

「難分解性有機汚染物質(POPs など)のクロマト分析」

(第260回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会)

於； 国立保健医療科学院 講堂

2003年 12月 5日

日本分析化学会
ガスクロマトグラフィー研究懇談会

「難分解性有機汚染物質(POPs など)のクロマト分析」

第 260 回ガスクロマトグラフィー研究会 特別講演会 (2003 年 12 月 5 日)
主催 ; 日本分析化学会 ガスクロマトグラフィー研究懇談会
於 ; 国立保健医療科学院 講堂

----- 目 次 -----

I. プログラム

II. 基調講演

1. POPs などの難分解性有機汚染物質に関する最近の動向
(独立行政法人 国立環境研究所) 安原昭夫 1
2. わが国における PCB 問題とその廃棄処理の進展
(財) 電力中央研究所 狛江研究所) 田中 伸幸 13

III. 主題講演

1. 国際整合性を持つ POPs 標準物質の整備状況と認証のための分析技術
(独立行政法人 産業技術総合研究所) 沼田 雅彦 23
2. PFOS/PFOA の分析と分布実態
(独立行政法人 産業技術総合研究所) 山下 信義 33
3. “包括的”2次元 GC の原理と POPs 分析などへの応用
(エーエムアール (株)) 神田広興 39

IV. 技術講演

1. GCMS-QP2010 による POPs (主に農薬) の測定
(島津製作所 分析計測事業部 東京カスタマーサポートセンター) 橘和 丘陽 53
2. ディーゼル排ガス中の多環芳香族の GC 分析
(ジーエルサイエンス(株) カスタマーサポートセンター) 武井 義之 59
3. 特徴的な検出器やデータ処理の POPs 分析などへの応用事例
(日立サイエンスシステムズ) 栗田 信二 65

V. 広告

VI. 会員名簿

プログラム

【司会・進行】 実行委員長 (国立保健医療科学院) 渡辺征夫

【開会挨拶】

10:00 ~

研究懇談会 会長 (東京都立大学) 保母敏行

【基調講演】

1. POPs などの難分解性有機汚染物質に関する最近の動向
(独立行政法人 国立環境研究所) 安原昭夫
10:05 ~ 11:05 座長; 水石 和子

2. わが国における PCB 問題とその廃棄処理の進展
(財) 電力中央研究所 狛江研究所 田中 伸幸
11:05 ~ 12:05 座長; 代島 茂樹

【昼食】 12:05 - 13:15

* ビデオ紹介「GC 分析法の紹介」竹田 一郎 (元物質工学工業技術研究所)

【主題講演】

1. 国際整合性を持つ POPs 標準物質の整備状況と認証のための分析技術
(独立行政法人 産業技術総合研究所) 沼田 雅彦
13:15 ~ 14:00 座長; 前田 恒昭

2. PFOS/PFOA の分析と分布実態
(独立行政法人 産業技術総合研究所) 山下 信義
14:00 ~ 14:45 座長; 渡辺 忠一

3. “包括的”2次元 GC の原理と POPs 分析などへの応用
(エーエムアール (株)) 神田広興
14:45 ~ 15:30 座長; 秋山 賢一

【コーヒーブレイク】 15:30 - 15:45

【展示会】 * 関連メーカーによるカタログ展示を会場の後方で行います。

【技術講演】

1. GCMS-QP2010 による POPs (主に農薬) の測定
(島津製作所 分析計測事業部 東京カスタマーサポートセンター) 橘和 丘陽
15:45 ~ 16:15 座長; 本田 俊哉

2. ディーゼル排ガス中の多環芳香族の GC 分析
(ジーエルサイエンス (株) カスタマーサポートセンター) 武井 義之
16:15 ~ 16:45 座長; 斉藤 壽

3. 特徴的な検出器やデータ処理の POPs 分析などへの応用事例
(日立サイエンスシステムズ) 栗田 信二
16:45 ~ 17:15 座長; 古野 正浩

【懇親会】 国立保健医療科学院 集会室
(会費; 1000 円)

17:20 ~ 19:00

基調講演

1. POPsなどの難分解性有機汚染物質に関する最近の動向
(独立行政法人 国立環境研究所) 安原 昭夫
2. わが国におけるPCB問題とその廃棄処理の進展
(財)電力中央研究所 狛江研究所) 田中 伸幸

1995年5月の国連環境計画の第9回会合で、次の12物質がPOP sとして最初に定められた；DDT，アルドリン，ディルドリン，エンドリン，クロルデン，ヘプタクロル，ヘキサクロロベンゼン，マイレックス，トキサフェン，ポリ塩化ビフェニル（PCB），ポリ塩化ジベンゾジオキシン（PCDD），ポリ塩化ジベンゾフラン（PCDF）。これらの物質の構造式を図1に示した。これらの物質に共通している点は塩素原子を含むことである。それは、有機塩素化合物が安定で、簡単には分解されないという特徴をもつために工業的に大量生産されたことと表裏一体になっている。つまり、このような特質が、一旦環境に放出されると、分解されないで、蓄積されていくことに繋がっているのである。ただし、POP sのうち、PCDDとPCDFは工業的に製造されたのではなく、塩素化合物や農薬などの製造工程やごみ焼却、塩素漂白などの過程での非意図的な副生成物である。また、興味あることはPOP sとして公表された物質群のほとんどは内分泌かく乱化学物質の疑いが持たれており、毒性の面についても今後の研究結果が待たれる。

これらのPOP sによる地球規模での汚染実態が明らかにされた結果、2001年5月に各国の環境大臣がストックホルムで会合して、これらのPOP sの製造、使用を禁止または規制していくこととなり、「POP sに関するストックホルム条約」が採択された。本講演ではストックホルム条約の紹介、POP sの性状、環境汚染の実態、環境中での挙動、対策の現状を紹介する。

2. スtockホルム条約（POP s条約）の概要

環境省が公表した資料を転載する。

背景

環境中での残留性が高いPCB，DDT，ダイオキシン等のPOP s（Persistent Organic Pollutants，残留性有機汚染物質）については、一部の国々の取組のみでは地球環境汚染の防止には不十分であり、国際的に協調してPOP sの廃絶、削減等を行う必要から、2001年5月、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」が採択された。

条約の概要

（1）目的

リオ宣言第15原則に掲げられた予防的アプローチに留意し、残留性有機汚染物質に対して、人の健康の保護及び環境の保全を図る。

（2）各国が講ずべき対策

- ①製造、使用の原則禁止（アルドリン，クロルデン，ディルドリン，エンドリン，ヘプタクロル，ヘキサクロロベンゼン，マイレックス，トキサフェン，PCB）及び原則制限（DDT）
- ②非意図的な生成物質の排出の削減（ダイオキシン，ジベンゾフラン，ヘキサクロロベンゼン，PCB）

- ③ POPs を含むストックパイル・廃棄物の適正管理及び処理
- ④ これらの対策に関する国内実施計画の策定
- ⑤ その他の措置
 - ・新規 POPs の製造・使用を予防するための措置
 - ・ POPs に関する調査研究，モニタリング，情報公開，教育等
 - ・途上国に対する技術・資金援助の実施

(3) 条約の発効

50 カ国の締結により条約が発効

日本は 2002 年 7 月 25 日，ストックホルム条約を承認し，条約の締結を目指して具体的な行動に着手した。

3. POPs の性状

環境省の検討会で環境省から提出された資料をもとにまとめたものである。

[アルドリン]

無色結晶，工業製品は暗褐色。アルコールには溶けにくく，塩素系溶剤や炭化水素系溶剤などに溶ける。強アルカリでも安定。揮発性は高い。比重 1.65，融点 104～105℃。蒸気圧 0.009Pa (20℃)。Log Pow は 3.01-6.75, 7.4, 6.5。

日本での製造実績はなく，輸入されたものが農業用殺虫剤として使用された。1975 年に農薬登録が失効し，1981 年に化審法の第一種特定化学物質に指定された。

毒性は人畜に対しては DDT より強く，エンドリンよりも弱いとされている。魚毒性が強いために，使用した器具類を川などで洗ってはならない。動物実験により発がん性，催奇形性が判明。急性暴露が続くと肝臓障害の原因となる。ヒトに対する変異原性。急性中毒では，中枢神経が刺激されて嘔吐，過興奮，けいれん，昏睡が起り，呼吸マヒにより死に至る。慢性中毒では，食欲不振，体重低下，肝臓の退化変性が起る。ラットの投与実験で甲状腺濾胞腺腫およびがんが増加した。

[ディルドリン]

アルドリンの酸化生成物。常温で黄褐色から淡褐色の乾燥した薄片状物質。石油系溶媒に微溶で，芳香族系溶媒と塩素系溶媒には容易に溶ける。アルカリに強く，蒸気圧が低いために，環境中に残留しやすい。比重 1.75，融点 175～176℃。蒸気圧 0.0004 Pa (20℃)。Log Pow は 4.7-5.61, 6.2。

ディルドリンは他のドリン剤よりも用途が広く，農業，衛生害虫駆除の両分野で使用された。1975 年に農薬登録が失効し，1981 年に第一種特定化学物質に指定された。

日本では製造されず，1958 年から 1972 年まで計 683 トンが輸入された。

ディルドリンはアルドリンよりも残効性，魚毒性も強い。使用した器具類を川などで洗ってはならない。水田に散布すると，魚類は全滅する。

中枢神経系に影響を与えるほか，肝臓，腎臓，肺，脳に病変を引き起こす。経皮，

経口，経氣的に速やかに吸収され，頭痛，めまい，吐気，嘔吐，疲労感の後，筋のれん縮，けい動を起こす。

[エンドリン]

ディルドリンの立体異性体であり，性質はディルドリンと酷似。比重 1.7，融点は 200℃，蒸気圧はほとんどなし。Log Pow は 5.20, 5.34。

農薬として果樹などの害虫駆除に使用され，水田での使用は禁止された（強い魚毒性のため）。1981 年に第一種特定化学物質に指定された。

国内では生産されず，1958 年から 1972 年まで計 1500 トンが輸入された。1975 年に農薬登録が失効した。

エンドリンはドリン剤の中で人畜毒性が最も強い。魚毒性も強い。ヒトでは 0.2～0.25mg/kg の摂取でけいれんを起こす。中枢神経系に影響を与えるほか，経口摂取，静脈内投与でも極めて有毒。皮膚接触でも有毒。催奇形性，発がん性，変異原性がある。

[クロルデン]

無色，無臭の液体。水には溶けないが，多くの有機溶媒に溶ける。アルカリで分解される。8 種類の立体異性体が存在し，市販工業品はこれらの混合物である。比重 1.59-1.67，融点 107.0～108.8℃，蒸気圧 0.0013 Pa (25℃)。Log Pow は 2.78-5.03。

1945 年に米国で合成され，世界各国で殺虫剤として使用された。日本では 1950 年に農薬（殺虫剤）として登録され，1968 年に登録が失効。その後は，シロアリ駆除，木材処理剤として使用され，1986 年に第一種特定化学物質に指定された。

日本での製造実績はなく，1958 年～1970 年まで農薬として計 240 トンが輸入された。しかし，1980 年代には，しろあり駆除剤として毎年 1000～2000 トンが輸入された。

人畜に対する毒性は DDT と同程度である。経口摂取，吸入，静脈内投与で中枢神経系に毒性が観察された。ヒトに対する致死量は 6～60 g と推定される。DDT に比べて症状が長く持続する。催奇形性，ヒト変異原性が認められる。動物実験では発がん性が報告されている。摂取した動物は，食欲減退，神経症状が見られる。

[ヘプタクロル]

熱的安定性が高い。水に僅かに溶け，有機溶媒にはよく溶ける。比重 1.58，融点 95～96℃，蒸気圧 0.053 Pa (25℃)。Log Pow は 5.27-5.44。環境への残留性は比較的高く，土壌中の半減期は約 0.8 年。揮発性が高く，土壌からの消失はほとんど揮発によるもの。

農業用殺虫剤として土壌害虫の駆除に繁用されるとともに，しろあり駆除剤としても使用された。1975 年に農薬登録が失効し，1986 年にはクロルデン類として，第一種特定化学物質に指定された。

国内では生産されず，1958 年から 1972 年まで計 1500 トンが輸入された。

人畜への毒性は DDT よりやや強い。経口摂取，皮膚との接触，腹腔内，静脈内，又は他の経路からの投与により毒性を示すほか，動物実験により発がん性を示す。

急激な暴露は動物で肝障害を起こす。ヒトでは1～3 gの投与で特に肝障害のある場合には重篤な徴候が起ることがある。急性症状には、振せん、けいれん、腎臓障害、呼吸器の衰弱、死亡などが含まれる。ヒトに対する変異原性も報告されている。

[トキサフェン]

テルペン又はテルペン混合物を塩素化することによって得られる化合物で、有機溶媒に良く溶ける。比重 1.66, 融点 65～90℃, 蒸気圧 0.27-0.53。Log Pow は 2.47-5。農薬としての効果はかなり遅効的である。

日本では農薬登録がされておらず、それ以外の用途も含め、製造・使用はされていない。

経口摂取、その他の方法によりヒトに毒性を示す。動物実験では、経口、吸入、腹腔内投与により毒性を示す。皮膚刺激性があり、また皮膚から吸収される。中枢神経を刺激し、震え、けいれん、死を引き起こす。肝臓損傷も報告されている。短期的暴露影響として、めまい、吐気、嘔吐、目の発赤も見られる。動物実験により発がん性が報告されている。また、マウスによる実験で催奇形性が認められている。

トキサフェンは消化管からも皮膚からも吸収される。体内では脂肪組織中に蓄積され、部分的脱塩素反応により水溶性代謝物として排泄される。

[マイレックス]

熱的安定性が高い。融点 485℃, Log Pow は 5.28, 6.89。

日本では農薬としての登録がされておらず、それ以外の用途も含めて製造・使用はされていない。米国では難燃剤及び殺虫剤として使用されたが、生産量はそれほど多くなかった。

経口摂取により毒性が発現する。吸入、皮膚接触では中程度の毒性である。マウスによる実験で肝がんが発生した。また、ラットによる実験で、肝腫瘍、肝細胞がんが認められた。ラットへ経口投与した場合、半量以下が糞便中に排出されるが、尿中排泄は極めて少ない。体内では脂肪への蓄積が認められる。マイレックスを妊娠中のメスラットに投与すると、胎盤を通過する。また、出産後の乳汁中にも排出される。

[DDT]

無色、無臭の針状結晶で、融点は 108.5～109℃, 比重は約 1.5 である。融点は 108.5～109℃, Log Pow は 6.19-6.91。水にはほとんど溶けないが、各種の有機溶剤にはよく溶ける。DDT には異性体が存在し、POP s 条約の対象となるのは p,p'-DDT である。熱には比較的安定で、日光による分解も少ない。

1971年に農薬登録が失効し、1981年に第一種特定化学物質に指定された。

DDTは1874年に初めて合成され、その後1938年、ミュラーら(ガイギー社)によって殺虫作用が報告され、最初の有機塩素系殺虫剤として広範に使用された。日本では終戦直後から衛生害虫駆除に用いられ、1948年に農薬として実用化され、大量に用いられた。日本での累積製造量は約45,000トンに達する。

神経毒性を有し、人畜に対する毒性はさほど強くないが、昆虫類には強い殺虫力

を発揮する。また、魚類に対しても比較的強い毒性を示す。動物実験では発がん性、催奇形性、変異原性を示す。DDT とその分解生成物、特に DDE は脂肪に蓄積する。その結果、食物連鎖により DDT+DDE の濃度は高いレベルになる。

[ヘキサクロロベンゼン]

無色針状結晶で、弱い臭気を示す。蒸気圧は大きく、水に不溶、脂溶性、生物蓄積性が高い。比重 2.044~2.44、融点 231°C、沸点 323~326°C、蒸気圧は 0.001 Pa (20°C)、Log Pow は 5.5-6.2。

日本では農薬として登録されたことはなく、使用の 9 割以上はペンタクロロフェノールの合成原料として使われたと思われる。最盛期には 4,000 トン/年が使われたが、環境への排出は低かったと思われる。農薬の不純物や塩素系有機溶剤の製造時の副生物としての環境排出なども原因となっている。

HCB は動物実験で発がん性、催腫瘍性、催奇形性を示し、ヒトに対しても発がん性の疑いがある。経口摂取により中程度の毒性を示す。最近の研究ではダイオキシンと同様 Ah レセプターに結合して類似の作用を示す可能性が指摘されている。母乳中の HCB による毒性負荷は、ほとんどの国でダイオキシン類に対する TEQ 値の 10~60%に相当すると指摘されている。

[PCB]

絶縁性が高く、安定性、耐熱性、粘着性、伸展性に富むなどの特徴をもつために、トランスー、コンデンサー、感圧紙等の用途に用いられた。外観は油状の液体から白色結晶（固体）のものまでさまざまである。環境中では難分解性で、生物蓄積性が大きく、慢性毒性を持っている。

塩素数と塩素の結合位置により、PCB には 209 種類の異性体があり、このうち扁平構造を持つ 13 種類の PCB はコプラナー PCB と呼ばれ、ダイオキシン類対策特別措置法の規制対象であるダイオキシン類に含まれる。

日本における PCB の製造は 1954 年に始まり、1972 年に中止され、1974 年に化審法の第一種特定化学物質に指定された。この間、58,787 トンの PCB が製造された。一方、PCB の輸入は 1953 年に始まり、1971 年に終了した。累積輸入量は 1,158 トンであった。PCB は他の POP s と異なり、密閉系での使用が認められている。

経口摂取、吸入、皮膚接触により PCB は毒性を示す。発がん性の疑いがある。塩素含量が多い異性体ほど高い毒性を示し、組織が被毒されたヒトには吐気、体重の減少、黄疸、浮腫、腹痛などの徴候が現れる。肝臓障害が激しいと昏睡となり死亡する。長期投与によりマウス及びラットに対して催腫瘍性を示す。

[PCDD と PCDF]

製造・使用実績がなく、燃焼や塩素化合物を使用する化学工業、金属精錬工業での非意図的生成を起源とする POP s は PCDD と PCDF である。PCDD、PCDF とも無色の結晶で、温度が上がると蒸気圧は高くなる。PCDD には 75 種類、PCDF には 135 種類の異性体がある。

ダイオキシン類の発生源と発生量は排出インベントリーとしてまとめられてお

り、インターネットで入手できる。表1に排出量の多いものだけを示した。

表1 ダイオキシン類の排出量 (g-TEQ/年) のインベントリー

発生源	1997年	1998年	1999年	2000年	2001年
一般廃棄物焼却施設	5000	1550	1350	1019	812
産業廃棄物焼却施設	1500	1100	690	555	533
小型廃棄物焼却炉等	368-619	368-619	307-509	353-370	185-202
製鋼用電気炉	228.5	139.9	141.5	131.1	95.3
鉄鋼業焼結工程	135.0	113.8	101.3	69.8	65.0
亜鉛回収施設	47.4	25.4	21.8	26.5	9.2
アルミニウム合金製造施設	21.3	19.4	13.6	12.8	15.0
合計	7348-7602	3363-3617	2664-2869	2203-2223	1743-1762

毒性については動物実験の結果から、急性毒性、慢性毒性、発がん性、生殖毒性、催奇形性など多岐にわたる毒性を有している。ヒトの疫学調査の結果からは、ダイオキシン類はクロロアクネを除いては人の健康影響に関する明確な結論は得られておらず、発がん性、生殖毒性及びその他の健康影響の有無に関しても明確な結論は得られていない。なお、発がん性については WHO 国際がん研究機関 (IARC) は 1 (人に対して発がん性がある物質) と評価している。

4. 環境中での挙動と環境汚染

POP s は大気、水、土壌の媒体間で揮発/吸着あるいは吸収の分配によって移動していく。温度が高いところでは揮発する割合が増え、気温が低いところに凝縮していくと考えられる。結果として、熱帯地方の POP s 濃度は低く、寒帯地方の POP s 濃度は高くなる。典型的な例²⁾として、海水中の α -ヘキサクロロシクロヘキサンの濃度を図2に示した。赤道付近の濃度は低く、北極に近づくにつれて濃度が高くなっていくことがわかる。身近な例として、大気中の PCB の捕集を示す。大気をウレタンフォームに通気して PCB を捕集する場合、PCB の気体/固体分配は温度による影響と同時に PCB の揮発性の影響を受ける。図3に PCB の揮発性と気体/固体分配の相関関係を示した。³⁾

POP s の地球規模での汚染拡大は大気経由での移動のしやすさが大きな要因である。この移動のしやすさを規定する指標のひとつは、蒸気圧 (P_L) である。蒸気圧は液体あるいは固体から分子が気化する程度を表す物性値である。 P_L が 1 Pa 以上ならば、凝縮することはないため、寒帯への移動はない。 P_L が 1 Pa と 0.01 Pa の間ならば、 -30°C 近くの温度で凝縮するので、極域への移動が起る。 P_L が 0.01 Pa と 0.0001 Pa の間ならば、 0°C 近くで凝縮するため、中緯度地域に濃縮される。 P_L が 0.0001 Pa 以下ならば、ほとんど気化しないので、移動はほとんど起らないと考えられる。

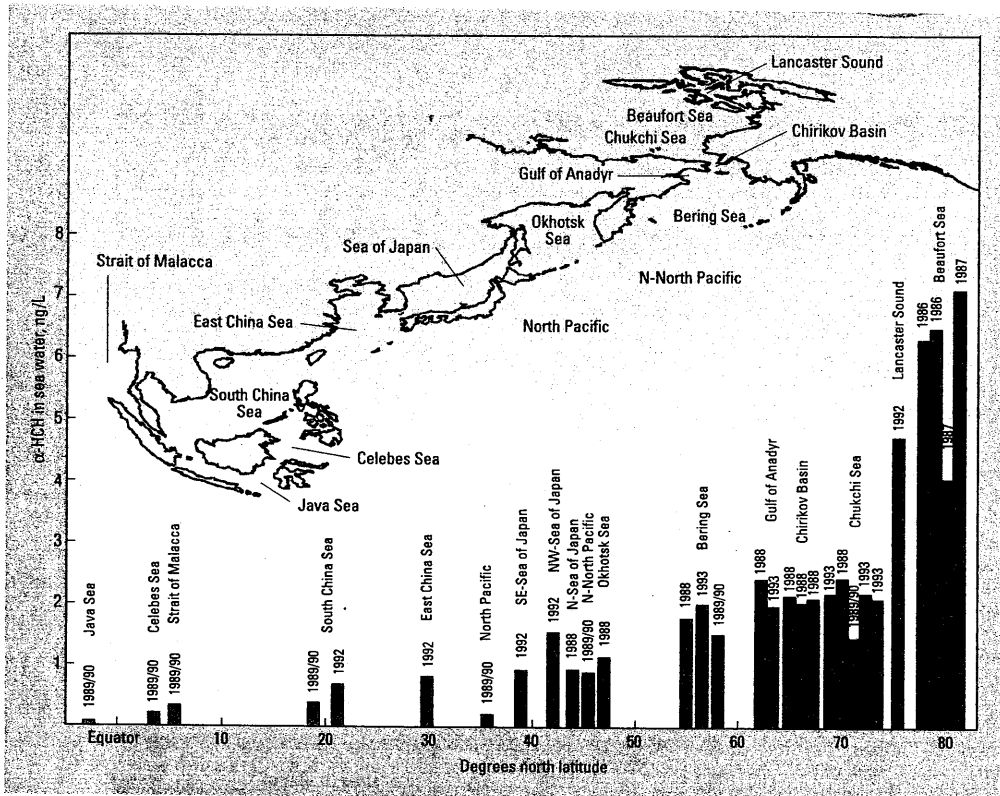


図2 α -HCHの海水中濃度と緯度との関係

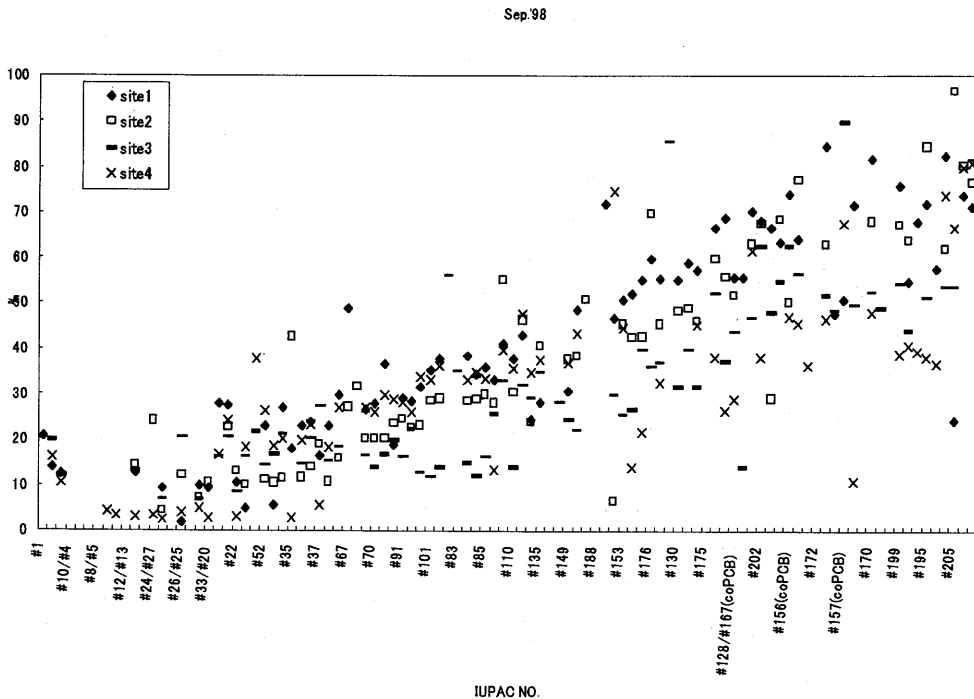


図3 PCB異性体の揮発性と気固分配の相関関係

もうひとつの指標はオクタノールと空気との間での分配係数 (K_{OA}) である。この指標は化学物質が土壌あるいは植物にどれくらい捕捉されやすいか、を表すものである。 K_{OA} を実験的に求めることもできるが、 K_{OW} (オクタノール/水分配係数) と K_{AW} (空気/水分配係数) から計算で求めることもできる。 K_{OA} が 10^6 と 10^8 の間ならば、ひじょうに移動しやすい化学物質で、 10^8 と 10^{10} の間ならば移動が遅い化学物質ということになる。

表2 代表的な POPs の P_L , K_{OA} , T_c

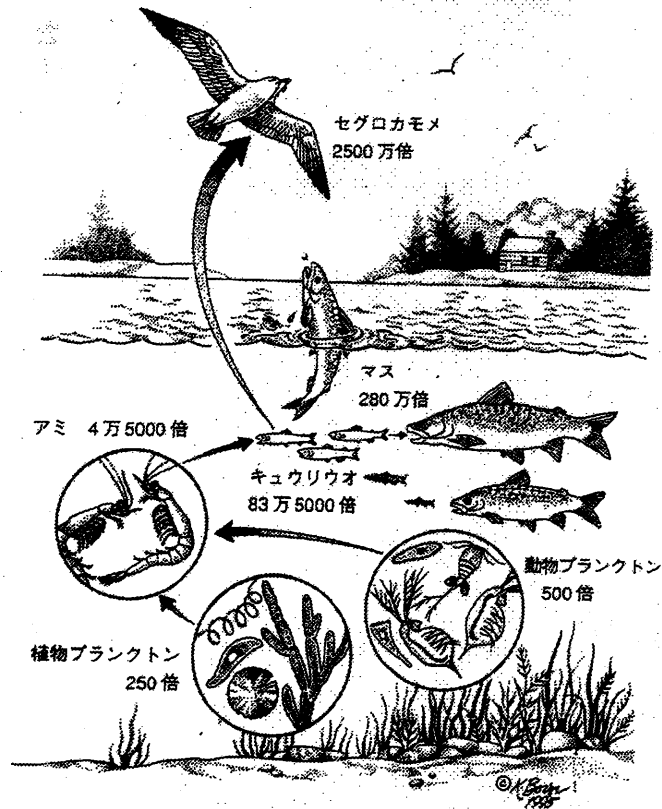
物質群	物質名	Log(P_L/P_a)	Log K_{OA}	$T_c/^\circ C$
PAHs	Naphthalene	1.6	5.1	
	Anthracene	-1.1	7.3	-33
	Pyrene	-1.9	8.6	-15
	Fluoranthene	-2.1	8.6	-10
	Chrysene	-4.0	10.4	
	Benz[a]anthracene	-3.2	9.5	+12
	Benzo[a]pyrene	-4.7	10.8	+47
PCBs	2,4,4'-C3B (#28)	-1.5	7.8	-22
	2,2',5,5'-C4B (#52)	-1.8	7.9	-15
	2,2',4,5,5'-C5B (#101)	-2.5	8.3	-2
	2,2',4,4',5,5'-C6B (#153)	-3.2	8.5	+10
	2,2',3,3',4,4',6-C7B (#171)	-3.7	9.5	+20
	2,2',3,3',4,4',5,5'-C8B (#194)	-4.7	10.5	+37
CBzs	PC5Bz	-0.0	6.5	
	HC6Bz	-0.6	6.8	-36
PCDD/Fs	2,3,7,8-C4DD	-3.9	9.7	
	1,2,3,4,7,8-C6DD	-5.8	11.5	
	C8DD	-6.0	10.8	
農薬	α -HCH	-0.7	6.9	-40
	γ -HCH	-1.2	7.7	-30
	p,p'-DDT	-3.3	8.7	+13
	p,p'-DDE	-2.5	8.4	-2
	p,p'-DDD	-3.0	8.9	+7
	cis-Chlordane	-2.3	8.7	-6
	trans-Chlordane	-2.2	8.5	-9
	Dieldrin	-2.0	7.4	-11

出典は引用文献 2)

気相とエアロゾルの間で等分配する温度を凝縮温度 (T_c) と定義することにより、大気中での化学物質の分配を見積もることも可能となる。表2に代表的な POPs の P_L , K_{OA} , T_c を示した。

食物連鎖による POPs の濃縮, 移動を図4に示した。

図4 オンタリオ湖における PCB の生物濃縮



シーア・コルボーン, ダイアン・ダマノスキ, ジョン・ピーターソン・マイヤーズ著, 長尾 力訳, 「奪われし未来」(翔泳社)からの転載

5. 対策の現状

ヘキサクロロベンゼン、PCB 及びダイオキシン類の排出実態調査が行われた。その結果、ヘキサクロロベンゼンと PCB については更なる調査が必要との結論になり、現在調査が実施されている。

POP s 等を含む農薬の保管実態調査が行われた。1～2%程度の農家が1戸あたり1kg程度のPOP s 農薬を保管していることが明らかになった。

POP s モニタリングの方針が平成14年度の検討会において決定された。概要を以下に示す。

(A) 大気試料

- 平均100kmに1点程度の試料捕集地点を設置する。都市部（人口密集地、商業地又は工業地帯）、農村地帯、山岳や海岸等のバックグラウンド地帯から、地理的、カテゴリー的分布の均質性と実行可能性に配慮しながら選定する。
- 比較的流速の捕集装置を用い、1、2週間程度の捕集を最低夏冬1回ずつ、できれば各季節に実施し平均値を求める。捕集方法の詳細については、本年度の検討結果をまけて確定する。
- 上記の捕集期間中、日変化の測定が可能かどうか検討する。
- 他に精査地点を少数設置し、濃度の時間変化の追跡や降水量の測定などを実施する。

(B) 水試料

- 主要河川の下流にサンプリング地点を設置し、大気試料同様複数回の捕集を行って年平均を求める。可能なら、主要河川の上、中流部ないし主要湖沼での捕集を実施する。
- 沿岸海水については全国から主要河川河口付近数ヶ所を選び、大気、底質、生物試料の採取と組み合わせて実施する。なお、沿岸海水採取地点は毎年場所を変え、5年間程度で全国をカバーしてまた元の場所に戻る。
- 捕集方法の詳細については、本年度の検討結果をまけて確定する。
- 別に詳細捕集地点を少数設置し、国内外の農業・産業活動や融雪、洪水等の影響について解析する。

(C) 底質試料

- 毎年その年の沿岸海水採取地点の近傍に採取地点を設定する。
- 堆積環境の一定した場所を探して生物攪乱による混合層(可能ならコアを採取し、²¹⁰PB法などによる年代決定を行い採取層を決定する)を採取し、分析に供する。

(D) 生物試料

- 海水、底質採取地点並びに採取河川河口近くを含めた全国数十ヶ所でイガイ科またはカキ科の二枚貝の採取を毎年実施し、分析に供する。
- 湾、内海、大陸棚内部あわせて20～30箇所で底棲魚類(スズキ、タラ等)ないし、沿岸性イカを採取し、魚の場合は可食部、イカでは肝臓を分析する。

- イルカや鰭脚類等の大形海棲哺乳類，タヌキ等の陸上哺乳類などの長寿命生物について，試料入手を図り分析を行う。

(E) 留意事項

- いずれも関連モニタリング（特に黒本調査の経年モニタリング）との連携，これまでのデータとの比較可能性等に留意する。
- 必要な技術開発，関連情報取得の状況，予算規模などにも留意し，優先順位，中期的作業工程を考える。
- 長寿命生物については，データ解析の補助情報取得，並びに POPs の有害性評価のため，生物・生態・病理・生化学的検査等の同時実施が望ましい。
- 他の国々との比較可能性も視野に入れながら，人試料，土壌試料などへのモニタリングの拡大について今後の検討課題とする。
 - * 実施に際しては，実行可能な優先順位等を考慮する。

引用文献

- 1) 酒井伸一，高月 紘；残留性有機汚染物質（POPs）と廃棄物 —その管理体系の考え方—，廃棄物学会誌，9（1998）211-225.
- 2) F. Wania and D. Mackay; Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 390A-396A.
- 3) Y. Uraki, S. Suzuki, A. Yasuhara, and T. Shibamoto; Elucidating sources of atmospheric polychlorinated biphenyls based on their fracturing concentrations and isomer compositions. *Atmos. Environ.*, in submitting.

わが国における PCB 問題とその廃棄処理の進展

(財)電力中央研究所大気科学部 田中 伸幸

1. はじめに

難分解性有機汚染物質(POPs)に代表される有害汚染物質を取り巻く社会情勢は、1980年代以降に広く知れ渡ったさまざまな概念(予防原則、持続可能な開発など)により大きく変化した。その集大成は1992年にリオデジャネイロにて行われた「地球サミット」(環境と開発に関する国連会議)に見ることができる。地球サミットではいわゆる「リオ宣言」が採択され、さらにその行動計画である「アジェンダ 21」が策定された。これらに盛り込まれている概念は、わが国を含む世界各国におけるリオ宣言以降のさまざまな環境行動にみることができる。当然のことながら、わが国における PCB 問題に関連する環境行動についても例外ではない。本稿では、わが国における PCB 問題の推移を、リオ宣言以降、今日までのおよそ 10 年間を中心に、社会的及び技術的側面から概観する(なおここでは製品として製造された PCB 以外については言及しない)。加えて、PCB 問題の改善、解決を図る上で不可欠な技術である微量 PCB の簡易迅速測定法についても紹介する。

2. わが国における従来からの PCB 問題の推移

PCB は 1929 年に初めて工業製品化されて以来、その化学的安定性や優れた電気絶縁性により、コンデンサ、トランスの絶縁油などとして世界中で広く利用されてきた。わが国では 1954 年から 1972 年までの 18 年間に約 6 万 t が生産された(WHO の推計では生産開始以降の世界総生産量は約 100 万 t とされる)。しかし、1966 年にスウェーデンの S. Jansen が魚類や鳥類の体内に PCB が蓄積していたことを報告、同物質による環境汚染問題がにわかに世界的な関心を集めるに至った。その後に行われた多くの研究の結果、PCB はヒトや環境に対して甚大な悪影響を及ぼすことが判明し、1970 年代以降、わが国を含む先進諸国においては、製造の中止、PCB 含有物所有者に対する厳重な保管の義務付けなどの諸対策が施されてきた。現在でも大部分の PCB 廃棄物は保管されている。平成 14 年度末時点のわが国における PCB の保管状況を表-1 に示す。PCB 廃棄物は主として絶縁油(トランスなど)であるが、これ以外にも感熱紙やウェスなどがある。主要な保管者は電力、鉄道、防衛庁、国・地方自治体である。これ以外にも小規模な保管者が多数存在する。

PCB はその有害性、難分解性から、然るべき無害化処理技術が確立され次第、保管されている PCB 含有物を処理することとされ、精力的な無害化処理技術の開発が行われた。その結果、1980 年代には千数百℃の炉内で PCB を分解する高温熱分解法が開発され、PCB 含有物の無害化処理が一気に進むかに見えた。

しかしながら、同技術による PCB 含有物の無害化処理は、わずかに鐘淵化学工業高砂事業所による実施など数例があるのみで、ほとんどの PCB 含有物は処理されなかった。この主たる理由は、処理施設の建設・運転について住民の合意が得られなかったことにある。これは、同方式は燃焼温度が低い際にはダイオキシン類が生成する可能性や未分解の PCB が灰中に含まれる可能性があることと関連があると考え

表-1 PCB 廃棄物の保管状況(2003年3月末日現在)

廃棄物の種類	保管事業所数	保管量
高圧トランス	1,804	15,077 台
高圧コンデンサ	40,412	242,339 台
低圧トランス	270	38,121 台
低圧コンデンサ	2,624	1,367,724 台
柱上トランス	103	1,772,563 台
安定器	11,273	4,824,973 個
PCB	186	171 トン
PCBを含む油	599	163,632 トン
感圧複写紙	363	662 トン
ウエス	494	239 トン
汚泥	138	19,005 トン
その他の機器等	1,474	233,534 台

られる。尤も、繰り返し行われた実証試験の結果によれば、PCB は高温熱分解により 99.999999% の高効率で分解されており、これは世界的にも誇れるきわめて高い技術水準であった。実際、わが国以外では、米国など高温熱分解による処理が積極的に行われている国もある。これに対してわが国は、電気絶縁物処理協会が 38 回も処理を計画したものの、いずれも住民の理解を得ることができず、処理が断念された経緯がある。住民の理解が得られなかったのは、処理に伴う危険（主として事故時のダイオキシン類発生危険）のみが注目され、「処理をしないに伴う危険（リスク）：例えば保管中の漏出や紛失のリスク」がなおざりにされた結果ともいえよう。これは、1980 年代当時において、各選択肢（施策）についてリスクの大小を比較した上でリスクの小さい施策を選択するという、いわゆるリスクベースの考え方が浸透していなかったためである。

これに加えて、住民の合意が得られなかった遠因として、PCB 処理の必要性や立地候補地選定の妥当性、処理の安全性などについて、事業者や国・地方自治体が住民の理解を得るために払うべき努力が十分ではなかった可能性も挙げられよう。より具体的には、事業者や国・地方自治体と住民との間に積極的なコミュニケーションが図られていなかった点が挙げられる。

こうした過去の反省から、PCB 廃棄物の処理を促進するには、高温熱分解以外の処理方法を開発すると共に、国や地方自治体が住民の理解を深めるための積極的な関与が不可欠であると考えられるに至った。また、住民の理解を深めるためには、計画の初期の段階から住民が参加することが望ましいと考えられた。これは、リオ宣言の第 10 原則に謳われている「環境問題への市民の参加の推進」と軌を一にするものである。

以上を受けて、わが国では改めて高温熱分解法以外の PCB 無害化処理法の開

発が進められた。その結果、1990年代半ば以降、脱塩素化分解法に代表される複数の新たな PCB 無害化処理法が提案されるに至った。現在までに処理基準値である 0.5ppm の遵守が可能であると評価され、国の認可（いわゆるお墨付き）を受けた技術は化学的分解法を中心におよそ 20 に及ぶ。なおわが国における処理基準値に関しては後述する。

上記処理技術の確立を受けて、わが国政府は 2016 年までに国内に保管されている全ての PCB 廃棄物を無害化する方針を打ち出し、2001 年には「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」及び「改正環境事業団法」を制定した。前者は 2001 年 7 月から、後者は 2001 年 6 月から施行されている。

以上の法的・技術的な裏づけに基づき、国内各地で PCB 廃棄物の無害化処理が開始されている。処理施設は、小規模な PCB 保管者及び国や自治体が保有する PCB 廃棄物を国（環境事業団）が主体となって処理する広域事業と、大規模な PCB 保管者（あるいは製造者）が自ら保管する PCB 廃棄物を処理する自家処理事業の 2 つに大別される。

このうち前者については、これまでに北海道、東京、豊田、大阪、北九州の 5 事業について計画が策定され、最も先行する北九州事業では既に施設の建設が進められており、2004 年度から本格的な処理が開始される予定である。北九州以外の事業についても、施設の建設に向けた準備が進められている。

また後者の自家処理事業については、現在のところ北海道から九州までに合計およそ 20 施設が計画あるいは運転されている。うち半数以上は東京、名古屋、大阪の三大都市圏で占められている。これは、三大都市圏に保管されている PCB 廃棄物が全国の大部分を占めることから考えて、当然であろう。自家処理事業は国が主導する広域事業よりも進展が早く、東京電力や北陸電力などが事業主体となっている一部の自家処理事業では設備が完成し、既に処理が開始されている。

いずれの処理施設の立地に当たっても、周辺住民の理解が不可欠の要素となる。そのため、処理事業者や自治体は周辺住民に対して相当数の説明会を開催し、周辺住民から出されるさまざまな意見や要望に対処した上で合意を形成することになる。当然のことながら、周辺住民から出される意見や要望の多くは、当初の事業案をより安全に運営することを意図している。また施設の立地に当たっては専門家による環境影響評価審査が実施され、ここでも当初事業案に対する意見や要望が出される。ある PCB 処理施設の立地に際して行われた環境影響評価審査の一例を表-2 に示す。表中の B 市の審査意見は、いずれも事業に伴うリスクをより小さくするためのものであることは明白である。このように住民や専門家の意見は、概して処理事業の遂行に伴うリスクを低減させる役割を演じている。ただし、リスク削減の費用対効果について十分な吟味がされているか否かは不明である。この点は後述する PCB 廃棄物の処理基準値(0.5ppm)に関しても同様である。

以上の処理施設では、計画上は 2016 年までに国内にある全ての PCB 廃棄物

表-2 環境影響評価審査の一例

分類	A 社の実施計画	B 市の審査意見
施設からの排出ガス	<ul style="list-style-type: none"> ○施設からの排出ガスは全て活性炭処理を行った後に排出する。予測計算の結果、処理後のガス中に含まれる PCB はその量、濃度ともに極めて小さく、環境への影響はほとんどない。 ○排出ガス中の PCB は排気口及び敷地境界において定期的に測定し監視する。 	<ul style="list-style-type: none"> ○施設から排出する PCB 濃度は環境庁通達(昭和47年環大規第141号)による暫定排出許容限界よりさらに厳しい管理基準を設定して、排出抑制対策を行う。 ○排気中に含まれるダイオキシン類についても厳しい自主管理基準を設定し、排出の管理を徹底する。
水質	<ul style="list-style-type: none"> ○処理施設からの排水については、処理規準の遵守及び排水処理設備の性能から排水中に PCB は検出されないと予測。 	<ul style="list-style-type: none"> ○排水中 PCB 濃度はより高い安全性確保の見地から、高精度分析手法を用いて測定することにより、より厳しい管理基準を設定し、定期的に監視する。 ○ダイオキシン類についても厳しい自主管理基準を設定して管理するなど排水中への混入防止を徹底する。
リサイクル	<ul style="list-style-type: none"> ○処理後油は燃料などとして有効利用を図ることから、周辺環境への影響を及ぼさない。 	<ul style="list-style-type: none"> ○処理後油を燃料として使用するに当たっては、燃焼排ガス中のダイオキシン類濃度などを測定し、その結果を市へ報告する。
容器等の洗浄判定		<ul style="list-style-type: none"> ○法令処理基準値より厳しい管理目標値を設定し、この目標値を満たしていることを確認しながら作業する。
処理後油の基準値	<ul style="list-style-type: none"> ○自主管理基準は法令処理基準値と同じ 0.5ppm以下(迅速分析法で確認) 	<ul style="list-style-type: none"> ○法令の処理基準値を確実に下回ることを確認するためには、この基準値より厳しい自主管理基準が設定されることが望まれる ○高精度分析手法の導入に努める
環境監視	<ul style="list-style-type: none"> ○大気、水質などのモニタリングは年に 1,2 回行う 	<ul style="list-style-type: none"> ○高精度分析手法により PCB 及びダイオキシン類の測定を年に 6 回以上行う。

の無害化処理を完了することになっている。ただし、以下に述べる新たな PCB 問題の露呈により、計画が予定通りに進行しない可能性も懸念される。

3. 新たな PCB 問題(JEMA による問題)

昨年 7 月に、上述の PCB 問題とは異なる新たな問題が沸き起こった。この発端は、2002 年 7 月に日本電気工業会 (JEMA) が、これまで PCB が含まれていないと考えられてきた絶縁油から微量の PCB が検出されたと発表したことによる。その後の JEMA による調査では、1950 年から 1998 年に製造された、主として変圧器中の絶縁油について微量 PCB の存在が確認された。表-3 に 2003 年 2 月現在の微量 PCB の検出事例総数を、図-1 に変圧器等の製造年別に見た微量 PCB 検出事例の分布を示す。表-3 より微量 PCB の存在が確認された機器は変圧器が圧倒的に多く、全体のおよそ 90% に及ぶ。その濃度は、処理基準値である 0.5ppm 前後から数百 ppm まで広く分布するものの、大多数は 50ppm を下回り、PCB 濃度はきわめて低いといえる。また図-1 より、PCB 含有絶縁油の存在は、わが国で PCB の製造が開始された 1950 年代後半から急激に増加する傾向が見られる。注目すべきは、わが国で PCB の製造が中止された 1972 年以降に製造された変圧器についても PCB の混入が認められる点であろう。この事実は、微量 PCB の混入が製造以降の過程、具体的には容器の洗浄過程や運搬過

表-3 微量PCB の検出事例総数

事例報告企業	機 種			総計	PCB 検出値 (ppm)
	変圧器	コンデンサ	その他		
愛知電機	44			44	0.51~42
北芝電機	8		2	10	0.6~150.0
指月電機製作所		10		10	5.6~84
ダイヘン	75		1	76	0.5~510
高岳製作所	89		6	95	0.5~32.1
中国電機製造	23			23	0.51~75
東光電気	7		39	46	0.6~42.4
東芝	161		20	181	0.018~65
トーヘン	3			3	0.1~1.0
東北電機製造	23			23	0.7~53.7
西島電機製作所	3			3	0.7~6.6
日新電機	13	4	19	36	0.36~54
日立製作所	35		23	58	0.5~7.6
富士電機	380			380	0.5~708
北陸電機製造	15			15	0.7~9.0
松下産業機器	9			9	0.6~15
三菱電機	255	2	38	295	0.095~80.0
明電舎	40		9	49	0.51~51
計	1183	16	157	1356	

(2003.2.28 現在)

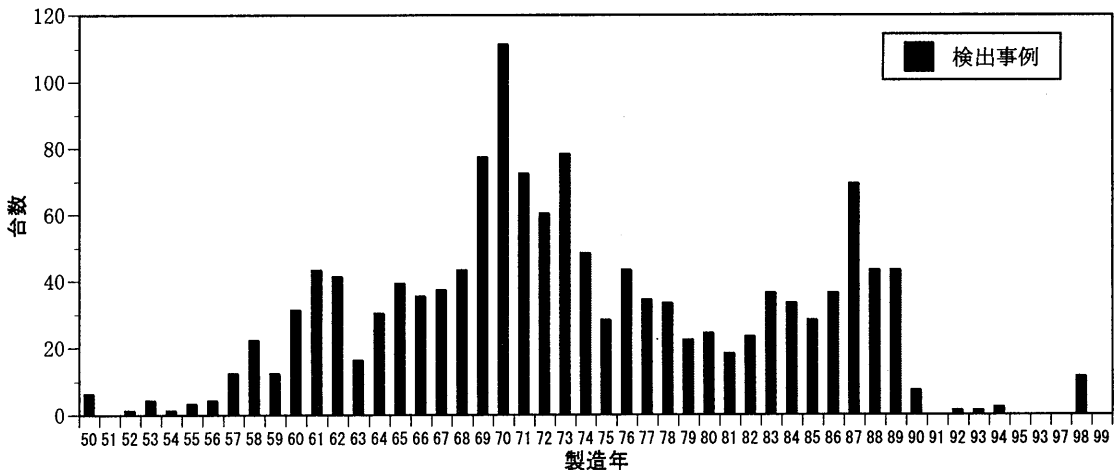


図-1 変圧器等の製造年別に見た微量PCB 検出事例の分布

程、絶縁油の交換過程などで生じていることを強く示唆する。ただし現在のところ JEMA は PCB 混入の原因について明確な見解を提示していない。

ここに述べた新たな PCB 問題はさまざまな影響を及ぼしている。ひとつには、1990 年以前に製造された機器は基本的に PCB 含有の可能性があるため、その全てについて PCB の有無を確認する必要性が生じた点である。確認が必要な機器は数十万に及ぶとも言われており、これまで以上に簡便、迅速、安価な PCB の計測法が必要となる。

また二点目として、わが国に存在する PCB 含有廃棄物の量が、当初見積もりから大幅に増加する可能性が高くなったことが挙げられる。新たに PCB の含有が認められた廃棄物は、当然のことながら処理施設における無害化処理を施す必要がある。しかし、現在までに計画、建設された処理施設は、JEMA により報告された新たな PCB 廃棄物の処理を想定していない。そのため、新たな PCB 廃棄物の発生により、わが国における PCB 廃棄物処理の計画そのものの大幅な変更を迫られる可能性がある。とりわけ PCB の無害化処理の当初期限（2016 年）については遵守できるか否か不明である。

さらに三点目としては、PCB 混入の責任の所在についての問題が挙げられよう。第一報告者である JEMA は、今のところこの点については明確なコメントをしていない。しかし、責任の所在は、PCB の混入が確認された汚染物の処理費用の負担者を決める上で重要な判断材料となるはずであり、この解明は避けて通れないと推察される。

加えて四点目として、JEMA に端を発する新たな PCB 問題は、PCB 処理の入口基準値の設定を改めて要望するきっかけともなりうる点が挙げられる。詳細は後述するが、わが国の PCB 処理は、処理後基準値(0.5ppm)は定められているものの、入口基準値は設定されていない。この点については以前から議論があり、特に産業界を中心に、入口基準値の設定を求める声も強い。新たな PCB 問題の露呈は、PCB 廃棄物の定義を議論し、入口基準値を求めるきっかけとなる可能性がある。

いずれにせよ、新たな PCB 問題はまだ始まったばかりであり、その対処法などに関する具体的な事項は一切決まっていないのが現状である。JEMA からの最終報告書は本稿の執筆時点（2003 年 11 月 13 日）において、まだ公になっていない。

4. 処理基準値について

表-4 に世界各国の PCB の処理基準値（いわゆる卒業基準値）を示す。表からも明らかなように、PCB 廃棄物の定義や処理基準は各国によって大きく異なる。このうちわが国では PCB の処理基準値を 0.5ppm としている。これは世界で最も厳しい処理基準値である。この基準値を決定するに当たって考慮された事項は、(1)周辺環境に影響を与えないこと、(2)新たな処理技術で達成可能であること、(3)処理基準達成を確認するための分析法が用意されていること、の 3 点であり、具体的な経緯はおおよそ次の通りである。

○ 諸外国中で最も厳しい基準値は 2ppm である。

- 2ppm であれば処理後の油が漏出した際、あるいは再利用または焼却処分されても、現行の排出基準・環境基準を満足する。
- またコプラナ PCB の発生量も安全性確保の観点から十分低いレベルである。
- 以上より 2ppm の処理基準値であれば施設周辺の環境の安全性は確保されると考えられる。
- しかし処理すべき油は多量であり、またわが国では処理済み油の燃焼実施例が少ない。
- そこでこれに「一層の」安全率を見込んだ低い処理目標値を設定することが望ましい。
- わが国が認めた化学処理法は、最も条件の悪いケースでも 0.5ppm 以下となる。
- したがって 0.5ppm であれば現行の分析技術で測定が可能である。

表-4 廃 PCB 油処理についての各国比較

国名	PCB 濃度 (ppm) (入口基準)	規制内容	処理基準値 (ppm) (出口基準)	認められている 処理法	プラント運転状況
米国*	>50	処理	<2	焼却、化学処理	焼却、化学処理
	50~2 <2	使用制限、エネルギー回収 制限 規制対象外(廃油として扱う)			
カナダ*	>50	処理	<2	焼却、化学処理	焼却、化学処理
	<50	規制対象外(廃油として扱う)			
イギリス	>50	処理	<10	焼却、化学処理	焼却、化学処理
	50~10	使用制限、エネルギー回収 制限			
	<10	規制対象外(廃油として扱う)			
オランダ	>5***	燃料としての使用禁止	<5****	処分方法の規制 なし	焼却
	<5****	規制対象外(廃油として扱う)			
フランス	>50	処理	<50	焼却、化学処理	焼却、化学処理
	<50	規制対象外(廃油として扱う)			
ドイツ	>20	処理	<20	焼却	焼却
	<20	規制対象外(廃油として扱う)			
オーストラリア*	>50	処理	<2	化学処理	化学処理
	50~2	使用制限、エネルギー回収 制限			
	<2	規制対象外(廃油として扱う)			
韓国	>50	処理	<50	焼却	焼却
	<50	規制対象外(廃油として扱う)			
日本	濃度設定なし	処理	<0.5*****	化学処理、焼却 **	化学処理

酒井ら(1997)、生活環境審議会廃棄物処理部会(2000)

*:州によっては異なる基準もある。

** :わが国における焼却処分は今後行われる予定はない。

***:または所定7同族体の1つでも>0.5ppm

****:かつ所定7同族体の全てが<0.5ppm

*****:超臨界抽出法は、排水について<0.03ppmの基準がある。

決定された処理基準値は世界で最も厳しいため、環境保護団体からは評価されている。しかし注目すべきは、結局のところ 0.5ppm という処理基準値の意味が明確ではない点である。とりわけ「一層の安全率」を 0.25 としている根拠について十分な説明がない。

わが国の PCB 処理基準値の今ひとつの特徴は、前述したように「入口基準値がない」ことにある。これは世界的にも稀有な例である。入口基準値の非設定は、PCB 廃棄物を溶剤で希釈することによる安直な「無害化」処理を防止するなどの点では有意味である。その一方で、リスクの小さい低濃度 PCB 廃棄物をも高い費用をかけて処理せざるを得ない。これは単位リスク削減あたりのコストが高いことを意味しており、すなわち費用対効果の低い措置である可能性も否定できない。このため、産業界を中心に入口基準値の制定を求める声があるものの、今のところ国サイドにおいて入口基準値の制定に向けた動きはない。

5. 絶縁油中の微量 PCB の簡易迅速測定法(当所開発法を中心に)

無害化処理にあたっては、処理基準値が設けられている。また、既述の通り、新たな PCB 問題の発生により、PCB の有無を確認すべき試料が急激に増加している。そのため、PCB の有無を簡便・迅速に確認する技術へのニーズは高い。

通常、絶縁油中の PCB の測定を行うためには、共存する測定妨害成分(鉱油成分)を除去するなどの前処理を行うか、共存成分の影響を受けない測定法を選択する必要がある。このうち前者についてこれまでに提案されている主な PCB の簡易な化学的測定法は、(1)測定妨害成分を酸またはアルカリを用いて分解し、電子捕獲検出器(ECD)付きガスクロマトグラフ(GC)を用いて測定するもの(例えば: Nakajima *et al.*, 1998)、(2)数段階の抽出操作により測定妨害成分を分離し、低分解能ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)を用いて測定するもの(Takada and Toda, 2001)などである。また後者の例としては、(3)負化学イオン化法(NCI)を用いた GC/MS 測定を行う手法や、(4)バイオセンサーを用いた測定方法などが挙げられる。

これに対して我々は、絶縁油に含まれる PCB を簡便迅速に測定するため、簡易なカラム処理と汎用の低分解 GC/MS を組み合わせた測定手法の開発を進めてきた。その結果、2 段階のカラムクロマトグラフィー(プレカラム: シリカゲル(4mm φ × 40mm)、メインカラム: NH₂、CN、DIOL(8mm φ × 460mm))を用いた基礎検討(手動による実験)の結果、絶縁油中の鉱油成分を最大で 99.995% 以上除去することに成功した。このときの鉱油成分及び PCB の分画挙動を図 2 に示す。また、同法の妥当性及び実試料への適用可能性を評価するため、PCB 濃度既知(0.05-3.5ppm)の絶縁油試料を調製し、測定した。また同一試料を公定法(廃掃法施行規則に定められた「特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係わる基準の検定方法」別表第二の方法)に則り測定し、本研究との比較を行った。その結果、供試したいずれの試料ともに、PCB は概ね定量的に測定された。また、同一試料について、本研究で開発した手法による測定値と公定法による測定値を比較した結果、両者は概ね一致した。

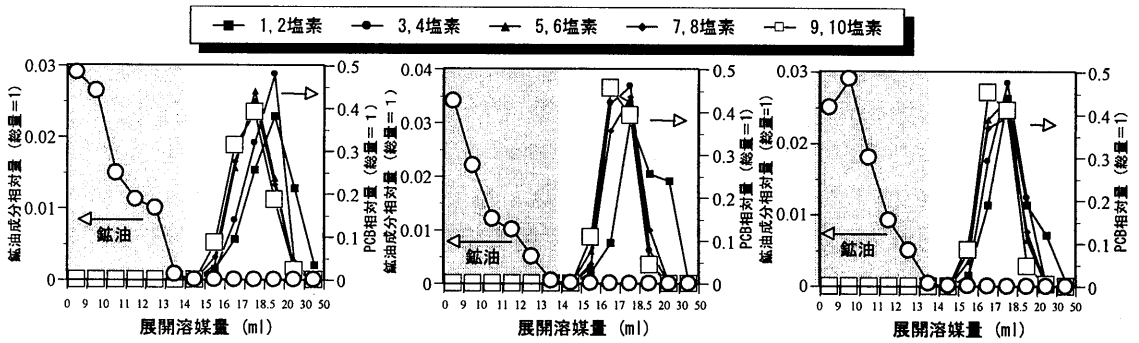


図-2 2段階のカラムクロマトグラフィーによる PCB と鮫油成分の分画挙動
 プレカラム:4mmφ×40mm, メインカラム:8mmφ×460mm, 展開溶媒:n-ヘキサン.

加えて、両測定値の間には統計的に有意な差がないことをt検定により確認した(危険率5%)。以上の結果から、本研究で開発した簡易測定手法は、PCB濃度が0.05ppm以上の鮫油試料に対して適用可能であり、その測定値は妥当であると評価された。

次に同手法の高速・自動化を図るため、プレカラム及びメインカラムに送液ポンプ及び流路切り替えバルブを付加して、高速液体クロマトグラフに類似した「PCB高速前処理システム」を試作した。試作機を用いてプレカラムとメインカラムの組み合わせによる PCB と鮫油成分の分画挙動を調べた結果、メインカラムの充填剤を DIOL としたケースでは、鮫油成分のほとんど全ては 8.5min 以前に溶出したのに対して、PCB は 8.5-12.5min の間に溶出した。同様に、メインカラムを NH₂ とした場合も、鮫油成分と PCB が精度よく分離された。絶縁油試料を供試したときの、鮫油成分のみを含む画分(8.5min 以前), 及び鮫油成分をほとんど含まない画分(8.5-12.5min)を分取し、GC/MS で測定した。このときのクロマトグラム(スキャンモード)を図-3及び図-4に示す。

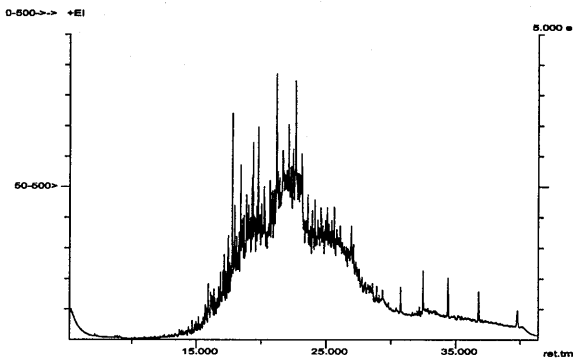


図-3 鮫油成分のみを含む画分の GC クロマトグラム(スキャンモード)

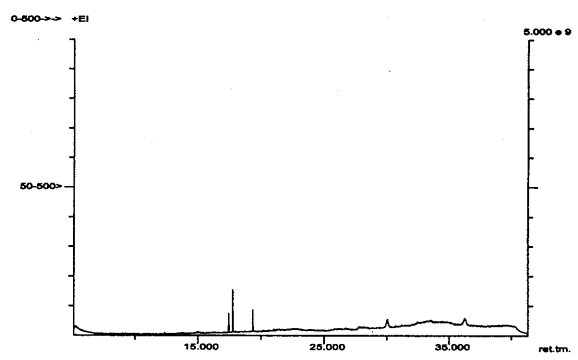


図-4 鮫油成分含まない画分の GC クロマトグラム(スキャンモード)

鮫油成分を含む画分では、15min すぎから鮫油に由来する大きなピークが認められる(図-3)。これに対して鮫油を含まない画分は、ベースラインが安定し、ほ

とんどピークが認められなかった(図-4)。すなわち、本技術により絶縁油中の鉍油成分は PCB の測定に支障がない程度まで除去できることが示された。以上より、当所開発の簡易測定手法に高速液体クロマトグラフを適用することで、PCB と鉍油成分をわずか 15min 足らずで分離しうることが明らかになった。

本年 11 月には、本技術を利用したプロト機が完成した(図-5)。今後は本装置による実証試験を経て、市場への投入を図る予定である。

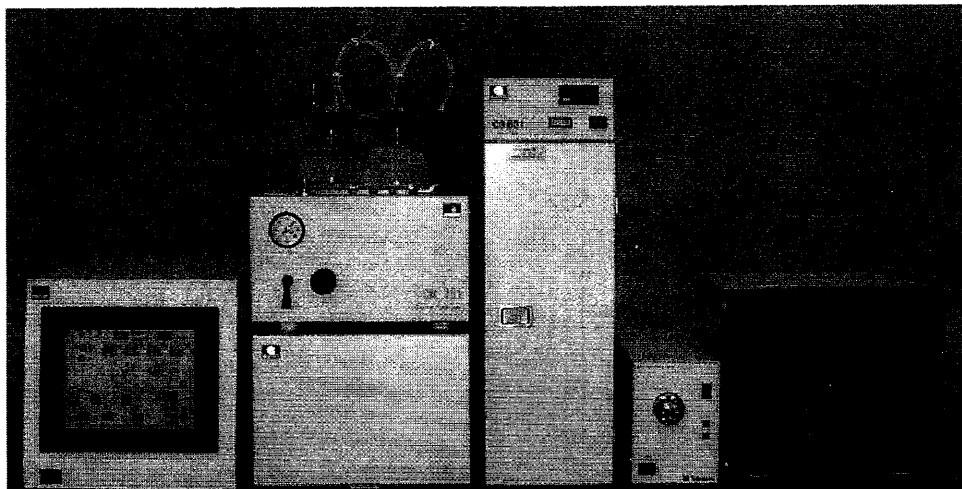


図-5 当所開発技術による PCB 簡易迅速前処理装置 (プロト機)

6. おわりに

PCB による汚染の問題は、その発端からはや 40 年近くの歳月が経とうとしている。この間、我々はさまざまな紆余曲折を経ながらも、ようやく無害化処理を開始するところまでこぎつけた。これは POPs による健康リスク・環境リスクを低減する意味でも評価されるべきであろう。とはいえ、PCB 問題が即座に終結するわけではないことは、JEMA により公表された新たな問題からも明白である。それゆえ、PCB によるリスクをきちんとマネジメントするためにも、我々は PCB 問題の動向を今後とも注意深く見守る必要がある。

主題講演

1. 国際整合性を持つ POPs 標準物質の整備状況と認証のための分析技術
(独立行政法人 産業技術総合研究所) 沼田 雅彦
2. PFOS/PFOA の分析と分布実態
(独立行政法人 産業技術総合研究所) 山下 信義
3. “包括的” 2次元GCの原理と POPs 分析などへの応用
(エーエムアール (株)) 神田 広興

国際整合性を持つ POPs 標準物質の整備状況と認証のための分析技術

産業技術総合研究所 計測標準研究部門
無機分析科 環境標準研究室 沼田雅彦

1. はじめに

計量（度量衡）制度は土木・建築技術、商取引、税制や暦制の基盤を支え、国家統治に必須のものであるため、その起源は中央集権的な国家の誕生と同時期にさかのぼることができる。古くはメソポタミア・秦の時代から、時の為政者は計量の基準となる尺・升や分銅などを管理し、その複製を支配領域に配布することで計量体系の統一を図ったといわれている。時代が下り、国際関係が拡大するにつれ、貿易における公正性や技術分野における互換性などが重視されるようになり、かつては時代や国ごとに異なっていた計量制度の国家間での共有が図られるようになった。その結果、啓蒙主義を掲げるフランスを中心にメートル法体系が構築され、それが国際単位系へと発展を遂げて現在に至っている。

計量制度が実効性を持つためには、目的の量に対する計測手段が存在し、その単位が定義されるだけでは十分ではなく、分銅のような「標準」、すなわち具体的ではあるが値が不定である自然物や、曖昧さは少ないが抽象的な物理定数などに基づいて定義されてきた計量単位に代わる実用的な計測値の指標、が欠かせない。古代から認識されていたように、厳重に維持管理されることで時間的な不変性を担う少数の標準と、そこから複製されて広く供給されることで空間的な普遍性を担う多数の標準の両者が存在することによって、いついかなる場所においても精確で一貫した計測を行うことが可能となる。

標準物質（化学標準）の歴史は標準器（物理標準）に比べると浅いが、現在では金属・化石燃料・試薬・ガスなど様々な形態のものが供給され、化学計測の精度管理や分析法の妥当性確認に役立っている。また、健康や環境の質に対する要求が高まるにつれて環境計測にもより高い精確さと感度が要求されるようになり、有害元素や有機汚染物質分析用の標準物質の整備も急速に進められている。

本講演では、現在の標準物質を取り巻く状況を概説し、さらに演者の所属する産業技術総合研究所計量標準総合センター(NMIJ/AIST) が中心に開発を進めている様々な標準物質の中から、PCB 等難分解性有機汚染物質分析用の標準物質の整備状況と、標準物質の認証に用いられる分析技術について紹介を行う。

2. 国際整合性を持つ標準物質とは

図 1 に示した例のように、計量制度は SI 単位から国家標準を経て実用標準に至るヒエラルキーとして表すことができる。

このような標準の連鎖がトレーサビリティ（切れ目のない比較の鎖を通して、通常は国家又は国家標準である決められた標準に関連づけられ得る測定結果又は標準値の性質 [1,2,3]）であり、国家標準にトレーサブルな実用標準によって精確さが確認された方法で得られた測定結果は、異なる計測技術者・計測装置・事業所等の間で相互に同等であると見なせる。一方、各国の国家標準同士については、

これまで必ずしも相互の同等性は認められておらず、自国の国家標準にトレーサブルでない計量値を持つ物品の輸入が制限されるといった事態も起こっていた。経済のグローバル化が進む現在、貿易障壁ともなりうるそのような制約を解消するために、メートル条約の下で「国家計量標準と国家計量機関が発行する校正・測定証明書の相互承認の取り決め (Global

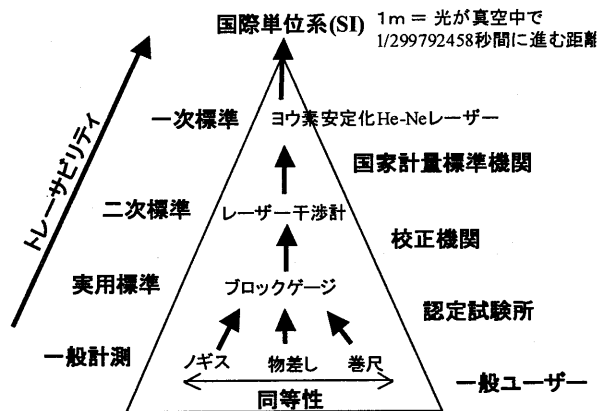


図1 トレーサビリティの概念(例:長さ)

MRA)」が締結された。これは、国際比較によって各国の計量標準機関の測定能力に問題のないことが確認されれば、それぞれの機関が発行する校正証明書を相互に受け入れるとともに、各自の供給する標準（の認証値）を同等のものとするというものである（図2）。

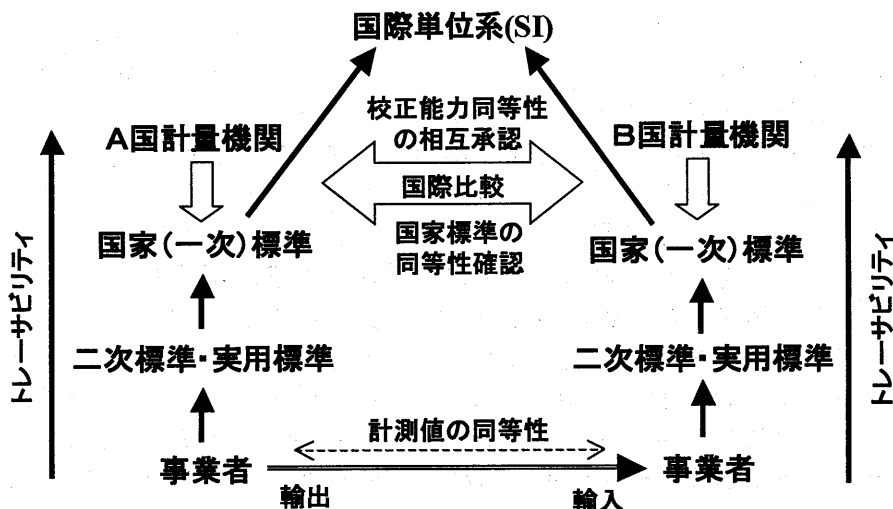


図2 Global MRAによる計測値の国際同等性確保

国際比較は、国際度量衡委員会に属する各計量分野の諮問委員会（化学計測については物質質量諮問委員会[CCQM]）が主催するものを中心に、世界の地域ごとに実施されている。NMIJ の化学部門が参加した有機汚染物質の分析に関連する国際比較の一部を、以下に示す。なお、下記の略号 P は予備的な検討のため行われる Pilot study、略号 K は同等性評価に用いられる Key comparison（基幹比較）をそれぞれ示し、後者の結果が参加機関の校正能力として国際度量衡局の Key

comparison database [4]に公開される。

化合物の純度：CCQM-P05(ナフタレンほか), P20a (ブチルスズ)
標準液の濃度 (PCBs, 塩素系農薬類, PAHs) : CCQM-P02 [5], P31
空気・窒素中の CFC, VOCs, BTEX 等 : CCQM- K7, K10, K15, K22
底質中の PCB (PCB28,101,105,153,170) : CCQM-P17 [6], K25 [7]
貝組織中の有機汚染物質 (PCBs, 塩素系農薬類, PAHs) : CCQM-P40
魚油・コーンオイル中の塩素系農薬類 (HCH, DDE, DDT) :
CCQM-P04, P10, P10.2, K05, K21
底質中の有機スズ : CCQM-P18, K28, P43

3. NMIJ における標準物質整備計画

有機環境汚染物質分析用の標準物質には、高純度標準物質・標準ガス・標準液・組成標準物質という4つのカテゴリーが存在する(図3)。トレーサビリティ体系の中で最も高位の標準である高純度物質は、POPs 測定のような微量分析に用いる場合には何段階もの希釈が必要な上に、その有害性も問題となりうることから、実用標準は分析機器のキャリブレーション溶液を比較的容易に調製することのできる適当な濃度の標準液であることが望ましい。さらに化学分析では抽出などの前処理過程が計測結果に影響することが多いため、土壌・環境水・生物組織など、実試料に性状の近いマトリックス中に実試料と同程度の濃度の測定対象が含まれるような標準物質、すなわち組成標準物質が精度管理のために欠かせない。

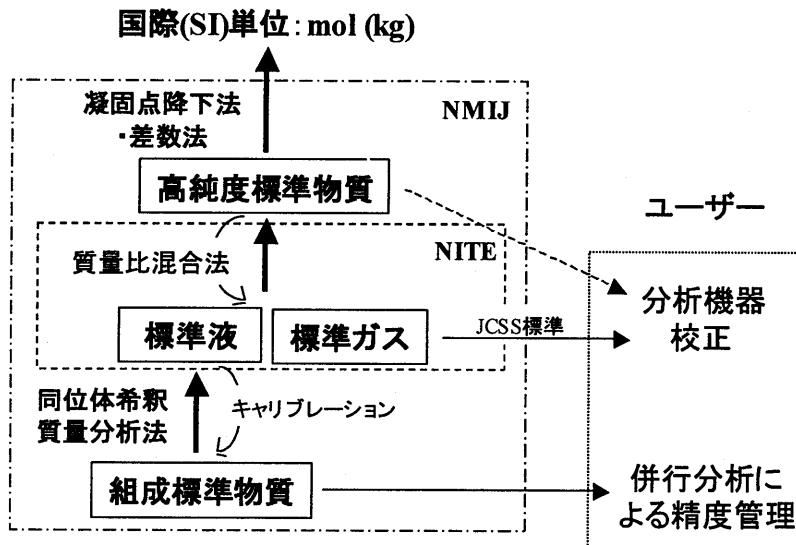


図3 (有機)標準物質のトレーサビリティ

表1に、NMIJ が中心になって進めている有機高純度標準物質・標準液、および環境分析用の組成標準物質の整備計画を抜粋・要約したものを示す [8,9,10]。これらのうち、内分泌攪乱物質や揮発性有機化合物 (VOCs) などの高純度標準物質

質の開発は有機標準研究室で進められており、すでになんらかの VOCs 高純度標準物質が頒布されている（図 4）。また、それら SI トレサブルな高純度物質から調製される標準液・標準ガスが、計量法トレーサビリティ制度(JCSS)の下で供給される予定となっている。一方、環境標準研究室では、有害元素分析用海底質（頒布中、図 5）などに加え、底質・生物組織・粉塵などをマトリックスとする PCB・塩素系農薬類・PAHs 分析用標準物質等の開発を進めている。

表 1 NMIJにおける標準物質整備計画(有機・環境)

	供給済	～2005年度	～2010年度
VOCs標準液(BTEX、クロロエチレン類等23種)	◎		
フタル酸エステル類標準液(8種)	◎	◎	
アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル標準液		◎	
アルキルフェノール類標準液(6種)		◎	
アセトアルデヒド・ホルムアルデヒド標準液			◎
フェノール標準液			◎
PCBs標準液(CB28,70,105,153,170,194)		◎	
DDT,DDE,HCH標準液		◎	
PAHs標準液(8種)		◎	◎
DDE,DDT,HCH分析用魚油標準		◎	
PCB・有機塩素系農薬類分析用海底質標準		◎	
PCB・有機塩素系農薬類分析用生物標準			◎
PAHs分析用底質/生物/粉塵標準			◎
有機スズ分析用底質標準	◎	◎	
有機水銀分析用底質標準			◎
ヒ素化合物分析用生物標準		◎	
有害金属元素分析用海底質/湖底質標準物質	◎		
有害金属元素分析用河川水/海水標準		◎	◎
揮発性元素分析用粉塵標準			◎

太字：POPs関連、詳細はNMIJホームページを参照のこと

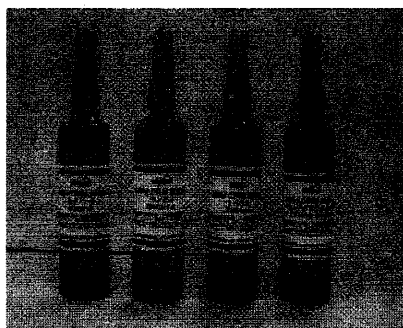


図4 VOCs高純度標準物質

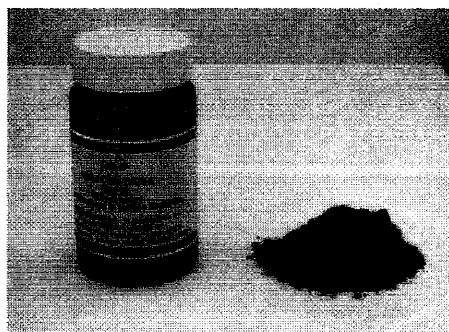


図5 有害元素分析用海底質標準物質

4. 標準物質の認証値決定のための測定技術

NMIJ の標準物質は一般に図 6 のような手順により開発されており、相当する国際比較に参加することで国際整合性が確保されていること、一次標準測定法 [11] を主体とした分析方法を用いることで認証値が SI トレサブルとなっている

こと、が特徴となっている。なお、ここでいう一次標準測定法とは、JIS Q 0035 [12] (= ISO Guide 35) の一次（基準）方法にほぼ相当し、CCQMにより「最高の計量学的な質を有し、操作が完全に記述・理解でき、その不確かさがSI単位によって書き下せ、その結果が測定しようとする量の標準を参照せずに受け入れられる方法（一部略）[1]」と定義される測定法であり、重量法・電量滴定法・滴定法・凝固点降下法・同位体希釈質量分析法が含まれる。

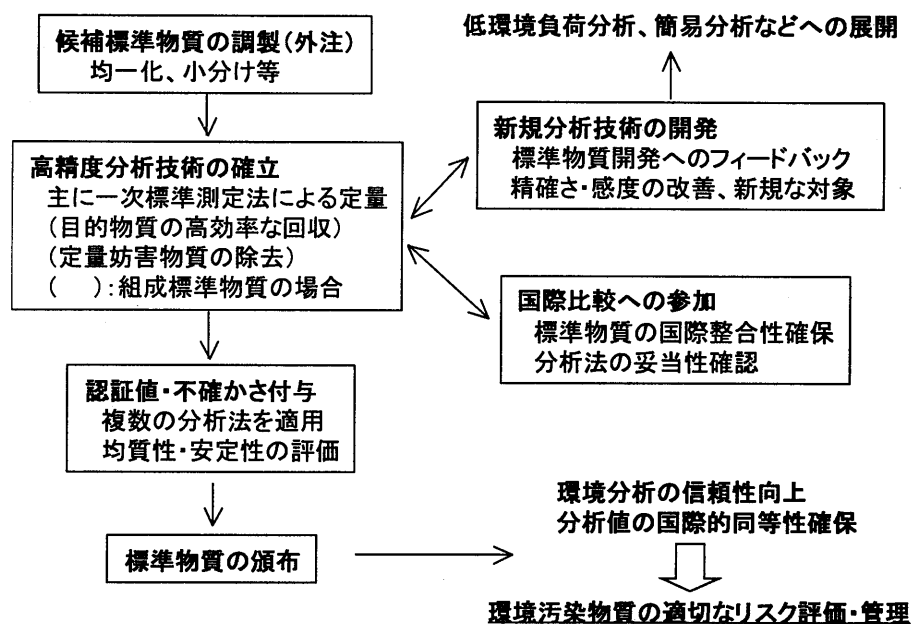


図6 NMIJにおける環境汚染物質関連の標準物質開発手順

4.1 高純度標準物質および標準液

有機高純度物質の認証、すなわち純度評価には凝固点降下法および差数法が用いられる[13]。標準液は、高純度標準物質とブランクの小さな溶媒とから質量比混合法により調製される。

4.1.1 凝固点降下法

物質の凝固点が不純物のモル分率に比例して低下することを利用して、物質の純度を決定できる。これが凝固点降下法であるが、実際は過冷却などの問題を避けるために融解を進めることで測定を行う。すなわち、融解の進行による液相中の不純物濃度の低下に伴って固相・液相間で平衡が保たれるように温度が上昇するが（図7）、その際の融解分率と温度との関係から純度を決定できる。NMIJでは示差走査熱量計または断熱型熱量計（図8：熱平衡状態を実現でき、前者より高精度）を用いて凝固点降下法による候補標準物質の純度評価を行っている。

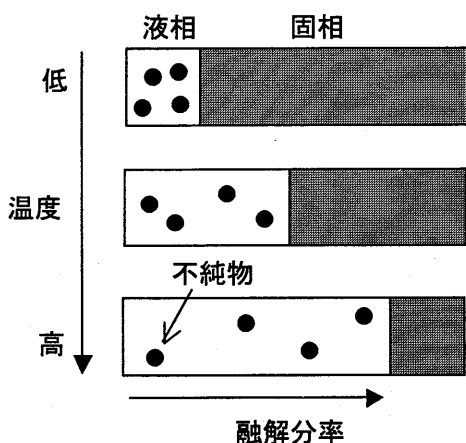


図7 融解の概念図



図8 断熱型熱量計

4.1.2 差数法

差数法とは、GC-FID や GC/MS、LC-UV など不純物を逐一同定・定量し、その濃度を差し引くことで主物質の純度を求める方法であり、凝固点降下法を補完するために用いられる。不純物と固溶体を形成する物質や、一部のフタル酸エステルなど結晶化しない物質などには、差数法がほぼ唯一の純度決定法となる。

4.2 組成標準物質

複雑なマトリックス中の微量成分の定量に用いることのできる一次標準測定法は同位体希釈質量分析法に限られるので、環境分析用組成標準物質認証のための分析は、同法を中心とする分析法によって行われる（5章）。そのほか、PAHs に対する LC-蛍光検出法や有機ハロゲン化合物に対する GC-ECD などの高感度・高選択性の測定法があれば、精度を十分確認した上で用いることもできる。

5. PCB・塩素系農薬類分析用海底質標準物質の開発

ここでは、NMIJ で現在開発中の PCB・塩素系農薬類分析用海底質標準物質を例に、組成標準物質開発の過程を具体的に解説する。

5.1 認証の対象物質

PCB については、GC/MS による測定が一般化しつつあることを考慮して塩素数ごとに1種以上の主要な異性体 (CB3, 15, 28, 31, 70, 101, 105, 138, 153, 170, 180, 194, 206, 209) を、塩素系農薬類については、過去の国内での使用量が多く候補標準物質の予備分析で適当な濃度での存在が確認された γ -HCH および 4,4,'-DDT とその代謝物である 4,4,'-DDE、4,4,'-DDD について、それぞれ SI トレーサブルな形で認証するものとした。また、日本の底質中 PCB 測定の準公定法である「外因性内分泌攪乱物質調査マニュアル[14]」により得られる塩素数ごとの PCB 濃度について、共同分析の結果を参考値として付与することとした。

5.2 試料の調製

工業活動による汚染の影響を受けているとみられる、国内の都市部に隣接する港湾の底質を候補標準物質とした。底質試料の採取・風乾・粉碎・ふるい分け・均質化・瓶詰めは環境テクノス（株）により行われた。約 60 g ずつ瓶詰めされた試料は、⁶⁰Co によるガンマ線滅菌を行った後、5°C 前後で保管している。

5.3 分析法の開発

同位体希釈法といえども抽出時に被測定物質の回収および内標準物質との同位体平衡が不十分である場合には結果の精確さは期待できないので、複数の抽出方法について詳細な検討を行い、認証に用いる処理条件を表 2 のように設定した。なお、クリーンアップ法についても、器具・試薬・雰囲気などからのコンタミネーション等による GC/MS 測定への妨害がないように十分な検討を行った。

表 2 認証に用いた抽出条件

抽出方法	溶媒	抽出条件
ソックスレー抽出法 ^{a)}	ヘキサン/アセトン(1:1), ジクロロメタン	24時間
加圧流体抽出法 ^{b)}	ヘキサン/アセトン(1:1), ジクロロメタン	150°C, 15 MPa, 30分×2サイクル
マイクロ波加速抽出法 ^{c)}	ヘキサン/アセトン(1:1),	145°C, 20分
超臨界流体抽出法 ^{d)}	(二酸化炭素)	140°C, 30 MPa, 15分(static) → 30分(dynamic)
アルカリ分解/ ヘキサン抽出法 ^{e)}	1M KOH/エタノール →ヘキサン	室温, 振とう60分→(残さ)→80°C, 還流60分 →(両者の上清+ヘキサン)→液液抽出
超音波抽出法 ^{f)}	アセトン	(振とう10分→超音波照射10分)×3サイクル

- a) 最も標準的な抽出法で、海外の標準物質の認証にも多用されている。
- b) ステンレス容器中、高温高圧の溶媒で抽出を行うので、短時間・少量の溶媒で高い抽出効率を得られ、近年急速に普及している方法[15]。(図9)
- c) 加圧流体抽出法と同様、高温処理により高い抽出効率を得られるが、まだ標準物質の認証に用いられた例はない[16]。(図10)
- d) 超臨界状態の二酸化炭素で抽出を行う方法であり、選択性が高いためにクリーンアップが不要[17] (対象：PCB)。
- e) 準公定法[14]の PCB 分析方法にほぼ準拠 (対象：PCB)。ただし準公定法で指定されている 80°C でのアルカリ分解処理では高塩素数の PCB 同族体が脱塩素反応を起こし、一方でこれを避けるために室温で処理を行うと低塩素数 PCB 同族体の抽出が不十分となり定量値が低くなる[18]ので、上記のような方法を用いた。
- f) 準公定法[14]の塩素系農薬類等分析方法に準拠 (対象：塩素系農薬類)。

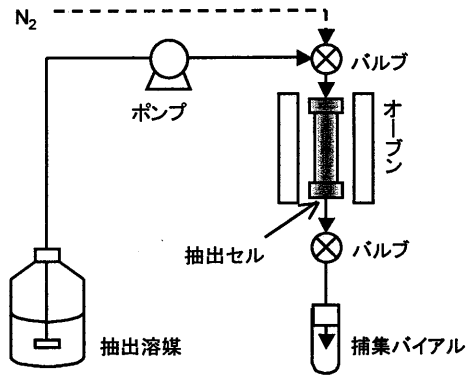


図9 高圧流体抽出法概念図

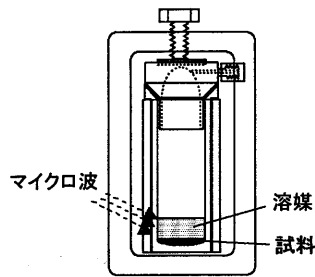


図10 マイクロ波加速抽出法概念図

5.4 認証値および不確かさの付与

起こりうるバイアスを避けて信頼性の高い結果を得るために、認証には複数の分析手法を用いた（図 11）。測定には、PCB 高塩素数同族体のフラグメントイオンによる妨害の回避など、選択性の観点から GC/HRMS（分解能 $\geq 10,000$ ）を用いるとともに、同塩素数の PCB 異性体同士がクロマトグラム上で重なる可能性等を考慮し、PCB 全同族体溶出順位の確認されている分離カラムを中心に複数の条件を適用した。GC/HRMS 測定のキャリブレーション溶液調製用の純物質は差数法で純度評価をしたものなどを、キャリブレーションおよびサロゲート溶液調製の同位体標識体は溶液として市販されているものをそれぞれ用いた。

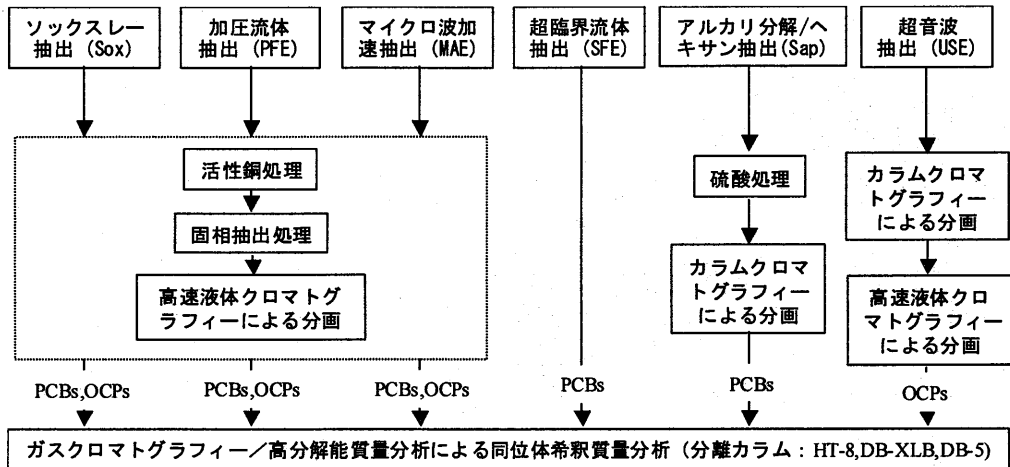


図 11 認証に用いた底質中 PCB・塩素系農薬類 (OCPs) の分析方法

このような複数の分析法から得られた測定結果を重み付け平均して認証値を算出するとともに、各測定法の定量値の再現性・測定法間の差違・試料の(不)均質性などに起因する不確かさなどをそれぞれ評価し、それらを合成した不確かさを付与した。本標準物質は本年度中に認証される予定である。

5.5 国際比較への参加

本標準物質についての国際的な同等性の確保と、開発した分析方法の妥当性検証のために、国際比較CCQM-P17 [6]および K25 [7] (PCB in Sediment)に参加し、加圧流体抽出法と同位体希釈-GC/HRMS法との組み合わせにより他の国家計量標準機関と同等の測定結果を得ることができた(結果の一例: 図12)。

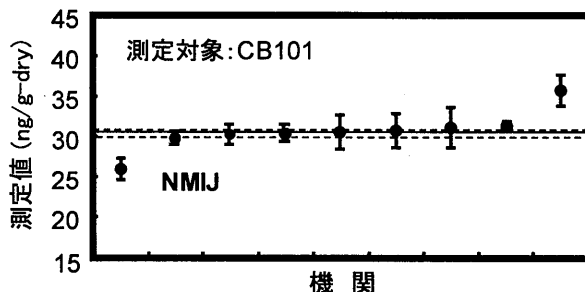


図12 国際比較CCQM-K25結果の一例
参加機関: NMIJ (日), NIST (米), NRC (加),
CENAM (墨), LGC (英), BAM (独),
IRMM (欧), NARL (豪), KRIS (韓)

6. おわりに

NMIJでは以上のような活動の他に、絶対測定法であるNMRと物質分離能を持つ液体クロマトを組み合わせたLC-NMRの開発など、未来の標準物質認証技術を目指した研究も進めているので、興味のある方はホームページなどを参照されたい。

無数ともいえる種類が存在する化学物質の計測に対する信頼性を向上させるためには、分析装置・技法の高度化に加えて、標準物質・公定法・技能試験等の整備・普及が欠かせないが、それらは相互に補完し合う関係にある。この機会に国際的な整合性を持つ標準物質の重要性をご理解いただき、実際の分析業務における精度管理などに役立てていただければ望外の幸いである。

NMIJ 標準物質の入手等に関するお問い合わせは下記まで

独立行政法人 産業技術総合研究所 計量標準センター 標準供給保証室
〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第3
TEL: 029-861-4346、FAX: 029-861-4240
URL <http://www.nmij.jp/metrolqual/hbusitu.html>

参考文献

- 1) 久保田編 標準物質 分析・計測の信頼性確保のために 化学工業日報社 (1998).
- 2) 日本規格協会 JIS Q0034 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項 (2001).
- 3) 日本分析化学会編 これから認定を受ける人のための実用分析所認定ガイド

- ブック 丸善 (2000).
- 4) 国際度量衡局(BIPM) Key comparison database <http://kcdb.bipm.fr/>
 - 5) 井原, 高津, 野村, 分析化学, 47, 523, (1998).
 - 6) 鎗田, 仲間, 吉村, 井原, 高津 日本分析化学会第 50 年会講演要旨集, p.381 (2000).
 - 7) 鎗田, 沼田, 青柳, 清水, 高津, 第 12 回環境化学討論会講演要旨集, p.690 (2003).
 - 8) NMIJ/AIST ホームページ <http://www.nmij.jp/>
 - 9) NMIJ/AIST 第 8 回 NMIJ セミナー「新規 NMIJ 標準物質と高精度分析法」講演要旨集 (2003).
 - 10) NMIJ/AIST 第 5 回 NMIJ セミナー「標準物質セミナー」講演要旨集 (2002).
 - 11) T. J. Quinn, Metrologia, 34, 61 (1997).
 - 12) 日本規格協会 JIS Q0035 標準物質の認証 一般的及び統計的原則 (1997).
 - 13) 井原, 高純度有機標準物質の開発, THE CHEMICAL TIMES, NO.3,2 (2001).
 - 14) 環境庁水質保全局水質管理課, 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (水質・底質・水生生物), (1998).
 - 15) 鎗田, 仲間, 沼田, 青柳, 山崎, 高津, 分析化学(Bunseki Kagaku), 52, 1011 (2003).
 - 16) M. Numata, T. Yarita, Y. Aoyagi, A. Takatsu, Anal. Sci. submitted.
 - 17) 青柳, 鎗田, 沼田, 高津, 日本分析化学会第 51 年会講演要旨集, p.314 (2002).
 - 18) 沼田, 鎗田, 青柳, 山崎, 高津, 第 12 回環境化学討論会講演要旨集, p.694 (2003).

PFOS/PFOA の分析と分布実態

産業技術総合研究所 環境管理研究部門 山下信義

1. PFOS 問題の経緯

PFOS(perfluorooctane sulfonate)は残留性人工有機フッ素化合物(PFCs : persistent fluorocarbons または perfluoro carbons)の一種と考えられる。PFCs は perfluoro chemicals 他の略称としても用いられ、Fluoropolymer Manufacturers Group (FMG)の用語リストでも分類を試みているが、未だに適切な用語が確立されているとはいえない。この原因の一つはPFOS問題が一種類の化合物に限定した環境汚染問題ではなく、疎水性構造としてC-F結合を持つ一連の化合物全体の問題である点である(図1)。48時間硫酸煮沸でも壊れないC-F結合を持つテロマーまたは側鎖のついた高分子構造は自然界で分解される可能性は低く、PFCの安定性は環境残留性を考える上で、最も重要な物理化学的特性といえる。

PFCsが血清中に残留することは1968年にTavesによって報告されている。Tavesは歯科医であり、PFCsによる人体曝露が歯のフッ素処理を発端に明らかになったことは興味深い。その後、1970年代にBelisleによってガスクロマトグラフを用いた測定法が開発され血中のPFCsの存在が再確認された。

図1. PFOS関連物質の一例

化合物	構造式	備考
POSF Perfluorooctane sulfonyl fluoride	$\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{S}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{F} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	フッ素系化合物の原料
PFOS Perfluorooctane sulfonate	$\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{S}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	POSF骨格をもつ化合物の安定な分解産物 様々な環境媒体に存在
N-MeFOSE N-methyl perfluorooctane sulfonamidoethanol	$\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{S}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	揮発性 PFOSの前駆物質
N-EtFOSE N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol	$\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{S}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	大気中から検出
FOSA Perfluorooctane sulfonamide	$\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{S}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$	殺虫剤
PFOA Perfluorooctane acid	$\text{C}_7\text{F}_{15}-\text{CO}^-$	消火剤

Belisle が 3M のサポートのもとにこの研究を行い、Science(1981)に発表した論文では下記のように示唆している。

…………” (Human serum) samples contained low levels of organic fluorine as well as the expected inorganic fluoride” .

The value of F⁻ depends on diet and drinking water while the value for organic fluorine could be influenced by exposure to certain fluorine-containing compounds from both natural and synthetic sources.

1980年代には廃水処理行程における残留性フッ素化合物の測定が Schroder によって行われたが、当時は化学物質の正確な同定にまでにはいたっていない。1990 年末から 2000 年にかけて LC-MS を用いた PFOS の分析法(水・生物)が開発されるまでは、フロン関連物質が表舞台を占領し、人工フッ素化合物といえば地球温暖化物質という状況が長く続いてきた。実際には PFOS は 1950 年代より生産使用されており、その環境汚染は PCB 他の人工ハロゲン化合物と比較して決して新しくはない。むしろ「社会的な環境汚染問題は環境分析化学技術の進歩と連動する」ことを示す良い例といえる。

PFOS 問題を一躍有名にしたのはミシガン州立大学の Kannan 博士(現 NY 州立大学)と米国 3M との共同研究である。3M は主力製品の一つである撥水コーティング剤(スコッチガード)に使用していた PFOS の危険性について自社内で基礎研究を行っており、環境残留性を調査するために、1998 年に Kannan 博士に協力を仰いだ。Kannan 博士の行った世界規模での野生生物残留量調査結果から、環境に与える影響が懸念されたため、2000 年 5 月、3M は年間 3 億ドル以上の減収になるにもかかわらず、PFOS を含む撥水剤の製造を中止した。これは米国 EPA の Toxic Release Inventory Rules と Polluter Pay Principle (PPP)原則に照らして企業としての危険性が高いと判断されたからであり、必ずしも環境保全最優先の立場ではない。そのため、関連する他企業からは多くの非難を受ける結果になったが、ある意味で環境と企業との関わり方が変化しつつあることを示す事例といえる。

当時、日本国内は「環境ホルモン」という新しい(科学的には 1960 年代の北米五大湖での鳥類の生殖異常調査から全く進歩していないが)環境汚染ブームに右往左往しており、国内で 3M の報道にリアルタイムで対応できた研究者は、関連企業を除けば皆無に近かった。Kannan 博士と当方は長年共同研究を行ってきた経緯もあり 2000 年 10 月には、NEDO 速効型産業技術助成事業「PFOS(perfluorooctanyl sulfonate)関連物質の分析法確立・危険性評価に関する研究」を開始している。

2. PFOS をめぐる国内の動き

国内では未だに適切な認識が不足しているが、有害化学物質としてやり玉に挙がっている PFOS と PFOA、PFCs は個別ではなく総合的に議論する必要がある。カナダ環境庁では現在まで使用された 255 種類に上る Perfluoroalkyl substances (PFAs) について、情報を蓄積しており、そのなかの 70 種余りの化学物質について環境影響評価の必要性を指摘している (CEPA : Canadian Environmental Protection Act, 1999, 2000)。

現在、日本の環境省が検討している全国一斉調査(いわゆる黒本調査)の対象は PFOS であり、現時点では従来の POPs と全く同じ考え方で PFOS の環境モニタリングを行うことを目的としている。しかしながら、PCB やダイオキシンの環境調査からも自明であるが、単一の化学物質のモニタリングデータから判断できることはごくわずかであり、関連する化学物質と同時に測定し、その相互関係を解析することが環境モニタリングの基本である。したがって、PFOS 問題の特異性があるとすればそれは PFOS 自体ではなく、PFOS と基本骨格が類似した一連の PFCs 全体の包括的な調査無しではいかなる判断も危険であるといわざるを得ない。

Kannan 博士と 3M の協力によって PFOS 研究が開拓されたことは、科学者と産業界との相互協力の良い例である。また国内でも、経産省の立ち会いの元に産業技術総合研究所と PFOS コンソーシアムとの意見交換会が二度に渡り行われた。平成 15 年 1 月と 2 月に行われたこの会議では国内主要メーカー・ユーザー企業の実情をもとに、PFOS 対策のために産業技術総合研究所においてどのような研究を行うべきかについて、現状に即した議論が行われた。その中で、国内ユーザー企業に十分な情報が与えられていない問題点が明らかになり、産業技術総合研究所が有する国際研究協力体制を背景に最先端の情報・技術を提供することで企業数社と良好な研究協力が可能になった。既に先進的な大手ユーザーとの共同研究がスタートしており、PFOS 関連物質の継続的な使用のためにはどのような作業環境管理が必要であるか、周辺環境への影響評価はどのように行うべきかについて研究成果を蓄積している。環境動態把握のための研究対象は多岐にわたり、製品、作業環境、水質、底質、土壌、大気、生物、人体すべてについて残留分析法を整備し、信頼性の高いデータを企業に提供している。

また、「PFOA workshop」では、PFOS 問題を重く見た Plastics Manufacturers in Europe (APME) 主催で、世界各国の PFOS 研究の専門家と関連企業を招き 2003 年 5 月にドイツ、Hamburg で開催された「PFOA workshop : APPROACHES TO THE ANALYSIS OF PFOA AND ITS SALTS IN ENVIRONMENTAL MATRICES - PROBLEMS AND PITFALLS」である。産業技術総合研究所は企業以外では国内より唯一、当該 Workshop に招待され、共同研究者の Kannan 博士と共に積極的にデータ提供を行った。

ここでは多数の研究報告がなされたが、コンセンサスとしては、必要十分な検出感度を持つ標準分析法の必要性、試料毎・対象化学物質毎の分析法の問題点を明確にすること、国際精度管理の必要性の三点であった。特に、国際精度管理にもとづき信頼性を確

保することで初めて PFOS 関連物質のグローバルモニタリングが可能になると考えられるため、産総研の有する標準研究基盤「計量標準研究・基準認証事業・工業標準研究 (JIS)・ISO」を有効に使うために積極的な国際研究協力活動を行っている。

PFOS 関連物質の環境分析については PFOA workshop の結果をもとに、関連物質の個々について最適な分析法の検討が開始されており、国際精度管理の立ち上げも予定されている。しかし、標準分析法についてはいまだ確立されているとはいえず、現状では公表されたデータの相互比較には細心の注意を払うべきである。ダイオキシン問題でも多々あったことではあるが、適切な QAQC が公表されていないモニタリングデータを用いた場合、間違った危険性評価が行われるおそれも多分にある。

3. PFOS 分析の問題点

では、どのようなデータなら信頼できるのであろうか。少なくとも下記の二点はクリアしているべきである。

一つは、機器ブランク・操作ブランクについて十分な事前検討データを公表していること。現時点で PFOS 分析に最適と考えられる HPLC-MS/MS も含め、最先端の分析装置のほとんどはその部材としてフッ素樹脂を含んでおり、これが低濃度分析上大きな問題となっている。特に分析ラインにバイトン等のフッ素樹脂が接触している限り、1ng/L 以下の分析データの信頼性には疑問が残る。PFOS については厳密な QAQC を行うことで 3pg/L の分析が可能であるが、PFOA については多様な樹脂、試薬からの汚染が大きく、試料量として数百 pg/L のブランクが認められる。研究者によっては分析ラインを硫酸/イソプロパノールで洗浄することでブランクを低減している報告もあるが、長期的な分析精度維持の観点から最良の方法とはいえない。

もう一つは、共溶出現象 (co-elution) を解決していることである。電気化学的フッ素化による PFOS 合成系では 70% 程度の純度しか得られず、市販の標準品も多数の不純物質を含んでいる。これはクロマトグラム上複数の化合物として測定されるが、当然ながら分析誤差の原因となる。最低でもブランチとリニアの co-elution を解決していない分析データは信頼に値しないと判断できる。

上記 2 点の注意点はいずれも PFOA workshop において Kannan 博士と当方が発表したデータと他の参加者が提供した情報により裏付けられている。その他、多くの貴重な研究報告がなされており (例えば PFDS と PFOS の精密質量数は QTOF を使っても分離困難である点、不適切な内標純物質の抱える問題点等)、近日中に国際誌に概要報告が公表される予定である。

下記に環境中より検出された 19 種類の PFCs (perfluoroalkanesulfonates and perfluorocarboxylates) リストをあげる。このデータからも多様な PFC 全体の調査を行うことが急務であることは明らかである。

1. perfluorooctanesulfonate anion PFOS C8F17S03
2. perfluorohexanesulfonate anion PFHxS C6F13S03
3. perfluorobutanesulfonate anion PFBS C4F9S03
4. perfluorotetradecanoic acid anion PFTA C13F27C00
5. perfluoroundecanoic acid anion PFUnA C10F21C00
6. perfluorodecanoic acid anion PFDA C9F19C00
7. perfluoroheptanoic acid anion PFHpA C6F13C00
8. perfluorohexanoic acid anion PFHxA C5F11C00
9. perfluoropentanoic acid anion PFPeA C4F9C00
10. PFOA; perfluorooctanoic acid
11. PFOSA; perfluorooctanesulfonyl amide C8F17S02NH2
12. PFOSF; perfluorooctane-1-sulfonyl fluoride
13. NMeFOSE; N-methyl perfluorooctane sulfonamidoethanol
14. NEtFOSE; N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol
15. NEtFOSA; N-ethyl perfluorooctane sulfonamide
16. 1-hydroxyethane-2-perfluorobutane
17. 1-hydroxyethane-2-perfluorohexane
18. 1-hydroxyethane-2-perfluorooctanol
19. 1-hydroxyethane-2-perfluorodecanol

4. 参考文献

- Detecting and Quantifying Low Levels of Fluoropolymer Polymerization Aids
Fluoropolymer Manufacturers Group (FMG), 2003
- N. Yamashita, NEDO project report “Methods of measurement and risk-assessment
of perfluorooctanyl sulfonate (PFOS) related compounds (in Japanese)” ; NEDO
project no. 00X4311X, 2002
- S. Taniyasu, K. Kannan, Y. Horii, N. Hanari, N. Yamashita, A survey of
perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in
water, fish, birds, and humans from Japan. Environmental Science and Technology,
37, 2634-2639, 2003

個々の文献は省略するが、最新の情報を得るためには、下記二件の国際学会の
Proceeding を入手し参考にすることが望ましい。それぞれ PFC に関する特別セッション
が開催された。

- ・ SETAC-Europe : Society of Environmental Toxicology and Chemistry, the 13th annual meeting, Hamburg, Germany, 27 April - 1 May, 2003
- ・ DIOXIN 2003 : The 23rd International Symposium on Halogenated Organic & Persistent Organic Pollutants, Boston, Massachusetts, U. S. A., August 24-29, 2003

また国際的な知見が集約された PFOA workshop の結果は参加者の意見交換結果をもとにまとめられ、現在国際誌に投稿中であるため、近日中に公開される。公開後、日本語訳は当方より提供可能である。

5. 参考データ入手先

産業技術総合研究ホームページ

http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20021118/nr200211.html

<http://unit.aist.go.jp/emtech/topics/pfos/taniyasu.htm>

下記から PFOS/PFOA 関係の資料が入手可能

米国 EPA : eDock (下記で OPPT-2003-0012) を検索

http://cascade.epa.gov/RightSite/dk_public_home.htm

米国 EPA : Interagency Testing Committee (ITC)

www.epa.gov/opptintr/itc

カナダ環境庁

<http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/>

第 23 回ダイオキシン国際会議 (2003 年 8 月 24 日 - 29 日、米国)

23rd International Symposium on Halogenated Organic & Persistent Organic Pollutants, Boston, Massachusetts, U.S.A., August 24-29, 2003

ホームページ <http://www.dioxin2003.org/>

第 4 回海洋汚染国際会議 (2004 年 6 月 1 日 - 5 日、香港)

「the 4th International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology」

ホームページ <http://www.cityu.edu.hk/bch/conf2004/>

以上

“包括的”2次元 GC(GC×GC) の原理と POPs 分析への応用

エーエムアール株式会社
神田広興

はじめに

現在主流となっている2次元 GC は、ハートカッティングといわれる手法が一般的であり、「2種類の液相の異なるカラムを用い、最初のカラムで分離したある特定のフラクションを選択的に2本目のカラムへ導入し分離分析する」方法である。キャピラリーカラムを使用してもスイッチングが可能な Deans 方式が開発されてから応用が広がり、現在では質量分析計などと組み合わせて、様々なアプリケーションが盛んに行われている。また、その呼び方は2次元 GC、2DGC (Two Dimensional GC)、GC-GC など様々である。

今回紹介する“包括的”2次元 GC (学術名: Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography) と呼ばれる技術は、米国 J.Phillips、Z. Liu らのグループが1990年に発明した技術(1)であり、一般的なハートカット方式の2次元 GC とは異なり、1次元目のカラムから溶出した全フラクションを2次元目のカラムへ導入し、分離分析を行うところが特徴である。 GC×GC、CMDGC、C2DGC、GC by GC、GC times GC など様々な呼び方をされている技術である(ここでは以降 GC×GC と呼ぶ)。発明以来、各方面で注目され、様々な研究が試みられているが、近年になって、より信頼性の高いハードウェアや、TOF-MS との組合せが可能になったために飛躍的に発展を遂げ、2001年には110報の Journal への掲載、2003年3月にはオランダ Amsterdam において第1回 Comprehensive Two Dimensional GC Conference が開催されるまでに至り、近年最も注目されている GC 技術のうちの一つである。ここでは、GC×GC の原理と特徴、応用例、特に環境分野における POPs 分析を中心に紹介する。

原理

GC×GC では、概念図(図-1)に示したように、注入口、1次元目のカラム、モジュレータ、2次元目のカラム、検出器の順に並んでいる。1次元目のカラムでは通常のサイズのキャピラリーカラム(例: 30m×0.25mm×0.25 μm など)による分析を行い、2次元目のカラムには長さの短い Narrow Bore カラム(例: 1m×0.1mm×0.1 μm など)を用いた Fast GC 分析が行われる。 これら2本の間にある、モジュレータ部分で1次元目カラムから溶出してくる成分を一定の時間トラップし(モジュレ

ーション間隔と言い、一般的には 3 秒～7 秒程度）、トラップした成分は瞬時に 2 次元目カラムへと導入され、モジュレーション間隔と同様の短時間の間に分離分析される。この周期を分析開始から終了まで連続的に繰り返す事で実現される。すなわち、一般的なハートカットでは図-2 の中段のように(2)、注目するある一部分のみを 2 次元目のカラムへ導入し分析するのと比べると、図-2 の下段のように、3 秒から 7 秒という短い周期のハートカットを連続的に行うようなイメージとなる。

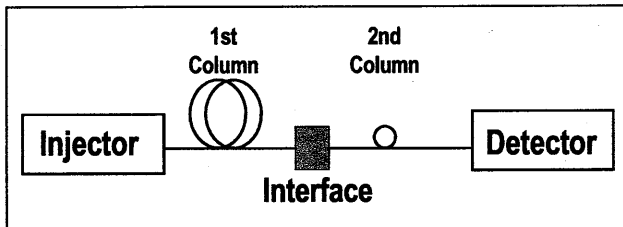


図-1 GCxGC の概念図

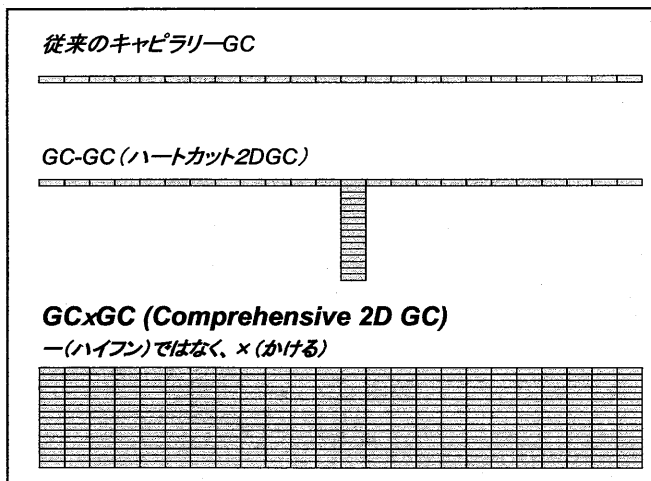


図-2 GCxGC と一般的な 2 次元 GC との違い

注：セルの数は Peak Capacity をイメージしている。

GCxGC では、1 次元目のカラムで分離された成分のピーク幅よりも短い周期でモジュレーションが行われるために、一成分につき 3 回から 5 回程度のモジュレーションが行われる。例えば、1 次元目のカラムでは 1 本のように見えるピーク中に 3 成分が重なっていた場合に、3 秒間のモジュレーション間隔で GCxGC 分析を行ったと仮定すると、3 秒毎に 2 次元目のカラムでの FastGC 分析が行われ、1 次元目のカラムでは分離していない 3 つの成分は、僅か 3 秒の間に分離分析され、それぞれ数回にわたって溶出してくることになる (図-3 参照 (3))。

生データのままで、一つの成分が数本のピークに分割されてしまうために、そのデ

ータ処理は大変複雑なものになってしまうばかりではなく、視覚的にも大変分かり難いものになってしまう。

そこで、GC×GCでは図-4,5のようなカウンタープロットと呼ばれる2次元的でビジュアルな表現方法が最も多く用いられている。カウンタープロットでは、横軸は1次元目のカラムでの分析時間、縦軸は2次元目のカラムでの分析時間(=モジュレーション間隔)となり、図中にプロットされたものがそれぞれ分離された成分として表される。また、その強度は色の濃淡で表現される。

最近ではコンピュータの処理速度の向上に伴い、図-6(4)のような3Dイメージ表示を用いることにより、よりビジュアルで分かり易い表現方法も行われるようになってきている。カウンタープロットと違って、ピーク強度は色の濃淡ではなく、より視覚的に3次元表示されることが特徴である。

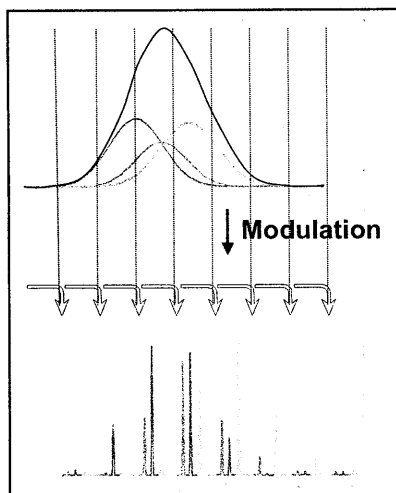


図-3 GCxGC と一般的な GC の比較

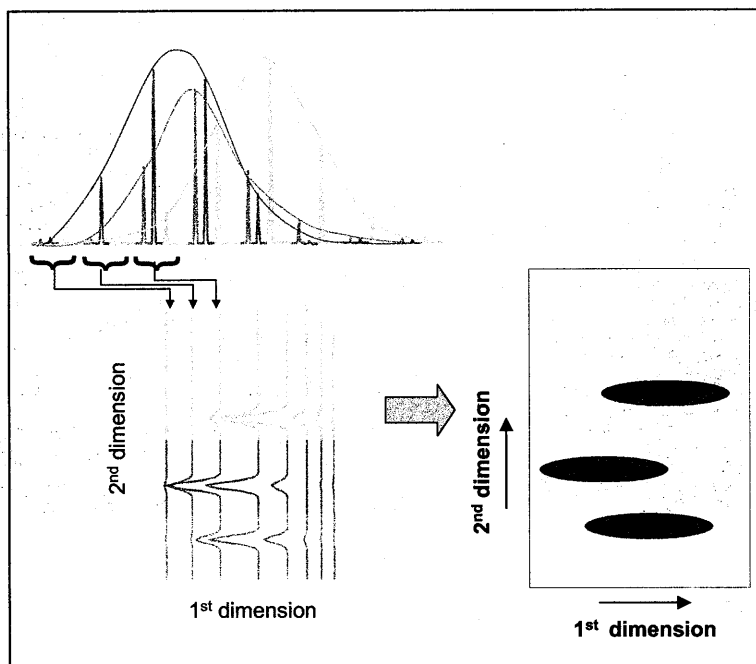


図-4 GCxGC におけるデータ処理方法

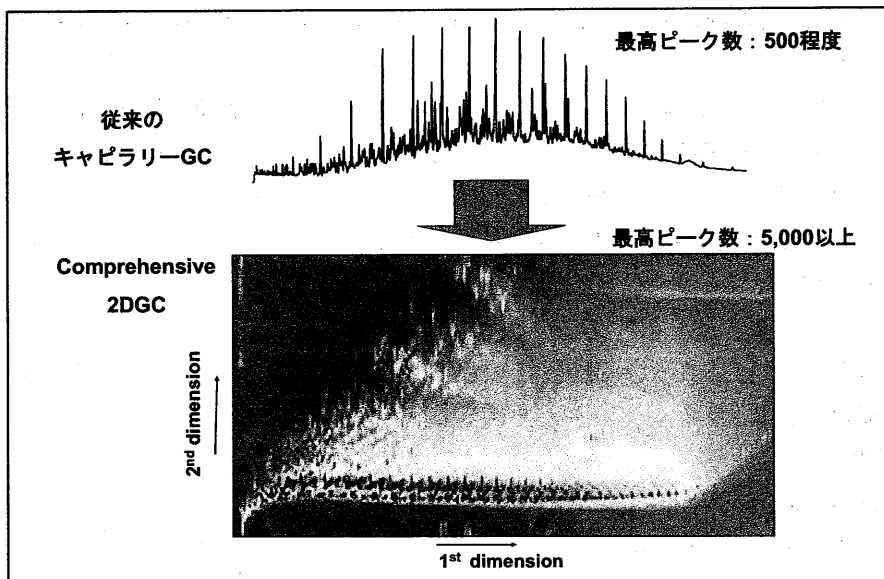


図-5 通常のGCクロマトとGCxGCにおけるカウンタープロットの比較

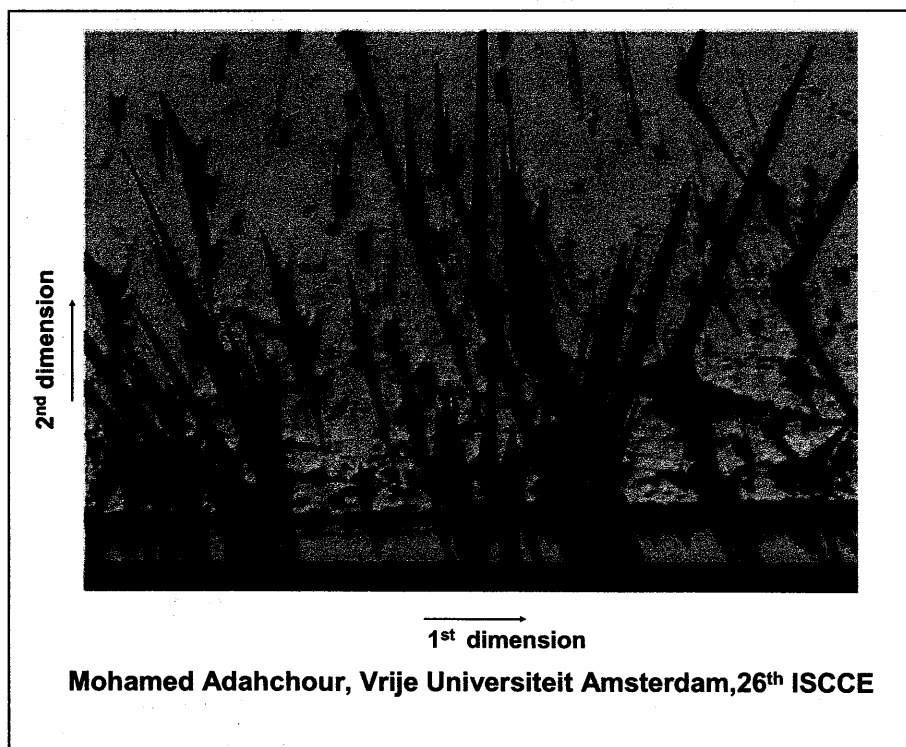


図-6 GCxGCにおける3Dイメージ表示の例

モジュレーション方式

実際に GC×GC でモジュレーションを行う為には、秒単位の間にはトラップと、脱着を正確に、且つ周期的に繰り返す事ができるハードウェアが求められる。J. Philips らが開発した第 1 世代のモジュレータ(1)は、液体窒素チャンパー中にトランスファーキャピラリカラムを入れたものである(図-7)。このキャピラリカラムは 2 段式ヒータの中に入っており、このヒータを周期的に加熱する事で、モジュレーションを実現した。しかし、コールドスポットの問題や、ハードウェアを長期間安定して使う事が困難であった。

その後、米国 ZOEX 社 の Edward Ledford が加熱型回転式モジュレータを(図-8)、オーストラリア Phillip Marriott (RMIT univ.) らのグループが駆動式液化炭酸ガス冷却モジュレータ Everest を、そしてオランダの Jan Been らのグループが液体炭酸ガス Quadro Jet 方式モジュレータ(図-9)、その他にもバルブを使用したモジュレータなど次々とユニークなモジュレータが開発された。

ZOEX 社が開発した、最新式のループ式デュアル Jet 方式のモジュレータでは、従来のような駆動部分は一切無く、On/Off の制御も 1 箇所のみである為、初期の頃のモジュレータに比べると格段に信頼性が向上した(図-10)。

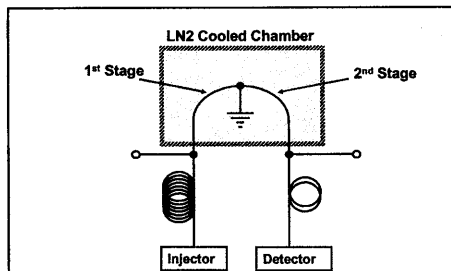


図-7 J.Philips が開発したモジュレータ

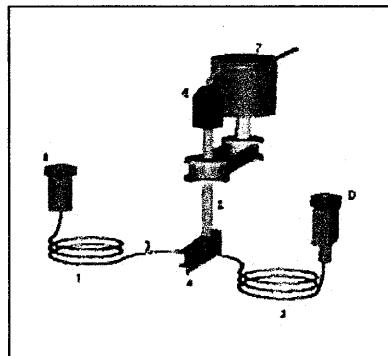


図-8 ZOEX 社の加熱型回転式モジュレータ

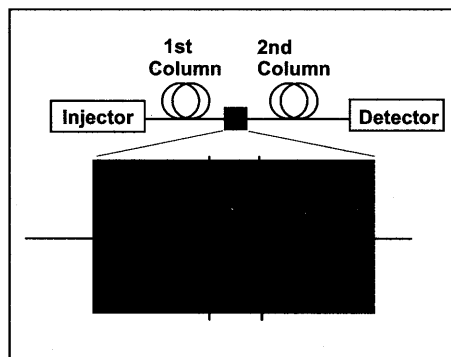


図-9 J. Been 開発の Jet 式モジュレータ

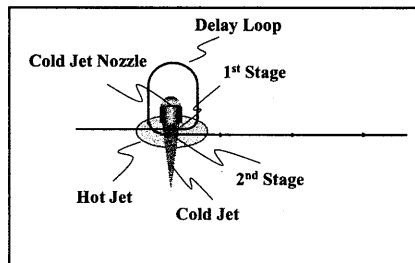


図-10 ZOEX 社の最新式モジュレータ

GCxGC の特徴

GC×GC では、通常のシングルカラムの GC に比べて、以下のようにユニークな特徴が多くある。

高感度

GC×GC では、モジュレータ部分で数 mm 程度の狭い幅に凝縮され、2 次元目のカラム入口部分のバンド幅は極めて狭いものとなる。更に、2 次元目のカラムは長さの短い Narrow Bore カラムによる Fast GC 分析となっているために、最終的に得られるピークは極めてシャープであり、一般的には 100msec 以下のピーク幅となる。従って、従来のキャピラリーGC に比べて、数十倍程度のシャープなピークとなり、結果的に S/N 比が向上し、高感度化が図れる。

高分離

また GC×GC では、全領域を 2 次元ガスクロマトグラフで分析しているため、Peak Capacity が数十倍となり、一般的なシングルカラムの分析に比べれば極めて高分離になることは明白である。市販ガソリンの分析例では、60m×0.25mm×1 μ m のシングルカラムを用いた場合に約 240 成分分離されたものが(図-11)、GC×GC では約 700 成分分離されており(図-12)、その分離能の高さは驚くべきものがある。

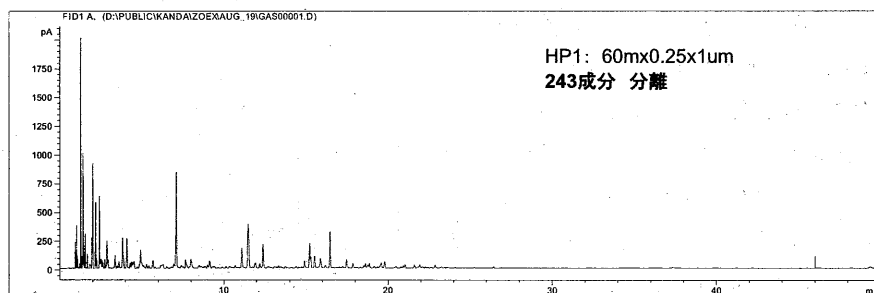


図-11 GCxGC と GC の比較—シングルカラム GC でのガソリン分析例

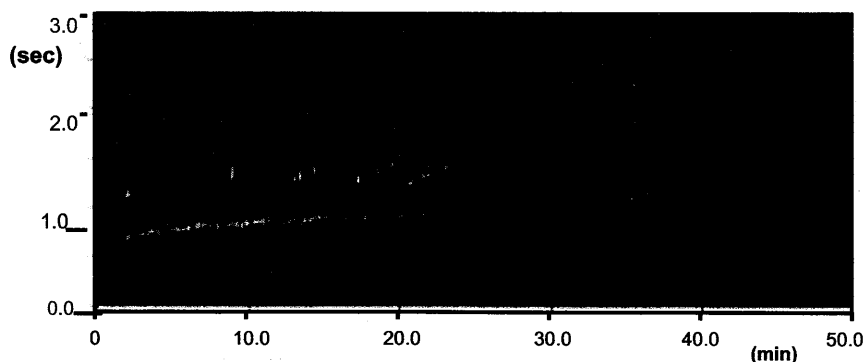


図-12 GCxGC と GC の比較—GCxGC でのガソリン分析例

タイプ別分析

GC×GC では一般的に、1次元目のカラムにDB-1などの無極性のカラムを用い、2次元目のカラムにWAX系の高極性カラムを用いる。すると、1次元側（横軸）は沸点順に溶出し、2次元側（縦軸）は極性順に溶出するために、同じ官能基を持った一連の成分は、まとまった領域に同一グループとして現れることになり、タイプ別分析が可能となる。また、同一グループ中の炭素数の違いは、帯のようにカウンタープロット上にプロットされる。

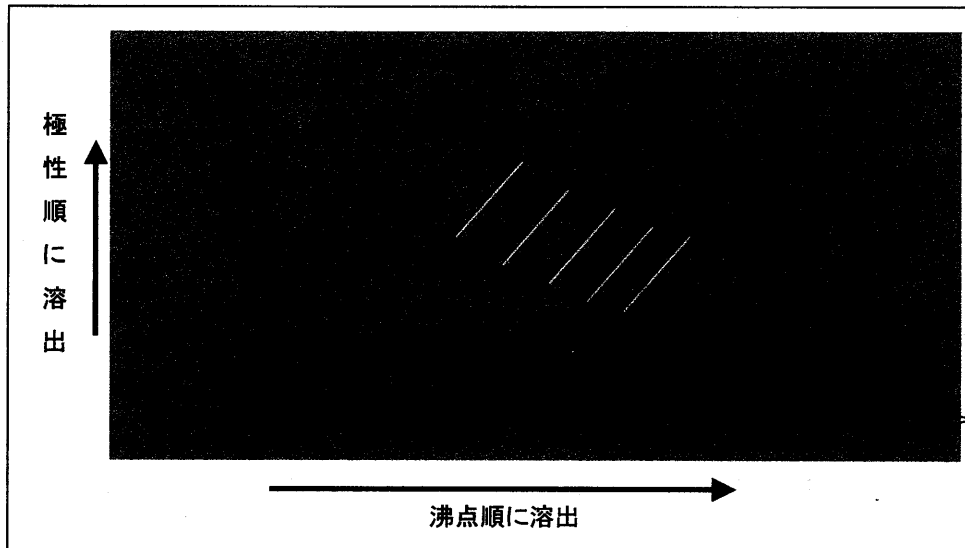


図-13 GC×GCにおけるタイプ別分析（軽油）の例

データ取り込み

GC×GC では2次元目の分析が高速GC分析となるために、使用される検出器には高速のデータ取り込みが要求される。

一般的には、1本のピークに対して最低でも5点のデータがないと定量性のある分析を行う事ができないといわれている。仮に、GC×GC分析において100msecのピーク幅であったとした場合には、最低でも50Hzのデータ取り込み速度が必要となる。一般的には100msec以下となるケースも数多くあるので、100Hzでのデータ取込が可能な検出器が理想的となる。

現在、一般的に使用されている検出器の中では、FIDは各社100Hz以上が可能であるため問題無いが、質量検出器では、最も普及している四重極タイプのもものは10Hz程度が最大であるものが多く、GC×GC分析には適していない。オーストラリアのPhilip MarriottらのグループがAgilent社製MSDを使用してスキャ

レンジを狭くするなどの工夫をこらし 20Hz での分析を行った例 (5) もあるが、定量性には乏しく、またスキャンレンジの狭さなどの問題が示唆されている。このため、海外では 100Hz 以上のデータ取込が可能な質量分析器として、TOF-MS が一般的に使用されている。

モジュレーション間隔

モジュレーション間隔の設定については、サンプル毎に含まれる成分が異なるために、最終的には実験的に決めるしかないが、一般的には、可能な限り短いモジュレーション間隔を選んだ方が、横軸の分離能が優れるために良いとされている。ところが、いたずらに短くしてしまうと、先にモジュレーションを行った成分に、次のモジュレーションを行った成分が重なってしまうという、Wrap Around という現象が起きてしまうので注意が必要である。

応用例

POPs 分析のアプリケーションを中心として、いくつかのアプリケーション例を以下に示す。

軽油

図-14 には市販軽油の分析例を示す。ここでは約 2,000 成分の分離が確認されている。また、通常の GC 分析では得られない、タイプ別分析が可能となり、パラフィン類、芳香族類など一連のグループが帯のようになって現れている。

潤滑油

図-15 には市販潤滑の分析例を示す。この例では、一連のオイル成分から 3 つの成分が際立って分離されており、添加剤が分離されている可能性を示唆している。

河川低質

図-16,17 には Rene らのグループが Pittcon2001 で報告した例を示す(1)。図-16 のシングルラムによる GC/MS 分析では、大きな山状のベースラインの中に無数のピークが検出されており、同定困難な物質が数多く含まれている。図-17 の GC×GC 分析では、多量の夾雑物質から環境汚染物質が分離されていることが分かる。

ノニルフェノール

図-18 には市販ノニルフェノール製剤の分析例を示す。ここでは、約 50 成分の分離が確認された。

POPs

図-19 は Patterson らのグループが 2003 年の Dioxin International Symposium において発表した例である (6)。数多くの異性体を含む、PCBs などの POPs58 成分の分離分析がなされている。

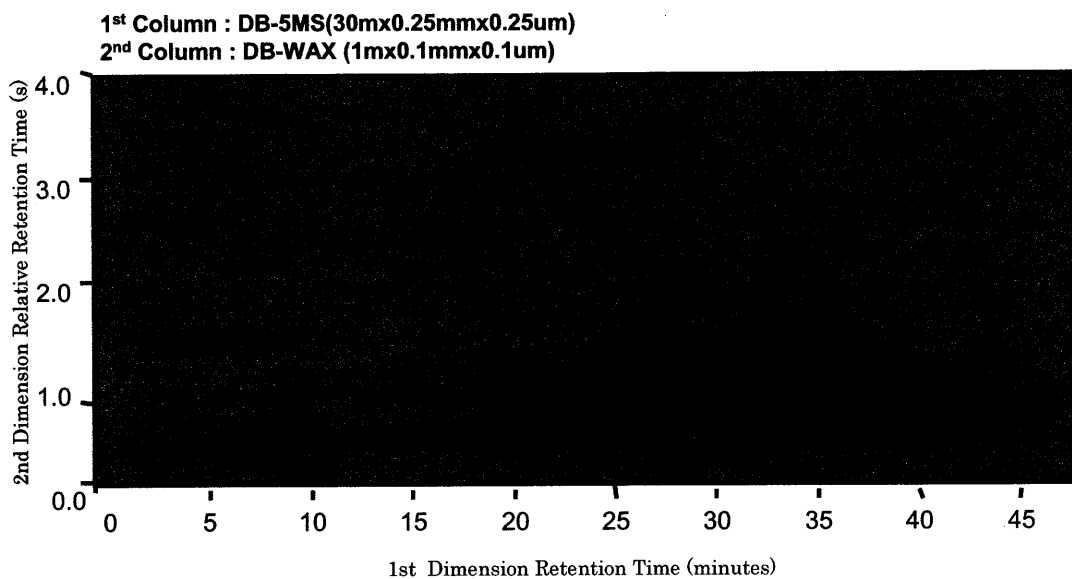


図-14 軽油の分析例

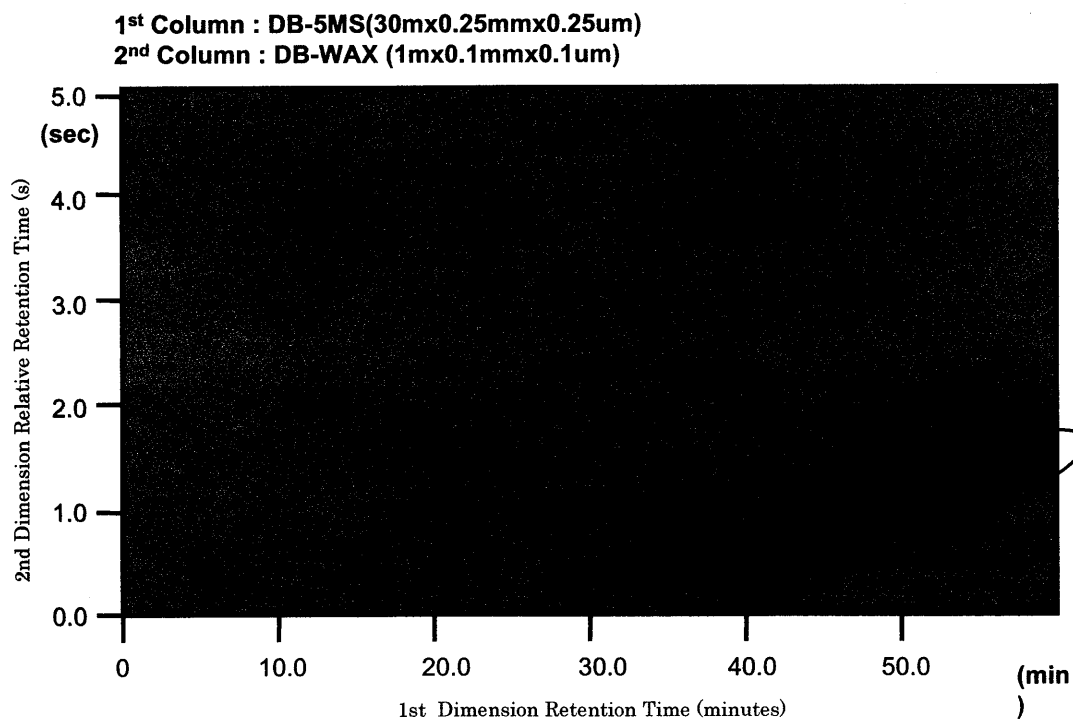
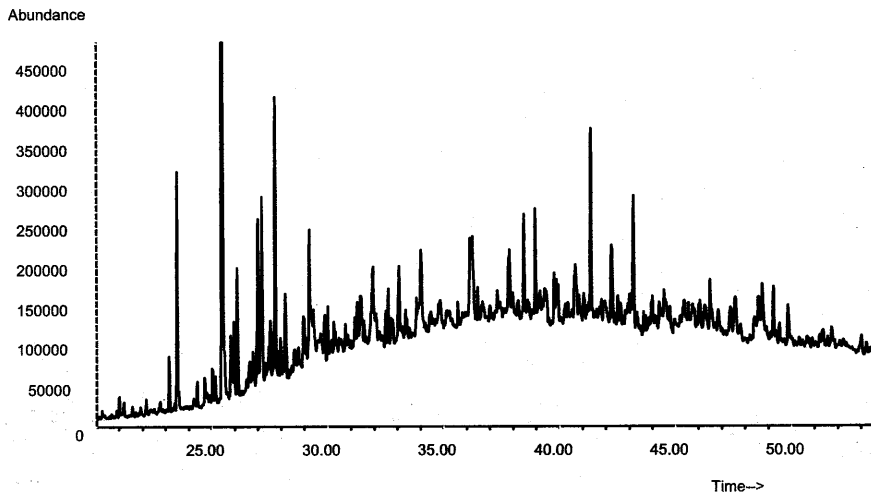
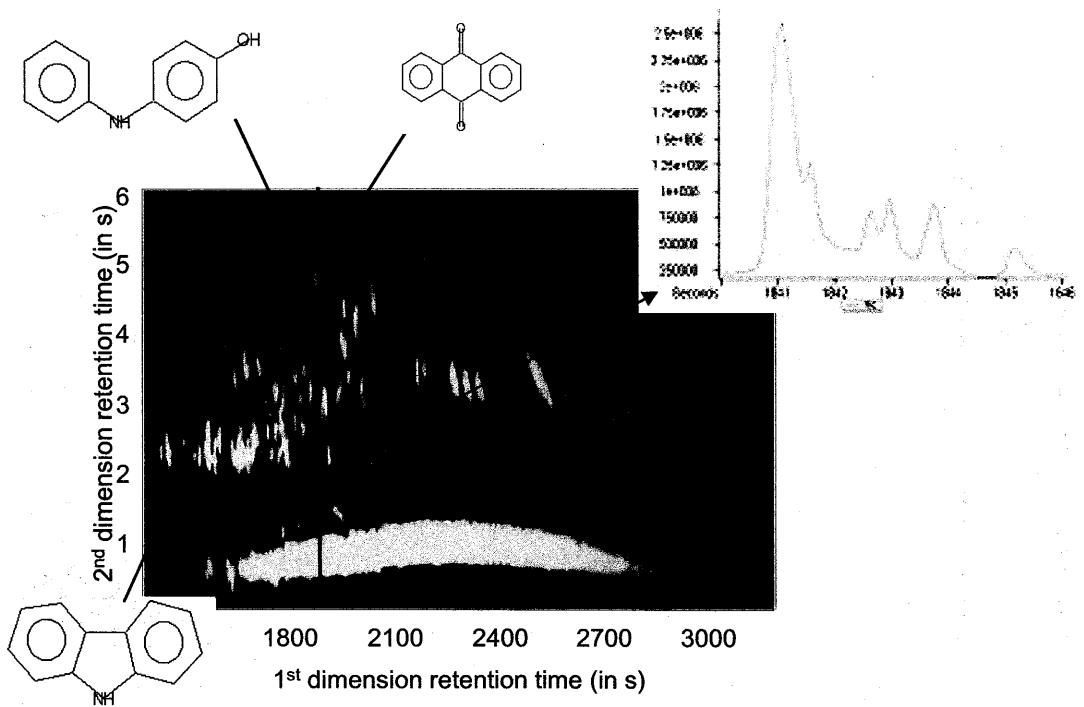


図-15 潤滑油の分析例



図一16 河川低質のGC/MSによる分析例



René Vreuls, Vrije Universiteit Amsterdam

図一17 河川低質のGCxGCによる分析例

1st Column : DB-1(30mx0.25mmx1.0um)
 2nd Column : DB-WAX (2mx0.1mmx0.1um)

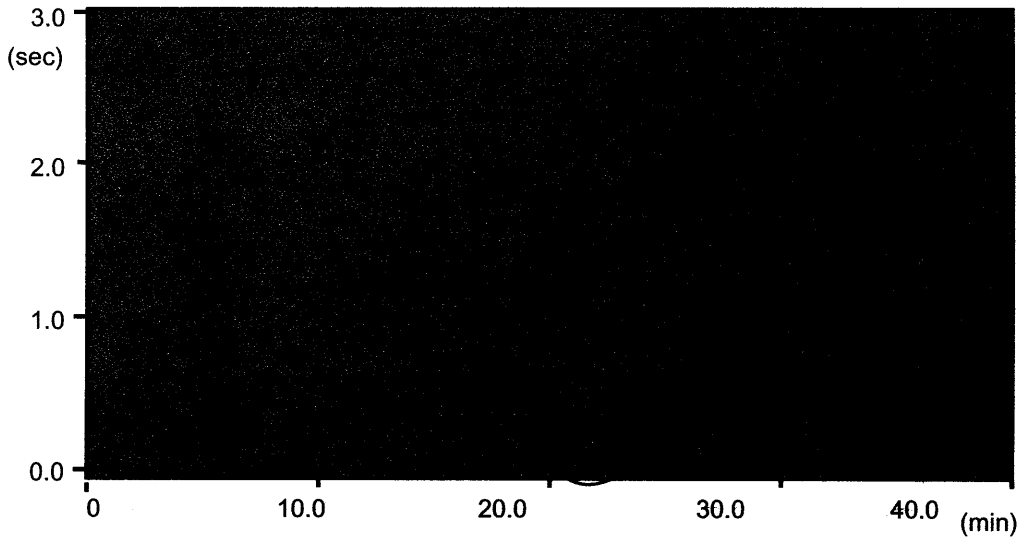


図-18 ノニルフェノール製剤の分析例

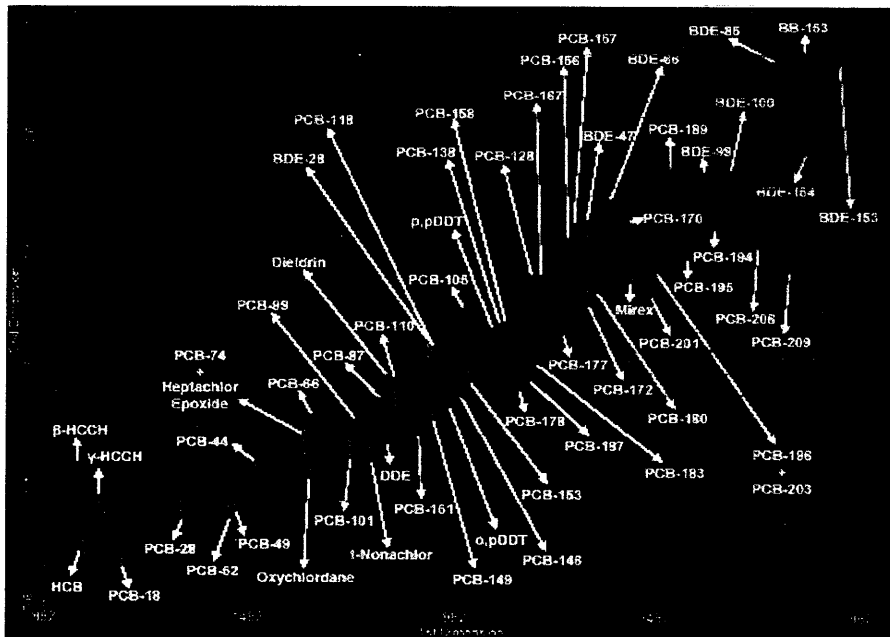


図-19 POPs58成分の分析例

Jean-Francois Focant, Andreas Sjodin and G. Patterson, Jr., CDC USA

課題

ソフトウェア

GC×GC は画期的な技術である反面、データ解析のためのソフトウェア開発が追いついていないという問題がある。通常の数十倍から数百倍にも達する膨大なピーク数の処理や、数多く分離された成分を簡単に定量分析することは困難であり、現状では完成されたソフトウェアは無いといっても過言ではない。

使用できる検出器の制限

先の特徴でも述べたように、使用できる検出器の制限が大きな問題となる。特に、近年広く普及している卓上型質量分析計が使用できず、TOF-MS を使用する場合には高額な投資が必要となる事は、この技術が更に普及するための大きな妨げとなるであろう。

使用するユーティリティの消費量

近年開発された、Jet タイプのモジュレータを使用する場合には、大量の液体窒素や窒素ガスなどが必要となり、ランニングコストの高さが問題である。

まとめ

GC×GC 技術は、発明されてからまだ 15 年未満という新しい技術であり、特にソフトウェア面において、まだまだ多くの課題のある技術である。しかし、これまでのキャピラリーGC では得ることができないような高分離、高感度、そしてタイプ別分析などを実現できる将来有望な技術であるということが言える。

今後は、次のようなアプリケーション開発が期待される。

- ・ ECD や SCD などの選択型検出器との組み合わせ
- ・ 各種前処理装置とインテグレーション
- ・ フィンガープリンティング、ケモメトリックスなどの応用
- ・ スクリーニング分析

特に、POPs 分析のように、対象となる物質が極微量であり、膨大なマトリックス成分からの分離分析が求められる環境分析の分野では特に期待される技術である。

参考文献・資料

- (1) Z. Liu, Thermal Desorption Modulation and Single Processing Techniques in Capillary Gas Chromatography, Ph.D. dissertation, Southern Illinois University at Carbondale, IL, USA, 1990
- (2) ir. H.-G. Janssen, Comprehensive Techniques Fundamentals and applications, Riva del Garda 2002-25th ISCC, 2002
- (3) René Vreuls, Vrije Universiteit Amsterdam, Determination of trace-level contamination in complex aqueous and solid samples using GCxGC-TOF MS, Pittcon 2001
- (4) Mohamed Adahchour, Vrije Univ., 26th ISCC
- (5) Robert Shellie, Philip Marriott, RMIT University, 1st International Symposium on Comprehensive Multidimensional Gas Chromatography, Mar/2003
- (6) Jean-Francois Focant, D. G. Patterson, Jr., Centers for Disease Control and Prevention, USA, Application of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry (GCxGC-IDTOFMS) for the Enhanced Measurement of selected POPs

技術講演

1. GCMS-QP2010 による POPs (主に農薬) の測定
(島津製作所 分析計測事業部 東京カスタマーサポートセンター) 橋和 丘陽
2. ディーゼル排ガス中の多環芳香族の GC 分析
(ジーエルサイエンス(株) カスタマーサポートセンター) 武井 義之
3. 特徴的な検出器やデータ処理の POPs 分析などへの応用事例
(日立サイエンスシステムズ) 栗田 信二

GC/MSを用いたPOPsの測定

(株) 島津製作所 分析計測事業部 応用技術部 東京CSC
 橘和丘陽 kitsuwa@shimadzu.co.jp

1. はじめに

近年POPs(Persistent Organic Pollutants:残留性有機汚染物質)が問題となってきた。2001年5月スウェーデン:ストックホルムにおいて、POPs条約の会議が開催された。その前年、南アフリカ:ヨハネスブルグでの会議において、POPsの規制物質として12化学物質が規制された。それらは難分解性、高蓄積性、長距離移動性、毒性等を考慮し、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、クロルデン、ヘプタクロル、トキサフェン、マイレックス、ヘキサクロロベンゼン、DDT、PCB、ダイオキシン類、フラン類と定められた。これらの物質は製造及び使用禁止(一部の地域・目的によっては使用可)となり、その環境中濃度測定が必要となる

ここでは塩素系農薬であるアルドリン、ディルドリン、エンドリン、クロルデン、ヘプタクロル、ヘキサクロロベンゼン、DDTを対象とした測定法の検討、実試料での測定例を紹介する。

2. 測定のための前処理

河川、土壌試料の測定を目的に前処理条件を検討し、表1、2のようなフローチャートを作成した。

表1 水試料の前処理フローチャート

Water (1L)	
↓	← NaCl 30g
↓	← n-Hexane 50ml
↓	← Surrogate Compound 100 μL 1ppm
Extraction by shaking	2times
↓	← Na2SO4 (anhyd) 3g
Dehydration	
↓	
Concentration	1mL by rotary evaporator and N ₂ gas
↓	
Clean up	Silica gel chromatography
↓	← IS 100 μL 1ppm
Mess up	n-Hexane to 1mL
↓	
Analysis with GC/MS	2 μL injection

Surrogate : p,p'-DDT-¹³C₁₂
 IS : Pyrene-d10

水試料に食塩を添加し、ヘキサンによる液液抽出を行う。その際、サロゲート物質として p,p'-DDT-¹³C₁₂ を用いた。その後、濃縮後、シリカゲルによる精製を行い、内部標準物質として Pyrene-d10 を最終液に添加し、GC/MSを用いて測定を行った。

表2 土壌のための前処理フローチャート

Soil Sample (10g)	(50ml Tube)	
↓	←	Surrogate Compound 50ul 2ppm
↓	←	Acetone 25ml
Extraction by hand shaking		
↓		
Extraction by ultrasonic wave		10min.
↓		
Centrifuge		3000rpm 15min
↓		
Filtering -1		500ml Separating funnel
Remains	←	Acetone 25ml
↓		
Extraction by hand shaking		
↓		
Extraction by ultrasonic wave		10min.
↓		
Centrifuge		3000rpm 15min
↓		
Filtering -2		500ml Separating funnel (mixed 1+2)
↓	←	Water 300ml
↓	←	NaCl 15g
↓	←	n-Hexane:Ethyl Acetate(3:2) 40ml
Extraction by shaking		
↓		
Dehydration		Na ₂ SO ₄ (anhyd) about 3g
↓		
Concentration		5ml by rotary evaporator
↓	←	n-Hexane 20ml
Concentration		5ml by rotary evaporator
↓		Dry by N ₂ gas
↓		Solution 1ml n-Hexane
Clean up		Florisil Column(1g)
↓	←	2% Acetone/n-Hexane 10ml
Concentration		less 1ml by N ₂ gas
↓	←	IS 10ul 5ppm
Mess up	←	n-Hexane to 1ml
↓		
Analysis by GC/MS		2ul injection

土壌にサロゲート物質、アセトンを加え、農薬類を溶出。その後、溶液部に食塩、ヘキサン-酢酸エチルを用いて液液抽出を行った。濃縮後、フロリジルカラムを用いて精製。内部標準物質を添加後、GC/MSで測定を行った。この場合のサロゲート物質、内部標準物質は水試料と同様の p,p'-DDT-¹³C₁₂、Pyrene-d₁₀を使用した。

これらの方法は島津製作所が現在国連大学と共同で、東南アジア 8 カ国と連携し、モニタリングを行っており、その試験法である

3. 測定条件

測定条件を表3に示す。

表3 分析条件

--- GC ---

Column	DB-1 30m 0.32mm ID 0.25 μm df
Column Temp.	70°C (1min.)-20°C/min.-130°C-5°C/min.-210°C-15°C/min.-300°C (4min.)
He	Liner Velocity
Pressure	49.9kPa
Total Flow	44.9ml/min
Column Flow	2.32ml/min
Liner Velocity	55cm/sec
Purge Flow	10.0ml/min
Split Ratio	14.0
Injection port Temp.	250°C
Injection Method	Spritless (1min.)
Injection Volume	2 μl

--- MS ---

Ion Source Temp.	230°C
Interface Temp.	270°C
Scanning Range	m/z 35 ~ 500
Scanning Interval	0.5sec.
SIM Sampling Rate	0.2sec.

	Compounds		M/Z		
	1	Hexachlorobenzene	283.9	285.9	248.9
2	Heptachlor	100	271.9	336.9	
3	Aldrin	262.9	264.9	292.9	
4	trans-Chlordane	374.8	372.8	407.85	
5	Cis-Chlordane	374.8	372.8	407.85	
6	Dieldrin	262.9	278.9	379.85	242.9
7	Endrin	262.9	278.9	242.9	316.9
8	p,p'- DDT	235.0	237.0	165.0	
IS	Pyrene-d10	212.1	106		
Surrogate	p,p'- DDT-13C12	247.0	249.0	224.0	

4. 結果

図1にPOPsのTICを示す。サロゲート物質である p,p'-DDT-¹³C12 と p,p'-DDT のリテンションタイムは重なるが、GC/MSでは質量数が247、235と異なるため、定量が可能である。

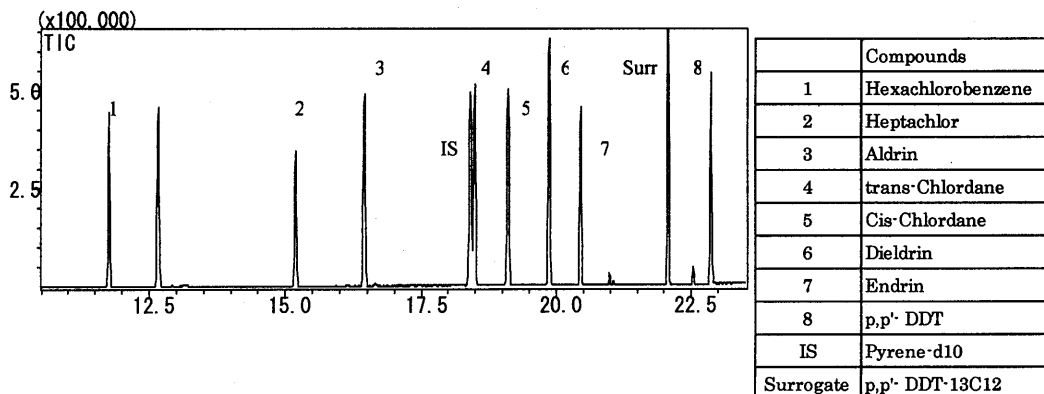


図1 POP成分のTIC

河川水及び河川水に農薬を添加した試料の結果を図2、表4に示す。今回用いた河川水では農薬は検出されなかった。

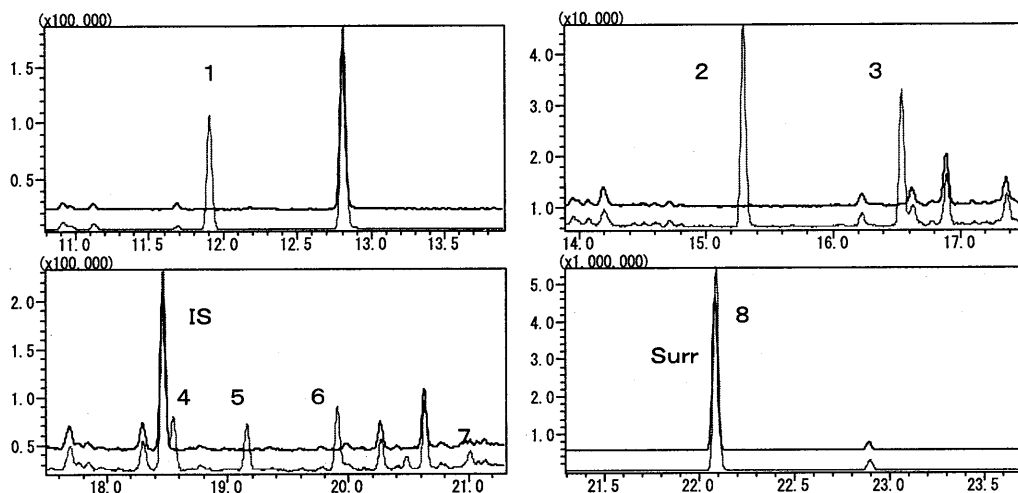


図2 河川及び河川水に農薬を添加した試料
(上段:河川水、下段:添加試料)

表4 河川水及び農薬添加試料の結果

River Water 1L → 1ml		
	Value for GCMS (ng/ml)	River conc. (μg/L)
Hexachlorobenzene	No Peak	--
Heptachlor	No Peak	--
Aldrin	No Peak	--
trans-Chlordane	No Peak	--
cis-Chlordane	No Peak	--
Dieldrin	No Peak	--
Endrin	No Peak	--
p,p'-DDT	No Peak	--
p,p'-DDT-13C12	Recovery 89.458%	
River Water 1L (Add 50ng) → 1ml		
	Value for GCMS (ng/ml)	River conc. (μg/L)
Hexachlorobenzene	43.447	0.043
Heptachlor	44.481	0.044
Aldrin	43.969	0.044
trans-Chlordane	50.051	0.050
cis-Chlordane	49.113	0.049
Dieldrin	44.698	0.045
Endrin	46.195	0.046
p,p'-DDT	48.398	0.048
p,p'-DDT-13C12	Recovery 92.629%	

サロゲート物質からの回収率は90%と非常に良好な結果となった。また各物質の回収率も別途測定を行ったが、いずれも90%程度となり、良好な結果が得られた。

次に土壌試料の結果を図3、表5に示す。土壌10gに農薬50ngを添加した。

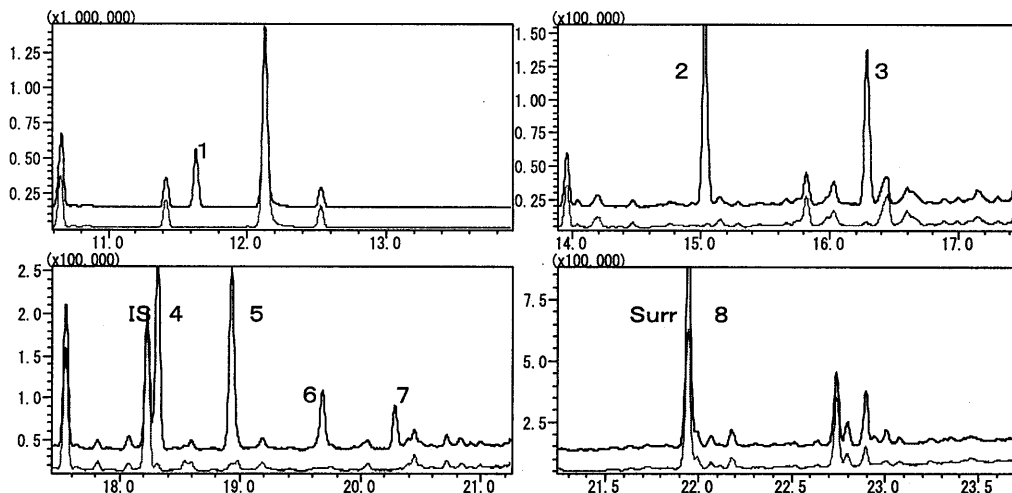


図3 土壌及び土壌に農薬を添加した試料
(上段: 添加試料、下段: 土壌試料)

表5 土壌及び農薬添加試料の結果

	Compounds	Solid Samples added 100ppb of STD						Average	Deviation	CV(%)
		1	2	3	4	5	6			
1	Hexachlorobenzene	77.892	77.399	75.722	77.848	78.768	77.131	77.460	0.929	1.20
2	Heptachlor	82.562	82.564	80.091	81.196	84.585	82.363	82.227	1.380	1.68
3	Aldrin	85.884	86.016	81.600	83.336	86.336	85.585	84.793	1.733	2.04
4	trans-Chlordane	93.013	93.309	88.407	92.120	93.254	93.311	92.236	1.762	1.91
5	cis-Chlordane	93.089	93.392	89.376	92.303	94.251	94.176	92.765	1.653	1.78
6	Dieldrin	93.488	94.351	88.824	89.742	95.871	88.032	91.718	2.977	3.25
7	Endrin	82.348	83.682	80.224	81.596	87.765	85.747	83.560	2.547	3.05
8	p,p'-DDT	219.640	228.396	215.834	245.686	227.408	218.871	225.973	9.915	4.39
9	p,p'-DDT-13C12	81.190	84.499	79.115	80.521	81.616	78.843	80.964	1.875	2.32

	Compounds	Blank Samples	
		1	2
1	Hexachlorobenzene		
2	Heptachlor		
3	Aldrin		
4	trans-Chlordane	3.714	4.025
5	cis-Chlordane	4.233	4.174
6	Dieldrin		
7	Endrin		
8	p,p'-DDT	144.032	152.738
9	p,p'-DDT-13C12	77.233	81.547

今回、農耕地土壌を用いた。その試料に農薬を添加し、前処理を行った結果からの回収率は90%程度で、しかもその再現性もCV値で数%以下であり、サロゲート物質による回収率も80%となり良好な結果となった。しかし、この表のクロルデン、DDTが高い値となっている理由は、使用した土壌にこれらの農薬が存在していたためである。

5. おわりに

今回の測定ではPOPs中のアルドリン、ディルドリン、エンドリン、クロルデン、ヘプタクロル、ヘキサクロロベンゼン、DDTを対象にした。この測定法で水試料、土壌試料中のPOPs農薬測定が可能である。

しかし、POPsにはマイレックス、トキサフェンといった農薬も含まれる。マイレックスは熱的に不安定であり、マイレックスは非常に多くの異性体が存在するため、この2農薬の測定は非常に難しい。今後これらの農薬の測定法が望まれる。

ディーゼル排ガス中の多環芳香族のGC分析

武井 義之 (ジーエルサイエンス株式会社)

<はじめに>

環境大気中には様々な粒子状物質が含まれており、特に粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子は浮遊粒子状物質 (SPM; Suspended Particulate Matter) と呼ばれ、喘息や肺癌などの原因として疑われることから、環境基準が設けられており、一般大気環境測定局や自動車排出ガス測定局で濃度の監視が行われている。また、SPMには発ガン性・変異原性が知られている多環芳香族炭化水素 (PAHs; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) やニトロアレーンのような物質が含有されている。

現在、これら SPM に含有されている PAHs を分析する際には、SPM のサンプリングを行い、マイクロ波抽出法やソックスレー抽出法で溶媒抽出し、濃縮操作を経て機器分析する手法が公定法となっているわけであるが、この方法では、抽出・濃縮の前処理操作が必要なため、PAHs の情報をリアルタイムに得ることは困難な状況となっている。

そこで、何ら前処理を施すことの無い、サンプリングした SPM を直接加熱し揮発成分を直接ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に導入する手法に着目した。これまでに、Waterman 等¹により直接加熱 GC/MS(TD-GC/MS,TD; Thermal Desorption)による SPM 含有 PAHs の分析が行われ、その後、小笠原等²、小野等³によって市販 GC 注入口を利用した手法が報告されている。しかし、これらの実験で提案されている装置には、オートサンプラーがないので、連続自動分析を行うことはできない。今回、オートサンプラー機能を備えた SPM 連続自動分析システムの構築を行ったので報告する。

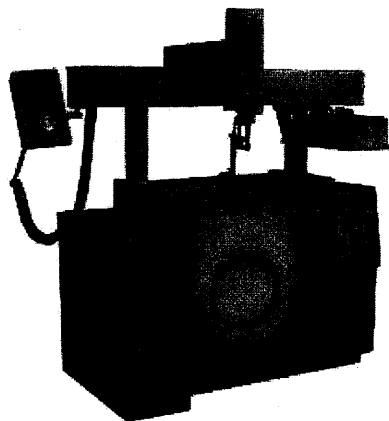


図1 構築した装置概観

<装置概要>

今回構築したシステムは、サンプルチューブに入れた SPM を多検体自動搬送するオートサンプラー部とサンプル加熱部から構成される。(図1) オートサンプラー部

GC 上部に搭載され、96 検体のサンプルを自動搬送可能である。(図2)

サンプル加熱部

自動開閉式の加熱炉は、昇温速度が $16^\circ\text{C}/\text{秒}$ 最高加熱温度が 600°C の加熱性能を有している。また、GC 分析中に、加熱炉を冷却用の圧縮空気を吹き付けるこ



図2 サンプルチューブ

とで、迅速に加熱炉温度が下げられるので、多検体分析におけるゴーストピークの出現や、オープン高温条件下でのベースライン上昇といった問題を解消することができる。



図 3 自動開閉式ヘッド

急速加熱性能は、固体物の直接加熱による揮発性成分分析において、クロマトグラムに現れるピーク形状に与える影響が大きい。また、この加熱炉は、注入口セパタムキャップを装着すれば、通常の GC 注入口として使用可能である。サンプル加熱炉の流路図を示す。(図 4) 加熱炉ヘッドの開閉は、圧縮

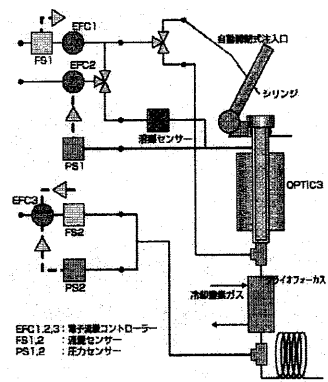


図 4 サンプル加熱炉流路図

空気を供給し駆動させる。この動作は、オートサンプラーのサンプルチューブの搬送動作と連動している。サンプルチューブ挿入時の加熱炉ヘッドの開時は、加熱炉下部のバックフラッシュラインからキャリアガスが供給され、加熱炉内部への空気浸入を防止する。サンプルチューブの挿入が完了し、ヘッドが閉時には、ヘッド部のキャリアガス供給用のシリンジがサンプルチューブのセパタムキャップを貫通する。(図 3) 本システムは、完全不活性流路が構築されている。今回サンプリングしたディーゼル粉塵サンプルとカラム先端までの距離は 1cm 程となる。

< 実験 >

今回 8 種類の PAHs を測定対象とし、ガラスフィルターへの標準試料添加による繰り返し再現性試験と直線性試験を行った。また、ディーゼル車排気ガス排気口からサンプリングした粉塵について、測定対象とした 8 種類の PAHs について測定を行った。

試料調整

phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo(a)pyrene, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, benzo(g,h,i)perylene を秤量し、0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5($\text{ng}/\mu\text{L}$)となるようにジクロロメタン溶液で調整した。

ガラスフィルター (ブランク測定)

サンプルチューブに充填したガラスフィルター (2mg) をジクロロメタンで洗浄後、本システムでブランク測定を行い、測定対象成分が溶出しないことを確認した。

GC 測定条件

GC : 5890GC (HP)

カラム : InertCap 5MS/Sil, 0.25mmID x 30m, $df=0.25\mu\text{m}$ (ジーエルサイエンス社)

オープン温度プログラム : 35°C (3min) - 15°C/分 - 325°C (20min)

加熱炉温度条件

加熱炉：OPTIC3（ジーエルサイエンス社）

サンプル挿入時：35℃，急速加熱：16℃/秒，最高加熱温度：425℃（2分），試料導入時スプリット：1/30（カラム流量1ml/分，スプリット流量30ml/分）

GC分析時温度（分析終了時まで）：35℃

質量分析計条件

MS：5973MSD

インターフェイス温度：300℃，イオン源温度：200℃，四重極ロッド温度：180℃

SIM測定時モニターイオン：phenanthrene (m/z178)，anthracene (m/z178)，fluoranthene (m/z202)，pyrene (m/z202)，chrysene (m/z228)，benzo(a)pyrene (m/z252)，Indeno(1,2,3-cd)pyrene(m/z276)，benzo(g,h,i)perylene(m/z276)

<結果および考察>

繰り返し再現性

8成分について，濃度1ng/μLで3回の繰り返し再現性について確認した。ガラスフィルターへの標準試料は1μLとした。

直線性

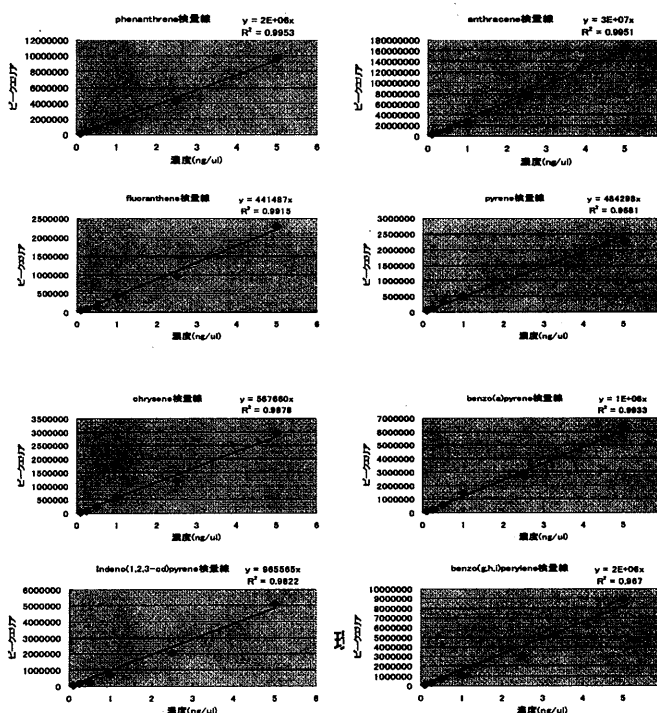
8成分について，0.1，0.25，0.5，1，2.5，5(ng/μL)の直線性について確認した。ガラスフィルターへの標準試料は1μLとした。

繰り返し再現性については，CV(%)値で4～10以内の数値が得られた。また，直線性についても良好な結果が得られた。

測定は，ブランク試験（成分添加をしないサンプルチューブ）を各実験の合間に挟み込んで実施し，サンプル添加もオートサンプラーにより自動で行った。

Table 1 多環芳香族炭化水素標準試料

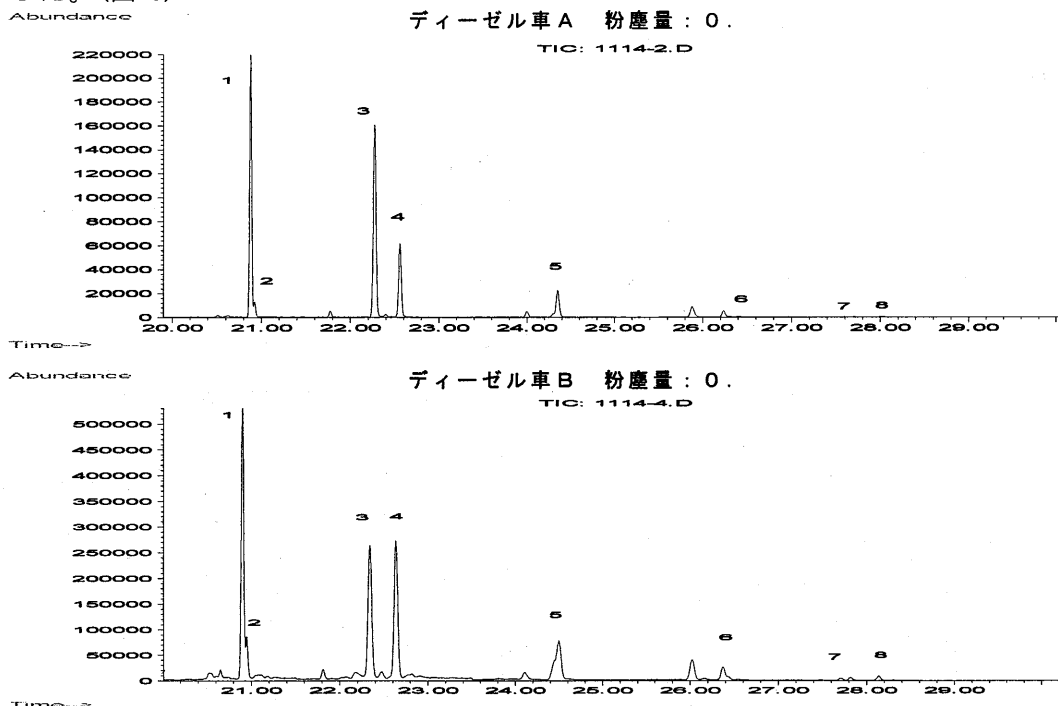
	測定回数			CV(%)
	1	2	3	
Phenanthrene	1656782	1792460	1521104	8.19
Anthracene	26664944	24998449	27331438	4.56
Fluoranthene	433527	400174	456879	6.62
Pyrene	520772	476996	518884	4.90
Chrysene	564625	528162	581087	4.85
B[a]P	1423695	1299326	1466065	6.21
I[123-cd]P	702866	622579	753152	9.51
B[ghi]P	1092436	993192	1191683	9.08



炭化水素類（8成分）の直線性

ディーゼル排出粒子中多環芳香族炭化水素の分析

2台のディーゼル車の排気口から排出粒子を採取し、秤量後、本システムで分析した。(図6)



- ①phenanthrene ②anthracene ③fluoranthene ④pyrene ⑤chrysene
⑥benzo(a)pyrene ⑦Indeno(1,2,3-cd)pyrene ⑧benzo(g,h,i)perylene

図6 ディーゼル車A, Bから採取した粉塵の分析結果
各成分ピークのエリアについて比率を棒グラフに表した。(図7)

車種別PAHs成分比率の相違

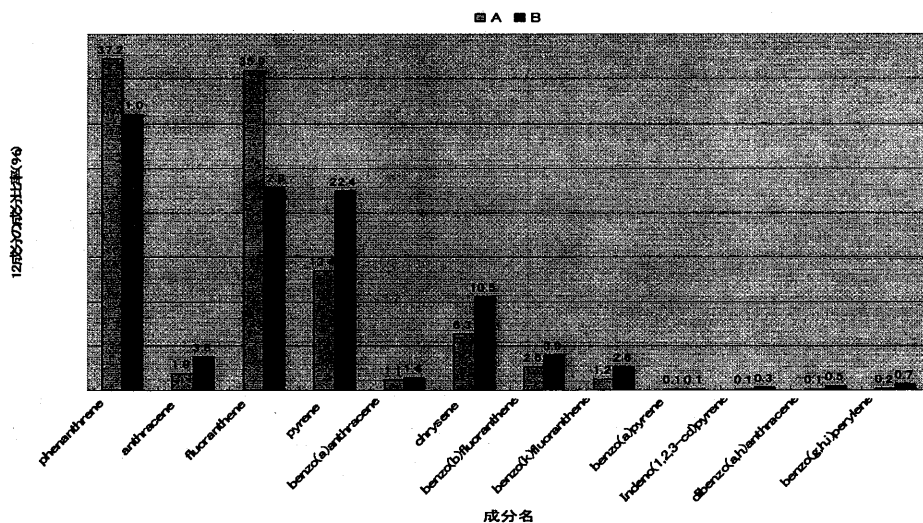
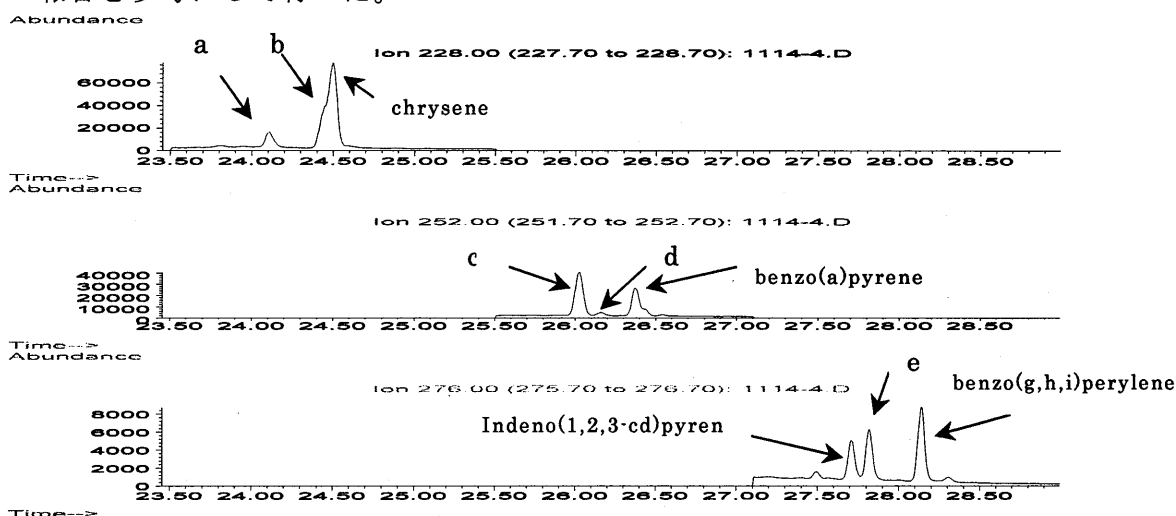


図7 車種別 PAHs 成分比率の相違

ディーゼル車Bの方が、ディーゼル車Aよりも5員環, 6員環の含有比率高い

ということが判明した。車種による PAHs の成分比率の違いとエンジン回転数による PAHs の成分比率については、小笠原らの発表がある。²

本ディーゼル排出粒子の分析結果は、単に、採取して秤量した粉塵中に PAHs が検出されたということであり、それぞれのディーゼル車のエンジン性能について良し悪しを評価することはできない。今後、ディーゼル排ガスの排出条件やサンプリング条件を加味して PAHs 濃度を評価する必要がある。図 8 にディーゼル車 B のクロマトグラムについて、 $m/z228$, $m/z252$, $m/z276$ のイオンクロマトグラムを拡大したものを示す。標準サンプルの各成分ピークの溶出時間を参考にし同定したピーク、chrysene ($m/z228$), benzo(a)pyrene ($m/z252$), Indeno(1,2,3-cd)pyrene ($m/z276$), benzo(g,h,i)perylene ($m/z276$) の近傍に、いくつかのピークの存在が確認できた。これらのピーク同定については、小野等³の報告を参考にして行った。



a ; 不明, b ; benzo(a)anthracene, c ; benzo(b)fluoranthene, d ; benzo(k)fluoranthene, e ; dibenzo(g,h)anthracene

図 8 車種別 PAHs 成分比率の相違

<まとめ>

分子量178の3員環から分子量276の6員環までの多環芳香族炭化水素を30分以内で一斉分析するオートサンプラー付加熱脱着GC/MSシステムの構築を行った。また、標準試料によるシステム基本性能を確認し、実際にディーゼル車排出粒子の分析を試みた。今後、公定法との相関について検証し、加熱炉温度など分析条件の最適化を詳細に検討する予定である。

参考文献

- (1) Waterman D.,Horsfield B.,Leistner F.,Hall K.,Smith S.*Anal.Chem.* 2000. 72 (15), 3563-3567
- (2)小笠原真理子,鷹屋光俊,明星敏彦.第10回環境化学討論会要旨集,2001,84-85
- (3)小野真理子,明星敏彦.第12回環境化学討論会要旨集,2003,736-737

特徴的な検出器やデータ処理の POPs 分析などへの応用事例

(日立サイエンスシステムズ) 栗田 信二

放射線源を用いないECD (電子捕獲型検出器)による アプリケーションの紹介

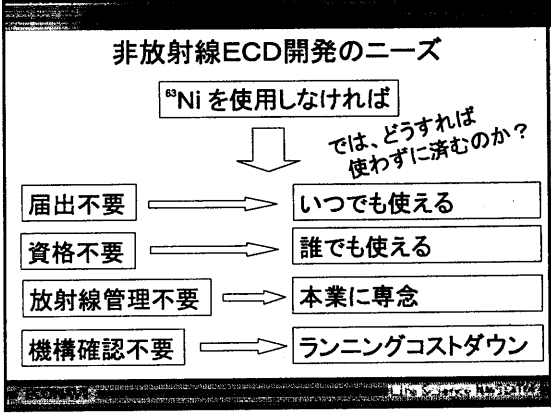
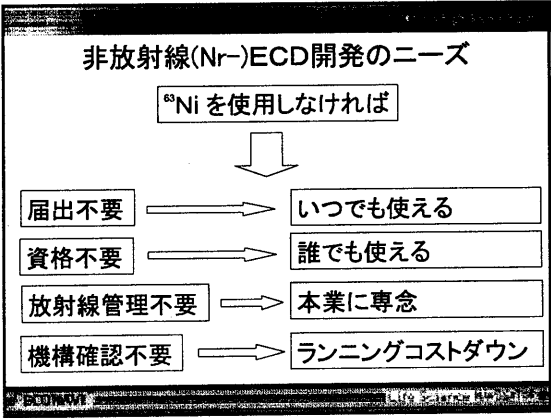
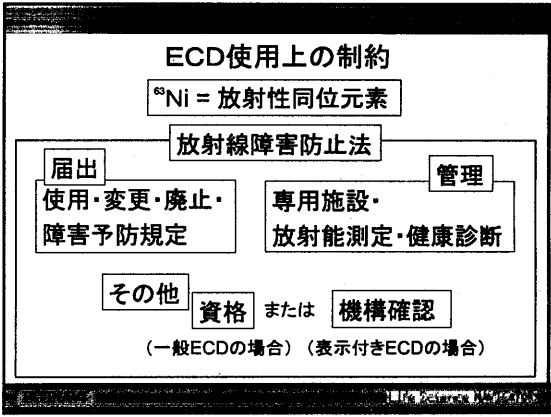
株式会社 日立ハイテクノロジーズ
株式会社 日立サイエンスシステムズ

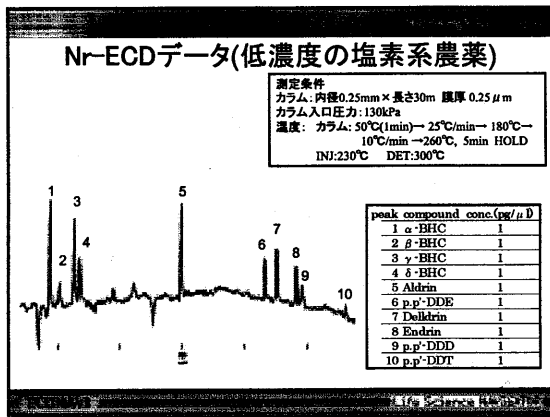
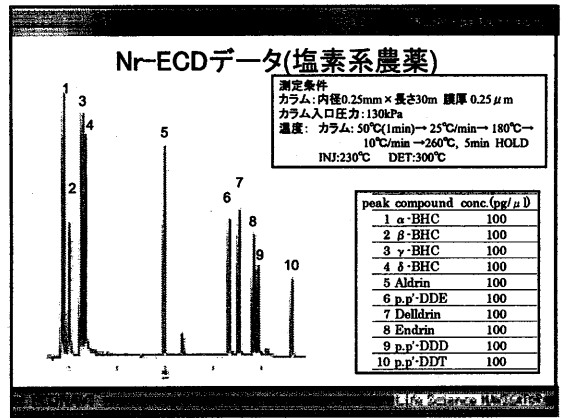
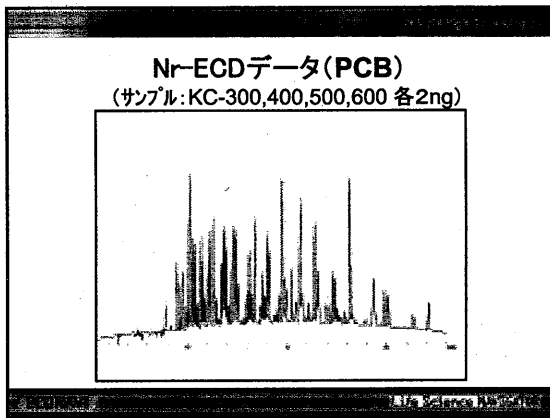
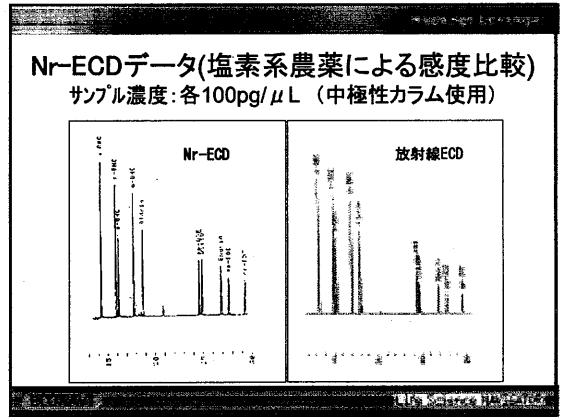
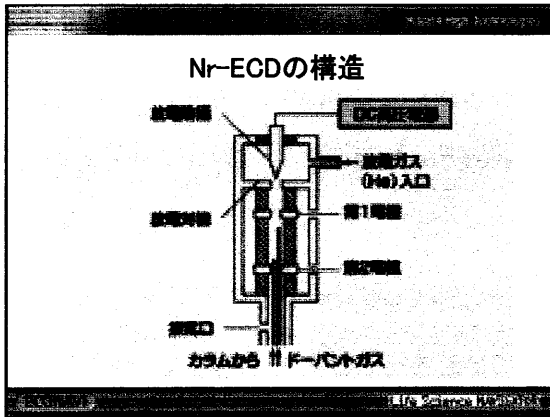
栗田 信二

目 次

1. 非放射線(Nr-)ECDの原理と応用
2. 非水素炎有機物検出器(NFOD)
の原理と応用
3. 新型GCの紹介
4. 新データステーションの紹介

1. 非放射線(Nr-)ECDの 原理と応用

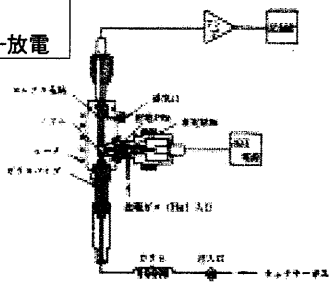




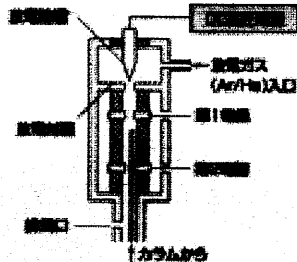
2. 非水素炎有機物検出器 (NFOD)の原理と応用

基本原理は日立の光イオン化技術

日立の特長:
大気圧でのDCグロー放電



NFODの構造

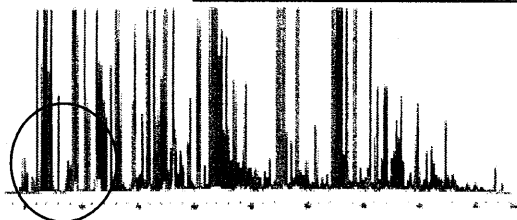


NFODの特長

1. 検出器ガスに、可燃性ガス(水素)を使わない。
2. 感度は、従来の水素炎イオン化検出器「FID」と同等。
(0.01Coulomb/g (クメン))

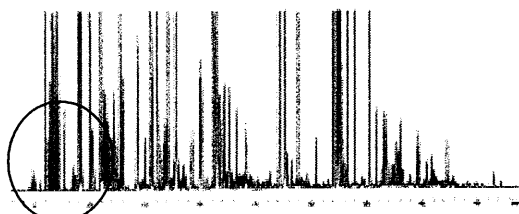
ガソリンの分析

測定条件
カラム: 内径0.25mm × 長さ60m TC-1 膜厚 1.0 μm
U=30cm/sec
スプリット比: 1:50 レンジ 10¹
温度: カラム: 40°C (10min) → 250°C 4°C/min
INJ: 250°C DET: 300°C
サンプル: 市販ガソリン 0.2 μl



ガソリンの分析 (FID)

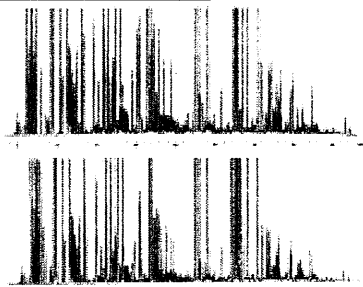
測定条件
カラム: 内径0.25mm × 長さ60m TC-1 膜厚 1.0 μm
U=30cm/sec
スプリット比: 1:50 レンジ 10¹
温度: カラム: 40°C (10min) → 250°C 4°C/min
INJ: 250°C DET: 300°C
サンプル: 市販ガソリン 0.2 μl

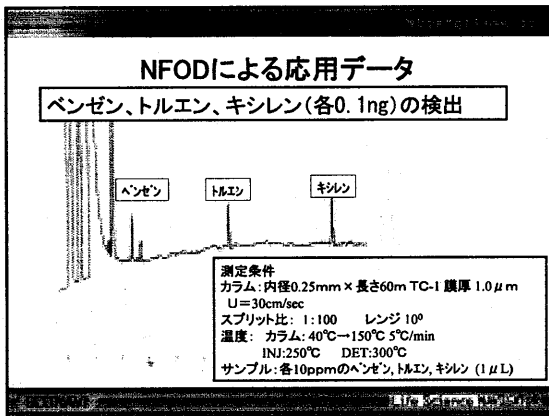
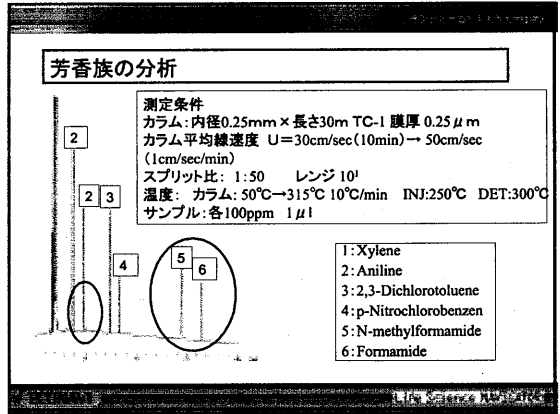
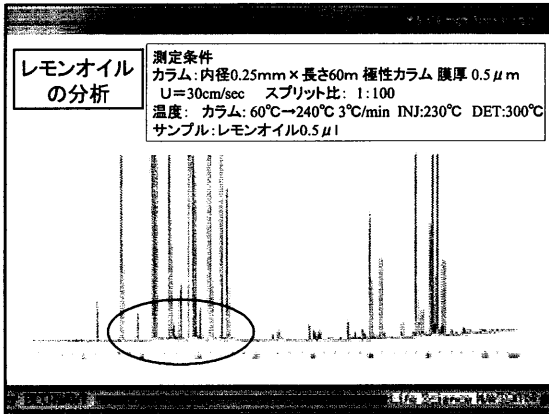


ガソリンの分析 (FIDとの比較)

NFOD

FID





3. 新型GCの紹介

- ### 特長
- ・検出器ラインナップの充実
 - ・分析スループットの向上
 - ・DFC(デジタルフローコントローラ)標準搭載

- ### DFC(デジタルフローコントローラ)の種類
- ・スプリット/スプリットレス(SL)注入口用
 - ・ダイレクト(D)注入口用
 - ・検出器用(FID, FPD用)
 - ・検出器用(TCD, ECD用)

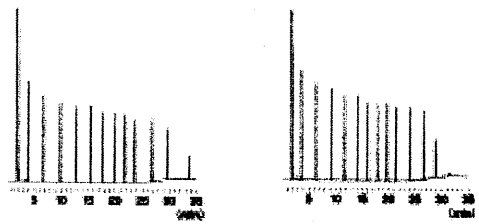
注入口用DFCのモード

- ・スプリット/スプリットレス(SL)注入口用
3モード使用可能(圧力、流量、線速度)
カラム線速度で設定可能。
- ・ダイレクト注入口(D)用
2モード使用可能(圧力、流量)
カラム圧力設定も可能。

線速度設定のメリット2

定圧モード

線速度モード



保持時間再現性(圧力モード)

測定回数	n-08	n-09	n-10	n-11	n-12	n-13	n-14	n-15	n-16
1	5.487	7.903	10.810	13.911	16.995	19.951	22.784	25.413	27.913
2	5.487	7.902	10.810	13.908	16.992	19.958	22.760	25.408	27.913
3	5.485	7.902	10.811	13.908	16.992	19.958	22.761	25.408	27.912
4	5.485	7.902	10.811	13.908	16.994	19.960	22.780	25.411	27.914
5	5.484	7.901	10.809	13.908	16.992	19.957	22.761	25.408	27.916
6	5.487	7.903	10.811	13.910	16.991	19.958	22.763	25.411	27.912
7	5.486	7.900	10.809	13.910	16.992	19.957	22.763	25.411	27.912
8	5.486	7.902	10.809	13.908	16.993	19.955	22.759	25.408	27.910
9	5.485	7.900	10.808	13.904	16.988	19.952	22.750	25.398	27.907
10	5.486	7.901	10.808	13.908	16.992	19.956	22.755	25.406	27.911
SD (%)	0.0010	0.0011	0.0013	0.0019	0.0019	0.0025	0.0042	0.0042	0.0036
CV (%)	0.0188	0.0136	0.0124	0.0136	0.0110	0.0127	0.0185	0.0167	0.0124

カラム注入口: 100 MPa
 スプリット比: 1:50
 カラム: 0.25mm ID x 30m TO-1 0.25 μm
 流速: 0.5 mL/min @ 200°C 50°C/min
 サンプル: 0.5 μg/l

保持時間再現性(線速度モード)

測定回数	n-08	n-09	n-10	n-11	n-12	n-13	n-14	n-15	n-16
1	5.449	7.773	10.547	13.485	16.402	19.201	21.842	24.341	26.706
2	5.450	7.774	10.547	13.485	16.403	19.195	21.843	24.343	26.705
3	5.451	7.775	10.548	13.487	16.403	19.203	21.843	24.346	26.705
4	5.451	7.775	10.547	13.486	16.402	19.199	21.844	24.343	26.706
5	5.450	7.774	10.546	13.485	16.402	19.200	21.844	24.343	26.703
6	5.450	7.774	10.548	13.487	16.403	19.193	21.846	24.343	26.701
7	5.450	7.774	10.548	13.485	16.403	19.200	21.846	24.341	26.703
8	5.450	7.774	10.548	13.485	16.403	19.202	21.844	24.344	26.703
9	5.451	7.773	10.547	13.487	16.404	19.203	21.847	24.342	26.704
10	5.449	7.773	10.546	13.485	16.402	19.199	21.845	24.341	26.702
SD (%)	0.00074	0.00074	0.00078	0.00095	0.00067	0.00328	0.00158	0.00157	0.00157
CV (%)	0.0135	0.0085	0.0075	0.0070	0.0041	0.0171	0.0072	0.0064	0.0058

流速: 20 μm/sec
 スプリット比: 1:50
 カラム: 0.25mm ID x 30m TO-1 0.25 μm
 流速: 0.5 mL/min @ 200°C 50°C/min
 サンプル: 0.5 μg/l

4. 新データステーションの紹介

データステーションの紹介

特長

1. 日立G-6000システムの一括制御機能
2. 規格対応機能搭載(GXP, FDA)
3. クライアント/サーバシステムに対応
4. フレキシブルなレポートレイアウト作成機能

日立G-6000システムの一括制御機能
装置の条件をGUIで簡単に設定可能

Nr-ECD条件設定画面 Nr-ECD状態表示画面

日立G-6000システムの一括制御機能
AI-3000(オートインジェクタ)の制御(オプション)

AI-3000条件設定画面 AI-3000状態表示画面

規格対応機能搭載

- GXPを支援する機能
システムのバリデーションに関する機能
バリデーションを自動化する機能
- FDA 21 Part11への対応を支援する機能
電子記録
電子署名

クライアント/サーバシステム

- EZChrom Elite™はWindows2000®ドメイン環境下において、ユーザーの一括管理が可能なクライアント/サーバシステムを提供
- ユーザ名、権限などのセキュリティ管理
- 生データ、装置条件などのファイルをネットワーク上で共有
- ネットワーク経由での装置の遠隔操作および遠隔モニタ

フレキシブルなレポートレイアウト作成機能

- 実際のレポートイメージを確認しながら、自由にレイアウトの編集が可能
- 作成したレイアウトはテンプレートとして保存・使用が可能

まとめ

日立ではこれからも、複雑かつ多様化した高度な分析技術に応えるガスクロマトグラフとして、

- ① 放射線源を用いない非放射線式電子捕獲検出器 (Nr-ECD)
- ② 可燃性ガス(水素)を用いない非水素炎有機検出器 (NFOD)
- ③ データステーション

など、数々の新技術をラインアップしてお応えします。

広告

ジューエルサイエンス 株式会社

株式会社 島津製作所

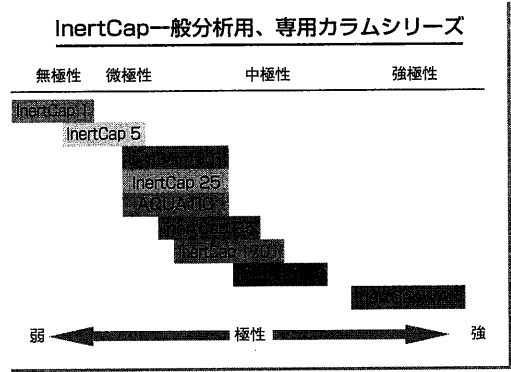
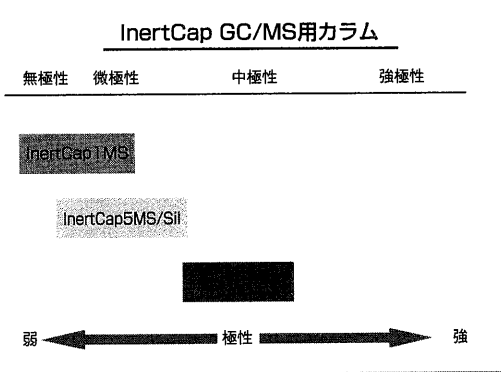
GC, GC/MS用キャピラリーカラム

INERTCAP™ Series



製品ラインナップ

InertCap Seriesには、高不活性な一般分析用カラム、ローブリードを追求したGC/MS用カラム、揮発性有機化合物分析専用のAQUQTICシリーズがあります。無極性～強極性までの幅広い範囲でカラム選択が可能です。



オーダーメイドカラムのご案内

InertCapカラムはお客様の要望に応じたオーダーメイドのカラム製作も行っています。詳細はお問い合わせください。

「難分解性有機汚染物質(POPs など)のクロマト分析」

(第 260 回 ガスクロマトグラフィー研究懇談会 特別講演会資料) ¥3000 円

2003 年 12 月 5 日 初版第 1 刷

編 者 渡辺征夫

発 行 日本分析化学会

ガスクロマトグラフィー研究懇談会

住 所 〒141-東京都品川区西五反田 1-26-2
0031

五反田サンハイツ 304 号

電話番号 TEL:03-3490-3351, FAX:03-3490-3572

I S B M ; *****