



【既報】ポスター発表要旨：第 16 回環境化学討論会（2007）

PCB 汚染油迅速前処理法の機器分析への適用

高橋知史，本田克久

愛媛大学 農学部 環境産業科学研究室（〒790-8566 愛媛県松山市樽味 3-5-7）

Application of Rapid Pretreatment of PCB Pollution Oil for Instrumental Analysis

Tomofumi Takahashi, Katsuhisa Honda

Environmental Science for Industry, Ehime University (3-5-7, Tarumi, Matsuyama City, Ehime, 790-8566, Japan, TEL:+81-89-946-9970, FAX:+81-89-946-9980, E-mail: tomo-tak@agr.ehime-u.ac.jp)

【はじめに】

PCB 汚染した電気絶縁油の選別 (PCB スクリーニング) が急務である。

平成 13 年制定の PCB 特措法にて、平成 28 年 7 月までに全ての PCB 廃棄物の処理が義務付けられた。しかし、その後の調査で、現存する電気機器約 600 万台のうち約 2~3 割が低濃度 PCB 汚染機器に該当することが判明した¹⁾。環境省ではこれらの PCB 汚染油を焼却処理する方針であるが、低濃度 PCB 汚染は銘盤から判別できない問題点がある。安全のために全ての電気機器を焼却対象とすることは、処理期間や処理コスト、エネルギーコストを考慮すると非現実である。そこで、PCB 濃度測定により汚染機器を選別する必要性が生まれたが、この選別に公定法²⁾を適用することはコストと分析時間の浪費といっ

た問題点がある。以上の背景から、安価で簡便かつ迅速な PCB 分析法及び測定法の確立が早急に望まれている。我々は「固相精製 - 固相転溶」を原理とする迅速前処理法を開発した。測定には GC-MS に代表される PCB 測定に対応した様々な分析機器を適用することが可能であり、多くの分析機関に受け入れられ易い絶縁油中 PCB 測定法を確立することに成功した。

【迅速前処理法 (固相精製 - 固相転溶法) の特徴】

本法は独自開発した加熱併用の固相精製カラム及びアルミナを充填した固相転溶カラムを連結して用いる。Fig.1 に連結カラムを示す。本法は絶縁油の精製効果が高いため分析機器への負荷が非常に少

ない。充填するアルミナは我々が開発したダイオキシン類向けアルミナ³⁾⁴⁾を改良して更に高性能化したもので、絶縁油中 PCB の吸着能力が非常に優れている。分析に必要とする充填剤量と有機溶媒量は極少量であり、エバポレーターや窒素気流による煩雑な濃縮操作が一切不要のため前処理時間は 2 時間以下を達成した。Fig.2 に分析フローを示す。絶縁油 0.1 ~ 0.2 g を 80 の精製カラムにて 30 分加熱保持する。冷却後、ヘキサン 20 ml を流下させる。PCB が吸着した転溶カラムを取り外し、加熱と窒素気流で乾燥後、転溶カラムを加熱しながら約 200 μl のトルエン等で PCB を溶出する。

【測定の特徴】

試料量 約 0.10 ~ 0.20 g に対して PCB 溶出量は約 200 μl のため、窒素濃縮することなく測定感度が確保できる。分析機器にオートサンプラーがあれば多検体自動測定が可能である。本法の回収率はほぼ 90% 以上で安定しているため、測定液量さえ調整すれば絶対検量線法での定量も可能である。この場合は高価なサロゲート物質が不要となり、低コストが求められる PCB スクリーニング法として最適である。もちろん内標準法や標準添加法であればより厳密な測定が可能となる。但し、1 及び 10 塩素化 PCB の回収率は、それぞれ加熱分解及びヘキサンに伴う流出でほぼゼロとなるが、実際の汚染油は 1 及び 10 塩素化物がほとんど存在しないため、総 PCB 濃度の定量誤差はほとんど無い。

【結果】

精製能力評価

新油 (JIS 1 種 4 号 JOMO 製; 以降同じ) で本迅速前処理の精製能力を評価した。結果を Fig.3 に示す。これより本法による絶縁油成分 (主にパラフィン、ナフテン、芳香族炭化水素等) の優れた除去効果を確認

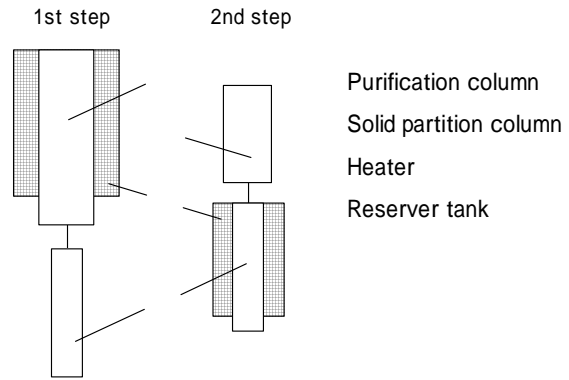


Fig.1 Columns for rapid pretreatment

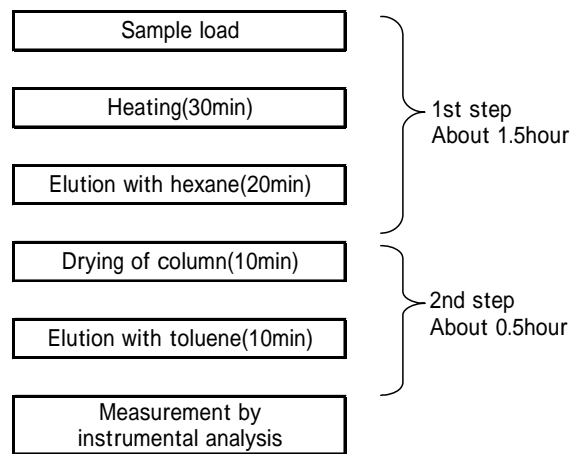


Fig.2 Procedure of rapid analysis

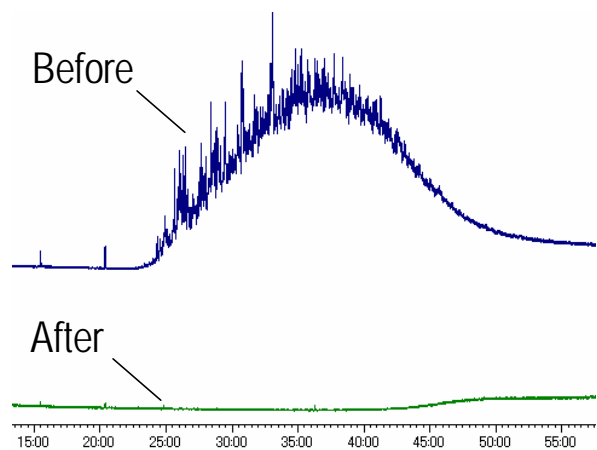


Fig.3 TIC chromatogram by GC-MS

した。これは、加熱併用の固相精製カラムによる芳香族炭化水素等の分解除去と、ヘキサン溶出による連結カラムからの絶縁油成分の排除が十分に行われた結果である。

PCB 定量性と回収率評価

KC-MIX(GL 社)を添加した新油を用いて本法の定量性及び回収率を評価した。結果を Table1 に示す。定量性は公定法分析結果(GC-HRMS)と比較して評価した。本法の測定は GC-LRMS を用いた。その結果、本法の定量性及び回収率は良好であった。

各種測定機器への適用

3 種の機器 (GC-HRMS,GC-LRMS,GC-MS/MS) の適用性を評価した。評価は PCB 定量性, 検出下限, クロマトグラム形状で行った。クロマトグラムは絶縁油分析で最も妨害影響を受け易い 3 塩素化物を記載した。実験は KC-MIX(GL 社)添加の新油を用

いた。結果を Fig.4 に示す。いずれの機器も結果は良好であった。

【結論】

GC-MS 等の機器向けの PCB 汚染油迅速分析法を確立した。本法を多くの分析機関が所有している分析機器へ適用することは、導入が容易であり、ランニングコストも安いため非常に有用である。

【謝辞】

GC-MS/MS 測定にご協力頂いたサーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社殿にお礼申し上げます。

Table1 Comparison of rapid and official analysis method for PCB concentration and recovery

		M ₁ CBs	D ₂ CBs	T ₃ CBs	T ₄ CBs	P ₅ CBs	H ₆ CBs	H ₇ CBs	O ₈ CBs	N ₉ CBs	D ₁₀ CB	Total
Rapid method	Conc. mg/kg	-	0.011	0.073	0.11	0.082	0.062	0.041	0.0087	N.D.	-	0.39
	Recovery %	0	90	97	93	90	92	92	86	85	2	-
Official method	Conc. mg/kg	N.D.	0.0088	0.077	0.12	0.085	0.064	0.049	0.0085	N.D.	N.D.	0.41
	Recovery %	83	90	95	82	83	75	68	75	68	49	-

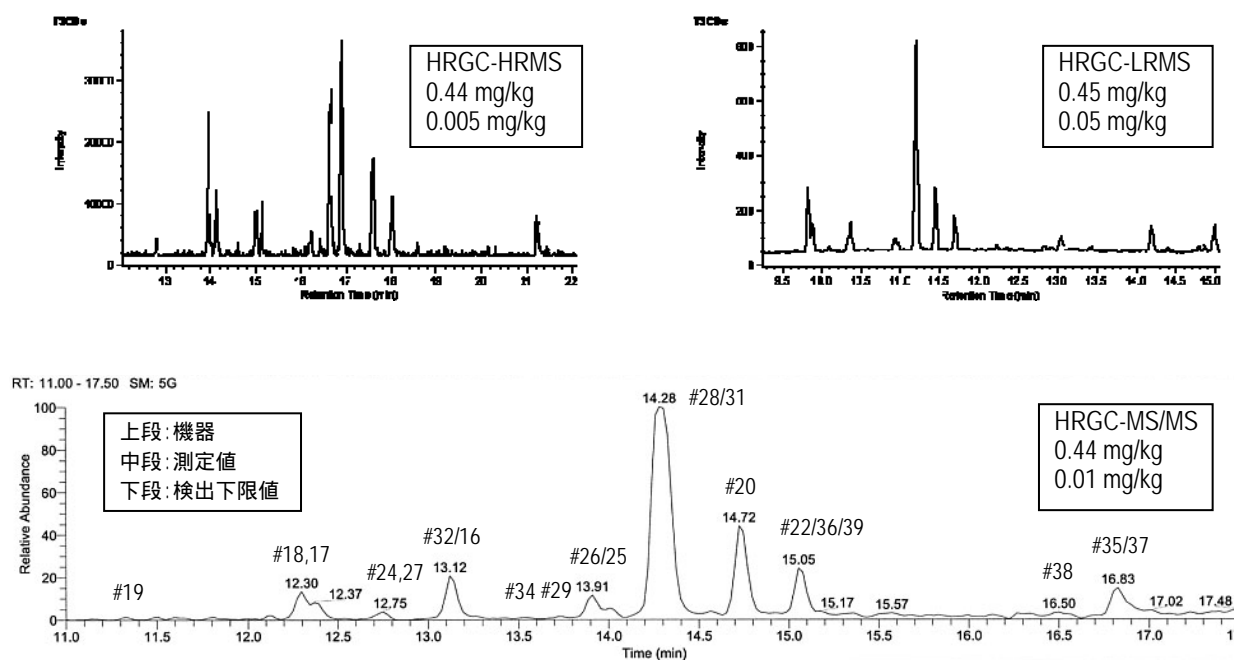


Fig.4 Result of measurement by instrumental analysis

【参考文献】

- 1) (財)産業廃棄物処理事業振興財団編『誰でもわかる日本の産業廃棄物 平成 17 年度版』
- 2) 平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第二 廃油中 PCB 分析方法
- 3) 宮脇ら:第 14 回環境化学討論会要旨集,p364 (2005)
- 4) 宮脇ら:第 15 回環境化学討論会要旨集,p28 (2006)

The logo for MIURA, featuring the word "MIURA" in a bold, blue, sans-serif font. The letter "I" is stylized with a dot above and below it.

グリーンテクノロジーを創成する
三浦環境科学研究所
愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430
TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351
三浦工業株式会社
<http://www.miuraz.co.jp>