

Point

環境省より「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル」が公表。
当社が提案した技術が採用され、迅速で正確、かつ低価格での測定が可能になりました!!

絶縁油中の微量PCBの測定～高速ガスクロマトグラフ-GC/MS/MS-13成分計算法～

環境リスク研究センター 松村 徹、国土環境研究所 水環境解析グループ 沓掛 洋志

微量PCB問題とは

昭和47年からPCBの製造は禁止されましたが、それ以降に製造されたPCBを使用していないとする電気機器等に、数～数十mg/kg程度のPCBが非意図的に混入した絶縁油を含むものが存在することが平成14年に判明しました。その量は、電気機器等で約450万台等とかなりの数量にのぼるものと推計され、これら微量PCB汚染機器等を安全・確実に処理することが急務となりました。

そこで、環境省を中心に専門委員会が設置され、「微量PCB混入廃電気機器等の処理方策について」が取りまとめられ、関連する法律的な手当もなされました。

迅速で正確、かつ低価格な測定手法の開発について

PCB濃度が0.5mg/kgを超えた油を含有する電気機器(変圧器、コンデンサ等)は、廃棄物処理法に基づく特別管理産業廃棄物となり、PCB特別措置法により保管事業者は平成28年までに適切に処分することが義務づけられています。しかし、微量PCB汚染廃電気機器等は、PCBを意図的に使用した電気機器とは異なり、銘板等の情報からPCB含有の有無を判断できず、実際に絶縁油中のPCB濃度を測定する必要があります。その電気機器等の数は数百万台と推計されています。

従来の公定法(平成4年厚生省告示第192号)では分析費用が高額かつ分析に時間を要することから、分析精度が担保されつつ短時間にかつ低廉な費用で測定できる簡易測定法の確立が求められていました。

当社ではこのような背景のもと新しい分析法の開発を行い、従来の公定法と同等の測定精度を持ちながら、微量PCB濃度を迅速・低価格で測定する手法「高速ガスクロマトグラフ-GC/MS/MS-13成分計算法」を開発しました。

簡易測定法マニュアルの公表

平成22年1月「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル(第1版)」が環境省廃棄物・リサイクル対策部より公表されました(以降、「マニュアル」という)。これと同時に、自治体に宛てた環境省通知によれば、『廃電

気機器等の絶縁油中のPCB濃度の測定は、「平成4年厚生省告示第192号」または「簡易測定法マニュアル」に定める方法のいずれかによる』とされ、平成22年7月から適用されることとなりました。

マニュアルには、当社が提案した以下の技術が採用されています。

- 高速ガスクロマトグラフ法
- トリプルステージ型ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS/MS)法
- PCBの一部の化合物濃度から全PCB濃度を計算する方法(13成分計算法)

これらの技術の組み合わせは、マニュアルでは「加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム/トリプルステージ型ガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS/MS)法」と「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」の組み合わせに該当します。

「高速ガスクロマトグラフ-GC/MS/MS-13成分計算法」の特徴

1. 短い分析時間で正確かつ精度の高いデータ

他の手法の1/5～1/8のスピードで測定が可能であり、正確で精度の高いデータを得ることが可能です。

2. 十分な検出下限値で安全な濃度測定

検出限界は0.02mg/kg程度であり、0.5mg/kgに対して十分に低いレベルのため、安全な領域での濃度判定が可能です。

3. 測定結果の品質管理

通常の品質管理要件に加え、13成分計算法により、起源である商品PCB名(カネクロール300,400,500,600)を判定可能(混在していても判定可能)です。また、得られる各種統計値によってもデータの信頼性確保を行います。

4. 測定可能な油種

JIS C 2320において、電気絶縁油は大きく7種の規格に分類されています。また、これら7種以外で、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(通称DOP)の存在が確認されてい

ます。本分析法は全ての油種中のPCB分析に対応しています。

5. ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計(GC/HRMS)による測定

簡易定量法においてPCBの測定が困難な場合、「平成4年厚生省告示第192号」による再分析が義務づけられています。したがって、測定事業者では高分解能質量分析計の保有が不可欠ですが、当社では高分解能質量分析計を多く保有しています。

なお、中央環境審議会・リサイクル部会 微量PCB混入廃重電機器の処理に関する専門委員会(第4回)において、GC/MS/MS法では、「検出器が高い選択性を有することにより油成分の影響を受けにくく、精度の高い結果が得られる傾向が確認された。」^{注)}と報告されています。

注)「資料-3 微量PCBの測定に関する検討進捗状況(案)」より抜粋。

技術的な解説

(1)高速GCカラム

PCBの分析において、GC/MS法(特にGC/MS/MS法)は、他の方法と比較して測定値の信頼性の高さから非常に優れた手法です。しかしながら、通常のGCカラムを用いた場合、PCBのGC測定時間として1検体あたり40～60分が必要となります。この問題を解決するため、当社は、PCB専用の高速GCカラム(VF Rapid-MS for PCB)を、Varian社(現在Agilent Technologies社)と共同で開発しました。本GCカラムでは、測定の正確さを犠牲にすることなく測定時間を大幅に短縮(5～6分)することに成功しました。

なお、本カラムはGC/MS/MSに限らず、GC/MSであれば適用可能です(マニュアルにおいても使用が認められています)。なお、GC/ECDでは原理上本来のカラムの性能を発揮できないため、マニュアルにおいて使用は認められていません。

(2)PCBの一部の化合物濃度から全PCB濃度を計算する方法(13成分計算法)

PCBの規制濃度(絶縁油では0.5mg/kg)は、原則として209種全てのPCB化合物の総和濃度です。したがって、PCB分析においては、209種の化合物全てを分離、測定・同定・定量し、積算しなければならず、従来法では時間と手間及び技術者の経験と高度な技術が必要となります。本法は、PCBの一部の化合物のみを測定し、そのデータから全PCB濃度を算出する定量法であり、多くの利点があります。

工業的に製造されたPCBは主に4製品(カネクロール300、カネクロール400、カネクロール500及びカネクロール600)です。これらの4製品は、使用目的の違いからPCB209成分の組成が異なるよう製造されています。(なお、アロクロールという米国系の商品も一部存在しますが、それぞれ対応するカネクロールと組成はほぼ同じです)。

この4製品中のPCB組成の特徴を利用し、全PCB化合物の内、特定の13成分を測定・定量し、これらを「目的変数」とし、

PCB4製品の「説明変数」として、得られたデータに対して重回帰分析を行い、「定数(13成分と209成分の存在比)」を乗じて全PCB濃度を算出します(詳しくはマニュアルを参照ください)。

本法は、13成分のみの定量値が得られればよいので、下記の利点が得られます。

- a) GC測定時間は全PCB測定の場合より大幅に短くなります。定量に必要な13成分の前、及び後ろに溶出するPCB異性体の測定は不要です。
- b) 前処理において13成分以外のPCB化合物を回収する必要がありません。したがって、回収が困難で測定も不安定である一塩化ビフェニル及び二塩化ビフェニルを前処理及び測定で考慮する必要がなくなります。また、前処理におけるPCBと油分等夾雑物の分離にも有利です。
- c) 全PCB測定と比較して、GC/MS及びGC/MS/MSによる測定はグルーピング(1チャンネルで測定する質量電荷比の組み合わせ)が行いやすく、高い感度とデータの質の向上を得ることができます。
- d) 全PCB測定と比較して、同定、定量計算の手間が非常に少なく、計算ミスを低減できます。

13成分は溶出時間帯、質量妨害等の観点から定量しやすい化合物等を選択してあり、結果の正確さと測定感度に優れます。

なお、本法は「ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析(GC/HRMS)法」及び「トリプルステージ(タンデム、三連四重極)型ガスクロマトグラフ質量分析計」、「ガスクロマトグラフ四重極型質量分析計」、平成4年厚生省告示第192号別表第2に定める方法との組み合わせがマニュアルで認められています。