

課題番号 S-17-3

テーマ名

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

テーマリーダー名 井ノ上 哲志

テーマ代表機関名 株式会社堀場製作所

体系的番号 J P M E E R F 1 8 S 1 1 7 3 0

研究実施期間 平成30年度～令和4年度

研究体制

<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>

国立研究開発法人国立環境研究所

北九州市立大学

大阪市立環境科学研究センター

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

3 . 研究目標

本課題全体の目標は、「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。」である。

そのために3つのサブテーマを設定し、S-17-3(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、S-17-3(2)では、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、S-17-3(3)では、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を担う。

3 . 研究目標

サブテーマ 1

S-17-3(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 : 株式会社 堀場製作所
井ノ上 哲志

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。

3 . 研究目標

サブテーマ 2

S-17-3(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 : 国立研究開発法人国立環境研究所
中島 大介

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。

3 . 研究目標

サブテーマ 3

S-17-3(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：公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所
西野 貴裕

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

サブテーマ1

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**を製作した。

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。

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に**フィールド試験**を行った。

品名	数量	単価	合計
1 測定装置	1	20,000,000	20,000,000
2 測定装置	1	15,000,000	15,000,000
3 測定装置	1	10,000,000	10,000,000
4 測定装置	1	5,000,000	5,000,000
5 測定装置	1	3,000,000	3,000,000
6 測定装置	1	2,000,000	2,000,000
7 測定装置	1	1,500,000	1,500,000
8 測定装置	1	1,000,000	1,000,000
9 測定装置	1	800,000	800,000
10 測定装置	1	600,000	600,000
11 測定装置	1	400,000	400,000
12 測定装置	1	300,000	300,000
13 測定装置	1	200,000	200,000
14 測定装置	1	150,000	150,000
15 測定装置	1	100,000	100,000
16 測定装置	1	80,000	80,000
17 測定装置	1	60,000	60,000
18 測定装置	1	40,000	40,000
19 測定装置	1	30,000	30,000
20 測定装置	1	20,000	20,000
21 測定装置	1	15,000	15,000
22 測定装置	1	10,000	10,000
23 測定装置	1	8,000	8,000
24 測定装置	1	6,000	6,000
25 測定装置	1	4,000	4,000
26 測定装置	1	3,000	3,000
27 測定装置	1	2,000	2,000
28 測定装置	1	1,500	1,500
29 測定装置	1	1,000	1,000
30 測定装置	1	800	800
31 測定装置	1	600	600
32 測定装置	1	400	400
33 測定装置	1	300	300
34 測定装置	1	200	200
35 測定装置	1	150	150
36 測定装置	1	100	100
37 測定装置	1	80	80
38 測定装置	1	60	60
39 測定装置	1	40	40
40 測定装置	1	30	30
41 測定装置	1	20	20
42 測定装置	1	15	15
43 測定装置	1	10	10
44 測定装置	1	8	8
45 測定装置	1	6	6
46 測定装置	1	4	4
47 測定装置	1	3	3
48 測定装置	1	2	2
49 測定装置	1	1.5	1.5
50 測定装置	1	1	1

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



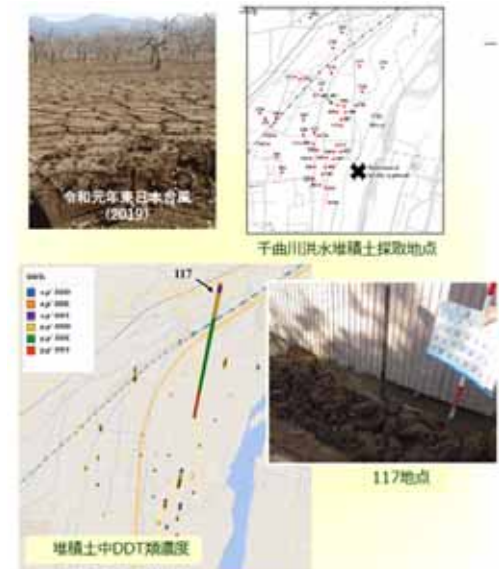
4 . 研究開発内容

サブテーマ2

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。



Web版AIQS-GC 解析画面



4 . 研究開発内容

サブテーマ3

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。現場における環境試料の分析を進め、化学物質漏洩事故等への対応力を強化した。

- ・ 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各種情報を登録し、網羅分析を円滑に進めるための体制を構築した。

- ・ 適正な試料処理方法の開発及び実戦力の強化

試料の前処理方法の検討を進めた。河川水や事業場排水等、または下水の簡易放流水など環境試料を分析し、様々な種類の試料に対して対応可能な処理方法を開発した。開発した処理方法を活用し、河川水だけでなく、流入下水等の事業場排水試料の分析を繰り返し、緊急事対応に対する実戦力を強化した。



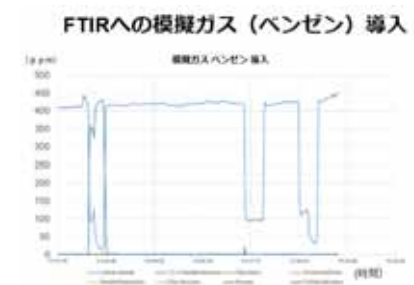
5 . 研究成果

5-1 . 成果の概要-1

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、大気への排出量99%以上を占める上位50成分を選出した。迅速に同時測定するために装置仕様を検討し、ユーティリティや想定価格、使いやすさなど考慮し測定原理をFTIRとした。装置の動作確認を含む基礎実験及びプロトタイプ機を作成し、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。フィールド試験用に、発災時の停電を想定し屋外電源供給ユニットも準備し、夜間や雨天時に充電が切れた場合でも発電可能な燃料電池とした。フィールド試験は、大気モニタリング局舎を利用して模擬試験を実施した。

- ・ 中央環境審議会答申（第9次答申）
✓ 有害大気汚染物質 優先取組物質中VOC（指針値）
- ・ PRTRの取扱量 上位
- ・ 大気への排出量 上位
- ・ 環境省優先取組物資
・ 人への有害性、発がん性

測定成分	LDL (ppm)
トルエン	1.0
キシレン(o)	1.0
エチルベンゼン	1.0
ノルマルヘキサン	1.0
塩化メチレン	1.0
二硫化炭素	0.2
1, 2, 4-トリメチルベンゼン	1.0
トリクロロエチレン	1.0
N, N-ジメチルホルムアミド	1.0
スチレン	1.0



5 . 研究成果

5-1 . 成果の概要-2

- ・ **簡易迅速スクリーニング法** (AIQS-GC) の拡充・開発 : GC/MSでの測定可能性のあるもの、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を選定した。418物質を測定し、諸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した。これに加え328物質を再測定し、保持指標を更新した。
- ・ **精密・確定分析法**の開発 : 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。
- ・ **動的分析・支援システム** : 装置非依存型AIQS (MI-AIQS) 構築のため条件を検討し、MI-AIQS及びWeb版AIQSの構築し運用を開始した。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も作成した。
- ・ **地方境研究所等への普及・実装** : 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。
- ・ **災害時における暫定的出動とAIQSの適用** : 本研究期間中に発生したいくつかの事故・災害時には出動し、AIQSによる環境モニタリングを行った。



5 . 研究成果

5-1 . 成果の概要-3

・ LC-QTOFMS内蔵データベースの充実化

PRTR第1種指定化学物質、医薬品、農薬類等を主に測定の対象として、計1,292物質に関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精密質量情報を入力した。

・ 適正な試料処理方法の開発及び実戦力の強化

水質試料の適正な前処理方法の検討を進め、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た。国内の採取地点として、東京都内を流れる河川（日野橋など）において分析を行い、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た。

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	洗淨剤	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
Ibuprofen	血圧降下剤	51183
Lamotrigine	抗てんかん薬	28256
Tris(1-chloro-2-propyl)phosphite	難燃剤、可塑剤	23313

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	158,619	Telmisartan	血圧降下剤	56,227
Fexofenadine	抗ヒスタミン剤	39,171	Bezafibrate	高脂血症治療薬	5,527
Tris(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	18,600	Caffeine	精神神経系用薬	5,282
Ibuprofen	血圧降下剤	11,878	Lidocaine	局所麻酔薬	4,534
Lidocaine	局所麻酔薬	8,995	Ibuprofen	血圧降下剤	4,002
Clarithromycin	抗生物質	4,971	Spiramycin	抗生物質	3,746
14-hydroxycloxacillin	Clarithromycinの代謝物	3,186	Azobenzene	農薬	3,379
Sulpiride	精神神経系用薬	3,048	Tarfenadine	抗ヒスタミン剤	3,075
Sulfamethoxazole	抗生物質	2,838	14-hydroxycloxacillin	Clarithromycinの代謝物	2,635
4-(1,1,3,3-tetrahydroxybutyl)phenol	界面活性剤	1,896	Galaxolide	高級アルコール	2,154
Telmisartan	血圧降下剤	1,691	Carbazepine	薬	1,892
Telmisartan	血圧降下剤	1,640	2,2,6,6-Tetra-tert-butyl-4,4-dimethylpiperidine-1-ol	酸化防止剤	1,428
Ibuprofen	血圧降下剤	1,249	Tri(2-butoxyethyl)phosphate	難燃剤、可塑剤	959
Tolperisone	骨格筋弛緩薬	1,234	Prednisolone	抗炎症剤	946
Epinastine	抗ヒスタミン剤	1,154			

5 . 研究成果

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。

本手法をさらに改良、普及したうえで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 . 研究成果

5-3 . 研究目標の達成状況（全体）

目標どおりの成果をあげた。

- ・ 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。

5 . 研究成果

5-3 . 研究目標の達成状況（サブテーマ1）

目標どおりの成果をあげた。

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。

5 . 研究成果

5-3 . 研究目標の達成状況（サブテーマ2）

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。実際に入手可能でGC/MS測定に適する物質から、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も掲載した。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。

5 . 研究成果

5-3 . 研究目標の達成状況（サブテーマ3）

目標どおりの成果をあげた。

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た。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行った。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、その情報も共有した。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 . 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 . 研究成果の発表状況

6-2 . 知的財産権 なし

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