

(研究課題名)

ノンターゲット分析手法を用いた兵庫県沖堆積物コア試料中化学物質の
網羅的測定と時空間的解析

(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)

環境中に排出される化学物質の数が増加の一途をたどる中、多種類の化学物質を網羅的に測定可能なノンターゲット分析手法の需要が高まっている。申請者らは、これまで多次元ガスクロマトグラフィ/高分解能飛行時間型質量分析法(GC×GC/HRTofMS)を用いた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 29 年度からは、GC×GC/HRTofMS (電子イオン化(EI)法)によるノンターゲット分析手法に加え、フラグメントイオンの生成を最小限に抑え、分子イオンの高感度検出が可能な化学イオン化(CI)法を検討し、堆積物コア試料に適用することを目的として es-BANK 利用型共同研究を行ってきた。現在までに、堆積物コア試料中炭素・窒素濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 測定、放射性同位体を用いた堆積年代の推定、GC×GC/HRTofMS における CI 法の検討と熊本県河口域の表層堆積物への試験的適用を実施し、成果を報告してきた。本年度は、鉛-210(^{210}Pb)とセシウム-137(^{137}Cs)の追加測定を行うとともに、GC×GC/HRTofMS (EI/CI 法)を用いて堆積物コア表層試料の抽出液の測定を行い、2 種類のイオン化法で得られたデータを合わせて解析することで、堆積物コア試料中に存在する有機ハロゲン化合物の同定を試みた。本研究では、GC×GC/HRTofMS (EI/CI 法)による日本海兵庫県沖堆積物コア試料の堆積年代推定と有機ハロゲン化合物を網羅的に分析することで、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。

(研究内容)

ガンマ線スペクトロメータによる ^{210}Pb と ^{137}Cs の測定精度を確認するため、4 試料について再測定するとともに、測定未実施であった深層の 4 試料について新たに測定を行い、堆積物コア試料全体における ^{210}Pb のプロファイルを確認した。また

日本海兵庫県沖堆積物コア試料の表層(0~1 cm)の粗抽出液について、GC×GC/HRTtoFMS (EI/CI 法)を用いて網羅的に化合物を測定した。

(試料)

2017年に es-BANK から譲渡された兵庫県香美町沖堆積物コア 19 試料(試料番号: SC-J-09-01 (0 cm)~19 (28 cm))を使用した。本コア試料は、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。炭素同位体比等の分析用に各試料から約 0.5 g ずつ分取後、残った試料を $^{210}\text{Pb} \cdot ^{137}\text{Cs}$ 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)を用いて測定した。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。 $^{210}\text{Pb} \cdot ^{137}\text{Cs}$ の測定終了後、表層試料(SC-J-09-01, 4.6 g)についてトルエンで 16 時間ソックスレー抽出し、粗抽出液を 50 μL まで濃縮後、2 μL を GC×GC/HRTtoFMS (EI/CI 法)にて測定した。CI 法における試薬ガスには、メタンを用いた。

(研究成果)

日本海兵庫県沖堆積物コア試料中 ^{210}Pb と ^{137}Cs の測定

図 1 に、これまでに得られた Pb-210 excess と ^{137}Cs の値を示す(Pb-210 excess は対数目盛にて表示)。今回、SC-J-09-02、-10、-14、-15 の 4 つの試料について再測定した結果、Pb-210 excess はそれぞれ 749 Bq/kg (前回 771 Bq/kg)、55 Bq/kg (前回 63 Bq/kg)、非検出、非検出、と再現性は良好であった(図 1 ◇Pb-210(reanal))。 ^{137}Cs についても、SC-J-09-02 のみが検出され(5.5 Bq/kg(前回 6.9 Bq/kg))、残りは非検出であり、いずれも再現性が得られていた。

SC-J-09-16～19 の 4 試料は、新たに測定を行った結果、いずれも Pb-210 excess は不検出であり、本コア試料においては、表層から徐々に Pb-210 excess の値が小さくなり、やがて不検出となるプロファイルが深層(28 cm)まで保たれていた。また、4 試料の測定結果のばらつきの 3σ を検出下限値とすると、 ^{210}Pb の半減期(22.3 年)から、本コア試料が採取された 2011 年から 1931 年までに堆積した層の

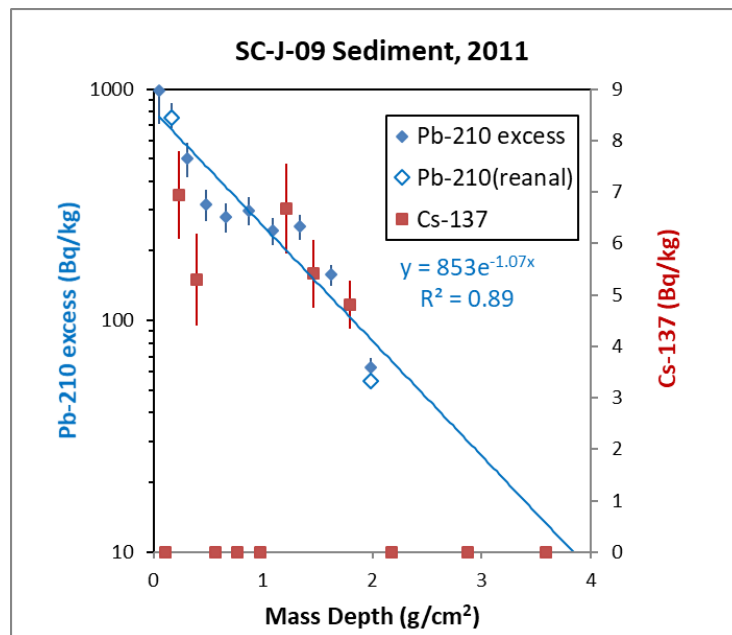


図 1 兵庫県沖堆積物コア試料中 ^{210}Pb と ^{137}Cs の測定結果

Pb-210 excess が検出可能であり、Pb-210 excess が不検出となった試料 SC-J-09-11(表層から 10～12 cm)は、1931 年より昔に堆積した層であることが推定できる。これは、Pb-210 excess の値から算出した平均堆積速度(29 mg/cm²/y)を用いて推定した試料 SC-J-09-11 の堆積年代(1925 年)と比べても、妥当な結果であった。

鈴木ら⁽¹⁾は、隠岐舟状海盆(本コア試料採取地点から北東に約 94 km)で採取した堆積物コア試料中 ^{210}Pb の測定結果から、平均堆積速度を 49 mg/cm²/y と報告している。この値は、本研究で算出した値と大きくは変わらなかった。今後は、PCB などの環境汚染物質濃度と比較することでさらに考察を深めたい。

(1) 鈴木顕介, *RADIOISOTOPES*, 42 (1993) p503-510

GC×GC/HRTofMS (EI/CI 法)による日本海兵庫県沖堆積物コア試料の網羅的分析

本網羅分析手法では、抽出液を精製せず、HRTofMS により全ての質量を測定している。今川ら⁽²⁾は、同試料のターゲット分析により PCB を検出しているが(Σ PCB 約 130 pg/g-dw)、本手法で得られたデータ(トータルイオンクロマトグラム(TIC))上では、おそらく他の成分に埋もれており PCB のピークは確認できなかった。しかし、今川らの報告値は本手法の検出下限値を上回っていたため、橋本が開発したソフトウェア"ComEX"⁽³⁾を用いて、PCB209 の分子組成式 (C₁₂Cl₁₀) に相当する同位体精密マススペクトルの抽出を行った。まず EI データを同ソフトウェアで処理し

たところ、保持時間(RT)75分に強度の高いピークが確認できたが、同位体パターンはPCB209とは大きく異なるものだった(図2)。これに対し、CIデータを処理した結果では、それとは異なりRT78分に強度の高いピークが検出され、同位体パターンはC₁₂Cl₁₀と一致した(図3)。RT75分のピークについては、CIデータのTICを確認した結果、C₁₂Cl₁₀の理論質量より高質量側までイオンが検出されていた他、臭素系化合物に特徴的なフラグメントイオン([Br]⁻や[M-Br]⁻等)も確認された。ライブラリーサーチを行った結果、Hohら⁽⁴⁾が報告している天然起源の有機ハロゲン化合物(ハロゲン化メチルビピロール; C₉H₃N₂ClBr₆)であることが推測されたため、モノアイソトピックな分子イオンと思われる m/z 647.5024 を用いて組成式計算を行った結果、Mass error : 9.5 ppm と良好であり、同位体パターンも理論値とよく一致していた。このことから、網羅分析データは非常に多くの物質情報を含んでいる可能性があり、解析手法次第で、測定後に様々な物質の抽出や検索が可能であるということを示した。

(2) 今川 渉, 日本海深海生態系における残留性有機ハロゲン化合物の分布と蓄積, 修士論文 (2014)

(3) Hashimoto et al., *J. Chromatogr. A*, 1282 (2013) p183-189

(4) Hoh et al., *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) p8001-8008

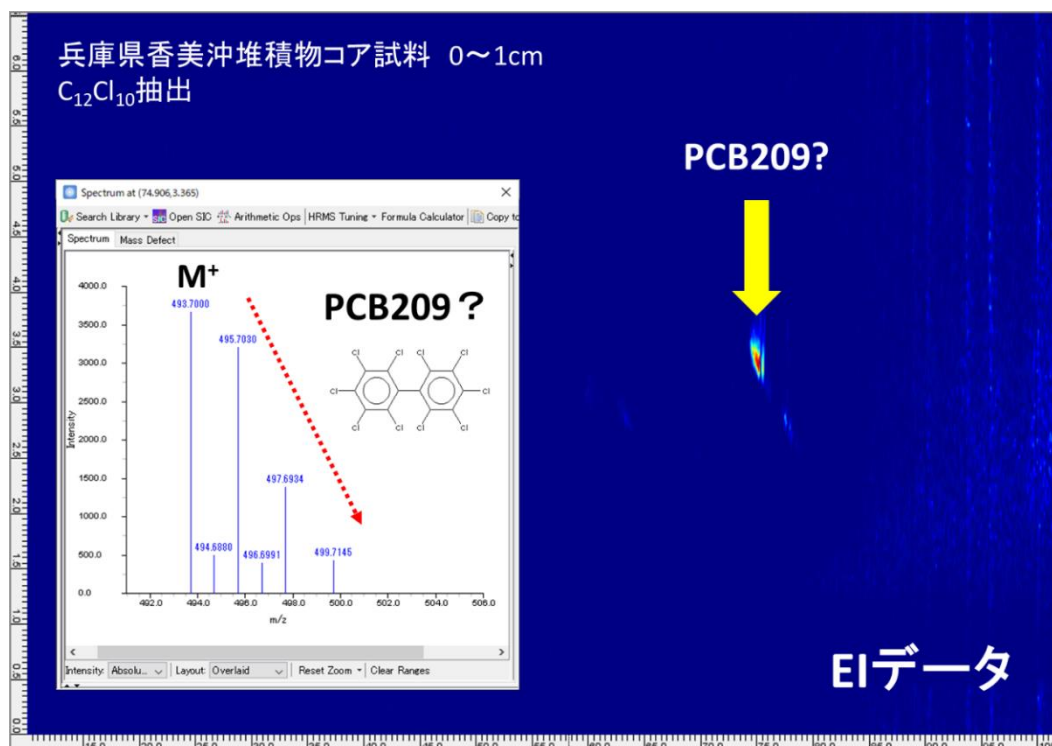


図2 GC×GC/HRTofMS(EI法)測定と ComEX ソフトウェア処理により得られた日本海兵庫県沖堆積物コア表層試料の C₁₂Cl₁₀ 抽出クロマトグラムとマススペクトル

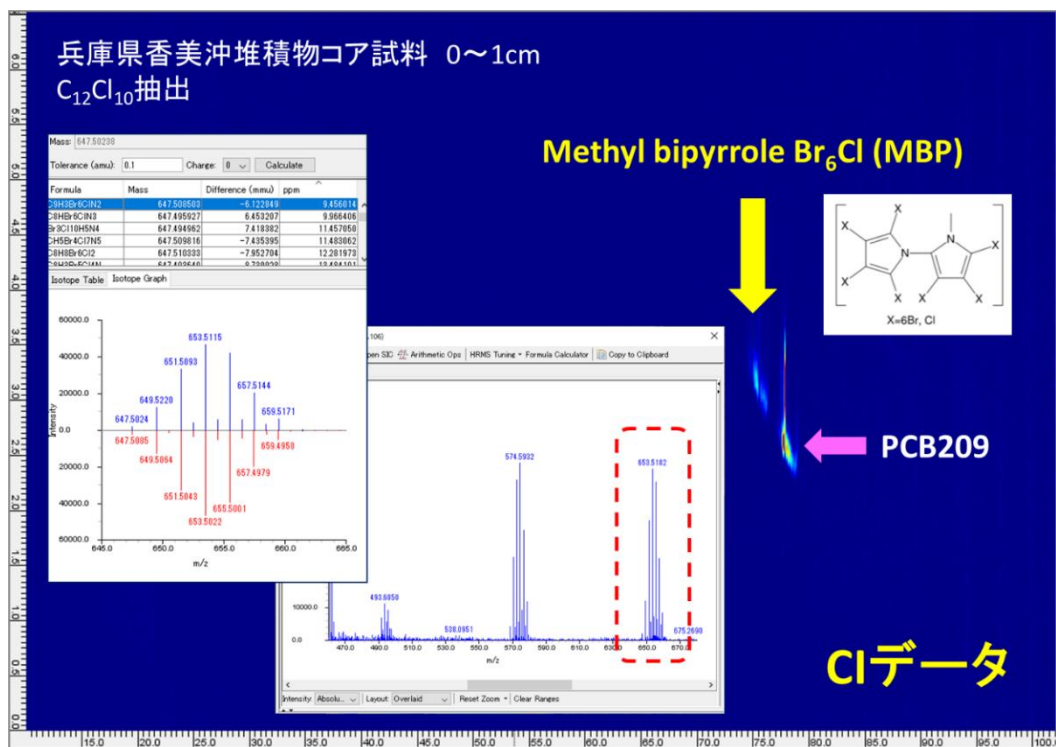


図 3 GC×GC/HRTofMS(CI法)測定と ComEX ソフトウェア処理により得られた日本海兵庫県香美沖堆積物コア表層試料の C₁₂Cl₁₀ 抽出クロマトグラム、ハロゲン化メチルビピロールのマススペクトルと同位体パターン

(今後の予定)

引き続き、他の層もノンターゲット分析によって化合物を同定し、推定堆積年代の情報と照らし合わせて検出された化合物の時空間分布を解析する。また、申請者らが開発した不活性ガスを用いたソフトイオン化法を同試料に適用し、分子イオンをより高感度に検出することで、未知化合物の同定をさらに進めたい(2020年度共同研究に申請中)。並行して、各イオン化法により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登録する。そして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を再解析し、データベースの有用性を評価するとともに、試料間の化学物質組成を比較する予定である。

(謝辞)

²¹⁰Pb・¹³⁷Cs 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 田中敦氏につきましては、本研究協力についてご快諾頂いたこと、知見をご教示頂いたことに心より感謝いたします。