【既報】報文: 環境化学 Vol.21,No.2,pp.141-152,2011

# 電気絶縁油中 PCB 分析における PCN の除去方法

○石坂閣啓，上田祐子，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）

# PCN Trap Method for Analysis of PCB in Electrical Insulation Oil

○Takahiro Ishizaka, Yuko Ueda, 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: t-ishiza@agr.ehime-u.ac.jp）

**Summary**

On the analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in electrical insulation oils which contain polychlorinated naphthalenes (PCNs), there could be quantitative error from PCNs, because of their high sensitivity in gas chromatograph/electron capture detector (GC/ECD). Thus, we have developed the PCN trap method which can remove PCNs selectively by carbon fiber. Although PCNs could be removed by this method, non-*ortho* PCBs and a part of mono-*ortho* PCBs also could be removed. But, KC-Mix in insulation oils have a little of PCBs which could be removed by the PCN trap method, and their influence on total concentration is low. We showed that the PCN trap method had comparable performance to the conventional method. In addition, we performed experiment for JIS 1 ~ JIS 7 oils and DOP which were spiked PCN and PCB standards mixture and PCN-containing insulating oils. The results indicated that the PCN trap method were more accurate than the conventional method.

**Key words:** Polychlorinated naphthalene (PCN), Rapid analysis, PCB, Electrical insulating oil, Carbon fiber

## 1. はじめに

電気機器等の廃棄物に含まれる絶縁油が，微量のポリ塩化ビフェニル（PCB）に汚染されているか否かを短時間かつ低廉な費用で測定できる方法として，2010年7月より絶縁油 PCB 簡易定量マニュアル[1]が施行された。PCB 濃度が処理の目標基準である 0.5mg/kg を超える絶縁油は PCB 廃棄物となる為，簡易定量法では「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物

に係る基準の検定の方法」(平成 4 年 7 月 3 日厚生省告示第 192 号)(以下, 厚生省告示第 192 号)[2]の別表第 2 に定める方法と同等の精度で測定できることが要求されている。

簡易定量マニュアルで指定された方法の一つである, 愛媛大学が開発した簡易定量法 2.1.2 加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器(GC/ECD)法 [3]は, JIS C 2320 の種類 A(1999 改正)に規定される JIS 1 ~ 7 種の絶縁油及びフタル酸ビス-2-エチルヘキシル(DOP)の合計 8 種のいずれの絶縁油の分析においても, 真値から乖離率は±20%以内, 再現性は 15%未満と良好な結果が得られている [3]。しかし, 絶縁油中 PCB 分析において, ポリ塩化ナフタレン(PCN)が問題となることがあり [1)3)], 早急な対策が必要である。

PCN は PCB と物理化学的性質が類似しており, 前処理による PCB との分離が困難であり, また電子捕獲型検出器(ECD)に高感度で応答する為, PCB のピークを妨害し, PCB 測定値に正の誤差を生じる。このことは絶縁油処理の目標基準である PCB 濃度 0.5 mg/kg 前後の絶縁油の判定において, PCN の影響により目標基準を超える可能性がある。特に, 絶縁油中の PCB 濃度に対し PCN の濃度が高い場合には(Fig. 1), ECD 測定において PCB の定量が不可能になる。

さらに, PCN は PCB が使用される以前に絶縁油として使用されており [4)], 全世界における生産量は, PCB 生産量の 1 割にあたる 150,000 t にのぼり [5)], 日本における昭和 30 年から 40 年の生産量も, 同時期の PCB 生産量 17,500 t [6)]の 2 割にあたる 3,000 t にのぼる [7)]。しかし, PCN が 1979 年に特定化学物質に指定されて以来, 変圧器等に使用された PCN の入れ替えが行われたものと考えられるが, 絶縁油の入れ替え作業において十分に除去されず, 缶体中に残留している可能性がある。実際, 分析事業所において, PCN が混入した絶縁油が確認されている。

そこで, 絶縁油中 PCB 分析における PCN 対策として, 炭素系材料に着目した。炭素系材料は, その細孔構造を生かし, 脱臭材や排水処理などに幅広く使用されている他, 細孔サイズや表面官能基の有無などの違いによって, 分子や物質の吸着挙動に影響を与えることから [8)], ダイオキシン類, PCB 並びに農薬などの有機汚染物質の分析における, 分離, 精製, 除去を目的とした吸着材としても使用されている [9)]。本研究では, PCN に対して除去特性のある炭素系材料を PCN 除去材として使用し, 絶縁油中の PCN を効果的に除去する方法を開発した。本報では, PCN 除去材の PCN 並びに PCB 除去試験, PCN の PCB 濃度への影響評価, 本 PCN 除去法の定量性と再現性の評価試験, 本法の JIS 1 ~ 7 種の絶縁油と DOP 及び使用済み絶縁油への適用試験の内容について述べる。

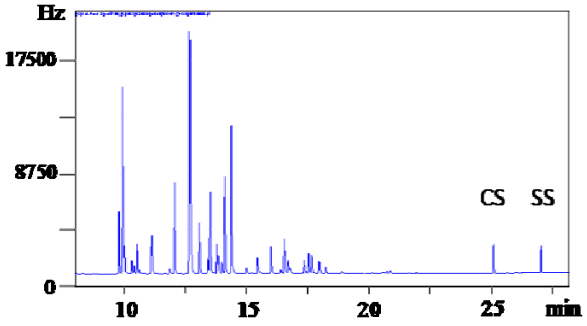


Fig. 1 GC/ECD chromatograms of PCN-containing insulation oil
CS : cleanup spike (#189) SS : syringe spike (#209)

## 2. 実験方法

### 2.1 実験材料

#### 2.1.1 PCB 及び PCN 標準溶液

絶縁油に添加する PCB 標準液は，カネクロール混合液（以下，KC-Mix）（ジーエル サイエンス（株）製）を，1ng/μL となるように 2,2,4-トリメチルペンタン（以下，イソオクタン）特級（和光純薬工業（株）製）で調製し（以下，KC-Mix 標準液），62 種類の一～十塩化ビフェニル異性体が混合された標準液（Wellington 製：BP-MS）を，0.1ng/μL となるようにイソオクタンで調製した（以下，BPMS 標準液）。

GC/ECD 測定における 1 点検量線には，KC-Mix を 0.2ng/μL となるようにトルエン 300 （和光純薬（株）製）で調製し，回収率確認の為に添加するクリーンアップスパイク（CS）には，2,3,3',4,4',5,5'-HpCB（#189）標準品（CIL 社製：PCB-189）を，0.1ng/μL となるようにイソオクタンで調製したものを使用した。またシリンジスパイク（SS）には，2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DeCB（#209）標準品 （CIL 社製：PCB-209）を，0.1ng/μL となるようにトルエンで調製したものを使用した。

GC/MS 測定用の CS には，$^{13}C_{12}$ 標識化の一～十塩化ビフェニル標準溶液（CIL 社製：EC-5411）を 0.02ng/μL となるようにイソオクタンで調製したものを，また SS には，$^{13}C_{12}$ 標識化の三～七塩化ビフェニル標準液（CIL 社製：EC-5415）を 0.02ng/μL となるように，または，2,2',3,4,4',5'-HxCB（#138）PCB 標準液（CIL 社製：EC-1436-1.2）を 0.1ng/μL となるように，それぞれトルエンで調製したものを使用した。

絶縁油に添加する PCN 標準液には，Halowax1001（Accustandard 社製）及び Halowax1014（Accustandard 社製）を混合し，各 0.5ng/μL となるようにイソオクタンで調製したものを使用した（以下，PCN 標準液）。

#### 2.1.2 PCN 除去材

試験に用いた PCN 除去材には，石炭ピッチを原料とし，比表面積 2000m²/g，細孔径 0.8 ～ 0.9nm の炭素繊維を使用した。尚，この様な物理特性を持つ炭素繊維は，PCN のような平板構造を持つ分子に対して選択的除去能力を有することを確認している [10]。使用前にソックスレー抽出器を用いてトルエンにて洗浄を行い，真空乾燥機で乾燥後，1.9 ～ 2.0mg を分析に供した。尚，本報で用いた PCN 除去用の炭素繊維は，三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所より市販されている。

#### 2.1.3 絶縁油

本法の絶縁油への適用試験には，PCB 及び PCN を含まない JIS 1 ～ 7 種の絶縁油及び DOP に，KC-Mix 標準液及び PCN 標準液を添加したものを使用し，また実試料への適用試験には PCB 及び PCN が含まれる使用済絶縁油を使用した。

#### 2.1.4 精製カラム及び前処理装置

試験に用いた硫酸シリカゲル及び複合塩シリカゲルからなる多層シリカゲルカラム，アルミナカラムは，共に三浦工業（株）製を使用した。

精製操作には，PCB 前処理装置（（株）シーズテック製）を使用した。

### 2.2 絶縁油中 PCB の分析方法

本法の分析手順（Fig. 2）は，絶縁油中の微量 PCB に関する簡易定量法マニュアル（平成 22 年 6 月）[1]の 2.1.2 に記載されている，加熱多層シリカゲルカラム/アルミナカラム/キャピラリーガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）法（以下，従来法）に準じ，ヘキサ

ン溶出工程直前に PCN 除去材を多層シリカゲルカラムとアルミナカラムの間に接続する工程(Fig. 3)とヘキサン溶出工程直後にPCN除去材を取り外す工程が追加されたものである。尚, 本法では CS の添加による回収補正は行っていない。

PCB の測定は, キャピラリーカラム DB-5(J&W 社製: 30m×0.25mmID, 0.25 μm)を装填した GC/ECD(Agilent 社製)または DB5-MS(J&W 社製: 30m×0.25mmID, 0.25 μm)を装填した GC/MS(Agilent 社製)を使用した。測定機器の PCB 測定条件を Table. 1 に示す。

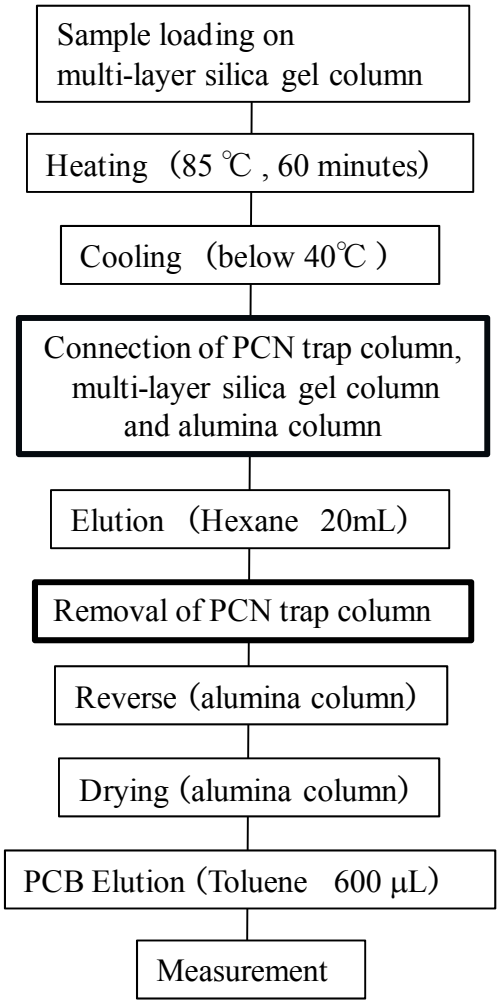


Fig. 2 The schematic procedure of the PCN trap method

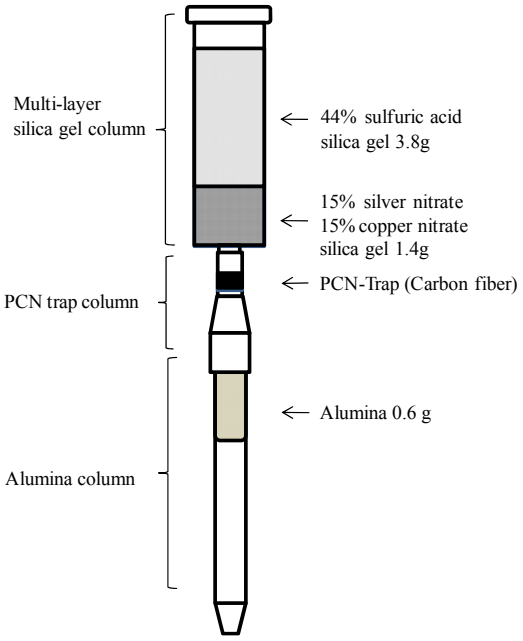


Fig. 3 Connection images of PCN trap column, multi-layer silica gel and alumina column

Table.1 Operating conditions of GC/ECD and GC/MS

| | GC/ECD | GC/MS |
|---|---|---|
| Instrument | Agilent 7890A GC | Agilent 6890GC<br>Agilent MSD |
| GC conditions | | |
| Column type | DB-5<br>30m×0.25 mmI.D. df=0.25μm | DB-5MS<br>30m×0.25 mmI.D. df=0.25μm |
| Oven temperature | 100℃(1min)-30℃/min-160℃(1min)-4℃/min-250(1min)-20℃/min-300(1min) | 100℃(2min)-30℃/min-170℃(1min)-5℃/min-290(5min) |
| Carrier gas | Helium<br>(Make up gas: Nitrogen) | Helium |
| Pressure | 123.6kPa | 87.6kPa |
| Flow rate | 36.0cm/sec 1.47mL/min<br>constant flow | 41cm/sec 1.2 mL/min<br>constant flow |
| Injection port temperature | 250℃ | 250℃ |
| Injection mode | Splitless | Splitless |
| Injection volume | 2μL | 2μL |
| Detector condition | | |
| Temperature | 320℃ | Ion source:230℃<br>Quadro pole:150℃<br>Inter face:280℃ |
| Ionization current | - | 35μA |
| Electron energy | - | 70eV |

### 2.3 PCN 除去法評価試験

本試験では，PCN が PCB 濃度に及ぼす影響を評価する為に，PCN ピークと PCB ピークの保持時間が一致した場合に，PCN を PCB としてアサインし，PCB 換算濃度とした。また，絶縁油を添加しない試験においても，従来法及び本法にて使用する試料量 0.1g 中の濃度として表記した。KC-Mix 標準液の濃度は，KC-Mix 標準液 50ng を，トルエンにて 250μL に希釈し，GC/ECD 測定より求めた。測定は 3 回行い，その平均値を本試験における KC-Mix 標準濃度（以下，KC-Mix 標準値）とした。後述する各試験における定量性は，KC-Mix 標準値からの乖離率より，また再現性は変動係数よりそれぞれを評価した。

#### 2.3.1 PCN 除去試験

本研究で使用する炭素繊維の PCN 除去能力を評価する為，PCN25ng を添加し従来法及び本法を実施した。尚，本試験では，絶縁油の添加は行っていない。

次に PCN 量が PCB 濃度と PCN 除去材の除去容量に及ぼす影響について評価する為に，KC-Mix 標準液約 50ng に PCN 標準液 15ng，25ng，50ng，100ng，200ng をそれぞれ混合し，従来法と本法の比較を行った。尚，本試験では絶縁油の添加及び従来法において CS の添加は行っていない。

#### 2.3.2 PCN 除去材の PCB 除去試験

本法で使用した PCN 除去材の PCB 吸着特性を評価する為，BPMS 標準液 5ng を添加し，従来法及び本法により試験した。GC/MS 測定時における各 PCB 異性体の回収率は添加した BPMS 標準液と SS との比率から算出した。

#### 2.3.3 定量性及び再現性評価

本法における定量性と再現性を評価する為，PCB 50ng を添加し，従来法及び本法において 3 回繰り返し試験し，定量性と再現性を評価した。尚，本試験では絶縁油の添加は行っていない。

#### 2.3.4 各種 JIS 油及び DOP への適用試験

JIS 1 ~ 7 種の絶縁油及び DOP に対する本法の適用可能性を以下の方法で評価した。試料中に PCN が含まれることを想定し，JIS 1 ~ 7 種の絶縁油を 0.1g，また DOP 0.05g を各々に対して，KC-Mix 標準液 50ng 及び PCN 標準液 25ng を添加し混合した後，従来法と本法により試験した。試験は前処理を含めて 3 回繰り返し行い，定量性と再現性を評価した。

#### 2.3.5 使用済絶縁油への適用試験

PCN を含む使用済絶縁油に対する本法の適用可能性を評価する為，3 種の絶縁油について（sampleA, B, C） 0.1g を従来法と本法により試験した。ただし，PCN 含有量が多く，本法の実施後も PCN の影響が認められた sampleC は，0.05g も合わせて分析に供した。また，sampleA, B, C の約 0.05g を従来法により試験し，GC/MS 測定によって得た結果を本試験における PCB 標準濃度とした。尚，GC/MS 測定では，ECD よりも PCN が測定に及ぼす影響が少ないことが確認されている（Appendix. 1）。

## 3.結果と考察

### 3.1 PCN 除去材の PCN 除去能力と PCN が PCB 濃度に及ぼす影響

PCN 除去材の PCN 除去能力を評価する為に，PCN 標準液を添加し従来法及び本法を実施した。GC/ECD 測定によって得られたクロマトグラムの結果を Fig. 4 に示した。前処理によって PCN が除去されない場合，(b) 従来法と，(c) 本法は，共に (a) PCN 標準液

のようなクロマトグラムを示すと思われたが，いずれもPCNのピークが減少した。特に(c)本法においては，PCNのピークが検出されていないことが確認され，このことはPCN除去材がPCNの除去に有効な手段であることを示している。また，(b)従来法においても若干のPCNの減少がみられ，これはPCNとアルミナの親和性が小さいことから，ヘキサン溶出工程において，一部のPCNがヘキサンと共に溶出されたものと考えられる。

ここで，PCNが測定に影響するPCB異性体を確認した。PCN及びPCBが含まれる絶縁油においては，ECDのクロマトグラム上でPCNのピークがPCBのピークに重なることによって，PCB測定値が過大に評価される。PCN標準液とPCB標準液のクロマトグラム(Fig. 4(a)，(d))から，PCNのピークと重なるPCB異性体ピーク(Fig. 4(d)(▼印))は，#19, #51, #22, #49, #44, #42, #37, #59, #90, #101, #85, #130, #176, #138, #163, #164, #158, #128, #185, #199であり，PCNは低塩化ビフェニルから高塩化ビフェニルまで全体的に影響を与えることが明らかとなった。尚，本試験で得られたPCNクロマトグラム(Fig. 4)のPCB換算濃度は，それぞれ(a)が0.16 mg/kg，(b)が0.09 mg/kg，(c)が0.01 mg/kg未満となり，PCNが残留する場合，従来法においてPCBを測定すると，過大評価されることが示唆された。

次に，本法で用いたPCN除去材について，PCNの除去容量及びPCNが絶縁油処理の目標基準であるPCB濃度0.5 mg/kgに与える影響を評価する為，KC-Mix標準液に0 ~ 200ngのPCN標準液を添加し試験を行った。

Fig. 5に示した従来法(a) ~ (e)と本法(A) ~ (E)のクロマトグラムの結果から，従来法はPCN添加量の増加に伴いPCNの影響(Fig. 5 ▼印)が増加しているのに対し，本法は，PCN標準液の添加量0 ~ 50ngでは，PCNの影響が確認されなかった。しかしPCN標準液の添加量100ng以上においては(Fig. 5 (D)，(E))，PCNの残留が確認され，本PCN除去材のPCN除去容量は50ng以上から100ng未満であることが確認された。しかしながら，除去容量を超えた場合においてもPCB濃度に与える影響は比較的少なく(Table. 2)，PCN標準液の添加量200ngにおいても，PCB濃度は0.51 mg/kgであり，KC-Mix標準値0.47mg/kgからの乖離率はわずか8.5%であった。一方，従来法はPCNの添加量15ngにおいて，PCB濃度が0.49 mg/kgとなり，KC-Mix標準値との乖離率(4.2%)は小さかったが，PCN添加量の増加に伴い誤差が増加し(Fig. 6)，PCN添加量25ngではKC-Mix標準値からの乖離率が15%，PCN添加量50ng以上においては，20%を超える結果となった。以上のことより，絶縁油中のPCBをGC/ECDにより測定する場合，PCNは一部のPCB異性体ピークと重複し，PCB測定値を過大に見積もるが，PCN除去材を用いることにより，測定値の誤差を低減出来ることが明らかとなった。

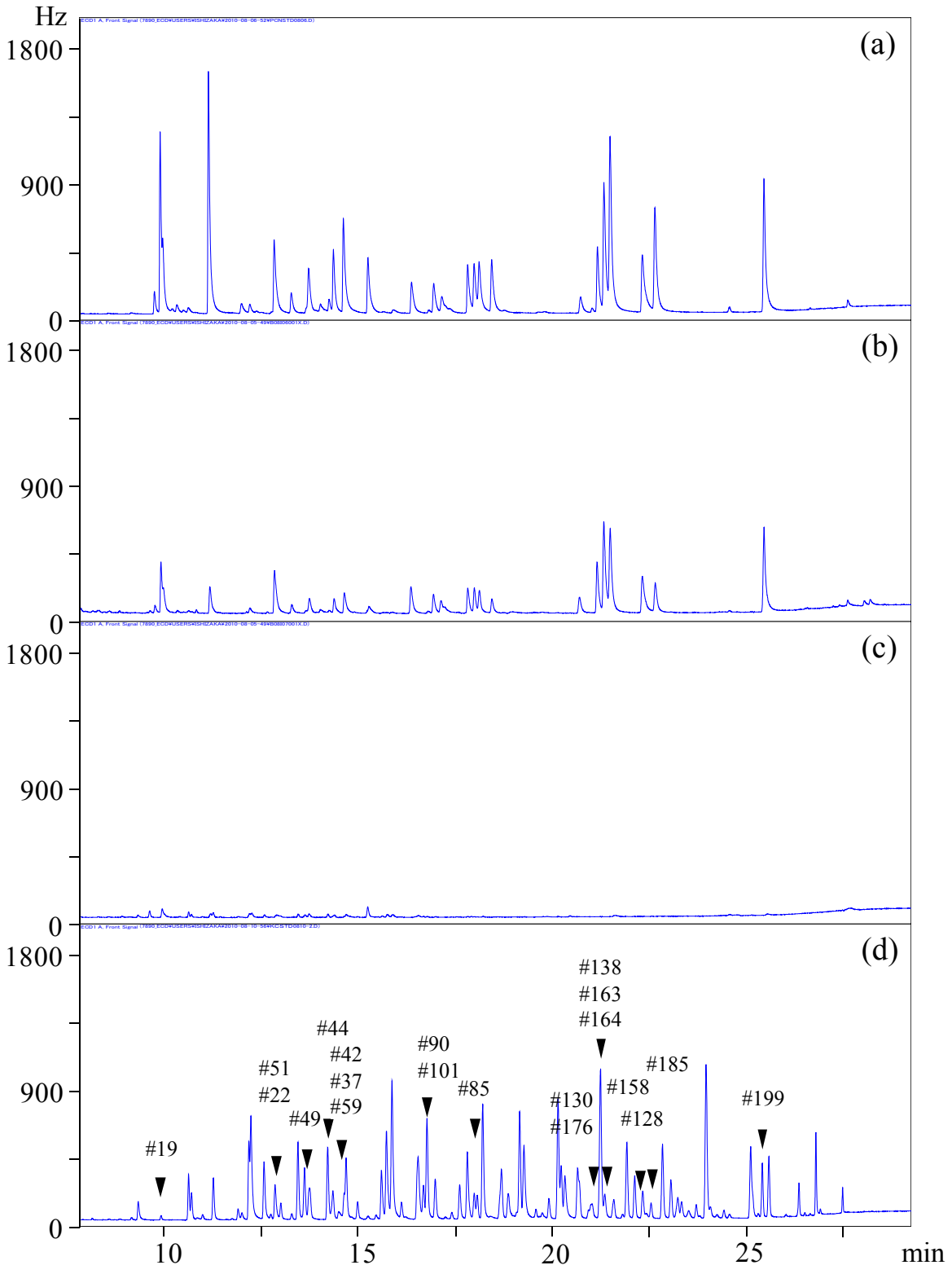


Fig.4 GC/ECD chromatograms of (a) PCN standard solution 25ng/250μL, (b) 25ng of PCN standard solution by the conventional method, (c) 25ng of PCN standard solution by the PCN trap method, and (d) KC-Mix 50ng/250μL

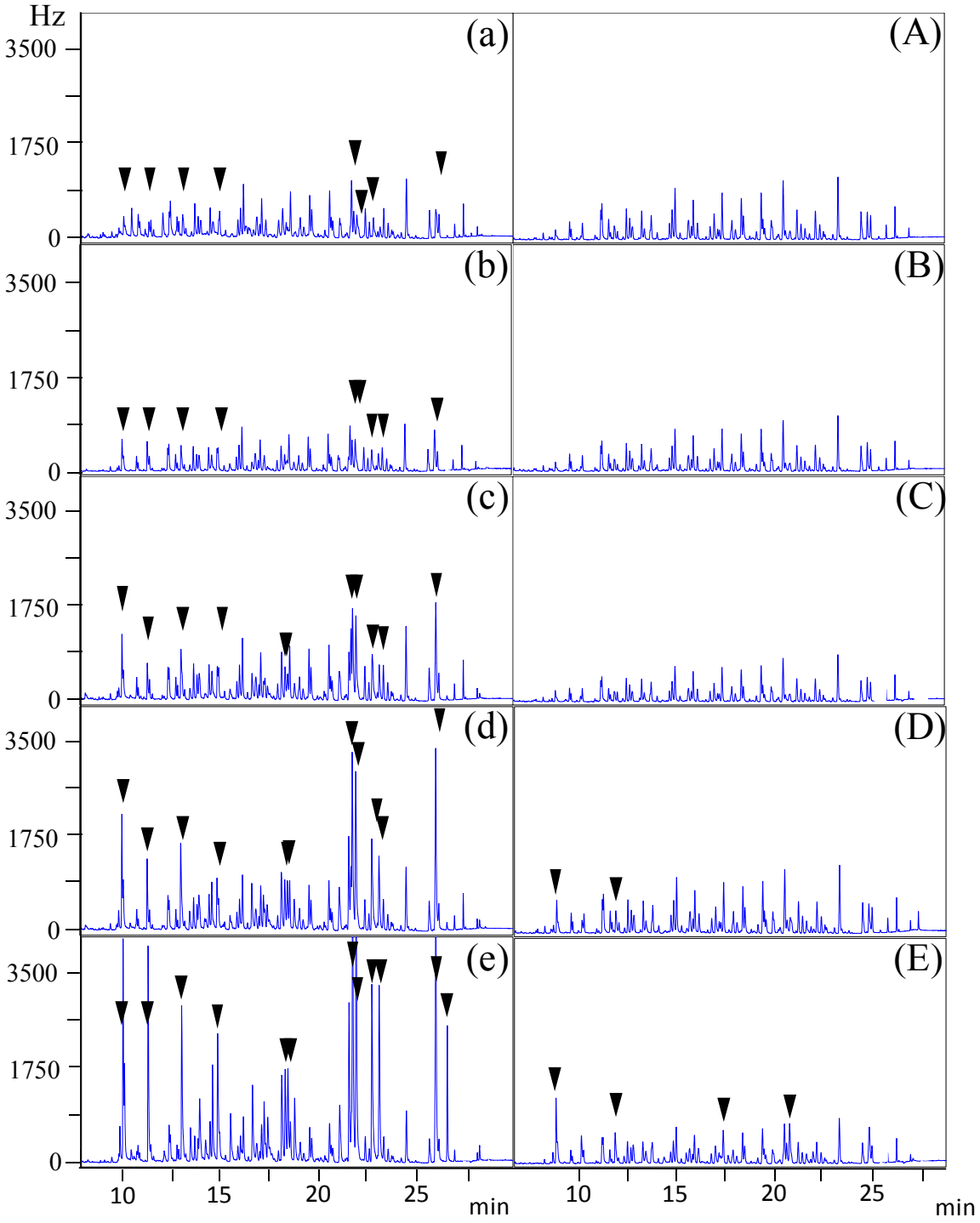


Fig. 5 GC/ECD chromatograms after cleanup of PCN standard by the conventional method (left column) and the PCN trap method (right column)
(a) (A) 15ng, (b) (B) 25ng , (c) (C) 50ng, (d) (D) 100ng, and (e) (E) 200ng PCN standard are spiked in multi layer silica gel column respectively

Table. 2 The influence of PCNs on the conventional method and the PCN trap method

| PCN standard (ng) | 0 | 15 | 25 | 50 | 100 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Conventional method (mg/kg) | 0.49 | 0.49 | 0.54 | 0.57 | 0.78 | 0.89 |
| PCN trap method (mg/kg) | 0.47 | 0.47 | 0.47 | 0.49 | 0.49 | 0.51 |

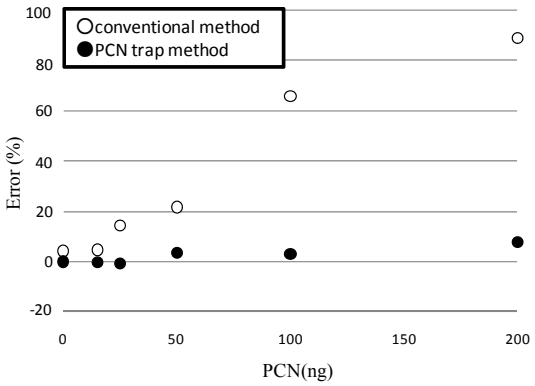


Fig. 6 The quantitative error rates of the conventional method and the PCN trap method as increasing PCN amount

### 3.2 PCN 除去材の PCB 吸着特性

PCN 除去材における PCB 吸着特性を明らかにする為，従来法と本法について，各異性体の回収率を求め，その結果をTable. 3に示した。Table. 3より， #15, #37, #81, #77, #123, #118, #114, #105, #126, #167, #156, #157, #169, #189 については，本法の回収率が従来法に比べて低く，PCN 除去材にはこれらの PCB 異性体に対して吸着特性があることが明らかとなった。Fig. 7 は，本法の回収率が従来法に比べて 10%以上低い PCB 異性体について示している。これらの異性体は non-*ortho* PCB と mono-*ortho* PCB であり，non-*ortho* PCB は約 90%，mono-*ortho* PCB は約 35%の回収率低下が確認された。これらの異性体は，PCNと同じ平板構造をとりやすい為，PCN除去材によって選択的に吸着される。しかしながら，絶縁油に含まれる KC-Mix 中のこれら異性体の存在率は低く，PCB 測定値に与える影響は少ないと思われる。また本法において，従来法の CS である#169, #189, #205 のうち，non-*ortho* 体の#169，mono-*ortho* 体の#189 は，PCN 除去材によって吸着される為，使用することは出来ないが，di-*ortho* 体の#205 は，従来法と同程度の回収率（Table. 3）を示すことから，使用することが可能である。尚，tetra-*ortho* 体である＃155, #188, #202, #201, #208 は，いずれもアルミナとの親和性が小さい為，回収率が低下しており，同様の結果が過去の報告においてもみられている [3]。

Table. 3 Recovery rates of PCBs by the conventional method and the PCN trap method

| | IUPAC No. | R.R (%) (coventional method) | SD | R.R(%) (PCN trap method) | SD | | IUPAC No. | R.R(%) (coventional method) | SD | R.R(%) (PCN trap method) | SD |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| DiCBs | #10,#4 | 32.8 | 5.7 | 31.2 | 2.8 | HxCBs | #155 | 20.1 | 10.6 | 17.3 | 1.9 |
| | #8 | 78.0 | 1.8 | 78.7 | 4.8 | | #151 | 98.3 | 2.6 | 100.0 | 2.0 |
| | #15 | 78.8 | 1.2 | 1.2 | 2.1 | | #149 | 95.3 | 0.2 | 94.5 | 3.3 |
| TrCBs | #19 | 95.9 | 2.3 | 95.2 | 2.9 | | #153 | 86.7 | 2.5 | 86.6 | 3.1 |
| | #18 | 100.0 | 2.1 | 106.3 | 3.2 | | #168 | 89.1 | 4.7 | 81.6 | 2.5 |
| | #28 | 82.0 | 2.2 | 94.7 | 2.0 | | #138 | 85.6 | 1.8 | 83.7 | 3.2 |
| | #33 | 89.2 | 1.3 | 89.6 | 3.2 | | #158 | 92.7 | 3.0 | 85.2 | 6.1 |
| | #22 | 85.7 | 0.7 | 91.1 | 1.3 | | #128 | 85.3 | 3.0 | 81.5 | 2.1 |
| | #37 | 78.9 | 0.8 | 5.8 | 2.9 | | #167 | 81.2 | 2.0 | 73.1 | 5.8 |
| TeCBs | #54 | 105.3 | 2.8 | 107.7 | 2.5 | | #156 | 85.6 | 1.1 | 74.2 | 5.5 |
| | #52 | 101.3 | 0.7 | 101.9 | 3.5 | | #157 | 65.6 | 1.8 | 46.6 | 5.1 |
| | #49 | 99.3 | 0.4 | 101.3 | 2.3 | | #169 | 74.0 | 1.6 | 1.3 | 1.5 |
| | #44 | 104.3 | 2.8 | 103.3 | 4.0 | HpCBs | #188 | 17.6 | 7.8 | 14.7 | 2.6 |
| | #74 | 84.5 | 0.4 | 86.3 | 4.4 | | #178 | 90.9 | 1.8 | 84.4 | 1.6 |
| | #70 | 84.3 | 1.2 | 85.0 | 3.8 | | #187 | 89.3 | 2.8 | 88.3 | 0.7 |
| | #81 | 81.7 | 1.2 | 9.6 | 1.6 | | #183 | 81.8 | 6.9 | 84.0 | 3.1 |
| | #77 | 85.2 | 0.1 | 3.7 | 6.4 | | #177 | 90.8 | 1.2 | 88.4 | 1.2 |
| PeCBs | #104 | 99.8 | 2.5 | 104.3 | 2.5 | | #171 | 83.1 | 2.0 | 78.6 | 1.7 |
| | #95 | 103.7 | 1.4 | 104.7 | 2.1 | | #180 | 80.9 | 1.1 | 72.8 | 3.4 |
| | #101 | 92.4 | 2.5 | 92.9 | 2.1 | | #191 | 84.1 | 0.6 | 79.0 | 2.1 |
| | #99 | 91.2 | 0.2 | 93.6 | 2.0 | | #170 | 78.7 | 2.8 | 74.3 | 4.8 |
| | #119 | 95.8 | 1.8 | 92.3 | 2.7 | | #189 | 85.9 | 0.6 | 71.9 | 5.2 |
| | #87 | 97.7 | 2.3 | 90.4 | 2.6 | OcCBs | #202 | 21.7 | 6.9 | 19.4 | 3.5 |
| | #110 | 96.4 | 1.2 | 90.1 | 3.0 | | #201 | 16.0 | 6.8 | 14.1 | 0.5 |
| | #123 | 88.6 | 1.6 | 76.5 | 5.6 | | #199 | 85.4 | 4.6 | 77.7 | 1.6 |
| | #118 | 87.9 | 1.6 | 75.6 | 4.2 | | #194 | 82.4 | 0.7 | 78.3 | 2.6 |
| | #114 | 84.3 | 1.4 | 74.5 | 3.8 | | #205 | 81.7 | 0.1 | 80.0 | 3.5 |
| | #105 | 85.1 | 1.8 | 66.6 | 4.5 | NoCBs | #208 | 6.3 | 3.0 | 6.9 | 1.3 |
| | #126 | 82.7 | 1.6 | 0.1 | 0.6 | | #206 | 70.5 | 4.6 | 76.6 | 2.0 |

(n=3)

R.R(%)=Recovery rate(%)

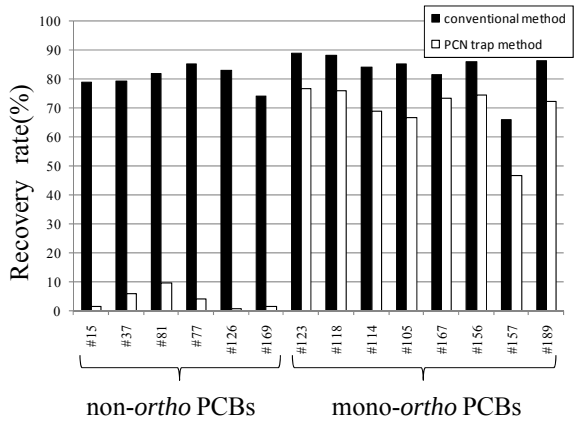


Fig. 7 Recovery rates of non-*ortho* and mono-*ortho* PCBs by the conventional method and the PCN trap method

### 3.3 PCN 除去法の定量性と再現性

3.2 項において求めた PCN 除去材による PCB 吸着特性が PCB の定量性に与える影響と本法の再現性について調べ, その結果を Table. 4 に示した。本法及び従来法における PCB 濃度は, それぞれ 0.46 mg/kg と 0.49 mg/kg , KC-Mix 標準値からの乖離率はそれぞれ 2.2% と 4.2% , また変動係数はそれぞれ 3.5% と 2.2% であり, いずれも良好な定量性と再現性を示した。尚, 従来法の PCB 濃度が KC-Mix 標準値を上回る結果となったのは, 定量計算時の回収補正による為である。

Fig. 8 は, それぞれ(a)KC-Mix 0.2 ng/μL, (b)従来法, (c)本法の GC/ECD 測定によって得られたクロマトグラムを示している。図中(c)の▼印で示した箇所の #118, #132, #105, #201, #157, #173 は(b)従来法に比べ減少が認められたが, この結果は, Table. 3 に示した mono-*ortho* PCB である #118, #105, #157 の回収低下と一致し, PCN 除去材によって吸着されたことによる。

Table. 4 Quantitative performance and reproducibility of the conventional method and the PCN trap method (n=3)

| | concentration (mg/kg) | SD | CV (%) | recovery (%) |
|---|---|---|---|---|
| Standard value | 0.47 | 0.00 | 0.7 | - |
| Conventional method | 0.49 | 0.01 | 2.2 | 93 |
| PCN trap method | 0.46 | 0.02 | 3.5 | - |

SD：standard deviation
CV：coefficient of variance

### 3.4 JIS 油及び DOP への適用

JIS 1 ~ 7 種の絶縁油及び DOP に対して PCN 標準液と KC-Mix 標準液を添加し, 本法の絶縁油中 PCB 分析への適用試験を実施した。Fig. 9 のクロマトグラムからは, PCN の影響は認められず, ベースラインや PCB 分離においても, 良好な性能が確保できているといえる。また, 従来法と本法の定量性と再現性を示す Table. 5 より, 従来法においては PCN の妨害ピークが検出され, KC-Mix 標準値からの乖離率が 30.4% ~ 64.1%と誤差が大きく, また変動係数においても 2.4% ~ 15.4%と再現性も低かった。一方本法はいずれの試料においても, KC-Mix 標準値からの乖離率が -8.3% ~ 3.9%, 変動係数が 0.1% ~ 4.5% であり, 良好な結果を示した。簡易定量マニュアルでは [1], 簡易定量法として厚生省告示第 192 号と同等の精度を有することとし [2], 真値からの乖離率が±20%以内, 再現性は 15%未満であることと明記されており, 本法はこれらを満たすものであるといえる。

### 3.5 絶縁油試料への適用試験

PCN を含む使用済み絶縁油に対して本法の適用試験を実施した。PCN 濃度及び PCB 濃度の異なる 3 試料について, GC/MS による測定値と従来法及び本法の測定結果を Table. 6 に示す。いずれの試料にお

いても，本法は GC/MS による PCB 標準濃度との誤差が小さいが，従来法は PCN の影響により過大評価となった。また GC/ECD 測定によって得られたクロマトグラム（Fig. 10）から，従来法（a）～（c）の保持時間 10 分から 15 分（Fig. 10，点線囲み部）に検出されたピークが，本法（A）～（C）においては低下しており，これは PCN が本法によって除去されたことを示している。

PCN 濃度が高い試料は（Fig. 10（c））, PCN 除去材を用いても，強度が大きい PCN のピークが残留し（Fig. 10（C））, PCB の定量が出来なかった為，試料量を半量の約 0.05g とした結果，PCB のピークが確認出来る強度まで PCN のピークを除去することが出来た。このような試料においては，従来法と本法のクロマトグラムを比較し減少がみられるピークを PCN とし，該当するピークを定量計算時の $CB_0$%及び $CB_2$%から除外することで，対応することが出来る。従来法において得られたクロマトグラムと KC-Mix のピークパターンを比較して PCN の妨害を予想するには，十分な経験を要する（Appendix. 2）。前述の従来法と本法により得られたクロマトグラムを比較することにより，PCN のピークを容易に判別することが可能である。以上より，本法は PCN を含む絶縁油において従来法よりも有効な方法であることが明らかとなった。また従来法の代わりに本法を実施する場合，#169 や#189 は CS として使用できない為，#205 を使用するか，もしくは本法が従来法と同等の高い再現性を有することから，従来法で求めた回収率を本法の回収率とすることも，一つの手段であると考えられる。

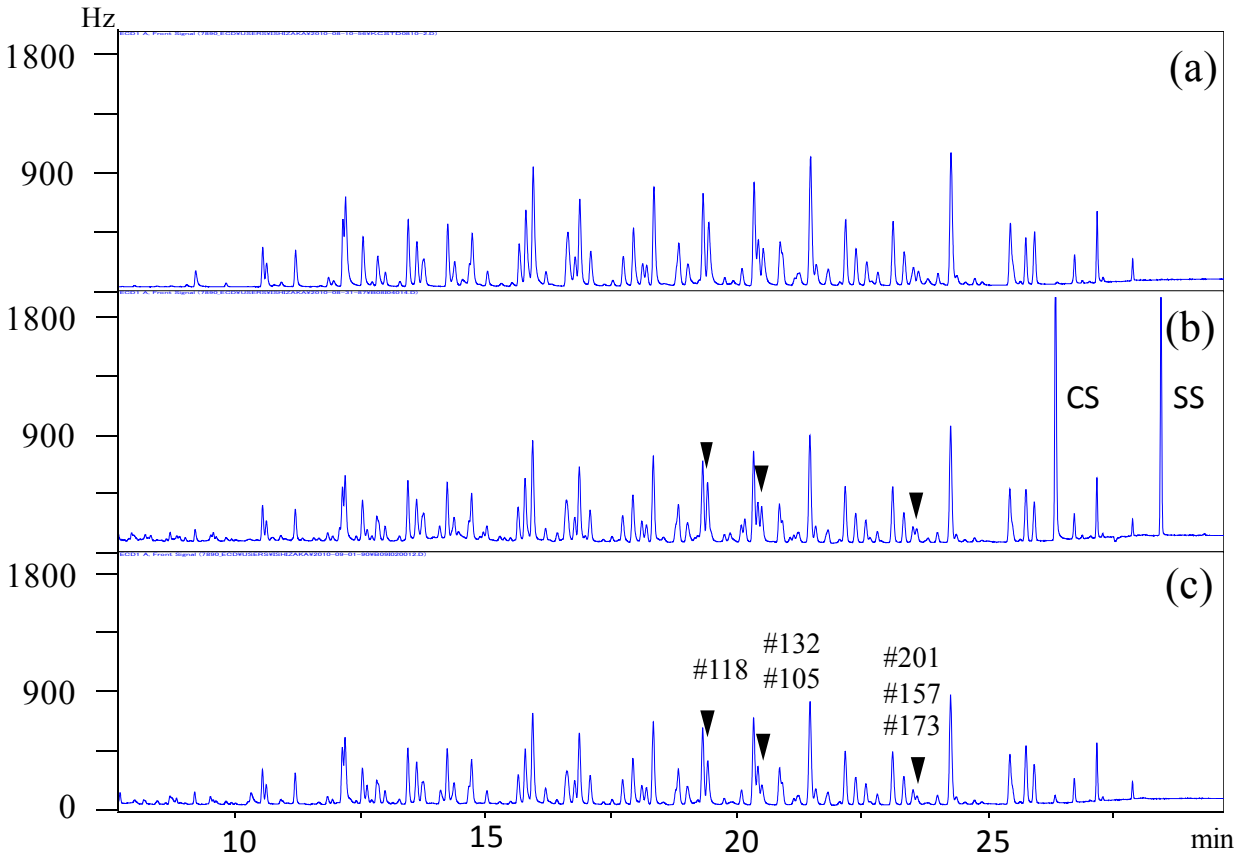


Fig. 8 GC/ECD chromatograms of PCB standard and samples (a) KC-Mix 50ng/250μL (b) After cleanup by the conventional method (c) After cleanup by the PCN trap method
CS：cleanup spike (#189) SS：syringe spike (#209)

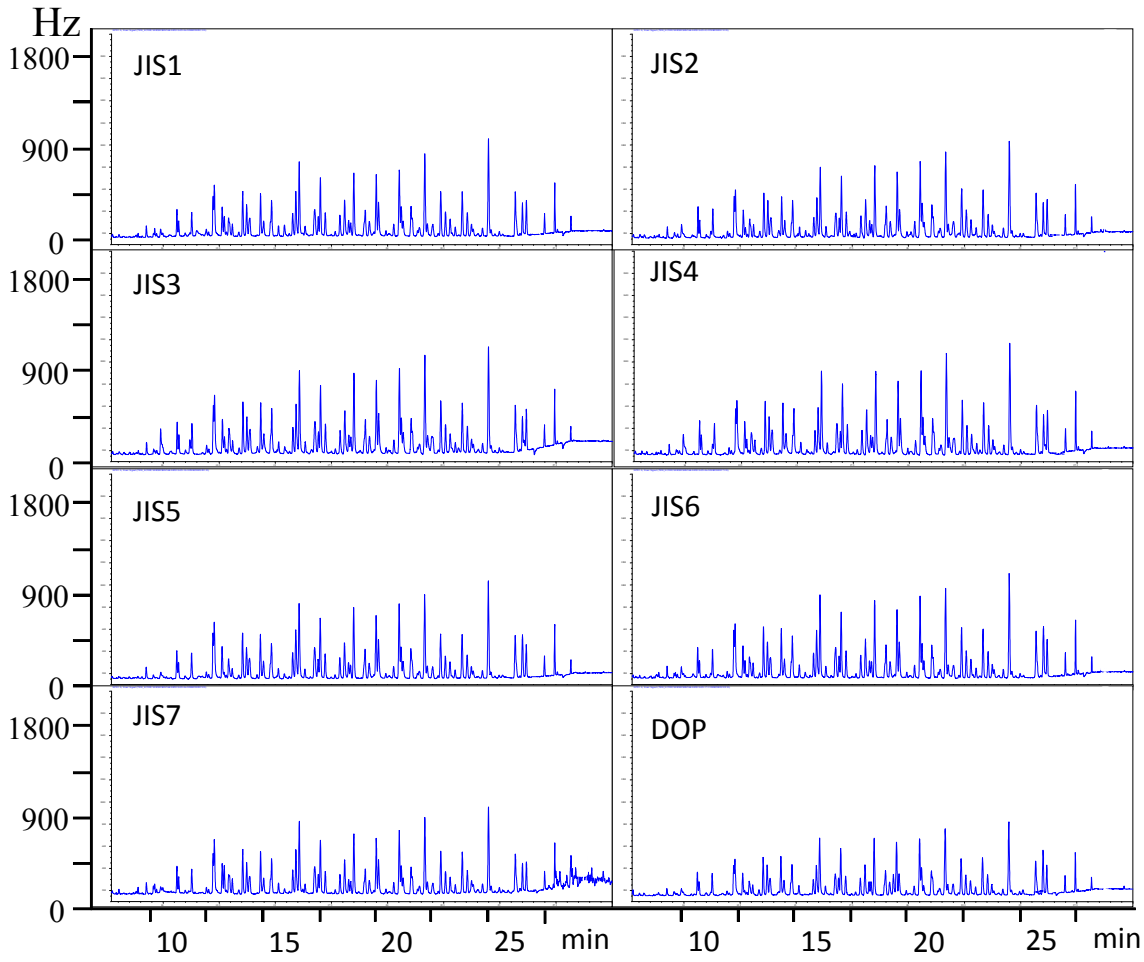


Fig. 9 GC/ECD chromatograms of JIS1~JIS7 oil and DOP after cleanup by the PCN trap method

Table. 5 Concentration of PCBs in JIS 1~JIS7 insulation oils and DOP (n=3)

| | | JIS1 | JIS2 | JIS3 | JIS4 | JIS5 | JIS6 | JIS7 | DOP |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Conventional method | mean | 0.62 | 0.68 | 0.77 | 0.64 | 0.62 | 0.64 | 0.61 | 0.62 |
| | SD | 0.06 | 0.10 | 0.09 | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.07 | 0.07 |
| | CV (%) | 9.9 | 15.4 | 12.3 | 2.4 | 5.0 | 7.7 | 10.9 | 12.0 |
| | error (%) | 31.8 | 44.7 | 64.1 | 36.0 | 31.9 | 37.0 | 30.4 | 31.4 |
| PCN trap method | mean | 0.46 | 0.46 | 0.48 | 0.49 | 0.46 | 0.43 | 0.46 | 0.44 |
| | SD | 0.00 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| | CV (%) | 0.1 | 3.8 | 4.0 | 4.5 | 4.2 | 4.0 | 3.2 | 3.8 |
| | error (%) | -1.3 | -2.0 | 2.5 | 3.9 | -2.6 | -8.3 | -2.7 | -7.4 |

SD : standard deviation

CV : coefficient of variance

Table. 6 Comparison of the quantitative value of PCBs in PCN containing insulation oils by the conventional method and PCN trap method

| | Standard value | Conventional method | PCN trap method |
|---|---|---|---|
| | GC/MS (mg/kg) | GC/ECD (mg/kg) | GC/ECD (mg/kg) |
| sampleA | 0.52 | 0.62 | 0.52 |
| sampleB | 0.78 | 2.60 | 0.76 |
| sampleC | 0.43 | 1.94 | 0.42 |

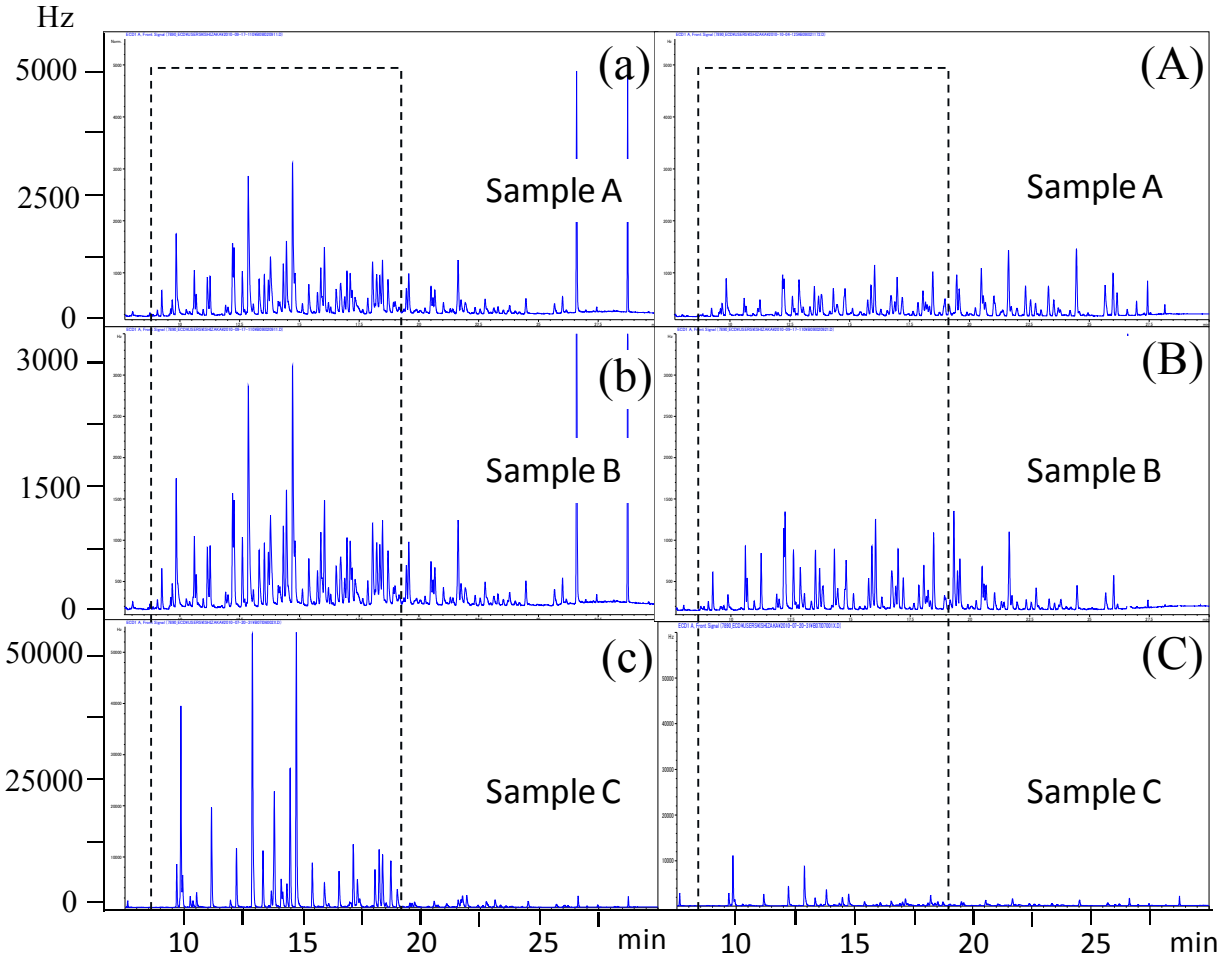


Fig 10 GC/ECD chromatograms of PCN containing insulating oil (a),(b),(c) After cleanup by a conventional method (A),(B), (C) After cleanup by a PCN trap method

## 要 約

ポリ塩化ナフタレン（PCN）を含む絶縁油のポリ塩化ビフェニル（PCB）分析では，ガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD）測定において PCN が高感度に検出され，PCB 測定値に正の誤差を生じることがある。本研究では，絶縁油中の PCN を除去する方法の開発を行った。本法を用いることにより，PCN を選択的に除去することが可能であるが，non-*ortho* PCB と mono-*ortho* PCB の一部も除去されることが分かった。しかし，絶縁油中に含有する KC-Mix 中にはこれらの異性体の存在割合は低く，濃度に与える影響は小さい。本法の定量性と再現性の評価試験では，本法が従来法と同等の性能を有することを示した。PCB 及び PCN を添加した JIS 1 ~ 7 種の絶縁油及び DOP への本法の適応試験では，KC-Mix 標準値からの乖離率が -8.3% ~ 3.9%，変動係数が 0.1% ~ 4.5%と，従来法よりも良好な定量性と再現性を示した。PCN を含む絶縁油への適用試験においても，本法は従来法に比べ誤差が小さく，PCN を含有する絶縁油に対して有効な手段であることが明らかとなった。


## 文 献


1) 環境省：絶縁油中の微量 PCB に関する簡易定量マニュアル（2010）
2) 厚生省:特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法（1992）
3) 高橋知史， 本田克久：加熱多層シリカゲルカラム・アルミナカラムを用いた電気絶縁油の PCB 迅速分析法，環境化学，**20**， 357-370（2010）
4) Noma, Y., Yamamoto T. and Sakai, S.: Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs, dibenzo-*p*-dioxins, and dibenzofurans in the halowax series. *Environmental Science and Technology*, **38,** 1675-1680（2004）
5) Falandysz, J.: Polychlorinated naphthalenes: an environmental update. *Environmental Pollution*, **101**, 77-90（1998）
6) 産業廃棄物処理事業振興財団:「廃棄物処理法新処理基準に基づく PCB 処理技術ガイドブック」，6（2005）
7) 竹下隆三， 吉田博:ポリ塩化ナフタリン（PCN）の環境汚染に関する研究（第 1 報） 水中 PCN のカラム濃縮法とそのガスクロマトグラフィーによる定量法，衛生化学，23，359-364（1977）
8) 川島文人， 片山美里， 本田克久:農薬ならびに DL-PCBs の活性炭に対する吸着特性に関する研究， 環境化学， **19**， 519-525（2009）
9) 藤田寛之， 濵田典明， 本田克久：ダイオキシン類分析における加熱多層シリカゲルカラムの精製法の検討， 環境化学， **15**, 117-128（2005）
10) 片山美里， 川島文人， 本田克久：炭素系吸着剤の PCBs 吸着特性，第 16 回環境化学討論会要旨集，460-461（2007）

# Appendix

## 1. GC/MS 測定における PCN の妨害について

ガスクロマトグラフ(GC)/低分解能質量分析器(LRMS)測定において，四塩化ナフタレンから八塩化ナフタレンは，$^{13}C_{12}$ で標識化された三塩化ビフェニルから七塩化ビフェニルと質量数が近い為，理論上分離することが出来ない。ただし妨害となる PCN のピークは，分子イオンピークではなく同位体ピークである為影響は少ない。さらに PCB 分析で使用する，平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第 2 で定められている主要 12 異性体で構成されるクリーンアップスパイク(CS)とシリンジスパイク(SS)として使用する異性体の内，実際に影響を受ける可能性が高いのは，三塩化ビフェニルの#28 と，五塩化ビフェニルの#127 である。Fig. I の Standard は CS と SS を混合したクロマトグラム，また sample は PCN を含む絶縁油のクロマトグラムを示しており,各ピークはそれぞれ約 4ng 相当である。$^{13}C_{12}$ で標識化された三塩化ビフェニルの m/z = 268 と 270 は(Fig. I (a)，(b))，同 m/z の四塩化ナフタレン，また $^{13}C_{12}$ で標識化された五塩化ビフェニルの m/z = 336 と 338 は(Fig. I (c)，(d))は，同 m/z の六塩化ナフタレンの妨害を受けており(Fig. I ▼印)，図中#28 や#127 は隣接する PCN ピークの強度が高い場合，影響を受ける可能性がある。

## 2. GC/ECD 測定における PCN 妨害について

PCB および PCN を含む絶縁油の分析を行った際に見られる PCN の妨害パターンについて説明する。PCN は低塩化ビフェニルから高塩化ビフェニルにかけて妨害する可能性があるが，実試料の分析おいて低塩化ビフェニルの妨害が頻繁に確認される。高濃度の PCN が混入している場合は(Fig. II (a))， KC-Mix 0.2ng/μL の PCB のピークパターン(Fig. II (c))と明らかに異なる為，容易に判断できる。Fig II (a)中に見られる強度が高い 3 つのピーク(図中▼印)は，PCN の特徴的なピークパターンである。低濃度の PCN が混入している場合は(Fig. II (b))，PCN の妨害の判断が困難である。

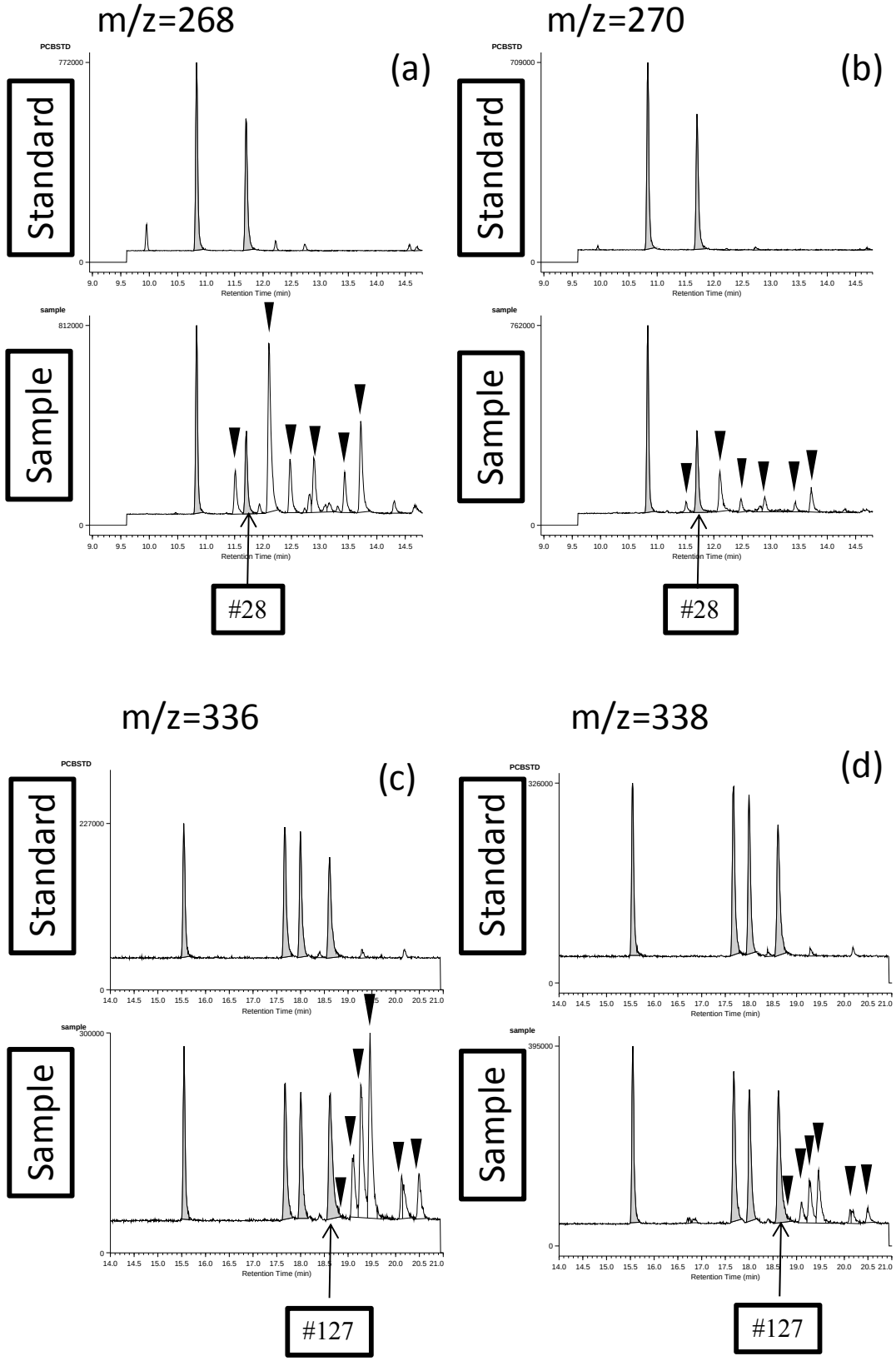


Fig. I Examples of interference peaks on PCBs by PCNs on GC/LRMS chromatograms
$^{13}C_{12}$-labeled tri-chlorinated biphenyls： （a） m/z = 268, （b） m/z = 270
$^{13}C_{12}$-labeled penta-chlorinated biphenyls： （c） m/z = 336, （d） m/z = 338

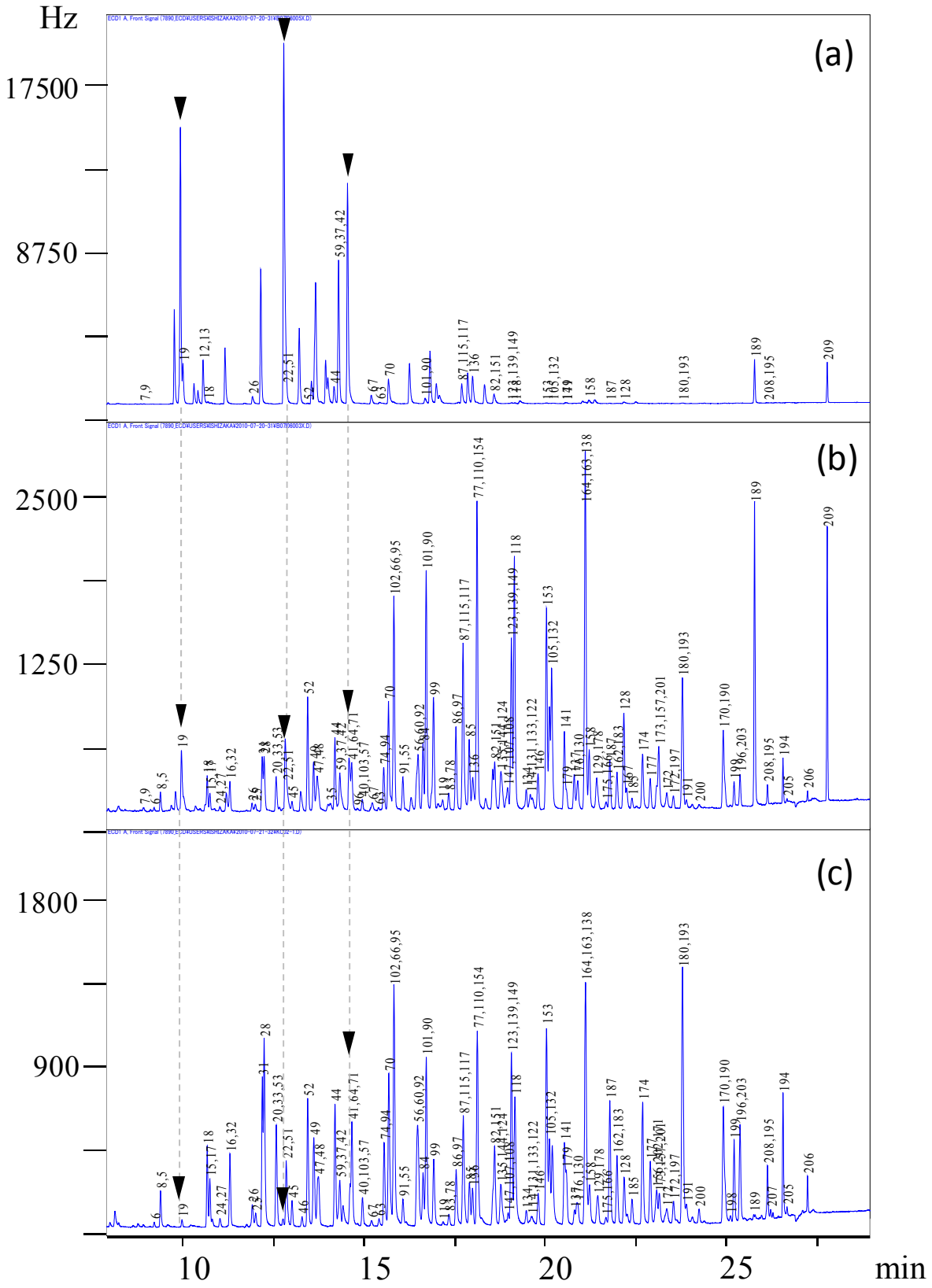


Fig. II Examples of interference peaks on low-chloride PCBs by PCNs on GC/ECD chromatograms (a) sample A (b) sample B (c) KC-Mix 0.2ng/μL

MIURA
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