

製品PCB由来以外の 試料への13成分法の適用

○山内慎¹⁾，松村徹¹⁾，中野武²⁾，高桑裕史³⁾
，天満尚治⁴⁾，橋則江¹⁾，古川淳太¹⁾

1) いであ株式会社

2) 大阪大学 環境安全研究管理センター

3) アジレント・テクノロジー株式会社

4) 東和環境科学株式会社



- ①PCBの一部の化合物濃度から全PCB濃度を計算する簡易定量法(13成分計算法)について
- ②塗膜PCBの同族体組成について
- ③塗膜PCBの結果に13成分計算法を適用させた際に生じた課題及び注意点について

PCB廃棄物の経緯



PCB廃棄物処理対策の経緯

1954年	PCBの国内製造開始
1968年	カネミ油症事件発生、PCBの毒性が社会問題化
1972年	行政指導により製造中止、回収等の指示

トランス等
11,000台
が紛失

約30年間民間事業者による処理施設
立地が試みられるが、すべて失敗

2001年ストックホルム条約
(POPs条約)の締結
(2028年までのPCB廃棄物の処理)

2001年	PCB廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法の制定 環境事業団法の改正
2003年	PCB廃棄物処理基本計画の策定 (2016年7月までを期限)
2004年	日本環境安全事業株式会社 (JESCO) の発足
2011年	PCB廃棄物適正処理推進に関する検討委員会の開催
2012年	PCB特別措置法の政令で定める期間を2027年3月31日まで延長
2013年	JESCO処理施設の関係自治体に対し、PCB廃棄物処理基本計画 の変更に関する検討要請
2016年	PCB廃棄物特別措置法の改正

- ・法律の施行後に微量のPCBに汚染された電気機器が大量に存在することが判明
- ・JESCO における処理が想定よりも遅れた

大量のPCB廃棄物の分析に対応するために絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(第3版)の公表(2011年5月)

絶縁油中PCBの測定分析における問題点と対応策

① 前処理

広い物性(mono～deca)

- ・前処理操作の手間
- ・クロマトグラフィー溶出時間幅が長い
- ・油成分との分離が困難

→対応策: ②および③との組合せで簡易・迅速化可能

② GC(/MS)測定

長い測定時間

- ・GCで40～60分
- ・MSフラグメントの影響
(質量分解の低い、特にシングル四重極MS)

→対応策: **高速GC (Fast GC) + トリプルステージ型MS**

③ 同定・定量計算

多くの異性体の定量が必要

- ・複雑なアサインに関して知識と経験が必要
(GC/MSの場合、MSフラグメントも)
- ・209異性体を定量計算して濃度を積算(手間)

→対応策: **PCB の一部の化合物濃度から全 PCB 濃度を計算する定量法**

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

2.6 PCB の一部の化合物濃度から全 PCB 濃度を計算する簡易定量法

13成分法による PCB 濃度の算出方法

PCB209化合物の内
13成分のみ測定・定量

定数項を含まない線形重回帰分析により
KC 300, 400, 500, 600の回帰係数を算出

各KCの回帰係数に基づいた係数を用いて
全PCB濃度を算出



統計値を用いた品質管理の実施

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

p.130

表 2.6.1.1 計算に使用する 13 成分と各成分に含まれる PCB 化合物の例

同族体の種別	成分番号	含まれる主なPCB化合物のIUPAC番号						
三塩化 ビフェニル	1	17	18	－	－	－	－	－
	2	28	31	－	－	－	－	－
四塩化 ビフェニル	3	49	52	－	－	－	－	－
	4	44	－	－	－	－	－	－
	5	<u>58</u>	<u>61</u>	63	66	70	74	<u>76</u>
五塩化 ビフェニル	6	<u>89</u>	90	101	<u>113</u>	－	－	－
	7	85	110	<u>120</u>	－	－	－	－
	8	107	118	123	－	－	－	－
六塩化 ビフェニル	9	139	<u>140</u>	147	149	－	－	－
	10	132	153	<u>168</u>	－	－	－	－
	11	130	138	158	<u>160</u>	163	164	－
七塩化 ビフェニル	12	175	<u>182</u>	183	187	－	－	－
	13	172	180	191	193	－	－	－

参考1) 成分番号:クロマトグラム上における複数のピークの積算でも良い。
参考2) 表中、太字斜体の化合物は絶縁油中のPCB 組成として存在画分が比較的大きい(KCの種類にもよるが、全PCB の約1%以上)化合物を示す。
参考3) 表中、下線の化合物は絶縁油中のPCB 組成として存在画分が非常に小さい(KC の種類にもよるが、全PCB の約0.1%未満)化合物を示す。

13成分法の利点

前処理: 13成分のみ回収すればよい

- 💡 前処理方法の選択肢が広がる
- 💡 測定試料中の共雑成分が減少するので測定・定量が楽

測定: 13成分を対象とすればよい

- 💡 MS測定に於けるグルーピングの自由度が高い
- 💡 1チャンネルあたりの取り込みm/zの数が少ない→高感度化

同定・定量: 13成分のみ同定・定量すればよい

- 💡 同定および定量計算の手間が13/209(6.2%)に低減
- 💡 クロマトグラムの解析が大幅に楽(自動定量が可能)
- 💡 理論的に頑強な方法であり全異性体の積算値より値が正確

13成分法の詳細についてはアジレント社のPCBウェビナー2022参照
<https://www.chem-agilent.com/seminar/detail.php?event=72616761917a3>

橋梁等の構造物の塗膜PCBについて



背景

PCBは一部塗料の可塑剤として添加されていたことが知られている。特に一部の塩化ゴム系塗料に使用されており、当該塗料が当時塗装された道路橋等の鋼構造物の塗膜からPCBが検出されている。これらのポリ塩化ビフェニル含有塗膜の大部分は塗膜としての使用を廃止した場合、低濃度ポリ塩化ビフェニル廃棄物に該当すると考えられる。

分析等を行うべき調査対象施設 (⑤含有量試験関係)

- 把握された分析等(※1)を行うべき調査対象施設等(※2)は全体で25,519であり、調査対象施設に対して約75%程度。
(※1) サンプル採取及びPCB含有量試験
(※2) 調査対象施設のうち、書面等から明らかにPCB含有塗膜がないものを除いたもの。
- PCB濃度を把握済みのものは、分析等を行うべき調査対象施設全体の65%。
- 5,000mg/kg超は、PCB濃度把握済みの1%程度(最大濃度90,000mg/kg)。

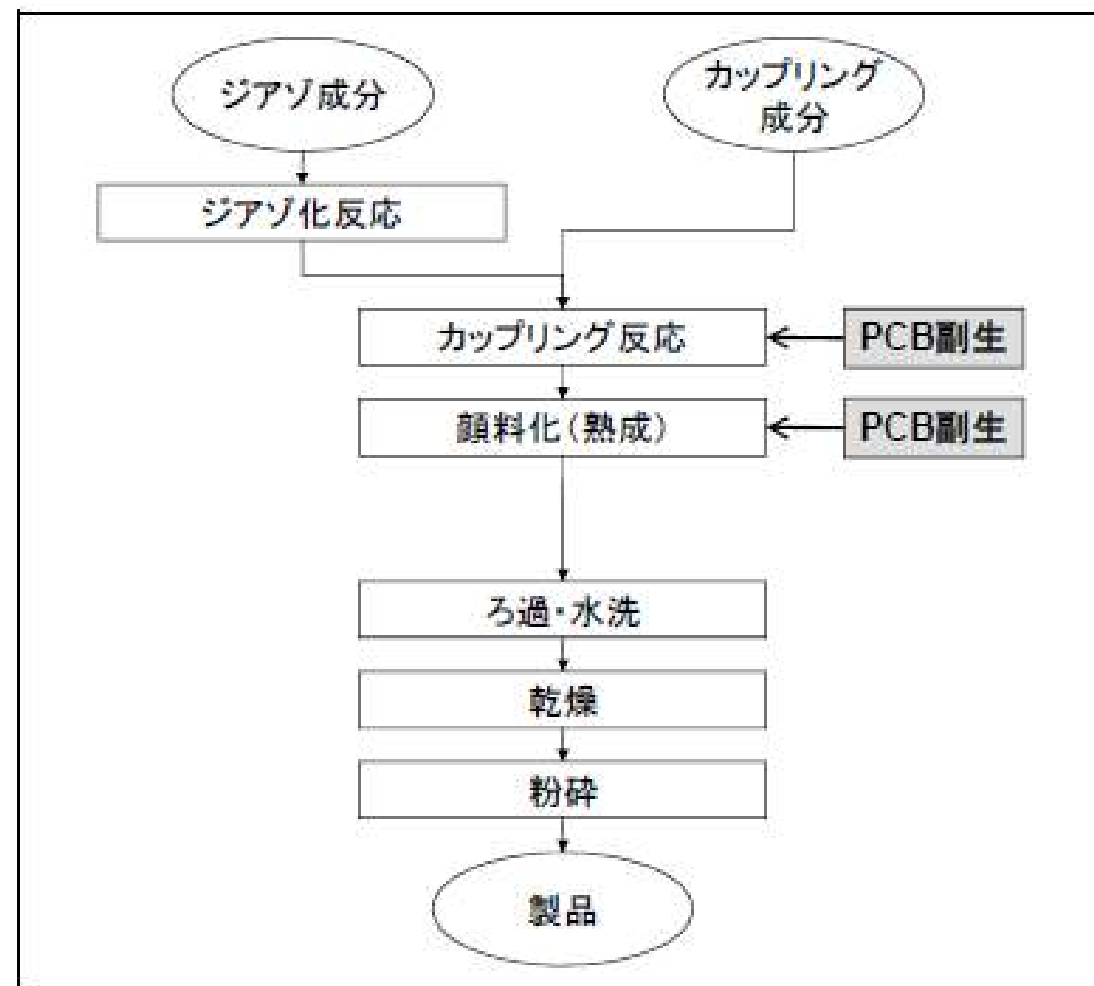
	(B) 分析等を行うべき施設等の数	(B') PCB濃度 把握済み (把握率: B' / B)	5,000mg/kg超			PCB濃度 未把握/ 不明
			5,000mg/kg超	5,000mg/kg以下	不検出/ 非PCB (※)	
各省庁	3,508	2,280 (65%)	43	405	1,832	1,228
地方自治体	20,863	13,319 (64%)	55	2,270	10,905	7,543
民間事業者	1,083	987 (91%)	15	209	763	96
民間事業者 (船舶)	66	26 (39%)	0	3	23	40
合計	25,519	16,612	113	2,887	13,523	8,907

(※) 低濃度PCB汚染物の該当性判断基準以下のものを含む。 6

橋梁等の構造物の塗膜に含まれているPCB廃棄物については調査が終わっていない実情がある。

出典: PCB含有塗膜調査の進捗状況
令和4年3月
環境省 環境再生・資源循環局
ポリ塩化ビフェニル廃棄物処理推進室
<http://www.env.go.jp/recycle/poly/confs/tekisei/303.pdf>

有機顔料中に副生するPCBについて



図Ⅱ-3 アゾ顔料の製造プロセス

(モノアゾイエロー、オレンジ顔料、ジスアゾ顔料、ピラズロン顔料、ナフトール AS 顔料)

経済産業省:有機顔料中に副生するPCB の
工業技術的・経済的に低減可能なレベルに関
する報告書(2016),p11

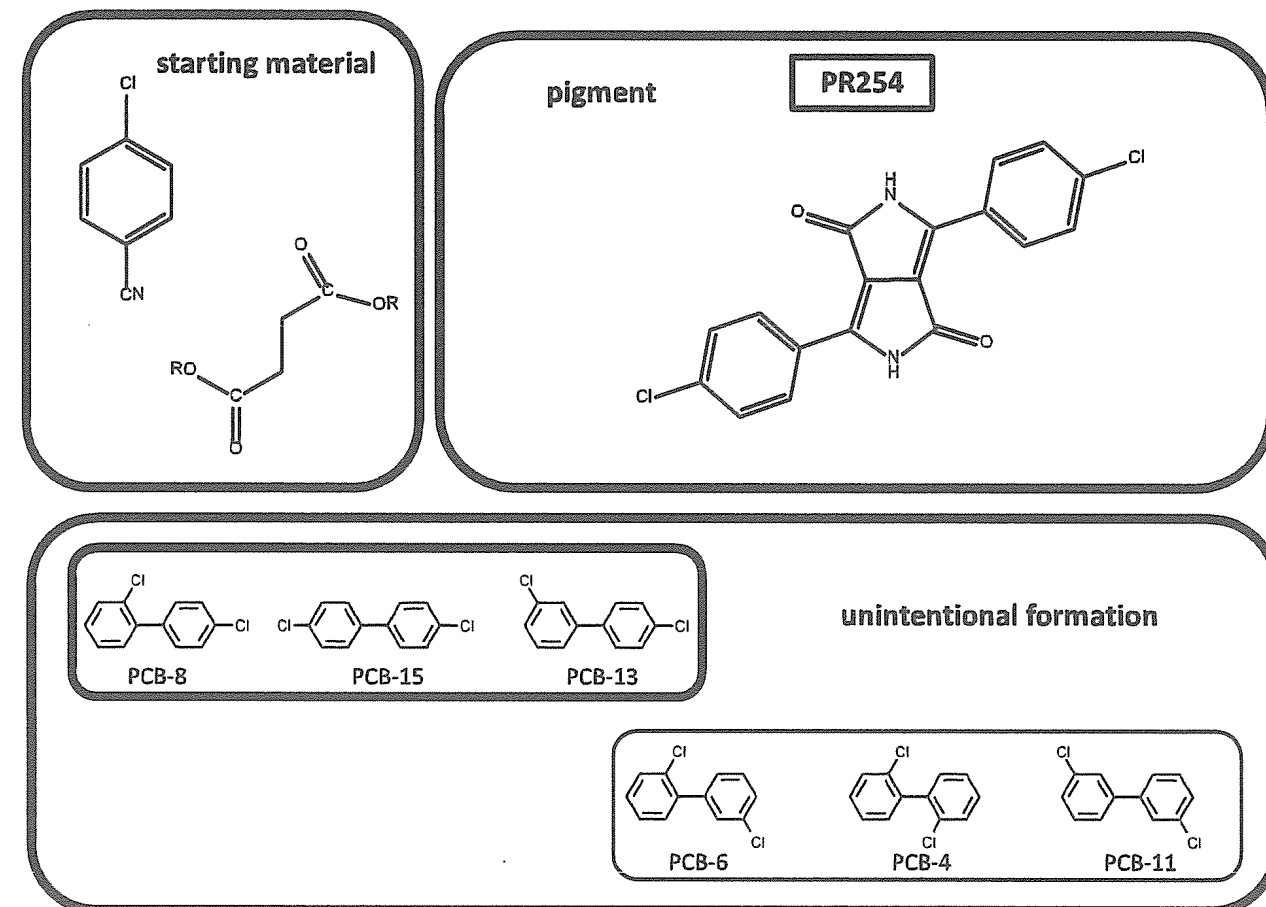


Fig. 5 Specific PCB congeners of unintentional formation in PR254

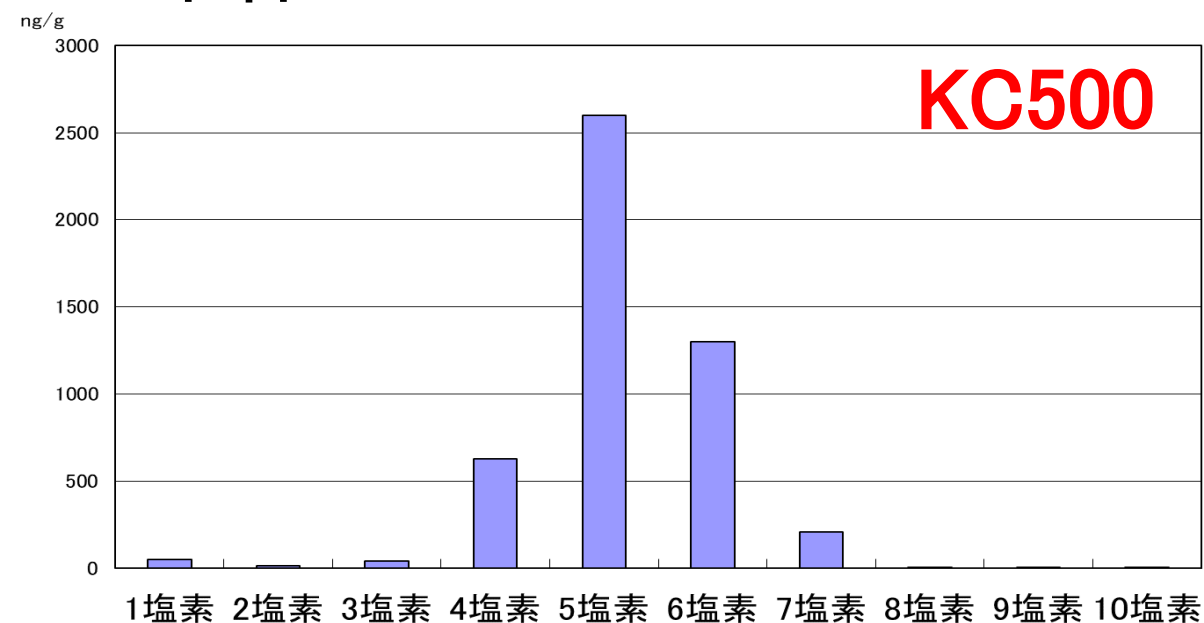
中野ら:有機顔料製造過程でのPCB生成
環境化学Vol.23,No.3, p107-114,2013

塗料の原料である顔料にPCBが含まれているケースがある

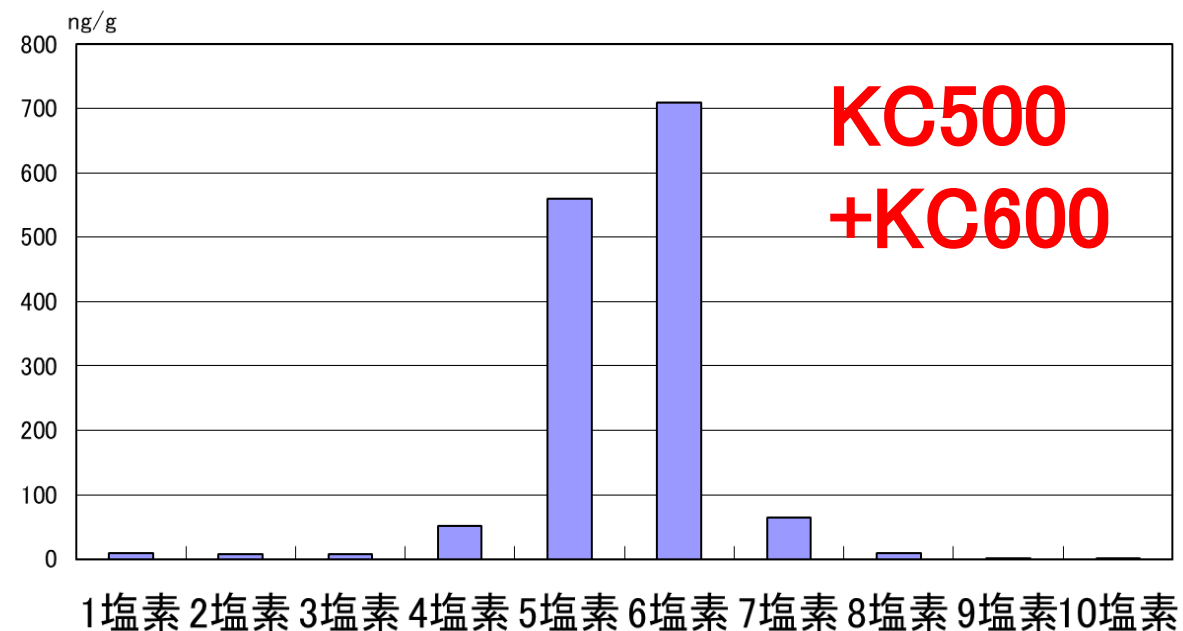
塗膜PCB同族体パターン



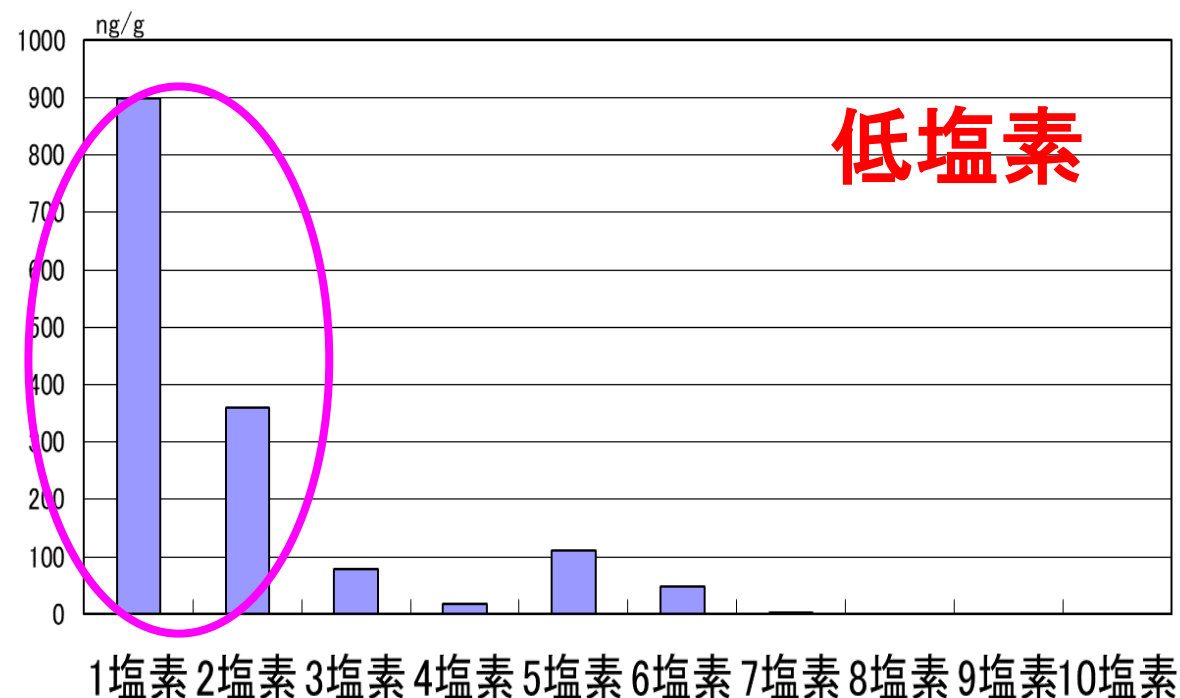
KC単体



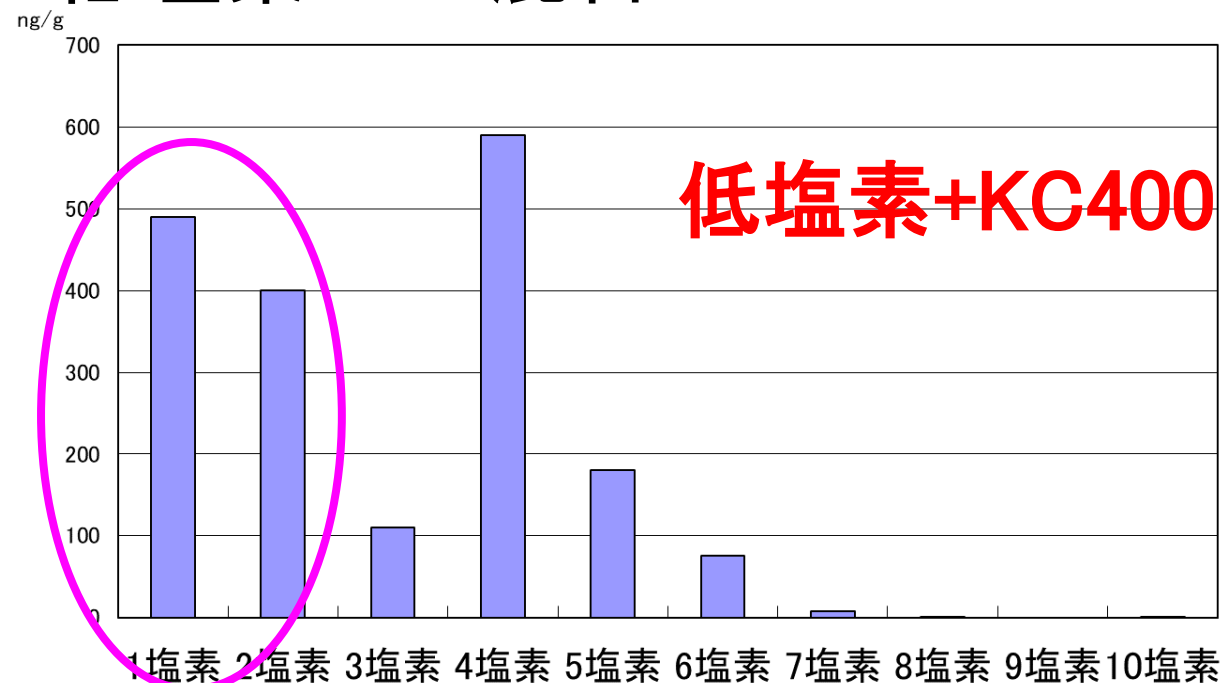
KC混合



低塩素のみ

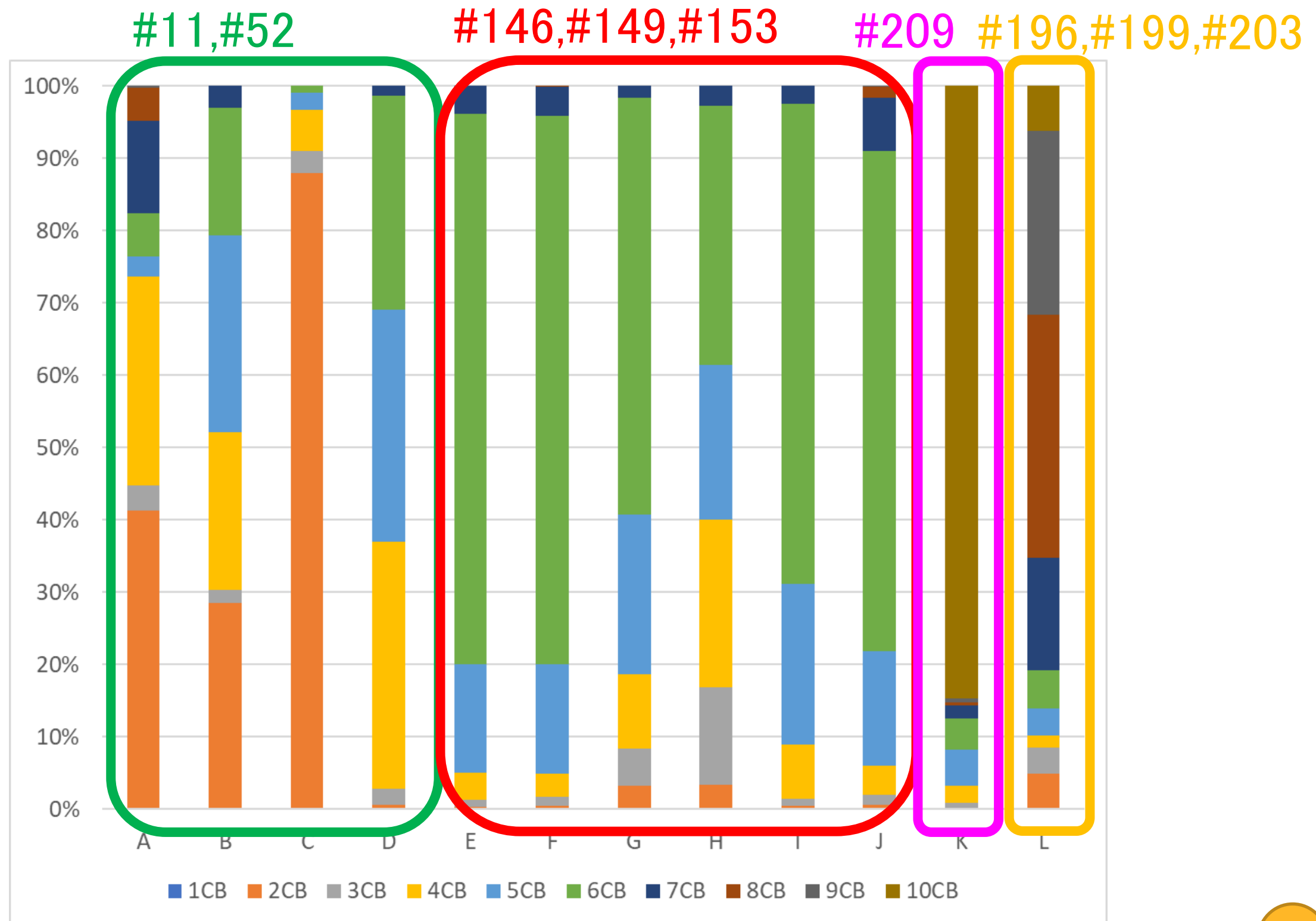


低塩素+ KC混合





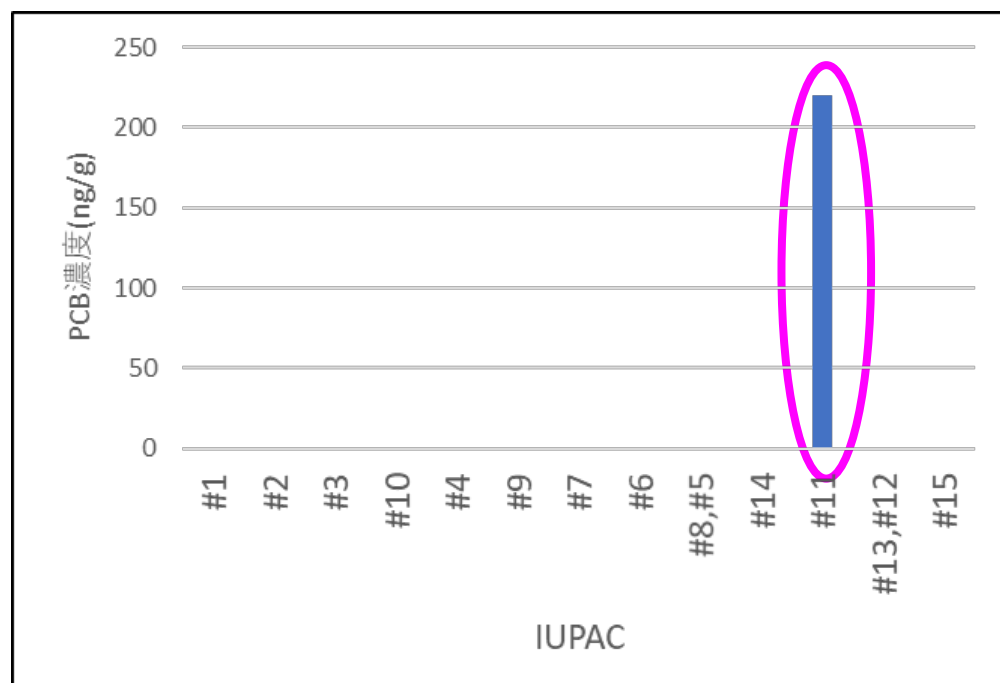
塗膜PCB同族体パターン



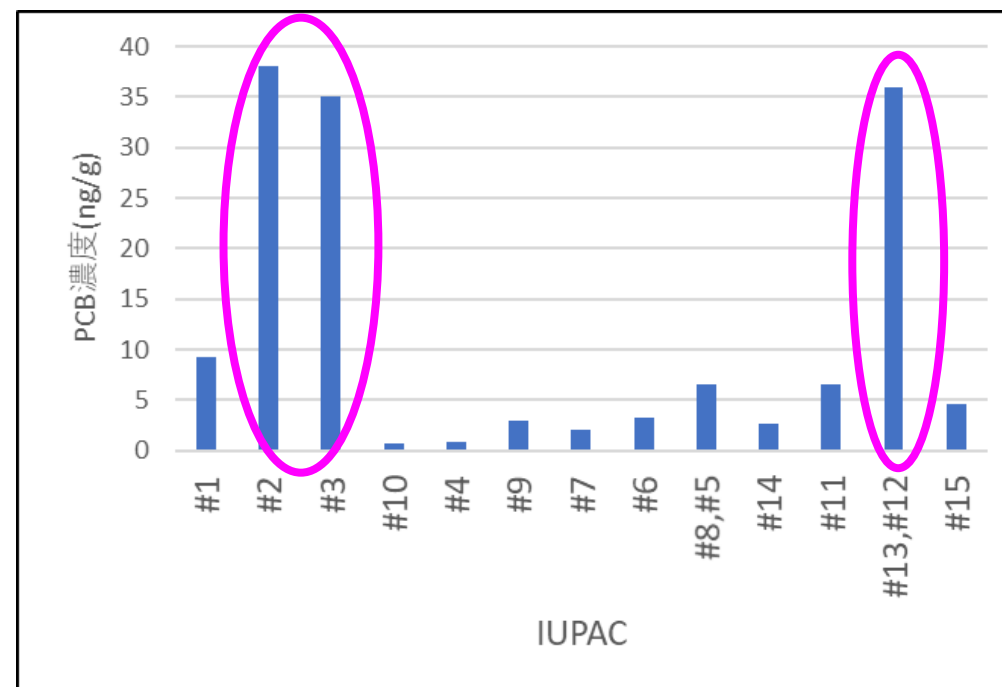
1、2塩素の異性体パターン



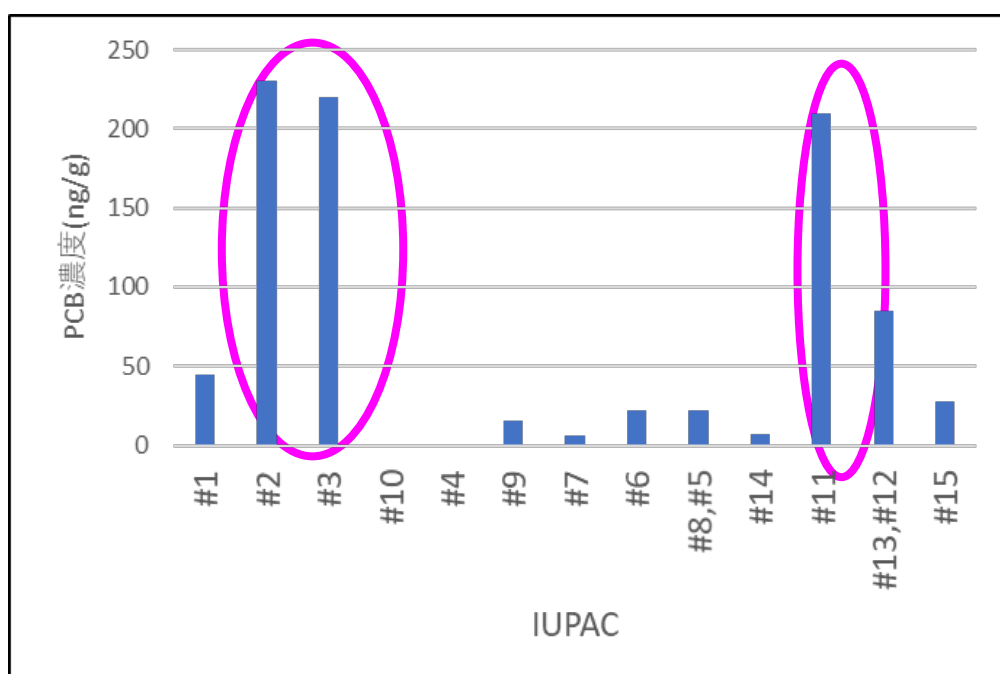
#11のみ



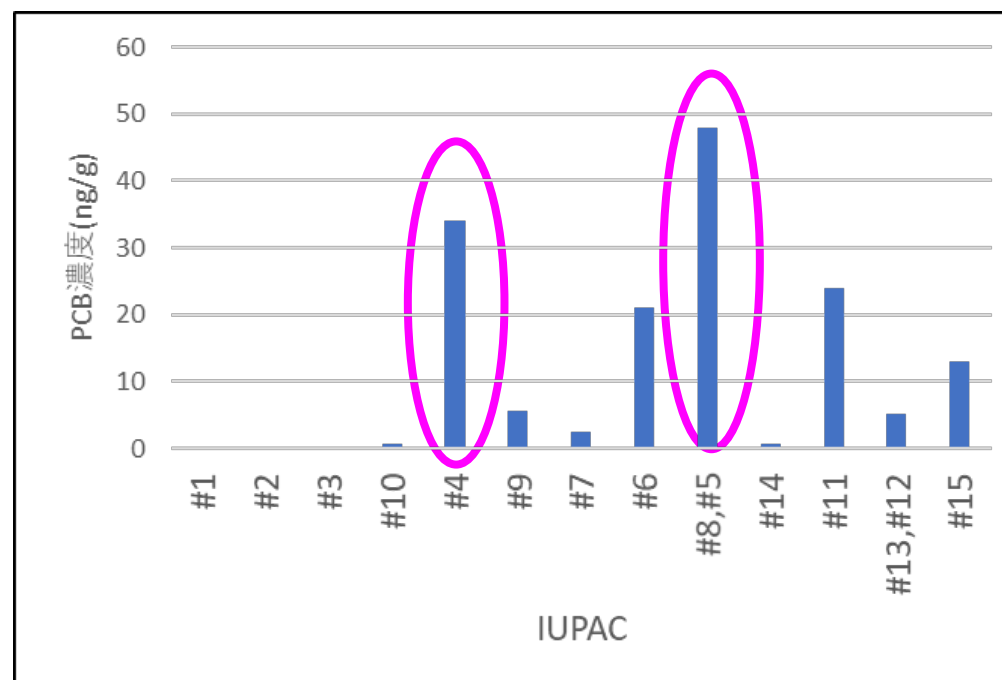
#2、#3、#13+#12が主体



#2、#3、#11が主体



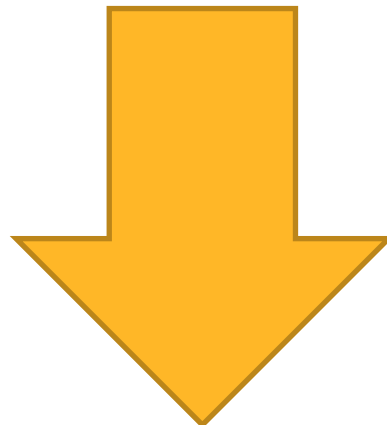
#4、#8+#5が主体



塗膜試料への13成分法への適用



対象とした塗膜試料51試料
濃度範囲: 85ng/g ~ 170,000ng/g



同族体の種類	13成分番号	濃度 (mg/kg)	含まれる主なPCB化合物のEPC番号									
三塩化ビフェニル	1		17	18	-	-	-	-	-	-	-	-
	2		28	31	-	-	-	-	-	-	-	-
	3		48	52	-	-	-	-	-	-	-	-
四塩化ビフェニル	4		44	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5		58	61	63	66	70	74	76	-	-	-
五塩化ビフェニル	6		88	90	101	113	-	-	-	-	-	-
	7		85	110	120	-	-	-	-	-	-	-
	8		107	118	123	-	-	-	-	-	-	-

ソフトウェア入力画面

イーアイエス・ジャパン株式会社のPCB13成分計算法アプリケーションソフトウェアを用いて、3塩化物～7塩化物の13成分のみの濃度から全PCB濃度を数学的手法により計算し、実測値と比較。

<http://www.eisjapan.co.jp/pcb.html>



13成分計算の適用:51試料の計算結果

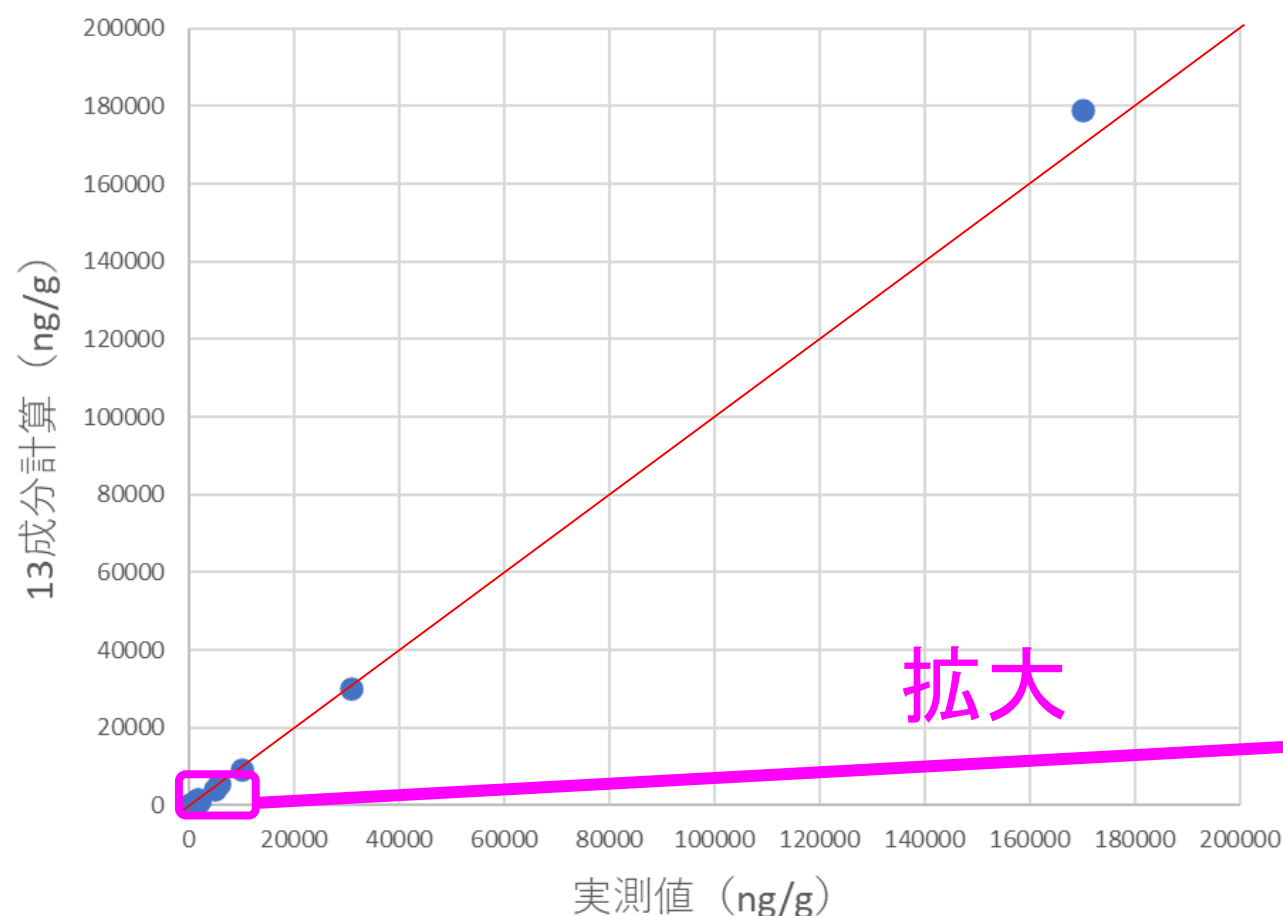


試料名	実測値 (ng/g)	13成分計算 (ng/g)	試料名	実測値 (ng/g)	13成分計算 (ng/g)	試料名	実測値 (ng/g)	13成分計算 (ng/g)
1	10000	9420	18	180	152	35	430	112
2	31000	30167	19	270	118	36	210	55.4
3	170000	179148	20	240	209	37	290	112
4	720	582	21	340	289	38	370	77.8
5	830	688	22	340	113	39	230	200
6	950	562	23	240	48.7	40	119	95.6
7	1100	811	24	270	84.3	41	358	328
8	1400	1161	25	380	149	42	85	10.6
9	1500	155	26	450	285	43	357	492
10	1100	1163	27	480	274	44	349	624
11	1800	1652	28	260	19.1	45	446	805
12	1800	1534	29	420	335	46	209	332
13	1900	1286	30	180	117	47	94	129
14	1900	1388	31	140	70.6	48	295	494
15	4900	4160	32	240	12.3	49	198	339
16	5800	5462	33	160	97.2	50	413	69.9
17	270	207	34	360	313	51	448	205

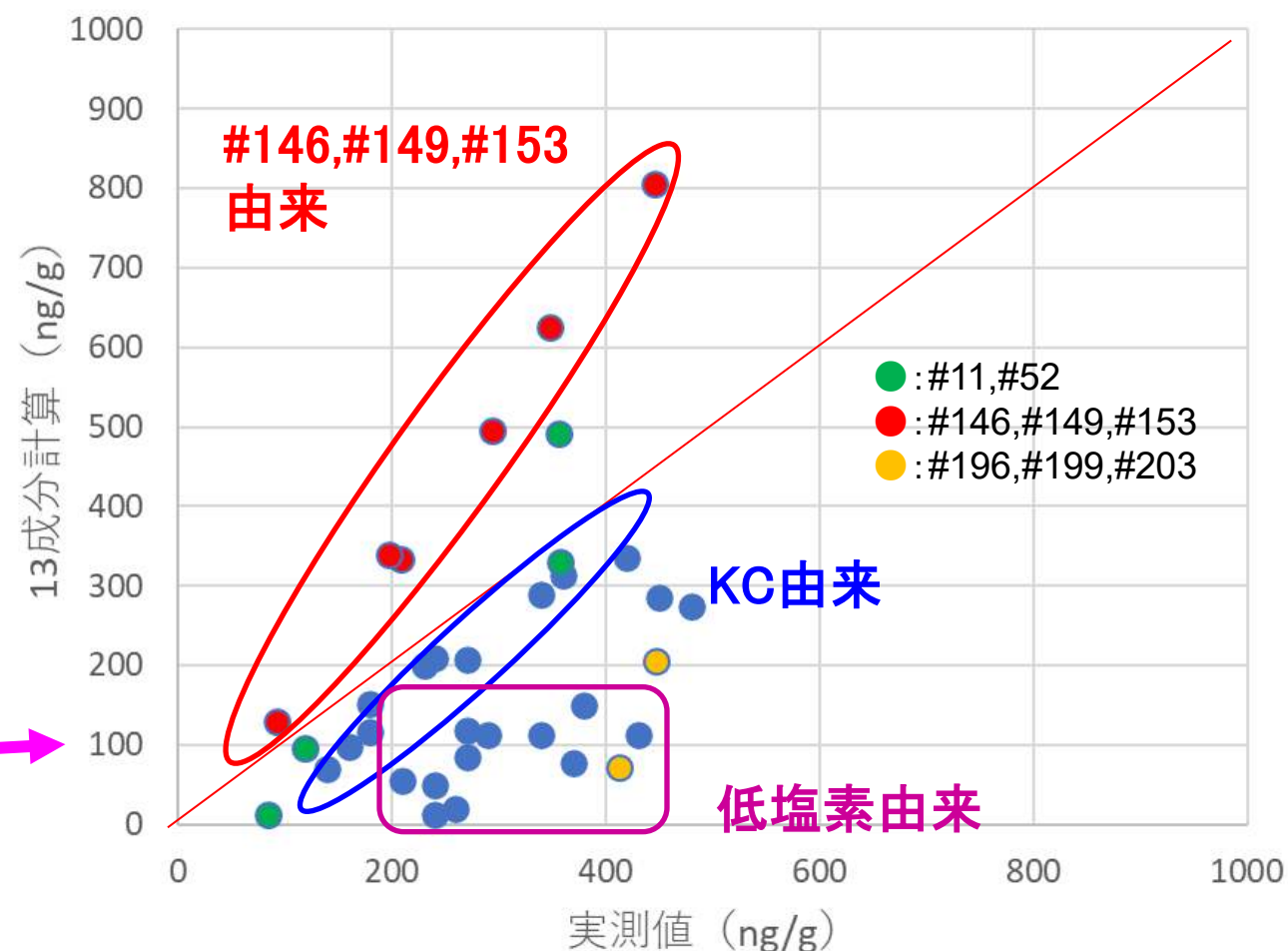
13成分計算の適用: 実測値との相関



実測値vs13成分計算: 全試料



実測値vs13成分計算: 85~500ng/g

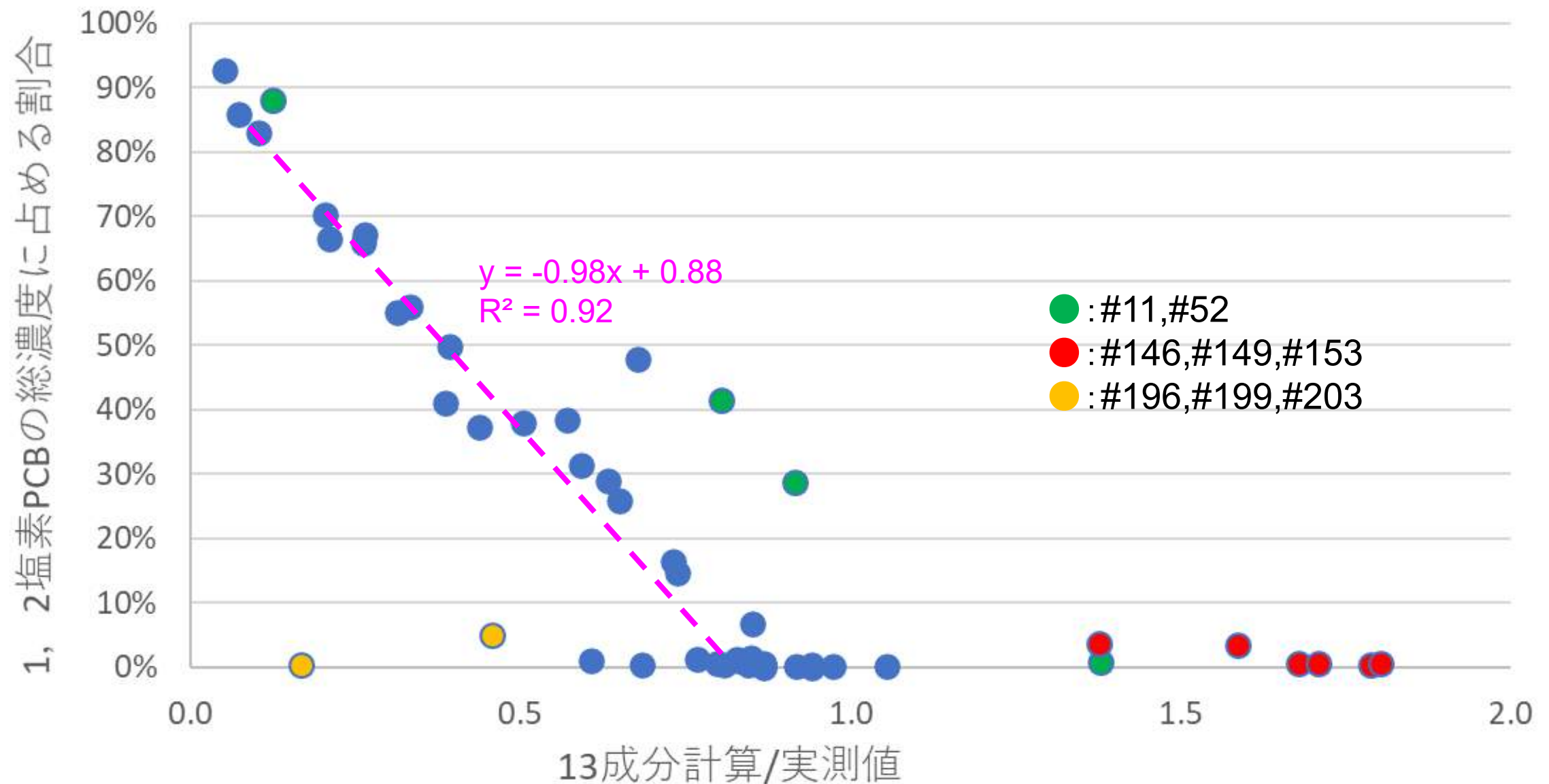


低濃度のものについては
13成分計算と実測値が一致しないものがある

13成分計算の適用: 課題 1, 2塩素PCB等の存在



1, 2塩素PCBの存在が13成分計算に及ぼす影響

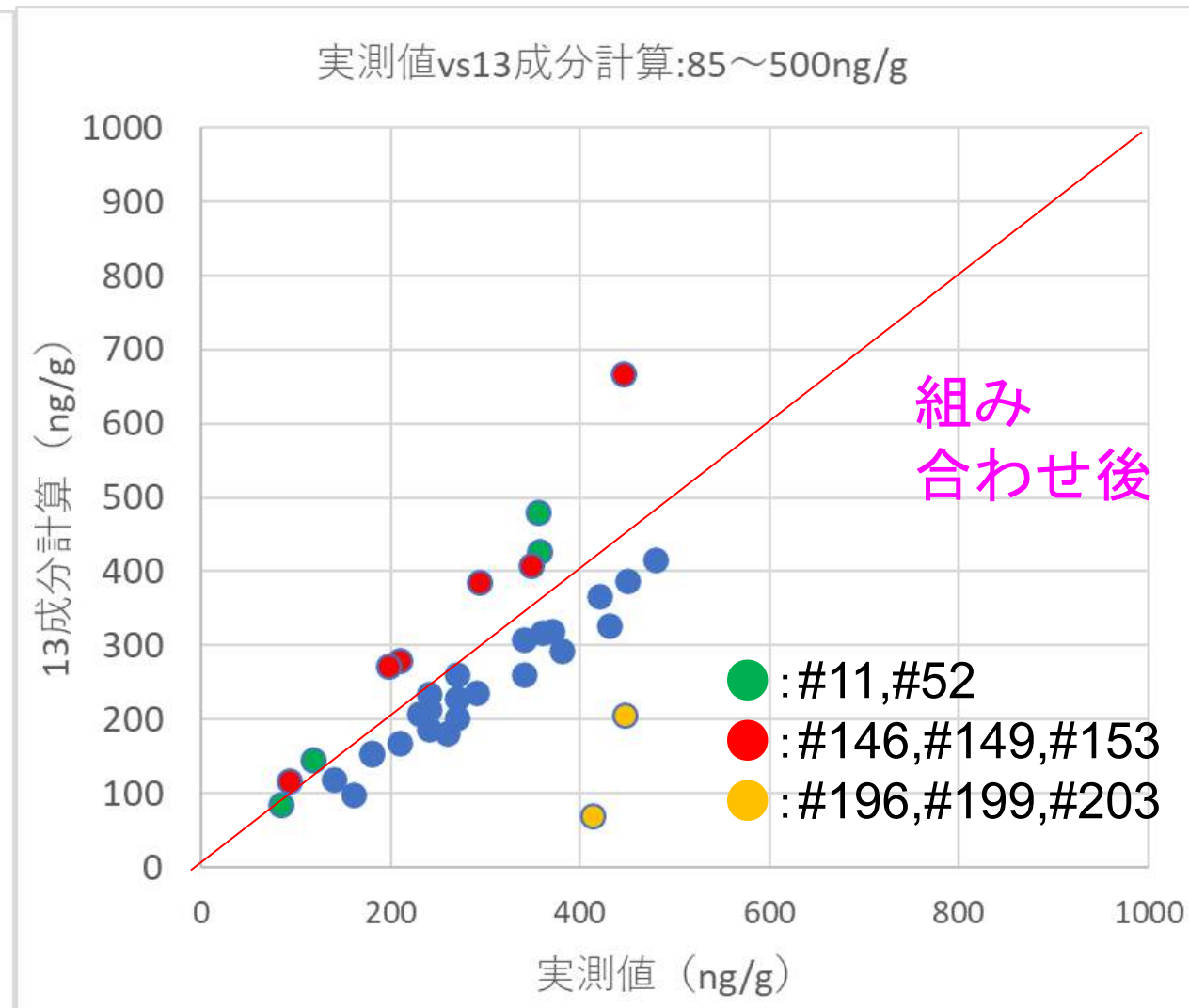
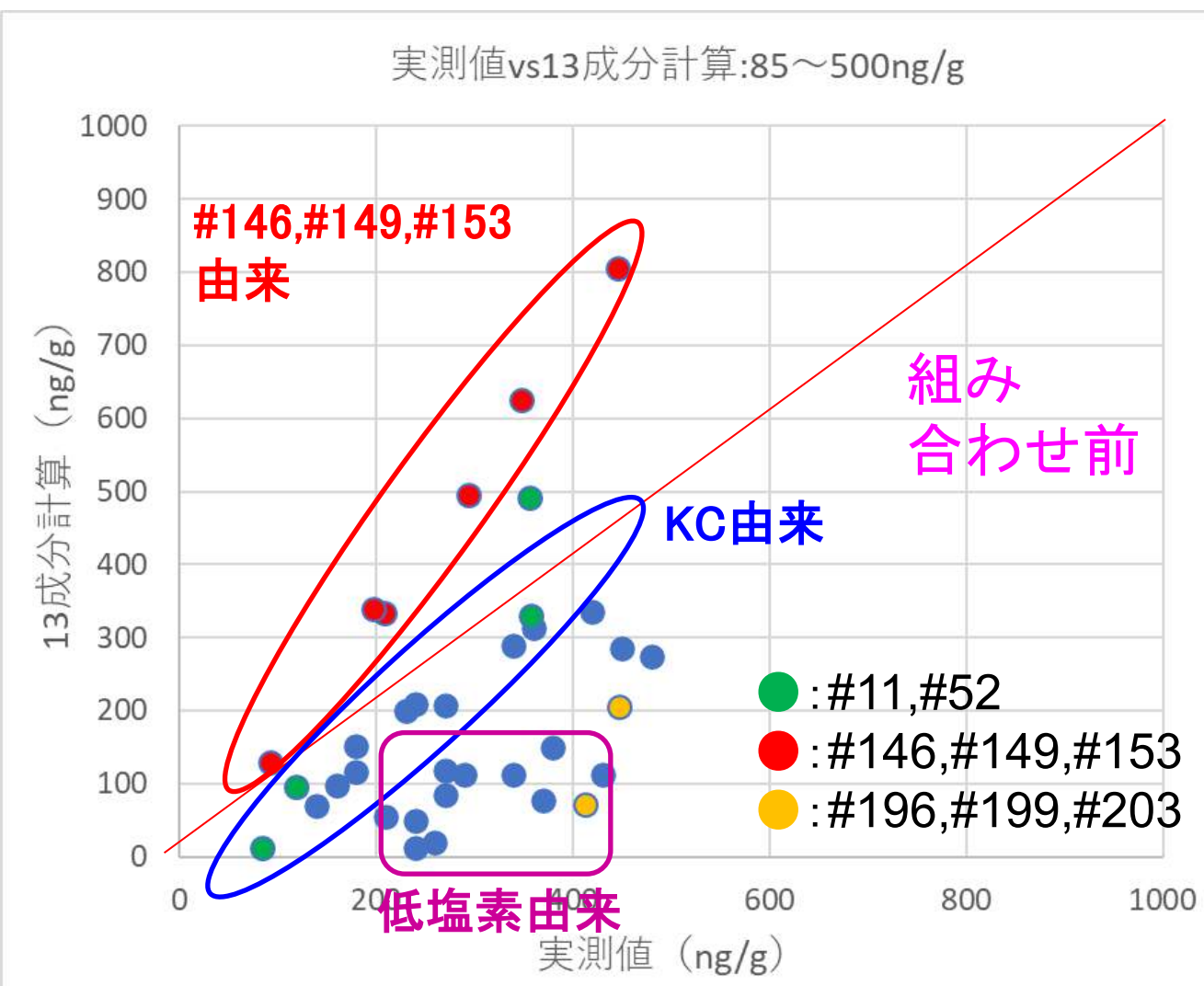


1, 2塩素PCB、#146、#193等の存在が13成分の計算に影響を与えている

13成分計算の適用: 塗膜PCBへの対応策



#2+#3、#11、#12+#13、#146の濃度を組み合わせる



1, 2塩素由来のものは改善された

- ①塗膜中のPCBは、カネクロール起源である場合が多いが、カネクロール起源以外の異性体が含まれていることもある。
- ②カネクロール起源以外のPCB異性体としては下記が確認された。
#2, #3, #11, #12+13, #146, #149, #153
- ③上述②の異性体の内、#149 および #153以外は、現在採用している13成分に含まれないので、13成分による計算結果とそれぞれの個別定量値の組み合わせにより全PCB濃度を算出可能である。
- ④ #149 および #153がカネクロール中の組成比と整合しない場合、13成分(これに限らない)の選択を変更する必要がある。
- ⑤上述②以外の異性体がカネクロール中のPCB異性体組成から説明できない場合も③および④で対応可能である。