

低濃度 P C B 汚染物に関する 測定法調査中間報告書

平 成 1 7 年 5 月

**低濃度 P C B 汚染物対策検討委員会
測定法ワーキンググループ**

目 次

1 はじめに	1
2 現状の絶縁油測定方法に関する調査	2
2-1 一般的に用いられている測定方法	2
2-1-1 現在用いられている個別測定方法について	
2-1-2 分析機関へのアンケート調査結果	
(1) アンケート結果	
(2) アンケート結果の考察	
2-2 1990 年以降に製造された機器の検出事例とその評価	4
2-2-1 検出事例	
2-2-2 検出事例に関する調査・測定結果	
(1) ユーザーへのアンケート調査結果	
(2) 分析機関へのアンケート調査結果	
(3) ワーキンググループにおける再測定結果	
(4) 再測定結果の考察	
3 ポリ塩化ビフェニル簡易測定方法の検討	7
3-1 検討方法	7
3-1-1 簡易な測定技術の募集	
3-1-2 評価の実施方法	
(1) 一次評価	
(2) 二次評価	
(3) 三次評価	
3-2 検討結果	10
3-2-1 三次評価対象技術の選定	
(1) 検討対象技術の分類	
(2) 検討対象技術の概要	
3-2-2 三次評価結果（中間結果）	
(1) 測定費用	
(2) 測定時間	
(3) 分析試験結果の評価	
4 まとめ及び今後の予定	13
4-1 現状の測定方法と評価のまとめ	13
4-2 簡易な測定技術の評価	13
4-3 分析精度管理のあり方について	13
4-4 今後の予定	13

＜参考資料＞

- ・【参考資料 1】 測定法ワーキンググループ検討委員名簿
- ・【参考資料 2】 測定法ワーキンググループ検討経過
- ・【参考資料 3】 一般的に用いられている測定方法のフローチャート
 - ① 底質調査方法測定
 - ② JEAC1201-1991 測定
 - ③ 平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第 3 の第 1 測定
 - ④ 石油学会法測定
 - ⑤ GC-MS/NCI 直接希釈注入法測定

1 はじめに

平成 14 年 7 月 12 日付け環境大臣及び経済産業省製造産業局長の指示に基づく調査について、平成 15 年 11 月、(社)日本電機工業会（以下「JEMA」という）は、変圧器等に微量の PCB が混入している旨を、「変圧器等への微量 PCB の混入可能性に関する調査結果について」（以下「JEMA 報告書」という）として、経済産業省及び環境省に報告した。

経済産業省及び環境省は、JEMA 報告書による電気絶縁油中の低濃度 PCB は変圧器等電気機器内部に密閉された状態にあり、直ちに生活環境への影響が懸念されるものではないが、このような低濃度 PCB 汚染電気絶縁油が充填している変圧器等電気機器（以下「低濃度 PCB 汚染電気機器」という）については、その実態を踏まえ PCB 廃棄物として確実かつ適正に対応する必要があると判断し、電気絶縁油のライフサイクルに係わる全ての関係者の協力を得て追加調査を行い、原因究明を図るとともに、低濃度 PCB 汚染電気機器に対する特定や対応の基本的方向を検討するために、共同して平成 15 年 12 月 26 日、専門家 8 名からなる「低濃度 PCB 汚染物対策検討委員会（以下「検討委員会」という）」（委員長：永田勝也 早稲田大学理工学部機械工学科教授）を設置した。

特に、基本的方向を検討するに当たり、現行の PCB 測定方法は一般には測定に時間がかかり、測定費用が高いものもあることから、安価でかつ短時間に測定できる簡易な測定方法の検討を主な目的として、同委員会のもとに「測定法ワーキンググループ」（主査：森田 昌敏 国立環境研究所統括研究官、副主査：酒井 伸一 国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター長）を平成 16 年 2 月 17 日に設置した。

測定法ワーキンググループにおいては、PCB の測定方法について現在の状況を整理した上で、PCB 廃棄物として処理前の油中の PCB 測定方法に係る検討の基礎資料となる簡易な PCB 測定技術を広く募集し、その評価を行った。

本中間報告書は、今までの本ワーキンググループ活動状況について当該評価結果を中心に取りまとめたものである。

2 現状の絶縁油測定方法に関する調査

2-1 一般的に用いられている測定方法

現状では、廃 PCB 等又は PCB 汚染物を処分するために処理したものに係る公定法は定められているが、処理前の絶縁油中の PCB 濃度を測定する方法は定められていない。

ここでは現在、各分析機関が用いている PCB の測定方法について整理を行った。

2-1-1 現在用いられている個別測定方法について

JEMA における調査において用いられた 23 の分析機関における測定方法について整理すると表 1 のとおりである。

また、各測定方法の詳細については、【参考資料 3】のフローチャートを参照のこと。

表 1 分析機関の測定方法実績

No	測定方法 ^{※1}	定量下限値		採用分析機関数 ^{※2}
		原法	各分析機関申告値	
①	底質調査方法(環水管 127 号)	記載無	0.1ppm～0.5ppm	10
②	JEAC1201-1991 ^{※3}	2ppm	0.2ppm～0.5ppm	10
③	平成 4 年厚生省告示第 192 号 別表第 3 の第 1	判定値として 0.5ppm	0.2ppm～0.5ppm	4
④	石油学会誌に「潤滑油中の PCB 分析」 (昭和 48 年)として紹介された方法	記載無	0.2ppm	1
⑤	GC-MS/NCI ^{※4} 直接希釈注入法	0.3ppm ^{※5}	0.5ppm	1

※1:測定方法についてはその方法の「準拠」も含む、No④は以下「石油学会法」という

※2:ひとつの分析機関で複数の測定方法を採用している場合がある

※3:1991年「絶縁油中のポリ塩化ビフェニル(PCB)の分析方法規定」(社)日本電気協会、電気技術基準調査委員会

※4:ガスクロマトグラフ-質量分析/負イオン検出器付化学イオン化分析装置

※5:本技術保有企業が「環境化学」Vol.13,No.4,pp.959-971,2003 に投稿した際の値

2-1-2 分析機関へのアンケート調査結果

絶縁油中の PCB 濃度の測定において、測定方法が同じであるにもかかわらず、定量下限値が異なること等から、各分析機関における測定方法の詳細状況を把握するため、以下のような内容のアンケートを行った。

分析機関へのアンケート調査

I. 分析実施の環境全般について

- ① PCB バックグラウンド値
- ② ブランク測定頻度
- ③ サンプル器具等の材質

II. 個別測定方法について

- ① 定量下限値とその設定方法
- ② 実施している測定フローの詳細

(1) アンケート結果

2-1-1で整理した 23 の分析機関（一部事業所別）にご協力頂き、以下のようなアンケート結果を得た。

アンケート結果

I. 分析実施の環境全般について

① PCB バックグラウンド値（ブランク測定時の値）

全 24 回答

- ・「特に検出されていない」等：8 回答
- ・「検出されている」との回答の内、検出レベル別の整理は以下のとおり
0.5mg/kg 未満：1 回答、0.4 mg/kg 以下：1 回答、
0.3 mg/kg 以下：2 回答、0.1 mg/kg：3 回答、
0.05～0.01 mg/kg の範囲：10 回答

② ブランク測定頻度

全 22 回答

- ・「行わない」：2 回答
- ・「分析毎、分析前」：5 回答
- ・「試薬のロット毎」：2 回答
- ・「高濃度検出時」等：2 回答
- ・「50 検体測定するごとに 1 回」等 一定数の試料を測定すること：3 回答
- ・「年に 1 回」「週に 1 回」等 一定期間ごと：8 回答

③ サンプル器具等の材質

- ・ガラスとテフロン樹脂、フッ素樹脂、シリコンゴムが一般的
- ・一部でポリエチレン・ポリプロピレン・プラスチックも使用
- ・缶又はブリキ缶、アルミの使用もあり

II. 個別測定方法について

① 定量下限値とその設定方法

全 22 回答

- ・標準サンプルの測定偏差をもとに設定：6 回答
- ・サンプルの濃縮倍率をもとに設定：14 回答
- ・機器の性能や測定ノイズをもとに設定：3 回答

② 実施している測定フローの詳細

全 23 回答

- ・2-1-1①～③に工夫を加えている：18 回答
- ・2-1-1①～③と同様に実施している：5 回答

(2) アンケート結果の考察

アンケート結果より、現状の測定方法に関して考慮すべき点を以下に列記した。

- 1) 絶縁油中のPCB測定は、絶縁油中に妨害物質が存在することに加え、定量範囲が微量でコンタミの影響を受けやすいことから、ブランク測定値には常に注意する必要がある。
- 2) このため、ブランク測定頻度についても、極力、高い頻度で実施することが好ましいと考えられる。
- 3) PCB測定時の器具等の材質については、器具等からの妨害物質の溶出などを避けるため、ポリエチレン・ポリプロピレン・プラスチック等は避けることが好ましいと考えられる。

以上のことに加え、現状の測定方法は定量下限の設定方法等についても分析機関により様々であったことから、絶縁油中の PCB 濃度を測定する際に留意すべき精度管理の方法についても整理が必要と考えられる。

2-2 1990 年以降に製造された機器の検出事例とその評価

2-2-1 検出事例

1990 年以降に製造された機器については、PCB 混入に対する品質管理が強化されており、JEMA 報告書に「機器メーカーの製品出荷時における微量 PCB の混入はないと判断する。」と記載されているが、ユーザーより 1990 年以降で PCB 検出と報告された事例があった。その一部を、機器メーカーが改めて分析機関に依頼して再測定したところ、その測定結果に、不検出 (ND)、あるいはユーザーの測定結果と著しく数値が異なる事例があったことが検討委員会に報告された。この報告を受け、本委員会の原因究明ワーキンググループからの依頼により当ワーキンググループにおいて測定結果の検証を行った。

2-2-2 検出事例に関する調査・測定結果

検出事例に関して、以下の (1) ～ (4) の段階に分けて検証した。

(1) ユーザーへのアンケート調査結果

検討委員会よりサンプルの提供を依頼したユーザーに対して、サンプルの採取方法等とサンプル容器等の材質などを以下のようなアンケートで確認した。

ユーザーへのアンケート調査

- I. サンプルの採取方法について
- II. サンプル容器等の材質
- III. サンプル採取した後、分析機関に渡すまでに要した日数

アンケート調査結果は以下のとおり。

ユーザーへのアンケート調査結果

- I. サンプル採取は、抜油口若しくは注油口から又は天盤を外して行われており、いずれもコンタミの可能性が最も低い最良の選択肢で行われていた。
- II. サンプル容器等の材質は、一部（シリンジ・スポイト）でポリプロピレン・ポリエチレンが使用されていたが、要所においてはテフロン・ガラスが用いられており、絶縁油中の PCB 濃度に影響を与える素材は使用されていなかった。
- III. サンプル採取した後の分析機関に渡すまでに要した日数についても、一定期間内に迅速に行われていた。

（２）分析機関へのアンケート調査結果

測定を依頼された分析機関に対しては、測定方法や定量下限の他に、精度管理、測定条件、測定者の経験等を以下のような項目別にアンケートで確認した。

分析機関へのアンケート調査

- I. 測定方法名称
- II. 定量下限
- III. 精度管理全般について
 - ① ブランク測定時の PCB 換算濃度（バックグラウンドレベル）
 - ② ブランク測定頻度
 - ③ 分析器具等の材質
 - ④ 機器の管理
 - ⑤ 測定結果のトレーサビリティ（追跡の可能性）
 - ⑥ ラボ室内の分析環境
- IV. 測定条件
 - ① 定量下限の設定根拠
 - ② 分析操作改良点
 - ③ 試料採取量・最終液量・検出器投入量
 - ④ 測定装置設定
- V. 測定者の経験
 - ① 測定全般の経験年数
 - ② PCB 測定経験年数
 - ③ 年間測定サンプル数

調査結果は以下のとおり。

分析機関へのアンケート調査結果

- I. 測定方法は、GC-MS/NCI 直接希釈注入法、JEAC1201-1991、平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第 3 の第 1 測定、底質調査方法であった。
- II. 定量下限値は 0.1mg/kg～0.5mg/kg であった。
- III. 精度管理全般については、概ね適切に行われていたと思われる。ただし、一部では、②ブランクの測定頻度を 6 ヶ月毎程度としており、十分な頻度で行われていないと思われるケースもあった。また、⑥ラボ室内の分析環境では、同時に複数の分析が可能で他の試料からのコンタミが起こる原因と成り得るものとなっていた。
- IV. 測定条件については、特に問題となるものはなかった。
- V. 測定者については、十分に熟練した者が、年間相当数の分析を行っていた。

(3) ワーキンググループにおける再測定結果

1990 年以降に製造された機器の検出事例のうち、26 件について再度サンプリングし、第三者機関で測定を実施した。再測定に際しては、サンプル採取から分析においてコンタミ等の無いよう細心の注意を払い、測定は「平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第 2 (HRGC-HRMS^{*1})」及び「平成 4 年厚生省告示第 192 号別表第 3 の第 1 準拠 (GC-ECD^{*2})」にて行った。

※1: 高分解能ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析

※2: ガスクロマトグラフ-電子捕獲型検出器

(4) 再測定結果の考察

第三者機関の測定結果は、当ワーキンググループ委員により詳細にチェックされており、ワーキンググループにおける分析結果は正確な値であると考えられる。

また、2-2-2 (1) ユーザーへのアンケート結果において、「I. サンプル採取は、抜油口若しくは注油口から又は天盤を外して行われており、いずれもコンタミの可能性が最も低い最良の選択肢で行われていた。」ことは確認したが、これにより、サンプリング時のコンタミの可能性を完全に否定するには至らなかった。

さらに、2-2-2 (2) のアンケート結果において、「III. 精度管理全般については、概ね適切に行われていたと思われる。ただし、一部では、②ブランクの測定頻度を 6 ヶ月毎程度としており、十分な頻度で行われていないと思われるケースもあった。また、⑥ラボ室内の分析環境では、同時並行で分析作業が可能なものとなっていた。」ことから、分析時のコンタミの可能性も完全には否定できない状況であった。

こうしたことから、再測定の結果、定量下限を下回った 7 サンプルについては、PCB が含まれていなかったが、ユーザー分析値が出される過程 (採油～分析測定) において、何らかの問題 (コンタミ等) があったものと推定される。

3 ポリ塩化ビフェニル簡易測定方法の検討

3-1 検討方法

低濃度 PCB で汚染された絶縁油が多数存在していることが明らかとなってきたおり、より安価かつより迅速にその PCB を定量する方法の必要性が増している。このため、そのような測定方法を広く募集し、その実用性及び分析の正確さや精度等を含めて評価を試みることにした。

3-1-1 簡易な測定技術の募集

現行の絶縁油中の PCB 測定方法は、微量かつ高度な測定方法となっており、一般には測定に時間がかかり、測定費用が高いものもある。こうした背景から、近年、民間企業等において、様々な測定手法が開発され、既に一部で利用されている。このため、本検討における対象技術については、以下の要件を満たすものを広く募集することとした。

なお、対象技術の募集は、平成 16 年 4 月 7 日（水）から 5 月 10 日（月）までの間実施した。

簡易な測定技術の募集

I. 応募対象技術の要件

- ・ PCB 廃棄物として処理前の油中の PCB を直接、あるいは前処理（抽出とクリーンアップ等）を経て測定する技術
- ・ 現時点で開発済みであること（既に実用化されている技術、あるいは実用化が見込まれる技術）。
- ・ 現状の測定法に比べ、分析時間が短く、分析費用が安価なこと。
- ・ 検出下限値の目安（0.2mg/kg、0.5mg/kg、2mg/kg）に該当すること。

II. 応募機関等の要件

- ・ 測定技術の開発者／機関又は当該開発者／機関から依頼を受けた機関。ただし、前処理が必要な PCB の検出・測定技術のみの開発者／機関については、前処理技術開発／実施機関と共同で応募のこと。（なお、当該開発者／機関において、技術情報を提供／説明できる前処理を前処理実施機関に依頼して実施する場合に限り、当該開発者／機関だけで応募することができる。）
- ・ 1 つの測定技術につき、1 機関又は 1 グループの応募に限る。

応募件数は 22 機関 30 技術であった。

3-1-2 評価の実施方法

評価は応募された書類による基本的な評価（一次評価）、ヒアリングによる適用可能性評価（二次評価）、分析試験による技術評価（三次評価）の順に行った。

応募された測定技術の概要を表 2 に示す。

表 2 応募された測定技術の概要 (前処理方法と測定方法について)

	前処理方法	測定方法
1-1	ナトリウム触媒ナフタリン及びチグリム中へ投入	硝酸水銀(Ⅰ)滴定による色素変化
1-2	ヘキサン希釈⇒硫酸処理	GC-ECD
2	フロリジルドライカラム及び硫酸処理	GPC-GC-ECD
3	ヘキサン希釈⇒フロリジル及びシリカゲル処理	GC-ECD
4	DMSO 抽出⇒マイクロ固相抽出	GC-MS
5	アセトニトリル分配⇒シリカゲルカラムクロマトグラフ処理⇒硫酸処理	GC-ECD
6	DMSO (ジメチルスルホキシド) ⇒ヘキサン⇒硫酸シリカゲルカラム処理⇒DMSO	PCB Rapid Test Kit
7	DMSO⇒オクタデシルカートリッジカラム処理⇒ヘキサン溶出⇒無水硫酸ナトリウム脱水	GC-APCI/ITMS (大気圧化学イオン化イオントラップ型 MS)
8	アルカリ処理⇒DMSO⇒硫酸処理⇒シリカゲルカラムクロマトグラフィー	キャピラリーカラム GC-MS (二重収束型)
9	無機塩素除去後⇒完全燃焼 (塩化水素化)	塩化物イオン電量滴定
10	DMSO⇒ヘキサン⇒発煙硫酸処理⇒DMSO	PCB ELISA キット (ELISA: 酵素免疫測定法)
11	DMSO 抽出⇒固相カートリッジ	抗体結合標識 PCB 量から算定
12	平成 4 年厚生省告示 192 号別表第 2 準拠	GC-ITMS/MS (イオントラップ型 MS/MS)
13	GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー)	GC-ECD
14	ヘキサン溶解⇒発煙硫酸処理	GC-ECD
15	PCB 高速前処理システム	GC-MS
16-1	DMSO 抽出⇒固相抽出⇒多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー	GC-ECD
16-2	なし	燃焼－電量滴定微量塩素分析装置
17	ヘキサン希釈	GC-MS/NCI (ガスクロマトグラフ-質量分析/負イオン検出器付化学イオン化分析装置)
18	GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー)	GC-ECD
19	ヘキサン溶解⇒濃硫酸処理	GC-ECD
20	固相抽出⇒DMSO⇒ヘキサン	GC-MS
21-1	ヘキサン溶解⇒DMSO⇒硫酸処理⇒シリカゲルクロマト精製	GC-ECD
21-2	ヘキサン溶解⇒濃硫酸添加⇒GPC 処理	GC-ECD
21-3	DMSO 抽出⇒ヘキサン抽出⇒多層カラム・発煙硫酸精製	GC-MS
21-4	DMSO 層 PCB 抽出	バイオセンサー (小型自動測定機)
21-5	DMSO 層 PCB 抽出	簡易判定キャピラリー
21-6	JEAC1201-1991	バイオセンサー (小型自動測定機)
22-1	なし	金属ナトリウム塩素化－イオンクロマト測定装置
22-2	なし	金属ナトリウム塩素化－電極測定装置

(1) 一次評価

応募対象技術の要件及び応募機関等の要件を満たしていることを応募された書類で確認し、さらに、各技術の経済性について前提をそろえて評価を行うため、以下のようなアンケートを行った。

応募機関へのアンケート調査

- 目的：前提を同じくした経済性評価
- 対象：全応募機関
- 期間：平成 16 年 6 月 23 日（水）～平成 16 年 6 月 30 日（水）

I. 10,000 検体の測定に対応する場合

- ① 測定に必要な測定期間
- ② 想定プライス
- ③ 検出下限及び定量下限

II. 1 検体当たり 5,000 円以下で測定を行う場合

- ① 測定に要する条件
- ② 想定できる最安価なプライス
- ③ 検出下限及び定量下限

既に実用化された測定技術であることなど応募の要件を満たし、評価基準（プライス：1 検体当たり 5,000 円以下、測定時間：8 時間以内）を満足する 14 機関 16 技術が一次評価を通過した。

(2) 二次評価

委員及び専門委員によるヒアリングを実施の上、応募資料及びアンケート内容を精査し、迅速かつ安価な測定方法としての適用可能性について確認した。

応募機関へのヒアリング調査

- 目的：適用可能性確認
- 対象：一次評価通過応募機関
- 期間：平成 16 年 12 月 13 日（月）及び 平成 16 年 12 月 17 日（金）

I. 測定技術の概要・原理、可能な分析環境

II. 安価・迅速・正確を中心とした技術ポイント（応募測定技術の差別・優位性）

III. 測定能力、精度管理、熟練度の要求、自動運転への対応など

IV. その他（応募時からの変更・改良点等）

なお、ヒアリングに際しては公平を期するため、あらかじめ応募機関に共通ヒアリング項目を伝え、ヒアリング時の回答を「個別技術ヒアリングシート」としてまとめた。

ヒアリングによる簡易測定方法としての適用可能性確認の結果、12 機関 14 技術が二次評価を通過した。

(3) 三次評価

各応募機関に共通試料（微量に PCB が混入した絶縁油及び新油）を配布し、各機関において実施した分析結果を提出頂き、評価・検討をすることとした。

なお、分析結果の評価に当たっては、分析結果を導く過程がわかる資料（分析結果証明書、クロマトグラフ等の生データ、写真 等）も併せて提出頂き、確認している。

分析試験

- 目的：技術評価
- 対象：二次評価通過応募機関
- 期間：平成 17 年 1 月 31 日（月）から平成 17 年 2 月 14 日（月）
- 試料：微量の PCB を含む絶縁油
- 試料数：濃度の異なる 20 検体（組成及び濃度は未通知）
- 測定回数：1 検体につき 3 回

分析試験結果報告項目

- I. 測定原理
- II. 前処理法
- III. 標準物質及び検量線作成方法
- IV. 検出下限及び定量範囲の設定方法
- V. 測定データ

3-2 検討結果

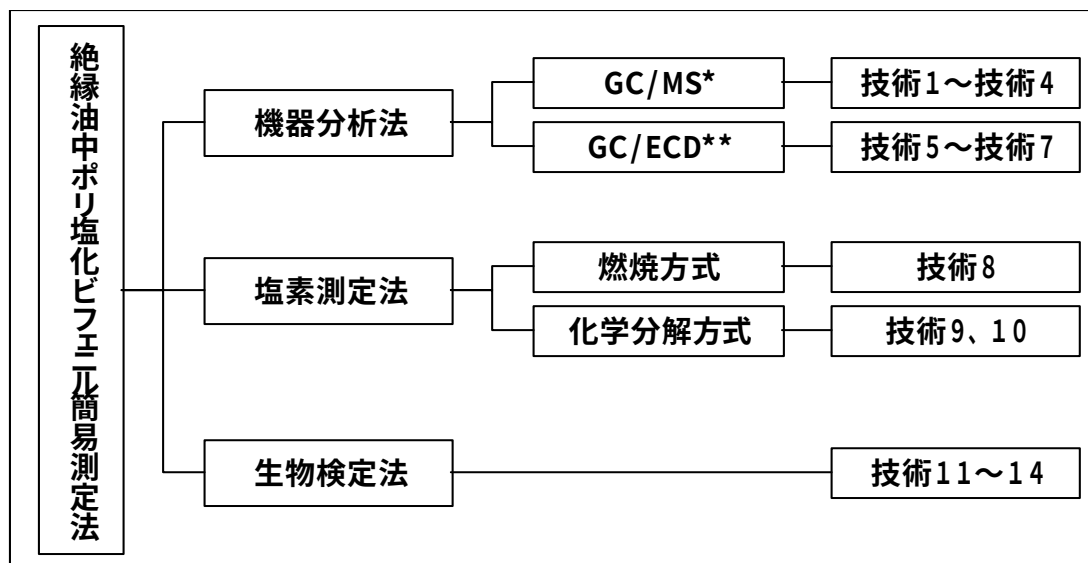
3-2-1 三次評価対象技術の選定

応募のあった 22 機関 30 技術について、書類審査（一次評価）とヒアリング審査（二次評価）を行い、応募技術及び応募機関の要件を満たしている 12 機関 14 技術を本検討（三次評価、分析試験）の対象とした。

(1) 検討対象技術の分類

今回の検討対象とした技術は、現行の測定方法と同じ機器を使用するが前処理等を改良した方法（以下「機器分析法」という）、検体を燃焼（熱分解）又は化学分解して塩素濃度を測定する方法（以下「塩素測定法」という）、生物学的な技術により測定する方法（以下「生物検定法」という）に大きく分けられる（図 1 参照）。

図 1 検討対象技術の分類



* GC-MS :ガスクロマトグラフ／質量分析計

**GC-ECD:ガスクロマトグラフ／電子捕獲型検出器

(2) 検討対象技術の概要

一次・二次評価を通過し、三次評価の検討対象となった技術の概要を表 3 に示す。

表 3 各技術の前処理法及び測定機器

技術 No	前処理方法	測定機器
技術 1	平成 4 年厚生省告示 192 号 別表第 2 準拠	GC-ITMS/MS (イオントラップ型 MS/MS)
技術 2	PCB 高速前処理システム	GC-MS (四重極型)
技術 3	ヘキサン希釈	GC-MS/NCI (ガスクロマトグラフ-質量分析/負イオン検出器付化学イオン化分析装置)
技術 4	固相抽出⇒DMSO⇒ヘキサン	HRGC-LRMS(四重極型)
技術 5	ヘキサン⇒硫酸処理	GC-ECD (キャピラリカラム)
技術 6	ヘキサン⇒フッ化シリカゲル及びシリカゲル処理	GC-ECD (バックドカラム)
技術 7	ヘキサン溶解⇒濃硫酸処理 (4～10 回)	GC-ECD (キャピラリカラム)
技術 8	なし	燃焼－電量滴定微量塩素分析装置
技術 9	なし	金属ナトリウム塩素化－イオンクロマト測定装置
技術 10	なし	金属ナトリウム塩素化－電極測定装置
技術 11	DMSO (ジメチルスルホキシド) ⇒ヘキサン⇒ 硫酸シリカゲルカラム処理⇒DMSO	PCB Rapid Test Kit
技術 12	DMSO⇒ヘキサン⇒発煙硫酸処理 ⇒DMSO	PCB ELISA キット (ELISA: 酵素免疫測定法)
技術 13	DMSO 層 PCB 抽出	バイオセンサー (小型自動測定機)
技術 14	DMSO 層 PCB 抽出	簡易判定キャピラリー

3-2-2 三次評価結果（中間結果）

（１）測定費用

いずれの測定技術（14 技術）も、一度に多数の検体の測定（又はキット製品を販売）を依頼した場合、1 検体当たり概ね 5,000 円以下（人件費込み）での実施が見込まれる技術であり、約 2 万円以上かかる現行の測定方法の 1/4 以下であることを確認した。

なお、キット製品については、自ら測定を実施しない場合は別途、受託測定費用が必要となる。

（２）測定時間

いずれの測定技術（14 技術）も、1 検体当たり数時間以内（多くは 1 時間以内）に測定結果を出すことが見込まれる技術であり、概ね一日以上かかる現行の測定方法と比較して十分な迅速性があることを確認した。

（３）分析試験結果の評価

評価の対象となる各応募機関に 20 種類の共通試料を成分・濃度を未通知で配布し、応募した測定方法により、1 種類の試料に対して 3 回測定した結果を回収している。

回収した測定結果は、真値とした中立機関による GC-MS 測定値を基に、測定精度（真値に対する 3 回測定平均値の乖離率）・測定結果のバラツキ度合い（変動値）・偽陰性（真値に対する許容範囲より低い値を示す可能性）等の観点から、評価・検討中である。

4 まとめ及び今後の予定

4-1 現状の測定方法と評価のまとめ

電気機器絶縁油等の PCB 濃度を測定している 23 分析機関を中心に、1990 年以降の検出事例についてはサンプリングを行ったユーザー等も対象として、アンケート等による実績調査を行った。

その結果、現行の測定方法は定量下限の設定方法等についても分析機関により様々であり、精度管理の観点から、特にブランク測定値・測定頻度及び測定時の器具等の材質などに関して考慮すべき点があることが分かった。

また、ワーキンググループにより、1990 年以降の検出事例の一部を再サンプリング及び再測定を行った。ワーキンググループ委員による詳細なチェックにより、再測定結果は正確な値であると考えられ、検出事例 26 件のうち 7 件は再測定の結果、定量下限を下回った。これらは、ユーザー分析値が出される過程（採油～分析測定）において、何らかの問題（コンタミ等）があったものと推定される。

4-2 簡易な測定技術の評価

絶縁油等の簡易な測定方法として有力と思われる技術を広く募集し、その開発状況や技術的な特徴及び経済性等について確認・検討した。

その結果、応募のあったうち 14 技術については、いずれも多数の検体を分析する場合には、1 検体当たり約 5,000 円以下（人件費込み）、数時間以内（多くは 1 時間以内）に測定結果を出すことが見込まれる技術であることを確認した。

また、分析試験結果を踏まえた簡易な測定技術の評価については現在、検討中である。

4-3 分析精度管理のあり方について

現状の絶縁油測定方法に関する調査より、その精度管理が重要と考えられることから、絶縁油中の PCB 濃度を測定する際に留意すべき精度管理の方法についても整理が必要である。

4-4 今後の予定

現在評価中の応募された簡易な測定技術等の検討・評価を完結する。更に、精度管理のあり方を提示し、最終報告書としてまとめる。

【参考資料 1】測定法ワーキンググループ検討委員名簿

(平成 17 年 5 月 10 日 現在)

1. 委 員

主 査 森田昌敏 国立環境研究所 客員研究官
副主査 酒井伸一 京都大学 環境保全センター 教授
(～平成 17 年 3 月 国立環境研究所 循環型社会形成推進・
廃棄物研究センター長)
牛尾房雄 東京都健康安全研究センター 精度管理室 副室長
野馬幸生 国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター
循環資源・廃棄物試験評価研究室 室長

2. 専門委員 (五十音順)

大村直也 (財)電力中央研究所 環境科学研究所
環境ソリューションセンター 上席研究員
窪田葉子 (株)荏原製作所 環境事業カンパニー
環境システム事業部 特命プロジェクト室
齋藤 壽 (株)島津製作所 分析計測事業部 専門部長
((社)日本分析機器工業会 環境技術委員会委員長)
塩崎卓哉 (財)日本環境衛生センター 東日本支局 環境科学部
計測技術課 課長

【参考資料 2】測定法ワーキンググループに関わる検討経過

平成 16 年 3 月 31 日 低濃度 P C B 汚染物対策検討委員会（第 3 回）

測定法ワーキンググループの設置とその進め方を承認した上で、簡易な測定法の募集を行うこととした。

平成 16 年 4 月 7 日～5 月 10 日 油中のポリ塩化ビフェニル簡易な測定技術の募集

経済産業省、環境省及び委員会事務局である産業廃棄物処理事業振興財団のホームページに簡易な測定技術の募集案内を掲載し、募集を実施した。

平成 16 年 5 月 21 日 第 1 回測定法ワーキンググループ

応募された 34 件の技術を紹介した上で、技術の評価方法について議論し、コストが重要な評価項目の一つになることを確認した。そのため、それぞれの応募技術が、1 検体当たり 5,000 円以下で実施可能か否かを確認するため、アンケートを実施することとした。

平成 16 年 7 月 13 日 第 2 回測定法ワーキンググループ

応募機関へのアンケート結果をもとに、5,000 円を目安にして絞込み（一次評価）を行って、ヒアリング等により技術評価を行うこととした。

平成 16 年 11 月 26 日 第 3 回測定法ワーキンググループ

応募された測定技術の一次評価結果について確認した。二次評価としてヒアリングを行うこと、及び、三次評価として候補機関に実サンプルを配布して、その測定結果により技術評価を行うこととした。

平成 16 年 12 月 13、17 日（両日） 応募機関のヒアリング（二次評価）

一次評価を通過した技術についてヒアリングを行った。

平成 17 年 1 月 25 日～2 月 14 日 応募機関における実サンプルの測定（三次評価）

二次評価を通過した技術について共通試料を配布し、分析試験を行った。

平成 17 年 3 月 15 日 第 4 回測定法ワーキンググループ

三次評価結果の内容及び報告書骨子案を確認した。

平成 17 年 3 月 28 日 低濃度 P C B 汚染物対策検討委員会（懇談会）

ワーキンググループにおける検討状況を報告した。

平成 17 年 4 月 22 日 第 5 回測定法ワーキンググループ

評価結果及びワーキンググループ中間報告書案について検討した。

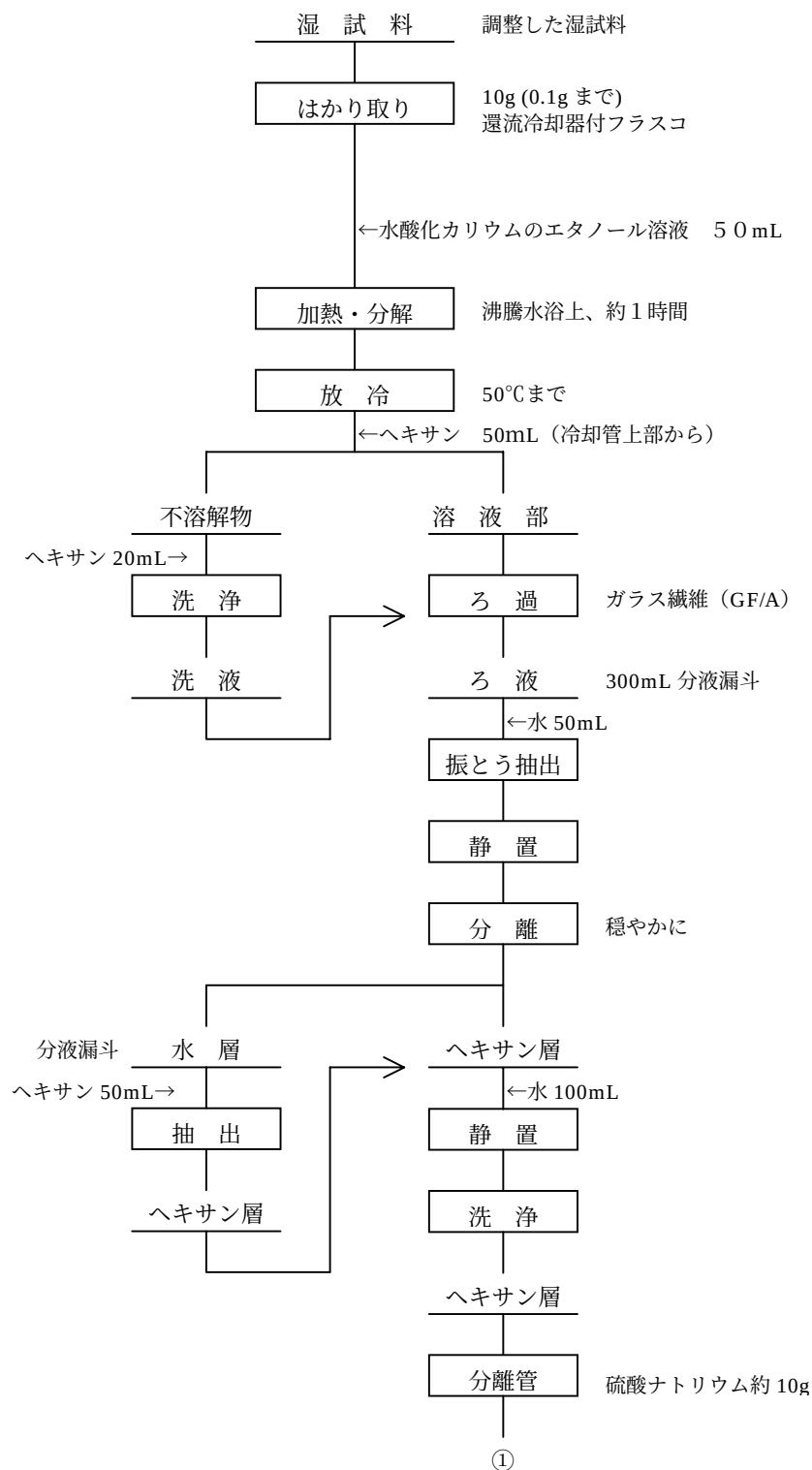
平成 17 年 5 月 10 日 低濃度 P C B 汚染物対策検討委員会（第 4 回）

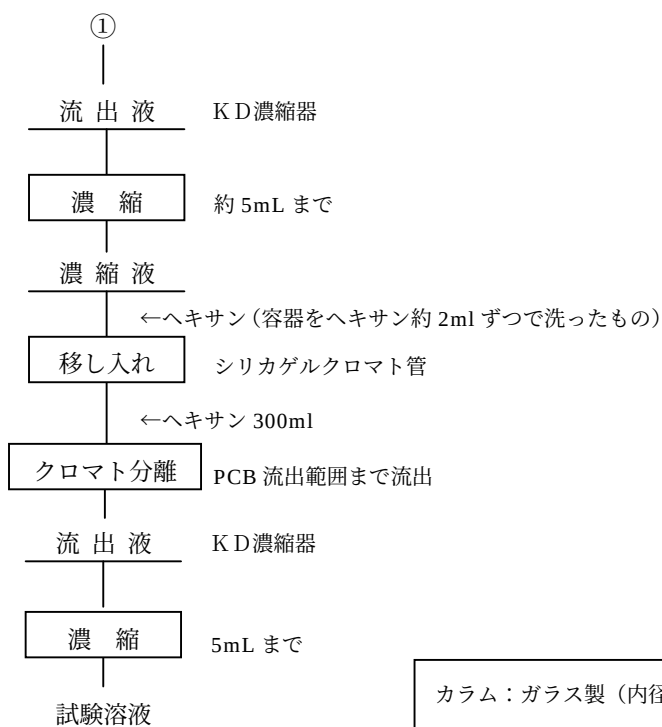
ワーキンググループ中間報告書を提示する。

【参考資料 3】一般的に用いられている測定方法のフローチャート

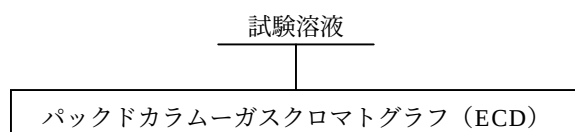
① 底質調査方法測定

a) 前処理

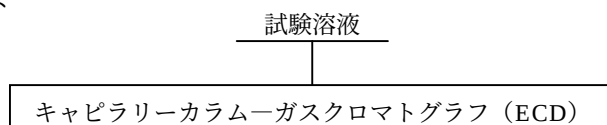




b) 測定



又は



カラム：ガラス製 (内径 2～4mm、
長さ 1.5～2.0m)

担 体：クロモソルブ W、クロモ
ソルブ G またはクロモソ
ルブ W(149～177 μ m、
シラン処理)

液 相：OV-1 または OV-17
(1.5～15%)

キャリアガス：N₂、30～80ml/min

カラム温度：180～250℃

検出器：ECD

ガスクロマトグラフ分析条件等

カラム：5%フェニルメチルシリコン
または 100%メチルシリコン
(内径 0.25mm、長さ 30m、
液相膜厚 0.25 μ m)

カラム温度：60℃ (2min) →
20℃/min)→160℃→
(5℃/min)→300℃(5min)

注入口温度：250℃

検出器温度：280℃

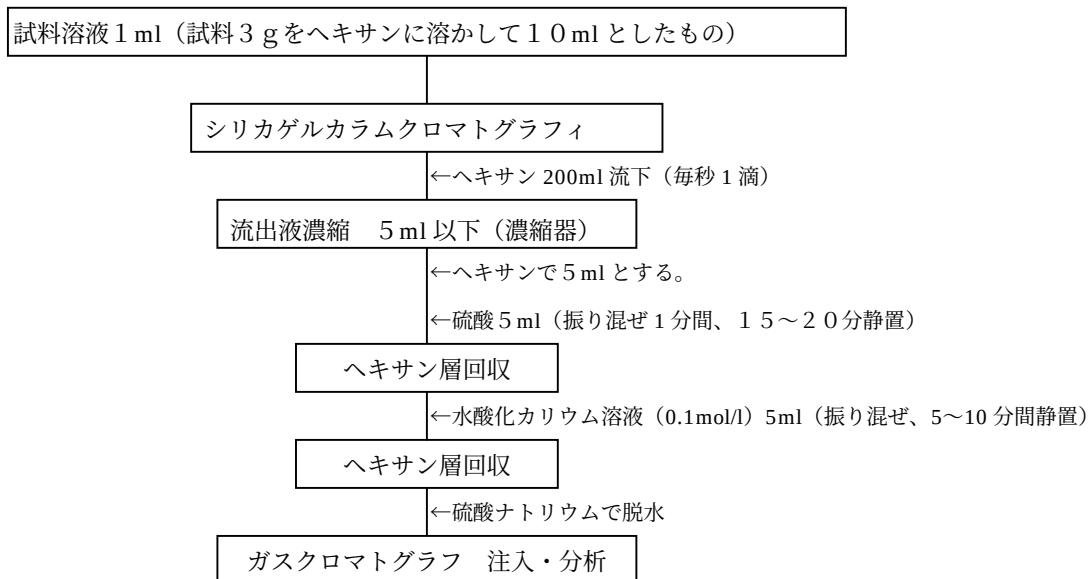
キャリアガス：ヘリウム

試料導入法：スプリットレス方式

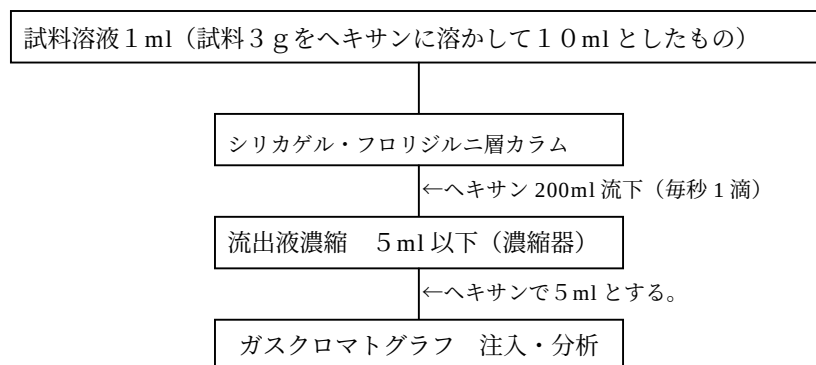
検出器：ECD

② JEAC1201-1991 測定

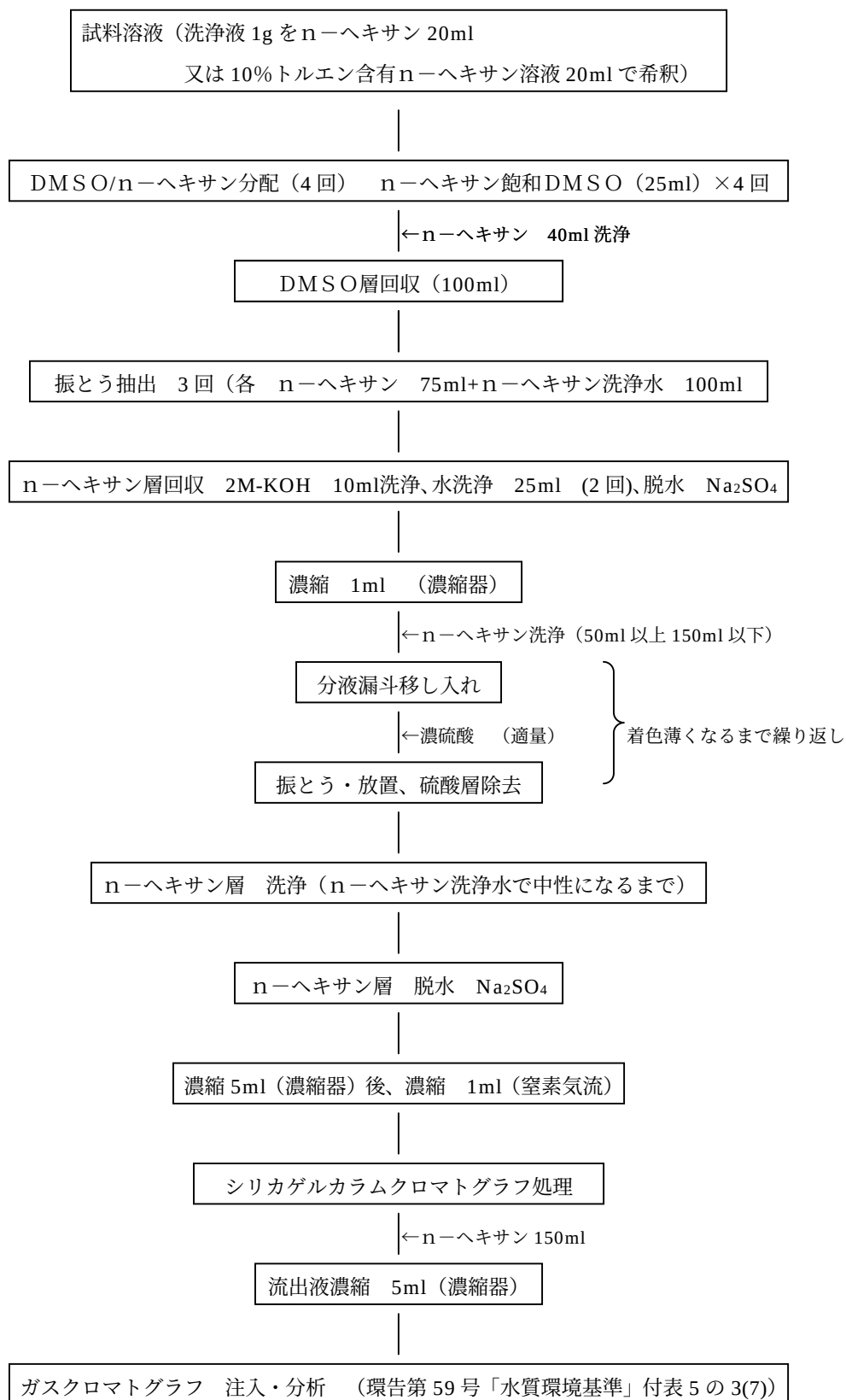
(1) シリカゲルカラム・硫酸処理法



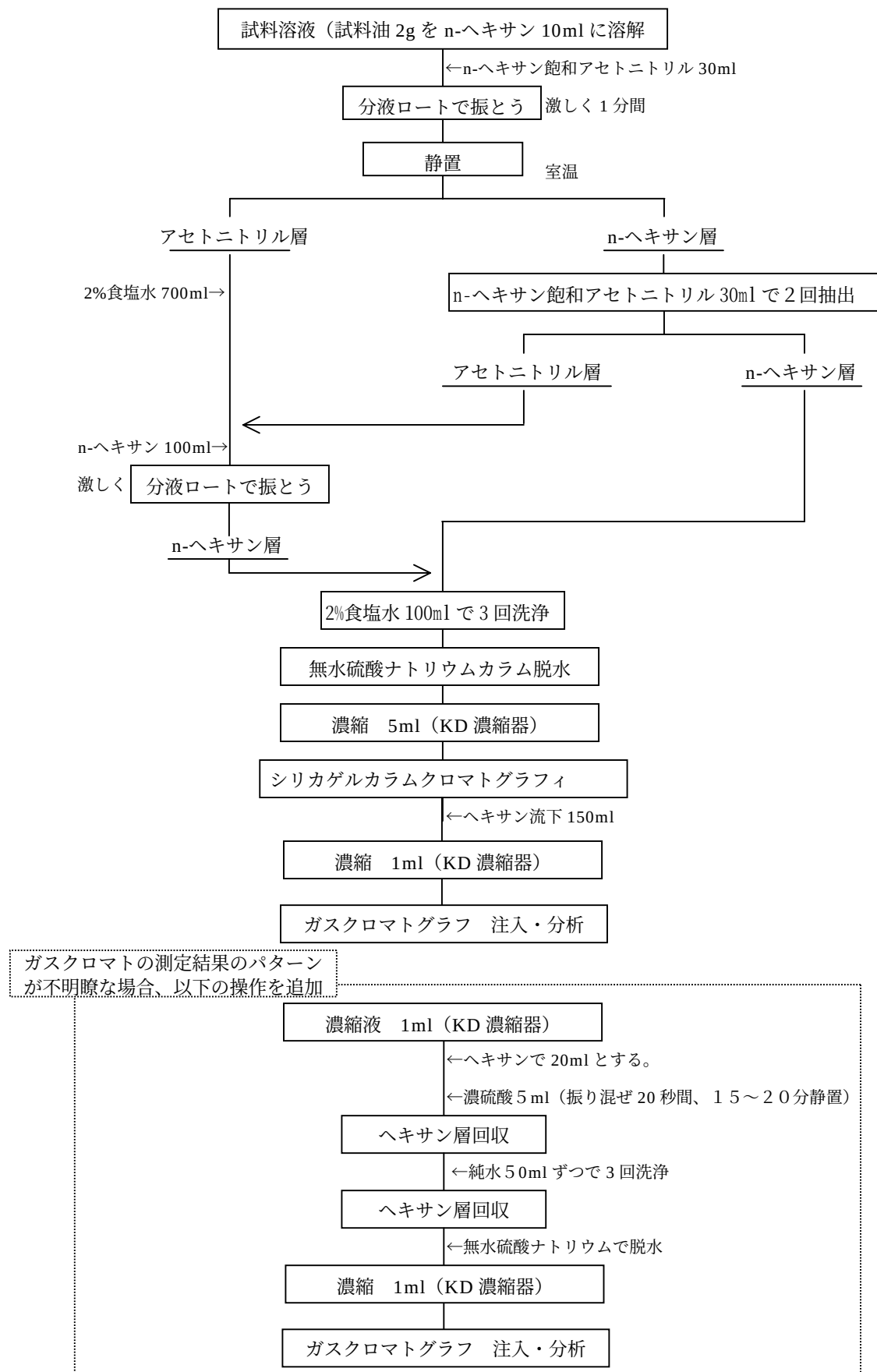
(2) シリカゲル・フロリジルニ層カラム法



③ 平成4年厚生省告示第192号別表第3の第1測定



④ 石油学会法測定



⑤ GC-MS/NCI 直接希釈注入法測定

