

低濃度 PCB 含有廃棄物の測定に関する検討

岩田直樹, 林篤宏, 井上毅, 高菅卓三 (島津テクノリサーチ)

【はじめに】

平成 13 年 7 月に PCB 特別措置法が施行され、適正かつ確実な廃棄物処理の推進が求められている。PCB 廃棄物には、PCB を微量含有する廃電気機器や処理過程での廃棄物 (ウエス、活性炭、防護服等の二次汚染物) などの低濃度汚染物も含まれる。これらについては環境省から「低濃度 PCB 廃棄物の処理に関するガイドライン」及び「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法」が公表され、処理が推進されている。

測定方法に関しては、順次対応可能な PCB 廃棄物を拡大されているが、現時点では全ての廃棄物に対応できておらず、感圧複写紙 (ノンカーボン紙) 安定器、可塑剤として PCB を使用しているもの (樹脂、ゴム、シーリング材、アスファルトなど) などは明確な測定方法が示されていない。これまでは部材試験法 (厚生省告示 192 号別表第三の第三) などが用いられていたが、絶縁油としての PCB が付着した汚染物などを対象とした試験法であるため、正確な評価が行えていない可能性がある。

特にノンカーボン紙に関しては、処理体制や測定方法が定まっていないなどの理由から、適正な保管指示が環境省から出ている (昭和 61 年 : 衛産 8 号)。今回はノンカーボン紙における、PCB 含有濃度の測定方法について検討を実施した。

【対象試料】

ノンカーボン紙は、ボールペンなど筆圧により複写できる特殊な紙であり、上用紙、中用紙、下用紙の 3 種類で構成されており、一定の組み合わせの時にだけ発色する。一般的な発色原理は、加えられる圧力で上の紙の裏面に塗られた染料入りのマイクロカプセルが壊れ、壊れた中の染料と下の用紙の表面に塗られた顕色剤が反応して発色する。問題となる PCB は、マイクロカプセルの中に含まれている。マイクロカプセルの皮膜剤には「ゼラチン」「尿素樹脂」「メラミン樹脂」「ウレタン樹脂」「ポリウレア樹脂」などがあり、試料外観から材質を把握する事は困難であり、溶剤などを用いた溶解抽出は難しい。また、使用済み用紙なども含めた雑多な試料として保管されていることから、試料代表性を考えた場合は採取方法も重要となる。

【検討内容】

試料下処理 : ノンカーボン紙の抽出操作において、マイクロカプセルを壊すための下処理を実施することが最も重要となる。マイクロカプセルは圧力で壊れるため、メーカーでの性能試験などではプレス機を用いた評価がされている。しかし、大型機械を用いる事は汚染物を増やす可能性があるため適切ではない。今回は PCB を使用していた年代の試料に関して、検討を実施した。マイクロカプセルを壊すための下処理として、万力による加圧、ガラス棒によるこすり作業での加圧、ハサミを用いた粉碎 (0.5mm 角程度の粗粉碎、粉状の粉碎)、ボールミルを用いた凍結粉碎の 4 種類を実施した。試料は上用紙、中用紙、下用紙の 3 枚 1 組とし、発色の確認された部位を用いた。ハサミでの粗粉碎以外は、試料の着色 (カプセル破壊) が目視で確認できた。下処理後の抽出は、部材試験法と同じヘキサソールによる超音波抽出を実施し、高分解能 GCMS で測定した (表 1)。その結果、着色のなかった (カプセル非破壊) 下処理なしやハサミ (粗粉碎) では、PCB 濃度が特に低い事が観察された。万力での加圧も低めの定量値であった。これは、プレス機と異なり加圧目的の機材ではないため、十分な加圧操作が出来ていないことが考えられる。ただし、ボールミルを用いた凍結粉碎は、器具の汚染が懸念されたため注意が必要である。

Study of measurements on the low-level PCB waste

Naoki IWATA, Atsuhiko HAYASHI, Tsuyoshi INOUE, Takumi TAKASUGA: Shimadzu Techno-Research, Inc. : 1, Nishinokyo-Shimoaicho Nakagyo-ku, Kyoto 604-8436 Japan.

TEL: 075-811-3181, FAX: 075-821-7837, E-mail n_iwata00@shimadzu-techno.co.jp

抽出操作 : 下処理なし、ガラス棒での加圧を行ったそれぞれの試料について、ヘキサンによる超音波抽出の後に、残存を調べるために追加でいくつかの抽出操作（ヘキサン超音波抽出、トルエン超音波抽出、トルエンソックスレー抽出）を順次実施した（図 1）。ガラス棒での加圧を行った試料は、追加抽出を行っても最初のヘキサン超音波抽出に対し数%が検出されただけで、ヘキサン超音波抽出で概ね抽出が出来ていると考えられる。下処理なしの場合は、超音波抽出及びソックスレー抽出を行う事で、徐々に抽出され 2 倍程度まで濃度が増加したが、下処理を行った試料と比べると 1/3 未満であった。このことからノンカーボン紙の抽出を十分に行うには、抽出溶媒や抽出方法の選定だけでなく、マイクロカプセルを壊すための下処理を実施する事が重要と考えられる。

測定装置 : 低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法では、高分解能 GCMS 以外にも「絶縁油中の微量 PCB に関する簡易測定法マニュアル」の GC/ECD などが認められている。今回、2.1.1 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) 法で測定を実施した所、良好なクロマトと高分解能 GCMS と同等の定量値が得られた。

試料採取方法 : 廃棄物の試料採取においては、代表性に注意し実施することが重要となる。未使用品（束で保管されている場合は、印刷内容から判断し、上用紙、中用紙、下用紙をセットで採取する事が重要である。ノンカーボン紙の種類によっては、下用紙にマイクロカプセルが塗られていないものも存在する。その為、使用済み用紙なども含めた雑多な試料で保管されている場合は、特に注意が必要である。縮分操作などで試料量を減量する方法もあるが、試料からの PCB 汚染などの問題もあり、保管現場で実施する事は難しい。そこで穴あけ用のポンチを用いる方法を検討した。雑誌程度の厚みまで任意の大きさで打ちぬけ、分析用試料の採取としては容易である。ただし、分析試料が円形の小さな欠片となるため、試料下処理としてガラス棒による加圧は実施できない。そのため試料代表性とその後の作業を考慮した上での採取方法選定が必要である。

表 1. 試料下処理方法による PCB 定量値の比較

下処理方法	PCB 合計 (mg/kg)
なし	4200ppm
万力加圧	19000ppm
ガラス棒加圧	27000ppm
ハサミ (粗粉碎)	11000ppm
ハサミ (粉末)	27000ppm
ボールミル凍結粉碎	28000ppm

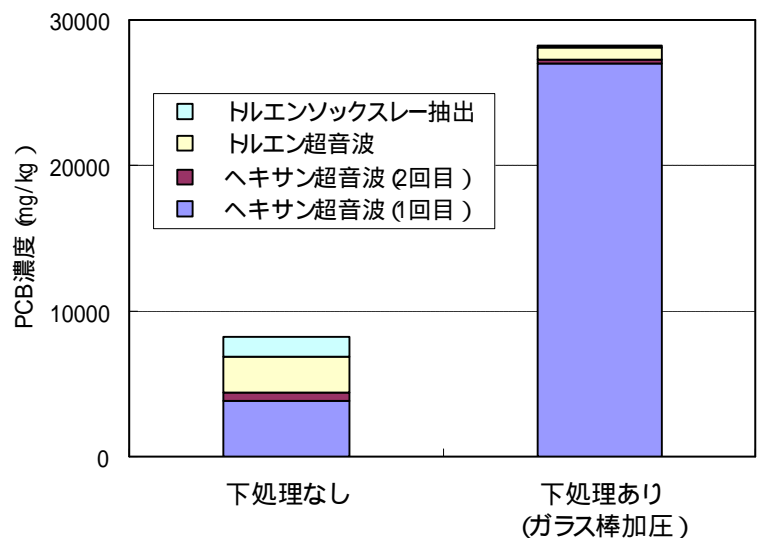


図 1. 抽出方法による PCB 定量値の比較

【結論】

「低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法」で現時点对応できていない、感圧複写紙（ノンカーボン紙）の測定に関して検討を実施した所、代表性を保った採取とマイクロカプセルを壊すための試料下処理が重要であり、抽出方法及び測定装置に関しては、現行の方法で問題無い事が確認された。