

GC/MS による自動同定定量システムを用いた

山口県内の環境中化学物質調査

山口県環境保健センター

隅本 典子・下尾 和歌子・大嶋 裕司

Survey of Environmental Chemicals in Yamaguchi Prefecture
Using Automated Identification and Quantification System by GC/MS

SUMIMOTO Noriko, SHITAO Wakako, OSHIMA Yuji

Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

1 はじめに

地震、台風、豪雨などの災害発生時、あるいは化学物質を取り扱う事業場や車両による事故が発生した際には、人の健康や生活環境に悪影響を及ぼす化学物質が環境中に飛散、流出するおそれがある。事故等発生時に迅速かつ適切な対策を講じるためには、環境中化学物質のモニタリング体制を構築しておくとともに、平常時に存在する化学物質の濃度レベルなどの情報を予め把握しておくことが重要である。

当所では、緊急時の環境モニタリングに有効なガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) による自動同定定量システム (AIQS-GC) の構築を目的とした国立環境研究所と地方環境研究所との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」(以下、「Ⅱ型研究」)¹⁾に参加し、AIQS-GC 汎用化のための検討や平常時の環境データ収集を実施した。

本報では、AIQS-GC を用いた山口県内の平常時の環境中化学物質調査の結果を報告する。

2 平常時環境調査

(1) 調査地点

山口県内の河川、湖沼及び海域の環境基準点 12 地点で水質試料を、5 地点で大気粉じん試料を採取した (図 1)。

(2) 調査時期及び試料採取方法

ア 水質試料

2023 年 10 月から 11 月に海域 (地点⑨～⑫) において、2024 年 10 月から 11 月に河川 (地点①～⑤) 及び湖沼 (地点⑥～⑧) において採水を行った。

イ 大気粉じん

2023 年 4 月から 2024 年 1 月にかけて 3 月ごと (春季、夏季、秋季、冬季) に山口県内の 3 地点 (地点⑬～⑯) で、大陸方面から大気の越境汚染及び黄砂飛来が観測された期間 (2021 年 2 月及び 3 月) に 1 地点 (地点⑰) で採取した。試料採取は、ハイボリウムエアサンプラー (柴田科学株製 HV-1000F) に PTFE ろ紙 (住友電工ファインポリマー株製 WP-500-50)

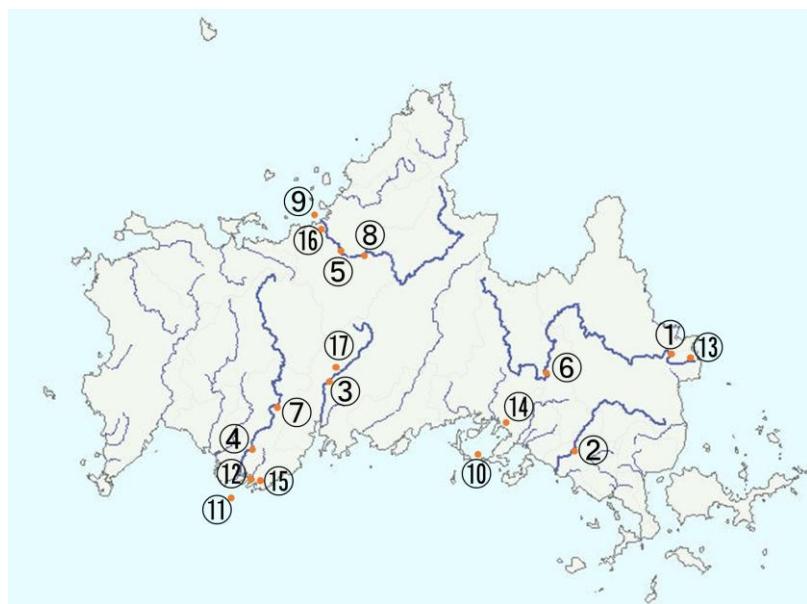


図 1 調査地点

媒体	地点
① 水質 河川	錦川 EC4
②	島田川 GC2
③	樺野川 YC2
④	厚東川 UC2
⑤	阿武川 BC3
⑥ 湖沼	菅野湖 UC9
⑦	小野湖 OC1
⑧	阿武湖 AC1
⑨ 海域	萩沖 BD3
⑩	徳山湾 TD4
⑪	宇部 UD1
⑫	宇部沖 UD11
⑬ 大気粉じん	岩国市
⑭	周南市
⑮	宇部市
⑯	萩市
⑰	山口市

を装着し、流量 700 もしくは 1000 L/min で 24 時間吸引して行った。

(3) 調査対象物質

AIQS-GC のデータベースに登録されている農薬、医薬品・生活関連物質 (PPCPs)、PCB 等の環境汚染物質など合計 920 物質を調査対象とした (表 1)。

(4) 前処理方法

水質試料の前処理は、「AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル」(以下「暫定マニュアル」)²⁾に準じて固相抽出法により行った。従来用いられてきた液液抽出法は、多くの有機溶媒を必要とし、環境負荷が高いことから、近年は使用する溶媒量が少なく、操作の自動化も容易な固相抽出法が広く用いられる傾向がある。しかし、緊急時において、使用できる試薬や器具等が限られる可能性を考慮し、一部の試料について 2 法を比較検討した。

大気粉じん試料の前処理は、「有害大気汚染物質等測定方法マニュアル」³⁾を参考にした。

表 1 調査対象物質

分類	物質数
炭化水素	189
含酸素化合物	168
含窒素化合物	112
含硫黄化合物	12
含リン化合物	17
PCPPs	14
農薬	408
合計	920

ア 水質試料の前処理（固相抽出法）

水質試料 500 mL に 1 mol/L りん酸緩衝液 (pH7.0) 0.5 mL を添加し、あらかじめジクロロメタン 10 mL、アセトン 10 mL、精製水 20 mL の順にコンディショニングした固相カートリッジ (上段 : Oasis HLB Plus、下段 : Sep-Pak AC-2 plus、いずれも Waters 社製) に 10 mL/min 程度で通水した。固相カートリッジを精製水 20 mL で洗浄した後、連結していた固相カートリッジを分離し、それぞれを窒素通気により約 40 分間乾燥した。乾燥後、Oasis HLB Plus についてはアセトン 2 mL 及びジクロロメタン 3 mL で、Sep-Pak AC-2 plus についてはアセトン 3 mL でそれぞれ溶出した後、両溶出液を 10 mL ガラス製試験管に合わせた。合わせた溶出液を、窒素気流下で 1 mL 程度にまで濃縮し、ヘキサン 5 mL を添加後、少量の無水硫酸ナトリウムを入れたロートを通過させて脱水した。窒素気流下で 0.5 mL まで濃縮後、10 µg/mL 内標準液 (林純薬工業㈱製 AIQS/NAGINATA 内部標準 Mix、以下同じ) 50 µL を添加して測定溶液とした。

イ 水質試料の前処理（液液抽出法）

水質試料 500 mL に 1 mol/L りん酸緩衝液 (pH7.0) 0.5 mL を添加し、塩化ナトリウム 15 g を添加（海水試料は無添加）、溶解した後、ジクロロメタンを加えて（1回目 50 mL、2 回目 25 mL）10 分間振とう抽出した。抽出したジクロロメタン層は無水硫酸ナトリウムで脱水後、ヘキサン 5 mL を添加後、ロータリーエバポレーターで 5 mL 程度まで濃縮した。濃縮液を 10 mL ガラス製試験管に移し、10 µg/mL 内標準液 50 µL を添加後、窒素気流下で 0.5 mL まで濃縮して測定溶液とした。

ウ 大気粉じんの前処理

採取後のろ紙をカットし、1/4 または 1/8 を分取した。分取したろ紙を試験管に入れ、ジクロロメタン 10 mL を加え、15 分間超音波抽出を行った。抽出液は、あらかじめジクロロメタン 10 mL でコンディショニングした固相カートリッジ（Waters 社製 Sep-Pak Plus DRY）及びメンブレンフィルター（東洋漉紙㈱製 DISMIC 13HP020AN）による脱水・ろ過を行い、窒素気流化で抽出液を 1 滴程度まで濃縮した。10 µg/mL 内標準液 100 µL を添加後、ヘキサンで 1 mL に定容し測定溶液とした。

(5) GC/MS による測定及び解析

GC/MS 装置は、Agilent 社製 GC7890A/MSD5975C、AIQS-GC 用データベースソフトウェアは、西川計測㈱製 AXEL-NAGINATA version1.2.8 を用いた。GC/MS の測定条件は、II型研究で用いられた条件に準じた（表 2）。GC/MS 測定における定量下限値はソフトウェアで設定された値を用いた（表 3）。試料測定前に AIQS/NAGINATA クライテリア MixIII 標準品（林純薬工業㈱製）を用いて装置性能評価を行い、装置の状態がソフトウェアのデータベースと同等であることを確認した。なお、注入量を 2 µL にすることで装置性能評価の基準を満たすことができた場合には、その後の試料測定も同量の注入量とした。

表 2 GC/MS 測定条件

GC :	
カラム	DB-5ms (30 m × 0.25 mm φ 0.25 µm) (J&W 社製)
注入量	1 µL
注入口温度	250°C
昇温条件	40°C (2 min) –8°C/min–310°C (5 min)
流量制御	1.2 mL/min (コンスタントフロー)
注入モード	Splitless (注入口ライナー：シングルテーパー、ウール無)
サンプリングタイム	1 min
キャリアガス	He
MS :	
インターフェース温度	300°C
イオン源温度	200°C
イオン化モード	EI (+)
チューニング法	DFTPP チューニング
測定モード	SCAN
スキヤン範囲	m/z=33–600
サイクルタイム	0.3 sec

表 3 検出下限値

GC/MS 測定濃度	試料換算濃度 (水質)	試料換算濃度 (大気粉じん)
検出下限値	0.010 µg/mL	0.028~0.079 ng/m³

(6) 調査結果

ア 水質試料

固相抽出法及び液液抽出法の 2 法とも、操作プランクとして直鎖アルカンやフタル酸エステル類が検出された。これらのプランクは、液液抽出法より固相抽出法で高い傾向にあり、使用する固相カートリッジの影響が示唆された。検出下限値以上で検出された物質について、プランク値を差し引いて解析した結果を表 4 及び図 2 に示す。

検出された含酸素化合物の大部分はフタル酸エステル類（可塑剤）が占めており、全地点で検出された。また、多くの地点でカフェインやコレステロールなどの PPCPs が検出された。また地点④では、リン酸トリス（2-クロロエチル）（難燃剤）が検出された。今回の調査では、農薬類や多環芳香族炭化水素は検出下限値未満であったが、痕跡程度で検出された物質もあり、農薬の散布が多い時期等、季節によっては濃度が上昇する可能性があるため、今後も継続的に調査を行う必要がある。

海域では、沖合の地点⑨及び⑪では直鎖アルカン及びフタル酸エステル類以外に検出下限値以上で検出された物質はなかったが、沿岸部の地点⑫において工業由来と考えられる化学物質が多く検出され、その濃度も高く、近傍に立地する化学工場群の影響が示唆された。

また、固相抽出法及び液液抽出法の比較では、地点⑤及び⑥において脂肪族炭化水素濃度に差があったが、暫定マニュアルでは添加回収試験の回収率が 50~200% の物質について AIQS-GC によるスクリーニング分析が可能とされていることを考慮すると、概ね同様の検出傾向であった。

表 4 水質試料中の検出状況

分類	検出物質数			物質名
	河川	湖沼	海域	
脂肪族炭化水素	13	16	9	直鎖アルカン
含酸素化合物	4	4	13	フタル酸エステル類、オクタノール 1-ノナノール、クレゾール 等
含窒素化合物	0	0	1	アニリン
含リン化合物	1	0	0	リン酸トリス（2-クロロエチル）
PPCPs	2	2	2	カフェイン、コレステロール L-メントール

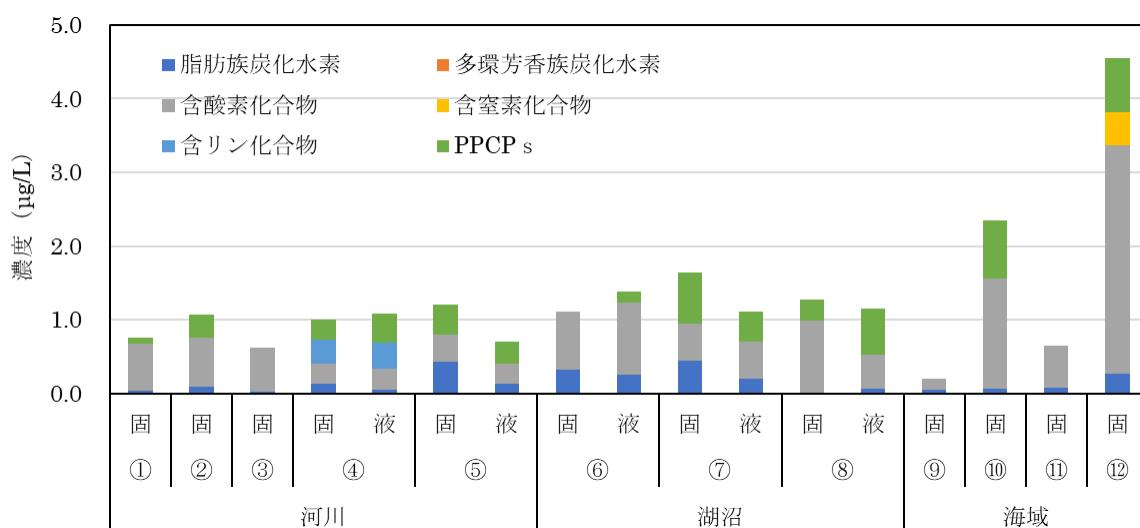


図 2 水質試料中の化学物質濃度
(固：固相抽出法、液：液液抽出法)

イ 大気粉じん試料

操作ブランクとして、直鎖アルカンやフタル酸エステル類が検出された。検出下限値以上で検出された物質について、ブランク値を考慮して解析した結果を表 5 及び図 3 に示す。

全地点で、直鎖アルカン、フタル酸エステル類及び多環芳香族化合物が検出された。検出された物質に地点や季節による顕著な違いは見られなかったが、越境汚染や黄砂の観測時には、直鎖アルカン及びフタル酸エステル類の濃度が著しく増加した。また、通常は痕跡程度の検出であった多環芳香族炭化水素類は、冬季や越境汚染観測時に増加した。

災害発生時等に有害物質が環境中に放出された場合には高濃度で検出されると予想されたため、今回の調査ではろ紙の分取量を 1/4 または 1/8 としたが、平常時のモニタリングの際には分取量を増やす、または全量を使用することにより、より多くの物質を検出することが可能である。

表 5 大気粉じん試料中の検出状況

分類	検出物質数			物質名
	平常時	越境汚染	黄砂	
脂肪族炭化水素	24	22	19	直鎖アルカン、スクワラン ベンゾ(a)ピレン、ベンゾ(e)ピレン
多環芳香族炭化水素	5	17	3	フェナントレン、ピレン、クリセン等
含酸素化合物	2	4	8	フタル酸エステル類 等
含窒素化合物	3	1	1	4-ニトロフェノール、カルバゾール
含硫黄化合物	1	0	0	N-ニトロソ-ジ-n-ブチルアミン ベンゾチアゾール

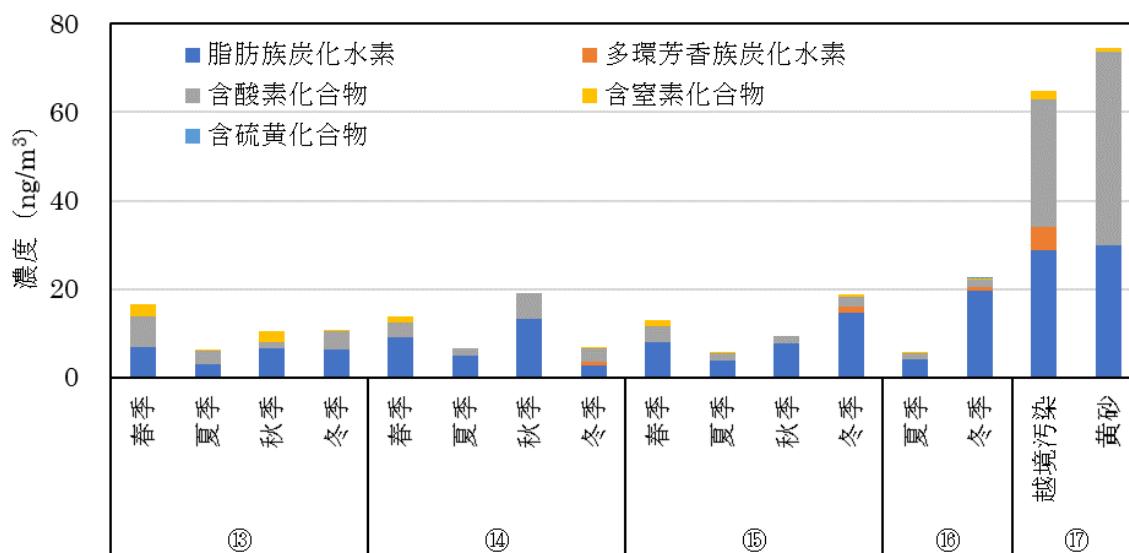


図 3 大気粉じん試料中の化学物質濃度

3まとめ

山口県は瀬戸内海沿岸を中心に多くの工場群が立地し、多種多様の化学物質が製造、使用されており、事故等が発生した場合には、これらの化学物質が環境中に放出される可能性がある。

また、近年、台風や大雨による浸水被害が多発し、平時からの事故や災害等への備えは重要性を増している。

今回の調査結果では、AIQS-GC を用いて平常時に環境中から検出される物質や、前処理により検出される操作ブランク由来の物質の濃度レベルを把握し、事故や災害発生時における環境モ

ニタリングの比較対照資料とすることことができた。

今後は、平常時のデータの蓄積を進めるとともに、分析技術の継承等、継続可能な環境モニタリング体制を整えていきたい。

参考文献

- 1) 中島大介, 中山崇, 大曲遼, 宮脇崇, 門上希和夫. 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. 全国環境研会誌. 2020, Vol.45, No.4, p.2-7.
- 2) 環境省水・大気環境局水環境課. AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル. 令和 5 年 3 月.
- 3) 環境省 水・大気環境局 環境管理課 環境汚染対策室. 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル. 平成 31 年 3 月.