

《解 説》

環境中有機汚染物質の分析法の開発方法

鈴木 茂

中部大学応用生物学部

1. はじめに

これまでに人類が生産した化学物質の種類は3000万を超え、私たちの周りには5～10万種類の化学物質が存在すると考えられている。化学物質の多くはたとえば医薬品のように私たちの生活に大いに役立っているが、環境中にはPCBのようにひとや環境に重大な被害を及ぼす化学物質や有害性が疑われる物質も潜んでいる。それらを見つけ出し、その量を測り、ひとや環境への影響を判断し、必要な対策をとることは、人類が化学物質を利用して生きて行くために欠かすことができない。

こうした化学物質の調査、リスクの評価、対策について「責任」を負っているのはこれまでのところ国と地方公共団体である。しかし、環境中に存在するであろう数万種の化学物質の調査やリスク評価は、財政上、技術上不可能である。したがって、化学物質を安全に利用して暮らすことについて、とくに化学物質の生産者に求めることではあるが、程度や形態は異なるにしても販売者、消費者も化学物質の安全性を確保する「責任」の一端を担う必要があると考える。大学が担うに相応しい「責任」は、環境化学物質の科学に関する教育と研究であろう。ここではその一部である環境化学物質、とくに環境中有機汚染物質を調査するための分析法の開発について解説する。

2. 環境中有機汚染物質の定量分析と定性分析

環境中有機汚染物質の分析には、2通りの目的と方法がある。ひとつはあらかじめ調査の必要性を認識して選んだ物質の環境中の存在量を定量し、ひとや環境へのリスクを評価或いは推察することである。もうひとつは、物質を特定せずに環境中に存在する化学物質を調査し、リスクの大きさが懸念され、これまでひとが十分認識していな

い物質を見出す定性分析である。定性分析については、質量分析に経験を持たない読者には重いテーマであり、紙面、時間も少ないのでここでは省略する。興味をお持ちの方々には、最近話題のTOFMSによる定性分析方法についての発表¹⁻²⁾があるので参照いただければ幸いである。

2. 環境中有機汚染物質の定量分析

2.1 分析対象はどのように選ばれているか

行政機関などによる総合調査では、物質ごとの排出源と排出量の情報（西欧、米国、日本では比較的詳しい情報が毎年更新されている³⁻¹⁰⁾）、用途、環境への排出経路、毒性、蓄積性を考慮して選定されている。大学その他の研究者の場合、仮説等に予見された化学物質、あるいは最近の汚染の特徴などから物質を選定することが多い。

2.2 定量分析方法の開発方法

環境中の化学物質は星の数ほどあるため、新たな物質の調査には分析法の開発が必要になる。分析法の一般的な流れを図1に示す。①はじめに、

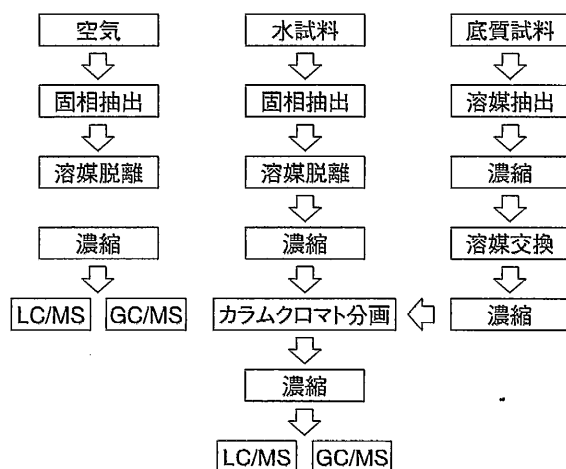


図1. 環境化学物質の分析法の流れの例

キーワード：化学物質，分析法，試料処理，質量分析
受 理 日：2007年1月31日受理

大気、水、底質、土壌、生物、廃棄物などの試料を調査対象物質を損なうことのないような方法で採取する。②採取した試料中から目的成分を抽出し、③抽出物から分析の妨害になる成分を取り除く精製処理を行い、④分析機器などによって分析し、⑤濃度の分かっている標準物質の試料と比較して環境中の物質の濃度を計算する。この一連の作業について、物質と測定対象によって②の「抽出」、③の「精製」、④の「機器などによる分析」に、化学反応、カラムクロマトグラフィー、溶媒転溶、蒸留などの操作が加わることがある。

以上は分析方法が完成したときの分析方法の流れである。分析法を開発する場合、一般に分析法開発は出来上がる分析方法の手順と反対向きに検討を進める。はじめに目的物質の標準試料を精度良く分析する「機器などによる分析」方法を確立する必要がある。抽出効率、精製効率、反応効率などを評価するためには、それを評価する④の「機器などによる分析」方法が確率していなければならないからである。

2.2.1 機器などによる分析方法の選択

—GC/MSとLC/MS

有機汚染物質の分析ではほとんどの場合GC-MSかLC-MSが分析機器となる。環境試料は少なくとも数千種の物質が混合しているためガスクロマトグラフ (GC)、液体クロマトグラフ (LC) などの高い分離手段と組み合わせた検出機器が不可欠だからである。また、様々な性質の環境汚染物質をすべて区別して検出でき、微量な有機汚染物質を検出できる高い感度がある装置は質量分析計 (MS) を除くとほとんどないためである。したがって有機汚染物質の分析はGC/MSまたはLC/MSに因ることが一般的である。

図2にGC/MSとLC/MSの使い分けの概念図を示す。概してGC/MSは揮発性、低極性の物質の分析に適し、極性、難揮発性、易熱分解性の物質には適さない。LC/MSの分析対象はGC/MSに比べて広く、移動相に微量でも溶ける物質は分析できる可能性がある。現在のLC/MSの技術上の大きな制約は、極端に低感度な物質が存在することである。

分析すべき物質があって、それをGC/MSとLC/MSのどちらで分析法開発するか判断の目安について説明する。

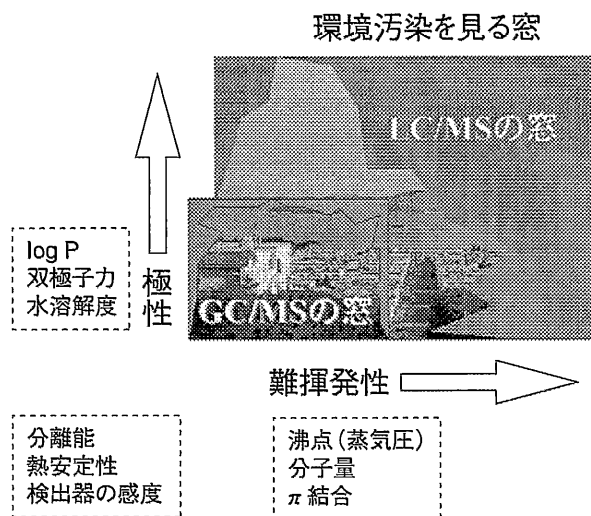


図2. 分析手段 (装置) の選択

化学物質環境汚染の実態は、ひとが手にすることが出来る技術 (図では「窓」にたとえた) を通して知ることができる。GC/MSは比較的揮発性があり極性の低い化学物質を分析対象としている。過去30年以上にわたる分析法開発と調査によってGC/MSが対象とする物質の分析に必要な基礎技術は概ね整備された。他方、LC/MSは対象物質の揮発性、極性などによる制約が少なくGC/MSに比べ多様な性質の化学物質の分析に適用できる技術であるが、実用的装置の開発から10年も経っていない。環境中有機汚染物質へのLC/MSの応用は、この1、2年ではほぼGC/MSレベルになってきたが、対象物質の範囲、イオン化方法、定性分析方法など今後開発すべき基礎技術が少なからず残っている。

(1) 対象物質の物性の調査

はじめに対象物質の物性についてデータベース等を使って調べておく。インターネット上に自由に利用できるもの (国立環境研究所=神奈川県共同開発データベース「Webkis-plus」¹¹⁾、米国標準技術局NISTが提供する「NIST Chemistry WebBook」¹²⁾、Cambridge Soft社が提供する「Chem Finder」¹³⁾ などすべて無料) がある。

極性に関係し最も利用しやすい物性はlogP (P, Pow, Kowなどと記す、オクタノール/水分分配係数) である。LC/MSの対象物質ではlogPの値の大小はLC条件以外にはあまり影響しない。GC/MSではlogPが1より小さいと装置内部で吸着、分解などを起こしやすい。

揮発性の判断の目安として最も利用されるのは沸点である。大気圧下の沸点が400℃以上の物質はGC/MS分析に適さないことが多い。沸点のほか分子量、 π 電子の数なども揮発性の判断に利用できる。

(2) 対象物質の物性と分析方法の選択

極性、揮発性以外で分析法選択に関係する主な事項は、①異性体分離などの高い分離能を必要とするか、②熱安定性があるか、③検出感度があるかなどである。以下のことを参考にGC/MSかLC/MSかその他かについて考え図1のような分析法の流れを構想する。

①の異性体分離など高い分離能を必要とする場合は、一般にはGC/MSが適している。GCの移動相はLCに比べ 10^4 倍程度拡散係数が大きく固定相との間の分配を短時間に行えるため、1成分あたりのピーク幅が狭く高分離が期待できる。例外として、高沸点の異性体では、高温で使用する極性のGCカラムがないためGCでは分離しないことがある。たとえばヘキサプロモシクロデカンの異性体はGCでは分離しないがLCでは分離する。

②熱安定性の低い物質は、一般にGCには適さない。GCの熱分解は主に注入口で起こる。農薬の幾つかはGCの注入口で熱分解し別の農薬に変化する。注入口を使わないオンカラム注入を使うと熱分解の抑制が期待できるが、カラムでの熱分解の可能性も考慮が必要である。他方LCは加熱部分が少ないので分離までの過程での熱分解はあまり考慮の必要がない。しかしLC/MSのイオン化の際、LCの溶出液が加熱され熱分解を起こす場合もある。例えば脂肪族炭化水素の臭素化合物では 150°C くらいから脱臭素したイオンが現れ始める。

③検出感度はGC/MSの標準的イオン化法である電子イオン化(EI)では物質による差は少ない。他方LC/MSは物質による感度差が大きい。LC/MSのイオン化は大気圧中で行われるため生成したイオンはMSに導入されるまでに周りの分子と多数回衝突する。分析対象物質のイオンが周りの分子よりイオン化エネルギーが高い、プロトン親和力が高い、電子親和力が高い、気相の酸度が低いなどの場合分析対象物質のイオンは殆ど検出されない。このような性質を示す分子は、炭化水素、そのハロゲン置換体など無極性分子に多い。

2.2.2 試料中の対象物質の捕集(抽出)と脱離方法

試料から対象物質を抽出する方法には、吸着剤を使う方法(固相抽出)と溶媒を使う方法(溶媒抽出)がある。

(1) 固相抽出

固相抽出に用いる吸着剤には、シリカゲルなどの順相系(極性)吸着剤、多孔質ポリマーやアルキルシロキサン修飾シリカゲル、活性炭などの逆相系(低極性)吸着剤が多種類出回っている。対象物質の殆どは大気中も含め水と共存しているため、それらの捕集(抽出)には逆相系の捕集剤が用いられる。最も困難な捕集(抽出)方法は、極性物質を水から抽出する場合で、一般には表面積の大きい($1600\text{m}^2/\text{g}$ 程度)活性炭系捕集剤を用いるのが唯一可能な方法である。図3は活性炭系捕集剤に添加した約40種類の農薬のジクロロメタンによる抽出率と農薬分子に占める芳香環部分の原子の割合(重量)の関係を示している。分子に芳香環を持たない(表の横軸が0)農薬の抽出率はほぼ100%であるのに対し芳香環部分の割合が大きくなるにつれて(表の横軸が0.5以上で顕著)農薬の抽出率は低下する。これは芳香環と活性炭表面のグラファイトの π 電子相互作用が芳香環部分の割合の増加とともに大きくなるためと考えられる。他方活性炭系に限らず固相抽出では対象物質の極性は、固相への吸着と脱離への寄与が大きいとは言えない。

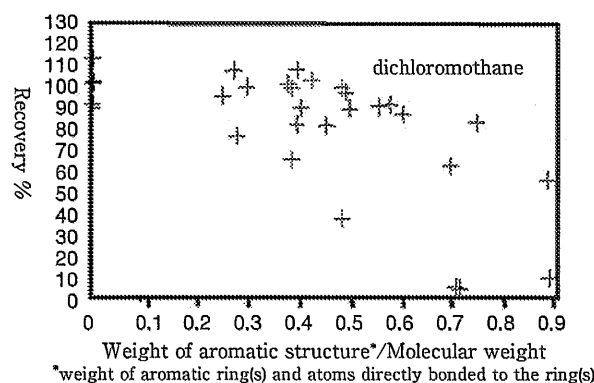


図3. 活性炭系吸着剤からの農薬のジクロロメタン抽出率
(分子に占める芳香環の割合と抽出率の関係)¹⁴⁾

(2) 溶媒抽出

溶媒抽出では水を含む試料から直接有機溶媒に対象物質を抽出する方法(図1の水試料のフロー)と、底質試料のように泥に吸着した対象物質の周りに水が結合している場合に行う方法として、水と親和力のある溶媒を使って抽出した後それを濃縮し、水と混ざらない溶媒を加えて水中に存在する成分をその溶媒に転用する方法がある(図1の

底質のフロー)。

底質からの抽出に使う水と親和力のある溶媒としては、アセトンが最も多く、メタノール、エタノールなども使われる。抽出率は底質の状態によって大きく異なり、対象物質の物性から溶媒を選択することは一般に実用的でない。

水系の試料からの溶媒抽出では、ジクロロメタンが最も多く用いられ、酢酸エチル、エーテル、ヘキサンなどを使う場合もある。図4に水試料からのジクロロメタン抽出率と化学物質のlogP (オクタノール/水分配係数) の関係を示す。水からの溶媒抽出率とlogPとは明確な関係があり、logPが負になる場合、即ち有機溶媒より水に分配される物質では、溶媒抽出率が低い。

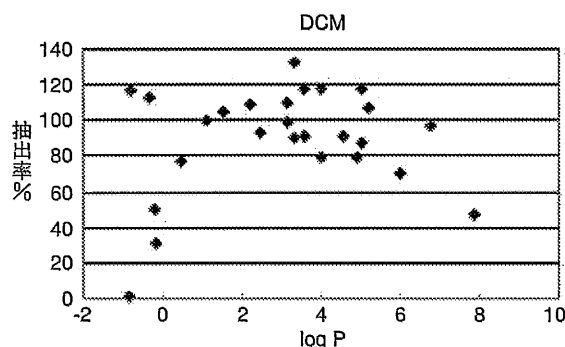


図4. 化学物質のlogPとジクロロメタン抽出率¹⁵⁾

3. おわりに

環境における有機汚染物質は限りなく多く、そのなかから重要な物質を選んで分析方法を開発し調査するというのが一般的な考え方である。本学の研究としてこれに取り組む際の参考となることを意図して本編をまとめた。平易に書くことを心がけたつもりであったが、抽象的な記述に終始したかも知れない。講義、ゼミなどを通じて、より具体的に解説したい。

参考文献

1. Shigeru Suzuki, Tetsuko Ishii, Akio Yasuhara, Shinichi Sakai, Rapid Comm. Mass Spec, 19, p3500-p3516 (2005)
2. 鈴木茂, 環境分析におけるマスマススペクトロメトリー, 第33回BMSコンファレンス要旨集, 特別講演 (p79-82), Jul 2-5, 2006, 滋賀県
3. European Union, European Pollutant Emission Register (EPER) : EPER Pollutants, <http://eper.cec.eu.int/eper/default.asp>
4. Australia, National Pollutant Inventory (NPI) : List of NPI substances, <http://www.npi.gov.au/>
5. Canada, The CEPA Environmental Registry, Canadian Environmental Protection Act : Priority Substances List, <http://www.ec.gc.ca/CEPAR/registry/default.cfm>
6. U.K. Environmental Agency, Inventory of Sources and Releases (ISR) : http://www.environment-agency.gov.uk/business/444255/446867/255244/255303/?version=1&lang=_e
7. Netherlands, The Pollutant Emission Register in the Netherlands : LIST OF SUBSTANCES INCORPORATED IN THE MONITORING PROGRAMME IN 1997 <http://www.unitar.org/cwm/prtr/Holland.htm>
8. Japan Ministry of the Environment, Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) : <http://www.env.go.jp/en/topic/prtr.html>
9. National Institute of Technology and Evaluation, REPORTED PRTR DATA 2001-2002 JAPAN, March 2004, <http://www.prtr.nite.go.jp/english/pdf/comp2002/comp2002.pdf>
10. U.S. EPA, Toxics Release Inventory (TRI) : <http://www.epa.gov/tri/>
11. 国立環境研究所, 化学物質データベース WebKis-Plus : <http://w-chemdb.nies.go.jp/>
12. National Institute of Standards and Technology, NIST Chemistry WebBook : <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
13. CambridgeSoft Corporation, ChemFinder. com: <http://chemfinder.cambridgesoft.com/>
14. 鈴木茂 : 分析化学, 44, p41-p48 (1995).
15. 鈴木茂他 : 平成14年度廃棄物処理等科学研究費報告書, p105 (2002)