

# 環境問題の変遷と環境分析

大阪市立環境科学研究所 福嶋 実

Change of Environmental Issues and Environmental Analysis Technology, by Minoru Fukushima (Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences)

## 1. はじめに

この 30~40 年間にわが国が経験した環境問題の変遷を概観した (図 1)。化学物質、健康意識の側面で見ると、1960 年代の深刻な PCB、農薬による環境汚染は、1970 年前後に整備された法規制等によって徐々に収束した。1980 年代に入ると、環境に快適さや潤いを求める意識が芽生え、健康も生涯にわたる安心が求められるようになった。その一方で、エネルギー多消費型産業が活況を呈し、製品の高付加価値化、産業技術の高度集約化、情報化等が進んだ。このことが化学物質の利用拡大につながり、不特定多数の汚染源から多種多様な化学物質が環境に排出され、汚染の範囲が拡大するなどの結果を招き、化学物質の長期的な暴露による影響、とりわけ発ガンに対する懸念が高まった。このような状況に対応するため、1990 年代当初に規制基準の強化・拡充が行われ、21 世紀を見据えた化学物質対策の体制整備が本格化した。具体的には 1992 年の地球サミットでの合意の実践であり、POPs 対策や環境ホルモン対策などとともに、化学物質管理の国際的な動きが活発化した。2000 年代になると新たな化学物質規制、管理制度が次々と導入され、2006 年に合意された SAICM には、2020 年までに化学物質の健康や環境に及ぼす影響を最小にするなどの目標が盛り込まれ、わが国では 2009 年の改正化審法の成立に至っている。

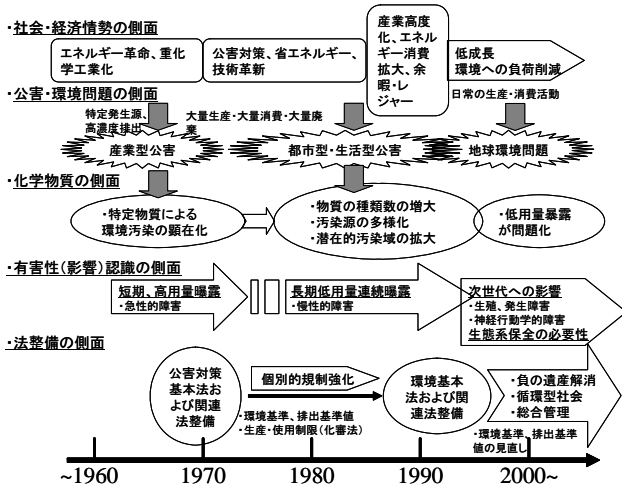


図 1 環境問題の変遷

水環境の保全に向けた化学物質対策は、環境分析の成果が礎となっており、環境分析の技術は社会的関心とともに育ってきた経緯がある。この間の環境分析技術と試薬、器材、機器の進歩には著しいものがある。いくつかの事例を紹介する。

## 2. PCB、有機塩素系農薬

水濁法、化審法の施行後間もない 1974 年に、底質汚染の実態解明調査、水質汚染の低減傾向解明を目的とした監視調査に着手した (図 2、3)。

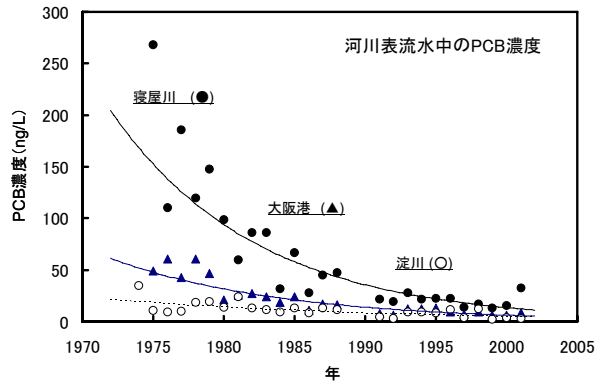


図 2 淀川水系における PCB 濃度の推移

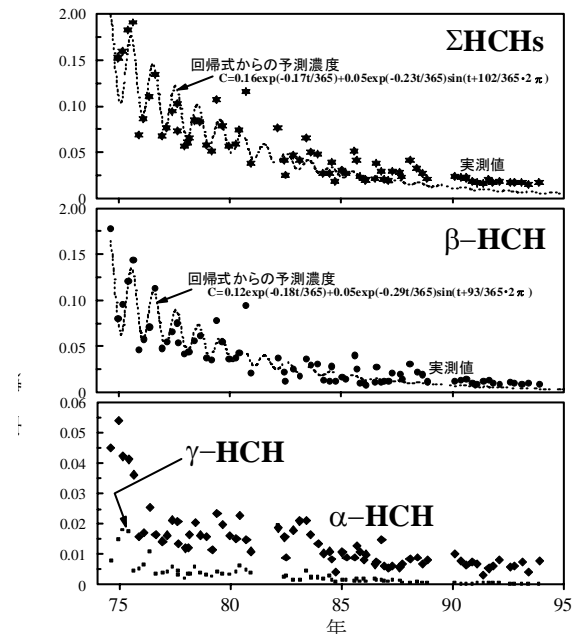


図 3 淀川水系における HCH 濃度の推移

また、1970年代後半には底質除去対策後の周辺への拡散を監視するためのプランクトンを指標とした監視をはじめ、海産哺乳類の生物濃縮機構の解明する調査も行った(図4)。分析方法は、ヘキサン抽出→カラムクロマトグラフィー→充てんカラムGC-ECDを辿り、試料はマニュアル注入で、プリンターの記録紙にクロマトグラムを描き、ピーク高さをノギスで計測していた。とくに海産哺乳類のような生物試料においてDDEがPCBの分析を妨害したため、両者が分離できるシリカゲルを開発し利用した。

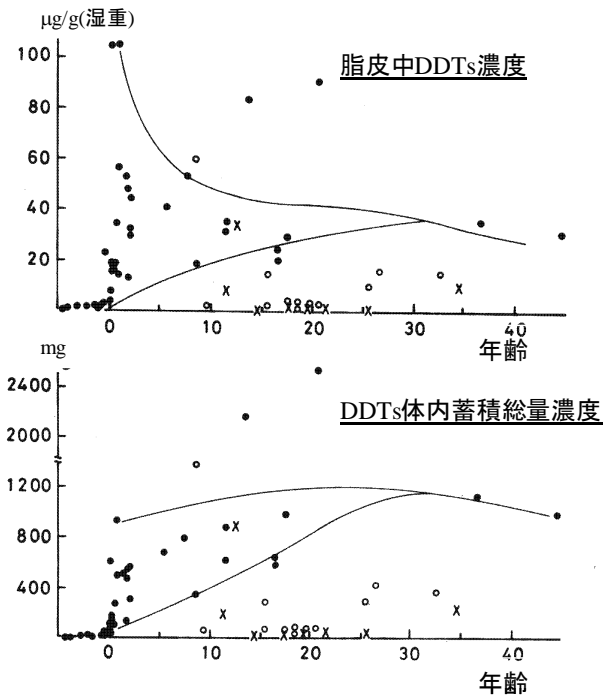


図4 海産哺乳類(スジイルカ)の生育にともなうDDTs濃度と蓄積量の変化  
(●未成熟個体・成熟雄、○妊娠雌、×授乳雌)

PCBや有機塩素系農薬は同属体、異性体の混合物であることが多いため、これらを成分ごとに分離して分析したいのニーズがキャピラリーカラムの開発につながったと推察される。これに至る間、充てんカラムの細管化、コーティング型ガラス製キャピラリーカラム等の検討を経て、化学結合型溶融シリカキャピラリーカラムが開発された。

### 3. 揮発性有機化合物

PCB対策が始まったほぼ同時期に、オランダで水道水から塩素消毒による副生に由来する発ガン性のクロロホルム(トリハロメタン)が検出されたとの発表され、大きな関心を集めた。これを受

けて厚生省は“水道における有機塩素化合物の指標に関する調査”検討会を設置し、分析方法の検討を行い全国規模の実態調査が行われた。分析方法の検討は、ヘキサン抽出法とヘッドスペース法が対象となり、検出はともに充てんカラムGC-ECDに依るものであった。ヘキサン抽出法は簡易であるが、ヘキサンが測定対象で汚れており、クロマトグラムのベースラインを反転する未知成分の存在が問題となった。一方、ヘッドスペース法は新規の方法として気液平衡に及ぼす諸要因が検討された。結果、両者は適用可と判断され、実態調査を経て、生成メカニズムの解明と除去に関するプロジェクト研究が始まった。これら一連の調査の過程で地下水がトリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等の有機塩素溶剤で高濃度に汚染していることが判明し、その傾向は1980年代になって全国各地で確認された(図5)。USEPAではトリハロメタン問題が明らかとなった時点でパージトラップ法を採用したが、わが国では1検体当たりの分析時間が長すぎる等の理由から普及が遅れた。しかし、地下水を汚染している有機溶剤の種類が多く、ベンゼンやトルエンなどGC-ECDでは検出できない物質の存在が明らかになり、十分な検討と普及が無いまま後述の通り公定法への採用となった。これを契機として一連の操作を自動化したパージトラップーHRGC/MSとヘッドスペースーHRGC/MSが急速に普及することになる。

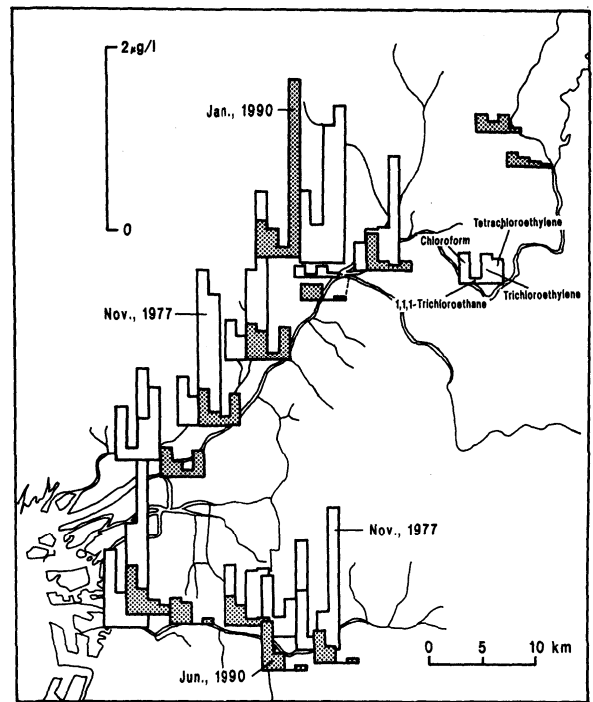


図5 VOCの分布の比較-1977、99年-

#### 4. 農薬類

1971-75 年の一連の法改正で中心的な役割を果たした農薬は姿を消し、より毒性や環境残留性が低い農薬が使われるようになった。これらの水系への流出実態を有機塩素系農薬と比較するための調査を 1974 年に開始した (図 6)。当初は対象を fenitrothion、diazinon、iprobenfos の有機リン農薬 3 種にしぼり、分析方法は、ヘキサン抽出-充てんカラム-GC-FPD によった。その後、抽出溶媒をジクロロメタンに替え、充てんカラムへの吸着を抑制する工夫を行い、有機リン農薬と類似の構造をもつ難燃性可塑剤の有機リン酸トリエステルを加えた。1980 年代には充てんカラムをキャピラリーカラムに替える検討が始まり、その後 GC/MS の普及により、農薬分析は HRGC/MS で分析することが一般化し、分析できる農薬の数が大幅に拡大した。また、有機溶剤による汚染の拡大への懸念とともに、有機溶媒を用いない固相抽出の技術が生まれた。このような技術的背景からゴルフ場農薬問題が指摘され、農薬汚染への社会的関心が一気に高まった。

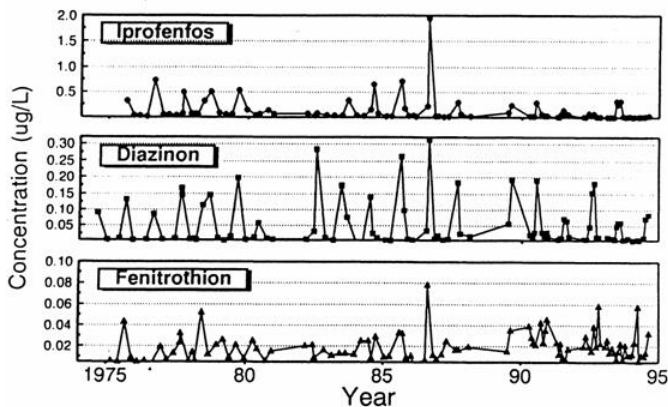


図 6 淀川における有機リン農薬濃度の経年変化

演者らも農薬類の多成分一斉分析を行い、琵琶湖、淀川水系および大阪市内河川から年間 30 程度の農薬が上流で高く下流で低い濃度で出現し、施用時期に応じ 5~9 月の間に育苗時の土壌処理剤から、初期除草剤、幼害虫防除剤、中期除草剤、イモチ病・紋枯病予防殺菌剤、ウンカ・ヨコバイ類等害虫防除剤へと規則的に変化すること (図 7)、出現の期間は 1 週間から 4 ヶ月程度の差があり、除草剤で短く、殺菌剤・殺虫剤で長い傾向があること、fenitrothion や permethrin など都市・住宅域に起因する農薬は、一過性的な濃度変動を辿らず不規則な変動で通年検出されることなどを明らかにした。

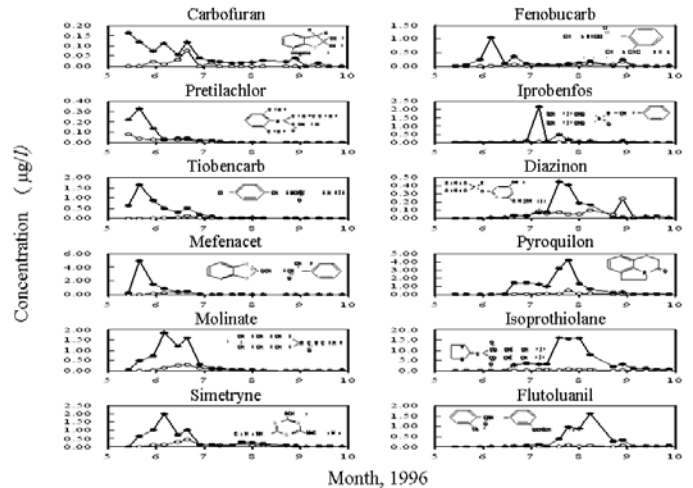


図 7 淀川における農薬濃度の変化

#### 5. 規制の強化と公定法

1993 年の環境基本法制定とともに有機溶剤と農薬を中心に水質規制が大幅に強化された。これに伴い、公定法にパージトラップ-GC/MS 法、ヘッドスペース-GC/MS 法、固相抽出-GC/MS 法といった新たな分析技術が採用された。以後、これらは一層普及、定着することになる。一方、公定法に残された公定法制定時の旧来型の分析技術は、分析の効率化と利用頻度等を考慮して目下見直しの検討が進められている。例えば、チウラム、シマジン、チオベンカルブの固相抽出-LC/MS 法、有機リン化合物 4 種の固相抽出-GC/MS 法による一斉分析の採用である。PCB の HRGC/MS による検出は環境基準の定義にかかわるとして検討は保留されている。

#### 6. ダイオキシン類、内分泌かく乱化学物質 (環境ホルモン)、残留性有機汚染物質 (POPs)

極めて低濃度でヒトの健康や生態系への影響が懸念される物質群である。そのため超微量分析が要求され、またこれまで想定しなかった天然成分を含み、同属族体・異性体の個別分析も求められることから、かなりの難度を克服した非常に高度な環境分析技術が開発されている。これらの多くは内標準物質、サロゲート物質を利用して精度向上を図る特徴がある。例えば、POPs モニタリングでは、HRGC/HRMS-EI と -NCI を併用してサブ pg レベルの多成分同時分析が可能となっている。しかし、まだ課題も少なくない。一つは dieldrin や endrin のように epoxide を含む成分の精度向上である。また、有機水銀については

GC-ICP/MS 法を除いて有効な高感度分析法が見当たらない。

## 7. LC/MS/(MS)

インターフェースに大気圧イオン化法が開発されたことを契機として、1990年代に LC/MS/(MS)はその利用の可能性が高まった。環境省は1996年に環境分析への適用性を検討する研究チームを設置し、基本性能の点検を行った。言うまでもなく、LC/MS/(MS)は GC/MS ではみえなかった難揮発性物質、熱的不安定物質を検出することができる期待感からである。研究チームの成果を踏まえて、2000年代に LC/MS/(MS)を利用した分析方法が数多く開発され、とくに界面活性剤、有機フッ素化合物、PPCPs、塩素化パラフィン等の環境実態が明らかになったことは大きな成果である。また、TOF-MS 利用の拡大で未知物質検索も進むことが期待される。

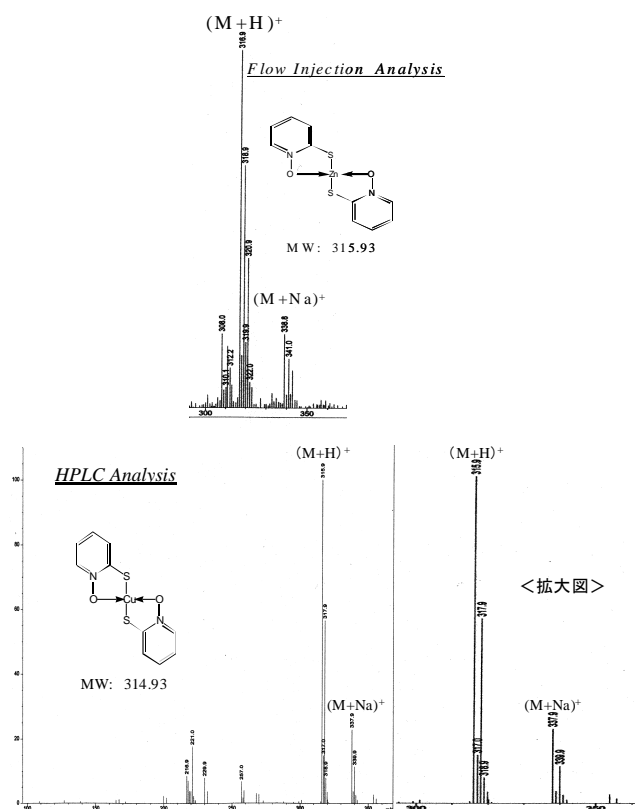


図8 LC/MS (ESI Positive) による Zinc pyriethion (上段: FIA、下段: HPLC)

LC/MS/MS はイオン化の多様さが特徴であり、将来的な発展の可能性を大きくしている。一方でこの多様さは機種間の違いを大きくしており、LC/MS/MS がもつ問題点でもある。防汚剤の Zinc pyriethion は HPLC カラムに存在する Cu と置換

し(図8)、難燃剤の Chlorendic acid は同一メーカーの製品であっても機種により  $10^3$  以上の異常に大きい感度差が確認されている。今後 LC/MS/MS は目的に応じた製品開発と選択が必要かもしれない。

## 8. おわりに

この30~40年の間、コンピュータ性能の飛躍的進歩とともに、装置の感度と選択性の向上、試薬類の質の向上、入手可能な標準品の拡大などがあって、試料注入からデータ処理までほぼ自動で高度な環境分析が可能となった。しかし、試料抽出液をそのまま装置に導入する方法が増え、前処理がやや疎かになっていることが窺える。また、分析時間の短縮を優先するがゆえに分離の基本を逸脱した操作条件の設定もみうけられる。分析は“Simple is best.”であるが、思わぬトラブルを引起す可能性もあり、必要に応じ基本に照らした操作の点検が必要と感じる。環境化学会、分析化学会等が編集した成書も出版されているが、環境省は国環研や地方自治体と協力して新しい技術の正しい理解と普及に向けて多くのマニュアルを作成している。“キャピラリーカラム GC (GC/MS) 使用法指針(1988)”、“GC/MS を用いた環境中の化学物質検索マニュアルー水質・底質編ー(1992)”、“LC/MS を用いた化学物質分析法開発マニュアル(2000)”、“化学物質環境実態調査における LC/MS を用いた化学物質の分析法とその解説(2006)”、“化学物質環境実態調査実施の手引きー平成20年度ー(2009)”などがそれである。2000年以降に発行されたマニュアルは環境省のホームページから入手できるので、有効な活用が望まれる。

また、SAICM は2020年目標の達成に向けて有害化学物質に関する情報の収集と提供の方針を打ち出し、各国、国際機関は強調して市場流通している全ての物質について SIDS を作成するとしている。とくに、EU REACH の SVHC、改正化審法の監視化学物質、優先評価化学物質にリストアップされた化学物質は有害性情報、用途情報の詳細が公表される。これらの情報は環境モニタリング戦略の立案、結果の解析、評価等に有用と考えられ、より効果的で付加価値の高い環境分析の実施が望まれる。