

# 有機化学物質の迅速スクリーニング法の開発と 災害時環境調査手法の提案

北九州市立大学 准教授 宮脇 崇

## 要 旨

災害等の緊急時環境調査にも適用可能な半揮発性有機化合物(SVOCs)の迅速スクリーニング法を開発した。これは、マイクロウェーブ抽出による迅速前処理と GC-MS 用全自動同定・定量データベース(AIQS-GC)を組み合わせた手法であり、約 1000 種の SVOCs の有無を 1 日で判別することができる。本法は、これまでに東日本大震災後の環境調査をはじめ、いくつかの災害現場での調査活動に使用されてきた。これらの経験をもとに、我々の研究グループは災害時環境調査用として、3 つのステップで構成される新たな調査手法を提案した。

## 1. はじめに

化学物質による事故や災害等の緊急時には、人的被害や物的破壊のみならず、有害化学物質の漏洩や災害廃棄物の発生など、中長期的に人の健康や環境に影響を及ぼすことが懸念される。このような自然災害では、平常時には想定できない様々な問題が発生する可能性があるため、平常時とは異なる対応が求められる。防災基本計画<sup>1)</sup>および国土強靱化計画<sup>2)</sup>には、緊急時における環境調査の必要性が明記されている。また、地方自治体においても、災害対策基本法に基づいて地域防災計画を策定することから、災害調査研究に対する重要性が高まっている。しかし、化学汚染に係る現行の公定法には、事故や災害を想定した分析法および調査マニュアルがない。そのため、緊急時に対応した分析技術や調査体制を構築することが、わが国の環境行政における喫緊の課題になっている。

筆者らは、これまでに土壌や底質を対象とし、約 1000 種の半揮発性有機化合物(SVOCs)の有無を 1 日で判別するスクリーニング法を開発した<sup>3),4)</sup>。これは、マイクロウェーブ抽出による迅速前処理と後述する GC-MS 用全自動同定・定量データベース(AIQS-GC)を組み合わせた手法であり、これまでに東日本大震災後の環境調査<sup>5),6)</sup>や熊本地震後のガレキ仮置き場跡地のモニタリング<sup>7)</sup>等に活用されてきた。

本稿では、筆者らが取り組んできた緊急時環境調査

用の分析法開発について解説するとともに、災害現場への適用事例として、東日本大震災後の環境調査について紹介する。

## 2. 自動同定・定量データベースシステム(AIQS)について

AIQS は門上らによって開発が進められ、GC-MS 用の AIQS-GC<sup>8)</sup>と LC-QTOFMS 用の AIQS-LC<sup>9)</sup>がある。ここでは AIQS-GC について解説する。これは、約 1000 種の SVOCs の保持時間、マススペクトルおよび検量線情報が登録されたデータベースであり、すでにソフトウェアとして市販され<sup>10),11)</sup>、日本産業規格(JIS)の JISK 0123 ガスクロマトグラフィー質量分析通則に掲載されている<sup>12)</sup>。AIQS-GC は、試料測定時の GC-MS 装置性能をデータベース作成時と同等にして、標準品測定の代替とする手法であり、試料測定時の検量線作成が不要となる。つまり、データベースに登録されていれば、標準物質を保有していなくても、登録約 1000 物質の同定や定量が可能になるのである。このような利点があることから、環境省において AIQS-GC を化学物質環境実態調査等に活用するための検討も行われている。

ただし、AIQS-GC の使用については留意しなければならない点がある。AIQS-GC ではスキャンモードによる測定のため、検出感度は SIM モードよりも低い。また、それは広範な物理化学的性質を持つ多数の物質を対

象とするため、個々の物質に対して最適な前処理がで  
きず、試料マトリックス等の影響で一部の物質の同定や  
定量が難しい場合がある。また、GC-MS 測定では試料  
中のマトリックス成分による汚れや劣化等により、装置性  
能が低下することが知られている<sup>13)</sup>。具体的には、検出  
ピークのテーリングや面積値の減少などがあげられるが、  
この場合、ターゲット化合物の同定や定量精度に影響  
を及ぼす可能性が高くなる。特に、AIQS-GC は、多成  
分の化合物測定を行うため、GC-MS の装置性能を適  
切に評価し、良好な状態に維持しておくことが分析精度  
を確保する上で重要となる。これについては、陣矢らが  
GC-MS 各部位(注入口・カラム・イオン源等)の汚れに  
敏感な化合物を調べ、それらを装置性能評価物質とし  
て使用することでGC-MSの状態を把握する手法を提案  
している<sup>14)</sup>。詳しくは、その文献を参照されたい。

最後に、AIQS-GC を適切に使用するためには、  
GC-MS の原理について理解し、その有効性と適用限  
界について把握する必要がある。宮崎らは、微極性カ  
ラムで測定が難しい物質を含む 114 物質について 4 台の  
GC-MS を用いて測定し、AIQS-GC の室間再現精度を  
調べた<sup>15)</sup>。その結果、装置性能が維持できれば、約 8  
割の物質の室間再現精度が 20%未満であることを報告  
した。また、測定値のばらつきを主な要因として、物質  
中の高極性官能基の種類や数、骨格構造をあげている。  
これは AIQS-GC に限ったことではないが、GC-MS によ  
る網羅的な測定を行う上で重要な知見である。

### 3. 前処理法開発について

AIQS-GC は広範な物理化学的性質の物質群を検出  
できることから、適切な前処理法と組み合わせることで、  
化学物質のスクリーニング手法になる。ここでは、筆者ら  
が開発した土壌や底質試料を対象とした前処理法につ  
いて解説する。これらの試料媒体を対象にした理由は、  
水質に比べて化学物質の希釈や拡散が少なく、その物  
性によっては土壌や底質に保持されやすいため、汚染  
の履歴を残している可能性が高いからである。東日本  
大震災においても、主に土壌(津波堆積物)を対象に環  
境調査やリスク評価が進められた<sup>6)</sup>。災害時の環境調

査では、汚染の全体像を把握することが重要であり、こ  
れにより発生源の推定や汚染の拡大防止の措置等を  
速やかに実行できる。そのため、その調査に用いる分  
析は、高感度、高精度よりも迅速性や操作性に優れた  
手法が望ましい。筆者らは、これまでに AIQS-GC や  
AIQS-LC に適用可能な前処理法を開発し(図 1)、土壌  
および底質中有機化学物質の迅速スクリーニング法を  
確立した<sup>3),4),16),17)</sup>。本稿では、GC-MS を測定系としたス  
クリーニング法(GC スクリーニング)について説明する。

開発した GC スクリーニングは、マイクロ波抽出による  
迅速前処理法と AIQS-GC を組み合わせた手法である  
(図 1 上側)。本法の特徴は、“水”を分析に利用した点  
にある。従来の分析法では、水は抽出、精製、測定  
の各工程において妨害成分になることが多く、抽出前  
の試料風乾や各工程での脱水操作が必要であった。筆  
者らはマイクロ波の特性に着目し、抽出溶媒のヘキサ  
ンに対して、水を“熱源”として利用することを考えた。こ  
れにより、高い抽出効率が得られるだけでなく、抽出後  
は溶媒が二層に分離するため、濃縮や溶媒転溶等の操  
作が不要となり、ハイスループットな前処理が可能にな  
る。また、本法では試料風乾も不要になることから、10  
検体の前処理を 3~4 時間で行うことができ、約 1000 種  
の SVOCs の有無を 1 日で判別できるようになった。

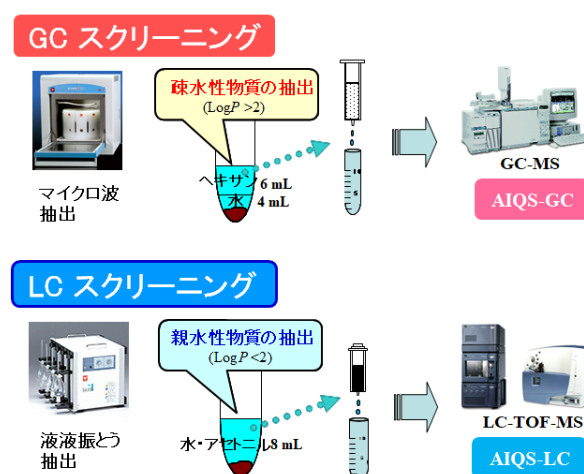


図 1 開発したスクリーニング法の概要

ここで、AIQS-GC 用の前処理開発における留意点と  
注意点について述べる。AIQS-GC によって網羅的な測

定ができることから、前処理側も広範な物理化学的性質を持つ物質群に対応した抽出法や精製法でなければならない。ただし、抽出において溶出力の強い有機溶媒を使用すれば、試料マトリックスも多く抽出され、測定上の妨害成分となってしまう。また、精製においてクリーンアップ効果の高い活性炭等を使用すれば、対象物質も吸着除去される可能性がある。ゆえに、前処理法開発の段階において、分析目的を定め、必要な分析精度を明確にしておくことが望ましい。その上で、開発分析法の妥当性評価を行い、同定と定量値の精確さ、その有効性と適用範囲等について明らかにすればよいと考える。筆者らが開発した GC スクリーニングを例にすると、使用目的が緊急時環境調査(初期調査)であることから、定量値については真度 50~150%、繰り返し精度 30%を目標値とした。妥当性評価の詳細については割愛するが、試験結果から、水・オクタノール分配係数(LogPow)が概ね 2 以上の物質について適用可能であることが分かった<sup>3)</sup>。妥当性評価には、①標準物質による添加回収試験、②環境試料を用いた公定法との比較、③認証標準物質を用いた試験などがあるが、同一物質であっても試料中の存在形態によって定量値が大きく異なることがあるので注意を要する。特に、土壌や底質の中ではマトリックスを多く含む試料もあるため、仮に妥当性評価用の試料で目標をクリアできたとしても、現場の実試料に適用できるとは限らない。緊急時環境調査では、これまでに分析したことのない特殊な試料を採取することがある。そのような場合に、どのような前処理をすればいいのか、判断に迷うことがある。東日本大震災で発生した津波堆積物もそのような試料であった。このことについては、次章で詳しく述べたい。

#### 4. 東日本大震災後の環境調査

東日本大震災で発生した津波は、沿岸域の家屋等を破壊して海に引き込むとともに、大量の汚泥(津波堆積物)を陸域に残した。その津波堆積物には、陸および沿岸起源の多種多様な化学物質が含まれていると予想され、被災者からも「泥に何が入っているか心配」との声があがっていた。このような状況から、本調査では、津波

堆積物の中にどのような化学物質が入っているのかを明らかにすることが、目的の 1 つとなった。

津波堆積物のスクリーニング分析に当たっては、当初、溶出力の強い抽出溶媒を用いた前処理(従来法<sup>18)</sup>)を行ったが、測定で得られたクロマトグラムはベースラインが上昇し、AIQS-GC によるデータ解析が困難であった(図 2)。これは共抽出されたマトリックスによる影響が原因であると考えられた。そこで、夾雑成分の少ない選択的な抽出法として、3 章で紹介した GC スクリーニング(ヘキサンと水によるマイクロ波抽出)を採用し、この問題の解決を図った。その結果、ベースラインの上昇はややあったものの、比較的きれいな全イオンクロマトグラムが得られ、アルカン類、多環芳香族炭化水素類(PAHs)、アルキル化 PAHs 等を多数検出することができた(図 2)。これらの物質は、津波堆積物が残る区域の試料から検出されたが、津波堆積物のない区域ではほとんど検出されず、検出物質のパターンも大きく異なっていた。以上の結果から、震災によって発生した津波堆積物には、アルカン類や PAHs などの石油や燃焼由来の物質が多く含まれていることが分かった。震災時に、周辺の化学コンビナートの燃油タンクが倒壊して海上火災が発生していたことから、その影響があったものと推察された。

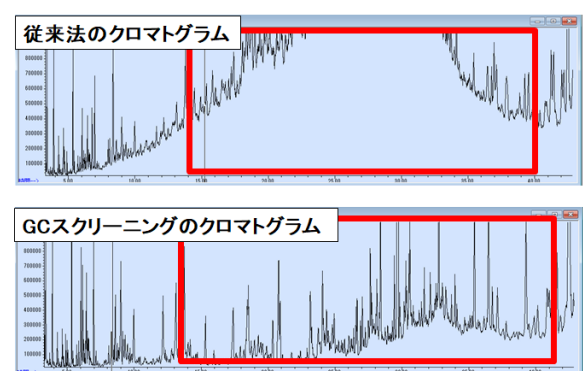


図 2 GC-MS 測定による全イオンクロマトグラムの比較

#### 5. 災害時環境調査手法の提案

東日本大震災などの環境調査の経験をもとに、我々の研究グループが提案した災害時環境調査手法

(Rapid screening for Environmental micro Pollutants in Emergency situations: REPE)<sup>6)</sup>について説明する。REPE は 3 つのステップで構成されており、先述の GC スクリーニングは第 1 ステップの中に位置づけられる(図 3)。ここでは、スクリーニングから得られたデータをもとに統計解析を行い、詳細調査が必要な物質や調査地点を絞り込む。第 2 ステップでは、詳細調査用の物質に対して、公定法、或いはそれに相当するターゲット分析を用いて、より精確に定量する。第 3 ステップでは、得られた定量値を用いて、環境影響評価やヒトへのリスク評価を行う。

東日本大震災の調査では、スクリーニングによって PAHs を主体とする物質が検出されたため、これらのターゲット分析を行い、PAHs の 1 つであるベンゾ[a]ピレンの健康リスクについて評価した。結果として、ハザード比(HQ)は 1 を下回っており、津波堆積物やそれに由来する粉じんを介した健康リスクは小さいと判断された<sup>6)</sup>。以上が REPE のフローの概要である。

リスク評価に関しては、化学物質の複合影響をどう評価するかなど、今後検討すべき課題も残る。しかし、本法のように、スクリーニングからリスク評価に至るプロセスを 1 つの調査手法として提案している例はほとんどなく、災害等の緊急時環境調査における指針になると考えられる。また、REPE は特別な技術や高額な機器を必要としないことから、地方環境研究所や他の分析機関への技術移転も可能であり、今後の普及が期待される。

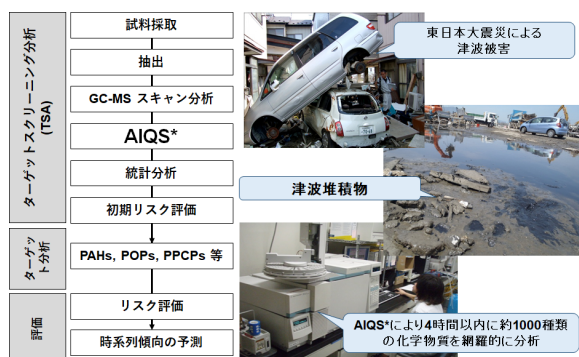


図 3 災害時環境調査における環境微量汚染物質の迅速スクリーニング (REPE) の 3 段スキーム

## 6. おわりに

近年、AIQS-GC は危機管理を目的に地方環境研究所で導入が進められており、環境省の方でもその利活用に向けて様々な検討が行われている。しかし、現在はヘリウムガスの供給不足や価格高騰など新たな課題にも直面している。今後は AIQS-GC にも水素キャリアガス導入の検討が必要になるかもしれない。災害調査研究は緒についたばかりであり、こうした取組みも含めて業種や組織の枠を超えた連携が今後さらに重要になるだろう。

**謝辞:**本研究の一部は、2011 年度三井物産環境基金、東日本大震災復興助成(R11-F1-034)「津波汚泥による化学物質曝露のリスク評価と地域再生プロジェクト-汚泥による化学汚染の実態把握、未来予測および土壌修復の提案-」によって実施された。

## 参考文献

- 1) 中央防災会議：防災基本計画。URL. [https://www.bousai.go.jp/taisaku/keikaku/pdf/kihon\\_basicplan.pdf](https://www.bousai.go.jp/taisaku/keikaku/pdf/kihon_basicplan.pdf), (2022 年 8 月時点)。
- 2) 内閣官房：国土強靱化基本計画。URL. [https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/kokudo\\_kyoujinka/pdf/kk-honbun-h301214.pdf](https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/kokudo_kyoujinka/pdf/kk-honbun-h301214.pdf), (2022 年 8 月時点)。
- 3) 宮脇崇, 飛石和夫, 竹中重幸, 門上希和夫: マイクロウェーブ抽出を用いる土壌中有機汚染物質のスクリーニング法の開発。分析化学, 62, 971-978(2013)。
- 4) Miyawaki, T., Tobiishi, K., Takenaka, S. and Kadokami, K. : A rapid method, combining microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry with a database, for determining organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. *Soil and Sediment Contamination*, 27, 31-45 (2018)。
- 5) 大坪栄二郎, 上野大介, 染谷孝, 宮脇崇, 中田晴彦, 中島晋也, 東房健一, 仲井邦彦: 東日本大震

- 災津波堆積物に含まれる有機汚染物質の網羅的スクリーニング. 日本土壤肥料学会講演要旨集, 62, 293 (2016).
- 6) Matsuo, Y., Miyawaki, T., Kadokami, K., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Matsumura, T., Nagasaka, H., Nakamura, M., Sato, K., Tobo, K.-i., Kakimoto, R., Someya, T. and Ueno, D. : Development of a novel scheme for rapid screening for environmental micropollutants in emergency situations (REPE) and its application for comprehensive analysis of tsunami sediments deposited by the great east Japan earthquake. *Chemosphere*, 224, 39-47 (2019).
  - 7) Matsuo, Y., Nakata, H., Agusa, T., Miyawaki, T., Kadokami, K., Sato, K., Matsumoto, M., Higuchi, T., Nishimuta, K., Ryuda, N., Miyamoto, H., Haraguchi, T. and Ueno, D. : Comprehensive target analysis of micropollutants in soil at debris storage sites of the Kumamoto earthquake. *Soil and Sediment Contamination*, 29, 452-463(2020).
  - 8) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K. and Nakagawa, K. : Novel gas chromatography–mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *Journal of Chromatography A*, 1089, 219–226(2005).
  - 9) Kadokami, K. and Ueno, D. : Comprehensive target analysis for 484 organic micropollutants in environmental waters by the combination of tandem solid-phase extraction and quadrupole time-of-flight mass spectrometry with sequential window acquisition of all theoretical fragment-ion spectra acquisition. *Analytical Chemistry*, 91, 12, 7749-7755(2019).
  - 10) 西川計測株式会社:GC/MS 精度管理・相対定量ソフトウェア NAGINATA. URL. <http://www.nskw.co.jp/analytical/product/chemplus/naginata.php> (2019年11月時点).
  - 11) 島津製作所:GC/MS 一斉分析用データベースソフトウェア. URL. <https://www.an.shimadzu.co.jp/gcms/db-cc1.htm> (2019年11月時点).
  - 12) 日本工業規格:JIS K 0123, ガスクロマトグラフィー質量分析通則, 検量線データベース法. (2018).
  - 13) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博:有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発. *分析化学*, 53, 581-588(2004).
  - 14) 陣矢大介, 岩村幸美, 門上希和夫, 宮川治彦, 中川勝博, 近藤友明, 楠田哲也:半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ四重極型質量分析計の性能評価物質. *分析化学*, 60, 965-975 (2011).
  - 15) 宮崎照美, 門上希和夫, 園田裕一, 陣矢大助, 山上仰, 東房健一, 尾川博昭:GC/MS 全自動同定・定量データベースシステムにおける測定値の再現性の検証. *分析化学*, 60, 543-556 (2011).
  - 16) 宮脇 崇, 飛石和大, 竹中重幸, 門上希和夫:LC/MS による土壌中有機汚染物質のスクリーニング法の開発 —抽出方法及び条件の最適化に関する検討. *分析化学*, 64, 533-541(2015).
  - 17) 宮脇 崇, 飛石和大, 門上希和夫:LC/MS による土壌中有機汚染物質のスクリーニング法の開発(2) —精製方法に関する検討. *分析化学*, 68, 427-433(2019).
  - 18) 中原世志樹, 園田裕一, 宮崎照美, 門上希和夫, 陣矢大助:土壌の化学物質包括分析法の基礎的検討(第2報). 第17回環境化学討論会公演要旨集, 724-725(2008).