

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

S-17-3 速やかかつ網羅的な化学物質把握のための分析手法の開発

(JPMEERF18S11730)

平成30年度～令和4年度

Development of analytical methods for rapid and comprehensive identification of chemical substances

〈研究代表機関〉

株式会社 堀場製作所

〈研究分担機関〉

国立研究開発法人 国立環境研究所

公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所

〈研究協力機関〉

北九州市立大学

大阪市立環境科学研究センター

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和5年5月

目次

I. 成果の概要	・・・・・・・・・・	1
1. はじめに（研究背景等）		
2. 研究開発目的		
3. 研究目標		
4. 研究開発内容		
5. 研究成果		
5-1. 成果の概要		
5-2. 環境政策等への貢献		
5-3. 研究目標の達成状況		
6. 研究成果の発表状況		
6-1. 査読付き論文		
6-2. 知的財産権		
6-3. その他発表件数		
7. 国際共同研究等の状況		
8. 研究者略歴		
II. 成果の詳細		
II-1 多成分同時分析を可能とする可搬型分析装置の開発 （株式会社 堀場製作所）	・・・・・・・・・・	19
要旨		
1. 研究開発目的		
2. 研究目標		
3. 研究開発内容		
4. 結果及び考察		
5. 研究目標の達成状況		
6. 引用文献		
II-2 災害・事故等で懸念される物質群のうち中揮発性物質に対する網羅的分析技術の開発と拡充 （国立研究開発法人国立環境研究所）	・・・・・・・・・・	34
要旨		
1. 研究開発目的		
2. 研究目標		
3. 研究開発内容		
4. 結果及び考察		
5. 研究目標の達成状況		
6. 引用文献		

II-3 災害・事故等で懸念される物質群のうち難揮発性物質に対する新規網羅分析手法の開発
..... 49

(公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所)

要旨

1. 研究開発目的
2. 研究目標
3. 研究開発内容
4. 結果及び考察
5. 研究目標の達成状況
6. 引用文献

III. 研究成果の発表状況の詳細 62

IV. 英文Abstract 66

I. 成果の概要

S-17-3 速やかかつ網羅的な化学物質把握のための分析手法の開発

課題代表者名 井ノ上 哲志

(株式会社 堀場製作所 分析・計測開発本部 環境・プロセス事業センター 副センター長)

研究実施期間 平成30年度～令和4年度

研究経費

264,040千円(合計額)

(各年度の内訳：平成30年度：49,140千円、令和元年度：54,600千円、令和2年度：54,600千円、令和3年度：54,600千円、令和4年度：51,100千円)

研究体制

(サブテーマ1) サブテーマ名：多成分同時分析を可能とする可搬型分析装置の開発

代表機関：株式会社 堀場製作所 (S-17-3-1)

(サブテーマ2) サブテーマ名：災害・事故等で懸念される物質群のうち中揮発性物質に対する網羅的分析技術の開発と拡充

代表機関：国立研究開発法人国立環境研究所 (S-17-3-2)

(サブテーマ3) サブテーマ名：災害・事故等で懸念される物質群のうち難揮発性物質に対する新規網羅分析手法の開発

代表機関：公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所 (S-17-3-3)

本研究のキーワード 非定常、網羅分析、揮発性有機化合物、可搬型分析装置、AIQS-GC、LC-QTOFMS、データベース

1. はじめに（研究背景等）

東日本大震災では、火災・事故等に伴う市民の健康へのリスク懸念が生じ、特に有害物質の流出への対応が適切に行われたとは言えない。一方、我が国では震災にとどまらず、災害・事故に伴う化学物質の流出や拡散など多くを経験してきた。それら緊急を要する対応において、自治体などのリスク管理対応能力のさらなる強化が必要であり、東日本大震災の経験や南海トラフ巨大地震などの懸念を契機に検討が進められている段階である。しかしながら、この中での化学物質リスクに関する扱いはごく限定的であると共に、そのような非定常的な状況で突発的に環境が変動するリスク要因の下での環境監視の手法についてもごく限られている。

工業原料等の漏えい等による非定常時には、平時にモニタリング対象とする必要のない多種多様な物質を対象とした環境把握が必要であり、特に現場周辺で速やかに懸念すべき有害化学物質の拡散状況を把握することで、災害現場の周辺住民に対するリスクを可能な限り回避することが不可欠である。しかし緊急時に必要な迅速かつ適切に対処するための網羅的な分析手法は存在せず、調査担当部局においても何をどう測るべきか知見を持っていないのが現状であり、その体制も現時点では確立されていない。

以上から緊急時に測定対象とすべき物質のリストアップが第一の課題であり、それを迅速に現場で測定する装置の研究や同時にラボでの迅速なスクリーニングを行い、その後の確定試験の両段階における分析法を確立することが急務である。最終的には、これらの分析方法を国や地方公共団体など政策の現場でも比較的容易に活用できるようにすることで、災害現場の周辺住民に対するリスクを可能な限り回避することが不可欠となってくる。

2. 研究開発目的

災害・事故に伴う化学物質の流出や拡散事例に環境保全の観点から対処する体系的な研究領域は確立されていない。何が起きたかを迅速に把握し、リスク懸念を具体的に明らかにすることが重要であり、緊急時に測定対象とすべき物質の選定とその迅速な分析手法の開発が求められる。緊急時に対象物質の測定を迅速に行うために、現場測定における初期段階での情報に加えて、迅速なスクリーニングとその後の確定試験の2段階に分けることが効率的であると考えられる。

本課題においては、災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い主に揮発性有機化合物群の測定をターゲットとして以下の開発を進めることを目的とする。

- ・現場における多成分同時分析を可能とする可搬型分析装置の開発
- ・特に緊急時に必要性が高いと想定される物質のうち、中（半）揮発性物質を対象の中心としたスクリーニング段階及び精密分析段階の分析技術の確立
- ・測定対象物質の拡大と高精度同定法の導入の実施
- ・分析事例の少ない親水性物質等に対する新たな網羅分析手法の開発
- ・分析した化学物質情報を、データベースに逐次登録・ライブラリー化し、化学物質漏洩事故等に状況に応じて迅速かつ柔軟に対応可能な分析手法の開発及び実行体制支援の構築

最終的なアウトカムとしては、非定常時の1次スクリーニングなどの用途だけでなく、定常時の環境汚染状況を把握するために、公的機関などに広く活用されて実データが蓄積されることにより、災害対応力の強化や安全安心な環境維持に貢献することである。

3. 研究目標

全体目標	災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い物質に対して、揮発性物質を対象に可搬型装置による現地観測及び中揮発性物質、難揮発性物質に対する実験室での網羅分析の手法を組み合わせることで迅速、的確に分析可能な手法を開発する。
サブテーマ1	多成分同時分析を可能とする可搬型分析装置の開発
サブテーマリーダー /所属機関	井ノ上 哲志/株式会社 堀場製作所
目標	災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い化合物群のうち主として揮発性有機化合物を対象に、十分な感度と網羅性をもって現場で測定可能、広範な物質に適用可能、かつ一括同時分析可能な可搬型分析装置を開発する。
サブテーマ2	災害・事故等で懸念される物質群のうち中揮発性物質に対する網羅的分析技術の開発と拡充
サブテーマリーダー /所属機関	中島 大介/国立研究開発法人国立環境研究所
目標	災害時に測定対象とすべき物質として450物質を目標に測定を実施し、可能なものについてガスクロマトグラフィー質量分析系による全自動同定定量システム(AIQS)のデータベースに収載する。最終的にウェブ上で作動するAIQSの開発を目標とする。災害時に活用可能なシステムを整理したポータルサイト等の現地支援システムを提案する。
サブテーマ3	災害・事故等で懸念される物質群のうち難揮発性物質に対する新規網羅分析手法の開発
サブテーマリーダー /所属機関	西野 貴裕/公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所
目標	緊急的な事態に対して、迅速かつ多様な物質に対応可能な環境監視手法を整備するうえで、親水性の有機化学物質をメインの対象物質として、①LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化 ② 適正な試料処理方法の開発を行うことにより、網羅分析手法の開発を実施する。 ③実際の現場における環境試料の分析を進めることで実地訓練を重ね、化学物質漏洩事故等への対応力を強化する。

4. 研究開発内容

災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い広範な物質に対して、可搬型装置による現地観測及び実験室での手法による網羅分析の手法を組み合わせることで迅速（例えば1～数日以内）、的確に分析可能な手法を開発した。揮発性物質から、中揮発性、難揮発性まで広範な物質をカバーする網羅的手法の開発を目指し、現地観測のための可搬型装置及び実験室での網羅分析技術の開発を行った。本テーマはサブテーマ1～3で成り立っており、各々の概要は以下の通りである。

サブテーマ(1)

サブテーマ1では、多成分同時分析を可能とする可搬型分析装置の開発を行った。

災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い主に揮発性有機化合物群を現場で十分な感度と網羅性をもって、特に揮発性物質を中心に広範な物質に対して測定可能であり、一括して同時分析するための可搬型分析装置を開発した。さらに災害・事故等の実例及び仮想的な事例に対する検証調査を実施した。

(1) 企画構想段階（測定対象物質の選定と装置仕様の検討）

要求事項を明確にする上での目標仕様の立案、基礎実験を行うと共にプロトタイプ機の構想設計を実施した。

測定対象とする物質をサブテーマ1-1「災害・事故に対する化学物質リスク管理基盤の構築」と連携して選定し、それらの物質を測定するために必要な測定原理や測定範囲を含む詳細仕様について検討した。仕様に従い測定原理や基本性能を基礎実験によって確認し、プロトタイプ機の構想設計を開始した。

(2) 1次試作機設計（プロトタイプ機の製作）

上記(1)にて行った基礎実験での技術課題の解決案を策定し、プロトタイプ機の設計に盛り込み、プロトタイプ機の設計を完了させた。

測定対象物質を測定するための基礎実験結果から設計改善ポイントを含め、仕様、構造/構成、機能などをアドバイザー会合など専門家からのアドバイスも取り入れ、プロトタイプ機の製作を開始した。プロトタイプ機は、仕様によりセルを数種類用意できるようにシミュレーションを行った。

(3) 2次試作機設計

プロトタイプ機にて実測定を含む性能試験を行い、その不具合や問題事項の技術課題解決を行なった。設計が製品仕様及び要求事項を満たしているか、且つ実用化製作段階に移る前に問題が解決されているかを検討した。またサブテーマ1-1「災害・事故に対する化学物質リスク管理基盤の構築」と連携しワークショップでの検討結果などを受け、測定対象物質リストを再検討した。装置仕様など見直しを検討の後、2次試作機の設計を完了した。

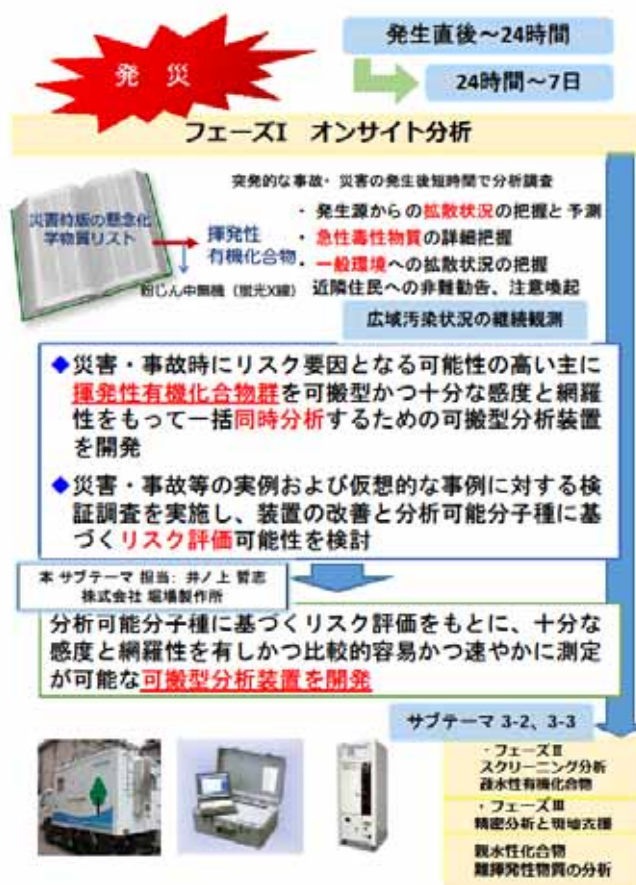


図-0.1 サブテーマ1における研究スキーム

(4)実用化製作

2次プロトタイプ機を製作すると共に測定対象物質を用いて最終的な性能試験を行った。2次プロトタイプ機が、要求事項や製品要求事項を満たしている事を確実にする為、評価試験結果などを元に、アドバイザー会合での専門家からのアドバイスを反映させ、装置の要求仕様を決定した。進行過程で逐次設計変更及び試作を実施し改良を進めた。

(5)フィールド試験

非定常時を想定し可搬型分析装置で現場における試験を行うため、プロトタイプ機を使用して模擬的なフィールド試験を行った。

サブテーマ(2)

サブテーマ2では、緊急時環境調査において、中揮発性物質群を網羅的に把握し得るスクリーニング段階及び精密分析段階の分析技術確立のために、自動同定定量システム (AIQS) に着目し、(1)簡易迅速スクリーニング法 (AIQS-GC) の拡充・開発、(2)精密・確定分析法の開発、(3)動的分析・支援システムの開発、(4)地方境研究所等への普及・実装、及び(5)災害時における暫定的出動とAIQSの適用5つの項目について研究を実施した。(1)では国内ストック量や毒性等から災害時に測定対象となりうる物質を選定し、その検量線や質量スペクトル及び保持時間等の情報を新たに取得してデータベースに追加した。(2)では火災時の汚染の激しい試料や下水処理場排水を用い、同定困難な場合や定量性の向上を検討した。(3)ではAIQSの汎用化を目指し、各種測定条件の与える影響について検討し、条件の共通化を提案するとともに、各メーカーの装置に対応可能なAIQS解析ソフトウェアを開発した。更にそれをオンライン上においたWeb版AIQSの開発を行った。これらの手法について、発災時のモニタリングを担う地方環境研究所担当者に研修を実施し、普及と実装を進めた。また研究期間中に発生したいくつかの災害において暫定的に出動してAIQSも活用し、現地への貢献とともに手法の検証を行った。

サブテーマ(3)

サブテーマ3では、緊急的な事態に対して、迅速かつ多様な物質に対応可能な環境監視手法の整備するうえで、親水性の有機化学物質をメインの対象物質として網羅分析手法の開発を実施した。そして、実際の現場における環境試料の分析を進めることで実地訓練を重ね、化学物質漏洩事故等への対応力を強化してきた。

本研究のプロセスを以下に示す。

1 LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化

LC-QTOFMSに内蔵されているデータベースに化学物質の種類ごとに保持時間、精密質量情報(フラグメントイオン含む)、衝突断面積(CCS)情報を登録し、網羅分析を円滑に進めるための体制を構築してきた。ここで取り扱う物質は、PRTR第1種指定化学物質を始めとする少量の流出でも環境への影響が大きい恐れのあるものを中心に保持時間、質量情報、CCS情報等を装置内のデータベースに登録してきた。



図-0.2 LC-QTOFMS (VION-IMS) の構造の模式図

日本ウォーターズ株式会社ホームページより引用

2 適正な試料処理方法の開発及び実戦力の強化

物質の情報をデータベースに登録する一方、試料の前処理方法の検討を進めてきた。河川水や事業場排水等、または下水の簡易放流水などマトリックスの多いと想定される試料まで、様々な種類の試料に対しても対応可能な処理方法として固相抽出法の検討・開発を行った。開発した前処理フローを図0-3に示す。開発した前処理方法の有用性は、共同研究を通じた情報交換を通じて確認してきた。試料のうち、下水流入水などマトリックスを非常に多く含む試料の場合、図-0.3の前処理を通じても概算濃度算出に対して影響を及ぼすものもあった。それらの試料に対しては、マトリックスの影響を軽減するため、図-0.3の前処理を施す前に試料の希釈、あるいは前処理をせず試料の直接注入と言った追加の検討も進めた。

開発した処理方法を活用して、河川水だけでなく、流入下水等マトリックスの多い事業場排水試料の分析を繰り返すことで、緊急事対応に対する実戦力の強化を図ってきた。

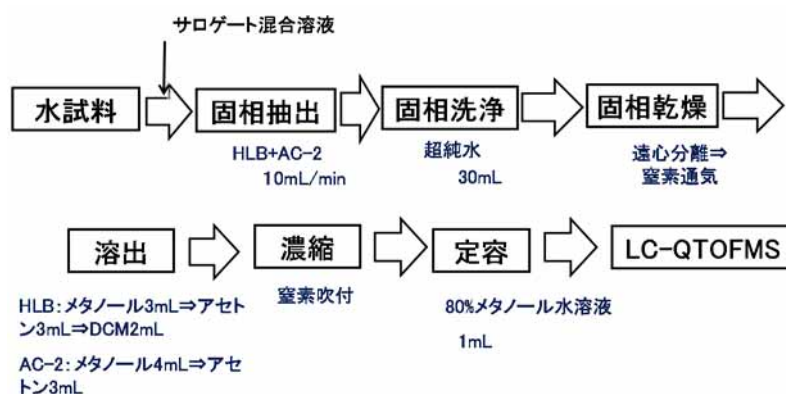


図-0.3 水試料の前処理フロー

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

サブテーマ (1)

流れを把握しやすいように便宜上、各段階における課題を記述した。

<企画構想段階> 課題：測定原理及び測定対象成分（候補）の選定

可搬型分析装置の企画構想段階では、装置の測定可能性や標準物質の購入可能性及びサブテーマ1-1「災害・事故に対する化学物質リスク管理基盤の構築」と連携して以下の流れで測定対象物質および装置の要求仕様の絞り込みを行った。

- ・非定常時の化学物質排出シナリオを検討し、災害原因、種類を抽出、例として石油コンビナートの事故を想定した。
- ・災害により現場で電源が断たれる可能性を考慮し、装置が一定期間稼働するようバッテリー駆動を検討した。
- ・排出者もしくは排出源から排出物の情報が得られない可能性から平成28年度 PRTRデータ(総排出量・移動量)からその対象となる化学物質においてリストアップされている物質の総排出量を100%とした時の99%以上を占める上位成分を調査した。
- ・特に大気への排出量99%以上を占める上位50成分を選出した。
- ・有害大気汚染物質中において健康リスクがある程度高いと考えられる優先取組物質も考慮した。

上記物質を迅速に同時測定するために必要な測定原理、装置仕様を検討した。

装置の測定原理については、TOF-MS、GC-MSなど候補を4種類まで絞り込み、応答時間、検出感度、必要とするユーティリティや想定価格、使いやすさなど考慮しFTIRを候補とした。

さらに装置の測定データの取り扱いや管理に対して情報基盤を構築する上で、①ユーザー ②自治体、有識者 ③メーカー/サービスの分類に分け、想定されるイメージも検討した。

測定対象物質については、前述の過程で40成分まで絞り込み（表-1.4）、試験装置および基礎実験用標準ガスの準備を行い、装置の動作確認を含む基礎実験及びプロトタイプ機の構想設計に着手した。

< 1次試作機設計-(1) > 課題：プロトタイプ機の製作

基礎実験での技術課題の解決案を策定し、プロトタイプ機の設計に盛り込み、プロトタイプ機の設計を完了させた。測定対象物質を測定するための基礎実験結果から設計改善ポイントを含め、仕様、構造/構成、機能などを精査し、プロトタイプ機の製作を開始するとともに、その組立を完了した。

プロトタイプ機の測定可能性を検討する上で、予備試験機を準備し、PRTR制度の対象となる化学物質において大気への全排出量の90%をカバーする上位10成分のガスにて、基本的な試験を進めた。

測定範囲（レンジ）や最小検出感度を決定するために、AEGL1、AEGL2および作業許容濃度を考慮し窒素または精製空気を用いて各成分の標準偏差(σ)を測定した。（AEGL: Acute Exposure Guideline Levels 急性曝露ガイドライン、許容濃度：日本産業衛生学会）

結果として標準偏差の10倍(10σ)においても各成分の作業環境の許容濃度を十分満足し、検出感度も有していることから、本テーマにおける可搬型分析装置の測定原理を最終的にFTIRとして進めることにした。装置仕様において、目標とする測定成分は前述の大気への排出上位成分からの選定とし、表-0.1とした。

上記に基づき光学系の構想設計を進め、1次プロトタイプ機の製作、組立を完了した。この1次プロトタイプ機については、軽量化よりも堅牢性を重視してこともあり、シャーシに約10kgのアルミ製の板材を使用しており、質量は約35kgであったが、19インチラックサイズに収まるサイズとした。

表-0.1 測定対象成分

成分
トルエン
キシレン (o)
エチルベンゼン
ノルマル-ヘキサン
塩化メチレン
二硫化炭素
1, 2, 4-トリメチルベンゼン
トリクロロエチレン
N, N-ジメチルホルムアミド
スチレン

< 1次試作機設計-(2) > 課題：プロトタイプ機の動作確認、リモートメンテナンスシステムの検討

1次プロトタイプ機における改善点を検討するとともに装置の調整ソフトを含め、稼働させるための準備を主に行った。将来的に様々な測定成分やレンジに対応できるように、光学系のシミュレーションも活用し、合計3タイプのセル（光路長：2.4m、4.8m、10m）の構想設計も行った。原理上、光路が長いほど感度が高くなるが、その反面セル本体も大きくなり質量も増加することから、軽量化と検出感度を考慮し1次プロトタイプ機は光路長2.4mのセルを使用して評価を進めた。

想定物質での検証については、稼働準備を行った1次プロトタイプ機において、動作確認を行うとともに大気への全排出量の90%をカバーする上位10成分の標準物質を準備し、最小検出感度を確保するための指示ノイズ試験および他の妨害成分の有無を確認する干渉影響試験を行った。

また、ソフトウェアについては、災害時における装置への遠隔操作の可能性についても検討した。コ

ロナ禍でテレワークが普及し、ビジネスモデルが大きく変化しつつある中、「リモート」の重要性を再認識するとともに、この機会を利用し



図-0.4 リモートシステム概要

リモートメンテナンスのシステム構築を検討した。例えばオフィスと測定現場間を想定し、オフィスから顧客工場（装置設置場所）間において、弊社の既存装置（ENDA-7000）を利用してその評価も行った。そのシステム概要は、図-0.4の通りである。

<想定物質での検証> 課題：測定対象成分での目標検出感度の達成、発電システムの検討

指示ノイズ試験および干渉試験により、干渉成分に対しての装置の特性を把握するとともに、1次プロトタイプ機の測定対象成分の要求レンジにおいて、目標とする検出感度を満足していることを確認した。（表-1.11）

・2次プロトタイプ機的设计

1次プロトタイプ機で、前述の通り大気への全排出量の90%をカバーする上位10成分の想定標準物質の測定における検出感度目標を満足したことから、2次プロトタイプ機では、「軽量化」にポイントを絞り、可搬型の定義に従い「人力で運搬できる装置」を目指し、装置質量 20kg未満を目標に設計を実施した。

・フィールド試験の検討

発災時の非常時において、特に停電による無電源での稼働の必要性を想定して、単なる太陽光パネルとバッテリーのとの合わせだけでなく、雨天時や曇天時でも昼夜問わず発電できるハイブリッド型の燃料電池システムを検討した。（表-1.15）さらに発災後、非常時におけるスクリーニング用途の可搬型分析装置による高濃度域の成分測定だけでなく、定常時もしくは非常時から定常への濃度推移の連続モニタリングを目的とした可搬型BTX計（マイクロGC）の検討も行った。測定対象成分はPRTR対象物質において大気への届出排出量の上位がトルエン、キシレンであることから、その2成分を含むベンゼン、トルエン、キシレンとした。図-0.5その外観例を示す。マイクロGCの特徴としては、ソーラーパネルでの連続測定を想定し低消費電力であること、キャリアガスが不要などである。



図-0.5 可搬型BTX計

<フィールド試験> 課題：フィールド試験の実施

フィールド試験では、発災時の停電を想定し屋外電源供給ユニット（以下発電ユニット）も準備した。その基本構成はハイブリッドタイプとし ①バッテリー ②ソーラーパネル ③燃料からなり、その燃料はメタノール水溶液とした。日中の通常運転では、バッテリーからソーラーパネルで充電しながら電源を供給し、万が一夜間や雨天時に充電が切れた場合でも燃料電池で発電できるユニットである。

また、連続モニタリング用としての可搬型BTX計（マイクロGC）のシステム構成は、図-0.6に示すように、発災時電源供給が断たれた場合でもルータを介して遠隔値から測定値を確認できるシステムとし、発電ユニットと合わせて使用することで1週間以上連続して稼働できることを確認した。

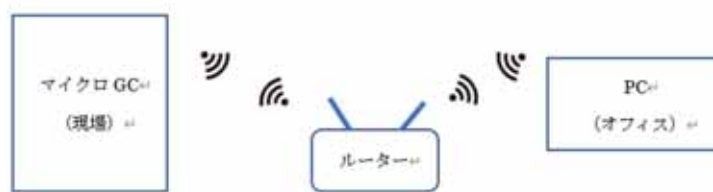


図-0.6 可搬型BTX計システム

フィールド試験は、図-0.7に示すような大気モニタリング局舎を利用し、模擬試験を実施した。非常時の想定として ①発災後、可搬型装置を局舎に持ち込みスクリーニングの実施 ②想定測定対象成分はベンゼン ③発電ユニットや可搬型BTX計を使用した連続測定の実施とした。なおこの局舎だけでなく、発生源周辺でのフィールド試験を某事業所に打診中であるが、先方の都合もあり試験場所の準備が整いしだい行う予定である。その事前準備として周辺の定常時濃度の把握も行った。



図-0.7 大気モニタリング局

サブテーマ (2)

(1) 簡易迅速スクリーニング法 (AIQS-GC) の拡充・開発

生産輸入量、毒性情報等を考慮し、約3,000物質を事故・災害時における懸念物質としてリストアップした。これをもとに、揮発性等の物性情報を考慮しGC/MSでの測定可能性のあるものを選び出した。また上記に加え、PRTR物質や、環境汚染・有害性が懸念される入手困難物質なども選定に加え、本課題の測定対象第一候補物質として選定した。418物質を測定に供し、保持指標、検出強度及び検量線情報についてデータを採取、うち同定定量可能な179物質をAIQSデータベースに追加収載した。

(2) 精密・確定分析法の開発¹⁾

AIQSで同定に使用する質量スペクトルは、ピーク分離が不十分なスキャン分析では、誤同定が生じる可能性があることから、その正確性を確認した。2019年度に発生した雑品スクラップ集積場火災における消火排水及び周辺河川水を試料とし、AIQSによる同定結果をGC-QToFMSを用いた精密質量で検証した。即ち、AIQSと同様の条件でGC/MS分析し、同一保持時間に検出されたピークのプリカーサーイオンの実測精密質量を、理論値と比較してその誤差 Δ (ppm)を求めた。その結果、同定精度が2番目に高いスコア (判定が+++) の場合、精密質量の誤差が数十ppm以上となるような誤同定が確認された。判定が最も高いスコア (++++) の場合の精密質量誤差は小さく見えた。化学物質が雑多に混在するような環境試料などにおいては、AIQSにおいて高い判定値で同定定量されたものについても夾雑成分の干渉から誤同定することがあり、AIQSによるスクリーニングの後に、精密質量測定などによる確定試験を行うことが望ましいと考えられた。

河川水試料の濃縮・前処理操作として、課題では、Jinyaらの検討を踏まえ、図-2.2に示す固相抽出法を採用した。この方法を用い、実際の河川水に66種類の農薬標準混合溶液を最終液量1 μ g/mLとなるように添加し、添加回収率を求めた。その結果を図-2.3に示す。ほとんどの物質は50~150%の添加回収率に収まったが、一部ベンフルラリン、ペンシクロン、キャプタン、エトフェンプロクスは50%を下回った。

なおこの測定では、同一試料を異なる機関、異なる装置で測定し、同一のAIQS解析ソフトウェアで解析したものである。このような異なる機種での測定にもかかわらず、対象とした66種類の農薬成分のうち62物質のそれぞれの定量値は、相対標準偏差30%以内に収まり、良好な一致を示した。

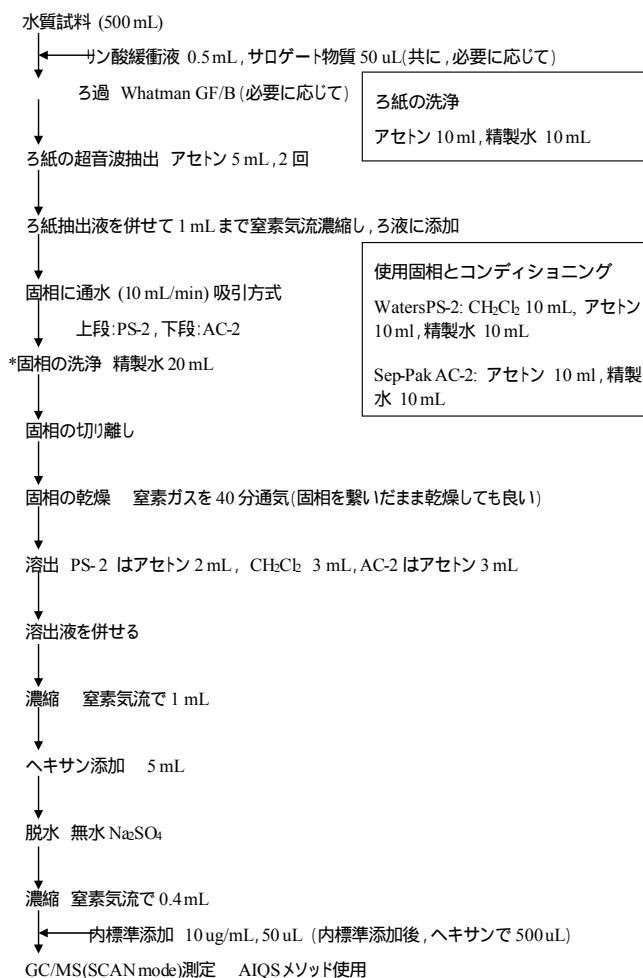


図-2.2 水試料の前処理方法

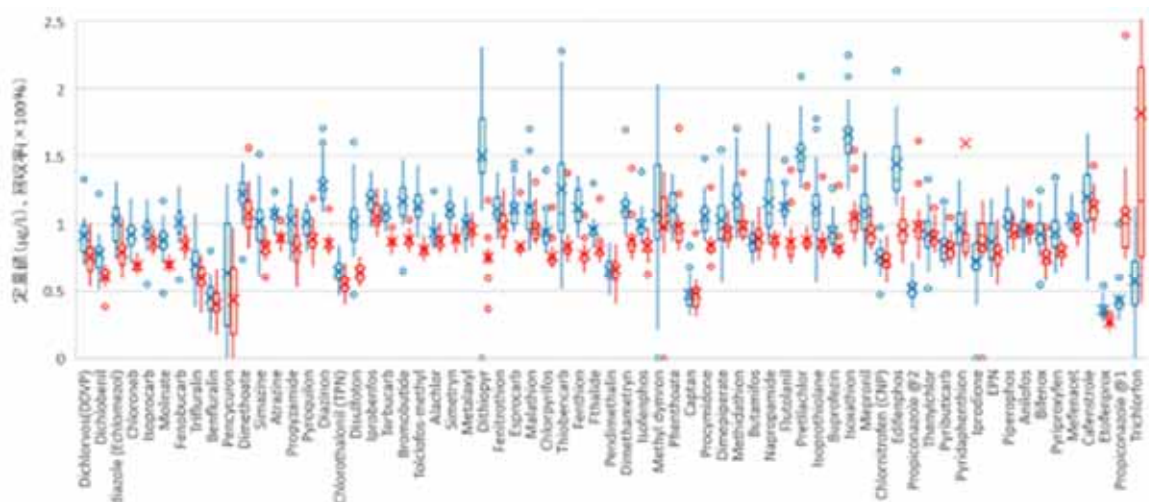


図-2.3 農薬66成分の添加回収率（赤）と定量値（青）

(3)動的分析・支援システムの開発

①装置非依存型AIQS (MI-AIQS) 構築の条件検討

既存2社のAIQSの測定条件には若干相違があり、そのひとつはキャリアガスの制御方式である。島津製作所社向けのはキャリアガスの線速度を一定に保ち（CLV）、それ以外のメーカーでは流量を一定にする（CFR）方式をとる。そこで、両者の違いによる各物質のアルカンとの保持指標（RI）の違いについて確認した。RIはカラムの状態やキャリアガス速度のずれによる保持時間の変化を、アルカンを用いて補正する目的で使用されており、キャリアガスの制御方式に影響を受けないと考えられてきた。しかし実際にはアルカンとそれ以外の物質の保持時間は必ずしも相関して変化せず、CFRでは全検討物質の保持時間（RT）がCLVと比べて短くなり、その差はRTが長いほど大きくなった。

一方、AIQSでは1,000以上の物質を数種類の内標準物質を用いて相対定量するため、測定対象となる物質の m/z と内標準の m/z の値が大きく異なるものがある。したがって、事前に作成した検量線を使うためには、検量線を作成した際と、測定時における m/z のレスポンス比が一致していること、つまりチューニング時の標準物質質量スペクトルが一致していることが前提となる。そこでAIQSではEPA M625に使用されているターゲットチューニング法（DFTPPチューニング）を用いている。オートチューニングした場合とDFTPPチューニングした場合の関係を66種類の農薬混合溶液で確認したところ、図-2.5に示すように内標準と測定対象の m/z の差が大きいほど、定量値の誤差が直線的に大きくなることが明らかとなった。

一方、AIQSではシステムパフォーマンスチェックの段階で必ずDFTPPを測定する。そこで、オートチューニングした装置で測定したDFTPPのマスペクトルと、DFTPPチューニングでチューニングするDFTPPのマスペクトルを比較し、両者を一致させるための m/z ごとの補正係数を求めたところ、低分子側では6次式、高分子側では3次式で補正可能であることが判明した。この関係式を用い、オートチューニングした装置で測定した標準混合溶液の測定値を補正したところ、規定値からの濃度のずれを大きく改善することができた（図-2.8）この関係を用いることで、DFTPPチューニングができない装置でもAIQS-GCを利用可能であることが示された。

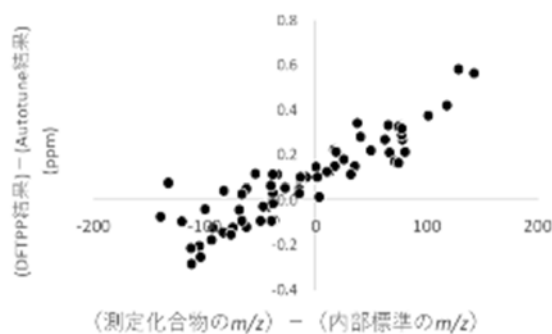


図-2.5 測定対象と内標準の m/z の差とオートチューニングによる定量値の誤差との関係

②MI-AIQS及びWeb版AIQSの構築

本課題では、現在2社の装置についてそれぞれ異なるソフトウェアを用いて実現しているAIQSを、できるだけ多種類のGC-MS機種で利用可能な、共通のソフトウェアを開発した。この装置非依存型AIQS (MI-AIQS) では、各社のGC-MSで測定したデータを各装置に付属する解析ソフトを用いてcdfフォーマットに変換したデータを用いる。共通の測定条件を用い、保持指標を算出するための炭素数9~33のアルカン混合溶液の測定データ、性能評価標準混合溶液の測定データを読み込ませてまず装置が規定された状態にあるかの判定を行う。合格判定が出た場合には規定の内標準を添加した試料溶液を測定し、同定定量を行う。このソフトウェアの開発により、これまでAIQSが使用できなかったメーカーや、GC-MSMSでも利用可能となった。なおMI-AIQSはAXEL for NAGINATAとして市販された。

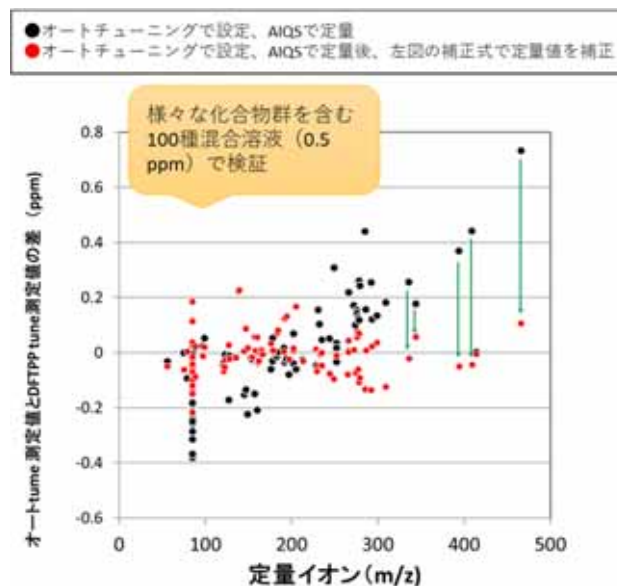


図-2.8 オートチューニングでAIQS解析結果をDFTPP補正した定量値の変化



図-2.10 Web版AIQS析画面

続いてこれをブラウザ上で作動させるブラウザ版AIQSを開発した。ブラウザ版では、災害時においてサーバーや通信回線の負荷を軽減する必要があること、AIQSを保有せず、その操作に不慣れなユーザーが使用する可能性があること等を考慮に入れ、重要な機能に絞り込み、また操作手順が判りやすいような工夫を施した。これをインターネット上に置いたWeb版AIQSを開発し(図-2.10)、運用を開始した。地方環境研究所等にはIDとパスワードを配布し、オンラインで操作法の研修を実施した。

③ 緊急時環境調査における調査担当部局の支援ポータルサイトの作成

発災時に調査担当部局となる被災自治体の地方環境研究所にとって、情報収集や伝達、相談などを通じて現地調査を支えるポータルサイトは有用と考えられる。そのポータルサイトに必要な内容について、地方環境研究所等のニーズ調査を行い整理した。その結果、優先順位が高かった上位3つのコンテンツは、1) 化学物質の簡易解析ソフト、2) 化学物質の有害情報、3) 各種マニュアルであった。1)の簡易ソフトは本課題で開発したWeb版AIQSがそのひとつである。また回答順で重みづけをした総合点では、3)の各種マニュアルが最高点となった。そのほか過去の事故・災害対策や初動についての事例集が少ないため、整理して欲しいとの意見も寄せられた。



図-2.11 災害時環境調査担当者支援ポータルサイトのトップ画面

これらの要望を踏まえ、災害時の環境モニタリング担当者向けのポータルサイトの骨格を作成した(図2-11)。災害時に活用可能なマニュアル類やWeb版AIQS等のツールへのアクセス、発災時に現地担当者と各地の支援者などで議論する掲示板機能などを盛り込んだ構成となっている。

(4) 地方環境研究所等への普及・実装

災害時におけるAIQSによる環境調査体制を確立・支援する目的で、国立環境研究所と地方環境研究所37機関とのII型共同研究「災害時等の緊急調査を想定したGC/MSによる化学物質の網羅的簡易迅速測定法の開発(2019年度～2021年度、40機関参加)」及び「災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を活用した緊急調査プロトコルの開発(2022年度～2024年度、45機関参加)」を進めた。このII型共同研究は、MI-AIQSの試作段階から試用を依頼し、改善点の提案やデータベースの誤りの指摘等を取り纏めて開発に貢献している。



図-2.13 II型共同研究参加メンバーと参加機関の位置

このII型共同研究参加者を中心に、MI-AIQS（スタンドアロン型AXEL-NIAGINATA）、Web版AIQS等の利用に関するGC/MS測定技術や解析手法の研修を展開し、AIQSの普及と実装に務めた（表-2.4）

表-2.4 地方環境研究所担当者を対象とした研修実施一覧

内容	形式	時期／場所	参加機関数
AIQS解析実習（初級編）1回目	対面	2019年11月／西川計測	10機関
AIQS解析実習（初級編）2回目	対面	2019年11月／西川計測	10機関
問題解決型研修 （緊急時環境モニタリング）	対面	2020年2月／環境調査研修所	7機関
AIQS解析実習（上級編）	訪問	2020年12月／大阪市環科研	1機関（大阪市）
AIQS基礎研修（入門編）	ウェブ	2021年8月	35機関
AIQS解析実習	ウェブ	2021年8月	35機関
Web版AIQS利用説明会	ウェブ	2021年8月	35機関
AIQS解析説明・相談会	ウェブ	2022年夏	個別に26機関
AIQS測定・解析実習	招聘	2022年10月／国環研	1機関（三重県）
AIQS測定・解析実習	訪問	2022年10月／宮城県環保セ	1機関（宮城県）

(5) 災害時における暫定的出動とAIQSの適用

2019年度に発生した常総市における雑品スクラップ集積場火災（図-2.17）、佐賀県における油流出事故、台風19号（令和元年東日本台風）による水害現場において暫定的に現地調査を行い、AIQSによる測定を試行した。



図-2.17 雑品スクラップ火災現場

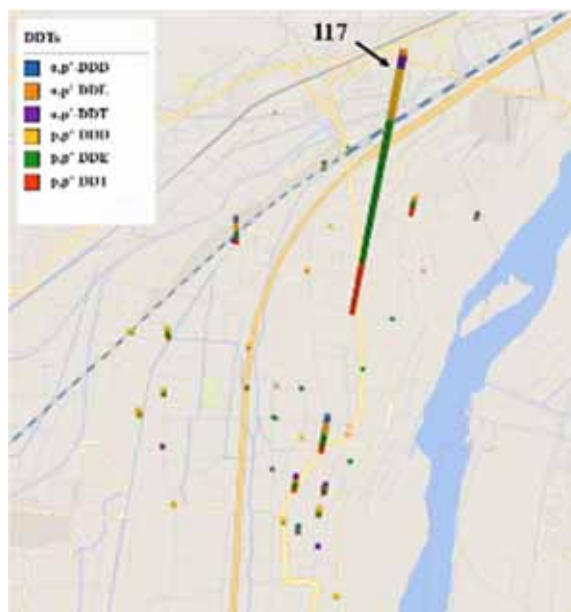


図-2.22 洪水堆積土壌中のDDT類濃度

令和元年東日本台風における千曲川流域の水害被災地では、浸水地域において採取した41検体の堆積土壌を溶媒抽出してAIQS測定に供したところ、ほとんどの試料でアルカンやPAHsが検出され、特に1検体（117地点、図-2.21）で $300 \mu\text{g}/\text{kg}(\text{dry})$ 程度のp,p'-DDTが検出される（図-2.22）、AIQSによる迅速な網羅分析の利点が活かされた。なお同地点で4カ月後に再測定したところ、他地点レベルまで低減したことを確認している。

以上、本サブテーマではAIQS-GCの測定対象物質データベースに、災害時に懸念される179物質を追加した。AIQS-GCの汎用化を進め、共通ソフトウェアを開発して地方環境研究所担当者を対象に普及と実装を進めると共に機関間誤差などを確認した。さらに実際の災害現場にも適用してその有効性を確認するなどの成果を得た。

サブテーマ (3)

1 LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化

非常時に保管事業場等から漏れ出す可能性がある化学物質として、PRTR第1種指定化学物質、医薬品、農薬類等をメインの対象として所有する高速液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計 (LC-QTOFMS) に内蔵されているデータベースシステムに保持時間や質量情報等を入力してきた。

2 適正な試料処理方法の開発及び実戦力の強化

国内の河川の採取地点として東京都内の多摩川を流れる日野橋、及び大阪市の第二寝屋川 下城見橋、名古屋市の新堀川 舞鶴橋、兵庫県の猪名川 利倉橋において分析を行ってきた。ここでは日野橋のスクリーニング結果をポジティブモードで測定し、検出器カウント値が上位15物質の物質を抜粋したものを表0.2に示す。医薬品類や可塑剤といった生活由来化学物質の検出状況が目立っていた。さらに分析に影響を与え得るマトリックスを多く含む排水試料として、下水処理場の流入水と放流水、医療機関の排水試料の分析も行ってきた。一例として下水処理場の1ヶ所について検出器カウント値上位15物質について表0.3に示す。河川水と同様に、生活由来化学物質の検出が目立っていたが、このうち精神神経性用薬としても用途があり下水処理工程においてほぼ100%除去されるCaffeineが流入水のみから検出され、下水処理による影響が反映されていた。

表-0.2 多摩川日野橋における化学物質のスクリーニング結果
(検出器カウントが上位15物質を抜粋)

東京都 多摩川 日野橋		
物質名	主な用途	検出器カウント
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	1208953
Telmisartan	血圧降下剤	578241
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	336248
Lidocaine	局所麻酔薬	331538
Clarithromycin	抗生物質	235294
Crotamiton	沈痒剤	168587
Sulpiride	精神神経系用薬	166024
Trihexyphenidyl	精神神経系用薬	152962
bis(2-ethylhexyl) phthalate	可塑剤	107743
Triphenyl phosphate	難燃剤、可塑剤	73177
Epinastine	抗ヒスタミン剤	66790
Erythromycin	抗生物質	60337
Irbesartan	血圧降下剤	51183
Lamotrigine	抗てんかん薬	28256
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	23313

表-0.3 下水処理場放流水、流入水における化学物質のスクリーニング結果
(検出器カウント上位15物質を抽出)

A処理場放流水			A処理場流入水		
物質名	主な用途	検出器カウント	物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisartan	血圧降下剤	159,619	Telmisartan	血圧降下剤	56,227
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	39,171	Bezafibrate	高脂血症治療剤	5,527
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	18,600	Caffeine	精神神経系用薬	5,282
Irbesartan	血圧降下剤	11,878	Lidocaine	局所麻酔剤	4,534
Lidocaine	局所麻酔剤	6,895	Irbesartan	血圧降下剤	4,002
Clarithromycin	抗生物質	4,971	Spiramycin	抗生物質	3,746
14-Hydroxyclarithromycin	Clarithromycinの代謝物	3,196	Azobenzene	顔料、染料	3,373
Sulpiride	精神神経系用薬	3,049	Terfenadine	抗ヒスタミン剤	3,075
Sulfapyridine	抗生物質	2,838	14-Hydroxyclarithromycin	Clarithromycinの代謝物	2,635
4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol	界面活性剤	1,896	Galaxolide	合成ムスク	2,154
Lamotrigine	抗てんかん薬	1,691	Carbofuran	農薬	1,802
Tebufenozide	農薬	1,640	2,2',6,6'-Tetra-tert-butyl-4,4'-methylenediphenol	酸化防止剤	1,428
Diltiazem	血管拡張薬	1,249	Theophylline	血管拡張薬	1,421
Tolperisone	骨格筋弛緩薬	1,234	Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	959
Epinastine	抗ヒスタミン剤	1,154	Prednisolone	抗炎症剤	946

さらに本分析法を通じて得られた概算濃度について、図-0.3 で示したフローで前処理をすすめた場合、正確な定量分析を通じて得られたデータと10倍以上の乖離が生じるケースが見られた。そこで、マトリックスの多い下水処理場流入水に農薬等の標準物質を200 μ g/L相当を添加した試料を直接注入したところ、添加濃度に対する乖離は1/2~2倍程度に収まり、高い濃度の化学物質を含むマトリックスの多い試料の測定には有効と考えられた。

表-0.4 下水処理場流入水添加試料の直接注入データ：ng/L
(流入水に200μg/L相当を添加)

物質名	農薬類											
	Nitenpyram	Acetamiprid	Tricyclazole	Thiabendazole	Prothioconazole	Pyridaben	Sulfentrazone	Symetrin	Thiamethoxam	Thiacloprid	Metribuzin	Methoprotryn
流入水1	169	277	187	206	250	340	302	245	298	222	204	241
流入水2	156	294	224	233	300	255	290	231	192	187	182	211

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

環境省化学物質環境実態調査スクリーニング分析法等検討会において、本課題で開発したMI-AIQS (AXEL for NAGINATA) 等を用いたAIQS-GCによるスクリーニング調査が試行された。2021年度は黒本試料と同一の試料を用いてAIQS測定を行うとともに、農薬類の添加回収率を求め、更に測定機関ごとのばらつきを調査した。2022年度は令和4年度化学物質環境実態調査の委託業務の分析法開発業務の中に一部取り入れられるなど、環境省による活用の検討が開始された。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

非定常時、定常時の環境測定用として、公的研究機関や自治体及び民間分析機関などにおいて広く活用される可能性がある。環境測定で得られた情報を、消防、危険物等災害などの防災諸分野とも共有、提供することで、総合的に我が国の災害対応力の強化につながる可能性が期待できる。

災害に伴う化学物質（ここでは難揮発性有機化学物質）漏洩など、緊急時において漏洩物質を定性する手法を構築してきた。本手法をさらに改良、普及したうえで各サブテーマ間の連携を通じて幅広い物性の化学物質漏洩時に対する対応マニュアルの作成・普及が期待できる。また、行政部門からの分析依頼に対して化学物質漏洩をはじめとした災害対応マニュアルに本分析方法を取り入れることにより、行政と連携した災害対応が円滑に進められることが期待できる。

5-3. 研究目標の達成状況

全体目標	目標の達成状況
災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い物質に対して、揮発性物質を対象に可搬型装置による現地観測及び中揮発性物質、難揮発性物質に対する実験室での網羅分析の手法を組み合わせる。	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u></p> <ul style="list-style-type: none"> 揮発性物質において測定対象とすべき物質を選定し、それらを測定する可搬型装置を開発した。 中揮発性物質の選定及び測定を実施し、GC/MS測定に適する物質のデータを全自動同定定量システム (AIQS) のデータベースに収載した。 難揮発性物質を選定し、LC-QTOFMS内のデータベースの充実化を実現した。幅広い物性の物質の測定に対応するため、前処理方法を含めた網羅分析手法を開発した。

サブテーマ1目標	目標の達成状況
<p>災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い化合物群のうち主として揮発性有機化合物を対象に、十分な感度と網羅性をもって現場で測定可能、広範な物質に適用可能、かつ一括同時分析可能な可搬型分析装置を開発する。</p>	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u> PRTR対象物質などから広く測定対象成分を選択し、その測定範囲、要求される検出感度をもって、現場で一括して測定可能な可搬型分析装置を開発した。広範な物質にも装置に内蔵されているデータベースシステムに諸情報を追加することで、適用可能である。</p>

サブテーマ2目標	目標の達成状況
<p>災害時に測定対象とすべき物質として450物質を目標に測定を実施し、可能なものについてガスクロマトグラフー質量分析系による全自動同定定量システム（AIQS）のデータベースに収載する。最終的にウェブ上で作動するAIQSの開発を目標とする。災害時に活用可能なシステムを整理したポータルサイト等の現地支援システムを提案する。</p>	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u> 測定対象とすべき物質について、約3,000物質から選定したが、実際に入手可能でGC/MS測定に適する物質は多くなく、418物質の測定を実施し、179物質のデータを新規に登録した。また既存データベースの保持指標更新のため328物質の測定を実施した。災害時に活用可能なポータルサイトを作成し、本サブテーマで開発したWeb版AIQSも収載した。テーマ1で作成した情報基盤「D.ChemCore」とも連携し、幅広いツール展開の中に位置づけた。</p>

サブテーマ3目標	目標の達成状況
<p>緊急的な事態に対して、迅速かつ多様な物質に対応可能な環境監視手法を整備するうえで、親水性の有機化学物質をメインの対象物質として、① LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化 ② 適正な試料処理方法の開発を行うことにより、網羅分析手法の開発を実施する。 ③実際の現場における環境試料の分析を進めることで実地訓練を重ね、化学物質漏洩事故等への対応力を強化する。</p>	<p><u>目標どおりの成果をあげた。</u> 非常時の際に漏洩が想定される化学物質について、精密質量だけでなく衝突断面積の情報も新たに追加してLC-QTOFMS内のデータベースの充実化を実現、化学物質の同定精度の向上を進めることができた。そして、親水性～疎水性の幅広い物性の物質の測定に対応するため、前処理方法を含めた網羅分析手法の開発を進め、河川水やマトリックスの多い排水試料の分析を行うことで化学物質漏洩事故等に対する対応力強化を進めたとともに、国立環境研究所Ⅱ型共同研究等を通じて、その情報共有も進めた。課題となった定量精度に関しては、前処理方法自体の省略等を通じて軽減できることが示唆され、掲げた目標は十分達成できた。</p>

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

3件

<主な査読付き論文>

- 1) 中島大介、鈴木 剛、中山祥嗣、白石不二雄、新田裕史、小山陽介、柳下真由子、宮脇 崇、中島寛則、木村淳子、門上希和夫 (2019) 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, **29** (3) 129-137.
- 2) Ryo Omagari, Takashi Nakayama, Takashi Miyawaki, Mayuko Yagishita, Shunji Hashimoto, Kiwao Kadokami, Daisuke Nakajima (2021) Evaluation of identification accuracy using AIQS for GC-MS for measuring heavily contaminated samples. *Chemosphere* **285**, 131401. (IF=8.943)
- 3) Ryo Omagari, Yuichi Miyabara, Shunji Hashimoto, Takashi Miyawaki, Masashi Toyota, Kiwao Kadokami, and Daisuke Nakajima (2022) The rapid survey method of chemical contamination in floods caused by Typhoon Hagibis by combining in vitro bioassay and comprehensive analysis. *Environment International* **159**, 107017 (IF=13.352)

6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	2件
その他誌上発表 (査読なし)	5件
口頭発表 (学会等)	9件
「国民との科学・技術対話」の実施	20件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究費の研究成果による受賞	0件
その他の成果発表	7件

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

8. 研究者略歴

研究代表者

井ノ上 哲志

現在、株式会社 堀場製作所 分析・計測開発本部 環境・プロセス事業センター 副センター長

研究分担者

1) 香川 明文

同志社大学工学部卒業、現在、株式会社 堀場製作所 環境プロセス開発部 Particulate Matter Solution チーム チームリーダー

2) 中島 大介

東京理科大学大学院薬学研究科博士課程修了、博士（薬学）。東京理科大学薬学部助手を経て、2001年より国立研究開発法人国立環境研究所。現在、環境リスク・健康領域 曝露影響計測研究室 室長

3) 中山 祥嗣

岡山大学大学院医学研究科博士課程社会医学専攻修了、博士（医学）。アメリカ環境保護庁招聘研究者を経て、2011年より国立研究開発法人国立環境研究所。現在、環境リスク・健康領域エコチル調査コアセンター 次長。曝露動態研究室 室長（兼務）

4) 西野 貴裕

上智大学理工学部卒業、現在東京都環境科学研究所 主任研究員

II. 成果の詳細

II-1 多成分同時分析を可能とする可搬型分析装置の開発

株式会社 堀場製作所

分析・計測開発本部 環境・プロセス事業センター
環境プロセス開発部 Particulate Matter Solutionチーム

井ノ上 哲志
香川 明文

[要旨]

本課題では、災害・事故時（例えば1～数日以内）にリスク要因となる可能性の高い、揮発性有機化合物を測定対象とし、それらの物質に対して、現場で迅速に同時分析するための可搬型分析装置の開発を進めた。装置仕様を明確にするため、サブテーマ1-1「災害・事故に対する化学物質リスク管理基盤の構築」と連携して測定対象物質を選定し、その測定に必要な測定原理や測定範囲を含む詳細仕様について検討した。基本性能を基礎実験によって確認し、検出部光学系のシミュレーションなども駆使し1次プロトタイプ機を製作した。アドバイザー会合などでの専門家からのアドバイスも取り入れ、2次プロトタイプへの装置要求仕様を決定した。大気モニタリング局舎を利用し、模擬的に非定常時を想定したフィールド試験を行った。

1. 研究開発目的

発災に伴う化学物質の流出や拡散事例に環境保全の観点から対処する体系的な研究領域は確立されていない。何が起きたかを迅速に把握し、リスク懸念を具体的に明らかにすることが重要であり、緊急時に測定対象とすべき物質の選定とその迅速な分析手法の開発が求められる。

緊急時に対象物質の測定を迅速に行うために、現場測定における初期段階での情報に加えて、迅速なスクリーニングとその後の確定試験の2段階に分けることが効率的であると考えられる。

本課題では、災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い化合物を現場で、1次スクリーニング用途として（例えば、災害事故発生から1～数日以内）一括同時分析するための可搬型分析装置の開発を行い、最終的なアウトカムとしては、非定常時の1次スクリーニングなどの用途だけでなく、定常時の環境汚染状況を把握するために、公的機関などに広く活用されて実データが蓄積されることにより、災害対応力の強化や安全安心な環境維持に貢献することである。

2. 研究目標

災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い化合物群のうち主として揮発性有機化合物を対象に十分な感度と網羅性をもって広範な物質に適用可能で、かつ迅速に現場で一括して同時に分析可能な可搬型分析装置を開発する。

3. 研究開発内容

<企画構想段階>

可搬型分析装置の企画構想段階では、装置の測定可能性や装置校正（値決め）に使用する標準物質の購入可能性（入手しやすさ）を考慮し、サブテーマ1-1「災害・事故に対する化学物質リスク管理基盤の構築」と連携して測定対象物質の絞り込みを行った。

なお、非定常時の化学物質排出シナリオの想定を検討するにあたり、災害原因、災害の種類を以下のように分類した。

◆災害原因

- ・自然災害：地震・洪水・台風・津波・竜巻・干ばつ・山火事・火山噴火・落雷など
- ・人為災害：事故・火災・テロ・施設の老朽化など
- ・複合災害：戦争など

◆災害の種類¹⁾

- ・誘因、破壊のタイプ、時間スケール、被害対象から種類別に4カテゴリーに分類（表-1.1参照）

表-1.1 災害の種類

災害の種類	第1種	第2種	第3種	第4種
誘因	自然環境の急激な変化	自然環境の異常	人間の不注意	人間活動の増大による環境変化
破壊の型	主に物理的	主に物理・化学的	主に物理的	主に化学的
時間スケール	短期	長期積算的	短期	長期積算的
被害対象	構造物・植物・人間	植物・動物	人間・構造物・交通機関等	人間・動物・植物
防災方針	工学的・避難	運営的・経済的	安全工学的	政治的・経済的
例	震災・水災	冷害・旱魃	交通災害・工場災害・火災	公害・文明災害

表-1.1において、第1種の震災、第3種の人間の不注意のカテゴリーから、排出シナリオの想定例を石油化学コンビナートからの漏洩とし、以下の状況とした。

- ・直下型地震（震度6強以上）
- ・危険物、可燃ガスの漏えい
- ・爆発火災、毒性ガス漏えい・拡散
- ・スロッシング現象によるタンクの全面火災
- ・大規模火災へ拡大
- ・海上流出、電気設備漏電火災
- ・大規模停電



図-1.1 スロッシング現象²⁾



図-1.2 消火活動例

図-1.2は、十勝沖地震でのタンク火災の消火活動例³⁾で、想定として最終的大規模停電にまで拡大し災害対策としては、漏洩成分による住民への安全対策、異臭対応からくる環境測定への流れとした。ここで、災害により現場で電源が断たれる可能性を考慮し、装置が一定期間稼働するようバッテリーなどの発電システムの導入も検討した。

測定対象成分を想定する際、事故で漏洩・拡散した排出物については、排出者もしくは排出源から情報が得られない可能性を想定し、PRTR制度の対象となる化学物質を調査した。PRTR排出量・移動量（平成28年度）については、図-1.3のPRTRデータ分析システム⁴⁾を利用した。物質別 排出・移動量中、大気、廃棄物などの中、全排出量の合計は15.1万t、大気への排出量合計13.7万tとなっており、総届出排出量に対する構成比で99%以上を占める上位成分を抽出した。その一例を表-1.2に示す。



図-1.3 PRTRけんさくん

また、現場で測定した装置のデータの取り扱いや管理に対して

表-1.2 調査結果 (単位:kg)

	大気	水域	土壌	埋立	排出量	下水道	廃棄物	移動量	排出・移動量合計
300(227) トルエン	51,043,440	65,274	15	0	51,108,729	22,440	353,472,44	353,696,84	86,478,412
80(63) キシレン	26,933,364	5,421	81	0	26,938,866	5,966	807,431,1	808,027,7	35,019,143
53(40) エチルベンゼン	14,628,654	871	7	0	14,629,531	667	332,548,4	332,615,1	17,955,683
392(-) ノルマル-ヘキサン	10,124,225	2,212	22	0	10,126,459	1,235	370,798,9	370,922,4	13,835,683
186(145) 塩化メチレン	9,892,183	4,282	0	0	9,896,465	80	666,714,1	666,722,1	16,563,686
318(241) 二硫化炭素	4,011,491	8,950	0	0	4,101,341	490	2,855	3,345	4,104,686
296(-) 1,2,4-トリメチルベンゼン	2,675,622	253	1	0	2,675,876	1,488	562,544	564,032	3,239,909
281(211) トリクロロエチレン	2,536,252	1,762	0	0	2,538,013	8	139,854,2	139,855,0	3,936,563
232(172) N,N-ジメチルホルムアミド	1,937,616	116,789	0	0	2,054,405	40,231	738,723,6	742,746,7	9,481,871
240(177) スチレン	1,900,541	2,354	3	0	1,902,899	438	207,300,3	207,344,1	3,976,340
384(-) 1-プロモプロパン	1,545,038	24	0	0	1,545,062	0	277,542	277,542	1,822,604
297(224) 1,3,5-トリメチルベンゼン	930,567	114	0	0	930,681	746	197,860	198,606	1,129,287
128(96) 塩化メチル	816,664	4,902	0	0	821,567	0	6,509	6,509	828,076
262(200) テトラクロロエチレン	693,600	1,188	0	0	694,788	3	541,994	541,996	1,236,784
400(299) ベンゼン	620,140	4,481	0	0	624,621	5,890	612,195	618,085	1,242,706
185(144) H C F C - 2 2 5	447,257	0	0	0	447,257	0	39,866	39,866	487,123
134(102) 酢酸ビニル	426,603	4,444	0	0	431,046	1,009	161,473,8	161,574,7	2,046,793
213(-) N,N-ジメチルアセトアミド	372,675	35,936	0	0	408,611	16,959	321,297,6	322,993,6	3,638,546
420(320) メタクリル酸メチル	337,394	10,731	0	0	348,125	160	469,334	469,494	817,619
349(266) フェノール	319,524	6,217	0	0	325,741	10,796	247,801,2	248,880,8	2,814,549
125(93) クロロベンゼン	304,621	2,584	0	0	307,205	23	127,264,6	127,266,9	1,579,874
123(91) 塩化アリル	274,400	188	0	0	274,588	110	43,744	43,854	318,442
127(95) クロロホルム	262,257	27,069	0	0	289,326	2,321	234,715,8	234,948,0	2,638,806
411(310) ホルムアルデヒド	253,468	19,252	0	0	272,720	17,695,7	498,054	675,011	947,731
157(116) 1,2-ジクロロエタン	189,867	1,977	0	0	191,845	6	708,122	708,128	899,972
104(85) H C F C - 2 2	172,352	0	0	0	172,352	0	52,691	52,691	225,043
302(-) ナフタレン	154,272	215	0	0	154,487	18	200,840	200,858	355,345
94(77) 塩化ビニル	154,049	4,253	0	0	158,302	1,590	62,490	64,080	222,382

の情報基盤を構築する上で、①ユーザー ②自治体、有識者 ③メーカー/サービスの分類に分け、想定されるイメージも検討した。(図-1.4)

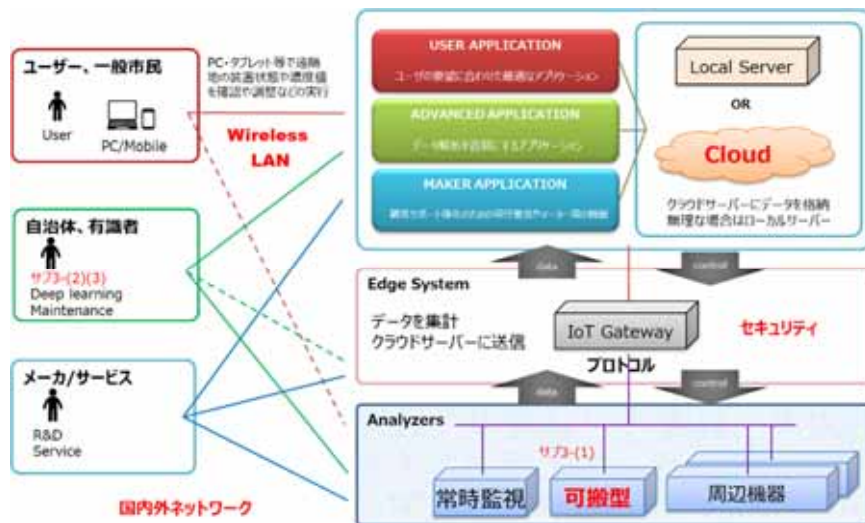


図-1.4 情報基盤イメージ

<装置仕様案>

目標とする測定成分は前述の通り、大気への排出上位成分からの選定とし、サブテーマ1-1「災害・事故に対する化学物質リスク管理基盤の構築」とも連携し測定成分を検討した。なお本課題における可搬型の定義は「基本的に人力または台車等で搬送できる大きさ、質量であること」とした。可搬型は言うまでもなく設置型に比べ特に緊急時の機動性が良いことが特徴である。目標とする質量については、「労務基準法における重量物の制限」も参考にした。断続作業では満18歳の男性用の通達で55kg以下、女性で30kg未満である。ここでの仕様案を表-1.3に示す。

表-1.4 排出上位成分 (単位:kg)

NO.	成分	大気	優先取組物質
1	300(227) トルエン	51,043.440	
2	80(63) キシレン	26,933.364	
3	53(40) エチルベンゼン	14,628.654	
4	392(-) ノルマル - ヘキサン	10,124.225	
5	186(145) 塩化メチレン	9,892.183	
6	318(241) 二硫化炭素	4,011.491	
7	296(-) 1, 2, 4 - トリメチルベンゼン	2,675.622	
8	281(211) トリクロロエチレン	2,536.252	
9	232(172) N, N - ジメチルホルムアミド	1,937.616	
10	240(177) スチレン	1,900.541	
11	384(-) 1 - プロモプロパン	1,545.038	
12	297(224) 1, 3, 5 - トリメチルベンゼン	930.567	
13	128(96) 塩化メチル	816.664	
14	262(200) テトラクロロエチレン	693.600	
15	400(299) ベンゼン	620.140	
16	185(144) H C F C - 2 2 5	447.257	
17	134(102) 酢酸ビニル	426.603	
18	213(-) N, N - ジメチルアセトアミド	372.675	
19	420(320) メタクリル酸メチル	337.394	
20	349(266) フェノール	319.524	
21	125(93) クロロベンゼン	304.621	
22	123(91) 塩化アリル	274.400	
23	127(95) クロロホルム	262.257	
24	411(310) ホルムアルデヒド	253.468	アルデヒド類
25	157(116) 1, 2 - ジクロロエタン	189.867	
26	104(85) H C F C - 2 2	172.352	
27	302(-) ナフタレン	154.272	
28	94(77) 塩化ビニル	154.049	
29	386(288) 臭化メチル	137.729	
30	133(101) エチレングリコールモノエチルエ	136.048	
31	144(108) 無機シアン化合物(錯塩及びシ	132.042	
32	9(7) アクリロニリル	125.404	
33	438(-) メチルナフタレン	124.900	
34	83(-) クメン	119.208	
35	56(42) エチレンオキシド	116.230	
36	57(44) エチレングリコールモノエチルエ	107.219	
37	273(-) ノルマル - デシルアルコール	95.960	
38	13(12) アセトニリル	84.841	
39	277(-) トリエチルアミン	80.672	
40	178(135) 1, 2 - ジクロロプロパン	78.655	

表-1.3 仕様案

項目	仕様
測定成分	約50種から成分を選択 各テーマと連携、地域や対象別に選択
応答時間	数分程度 (成分、レンジ、流量、測定時間による)
測定範囲	ppmC～vol %C (ガス成分による)
質量	20kg未満(バッテリー含まず)
電源	AC100V もしくは DCバッテリー駆動

表-1.5 測定原理の候補

	候補			
測定原理	FTIR	TOF-MS	GC-MS	GC-TMS
質量	15kg以下	20kg以下	19kg以下	15kg以下
応答時間(t90)	数分～	10秒～	10分以内	5分以内
最小検出感度	ppb～	ppb～	ppt～	ppb～
キャリアガス	不要	不要	窒素	ヘリウム
参考価格	¥900万～	¥1500万～	¥1500万～	¥2000万～

<測定原理の選定>

測定対象成分については、前述の過程で40成分まで絞り込んだ。(表-1.4) なお有害大気汚染物質中において健康リスクがある程度高いと考えられる優先取組物質も考慮した。これらを迅速に同時測定するために必要な測定原理、装置仕様を検討した。測定原理については、TOF-MS、GC-MS、FTIRなど数多くある中から、非定常時の可搬性、利便性などから、主に質量、応答時間、最小検出感度などの項目を考慮して4種類まで絞り込んだ。(表-1.5) さらに想定価格だけでなく現場でキャリアガス(ユーティリティガス)が無くなるなどの事態も想定、特に現場での実用性や使いやすさを重視し、FTIRもしくはTOF-MSを候補とした。TOF-MSは一般的にその装置特性上、真空ポンプを常に稼働しておく必要があるため(電源供給が断たれると最悪破損する可能性有)、非定常時の一時的な電源断の可能性も考慮し、第一候補の測定原理をFTIRとした。ただしFTIRは、その測定において検出感度が他の測定原理より劣ることが懸念される。前述のPRTRにおいて、特に大気への排出量の多い成分での測定可能性を確認するため、ラボ用として予備試験機を準備した。予備機での測定成分は、先ほどのPRTRの大気排出成分の排出量において、全排出量合計の99%以上をカバーする合計71種類とし、FTIRスペクトルのライブラリーを準備しそれらの測定可能性を確認した。(表-1.6)

(TOF-MS: 飛行時間型質量分析装置、GC-MS: ガスクロマトグラフィー質量分析装置、FTIR: フーリエ変換赤外分光光度計、GC-TMS: トリメチルシリル誘導体化によるガスクロマトグラフィー質量分析装置)

表-1.6 予備試験機での測定成分 計71種

No	試験機A 測定成分	No.	試験機B 測定成分
1	トルエン	1	クロロメタン
2	キシレン	2	ビニルクロライド
3	エチルベンゼン	3	フロモメタン
4	ノルマル-ヘキサン	4	エチルチルクロライド
5	塩化メチレン	5	1,1-ジクロロエチレン
6	二硫化炭素	6	ジクロロメタン
7	1, 2, 4-トリメチルベンゼン	7	3-クロロ-1-プロペン
8	トリクロロエチレン	8	1,1-ジクロロエタン
9	N, N-ジメチルホルムアミド	9	c-1,2-ジクロロエチレン
10	スチレン	10	1,1,1-トリクロロエタン
11	1, 3, 5-トリメチルベンゼン	11	1,2-ジプロモエタン
12	塩化メチル	12	モノクロロベンゼン
13	テトラクロロエチレン	13	4-エチルトルエン
14	ベンゼン	14	アセトン
15	酢酸ビニル	15	n-ヘキサン
16	メタクリル酸メチル	16	酢酸エチル
17	フェノール	17	エタノール
18	クロロベンゼン	18	メチルエチルケトン
19	塩化アリル	19	n-ヘプタン
20	クロロホルム	20	i-ブタノール
21	ホルムアルデヒド	21	メチルイソブチルケトン
22	1, 2-ジクロロエタン	22	n-ブタノール
23	HCFC-22	23	酢酸ブチル
		24	n-オクタン
		25	酢酸ブチル
		26	n-オクタン
		27	n-ノナン
		28	α -ピネン
		29	n-デカン
		30	d-リモネン
		31	1,2,3-トリメチルベンゼン
		32	n-ウンデカン
		33	塩化ビニルモノマー
		34	アクロレイン
		35	p-キシレン
		36	m-キシレン
		37	o-キシレン
		38	ナフタレン
		39	塩化ビニル
		40	臭化メチル
		41	エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート
		42	アクリロニトリル
		43	エチレンオキシド
		44	エチレングリコールモノエチルエーテル
		45	アセトニトリル
		46	トリエチルアミン
		47	1, 3-ブタジエン
		48	エチレングリコールモノメチルエーテル
		49	HCFC-123
		50	アセトアルデヒド

< 1次試作機設計、測定可能性の検討 >

前述の予備試験機において、試験ガスの入手容易さも考慮し、大気への全排出量の90%をカバーする上位10成分で基本的な試験を進めた。測定レンジを決定するために、AEGL (Acute Exposure Guideline Level, 急性曝露ガイドライン濃度) および許容濃度を考慮し窒素または精製空気を用いて各成分の標準偏差(σ)を測定した。(表-1.7) 結果として10 σ においても各成分の作業環境の許容濃度を十分満足していることから、本課題における分析計の測定原理をFTIRで進めることとした。

表-1.7 大気排出量 上位10成分 における測定可能性の検討

単位: ppm

成分	AEGL 1	AEGL 2	作業環境 許容濃度	分析装置の レンジ	10 σ	σ
トルエン	67	250	50	200	0.151	0.015
キシレン (o)	130	400	50	200	0.376	0.038
エチルベンゼン	33	580	50	100	0.153	0.015
ノルマル-ヘキサン	NR	2900	40	100	0.036	0.004
塩化メチレン	200	60	50	200	0.222	0.022
二硫化炭素	13	50	1	50	0.576	0.058
1, 2, 4-トリメチルベンゼン	140	150	25	200	0.289	0.029
トリクロロエチレン	130	240	25	200	0.436	0.044
N, N-ジメチルホルムアミド	NR	91	10	100	0.000	0.000
スチレン	20	130	20	100	0.135	0.013

＜装置仕様の決定～光学系の設計＞

対象成分を測定するための基礎実験結果から設計ポイントを含め、仕様、構造/構成、機能などを精査し、それに基づき1次プロトタイプ機の構想設計を進めた。装置光学系のサイズは可搬性を考慮しコンパクトに収まるサイズとした。（主な光学系の配置を図-1.5に示す）

なお、プロトタイプ機における測定の可能性や装置仕様を検討する上で、測定範囲（レンジ）や最小検出感度を決定するために、目標とする測定成分を前述の通り、大気への排出成分の排出量において、全排出量合計の90%以上をカバーする上位10成分からの選定とした。表-1.8に目標仕様を示す。

表-1.8 目標仕様

項目	目標仕様
測定成分	～40種（10種から取り組み）
応答時間	数分程度
測定範囲	ppm～（ガス成分による）
質量	20kg未満（バッテリー含まず）
電源	AC100V もしくは DCバッテリー駆動



図-1.5 光学系配置図

＜1次プロトタイプ機の製作＞

1次プロトタイプ機は、軽量化よりも堅牢性を重視して設計したこともあり、シャーシに約10kgのアルミ製の板材を使用したことで、装置質量は約35kgであったが、19インチラックサイズに収まるサイズとした。（プロトタイプ機の外観を図-1.6に示す）

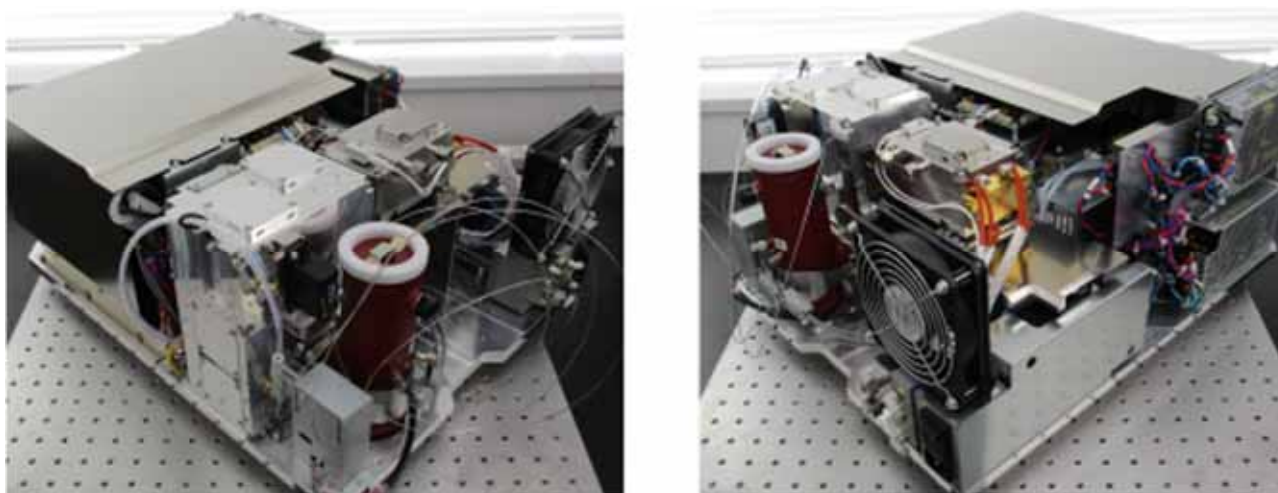


図-1.6 1次プロトタイプ機外観

< 1次プロトタイプ機の改善 >

1次プロトタイプ機における改善点を検討するとともに装置の調整ソフトを含め、動作準備を行った。将来的に様々な測定成分やレンジに対応できるように、3D-CADを用いた光学系シミュレーションも参考にして、光路長の検討を行った。セル内部構成やミラー形状のシミュレーションの一例を図-1.7～図-1.10、表-1.9示す。

ここで、セルを設計する上で主要なパラメータは次の通りである。

セル長、ミラー間距離、反射回数、光路長、セル幅、ミラーサイズ、形状など

表-1.9 光学系シミュレーション例

光路長 [m]	条件				シミュレーション結果 [%]				2.4mセルとの比較 [%]
	ミラー形状	ミラーサイズ[mm]	セル長[mm]	反射回数	干渉計出口	セル入口	セル出口	スループット	
2.4	円	16	100	23	100	99.9	99.5	85.5	100.0
4.8	円	20	150	31	100	90.0	61.0	39.1	45.7



図-1.7 反射回数シミュレーション例

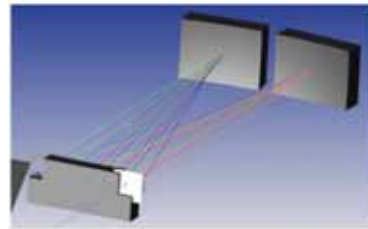


図-1.8 ミラー形状シミュレーション例

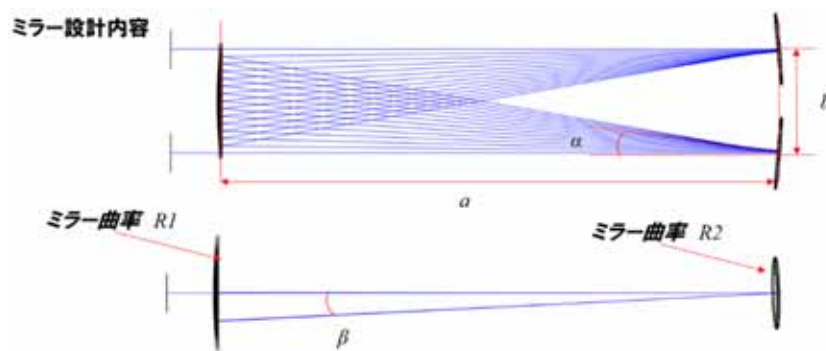


図-1.9 光路長シミュレーション

装置のセルは、光路長2.4m及び光路長10mのものを製作した。光路長が長いほど一般的に感度が得られる可能性はあるが、セルのサイズを制限するとセル内での反射回数が多くなるにつれ、光量損失によりスループットも低下することもあり、必ずしも検出感度が向上するとは限らない。さらに今回、筐体の材質をステンレス製としたことで、セルユニット本体も大きく質量も増加し、光路長10mのセルユニットでは、セルの質量が約10kgとなった。装置全体の質量をさらに増加させることもあり、軽量化、測定レンジ、検出感度およびシミュレーション結果も考慮し、1次プロトタイプ機は光路長2.4mのセルを使用して評価を進めた。

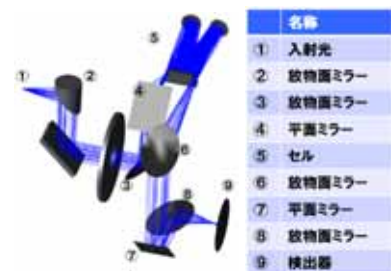


図-1.10 配置シミュレーション

<リモートメンテナンスシステムの構築>

ソフトウェアについて

は、災害時の遠隔操作についても検討した。コロナ禍でテレワークが普及し、ビジネスモデルが大きく変化しつつある中、

「リモート」の重要性を認

識するとともに、この機会を利用しリモートメンテナンスのシステム構築を検討した。

例えばオフィスと測定現場間を想定し、弊社のオフィスから工場間において、弊社の既存装置を利用することとした。そのシステム概要⁵⁾を図-0.2に示す。



図-0.4 リモートシステム概要

・検討事項

- 導入の容易性
- 迅速な対応
- 汎用性の高い接続性
- セキュアな通信など

・評価項目

- 公衆モバイル回線を用いて通信性確認
- サポートに支障のないスムーズな通信（速度）
- サービスマンがメンテナンスできるか
- オペレータフレンドリー性
- トラブル時の対応、解決に役立てるか

弊社から顧客に納入した装置を利用しリモートメンテナンスを行うためのトライアル試験を行った。Windowsのリモートデスクトップ機能にて計測機器にリモート接続し、機器の状態確認やトラブル原因解明を迅速にできることを確認した。

・リモートメンテナンス方法

現在構築されている計測ネットワークとは別に、試験用装置のみに接続する新しいネットワークを構築した。監視用端末とサイトは3G/4G回線とした。

・通信方式

より安全な通信環境を構築するために社外品の通信ユニットを使用した。高度なセキュリティを確保した4G/LTE回線利用し、制御拠点と計測器を直接つなぎ外部からはアクセスできない構成とした。

・実証実験の結果

機材・ソフトの扱いやすさなどの結果を表-1.10に示す。

通信セキュリティについては、技術的には十分な性能を有していても、顧客側の社内セキュリティポリシーの取り決めにより4G/LTE回線では実施不可能となるケースがあった。導入・運用の際は、通信方式を変えるなどの対応も考慮する必要があると考える。

表-1.10 リモートメンテ結果

ソフト、学習コスト	○	基本的操作は短期間で習得可能（業務ツールを習得する程度）
SIMカード、モバイル回線	△	場所・時間により電波途切れる 高速・大量データ転送は困難
設置容易性	○	24DC必要・屋内使用 架台設置は特に問題なし
通信セキュリティ	○	技術的には高いレベルだが、 顧客側のポリシーによる

＜想定物質での検証＞

大気への全排出量の90%をカバーする上位10成分の標準物質を準備し、最小検出感度を確認するための検出感度試験および他の妨害成分の有無を確認する干渉影響試験を行った。

測定対象成分の要求レンジから、AEGL1、AEGL2および許容濃度のレベルを測定するにあたり、十分な検出感度を持つことが条件でもあることから、目標とする検出感度を検討及び設定した。試験の結果、その目標を満足していることを確認した。（表-1.11参照）

表-1.11 検出感度

成分	AEGL 1 (感知)	AEGL 2 (不快)	作業環境 許容濃度	測定範囲 (レンジ)	単位：ppm	
					検出感度 (LDL)	検出感度 目標
トルエン	67	250	50	200	0.284	1.0
キシレン(o)	130	400	50	200	0.279	1.0
エチルベンゼン	33	580	50	100	0.169	1.0
ノルマルヘキサン	NR	2900	40	100	0.084	1.0
塩化メチレン	200	60	50	200	0.739	1.0
二硫化炭素	13	50	1	50	0.031	0.2
1, 2, 4-トリメチルベンゼン	140	150	25	200	0.246	1.0
トリクロロエチレン	130	240	25	200	0.285	1.0
N, N-ジメチルホルムアミド	NR	91	10	100	0.292	1.0
スチレン	20	130	20	100	0.744	1.0

＜干渉影響試験＞

干渉成分に対しての装置の特性を把握するため、干渉影響試験を実施した。

結果は表-1.12の通りである。表中の記号についての、説明は以下とした。

◎ 干渉なし（検出感度以下）、○ 対象成分の指示 10% F.S以下、△ 対象成分の指示 30% F.S以上

干渉ガスがC₇H₈（トルエン）やC₈H₈（スチレン）の場合、一部、同程度の濃度を示す成分も見られたが、ソフトでの演算範囲を再度見直すことで補正できる可能性もあり、本研究課題でのスクリーニング用途としては、現状で使用できるものとする。

表-1.12 干渉影響

測定対象 試験レンジ(ppm)	ガス成分 (ppm)	干渉ガス									
		CO	CO ₂	CS ₂	CH ₂ Cl ₂	C ₂ HCl ₃	C ₇ H ₈	n-C ₈ H ₁₄	C ₈ H ₈	O-C ₈ H ₁₀	1, 2, 4-C ₉ H ₁₂
		179.9	5050	4.73	102	102.4	101	101	101	79.6	39.1
CO (参考)	200	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
CO ₂ (参考)	5000	◎	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
CS ₂	5	◎	○	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
CH ₂ Cl ₂	100	◎	◎	◎	-	◎	◎	◎	◎	◎	◎
C ₂ HCl ₃	100	◎	◎	◎	○	-	◎	◎	△	◎	◎
C ₇ H ₈	100	◎	◎	◎	○	◎	-	○	△	◎	◎
n-C ₈ H ₁₄	100	◎	◎	◎	◎	◎	○	-	○	△	△
C ₈ H ₈	100	◎	◎	◎	○	◎	△	◎	-	○	○
O-C ₈ H ₁₀	100	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	△	-	○
1, 2, 4-C ₉ H ₁₂	50	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	○	-

<2次プロトタイプ機的设计、軽量化>

1次プロトタイプ機を用いた試験では、前述の通り大気への全排出量の90%をカバーする上位10成分の想定標準物質の測定において、検出感度目標を満足したことを受け、2次プロトタイプ機では、「軽量化」にポイントを絞った。可搬型の定義「人力で運搬できる装置」に従い、装置質量 20kgを目標に設計を実施した。特にシャーシの軽量化を重点的に行ったが、その結果は、約28kgであった。そのためさらに光学系の一部の材質を金属から樹脂製にするなどの対策で軽量化設計を進めた。結果として3次プロトタイプ機の質量は、20kgを切る約19.5kgとなり、装置質量の目標を達成した。

<フィールド試験の検討>

非定常時において、特に停電による無電源での稼働の必要性を想定して、単なる太陽光パネルとバッテリーのとの組み合わせだけでなく、雨天時や曇天時のバックアップを考慮し昼夜問わず発電できるハイブリッド型の燃料電池システムを検討した。また、発災後の非定常時におけるスクリーニング用途の可搬型分析装置による高濃度域の成分測定だけでなく、定常時もしくは非定常時から定常時への濃度推移の連続モニタリングを目的とした可搬型BTX計（マイクロGC）の検討も行った。測定対象成分は、表-1.13の通り、大気への届出排出量の上位成分がトルエン、キシレンであることから、その2成分を含むベンゼン、トルエン、キシレンとした。図-1.11に外観例を示す。

ここでマイクロGCの特徴は、バッテリーやソーラーパネルを使用した連続測定も想定し、定常時の消費電力で約5Wと低消費電力であること、オペレーションガスとしてのキャリアガスが不要などである。表-1.14 にスペック概要を示す。

測定方法は、基本的にガスクロマトグラフィーであることから、測定結果のクロマトグラムも図-1.12

表-1.13 大気への届出排出量 上位成分

NO	引当測定対象物質番号	物質名	大気への排出量	優先取組物質
1	○	300トルエン	47,094	○
2	○	80キシレン	24,000	
3	○	53エチルベンゼン	15,096	
4	○	392ノルマルヘキサン	9,971	
5	○	186塩化メチレン	9,234	○
6	○	318二酸化炭素	3,583	
7	○	296 1, 2, 4-トリメチルベンゼン	2,828	
8	○	281トリクロロエチレン	2,423	○
9	○	240ステレン	1,827	
10	○	232 N, N-ジメチルホルムアミド	1,661	

大気への届出排出量
合計 約12.76万t

上位10物質合計
約11.84万t

総排出量の93%

単位：トン（令和元年分 令和3年3月公表版より抜粋）

のように出力される。1回の測定時間は、測定シーケンス中の流路パージ処理を含むと少なくとも15分程度必要とし、迅速、同時多成分測定とは行かないが、小型で可搬型である点を考慮すると定常時における特定成分の簡易モニタリング用としてその可能性が高いことが考えられる。測定レンジは、通常の大気測定目的であることから、0.1ppm程度であり、非定常時の濃度測定では、指示が振り切る可能性があることも想定する必要がある。

表-1.14 スペック



図-1.11 可搬型BTX計 外観

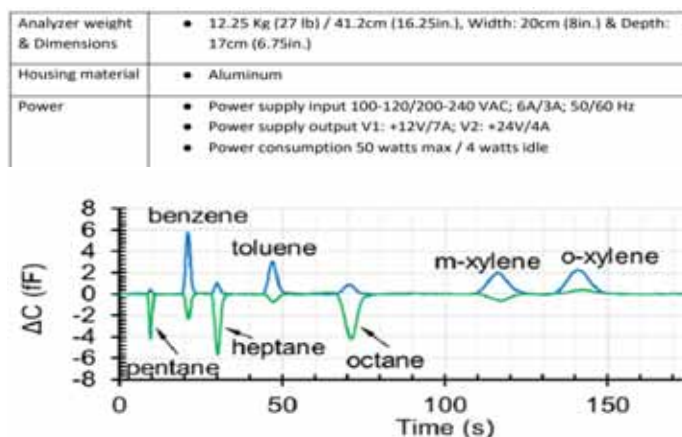


図-1.12 クロマトグラム例

<フィールド試験>

フィールド試験では、発災時の停電を想定し屋外電源供給ユニット（以下発電ユニット 図-1.14）を準備した。その基本構成はハイブリッドタイプとし ①バッテリー ②ソーラーパネル(図-1.13) ③燃料からなる。その燃料は、アルコールランプにも使用されるメタノール水溶液とした。日中の通常稼働では、ソーラーパネルで充電しながらバッテリーから電源を装置に供給し、万が一夜間や雨天時に充電が切れた場合でも燃料電池で発電できるシステムとした。

表-1.15 に発電ユニットの仕様を示す。

表-1.15 仕様

電源出力・蓄電部	
出力容量	80W～700W（燃料電池部 110W）
蓄電池容量	1280Wh（*オプション2400Wh）
充電用入力電源	随時充電：使用容量に応じて充電メタノール燃料電池(発電)により充電
出力電力(最大)	AC100V(正弦波) 700W
蓄電池種類	リン酸鉄リチウムイオンバッテリー 12V 100A
蓄電池期待寿命	約2000サイクル(放電深度80%)
寸法 (W×D×H)	800 x 550 x 440mm
質量	約51.7Kg



図-1.13 ソーラーパネル



図-1.14 発電ユニット

また、連続モニタリング用としての可搬型BTX計のシステム構成は、前述の図-0.6で示したように、発災時に電源供給が断たれた場合でもルータを介して遠隔値から測定値を確認できるシステムとし、発電ユニットと合わせて使用することで1週間以上連続して稼働できることを確認した。

フィールド試験は、図-1.15に示す大気モニタリング局舎を利用し、模擬試験を実施した。

図-1.16に解析の様子を示す。



図-1.15 フィールド試験局舎



図-1.16 局舎での解析風景

＜フィールド試験＞

非定常時の想定はベンゼン漏洩とし ①発災後、可搬型装置を局舎に持ち込みスクリーニングの実施 ②想定測定対象成分はベンゼン ③発電ユニットや可搬型BTX計を使用した連続測定の実施とした。模擬試験に使用したガスは、ベンゼン/ N₂ の濃度 約500ppm及び約1ppmを使用し、各々テドラバックに封入後、局舎内集合管（マニホールド）を通して装置に導入した。結果を図-1.17に示す。

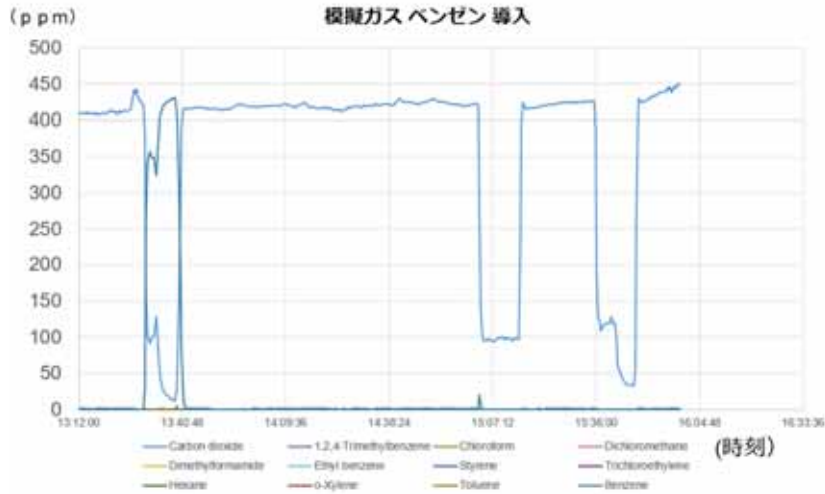


図-1.17 模擬ガス導入時

横軸は時刻（時間）、縦軸は濃度(ppm)である。テドラバックからN₂ベースの模擬ガスを導入したと同時にベンゼン濃度が上がり、バッグ内はN₂ベースであるため、参考として測定したCO₂濃度も降下していることが見られる。ここでベンゼン濃度のみに着目してみると、テドラバックからマニホールドへガス導入直後から装置の指示が上昇し、応答していることが見てとれる。（図-1.18、図-1.19）特に図-1.19では、ベンゼン濃度約1ppmを導入した部分に着目した。2回導入しているがいずれも応答しており、500ppm付近、1ppm付近ともにベンゼン濃度をとらえており、スクリーニングができています。

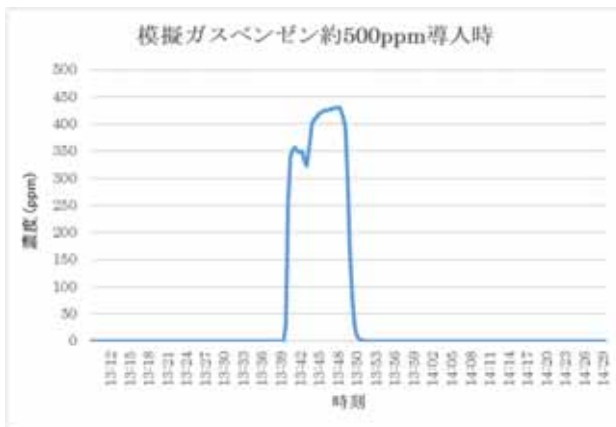


図-1.18 ベンゼン500ppm 導入時

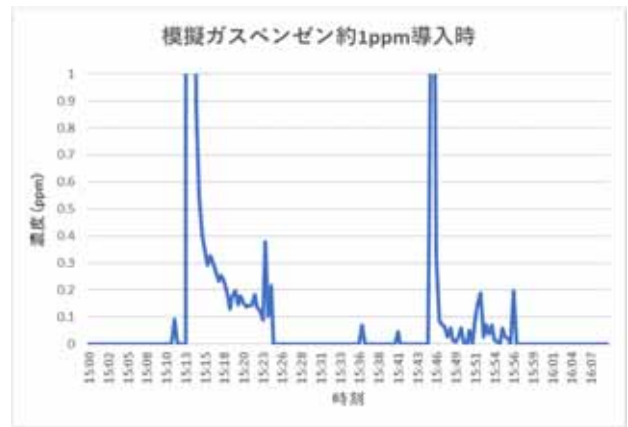


図-1.19 ベンゼン1ppm 導入時

その後の発電ユニットおよび可搬型BTX計を使用した連続測定については、上記模擬ガス導入直後に前述の想定通り、高濃度のベンゼンガスを吸引したことで、指示が完全に振り切る現象が発生し、前述の想定通り安定するまで数日を要した。指示安定後には、図-1.20の通り、ベンゼンのクロマトグラムが出力されていることを確認した。

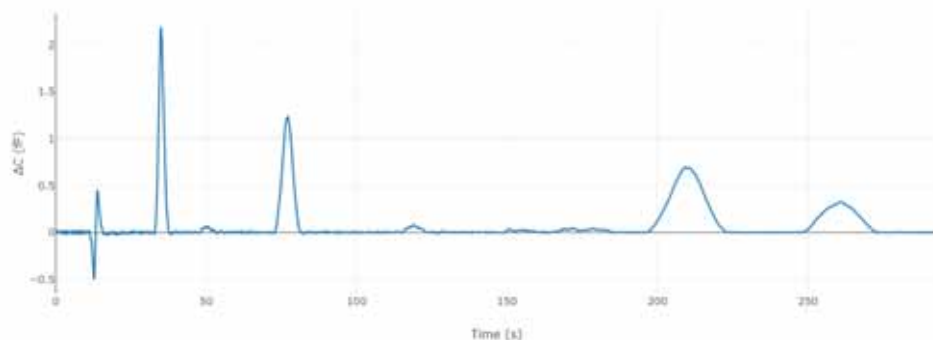


図-1.20 可搬型BTX計 クロマトグラム

なお今回のフィールド試験だけでなく、発生源周辺でのフィールド試験を某事業所に協力を要請中であり、試験場所の準備が整いしだい行う予定である。

その事前準備として、別の事業所ではあるが、発生源周辺の定常時濃度の把握も行った。

<某事業所発生源周辺大気測定>

石油化学プラント（芳香族化合物などの製造、精製プラント）を想定し、漏洩対象成分をベンゼン、トルエン、キシレンとして、GC-PIDにて事業所周辺の濃度を確認した。結果を図-1.21に示す。期間は4日間とした。定常時の大気測定においては、2式の装置で行った。（グラフ赤、青プロット）いずれの装置も発生源周辺においてベンゼンの最大濃度で20ppb以下、トルエン 15ppb以下、キシレン 6ppb以下であることがわかった。これらの濃度は、非定常時の濃度を想定した可搬型装置（FTIR）の検出下限値を大きく下回っていることから、非定常時用の可搬型装置を用いて通常の大気濃度の測定、検出は非常に難しいことが予想される。しかしながらマイクロGC方式の可搬型BTX計であればppbレベルでも検出可能であると考え、前述の発生源周辺のフィールド試験については、可搬型BTX計を用いて行う予定である。（GC-PID：光イオン化検出器を組み合わせたガスクロマトグラフ）

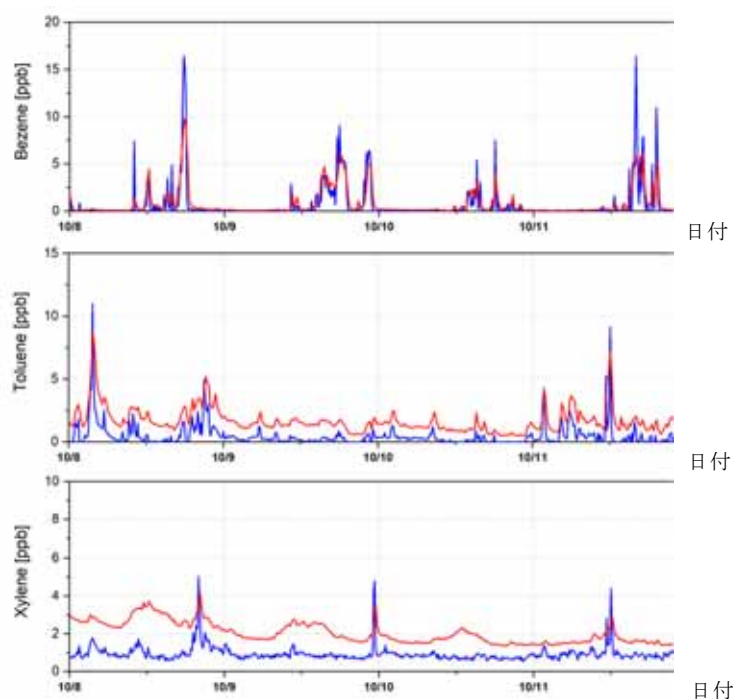


図-1.21 発生源周辺の大気濃度

4. 結果及び考察

測定対象は、PRTRデータ分析システムを利用して大気排出量から抽出し、その上位90%の10成分をカバーする成分とした。使用目的により装置に内蔵されているデータベースシステムに諸情報を追加することで50種類以上の成分を測定することも可能である。応答時間は、迅速測定を考慮して1分から3分まで設定可能である。測定範囲は、AEGL1、AEGL2および許容濃度のレベルを測定でき、そのレンジでも十分な検出感度を持つことを確認した。可搬型分析装置の質量は、最終的に移動時の前後保護カバーを含め20kgを切る約19.5kgであった。電源は基本的にAC100Vとした。必要により外部に発電ユニットを追加することで、電源が断たれた場合でもバッテリーでの稼働が可能である。ただし、今回の可搬式分析装置を開発するにあたり、リソースも限られていたことから、一般ユーザーの使用を考慮した製品化に伴う安全性試験や破壊試験などは実施していない。製品化には、さらにプロトタイプ機の改良を繰り返し、より詳細な試験を必要とする。例えば今回、測定対象成分を10成分として進めたが、干渉影響を受ける成分もあり、装置内ソフトの演算方法の見直しや成分個々の個別対応も必要とも考える。また研究期間中のコロナ禍でリモートメンテナンスの重要性を再認識したこともあり、ユーザーフレンドリーなソフト開発もさらに強化する必要性も感じる。測定範囲は、今回現場でのスクリーニング用途としたため、非定常時を想定し高濃度レンジの設定としたが、定常時にも使用するためには低濃度を含むワイドレンジ化の開発も必要である。非定常時、定常時に関わらず周辺住民に対するリスクを可能な限り回避するための装置開発については、まだまだ解決すべき課題が数多くあることは言うまでもない。

5. 研究目標の達成状況

目標どおりの成果をあげた。

- ・災害・事故時にリスク要因となる可能性の高い化合物群の選定、網羅性
PRTRなどから広く測定対象成分を選定した。
- ・揮発性有機化合物を対象に十分な感度
測定範囲は、AEGL1、AEGL2および許容濃度レベルの濃度をカバーし、検出感度についても十分感度を有することを確認した。
- ・現場での測定可能性
フィールド試験を実施し、オンサイトでの測定を実施した。
- ・広範な物質に適用可能性
現場に応じて、ソフトウェアにライブラリーを追加することで可能である。
- ・迅速な一括同時分析
複数の成分を一括して数分で同時分析可能である。
- ・分析装置の可搬性
質量20kg未満を達成した。
以上から掲げた目標は十分達成できた。
- ・バッテリー駆動用設備
ソーラーパネルで充電しながらバッテリーを介して電源を装置に供給し、万が一夜間や雨天時に充電が切れた場合でも燃料電池で発電するシステムを準備した。

今後の課題：本研究の目標には掲げていないが、装置の製品化には以下の課題が考えられる。

- ① バッテリー駆動用設備の質量が50kgを超えているため、周辺設備の軽量化
- ② 可搬型分析装置の製品化に伴う安全性試験や破壊試験の実施、量産化設計など
- ③ ユーザーフレンドリーなソフトウェア開発
- ④ 定常時にも使用可能な低濃度レンジを含むワイドレンジ化など

6. 引用文献

- 1) 災害論 高橋浩一郎(1977)
- 2) 朝日新聞デジタル版記事 2013年2月2日分 東京湾岸、長周期地震で石油流出の恐れ
朝日新聞デジタル：写真・図版 - ニュース特集 (asahi.com)
- 3) 京都市消防局ホームページ ページ番号214809
京都市消防局：北海道苫小牧市に緊急消防援助隊を派遣 (kyoto.lg.jp)
- 4) 環境省ホームページ PRTRインフォメーション広場 > 開示を請求される方へ (env.go.jp)
- 5) 株式会社IIJグローバルソリューションズ GRMS資料 2020年3月26日分

II-2 災害・事故等で懸念される物質群のうち中揮発性物質に対する網羅的分析技術の開発と拡充

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康領域	曝露影響計測研究室	中島大介
環境リスク・健康領域	エコチル調査コアセンター	中山祥嗣

<研究協力者>

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康領域	曝露影響計測研究室	大曲 遼（平成31年度～令和4年11月）
------------	-----------	----------------------

〔要旨〕

事故・災害に伴う化学物質の流出や漏洩に際し、環境保全と健康被害防止のための環境モニタリング法の確立を目指し、中（半）揮発性有機化合物の一斉分析法の開発とその支援ツールの作成を目的とした。そのため、自動同定定量システム（AIQS）を汎用化し、災害時に有効なデータベースを構築した。

(1) まず生産輸入量、毒性情報及び揮発性等の物性情報を考慮し、新たに測定対象とすべき物質を選定し、それぞれの保持指標、検出強度及び検量線情報についてデータを採取、うち同定定量可能な179物質をAIQSデータベースに追加収載した。

(2) 続いてAIQSによる測定精度を確認し、GC/QToFMSを用いた高精度同定法を提案した。これによると、一般河川水等ではAIQS解析ソフトウェアではほぼ誤同定はないか、高度の汚染された試料では誤同定があり、プリカーサー及びプロダクトイオンの精密質量誤差から高精度同定が可能であることを示した。一方定量については、高汚染試料ではスキャン分析であるAIQSには同定に限界があることを踏まえ、農薬成分を中心に213物質のMRM条件を整備した。

(3) GC-MSを用いたAIQSの汎用化を目指し、既存AIQSにおけるキャリアガス制御方式の違いが保持指標に影響を与えることを示した。一方でチューニング法による差異を示し、実測したDFTPPの質量スペクトルを用いた低調地の補正法を考案した。さらにインターネット上で作動するAIQS（Web版AIQS）を地方環境研究所等の協力を受けて開発し、その試験的運用を開始した。また環境調査部局で活用可能な現地調査サポートウェブサイトを作成し、またWeb版AIQS等の情報をテーマ1の情報基盤D. ChemCoreに提供した。

(4) AIQSの実装に関し、45機関の地方環境研究所と共同研究を展開し、AIQSの測定法や解析法に関する研修を繰り返し実施した。また国内19機関において同一試料を用いるAIQS測定及び解析のラウンドロビンテストを実施し、異なる機種での測定にもかかわらず、対象とした66種類の農薬成分のうち62物質の定量値は相対標準偏差30%以内に収まった。

(5) 研究実施期間中に発生したいくつかの事故・災害時には出動してAIQSによる環境モニタリングを行った。常総市の雑品スクラップ火災では消火排水から多種の化学物質を検出したが、付近河川への影響は認められなかった。また佐賀県における油流出事故では流出油の測定を実施し、鉱物油の性状を示すことを確認し、また灯油成分の混入等は認められなかった。2019の東日本台風における千曲川洪水地域では堆積土壌の一部から比較的高濃度のDDT類が検出されたが、半年後には低減したことを確認した。

以上、災害時の化学物質モニタリングのうち中揮発性物質について、災害時対応物質類によりデータベースを拡充し、網羅分析法であるAIQSを汎用・共通化して地方環境研究所に実装した。また調査担当者を支援する情報基盤を作成した。本成果はサブテーマ1のVOC、3の親水性化合物測定法と相互に補完するものであり、多種の化学物質の網羅的測定手法の整備に貢献するものである。

1. 研究開発目的

災害・事故に伴う化学物質の流出や拡散事例に環境保全の観点から対処する体系的な研究領域は確

立されていない。何が起きたかを迅速に把握し、リスク懸念を具体的に明らかにすることが重要であり、緊急時に測定対象とすべき物質の選定とその迅速な分析手法の開発が求められる。

そこで本サブテーマでは、緊急時環境調査において、中揮発性物質群を網羅的に把握し得るスクリーニング段階及び精密分析段階の分析技術確立することを目的とする。

2. 研究目標

災害時に測定対象とすべき物質として450物質を目標に測定を実施し、可能なものについてガスクロマトグラフ質量分析系による全自動同定定量システム（AIQS）のデータベースに収載する。最終的にウェブ上で作動するAIQSの開発を目標とする。災害時に活用可能なシステムを整理したポータルサイト等の現地支援システムを提案する。

3. 研究開発内容

サブテーマ(2)では、緊急時環境調査において、中揮発性物質群を網羅的に把握し得るスクリーニング段階及び精密分析段階の分析技術確立のために、本課題では以下の5つの項目について研究を実施した。

(1)簡易迅速スクリーニング法（AIQS-GC）の拡充・開発

現地で的一次スクリーニング法としてのAIQSを活用することとし、まず国内におけるストック量や毒性情報等を考慮し、緊急時における測定対象物質の優先順位付けを行った。このうち、市販AIQS-GCに収載されていないものから約400物質を目標に測定に供し、収載可能なものについて緊急時用AIQSを作成した。

(2)精密・確定分析法の開発

一次スクリーニングで陽性を示した試料については、誤同定を避けるため、更に高精度の確定試験に供する必要がある。本課題ではGC-QToFMSを用い、精密質量または多段階精密質量による高精度同定法を検討した。また定量精度向上に関し、GC-MSMSによるMRM測定等との比較検討も行った。更に河川水等からの抽出・前処理段階での各物質の安定性・回収率等を検証した。

(3)動的分析・支援システムの開発

本課題ではGC-MS機種（メーカー）に依存しない共通のAIQSへの改良を行った。また、AIQS未導入であってもウェブ上で必要最小限の機能が操作可能なシステムを開発し、その利用可能性を拡大した。また、異常時と平時の測定結果の比較から、差分ピークを検出するための解析ソフトウェアの開発、現地での調査担当者を支援するポータルサイトの設計し、作成した。

(4)地方境研究所等への普及・実装

最終年度には添加試料等を用い、地方環境研究所等との協力で演習を開催、手法のブラッシュアップをした。

(5)災害時における暫定的出動とAIQSの適用

研究期間中に発生したいくつかの災害において暫定的に出動してAIQSも活用し、現地への貢献とともに手法の検証を行った。

4. 結果及び考察

(1)簡易迅速スクリーニング法（AIQS-GC）の拡充・開発

生産輸入量、毒性情報等を考慮し、約3,000物質を事故・災害時における懸念物質としてリストアップした。これをもとに、揮発性等の物性情報を考慮しGC/MSでの測定可能性のあるものを選び出した。また上記に加え、PRTR対象物質や、環境汚染・有害性が懸念される入手困難物質なども選定に加え、本課題の測定対象物質を選定した。そのほぼ全てに相当する418物質を測定に供し、保持指標、検出強度及び検量線情報についてデータを採取、うち同定定量可能な179物質をAIQSデータベースに追加収載した(表-2.1)。

表-2.1 緊急時用AIQS-DBとして登録した物質

1,2,4-トリメチルベンゼン	クロロ酢酸エチル	2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール
スチレン	モノクロロベンゼン (クロロベンゼン)	ポリ(3-5)クロロプロパン
1,3,5-トリメチルベンゼン	p-クロロトルエン (4-クロロトルエン)	アミノベンゾトリフルオライド
エチルベンゼン	ベンゾエピン (エンドスルファン)	2,4,6-トリメチルアニリン
キシレン	ピフェナゼート	トリオクチルアミン
クメン (イソプロピルベンゼン)	N-(6)クロロヘキシルチオ)フタルイミド	3,4-ジメチルペンズアルデヒド
ジイソシアネートイソホロン2	イソフイール	クロロメチルスチレン
ジイソシアネートイソホロン1	テトラメトリン1	2,4-ジイソシアナトトルエン
ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート3	テトラメトリン2	2,6-ジイソシアナトトルエン
ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2	1-アミノアントラキノン	硫酸ジエチル
ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート1	2-フェニルフェノール	メチルナフタレン
ベンゾトリクロライド	ピフェニル	1,4-ジメチルナフタレン
硫酸ジメチル	2,4-ジクロロトルエン	1,5-ジメチルナフタレン
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	2,4-ジ-tert-ブチルフェノール	2,3-ジメチルナフタレン
1,3-ジヒドロキシベンゼン	4-tert-ブチルフェノール	2,7-ジメチルナフタレン
塩化ベンゾイル	1,2-ジクロロ-4-ニトロベンゼン	p-ヒドロキシ安息香酸エチル
パラトルエンスルホクロリド	1,3-ビス(オキシラニルメトキシ)ベンゼン	3-ヒドロキシ安息香酸エチル
ベンジルジメチルアミン	ベンゼンチオール (チオフェノール)	2-ヒドロキシ安息香酸エチル
メタクリル酸ブチル	2-メトキシ-5-メチルアニリン	3-ヒドロキシ安息香酸メチル
トリ-n-ブチルアミン	2-クロロニトロベンゼン (6-クロロニトロベンゼン)	2-ヒドロキシ安息香酸メチル
ベンゼンスルホクロリド	4-ヒドロキシ安息香酸メチル	4-ヒドロキシ安息香酸プロピル
ジイソブチルアミン	酢酸2-エトキシエタノール	ヘキシル-2-ヒドロキシベンゾアート
クマリン	アクリル酸2-ヒドロキシエチル	フェニルクロルホーメート
ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル	メタクリル酸2,3-エポキシプロピル	trans-1,2-シクロヘキサジメタノール
N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン	N-ニトロソジ-n-プロピルアミン	3-メルカプトプロピル-アルコキシシラン [アルキル(C1~2)]
p-トルエンスルホン酸エチル	メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル	1-メトキシ-2-プロピルアセタート
p-トルエンスルホン酸プロピル	1-デカノール	ノネン
アクリル酸2-エチルヘキシル	1-メチルナフタレン	1-クロロヘプタン
酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル	1-ドデカノール	1,4-ジエチルベンゼン
アゾビスイソブチロニトリル	2,4-ジ-tert-アミルフェノール	3-エチルフェノール
モノクロロジニトロベンゼン	フタル酸ジアリル	3,5-ジクロロベンゾニトリル
イソプロペニルベンゼン	N-(tert-ブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド	2,4-ジクロロベンゾニトリル
ベンゾフェノン	ベンゾニトリル	2,3-ジクロロベンゾニトリル
シクロヘキサノン	クロル蟻酸ベンジル	3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル
4,4'-チオビス(6-メチル-6-tert-ブチルフェノール)	フェニルアセトニトリル	1,3-ジイソプロピルベンゼン
フルフリルアルコール	o-フェニルフェノラート(Na)	1,4-ジイソプロピルベンゼン
トリフェニルホスファイト	エチレングリコールビスクロルヒドリンエーテル	2,5-ジクロロベンゾニトリル
ジメタクリル酸エチレングリコールエステル	モノプロモベンゼン	o-フタロジニトリル
N-メチル-2-ピロリドン	p-プロモプロロベンゼン	2,6-ジクロロベンゾニトリル
トルエンスルホンアミド	プロモトルエン	-メチルスチレン
o-トルエンスルホンアミド	-カプロラク톤	3-ジエチルベンゼン
シクロオクタジエン	クロロベンゾトリフルオライド	3-クロロ-4-フルオロニトロベンゼン
N,N-ジメチルアミノベンズアルデヒド	-シクロヘキシルエチルアルコール	メタクリル酸2-エチルヘキシル
亜リン酸トリエチル	1,6ジクロロヘキサ	テトラデシルジメチルアミン
モノプロロニトロベンゼン	ジエチルベンゼン	N,N-ジメチルアセトアミド
イン酸トリメチルヒドロキシベンチル2	ジメチルスルホン	2-エチル-3-プロピルアクリロレイン
イン酸トリメチルヒドロキシベンチル1	ジメチルグリオキシム	デシルオキシテトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシド
ビス(クロロ)4,0-デカン2	1,2-ジフェノキシエタン	N,N-ジエチルアニリン
ビス(クロロ)4,0-デカン1	インデン	N,N-ジメチルデシルアミン
2-オキソ-4-メチル-1,3-ジオキサラン	無水ラク酸	o-ジエチルベンゼン
安息香酸ベンジル	2-イソシアナトエチル = メタクリラート	1,2,4,5-テトラメチルベンゼン
ジエチレングリコールジメチルエーテル	メチル-3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸	1,2,3,4-テトラメチルベンゼン
メタクリル酸2-エトキシエチル	ナフトキノン	trans,trans,trans-1,5,9-シクロドデカトルエン
酢酸ベンジル	フェニルイソシアネート	ピネン
2-ブトキシエチル = アセタート	フェニルアルキル(C3~5)アルコール	p-メチルスチレン
メトキシベンゼン	シクロヘキシルベンゼン	o-エチルフェノール
3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン	フェニレンジイソシアネート	トリエチルベンゼン
ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサ	無水プロピオン酸	4-エチルフェノール
クロトルエン	テトラプロモエタン	TXIB
ジビニルベンゼン	テトラハイドロナフタレン	

(2) 精密・確定分析法の開発¹⁾

① 同定精度と定量精度

AIQSは四重極質量分析計を用いたスキャン分析による質量スペクトルで物質を同定し、マスクロマトグラムで定量を行うシステムである。ピーク分離が不十分なスキャン分析では、誤同定が生じる可能性が否定できないことから、その正確性を確認した。試料には、2019年度に発生した雑品スクラップ集積場火災における消火排水[(5)①に後述]及び周辺河川水を試料とし、AIQSによる同定結果をGC-QToFMSを用いた精密質量で検証した。即ち、AIQSと同様の条件でGC/MS分析し、同一保持時間に検出されたピークのプリカーサーイオンの実測精密質量を、理論値と比較してその誤差Δ(ppm)を求めた。その結果を表2.2及び図-2.1に示す。図-2.1に示すように、判定が+~+++の場合、精密質量の誤差が数十ppm以上になるものがあり、明らかな誤同定が生じている。一方で、判定が+++++の場合の精密質量誤差は小

さく見えた。実際に河川A~C地点、その上流等では、プリカーサーイオンの精密質量は計算値の10 ppm以内に収まっており、誤同定は認められなかった。一方、汚染の激しい消火排水においては、AIQSで高い確度として同定された（判定スコアが++++）物質であっても、質量誤差が50 ppmを上回る物質が見られ、誤同定であると考えられた。この傾向は特にAIQSによるスコアが低い陽性物質に多かった。化学物質が雑多に混在するような環境試料などにおいては、AIQSにおいて高いスコアで同定定量されたものについても夾雑成分の干渉から誤同定することがあり、AIQSによるスクリーニングの後に、精密質量測定などによる確定試験を行うことが望ましいと考えられた。

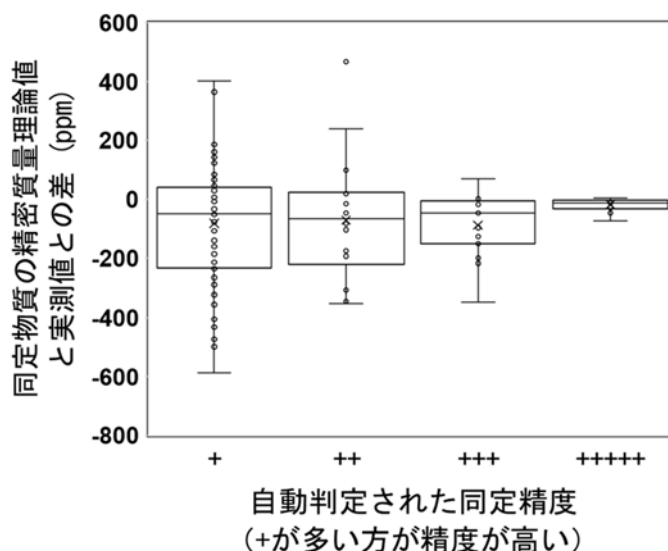


図-2.1 NAGINATAによる自動判定スコアと精密質量誤差

表-2.2 AIQS同定結果の精密質量による検証

	RT (DB)	RT	下流RT	NAGINATA (GC MS)				GC/TOFMS					
				物質名	判定	化合物	検出質量 (母イオン)	221.017 (次イオン)	Δ検出イオン	Δppm	母イオン	基準質量 (次イオン)	Δppm
A	14.23	14.53	14.46	3-5-4-tert-ブチルカテコール	++++	C10H14O	150.1045	150.1048	-0.0001	1	135.0847	135.0847	1.0000
	22.51	22.82	22.80	Caffeine+	+++	C8H10N4O2	194.0804	194.0808	0.0004	2	194.0812	194.0808	0.0004
B	22.66	23.30	23.28	アクリルナフ	++++	C10H12NO	311.0885	311.0898	-0.0011	-4	120.0817	120.0813	-0.0096
C	14.24	14.53	14.46	3-5-4-tert-ブチルカテコール	++++	C10H14O	150.1045	150.1048	-0.0004	-3	135.0831	135.0856	-0.0025
D	22.66	23.30	23.28	アクリルナフ	++++	C10H12NO	311.0885	311.0874	0.0011	3	119.0859	119.0901	-0.0032
A I.流	22.51	22.82	22.82	Caffeine+	++++	C8H10N4O2	194.0804	194.0807	-0.0003	-2	194.0802	194.0807	-0.0005
B I.流	22.66	23.30	23.28	アクリルナフ	++++	C10H12NO	311.0885	311.0898	-0.0013	-4	119.087	119.0881	-0.0111
消火排水	8.10	8.40	8.42	フェノール	++++	C6H6O	94.0419	94.0458	-0.0040	-43	94.058	94.0458	0.0231
	9.89	9.95	9.98	α-ブチロール	++++	C8H16O	108.0575	108.0607	-0.0032	29	108.0578	108.0607	0.0029
	10.80	11.08	11.07	2,8-ジブチルナフ	++++	C18H20	122.0732	122.0883	-0.0131	-108	107.0524	107.0824	0.0100
	13.42	13.70	13.68	Quinoline+	++++	C8H7N	129.0578	129.0658	-0.0080	-82	129.0702	129.0658	0.0044
	18.87	19.97	18.66	Benzophenone+	++	C13H10O	182.0732	182.0803	-0.0071	-39	105.0887	105.0423	0.0274
	20.75	21.08	21.06	フェニトン	+	C10H12NO	179.0948	179.0838	0.0110	62	179.0781	179.0838	-0.0075

続いてGC-MSMSを用いるMRM測定による定量との比較を実施した。下水処理場排水抽出物にアルカン類、含窒素フェノール類、PAHs、有機リン類、有機ハロゲン化合物等、合計121種類を含むチェックスタンダード溶液 (Cstd, 各1 ppm) を添加し、線速度一定モード (島津QP-2020)、流量一定モード (Agilent 5977) でのAIQS測定と、GC-MSMS (Agilent 70000) によるMRM測定での定量値を比較した。

MRMでは添加標準溶液を用いた検量線を作成して定量した。その結果、最終液中濃度1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 程度の場合、AIQS測定値はMRMでの定量値と比べて必ずしも添加量から大きく外れる傾向にある訳ではないが、両者ともにマトリクス効果が影響していることが示唆された。ただし、高度に汚染された試料では、MRM測定により一般にノイズが低減することが期待できる。そこで、必要に応じてMRMによる確定定量を行うことも考慮し、農薬成分213物質を用いたMRMモードでの定量メソッドも作成した。

なおAIQSの定量は既存データベースを使用するもので、一部の物質についてはその検量線の精度が必ずしも良くないものもあり、データを再取得することで改善できる可能性もある。

② 添加回収率の検証

河川水試料の濃縮・前処理操作としては、ジクロロメタン等による液-液分配法と、固相カートリッジを使用した固相抽出法が一般的である。本課題では、Jinyaらの検討²⁾を踏まえ、図-2.2に示す固相抽出法を採用した。この方法を用い、実際の河川水に66種類の農薬標準混合溶液を最終液量1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように添加し、添加回収率を求めた。その結果を図-2.3に示す。ほとんどの物質は50~150%の添加回収率に収まったが、一部ベンフルラリン、ペンシクロン、キャプタン、エトフェンプロクスは50%を下回った。なおこの測定では、同一試料を異なる機関、異なる装置で測定し、同一のAIQS解析ソフトウェアで解析したものである。装置はAgilent社製シングルGC-MSが8機（5975, 5977など）、同社GC-MSMSが3機、島津社製GC-MS（QP-2010, 2020など）5機、同GC-MSMS（TQ-8050）1機関、日本電子社製GC-MS（JMS-Q1500GC, 1050GC等）3機及びThermo Fisher Scientific社製GC-MSが1機である。このような異なる機種での測定にもかかわらず、対象とした66種類の農薬成分のうち62物質のそれぞれの定量値は、相対標準偏差30%以内に収まり、良好な一致を示した。なお、同一機種または同一装置メーカーの装置間では、より定量値の一致度は良好になる傾向がみられた。

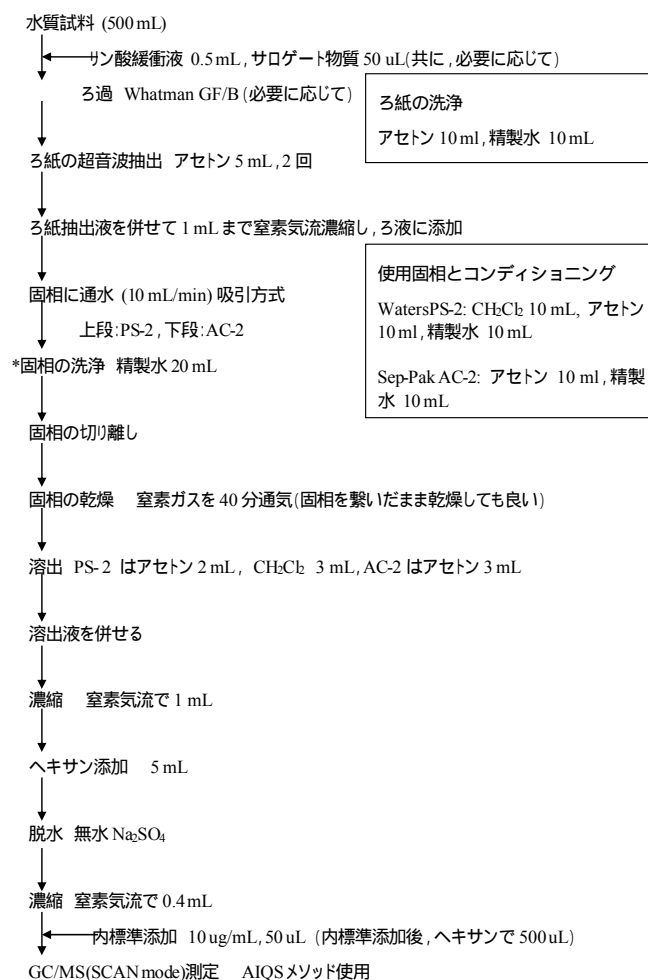


図-2.2 水試料の前処理方法

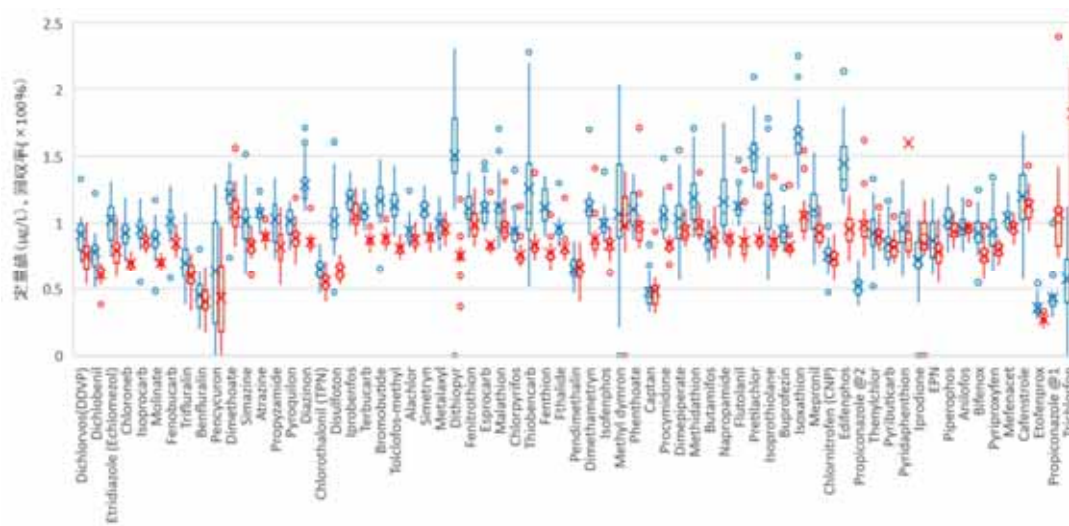


図-2.3 農薬66成分の添加回収率（赤）と定量値（青）

(3) 動的分析・支援システムの開発

① 装置非依存型AIQS (MI-AIQS) 構築の条件検討

市販されている既存2社のAIQSの測定条件は厳密には異なっている。即ち、島津製作所社向けのものはキャリアガスが線速度一定モード (CLV) でアルカンとの保持指標により物質を同定する。一方 Agilent社向けは流量一定モード (CFR) で保持指標を用いる方式と、データベースの保持時間と一致させるようにキャリアガス流量を変化させるリテンションタイムロッキング方式のうちいずれかを選択できるが、両社間には互換性がない。そこでキャリアガスの制御方式の違いによるRIの違いについて調べた。

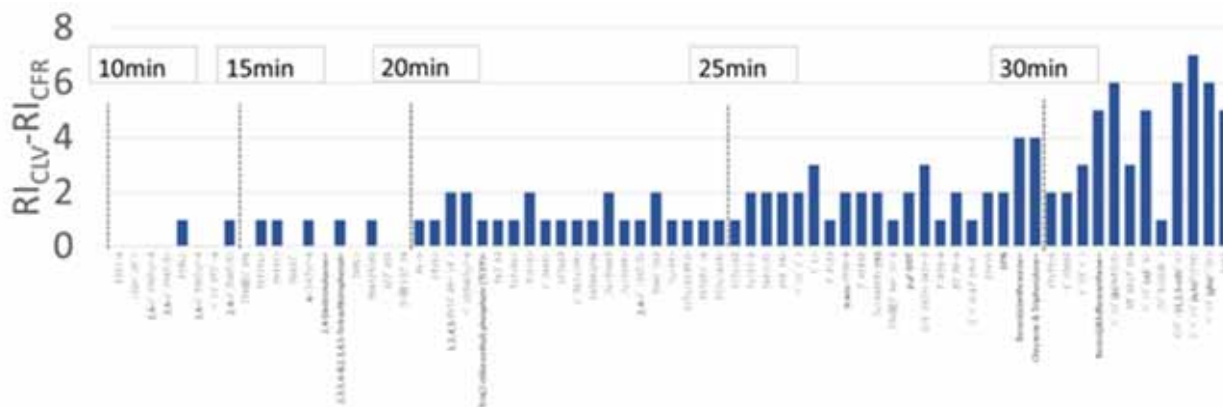


図-2.4 線速度一定モードと流量一定モードにおけるチェックスタンダードのRI差

図-2.4には、アルカン類、含窒素フェノール類、PAHs、有機リン類、有機ハロゲン化合物等、合計121種類を含むチェックスタンダード溶液 (Cstd, 各1 ppm) を用いてCLVとCFRにおけるRIの差を示した。なお、検討には両モードでの測定が可能な島津社のQP-2020NXを用いた。CFRでは昇温の影響を受け、温度の上昇と共に線速度が速くなる。その結果、CFRでは全検討物質の保持時間 (RT) がCLVと比べて短くなり、その差はRTが長いほど大きくなった。さらに、RTの差は物質毎に異なり、Cstd物質のRT差はRIの基準物質であるn-アルカンのそれに比べて大きかった。その為、CFRで得られたCstd物質のRIは、RTの長い物質ほどCLVで得られたRIと比べて小さくなる傾向があり、また物質間で差があった。この事は、RIでRTを予測するAIQSでは同一の流量制御を使用する必要性を示している。以上のことから、装置非依存型AIQSを作成するためには、各社で共通に利用可能な保持指標 (RI) 制を採用することとした。なお、島津社製以外のGC-MSではCLVができないため、キャリアガス制御方式は共通に使えるCFRとし

た。続いて測定ファイルの互換性については、クロマトグラムの共通フォーマットである.cdf形式に変換することで互換性を担保することとした。なお現在使用しているMI-AIQS (AXEL for NAFINATA) のRIは、CLVで採取されたものを使用している物質が混在している可能性があり、標準物質の測定をしてもデータベースのRIと若干ずれている場合がある。これを改善する目的で、CFRによるRIの再測定を進めた。これまでに約328物質のRIを再測定しており、RIによる同定精度が向上した。

一方、AIQSでは1,000以上の物質を数種類の内標準物質を用いて相対定量するため、測定対象となる物質の m/z と内標準の m/z の値が大きく異なるものがある。したがって、事前に作成した検量線を使うためには、検量線を作成した際と、測定時における m/z のレスポンス比が一致していること、つまりチューニング時の標準物質質量スペクトルが一致していることが前提となる。そこでAIQSではEPA M625に使われているターゲットチューニング法

(DFTPPチューニング)を用いている。しかし、一部メーカーの装置ではこのDFTPPチューニングを実行できない機種が存在する。そこで、オートチューニングした場合とDFTPPチューニングした場合の

関係を66種類の農薬混合溶液で確認したところ、図-2.5の関係を得た。この図が示すように、内標準と測定対象の m/z の差が大きいほど、定量値の誤差が直線的に大きくなることが明らかとなった。

一方、AIQSではシステムパフォーマンスチェックの段階で必ずDFTPPを測定する。そこで、オートチューニングした装置で測定したDFTPPのマスペクトルと、DFTPPチューニングでチューニングするDFTPPのマスペクトルを比較し(図-2.6)、両者を一致させるための m/z ごとの補正係数を求めたところ、低分子側では6次式、高分子側では3次式で補正可能であることが判明した(図-2.7)。この関係式を用い、オートチューニングした装置で測定した標準混合溶液の測定値を補正したところ、規定値からの測定濃度のずれを大きく改善することができた(図-2.8)この関係を用いることで、オートチューニングしかできない装置でもAIQS-GCを利用可能であることが示された。

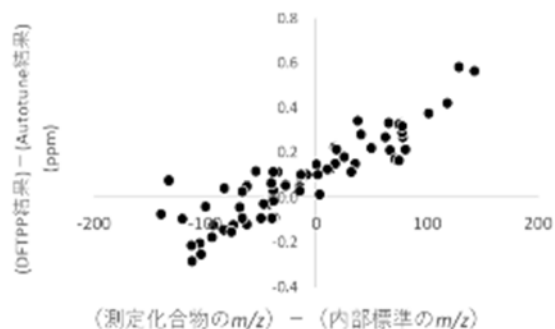


図-2.5 測定対象と内標準の m/z の差とオートチューニングによる定量値の誤差との関係

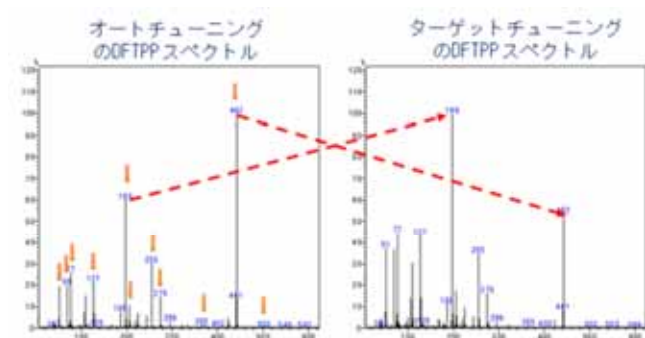


図-2.8 チューニングの違いによる測定されたDFTPPのマスペクトルの違い

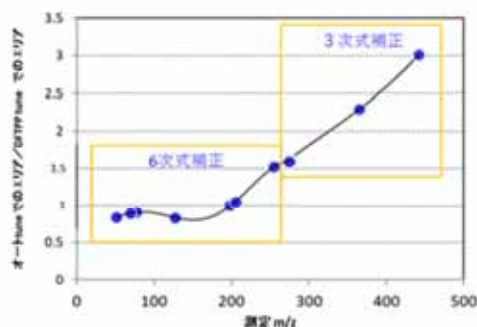


図-2.7 オートチューニングで測定したある m/z におけるピークエリア値のDFTPPチューニング換算式

② MI-AIQS及びWeb版AIQSの構築

本課題では、最終的にインターネット上で作動するAIQS (Web版AIQS) の開発を目標とし、まずその第一段階であるMI-AIQSを開発した (図-2.9)。MI-AIQSでは、各社のGC-MSで測定したデータを各装置に付属する解析ソフトを用いてcdfフォーマットに変換したデータを用いる。共通の測定条件を用い、保持指標を算出するための炭素数9~33のアルカン混合溶液の測定データ、性能評価標準混合溶液の測定データを読み込ませてまず装置が規定された状態にあるかの判定を行う。合格判定が出た場合には規定の内標準を添加した試料溶液を測定し、同定定量を行う。図-2.9に示される画面右上の表は同定定量された物質のリストと濃度が表示される仕組みである。左側3つのクロマトグラムは上から、定量イオン、第1確認イオン、関連する複数イオンを重ねたものであり、データベースから予測されるピークの位置が赤線で示され、保持時間のずれを判断できる。中央の質量スペクトルは上から測定ピークの質量スペクトル、測定スペクトルのうち、類似度が高い物質の標準スペクトル中の主要なシグナルだけを抽出したもの、データベースに登録されている標準物質の質量スペクトル、であり、同定の確からしさを視覚的に確認することが可能である。

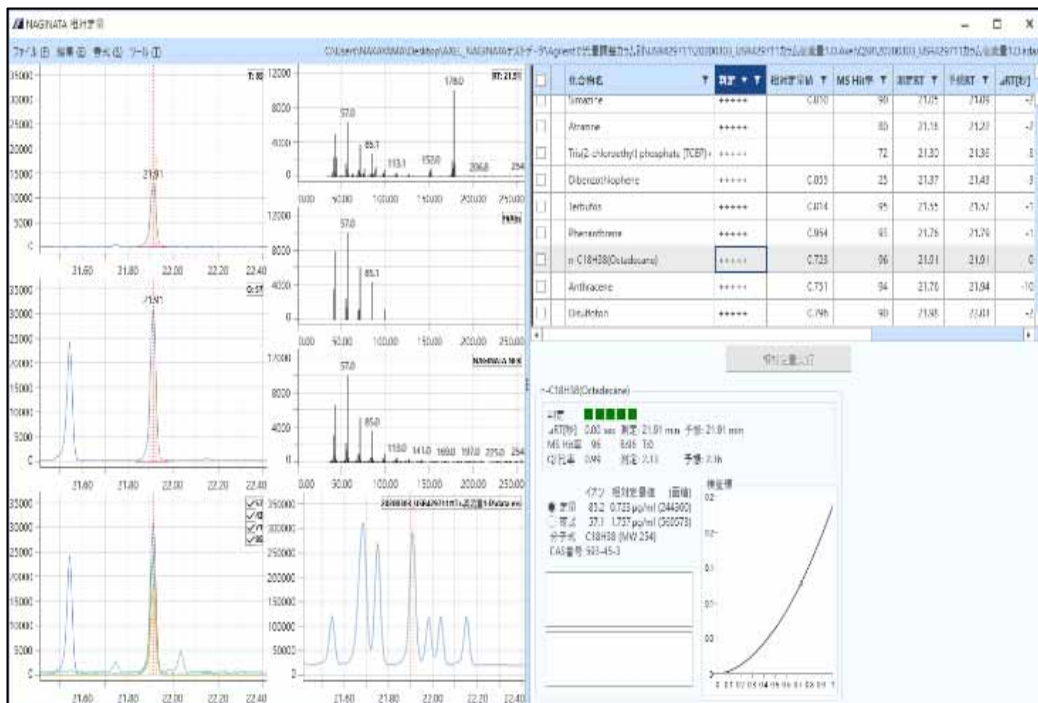


図-2.9 MI-AIQS解析画面

●オートチューニングで設定、AIQSで定量
●オートチューニングで設定、AIQSで定量後、左側の補正式で定量値を補正

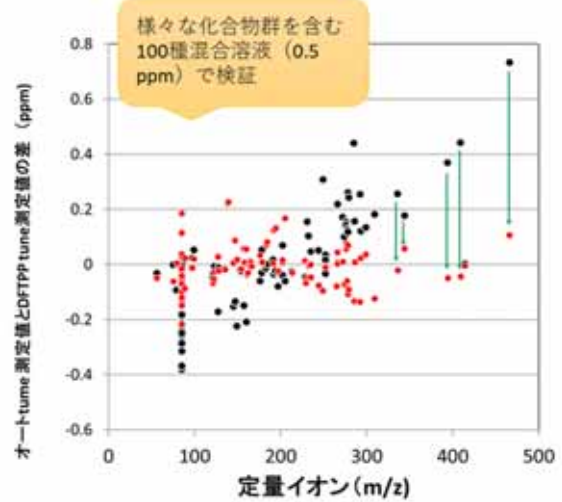


図-2.8 オートチューニングでAIQS解析結果をDFTPP補正した定量値の変化



図-2.10 Web版AIQS析画面

続いてこれをブラウザ上で作動させるブラウザ版AIQSを開発した。ブラウザ版では、災害時においてサーバーや通信回線の負荷を軽減する必要があること、AIQSを保有せず、その操作に不慣れなユーザーが使用する可能性があること等を考慮に入れ、重要な機能に絞り込み、また操作手順が判りやすいような工夫を施した。これらのソフトウェアは地方環境研究所等に配布し、不具合の抽出、改善提案等を取り纏め、バージョンアップを進めた。最終的にこれをインターネット上に置いたWeb版AIQSを開発し(図-2.10)、運用を開始した。地方環境研究所等にはIDとパスワードを配布し、オンラインで操作法の研修を実施〔(4)に記載〕した。なおMI-AIQSはAXEL for NAGINATAとして市販された。

③ 緊急時環境調査における調査担当部局の支援ポータルサイトの作成

発災時には、まず被災自治体の地方環境研究所がその調査担当部局として想定されるが、平時と異なるため十分な経験を有さない場合や、現状に応じた臨機応変な対応が求められる可能性が高い。このような状況の中でも情報収集や伝達、相談などを通じて現地を支援し得るポータルサイトは有用と考えられる。そのポータルサイトに必要な内容について、地方環境研究所等のニーズ調査を行い整理した(表-2.3)。

まず、ポータルサイトに必要な項目として1)化学物質の簡易解析ソフト、2)化学物質の有害情報、3)化学物質に対する対策情報、4)各種マニュアル、5)過去事例、6)平時データの集積、7)オンラインでの専門家への相談、8)FAQコーナー及び9)各種リンク、を挙げて必要性の優先順位を質問した。優先順位が高かった上位3つのコンテンツは、1)化学物質の簡易解析ソフト、2)化学物質の有害情報、4)各種マニュアルであった。いずれも必要であり、順位をつけられないという回答もあった。1)が最も優先度が高いとする回答が多く、本課題で開発中のAIQSに対する高い期待が確認された。また回答順で重みづけをした総合点では、4)の各種マニュアルが最高点となった。そのほか過去の事故・災害対策や初動についての事例集が少ないため、整理して欲しいとの意見も寄せられた。

表-2.3 ポータルサイトのコンテンツの優先順位の回答結果

コンテンツ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	その他	合計
1) 化学物質の簡易解析ソフト	18	3	3	7	6	3	1	1	1	1	44
2) 化学物質の有害情報	13	11	7	8	2	1	2	0	0	1	45
4) 各種マニュアル	10	12	19	2	0	2	2	0	1	1	49
3) 化学物質に対する対策情報	6	10	9	5	6	1	2	1	1	1	42
5) 過去事例	2	8	7	14	9	5	0	1	0	1	47
7) オンラインでの専門家への相談	0	2	1	3	4	5	7	4	7	0	33
6) 平時データの集積	0	1	1	1	8	10	5	10	1	0	37
9) 各種リンク	0	1	1	1	2	8	8	5	17	1	44
8) FAQコーナー	0	0	1	8	8	6	11	10	0	1	45
合計	49	48	49	49	45	41	38	32	28	7	386

そのほか、1)～9)に挙げたもの以外に希望するコンテンツ、機能を質問したところ、調査結果等を一般市民へ発信することを前提とした情報の整備と情報発信ツール、SNS等による偽情報の発信で生じる混乱回避のため、正しい情報を容易に周知できるツール、国や被災自治体等の対応状況をリアルタイムに一括して確認できるコンテンツ、注意すべき化学物質の発生源情報、災害廃棄物の中に含まれる農薬等の危険物質情報、各種基準値や毒性評価値を基にした簡易なリスク判定機能、化学物質の拡散シミュレーション機能等が挙げられた。

続いて担当地域内の事業所等における有害物質情報について、保有量・保有場所を把握しているか、地図上に整理しているか、その情報の媒体は何か、それらの他自治体へ公開可能性を質問した。その結果、66%の調査対象先が有害物質の保有量・保有場所に関する情報を把握していなかった。また把握している情報を地図上に整理している調査対象先はなかった。把握している情報を公開することが可能な調査対象先は、1件だけであった。なお把握されている情報は法令対象の物質に限定されており、公開可能な情報は、年間の取扱量が100 kg以上の化学物質の情報（事業所名除く）、情報公開請求時に非公開扱いの情報以外、とのことであった。更に、調査対象機関が事故・災害時用として保有している資機材状況を調査したところ、検知管、GC-MS、パックテスト等が挙げられた。一方、整備しておきたい資機材として、LC-MS系の分析資材、携帯型アスベストアナライザーが多かった。

上記の要望を勘案し、災害時の環境モニタリング担当者向けのポータルサイトの骨格を作成した（図2-11）。災害時に活用可能なマニュアル類やWeb版AIQS等のツールへのアクセス、発災時に現地担当者や各地の支援者などで議論する掲示板機能などを盛り込んだ構成となっている。



図-2.11 災害時環境調査担当者支援ポータルサイトのトップ画面

災害時に化学物質の漏洩を検出するには、被災後と被災前の状態を比較する必要がある。AQISはマルチターゲット分析であり、AIQSに収載されていない物質については判断が難しい。このような場合は、被災前後の状態を比較して増大したピークを識別できるソフトウェアが必要である。そこで、GC-QToFMS測定データを用い、テーマリーダーらが推進費【5-1552】において開発したLC-QToFMS用の差分解析ソフトウェアでの解析を試みた。その結果を図-2.12に示す。

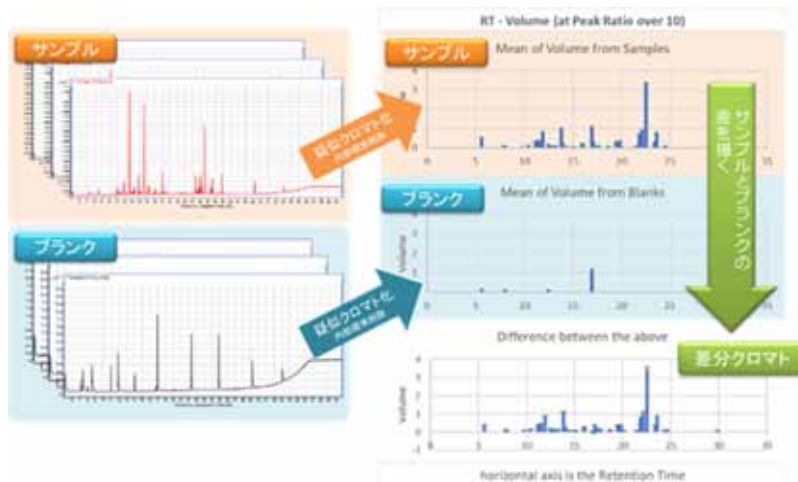


図-2.12 差分クロマトグラム描画ソフトによるGC-QToFMSデータの差分解析

このソフトウェアは、サンプルとブランクのクロマトグラムを複数設定できる点が特長である。平時の一般環境といっても試料中の化学物質は日ごと、季節ごとに大きな変化をしており、その変動幅を超えるものが異常値であると識別できる。クロマトグラムを一旦保持時間と精密質量との組み合わせによるピークリスト化し、内標物質で強度補正して差分を疑似クロマトで描画することができる。LC-QToFMSとGC-QToFMSとではデータ処理法や取り出せるデータフォーマットに違いがあり、若干の変換が必要であったが、図に示すように、サンプル群とブランク群との差分クロマトグラムを描くことができた。本ソフトウェアは発災時の異常検出に有効な手段のひとつとなり得ると考えられる。

(4) 地方環境研究所等への普及・実装

災害時におけるAIQSによる環境調査体制を確立・支援する目的で、国立環境研究所と地方環境研究所37機関との共同研究「災害時等の緊急調査を想定したGC/MSによる化学物質の網羅的簡易迅速測定法の開発」を福岡県保健環境研究所、東京都環境科学研究所を中心として2019年度～2021年度に実施した（その後参加機関が増え、2020年度には40機関となった）。この共同研究終了後、継続課題として新たに「災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を活用した緊急調査プロトコルの開発（2022年度～2024年度、地環研代表機関：岩手県環境保健研究センター）」を立ち上げ（図-2.13）、45機関の参加で進めている。これは全地方環境研究所の67%に相当する。



図-2.13 II型共同研究「災害時等における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を活用した緊急調査プロトコルの開発」参加メンバーと参加機関の位置

前述の(2)項で開発したMI-AIQS（スタンドアロン型AXEL-NIAGINATA）、Web版AIQSに関し、継続的に地方環境研究所の担当者を対象に研修を行った（図-2.14）。2019年度には対面で20機関に研修を実施したほか、2020年2月に環境省環境調査研修所の問題解決型研修で緊急時環境モニタリングが取り上げられ、II型共同研究に参加する7機関が参加し、本課題のテラーダーが講師として指導の一部を担った（図-2.15）。その後、コロナ禍においてはオンライン研修に切り替え、ウェビナー形式による研修・実習のほか、各機関と個別に1時間ずつ解析の詳細を検討するオンライン相談会を実施、26機関が参加した。そのほか、国環研へ招聘した研修、地環研を講師が訪問して現地の装置を使用しながらの研修も2回行うなど、普及と実装に務めた（表-2.4）。

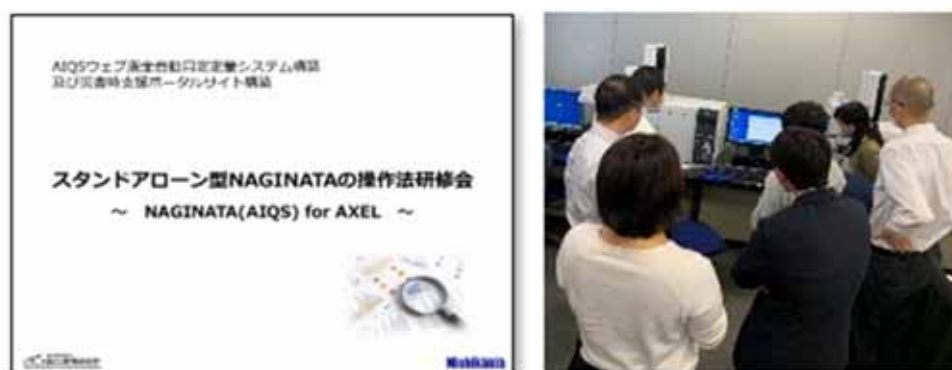


図-2.14 MI-AIQS研修会テキスト（左）と研修風景（右）



図-2.15 環境調査研修所での研修風景

表-2.4 地方環境研究所担当者を対象とした研修実施一覧

内容	形式	時期／場所	参加機関数
AIQS解析実習（初級編）1回目	対面	2019年11月／西川計測	10機関
AIQS解析実習（初級編）2回目	対面	2019年11月／西川計測	10機関
問題解決型研修 （緊急時環境モニタリング）	対面	2020年2月／環境調査研修所	7機関
AIQS解析実習（上級編）	訪問	2020年12月／大阪市環科研	1機関（大阪市）
AIQS基礎研修（入門編）	ウェブ	2021年8月	35機関
AIQS解析実習	ウェブ	2021年8月	35機関
Web版AIQS利用説明会	ウェブ	2021年8月	35機関
AIQS解析説明・相談会	ウェブ	2022年夏	個別に26機関
AIQS測定・解析実習	招聘	2022年10月／国環研	1機関（三重県）
AIQS測定・解析実習	訪問	2022年10月／宮城県環保セ	1機関（宮城県）

図-2.16には(2)項で実施したラウンドロビンテストにおいて、各地方環境研究所で測定・解析した結果（オレンジ）を国立環境研究所で再解析した結果（青色）の比較を示す。測定は各機関で実施したため、一定の測定値のばらつきはあるが、プロピコナゾールやペンシクロン、プロピザミド等いくつかの機関で誤同定が見られたものの、地環研で解析した結果と国環研で再解析した結果とはほぼ一致した。上述の通り、参加機関には個別に解析の詳細について国環研の担当者とオンラインで議論する機会（AIQS説明・相談会）を持ち、誤同定部分の解説などのフォローを行った。

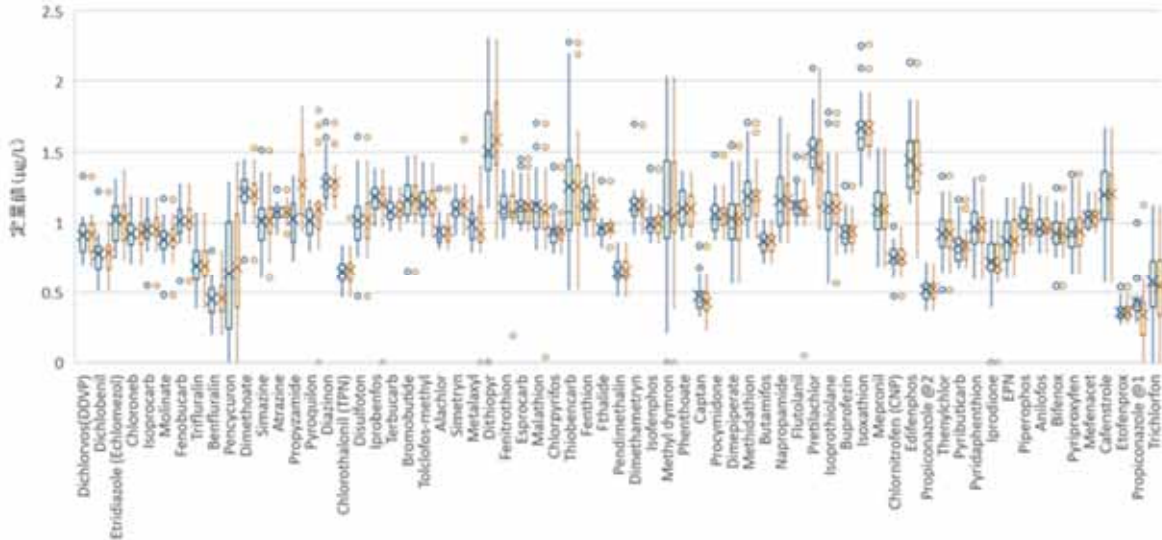


図-2.16 20機種による測定・解析結果と国環研での再解析結果の比較（オレンジ：地環研で解析、青：国環研で再解析）

(5) 災害時における暫定的出動とAIQSの適用

2019年度に発生した常総市における雑品スクラップ集積場火災、佐賀県における油流出事故、台風19号（令和元年東日本台風）による水害現場において暫定的に現地調査を行い、AIQSによる測定を試行した。



図-2.17 雑品スクラップ火災現場

表-2.5 消火排水中から検出された物質（精密質量測定により誤同定は除外済）

物質名	(ppb)	物質名	(ppb)
3-tert-Butylphenol	331.5	2,7-Dimethylquinoline	6.3
3-tert-Butylphenol	142.1	Quinoline, 2,7-dimethyl-	6.2
Thymol	140.7	Anthracene	5.7
2,4-Dinitrophenol	64.4	2-Naphthol	4.5
フェノール	26.9	フェノール	4.4
4-Nitrophenol	24.9	4-Nitrophenol	4.3
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate (TCPP) 1+	24.0	3,5-Dimethylphenol	3.6
3-tert-Butylphenol	18.7	2-Naphthol	3.4
4-Tert-butylphenol	17.9	2-Naphthol	3.3
4-Nitrophenol	17.5	1-Naphthol	2.9
2-Naphthol	15.5	Triphenyl phosphate, TPP	2.7
Benzamide, N-phenyl-	12.4	Anthraquinone	2.4
2-Naphthol	11.0	Phenylethyl alcohol	2.2
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	9.9	2-Naphthol	2.2
4-tert-Butylphenol	8.1	4-Nitrophenol	2.1
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	7.5	2-Naphthol	1.5
2-Naphthol	6.8	1-Phenylnaphthalene	1.2
Anthracene	6.3	2-(Methylthio)benzothiazol	0.6
		Anthracene	0.4

① 茨城県常総市における雑品スクラップ集積場火災による周辺水質調査

2019年5月15日未明、茨城県常総市の雑品スクラップ集積場で出火し、5600平方メートルの山積みさ

れた廃家電のプラスチックくずや金属くずなどを焼き12日間延焼するという火災が発生した（図-2.17）。火災規模が大きく、周辺環境への影響が懸念されたため、サブテーマ4-2と連動し、消火排水、周辺水路の水質の調査を行った。試料採取は延焼中の16日に実施した。火災現場直近の消火排水から検出された物質と濃度を表-2.5に示す。また、付近の河川水を火災地点の上下各地点で採取し、AIQSに供したところ、複数のプラスチック可塑剤が下流で高くなる傾向が認められたが、いずれも1 ppb以下であった。なおこの測定では、(2)項に示したように汚染が激しい試料だったため、GC-QToFMSによる同定の確認を行ってある（図-2.18）。

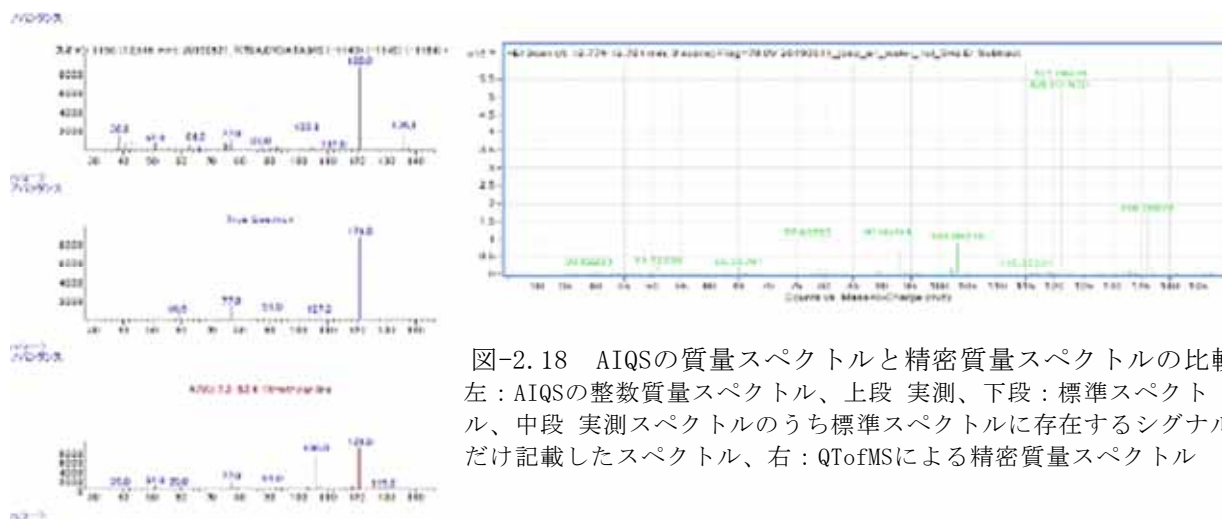


図-2.18 AIQSの質量スペクトルと精密質量スペクトルの比較
左：AIQSの整数質量スペクトル、上段 実測、下段：標準スペクトル、中段 実測スペクトルのうち標準スペクトルに存在するシグナルだけ記載したスペクトル、右：QToFMSによる精密質量スペクトル

② 令和元年8月の前線に伴う大雨による水害における油流出事故調査

2019年8月28日、佐賀県大町町で発生した鉄工場からの油流出事故に際して現地調査を実施した（図-2.19）。災害廃棄物集積場において回収油を採取、GC/MS分析に供した。その結果、プロファイル測定から流出した油は原油とは異なり、鉱物油の構成分布を示すことが明らかとなった（図-2.20）。またAIQS測定では高濃度の有害物質は検出されなかった。



図-2.19 佐賀油流出現場

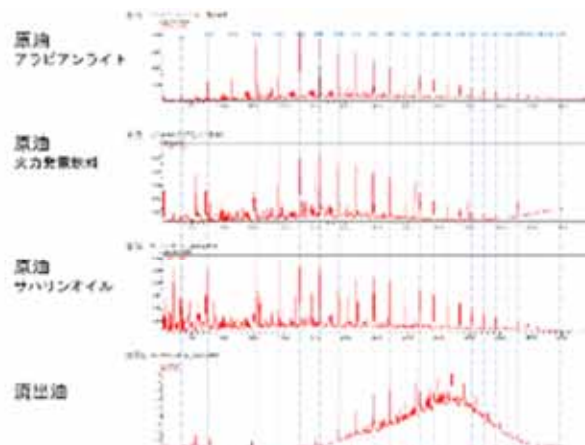


図-2.20 佐賀流出油と各種原油成分とのプロファイル

③ 令和元年東日本台風における水害地域調査

2019年10月12日から13日にかけて東日本を縦断した台風19号は、国内の多くの地点で浸水被害をもたらした。福島県郡山市も被害を受け、複数の工場からシアン化合物の流出が報告された。一方、郡山中央工業団地には多くの工場や事業所が浸水被害を受け、化学物質の流出が懸念されたため、市内河川や堆積土を対象にAIQSによる環境調査を実施した。その結果、河川水中からは農薬および医薬品化合物が比較的多く検出され、土壌中からはフタル酸化合物、脂肪族化合物（アルカン）、コレステロール系の化合物が多くみられ、下水の混入が疑われたが、いずれも数 $\mu\text{g}/\text{L}$ 程度または未満であった。なお河川

水および堆積土から最も高濃度で検出された α -テルピネオールは植物由来の天然化合物である。以上の結果から、直ちに健康影響を与えると思われる化学物質は検出されなかった。

また同台風では、千曲川流域で洪水被害が発生した。発災直後に浸水地域において採取された41検体の堆積土壌を溶媒抽出してAIQS測定に供したところ、ほとんどの試料でアルカンやPAHsが検出されたが、1検体（117地点、図-2.21）で $300\mu\text{g}/\text{kg}(\text{dry})$ 程度のp,p'-DDTが検出された（図-2.22）³⁾。



図-2.21 117地点

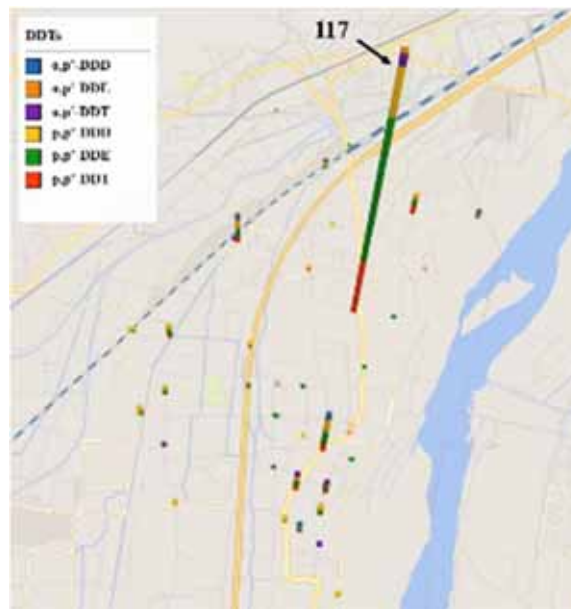


図-2.22 洪水堆積土壌中のDDT類濃度

このピークはGC-QToFMSでの精密質量測定を実施したところ、理論値351.9147に対し実測値351.9095であり、精密質量の差は15ppmであったこと、塩素同位体が検出されていることなどから同定を確定した。なお、同地点については発災後約4カ月後の2020年2月に再度サンプリングして測定したところ、他地点レベルに減少していることを確認した。

5. 研究目標の達成状況

目標どおりの成果をあげた。

測定対象とすべき物質について、約3,000物質から選定したが、実際にGC/MS測定に適する物質は多くなく、そのほぼ全てに相当する418物質の測定を実施し、179物質のデータを新規に登録した。また既存データベースの保持指標更新のため328物質の測定を実施した。災害時に活用可能なポータルサイトを作成し、本サブテーマで開発したWeb版AIQSも収載した。テーマ1で作成した情報基盤「D.ChemCore」とも連携し、幅広いツール展開の中に位置づけた。

6. 引用文献

- 1) 中島大介 他 (2019) 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, **29** (3) 129-137.
- 2) D. Jinya ett.al., (2013) Comprehensive Analytical Method for Semi-volatile Organic Compounds inWater Samples by Combination of Disk-type Solid-phase Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry Database System. *Anal. Sci.*, **29**, 483-486
- 3) Ryo Omagari, et.al., (2021) Evaluation of identification accuracy using AIQS for GC-MS for measuring heavily contaminated samples. *Chemosphere* **285**, 131401.

II-3 災害・事故等で懸念される物質群のうち難揮発性物質への新規網羅分析手法の開発

公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所

環境リスク研究科 西野 貴裕

加藤 みか

【要旨】

非常時における化学物質漏洩等を想定して、難揮発性の有機化学物質をメインの対象物質として高速液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計（LC-QTOFMS）のデータベース内に精密質量情報や衝突断面積情報等を登録するとともに、国内主要河川や排水の水質試料に関する網羅分析手法を開発してきた。その対応力を強化するため、河川水試料、さらに化学物質を含んだ排水が流出した場合を想定して、マトリックスを多く含む下水処理場流入水や放流水、医療機関排水などを用いて化学物質の網羅分析を進めてきたとともに定量精度の確認を行ってきた。河川水からはヒトの日常生活を通じて排出される医薬品類をはじめとした生活由来化学物質が主に検出された。下水処理場流入水、放流水からも河川水同様に生活由来化学物質が主に検出された。また、下水処理を通じて100%除去されるCaffeine等が流入水からのみ検出されるなど、処理状況を反映した結果となった。医療機関の排水からは、機関BからLamotrigineやCarbamazepine等の抗てんかん薬、Sulpiride等の精神神経用薬を多く検出するなど診療科を反映した結果となった。

さらに、固相抽出の際に添加したサロゲート物質を用いて概算濃度を算出し、他の研究（環境研究総合推進費「5-1954」）同じ試料を正確な定量分析した結果と比較したところ、3～10倍程度の乖離が見られた物質もあった。そこで、固相抽出前の試料の希釈や、前処理を介さないLC-QTOFMSへの直接注入等の方法で、影響が軽減されたことが示唆された。

1. 研究開発目的

我が国では今日まで、事故・災害に伴う化学物質の流出や拡散、それに伴う環境汚染を多く経験してきた。しかし、これらの事例に対し迅速かつ適切に対処するための方法、体制は現時点では十分に確立されていない。当所では難揮発性の有機化学物質（親水性、疎水性ともに）をメインの対象物質として網羅分析手法の開発を実施してきた。そして、実際の現場における公共用水域や排水の水質試料の分析を進めることで実地訓練を重ね、化学物質漏洩事故等への対応力を強化するための整備を進めてきた。ここでは、非常時に保管事業場等から漏れ出す可能性がある化学物質として、PRTR第1種指定化学物質、医薬品、農薬類等をメインの対象として所有する高速液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計（LC-QTOFMS）に内蔵されているデータベースシステムに保持時間や質量情報等を入力してきた。本研究のプロセスを以下に示す。

2. 研究目標

緊急的な事態に対して、迅速かつ多様な物質に対応可能な環境監視手法を整備するうえで、親水性の有機化学物質をメインの対象物質として、①LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化 ②適正な試料処理方法の開発を行うことにより、網羅分析手法の開発を実施する。③実際の現場における環境試料の分析を進めることで実地訓練を重ね、化学物質漏洩事故等への対応力を強化する。

3. 研究開発内容

3.1 LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化

本研究にて使用しているLC-QTOFMS（Waters社製、ACUITY UPLC H-Class-VION-IMS）は、化学物質の

定性に用いるパラメータとして、化学物質の精密質量情報（プレカーサー及びフラグメントイオン）、LC内の保持時間に加え、本装置にて測定可能なパラメータとして衝突断面積を活用することができる。カテゴリー別に、医薬品等生活由来化学物質類（PPCPs）328物質、PRTR対象物質462物質、農薬類502物質、計1,292物質に関して精密質量情報を本機器のメーカーである日本Waters株式会社からの提供を受け、LC-QTOFMSの制御用PC内にインストールした。その後、登録した化学物質の標品を逐次購入し、LC-QTOFMSで実際に分析することで、保持時間や衝突断面積の情報を追加登録した。

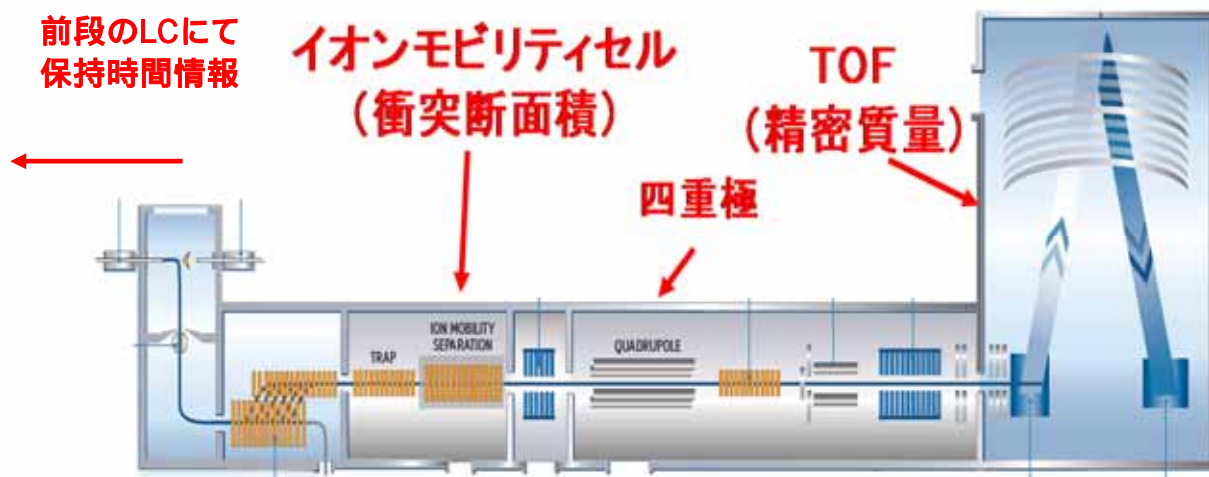


図-3.1 LC-QTOFMS (VION-IMS) の構造の模式図

日本ウォーターズ株式会社ホームページより引用

このうち、PRTR第1種指定化学物質の購入にあたっては、物質の物性（難揮発性であるか）を考慮した。具体的には、サブテーマ4-3「残留化学物質の除去対策技術の開発」にて、PRTR第1種指定化学物質を無機物と有機物に分け、有機物を、さらに揮発性/低揮発性（沸点 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ 及び環境省が示している揮発性有機化合物100種に該当するものを揮発性、その他を低揮発性と定義）と親水/親油性（ $\log KOW < 3.0$ に該当するものを親水性、その他を親油性と定義）によって細分化することにより、グループ①：無機物、グループ②：低揮発・親水性有機物、グループ③：低揮発・親油性有機物、グループ④：揮発・親水性有機物、グループ⑤：揮発・親油性有機物の5グループに分類し、リスト化している。本リストの譲渡を受け、そのうち、グループ②と③のリストに掲載されている物質（294物質）を優先的に購入することとした。

購入した物質は、メタノール（5,000倍濃縮品）で希釈し1,000mg/Lのメタノール溶液（メタノールに不溶な物質はアセトニトリル等）とした。これらを適宜10mg/Lの混合希釈溶液に調製した。

そして、ここでは高極性～低極性の物質まで網羅的に分析し、その概算濃度を定量するために、サロゲートとする化学物質（農薬の標準物質の ^{13}C や重水素でのラベル化体）も幅広い極性を持つ物質を選定することとした。その最適な指標としては、分析カラム内の保持時間である。その条件に対して適している混合溶液として、林純薬工業株式会社製のPL農薬サロゲート混合標準溶液 III（5種類混合、ポジティブモード：Methomyl- d_3 、Imidacloprid- d_4 、Thiabendazole- $^{13}\text{C}_6$ 、Carbaryl- d_7 、Imazaril- d_5 、各20mg/L）及びPL農薬サロゲート混合標準溶液 IV（4種類混合、ネガティブモード：Bromoxynil- d_2 、2,4-PA- d_5 、MCPD- d_3 、MCPB- d_3 、各20mg/L）を購入し、これらを各1mg/Lになるように添加したうえでLC-QTOFMSで分析、得られた保持時間情報等をデータベースに追加登録した。

さらに分析用カラムには、従来のC18系の充填剤に替えて、極性化合物の分離に適したACQUITY UPLC HSS T3（2.1mm \times 150mm、粒径1.8 μm ：Waters製）を使用することとした。

LC-QTOFMSによる測定条件を表-3.1に示す。

表-3.1 LC-QTOFMSの測定条件

HPLC部	
装置	Waters社製 ACQUITY UPLC H-Class
カラム	Waters社製 ACQUITY UPLC HSS T3 (ϕ 2.1mm×100mm、粒径1.8 μ m)
移動相	A: 1mM酢酸アンモニウム水溶液、B: メタノール、C: アセトニトリル 0→3.5min A: 55%、B: 35%、C: 10% 3.5→9.5min A: 55→0%、B: 35→20%、C: 10→80% Linear 9.5-16min A: 0%、B: 20%、C: 80% 16.01min A: 0→55%、B: 20%→55%、C: 80→10% 16.01→23min A: 55%、B: 35%、C: 10%
流速	0.2mL/min
カラム温度	40°C
試料注入量	5 μ L
MS部	
装置	Waters社製 VION-IMS
イオン化法	ポジティブモード及びネガティブモード
キャピラリー電圧	2.0kV
脱溶媒温度	500°C
m/z	50~1,000
scan time	0.2秒
コリジョン	高エネルギー側: 5.0~50eV
エネルギー	低エネルギー側: 2.0eV

ここで、取り込んだデータの取得の方法に関しては、データ依存型取得 (Data Dependent Acquisition: DDA) とデータ非依存型取得 (Data Independent Acquisition: DIA) に分かれるが、DDAの場合はMSスキンの段階で強度が高いイオンを選択して、MS/MS分析を行うため、プリカーサーとフラグメントイオンの紐づけを確実にできるが、欠点としてMSスキンの段階で強度の低いイオンのMS/MSの取得がかけられるため、網羅性に乏しい欠点がある。それに対して今回使用したデータの取得方法はDIA型 (WatersではMS^Eと呼称) であるため、強度が低いイオンの場合でもMS/MSの取得が可能である。その際、プリカーサーイオンとフラグメントイオンはLCの保持時間とピーク幅の情報、さらに衝突断面積を算出する際に用いるモビリティセルを通過するドリフトタイムとピーク幅の情報も加えたうえで、ソフトウェアで関連付けられるため、MSおよびMS/MS情報を網羅的に取得できる利点がある。ここでは、DIAによりデータを取得し、スクリーニングを実施した。ここでは、精密質量の差の許容範囲を5ppm、衝突断面積の差の許容範囲を2.0%とした。

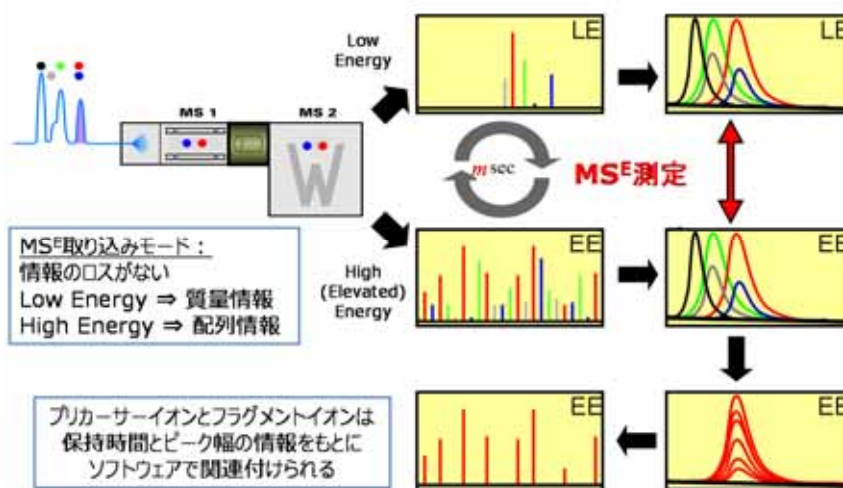


図-3.2 DIAによるデータ取得のイメージ図
日本ウォーターズ株式会社資料より引用

3. 2 適正な試料前処理方法の開発及び環境試料の分析

LC-QTOFMS内に化学物質の情報を登録することと並行して、水質試料の適正な前処理方法の検討を進めてきた。本研究と研究時期が重複していた環境研究総合推進費5-1602「多種・新規化学物質の網羅的モニタリングと地域ネットワークを活用した統合的評価・管理手法の開発」及び5-1954「国内における生活由来化学物質による環境リスク解明と処理技術の開発」では、河川水や事業場排水等、または下水の簡易放流水などマトリックスの多いと想定される環境試料を分析するうえで、幅広い極性の物質に対応可能な分析方法を検討してきた。同研究で得られた知見を活用して、本研究でも、疎水性～親水性の物質まで幅広く対応可能なOasis-HLB Plus 225mg (Waters社製) にさらに親水性物質に対して捕捉可能な活性炭カートリッジ (Sep pak-AC2 plus :Waters社製) を後段に接続し、幅広い物性の物質に対応可能な方法とした。水試料に前処理用のサロゲート混合溶液を添加後、HLBとAC-2を直列に接続した固相カートリッジに10mL/minの流速で流した。固相内に残った塩類を除去するため精製水で洗浄後、遠心分離と窒素通気で乾燥させた。固相カートリッジ内に吸着した化学物質を溶出するため、接続したHLBとAC2とを切り離し、HLBはメタノール3mL、アセトン3mL、ジクロロメタン2mLで、AC2はメタノール4mL、アセトン3mLをバックフラッシュ法により流した。

それぞれを窒素パージにて3mL程度まで濃縮後、両者を混合し、0.5mL程度まで再度濃縮、最終的に80%メタノール水溶液で1mLに定容後、LC-QTOFMSで分析した。分析は、測定対象物質の物性を考慮し、エレクトロスプレーイオン化法のポジティブモードとネガティブモードで分析し、双方の極性で検出された場合は、より高いアブundance値で検出されたモードを採用することとした。

開発した処理方法を活用して、環境試料やマトリックスの多い事業場排水の試料の分析を行い、緊急時に対する実戦力の強化を図ってきた。また、データベースにより捕捉できなかった物質に関しても、Chemspiderをはじめとしたインターネット上で公開されている化学物質の精密質量情報等と照合しながら同定を進め、既存のデータベース内への追加登録を進めてきた。

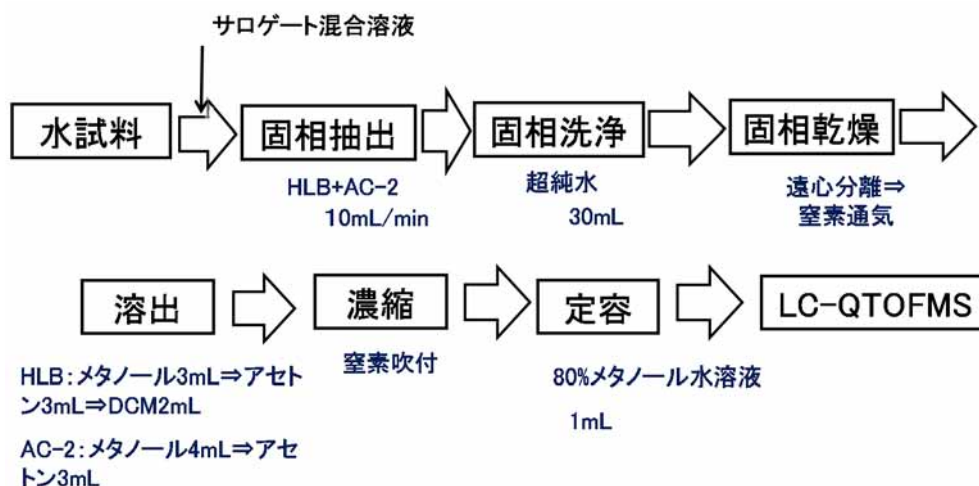


図-3.3 水試料の抽出フロー

環境水や排水試料からの抽出試料について、登録したデータベースを使って定性を進めるとともに、排水試料を使って化学物質の検出状況を調査した。

環境水として、東京都の多摩川を流れる日野橋、大阪市の第二寝屋川を流れる下城見橋、名古屋市の新堀川を流れる舞鶴橋、兵庫県の猪名川を流れる利倉橋の採水を行い、その定性と概算濃度を調べた。

さらに、排水試料として、医療機関の河川への放流前の段階で採取した排水、下水処理場の流入水と放流水とを採取し分析を実施した。

4. 結果及び考察

4.1 LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化

最初に化学物質ごとの精密質量情報に関しては、日本ウォーターズ株式会社から、カテゴリー別（PRTR、農薬、医薬品）に提供を受け、計1,000種類以上の物質について登録してきた。

このうち、物性に難揮発性としてカテゴライズされた物質に関しては、標品の購入を進め、メタノールで希釈後、サロゲート添加の上、LC-QTOFMSで分析してきた。

これにより、約500物質について精密質量情報にLC内のリテンションタイム、衝突断面積の情報を追加し、環境試料の分析における定性精度の向上につなげることができた。

情報の追加登録を行ったデータベースの1例としてネオニコチノイド系農薬のThiaclopridの情報を図-3.4に示す。実測した際に観察した保持時間（実測RT）と実測した衝突断面積（CCS）をあらかじめ内蔵されていた精密質量情報に登録することで、データベースの内容を充実させた。

検出番号	検出物質名	検出濃度	検出位置	検出日時	検出者	検出機器	検出条件	検出結果	検出単位	検出限界
1	Thiocloprid	0.12	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
2	Thiocloprid	0.15	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
3	Thiocloprid	0.18	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
4	Thiocloprid	0.21	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
5	Thiocloprid	0.24	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
6	Thiocloprid	0.27	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
7	Thiocloprid	0.30	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
8	Thiocloprid	0.33	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
9	Thiocloprid	0.36	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
10	Thiocloprid	0.39	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
11	Thiocloprid	0.42	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
12	Thiocloprid	0.45	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
13	Thiocloprid	0.48	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
14	Thiocloprid	0.51	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05
15	Thiocloprid	0.54	多摩川	2019/01/15	田中	LC-MS/MS	ESI(+)	123.0	ppb	0.05

図-3.4 データベース登録情報の1例（Thioclopridを例に）

4.2 適正な試料処理方法の開発と環境試料の分析

環境水や排水試料からの抽出試料について、登録したデータベースを使って定性を進めるとともに、排水試料を使って化学物質の検出状況を調査した。

東京都内の採取地点として多摩川を流れる日野橋、及び大阪市の第二寝屋川 下城見橋、名古屋市の新堀川 舞鶴橋、兵庫県の猪名川 利倉橋におけるスクリーニング結果を表-3.2に示す。ここでは、ポジティブモードで測定し、検出器カウント値が上位15物質の物質を抜粋している。化学物質の種類によって検出器に対する感度は異なるため、感度が高いことが必ずしも濃度が相対的に高い訳ではないが、目安として検出器カウント値を指標として用いた。いずれの地点においても、医薬品類や可塑剤といった生活由来化学物質の検出状況が目立っていた。

さらに排水試料として、下水処理場6ヶ所の流入水と放流水に関しても、検出器カウント値上位15物質について表-3.3に取りまとめた。

流入水、放流水ともに、医薬品類や可塑剤といった生活由来化学物質の検出状況が目立っていた。このうち、流入水でのみ検出が目立っていた物質として、精神神経性用薬としても用途のあるCaffeineや気管支拡張剤として使用されるTheophyllineがあるが、これらの物質はいずれも下水処理工程においてほぼ100%除去されているため³⁾、そのことが反映されたと考えられた。また、放流水と比較して流入水にて全体的に検出器カウントが低くなった要因としては、固相抽出に用いた試料量が放流水100mLに対して流入水50mLと半分の量にしたことに加え、流入水には、LC-MSによる分析に影響を与える夾雑物がより多く含まれており、サロゲートとして添加したImazalil-d₅等のアバンダンス値も小さくなっていったことから、LC-QTOFMSのイオン源におけるイオン化阻害が起きていたことも想定された。

このため、概算濃度を算出するためには、上記のサロゲートで補正をすることが必要であると考えられた。

なお、本研究にて構築した前処理方法は、国立環境研究所Ⅱ型共同研究「LC-MS/MSによる分析を通じた生活由来物質のリスク解明に関する研究」（令和元～3年度）等を通じて他の地方環境研究所とも情報交換を行い、共有を進めてきた。

表-3.2 都市河川における化学物質のスクリーニング結果
(検出器カウントが上位15物質を抜粋)

大阪 第二寝屋川 下城見橋

物質名	主な用途	検出器カウント
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	996,252
Clarithromycin	抗生物質	975,100
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	914,658
Telmisartan	血圧降下剤	564,013
Crotamiton	沈痒剤	204,416
Lidocaine	局所麻酔薬	201,763
Sulpiride	精神神経系用薬	194,017
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	可塑剤	184,679
Erythromycin	抗生物質	168,843
Trihexyphenidyl	精神神経系用薬	135,298
Triphenyl phosphate	難燃剤、可塑剤	88,536
Irbesartan	血圧降下剤	63,390
Tri-n-butyl phosphate	可塑剤	61,876
Epinastine	抗ヒスタミン剤	52,635
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	51,683

東京都 多摩川 日野橋

物質名	主な用途	検出器カウント
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	1,208,953
Telmisartan	血圧降下剤	578,241
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	336,248
Lidocaine	局所麻酔薬	331,538
Clarithromycin	抗生物質	235,294
Crotamiton	沈痒剤	168,587
Sulpiride	精神神経系用薬	166,024
Trihexyphenidyl	精神神経系用薬	152,962
bis(2-ethylhexyl) phthalate	可塑剤	107,743
Triphenyl phosphate	難燃剤、可塑剤	73,177
Epinastine	抗ヒスタミン剤	66,790
Erythromycin	抗生物質	60,337
Irbesartan	血圧降下剤	51,183
Lamotrigine	抗てんかん薬	28,256
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	23,313

名古屋市 新堀川 舞鶴橋

物質名	主な用途	検出器カウント
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	1888870
Clarithromycin	抗生物質	979373
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	926370
Telmisartan	血圧降下剤	483199
Erythromycin	抗生物質	174847
Lidocaine	局所麻酔薬	170536
bis(2-ethylhexyl) phthalate	可塑剤	164164
Epinastine	抗ヒスタミン剤	140604
Sulpiride	精神神経系用薬	132572
Crotamiton	沈痒剤	129867
Triphenyl phosphate	難燃剤、可塑剤	74638
Irbesartan	血圧降下剤	46890
Roxithromycin	抗生物質	43645
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	41056
Diltiazem	抗狭心症剤、血圧降下剤	36534

兵庫県 猪名川 利倉橋

物質名	主な用途	検出器カウント
Lidocaine	局所麻酔薬	1126169
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	1111014
Telmisartan	血圧降下剤	710035
Clarithromycin	抗生物質	596073
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	363963
Crotamiton	沈痒剤	247910
Sulpiride	精神神経系用薬	206346
Trihexyphenidyl	精神神経系用薬	119012
bis(2-ethylhexyl) phthalate	可塑剤	112761
Erythromycin	抗生物質	104796
N,N-dimethyldodecylamine	界面活性剤	96533
Triphenyl phosphate	難燃剤、可塑剤	78850
Irbesartan	血圧降下剤	68997
Epinastine	抗ヒスタミン剤	57037
Tritolyl phosphate	難燃剤、可塑剤	42544

表3-3 下水処理場放流水、流入水における化学物質のスクリーニング結果
(検出器カウント上位15物質を抽出)

A処理場放流水

物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	159,619
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	39,171
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	18,600
Irbesartan	血圧降下剤	11,878
Lidocaine	局所麻酔剤	6,895
Clarithromycin	抗生物質	4,971
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	3,196
Sulpiride	精神神経系用薬	3,049
Sulfapyridine	抗生物質	2,838
4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol	界面活性剤	1,896
Lamotrigine	抗てんかん薬	1,691
Tebufenozide	農薬	1,640
Diltiazem	血管拡張薬	1,249
Tolperisone	骨格筋弛緩薬	1,234
Epinastine	抗ヒスタミン剤	1,154

A処理場流入水

物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	56,227
Bezafibrate	高脂血症治療剤	5,527
Caffeine	精神神経系用薬	5,282
Lidocaine	局所麻酔剤	4,534
Irbesartan	血圧降下剤	4,002
Spiramycin	抗生物質	3,746
Azobenzene	顔料、染料	3,373
Terfenadine	抗ヒスタミン剤	3,075
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	2,635
Galaxolide	合成ムスク	2,154
Carbofuran	農薬	1,802
2,2',6,6'-Tetra-tert-butyl-4,4'-methylenediphenol	酸化防止剤	1,428
Theophylline	血管拡張薬	1,421
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	959
Prednisolone	抗炎症剤	946

B処理場放流水

物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	190,727
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	37,876
Irbesartan	血圧降下剤	19,125
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	14,620
Lidocaine	局所麻酔剤	11,994
Clarithromycin	抗生物質	6,171
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	5,190
Carbofuran	農薬	3,494
Sulpiride	精神神経系用薬	2,576
Sulfapyridine	抗生物質	2,059
Diltiazem	血管拡張薬	1,746
Lamotrigine	抗てんかん薬	1,616
Carbamazepin	抗てんかん薬	1,510
Tolperisone	骨格筋弛緩薬	1,291
Epinastine	抗ヒスタミン剤	1,111

B処理場流入水

物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	93,276
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	37,517
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	10,966
Bezafibrate	抗生物質	9,791
Irbesartan	血圧降下剤	7,835
Caffeine	精神神経系用薬	5,855
Lidocaine	局所麻酔剤	3,863
Furathiocarb	農薬	3,789
Clarithromycin	抗生物質	3,405
Azobenzene	顔料、染料	3,349
Temephos	農薬、動物用医薬品	3,263
2,2',6,6'-Tetra-tert-butyl-4,4'-methylenediphenol	酸化防止剤	3,030
Gemfibrozil	脂質降下薬	3,011
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	2,536
Galaxolide	合成ムスク	2,112

C処理場放流水

物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	136,109
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	47,263
Irbesartan	血圧降下剤	16,153
Clarithromycin	抗生物質	6,086
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	4,708
Carbofuran	農薬	3,968
Sulpiride	精神神経系用薬	2,033
Sulfapyridine	抗生物質	1,943
Diltiazem	血管拡張薬	1,798
Lamotrigine	抗てんかん薬	1,458
Indomethacine	抗炎症薬	1,100
4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol	界面活性剤	929
Carbamazepin	抗てんかん薬	750
Phenytoin	抗てんかん薬	686
Tris(2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	684

C処理場流入水

物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	41,419
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	8,228
6,6'-Di-tert-butyl-4,4'-dimethyl-2,2'-methylenediphenol	プラスチック酸化防止剤	6,310
Irbesartan	血圧降下剤	5,754
Bezafibrate	高脂血症治療剤	5,687
Caffeine	精神神経系用薬	5,658
Etodolac	抗炎症剤	4,385
Lidocaine	局所麻酔剤	3,910
Spiroxamine	農薬	2,958
Azobenzene	顔料、染料	2,779
Azithromycin dihydrate	抗生物質	2,677
Galaxolide (HHCB)	合成ムスク	2,064
Salinomycin	抗生物質	2,036
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	1,865
Clarithromycin	抗生物質	1,837

D処理場放流水

物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	159,619
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	39,171
Irbesartan	血圧降下剤	18,600
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	11,878
Clarithromycin	抗生物質	6,895
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	4,971
Lamotrigine	抗てんかん薬	3,196
Sulpiride	精神神経系用薬	3,049
Carbofuran	農薬	2,838
Diltiazem	血管拡張薬	1,896
Sulfapyridine	抗生物質	1,691
Erythromycin	抗生物質	1,640
Epinastine	抗ヒスタミン剤	1,249
4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol	界面活性剤	1,234
Roxithromycin	抗生物質	1,154

D処理場流入水

物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	57,924
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	13,093
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	8,696
Bezafibrate	抗生物質	8,636
N,N-Di(n-decyl)trifluoroacetamide	血圧降下剤	7,552
Irbesartan	血圧降下剤	6,412
Lidocaine	局所麻酔剤	4,345
Caffeine	精神神経系用薬	3,799
Clarithromycin	抗生物質	2,538
Azobenzene	顔料、染料	2,409
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	2,317
Galaxolide	合成ムスク	2,307
Carbofuran	農薬	1,929
2,2',6,6'-Tetra-tert-butyl-4,4'-methylenediphenol	酸化防止剤	1,670
Theophylline	気管支拡張剤	1,208

表-3.3の続き

E処理場放流水			E処理場流入水		
物質名	主な用途	検出器カウント	物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	124,169	Telmisatan	血圧降下剤	41,419
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	39,449	Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	8,228
Irbesartan	血圧降下剤	14,205	Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	6,310
Lidocaine	局所麻酔剤	9,343	Bezafibrate	高脂血症治療剤	5,754
Clarithromycin	抗生物質	5,883	6,6'-Di-tert-butyl-4,4'-dimethyl-2,2'-methylenediphenol	プラスチック酸化防止剤	5,687
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	4,497	Ethylhexyl methoxycinnamate	紫外線吸収剤	5,658
Carbofuran	農薬	3,552	Caffeine	精神神経系用薬	4,385
Sulpiride	精神神経系用薬	2,346	Lidocaine	局所麻酔剤	3,910
phthalic anhydride	可塑剤	2,306	Azithromycin dihydrate	抗生物質	2,958
Diltiazem	顔料、染料	2,248	Etodolac	顔料、染料	2,779
Sulfapyridine	抗生物質	1,802	Irbesartan	血圧降下剤	2,677
Lamotrigine	抗てんかん薬	1,683	Salinomycin	抗生物質	2,064
Epinastine	抗ヒスタミン剤	1,478	Temephos	農薬、動物用医薬品	1,865
Carbamazepine	抗てんかん薬	1,158	Azobenzene	顔料、染料	1,837
Roxithromycin	抗生物質	1,088	Spiroxamine	農薬	1,982

F処理場放流水			F処理場流入水		
物質名	主な用途	検出器カウント	物質名	主な用途	検出器カウント
Telmisatan	血圧降下剤	190,727	Telmisatan	血圧降下剤	72,160
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	37,876	Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	57,148
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	19,125	14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	8,528
Irbesartan	血圧降下剤	14,620	Bezafibrate	高脂血症治療剤	8,258
Clarithromycin	抗生物質	11,994	Irbesartan	血圧降下剤	7,690
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	6,171	Caffeine	精神神経系用薬	6,814
Carbofuran	農薬	5,190	Lidocaine	局所麻酔剤	5,374
Sulfapyridine	抗生物質	3,494	Azobenzene	顔料、染料	4,363
Epinastine	抗ヒスタミン剤	2,576	Galaxolide	合成ムスク	3,471
Sulpiride	精神神経系用薬	2,059	Temephos	農薬、動物用医薬品	3,445
Lamotrigine	抗てんかん薬	1,746	Carbofuran	農薬	2,459
4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol	界面活性剤	1,616	2,2',6,6'-Tetra-tert-butyl-4,4'-methylenediphenol	酸化防止剤	2,409
Tolperisone	骨格筋弛緩薬	1,510	Theophylline	気管支拡張剤	2,392
Carbamazepin	抗てんかん薬	1,291	Diltiazem	血管拡張薬	1,791
Sulfamethoxazole	抗生物質	1,111	4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenol	界面活性剤	1,593

そして、医療機関2機関の排水試料の網羅分析結果を表-3.4に示す。いずれの機関も医薬品類の検出が目立っていたが、特に医療機関Bは精神科を営んでいる関係で、LamotrigineやCarbamazepine等の抗てんかん薬、Sulpiride等の精神神経用薬の検出頻度が高かった。

表-3.4 医療機関排水における化学物質のスクリーニング結果
(検出器カウント上位15物質を抽出)

医療機関A			医療機関B		
物質名	主な用途	検出器カウント	物質名	主な用途	検出器カウント
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	940,030	Lamotrigine	抗てんかん薬	126,820
Telmisartan	血圧降下剤	599,362	Telmisartan	血圧降下剤	91,133
Sulpiride	精神神経系用薬	472,981	Epinastine	抗ヒスタミン剤	73,350
Irbesartan	血圧降下剤	151,474	Sulpiride	精神神経系用薬	63,390
Disopyramide	抗不整脈薬	120,286	Carbamazepine	抗てんかん薬	63,166
Carbamazepine	抗てんかん薬	88,264	di-n-butyl phthalate	可塑剤	36,666
di-n-butyl phthalate	可塑剤	87,880	Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	28,255
Haloperidol	精神神経系用薬	45,516	Phenytoin	抗てんかん薬	25,854
Phenytoin	抗てんかん薬	45,450	Haloperidol	抗てんかん薬	25,357
Lidocaine	局所麻酔薬	38,908	Fenamidon	殺菌剤	22,698
Fenamidon	殺菌剤	34,906	Fosthiazate	殺虫剤	15,590
Lamotrigine	抗てんかん薬	32,879	Risperidone	精神神経系用薬	15,356
Bezafibrate	高脂血症治療剤	31,810	Diltiazem	血管拡張薬	15,088
Clarithromycin	抗生物質	23,937	Quetiapine	精神神経系用薬	16,883
14-Hydroxyclearithromycin	Clarithromycinの代謝物	22,565	Ebastine	抗ヒスタミン剤	14,761

4.3 開発した分析方法の定量性について

本研究では、令和元～3年度の期間、環境研究総合推進費5-1954「国内における生活由来化学物質による環境リスク解明と処理技術の開発」にて、国内の公共用水域や排水試料における生活由来化学物質の汚染実態及び生態リスクの解明を進めてきた。同研究は、水生生物に対する生態リスク評価を主目的のひとつとしており、定量精度を確保するため、可能な限り測定対象物質の重水素または¹³Cによるラベル化体をサロゲートとして使用していた。さらに測定は、高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS)を用いて、SRM法により行ってきたため、定量精度が非常に高い。同研究にて採取した水質試料を本研究でも共有し、前述のサロゲートのうちImidacloprid-d₄、Imazalil-d₅、Thiabendazole-

$^{13}\text{C}_6$ を添加したうえで前処理後、LC-QTOFMSでも分析を行い、概算濃度を算出した。本研究でも検出している化学物質のうち11物質（Clarithromycin、Fexofenadine、Telmisartan、Candesartan、Crotamiton、Sulpiride、Erythromycin、Irbesartan、Epinastine、DEET、Carbamazepine）について、前述の河川水4地点（大阪市：第二寝屋川 下城見橋、東京都：多摩川 日野橋、名古屋市：新堀川 舞鶴橋、兵庫県：猪名川 利倉橋）や下水処理場の流入水等や医療機関の排水についてLC-MS/MSによる分析値と比較した結果を表-3.5に示す。

抗ヒスタミン剤のFexofenadineや抗生物質のClarithromycinにおいては、2～3倍程度の乖離があった一方、精神神経系用薬のSulpirideや抗生物質のErythromycinに関しては、近い定量値で検出する地点もあった。前述の環境研究総合推進費5-1954における測定に対して本課題は、網羅分析という手法を通じて、化学物質漏洩など非常時における迅速な検出を主目的としている。そのため定量の際に用いるサロゲート物質も測定対象物質の ^{13}C や重水素のラベル化体とは限らない。その場合、特に多量のマトリックス存在下では固相抽出の際の挙動やLC-MSでの分析の際に生じるマトリックス効果（イオン化抑制や促進）の受け方が異なってくることも考えられるが、概算濃度の算出という観点からは大きな支障はないと考える。なお、その他の物質は2倍以内の乖離であった。

表-3.5 都市河川における生活由来化学物質の概算濃度：ng/L
(環境研究総合推進費【5-1954】における定量値との比較検討結果)

大阪 第二寝屋川 下城見橋			東京都 多摩川 日野橋		
物質名	LC-QTOFMS による概算濃度	5-1954に よる定量濃度	物質名	LC-QTOFMS による概算濃度	5-1954に よる定量濃度
Clarithromycin	1,200	570	Clarithromycin	410	180
Fexofenadine	4,100	2,200	Fexofenadine	4,800	1,700
Telmisartan	2,000	810	Telmisartan	1,800	620
Candesartan	130	130	Candesartan	150	95
Crotamiton	3,700	1,100	Crotamiton	2,700	510
Sulpiride	970	760	Sulpiride	740	360
Erythromycin	430	370	Erythromycin	150	30
Irbesartan	780	380	Irbesartan	580	210
Epinastin	220	140	Epinastine	250	100
DEET	180	100	DEET	36	18
Carbamazepine	69	36	Carbamazepine	110	39

名古屋市 新堀川 舞鶴橋			兵庫県 猪名川 利倉橋		
物質名	LC-QTOFMS による概算濃度	5-1954に よる定量濃度	物質名	LC-QTOFMS による概算濃度	5-1954に よる定量濃度
Clarithromycin	1,200	530	Clarithromycin	810	470
Fexofenadine	8,000	4,600	Fexofenadine	5,500	3,500
Telmisartan	1,600	730	Telmisartan	2,700	1,300
Candesartan		120	Candesartan		200
Crotamiton	2,200	760	Crotamiton	4,900	1,600
Sulpiride	640	610	Sulpiride	1,100	1,000
Erythromycin	14	26	Erythromycin	36	57
Irbesartan	560	350	Irbesartan	930	530
Epinastine	540	310	Epinastine	260	210
DEET	320	310	DEET		26
Carbamazepine	46	31	Carbamazepine	80	51

下水処理場の流入水等の排水についてLC-MS/MSによる分析値と比較した結果を表-3.6に示す。下水処理場放流水においては、A～Fにおいて物質によりバラつきはあるものの、3倍以内の乖離で収まっていた。一方、流入水の場合はA処理場のClarithromycinやC処理場のFexofenadineのようにピークが検出されないケースもあった。これは前述のとおり固相抽出に使用した試料が放流水100mLに対して流入水

を50mLとしたため、濃縮倍率が半分になったことに加え、マトリックスの影響でイオン化抑制も起きた可能性が示唆された。

医療機関の排水を分析したデータを表-3.7に示す。AにおいてIrbesartanが10倍の乖離があったが、その他の物質に関しては、2倍以内の乖離に収まっていた。ここで、医療機関の排水の分析にあたっては、定量精度に影響を与える要因として、排水のマトリックス以外にも、医薬品類が高い濃度で検出される可能性があったため、予め4倍希釈をして前処理を行った。この操作により、測定に影響を与えるマトリックス効果や、測定対象物質の検量線範囲からの逸脱等を避けることができると考えられた。

環境中に化学物質漏洩などが生じた場合、想定される濃度は平常時と比較して大きく上昇することが想定される。ここから高濃度の化学物質を含む排水を分析する際には、時間の削減と装置への負担等を考慮し、処理前の希釈や直接注入など前処理の省略等が有効とも考えられた。

表-3.6 下水処理場放流水、流入水における生活由来化学物質の概算濃度：ng/L

物質名	A処理場		B処理場		C処理場		D処理場		E処理場		F処理場	
	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度
Clarithromycin	150	190	160	280	240	270	290	300	140	220	170	220
14-Hydroxycloxacillin	140	290	150	400	210	350	230	420	110	280	170	350
Telmisartan	1,600	1,500	1,300	1,800	1,400	1,600	1,700	1,500	690	1,500	1,600	1,600
Irbesartan	630	730	570	1,000	710	790	870	1,000	340	620	730	1,000
Fexofenadine	1,300	2,200	890	2,200	1,600	2,900	1,400	2,200	740	1,900	1,300	2,200

物質名	A処理場		B処理場		C処理場		D処理場		E処理場		F処理場	
	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度
Clarithromycin		320	290	440		400	270	460		340		730
14-Hydroxycloxacillin	310	380		480	200	390	270	550		380	830	740
Telmisartan	1,500	1,700	2,000	2,200	1,000	1,400	1,600	1,900	1,300	1,500	1,700	2,100
Irbesartan	470	630	740	940	620	660	760	980	520	700	760	1,000
Fexofenadine		2,500		2,500		2,900		820		2,500		2,800

表-3.7 医療機関排水における生活由来化学物質の概算濃度：ng/L

物質名	医療機関A		医療機関B	
	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度	LC-QTOFMSによる概算濃度	LC-MS/MSによる定量濃度
Clarithromycin	150	140	52	55
14-Hydroxycloxacillin	160	190	41	77
Carbamazepine	2,300	2,300	1,300	1,900
Sulpiride	5,200	5,600	680	750
Telmisartan	970	1,200	140	180
Irbesartan	1,200	130	89	93
Candesartan	470	580	40	70
Crotamiton	260	210	54	50
Fexofenadine	5,200	7,800	130	220
Epinastine	69	82	1,200	1,800

以上のことを受け、高い濃度の化学物質を含んだ排水を想定し、下水処理場流入水に農薬や医薬品等を200 μ g/L相当を添加後、前処理を介さずLC-QTOFMSに直接注入し、その定量の妥当性を検討した。

2ヶ所の下水処理場流入水1mLに、10 μ g/Lの農薬混合標準物質や医薬品類の混合標準物質、及び前述のサロゲート混合標準溶液を10 μ Lずつ添加し、注入したデータを表-3.8に示す。添加した物質はLC内の保持時間の幅を考慮して選定した(2.5min (Sulpiride) ~15.8min (Diclifenac))。

添加した物質の実測濃度は、1/2~2倍の範囲に収まっており、高い濃度の化学物質を含むマトリックスの多い試料の測定には有効と考えられた。

表-3.8 下水処理場流入水添加試料の直接注入データ：ng/L
(流入水に200 μ g/L相当を添加)

物質名	農薬類											
	Nitenpyram	Acetamidiprid	Tricyclazole	Thiabendazole	Prothioconazole	Pyridaben	Sulfentazone	Symetrin	Thiamethoxam	Thiacloprid	Metribuzin	Methoprotyn
流入水1	169	277	187	206	250	340	302	245	298	222	204	241
流入水2	156	294	224	233	300	255	290	231	192	187	182	211

物質名	農薬類										
	Mesotrione	Mefenacet	Hexythiazox	Ethiprole	Cyazofamid	Clothianidin	Clethodim	Carboxin	Buprofezin	Bupirimate	Acibenzolar-S-methyl
流入水1	147	285	236	207	338	218	267	176	280	207	311
流入水2	165	273	228	213	336	211	230	172	253	189	289

物質名	医薬品類														
	Clarithromycin	14-Hydroxycloxacillin	Erythromycin	Lincomycin	Diclofenac	Telmisartan	Losartan	Carbamazepine	Fexofenadine	Epinastine	Ketotifen	Sulpiride	Sulfadiazine	Sulfamethoxazole	Sulfapyridine
流入水1	303	211	248	175	229	278	112	192	161	203	212	232	113	192	120
流入水2	305	251	249	188	199	216	124	183	193	252	218	245	112	262	114

4.4 分析方法の比較検討について

本分析法を通じて、事業場排水の抽出試料を他の地方環境研究所（大阪市立環境科学研究センター）と共有したうえで分析し、検出された物質の概算濃度を比較した。同センターが所有するLC-QTOFMSは、異なるメーカー（SCIEX社）の装置で、データベース（AIQS-LC-CM）に登録されている化学物質の種類や検量線データも異なってくる。そのうえで定量性も含めて比較した。比較データの抜粋を表3-9に示す。Fexofenadineの濃度に最大4倍近い乖離があったものの、その他の物質に関しては2倍以内の差であった。

表-3.9 異なるLC-QTOFMSを所有する機関間における排水抽出試料の測定データ比較： μ g/L

物質名	東京都環境科学研究所		大阪市立環境科学研究センター	
	排水試料	二重測定	排水試料	二重測定
Sucralose	638	858	888	950
Fexofenadine	272	254	946	823
Diphenhydramine	181	207	340	297
Sulpiride	176	166	230	231
Epinastine	89	84	162	156
Ketotifen	94	96	129	110
Diclofenac	128	76	125	109
Clarithromycin	113	120	110	107
Trimethoprim	49	47	88	89
Erythromycin	134	138	98	86
Candesartan	35	29	55	55
Losartan	33	27	53	50
Sulfapyridine	48	45	41	45
Sulfamethoxazole	23	22	13	17
Carbendazim	4.7	5.0	4.5	4.9
Diltiazem	1.6	1.6	2.7	2.9
Thiabendazole	1.1	1.1	2.4	2.3
Propiconazole	3.0	3.0	1.5	1.4

なお、双方の装置間には検量線も含めたデータベースの違いもあり、片方の機関でのみ検出された物質、または検出はされたが定量まで行えなかった物質もあった。この点も、今後の国立環境研究所Ⅱ型共同研究等による地方環境研究所間のネットワークを活用し、標準物質の相互融通を通じてより充実したデータベースの構築・共有を進めていく予定である。

5. 研究目標の達成状況

目標どおりの成果をあげた。

本サブテーマにて掲げた ① LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化 ② 網羅分析手法の開発③ 環境試料の分析を通じた化学物質漏洩事故等への対応力強化、に関して、350物質以上について精密質量だけでなく衝突断面積の情報も新たに追加してデータベースの充実化を実現、化学物質の同定精度の向上を進めることができた。そして、親水性～疎水性の幅広い物性の物質の測定に対応するため、前処理方法を含めた網羅分析手法の開発を進め、河川水やマトリックスの多い排水試料の分析を行うことで化学物質漏洩事故等に対する対応力強化を進めたとともに、国立環境研究所Ⅱ型共同研究等を通じて、その情報共有も進めた。課題となった定量精度に関しては、前処理方法自体の省略等を通じて軽減できることが示唆され、掲げた目標は十分達成できた。

6. 引用文献

- 1) 上平明：佐賀県鉄工所工場冠水・焼き入れ油流出事故について、油濁情報 No17(2020)
<http://www.umitonagisa.or.jp/pdf/yudakujoyoho/17/No.17-3.pdf>
- 2) 環境省：令和2年7月豪雨による被害状況等について（令和2年）
https://www.env.go.jp/saigai/ooame202007/pdf/torimatome200710_14000.pdf
- 3) 西野貴裕ほか：国内都市域の水環境中における生活由来化学物質の環境実態解明及び生態リスク評価、環境化学, 30, p37-56 (2020) <https://doi.org/10.5985/jec.30.37>

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない

【サブテーマ2】

- 1) 中島大介、鈴木 剛、中山祥嗣、白石不二雄、新田裕史、小山陽介、柳下真由子、宮脇 崇、中島寛則、木村淳子、門上希和夫 (2019) 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, **29** (3) 129-137.
- 2) Ryo Omagari, Takashi Nakayama, Takashi Miyawaki, Mayuko Yagishita, Shunji Hashimoto, Kiwao Kadokami, Daisuke Nakajima (2021) Evaluation of identification accuracy using AIQS for GC-MS for measuring heavily contaminated samples. *Chemosphere* **285**, 131401. (IF=8.943)
- 3) Ryo Omagari, Yuichi Miyabara, Shunji Hashimoto, Takashi Miyawaki, Masashi Toyota, Kiwao Kadokami, and Daisuke Nakajima (2022) The rapid survey method of chemical contamination in floods caused by Typhoon Hagibis by combining in vitro bioassay and comprehensive analysis. *Environment International* **159**, 107017 (IF=13.352)

【サブテーマ3】

特に記載すべき事項はない

<査読付き論文に準ずる成果発表>

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない

【サブテーマ3】

- 1) 西野 貴裕, 国内都市河川における化学物質のスクリーニング, 環境浄化技術, 158, pp. 40-43 (2020)
- 2) 西野 貴裕, 河川水の成分分析で、災害・事故時の有害物質流出リスクを把握, 月間下水道, pp. 40-44 (2022)

<その他誌上発表 (査読なし) >

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない

【サブテーマ2】

- 1) 中島大介, 小山陽介, 中山祥嗣 (2018) 災害時における化学物質等のモニタリング. 環境と測定技術, Vol. 45, No. 8, 8-12
- 2) 中島大介, 高澤嘉一 (2020) 災害時における有害化学物質の流出事故を想定した分析法の開発. 国立環境研究所ニュース Vol. 39 No. 2 3-6

- 3) 中島大介, 中山 崇, 大曲 遼, 宮脇 崇, 門上希和夫 (2020) 事故・災害時における化学物質漏洩を想定した環境モニタリング手法の開発と地方環境研究所への実装を目指して. 全国環境研究会誌 45 (4) 153-158
- 4) 中島大介 (2021) 災害時における化学物質の管理, 国立環境研究所環境報告書2021
- 5) Daisuke Nakajima (2022) Developing a new technique. To detect chemical leakage during disasters in Japan. Myanmar Physiology Newsletter, issue 001. 19-20

【サブテーマ3】

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表 (学会等)

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない

【サブテーマ2】

- 1) 中島大介 (2018) 災害時の化学物質流出事故に対する地域の強靱化に向けて. 第2回環境化学会北海道東北地区部会 in 福島, 同予稿集, P-5
- 2) 大曲 遼, 中山 崇, 宮脇 崇, 柳下真由子, 橋本俊次, 門上希和夫, 中島大介 (2021) 高汚染試料におけるAIQS-GC の同定精度の検証. 第29回環境化学討論会, 同予稿集
- 3) 中山 崇, 大曲 遼, 宮脇 崇, 加藤みか, 柳下真由子, 門上希和夫, 中島 大介 (2021) ガスクロマトグラフィーにおけるキャリアガス制御方式の違いによる相対保持指標のずれに関する考察. 第29回環境化学討論会, 同予稿集
- 4) 中山崇, 宮脇崇, 加藤みか, 伊藤朋子, 東海敬一, 吉田彩美, 梅澤真一, 堀井勇一, 板倉直哉, 川口豊太, 坂本和暢, 中島寛則, 市原真紀子, 山路 章, 畝山善光, 井上誠也, 谷脇 龍, 佐々木珠生, 榎本佳泰, 古閑豊和, 三島桂子, 柳下真由子, 大曲遼, 門上希和夫, 中島大介 (2022) 自動同定定量システム (AIQS-GC) による環境試料の半定量及び添加回収試験による精度確認～II型共同研究によるラウンドロビンテスト～. 第30回環境化学討論会, 環境化学物質3学会合同大会要旨集, 483-484

【サブテーマ3】

学会発表等 (WEB発表またはポスター発表)

- 1) 西野 貴裕, 加藤 みか, 都内水環境における化学物質のスクリーニング, 第54回日本水環境学会年会, 盛岡. (2020年3月)
- 2) 西野 貴裕, 事故・災害等で懸念される物質群のうち難揮発性物質への新規網羅分析手法の開発, 日本リスク研究学会第33回年次大会 (2020年11月)
- 3) 西野 貴裕, 加藤 みか, 国内水環境における化学物質のスクリーニング分析, 第55回日本水環境学会年会, 京都. (2021年3月)
- 4) 西野 貴裕, 水環境中における化学物質のスクリーニング分析, 第36 回全国環境研究所交流シンポジウム (2021年2月)
- 5) 西野 貴裕, 加藤 みか, 東京都内水環境における有機汚染物質の実態把握, 第57回日本水環境学会年会, 京都. (2023年3月予定)

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 第27回環境化学討論会 自由集会「事故・災害時における緊急環境調査に向けて」2018年5月22日
沖縄県市町村自治会館
- 2) 国立環境研究所 夏の大公開 2018年7月21日 ポスターによる研究紹介
- 3) 中島大介：災害時等における環境モニタリングをめぐる情勢と技術的取り組み 埼玉県環境科学
国際センター 2018年9月21日
- 4) 中島大介：災害時における有害化学物質等の管理とモニタリングに関する現状と課題 埼玉県毒物
劇物保安協会研修会 2019年2月7日
- 5) 中島大介：災害時等の化学物質流出事故対応に関する現状と課題 上越地域振興局健康福祉環境部
研修会 2019年2月8日
- 6) 第28回環境化学討論会 自由集会「事故・災害時における緊急環境調査に向けて」2019年6月12日
埼玉会館
- 7) 国立環境研究所 夏の大公開 2019年7月20日 ポスターによる研究紹介
- 8) 中島大介：災害時における化学物質等の管理の現状と課題 環境科学2019年会シンポジウム 名
古屋大学 2019年9月13日
- 9) 中島大介：AIQSの活用事例と今後の展開に向けて 埼玉県環境科学国際センター 2019年11月1日
- 10) 中島大介：事故・災害時における環境モニタリングに関する対応事例と課題 福岡市職員研修
2019年11月15日
- 11) 中島大介：事故・災害時における半揮発性物質モニタリングのための網羅的分析法の開発．公開講
演会「災害・事故での化学物質リスクにどう対処するか，－環境研究総合推進費S17課題：災害・
事故に起因する化学物質リスクの評価・管理手法の体系的構築に関する研究の成果より－」，要
旨集なし，2020年2月21日
- 12) 中島大介：災害対応等に関する国と地方の協働を目指して 日本水環境学会50周年記念講演会
2020年9月9日
- 13) 中島大介：事故・災害の大気環境への影響とそのモニタリング手法開発．令和2年度大気環境学会
関東支部講演会 2021年5月28日
- 14) 中島大介：平時と災害時を結ぶ化学物質一斉分析法の開発とその活用．環境研究総合推進費【SII-
4】【S17-3】一般公開セミナー「化学物質管理におけるPRTRデータの実践的活用に向けて」，要
旨集なし，2021年3月19日
- 15) 中島大介：事故に備えた化学物質分析データベースの現状 令和3年度環境研究総合推進費S17セ
ミナー 2021年9月2日
- 16) 中島大介：突発的災害・事故時における有害化学物質への対応と管理の必要性 第29回環境化学
討論会 特別公開セッション 2021年6月1日
- 17) 中島大介：GC-MSを用いる半揮発性物質の汎用自動同定定量システムの開発．害・事故に伴う化
学物質リスクへの対処をどうするか？環境研究総合推進費 戦略的研究開発課題S-17 「災害・事
故に起因する化学物質リスクの評価・管理手法の体系的構築に関する研究」 予定成果講演会，要
旨集なし，2023年2月28日
- 18) 中島大介：災害事故時における化学物質漏洩対応に関する地方環境研究所との取り組み．災害事
故対応に向けた講習会，2023年3月2日
- 19) 第25回東京都環境科学研究所公開研究発表会
(2019年12月20日、都民ホールにて参加者約140名)にて成果紹介
「身近な化学物質の 環境実態とリスク管理」
- 20) 第27回東京都環境科学研究所公開研究発表会

(2022年1月～2月、WEB配信 閲覧数171件)

「災害・事故時における環境リスク管理のための化学物質調査手法の提案」

(4) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない

(6) その他の成果発表

- 1) 法政大学 春季集中講義講師 「先端応用化学特論」緊急時の化学物質モニタリング. 2018年8月6日
- 2) 東京工業大学 社会人アカデミー講師 (環境規制と環境修復 I) 2019年6月1日
- 3) 法政大学 夏期集中講義 講師「フロンティア化学特論 A」緊急時の化学物質モニタリング. 2019年8月30日
- 4) 東京工業大学 社会人アカデミー講師「化学物質の環境モニタリング」2021年6月26日
- 5) 静岡県立大学大学院特別講義「事故・災害時における環境モニタリング」2020年9月14日
- 6) 埼玉大学 応用化学特論 II「化学物質の環境影響とモニタリング」緊急時の化学物質モニタリング. 2022年11月7日
- 7) 東京大学 医学部健康総合科学科講義「環境と健康」災害時環境モニタリングと健康. 2022年1月6日

IV. 英文Abstract

Development of analytical methods for rapid and comprehensive identification of chemical substances

Principal Investigator: HORIBA, Ltd. Satoshi INOUE

Institution: 1-15-1 Noka, Otsu, Shiga, JAPAN

Tel: +81-77-548-6128 / Fax: +81-77-548-6238

E-mail: satoshi.inoue@horiba.com

Cooperated by: National Institute for Environmental Studies, Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection

[Abstract]

Key Words: Non-routine, comprehensive analysis, volatile organic compounds, portable analyzers, AIQS-GC, LC-QTOFMS, database

We developed a rapid, accurate and comprehensive method to detect a wide range of volatile substances typically released during industrial accidents or disasters. This method uses portable analyzers to quickly measure a wide range of volatile organic compounds in combination with laboratory analyzers capable of performing exhaustive analysis.

In subtheme 1, we developed a portable analyzer that can simultaneously measure a wide range of substances with sufficient sensitivity and comprehensiveness, mainly for volatile organic compounds.

In subtheme 2, we developed a simultaneous analysis method for semi-volatile organic compounds that can be used in the event of chemical spills or leaks due to accidents or disasters and created a support tool.

We selected substances to be measured during disasters, collected data such as relative retention time, detection intensity, and calibration curves, and added 179 substances that could be identified and quantified to the AIQS database. We then confirmed the measurement accuracy by AIQS and proposed a highly accurate identification method using GC/QToFMS. Furthermore, we developed a manufacturer-independent AIQS (MI-AIQS) that can be analyzed by any manufacturer's GCMS and started operating a Web version of MI-AIQS. We also developed a field survey support site available to environmental research departments and provided information on the Web-based version of AIQS to D.ChemCore, the information infrastructure for Theme 1. In collaboration with local environmental research institutions, we promoted the dissemination of the AIQS and conducted field surveys during several disasters to verify the effectiveness of the AIQS.

In subtheme 3, we have registered accurate mass and collision cross-section information in the database built into liquid chromatograph quadrupole time-of-flight mass spectrometer (LC-QTOFMS), mainly for organic chemicals with low volatility. Subsequently, we developed a comprehensive analysis method for river water and wastewater samples, in Japan. To strengthen our analysis techniques, we conducted screening analyses for chemicals in river water and wastewater and confirmed the accuracy of quantification. The chemicals most detected in the samples were pharmaceuticals and personal care products, derived from daily

consumption or usage by humans. Analysis of samples from the influent and effluent of a sewage treatment plant revealed caffeine to be present only in the influent, indicating a caffeine removal efficiency of 100% by the sewage treatment.

Furthermore, dilution of samples before solid-phase extraction or their direct injection into LC-QTOFMS without pretreatment paired the quantification accuracy.