

MIURA

Technical Report

ラピアナ
RAPIANA®

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所

2021/09/15

【既報】第 26 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、赤尾美帆(埼玉:2021)

銀担持アルミナカラムによる底質試料中の総 PCB 分析法

赤尾美帆・宮内佑子・○山田千瑛・川嶋文人
三浦工業株式会社Total PCB Analysis Method in Sediment Samples by Using Silver-Impregnated Alumina Columns
Miho Akao, Yuko Miyauchi, Chiaki Yamada, and Ayato Kawashima (MIURA CO., LTD.)

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル(以下、PCB)は、カネミ油症事件を発端に人体への有害性や PCB 漏出による環境汚染が注目されるようになり、現在では各環境法令によって環境中の PCB に関する管理基準値が指定されている物質である。管理対象となる環境試料としては、底質・水・土壌・大気などが挙げられるが、これらの分析法は硫酸処理が必要であったり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製時に有機溶媒を多量に使用するなど、煩雑な操作が必要である。

一方、絶縁油・塗膜・PCB 含有廃棄物中の PCB 分析方法には「加熱多層シリカゲル／アルミナカラム法」(以下、簡易定量法)があり、これは硝酸塩被覆シリカゲルと硫酸被覆シリカゲルによる高い精製力を有しながら、少量の有機溶媒でカネクロール(KC)組成の PCB を捕集することが可能となる簡便な分析法となっている。しかし、環境試料を対象とする場合は KC 組成外の PCB も測定対象となるため、一部の低塩素体およびテトラオルソ体の PCB を回収することができない簡易定量法は、環境試料に適用することは困難である。

そこで、我々は簡易定量法を応用し、アルミナに銀および酸化銀を修飾することで、KC 組成の PCB だけではなく 1 塩化 PCB～10 塩化 PCB の全異性体を捕集することが可能となる銀担持アルミナカラム法(以下、本法)を開発した(図 1)。本検討では、河川底質認証標準物質を用いた本法の定量性評価、および一般底質試料を用いた底質調査方法(以下、公定法)と本法での分析結果の比較を行い、底質試料に対する本法の有効性について評価を行った。

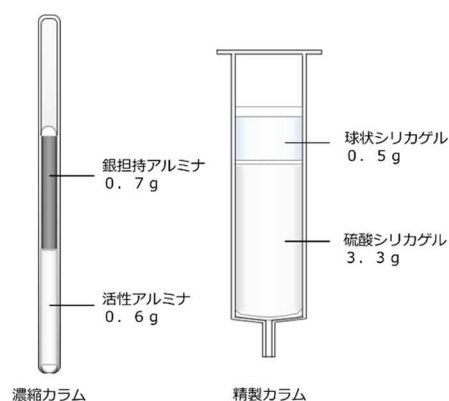


図 1 銀担持アルミナカラムの構成

2. 実験手法

2.1 試薬および試料

2.1.1 試薬

GC/ECD 用の標準液には、KC-300、KC-400、KC-500、および KC-600 を等量混合したカネクロール混合液 (GL サイエンス社製) を使用し、検液に合わせて濃度を 0.1 mg/kg、0.2 mg/kg、10 mg/kg に調製した。GC/QMS 用のサロゲートは、MBP-MXP (Wellington 社製) をクリーンアップスパイク、P48-RS-STK (Wellington 社製) をシリンジスパイクとして使用した。本法の PCB 回収率の確認は、PCB209 異性体を含む PCB Congener Mix1~5 (Accu Standard 社製) および PCB62 異性体を含む BP-MS (Wellington 社製) を用いた。PCB Congener Mix および BP-MS は、ヘキサンにて各 0.1 mg/kg に調製した。有機溶媒は残留農薬・PCB 試験用を使用した。その他、実験に使用する試薬は特級を使用した。

2.1.2 底質試料

河川底質認証標準物質 (JSAC 0432 公益 社団法人 日本分析化学会) および、3 種類の底質試料 (A、B、および C) を使用した (図 2)。



図 2 一般底質試料 (3 種) の特徴

2.2 抽出

2.2.1 河川底質認証標準物質

「底質調査方法 (平成 24 年 8 月 環境省 水・大気環境局)」の II.6.4.1 に従い、湿試料 10 g にクリーンアップスパイクを添加した後、アルカリ分解を行い、得られたヘキサン溶液を 5 mL まで濃縮し、抽出液とした。

2.2.2 一般底質試料 (3 種)

A、B、および C の湿試料約 20 g を各 n=2 で秤量し、アルカリ分解をした後、各試料ごとのヘキサン溶液を混合し、抽出液とした。

2.3 前処理

2.3.1 銀担持アルミナカラム法 (本法)

1) カラム構成

本法は、簡易定量法に示されている精製カラムと濃縮カラムを応用した。精製カラムは、ガラス製シリンジに、下層から順に 44% 硫酸被覆シリカゲル 3.3 g、球状シリカゲル 0.5 g を積層したものを使用した。濃縮カラムは、ガラス管に、下層から順に活性アルミナ 0.6 g、銀担持アルミナ 0.7 g を積層したものを使用した (図 1)。

2) 前処理

本法の精製カラムに、BP-MS、MBP-MXP、および抽出液を添加した。

BP-MS および MBP-MXP は、PCB として 5 ng を添加した。抽出液は、2.2.1 で調製したものは 0.5 mL 分取して、本法の精製カラムに添加した。2.2.2 で調製したものは、湿試料 20 g 相当量を分取し、低塩化 PCB が揮発することを防ぐため抽出液にデカン 100 μ L を添加した。その後、ロータリーエバポレーターで約 1 mL に濃縮し、精製カラムに添加した。

精製カラムへの添加操作後、下部に活性アルミナ側を上方向にした濃縮カラムを連結し、ヘキサン 20 mL を送液した。送液後、濃縮カラムを分離し、活性アルミナ側を下方向にした後、85℃加熱下にて空気を流して乾燥した。その後、85℃加熱下にて濃縮カラムにトルエン 1.2 mL を添加して PCB を溶出した。この時に得られた溶出液にサロゲートを添加し、本法の検液とした(図 3)。

なお、簡易定量法でも BP-MS の回収率を算出したが、方法は「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)(平成 23 年 5 月)」2.4.1 に従った。

2.3.2 底質調査方法(公定法)

2.2 で得られた抽出液について、硫酸処理工程以降も「底質調査方法(平成 24 年 8 月 環境省 水・大気環境局)」の II.6.4.1 の手順に従い、検液を作製した(図 3)。

2.4 測定

GC/ECD と GC/QMS で測定した。
GC/ECD(7890A GC、Agilent 社製、および 6890 GC、Agilent 社製)は、キャピラリーカラムとパックドカラムで測定した。キャピラリーカラムは、DB-5(0.18 mm×20 m×0.18 μm、Agilent 社製)を使用し、キャリアガスは水素を使用した。パックドカラムは、OV-17 2% Chromosorb W AW-DMCS 80/100 (glass i.d.3 φ×2m、信和化工社製)を使用し、キャリアガスは窒素を使用した。GC/QMS(7890B GC および 5977B MSD、Agilent 社製)は、DB-5 ms(0.25 mm×30 m×0.25 μm、Agilent 社製)で測定し、キャリアガスはヘリウムを使用した。

3. 分析結果

3.1 本法の PCB 回収率評価

本法による PCB Congener Mix1~5 の回収試験により、PCB209 異性体の全てが回収可能であることが示された(表 1)。一方、BP-MS の回収試験により、簡易定量法では一部の異性体について低回収率となることが確認された(図 4)。簡易定量法で低回収率となる異性体が本法では回収可能である点については、本法は加熱精製工程が無い、片側の芳香環のみ塩素置換された PCB が消失しないこと¹⁾、銀担持アルミナによってテトラオルソ体の高塩化 PCB の回収が可能になったことによると考えられた。

表 1 本法による
PCB209 異性体の回収率

同族体	回収率(%)
M 1CBs	101~102
D 2CBs	94.4~105
T 3CBs	91.5~103
T 4CBs	85.9~107
P 5CBs	87.9~105
H 6CBs	82.3~105
H 7CBs	84.1~102
O 8CBs	85.2~102
N 9CBs	91.9~97.4
D 10CB	93.4

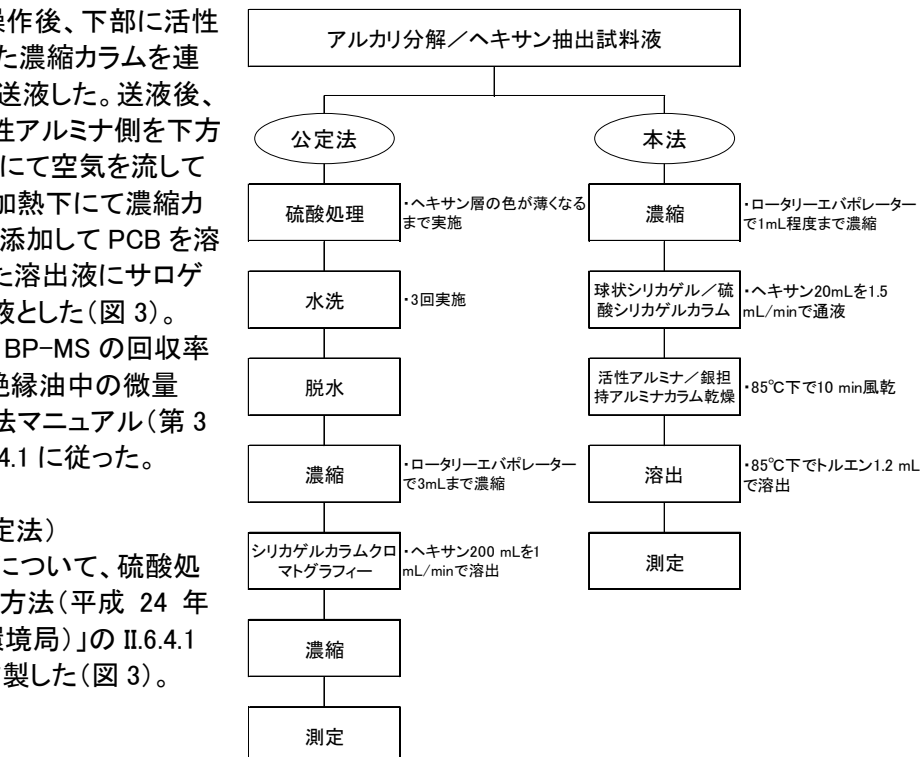


図 3 分析フロー図

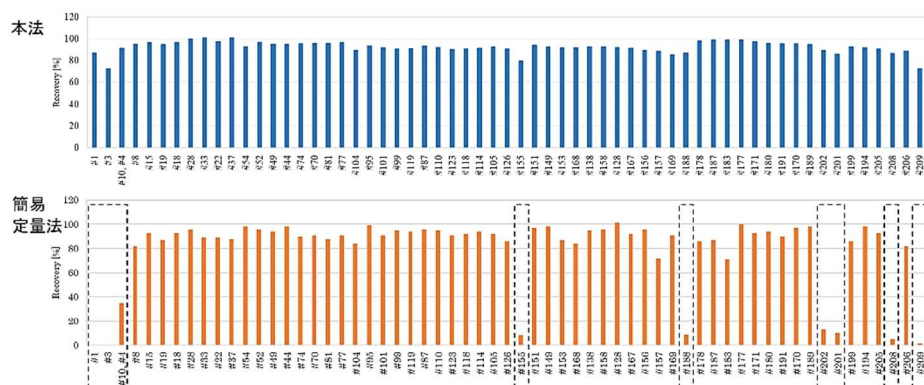


図 4 本法と簡易定量法の BP-MS 回収率の比較

3.2 底質認証標準物質による定量性評価

各同族体ごとに得られた定量値と認証値との差は、SD 値の 2 倍以内に収まっていたことから、本法による定量結果は 95%信頼区間の範囲内であることが示された(表 2)。サロゲート回収率については、高塩化 PCB の値が低い、これはアルカリ分解の影響であると推測され、本法の底質試料に対する定量性は十分であると考えられた。

表 2 底質認証標準物質の本法における定量結果

	認証値 [ng/g]	SD [ng/g]	定量値 [ng/g] (N=3 の平均)	変動係数 [%]	(定量値-認証 値)/SD	サロゲート回収率[%] (N=3 の平均)
M1CBs	1.31	0.29	0.84	4.4	-1.62	78 (#3)
D2CBs	106	27	70	1.1	-1.34	87 (#8)
T3CBs	790	220	500	6.7	-1.34	99 (#28)
T4CBs	517	47	570	8.3	1.18	94 (#52)
P5CBs	104.7	7.9	97	8.3	-0.98	97 (#101)
H6CBs	36.4	4.6	37	7.2	0.03	107 (#153)
H7CBs	11.5	1.5	12	8.1	0.18	96 (#180)
O8CBs	2.72	0.3	2.6	5.6	-0.51	95 (#194)
N9CBs	0.344	0.018	0.35	6.8	0.59	57 (#206)
D10CB	0.0904	0.0057	0.084	5.6	-1.21	25 (#209)
Total	1530	190	1300	7.1	-1.21	

3.3 一般底質試料による本法と公定法との比較

GC/ECD の定量結果について、試料 A と試料 B では定量結果はよく一致していたが、試料 C ではキャピラリーカラムでの測定において、本法が公定法より高い値を示した(表 3)。本法のクロマトグラムに妨害ピークは見られず、クロマトグラムのパターンも公定法とよく似ていたことから、公定法では液液分配やシリカゲルカラムクロマトグラフィーの操作時に損失したと考えられた。

表 3 3 種類の底質試料 A、B、および C の定量結果

	試料 A			試料 B			試料 C		
	ECD (パックド)	ECD (キャピラリー)	QMS	ECD (パックド)	ECD (キャピラリー)	QMS	ECD (パックド)	ECD (キャピラリー)	QMS
本法 (mg/kg)	0.05	0.03	0.04	0.06	0.03	0.06	0.32	0.24	0.26
公定法 (mg/kg)	0.05	0.03	0.02	0.06	0.03	0.06	0.29	0.16	0.24
公定法との差 (mg/kg)	0	0	0.02	0	0	0	0.03	0.08	0.02
公定法との差 (%)	0	0	50	0	0	0	9.3	33	7.6

また、試料 A の GC/QMS のデータでも、本法が 50%高い値を示したが、これは#11 の定量値に影響していることが明らかであった。#11 は、塗膜中の副生成物として含まれることが多いが、本検討の試料 A、B、C いずれの検体にも含まれていた。公定法では D2CBs のクロマトグラム全体に妨害が見られたため、定量値に違いが出たものと考えられた(図 5)。#11 を意図的に定量結果から除外した場合、本法と公定法との差は 25%まで低減した。

4. 考察

PCB209 異性体の回収試験の結果と、底質認証標準物質による定量性評価から、本法は 1 塩化 PCB ~10 塩化 PCB に対し良好な結果を示し、底質試料の定量性においても良好であることが明らかとなった。

また、GC/QMS でのクロマトグラムから、本法は高い精製度を示した。これは、本法で用いた濃縮カラムの吸着能が大きく関与していると考えられる。つまり、銀担持アルミナと活性アルミナを充填した濃縮カラムは、PCB を特異的に吸着し、夾雑物質はヘキサンと共に廃液として排出することができると考えられ

た。一方、公定法では硫酸処理後の非極性の夾雑物はヘキサン溶液中に残留するため、クロマトグラムに妨害が出やすい傾向にあったと推測された。

操作性の観点では、公定法には分液ロートを用いた振とうによる硫酸処理工程と、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製工程があり、検液作製までに 1 検体あたり約 5 時間かかったが、本法は約 1.5 時間で完了した。また、公定法ではシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより 1 検体あたりヘキサン 200 mL を使

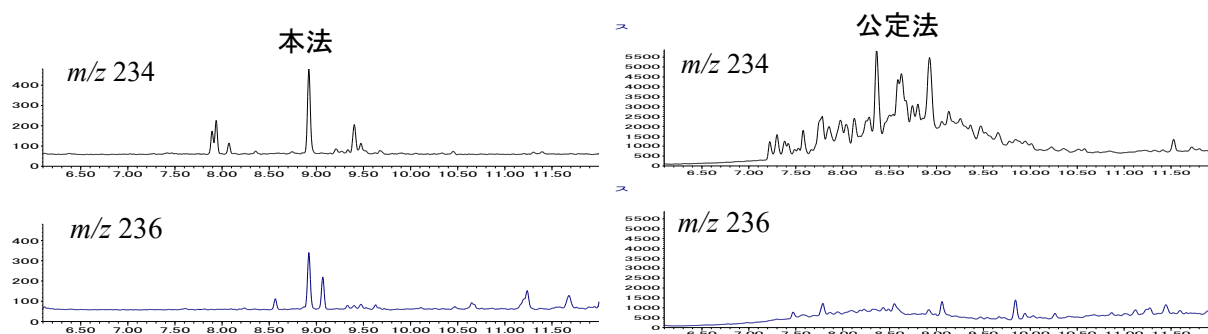


図 5 試料 A の本法と公定法による GC/QMS の $^{13}\text{C}_{12}\text{-D2CBs}$ クロマトグラム

5. まとめ

本法は、底質試料に対して高い精製度を示し、簡便かつ迅速な操作性があると共に、適用性についても問題がないことが示された。他の環境サンプルについても本法を適用できる可能性があり、今後の検討課題としたい。

参考文献

- 1) 高橋ら(2010):加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラムを用いた電気絶縁油中の PCB 迅速分析法, 環境化学, 20, 357-370

MIURA

グリーンテクノロジーを創成する
三浦環境科学研究所

愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430

TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351

三浦工業株式会社

<http://www.miuraz.co.jp>