S17-2災害・事故における異常検知と影響予測手法の開発

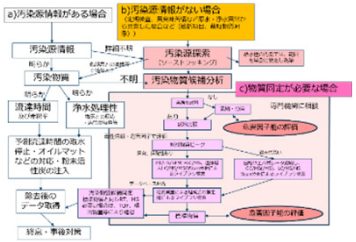
テーマリーダー：国立保健医療科学院　生活環境研究部　浅見真理

テーマS17-2-1　災害・事故時の非定常環境汚染の異常検知と影響予測に関する研究

分担研究者：小坂　浩司　国立保健医療科学院　生活環境研究部

越後　信哉　京都大学大学院地球環境学堂

市川　学　芝浦工業大学 システム理工学部環境システム学科



テーマ間連携

連続監視、通報の活用

テーマ1,3,4等との連携

テーマ2-1
異常検知と影響予測に関する研究

水道事業体・検査機関ネットワーク形成

インターフェース開発・試行

シナリオ共有

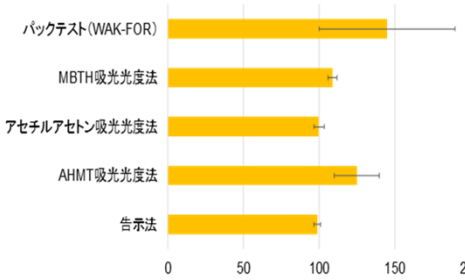
異常検知

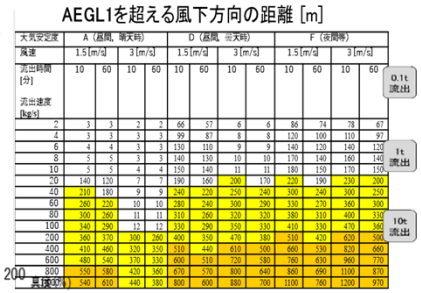
影響予測

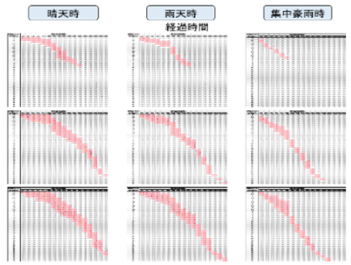
サブテーマ2-2
迅速モニタリング手法

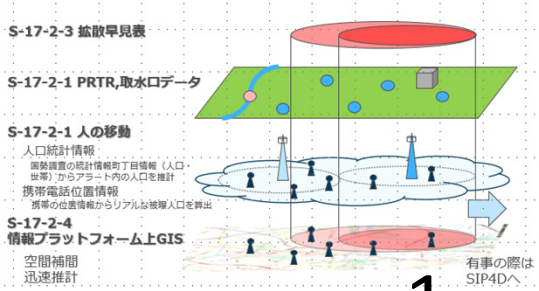
サブテーマ2-3
迅速拡散予測手法

サブテーマ2-4
曝露量予測・統合プラットフォーム

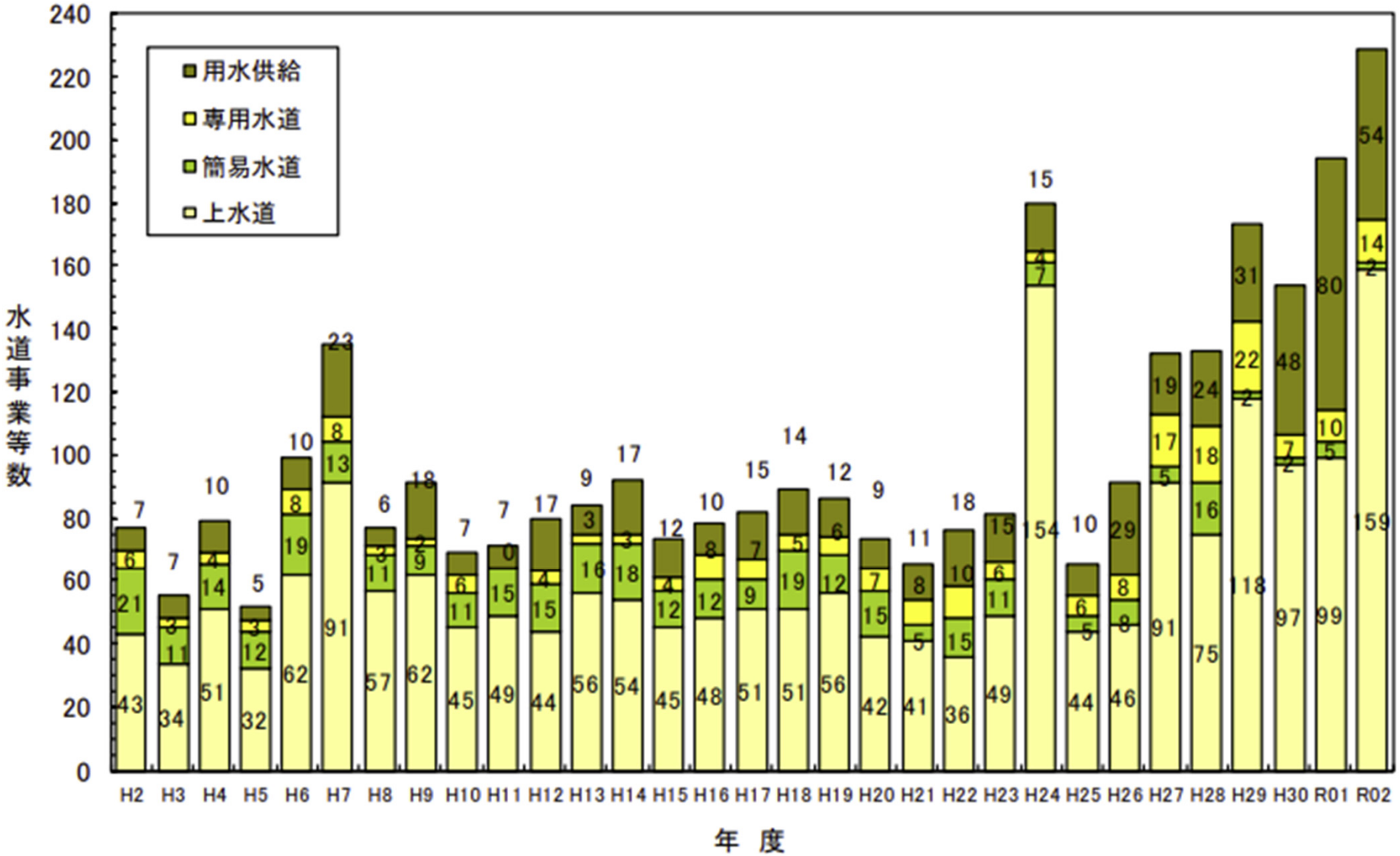






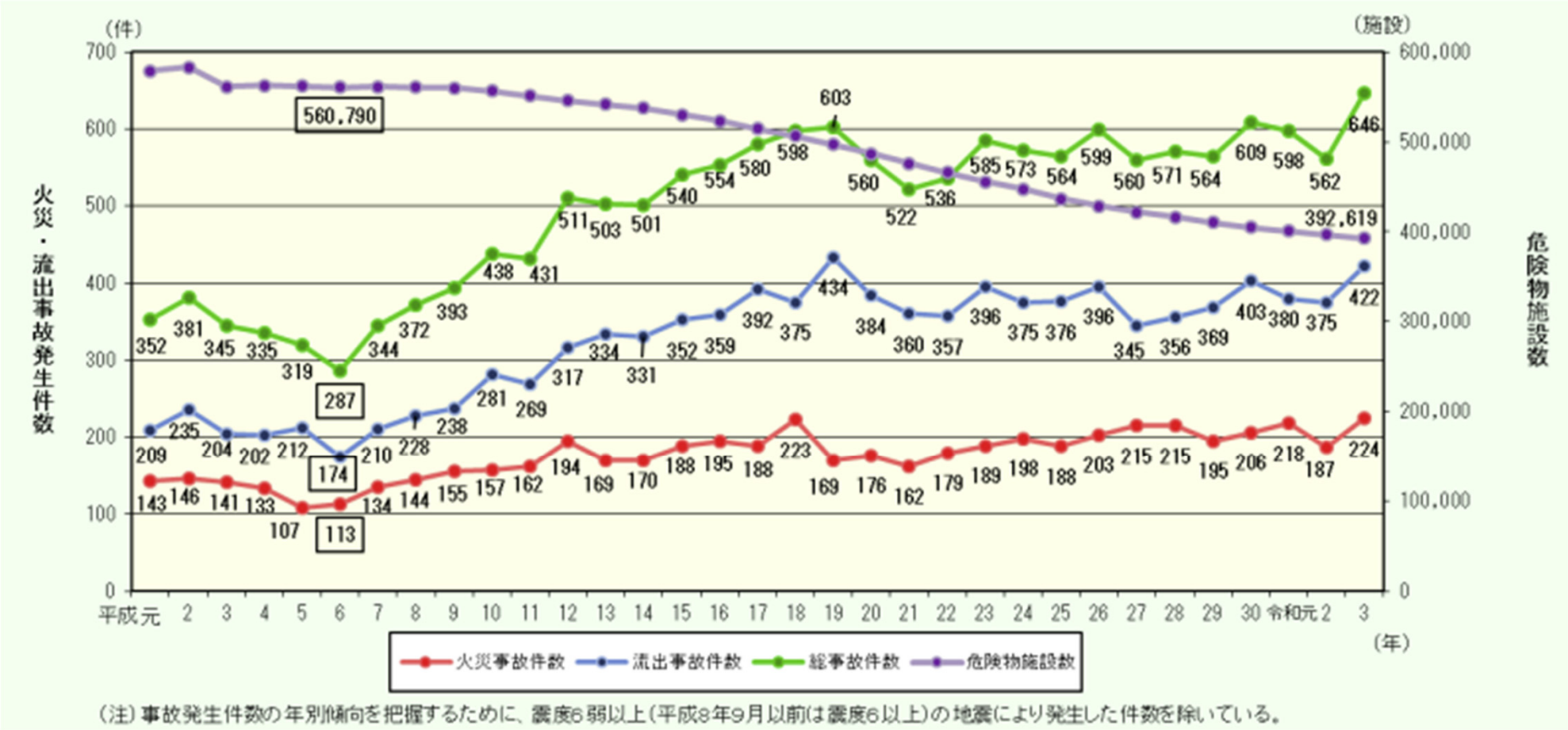


水質異常の影響を受けた水道事業等数の推移



厚生労働省HP（R3年度）より

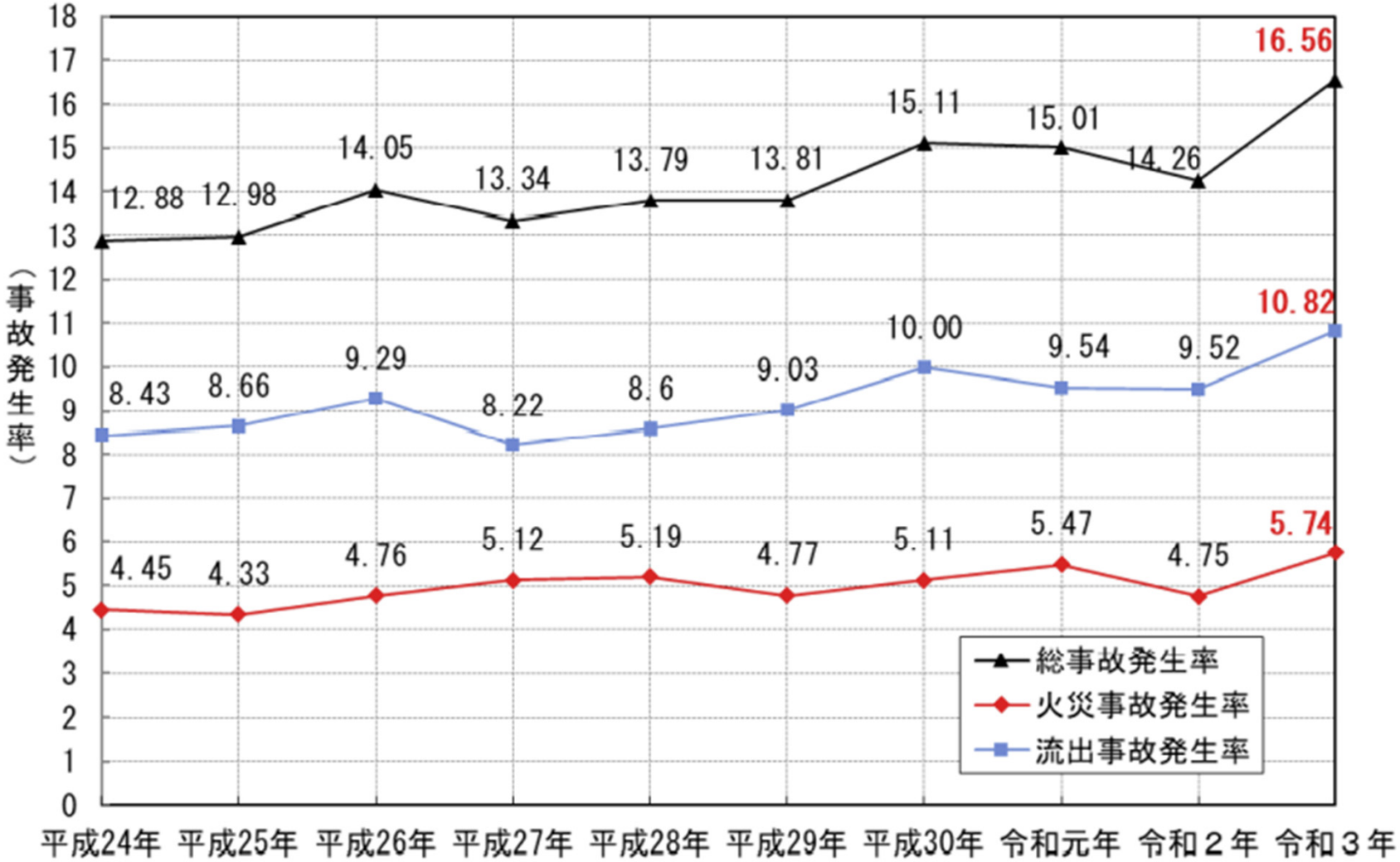
危険物施設における火災・流出事故発生件数及び危険物施設数の推移



令和３年中の危険物に係る事故の概要
令和４年５月　消防庁危険物保安室

https://www.fdma.go.jp/pressrelease/houdou/items/95af717506fe8b5a6b79f4800adf6589ab44dfa4.pdf

危険物施設１万施設当たりの火災及び流出事故発生率の推移（最近10年間）



令和３年中の危険物に係る事故の概要
令和４年５月　消防庁危険物保安室

例１．浸水工場から猛毒流出
＝基準値の１５６倍－福島・郡山
2019年10月19日18時35分

- 福島県郡山市は１９日、台風１９号による阿武隈川の氾濫で浸水したメッキ工場から、猛毒のシアン化ナトリウムが流出したと発表した。側溝から排水基準（１リットル当たり０．５ミリグラム）の１５６倍に当たるシアン化合物を検出した。現時点で健康被害は確認されていない。１６日には、付近の別の工場からも同じ毒物が流れ出た。

- 流出したのは同市富久山町福原のメッキ加工会社「サンビックス」の工場で、コンクリート基礎部分から漏れ出ていた。流出量は不明。基礎部分の老朽化が進んでおり、台風との因果関係は分からないという。流出は続いており、市は土のうを設置するなどの対策を講じた。側溝に流出した分については全て回収した。

- 時事ニュース
https://www.jiji.com/jc/article?k=2019101900314&g=soc　など

例２．沖縄におけるPFAS流出

汚染源・物質情報の有無による対応の違い

汚染物質情報あり

レベル３
汚染源情報なし
→排出源探索
汚染物質情報あり
→浄水処理性・
毒性情報評価

レベル１
汚染源情報あり
汚染物質情報あり
→浄水処理性
→毒性情報評価

●原因物質・排出源が不明な場合、対策にかかる時間が不明
●危機管理体制が確立できない

汚染源情報なし

汚染源情報あり

レベル４
汚染源情報なし
→排出源探索
汚染物質情報なし
→物質同定の必要
浄水処理性・
毒性情報収集

レベル２
汚染源情報あり
汚染物質情報なし
→物質同定の必要
浄水処理性・
毒性情報収集

汚染物質情報なし

水質事故の原因物質と構造

1．東京の百万世帯が異臭被害・シクロヘキシルアミン・塩素化物（1970）

2．淀川異臭被害・ジメチルピラゾール・塩素化物（1996）

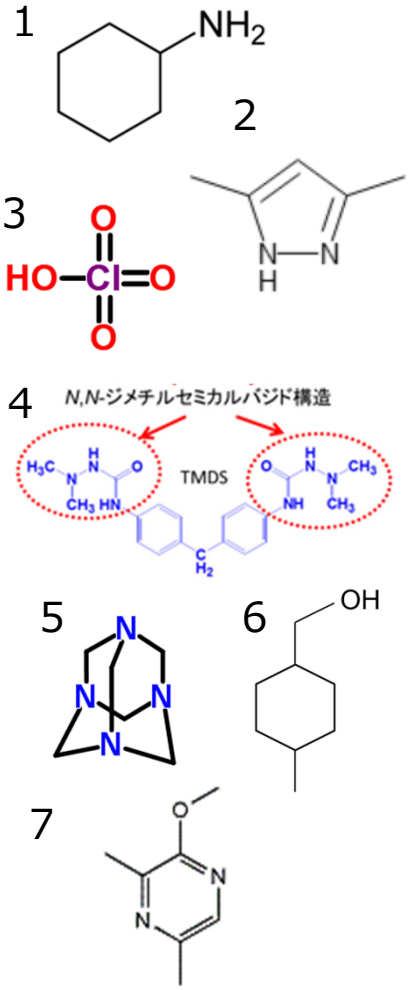
3．利根川における過塩素酸の検出（2006年）

4．淀川流域でのN-ニトロソジメチルアミン前駆物質（2006～2013年）

5．利根川ホルムアルデヒド前駆物質流出事故（2012年）

6．米国チャールストン活性炭洗浄剤流出事故・4-メチル-1-シクロヘキサンメタノール (2014年)

7．新潟水道水異臭事故・2-メトキシ-3,5-ジメチルピラジン（MDMP）（2016年）



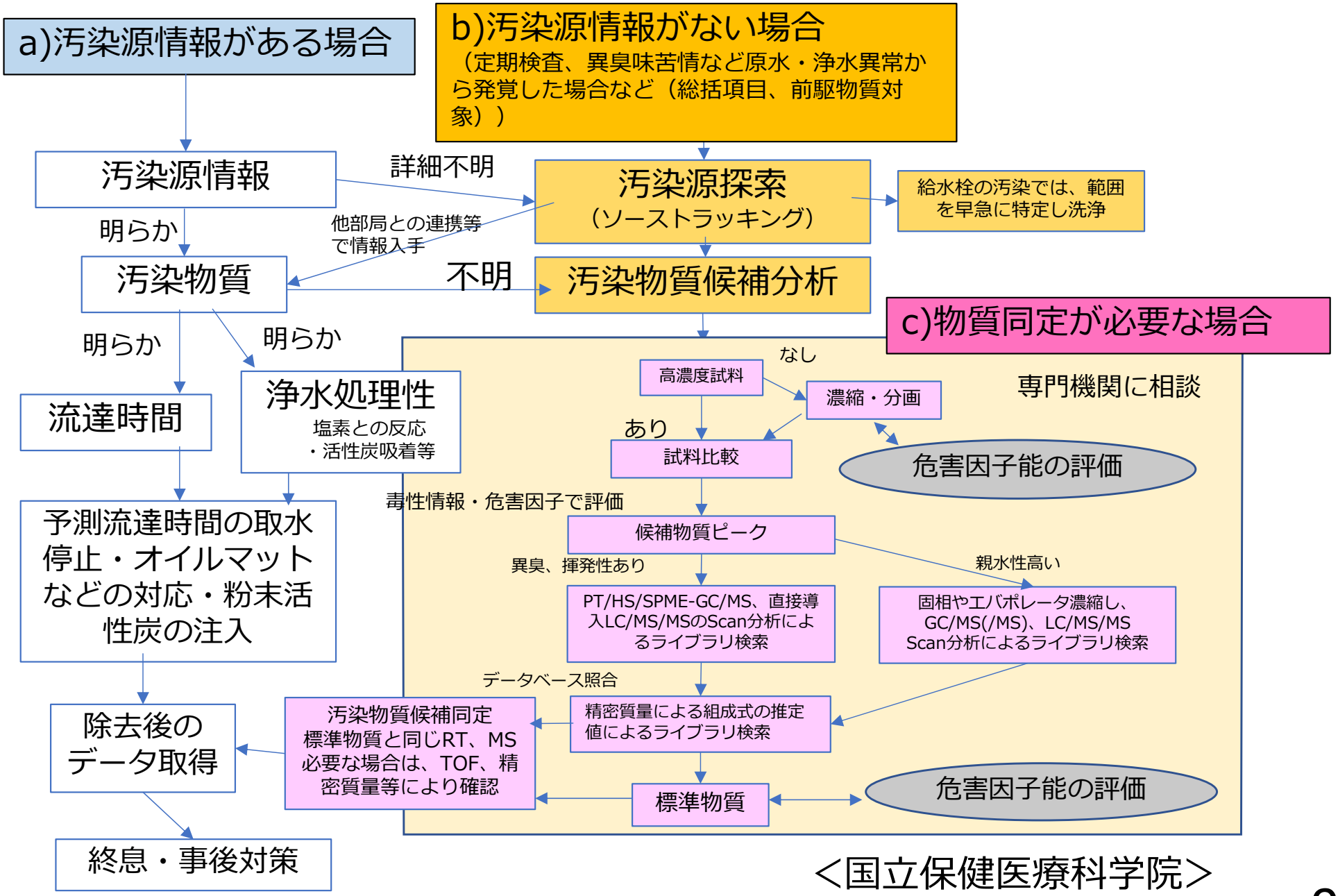
化学物質事故の端緒と対応

- 健康被害→保健所に通報
- 地震、豪雨、浸水など→消防等に通報
- 異臭、発泡など→水道局、河川管理者
- 定期検査や別目的の調査で検出

→

- 原因物質・排出源が不明な場合、対策にかかる時間が不明
- いずれも親水性

水質事故の場合の対応の流れ



＜国立保健医療科学院＞

LC-HRMSを用いた環境水中の化学物質のターゲットスクリーニング分析

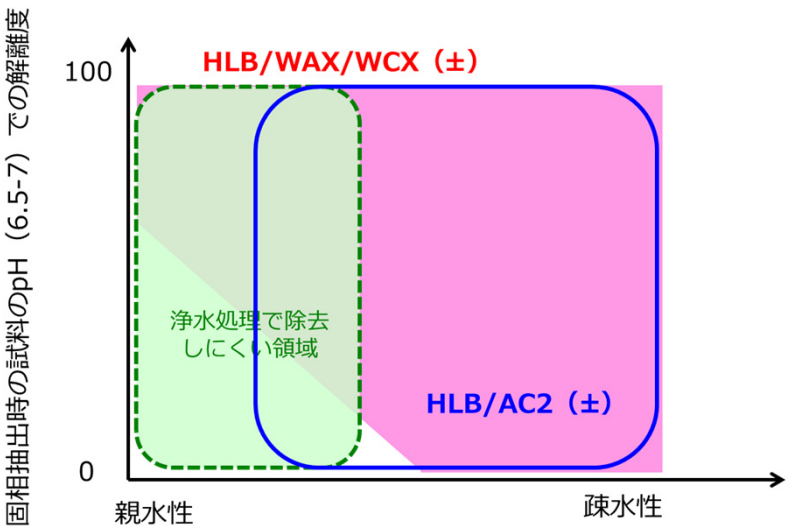
●水質事故時には多種多様な化学物質が流出する可能性があり、その迅速検知が求められる。

●多物質の存在状況を大まかにでも把握する手法として、スクリーニング分析が検討されている。

●同手法の一つに、液体クロマトグラフ高分解能質量分析（LC-HRMS）法がある。

●スキャンモード分析のため、過去に取得したデータを用いて、当時対象外であった物質の存在の有無も評価できる。

固相抽出による前処理法とLC-Orbitrap/MS検出の概念図



LC-HRMSを用いたスクリーニング分析法を構築し、水道原水に適用

＜国立保健医療科学院・京都大学＞

LC-Orbitrap/MSスクリーニング調査方法

- ●対象試料
  - A浄水場原水（12）（2022年4月～2023年3月）
  - B、C浄水場原水（2）（2022年10月、2023年2月）
- ●対象物質
  - 242物質（197農薬類、40医薬品、5工業薬品）
- ●固相抽出－LC-Orbitrap/MS
  - 400 mL→1 mL
  - 固相：HLB＋AC2
- ●添加回収試験（原水、水道水）

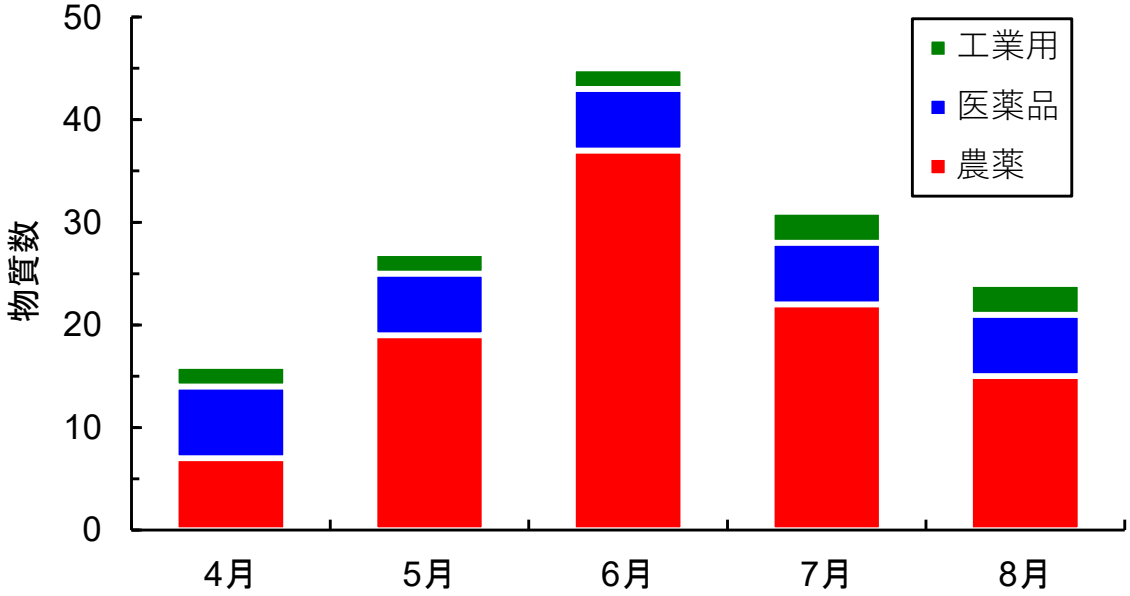
●グループA（232）の分析に成功

（平均回収率：46～164%（RSD ≤31%））

- グループB（6）
  （平均回収率が<30%、あるいは試料中の対象物質濃度が高かったため評価できなかった）
- グループC（4）（対象物質の感度が低かった、あるいは濃縮後に対象物質のピークが認められなかった）

A浄水場原水での検出物質数の推移

5 ng/L以上で検出した物質数



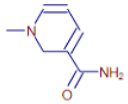
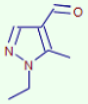
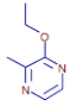
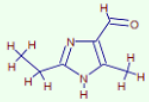
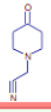
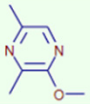
検出回数	最大濃度（ng/L）		
	5～20	20～100	100～
1～2回	37	10	1
3～5回	4	11	8

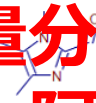
- **1回以上、5 ng/L以上で検出：71**
- **検出回数が3～5回で、最大濃度が100 ng/L以上**：

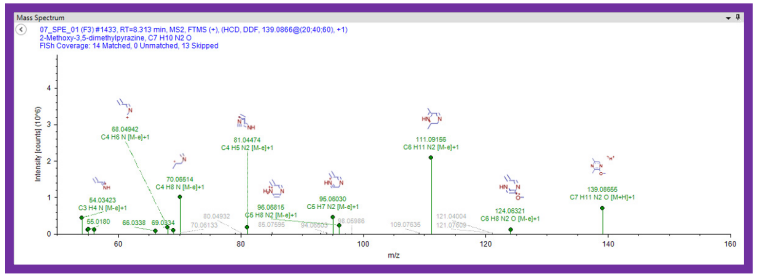
Boscalid
Bromobutide
Flutolanil
Metolachlor
Tolclofos-methyl
Caffeine
Bentazon
Sucralose

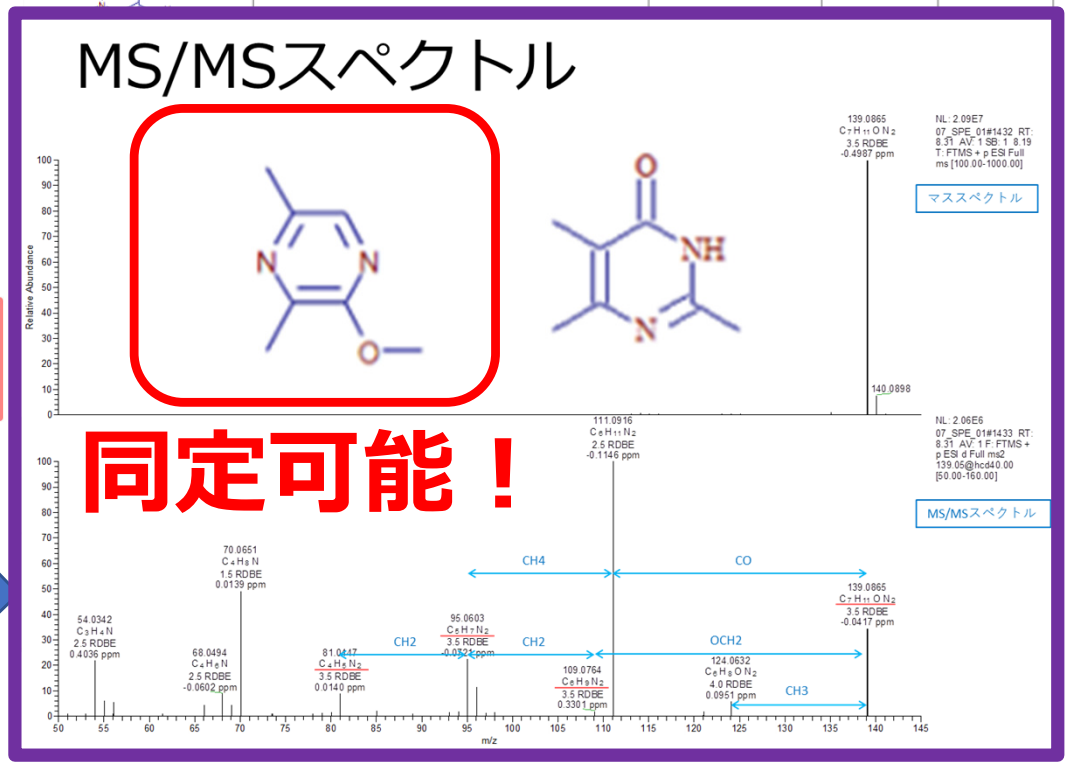
FISh Coverageの向上により構造ヒット

新しい解析フローでは
断片の精密質量分析により構造がヒット！！
（新潟・阿賀野川の水質事故の
MDMPも同定可能！）

Structure	Name	Formula	Molecular Weight	FISh Coverage
	1-Methyl-1,2-dihydro-3-pyridinecarboxamide	C7 H10 N2 O	138.07931	100.00
	1-Ethyl-5-methyl-1H-pyrazole-4-carbaldehyde	C7 H10 N2 O	138.07931	100.00
	3569	C7 H10 N2 O	138.07931	100.00
	2-Ethyl-4-Methyl-1H-Imidazole-5-Carbaldehyde	C7 H10 N2 O	138.07931	100.00
	(4-Oxo-1-piperidinyl)acetonitrile	C7 H10 N2 O	138.07931	100.00
	2-Methoxy-3,5-dimethylpyrazine	C7 H10 N2 O	138.07931	100.00

Structure	Name	Formula	Molecular Weight	FISh Coverage
	1,2,4-Trimethyl-1H-Imidazole-5-carbaldehyde	C7 H10 N2 O	138.07931	100.00
	2-Ethoxy-5-methylpyrazine	C7 H10 N2 O	138.07931	100.00



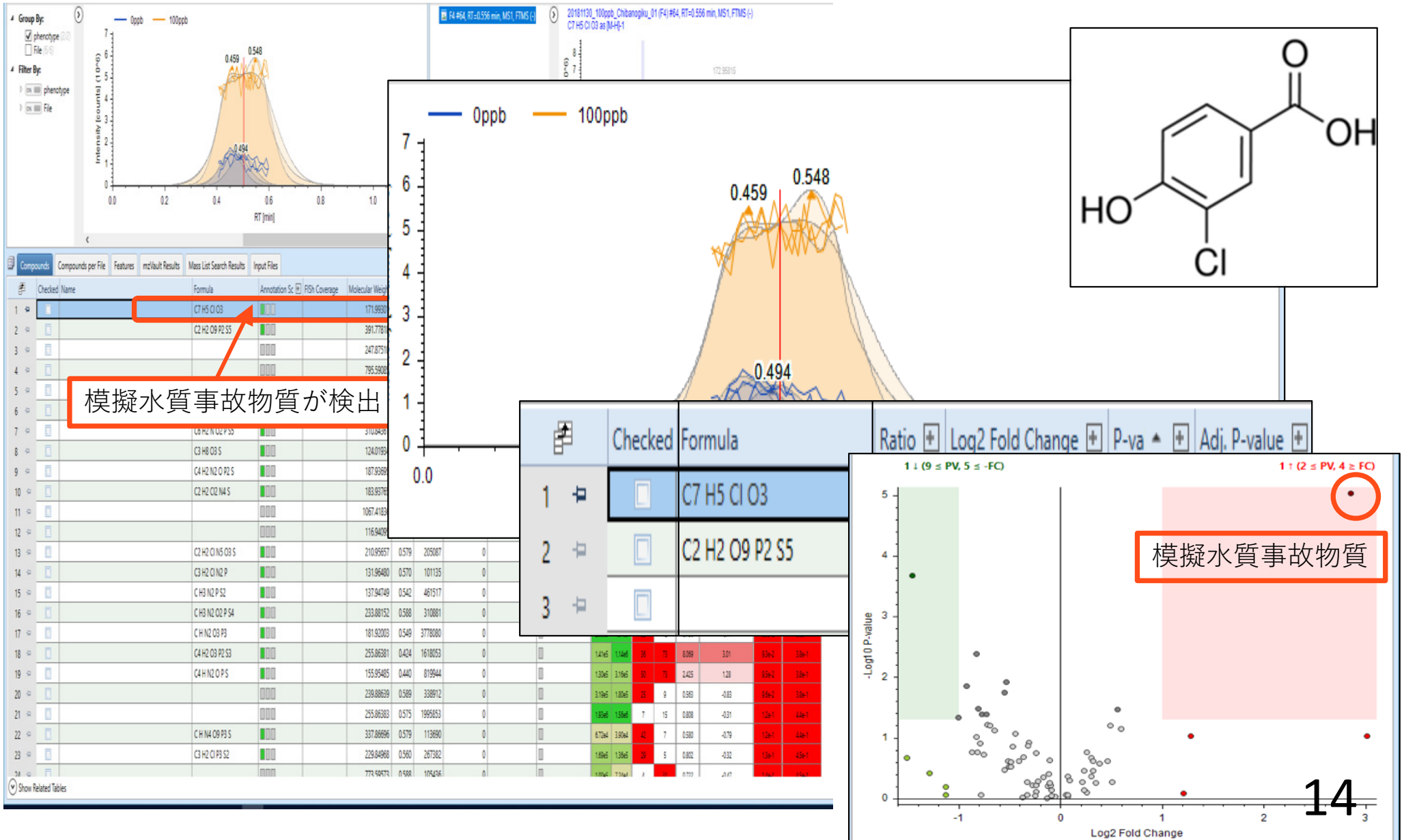


以前のmzCloudライブラリ検索（MS/MSスペクトルライブラリサーチ）では、スコアの高い化合物はヒットせず

＜協力：ThermoFisherScientific＞

模擬汚染物質の検知の例

3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸を添加し，Orbitrap質量分析計で測定0.1mg/Lから，解析ソフトCompoumd Discoverer 2.1 SP1で無添加試料との差を明確に判定



化学物質の物質同定　まとめ

●液体クロマトグラフ高分解能質量分析（LC-HRMS）によるスクリーニング分析で**230物質が以上が検出可能**。

●環境水のマトリックスの影響もあるが、人為由来化学物質の流出をノンターゲット分析で検出できる可能性が示された。

●スキャンモード分析のため、**過去に取得したデータを用いて、事故当時対象外であった物質の構造解析、存在の有無も評価**できた。

素早い
事故対応に
適用可能！

LC-HRMSを用いたスクリーニング分析法を構築し、水道原水に適用

＜国立保健医療科学院・京都大学＞

水質マトリクスの影響

	1.0 mg/L		0.1 mg/L		0.01 mg/L	
	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)
MQW中で検出可能な物質数(条件1)	27	36	17	28	7	12
淀川水中で検出可能な物質数(条件2)	23	31	16	17	8	5
未検出の物質数の割合(%)	15	39	12	54	0	67

- **ポジティブモードにおいて水質マトリクスの影響が大きい**
- 一方で0.1 mg/Lにおいてアミン, アミド類は約30%,
  フェノール類は約38%の物質が検出されており,
  環境水の水質マトリクスでの異常検知において
  本手法を用いて検討可能である

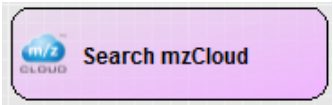
	総物質数	1.0 mg/L		0.1 mg/L		0.01 mg/L	
		(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)
フェノールを除く芳香族類 (APCI法)	39	9	10	8	9	7	9
フェノールを除く芳香族類 (ESI法)	39	5	7	4	3	3	2

- APCI法を用いることで，人為由来化学物質が低濃度であっても
- 極性の低い分子の検出が可能

環境水中の特定の人為由来化学物質の流出をノンターゲット分析で検出できる可能性が示された

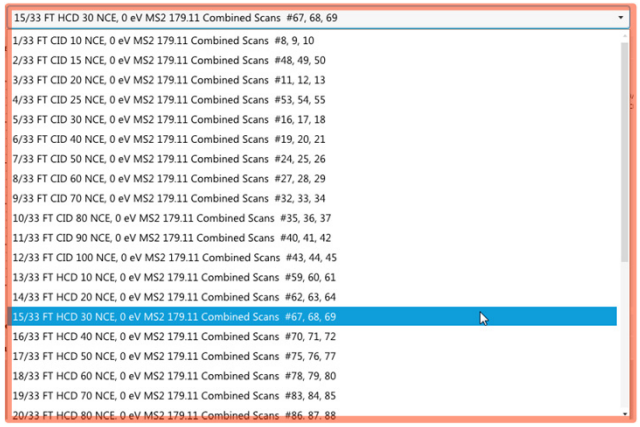
OrbitrapでMS/MS&多段階MS^{n}スペクトルライブラリ（高分解能・精密質量）

mzCloudライブラリ



コリジョンエネルギーを非常に細かくふってデータベース化

- CID 10, 15, 20, … , 100 NCE
- HCD 10, 20, 30, … , 200 NCE



2016/9/9

5,587 化合物
8,961 スペクトルツリー
1,472,859 スペクトル

2019/06/06

17,009 化合物
24,084 スペクトルツリー
4,895,526 スペクトル

- Reference Library: 8779種
- Autoprocessed Library: 8018種
  （フラグメントイオン構造の帰属は未実施）

最大規模・高い信頼性のライブラリ

＜協力：ThermoFisherScientific＞

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

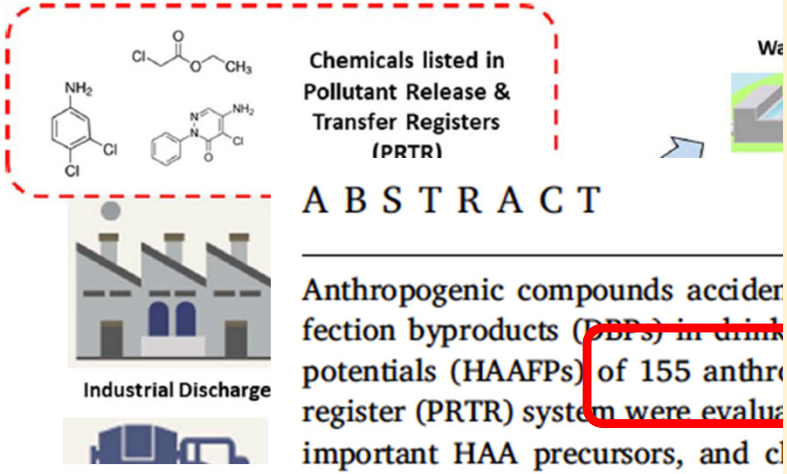
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Formation of chlorinated haloacetic acids by chlorination of low molecular weight compounds listed on pollutant release and transfer registers (PRTRs)

Kai He[a,*], Erika Okuta[a], José Andres Cordero[a], Shinya Echigo[b], Yasuhiro Asada[a], Sadahiko Itoh[a]

[a] Department of Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo, Kyoto 615-8540, Japan
[b] Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, Wako, Saitama 351-0197, Japan

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Anthropogenic compounds acciden
fection byproducts (DBPs) in drink
potentials (HAAFPs) of 155 anthro
register (PRTR) system were evalua
important HAA precursors, and cl
chlorfon and ethyl chloroacetate (I
precursors because of their ability
HAAFPs showed high chlorine cons
was found in this study. In addition, the quantitative structure-activity relationship (QSAR) approach was a useful tool for predicting the chlorine consumption of organic compounds but was not effective for predicting HAAFPs based on the information currently available. A scenario study assuming a hypothetical accidental

PRTR指定物質のうちの154物質を測定

条件1. 炭素原子の数が1以上11以下

条件2. 水溶性が0.1 g/L以上

以下の5分類

(1) フェノール類 (16物質)

(2) フェノール化合物を除く芳香族類 (39物質)

(3) カルボン酸，アルデヒド，エステル類 (24物質)

(4) アミン，アミド化合物 (33物質)

(5) その他のPRTR対象物質 (42物質)