

## 特集／第28回環境保全・公害防止研究発表会

[ミニシンポジウム]

### 第2部 「微量化学物質の環境汚染と分析上の課題」

コーディネーター：劍持 堅志

発 表 者：山崎 正夫／千室麻由子／西崎 公康  
下田 喜則／宮城 俊彦／森脇 洋

初めに、劍持氏から微量化学物質の分析法の現状と課題について問題提起があった。

「ダイオキシンも含め微量化学分析で今考えなければいけない問題は、高感度分析を要求され、なおかつ分析対象物質の増加とその内容がどんどん多様化してきており、精度についても精度管理手法の導入等により、分析精度の向上が求められていることです。もう1つの問題は、地方環境研究所において技術の伝承や技術レベルの向上が困難になっていることです。高感度化への対応という面では、ここ10年間感度が向上しますが、そろそろ限界に達しています。既存の分析装置や前処理技術を使っている限り、感度や精度の向上には限界があります。ダイオキシンの場合は非常によく確立された方法がありますが、その他の化学物質についてはある限界が生じています。

基本的には、高感度分析法に耐え得る新しいクリーンアップ手法を確立していく必要があります。さらに1つの新しい流れとして、多成分分析法を開発する必要もあります。また分析前処理とデータの解析の自動化も必要となってきます。LC/MSがいまや普及期に入ってきたが、こういった新しい手法を活用して分析を進めていきらるべきと考えています」。

引き続き、6人の発表が行われた。

**山崎** 河川水中の非イオン界面活性剤(NPE および OPE)と NPE の分解生成物で内分泌搅乱物質であるノニルフェノール (NP) 等の HPLC を用いた同時測定法について検討し、平成10, 11年度の都内河川40地点での分布実態調査を行った。その結果、NPE は半数の地点で1.0µg/L未満だつ

たが、A 川水系の河川では15~90µg/Lの濃度が認められ、また NPE が高濃度で検出された A 水系についてエチレンオキシド (EO) 鎮長別 NPE 測定を行い、A 川と K 川の水中の NPE は約85% が EO 鎮長 1 ~ 4 の成分で構成されており、分解が進んでいることが明らかになった。一方 D 川では 1 ~ 10 の成分が平均して含まれ、この近傍に排出源があり分解が進んでいないためと推測された。

**千室** 川崎市内の河川および海域のフタル酸エステル20物質、アジピン酸ジーゼチルヘキシルおよび農薬14物質の濃度分布を調査した。その結果、水質、底質とも検出されたが、とくに高濃度ではなかった。この他にも環境ホルモンの疑いのある化学物質は数多く存在するため、今後はこれらの調査も行いたい。

**西崎** フタル酸エステル類の分析でよりコンタミネーションの少ない振とう抽出法の検討と、浜松市内河川23地点を対象に汚染状況およびその原因調査を実施した。その結果、改良検査方法により定量下限値を0.02µg/l程度に低減することができ、また河川調査では DEP, DBP, DEHP は、ほぼ全域で検出されフタル酸エステル類の広範囲な汚染の原因の1つとして家庭排水の影響が確認できた。

**下田** 広島市域の湾における底質中の環境ホルモンについて、室温アルカリ分解法を基に夾雑物の低減化、操作の簡略化の検討を行った。その結果、室温アルカリ分解法の溶媒としてアセトンとヘキサンを比較検討したが、ヘキサン溶媒でのアルカリ分解では夾雑物の影響を低減できた。

**宮城** 沖縄県内の河川、海域の底質調査で一部から依然として PCB が検出されているため、公定法に若干の検討を加え調査したが、平成12年度調査では暫定除去基準値を超えた地点はなかった。また PCB 分析法における水酸化カリウム－エタノール溶液で調整直後と調整後4日放置したものとの比較検討したが差は小さく、アルカリ分解液の2～3日の放置はとくに必要ないと結論を得た。さらに定量方法としては、パターン合わせ法と係数法があるが、今回の事例ではパターン合わせ法が簡便で精度が高いという結果になった。

**森脇** 船底塗料用防泥物質で有機スズ化合物の代替物質であるジンクピリチオンの海水での分析法を検討した結果、添加回収試験で80%近い回収率が得られた。LC/MS は従来の検出法では困難であった物質の検査が行える可能性を有するが、環境マトリックスとの分離が不十分だとピークが妨害されることがあり、たとえば有機金属化合物などの場合 LC/MS 適用の前処理法が確立されておらず、このような場合 LC/MS/MS により選択性を向上させることや、前処理法を発展させマトリックスの分離を厳重にするなどの工夫も必要である。また、化合物の分離に最適なカラム、移動相条件を見出すことも重要である。

6人の発表が終了した段階で、参加者の質問を受けつけた。

**参加者** 浜松市の西崎さんに、フタル酸エステルが家庭からの排出水、とくに洗濯排水から出るのではないかということだが、洗剤にはなかったということは、われわれの衣類に吸着していると考えていいのか。また、実験用手袋は必須だということだが、その材質は何なのですか。

**西崎** 多分衣類についていると思うが、手からも50ppb 程度の濃度が出る。また、手袋ではさまざまな素材があるが、一番少なかったのは天然ゴムの手袋だった。しかし、われわれの実験室ではドライヤーで高熱乾燥させて、綿の手袋を使っています。

**劍持** フタル酸の場合、とくにブランクが問題になるが、一番キーポイントになったのは何か。試薬、容器、装置などあると思いますが。

**西崎** フタル酸の検討を始めたのは今年の1月からだが、GC での BG に困った。ガラス器具や

GC のバイアルびんからも出た。そこでヘキサンに触れるものはすべて洗浄した結果、コンタミが少なくなった。また、ブランク水についてはミネラルウォーターをヘキサン洗浄することによって、定量下限値を0.02ppb まで低減できました。

**參加者** 広島市の下田さんへ、アルキルフェノールの分析で底質の添加回収率が悪いということですが、底質の試料は砂質なのか、普通の泥状なのか、また抽出の際、暫定マニュアルでは塩酸を加えていると思うが、今回は加えたのですか。

**下田** 底質試料については、湿った状態のままで分析を行った。また塩酸については、マニュアルに準じて塩酸を加えて分析を行った。

**參加者** 森脇さん、LC/MS の購入の際、LC/MS か、MS/MS にしたほうがよいのですか。

**森脇** 確かに LC/MS/MS に越したことはないが、LC/MS/MS は①非常に高価である、②マトリックスにより感度に大きなぶれが生じることがある、などの弱点も有している。相当高価な機械なので、対象物質をしづらるのは非常につらいが、測定対象物質に応じて LC/MS にするか、LC/MSMS にするかを考えるという流れがいいと思います。

**劍持** LC/MS は日常の道具になりつつあるが、私は普通の LC/MS で十分だと思う。目的がしっかりとしており、重要なデータをこの感度までいかなければという場合は、MS/MS をねらうという手があるが。やはり目的で使い分けたほうがよいのではないか。山崎さんは HPLC を用いて分析を行っていますが、これを LC/MS にすれば、よりきれいに解析できると思いますが。

**山崎** これに LC/MS を適用すれば、SIM でより信頼性の高いデータになると思います。

**參加者** 西崎さんへ、私も河川水のフタル酸エステル類の分析を行っているが、その際にエマルジョンが発生し非常に苦労した思いがあるのでその対処方法を教えていただきたい。もう一点、スタンダードの保存方法でご検討されていることがありましたら教えていただきたい。

**西崎** まず、エマルジョンは河川の検体を処理すると、全検体エマルジョンになります。これを超音波洗浄処理して放置しておくと、ヘキサン層がきれいに分離してきます。スタンダードの扱いについては、検量線が6点ある場合、6点の標準

溶液を大量に作り、それをロックできる標準スタンダードカプセルに入れて使ってています。

**参加者** 下田さんは開放系でウォーターバスの中でやっているとのことだが、開放だとDBPとかDEHPが高くなったり、ばらつきが出るのでは？また標準物質の作り方では、アンプルびんに低濃度で全部作って冷やしておけば、作り直す必要がないと思うのですが。

**下田** 開放系でのコンタミについてはブランクで確認すると、検出限界で高い値は出てきませんでした。

**劔持** 千室さんの発表でイソデシル、ジイソデシルが高いですが、特定の発生源の工場があるのですか？

**千室** これから調査したいと考えています。

**参加者** うちではイオントラップ型のLC/MS/MSを購入した。ただLC/MSは補助の対象でないのが苦しい。

**宮城** LC/MSとすると補助の対象にならないが、LCとすると対象になると聞きました。

**劔持** 質量分析計と高速液体クロマトグラムとの2つの項目があると思う。両方合体させるのは無理だが、質量分析計としたほうが補助額が高くなると思います。

**参加者** うちは今年の4月のLC/MS/MSを入れたが、5社ぐらいで未知試料を分析させるとMS/MSのほうが感度もよく、分析結果もきれいに出ました。

**劔持** 宮城さん、アルカリ分解のPCBの値がばらつくということだが、これは分散しないことが1つの原因だと思う。その対策として、下田さんがやられたように溶媒で抽出してからアルカリ分解にもっていくという方法もある。また加熱分解すると8, 9, 10塩素のPCBは壊れるので、ダイオキシンと同様、室温で分解しないといけない。ただ室温で分解すると、抽出率が下がりばらつきの原因になるため、ソックスレーとか高速溶媒抽出法も考える必要がある。これからは多分、PCBの分析は全異性体の分析を行うことが重要だと思います。

**劔持** それでは最後に、みなさん補足とかあればどうぞ発言してください。

**山崎** NPとNPEは水への溶解性が違うので、

川崎市の方も触れていたが、私の底質の分析経験でもNPとNPEの比率では河川水中ではNPEの濃度が高く、底質ではNPの割合が高くなつた。底質のほうに移行したNPEが嫌気的な状況の中でNPに変化し、底質中でのNPの比率が高くなつたと思われます。

**千室** 川崎市では海域の底質は非常に汚く、試料を前処理する段階でカラム処理をしても不十分だという問題がある。分析法の開発ではその辺を考慮していただきたい。

**西崎** 人事異動と職員の高齢化が問題となつていて、環境ホルモンや農薬等分析技術が高度化しているので、一斉分析法等についての情報交換をみなさんにお願いしたい。

**下田** 室温アルカリ分解法の検討で劔持さんの方法を参考にしたが、簡単な検討を加えるだけで分析できた。これからもスクリーニング的なことを行ううえで、この方法を使っていきたい。

**宮城** みなさんから有意義なアドバイスをいただき、今後も検討していきたい。説明の中では省略してしまいましたが、目的の1つは、全体の分析時間を短縮したいという趣旨で検討した。ただ試料の乾燥で丸1日かかるので、全体としての分析時間は3日程度必要となります。

**森脇** 食品分野ではLC/MSが公定法で用いられている例があるが、環境分野では用いられている例が現状ではない。ただわれわれも環境省を中心的努力しており、今後も検討を進めていくつもりです。

東京都の山崎さんは環境研究として重要なポイントを見つけたと思う。ノニルフェノールは環境に対する悪影響が認められており、共同研究などを利用されて、魚類への影響など、突っ込んだ研究をしていただきたいと思います。

**劔持** さまざまな物質を、技術レベルを維持しながら精度よく分析しなければならないということで、たいへん困難な時代となっていますが、これからも地方環境研究所の化学物質担当者のみなさまが協力して、分析法の開発や情報交換をしていけたらと思います。

みなさん長い時間、ご協力ありがとうございました。