

## 副生 PCB 分析における多層シリカゲルカラムの応用

(正) 大岡幸裕<sup>1)</sup>、(賛) 草野洋平<sup>1)</sup>、(賛) 緑川拓也<sup>1)</sup>、○ (賛) 阿部祐紀<sup>1)</sup>

1) (株)クレハ環境

### 1. はじめに

わが国では低濃度 PCB 廃棄物の処理が推進されており、PCB 特別措置法で 2027 年 3 月までに処理することとされている。その中で PCB 濃度が 10% 未満の可燃物や 5000 mg/kg 以下の不燃物といった低濃度 PCB 含有廃棄物は、大臣認定を受けた処理施設での処理が行われている。これらの施設では、徹底した入荷管理と排出管理が求められている。当社では、2013 年に低濃度 PCB 廃棄物の無害化処理認定を取得し、無害化処理事業を展開している。その中で、入荷管理については「絶縁油の微量 PCB に関する簡易測定方法マニュアル<sup>1)</sup>」や、「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法<sup>2)</sup>」に記載されている「加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム法 (以下、簡易測定方法)」による廃棄物中の PCB 分析を行っている。排出管理に関しては、環境庁告示第 59 号に準じた排水中の PCB 分析や、厚生省告示 192 号の拭き取り試験による分析を行い、維持管理体制を構築している。

低濃度 PCB 廃棄物の中には、化成品の製造過程で副生した PCB を含む釜残廃油がある。簡易測定方法では 2～8 塩素化体が主成分であるカネクロール製の PCB 分析を対象としており、化成品の釜残廃油中の副生 PCB 分析には対応していない。そこで、三浦工業製 PCB 全異性体用分析カラム<sup>3)</sup>「ラピアナ®カラム 209」を用いて前処理操作を行い、GC/QMS を用いて測定を試みた。検討当初は多量の妨害物により、一部 PCB の定量ができなかったが、簡易測定方法で使用する三浦工業製「ラピアナ®カラム 絶縁油用」の 44%硫酸被膜シリカゲル—硝酸銅・硝酸銀被膜シリカゲルと「ラピアナ®カラム 209」のアルミナ—銀担持アルミナを使用した前処理操作 (以下、本法) を行い、GC/QMS を用いて測定を行ったところ、妨害物の除去と PCB の定量に成功したので報告する。

### 2. 使用カラム・機器について

#### (1) 使用カラムについて

ラピアナ®カラム 209 : シリカゲル—38% 硫酸被膜シリカゲル (精製カラム) /  
アルミナ—銀担持アルミナ (濃縮カラム)

本法 : 44%硫酸被膜シリカゲル—硝酸銅・硝酸銀被膜シリカゲル (精製カラム) /  
アルミナ—銀担持アルミナ (濃縮カラム)

#### (2) 使用機器

前処理装置 : ㈱シーズテック社製 SZ-PCB-PT010

GC : Agilent 社製 7890B MS : 日本電子㈱社製 JMS-Q1050GC

カラム : DB-5 (30m×0.25mm, 0.25μm)

### 3. 試験方法

化成品釜残廃油 100 μL を 20ml のヘキサンに定容し、定容液 100 μL を「ラピアナ®カラム 209」、または本法を用いてそれぞれ PCB の精製、濃縮を行い GC/QMS で測定した (図 1)。

### 4. 結果

#### (1) 各カラムを用いた化成品釜残廃油の PCB 分析

ラピアナ®カラム 209 については、各クリーンアップスパイクの回収率は良好だったが、2 塩素化 PCB の質量数におけるクロマトグラムに大きな妨害物 (図 2 の○) が見られ、定量が困難であり、かつ機器汚染のリスクが大きいことが分かった。なお、妨害物について質量数から定性を行ったところ、硫黄を含む化合物であり、精製部で取り除くことができず、濃縮部に濃縮されたことが確認された。

本法については、2 塩素化 PCB における大きな妨害物も取り除くことができ、新たに #12、#13、#15 の PCB を定量

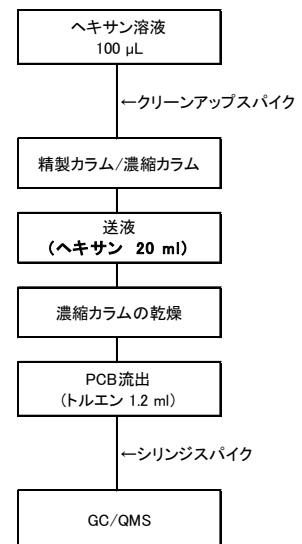


図 1. 分析フロー

表 1. クリーンアップスパイク回収率

PCB	クリーンアップスパイク回収率(%)	
	ラピアナ®209	本法
M1CBs	98	14
D2CBs	109	86
T3CBs	107	97
T4CBs	109	101
P5CBs	113	87
H6CBs	104	91
H7CBs	88	106
O8CBs	99	105
N9CBs	86	87
D10CB	90	96

【連絡先】〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田 30 番地 ㈱クレハ環境 ウェステック企画部 技術課

阿部祐紀 Tel: 0246-63-1231 FAX:0246-63-1795 e-mail: yuuki\_abe@kurekan.co.jp

【キーワード】低濃度 PCB 廃棄物 副生 PCB 精製カラム

することができた（図2）。しかし、1塩素化 PCB の回収率が14% と低い結果となった（表1）。軌道性相互作用の強い硫黄化合物と1塩素化 PCB が共に硝酸銅・硝酸銀被膜シリカゲルに吸着したためだと考えられる。

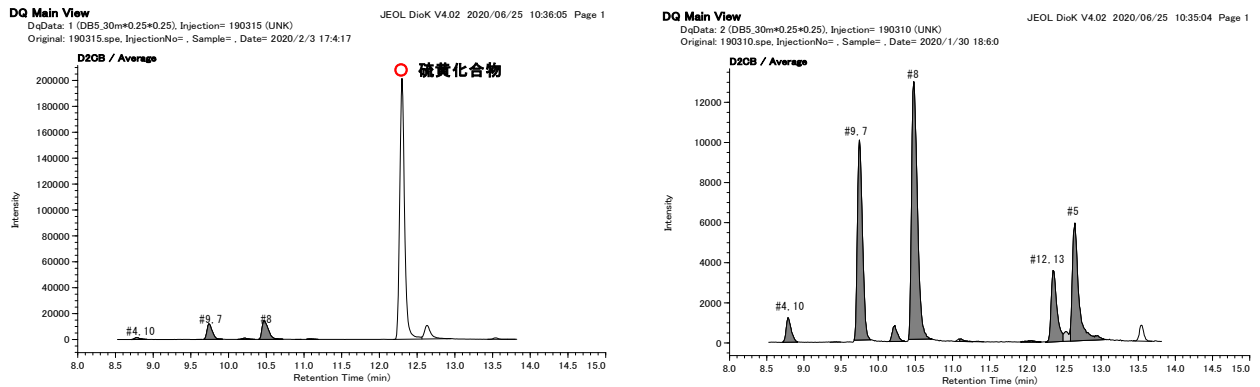


図2. 2塩素化 PCB におけるクロマトグラム（左：ラピアナ®カラム 209 右：本法）

(2) 1塩素化 PCB の回収率向上に向けた検討

本法について、ヘキサン流出量を増やすことで1塩素化 PCB を回収できるのではないかと考え、ヘキサン量を20～50 ml まで変化させた際の PCB 流出挙動を確認した。結果を図3に示す。

ヘキサン量が30 ml 以上のヘキサン送液量で、いずれの塩素数においても50%を超える回収率を得られることができた。簡易定量法マニュアル 2.4.1 において、回収率を50～120% の間であることを満足しており、良好な結果であることがわかった。なお、いずれのヘキサン量においても2塩素化 PCB のクロマトグラムにおける硫黄化合物の妨害は無かった。40ml における定量結果を表2に示す。

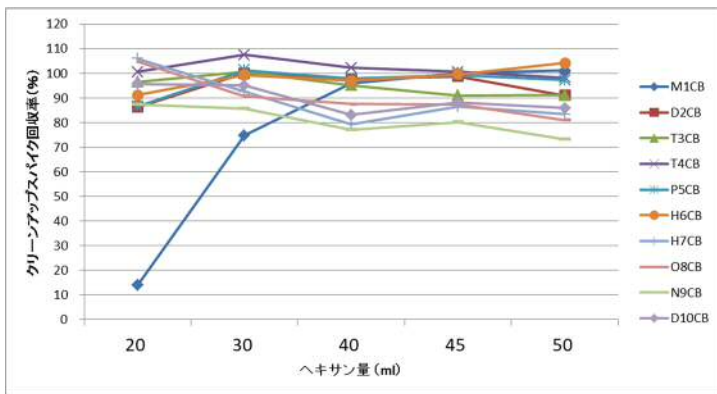


図3. ヘキサン量に対する回収率の挙動

表2. 定量結果（ヘキサン 40ml 時）

PCB(mg/kg)		回収率(%)
M1CBs	89	99
D2CBs	838	98
T3CBs	1974	107
T4CBs	218	108
P5CBs	10	98
H6CBs	2	76
H7CBs	<1	104
O8CBs	<1	91
N9CBs	<1	75
D10CB	<1	83
<b>T-PCB</b>	<b>3131</b>	—

5. 結論

化成品釜残廃油の PCB 分析における前処理において、精製カラムに「ラピアナ®カラム 絶縁油用」の多層シリカゲル、濃縮カラムに「ラピアナ®カラム 209」のアルミナ-銀担持アルミナを使用し、ヘキサン流出量を30ml 以上とすることで、各塩素数について回収率を十分に確保し、2塩素化 PCB のクロマトグラムにおける妨害物を取り除くことができた。

また、検討の中でヘキサン流出量ごとの各精製部、濃縮部における PCB の溶出挙動について、ヘキサン量が30 ml 以上で1塩素化 PCB を含む各塩素数について十分な回収率を得られるという新たな知見を得ることができた。

—参考文献—

- 1) 絶縁油の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル（第3版）
- 2) 低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法（第4版）
- 3) 宮内他：環境試料中の PCB 全異性体分析のための簡便・迅速精製法, 環境化学, Vol. 29, No. 2, pp. 31-39, 2019

—謝辞—

本稿を作成するにあたり、三浦工業㈱様には、各カラムに関する知見や様々な助言を頂きました。この場を借りて深く御礼申し上げます。