

B

環境と分析

—大気汚染物質とその分析法—

環境問題は、近年ますます多様化、複雑化し、とくに化学物質による汚染の問題は、大気汚染や悪臭、水質汚濁、地下水・土壌汚染、海洋汚染、廃棄物処理にともなう汚染など、きわめて広範多岐にわたっている。しかも、いままで馴染みのなかった新しい化学物質や、いままでは問題にされなかったような極微量濃度の物質が新たに環境汚染物質として顕在化し、新規の規制・監視対象物質としてつぎつぎに登場している。いまや、これらによる汚染は、単なる地域的な公害としてではなく、全地球的な環境問題としてとらえなければならなくなっており、最近注目されている地球環境問題の多くも化学物質が関与した問題である。

前号では¹⁾、このような環境汚染問題への取り組みに不可欠な手段となっている分析技術の動向を総論的に紹介した。本稿では、環境汚染物質のなかでも、とくにその汚染が大気の循環を通して広域に広がりやすいため、地球温暖化やオゾン層破壊、酸性雨などの地球規模の環境問題の原因となっている大気汚染物質に的を絞って、その汚染の現状と分析技術の動向を紹介したい。

1) 谷口政行：こべるにくす、Vol.6(1997), Oct. p.6

B-1

大気汚染の現状

化学物質は第1図に示すようにわが国の環境基本法で定義されている7つの公害(典型7公害)の大半の原因物質となっている。なかでも大気汚染に関わる化学物質は第1表に分類して示したように、従来型の環境問題においても、また最近とくに注目されている地球環境問題においても主要な原因物質となっている。以下、最近の調査結果²⁾などから明らかにされた大気汚染の現状を第1表の分類順に述べる。

(1)従来型大気汚染物質

産業公害型ともいわれる従来型の大気汚染物質では、まずいおう酸化物(SO₂)の大気中濃度は

1967年度をピークに年々減少し、現在は全国的にほぼ環境基準を達成している。また、一酸化炭素(CO)も低い濃度レベルで推移し、環境基準を十分達成している。しかし窒素酸化物(NO_x)は1986年ごろから横ばいの状況にあり、大都市での基準達成率は低い。同様に浮遊粒子状物質と光化学オキシダントの汚染も大都市圏では改善されておらず、基準達成率は比較的低い水準で推移し、さらに対応策が必要となっている。したがって、従来型汚染物質の分析・測定、とくに自動化した分析法による連続的なモニタリングは今後とも不可欠な状況にある。

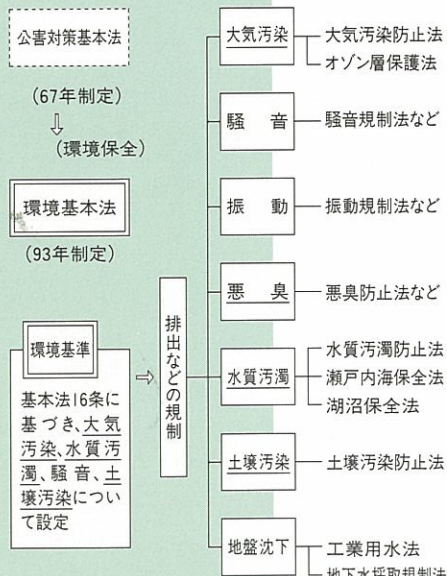
しかしながら、これらの従来型大気汚染については一時期ほどには切迫した状況ではなく、現在最も注目され、早急な対応策が要求されている環境問題は、より広域的ないわゆる地球環境問題や新たに顕在化してきた多様な有害物質による健康影響などの環境リスク問題である。

(2)地球環境型大気汚染物質

大気には境界がなく、その対流・循環は相対的に速いので、大気圏そのものの組成が変化するような地球規模あるいは広域的な汚染が新たに重要な問題として顕在化している。

南極大陸の氷床分析などによる温室効果ガスの大気中濃度の歴史的変化は、産業革命(1750~1800年)以前の約1,000年間はほぼ一定の水準にあったが、産業革命以後に増加している(第2

2) 環境庁編：環境白書(平成9年版)



第1表 大気汚染物質の分類例とその環境影響

分類	主な化学物質	人・環境への影響	
従来(産業公害型)	いおう酸化物	Sを含む石油や石炭の燃焼により生じたSO ₂	四日市ぜんそくなどの公害病 酸性雨の原因
	窒素酸化物	化石燃料などの燃焼にともなう発生したNO、NO ₂ など	呼吸器への悪影響 酸性雨や光化学汚染の原因
	一酸化炭素	燃料の不完全燃焼などによって生じたCO	血液の酸素運搬機能の阻害 人の健康への悪影響
	粒子状物質	粒径10μm以下の浮遊粉塵やエアロゾル	肺や気管などへの影響 がんやぜんそくとの関連性
	オキシダント	NOxなどに太陽光線が作用し2次的に生じたオゾンなど	光化学スモッグの原因 呼吸器や農作物への影響
地球環境型	温室効果ガス	CO ₂ 、メタン、N ₂ O、フロン(CFC)など	地球温暖化による地球規模の気温上昇・気候変動
	オゾン層破壊	CFC、四塩化炭素、トリクロロエタン、臭化メチルなど	地上紫外線の増加による人や生態系への悪影響
	酸性雨	NOxやSOxが変化した硫酸塩、硝酸塩を含む酸性の雨	湖沼・河川・土壌の酸性化 魚介類の死滅・森林の衰退
有害物質	ダイオキシン、VOC、アスベスト、Hg、Asなど	高濃度暴露時の一般毒性 長期間暴露時の健康リスク	
悪臭物質	アンモニア、硫化水素、アセトアルデヒドなど22物質	人に不快感をあたえる臭いの原因	

第1図 環境基本法により体系化された7公害と関連規制法

図)。1994年までにCO₂濃度は約280ppmvから358ppmvに、メタン濃度は700ppbvから1,720ppbv (ppbvは容積比で10億分の1)へ、亜酸化窒素濃度は約275ppbvから約312ppbvに上昇し、とくに最近の20~30年間の増加が顕著である。この問題は、1997年12月に開催された地球温暖化防止京都会議(気候変動枠組条約第3回締約国会議)で議論され、温室効果ガスの排出削減に向けた新たな国際的な取り組みがスタートしている。

オゾン層破壊については、1970年代末から南極において、毎年春(北半球の秋)に成層圏のオゾンがいちじるしく少なくなるオゾンホールと呼ばれる現象が起きている。このオゾンホールは、人類の活動の影響が大気循環を通してすでに地球の両極にまでおよんでいることを示しているが、その大きさは1996年には過去最大を記録するなど、オゾン層におけるオゾン量の長期的な地球規模での減少傾向が懸念されている。しかし、オゾン層破壊の原因となる対流圏中のフロン(CFC)などの量は、1994年の初めをピークに1995年には初めて減少したことが確認されており、今後、各国がフロンなどの生産規制を決めたモントリオール議定書(1992年改定)を順守すれば、オゾン層は21世紀初頭から回復に向かうといわれている。

酸性雨については、1988~1992年度の調査結果によると、わが国でも欧米なみの酸性雨が広く観測されている。生態系への影響についてはまだ明確な兆候は見られないが、現状程度の酸性雨が継続した場合、その顕在化が懸念される。

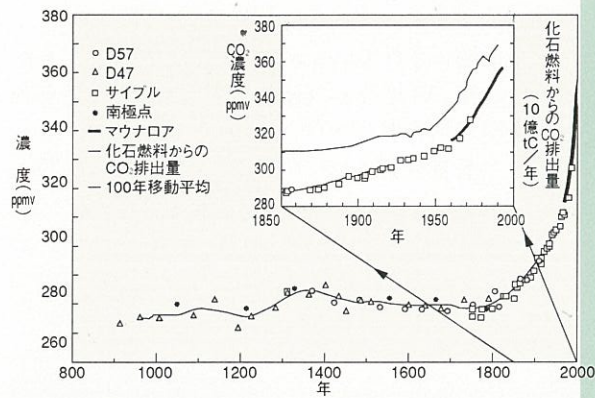
(3)有害物質

有害物質は人の健康に直接影響する物質で、古くから多様な化学物質が規制や監視の対象とされてきたが、近年とくに世界各国で注目されているのは、ダイオキシン類とVOC(揮発性有機化合物)である。これらは極微量の被曝でも数10年後に回復困難な影響をおよぼすおそれがあり、長期的視点からの対応も求められている。

ダイオキシン類はごみ焼却炉など、主として物を燃焼させる過程で発生する猛毒物質で、その毒性は一般毒性に加えて発がん性、生殖毒性、免疫毒性など多岐にわたり、史上最強の毒物ともいわれている。個々の発生源からの汚染は広域的ではないが、発生源が地上に無数にあることと、長期的に安定で食物連鎖などによる蓄積性もあることから、汚染状況は地球規模の広がりを見せつつある。

大気汚染物質分析法とその動向

主要な大気汚染物質に対して、その汚染状況の調査・モニタリングや環境中での挙動把握、ある



第2図 温室効果ガス(CO₂)の大気中濃度の推移
(南極大陸4地点の水床コア中の気泡の分析による過去千年の記録とハワイのマウナロア観測所での1958年以降の記録)

わが国の汚染の現状は、1996年度の測定結果など³⁾によると、欧米諸国での測定例よりも全国的に高濃度となっており(第2表)、早急な対策が求められている。これについては、1997年8月の大気汚染防止法施行令の一部改正により、ダイオキシン類の排出量が多いと考えられる施設の指定や排出口における濃度基準の設定など、新たな規制措置がスタートした。

VOCには数多くの化合物があるが、微量でも長期間の暴露により発がん性などの健康影響が懸念される物質として、最近各国で注目されている。わが国ではこれらのうち優先的に対策を講じるべき物質として、ベンゼン、トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンが指定され、これらについては環境基本法第16条の規定に基づく環境基準が制定されている。最近の一般環境の調査結果では、ベンゼンは環境基準値と同レベルの濃度、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンは環境基準値を下回っているが、他のVOCも含めて継続的な監視が必要な状況にある。

(4)悪臭物質

環境庁で調べた悪臭による苦情発生件数は、ピークであった1972年から年々減少し、1995年度にはピーク時の約半分になっている。しかし、典型7公害に係わる苦情発生件数のうちでは騒音について多く、人の生活に密着した問題となっており、悪臭防止法による規制が行われている。

第2表 各国の大気環境中のダイオキシン類濃度

国:地域	pg-TEQ/m ³
日本:工業地近傍住宅地域	1.00(0.38~1.67)
大都市地域	1.02(0.30~1.65)
中小都市地域	0.82(0.05~1.56)
バックグラウンド地域	0.07(0.05~0.10)
アメリカ:都市地域	0.09
ドイツ:田園地域	0.025~0.07
郊外地域	0.09
市街/工業地域	0.12
発生源近傍	0.74
スウェーデン:田園地域	0.0044
郊外地域	0.013
都市地域	0.024
オランダ:田園地域	0.025(0.010~0.040)
市街/工業地域	0.080
カナダ:田園地域	0.20(0.030~0.91)
オーストラリア:発生源近傍	1.2

*) 1pg(ピコグラム)=10⁻¹²g(1兆分の1グラム)
()内:測定値の変動範囲
()外:平均値

3)宮崎正信:日本学術振興会製鋼第19委員会資料(19委-11695)(1997年10月27日)

いは排出量の監視や対策技術の研究支援などのために現在用いられている代表的な分析・測定法を

第3表に示す。これらにおける顕著な傾向として、最近問題にされているオゾン層破壊ガスやダイオキシン類、VOCなどの有害物質の分析には従来型の大気汚染物質に比べ、GC/MS(ガスクロマトグラフ質量分析)法をはじめとする高感度な方法や高分解能で同時に多成分を分析できる方法が採用されている。

第3表 大気中汚染物質の代表的な分析・測定法

汚染物質	分析・測定法	測定対象濃度の例
二酸化いおう 二酸化窒素 一酸化炭素 浮遊粒子状物質 オキシダント	溶液導電率法、パラオザニン法 ザルツマン吸光度法、化学発光法 NDIR(非分散赤外線吸収)法 光散乱法、β数吸収法 中性ヨウ化カリウム吸光度法	0.001~0.1ppm 0.005~0.2ppm 0~10ppm ≧約0.01mg/m ³ 0.01~0.2ppm
二酸化炭素 メタン 亜酸化窒素	NDIR法 GC(ガスクロマトグラフ)法 GC法	0~500ppm 0~数ppmレベル 0.01~100ppm
CFC(フロン)類 四塩化炭素 トリクロロエタン	GC法、GC/MS(質量分析)法 GC法、GC/MS法 GC法、GC/MS法	数10pptレベル (1ppt=100万分の1ppm) までの微量分析
ダイオキシン類 VOC類	GC/MS法(磁場型MS) GC/MS法、GC法、液クロ法	≧約0.1pg-TEQ/m ³ ≧約0.001mg/m ³

以下に、最近の大気汚染物質分析法の技術的な難しさや特徴、問題点を集約した代表的な例として、ダイオキシン類分析法の概略を紹介する。

ダイオキシン類の標準分析法として、「廃棄物の焼却処理における分析」(厚生省)と「環境大気および排ガスの分析」(環境庁)についてマニュアルが作られている。これらの分析法では、たとえば、排ガスが分析対象の場合、ダイオキシン類のダスト状の部分はフィルターによるろ過捕集で、ガス状の部分はダスト捕集後に吸収びんを連結した吸収捕集および吸着カラムによる吸着捕集で捕集し、適切な抽出、前処理を行ったのち两部分を合わせ、高分解能GC/MS法で定量分析する。これらのダイオキシン類分析法にはつぎのような特徴がある。

(1)同族体、異性体ごとの分析値表示

ダイオキシン類は、酸素を介して結合した二つのベンゼン核に1~8個の塩素が結合した構造をもつ有機塩素系化合物で、多数の同族体(塩素数で区別)および異性体(塩素結合位置で区別)を有し、それらの毒性は大きく異なっている。したがって、ダイオキシン類の総量値のみを分析しても毒性評価には無意味であり、同族体、異性体ごとの濃度を求めなければならない。環境大気分析では、毒性の強い四塩化物から八塩化物までの各同族体の濃度(pg/m³)を測定して表示し、さらに、各同族

体について毒性のとくに強い2,3,7,8-位塩素結合の異性体(計17種)の各濃度を、毒性等量(pg-TEQ/m³:毒性が最も強い2,3,4,7-四塩化物の量に換算した値)で表示する(1試料当たり27測定値)。

(2)超高感度の微量分析

約0.1pg/m³までの極微量濃度が対象となるので、有機物の高感度分析に適した高分解能の二重収束型質量分析計(MS)を用いる。

(3)高度の分離分析

ダイオキシン類の存在量が極微量であるため、妨害・共存成分の影響も多く、また化学構造、分子量の近似した多数の同族体、異性体の分離分析であるので、高度の分離技術が活用されている。すなわち、大部分の共存有機物を除去するための硫酸による分解処理ののち、極性物質や色素成分およびPCBなどを除くためのシリカゲルおよびアルミナのカラムクロマトグラフ法による入念な「クリーンアップ」操作を行い、最後に高分解能のキャピラリーカラムを用いたガスクロマトグラフ法(GC)と、上記の高分解能MS(質量分析計)を組み合わせて分離分析する。

(4)安定同位体標識化合物による内標準法

ダイオキシン類を構成する炭素原子(¹²C)をその安定同位体(¹³C)で置換して標識した化合物を内標準物質(トレーサー)として添加し、上記の操作過程におけるダイオキシン類の回収率を監視し、分析の正確さを維持している。この内標準物質による監視は、各塩素数の同族体ごとに試料採取操作、クリーンアップ操作およびGC/MSへの注入操作について、それぞれ異なった内標準物質を用いて行われる。

(5)その他の特徴

そのほか重要なこととして、猛毒物質を取り扱うこと、従来型の汚染物質に比べてけた違いの超微量分析であることから、熟練した分析技術者が各種の安全策を講じた分析試験室および専用の分析装置・設備を使用して、細心の注意を払いながら分析する必要がある。

最近のより広域化しつつある環境汚染問題において、その主要な原因となっている大気汚染物質の現状とその分析法の一端を紹介した。

今後、VOCをはじめ、ますます多様な化学物質による長期的視点での環境影響あるいは「環境リスク」の問題が注目されていくと予測される。

それらの科学的な評価・解明手段としての分析法の重要性も高まり、より高度な技術と多様な手法が要求されるものと考えられる。

[西神事業所 谷口政行]