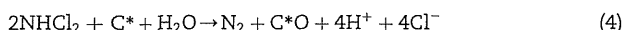


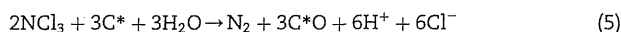
Fig. 2 – Comparison of amount of ¹⁵N before and after SPAC treatment (wood-1). White and gray bars indicate the amount of ¹⁵N before (liquid phase, as trichloramine) and after (gas phase, as N₂ gas) the SPAC treatment, respectively. Error bars indicate standard deviations of three measurements.

reductively decomposed to nitrogen gas by activated carbon treatment.

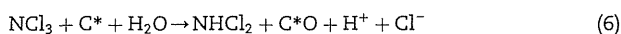
It is well known that activated carbon can reductively decompose free chlorine to chloride ions (Giles and Danell, 1983; Snoeyink and Suidan, 1972; Suidan et al., 1977). Activated carbon has also been reported to reductively decompose bromate (Bao et al., 1999; Siddiqui et al., 1996) and chlorite (Gonce and Voudrias, 1994; Voudrias et al., 1983). Snoeyink and his research group (Bauer and Snoeyink, 1973; Snoeyink and Suidan, 1975) have stated that dichloramine is reduced to nitrogen gas by contact with activated carbon as follows:



where C* and C*O represent a reductive functional group on the surface of an activated carbon particle and a surface oxide on the carbon surface, respectively. Likewise, we hypothesized the following reaction for the reductive decomposition of trichloramine to nitrogen gas:



where C* and C*O have the same meaning as in Eq. (4). Alternatively, trichloramine may be firstly reduced to dichloramine (Eq. (6)), and then dichloramine is reductively decomposed to nitrogen gas (Eq. (4)).



3.2. Effect of water temperature on trichloramine removal

Fig. 3 shows the change in the trichloramine residual ratio with time during contact with SPAC (wood-1). The trichloramine concentration did not decrease with time in the control experiments without PAC dosing (black diamonds), the implication being that the float lid caused the vaporization of trichloramine to be negligibly small in our experimental setup. In contrast, the trichloramine residual ratio decreased with time after the addition of SPAC and declined to approximately 0.05 within 60 min at 20 °C (black circles in Fig. 3). Snoeyink and his research group have reported that the time required for sufficient removal of dichloramine by addition of PAC with diameters of 149–177 µm was 45 h (Bauer and Snoeyink, 1973; Snoeyink and Suidan, 1975). In contrast to their results, the time required for trichloramine removal with SPAC in the present study was quite short, most likely a consequence of the increase of the surface area due to the pulverization of commercially available PAC into very fine particles.

When the water temperature decreased to 5 °C, the trichloramine residual ratio increased to approximately 0.3 after 60 min of contact time (white circles in Fig. 3). When the water temperature was decreased to 1 °C, the residual ratio was increased even further (gray circles in Fig. 3). Trichloramine removal with PAC was therefore suppressed at low water temperatures.

One possible explanation for the increase in the trichloramine residual ratio is the decrease of the intraparticle mass transfer rate of trichloramine molecules with decreasing water temperature. The pore diffusion coefficient of

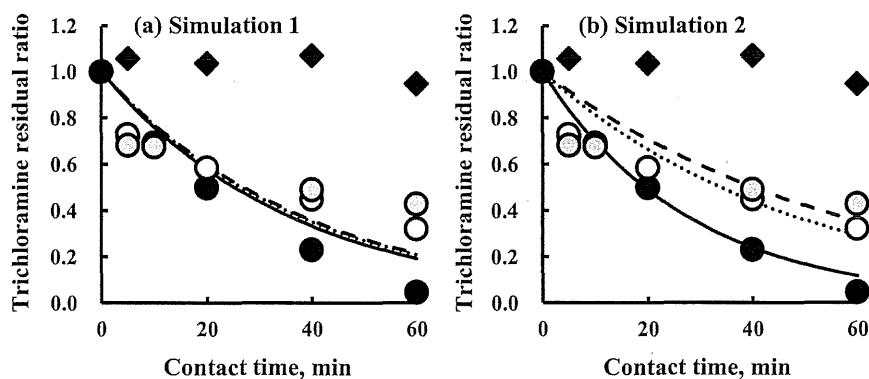


Fig. 3 – Trichloramine decay curves with SPAC (wood-1) at different temperatures. Circles and continuous lines represent observed and calculated values, respectively. The SPAC dose was 1 mg/L 1 °C, gray circles and dashed line; 5 °C, white circles and dotted line; 20 °C, black circles and solid line; control at 20 °C, black diamonds. (a) Simulation 1: identical values for the trichloramine decomposition rate constant (k_{NCl_3}) were used in fitting the calculated values to the observed values. (b) Simulation 2: the k_{NCl_3} values were determined separately for each temperature by least squares.

trichloramine (D_p , with dimensions of cm^2/s) can be expressed as a function of its diffusion coefficient in water as follows:

$$D_p = \frac{\varepsilon}{\chi} D_A \quad (7)$$

where ε and χ are the porosity and tortuosity (both dimensionless) of the carbon, respectively, and D_A is the diffusion coefficient of trichloramine in water. D_A can be determined with the following equation (Hayduk and Laudie, 1974):

$$D_A = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{\eta_w^{1.14} V_B^{0.589}} \quad (8)$$

where η_w is the viscosity of water (cp), and V_B is the LeBas molar volume of trichloramine (cm^3/mol). The pore diffusion coefficient is therefore a function of the viscosity of water, which depends on the temperature of the water. The pore diffusion coefficient therefore depends on the water temperature. The D_p values were calculated to be 1.18×10^{-6} , 7.37×10^{-7} , and $6.37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ at temperatures of 20, 5, and 1 °C. The fact that the D_p value decreased by about a factor of 2 when the water temperature decreased from 20 °C to 1 °C could have an impact on the removal of trichloramine with PAC.

To elucidate the effect of the pore diffusion coefficient on trichloramine removal, simulations were conducted by using the diffusion-reaction model (Eqs. (1)–(3)). In the simulation, the surface decomposition rate constant of trichloramine (k_{NCl_3}), the unknown model parameter, was estimated by determining the value that produced the best fit to the experimental data. In the first simulation (Simulation 1), the value of k_{NCl_3} was assumed to be independent of water temperature. As a result, the calculated trichloramine decay curves were almost the same for the three different water temperatures and did not provide a good description of the experimental data (Fig. 3a). The model simulation clearly showed that the differences in diffusive mass transfer rates associated with the differences in water temperatures did not contribute to the differences in trichloramine removal. Therefore, the rate of pore diffusion did not limit the rate of trichloramine removal with SPAC.

Another possible temperature effect would be a temperature-dependent change in the rate of reduction of trichloramine. Chemical reactions are well known to be sensitive to temperature. In the second simulation (Simulation 2), the k_{NCl_3} values were determined separately by curve fitting at each water temperature. The simulation successfully characterized the observed trichloramine decay curves (Fig. 3b). The k_{NCl_3} values that gave the best fits were 6.5×10^{-5} , 2.8×10^{-5} , and $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ at 20, 5, and 1 °C, respectively. Hence the surface decomposition rate constant of trichloramine decreased with a decrease in water temperature. The increase of the trichloramine residual ratio with decreasing water temperature was therefore attributable to the temperature dependence of the rate constant for the reductive reaction of trichloramine with PAC rather than to a temperature dependence of the diffusive mass transfer rate. The temperature dependence of a reaction rate constant is usually expressed by the Arrhenius equation (Qiang et al., 2014; Song et al., 2014; von Rohr et al., 2014). The fact that the k_{NCl_3} values determined in the present study at three different water

temperatures were well described by the equation ($r^2 = 0.998$) (data not shown) supports the validity of our calculation.

Biological treatment, the conventional method for the control of ammonium nitrogen, the major trichloramine precursor, is not expected to produce satisfactory results at low temperatures unless the water is warmed to a temperature better suited for microbiologically mediated nitrification. In contrast, SPAC treatment was found to be only slightly less effective in removing trichloramine at low water temperatures. At low temperatures, SPAC treatment still resulted in the decomposition of trichloramine. Accordingly, an increase in the SPAC dose could result in adequate removal of trichloramine even at low water temperatures. Modifying the SPAC dose based on the water temperature would therefore be very important for effective removal of trichloramine from drinking water at treatment plants and might sometimes require intervention by on-site engineers. However, SPAC treatment is a method for removing trichloramine from finished water that could be superior to traditional biological treatment in terms of the countermeasures required at low water temperatures.

Fig. 4 shows the changes in the residual ratio of free chlorine with SPAC contact time. The free chlorine concentration decreased slightly with time, in agreement with the results reported in a previous paper (Snoeyink and Suidan, 1972). However, the extent of decrease was quite small compared with the decrease of trichloramine at any water temperature tested. This result means that SPAC treatment could decompose trichloramine selectively, even when trichloramine and free chlorine are present simultaneously in the water. The fact that the strong disinfection capability of residual free chlorine could be retained even after effective removal of trichloramine by SPAC treatment is of great relevance to the treatment process.

3.3. Effects of carbon characteristics on trichloramine removal

Trichloramine decomposition experiments were conducted by using seven different SPACs at 20 °C, and the same methodology used in Simulation 2 was carried out to analyze the

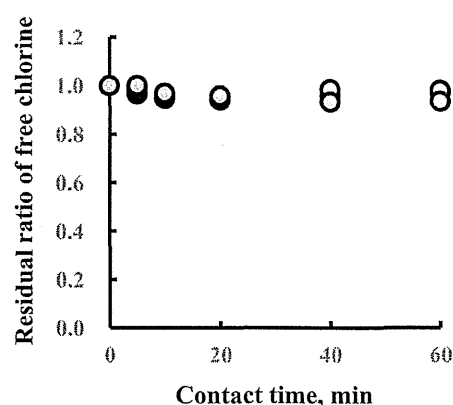


Fig. 4 – Residual ratios of free chlorine as a function of time at different water temperatures (wood-1). Gray, white, and black circles indicate results at 1, 5 and 20 °C, respectively.

experimental results and to obtain the surface decomposition rate constants of trichloramine by the SPACs. Fig. 5 shows the surface decomposition rate constants of trichloramine in the presence of the SPACs that we tested. The surface decomposition rate constants of trichloramine tended to be larger for the wood-based SPACs than for the coconut-shell-based and the coal-based SPACs. However, the surface decomposition rate constants of the wood-1 and -4 SPACs were similar to the rate constant of the coconut-1 SPAC. Thus, the differences in surface decomposition rates were not simply explained by the differences in the raw materials used to make the SPACs. To explain the differences in the surface decomposition rates, the physicochemical properties of the SPACs were analyzed and then compared with the surface decomposition rate constants.

Table 2 summarizes the correlation coefficients between the trichloramine surface decomposition rate constants and the characteristics of the carbon used to make the SPACs. A weak positive correlation was observed between the surface decomposition rate constant and the equivalent concentration of the basic functional groups ($r^2 = 0.37$), whereas a moderate negative relationship was observed between the rate constant and the equivalent concentration of the acidic functional groups ($r^2 = 0.46$). Although the correlations were not so strong, the fact that the positive correlation was observed for the basic functional groups suggests that trichloramine was likely decomposed with the basic functional groups on the surface of the SPACs. Siddiqui et al. (1996) have reported that bromated compounds are reductively decomposed with PAC, and that the removal of bromated compounds is highly correlated with the number of basic functional groups on the surface of a PAC, a result consistent with our results for trichloramine. The surface properties of activated carbon are influenced to a large extent by the foreign elements fixed on the surface, which affect the behavior of the carbon in practical applications (Boehm, 1994). The acidic functional groups on activated carbons have been well characterized. Representative examples include carbonylic, carboxylic, phenolic, hydroxylic, lactonic and, quinonic groups (Boehm, 1994, 2002). In contrast, the basic functional groups have not been well characterized, and their identity is still being investigated. A pyrone-type structure has been

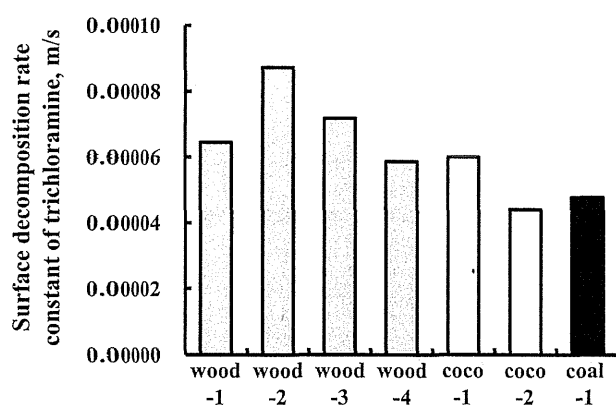


Fig. 5 – Trichloramine decomposition rate constants for the SPACs tested in this study.

Table 2 – Coefficients of determination between surface decomposition rate constant of trichloramine and SPAC characteristics.

Carbon characteristics		Sign of correlation	r^2
Functional group ($\mu\text{eq}/\text{cm}^2$)	Basic	+	0.37
	Acidic	–	0.46
Elemental composition (%)	C	–	0.00
	N	–	0.31
	S	–	0.13
	O	+	0.03
ZP (mV)		–	0.15
IEP		–	0.01
pHpzc		+	0.56

ZP, zeta potential; IEP, isoelectric point; pHpzc, pH at point of zero charge.

proposed as one of the possible representatives of the basic functional groups (Boehm, 2002). Sulfur is easily affixed to the surface of carbon during manufacturing of activated carbons (Donnet, 1968), and sulfhydryl groups (–SH) and disulfide (–S–S–) groups have been reported to play a role in the reduction of bromated compounds on the activated carbon surface (Siddiqui et al., 1996). Trichloramine may be reduced by the sulfhydryl group located on the surface of the activated carbon particles, because the sulfhydryl group is known to act as a soft base (Ho, 1975) as well as a reductant. The fact that hypochlorous acid (Pereira et al., 1973) and monochloramine (Jacangelo et al., 1987) have been reported to easily react with and to be oxidized by the sulfhydryl group in cysteine supports our hypothesis. To test the hypothesis, the sulfur content of the activated carbon was measured with an elemental analyzer, but no correlation was observed between the surface decomposition rate constant and the sulfur content ($r^2 = 0.13$). Whereas the Boehm titration method employed for the quantification of the number of functional groups in the present study determined the concentration of functional groups on the surface of the pore walls of the activated carbon, elemental analysis using the elemental analyzer quantified the total number of sulfur atoms, not only on the surface but also within the interior of the activated carbon particles. The fact that no relationship was observed between trichloramine removal and sulfur content may be attributable to the difference between the concentration of functional groups on the surface and within the interior of the activated carbon particles. Elemental analysis may not directly reflect the characteristics of the surface of the pore walls, which must play an important role in the reduction reaction mediated by the activated carbon. Alternatively, the surface of the activated carbon may also have sulfur-containing functional groups in addition to the sulfhydryl group, but some of them may not play a role in the reduction of chloramine. Further study is needed of the sites of the reduction reaction on the carbon surface. Additionally, there were of course a finite number of reduction reaction sites on the carbon surface. The reduction reaction sites may be exhausted when a large amount of trichloramine and/or oxidizing agents is applied relative to the carbon dose. In the future, the consumption of reduction reaction sites on the carbon surface may therefore need to be

taken into consideration in the diffusion-reaction model for more accurate prediction of trichloramine removal with activated carbon. In other words, the first-order reaction kinetics that were assumed as a first step in the present study may need to be modified.

A moderate positive correlation was observed between the surface decomposition rate constant and pH_{pzc} ($r^2 = 0.56$): the higher the pH_{pzc} of the activated carbon, the larger the surface decomposition rate constant. The pH_{pzc} value has been reported to become smaller when the surface of the activated carbon becomes oxidized (Faria et al., 2004; Noh and Schwarz, 1990). Accordingly, activated carbon particles whose surfaces are less oxidized are likely to possess a greater ability to remove trichloramine. This observation is consistent with our finding that trichloramine was reductively decomposed to nitrogen gas by contact with activated carbon particles.

4. Conclusions

1. Stoichiometric analysis with ^{15}N -labeled trichloramine clearly revealed that trichloramine was reductively transformed into nitrogen gas by contact with PAC.
2. The weak positive correlation observed between the surface decomposition rate constant of trichloramine and the concentration of basic functional groups suggested that trichloramine was reduced by the sulfhydryl groups ($-\text{SH}$) located on the surface of the activated carbon particles.
3. SPACs with a median diameter of $\approx 0.5 \mu\text{m}$ quite effectively decomposed trichloramine; approximately 300 $\mu\text{g-Cl}_2/\text{L}$ of trichloramine was decomposed to a residual ratio of <0.05 within 60 min by addition of 1 mg/L of SPAC.
4. The residual ratio of trichloramine after SPAC dosing increased at low water temperatures ($1\text{--}5^\circ\text{C}$), but the SPAC still decomposed trichloramine at a rate that was practical for water treatment. Theoretical analysis with the diffusion-reaction model revealed that the increase in the trichloramine residual ratio with decreasing water temperature was attributable to the temperature dependency of the reaction rate constant rather than to the temperature dependence of the rate of diffusive mass transfer.
5. SPAC could decompose trichloramine selectively, even when trichloramine and free chlorine were present simultaneously in the water. The fact that free chlorine was still present, even after trichloramine was effectively decomposed by the SPAC, indicated that the strong disinfection capability of free chlorine was retained even after the SPAC treatment.

Acknowledgments

This research was supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research S (No. 24226012) from the Japan Society for the Promotion of Science, by a Health and Labour Sciences Research Grant (Research on Health Security Control) from the Ministry of Health, Labor and Welfare of Japan, and by the Bureau of Waterworks, Tokyo Metropolitan Government.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.051>.

REFERENCES

- American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, 2005. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association.
- Andersson, A., Laurent, P., Kihn, A., Prevost, M., Servais, P., 2001. Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment. *Water Res.* 35, 2923–2934.
- Bao, M., Griffini, O., Santianni, D., Barbieri, K., Burrini, D., Pantani, F., 1999. Removal of bromate ion from water using granular activated carbon. *Water Res.* 33, 2959–2970.
- Bauer, R.C., Swoeyink, V.L., 1973. Reactions of chloramines with active carbon. *J. Water Pollut. Control Fed.* 45, 2290–2301.
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32, 759–769.
- Boehm, H.P., 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon* 40, 145–149.
- Çapar, G.E., Yetiş, Ü., 2002. Removal of THM precursors by GAC: ankara case study. *Water Res.* 36, 1379–1384.
- Donnet, J.B., 1968. The chemical reactivity of carbons. *Carbon* 6, 161–176.
- Faria, P.C.C., Orfao, J.J.M., Pereira, M.F.R., 2004. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.* 38, 2043–2052.
- Giles, M.A., Danell, R., 1983. Water dechlorination by activated carbon, ultraviolet radiation and sodium sulphite: a comparison of treatment systems suitable for fish culture. *Water Res.* 17, 667–676.
- Gonce, N., Voudrias, E.A., 1994. Removal of chlorite and chlorate ions from water using granular activated carbon. *Water Res.* 28, 1059–1069.
- Hayduk, W., Laudie, H., 1974. Prediction of diffusion coefficients for non-electrolysis in dilute aqueous solutions. *AIChE J.* 20, 611–615.
- Herzing, D.R., Swoeyink, V.L., Wood, N.F., 1977. Activated carbon adsorption of the odorous compounds 2-methylisoborneol and geosmin. *J. Am. Water Works Assoc.* 69, 223–228.
- Ho, T.-L., 1975. Hard soft acids bases (HSAB) principle and organic chemistry. *Chem. Rev.* 75, 1–20.
- Jacangelo, J.G., Olivieri, V.P., Kawata, K., 1987. Oxidation of sulfhydryl groups by monochloramine. *Water Res.* 21, 1339–1344.
- Kosaka, K., Seki, K., Kimura, N., Kobayashi, Y., Asami, M., 2010. Determination of trichloramine in drinking water using headspace gas chromatography/mass spectrometry. *Water Sci. Technol. Water Supply* 10, 23–29.
- Kranser, S.W., Barret, S.E., 1984. Aroma and flavor characteristic of free chlorine and chloramines. In: *Proceedings of AWWA WQTC*.
- Matsui, Y., Aizawa, T., Kanda, F., Nigorikawa, N., Mima, S., Kawase, Y., 2007. Adsorptive removal of geosmin by ceramic membrane filtration with super-powdered activated carbon. *J. Water Supply: Res. Technol.-AQUA* 56, 411–418.
- Matsui, Y., Ando, N., Sasaki, H., Matsushita, T., Ohno, K., 2009. Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon. *Water Res.* 43, 3095–3103.

- Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K., Matsushita, T., 2008. Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds. *J. Water Supply: Res. Technology-AQUA* 57, 577–583.
- Matsui, Y., Murase, R., Sanogawa, T., Aoki, N., Mima, S., Inoue, T., Matsushita, T., 2005. Rapid adsorption pretreatment with submicron powdered activated carbon particles before microfiltration. *Water Sci. Technol.* 51, 249–256.
- Noh, J.S., Schwarz, J.A., 1990. Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons. *Carbon* 28, 675–682.
- Pereira, W.E., Hoyano, Y., Summons, R.E., Bacon, V.A., Duffield, A.M., 1973. Chlorination studies II. The reaction of aqueous hypochlorous acid with α -amino acids and dipeptides. *Biochim. Biophys. Acta (BBA) – General Subj.* 313, 170–180.
- Piriou, P., Mackey, E.D., Suffet, I.H., Bruchet, A., 2004. Chlorinous flavor perception in drinking water. *Water Sci. Technol.* 49, 321–328.
- Qiang, Z., Tian, F., Liu, W., Liu, C., 2014. Degradation of methiocarb by monochloramine in water treatment: kinetics and pathways. *Water Res.* 50, 237–244.
- Robeck, G.G., Dostal, K.A., Cohen, J.M., Kreissl, J.F., 1965. Effectiveness of water treatment processes in pesticide removal. *J. Am. Water Works Assoc.* 57, 181–199.
- Siddiqui, M., Zhai, W., Amy, G., Mysore, C., 1996. Bromate ion removal by activated carbon. *Water Res.* 30, 1651–1660.
- Snoeyink, V.L., Suidan, M.T., 1972. *Disinfect -Water and Wastewater*. Ann Arbor Science Publishers Inc., MI, USA.
- Snoeyink, V.L., Suidan, M.T., 1975. *Water and Wastewater*. Ann Arbor Science.
- Song, D., Liu, H., Qiang, Z., Qu, J., 2014. Determination of rapid chlorination rate constants by a stopped-flow spectrophotometric competition kinetics method. *Water Res.* 55, 126–132.
- Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Summers, R.S., 1988. *Activated Carbon for Water Treatment*, second ed. DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe, Germany.
- Štembal, T., Markić, M., Ribčić, N., Briski, F., Sipos, L., 2005. Removal of ammonia, iron and manganese from groundwaters of northern Croatia—pilot plant studies. *Process Biochem.* 40, 327–335.
- Suidan, M.T., Snoeyink, V.L., Schmitz, R.A., 1977. Reduction of aqueous free chlorine with granular activated carbon - pH and temperature effects. *Environ. Sci. Technol.* 11, 785–789.
- von Rohr, R.M., Hering, J.G., Kohler, H.-P.E., von Gunten, U., 2014. Column studies to assess the effects of climate variables on redox processes during riverbank filtration. *Water Res.* 61, 263–275.
- Voudrias, E.A., Dielmann III, L.M.J., Snoeyink, V.L., Larson, R.A., McCreary, J.J., Chen, A.S.C., 1983. Reactions of chlorite with activated carbon and with vanillic acid and indan adsorbed on activated carbon. *Water Res.* 17, 1107–1114.

網羅分析法を用いた中国長江の化学物質調査

松浦 直紀, 川瀬 敬三, 片山 慎介, 杜 旭*, 李 雪花*, 陳 景文*, 門上希和夫

北九州市立大学国際環境工学研究科 (〒808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの1番1号)

*大連理工大学 (中国遼寧省大連市甘井子区凌工路2号)

[平成26年1月30日受付, 平成26年4月22日受理]

Survey on 940 Organic Micro-pollutants in Yangtze River by Comprehensive Analytical Method

Naoki MATSUURA, Keizo KAWASE, Shinsuke KATAYAMA, Xu DU *,
Xuehua LI *, Jingwen CHEN * and Kiwao KADOKAMIGraduate Programs in Environmental Systems, The University of Kitakyushu
(1-1 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135)* School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology
(Linggong Road 2, Dalian 116024, China)

[Received January 30, 2014; Accepted April 22, 2014]

Summary

Nearly 950 semi-volatile organic compounds (SVOCs) have been investigated in river water from the mouth of the Yangtze River to assess their pollution status and to estimate the amount of chemicals discharged to the East China Sea. The survey was carried out by a combination of screening analysis (GC-MS in Scan mode and an automated identification and quantification system with a database) and targeted analysis (GC-MS in Selected Ion Monitoring mode and GC-MS/MS in Selected Reaction Monitoring mode). The number of SVOCs detected was 143 out of 947 chemicals in the database; the total concentrations of the chemicals detected ranged from 0.78-4.34 $\mu\text{g/L}$ and 0.26-2.48 $\mu\text{g/L}$ in the rainy season and the dry season, respectively. An estimated 3600-10000 tons of these chemicals are discharged to the East China Sea annually. From pollution profiles obtained in this study, the main pollution sources are industrial activities and domestic activities. Since ratios of the detected concentrations (PEC: Predicted environmental concentration) to their predicted no-effect concentrations (PNEC) of 6 compounds such as fenobucarb, 4-chloroaniline, and aniline were larger than one, indicating that these chemicals may cause adverse effects on aquatic organisms living in the Yangtze River. The concentration of chemicals at the point in the East China Sea that is the most affected by water from the Yangtze River is 1/11 of concentrations in the river water. However, considering that the PEC/PNEC of some chemicals are over one and amounts discharged from the river will likely increase with a rapid growth of Chinese economy, continuous surveying is needed to elucidate the transboundary pollution of chemicals transported from China to Japan by ocean currents.

Key words: semi-volatile organic compounds, GC-MS, AIQS-DB, transboundary pollution

1. はじめに

近年、膨大な種類の化学物質が生産、使用されて我々の生活に欠かせないものとなっている。それに伴い、化学物質によるヒト・生態系への悪影響が懸念されている。また世界で増大する人口を養い、安全で快適な生活を持続して行くには、化学物質を上手に使っていかねばならず、そのリスクを適切に管理する必要がある¹⁾。そのためには、環境や食品に含まれる多数の化学物質を効率的に調査し、そのリスクを評価・管理していくことが求められている。また、微量汚染物質による水資源の汚染も懸念の1つとなっており、これまでの対策によって多くの汚染物質の残留濃度は減少しているものの、新たな化合物が絶えず開発・使用されて環境中に放出されるた

め、新規汚染物質も注目され始めている²⁾。

中国の経済は急速に成長を遂げ、2004年度以降成長率はさらに加速し、年率10%を超える数値を示している³⁾。その結果、中国国内では環境汚染が急速に進行し、PM2.5による大気汚染、カドミウム汚染米に代表される重金属汚染など様々な環境問題が生じている。長江は中国の経済発展において重要な水道、発電、観光、灌漑、輸送、漁業など複数の機能を有している⁴⁾。また流域人口は4億人に達し、2640万haの耕地に加え、河口には造船所、石油化学プラント、製鉄所が存在するなど、中国の工業生産高の約4割を占め、工業の中心として経済発展を支えている。一方、環境面では、2009年に世界最大の水力発電ダムである「三峡ダム」の完成に伴い、長江の水質汚濁が進み、排出される化学物質の種類と量が急増

している⁴⁾。その結果、ヨウスコウカワイルカの絶滅⁵⁾、奇形カラチヨウザメの発生⁶⁾、赤潮、貧酸素水塊の形成によるエチゼンクラゲの大量発生⁷⁾ など水質汚濁及び化学物質が原因の可能性がある問題が生じ、東シナ海へも大量の化学物質が排出されている。これまでの長江及び東シナ海の化学物質調査は、多環芳香族炭化水素 (PAHs) やポリ塩化ビフェニル (PCBs) など特定の物質を対象にしているものが多く⁸⁻¹¹⁾、化学物質全体の汚染や生態リスクの解明には情報が不十分であり、化学物質の排出量に着目した調査は行われていない。長江は中国大陸から東シナ海に流入する河川流量の94%を占め、海水は日本近海へ移流するため、長江から排出された化学物質の日本周辺海域への悪影響も懸念される。

そこで、本研究の目的を(1)長江の約950種の半揮発性有機化合物(SVOCs)と残留性有機汚染物質(POPs)による汚染状況の把握と検出物質の生態リスク評価、(2)東シナ海への化学物質排出量と日本周辺海域への影響の検討とし、全自動同定定量データベースシステム(AIQS-DB)を用いた網羅分析法¹²⁻¹⁶⁾とターゲット分析¹⁷⁾を組み合わせることで、約950種の化学物質を効率的かつ包括的に調査した。日本周辺海域への影響の検討は、日本周辺の海水中の化学物質を測定して影響を評価する方法もあるが、濃度が低いため分析が困難な可能性が高く、また検出されたとしても長江由来

かを証明することは難しい。そこで、渡邊らが報告している東シナ海の塩分濃度¹⁸⁾を基に、渡邊らの調査地点での長江河川水の希釈率を算出し、東シナ海への影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 調査対象物質及び調査地点

本研究の網羅分析対象物質は、我々が開発したAIQS-DBに登録されている947物質(Table 1)である¹³⁾。またPAHs、ステロール類、PCBs、有機塩素系農薬(OCs)など120物質をターゲット分析¹⁷⁾対象物質として、選択イオンモニタリング(SIM)又は選択反応モニタリング(SRM)で測定した。

調査は豊水期(5~10月)の2012年8月と渇水期(11~4月)の2013年3月の2回行った。長江は河口付近で2つに分岐して東シナ海に注いでいるが、南側の支流が全流量の95%を占める¹⁹⁾ことから、南側の河口を調査対象地点とした。また河口の河川幅は15-20kmあるため、豊水期はFig. 1に示す地点1-9、渇水期は長江最後の大きな支流黄浦江河口を含む地点1-10において、水面から深さ0.5m及び5mで採水した。採水した試料の水温、pH及び電気伝導度をTable 2に示す。

Table 1 Number of target compounds and detected compounds by chemical type

Compound	Number	Rainy season	Dry season	Compound	DL, ng/L	Number	Rainy season	Dry season
Chemicals consisting of C and H	197	48	28	Aliphatic compounds	4-10	31	17	7
				Benzenes	0.03-10	14	1	1
				PAHs	0.5-20	82	22	16
				PCBs	0.04-0.08	59	8	4
				Other	4-10	8	0	0
Chemicals consisting of C, H and O	154	28	17	Ethers	4-10	11	1	1
				Ketones	4-10	6	3	1
				Phenols	4-10	50	6	5
				Phthalates	4-10	11	4	4
				Esters	2-6	34	3	0
				Other	0.2-40	42	11	6
				Chemicals containing N	113	11	10	Aromatic amines
Chemicals containing S	12	3	2	Quinolines	4-10	3	1	1
				Nitro compounds	4-10	42	4	5
				Nitrosoamines	4	5	0	0
				Other	4-10	20	0	0
Chemicals containing P	8	3	3	Phosphoric esters	4-10	8	3	3
PPCPs	14	2	3		4	14	2	3
Pesticides	452	21	15	Insecticides	0.04-100	185	11	5
				Herbicides	4-200	118	3	5
				Fungicides	4-400	116	5	4
				Other	4-40	33	2	1
				Total	947	116	78	Total

DL : detection limit

Table 2 Fundamental water parameters of samples

Season	Item	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
		0.5m	5m	0.5m	5m	0.5m	5m	0.5m	5m	0.5m	5m	0.5m	5m	0.5m	5m	0.5m	5m	0.5m	5m	0.5m	5m
Rainy	Temperature	28.7	28.5	27.7	28.2	27.8	28.0	29.0	29.0	29.1	29.1	29.2	29.0	29.2	29.3	28.9	28.8	28.8	28.9	-	-
	pH	7.67	7.66	7.70	7.68	7.59	7.71	7.73	7.77	7.77	8.03	7.69	7.64	7.66	7.69	7.71	7.45	7.68	7.74	-	-
	Conductivity	320	258	256	256	255	254	266	253	276	255	282	255	273	254	268	255	257	259	-	-
Dry	Temperature	11.7	12.1	12.0	12.2	12.4	13.0	12.2	12.5	12.5	12.6	12.9	12.7	13.6	13.0	14.5	13.4	14.3	13.1	13.6	12.7
	pH	7.95	7.89	7.90	7.93	7.91	7.88	7.92	8.01	8.37	7.95	7.83	7.76	7.76	7.76	7.84	7.81	7.84	7.84	7.75	7.83
	Conductivity	1415	1373	1415	1421	943	1032	977	970	310	308	320	318	337	337	401	406	578	575	394	455

2. 2 試薬及び AIQS-DB の測定手順

AIQS-DB を用いた網羅分析の内標準溶液は、Restek 社製を用いた。網羅分析と SIM 対象物質については、AIQS-DB 登録検量線を使用した。SRM 対象物質の標準品は BP-MS (Wellington Laboratories 社製), Pesticide-Mix1037 (Dr. Ehrenstorfer GmbH 社製) を用い、検量線は 0.1 ~ 100 ng の対象物質を含むヘキサン溶液に AIQS-DB 内標準溶液 (10 µg/mL ヘキサン溶液) を加えて作成した。網羅分析と SIM 対象物質の測定は、島津製作所社製の GC-MS QP2010 を用い、SRM 測定には Thermo Scientific 社製の GC-MS/MS TSQ Quantum XLS を使用した。GC-MS 及び GC-MS/MS 測定条件を Table 3 に示す。

網羅分析と SIM 測定は、米国環境保護庁が半揮発性物質の分析法 (EPA Method 625)¹⁵⁾ に採用しているデカフロロトリフェニルフォスフィン (DFTPP) のフラグメントパターンを満足する方法で MS をチューニングした。次に GC-MS の性能評価標準液¹⁶⁾ を測定して、*n*-アルカンの保持時間及び GC-MS の性能を確認した後、試料を SIM/Scan 測定した。網羅分析では AIQS-DB を用いて同定・定量し、SIM 対象物質は定量イオンと確認イオンの強度比と保持時間で同定後、内標準法により定量した。GC-MS/MS を用いた SRM 測定

は保持時間で同定して内標準法により定量した。

2. 3 分析法

分析法は既報¹⁴⁾ に従い、一部試料量等を変更して行った。本法は、202 種の AIQS-DB 登録物質をモデル化合物とした添加回収実験で 50 ~ 118 % (平均 96 %) の回収率が得られている。ガラス繊維ろ紙 (GMF-150, Whatman 社製), エムポア™ ディスク SDB-XD 及びエムポア™ カーボンディスク (AC, 3M 社製) を積層した固相ディスクを 0.6 L ポンプ (Iwaki 社製) に接続した 3 連バキュームマニホールド (3M 社製) 上に置き、ジクロロメタン、アセトン、メタノール各 10 mL 及び精製水 20 mL でコンディショニングした。

試料水 (500 mL) に 1 mol/L KH₂PO₄-KOH 緩衝溶液 (pH7.0) を 1 mL と 10 ppm サロゲート 50 µL を添加し、固相ディスクに 100 mL/min 以下で通水した。通水後、30 分吸引を続けることで固相を乾燥した。溶出は、ガラス繊維ろ紙と XD, AC を別々に行った。ガラス繊維ろ紙と XD を重ねたままガラスファンネルを濯ぎながらアセトン 10 mL, 続いてジクロロメタン 5 mL をゆっくり流して溶出した。次に、試料容器をヘキサン 5 mL で濯ぎ、XD 固相に通して溶出液に合わせた。AC はアセトン 10 mL を通して抽出した。抽出液を全て併せて、窒素気流で約 1 mL まで穏やかに濃縮し、ヘキサン 5 mL を加えて少量の無水硫酸ナトリウム (残留農薬試験用) で脱水した。再度、窒素気流で 1 mL 以下まで濃縮し、10 ppm の内標準溶液 100 µL を添加し、GC-MS, GC-MS/MS 測定試料とした。

2. 4 精度管理

イソキサチオン-d₁₀ を除いたサロゲート回収率 (n = 3) は、52.7 ~ 110 % で既報¹⁴⁾ と同等の結果が得られた。操作ブランクから検出された物質は、調査期間中に得た 8 ブランクの 95 % 信頼限界でブランク値の区間推定を行い、区間推定の最大値以上の検出値が得られた時を検出とみなし、その値からブランクの平均値を差し引いて最終検出濃度とした。操作ブランク不検出物質は、検量線を基に算出した検出限界の試料換算値を検出限界とした (Table 1)。複数の方法で測定した物質は、SRM, SIM, Scan の順で結果を採用した。

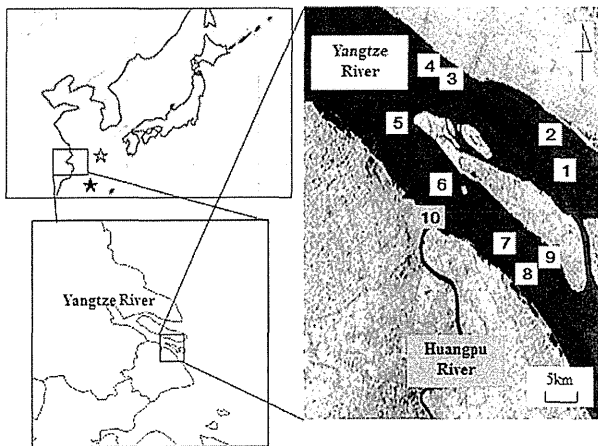


Fig. 1 Location of the 10 sampling sites in Yangtze River

Surface water (0.5 m in depth) and bottom water (5 m in depth) were collected at each sampling site
 Water samples in Huangpu River estuary were collected only in the dry season
 Salinities of points ☆ and ★ are 30.93 ‰ and 33.93 ‰, respectively¹⁸⁾

Table 3 GC-MS and GC-MS/MS measurement conditions

Instrument	Shimadzu GC-MS QP2010, Thermo Scientific GC-MS/MS TSQ Quantum XLS
Column	Agilent DB-5ms, 30 m×0.25 mm i.d.; film 0.25 µm
Temperature	
Column	2 min at 40°C, 8°C/min to 310°C(4 min)
Injector	250°C
Transfer line	300°C
Ion source	200°C
Injection method	splitless, 1 min for purge-off time
Carrier gas	He
Ionization method	EI
Tuning method	target tuning for US EPA method 625
Scan range	45-600 u/scan
Scan rate	0.3 s/scan

Tuning method, scan range and scan rate are conditions of Shimadzu GC-MS QP2010.

3. 結果及び考察

3. 1 調査結果の概要

豊水期及び渇水期の調査結果 (黄浦江を除く) の検出物質の詳細を Table 4 及び 5 に示した。豊水期は 22 ~ 66 種 (計 116 種), 渇水期は 11 ~ 44 種 (計 78 種), 計 142 種の化学物質が検出された。操作ブランクから高濃度で検出された *n*-アルカンとフタル酸エステル類を除いた検出濃度は、豊水期 0.78 ~ 4.34 µg/L (平均 2.67 µg/L), 渇水期 0.26 ~ 2.48 µg/L (平均 1.03 µg/L) であった。また、河川の上層と下層で検出物質の濃度に大きな差はなかった。Kadokami らが AIQS-DB を用いて行った日本全国 11 河川の調査では、0 ~ 819 µg/L (中央値 3.1 µg/L), 計 188 種の化学物質が検出されている²¹⁾。長江の年間流量は世界第 3 位 (9.6 × 10¹¹ m³)²²⁾ であり、排出された化学物質は大幅に希釈されているにもかかわらず、総検出濃度は日本の河川と同等の濃度レベルであった。

3. 2 検出物質の特徴

n-アルカンとフタル酸エステルを除く検出物質を、CH 構成物質、含酸素化合物、含窒素化合物、含硫黄化合物、含リン化合物、医薬品・パーソナルケア製品 (PPCPs) 及び農薬の 7 種類に分類し、不検出の濃度を 0 とした各採水地点の上層と下層の平均検出濃度を Fig. 2 に示した。長江の主要汚染物質は含酸素化合物、含窒素化合物、含

Table 4 Details of detected chemicals in the rainy season

No.	Name	Detected frequency, %	Minimum concentration, $\mu\text{g/L}$	Maximum concentration, $\mu\text{g/L}$	Average concentration, $\mu\text{g/L}$ ***	No.	Name	Detected frequency, %	Minimum concentration, $\mu\text{g/L}$	Maximum concentration, $\mu\text{g/L}$	Average concentration, $\mu\text{g/L}$ ***
1	n-C16H34	6	0	0.039	tr(0.002)	72	Methyl octanoate	6	0	0.038	tr(0.002)
2	n-C18H38	39	0	0.062	0.013	73	Methyl palmitate	22	0	0.177	0.019
3	n-C19H40	39	0	0.041	0.010	74	Stearic acid methyl ester	39	0	0.131	0.019
4	n-C20H42	22	0	0.028	0.005	75	Benzyl alcohol	22	0	0.578	0.069
5	n-C21H44	28	0	0.022	0.004	76	Ethanol, 2-phenoxy-	0	0	0	0
6	n-C22H46	44	0	0.025	0.005	77	Dibenzofuran	11	0	0.018	tr(0.002)
7	n-C23H48	94	0	0.387	0.042	78	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	22	0	0.047	0.007
8	n-C24H50	72	0	0.017	0.008	79	D(2-ethylhexyl)adipate	0	0	0	0
9	n-C25H52	94	0	0.033	0.010	80	Cholestane*	6	0	0.003	tr(0.0002)
10	n-C26H54	28	0	0.036	0.007	81	Coprostanol*	67	0	0.488	0.107
11	n-C27H56	72	0	0.105	0.023	82	Cholesterol*	78	0	0.765	0.276
12	n-C28H58	0	0	0	0	83	Cholesterol*	94	0	0.108	0.055
13	n-C29H60	67	0	0.148	0.040	84	Stigmasterol	83	0	0.379	0.192
14	n-C30H62	28	0	0.016	tr(0.004)	85	beta-Sitosterol*	89	0	0.494	0.166
15	n-C31H64	61	0	0.133	0.026	86	Ergosterol*	89	0	0.151	0.067
16	n-C32H66	6	0	0.023	tr(0.001)	87	Campesterol*	83	0	0.101	0.045
17	n-C33H68	11	0	0.029	tr(0.002)	88	Aniline	100	0.091	0.250	0.165
18	Squalane	22	0	0.027	tr(0.004)	89	N,N-Dimethylaniline	0	0	0	0
19	1,4-Dichlorobenzene	0	0	0	0	90	2-Chloroaniline	89	0	0.020	0.007
20	1,2-Dichlorobenzene	22	0	0.035	0.006	91	2-Anisidine	22	0	0.022	tr(0.004)
21	Biphenyl	6	0	0.086	tr(0.005)	92	4-Chloroaniline	6	0	0.065	tr(0.004)
22	2,6-Dimethylnaphthalene	6	0	0.059	tr(0.003)	93	2,4-Dichloroaniline	6	0	0.018	tr(0.001)
23	1,3-Dimethylnaphthalene	6	0	0.074	tr(0.004)	94	2,4,6-Trichloroaniline	11	0	0.012	tr(0.001)
24	1,4-&2,3-Dimethylnaphthalene*	6	0	0.031	tr(0.002)	95	3,4-Dichloroaniline	0	0	0	0
25	Acenaphthylene*	11	0	0.011	0.001	96	Quinoline	17	0	0.022	tr(0.003)
26	Acenaphthene*	17	0	0.038	0.004	97	Nitrobenzene	100	0.146	0.960	0.215
27	Phenanthrene*	0	0	0	0	98	4-Chloronitrobenzene	22	0	0.069	0.011
28	Anthracene*	6	0	0.002	tr(0.0001)	99	2,3-Dichloronitrobenzene	0	0	0	0
29	2-Methylphenanthrene*	28	0	0.002	0.004	100	2-Nitroaniline	100	0.100	0.229	0.163
30	Fluoranthene*	72	0	0.016	0.005	101	2-Amino-6-nitrotoluene	0	0	0	0
31	Pyrene*	94	0	0.012	0.005	102	4-Nitroaniline	0	0	0	0
32	Benzo(a)anthracene*	83	0	0.008	0.003	103	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	11	0	0.030	tr(0.003)
33	Chrysene & Triphenylene*	78	0	0.007	0.002	104	Benzothiazole	17	0	0.164	0.019
34	Benzo(k)fluoranthene*	100	0.0005	0.010	0.004	105	2-(Methylthio)-benzothiazole	78	0	0.033	0.015
35	Benzo(k)fluoranthene*	61	0	0.003	0.001	106	2-(3H)-Benzothiazole	100	0.158	1.394	0.604
36	Benzo(e)fluoranthene*	56	0	0.034	0.010	107	Tributyl phosphate	17	0	0.034	0.005
37	Benzo(a)pyrene*	89	0	0.007	0.003	108	Tris(2-chloroethyl) phosphate	50	0	0.126	0.038
38	Perylene	100	0.013	0.183	0.100	109	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	11	0	0.011	tr(0.001)
39	Indeno(1,2,3-cd)pyrene*	89	0	0.007	0.002	110	L-Menthol	11	0	0.066	0.006
40	Dibenz(a,h)anthracene*	39	0	0.001	tr(0.0003)	111	Diethylcyanamide	0	0	0	0
41	Benzo(g,h)perylene*	89	0	0.007	0.002	112	Caffeine	28	0	0.036	0.006
42	3-Methylphenanthrene*	28	0	0.001	tr(0.0003)	113	Isoprocarb	17	0	0.007	tr(0.001)
43	9-Methylphenanthrene*	17	0	0.001	tr(0.0001)	114	Fenobucarb	22	0	0.013	tr(0.002)
44	PCB #1**	22	0	0.0003	tr(0.00003)	115	b-HCH**	50	0	0.003	0.0001
45	PCB #4,&10**	39	0	0.001	0.001	116	g-HCH**	44	0	0.002	tr(0.0003)
46	PCB #28**	6	0	0.00004	tr(0.000002)	117	o,p'-DDE**	22	0	0.002	tr(0.0003)
47	PCB #52**	11	0	0.001	tr(0.00001)	118	p,p'-DDE**	100	0.0001	0.001	0.0004
48	PCB #77**	0	0	0	0	119	o,p'-DDD**	72	0	0.002	0.0001
49	PCB #95**	6	0	0.00005	tr(0.000003)	120	o,p'-DDT&p,p'-DDD**	100	0.0001	0.003	0.0002
50	PCB #155**	6	0	0.00005	tr(0.000003)	121	p,p'-DDT**	72	0	0.002	0.0002
51	PCB #156**	11	0	0.0001	tr(0.00001)	122	Chlorpyrifos	0	0	0	0
52	PCB #201**	0	0	0	0	123	Chlorfenvinpyr	6	0	0.030	tr(0.002)
53	PCB #205**	17	0	0.0002	tr(0.00002)	124	Triazophos	44	0	0.061	0.015
54	PCB #209**	0	0	0	0	125	Sinazine (CAT)	0	0	0	0
55	Bis(2-chloroisopropyl)ether	94	0	0.034	0.019	126	Atrazine	11	0	0.017	tr(0.002)
56	Isophorone	22	0	0.039	tr(0.007)	127	Oxabetrinil	6	0	0.055	tr(0.003)
57	2,6-Di-tert-butyl-4-benzoquinone	11	0	0.122	0.011	128	Metribuzin	0	0	0	0
58	Anthraquinone	11	0	0.016	tr(0.002)	129	Prometryn	0	0	0	0
59	Phenol	6	0	0.738	0.041	130	Ethofumesate	0	0	0	0
60	2,5-Dichlorophenol	72	0	0.025	0.012	131	Metolchlor	6	0	0.005	tr(0.0003)
61	2,6-Dichlorophenol	78	0	0.032	0.016	132	Biphenyl	11	0	0.015	tr(0.001)
62	2,4,5-Trichlorophenol	6	0	0.005	tr(0.0003)	133	Hexachlorobenzene**	0	0	0	0
63	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	0	0	0	0	134	Ethoxyquin	33	0	0.011	tr(0.002)
64	4-tert-Octylphenol	6	0	0.008	tr(0.0004)	135	Fktriazol	0	0	0	0
65	Nonylphenol	67	0	0.038	0.017	136	Isoprotiothane	100	0.014	0.059	0.032
66	Bisphenol A	0	0	0	0	137	Tricyclazole	0	0	0	0
67	Dimethyl phthalate	0	0	0	0	138	Propiconazole 1	11	0	0.037	0.004
68	Diethyl phthalate	17	0	0.047	0.006	139	Propiconazole 2	17	0	0.023	tr(0.003)
69	Diisobutyl phthalate	94	0	0.934	0.363	140	Faclobutrazol	83	0	0.033	0.014
70	Di-n-butyl phthalate	33	0	0.238	0.037	141	Fenamiphos	0	0	0	0
71	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	50	0	8.273	1.334	142	Spirodiclofen	11	0	0.016	tr(0.001)

*Using SIM results. ** Using SRM results.

*** Averages are calculated by treating not detected is zero.

硫黄化合物であることが確認された。含酸素化合物のステロール類は、人・動物由来のコレステロールと植物由来の β -シトステロールが比較的高濃度で検出されている。人由来の糞便による水質汚染が生じている場合、コプロスタノール/コレステロール比が0.5を超えるとの報告がある^{23, 24)}。本研究でのコプロスタノール/コレステロール比の平均は豊水期が0.3、渇水期はコプロスタノールが不検出($< 0.53 \text{ ng/L}$)であり、人由来の排泄物による汚染は少ないことがわかった。含窒素化合物については、アニリンやニトロベンゼンなど染料、有機合成、香料の中間体として使用される物質²⁵⁾が検出された。2013年にWuらによって長江河口の江蘇省の水道水源である長江支流のSVOCs25種が調査され、アニリンとニトロベンゼンがそれぞれ $0.006 \sim 0.081 \mu\text{g/L}$ (平均 $0.028 \mu\text{g/L}$)及び $0.004 \sim 0.048 \mu\text{g/L}$ (平均 $0.021 \mu\text{g/L}$)の範囲で検出されている¹⁰⁾。本研究において渇水期の黄浦江河口(Fig. 1, 地点10)を除くアニリン、ニトロベンゼンの2回の平均濃度($n = 36$)は、そ

れぞれ $0.27 \mu\text{g/L}$, $0.11 \mu\text{g/L}$ であった。長江下流域に立地する工場からの排出が予想される。含硫黄化合物では、2008年に行った予備調査では低濃度であった2-(3H)-ベンゾチアゾロンが、黄浦江を除く18試料の平均濃度で豊水期に平均 $0.60 \mu\text{g/L}$ 、渇水期に平均 $0.06 \mu\text{g/L}$ で検出された。この物質はタイヤからの溶出や、除草剤のメフェナセットの変化体であることが知られている²⁶⁾。

3.3 残留性有機汚染物質

中国はその膨大な人口維持に必要な作物を得るために、過去数十年間有機塩素系農薬(OCPs)を大量に生産・使用してきた⁸⁾。Baoらの報告によると1950~1983年の中国国内でのヘキサクロシクロヘキサン(HCH)とジクロロジフェニルトリクロロエタン(DDT)の使用量はそれぞれ490万t及び40万tであり、世界の使用量の33%と20%を占めていた²²⁾。現在もDDTはマラリア蔓延防止及び船底防汚塗料として製造されており、製造工程でDDTが

Table 5 Details of detected chemicals in the dry season

No.	Name	Detected frequency, %	Minimum concentration, µg/L	Maximum concentration, µg/L	Average concentration, µg/L***	Rainy/Dry**** (Maximum)	No.	Name	Detected frequency, %	Minimum concentration, µg/L	Maximum concentration, µg/L	Average concentration, µg/L***	Rainy/Dry**** (Maximum)
1	n-C16H34	0	0	0	-	-	72	Methyl octanoate	0	0	0	0	-
2	n-C18H38	0	0	0	-	-	73	Methyl palmitate	0	0	0	0	-
3	n-C19H40	6	0	0.005	tr(0.002)	-	74	Stearic acid methyl ester	0	0	0	0	-
4	n-C20H42	0	0	0	-	-	75	Benzyl alcohol	0	0	0	0	-
5	n-C21H44	11	0	0.007	tr(0.001)	-	76	Etanod, 2-phenoxy-	6	0	tr(0.002)	tr(0.001)	-
6	n-C22H46	0	0	0	-	-	77	Dibenzofuran	0	0	0	0	-
7	n-C23H48	89	0	0.018	0.008	-	78	3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde	0	0	0	0	-
8	n-C24H50	0	0	0	-	-	79	Di(2-ethylhexyl) sebacate	6	0	0.125	0.007	-
9	n-C25H52	11	0	0.013	tr(0.001)	-	80	Cholestane*	0	0	0	0	-
10	n-C26H54	0	0	0	-	-	81	Coprostano*	0	0	0	0	-
11	n-C27H56	0	0	0	-	-	82	Cholestero*	44	0	0.357	0.081	2.1
12	n-C28H58	17	0	1.150	0.050	-	83	Cholestanol*	0	0	0	0	-
13	n-C29H60	0	0	0	-	-	84	Stigmasterol	6	0	0.057	tr(0.003)	6.7
14	n-C30H62	22	0	0.009	tr(0.001)	-	85	beta-Sitosterol*	100	0.020	0.121	0.084	4.1
15	n-C31H64	0	0	0	-	-	86	Ergosterol*	28	0	0.063	0.016	2.4
16	n-C32H66	6	0	0.011	tr(0.001)	-	87	Campesterol*	0	0	0	0	-
17	n-C33H68	0	0	0	-	-	88	Andine	100	0.132	0.645	0.371	0.4
18	Squalene	0	0	0	-	-	89	N,N-Dimethylamine	11	0	0.010	tr(0.001)	-
19	1,4-Dichlorobenzene	39	0	0.013	tr(0.003)	-	90	2-Chloroaniline	0	0	0	0	-
20	1,2-Dichlorobenzene	0	0	0	-	-	91	2-Anilamine	0	0	0	0	-
21	Biphenyl	0	0	0	-	-	92	4-Chloroaniline	0	0	0	0	-
22	2,6-Dimethylpiperidine	0	0	0	-	-	93	2,4-Dichloroaniline	0	0	0	0	-
23	1,3-Dimethylpiperidine	0	0	0	-	-	94	2,4,6-Trichloroaniline	6	0	0.012	tr(0.001)	1.0
24	1,4-dimethylpiperidine*	0	0	0	-	-	95	3,4-Dichloroaniline	33	0	0.024	tr(0.001)	-
25	Acenaphthylene*	11	0	0.003	tr(0.0003)	3.8	96	Quinoline	89	0	0.016	tr(0.003)	1.4
26	Acenaphthene*	11	0	0.006	0.001	6.1	97	Nitrobenzene	0	0	0	0	-
27	Fluorenone*	6	0	0.004	tr(0.0002)	-	98	4-Chloronitrobenzene	100	0.025	0.091	0.056	0.8
28	Anthracene*	6	0	0.001	tr(0.0001)	1.8	99	2,3-Dichloronitrobenzene	56	0	0.027	0.010	-
29	2-Methylphenanthrene*	33	0	0.001	tr(0.0002)	2.2	100	2-Nitroaniline	100	0.017	0.066	0.036	3.5
30	Fluorenone*	78	0	0.008	0.002	2.0	101	2-Amino-6-nitrobenzene	11	0	0.046	0.005	-
31	Pyrene*	17	0	0.005	tr(0.0005)	2.3	102	4-Nitroaniline	39	0	0.067	0.016	-
32	Benzo[a]anthracene*	11	0	0.004	tr(0.0003)	1.9	103	2,6-Dichloro-4-nitroaniline	0	0	0	0	-
33	Chrysene & Triphenylene*	6	0	0.003	tr(0.0002)	2.6	104	Benzonitrile	44	0	0.049	0.012	3.4
34	Benzo[b]fluoranthene*	72	0	0.006	0.001	1.9	105	2-(3,4-dichlorophenyl)benzothiazole	0	0	0	0	-
35	Benzo[k]fluoranthene*	6	0	0.001	tr(0.0001)	2.4	106	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	94	0	0.159	0.069	6.8
36	Benzo[e]pyrene*	0	0	0	-	-	107	Triethyl phosphite	72	0	0.013	0.007	2.6
37	Benzo[a]pyrene*	39	0	0.004	0.001	1.6	108	Tri(2-chloroethyl) phosphate	67	0	0.013	0.007	9.3
38	Perylene	33	0	0.036	tr(0.009)	5.1	109	Tri(2-ethylhexyl) phosphate	11	0	0.013	tr(0.001)	0.9
39	Indeno[1,2,3-cd]pyrene*	17	0	0.002	tr(0.0002)	2.6	110	L-Menthyl	28	0	0.009	tr(0.001)	12.0
40	Dibenz[a,h]anthracene*	0	0	0	-	-	111	Diethyl kokamide	33	0	0.012	tr(0.003)	-
41	Benzo[g]hicylene*	33	0	0.002	tr(0.0003)	2.7	112	Caffeine	44	0	0.035	tr(0.009)	1.0
42	3-Methylphenanthrene*	17	0	0.001	tr(0.0001)	1.6	113	Isopropyl carb	0	0	0	0	-
43	9-Methylphenanthrene*	0	0	0	-	-	114	Ferrocene carb	0	0	0	0	-
44	PCB #1**	0	0	0	-	-	115	b-HCH**	0	0	0	0	-
45	PCB #4&10**	0	0	0	-	-	116	p-HCH**	0	0	0	0	-
46	PCB #28**	0	0	0	-	-	117	o,p'-DDE**	28	0	0.0001	tr(0.00001)	1.5
47	PCB #52**	0	0	0	-	-	118	p,p'-DDE**	100	0.000	0.001	0.000	1.0
48	PCB #77**	6	0	tr(0.00002)	tr(0.000001)	-	119	o,p'-DDD**	39	0	0.0001	tr(0.00002)	1.8
49	PCB #95**	0	0	0	-	-	120	o,p'-DDT & p,p'-DDD**	72	0	0.0001	0.0001	2.2
50	PCB #155**	0	0	0	-	-	121	o,p'-DDT**	0	0	0	0	-
51	PCB #156**	6	0	0.0001	tr(0.00001)	1.2	122	Chlorpyrifos	67	0	0.008	0.004	-
52	PCB #201**	6	0	0.0001	tr(0.000004)	-	123	Chlorfenvinphos	0	0	0	0	-
53	PCB #205**	0	0	0	-	-	124	Triamphos	0	0	0	0	-
54	PCB #209**	6	0	0.0002	tr(0.00001)	-	125	Simezone (CAT)	94	0	0.019	0.011	-
55	Bis(2-chloroisopropyl) ether	94	0	0.008	0.029	0.5	126	Arazox	100	0.013	0.037	0.024	0.5
56	Isophorone	0	0	0	-	-	127	Oxabenzin	0	0	0	0	-
57	2,6-Di-tert-butyl-4-benzoquinone	0	0	0	-	-	128	Mentaban	22	0	0.010	tr(0.002)	-
58	Anthraquinone	17	0	0	tr(0.001)	1.2	129	Permethrin	6	0	0.004	tr(0.0002)	-
59	Phenol	0	0	0	-	-	130	Ethofenprox	44	0	0.017	0.004	-
60	2,5-Dichlorophenol	0	0	0	-	-	131	Metholchlor	0	0	0	0	-
61	2,6-Dichlorophenol	22	0	0.009	tr(0.002)	3.4	132	Biphenyl	0	0	0	0	-
62	2,4,5-Trichlorophenol	33	0	0.009	tr(0.002)	0.6	133	Hexachlorobenzene**	22	0	tr(0.00003)	tr(0.00001)	-
63	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	11	0	1.347	0.100	-	134	Ethoxyquin	0	0	0	0	-
64	4-tert-Octylphenol	0	0	0	-	-	135	Fluorinyl	22	0	0.018	tr(0.003)	-
65	Nonylphenol	17	0	0.007	tr(0.001)	5.2	136	Isopropylthiazole	18	0	0.008	tr(0.002)	7.9
66	Biphenyl-A	11	0	0.008	tr(0.001)	-	137	Tricyazole	17	0	0.032	tr(0.005)	-
67	Dimethyl phthalate	22	0	0.018	tr(0.002)	-	138	Propiconazole 1	0	0	0	0	-
68	Diethyl phthalate	0	0	0	-	-	139	Propiconazole 2	0	0	0	0	-
69	Dibutyl phthalate	33	0	0.221	0.036	-	140	Packburazole	0	0	0	0	-
70	Di-n-butyl phthalate	11	0	0.007	0.007	-	141	Fenamiphos	94	0	0.016	tr(0.009)	-
71	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	6	0	5.292	0.294	-	142	Spodolufos	0	0	0	0	-

*Using SIM results. ** Using SRM results.

*** Averages are calculated by treating not detected is zero.

****Ratio of maximum concentrations of the rainy season to the dry season.

中間体及び不純物として生成する殺虫剤のジコホルの製造も続けられている²⁷⁾。長江では POPs による水質や底質の汚染が調査され⁴⁾、検出 OCPs の中で HCHs 及び DDTs が優位であること⁸⁾が報告されている。2010 年 9 月には、Tang らによって長江下流部の南京から河口の水試料中の OCPs が調査され、HCHs 及び DDTs の濃度はそれぞれ 0.71 ~ 4.54 ng/L (中央値 2.52 ng/L)、0.28 ~ 4.85 ng/L (中央値 1.17 ng/L) と報告されている⁸⁾。本研究では 7 物質群 20 種の OCPs を調査したが、主に検出されたのは Tang らの調査と同じ HCHs 及び DDTs であった。しかし、黄浦江の試料を除いた 18 試料の平均濃度は豊水期が HCHs 0.13 ng/L、DDTs 0.85 ng/L 及び 濁水期は HCHs 不検出、DDTs 0.43 ng/L であり、Tang らの濃度と比べて低く、河口域に達するまでに希釈されたと考えられる。HCH は technical グレードの HCHs とリンデンが存在する。Technical グレードは 4 種の異性体で構成され、その組成は α-HCH : 60 ~ 70 %、β-HCH : 5 ~ 12 %、γ-HCH : 10 ~ 15 % 及び δ-HCH : 6 ~ 10 % である⁸⁾。一方、リンデンの組成は、γ-HCH が 99 % を超える⁸⁾。β-HCH は異性体の中で最も安定であり、α 及び γ-HCH は環境中で β-HCH に変化する可能性が報告されている⁸⁾。

その結果、新たに HCH が使用されることのない環境において検出される HCH 異性体は、β-HCH が優位になることが考えられる。本研究では β-HCH (平均検出濃度：豊水期 0.10 ng/L、濁水期 不検出) が最も高い割合で検出され、続いて γ-HCH (平均検出濃度：豊水期 0.03 ng/L、濁水期 不検出) であった。このことは長江流域で、technical グレードの HCH とリンデンの両方の使用があったことを示している。

一方、過去の使用量が少ない DDTs の検出濃度が HCHs よりも高かったことから、DDT は現在でもジコホル及び船底防汚塗料として製造・使用が続いている可能性がある^{27, 28)}。長江には、江寧川、淮河 - 長江水路、黄浦江など HCHs や DDTs が過去に広域的に使用された地域を流れる支流が数多く存在する⁸⁾。1978 年の改革開放以降、中国は急速に発展し、その結果広大な農地が都市化した。農地に残留していた OCPs が、土地利用の変化を受けて徐々に排出されていくと考えられる。

1965 ~ 1974 年の間に中国で使用された PCBs は 1 万 t と言われ、変圧器やコンデンサーなどに使用されてきた²²⁾。2009 年に Zhang らによって長江下流域の都市 (無錫、蘇州及び南通) の市内河川水

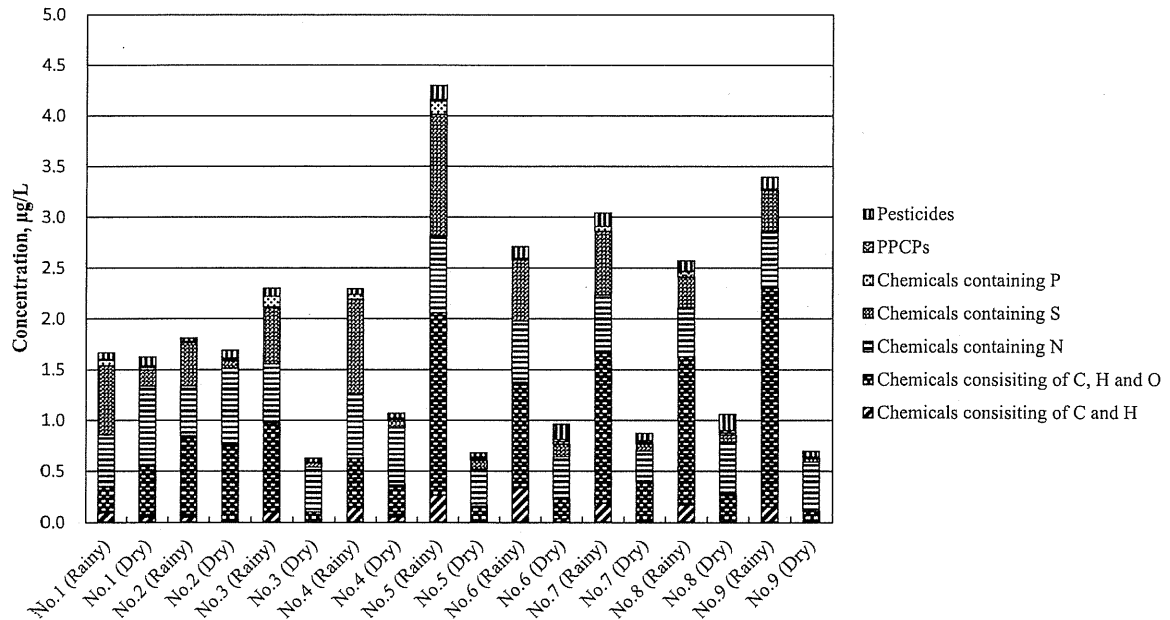


Fig. 2 Concentrations and compositions of compounds by chemical type in the rainy and the dry season

Concentration was an average of concentrations of the surface (0.5 m in depth) and the bottom water (5 m in depth)

n-Alkanes and phthalates were excluded because these compounds were frequently detected in procedure blanks at high concentrations

中の PCBs が調査され、検出濃度は 1.23 ~ 16.6 ng/L であることが報告されている²⁹⁾。本研究では豊水期 0-3 種 (計 8 種)、渇水期 0-2 種 (計 4 種)、2 回の合計で 11 種の PCBs が検出された (Table 4 及び 5)。黄浦江の試料を除いた 18 試料の濃度は豊水期 0 ~ 0.63 ng/L (平均 0.16 ng/L)、渇水期 0 ~ 0.21 ng/L (平均 0.02 ng/L) であり、都市河川よりも濃度が低いことから、長江へ流入し希釈されたと考えられた。

日本では POPs の環境汚染状況及び対策効果を把握するため、全国レベルでのモニタリング調査が行われている。2010 年調査での HCHs、DDTs 及び PCBs の平均検出濃度は、0.32 ng/L、0.04 ng/L 及び 0.12 ng/L であった³⁰⁾。本研究で得られた長江の HCHs と PCBs 濃度は、日本の平均検出濃度よりも低いものの、DDTs は日本の平均検出濃度よりも高かった。これは現在でも長江流域で DDT が製造、使用されていること^{27, 28)}を反映しているのかもしれない。

3. 4 検出物質の季節変動

一般的に化学物質の排出量が年間を通して一定であれば、河川流量が少ない渇水期の濃度が豊水期に比べて高いはずである (豊水期: $6.9 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 渇水期: $2.7 \times 10^{11} \text{ m}^3$)¹⁹⁾。そこで、検出物質の最高濃度の季節比を求めた (Table 6)。その結果、頻度 30% を超えて検出された 15 物質中、10 物質は豊水期 / 渇水期比が 0.4 ~ 2.2 と大きな差は認められなかったが、5 物質は豊水期 / 渇水期比が 3.5 ~ 9.3 と豊水期に高濃度であり、総検出濃度も豊水期が高濃度であった。特に、リン酸トリス (2-クロロエチル) と 2 (3H)-ベンゾチアゾロンは豊水期 / 渇水期比がそれぞれ 9.3 及び 8.8 を示したことから、使用量の差による季節変動が考えられる。また、OCPs 及び PCBs も豊水期の平均検出濃度が渇水期と比較して 2.3 倍及び 8 倍高かった。2012 年に Zgheib によって降雨により汚染物質が河川に流入するストームウォーター汚染が報告されている³¹⁾。本調査で確認された豊水期の高濃度は、降雨により農地に残留している OCPs が流出したと考えられる。その他の農薬については、渇

水期にアトラジン及びシマジンが高頻度で検出された。これらは、除草剤として現在使用されており、使用時期の違いが予想された。

3. 5 発生源寄与の推定

長江の豊水期、渇水期及び長江最後の大きな支流である黄浦江河口 (Fig. 1, 地点 10) の検出物質を農業、生活、工業由来の 3 つに分類し、それらの寄与割合を Fig. 3 に示した。長江が工業及び生活由来の化学物質により汚染を受け、長江市内を流れる黄浦江は生活由来の化学物質の影響を受けていることが確認された。前述のように、長江ではステロール類及び 2 (3H)-ベンゾチアゾロンが豊水期に高濃度で検出されたことにより、豊水期の生活由来の割合が高くなった。農業由来の割合は、豊水期、渇水期それぞれ 3.5%、6.2% と低かった。

豊水期、渇水期及び黄浦江河口試料の平均検出濃度を使用して、検出物質をさらに 25 種に分類した汚染プロファイルを Fig. 4 に示した。試料採取地点の上流には数多くの工場が立地していることから工業由来の中でも有機合成、染料、農薬の中間体として使用される物質がその大半を占めた。長江と黄浦江の汚染プロファイルを比較すると農業由来の除草剤や生活由来のステロール類、難燃剤、PPCPs などが黄浦江で高濃度に検出されていることがわかる。現在の上海市の下水道管総延長は、1 万 km であると言われ²⁸⁾、東京やニューヨークなど海外の大都市に匹敵するほどの長さがある。しかし $631 \text{ 万 m}^3/\text{day}$ の下水発生量に対して、実質処理量は $498 \text{ 万 m}^3/\text{day}$ であり、下水処理率が 78.9% と $133 \text{ 万 m}^3/\text{day}$ の未処理水が排出されている³²⁾。この未処理水の影響で、黄浦江では生活由来の化学物質濃度が高いと考えられる。PPCPs は人に使用され、代謝物または未代謝物のまま排出されて河川へと放出される。PPCPs の中には、内分泌攪乱作用を持つ物質もあるが、生態系への影響は不明の部分も多い³³⁾。本研究で L-メンソール、カフェインなどの PPCPs が検出されたことから、GC では測定が難しい難揮発性の PPCPs も大量に排出されていると予想される。

以上から、全長 6300 km の長江流域には農地、都市、工場など

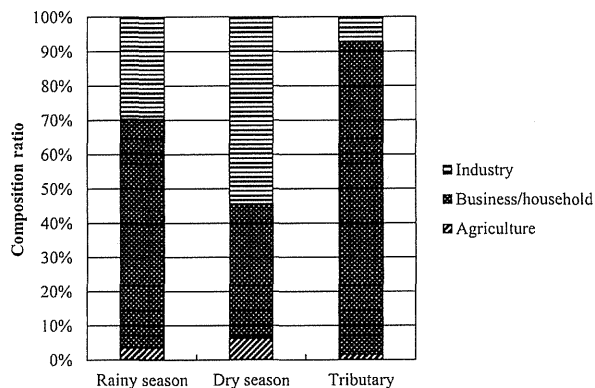


Fig. 3 Composition ratio of compounds categorized by usage

化学物質の負荷源が数多く存在しており、多種多様な化学物質により汚染されていることが明らかになった。

3.6 生態リスク評価

本研究では、化学物質の水生物に対する生態毒性に関する知見に基づき、生態系に対して有害な影響を及ぼさない濃度である予測無影響濃度 (PNEC: Predicted No Effect Concentration)³⁴⁾ と検出濃度 (PEC: Predicted Environmental Concentration) を比較 (PEC/PNEC 比) することで生態リスクを評価した。測定物質の内、166 物質について PNEC を得ることができた³⁵⁻³⁷⁾。Table 6 にフタル酸エステル類を除いた、両採水時期において PEC/PNEC 比が高かった 10 物質を示した。豊水期のフェノブカルブ、4-クロロアニリン、濁水期のアニリンなど 6 物質の最大濃度を用いた PEC/PNEC 比が 1 を超えた。環境省の化学物質の環境リスク評価ガイドライン³⁴⁾ によれば、PEC/PNEC 比が 1 以上の場合は、「詳細な評価を行う候補と考えられる」に分類される。また、それら以外の 4 物質は、PEC/PNEC 比が 0.1 以上ではあるが 1 より小さく、「情報収集に努める必要があると考えられる」に分類された。長江流域ではヨウスコウカワイルカの絶滅⁵⁾ や奇形カラチョウザメの発生⁶⁾ など、生態系の変化が生じており、これらの化学物質が原因の 1 つであることが考えられる。また、含硫黄化合物の 2 (3H)-ベンゾチアゾロンのように長江の主要汚染物質でありながら、PNEC が得られなかった物質も多くあり、それらの影響も考えられる。現在、AIQS-DB など網羅的分析法の開発が進み^{38, 39)}、多くの化学物質の濃度を容易に知ることが出来るようになりつつある。その反面、化学物質の毒性情報が限られているため、検出濃度を評価するための毒性情報の充実が求められる。

3.7 シナ海への流出量と日本近海への影響

豊水期と濁水期の平均検出濃度に長江の年間流量 ($9.6 \times 10^{11} \text{ m}^3$)²²⁾ を乗じて、調査対象 947 物質の東シナ海への年間流出量を推計した。不検出の化学物質濃度を 0 とした場合、検出 143 物質の流出量は約 3600 t となり、不検出を検出限界と仮定した時の流出量は約 10000 t となった。即ち、調査対象 947 物質の長江から東シナ海への年間流出量は、最小 3600 t から最大 10000 t であると推定された。

2009 年の豊水期に渡邊らによって、東シナ海の POPs 汚染状況が調査され、韓国の済州島から南へ約 320 km の地点が黒潮上で最も低塩分 (30.93%) であった¹⁸⁾。長江は中国大陸から東シナ海に流入する河川流量の 94% を占めることから、この地点が長江から排出される淡水の影響を最も受けている地点と考え、塩分量から長江河川水の希釈倍率を算出した。渡邊らの調査による黒潮上の

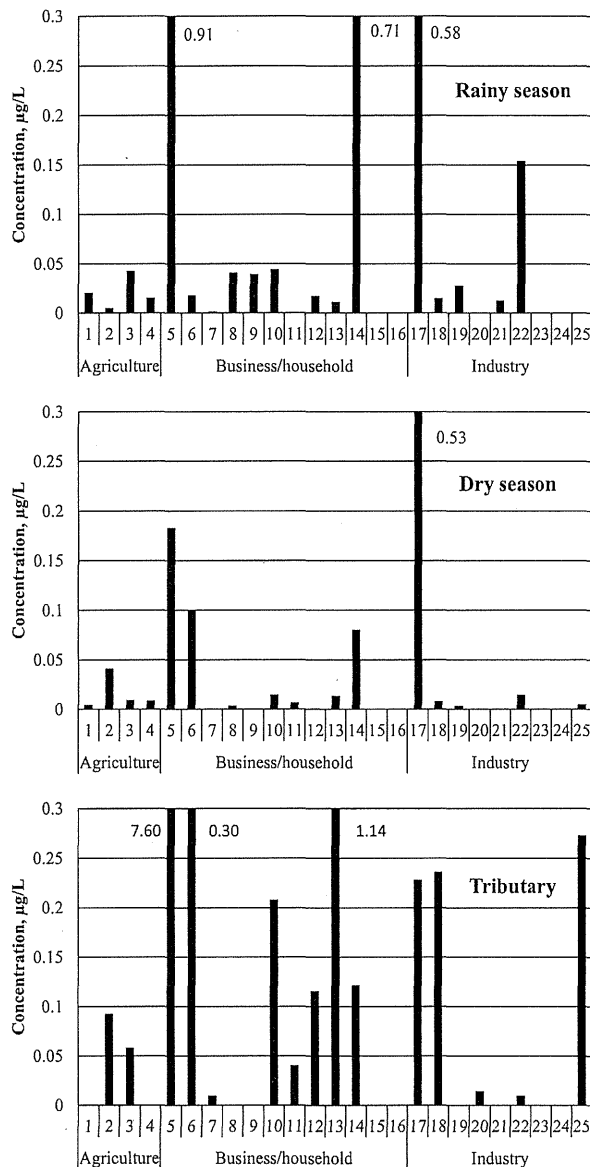


Fig. 4 Pollution profile

Pollution profile is a graph composed from 25 groups summed up by concentrations of compounds categorized by usage or type. Figure above a column is concentration (µg/L). Figures on the horizontal axis show groups categorized by usage or type as follows: 1, insecticides; 2, herbicides; 3, fungicides; 4, other pesticides; 5, sterols; 6, antioxidants; 7, fragrances and cosmetics; 8, disinfectants and insecticidal fumigants; 9, fatty acid methyl esters; 10, fire retardants; 11, plasticizers; 12, metabolites of detergents; 13, PPCPs; 14, compounds leached from tires; 15, petroleum; 16, other substances of domestic origin; 17, intermediates in organic synthesis; 18, intermediates for dye synthesis; 19, intermediates for pesticides; 20, intermediates for resins; 21, solvents; 22, PAHs; 23, PCBs and PCNs; 24, explosives; 25, other substances of industrial origin

塩分量 33.93%¹⁸⁾, 豊水期の電気伝導度 (平均 264 mS/cm) から求めた長江河口の塩分量 0.13% から, この地点では長江河川水が 8.9% を占めている (11.2 倍希釈) と計算された。この希釈率と平均濃度を用いてこの地点での PEC/PNEC 比を計算すると, 長江河口で比が最も大きかったアニリンでも 0.083 となった (Table 7)。さらに, 化学物質は環境中で分解し, 東シナ海の化学物質の約半分が海底に垂直沈降すると報告¹⁰⁾ されていることから, 実際の長江由来の化学物質濃度は河川水の 1/11.2 よりかなり低いと考えられ, 現時点での日本周辺海域への影響は無視できると考えられる。しかし, PNEC が無いものの高濃度で検出される物質が存在すること, 及び中国の経済発展に伴い排出される化学物質の種類と量が増加する可能性が大きいことを考慮すると, 将来にわたって日本近海への長江の影響を無視し続けることはできない。長江から排出される化学物質の日本周辺海域への影響に関する継続的な調査が必要であろう。

謝 辞

本研究は科学研究費助成事業 (研究課題番号: 23404002) として実施した。また, 本研究の実施に当たって, メルボルン大学 Allinson Graeme 博士及び Allinson 真由美博士にご支援・ご協力をいただいた。記して感謝する。

要 約

長江から東シナ海に排出される化学物質の種類と量を把握し, 日本近海への影響を評価するために網羅分析とターゲット分析を組み合わせて, 約 950 種の化学物質を調査した。その結果, 143 種が検出され, 検出濃度は豊水期 0.78 ~ 4.34 µg/L, 渇水期 0.26 ~ 2.48 µg/L であった。主要汚染物質は, 含酸素化合物, 含窒素化合物, 含硫黄化合物であり, 中でもアニリンなどの有機合成の中間体が年間を通して多く排出されていた。PNEC を用いた生態リスク評価の結果, 豊水期のフェノブカルブ, 4-クロロアニリン, 渇水期のアニリンなど 6 物質の濃度が PNEC を超えた。長江流域では, 実際に生態系の変化が生じており, これらの化学物質が原因の 1 つである可能性が考えられた。また, 調査対象物質が年間で約 3600 ~ 10000 t 東シナ海に流出しており, 支流調査の結果から PPCPs など新興汚染物質による汚染も示唆された。東シナ海において長江の影響が最も大きい地点での化学物質濃度は, 影響が最大の豊水期でも長江濃度の 1/11 以下であるが, PNEC が無いものの高濃度で検出される物質の存在, 及び経済発展に伴う化学物質排出量の増大の可能性を考慮すると, 長江経由の東シナ海及び日本周辺海域への化学物質汚染を継続的に調査することが求められる。

文 献

- 1) 吉田喜久雄, 中西順子: まえがき, iii-iv, 「環境リスク解析入門」,

Table 6 Ten compounds having the highest PEC/PNEC values

No.	Compound	Average	Maximum	PNEC*, µg/L	Ratio of average	Ratio of maximum
		detected concentration, µg/L	detected concentration, µg/L		concentration to PNEC	concentration to PNEC
1	Fenobucarb (Rainy)	0.002	0.013	0.003	0.74	4.46
2	4-Chloroaniline (Rainy)	0.004	0.065	0.032	0.11	2.04
3	Aniline (Dry)	0.371	0.645	0.4	0.93	1.61
4	Benzo(a)pyrene (Rainy)	0.003	0.007	0.005	0.51	1.37
5	Biphenyl (Rainy)	0.005	0.086	0.072	0.07	1.20
6	p,p'-DDT (Rainy)	0.0002	0.002	0.002	0.08	1.15
7	4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol (Dry)	0.100	1.347	1.4	0.07	0.96
8	Phenol (Rainy)	0.041	0.738	0.8	0.05	0.92
9	Benzo(a)pyrene (Dry)	0.001	0.004	0.005	0.10	0.85
10	Chlorpyrifos (Dry)	0.004	0.008	0.012	0.34	0.70

*PNEC: Predicted no observed effect concentration

Table 7 PEC/PNEC values in seawater at the point in the East China Sea most affected by water from the Yangtze River

No.	Compound	Average concentration	Predicted concentration in the	PNEC**, µg/L	PEC/PNEC
		in the Yangtze River, µg/L	East China Sea, µg/L (PEC*)		
1	Fenobucarb (Rainy)	0.002	0.0002	0.003	0.066
2	4-Chloroaniline (Rainy)	0.004	0.0003	0.032	0.010
3	Aniline (Dry)	0.371	0.0332	0.4	0.083
4	Benzo(a)pyrene (Rainy)	0.003	0.0002	0.005	0.046
5	Biphenyl (Rainy)	0.005	0.0004	0.072	0.006
6	p,p'-DDT (Rainy)	0.0002	0.00001	0.002	0.007
7	4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol (Dry)	0.100	0.0089	1.4	0.006
8	Phenol (Rainy)	0.041	0.0037	0.8	0.005
9	Benzo(a)pyrene (Dry)	0.001	0.00004	0.005	0.009
10	Chlorpyrifos (Dry)	0.004	0.0004	0.012	0.030

* PEC: Predicted environmental concentration in seawater at the point in the East China Sea most affected by water from the Yangtze River

** PNEC: Predicted no observed effect concentration

- 吉田喜久雄, 中西順子, 東京図書, 東京, (2006)
- 2) Gómez, M.J., Gómez-Ramos, M.M., Malato, O., Mezcuca, M. and Fernández-Alba, A.R.: Rapid automated screening, identification and quantification of organic micro-contaminants and their main transformation products in wastewater and river waters using liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry with an accurate-mass database. *J. Chromatogr., A*, 1217, 7038-7054 (2010)
 - 3) IMF-World Economic Outlook Database
<http://www.imf.org/eternal/ns/cs.aspx?id=28>
 - 4) Chen, J., Luo, J. and Qiu, Z.: PCDDs/PCDFs and PCBs in water samples from the Three Gorge Reservoir. *Chemosphere*, 70, 1545-1511 (2008)
 - 5) Turvey, T.S., Pitman, L.R. and Taylor, L.B.: First human-caused extinction of a cetacean species?. *Biol. Lett.*, 3, 537-540 (2007)
 - 6) Hu, J., Zhang, Z. and Wei, Q.: Malformations of the endangered Chinese sturgeon, *Acipenser sinensis*, and its causal agent. *Proc. Natl. Sci. USA*, 23, 9339-9344 (2009)
 - 7) 独立行政法人 国立環境研究所 アジア共生研究グループ:
http://www.nies.go.jp/asia/files/asia_pamphlet02.pdf
 - 8) Tang, Z., Huang, Q., Yang, Y., Zhu, X. and Fu, H.: Organochlorine Pesticides in the lower reaches of Yangtze River: Occurrence, ecological risk and temporal trends. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87, 89-97 (2012)
 - 9) Ono, J., Takahashi, D., Guo, X., Takahashi, S. and Takeoka, H.: A numerical study on the seasonal variability of polychlorinated biphenyls from the atmosphere in the East China Sea. *Chemosphere*, 89, 389-397 (2012)
 - 10) Wu, Y., Jia, Y. and Lu, X.: Assessment of semi-volatile organic compounds in drinking water sources in Jiangsu, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 94, 138-146 (2013)
 - 11) Wu, B., Zhang, X. and Zhang, X.: Semi-volatile organic compounds and trace elements in the Yangtze River source of drinking water. *Ecotoxicology*, 18, 707-714 (2009)
 - 12) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博: 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー / 質量分析法データベースの開発, 分析化学, 53, 581-588 (2004)
 - 13) Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K. and Nakagawa, K.: Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *J. Chromatogr., A*, 1089, 219-226 (2005)
 - 14) Jinya, D., Iwamura, T. and Kadokami, K.: Comprehensive analytical method for semi-volatile organic compounds in water samples by combination of disk-type solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry database system. *Analytical Chemistry*, 29, 483-486 (2013)
 - 15) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也: 固相抽出法とGC-MS自動同定定量データベース法による水試料中の半揮発性化学物質の包括分析法の開発, 環境化学, 21, 35-48 (2011)
 - 16) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 宮川治彦, 中川勝博, 近藤友明, 楠田哲也: 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計の性能評価物質, 分析化学, 12, 965-975 (2011)
 - 17) 門上希和夫: 微量化学物質による環境汚染の安全性評価-ノンターゲット分析の必要性と手法-, 安全工学, 52, 155-161 (2013)
 - 18) 渡邊奈保子, 山尾 理, 清水潤子, 高橋 真: 東シナ海における残留性有機汚染物質 (POPs) の汚染状況について, 海上情報部研究報告書, 47, 72-82 (2011)
 - 19) Chen, J.Y.: Yangtze River Estuary in the 21st Century. *In, Maritime Press*. Beijing (2009)
 - 20) US Environmental Protection Agency: Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, Method 625-base/ neutrals and acids, Washington DC (1995)
 - 21) Kadokami, K., Jinya, D. and Iwamura, T.: Survey on 882 organic micro-pollutants in rivers throughout Japan by Automated Identification and Quantification System with a gas Chromatography-mass spectrometry. *J. Environ. Chem.*, 19, 351-360 (2009)
 - 22) Bao, Li., Maruya, K., Snyder, S. and Zeng, E.: China's water pollution by persistent organic pollutants. *Environmental Pollution*, 163, 100-108 (2012)
 - 23) Glassmeyer, S., Furlong, T., Kolpin, D., Cahill, J., Zaugg, D., Werner, S., Meyer, M. and Kryak, D.: Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: Potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5157-5169 (2005)
 - 24) 国包章一, 遠藤卓郎, 鈴木 稔, 人糞由来汚染の代替指針の検討. pp9-10, 「公共用水域の人畜由来汚染による健康影響リスクの解明と規制影響分析に関する研究」, 国包章一, 遠藤卓郎, 鈴木 稔, 国立保健医療科学院, 埼玉, (2008)
 - 25) 化学工業日報社, 第10類 芳香族系有機薬品. pp654, 742, 「15107の化学商品」, 化学工業日報社, 東京, (2007)
 - 26) 高梨啓和, 浜崎賢太, 加藤雄介, 中島常憲, 大木 章, 近藤貴志, 亀屋隆志, 松下 拓: 水環境中で生成する農薬変化体の文献研究, 水環境学会誌, 36, 29-38 (2013)
 - 27) Qiu, X., Zhu, T., Yao, B., Hu, J. and Hu, S.: Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4385-4390 (2005)
 - 28) Xin, J., Liu, X., Liu, W., Jiang, L., Wang, J. and Niu J.: Production and use of DDT containing antifouling paint resulted in high DDTs residue in three paint factory sites and two shipyard sites, China. *Chemosphere*, 84, 342-347 (2011)
 - 29) Zhang, L., Shi, S., Dong, L., Zhang, T., Zhou, L. and Huang, Y.: Concentrations and possible sources of polychlorinated biphenyls in the surface water of the Yangtze River Delta, China. *Chemosphere*, 85, 399-405 (2011)
 - 30) Ministry of the Environment, Japan: POPs, 平成22年 POPs モニタリング結果 <http://www.env.go.jp/chemi/pops/>
 - 31) Zgheib, S., Moilleron, R. and Chebbo, G.: Priority pollutants in urban stormwater: Part I-Case of separate storm sewers. *Water Research*, 46, 6683-6692 (2012)
 - 32) 公益社団法人日本下水道管路管理業協会, 下水道及び管路の統計数値. pp12-14, 「下水道管路管理業務の中国市場調査報告書」, 公益社団法人日本下水道管路管理業協会, (東京), 2011
 - 33) 福岡県保健環境研究所: 環境中に存在する医薬品や化粧品等のパーソナルケア製品 (PPCPs) について, 保環研ニュース, 67, (2009)
 - 34) Ministry of the Environment, Japan: II. 化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン <http://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/02.pdf>
 - 35) Ministry of the Environment, Japan: Results of Initial Ecological Risk Assessment (FY1997-2000) (2007) (in Japanese). <http://>

www.env.go.jp/en/chemi/ed/assess/Table4.pdf

- 36) Organization for Economic Cooperation and Development: Screening information datasets (SIDS) for high production volume chemicals in IUCLID format (2007) http://www.oecd.org/document/55/0,2340,en_2649_34379_31743223_1_1_1_1,00.htm.
- 37) Yokohama National University: Toxicity to aquatic organisms of PRTR chemicals (2007) (in Japanese). <http://bio-eco.eisynu.ac.jp/jpn/database/kameya/japanese.htm>
- 38) Garcia-Reyes, J., Gilbert-Lopez, B. and Molina-Diaz, A.: Determination of pesticide residues in fruit-based soft drinks. *Anal. Chem.*, **80**, 8966-8974 (2008)
- 39) Mezcua, M. and Martinez-Uroz, M.: Simultaneous screening and target analytical approach by gas chromatography-quadrupole-mass spectrometry for pesticide residues in fruits and vegetables. *J. AOAC International*, **92**, 1790-1806 (2009)

技術論文

GC/MS 向け汎用ターゲットスクリーニングシステムの検討

川瀬 敬三^{1,2}, 門上希和夫^{*1}

社会で使用される化学物質は急速に増加しており、環境や食品の安全性評価、事故の原因究明や災害後の二次被害防止には、多数の化学物質を分析することが望ましい。しかし、化学物質分析に汎用されるガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS) では、同定のための標準物質測定が必要であり、測定物質数を制限している。一方、保持時間の固定や予測を用いた標準物質不要の同定システムも市販されているが、特定機器でしか使用できない。本研究では、市販のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で標準物質を用いずにデータベース登録物質を検出する汎用ターゲットスクリーニングシステムを検討した。本システムは、アメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) の Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System (AMDIS) に昇温保持指標とマススペクトルを組み込んだものである。データベース作成時と同一条件で試料を測定することで、使用装置に拘わりなく保持時間を精確に予測し、マススペクトルと併せて確実に同定できる。現在の登録物質数は約 1000 であるが、容易に物質を追加でき、上記だけでなく薬物検出など多方面で活用できる。

1 はじめに

化学物質は現代社会の基礎的物資であり、100000種以上の化学物質が全世界で年間4億トン以上生産・使用され、その数・量は急速に増加している¹⁾。そのため、化学物質の使用や廃棄、さらには事故や地震等による非意図的な化学物質汚染によるヒト健康や生態系への影響が懸念される。例えば、農薬による食品汚染は消費者の関心が高く、全国各地で報告される魚へい死事件の原因の一部は化学物質である²⁾。東日本大震災では、地震や津波による工場の損壊により、化学物質が環境中に流出したと考えられている³⁾。また、不適切な廃棄の例として、2012年5月の利根川でのヘキサメチレンテトラミンの排出がある⁴⁾。これらの事件・事故による汚染は、法律を強化しても完全に無くすことは困難であり、地震などでの二次被害の防止対策も必要である。この様な事態に対応して安全を担保するには、可能な限り多数の化学物質の汚染実態を把握することである。

有機化学物質の測定には、クロマトグラフと質量分析計を組み合わせた手法が最も有効な手法の一つであり、環境や食品分析には従来からガスクロマトグラフィー質量分析

(GC/MS) が多用されている。GC/MS 測定において物質同定に用いる情報は、質量情報と保持時間である。対象物質を定めた分析法では、試料測定時の標準物質の保持時間と質量数を用いて物質を同定する。また、未知汚染物質の同定では、全イオンモニタリング (TIM, スキャン法) で試料を測定し、原因物質と思われるピークのマススペクトルをアメリカ国立標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) などが提供するマススペクトルデータベースを用いてライブラリー検索し、候補物質を探し出した後、候補物質の標準品を測定して保持時間とマススペクトルが試料のそれと一致することをもって同定する。この様に GC/MS での物質同定には、保持時間を確認するための標準物質測定が必要であり、これが迅速な原因究明を妨げ、測定物質数を制限している。

そこで、標準物質を測定することなく保持時間を予測⁵⁾⁶⁾ または固定⁷⁾する手法が開発され、多数物質のスクリーニング手法として実用化されている^{8)~10)}。しかし、それらの手法は、著者らが開発した全自動同定・定量データベース法 (AIQS-DB)⁵⁾⁶⁾を含め、特定の機種でしか使用できず^{7)~9)}、汎用性に乏しいという欠点がある。その結果、広範に普及せず、スクリーニング物質数の拡大を妨げている。

一方、NIST が無料で公開しているマススペクトル検索ソフトの Automated Mass Spectral Deconvolution & Identification System (AMDIS)¹¹⁾は、大半の市販ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) の全イオン電流クロマトグラム

* E-mail: kadokami@kitakyu-u.ac.jp

¹ 北九州市立大学大学院国際環境工学研究科: 808-0135 福岡県北九州市若松区ひびきの 1-1

² 現在所属 福岡大学環境保全センター: 814-0180 福岡県福岡市城南区七隈 8-19-1

Table 1 GC-MS conditions

GC-MS	: GC-Quadrupole MS (Shimadzu QP-2010 Plus, Agilent 5975C MSD, Thermo Scientific TSQ Quantum GC)
[GC]	
Column	: J&W DB-5 MS (30 m × 0.25 mm i.d, 0.25 μm film)
Column oven temp.	: 40 °C (2 min) – 8 °C min ⁻¹ – 310 °C (5 min)
Injection temp.	: 250 °C
Injection mode	: Splitless, 1 min for purge-off time
Injection volume	: 1 μL
Carrier gas	: He
Carrier gas flow rate	: 40 cm s ⁻¹ , constant linear velocity mode (QP-2010 Plus); 1.2 mL min ⁻¹ , constant flow mode (5975C MSD and TSQ Quantum GC)
[MS]	
Interface temp.	: 300 °C
Ion source temp.	: Recommended temp of each GC-MS
Ionization method	: EI
Tuning method	: Target tuning for US EPA method 625 (QP-2010 Plus and 5975C MSD), Auto tuning (TSQ Quantum GC)
Mass range	: <i>m/z</i> 45 to 600

(TICC) を解析可能であり、デコンボリュートで得られたマススペクトルを用いて機種依存なくマススペクトル検索ができる汎用性を有している。また、昇温保持指標 (PTRI) もデータベース化できる機能を有している。

本研究では、AIQS-DB で採用した保持時間予測手法と汎用性のある AMDIS とを組み合わせ、大半の市販 GC-MS でデータベース登録物質の保持時間を正確に予測し、マススペクトルと併せて標準品を用いることなく確実に登録物質を同定できる汎用ターゲットスクリーニングシステムを検討した。

2 方 法

2.1 試 薬

GC-MS 装置性能評価標準液 (CS)⁵⁾ は林純薬工業から購入し、そのほかは関東化学、和光純薬工業、Dr.Ehrenstorfer から購入した。それらを残留農薬分析用ヘキサンに溶解し、1 μg mL⁻¹ に調製した。

2.2 装置と測定条件

GC-MS は島津製作所製の GC-MS QP2010 Plus、アジレントテクノロジー製の 5975C MSD、及びサーモサイエンティフィック製の TSQ Quantum GC を使用した。保持時間やマススペクトルは、GC 測定条件や MS チューニングによって変動するため、測定条件を Table 1 に統一し、データベース登録及び試料測定を行った。

2.3 検索ソフトウェアとパラメーター

本研究で用いたマススペクトル検索ソフトウェアは、NIST のフリーウェア AMDIS ver. 2.71¹¹⁾ である。AMDIS は市販の大半の GC-MS 測定データを解析する汎用性を有している。また、TICC 上で複数物質のピークが重なった場合でも、個々のマススペクトルに分離するデコンボリューション機能を持ち、分離されたマススペクトルを用いて

データベース検索を行う。

一般に、AMDIS でのマススペクトル検索には、NIST マススペクトルデータベースを使用するが、NIST データベースには保持時間が登録されていないため、確実な同定には標準物質測定が必要である。しかし、AMDIS ではユーザーが独自作成したマススペクトルと PTRI のプライベートライブラリーを使用することができる。そこで本研究では、AIQS-DB の GC/MS 条件で測定したマススペクトルと PTRI をプライベートライブラリーに登録して、機種に拘わらず登録物質を確実に同定できるか検討した。

GC の PTRI は、カラム (主に液相)、昇温条件及びキャリアーガスの線速度により変化するため、本検討では可能な限り AIQS-DB 構築時と同一の条件 (Table 1) を採用した。しかし、キャリアーガスの制御法はメーカーにより異なるため、メーカーごとに Table 1 に示した条件に設定した。また、マススペクトルも MS のチューニングで異なるため、AIQS-DB 構築時に採用したデカフプロトリフェニルフォスフィン (DFTPP) ターゲットチューニングを用いた¹²⁾。但し、ターゲットチューニングができない装置では、メーカーが推奨するチューニング法を用いた。

AMDIS の解析パラメーターは、誤不検出 (false negative) をゼロとし、併せて誤検出 (false positive) の発生を最小限に抑えることを目標に検討した。代表的なパラメーターを Table 2 に示す。

2.4 データベースの構築

AMDIS のプライベートライブラリーには、農薬、工業製薬及び医薬品・パーソナルケア製品 (PPCPs)、及び日本やアメリカの規制物質や環境から検出例のある約 1000 物質のマススペクトル (ターゲットライブラリー)、PTRI (PTRI ライブラリー) 及び関連情報 (物質名やケミカルアブストラクト番号など) を登録した。

Table 2 Optimal parameters of AMDIS

Group	Item	Setting
Identif.	Minimum match factor	40
	Only reverse search	ON
	Type of analysis	Use RI Calibr. Data + Internal Std
	RI window ^{a)}	"5" + "0" × 0.01 RI
	Level	Infinite
Deconv.	Maximum penalty	100
	Component width	7
	Adjacent peak subtraction	Two
	Resolution	High
	Sensitivity	High
	Shape requirements	Low

a) Tolerance of retention index (RI). If RI is 1000 and set "20" + ("5" × 0.01 × 1000), RI window is 70.

2.5 データベースへの物質登録及び登録物質の同定手順

2.5.1 新規物質のデータベース登録

(1) GC-MS を Table 1 の測定条件に設定した後, 米国環境保護庁が採用している DFTPP のフラグメントパターンを満足する方法 (US EPA Method 625¹²⁾) で MS をチューニングする.

(2) CS を測定し, *n*-アルカンの保持時間と GC-MS の性能を確認した後, 新規登録物質を測定する. 測定マススペクトルが, NIST など市販のマススペクトルライブラリーに登録されているマススペクトルと同一であることを確認する. なお, AMDIS で TICC データを直接読めない場合は, TICC データを米国分析工業会 (The Analytical Instrument Association) が定める MS 共通データフォーマット (cdf ファイル) に変換する.

(3) AMDIS で CS の *n*-アルカン (C9 ~ C33) を同定し, PTRI ライブラリーの保持時間を更新する.

(4) 新規登録物質の TICC をデコンボリュート後, 保持時間とマススペクトルをデータベースに登録する.

2.5.2 データベース登録物質の同定手順

(1) GC-MS を Table 1 の測定条件に設定し, 前述と同様に MS をチューニングする. ターゲットチューニングができない装置では, メーカーが推奨する方法で MS をチューニングする.

(2) CS を測定し, *n*-アルカンの保持時間と装置が所定の性能を維持していることを確認した後, 解析対象試料を測定する. また, AMDIS で TICC データを直接読めない場合は, TICC データを cdf ファイルに変換する.

(3) AMDIS で CS の *n*-アルカン (C9 ~ C33) を同定し, PTRI ライブラリーの保持時間を更新する.

(4) 解析対象試料の TICC をデコンボリュート後, 保持時間を更新した PTRI ライブラリーとターゲットライブラリーを用いて登録物質を同定する.

Table 3 Differences between predicted and actual PTRI

Differences between predicted and actual PTRI	Ratio of compounds, %		
	QP-2010 Plus	5975C MSD	TSQ Quantum GC
0-1.0	68.4	50	74.1
1.1-2.0	20	28.4	12.1
2.1-3.0	8.3	18.3	5.2
3.1-4.0	3.3	3.3	8.6
4.0-	0	0	0

PTRI: programmed temperature retention index.

3 結果と考察

3.1 保持時間の予測精度

保持時間は, GC で物質を同定するための必須情報であるが, カラムやオープン温度などの測定条件で容易に変化する. 一方, Van らが発表した PTRI は, 装置や測定条件への依存性が保持時間に比べて非常に小さいことが知られている¹³⁾. Bicchi らは, GC 条件が PTRI に与える影響を調べ, カラムメーカー, 液相, オープンの昇温条件, カラム流量 (カラムヘッド圧, 平均線速度) が同一ならば, 同一装置における PTRI の再現性は ± 3 unit 以下と報告している¹⁴⁾. また, 著者らが開発した AIQS-DB では, 特定の測定条件で測定して得られた PTRI をデータベース化して保持時間を予測しているが, 同一機種での実保持時間と予測値との差は ± 3 s 以下である⁵⁾. 本研究では, 特定の GC 条件を採用してメーカーが異なる 3 台の GC-MS を用いて保持時間予測精度を検討した. その結果を Table 3 に示すが, キャリヤーガスの流量制御法が異なる複数の機種を用いた場合でも, データベース登録 PTRI 値と実測 PTRI 値の差は 4 unit 以内 (保持時間として 3 s 以内) と高い予測性能を示した. なお, カラム長さ, 内径や膜厚, 及びキャリヤーガスの線速度を正確に知ることは難しく, それらが原因で

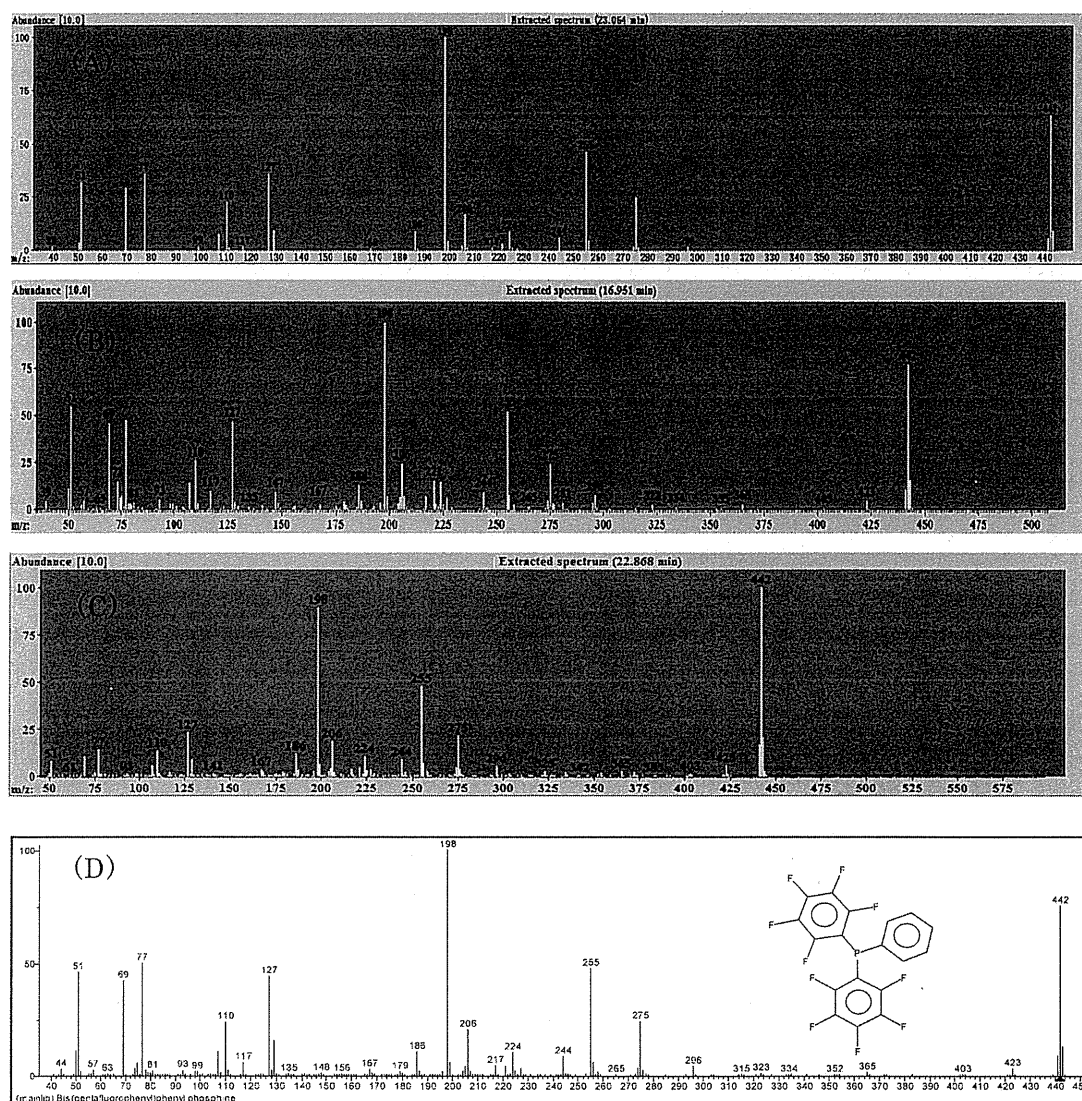


Fig. 1 Effects of a tuning method on mass spectrum of decafluorotriphenylphosphine (DFTPP)

(A) Mass spectrum measured with a QP-2010 Plus; (B) Mass spectrum measured with a 5975C MSD; (C) Mass spectrum measured with a TSQ Quantum GC; (D) Mass spectrum registered in NIST database. Because TSQ Quantum GC cannot tune it according to US EPA Method 625, mass spectrum of DFTPP obtained quite differs from that of the NIST database. Other two instruments can tune according to US EPA Method 625, their mass spectra are relatively close to that of the NIST database.

データベースと実測の PTRI 値の差が大きい場合は、既報⁶⁾に従って CS に含まれる perylene-*d*₁₂ の PRTI から最適なカラムヘッド圧を求めることで、精密な PTRI の予測ができる。

3・2 MS チューニングの同定への影響

前述のように GC 測定条件を統一することで、異なる機種でも保持時間を精密に予測することができる。しかし、試料測定時の MS のチューニングがデータベース登録時と異なっていれば、両者のマススペクトルも異なったものとなり、誤不検出が発生する可能性がある。本システムでは、

同一のマススペクトルを得るため、MS のチューニング法として US EPA Method 625¹²⁾ が指定する DFTPP ターゲットチューニングを採用している。今回用いた Shimadzu QP-2010 Plus 及び Agilent 5975C MSD ではこのチューニングを用いることができるが、Thermo Scientific TSQ Quantum GC ではこのチューニングができずオートチューニングを採用したため、得られた DFTPP のマススペクトルは NIST のそれと異なっていた (Fig. 1)。その結果、データベース登録マススペクトルと TSQ Quantum GC で測定したマススペクトルに違いが生じて類似度が低下し、時には誤不検出が生じた。一方、QP-2010 Plus と

Table 4 Comparison of identification performance between AIQS-DB and the developed target screening system (DS)

Sample	Instrument	Detected number		Number of false negative		Number of false positive	
		AIQS-DB	DS	AIQS-DB	DS	AIQS-DB	DS
GC-MS system performance check standard ^{a)}	QP-2010 Plus	60	60	0	0	25	20
	5975C MSD	60	60	0	0	15	7
	TSQ Quantum	58	59	2	1	25	5
Sediment A ^{b)}	QP-2010 Plus	56	53	—	3	20	30
	5975C MSD	—	51	—	5	—	14
Sediment B ^{b)}	QP-2010 Plus	60	59	—	1	20	18
	5975C MSD	—	54	—	6	—	4

AIQS-DB: automated identification and quantification system with a database. a) One nanogram each of 60 compounds was injected. b) After extracting 10 g of a sample with acetone, an extract was added to water and extracted with CH_2Cl_2 , and then was separated into three fractions by silica-gel column chromatography; the first fraction (low polar substances) was measured. Sediment A and B were collected from a pond in a natural park and a mouth of Dokai Bay in Kitakyushu City, respectively.

5975C MSD では、検討した CS に含まれる 60 物質がすべて高い類似度で確実に同定された。以上から、ターゲットチューニングができない装置では、AMDIS のマススペクトル類似度の設定値を低くする必要があることが確認された。

3.3 AMDIS パラメーターの同定への影響

本システムにおいて、同定能力を向上するには、AMDIS の解析パラメーターの最適化が必要である。そこで、夾雑物の多い試料としてグリーンピースを選び、その抽出液 1 mL に農薬混合標準液（有機リン系、有機塩素系、カーバメート系、ピレスロイド系など 50 農薬）を各農薬濃度が $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ になるよう添加し、添加物質を最も多く同定できる AMDIS パラメーターを検討した。最も良い結果（誤不検出が無く、誤検出の発生が最少）が得られた AMDIS のパラメーターを Table 2 に示す。最小類似度を示す minimum match factor は、誤不検出の発生を最小限に抑えることを優先して“40”に設定した¹⁵⁾。保持時間は精度良く予測できるため、同定リテンションインデックス範囲を“5”に設定した。component width は“7”を基本とし、CS の *n*-アルカン同定状況によって数値を増減した。adjacent peak subtraction は同定への影響が小さいため、“two”に設定した¹⁶⁾。sensitivity の“high”と“very high”の同定への影響は小さかったが、shape requirement を resolution と同等、もしくはそれ以上の値にすると同定数が減少することが確認された。

次に、農薬混合標準液（有機リン系、有機塩素系、カーバメート系、ピレスロイド系など 97 農薬）を多くのマトリックスを含む 3 種の野菜抽出液（1 mL）に各農薬濃度が $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ になるよう添加して、Shimadzu QP-2010 Plus で測定し、最適化した AMDIS パラメーターで解析した。その結果、添加した 97 物質の内 95~97 物質を同定できた

が、captafol など共通する物質で類似度の低下や誤不検出が確認された。これは何らかの夾雑物の影響を受けていることや装置の感度が原因であると考えられた。ピーク強度が小さい場合や妨害ピークが存在する場合など、マススペクトルデータベースに登録されているような「典型的な」マススペクトルが得られない場合は、すべての物質を検出できない可能性がある。

3.4 汎用性の確認

汎用性の検討では、標準液と環境試料をメーカーの異なる 3 機種で測定し、開発システムの同定結果と市販の AIQS-DB の同定結果を比較した。その結果を Table 4 に示す。夾雑物を含まない 60 物質の混合標準液を測定した結果は、MS チューニングが異なる TSQ Quantum GC において、データベース登録スペクトルと測定マススペクトルが異なったため、trans-nonachlor や pentachlorophenol の類似度が低くなり、検出できなかった。一方、DFTPP のターゲットチューニングができる 2 機種はすべての物質を高い類似度で確実に同定できた。

大量の夾雑物を含む底質試料の同定結果は、AMDIS ではピーク強度の小さい物質ほど類似度が低下し、AIQS-DB において最終的に同定された物質の一部が不検出となる傾向を示したものの、AIQS-DB と同程度の同定結果が得られた。なお、同定条件を緩くすれば false negative 物質も検出されることが期待できるが、一方で false positive が増加することになり、分析者の目視による確認作業が増加する。今回採用した同定条件では、false positive 物質数がデータベース登録 1000 物質の 0.5~3% であり (Table 4)、分析者の負担はあまり大きくない。また、試料の種類や測定装置により、false positive の数は若干異なっていた。実試料の解析では、false positive の数は同定物質が確定するまで分からないため、Table 2 の同定条件を基本に試料の種類