

# 絶縁油中PCB前処理装置を応用した環境試料中PCB分析の迅速化

【化学衛生室】

西田 英生、西澤 直也<sup>1)</sup>、

## 1 はじめに

ポリ塩化ビフェニル（以下、PCB）は、電気機器の絶縁油として広く用いられていたが、人体への健康被害が問題となり、日本国内では昭和47年以降は製造が中止されている。しかしながら、PCBを含んだ重電機器は広く国内に残って使用されており、それらの不適切な管理による環境汚染が懸念されている。<sup>(1)</sup>

鳥取県内では、PCBを含んだ電気機器からのPCB漏洩事案（疑い含む）が年間数件の頻度で発生しており、周辺環境の汚染の有無、汚染の程度及び汚染の範囲を確定するために緊急検査を実施している（表1）。

今般、当研究所では絶縁油中のPCB分析を行う前処理装置を導入したところであるが、本装置が環境試料の前処理に応用可能であるか検討したので、その結果について報告する。

表1 PCB緊急検査の実施状況（平成23年度以降）

年度	事案概要	検出状況
H23	山中にて放置された複数の電気機器を発見。 絶縁油、周辺土壌、河川水を採取。	絶縁油から最高で96mg/kgを検出。 周辺土壌から最高で15mg/kgを検出。
	採石場にて放置されたコンデンサを発見。 絶縁油、絶縁紙を採取。	いずれからも不検出。
	建屋屋上にて保管されていた電気機器から絶縁油が漏洩。 絶縁油、機器周辺の固形物、側溝の泥及び水を採取。	絶縁油から49mg/kgを検出。 機器周辺の固形物から17mg/kgを検出。 側溝の泥から最高で0.2mg/kgを検出。
H25	地下ポンプ室にて放置された変圧器を発見。 ポンプ室内の溜まり水を採取。	溜まり水から0.002mg/Lを検出。
	放置された変圧器を発見。 絶縁油を採取。	絶縁油から26mg/kgを検出。
	埋設したPCB含有機器の掘り出し作業中に絶縁油が漏洩。 地下水、敷地境界の海水を採取。	地下水から最高で0.0007mg/Lを検出。
H27	砕石跡地にて放置された開閉器を発見。 機器内の溜まり水、周辺土壌、地下水を採取。	周辺土壌から最高で0.40mg/kgを検出。

## 2 試験方法

### 2.1 試薬

試料の抽出、精製等に用いた有機溶媒は和光純薬工業社製の残留農薬・PCB試験用を用いた。

試験に用いた水は、関東化学社製のヘキサン洗浄水を用いた。

### 2.2 標準品

PCB標準品はジーエルサイエンス社製のカネクロール混合標準液（100μg/mL）を用いた。また、CIL社製のPCB-169-CSをクリーンアップスパイクに、同じくPCB-209-CSをシリンジスパイクに用いた。

### 2.3 器具

標準品の調製及び試験溶液の定容にはガラス製のメスフラスコ及びホールピペットを使用した。試験溶液の調製に使用する分液ろうと、ナス型フラスコ、濃縮管等についてもガラス製のものを使用した。ガラス器具は使用直前にアセトン及びヘキサンで洗浄した。

### 2.4 機器等

前処理装置：PCB分析前処理装置 SZ-PCB-PT010（三浦工業）

加熱固相カラム：ラピアナ®カラム（三浦工業）

ガスクロマトグラフィー（GC）：Agilent 7890A（アジレント・テクノロジー）

### 2.5 試料

対象とする環境試料は、水質試料及び土壌試料とした。水質試料には当研究所の排水処理施設の放流槽から採取した排水を用い、土壌試料には当研究所の敷地内の土壌を用いた。いずれも事前に分析を行い、PCBが含まれないこと並びにPCB分析を妨害する物質が含まれないことを確認した。

試験には上述の試料にPCB標準品を一定濃度添加し、添加濃度と測定値から添加回収率を求めた。

### 2.6 試験溶液の調製

#### 2.6.1 抽出

(1) 水質試料の抽出は、環境庁告示第59号付表3の方法<sup>(2)</sup>に準じて行い（アルカリ分解操作は省略）、一定容のヘキサン抽出液を得た。

(2) 土壌試料の抽出は、底質調査方法<sup>(3)</sup>に準じて行い、一定容のヘキサン抽出液を得た。

1) 鳥取県東部生活環境事務所

## 2.6.2 クリーンアップ

分取したヘキサン抽出液にクリーンアップスパイクを添加し、これを加熱固相カラムに移し入れたのち、前処理装置によるクリーンアップを行った。得られたトルエン溶出液にシリジンスパイクを添加し、これを1mLに定容したものを試験溶液としてGCによる機器分析に供した。

抽出からクリーンアップまでの試験溶液の調製フローを図1に示す。また、前処理装置によるクリーンアップの工程を図2に示す。

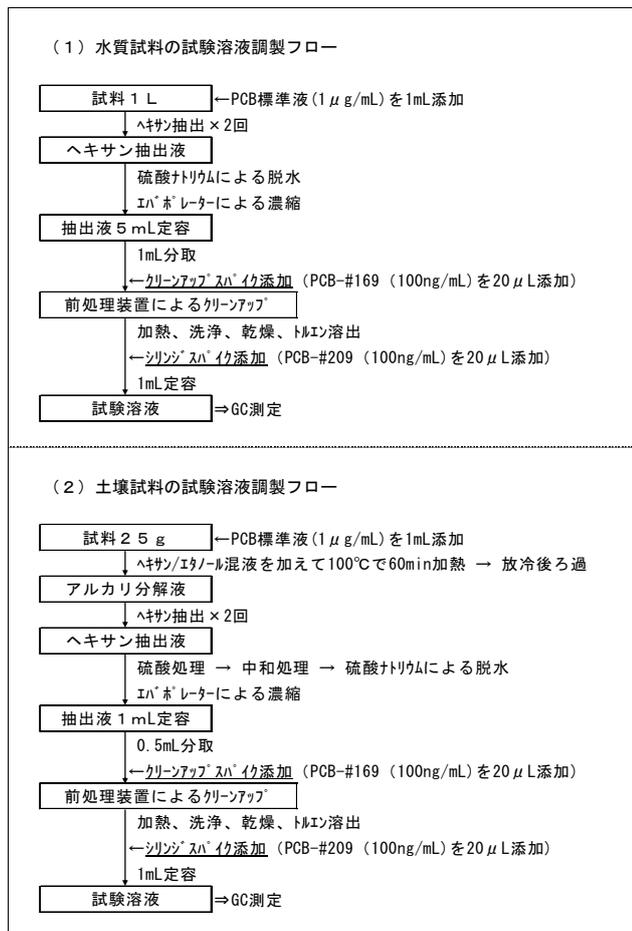


図1 試験溶液調製フロー

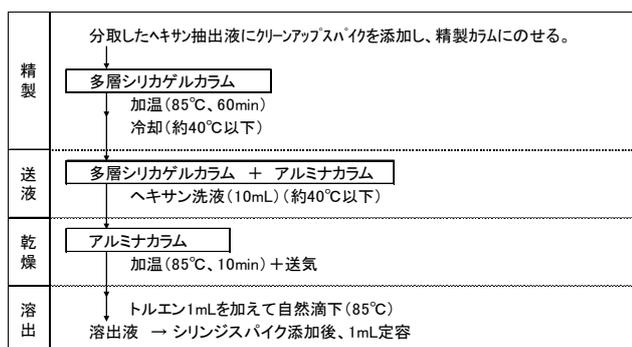


図2 前処理装置によるクリーンアップの工程

## 2.7 測定及び濃度の算出

GCの測定条件を表2に示す。

濃度の算出については、絶縁油中の微量PCB簡易測定法マニュアル<sup>(4)</sup>に定める方法により行い、実測値をクリーンアップスパイク回収率で補正することで測定試料中の濃度を算出した。また、これに濃縮倍率を乗じ、又は希釈倍率で除し、試料量で除した値を試料中の濃度とした。

表2 GC測定条件

注入条件	2μL注入、スプリットレス方式
注入口温度	250℃
カラム	Agilent J&W DB-5MS (長さ30m,内径0.25mm,膜厚0.25μm)
キャリアガス	ヘリウム (99.9999%)
ガス流量	130.64 kPa
カラム温度	100℃(1min)—30℃/min—160℃(0min)—4℃/min—250℃(0min) —20℃/min—300℃(5min), ポストラン300℃(2min)
検出器	μECD
検出器温度	320℃

## 2.8 試験方法の妥当性評価

試験は試料媒体（水質及び土壌）ごとに2併行で5日間行い、得られた測定値から試験方法の妥当性を評価した。評価に当たっては、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン<sup>(5)</sup>を引用し、同ガイドラインに示された真度及び精度の目標のうち、最も厳しいものを評価基準とした。

## 3 結果

試料媒体ごとの評価結果は表3のとおりであり、その概要について以下に記す。

### 3.1 真度

(1) 水質試料における真度は113.2%であり、高めにしていたものの、70~120%の評価基準は満足していた。

(2) 土壌試料における真度は81.7%であり、評価基準を満足していたものの低めにしていた。

### 3.2 精度

(1) 水質試料における併行精度は8.2%（判定基準10%未満）、室内精度は11.9%（同15%未満）となり、いずれも判定基準を満たしていた。

(2) 土壌試料における併行精度は2.3%、室内精度は12.2%となり、いずれも判定基準を満たしていた。

表3 妥当性評価の結果

(1) 水質試料		
●添加濃度 0.0005mg/L		
	併行1	併行2
1日目	0.000554 mg/L	0.000471 mg/L
2日目	0.000692 mg/L	0.000607 mg/L
3日目	0.000552 mg/L	0.000543 mg/L
4日目	0.000562 mg/L	0.000642 mg/L
5日目	0.000503 mg/L	0.000535 mg/L
真度	113.2 %	
併行精度	8.2 %	
室内精度	11.9 %	
(2) 土壌試料		
●添加濃度 0.02mg/kg		
	併行1	併行2
1日目	0.0144 mg/kg	0.0149 mg/kg
2日目	0.0174 mg/kg	0.0167 mg/kg
3日目	0.0168 mg/kg	0.0161 mg/kg
4日目	0.0192 mg/kg	0.0192 mg/kg
5日目	0.0141 mg/kg	0.0145 mg/kg
真度	81.7 %	
併行精度	2.3 %	
室内精度	12.2 %	
※評価基準		
真度	70 ~ 120 %	
併行精度	< 10 %	
室内精度	< 15 %	

#### 4 考察

(1) 今回の妥当性評価の結果から、絶縁油中のPCB分析に使用される前処理装置が環境試料の前処理にも応用可能であることが分かった。これにより、環境試料の精製に要するシリカゲルカラムの作成及びシリカゲルカラムクロマト操作が不要となり、試験時間が短縮される。

(2) 土壌試料において真度が81.7%であったことについては、評価基準を満たしていたものの、試料中のPCB濃度を過小評価することになり望ましいことではない。しかし、事前に行った試験では、真砂土にPCB標準品を添加した試料でほぼ100%の回収率を示したことから、土壌の性状によって回収率(真度)が変わりうると推察する。今後さらなる試験を実施し、土壌性状と回収率の関係についての知見を集めたい。

(3) このたびの一連の試験では、水質試料におけるクリーンアップスパイク回収率が50~60%と低く、絶縁油中の微量PCB簡易測定法マニュアルに規定する70~120%の範囲を下回っていた。これは、

その後の追加実験により、加熱固相カラムによるクリーンアップのうち、85℃、60分の精製工程を省略することで改善することが分かった。

#### 5 まとめ

十分な分析精度を有し、かつ試験時間を短縮させた環境試料中のPCB分析方法が確立できたことで、PCB漏洩事案に係る緊急検査において迅速に検査結果を出すことができる。これにより、PCBによる環境汚染の有無、汚染の程度及び汚染範囲の確定を迅速に行うことが可能となり、県民の健康被害の防止ならびに安全・安心に資することができる。

今後は更なる改良を加え、より分析精度の高い、かつ迅速な試験法にしていくことで、迅速な危機対応を目指していきたい。

#### 6 参考文献

- (1) 平成28年版 環境・循環型社会・生物多様性白書(環境省)第1部 パート3 第4章 第2節 PCB廃棄物に関するこれまでの経緯 P. 93
- (2) 水質汚濁に係る環境基準(昭和46年12月28日環境庁告示第59号)付表3 PCBの測定方法
- (3) 底質調査方法(平成24年8月 水・大気環境局)II 6.4.1(4)前処理操作 P. 305~307
- (4) 「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25年3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) 2.1.2(5) P. 60~65
- (5) 「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて」(平成24年9月6日付健水発0906第1号厚生労働省健康局水道課長通知)別添