

平成28年度

環境情報学府 博士論文

論 題

河川水中の未規制有害物質一斉分析法の 信頼性評価と汚染スクリーニング

環境リスクマネジメント専攻

指導教官 亀屋 隆志

学籍番号 14TF004

氏 名 三保 紗織

要 旨

現代の化学工業の製造過程や製品の多様化、経済の国際化に伴い、人々が取り扱う化学物質も多種多様となっている。これらのなかには実環境中に存在した場合に人体や生態系への有害性を有するものや、環境汚染の原因となるようなものもある。有害性懸念のある化学物質物質に対しリスク管理が必要とされているが、リスク評価が行われるケースは未だ少なく、特に実環境中濃度の情報は不足している。リスク管理のためには環境中に微量に存在している化学物質の濃度レベルを把握し、監視することが求められる。

環境水中において有害性が懸念される一部の物質についてはこれまでに、

- ・ 固層抽出条件の検討と一斉分析法の改良
- ・ GC/MS 同時分析によるモニタリングデータの蓄積(2010年～)
- ・ GC/MS AIQS-DB 自動同定システムを用いた濃度解析
- ・ 固相抽出法による回収率の確認(166種)
- ・ LC/MS/MS を用いた同時分析メソッド作成の検討
- ・ 検出濃度からみる HQ の算出
- ・ 分析機器(GC/MS)の性能評価と分析汚れによる誤差の変動

について検討されてきた。また、周辺の研究においても環境モニタリングに関する研究は注目度を増しているといえる。一方で、対象物質ごとや試料、前処理、分析機や分析メソッドによって異なる分析精度に関する情報は少なくあいまいなケースも少なくないといえる。実測による環境モニタリングのように多くの物質を相対的に評価するにあたっては、分析や解析の精度に関する情報の有無や程度によって取得したデータの示す範囲が異なるため、データの信頼性にも影響を与えるものと思われるため、課題となる。したがって本研究では PRTR 対象物質や生態毒性情報を有する未規制の有害性懸念物質に注目し、それらの物質を一斉分析によって分析する手法および分析信頼性を示す指標の開発、さらに実際に分析を行って得られた河川水の環境モニタリング結果の解析による汚染スクリーニングを行った。

本研究において対象とした物質は、化管法対象物質のうち GC-EI/MS および LC-ESI/MS/MS で分析が可能な有機化合物や化審法旧三監物質などの生態毒性情報を有する物質(生態毒性物質)である。また、サンプリング地点は神奈川県内の公共水域 7 河川およびその支流から選択した、水質測定点 23 地点や鶴見川流域における 30 地点、全国 47 都道府県の一級および二級河川から選択した 50 地点のなど多数な地点におい

てサンプリングを行った。分析は、前処理としてろ過した河川水を Sep-Pak AC-2 および PS-2(日本ウォーターズ製)を用いた固相抽出法によって 1000 倍に濃縮した。GC/MS 分析は 1000 倍濃縮液に内標準物質を添加し、Agilent 製 DB-5ms カラムで分離し、島津製作所製 QP-2010plus にて TIC モードで同時分析した。LC/MS/MS 分析は 1000 倍濃縮液を分析溶媒で 10 倍に希釈して分析した。Thermo 製 HypersilGOLD カラムでメタノール-ギ酸アンモニウム水溶液を用いて分離し、Thermo 製 TSQ Quantum Access Max の MRM モードで同時分析を行った。

本研究は以下に示す全 6 章から構成されている。

1 章「緒論」では、本研究の背景と課題、既存研究の調査や本研究で対象とする化学物質に関する規制項目や関連した法規制等について調べ、まとめた。背景と課題では化学物質管理の現状やリスク評価の重要性、注視されている点について述べている。さらに既存研究の調査によって環境モニタリングに関するトレンドの推移や課題を整理した。この調査では、調査項目や対象物質、対象物質の選定の根拠や分析機器、解析手法に注目してまとめた。これまでも環境モニタリングに関する研究は行われてきたものの、手法や精度はその研究独自の基準によるものであり明記されないケースも多く、分析機器や技術の発達による検出か汚染による検出かを読み取ることは困難という現状が見られた。また、本研究で対象とする多数の物質は、取り扱いの量(製造・輸入量)や毒性からみて重要な物質であることが明らかとなり、それらの多数の物質について相対的に比較可能な分析信頼性や汚染スクリーニングの結果を示すことが将来的に有用となると考えられた。未規制化学物質に関する国内外での環境モニタリングについて、化学分析技術が進歩するなか、多岐に亘る物質についての分析適用範囲や分析精度が不統一な状況にあるため、汚染検出の有無の判断や検出された定量値の相互比較が困難な状況あり、未規制物質のリスク評価とリスク管理を推進する上で重要な情報が不足していることを示し、本研究の目的と構成を整理した。

2 章「GC/MS 一斉分析における定量可能範囲と分析信頼性の評価」では、一斉分析で同定・定量が可能な範囲やそれらについて得られる分析結果の信頼性について 7 つの指標を挙げて評価した。具体的には、GC/MS 一斉分析が可能な物質について、機器性能が評価・管理された分析測定装置を用いて、商用の一斉分析 DB に登録された内標準物質による間接定量の検量線の有用性を確認し再登録することにより、対象物質についての毎回の検量線作成を必要としない一斉分析法においても、高い精度で定量分析が可能な濃度範囲の拡大や精度が低いとみられる物質の明確化を行った。さらに、GC/MS

一斉分析における精度評価として、(1)定量値のぶれ、(2)検量線の最下点、(3)環境サンプル中における定量値の変化、(4)SPE 回収率、(5)RT ずれ、(6)標準物質の類似度と環境サンプル中における類似度の変化、(7) 標準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の変化、に注目しランク付けを行った。最終的に、その結果を項目ごとに点数化して、分析信頼性の低い項目の存在が明確になるような総合的な指標を作成した。2つの総合的な指標を作成することで、モニタリングデータを検出/非検出情報や濃度情報だけでなく、信頼性情報と併せて解釈できるようにした。評価の結果、一部の物質では回収率や環境サンプル中の夾雑成分の影響を受けやすいものの、多くの物質では定量値における不可避のぶれや誤差を許容しながら未規制物質の汚染スクリーニングに適用できる分析精度を有していることが明らかになった。

3章「GC/MS 一斉分析を補完する LC/MS/MS 一斉分析法作成」では、GC/MS 一斉分析法においてイオン化により分解したり昇温カラム分離ができないなど分析原理が合致せずに GC/MS 分析が不適とされた物質に対し、LC/MS/MS を用いた同時分析法の適用を試み、検出イオンの選択や分析メソッドを検討して、GC/MS 一斉分析を補完する LC/MS/MS 一斉分析法の開発を行った。検出に使用するイオンの選択や、分析メソッドの作成や検討を行うことで、87 物質（同定分析のみ 29 物質を含む）が新たにモニタリング可能となった。本研究による LC/MS/MS 一斉分析法の開発により、GC/MS 一斉分析法と同様の前処理試料を用いて同時分析を可能とすることができた。また、2章で挙げた項目について分析信頼性を考察した結果、多くの物質で解析データの信頼性が高いことがわかった。

4章「全国モニタリングによる有名河川の汚染スクリーニングと既存調査結果との比較解析」では、2章で作成した分析法を用いて全国 47 都道府県の約 50 地点ものサンプルについて分析・解析を行った。検出結果を既存の大規模モニタリングデータとの比較を行い、新規に検出が確認された物質やその特徴について解析するとともに、分析信頼性情報との対応も調べた。具体的には、全国の主要河川であるといえる一級河川や二級河川においてサンプリングを行い、対象物質の検出状況や検出濃度レベルを把握した。そのほか、環境省が全国各地で 40 年以上実施している既存の大規模なモニタリング結果である黒本調査の結果との比較によってこれまで未調査であった物質や新たに検出が確認された物質について製造輸入のクラスや毒性情報に注目して特徴を調べた。また、一斉分析の精度評価の結果と併せて解析結果を見ることで、実際のモニタリング結果の信頼性について調べることも検討した。2年間に 1ヶ所 1回ずつの採水調査において、

GC/MS 一斉分析の対象 290 物質（コンタミしやすい物質を除く）のうち 179 物質が検出されたが、検出された物質の多くは検出平均濃度が 1 ppb 以下もしくは 25 地点以下であり、顕著な汚染の存在は確認されなかった。さらに検出物質の製造輸入のクラスや毒性情報などの特徴を整理するとともに、一斉分析の精度評価の結果と併せて、分析信頼性の明確な大規模なモニタリングデータを得ることができた。

5 章「神奈川河川における長期・繰り返しモニタリングによる汚染スクリーニング解析」では、2010 年以継続して行ってきた神奈川県内の複数の河川による多面的・継続的なモニタリングデータを解析し、空間的な変化や時間的な変化について解析を行ったほか、用途や届出情報との比較により、検出物質の傾向について調べた。具体的には、長期的に複数の河川においてモニタリングした結果を集計することで、神奈川県内河川における検出物質の傾向を把握したほか、検出物質について、(1)河川ごと、(2)年度ごと、(3)季節ごとに数や用途に注目して集計し、一斉分析によるモニタリングの有用性を示した。特に化管法対象物質については届出情報との比較を行い、検出物質の特徴を解析した。また、化管法対象物質中の農薬としての用途のある物質に注目し、検出物質や検出濃度について解析し、水道法で指定された農薬と比較し、検出の特徴の解析も検討した。これにより、多数の試料への適用を可能にする一斉分析法を用いた長期の継続的なモニタリングは、未規制化学物質の河川水中での検出物質数や検出頻度を飛躍的に向上しうることが明らかになり、その有用性を示すことができた。また、それらの検出状況においては、季節および農薬散布時期や、年度、排出量届出情報、下水処理施設の寄与などとの関係性が希薄であり、河川における未規制化学物質の汚染スクリーニングにおける長期・繰り返しモニタリングの重要性を改めて示すことができた。

6 章では、得られた新たな知見を総括し、当該分野における今後の研究課題を展望した。

本研究では、有害性懸念がある未規制化学物質の環境モニタリングに焦点をあて、多種の対象物質の一斉分析における精度を詳しく評価して区分し、いずれかの分析精度項目に課題を有する物質を総体的に知ることのできる分析信頼性指標を提案できた。また、全国 47 都道府県での一斉分析モニタリング調査を実施して、一斉分析手法および信頼性指標と評価方法の有用性を示すとともに、分析信頼性の明確な現状での汚染スクリーニングデータを得ることができた。

1 章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.1.1 化学物質の利用および管理と環境リスク	1
1.1.2 環境水中化学物質のリスク評価	1
1.2 有害物質と有害性懸念物質に関する管理および	
法規制の現状と課題	3
1.2.1 日本における有害物質および有害性懸念物質と	
その法規制による管理	3
1.2.2 化管法対象物質に対する他法規制との関係付け	11
1.2.3 海外における有害物質および有害性懸念物質と	
法規制による管理	13
1.3 既存研究におけるモニタリング研究および解析手法	14
1.4 研究の目的と構成	18
1.5 参考文献	21
2 章 GC/MS 一斉分析における定量可能範囲と	
分析信頼性の評価	26
2.1 はじめに	26
2.2 方法	27
2.2.1 対象物質	27
2.2.2 GC/MS 分析	28
(1) 使用機器と性能評価および基本の分析メソッド	28
(2) 時間補正作業および性能評価・自動同定・定量のための	
解析メソッド作成	29
2.2.3 河川試料濃縮の操作方法	29
(1) サンプリング	29
(2) 固相抽出	29
(3) 濃縮および内標準物質添加	30
2.3 GC/MS 一斉分析の適用性検討	33
2.3.1 対象物質の選定フロー	33
(1) 異性体検索	33

(2) 試薬入手と標準液の作成	33
2.3.2 一斉分析 DB の拡充と再構築	34
2.4 GC/MS 一斉分析の精度に関する項目別信頼性評価	39
2.4.1 精度に関する解決課題の抽出	39
2.4.2 信頼性評価項目のランク付け方法	41
(1) 繰返し分析における定量値のぶれ	41
(2) 検量線の最下点	42
(3) 環境サンプル中における定量値の変化	44
(4) SPE 回収率	45
(5) RT のずれ	46
(6) 標準物質の類似度と環境サンプル中における類似度の変化	46
(7) 標準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の変化	47
2.4.3 定量精度および同定精度に関する総合評価	47
(1) 指標ごとのランク別点数付けによる信頼性の重みづけ方法	47
(2) 総合指標による評価結果の解析	48
(3) 総合指標の点数からみる分析精度とマトリクス評価	49
2.5 2章まとめ	62
2.6 2章参考文献	63

3章 GC/MS 一斉分析を補完する

LC/MS/MS 一斉分析法の開発と評価	64
3.1 はじめに	64
3.1.1 使用機器について	64
3.1.2 環境マトリクスの影響	65
3.1.3 本章の目的	65
3.2 方法	67
3.2.1 LC/MS/MS を用いた化管法対象物質の 一斉分析法の開発	67
(1) 使用機器と基本条件	67
(2) 対象物質と測定メソッドの作成フロー	67
(3) ODS カラムの使用による分離可能範囲の確認	67

(4) サンプル中溶媒とグラジエント条件の影響による	
ピーク形状の変化の確認	67
(5) LC/MS/MS 分析を適用する物質の検量線作成	68
(6) 環境マトリクスの定量値に対する影響の確認	69
(7) 水試料からの回収率の確認	70
(8) 河川水試料のサンプリング地点	70
3.2.2 LC/MS/MS 分析	70
3.3 結果と考察	71
3.3.1 LC/MS/MS を用いた化管法対象物質の一斉分析法の開発	71
(1) 分析可能物質拡大のための LC/MS/MS 分析検討範囲	71
(2) サンプル中溶媒とグラジエント条件の影響による	
ピーク形状の変化	71
(3) ODS カラムによる分離性の確認	71
(4) LC/MS/MS 分析を適用する物質の検量線作成	72
(5) 環境マトリクスの定量値に対する影響	72
(6) 水試料からの回収率	72
(7) 検出物質の最大検出濃度	73
3.3.2 分析可能物質の信頼性	73
3.4 3章まとめ	78
3.5 3章参考文献	78
4章 全国モニタリングによる有名河川の	
汚染スクリーニングと既存調査結果との比較解析	79
4.1 はじめに	79
4.2 方法	79
4.2.1 対象物質およびサンプリング地点	79
4.2.2 分析前処理および分析	79
4.3 結果と考察	82
4.3.1 検出地点数と濃度レベル	82
4.3.2 外部調査結果との比較による一斉分析の有用性の解明	82
(1) 対象物質のマッチング	82

1 章 緒論

1.1 はじめに

1.1.1 化学物質の利用および管理と環境リスク

現代の化学工業の製造過程や製品の多様化、経済の国際化に伴い、人々が取り扱う化学物質も多種多様となっている。化学物質には人の生活を豊かにするような有用なものも数多く存在するが、実環境中に存在した場合に人体や生態系への有害性を有するものや、環境汚染の原因となるようなものもある。実際に使用される化学物質の利用は医薬品、プラスチック材料、農薬、洗剤等と多岐に渡っておりその種類も多く、総合的に見れば多量といえる。また、利用の過程や環境中で反応し、有害性を有する物質が生成されるものもある。このような化学物質の周辺環境への影響は未知であり、物質それぞれの有害性や残留性に応じた適切な管理が国際的な課題となってきた。化学物質を利用し、製造・使用・廃棄・環境中の全過程において人や環境への影響を考慮した管理が必要されている。現在利用されている多くの物質は適切な管理が必要であるものの、物質個別の管理手法は影響の範囲や規模に関する情報が不足しているため管理は十分とはいえない現状がある。また、環境中に排出された場合の毒性影響については、多量の曝露量や長期の曝露期間によって発現する場合もあり、この場合には影響が見える段階では汚染が進んでいると考えられることや、環境中で広がった化学物質を回収や汚染修復をして浄化するには多大な費用と時間が必要となるとされている。環境中で起こりうる悪影響を未然に防ぐためには、物質ごとに影響を予測し、見積もることで、適切な管理の中で使用・排出するようリスク管理が求められる。リスク管理のためには、現状の把握、予測との比較を継続的に行うことが必要であるといえ、手法の一つとして環境中に微量に存在している化学物質についてその濃度レベルを把握し、監視することが求められる。

化学物質管理の観点では、World summit on Sustainable Development (WSSD) (2002 年)によって 2020 年までに達成すべき国際目標が採択されており、『化学物質の製造と使用による人健康と環境栄の悪影響の最小化を目指す』こととなっている。行動指針 Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM)では「リスク削減」において『曝露評価のために化学物質と駆除剤のモニタリングのプログラムを確立すべき』、「知識と情報」における作業領域では『環境中や生体中であって重大な懸念を伴う化学物質をモニターするために、信頼性があり、安価で実用的な分析技術を開発し、その妥当性を照明し、共有すべき』との活動が定められている⁽¹⁾。後の持続可

能な開発に関する世界首脳会議において進捗状況の確認と行動計画の具体化が行われ、例えば EU では REACH の導入、中国では新化学物質環境管理法の改正、台湾では新規化学物質申告制度を導入されることとなった。日本においても化審法の改正が行われるなどの対応が行われた。また、1999 年に「特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する法律(化管法)」が制定された。化管法の制度には環境汚染物質排出移動登録 (PRTR) 制度があり、各事業所における化学物質の利用に関する自主管理を促している。PRTR 制度の対象物質としては現在 562 種が定められており、家庭的・工業的・農業的に用いられる化学物質が多数含まれている。さらに、生態毒性を有する物質は 562 種中に 489 種含まれている。これらのような工業的・産業的に使用のある化学物質に対してはその有害性が問題となっており、そのリスクを把握し管理することが求められる。

上述のように、日本国内においてはこれまでも、各国が有害物質および有害性懸念物質に関して法規制等による管理は進められているが、実際の環境への影響を調査するための実環境水中におけるモニタリング事例は少なく、暴露データが不明となっており、環境への影響が不明となっている。したがって、対象物質のリスク管理のためには時間およびコストの面で効率的な方法による、長期的・継続的なモニタリング調査の必要がある。このような立場では、多数の物質に対してできる限り同一の前処理法を適用し、小数の分析機器による同時分析によって多数の物質を分析する一斉分析の技術は効率的といえ、技術の発展や実測情報の蓄積が求められる。現状では、同じ環境試料から多くの物質についてその濃度を分析する技術には課題が多いが、技術的な課題を把握・改善・解決しつつ、多くのデータを採取し解析を行うことが重要であるといえる。また、課題の把握・改善・解決が不十分な時期においても取得可能なデータの範囲・精度・信頼性を明らかとし、積極的にモニタリングデータとして活用することで、その時期にとることができる最も精密なリスク管理手法として、環境リスクに対する高い意識を保持することも重要といえる。

1.1.2 環境水中化学物質のリスク評価

日常生活において化学物質が様々な面において利用され、使用された化学物質が環境中に排出されることで移動・分解消失し、特に水域においては河川や海の底質に蓄積、食物連鎖を通じて生態濃縮され有害な側面として毒性が発現することがある。したがって化学物質は安全な物資への転換や生態系・人への曝露量を減少させる等の環境負荷の

低減のためにも製造、使用、廃棄等について適切に管理を行う必要となる。これら管理を進めるにあたっては、各物質の毒性情報と現状における実環境中における化学物質の濃度(暴露データ)を把握することは必要不可欠であり、これらの情報をもとにリスク評価が行われることが望ましいといえる。毒性情報としては経口慢性毒性、発がん性、変異原性、生殖毒性、生態毒性等とさまざまな項目があり、一つでも引き起こす可能性のある物質が毒性物質であるといえる。これらの有害性情報を有する有害物質および有害性懸念物質に関する暴露データとしては、現状では実環境中における化学物質の濃度に関する情報としてモデル等を使用した推計値を用いた評価が主となっているが、実測値による実環境中濃度の把握が求められており、モニタリング調査研究が必要となっている。

1.2 有害物質と有害性懸念物質に関する管理および法規制の現状と課題

ここでは、環境中における存在が問題視されるために定められた法規制について概要を調べ、まとめたものである。1.2.1 は日本国内の化学物質の管理として、水域に大きく関係するような法規制の概要をまとめたものであり、1.2.2 では本研究でも特に注目している化管法の対象物質と他法規制に該当する物質との関連を調べた結果についてまとめたものである。また、1.2.3 では海外において近年注目を集めている法規制の一部について調べ、まとめたものである。

1.2.1 日本における有害物質および有害性懸念物質とその法規制による管理

(1) 環境基本法

環境省により 1993 年に制定された。国民の健康で文化的な生活の確保のために環境保全を目指し、問題となる物質について基準値を定めている。環境基本法のなかでは「水質汚濁に関わる環境基準」の河川⁽²⁾⁽³⁾および海域⁽⁴⁾では亜鉛・ノニルフェノール・直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩に、「地下水の水質汚濁に係る環境基準」⁽⁵⁾では 28 物質(群)に環境基準値が定められている。さらに同 1993 年に、「人の健康の保護に関連する物質ではあるが、公共用水域等における検出状況等からみて、直ちに環境基準とはせず、引き続き知見の集積に努めるべき物質」として、要監視項目⁽⁶⁾が設定され、その後 3 回の改正が行われ、現在では 26 項目が設定されている。

(2) 化管法

正式名称は「特定化学物質の環境への排出量の把握及び管理の改善の促進に関する

る法律」であり、経済産業省によって 1999 年に制定された。環境汚染物質排出移動登録 (PRTR) 制度と安全データシート(SDS)制度とがある。

PRTR 制度では対象物質として 562 種が定められており、家庭的・工業的・農業的に用いられる化学物質が多数含まれており、各事業所における化学物質の利用に関する自主管理を促している。化管法対象物質の一覧を表 1.1-1 に示した。

(3) 化審法

正式名称は「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」であり、経済産業省によって 2011 年に制定された。人の健康及び生態系に影響を及ぼすおそれがある化学物質による環境の汚染を防止することを目的として、新規化学物質に関する審査及び規制、上市後の化学物質に関する継続的な管理措置、化学物質の性状等に応じた規制を目指している。対象物質には第一種特定化学物質⁽⁸⁾、第二種特定化学物質⁽⁹⁾、監視化学物質⁽¹⁰⁾、優先評価化学物質⁽¹¹⁾、一般化学物質があり、それぞれに調べられるべき項目や取り扱い方法などが行っている。

(4) 水質汚濁防止法

環境省により 1970 年に制定された。工場及び事業場から公共用水域に排出される水の排出及び地下に浸透する水の浸透を規制し、生活排水対策を実施することで公共用水域及び地下水の水質の汚濁を防止する。水質汚濁防止法において排水基準の設定されている物質は 55 物質(群)⁽⁷⁾あり。

表 1.1-1 化管法対象物質一覧 (第一種指定化学物質 1/5)

政令番号	CAS番号	物質名	別名
1-1	-	亜鉛の水溶性化合物	
1-2	79-06-1	アクリルアミド	
1-3	140-88-5	アクリル酸エチル	
1-4	-	アクリル酸及びその水溶性塩	
1-5	2439-35-2	アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル	
1-6	818-61-1	アクリル酸2-ヒドロキシエチル	
1-7	141-32-2	アクリル酸ノルマルブチル	
1-8	96-33-3	アクリル酸メチル	
1-9	107-13-1	アクリロニトリル	
1-10	107-02-8	アクロレイン	
1-11	26628-22-8	アジ化ナトリウム	
1-12	75-07-0	アセトアルデヒド	
1-13	75-05-8	アセトニトリル	
1-14	75-86-5	アセトシアンヒドリン	
1-15	83-32-9	アセナフテン	
1-16	78-67-1	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル	
1-17	90-04-0	オルト-アニジン	
1-18	62-53-3	アニリン	
1-19	82-45-1	1-アミノ-9,10-アントラキノン	
1-20	141-43-5	2-アミノエタノール	
1-21	1698-60-8	5-アミノ-4-クロロ-2-フェニルピリダジン-3(2H)-オン	クロリダジン
1-22	120068-37-3	5-アミノ-1-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル]-3-シアノ-4-[(トリフルオロメチル)スルフィニル]ピラゾール	フィプロニル
1-23	123-30-8	パラ-アミノフェノール	
1-24	591-27-5	メタ-アミノフェノール	
1-25	21087-64-9	4-アミノ-6-ターシャリーブチル-3-メチルチオ-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オン	メトリブジン
1-26	107-11-9	3-アミノ-1-プロペン	
1-27	41394-05-2	4-アミノ-3-メチル-6-フェニル-1,2,4-トリアジン-5(4H)-オン(別名メタミロン)	メタミトロン
1-28	107-18-6	アリールアルコール	
1-29	106-92-3	1-アリアルオキシ-2,3-エポキシプロパン	
1-30	-	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩(アルキル基の炭素数が10から14までのもの及びその混合物に限る。)	
1-31	-	アンチモン及びその化合物	
1-32	120-12-7	アントラセン	
1-33	1332-21-4	石棉	
1-34	4098-71-9	3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル=イソシアネート	
1-35	78-84-2	イソブチルアルデヒド	
1-36	78-79-5	イソブレン	
1-37	80-05-7	4,4'-イソプロピリデンジフェノール	ビスフェノールA
1-38	4162-45-2	2,2'-[イソプロピリデンビス[(2,6-ジプロモ-4,1-フェニレン)オキシ]]ジエタノール	
1-39	22224-92-6	N-イソプロピルアミノホスホン酸O-エチル-O-(3-メチル-4-メチルチオフェニル)	フェナミホス
1-40	149877-41-8	イソプロピル=2-(4-メトキシビフェニル-3-イル)ヒドラジノホルマート	ビフェニゼート
1-41	66332-96-5	3'-イソプロピルオキシ-2-トリフルオロメチルベンズアニリド	フルトラニル
1-42	96-45-7	2-イミダゾリジンチオン	エチレンチオ尿素
1-43	13516-27-3	1,1'-[イミノジ(オクタメチレン)]ジグアニジン	イミノクタジン
1-44	-	インジウム及びその化合物	
1-45	75-08-1	エタンチオール	
1-46	76578-14-8	エチル=2-[4-(6-クロロ-2-キノキサリニルオキシ)フェノキシ]プロピオナート	キザロホップエチル
1-47	36335-67-8	O-エチル=O-(6-ニトロ-メタートリル)=セカンダリーブチルホスホルアミドチオアート	ブタミホス
1-48	2104-64-5	O-エチル=O-4-ニトロフェニル=フェニルホスホチオアート	EPN
1-49	40487-42-1	N-(1-エチルプロピル)-2,6-ジニトロ-3,4-キシリジン	ベンディタリン
1-50	2212-67-1	S-エチル=ヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-カルボチオアート	モリネート
1-51	149-57-5	2-エチルヘキサナ酸	
1-52	83130-01-2	エチル=(2)-3-(N-ベンジル-N-[(メチル(1-メチルチオエチル)アミノ)キシルボニル]アミノ)チオプロピオナート	アラニカルブ
1-53	100-41-4	エチルベンゼン	
1-54	98886-44-3	O-エチル=S-1-メチルプロピル=(2-オキシ-3-チアソリジニル)ホスホチオアート	ホスチアゼート
1-55	151-56-4	エチレンイミン	
1-56	75-21-8	エチレンオキシド	
1-57	110-80-5	エチレンジクロールモノエチルエーテル	
1-58	109-86-4	エチレンジクロールモノメチルエーテル	
1-59	107-15-3	エチレンジアミン	
1-60	60-00-4	エチレンジアミン四酢酸	
1-61	12427-38-2	N,N'-エチレンビス(ジチオカルバミン酸)マンガン	マンネブ
1-62	8018-01-7	N,N'-エチレンビス(ジチオカルバミン酸)マンガンとN,N'-エチレンビス(ジチオカルバミン酸)亜鉛の錯化合物	マンコゼブ又はマンゼブ
1-63	85-00-7	1,1'-エチレン-2,2'-ビピリジニウム=ジプロミド	ジクワトロプロミド又はジクワット
1-64	80844-07-1	2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル=3-フェノキシベンジルエーテル	エトフェンブロックス
1-65	106-89-8	エビクロロヒドリン	
1-66	106-88-7	1,2-エポキシブタン	
1-67	556-52-5	2,3-エポキシ-1-プロパノール	(±)-グリシドール
1-68	75-56-9	1,2-エポキシプロパン	酸化プロピレン
1-69	122-60-1	2,3-エポキシプロピル=フェニルエーテル	
1-70	155569-91-8	エマクチン安息香酸塩	エマクチンB1aおよびB1b安息香酸塩の混合物
1-71	7705-08-0	塩化第二鉄	
1-72	85535-84-8	塩化パラフィン(炭素数が10から13までのもの及びその混合物に限る。)	
1-73	111-87-5	1-オクタノール	
1-74	1806-26-4	パラ-オクタチルフェノール	
1-75	-	ガミウム及びその化合物	
1-76	105-60-2	イブシロン-カプロラクタム	
1-77	156-62-7	カルシウムシアナミド	
1-78	105-67-9	2,4-キシレノール	
1-79	576-26-1	2,6-キシレノール	
1-80	1330-20-7	キシレン	
1-81	91-22-5	キノリン	
1-82	-	錳及びその水溶性化合物	
1-83	98-82-8	クメン	
1-84	107-22-2	グリオキサール	
1-85	111-30-8	グルタルアルデヒド	
1-86	1319-77-3	クレゾール	
1-87	-	クロム及び三価クロム化合物	
1-88	-	六価クロム化合物	
1-89	27134-26-5	クロロアニリン	
1-90	1912-24-9	2-クロロ-4-エチルアミノ-6-イソプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン	アトラジン
1-91	21725-46-2	2-(4-クロロ-6-エチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)アミノ-2-メチルプロピオニトリル	シアナジン
1-92	129558-76-5	4-クロロ-3-エチル-1-メチル-N-[4-(パラトリルオキシ)ベンジル]ピラゾール-5-カルボキサミド	トルフェンピラド
1-93	51218-45-2	2-クロロ-2'-エチル-N-(2-メトキシ-1-メチルエチル)-6'-メチルアセトアニド	メトラクロール
1-94	1975-1-4	クロロエチレン	塩化ビニル
1-95	79622-59-6	3-クロロ-N-(3-クロロ-5-トリフルオロメチル-2-ピリジル)-アルファ,アルファ,アルファ-トリフルオロ-2,6-ジニトロ-パラトルイジン	フルアジナム
1-96	119446-68-3	1-[12-[2-クロロ-4-(4-クロロフェノキシ)フェニル]-4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-イル]メチル-1H-1,2,4-トリアゾール	ジフェノコナゾール

表 1.1-1 化管法対象物質一覧 (第一種指定化学物質 2/5)

政令番号	CAS番号	物質名	別名
1-97	611-19-8	1-クロロ-2-(クロロメチル)ベンゼン	o-クロロベンジルクロリド
1-98	79-11-8	クロロ酢酸	
1-99	105-39-5	クロロ酢酸エチル	
1-100	51218-49-6	2-クロロ-2', 6'-ジエチル-N-(2-プロポキシエチル)アセトアニリド	フレチラクロール
1-101	15972-60-8	2-クロロ-2', 6'-ジエチル-N-(メキシメチル)アセトアニリド	アラクロール
1-102	97-00-7	1-クロロ-2, 4-ジニトロベンゼン	
1-103	75-68-3	1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン	HCFC-142b
1-104	75-45-6	クロロジフルオロメタン	HCFC-22
1-105	2837-89-0	2-クロロ-1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン	HCFC-124
1-106	-	クロロトリフルオロエタン	HCFC-133
1-107	75-72-9	クロロトリフルオロメタン	CFC-13
1-108	7085-19-0	(RS)-2-(4-クロロ-オルトトリルオキシ)プロピオン酸	メクロップ
1-109	95-49-8	オルト-クロロトルエン	
1-110	106-43-4	パラ-クロロトルエン	
1-111	121-87-9	2-クロロ-4-ニトロアニリン	
1-112	88-73-3	2-クロロニトロベンゼン	
1-113	122-34-9	2-クロロ-4, 6-ビス(エチルアミノ)-1, 3, 5-トリアジン	シマジン又はCAT
1-114	13320-30-1	(RS)-2-[2-(3-クロロフェニル)-2, 3-エポキシプロピル]-2-エチルインダシン-1, 3-ジオン	インダノファン
1-115	158237-07-1	4-(2-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-N-エチル-4, 5-ジヒドロ-5-オキソ-1H-テトラゾール-1-カルボキサミド	ファントラキサミド
1-116	78587-05-0	(4RS, 5RS)-5-(4-クロロフェニル)-N-シクロヘキシル-4-メチル-2-オキソ-1, 3-チアゾリジン-3-カルボキサミド	ヘキシチアゾクス
1-117	107534-96-3	(RS)-1-パラ-クロロフェニル-4, 4'-ジメチル-3-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ベンタシン-3-オール	テブチオノール
1-118	88671-89-0	2-(4-クロロフェニル)-2-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ヘキサニトリル	ミクロパタニル
1-119	114369-43-6	(RS)-4-(4-クロロフェニル)-2-フェニル-2-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)ブチロニトリル	ファンブチオノール
1-120	95-57-8	オルト-クロロフェノール	
1-121	106-48-9	パラ-クロロフェノール	
1-122	598-78-7	2-クロロプロピオン酸	
1-123	107-05-1	3-クロロプロペン	塩化アリル
1-124	99485-76-4	1-(2-クロロベンジル)-3-(1-メチル-1-フェニルエチル)ウレア	クミルロン
1-125	108-90-7	クロロベンゼン	
1-126	76-15-3	クロロベンタフルオロエタン	CFC-115
1-127	67-66-3	クロロホルム	
1-128	74-87-3	クロロメタン	塩化メチル
1-129	59-50-7	4-クロロ-3-メチルフェノール	
1-130	94-74-6	(4-クロロ-2-メチルフェノキシ)酢酸	MCP又はMCPA
1-131	563-47-3	3-クロロ-2-メチル-1-プロペン	
1-132	-	コハルト及びその化合物	
1-133	111-15-9	酢酸2-エトキシエチル	エチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート
1-134	108-05-4	酢酸ビニル	
1-135	110-49-6	酢酸2-メトキシエチル	エチレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート
1-136	90-02-8	サリチルアルデヒド	
1-137	420-04-2	シアナミド	
1-138	138920-32-4	(RS)-2-シアノ-N-[(R)-1-(2, 4-ジクロロフェニル)エチル]-3, 3-ジメチルブチラミド	ジクロシメット
1-139	66841-25-6	(S)-アルファ-シアノ-3-フェノキシベンジル=(1R, 3S)-2, 2-ジメチル-3-(1, 2, 2, 2-テトラプロモエチル)シクロプロパンカルボキサミド	トラロメトリン
1-140	39515-41-8	(RS)-アルファ-シアノ-3-フェノキシベンジル=2, 2, 3, 3-テトラメチルシクロプロパンカルボキサミド	ファンプロバトリン
1-141	57966-95-7	トランス-1-(2-シアノ-2-メトキシメチル)-3-エチルウレア	シモキサニル
1-142	615-05-4	2, 4-ジアミノアニソール	
1-143	101-80-4	4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル	
1-144	-	無機シアン化合物(錯塩及びシアン酸塩を除く。)	
1-145	100-37-8	2-(ジエチルアミノ)エタノール	
1-146	29232-93-7	O-2-ジエチルアミノ-6-メチルピリミジン-4-イル=O, O-ジメチル=ホスホロチオアート	ピリミホスメチル
1-147	28249-77-6	N, N-ジエチルチオカルバミン酸S-4-クロロベンジル	チオベンカルブ又はベンチオカーブ
1-148	125306-83-4	N, N-ジエチル-3-(2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニル)-1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-カルボキサミド	カフェンストロール
1-149	56-23-5	四塩化炭素	
1-150	123-91-1	1, 4-ジオキササン	
1-151	646-06-0	1, 3-ジオキサソラン	
1-152	15263-53-3	1, 3-ジカルバモイルチオ-2-(N, N-ジメチルアミノ)-プロパン	カルタツプ
1-153	7696-12-0	シクロヘキサ-1-エン-1, 2-ジカルボキシメチル=(1RS)-シス-トランス-2, 2-ジメチル-3-(2-メチルプロパ-1-エニル)シクロプロパンカルボキサミド	テトラメトリン
1-154	108-91-8	シクロヘキシルアミン	
1-155	17796-82-6	N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド	
1-156	27134-27-6	ジクロロアニリン	
1-157	107-06-2	1, 2-ジクロロエタン	
1-158	75-35-4	1, 1-ジクロロエチレン	塩化ビニリデン
1-159	158-59-2	シス-1, 2-ジクロロエチレン	
1-160	101-14-4	3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン	
1-161	75-71-8	ジクロロジフルオロメタン	CFC-12
1-162	23950-58-5	3, 5-ジクロロ-N-(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)ベンズアミド	プロピザミド
1-163	-	ジクロロテトラフルオロエタン	CFC-114
1-164	306-83-2	2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタン	HCFC-123
1-165	95-73-8	2, 4-ジクロロトルエン	
1-166	99-54-7	1, 2-ジクロロ-4-ニトロベンゼン	
1-167	89-61-2	1, 4-ジクロロ-2-ニトロベンゼン	
1-168	36734-19-7	3-(3, 5-ジクロロフェニル)-N-イソプロピル-2, 4-ジオキソイミダゾリジン-1-カルボキサミド	イプロジオン
1-169	330-54-1	3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチル尿素	ジウロン又はDCMU
1-170	112281-77-3	(RS)-2-(2, 4-ジクロロフェニル)-3-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)プロピル=1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル	テトラオナゾール
1-171	60207-90-1	(2RS, 4RS)-1-[2-(2, 4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1, 3-ジオキサソラン-2-イルメチル]-1H-1, 2, 4-トリアゾール及び(2RS, 4SR)-1-[2-(2, 4-ジクロロフェニル)-4-プロピル-1, 3-ジオキサソラン-2-イルメチル]	プロピコナゾール
1-172	153197-14-9	3-[1-(3, 5-ジクロロフェニル)-1-メチルエチル]-3, 4-ジヒドロ-6-メチル-5-フェニル-2H-1, 3-オキサジノン-4-オン	オキサジクロメホン
1-173	50471-44-8	(RS)-3-(3, 5-ジクロロフェニル)-5-メチル-5-ビニル-1, 3-オキサゾリジン-2, 4-ジオン	ピンクロリジン
1-174	330-55-2	3-(3, 4-ジクロロフェニル)-1-メトキシ-1-メチル尿素	リニユロン
1-175	94-75-7	2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸	2, 4-D又は2, 4-PA
1-176	1717-00-6	1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン	HCFC-141b
1-177	75-43-4	ジクロロフルオロメタン	HCFC-21
1-178	78-87-5	1, 2-ジクロロプロパン	
1-179	542-75-6	1, 3-ジクロロプロペン	
1-180	91-94-1	3, 3'-ジクロロベンジジン	D-D
1-181	25321-22-6	ジクロロベンゼン	
1-182	71561-11-0	2-[4-(2, 4-ジクロロベンゾイル)-1, 3-ジメチル-5-ピラゾリルオキシ]アセトフェノン	ピラゾキシフェン
1-183	58011-69-0	4-(2, 4-ジクロロベンゾイル)-1, 3-ジメチル-5-ピラゾリル=4-トルエンスルホナート	ピララート
1-184	1194-65-6	2, 6-ジクロロベンゾニトリル	ジクロロニル又はDBN
1-185	-	ジクロロベンタフルオロプロパン	HCFC-225
1-186	75-09-2	ジクロロメタン	塩化メチレン
1-187	3347-22-6	2, 3-ジシアノ-1, 4-ジチオアントラキノン	ジチアノ
1-188	101-83-7	N, N-ジシクロヘキシルアミン	
1-189	4979-32-2	N, N-ジシクロヘキシル-2-ペンゾチアゾールスルフェンアミド	
1-190	77-73-6	ジシクロペンタジエン	
1-191	50512-35-1	1, 3-ジチオラン-2-イリデンマロン酸ジイソプロピル	イソプロチオラン
1-192	17109-49-8	ジチオリン酸O-エチル-S, S-ジフェニル	エチンフェンホス又はEDDP
1-193	298-04-4	ジチオリン酸O, O-ジエチル-S, S-(2-エチルチオエチル)	エチルチオトミン又はジスルホトン
1-194	2310-17-0	ジチオリン酸O, O-ジエチル-S-[(6-クロロ-2, 3-ジヒドロ-2-オキソベンゾオキサゾリル)メチル]	ホサロン

表 1.1-1 化管法対象物質一覧 (第一種指定化学物質 3/5)

政令番号	CAS番号	物質名	別名
1-195	34643-46-4	ジチオリジン酸O-2, 4-ジクロロフェニル-O-エチル-S-プロピル	プロチオホス
1-196	950-37-8	ジチオリジン酸S-(2, 3-ジヒドロ-5-メトキシ-2-オキソ-1, 3, 4-チアジアゾール-3-イル)メチル-O, O-ジメチル	メチルチオン又はDMTP
1-197	121-75-5	ジチオリジン酸O, O-ジメチル-S-1, 2-ビス(エトキシカルボニル)エチル	マラン又はマラチオン
1-198	60-51-5	ジチオリジン酸O, O-ジメチル-S-[(N-メチルカルバモイル)メチル]	ジトエート
1-199	16090-02-1	ジチオリジン酸O, O-ジメチル-S-[5-(4-モルホリノ-6-アニリノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)ベンゼン]ホルネート	CFIプロレスセト260
1-200	25321-14-6	ジニトロルエン	
1-201	51-28-5	2, 4-ジニトロフェノール	
1-202	1321-74-0	ジビニルベンゼン	
1-203	122-39-4	ジフェニルアミン	
1-204	101-84-8	ジフェニルエーテル	
1-205	102-06-7	1, 3-ジフェニルグアニジン	
1-206	55285-14-8	N-ジブチルアミノチオ-N-メチルカルバミン酸2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ベンゾ[b]フラニル	カルボスルファン
1-207	128-37-0	2, 6-ジブチル-3-シアリル-4-クロロベンゼン	BHT
1-208	96-76-4	2, 4-ジブチル-3-シアリル-4-クロロベンゼン	
1-209	124-48-1	ジブチルクロロメタン	
1-210	10222-01-2	2, 2-ジブチル-2-シアノアセトアミド	DBNPA
1-211	-	ジブチルトリフルオロエタン	ハロン-2402
1-212	30560-19-1	(RS)-O, S-ジメチルアセチルホスホルアミドチオアート	アセフェート
1-213	127-19-5	N, N-ジメチルアセトアミド	
1-214	95-68-1	2, 4-ジメチルアニリン	
1-215	87-62-7	2, 6-ジメチルアニリン	
1-216	121-69-7	N, N-ジメチルアニリン	
1-217	31895-21-3	5-ジメチルアミノ-1, 2, 3-トリチアン	チオシクロアミン
1-218	124-40-3	ジメチルアミン	
1-219	624-92-0	ジメチルジスルフィド	
1-220	-	ジメチルジチオカルバミン酸の水溶性塩	
1-221	82560-54-1	2, 2-ジメチル-2, 3-ジヒドロ-1-ベンゾフラン-7-イル-N-[N-(2-エトキシカルボニルエチル)-N-イソプロピル]スルホナチオ	ベンフラカルブ
1-222	62850-32-2	N, N-ジメチルチオカルバミン酸S-4-フェノキシブチル	フェノチカルブ
1-223	112-18-5	N, N-ジメチルチオカルバミン酸S-4-フェノキシブチル	
1-224	1643-20-5	N, N-ジメチルチオカルバミン酸S-4-フェノキシブチル	
1-225	52-68-6	ジメチル-2, 2-トリクロロ-1-ヒドロキシエチルホスホナート	トリクロロホス又はDEP
1-226	57-14-7	1, 1-ジメチルヒドラン	
1-227	1910-42-5	1, 1'-ジメチル-4, 4'-ビピリジニウムジクロリド	パラコート又はパラコートジクロリド
1-228	91-97-4	3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジエチルニジノシアネート	
1-229	23564-05-8	ジメチル-4, 4'-オルトフェニレン]ビス(3-チオアロファネート)	チオアロファネートメチル
1-230	793-24-8	N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-パラフェニレンジアミン	オルトトリジン
1-231	119-93-7	3, 3'-ジメチルベンジジン	
1-232	68-12-2	N, N-ジメチルホルムアミド	
1-233	2597-03-7	2-[(ジメチルホスフィノチオイル)チオ]-2-フェニル酢酸エチル	フェントエート又はPAP
1-234	7726-95-6	臭素	
1-235	-	臭素酸の水溶性塩	
1-236	3861-47-0	3, 5-ジヨード-4-オクタノイルオキシベンゾニトリル	アイオキシニル
1-237	-	水銀及びその化合物	
1-238	61788-32-7	水素化テルフェニル	
1-239	-	有機スズ化合物	
1-240	100-42-5	ステレン	
1-241	4016-24-4	2-スルホヘキサデカン酸-1-メチルエステルナトリウム塩	
1-242	-	セレン及びその化合物	
1-243	-	ダイオキシン類	
1-244	533-74-4	2-チオキソ-3, 5-ジメチルテトラヒドロ-2H-1, 3, 5-チアジジン	
1-245	62-56-6	チオ尿素	
1-246	108-98-5	チオフェノール	
1-247	77458-01-6	チオリジン酸O-1-(4-クロロフェニル)-4-ビラゾール-O-エチル-S-プロピル	ピラクロホス
1-248	333-41-5	チオリジン酸O, O-ジエチル-O-(2-イソプロピル-6-メチル-4-ピリミジニル)	ダイアジノン
1-249	2921-88-2	チオリジン酸O, O-ジエチル-O-(3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル)	クロルピリホス
1-250	18854-01-8	チオリジン酸O, O-ジエチル-O-(5-フェニル-3-イソオキサゾリル)	イノキサチオン
1-251	122-14-5	チオリジン酸O, O-ジメチル-O-(3-メチル-4-ニトロフェニル)	フェニロチオン又はMEP
1-252	55-38-9	チオリジン酸O, O-ジメチル-O-(3-メチル-4-メチルチオフェニル)	フェンチオン又はMPP
1-253	41198-08-7	チオリジン酸O-4-プロモ-2-クロロフェニル-O-エチル-S-プロピル	プロフェノホス
1-254	26087-47-8	チオリジン酸S-ベンジル-O, O-ジイソプロピル	イプロベンホス又はIBP
1-255	1163-19-5	テカプロモジフェニルエーテル	
1-256	334-48-5	テカン酸	
1-257	112-30-1	テシアルアルコール	テカノール
1-258	100-97-0	1, 3, 5, 7-テトラアザトリシクロ[3.3.1.1(3.7)]デカン	ヘキサメチレンテトラミン
1-259	87-77-8	テトラエチルチウラムジスルフィド	ジスルフィラム
1-260	1897-45-6	テトラクロロイソフタロニトリル	クロロタロニル又はTPN
1-261	27355-22-2	4, 5, 6, 7-テトラクロロイソベンゾフラン-1(3H)-オン	フサライド
1-262	127-18-4	テトラクロロエチレン	
1-263	-	テトラクロロジフルオロエタン	GFC-112
1-264	118-75-2	2, 3, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-ジベンゾキノリン	
1-265	11070-44-3	テトラヒドロメチル無水ブタル酸	
1-266	79538-32-2	2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル(=2)-3-(2-クロロ-3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート	テフルリン
1-267	59669-26-0	3, 7, 9, 13-テトラメチル-5, 11-ジオキサ-2, 8, 14-トリチア-4, 7, 9, 12-テトラアザペンタデカ-3, 12-ジエン-6, 10-ジオン	チオジカルブ
1-268	137-26-8	テトラメチルチウラムジスルフィド	チウラム又はチラム
1-269	505-32-8	3, 7, 11, 15-テトラメチルヘキサデカ-1-エン-3-オール	イソフイオール
1-270	100-21-0	テレフタル酸	
1-271	120-61-6	テレフタル酸ジメチル	
1-272	-	銅水溶性塩(錯塩を除く。)	
1-273	112-53-8	1-ドデカノール	ノルマルドデシルアルコール
1-274	25103-58-6	ターシャリドデカンチオール	
1-275	151-21-3	ドデシル硫酸ナトリウム	
1-276	112-57-2	3, 6, 9-トリアザウンデカン-1, 11-ジアミン	テトラエチレンペンタミン
1-277	121-44-8	トリエチルアミン	
1-278	112-24-3	トリエチレンテトラミン	
1-279	71-55-6	1, 1, 1-トリクロロエタン	
1-280	79-00-5	1, 1, 2-トリクロロエタン	
1-281	79-01-6	トリクロロエチレン	
1-282	76-03-9	トリクロロ酢酸	
1-283	108-77-0	2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン	
1-284	-	トリクロロトリフルオロエタン	GFC-113
1-285	76-06-2	トリクロロニトロメタン	クロロピクリン
1-286	55335-06-3	(3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジル)オキシ酢酸	トリクロピル
1-287	88-06-2	2, 4, 6-トリクロロフェノール	
1-288	75-69-4	トリクロロフルオロメタン	GFC-11
1-289	96-18-4	1, 2, 3-トリクロロプロパン	
1-290	12002-48-1	トリクロロベンゼン	
1-291	2451-62-9	1, 3, 5-トリリス(2, 3-エポキシプロピル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン	

表 1.1-1 化管法対象物質一覧（第一種指定化学物質 4/5）

政令番号	CAS番号	物質名	別名
1-292	102-82-9	トリブチルアミン	
1-293	1582-09-8	アルファ、アルファ、アルファトリフルオロ-2, 6-ジニトロ-N, N-ジプロピル-パラトルイジン	トリフルラン
1-294	118-79-6	2, 4, 6-トリプロモフェノール	
1-295	3452-97-9	3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール	
1-296	95-63-6	1, 2, 4-トリメチルベンゼン	ブノイドクメン
1-297	108-67-8	1, 3, 5-トリメチルベンゼン	メシチレン
1-298	26471-62-5	トルレンジイソシアネート	
1-299	26915-12-8	トルイジン	
1-300	108-88-3	トルエン	
1-301	25376-45-8	トルエンジアミン	
1-302	91-20-3	ナフタレン	
1-303	3173-72-6	1, 5-ナフタレンジイソシアネート	
1-304	7439-92-1	鉛	
1-305	-	鉛化合物	
1-306	13048-33-4	ニアクリル酸ヘキサメチレン	HDDA
1-307	7699-43-6	二硫化酸化ジルコニウム	
1-308	7440-02-0	ニッケル	
1-309	-	ニッケル化合物	
1-310	139-13-9	ニトリロ三酢酸	
1-311	91-23-6	オルト-ニトロアニソール	
1-312	88-74-4	オルト-ニトロアニリン	
1-313	55-63-0	ニトログリセリン	
1-314	100-00-5	パラ-ニトロクロロベンゼン	
1-315	88-72-2	オルト-ニトロトルエン	
1-316	98-95-3	ニトロベンゼン	
1-317	75-52-5	ニトロメタン	
1-318	75-15-0	二硫化炭素	
1-319	143-08-8	1-ノナノール	ノルマル-ノノアルアルコール
1-320	25154-52-3	ノニルフェノール	
1-321	-	バナジウム化合物	
1-322	3618-72-2	5'-(N, N-ビス(2-アセチルオキシエチル)アミノ)-2'-(2-プロモ-4, 6-ジニトロフェニルアゾ)-4'-メトキシアセトアニリド	
1-323	1014-70-6	2, 4-ビス(エチルアミノ)-6-メチルチオ-1, 3, 5-トリアジン	
1-324	101-90-6	1, 3-ビス[(2, 3-エポキシプロピル)オキシ]ベンゼン	シメトリン
1-325	10380-28-6	ビス(8-キノリン)銅	オキシ銅又は有機銅
1-326	74115-24-5	3, 6-ビス(2-クロロフェニル)-1, 2, 4, 5-テトラジン	クロフェンチジン
1-327	782-74-1	1, 2-ビス(2-クロロフェニル)ヒドラジン	
1-328	137-30-4	ビス(N, N'-ジメチルジチオカルバミン酸)亜鉛	ジラム
1-329	64440-88-6	ビス(N, N'-ジメチルジチオカルバミン酸)N, N'-エチレンビス(チオカルバモイルチオ亜鉛)	ポリカーバメート
1-330	80-43-3	ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)ニベロキシド	
1-331	95465-99-9	S, S-ビス(1-メチルプロピル)ニベロ-エチルニホスホロジチオアート	カズサホス
1-332	-	砒素及びその無機化合物	
1-333	302-01-2	ヒドラジン	
1-334	99-76-3	4-ヒドロキシ安息香酸メチル	
1-335	103-90-2	N-(4-ヒドロキシフェニル)アセトアミド	
1-336	123-31-9	ヒドロキノン	
1-337	100-40-3	4-ビニル-1-シクロヘキセン	
1-338	100-69-6	2-ビニルピリジン	
1-339	88-12-0	N-ビニル-2-ピロリドン	
1-340	92-52-4	ピフェニル	
1-341	110-85-0	ピペラジン	
1-342	110-86-1	ピリジン	
1-343	120-80-9	ピロカテコール	カテコール
1-344	96-09-3	フェニルオキシラン	
1-345	100-63-0	フェニルヒドラジン	
1-346	90-43-7	2-フェニルフェノール	
1-347	941-69-5	N-フェニルマレイミド	
1-348	25265-76-3	フェニレンジアミン	
1-349	108-95-2	フェノール	
1-350	52645-53-1	3-フェノキシベンジル=3-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート	ベルメトリン
1-351	106-99-0	1, 3-ブタジエン	
1-352	131-17-9	ブタル酸ジアリル	
1-353	84-66-2	ブタル酸ジエチル	
1-354	84-74-2	ブタル酸ジ-ノルマル-ブチル	
1-355	117-81-7	ブタル酸ビス(2-エチルヘキシル)	
1-356	85-68-7	ブタル酸ノルマル-ブチル=ベンジル	
1-357	69327-76-0	2-ターシャリーブチルイミノ-3-イソプロピル-5-フェニルテトラヒドロ-4H-1, 3, 5-チアジアジン-4-オン	プロロフェジン
1-358	112410-23-8	N-ターシャリーブチル-N'-(4-エチルベンゾイル)-3, 5-ジメチルベンゾヒドラジド	テブフェンジド
1-359	2426-08-6	ノルマル-ブチル-2, 3-エポキシプロピルエーテル	
1-360	17804-35-2	N-[1-(N-ノルマル-ブチルカルバモイル)-1H-2-ベンゾイミダゾリ]カルバミン酸メチル	ベノミル
1-361	122008-85-9	ブチル=(R)-2-[4-(4-シアノ-2-フルオロフェノキシ)フェノキシ]プロピオナート	シハロホップブチル
1-362	80060-09-9	(別名ジアフェンチウロン)	ジアフェンチウロン
1-363	19666-30-9	5-ターシャリーブチル-3-(2, 4-ジクロロ-5-イソプロポキシフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2(3H)-オン	オキサジアゾン
1-364	134098-61-6	ターシャリーブチル=4-(((1, 3-ジメチル-5-フェノキシ-4-ピラゾリ)メチル)アミノ)オキシメチル)ベンゾアート	フェンビロキシメート
1-365	25013-16-5	ブチルヒドロキシアニソール	BHA
1-366	75-91-2	ターシャリーブチル=ヒドロペルオキシド	
1-367	89-72-5	オルト-セカンダリーブチルフェノール	
1-368	98-54-4	4-ターシャリーブチルフェノール	
1-369	2312-35-8	2-(4-ターシャリーブチルフェノキシ)シクロヘキシル=2-プロピニル=スルフィット	プロバルギット又はBPPS
1-370	96489-71-3	2-ターシャリーブチル-5-(4-ターシャリーブチルベンジルチオ)-4-クロロ-3(2H)-ピリダジン	ピリダベン
1-371	119168-77-3	N-(4-ターシャリーブチルベンジル)-4-クロロ-3-エチル-1-メチルピラゾール-5-カルボキサミド	テブフェンピラド
1-372	95-31-8	N-(ターシャリーブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド	
1-373	88-60-8	2-ターシャリーブチル-5-メチルフェノール	
1-374	-	ふっ化水素及びその水溶性塩	
1-375	4170-30-3	2-ブチナール	
1-376	23184-66-9	N-ブトキシメチル-2-クロロ-2', 6'-ジエチルアセトアニリド	ブタクロール
1-377	110-00-9	フラン	
1-378	12071-83-9	N, N'-プロピレンビス(ジチオカルバミン酸)と亜鉛の重合体	プロビネブ
1-379	107-19-7	2-プロピニ-1-オール	
1-380	353-59-3	プロモクロロジフルオロメタン	ハロシ-1211
1-381	75-27-4	プロモジクロロメタン	
1-382	75-63-8	プロモトリフルオロメタン	
1-383	314-40-9	5-プロモ-3-セカンダリーブチル-6-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロピリミジン-2, 4-ジオン	ハロシ-1301
1-384	106-94-5	1-プロモプロパン	プロマシル
1-385	75-26-3	2-プロモプロパン	
1-386	74-83-9	プロモメタン	臭化メチル
1-387	13356-08-6	ヘキサキス(2-メチル-2-フェニルプロピル)ジスタノキサン	酸化フェンブタズ
1-388	115-29-7	6, 7, 8, 9, 10, 10-ヘキサクロロ-1, 5, 5a, 6, 9, 9a-ヘキサヒドロ-6, 9-メタノ-2, 4, 3-ベンゾジオキサチエピン=3-オキシド	エンドスルファン又はベンゾエピン

表 1.1-1 化管法対象物質一覧 (第一種指定化学物質 5/5)

政令番号	CAS番号	物質名	別名
1-389	112-02-7	ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロリド	
1-390	124-08-4	ヘキサメチレンジアミン	
1-391	822-06-0	ヘキサメチレンジイソシアネート	
1-392	110-54-3	ノルマルヘキサン	
1-393	135-19-3	ベタナフトール	
1-394	-	ベリリウム及びその化合物	
1-395	-	ペルオキシ二硫酸の水溶性塩	
1-396	1763-23-1	ペルフルオロ(オクタン-1-スルホン)	PFOS
1-397	98-07-7	ベンジリジン=トリクロリド	
1-398	100-44-7	ベンジル=クロリド(別名塩化ベンジル)	塩化ベンジル
1-399	100-52-7	ベンズアルデヒド	
1-400	71-43-2	ベンゼン	
1-401	552-30-7	1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸1, 2-無水物	
1-402	73250-68-7	2-(2-ベンゾチアゾリルオキシ)-N-メチルアセトアニリド	メフェナセット
1-403	119-61-9	ベンゾフェノン	
1-404	87-86-5	ベンタクロロフェノール	
1-405	-	ほう素化合物	
1-406	1336-36-3	ポリ塩化ビフェニル	PCB
1-407	-	ポリ(オキシエチレン)ニアルキルエーテル(アルキル基の炭素数が12から15までのもの及びその混合物に限る。)	
1-408	9036-19-5	ポリ(オキシエチレン)ニオクチルフェニルエーテル	
1-409	9004-82-4	ポリ(オキシエチレン)ニドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム	
1-410	9016-45-9	ポリ(オキシエチレン)ニノニルフェニルエーテル	
1-411	50-00-0	ホルムアルデヒド	
1-412	-	マンガン及びその化合物	
1-413	85-44-9	無水フタル酸	
1-414	108-31-6	無水マレイン酸	
1-415	79-41-4	メタクリル酸	
1-416	688-84-6	メタクリル酸2-エチルヘキシル	
1-417	106-91-2	メタクリル酸2, 3-エポキシプロピル	
1-418	2867-47-2	メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル	
1-419	97-88-1	メタクリル酸ノルマルブチル	
1-420	80-62-6	メタクリル酸メチル	
1-421	674-82-8	4-メチルデンオキセタン-2-オン	ジケテン
1-422	89269-64-7	(Z)-2'-メチルアセトフェノン=4, 6-ジメチル-2-ピリミジニルヒドラゾン	フェリムゾン
1-423	74-89-5	メチルアミン	
1-424	556-61-6	メチル=イソチオシアネート	
1-425	2631-40-5	N-メチルカルバミン酸2-イソプロピルフェニル	インプロカルブ又はMIPC
1-426	1563-66-2	N-メチルカルバミン酸2, 3-ジヒドロ-2, 2-ジメチル-7-ベンゾ[b]フラニル	カルボフラン
1-427	63-25-2	N-メチルカルバミン酸1-ナフチル	カルバリル又はNAC
1-428	3766-81-2	N-メチルカルバミン酸2-sec-ブチルフェニル	フェノカルブ又はBPMC
1-429	100784-20-1	メチル=3-クロロ-5-(4, 6-ジメチル-2-ピリミジニルカルバモイルスルファモイル)-1-メチルピラゾール-4-カルボキシラート	ハロスルフロメチル
1-430	144171-61-9	メチル=(S)-7-クロロ-2, 3, 4a, 5-テトラヒドロ-2-[メチルカルボニル(4-トリフルオロメチルフェニル)カルバモイル]インデノ[1, 2-e][1, 3, 4]オキサジアジネン-4a-カルボキシラート	インドキサカルブ
1-431	131860-33-8	メチル=(E)-2-[2-[6-(2-シアノフェノキシ)ピリミジン-4-イルオキシ]フェニル]-3-メトキシアクリラート	アソキストロピン
1-432	33089-61-1	3-メチル-1, 5-ジ(2, 4-キシリル)-1, 3, 5-トリアザベンゼン-1, 4-ジエン	アミトラス
1-433	144-54-7	N-メチルジテオカルバミン酸	カーバム
1-434	23135-22-0	メチル-N', N'-ジメチル-N-[(メチルカルバモイル)オキシ]-1-チオオキサリミデート	オキサミル
1-435	136191-64-5	メチル=2-(4, 6-ジメチル-2-ピリミジニルオキシ)-6-[1-(メチルシイミノ)エチル]ベンゾアート	ピリミノバックメチル
1-436	98-83-9	アルファーメチルスチレン	
1-437	3268-49-3	3-メチルチオプロパナール	
1-438	1321-94-4	メチルナフタレン	
1-439	108-99-6	3-メチルピリジン	
1-440	80-15-9	1-メチル-1-フェニルエチル=ヒドロペルオキシド	
1-441	88-85-7	2-(1-メチルプロピル)-4, 6-ジニトロフェノール	ジノセブ, DNBP
1-442	55814-41-0	2-メチル-N-[3-(1-メチルエトキシ)フェニル]ベンズアミド	メプロニル
1-443	16752-77-5	S-メチル-N-(メチルカルバモイルオキシ)チオアセトイミデート	メソミル
1-444	141517-21-7	メチル=(E)-メチルシイミノ(2-[[[(E)-1-[3-(トリフルオロメチル)フェニル]エチルチン]アミノ]オキシ]メチル]フェニル)アセタート	トリフロキシストロピン
1-445	143390-89-0	メチル=(E)-メチルシイミノ[2-(オルトトリルオキシメチル)フェニル]アセタート	クレソキシムメチル
1-446	101-77-9	4, 4'-メチレンジアニリン	
1-447	5124-30-1	メチレンビス(4, 1-シクロヘキシレン)=ジイソシアネート	
1-448	101-68-8	メチレンビス(4, 1-フェニレン)=ジイソシアネート	4,4'-ジイソシアネートメチレンジフェニル, MDI
1-449	13684-63-4	3-メチルカルボニルアミノフェニル=3'-メチルカルバニラート	フェンメディファム
1-450	88678-67-5	N-(6-メチル-2-ピリジリル)-N-メチルチオカルバミン酸O-3-ターシャリーブチルフェニル	ピリブチカルブ
1-451	120-71-8	2-メチル-5-メチルアニリン	
1-452	149-30-4	2-メルカプトベンゾチアゾール	
1-453	-	モリフデン及びその化合物	
1-454	95-32-9	2-(モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール	
1-455	110-91-8	モルホリン	
1-456	20859-73-8	りん化アルミニウム	
1-457	62-73-7	りん酸ジメチル=2, 2-ジクロロビニル	ジクロロボス又はDDVP
1-458	78-42-2	りん酸トリス(2-エチルヘキシル)	
1-459	115-96-8	りん酸トリス(2-クロロエチル)	
1-460	1330-78-5	りん酸トリドール	
1-461	115-86-6	りん酸トリフェニル	
1-462	126-73-8	りん酸トリノルマルブチル	

表 1.1-1 化管法対象物質一覧 (第二種指定化学物質)

政令番号	CAS番号	物質名	別名
2-1	60-35-5	アセトアミド	
2-2	104-94-9	パラアニジン	
2-3	181587-01-9	5-アミノ-1-(2,6-ジクロロ-4-トリフルオロメチルフェニル)-4-エチルスルフィニル-1H-ピラゾール-3-カルボニリル	エチピロール
2-4	61-82-5	3-アミノ-1H-1,2,4-トリアゾール	アミトロール
2-5	6375-47-9	3'-アミノ-4'-メトキシアセトアニリド	
2-6	93-15-2	4-アリル-1,2-ジメチルベンゼン	
2-7	68955-20-4	アルキル硫酸エステルナトリウム(アルキル基の炭素数16から18までのもの及びその混合物に限る。)	
2-8	51-79-6	ウレタン	
2-9	103-69-5	N-エチルアニリン	
2-10	834-12-8	2-エチルアミノ-4-イノプロピルアミノ-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン	アマトリン
2-11	13684-56-5	エチル=3-フェニルカルバモイルオキシカルバニラート	デスメディファム
2-12	82588-50-7	N-[3-(1-エチル-1-メチルプロピル)-1,2-オキサソール-5-イル]-2,6-ジメチルキシンベンズアミド	イノキサベン
2-13	2593-15-9	5-エトキシ-3-トリクロロメチル-1,2,4-チアジアゾール	エクロメゾール
2-14	26447-14-3	1,2-エポキシ-3-(トリルオキシ)プロパン	
2-15	80-51-3	4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドドラジド	
2-16	107-20-0	クロロアセトアルデヒド	
2-17	116714-46-6	(RS)-1-[3-クロロ-4-(1,1,2-トリフルオロ-2-トリフルオロメチルオキシフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア]	ノバルロン
2-18	126-07-8	(1'-シクロヘキサ-2'-エン)-3,4'-ジエチル	グリセオフルビン
2-19	90-13-1	1-クロロナフタレン	
2-20	140-11-4	酢酸ベンジル	
2-21	94-59-7	サフロール	
2-22	66230-04-4	(S)-アルファ-シアノ-3-フェノキシベンジル=(S)-2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチラート	エスフェンバレレート
2-23	68359-37-5	アルファ-シアノ-4-フルオロ-3-フェノキシベンジル=3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート	シフルトリン
2-24	156-60-5	トランス-1,2-ジクロロエチレン	
2-25	79-43-6	ジクロロ酢酸	
2-26	83121-18-0	1-(3,5-ジクロロ-2,4-ジフルオロフェニル)-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)尿素	テフルベンズロン
2-27	118-52-5	1,3-ジクロロ-5,5-ジメチルイミダゾリジン-2,4-ジエチル	
2-28	82692-44-2	2-[4-(2,4-ジクロロ-メタ-トルオイル)-1,3-ジメチル-5-ビラゾリルオキシ]-4-メチルアセトフェノン	ベンゾフェナップ
2-29	611-06-3	2,4-ジクロロ-1-ニトロベンゼン	
2-30	56-75-7	2,2-ジクロロ-N-[2-ヒドロキシ-1-(ヒドロキシメチル)-2-(4-ニトロフェニル)エチル]アセトアミド	クロラムフェニコール
2-31	126833-17-8	N-(2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルシクロヘキサンカルボキサミド	フェンヘキサミド
2-32	60168-88-9	2,4'-ジクロロ-アルファ-(5-ピリミジニル)ベンズヒドリル=アルコール	フェリニル
2-33	79983-71-4	2-(2,4-ジクロロフェニル)-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)-2-ヘキサノール	ヘキサコナゾール
2-34	120-83-2	2,4-ジクロロフェノール	
2-35	120-36-5	(RS)-2-(2,4-ジクロロフェノキシ)プロピオン酸	ジクロルプロップ
2-36	96-23-1	1,3-ジクロロ-2-プロパノール	
2-37	103055-07-8	(RS)-1-[2,5-ジクロロ-4-(1,1,2,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ)フェニル]-3-(2,6-ジフルオロベンゾイル)ウレア	ルフェロン
2-38	612-83-9	ジナトリウム=4-アミノ-3-[4'-(2-ジアミノフェニルアゾ)-1,1'-ビフェニル-4-イルアゾ]-5-ヒドロキシ-6-フェニルアゾ-2,7-ナフタレンジスルホナート	
2-39	1937-37-7	ジナトリウム=8-(3,3'-ジメチル-4'-[4-(パラ-トリル)スルホニルオキシ]フェニルアゾ]-1,1'-ビフェニル-4-イルアゾ)-7-ヒドロキシ-1,3-ナフタレンジスルホナート	Clダイヤレクトブラック38 Clアシッドレッド114
2-40	6459-94-5	2,4-ジニトロアニリン	
2-41	97-02-9	ジクロロナフタレン	
2-42	27478-34-8	メタ-ジニトロベンゼン	
2-43	99-65-0	メタ-ジニトロベンゼン	
2-44	51-52-5	2,3-ジヒドロ-6-プロピル-2-チオキソ-4(1H)-ピリミジン	プロピルチオウラシル
2-45	106-93-4	1,2-ジプロモエタン	EDB又は二臭化エチレン
2-46	110-52-1	1,4-ジプロモブタン	
2-47	96-13-9	2,3-ジプロモ-1-プロパノール	
2-48	109-64-8	1,3-ジプロモプロパン	
2-49	103-50-4	ジベンジルエーテル	
2-50	87-59-2	2,3-ジメチルアニリン	
2-51	569-64-2	(4-[4-(ジメチルアミノ)フェニル](フェニル)メチレン)シクロヘキサ-2,5-ジエン-1-イルイデン(ジメチル)アンモニウムクロリド	マラクイトグリーン塩酸塩
2-52	79-44-7	ジメチルカルバモイルニクロリド	
2-53	3761-41-9	O, O'-ジメチル-O-(3-メチル-4-メチルスルフィニルフェニル)-チオホスフェイト	メスルフェンホス又はMPPSルホキシド
2-54	59536-65-1	臭素化ビフェニル(臭素数が2から5までのもの及びその混合物に限る。)	
2-55	148-79-8	2-(1,3-チアジアゾール-4-イル)-1H-ベンゾイミダゾール	
2-56	62-55-5	チオアセトアミド	
2-57	21564-17-0	2-(チオシアナートメチルチオ)-1,3-ベンゾチアゾール	TCMTB
2-58	119-12-0	チオリン酸O, O'-ジエチル-O-(6-オキソ-1-フェニル-1,6-ジヒドロ-3-ピリダジニル)	ピリダウェンチオン
2-59	5598-13-0	チオリン酸O-3,5,6-トリクロロ-2-ピリジニル-O'-ジメチル	クロルピリホスメチル
2-60	79-34-5	1,1,2,2-テトラクロロエタン	
2-61	2429-74-5	テトラリウム=3,3'-[3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレン]ビス(アゾ)ビス(5-アミノ-4-ヒドロキシ-2,7-ナフタレンジスルホナート)	Clダイヤレクトブルー-15
2-62	558-13-4	テトラプロモエタン	
2-63	84-15-1	オルト-テルフェニル	
2-64	72-43-5	1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(4-メトキシフェニル)エタン	メトキシクロム
2-65	14484-64-1	トリス(N,N-ジメチルジチオカルバメート)鉄	ファーマム プロモホルム
2-66	75-25-2	トリプロモエタン	
2-67	1694-09-3	ナトリウム=3-[(N-[4-(4-(ジメチルアミノ)フェニル][4-(N-エチル-N-(3-スルホナトフェニル)メチル]アミノ]フェニル)メチレン)-2,5-シクロヘキサジエン-1-イルイデン]-N-エチルアンモニオ]メチル]ベンゼンスルホナート	Clアシッドバイオレット49
2-68	132-27-4	ナトリウム=1,1'-ビフェニル-2-オラート	
2-69	99-09-2	メタ-ニトロアニリン	
2-70	86-30-6	N-ニトロソフェニルアミン	
2-71	99-08-1	メタ-ニトロトルエン	
2-72	100-02-7	パラ-ニトロフェノール	
2-73	12174-11-7	バリコルスカイト	アタバルジャイト フェノールフタレイン
2-74	77-09-8	3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3-ジヒドロイソベンゾフラン-1-オン	
2-75	553-26-4	4,4'-ビビリジニル	
2-76	55179-31-2	1-(4-ビフェニルオキシ)-3,3-ジメチル-1-(1H-1,2,4-トリアゾール-1-イル)-2-ブタノール	ピテルタノール
2-77	156-43-4	ハラフェネチジン	
2-78	84-61-7	フタル酸ジシクロヘキシル	
2-79	1120-71-4	1,3-プロパンスルホン	
2-80	6747-09-5	N-プロピル-N-[2-(2,4,6-トリクロロフェノキシ)エチル]イミダゾール-1-カルボキサミド	プロクロラズ 臭化アリル
2-81	106-95-6	3-プロモ-1-プロパン	
2-82	67-72-1	ヘキサクロロエタン	
2-83	77-47-4	ヘキサクロロシクロペンタジエン	
2-84	115-28-6	1,4,5,6,7,7-ヘキサクロロジシクロ[2,2,1]-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸	クロレンド酸
2-85	57-09-0	ヘキサジリトリメチルアンモニウムプロトド	
2-86	10453-86-8	5-ベンジル-3-フリルメチル=(1RS)-シス-トランス-2,2-ジメチル-3-(2-メチルプロパ-1-エニル)シクロプロパンカルボキシラート	レスマトリン
2-87	106-51-4	ハラベンゾキシン	
2-88	82-68-8	ペンタクロロニトロベンゼン	キントゼン又はPCNB
2-89	3825-26-1	ペンタデカルオロオクタン酸アンモニウム	
2-90	100-61-8	N-メチルアニリン	
2-91	2439-01-2	6-メチル-1,3-ジチオ[4,5-b]キノキサリン-2-オン	
2-92	99-55-8	2-メチル-5-ニトロアニリン	
2-93	60-34-4	メチルヒドドラジン	
2-94	82657-04-3	2-メチル-1,1'-ビフェニル-3-イルメチル=(Z)-3-(2-クロロ-3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート	ビフェントリン
2-95	10605-21-7	メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマート	カルペンタジム
2-96	101-61-1	4,4'-メチレンビス(N,N-ジメチルアニリン)	
2-97	6864-37-5	4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキサンアミン)	
2-98	10034-93-2	硫酸ヒドドラジン	
2-99	1241-94-7	リル酸(2-エチルヘキシル)ジフェニル	
2-100	2528-36-1	リル酸ジ-ニルマル-ブチルフェニル	

1.2.2 化管法対象物質に対する他法規制との関係付け

化管法対象物質としては、1種と2種合計で562種が指定されているが、これらの中には他の法規制によって管理されつつある物質も含まれている。他の法規制との関連を調べるため、環境中の化学物質にも関係のある「化審法(第一種特定化学物質、第二種特定化学物質、監視化学物質、優先評価化学物質、旧第二種監視化学物質、旧第三種監視化学物質)」、や「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」、「水質汚濁防止法」、「大気汚染防止法」、「土壌汚染対策法」に注目し、化管法対象物質に含まれる各法規制の対象物質を調査した。データはNITE-CHRIPから引用し、IDが一致するものを調べる方法で行った。調査の結果を表1.2-1に示した。

(1) 化審法

化管法対象物質のうち、化審法 第一種特定化学物質であるのは5種あり、政令番号1-239、1-388、1-396、1-404、1-406(物質名は表1.1-1に記載)が該当する。これらの物質は、「第一種特定化学物質とは、難分解性、高蓄積性及び長期毒性又は高次捕食動物への慢性毒性を有する化学物質」⁽⁸⁾であり、「製造又は輸入の許可(原則禁止)、使用の制限、政令指定製品の輸入制限や第一種取扱事業者に対する基準適合義務及び表示義務等が規定」⁽⁸⁾されている。そのほか、化管法対象物質のうち化審法 第二種特定化学物質であるのは4種あり、政令番号1-149、1-239、1-262、1-28(物質名は表1.1-1に記載)が該当する。これらの物質は、「人又は生活環境動植物に対する長期毒性を有するおそれがあり、かつ相当広範な地域の環境中に相当程度残留しているか、又は近くその状況に至ることが確実であると見込まれることにより、人又は生活環境動植物への被害を生ずるおそれがあると認められる化学物質」⁽⁹⁾であるほか、1-239有機スズ化合物の一部は化審法 第一種特定化学物質にも指定されている。また、化管法対象物質中の化審法 監視化学物質は政令番号1-72、1-189、1-237、1-238、1-239、2-54(物質名は表1.1-1に記載)が該当しており、化審法 第一種および第二種特定化学物質に一部が指定されている1-239の一部は監視化学物質としても指定されている。化管法対象物質中の化審法 優先評価化学物質は2016年12月時点で100種であった。2016年12月時点において、優先評価化学物質は176種が指定されているが、そのうちの多くが化管法対象物質としても指定されていることが明らかとなった。このうち、化管法対象物質の第一種指定化学物質は98物質あり、第二種指定化学物質は2物質であった。これらの物質は、優先評価化学物質として指定されるばかりでなく、製造・輸入量や有害性の観点からも注目を集めている物質であるといえ、化管法対象物質のなかでも比較的、

今後モニタリングの実施やモニタリングデータが有用となる可能性の高い物質であるとみられた。さらに、化管法対象物質中には、現在の化審法で一般化学物質に指定されている旧第二種監視化学物質が 247 種、旧第三種監視化学物質は 149 種含まれている。これらの物質は、緊急性は比較的 low に見られがちなものの、製造・輸入量や有害性の観点から化管法対象物質として指定されている物質を多く含むことから一斉分析のような効率的なモニタリング手法によるモニタリングデータの取得が期待される物質であるとみることができる。

(2) 特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律

そのほか、化管法対象物質中の「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」指定物質は 21 種あり、政令番号 1-103、1-104、1-105、1-106、1-107、1-126、1-149、1-161、1-163、1-164、1-176、1-177、1-185、1-211、1-263、1-279、1-284、1-288、1-380、1-382、1-386 (物質名は表 1.1-1 に記載)が該当する。「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」には指定物質項目として 96 項目あるが、これらの物質は化管法対象物質であると同時に、生産及び消費の規制および需要の削減が進められている⁽¹²⁾物質である。

(3) 水質汚濁防止法

化管法対象物質中の「水質汚濁防止法」の指定物質は 112 物質あり、うち第一種指定化学物質は 106 物質あり、第二種指定化学物質は 6 物質であった。「水質汚濁防止法」には有害物質と指定物質が合計で 84 項目あるが、これらは水質汚濁防止法で届出が必要な特定施設⁽¹³⁾以外でも、化管法対象物質としても製造・輸入および排出の管理に注目が集まりやすい物質であるといえる。また、排水基準・環境基準・要監視項目・水道水質基準・水質管理目標設定項目・事件事例が確認された物質⁽¹⁴⁾については指定物質に含まれる。

(4) 大気汚染防止法

また、化管法対象物質中の「大気汚染防止法」は 226 物質あり、うち第一種指定化学物質は 217 物質あり、第二種指定化学物質は 9 物質であった。「大気汚染防止法」には有害物質と指定物質が合計で 302 項目あるが、これらの物質は大気汚染防止法においては施設の種類・規模ごとに排出基準等が定められているものの⁽¹⁵⁾、化管法においても届出等が求められる物質を多く含んでいる。

(5) 土壌汚染対策法

化管法対象物質中の「土壌汚染対策法」は 38 物質あり、すべて第一種指定化学物質

である。「土壌汚染防止法」には特定有害物質⁽¹⁶⁾として 25 項が挙げられているが、項目の中では化合物群として定められているため、化管法対象物質においては分散した結果 25 項目を超えて 38 物質が該当する結果となった。

1.2.3 海外における有害物質および有害性懸念物質と法規制による管理

(1) 水枠組み指令(EU)⁽¹⁷⁾

EU で 2000 年に採択された。地下水を含む EU の水域における水質の持続可能な利用と生態学的水質保全を目的としている。管理は国境を超える/超えないにかかわらず河川単位で行い、すべての水域を 2015 年までに良好な水質とすることとしている。そのため規制対象物質のリストが作成され、水質基準値や排出規制などの対策が行われる予定となっている。

(2) 欧州既存商業化学物質リスト(ELINCS)

正式には the European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances であり、EU で危険物質指令に基づいて作成された。1971 年 1 月 1 日～1981 年 9 月 18 日に欧州共同体域内に上市された約 10 万種の化学物質のリストを「既存化学物質」とし、その後の危険物質指令の改正に伴って、既存化学物質などを除く、1981 年 9 月 18 日～2008 年 5 月 31 日に上市された化学物質 5,000 種以上は「新規化学物質」として登録された。過去には新規化学物質は上市前に試験が必要である一方で、既存化学物質にはその必要がなかったため、後に REACH 規則が成立することとなった。

(3) 有害物質規制法(アメリカ)

アメリカで 1976 年に制定された有害物質に製造に関する法律であり、化学物質による人健康および環境に対するリスクについて取り締まることを目的としている。この法律では、新規の化学物質を製造・輸入する場合には EPA(環境保護庁)に事前に通知が必要となっており、通知を受けて EPA が審査を行い、使用の規制等の条件を設定する仕組みとなっている。そのほか、事業者に対する記録保管および報告の義務や、化学物質の輸出入における手続きの方法が定められている。

(4) 水質浄化法(アメリカ)

アメリカで 1948 年に制定された水質汚濁の規制に関する法律であり、後の 1972 年に全面改正された。さらに 1977 年、1987 年にも改正されている。水域における化学的・物理的・生物学的状態の修復と維持を目的としている。想定する汚染としては点源汚染であるため汚染物質の水域への排出を許可制にしており、排出限度を設けている。

排出限度には技術基準と水質基準がある。近年では非点源汚染の排出を想定した管理のプログラムも作成されつつある。

(5) 新化学物質環境管理弁法(中国)⁽¹⁸⁾

中国で 2010 年に改正された法律である。2003 年に定められた前法律では生産および輸入に関する環境管理活動における新規化学物質の環境管理の強化が目的であったが、改正後は研究、生産、輸入および加工使用に関する活動の環境管理の観点より、新規化学物質の環境リスクを管理することを目的としている。この法律における新規化学物質とは、現有化学物質名録に未収録の化学物質となっている。法律内では使用量等の申告が求められており、申告の種類には通常申告、簡易申告、科学研究記録届出申告がある。使用量に応じて安全性に関する試験データの要求が多くなる仕組みとなっている。

表 1.2-1 化管法対象物質の他の法規制との関係

		(1)化審法						(2)	(3)	(4)	(5)
		化審法 第一種 特定 化学物質	化審法 第二種 特定 化学物質	化審法 監視 化学物質	化審法 優先評価 化学物質	化審法 旧第二種 監視化学 物質	化審法 旧第三種 監視化学 物質	特定物質 の規制等 によるオ ゾン層の 保護に関 する法律	水質汚濁 防止法	大気汚染 防止法	土壌汚染 対策法
化管法	1種	5種	4種	5種	98種	207種	120種	21種	106種	217種	38種
	2種	0種	0種	1種	2種	40種	29種	0種	6種	9種	0種

1.3 既存研究におけるモニタリング研究および解析手法

過去の研究におけるモニタリング調査の解析手法について調べるため、文献調査を行った。対象物質や時期(年度)、サンプルの種類、方法(分析項目や解析方法)や、解析手法に注目することで、近年の環境分析に関するトレンドをまとめた。

2000 年以降の水域における化学物質のモニタリング研究の対象物質としてのトレンドの一つは PPCPs 等と呼ばれる医薬品類であるといえる。特に 2005 年以降に調査が増え始め、2010 年以降に調査事例や文献が増加している傾向にあるとみられる。例えば Susan L. Klosterhaus⁽¹⁹⁾らの研究では、河口付近の河川水および堆積土砂中の PPCPs 濃度や APs の濃度を実測によって確認すること、海洋環境に生息するムール貝

中の PPCPs 濃度の分析と、生体蓄積性を確認することを目的に調査が行われていた。採水地点はサンフランシスコ湾付近の地域より 5 地点であり、河川水・堆積土砂・ムー
ル貝から対象物質を抽出して分析していた。この研究では、高濃度検出の物質や高頻度
で検出される物質に注目してデータをみることで、排水の影響や環境中での残留性など
考察ができる可能性が示されていた。また、Niina Lindqvist(20)らの研究では、フィン
ランドの下水処理場流入水や排水、環境水中の 5 種の医薬品のモニタリング分析を行っ
ていた。この研究では飲料水汚染の水生環境リスクと可能性を推定することが目的とさ
れており、下水処理場の流入水および放流水(製紙、食品、金属工業などの排水を含む)
のほか、環境水として処理場の上流および下流を採取していた。対象物質は医薬品(イ
ブプロフェン、ナプロキセン、ケトプロフェン、ジクロフェナク、ベザフィブラート)
であり、分析は HPLC-ESI-MS/MS で MRM モードによって分析されていた。これら
の文献でも見られるように、医薬品類のモニタリング研究では医薬品類の排水処理場
での除去率の低さに注目したものや、生物への蓄積性に注目したものが多く傾向があっ
た。排水中の医薬品類の存在に注目した文献には、Atlasi Daneshvar らの研究(21)や
Kathryn N. Kalscheur(22)らの研究があった。Atlasi Daneshvar らの研究(21)では、
使用量の多く処理性も低い 5 種の抗てんかん薬・向精神薬類について処理水や河川水・
湖における存在が調査された。躯体的な対象物質はカルバマゼピン、アテノロール、メ
トプロロール、ソタロール、アセブトロールであり、分析使用機器は
HPLC/MS/MS(Agilent 1100)であった。Kathryn N. Kalscheur(22)らの研究では、都
市排水の河川への流入が与える影響を調査することが目的とされており、下水処理場が
点在している河川を選んでモニタリング調査が行われていた。そのほか、Ramón
López-Roldán(23)らの研究のようにエストロゲン類を加えて 38 種程度の比較的多数の
物質について調査した例もある。この研究では 8 地点の産業工業地帯などがある地域
でのモニタリング調査を行っており、上流～下流にわたって河川中の化学物質濃度の増減
を確認することで処理場排出の影響と希釈の影響のどちらが強いのかを把握しようと
したものであった。Anna Jurado らの研究(24)では、カルバマゼピン(CBZ)とその代謝
物 5 種が分析対象となっており、地下水 26 地点を中心にモニタリング調査が行われて
いた。また、考察の中にはカルバマゼピンを将来的に排水指標として利用することに触
れており、今後の解析が求められる課題であることが明らかとなった。加えて、Rosario
Rodil(25)らの研究のように、医薬品以外に紫外線収集剤や防虫剤、除草剤等をまとめ
て分析した事例も見られた。これらの物質は一般に新興汚染物質といわれる物質群であ

り、医薬品を中心にこれらの物質の環境中における存在に注目が集まっていることが伺えた。この研究では季節ごとの傾向を把握するため各季節のモニタリング調査が1年間にわたって行われた。対象としたサンプルも下水・表層水・飲用水中と幅広い種類のなかで行われていた。これらの調査において、排水の環境に与える影響に研究者の関心が集まっていることが分かり、また主に使用される分析機器についても知る事ができた。分析について近年は LC/MS や LC/MS/MS を用いた調査が進められており、課題も多いことが明らかとなった。特に、個別物質の分離や測定の際に共存物質影響を受けやすい分析法においては検量線の作成や定量下限の決定、回収率等に文献それぞれの工夫が見られたものの、曖昧な項目や課題として残されている例も見られた。調査した文献の範囲では、回収率についてはサロゲートに使用や環境試料への添加によって詳しく調査されている例が多いように見受けられた。一方で、定量下限の決定や検出限界にも関わる分析機の環境ノイズへの関心は低いように思われた。これらの他には、これまでになかった分析機器を使用したモニタリング事例も増えており、環境モニタリングに関する技術の発展は急速に進められていることを知る事ができた。例えば María José Gómez(26)らの研究では、GC×GC-TOF-MS を用いた分析が適用されており、対象物質も PCP13 種+農薬 27 種+ PAH15 種など様々な用途の物質群を一度に分析できるようになりつつあることが分かった。

また、地点数も少数地点を1回~数回のモニタリングではなく、多地点で繰返しのモニタリング調査の事例が増えつつある。Tânia Vieira Madureira(27)らの研究では、サンプリング期間は2007年10月~2008年7月で年4回(春・夏・秋・冬)、潮の満ち引きに合わせて満潮時1回と干潮時1回と繰返しの分析が行われた。これは、対象物質の濃度分布を経時的・空間的に把握することを目的にしており、最終的な解析は統計処理によって行われていた。具体的には検出頻度・濃度平均値・標準偏差の他、分散分析(ANOVA)の結果を受けてクラスカル・ウォリス法もしくはニューマン・クールズ法を使用し季節や地点でグループ化していた。対象物質は医薬品6種と多くはないが、サンプリング回数の多い事例である。繰返し分析による調査は統計処理による解析と相性が良いため、この研究でもグループ化によってデータの解析が行われていた。グループと地域を重ねることで、濃度変化の大きい地域・小さい地域が確認できる例が示されていた。このように統計処理によって解析が行われた研究事例は多く、WANG Xiao-long(28)らの研究や Xiaoyun Fan(29)らの研究、Xingzhong Wang(30)らの研究、Memet Varol(31)らの研究でも、統計的に処理しグループ化した解析が行われていた。使用されたデータ

には、浮遊物質(SS)、電気伝導率(Cond)、溶存酸素(DO)、pH、化学的酸素要求量(COD)、生物化学的酸素要求量(BOD)、全窒素(TN)、アンモニア態窒素(NH₄-N→NH₃-N)、全リン(TP)、揮発性フェノール樹脂(V-phen)、石油(Petro)、りん酸態リン(PO₄-P)、硬度(Hardness)、カルシウム濃度(Ca)塩素濃度(Cl)、アルカリ度(Alk)、シリカ濃度(SiO₂)、化学的酸素要求量(COD)などの水質データとして一般的な項目が中心であり、個別の化学物質ではないものの、2010年以降にも県有事例が一定数見受けられることから、水質調査の手法として注目されている手法であり、今後も調査・解析がますます進んでいくものと考えられた。統計解析は主成分分析(PCA)とクラスター分析(CA)を適用した例が多く、個別物質の分析結果の解析にも適用が期待される。

サンプル数の多い調査事例は個別物質の分析においても近年のトレンドの一つであり、Robert Loos(32)らの研究では、ヨーロッパ河川(Olona 川)から 122 地点を選出し、親戚が行われた事例もある。この研究において分析対象物質は欧州の WFD(水枠組み指令)、EINECS(REACH)、RoHS 指令を受けて定められた 35 物質であり、PFOA、PFOS、医薬品、農薬が中心となっていた。これらの物質は長期汚染懸念のある高極性有機物質として設定されており、LC-MS/MS を用いて分析されていた。122 地点ものサンプリング地点の p 設定は、The Joint Research Centre が組織した枠組みによって行われていた。このような大規模なネットワークによって調査を行った例は新しいといえ、今後は世界的にも手法が広まることも期待された。この JRC(Joint Research Center)(EC)とは、ブリュッセルの本部と 7 研究所があり、分析手法やデータを相互に交換し合う関係であることが伺えた。このような大規模なモニタリングに当たっては事前の研究もされており、Bernd Manfred Gawlik(33)らの研究では水試料の短期安定性を調査するために、等時性、安定性に関する試験の適用を提案することを目的として研究が行われていた。この研究ではサンプリング中に半日常温で保管する間や、1 日～2 日の保管で状態が変化する物質について調べられていた。EU 全体にわたるモニタリング事例はほかにもあり、Robert Loos(34)らの研究では、地下水汚染に関するモニタリング分析の事例が少ない現状を受け広範囲・多数のモニタリング調査が実施されていた。サンプリング地点は EU 全体 18 カ国から 47 カ所(JRC;Joint Research Centre の研究所のある地域における地下水を選択)であり、サンプリング期間は 2 カ月間で 164 サンプルと規模の大きなデータの取得を可能としていた。対象物質は農薬・界面活性剤・一部の地下水汚染が懸念される工業用途の物質などとし、分析は LC-ESI-MS/MS によって行われていた。この研究では、分析可能範囲の異なる物質を比較するために高濃度の範囲に絞っ

て整理することで多数のデータをわかりやすく示していた。これは、分析技術の発達とともに検出/非検出のみでは汚染の実態を解析することが困難となっている実情をしめしているように思われ、今後の課題となるとみられた。

さらに、2000年以前の機器分析による環境モニタリングでは数物質～数十物質の一斉分析が中心であったが、2000年以降の調査事例では百物質を超えるような一斉分析の研究事例や実際のモニタリング事例も増えつつある。José Robles-Molina(35)らの研究では、LC-TOFMS データベース(対象 340 物質)および GC-MS/MS(対象 63 物質)を含む 373 種の対象流域における有機化合物の検出を確認することを目的として調査を行っていた。対象物質は医薬品・日用品用途の物質・薬物・農薬・ニトロソアミン・PAH など多種多様な物質であった。

1.4 研究の目的と構成

環境水中において有害性が懸念される物質についてこれまでに、

- ・ 固層抽出条件の検討と一斉分析法の改良
- ・ GC/MS 同時分析によるモニタリングデータの蓄積(2010年～)
- ・ GC/MS AIQS-DB 自動同定システムを用いた濃度解析
- ・ 固相抽出法による回収率の確認(166種)
- ・ LC/MS/MS を用いた同時分析メソッド作成の検討
- ・ 検出濃度からみる HQ の算出
- ・ 分析機器(GC/MS)の性能評価と分析汚れによる誤差の変動

が検討されてきた。これらを受け、本研究の目的は、

- ①PRTR 対象物質(化管法対象物質)やその他の未規制有害性懸念物質について、GC/MS や LC/MS/MS を用いた一斉分析の可能性を検討し、分析可能範囲や分析精度を評価して、物質ごとに比較可能な分析信頼性の指標を作成すること。
- ②全国の主要な河川において実際にモニタリング調査を行い、どれだけの物質を検出することが可能か調べ、既存の大規模モニタリングデータと比較することで一斉分析における大規模モニタリング調査で得られる情報を示すことにより、一斉分析の有用性を示すこと。
- ③人口密度の比較的高い地域である神奈川県河川においてモニタリング調査を行い、検出物質について(1)河川、(2)年度、(3)季節に注目して検出物質を集計・解析し、加えて、排水処理場の有無/上流～下流の変化について解析するなどして、繰返しの継続

的なモニタリング調査の重要性を示すこと。
とした。
また、本研究の構成とその概説を下記に記した。

1 章 緒論

本研究の背景として、化学物質管理に関する法規制やリスク評価の重要性と注視されている点、環境モニタリングに関する既存研究調査の対象物質およびその選定根拠、使用された分析機器や分析手法など、関連する社会動向や既存の研究調査のトレンドと課題を整理した。未規制化学物質に関する国内外での環境モニタリングについて、化学分析技術が進歩するなか、個別の物質では分析適用範囲や分析精度が不統一な状況にあるため、汚染検出の有無の判断や検出された定量値の相互比較が困難な状況あり、未規制物質のリスク評価とリスク管理を推進する上で重要な情報が不足していることを示し、本研究の目的と構成を整理した。

2 章 GC/MS 一斉分析における定量可能範囲と分析信頼性の評価

多数の物質のモニタリングが求められており、一斉分析は手間やコストの点で有用と見られているが、一方で個別分析に比べて精度が低い懸念や、多数の物質によって異なる分析精度をデータの解析時に考慮しにくい課題があった。そのため、2章の具体的な目的を

- ① 商用の検量線 DB を見直し対象物質の追加を行うことで、より高精度に定量可能な DB を再構築すること
- ② 既存公定法などの分析法と比較することで、一斉分析法において高精度で分析可能な範囲と精度が低いとみられる物質を明確化して定義できるようにすること
- ③ GC/MS 一斉分析の精度評価として
 - (1) 定量値のぶれ
 - (2) 検量線の最下点
 - (3) 環境サンプル中における定量値の変化
 - (4) SPE 回収率
 - (5) RT のずれ
 - (6) 標準サンプルの類似度と環境サンプル中における類似度の変化
 - (7) 標準サンプルの S/N と環境サンプル中における S/N の変化

に注目し項目ごとに点数化した総合的な信頼性評価指標を提案することとした。一斉分析で同定・定量が可能な範囲やそれらについて得られる分析結果の信頼性について7つの指標を挙げて評価した。

2章の検討によって、モニタリングデータを検出/非検出情報や濃度情報だけでなく、信頼性情報と併せて解釈できるようにした。

3章 GC/MS 一斉分析を補完する LC/MS/MS 一斉分析法作成

GC/MS 一斉分析において分析対象とならなかった物質に対し、LC/MS/MS を用いた一斉分析法について検出つ使用するイオンの選択や、分析メソッドの作成や検討を行った。3章の具体的な目的は

- ① GC/MS 一斉分析できない化管法対象物質のうち、同一前処理から LC/MS/MS 一斉分析に適用可能な物質範囲を明らかにすること
- ② GC/MS 一斉分析の分析信頼性評価に対応する分析精度の信頼性評価を検討し、GC/MS の分析精度と比べた時の LC/MS/MS 分析の有用性を示すこと

であった。

3章では、2章に匹敵する分析の信頼性を示す項目を挙げ、物質ごとに影響の度合いを評価し、将来的に繰返し使用可能な一斉分析法の開発を行った。

4章 全国モニタリングによる有名河川の汚染スクリーニングと

既存調査結果との比較解析

2章で作成した分析法を用いて全国の約50地点ものサンプルについて分析・解析を行った。4章の具体的な目的は、

- ① 全国有名河川を対象として、一斉モニタリング手法を適用し、様々な河川から採取したサンプルを分析することで汚染スクリーニングに必要な検出物質の検出地点数や検出濃度、用途についての把握を試みること。
- ② 過去の大規模なモニタリングデータである黒本調査(化学物質環境実態調査)と比較する手順を整理し、これまで調査が行われていた/いない物質の範囲を明らかにして、一斉分析の有用性を示すとともに、さらなる一斉分析拡大の可能性を探ること。

であった。

4章の検討により、本研究のような一斉分析による汚染スクリーニング調査の有用性

を示すことができた

5章 神奈川河川における長期・繰り返しモニタリングによる

汚染スクリーニング解析

2010年以継続して行ってきた神奈川県内の複数の河川による多面的・継続的なモニタリングデータを解析し、空間的な変化や時間的な変化について解析を行ったほか、用途や届出情報との比較により、検出物質の傾向について調べた。5章の具体的な目的は、

- ① 長期的に複数の河川においてモニタリングした結果を集計することで、長期モニタリングの有用性を示すこと
- ② 検出物質について、(1)河川ごと、(2)季節ごと、(3)年度ごとに数・濃度・用途に注目して集計し、変化の有無やその特徴について解析すること
- ③ とくに PRTR 対象物質については届出情報との比較を行うことで、検出物質の特徴を解析するほか、1つの河川での上流～下流における検出傾向の変化を解析すること

であった。5章の解析によって特に多地点における長期モニタリングが将来的な汚染スクリーニングに重要と示すことができた。

6章 総括

本研究によって得られた新たな知見を総括し、今後の研究課題を展望した。

1.5 参考文献

- (1) United Nations Environment Programme (UNEP) (2006) Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM), <http://www.saicm.org/> (accessed on January 12, 2017)
- (2) 環境省「水質汚濁に係る環境基準」(生活環境の保全、河川(湖沼を除く))
<http://www.env.go.jp/kijun/wt2-1-1.html> (accessed on December 8, 2014)
- (3) 環境省「水質汚濁に係る環境基準」(生活環境の保全、河川(湖沼))
<http://www.env.go.jp/kijun/wt2-1-2.html> (accessed on December 8, 2014)
- (4) 環境省「水質汚濁に係る環境基準」(生活環境の保全、海域)
<http://www.env.go.jp/kijun/wt2-2.html> (accessed on December 8, 2014)
- (5) 環境省「地下水の水質汚濁に係る環境基準」

- <http://www.env.go.jp/kijun/tikat1.html> (accessed on December 8, 2014)
- (6) 要監視項目と指針値の一覧 (平成 21 年 11 月 30 日現在)
- <http://www.env.go.jp/water/impure/item.html> (accessed on December 8, 2014)
- (7) 水質汚濁防止法指定物質一覧
- <https://www.kankyo.metro.tokyo.jp/water/pollution/attachement/%E6%8C%87%E5%AE%9A%E7%89%A9%E8%B3%AA.pdf> (accessed on December 8, 2014)
- (8) 経済産業省 第一種特定化学物質一覧
- http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/specified/class1specified_chemicals_list_140501.pdf (accessed on January 12, 2017)
- (9) 経済産業省 第二種特定化学物質一覧
- http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/specified/class2specified_chemicals_list.pdf (accessed on January 12, 2017)
- (10) 経済産業省 監視化学物質一覧
- http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/ippantou/monitoring_chemicals_list_140501.pdf (accessed on January 12, 2017)
- (11) 経済産業省 優先評価化学物質一覧
- http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/yusen/yusen_141001.pdf (accessed on January 12, 2017)
- (12) オゾン層保護法と規制概要
- http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/ozone/law_ozone_schedule.html (accessed on January 12, 2017)
- (13) 水質汚濁防止法の改正～地下水汚染の未然防止のための実効ある取組制度の創設～(平成 24 年 6 月 1 日施行)
- <http://www.env.go.jp/water/chikasui/brief2012.html>
- (14) 水質汚濁防止法に基づく 事故時の措置及びその対象物質について
- <https://www.env.go.jp/council/toshin/t09-2208.pdf>
- (15) 大気汚染防止法の概要
- <http://www.env.go.jp/air/osen/law/>
- (16) 土壌汚染対策法について (法律、政令、省令、告示、通知)
- <http://www.env.go.jp/water/dojo/law/kaisei2009.html>
- (17) EU 水枠組み指令

http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/index_en.html

(accessed on January 12, 2017)

- (18) 新化学物質環境管理弁法
<https://www.env.go.jp/council/05hoken/y050-26/mat03-3.pdf> (accessed on January 12, 2017)
- (19) Susan L. Klosterhaus, Richard Grace, M. Coreen Hamilton, Donald Yee, Method validation and reconnaissance of pharmaceuticals, personal care products, and alkylphenols in surface waters, sediments, and mussels in an urban estuary, *Environment International* Volume 54, April 2013, Pages 92–99
- (20) Niina Lindqvist, Tuula Tuhkanen, Leif Kronberg, Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters, *Water Research* 39 (2005) 2219–2228
- (21) Atlasi Daneshvar, Jesper Svanfelt, Leif Kronberg, Michele Prevost, Gesa A. Weyhenmeyer, Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river–lake system, *Chemosphere* 80 (2010) 301–309
- (22) Kathryn N. Kalscheur, Rebecca R. Penskar, Allison D. Daley, Shannon M. Pechauer, John J. Kelly, Christopher G. Peterson, Kimberly A. Gray, Effects of anthropogenic inputs on the organic quality of urbanized streams, *Water research* 46(2012) 2515-2524
- (23) Ramón López-Roldán, Miren López de Alda, Meritxell Gros, Mira Petrovic, Jordi Martín-Alonso, Damià Barceló, Advanced monitoring of pharmaceuticals and estrogens in the Llobregat River basin (Spain) by liquid chromatography–triple quadrupole-tandem mass spectrometry in combination with ultra performance liquid chromatography–time of flight-mass spectrometry, *Chemosphere* 80 (2010) 1337–1344
- (24) Anna Jurado, Rebeca López-Serna, Enric Vázquez-Suñé, Jesus Carrera, Estanislao Pujades, Mira Petrovic, Damià Barceló, Occurrence of carbamazepine and five metabolites in an urban aquifer, *Chemosphere* xxx (2014) xxx–xxx
- (25) Rosario Rodil, José Benito Quintana, Estefanía Concha-Graña, Purificación López-Mahía, Soledad Muniategui-Lorenzo, Darío Prada-Rodríguez, Emerging

- pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain), *Chemosphere* 86 (2012) 1040–1049
- (26) María José Gómez, Sonia Herrera, David Solé, Eloy García-Calvo, Amadeo R. Fernández-Alba, Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal), *Science of the Total Environment* 420 (2012) 134–145
- (27) Tânia Vieira Madureira, Juliana Cristina Barreiro, Maria João Rocha, Eduardo Rocha, Quezia Bezerra Cass, Maria Elizabeth Tiritan, Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal), *Science of the Total Environment* 408 (2010) 5513–5520
- (28) WANG Xiao-long, LU Yong-long, HAN Jing-yi, HE Gui-zhen, WANG Tie-yu, Identification of anthropogenic influences on water quality of rivers in Taihu watershed, *Journal of Environmental Sciences* 19(2007) 475–481
- (29) Xiaoyun Fan, Baoshan Cui, Hui Zhao, Zhiming Zhang, Honggang Zhang, Assessment of river water quality in Pearl River Delta using multivariate statistical techniques, *Procedia Environmental Sciences* 2 (2010) 1220–1234
- (30) Xingzhong Wang, Qinghua Cai, Lin Ye, Xiaodong Qu, Evaluation of spatial and temporal variation in stream water quality by multivariate statistical techniques: A case study of the Xiangxi River basin, China, *Quaternary International* 282 (2012) 137-144
- (31) Memet Varol, Bülent Gökot, Aysel Bekleyen, Bülent Şen, Spatial and temporal variations in surface water quality of the dam reservoirs in the Tigris River basin, Turkey, *Catena* 92 (2012) 11–21
- (32) Robert Loos, Bernd Manfred Gawlik, Giovanni Locoro, Erika Rimaviciute, Serafino Contini, Giovanni Bidoglio, EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters, *Environmental Pollution* 157 (2009) 561–568
- (33) Bernd Manfred Gawlik, Robert Loos, Giovanni Bidoglio, Gisela Fauler, Xinghua Guo, Ernst Lankmayr, Thomas Linsinger, Testing sample stability in shortterm isochronous stability studies for EU-wide monitoring surveys of polar organic contaminants in water, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 36, 2012
- (34) Robert Loos, Giovanni Locoro, Sara Comero, Serafino Contini, David Schwesig,

Friedrich Werres, Peter Balsaa, Oliver Gans, Stefan Weiss, Ludek Blaha, Monica Bolchi, Bernd Manfred Gawlik, Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, *Water Research* Volume 44, Issue 14, July 2010, Pages 4115–4126

(35) José Robles-Molina, Bienvenida Gilbert-López, Juan F. García-Reyes, Antonio Molina-Díaz, Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain, *Science of the Total Environment* 479–480 (2014) 247–257

2章 GC/MS 一斉分析における定量可能範囲と分析信頼性の評価

2.1 はじめに

リスクが懸念される化学物質について実施可能な方法による管理が必要であり、その手法の一つとして環境モニタリングは有効とされている。しかしながら、環境モニタリングを実際に行う地方自治体の財務状況は厳しく、公定法や高精度の分析手法によって繰返し実施することは困難である。よって、簡易にかつ一斉に濃度情報が得られる分析手法を開発することが求められる。分析法開発によって濃度情報を比較的容易に入手できるようになり、継続的な環境モニタリングが可能となるといえる。

これまでも過去の研究により^①多数の物質について安定した回収率が得られる手法が検討されており、また陣屋らの研究でもほぼ同様の方法によって数多くの様々な物性を持った物質が良好な回収率・変動係数で回収できることが報告されている^②。これらの手法を取り入れることによって環境モニタリングの効率化やデータの蓄積が進むと考えられている。しかしながら、なかでもとりわけ優先されるべき物質や、それらの対象物質に合わせた分析法、また適用した際のデータの精度にかかわる情報については未知であり、課題となっている。

また、環境水中の化学物質は一般的に数 ng/L ~ 数 µg/L と極低濃度で存在しており、そのため分析前には試料水の濃縮が必要となる。分析機器によって分析することを考えれば最終的な溶媒についても制限が付くこととなる。一斉分析の利点は、同一の前処理によって得られる 1 つの環境試料から複数の分析機器による同時分析によって多数の物質のモニタリング結果を取得できることであり、時間・コストの面においても手間の軽減の面においても利点となる。しかし一方では分析目的物質とならない環境水中の成分が共存物質として含まれ、共存物質の種類や量によってはその分析時の影響は無視できないものであり大きな問題となる。これまでの環境モニタリングに関する研究において、環境試料を分析する場合には目的物質に対応した前処理法によって、目的物質の分析精度を高める手法が取られていたが、本研究のように多数の物質を一斉に分析したい場合においては物質個別の前処理法を適用することは不可能となる。したがって、分析前処理によって分析試料中の目的物質以外の共存物質については前処理によって除去することをせず、その影響を確認し、分析結果に反映することが求められる。

本章では、今後ますます環境モニタリングの重要性が増してくると考えられる物質を中心に、GC/MS を用いた既存の一斉分析の適用性を検討するとともに各物質の分析精

度の精査・評価することを試みた。具体的な目的は、

- ① 商用の検量線 DB を見直し対象物質の追加を行うことで、より高精度に定量可能な DB を再構築すること
- ② 既存公定法などの分析法と比較することで、一斉分析法において高精度で分析可能な範囲と精度が低いとみられる物質を明確化して定義できるようにすること
- ③ GC/MS 一斉分析の精度評価として
 - (1) 定量値のぶれ
 - (2) 検量線の最下点
 - (3) 環境サンプル中における定量値の変化
 - (4) SPE 回収率
 - (5) RT のずれ
 - (6) 標準サンプルの類似度と環境サンプル中における類似度の変化
 - (7) 標準サンプルの S/N と環境サンプル中における S/N の変化

に注目し項目ごとに点数化した総合的な信頼性評価指標を提案することであった。

2.2 方法

2.2.1 対象物質

本研究における対象物質は、PRTR 対象物質のほか、生態毒性情報を有する物質(生態毒性物質)とした。

分析法開発および精度の評価のためには PRTR 対象物質を対象範囲として、分析検討範囲を確認するための分類を行った。本章におけるモニタリング分析に用いる分析機器は GC/MS であり、分析可能となる範囲について物質種ごとに整理した。PRTR 対象である 562 種のうち、無機物として分類できる 33 種(1-1、1-11、1-31、1-33、1-44、1-71、1-75、1-77、1-82、1-87、1-88、1-132、1-144、1-234、1-235、1-237、1-242、1-272、1-304、1-305、1-307、1-308、1-309、1-321、1-332、1-374、1-394、1-395、1-405、1-412、1-453、1-456、2-73 (物質名は表 1.1-1 に記載)) や PRTR 以外の法規制によって管理されている政令番号 1-243 ダイオキシン類や「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」指定物質は 21 物質(1-103、1-104、1-105、1-106、1-107、1-126、1-149、1-161、1-163、1-164、1-176、1-177、1-185、1-211、1-263、1-279、1-284、1-288、1-380、1-382、1-386 (物質名は表 1.1-1 に記載)) や取り扱いの困難な「化審法 第一種特定化学物質」の対象の一部である 1-239、1-388、1-396、1-406、また

一般分析法が LC/MS/MS である直鎖状の界面活性剤 1-30、1-241、1-275、1-389、1-407、1-408、1-409、1-410、2-7 (物質名は表 1.1-1 に記載)については分析検討範囲外とした。これらを除いた 494 種(表 2.2-1)を対象に GC/MS 一斉分析の適用可否を検討し、分析可能であった物質については分析精度の信頼性評価のための検討を行うこととした。

モニタリングの対象物質としては GC/MS 一斉分析によって分析可能である PRTR 対象物質(既存の商用 DB 収録済み物質+新規登録物質)のほか、既存の商用 DB に収録されている生態毒性物質についても解析を行いモニタリング対象物質とすることとした。また、過去の研究によって追加された PRTR 対象物質の分解物の一部についてもモニタリングの対象とした。

2.2.2 GC/MS 分析

(1) 使用機器と性能評価および基本の分析メソッド

GC/MS は GC/MS-QP2010plus に AOC20i (共に shimadzu) を接続したもの、キャピラリーカラムは J&W DB-5ms (Agilent) を使用した。同時分析における GC 及び MS の条件を表 2.2-2 に設定した後、質量分析器の測定の安定性を保つため、EPA method 625 に準拠した、decafluorotriphenylphosphine (DFTPP) のフラグメントパターンを満足させる方法でチューニングを行った。チューニング後、1 µg/mL の性能評価標準 0.5 mL に対し、10 µg/mL の内標準を 50 µL 添加したものを調製した。測定日のチューニングファイル进行分析ソフトに読み込み、性能評価標準試料の測定を行った。性能評価標準を分析したデータファイルを解析し、C9~C33 の n-アルカンの自動同定を行い、正しく同定が行われたかを確認した。また、n-アルカン保持時間の分析ファイルは試料測定日毎に作成し、これを用いて定量メソッドを作成して測定対象化合物の予測保持時間の補正を行った。

(2) 時間補正作業および性能評価・自動同定・定量のための解析メソッド作成

同時分析の際、測定対象とした物質の保持時間、質量スペクトル、検量線が登録されたトリプルデータベースを利用した自動同定・定量システムを利用した。これは、n-アルカンを用いた相対保持時間補正を行うことで日間での保持時間の変動を予測し、予測した保持時間のピークと登録ピークのデータとマスパターン類似度から同定を行うものである。n-アルカンによる保持時間予測は式 2.2-1 によって行われている。

$$RT_T = RT_{C_n} + \frac{(RT_T - RT_{C_n}) \times (RT_{C_{n+1}} - RT_{C_n})}{(RT_{C_{n+1}} - RT_{C_n})} \quad \dots\dots \text{(式 2.2-1)}$$

RTr, RTCn, RTCn+1:登録対象物質 T, T の前後に出現するアルカン Cn と Cn+1 の保持時間
定量は測定試料に一定割合で重水素ラベル PAH を加え、これを内標準としてピーク面積比によって作成した検量線を用いた。

また一連の測定ごとに機器の性能評価をすることで部品の破損や劣化のないことの確認を行い、劣化の認められた場合には機器のメンテナンスを行った。機器性能評価には n-アルカン混合溶液、内標準混合溶液、GC/MS 性能評価混合標準（いずれも島津 GLC）を用いた。

測定データの解析には QP-2010 シリーズ用ワークステーションである Compound Composer（第二版）を用いた。測定日ごとに n-アルカン保持時間の分析ファイルを取得して時間補正を行い、時間補正されたファイルを用いて定量解析メソッドを作成した。

2.2.3 河川試料濃縮の操作方法

(1) サンプルング

橋の上からステンレスバケツで表層水より下部の水を採水した。川幅の大きい河川においては河川の中央部から試料水を採水し、枝や葉など大きな固形物が出来るだけ入らないようにして 10L ポリタンクに保存した。また、支流の合流点直後など河川水が完全に攪拌されていないと考えられる場所では採水しなかった。ポリタンクは事前に洗浄した物を使用し、試料水で共洗いをした後に試料水で満たし、なるべく空気が入らないようにして蓋をした。

(2) 固相抽出

採水した試料水を持ち帰った後にすぐアスピレーターを用いてガラス繊維濾紙 GA-100(有効径 1.0 μm , 東洋濾紙製)を用いて濾過した。濾過は、試料水の保存中に微生物によって試料中の化学物質が分解される事を防ぐため、また濃縮操作において固相カラムが目詰まりしないために行った。

水試料中の有機物質の濃縮法は、Waters 社製の Sep Pak Plus PS-2 (充填剤量 265 mg) 及び AC-2 (充填剤量 400 mg) を用いた固相抽出法を適用した^②。濃縮には Sep Pac Concentrator System Contoroller (Waters) を用いて通液を行った。分析までの流れを含む固相カートリッジを用いた濃縮法の概要を図 2-2 に示した。

PS-2 及び AC-2 は試料水通液前に吸着の安定化と不純物の除去のためにコンディショニングを行った。最大 5 個まで連結させた PS-2 又は AC-2 にアセトン 20 mL を 10 mL/min で脱離方向に上向流で 2 分間通液させた後、IE/AC 水 100 mL を 20 mL/min

で5分間吸着方向に上向流で通液した。2012年度以降はAC-2の充填剤に付着した高濃度物質の除去のため、コンディショニングの始めにヘキサンを10 mL/minで脱離方向に上向流で3分間通液させた後、アセトン20 mLを10 mL/minで脱離方向に上向流で3分間通液させIE/AC水100 mLを20 mL/minで吸着方向に5分間通液した。

試料水の通液前試料は、河川水又は湖水1 Lに対し、pH7のりん酸緩衝液(0.5 mol/L)4 mLと塩化ナトリウム25 gを添加した。コンディショニング済みのPS-2及びAC-2をAC-2側の通液が後になるよう連結し、15 mL/minで調整した試料水1 Lを通液した。通液量管理のために通液後の水をメスシリンダーで測りとり、足りない場合には時間を追加して通液量は確実に1 Lとなるようにした。また、通液後はコンセントレーターに接続していた櫛石は、目詰まり防止のために通液後に通液と逆方向で流し、アセトンで超音波洗浄をして保管した。

通液後、固相カートリッジにN₂ガスを1 L/minで40分間通気させ乾燥を行った。カートリッジの乾燥が確認できた後、各カートリッジについてアセトン10 mLを1 mL/minの速度で脱離方向に上向流で通液を行い、抽出液を10 mL遠沈管に受けた。直ちに分析を行わない場合、遠沈管ねじ口の上からシールテープで封をして-20℃の暗所で保存した。

(3) 濃縮および内標準物質添加

抽出液の濃縮倍率調整は窒素吹付け装置を用いて窒素緩流下で行った。30℃の温浴槽に遠沈管を浸け、液面から1±0.3 cmの高さからN₂ガス0.5 L/minを吹き付けて濃縮した。3 mLまで濃縮させた後、管壁に付着した有機物の回収を行うためアセトン2 mLで管壁を洗い流した。さらに濃縮を続け、液量が4.5 mLとなったところでPS-2脱離液にAC-2脱離液を混合した。AC-2脱離液の入っていた遠沈管は管壁の付着有機物を回収するために1 mLアセトンで洗い流し、これも混合した。混合した脱離液を濃縮し、6 mL、4 mL、2 mLとなった時にそれぞれ1 mLアセトンで管壁を洗い流した。脱離液を0.5 mLまで濃縮し、0.5 mLのアセトンで管壁を洗い流し1 mLの溶液としてAIQS-DB分析用試料とした。2011年までに採水した試料についてはこれらの作業に加えて、さらにヘキサンを1 mL加え合計2 mLの溶液としてから0.5 mLまで濃縮した後、ヘキサン1 mLを加えるという作業を3回以上繰り返した後、0.5 mL以下まで濃縮してからヘキサンを加えて1 mLの溶液とし、1000倍濃縮液になるよう調整した。分析前に、2 mL褐色バイアル瓶に200 µLインサートをセットし、濃縮試料液100 µLに対し内標準溶液を10 µL添加して分析試料とした。

表 2.2-1 化管法対象物質一斉分析法開発のための対象物質一覧(政令番号)

1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6, 1-7, 1-8, 1-9, 1-10, 1-12, 1-13, 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-26, 1-27, 1-28, 1-29, 1-32, 1-34, 1-35, 1-36, 1-37, 1-38, 1-39, 1-40, 1-41, 1-42, 1-43, 1-45, 1-46, 1-47, 1-48, 1-49, 1-50, 1-51, 1-52, 1-53, 1-54, 1-55, 1-56, 1-57, 1-58, 1-59, 1-60, 1-61, 1-62, 1-63, 1-64, 1-65, 1-66, 1-67, 1-68, 1-69, 1-70, 1-72, 1-73, 1-74, 1-76, 1-78, 1-79, 1-80, 1-81, 1-83, 1-84, 1-85, 1-86, 1-89, 1-90, 1-91, 1-92, 1-93, 1-94, 1-95, 1-96, 1-97, 1-98, 1-99, 1-100, 1-101, 1-102, 1-108, 1-109, 1-110, 1-111, 1-112, 1-113, 1-114, 1-115, 1-116, 1-117, 1-118, 1-119, 1-120, 1-121, 1-122, 1-123, 1-124, 1-125, 1-127, 1-128, 1-129, 1-130, 1-131, 1-133, 1-134, 1-135, 1-136, 1-137, 1-138, 1-139, 1-140, 1-141, 1-142, 1-143, 1-145, 1-146, 1-147, 1-148, 1-150, 1-151, 1-152, 1-153, 1-154, 1-155, 1-156, 1-157, 1-158, 1-159, 1-160, 1-162, 1-165, 1-166, 1-167, 1-168, 1-169, 1-170, 1-171, 1-172, 1-173, 1-174, 1-175, 1-178, 1-179, 1-180, 1-181, 1-182, 1-183, 1-184, 1-186, 1-187, 1-188, 1-189, 1-190, 1-191, 1-192, 1-193, 1-194, 1-195, 1-196, 1-197, 1-198, 1-199, 1-200, 1-201, 1-202, 1-203, 1-204, 1-205, 1-206, 1-207, 1-208, 1-209, 1-210, 1-212, 1-213, 1-214, 1-215, 1-216, 1-217, 1-218, 1-219, 1-220, 1-221, 1-222, 1-223, 1-224, 1-225, 1-226, 1-227, 1-228, 1-229, 1-230, 1-231, 1-232, 1-233, 1-236, 1-238, 1-240, 1-244, 1-245, 1-246, 1-247, 1-248, 1-249, 1-250, 1-251, 1-252, 1-253, 1-254, 1-255, 1-256, 1-257, 1-258, 1-259, 1-260, 1-261, 1-262, 1-264, 1-265, 1-266, 1-267, 1-268, 1-269, 1-270, 1-271, 1-273, 1-274, 1-276, 1-277, 1-278, 1-280, 1-281, 1-282, 1-283, 1-285, 1-286, 1-287, 1-289, 1-290, 1-291, 1-292, 1-293, 1-294, 1-295, 1-296, 1-297, 1-298, 1-299, 1-300, 1-301, 1-302, 1-303, 1-306, 1-310, 1-311, 1-312, 1-313, 1-314, 1-315, 1-316, 1-317, 1-318, 1-319, 1-320, 1-322, 1-323, 1-324, 1-325, 1-326, 1-327, 1-328, 1-329, 1-330, 1-331, 1-333, 1-334, 1-335, 1-336, 1-337, 1-338, 1-339, 1-340, 1-341, 1-342, 1-343, 1-344, 1-345, 1-346, 1-347, 1-348, 1-349, 1-350, 1-351, 1-352, 1-353, 1-354, 1-355, 1-356, 1-357, 1-358, 1-359, 1-360, 1-361, 1-362, 1-363, 1-364, 1-365, 1-366, 1-367, 1-368, 1-369, 1-370, 1-371, 1-372, 1-373, 1-375, 1-376, 1-377, 1-378, 1-379, 1-381, 1-383, 1-384, 1-385, 1-387, 1-390, 1-391, 1-392, 1-393, 1-397, 1-398, 1-399, 1-400, 1-401, 1-402, 1-403, 1-404, 1-411, 1-413, 1-414, 1-415, 1-416, 1-417, 1-418, 1-419, 1-420, 1-421, 1-422, 1-423, 1-424, 1-425, 1-426, 1-427, 1-428, 1-429, 1-430, 1-431, 1-432, 1-433, 1-434, 1-435, 1-436, 1-437, 1-438, 1-439, 1-440, 1-441, 1-442, 1-443, 1-444, 1-445, 1-446, 1-447, 1-448, 1-449, 1-450, 1-451, 1-452, 1-454, 1-455, 1-457, 1-458, 1-459, 1-460, 1-461, 1-462, 2-1, 2-2, 2-3, 2-4, 2-5, 2-6, 2-8, 2-9, 2-10, 2-11, 2-12, 2-13, 2-14, 2-15, 2-16, 2-17, 2-18, 2-19, 2-20, 2-21, 2-22, 2-23, 2-24, 2-25, 2-26, 2-27, 2-28, 2-29, 2-30, 2-31, 2-32, 2-33, 2-34, 2-35, 2-36, 2-37, 2-38, 2-39, 2-40, 2-41, 2-42, 2-43, 2-44, 2-45, 2-46, 2-47, 2-48, 2-49, 2-50, 2-51, 2-52, 2-53, 2-54, 2-55, 2-56, 2-57, 2-58, 2-59, 2-60, 2-61, 2-62, 2-63, 2-64, 2-65, 2-66, 2-67, 2-68, 2-69, 2-70, 2-71, 2-72, 2-74, 2-75, 2-76, 2-77, 2-78, 2-79, 2-80, 2-81, 2-82, 2-83, 2-84, 2-85, 2-86, 2-87, 2-88, 2-89, 2-90, 2-91, 2-92, 2-93, 2-94, 2-95, 2-96, 2-97, 2-98, 2-99, 2-100

(物質名は表 1.1-1 に記載)

表 2.2-2 GC/MS 分析条件

カラム	: J&W DB-5 ms (30m×0.25mm, 0.25 mm)
昇温プログラム	: 40°C (2min) → 8°C /min → 310 °C (5min)
イオン源温度	: 200 °C
気化室温度	: 250 °C
IF温度	: 300 °C
注入モード	: スプリットレス
キャリアガス	: He, 20 mL/min
試料注入量	: 1 μL

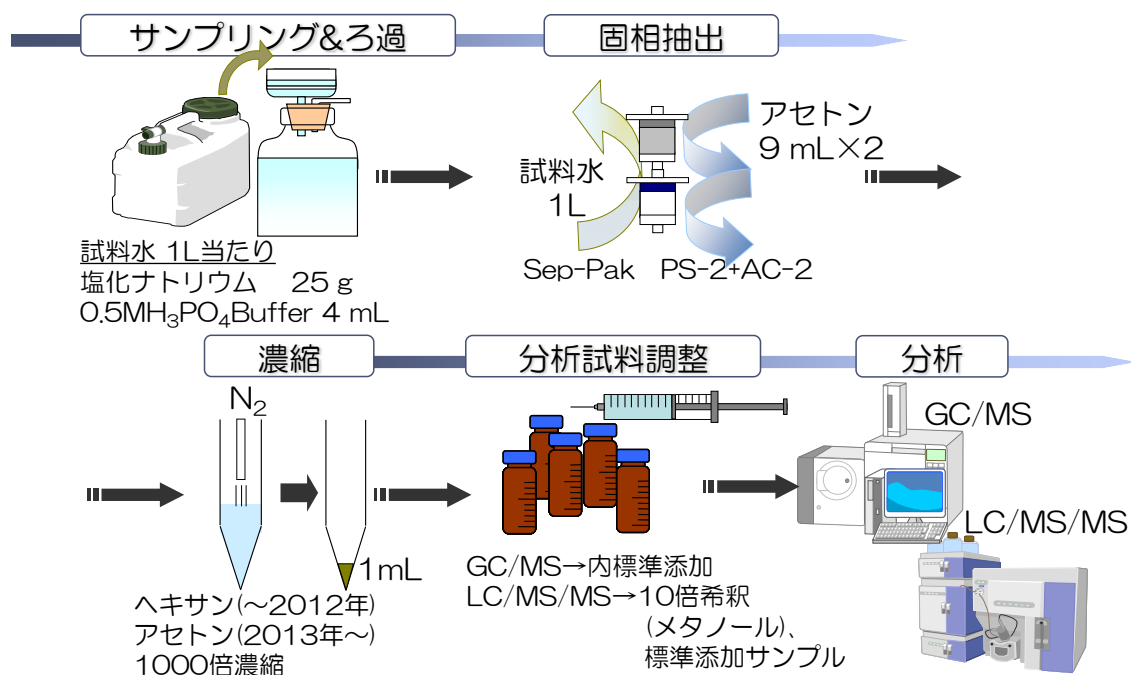


図 2.2-1 固相抽出法を用いた水試料濃縮方法の概要

2.3 GC/MS 一斉分析の適用性検討

2.3.1 対象物質の選定フロー

(1) 異性体検索

化管法対象物質では政令番号が1つであっても2つ以上の異性体が存在し、また分析の際には異なるRTやイオンで溶出・検出されてくる物質が存在している。異性体の数や種類を調べるためNITE-CHRIPで検索を行い、異性体の数と主な形や対応するCAS.Noを調べた。NITE-CHRIPでは、CAS.Noが異なるものについては異なるデータとして表示されるため、重複がないよう留意して物質数を集計した。異性体が存在していた物質を政令番号ごとに表2.3-1に示した。表2.3-1によれば、*o*、*p*、*m*の異性体のほか、*S*、*R*の異性体、2.3、2.4……等の異性体があり、また一つの政令番号のなかに多数の物質や含まれるケースも存在していた。化管法対象物質の範囲では、562種に対して800物質以上の物質が該当していたものの、1種類の化管法対象物質に対して50物質以上が該当するような特殊なケースは少なく、該当したほとんどは無機化合物であった。これらの物質は本研究では分析対象物質とならない物質であり、以降の検討では取り扱わないものとした。本研究における検討では、無機化合物等の1種で多数の物質が該当する物質を省き、605物質について異性体ごとに化合物名やCAS.Noを調べた。この結果を用いて、試薬の購入や個別物質の分析が可能となった。

(2) 試薬入手と標準液の作成

分析の可否および検量線の作成のために、異性体の検索を行うとともに、試薬の購入を検討した。試薬は研究室内の在庫状況を確認したうえで、在庫のある場合にはなるべく標準品を購入し、標準品のない物質は純度の高いものを購入することとした。異性体はなるべく購入することとしたが、一部が在庫にある場合には検討の優先度を下げて購入を検討した。最終的に475物質について試薬を入手することができ、標準液の作成を行うこととした。

入手可能であった物質に対して各物質(各商品)について標準液を作成した。標準液は溶媒として基本的にアセトンを用いて2000 mg/Lとなるよう純度からの算出した量を測り取り、調整した。表2.3-2には、試薬調整の可否を実際に試した結果を記した。全体から見れば、一斉分析検討の対象外物質や未購入の物質を除き432物質と多くの物質について標準液が作成できた。試薬調整を行うことができ物質についてはピークの検出や検量線の作成を行うこととした。

試薬調整ができなかった物質は、揮発性や潮解性の程度、粒の大きさ等の試薬の状態

が原因で測り取り作業が難しい物質が含まれた板ほか、アセトンに不溶な物質も含まれていた。これらの物質について、高揮発の物質は実環境中でも水域よりも大気等の他媒体に排出される/存在していることが予想され、河川のモニタリングでは大きな問題とされないと考えられた。そのほかの物質については、低い濃度での試薬調整や溶解させる溶媒の変更等の対応によって分析可能となる可能性がある。標準液が作成できていない物質の中で、既存の商用 DB に収録されている物質についてはモニタリング対象物質として既存の DB から該当物質を抜粋して使用することとした。

2.3.2 一斉分析 DB の拡充と再構築

これまでの分析・解析でも既存の DB は検出や定量に使用されており、解析の結果はスクリーニング分析結果として扱ってきた。しかし、既存 DB は環境モニタリングのみに使用するために作成されたわけではなく、環境モニタリングへの適用性は未知であった。課題とみられた点は、検量線範囲が 0.001 ppm～10 ppm で 10 倍ごとに濃度を設定されており、実際の検出では必要とされない範囲が多いこと、また、検量線の濃度範囲が広すぎるために低濃度側での検量線と実濃度のずれやぶれが大きくなりがちなことと考えられた。そこで、試薬作成が可能であった 432 物質については新たに検量線を登録する DB の再構築を検討することとした。

DB の再構築のために必要となる条件は、各物質が①一斉分析メソッドを用いた分析によって安定した溶出がみられること(=RT が決定すること)、②1.0 ppm 程度の低い濃度で溶出が確認できる感度をもつこと、③内標準物質の面積値との比が安定していることである。

既存の DB に収録済みの物質については 2~5 ppm の 48 物質程度の混合標準液を分析して RT を確認し、標準のマスペクトルを取得することで化合物情報を登録した。主要なイオンや RT は既存の DB に収録されたマスペクトル情報を参考とした。

既存の DB に収録のない物質については、5~6 物質もしくは単物質での分析によって一斉分析メソッドの適用性を調べることにした。検討した 432 物質のうち、約 10 ppm で分析を行い、一斉分析メソッドにおける溶出の可否と RT を確認したところ 292 物質で溶出したピークが確認された。ピークの検出の際には主要なイオン 3 つ(定量イオン+確認イオン 2 つ)を NIST のライブラリデータから調べておき、ライブラリデータからない物質については目視によってピークを選択し、シミュラリティ検索によって名称や構造式から判断した。シミュラリティ検索の結果では NIST ライブラリのマスペクトル

との類似性を示す炊事度の値が算出される。ここでいう類似度とは NIST ライブラリに収録されたマススペクトルとの類似性を示す値であるが、実際の一斉分析の解析時に算出される類似度とは、ここで登録したマススペクトルとの類似性の値である。

これらの検討の結果、292 物質について検量線の再登録を行うことができた。結果は、274 物質が単物質での検量線の作成ができ、18 物質が合算もしくはピークが分散して溶出するため合計値で定量できる検量線を作成できた。集計した結果を表 2.3-3 に示した。263 物質の中には異性体のため RT と主要なイオンが重なっており、合算でのみ定量可能となった物質や 1 種の標準品の中に光学異性体等の異性体が混合比不明となっており、それらがわずかにずれた RT で溶出してくるため合計でのみ定量値を確認することのできる物質も存在していた。1-80、1-86、1-89、1-214、1-215、1-299、1-301、1-344 (物質名は表 1.1-1 に記載)は異性体同士が同時に溶出してくる物質であり、1-153、1-171、2-22 は標準液(試薬)では 1 種だがピークが分散して溶出する物質であった。これらの異性体ピークの重複や分散は、あらかじめ単物質での分析によっておいたものである。検量線の作成ができなかった物質も一部あったが、それらの多くの物質は 2~5 ppm の比較的高濃度の分析でもピーク検索ができず、化合物情報の登録ができなかった物質であった。原因としては分析時のカラムやメソッド(昇温)の条件が合わないため溶出しないことや、感度が小さいためにノイズや共存物に混ざってピークが見つけられなくなっていることが考えられる。しかし、本研究で取り扱うような有害性懸念の物質に対しては 1 ppm を下回って定量できるような感度が求められる。したがって検量線が作成できていない物質については、GC/MS による一斉分析とは異なる分析法によってモニタリングされることが望ましいといえる。加えて、化管法の第一種指定化学物質について一般分析法(水質)を調べ、本研究の一斉分析とは異なる手法を取り入れた物質について調べた(表 2.3-4)⁽¹⁾。ヘッドスペース法やページ&トラップ法を適用して分析する物質、誘導體化をして分析する物質、LC/MS や LC/MS/MS による分析を適用する物質も一定数あり、一斉分析に不適であった物質についてはこれらの前処理の追加や別のメソッドによって分析できる可能性が示された。

溶出が確認された 292 物質についてはさらに混合液を作成し、検量線を作成した。検量線は 0.005 ppm、0.01 ppm、0.025 ppm、0.05 ppm、0.075 ppm、0.1 ppm、0.25 ppm、0.5 ppm、0.75 ppm、1.0 ppm の 10 濃度区で濃度について N=3 の繰り返し測定を行った。検出の条件は、各濃度において N=3 のうち 2 回で自動同定される条件(RT が安定し、類似度 65 以上となる)かつ、同定されたターゲットと内標準物質の面積比が

該当濃度区より高濃度区の検出ピークによる面積比を下回らない場合にはその濃度区を採用しない条件とした。R²はいずれの物質でも0.9以上であった。本研究において検量線の再構築はできていないものの、既存DBに検量線情報があり、定量可能である物質は38種あった。これらの中には、試薬購入や調整ができなかった物質のほか、既存のDBに登録はあるものの1 ppm程度の分析によってピークの探索および同定ができなかった物質であり、実際に既存のDBに登録されている検量線の下限值も1 ppm以上となっている物質が複数あり、分析感度の低い物質であることが示された。これらの結果を総合すると、モニタリングが可能とみられる物質は300種(330物質)となり、化管法対象562種に対し54%にあたる物質がGC/MS一斉分析によって調査可能であることが明らかとなった(表2.3-5)。

表 2.3-1 異性体検索結果

政令番号	CAS番号	物質名	異性体の種類
1-80	1330-20-7	キシレン	o-,m-,p-
1-86	1319-77-3	クレゾール	o-,m-,p-
1-89	27134-26-5	クロロアニリン	o-,m-,p-
1-153	7696-12-0	テトラメトリン	S-,R-
1-156	27134-27-6	ジクロロアニリン	2,3- 2,4- 3,4- 2,5- 2,6- 3,5-
1-171	60207-90-1	プロピコナゾール	4RS-,4SR-
1-179	542-75-6	1, 3-ジクロロプロペン(別名D-D)	E/Z
1-181	25321-22-6	ジクロロベンゼン	o-,m-,p-
1-200	25321-14-6	ジニトロトルエン	2,3- 2,4- 3,4- 2,5- 2,6- 3,5-
1-202	1321-74-0	ジビニルベンゼン	o-,m-,p-
1-290	12002-48-1	トリクロロベンゼン	1,2,3- 1,2,4- 1,3,5-
1-299	26915-12-8	トルイジン	o-,m-,p-
1-301	25376-45-8	トルエンジアミン	2,3- 2,4- 3,4- 2,5- 2,6- 3,5-
1-320	25154-52-3	ノニルフェノール	(多数)
1-344	96-09-3	フェニルオキシラン	2R-,2S-
1-348	25265-76-3	フェニレンジアミン	o-,m-,p-
1-388	115-29-7	エンドスルファン又はベンゾエピン	α-,β-
1-435	136191-64-5	ピリミノバックメチル	E/Z
1-438	1321-94-4	メチルナフタレン	1-,2-
1-460	1330-78-5	りん酸トリトリル	o-,m-,p-
2-42	27478-34-8	ジニトロナフタレン	1,5- 1,8-

表 2.3-2 試薬調整の可否と主な原因

試薬調整可能	試薬調整不可	
432物質	アセトンに不溶	17物質
	高揮発	23物質
	未購入	62物質
	検討対象外	68物質
	その他	3物質

表 2.3-3 検量線再構築の結果

ピーク検索ができた物質	単物質での検量線作成が可能	274物質
	合算での検量線作成が可能	18物質
ピーク検索できない物質	既存DBの検量線を今後も使用	38物質
	検量線再構築不可	114物質

表 2.3-4 一般分析法および前処理と本研究のDB再構築結果との比較

化管法第一種指定化学物質			
一般分析法		本研究のDB再構築(GC/MS)による分析の可否	
ヘッドスペース	53物質	分析可	17物質
		分析不可	36物質
パージ&トラップ	62物質	分析可	21物質
		分析不可	41物質
誘導体化	62物質	分析可	28物質
		分析不可	34物質
LC/MS(/MS)	74物質	分析可	39物質
		分析不可	35物質

2.3-5 PRTR 対象物質中モニタリング可能物質リスト

1-5, 1-6, 1-7, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-21, 1-22, 1-23, 1-24, 1-25, 1-29, 1-32, 1-34, 1-37, 1-39, 1-40, 1-41, 1-46, 1-47, 1-48, 1-49, 1-50, 1-51, 1-53, 1-54, 1-64, 1-69, 1-73, 1-74, 1-76, 1-78, 1-79(o-/ m-/ p-), 1-81, 1-83, 1-86(o-/ m-/ p-), 1-89(o-/ m-/ p-), 1-90, 1-91, 1-92, 1-93, 1-95, 1-96, 1-97, 1-99, 1-100, 1-101, 1-102, 1-109, 1-110, 1-111, 1-112, 1-113, 1-114, 1-116, 1-117, 1-118, 1-119, 1-120, 1-121, 1-125, 1-129, 1-133, 1-135, 1-136, 1-138, 1-139, 1-140, 1-146, 1-147, 1-148, 1-153(S-,R-), 1-154, 1-155, 1-156(2,3-/2,4-/3,4-), 1-160, 1-162, 1-165, 1-166, 1-167, 1-168, 1-170, 1-171(4RS-/4SR-), 1-173, 1-174, 1-180, 1-181(o-/m-/p-), 1-182, 1-184, 1-188, 1-189, 1-190, 1-191, 1-192, 1-193, 1-194, 1-195, 1-196, 1-197, 1-198, 1-200(2,4-/2,6-/2,3-/3,4-), 1-201(p-), 1-203, 1-204, 1-206, 1-207, 1-208, 1-212, 1-213, 1-214, 1-215, 1-216, 1-217, 1-222, 1-223, 1-224, 1-225, 1-230, 1-231, 1-233, 1-240, 1-244, 1-246, 1-247, 1-248, 1-249, 1-250, 1-251, 1-252, 1-253, 1-254, 1-257, 1-258, 1-260, 1-261, 1-265, 1-266, 1-269, 1-271, 1-273, 1-286, 1-287, 1-289, 1-290(1,2,3-/1,2,4-/1,3,5-), 1-292, 1-293, 1-294, 1-295, 1-296, 1-297, 1-299(o-/ m-/ p-), 1-301(2,3-/2,4-/2,5-/2,6-/3,4-), 1-302, 1-306, 1-311, 1-312, 1-314, 1-315, 1-316, 1-319, 1-320(4-), 1-323, 1-326, 1-330, 1-331, 1-334, 1-335, 1-336, 1-338, 1-339, 1-340, 1-344(2R-/2S-), 1-345, 1-346, 1-347, 1-348(o-/ m-/ p-), 1-349, 1-350, 1-352, 1-353, 1-354, 1-355, 1-356, 1-357, 1-359, 1-361, 1-363, 1-365, 1-367, 1-368, 1-369, 1-370, 1-371, 1-372, 1-373, 1-376, 1-383, 1-390, 1-391, 1-393, 1-397, 1-398, 1-399, 1-402, 1-403, 1-404, 1-416, 1-417, 1-418, 1-419, 1-422, 1-425, 1-426, 1-427, 1-428, 1-430, 1-431, 1-432, 1-435(E-/Z-), 1-436, 1-437, 1-438(1-/2-), 1-439, 1-440, 1-441, 1-442, 1-444, 1-445, 1-446, 1-447, 1-449, 1-450, 1-451, 1-452, 1-457, 1-458, 1-459, 1-460(o-/ m-/ p-), 1-461, 1-462, 2-2, 2-5, 2-6, 2-8, 2-9, 2-10, 2-11, 2-13, 2-19, 2-20, 2-21, 2-22(2S-/αS-), 2-23, 2-29, 2-32, 2-33, 2-34, 2-36, 2-41, 2-43, 2-45, 2-46, 2-47, 2-48, 2-49, 2-50, 2-52, 2-55, 2-56, 2-57, 2-58, 2-59, 2-60, 2-62, 2-63, 2-64, 2-66, 2-69, 2-70, 2-71, 2-72, 2-75, 2-76, 2-77, 2-78, 2-79, 2-80, 2-82, 2-83, 2-88, 2-90, 2-91, 2-92, 2-94, 2-96, 2-99

(物質名は表 1.1-1 に記載)

2.4 GC/MS 一斉分析の精度に関する項目別信頼性評価

2.4.1 精度に関する解決課題の抽出

モニタリング可能となった物質において前述の「2.3 信頼性評価のための PRTR 対象物質における GC/MS 一斉分析適用性の検討」の検討により、信頼性評価の検討を行うことのできる物質は 286 物質(合算で定量する物質を含む)であった。これらの物質について、その同定結果や定量値の信頼性については物質ごと/項目ごとに様々である。ここでは、(1)~(7)の項目を挙げ、定量および同定に関する評価の項目と対応する指標を定めるため、実験を行った結果と解析結果を示した。解決課題として挙げた項目は、

- (1) 定量値のぶれ
- (2) 検量線の最下点
- (3) 環境サンプル中における定量値の変化
- (4) SPE 回収率
- (5) RT のずれ
- (6) 標準サンプルの類似度と環境サンプル中における類似度の変化
- (7) 標準サンプルの S/N と環境サンプル中における S/N の変化

である。

これらの課題は本研究のような一斉分析の手法で分析・解析をした場合の課題である。本研究で使用した分析では、マススペクトルの取得は TIC モードで行う方法で行った。解析は保持時間(RT)付近における対象物質に類似したマススペクトルを優先的に探す方法で行われていた(自動同定)。この際、登録時のマススペクトルとの類似性を示す類似度が算出される。一斉分析の環境分析におけるメリットは、個別物質での分析に比べて前処理~分析時間にかかる時間やコストが削減され、多数のサンプルを分析することが容易になることにある。一方で、すべての物質が必ずしも最適な条件で分析できるわけではなく、中には毎回の分析で定量値が安定しない物質もふくまれることが予測された。したがって、あらかじめ誤差の大きい物質/小さい物質についてランク付けすることで評価することが必要となると考えられた。

「(1) 定量値のぶれ」とは、同日中の繰り返し分析で各物質の濃度がどの程度のばらつき(CV[%])を持つかということである。選択した定量イオンの安定性が小さい場合、面積値が変化しやすく実濃度とのぶれが大きくなることが考えられ、問題となるためである。したがって、このぶれの大きさを物質ごとに評価する必要がある。

「(2) 検量線の最下点」では、物質個別に異なる分析のしやすさ/検出のされやすさ

について評価しようとしたものである。これは、検出しやすい高感度の物質と検出しにくい感度の低い物質の検出/非検出を同義にとらえることは環境リスクを考える上で妥当でないと考えたためである。検出物質数や頻度のみで物質相互のリスクを評価するためには、本来は全物質が同程度の分析精度を有していることが理想である。しかし、実際には物質ごとにその分析可能な範囲や精度は異なっている。そのため、どの程度低濃度まで検出できるかを示す LOQ の値を検出しやすさ/しにくさの指標として評価することとした。

「(3) 環境サンプル中における定量値の変化」では、様々な夾雑成分が含まれる環境試料の分析での、定量値の大幅な変化の有無に注目した評価とした。これは、夾雑成分の多いサンプルではノイズの上昇等で定量イオンの面積値が小さく検出されるケースがあることが懸念されたためである。よって、濃度の変化しやすい物質について注意を促すような評価とランク付けが必要と考えた。環境サンプル中の定量値が大きくずれる物質は、環境サンプル中に同じイオンを出す物質が重なっていることも考えられ、定量値を見る際にはそのデータの信頼性が他の物質よりも低いことを認識し、注意してみる必要がある。

「(4) SPE 回収率」では、分析前処理における回収ができずモニタリングに不適とみられる物質を明らかとした。これは、標準液が安定して分析できるが実際の環境サンプル中では存在しない/前処理捜査中のロスが大きく低濃度の物質が存在していたためである。これらの物質は、検出結果や濃度を見る際に注意が必要となる。したがって、回収率によって前処理の適用性とその精度をランク付けすることで評価した。

「(5) RT のずれ」は、解析の際の検出/非検出を決める RT がずれることによって検出されにくくなる物質の有無やその程度を評価するために行った。一斉分析での解析は保持時間(RT)付近における対象物質に類似したマススペクトルを優先的に探す自動同定の方法で行われるため、RT の安定性は検出のしやすさに大きく影響する。分析毎に RT が大きくぶれる物質は、検出とみなされるはずのピークがあっても同定されない「検出もれ」が起こる可能性が高くなると考えられ、課題となる。したがって、環境サンプル中の対象物質が登録 RT からどれだけずれるのかについて調べ、ぶれの大小によってランク付けを行うことで評価した。

「(6) 標準物質の類似度と環境サンプル中における類似度の変化」では、標準液分析時の類似度と環境サンプル中での類似度の差が大きい物質を調べた。これは、自動同定において検出/非検出を決定する指標のひとつに類似度があるため、検出のしやすさ/

しにくさに関係する指標として評価が必要と考えたためである。ここでいう類似度とは、ノイズ成分減算等のための波形処理をしたあとのピークのマススペクトルが登録マススペクトルとどれだけ類似性があるかを示す値である。本研究では DB 再構築の際に標準液の分析によってマススペクトルの登録を行っている。そのため検量線の作成に用いた混合標準液を分析した結果では、類似度は多くの物質で 90 を超える値である。しかし、環境サンプルのような未知の夾雑成分の多いサンプルでは、登録マススペクトルと異なるイオンが重なることやピーク強度がさがるために、類似度が低く算出されることがある。類似度 65 以下のピークは誤同定を防ぐため、非検出となるよう設定されている。そのため、夾雑成分の影響で類似度が低くなったピークについても非検出の結果となる。多くの物質では問題ないものの、類似度が環境サンプルの夾雑成分の影響を受けやすい物質は、実際に一定の濃度があっても自動同定されずに非検出となる「検出もれ」が起こりやすいことが考えられる。したがって、検出結果を見る際に非検出であっても「検出もれ」である可能性がある物質を抽出するため評価が必要であった。

「(7) 標準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の変化」では、標準液分析時の類似度と環境サンプル中での S/N の差が大きい物質を調べた。これは、環境サンプル中の夾雑成分が重なることでノイズとなり、対象物質のピークがかき消される「検出もれ」の起こしやすさを評価しようとしたものである。標準液での S/N と環境サンプル中での S/N を比較して、大きく値が減少している物質は、非検出でも「検出もれ」の可能性のあることに留意して解析結果を見る必要がある。

最終的には、上記の(1)~(7)のような複数の信頼性評価結果を「定量性に関する総合指標」と「同定精度に関する総合指標」の 2 つにまとめ、「定量性に関する総合指標／同定精度に関する総合指標」という総合的な指標として示すこととした。

結果を定量結果と合わせることで信頼性情報を付与したモニタリングデータを取得できることになる。したがって、一斉分析そのものの精度範囲が明確になるため、一斉分析による効率的なモニタリング手法の信頼性を高めるもとと考えられる。

2.4.2 信頼性評価項目のランク付け方法

(1) 繰返し分析における定量値のぶれ

同日中の繰返し分析による濃度の変動を見るため、ピーク分離や異性体合算のものを除く 292 物質に対する 280 本(以降では 280 物質と表記・異性体やピーク分離する物質があるため)の検量線について標準液を 0.5ppm の濃度で N=10 の繰返し分析を行った。

検出結果より、濃度のぶれとして各物質の 10 個の定量結果の CV[%]を算出したところおよび図 2.4-1 のようになった。CV[%]の小さい物質では、繰返し分析を行っても定量値は実際の濃度と離れて検出されるケースは少ないが、CV[%]の大きい物質では分析で得られた定量値が実際の濃度からずれているケースが多くなることが考えられる。そこで、CV[%]の値ごとに対象の検量線に該当する 280 の物質ピークについて A~E のランク付けを行った。ランク A は $CV\% \leq 1\%$ であり、定量値のぶれがきわめて小さい物質であるとした。ランク B は $1\% < CV\% \leq 5\%$ であるとし、定量値のぶれは比較的小さく定量値を見る際にも問題とはならない程度のぶれであるとした。ランク C は $5\% < CV\% \leq 10\%$ であるとし、ランク A や B の物質と比べれば多少のぶれはあるものの、定量値を見る際に深刻なずれとなるほどのぶれではないとした。ランク D は $10\% < CV\% \leq 20\%$ であるとし、定量値がずれるケースはあるものの、その信頼性を留意しながら定量できる物質であるとした。ランク E は $20\% < CV\%$ であり、定量値はできるもののその精度はほかのランクの物質と比べて低いといえ、定量結果を見る際に注意が必要となる物質であるといえる。表 2.4-1 には各物質の CV[%]の範囲と精度の高いランク順(ランク A~E)に含まれる物質が全体に占める割合を示したものである。ランク A~E において比較的精度の良いランク A とランク B において占める割合は 83.9%となっており、さらに定量値のぶれが許容できる範囲であるとされたランク C まで含めると全体の 96.4%が含まれる。これはほとんどの物質が繰返し分析において高い定量精度を有していることを示しており、一斉分析の信頼性を示す情報の一つなるとみられた。

(2) 検量線の最下点

「(1) 繰返し分析における定量値のぶれ」において、0.5ppm 程度の濃度における繰返しの定量性が示されたため、対象とした 273 物質(280 ピーク)について検量線を実際分析によって下記の条件に従って作成した。検量線作成のために分析した標準液の濃度は 0.005ppm、0.01ppm、0.025ppm、0.05ppm、0.075ppm、0.1ppm、0.25ppm、0.5ppm、0.75ppm、1.0ppm の 10 濃度区で、繰返し分析回数は $N=3$ 、検量線の最下点の条件は①~④の順に確認を行ってすべての条件を満たすものとした。①~④は①類似度 65 以上の点を有効として自動同定および手動同定で同定できるピークを選択する、② $N=3$ のうち 2 回以上同定された点を有効とする(自動同定および手動同定を含む)、③検量線の作成は濃度と内標準法による面積比の関係とし、面積比が逆転するような濃度区は除外するその点以下の濃度区を無効にすることとした。これらの結果は図 2.4-2 に示した。1ppm 以下で分析可能な物質として 280 本すべてにおいて検量線が作成された。この中

には、異性体同士の RT が同一のため合算でのみ分析できるものや、1 つの試薬中に 2 つ以上の異性体が含まれており異なる RT で検出されるため、合計で 265 種(292 物質)に該当する。これは、化管法対象物質 562 種に対し約 47%にあたり、無機化合物や他の法規制対象物質を除外した一斉分析対象物質 495 種に対し約 54%に当たる。さらに、このうち検量線の最下点が 0.1ppm 以下であった物質は 252 種(265 物質)であり、多くの物質において実環境水中で 0.1ppb 以下の濃度で分析できる感度を有していることが明らかとなった。結果をまとめ、各物質の検量線の最下点を 2 倍程度おきにランク分けし、分析感度の指標を定めた。LOQ \leq 0.005mg/L をランク A とし、0.005mg/L<LOQ \leq 0.01mg/L をランク B、0.01mg/L<LOQ \leq 0.05mg/L をランク C、0.05mg/L<LOQ \leq 0.1mg/L をランク D、0.1mg/L<LOQ \leq 0.5mg/L をランク E としたとき、約 74%の物質が A~C ランクに入り、0.05mg/L 以下で定量可能であった。

既存 DB は多くの物質で検量線の濃度区の分布の 10 倍ごととなっており信頼性がそれほど高いとは得ない物質も存在していたが、本研究では 10 倍の濃度の間に 4 濃度区を設定し、かつ濃度の逆転を許容しない方法で検量線を作成した。そのため検量線に由来する定量性の信頼性は高くなったといえる。具体的な例を図 2.4-3 に示した。本研究において新たに登録された検量線最下点と既存の商用 DB における検量線最下点を比較するため、比較可能な物質(検量線が再登録できた物質)について調べたところ、表 2.4-3 のようになり、既存の DB に検量線情報がなく今回新たに分析可能となった物質が 23 種の一部(26 物質)あったことが分かった。そのほかの物質について既存の商用 DB および過去登録情報と比較した結果、高い精度で分析可能となった物質は 95 種(95 物質)あり、また同じ精度であった物質は 28 種の一部(29 物質)あった。これは、既存の DB における検量線範囲は 0.001ppm、0.01ppm、0.1ppm、1ppm、10ppm 等と一濃度区の差が本研究の検討範囲と異なり大きな幅を持たせているためであると考えられ、本研究の検討によって、これまで検量線の最下点以下として参考濃度としていた検出濃度範囲においても定量値の評価が可能となることが明らかとなった。一方で、既存の DB よりも低い精度で分析したほうが適しているとみられた物質は 122 種の一部(124 物質)となった。新 DB の検量線最下点と既存 DB の検量線最下点の濃度を比較した結果を図 2.4-4 に示した。280 本の検量線のうち、半数以上は新 DB の検量線最下点が既存 DB の検量線最下点と同じ~好感度となっており、より DB の再構築によって低濃度まで検出できる高精度化できた物質が多数であるとわかった。また、高感度されなかった物質も、その差は小さく、ほぼ同程度の精度を持っていることがわかった。

ここで、新たに再登録した検量線を多数含む新たな DB がどの程度の分析精度(環境中でどの程度の濃度を分析できるのか)を有しているのかを調べるため、本研究における検量線の最下点を通常環境水サンプルを分析する際の濃縮倍率である 1000 の値で割った理論上の環境中定量限界を算出し、環境省の一般分析法(水質媒体)と比較した。その結果を図 2.4-5 に示した。図 2.4-5 により、化管法第一種指定化学物質の物質中では本研究で 244 種(273 物質)中に一般分析法ありの物質は 185 種(190 物質)であり、これまでに分析が検討されていない 59 種(83 物質)について新たにモニタリング分析が可能となった。加えて、一般分析法がある 185 種(190 物質)のうち 58 種の一部(59 物質)では本研究の検量線最下点のほうが高い感度を有する物質であり、また同じレベルで分析可能である物質は 8 種(8 物質)であった。一般分析法における LOQ の方が低い物質は 120 種の一部(124 物質)であったものの、その差は全て 1ppb 未満であり、0.5ppb 未満の物質が 121 物質であり、ほとんどの物質において定量可能な濃度範囲の差はわずかであった。これらの結果より、一斉分析を用いたモニタリング法の精度は、個別のモニタリング法に匹敵する感度を有しているとみられた。

(3) 環境サンプル中における定量値の変化

環境サンプルに標準液を添加したときの定量値への影響を調べるため、ここでは 3 点のデータから評価する方法とすることとした。異なる地点の環境サンプル(TOC 値の大きい 2 地点+小さい 1 地点のサンプル)に標準液を添加し 0.5ppm となるように調整した試料を分析し、標準液のみのサンプルの濃度と比較して濃度が大幅にずれて検出されたサンプル数を数えた。数によって A~D の 4 つのランクを付けることで評価を行った。濃度の比較の方法は、下記の式 2.4-1 のように算出した。

環境サンプルにおける定量値＝

$$\begin{aligned} & (\text{環境サンプル}+0.5\text{ppm したサンプルの検出濃度})-(\text{環境サンプル検出濃度}) \\ & \dots\dots (式 2.4-1) \end{aligned}$$

算出した結果は図 2.4-6(ランク A)、図 2.4-6(ランク B)、図 2.4-6(ランク C・D)に示した。結果より、①地点~③地点の中で添加した濃度が 0.35ppm~0.7ppm の範囲に入る地点数の数によってランク付けすることとした。これは、0.35ppm~0.7ppm のずれであれば、定量結果が実濃度の 1/2 倍~2 倍の範囲におさまっており、スクリーニング分析としての精度を保持できると考えるためである。分類の方法は、ランク A は 3

地点とも 0.35ppm~0.7ppm の範囲で検出された物質とし、ランク B は 2 地点が 0.35ppm~0.7ppm の範囲で検出された物質とし、ランク C は 1 地点が 0.35ppm~0.7ppm の範囲で検出された物質とした。また、3 地点すべてで 0.35ppm~0.7ppm の範囲外で検出された物質はランク D とした。ランク A には 120 物質が、ランク B には 100 物質が、ランク C には 42 物質が、ランク D には 20 物質が該当した。本研究では 1/2 倍~2 倍の範囲を許容するランク付けを行っており、1 地点や 1 回のモニタリングによる絶対的な定量値を求める方法には不向きであるといえ、前処理の工夫やデータのとり方によっては改善や補正の方法が考えられる。しかしながら、本研究では継続的で多数のサンプルによってモニタリング調査を行うことを想定しており、一定の精度が保証される場合には手間やコストが増えるような処理を追加することを現状では想定しておらず、また多くの物質がランク A とランク B に含まれていることから一定の精度が保証されモニタリングに適用可能と考えられた。

(4) SPE 回収率

分析時の定量性については(1)~(3)で評価できたものの、分析前処理の適用性や定量値に与える影響については未評価であった。そのため、分析前処理として全物質に同一に適用している。SPE回収の手法による物質ロス的大小とその大きさを評価するため、実際に水試料に対象物質の混合液を添加した回収実験を行った。結果は図 2.4-5 に示した。結果は、SPE 回収率を確認した結果、多くの物質では回収率が 70%~140%と 2 倍以上のずれのない範囲であった。一方で、回収率が 0%となる物質も 11 物質存在した。これらの物質はモニタリング分析した際には検出が見られない物質であり、分析したとしても検出の信頼性は極めて低いため、ランク付けの際には信頼性の低いランク付けを行うこととした。また、回収率が 70%未満のような物質においては、実際の河川水中の濃度が検出濃度よりも高濃度である可能性が高い。したがって、モニタリング結果には注釈を加える必要があると考えられた。これらを受けランク A~E のランク付けを行った。ランク A は回収率が 90%~110%とほぼ全量が回収できる物質であり 45 物質した、ランク B はランク A よりは回収率がぶれるものの 70%~140%の範囲に入る物質であり 154 物質と半数以上が該当していた、ランク C はランク B の範囲外で 50%以上の回収率となる物質であり 33 物質が該当した、ランク D には回収はできるものの回収率が 50%未満となる物質であり 37 物質が該当していた。一方で実験の結果検出が見られず回収できない物質が 11 物質と少数ながらあり、ランク E とした。したがって回収のできないランク E の物質だけでなく、ランク D のように回収によって定量値が大幅に

減少してしまう物質にも注釈等が必要であり、定量値の見方や非検出のデータの取り扱いには注意が必要となることが明らかとなった。

(5) RT のずれ

ここでは、環境サンプルに標準液を添加したときの RT のずれについて調べた。方法は、3 地点のデータから評価することとし、異なる地点の環境サンプル(TOC 値の大きい 2 地点+小さい 1 地点のサンプル)に標準液を添加して 0.5ppm となるように調整した試料を分析した。解析結果より、あらかじめ予測された RT との差を算出して得た結果をもとに登録 RT と 3 秒以上ずれて検出される回数によってランク付けを行った。これは、自動同定のシステムの補正方法の精度が±3 秒とされていることに加え、標準液の 10 回の繰返し分析において±3 秒を超えて検出されるケースがなかったためである(図 2.4-8 左)。算出結果は図 2.4-8 右に示した。±3 秒を超えるずれが起こらない物質をランク A とし、1 地点の物質をランク B、2 地点の物質をランク C、3 地点すべてずれた物質をランク D としたところ、ランク A には 235 物質が、ランク B には 27 物質が、ランク C には 17 物質が該当した。ランク E に該当した物質は 1 物質のみであった。RT ずれは環境サンプル中であっても起こるケースは非常に少ないことがわかり、対象物質の範囲においては RT ずれによる検出もれの可能性は低いことが明らかとなった。

(6) 標準物質の類似度と環境サンプル中における類似度の変化

自動同定システムを使用する際、自動同定のされやすさに影響を与える値のひとつに類似度が挙げられることは、「2.4.1 精度に関する解決課題の抽出」でも述べた。影響の度合いを調べるためここでは異なる地点の環境サンプル(TOC 値の大きい 2 地点+小さい 1 地点のサンプル)に標準液を添加し 0.5ppm となるように調整した試料を分析し、3 地点の結果のうち最小の類似度が 65 を下回り自動同定できなくなる物質や、標準液の 10 回繰返し分析で得られる類似度の平均との差がどの程度であるか調べ、その影響の度合いごとにランク付けを行うことで分析信頼性の評価を行った。ランク付けの方法は、標準液の 10 回繰返し分析で得られる類似度の平均と 3 地点の結果のうち最小の類似度の差が 10 以下である物質をランク A とし、差が 10 を超えるが 3 地点の結果の最小類似度が 65 を超えている物質はランク B、最小類似度が 65 を下回っている物質についてはランク C とした。これらの結果を図 2.4-9 に示した。ランク A には 224 物質が該当し、ランク B には 33 物質、ランク C には 23 物質とほとんどの物質は環境サンプルにおいても 0.5ppm 程度の濃度があれば標準液の分析時と大差ない高い類似度で検出ができることが明らかとなった。これは高濃度での「検出もれ」が起こるケースが少な

いことを示すことになり、環境モニタリングの精度として重要な項目において高い信頼性を示す結果となった。

(7) 標準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の変化

対象物質に対し環境サンプル中の夾雑成分が高濃度で溶出してくるケースの影響を想定して、解析と評価を行った。夾雑成分が高濃度で溶出してくる場合、対象物質のピークはかき消され、ピークの検出ができなくなることも考えられるためである。ここでは、このような影響を S/N の値から評価することを考えた。環境サンプル中の夾雑成分がピーク検出に与える影響について評価するため異なる地点の環境サンプル(TOC 値の大きい 2 地点+小さい 1 地点のサンプル)を添加し 0.5ppm となるように調整した試料を分析した。結果より、S/N の減少に注目して解析を行った。S/N の減少の割合によってランク付けし、信頼性の評価をした。ランク付けの方法は、標準液の 10 回繰返し分析で得られる S/N の平均値と 3 地点の環境サンプルにおける最小の S/N を比較することで行った。1/2 倍の範囲以内におさまっている物質をランク A、ランク A よりは減少しているものの、1/10 倍以内の物質をランク B、1/100 倍以内の物質をランク C、それ以上に減少する物質はランク D とした。結果は図 2.4-10 に示した。ランク A には 115 物質が入り、ランク B には 92 物質、ランク C には 56 物質、ランク D には 17 物質が該当した。ランク A やランク B の物質は環境サンプルにおいても S/N の値が比較的安定して検出しているとみられ、多くの物質では自動同定や目で見てピークと視認できるレベルで検出していることが分かったほか、一部の物質では環境サンプル中では一定量の濃度であっても検出しにくい微小なピークとなるとみられ、検出結果を見る際に注意が必要な結果となった。

2.4.3 定量精度および同定精度に関する総合評価

(1) 指標ごとのランク別点数付けによる信頼性の重みづけ方法

「2.4.2(1)繰返し分析における定量値のぶれ」においては、ランク A に 10 点、ランク B に 9 点、ランク C に 8 点、ランク D に 2 点、ランク E に 1 点の重みづけで配点した。また、今回検量線を新規に登録できず既存の DB を引き続き使用する物質については 3 点とした。これは、大きくぶれる物質を極端に低い点数とすることで、一斉分析においてぶれが比較的小さいとみられる値と区別するためであった。次に、「2.4.2(2)検量線の最下点」では、ランク A に 10 点、ランク B に 9 点、ランク C に 8 点、ランク D に 7 点、ランク E に 6 点の重みづけで配点した。これは、検量線の最下点は検出のしやす

さの精度に関係はするものの、検量線の最下点以上での検出は可能であるため、特別大きな点数差を付けないものとした。「2.4.2(3)環境サンプル中における定量値の変化」では、ランク A に 10 点、ランク B に 8 点、ランク C に 3 点、ランク D に 1 点の重みづけで配点した。また、今回検量線を新規に登録できず既存の DB を引き続き使用する物質については 3 点とした。これは、検出結果として定量値を見る際に注意が必要とみられたずれの比較的大きいランク C 以下の物質について低い点数をつけることで、ぶれが比較的小さいとみられる値と区別するためであった。「2.4.2(4)SPE 回収率」では、ランク A に 10 点、ランク B に 8 点、ランク C に 4 点、ランク D に 0 点、ランク E に -31 点の重みづけで配点した。これは、検出できないランク E の物質については検出結果の信頼性が特別悪くなるため必ずマイナスの値となるように設定し、ランク C や D についても定量値に比較的大きなずれがあることを注意させる目的で低い値を設定した。また、今回検量線を新規に登録できず既存の DB を引き続き使用する物質については 3 点とした。「2.4.2(5)環境サンプル添加時における RT ぶれ」では、ランク A に 10 点、ランク B に 5 点、ランク C に 0.3 点、ランク D に 0.1 点の重みづけで配点した。また、今回検量線を新規に登録できず既存の DB を引き続き使用する物質については 0.3 点とした。これは、ランクが低い場合には「検出もれ」の可能性が高くなるため注意が必要として、0 以下の値が示された場合に注意するように設定するためであった。既存の DB を使用するものには感度の低い物質も一定数あることから、比較的下のランクに合わせた配点を行った。「2.4.2(6)標準物質の類似度と環境サンプル中における類似度の変化」においても同様の考え方でランク A に 10 点、ランク B に 5 点、ランク C に 0.3 点、ランク D に 0.1 点の重みづけで配点した。また、今回検量線を新規に登録できず既存の DB を引き続き使用する物質については 0.3 点とした。「2.4.2(7)標準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の変化」でも類似の考え方で、ランク A に 10 点、ランク B に 9 点、ランク C に 8 点、ランク D に 5 点、ランク E に 0.3 点の重みづけで配点した。また、今回検量線を新規に登録できず既存の DB を引き続き使用する物質については 0.3 点とした。指標ごとのランク別点数付けによる信頼性の重みづけによる得点表を表 2.4-2 に示した。

(2) 総合指標による評価結果の解析

(1)の配点によって 7 つの項目について点数化ができたものの、実際には 7 つをすべての物質について確認しながら解析していくのは大変な手間となる。そこで、7 つの項目のうち(1)~(4)を定量性の指標、(5)~(7)を同定精度の指標として 2 つの総合的な指標

を作成した。各物質の指標ごとのランクとその得点を表 2.4-3 に示した。表示は 2 つを並べて【定量性総合得点】／【同定精度総合得点】で表すこととした。定量性総合点数について、40 点満点の物質は存在しなかったものの、比較的高得点な 35 点以上の 36 物質では、定量性の精度に特別悪い点数の項目はなく、注意すべき深刻な問題はないものと見られた。さらに、これらの物質には同定精度の総合指標も比較的高い結果であった。加えて、注意すべき項目を示す少数点以下に点数がある物質は含まれていなかった。これらの物質は、定量性から見ても同定の精度からみても高い精度を有しており、検出結果の信頼性はかなり高いといえると考えられた。一方で、定量性総合得点が 21 点以下のような点数の低い物質には、本研究で DB の再構築ができなかった物質が多く含まれていた。そのほかの物質では複数の項目に対して問題のある物質が該当しており、検出結果の定量値の解釈には注意が必要であることが示された。同定精度総合得点は 30 点満点の指標であり、30 点満点の物質も 91 物質と多く存在していた。これらの物質は 3 つの項目すべてで最高ランクのランク A となっている物質であり、検出もれのケースは少ないと考えられ、検出率の算出結果などの信頼性は高い。これらの物質は定量性想像得点も高い物質が多い結果であったが、中には定量性の点数が低い物質もあり、回収率等の結果によっては同定の精度はよいものの定量が困難な物質もあることが分かった。同定精度総合得点の低い物質には、DB の再構築ができなかった物質が多数含まれたほか、悪い項目が 2 つ以上あるような物質が多いことがわかった。

(3) 総合指標の点数からみる分析精度とマトリクス評価

2.4.3(2)の解析をうけ、点数ごとの意味を解析し【定量性総合得点】／【同定精度総合得点】の相互関係を含めたマトリクス評価を行うこととした。まず、定量性の指標は得点ごとに【定量性総合得点】=40 点(満点)⇒クラス s、35 点<【定量性総合得点】<40 点⇒クラス a、30 点<【定量性総合得点】≤35 点⇒クラス b、25 点<【定量性総合得点】≤30 点⇒クラス c、0 点<【定量性総合得点】≤25 点⇒クラス d、【定量性総合得点】≤0⇒クラス e とした。各クラスに該当した物質で多かったのは、クラス s：定量性に問題のない物質、クラス a：定量性に僅かな誤差が生じるもしくは検量線の最下点が高い可能性のある物質、クラス b：定量性に多少問題のある項目が 1 項目あるか検量線の最下点がかかなり高い物質、クラス c：定量性に問題のある項目が 2 項目程度ある物質、クラス d：定量性に問題のある項目が 3 項目程度ある物質、クラス e：SPE で回収できないため検出が困難である物質であった。また、同定精度のクラス分けでは、クラス s⇒30 点(満点)、クラス a⇒25 点<同定精度総合<30 点、クラス b⇒22 点<同定

精度総合 ≤ 25 点、クラス c \Rightarrow 1点 \leq 同定精度総合 ≤ 22 点、クラス d \Rightarrow 同定精度総合 < 1 点とした。各クラスに該当した物質が多かったのは、クラス s：同定精度に問題ない物質、クラス a：稀に検出もれの可能性がある物質、クラス b：検出もれの可能性のある物質、クラス c：検出もれの可能性が比較的高い物質、クラス d：検出もれの可能性がかなりある物質であった。これらを組み合わせて表 2.4-4 のような定量性と同定精度のマトリクス表(クラスの分布)を作成した。各クラスの組み合わせとその意味は表 2.4-5 に示した。このクラス分類に従って対象の化管法物質を分類し、クラスごとに物質数を調べたところ、表 2.4-6 の結果になった。定量性のクラス分類では、クラス s、a、は特に問題のあるレベルといえ、さらに、クラス b までは多少のずれが予測されるものの、大きな定量値のずれが大きくなることはないと思われるクラスである。クラス c、d、e では定量性の総合得点に大きな影響を与える(3)環境サンプル中の濃度ずれのランクでランク C、ランク D の物質や(4)SPE 回収率のランクでランク C、ランク D、ランク E の物質が入ってくるため定量の信頼性が大幅に下がり、【定量性総合得点】も下がる結果となっていた。したがって定量性のクラス s、a、b の物質は定量値がおおよそ 1/2~2 倍の範囲で定量可能な物質が多くなっていることが分かった。また、同定精度のクラス分類ではクラス c や d には特に検出もれのケースが増えやすい物質が含まれており、検出率等の解析には注意が必要な物質であることが分かった。表 2.4-6 より、定量性・同定精度ともにクラス b 以上に入っているクラス ss、sa、as、aa、ab、sb、bs、ba、bb に分類された物質数はクラス as に 16 物質、クラス aa に 16 物質、クラス ab に 4 物質、クラス bs に 43 物質、クラス ba に 47 物質であった。これらの合計数は物質は全対象物質 318 物質の約 45%にあたり、また今回検量線が作成できず既存の DB を用いる物質を除いた 280 物質に対しては約 51%にあたる。一方で、比較的分析精度の低いクラスといえるクラス dd には 38 物質が該当していたが、これらの物質は全て今回検量線が作成できず、既存の DB による検量線で定量を行うこととした物質であった。これらの物質は、(2)検量線の最下点以外の定量性の調査も(5)~(7)の同定精度の調査も行うことができていないため、デフォルト値として各ランクについて低めの値を設定して総合指標を計算したため、実際の分析精度は未知である。したがって、今後の実測による追加検討の結果次第では、dd より分析精度が高いとみられるクラスに再分類されることが予想された。上記の検討によって、各物質の分析精度を項目ごとに表すことができた。そのほか、項目を示す意味ごとにまとめた総合指標の作債ができ、総合指標が示す制度の内容を整理して示すことができた。また、現在一斉分析でモニタリング可能な化管法

対象物質に対しては半数近くの物質で比較的高い精度で分析が可能であることが明らかとなった。

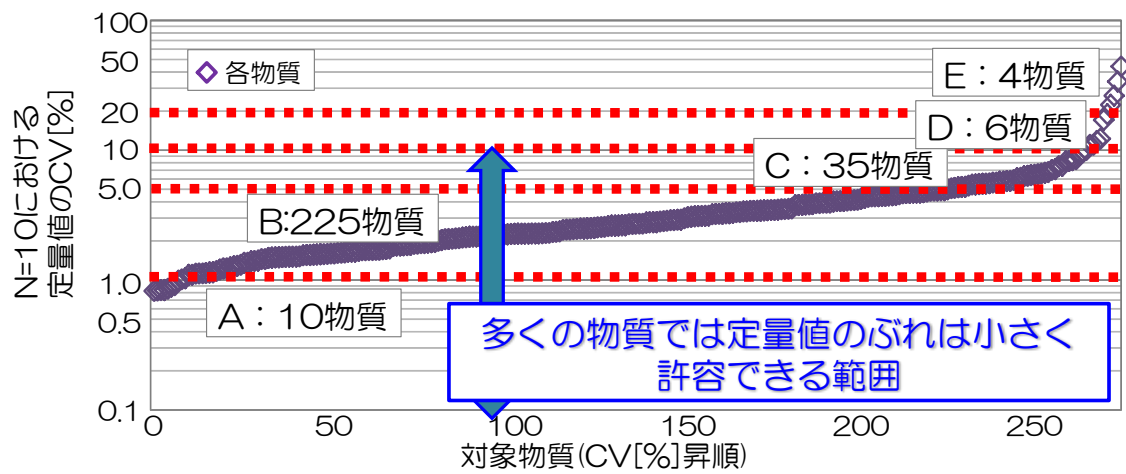


図 2.4-1 繰返し分析における定量値のぶれ CV[%]の分布

表 2.4-1 繰返し分析における定量値のぶれランク付け基準とカバー率

繰返し分析回数	CV%	ランク分類	物質数	全体に対する割合				
N=10	1%以下	A	10	3.6%	83.9%	96.4%	98.6%	100%
	5%以下	B	225					
	10%以下	C	35					
	20%以下	D	6					
	20%より大きい	E	4					

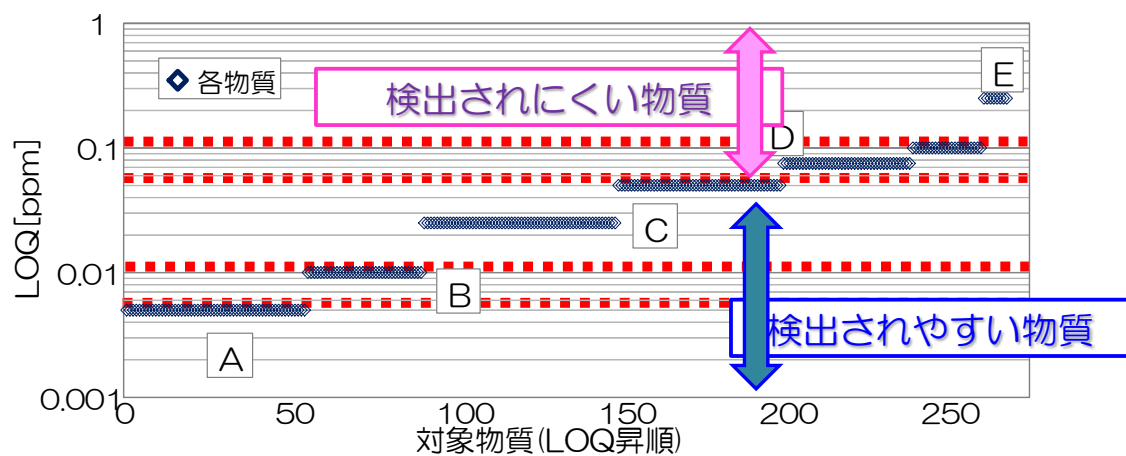


図 2.4-2 LOQ の分布

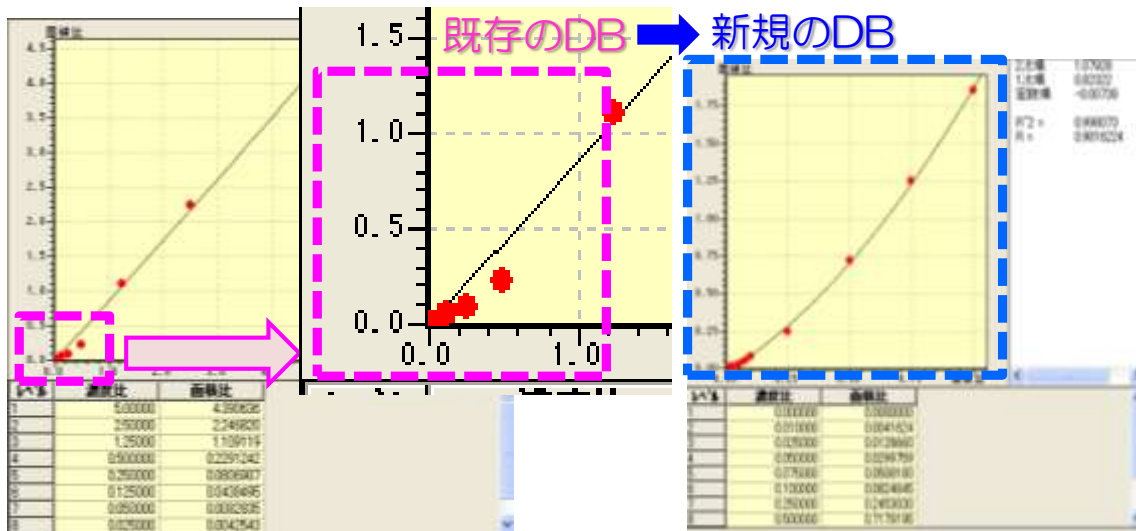


図 2.4-3 検量線の精度改善の例(1-458)

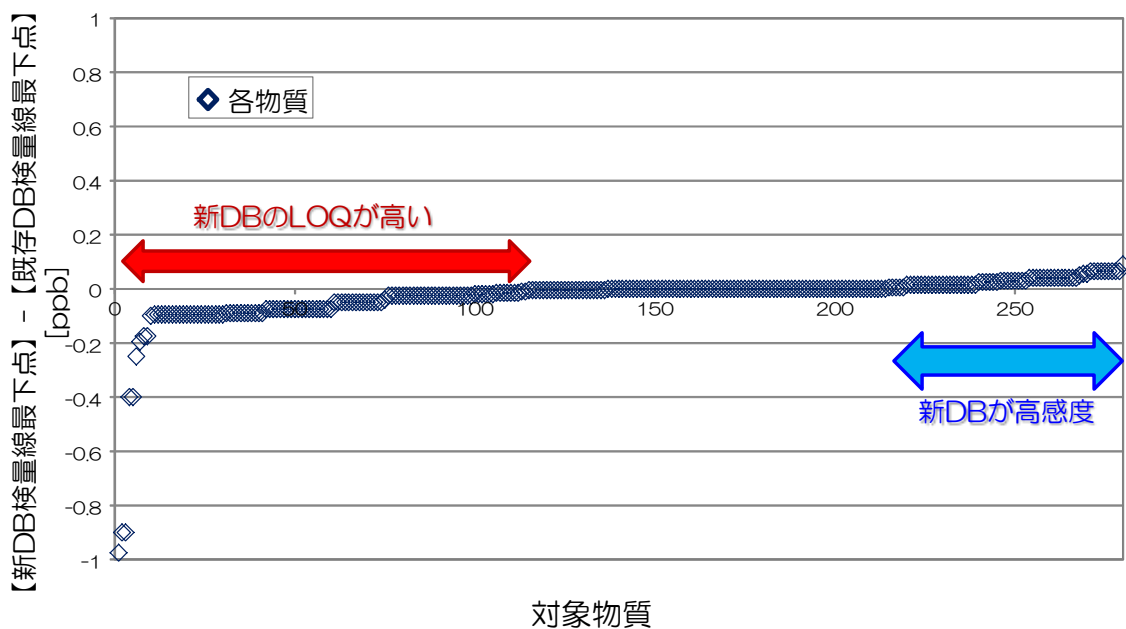
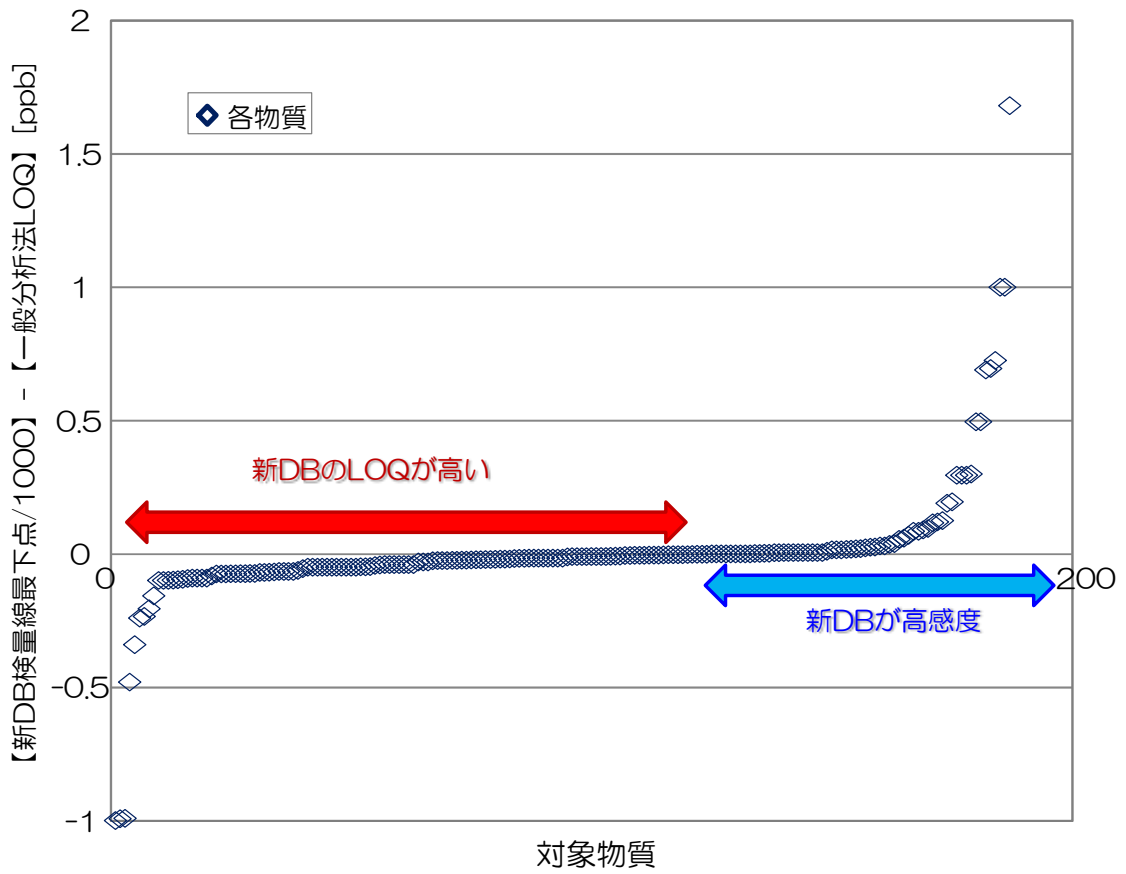


図 2.4-4 新 DB と既存 DB の検量線最下点の比較



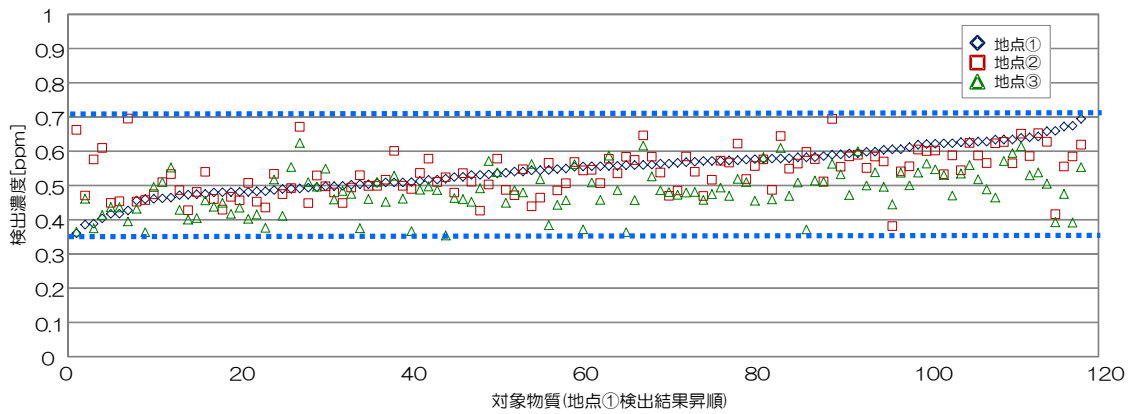


図 2.4-6 環境サンプル中における定量値の変化(ランク A)

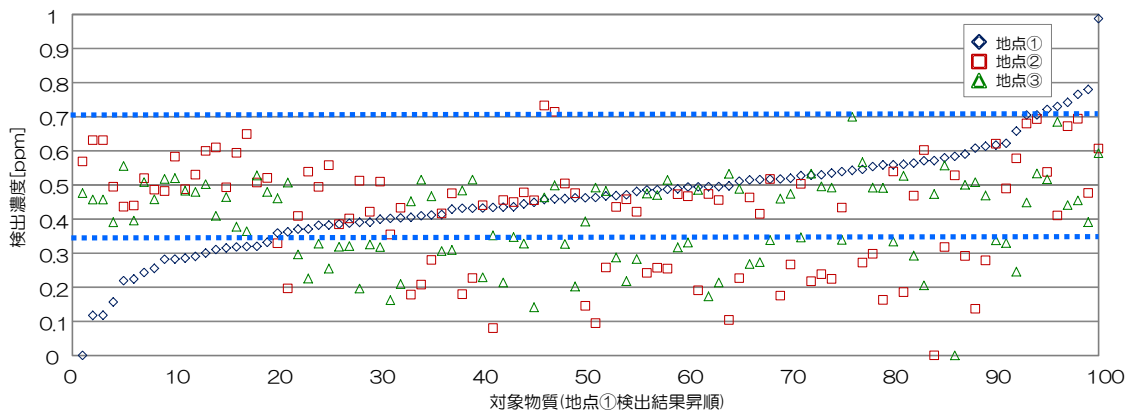


図 2.4-6 環境サンプル中における定量値の変化(ランク B)

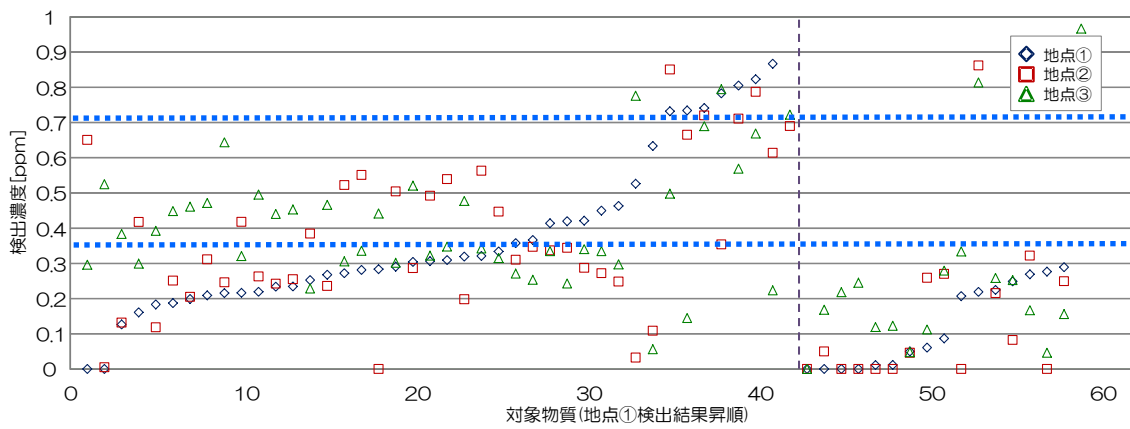


図 2.4-6 環境サンプル中における定量値の変化(ランク C・D)

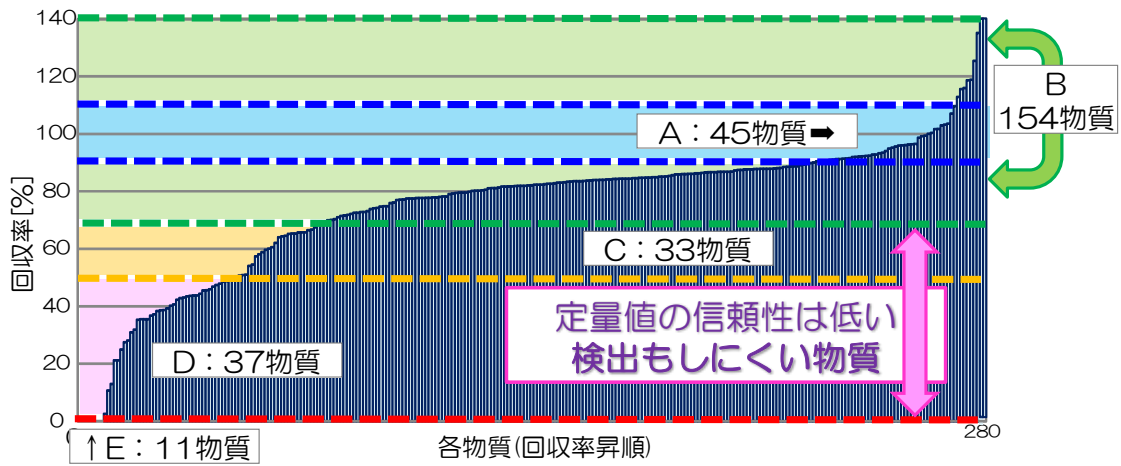


図 2.4-7 SPE 回収率の分布

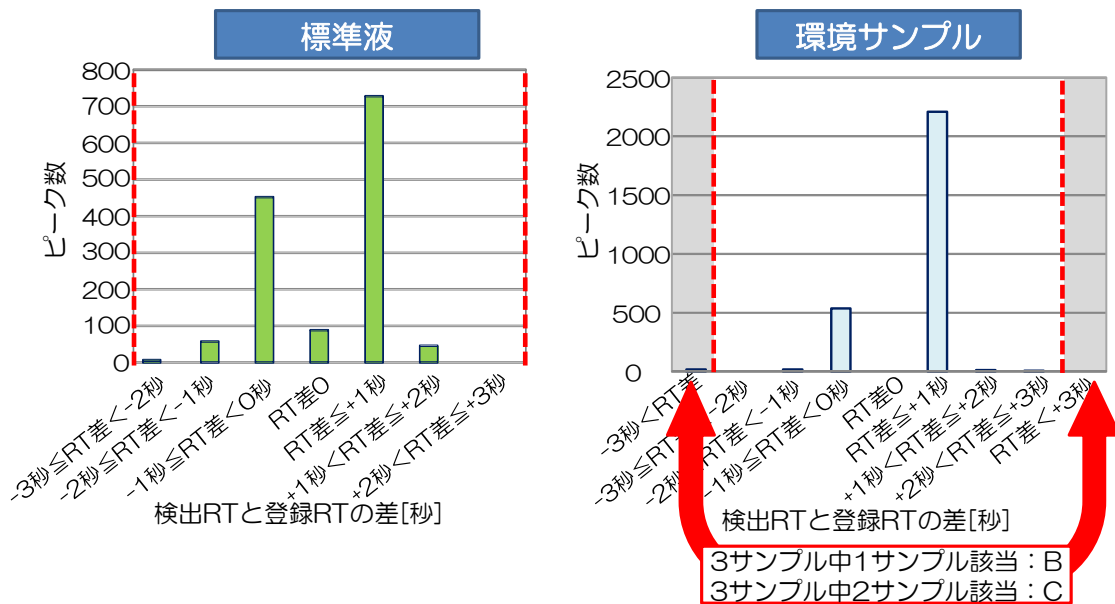


図 2.4-8 環境サンプル添加時における RT ぶれ分布

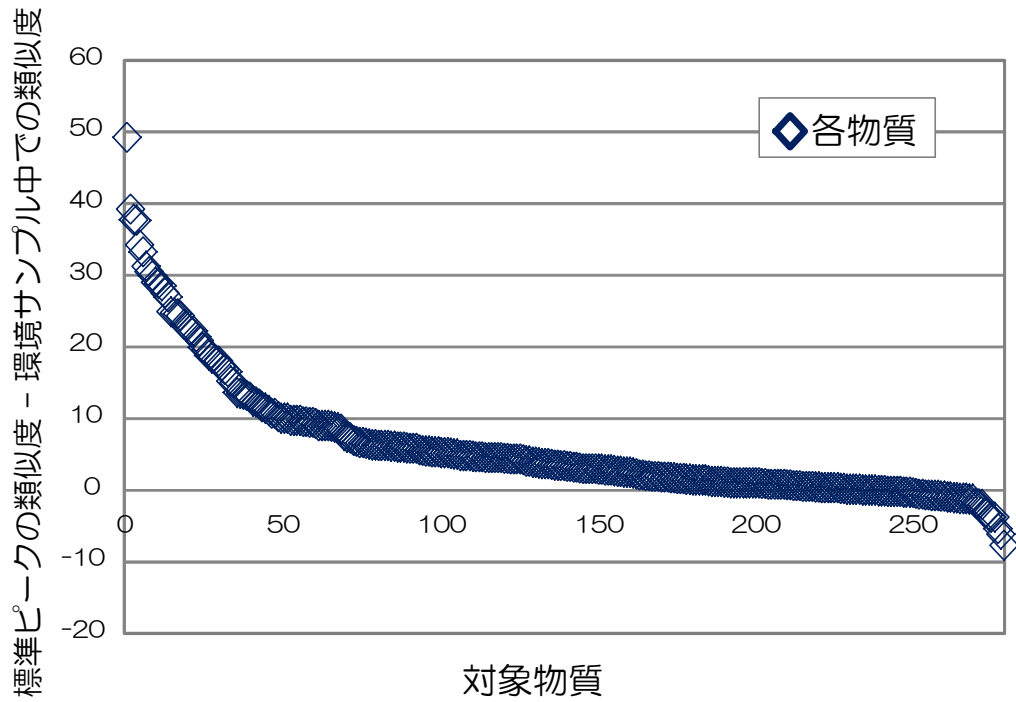


図 2.4-9 標準物質の類似度と環境サンプル中における類似度の分布

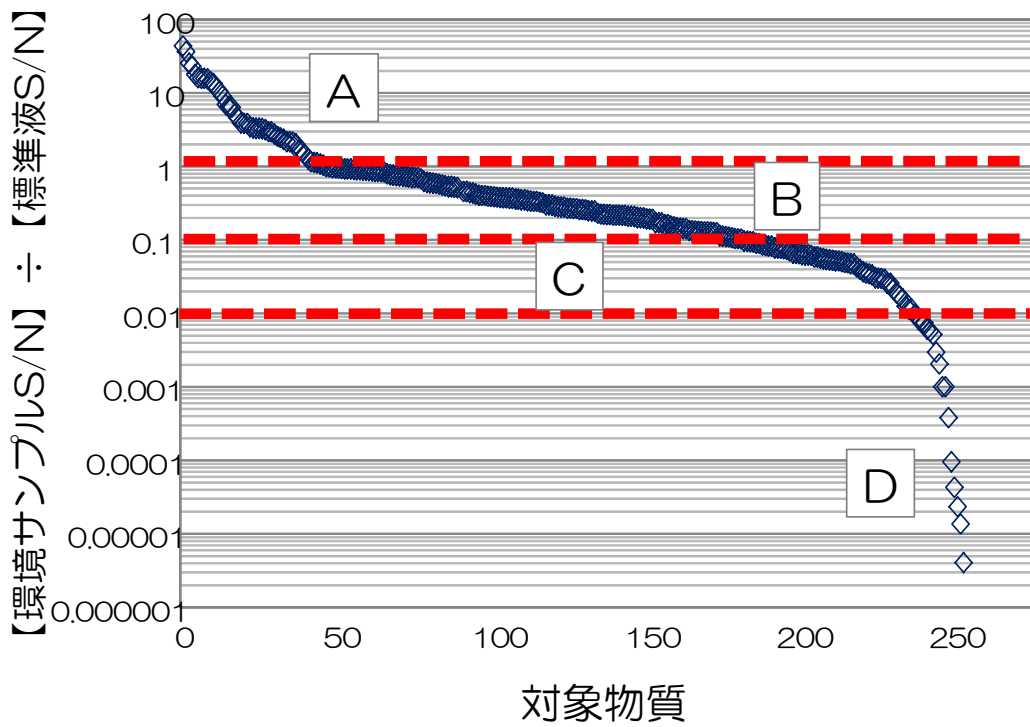


図 2.4-10 標準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の分布

表 2.4-2 指標ごとのランク別点数付けによる信頼性の重みづけによる得点表

定量性の指標

(1) 定量値のばれ	……A：10点、B：9点、C：8点、 D：2点、E：1点
(2) LOQ	……A：10点、B：9点、C：8点、 D：7点、E：6点
(3) 環境サンプル中における 定量値の変化	……A：10点、B：8点、 C：3点、D：1点
(4) SPE回収率	……A：10点、B：8点、 C：4点、D：0点、E：-31点
(5) RTずれ	……A：10点、B：5点、 C：0.3点、D：0.1点
(6) 標準液と環境サンプルの 類似度の変化	……A：10点、B：5点、 C：0.3点、D：0.1点
(7) 標準液と環境サンプルの S/Nの変化	……A：10点、B：9点、C：8点、 D：5点、E：0.3点

同定精度の指標

* 検量線の再作成のできなかつた物質は
ランクC~D相当のデフォルト値を付与

表 2.4-3 各物質の指標ごとのランクとその得点

取番号	異性体	モニタリング対象	検査値引き直し	既存DBを使用	検査値最下点 [ppm]	(1)繰返し定量値ふれ	(2)LOQ	(3)環境サンプル中濃度ずれ	(4)回収率	(5)RT差	(6)類似度	(7)S/N	(1)0.5ppm濃度ふれ	(2)LOQ	(3)環境サンプル中濃度ずれ	(4)回収率	(5)RT差	(6)類似度	(7)S/N	定量	定性		
1-5			○	○	-	0.025	B	C	B	D	A	B	B	9	8	8	0	10	5	9	35	24	
1-6			○	○	-	0.025	B	C	B	B	A	A	B	9	8	8	8	10	10	9	33	29	
1-7			○	○	-	0.005	B	A	B	B	C	A	C	9	10	8	8	0.3	10	8	35	18.3	
1-15			○	○	-	0.005	B	A	A	B	A	A	C	9	10	10	8	10	10	8	37	28	
1-16			○	○	-	0.025	B	C	C	B	B	B	E	9	8	3	8	5	5	0.3	28	10.3	
1-17			○	○	-	0.01	B	B	B	B	A	A	B	9	9	8	8	10	10	9	34	29	
1-18			○	○	-	0.005	B	A	B	D	A	B	B	9	10	8	0	10	5	9	27	24	
1-19			○	○	-	0.05	B	C	A	B	A	A	B	9	8	10	8	10	10	9	35	29	
1-21			○	x	○	0.1	*	D	*	*	*	*	*	3	7	3	3	0.3	0.3	0.3	16	0.9	
1-22			○	○	-	0.075	C	D	A	A	A	A	A	8	7	10	10	10	10	10	35	30	
1-23			○	○	-	0.075	B	D	D	E	B	C	E	9	7	1	-31	5	0.3	0.3	-14	5.6	
1-24			○	○	-	0.075	B	D	D	E	B	C	E	9	7	1	-31	5	0.3	0.3	-14	5.6	
1-25			○	○	-	0.05	B	C	A	B	A	A	C	9	8	10	8	10	10	8	35	29	
1-29			○	○	-	0.005	B	A	B	D	C	A	C	9	10	8	0	0.3	10	8	27	18.3	
1-32			○	○	-	0.01	A	B	A	C	A	A	B	10	9	10	4	10	10	9	33	29	
1-34			○	○	-	0.05	C	C	C	E	A	C	A	8	8	3	-31	10	0.3	10	-12	20.3	
1-37			○	○	-	0.1	B	D	B	B	A	A	A	9	7	8	8	10	10	10	32	30	
1-39			○	○	-	0.075	B	D	C	B	A	A	A	9	7	3	8	8	10	10	10	27	30
1-40			○	○	-	0.075	C	D	B	C	A	A	A	8	7	8	4	10	10	10	27	30	
1-41			○	○	-	0.005	B	A	A	B	A	A	C	9	10	10	8	10	10	8	37	28	
1-46			○	○	-	0.075	B	D	A	B	A	A	A	9	7	10	8	10	10	10	34	30	
1-47			○	○	-	0.075	B	D	A	B	A	A	A	9	7	10	8	10	10	10	34	30	
1-48			○	○	-	0.1	C	D	A	B	A	A	B	8	7	10	8	10	10	9	33	29	
1-49			○	○	-	0.05	B	C	A	B	A	A	A	9	8	10	8	10	10	10	35	30	
1-50			○	○	-	0.005	B	A	B	B	A	A	B	9	10	8	8	10	10	9	35	29	
1-51			○	○	-	0.075	C	D	B	A	A	A	E	8	7	8	8	10	10	0.3	33	20.3	
1-53			○	○	-	0.005	A	A	A	D	B	A	C	10	10	10	0	5	10	8	30	23	
1-54			○	○	-	0.1	C	D	D	A	D	A	E	8	7	1	10	0.1	10	0.3	26	10.4	
1-64			○	○	-	0.01	B	B	A	D	A	A	A	9	9	10	0	10	10	10	28	30	
1-69			○	○	-	0.01	B	B	C	B	A	A	B	9	9	3	8	10	10	9	29	29	
1-73			○	○	-	0.01	B	B	D	B	C	C	E	9	9	1	8	0.3	0.3	0.3	27	0.9	
1-74			○	○	-	0.01	B	B	A	C	A	A	A	9	9	10	4	10	10	10	32	30	
1-76			○	○	-	0.025	B	C	A	B	A	A	B	9	8	10	8	10	10	9	35	29	
1-78			○	○	-	0.01	B	B	C	B	A	A	A	9	9	3	8	10	10	10	29	30	
1-79			○	x	○	0.01	*	B	*	*	*	*	*	3	9	3	3	0.3	0.3	0.3	18	0.9	
1-80 m			○	○	-	0.005	B	A	A	D	C	A	B	9	10	10	0	0.3	10	9	29	19.3	
1-80 p			△	△	-	-0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1-81			○	○	-	0.005	B	A	B	B	A	A	B	9	10	8	8	10	10	9	35	29	
1-83			○	○	-	0.005	B	A	B	D	C	A	D	9	10	8	0	0.3	10	5	27	15.3	
1-86 o			○	○	-	0.01	B	B	D	B	A	A	A	9	9	1	8	10	10	10	27	30	
1-86 m(20724o)			○	○	-	0.005	B	A	D	B	A	A	A	9	10	1	8	10	10	10	28	30	
1-86 p			△	△	-	-0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1-89 o			○	○	-	0.01	B	B	C	B	A	C	B	9	9	3	8	10	0.3	9	29	19.3	

2-48			○	○	-	0.025	B	C	B	B	B	B	C	9	8	8	8	5	5	8	33	18
2-49			○	○	-	0.005	B	A	A	B	A	A	A	9	10	10	8	10	10	10	37	30
2-50			○	○	-	0.1	B	D	B	C	A	C	B	9	7	8	4	10	0.3	9	28	19.3
2-52			○	○	-	0.005	B	A	B	E	C	A	D	9	10	8	-31	0.3	10	5	-4	15.3
2-55			○	○	-	0.075	C	D	B	B	A	A	B	8	7	8	8	10	10	9	31	29
2-56			○	○	-	0.05	B	C	D	E	C	C	C	9	8	1	-31	0.3	0.3	8	-13	8.6
2-57			○	x	○	0.02	*	C	*	*	*	*	*	3	8	3	3	0.3	0.3	0.3	17	0.9
2-58			○	○	-	0.075	B	D	A	A	A	A	A	9	7	10	10	10	10	10	36	30
2-59			○	○	-	0.025	B	C	A	B	A	A	A	9	8	10	8	10	10	10	35	30
2-60			○	○	-	0.005	B	A	B	B	C	A	C	9	10	8	8	0.3	10	8	35	18.3
2-62			○	x	○	0.3	*	E	*	*	*	*	*	3	6	3	3	0.3	0.3	0.3	15	0.9
2-63			○	○	-	0.025	B	C	A	C	A	B	A	9	8	10	4	10	5	10	31	25
2-64			○	○	-	0.05	B	C	A	B	A	A	B	9	8	10	8	10	10	9	35	29
2-66			○	○	-	0.025	B	C	A	C	C	C	C	9	8	10	4	0.3	0.3	8	31	8.6
2-69			○	○	-	0.1	B	D	B	A	A	A	C	9	7	8	10	10	10	8	34	28
2-70			○	○	-	0.005	B	A	A	B	A	A	B	9	10	10	8	10	10	9	37	29
2-71			○	○	-	0.025	B	C	B	B	A	A	B	9	8	8	8	10	10	9	33	29
2-72			○	○	-	0.1	C	D	B	B	B	C	B	8	7	8	8	5	0.3	9	31	14.3
2-75			○	○	-	0.05	B	C	B	B	A	A	B	9	8	8	8	10	10	9	33	29
2-76			○	○	-	0.05	B	C	A	A	A	A	A	9	8	10	10	10	10	10	37	30
2-77			○	x	○	0.1	*	D	*	*	*	*	*	3	7	3	3	0.3	0.3	0.3	16	0.9
2-78			○	○	-	0.005	B	A	D	B	A	A	A	9	10	1	8	10	10	10	28	30
2-79			○	○	-	0.25	B	E	C	E	A	C	C	9	6	3	-31	10	0.3	8	-13	18.3
2-80			○	x	○	0.5	*	E	*	*	*	*	*	3	6	3	3	0.3	0.3	0.3	15	0.9
2-82			○	○	-	0.025	B	C	B	D	A	B	A	9	8	8	0	10	5	10	25	25
2-83			○	x	○	0.1	*	D	*	*	*	*	*	3	7	3	3	0.3	0.3	0.3	16	0.9
2-88			○	○	-	0.075	B	D	A	B	A	A	B	9	7	10	8	10	10	9	34	29
2-90			○	○	-	0.005	B	A	B	B	A	B	B	9	10	8	8	10	5	9	35	29
2-91			○	○	-	0.05	B	C	A	B	A	A	A	9	8	10	8	10	10	10	35	30
2-92			○	○	-	0.025	B	C	B	A	A	A	A	9	8	8	10	10	10	10	35	30
2-94			○	○	-	0.005	B	A	A	D	A	A	B	9	10	10	0	10	10	9	29	29
2-96			○	○	-	0.025	B	C	A	B	A	A	B	9	8	10	8	10	10	9	35	29
2-99			○	○	-	0.05	C	C	B	C	A	A	A	8	8	8	4	10	10	10	28	30

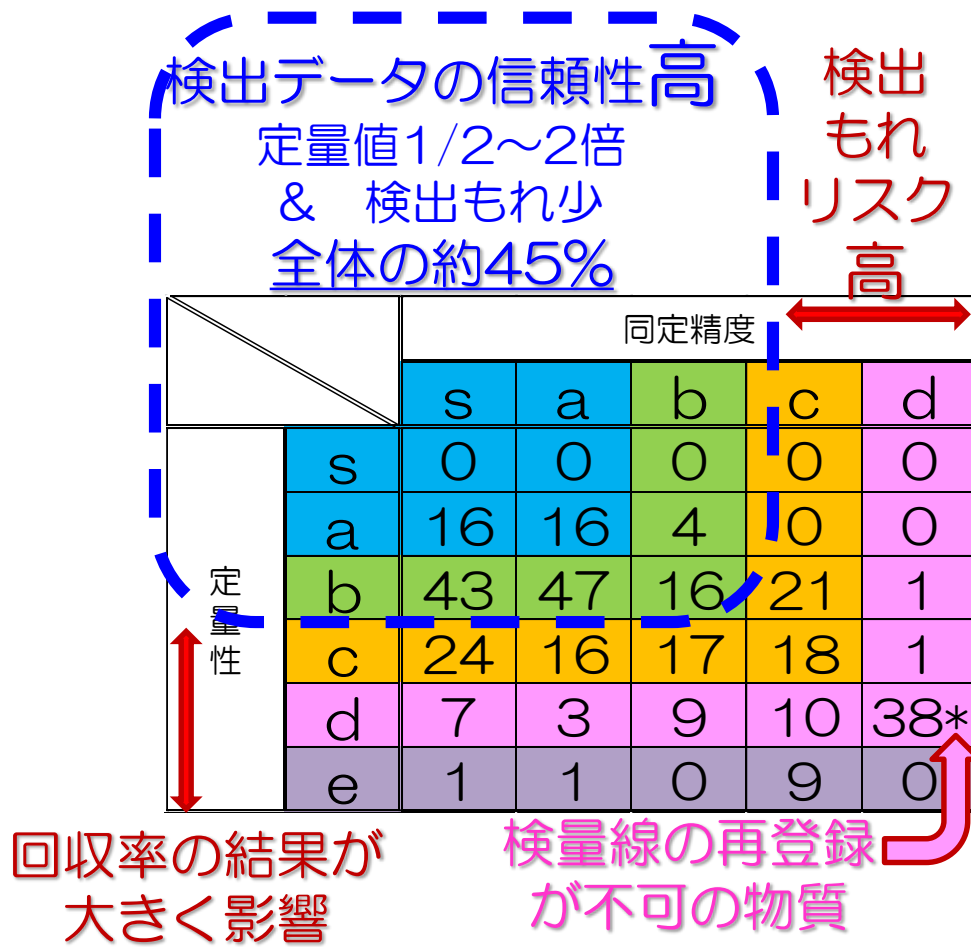
表 2.4-4 定量性と同定精度のマトリクス表(クラスの分布)

		30点(満点)	25点<同定精度総合<30点	21点<同定精度総合≤25点	1点≤同定精度総合≤21点	同定精度総合<1点
		s	a	b	c	d
40点(満点)	s	ss	sa	sb	sc	sd
35点<定量総合<40点	a	as	aa	ab	ac	ad
30点<定量総合≤35点	b	bs	ba	bb	bc	bd
25点<定量総合≤30点	c	cs	ca	cb	cc	cd
0点<定量総合≤25点	d	ds	da	db	dc	dd
定量総合≤0	e	es	ea	eb	ec	ed

表 2.4-5 各クラスの組み合わせと意味

ss	定量性・同定精度ともに問題なし
sa	定量性に問題はないが、稀に検出もれの可能性あり
as	定量性に僅かな誤差が生じる/LOQが高い可能性ありだが、同定精度に問題なし
aa	定量性に僅かな誤差が生じるかLOQが高い可能性があり、稀に検出もれの可能性がある
sb	定量性に問題はないが、検出もれの可能性がある
ab	定量性に僅かな誤差が生じるかLOQが高い可能性があり、検出もれの可能性がある
bs	定量性に多少問題のある項目が1項目あるか、LOQが高いが、同定精度に問題なし
ba	定量性に多少問題のある項目が1項目あるか、LOQが高く、稀に検出もれがある
bb	定量性に多少問題のある項目が1項目あるか、LOQが高く、検出もれがある
sc	定量性に問題はないが、検出もれの可能性が比較的高い
ac	定量性に僅かな誤差が生じるかLOQが高い可能性があり、検出もれの可能性が比較的高い
bc	定量性に多少問題のある項目が1項目あるか、LOQが高く、検出もれの可能性が比較的高い
cs	定量性に大きく問題のある項目が2項目程度あるが、同定精度に問題なし
ca	定量性に大きく問題のある項目が2項目程度あり、稀に検出もれの可能性あり
cb	定量性に大きく問題のある項目が2項目程度あり、検出もれの可能性あり
cc	定量性に大きく問題のある項目が2項目程度あり、検出もれの可能性が比較的高い
sd	定量性に問題はないが、検出もれの可能性がかなりある
ad	定量性に僅かな誤差が生じるかLOQが高い可能性があり、検出もれの可能性がかなりある
bd	定量性に多少問題のある項目が1項目あるか、LOQが高く、検出もれの可能性がかなりある
cd	定量性に大きく問題のある項目が2項目程度あり、検出もれの可能性がかなりある
ds	定量性に大きく問題のある項目が3項目程度あるが、同定精度に問題なし
da	定量性に大きく問題のある項目が3項目程度あり、稀に検出もれの可能性あり
db	定量性に大きく問題のある項目が3項目程度あり、検出もれの可能性あり
dc	定量性に大きく問題のある項目が3項目程度あり、検出もれの可能性が比較的高い
dd	定量性に大きく問題のある項目が3項目程度あり、検出もれの可能性がかなりある
es	同定精度に問題はないが、回収できないため検出は困難
ea	回収できないため検出は困難で、稀に検出もれの可能性あり
eb	回収できないため検出は困難で、検出もれの可能性あり
ec	回収できないため検出は困難で、検出もれの可能性が比較的高い
ed	回収できないため検出は困難で、検出もれの可能性がかなりある

表 2.4-6 総合指標の点数からみる分析精度とマトリクス分類



2.5 2章まとめ

これらの結果より、最終的に GC/MS 一斉分析でモニタリング可能とされた物質数は合算で定量する物質も含めると 300 種(330 物質)となった。これらの物質は化管法対象物質である 562 種のうち約 54%に該当する。GC/MS 一斉分析を適用することで化管法対象物質の半数以上が同時に分析できる結果となった。これらの検量線は、低濃度範囲で構成された、既存の DB よりも環境モニタリングに適した検量線である。再構築の結果、より高い精度で分析が可能となった。また、既存の DB に検量線情報がなく今回新たに分析可能となった物質が 23 種の一部(26 物質)あったことが分かった。

繰返し分析における定量値のぶれを調べた結果、検出可能と見られた物質の約 84%において 0.5ppm での定量値のばらつきが 5%以下となり、高い精度を有していることが明らかとなった。これは、環境中において 1ppb 以下のレベルであっても多くの物質で精度良く分析できることを示しており、一斉分析における分析信頼性を高める一つの要素となると考えられる。

検量線の最下点について検討した結果では、半数以上は新 DB の検量線最下点が既存 DB の検量線最下点と同じ～好感度となっており、より DB の再構築によって低濃度まで検出できる高精度化できた物質が多数であるとわかった。また、高感度されなかった物質も、その差は小さく、ほぼ同程度の精度を持っていることがわかった。さらに、環境省の一般分析法(水質媒体)と比較しても、ほとんどの物質で同程度かそれ以上の感度を有していることがわかった。

環境サンプルに標準液を添加したときの定量値への影響を調べた結果、1/2 倍～2 倍の範囲を超えて濃度がずれるケースは起こりうるものの、その頻度が高い物質は少数であった。約 80%の物質で、夾雑成分が多いサンプルでも 1/2 倍～2 倍の精度で定量値かのであることが明らかとなった。

加えて、SPE 回収率多を調べた結果でも、回収率 70%～140%と 2 倍以上のずれのない範囲で回収できる物質がほとんどであった。回収できない物質は 11 物質と少数ながらあったものの、これら以外の物質では割り戻し等の処理も適用しながら定量値を解釈することが可能と分かった。

RT のずれを検討した結果では、RT が登録 RT を±3 秒以上ずれるような物質はごく少数であった。また、標準物質の類似度と環境サンプル中における類似度の変化を調べた結果でも、ほとんどの物質は環境サンプルにおいても 0.5ppm 程度の濃度があれば標準液の分析時と大差ない高い類似度で検出ができることが明らかとなった。加えて、標

準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の変化を調べた結果でも、夾雑成分の有無にかかわらず S/N の値が安定した物質が多かった。一部の物質では環境サンプル中では一定量の濃度であっても検出しにくい微小なピークとなるなど検出もれしやすくなり、検出結果を見る際に注意が必要とみられたものの、多くの物質では問題となるレベルではなかった。

7 項目を総合した指標の作成では、【定量性総合得点】 / 【同定精度総合得点】 の 2 つの指標によって表すことができた。点数の付与は 7 項目それぞれでのランクで点数を与え、合計点を示すこととした。点数を与えるにあたり、信頼性の高いものについては高い点数を、結果を見る際に注意が必要となるレベルの信頼性のランクのものについては極端に低い点数をあたえるように重みづけを行ったことで、総合点数を見るだけで問題の有無が分かるような指標が作成できた。最終的には総合指標の点数をもとに分析精度についてマトリクス評価を行うことで、各物質の分析精度を項目ごとに表すことができたほか、項目を示す意味ごとにまとめた総合指標の作債ができ、総合指標が示す制度の内容を整理して示すことができた。また、現在一斉分析でモニタリング可能な化管法対象物質に対しては半数近くの物質で比較的高い精度で分析が可能であることが明らかとなった。

2.6 2 章参考文献

- (1)陣矢大助,環境分析向け GC-MS 一斉分析用データベースのための固相抽出法の開発,*SHIMADZU Technical Report*,2012
- (2)勝俣宏信,修士論文,横浜国立大学環境情報学府,2010
- (3)化管法対象物質に対応する化学物質分析法一覧水質媒体対応一覧
<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/bunseki/list02.html>

3章 GC/MS 一斉分析を補完する LC/MS/MS 一斉分析法の開発と評価

3.1 はじめに

GC/MS を用いた一斉分析の検討の結果、278 種がモニタリング可能となったものの、モニタリング対象となっていない物質もあり、このような GC/MS 一斉分析においてモニタリング対象としなかった物質についても何らかの方法でモニタリングすることが求められる。LC/MS/MS を用いた一斉分析は近年モニタリング分析で使用するケースが増えてきており、手法の開発や適用性の検証が求められている。特に、検出機の特性により、RT の重なりやすい LC の分離性をカバーすることができる点や、物質によっては数 ppt レベルの低濃度まで分析可能である点において環境モニタリングにおいても有用性が期待されている。本章では LC/MS/MS を用いてモニタリング対象物質の範囲をさらに広げる手法について検討する。

3.1.1 使用機器について

GC/MS および LC/MS/MS の 2 つの分析機器では、機器の特徴によって分析可能物質や分析可能範囲が異なっている。そのため、分析法開発においては目的物質に対して用いる分析機器を選択する必要があるといえる。特に環境モニタリングのようにごく微量な化学物質を測定したい場合には、適切な分析機器を選択して測定を行う必要がある。一般的に、分離条件としては GC/MS では低極性・高揮発性の物質、LC/MS/MS では高極性・低揮発性の物質が適していると言われている(図 3.1-1)。また、イオン化法については GC/MS では Electron Ionization (EI)、LC/MS/MS では Electrospray Ionization (ESI) や Atmospheric pressure chemical ionization (APCI) などから選択することが出来る。EI はフィラメントから照射した電子によって対象物質の分子のもつ電子を叩き出してイオン化する方法であり、大きなエネルギーを与えるため分子量が 100 以下の低分子であってもイオン化が可能である。一方 ESI は対象物質の分子が含まれた液滴を徐々に蒸発・分裂させることで過剰に生じるイオンを乗り移らせるイオン化法であり、EI よりソフトなイオン化法である。したがって分子量 100~3000 程度の物質の分析に適する特徴がある。しかしながら、実際の分析においては様々な条件で確認を行わなければ最適条件や最適な機器を選択することは困難となっている現状がある。PRTR 対象物質においては工業化学物質を多く含んでおり、分析事例のない物質も多く存在しているため、物質個別の分析法の調査や同時分析の適用範囲の確認を行うことが必要となる。

3.1.2 環境マトリクスの影響

環境試料を同時に濃縮し一斉に分析するモニタリング方法では、環境マトリクス成分を試料中から除去することが困難である。そのため、分析時における測定値への影響を把握し、影響を考慮して検出濃度データとすることが求められる。

分析の目的物質以外の物質による分析値への影響をマトリクス効果(ME)と呼ぶが、その影響としてはノイズ成分の増加によるピークベース値の上昇、ピーク形状の変化(テーリング・リーディング・ピーク割れなど)やイオン化効率の変化といったものが挙げられる。いずれも分析結果に影響を与えるため、マトリクス効果(ME)の影響とその範囲について把握することが重要といえる。特に LC/MS/MS における分析では定量値に直接影響を与えるため、その度合いを確認し、把握することが重要となる。しかし、環境マトリクス成分は地点や時期で異なっており、サンプルごとに大きく異なることが知られている⁽¹⁾。したがって試料ごとに標準添加法によって、物質ごとにマトリクス効果を確認し補正することで対応している事例もある。

LC/MS/MS 同時分析機における環境マトリクスは一般的に下記の式 3.1-1 で表され、100%を超えた場合をイオン化増大の効果、下回る場合をイオン化抑制の効果とされている。これまでの調査では、マトリクス効果はマトリクス成分が多いほど大きな影響として現れることが知られており、分析試料を希釈して分析することで影響を低減させることが可能であるとしている⁽¹⁾。したがって、本研究においては GC/MS 同時分析では 1000 倍濃縮試料を、LC/MS/MS 同時分析では 1000 倍濃縮試料を分析溶媒で 10 倍希釈した試料を分析することとした。

マトリクス効果(ME%)の定義⁽¹⁾

$$\text{マトリクス効果の強度 ME\%} = \frac{\text{既知量の標準を添加したマトリクス含有試料の AREA} - \text{ブランクの AREA}}{\text{標準試料の AREA}} \times 100[\%] \quad \dots(\text{式 3.1-1})$$

3.1.3 本章の目的

本章究の目的は化管法対象物質の LC/MS/MS を用いた同時分析による河川水中の化学物質モニタリング法を開発し、実際にモニタリング分析を行うこととした。具体的には、

- ① GC/MS 一斉分析できない化管法対象物質のうち、同一前処理から LC/MS/MS 一斉分析に適用可能な物質範囲を明らかにすること

② GC/MS 一斉分析の分析信頼性評価に対応する分析精度の信頼性評価を検討し、GC/MS の分析精度と比べた時の LC/MS/MS 分析の有用性を示すことであった。

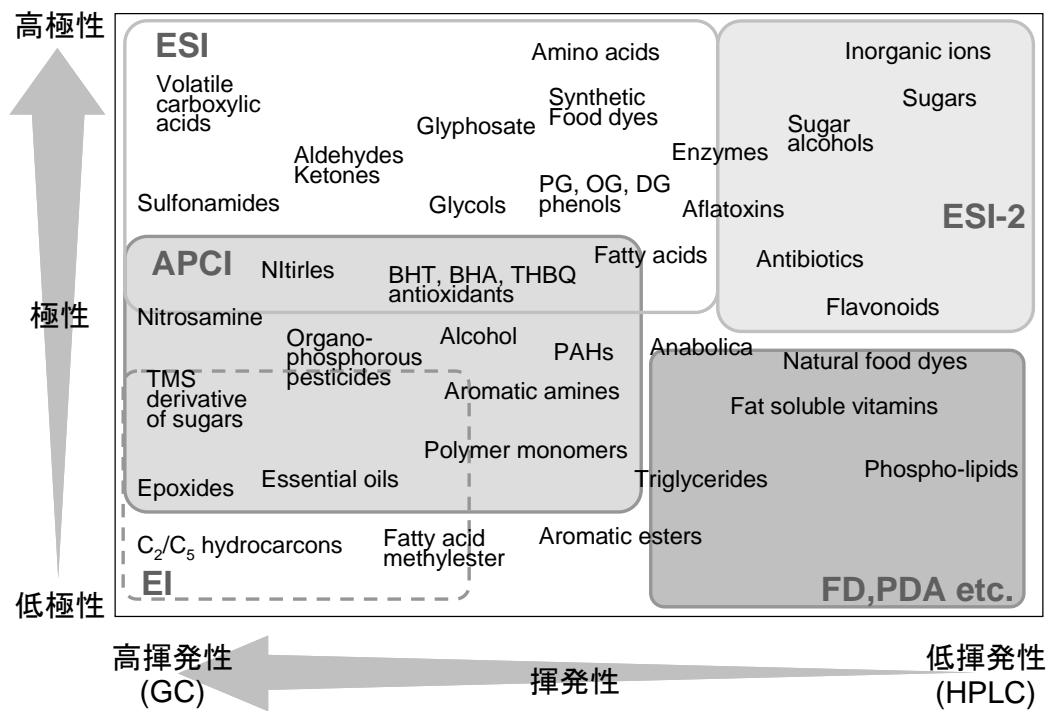


図 3.1-1 物性別の代表物質群とイオン化法の対応

3.2 方法

3.2.1 LC/MS/MS を用いた化管法対象物質の一斉分析法の開発

(1) 使用機器と基本条件

LC/MS/MS は TSQQuantumAccessMAX,AccelaU-HPLC を接続したもの、LC 用分離カラムは HypersilGOLD(いずれも ThermoFisherAcientific)を用い、表 3.2-1 の条件で測定した。移動相 A はメタノール(HPLC 用,和光)、移動相 B は 2mM 蟻酸アンモニウム水溶液(1mol/L ぎ酸アンモニウム:HPLC 用,和光,蒸留水:HPLC 用,和光)とした。測定データの解析は Xcalibur によって行った。機器のチューニングは poly-tyrosine を用い、その単量体、三量体、六量体($m/z=182.082,508.208,997.398$)について単量体とその他のピーク高さの差が 1 桁以内であり、かつその強度が 106 オーダーであること、スキャン間差異が 15%未満であること、ピークが対称的で混合物が高く分離していないことを確認することで行った。

(2) 対象物質と測定メソッドの作成フロー

化管法対象物質について 2 章の既存 DB に登録されていない物質について優先して検討した。2 章の新 DB に新たに登録された物質と重複する物質もあるが、分析法の作成はほかの物質同様に行うものとした。測定メソッドの作成フローを図 3.2-1 に示した。分析メソッドの作成は、まず IF 分析によって測定に必要な遷移情報を取得した。次に、1~15 物質のグループで LC カラムによって溶出の可否を確認し、グラジエント上っ件を変えながら RT を決定した。

(3) ODS カラムの使用による分離可能範囲の確認

前任者が最適化したグラジエント条件(表 3.2-1)によって実際に分析し、分離性の確認を行った。1 mg/L の混合標準を N=3 で分析し、検出ピークの形状、RT について確認を行った。検出ピークがまとまって検出され、RT が安定する物質について検出可能物質とした。

(4) サンプル中溶媒とグラジエント条件の影響によるピーク形状の変化の確認

分離性の確認試験において、初期では分析サンプル中の溶媒組成をメタノール 100%としていたが、2-5min で検出のある物質にピーク形状の悪い(ピークトップが離れた RT に 2 つ表れており、RT は安定している)現象が見られたため、分析サンプル中の溶媒組成の変更を検討した。条件は①メタノール 100%と②メタノール 10%:水 90%とし、ピーク形状・面積値・安定性について比較検討した。

(5) LC/MS/MS 分析を適用する物質の検量線作成

検出可能となった物質に対し、検量線の作成と検量線範囲の確認のため、5ppt～50ppt の範囲で 13 点を N=5 で分析した。10ppb 以下の点で $S/N \geq 10$ となり、濃度が逆転せず、 $R^2 \geq 0.8$ となる物質について検量線作成可能として定量可能とした。これらのうち一つでも項目を満たさない物質については検出のみ可能とした。

(6) 環境マトリクスの定量値に対する影響の確認

LC/MS/MS 測定における環境マトリクス効果の強度の地点・採取日時による相違を明らかにするため、マトリクス添加試料を作成し測定を行った。マトリクス添加試料は濃縮処理を行った環境試料のアセトン溶液が 10 倍に希釈さら、対象物質が 5 μ g/L となるように混合標準溶液およびメタノールを添加することで作成した。

(7) 水試料からの回収率の確認

イオン交換・活性炭処理した水(IE/AC 水)に、1 L あたり食塩 25 g、0.1 M リン酸緩衝液(pH=7)4 mL を加え、対象物質の標準溶液を 2 μ g/L となるよう添加し試料水としたものを河川水試料の前処理方法と同じ手順で回収し、分析することで回収率とした⁽²⁾(詳しくは 2 章方法に記載)。

(8) 河川水試料のサンプリング地点

2013 年 1 月に神奈川県内 23 地点において河川水の採取を行った。採水地点は表 3.2-2 および図 3.2-2 に示す。採水地点は湖沼・海域を除いた公共用水域水質測定点の環境基準点および補助地点中から境川の上流から下流にかけておよび支流となる地点から選択した。サンプリング日については原則として当日朝以前の 72 時間において降雨量が 5 mm 以下となる日を選んで行った。

3.2.2 LC/MS/MS 分析

LC/MS/MS 分析は ThermoScientific 製 HypersilGOLD カラムにメタノール-ギ酸アンモニウム水溶液を用いて分離し、ThermoScientific 製 TSQQuantumAccessMax の MRM モードで同時分析を行った。分析条件は表 3.2-2 の通りである。

測定データの解析には Xcalibur を用いて行った。検出データは S/N 比が 3 以上のものとし、定量データは S/N 比が 10 以上のもののうち、検量線の範囲内の値を採用した。定量値をもとに、マトリクス効果の値を割戻し補正したのち、回収率の割戻し補正を行って濃度データとした。

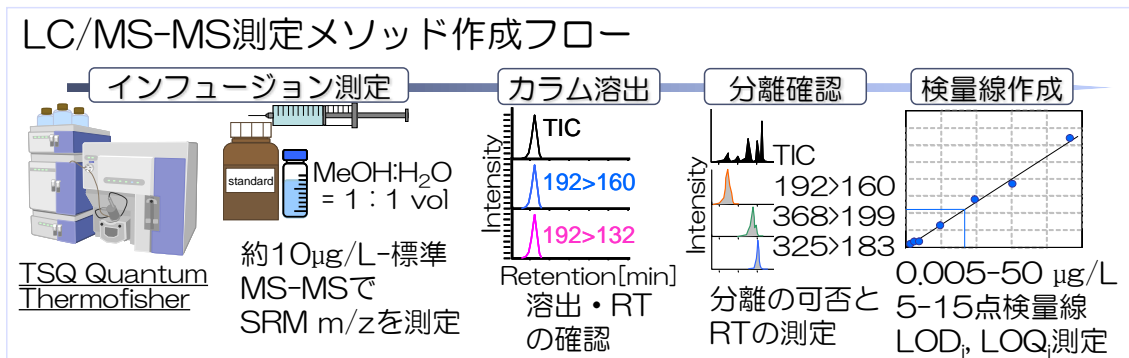


図 3.2-1 測定メソッドの作成フロー

表 3.2 -1 LC/MS/MS 分析条件

TSQ Quantum Access MAX (Thermo Scientific)	
カラム	: Hypersil GOLD (50 mm × 2.1 mm, 1.9 µm ; Thermo Scientific)
移動相	: A (メタノール), B (2mM ギ酸アンモニウム)
グラジエント条件	: A[vol%] 1%(0min) → 1%(0.5 min) → 40%(4 min) → 90%(12.1 min) → 99%(18.5 min) → 1%(19 min) → 1%(20 min)
スプレー電圧	: 3000 V (pos), 2500 V (neg)
Aux Gas圧力	: 15 arb
シースガス(N ₂)圧力	: 50 arb
脱溶媒ガス温度	: 450 °C
試料中入量	: 5 µL
衝突ガス(Ar)圧力	: 1.5 mTorr
キャピラリー温度	: 220 °C
サイクルタイム	: 1.000s

表 3.2-2 サンプルング地点所在地

番号	河川名	採水地点	所在地
1	早川	早川橋	神奈川県小田原市 早川1丁目と早川2丁目と南町3丁目と南板橋2丁目の境
2		峰下橋	神奈川県足柄上郡山北町川西
3	酒匂川	十文字橋	神奈川県足柄上郡 開成町吉田島と松田町松田惣領の境
4		飯泉取水堰	神奈川県小田原市 飯泉と扇町4丁目と扇町6丁目と中新田の境
5	金目川	花水川橋	神奈川県中郡大磯町高麗と平塚市唐ケ原と虹ヶ浜の境
6		小倉橋	神奈川県相模原市城山町 小倉と川尻の境
7	相模川	昭和橋	神奈川県厚木市上依知と相模原市当麻の境
8		相模大橋(あゆみ橋)	神奈川県厚木市厚木と海老名市河原口の境
9		寒川取水堰	神奈川県 高座郡寒川町一之宮5丁目と平塚市田村の境
10	(目久尻川)	河原橋	神奈川県高座郡寒川町一之宮 4丁目と5丁目と6丁目の境
11	(小出川)	宮ノ下橋	神奈川県茅ヶ崎市柳島
12	引地川	下土棚橋	神奈川県藤沢市下土棚
13		富士見橋	神奈川県藤沢市本鶴沼5丁目と本鶴沼4丁目と辻堂元町6丁目と辻堂太平台2丁目との境
14		常矢橋	神奈川県相模原市 上矢部5丁目と2丁目と 東京都町田市常盤町との境
15		大和橋	神奈川県 大和市下鶴間と横浜市瀬谷区日黒町の境
16	境川	新道大橋	神奈川県 大和市上和田と横浜市瀬谷区北新と横浜市瀬谷区下瀬谷3丁目の境
17		高鎌橋	神奈川県 藤沢市高倉と横浜市泉区上飯田町の境
18		立石橋	神奈川県 横浜市戸塚区東俣野町 と 藤沢市立石4丁目との境
19		大清水橋	神奈川県藤沢市 大鰐 と 白旗4丁目との境
20		境川橋	神奈川県藤沢市 鶴沼藤が谷2丁目 と 片瀬2丁目との境
21	(柏尾川)	川名橋	神奈川県藤沢市川名1丁目
22	鶴見川	千代橋	神奈川県横浜市都筑区川和町と緑区青砥町との境
23		末吉橋	神奈川県横浜市鶴見区上末吉5丁目と川崎市幸区小倉の境

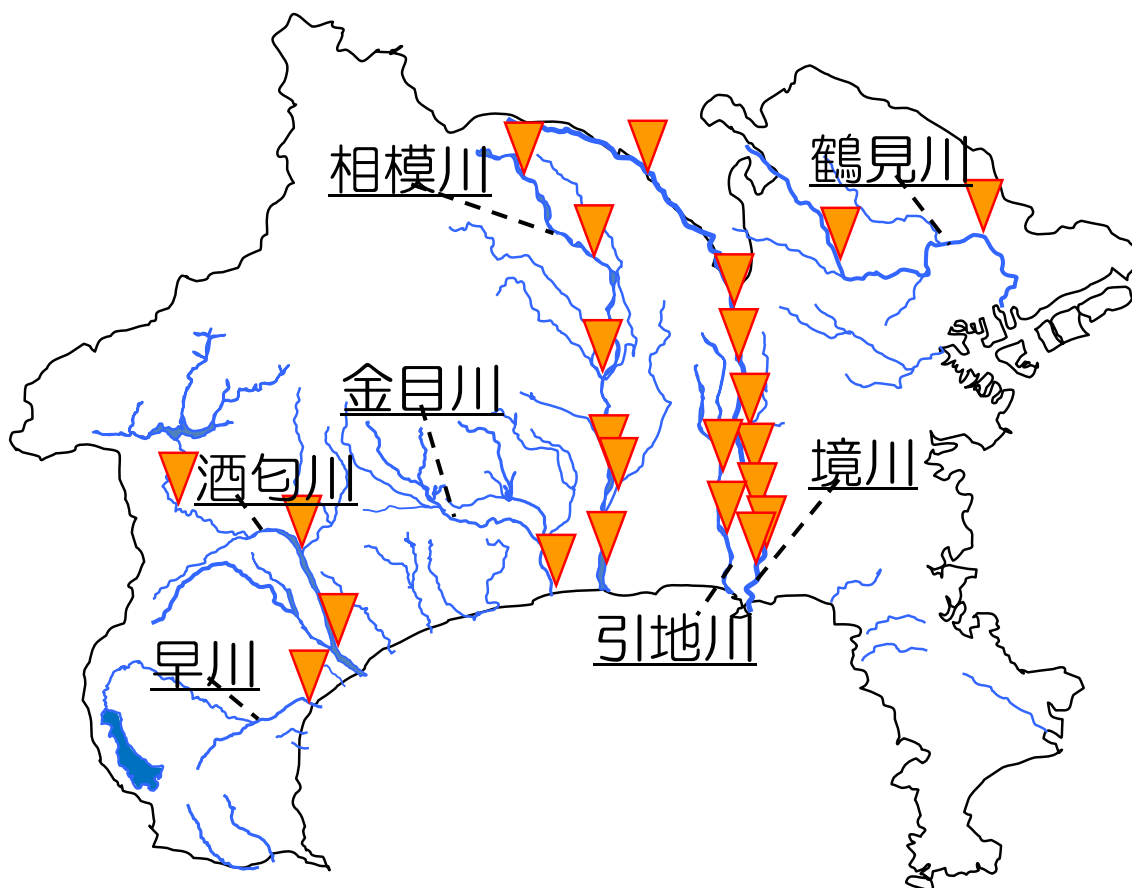


図 3.2-2 モニタリング地点の位置関係

3.3 結果と考察

3.3.1 LC/MS/MS を用いた化管法対象物質の斉分析法の開発

(1) 分析可能物質拡大のための LC/MS/MS 分析検討範囲

化管法対象 562 種に対し既存の研究による分析範囲を確認したところ、562 種のうち、無機物・金属類のため GC/MS および LC/MS/MS 分析が不適である物質 33 物質(1-1、1-11、1-31、1-33、1-44、1-71、1-75、1-77、1-82、1-87、1-88、1-132、1-144、1-234、1-235、1-237、1-242、1-272、1-304、1-305、1-307、1-308、1-309、1-321、1-332、1-374、1-394、1-395、1-405、1-412、1-453、1-456、2-73 (物質名は表 1.1-1 に記載))を対象外とし、さらに 1-243 ダイオキシン類や 1-406 PCB、「特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律」指定物質は 21 物質(1-103、1-104、1-105、1-106、1-107、1-126、1-149、1-161、1-163、1-164、1-176、1-177、1-185、1-211、1-263、1-279、1-284、1-288、1-380、1-382、1-386 (物質名は表 1.1-1 に記載))といった他の法規制によって管理されている物質についても分析の対象外とした。残りの 508 種のうち、本調査の検討時に既存の DB に収録されている物質は 287 種(301 種)であった。よって、残りの 221 種に対して LC/MS/MS による分析を検討した。試薬の購入および調整をした結果、有機溶媒や水に不溶なため試薬調整不可となった物質は 19 種、分析溶媒として使用があるため分析検討対象外とした物質が 1 種、試薬が購入不可なため分析検討対象外とした物質が 19 種であった。最終的に 182 種が試薬調整可能であり、LC/MS/MS 分析を検討することとした。IF 分析による ESI を用いたイオン化が可能であった物質は 115 物質であり、これらについて分析の可能範囲とモニタリング分析の適用性について検討することとした。

(2) サンプル中溶媒とグラジエント条件の影響によるピーク形状の変化

図 3.3-1 にピーク形状の変化(例)を示す。分析サンプル内の溶媒組成を変更し、①メタノール 100%から②メタノール 10%:水 90%の条件とすることでピーク形状が改善した物質が 12 物質確認されたが、一方でメタノール 100%の条件と比較して面積値が大幅に減少した物質が多数確認された。さらに、検出される面積値のばらつきも大きくなる傾向があり、したがって従来通りメタノール 100%の条件で分析することとした。表 3-3 には、分析サンプル内の溶媒が①メタノール 100%と②メタノール 10%:水 90%の際のピーク形状および面積値の比較をした結果を示す(表 3.3-1)。

(3) ODS カラムによる分離性の確認

濃度 1mg/L 混合標準試料を分析し、検出の可否を確認した結果、ピーク面積を安定

して指定することができ、RT が安定する物質として 72 種(87 物質)について分離が可能となり、検出可能物質とした(表 3.2-2)。

(4) LC/MS/MS 分析を適用する物質の検量線作成

ODS カラムによる分離が可能となった物質について検量線作成を検討した。検量線が作成可能であった物質は 59 種(59 物質)であり、ピーク割れを起こしやすい物質や鎖状構造の物質については検量線の作成が不可能という結果となった。鎖状構造の物質では、分離前から鎖部分が分裂してしまい異なる質量の分子が異なる RT で検出されるものの、その割合は安定せず、それに伴って検出される面積値も安定しない結果となった。このような物質は政令番号 1-408、1-409、1-410(物質名は表 1.1-1 に記載)の 3 種(18 物質)あり、そのほか 10 物質はばらつきが大きいもしくは $LOQ \geq 25ppb$ となる物質であった。図 3.3-2 には、定量可能となった 59 物質の LOQ の分布についてまとめたものを示す。59 物質のうち、約 70%は 1ppb 以下まで分析可能であり、試料水を 100 倍濃縮して分析することを考慮すれば 10ppt 以下で定量できる可能性が示された。また、定量不可となった 13 種(28 物質)については検出のみ可能とした。

(5) 環境マトリクスの定量値に対する影響

サンプリング地点である 8 地点の異なる河川水濃縮試料(2012 年 1 月採水)に混合標準を添加して分析し、マトリクス効果の値を確認した結果を示す。多くの物質でマトリクス効果の値は小さく、ばらつきも小さい結果となり、モニタリング分析を行う際には GC/MS 同時分析の分析前処理と同一の方法で混入する環境マトリクス成分があっても分析が可能であると示された(図 3.3-3)。効果の受け方もイオン化促進の効果を受けやすい傾向となり、環境マトリクスの影響によって不検出となる可能性は低いと考えられた。一部の物質ではマトリクス効果の値が大きい結果となったが、その傾向を調べたところ、いずれも 1 分子あたりの感度を示す RF 値の小さい物質であった。RF 値は標準試料面積値を mol 濃度で除したものであるが、RF 値が小さい物質では試料液中の物質存在量が少なくなる傾向にあり、そのためにマトリクス成分にイオン化を抑制もしくは促進されやすい現象が起こった可能性が考えられた。したがって、LC/MS/MS 同時分析における分析結果には、マトリクス効果の値による割戻し補正を行うこととした。

(6) 水試料からの回収率

GC/MS 同時分析の前処理と同一の方法でモニタリング分析が可能であるか調べるため、水試料からの回収率を実験によって調べた結果を図 3.3-4 に示す。約 78%の物質では回収率が 50%以上となりばらつきも小さいことから、GC/MS 同時分析と同一の分析

前処理が適用可能であるとされた。一方で回収率が 10%以下となる物質が 5 物質存在し、これらの物質やばらつきの大きい物質については検出値に注意して定量値算出することが必要とされた。したがって、LC/MS/MS 同時分析における分析結果には、回収率による割戻し補正を行うこととした。

(7) 検出物質の最大検出濃度

2013 年の 1 回の採水による 1 サンプルを分析した結果、LC/MS/MS 同時分析においては 46 物質が検出された。それらの濃度レベルを物質ごとに示したものが図 3.3-5 である。上記の結果より、今後、毒性との比較等によってそのリスクを算出・比較することが可能となると考えられた。

3.3.2 分析可能物質の信頼性

前述の検討によってモニタリング可能と見られた物質についての分析精度は GC/MS と比較して検量線の最下点や回収率など対応している指標は評価可能であった。検量線の最下点について、LC/MS/MS 一斉分析で分析可能となった物質の検量線最下点は GC/MS 一斉分析の対象物質よりも低く感度が高いため、低濃度の分析精度は高いといえる。濃縮倍率が 10 倍違うことを差し引いても、高感度で分析できるレベルであった。一方で、LC/MS/MS 一斉分析で得られる定量値は ME 等の影響を大きく受けることが明らかとなった。したがって、分析の感度とは別の定量性に関する項目が挙げられるレベルと考えられた。3.3.1(5)のマトリクス影響でも述べたように、ME は物質個別・サンプル個別に異なるため、評価が困難ではあるものの、全体的にはイオン化促進の効果が強く、検出の見逃しをする可能性は低いと考えられた。

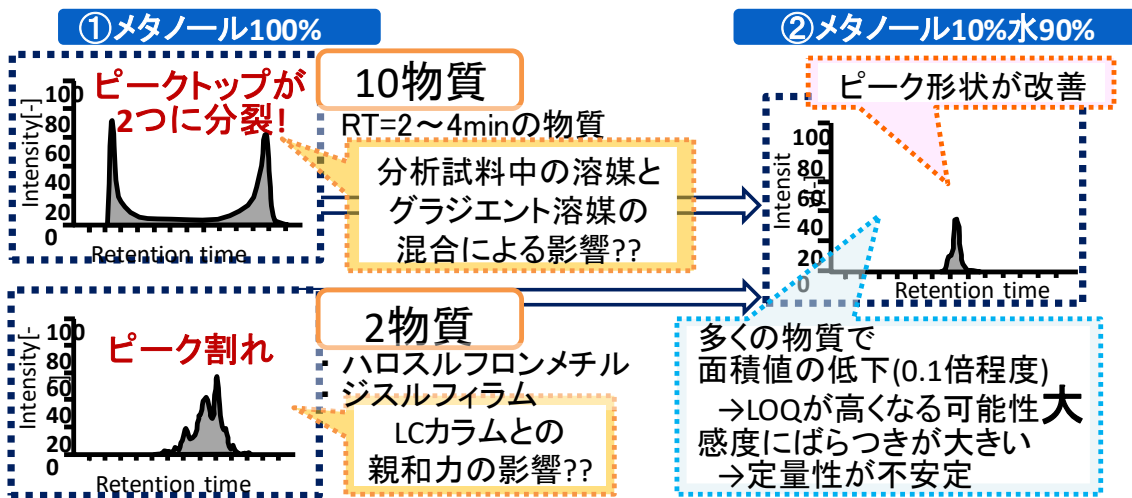


図 3.3-1 ピーク形状の変化(例)

表 3.3-1 条件によるピーク形状と面積値の変化

政令番号	保持時間 [min]	MtOH 100% 水 0%	MtOH 10% 水 90%	MtOH 100% 水 0%	MtOH 10% 水 90%
1-4	2.71	× ×	◎	-	★★
1-26	1.64	◎	◎	☆☆	★★★
1-38	14.24	◎	◎	★★	☆
1-115	13.20	◎	◎	★★★★	☆☆☆
1-124	11.96	◎	◎	★★★★	☆☆☆☆
1-130	5.89	◎	◎	★★	☆
1-141	6.36	◎	◎	★★★★	☆☆☆
1-142	2.34	× ×	◎	-	★★
1-143	6.18	◎	◎	★★★	☆☆☆
1-169	9.52	◎	◎	★★★★	☆☆☆
1-172	14.81	◎	◎	★★★★	☆☆☆☆
1-174	10.46	◎	◎	★★★★	☆☆☆
1-175	5.79	◎	◎	★★	☆
1-183	13.79	◎	◎	★★★★	☆☆☆
1-205	8.88	◎	◎	★★★★	☆☆☆
1-206	17.58	◎	◎	★★★★	☆☆
1-221	14.81	◎	◎	★★★★	☆☆☆
1-229	7.84	◎	◎	★★★★	☆☆☆☆
1-236	16.65	◎	◎	★	☆
1-244	2.97	× ×	◎	-	★★
1-245	0.73	◎	◎	☆☆	★★
1-259	14.04	▲	◎	☆	★★★
1-291	3.88	× ×	◎	-	★★★
1-298	3.65	× ×	◎	-	★★
1-324	7.31	◎	◎	★★★	☆☆☆
1-358	12.84	◎	◎	★★★★	☆☆☆☆
1-362	16.49	◎	◎	★★★★★	☆☆☆☆
1-364	16.36	◎	◎	★★★★★	☆☆☆☆
1-403	10.80	◎	◎	★★★★	☆☆☆
1-429	6.13	▲	◎	☆☆☆☆	★★★★
1-434	3.59	× ×	◎	-	★★★
1-443	3.81	× ×	◎	-	★★★
1-454	12.79	◎	◎	★★★	☆☆
2-3	11.40	◎	◎	★★★★	☆☆☆☆
2-5	3.67	× ×	◎	-	★★★★
2-15	8.09	◎	◎	☆☆☆	★★★
2-18	9.60	◎	◎	★★★★	☆☆☆☆
2-26	15.22	◎	◎	★★	☆☆
2-28	14.53	◎	◎	★★★★	☆☆☆
2-30	6.47	◎	◎	★★	☆
2-31	11.94	◎	◎	★★★	☆☆☆
2-35	6.64	◎	◎	★★	☆
2-37	15.57	◎	◎	★★★	☆☆
2-51	16.72	◎	▲	★★★★★	☆☆☆
2-52	3.96	× ×	◎	-	★★
2-53	8.59	◎	◎	★★★★	☆☆☆☆
2-74	8.48	◎	◎	★★★★	☆☆☆☆
2-86	17.21	◎	◎	★★★★	☆☆☆
2-89	10.01	◎	◎	★★★	☆☆☆
2-95	6.50	◎	◎	★★★★★	☆☆☆☆
2-97	3.67	× ×	◎	-	★★★★

◎	:良好
▲	:ピーク割れ
× ×	:テーリング+リーディング
感度ランク	面積値
★★★★★	:10 ⁹ 以上
★★★★	:10 ⁸ 以上
★★★	:10 ⁷ 以上
★★	:10 ⁶ 以上
★	:10 ⁶ 未満
★	:面積値が最大
☆	:面積値が最大でない

表 3.3-2 LC/MS/MS 同時分析の対象物質一覧

1-2, 1-26, 1-27, 1-38*, 1-42, 1-52, 1-67, 1-115, 1-124, 1-130*, 1-141, 1-143, 1-145, 1-169, 1-172, 1-174, 1-175*, 1-183, 1-205, 1-206, 1-221, 1-229, 1-231, 1-236*, 1-245, 1-259, 1-275*, 1-277, 1-281*, 1-283, 1-291, 1-324, 1-328, 1-358, 1-362, 1-364, 1-389*, 1-403, 1-408*, 1-409*, 1-410*, 1-429, 1-434, 1-446, 1-449, 1-454*, 1-461, 2-3, 2-5, 2-6, 2-15, 2-18, 2-26, 2-28, 2-30*, 2-31, 2-35, 2-37, 2-42*, 2-44, 2-51, 2-52, 2-53, 2-67*, 2-68, 2-74, 2-81, 2-86, 2-89, 2-95, 2-97, 2-98 (物質名は表 1.1-1 に記載)

* …検出のみ可能

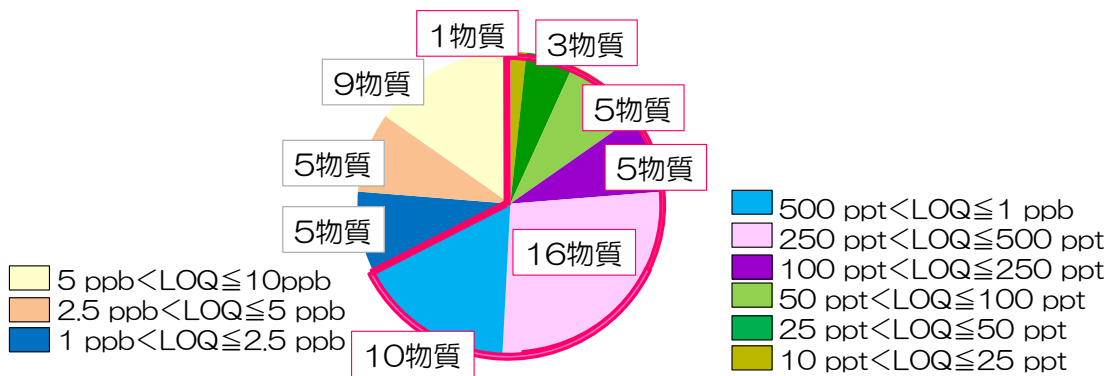


図 3.3-2 LC/MS/MS 同時分析対象物質の LOQ

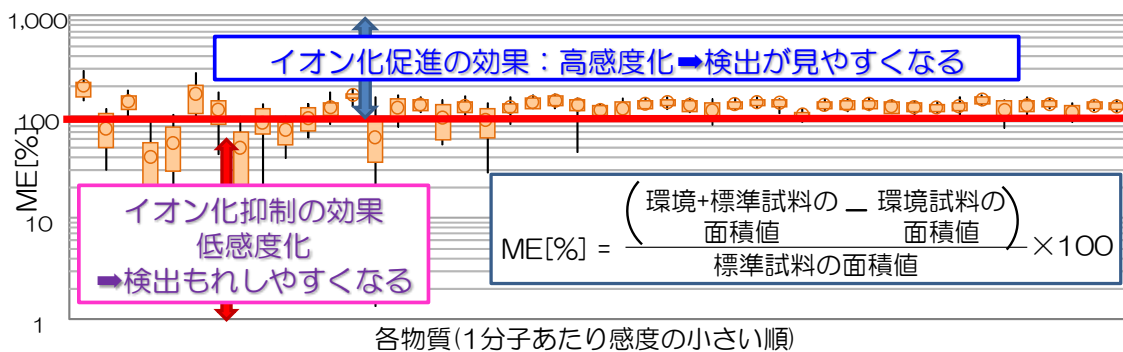


図 3.3-3 物質ごとの ME 値

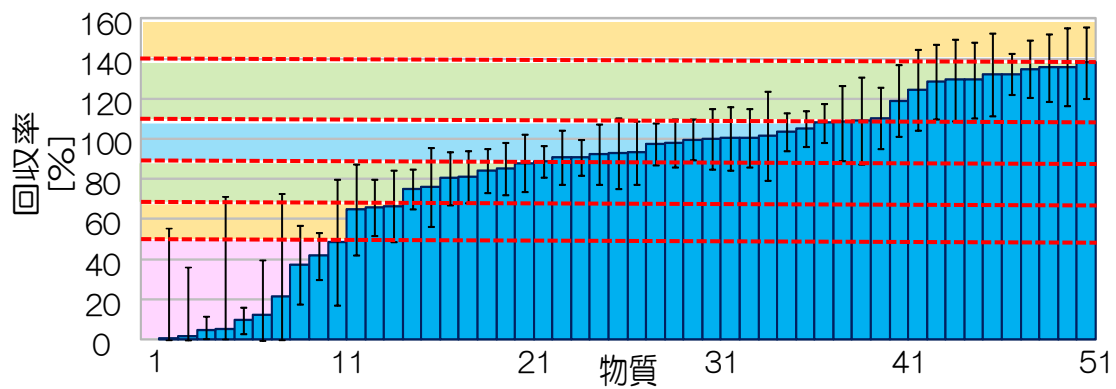


図 3.3-4 LC/MS/MS 同時分析対象物質の回収率

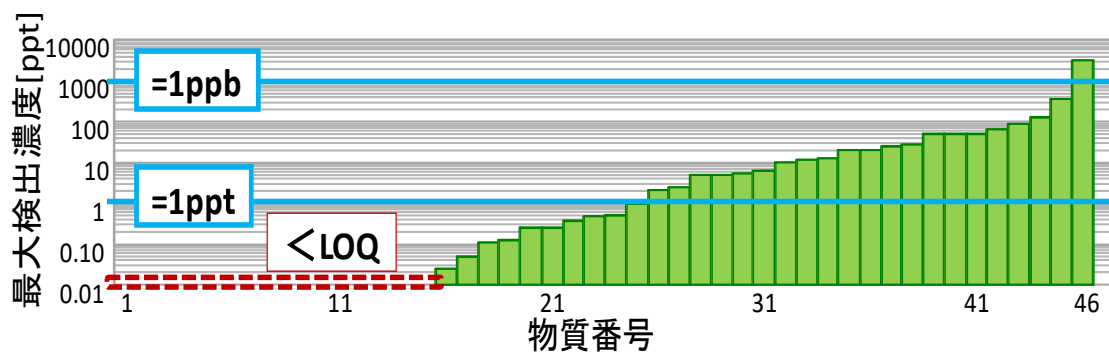


図 3.4-5 LC/MS/MS 同時分析による検出物質数と最大検出濃度

3.4 3章まとめ

これまでの検討によって、LC/MS/MSによる分析が可能となった物質は72種(87物質)となった。GC/MS一斉分析でも約300種の物質が分析できることから、異なる分析機器を導入することで、化管法対象物質の有機物の多くが同一の前処理を適用した試料で分析可能となった。化管法対象物質のような多数の有害性懸念物質をまとめて分析できる例はこれまでになく、今後ますます汚染スクリーニングの需要が高まる今日において大きな成果となった。分析精度については低濃度の分析のしやすさについては検量線の最下点濃度が低いとみられ、また同定精度についても個別にピークを同定して確認するためGC/MSの同定精度よりも一律に高くなるとみられた。MEは物質個別・サンプル個別に異なるため、評価が困難ではあるものの、全体的にはイオン化促進の効果が強く、検出の見逃しをする可能性は低いと考えられた。

3.5 3章参考文献

- (1) B.K.Matuszewski et al, Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS. *Analytical Chemistry* 75(13), 3019-30, 2003
- (2) 陣矢大助, 環境分析向け GC-MS 一斉分析用データベースのための固相抽出法の開発, *SHIMADZU Technical Report*, 2012

4章 全国モニタリングによる有名河川の汚染スクリーニングと

既存調査結果との比較解析

4.1 はじめに

有害性懸念のある化学物質物質の管理が必要とされているが、リスク評価が行われるケースは未だ少なく、実環境中濃度の情報は不足している。本章では、スクリーニング的な用途で利用可能な既存の GC/MS 一斉分析法を活用し、河川水における PRTR 対象物質のモニタリングを実施した。さらに、化学物質環境実態調査(黒本調査)と比較することで、検出状況の把握を試みた。本章の目的は、PRTR 対象物質について

- ① 全国有名河川を対象として、一斉モニタリング手法を適用し、様々な河川から採取したサンプルを分析することで汚染スクリーニングに必要な検出物質の検出地点数や検出濃度、用途についての把握を試みること。
- ② 過去の大規模なモニタリングデータである黒本調査(化学物質環境実態調査)と比較する手順を整理し、これまで調査が行われていた/いない物質の範囲を明らかにして、一斉分析の有用性を示すとともに、さらなる一斉分析拡大の可能性を探ること。

であった。

4.2 方法

4.2.1 対象物質およびサンプリング地点

対象物質は PRTR 対象物質のうち GC/MS 一斉分析法で分析が可能な 290 物質(異性体含む)を対象とした。地点は一級河川を中心に、流量データ等のある観測地点から BOD が高い地点および比較的下流の地点を優先して、47 道県計 50 河川を設定した(表 4.2-1 および図 4.2-1)。採水は 2015 年 8 月と 2016 年 8 月に行った。

4.2.2 分析前処理および分析

分析前処理および分析は 2 章の方法と同様に、ろ過した河川水を Sep-PakAC-2 および PS-2(日本ウォーターズ製)を用いた固相抽出法によって 1000 倍に濃縮した。濃縮試料に内標準物質を添加し、島津製作所製 GC/MSQP-2010plus の TIC モードにて、Agilent 製 DB-5ms カラムを使用して分析を行った(詳しくは 2 章方法に記載)。

表 4.2-1 全国モニタリング地点所在地

河川No.	水系名	河川名	都道府県	採水地点	採水時期
1	石狩川	石狩川	北海道	たっぷ大橋	2015年 夏
2	馬淵川	馬淵川	青森県	尻内橋	
3	岩木川	岩木川	青森県	幡龍橋	
4	北上川	北上川	岩手県	千歳橋	
5	名取川	広瀬川	宮城県	広瀬橋	
6	鳴瀬川	鳴瀬川	宮城県	三本木橋	
7	米代川	米代川	秋田県	銀杏橋	
8	雄物川	雄物川	秋田県	黒瀬橋	
9	子吉川	子吉川	秋田県	子吉川橋	
10	最上川	最上川	山形県	両羽橋	
11	赤川	赤川	山形県	新川橋	
12	阿武隈川	阿武隈川	福島県	阿久津橋	
13	那珂川	那珂川	茨城県	国田大橋	
14	利根川	鬼怒川	栃木県	佐貴観音橋	
15	利根川	渡良瀬川	群馬県	館林市(川岸より)	
16	利根川	烏川	群馬県	岩倉橋	
17	利根川	利根川	埼玉県	利根川橋	
18	阿賀野川	阿賀野川	新潟県	横雲橋	
19	姫川	姫川	新潟県	中山橋	
20	神通川	神通川	富山県	神通大橋	
21	梯川	梯川	石川県	石田橋	
22	九頭竜川	九頭竜川	福井県	天池橋	
23	信濃川	千曲川	長野県	立ヶ花橋	
24	木曾川	長良川	岐阜県	穂積大橋	
25	富士川	富士川	静岡県	富士川橋	
26	庄内川	庄内川	愛知県	枇杷島橋	
27	雲出川	雲出川	三重県	大仰橋	
28	久茂地川	久茂地川	沖縄	不明	
29	筑後川	筑後川	福岡県	天健寺橋	2016年 夏
30	嘉瀬川	嘉瀬川	佐賀県	嘉瀬橋	
31	本明川	半造川	長崎県	四面橋	
32	白川	白川	熊本県	代継橋	
33	甲突川	甲突川	鹿児島県	草牟田橋	
34	大淀川	大淀川	宮崎県	高松橋	
35	大分川	大分川	大分県	府内大橋	
36	榎野川	榎野川	山口県	元橋	
37	榎	太田川	広島県	安佐大橋	
38	斐伊川	斐伊川	島根県	瑞穂大橋	
39	日野川	日野川	鳥取県	新日野橋	
40	旭川	旭川	岡山県	岡北大橋	
41	重信川	重信川	愛媛県	出合橋	
42	国分川	国分川	高知県	葛島橋	
43	土器川	土器川	香川県	丸亀橋	
44	吉野川	吉野川	徳島県	吉野川橋or名田橋	
45	加古川	加古川	兵庫県	(不明:兵庫県加古川市加古川町河原地先)	
46	紀の川	紀の川	和歌山県	北島橋	
47	大和川	大和川	奈良県	藤井	
48	淀川	淀川	大阪府	枚方大橋中央	
49	宇治川	淀川	京都府	宇治川御幸橋(淀)	
50	瀬田川	淀川	滋賀県	鳥居川	

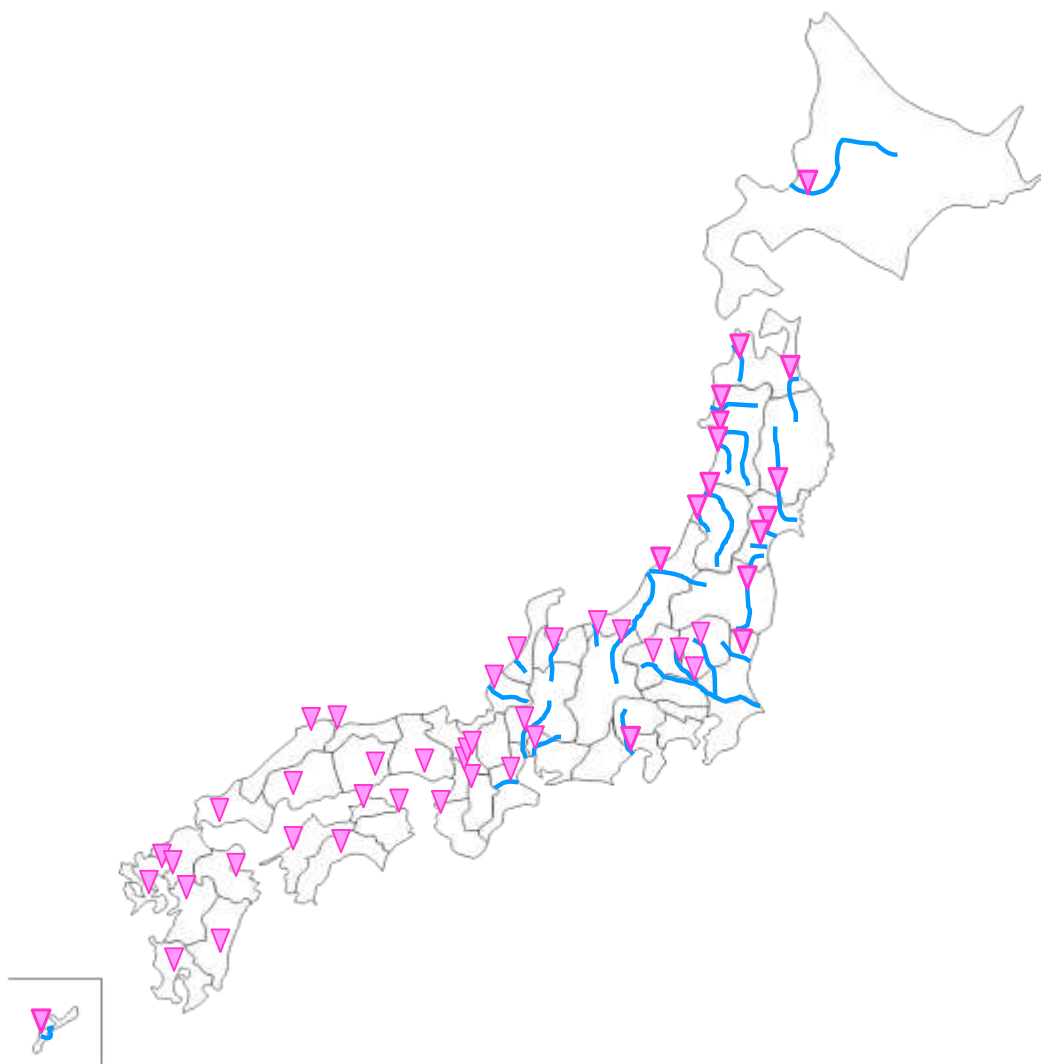


図 4.2-1 全国モニタリング地点の位置関係

4.3 結果と考察

4.3.1 検出地点数と濃度レベル

対象物質 290 物質のうち 179 物質が検出されたものの、多くの物質については検出平均濃度が 1 µg/L 以下であった(図 4.3-1)。平均検出濃度が 1 µg/L を超えて検出された物質も存在していたが、3 物質とごく少数であり、また検出地点数は半数以下であった。検出物質のほとんどは 10 地点以下と半数の地点を下回っており、一部の地点からの微量な検出が確認された。

4.3.2 外部調査結果との比較による一斉分析の有用性の解明

(1) 対象物質のマッチング

本章の対象物質 290 物質と化学物質環境実態調査(黒本調査)公開データ⁽⁴⁾における対象物質について一致/不一致のマッチングを行った(図 4.3-2)。化学物質環境実態調査(黒本調査)公開データについては

- ・ 1~930 類の分類には約 1800 項目が含まれているが、別名等で重複物質あり
- ・ 重複するものを省くと、930 類には 1314 個の物質名が含まれている
- ・ 1314 個には全て CAS の表記があり

となっている。PRTR 総括表の CAS.No.NITE-CHRIP による別の CAS.No.を用いて一致する物質を検索した結果、検索可能であったのは 211 物質であった。これらについて、水質における調査事例の有無を確認したところ、10 物質は水質における調査はされていないことが明らかとなった。この 10 物質以外の検索可能であった 201 物質についてさらに、水質における検出事例の有無を確認したところ、検出事例ありの物質は 93 物質あり、検出事例がこれまでに一度もない物質は 108 物質あることが明らかとなった。また、本章の対象物質であるが黒本調査では調査事例のない物質は 89 物質存在していた。これらの物質は PRTR 対象物質でありながら、これまでこれまで未調査であった物質であり、環境中の実態把握のためにはこれらの物質についても調査事例を蓄積していくことが重要と考えられた。

(2) 検出/非検出物質における化学物質環境実態調査との比較

本章における一斉分析検出結果と本調査の検出あり/なしの比較をまとめた図を図 4.3-3 に示した。2 年にわたる 50 地点×1 回のサンプリングによって、本研究によって新たに検出が確認された物質は、黒本調査において調査事例のない 54 物質と黒本調査において検出事例のない物質が 57 物質存在していたことが明らかとなった。これらの

111 物質の特徴について表 4.3-1 に示した。本研究で初めて検出が確認された物質は、製造・輸入量の多い 1 種が中心であり、発がん性/生殖毒性/経口慢性毒性クラス 2 の物質も複数含まれているほか、特に生態毒性クラス 1 の物質が多数含まれていることが明らかとなり、早急に調査を実施・普及させることが重要と示された。また、本研究では検出が確認されなかった物質や対象外とした物質の中には黒本調査において検出事例がある物質もあり、継続した調査により、実態把握&リスクスクリーニングに有用なデータの取得・蓄積が重要であるほか、LC/MS/MS 等の他の分析法や前処理法を導入することで、大幅に対象物質を拡大することが重要であることが示された。したがって、分析法の開発・改善・精度評価等の分析に関する研究の促進が課題と考えられた。

4.3.3 多地点検出物質の分析信頼性

多くの地点で検出された物質(半数以上)の分析信頼性の指標を確認したところ、多くの物質では定量・同定精度ともに問題のあるレベルではなく、今後も継続して分析を行うことで深刻な汚染を認識できると考えられたが、回収率が低い物質については定量値の信頼性が低いため、前処理の工夫等や個別の分析によって正確な濃度レベルを把握することで、汚染の程度をだたしく認識できるものとなる。検出結果と信頼性評価の指標を合わせることで、分析法の開発が急がれる物質や、今後のモニタリング計画に関する重要な情報が得られることが示された。

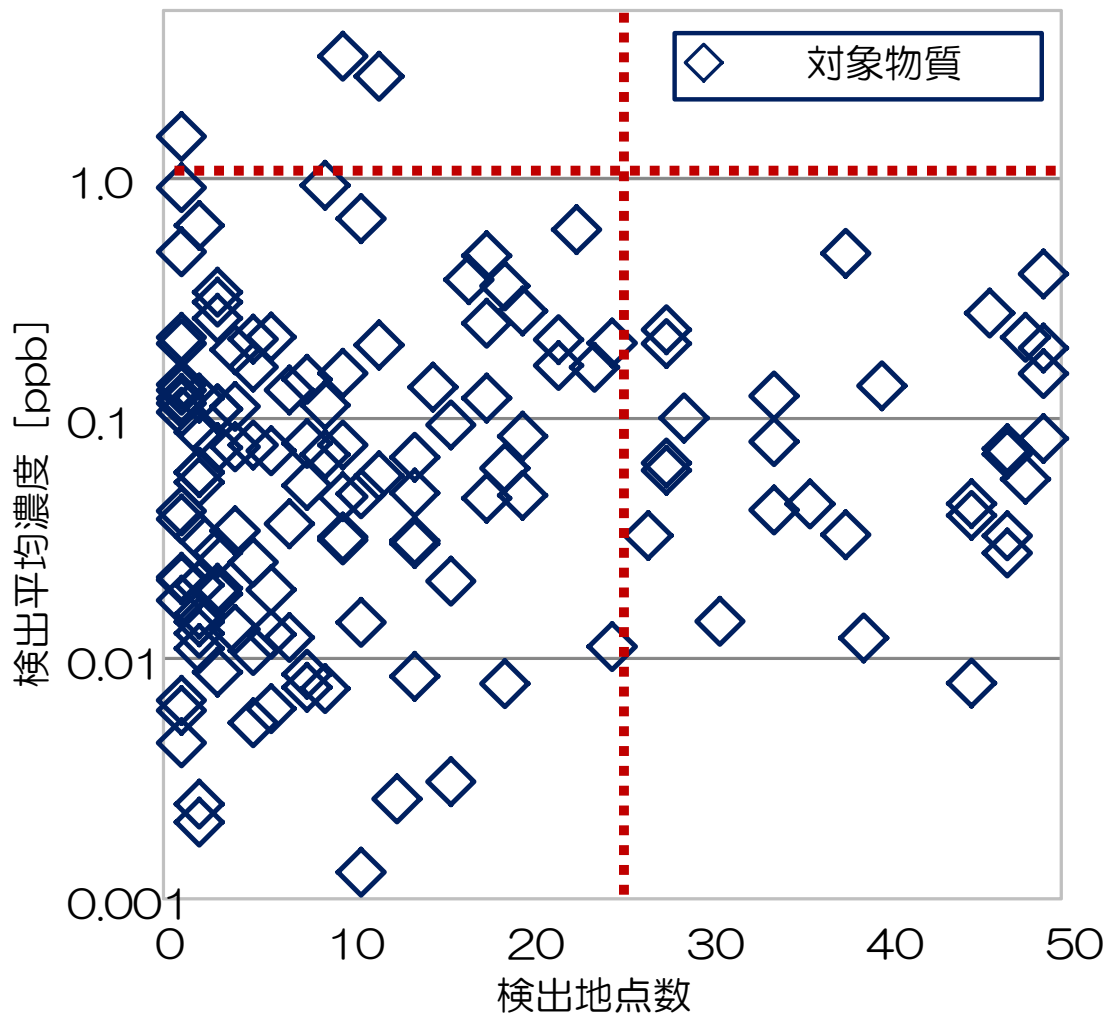


図 4.3-1 各物質の検出地点数と検出濃度の関係

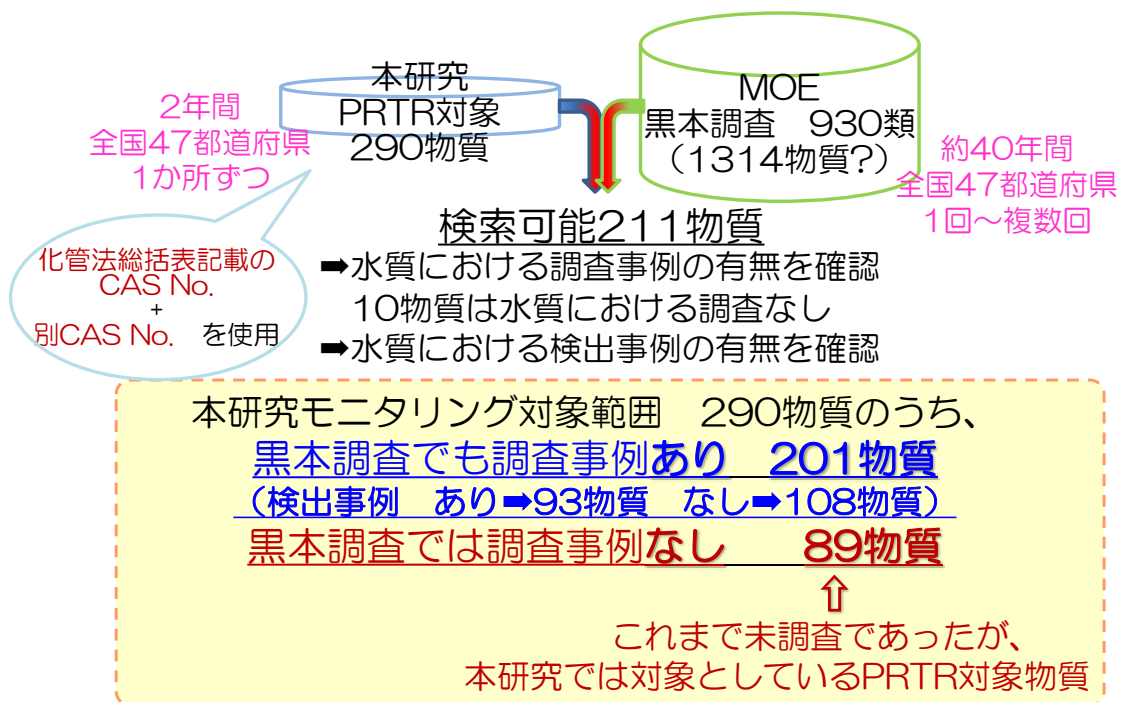


図 4.3-2 本研究と黒本調査における対象物質マッチングの概要図

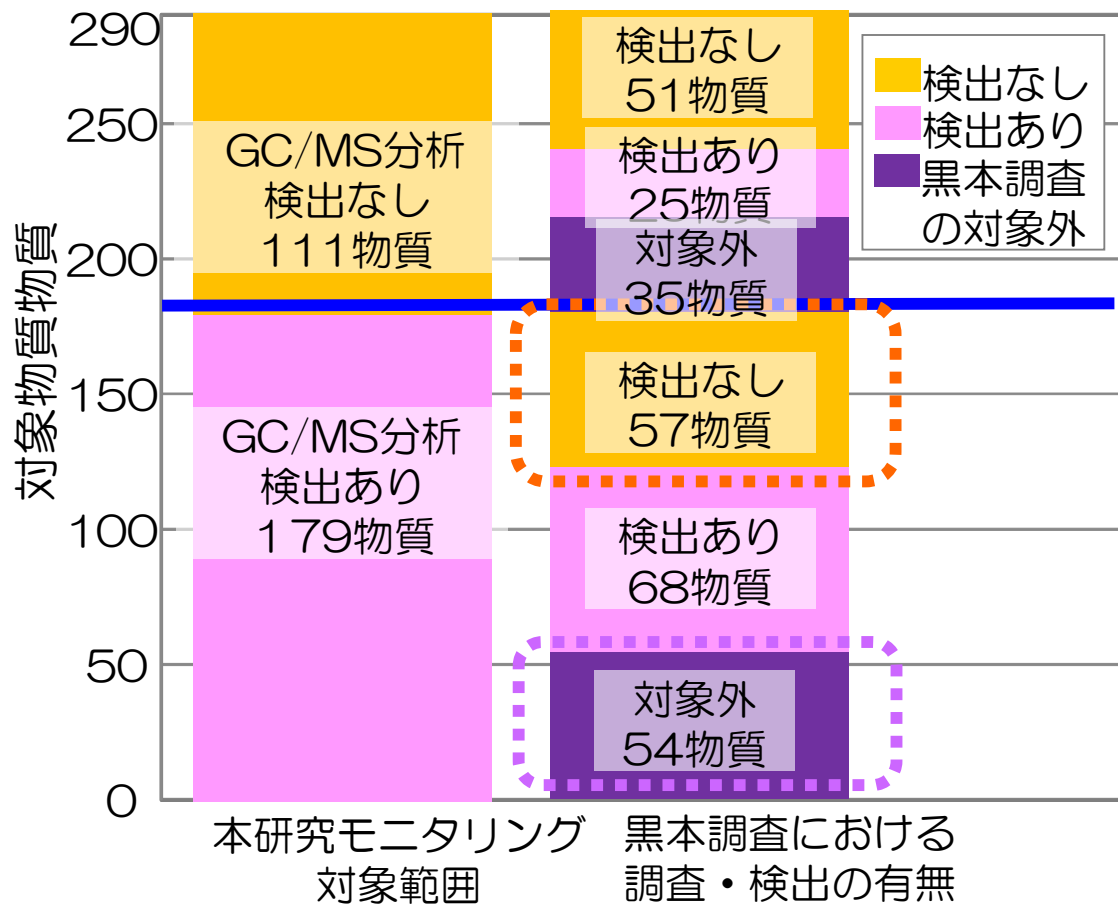


図 4.3-3 一斉分析検出結果と本調査の検出あり/なしの比較

表 4.3-1 本研究検出あり物質における黒本調査検出事例なし物質の特徴

		本研究で検出ありの物質	
		黒本調査 対象外 54物質	黒本調査 検出なし 57物質
PRTR 1種/2種	1種	48物質	47物質
	2種	6物質	10物質
発がん性 クラス	1	0物質	0物質
	2	4物質	8物質
	なし	50物質	49物質
生殖毒性 クラス	1	0物質	0物質
	2	2物質	3物質
	3	3物質	1物質
	なし	49物質	53物質
変異原性 クラス	1	5物質	15物質
	なし	49物質	42物質
経口慢性 クラス	1	0物質	0物質
	2	4物質	2物質
	3	10物質	14物質
	なし	40物質	41物質
生態毒性 クラス	1	29物質	23物質
	2	17物質	21物質
	なし	8物質	13物質
農薬		29物質	13物質

4.4 4章まとめ

対象物質の多くは一部の地点において微量な濃度で検出された。さらに、これまでも調査は行われていたが検出事例がなかった物質や、調査対象外の物質についても検出が確認された。本研究のような時間やコストの面で効率的な一斉分析によるモニタリングが環境実態調査に有用となる可能性が示された。

4.5 4章参考文献

(1) 化管法対象物質に対応する化学物質分析法一覧

<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/archive/bunseki/bunseki.html>

5 章神奈川河川における長期・繰り返しモニタリングによる汚染スクリーニング解析

5.1 はじめに

本章では、2010 年以継続して行ってきた神奈川県内の複数の河川による多面的・継続的なモニタリングデータを解析し、空間的な変化や時間的な変化について解析を行ったほか、用途や届出情報との比較により、検出物質の傾向について調べた。特に化管法においては 562 種の物質がそれらの有害性や環境への排出量などの観点から指定されている。指定物質は工業用途や産業用途、家庭用途と様々であり、また、発がん性や経口慢性毒性、生態毒性等の有害性を有する。これらの化学物質に対して適切なリスク管理を行うためには、実環境中の濃度を的確に把握する必要がある。本章の目的は、

- ① 長期的に複数の河川においてモニタリングした結果を集計することで、長期モニタリングの有用性を示すこと
- ② 検出物質について、(1)河川ごと、(2)季節ごと、(3)年度ごとに数・濃度・用途に注目して集計し、変化の有無やその特徴について解析すること
- ③ とくに PRTR 対象物質については届出情報との比較を行うことで、検出物質の特徴を解析するほか、1 つの河川での上流～下流における検出傾向の変化を解析すること

であった。

5.2 方法

5.2.1 対象物質

化管法対象物質のうち、固相抽出と GC/MS および LC/MS/MS による一斉分析が可能な物質を対象としたほか、生態毒性を有する GC/MS 一斉分析で分析可能な物質についても解析を試みた。

5.2.2 サンプルング地点および採水期間

神奈川県内を 7 つの河川から 23 地点の選出しサンプルングを行った。これらの地点は神奈川県の定点モニタリング地点としても使用される点であり、採水が可能な地点のほか、神奈川県内の主要な河川の一部である。地点の概要図を図 5.2-1 に示した。

5.2.3 採水した試料の分析前処理

すべての対象物質に共通の前処理¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾として、採水した河川水試料を 1 μm のガラ

ス繊維フィルターでろ過し、NaCl と 0.5M-H₃PO₄ 緩衝液をそれぞれ 25 g/L、4 mL/L の濃度となるように添加した後、Sep-Pak PS-2 と AC-2(日本ウォーターズ製)を連結した固相抽出と窒素パージ濃縮によって 1000 倍濃縮した。

5.2.4 GC/MS および LC/MS/MS による機器分析

GC/MS 一斉分析では、1000 倍濃縮液に内標準物質を添加し、AgilentTechnology 製 DB-5ms カラムで分離し、島津製作所製 QP-2010plus にて TIC モードで同時分析した⁴⁾。分析データは、あらかじめ登録されている保持時間データベース、質量スペクトルデータベースと内標準物質を用いた検量線データベースをもとに、島津製作所製解析ソフト CompoundComposer を用いて同定・定量した⁶⁾。

LC/MS/MS 一斉分析では、1000 倍濃縮液を分析溶媒のメタノールで 10 倍希釈し、ThermoScientific 製 HypersilGOLD カラムで(A)メタノール-(B)ギ酸アンモニウム水溶液を用いて分離し、ThermoScientific 製 TSQQuantumAccessMax の MRM モードで同時分析した。河川水中の共存物質によるマトリクス効果は、サンプル溶液中にメタノールと一緒に混合標準を添加することによって調べた。分析データは ThermoScientific 製解析ソフト XcaliburTM を用いて同定・定量した。

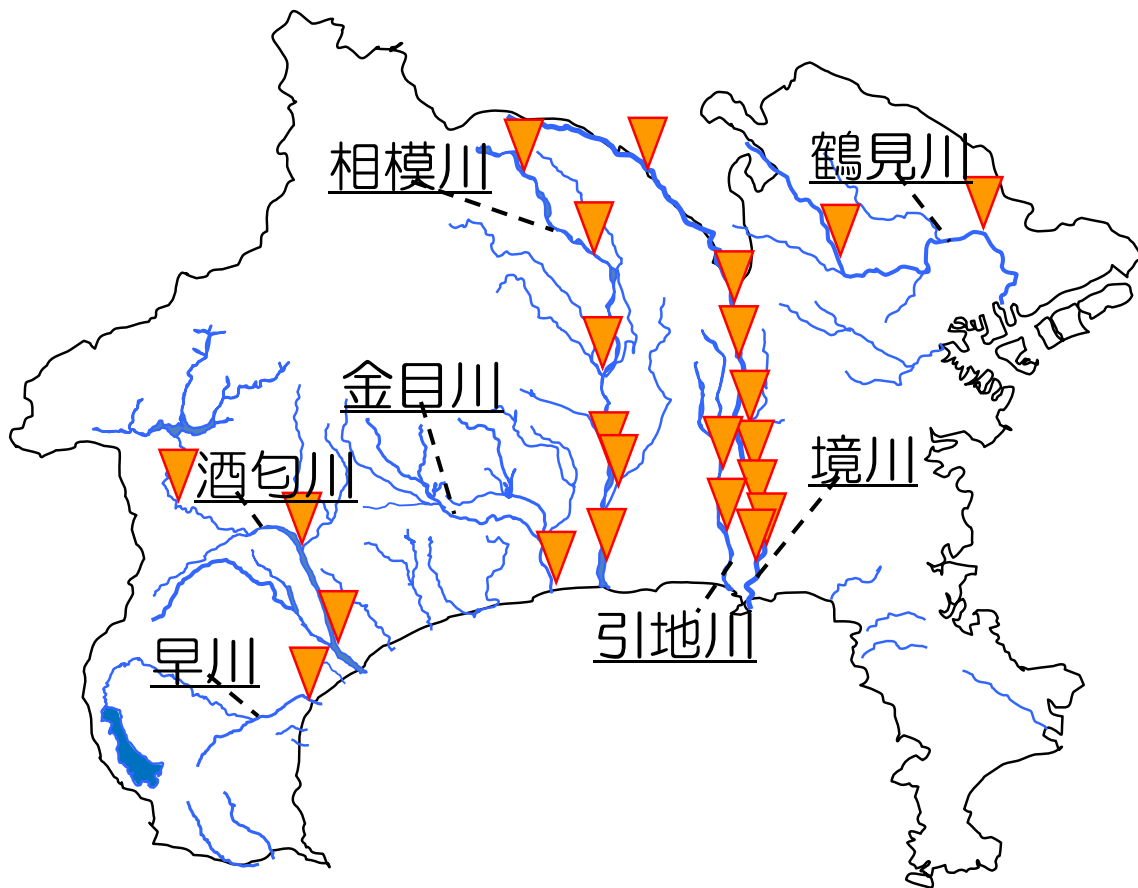


図 5.2-1 サンプルング地点の概要図

5.3 神奈川河川における汚染スクリーニング解析

5.3.1 継続的な複数地点モニタリングの有用性検証

河川などの流動的な媒体における環境モニタリングでは、サンプリング方法によってはサンプルが示すのはその場所における一瞬の状態を示すものとなる。本研究におけるサンプリングにおいても、1 サンプルでは時間的・空間的な幅を持ったサンプルとはいえず、河川や地点の特徴を抽出するには不十分な場合がある。そのため本研究においては繰返しのサンプリングによって保管している。ここでは、時間的・空間的に長期・広域な条件で繰返しモニタリングを行った場合の検出物質数の推移から継続的に複数地点でのモニタリング分析を行う有用性について解析を行った。

2010 年～2012 年にかけての神奈川県モニタリングデータのうち、境川流域の下流付近の 1 地点における検出物質である。これらの重複に留意して、検出物質数の推移を確認したところ、図 5.3-1 のように推移し最小で 1 サンプルから 43 物質から最大で 97 物質に推移した。これは、同じ地点であっても繰返し継続的にモニタリングを行うことで多数の物質を検出することができ、検出見逃しの物質を減少させることができることを示す。年 4 回のモニタリングであっても検出物質は倍程度に推移し、多数の物質を一斉モニタリングするモニタリング手法と組み合わせることで比較的簡単に環境モニタリングを行うことが可能と考えられた。また、図 5.3-2 は同様の方法で解析した 2010 年度春の異なる 23 地点の解析結果を集計したものであり、空間的な幅を持たせた場合の検出物質数の推移である。地点が多いほど 1 地点～23 地点では 17 物質～74 物質まで推移し、4 倍以上に増加していた。結果より、サンプリング地点に空間的な広がりを持たせることによって、地域の特徴となる重要な検出物質を見逃す可能性を減少させることが可能であると分かった。ただし、広域におけるモニタリングの場合にはどの範囲を似た地域としてグループ化するかがデータの解釈に重要なポイントとなるため、それぞれの目的によって最適な分布で設定することが重要となると考えられた。

5.3.2 河川ごとの検出物質の違い

2010、2012 年度夏・冬データによる各河川の検出物質数と河川に水域類型(下流の地点から選出)を比較した結果を表 5.3-1 に示した。流域ごとに検出物質数は大きく異なっており、届出のない少量利用の物質が多数検出の可能性が示された。また、検出物質数の大小は水域類型と必ずしも関係していないため、これまでに把握されていないレベルでの監視が可能であるとみられた。また、2011 年度の 23 地点×4 季節の 86 サンプル

を解析した結果において、検出物質の用途の分布の違いを調べたところ(図 5.3-3)、全体として工業的な用途の物質が多くを占めているものの、検出物質数の多/少と用途分布に一定の関係はなかったため、周辺の土地利用を反映した検出結果となつていると考えられた。さらに、地点が多い流域と少ない流域を平均化して汚染の程度を調べるため、濃度とを求めて地点数で割る方法で平均値を求めて比較したところ(表 5.3-2)、検出物質数の分布とは異なる結果となり(図 5.3-4)、化学物質による汚染を見る際には、数だけでなく濃度にも注目するほか平均化ような解析によって汚染の程度を知ることができる結果となった。

5.3.3 季節ごとの検出物質の違い

2012年度の春・夏・秋・冬の23地点からの88サンプルを解析した結果では、冬のサンプルを解析した結果で最も検出物質数が多く、用途も工業的な用途の物質ばかりでなく複数の農薬類が検出率50%以上、平均検出濃度0.1ppb以上で検出された(図 5.3-5)。一般的には特に農薬類は春～秋に排出される傾向にあるとみられているが、冬は天気や気温などの影響を受けて、生分解や光分解、降雨による水量による希釈などの影響を受けている可能性を示し季節特有の傾向となりうることがしめされた。

5.3.4 年度ごとの違い

2010年4月～2013年の年4回×3年間における境川流域から8地点の合計96サンプルのモニタリング結果より、高頻度検出した化管法対象物質(図 5.3-6)については経年の変化を確認した(図 5.3-7)。図には濃度レベルのみ記したが、特にPRTR対象物質は削減が求められる物質であるため、検出濃度が減っていくことも予想されるが、繰り返し検出する物質の多くは低濃度で繰り返し検出されており、濃度の推移もそれほどないといえた。

5.3.5 使用量や排出量の大きな物質の検出

388対象物質の検出/非検出の状況をPRTR届出データ⁷⁾との比較によって分類した結果を図 5.3-8に示す。2010年4月～2013年の年4回×3年間における境川流域から8地点の合計96サンプルのモニタリング結果より、232種の検出が確認された。その有害性に加えて生産量や検出頻度が大きいとの理由でPRTR届出が義務付けられている第一種指定化学物質については、2011年度に全国のどこかでPRTR届出がなされた

物質のうち本研究では 184 種が検出された一方で、同じく届出はなされたが本研究では検出されなかった物質が 123 種、届出はなかったが本研究では検出された物質が 3 種あった。生産量や検出頻度が比較的小さいとの理由で PRTR 届出の義務がない第二種指定化学物質については、本研究では 45 種が検出され、非検出は 33 種であった。つまり、製造輸入量が多いにも係わらず検出されない物質が存在する一方で、第一種指定化学物質のうち水系への排出がなく PRTR 届出が行われていない物質の一部や、製造輸入量が少なく PRTR 届出義務がない第二種指定化学物質の一部についても、河川水からの検出が確認されたことになる。したがって、化学物質による河川水の汚染状況を把握するためには、PRTR 届出による把握とモニタリングによる把握を相互に組み合わせる必要がある。

分析対象 388 物質についての検出率の分布を図 5.3-9 に示した。合わせて、(A)非検出物質、(B)検出率 1%以上 50%未満、(C)検出率 50%以上の 3 グループに分類し、さらにそれぞれを用途別の 3 グループ(①家庭用、②農薬用、③産業用)に分類して示した。検出率の高いグループほど検出物質に占める産業用の物質の割合が高くなり、検出率 50%以上である(C)の 27 物質中の 23 物質が、検出率 1%以上 50%未満である(B)の 178 物質中の 111 物質(約 62%)が産業用の物質であった。一方、農薬では 1 物質(フェノール、殺菌剤)を除くすべての物質で検出率 50%未満であった。

5.3.6 上流～下流にかけての検出物質数の推移

2010 年 4 月～2013 年の年 4 回×3 年間に於ける境川流域から 7 地点と相模川流域から 6 地点のサンプルを解析した結果(表 5.3-3)、検出物質数から見た場合には上流から下流にかけて大きな検出物質数の変化はないものの、下流になるにつれて多様な物質が検出されており、各地点周辺から排出された物質が追加されるほか上流から流れてきた物質が下流で堅守されるケースもかなりの数がある可能性が示された。これは日本のような狭く急な河川では大いに考えられ、繰返しのモニタリングによって定期的なモニタリングの実施が重要になる示すとも考えられた。

5.3.7 化管法対象物質中農薬の検出と他の法規制との関係

化管法対象物質には、多数の農薬として用途のある物質が指定されており、本研究においても分析可能な物質が 116 物質ある。これらの中には水道法の農薬類も含まれており、実際に解析した結果でも検出頻度はそれほど高くないものの検出が確認されている。

農薬類は直接環境へ排出される点や低濃度であっても高い毒性を持つ物質が多いとされるだけに、一斉分析のような簡便な方法が特別深刻な状況でないうちから継続的にモニタリングしていく際に有用となると考えられたため、本研究においても解析を行った。検出率と検出濃度の関係を図 5.3-10 に示した。1-54 ホスチアゼートや 1-182 ピラゾキシフェンが比較的高濃度で複数回検出されていた。一方で、2 物質の分析信頼性は点数から見て定量・同定精度ともに低く、今後の調査では精度の良い分析も必要になる可能性があった。また 1-370 ピリダベンや 1-383 ブロマシルの検出濃度は低いものの、高頻度で検出されている。1-370 ピリダベンは、総合評価はまずまずであるものの、分析精度から見れば回収率のあまり安定しない物質であり、1-383 ブロマシルは LOQ の高い物質である。これらの物質について詳細な汚染状況を確認する場合には前処理や分析の異なる手法を適用することも必要であり、一斉分析が優先して個別に分析すべき物質の抽出にも活用できることが示されたといえる。

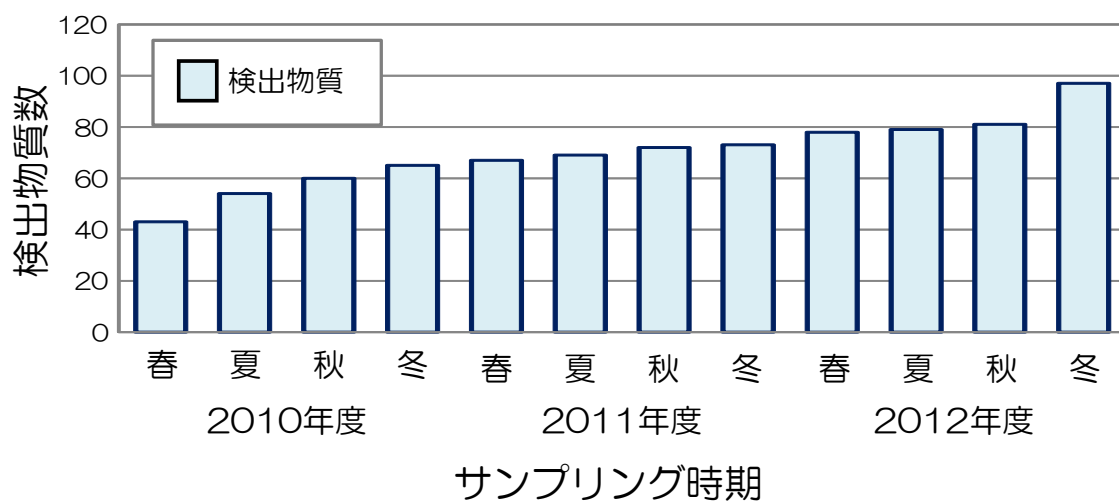


図 5.3-1 1 地点での繰り返しモニタリングにおける検出物質の推移

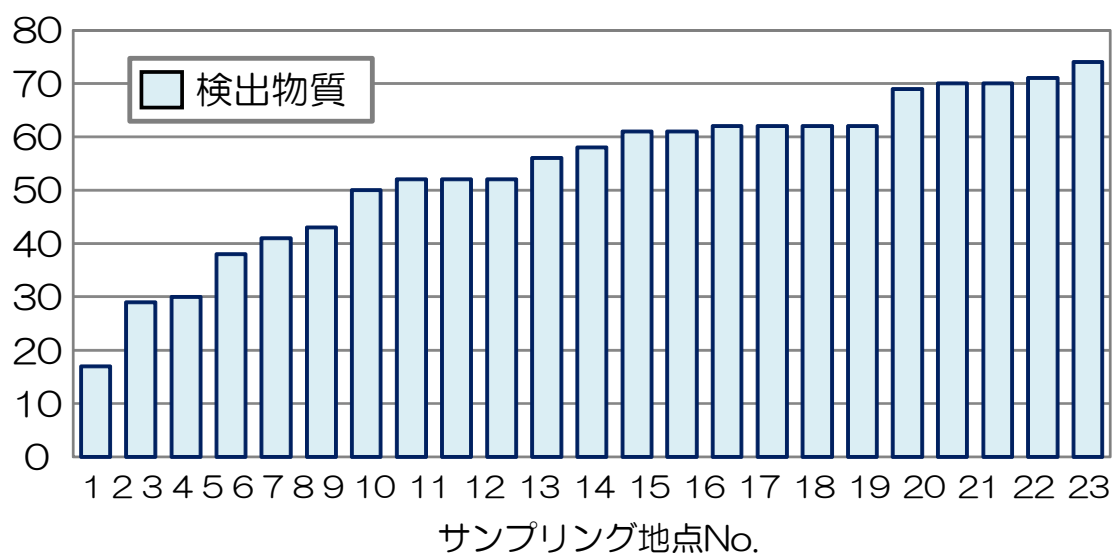


図 5.3-2 1 地点～23 地点にサンプリング地点を増加した場合の検出物質の推移

表 5.3-1 各河川の検出物質数と水域類型の違い

地点	早川 (1地点)	酒匂川 (3地点)	金目川 (1地点)	相模川 (6地点)	引地川 (2地点)	境川 (8地点)	鶴見川 (2地点)
検出物質数	90	102	110	182	148	250	182
水域類型	A	A	C	A	C	D	D

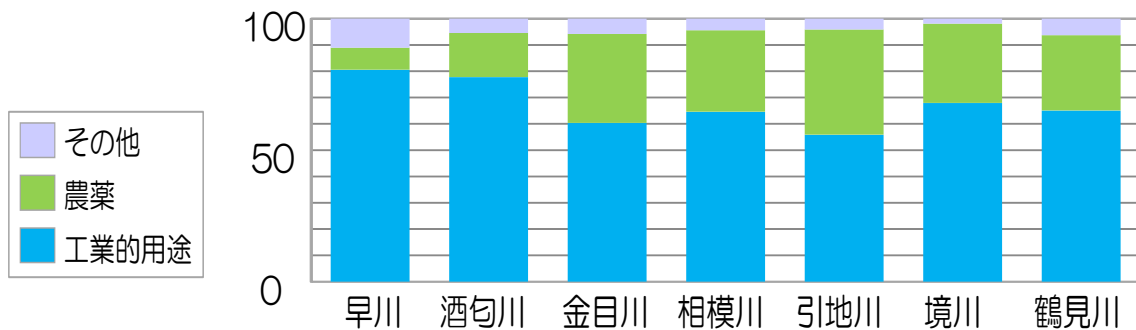


図 5.3-3 検出物質の用途の分布

表 5.3-2 河川ごとの検出結果②と地点平均濃度の算出結果

	早川 (1地点)	酒匂川 (3地点)	金目川 (1地点)	相模川 (6地点)	引地川 (2地点)	境川 (8地点)	鶴見川 (2地点)
検出物質数	106	112	115	179	159	236	186
地点・季節の和	19.89	44.43	21.14	229.88	55.88	205.85	68.42
地点平均濃度	19.89	14.81	21.14	38.31	27.94	25.73	34.21

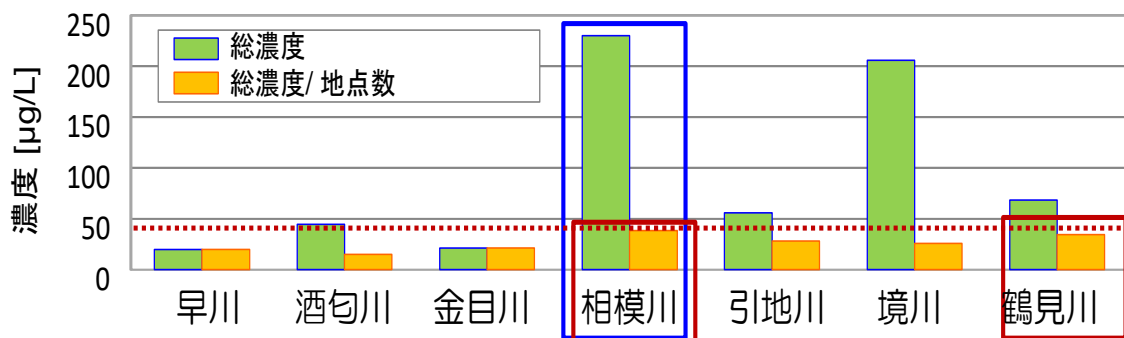


図 5.3-4 各河川の地点・季節の濃度和と地点平均濃度

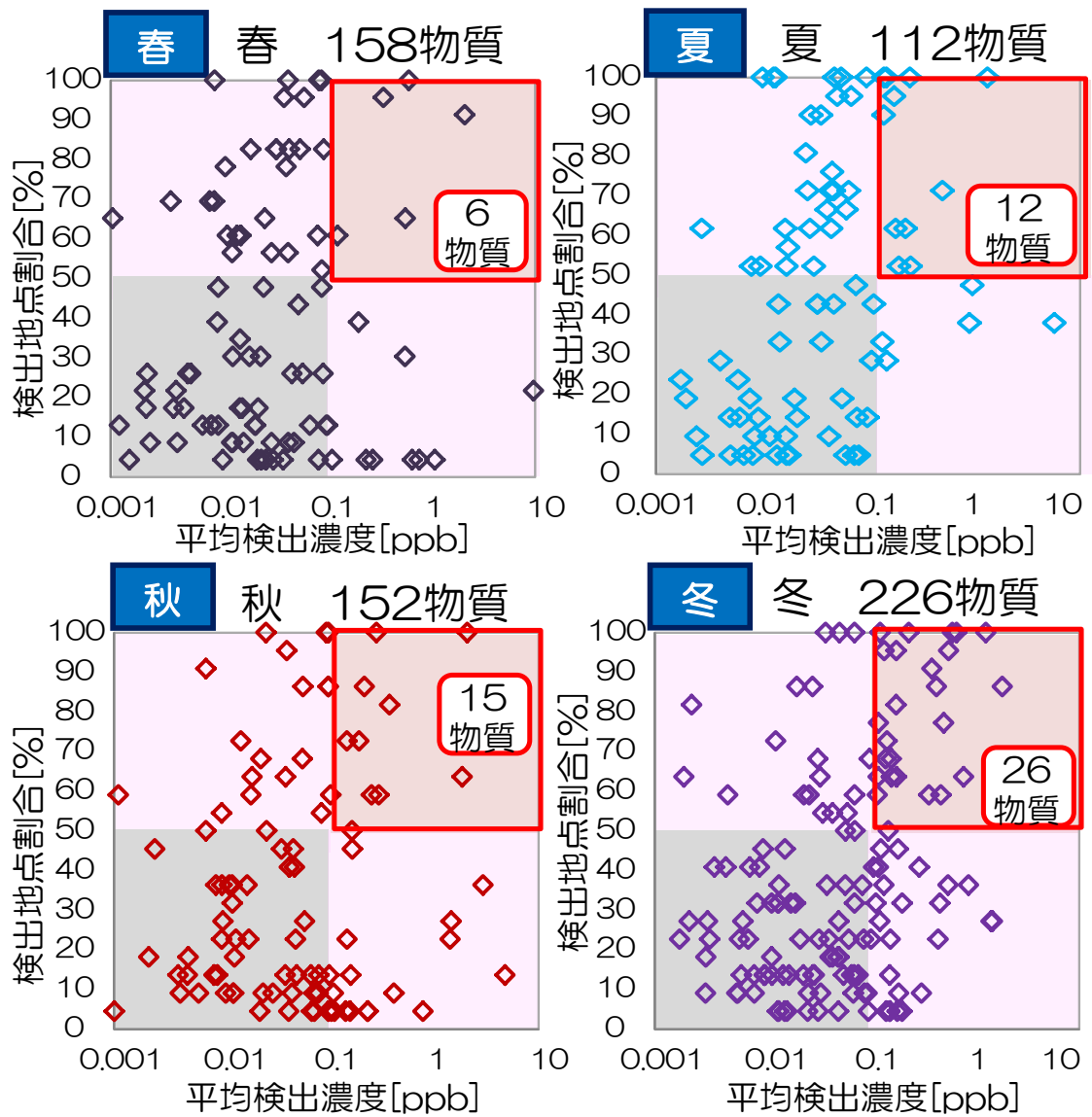


図 5.3-5 季節ごとの検出物質数および濃度の違い

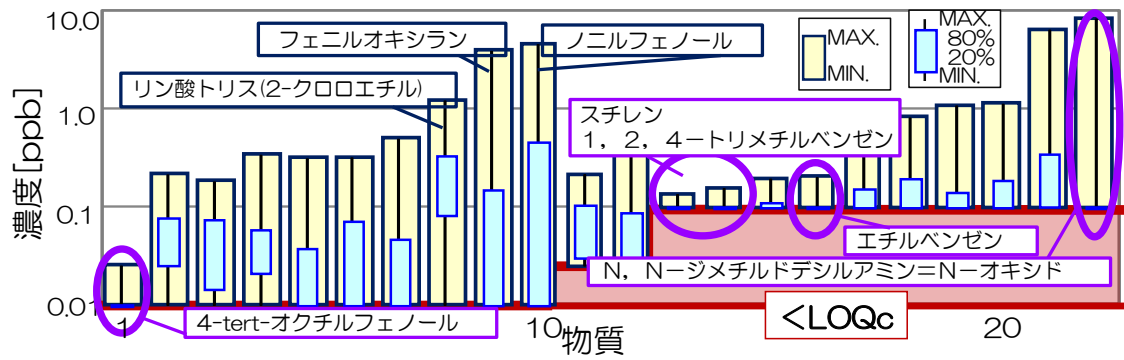


図 5.3-6 高頻度検出物質の濃度レベル

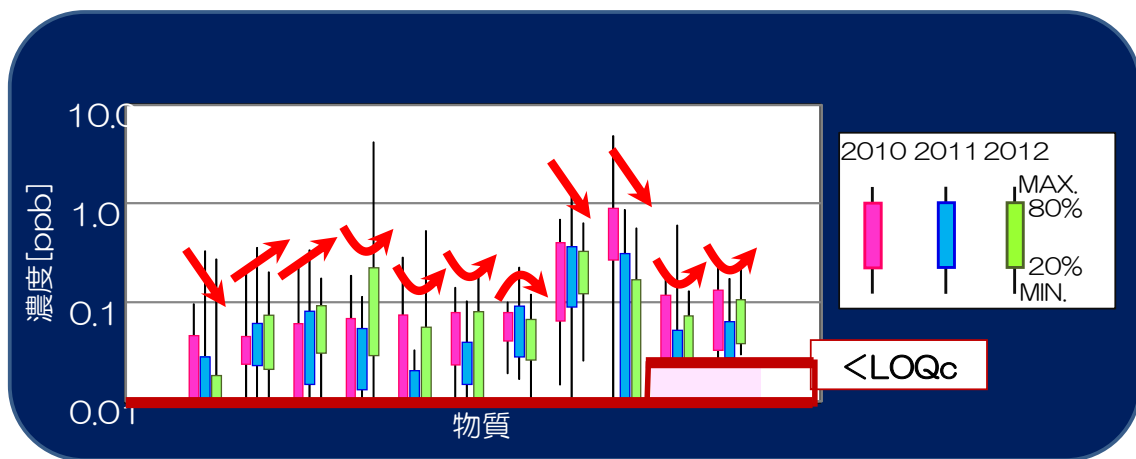


図 5.3-7 高頻度検出物質の濃度推移

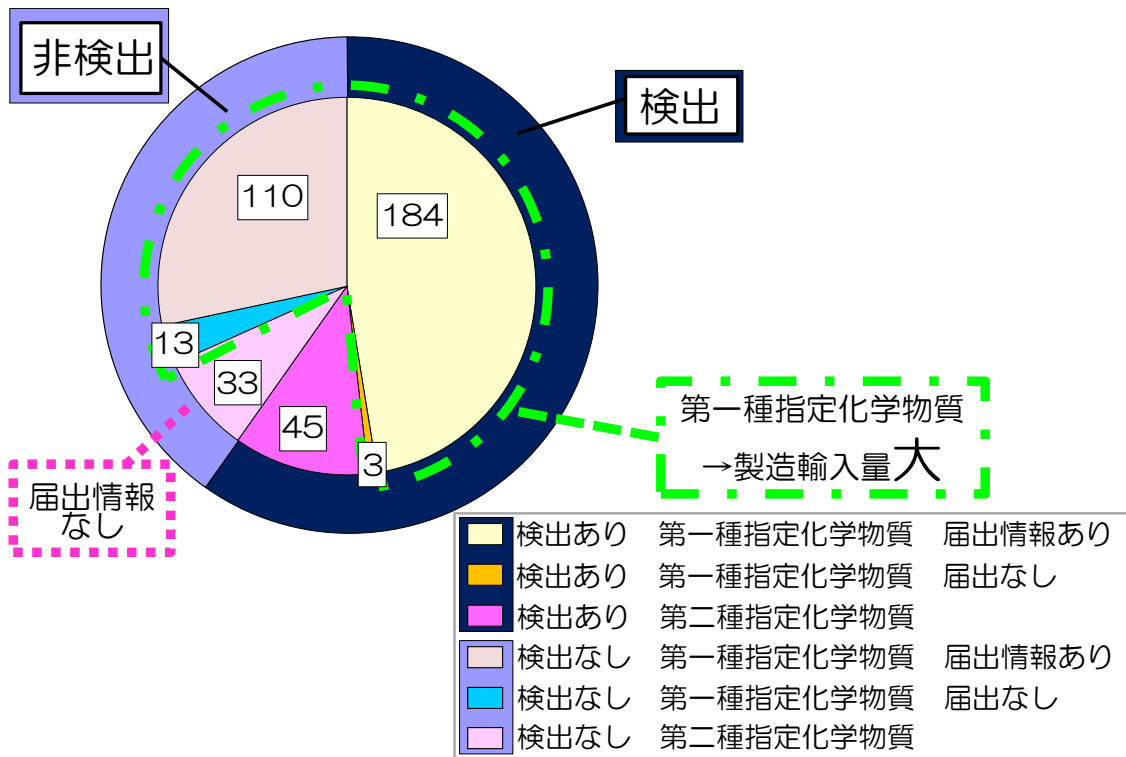


図 5.3-8 使用量や排出量の大きな物質の検出結果

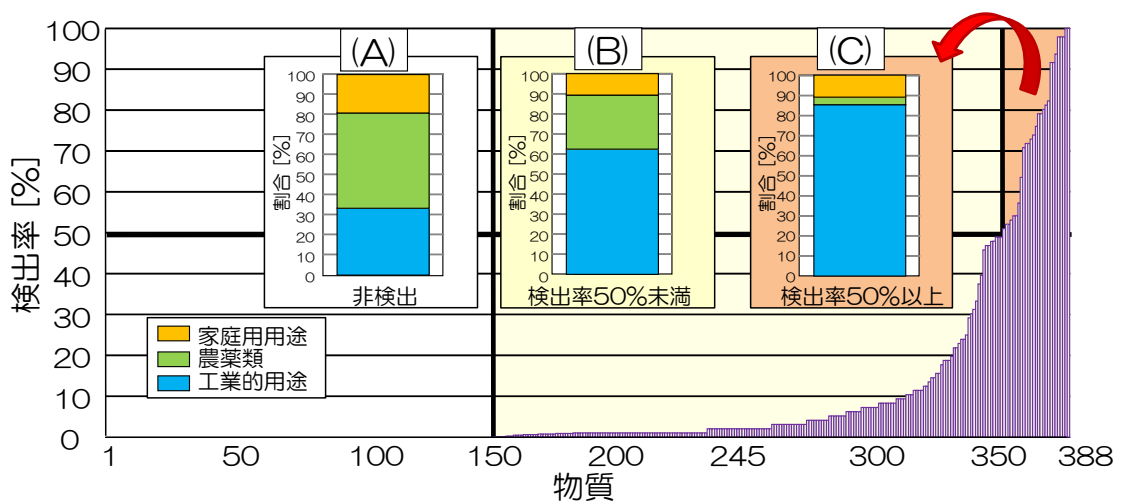


図 5.3-9 検出率と用途の関係

表 5.3-3 2つの流域における上流～下流にかけての検出物質数の推移

相模川流域							
上流	地点1	地点2	地点3	地点4	地点5	地点6	下流
	80	74	89	66	103	102	

境川流域								
上流	地点1	地点2	地点3	地点4	地点5	地点6	地点7	下流
	98	97	96	98	107	108	106	

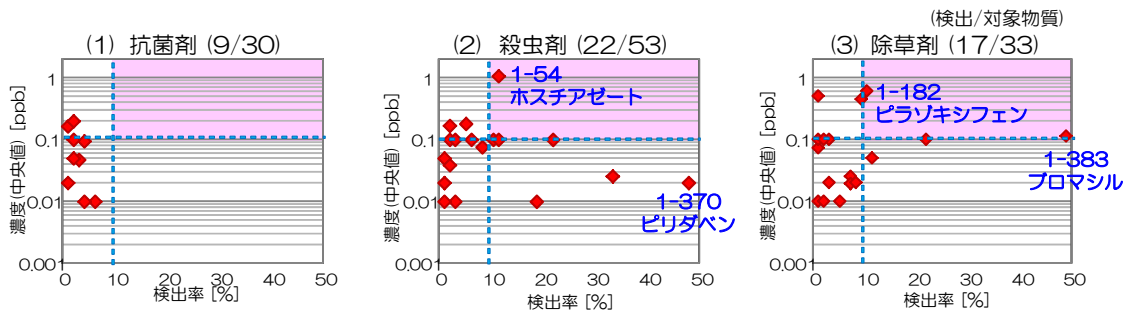


図 5.3-10 農薬としての用途のある物質の検出頻度と濃度の関係

5.4 5章まとめ

これまでに検出がみられた物質の推移を確認した結果、長期になるにつれて検出物質の範囲も広がっており、習慣的なサンプリングによるモニタリングでありながら、長期的に繰り返し同じ地点でモニタリングを行うことで、重要な物質の存在を見逃すケースを減らすことができるとみられた。継続的なモニタリング調査の重要性が示された。

神奈川県内の7河川と比較的狭い範囲においても、流域ごとに検出物質数は大きく異なっていたばかりでなく、検出物質の多くは届出のない少量利用の物質であることが明らかとなった。一方で、検出率50%以下であり、濃度レベルも1ppb以下であった。②(2)ごく微量の範囲で検出濃度は大きく変動し、変動が2ケタ以上の物質も存在していた。

とくに検出物質数が継続的に多い河川である境川流域においては、検出物質にPRTR第二種指定化学物質や第一種指定化学物質であっても届出のない物質が多数含まれており、少量利用の物質であっても検出が確認されているばかりでなく、排出源(届出事業所)と検出地点を比較しても一致しないケースがほとんどであり、工業的な用途の物質の検出が多くみられる境川流域における実際の検出物質は、は処理水由来でないことがうかがえた。検出物質のなかで、検出率50%以上の物質は27物質のみ(全体の7%)と極一部であり、9割以上の物質は低頻度検出(検出率50%未満)で、特に農薬類の検出頻度は低いことが分かった。対象流域のPRTR物質による汚染は深刻でないことが示された。2つの河川について流下方向による検出物質数の変化も調べたものの変化は小さく、神奈川県内河川の多くでは、検出結果は流域全体よりも地点周辺の排出状況を反映している可能性が高いことがわかった。

各季節・各地点で検出される物質数は全体に比べ少ない結果となった。なかには、1季節もしくは1地点から検出の物質もあり、直近に流入した微量の化学物質が検出されていることが分かった。

5.5 5章参考文献

- (1) Kameya T., Yamazaki K., Kobayashi T., and Fujie K., (2010) Ecological assessment of water quality by three-species acute toxicity test and GC/MS analysis-A case study of agricultural drains-. *J. Water and Environ. Technol.*, 8(3), 223-230.
- (2) Jinya D., Iwamura T., Kadokami K. and Kusuda T. (2011) Development of

- acomprehensive analytical method for semi-volatile organic compounds in water samples by acombination of solid-phase extraction and gaschromatography-massspectrometry database system, *J. Environ. Chem.*, 21(1), 35-48.
- (3) Kameya T., Saito M., Kondo T., Toriumi W., Fujie K., Matsushita T. and Takanashi H. (2012) Detection of fenitrothion and its degradate 3-methyl-4-nitrophenol in water environment. *J. Waterand Environ. Technol.*, 10(4),427-436.
- (4) Jinya D. (2012) Development of solid-phase extraction method for simultaneous analysis of semi-volatile organic compounds using a GC-MS database system, *SHIMADZU Technical Report*, C146-0296, 8p, <http://www.an.shimadzu.co.jp/gcms/support/lib/pdf/c146-0296.pdf> (in Japanese, accessed on May 19, 2014).
- (5) Kameya T., Konuma K., Kondo T., Matsumoto Y., Katsumata H., Kobayashi T. and Fujie K. (2014) Nitrogen purge condition for simultaneous GC/MS measurement of chemicals, *J. Waterand Environ. Technol.*, 12(2),161-175.
- (6) Kadokami K.,TanadaK., Taneda K. and Nakagawa K. (2005) Novel gaschromatography-massspectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, *J. ChromatographyA*, 1089,219-226.
- (7) Ministry of Economy, Tradeand Industry, Government of Japan (METI) (2013) Release of FY2011 PRTR Data, Summary of Statistical Results Regarding Released and Transferred Amounts of Chemical Substances, http://www.meti.go.jp/english/press/2013/0228_03.html (accessedonMay19,2014)

6章 総括

6.1 各章のまとめ

1章 緒論

1章「緒論」では、既存研究の調査や本研究で対象とする化学物質に関する規制項目や関連した法規制等について明らかとなった。化学物質管理の現状やリスク評価の重要性、注視されている点について示すことができたほか、既存研究の調査では環境モニタリングに関するトレンドの推移や課題を整理することができた。本研究で対象とする多数の物質は、取り扱いの量(製造・輸入量)や毒性からみて重要な物質であることが明らかとなり、それらの多数の物質について相対的に比較可能な分析信頼性や汚染スクリーニングの結果を示すことが将来的に有用となると考えられた。未規制化学物質に関する国内外での環境モニタリングについて分析適用範囲や分析精度が不統一な現状をとらえ、未規制物質のリスク評価とリスク管理を推進する上で重要な情報が不足していることに課題があると示すことができた。

2章 GC/MS 一斉分析における定量可能範囲と分析信頼性の評価

GC/MS 一斉分析でモニタリング可能とされた物質数は合算で定量する物質も含めると 300 種(330 物質)となった。これらの物質は化管法対象物質である 562 種のうち約 54%に該当しており、GC/MS 一斉分析を適用することで化管法対象物質の半数以上が同時に分析できる結果となった。これらの検量線は、低濃度範囲で構成された、既存の DB よりも環境モニタリングに適した検量線であった。また、既存の DB に検量線情報がなく今回新たに分析可能となった物質は 23 種の一部(26 物質)あった。

繰返し分析における定量値のぶれを調べた結果、検出可能と見られた物質の約 84%において 0.5ppm での定量値のばらつきが 5%以下となり、高い精度を有していることが明らかとなった。

検量線の最下点について検討した結果では、半数以上は新 DB の検量線最下点が既存 DB の検量線最下点と同じ～好感度となっており、より DB の再構築によって低濃度まで検出できる高精度化できた物質が多数であるとわかった。また、高感度されなかった物質も、その差は小さく、ほぼ同程度の精度を持っていた。さらに、環境省の一般分析法(水質媒体)と比較しても、ほとんどの物質で同程度かそれ以上の感度を有していることがわかった。

環境サンプルに標準液を添加したときの定量値への影響を調べた結果、1/2 倍～2

倍の範囲を超えて濃度がずれるケースは起こりうるものの、夾雑成分が多いサンプルでも 1/2 倍～2 倍の精度で定量値可能であることが明らかとなった。

SPE 回収率多を調べた結果でも、回収率 70%～140%と 2 倍以上のずれのない範囲で回収できる物質がほとんどであった。回収できない物質は 11 物質と少数ながらあったものの、これら以外の物質では割り戻し等の処理も適用しながら定量値を解釈することが可能と分かった。

RT のずれを検討した結果では、RT が登録 RT を±3 秒以上ずれるような物質はごく少数であった。また、ほとんどの物質は環境サンプルにおいても 0.5ppm 程度の濃度があれば標準液の分析時と大差ない高い類似度で検出ができることが明らかとなった。加えて、標準物質の S/N と環境サンプル中における S/N の変化を調べた結果でも、夾雑成分の有無にかかわらず S/N の値が安定した物質が多かった。一部の物質では環境サンプル中では一定量の濃度であっても検出しにくい微小なピークとなるなど検出もれしやすくなり、検出結果を見る際に注意が必要とみられたものの、多くの物質では問題となるレベルではなかった。

7 項目を総合した指標の作成では、【定量性総合得点】 / 【同定精度総合得点】の 2 つの指標によって表すことができた。点数の付与は 7 項目それぞれでのランクで点数を与え、合計点を示すこととした。点数を与えるにあたり、信頼性の高いものについては高い点数を、結果を見る際に注意が必要となるレベルの信頼性のランクのものについては極端に低い点数をあたえるように重みづけを行ったことで、総合点数を見るだけで問題の有無が分かるような指標が作成できた。最終的には総合指標の点数をもとに分析精度についてマトリクス評価を行うことで、各物質の分析精度を項目ごとに表すことができたほか、項目を示す意味ごとにまとめた総合指標の作債ができ、総合指標が示す制度の内容を整理して示すことができた。また、現在一斉分析でモニタリング可能な化管法対象物質に対しては半数近くの物質で比較的高い精度で分析が可能であることが明らかとなった。2 つの総合的な指標を作成することで、モニタリングデータを検出/非検出情報や濃度情報だけでなく、信頼性情報と併せて解釈できるようになった。

3 章 GC/MS 一斉分析を補完する LC/MS/MS 一斉分析法の開発と評価

GC/MS 一斉分析法においてイオン化により分解したり昇温カラム分離ができないなど分析原理が合致せずに GC/MS 分析が不適とされた物質のうち、LC/MS/MS による分析が可能となった物質は 72 種(87 物質)となった。GC/MS 一斉分析でも約 300 種の

物質が分析できることから、異なる分析機器を導入することで、化管法対象物質の有機物の多くが同一の前処理を適用した試料で分析可能となった。化管法対象物質のような多数の有害性懸念物質をまとめて分析できる例はこれまでになく、今後ますます汚染スクリーニングの需要が高まる今日において大きな成果となった。分析精度については低濃度の分析のしやすさについては LOQ が低いため精度は高いとみられ、また同定精度についても個別にピークを同定して確認するため GC/MS の同定精度よりも一律に高くなるとみられた。ME は物質個別・サンプル個別に異なるため、評価が困難ではあるものの、全体的にはイオン化促進の効果が強く、検出の見逃しをする可能性は低いと考えられた。

4 章 全国モニタリングによる有名河川の汚染スクリーニングと既存調査結果との比較解析

2 章で作成した分析法を用いて全国 47 都道府県の約 50 地点ものサンプルについて分析・解析を行うことができた。化管法対象物質のうち、179 物質の検出を確認した。それらの多くは検出平均濃度が 1 µg/L 以下であり、また検出地点数も半数以下であり、低濃度・低頻度検出であった。多地点で検出のある物質の検出濃度は 1~2 桁程度の幅で分布しており、多数の地点で検出された物質のうち、1 ppb を超えて繰返し検出した物質はなかったものの、0.1 ppb 以上で繰返し検出された物質が存在していたため、継続的なモニタリングを行い濃度分布の変化に注視していく必要があると考えられる。

環境省が全国各地で 40 年以上実施している既存の大規模なモニタリング結果である黒本調査の結果との比較において、未調査の化管法対象物質のうち 89 物質が新たにモニタリング可能となり、調査結果の蓄積が可能となった。新たに検出が確認された物質が 290 物質中に 102 物質あり、本研究の手法によるモニタリング調査の有用性が示された。本調査によって新規に検出が確認された物質については、検出物質の製造輸入のクラスや毒性情報などの特徴を整理することができた。また、分析信頼性情報の付与により検出結果の信頼性について、一斉分析を行いながら個別の物質について確認できるようになり、ひとつひとつの検出結果の信頼性を把握しながら検出結果を解析することが可能となった。

5 章 神奈川河川における長期・繰返しモニタリングによる汚染スクリーニング解析 2010 年以継続して行ってきた神奈川県内の複数の河川による多面的・継続的なモニ

タリングデータを解析し、空間的な変化や時間的な変化について解析を行うことができた。これまでに検出がみられた物質の推移を確認した結果、長期になるにつれて検出物質の範囲も広がっており、習慣的なサンプリングによるモニタリングでありながら、長期的に繰り返し同じ地点でモニタリングを行うことで、重要な物質の存在を見逃すケースを減らすことができるとみられ、継続的なモニタリング調査の重要性が示された。また、神奈川県内の7河川と比較的狭い範囲においても、流域ごとに検出物質数は大きく異なっていたばかりでなく、検出物質の多くは届出のない少量利用の物質であることが明らかとなった。また、それらの検出状況においては、季節および農薬散布時期や、年度などとの関係性が希薄であり、河川における未規制化学物質の汚染スクリーニングにおける長期・繰り返しモニタリングの重要性を改めて示すことができた。

とくに検出物質数が継続的に多い河川である境川流域においては、検出物質に化管法第二種指定化学物質や第一種指定化学物質であっても届出のない物質が多数含まれていた。これにより、少量利用の物質であっても検出が確認されることが示された。そのほか、排出源(届出事業所)と検出地点を比較しても一致しないケースがほとんどであり、工業的な用途の物質の検出が多くみられる境川流域における実際の検出物質は、処理水由来でないことがうかがえた。検出物質のなかで、検出率50%以上の物質は27物質のみ(全体の7%)と極一部であり、9割以上の物質は低頻度検出(検出率50%未満)で、特に農薬類の検出頻度は低いことが分かった。

多数の試料への適用を可能にする一斉分析法を用いた長期の継続的なモニタリングによって、未規制化学物質の河川水中での検出物質数や検出頻度を飛躍的に向上しうることが明らかになり、その有用性を示すことができた。

本研究では、有害性懸念がある未規制化学物質の環境モニタリングに焦点をあて、多種の対象物質の一斉分析における精度を詳しく評価して区分し、いずれかの分析精度項目に課題を有する物質を総体的に知ることのできる分析信頼性指標を提案できた。また、全国47都道府県での一斉分析モニタリング調査を実施して、一斉分析手法および信頼性指標と評価方法の有用性を示すとともに、分析信頼性の明確な現状での汚染スクリーニングデータを得ることができた。

6.2 今後の課題

環境中の汚染スクリーニングには本研究のような一斉分析は有用とされるため、今後

もより多数の物質について適用範囲を広げ、分析精度の評価を行うことが重要となる。対象物質の面では、本研究では分析信頼性評価の対象としていない生態毒性物質についても、DB再構築や分析信頼性を評価することが課題となる。また、技術の面ではより簡単な分析法と解析法を実現するために、LC/MS/MSでも内標準法による検量線情報のDB化をすることでより分析や解析がしやすくなると考えられるため、課題となる。

謝辞

本研究を行うにあたり、研究の進め方からまとめ方に至るまで常に熱心にご指導下さった横浜国立大学大学院環境情報研究院の亀屋隆志准教授に深く感謝致します。また、研究全般にわたって快く相談に応じて下さり、ご指導や論文の審査を快く引き受けて下さった大矢勝先生、小林剛先生、益永茂樹先生、中井里史先生、藤江幸一先生に深く感謝いたします。

そして横浜国立大学藤江・亀屋・小林研究室に在籍し、研究をはじめ日常生活の相談に至るまで様々な面でご協力頂いた学生の皆様、また快適な研究室生活を過ごせるように取り計らって頂いた丸山環氏に御礼申し上げます。

最後に、公私共に私の生活を支えて下さった家族に御礼申し上げます。私を支えて下さった多くの方々に厚く御礼申し上げます。ありがとうございました。