

環境分析の新たな展開

一分離手法/分析指標の多次元化一

柴田康行（国立環境研究所・環境計測研究センター）

はじめに

製品の耐久性や付加価値を高めたり、人の健康を守り作物を病虫害から守るなど、人の暮らしを豊かに便利にする目的で膨大な種類の化学物質が開発・製造され、様々な局面で使われている。学術的なデータベースに登録されている化学物質数はすでに1億種類を超え（CASデータベース）、このうち日常生活で使われているのは数万～10万種類ともいわれている。こうした膨大な種類の化学物質を適正に管理しながらその利便性を享受するために、毒性試験や環境分析などを含めて様々な努力が続けられている。

新たな化学物質を生産、輸入する際には、あらかじめ残留性や生物蓄積性、毒性/生態毒性情報を調べて報告する制度が作られており（化学物質審査規制法）、有害性の高い物質が市場に出回ったり、使われて環境に放出されることを防いでいる。それでも新たな毒性や懸念される健康影響情報が見つかって、それまで使われていた物質が国際条約等の対象となって製造・使用中止になる場合もある（たとえば、フッ素系界面活性剤のPFOSや臭素系難燃剤のPBDEs（市販の5臭素体並びに8臭素体）、HBCDなどが、長期にわたって世界各地で使用されてきたあげくに、ストックホルム条約の新たな対象物質となった例などがある）。また、製造時の副反応や廃棄処理過程で意図せずに別の有害物質ができてしまい、環境を汚染したり製品に混入する例も報告されている¹⁾。さらに、これらの多数の化学物質あるいはその部分分解物が混ざった実際の環境における混合物の毒性評価は極めて困難で、現実的に評価が進んでいないのが現状である。その一方で、有害性を有する化学物質をリストアップしてそれらの発生源を定量的に把握し効率的な管理を進めること、環境中のレベルを定期的に監視して管理の有効性を評価することも重要な課題となる。

こうした状況を踏まえ、環境中に存在する化学物質を網羅的にとらえて有害化学物質を一斉に把握すること、また環境網羅分析を迅速毒性評価手法と組み合わせて環境中の有害化学物質（混合物を含む）の再評価を進める意義が近年改めて注目されている。また、発生源の特定や環境動態の解明につながるような分析情報の提供も求められている。本稿では、こうした活動を支えるための環境分析手法の発展について、その多次元性の重要性に焦点をあてながら概要を説明する。

有機汚染物質の網羅分析

環境の汚染や人や生態系、野生生物への影響が懸念されてモニタリングや研究の対象となっている有機化合物は数多い。これらの代表例を、(1)産業・生活用品、(2)医薬品・農薬等、(3)非意図的生成物質の3つに分類して図1にまとめた。(1)にはPCBや臭素系難燃剤等、便利な性質をもつ物質として作られたものが毒性を持っていたために問題となったケースが含まれる。これに対して、(2)は医薬品や農薬類など、もともと生物に対して活性(毒性)のある化学物質で、その特性を利用して人の健康や生活の質の向上などに役立てようとするものである。すなわち(2)のグループはその物質の持つ毒性を利用しようとして開発され、それがヒトを含めて意図する生物以外にリスクを持つことが問題となったものである。

(1) 産業・生活	(3) 非意図的生成	(2) 医薬品・農薬等
PCBs CBz	PCDD/Fs	OCPs
PCNs	HCBd	(DDTs, Chlors
PFOS/PFASs	(PCBs)	Drins, Mirex, PCP
PBDEs, HBCD	(CBz)	Toxaphene, HCHs
OPs, CPs	(PCNs)	Endosulfans etc)
Dechlorane plus	PBDD/Fs	OPP
Phthalate esters	(mixed DD/Fs)	Carbamates
BPA	PAHs	Neonicotinoids
Alkyl phenols	Nitro-PAHs	Pyrethroids
AP ethoxylates	Chloro-PAHs	DEETs
Monomers	Amino-PAHs	Triclosan
Sun-screens	(COD/BOD)	Pharmaceuticals
Musks, LAS		*for humans
Sweeteners		*for animals
Organosilicons		Pills
VOCs (BTX, DCN, CFC, NMHC, Aldehydes, etc.)		Organotins
Dioxane, TrCE, TeCE, Oils, etc.		
Inorganics (metals (Hg, Pb, As, Cd, etc.), perchlorate, acids/bases, CN, N/Ps, NOx, SOx, etc.)		
Nano-materials, microplastics		

図1 有害性が懸念されて監視や研究の対象となっている化学物質の例

これに対して、(1)はまったく別の目的で作られた物質がたまたまヒトや野生生物に懸念される有害性を持っていた場合、また(3)はそもそも作る気のなかったものが間違っでてしまった場合に相当する。特に(1)に該当するケースのように、プラスチックへの難燃性、耐久性の付与など、まったく違う目的で開発された化学物質が懸念される毒性を持っていることが明らかとなった場合については、事前に毒性等を予測して適切に対処することが容易ではない。新規製造物質についてもすべての毒性を事前に評価できるわけではないこ

と、さらに既存化学物質についてはまだ毒性情報が不十分な物質も残されていることを考え合わせると、今後も新たな毒性物質が見つかる可能性を想定しながらできるだけ網羅的に環境分析を進めるとともに、毒性研究との連携を深めていく必要がある。

網羅的な分析手法－有機分析の場合

一般に、有機化学物質の分析には、(1)環境試料からの抽出、(2)前処理（クリーンナップ）による測定対象物質と妨害成分との分別、(3)機器分析による測定（定量）、というステップが必要となる。(1)ではフィルターや吸着材による大気や水中化学物質の捕集と有機溶媒抽出、あるいは生物、底質等からの有機汚染物質の抽出ステップが含まれる。抽出後は様々な固相抽出剤や液液分配などを使った分画操作によって目的成分と妨害物質（夾雑物）を分けたあと、GCMS や LCMS 等の機器分析を使ってその中に含まれる対象物質の濃度を精度良く測定する。特にダイオキシン類等のようにきわめて低濃度での正確な測定が求められる、高度な分析装置を使っても分析の難しい物質では、妨害物質を丁寧に除くために多くのステップに分かれ数日単位の面倒な前処理を行うことになる。長い前処理過程での損失を補正し精度の高い測定結果をえるために、安定同位体でラベルした標準物質をあらかじめ試料に添加して一連の作業を行う同位体希釈法が使われる。

こうした従来からの精密測定方法を多数の物質の一斉分析に拡大することは簡単ではない。様々な異なった物理化学的性質をもつ物質を一度に、しかも効率よく妨害物質から分離することは容易ではなく、一般に測定対象が増えると、性質が似たいくつかのグループにわけて違う条件で前処理、分析を行うことを繰り返す作業が必要となる。こうしたやり方で数十程度までの物質の測定はできるとしても、数千あるいは数万にも及ぶ多種類の化学物質を一斉に監視するためには、根本的に異なる分析方法を開発、確立していくことが必要となる。国立環境研究所では様々な環境化学物質の一斉分析法として、GCxGC と呼ばれる二次元ガスクロマトグラフによる高分離能と TOF（飛行時間型質量分析計）あるいは MS/MS（タンデム質量分析計）を組み合わせた化学物質の一斉分析システムの開発を続けている²⁾。GCxGC は一般に使われる数十メートルの長さのキャピラリ GC カラムの後ろに冷却捕集／加熱脱着トラップを介して短い 2 番目のキャピラリカラムを直列につないだもので、1 番目のカラム（1 次元目）で分離した物質をトラップで数秒間ずつまとめて冷却捕集した後、瞬間的に加熱して性質の異なる 2 番目のカラム（2 次元目）でさらに分離し、高い分離能を達成するものである。2 次元目を細くて短いカラムとし、数秒間隔の捕集・加熱脱着のサイクルの間に 2 次元目の分離が完了するように設計することがポイントとなる。GCxGC の極めて高い分離能を生かすことで、前処理を省いても妨害を实用レベルで排除できる。排ガス中のダイオキシン類を始め、底質標準物質中のダイオキシン類や PCB 等、

多くの POPs について前処理せずに精度、感度の高い測定ができることが示された²⁾。さらなる実用化を目指して、データ解析のためのソフトウェア開発や同定作業のためのデータベースの整備等の研究開発が続けられている。

無機・同位体分析における多次元化

無機元素の場合は価数や化学形態、存在部位等が毒性や環境中の挙動を考える上で重要な意味を持ち、原子吸光法や ICP 発光分析法、ICP 質量分析法等の機器分析手法と液体クロマトグラフ等の分離手段やレーザーアブレーション等の局所分析手法を組み合わせる用いることが多い。さらに複数の同位体を有する元素では、同位体比の特徴がその起源や経由したプロセス等を示す指標として重要な意味をもつ。特に放射性同位体の娘核種を含む鉛や、太陽光に由来する光化学反応で質量数奇数の同位体にのみ特異的に現れる質量非依存性分別 (MIF) を示す水銀、銀河宇宙線により同じく地表の大気や鉱物中で作られる ^{14}C 等の一連の長寿命放射性核種は、様々な環境研究で有用性が示され活用されてきた歴史を持っており、それぞれの次元の起源や変化の要因を理解することでより深く環境を知る手がかりとなることが期待されている。

おわりに

人間の社会経済活動の推進と安心・安全な社会の構築において新規化学物質の開発と利用はますます重要になってきており、そのための適正管理システムの構築、向上と持続的運用が求められている。環境分析がはたすべき役割も大きい。監視対象となる物質数が増える中で分析の質を落とさずに持続的なモニタリングを進めるためには、多次元化を軸とする一斉・網羅分析手法の開発、確立が重要な意義をもつ。面倒な前処理についての知識と技術、経験を必要とした時代から、複雑な装置、ソフトウェアを使いこなしながら前処理をできるだけ省いて測定する時代へと大きく舵を切る変革の時代に差し掛かっている中で、質を落とすことなく環境の状態をよりの確に幅広く把握していくための新しい考え方に基づく環境分析の確立と推進が今後の大きな課題であろう。

参考文献・情報

- 1) 燃焼過程で作られるダイオキシン類、フラン類、多環芳香族炭化水素等のほか、顔料製造工程における特定の PCB 同族体の非意図的生成、汚染事例等も報告されている (Anezaki, K. & Nakano, T. (2013) *Environ Sci Pollut Res*, 21, 998-1009)。
- 2) Hashimoto, S., et al. (2015) *Environ. Sci. Pollut. Res.*, DOI 10.1007/s11356-015-5059-5 (open access)、並びに引用文献参照。

特別講演講師 柴田 康行（しばた やすゆき）先生のプロフィール

生年月：1954年9月（61歳）

所属：国立環境研究所 環境計測研究センター フェロー

専門：環境化学、環境分析、同位体生物地球化学

職歴：

1. 1982年3月 東京大学理学系研究科生物化学専攻課程博士課程単位取得退学。
2. 1982年4月 国立公害研究所（当時）計測技術部配属。
3. 2015年3月 国立環境研究所定年退職。フェローとして引き続き在籍（現在に至る）
（この間、1991年5月から1年間、米国ハーバード大学医学部リサーチフェロー）

職務内容：

化学物質（特にPOPs）の環境存在実態の解明と動態解析、分析手法開発並びに精度管理
環境試料の収集と長期保存（スペシメンバンキング）に関する研究

^{14}C 等の宇宙線起源長寿命放射性核種を用いた環境研究

ヒ素等の無機元素の化学形態、存在状態解明に関する研究

主な対外活動：

1. スtockホルム条約アジア太平洋地域委員会（ROG）、並びに全球調整委員会（GCG）委員
2. 環境省・中央環境審議会専門委員会委員
3. 環境省・新規POPs研究会、非意図的POPs検討会、有害金属モニタリング検討会等の委員
4. 客員教授または非常勤講師歴（東北大学、愛媛大学、東京大学、上智大学）
5. 国立水俣病研究センター評価委員、日本環境衛生センター評議委員等
6. 日本環境化学会会長、環境ホルモン学会理事、環境放射能除染学会幹事

著書、報告書：

“Monitoring and governance of persistent organic pollutants in Asia” United Nations University (2015)
（共編）

“Regional overview of PTS and POPs issues of ecological concern in the NOWPAP region” NOWPAP
POMRAC, UNEP Regional Seas (2015)（編集並びに共著者）

「20-2 環境化学」実験化学講座第5版、丸善（2007）（分担執筆）