

微量 P C B の測定方法に関する今後の方針について（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、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 が混入する可能性が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ィー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）などがある。

本検討では分析精度が担保されつつ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。

評価にあたっては、正確さとして乖離率（真値と報告された測定値の差を真値で除した値）、及び繰り返し精度として測定の変動係数（各測定値3回の標準偏差を平均値で除した値）等を指標とした。

3. 検討結果及び今後の方針

測定結果の概要を表1（相関係数、検出下限、変動係数、乖離率平均値、乖離率標準偏差）に示す。

絶縁油中の微量PCB濃度の測定法として活用するためには、測定法に関する技術水準の現状を踏まえつつ、測定値の信頼性の確保に必要な精度を有することが求められる。

求められる信頼性の基準として欧州委員会における測定法指針の例がある（文献1）。ここでは確定分析法としては①正確さ（trueness）として真値と測定値の差が±20%以内、②繰り返し測定の変動係数（precision）は15%未満とある。また、スクリーニング法としては、③繰り返し測定の変動係数は30%未満、④偽陰性率は1%未満としている。

これを踏まえ、今回報告された測定分析値が①②を満たし、また検出下限 0.15mg/kg 以下を満たすものを簡易定量法の資格要件として、可能なものから順次、試料の安全かつ確実な採取や分析精度の担保を図るためのマニュアルの整備、定期的な精度管理の推進などを行い、測定法の活用を図ることが必要である。その際、今回の測定結果が各々の協力機関1機関のみによるものであることから、今後、中立的機関において評価することが必要である。

この他、一定の精度を有する測定法の中に、判定濃度を 0.5mg/kg よりも引き下げて判定を行うことで、0.5mg/kg 以下のものを判別することが可能な迅速かつ低価格の迅速判定法があり、このような測定法の活用が考えられる。この観点から、③④に準拠して検出下限 0.3mg/kg 以下、変動係数 30%未満、偽陰性率（基準値を超えるものを検出できない確率）1%未満を迅速判定法の資格要件として、当該測定法により 0.5mg/kg 以下と判定される場合に、HRGC-HRMS法による測定においても 0.5mg/kg 以下となることを確認した上で、可能なものから順次、試料の安全かつ確実な採取や分析精度の担保を図るためのマニュアルの整備、定期的な精度管理の推進などを行い、評価手法を含めた測定法の活用を図ることが必要である。この際の確認方法については、今後技術的な検討を行うことが必要である。また、今回の測定結果が各々の協力機関1機関のみによるものであることから、今後、中立的機関において評価することが必要である。

さらに、測定の更なる効率化を図るため、学識経験者等からなる委員会で引き続き測定法の評価をすすめることにより、短時間にかつ低廉な費用で測定できる方法についての技術開発を促すことが適当である。

なお、今回の測定結果に基づき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。測定法の活用を図る際には、これらの点を考慮することが必要である。

- 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以外の油成分など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、油成分などを前処理により十分に除去することが肝要である。

② 検出器の選択性

HRGC-HRMS法やガスクロマトグラフィー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など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。また、生化学的な最新の測定技術にも選択性の面で進歩が見られた。

③ 技術者の熟練度

同じ測定法であっても、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場合、精度の悪い結果が得られる傾向が確認された。

また、今回の検討は、廃電気機器中の絶縁油に含まれる微量の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ことに留意する必要がある。

文献1：Commission Directive 2002/69/EC (Laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in food stuffs)

廃重電機器等に封入された絶縁油中の微量PCBの測定法

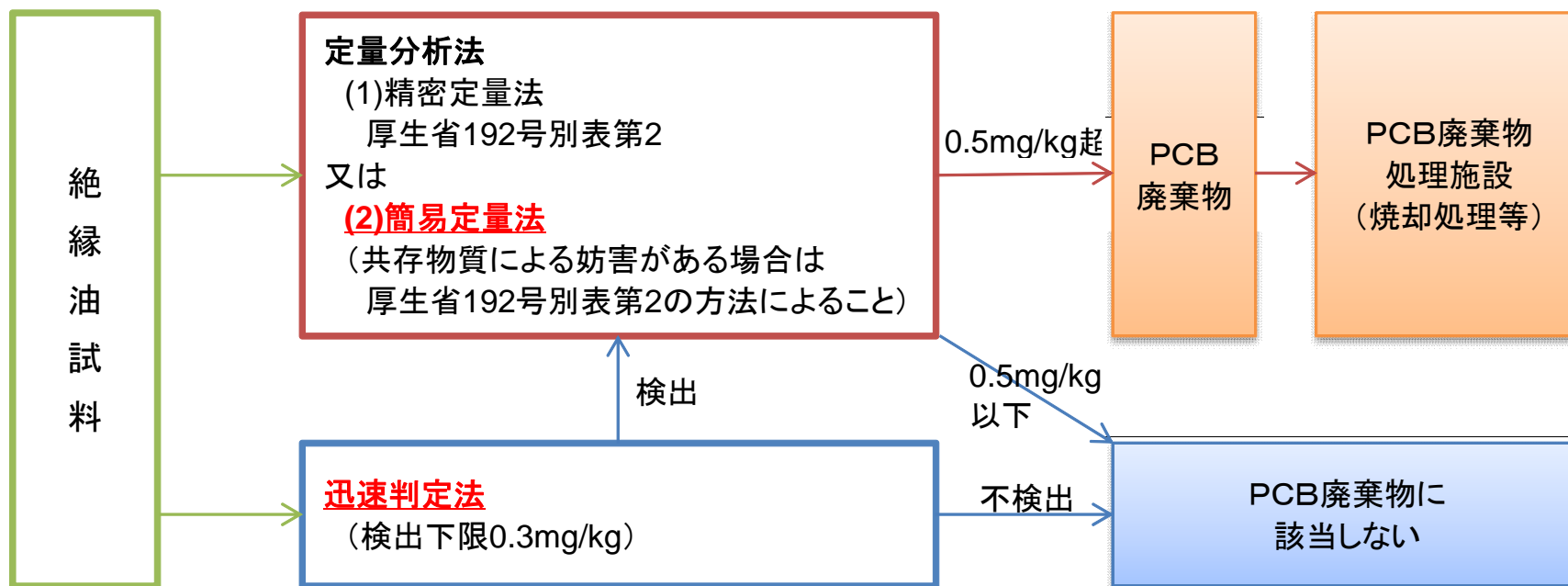


表1 測定方法と測定結果の概要

技術No.	測定機器		前処理(分離精製法)等	相関係数*1 (-)	検出下限*1*2 (mg/kg)	変動係数平均値*1 (%)	乖離率平均値*1 (%)	乖離率標準偏差*1 (%)
1	GC/ECD	バックド カラム	複合固相カートリッジ分画/ HPLC分画	0.603	0.16	10.4	22.7	49.9
2			発煙硫酸処理	0.979	0.06	4.7	35.5	11.9
3			フロリジル+シリカゲルカート リッジカラム分画	0.984	0.17	7.8	5.7	15.9
4		ワイドポア カラム	硫酸シリカゲルカラム分画	0.986	0.04	2.8	11.9	10.4
5			硫酸処理/シリカゲルカラム 分画	0.982	0.11	5.6	3.0	8.3
6		キャピラリー カラム	硫酸処理/有機固相カラム分 画	0.948	0.21	9.4	6.2	20.4
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	0.989	0.09	7.0	-0.2	12.4
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	0.566	0.81	44.4	139.7	172.6
9			複合固相カートリッジ分画/ HPLC分画	0.920	0.07	5.8	37.5	24.7
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	0.993	0.03	2.6	-3.3	7.4
11		NCI	ヘキサン希釈のみ	0.953	0.04	1.8	23.6	17.2
12			ヘキサン希釈のみ	0.964	0.07	4.0	17.8	31.8
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	0.992	0.05	3.2	-3.9	6.4
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	0.987	0.15	7.1	2.1	8.8
15		HRMS	ヘキサン希釈のみ	0.992	0.10	5.0	4.4	8.4
16			DMSO分配/多層シリカゲル カラム分画	0.979	0.04	1.9	15.4	10.7
17		GC/MS	QMS	シリカゲル分画/6異性体の み測定	0.991	0.05	2.3	60.4
18	複合固相カートリッジ分画/ HPLC分画/6異性体のみ測 定			0.941	0.07	6.0	9.7	18.6
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	0.980	0.14	6.3	-4.3	10.1
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	0.989	0.11	5.5	-4.0	10.0
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	0.983	0.08	4.7	2.8	11.0
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	0.959	0.30	18.0	-0.4	19.4
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	0.995	0.04	2.4	-1.5	3.9
24	蛍光X線			-0.150	2.51	100.2	261.3	553.4
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	0.935	0.18	14.3	17.9	24.2
26		蛍光検出	硫酸シリカゲル/硝酸銀シリ カゲル/アルミナ精製・溶媒転 溶(固相転溶法)	0.980	0.09	6.2	14.7	14.9
27			硫酸シリカゲル/硝酸銀シリ カゲル/溶媒転溶	0.966	0.04	2.6	6.8	15.7
28	ELISA	可視光吸収	DMSO分配/発煙硫酸処理	0.931	0.15	8.4	10.3	22.1
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	0.923	0.10	4.6	49.4	33.6
30			DMSO分配/硝酸銀シリカゲ ルカラム分画	0.892	0.16	7.4	19.2	31.2
31		磁気検出	DMSO分配/硝酸銀シリカゲ ルカラム分画	0.910	0.13	8.1	32.2	28.0

注) 本表は、各測定方法の概要を示すものであり、本文中に示す簡易定量法又は迅速判定法の資格要件について判断に用いることはできない。

*1 今回は基準値0.5mg/kg付近での統計値を採用している。

*2 0.5mg/kg付近の分析値の標準偏差の3倍として計算