

管理濃度の見直しが予定されている物質の測定の可能性

物質名	最も小さい値が 管理濃度となっ た場合	現行の作業環境測定基準による測定方法		管理濃度変更後の 測定の可能性	備考
		試料採取方法	分析方法		
アクリルアミド	0.03mg/m ³	ろ過捕集法 (グラスファイバーろ紙)	ガスクロマトグラフ分析法	× (20L/min × 10min)	OSHA 21 (ろ過捕集+固体捕集)-GC-FTD法: 1L/min 120分捕集で定量下限は0.004mg/m ³
		ろ過捕集法 (グラスファイバーろ紙 および活性炭フェルト)	ガスクロマトグラフ分析法	× (30L/min × 10min)	OSHA PV2004 (ろ過捕集+固体捕集)-HPLC-UV法: 1L/min 120分捕集で定量下限は0.00125mg/m ³
塩素化ビフェニル (PCB)	0.01mg/m ³	液体捕集法	ガスクロマトグラフ分析法	× (2L/min × 10min)	固体捕集(PUF)-GC-ECD法あるいはGC-MS法: 1~5L/min 10~60分捕集
		固体捕集法 (グラスファイバーろ紙 とフロリジル管)	ガスクロマトグラフ分析法	× (10L/min × 10min)	
臭化メチル	1ppm	直接捕集法	ガスクロマトグラフ分析法	× (1mL注入)	OSHA PV2004 固体捕集-GC-FID法 30分程度の捕集で0.1ppm測定可能
		液体捕集法	吸光光度分析法	要検討	
フッ化水素	0.5ppm	液体捕集法	吸光光度分析法	要検討 (1L/min × 10min)	

検知管による測定

物質名	現行の管理濃度	最も小さい値が管理濃度となった場合	現行の作業環境測定基準で使用が認められている検知管の測定範囲 (ppm)			最も小さい値が管理濃度となった場合の測定の可能性	市販されている検知管の測定範囲 (ppm)			今後の可能性
							ガステック	136LA	1~36	
臭化メチル	5ppm	1ppm					北川式	157SB	0.4~80	△
								157SC	0.5~10	
フッ化水素	2ppm	0.5ppm	ガステック	17L	0.09~72	×				○
			北川式	156S	0.17~30	×				×

管理濃度の見直しが予定されている物質について

	現行管理濃度	産衛学会：許容濃度	ACGIH
アクリルアミド	0.3mg/m ³	0.1mg/m ³	0.03mg/m ³
塩素化ビフェニル(PCB)	0.1mg/m ³	0.01mg/m ³	1.0mg/m ³ ：Cl42%として 0.5mg/m ³ ：Cl54%として
臭化メチル	5ppm	1ppm	1ppm
フッ化水素	2ppm	C3ppm	0.5ppm
粉じん	3.0/(0.59Q+1)mg/m ³	吸入性結晶質シリカ 0.03mg/m ³	結晶性シリカとして 0.025mg/m ³

ポリウレタンフォーム捕集法による ポリ塩化ビフェニル測定への適用

宮北大嗣¹⁾, 名古屋俊士²⁾, 新井 智³⁾

Determination of PCBs in Working Environment Air Using Polyurethane Foam Sampling

Hiroshi Miyakita, Toshio Nagoya, Satoshi Arai

¹⁾ Faculty of Science and Engineering, Waseda University

²⁾ Faculty of Science and Engineering, Waseda University

³⁾ Environmental Safety Center, Waseda University

Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs) were commonly used for industrial applications in the 20th century due to their superior physicochemical properties and electric characteristics. However, highly adverse health effects of PCBs were revealed, and they were finally kept in safe custody as well as banned in production, use and import. Since 2001 all Japanese PCB holders have been obliged to dispose of PCB wastes by 2016 to prevent further expansion of their environmental pollution. In order to ensure the safety of the workers who are exposed to the surrounding air potentially containing PCBs, a proper method is demanded to collect PCBs and determine their quantity in the working environment air.

The purposes of this study is to review the official method of collecting PCBs in volatile solvent and propose the polyurethane foam (PUF) collecting method determined by a capillary gas chromatography (GC) coupled with an electron capture detector (ECD) or a mass spectrometer (MS).

Although both methods turned out to have enough sampling efficiency, PUF sampling is easier and more practical to apply working environment measurement.

Key Words : Polychlorinated Biphenyls, Polyurethane Foam, Gas Chromatograph, Electron Capture Detector, Mass Spectrometer, Working Environment, Sampling Method

ポリ塩化ビフェニル（以下「PCB」）は、優れた物理化学的、電気的物性を持ち、20世紀にさまざまな工業製品に使用された。しかしながら PCB の持つ有害性が明らかにされ、生産、使用、輸出が禁止されるとともに、厳重に保管されることとなった。環境汚染のさらなる進行を防ぐため、2001年以降すべての PCB および PCB 廃棄物の保有者には、2016年までの処理が義務付けられている。PCB を含んだ可能性のある空気に、ばく露す

¹⁾ 早稲田大学大学院理工学研究科

²⁾ 早稲田大学理工学術院

³⁾ 早稲田大学環境保全センター

原稿受付 平成 19 年 4 月 18 日

る作業者の安全を確保するため、作業環境空気中の PCB 成分を捕集し、定量する適切な方法が望まれている。

本研究は、有機溶媒中へ PCB を捕集する従来のガイドブックに記載されていた液体捕集法を見直しすると共に、新たにポリウレタンフォーム (PUF) 管を用いた捕集法の検討を目的としている。定量分析には、電子捕獲型検出器 (ECD) または質量分析器 (MS) を備えたガスクロマトグラフを用いた。

結果として、両捕集法共に高い回収率は得られたが、より簡便で実用的な方法は、PUF 捕集法であり、作業環境測定の実現場適用に有効であると考えられる。

1. 緒 言

ポリ塩化ビフェニル (以下、「PCB」と略す) は、優れた物理化学的安定性、電気的絶縁性などの物性を持つことから、高圧トランスおよびコンデンサの絶縁油、熱媒体、感圧複写紙などに広く使用されてきた。環境省によると、わが国ではかつて約 59 000 t の PCB が生産され、このうち約 54 000 t が使用されていた。しかし、食用油の製造過程において熱媒体として使用された PCB が混入し、健康被害を発生させたカネミ油症問題を契機に、その毒性が社会問題として認識されるようになった。1974 年に PCB の製造・使用および輸入の原則禁止が定められたものの、安全な分解技術の確立や、回収・処理システムの構築が遅れ、保有者には保管が義務づけられた状態が約 30 年間続いていた。

長期保存が続く中で、PCB 廃棄物の紛失や災害による漏洩など、環境汚染の進行が懸念されてきた。また世界的にも PCB の早期処分を目指す気運が高まっている。こうした観点から、PCB 処理体制の確立や、確実かつ適正な早期処理を目指し環境保全を図るため、2001 年に「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法」が施行された。そして同法において、2016 年までのすべての PCB 廃棄物の無害化処理が保有者に義務づけられた。このため現在、廃棄物の収集や運搬、無害化処理のために PCB を扱う施設が多数発生している。こうした一連の PCB 廃棄物処理の流れの中で、廃棄物処理施設近隣などへの漏れによる汚染が起らないよう厳重に管理すると同時に、処理施設や運搬業に従事する作業員へのばく露を防げるよう、適切な作業環境測定法に基づく管理・対策もまた必要である。そのためには、煩雑

な操作を含まず安全かつ迅速に行うことができ、正確で凡庸性の高い定量方法の開発が望まれる。

PCB の作業環境測定法は、国の公定法でもある作業環境測定ガイドブック (日本作業環境測定協会編) において、液体捕集法および固体捕集法が提示されている。しかし、PCB はその有害性が知られて以降、長期に渡って保管が義務づけられてきた背景がある。このため分析法に関しては実例に乏しく信頼性が確認されていないまま、現在も当時のままの状態が掲載されている。

そこで本研究では、米国環境保護局 (EPA) の示す、ポリウレタンフォーム (PUF) を用いた測定法「Method TO-10A」を参考に、PUF 法の作業環境測定への可能性について検討を行った。また、従来のガイドブック記載の分析法である液体捕集法についても、その有効性をあわせて検討した。

測定法の検討方法としては、まず PCB を含む標準ガス発生法を開発し、次に測定法の回収率を求めた。分析機器には従来ガイドブックにて GC/ECD (電子捕獲型検出器) が推奨されている。しかしながら ECD は放射性同位元素の取り扱いが伴うために、設置・管理の扱いが煩雑である。そこで近年広く普及している GC/MS (質量分析計) による定量も同時に行ったので報告する。さらに測定法の手順に関して、現場適用に向けた実用性の検討を行った。

2. 標準ガスの発生方法

2.1 標準試料

本研究では標準系列液として KC-300 を用いた。本研究で用いた KC-300 は、「kanachlor kit A110KB A1103B KC-300 Lot.No.316」である。このスタンダードは、希釈品ではないので、これを所定量取り、ヘキ

サンに希釈してスタンダードとして使用した。KC-300は高圧コンデンサや高圧トランス類などの工業製品向けに国内で最も生産されたものである。塩素置換数が少なく比較的蒸気圧の高い成分の占める割合が多いことから、処理現場においても特に対策が重要になると考えられる。対象製品中に使用されているPCBの種類が既知の場合は、相当する種類の標準試料を使用して対応する。

標準試料をヘキサンに溶かしてPCB標準液とする。このPCB標準液を適宜希釈して標準系列液を調製する。

2.2 PCB標準ガスの発生方法

PCBは蒸気圧が低いため揮発を行うのが困難であり、その有害性から市販の発生装置の使用も難しい。本研究ではバブラーを使用することで既知量のPCBを含む標準ガスを発生させた。発生方法の概略図を図1に示す。

- 1) 既知濃度に希釈したPCB標準試料溶液を、バブラー内に挿入し、これをPCBを含むガスの発生源とする。本測定では管理濃度 0.1 mg/m^3 の空気を 100 l 捕集する場合を想定し、発生源として用いるバブラー内にKC-300標準試料 $20\text{ }\mu\text{g}$ を導入して実験を行った。
- 2) 発生源と捕集部をチューブで接続する。接続には有機溶媒に強いテフロンチューブを用いる。
- 3) 発生部のインピンジャーを約 40°C に設定したウォーターバスに浸し、窒素ガスを 2 l/min で流す。揮発させた溶液が接続部の管内において常温で冷やされ液化するときは、リボンヒーターなどを用いて接続部をわずかに加温する。

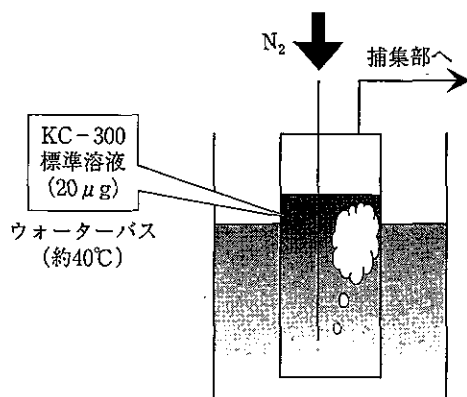


図1 PCB標準ガスの発生法概略

4) 発生源インピンジャー内の溶液は、完全に揮発させてから、一度ガスの流れを止めて溶媒（ヘキサン）を注ぎ足す。これを繰り返すことで、十分な発生量を得る。本研究では、10分ごとに約 10 ml のヘキサンを発生源バブラー内に注ぎ足し、これを計5回行った。導入したPCB標準試料のうち、発生量の割合は平均 66.7% ($n = 10$, $\sigma = 6.8$)であった。

5) 発生実験終了後、発生源バブラー内壁の洗浄液を、 10 ml に定容し分析する。このときの値と実験前濃度との差を、発生量とする。

3. ポリウレタンフォーム (PUF) 捕集管による PCB測定法

3.1 PCBの回収率測定

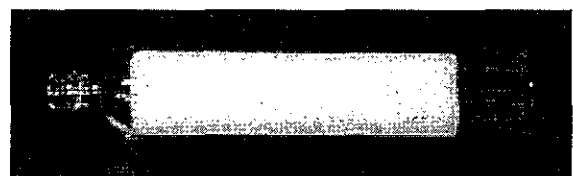
今回参照したEPA「Method TO-10A」は、環境大気 (ambient air) をPUFによりサンプリングし、ガスクロマトグラフにて定量する方法で、塩素系残留農薬やPCB (Aroclor類) への分析例が示されている。

本研究で使用するポリウレタンフォーム (以下、「PUF」と略す) の外観図を図2に示す。また、PUF管を用いた捕集法の具体的なデータの裏づけとして、2.2に示した標準ガス発生法を用いて、回収率測定実験を10回行った。分析にはGC/ECDおよびGC/MSを使用し、PCB回収率、PUF捕集管の漏洩率、ソックスレー抽出における抽出率を求めた。

3.1.1 PUFの予備洗浄

PUFは、使用前に洗浄しておく必要がある。その手順を下記に示す。

- 1) 予備洗浄としてPUFをソックスレー抽出器にセットし、1時間あたり4-6サイクルで14-24時間アセトン抽出を行う。
- 2) 次にソックスレー抽出器の溶媒を、5%ジエチルエーテルを混合したヘキサンと入れ替え、16時間抽出を行う。



(SKC社製 内径22mm×長さ76mm)

図2 ポリウレタンフォーム (PUF) 捕集管

- 3) 洗浄後、PUFをドラフト内に設置した減圧ポンプ（またはアスピレーター）を用いて、付着した溶媒を飛ばす。
- 4) 完全に乾いたPUFをガラス製のカートリッジに装着し、アルミホイルで包む。これを密閉容器中で常温保存する。
- 5) PUF管は洗浄後30日以内に使用する。

3.1.2 回収率測定の手順

捕集法の回収率を求めるために、既知量のPCBを含む標準ガスを発生させ、サンプリングと同様に捕集を行う。回収率の値は、分析機器や分析者の技術によって変動するため、分析者ごとの値を求めておくのが好ましい。

- 1) PUF管を2本直列に接続し、標準ガス発生源とチューブで結ぶ。PUF管の後部にヘキサンで満たし氷冷下に置いたミゼットインピンジャーを設置し、PUFを通過した溶媒をトラップする。また後部に、あらかじめ較正した流量計を接続する。
- 2) 2.2に示した方法で、標準ガスの発生を開始する。
- 3) 捕集実験終了後、カートリッジからPUFを取り出し、ソックスレー抽出器にセットする。使用したカートリッジなどガラス管の内壁もヘキサンで洗浄し、抽出溶媒に加える。5%のジエチルエテルを混合したヘキサンによって、1時間あたり4-6サイクルで16時間の抽出を行う。抽出終了後は常温になるまで放冷する。
- 4) 抽出液および内壁の洗浄液をクデルナーダニッシュ型濃縮器へ移し、約5mlに濃縮する。
- 5) 濃縮液および内壁の洗浄液をメスフラスコへ移す。これにヘキサンを注ぎ足して10mlに定容し、最終試料溶液とする。溶液量の微調整には窒素濃縮管も有効である。
- 6) 最終試料溶液を、分析機器へ導入し定量を行う。

ただし、抽出・分析作業はサンプリング後7日以内に行う。

3.1.3 評価方法

2本のPUF管のうち、1本目の捕集量と発生量との割合を回収率として計算する。また1本目、2本目の捕集量の総和のうち2本目に捕集された量の割合を

漏洩量と定義する。特にPCBの多くが捕集されている1本目のPUF管は、抽出作業を2度連続で行い、脱着量の総和のうち1回目の脱着量が占める割合を、脱着率とする。これによって抽出条件を検討した。

3.2 試料ガスのサンプリング

PUF管を用いた捕集法の測定手順を図3に示す。

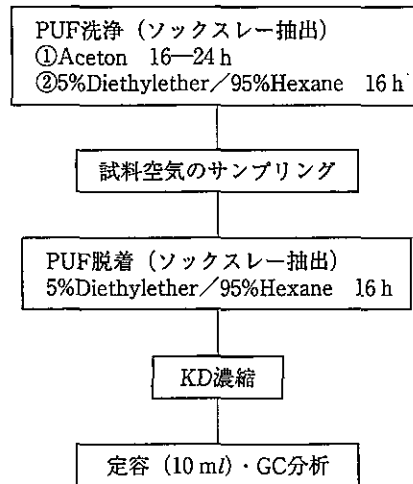


図3 PUF捕集法の測定手順

3.2.1 試料の採取

- 1) 洗浄済みのPUF管をポンプに接続する。PUF管は水平または下向きに固定する。ポンプはあらかじめ標準流量計を用いて較正しておく。
- 2) ポンプの電源を入れ、1-5 l/minにて試料ガスの吸引を行う。
- 3) サンプリング終了後、PUF管はアルミホイルで包み、密閉容器に入れて4℃以下で冷蔵保存する。

3.2.2 抽出操作

手順は3.1.2, 3)以降を参照。

3.2.3 ブランク試験

バブラー内の溶液を、ヘキサンのみにして発生実験を行う。

このブランク試験の捕集溶液から成分が検出される場合は、窒素ガス自体や途中の管内由来のコンタミネーションであると考えられる。これらの成分のピークは、バックグラウンドとしてサンプルの結果から除外する。

3.2.4 クリーンアップ

サンプル試料のGC分析の場合、PCBのピークと鉱油由来などの妨害成分が重なる際は、濃縮後のサン

ブルをカラムクロマトグラフィによって前処理を行う。充填剤としてはアルミナ、シリカゲルが適している。

3.2.5 サンプル中濃度の計算

サンプリングした環境空气中的 PCB 濃度は、以下の式より求まる。

$$C = c \times 10 \times \frac{1}{Q} \times \frac{100}{\varepsilon} = 1000 \times \frac{c}{Q\varepsilon} \quad (3.1)$$

$$\text{ただし, } \varepsilon = 100 \times \frac{c_b}{(c_a - c'_a)} \quad (3.2)$$

C : 環境空气中的 PCB 濃度 (mg/m^3)

c : 最終試料液中の PCB 濃度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)

Q : 吸引試料空気量 (l)

ε : 回収率 (%)

c_b : 回収率測定における 1 本目捕集量

c_a : 回収率測定における発生源バブラー内の標準試料初期濃度

c'_a : 回収率測定における発生源バブラー内の実験後の溶液濃度

3.3 分析機器

PCB の分析に用いた装置および分析条件をそれぞれ表 1 および表 2 に示す。ピークを同定する際は、標準試料クロマトグラムとのピークとリテンションタイムが一致するものを選択した。GC/MS による定量では、SIM 法によって PCB のピークを選択的に得た。

表 1 GC/ECD 分析条件

装置	Agilent GC6890-ECD
導入部	320°C
導入量	2.0 μl スプリットレス
カラム	HP-5MS (Agilent 社製・微極性) 30 m \times 250 μm \times 0.25 μm
オープン	80°C 2.0 min \rightarrow 25°C/min 4.8 min \rightarrow 10°C/min 10 min \rightarrow 300°C 0.2 min
検出器	330°C

表 2 GC/MS 分析条件

装置	Agilent GC6890-5973MSD
導入部	260°C
導入量	1.0 μl スプリット比 10 : 1
カラム	TC-17 (GL サイエンス社製・中極性) 30 m \times 250 μm \times 0.25 μm
オープン	45°C 2.0 min \rightarrow 20°C/min 6.75 min \rightarrow 5°C/min 16 min \rightarrow 260°C 1.25 min
検出器	280°C

発生量の定容後濃度が約 $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ — $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲にあることから、0.4, 2.0, $4.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ の 3 点から検量線を作成した。最低濃度の標準溶液を繰り返し 5 回分析し、その標準偏差の 3 倍を検出下限、10 倍を定量下限として求めた。GC/ECD の検出下限は $0.005 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、定量下限は $0.017 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、また GC/MS の検出下限は $0.038 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、定量下限は $0.13 \mu\text{g}/\text{ml}$ であった。

3.4 結果と考察

3.4.1 PCB の回収率

PUF による回収率の測定実験を計 10 回行い、GC/ECD および GC/MS にて定量した結果を、それぞれ表 3 および表 4 に示す。

3.4.2 考 察

a) 定量結果について

PUF を用いた本捕集方法では、GC/ECD および

表 3 PUF 捕集法の PCB 回収率測定 (%)

定量 : GC/ECD

	回収率	漏洩率	脱着率
1	91.7	N.D.	99.9
2	90.0	0.4	99.4
3	94.5	3.7	100
4	91.0	0.3	99.9
5	95.4	0.3	100
6	92.3	N.D.	98.8
7	107	0.2	99.8
8	88.8	N.D.	99.6
9	92.7	0.1	100
10	88.4	N.D.	100
平均	93.2	0.5	99.8
標準偏差	5.2	1.1	0.4

表 4 PUF 捕集法の PCB 回収率測定 (%)

定量 : GC/MS

	回収率	漏洩率	脱着率
1	93.9	0.2	99.5
2	111	2.3	99.4
3	96.6	1.4	100
4	90.3	0.3	97.1
5	86.3	N.D.	100
6	86.9	N.D.	99.8
7	100	0.3	100
8	89.6	N.D.	99.2
9	103	0.3	98.9
10	91.5	N.D.	99.8
平均	94.9	0.5	99.4
標準偏差	7.5	0.7	0.9

GC/MSの両定量分析において、高い回収率の値と再現性を得ることができた。2本目のPUF管から検出された量は、1本目捕集量との合計量の100分の1以下であり、濃度次第で1本のPUF管による捕集でも十分であることを示唆している。本実験における1本目PUF管の捕集量は約 $5\mu\text{g}$ — $15\mu\text{g}$ である。また脱着率については99%以上の高い値が得られたことから、ソックスレー抽出は現条件にて適切にPCBを脱着できていたといえる。

現場に存在する共雑物質によっては、GC/ECDクロマトグラムのピークの選別が困難となる可能性がある。この場合3.2.3で述べたように、カラムクロマトグラフィによるクリーンアップが必要である。他方GC/MSによる定量では、SIMモードによって選択的なPCBの検出を容易に行うことができ、クリーンアップの手間やコストを省ける可能性が高くなる。

b) 測定手順について

PUFを用いた捕集法のメリットとして、第一に装置をセットした後はサンプリング中に一切操作が必要でないことが挙げられる。すなわち液体捕集法が苦手とした長時間測定を実現できる。PCB廃棄物処理施設などの実際の現場では、厳しい作業環境管理がなされており、分析を行うのに十分な量を捕集するためには長時間のサンプリングが可能な測定法が求められる。このためPUF捕集法の長時間測定への適性は、こうした現場測定へ適用する上で大変重要なアドバンテージである。

さらに、試料空気をサンプリングしたPUF捕集管は、密閉後冷蔵条件下で携帯可能である。また、 $2.0\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度でPUF捕集管に捕集させたPCBは、冷蔵条件下で7日後の濃度の減衰が、平均で98.2% ($n=3$, $\sigma=1.24$)であったことから、最大7日間保存できると考えられることから、現場から分析室までの移動に強いと考えられる。すなわち、PUF捕集法は、サンプリングが簡便であるとともに、測定と分析を分業化して効率化を図ることも可能である。

以上よりPUF捕集法は、液体捕集法に比べてより実用的で、作業環境測定にふさわしい測定法といえる。

4. 液体捕集法の有効性について

4.1 PCBの回収率測定

作業環境測定ガイドブック（日本作業環境測定協会編）において、PCBの作業環境測定法として、液体捕集法および固体捕集法が提示されている。しかしPCBはその有害性が知られて以降、長期に渡って保管が義務付けられてきた背景があり、これらの分析法に関しては実例に乏しく信頼性が確認されていない。

液体捕集法は、試料ガスを有機溶媒等に吸引する方法で、広く用いられている測定法である。また固体捕集法はフロリジル管およびグラスファイバーろ紙へ捕集し、溶媒脱着によって定量する方法である。しかしながら本測定法による前例はなく、手順自体が測定上困難であると考えられる。そこで本研究ではこれら従来法のうち液体捕集法の検討を行った。

方法としては、PUFを用いた捕集法と同様、測定法の回収率を求め、この定量結果と測定方法の考察によって、液体捕集法の有効性について評価を行った。

なお、液体捕集法の測定に使用した分析機器および測定条件は、3.3と同様である。

4.1.1 回収率測定の手順

液体捕集法の測定手順を図4に、液体捕集法の概略を図5に示す。

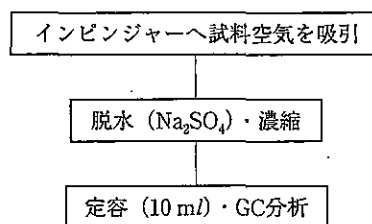


図4 液体捕集法の測定手順

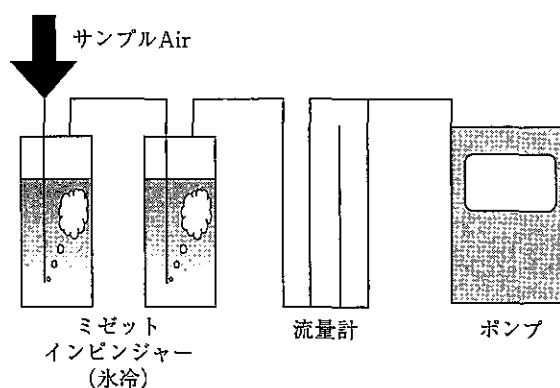


図5 液体捕集装置の概略図

- 1) ミゼットインピンジャー2本それぞれにヘキサン約10mlを入れ、氷水で満たした氷冷瓶に浸す。バブラーの後部と、各インピンジャーを並列につなげ、2本目インピンジャーの後部に流量計を接続する。
- 2) 窒素ガスを2l/minの流量で流通させて、実験を開始する。またウォーターバス内を約40℃に保つ。発生方法手順の詳細に関しては、2.2を参照。
- 3) インピンジャー内の吸収溶媒は、氷冷下にあるものの液面が徐々に低下していくため、液量を時々確認し必要に応じて注ぎ足す。
- 4) 本研究では約10分毎に、揮発して空になったバブラー内溶媒を注ぎ足し、これを計5回行った。これはガスの吸引量約100lに相当する。
インピンジャー部は、管内に吸着した成分もとるため、内壁を溶媒で洗浄する。これと捕集液を足し合わせ、窒素濃縮管にて液量を10ml以下とし、10mlメスフラスコに定容して最終試料溶液とする。
- 5) 最終試料溶液をGC/ECDおよびGC/MS分析によって定量を行う。
- 6) 3.2.3と同様にブランク試験を行い、バックグラウンドの値は捕集結果から差し引く。

4.1.2 評価方法

1本目捕集量と2本目捕集量との和を「捕集量」とし、発生量に対する割合を「回収率」として計算した。

4.2 結果と考察

4.2.1 PCBの回収率

液体捕集法による回収率の測定実験を計10回行い、GC/ECDおよびGC/MSにて定量した結果を、それぞれ表5および表6に示す。

4.2.2 考察

a) 定量結果について

液体捕集方法では、GC/ECDおよびGC/MSの両定量分析において、90%以上の高い回収率の値と再現性を得ることができた。これより液体捕集法は、原理的にPCBを十分に捕集できる方法といえる。なおGC/MSの結果がGC/ECDのものに比べて若干低くなったのは、今回使用した両分析機器間の定量下限の違いによるものと考えられる。

b) 測定手順について

液体捕集法の測定手順には以下のメリット、デメリットが挙げられる。

メリットとしては、捕集原理が単純であり、必要とする器具も少ない。分析するまでの試料調製も容易で、サンプル捕集後早期に結果を得ることができる。

他方デメリットとしては大きく2点あげられる。第一に、サンプリング中にインピンジャー内の溶媒が揮発するため、適宜液量を確認して注ぎ足す必要がある。このためサンプリング中に手間・コストが発生する。分析者が現場へ頻りに立ち入る必要があることは、安全上の観点からも好ましくない。第二に、サンプリング後の試料は溶液の状態であるため、揮発などのおそれから速やかに分析を行うのが好ましい。よってサンプリング場所と実験室が離れている場合や、時

表5 液体捕集法のPCB回収率測定 (%)

定量: GC/ECD

	1本目	2本目	計
1	96.1	1.3	97.4
2	98.5	2.0	100
3	91.4	1.2	92.5
4	88.1	0.6	88.7
5	97.0	1.0	98.4
6	93.9	1.7	95.6
7	93.7	1.2	94.9
8	95.0	2.0	97.0
9	99.7	0.9	101
10	93.1	0.6	93.8
平均	94.7	1.2	95.9
標準偏差	3.3	0.5	3.5

表6 液体捕集法のPCB回収率測定 (%)

定量: GC/MS

	1本目	2本目	計
1	82.6	1.0	83.5
2	94.5	3.0	97.6
3	90.1	3.5	93.6
4	83.4	1.5	84.9
5	93.6	0.7	94.3
6	84.5	1.3	85.8
7	80.3	1.9	82.2
8	91.4	2.3	93.7
9	94.5	2.2	96.7
10	97.8	1.0	98.8
平均	89.3	1.8	91.1
標準偏差	5.8	0.9	6.0

間隔が空く場合には適さない。

以上より、液体捕集法は回収率測定実験において、PCBを十分に定量できているものの、注ぎ足しの手間などを要するため、現場へ適用し効率よく測定を行う上では有効ではないと考えられる。よって、サンプリング時の効率性や安全面で優位にあるPUF捕集法が、より作業環境測定に適合しているといえる。

5. 結 言

正確かつ実用的なPCB作業環境測定法の提案を目的として、EPA記載のPUF捕集管を用いた捕集法およびガイドブック記載の液体捕集法について、有効性と適用方法の検討を行った結論を以下に示す。

1) PCB標準ガス発生法について

揮発性が低く有害なPCBの標準試料を、バブラーを使用して、安全に発生させる方法を考案した。本方法は発生量を算出できるため、サンプリングに先立ちPCBの回収率を、分析者ごとにもとめておくのが好ましい。

2) PUF捕集管による作業環境測定法について

PUF捕集法は、高い回収率を得られたことに加え、サンプリングが簡便で長時間測定による十分な量の捕集が可能である。また、サンプリング後分析するまでの保存期間が長いなどのメリットがある。これよりPUF捕集法は、現場適用可能な測定法であると考えられる。

3) 液体捕集法の有効性について

液体捕集法は、回収率測定実験の結果より、高い回収率の値を得られる方法であった。しかし、サンプリング中に溶媒を注ぎ足す必要があり、測定時の手間や効率、測定者の安全の点を考えると作業環境中の

PCB濃度から考えて長時間の測定が必要である液体捕集法は、実用的ではないと考える。

4) GC/ECDおよびGC/MSによる分析

作業環境測定において従来使用されているGC/ECDに加え、報告例の少ないGC/MSによる分析について検討した結果、GC/ECDは前処理による妨害成分の除去を必要とする可能性が高い。一方、GC/MSではピークの選別において優位である。また、GC/MSによる分析の作業環境測定への適用が可能であると考えられる。

以上の結果を総合的に判断して、作業環境におけるPCBの実測定は、現場の状況の関係で本研究では実施できなかったが、作業環境中のPCB測定法として、「PUF捕集管を使用したGC/MS分析による測定法」を推奨する。

最後に、早稲田大学理工学部環境資源工学科名古屋研究室の竹林聡氏、分析機器等で大変お世話になった早稲田大学環境保全センターの職員の方々にこの場を借りて御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 日本作業環境測定協会編：作業環境測定ガイドブック3 特定化学物質関係，2006
- 2) 産業廃棄物処理事業振興財団：PCB処理技術ガイドブック，ぎょうせい，1999
- 3) 竹林聡：鉱油中に含まれるPCBの簡易定量法の開発に関する研究，第43回日本労働衛生工学会抄録集，2004
- 4) U.S. Environmental Protection Agency：Compendium Method TO-10A *Determination of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air Using Low Volume Polyurethane Foam (PUF) Sampling Followed by Gas Chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MD)*，1999