

PCB検査の前処理における固相抽出法の検討

橋治廣*¹・田中博義*¹・田中宏和Study on Solid Phase Extraction on Method
for Pretreatment of PCB Detection TestsHaruhiro TACIBANA*¹, Hiroyosi TANAKA*¹, Hirokazu TANAKA

1. はじめに

PCB 検査の前処理であるヘキサンによる溶媒抽出法は複雑で、長時間を要する。そのため、市販の固相カラムを用いた固相抽出法¹⁾²⁾について、蒸留水と汚水試料を用い、回収率や問題点について検討したので、得られた知見を報告する。

2. 方法

固相抽出の前処理操作等は以下の手順で行った。

コンディショニングを行った抽出カラムに PCB 添加試料 (60ml アセトン、1ppmPCB アセトン液 1ml、蒸留水または汚水 500ml を十分混和したもの) を加圧通水し、これを蒸留水で洗浄後、窒素パージを 30 分間以上行い、十分に吸引乾燥する。次に、抽出カラムにクリーンアップカートリッジを装着し、ヘキサンで PCB を抽出し、この抽出液を窒素ガス下で 1ml に濃縮し、検液とした。

分析には ECD 検出器付ガスクロマトグラフ装置を用いた。なお、使用した機材等は下記のとおりである。

抽出条件(1)(2)ともそれぞれ 5 回実施し、回収率の平均と変動係数 (CV%) を評価した。

【使用機材】

抽出カラム：abuselut-NEXUS 200mg/6ml(VARIAN)

クリーンアップカートリッジ：BOND ELUT JR-PSA
500mg(VARIAN)

通水速度：15ml/min

GC-ECD：G-6800 (ヤナコ分析工業株式会社)

分離管：2%OV17 (内径 3.4mm×2m)

キャリアガス流量：70ml/min

温度：注入口、検出器 260℃分離管 225℃

【抽出条件】

条件 (1)：1 回目 10ml、2 回目 5ml ヘキサンで抽出分析

条件 (2)：1 回目 7ml、2 回目 7ml ヘキサンで抽出分析

*1) 元福井県衛生環境研究センター

3. 結果と考察

3. 1 蒸留水での評価結果

蒸留水を用いた場合の回収率の結果を表 1 に示す。1 回目の抽出操作の PCB 回収率は 64~65%のみであり、2 回目の抽出操作で 14~24%程度の回収率が得られた。これは、1 回の抽出操作のみでは PCB が抽出カラムに残存することを示しており、2 回の抽出操作が有効と考えられた。また、条件(1)より条件(2)が高い回収率を示したが、標準物質ではみられない妨害ピークが発現した。

表 1 蒸留水を用いた添加回収試験結果

	抽出	平均回収率 (%)	変動係数 (CV%)
条件 (1)	1 回目	64.0	6.0
	2 回目	14.1	5.8
	1,2 回の計* ^{1,2}	74.8 (77.0)	4.9 (2.9)

		平均回収率 (%)	変動係数 (CV%)
条件 (2)	1 回目	65.0	10.1
	2 回目	23.9	23.8
	1,2 回の計* ^{1,2}	82.2 (81.9)	5.1 (3.7)

※1：上段は 1 回目と 2 回目の抽出液をそれぞれ 1ml に濃縮し、個別に分析した値の合計

※2：下段の () 内は 1 回目、2 回目抽出液を混合し、1ml に濃縮して分析した値

3. 2 低汚濁汚水での評価結果

汚濁の程度が低い汚水試料 (産業廃棄物処分場浸出水、COD 濃度は約 50mg/l) について、条件(2)で前処理したときのクロマトグラムを図 1 に示す。上述した妨害ピークが 4 分と 24 分の 2 箇所で見られた。

そのため、先述した固相抽出操作に、硫酸シリカゲル充填固相カートリッジ (S タイプ、ジーエルサイエンス^株製) に抽出液を通過させる後処理操作を追加した結果、図 2 の

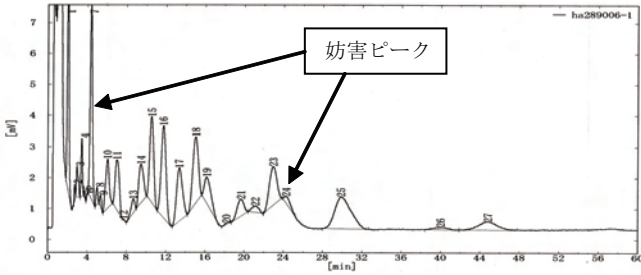


図1 PCB添加汚水 (低汚濁) のクロマトグラム

とおり、クロマトグラムから妨害ピークがほぼ除去されることが確認された。

また、PCB を添加しない汚水試料についても同様な操作を行なったところ、図3のとおり同じく妨害ピークがみられ、硫酸シリカゲル充填固相カートリッジでの後処理後は図4のとおり除去されたことから、これらの妨害ピークは固相抽出(抽出カラムおよびクリーンアップカートリッジ)由来であり、硫酸シリカゲル充填固相で効果的に除去できることが分かった。

なお、PCB の回収率は表2に示すとおり、蒸留水での添加回収試験に比べて低く、5割程度に低下した。

3.3 高汚濁汚水での評価結果

汚濁の程度が高い汚水試料(産業廃棄物処分場浸出水、COD濃度は約500mg/l)について、条件(2)で添加回収試験を試みた結果、リテンションタイムが0~8分程度までのクロマトグラムはレンジオーバーし、評価できなかった。レンジオーバーの原因は試料由来の妨害ピークと推察され、硫酸シリカゲル充填固相カートリッジによる後処理操作を行ったが、図5に示すとおり、レンジオーバーは解消されなかった。ただし、8分以降のクロマトグラムについてはPCB特有のピークパターンが確認された。

PCB を添加しない汚水試料のクロマトグラムは図6のとおりであり、24分の固相抽出由来と考えられる妨害ピークはほぼ除去できているが、0~8分程度までの試料由来と考えられるレンジオーバーは残存した。

なお、溶媒抽出法(アルカリ分解)による前処理を行ったクロマトグラムは図7のとおりであり、試料由来の妨害

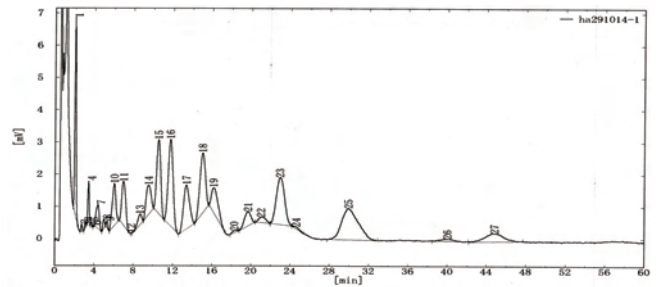


図2 硫酸シリカゲル充填固相カートリッジ処理したPCB添加汚水 (低汚濁) のクロマトグラム

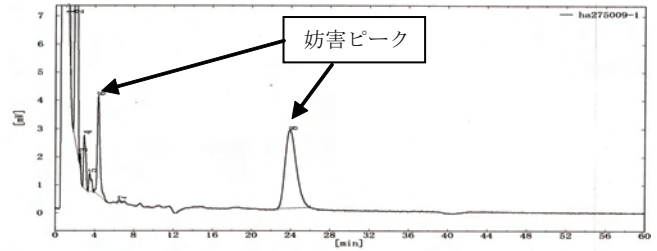


図3 PCB無添加の低汚濁水のクロマトグラム

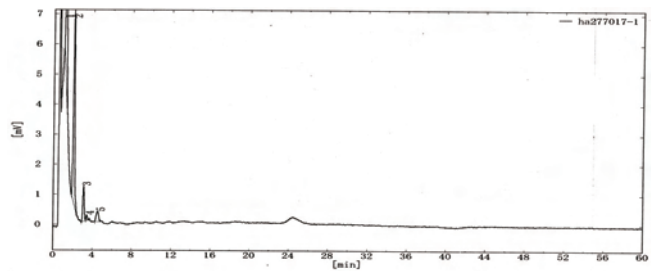


図4 硫酸シリカゲル充填固相カートリッジ処理した低汚濁水のクロマトグラム

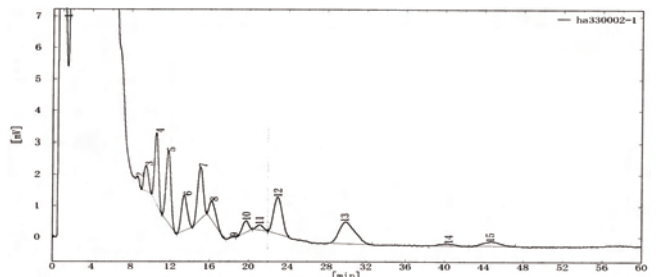


図5 硫酸シリカゲル充填固相カートリッジ処理したPCB添加汚水 (高汚濁) のクロマトグラム

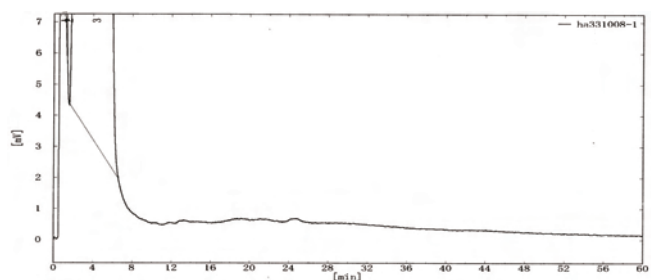


図6 硫酸シリカゲル充填固相カートリッジ処理した高汚濁水のクロマトグラム

表2 汚水試料の添加回収試験結果

		理論値 (ppm)	PCB 回収量	
			濃度(ppm)	回収率(%)
測定値	1回目	1.000	0.5719	57.2
	2回目	1.000	0.4995	50.0
	3回目	1.000	0.5489	54.9
	4回目	1.000	0.4679	46.8
	5回目	1.000	0.5593	55.9
平均値			0.5295	53.0
不偏分散 V			0.0019391	
標準偏差(n-1)			0.0440361	
変動係数(CV%)			8.3	

ピークはみられない。従って、汚濁が激しい汚水試料の定量分析には、固相抽出法の採用が困難な場合があり、従来の溶媒抽出法で対処せざるを得ないと判断された。

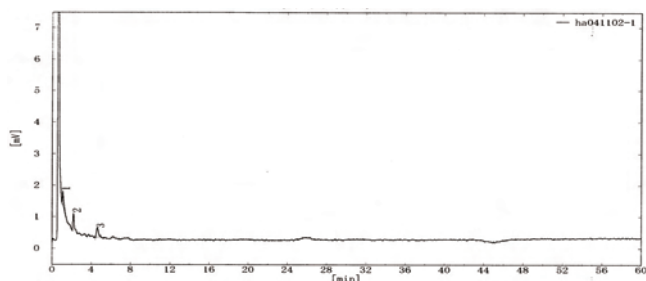


図7 溶媒抽出法で前処理した高汚濁水のクロマトグラム

4. まとめ

以上の結果から、比較的清浄な試料水では固相抽出法は有効であるが、PCBの回収率を向上させるためには抽出操作を2回行う必要があり、さらに固相抽出由来の妨害ピークが発現する場合には硫酸シリカゲル充填固相カートリッジによる後処理が有効であることが確認された。

また、廃棄物最終処分場浸出水など、汚濁の程度が高く妨害物質を多量に含む試料では回収率の低下や、初期のリテンションタイムにおいて妨害ピークによるレンジオーバーを引き起こすことがあり、現時点では固相抽出法を定量法として活用するには困難な場合があることが確認された。

しかし、定量が可能かどうかは、クロマトグラムをみなければ分からず、たとえ固相抽出法で得られた結果が定量試験としては採用できなくても、スクリーニングのための定性試験としては十分に有効であり、さらに固相抽出法の簡便性を考慮すると、全ての試料で溶媒抽出法を用いた場合に比べれば、PCB検査の簡易化と迅速化に寄与できると感じた。

今後は、汚濁の程度が高い試料についても高い回収率で、妨害ピークの発現を抑制または除去する技術手法の開発検討が重要な課題である。

参考文献

- 1) 古庄義明他：PCB分析における固相抽出を中心とした簡易処理技術,産業と環境, 32(10),97～101(2003)
- 2) ジーエルサイエンス(株):GL Selection ! 4 α PCB分析・前処理ガイド