

# 環境分析値の評価と分析化学の進歩

## Importance of Environmental Analysis along with the Development of analytical chemistry

赤岩 英夫

Hideo AKAIWA

### はじめに

環境問題の深刻さ、重要性は今更言うまでもないが、当初公害と言われて地域に限定されていた環境問題が今日では全世界、全地球はおろか地球を取り巻く大気圏の外までをもとり込んだ大規模なものに発展してきた。初期の重金属公害に端を発した、検出・告発型の社会問題は分析化学の進歩に伴って超微量分析が可能になり、“元素普存の法則”が証明されて行くにつれて汚染の原因が明らかになり、地域限定型の問題である事が分かってきてそれなりの対策が講じられるようになったが、最近のフロンによる汚染、二酸化炭素による地球温暖化問題となると単に分析化学の進歩だけでは対応不能で、自然科学のみではなく社会科学までも含んだ総合的見地から取り組まなければならなくなった。このような難問解決の基本的アプローチとして元素あるいは物質のグローバルな循環の様子を知る事が必須であろう。河川の自浄作用を考えても自然における物質の循環サイクルは誠に巧妙に組み立てられているが、人間活動がそのサイクルをあるいは止め、あるいは極度に加速したのが初期の地域限定型公害であった。また人工物質の大量合成による循環系への混入、予想もできなかった化石燃料の大量消費の結果大気圏へ放出された二酸化炭素の異常増加が循環系の乱れを引き起こすのであるが、これら物質循環の様子を正しく捕らえるためにも基礎となるのは正確な分析値であることに変わりはない。ここでは環境問題の端緒ともなった、銅、水銀などのいわゆる親銅元素群を例にとって環境分析値の精度と正確さについて考察する。

### 親銅元素

親銅元素とは元素を自然界における存在状態に基づいて分類した場合の一群の元素のことである。銅、鉛、カドミウム、水銀などから成るこれら元素群は、定性分析系では硫化水素により沈殿するグループで、地球化学的にも硫黄と親和性をもつ比較的軟らかいルイス酸である。これらの中でもとくに軟らかい水銀、カドミウムによる毒性が話題になっているのも興味深い。マグマから鉱物が晶出するとき、硬い酸であるアルカリ金属、アルカリ土類金属などがケイ酸塩鉱物として晶出した後、残った硫黄とこれら軟らかい酸である親銅元素群が硫化物鉱床を形成することになる。したがって、親銅元素群はアルカリ・アルカリ土類金属などのように広く地表に分布するのではなく硫化物鉱床として局在するので、人類は古来からこれらの金属を利用することができたのである。これらの地殻における存在度を、一般になじみの少ない、いわゆる希元素と比べてみると意外なことに気がつく(表1参照)。つまりこれら親銅元素群の存在度は希元素に比べてずっと小さいのである。当然われわれが分析対象とする天然試料中の存在度も小さいと考えてよく、この事実がこれらいわゆる公害元素群の分析を難しくしているのである。

表1 地殻中の微量元素含有量(ppm)

偏在元素		分散元素	
Cu	55	Zr	165
Pb	13	Ga	15
Ag	0.07	R.E.	0.5( Tm )
Hg	0.08		60 ( Ce )
Sn	2	V	135
As	1.8	Sc	22

Noddackが元素普存則を提唱した当時(1934年),彼の意図した内容「すべての試料(鉱物)がすべての元素を含んでいる」を理解し,信じた人はほとんどいなかったであろうから,この半世紀で,分析法のめざましい進歩とともに,最初は仮説にすぎなかったものが今ではまさしく法則として認められるようになったのである。考えようによっては分析化学の発展は元素普存則証明の過程と言えるかも知れない。そして,環境分析値を考える場合,常にこの法則を念頭におく必要がある。そうすれば“地方の米にカドミウム検出”などといった非科学的な表現がなくなり,バックグラウンドとの相対的な比較により,分析値が評価されることになる。

### 分析法の感度と分析値の信頼性

それにしても,分析対象の微量化は止まるところを知らない。ppm分析を百万都市の中の特定の一人,ppb分析を世界総人口の中の特定の数人を探し出すことにたとえてもppt分析に至ってはたとえようもない。幸いなことに,分析対象の微量化に伴って機器分析の感度向上も著しいものがあり,現在ではppt分析を高精度で行えるまでになっている。しかし,それらの分析値の正確さについてはそれほど楽観できる状況ではない。分析値の精度と正確さは,2輪車の後輪と前輪にたとえることができる。たとえ分析値が高精度であっても正確さが保証できなければ,致命的であり,2輪車の前輪のパンクが致命的事故を引き起こすように,その分析値をもって物事を判断すると大げなことがある。1960年代の海水中の微量元素定量値の相互検定結果は,ppbオーダーの定量値が分析機関によってバラバラで,真値の推定が困難であることを示している(表2),1970年代後半の河川水中の親銅元素の定量値の相互検定結果からも,0.nppmオーダーでは比較的良好一致しても,含有量が1オーダー下ると正確な定量値を求めることは極めて困難であることが判った。

表2 海水中の微量元素の相互検定結果

元素	分析研究室数	分析データ範囲(ppb) (カッコ内は測定データ数)	存在量 (ppb)
Sr	10	1680 ~ 8700 (28)	8100
Rb	4	107 ~ 133 (12)	121
Zn	15	0.78 ~ 18.5 (37)	5
Cu	12	0.8 ~ 27.4 (31)	3
Ni	7	0.88 ~ 7.3 (18)	2

浜口 博:現代化学, No.2 (1974)  
文献からの最も確からしい値

分析化学の進歩を語るとき,20世紀後半の機器分析の発展に言及せざるを得ない。今世紀半ばまで微量分析の担い手として脚光を浴びて来た吸光光度定量法は1955年にWalshにより開発された原子吸光分析法が1970年代半ばに汎用化されるに至って,すっかり影をひそめてしまった。そして本稿で取り上げている親銅元素群のppbレベルの正確な定量値が比較的容易に求められるようになったのは原子吸光分析法の汎用化による所が多い。

その後の機器分析法の急速な発展は,検出感度の著しい向上をもたらし,現在では単分子,単原子検出をも可能にしている。例えばレーザー蛍光分光法の進歩は,レーザービームを極端に絞ることにより,マトリックス中の目的原子,分子1個を検出できるようになった。しかし,このことは一定容積中の目的原子あるいは分子の平均濃度を同じレベルで求めることができるということの意味しない。つまり検出と定量は別けて考えなければならない。親銅元素の定量に関して言えば,単分子検出が可能になった現在でも前項で述べたことは生きているのである。従ってpptあるいはサブpptの定量感度を求める場合には測定に先立ってマトリックス中の目的成分の分離あるいは予備濃度が必要になるであろう。

### 定量値を不正確にする要因

分析はサンプリングに始まる。環境分析に関してはこの段階が特に難しい。この後に目的化学種を測定に適当な形に変換する作業(主として化学反応を利用した)があって,はじめて測定操作に入ることができるのである。したがって,サンプリング方法が適当であってもその後にコンタミネーション,採用した化学反応の適・不適など,定量値の正確さに影響を与える因子が待ちかまえている。高感度センサーの開発,測定機器の著しい進歩も,不適当なサンプリング,前処理段階での汚染などに対して無力であることを知るべきである。

分析化学は分析対象の微量化に伴い年々著しい進歩を遂げており,感度の向上もまた目覚ましい。しかし,ここで注意しなければならないのは分析感度の向上の結果,目的成分のみでなく,コンタミネーションまでも測定して,真の値よりも大きな測定結果を出す場合が多いことである。表3に海水中の微量元素存在度の変遷を示したが,大きすぎた測定値がサンプリング,コンタミネーションに細心の注意を払うべきことが認識されるに従って10年でほぼ1桁ずつ小さくなっていることは誠に興味深い。このようにし真値に近づいて行っているのである。

表3 海水中の微量金属成分濃度の報告値(ppb)の変遷  
(昭和59年度特定研究「海洋の動態」研究結果(1985)による)

元素	1965年	1975年	~1980年
Al	10	2	
Mn	2	0.2	0.02 ~ 0.1
Fe	10	2	0.2 ~ 0.5
Co	0.1	0.05	0.005
Ni	2	1.7	0.2 ~ 0.6
Cu	3	0.5	0.02 ~ 0.3
Zn	10	4.9	0.01 ~ 0.6
Pb	0.03	0.03	0.02 ~ 0.06
Cd	0.11	0.1	0.01 ~ 0.1

同位体希釈表面電離質量分析法による。

J. P. Riley, G. Skirrow : Chemical Oceanography, Academic Press, London, 1965.

J. P. Riley, G. Skirrow : Chemical Oceanography, 2nd Ed., Academic Press, London, 1975.

### SRMの重要性

サンプリングの難しさ、コンタミネーションの可能性が分析対象の微量化とともに増大することはすでに述べた。そして環境分析値に対しては常に正確さが何にも増して求められる。これは、たとえ精度が良くとも不正確な定量値が世に出たとき、社会にどれだけ影響を及ぼすかを考えれば明らかであろう。このような場合、分析値の正確さをチェックする方法としては、分析試料とできるだけ組成が類似し、そして成分含量についての可能な限り正確な定量値(保証値)の知られている物質SRM(標準物質, Standard Reference Material)を分析することがもっとも有効である。採用しようとする分析法でSRM中の目的成分の定量を行い、その分析結果を保証値と対照することにより当該分析法の正確さを知るのである。古くは米国地質調査所発行のG-1, W-1, 最近では、わが国の地質調査所製のJG-1, JW-1などの岩石標準試料, 国立環境研(NIES)や米国標準研究所(NIST, 旧NBS)から発行されている環境標準試料が、環境分析値の信頼性チェックに大きな役割を果たしてきた。半導体材料などで問題となっている放射体によるソフトエラーを検討するために、高純度シリコン中のウラン, トリウムなど超微量定量用のSRMも日本分析学会から発行されている。

### 環境分析の将来と21世紀の環境問題

親銅元素群に限って環境分析値がどの程度信頼できるかを概観した。今後、環境試料中の超微量成分定量へのニーズが増せば、分析化学の向かう道のひとつは、最新の分離化学の成果を駆使した予備濃縮法の開発であろう。

またこれまで例に上げたのはすべて元素分析値であった。環境分析の第一の目的が人間・生物に環境が及ぼす影響の度合いを知ることであるとすれば、元素分析は必ずしもそれに合致しない。銅のアクア錯体は毒性を有するが、それが錯化されると無毒になると言う。ジメチル水銀の大量摂取は水俣病を引き起こしたが、無機水銀のみではあのような結果にはならなかったとも言われている。元素分析からスペシエーションへの転換が環境分析に対する差し迫ったニーズであろう。このような観点から、一例を上げると、環境水の金属錯化容量を知ることがその環境水に対する新しい水質評価基準を与えることになる。また試料を実験室まで持ち帰ってじっくり分析しようとする、目的化学種の存在状態が変わってしまうこともしばしば経験するところである。このような状況を考慮すれば、現場で目的化学種を捕える、in situ分析が今後環境分析の主流になっていかなばなるまい。21世紀のキーワードの一つは環境問題といわれている。グローバル化しつつある環境問題に対処するには分析化学の進歩だけでは間に合わないことはすでに述べた。ダイオキシン, 内分泌攪乱物質問題となると底知れぬ泥沼の様相を呈してくる。これらの問題に対しても化学物質の検出, 定量面での分析化学の役目が重要であることは論を俟たないが、化学物質の生体への影響を定量的に明らかにすることなしには問題に正しく対処することはできない。したがって、今後環境問題に対する医学, 生物学など生命科学の関与がますます重大になる。それにつけても科学者にとって、現時点で、できることとできないこと、分かっていること分かっていることを明らかにすることが義務として求められようし、人類全体にとって物質の循環をできるだけ自然の形に戻す努力, 省資源, 省エネルギー型の生活様式への変換, いい換えれば、環境倫理向上への努力が21世紀に向かって強く求められているのである。



著者

氏名 赤岩 英夫

Hideo AKAIWA

群馬大学学長 理学博士

# 分析化学界に赤岩先生あり

赤岩先生のご略歴を紹介させていただきます。1933年札幌市にお生まれになり、1951年に札幌南高等学校卒業、1955年に北海道大学理学部化学科を卒業、その後同大学院理学研究科化学専攻へ進まれ、1957年に修士課程修了、1960年に博士課程を修了し、理学博士の学位を授与されました。同年、群馬大学工学部応用化学科講師、1962年 同大学助教授を経て、1967年に異例の若さで教授になられました。その間、1964～5年に米国シカゴ大学エンリコ・フェルミ原子核研究所にフルブライト研究員として留学、放射化分析による微量元素の宇宙存在度確立の研究に従事なされました。その後1993～5年は群馬大学工学部長、そして1997年に同大学長となり、現在に至っておられます。同年、日本学術会議会員(第4部)に就任し、科学の向上発展に尽力なさっておられます。

先生のご研究は地球化学から出発し、放射化分析をいち早く導入し、岩石や隕石中の微量元素の定量を行なわれました。また、溶媒抽出法をはじめとする分離分析法においても日本の代表的な研究者の一人であります。一般的な分離法では分離困難とされていたNi( )とCo( )およびCd( )とZn( )の定量的分離に成功し、1983年には「共同抽出を利用した高感度、高選択性分離分析法に関する研究」で日本分析化学会学会賞を受賞されております。分析化学に関して現在まで数多くの書籍を出されておいでですが、最新の書籍には2000年2月に裳華房から出版された「溶媒抽出化学(名古屋大学名誉教授 田中元治氏 共著)」があります。溶媒抽出について、そこに含まれる反応の平衡や機構を解説、また分析化学への応用をまとめた、類書の少ない専門書であります。

先生と日本化学工業との関係は、昭和45年卒業の化学品事業本部 宇野幸光部長をはじめ、徳山工場製造課 高木伸夫課長など多くの赤岩研究室卒業生が入社しております。また、当社で開発したホスフィン酸系金属抽出剤のアプリケーションデータの測定を依頼し、共同研究を行ない共同論文も出しております。1995年8月には当社において放射化分析に関する講演をしていただいたとも伺っております。

略歴からもうかがえるように、赤岩先生が研究者としてエリートコースを一直線に歩いていらっしやったことは、万人誰もが疑う余地はないと思います。さらに、ここで特筆させていただきたいのは、逢った人を圧倒するほどの大きな体、その体の中でも一際目をひく立派な“福耳”です。誰もが必ず一度は“触らせて欲しい”と思うのではないのでしょうか? また、スポーツも万能で、年を重ねても少しも衰えず、テニスでは得意のバックハンドで現役学生にも負けず、野球では切れのあるスイングで何本もヒットを飛ばし、ゴルフもかなりの腕前とお聞きしております。そして赤岩先生といえば、何といてもお酒がお強いことです。水のごとく、ぐいぐい日本酒を飲まれる姿は側で見ていて圧巻です。

このように多才でいらっしやるで赤岩先生の周りに人が集まるのは必然のことです。

先生のますますのご発展とご健康をお祈りいたします。

(無機開発部 奥野恵理子記)