

(第3号様式) (Form No. 3)

## 学位論文要約 Dissertation Abstract

氏名 (Name) 家田 曜世

論文名: 環境保存試料中有機ハロゲン化合物の網羅的スクリーニングと  
レトロスペクティブ解析

(Dissertation Title) Comprehensive screening and retrospective analysis of organic halogen compounds in archived environmental samples

### ----- 研究背景と目的

近年、化学物質の数は指数関数的に増加しており、日々の人間活動を通して多様な化学物質が環境中に排出されていると推測される。国際条約等で規制されている有機ハロゲン化合物(OHCs)については監視体制が構築されているものの、対象化合物は全体のごく一部に過ぎない。また、個々の物質の定量値を得ることを目的とした一般的なターゲット分析法では、測定妨害になり得る成分を選択的に除去することで高感度・高精度な定量を可能にする一方、対象外の物質を探索(スクリーニング)する目的には適していない。そのため、多様な化学物質を包括的にスクリーニングすることが可能なノンターゲット分析手法の開発が求められている。

本研究では、環境試料中のOHCsを網羅的にスクリーニングできる手法開発を主な目的とし、その検証と応用として環境保存試料中OHCsのレトロスペクティブ解析を試みた。分析手法には、二次元ガスクロマトグラフと高分解能飛行時間型質量分析計を組み合わせたGC×GC-HRToFMSを採用し、先ずデータ解析ワークフローの構築と評価を行った。次に、物質同定の手がかりとなる分子イオンの検出を目的として、ソフトイオン化法の最適化と効果を検証した。そして、構築した分析手法を用いて貴重な環境保存試料である日本海深海堆積物コア試料の粗抽出液を測定し、OHCsの網羅的スクリーニングとレトロスペクティブ解析を実施した。

### 環境試料網羅的スクリーニングのためのデータ処理手法の構築と有効性評価

GC×GC-HRToFMSを用いた環境試料網羅的スクリーニングにおけるデータ解析手法の問題を解決するため、互いに相補的な2つのデータ解析ワークフローを構築し、その評価を行った。主要な有機ハロゲン化合物の混合標準溶液を用いてGC×GC-HRToFMS分離条

件の最適化を行い、河口域底質試料の粗抽出液を測定した。得られたデータを構築した解析ワークフローに従い処理し、多種類の化合物における同定を試みた結果、ターゲットスクリーニングでは粗抽出液中に存在する微量のOHCs検出が可能であったが、異性体の同定精度については改善すべき課題が残った。一方、ノンターゲットスクリーニングでは、マススペクトルのデコンボリューション処理を行うことで、マススペクトルライブラリー検索のヒット率が向上することを確認した。GCの保持指標 (RI) や分子イオンの質量誤差など5種のクライテリアを設定した結果、全てのクライテリアをパスした成分は、全ピーク数の0.03%となった。登録物質数が最も多いマススペクトルライブラリーでさえ環境分析には不十分であることや、一般的に使用されている電子イオン化 (EI) 法では、分子イオンが検出され難いことなどが要因と考えられた。

#### 不活性ガスを用いたイオン化法による有機ハロゲン化合物の網羅的スクリーニング

有機ハロゲン化合物の分子イオン検出を目的とし、不活性ガスを緩衝ガスとして利用した電子捕獲型負イオン化に基づくソフトイオン化法をGC×GC-HRToFMSを用いた環境分析用に最適化した。緩衝ガスには3種類のガスを検討し、高塩素化芳香族化合物のM<sup>-</sup>を選択的かつ高感度に検出する条件を検討した結果、低いイオン源温度と低流量 (0.1 mL/min) のArガスの使用が最も良好であった。Arイオン化法と従来のEI法を用いてハウスダスト粗抽出液のGC×GC-HRToFMS測定を行った結果、Arイオン化の方が芳香族塩素系化合物の分子イオンM<sup>-</sup>の高感度かつ選択的な検出に適していることが判明した。これにより、分子イオンM<sup>-</sup>の精密質量から化合物の化学式推定も可能となり、環境試料中に存在する未知の有機塩素化合物の同定にも有効であることが示された。また、電子捕獲型負イオン化では、フラグメントイオンが生じにくいことで、干渉するマススペクトルが大幅に減少し、検出能力が向上した。さらに、Cl<sup>-</sup>やBr<sup>-</sup>などのハロゲンアニオンを利用したマスクロマトグラムによる探索は、環境試料中OHCsの網羅的スクリーニングに有用であることが示され、複雑なマトリクスで構成される環境試料中に存在するOHCsを選択的に検出する手法としても有効であると考えられた。

#### 海底堆積物コア試料中有機ハロゲン化合物のレトロスペクティブ解析

本研究で開発したArイオン化法とEI法を併用した環境試料の網羅的スクリーニング手法の有効性を検証すると共に、貴重な日本海深海堆積物コア試料に本分析技術を適用することで、OHCsの過去からの汚染 (分布と消長) を復元するためのレトロスペクティブ解析を試みた。2つのイオン化法 (EI法とArイオン化法) を用いて日本海深海堆積物コア試料の粗抽出液をGC×GC-HRToFMS測定し広範囲の精密質量スペクトルを包括的に解析した結果、ポリ塩素化ビフェニル (PCBs) など既知の人為起源有機ハロゲン化合物だけでなく、天然起源の有機ハロゲン化合物 (HNPs) を検出することに成功した。HNPsの鉛直プロファイルはPCBsと異なり、表層に近くなるにつれて濃度が高くなる傾向が認められた。このHNPsによる濃度変化は、近年における海洋環境の変化を表している可能性があり、科学的にも特筆すべき結果である。現在、開発した手法により検出された数千の化合物のうち鉛直プロファイルを解析している物質は限定されるが、継続的に解析を進め多数の化合物で同定が可能となれば、調査海域における古環境の復元と新たな学説の発見につながることも期待される。