

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 高 菅 卓 三

現代の大量生産、消費、廃棄型の社会は既に行き詰まりを見せ、循環型社会への移行が叫ばれているが、その中で廃棄物処理が深刻な社会問題となっている。特に近年、廃棄物の問題は環境問題と関連し複雑かつ多面的になっており、廃棄物処理に関連した実質的な有害化学物質対策が求められている。しかし、有害化学物質のうちダイオキシンをはじめとする微量有機ハロゲン化合物に関する分析化学的・環境化学的な研究は技術的にまだ開発途上にあり、最適な分析手法を確立し普及させることは、単に分析技術レベルの向上に資するばかりでなく、実用的で効果的なモニタリングシステム、未知発生源の同定、汚染源調査、処理技術対策等の研究に不可欠であり、その社会的貢献度は計り知れない。

こうした観点から、本研究は廃棄物処理に伴う微量有機ハロゲン化合物の解析手法を確立するとともに、その実態を明らかにし、さらにその処理技術対策を確立することを目的としており、分析化学的、環境化学的側面の両面から検討を加えたものである。

1) 分析化学的研究

多種の構造異性体からなる多様な有機ハロゲン化合物を同定、定量するための最適かつ詳細な分析手法の確立、ならびに共存する未知化学物質および分析上の妨害成分の同定と除去法を検討した。この目的を達成するために、高分解能型ガスクロマトグラフィ/質量分析法 (HRGC/HRMS) を用いて、その性能を最大限に引き出すためには、試料の前処理、特にクリーンアップ操作が極めて重要であることを実証し、具体的にダイオキシン類分析の最適条件化を達成した。また、HRMS 分析において、各種試料で見られた未知妨害ピークの精密質量数を測定し、妨害物質の確認、同定する手法としてマスピークプロファイル (MP) 法を確立し、多くの妨害成分の同定を行った。その多くは有機ハロゲン化合物であり、クリーンアップによる除去効果も示した。ポリ塩化ビフェニル (PCBs) については詳細分析法を確立し、製品 PCB と廃棄物関連焼却試料中の PCB の構成成分比を明らかにするとともに、各国の製品 PCB の組成を明らかにした。また、ポリ塩化ナフタレン (PCNs) についても分析法を確立し、製品と廃棄物焼却試料中の PCN の構成比を求め、特に大気試料中の妨害成分がクロルデン化合物であることを MP 法により明らかにし、その除去法を確立した。

2) 環境化学的研究

環境化学的視点からは、様々な実試料について、特に廃棄物の燃焼、燃焼プロセスにおける未解明の微量有機ハロゲン化合物の生成とその挙動解析、工業製品である PCB や PCN と燃焼プロセスで生成

する PCB や PCN との異性体組成等の違いから生成メカニズムを解析し、廃棄物処理と環境への負荷低減の観点から検討を行った。

燃焼により様々な微量有機ハロゲン化合物（主に Cl-PAHs）が新たに生成することを検証し、その同定と存在レベルを明らかにした。主な Cl-PAHs の存在順位はクロロフェノール (CPhs) \geq クロロベンゼン (CBzs) $>$ PCNs $>$ PCBs, ポリクロロジベンゾフラン (PCDFs) \geq ポリクロロジベンゾパラジオキシン (PCDDs) $>$ その他、の順であり、Cl-PAHs の多くは低塩素化成分が主体であった。これらの化合物群では PCDDs を除いてその骨格である多環芳香族炭化水素 (PAHs) も多量に存在していた。このことから骨格の PAH と Cl-PAH の存在比の関連を考察した結果、PCDD を除き、骨格 PAH へのハロゲンの核置換反応が起こっているを推定した。同定、定量された総 Cl-PAHs は試料中の全有機ハロゲン(TOX)の大部分を占めており、特に、CPhs, CBzs 両者ではほぼ TOX の 96%以上を占めていることが分かった。

燃焼で生成した Cl-PAH の同族体あるいは異性体組成は特徴的であり、熱的に安定な異性体が多く存在していることを見出した。特に、PCB と PCN では燃焼で検出された異性体は工業製品の PCB、PCN の同族体、異性体のパターンと大きく異なり、高塩素型が減少する代わりに毒性の高い異性体である non-ortho、mono-ortho 型のコプラナー PCBs が優勢な傾向を示すことを明らかにした。さらに実験室で HCl 存在下のモデル排ガスを用いて biphenyl の加熱生成実験を行い、燃焼により毒性の高い低塩素型コプラナー PCBs が生成されることを確認した。

燃焼により生成した飛灰中には高濃度のダイオキシンが含まれる。その分解処理方法としての還元雰囲気下加熱脱塩素化処理は、PCB、PCN の高塩素化の同属体のみならず毒性の高い異性体も分解すること、特にコプラナー PCB は生成しにくいことを見出し、その処理法の有効性を検証した。

最後の総合考察では、発生源の異なるコプラナー PCB や PCN の評価、熱プロセスで生成する有機塩素化合物の環境への影響、大気試料の異性体分布と挙動について発生源の観点から考察し、有機塩素化合物による環境への負荷を抑えるためにはダイオキシン類対策と同様の制御対策が必要であることを指摘した。

以上、本論文は、廃棄物処理に伴う微量有機ハロゲン化合物の解析手法の開発ならびにその実用的な処理技術対策に関する分析化学的、環境化学的検討を加えたもので、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって審査委員一同は本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。