

養成技術者の研究・研修成果等

1. 養成技術者氏名: 成川 知弘

2. 養成カリキュラム名: 石炭燃料火力発電に伴う焼却飛灰などの環境リスク評価のための標準物質の開発

3. 養成カリキュラムの達成状況

カリキュラムは予定通り進捗してきた。平成15年度は、受入研究機関業務内容と日程調整した結果、申請時に提出したスケジュール実施項目3(石炭燃料に伴う沿岸海域の環境影響の基準となる標準物質の作製)に示した内容を中心に研究を行った。これは、石炭燃料火力発電に伴う水域への環境影響を調べるための標準物質の開発であり、現在は火力発電所の温排水などにも利用される河川水などの水系試料を対象とした標準物質の開発と分析法の確立を目的としたものである。確立した分析法などの成果は、随時学会などで発表を行った。

4. 成果(A4版3枚程度)

5. 成果の対外的発表等

(1) 論文発表(論文掲載済、または査読済を対象。)

1. Investigation of Major and Minor Elements Content on the Particle size and Leachability Boron of Fly Ash on Coal Fuel Thermal Power Plant, J. Environ. Monit., 5, pp.831? 836, 2003.
2. 化石燃料火力発電所からの排出物と環境への影響(日本分析化学学会誌内話題, 2003年12月号)

(2) 口頭発表(発表済を対象。)

1. 焼却飛灰中に含まれる微量元素の溶出挙動と存在形態, 日本分析化学会第64回討論会.
2. 粒径別焼却飛灰中に含まれる微量元素の分布, 日本分析化学会第64回討論会.
3. 焼却飛灰におけるホウ素含有量と溶出挙動, 日本分析化学会第64回討論会.
4. 焼却飛灰中に含まれるクロム()およびクロム()のスペシエーション, 日本分析化学会第64回討論会 .
5. 水素化物発生/原子スペクトル分析による環境試料中のヒ素, セレンおよびアンチモンの定量, 日本分析化学会第52回年会.
6. 原子スペクトル分析法を用いたヒ素及びアンチモンの同時スペシエーションに関する検討, 日本分析化学会第52回年会.
7. アルセノベタイン含有試料の前処理に関する検討, 第11回ヒ素シンポジウム.
8. The Distribution of Trace Elements through the ESPs of Two Australia Power Stations, 12th International Conference on Coal Science.

(3) 特許等(出願番号を記載)

特になし

概要

これまでの鉱工業の発展のなかで、我が国でも過去には悲惨な公害問題が起こっている。これは、カドミウム、水銀などが原因物質とされた。科学技術の進歩に伴い、多くの元素についてもこれまででは分からなかった人体への必須性または毒性が明らかにされつつある。人体への悪影響が懸念される元素については、大気汚染基準 水質汚濁防止法、水道法などをはじめとする環境基準によってその濃度は厳しく規制されており、法律・規定の改正の際に、年々規制値が下げられると同時に新たな項目が追加されている。最近の例では、1993年にWHO（世界保健機構）から小魚などを対象とした動物実験レベルながら、ホウ素が成長障害をきたすことが報告された。これを受け、日本でも水道法にホウ素の規制値が新たに設けられた。その他、多くの金属元素などが以前より規制対象となっている。

一方、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICPAES)、誘導結合プラズマ質量分析法(ICPMS)、電気加熱式原子吸光法、フレイム原子吸光法、炎光光度分析法などの分析法は、原子固有の発光、吸光、イオンを計測することから原子スペクトル分析法と総称される。原子スペクトル分析法は環境試料中の極微量成分 (ppt ~ ppbレベル) から主成分 (ppm ~ %レベル) までの広範囲に亘って分析が可能であり、また、汎用性も高いことから、我が国におけるJIS法にも多く採用されている。しかし、高性能な原子スペクトル分析装置を使用しても、環境中の目的元素を正確に分析出来るとは限らない。環境試料は様々な元素を含んでおり、その組成および濃度によって分析の際に受ける干渉なども異なる。また、同一原理の装置を用いたとしても、メーカーなどが異なる場合には、性能や分析条件も異なる。すなわち、様々な環境試料に対して正しい評価および環境汚染を監視することは難しいことである。さらに、全国規模で高レベルの技術を統一し、総合的な調査を行うことは極めて難しい課題である。

これらの問題の打開策には環境標準物質が不可欠である。様々な環境試料において、各元素の認証値が定められている環境標準物質は広い範囲における技術の統一に役立ち、正しい分析法の確立に有用なものである。しかしながら、これまでの我が国では燃料火力発電に伴う環境へのリスクを評価する標準物質は作製されていない。そこで、本研究では石炭燃料火力発電に伴う環境への影響を総合的に調査することを目的とし、石炭、焼却飛散灰、燃え殻および、その周辺環境である大気、土壌、河川水などをはじめとする水系試料中の主成分および微量成分の正確かつ高精度な分析法の確立を目指した。同時に、石炭燃料火力発電に伴う環境への負荷を評価、監視できるような標準物質の開発を目指した。

申請当初の予定として、3 ヶ年に亘り石炭燃料火力発電所から排出される焼却飛散灰または大気浮遊粒子物の標準物質、火力発電プラントから大気などへ放出された物質が拡散し、臨海に及ぼす影響を評価するための海洋水標準物質および石炭燃料火力発電所などでは温排水として利用される河川水または湖水標準物質の開発を目指した。初年度にあたる 2003 年度は、受け入れ先研究機関の業務日程とも併せて、河川水標準物質の作製を目的とした。

成果

1. 河川水中の主成分および微量成分の分析

河川水標準物質の開発業務に携わる上で、主に ICP 発光分光分析による 12 元素 (微量成分: Al, B, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Zn; 主成分: Na, K, Mg, Ca)、電気加熱式原子吸光法による Al、フレイム原子吸光法による Na, K, Mg, Ca、および炎光光度分析法による Na, K の最適分析条件の確立と各元素の総量の定量を行った。

ICP 発光分光分析法は、多元素同時分析が可能であるため、測定条件が近い元素をグループ化して定量を行った。その結果、Al と B、その他の微量成分および主成分と言う 3 つのグループ分けによって、迅速に正確かつ高精度な分析が可能となった。

電気加熱原子吸光法による Al の定量では、共存物の干渉を抑制し、再現性の高い定量を行うための化学修飾剤について主に検討した。これまで Al を定量する際の化学修飾剤には、Pd または $Mg(NO_3)_2$ 修飾剤が有用とされてきた。しかし、河川水中の Al を定量する際には Pd または $Mg(NO_3)_2$ 修飾剤では完全に干渉が抑制できず、既に認証値が記されている河川水標準物質 (日本分析化学会発行 JAC31 および 32、カナダ NRC 発行 SLRS-4) に適用した場合、認証値の 1.5 ~ 2.0 倍高い定量値になることがわかった。そこで、河川水中の Al を正確に定量するにあたり、共存物の干渉抑制に優れ、有用となる化学修飾剤を検討した結果、硝酸銀溶液 (Ag 修飾剤) の有用性を見出した。これにより、電気加熱原子吸光法による河川水中の Al の定量値が、ICP 質量分析法および ICP 発光分光分析法の定量結果と一致するようになった。さらに、既に認証値が記されている河川水標準物質に適用した場合には、認証値と一致する結果が得られた。この知見は、2004 年 5 月に開催予定されている日本分析化学会討論会にて発表予定である。

また、その他のフレイム原子吸光分析および炎光光度分析法では、装置の原理特性上単元素分析となるため、各元素の最適条件を検討し、河川水試料への適用を行った。

これらの分析結果は、河川水標準物質に認証値を付ける際の値として受け入れ研究機関に提出し、河川水標準物質を開発する際に有効利用される予定である。

2. 河川水試料中の極微量元素の分析

自然界における水試料中の As および Se の存在量は極微量である。また、分析時には共存物の影響を受けるなど正確な分析が困難な元素である。ICP 発光分光分析法および電気加熱式原子吸光法では、真空紫外領域に近い場所に分析波長があるため、定量感が悪い。ICP 質量分析法は高感度であるが、As の $m/z=75$ が ArC に影響を受ける。さらに、As は同位体が 75 の 1 つだけであるため、同位体希釈分析法が使用できない欠点もある。そこで、As および Se を高感度かつ正確に定量する分析法として、As および Se を水素化物発生させた後に原子スペクトル分析法によって定量する水素化物発生/ICP 質量分析法、水素化物発生/ICP 発光分光分析法および水素化物発生/原子吸光分析法の最適分析条件の確立と各元素の定量を行った。

この場合、As および Se をガス状成分として装置に導入するため、溶液を直接導入によって分析する場合よりも試料の導入効率が増加する。すなわち、分析感度が増加する。これにより、溶液の直接導入よりも 10 倍程度分析感度が向上した。河川水試料に適用した結果、水素化物発生/ICP 質量分析法では、0.1ppb 程度の As および Se を定量可能であった。これらの分析法および結果については、河川水標準物質の開発へ定量値を提出するとともに、2003 年日本分析化学年会にて成果を発表した。

3. 化学形態別分析に関する検討

環境中に存在する元素は、自然界起源や人為起因により様々な化学形態で存在する可能性を持つ。Cr, As および Se は自然界に普遍的に存在しているが、水系環境中における存在量は微量である。これらの元素は、いずれも自然界において酸化数がことなる無機化合物で存在する可能性が高い。

Cr は鉱物に含まれている他、工業的利用度も高い物質である。Cr は主に Cr(III)と Cr(VI)で安定に存在するが、天然由来は Cr(III)であり、人体における必須元素である。一方、土壌などより Cr(VI)は検出されることがあるが、これは人的汚染が原因である場合が多い。また、Cr(VI)は発ガン性物質であり、法定・規則により、Cr(VI)または総 Cr 量としての規制・監視がなされている。

As は自然界で主に As(III)および As(V)として存在するが、生物体内に取り込まれるとメチル化が起こり、多種の化学形態を取る。また、As は化学形態によって人体に対する毒性が大きく異なることが知られている。生体内でメチル化 (-CH₃)された有機ヒ素化合物は人体に対する毒性は低く、また無機化合物である As(V)も比較的毒性は低い。しかし、As(III)はアミノ酸のチオール基を阻害し、タンパク質の活動を妨げるなど人体に対して極めて高い毒性を示す。

Se は生体必須元素の一つであるが、その許容濃度範囲は狭く、少ない場合には欠乏症、多い場合には過剰症などを引き起こす。また、Se は自然界に主に Se(IV)と Se(VI)で存在するが、生体内での代謝物である有機化合物も幾つか存在する。

このような背景により、現在では各元素の総量と共に、その存在化学形態別の定量が多く検討されている。特に Cr, As および Se は、人体に対する毒性と化学形態の多様さにより注目されている元素であり、環境試料中の化学形態を探る研究が多く行われている。また、自然起因または人為起因による環境汚染を調べるためにも、形態分析が必要となる。

存在する化学形態の違いは、分析感度に影響を及ぼすことがあることから、目的元素の化学形態に対して知見を得ることは重要である。そこで、開発する河川水標準物質により一層の価値と利用度を広げるため、河川水試料中の Cr, As および Se の化学形態について検討した。分析における各元素の化学形態分離には高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用い、形態分離後の検出には ICP 質量分析法(ICP-MS)を用いた。

3.1 Cr の形態分析

Cr(III)および Cr(VI)を迅速に形態分析するための条件について検討した結果、形態の分離にはイオンクロマトグラフィー用陰イオンカラムが最適であった。溶離液に 0.05M 硝酸溶液を用いることで、10 分以内に Cr(III)および Cr(VI)を分離定量できるようになった。

河川水試料に適用した結果、Cr については河川水試料中に天然由来と考えられる Cr(III)のみが検出された。一般に水系試料の標準物質では、加水分解などによる品質の劣化などを防ぐために硝酸を添加する。硝酸が共存する酸化性雰囲気では、Cr(VI)から Cr(III)への還元反応は起こりにくいと推測される。しかし、Cr(VI)は自身の酸化力が強い。また、ヒドロキシルアミン、アスコルビン酸などをはじめ、有機物、亜硝酸および硫黄化合物の存在により、反応速度は遅いものの徐々に Cr(VI)は Cr(III)に還元される。

自然界の土壌には、植物の腐敗分解(腐葉土)に起因するフミン酸やフルボ酸が存在する。そのため、自然

循環の中で土壤中のフミン酸やフルボ酸が河川に溶出し、存在している。従って、Cr(VI)が存在しても、試料調製から数ヶ月の保存期間の間に、フミン酸やフルボ酸などをはじめとする有機物との間で酸化還元反応を起こし、Cr(III)に推移することが考えられる。Cr(III)から Cr(VI)への反応は、酸性溶液では触媒またはKMnO₄などの強い酸化剤の添加が必要であり、また酸性条件では主にCr³⁺またはCr(H₂O)₆³⁺として存在し易い。よって、硝酸酸性に調製された河川水標準試料中のCrの化学形態は、Cr(III)である可能性が高く、実験結果によってCr(III)のみの存在を明らかにした。

3.2 Asの形態分析

主にAs(III)およびAs(V)を迅速に形態分析するための条件について検討した結果、形態の分離にはイオン交換クロマトグラフィー用陰イオンカラムが最適であった。溶離液に0.01M硫酸溶液を用いることで、10分以内にAs(III)およびAs(V)を分離定量できた。

河川水試料中のAsについては、約80%のAs(V)、約10%のAs(III)および約10%の有機ヒ素化合物が検出された。As化合物は農薬、飼料などに起因する有機ヒ素化合物および河川水系に生息する生き物によってメチル化された有機ヒ素化合物などの存在が推測される。そのため、農村地域付近の河川水には、農薬、飼料が発生源となる有機ヒ素化合物または生物に起因する有機ヒ素化合物であるモノメチルアルソン酸(MMAA)やジメチルアルシン酸(DMAA)などが存在することがある。本試料においても有機ヒ素化合物の存在が確認された。これは、クロマトグラムピーク位置から推測するとMMAAまたはDMAAと推測された。また、As(V)およびAs(III)は天然由来の存在と考えられた。

Asの形態分析法および得られたこれらの重要な知見の一部は、2003年10月に開催された第11回ヒ素シンポジウムにおいて報告した。

3.3 Seの形態分析

Se(IV)およびSe(VI)を迅速に形態分析するための条件について検討した結果、形態の分離にはイオンクロマトグラフィー用陰イオンカラムが最適であった。溶離液に0.01M硫酸溶液を用いることで、10分以内にSe(IV)およびSe(VI)を分離定量できることが可能であった。

Seについては、天然レベルのSe存在量が本分析システムの検出下限付近であり、正確に化学形態を確認することが困難であった。しかし、分析結果ではSe(VI)のみが検出された。自然界におけるSe(IV)はFe(III)の水酸化物などと共沈して上流河川水では殆ど認められない。中流から下流河川水で検出されることがあるが、これらは人為起源によるものである。よって、上流河川水を採取して開発した本試料では、得られた結果と同様にSe(VI)のみが存在すると考えられる。

以上の結果より、開発した河川水標準物質中(自然界レベル)のCr、AsおよびSeの化学形態は、調製現時点でCrはCr(III)である。Asについては、総量に対する約80%がAs(V)であり、約10%のAs(III)および約10%の有機ヒ素化合物が存在する。また、SeはSe(IV)として存在することを明らかにした。

今回開発している河川水標準物質は、受け入れ研究機関によって、さらに多くの分析法を用いて各元素濃度が決定され、認証値が記される予定である。

化学形態などの新たな知見を得て開発された河川水標準物質が発行された暁には、この認証値を正確に定量する分析法をもって環境水試料の測定に取り組むことで、全国の分析レベルの統一化につながる。そして、燃料火力発電所近郊の環境水試料の汚染状況を把握および監視に有効利用されることが期待される。

一方、このような河川水標準物質の開発と平行し、石炭燃料火力発電所から排出される焼却飛散灰中のホウ素が、廃棄または埋め立て後に環境に及ぼす影響に付いてまとめ、論文として成果を発表した。また、化石燃料火力発電と環境の関わりを意識して頂き、多くの方に広く理解してもらうため、(社)日本分析化学会が毎月発行する雑誌“ぶんせき”12月号内の話題コーナーに“化石燃料火力発電に伴う排出物と環境への影響”と題した内容を投稿し、紹介した。さらに、石炭燃料火力発電所から排出される焼却飛散灰の組成や物性について議論した内容の発表を、2003年5月の日本分析化学会討論会にて4つ、2003年10月の第12回石炭科学国際会議にて1つ発表した。