



一ノ瀬利光*1
Toshimitsu Ichinose

立石正和*2
Masakazu Tateishi

澤津橋徹哉*3
Tetsuya Sawatsubashi

土橋晋作*4
Shinsaku Dobashi

植田勝征*5
Katsuyuki Ueda

山口啓樹*5
Yoshiki Yamaguchi

PCB 処理施設の運転では性能管理，環境管理が重要であり，PCB を迅速に分析する装置を独自開発した．排ガス濃度計は定量下限 0.01 mg/m³N（排ガス暫定基準 0.15 mg/m³N，作業環境許容濃度 0.1 mg/m³N），排水濃度計は定量下限 0.0005mg/L（排水基準 0.003mg/L），溶剤濃度計は定量下限 0.1mg/kg（洗浄液試験法卒業基準 0.5 mg/kg）といずれも十分な性能を保持している．日本環境安全事業(株)から受注した東京 PCB 処理施設ではこれらの濃度計を用いた性能管理，環境管理を適用することになっている．

1. はじめに

弊社は，東京都，神奈川県，千葉県，埼玉県の1都3県の高濃度 PCB 汚染機器を処理する東京 PCB 廃棄物処理施設（以下，東京施設と略す）を日本環境安全事業(株)から受注し，平成17年11月から営業運転開始予定である⁽¹⁾．本施設は汚染容器から PCB を抜き出した後，解体・分別・洗浄などによって容器類を無害化する工程と PCB 及び PCB が染み込んだ紙・木類，PCB 汚染洗浄廃液等を水熱分解する工程からなっている．

処理容量については次のとおりである．

トランス類：約2台／日

コンデンサ類：約26台／日

蛍光灯安定器：約1000台／日

PCB 液：約2t／日（100 %濃度 PCB 換算）

PCB 廃棄物の処理においては容器類や PCB 液が確実に処理されていることを確認する性能管理と処理に従事する作業員が PCB に暴露されていないこと，施設から排出するガスによって周辺環境に影響を与えないことを確認する環境管理が重要である．しかるに JIS 等に規定されている PCB の公定分析法では分析結果が出てくるまでに3日程度の期間を要するため，より安全な管理を行うためには迅速な PCB モニタリングが必要となる．

弊社ではこの要求にこたえるべく排気中 PCB 濃度計（以下，排ガス計と略す），排水中 PCB 濃度計（以下，排水計と略す）及び溶剤中 PCB 濃度計（以下，溶剤計と略す）を独自開発し，東京施設に納入した．

本論文ではこれら濃度計の概要と濃度計を用いた性能管理，環境管理の考え方について報告する．

2. モニタリング装置の概要

2.1 排気中 PCB 濃度計^{(2)~(4)}

2.1.1 装置構成・原理・特長

排ガス計の構成を図1に示す．本装置は排ガス中の PCB をイオン化させるレーザ，イオン化した PCB を同定定量する飛行時間型質量分析 TOFMS（Time of Flight Mass Spectroscopy），装置校正のために PCB 標準ガスを発生・供給する PCB 校正ガス発生装置，TOFMS を真空に保つための真空ポンプ，装置制御・計測のための制御コンピュータからなる．概要を次に示す．

① 測定原理：排ガスを計測装置に導入し，レーザで



図1 排気中 PCB 濃度計 排気中 PCB 濃度計の機器構成を示す．

*1 技術本部長崎研究所火力プラント研究室主席

*2 技術本部長崎研究所化学研究室主席

*3 技術本部長崎研究所化学研究室

*4 技術本部長崎研究所応用物理研究室

*5 長崎造船所火力プラント設計部エネルギー・環境技術課主席

イオン化したPCBの個数を質量分析計にて計測するレーザーイオン化TOFMS方式。

- ② 特長：特定波長のレーザーによるPCBの選択的イオン化とイオントラップの併用で共存成分の影響を排除して高感度分析が可能。

内部標準物質として2, 4-ジクロロベンゼンを使用することでレーザー出力の変化を把握でき、装置の作動状態の監視が可能。

- ③ 計測感度：0.01 mg-PCB/m³N（計測時間1分）（排ガス暫定基準は0.15 mg-PCB/m³N，作業環境許容濃度は0.1 mg-PCB/m³N）

2. 1. 2 計測試験結果

排ガス計開発に当たって測定精度検証のために標準ガスを用いて排ガス計による測定結果と化学分析による測定結果を比較したものを図2に示す。図2より標準偏差30%以内で相関があることが確認できた。

図3は内部標準ガスとして2, 4-ジクロロベンゼンを添加した実排ガス測定結果の一例を示す。図3(a)に示すとおり、実排気中の2～6塩素PCB濃度は定量下限の0.01 mg/m³Nよりも十分低いレベルであったが、このとき、図3(b)に示すように、2, 4-ジクロロベンゼン信号強度は、ほぼ一定値であることを確認できた。したがって、実排ガス計測時に内部標準物質として2, 4-ジクロロベンゼンの一定量を添加し、得られる信号強度を監視することで計測装置の作動が正常か否かを常に把握でき、PCB濃度計測値の信頼性が向上する。

2. 2 排水中PCB濃度計⁽⁵⁾⁽⁶⁾

2. 2. 1 装置構成・原理・特長

排水計の構成を図4に示す。本装置は排水をオンラインで採取する自動採水装置、採取した排水からPCBを抽出濃縮する固相抽出装置、PCBを測定するPCB測定装置、装置制御・計測のための制御コンピュータ

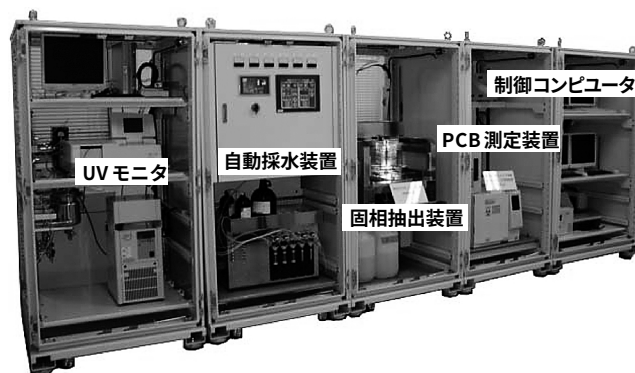


図4 排水中PCB濃度計 排水中PCB濃度計の機器構成を示す。

ュータと排水中の芳香族系有機物を監視するUVモニタからなる。概要を次に示す。

- ① 測定原理：排水をオンラインで自動採取して固相抽出装置に導入し、PCBの抽出濃縮と妨害成分除去を行う。次に固相からPCBを溶離させ、ECD（Electron Capture Detector）検出器付きガスクロ（GC）に導入してPCB量を計測する。

- ② 特長：固相抽出法の採用により約2時間でPCB測定が可能。

検出器はJIS法などで用いられるECD-GCを採用することで公定法と同等の感度。

芳香族系有機物をオンラインで監視可能なUVモニタを併用することで短時間の有機物濃度変化も監視可能。

- ③ 計測感度：0.0005 mg-PCB/L（計測時間2時間）（JIS法などの公定法と同等の感度，排水基準は0.003 mg-PCB/L）

2. 2. 2 計測試験結果

排水計開発に当たって測定精度検証のためにPCB標準物質（KC-300, 400, 500, 600を等量混合したもの）を用いて定量下限付近（0.001 mg-PCB/L-排水相当）の模擬試料を調製し、排水計で5回繰り返し測定

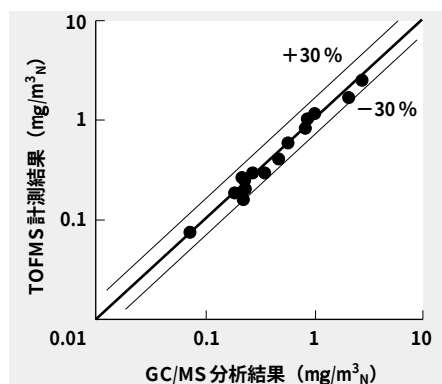


図2 化学分析結果との比較 レーザーイオン化TOFMS計測によるPCB計測結果と（ガスサンプリング+GCMS）分析結果は標準偏差30%以内の相関があることを確認。

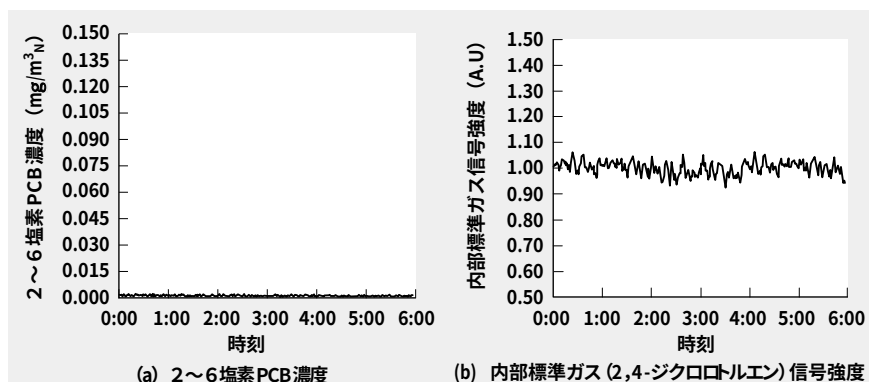


図3 内部標準ガスを適用した実排気PCB濃度計測結果 (a) は実排気中のPCB濃度変化を (b) は内部標準ガスとして添加した2, 4-ジクロロトルエンの信号強度経時変化を示す。

した結果を表1に示す。変動係数は2.9%であり、また標準偏差の10倍から求めた測定下限は0.00034 mg/Lと公定法の0.0005 mg/Lと同等であった。

さらに排水基準値付近とその前後の濃度の模擬試料(0.001, 0.003, 0.015 mg-PCB/L-排水相当)を調製し、排水計による測定を7回実施し、公定分析による測定結果と比較したものを図5に示す。相関係数は0.9998と非常に良好な相関関係を有しており、計測結果も公定分析に対して±20%の範囲に入っていることから、迅速分析法として十分な精度を有するといえる。

2.3 溶剤中PCB濃度計^{[5][7]}

2.3.1 装置構成・原理・特長

溶剤計の構成を図6に示す。本装置は妨害成分で多量に存在する絶縁油を分離除去するための前処理用HPLC(高速液体クロマトグラフィー)、HPLCから流出した液中のPCB濃度を検出するPCB検出用GC/HRMS(ガスクロ/高感度マススペクトル)及び制御ユニットからなる。概要を次に示す。

表1 排水計の繰り返し測定による精度評価

PCB測定結果 (mg/L)					標準偏差 σ	変動係数 (%)	測定下限 (mg/L)
1回目	2回目	3回目	4回目	5回目			
0.00119	0.00119	0.00115	0.00120	0.00112	0.034	2.9	0.00034

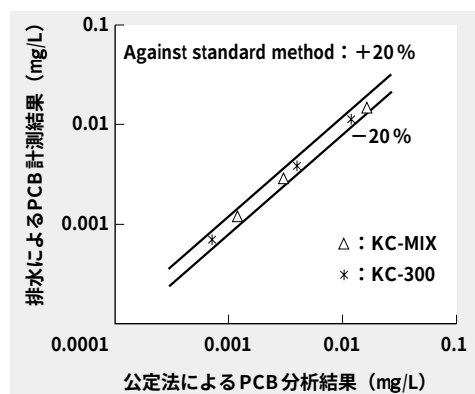


図5 排水計計測結果のPCB公定法とのクロスチェック結果 排水計計測結果は公定法と20%の変動範囲内で一致している。



図6 溶剤中PCB濃度計 溶剤中濃度計の機器構成を示す。

① 測定原理：PCB汚染容器の最終仕上げ洗浄後の溶剤を自動採取装置にて試料瓶に採取する。この試料瓶を定期的に回収し、PCBを含んだ溶剤をまず前処理用HPLCに注入して妨害成分である絶縁油を分離除去する。前処理用HPLCから排出されたPCBを含む溶液をPCB検出用GC/HRMSに注入してPCB量を計測する。

② 特長：HPLCとGC/HRMSの採用により約2時間でPCB測定が可能。

検出器にGC/HRMSを採用することで0.1mg-PCB/kg-溶剤の高感度で測定が可能。

③ 計測感度：0.1 mg-PCB/kg-溶剤 (計測時間2時間) (洗浄液試験法による卒業基準は0.5 mg-PCB/kg-溶剤)

2.3.2 計測試験結果

排水計開発に当たって測定精度検証のために、妨害成分として絶縁油を約5000 mg/kg含有するイソプロピルアルコールIPAにPCB標準物質を添加して定量下限付近(0.1 mg-PCB/L-IPA相当)に調製した模擬溶剤をHPLC前処理して得られた分画液につき、GC/LRMS測定を行った結果を表2に示す。変動係数は3.8%，測定下限は0.05 mg/kg-IPAであり、洗浄液試験法による卒業基準0.5 mg-PCB/kg-溶剤の判定に十分な測定下限が得られた。

さらに卒業基準値付近とその前後の濃度の模擬試料(0.1, 0.5, 5.0 mg-PCB/L-IPA相当)を調製し、溶剤計による測定を5回実施し、公定分析結果と比較したものを図7に示す。相関係数は0.9994と非常に良好

表2 溶剤計の繰り返し測定による精度評価

PCB測定結果 (mg/kg)					標準偏差 σ	変動係数 (%)	測定下限 (mg/kg)
1回目	2回目	3回目	4回目	5回目			
0.128	0.127	0.132	0.127	0.119	0.0048	3.8	0.05

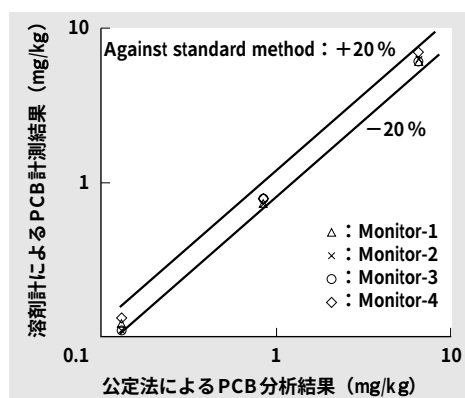


図7 溶剤計計測結果のPCB公定法とのクロスチェック結果 溶剤計計測結果は公定法と20%の変動範囲内で一致している。

な相関関係を有しており、計測結果も公定分析に対して±20%の範囲に入っていることから、迅速分析法として十分な精度を有するといえる。

3. PCB処理設備の性能管理・環境管理の方法

3.1 排ガス管理

ここでは作業環境大気の管理も含めて排ガス管理としているが、管理すべき排ガスとしては水熱分解装置や加熱炉等からのプロセス排気（4系統）、作業室内の換気排気（8系統）、解体・洗浄機器等からの局所排気（8系統）及び作業場内環境大気（4系統）の4種類全24系統の排ガスがあり、2基の排ガス計でそれぞれ2種類12系統ずつの排ガスの監視を行うこととしている。そして1系統の排ガスについては配管内のガスの入れ替えと吸引で5分、計測に5分、計10分で測定を行い、多点サンプリング装置にて測定対象を順次切り替えることによって12系統の測定を2時間ピッチで計測することで作業環境が適正でかつ施設外にも影響を与えずに施設が運営されていることを確認する。公定分析では3日間要するが、排ガス計を適用することで2時間おきに施設が適正管理されていることが確認できる。

3.2 排水管理

PCB及びPCB含浸有機物を分解する水熱分解設備から排出される排水をオンラインで取り込み、排水中のPCB濃度を排水計にて2時間ピッチで計測することで水熱分解設備が正常に運転されていることを確認する。なお、2時間ピッチの計測の間はUVモニタで排水中の芳香族系有機物量を監視することで水熱分解装置の運転状況を把握することが可能である。公定分析では3日間要するところを排水計の適用によって2時間で水熱分解装置の運転状況確認が可能となる。

3.3 容器処理設備性能管理

PCB汚染容器処理物の卒業判定法として洗浄液試験法、拭き取り試験法、部材採取試験法の3方法が規定されているが、大量の汚染物を処理する場合は洗浄液試験法が卒業判定法としては最適である。本施設においては自動採取装置にて最終仕上げ洗浄槽における洗浄液を採取しておき、これを作業員が定期的に回収して、溶剤計にて洗浄液中のPCB濃度を分析して洗浄液試験法における卒業基準0.5 mg-PCB/kg-溶剤以下であることを確認することで容器処理設備の性能管理を行う。公定分析では3日間要するところを溶剤計の適用によって2時間で卒業判定が可能となる。

4. ま と め

- (1) 排ガス、排水、溶剤中の公定分析によるPCB分析は3日間程度を要し、PCB処理施設の環境管理、性能管理が困難であることから、排ガス計、排水計、溶剤計いずれも測定感度、精度ともに十分な性能を有する迅速モニタリング装置を独自開発することができた。
- (2) 平成17年9月からの実PCB汚染機器を用いた試運転において、これらの迅速モニタリング装置が環境管理、性能管理に十分な性能を有していることを実証確認し、11月からの営業運転に入る予定である。

参 考 文 献

- (1) 植田勝征ほか、環境負荷の低いPCB処理設備、三菱重工技報 Vol.41 No.1 (2004) p.36
- (2) 土橋晋作ほか、リアルタイムガス中PCB濃度計(MOHMS-21GP)、三菱重工技報 Vol.40 No.5 (2003) p.286
- (3) 吉良雅治ほか、レーザーイオン化TOFMS法のガス中PCBモニタリングへの適用、第13回廃棄物学会研究発表講演論文集 Vol.13 (2002) p.775
- (4) 吉良雅治ほか、レーザーイオン化TOFMS法を適用した排気中PCBモニタリングの信頼性向上、第14回廃棄物学会研究発表講演論文集 Vol.14 (2003) p.756
- (5) 澤津橋徹哉ほか、PCB迅速モニタリング技術と装置化に関する研究—PCB一貫処理プラントへの適用—、環境化学 Vol.15 No.1 (2005) p.61
- (6) 福永義徳ほか、排水中PCB迅速オンラインモニタリング装置の開発、第14回環境化学討論会 Vol.14 (2005) p.200
- (7) 澤津橋徹哉ほか、溶剤中PCB迅速モニタリング装置の開発、第14回環境化学討論会 Vol.14 (2005) p.202



一ノ瀬利光



立石正和



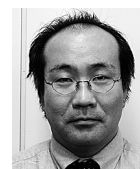
澤津橋徹哉



土橋晋作



植田勝征



山口啓樹