

絶縁油中 PCB 分析に関するクロスチェック (第 8 回)

○島村唯史¹, 高橋厚², 横堀尚之³, 嶽盛公昭⁴, 濱田典明⁵
 (一般社団法人 日本環境測定分析協会 極微量物質研究会,
¹大和環境分析センター, ²いであ, ³住化分析センター,
⁴島津テクノリサーチ, ⁵三浦工業)

【はじめに】

現在、「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」では 2027 年 3 月までに PCB 廃棄物を処分しなければならないことが定められている。その経緯の中で絶縁油中の PCB を測定する必要があるが従来から用いられている「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 年 7 月, 厚生省告示第 192 号)別表第 2 の方法は HRGC/HRMS を用いるものであり、コスト・時間の観点から簡易的な方法が必要とされた。これらのことを受け「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル(環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課)」(以下、マニュアル)が制定され、2011 年 5 月に第 3 版が発行された。

一般社団法人日本環境測定分析協会 極微量物質研究会(以下、UTA 研)では、2008 年に、UTA 研会員による絶縁油中 PCB 分析に関する共同実験を行った¹⁾。マニュアルが制定された 2010 年からは、絶縁油中 PCB の分析精度の向上に資することを目的に、マニュアルにも求められている外部精度管理の一環として広範なクロスチェックを実施している^{2)~4)}。今回は、2017 年に実施した第 8 回のクロスチェックに関して、測定結果の報告があった 92 法人、93 事業所、のべ 404 データにおける解析・評価結果について報告する。

【方法】

クロスチェックにあたり、各分析機関には 4 種類の試料を配付した。試料の油種、PCB 組成及び濃度を表 1 に示す。測定手法はマニュアル第 3 版の中から、各分析機関が任意に選択した。簡易定量法による結果について基礎統計量を算出し、ロバスト法による z-score により解析・評価を行った。迅速判定法については、判定結果のみを評価した。

【結果と考察】

各手法における機関数の内訳を表 2 に示す。2.1.2 によって測定を行った機関が 58 % (第 7 回 58 %) と最も多く、次いで 2.1.1 が 16 % (同 16 %) であった。検出・定量法の内訳では、GC/ECD が 74 % (同 73 %)、GC/MS が 22 % (同 21 %)、バイオアッセイが 2 % (同 2 %) であり、第 7 回のクロスチェック時とほぼ同様の割合であった。

表 1. 配付試料

試料名	油種	想定濃度 (mg/kg)	組成
A	JIS 1 種	0.5	KC-500
B	JIS 5 種	10	KC-300
C	JIS 5 種	0.7	KC-300
D	JIS 1 種	1	KC-300+500(1:1)

各試料における測定結果(迅速測定法による結果を除く)の基礎統計量および z-score の分布を表 3 に示す。今回試料 A~D すべてにおいて計算間違い等、明らかに異常値と考えられるデータが見られた(表 3 棄却前)。そこですべての試料について JIS Z 8402-2:1999;7.3.4Grubbs の検定を実施し、ND を含む計 34 データを棄却した(表 3 棄却後)。棄却後のデータにおいて、変動係数は 10~16 %、ロバスト変動係数は 8~15 %、結果が不満足であるとみなされる $3 \leq |z|$ と評価された機関の割合は 1~7 % の範囲であった。これは前回の結果(それぞれ 9~18 %, 8~17 %, 0~7 %)と同程度であり、分析精度は維持されているものと考えられる。

Inter-laboratory cross-check on the analysis of PCBs in insulating oil (8th round).

○Tadashi Shimamura¹⁾, Atsushi Takahashi²⁾, Naoyuki Yokobori³⁾, Hiroaki Takemori⁴⁾, Noriaki Hamada⁵⁾
 Research Group on Ultra Trace Analysis, JEMCA; ¹⁾Yamato Environmental Analysis Co.,Ltd.; ²⁾ IDEA Consultants, Inc.; ³⁾ Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.; ⁴⁾ Shimadzu Techno-Research, Inc.; ⁵⁾ MIURA Co., Ltd.;

GC/ECD による中央値は GC/MS に対して-4~+1% の範囲であった。これは前回までと同様、収斂する傾向が認められ、通常の分析精度においては検出法の違いによる差が認められない状態が維持されているものと考えられる。その中で試料 B (10mg/kg)に関しては第 3 回~第 7 回の試料(5~10mg/kg)と同様に GC/ECD による分析結果が GC/MS に対して低くなっている濃度域の集団が観察された。この要因として試料 B は、基準値の 10~20 倍程度を想定して調製したため、通常の分析で注入する以上の量が検出器に導入された結果、応答値が低くなったことが考えられる。

これら以外にも各機関の測定手法や参加回数で評価すると、更なる精度向上が期待されるものもあった。特に参加回数が多くなるにつれ、明らかに z-score 等分析精度が向上する傾向がみられた。このことから、このようなクロスチェックに継続的に参加する意義は大きく、その中で注意点の把握やノウハウの蓄積・伝授等、さらなる精度管理が必要であると思われる。

なお、迅速判定法において、すべての適用試料について偽陰性と判断された結果(0.3mg/kg 未満)の報告はなかった。

表 2. 測定手法における機関数の内訳

区分	検出・定量法	項番	機関数
簡易定量法	GC/ECD	2.1.1	16
		2.1.2	59
		2.1.3	0
		2.1.4	0
	GC/HRMS	2.2.1	5
	GC/MS/MS	2.3.1	0
	GC/QMS	2.4.1	6
	GC/NICI-MS	2.5.1	7
	指標異性体	2.6.1	4
	迅速判定法	GC/HRMS	2.2.1
GC/MS/MS		2.3.1	2
フロー式イム/センサー		2.7.1	2
LRGC/ECD		3.1.2	1
	GC/NICI-MS	3.2.1	2

表 3. 全体の測定結果における基礎統計量と z-score の分布 ※z-score 分布は機関数と比率(%)を表す

試料名	A		B		C		D	
	JIS 1 種 0.5(mg/kg) KC-500		JIS 5 種 10(mg/kg) KC-300		JIS 5 種 0.7(mg/kg) KC-300		JIS 1 種 1(mg/kg) KC-300+500(1:1)	
	棄却前	棄却後	棄却前	棄却後	棄却前	棄却後	棄却前	棄却後
数	99	95	98	90	98	94	99	91
最小値(mg/kg)	0.130 未満	0.340	0.980	4.71	0.138	0.490	0.154	0.714
最大値(mg/kg)	47.0	0.686	65.5	12.7	29.3	1.04	20.9	1.16
平均値(mg/kg)	0.981	0.516	9.33	8.96	1.02	0.729	1.16	0.976
中央値(mg/kg)	0.523	0.523	9.01	9.03	0.716	0.716	2.02	0.992
標準偏差(mg/kg)	4.67	0.0657	6.24	1.39	2.89	0.115	2.02	0.0981
正規四分位数範囲	0.0426	0.0420	1.43	1.33	0.0933	0.0901	0.102	0.0836
変動係数	475.6 %	12.7 %	66.9 %	15.5 %	284.8 %	15.8 %	174.6 %	10.1 %
ロバスト変動係数	8.2 %	8.0 %	15.8 %	14.8 %	13.0 %	12.6 %	10.2 %	8.4 %
2 < z < 3	12 12.1	12 12.6	5 5.1	6 6.7	9 9.2	9 9.6	4 4.0	9 9.9
3 ≤ z	11 11.1	7 7.4	9 9.2	1 1.1	6 6.1	3 3.2	8 8.1	2 2.2

【参考文献】

- 1) 濱田典明ほか, 第 18 回環境化学討論会講演要旨集, P-058(2009)
- 2) 濱田典明ほか, 第 20 回~第 22 回環境化学討論会講演要旨集, P-049(2011), P-014(2012), 1PB-28(2013)
- 3) 林 篤宏ほか, 第 23 回~第 25 回環境化学討論会講演要旨集, P-022(2014), P-022(2015), P-014(2016)
- 4) 島村唯史ほか, 第 26 回環境化学討論会講演要旨集, P-004(2017),