

水および底質中におけるポリ塩化ビフェニル (PCBs) の GC-ECD 法による定量値の精度確認

藤井 雅行・木口 倫・和田 佳久・斉藤 勝美

要 旨

GC-ECD 法でポリ塩化ビフェニル (PCBs) の定量を行うに当たり、分析技術と精度を確立するために、精製水、河川水および底質を対象とした添加回収試験を行った。精製水の試験では、0.25 $\mu\text{g/L}$ を添加した場合で 124~128% (変動係数, CV : 1.6%) , 0.50 $\mu\text{g/L}$ を添加した場合で 90~98 % (CV : 4.3%) , 2.0 $\mu\text{g/L}$ を添加した場合で 80~85% (CV : 1.0%) の回収率が得られた。河川水の試験では、0.50 $\mu\text{g/L}$ を添加し、回収率は 88~92% (CV : 2.8%) だった。底質の試験では、0.28 mg/kg の添加 (乾重量当たり, 以下同様) で 71~78% (CV : 5.1%) , 1.2 mg/kg の添加で 83~91% (CV : 3.0%) , 2.5 mg/kg の添加で 88~96% (CV : 3.1%) の回収率が得られた。また NIST の底質標準物質を用いて PCBs の含有量分析を行い、定量値を NIST が示す値と比較したところ、良好な結果が得られた。

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCBs) の国内における製造・販売・使用が全面的に禁止されてから 30 年近くが経とうとしているが、PCBs は化学的に非常に安定な化合物であるために、環境中あるいは生態系に蓄積しており、今なお汚染が続いている^{1,2)}。それゆえ、PCBs の環境中あるいは生態系の汚染レベルの把握や、発生源に関する調査研究^{3,4)}が行われているほか、すでに製造・使用されていた製品の回収・保管・無害化处理などに関する取り組みが全国各地で行われている⁵⁾。本県においても昭和 47 年度から、公共用水域、廃棄物処理場の汚泥や放流水、魚介類などを対象とした汚染実態調査を行っているが、幸いにして基準値を超えるような結果は出ていない^{6,7)}。

これまで、廃棄物処理場の汚泥や放流水を対象とした PCBs の汚染実態調査は、秋田県衛生科学研究所が行っていたが、平成 13 年 1 月の省庁再編による所管替えに伴い、平成 13 年度からは当センターが担当することとなった。このため、分析技術の確立と分析値の信頼性を確保するために、実試料の分析に先立ち、水・底質それぞれの媒体を対象とした添加回収試験を行った。また、底質の標準物質中の PCBs 含有量を分析し、アルカリ分解-ヘキサン抽出-GC-ECD 法の精度確認を行ったので、それらの結果について報告する。

2. 検討方法

2.1 試薬

PCBs の標準品 : KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 は、GL サイエンス製を用いた。底質の標準物質としては、National Institute of Standards & Technology (NIST) の Standard Reference Material (SRM) 1939a : Polychlorinated Biphenyls (Congeners) in River Sediment A を用いた。ヘキサンおよび無水硫酸ナトリウムは関東化学の PCBs 分析用、アセトンおよびエタノールは関東化学の残留農薬・PCBs 分析用 (3000 倍濃縮検定品)、水酸化カリウムは関東化学の試薬特級を使用した。

2.2 標準液の調製

KC-300, KC-400, KC-500, KC-600 をそれぞれヘキサンに溶解し、1000 mg/L 溶液 (以下、標準原液とする。)を調製した。標準原液を同量混合して混合標準原液とし、これを適宜ヘキサンで希釈することにより、KC-300, KC-400, KC-500 および KC-600 のトータル PCBs 濃度を 0.03, 0.04, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 10, 20 mg/L に調製した。

2.3 測定装置および器具

GC-ECD 装置は島津製作所製 GC-15A を用い、表 1 に示す条件で測定を行った。クリーンアップ用のシリカゲルカートリッジは、Waters 社製の Sep-Pak Plus Silica を用いた。

表1 GC-ECD測定条件

装置	GC-15A (島津製作所)
カラム	5% OV-1, 2.1m
カラム温度	200℃
注入口温度	200℃
検出器	⁶³ Ni-ECD
検出器温度	220℃
キャリアーガス	N ₂ , 40 mL/min
インジェクション量	5 μL

2.4 検量線の作成および定量計算

標準液のGC-ECD測定によって得られたクロマトグラムを例を図1に示す。図1中に番号で示した各クロマトピークについて、ファクター (F: F=標準液の濃度 (mg/L) / 強度 (mV)) を算出した。Fの

変動係数 (CV) が20% 以内にある領域を検量線の直線性が成り立つ範囲と定義し、すべてのピークについてこの定義が成り立つトータル PCBs 濃度の範囲 (0.04~1.0 mg/L) を定量範囲とした。

定量範囲内の F の平均値 (F_{avg}) を用いて、次式により各クロマトピークについて相当する PCBs 異性体濃度を求め、それらをすべて足し合わせてトータル PCBs 濃度とした。なお、CB% は標準液中の各クロマトピークの成分割合で、この割合には係数法⁸⁾によりトータル PCBs 濃度を定量する際に用いる値を使用した。

$$\text{トータルPCBs濃度} = \frac{\text{強度} \times F_{avg} \times \text{CB}\%}{99.11 \times 1000 \times \text{濃縮倍率}}$$

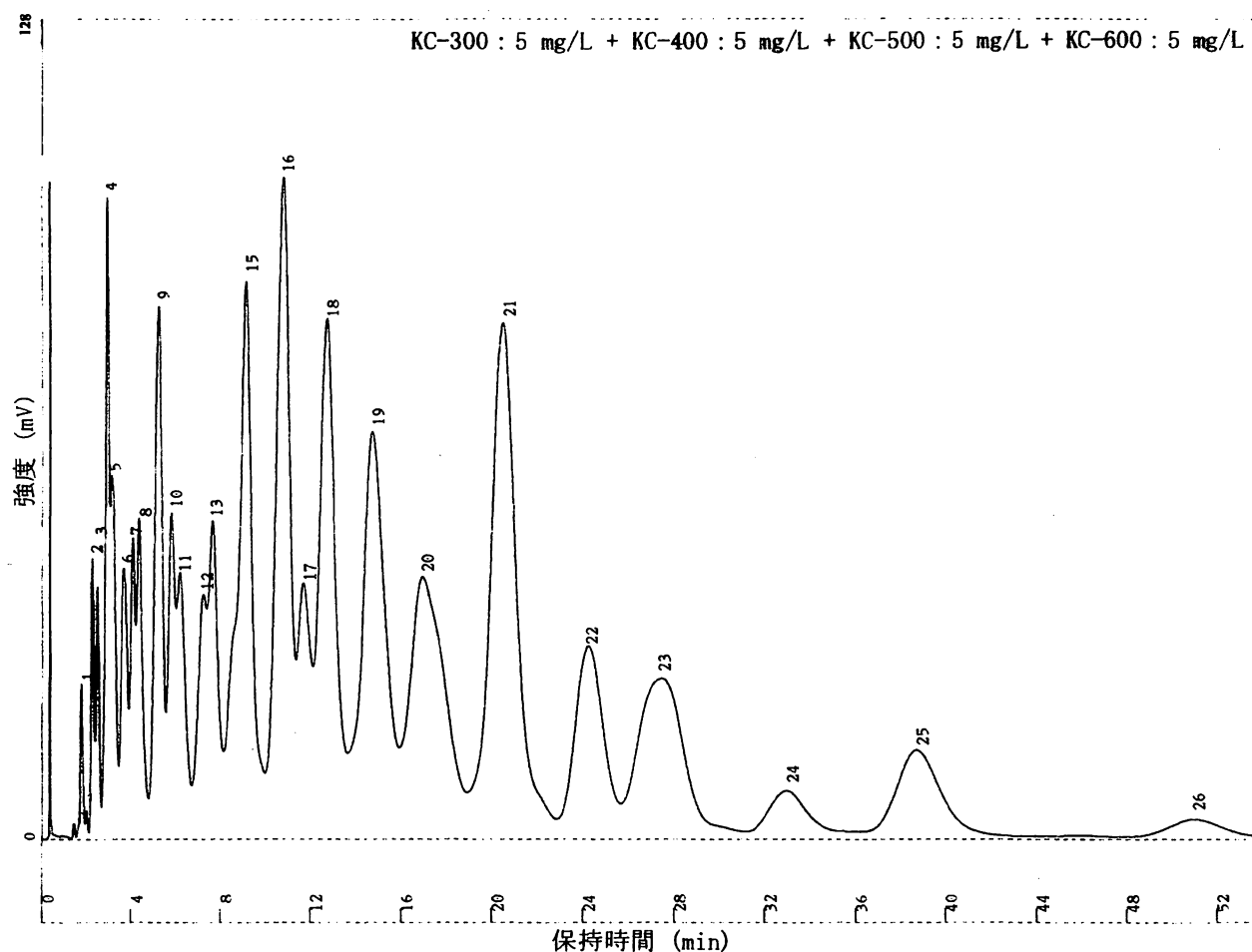


図1 PCBsのGC-ECDクロマトグラム

2.5 シリカゲルカートリッジの溶出条件の検討

KC-300 と KC-600 の標準原液をヘキサンで 10 mg/L まで希釈し、KC-300 : KC-600 = 2 : 1 (容量比) の割合で混合したものを、溶出試験用標準液とした。シリカゲルカートリッジはあらかじめ 10 mL のヘキ

サンで洗浄し、さらに使用直前に注射器を空打ちして内部に残ったヘキサンを充分に落としてから使用した。注射器の先にカートリッジを2個連結して装着し、溶出試験用標準液 1 mL を、ホールピペットを用いて注射器に注入し、注射器内の液が完全にカ

ートリッジに吸い込まれるまでピストンで加圧して、1 滴/秒の速度で溶出させた。いったんカートリッジをはずしてピストンを持ち上げ、ヘキサン 2~3 mL を注射器の内壁を洗うようにして添加し、再びピストンで加圧して溶出させた。以上の操作を数回繰り返し、この間、溶出液を 1 mL ずつ試験管に採取した。各溶出液のうちの 5 μ L を GC-ECD 装置に注入してトータル PCBs 濃度を測定し、得られた定量結果から PCBs の回収率を求めてクリーンアップの溶出量を決定した。

2.6 精製水および河川水の添加回収試験

混合標準原液をアセトンで希釈して、トータル PCBs 濃度が 100 mg/L および 200 mg/L になるように水試料添加回収試験用標準液を調製した。精製水には、MILLIPORE 社製の超純水製造装置 Milli-Q Labo で製造した精製水 (18.3 M Ω -cm) を使用した。PCBs の添加量は、トータル PCBs 濃度で 0.25, 0.5, 2.0 μ g/L とした。河川水としては、秋田市内を流れる川の水を使用した。PCBs の添加量は、トータル PCBs 濃度で 0.5 μ g/L とした。

PCBs を添加した精製水と河川水の 3 L を、1 L ごとに 50 mL のヘキサンで 2 回抽出し、抽出液をすべてあわせて約 5 mL まで濃縮した。濃縮液を 1 N-KOH エタノール溶液 50 mL で 200 mL のナスフラスコに洗い込み、還流冷却管をつけて水浴上 (80 $^{\circ}$ C) で 1 時間加熱し、アルカリ分解を行った。水浴の温度を 50 $^{\circ}$ C 付近まで冷却し、還流冷却管を外してヘキサンを 50 mL 加えて振り混ぜ、静置して室温まで放冷した。これを 300 mL の分液ろう斗に移し入れ、ナスフラスコは 20 mL のヘキサン-エタノール (50:50) 混液で洗浄し、洗液も分液ろう斗に合わせた。ヘキサン洗浄水 (精製水 1 L をヘキサン 50 mL で 2 回抽出したもの) 25 mL を加えて軽く振とうして水相とヘキサン相に分け、水相はヘキサン 50 mL で再抽出した。二つのヘキサン相を合わせ、ヘキサン洗浄水 100 mL ずつで 3 回洗浄した。ろう斗に無水硫酸ナトリウム約 5 g を敷き、ヘキサン相をろ過して脱水し、ろ液を約 5 mL まで濃縮した。濃縮液をシリカゲルカートリッジに通液してクリーンアップを行い、約 1 mL に濃縮し、試験管に移して 5 mL にメスアップした。5 μ L を GC-ECD 装置に注入してトータル PCBs 濃度を測定した。

2.7 底質添加回収試験

混合標準原液をアセトンで希釈して、トータル PCBs 濃度が 2 mg/L および 4 mg/L になるように底質添加回収試験用標準液を調製した。底質試料には、2ヶ所の農業用ため池から採取したものをを用いた。

二つの底質を有姿のまま混合・遠心脱水 (3000 rpm, 15 分) し、20 g ずつに分けてビーカーに入れ、乾重量当たり 0.28, 1.2, 2.5 mg/kg になるように、底質添加回収試験用標準液を添加した。ステンレス製のスパチュラでよく混ぜ、アルミ箔でフタをして冷蔵庫 (4 $^{\circ}$ C) に一晩保存した。200 mL のナスフラスコに移し、1 N-KOH エタノール溶液を 50 mL 加え、還流冷却管をつけて水浴上 (80 $^{\circ}$ C) で 1 時間加熱し、アルカリ分解を行った。水浴の温度を 50 $^{\circ}$ C 付近まで冷却し、還流冷却管を外してヘキサンを 50 mL 加えて振り混ぜ、静置して室温まで放冷した。ナスフラスコ内の液を、ガラスウールを詰めたろう斗でろ過して 300 mL の分液ろう斗に移し入れ、ナスフラスコはヘキサン 20 mL で洗浄し、洗液も分液ろう斗に移した。試料中の水分も考慮して、分液ろう斗内の水の合計量が 25 mL になるようにヘキサン洗浄水を加えて軽く振とうし、水相とヘキサン相に分けた。水相はヘキサン 50 mL で再抽出した。二つのヘキサン相を合わせ、ヘキサン洗浄水 100 mL ずつで 3 回洗浄した。ろう斗に無水硫酸ナトリウム約 5 g を敷き、ヘキサン相をろ過して脱水し、ろ液を約 5 mL まで濃縮した。濃縮液をシリカゲルカートリッジに通液してクリーンアップを行い、約 1 mL に濃縮し、試験管に移して 5 mL にメスアップした。5 μ L を GC-ECD 装置に注入してトータル PCBs 濃度を測定した。なお、試料の含水率は、ガラスシャーレに入れた試料を 105 $^{\circ}$ C で 2 時間乾燥させた際の、前後の重量差から求めた。

2.8 底質標準物質の分析

NIST の底質標準物質 SRM 1939a を 5 g ずつ 200 mL ナスフラスコに入れ、アルカリ分解以降の操作を、底質添加回収試験の項で述べた手法に従って、PCBs 含有量を分析した。

3. 結果及び考察

3.1 シリカゲルカートリッジの溶出条件の検討結果

溶出液を GC-ECD 測定した結果、図 2 に示すよう

な結果が得られたので、クリーンアップの溶出は、ヘキサン 15 mL で行うこととした。なお、PCBs の回収率は、溶出量 7 mL 以上でほぼ 100% に達している。

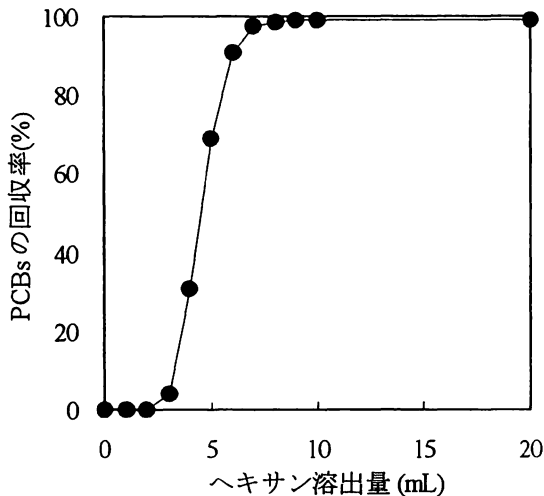


図2 シリカゲルカートリッジの溶出試験結果

3.2 精製水および河川水添加回収試験結果

精製水における試験結果を表 2、河川水における試験結果を表 3 に示す。なお、それぞれの媒体について $n=3$ でブランク試験を行った結果、すべて検出下限値 ($0.1 \mu\text{g/L}$) 未満だった。精製水の試験における回収率は 80~128% (CV: 1.0~4.3%)、河川水の試験における回収率は 88~92% (CV: 2.8%) で、いずれも良好な結果が得られた。

3.3 底質添加回収試験結果

底質における試験結果を表 4 に示す。なお、ブランク試験の結果は、検出下限値 (0.01 mg/kg) 未満だった。回収率は 71~96% (CV: 3.0~5.1%) と概ね良好であった。ただ、 0.28 mg/kg を添加した試験での No.1 ~ 3 のピークと、 1.2 mg/kg を添加した試験での No.1 のピークが、ベースラインの乱れの中に隠れてしまい、同定できなかった。底質のように夾雑物の多いことが予想される試料を分析する際には、シリカゲルカートリッジによるクリーンアップだけでは不十分であったと考えられる。

表2 精製水の添加回収試験結果

添加量 ($\mu\text{g/L}$)	定量値 ($\mu\text{g/L}$)			回収率 (%)			CV (%)
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 1	Run 2	Run 3	
0.25	0.31	0.32	0.32	124	128	128	1.6
0.50	0.46	0.45	0.49	92	90	98	4.3
2.0	1.7	1.6	1.6	85	80	80	1.0

表3 河川水の添加回収試験結果

添加量 ($\mu\text{g/L}$)	定量値 ($\mu\text{g/L}$)			回収率 (%)			CV (%)
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 1	Run 2	Run 3	
0.50	0.46	0.44	0.45	92	88	90	2.8

表4 底質の添加回収試験結果

添加量 (mg/kg)	定量値 (mg/kg)			回収率 (%)			CV (%)
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 1	Run 2	Run 3	
0.28	0.20	0.22	0.21	71	78	75	5.1
1.2	1.0	1.0	1.1	83	83	91	3.0
2.5	2.2	2.4	2.3	88	96	92	3.1

3.4 標準物質分析結果

NIST の SRM 1939a 中に含まれる PCBs 濃度を分析して得られたクロマトグラムを図 3 に示す。なお、

図には、標準液測定時の保持時間を基にして、PCBs 異性体由来として同定したピークに、そのピーク番号を付してある。NIST が示す PCBs 異性体濃度とそ

これらの定量誤差をすべて足し合わせた値と、表5に示す定量結果を比較すると、定量結果はNISTの示

す誤差範囲内に収まっている。

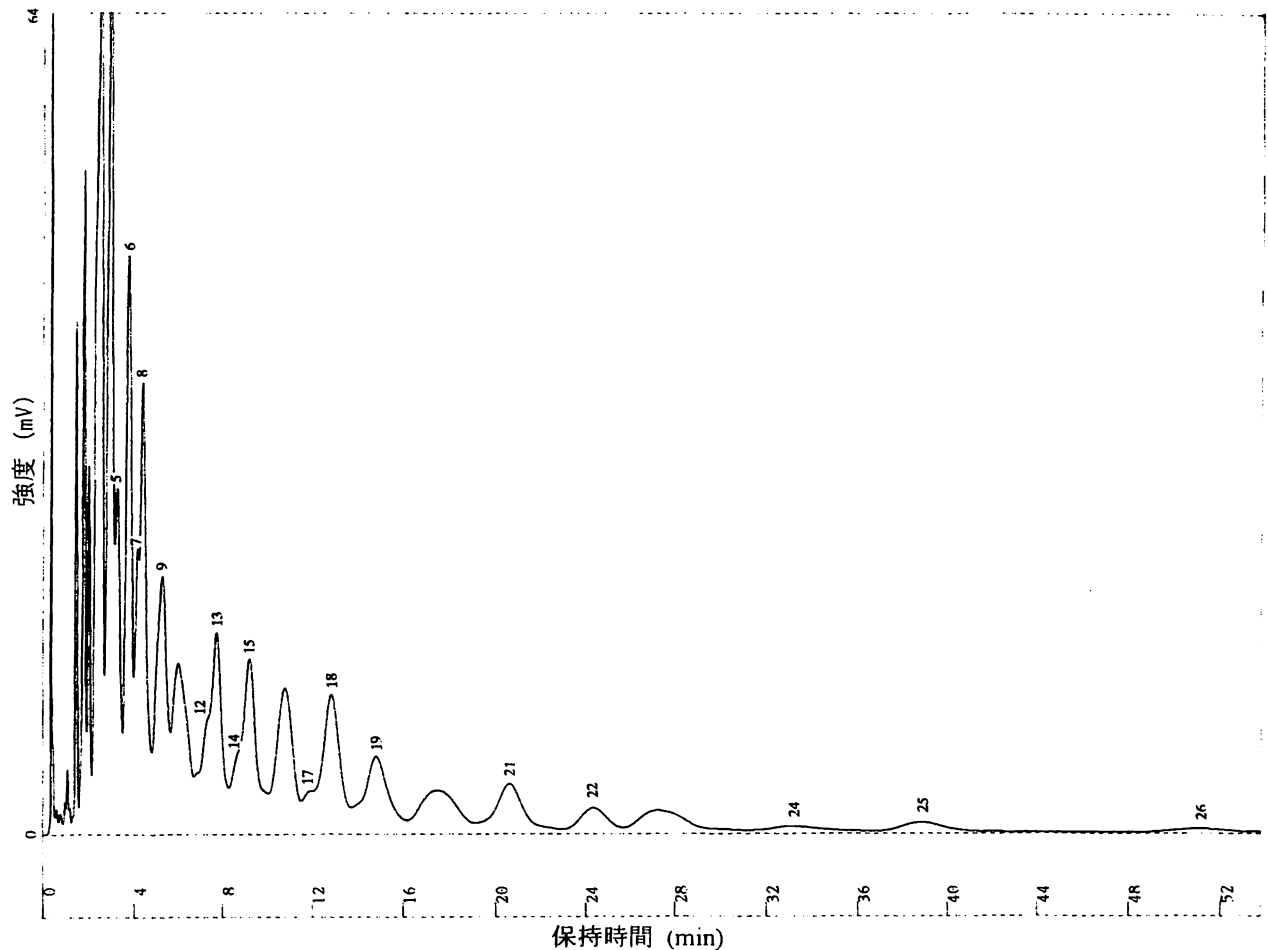


図3 底質標準物質のGC-ECDクロマトグラム

表5 底質標準物質の分析結果

定量値 (μg/kg)					CV (%)	NIST保証値 (μg/kg)
Run1	Run2	Run3	Run4	Run5		
27,000	26,000	25,000	26,000	28,000	3.9	27,242.6 ± 2,952.2

4. まとめ

アルカリ分解-ヘキサン抽出-GC-ECD法により、精製水・河川水・底質を対象としたPCBsの添加回収試験を行った。回収率は、精製水における試験では80~128% (CV: 1.0~4.3%)、河川水における試験では88~92% (CV: 2.8%)、底質における試験では71~96% (CV: 3.0~5.1%)だった。底質の場合、低添加量では、ベースラインの乱れのためにGCの保持時間の早いピークの同定が不可能で、底質のように夾雑物が多い試料を分析する場合は、シリカゲ

ルカートリッジだけのクリーンアップでは不十分であると考えられた。また、NISTの底質標準物質中PCBs含有量を分析し、NISTが示す値と比較したところ、良好な結果が得られた。

参考文献

- 1) 植田忠彦：キャピラリーGC/MS-Selected Ion Monitoring法による魚介類中のNon-ortho-Chlorine Substituted PCBの定量, 環境と環境技術, 19, No.10,

- 14-20, 1992.
- 2) 茶谷裕行, 小川隆男, 北野隆一, 大藤升美, 竹前道夫: 魚介類中の外因性内分泌攪乱化学物質に関する調査-PCB, 有機塩素系農薬, ビスフェノール A, 有機スズ-, 京都府保環研年報, **46**, 14-18, 2001.
- 3) 中田晴彦, 宮脇崇, 境泰史: 有明海の干潟底質における PCBs 濃度及び異性体組成とその発生源ならびに分布挙動の推定, 環境化学, **12**, 127-134, 2002.
- 4) 早川健一, 谷治毅, 高月紘, 酒井伸一: 異性体分布からみたポリ塩化ビフェニル (PCBs) の発生源に関する考察-主成分分析および重回帰分析を用いて-, 環境化学, **12**, 79-88, 2002.
- 5) 平岡正勝: 我が国における PCB 問題の所在と方向, 環境管理, **38**, 201-211, 2002.
- 6) 例えば, 秋田県: 秋田県の公害 昭和 48 年度版, p.238-242, 1974.
- 7) 例えば, 秋田県衛生科学研究所: 秋田県衛生科学研究所報, **34**, 12-15, 1990.
- 8) (財) 日本分析化学研究所編集: PCB の分析方法と解説, p. 101-113, 科学新聞社 (東京), 1973.