

〔資料〕

固相抽出による地下水中のPCBスクリーニング法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 牧野 雅英・河本 公威・野口 邦雅

〔和文要旨〕

本県では、地下水中のPCBスクリーニング検査として固相抽出による方法を用いているが、添加回収試験でPCBの回収率が低くなる場合があった。そこで、PCBの回収率を改善するために4種類のカートリッジを用いてその溶出条件について検討を行った。

固相抽出に使用するカートリッジにminiRP-1を用い、PCBを溶出させるn-ヘキサン量を15mLとし、順方向で溶出することで、地下水を使用した添加回収試験で回収率は80.1%と良好であり、改良した固相抽出による地下水中のPCBスクリーニング法を確立できた。

キーワード：PCB(ポリ塩化ビフェニル)、地下水、固相抽出、スクリーニング検査

1 はじめに

地下水中のポリ塩化ビフェニル(以下、「PCB」という。)の分析方法については、「地下水中の水質汚濁に係る環境基準について」(平成9年3月13日付環告第10号)¹⁾において、「水質汚濁に係る環境基準について」(昭和46年12月28日付環告第59号)²⁾(以下、「公共用水域告示」という。)付表4に掲げる方法として定められている。この測定方法は、試料をn-ヘキサンで抽出し、アルカリ条件下で還流による妨害物質の分解、シリカゲルクロマトグラフによる精製を経て、ガスクロマトグラフ電子捕獲型検出器(以下、「GC-ECD」という)により測定するものである。この方法では抽出及び精製方法が煩雑で時間を要することから、PCBスクリーニング検査として固相抽出法が検討されており、橘ら³⁾や固相抽出ハンドブック⁴⁾において報告されている。

現在、当センターでは、地下水中のPCBスクリーニング検査として、橘らが報告した固相抽出による方法³⁾を参考としているが、橘らの報告では回収率は65.0%であり、当センターで実施した場合に回収率が50%以下となる場合があった。

今回、固相抽出による地下水中のPCBスクリーニング法の回収率改善を目的として、これまでに報告され

ているカートリッジの他、充填量の異なる新たなカートリッジを加えて比較するとともに、溶出条件を検討し、より回収率の高いPCBスクリーニング法を検討した。

2 材料と方法

2・1 材料

(1) 標準品

PCBの標準品はGLサイエンス(株)のカネクロール混合液(KC-300, KC-400, KC-500, KC-600を1:1:1:1に混合)をn-ヘキサンで希釈し1 μ g/mL n-ヘキサン溶液としたもの(以下、「ヘキサン標準溶液」という。)と、同濃度のアセトン溶液としたもの(以下、「アセトン標準溶液」という。)を使用した。

(2) 試薬

アセトン、n-ヘキサン、無水硫酸ナトリウムは富士フィルム和光純薬(株)の残留農薬分析・PCB試験用を使用した。

(3) カートリッジ

検討を行ったカートリッジは表1記載のとおりである。従来から使用していたJrNexusに加え文献⁴⁾に記載のあったminiRP-1を、また、回収率が低い一因としてカートリッジがPCBを十分保持できていないことが

Investigation of Poly Chloro Biphenyl Screening Method in Groundwater by Solid Phase Extraction, by MAKINO Masahide, KAWAMOTO Tomotake and NOGUCHI Kunimasa (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : PCB(Poly Chloro Biphenyl), Groundwater, Solid Phase Extraction, Screening Method

表1 使用したカートリッジの概要

名称	略称	充填剤	充填量	メーカー
Bond Elut Jr-NEXUS	JrNexus	スチレンジビニルベンゼン	200mg	アジレント・テクノロジー(株)
Bond Elut NEXUS	Nexus	スチレンジビニルベンゼン	500mg	アジレント・テクノロジー(株)
InertSep mini RP-1	miniRP-1	スチレンジビニルベンゼンとメタクリレート	230mg	ジーエルサイエンス(株)
InertSep RP-1	RP-1	スチレンジビニルベンゼンとメタクリレート	500mg	ジーエルサイエンス(株)

考えられたことから、約2倍の充填量であるNexus及びRP-1についても検討した。

精製に使用するカートリッジにはGLサイエンス(株)製「InertSep Slim-J PSA (充填量500mg)」(以下、「PSA」という。)を使用した。

2.2 GCの測定条件

公共用水域告示によるGC-ECD法はバックドカラムを使用した恒温分析法であるが、当センターのPCBスクリーニング検査では、「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭和49年9月30日付環告第64号)に定める日本産業規格K0093⁵⁾(以下、「JIS」という。)に基づく、キャピラリーカラムを使用した昇温分析法を採用している。

その理由は、公共用水域告示による方法と比較して、①PCBの異性体をより詳細に分離できる、②ピーク形状が良好で、より精度の高い定量が行える、③昇温分析により、カラム中に残りやすい高沸点の不純物を排出できる、④各カネクロールのクロマトグラムのピークパターン例⁶⁾と比較することで、カネクロールの種類が推定できるためである。

GC-ECDの測定条件を表2に示す。測定条件はJISに準じており、GCの条件は、昇温条件等が詳細に記載された底質調査方法⁷⁾を参考とした。

表2 GC-ECDの測定条件

装置	GC-2014 (株島津製作所製)
カラム	DB-5 (アジレント・テクノロジー(株)製) (φ0.25mm×30m, 0.25 μm)
カラム温度	120℃(1min) - (20℃/min) - 160℃ - (2℃/min) - 220℃ - (5℃/min) - 280℃(10min)
注入量	0.5 μL
注入方法	スプリットレス (スプリット比30)
注入口温度	250℃
キャリアガス	ヘリウム
検出器	ECD
検出器温度	320℃
メイクアップガス	窒素
メイクアップガス流量	60mL/min

この測定条件により測定したヘキサン標準溶液のクロマトグラムを図1に示す。底質調査方法に例示されるクロマトグラムと同様に93に分離したピークパターン

が確認でき、いずれのピーク形状も良好であり、地下水中のPCBの定量に十分使用が可能である。

なお、文献⁶⁾ではJISの付属書2表1のPCB異性体溶出パターンとCB₀(%) (クロマトグラムピークを構成するPCB化合物量の比率)は同付属書2図1と合致しないことを指摘した上で、JISの異性体溶出パターンを使用せず、独自の異性体溶出パターンを使用して定量しており、底質調査方法もこの溶出パターンを引用している。

2.3 試験方法

従来のPCBスクリーニング法は図2のとおりである。

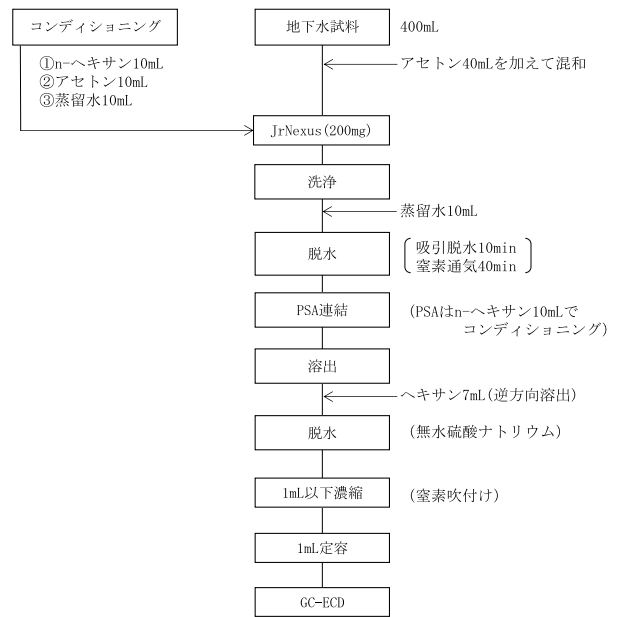


図2 従来のPCBスクリーニング法

この方法に比べて、回収率の高いカートリッジとその溶出条件を検討するため、以下の試験を実施した。

(1) 溶出試験

各カートリッジにおけるn-ヘキサンによる溶出量を求めるための溶出試験を行った。

各カートリッジ(使用前にn-ヘキサン10mLでコンディショニング)にPSA(使用前にn-ヘキサン10mLでコンディショニング。以下、(2)(3)同じ。)を連結し、ヘキサン標準溶液1mLを付加した。溶出にはn-ヘキサン25mLを用い、溶出液は10mL, 5mL, 5mL, 5mLに

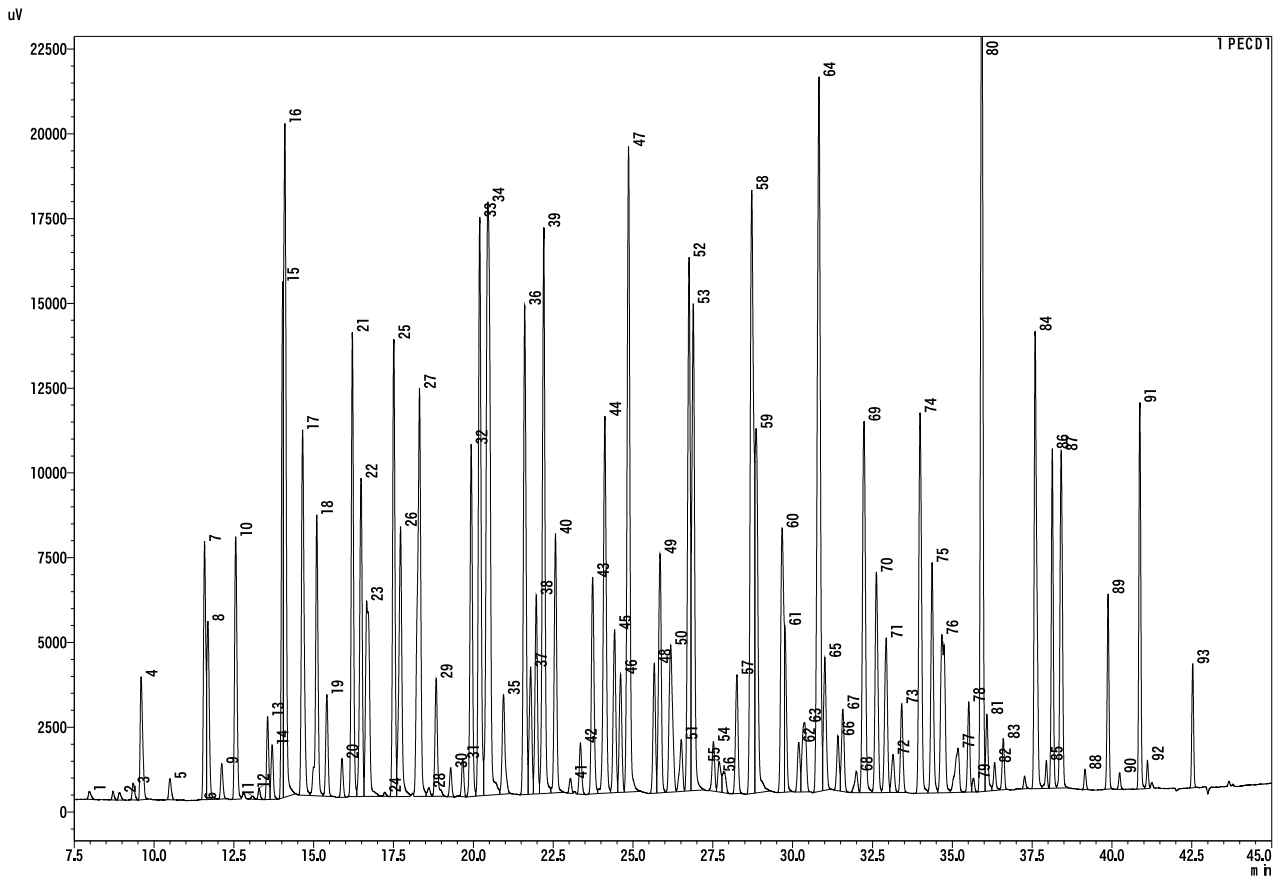


図1 ヘキサン標準溶液のクロマトグラム

分画し、4画分を採取した。各画分に窒素を吹付け1mLに濃縮した。これをEC-ECDで測定し、回収率を求め、溶出量を決定した。

なお、溶出方向は橘らの報告³⁾から、妨害物質の溶出を防止するため順方向とした。

(2) 蒸留水を使用した添加回収試験

蒸留水400mLにアセトン標準溶液1mLを加えた後アセトン40mLを加えて混和後、各カートリッジ(使用前にn-ヘキサン10mL、アセトン10mL、蒸留水10mLでコンディショニング。(3)も同じ。)に15mL/minで通水した。カートリッジは蒸留水10mLで洗浄後、10分間の吸引と40分間の窒素通気で脱水した。PSAを連結し、(1)の検討により決定した量のn-ヘキサンで溶出し、確認のためさらにn-ヘキサン5mLで溶出した。各画分は窒素吹付けにより1mLに定容した。GC-ECDで測定し、回収率を求めた。

なお、カートリッジに保持されなかったPCB量を確認するため、カートリッジを通過した水層をn-ヘキサン20mLで2回抽出し、n-ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、1mLに濃縮しGC-ECDで測定した。

(3) 地下水を使用した添加回収試験

県内で電気伝導率が低かった地下水(7.14mS/m)、

平均的であった地下水(17.5mS/m)及び高かった地下水(82.6mS/m)を添加回収試験に使用した。

地下水400mLを分取し、アセトン標準溶液1mLを加えた後アセトン40mLを加え混和後、(2)で決定したカートリッジに15mL/minで通水した。カートリッジは蒸留水10mLで洗浄後、10分間の吸引と40分間の窒素通気で脱水し、PSAカートリッジを連結した。溶出は(1)における検討により決定した量のn-ヘキサンで行った。溶出後は窒素吹付けにより1mLに定容した。GC-ECDで測定し、回収率を求めた。

3 結果と考察

3・1 溶出試験の結果

溶出試験(n=3)の結果を表3に示す。いずれのカートリッジとも0-10mLの溶出量で回収率が96.7%以上と

表3 溶出試験の結果

カートリッジ	PCBの回収率(%)				(n=3)	
	0-10mL	10-15mL	15-20mL	20-25mL	0-15mL	CV(%)
JrNexus	96.7	2.7	0.5	0.1	99.4	1.2
Nexus	101.5	5.5	1.6	0.6	107.1	3.9
miniRP-1	99.4	2.7	0.3	0.1	102.2	4.1
RP-1	102.5	2.6	0.4	0.0	105.0	2.5

なった。10-15mLの画分では2.6～5.5%の回収率が見られ、15-20mL及び20-25mLの画分ではNexusを除き1%未満の回収率であった。0-15mLの回収率の合計が、いずれのカートリッジとも99.4%以上となったことから、n-ヘキサン溶出量は15mLとした。

橘ら³⁾は、ヘキサンによりPCBを溶出する際に、溶出量を多くすれば回収率が向上するが、妨害ピークが検出されることを報告しているが、本測定条件では妨害ピークは確認されなかった。

3・2 蒸留水を使用した添加回収試験の結果

添加回収試験 (n=3) の結果を表4に示す。カートリッジのPCBの平均回収率はminiRP-1が88.4%と最も高く、次いでJrNexusの88.0%であり、平均回収率はほぼ同等のレベルであった。Nexus及びRP-1については、15-20mL画分に若干のPCBが含まれており、n-ヘキサン15mLの溶出ではカートリッジ内にPCBが残るものと思われる。この原因については、この2つのカートリッジは充填量が多いことから、40分間の窒素通気では十分に脱水されず、残った水分がn-ヘキサン溶出に影響しているものと思われる。窒素通気時間を長くすれば回収率を高くできるものと思われた。

表4 蒸留水を使用した添加回収試験の結果

カートリッジ	PCBの回収率(%) (n=3)			
	0-15mL	CV(%)	15-20mL	水層
JrNexus	88.0	1.2	0.1	0.5
Nexus	72.5	5.6	3.1	1.4
miniRP-1	88.4	1.3	0.0	0.5
RP-1	84.3	3.1	0.8	0.8

なお、いずれのカートリッジにおいても、23番ピーク付近に妨害ピークが見られたが、23番ピークのCB₀は1.330%であることから、このピークを除いても影響は小さいと判断した。

3・3 地下水を使用した添加回収試験結果

地下水を使用した添加回収試験 (n=3, 3種類の地下水を各1回) の結果を表5に示す。PCBの平均回収率はminiRP-1で80.1%, JrNexusで75.2%と、miniRP-1のほうがJrNexusよりも回収率が高く、ばらつきが小さかった。また、JrNexusでは、n=3の添加回収試験で回収率が70%を下回ることがあったため、全てで回収率が

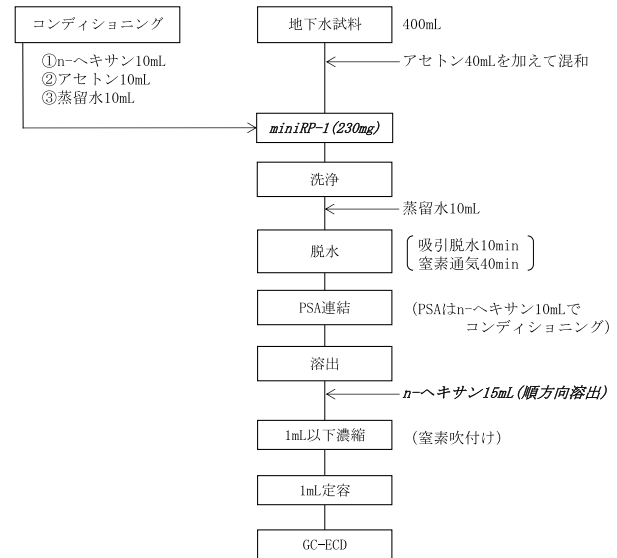
表5 地下水を使用した添加回収試験の結果

カートリッジ	回収率(%) (n=3)	
	回収率(%)	CV(%)
miniRP-1	80.1	5.2
JrNexus	75.2	9.0

75%以上であったminiRP-1を使用することとした。

3・4 改良した固相抽出法

改良したPCBスクリーニング法(図3)は、3・2及び3・3の結果から使用するカートリッジはminiRP-1を、カートリッジからPCBを溶出させるn-ヘキサン量は15mLを用い順方向で溶出させることとした。



※ 改良箇所を太字斜体で記載

図3 改良したPCBスクリーニング法

地下水は溶存物質が比較的少ないことから、今回、充填量の小さなカートリッジのminiRP-1で十分であると考えられた。

なお、事業場排水などの夾雑物が多い試料についてPCBスクリーニング検査を行う際には、夾雑物の影響によるカートリッジの破瓜が考えられるため、充填量が大きなカートリッジの使用が想定される。その場合には、カートリッジ及びPCBを溶出させるn-ヘキサン量などについて再検討が必要である。

4 まとめ

地下水中のPCBスクリーニング検査について、より回収率の高いカートリッジ及び溶出条件を検討した。

4種類のカートリッジを用い検討した結果、

①カートリッジは蒸留水及び地下水を使用した添加回収試験から回収率が最も高くなった miniRP-1を使用することとした。

②カートリッジからPCBを溶出させるn-ヘキサン量はいずれのカートリッジにおいても15mLで99.4%以上溶出することから、n-ヘキサン量は15mLとし、順方向で溶出させることとした。

これにより、地下水を使用した添加回収試験を実施

した結果、回収率が80.1%と良好であり、従来よりも高い回収率のPCBスクリーニング法を確立することができた。

今回改良した、地下水中のPCBスクリーニング法は、迅速かつ簡便で有用な方法である。

文 献

- 1) 環境省：地下水の水質汚濁に係る環境基準について，平成9年3月13日環告第10号
- 2) 環境省：水質汚濁に係る環境基準について，昭和46年12月28日環告第59号
- 3) 橋治廣，田中博義，田中宏和：PCB検査の前処理における固相抽出法の検討，福井県衛生環境研究センター年報，**6**，76-78 (2007)
- 4) ジーエルサイエンス 固相抽出ガイドブック編集委員会：固相抽出ガイドブック，206 (2012)
- 5) (一財)日本規格協会：JIS K 0093 工業用水・工場排水中のポリクロロビフェニル (PCB) 試験方法，(2006)
- 6) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課：絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル (第3版)，9-20，平成23年5月
- 7) 環境省水・大気環境局：底質調査方法，312-316，平成24年8月