

化学物質環境実態調査における 自動同定・定量データベースシステム(AIQS-GC)を用いたスクリーニング調査

市原 真紀子

Environmental screening survey by an automated identification and quantification system using gas chromatography-mass spectrometry (AIQS-GC) in the Environmental Survey and Monitoring of Chemicals

ICHIHARA Makiko

Abstract

An environmental screening survey was conducted using AIQS-GC, an automated identification and quantification system (AIQS) by gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) in the Environmental Survey and Monitoring of Chemicals. Four analytes (anthracene, diphenyl ether, dibenzyl ether, and tributyl phosphate) were investigated using AIQS-GC for the government's research request. Water samples were extracted from the Kema Bridge in the Okawa River and from ultrapure water as a blank, based on the AIQS-GC guideline. Then, GC-MS measurements were conducted. Prior to the sample measurements, the GC-MS retention time was converted to a retention index, and GC-MS system performance check was conducted. An AIQS-GC analysis was performed using the AXEL-NAGINATA software. The four analytes were not detected in the blank and Kema Bridge samples. Retrospective analysis is possible for chemicals registered in the AIQS-GC database, which is considered a powerful tool for future chemical management in Japan.

Key words: Target screening, automated identification and quantification system (AIQS), gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS), AIQS-GC, field research

I 緒言

環境省は、昭和49年から一般環境中における化学物質の残留状況を継続的に把握することを目的として、「化学物質環境実態調査」を実施している[1]。その内容は、環境リスクが懸念される物質についてデータを取得し、化学物質管理促進法(通称「化管法」)の化学物質指定の際の基礎資料とする「初期環境調査」、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(通称「化審法」)の優先評価化学物質のリスク評価等を行うための資料とする「詳細環境調査」、化審法の第一種特定化学物質や、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)対象物質の調査を行う「モニタリング調査」の3種類が挙げられる。しかし、これらの調査は個別の分析法に基づき行われており、分析対象以外の化学物質の存在有無については不明である。そこで、化学物質環境実態調査では令和5年度からスクリーニング分析法を用いて環境中の化学物質の存在

状況を網羅的に把握する取り組みを開始している。本市は、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)による自動同定・定量データベースシステム(automated identification and quantification system (AIQS))であるAIQS-GC[2, 3]を用いたスクリーニング調査に参加したので、その内容を報告する。

II 実験方法

1) 調査概要 ー調査地点及び調査時期

分析に供する水質試料は大川毛馬橋で採取した。調査地点を図1に示す。2023年10月31日に調査を実施し、河岸から表層水を採水した。採取後、試料は実験室に持ち帰り、水質試料は直ちに一般項目として水素イオン濃度(pH)、溶存酸素(DO)、化学的酸素要求量(COD)、生物化学的酸素要求量(BOD)、懸濁物質(SS)、透視度、濁度、塩化物イオン(Cl⁻)、電気伝導度(導電率)の測定を行い、スクリーニング分析としてAIQS-GCの前処理及び測定を行った。

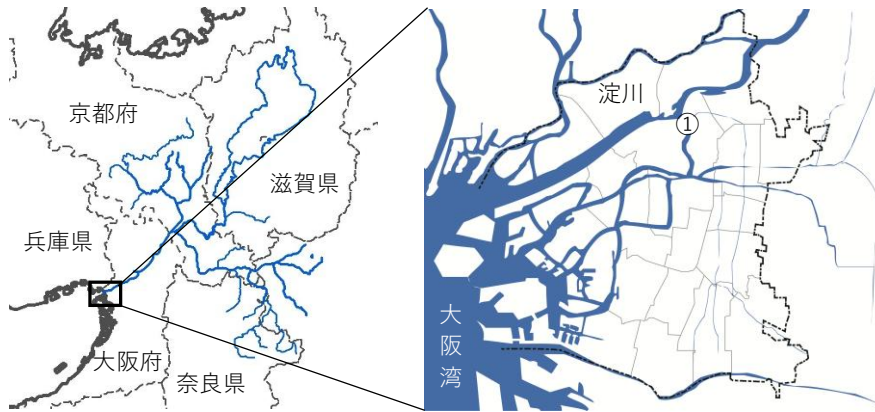


図1 調査地点 ①大川毛馬橋

表1 大川毛馬橋における水質一般項目測定結果(令和5年)

	単位: mg/L (pH除く)					
	pH	BOD	COD	SS	DO	Cl
最高値	7.9	1.5	3.5	14	13	17
最低値	7.6	<0.5	2.8	4	9.2	10
平均値	7.7	0.8	3.1	6	11	14
回数	48	12	12	12	12	12

「大阪市内公共用水域水質測定結果」令和5年1月～12月の測定値より作成

この水域は淀川から市内河川への流入点に位置するため、大川は淀川の水質を反映する。令和5年の水質観測結果(表1)ではBODは平均0.8 mg/L、CODは平均3.1 mg/Lであり、比較的清浄な水質を維持している。調査地点下流に位置する毛馬橋上流右岸には、小型砂利運搬船の係留地がある。その他は発生源とみられる施設はなく、川底には貝類が多く見られた。

試料採取当日の水質(表2)は、表1に示す令和5年の年間測定結果と比較すると、pHとDOが最低値をわずかに下回り、SSが最低値を下回ったものの、CODやClは平均値と同様であることから、本調査時はほぼ平常時の水質と考えられた。

表2 スクリーニング試料の概要

調査地点名	大川毛馬橋
採取年月日	R5.10.31(火)
採取時刻	10:19
天候	晴
気温(°C)	23.6
水温(°C)	18.9
透視度(cm)	100<
色相	灰黄色・淡
濁度	2.7
臭気	無臭
pH	7.5
BOD (mg/L)	<0.5
COD (mg/L)	3.0
DO (mg/L)	8.9
SS (mg/L)	2
Cl (mg/L)	14
潮汐の状態(感潮域)	停滞
導電率 (EC(mS/m))	16

2) 試薬及び器材

アセトン、ジクロロメタン及びヘキサンは富士フィルム和光純薬(株)製の残留農薬・PCB 試験用(5000倍濃縮)を使用した。無水硫酸ナトリウムは富士フィルム和光純薬(株)製の残留農薬・PCB 試験用を、超純水は富士フィルム和光純薬(株)製のQToFMS用超純水を使用した。固相カートリッジはWaters製 Oasis HLB Plus及びSep-Pak AC2 Plusを用いた。内部標準は、林純薬工業(株)製のAIQS/NAGINATA内部標準 Mix(10 µg/ml アセトン溶液)を使用した。また、GC-MSの装置性能評価を行う際に、林純薬工業(株)製のAIQS/NAGINATAクライテリア Mix III 標準品を使用した。

3) 調査対象物質

AIQS-GCは検量線が登録された約1,000物質の網羅分析が可能である[4]。調査対象物質は、化審法、化管法、その他化学物質関連施策の担当部署(環境省や経産省など)から挙げられる調査要望物質のなかでAIQS-GCの検量線データが得られている4物質(ア

表 3 GC-MS 測定条件

項目	測定条件
GC-MS装置	キャピラリーGC-四重極型MS (8890B GC/5977B MSD (Agilent製))
カラム	DB-5ms (Agilent製)、長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚0.25 μm
カラム温度	40 °C (2 min) -8 °C/min-310 °C (5 min)
注入口温度	250 °C
トランスファーライン温度	280 °C
イオン源温度	230 °C
注入法	スプリットレス (パージオフ時間: 1 min)
キャリアーガス	ヘリウム
カラム流量	1.2 mL/min、定流量モード
イオン化法	電子イオン化 (EI) 法
チューニング法	ターゲットチューニング (US EPA method 625)
スキャン範囲	45 amu~600 amu
スキャン速度	0.7 s/スキャン

ントラセン、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、リン酸トリブチル)とした。これら 4 物質について AIQS-GC を用いて分析を実施した。

4) 試料の前処理

水質試料の前処理は、環境省の「AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル」[5]に準拠した。水質試料 500 mL をビーカーに分取し、あらかじめジクロロメタン 10 mL、アセトン 10 mL、超純水 20 mL の順にコンディショニングした Oasis HLB カートリッジを上段に、Sep-Pak AC2 カートリッジを下段として連結し、コンセントレーターを用いて試料水を流速 15 mL/min で通水した。通水後、ビーカー、コンセントレーター流路及び固相カートリッジを超純水 20 mL で洗浄した。連結していた固相カートリッジを分離し、各固相を窒素通気により 40 分間乾燥した。乾燥後、Oasis HLB カートリッジはアセトン 2 mL 及びジクロロメタン 3 mL、Sep-Pak AC2 カートリッジはアセトン 3 mL を用いてバックフラッシュ溶出し、両溶出液を 10 mL ガラス製試験管に合わせた。溶出液を窒素気流下で約 1 mL まで濃縮し、濃縮液にヘキサン 5 mL を添加後、少量の無水硫酸ナトリウムを入れたロートを通させて脱水し、別の 10 mL ガラス製試験管で受けた。10 μg/mL 内部標準液 50 μL を添加後、窒素気流下で 0.5 mL 以下まで濃縮し、ヘキサンで 0.5 mL にメスアップして試験液とした。また、超純水 500 mL について上記と同様の操作を行い、空試験液 (ブランク)とした。

5) 機器及び測定条件

(1) 測定機器

GC-MS は Agilent 製 8890B GC/5977B MSD を用い

た。AIQS-GC 解析には西川計測(株)製の AXEL-NAGINATA ソフトウェア (Version 1.2.9)を使用した。

(2) 測定条件

GC-MS 測定条件を表 3 に示す。測定条件は前述の分析法暫定マニュアルに準拠した。GC-MS チューニングは検量線測定時と同等に調整するため、US EPA method 625 記載のターゲットチューニング (DFTPP チューニング)を実施した。また、 m/z 45~600 の全イオンをモニタリングするスキャン測定を実施した。

AIQS-GC 解析時は、AXEL-NAGINATA ソフトウェアを用いて各化合物の同定・定量に適した定量イオン及び定性イオンの抽出クロマトグラムを描画し、ピーク判定を実施した。

III 結果及び考察

1) 保持指標 (Retention index) による GC-MS の保持時間補正

AIQS-GC は指定された GC カラム及び測定条件で測定を行うが、各装置によりその保持時間 (Retention Time, 以下 R.T.と略す) には若干のずれが生じる。装置による R.T.のずれを補正し、データベースと比較可能な指標にするため、AIQS-GC では *n*-アルカン (C₉~C₃₃) の R.T.を用いて保持指標 (Retention index) を算出し、保持時間の補正を行う。*n*-アルカン (C₉~C₃₃) を含む後述の装置性能評価物質による GC-MS 測定を行い、保持時間補正を実施した。

表 4 GC-MS 装置性能評価結果

注入口・ライナー	
イソキサチオン	PASS
カプトホル	PASS
カラム(注入口側)	
2,4-ジクロロアニリン	PASS
シマジン	PASS
ペンタクロフェノール	PASS
2,4-ジニトロアニリン	PASS
カラム(MS側)	
フェントチオン	PASS
イオン源, その他(感度等)	
2,6-ジメチルアニリン	PASS
2,6-ジクロロフェノール	PASS
ペンタシアゾール	PASS
フタル酸ジエチル	TL
リン酸トリブチル	PASS
フタル酸ブチルベンジル	PASS
保持時間	
クロルピリホスチル	PASS
内部標準物質	
4-クロロトルエン- <i>d</i> ₄	PASS
1,4-ジクロロベンゼン- <i>d</i> ₄	PASS
ナフタレン- <i>d</i> ₈	PASS
アセナフテン- <i>d</i> ₁₀	PASS
フェナントレン- <i>d</i> ₁₀	PASS
フルオランテン- <i>d</i> ₁₀	PASS
クリセン- <i>d</i> ₁₂	PASS

2) GC-MS の装置性能評価結果

AIQS-GC によるスクリーニング分析では、あらかじめ別の装置でデータベースに登録された検量線を用いるため、分析の際には検量線を作成する必要がない。その一方、分析に用いる装置について検量線測定時に使用された装置と同等の感度が得られることを確認する必要があり、その方法として分析前に「装置性能評価」を行い、その結果が所定の評価基準を満たすことを確認する必要がある。

GC-MS 測定において同定及び定量に影響を及ぼす要因として、MS のチューニング、GC キャピラリーカ

ラムの汚れや劣化、GC 注入口の不活性度や汚れ、MS イオン源の汚れ、試料中のマトリックスの影響が挙げられる[2]。この中で測定者が管理できる、MS のチューニング、GC キャピラリーカラムの性能、注入口の汚れについて「装置性能評価基準」が設けられており、各評価内容について対象とする物質は表 4 の通りである。

AIQS/NAGINATA クライテリア MixIII 標準品を GC-MS で分析し、AXEL-NAGINATA ソフトウェアを用いて装置性能評価を実施した。その結果を表 4 に示す。装置性能評価は、そのほとんどが合格しており、一部不合格であった。不合格となったのはフタル酸ジエチルのみであり、結果は TL (テーリング) であった。そこでフタル酸ジエチルの詳細結果を確認すると、テーリング度の上限値(1.5)と同じ値で不合格となっており、実際のクロマトグラムでは顕著なテーリングは確認されなかったため、装置性能評価は合格したと見なして環境試料の分析を実施した。

3) 環境試料分析結果

ブランク及び大川毛馬橋の試験液について GC-MS 測定を実施した。測定後、AXEL-NAGINATA ソフトウェアを用いてアントラセン、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、リン酸トリブチルの 4 物質について解析を実施した。

解析の結果、上記 4 物質はブランク及び大川毛馬橋のいずれも不検出であった(表 5)。測定例として、リン酸トリブチルのクロマトグラムを図 2 に示す。図中のクロマトグラムはリン酸トリブチルの定量イオン m/z 99.0 及び定性イオン m/z 155.1 を示している。ブランクのクロマトグラムでは定量イオン及び定性イオンともにピークが認められないが、大川毛馬橋では定量イオン及び定性イオンともにリン酸トリブチルの予測保持時間近傍に小さいピークが認められた。しかし、あらかじめ登録された検量線を用いて AXEL-NAGINATA ソフトウェアで定量した結果は不検出であった。

今回は上記 4 物質について結果の解析を実施したが、今後他の物質について今回測定した試料中の存

表 5 測定対象物質の AIQS-GC 分析結果

試料名	分析結果 (µg/L)			
	アントラセン	ジフェニルエーテル	ジベンジルエーテル	リン酸トリブチル
ブランク (超純水)	ND	ND	ND	ND
大川毛馬橋	ND	ND	ND	ND

ND: Not detected

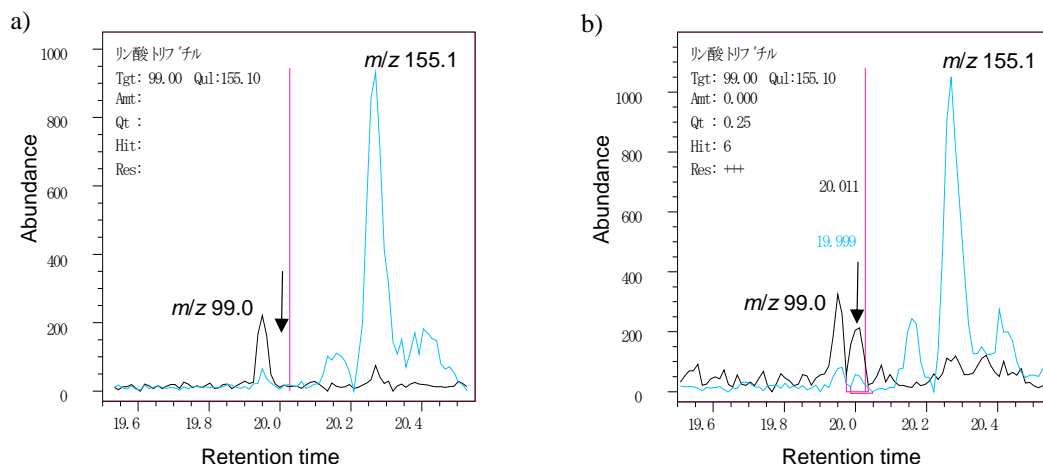


図 2 リン酸トリブチルのクロマトグラム

a) ブランク(超純水), b) 大川毛馬橋, 図中央の縦線はリン酸トリブチルの予測保持時間を示す。図中矢印はリン酸トリブチルと想定されるピークの位置を示す。

在有無を調べたい場合、AIQS-GC を用いることで検量線登録のある化学物質については後から遡り解析(遡及解析)が可能となることから、AIQS-GC は今後の化学物質対策を進める上での有用なツールになると考えられた。

IV まとめ

化学物質環境実態調査において、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) による自動同定・定量データベースシステム (automated identification and quantification system (AIQS)) である AIQS-GC を用いたスクリーニング調査を実施した。今回は、化学物質関連施策の担当部署からの調査要望物質であるアントラセン、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、リン酸トリブチルの 4 物質について AIQS-GC を用いた分析及び解析を実施した。空試験として超純水、及び大川毛馬橋の水質試料について所定の前処理を実施し、GC-MS 測定を行った。GC-MS は保持指標 (Retention index) による GC-MS 保持時間補正、及び GC-MS の装置性能評価を実施後、試料の分析を行った。AXEL-NAGINATA ソフトウェアを用いて AIQS-GC 解析を行った結果、上記 4 物質はブランク及び大川毛馬橋のいずれも不検出であった。AIQS-GC データベースに登録がある化学物質については遡及解析が可能であることから、AIQS-GC は今後の化学物質対策を進める上で有用なツールになると考えられた。

謝辞 本研究は令和 5 年度環境省化学物質環境実態調査の一環として実施した。本調査の実施にあたり、当研究センター所員の協力を受けたことを記し、ここに深謝いたします。

参考文献

- 1) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課. 化学物質環境実態調査実施の手引き(令和 2 年度版). 2021
<https://www.env.go.jp/chemi/mat%20tebikir02.pdf>
- 2) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博. 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発. 分析化学 2004; 53: 581-588.
- 3) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也. 固相抽出法と GC-MS 自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発. 環境化学 2011; 21: 35-48.
- 4) 中島大介, 鈴木剛, 中山祥嗣, 白石不二雄, 新田裕史他. 自動同定定量システム(AIQS)を活用した災害時の環境モニタリング ~東日本大震災での活用と技術的展開~. 環境化学 2019; 29: 129-137.
- 5) 環境省水・大気環境局水環境課. AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル. 2023
<https://www.env.go.jp/content/000123882.pdf>

WEB サイトの内容は令和 7 年 7 月 3 日に確認した。