

工場事業場排水中の PCB 分析方法の検討

上嶋明子

Quantitative Analysis of PCB in Factory Drainage and Business Waste Water

Akiko UEJIMA

1. はじめに

ポリ塩化ビフェニル (PCB) は、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (昭和 48 年法律第 117 号) に基づく第 1 種特定化学物質として指定され、難分解性、高蓄積性および長期毒性を有する化学物質として、製造・輸入・使用が原則禁止されている。また、水質汚濁防止法 (昭和 45 年法律第 138 号) では、特定事業場に対し、排水基準を定めている。

当センターでは、同法に基づき、特定事業場の排水を検査している。この特定事業場排水中の PCB 分析は、パックドカラムを用いたガスクロマトグラフ/電子捕獲検出器 (GC-ECD) 法を従来から採用している。しかし、一部の排水試料で特異的なピークが検出され、このピークが PCB 異性体か妨害ピークかの同定が困難となった。そこで、キャピラリーカラムを用いた GC-ECD 法と四重極型ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC-MS 法) を検討し、一定の知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2. 1 試験操作法

前処理操作は、橘らの報告¹⁾や固相カラム製造メーカーのメソッド²⁾などを参考にし、添加回収試験により妥当性を確認した上で、固相抽出法を採用した。それ以外は、JIS K 0093(2006)に準じて行った³⁾。また、試料水の濃縮倍率は、検出強度を考慮し 10 倍から 500 倍までの範囲とした。

機器分析において、従来法では、パックドカラムを用いた GC-ECD 法によりヤナコ分析工業(株)製の分析装置を用い、今回検討した方法では、キャピラリーカラムを用いた GC-ECD 法と GC-MS 法により(株)島津製作所製の分析装置を用いた。

2. 2 機器分析条件

パックドカラムを用いた GC-ECD 分析条件を表 1 に、キャピラリーカラムを用いた GC-ECD 分析条件を表 2 に、GC-MS で測定した分析条件を表 3 に示す。また、GC-MS SIM モード分析で使用したモニターイオンを表 4 に示す。

2. 3 標準液の分析

0.2 mg/L (総 PCB 濃度) の標準液を GC-ECD で繰り返し測定した。また、0.5 mg/L の標準液を GC-ECD および GC-MS で分析した。

2. 4 工場事業場排水実試料の分析

工場事業場排水の実試料について、2.1 の操作法により GC-ECD および GC-MS で分析した。

表 1 GC-ECD (パックドカラム) 分析条件

System :	ヤナコ分析工業(株)製 G-6800
Column :	ジーエルサイエンス (株) 製 2%OV17 (内径 3.4 mm×2 m)
Col. Temp :	225°C
Carrier Gas :	N ₂ 70 mL/min. (Constant Flow)
Injection :	Splitless 260°C
Detection :	ECD ⁶³ Ni
Injection Vol. :	5 µL
Detection Temp :	260°C

表 2 GC-ECD (キャピラリーカラム) 分析条件

System :	(株)島津製作所製 NexisGC-2030
Column :	Agilent Technologies 製 DB-5MS UI (0.25 mm, I.D.×30 m, df=0.25 µm)
Col. Temp :	100°C(1min.)→[30°C/min.] → 160°C → [5°C/min.] →270°C(3min.)
Carrier Gas :	He 42.0 cm/sec. (Constant Flow)
Injection :	Splitless 1 min., 250°C
Detection :	ECD ⁶³ Ni
Injection Vol. :	2 µL

表 3 GC-MS 分析条件

System :	(株)島津製作所製 GCMS-QP2020 NX
Column :	Agilent Technologies 製 DB-5MS UI (0.25 mm, I.D.×30 m, df=0.25 µm)
Col. Temp :	100°C(1min.)→[30°C/min.] → 160°C → [5°C/min.] →270°C(3min.)
Carrier Gas :	He 42.0 cm/sec. (Constant Flow)
Injection :	Splitless 1 min., 250°C
Detection :	MS SIM
Interface Temp. :	280°C
Injection Vol. :	2 µL
Ion source :	230°C

表 4 GC-MS モニターイオン

同族体名	選択イオン (m/z)		
	定量用	確認用	
クロロビフェニル	188.0	190.0	152.0
ジクロロビフェニル	222.0	224.0	152.0
トリクロロビフェニル	256.0	258.0	186.0
テトラクロロビフェニル	289.9	291.9	293.9
ペンタクロロビフェニル	325.9	323.9	327.9
ヘキサクロロビフェニル	359.8	361.8	357.8
ヘプタクロロビフェニル	393.8	395.8	397.8
オクタクロロビフェニル	429.8	427.8	431.8
ノナクロロビフェニル	461.7	463.7	465.7
デカクロロビフェニル	497.7	499.7	495.7

3. 結果および考察

3. 1 パックドカラムを用いた GC-ECD 分析結果

従来法であるパックドカラムを用いた GC-ECD によるクロマトグラムを図 1 に示す。

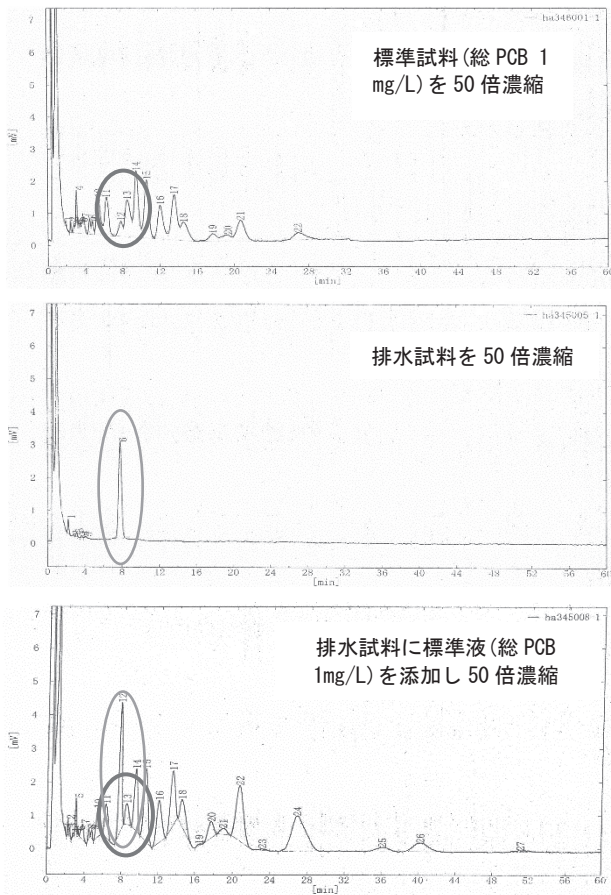


図 1 従来法（パックドカラムを用いた GC-ECD）でのクロマトグラム

排水試料では、標準液（カネクロール混合液）のように多くのピークは認められないが、特異的に大きなピークが出現した。これは、PCB 製品由来でないことは明らかであり、妨害ピークの可能性が高いと推察された。しかし、仮に PCB 異性体として定量すると、0.0031 mg/L と排水基準 0.003 mg/L を超過する。念のため、キャピラリーカラムを用いた GC-ECD や GC-MS で確認することとした。

3. 2 キャピラリーカラムを用いた GC-ECD の分析結果

キャピラリーカラムを用いた GC-ECD による分析について、標準液を繰り返し測定し、排水試料と比較した保持時間等の結果を表 5 に示す。また、標準液と排水試料のクロマトグラムを図 2 と図 3 に示す。

標準液では、排水試料に出現する特異的なピークと近い No.31 の保持時間の再現性を見ると、変動係数(%RSD)が 0.010 と良好であり、精度の高い結果が得られている。これを排水試料の特異的なピークと比較すると、保持時間に若干の違いがみられ、図 3 に示すように No.30 と No.31

の間に出現していることが確認された。このことから、排水試料で出現したピークは、妨害ピークである可能性が示唆された。しかし、この程度の保持時間の違いは、誤差の許容範囲とも考えられ、GC-MS で確認する必要があると判断した。

表 5 キャピラリーカラムを用いた GC-ECD による標準液の繰り返し測定と排水試料の測定結果

	ピーク No.31 保持時間 (min.)	高さ	面積
標準液 1	14.013	7,549	22,593
標準液 2	14.010	7,532	22,288
標準液 3	14.013	7,433	22,613
標準液 4	14.013	7,192	21,860
標準液 5	14.014	7,399	22,310
平均値	14.012	7,421	22,333
標準偏差	0.0015	143	305.3
変動係数 (%RSD)	0.0104	1.93	1.367
排水 10 倍濃縮	13.978	43,265	12,648

注) 標準液（総 PCB 0.2 mg/L）を 5 回繰り返し測定した

3. 3 GC-MS の分析結果

GC-MS 分析により、標準液のピーク No.30、31、32 にテトラクロロビフェニル、No.32 にペンタクロロビフェニルを確認した(図 4、5)。また、ピーク No.30 と No.31 の間の小ピークはペンタクロロビフェニルであることを確認した(図 6)。また、排水試料に出現するピークは、いずれの塩素数の PCB 異性体にも該当しないことを確認した(図 4、5、6)。

これにより、従来法（GC-ECD パックドカラム法）では判別できなかった排水試料の特異的な出現ピークが、妨害ピークであることが判明した。

4. まとめ

特定事業場排水中の PCB 分析において、キャピラリーカラムを用いた GC-ECD 分析により、保持時間の精度の高い分析を実現することができた。また GC-MS を併用することによって、従来法（パックドカラムを用いた GC-ECD 法）では判別できなかった一部の排水試料に出現する特異的なピークが、妨害ピークであることが判明した。このことから特定事業場排水中の PCB 分析において、従来法で同定できないピークに対しても、キャピラリーカラムを用いた分析法の有用性が確認できた。

参考文献

- 1) 橋治廣, 田中博義, 田中宏和: PCB検査の前処理における固相抽出法の検討, 福井県衛生環境研究センター年報 6,76-78(2007)
- 2) ジーエルサイエンス株式会社: 用水・排水中の PCB の分析, GL Sciences Inc., SPE Technical Note, ST004
- 3) 日本工業標準調査会: 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, 財団法人 日本規格協会, 東京(2006)

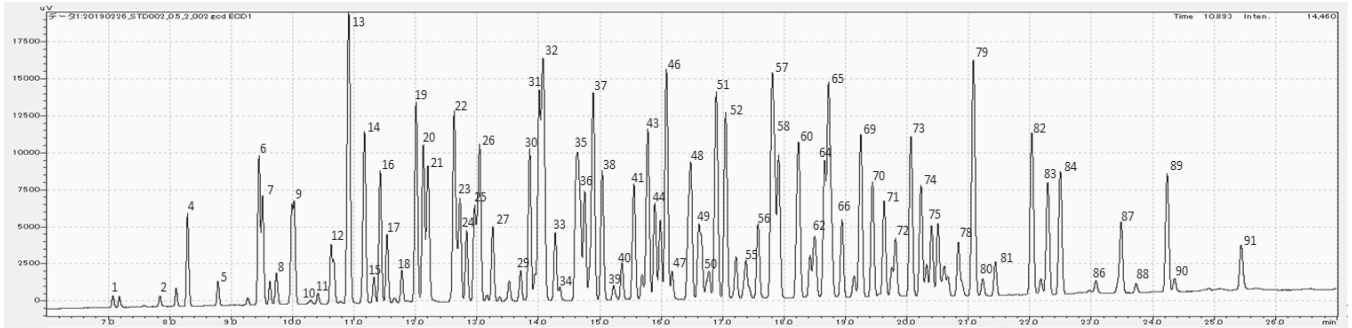


図2 標準液のGC-ECDクロマトグラム(試料: 総PCB 0.5 mg/L)

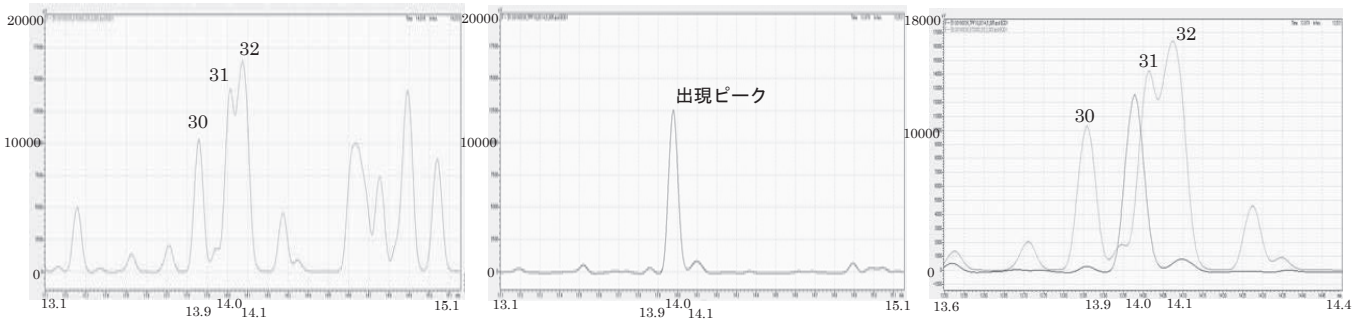


図3 標準液と排水試料の出現ピーク付近のGC-ECDクロマトグラム
(左: 標準液 総PCB 0.5 mg/L、中: 排水試料10倍濃縮、右: 標準液と排水試料を重ねて拡大表示)

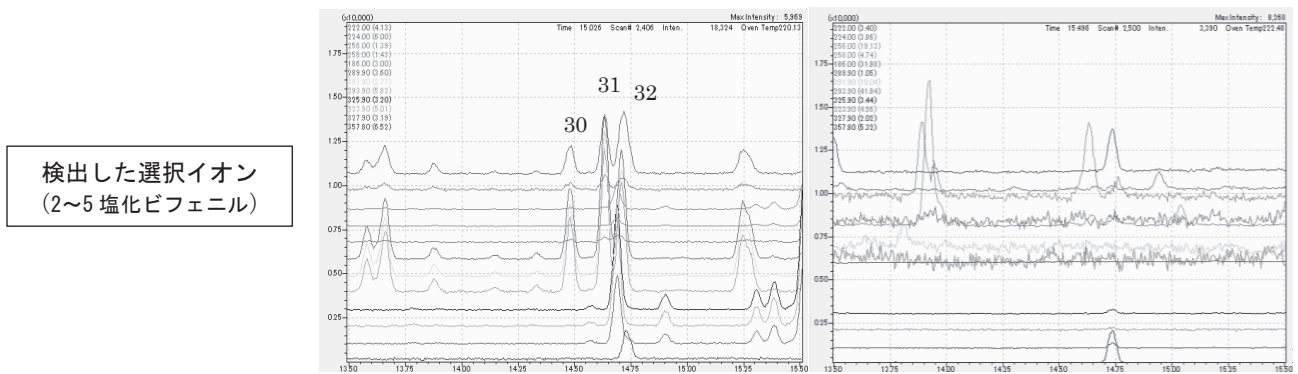


図4 標準液と排水試料の出現ピーク付近のGC-MS SIMモードでのクロマトグラム
(左: 標準液 総PCB 0.5 mg/L、右: 排水試料500倍濃縮)

テトラクロロビフェニル

ペンタクロロビフェニル

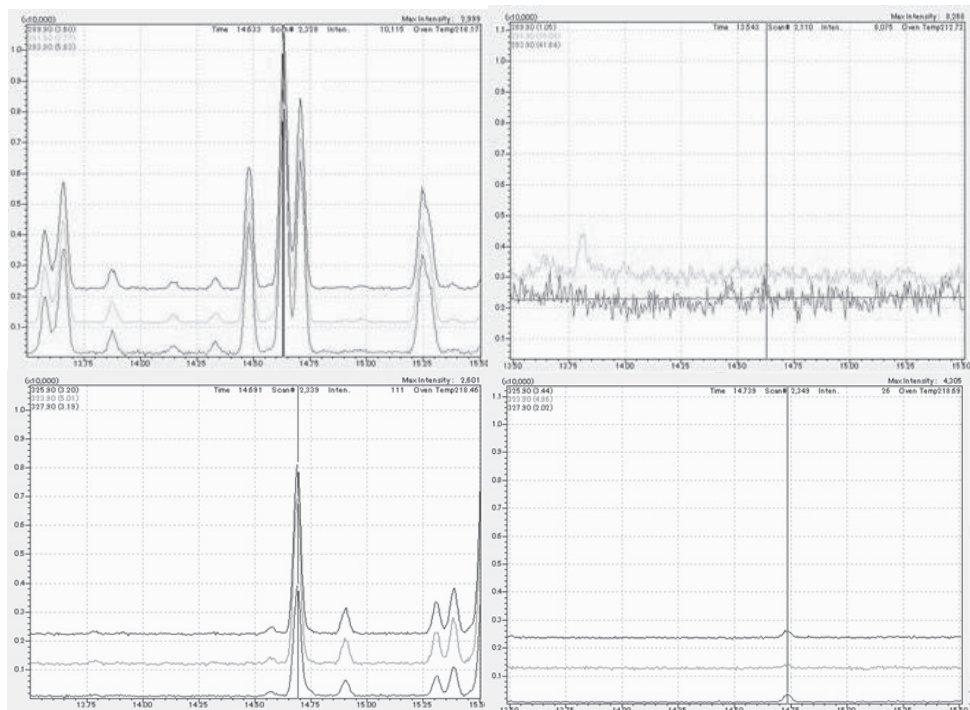


図5 GC-MS_SIMモードでのクロマトグラム（左：標準液 総PCB 0.5 mg/L、右：排水試料 500倍濃縮）

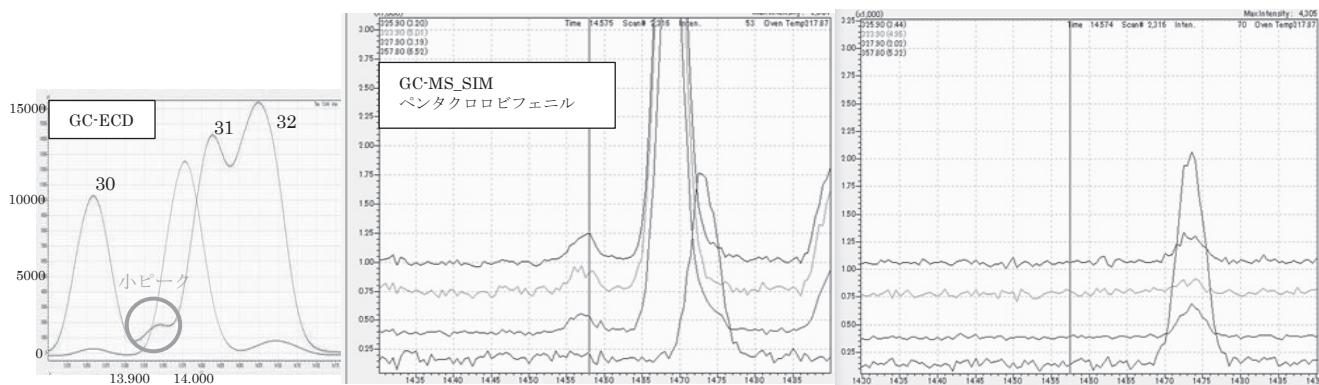


図6 標準液のピーク No. 30、No. 31 の間の小ピーク付近のクロマトグラム
（左：標準液と排水試料重ね表示、中：標準液 総 PCB 0.5 mg/L、右：排水試料 500倍濃縮）