

固相抽出法を用いた PCB のスクリーニングについて

渡口輝・玉城不二美・仲宗根一哉

Screening of PCB by Solid-phase Extraction Method

Akira TOGUCHI, Fujimi TAMAKI, Kazuya NAKASONE

要旨：ポリマー系固相が充填された固相カートリッジを用い、固相抽出法による PCB の分析を行った。ブランク実験を行ったところ、PCB 標準と重なるピークが9つ存在した。実試料（河川水、海水、排水）を用い添加回収実験を行ったところ、PCB の回収率は全ての試料で 50%以上であり、また定量に用いた 32 のピークについても、PCB の存在が十分に確認できるレベルであった。

Key words : PCB, solid-phase extraction, GC-ECD

I はじめに

昭和 43 年に発生したカネミ油症事件を契機に、PCB は環境への汚染が最も懸念される物質のひとつとして、現在でも監視が続けられている。

水試料における PCB の分析方法であるが、水質環境基準項目の中で最も操作が煩雑なもののひとつであり、公定法（昭和 46 年 12 月 28 日 環境省告示 59 号 付表 3）で定められた操作を行うと、その前処理だけで2日間も要する。

本操作により、試料中の油脂や他の化学物質の影響が除去され、より正確な測定値を得ることができる。しかし、数十年来、本県では公共用水域や事業場排水等の水試料から PCB の検出された事例はなく、本操作の定量性が生かされた事はなかった。

一方、近年、化学物質の分析では、操作の簡便な固相抽出法が主流であるが、公定法における PCB の分析では溶媒抽出法のみで、固相抽出法は適用されていない。公定法では、ダイオキシン類の1項目として PCB の固相抽出法が行われているのみである（平成 20 年現在）。

JIS K 0093 では、一応 PCB における固相抽出法の適用について、一応触れられているものの、「濃縮可能な試料量、固相からの溶出に用いる溶出の種類、量などの条件を十分検討し、溶媒抽出に相当する回収率が得られることを確認しておく」と記述されているのみで、具体的な操作については説明はなされていない¹⁾。

現在、各メーカーから、PCB の分析が可能な固相カートリッジが販売されているが、実試料での分析にどれだけ対応できるのか、情報が不足している状況である。

そこで、本報では、固相にポリマー系の充填剤を用いた Varian 社製 NEXUS を使用し、固相抽出法による実試料での PCB のスクリーニングについて検討した。

II 方法

1. 固相抽出関連の器具

固相カートリッジについては、pH1~13 の広領域で使用可能とされるポリマー系固相を用い、カートリッジには取り扱いの容易さや懸濁物質への対応を考慮して、シリンジパレル型を使用することにした。

また、抽出操作については、安定した通水条件が得られる加圧型の固相抽出装置を用いた。なお、同装置には、プレフィルターが装着されており、通水時にはろ過を行いながら、固相カートリッジで抽出を行うことになる。

抽出操作後の固相カートリッジの乾燥と溶出操作ではマニホールドを使用した。

以下に使用した器具を列記する。

○固相抽出カートリッジ (PCB 抽出用) :

VARIAN 社製 Absolut™ NEXUS (200mg/6mL)

○固相抽出カートリッジ (クリーンアップ用) :

VARIAN 社製 Bond Elut JR-PSA (500mg)

○固相抽出装置 : CHRATEC SPC10-C

○マニホールド : ジーエルサイエンス製 GC-SPE 吸引セット (溶出用)

2. 添加回収用試料の調整

添加回収実験に使用した試料は、公共用水域の調査や事業所排水の検査などで本研究所に持ち込まれた実試料を用いた。

河川水、海水及び排水から、それぞれ3つずつ選び、計9

つの試料で添加回収実験を行った。いずれの試料も透視度が30cm以上のものである。夾雑物や有機物の多い試料は、固相抽出の際、目詰まり等の不具合を起こす恐れがあったため、今回の実験では使用しなかった。

それぞれの試料に0.2mg/Lに調整したPCB混合標準液(KC300:KC400:KC500:KC600, 1:1:1:1)を1mL加え、添加回収実験を行った。

なお、標準液は、ヘキサン溶液となっているため、試料に加える前に窒素ガスを吹き付けて乾固させ、アセトンを加えて溶解させてから、試料に加えた。また、標準液の添加量については、当研究所ではPCBの報告下限値を0.0005mg/Lとしていることを考慮して設定した。検水量400mLを抽出操作により1mLまで濃縮した場合、0.2mg/Lが測定できれば、この報告下限値を満足することになる。

3. 分析操作

固相の販売メーカーが推奨している方法を参考にして、次のとおり抽出操作を行った²⁾。

PCB標準液を加えた実験試料400mLを500mLコニカルピーカーに取り、アセトン50mLを加えよく混和した後、固相抽出器に装着した。

活性化済みの固相カートリッジ(ヘキサン10mL、アセトン10mL及び純水10mLで活性化)を、固相抽出装置に装着し、試料を10mL/分の速度で通水した。

通水終了後、コニカルピーカーの内壁をメタノール:水(1:1)溶液で洗い流し、これも固相抽出装置で通水した。

カートリッジを固相抽出装置から外し、マニホールドに装着し、40~60分吸引乾燥を行った後、クリンアップ用固相カートリッジ(あらかじめ5mLのヘキサンで活性化)に連結して、ヘキサン6mLで溶出させた。

溶出液に窒素を吹き付けて1mLに定容し、ECD付きガスクロマトグラフ(GC-ECD)で測定した。

4. GC-ECDの設定

PCBの測定には、キャピラリーカラムを装着したGC-ECDを用いた。

注入温度及び検出器温度は、JIS K 0093 附属書2(規定)に基づき設定した。また、同付属書に掲載されてクロマトグラムの例に近いピークパターンが得られるよう、昇温条件を設定している。

表1に測定条件をまとめる。

表 1. GC-ECD の測定条件

機種:	Shimadzu GC-2110 (クロマト部) + Shimadzu ECD-2010 (検出器)
カラム:	Agilent 製 DB-5, 30mm, I.D. 0.53mm, Film 0.25 μm
注入温度:	180°C
検出器温度:	260°C
カラム温度:	60°C (1min) → <10°C/min> → 170°C (1min) → <4°C/min> → 250°C (3min)
キャリアガス:	He 50mL/min.
メイクアップガス:	N ₂ 30mL/min.
注入量:	2 μL

III 結果及び考察

1. 検出ピークの検討

(1) PCB 標準溶液の検出ピーク

JIS K 0093 附属書2では、91のピークについて定量を行い、PCBの全量を算出する定量方法が解説されている。しかし、実際には、これら91の全てのピークが検出されるわけではなく、JISで測定例として掲載されたクロマトグラムでも、ピークが小さすぎて検出できていないものもあれば、複数のピークが分離できずに一つのピークになっているものもある。

今回の測定条件において検出されたPCBの混合標準0.2mg/Lのクロマトグラムは、図1に示すとおりである。PCBのピークは保持時間14分付近から33分付近までの間に検出され、検出されたピークの総数は56であった(なお、ここでは、分離できないピークは一つのピークとみなした)。それぞれのピークの保持時間については、表2を参照されたい。

JIS K 0093 附属書2より、PCBのピークにはそれぞれのピークにCB(%)が設定されている。それに基づき、今回検出された56のピークのCB(%)を足し合わせると、95%であった。

(2) 固相抽出法のブランクピーク

純水を用いたブランク実験で得られたクロマトグラムを図2に示す。

前述のとおり、PCBのピークは保持時間14分付近から33分付近までの間に検出されているが、ブランクから検出されたピークのうち、9つがPCBのピークに重なる、あるいは近接している。こうしたピークは、PCBの定量に影響を及ぼすと考えられる。

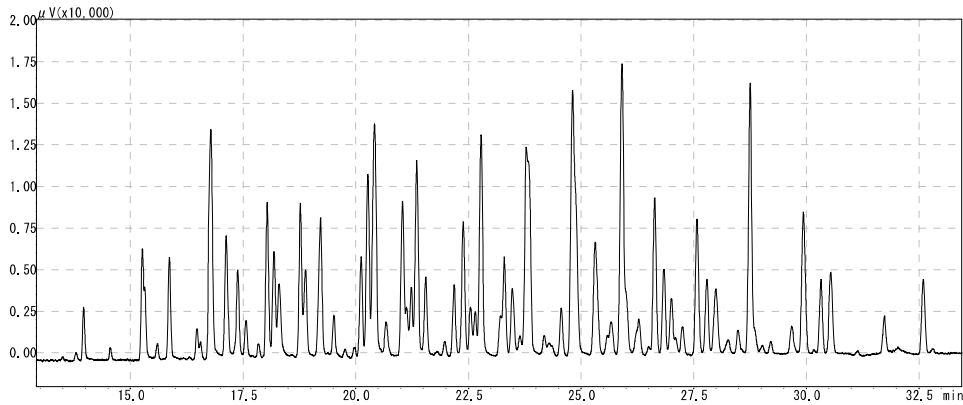


図1. PCB標準(0.2mg/L)のクロマトグラム

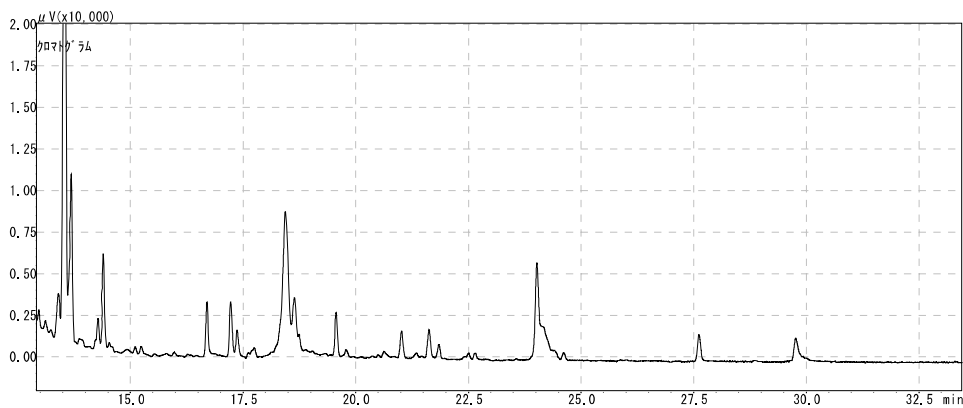


図2. ブランクのクロマトグラム

(2) 各ピークの信頼性について

本報は固相抽出による PCB のスクリーニングを目的としており、精度の高い定量性までは求めてはいないが、回収率の算出を行う上では、検出された各ピークが定量に利用できるか検討する必要がある。

表2は、0.2mg/Lの PCB 混合標準液を10回測定し、ピークの平均強度(高さ)や変動係数等を算出した結果を示したものである。なお、表中のピーク No.と CB(%)は、JIS K 0093 附属書2(規定)に対応している。

表2において、ピーク No.15(及び16)、71、78及び81については、変動係数が大きく、バラツキが大きいと考えられるため、回収実験の際の評価には用いないことにした。

また、ピーク強度が小さいものやピークの形状から実試料での分析では定量が難しいと考えられる11のピークについても定量からは除外した。

そして、前項で述べた固相抽出のブランクの影響がみられる9つのピークについては、今回の実験の定量には用いないこととした。

以上の結果、回収実験の評価には32のピークを用いることとした。なお、この場合の CB(%)の合計は、72.4%となる。

2. 実試料の分析

純水、河川水、海水及び排水試料を用いた添加回収時実験の結果を、表3にまとめる。なお、本実験では、それぞれのピークを、標準試料(PCB 0.2mg/L)との相対強度(%)で示した。これは、言い換えれば、それぞれのピークが示す成分の回収率に相当する。

いずれの試料についても、それぞれのピークの相対強度が30%を超えており、PCBの存在の有無を判定するには十分であった。ただし、いずれの試料でも保持時間が長くなるに従い、相対強度が低下している傾向がみられた。

PCB全体としての回収率については、51.3~80.7%であり、海水試料の回収率の変動が大きかった。その他はおおむね60~75%前後の回収率であった。

今回の実試料の回収実験については、懸濁物質の量や溶解

成分についても異なるため、こうした変動があると考えられる。

また、いくつかの試料については、PCBのピークの位置に他の物質ピークと重なっている例も確認された。河川水-2については、ピーク No. 22, 36 及び 43 の相対強度が 100%を超えている。海水-3 では、ピーク No. 43 の相対強度が 100%を超えており、No. 36 のピークが前後のピークを比較すると高い値を示している。

これらの試料については、別途実験を行い、PCBを標準加えないで固相抽出を行うとピークが検出されるが、溶媒抽出-アルカリ分解を行って測定した場合は、ピークが消失することを確認している。したがって、どのような物質が混入しているのか不明であるが、検出されたピークは少なくとも PCB ではない。

これらピークを評価の対象から外して、CB(%)を再計算し、河川-2の抽出後(1mL)のPCBの濃度(mg/L)を求めると、

$$0.2(\text{mg/L}) \times 55.5(\%) / 70.561(\%) = 0.14(\text{mg/L})$$

となり、回収率は70%になる。同様に海水-3では、PCBの濃度が0.10mg/Lで、回収率50.0%となる。

3. 固相抽出法の評価

以上のことから、固相抽出によるPCBの分析法は、本実験で行った濃度レベルであれば十分に検出が可能である。

しかしながら、回収率が80%をこえる試料が少ないことから、この方法でPCBの定量する事は難しい。また、この方法では、PCB以外の成分も抽出することもあり、その影響で実際よりも定量値を多めに見積もる恐れもある。

したがって、本法は、あくまでスクリーニングとして利用し、定量には従来の公定法による前処理や、サロゲートを使用したGC/MS法を用いるのが妥当であろう。

IV まとめ

1. 0.2mg/LのPCB標準では、56のピークが検出されるが、ピークの安定性やブランクの影響を勘案すると、PCBのスクリーニングに利用できるピークは32であった。
2. 実試料での回収実験では、それぞれのピークの標準試料との相対強度は、いずれも30%を超えており、スクリーニングには十分である。
3. 実試料での回収実験では、PCBの回収率はいずれの試料も50%を超えた。
4. 固相抽出による実試料での分析では、PCB以外の物質がPCBのピークと重なって検出されるケースも確認された。

IV 参考文献

- 1)日本規格協会(2007) JIS ハンブック 2007 53 環境測定 II 水質, p591-595
- 2)ジーエルサイエンス株式会社, 試料前処理 固相抽出 総合カタログ

表2. 標準試料の測定結果

保持時間 (min)	ピーク No.	CB ₀ (%)	平均強度 ¹⁾	標準偏差	変動係数 (%)	定量性 の評価	備 考
14.049	4	1.664	3473	45.7	1.3	○	
15.356	6	3.398	7216	57.9	0.8	○	
15.414	7	1.465	4664	45.8	1.0	△	ピーク No. 6 の肩に出現
15.961	9	2.317	6841	73.0	1.1	○	
16.576	12	1.064	1939	20.8	1.1	×	BL の影響
16.885	13	8.986	15764	198.7	1.3	○	
17.227	14	3.707	7940	150.2	1.9	×	BL の影響
17.488	15, 16	1.873	5488	305.9	5.6	×	バラツキが大きい
17.67	17	0.402	2184	29.7	1.4	△	ピーク強度が小さい
18.141	19	3.132	9865	107.2	1.1	○	
18.293	20	1.6	6475	40.4	0.6	×	BL の影響
18.409	21	1.122	4256	40.5	1.0	×	BL の影響
18.88	22	2.328	9792	89.0	0.9	○	
18.993	23	0.616	5332	50.9	1.0	○	
19.33	24, 25, 26	3.499	9040	112.1	1.2	○	
19.625	29	0.12	2521	49.9	2.0	×	BL の影響
20.229	30	1.591	6336	92.7	1.5	○	
20.379	31	5.833	12120	192.0	1.6	○	
20.53	32	2.374	15155	142.3	0.9	○	
20.787	33, 34	0.374	2005	21.9	1.1	△	ピーク強度が小さい
21.153	35	2.489	9826	158.7	1.6	○	
21.347	36	0.63	3974	33.4	0.8	○	
21.469	37	3.021	12372	144.2	1.2	○	
21.667	38	0.973	4871	39.9	0.8	×	BL の影響
22.299	41, 42	0.829	4386	81.7	1.9	○	
22.503	43	1.209	8490	111.9	1.3	○	
22.665	44	0.415	3018	55.7	1.8	△	ピーク強度が小さい
22.769	45	0.716	2595	27.5	1.1	△	ピーク強度が小さい
22.899	46	3.304	14263	243.8	1.7	○	
23.329	47	0.191	2399	44.7	1.9	△	ピーク No. 48 の肩に出現
23.416	48	1.332	5895	52.5	0.9	○	
23.598	49	0.615	3963	36.4	0.9	○	
23.907	51, 52	3.504	13119	130.0	1.0	×	BL の影響
23.954		2.56	12737	206.3	1.6	×	BL の影響
24.679	56	0.411	2946	35.3	1.2	△	ピーク強度が小さい
24.926	57, 58, 59	5.847	16722	172.5	1.0	○	
25.429	60	0.899	6973	102.5	1.5	○	
25.787	62, 63	0.509	1959	38.0	1.9	×	BL の影響
26.023	64, 65	4.077	18266	293.8	1.6	○	
26.403	67, 68	0.177	2147	23.3	1.1	△	ピーク強度が小さい
26.75	69	1.919	9472	148.6	1.6	○	
26.951	70	0.865	5224	134.1	2.6	○	
27.12	71	0.373	3410	116.7	3.4	×	バラツキが大きい
27.366	72	0.326	1657	41.1	2.5	△	ピーク強度が小さい
27.689	73	1.407	8338	118.5	1.4	○	
27.907	74	0.888	4758	79.5	1.7	○	
28.106	75	0.306	4334	96.1	2.2	○	
28.38	76	0.572	1053	24.2	2.3	△	ピーク強度が小さい
28.596	78	0.231	1651	60.3	3.7	×	バラツキが大きい
28.863	79	3.302	18205	239.0	1.3	○	
29.78	81	0.157	3028	868.8	28.7	×	バラツキが大きい
30.043	82	1.28	8593	156.0	1.8	○	
30.43	83	0.779	4449	51.8	1.2	○	
30.648	84	0.945	4872	59.4	1.2	○	
31.837	87	0.291	2197	29.6	1.3	△	ピーク強度が小さい
32.7	89	0.719	4455	59.3	1.3	○	

注1) 平均強度は、10回の測定でのピークの高さの平均値を示す。

表3. 実試料による回収実験

(単位:%)

ピーク No.	純水 1	純水 2	純水 3	河川水 1	河川水 2	河川水 3	海水 1	海水 2	海水 3	排水 1	排水 2	排水 3
4	55.4	78.0	69.4	87.1	72.2	60.2	59.1	80.8	44.7	59.5	76.7	59.1
6	62.9	76.3	71.1	80.9	75.2	93.9	60.8	78.8	66.7	89.7	79.4	68.1
9	69.6	82.8	78.4	82.9	78.1	63.3	64.6	83.7	51.2	65.1	83.3	73.4
13	67.5	77.3	74.0	75.3	73.3	60.8	56.7	75.9	48.8	60.0	77.0	72.1
19	74.4	81.0	79.5	80.4	80.7	66.2	63.0	82.9	54.6	66.9	81.3	77.2
22	76.8	84.0	83.4	100.5	83.5	67.1	64.4	84.2	78.2	71.1	81.4	78.5
23	76.3	82.7	81.2	87.7	81.8	63.2	65.2	84.2	60.3	70.9	77.1	75.5
24, 25, 26	76.5	84.9	82.5	87.0	80.6	75.5	61.8	84.3	68.7	80.2	80.5	76.5
30	71.4	77.6	76.9	76.6	78.0	62.8	60.9	79.9	53.0	61.1	73.6	73.0
31	74.2	82.6	78.2	79.0	76.5	62.9	59.3	79.5	56.6	63.6	76.3	72.4
32	74.8	81.4	79.6	77.2	80.8	63.4	59.7	82.0	53.0	66.1	78.2	75.6
35	69.6	76.4	73.5	71.5	72.4	57.0	55.5	75.8	48.5	59.2	69.6	68.6
36	80.2	92.3	84.9	137.7	93.2	69.4	63.2	96.2	75.2	74.2	81.2	79.0
37	74.0	81.5	79.2	74.5	80.0	63.7	54.5	81.1	48.6	61.9	77.5	72.4
41, 42	71.4	79.4	77.0	75.4	79.8	61.1	49.5	82.7	48.0	60.8	75.0	71.5
43	74.9	83.8	78.1	178.4	80.0	65.6	51.8	79.3	115.1	65.0	75.2	73.1
46	72.4	79.2	75.6	72.8	76.5	58.7	51.8	79.7	48.8	60.0	72.8	68.8
48	71.6	79.8	75.3	73.8	83.3	62.0	49.9	87.8	47.2	60.2	77.2	68.4
49	73.4	80.0	76.0	69.7	84.2	61.5	47.6	87.9	44.4	60.0	76.9	69.3
57, 58, 59	70.3	76.4	74.5	65.5	76.2	54.9	42.4	80.1	42.8	53.7	77.2	65.4
60	72.5	80.6	75.9	66.5	76.2	56.6	43.3	81.0	42.7	57.4	74.4	65.4
64, 65	71.6	80.7	76.0	66.5	75.8	54.1	43.7	77.8	42.9	55.9	73.3	62.3
69	72.1	79.5	71.6	64.1	74.8	51.1	39.8	82.1	38.6	53.9	75.1	56.6
70	71.1	79.6	70.2	59.6	71.5	48.5	35.3	78.2	34.6	52.7	73.3	53.6
73	82.8	93.4	83.6	80.1	92.7	53.0	61.1	97.1	48.1	79.0	83.3	66.3
74	71.5	85.7	76.6	68.6	81.1	49.5	42.1	85.8	40.2	61.8	75.2	56.3
75	64.9	79.1	69.8	61.3	71.2	47.1	42.4	80.5	37.7	59.1	74.7	56.6
79	62.9	82.0	73.7	57.9	69.0	46.4	44.1	78.2	37.3	51.3	84.9	59.9
82	64.6	74.7	66.6	63.2	73.6	43.9	48.0	78.3	36.8	47.5	69.5	47.1
83	59.7	73.8	60.4	63.3	73.6	44.9	45.6	86.3	35.6	43.0	72.8	42.8
84	59.3	71.6	58.5	60.6	71.5	45.7	43.1	82.9	36.7	42.7	69.2	40.1
89	53.2	62.8	51.3	53.5	66.1	36.7	44.0	81.4	32.5	36.1	59.7	34.8

相対強度の平均	70.1	80.0	74.5	78.1	77.6	58.5	52.3	82.4	50.6	60.9	73.7	63.0
全 CB ₀ (%)	51.0	57.9	54.7	55.5	55.6	44.0	38.9	58.4	37.1	45.0	55.7	49.2
測定時の濃度 ²⁾ (mg/L)	0.14	0.16	0.15	0.15	0.15	0.12	0.11	0.16	0.10	0.12	0.15	0.14
PCB 回収率 (%)	70.4	79.9	75.6	76.6	76.8	60.7	53.7	80.7	51.3	62.2	76.9	67.9

注1) ピークの相対強度とは、PCB混合標準 (0.2mg/L) のそれぞれのピークを100としたときの相対値

注2) 測定時の濃度とは抽出操作の後の状態 (1ml) で、濃度 (mg/L) は次式により求めた。

$$PCB(mg/L) = A \times B / C$$

A : 標準液の濃度 (mg/L) (ここでは0.2mg/L)

B : 試料で確認されたピークのCB (%) の合計

C : 標準試料で確認されたピークのCB (%) の合計 (ここでは72.4%)

固相抽出法を用いた PCB のスクリーニングについて
Screening of PCB by Solid-phase Extraction Method

【訂正箇所】 101 ページ 1 段目 19 行目

[誤] JIS K 0093 では、~~一応~~ PCB における固相抽出法の適用について、

[正] JIS K 0093 では、PCB における固相抽出法の適用について、

【訂正箇所】 102 ページ 表 1

[誤] 表 1. GC-ECD の測定条件

機種：	Shimadzu GC-2110 (クロマト部) + Shimadzu ECD-2010 (検出器)
カラム：	Agilent 製 DB-5, 30 mm , I.D. 0.53mm, Film 0.25 μ m
注入温度：	180°C
検出器温度：	260°C
カラム温度：	60°C (1min) → <10°C/min> → 170°C (1min) → <4°C/min> → 250°C (3min)
キャリアガス：	He 50mL/min.
メイクアップガス：	N ₂ 30mL/min.
注入量：	2 μ L

[正] 表 1. GC-ECD の測定条件

機種：	Shimadzu GC-2110 (クロマト部) + Shimadzu ECD-2010 (検出器)
カラム：	Agilent 製 DB-5, 30 m , I.D. 0.53mm, Film 0.25 μ m
注入温度：	180°C
検出器温度：	260°C
カラム温度：	60°C (1min) → <10°C/min> → 170°C (1min) → <4°C/min> → 250°C (3min)
キャリアガス：	He 50mL/min.
メイクアップガス：	N ₂ 30mL/min.
注入量：	2 μ L

【訂正箇所】 104 ページ 1 段目 4 行目

[誤] 河川水-2については、ピーク No. 22, 36 及び 43 の相対強度が 100%を超えている。

[正] 河川水-1については、ピーク No. 22, 36 及び 43 の相対強度が 100%を超えている。

【訂正箇所】 104 ページ 1 段目 9 行目

[誤] PCB を標準加えないで固相抽出を行うとピークが検出されるが、

[正] PCB 混合標準液を加えないで固相抽出を行うとピークが検出されるが、

【訂正箇所】 104 ページ 1 段目 16 行目

[誤] 河川-2の抽出後 (1mL) の PCB の濃度 (mg/L) を求めると、

[正] 河川-1の抽出後 (1mL) の PCB の濃度 (mg/L) を求めると、