

SDGs に貢献する環境分析

古川 浩司

1 はじめに

SDGs とは、Sustainable Development Goals (持続可能な開発目標) の略称であり、国際社会が抱える様々な問題を解決し、持続可能な世界を実現するため、17 のゴール (目標) と 169 のターゲット (達成基準) で構成されている¹⁾。SDGs を構成する 169 のターゲットには、有害化学物質並びに大気、水質及び土壌の汚染の防止に関するターゲットなどが挙げられている。このため、環境中の汚染物質のモニタリングを行うために科学分析 (以下、「環境分析」と略) を行い環境試料や水道水などの汚染状況を把握することは、様々な環境問題や社会課題の解決に導くことにつながる。環境分析は、SDGs の目標達成に必要な不可欠な重要な技術である。

しかし、環境分析には、環境に負荷を与える工程が存在することも指摘されている²⁾。実際の環境水の農薬分析では、100~1000 mL の試料を 1 mL 程度に濃縮し、ガスクロマトグラフィー/質量分析法 (以下、「GC/MS 法」と略) や液体クロマトグラフィー/タンデム型質量分析法 (以下、「LC/MS/MS 法」と略) などで行う。この際、測定対象成分は、有機溶剤を大量に使用する液液抽出法や、樹脂製の固相カラムを使い捨てで使用する固相カラム抽出法で抽出される。前処理工程の後の廃液や固相カラムの廃棄処理は、最終的に環境に負荷を与えるものとなる。また、現在の環境分析では、測定対象物の定量の際、測定ごとにモニタリング対象である有害物質の標準液を測定し、作成した検量線を用いて定量分析することが原則である。これらは最終的に廃液として処分する必要があり、やはり環境に負荷を与えるものとなる。環境の汚染状況を把握するために実施する環境分析は、逆に、地球環境に負荷をかける行為が発生するという矛盾が生じていることになる。環境にやさしく循環型社会を構築するためには、より環境負荷の少ない環境分析法の開発 (グリーンケミストリー化) が重要であり、SDGs ゴールの目標達成の寄与に貢献するための必要不可欠な技術である。

本稿では、環境に負荷の少ない環境分析のグリーンケミストリー化に関する検討について紹介する。

2 ミニ固相カラムを使用した環境試料の分析

揮発性有機化合物を除く農薬を中心とした環境水及び

水道水中の環境分析の前処理工程は、固相カラムを用いた固相抽出法が採用される場合が多い。

固相抽出法が採用される以前の環境分析には、大量の有機溶媒が使用される液液抽出法が採用されてきた。このため、近年、環境分析で使用されている固相抽出法は、有機溶剤の廃液量の大幅な削減と作業者の安全性の向上に貢献したと言える。しかし、固相抽出法で用いられる固相カラムは使い捨てであり、この樹脂製固相カラムの廃棄処分による環境負荷は避けることができない。

一方、最近では、固相カラムをサイズダウンしたミニ固相カラムを環境水³⁾や食品⁴⁾の分析に適用させる研究も行われている。ここでは、ミニ固相カラムの環境水への適用検討について紹介する³⁾。

図 1 は、環境水中のシマジンとチオベンカルブ分析の検討に使用したミニ固相カラム (アイスティサイエンス製: Flash-SPE C18-5 mg) と通常の固相カラム (Waters 製: Oasis HLB) の比較である。この図から、ミニ固相カラムは、通常の固相カラムよりも一回り以上小さいことがわかる。カラムのサイズを小さくすれば、分析後の廃棄物の量を少なくできる。ただし、カラム内の充填剤の量が少ないため、濃縮できる試料量が少なくなる欠点も存在する。しかし、試験に濃縮できる試料量が少ない欠点は、発想を転換すれば、環境水のサンプリング量を減らすことにつながる。すなわち、サンプリングする試料量を少なくできれば、サンプリング地点から分析室への輸送負担を減らすことができ、環境への負担を減らすことになる。したがって、測定装置の感度を向上させ

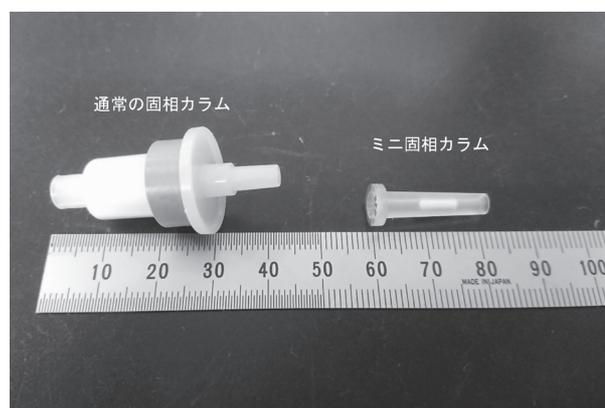


図 1 通常の固相カラム (Waters 社製) とミニ固相カラム (アイスティサイエンス社製) の比較

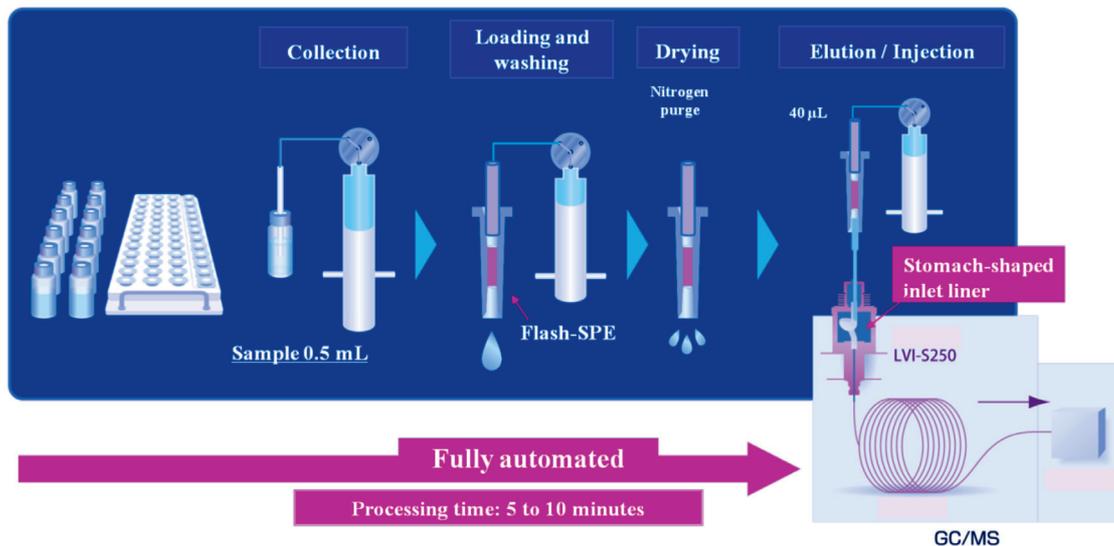


図2 全自動オンライン固相抽出-GC/MSシステムを用いる環境水中のシマジンとチオベンカルブの定量分析の概略

ば、試料の採取量、輸送負担、固相カラムの破棄量を削減された環境分析が可能となる。

図2は、検討したミニ固相カラムを用いた環境水中のシマジンとチオベンカルブ分析の概略である。本分析法は、装置感度を確保するためGC/MS装置に抽出液の大量注入が可能でアイステイサイエンス社製の全自動固相抽出-GC/MSシステムを用いた。前処理フローは、以下のとおりである。

最初に、環境試料水1 mLをガラスバイアルに採取した。その後、あらかじめコンディショニングされたミニ固相カラムに試料水0.5 mLを通水・洗浄後、窒素ガスで乾燥し、水分を除去した。その後、そのミニ固相カラムに配管とニードルをロボットアームにより直接連結し、そのままニードルを注入口へ挿入した。抽出用の有機溶剤40 µLで、ミニ固相カラム内に保持された目的成分を溶出させながら、その溶出液の全量をGC/MS装置に注入する。なお、本分析システムは、コンディショニングからGC/MS装置への注入まで、全自動で処理が行われる。

本分析法を用いて環境試料（河川水及び海水）に対しシマジン及びチオベンカルブの添加回収試験（添加濃度1.0 µg/L：各n=7）を行った結果、96～108%の回収率が得られた。この測定結果から、本分析法を使用することで、環境試料中のシマジン及びチオベンカルブ分析の定量性を確保しながら試料採取量を大幅に削減することが可能であり、固相カラムの廃棄量の削減だけでなく、採取作業及び試料運搬の効率化も可能となった。

3 前処理工程を簡素化した環境試料の分析

環境水や水道水中の有害物質の環境分析法開発においては、前処理方法の簡略化や測定対象の選択性と測定感度の向上を目的に、LC/MS/MS法の検討結果が数多く

報告されている。これは、LC/MS/MS法は、分析対象試料を揮発性の有機溶媒などに転溶する作業が必要なGC/MS法と異なり、環境試料を直接導入して測定できる利点があるためである。

試料を装置に直接導入できれば、前処理工程が大幅に簡略できる。これにより、前処理工程における固相カラムの廃棄や抽出用の有機溶剤の廃液などが発生せず、環境への負荷低減が可能となる。ただし、前処理工程を簡略して、試料を装置に直接導入することは、試料の共存物質が測定に多大な影響を与える可能性があり、十分な検討が必要である。このため、実際の試料の直接導入は、共存物質の影響が少ない水道水での検討報告が多く^{5)~7)}、一部の項目では水道法の告示法に採用されている⁸⁾。

さらに、最近では、環境水に対して前処理工程を簡素化した検討が報告されつつある。今回は、通常、固相抽出-

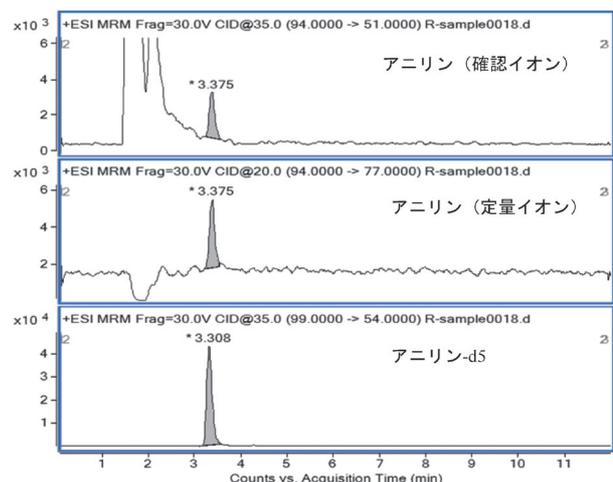


図3 アニリン標準液を添加した海水試料をLC/MS/MS法で得られたMRMクロマトグラム

表 1 アニリン標準液を添加した環境試料の添加回収試験結果

試料	添加濃度	測定結果	RSD	回収率
河川水	2.0 µg/L	2.04 µg/L	7.7 %	102 %
海水	2.0 µg/L	1.90 µg/L	3.4 %	95.0 %

GC/MS 法で測定される環境水中のアニリン分析について紹介する⁹⁾。

図 3 は、アニリン標準液を添加した海水試料を精製水で 20 倍に希釈し、サロゲート物質（アニリン-d5）を添加した試験液を LC/MS/MS 装置で測定した Multiple Reaction Monitoring 法（以下、「MRM 法」と略）によるクロマトグラムである。

この図から、塩類などの含有率が高い海水試料においても、精製水で試料を希釈すれば、共存物質の影響を受けずに良好なクロマトグラムが得られ、アニリンの定性・定量性ともに影響がないことがわかった。また、環境水の添加回収試験でも、表 1 に示したとおり、良好な結果が得られた。これらの結果から、本分析法は、環境試料中のアニリン分析の定量性を損なうことなく、試料採取量の削減と固相カラムの廃棄を削減した環境分析が可能であった。

なお、MRM 測定法は、SRM 測定法（selected reaction monitoring）とも呼ばれ、LC/MS/MS 装置の様な三連四重極型質量分析計で一般的に使用される測定法である。具体的には、最初の四重極（Q1）で分離したイオンを 2 つめの四重極（Q2）でエネルギーを与えて開裂させ、その結果生成したプロダクトイオンを 3 つめの四重極（Q3）で検出する手法である¹⁰⁾。

4 測定時に標準液を使用しないターゲット・スクリーニング分析

農業を中心とした有害化学物質の環境分析を迅速かつ簡便に分析するため、標準液を測定せず、あらかじめデータベースに登録された情報を基に定性・定量を行うターゲット・スクリーニング分析法が検討されている。

現在の定量分析法は、毎回、環境に負荷を与える汚染物質（測定対象成分）を含んだ標準液を調製後、測定し作成した検量線を用いて、定量を行う手法である。また、実際の測定では、苦勞して調製した標準液を全量使用することは稀であり、それらは最終的に廃液として処分することになる（環境に負荷与える行為である）。

ターゲット・スクリーニング分析法は、この検査ごとに測定対象物の標準液を使用した検量線の作成作業を簡素化し、迅速な環境分析を実施することを目的に検討されている。特に、多成分の同時分析の場合、検量線作成の簡素化の効果は大きく、環境分析の迅速化に大いに貢献でき、まさに SDGs の目標達成に適応した分析法である。

日本におけるスクリーニング分析法の研究は、門上らにより、現在のターゲット・スクリーニング分析法の基本骨格となっているデータベース型 GC/MS-SCAN 測定法（全イオン測定法）を用いたスクリーニング分析法¹¹⁾が開発され発展してきた。この GC/MS-SCAN 法は、汎用性が高いライブラリーが存在するため定性能力に優れており、保持時間、マススペクトルおよび内標準法を用いた検量線に関する情報をデータベース化することでターゲット・スクリーニング分析法の開発を行うことができる。現在、ターゲット・スクリーニング分析法は、主に環境水や水道水を対象に適用が検討されている^{11)~16)}。また、沸点等の物性から GC/MS 装置での測定が難しい農薬については、LC/MS/MS 装置によるターゲット・スクリーニング分析法の開発も期待されている。

LC/MS/MS 装置によるターゲット・スクリーニング分析法には、フルスペクトル感度が高く、高分解能で精密質量測定が可能な飛行時間型質量分析計を用いて検討されることが多い¹⁷⁾。これは、汎用性の高い四重極 LC/MS/MS 装置は MRM 法で測定されるため、多成分を同時測定する場合、各測定イオンのモニター時間（以下、「Dwell Time」と略）は短くなり、測定対象の測定感度と再現性が低下する問題があった¹⁸⁾。このため、四重極 LC/MS/MS 装置は、多成分を同時測定が必要なスクリーニング分析法には不利であった。しかし、最近では、この欠点を解決するため、各測定イオンの Dwell time が最大になるようにソフトウェアで自動的に最適化するトリガー MRM 法（以下、「t-MRM 法」）が開発されている¹⁹⁾。

t-MRM 法は、定量イオンのピークがあらかじめ設定した閾値しきいを超えることがトリガーとなり、設定された確認イオンの測定を少し遅れて自動的に開始する手法である。また、確認イオンが測定される際、各トランジションの Dwell time を短くでき、かつ、データポイント数も少なくできる特徴がある。このため、残りの取込時間の大部分を定量イオン用トランジションの Dwell time を最大になるように振り分けることができ、多成分の測定対象物を高感度で再現性高く分析することが可能である。また、疑似的なプロダクトイオンスペクトル（MS/MS スペクトル）が得られ、測定対象物の定性能力を向上させることが期待できる。

t-MRM 法の具体的な測定方法は、図 4 のシメトリンの測定で得られたクロマトグラムで説明する。図 4 (d) は、シメトリンの定量イオンを測定して得られたクロマトグラムを示している。t-MRM 法は、このシメトリンの定量イオンのピーク強度が設定したある閾値を超えると測定試料中にシメトリンが存在すると判断し、シメトリンの確認イオン 1~3 の測定を自動的に開始する仕組みである。この際、各確認イオンは、定量イオンより少

し遅れてある一定の間隔の3点を測定する。この結果、図4(a)~(c)に示すとおり、効率的に確認イオンのピークの頂点を捉えた折れ線の様なクロマトが得ることができる。このシメトリンの定量イオンと各確認イオンの測定強度を用いることで、図5に示した疑似的なMS/MSスペクトルが得ることができる。

LC/MS/MS装置は、前述のとおり、試料を直接測定することができ、前処理工程の簡素化が期待できる。ここでは、t-MRM法を用いた水道水に対する直接注入による農薬成分のターゲット・スクリーニング分析の検討結果を紹介する²⁰⁾。分析法の概略は、以下のとおりで

ある。

採取した試料をガラスバイアルに1 mL採取し、内部標準物質混合標準液を一定量添加した試験液をLC/MS/MS装置で測定した。

なお、検量線作成用標準液は、予め精製水で調製した各農薬混合標準液をガラスバイアル1 mL採取し、試験液と同様の調製を行った。その後、LC/MS/MS装置で測定後、スクリーニング分析用データベース(検量線)として使用した。

図6には、t-MRM法によるLC/MS/MS装置の一斉分析で検出した201種類の農薬、代謝物及び内部標準

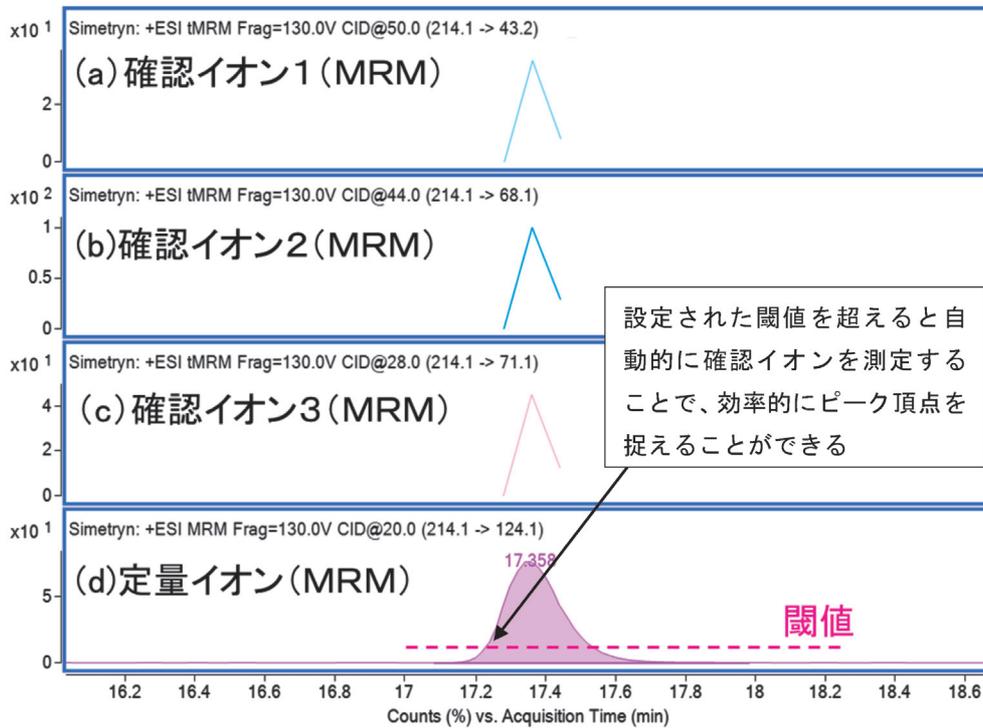


図4 t-MRM法の概略図(農薬:シメトリン)

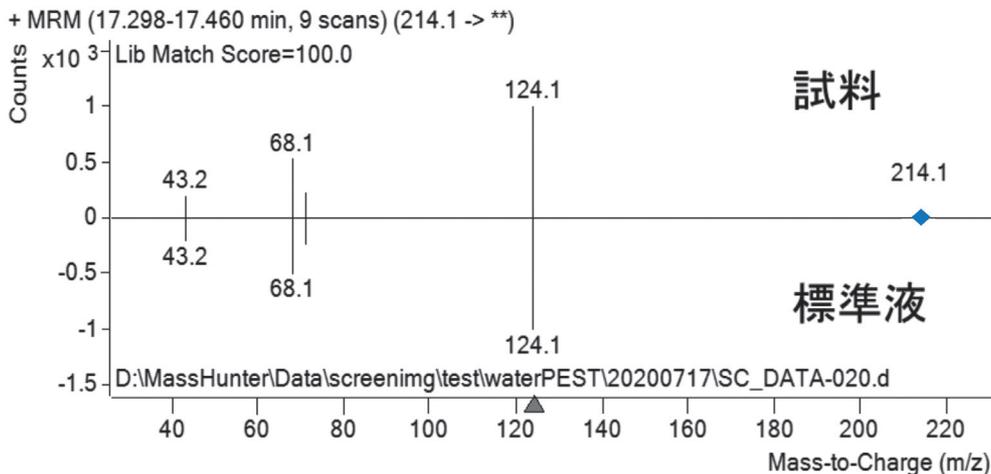


図5 t-MRM法で得られたシメトリンの疑似的なMS/MSスペクトル(上段:水道水試料 下段:標準液試料)

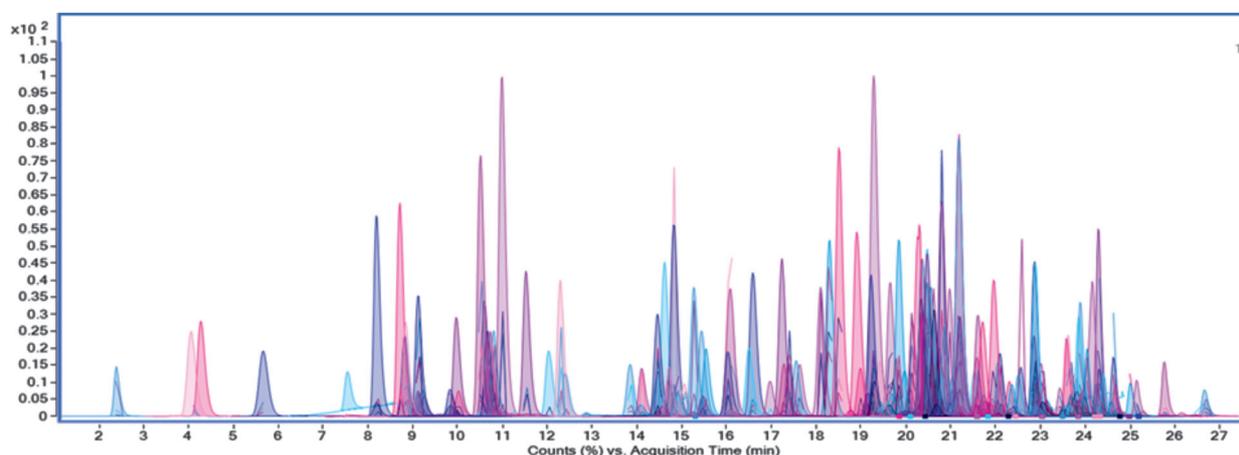


図6 t-MRM法によるLC/MS/MS装置の一斉分析で検出した201種類の農薬、代謝物及び内部標準物質のMRMクロマトグラム
各濃度100 ng/L：ただしMPP代謝5成分：200 ng/L、Dalapon：10 µg/L

物質の各MRMクロマトグラムを示した。本分析法では、検討した201種類の農薬及び代謝物中、定量下限値5 ng/Lを確保できたのは91種類、定量下限値10 ng/Lを確保できたのは46種類あり、合計137種類が定量下限値10 ng/L以下の高感度な多成分一斉分析が可能であった。また、スクリーニング分析用データベース作成後の41日間に水道水への添加試験（100 ng/L； $n=5$ 併行試験，5日間）を実施した。各農薬及び代謝物は、スクリーニング分析用データベースをもとに定量し、標準液は毎回調製していない。その結果、添加回収試験を実施した171種類の農薬及び代謝物中170種類の農薬及び代謝物が真度50～200%を満たした。この結果から、本ターゲット・スクリーニング分析法を使用することで、試料中の各農薬及び代謝物の定量性を損なうことなく、試料採取量と固相カラムの廃棄及び常時標準液の作成に伴う廃液の削減を可能であった。本分析法は、環境に対する負荷が極力抑えられており、SDGsの目標達成に対応した環境分析法であると言える。

なお、本分析法は、共存物質の影響が少ない水道水に対して検討を行った手法であるが、検討した大部分の農薬及び代謝物を定量下限値10 ng/Lまで検出できる。このため、共存物質の影響が多い環境水の場合は、精製水で100倍に希釈すれば、共存物質の影響が抑えられ、定量下限値1 µg/L程度のターゲット・スクリーニング分析が期待できる。

5 まとめと展望

本稿では、環境に負荷の少ない環境分析法のグリーンケミストリー化に関する検討例について紹介した。近年、環境分析は、作業工程の効率化を目的に、①試料採取量の最小化、②前処理の簡素化、③毎時、標準液測定を実施しないターゲット・スクリーニング分析法などが検討される場合が多い。これらは、結果として、SDGsの目標達成に適應した環境分析法の開発につながっている。

しかしながら、環境分析における前処理工程の簡素化は、測定対象物が正確に定量分析できることが絶対的な大前提である。これを疎かにすると、環境分析を用いて汚染状況を把握し、同時に、様々な環境汚染問題や社会課題の解決へ導く本来のSDGs目標達成の目的から大きく外れてしまうことになる。前処理工程の簡素化は、必ず事前に、その定量性を十分に検討されたうえで進められるべきである。実際、最近、話題性の高い環境試料中のPFAS（ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物）分析は、水道水を中心に固相カラムを使用せず、試料をLC/MS/MS装置に直接導入して測定する方法が検討されている²¹⁾。しかし、測定対象物の吸着性や共存物質の影響もあり、全てのPFASについて、再現性の高い直接注入法が開発されていない。現時点で環境試料中のPFASを正確に定量するには、固相カラムを使用する前処理法の実施が適切な可能性がある。

これらの問題点は、測定機器の検出感度、装置ブランク、選択性及び再現性などがさらに向上されることで、将来的に解決されると考える。最終的には、環境試料中の様々な汚染物質に対し、前処理工程の簡素化と標準液を使用しないターゲット・スクリーニング分析法を用いた環境分析法が開発されると予想している。これらの開発が進むことで、本当の意味で環境に負荷の少ない環境分析法による地球環境の汚染状況の把握とその問題解決されることが期待される。

文 献

- 1) 外務省：“我々の世界を変革する：持続可能な開発のための2030アジェンダ”，〈<https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/000101402.pdf>〉, (accessed 2022. 7. 25).
- 2) 善木道雄：FIA 研究懇談会誌，**30**, 3 (2013).
- 3) 古川浩司，橋本真，萩尾珠世，本澤大生，大谷美伶，三枝景子，浅井智紀，船倉洋，佐々野僚一，金子 聡：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**68**, 527 (2019).
- 4) 大久保祥嗣，八木正博：食品衛生学雑誌，**61**, 47 (2020).
- 5) 古川浩司，川口寿之，工藤清穂，中澤智子，佐藤亮平，

- 船坂鏡三, 奥村明雄: 水道協会雑誌, **87**, 13 (2018).
- 6) 小林憲弘, 宮本紫織, 佐藤 学, 木下輝昭, 高木総吉, 岩間紀知, 粕谷智浩, 古川浩司, 堀池秀樹, 齊藤香織, 京野 完, 高原玲華, 五十嵐良明: 水環境学会誌, **42**, 247 (2019).
 - 7) 宮本紫織, 石井卓也, 白石泰郎, 望月美菜子, 井上 智, 四宮博人: 水道協会雑誌, **89**, 2 (2020).
 - 8) 厚生労働省: 平成 15 年厚生労働省告示第 261 号, “水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法” (2003).
 - 9) K. Furukawa, M.Hashimoto, S.Kaneco: *Anal. Sci.*, **33**, 1189 (2017).
 - 10) 瀧浪欣彦: 化学と教育, **67**, 484 (2019).
 - 11) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 581 (2004).
 - 12) 宮崎照美, 門上希和夫, 園田裕一, 陣矢大助, 山上 仰, 東房健一, 尾川博昭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 543 (2011).
 - 13) 川瀬敬三, 門上希和夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **64**, 43 (2015).
 - 14) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 五十嵐良明: 環境科学会誌, **33**, 136 (2020).
 - 15) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明: 環境科学会誌, **35**, 34 (2022).
 - 16) 高木総吉, 長谷川有紀, 小池真生子, 吉田 仁, 安達史恵: 環境科学会誌, **35**, 49 (2022).
 - 17) 鈴木茂: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **62**, 379 (2013).
 - 18) 滝埜昌彦: 日本農業学会誌, **37**, 297 (2012).
 - 19) アジレント・テクノロジー株式会社: “トリガー MRM: アジレントトリプル四重極 LC/MS システムを使用した同時定量/定性” (<https://www.chem-agilent.com/appnote/applinote.php?pubno=5990-8461JAJP>), (accessed 2022. 9. 12).
 - 20) 古川浩司, 橋本 真, 小林珠美, 滝埜昌彦: 環境科学会誌, **35**, 67 (2022).
 - 21) 仲門拓磨, 塩川敦司, 矢野慎太郎, 金城桃子, 與古田亨: 令和 2 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 640 (2020).



古川浩司 (Koji Furukawa)

一般財団法人三重県環境保全事業団科学分析部 (〒510-0304 三重県津市河芸町上野3258 番地). 三重大学大学院工学研究科博士前期課程分子素材工学専攻修了. 三重大学大学院工学研究科博士後期課程材料科学専攻中退. 博士 (工学), 技術士 (環境部門), 環境計量士 (濃度, 騒音・振動). 《現在の研究テーマ》LC/MS/MS 法による有機微量物質の迅速分析手法開発. 《趣味》テニス, 野球.
E-mail: furukawa1@mec.or.jp