

有機塩素化合物について

沖縄県衛生環境研究所

井上 豪

【はじめに】

有機塩素化合物とは

一般的にはテトラクロロエチレン等の有機塩素系溶剤、PCBやダイオキシン類、DDT類・クロルデン類等の農薬等塩素-炭素結合をもつものすべてとなりますが、法律上は下記のものです

・ 廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令 別表第三の三

二十四 有機塩素化合物(ポリ塩化ビフェニル、ポリ塩化ビニル(共重合物を含む。)、ポリ塩化ビニリデン(共重合物を含む。)、ポリクロロブタジエン、ポリエチレン塩素化合物その他環境省令で定めるものを除く。)

・ 廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令別表第三の三第二十四号に規定する有機塩素化合物を定める省令

- 一 ポリジクロロブタジエン
- 二 ポリプロピレン塩素化物
- 三 ポリブタジエン塩素化物

全ての有機塩素化合物からPVC(塩ビ管等)、PVDC(サランラップ・クレラップ等)、ポリクロロブタジエンおよびポリジクロロブタジエン(タイヤやゴムホース、Oリング等)、ポリエチレン塩素化合物・ポリプロピレン塩素化物・ポリブタジエン塩素化物(自動車部品塗料や接着剤など幅広い用途で使用)などの塩素系プラスチックとPCBを除いたものとなります

実際の試験ではヘキサン抽出となるため、PCBだけを抽出操作で除外することはできませんが、PCBは別に基準が設定されているほか、PCBの基準は有機塩素化合物の基準に比べて低く(有機性汚泥でPCB:0.003 mg/kg、有機塩素化合物:4 mg/kg)、除外しなくても結果にほとんど影響しないと判断されたものと思われます(有機塩素化合物の基準に影響するほどPCBが含まれている時点でPCBの基準をはるかに超過)

告示13号 別表第六

(一)試薬(省略)

(二)器具及び装置(省略)

(三) 試験操作

イ ヘキサン抽出

(イ) 有機性の汚泥にあつては、有姿のまま採取し、小石等の異物を除去し、均質な状態としたもの二十五グラムを共栓付三角フラスコ(容量二百ミリリットルのもの)あるいは共栓付遠沈管(容量百ミリリットルのもの)に正確に計り取り、これにヘキサン五十ミリリットルを加えて五分間振り混ぜた後、千重力加速度以上で十分間遠心分離を行い、ヘキサン層を分液ロート(容量二百ミリリットルのもの)に移し、残留物をもとの容器に戻し、ヘキサン四十ミリリットルを加え、同様の抽出操作を繰り返し、分離したヘキサン層を先の分液ロートに合わせる。

無機性の汚泥にあつては、第一の一の検液百二十五ミリリットル、廃酸又は廃アルカリにあつては、第一の三の検液の適量(試料百二十五ミリリットルを含む量)を分液ロートA(容量五百ミリリットル以上千ミリリットル以下のもの)に採り、ヘキサン五十ミリリットルを加え、十分間振り混ぜ、静置した後(必要があれば遠心分離を行う。)水層を分液ロートB(容量五百ミリリットル以上千ミリリットル以下のもの)に移し、ヘキサン四十ミリリットルを分液ロートBに加え、同様の抽出操作を繰り返し、分離したヘキサン層を分液ロートAに合わせる。

(ロ) ヘキサン層を水十ミリリットルで三回から五回水洗いし、十分に水を分離した後、共栓付三角フラスコ(容量百ミリリットルのもので、あらかじめ乾燥したもの)に移し、少量の硫酸ナトリウム(無水)を加えて脱水する。次に脱水したヘキサン溶液を全量フラスコ(容量百ミリリットルのもの)に移し、残留物を少量のヘキサンで洗い、洗液を全量フラスコに合わせ(注一)、ヘキサン溶液をヘキサンで標線まで薄める。

ロ 水による逆抽出

全量フラスコからヘキサン抽出液十ミリリットル以上五十ミリリットル以下を分液ロートC(容量百ミリリットルのもの)に正確に計り取り、ソジウムビフェニル有機溶媒溶液二・五ミリリットル以上を加え、ヘキサン溶液に青緑色が残ることを確認した後(青緑色が消える場合は、更にソジウムビフェニル有機溶媒溶液二・五ミリリットルを加える。青緑色が残るまで繰り返す。)、室温で五分間放置する。次にこのヘキサン溶液に水二十ミリリットルを加えて振り混ぜる。パスツールピペットあるいはガラス管等を用い、二酸化炭素ガスを水素イオン濃度指数が八以上九以下となるまで水層に通気し、溶液を中和する。静置した後、水層を分液ロートD(容量百ミリリットルのもの)に移し、これにヘキサン二十ミリリットルを加えて振り混ぜ、静置した後、水層を全量フラスコ(容量五十ミリリットルのもの)に移す。分液ロートCのヘキサン層に水十ミリリットルを加えて振り混ぜ、静置した後、水層を先の全量フラスコに合わせ、水で標線まで薄める。(濁りがある場合は、ろ紙五種Bを用いてろ過した後、薄める。)

ハ ロの操作の空試験

ロの操作で用いたヘキサン抽出液と同量のヘキサンについて、ロの操作と同様の操作を行う。

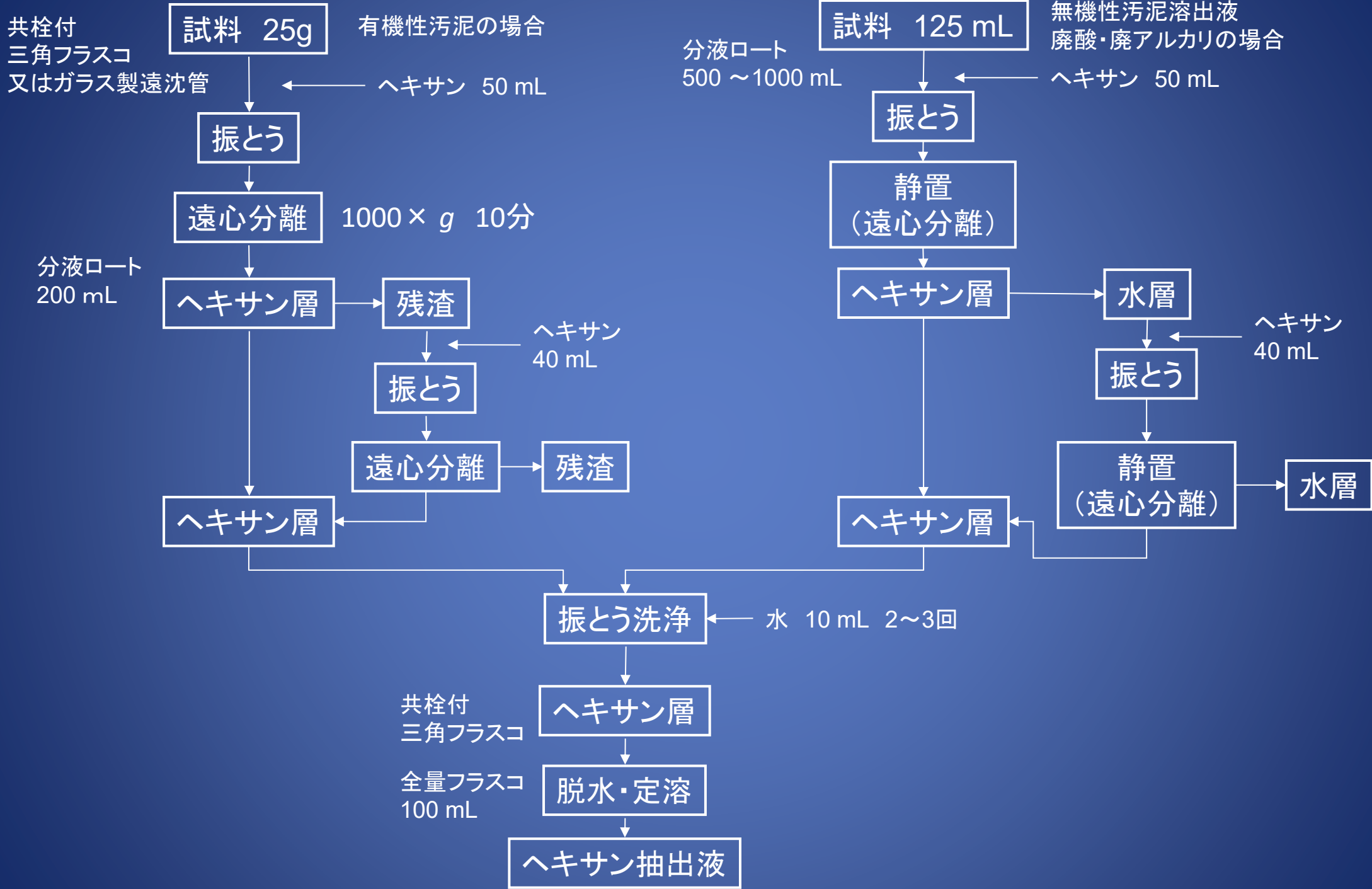
二 溶媒の除去(注二)

ロの水による逆抽出液の十ミリリットルを五十ミリリットルのビーカーに移し、ホットプレート上で加熱し溶存するヘキサン溶媒を揮散させ、放冷後、二酸化炭素ガスを水素イオン濃度指数が八以上九以下となるまで水層に通気し、全量フラスコ(容量二十五ミリリットルのもの)で二十五ミリリットルに定容し試験溶液とする(注三)。

(注一) 廃棄物に硫化物が含まれている場合、水洗いの際に、過酸化水素を含む溶液を用いて洗浄を行い硫化物を酸化するか、又は残留物を少量のヘキサンで洗い、洗液を全量フラスコに合わせる際に、金属銅粒を加え半日程度放置し、硫化物を除去することが望ましい。

(注二) イオンクロマトグラフの測定用カラムの種類によっては、有機溶媒により劣化を起こすことがあるため、溶媒除去の操作は必ず行う。

(注三) 溶媒の除去については市販の溶媒除去カートリッジに試料溶液を通し、試験溶液としてもよい。その場合はあらかじめ溶媒除去カートリッジから塩化物イオンの溶出がないこと及び塩化物イオン標準液を通液しても濃度が変化しないことを確認しておくこと。



分液ロートC
100 mL

ヘキサン抽出液 10~50 mL

← ソジウムビフェニル 2.5 mL

放置 室温5分



← 水 20 mL

振り混ぜ

← 炭酸ガスによる中和

振り混ぜ

分液ロートD
100 mL

水層

分液ロートC
100 mL

ヘキサン層

← ヘキサン 20 mL

← 水 10 mL

振り混ぜ

振り混ぜ

静置

ヘキサン層

静置

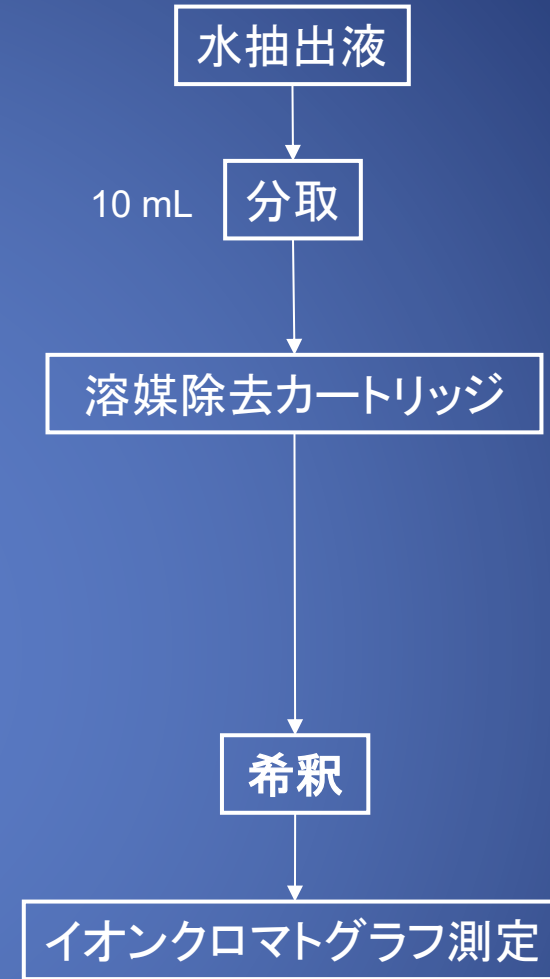
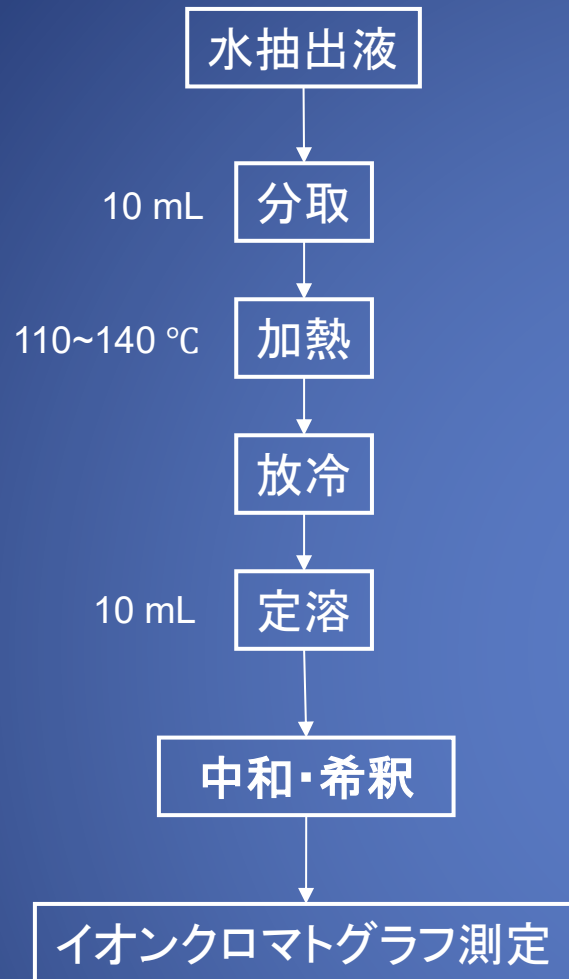
ヘキサン層

水層

水層

全量フラスコ
50 mL

定溶(水抽出液)



溶媒の除去方法は、加熱、溶媒除去カートリッジのどちらでもよいが、加熱による場合、加熱後にpHが高くなるため、再度炭酸ガスによる中和を行うこととしている。

- 告示の改正後に一度同様の共同試験が行われました
- しかし、以前に行われた試験では添加した化合物のヘキサン抽出効率や揮発等による損失によると思われる回収率の低下があり、告示の内容に変更があった前処理法・定量に関する部分の評価ができなかったとのことです
- 今回の共同試験では、廃棄物からの抽出効率や揮発による損失など様々なファクターが影響する抽出操作を除外し、ヘキサン抽出液以降の試験を行い、設定した濃度と同程度の結果が得られるかどうかを確認することとしています

分析法の検討時はエンドリン、ペンタクロロフェノール(PCP)、クロルデンなどを使用して問題が無いことを確認していました(ソジウムビフェニルによる反応の確認、模擬汚泥への添加回収率の確認)。
しかし、これらは全て化審法第1種特定化学物質に該当しており、試験溶液として配布することが困難とのことで、前回の共同試験時にはモノクロロベンゼンを水に添加し、検液として使用したと聞いていますが、モノクロロベンゼンに関し、ヘキサン抽出効率や揮発性などに問題があり、回収率が低下してしまったとのことでした。

- 脱塩素試薬(ソジウムビフェニル)から生成した水酸化ナトリウムの中和を炭酸で行う方法について



Y字管を用いて分岐すれば
一度に複数検体を中和することも可能です

左写真ではシリコンゴムチューブとパスツールピペット
を用いてガスを液中に導入しています

炭酸ガスを導入する方法は必ずしも図の方法でなくて
よいですが、塩化物イオンによるコンタミが無いことを
確認しておく必要があります

NaOH
約0.5 mol/L
pH 13.7

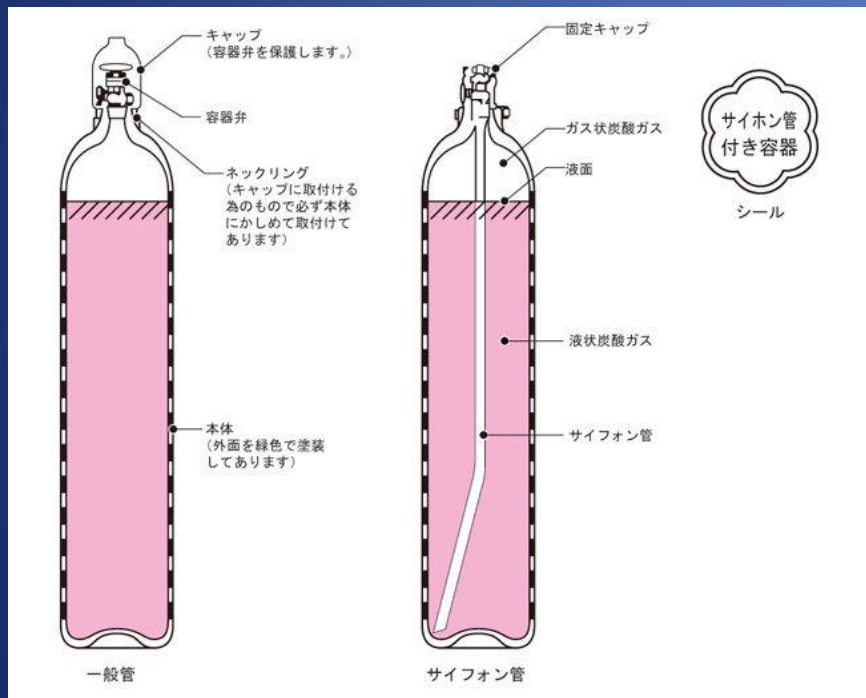


30分後



pH 8程度まで
低下

- 塩化物イオンは様々な経路での汚染があるので、水による逆抽出を行う作業以降の容器については十分な洗浄を行うなど、かなり気を付けていないと容易に汚染します
- 炭酸ガスボンベについては下図のサイフォン式のものを使用すると液が凍ってしまうので使用しないこと(サイフォン式ではないガスボンベの使用が困難な場合はドライアイスから出てくるガスを利用するなど、直接冷気が水に触れないようにする工夫が必要です)



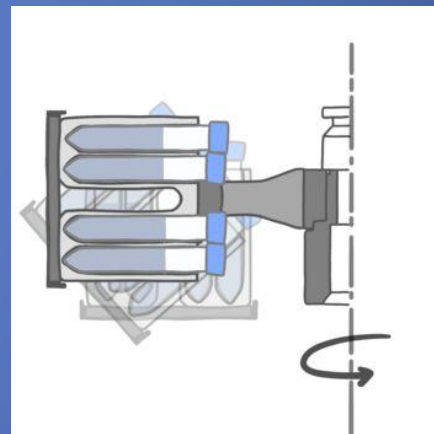
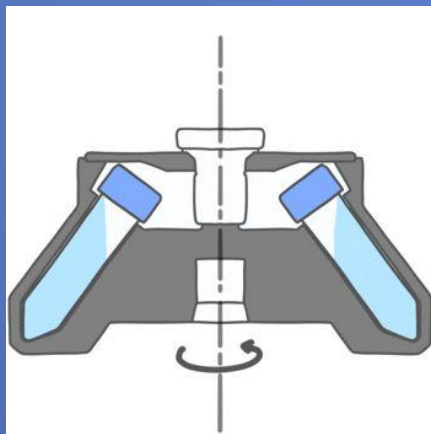
炭酸ガスボンベには下記に示すような2つの形式があり、気体として取り出す場合には左図のような一般管を、液体として取り出す場合には右図のようなサイフォン管を使用します。これらの容器は外見が同じですので、ボンベの首の部分に何も印がないものが一般管、首に赤色(メーカーによっては黄色)の塗装がしてあるか、もしくはサイフォン管を明記するシール等で区別します。

出典: <https://www.eg.aktio.co.jp/02mizu/b01-ph/> 炭酸ガスボンベの取り扱いに関して/

- 操作の中の分液ロートCについてPTFEのコックがついたものを用いると、ソジウムビフェニルにより浸され、フッ化物イオンを生成するので、ソジウムビフェニルを投入する際には必ずガラス製のものを用いること

- SIBATA 総合カタログより

- ガラス製の遠沈管を用いる場合アングルローターの使用はおすすめしません
- アングルローターの場合斜めに力がかかるのでガラス側面が外側への重力に耐えられずに $1000 \times g$ でも割れる場合があります
- スイંગローターであれば、底面の丸い部分に荷重がかかるので傷が入っていない限りは問題ないと思われます

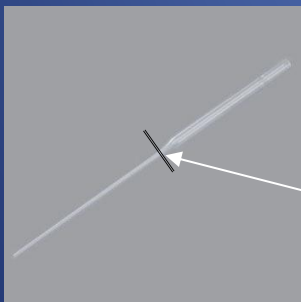


アングルローター

スイングローター

口一タ一画像出典: <https://bio.tomys.co.jp/topics/detail/01098.php>

- ソジウムビフェニルは粘性が高く、液が壁面に付着するので、ピペットマン等の使用はお勧めできません
- 販売されているソジウムビフェニルは約1 mol/L (1,2-ジメトキシエタン溶液)
- 10 mLの場合、理論上は10 mmolの塩化物イオンを引き抜くことが可能で10 mmolの塩化物イオン=355 mg
- 基準値の4 mg-Cl/kgの有機塩素化合物を含む廃棄物である場合、25 gの廃棄物には0.1 mg-Cl相当の有機塩素化合物が含まれています
- 25 gの廃棄物から抽出したヘキサン溶液は100 mLにメスアップ、うち10～50 mLのヘキサン溶液を分取してソジウムビフェニルを加えるため、基準値と同じ濃度で塩素を含んでいる場合、50 mLのヘキサン溶液中には0.05 mgの塩素が含まれている計算となります
- 10 mLのソジウムビフェニルは過剰量と考えられるので、添加量を2.5 mLまで減らして試験を行いました、特に問題はありませんでした
- もっと減らせるかもしれませんが、粘性が非常に高く、ピペットの壁面に吸着するなど、少量の分取は難しいため従来の4分の1としました
- 使い捨てのパスツールピペットを用いて10 mLで販売されている試薬瓶から4つのサンプルに分取する形で添加することを想定しています
- なお、ソジウムビフェニルの分取では先をカットしたパスツールピペットを用いるのが最も作業に適していました

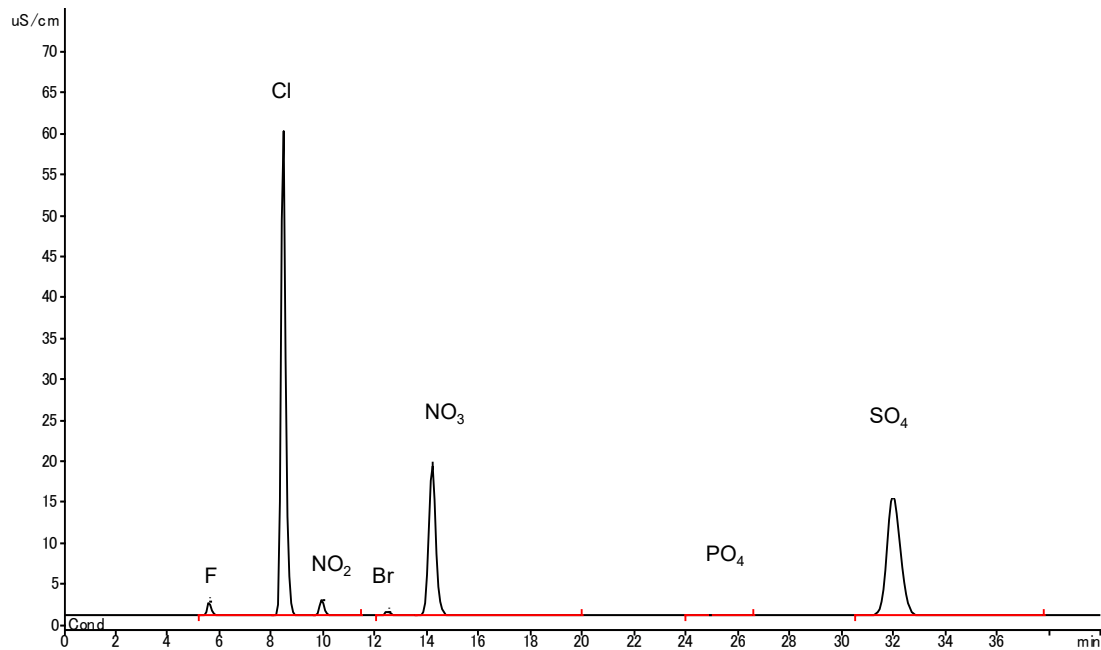


この辺でカットして吸い込み口の口径を広げて使用したほうが良いです
そのまま使うと、細長い部分に液が付着して全然吸えなくなります

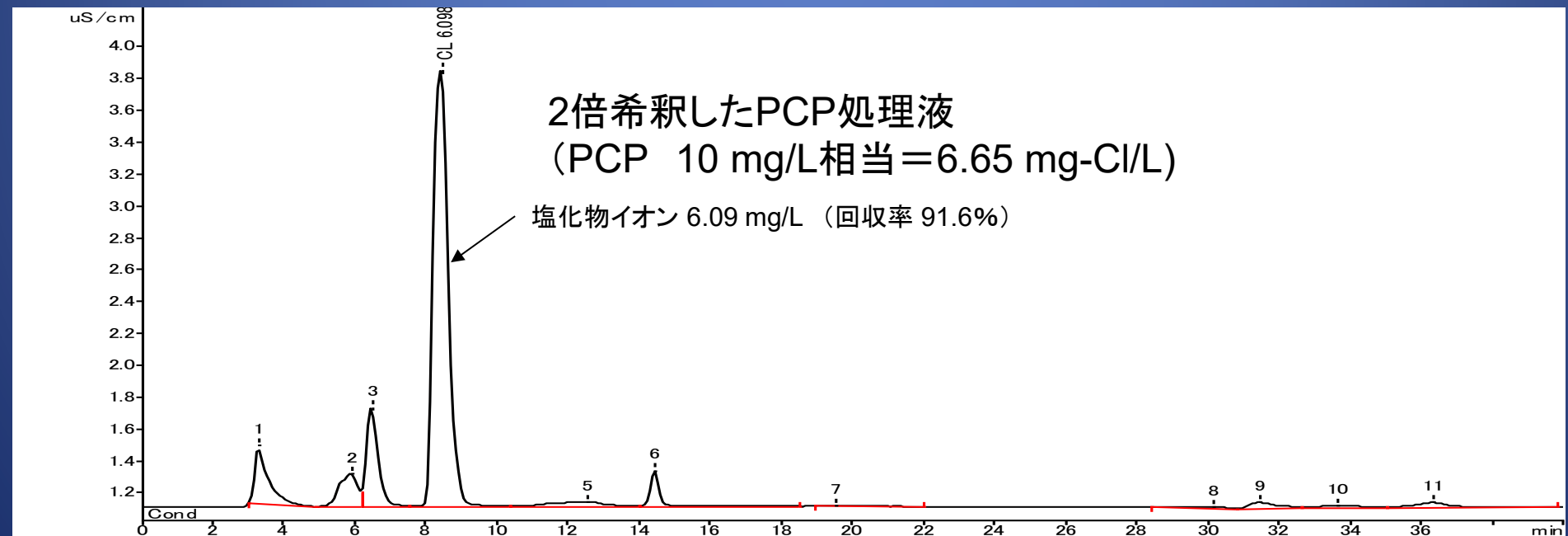
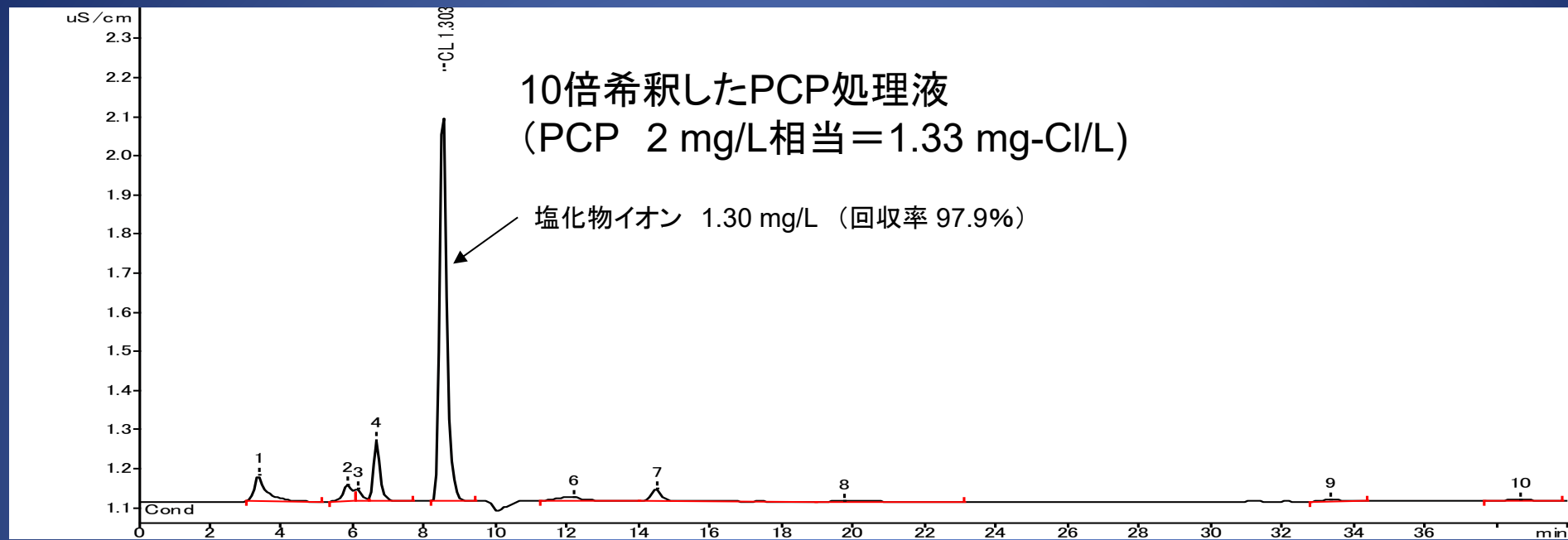
イオンクロマトグラフによる測定

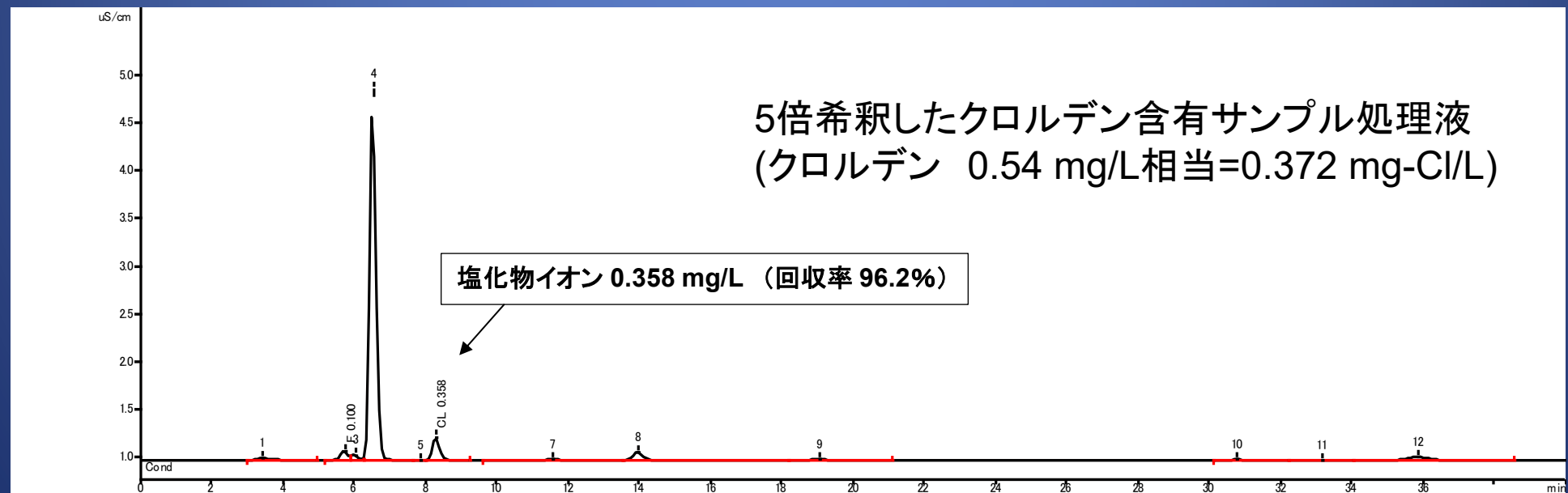
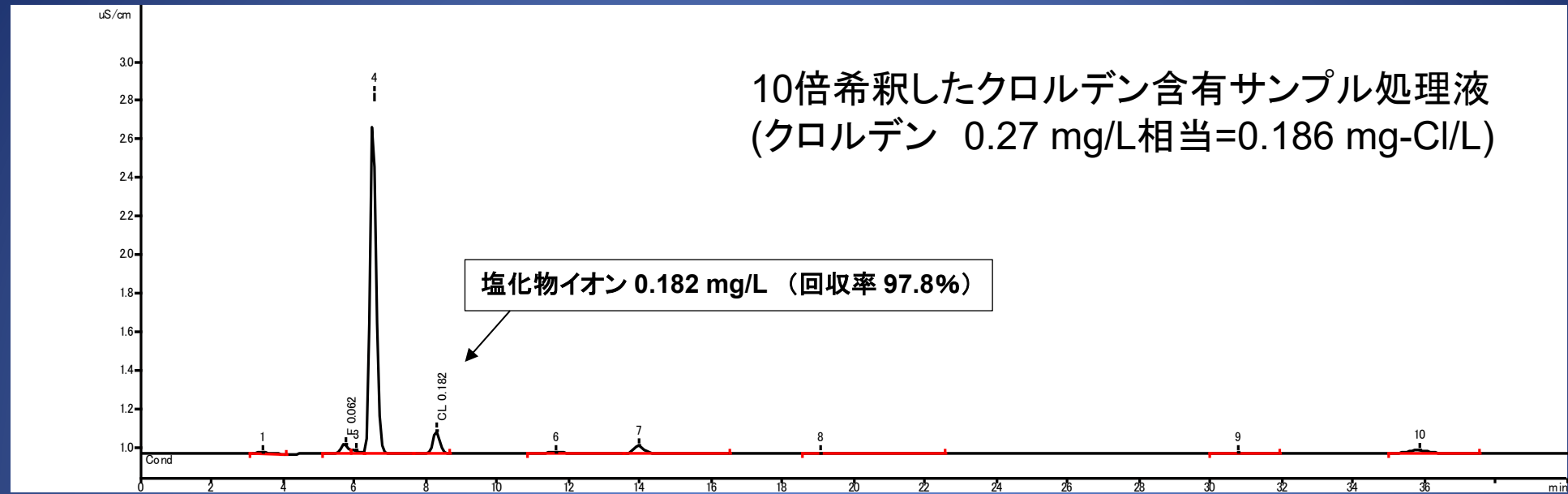
測定条件

装置	メトローム Compact IC-861
サプレッサ	有り
CO ₂ サプレッサ	有り
溶離液	3.2 mM Na ₂ CO ₃ 1.0 mM NaHCO ₃
流量	0.7 mL/Min
注入量	20 μ L
カラム	SHODEX SI-50 4E 250 $\times$ 4 mm 40 $^{\circ}$ C



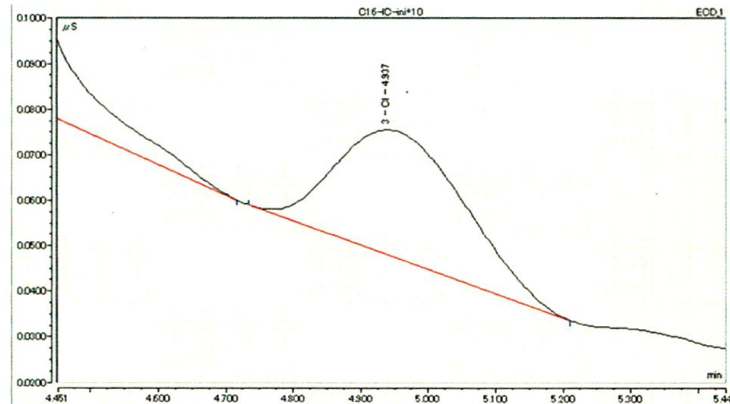
担体径5 μ mの高分解能カラムでは分離に問題は無い





- 平成27年度の検討時に委託事業者は担体粒径9 μm (理論段数5000)のカラム・サプレッサあり・ CO_2 サプレッサ無しのシステムを用いて測定していたと聞いています
- その際には夾雑物のピークの肩の上に塩化物イオンのピークが確認されたとのことですが、定量上は問題が無かったと報告書に記載されています
- 担体粒径5 μm の高分解能カラム(理論段数10000)であれば、夾雑ピークと分離が可能なので、担体粒径5 μm 以下の高分解能カラムを用いることが望ましいです

・イオンクロマトグラフは理論段数 5000 のカラムで行った。また試料を 10 倍に希釈して測定を行った。無添加の汚泥中のピークが下図のように得られ、夾雑物と思われるピークのショルダーに乗るものの、ピーク分離は可能であった。



平成27年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係るJIS K 0102(2013)で新たに採用された事項の実際の産業廃棄物への適用性検討業務報告書より抜粋

- 炭酸ガスを用いて中和を行うため、CO₂サプレッサはあったほうが良いかもしれませんが、H27年度の委託事業者はCO₂サプレッサを使用しないで測定が可能であったと記載しています
- 当所でも現在はシステムが更新し、CO₂サプレッサが無いシステムとなっていますが(メトロームから島津製作所製イオンクロマトグラフに変更)特段問題は発生していないので、CO₂サプレッサは必須ではありません(JISや告示でもCO₂サプレッサについては記載が無いです)
- 今年の廃棄物資源循環学会で広島県保健環境センターの濱脇らが炭酸ガスではなく、イオン交換樹脂を用いた中和方法を検討・発表しており、良好な結果が得られているとのことでした

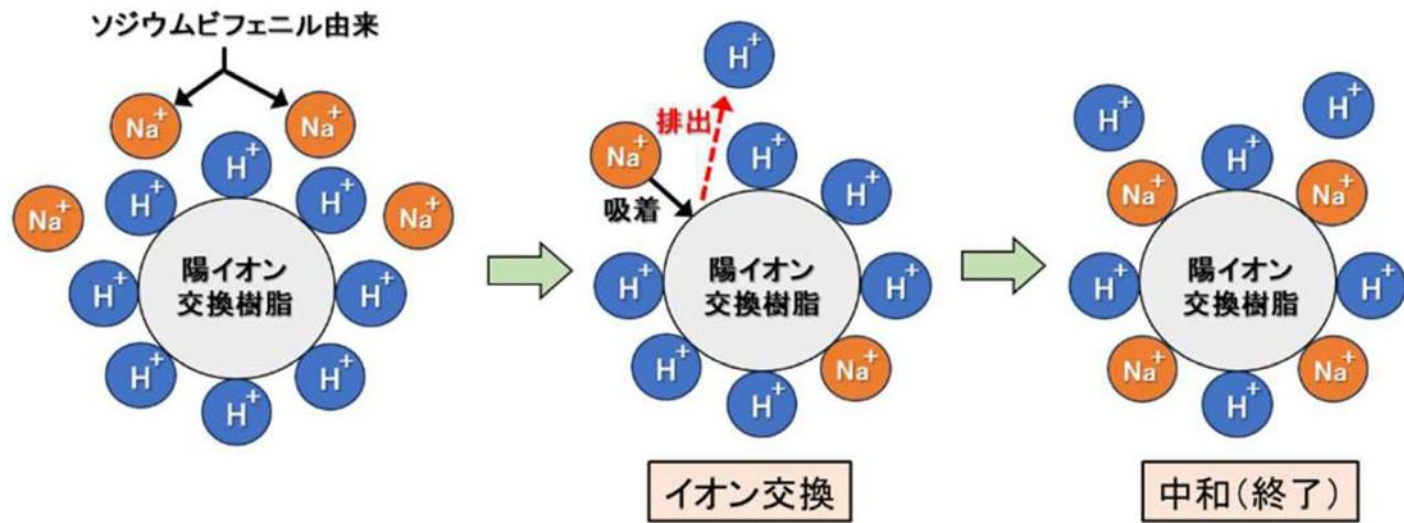


図2 陽イオン交換樹脂による中和

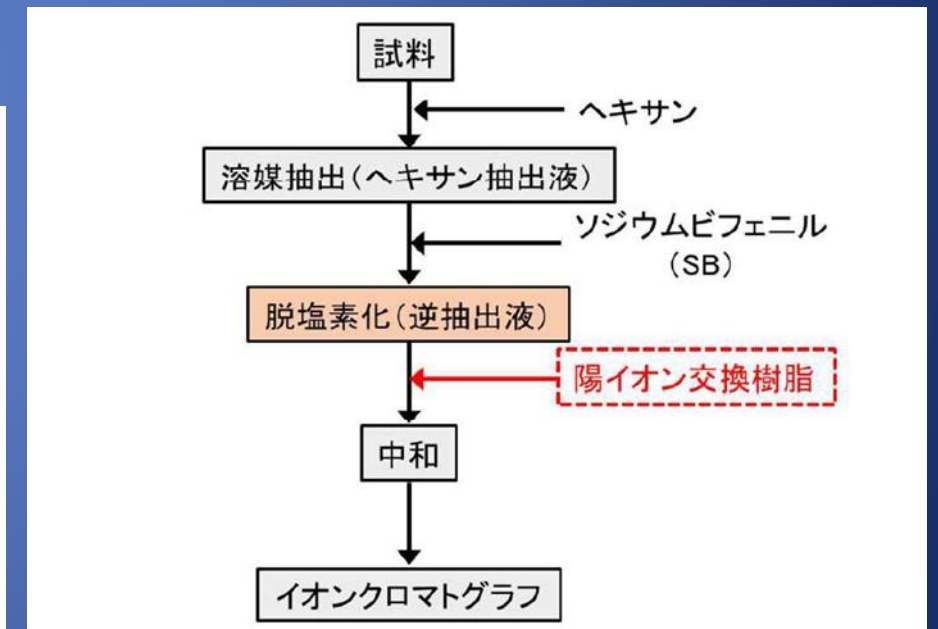


図4 陽イオン交換樹脂を用いた有機塩素化合物の測定法