

環境試料中の残留性有機汚染物質(POPs)の分析

愛媛事業所 今西 克也
近石 一弘

1 はじめに

DDTやアルドリン等の有機塩素系農薬は有害性、蓄積性の面から製造・販売が禁止されて30年程になるが、化学的に安定なこと等のため地球規模で汚染が広がっている。

これ以上の地球規模の汚染を防ぐには国際的な規制が必要であるとして2001年にこれら農薬9種類にPCBs, ダイオキシン類, フラン類を加えた12物質を残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)として指定し, その使用規制や廃棄等に関する国際条約が採択された(ストックホルム条約: POPs条約)。

この条約を履行するための環境汚染の実態調査, 効果的な廃棄方法の確立には, これら物質の極微量分析法の確立が必要である。ここでは, ダイオキシン類, フラン類を除く環境試料中の有機塩素系農薬とPCBsの分析法について紹介する。

2 有機塩素系農薬等(8物質)

有機塩素系農薬の一部(アルドリン, クロルデン, DDT)の構造を下記に示すが, 架橋構造を含む環状骨

格もしくは芳香族系骨格に, 塩素が置換している化合物である。

有機塩素系農薬の分析は古くから行われてきており, GC-ECD(電子捕獲検出器), GC-LRMS(四重極型; 低分解能質量分析計)が使用されてきたが, 約30年前に製造, 使用禁止されており, 環境中の媒体(水質, 底質, 生物等)では検出される例は少ない¹⁾。

しかし, 前述の条約の成立に伴い, 国際的な濃度比較が求められており, 環境中のあらゆる媒体(水, 底質, 大気, 土壌, 魚, 貝, 鳥, 哺乳類等)中での濃度把握が必要となり, ダイオキシン類, PCBsと同様に, 高分解能質量分析計を用いた高精度, 高感度な一斉分析法の開発が望まれている。

前処理スキームを図1に示す。ダイオキシン, PCBs等のクーンアップで有効な硫酸, アルカリを使用した化学的処理では, 分解する成分(ディルドリン, クロルデン, DDT等)があり²⁾, 一斉分析では使用できない。従って, 各種カラムクロマトをうまく組み合わせて, 夾雑物の影響をいかに取り除けるかがポイントである。

しかしながら吸脱着を利用したカラムクロマトだけのクリーンアップでは限界があるため, PCBs等での報告例³⁾があるGPC(サイズ排除クロマトグラフィー)の応用が考えられる。

GC-HRMSでの測定については, 主要23成分に限れば, 微極性系のガスクロカラムを使用し, オープン条件を工夫することにより, 比較的短時間(約35分)での完全分離が可能である(図2参照)が, 成分による高分解能質量分析計の感度差が数10fg~数100fgと大きく, 低感度成分(ディルドリン, エンドリン等)の改善が必要である。

なお, 弊社では, 該当成分で市販されている全ての同位体標識化合物(¹³C体・D体)を内部標準物質(サロゲート)として使用し, より高精度な分析を行っている。

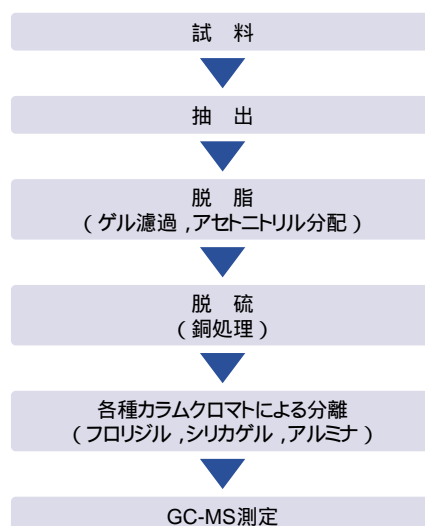
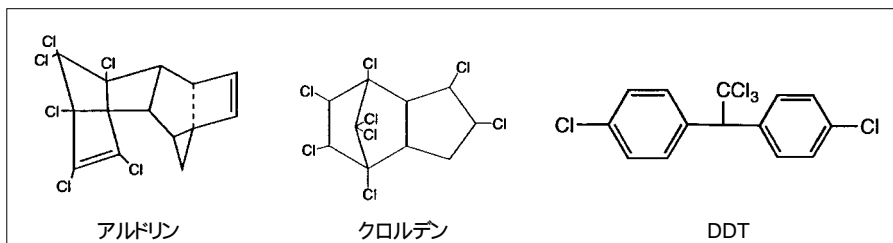


図1 有機塩素系農薬の前処理簡易スキーム



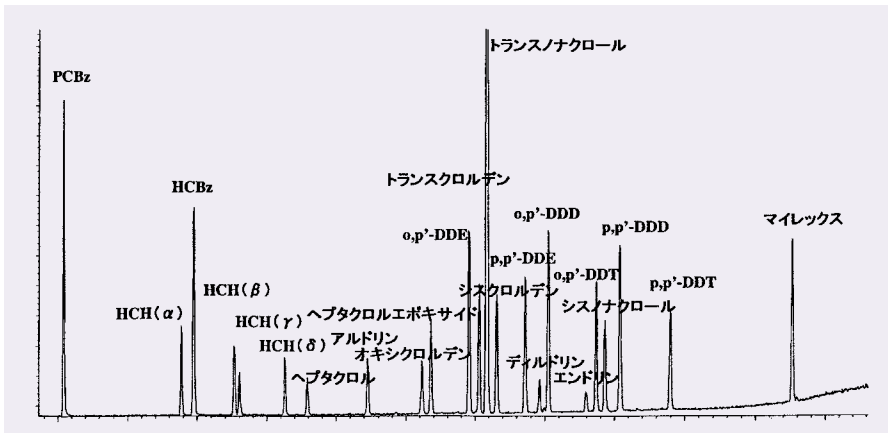


図2 POPs (有機塩素系農薬) のマスクロマトグラム

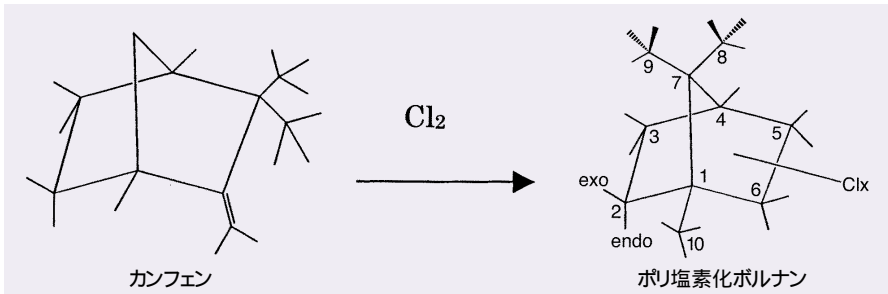


図3 トキサフェンの合成経路とポリ塩素化ボルナンの構造

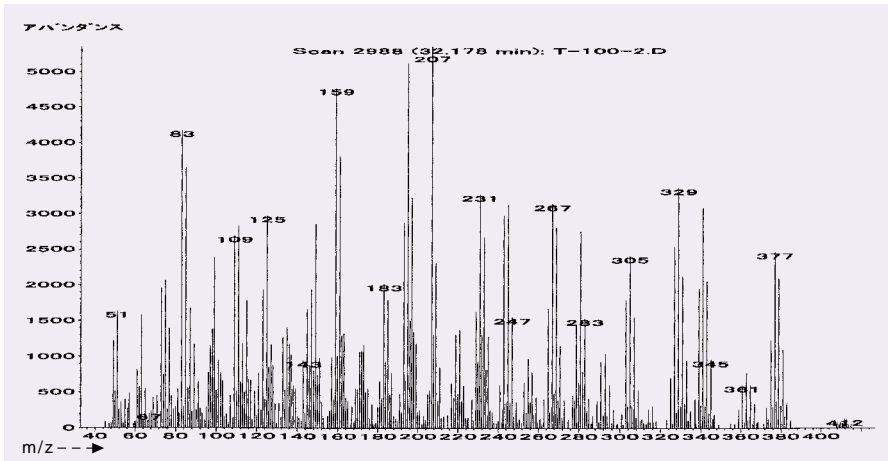


図4 トキサフェンのマススペクトル

3 トキサフェン

図3に示すように、カンフェンの塩素化によって合成されるトキサフェンは、ポリ塩素化ボルナンを主とした、理論的に約30000もの異性体が存在している化合物の総称である⁴⁾。

日本での製造及び使用例がないため、上述の有機塩素系農薬と違って、環境中での測定例はほとんどない。従って、分析例が多数ある欧米の方

法を参考にして開発が行われている。前処理については、有機塩素系農薬とほぼ同様な方法である。

測定は、GC-MSを使用する点では同じであるが、MS部でのイオン化法が異なっている。最も一般的な電子イオン化法 (EI) 法では、複雑なフラグメン

トパターン (図4) を示すことから、感度はもちろんのこと、選択性も乏しくなる。そこで、“ソフトなイオン化”である化学イオン化 (CI) 法が採用されている例が多く、異性体毎に感度良く (数100fg ~ 数pg) 定量する事が可能となっている。

なお、市販の標準品が約30種類に過ぎないこと、GCのカラム分離が難しいこと、同族体中での感度差が大きいこと等から、精度良く分析するには分析上の問題がまだ山積み状態である。また、ポリ塩素化ボルナンはキラルな構造であるため、エナンチオマー的分析を行い、生体中での代謝研究にも利用されている⁵⁾。

4 PCBs

PCBsは図5に示すような構造をしており、置換塩素の数と位置により、理論上209種類もの異性体が存在しているため、その分析を困難なものにしてきた。

PCBsの分析の歴史を表1に簡単にまとめた。GC (ガスクロマトグラフィー) を使用している点は変わっていないが、様々な測定法の進展、普及及び社会的な情勢、要求に加えて、標準物質の充実により高精度、高感度化してきており、環境分析の歴史を表しているようである。

現在は、異性体毎に高感度に測定 (数10fg検出可能) できる磁場型の高分解能質量分析計による分析例が

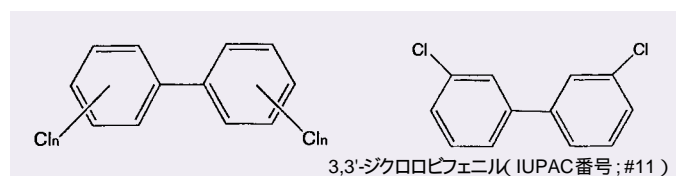


図5 PCBの構造

表1 PCBsの分析の歴史

年代	社会的情勢, 要求	測定方法	標準物質	装置感度
1950 ~	発ガン性 毒性 (カネミ油症事件)	GC-ECD (電子捕獲検出器)	工業製品 (カネクロール) を利用	数10pg ~ 数100pg
1990前半 ~	内分泌攪乱物質	GC-LRMS (四重極型: 低分解 能質量分析計)	一部の異性体を利用 同位体標識化合物利用	数pg
1990後半 ~	ダイオキシンと同様の毒性 発生源の推定 代謝の研究 分解試験の検証 人以外の生物への残留性	GC-HRMS (磁場型: 高分解 能質量分析)	209種全異性体の 利用可能 同位体標識化合物利用	数10fg

把握する一つ的手段として普及する可能性がある。

5 おわりに

POPs条約では現在12物質が指定されているが、締約国が新規POPsを提案することが出来るとされている。新規POPsとしてポリ塩化ナフタレン(PCNs), ポリ塩化パラフィン(PCFs)等の塩化物, ポリ臭化ジフェニル(PBBs), ポリ臭化ジフェニルエーテル(PBDEs), 塩素・臭素混合物等の名があがっている。

弊社はこれらの物質の高感度・高精度分析法を確立し、地球規模の環境汚染防止活動に貢献していきたいと願っている。

文 献

- 1) (財) 廃棄物研究財団 「廃棄物に係るダイオキシン類等分析に関する研究」セミナー(2002)。
- 2) K. Jay, et al.: Chemosphere, Vol.35, No.6, 1227-1231 (1997)。
- 3) 劔持 堅志ら: 第10回環境化学討論会 講演要旨集 26-27 (2001)。
- 4) W.Vetter, et al.: Chemosphere, Vol.37, No.9, 2525-2543 (1998)。
- 5) W. Vetter, et al.: Chemosphere, Vol.41, No.4, 499-506 (2000)。
- 6) 今西 克也ら: 第11回環境化学討論会 講演要旨集(2002)印刷中



今西 克也
(いまにし かつや)
愛媛事業所



近石 一弘
(ちかいし かずひろ)
愛媛事業所

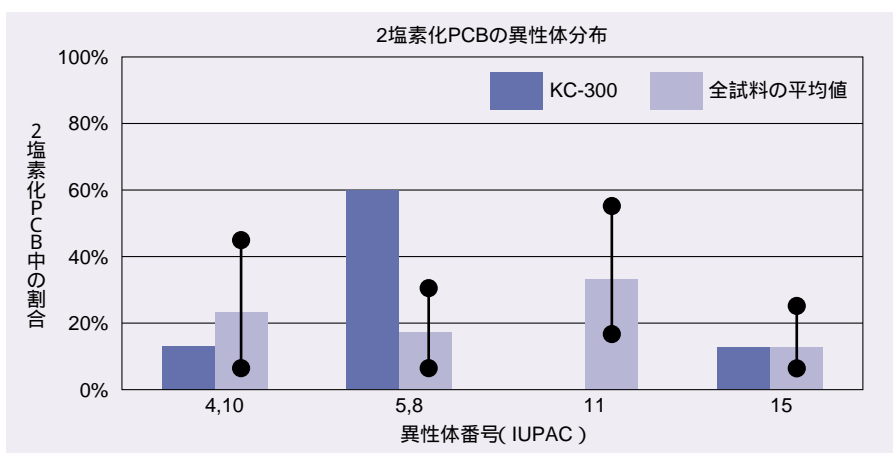


図6 2塩素化PCBの異性体分布

増えている。測定装置の高感度化に伴い、前処理側での改良も必要となってきている。

特に、ブランクの影響が無視できない濃度レベルとなっていることから、前処理室(クリーンルーム、濃度別実験室)の整備、溶媒等の制御が重要となってきている。

表1にも挙げているが、現在は、PCBs汚染の把握にとどまらず、高精度、高感度な分析を通して、その同族体、異性体分布を解析し、様々な研究に生かされている。

環境省の委託により弊社にて実施した全国調査(170地点)における、水質中の2塩素化PCBの解析例(図6)を紹介する⁶⁾。

3,3'-ジクロロピフェニル(IUPAC番号; #11) (図5参照)は、工

業製品PCB中(KC-300)にはほとんど含まれていないが、2塩素化PCBで最も高い割合(平均30%)を示し、工業製品以外の比較的大きな汚染源の存在を示唆する結果となった。また、この異性体(#11)の濃度は、都市域で高く、非都市域では低い傾向を示したことから工業製品以外の汚染源(人為活動による非意図的な生成)の可能性が示唆される。

#11以外の異性体でも、工業製品PCBとは異なる分布が確認されており、今後、さらに詳細な異性体毎の調査、解析を行うことで、新たな発生源の特定、分解経路等についての知見が増えてくるものと思われる。

同様な解析はDXNでも増えており、将来的には、化学物質の流れを