

## 微量 P C B の測定に関する検討進捗状況（案）

### 1. 検討の趣旨と経緯

微量の P C B が混入する電気機器は、高濃度の P C B が使用されていた電気機器と異なり、銘板等では P C B の含有の有無を判断することができない。微量の P C B が混入する可能性があり、廃棄の際に P C B 廃棄物であるか否かを判定する必要がある電気機器は約 650 万台に上ると推計されているが、これらについては、実際に絶縁油中の P C B 濃度を測定しなければ P C B の含有の有無が判明しない。このように多くの電気機器について測定を行う必要があることから、微量 P C B 混入廃電気機器の効率的かつ確実な処理を進めるためには、短時間にかつ低廉な費用で測定できる方法の確立が求められている。

このような背景のもと、環境省の調査委託先である財団法人産業廃棄物処理事業振興財団に設置された「微量 P C B の測定に関する検討委員会」（委員長：森田 昌敏 愛媛大学農学部生物資源学科教授）において、微量の P C B が混入する可能性のある廃電気機器について、絶縁油に含まれる P C B 濃度の測定方法に関する検討がなされた。

### 2. 検討方法

#### （1）検討対象の測定方法

絶縁油に含まれる P C B 濃度の測定に現在用いられている方法には、平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第 2 で定められている高分解能ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析計による方法（以下「HRGC-HRMS 法」という。）や別表第 3 の第 1（洗浄液試験法）の方法のほか、社団法人日本電気協会の定める方法（J E A C 1201-1991）がある。

本検討ではこれらの方法と比べ更に安価、更に迅速な測定方法を求めて、学会等で報告され或いは分析機関から提案のあった 31 種の測定方法を研究・分析機関 22 機関の協力のもと評価・検討を行うこととした。

提案された測定方法は表 1 に示されるが分析コストの低減化と分析時間の短縮のために、前処理の簡略化や測定ピークの選択、高い選択性を持つ検出器の利用などが図られている。

#### （2）測定方法の評価

各協力機関に濃度の異なる P C B を含む絶縁油の共通試料を配布し、これを各協力機関が自ら提案した測定方法に基づき測定を行い、その報告された測定結果によって評価を行った。

共通試料は P C B 濃度が 0.5 mg/kg を中心として 0.3～3 mg/kg の範囲にある絶縁油 19 種類及びブランク試料であり、これらを濃度未知のものとして配布している。

測定結果の解析にあたっては、共通試料を最も信頼性の高い HRGC-HRMS 法により 3 機関において測定した結果の平均値を真値として取り扱うこととした。

相関係数（真値と報告された測定値のずれの程度）、乖離率（真値と報告された測定値

の差を真値で除した値) 絶対値の平均値、変動係数(各測定値3回の標準偏差を平均値で除した値)の平均値及びクロマトグラフパターン等により評価を行った。

### 3. 検討結果

測定結果の概要を表1(相関係数、乖離率絶対値の平均値、変動係数の平均値)に示す。

この結果から絶縁油中の微量PCBを現在よく用いられている方法と比較して遜色なく精密に測定できる定量方法や、必要な精度で測定することのできる簡易/迅速なスクリーニング方法があることが明らかになった。

また併せて、分析誤差に関わる要因について考察すると、以下のような点が精度に影響を与えているものと推察された。

#### ① 前処理による試料中の妨害成分の除去の程度

PCBを測定する際には、測定の妨害要因となるPCB以外の油成分を前処理操作で除去することが必要となる。前処理方法と測定機器との組合せが重要であり、油成分を前処理により十分に除去するか、測定機器に検出器の選択性を持たせることで定量可能となる。

#### ② 検出器の選択性

HRGC-HRMS法やガスクロマトグラフタンデム質量分析計による方法(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。

#### ③ 技術者の熟練度

GC-ECD法や四重極型質量分析計を用いた方法(QMS法)では、前処理操作の熟練度や測定データの確認処理能力の点で、十分な経験と知識を持たない技術者が行った測定について、精度の悪い結果が得られる傾向が確認された。

なお今回の検討においては、分析コストや分析時間については提案者が申告した数字を記載しており、その詳細については評価していない。また廃電気機器中の絶縁油に含まれるPCB濃度の測定を目的として評価を行っているものであり、PCB分解処理後の油や大気・水等環境媒体等の微量PCB濃度測定への適用性については、別途の評価が必要となる。

### 4. 今後の予定

今回精度の高い結果が得られた測定方法については、分析機関間の分析誤差や測定方法の普及可能性などを考慮しつつ、廃電気機器中の絶縁油に含まれるPCB濃度の効率のよい分析を進める上で適切と考えられるものに関し、分析精度を担保するためのマニュアルの整備等を行うこととしている。

技術 No.	測定機器		前処理(分離精製法)等	測定時間* (1検体当たり)	分析コスト**	相関係数	乖離率絶対 値の平均値	変動係数 (平均値)
1	GC/ECD	パックド カラム	複合固相カートリッジ分画/ HPLC分画	70分	8,000円	0.883	30.7%	10.4%
2			発煙硫酸処理	83分	10,000円	0.993	21.3%	4.0%
3			フロリジル+シリカゲルカート リッジカラム分画	37分	6,500円	0.982	11.1%	7.8%
4		ワイドポア カラム	硫酸シリカゲルカラム分画	100分	5,300円	0.995	9.5%	2.8%
5			硫酸処理/シリカゲルカラム 分画	80分	5,167円	0.990	7.3%	5.6%
6		キャピラリー カラム	硫酸処理/有機固相カラム分 画	88分	5,140円	0.970	13.9%	9.4%
7			硫酸シリカゲル/硝酸銀シリ カゲル/アルミナカラム分画	71分	7,000円	0.979	10.0%	7.0%
8	GC/MS	QMS	硫酸シリカゲル/硝酸銀シリ カゲル/アルミナカラム分画	86分	6,200円	0.632	110.6%	44.4%
9			複合固相カートリッジ分画/ HPLC分画	70分	8,000円	0.947	48.6%	5.8%
10			硫酸シリカゲル/硝酸銀シリ カゲル/アルミナカラム分画	71分	8,000円	0.996	5.3%	2.6%
11		NCI	ヘキサン希釈のみ	40分	5,000円	0.984	18.7%	1.8%
12			ヘキサン希釈のみ	37分	5,000円	0.963	28.6%	3.5%
13		MS/MS	硫酸シリカゲル/硝酸銀シリ カゲル/アルミナカラム分画	37分	7,500円	0.993	6.3%	3.2%
14			硫酸シリカゲル/硝酸銀シリ カゲル/アルミナカラム分画	61分	7,000円	0.992	7.4%	7.1%
15		HRMS	ヘキサン希釈のみ	27分	4,800円	0.992	6.6%	5.0%
16	DMSO分配/多層シリカゲル カラム分画		44分	5,000円	0.990	16.1%	1.9%	

技術 No.	測定機器		前処理(分離精製法)等	測定時間* (1検体当たり)	分析コスト**	相関係数	乖離率絶対 値の平均値	変動係数 (平均値)
17	GC/MS	QMS	シリカゲル分画／6異性体の み測定	189分	5,500円	0.991	60.1%	2.3%
18			複合固相カートリッジ分画／ HPLC分画／6異性体のみ測 定	60分	5,000円	0.953	20.7%	6.0%
19		MS/MS	硫酸シリカゲル／硝酸銀シリ カゲル／アルミナカラム分画 ／6異性体のみ測定	61分	7,000円	0.992	8.4%	6.3%
20			硫酸シリカゲル／硝酸銀シリ カゲル／アルミナカラム分画 ／6異性体のみ測定	37分	7,500円	0.990	8.5%	5.5%
21			硫酸シリカゲル／硝酸銀シリ カゲル／アルミナカラム分画 ／13異性体のみ測定	37分	7,500円	0.996	6.9%	4.7%
22		HRMS	硫酸シリカゲル／硝酸銀シリ カゲル／アルミナカラム分画 ／6異性体のみ測定	86分	5,800円	0.971	14.1%	18.0%
23			DMSO分配／硫酸処理／硫酸 シリカゲルカラム分画／13異 性体のみ測定	—	—	0.996	3.7%	5.6%
24	蛍光X線			10分	5,000円以下	0.670	291.5%	100.2%
25	バイオセ ンサー	可視光吸収	発煙硫酸シリカゲルカラム分 画	12分	5,000円	0.979	16.7%	14.3%
26		蛍光検出	硫酸シリカゲル／硝酸銀シリ カゲル／アルミナカラム分画 ／固相転溶	56分	5,000円	0.980	16.6%	6.2%
27			硫酸シリカゲル／硝酸銀シリ カゲル／アルミナカラム分画 ／溶媒転溶	56分	5,000円	0.983	13.6%	2.6%
28	ELISA	可視光吸収	DMSO分配／発煙硫酸処理	14分	5,000円	0.982	14.9%	8.4%
29	イムノク ロマト	可視光吸収	DMSO分配／硝酸銀シリカゲ ルカラム分画	11分	4,800円	0.953	60.1%	4.6%
30			DMSO分配／硝酸銀シリカゲ ルカラム分画	13分	5,500円	0.950	21.4%	7.4%
31		磁気検出	DMSO分配／硝酸銀シリカゲ ルカラム分画	15分	6,000円以下	0.874	41.7%	8.1%

\* 測定時間は提案機関からの申告値

\*\* 分析コストは提案機関からの申告値であるが、年間20,000検体の試料分析を受注した場合の1検体あたりの分析コストを示す。  
精度管理費、営業経費、サンプリング費用等は別途かかることがあるため、実際の価格はこれよりも上積みされる。

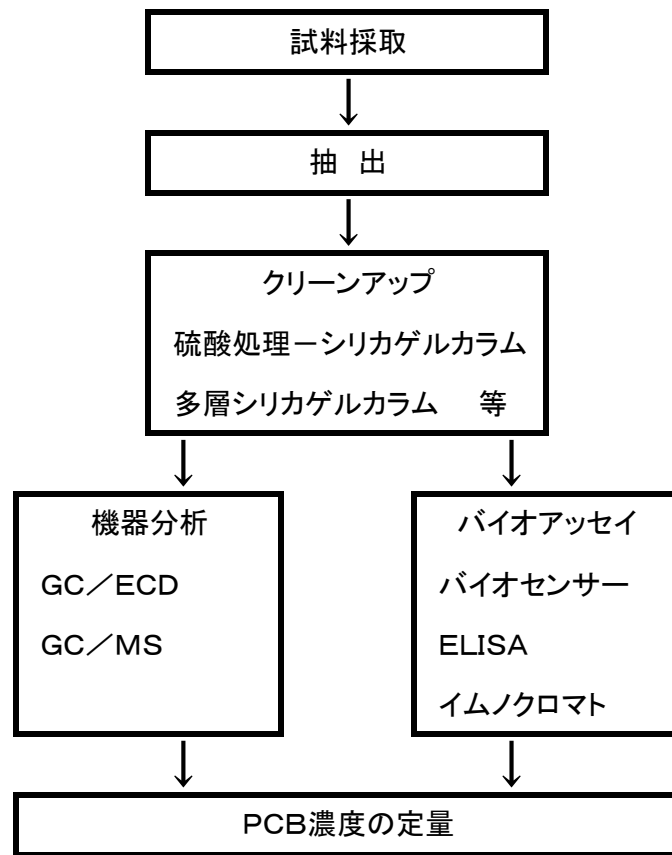


図1 PCB測定フローチャート