

固相抽出法を用いた PCB のスクリーニングについて (その 2) — 環境水への微量 PCB 添加回収試験 —

知花睦・城間一哲・糸洲昌子・井上豪・友寄喜貴・渡口輝

Screening of PCB by Solid-phase Extraction Method (Part 2) - Recovery Test of Trace Amounts of PCB added to Environmental Water Samples -

Chikashi CHIBANA, Ittetsu SHIROMA, Shoko ITOSU, Go INOUE,
Nobutaka TOMOYOSE and Akira TOGUCHI

要旨：当研究所では、PCB スクリーニング法で使用する前処理試料を、AIQS-GC によるスクリーニング分析法の試験液に利活用できないか、現在、検討を行っている。そこで、その第一段階として、既報の PCB スクリーニング法の前処理操作と GC-ECD の測定条件を見直して添加回収試験を実施し、改めて PCB 回収率の確認を行った。その結果、河川水や海水等の環境水を用いた添加回収試験では、環境基準の 5 分の 1 の PCB 濃度における回収率は 80%以上であったため、概ね安定した PCB 回収率を得ることができた。また、AIQS-GC の前処理操作で使用する HLB 等の固相カートリッジを使用した添加回収試験では、同基準の 10 分の 1 の PCB 濃度における回収率は 47–74%であったが、明確な PCB ピークを確認することができたため、環境水中における環境基準レベルの PCB を検出することは十分可能と考えられた。

Key words：ポリ塩化ビフェニル (PCB)、固相抽出、GC-ECD、スクリーニング

I はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCB) とは、二つのベンゼン環が直鎖状に結合したビフェニルの水素が塩素に置き換わった化合物の総称であり、塩素の置換数や位置の違いによって、理論的に 209 種類の異性体が存在する。PCB は、1968 年のカネミ油症事件を機に、その有害性が大きな社会問題となり、1973 年に制定された「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)」により、製造、輸入及び使用が原則として禁止された。現在、PCB は、公共用水域における常時監視が義務付けられており、当研究所では年間約 100 件の水試料中の PCB を分析している。環境基準の公定法¹⁾による PCB 分析は、操作が非常に煩雑で多くの時間を要すること、また、PCB の環境基準は「検出されないこと (検定方法の定量限界 (0.5 µg/L) を下回ること)」であるが、公共用水域の水質において PCB が環境基準を超過した事例は全国的にもほとんどない²⁾ことから、当研究所では、水試料中の PCB 分析に既報³⁾のスクリーニング法を活用している。

一方、門上らが開発したガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いた自動同定定量システム (AIQS-GC : Automated Identification and Quantification System)⁴⁾は、標準物質を使用せず、事前に作成された検量線データベースに基づいて、多数の化学物質を一斉に自動で同定・半定量することが可能である。そのため、AIQS-GC は、災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法として

の活用が期待されており、環境省は、2023 年に要調査項目の半揮発性有機物質を対象とした、AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル⁵⁾を公表した。

PCB スクリーニング法と AIQS-GC によるスクリーニング分析法は、いずれも前処理操作にスチレンジビニルベンゼン共重合体を充填した固相カートリッジを使用する点で共通している。また、中島は、『日常的に使用していない技術は緊急時に利用できない』ため、『災害時に最も使えるような技術を、日常的に使えるようなものに落とし込んでいく』ことが重要と提言⁶⁾している。そこで、魚類のへい死事故時などにおけるノンターゲット分析への活用も期待される AIQS-GC を日常的に使える技術に落とし込むため、当研究所では、PCB スクリーニング法で使用する前処理試料を AIQS-GC 分析法の試験液に利用して、AIQS-GC のデータベースを利活用した分析ができないか、現在、検討を行っている。目標としては、常時監視の前処理試料を用いて日常的に AIQS-GC を使用し、日頃から操作や解析等に慣れることで、AIQS-GC を緊急時に使える技術に磨き上げることを目指している。そこで本報では、その第一段階として、既報³⁾で課題とされた PCB 回収率のばらつきを改善することを目的に、既報³⁾の前処理操作と電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ (以下、「GC-ECD」という。) の測定条件を見直し、河川水や海水等の環境水を用いた添加回収試験を行ったので、その内容を報告する。

Ⅱ 方法

1. 試薬類及び装置

アセトン、ヘキサン及びメタノールは、富士フィルム和光純薬製の残留農薬・PCB 試験用を使用した。PCB 混合標準液には、ジーエルサイエンス製のカネクロール混合液 (KC-300, KC-400, KC-500 及び KC-600 を 1:1:1:1 の割合で等量混合したもの (KC-mix, 100 µg/mL)) をアセトンで希釈した標準溶液 (以下、「アセトン希釈標準」という。) と、ヘキサンで希釈した標準溶液 (以下、単に「KC-mix」という。) を使用した。なお、アセトン希釈標準は添加回収試験用に、KC-mix は GC 測定用に使用した。固相抽出装置にはフィルターホルダーを装着したジーエルサイエンス製のアクアローダーⅢ、マニホールドにはジーエルサイエンス製のイナートセップマニホールド、窒素吹き付け装置にはタイテック製のドライサーモユニット (DTU-1BN)、PCB の測定には島津製作所製の GC-ECD (Nexis GC-2030) を使用した。

2. 固相カートリッジ

PCB 抽出用の固相カートリッジには、既報 ³⁾ と同じ NEXUS の他、AIQS-GC の前処理操作で使用する HLB と PS-2 を含む 8 種類を使用し、クリーンアップ用の固相カートリッジには、PSA を使用した。使用した固相カートリッジの名称や略称等を表 1 に示す。

3. 添加回収試験に用いた環境水

添加回収試験には、河川水や海水等の環境水 5 検体を使用した。使用した環境水の地点名、電気伝導率 (EC) 等を表 2 に示す。

4. GC-ECD の測定条件の見直し

既報 ³⁾ では、JIS K 0093 附属書 2 (規定) ⁷⁾ に準拠して GC-ECD の測定条件を設定していたが、当該規定には昇温プログラムの具体的な記載がないため、PCB ピークの判別に苦慮していた。そのため本報では、絶縁油中の微

表 2. 添加回収試験に用いた環境水の概要。

	河川名・市町村名	地点名	県地点番号	EC (µS/cm)
①河川水	天願川	復興橋	80	600
②海水	恩納村	恩納漁港	-	54,000
③汽水	汀間川	三原橋	60	4,200
④湧水	宜野湾市	チュンナガー	-	520
⑤河川水	我部祖河川	石橋 (山田橋)	51	720

量 PCB に関する簡易測定法マニュアル (第 3 版) ⁸⁾ 及び底質調査方法 ⁹⁾ (以下、両者を合わせて「マニュアル等」という。) に掲載されているクロマトグラムが参照できるように、マニュアル等に準拠して GC-ECD の測定条件を設定し、改めて KC-mix のピーク帰属を行った。GC-ECD の測定条件を表 3 に示す。

表 3. GC-ECD の測定条件。

装置:	Shimadzu Nexis GC-2030
使用カラム:	Agilent HP-5MS (5%-フェニル-メチルポリシロキサン) 長さ 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 µm
カラム温度:	120 °C (1 min) → 20 °C/min → 160 °C (0 min) → 2 °C/min → 220 °C → 5 °C/min → 280 °C (10 min)
注入口温度:	250 °C
試料導入法:	スプリットレス方式 (1 min)
注入量:	2 µL
カラム流量:	ヘリウム, 1.6 mL/min
全流量 [*] :	12 mL/min
検出器:	電子捕獲検出器 (ECD)
検出器温度:	320 °C
電流値 [*] :	0.60 nA
メイクアップガス:	窒素, 30 mL/min

^{*} 全流量と電流値は、ノイズやベースライン等を見ながら設定した。

5. 保持時間 (RT) と夾雑ピークに係る検討

GC-ECD は感度が非常に高いものの、選択性には乏しいため、環境水を用いた PCB 添加回収試験では、PCB 以外の夾雑ピークも数多く検出される。GC-ECD におけるピーク同定は保持時間 (RT) のみが頼りとなるため、本報では、KC-mix を連続測定した時の RT の変動範囲 (△RT : 最大 RT - 最小 RT)、異なる濃度の KC-mix を測定した時の △RT、保持時間窓 ⁸⁾ (RW : Retention Window) について検討した。また、誤同定のおそれがある夾雑ピークについては、各ピークにおける △RT と PCB 回収率の違いに着目して検討した。

表 1. 使用した固相カートリッジの概要。

名称	(略称)	タイプ(型)	充填剤(結合官能基)	充填量	メーカー
【PCB抽出用固相カートリッジ】					
1 ABS Elut-NEXUS	(NEXUS)	シリンジバレル	スチレンジビニルベンゼン	200 mg	Agilent
2 InertSep Slim-J PLS-2 for AQUA	(PLS-2)	ルアーデバイス	スチレンジビニルベンゼン	265 mg	GL Sciences
3 Sep-Pak Plus PS-2	(PS-2)	コマ	スチレンジビニルベンゼン	300 mg	Waters
4 InertSep Slim-J RP-1	(RP-1)	ルアーデバイス	スチレンジビニルベンゼンとメタクリレート	230 mg	GL Sciences
5 InertSep Slim-J PLS-3	(PLS-3)	ルアーデバイス	スチレンジビニルベンゼンとN含有メタクリレート	230 mg	GL Sciences
6 Bond Elut HLB	(HLB_a)	シリンジバレル	スチレンジビニルベンゼンとN-ビニルピロリドン	200 mg	Agilent
7 InertSep HLB	(HLB_g)	シリンジバレル	スチレンジビニルベンゼンとN-ビニルピロリドン	200 mg	GL Sciences
8 Oasis HLB Plus	(HLB_w)	コマ	スチレンジビニルベンゼンとN-ビニルピロリドン	225 mg	Waters
【クリーンアップ用固相カートリッジ】					
Bond Elut Jr-PSA	(PSA)		エチレンジアミン-N-プロピル基をシリカゲルに結合	500 mg	Agilent

6. PCB 回収率の算出

PCB 回収率は、底質調査方法⁹⁾の測定値の算出を参考に行った。まず、KC-mix のピークの高さを H_1 、試験溶液のピークの高さを H_2 とし、マニュアル等に掲載されているピーク番号及び PCB 各ピークの成分割合を表す $CB_0(\%)$ を用いて、試験溶液の PCB 各ピークの $CB_2(\%)$ を算出した (式①)。次に、試験溶液の $CB_2(\%)$ の合計値 ($\Sigma CB_2(\%)$) を、KC-mix の $CB_0(\%)$ の合計値 ($\Sigma CB_0(\%)$) で除した値を PCB 回収率とした (式②)。

$$CB_2(\%) = CB_0(\%) \times H_2 / H_1 \cdots \text{①}$$

$$\text{PCB 回収率}(\%) = \Sigma CB_2(\%) / \Sigma CB_0(\%) \times 100 \cdots \text{②}$$

なお、KC-mix の PCB ピークが重なる場合は一つのピークとして扱い、そのピークの $CB_0(\%)$ は重なるピークの $CB_0(\%)$ の合計値とした。また、KC-mix の PCB ピークと試験溶液の夾雑ピークが重なり誤同定のおそれがある場合は、そのピークに該当する $CB_0(\%)$ 及び $CB_2(\%)$ を、 $\Sigma CB_2(\%)$ 及び $\Sigma CB_0(\%)$ から除外して計算を行った。

7. 前処理操作の見直し

既報³⁾では PCB 回収率のばらつきが課題とされていたため、本報では、地下水を用い環境基準の 5 倍の PCB 濃度における添加回収試験で 90% 以上の回収率が得られた牧野らの報告等¹⁰⁻¹³⁾を参考に、暫定版の前処理操作フローを作成した (図 1)。まず、固相カートリッジには既報³⁾と同じ NEXUS を使用し、図 1 による添加回収試験を行って、アセトン添加量、固相カートリッジの乾燥時間、溶出液量について検討した。次に、表 1 に示す 8 種類の固相カートリッジを使用して添加回収試験を行い、PCB 回収率を確認した。なお、本報では前処理操作の一部の検討しか行っておらず、固相カートリッジの乾燥時間や溶出液速度等に関しては、更なる改善の余地が残されていることから、見直し後の前処理操作を暫定版とした。

前処理操作では、PCB がテフロン配管やガラス器具に付着するのを防ぐために水試料へアセトンを添加する¹²⁾が、アセトン添加量は、これまでの報告等に 3 パターン (40 mL^{10, 13)}, 50 mL³⁾, 60 mL¹²⁾) が見られた。そのため、アセトン添加量を変化させた添加回収試験を行って、アセトン添加量を設定した。固相カートリッジの乾燥時間については、PCB 回収率のばらつきの原因の一つに固相カートリッジの不十分な乾燥が考えられたことから確認を行った。また、溶出液速度は速いほど PCB 回収率が低くなる¹²⁾ため、溶出液速度を可能な限り 2 mL/min 以下に保って、必要な溶出液量について確認を行った。

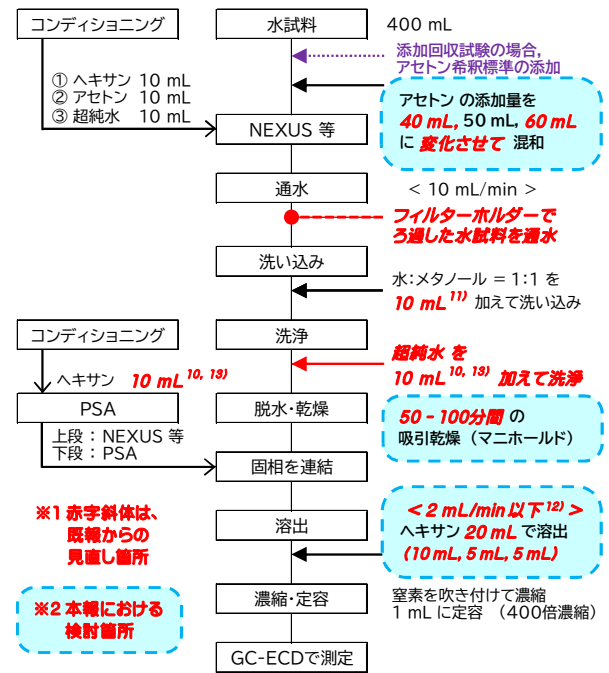


図 1. 暫定版の前処理操作のフロー図。

なお、水試料は、固相抽出装置に装着したフィルターホルダー（ガラス繊維ろ紙 GA-55）でろ過したものを固相カートリッジに通水し、洗い込み用の溶媒（水：メタノール＝1：1）は、流路に残留した高塩素 PCB を効率的に回収するため¹¹⁾に使用した。当該溶媒による洗い込みと超純水による洗浄は、水試料を入れたガラス容器の壁面に付着した PCB を丁寧に洗い流すように行った。窒素吹き付けの際は回収率の観点から加熱は行わず、また、低塩素化 PCB が揮発しないよう乾固させず⁸⁾に行った。

8. NEXUS を使用した添加回収試験

(1) アセトン添加量の違いによる影響（河川水）

①河川水にアセトン希釈標準 (0.1 µg/mL) 1 mL を添加して、PCB 濃度を環境基準の 2 分の 1 (0.25 µg/L) とし、アセトン添加量を 40 mL, 50 mL, 60 mL に変化させて添加回収試験を行った。

(2) アセトン添加量の違いによる影響（海水）

海水におけるアセトン添加量の違いを確認するため、②海水を用いて II 8.(1)と同じ条件で添加回収試験を行った。ただし、アセトン添加量は、40 mL と 60 mL の 2 パターンで行った。

(3) 水試料の違いによる PCB 回収率への影響

①河川水、②海水、③汽水、④湧水及び⑤河川水にア

セトン希釈標準 (0.04 µg/mL) 1 mL を添加し、PCB 濃度を環境基準の 5 分の 1 (0.1 µg/L) として添加回収試験を行った。なお、II 8.(1), (2)の結果を踏まえ、アセトン添加量は 40 mL に設定した。

(4) 固相カートリッジ (NEXUS) の乾燥時間の確認

NEXUS が乾燥するまでの時間を確認するため、使用前 (コンディショニング前)、水試料の通水後 (吸引開始直前)、吸引開始後 10 分間隔で NEXUS の重量を測定し、内部に残留する含水量を計測した。なお、吸引乾燥時間は、NEXUS が十分に乾燥する (含水量が 10 mg 以下になる) まで継続した。

(5) 溶出液量の確認

固相カートリッジ (NEXUS) に吸着した PCB を溶出させるのに必要なヘキサンの溶出液量を確認するため、溶出液速度を 2 mL/min 以下に保って、溶出液を 0–10 mL, 10–15 mL, 15–20 mL に分画し、各画分及び三画分合計の PCB 回収率を求めた。

9. 8 種類の固相カートリッジによる添加回収試験

①河川水にアセトン希釈標準 (0.02 µg/mL) 1 mL を添加し、PCB 濃度を環境基準の 10 分の 1 (0.05 µg/L) として、表 1 に示す 8 種類の固相カートリッジを使用して添加回収試験を行った。なお、アセトン添加量を 40 mL、固相カートリッジの吸引乾燥時間を 60 分に設定し、ヘキサンの溶出液量を 10 mL、溶出液速度を 2 mL/min 以下に保って溶出を行った。

III 結果及び考察

1. PCB 混合標準液 (KC-mix) のピーク帰属

表 3 の GC-ECD の測定条件で測定した KC-mix (0.2 µg/mL) のクロマトグラムを図 2 に示す。ピーク帰属はマニュアル等を参照して行った。ピーク番号 60 と 61 は分離が不十分であったため一つのピークとして扱い、CB₀(%)はそれぞれの合計値とした。なお、その他のピークは、マニュアル等のピーク形状とほぼ一致していた。

2. 保持時間 (RT) の変動範囲 (ΔRT) の確認

GC-ECD は感度が非常に高いものの、選択性には乏しいため、GC-ECD における PCB ピーク同定は RT のみが頼りとなる。そのため、KC-mix 測定時の ΔRT について確認を行った。

(1) KC-mix を連続測定した時の ΔRT

KC-mix (0.2 µg/mL) を 7 回連続で測定した時の ΔRT の全ピークの変動範囲は 0.004–0.086 min、平均は 0.009 min であった。ピーク番号 76 で ΔRT : 0.086 min が確認されたが、それ以外のピークでは 0.020 min 以下であった。

(2) 異なる濃度の KC-mix を測定した時の ΔRT

6 段階の KC-mix (0.01, 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4 µg/mL) を各 1 回ずつ測定した時の ΔRT の全ピークの変動範囲は 0.008–0.034 min、平均は 0.012 min であった。ピーク番号 11 及び 62 で ΔRT : 0.028 及び 0.034 min が確認されたが、これらは低濃度 KC-mix の RT のずれが大きいことが原因であった。

(3) 保持時間窓 (RW) について

定性分析のための保持時間幅の指標の一つである RW は、標準溶液を 1 日 1 回、3 日間にわたって測定して得られる保持時間の平均値±標準偏差の 3 倍 (3σ) に相当する。KC-mix (0.2 µg/mL) の RW を測定した時の全ピークの変動幅 (ΔRW : (平均値+3σ)–(平均値–3σ) = 6σ) は 0–0.050 min、6σ の平均は 0.016 min であり、ピーク番号 1, 2, 3, 4, 11, 56 で ΔRW : 0.040 min 以上が確認された。なお、RW 測定時の ΔRT の全ピークの変動範囲は 0–0.016 min、平均は 0.005 min であった。

2.(1), (2), (3)の 3 つのケースにおける ΔRT の分布状況を図 3 に示す。いずれの場合においても、全ピーク中約 95%以上のピークの ΔRT が 0.020 min 以下であった。

3. 誤同定のおそれがある夾雑ピークについて

GC-ECD は感度が非常に高いため、環境水を用いた PCB 添加回収試験では、PCB 以外の夾雑ピークも数多く検出される。KC-mix (0.1 µg/mL) のクロマトグラムと、アセトン希釈標準 (0.1 µg/mL) 1 mL を添加した①河川水 (以下、「標準添加河川水」という。) のクロマトグラムを重ね合わせたものを図 4 に示す。図 4 では、ピーク番号 1, 2, 6, 11 で PCB ピークに対して比較的大きな夾雑ピークが重なる様子が確認された。標準添加河川水の各ピークにおける PCB 回収率を図 5 に示す。図 5 では、7 本のピーク (ピーク番号 1, 2, 6, 11, 28, 29, 31) で概ね 200%を超過する PCB 回収率が確認された。本報では、添加した PCB の回収率確認が目的であるため、添加した PCB の概ね 2 倍以上となるピークに関しては、誤同定により回収率が押し上げられるおそれがあることから、夾雑ピークとして PCB 回収率の算出から除外した。

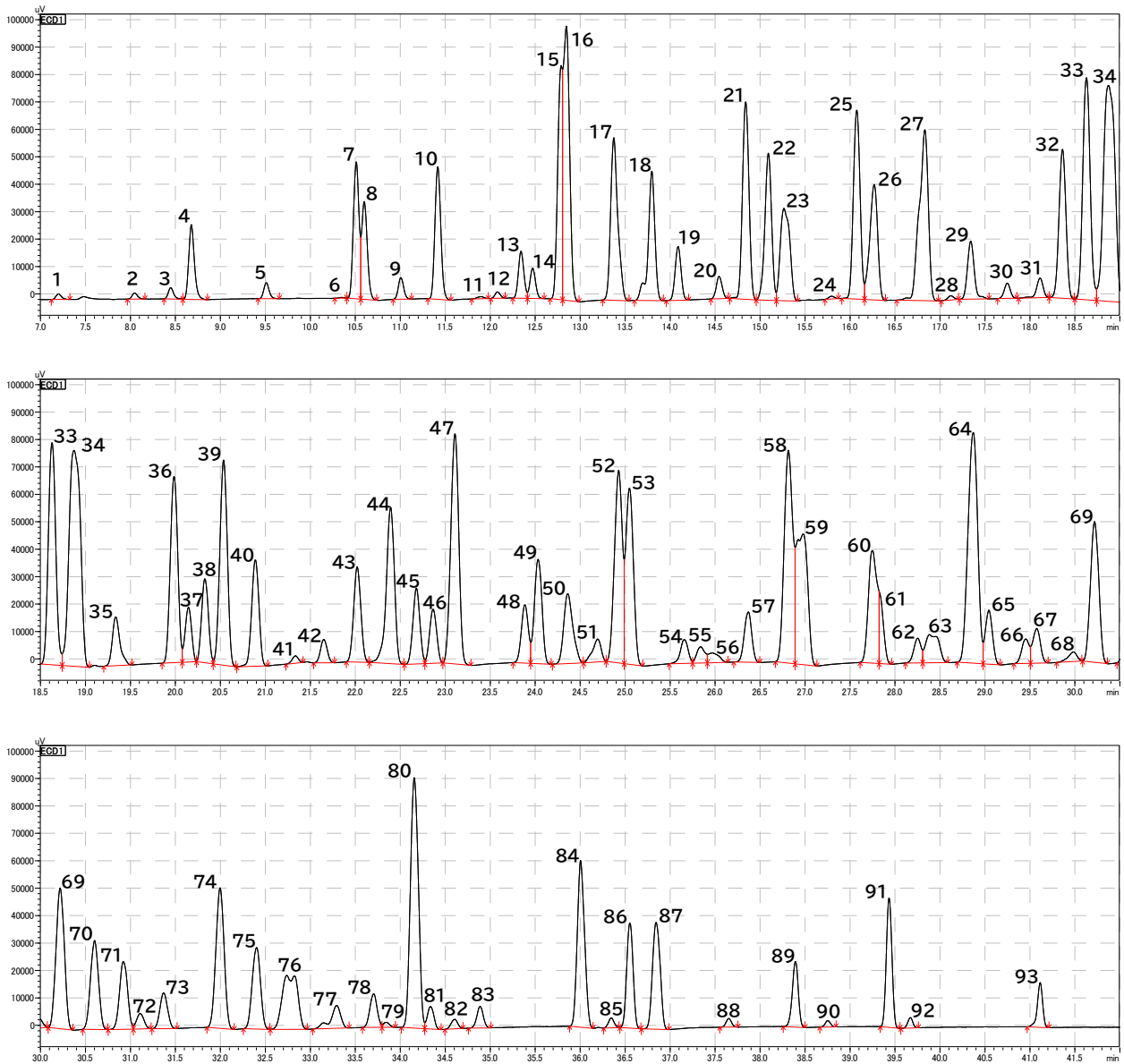


図2. PCB 混合標準液 (KC-mix, 0.2 $\mu\text{g/mL}$) のピーク帰属

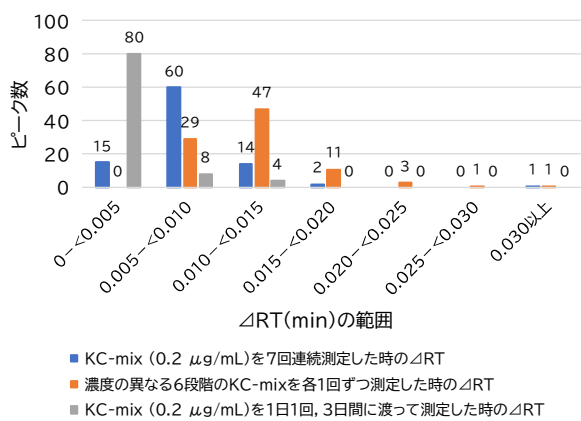


図3. ΔRT (最大 RT-最小 RT) の分布状況.

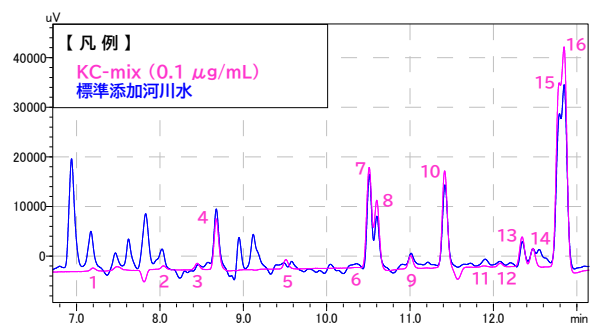


図4. KC-mix (0.1 $\mu\text{g/mL}$) と標準添加河川水のクロマトグラムを重ね合わせた図 (ピーク番号 1-16 におけるクロマトグラム) .

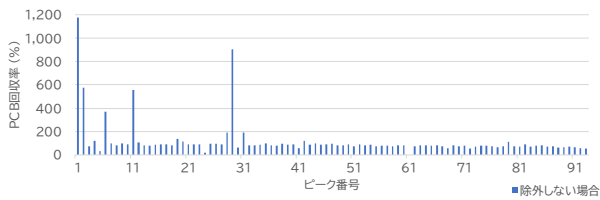


図5. 標準添加河川水の各ピークにおけるPCB回収率.

KC-mix (0.1 µg/mL) と標準添加河川水の各ピークにおける Δ RT, 高さ比, CB₂(%)の抜粋(図4に示すピーク番号1-16と, Δ RTが0.015 min以上のピーク)を表4に示す. 図4においてピークがほぼ一致するピーク番号3, 4, 7-10, 12-16の Δ RTは概ね0.010 min以下であった. そのため, III 2.の結果を踏まえ, 本報では, まずKC-mixと試験溶液の Δ RTが概ね0.020 min以上のピークを抽出し, 次にPCB回収率やピーク形状等を確認して誤同定のおそれがある夾雑ピークか否かを判断した. 表4では, 概ね200%を超過するPCB回収率を示す7本のピークを除き, Δ RTが概ね0.020 min以上となったのは, 4本のピーク(ピーク番号5, 24, 59, 79)であった. ピーク番号5及び24はPCB回収率が30%以下であり, 他のピークとは明らかに特徴が異なることから, 誤同定のおそれがある夾雑ピークとしてPCB回収率の算出から除外した. 一方, ピーク番号59及び79はPCB回収率が80-110%の範囲であり, 他のピークと同程度の回収率を示したこと, また, ピーク番号59はピーク形状の影響を受けて Δ RTが大きくなった可能性が示唆されたことから, これらはPCBピークと同定した.

表4. KC-mix (0.1 µg/mL) と標準添加河川水の各ピークの Δ RT, 高さ比, CB₂(%)

ピーク番号	Δ RT (min)	高さ比 (H ₂ /H ₁)	CB ₂ (%)	ピーク番号	Δ RT (min)	高さ比 (H ₂ /H ₁)	CB ₂ (%)
1	0.027	12	11	12	0.005	1.1	0.0
2	0.019	5.8	0.8	13	0.003	0.8	0.4
3	0.011	0.8	0.3	14	0.002	0.8	0.2
4	0.001	1.2	2.6	15	0.000	0.9	2.8
5	0.024	0.3	0.1	16	0.003	0.9	2.6
6	0.006	3.7	0.1	24	0.058	0.2	0.0
7	0.003	1.0	3.6	28	0.017	1.9	0.1
8	0.001	0.8	1.5	29	0.078	9.0	4.0
9	0.006	1.0	0.3	31	0.015	1.9	0.2
10	0.001	0.9	2.0	59	0.048	0.8	1.7
11	0.007	5.6	0.1	79	0.021	1.1	0.0

標準添加河川水において, 計9本のピーク(ピーク番号1, 2, 5, 6, 11, 24, 28, 29, 31)を誤同定のおそれがある夾雑ピークとして除外した場合の各ピークにおけるPCB回収率を図6に示す. 図6の各ピークにおけるPCB

回収率は53-135%の範囲であり, 全体のPCB回収率は87%であった. なお, 計9本のピークを除外しなかった場合(図5)の各ピークにおけるPCB回収率は19-1,170%の範囲, 全体のPCB回収率は102%であり, 標準添加河川水における夾雑ピークによる影響は15%程度であった.

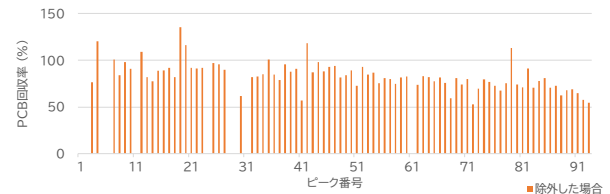


図6. 標準添加河川水の各ピークにおけるPCB回収率(誤同定のおそれがある計9本のピーク(ピーク番号1, 2, 5, 6, 11, 24, 28, 29, 31)を除外した場合).

4. 添加回収試験及び確認試験の結果

(1) アセトン添加量の違いによる影響

NEXUSを使用し, ①河川水及び②海水のPCB濃度を環境基準の2分の1(0.25 µg/L)として, アセトン添加量を40 mL, 50 mL, 60 mLに変化させた添加回収試験の結果を表5(区分A及びB)に示す. 計5検体の第一画分(0-10 mL)及び三画分合計(0-20 mL)のPCB回収率の変動係数は約4%であった. そのため, ①河川水と②海水の違いによるPCB回収率の変動, また, アセトン添加量の違いによるPCB回収率の変動は小さい可能性が示唆された. なお, アセトン添加量が40 mLの場合でも, ①河川水及び②海水共に約90%のPCB回収率が得られたことから, アセトン添加量は40 mLに設定することとした.

表5. NEXUSを使用した添加回収試験の結果.

区分	水試料	PCB	アセトン	水試料	各画分のPCB回収率 (%)			PCB回収率
		濃度	添加量	のEC	第一画分	第二画分	第三画分	(%) 合計
		(μg/L)	(mL)	(μS/cm)	0-10 mL	10-15 mL	15-20 mL	(0-20 mL)
A	①河川水	0.25	40		87	3	< 1	90
			50	600	90	2	< 1	92
			60		90	2	< 1	92
B	②海水	0.25	40	54,000	88	2	< 1	90
			50			2	< 1	98
			60			2	< 1	98
C	①河川水	0.1	40	600	89	1	< 1	90
	②海水			84	1	< 1	85	
	③汽水			4,200	80	2	< 1	82
	④湧水			520	83	1	< 1	84
	⑤河川水			720	88	2	< 1	90

※ PCBの環境基準は, 「検出されないこと(検定方法の定量下限値(0.5 µg/L)を下回ること)」.

(2) 水試料の違いによるPCB回収率の違い

NEXUSを使用し, 環境水5検体のPCB濃度を環境基準の5分の1(0.1 µg/L)とした添加回収試験の結果を表5(区分C)に示す. いずれの環境水においても80%以上

の PCB 回収率が得られ、第一画分 (0-10 mL) 及び三画分合計 (0-20 mL) の PCB 回収率の変動係数は約 4% であった。そのため、水試料 (環境水) の違いによる PCB 回収率の変動も小さい可能性が示唆された。KC-mix (0.04 $\mu\text{g/mL}$) 及びアセトン希釈標準 (0.04 $\mu\text{g/mL}$) 1 mL を添加した環境水 5 検体のクロマトグラムを重ね合わせたものを図 7 に示す。④湧水で、より多くの夾雑ピークが確認されたが、図 7 のピーク番号 17-23, 27, 32-34 では、KC-mix と環境水 5 検体のピークがほぼ同じ高さであったため、重ね合わせたクロマトグラムからも環境水 5 検体の PCB 回収率はほぼ同程度であることが確認された。

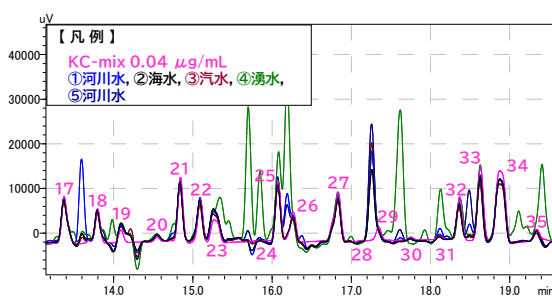


図 7. KC-mix (0.04 $\mu\text{g/mL}$) 及びアセトン希釈標準 (0.04 $\mu\text{g/mL}$) 1 mL を添加した環境水 5 検体のクロマトグラムを重ね合わせた図 (ピーク番号 17-35 におけるクロマトグラム)。

(3) 固相カートリッジ (NEXUS) の乾燥時間の確認
マニホールドとコンプレッサーを用い、NEXUS 内部に室内空気を吸引して乾燥させた時の含水量の経時変化を図 8 に示す。使用前重量を 0 mg とし、吸引開始直前、吸引開始後 10 分間隔で NEXUS の重量を測定して、増加分の重量を含水量 (mg) とした。表 5 の添加回収試験を A, B, C に区分し、マニホールドに同時に接続して吸引乾燥

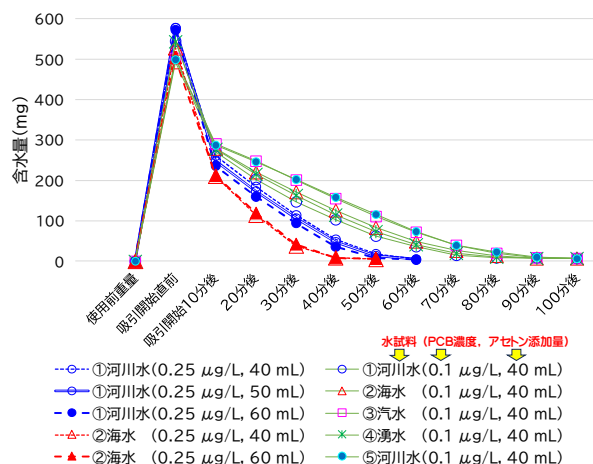


図 8. NEXUS 内部の含水量の経時変化。

させる NEXUS の個数を変えて (A=3 個, B=2 個, C=5 個) 確認試験を行った。含水量が 10 mg 以下になるまで吸引乾燥を継続したところ、NEXUS が 2 個の場合は 40 分、5 個の場合は 90 分の吸引乾燥時間が必要であった。

本報では、NEXUS 内部の含水量を 10 mg 以下に揃えて添加回収試験を行ったため、NEXUS 内部の含水量と PCB 回収率の関係については検証を行っていない。しかし、固相カートリッジの吸引乾燥時間に関しては、同時に吸引乾燥を行う固相カートリッジの個数や、更には、コンプレッサーの能力の違いなどによって、同じ吸引乾燥時間であっても含水量が異なる可能性が示唆された。そのため、PCB 回収率にばらつきが生じた場合は、吸引乾燥時間の設定にも留意する必要があると考えられた。

(4) 溶出液量の確認

ヘキサン 20 mL を用い、溶出液速度を 2 mL/min 以下に保って NEXUS に吸着した PCB を溶出させたところ、溶出する PCB の 95% 以上が第一画分 (0-10 mL) に含まれることが確認された (表 5)。そのため、環境水中の PCB の有無を確認することを目的に当該スクリーニング法を用いる場合は、ヘキサンの溶出液量は 10 mL でも十分可能と考えられた。

(5) 8 種類の固相カートリッジによる添加回収試験

本試験では、環境基準の 10 分の 1 の PCB 濃度における回収率を確認するとともに、PCB スクリーニング法で使用する前処理試料を AIQS-GC 分析法の試験液に利用する際、複数の固相カートリッジによる検討が行えるよう、AIQS-GC の前処理操作で使用する HLB 等を含む 8 種類の固相カートリッジを使用して添加回収試験を行った。①河川水の PCB 濃度を環境基準の 10 分の 1 (0.05 $\mu\text{g/L}$) として、アセトン添加量を 40 mL、固相カートリッジの吸引乾燥時間を 60 分に設定し、ヘキサンの溶出液量を 10 mL、溶出液速度を 2 mL/min 以下とした時の添加回収試験の結果を表 6 に示す。8 種類の固相カートリッジにおける PCB 回収率は 47-74% であった。

表 6. 8 種類の固相カートリッジによる添加回収試験の結果。

PCB抽出用固相カートリッジ	(略称)	PCB回収率 (%) (0-10 mL)
1 ABS Elut-NEXUS	(NEXUS)	59
2 InertSep Slim-J PLS-2 for AQUA	(PLS-2)	47
3 Sep-Pak Plus PS-2	(PS-2)	62
4 InertSep Slim-J RP-1	(RP-1)	68
5 InertSep Slim-J PLS-3	(PLS-3)	69
6 Bond Elut HLB	(HLB_a)	72
7 InertSep HLB	(HLB_g)	74
8 Oasis HLB Plus	(HLB_w)	73

KC-mix (0.02 $\mu\text{g/mL}$) 及び①河川水にアセトン希釈標準 (0.02 $\mu\text{g/mL}$) 1 mL を添加し 8 種類の固相カートリッジを使用した添加回収試験のクロマトグラムを重ね合わせたものを図 9 に示す。今回の添加回収試験は $n = 1$ で、PCB 回収率は 47–74% の範囲であったが、図 9 では、8 種類いずれの固相カートリッジを使用した場合でも明確な PCB ピークを確認することができた。そのため、当該 PCB スクリーニング法に、これらの固相カートリッジを使用した場合、環境水中における環境基準レベルの PCB を検出することは十分可能と考えられた。なお、今後、PCB スクリーニング法で使用する前処理試料を AIQS-GC の試験液に利用する際、これらの固相カートリッジの適否について検討していく予定である。

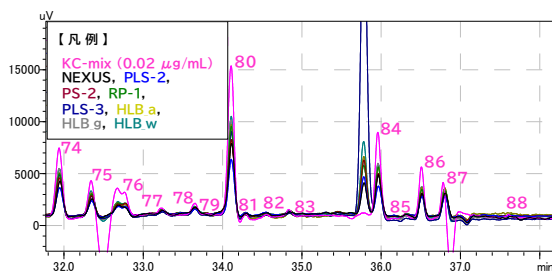


図 9. KC-mix (0.02 $\mu\text{g/mL}$) 及び①河川水にアセトン希釈標準 (0.02 $\mu\text{g/mL}$) 1 mL を添加し 8 種類の固相カートリッジを使用した添加回収試験のクロマトグラムを重ね合わせた図 (ピーク番号 74–88 におけるクロマトグラム)。

IV まとめ

PCB スクリーニング法の前処理操作と GC-ECD の測定条件を見直して添加回収試験を実施し、PCB 回収率の確認を行ったところ、以下の結果が得られた。

- (1) 河川水や海水等の環境水を用い NEXUS を使用した添加回収試験では、環境基準の 2 分の 1 の PCB 濃度における回収率が約 90%、同基準の 5 分の 1 の PCB 濃度における回収率が 80% 以上であった。
- (2) 前処理操作を見直したことにより、環境基準の 5 分の 1 程度の PCB 濃度の環境水においては、環境水の種類に関わらず、概ね安定した PCB 回収率が得られる可能性が示唆された。
- (3) AIQS-GC の前処理操作で使用する HLB 等を含む 8 種類の固相カートリッジを使用した添加回収試験では、環境基準の 10 分の 1 の PCB 濃度における回収率が 47–74% であった。
- (4) 当該 PCB スクリーニング法に、これらの固相カー

トリッジを使用した場合、環境水中における環境基準レベルの PCB を検出することは十分可能と考えられた。

V 参考文献

- 1) 環境省、水質汚濁に係る環境基準 (付表 4: PCB の測定方法)。
- 2) 環境省 (2012) 第 2 回 有機顔料中に副生する PCB に関するリスク評価検討会 (資料 3: 一般環境中の PCB 濃度レベルに関するモニタリングデータ等)。
< <https://www.env.go.jp/content/900410375.pdf> >. (2025 年 7 月アクセス)
- 3) 渡口輝・玉城不二美・仲宗根一哉 (2008) 固相抽出法を用いた PCB のスクリーニングについて。沖縄県衛生環境研究所報, 42: 101–106.
- 4) 門上希和夫 (2024) AIQS-GC の開発と地方自治体での活用。全国環境研会誌, Vol.49, No.4: 3–8.
- 5) 環境省 (2023) AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル (令和 5 年 3 月 環境省水・大気環境局水環境課)。
- 6) 中島大介 (2024) 特別講演:「平時調査とつなぐ災害時環境調査の現状と展望」。全国環境研会誌, Vol.49, No.1: 9–24.
- 7) 日本規格協会 (2006) 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, JIS ハンドブック, 環境測定 II 水質.
- 8) 環境省 (2011) 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 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課)。
- 9) 環境省 (2012) 底質調査方法 (平成 24 年 8 月 環境省 水・大気環境局)。
- 10) 牧野雅英・河本公威・野口邦雅 (2021) 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.
- 11) 牧野雅英・河本公威・野口邦雅 (2022) 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研究報告書, 59: 27–30.
- 12) 澤津橋徹哉・塚原千幸人・嬉野純子・中尾智春・馬場恵吾・福永義徳・三浦則雄 (2009) オンライン固相抽出のためのポリ塩化ビフェニルの最適吸着剤の探索。環境化学, Vol.19, No.2: 229–243.
- 13) ジーエルサイエンス, 用水・排水中の PCB の分析。
< https://www.gls.co.jp/technique/app/detail.php?data_number=ST004 >. (2025 年 7 月アクセス)