

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集 量から質へ 環境分析

March 1995 ■ No.10

---

環境の質を求めて  
－有害物質のリスクと微量計測－

Environmental Quality  
－Risk Assessment and Chemical Measurement－

森田昌敏  
Masatoshi MORITA

(Pages5-9)

---

株式会社 堀場製作所



## 環境の質を求めて

—有害物質のリスクと微量計測—

## Environmental Quality

— Risk Assessment and Chemical Measurement —



国立環境研究所化学環境部長  
工学博士

森田 昌敏

Masatoshi MORITA, Dr.Eng.

## 1. 時代的背景

第二次世界大戦後の食糧増産、そしてその後の工業復興と高度成長により派生した環境汚染問題は、1970年頃にいわゆる公害という社会問題としてピークを迎えた。この時期に大気汚染防止法、水質汚濁防止法が制定され、その応急的対応により危機的な状況は寛解した。

一方、環境汚染により何らかの影響をうけている人の状況は、水に浮かぶ氷にたとえられよう。水面上に浮かぶ氷の部分は、汚染による重大中毒と明確に判断できる人々であり、全体の一部にすぎない。水面下にはそれよりずっと多数の人口集団があり、ここには軽い中毒者、あるいはその個々人について因果関係を明確にすることが必ずしも容易でない人々がいる。有害な化学物質を少量づつ長期に摂取したようなケースは、後者のような影響が発現することが多い。このような水面下の悪影響を防止することが今日の課題である。

家庭におけるミネラルウォーター使用の急増、浄水器の普及の急増を見ると、環境のより高い質が求められる時代にはいったといえよう。

## 2. 有害物質のリスクとは

すべての物質は何らかの毒性を人体や環境中の生物に与えるものである。それが有害と認識されるためには、次の事柄が必要である。

- ①有害性を示すに十分な量の物質を摂取、吸入あるいは接触すること
- ②発生する悪影響の頻度が十分に高いこと

許容摂取量という考え方があがる。これは有害物質を1日あたり何グラムまで摂取しても安全とみなしうるかという判断である。従来より行われてきたこの方法は、動物実験での無作用量(毒性等が全く観察されない投与量)をもとに算出される。

これに対して、最近になって、発ガン性物質に対しては実質安全量(VSD)という考え方が採用されるようになってきている。これは発ガン性にはしきい値(無作用量)がなく、投与量の低下と共に作用は弱まり、0に近づくという前提にたっている。ここでは、有害性は危険の確率として示され、それを受認できるレベルを選択することとなる。発ガン確率 $10^6$ (人口百万人あたり一人のガンの発生率)が提案されるが、実行上 $10^5$ レベルで許容基準を考えることも多い。多くの発ガン性物質の場合、ADIとVSD( $10^5$ )との間には1ケタの差があり、VSDの方が厳しい数字となる。

農薬をはじめとする多種多様の化学物質が利用され、それを含む食料品等が国境を越えて動き、ゴミ焼却炉やリサイクル過程で非意図的に化学物質が発生し環境に

## 〈略歴〉

1967年：東京大学理学部化学科卒業  
1972年：同大学博士課程終了(工学博士)  
1972年：東京都立衛生研究所 研究員  
77～78年：海外(北米研修)  
1978年：国立公害研究所計測技術部生体化学計測研究室 主任研究員  
1989年：国立公害研究所計測技術部 部長  
1990年：国立環境研究所化学環境部 部長

## 〈併任〉

1980年～：東京大学医学部講師(衛生学)  
1986年～：徳島大学薬学部講師  
1989年：中央公害対策審議会 専門委員

## 〈学協会など〉

1988年～：IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) Commission V2 member  
International Journal of Environmental Analytical Chemistry Regional Editor

## 〈専門〉

分析化学、環境化学、毒性学

## 〈趣味〉

囲碁

放出されている現状においては、このような汚染物質の個々の環境中濃度をできるだけ低くおさえることが安全性を確保する上で重要となってくる。そして、そのために微量計測が重要となっている。

### 3. 重金属等の元素の分析法

重金属などの微量元素の測定において、過去25年の間によく用いられてきた方法は、比色法、原子吸光法、原子発光法、中性子放射化分析法、ポーラログラフ法、質量分析法などである。分子の吸収スペクトルを利用する比色法は今なお公定法の一部に生き残っているが、他の手法に比較して感度が悪い。一方で蛍光スペクトル分析法は高感度、高選択的であるので、微量元素の分析法としてなお発展の余地がある。原子吸光法はフレーム型とフレームレス型があり、両者の併用により広い範囲をカバーすることができる。多元素同時ではなく一元素ずつの分析であるが、オートサンプラーを接続することにより分析処理時間は短く、相当に多量のサンプルをこなすことも可能である。原子発光法は、今後の発展が待たれる。

多元素同時分析は他の元素の組成についても同時に情報が得られるので大変役立つことが多い。XRF(エネルギー分散型)、PIXE(荷電粒子蛍光X線分析)、ICP発光分析、ICP質量分析、放射化分析等が用いられる。

XRFは、定性的に土壌試料や生物試料を観察するためには極めて便利である。また非破壊であるため、生きた生物をそのまま測定にかけることも可能である。励起源として、陽子などの荷電粒子を用いるPIXEは、感度面で有利である。放射化分析法は非常に高感度であり、依然として重要な方法である。

ICP発光分析法は環境試料の分析への応用が急速に行われている分析法である。ICP質量分析法はICP発光分析法よりも感度がよく、溶液濃度でpptのオーダーの検出が可能である。また多くの元素について余り感度が変わらずに高く、かつ定性機能が極めて高い。環境分析の公定法として、ICP発光法、及びICP質量分析法が組み込まれてきており、急速に普及するであろう。

重金属類の分析と関連して重要な点は、重金属類の毒性はその化学形態と密接な関係があるという点である。例えば無機水銀とメチル水銀、3価クロムと6価クロムなどはそれぞれ毒性を全く異にしており、これらを区別して分析する手法を発展させなければならない。これらを区別することをスペシエーション(Speciation)とかキャラクターゼーション(Characterization)とか呼んでいる。

このような手法として発達してきているのは、前述の元素分析法とクロマトグラフを結合した手法である。例えば、ヒ素のスペシエーションに応用した高速液体クロマトグラフィ-ICP質量分析法がある。ヒ素は有害元素として悪名高いが、海産

生物—海草，エビ，カニ，貝，魚などに高濃度で濃縮蓄積されている。これらを我々は毎日食用としている訳であるが，中毒しない。その理由として，食用海産物中のヒ素は無毒化された化学形態のヒ素ではないかということが考えられる。実際いろいろな海産動物を分析してみると，主とした化学形態はアルセノベタインと呼ばれる化合物であり，有毒な亜ヒ酸やヒ酸は検出されない。このようなスペシエーションの技術は，今後多くの重金属分析に広げていかなければならないであろう。

#### 4. 有機化合物の分析

多くの微量有機化合物の分析に中心的役割を果たしてきたのは，ガスクロマトグラフであった。各種の検出器が発達し(表1)，ガスクロマトグラフの分析を選択的，かつ高感度なものとしてきた。また質量分析を用いることにより，同定がほぼ完全な形で行えるようになったことも大きい。また，各種のガスクロマトグラフ検出器群に加えて，ガスクロマトグラフ自体が，パックドカラムからキャピラリーカラムに移り，分離能が飛躍的に向上し，環境分析のように複雑な混合物の分析において極めて有利となっている。

検出器	感度	選択性	対象物質の例
電気伝導度	10 <sup>9</sup> g	なし	汎用
水素炎イオン化(FI)	10 <sup>9</sup> g	なし	〃
電気伝導度(ECD)	10 <sup>9</sup> g	ハロゲン、硫黄、リン	有機塩素化合物、有機硫黄、有機リン化合物
クーロメトリー(CD)	10 <sup>9</sup> g	ハロゲン	有機塩素化合物など
電子捕獲(ECD)	10 <sup>10</sup> g	多ハロゲン物質	有機塩素化合物など
蛍光分光(FPD)	10 <sup>10</sup> g	リン、硫黄、スズ	有機リン、有機硫黄、有機スズなど
アルカリイオン化	10 <sup>9</sup> g	窒素、リンなど	窒素化合物
表化イオン化(SID)	10 <sup>10</sup> g	三級アミンなど	三級アミン
マイクロ波プラズマ発光(MED)	10 <sup>11</sup> g	多数の元素	有機金属、有機リン等、汎用
光イオン化(PID)	10 <sup>10</sup> g	高い	ハロゲン化合物など
質量分析計(MS)	10 <sup>13</sup> g	高い	汎用

表1 ガスクロマトグラフのいろいろな検出器と，感度，選択性及び対象物質

有機塩素化合物の分析については，電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフの発明に負うところが大きい。放射線源を有する電子捕獲検出器 (Electron Capture Detector : ECD) は，極めて高感度であり，最近のチャンピオン記録では，ある種のヨウ素化合物に対しアトグラム単位 (10<sup>-18</sup>g) の検出下限を得ている。Hall検出器のような電気伝導度検出器の利用も広がるものと思われる。電気伝導度検出は非放射性

であるというメリットも大きい。

水素炎イオン化検出器(Flame Ionization Detector：FID)や熱電導度検出器(Thermal Conductivity Detector：TCD)は、それぞれ感度面での向上が見られているが、環境分析のような複雑な対象物に対しては、選択性が重要であり、その利用は限定される。水素炎の中での発光(分子発光)を検出する炎光検出器(Flame Photometric Detector：FPD)は、有機リン化合物、有機イオウ化合物に広く用いられてきた。同じく炎を利用するアルカリイオン化検出器は、窒素やリンに対し選択性があり、感度もまずまずである。表面イオン化検出器(Surface Ionization Detector：SID)は、三級アミンのような特別な化合物に対して高い選択性がある。マイクロ波プラズマ発光検出器(MID)は、有機金属化合物に高い選択性と感度をもつとされる。

ガスクロマトグラフの発展と共に、質量分析計の発達は著しいものがある。また高分解能測定が可能となり、高分解能選択イオン検出法により、選択性の向上も著しい。ガスクロマトグラフ質量分析計の発展によって可能となった分析の例として、ダイオキシンの分析があげられる。米国環境保護庁(EPA)は、ダイオキシン(2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-P-ダイオキシン)の環境水基準として0.0131ppq (pg/L)を提案している。この濃度の分析は、現在の超微量分析の最高水準をもって可能である。ダイオキシン分析に用いられた高分解能選択イオン検出法やタンデム質量分析法が今後の発展方向となりそうである。ガスクロマトグラフ検出器としてのFT-IRの利用は徐々に進みつつあるが、普及はこれからである。

有機化合物分析の研究のもう一つの方向は、従来分析が困難であった極性化合物、蒸気圧の低い化合物の分析に向っている。主として高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いるものであるが、選択性をもたせるための技法——例えば蛍光ラベル化、あるいは質量分析計(MS)——の接続が追求されている。LC-MSについては若干の成果が得られつつあるが、イオン化に難点があって必ずしも汎用性が確立していないが、有害化学物質の新領域を開拓する上で、今後の発展が待たれる。

## 5. サンプリングとその問題点

環境計測値の意味を決定づける大きな要因としてサンプリングがある。その後の分析が正確に行われたとしても、適正なサンプリングがなければ、環境の評価は正しいものとはならない。大気を例にとるならば、大気中の汚染物質の濃度は、風などの影響をうけやすく変動をうけやすい。このため時間的に密度の高い測定、あるいは時間積分値的な測定が必要である。計測はそのような考えに基づいて測定され、1時間平均値のような値で自動測定されている。

大気中の未規制物質についても、このような手法をとることは原理的に可能であ

る。例えば、大気中の成分を適当な方法でトラップし(例えば1時間吸引サンプリングで吸着剤上にトラップ)、脱着したのちGC/MSで分離定量を行う。

大気中のトリクレン、パークレン等の、発ガン性の疑いのある物質の場合、瞬間値以上に全暴露量が問題であり、したがって、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等と同じような1時間値のような測定値が好ましい。このための自動モニタリング法は、すでにフロンのモニタリングや有機塩素系化合物のモニタリング法として一部に利用されている。

また一方で物質によってはあらかじめ分離精製しなければ、あるいはそれと併せて高倍率の濃縮をかけなければ分析機器による測定が不可能の場合もある。このような例としてアルデヒド類やダイオキシンがあげられよう。

また、現場で測定する方法も重要であり、その一部は実用化されている。例えばTAGA (Transportable Atmospheric Gas Analyser) と呼ばれるシステムは、自動車につきみこんだMS/MSシステムであり、現場において瞬時にガス成分を検出することが出来る。実験室に持ち込む従来型の分析以上にこのような現場の分析法が重要となってこよう。発生源のモニタリングとしては、FT-IRのような方法も有力となろう。

---

### Environmental Quality

— Risk Assessment and Chemical Measurement —

Environmental quality is discussed based on risk assessment and chemical measurement of hazardous environmental pollutants. Environmental risks are discussed in terms of potential toxicity of chemicals. Development of measurement method is important for the prevention, recognition, countermeasure and decontamination processes of chemical pollution.

The role of sensitive and multi-elemental analysis is emphasized for heavy metals and other toxic elements. Speciation analysis is also important for those pollutants. The analysis of organic pollutants has been well developed by using GC-technique including GC/MS. Further development is necessary for non-volatile or very polar compounds. The importance of sampling methodology is discussed referring to atmospheric pollutant measurement.





