

特別講演：座長 飯塚 政 範

(全国環境研協議会会長=秋田県健康環境センター所長)

## 環境分析の将来展望

— 網羅分析, 指標分析, スペシメンバンキング —

柴田 康 行

(独立行政法人国立環境研究所環境計測研究センター 上級主席研究員)



### 1. はじめに

新規化学物質(高分子材料, 表面処理剤・難燃剤・可塑剤そのほかの高分子添加剤, 農薬類, 家畜・水産用を含む医薬品・そのほかの生理活性物質, 等々)の利用拡大による社会経済活動の発展の一方で, これらの人や野生生物への毒性, あるいは地球規模の環境への悪影響の有無を監視・把握し, 毒性・有害性の発現を未然に防止しあるいは許容レベルまで低減させることがますます重要な課題となっている。化学物質の適正管理においては, 新規物質の製造・輸入・使用前にその毒性(有害性), 環境残留性, 生物濃縮性に関する試験を実施し, 結果をもとに監視あるいは製造使用等の禁止の必要性等が専門家会議で判断される。必要に応じて環境基準, 排出基準などが設けられ, 排出源あるいは一般環境中のレベルが監視されて規制の有効性あるいは規制強化の必要性が判断される。さらに, 取組み必要性の高い物質(残留性有機汚染物質(POPs)等)については国際的な協調体制のもとで実効性の高い形での規制が実施されている。ここでも環境分析は国際条約の有効性評価や追加規制物質に関する議論などのために, きわめて重要な役割を果たしている。ここでは国際動向を含めて, いわゆる機器分析手法を中心に化学物質管理を含めた少し広い視点で環境分析の現状を整理して報告したい。

### 2. 環境分析の目的と課題

環境分析という言葉には上記のように有害性が認められた, あるいは懸念される物質や元素に対して時空間分布やその時系列変化を監視したり,

規制や基準の達成状況の把握と施策・対策の有効性評価を行ったり, 主要な発生源を探索するなどの目的で行われる分析作業のほか, 人為起源あるいは自然起源の化学物質や元素等のある種の指標(マーカー)として環境中の物質循環・動態を追跡したり, 環境や生物の状態を理解・把握するための指標として分析を行う場合も含まれる。環境分析の目的は, 化学物質の製造, 利用等人間活動の適正管理に関わる研究と, システムとしての環境あるいは生態系等の理解に関わる研究に大きく分けて考えることができよう。また, いずれの場合も環境の悪化や人・野生生物への悪影響を引き起こす原因物質そのものを追跡するケース(原因物質を探索する場合もある)と, 人や野生生物, あるいは環境そのものの状態(健全性)とその変化の指標となるものを分析するケースに分けて考えることができる。

化学物質適正管理の観点から監視すべき化学物質の数は増加の一途をたどっている。残留性有機汚染物質(POPs)の廃絶・低減をめざすストックホルム条約の対象物質は2014年5月の発効時点で12物質であったが, 2013年のCOP-6までの間に11物質の追加が承認されて合計23物質となり, さらに6物質が追加審議中である。これらの中にはPCBやダイオキシン類, フラン類, DDT等複数の異性体を有する混合物が多く含まれており, 主要な異性体だけを選んで100前後のピークを確実に分離, 定量することが求められる。PCBやダイオキシン類のように同族体のパターンが発生源の特定に重要な手がかりを与える場合もあり, また毒性を持つ異性体が複数存在する場合もあっ

て、測定対象をむやみに絞り込むこともできない。これだけ対象物質が増えると同処理条件も、また GC 分離条件も一つではすまなくなり、さらに磁場型の大型 GCMS では質量範囲をカバーできず、いくつかの物質群にわけて時間と手間をかけながら何度も測定を繰り返す必要が生じる。また物質によって大きく濃度が異なることも分析上の大きな課題である。さらに審議中の物質にも短鎖塩素化パラフィンや PCN 等数多くの異性体を有する物質が控えていることを考えると、抜本的な分析法の革新が必要な時期に差しかかっていると考えられる。

一方の指標物質の研究も次第に多様性を増している。指標性のある物質(元素)には、大きく分けてそれ自身が毒性などの観点から注目される場合と、移動の様子を追跡して大気や水の流れを把握したり、水温などの環境条件を反映して変化することを利用した指標としての利用に大別できよう。多環芳香族炭化水素(PAH)は燃焼ないし化石燃料起源の物質群で発がん性を有する物質を含んでおり、その監視と低減は重要な課題の一つである。その種類、とくにメチル体やニトロ体等は発生源との関係で注目され、分析法開発や監視の努力が行われている。大気粉じん中の元素やイオンの濃度を発生源との関連で解析する Chemical Mass Balance 法は長く大気汚染物質の発生源対策との関連で開発、利用されてきた。その他、大気粉じん中炭素を有機炭素(OC)と無機炭素(EC)に分離して発生源との関係を解析したり、レボグルコサン等の植物由来成分を調べてバイオマス由来の割合を調べるなどの研究も進められている。一方、同位体利用技術も進展してきた。鉛の4つの同位体のうち3つまでが長寿命放射性核種を親に持ち、産地により同位体比が異なることを利用して、鉛の起源の研究が広く行われてきた。最近になり、放射性核種を親に持たない水銀同位体に、MIF(質量非依存性分別)と呼ばれる特定の同位体のみ現れる同位体分別効果が発見され、注目を集めている。水銀のMIFには、原子核の形状・大きさの違いを反映する Nuclear Field Shift と、反応前後のスピン保存則に係る Nuclear Spin Effect の2種類があり、とくに後者はラジカル対反応で特異的に認められることから、水銀

の環境動態や人の摂取源の関係で研究報告が増えている。また、宇宙線起源の放射性炭素<sup>14</sup>Cが植物等に含まれる一方化石燃料には含まれないことを利用して、大気粉じん中の炭素成分の発生源や環境中、大気中 PAH の発生源、さらには室内のホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの発生源をバイオマスと化石燃料に大別して寄与率を求める研究もおこなわれている。

### 3. 分析手法の進歩

きわめて多くの物質からなる化学物質については、高感度な網羅分析に向けてさらなる手法の進歩が求められる。高分解能 GCMS に匹敵する選択性と高感度を両立し得る手法として、四重極 MS 2 台と反応セルを有する GC/MSMS が注目され、研究開発が進められている。また、小型で1万を超える質量分解能を持たせ得る飛行時間型(TOF)MSを利用した GC/TOF も製品化されている。ただし、POPs の場合には数多くの有機塩素系化合物の同族体、異性体が含まれ、その相互区別が容易ではないことから、さらに分離を高めるために二種類の GC カラムを直列につないでその間に冷却トラップを置き、1本目の GC で分離した物質を数秒置きに瞬間加熱して2本目の GC でさらに分離を行う GCxGC(Comprehensive 2D GC)と MSMS ないし高分解能 TOF を組み合わせる手法も開発、報告されてきた。一方の LCMS でも四重極 MS 2 台からなる LCMSMS のほかに、LC/TOF や LC/QTOF、さらには LC/TOFTOF 等も製品化されている。また、10万を超えるきわめて高い質量分解能を持ったイオントラップの一種も製品化され、未知物質の構造決定にも威力を発揮している。

元素については ICP 質量分析法と ICP 発光分光分析法の組合せで数十を超えるかなり多くの元素を同時に分析できるようになってきた。とくに ICP 質量分析法は同位体比も測定し得る能力を有し、また LC や GC と結合して化学形態分析にも利用可能なことから数多くの研究が進められている。近年のマルチコレクター型 ICPMS の開発に伴い、鉛のほか、上記の水銀等の新たな同位体研究が進み始めた。今後の対象元素の拡大が期待される。一方、従来からの同位体比精密測定 MS を

使った炭素、酸素、窒素、イオウ等の安定同位体比研究のほかに、加速器質量分析法(AMS)を用いた放射性炭素<sup>14</sup>C測定も環境研究のさまざまな局面で利用されるようになってきている。こうした質量分析法とレーザーアブレーションを結合して、微小粒子のキャラクタリゼーションや微小局所分析手法の開発、応用も進められている。

#### 4. ま と め

近年の機器分析手法の格段の進歩により、一昔前には面倒かつ高度な技術を必要とした分析が試料の一部を採取し装置に載せるだけで行えるようになってきた。一つ的环境試料から同時に得られる情報も格段に増え、また、自動捕集装置などと組み合わせて多くの場所で、あるいは1カ所での細かい時系列変化情報などをとることもあたり前のように行われるようになってきている。情報量の拡大に伴い、データの統計処理手法に関する研究の推進や環境動態モデル、ばく露モデルなどとの連携強化も図られるようになってきた。こうした分析技術の進歩が今後も続くと期待される一方、現在のわれわれの知見には限界があり、それに基づく監視体制にも不備があり得ることから、それを補う一つの方法としてモニタリングのために集めた試料の一部を将来に残す環境スペシメンバンク(ESB: Environmental Specimen Bank)活動も国環研等で行われている。ESBは前述のストックホルム条約の有効性評価のためのGMP(Global Monitoring Plan)を支える重要な柱の一つとして締約国会議で認められ、ガイダンス文書に追加された。

化学物質に関するデータベースの登録数は8900

万件を超え(平成26年9月現在)、このうち人間活動で作られる化学物質の数は数万種類に上るともいわれる。われわれが毒性情報を持ち監視の対象としているのはその一部に過ぎず、また今後も新たな機能、生理活性等を有する化学物質の開発、改良が続くことを考えれば、より効率よく迅速かつ網羅的に監視を行う体制を築き上げていくことが重要な課題と考えられる。技術的にとくに重要なのは前処理の低減、省略であろう。従来法では面倒な前処理を行って分析の妨害となる夾雑物質をできるだけ排除して測定を行う結果、別の物質を測定するには前処理からやり直す必要があった。前処理を省くことで捕集した試料中のイオン化し得るすべての物質をGCxGC/TOF等の網羅的機器分析技術で検出でき、標準さえ用意すれば基本的にはどの物質も定量可能となる。検出される物質の中には自然の生物に由来する物質も含まれよう。これらの中には環境、生態系の状態を反映して変化するものも含まれ、こうした物質を新たな指標として環境の危機的な状態を早期に検出し警報を鳴らすこともできるようになるかもしれない。こうしたことができるようになるためには、環境そのもの、あるいは生態系をシステムとして理解し、何を測ればどのような情報が得られるのかを理解していくことが求められる。「早期警報」と「システムとしての理解」をキーワードに、毒性研究やモデル研究との密接な連携も図りつつ、見逃しのない環境監視体制のさらなる構築が期待される。

(第41回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集より)