

## 化学物質環境汚染実態調査——分析法開発調査を顧みて\*

奥村 為 男\*\*

キーワード ①環境汚染実態調査 ②分析法開発 ③分析技術の進歩

## 1. はじめに

昭和40年代のPCBによる環境汚染問題を契機として、48年に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」が制定された。その時の国会の付帯決議により既存化学物質の安全性については国が点検することになり、環境庁（現環境省）が一般環境中の残留状況の把握を行うため、49年度から環境庁保健調査室（現環境省環境安全課）により「化学物質環境汚染実態調査」が始まったことは周知のことである。

環境中での残留状況を把握するためには水質、底質および生物試料を対象とした微量分析法の確立が不可欠である。また、分析法開発調査が49年度から始まり約四半世紀を経て現在に至っているが、新しい化学物質が次から次へと市場に出てくる状況にあっては、分析法開発は将来ますます重要となつてこよう。

筆者自身、この分析法開発調査に永らく携わってきたこともあり、49年度分析法報告書（毎年環境省から出される環境調査結果「化学物質と環境」が黒本と呼ばれるのに対して分析法開発報告書は白本と通称されている）から現在のものまで手元にあり、また種々の化学物質の分析法に関する問合せに即対応できるようにするため、データベース化を図っている。そのため、膨大な量の全分析法開発報告書に目を通してはいるが、初期の頃のもの手書きのものであり、報告書のフォーマットも一定しておらず、ずいぶん読みにくいものであるが、この分野の先駆者の名前が多く出てきたり

して懐かしさが湧いてくる。すでに退職された方、故人となられた方、まったく異なった分野に異動された方々等、これらの先駆者の活躍がこの事業を大きく支えてきたことをつくづく感じる。

分析技術的にも現在の状況とまったく異なっており、改めて四半世紀間の技術進歩に感無量の思いがする。49年度から現在までの報告書を振り返りながら、本事業の歴史を見てみたい。

## 2. 分析法開発調査の歴史

昭和40年代の後半で環境分析に使用できる機器は、ガスクロマトグラフィー(GC)では電子捕獲型検出器(ECD)、炎光光度型検出器(FPD)および水素炎イオン化検出器(FID)付きのものであったと記憶している。当時すでにPCBによる環境汚染が問題になっていたことから、GC/ECDはたいの地公研の試験研究機関に設置されており、実績を上げていた。しかし、この検出器は分子内にハロゲン、ニトロ基やカルボニル基等の電子親和基を有するものに対しては抜群の感度を持つが、他のものに対してはまったく無力であった。そのため電子親和基を導入する誘導体化の工夫がなされた例も多く見られる。

GC/FIDは検出器としては選択性がなく万能である反面、感度および選択性の点で環境分析に使用するには問題があったが他に手段がなく、やむを得ずこの検出器が使用されている。

液体クロマトグラフィーは存在したが、現在のもののように高速ではなく、とても環境分析に使

\*Environmental Survey and Wildlife Monitoring of Chemicals—Memories of Transition on Analytical Methods—

\*\*Tameo OKUMURA 大阪府公害監視センター

用できるレベルではなかった。質量分析計もまだ地公研にはあまり設置されておらず、後述するように50年代になってから見られるようになってきた。

昭和49年度の報告書(白本の創刊号)を見ると、開発参加地公研名は記載されておらず、これはおそらく(筆者の推測だが)対象物質がフタル酸エステル類、有機塩素系殺虫剤(DDT類、HCH類、ドリノ類、HCB)、ペンタクロロフェノール、ポリクロロターフェニル等のように当時環境汚染として問題になっていたものであり、内外的にも分析法の開発が進んでおり、これらを参考にマニュアル化したものと思われ、分析技術的にも現在でもほぼ通用するものである。

昭和50年度報告書も49年度と同様開発担当地公研名の記載がなく、塩素化ベンゼン類、クロロニトロベンゼン、有機リン化合物、ホルムアルデヒド、有機スズ化合物等が記載されている。ホルムアルデヒドは比色法が、有機スズ化合物はサリチルアミノチオフェノール溶液で抽出し原子吸光で定量する方法が記載されているが、これなどは現在の分析法とはまったく異なっており、当時としてはたいへん困難なことだったと思われ、苦勞がしのばれる。

昭和51年度報告書から参加地公研名が記載されている。この年度は変則的な様式がとられており、ある一地公研が開発した分析法を複数の地公研が追試を行うという方法がとられている(この方式はこの年度のみ)。したがって参加機関数がこの年度のみ圧倒的に多く、22機関が参加している。

図1(後掲)に分析法開発調査への参加機関数(地公研のみ)の変遷を、図2(後掲)に開発対象物質数(地公研担当分のみ)の変遷を示した。ここで開発対象物質の選定に触れてみたい。

筆者自身検討員としてこの作業に従事してきたが、実に困難な作業である。有害性、分解性(残留性)、蓄積性や生産量、使用形態等を勘案して選択することになるが、これらを考慮して51年度に優先的に調査すべき物質として約3,000物質がリストアップされプライオリティリストとして公表されている(プライオリティリストは62年度に「第2次化学物質環境安全性総点検調査のためのプライオリティリスト」として改訂されている)。

しかし、3,000物質といえば膨大な数になり、さらにこの中から絞り込まなければならない。なかにはとんでもない物質の分析法開発が回ってくる時がある。一例を上げれば、底質中のステアリン酸鉛およびステアリン酸カドミの分析(昭和52年度兵庫県)。どうすればいいのか?担当者は相当頭を悩ましたことだろうと推定できる。相当苦勞して、四塩化炭素・メタノールで加熱抽出し、乾固後硝酸で分解。水/エーテルで分配抽出を行い、水層中の金属は原子吸光で、エーテル中のステアリン酸はGCで定量。これなどはステアリン酸が石けん由来で環境中に大量に存在すること等からマテリアルバランスが合うはずがなく、苦勞の割に成果がない。これは開発担当者の責任でなく、物質選定の問題である。

また、水中で安定に存在し得ない物質の場合もある。一例を上げれば、トルエンスルホニルクロライド(52年度福岡県)。これは水中で加水分解するので、現地で濃アンモニア水でスルホンアミドに固定して分析する方法を報告している。グッドアイデアとたいへんな苦勞がしのばれるが、スルホンアミドそのものが生産使用され環境中に存在することから、労多くして報われないといえよう。

このように水中で不安定な物質を事前(分析法開発前)にチェックするため、55年度に分解性スクリーニングという試験が導入された。これはpH5, 7, 9の水中に対象物質を添加し暗所と明所に5日間放置しその物質の安定性を見るものであり、加水分解と光分解が対象となっている。この方法にも問題点がないではない。水に難溶性の物質で添加濃度が高い場合(微量分析開発前の試験なので簡単に分析できるように通常、添加濃度が高い)、水中で完全に溶解していない状態で存在しているため正当に評価できないことがある。しかし、簡単に分解するような物質は事前にチェックできることから、一応の成果は認められよう。

検出限界について触れてみたい。当初は分析法開発者によってまちまちであったと思われる。S/N比から求められたものが多かったようである。検出限界について統一したほうがよいという議論が出て、分析法検討会で議論された。いろんな方

法が議論されたが、これで万能という方法はなかなか見つからなかったように記憶している。最終的に現在も採用されているいわゆる3D方式というものに落ち着いた。

これは3種類の低濃度での添加回収実験を各4回行い、その応答値とばらつきから検出力Dを求め、その3倍を検出限界、10倍を定量限界とするものであり、59年度から導入された(方法の詳細については「化学物質分析法開発マニュアル」62年、環境庁環境保健部保健調査室)。最近では、高分解能GC/MSの使用が一般的になりつつあり、感度の点でも飛躍的な向上が認められることから、機器そのものの検出限界(IDL: Instrumental Detection Limit)が平成10年度から導入されている。

さて、現在ではダイオキシン類の分析の必要性から高分解能GC/MSの導入が一般的になっている。ここで本事業開始当時のハード面(分析機器)の進歩について振り返ってみたい。

当初環境分析で成果が得られたのは、GC/ECDとGC/FPDくらいのものであった。私事で恐縮であるが、筆者が最初に本分析法開発に参加したのは51年度で、アニリン等20種の芳香族アミン類の分析法開発を担当した。筆者の研究室で使えるのはGC/ECDだけということ、また筆者が大学で有機合成を専攻していたこともあって、芳香環への臭素置換によりECDで感度よく分析する方法を検討した。

臭素化合物は塩素化合物よりもECDに対する感度が抜群によく、とにかく環境試料から検出することができた。これに味をしめていろいろなもの臭素化によりECD分析を試みた。たとえば、アントラセンとフェナンスレン、ベンゾ[a]ピレンとベンゾ[e]ピレン、これらは異性体であり当時のパックドカラムでは分離できず、検出はFIDしか手段がなく環境分析は困難な状況であった。これらの異性体は臭素置換反応の反応速度が異なり、一定の条件を設定して反応させると導入される臭素の数が異なることから簡単にパックドカラムでも分離でき、しかもECDで感度よく分析できた。

以降、簡単に臭素が導入できないものに対しては触媒を使って入れたり、とにかくいろいろなこ

とをやったことを記憶している。当時よく人にブrom化の奥村といわれたものである。しかし、今となってはこれらの異性体はキャピラリーカラムで簡単に分離できるし、MSによって十分な選択性と感度で分析でき、臭素化という方法は過去の遺産となってしまった。

GC/FIDほどの試験研究機関にもあったが、感度と選択性からとても環境分析の戦力とはなり得なかった。使用されているGCのカラムはすべてパックドカラムであり、キャピラリーカラムの出現までには10年ほどの歳月を要した。GC/MSが分析法開発調査報告書に見られるのは51年度からで、ターフェニルの分析に大阪市の加藤氏、北九州市の篠原氏、トリメチルベンゼン類の分析に広島県の村上氏、芳香族ニトロ化合物の分析に神奈川県の中田氏が報告している。

しかし、当時のGC/MSは現在のレベルとはおよそ想像もつかないような代物で、もちろんコンピュータによる本体制御もデータ処理もなく、他の検出器で検出されたものの確認という意味合いが強かった。この頃からGC/MSの使用が多くなり、52年度にはアミン類やニトリル類の分析に大阪市の山本武氏、芳香族炭化水素の分析に岡山県の萩野氏、フェノールや多環系炭化水素の分析に広島県の白根氏が報告している。

HPLCに関しては52年度に福岡県の橋本氏がフェノール類についてUV検出器で、54年度に広島県の野馬氏がアミノナフトールスルホン酸類を誘導体化後蛍光検出法を報告しており、この頃からHPLCの使用が始まったようである。HPLCに関しては、ここ2~3年LC/MSがインターフェースの開発により環境分析に適用できる段階に入ってきたことから、本事業にもLC/MS研究グループができ、川崎市(現国立環境研)の鈴木氏の指導で基礎的検討や各論的研究が行われ、マニュアル(「LC/MSを用いた化学物質分析法開発マニュアル」平成12年4月、環境庁環境保健部環境安全課)も刊行され、今後の期待はますます高まりつつある。

GCのカラムの変遷について述べてみたい。現在の分析はすべてキャピラリーカラムであるが(JISによるPCB分析はパックドカラムGC/ECD法として現在も残っている)、当初はすべてパッ

クドカラムであり、液相も担体も種類が多く何を  
使用するか高度な経験が要求されたが、分離につ  
いては現在のキャピラリーにとっても及ばず、たと  
えば現在のダイオキシン分析に見られる個別の異  
性体分析などは及びもつかないことであった。

分析法開発調査報告書に初めてキャピラリー使  
用が見られるのは、59年度に大阪市の山本耕二氏  
によるピペラジン等のヘテロ環化合物分析であ  
る。また60年度には川崎市の鈴木氏が大気中のク  
ロルデン類分析にキャピラリーカラムの使用を報  
告している。この頃からキャピラリーカラムの使  
用が散見され出すが、まだ圧倒的にパックドカ  
ラムが主流であった。内径が0.5mm程度のワイド  
ボアカラム（メガボアカラム）の使用は60年度に  
横浜市の前田氏による多環系炭化水素の分析が報  
告されている。62年ころからキャピラリーカラム  
またはワイドボアカラムの使用が主流になり、現  
在ではパックドカラムやワイドボアカラムの使用  
はほとんど皆無になっているといえよう。

GC/MSでの両カラムの使用は流量の多いヘリ  
ウムガスをイオン源手前で除去するためにセパ  
レータ部が必要であり、現在のGC/MSシステム  
はこの対応がなされておらず、キャピラリーカ  
ラム専用になっていることも大きな要因であろう。  
キャピラリー—GC/MSの使用が盛んになるにつ  
れ、マニュアルの必要性からワーキンググループ  
により「キャピラリー GC (GC/MS) 使用指針」(63  
年、環境庁環境保健部保健調査室)が刊行されて  
いる。この頃キャピラリー—GC/MSに関しては、  
大阪市の山本武氏(現 JQA)が指導的役割を果たさ  
れ、われわれを指導してくださったことが急速に  
この分野を普及させたといえよう。

ここで分析技術の変遷(進捗)について振り返  
てみたい。好例として有機スズ化合物を取り上げ  
る。有機スズ化合物の分析法開発では、早くも50  
年度に“有機スズ化合物”として見られる。サル  
チルアミノチオフェノール/酢酸ブチル溶液で抽  
出し、原子吸光で定量する方法である。現在の感  
覚からすると到底認められない方法であるが、当  
時としては精一杯のことであったらう。塩化トリ  
フェニルスズに対してジクロロメタン抽出・乾  
固後メタノール溶解 HPLC/UV 法(56年度、横浜  
市)が報告されている。また、同塩化トリフェニ

ルスズや塩化トリプロピルスズに対して酸性下ベ  
ンゼンまたはヘキサン抽出し、カラムクリンア  
ップを経て GC/ECED または GC/MS で定量する方  
法(56年度、大阪市、大阪府)が報告されている。  
これらの有機スズ化合物は単純な物質であり、ま  
だ比較的容易であったといえよう。

ジブチルスズジラウレート等に対しては、非常  
に苦勞のあとがしのばれる。すなわち酸で分解し、  
前記の塩化物として分析するか、ジラウレートと  
して定量するかという問題に直面し、ジチゾン/ベ  
ンゼン抽出後吸光度定量で分析する方法(56年度、  
大阪府)が報告されている。波長の選択によって  
ある程度の分別定量は可能であるが完全とはい  
い難く、現在では受け入れない分析法である。しか  
し、このようなジラウレート体が環境中でどのよ  
うな形態で存在するののかも明らかでなく、完全  
な分別定量は現在でも確率されておらずモノアル  
キル(フェニル)、ジアルキル(フェニル)、トリア  
ルキル(フェニル)およびテトラアルキル(フェ  
ニル)スズ化合物として定量されているのが現状  
である。

昭和57年度頃から水素化して GC/ECD で定量  
する方法が開発され(57・58・60年度、大阪府、57  
年度、大阪市)だが、すぐにグリニャー試薬によ  
ってフェニル化(61年度、大阪市)またはプロピ  
ル化(62年度、大阪府、平成1・5年度、大阪市)  
が一般的に行われるようになった。またこの頃  
から有機スズ化合物の分析にワイドボアカラム  
やキャピラリーカラムの使用、GC/FPD および GC/  
MS による定量が一般的になってきた。この頃大  
阪市と大阪府はライバル意識をもって競争的に有  
機スズ分析法開発に取り組んでいたことを思い出  
す。

プロピル化が一般化する中で平成9年度にテ  
トラエチルホウ酸ナトリウムでエチル化する方  
法(9年度、北九州市)が開発された。この方法は  
水中でエチル化ができるという画期的な方法であ  
る。現在では主にプロピル化とエチル化の方法が  
行われている。しかし、いずれの方法も完全な個  
別分析ではなく、将来完全な個別分析が必要なの  
か、そしてそれは可能なのか、現在の筆者にはわ  
からない。

本分析法開発調査は当初から水系(水質・底質

・生物)のみであった。臨時的に大気系の分析法が散見(たとえば51年度,大気中のフロン分析)されるが,現在のように水系と大気系を平行して行うようになったのは58年度からであり,多くの大気分析の専門家の活躍でより活気に満ちたものになった。

ここで古い記憶をたどりながら環境科学セミナーについて触れて見たい。開発した分析法をただ報告するだけではつまらない,苦労話やノウハウを話し合い,分析者の技術向上を図るとともに,情報交換および懇親の場も持ちたいとのことから,53年度から所沢市の公害研修所(現,環境研修所)で分析法発表会が開催され,紆余曲折を経て現在の環境科学セミナーに至っている。

所沢でのことはよく記憶に残っている。発表会の後,食堂で懇親会があり,よく飲み懇親を深めたものであった。懇親会の後も,残り物の食べ物やアルコール類をかき集め,談話室のようなところで2次会をやったものである。自己紹介からみんながいたいことをよく言ったもので,非常に楽しいひとときであった。当時この2次会で巧みに司会役をやってくださっていたのが北九州市(現熊本県立大)の篠原氏。和気あいあいとして,時には飲み過ぎて翌日頭がボーとしていたこともあった。宿舎は研修所内の2人1部屋で,寒くて毛布を何枚も重ねても寒くて寝られない夜もあったことをよく覚えている。

この分析法発表会をより充実したものにするため,発表会の他に環境化学物質問題で著名な研究

者による講演会を合わせたものが,環境科学セミナー(第1回)として59年度に再スタートし,分析法発表会は所沢市で,講演会は東京都内と2会場で行われるようになった。その後,所沢市の研修所が使えなくなり,第13回環境科学セミナー(平成8年度)から東京都内会場のみとなり現在に至っている。

さて,四半世紀も経てきた分析法開発調査を参加地公研数(図1)と開発対象物質数の変遷(図2)から見てみる。

図1に示したように,55年度から60年度までは参加機関が15機関を超えていたが,平成年度からは減少傾向にあり,参加地公研が特定されてきているのが特徴である(51年度は前述したように例外的な方法がとられているため参加数が多い)。その原因を考察してみると,地公研で積極的に分析法開発に取り組んできた人たちが人事異動や停年により担当を離れ,後継者がおらず途絶える場合。また,地公研独自に化学物質問題の比重が大きくなり,環境庁の委託事業にまで手が回らなくなってきたこと。ゴルフ場農薬,健康項目,要監視項目,要調査項目,環境ホルモンやダイオキシン等,次から次へと仕事が多くなっていくにもかかわらず人員増がないという事情もあろう。また関連付属データの集積,たとえば溶解度およびLog Powの測定(59年度より),マススペクトルおよびPTRIの測定(平成5年度より)およびIDLの測定(平成10年度より)等の労力増も参加数の減少につながっているかもしれない。

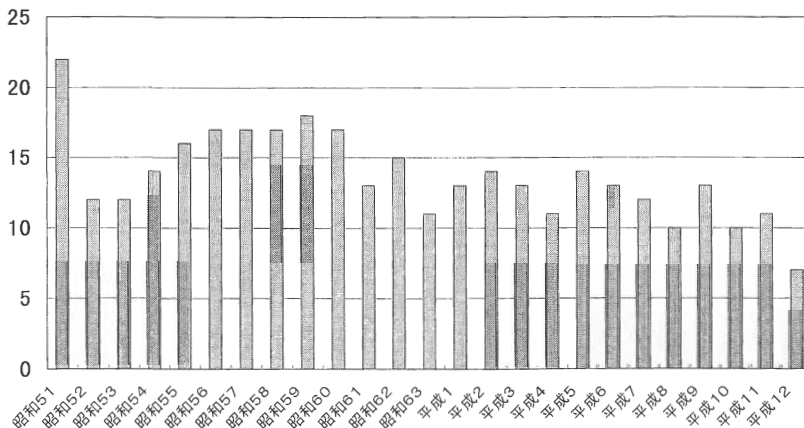


図1 分析法開発参加地公研数

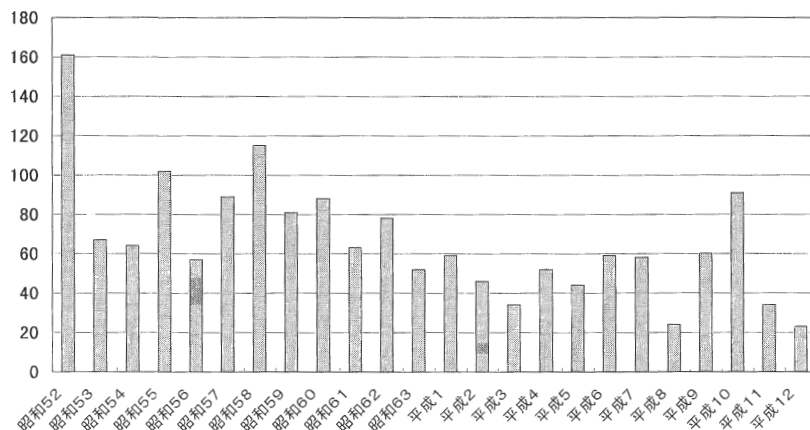


図2 分析法開発対象物質数の変遷

図2に示したように、分析法開発対象物質数の変遷を見ると実質的分析法開発初年度といえる52年度は圧倒的に多く、約160物質を数えている。この年度の参加地公研数は12機関であることから、いかに1機関の担当物質数が多いかがわかる。昭和年代は、最近と比較していかに開発対象物質数が多かったかが図2から読みとれると思う。なにしろほとんどの物質について分析方法が確立されていなかったことから当然といえよう。

この環境汚染実態調査の大きな特徴として、いわゆる環境汚染として重要な問題となっている、またマスコミ上でも問題になっている、いわば有名化学物質のみを対象としないで、潜在的な環境汚染物質を見出すということも重要な課題とされているので、分析法が存在しないというのうなずけるところである。58年度からは大気系をも対象となったことから物質数も増加している。それにしても、昭和年代のあの多くの対象物質によく取り組んできたものだと感心せずにはおられない。当時は非常に熱心な研究者が多く、きわめて情熱的に取り組んでおられたことに驚く次第である。1機関での対象物質も複数グループというのが当たり前で、最近の状況とは大いに異なっていた。

これは筆者の偏見かもしれないが、どうも最近の若い研究者にはチャレンジ精神が欠けているような気がする(すべてがそうでなく、現に若い研究者でりっぱな業績を残しておられる方も多いが)。開発という仕事はかなり心理的にプレッ

シャーを感ずるものである。とくに経験の浅い若い人にとってはかなりなものと思われる。

「できなくてもいいじゃないか、とにかくやってみよう。何かやることによっていろいろな経験ができ、きっと技術の向上に役立つことでしょう」。

過去には開発困難または不可能と思われる物質が多かったが、現在でも非常に難しい物質も見られる。最近ではジंकピリチオンに対しては大阪市の森脇氏がLC/MSで精力的に取り組んでおられる。また、ポリ塩化アルキルに対しては岡山県の剣持氏が種々の分析機器を駆使し、果敢に挑戦しておられるのが印象的である。敬意を表したい。

いずれの物質も、やさしいと思っても思わぬ困難に遭遇することがある。本分析法開発調査が多くの実験者による永年(四半世紀)の努力によって支えられてきたことを明記しておく。

最後に、本分析法開発調査の成果が最近の外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)および要調査項目化学物質分析法マニュアルの重要な基盤となっていること、さらに将来的にはPRTR関連物質の分析法マニュアルにも重要な役割を果たすであろうことを付記しておく。

昨日のことですら忘れがちな筆者が、四半世紀にさかのぼって資料や記憶をたよりに顧みてみた。随所に誤りがあるかもしれない。その時は年のせいで相当ボケがまわってきているからでしょう。お許しを願いたい。