04	0.17
4207-a	PCB153	10.13	0.17
4208-a	PCB170	9.96	0.20
4209-a	PCB194	9.99	0.16
4210-a	PCB70	9.93	0.18
4211-a	PCB105	9.69	0.23

表 PCB 標準液 (CRM 4206 ~ 11) の認証値と不確かさ

認証値の決定方法

認証標準物質の特性値は、国際単位系 (SI) へのトレーサビリティを確保できる方法で決めることが求められている。物質量のSI単位は「モル」であるが、標準液の濃度に係わる量のうち最も正確かつ精密に測定できる量が質量であることから、標準液は質量を正確に測定した原料と希釈溶媒を混合することにより調製される。このような調製方法は「質量比混合法」と呼ばれ、単位質量の標準液に含まれる測定成分の質量が調製値となる。例えばPCB28標準液の調製では、原料の秤量値が5.736 mgで希釈溶媒(2, 2, 4-トリメチルペンタン)の秤量値が0.568964 kgであり、その調製値は、5.736 mg / (0.000005736 + 0.568964) kg \div 10.081 mg/kgとなった。

しかし、この調製値をそのまま標準液の認証値とすることはできない。調製に用いたPCBは市販の試薬の中では高純度のものであるが、若干の不純物は含まれている。そこで認証値は、質量比混合法による調製値に原料の純度値を掛け合わせたものとなる。PCB28の純度は99.55%だったので、認証値は10.081mg/kg \times 0.9955 \div 10.04 mg/kgと算出された。

図3 PCB標準液の調製と小分けに使用した機器



原料や溶媒の秤量に用いる天秤は、国際キログラム原器にトレーサブルな分銅を用いて校正した。また、原料の純度決定には、トレーサビリティを確保する一次標準測定法の一つである示差走査熱量計 (DSC) を用いた凝固点降下法を用いた。よって本標準物質の認証値はSIトレーサブルである。図3に、PCB標準液の調製と小分けに使用した機器を示した。

認証値の不確かさ

今日紹介した標準物質では、真の値が存在する範囲の推定値を示す不確かさの要因として、原料の純度決定、標準液の調製、アンプルへの小分け、保存安定性などが考えられた。PCB28標準液の場合、原料の純度決定の不確かさが0.26%、その他(調製・小分け・保存安定性)の不確かさが0.81%であった。このふたつの要素を踏まえて数学的に求められた拡張不確かさは、下の式のようになる。

$$\sqrt{0.26^2 + 0.81^2} \times 2 \div 1.7\%$$

拡張不確かさとは、統計的に約95%の信頼の水準をもつと推定される区間を示す。従って、PCB28標準液の濃度は約95%の確率で10.04 \times (1 \pm 0.017) mg/kgの範囲、つまり9.87 mg/kgから10.21 mg/kgの間にあることを表している。表にPCB標準液の認証値と不確かさをまとめた。

標準液の供給と国際承認

標準液は、2005年度より供給を開始する予定である。これまで市販のPCB標準液は輸入に頼っていたため、入手には煩雑な手続きと時間が必要だった。本標準物質は国産であるのみならず、国際度量衡局の承認を得た国家標準として登録する計画である。それにより、本標準物質を用いて測定した値は、国際的に通用することになる。

計測標準研究部門 石川 啓一郎

E-mail : ishikawa-keiichiro@aist.go.jp

<http://www.nmij.jp/org-std/profile.html>

化技研および物質研在籍中は、質量分析法による生体高分子の一次構造解析に携わり、遺伝子組替えタンパク質のアミノ酸の置換やDNAの塩基の欠損や置換の研究を行う。1998年には、米国NIEHSでHIVを構成するタンパク質の構造解析に参加する。2001年からはNMIJのメンバーとして、有機標準物質の開発・供給に参加。現在は、PCBやDDT標準液の認証標準物質の開発に奮闘中。

