

令和 2 年 7 月 4 日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K12833

研究課題名(和文) 環境試料ノンターゲット分析のための不活性ガスを用いたソフトイオン化法の研究

研究課題名(英文) Development of a soft ionization method using inert gas for non-target analysis of environmental samples

研究代表者

家田 曜世 (Ieda, Teruyo)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・研究員

研究者番号：40761078

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：日々増え続ける化学物質の情報を正確に把握するためには、環境分析において網羅的に情報を得ることが重要である。本研究では、環境試料ノンターゲット分析における有機ハロゲン化合物の同定力向上のため、従来のイオン化法より高感度かつ高選択的に分子イオン検出が可能な不活性ガスを用いたソフトイオン化法の開発を行った。標準物質を用いた検討では、イオン源温度を低く設定し、試薬ガスにアルゴンを用いた時に、高塩素化合物の分子イオンを最も高感度かつ高選択的に検出できることが明らかとなった。確立した条件でハウスダスト粗抽出液を測定した結果、本手法は、従来法よりも多くの有機ハロゲン化合物を検出することが可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、包括的な化学物質計測の構築を目指した要素研究の一つである。本研究により有機ハロゲン化合物分子イオンの高感度かつ高選択的な検出が実現したことで、環境試料ノンターゲット分析における同定力が向上し、これまでのターゲット分析では見落としていた環境汚染の実態把握が可能になる。また本手法と従来法を併用することにより、環境試料ノンターゲット分析の実用化が促進され、国内外での化学物質管理における実践的な利用の可能性が高まると考えられる。さらに本手法は付加イオンが生成せず分子イオンの判別が容易であるため、未知化合物の同定にも有用である。よって、環境化学研究における新たな知見が得られるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, a soft ionization method for non-target analysis was developed using an inert gas to improve the detectability of molecular ions of organohalogen compounds in environmental samples. When the ion source temperature was set low and argon was used as the reagent gas, standard substances comprising molecular ions of higher chlorinated compounds could be detected with greater sensitivity than with conventional electron ionization techniques or chemical ionization methods that use methane. When house dust extract was analyzed using our proposed method, more organohalogen compounds were detected than when using conventional methods.

研究分野：分析化学、環境化学

キーワード：環境モニタリング ノンターゲット分析 精密質量分析 有機ハロゲン化合物

1. 研究開始当初の背景

従来、環境汚染物質の研究では、ターゲット分析が用いられてきた。ターゲット分析は、高感度な測定が可能なものの、試料前処理では、対象外の化合物を出来る限り除去し、測定では、対象化合物の質量情報のみを取得するため、既知物質の情報しか得られない。その一方で、近年、化学物質の数は増加の一途をたどっており、2015年にはCASの登録数が1億を超えた。化学物質数の増加に伴い、環境中に放出される化学物質の種類も日々増加しているものと推測されるが、ターゲット分析では、その現実を正確に把握することが出来ない。すなわち、重大な環境影響、あるいは健康影響が確認された時に、ターゲット分析ではその要因が解明できない可能性がある。

近年、その課題を克服するための一つ的手段として、様々な化合物を網羅的に測定する「ノンターゲット分析」が注目されている。研究代表者は、これまで高分離分析が可能な包括的2次元ガスクロマトグラフィー(GC×GC)と広い質量範囲において精密質量スペクトル取得が可能な高分解能飛行時間型質量分析計(HRTOFMS)を組み合わせたシステムを用い、電子イオン化(EI)法による環境試料ノンターゲット分析手法を開発し、様々な環境試料に適用してきた。しかし、従来のEI法では多数のフラグメントイオンが発生するため、物質が混在した場合に同定が不可能であることや、分子イオンの強度不足により組成式推定が困難であること等の課題が浮き彫りとなった。よってフラグメントイオンの生成を最小限に抑え、分子イオンの高感度かつ高選択的な検出が可能な「ソフトイオン化法」の開発が必要であると考え、本研究に着手した。

2. 研究の目的

これまでの環境試料ノンターゲット分析手法開発で明らかとなった課題を克服するため、環境リスク研究の観点からも重要である有機ハロゲン化合物に着目し、分子イオンを高感度かつ高選択的に検出可能な新たなソフトイオン化法の確立を目指した。従来から知られているメタン(CH₄)を試薬ガスに用いた化学イオン化(CI)法では、[M+X]など様々な付加イオンが生成してしまい、分子イオンの識別が困難なことがある。未知化合物の同定も行うノンターゲット分析においては、分子イオンを検出することが鍵となるため、本研究では、付加イオンは生成しないと予想される「不活性ガス」をソフトイオン化法の試薬ガスとして使用し、有機ハロゲン化合物の分子イオンを従来法(EI法やCH₄を用いたCI法)よりも高感度かつ高選択的に検出できる手法を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

不活性ガスには、比較的安価で入手がしやすいアルゴン(Ar)とヘリウム(He)を使用し、ネガティブイオンモードによるソフトイオン化法を検討した。比較のため、従来から使用されているCH₄を用いたCI法でも測定を行った。測定には、GC×GC用モジュレーター(ZOEX社製)を内蔵したAgilent社製GC(7890A)と、日本電子社製HRTOFMS(JMS-T100GC4G(NIES仕様))を用いた。GC-HRTOFMSの測定には、Agilent社製DB-5MSカラム(長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm)を使用し、GC×GC-HRTOFMSの測定には、1次元目カラムにGLサイエンス社製InertCap 5MS/Sil(長さ45m、内径0.25mm、膜厚0.1μm)、2次元目カラムにSGE社製BPX50(長さ0.9m、内径0.10mm、膜厚0.10μm)を用いた。キャリアガスにはHeを使用し、流量は、GC、GC×GC共に1.8mL/minとした。

はじめに、有機ハロゲン化合物を含んだ混合標準溶液を用いて、分子イオン強度にもっとも影響をおよぼすパラメーターについてGC-HRTOFMSにより詳細に調べた。具体的には、イオン源温度(設定OFF、200、280)、試薬ガス流量(0.1mL/min~3.5mL/min)、イオン化電圧等を細かく変えて混合標準溶液を測定して解析を行った結果、フラグメントイオンが少なく、分子イオンがもっとも強く検出される条件を見つけ出すとともに、マススペクトルや分子イオン強度の再現性が得られる条件を決定した。次に、確立した条件をGC×GC-HRTOFMSに適用してハウスダスト粗抽出液を測定し、検出された有機ハロゲン化合物の分子イオン強度やマススペクトルを従来法で得られたデータと詳細に比較することで、本研究で開発した不活性ガスによるソフトイオン化法の有用性を評価した。

4. 研究成果

3種の試薬ガス(Ar、He、CH₄)を用いて有機ハロゲン化合物混合標準溶液を測定し、ポリ塩化ビフェニルやポリ塩化ジベンゾフラン等の高塩素化体の分子イオンについて解析を行った結果、イオン源温度を低く設定することにより、分子イオンを高感度に検出できること、分子イオン量に対するフラグメントイオン量は、従来のCH₄を用いたCI法よりも不活性ガス(Ar、He)を用いたソフトイオン化法のほうが少なくなること、分子イオン強度は、Arを用いたソフトイオン化で最も高くなること等が明らかとなった。フラグメントイオン量が少なく、分子イオン強度が最も高かったArによるソフトイオン化条件を用いて繰り返し測定を行い、分子イ

ン強度やマススペクトルの再現性を確認したところ、良好な結果が得られた。さらに確立した不活性ガスによるソフトイオン化法を GC×GC HRTOFMS に適用してハウスダスト粗抽出液を測定し、従来法（EI 法や CH₄ を用いた CI 法）で得られたデータと詳細に比較した結果、本研究で確立した手法を用いた時に、ハウスダスト中に存在する有機ハロゲン化合物をもっとも多く検出できることがわかった。よって、環境試料ノンターゲット分析における不活性ガスによるソフトイオン化法の有用性が示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 家田曜世、橋本俊次、田邊潔
2. 発表標題 環境試料ノンターゲット分析のための不活性ガスを用いたソフトイオン化法 基礎検討
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 家田曜世、橋本俊次、田邊潔
2. 発表標題 環境試料ノンターゲット分析のための不活性ガスによるソフトイオン化法の検討とハウスダスト粗抽出液への試験的適用
3. 学会等名 第28回環境化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ieda T., Hashimoto S., Tanabe K.
2. 発表標題 Soft ionization mediated by inert gas for screening of halogenated compounds by GCxGC-HRToFMS
3. 学会等名 SETAC Europe 29th Annual Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ieda T., Hashimoto S., Tanabe K., Goto A., Kunisue T.
2. 発表標題 Validation of soft ionization method mediated by inert gas for non-target screening of halogenated compounds and application to crude extract of house dust
3. 学会等名 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----