

〔短 報〕

## 固相抽出による地下水中のPCBスクリーニング検査法の改良

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〕

地下水中のPCBスクリーニング検査法として、固相抽出の検討を行い、蒸留水への添加回収試験で回収率88.4%（再定量結果85.2%）であることを既報で報告した。

その後、クロマトグラムを精査し検討を行った結果、カートリッジまでの流路に高塩素PCBが残留するため、特に高塩素PCBの回収率が悪いことが分かった。水：メタノール比=1：1の溶媒10mLで流路の洗い込みを行いカートリッジに負荷して検査を行うことにより、流路に残留した高塩素PCBが効率的に回収され、回収率は92.7%に改善した。

高塩素PCBの回収率が改善したことにより、地下水中にPCBが検出された場合、カネクロールの銘柄を、より正確に推定できることが期待される。

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法

### 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、「水質汚濁に係る環境基準について」（昭和46年12月28日環境庁告示第59号）付表4に掲げる方法として定められている。一方、本県では、これまで地下水中のPCBスクリーニング検査として固相抽出を用いていたが、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、固相抽出カートリッジや溶出量の適正化の検討を行い、回収率は約80%となり、PCBスクリーニング検査法の回収率の向上が図られたことを既報<sup>1)</sup>で報告した。（以下、当該PCBスクリーニング検査法を「従来法」という。）

PCBはベンゼンが2つ結合したビフェニル骨格の水素を塩素で置換した化合物の総称で、計209種類の異性体が存在し、置換した塩素数により1塩素体から10塩素体と呼ばれる。わが国においてはPCBの生産は主として鐘淵化学工業(株)により行われ、カネクロール（以下、

「KC」という。）の商標でこれら異性体の混合物が市販されていた。KCにはKC-300（主として3塩素体）、KC-400（主として4塩素体）、KC-500、KC-600などの銘柄があり、この順に塩素含量が増える<sup>2)</sup>。

今回、従来法による添加回収試験の結果を詳細に解析したところ、得られたクロマトグラムの各ピークの回収率は図1に示すとおり、40番（IUPAC No.99のPCB。〔以下、IUPAC No.xのPCBを「PCB-x」と表記する。〕；5

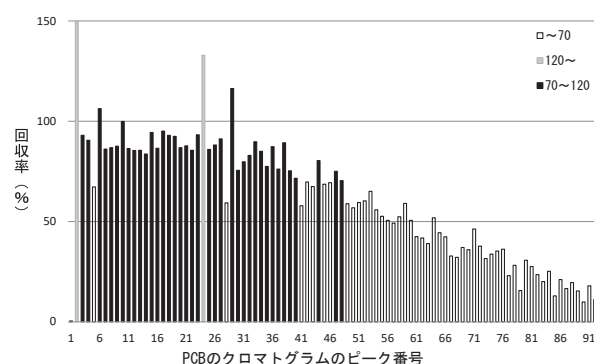


図1 各ピークのPCBの回収率

An Improvement of Screening Test Method for Polychlorinated Biphenyls in Groundwater using 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 (Polychlorinated Biphenyls) , Groundwater, Solid Phase Extraction, Screening Test Method

塩素体)のピークまでは概ね回収率が70~120%であったが、それ以降のピークは回収率が徐々に下がり、最後のピークである93番(PCB-206;9塩素体)のピークは11.0%と低いことが分かった。

クロマトグラムのピークは、ピーク番号が大きいほどビフェニル骨格に結合する塩素数が多くなる傾向にある<sup>3)</sup>(以下、7塩素体以上のPCBを「高塩素PCB」、3塩素体以下のPCBを「低塩素PCB」という)。また、ピーク番号が大きいほど標準物質における各ピークの成分含有率であるCB<sub>0</sub><sup>4)</sup>が低い傾向にある<sup>3)</sup>。これらのことから、高塩素PCBの回収率が低かったものの、全PCBの回収率には大きな影響を及ぼさず、回収率は約80%となった。

また、ECDの感度は塩素原子数、異性体の種類によって変化することが知られており、58番(PCB-153;6塩素体)のピーク以降、高さが高く形状が特徴的なピークがいくつか見られる。試料中PCBの由来となるKC 銘柄の判断は、標準品としてのKCと試料とのピークパターンの比較によって行うことから、クロマトグラム全体のピークパターンを損なわないように前処理を行うことが重要であり、CB<sub>0</sub>が小さいがECDの感度が良い高塩素PCBについても回収率を高める必要がある。

そこで、本報では、高塩素PCBの回収率が低下した原因を究明し、従来法についての再検討を行ったので報告する。

## 2 材料と方法

### 2.1 材料

#### (1) 標準品

PCBの標準品はジーエルサイエンス(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1 $\mu$ g/mLアセトン溶液としたものを使用した。

#### (2) 試薬

アセトン、n-ヘキサン、メタノール、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。アセトニトリルは富士フィルム和光純薬(株)のチウラム分析用を使用した。

#### (3) カートリッジ

固相抽出にはジーエルサイエンス(株)製「InertSep mini RP-1 (充填量230mg)」カートリッジを使用した。精製にはジーエルサイエンス(株)製「InertSep Slim-J PSA (充填量500mg)」カートリッジを使用した。

### 2.2 固相抽出装置

固相抽出装置には、日本ウォーターズ(株)のSep-Pak コンセントレータを加圧送液にて使用した。

### 2.3 GC-ECDの測定条件

GC-ECDの測定条件は、既報<sup>1)</sup>のとおりである。

回収率が120%を超えたピークもあり、妨害ピークの影響も考えられるものの、これらのピークのCB<sub>0</sub>の合計は1.491%と小さいので、特に除外せずに回収率を求めた。

### 2.4 試験方法

#### (1) 高塩素PCBの回収率低下の原因究明

PCBの物理化学的性質はその塩素数とともに変化する。一般に塩素数が増すほど、水溶解度は低下する<sup>2)</sup>ことから、高塩素PCBは、固相抽出装置の樹脂製配管(テフロン、内径3mm、外径4mm、長さ1m)やシリンジポンプ、チェックバルブなどの流路(以下、「流路」という。)に残留しているのではないかと推測した。

そこで、固相抽出装置の流路中のPCBの残留状況の確認を行った。従来法による蒸留水を用いた添加回収試験の検液の通水操作後に、固相抽出装置の流路にアセトン50mLを検液と同じ通液速度で通し、アセトン溶液を回収した。回収したアセトン溶液はロータリーエバポレーター(以下、「RE」という。)で濃縮後、水10mLを加え、n-ヘキサン10mLで2回抽出した。無水硫酸ナトリウムで脱水し、REで乾固後、直ちにn-ヘキサン1mLを正確に加え超音波溶解して検液とし、GC-ECDで測定した。

#### (2) PCBスクリーニング検査法の再検討

流路中に残留したPCBの回収方法はいくつか考えられたが、試料の通水後に流路を少量の溶媒で洗い込み、その溶媒を直接カートリッジに負荷することとした。この方法は、簡便で効率的であり、加えてカートリッジを溶媒で洗浄し夾雑物を除去する効果もある<sup>5)</sup>。しかし、適正な溶媒を選択しないと、流路の洗い込みが不十分となったり、固相抽出を行ったカートリッジからPCBが溶出したりするおそれがある。

洗い込む溶媒については文献<sup>5)</sup>を参考に水とメタノールの混合溶媒とし、水:メタノール比=3:1, 1:1, 1:3, 1:6, 1:9及び0:10の6パターンの試験を試行数3で検討を行った。従来法による蒸留水を用いた添加回収試験の検液の通水操作後、カートリッジを装着したまま、極性の異なる溶媒を検液と同じ通液速度で10mL流した。以後、従来法と同じ操作を行った。

また、洗い込み後の流路中のPCBの残留状況については、メタノール50mLを流し、REで濃縮、アセトニトリルを加えてREで乾固させた後、直ちにn-ヘキサン1mLを正確に加えて超音波溶解し検液とした。

## 3 結果と考察

### 3.1 高塩素PCBの回収率低下の原因

従来法による添加回収試験後、固相抽出装置の流路にアセトンによる洗い込み操作を行ったPCBの回収率を図2に示す。流路にはPCBが残留しており、高塩素PCBになるほどその比率が高かった。カートリッジに

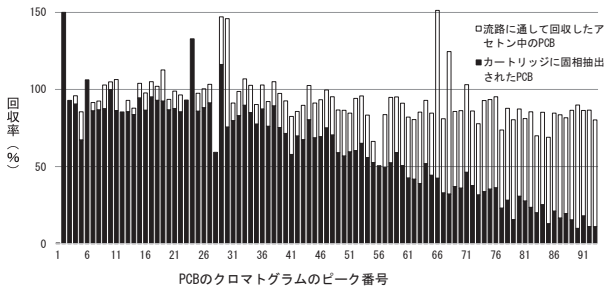


図 2 PCB各ピークの流路への残留状況

捕集されたPCBとアセトン中のPCBを合わせると、PCBの回収率は概ね100%となった。このことから、高塩素PCB回収率低下の原因は、PCBが固相抽出装置の流路に残留したためと考えられた。

3・2 PCBスクリーニング検査法の再検討

溶媒による洗い込み操作を加えた蒸留水の添加回収試験の結果と、従来法による結果(3・1の結果)を表1に示す。カートリッジに捕集されたPCBは各混合溶媒によって67.1~92.7%であり、流路に残留したPCBは3.9~9.4%であった。水:メタノール比=1:1の溶媒で洗

表 1 添加回収試験の結果 (n=3)

	従来法*	洗い込み操作を加えた方法 (溶媒の水:メタノール比)					
		3:1	1:1	1:3	1:6	1:9	0:10
カートリッジに固相抽出されたPCB	76.2	82.0	92.7	88.5	83.9	82.3	67.1
変動係数 [CV値]	—	(1.1)	(1.4)	(7.2)	(4.1)	(4.7)	(5.1)
洗い込み操作後、流路に残留したPCB	24.8	9.4	6.5	6.8	5.1	5.5	3.9
合計	101.0	91.4	99.2	95.3	89.0	87.8	71.0

\* 従来法はn=1であり、流路洗浄溶媒はアセトンを使用

い込み操作した場合が92.7%と最も回収率が高く、メタノール比率が高くなるに従って回収率が低くなった。

表1の結果について各ピークの回収率を示したグラフを図3に示す。洗い込み溶媒のメタノールの比率が低い場合、高塩素PCBは流路から十分に溶離せず、カートリッジへ捕集されなかった。一方、メタノールの比率が高い場合、高塩素PCBは流路から溶離されるものの、低塩素PCBがカートリッジから溶出するため、水:メタノール比=1:1の時に回収率が最大になったと考えられた。

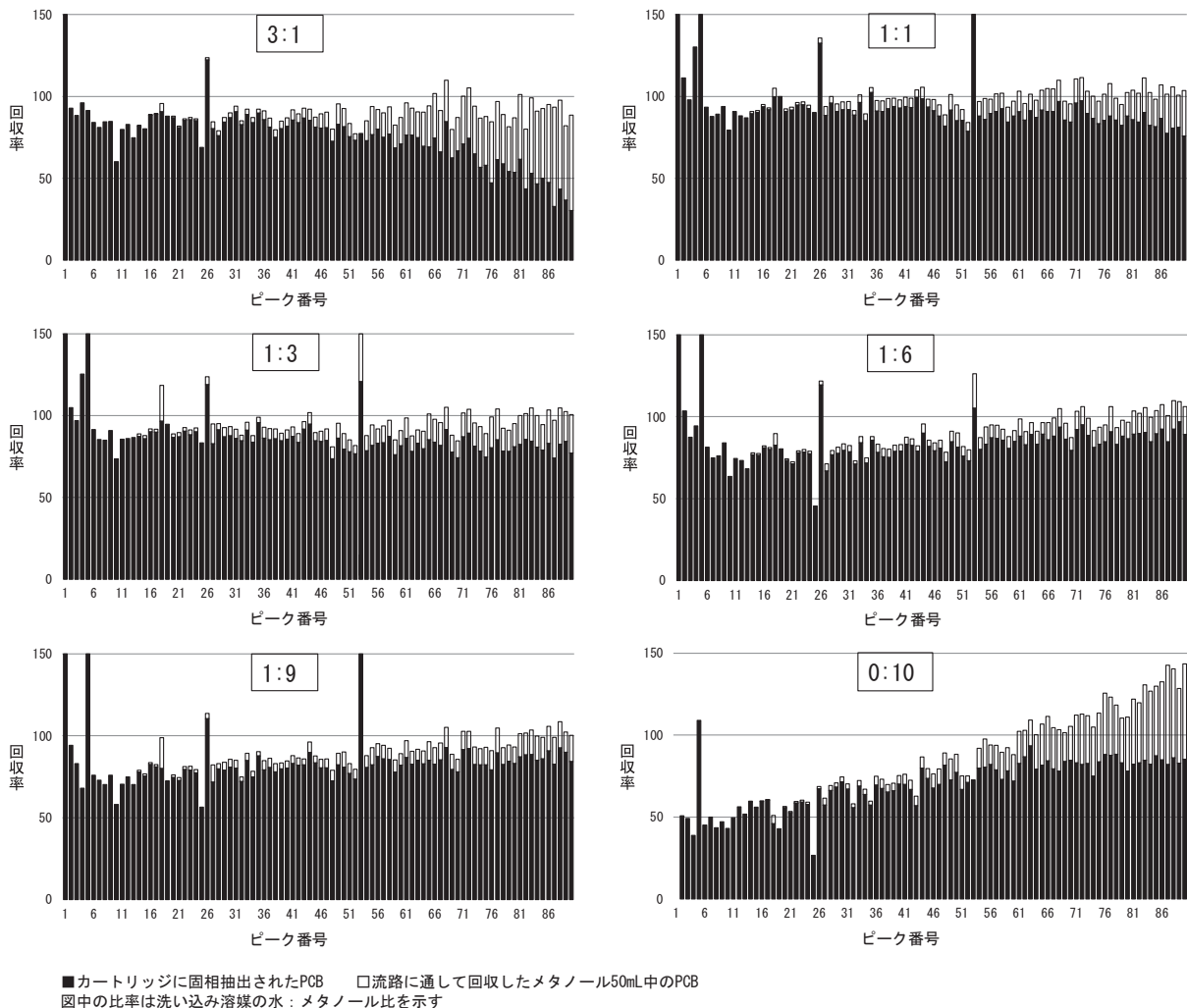


図 3 各洗い込み溶媒による各ピークのPCB回収率

既報<sup>1)</sup>で報告した従来法での蒸留水による添加回収率を再定量した結果は85.2%（試行数3, 変動係数 [CV 値] 0.9%）であったが, 従来法に水:メタノール比=1:1の溶媒を通水後に洗い込む操作を加えたもの（以下, 「改良法」という。）は従来法と比較して回収率が92.7%と7.5%向上した。

また, 改良法によるPCBの各ピークの回収率は図4のとおりとなった。特に高塩素PCBの回収率が向上しており, クロマトグラムで最後のピークである93番のピークの回収率は85.2%となった。

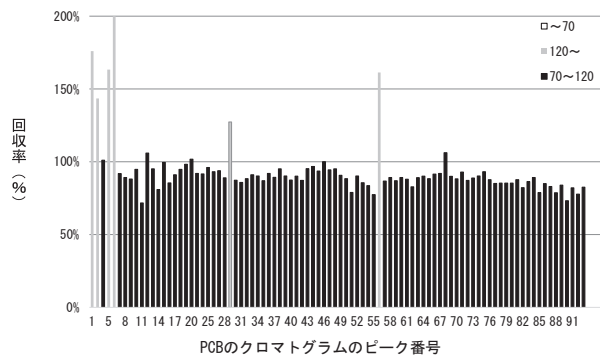


図4 改良法による各ピークのPCB回収率

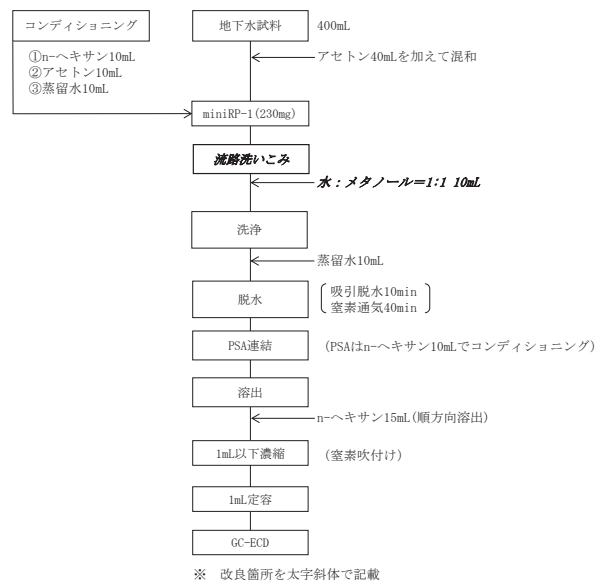


図5 改良法

### 3.3 改良法

改良法のフローを図5に示す。3.2の結果から試料の通水操作後, 流路を水:メタノール比=1:1の溶媒10mLを用いてカートリッジに洗い込むこととした。

また, 高塩素PCBの回収率が改善されたことにより, KCと改良法によって得られたクロマトグラムのピークパターンを比較することで, 試料中PCBの由来となるKC銘柄を, より正確に推定できることが期待される。

## 4 まとめ

- (1) 固相抽出による地下水中のPCBスクリーニング検査法を精査した結果, 高塩素PCBの回収率が低いことが明らかとなった。これは, 高塩素PCBが固相抽出装置の流路に残留したことが原因であった。
- (2) 高塩素PCBの回収率を改善するためPCBスクリーニング検査法の再検討を行った。検液通水後, 流路に残留したPCBについて, 10mLの水:メタノール比=1:1の溶媒で洗い込み, 直接カートリッジに負荷することで, 回収率が92.7%に向上した。
- (3) 高塩素PCBの回収率向上により, KCと本スクリーニング検査法により得られたクロマトグラムのピークパターンを比較し, 試料中PCBの由来となるKC銘柄を推定できることが期待される。

## 文 献

- 1) 牧野雅英, 河本公威, 野口邦雅: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研究報告書, 58, 75-79 (2021)
- 2) ㈱日本化学会:環境汚染物質シリーズPCB, 6-7, 丸善(1980)
- 3) 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
- 4) 鷗川昌弘, 中村彰夫, 樫本隆:PCBの数値化方法に関する研究, 食品衛生学雑誌, 14, 415-424 (1973)
- 5) 田村知子, 松下誠司, 岡圭男, 岡沢亨:固相カラムによる水中PCBの前処理方法の検討, 第12回環境化学討論会講演要旨集, 204-205 (2003)