

(研究課題名)

GC×GC/HRTofMS による日本海深海堆積物コア試料中環境汚染物質の
網羅分析とプロフィール解析

(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 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)で保管されていた熊本県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⁽¹⁾。その理由として、EI 法では、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、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等が挙げられた。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。そのため平成 29 年度から開始した本共同研究では、まず EI 法で得られた化合物の精密質量スペクトルや保持指標などをライブラリーに登録し、環境試料精密質量スペクトルデータベースの基盤構築を行うと同時に、CI 法によるノンターゲット分析手法を検討し、試験的に熊本県河口堆積物抽出液の測定に適用した。

本研究では、GC×GC-EI/CI-HRTOFMS による日本海深海堆積物コア試料の年代推定と有機ハロゲン化合物の網羅的分析を行うことで、年代の異なる試料中に存在する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的としている。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をこれまで構築してきたデータベースに追加登録し、解析に活用することでその有用性を評価する計画である。

(1) T. Ieda, S. Hashimoto, T. Isobe, T. Kunisue, S. Tanabe, *Talanta*, 194 (2019) p461-468

(研究内容)

本年度は、堆積物コア試料の年代推定のため、ガンマ線スペクトロメータによる鉛-210(^{210}Pb)とセシウム-137(^{137}Cs)の測定、また炭素同位体比($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比および $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比)の測定のための試料前処理と加速器質量分析装置による測定を実施した。

(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 (表層から 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(約 40~100 g)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 5~40 g であった。各試料から約 0.5 g ずつ分取後、残った試料を ^{210}Pb ・ ^{137}Cs 測定用とし、ガンマ線スペクトロメータ(低バックグラウンド N 型 Ge 半導体検出器)を用いて測定を行った。得られた ^{210}Pb の値は、堆積粒子中のラジウム-226 起源の ^{210}Pb (supported Pb-210) を差し引いたのち、試料採取時の値に減衰補正し Pb-210 excess とした。なお今回は、装置の感度上の問題から、0.5 g 分取後の試料全量を用いて ^{210}Pb ・ ^{137}Cs 測定を行い、その後、同じ試料を用いて GC×GC/HRTofMS による有機化合物の網羅的分析を行う計画とした。

各層から約 0.5 g ずつ分取した試料は、炭素(C)・窒素(N)濃度と $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比・ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定用とした。遠沈管に入れて塩酸処理によって無機炭素を除去し、再び乾燥させた後、4~7 mg を元素分析計にかけて C, N 濃度を測定した。また、97~137 mg を $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比および $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用に分取して、真空中で酸化銅とともに燃焼することで試料中の有機炭素を CO_2 ガスとし、約 1.5 mL を $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用、約 3.4 mL を $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用として精製した。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定用の CO_2 ガスは、Fe を触媒として H_2 ガスと混合して、グラファイトに還元した。得られたグラファイトを専用の測定ターゲットにプレスして、加速器質量分析装置(AMS)を用いて $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$

比測定を行った。

(研究成果)

日本海深海堆積物コア試料中 ^{210}Pb と ^{137}Cs の測定

図 1 に、Pb-210 excess と ^{137}Cs の結果を示す(Pb-210 excess は対数目盛にて表示)。本研究では、表層から順に対象物質が検出される深さまで測定を行った結果、 ^{210}Pb は表層から 9~10 cm(Mass Depth : 2.18 g/cm²)まで、 ^{137}Cs は 8~9 cm (Mass Depth : 1.46 g/cm²)まで検出された。堆積速度は一定である、という仮説のもと、得られた Pb-210 excess の結果から本堆積物コア試料の堆積速度を求めた結果、29 mg/cm²/y という値が得られた。この値は、過去に日本海の対馬海盆や大和海盆で報告された堆積速度⁽²⁾と比べるとかなり速いものの、沿岸域ほど堆積速度が速くなるという報告や、堆積年代により堆積速度が変化する(近年ほど堆積速度が速い)という報告もあるため、今後行う環境汚染物質の網羅的測定の結果や文献調査の結果をふまえて、さらに考察を深めたい。

^{137}Cs は、表層 1~3 cm と 6~9 cm の試料において同レベルで検出された。これを堆積当時の濃度に補正すると、表層 6~9 cm でピークとなる。 ^{210}Pb の結果から表層 6~9 cm の堆積年代を推定した結果、1956~1974 年となった。水爆実験由来の ^{137}Cs は、1950 年代から 1960 年代がピークであるため、この結果は妥当な範囲であると言える。

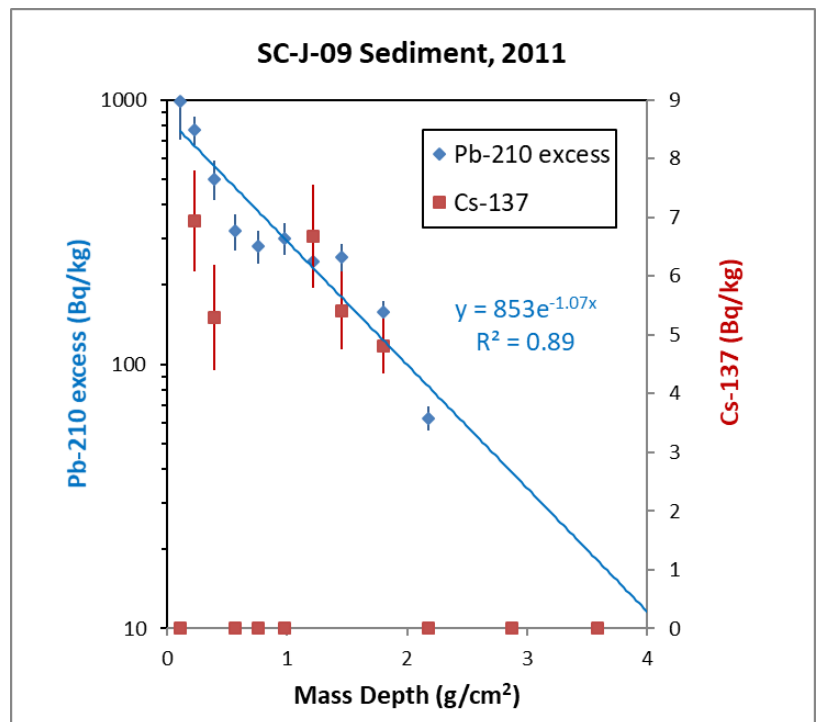


図 1 日本海堆積物コア試料中 ^{210}Pb と ^{137}Cs の測定結果

(2) 増澤敏行, 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, 1 (1988) p42-45

日本海深海堆積物コア試料中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定

$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比の測定結果を用いて鉛直プロファイルを描いたところ、表層から 10～18 cm の 4 試料のみ、大きく値が異なっていることがわかった。そのため、本堆積物コア試料においては、何らかの事情により、中間層において攪乱が起きたものと推定された。

また $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を用いた年代推定では、試料炭素が固定された時の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は大気中 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比と等しく、時間や場所によっても変化せず一定であったものと仮定される。しかし海水は長時間かけて循環しており、海洋生物は海水に含まれた炭素を間接的に摂取することになるため、海洋生物が示す炭素同位体比は、大気中の値と異なることが知られている。これを海洋リザーバー効果とよび、本コア試料において $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を用いた年代推定を行う場合は、この補正が必要である。世界の海洋における海洋リザーバー効果の平均値は約 400 年と言われているが⁽³⁾、その値は海域によって異なり、過去には 1000 年と報告された海域もあるため⁽³⁾、今後慎重に調査のうえ、補正值を決定したい(ちなみに 2019 年 2 月現在、世界の各地域における海洋リザーバー効果の補正值が登録されている Marine Reservoir Correction Database には、日本海の値は未登録であった)。

(3) 岡田裕典, 海の研究, 21(2) (2012) p51-68

(今後の予定)

^{210}Pb と ^{137}Cs 、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定によって得られた結果を精査し、海洋リザーバー効果も考慮したうえで、本堆積物コア試料の堆積年代を推定する。GC×GC - EI/CI - HRTOFMS によるノンターゲット分析を行い、堆積年代の情報と合わせ、検出された化合物の時空間的解析を行いたい(2019 年度共同研究に申請中)。並行して、EI/CI 法により各堆積物コア試料中に検出された化合物の精密質量スペクトルをデータベースに随時登録する。構築した環境試料精密スペクトルデータベースを用いて堆積物コア試料の再解析を行うことで、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。

(謝辞)

^{210}Pb 測定と堆積年代の推定を行って下さった国立環境研究所 環境計測研究センター 基盤計測化学研究室 室長 田中敦氏、 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定について前処理のご指導からデータ解析まで行って下さった国立環境研究所 地球環境研究センター 炭素循環研究室 主任研究員 荒巻能史氏、AMS による $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比測定を行って下さった国立環境研究所 環境計測研究センター 小林利行氏につきましては、本研究協力についてご快諾頂いたこと、また得られた知見につきまして丁寧にご教授頂いたことに心より感謝いたします。