

資料

## エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX) を用いた 絶縁油中のポリ塩化ビフェニル (PCBs) 簡易予測手法の確立

濱脇 亮次, 久保田 光, 藤井 敬洋, 大原 俊彦

### Establishment of a simple prediction method for polychlorinated biphenyls (PCBs) in insulating oil using an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

HAMAWAKI Ryoji, KUBOTA Akira, FUJII Takahiro and OHARA Toshihiko

(Received : November 2, 2021)

エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX) を用いて, 絶縁油に含まれるポリ塩化ビフェニル (PCBs) 濃度の簡易予測手法の確立を試みた。絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル (環境省) に基づいて得られたトランス油及びコンデンサ油に含まれるPCB濃度 (mg/kg) とEDX分析により得られた塩素含有量 (Cl%) の関係性について評価した。その結果, 絶縁油中のPCB濃度とEDX分析によるCl%は高い相関が得られた。以上のことから, EDXを用いることで絶縁油中のPCB濃度を容易に予測できることがわかった。

Key words : ポリ塩化ビフェニル (PCBs), 電気絶縁油, エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX), 簡易PCB定量手法, 絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル

### 緒 言

ポリ塩化ビフェニル (以下, PCB) はベンゼン環が2つ結合したビフェニルの水素原子が塩素原子に置換された化合物の総称であり, 化学的に非常に安定で, 不燃性であることから変圧器, コンデンサの絶縁油, 熱交換器の熱媒体に使用された。しかし, 昭和43年のカネミ油症事件をきっかけにその毒性が社会問題化し, 昭和47年以降製造が中止された。その後, PCBをはじめとする残留性有機汚染物質 (POPs) の世界的な汚染を背景にPOPsに関するストックホルム条約が発効され, 我が国においてもPCB廃棄物の早期適正処理を目的としたポリ塩化ビフェニル廃棄物の適切な処理の推進に関する特別措置法 (平成13年法律第65号, 以下PCB特措法) が制定された。また, 平成28年にはPCB特措法が改正され, PCB廃棄物の全廃に向けた取組が日本各地にて積極的に行われている [1, 2]。

PCB廃棄物は (1) 絶縁油としてPCBを使用した「高圧トランス・コンデンサ等」, (2) 蛍光灯安定器や感圧複写紙等の「安定器等・汚染物」, (3) 絶縁油としてPCBを使用していないがPCBに汚染された「微量PCB汚染物電気機器等」の3つに分類される。また, PCB廃棄物の種類等によって, 定義はそれぞれ異なるが, 絶縁油

等の廃油については, PCB濃度が0.5~5,000mg/kgの絶縁油を「低濃度PCB廃棄物 (以下, 低濃度PCB)」, PCB濃度が5,000mg/kg以上の絶縁油を「高濃度PCB廃棄物 (以下, 高濃度PCB)」と呼ばれる。

絶縁油に含まれるPCBの有無はトランス, コンデンサ等の銘板に記載されているメーカー, 型式, 製造年月日等から確認するが, PCBの有無が不明な場合は, 機器分析による分析を行う必要がある。通常, 絶縁油に含まれるPCBの分析は「絶縁油中の微量PCBに関する簡易測定法マニュアル (以下, 簡易測定マニュアル)」によって行われる [3]。記載されている方法はいずれもPCB廃棄物の基準値 (0.5mg/kg) を判定できる測定法である。

この方法は通常のPCB分析に比べると工程数の少ない分析手法ではあるが, 複数のクリーンアップ工程を経るため, 1検体あたり数時間~数日程度の時間を要する。さらに, 高濃度PCB試料の場合は一度で分析が終了することは少なく, 試料を適宜希釈し, 同様の作業を繰り返す必要がある。このことから, 事前に別の手段でPCB濃度を予測することができれば, 分析をよりスムーズに行うことが可能となる。これまで絶縁油に含まれるPCBについて, 様々な調査研究が実施されているが, それらの多くはPCBの異性体分布に関するものやクリーンアップ方法の迅速化に関するものが多く [4-6], 予測手法に関する報告例はない。

日本工業規格 (JIS) C 2320では、絶縁油の主成分は 1 種 (鉛油)、2 種 (分岐鎖/直鎖型のアルキルベンゼン) 3 種 (ポリブテン)、4 種 (アルキルナフタレン)、5 種 (アルキルジフェニルアルカン)、6 種 (シリコン油)、7 種 (アルキルベンゼン、鉛油) に分類され [7]、これらはいずれも化合物内に塩素原子を含まないものである。従って、容易に絶縁油中の塩素原子を検出できれば、PCB濃度の予測が可能となる。本報では、常温・常圧において、試料中の元素分析を行うことのできるエネルギー型蛍光 X 線分析装置 (EDX) を用いて絶縁油に含まれる PCB濃度の予測手法を確立したので、その内容について報告する。

## 方 法

### 1 試薬及び分析機器等

#### (1) 試薬及び材料

PCBを含む電気絶縁油は広島県内の事業場等から発生した試料を用いた。PCB標準溶液はKC-300, KC-400, KC-500及びKC-600が重量比 1 : 1 : 1 : 1 の割合で混合されたカネクロール混合液 (KC-mix, GLサイエンス社製: 1021-58080) を PCB濃度が 25, 100, 500ng/mLとなるようヘキサンで調製した PCB標準溶液を使用した。また、GC/ECD測定回収率確認のために添加するクリーンアップスパイク溶液は、2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル標準溶液 (島津ジーエルシー(株)製, IUPAC No.189 (PCB-189)) を 2,000ng/mLとなるようデカンで調製したものを使用し、シリンジスパイク溶液には 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-デカクロロビフェニル標準溶液 (島津ジーエルシー(株)製, IUPAC No.209 (PCB-209)) を 500ng/mLとなるようデカンで調製したものを使用した。硫酸 (精密分析用) 及び発煙硫酸はいずれも富士フイルム和光純薬社製を使用した。ヘキサン及びアセトンは関東化学社製 (PCB・残留農薬測定用) を使用した。ジクロロメタンは富士フイルム和光純薬社製 (PCB・残留農薬用) を使用した。1 wt.% SO<sub>3</sub>添加濃硫酸は、濃硫酸500mLに対し、発煙硫酸 (30%) を 20mL混合したものを使用した。5 vol%ジクロロメタン含有ヘキサンは 5 mLのジクロロメタンに対し、95 mLのヘキサンを加え、十分に混合したものを使用した。PCBカラム精製は 10%硝酸銀シリカゲル 0.5 g 及びシリカゲル 3.0 g が充填された HRF-column<sup>TM</sup>-PCB (島津ジーエルシー社製) を使用した。

#### (2) 分析方法

絶縁油の分析は簡易分析マニュアルに記載の高濃度硫酸処理/シリカゲルカラム分画/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) に従って分析

を行った [3]。分析フローを図 1 に示す。簡易分析マニュアルでは、絶縁油の種類を A (変圧器絶縁油) グループ (図 1 (a)), B (コンデンサ絶縁油) グループ (図 1 (b)), C (ポリブテン) グループ (図 1 (c)) に分類され、それぞれで分析法が異なる。それぞれの分析方法を以下に記載する。

#### (a) A グループ (変圧器絶縁油)

共栓付き試験管に絶縁油 120μL を秤量した後、クリーンアップスパイク溶液を 20μL 加え、必要に応じてヘキサンを用いて試料の希釈を行った。希釈した試料は、100μL を共栓付き試験管に加えた後に、1 wt.% SO<sub>3</sub>添加濃硫酸を 5 mL 添加し、約 10 分間振とう・静置した。その後、5 vol%ジクロロメタン (DCM) 含有ヘキサンを 2 mL 加え、激しく振とう抽出を行い、これを 3 回繰り返した。抽出液を窒素吹き付け濃縮により、2 mL 以下まで濃縮を行った後、ヘキサンにより 2 mL に定容し、抽出液を得た。

これを 0.5 mL 分取し、HRF-column<sup>TM</sup>-PCB に加え、ヘキサン 6 mL を加え、絶縁油画分を廃棄する。その後、ヘキサン 15 mL を加え、PCB画分を全量回収した。なお、HRF-column<sup>TM</sup>-PCB は使用前にヘキサン約 20 mL を用いてコンディショニングを行った。得られた PCB画分は 1 mL 以下まで窒素吹き付け濃縮し、シリンジスパイク溶液を 20μL 加えた後、ヘキサンにより 1 mL とした。

この溶出液を GC-ECD により分析した。GC-ECD の分析条件を表 1 に示した。

#### (b) B グループ (コンデンサ絶縁油)

(a) の高濃度硫酸処理及び溶媒抽出を 2 回繰り返した後、抽出液を窒素吹き付け濃縮により 1 mL 以下まで濃縮した後、ヘキサンにより 1 mL に定容し、抽出液を得た。これを (a) と同様に、カラム精製を行った。また、このグループにおいては、溶出液 1 mL を精製カラムに添加した後、ヘキサン 5.5 mL で試料容器を洗浄し、カラムに添加した。これにより得られた溶出液は絶縁油画分のため、全量廃棄した。その後、ヘキサン 15 mL により、カラム精製を行い、PCB画分を得た。なお、得られた PCB画分は 1 mL 以下まで窒素吹き付け濃縮した後シリンジスパイク溶液を 20μL 加え、ヘキサンにより 1 mL とした。この操作にて得た溶出液を GC-ECD により分析した。

なお、簡易測定マニュアルでは、硫酸シリカゲル (タンデム式) によるカラム精製が記載されているが、本研究で対象とした絶縁油は妨害が見られず、HRF-column<sup>TM</sup>-PCB で精製可能であった。

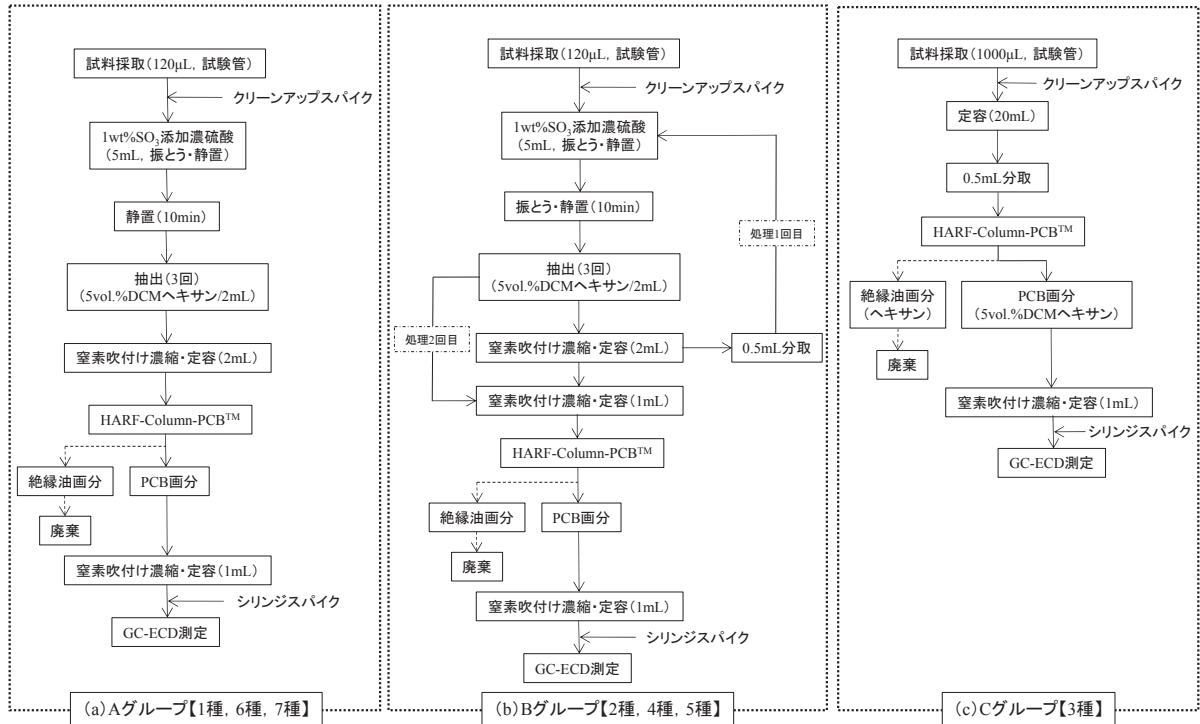


図1 簡易測定マニュアルに基づく絶縁油中PCB分析フロー

(c) Cグループ (ポリブテン)

25mL目盛り付き試験管に絶縁油1000µL, クリーンアップスパイク200µLを加え, 20mLに定容した. その後, 0.5mLを分取し, HARF-column™-PCBに加え, ヘキサン6mLを加え, 絶縁油画分を溶出させた後に, 5 vol% DCM含有ヘキサン15mLを加え, PCB画分を溶出させた. 得られたPCB画分は1 mL以下まで窒素吹き付け濃縮し, シリンジスパイク溶液を20µL加えた後, ヘキサンにより1 mLとした.

この操作にて得た溶出液をGC-ECDにより分析した.

3 分析機器

簡易測定マニュアルによるPCBの測定はGC/ECD (Agilent社製: 7890B GC/ECD) を使用した. GC/ECDのカラムは, DB-5 (Agilent社製: 30m×0.25mm i.d., df=0.25µm) を使用した. GC-ECDの分析条件を表1に示した. また, GC-ECDにより得られたクロマトグラムは西川計測株式会社製PCBAnalystにより解析した. PCBAnalystはPCB混合標準液及び分析試料にて検出されたPCBのピークを帰属し, それぞれのピークが占める割合CB<sub>0</sub>% (PCB混合標準液) 及びCB<sub>2</sub>% (分析サンプル) を求め, PCB濃度を自動的に算出する解析ソフトである.

蛍光X線分析装置はエネルギー分散型蛍光X線装置である島津製作所製EDX-7000を用いた. 分析条件を表2に示した. EDX-7000はシリコンドリフト検出器 (SDD) と光学系を最適化した分析装置であり, 従来のSi半導体

表1 GC-CEDの分析条件

GC/ECD	
装置型式	Agilent 7890A GC
GC分析条件	
分析カラム	DB-5 30m×0.25mm I.D. df=0.25µm
カラム温度 (昇温条件)	70°C (1 min) ~30°C /min~160°C ~4°C /min~250°C ~20°C /min~300°C (7 min)
キャリアガス	He (メイクアップガス: 窒素)
圧力	123 kPa
流量	1.5mL/min (一定)
注入口温度	250°C
注入量	2 µL
注入モード	スプリットレス
ECD分析条件	
温度	320°C
メイクアップガス	N <sub>2</sub>
圧力	49kPa
流量	30mL/min

を使用したEDXよりも高感度かつ迅速に分析を行うことが可能である. 蛍光X線分析による定量方法は検量線法とファンダメンタルパラメータ法 (FP法) があるが, 分析の簡便性を重視し, 標準試料を必要としないFP法を採用した. EDX-7000による分析は装置専用のポリエチレン容器とポリプロピレン製フィルムを用いて分析を

表2 EDX-7000の分析条件

EDX	
装置名	EDX-7000
元素	Na-U
分析法	ファンダメンタルパラメータ法 (FP法)
検出器	シリコンドリフト検出器 (SDD)
X線管球	Rhターゲット
電圧	50kV (Al-U) / 15kV (Na-Sc)
電流	Auto
コリメーター	5 mm
雰囲気	大気
温度	R.T.
積算時間	自動 (Auto)

行った。

## 結果及び考察

### 1 簡易測定マニュアルによる絶縁油中PCB濃度の測定

PCBを含む電気絶縁油は、主成分によって大きく7種類に分類される。簡易測定マニュアルに基づく分析は種別毎でそれぞれ分析方法が異なり、分析を行う際には予め種別を判別しておく必要がある。簡易測定マニュアルでは、硫酸処理時における絶縁油の色合いや溶媒抽出時の溶媒層の外観から種別を判定する手法が示されている [3]。前述したように絶縁油の種類によって、前処理の手法が異なるため、まず硫酸処理及び溶媒抽出時に、この手法を検討した。しかし、3種（ポリブテン）を除く全てのサンプルが硫酸処理時に即座に赤紫～茶色に変色したため、外観から絶縁油の種を判別することは困難であった。

以上のことから、油の外観や溶媒抽出時における油の種別の判断は困難と考え、変圧器及びその他油種はAグループ、コンデンサはBグループ、ポリブテンはCグループに属するものと想定して分析を行った。簡易測定マニュアルに基づくPCB測定結果を表3に示した。

PCB濃度が25mg/kgを超えた試料は試料のピーク存在比 (CB<sub>2</sub>%) の値がPCB標準液のピーク存在比 (CB<sub>0</sub>%) を超過したため、希釈して分析を行った。簡易測定マニュアルに基づく分析の結果、絶縁油中に含まれるPCB濃度は0.60mg/kg～47,000mg/kgであった。いずれの試料も回収率は簡易測定マニュアルに定められた範囲内 (70～120%) であった。

### 2 絶縁油の比重とPCB濃度の関連性

PCBの比重は水より重く、1.2以上である [8]。これに対し、一般的な電気絶縁油の比重は0.91以下であることがJIS C2320 [6] に示されている。このことから、PCB濃度の高い絶縁油ほど比重は大きくなると考えられ

る。そこで、比重計を用いて各サンプルの比重を測定し、PCB濃度と比較した。その結果を図2に示したが、PCB濃度と絶縁油の比重に関係性は見られなかった。これは、絶縁油中のPCB濃度が低いことや水分等の夾雑物等が影響したと推測される。

### 3 EDXを用いた絶縁油の元素分析

蛍光X線分析装置は、波長分散型とエネルギー分散型に大別される。波長分散型 (WDX) は蛍光X線を分光素子により分光し、目的とする蛍光X線を検出器により選択的に計数できるため、分解能と精度に優れている。一方、エネルギー分散型は蛍光X線を直接検出器で検出し、電氣的にエネルギーに対応してスペクトルを分離し計数する。エネルギー分散型は全元素を検出器に取り込むため迅速であり、様々な現場でスクリーニング分析に活用されている [9]。本報は、絶縁油に含まれるPCBのスクリーニングが目的であるため、エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (EDX) を使用した。

EDX-7000の塩素原子 (Cl) の検出下限値は10mg/L (0.001%) であり、KC-mixの塩素含有量 (Cl%) は約50%である [10-13]。このことから、理論的にはPCB濃度が20mg/kg程度までの試料を検出することが可能と考えられる。そこで、20mg/L～1000mg/LのKC-mix及び表3の絶縁油についてEDX分析を行った。FP法によるEDXの測定結果を表4に示した。EDXによる分析の結果、KC-mix 40mg/LのサンプルからClの検出を確認した。絶縁油サンプルも同じくPCB濃度が40mg/kg以上試料からClが検出された。

また、いずれのサンプルもEDX分析における変動係数 (CV%, n = 5) は10%以内であった。前述したが、25mg/kgを超えるサンプルは希釈して分析を行う必要がある。従って、EDX分析によってClが検出された試料は事前に希釈を行うことが望ましいと考えられる。

また、本報で検討したサンプルは全てEDX-7000の検出下限値である10mg/Lの検出は困難であった。これは、簡便な手法の確立を目的として、大気雰囲気下にて、分析を行ったためと考えられ、Clの検出精度を向上させるのであれば、He雰囲気下等で分析を行う方が望ましいと考えられる。また、電気絶縁油は石油を原料としているものが多いため、多くのサンプルからSやZn, Cu等が検出された。

### 4 EDXによる絶縁油中に含まれるPCBの簡易予測手法の検討

PCB濃度 (mg/kg) とEDX分析により得られたCl%の関連性を図3に示した。濃度範囲はPCB特措法に定められた範囲とは異なるが、PCBを0～500mg/kgを低濃度、500～10,000mg/kgを中濃度、10,000mg/kg以上の



表3 簡易測定マニュアルによる絶縁油中のPCB濃度 (mg/kg)

Sample No.	用途	分析法	外観	比重	希釈率	回収率 (%)	ΣCB <sub>0</sub> %	ΣCB <sub>2</sub> %	PCB濃度 (mg/kg)
1	コンデンサ	B	淡黄色	0.84	2000	96	91.05	11.76	1.1×10 <sup>3</sup>
2	コンデンサ	C	透明	-	60	88	97.82	31.69	1.3×10 <sup>2</sup>
3	変圧器又はその他油種	A	黄色	0.83	500	101	87.57	12.44	2.8×10 <sup>2</sup>
4	変圧器又はその他油種	A	黄色	0.84	10000	97	74.55	4.3	2.4×10 <sup>3</sup>
5	変圧器又はその他油種	A	茶褐色	0.85	200	101	95.57	22.46	1.8×10 <sup>2</sup>
6	変圧器又はその他油種	A	黄色	0.82	1	89	84.51	11.25	0.61
7	変圧器又はその他油種	A	淡黄色	0.82	1	84	98.97	58.56	14
8	変圧器又はその他油種	A	黄色	0.80	50	94	92.22	13.23	32
9	変圧器又はその他油種	A	茶色	0.85	1	84	87.03	48.37	2.6
10	変圧器又はその他油種	A	茶褐色	0.87	100	102	93.22	15.69	64
11	変圧器又はその他油種	A	茶色	0.86	500	105	92.72	15.14	3.0×10 <sup>2</sup>
12	コンデンサ	B	黄色	0.83	200	89	91.66	39.75	2.0×10 <sup>3</sup>
13	変圧器又はその他油種	A	黄色	0.83	50	91	85.63	17.74	46
14	コンデンサ	B	淡黄色	0.84	10000	99	95.43	55.58	4.7×10 <sup>4</sup>
15	変圧器又はその他油種	A	褐色	0.82	1	81	80.1	19.87	1.2
16	コンデンサ	B	淡黄色	0.80	1000	77	90.64	19.99	6.1×10 <sup>3</sup>
17	変圧器又はその他油種	A	茶色	0.90	1	85	81.85	12.9	0.69
18	変圧器又はその他油種	A	黄茶色	0.84	1	84	94.63	32.78	1.6
19	変圧器又はその他油種	A	黄色	0.82	1	84	94.23	59.18	3.0
20	コンデンサ	B	淡黄色	0.82	2000	92	92.95	31.62	3.0×10 <sup>3</sup>
21	コンデンサ	B	黄色	0.83	2000	83	81.91	25.21	1.5×10 <sup>4</sup>
22	コンデンサ	B	黄色	0.80	2000	96	95.71	50.88	2.5×10 <sup>4</sup>
23	コンデンサ	B	淡黄色	0.81	1000	91	85.86	34.1	1.7×10 <sup>3</sup>
24	コンデンサ	B	淡黄色	0.80	1000	85	96.41	25.42	6.2×10 <sup>3</sup>
25	コンデンサ	B	淡黄色	0.82	1000	87	94.44	27.84	6.8×10 <sup>3</sup>
26	コンデンサ	B	淡黄色	0.81	1000	89	96.63	26.31	6.1×10 <sup>3</sup>
27	コンデンサ	B	淡黄色	0.81	1000	90	97.447	34.9	8.0×10 <sup>3</sup>
28	コンデンサ	B	淡黄色	0.80	200	100	92.33	61.22	5.5×10 <sup>2</sup>
29	変圧器又はその他油種	A	褐色	0.83	200	100	90.09	21.53	1.8×10 <sup>2</sup>
30	コンデンサ	B	淡黄色	0.80	1000	99	95.73	78.23	1.7×10 <sup>4</sup>
31	コンデンサ	B	淡黄色	0.81	10000	96	87.40	17.84	8.8×10 <sup>3</sup>
32	コンデンサ	B	淡黄色	0.82	10000	92	84.77	15.68	8.0×10 <sup>3</sup>
33	コンデンサ	B	淡黄色	0.84	10000	96	92.66	23.02	1.0×10 <sup>4</sup>
34	コンデンサ	B	黄色	0.97	10000	96	83.07	55.23	2.8×10 <sup>4</sup>

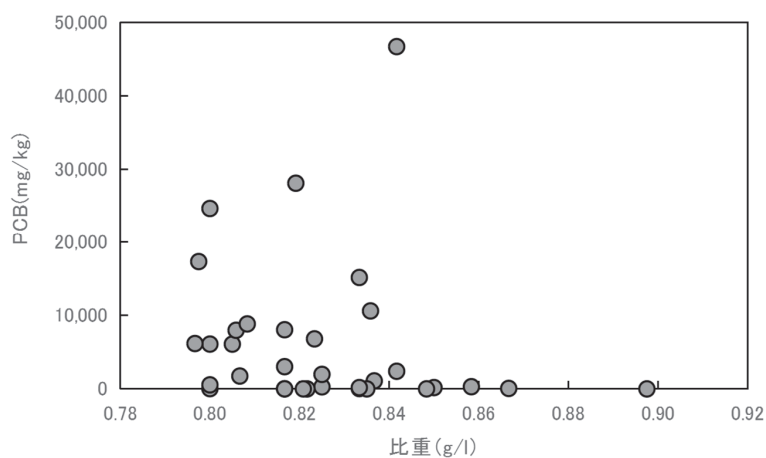


図2 絶縁油の比重 (g/L) とPCB濃度 (mg/kg) の関係

表4 EDX-7000による絶縁油中の成分分析

Sample	EDX測定結果 (FP-EDX) / 平均値 (n = 3)							
	Cl	S	Fe	Zn	Pb	Ag	Cu	Br
KC-mix/20ppm	N.D.*						0.002	
30ppm	N.D.						0.003	
40ppm	0.002						0.002	
75ppm	0.003						0.002	
100ppm	0.005						0.002	
1	0.075	0.42						
2	0.007		0.004				0.002	
3	0.013	1.83				0.002	0.002	
4	0.090	0.848					0.002	
5	0.011	0.285	0.001					
6	N.D.	0.286						
7	N.D.	0.601	0.024	0.003	0.003		0.002	
8	N.D.	0.585						
9	N.D.	0.588						
10	0.003	0.567					0.002	
11	0.012	0.359	0.003				0.002	
12	0.165	0.165					0.002	
13	0.003	0.202					0.002	
14	3.408	0.202					0.003	0.001
15	N.D.	1.63					0.003	
16	0.408	0.154					0.002	
17	N.D.	0.717	0.015	0.006			0.003	
18	N.D.	0.613	0.001	0.003			0.003	
19	N.D.	1.06						
20	0.182	0.317					0.002	
21	1.075	0.229					0.003	
22	1.763	0.157						
23	0.084	0.383					0.002	
24	0.431	0.269						
25	0.429	0.271						
26	0.438	0.268						
27	0.626	0.205						
28	0.034	0.476						
29	0.004	0.587					0.002	
30	0.961	0.187					0.002	
31	0.588	0.256					0.003	
32	0.564	0.271					0.002	
33	0.804	0.283					0.002	
34	2.056	0.256					0.003	

\* N.D.: 検出下限値未満

濃度を高濃度とし、Cl%との関係性を評価した。

その結果、全ての濃度において、PCB濃度とCl%に高い正の相関 ( $r = 0.94$  ( $p < 0.01$ , 低濃度),  $r = 0.98$  ( $p < 0.01$ , 中濃度),  $r = 0.99$  ( $p < 0.01$ , 高濃度)) がみられた。また、PCB濃度の上昇に伴い、Cl%との相関も高くなった。絶縁油には、妨害物質としてポリ塩化ナフタレン (PCN) がまれに含まれることも知られる [3, 14]。これらの化合物はPCBと $\log K_{ow}$ 等の物理化学的特性が類似しており、ECDでは同感度で応答するため、簡易測定マニュアルでは分析が困難である [3, 15]。しかし、本報で対象とした絶縁油からPCNに由来するピークは検出されなかった [14]。以上のことから、

EDX分析により検出されたClはPCB由来と考えられる。

続いて、低濃度から高濃度の各濃度において、得られた相関式からPCB濃度を予測した。その結果を表5に示したが、予測値と実測値の誤差は低濃度が3.4~67%、中濃度が1.0~39%、高濃度が0.3~20%であった。

低濃度は誤差範囲がやや大きい傾向にあるため、より正確な予測値を算出するには、前述したHe存在下での分析等が必要と考えられる。一方で、中・高濃度域は誤差がいずれも20%以下であったため、PCBの濃度を予測することに限定すれば、十分な判断材料になりうると考えられる。このことから、EDXによって絶縁油中に含まれるClを検出する手法はPCB濃度を予測す

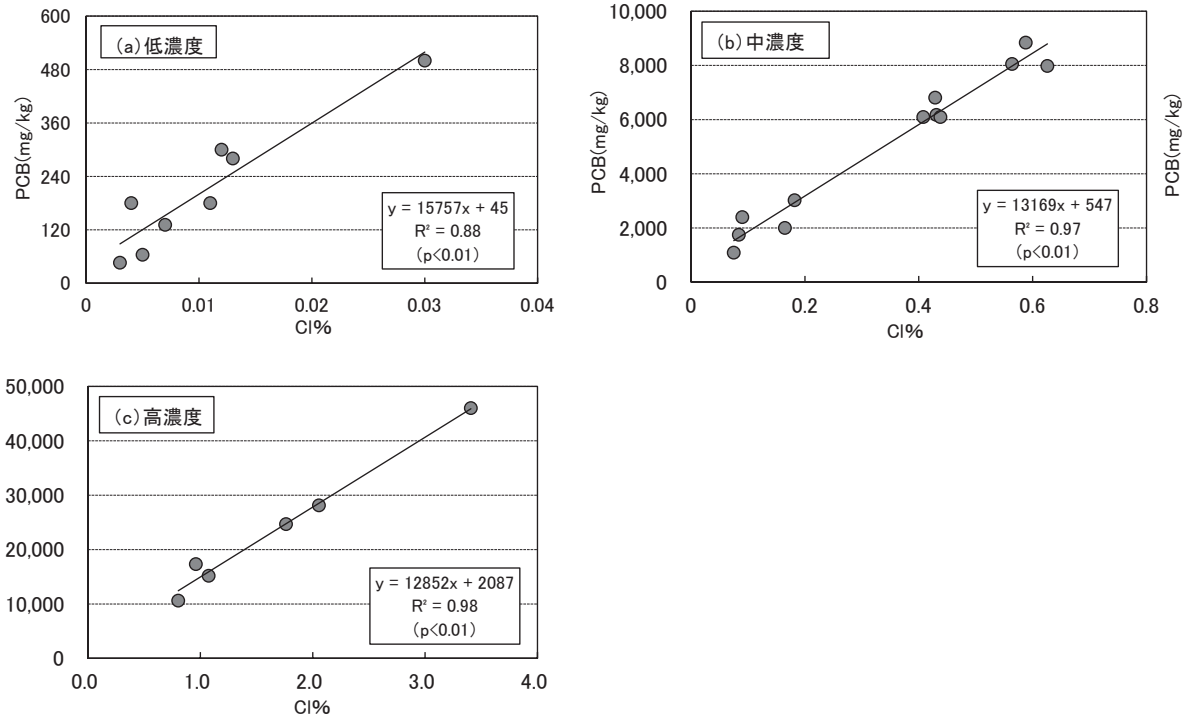


図3 絶縁油中のPCB濃度 (mg/kg) と塩素含有率 (Cl%) の関係

(a) 低濃度 (PCB: 0~500mg/kg), (b) 中濃度 (PCB: 500~10,000mg/kg), (c) 高濃度 (PCB: 10,000~50,000mg/kg)

表5 簡易分析マニュアルに基づくPCB濃度と相関式に基づくPCB予測濃度の関係

	Sample No.	FP-EDX Cl (%)	実測値	予測値	実測値との差 (%)
			PCB濃度 (mg/kg)	PCB濃度 (mg/kg)	
低濃度	2	0.007	$1.3 \times 10^2$	$1.6 \times 10^2$	15.5%
	3	0.013	$2.8 \times 10^2$	$2.5 \times 10^2$	12.0%
	5	0.011	$1.8 \times 10^2$	$2.2 \times 10^2$	18.0%
	10	0.005	64	$1.2 \times 10^2$	48.0%
	11	0.012	$3.0 \times 10^2$	$2.3 \times 10^2$	28.2%
	13	0.003	46	92	50.0%
	28	0.03	$5.0 \times 10^2$	$5.2 \times 10^2$	3.4%
	30	0.004	$1.8 \times 10^2$	$1.1 \times 10^2$	66.6%
中濃度	1	0.075	$1.1 \times 10^3$	$1.5 \times 10^3$	29.0%
	4	0.09	$2.4 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	39.0%
	12	0.165	$2.0 \times 10^3$	$2.7 \times 10^3$	26.5%
	16	0.408	$6.1 \times 10^3$	$5.9 \times 10^3$	3.0%
	20	0.182	$3.0 \times 10^3$	$2.9 \times 10^3$	2.7%
	23	0.084	$1.7 \times 10^3$	$1.6 \times 10^3$	5.7%
	24	0.431	$6.2 \times 10^3$	$6.2 \times 10^3$	1.0%
	25	0.429	$6.8 \times 10^3$	$6.2 \times 10^3$	10.0%
	26	0.438	$6.1 \times 10^3$	$6.3 \times 10^3$	3.5%
	27	0.626	$8.0 \times 10^3$	$8.8 \times 10^3$	9.0%
	31	0.588	$8.8 \times 10^3$	$8.3 \times 10^3$	7.0%
	32	0.564	$8.0 \times 10^3$	$8.0 \times 10^3$	1.0%
高濃度	21	1.075	$1.5 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$	4.7%
	22	1.763	$2.5 \times 10^4$	$2.5 \times 10^4$	0.3%
	33	0.804	$1.0 \times 10^4$	$1.2 \times 10^4$	14.6%
	34	2.056	$2.8 \times 10^4$	$2.9 \times 10^4$	1.0%
	30	0.961	$1.7 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$	20.0%
	14	3.408	$4.7 \times 10^4$	$4.6 \times 10^4$	0.3%

るツールとして有効と考えられる。近年、可搬型蛍光X線分析装置も開発されており、EDX-7000と同等の感度を有する装置であれば、この相関式を活用し、現場でPCB濃度を予測することも可能と考えられる。ただし、EDX-7000の感度では、PCB判定基準である0.5mg/kgを検出できないため、絶縁油中に含まれるPCBの有無を確実に判断するには、簡易測定マニュアルに基づく定量分析が必要不可欠である。

## ま と め

本報では、広島県内にて発生したPCB含有絶縁油を用いて簡易PCB濃度の予測手法の確立について検討を行った。その結果、Cl%から絶縁油中のPCB濃度を予測することが可能であった。特に、高濃度PCB廃棄物の疑いがある試料については、希釈倍率を予め予測できるため、分析時間の大幅な短縮が可能となる。

今日も日本国内でのPCB廃棄物の全廃に向けた取組が日本各地にて行われており、今後も一層行政による監視が強化されていくものと推測される。我々は、引き続き本報で確立したこの手法をPCB規制に役立てていきたい。

## 謝 辞

日新精器株式会社池田様におかれましては、島津製作所製蛍光X線分析装置EDX-7000の使用方法等に多大なる御協力をいただいた。ここに謝意を表す。

## 文 献

- [1] 福井和樹：PCB特措法の改正および今後の展望について，廃棄物資源循環学会誌，28 (2)，112-119，2017.
- [2] 宮金 満：高濃度PCB廃棄物処理の経緯と期限内

処理完了に向けて，廃棄物資源循環学会誌，28 (2)，127-132，2017.

- [3] 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物対策課：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23年5月.
- [4] 高橋知史，本田克之：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中のPCB迅速分析法，環境化学，20 (4)，357-370，2010.
- [5] 松村千里，鶴川正寛，藤原英隆，中野 武：蛍光灯安定器中PCBの異性体分布，環境化学，36 (6)，34-42，2007.
- [6] 藤原英隆，鶴川正寛，松村千里，森口祐三，中野 武：PCB含有シーリング材迅速判定法の検討，環境化学，13 (1)，69-76，2003.
- [7] JIS C 2320，電気絶縁油（2010），（一財）日本規格協会.
- [8] 環境省環境再生・資源循環局廃棄物規制課：低濃度PCB廃棄物収集・運搬ガイドライン，令和元年12月.
- [9] 茂木 敏，山崎幸一：蛍光X線分析を用いた小型電気機器等の簡易定量分析，東京都環境科学研究所年報，100-102，2010.
- [10] 安全データシート，カネクロール300，ジーエルサイエンス株式会社，1996.
- [11] 安全データシート，カネクロール400，ジーエルサイエンス株式会社，1996.
- [12] 安全データシート，カネクロール500，ジーエルサイエンス株式会社，1996.
- [13] 安全データシート，カネクロール600，ジーエルサイエンス株式会社，1996.
- [14] 石橋閣啓，上田祐子，本田克久：電気絶縁油中PCB分析におけるPCNの除去方法，環境化学，21 (2)，141-152，2011.
- [15] 高岡昌輝，藤森 崇：POPs廃棄物の適正処理，廃棄物資源循環学会誌，29 (6)，461-469，2018.