



POPs 分析評価技術

井出 昇 明 第1研究開発部
第2研究室
主任研究員
工学博士

まえがき

ダイオキシン類 (DXNs), ポリ塩化ビフェニル (PCBs) など残留性有機汚染物質 (Persistent Organic Pollutants: POPs) の分析評価は, 汚泥, 土壌など各種被汚染物の汚染度 (濃度) の把握および無害化処理プロセス開発における処理条件の最適化や処理油の有害性評価などプロセスを構築するうえで重要な役割を担っている。

汚染度の把握においては, 高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) による微量定量分析技術が装置本体や周辺機器の発展とあいまって急速に進歩したことにより, DXNs, PCBs などの異性体分布による発生源の推定や塩素の置換位置による反応性の違いなどこれまで解明できなかった諸問題が明らかにされつつある^{1), 2)}。

一方, 無害化処理プロセスの開発においては, 定量分析に加えて反応生成物や副生成物の化学構造解析などが反応メカニズムの解明や有害性評価の観点からも重要度を増している³⁾。

しかしながら, 分解処理過程における分解挙動や最終反応生成物の同定など未解明な点も多く, より安全性の高い処理プロセスを構築するうえで分析評価技術の開発が重要となっている。

本稿では, 定量分析をおこなううえで重要な前処理方法を中心に POPs 分析の現状および課題を整理し, 分析評価技術開発の取り組み方を述べる。

1. POPs とは

残留性有機汚染物質 (POPs) は, 人の健康や生態系へ有害な影響を及ぼす化学物質のうち, 難分解

性で生体内に蓄積しやすく, 大気や海洋経由で長距離を移動し, 地球全体を汚染する可能性の高い環境汚染物質と定義され, 12種類の物質 (表1) が指定されている⁴⁾。

歴史的には, 1995年, 国連環境計画 (UNEP) によって採択された「陸上活動によって影響を受ける海洋環境保護に関する世界行動計画」において対象物質が特定され, 数回にわたる政府間交渉会議を経て, POPs を根絶・低減するための国際条約締結合意に至った。その後, 2001年に採択されたストックホルム条約において, POPs の製造・使用中および排出の削減等による地球規模での環境汚染防止が決議され, 早急な対策が求められている。

POPs には, もともと最終用途を特定して製造された PCB (工業化学物質) や DDT, ヘキサクロロベンゼン (HCB) などの農薬・殺虫剤, そして発生子測が困難な状況下で製造された DXNs やフランなどの物質が含まれている。

これらの物質は, いずれも分子中に塩素が結合した有機塩素系化合物であるが, 融点, 有機溶剤に対する溶解性など物理化学特性は物質により異なる。分析に際しては使用する有機溶剤の選定, 前処理過程での化学的安定性, 分析測定法における熱安定性の確認などが必要である。

2. POPs 分析の現状と課題

2.1 DXNs および PCBs の分析

現在, DXNs および PCBs 分析に採用されている試験法を表2に示す。公定法である HRGC/HRMS 法は, 目的とする微量成分を高精度で定量分析でき

表 1 POPsの種類と化学特性
Table1 Kind and Chemical Property of POPs

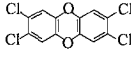
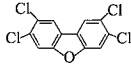
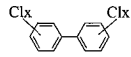
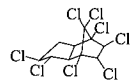
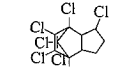
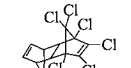
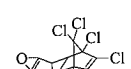
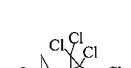
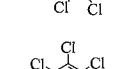
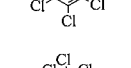
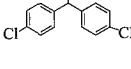
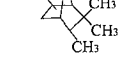
Classification	Product name	Chemical structure	Chemical property		
			Melting point (°C)	Solubility to solvent	Solubility to water (25 °C)
Unintendedly produced POPs	Dioxins		305-306	1 mg/ml (25 °C)	2×10^{-7} g/kg
	Furans		—	1 mg/ml (25 °C)	Insoluble
Industrial Chemicals (Intendedly produced POPs)	PCBs		10-253	Soluble	Insoluble
Agricultural chemicals (Unintendedly produced POPs)	Chlordane		trans-105 cis-107	Soluble	177×10^{-7} g/kg (cis-体)
	Heptachlor		95-96	Soluble	56×10^{-6} g/kg
	Aldrin		101-104	Soluble	27×10^{-6} g/kg
	Dieldrin		176-177	Soluble	186×10^{-6} g/kg
	Endrin		245	Soluble	24×10^{-6} g/kg
	HCB		230-231	Soluble	5×10^{-6} g/kg
	DDT		109	Soluble	1×10^{-6} g/kg
	Toxaphene		65-90	Soluble	$4 \sim 30 \times 10^{-4}$ g/kg
	Mirex		485	Soluble	2×10^{-4} g/kg

表 2 DXNsおよびPCBsの試験方法
Table2 Standards for DXNs and PCBs Analysis

Object	Sample	Standard
DXNs	Exhaust gas	JISK0311 (Measurement method for dioxins and coplanar PCBs in exhaust gas)
	Drainage	JISK0312 (Measurement method for dioxins and coplanar PCBs in industrial water and waste water)
	Soil	Measurement manual for soil investigation relating to dioxins
PCBs	Oil	Analytical method (no.192) for PCBs in decomposed oil notified by Health and Welfare Ministry
	Drainage	Measurement method (no.59) notified by Environment Ministry

るが、前処理工程が複雑で、しかも処理時間に膨大な時間（6日以上）を要するために生産性が低い。また、使用される装置が高価で、日常のメンテナンス負荷も大きいために分析費用が高い。

従来の試験法では前処理工程を含めた分析時間の短縮および分析費用の低減が重要課題であり、さらに DXNs 分析では測定データの精度管理に対する要求も高まっている。

これらの状況を背景として、最近前処理方法の簡略化や分析方法の改良による迅速分析法への関心が高まり、技術開発が活発におこなわれている^{5), 6)}。

たとえば、廃油中 PCBs を前処理（液液分配および固相抽出）により妨害成分を除去し、HRGC/LR（低分解能）MS と組み合わせた迅速分析法が開発され、公定法の代替法として利用されている⁷⁾。これに対して、当社は硫酸による前処理法と ECD（電子捕獲型検出器）GC を組み合わせた迅速分析法を確立した。本方法の開発により、前処理から機器による測定そしてデータ解析に至るトータル時間はおよそ40分となり、従来法に比べて分析時間を大幅に短縮することができた。また、定量精度を公定法と比較検討した結果、良い相関性があることを確認した。当社が開発した分析法は上記方法と分析時間および定量精度の点で比較しても遜色ないことが明らかとなり、工程管理法として適用可能であることを確認した。

2.2 有機塩素系農薬の分析

有機塩素系農薬分析に関する報告例は少なく、被汚染物からの抽出方法、適正な前処理方法など不明な点が多い。

POPs 農薬分析の基本操作は、DXNs および PCBs と同様であると考えており、汚染物質からの目的成分の抽出、妨害成分除去のための前処理、そして機

器による測定の前工程からなる。DXNs や PCBs との相違点は、有機塩素系農薬では一部の農薬は化学処理の過程で分解および化学変化をとまなうものがあり、定量性確保のための前処理方法の最適化が重要である⁸⁾。たとえば、硫酸処理によりデイルドリンやエンドリンは分解され、アルカリ処理によりクロルデンやトキサフェンは分解され、DDT は DDE に変化する。また、同一試料のなかに PCBs が混入した場合には、PCBs ピークと農薬ピークが近接し、PCBs 自体が妨害成分となる場合がある。

以上のように、POPs 農薬の分析では被処理物からの抽出方法、適正な前処理方法など基本的な分析条件が未だ確立されていない。前処理条件と各物質の安定性確認、PCBs ピークの分画方法確立など諸条件の検討が必要である。

3. 分析評価技術開発の取り組み方

POPs 分析評価技術の課題は、①迅速化および精度向上（PCBs および DXNs）、そして②適正な前処理方法の確立（とくに農薬）に整理できる。

迅速化を図るためには、前処理方法およびデータ解析を含めた分析条件の効率化が不可欠であり、とくに前処理方法の適正化および各工程の簡略化が重要である。具体例として、汚染土壌の分析評価において予想される技術課題と対策を表3にまとめた。PCBs 汚染土壌の場合には抽出工程が必須であり、抽出効率の向上および処理時間の短縮が重要課題である。これらの解決には、溶剤の選定および超音波法、高速溶媒抽出法⁹⁾など処理時間の短いソックスレー代替法の確立が必要である。また、前処理については、土壌および処理物から抽出される成分が複雑であり、あらかじめ妨害成分の種類を HRGC/LRMS 分析などにより決定し、そのうえで必要な処理方法を選定・構成する方法が合理的である。さら

表 3 汚染土壌分析における課題と対策

Table3 Subject and Countermeasure for Analyzing POPs Contents in Contaminated Soil

Subject	Countermeasure
Increase of extraction efficiency	Selection of suitable solvent and improvement of extraction conditions
Reduction of extraction time	Development of new extraction method
Rationalization of clean up process	Selection of suitable clean up process after confirming obstacle by GC/MS
Regulation of chemical decomposition in agricultural chemicals	Development of new clean up process

に、分析装置については妨害成分の影響を受けにくいECD-GCの有効活用が望ましい。

農薬の前処理方法については、上記のように一部の農薬が化学処理により分解や化学変化をとるため、事前の定性分析による農薬成分の特定および液体クロマトグラフなどによる分画処理が重要となるであろう。被汚染物質の性状および汚染農薬の種類に応じた抽出方法や前処理方法の確立が不可欠である。

現在、迅速かつ高精度 POPs 分析法として、短時間前処理方法の開発およびECD-GCあるいはHRGC/LRMSを組み合わせた迅速分析法を開発中である。

む す び

残留性有機汚染物質 (POPs) の処理は、環境の修復や汚染防止対策の観点より重要であり、今後ダイオキシン類対策特別措置法の施行など法規制の強化と共に同処理は加速されるものと予測される。そ

のなかにあつて、本稿で述べた迅速分析による汚染物質の定量分析および定性分析による化学構造の解明は処理プロセスの効率化を図り、さらには処理工程そのものをより確実に安全なものにすると確信する。

[参考文献]

- 1) 早川健一ほか：第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集, (2001) p.114
- 2) 南宏和ほか：第12回廃棄物学会研究発表会講演論文集, (2001) p.1059
- 3) 井出昇明ほか：エコインダストリー, (2002) 投稿中
- 4) 細見正明：廃棄物学会誌, Vol.12, No.6 (2001) p.33
- 5) 浦野鉦平ほか：廃棄物学会誌, Vol.12, No.6 (2001) p.376
- 6) 堤かおりほか：第11回環境化学討論会講演要旨集, (2002) p.144
- 7) 和田洋：PCBの分解・無害化技術セミナーテキスト (1999) p.11
- 8) 野間幸生：廃棄物学会誌, Vol.9, No.3, (1998) p.24
- 9) 日本ダイオネクス (株) 資料