

Point

わが国では、PCB濃度が0.5mg/kgを超過した油を含有する製品(変圧器、コンデンサ、ケーブル等)は、特別管理廃棄物となります。しかし、微量のPCBで汚染された製品は多数存在するにもかかわらず、銘板等の情報から濃度を判断することができません。そこで、当社では絶縁油中のPCB濃度を、迅速で正確、かつ低価格で測定する手法を開発しました。

絶縁油中の微量PCBの測定 ～高速ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析計-13成分計算法～

環境リスク研究センター 松村 徹

はじめに

ポリ塩化ビフェニル(polychlorinated biphenyl:PCB)はドイツのシュミット(Schmidt)とシュルツ(Shultz)によって1881年に合成の報告がなされた化学物質です。優れた熱安定性、絶縁性を持つ「理想の油」として、工業的には1929年に米国スワン社(後にモンサント社に合併)が生産を開始し、第二次大戦が始まると変圧器、潤滑油等兵器産業に多用され、生産は拡大されました。

わが国では1954年に鐘淵化学工業が商品名カネクロールとして、1969年に三菱モンサントが商品名アロクロールとして生産・販売を開始しました。1950年代後半から環境問題が世界各国で表面化し始め、1968年には「カネミ油症事件」が起こり、大きな社会問題となりました。その後、1972年に日本国内での行政指導(通産省)により製造中止、回収などの指示(保管の義務)がなされ、翌1973年に「化学物質の審査及び製造に関する法律」が制定・施行(製造・輸入・使用の原則禁止)されました。

近年では、2001年にストックホルム条約が採択される(PCBが対象物質となる)と共に、同年、わが国ではPCB特措法(ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法)が制定されました。PCB特措法では、2016年迄にPCB保管事業者はPCBを適切に処分することが義務づけられています。

従来のPCB分析法

わが国ではPCB濃度として0.5mg/kgを超過した油は、特別管理廃棄物となります。その判定は、高分解能質量分析計を用いる測定方法が唯一の公定法とされてきました(1992年7月3日厚生省告示第192号)。これは精密な分析法ですが、複雑な前処理操作と高額な分析機器を必要とし、分析費用が高額でかつ分析に時間を要します。

PCBは図1に示すような構造であり、結合する塩素の数

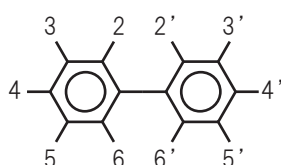


図1 PCBの基本構造

と位置の組み合わせで209種の化合物が存在します。

一般にPCB濃度とは209種の総積算量を示し、濃度測定には「多くの化合物を分離定量しなければいけない」

という点が簡易化を困難にしていました。しかし、微量のPCBを含むことが予想される製品は極めて多数存在するため、迅速で低価格な分析法が求められていました。

当社では、正確さを犠牲にすることなく絶縁油中のPCB濃度を測定する手法(高速ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析計-13成分計算法)を開発しました。

新しいPCB分析法の開発

PCBの分析法は、GCを用いる方法(GC-ECD, GC/MS(GC-QMS, GC/MSMS等))と、抗原抗体反応等の仕組みを利用した生物系の検出方法に大きく分けられます。データの正確さの観点からはGC/MS法が優れていますが、測定時間が40～60分程度と比較的長く、また多くのPCB成分を同定・定量する必要があるため、多大な手間がかかるという問題があります。

そこで、(1)GC/MSの測定時間の短縮、(2)同定・定量の手間の簡略化、について技術開発を行いました。

(1) GC/MSの測定時間の短縮 → 高速GCカラムの開発

通常のGCカラムではPCBの分析に40～60分が必要です。この問題を解決するため、既存のGCカラムとは流体理論の異なる高速GCカラム(VF Rapid-MS for PCB)を、Varian社と共同でPCB測定専用開発しました。本GCカラムは、内径の異なる2本のキャピラリーカラム(内径0.1mm及び0.53mm)を特殊な方法で接続した構造を持ち(写真1)、PCB測定において結果の正確さを犠牲にすることなく測定時間を5～6分に短縮可能としました。

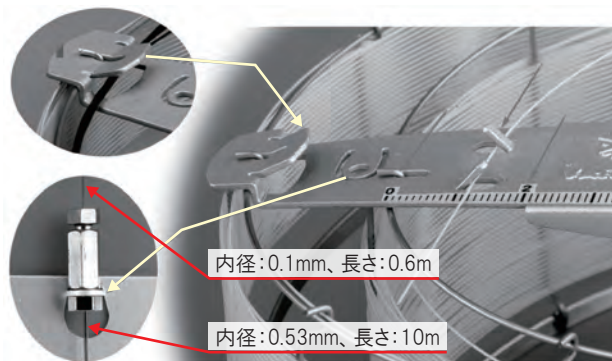


写真1 高速GCカラム VF Rapid-MS for PCB (Varian)

また、本GCカラムはPCB溶出時間が早いことから、クロマトグラムピークが細く、高くなるため、結果として通常のGCカラムに比較して測定感度が高くなるという特徴も有しています。現在、当社では本GCカラムをMS/MS(写真2)に装着しPCBの測定を行っています。



写真2 GC/MS/MS (Varian)

MS/MSは、一度質量分離した化合物を再度質量分離し検出する技術であり、それゆえタンデム質量分析計と呼ばれます(トリプルステージ型質量分析計と呼ばれることもあります)。質量分離が1段のみの四重極型質量分析計(QMS)に比較して質量分離能が非常に高いため、絶縁油中のPCBのような妨害成分が多く含まれる媒体の測定に非常に適しています。また、測定可能なダイナミックレンジ(濃度領域)が広く、この特徴もPCB分析に適しています。

(2)同定・定量の手間の簡略化

→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の開発

PCBの規制濃度は、209種全ての化合物の総和濃度となります。したがって、正確なPCBの分析では、209種全てを個別に測定・同定・定量し、積算しなければならず、手間と時間、さらに同定に関する経験と高度な技術が必要とされてきました。これらの手間を簡略化するため、PCBの一部の化合物のみを測定対象とし、そのデータから全PCB濃度を算出する手法を開発しました。

工業的に製造されたPCBは主に4製品(カネクロール300、400、500 及び 600)であり、これらの製品中のPCB209成分の組成は異なっています。そこで、実際の試料において4製品中のPCB組成を特徴付ける13成分のみを測定し、得られたデータを多変量解析し、当該試料中の4製品の混合比を求め、既に判明している4製品中のPCB209成分の組成により試料中の全PCB濃度を算出します。13成分計算法により得られた全PCB濃度と、209成分の積算による全PCB濃度の比較を図2に示します。本法で得られた結果が209成分の積算濃度に非常によく一致することが確認できました。

(3)その他の特長

1)測定する13成分は、溶出時間帯、妨害成分、存在比等の観点から測定・同定・定量しやすい化合物を選択し

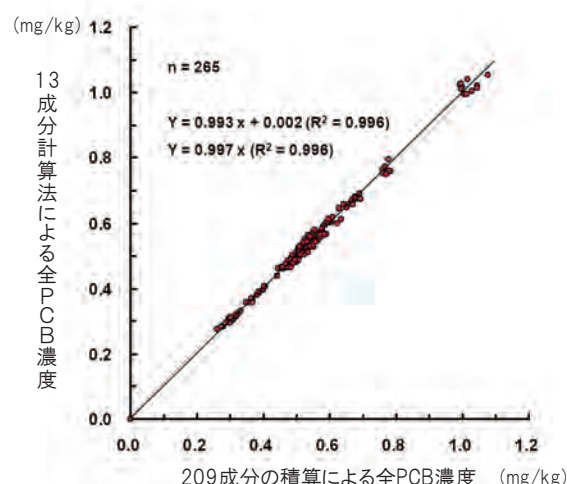


図2 全PCB成分の比較

ています。PCBの一部はその物性から前処理での回収、油分との分離、GC/MSでの正確な測定が困難ですが、そのような化合物を回収、測定する必要がありません。不安定要素を含む209成分の濃度の積算値よりも信頼のおける結果が得られます。

2)全PCB測定に比べ、GC/MSによる測定に際してグルーピング(1チャンネルで測定する質量数の組合せ)が行いやすくなります。全PCB測定の場合よりも感度及びS/N比を高くする(質量取込時間を長くする)、あるいは、1サイクルあたりのデータポイント数が増えるようにチャンネル数を設定(精確さ、精度の向上)することができます。

3)測定する13成分の組成比を用いて統計計算を行うため、PCB各化合物の測定精度(ばらつき)が相互補完され、全PCB濃度が算出されます。また、前処理や測定に異常がなかったかどうか、各種統計値から判断可能な場合があり、測定データの信頼性確保(精度管理)の観点からも有利です。

今後の展望

本法は、従来の方法と同等の測定精度を持ちながら、大幅に簡易化できるメリットを有しています。また、検出限界は0.02mg/kg程度と、0.5mg/kgに対して十分低いレベルのため、安全な領域での濃度判定が可能です。各種前処理手法についても本法と組み合わせることによって簡易化、高精度化が可能と考えられるため、引き続き技術開発を継続しています。また、13成分による定量については簡単に計算が可能なソフトウェアを供給し、方法の普及を図っていく予定です。