

(研究課題名)

不活性ガスを用いたソフトイオン化法による  
日本海深海堆積物中有機ハロゲン化合物の網羅的探索

(共同研究者名)

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

(研究目的)

近年、化学物質は指数関数的に増加しており、2015年にはCASの登録数が1億を超えた。化学物質数の増加に伴い、環境中に放出される化学物質の種類も日々増加しているものと推測されるが、測定対象物質を限定した分析では、その全体像を掴むことは難しい。

申請者らは、高分離かつ精密質量スペクトル取得が可能な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。しかしEI法では多数のフラグメントイオンにより物質が混在した場合に同定が難しいことや、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から、フラグメントイオンの生成を抑え、分子イオンの高感度検出を行うソフトイオン化法の併用が必要であると考え、過去のes-BANK利用型共同研究では、CH<sub>4</sub>を用いた化学イオン化(CI)法の適用を検討してきた。

しかし、CH<sub>4</sub>を試薬ガスに用いたCIでは、[M+X]など様々な付加イオンが生成してしまい、分子イオンの識別が困難な場合があった。未知化合物の同定をも目的としたノンターゲット分析においては、分子イオンを選択的かつ高感度に検出することが鍵となるため、新たに、不活性ガスを用いたソフトイオン化法について検討を行った。

本研究では、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実態を明らかにすることを目的として、不活性ガスを用いたソフトイオン化法を日本海(兵庫県香美町沖)深海堆積物コア試料の測定に適用した。

#### (研究内容)

本年度は、兵庫県香美沖堆積物コア 19 試料のうち、0～1 cm、6～7 cm、8～9 cm、12～14 cm、26～28 cm の粗抽出液について、GC×GC-HRToFMS に不活性ガス(Ar)によるイオン化法を適用して網羅的に化合物を測定し、解析を行った。

#### (試料)

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、北緯 36°21.841'、東経 134°25.493'、水深 1296 m の地点から採取され、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。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  $^{210}\text{Pb}$ ・ $^{137}\text{Cs}$  の測定を行い、各試料の堆積年代を推定した。 $^{210}\text{Pb}$ ・ $^{137}\text{Cs}$  測定後、19 試料のうち 5 試料を、5 g（試料：0～1cm、6～7 cm、8～9 cm）あるいは 10 g（12～14 cm、26～28 cm）を分取し、トルエンで 16 時間以上ソックスレー抽出を行った後、粗抽出液を 50  $\mu\text{L}$  まで濃縮し、2  $\mu\text{L}$  を GC×GC/HRToFMS にて測定した。イオン化には Ar を使い、CI<sup>-</sup>モードを使用してネガティブイオンを検出した。

#### (研究成果)

##### 不活性ガスによるソフトイオン化法の条件の最適化

不活性ガスとして、Ar と He を用いてソフトイオン化法の条件検討を行った。比較のため、従来の CI 法で使用されている  $\text{CH}_4$  を用いた測定も行った。イオン源温度（OFF、200°C、280°C）とガス流量（0.1～3.5 mL/min）を細かくふって高塩素化合物の混合標準溶液を測定し、分子イオン( $\text{M}^-$ )の強度を比較した結果、イオン源

温度を低く設定し、低流量の Ar を用いた時に、もっとも高塩素化合物の分子イオンの高選択的な検出が可能であった(1)。

### GC×GC-HRTOFMS (Ar を用いたイオン化) による日本海深海堆積物の測定

日本海兵庫県香美沖堆積物コア 19 試料のうち、0~1 cm、6~7 cm、8~9 cm、12~14 cm、26~28 cm の 5 つの試料について、不活性ガス(Ar)によるイオン化法を用いて GC×GC-HRToFMS にて測定を行った。

初めに、昨年 CH<sub>4</sub> を用いて測定を行った表層試料 (0~1 cm) の解析を試みた。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ため、トータルイオンクロマトグラム (TIC) 上では、微量の有機ハロゲン化合物の存在は確認できなかった。そこで、橋本が開発したソフトウェア”ComEX”(2)を用いて、既知の人為起源有機ハロゲン化合物である PCB-209 と HCB の分子組成式に相当する同位体精密マススペクトルの抽出を行った結果、2 つのピークの高選択的な抽出が可能であり、モノアイソトピックイオンの Mass error も 3.63 ppm (PCB209) と 6.52 ppm (HCB) と良好であった。

次に、TIC 上で有機ハロゲン化合物の探索を試みた。これまでの検討(3)により、Ar によるイオン化法では、芳香族高塩素化合物については分子イオンの高選択的な検出が可能である一方、その他の塩素化合物や臭素化合物については、Cl<sup>-</sup>イオンと

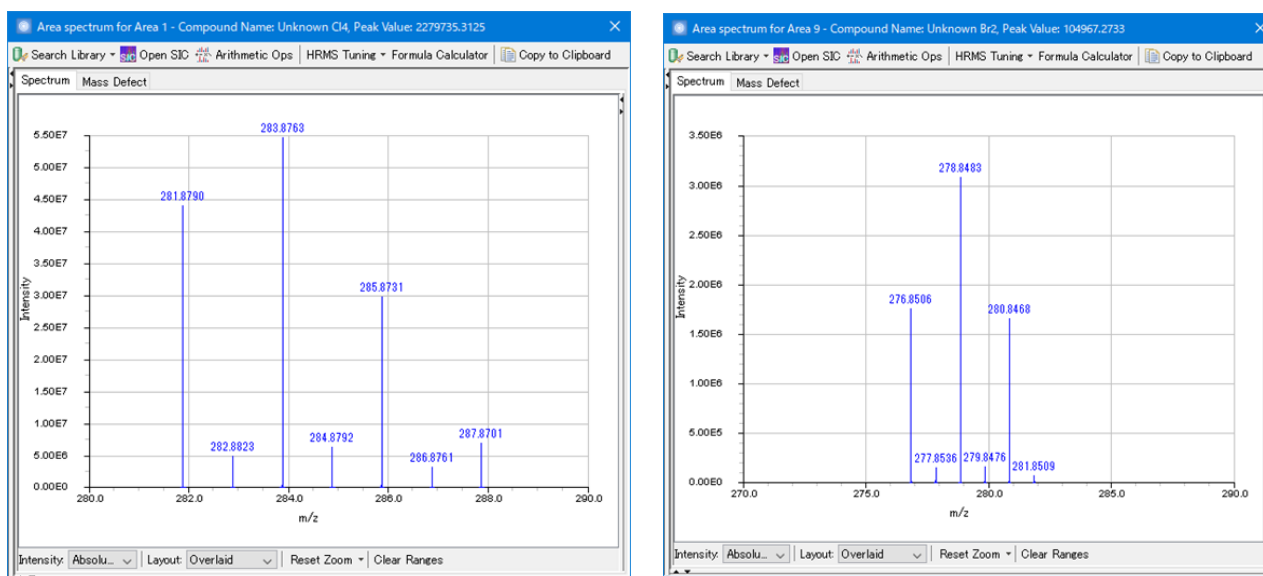


図 1 表層試料中に検出された塩素化合物(左)と臭素化合物 (右) のマススペクトル

Br<sup>-</sup>イオンが検出されるため、それらを用いて有機ハロゲン化合物のスクリーニングが可能であることがわかっている。そこで、表層試料の中で Cl<sup>-</sup>イオンと Br<sup>-</sup>イオンを持つピークについて解析を行った結果、4 塩素化合物と見られるフラグメントイオンと 2 臭素化合物と見られるフラグメントイオンを持つピークをそれぞれ検出した。これらのピークに対し、分子組成式を推定し、ComEX を用いて抽出を行った結果、図 1 に示すとおり、特徴的なマススペクトルを抽出することが可能であった。これらは暫定的に、Unknown-Cl<sub>4</sub>、Unknown-Br<sub>2</sub> とした。

今回、Ar を用いたイオン化により、表層試料にて検出された PCB209、HCB、Unknown-Cl<sub>4</sub>、Unknown-Br<sub>2</sub> と、昨年度、仮同定を行った天然起源の有機ハロゲン化合物：HNP（ハロゲン化メチルビピロール；C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClBr<sub>6</sub>）の 5 つの化合物について、5 つの試料（0～1 cm、6～7 cm、8～9 cm、12～14 cm、26～28 cm）の解析を行った結果を表 1 に示す。同定に当たっては、①1st カラムと 2nd カラムの保持時間が一致すること（PCB、HCB：標準物質と比較、その他の化合物：表層試料で同定されたピークと比較）、②モノアイソトピックイオンの Mass error が 20 ppm 以内であること（Unknown は除く）、③同位体パターンが理論パターンと一致すること（Unknown：表層試料で同定されたピークと比較）を行った。その結果、人為起源の化学物質である PCB209 と HCB は深層では検出されず、昨年度までに <sup>210</sup>Pb・<sup>137</sup>Cs の測定により推定された堆積年と照らし合わせて見ても、妥当な結果が得ら

表 1 堆積物コア試料（0～28 cm のうち 5 試料）における化学物質の同定結果

試料深さ	推定堆積年	PCB-209*	HCB*	HNP(C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>6</sub> ClN <sub>2</sub> )**	Unknown-Cl <sub>4</sub> ***	Unknown-Br <sub>2</sub> ***
0~1 cm	2009	○	○	○	○	○
6~7 cm	1974	○	○	○	×	○
8~9 cm	1956	×	○	×	×	×
12~14 cm	1901	×	×	×	○	○
26~28 cm	1733	×	×	×	○	○

○：検出、×：非検出

\* 標準物質にて確認

\*\* Hoh et al. (4)のライブラリーにて確認

\*\*\* ブランクには非検出であることを確認

れた。また、HNPは0~7 cmのみで検出された一方で、Unknown化合物は、塩素化合物と臭素化合物ともに人為起源の化学物質とは違う挙動を示していた。よって、これらは天然起源の有機ハロゲン化合物である可能性が示唆されると共に、堆積物コア試料を用いて時系列解析を行うことが、未知化合物の同定における有用な指標になることが示された。

- (1) Ieda T., Hashimoto S., Tanabe K., Goto A., Kunisue T., 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2019)
- (2) Hashimoto S. et al., *J. Chromatogr. A*, 1282 (2013) p183-189
- (3) Ieda T., Hashimoto S., Tanabe K., Goto A., Kunisue T., in preparation
- (4) Hoh E. et al., *Environ. Sci. Technol.*, 46 (2012) p8001-8008

(今後の予定)

Arによるイオン化法で得られたデータの詳細解析を続け、新たな有機ハロゲン化合物の探索と同定を試みる。今回測定したコア試料をEI法でも測定し、2つのイオン化法で得られたデータを包括的に解析することで、網羅分析データの解析における同定精度を向上させる。本コア試料に特徴的な化合物を見つけ出し、既知化合物の定量結果と合わせて時系列解析を行うことで、未知化合物を含めた化学物質汚染の実態解明と経年変化、あるいは将来予測の研究において、新たな知見が得られるものと期待される。

(謝辞)

表1に示した試料の推定堆積年につきまして、 $^{210}\text{Pb}$ ・ $^{137}\text{Cs}$ 測定と年代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 田中敦氏に対し、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。