

様式3

愛媛大学沿岸環境科学研究センター
共同利用・共同研究拠点「化学汚染・沿岸環境研究拠点」
共同研究報告書

平成 30年 2月 28日

化学汚染・沿岸環境研究拠点 拠点長 殿

申請者（研究代表者） 家田 曜世
所属機関 国立環境研究所
職 研究員
氏名 家田 曜世
e-mail ieda.teruyo@nies.go.jp

下記の共同研究について、別紙の通り報告します。

1 研究課題

日本海深海堆積物中有機ハロゲン化合物のノンターゲット分析と精密質量スペクトルデータベースの構築

2 研究組織

氏名	所属	職	分担研究課題
代表者 家田 曜世	国立環境研究所	研究員	
分担者 橋本 俊次	国立環境研究所	室長	
磯部 友彦	国立環境研究所	主任研究員	
拠点対応教員 国末 達也	愛媛大学	教授	

3 研究内容（別紙）

(研究課題名)

日本海深海堆積物中有機ハロゲン化合物のノンターゲット分析と
精密質量スペクトルデータベースの構築

(共同研究者名)

家田曜世¹, 橋本俊次¹, 磯部友彦¹, 国末達也² (1: 国立環境研究所, 2: 愛媛大学)

(研究目的)

申請者らはこれまで、高分離分析が可能な GC×GC と広い質量範囲において精密質量スペクトル取得が可能な高分解能(HR)TOFMS を組み合わせた GC×GC-電子イオン化(EI)-HRTOFMS によるノンターゲット分析手法を開発し、様々な環境試料に適用してきた。平成 28 年度の愛媛大学沿岸環境科学研究センターとの共同研究では、生物環境試料バンク(es-BANK)で保管されていた河口堆積物を測定し、数千ものピークを検出した。その中には、既知の環境汚染物質だけでなく未知化合物も多く含まれていたが、標準品を使用せず、物質推定が出来たピークは、全体のごく一部であった。その理由として、EI 法では、(1)多数のフラグメントイオンが発生するため、物質が混在した場合に同定が不可能、(2)分子イオンの強度不足により組成式推定が困難であることが挙げられた。よってフラグメントイオンの生成を最小限に抑え、分子イオンの検出が可能な方法として化学イオン化(CI)法が有効であると考えられた。また、ノンターゲット分析によって得られた貴重な情報を蓄積し、将来にわたって環境分野で活用していくためには、環境試料中に検出された化学物質による精密質量スペクトルデータベースが欠かせない。平成 28 年度の共同研究では、河口堆積物中に EI 法により検出された化合物の精密質量スペクトルや保持指標などを市販のライブラリー(NIST14)に登録し、精密質量スペクトルデータベースの基盤構築を行った。

そこで、本研究では、CI 法によるノンターゲット分析手法を検討し、GC×GC-EI/CI-HRTOFMS による日本海深海堆積物中有機ハロゲン化合物の網羅的分析を行うことで、年代の異なるコア試料中のこれまで見落とされていた有機ハロゲン化合物を中心とした化学物質の海洋汚染の実態と経年変化を明らかにすることを目指した。また、CI 法によって得られた精密質量スペクトルや保持指標などの情報を新た

に精密質量スペクトルデータベースに登録することを目的とした。

(研究内容)

本研究では、GC×GC - HRTOFMS における CI 法の適用、②GC×GC - CI - HRTOFMS による精密質量スペクトルデータベースの構築を行った。加えて本年度は、コア試料年代測定のための試料前処理を行った後、炭素・窒素濃度と $\delta^{13}\text{C}$ の測定を実施した。一部の試料については、研究協力者に依頼し ^{210}Pb 測定を実施した。

(試料)

2017年に es-BANK から譲渡された日本海(兵庫県香美町沖)深海堆積物コア 19 試料(試料番号：SC-J-09-01～19)を使用した。本試料は、東京大学大気海洋研究所の淡青丸 KT-11-9 次研究航海(2011年5月27日～6月4日)において採取され、約 28 cm 長のコアは 1 cm (0～10 cm) および 2 cm (20～28 cm) の間隔でスライス後、冷凍保管されていた。コア試料の採取には、東京大学大気海洋研究所所有のマルチプルコアサンプラー(外径：89 mm、内径：82 mm)が使用された。

(方法)

堆積物コア 19 試料は、解凍して風乾させた後に均質化し、重量を測定した。乾燥重量は、約 5～20 g であった。そのうち約 0.5 g を、炭素(C)・窒素(N)濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 、 ^{14}C 測定用に分取して遠沈管に入れ、塩酸処理を行って炭酸カルシウムを除去した。再び乾燥させた後、4～7 mg を元素分析計にかけて C, N 濃度を測定し、97～137 mg を $\delta^{13}\text{C}$ と ^{14}C 測定用に分取して CO_2 ガスとした。精製した CO_2 ガスは、約 1.5 mL を $\delta^{13}\text{C}$ 測定用とし、約 3.4 mL を ^{14}C 測定用とした。

(研究成果)

日本海深海堆積物コア試料中有機物の炭素・窒素濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 測定

本年度は、C, N 濃度、C/N 比、 $\delta^{13}\text{C}$ の結果を示す(表 1)。C 濃度は 2.09～3.09 %、N 濃度は 0.26～0.42 % であり、わずかな変動はあるものの、どちらも深層に向かって値が小さくなる傾向がみられた。C/N 比は 7.3～8.2、 $\delta^{13}\text{C}$ は -21.00～

21.35 ‰であり、いずれも海洋植物プランクトンの値として報告されている C/N 比：5~10、 $\delta^{13}\text{C}$ ：-22~-18 ‰の範囲内であった⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。よって、本堆積物コア試料中有機物は、海洋植物プランクトン由来であると示唆された。 $\delta^{13}\text{C}$ については、深層 10 cm 付近で若干値が上昇したものの、全体的に変動は小さかった。

表 1 日本海深海堆積物コア試料中有機物分の C, N 濃度(%), C/N 比、 $\delta^{13}\text{C}$ (‰)

試料 (cm)	C (%)	N (%)	C/N	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
0~1	3.09	0.42	7.3	-21.35
1~2	2.65	0.35	7.6	-21.28
2~3	2.47	0.33	7.6	-21.22
3~4	2.41	0.31	7.8	-21.21
4~5	2.41	0.31	7.7	-21.15
5~6	2.40	0.31	7.8	-21.17
6~7	2.34	0.30	7.8	-21.14
7~8	2.31	0.30	7.8	-21.09
8~9	2.30	0.29	7.8	-21.05
9~10	2.24	0.29	7.8	-21.00
10~12	2.09	0.26	8.0	-21.07
12~14	2.11	0.26	8.2	-21.15
14~16	2.17	0.27	8.2	-21.18
16~18	2.16	0.27	8.1	-21.17
18~20	2.23	0.28	8.0	-21.14
20~22	2.21	0.27	8.1	-21.16
22~24	2.28	0.28	8.1	-21.17
24~26	2.21	0.27	8.1	-21.21
26~28	2.19	0.27	8.1	-21.24

約 0.5 g ずつ分取後の残りの堆積物コア 19 試料は、全量を ^{210}Pb 測定後、ソックスレー抽出し、GC×GC - EI/CI - HRTOFMS によるノンターゲット分析を行う予定である(平成 30 年度共同研究に申請中)。

(参考文献)

(1)佐藤ら(2013), 水産海洋研究, 77(1) p1 - 9

(2)和田(1986), Radioisotopes, 35, p136 - 146

(3)Parsons T.R.(1961), J. Fish. Res. Board Can., 18, p1001 - 1016

GC×GC - HRTOFMS における CI 法の検討と堆積物抽出液への試験的適用

試薬ガスにメタンを用いて GC-HRTOFMS における CI 法の検討を行った。カラム流量は GC×GC と同じく 1.8 mL/min とし、有機ハロゲン化合物の混合標準溶液 (ES-5521(CIL Inc.))を用いて測定を行った。図 1 に、NIST14 に登録されている EI での PCB209 のマススペクトルと本研究で CI にて取得したマススペクトルを示す。EI ではフラグメントイオンが多く検出されているが、CI ではフラグメントイオンの比率が減少していることが分かる。

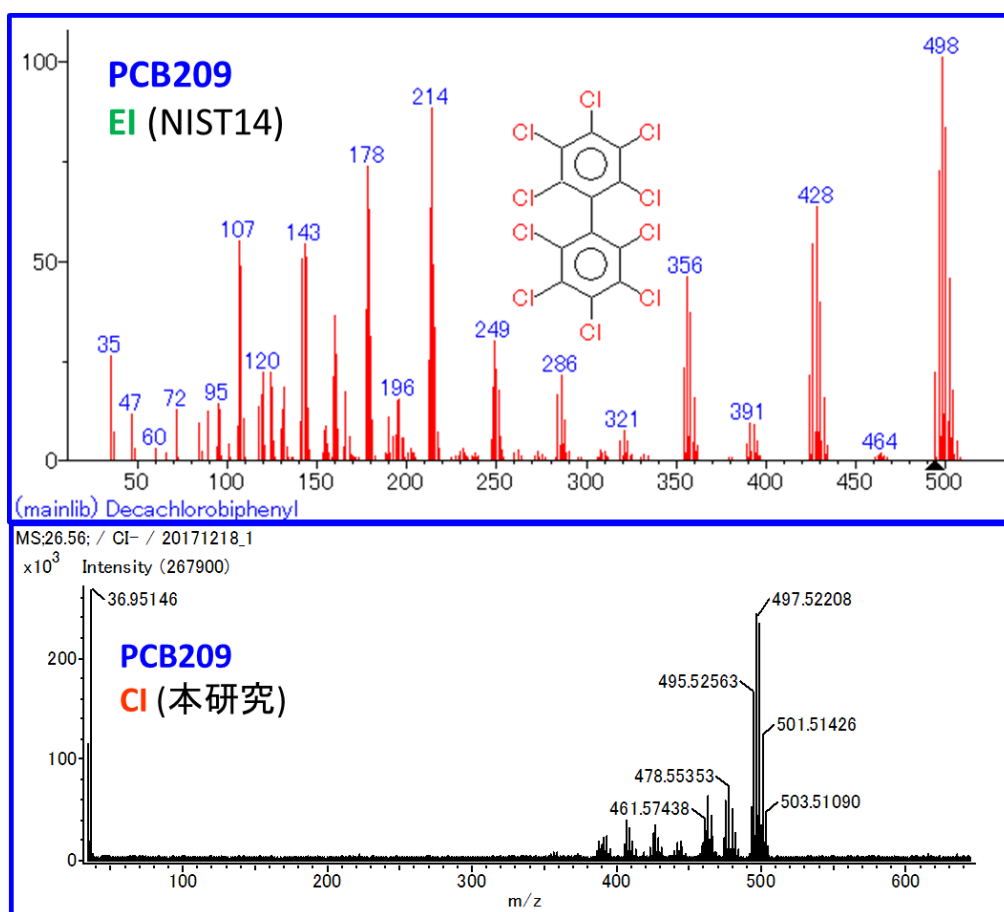


図 1 PCB209 の EI/CI で取得したマススペクトルの比較

次に、平成 28 年度の共同研究で使用した河口堆積物抽出液を、試験的に GC×GC - EI/CI - HRTOFMS にて測定した。図 2 に、EI で取得したデータの 2D map(トータルイオンクロマトグラム)と EI/CI データでほぼ同じ保持時間に検出されたピーク A のマススペクトルを示す。EI では、多くのフラグメントイオンが検出され、分子イオンの判別が難しかった上、NIST ライブラリーサーチではヒット率の高い

高い化合物がなかったが、CI では、 m/z 232 のイオンが特徴的に検出されており、EI/CI データを比較しながら解析を行うことで、化合物同定精度が向上する可能性が示唆された。今後、日本海深海堆積物コア試料の測定を行い、詳細な解析を行う予定である。

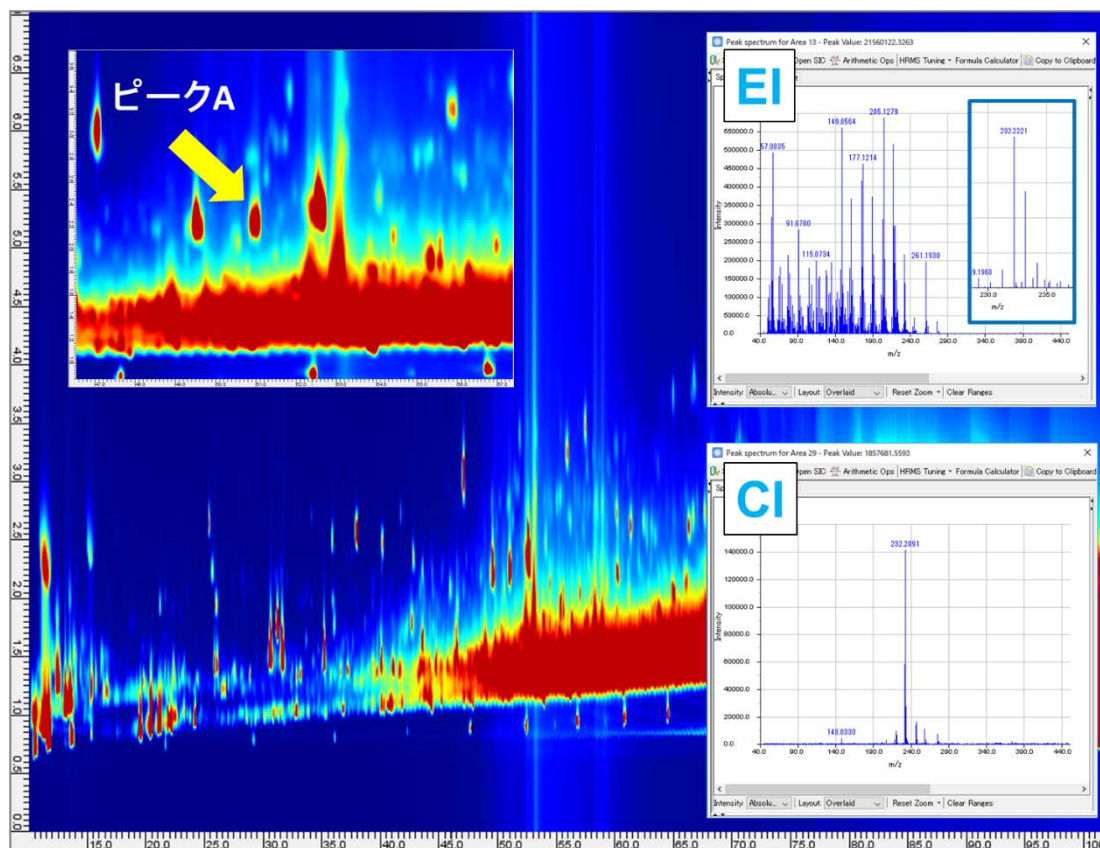


図 2 堆積物抽出液の 2D map とピーク A の EI/CI で取得したマスペクトル

(今後の予定)

引き続き、年代推定のための ^{210}Pb と ^{14}C 測定を行う。 ^{210}Pb 測定が終了後、GC × GC - EI/CI - HRTOFMS による日本海深海堆積物コア 19 試料のノンターゲット分析により、化合物の網羅的解析を行う予定である。並行して、堆積物試料中に検出された化合物の精密質量スペクトルを登録したデータベースを用いて試料の再解析を行い、データベースの有用性を評価するとともに試料間比較を行う計画である。

(学会発表)

家田曜世, 橋本俊次, 磯部友彦, 高澤嘉一, 田邊潔, 国末達也, 田辺信介

底質中環境汚染物質のノンターゲット分析－試料の網羅的解析と精密質量スペクト

ルデータベースの構築ー，第 26 回環境化学討論会（2017）