

GC-MSを用いる半揮発性物質の 汎用自動同定定量システムの開発

中島大介

2023.2.28



National
Institute for
Environmental
Studies, Japan

- ▶ 大規模な災害などでは、**流出した化学物質、発生または生成した化学物質が想定できない**事態もある
- ▶ 緊急時の環境モニタリングでは、可能な限り**多種の化学物質**を迅速に測定できるシステムが望ましい
- ▶ 化学物質の測定では、**標準物質の使用が原則**だが、**多種の標準物質を揃えておくことは困難**であり、また調製に**時間を要する**
- ▶ **既成の質量スペクトル、検量線情報**を使えば**迅速化が可能**



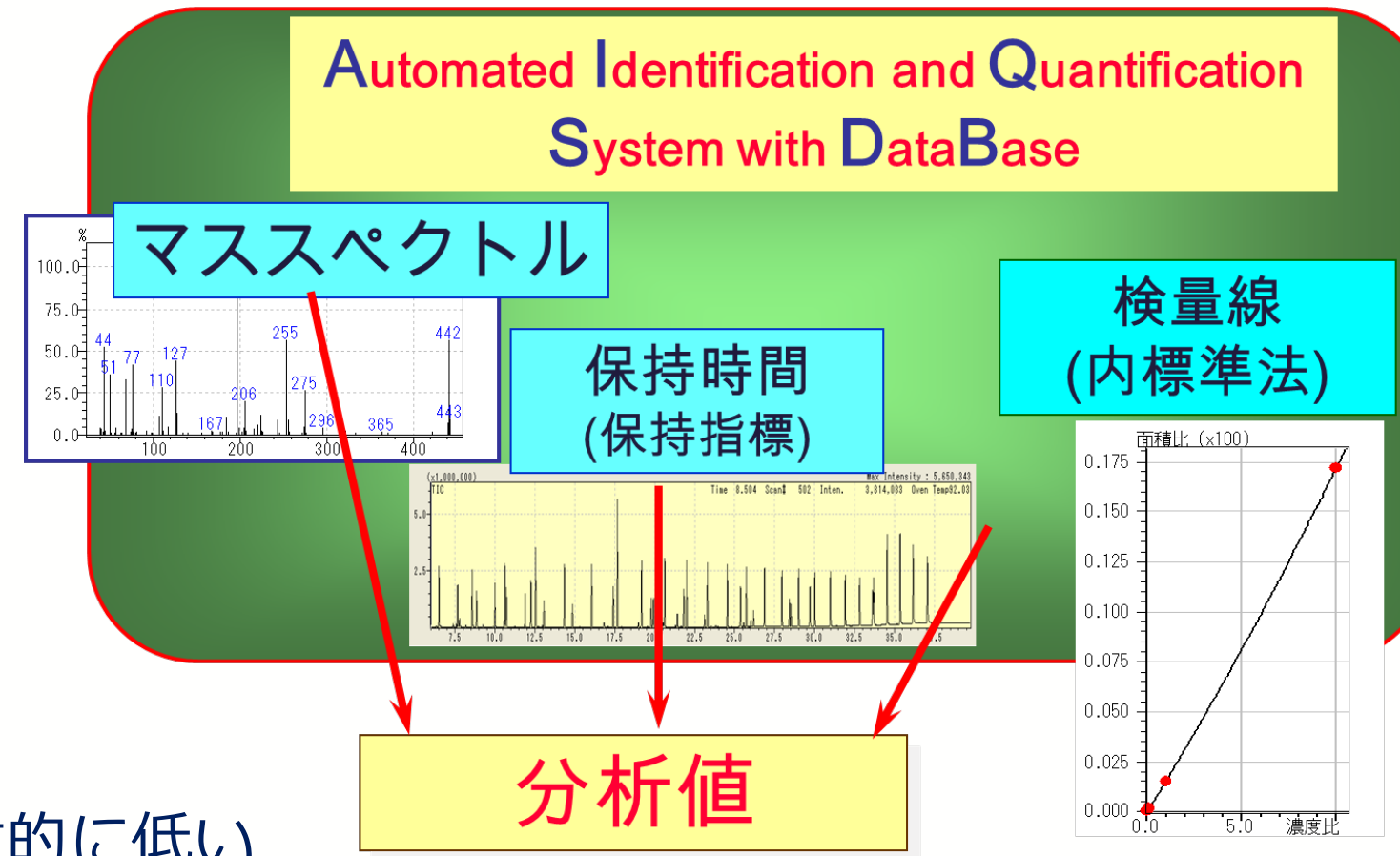
自動同定定量システム (AIQS) とは

長所

1. 標準物質が不要 (低コスト)
2. 検量線作成が不要 (簡易)
3. 多種類の一斉分析が可能 (高効率)
 - ① GC/MS版で約1,000物質
 - ② LC/QTOF版で約350物質 収載済
4. スキャン分析のため、**遡り測定が可能**

課題

1. 半定量である (精度に限界)
2. GC/MS版では高極性物質の再現性が相対的に低い
3. 定量下限が高い (低感度)
4. 計測技術である (**前処理は効率化しない**)
5. 高精度定量値と良好に一致するものと、しないものがある
6. **機種依存性がある (導入にコストがかかる)**



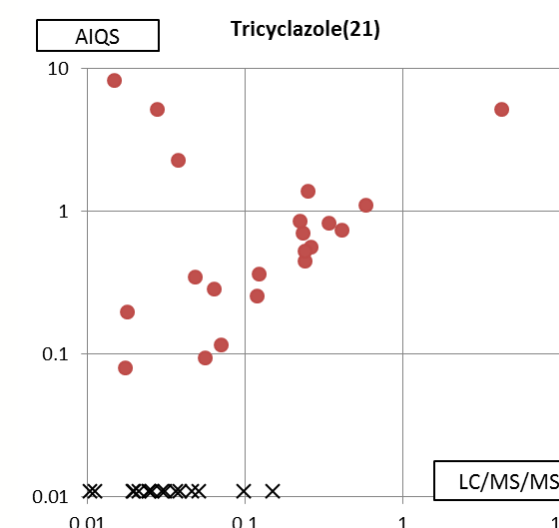
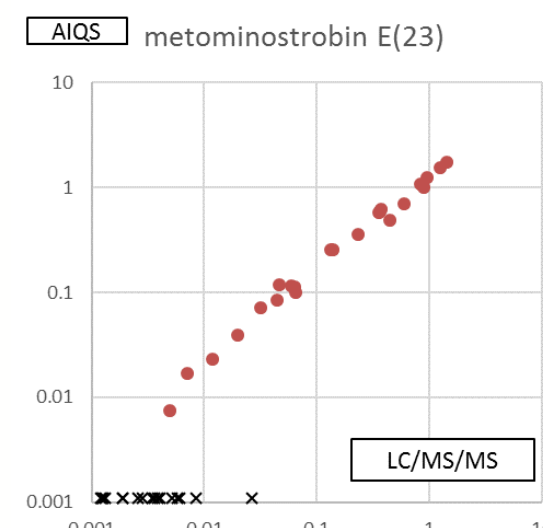
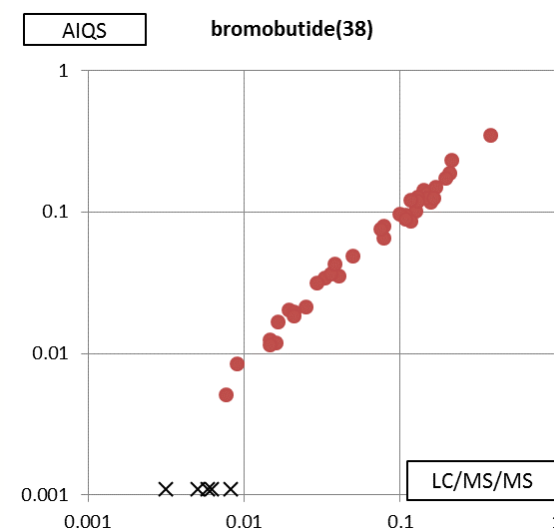
図提供：門上希和夫
北九州市立大名誉教授

緊急時における化学物質調査マニュアル

平成9年度環境庁公害調査委託費による報告書

平成10年3月

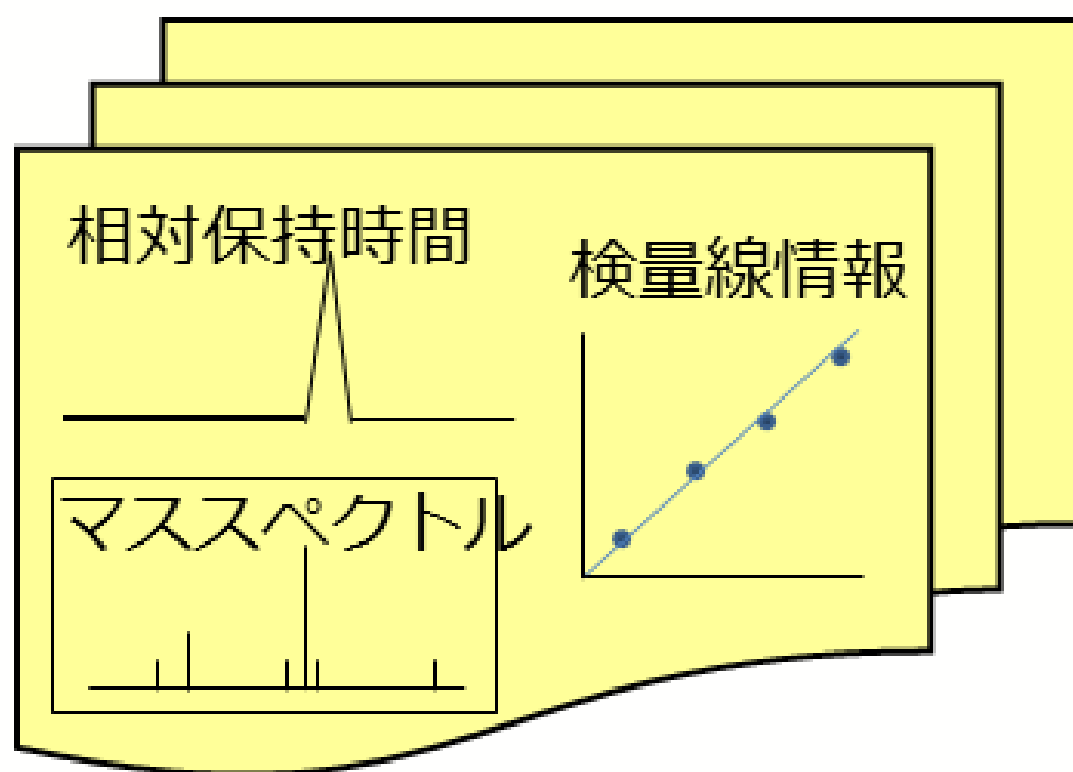
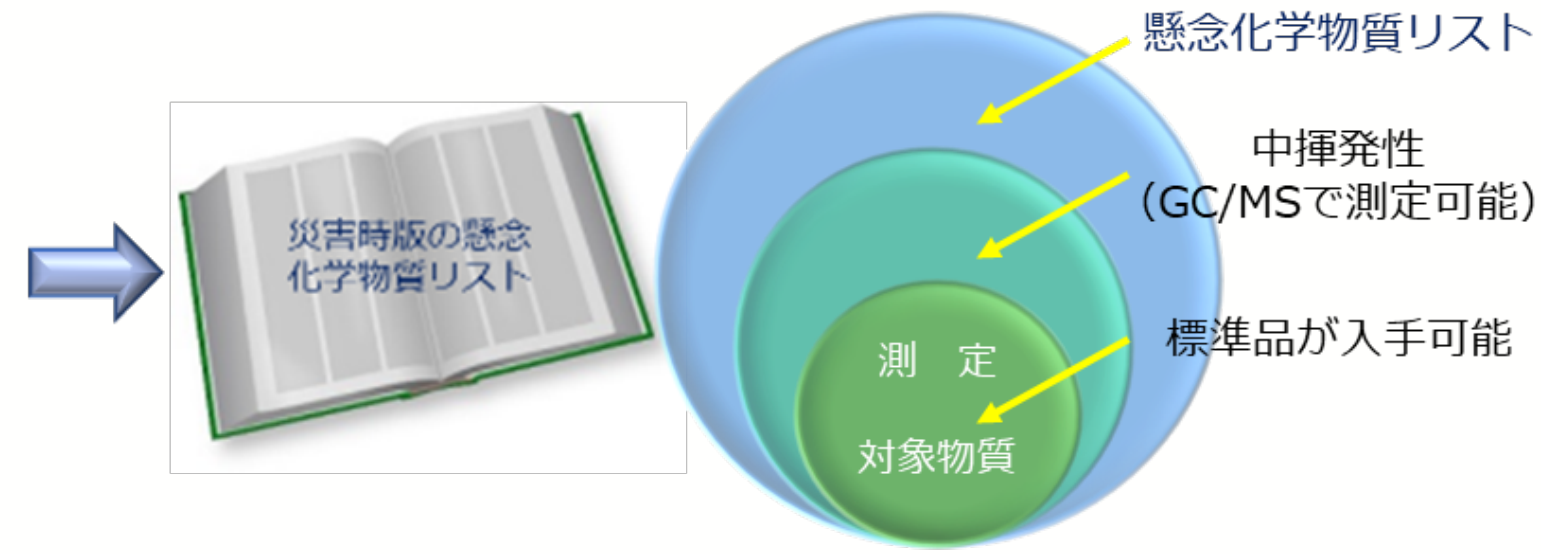
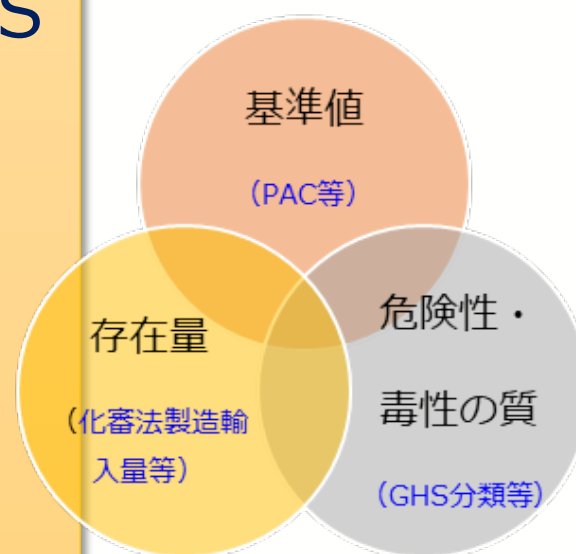
財団法人 日本食品分析センター



自動同定定量システム (AIQS)-GCに収載する 災害時向けデータベースを作成

災害時の化学物質モニタリングには標準物質不要で自動的に同定と定量が可能なAIQSの活用が見込まれています。

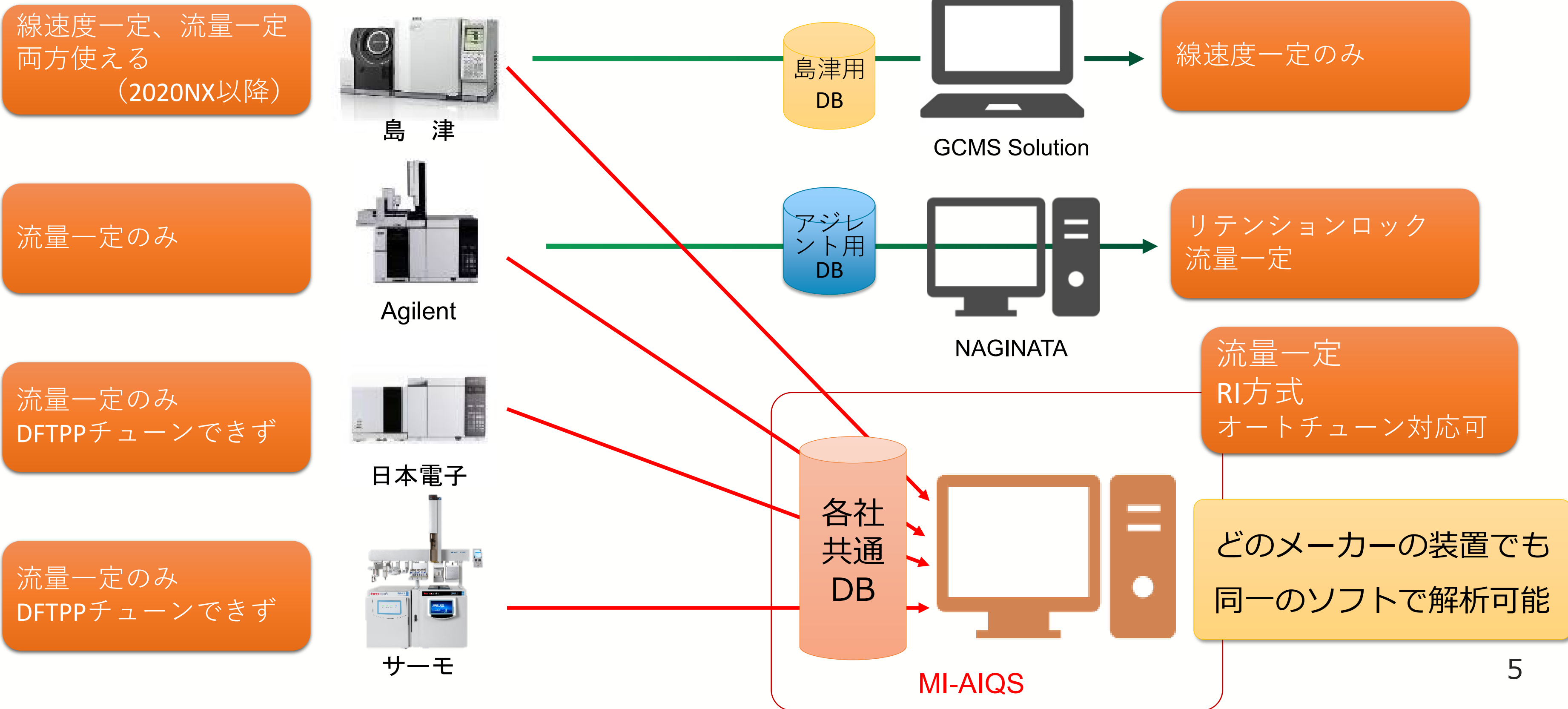
- 災害時向けの化学物質データベースを作りたい。
- どの装置でも使える共通のソフトウェアにしたい。
- データが随時追加されたり、アップデートされると嬉しい。
- 検出された物質について、安全性情報などをすぐに調べたい。



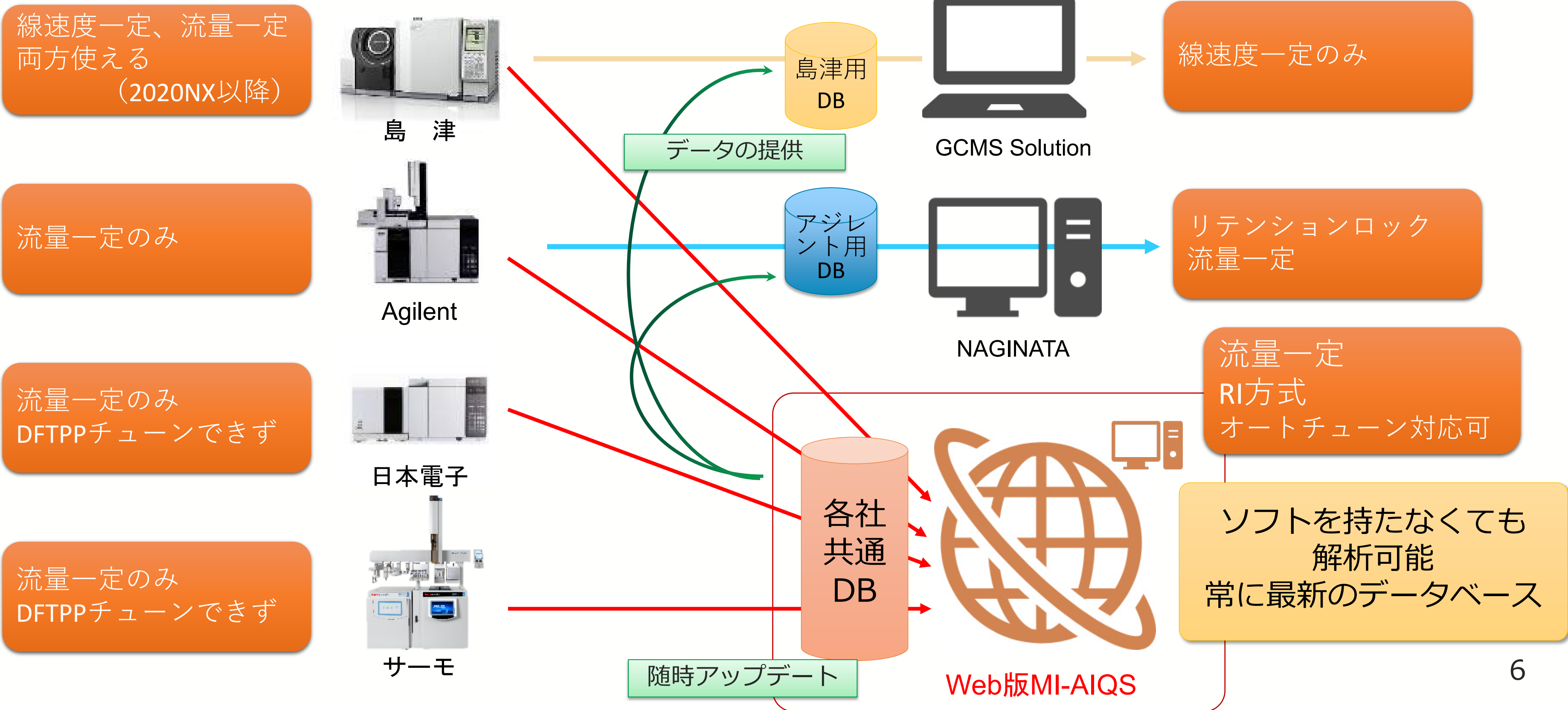
これまでに364物質を測定に供し、約180物質をデータベース登録済

- ・ 地環研の要望物質
 - ・ 地方公共団体が定める災害時モニタリング対象物質
 - ・ 新PRTR物質
- も追加

装置非依存型AIQSを開発



オンライン版のAQIS Web版AIQSを開発

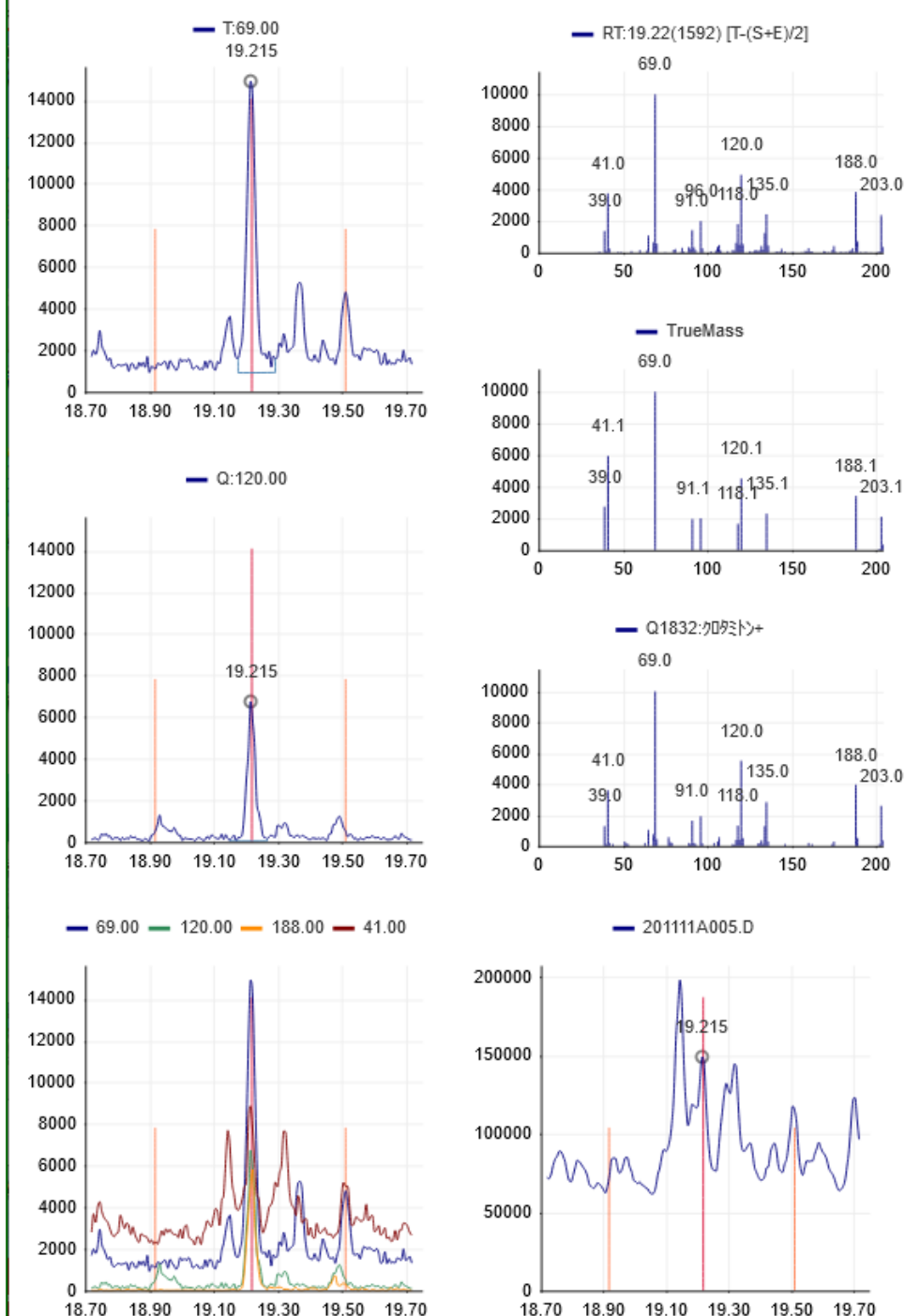


Web版AIQSの解析画面

NIES Intranet 各種検索 GC-Inlet-Lin Excel 関数 untitled 20210925.pc JASIS jasiswebexp イベント 2021年3 Thank You ON24-P GCMSD 相対定量 X

13.230.107.190/View/QuantResult.aspx?logid=128 90%

AIQS_Web V1.0βIII 履歴一覧 SPC 相対定量 RIテーブル 設定 複数相対定量結果まとめ 管理 組織(所属)名: 国立環境研究所 ユーザー名: 管理者 パスワード変更 サインアウト



化合物ソート変更

<input type="checkbox"/>	ISTD	Comp	化合物名	CAS番号	同一R	判定	相対定量値	MS Hit率	測定RT	予想RT
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N77	フタル酸ジメチル	131-11-3	#24	+++++	0.11	77	16.988	17.00
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Q1820	フタルミト+	85-41-6	--	+++++	0.22	36	17.291	17.32
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N84	ベンゾカ	629-62-9	--	+++++	0.40	94	17.812	17.81
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N1001	ジブチルアミン (BHT)	128-37-0	#27	+++++	0.13			
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N86	1-ナフトル	90-15-3	#28	+++++	0.13			
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N90	ジベンゾフラン	132-64-9	--	+++++	0.10			
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N689	ジフェルアミン	134-62-3	--	+++++	0.21			
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N95	フタル酸ジエチル	84-66-2	--	+++++				
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Q1832	加臭ト+	483-63-6	--	+++++				
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	N102	ナフトカ	544-76-3	#31	+++++				
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Q2079	ベンゾフェノ+	119-61-9	--	+++++	0.1			

加臭ト+

判定: ██████████

ΔRT[初] -0.24 sec 測定: 19.22 min 予想: 19.22 min

MS Hit率 90

QT比率 0.76 測定: 0.42 予想: 0.55

イオン 相対定量値 (面積)

定量 69.00 1.268μg/ml (290965)

確認 120.00 0.992μg/ml (121506)

分子式 C13H17NO (203.131)

CAS番号 483-63-6

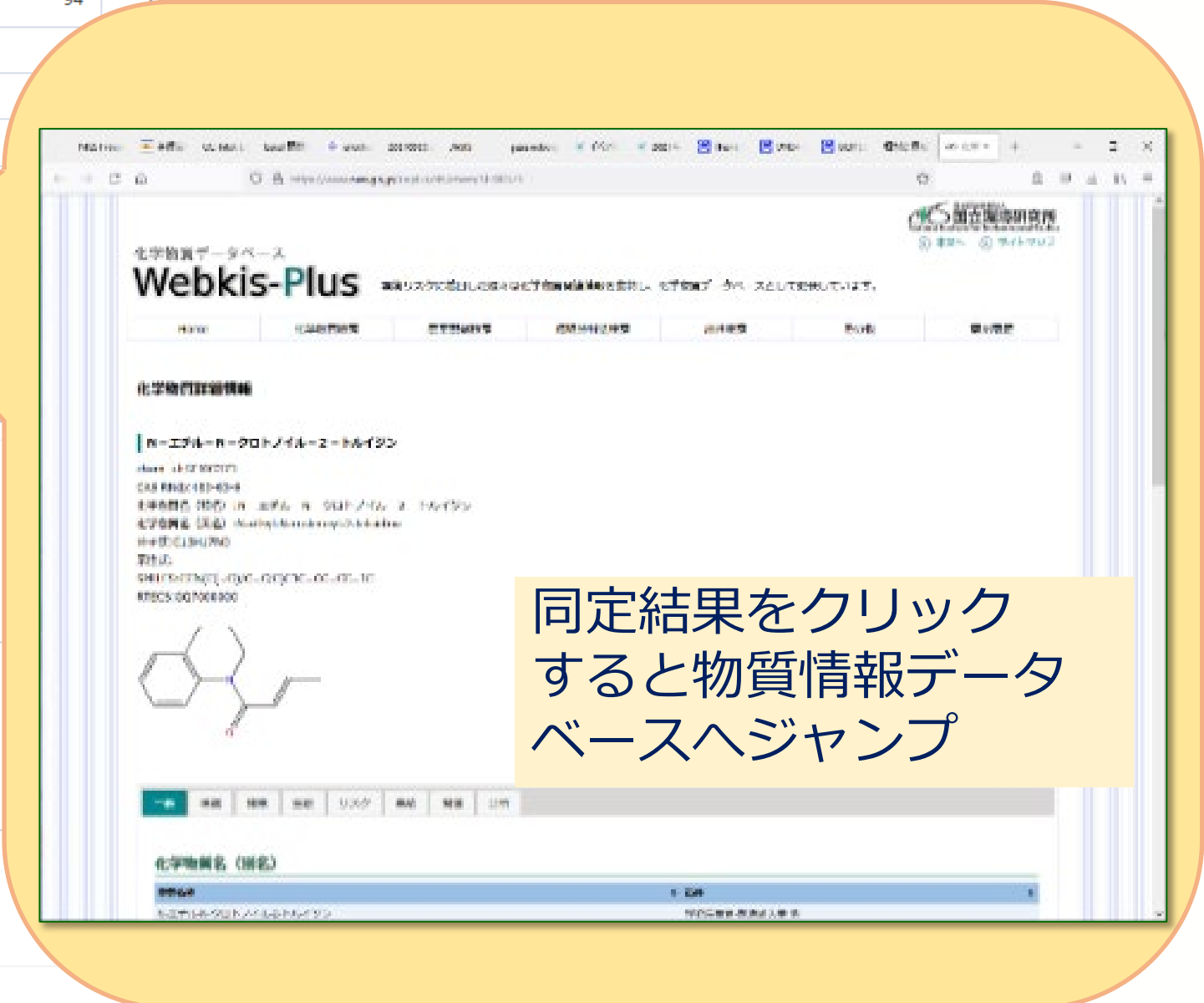
備考1

備考2

削除



ログイン画面



同定結果をクリックすると物質情報データベースへジャンプ

AIQSの汎用化に向けた検討

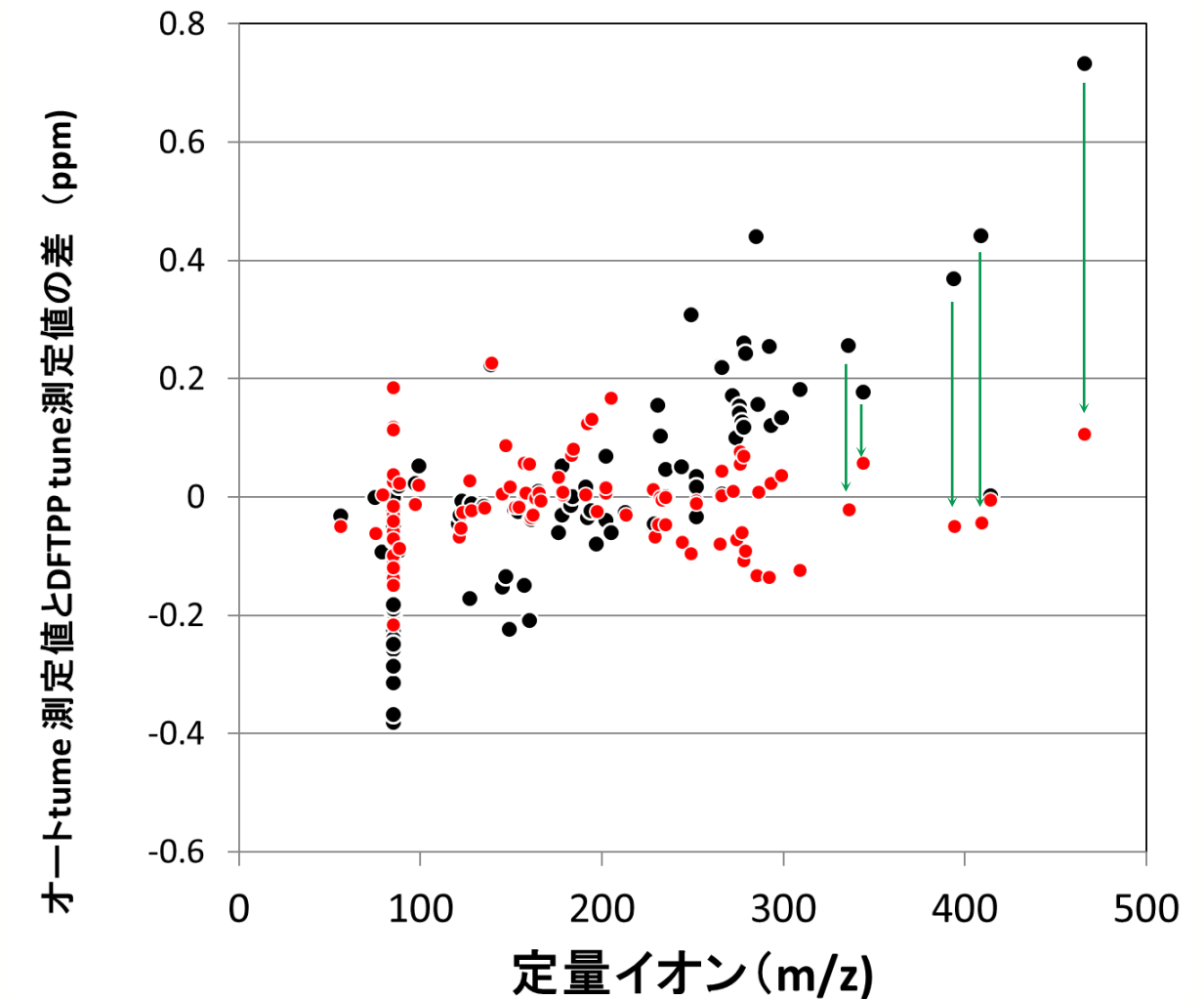
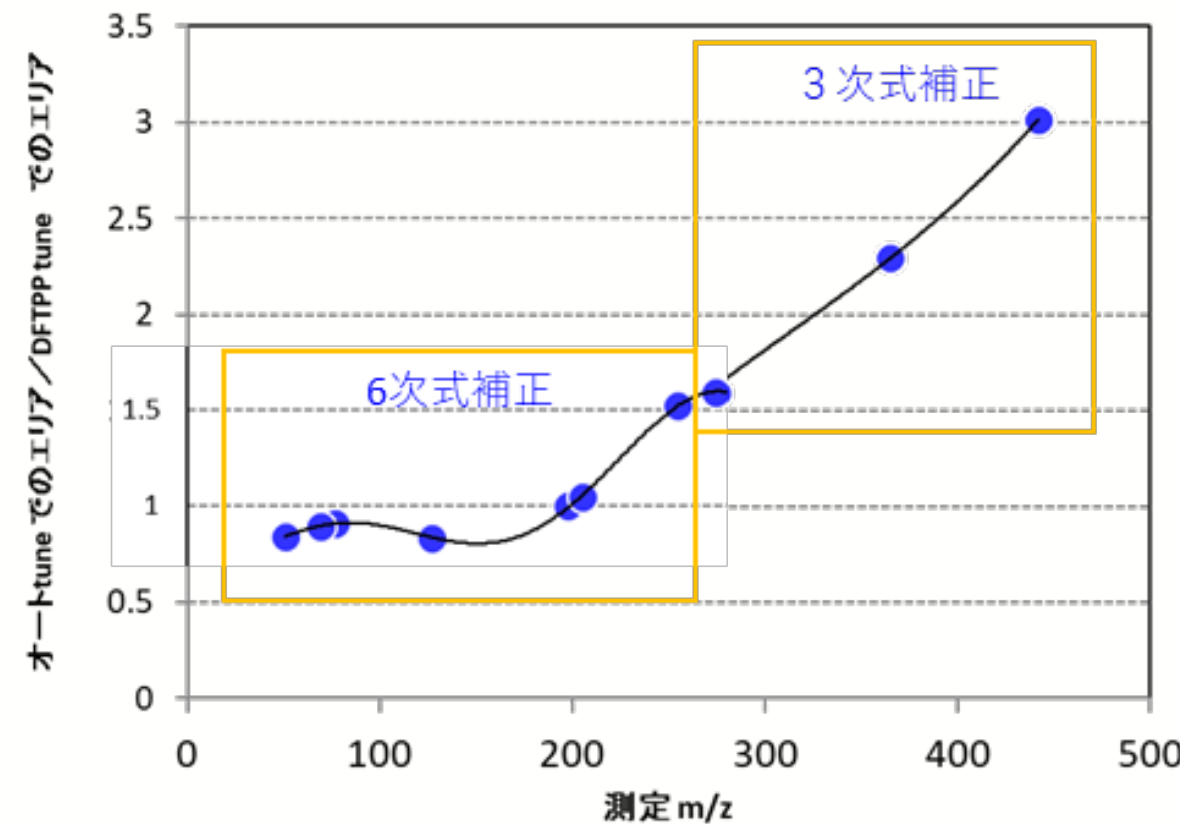
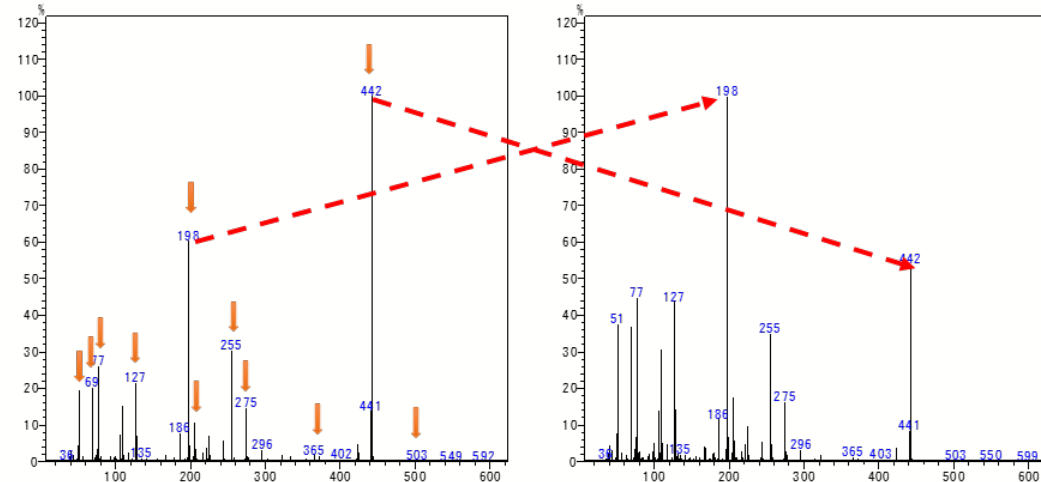
①装置非依存型への変換

- ・昇温条件, キャリアガス制御方式: 既存2方式のうち、相対保持時間制に統一
- ・データを共通フォーマット (.cdf) 形式へ

②チューニング方式

- ・DFTPP tuneに対応していなかったAIQSについて、補正式を作成

オートチューニング ターゲットチューニング
のDFTPPスペクトル のDFTPPスペクトル



GC-MSの状態を評価するために測定するク
ライテリアサンプル中のDFTPP質量スペクトル
を用いて、各測定結果のピークエリアをそ
のm/zに応じて補正

補正によって定量値が正しい値に接近。
(特に高質量側で効果が高い)



DFTPP tuneができないGC-MSでもAIQSが使用可能に。
高分子側の感度向上の可能性もあり。

自動同定定量システム (AIQS)-GCの社会実装に向けて

この研究は

- 地方環境研究所の調査担当者の皆さんと共同で進めています。
- AIQSに関する実地研修・オンライン研修を開催しています。



地方環境研究所の担当者と共同研究



環境調査研修所での研修会開催

同定の判定に迷う事例

Thymol

3-&4-tert-Butylphenol

福岡県保健環境研究所

AIQS解析実習 (上級編)

Web版AIQS利用説明会

第3回 Web版AIQS利用説明会-20210827

No.	化合物名	同一RT	判定	相対定量値	一致度	測定RT	標準RT	相対誤差
13	7e1271f	#06	++++	0.422	67	10.1	10.1	0.0
14	2-f14571f	---	++++	0.197	27	10.4	10.4	0.0
15	9f1271f	---	++++	0.131	67	11.1	11.1	0.0
16	2,4-ジ tert-ブチルフェノール	#07	++	0.059	12	12.15	12.08	3.99
17	2,5-ジ tert-ブチルフェノール	#07	++++	0.055	37	12.15	12.12	1.69
18	2,3-ジ tert-ブチルフェノール	#07	++++	0.043	43	12.15	12.22	-4.07
19	シネール	#08	++++	1.482	62	12.34	12.35	-0.54
20	7f1271f	#09	++++	0.023	25	12.50	12.50	-0.09
21	2,6-ジ tert-ブチルフェノール	---	++++	0.000	41	12.75	12.75	-0.30
22	ベンゾフェノール	---	++++	0.216	96	13.25	13.25	-0.35
23	87 d399k	---	++++	0.189	80	13.64	13.67	-1.57
24	3-tert-ブチルフェノール & 4-tert-ブチルフェノール	#10	++++	0.079	84	14.33	14.33	-0.12
25	9e-	#10	++++	0.090	62	14.33	14.33	-0.12
26	2-f14571f	#11	++++	0.138	27	14.53	14.53	0.00
27	2,4,6-トリ tert-ブチルフェノール	#12	++++	0.068	42	15.40	15.38	1.74
28	2,4,5-トリ tert-ブチルフェノール	#12	++++	0.106	38	15.40	15.46	-3.34
29	6-f 7321f	#13	++++	0.127	38	15.80	15.82	-1.11
30	9f1271f	---	++++	0.203	84	16.22	16.22	0.00

国環研_中山

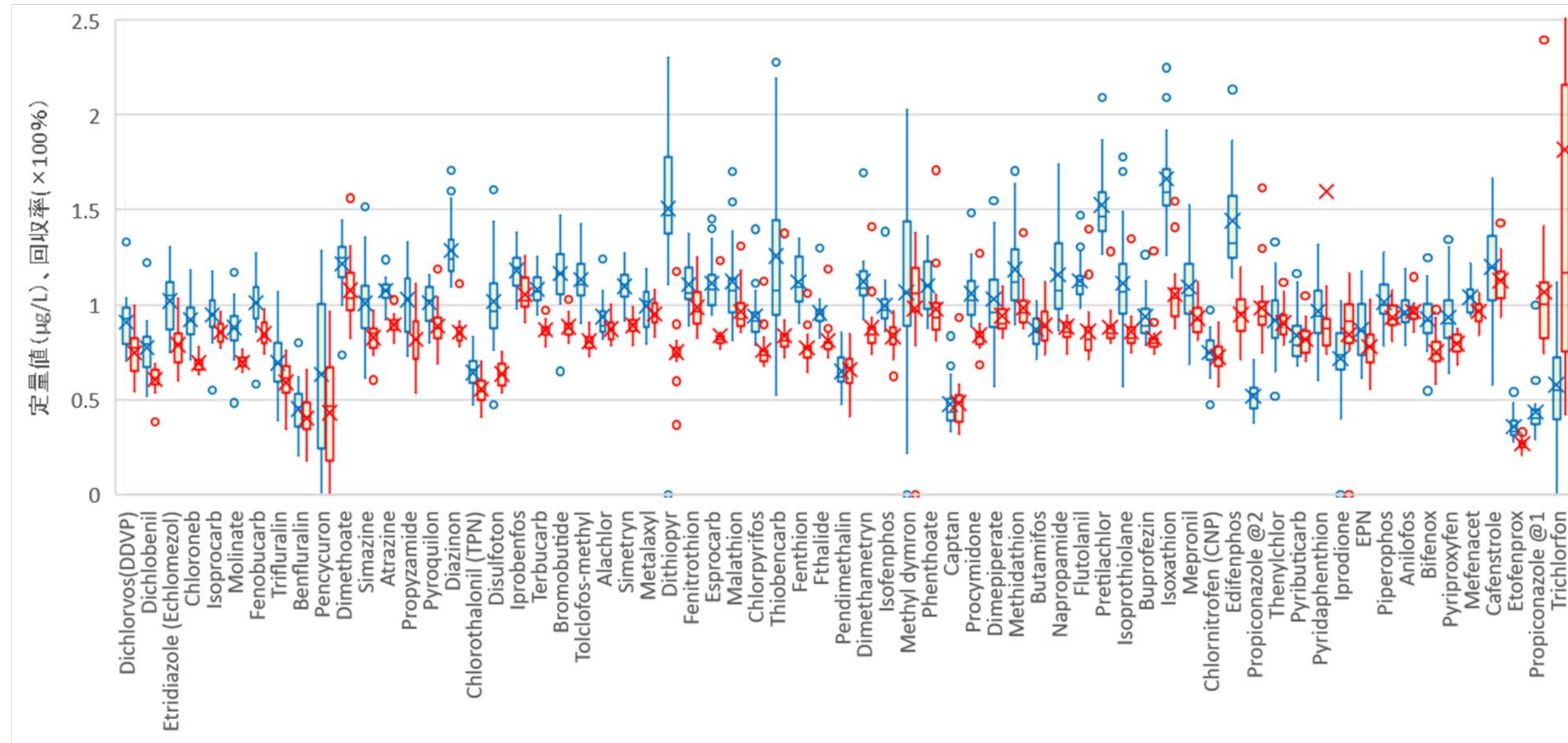
AIQS解析実習

第2回 AIQS解析実習-20210827

判定: 14.53 min 平均: 14.53 min
一致度: 27
QT比率: 0.89 測定: 0.76 予備: 0.86

イオン相対定量値 (薬機)
● 定量: 14.53 0.138 µg/ml (110471)
○ 確認: 14.51 0.123 µg/ml (84463)
分子式: C₁₁H₁₀ (MW 142.078)
CAS番号: 91-57-6

20機関によるラボ間誤差の確認



20機関、千葉養老川添加試料 (μg/L)

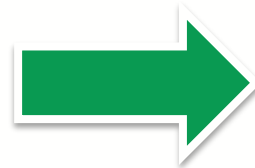
添加回収率は0.5~1.5倍の範囲。
測定機関間誤差も小さく抑えられた

相対定量値 (青色、μg/L)
回収率 (赤色、×100%)

AIQS-GCによる同定結果の精度確認と精密同定法



GC-QMS
(シングル四重極MS)



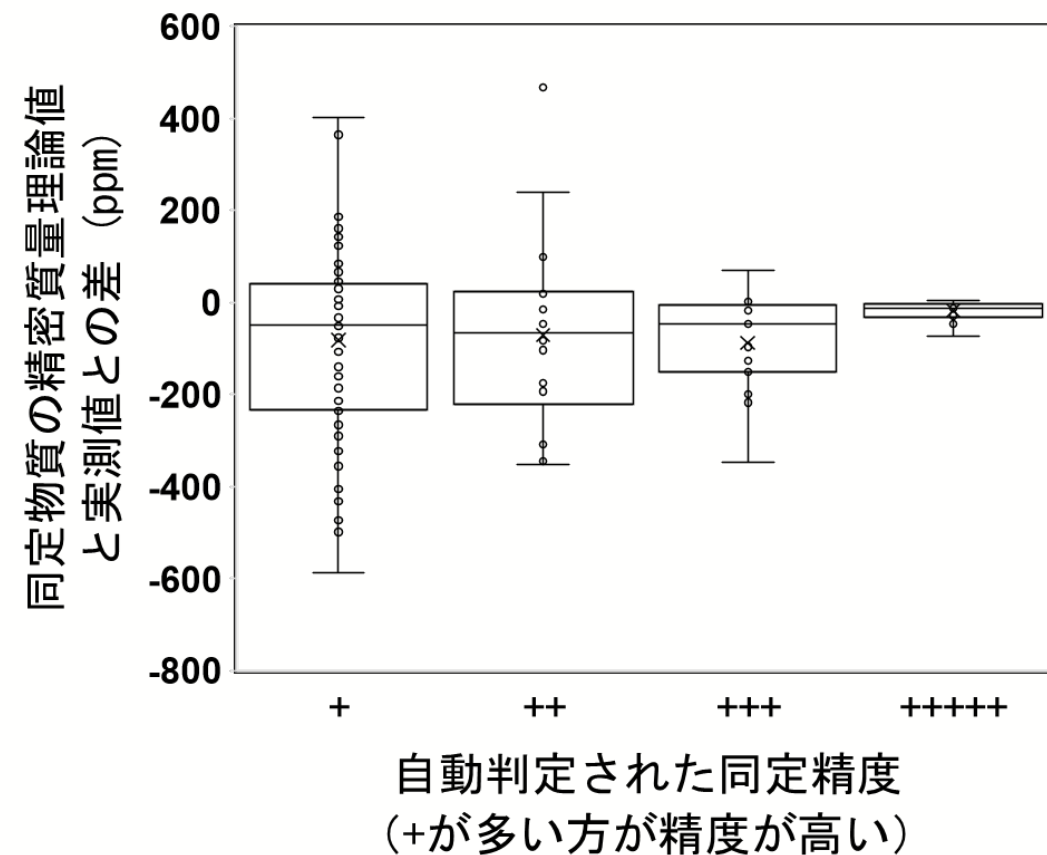
GC/QToFMS
(四重極一飛行時間型MS)



2019.5.16 消火排水の採水

AIQSによる同定

代表シグナルの精密質量



汚染の激しい試料では偽陰性が生じることがある
精密質量の測定により判定可能に

Chemosphere 285 (2021) 131401

Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

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

Evaluation of identification accuracy using AIQS for GC-MS for measuring heavily contaminated samples

Ryo Omagari^{a,*}, Takashi Nakayama^a, Takashi Miyawaki^b, Mayuko Yagishita^c, Shunji Hashimoto^a, Kiwao Kadokami^d, Daisuke Nakajima^{a,e}

^a Health and Environmental Risk Division, National Institute for Environmental Studies, Japan
^b Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu, Japan
^c Department of Life and Environmental Science, Prefectural University of Hiroshima, Japan
^d Institute of Environmental Science and Technology, The University of Kitakyushu, Japan
^e Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Chiba University, Japan

ARTICLE INFO

Handling Editor: Keith Maruya

Keywords:
 Heavily contaminated sample
 Automated identification and quantification system (AIQS)
 Identified accuracy
 GC-QToFMS
 Mass error
 Comprehensive screening analysis

ABSTRACT

Automated identification and quantification systems with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (i.e., AIQS-GC) are used as a simple and comprehensive method for screening chemicals existing in the environment and are expected to be useful for emergency surveys in the event of a disaster. However, reports on the potential of AIQS-GC in heavily contaminated samples (HCSs) are limited. In this study, the identification performance of AIQS-GC was confirmed by comparing the exact mass of the targets identified by AIQS-GC with the measured accurate mass using GC-quadrupole-time-of-flight MS (GC-QToFMS) and by employing firefighting wastewater as HCS. In HCS, the mass spectrum interference was determined to cause false positives. The GC-QToFMS method revealed the presence of false positives and the false rate of AIQS-GC in HCS. Herein, AIQS-GC showed high identification accuracy in a normal sample such as river water. Conversely, in HCS, AIQS-GC may lead to incorrect evaluations. The combination of AIQS-GC and support method using GC-QToFMS, which can avoid the false positive is extremely useful for the rapid and easy analysis of HCS.

1. Introduction

More than 170 million chemicals are registered in the American Chemical Society, and this number is increasing every day. Various chemicals that are important for the development of human life are

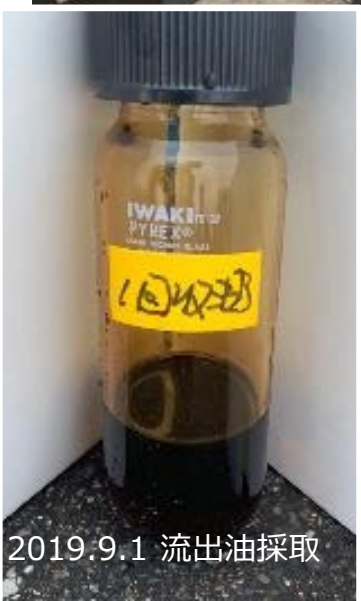
Duong et al., 2014; Dung et al., 2019). Analysis using AIQS does not require standard reagents for identification and quantification; instead, to achieve reliable results, it is necessary that the instrument used must be adjusted under defined conditions. There are two types of AIQS, i.e., one for gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (i.e., AIQS-GC)

自動同定定量システム (AIQS)-GCの災害現場適用

実際の災害現場に暫定出動し、AIQS測定の利用を進めています



2019/09/01



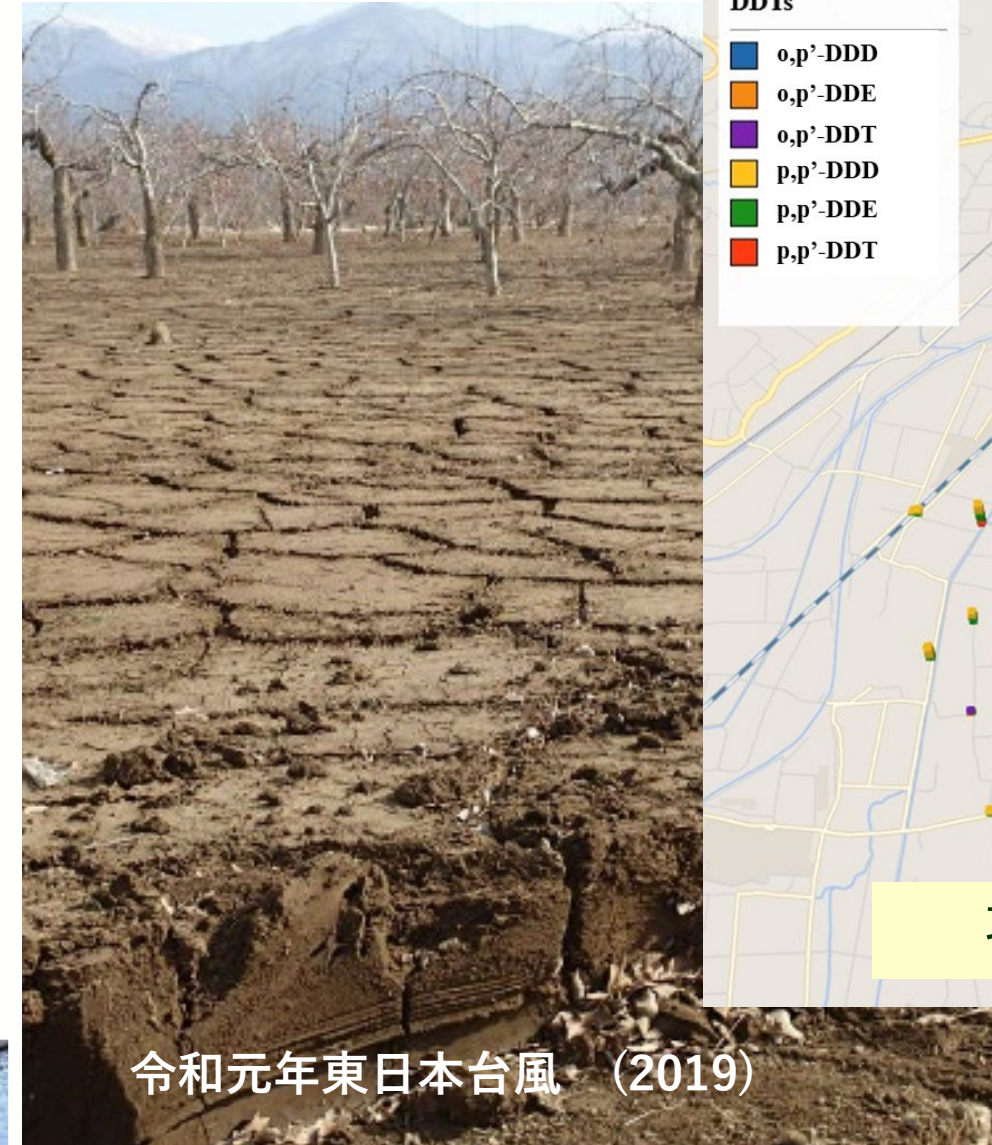
2019.9.1 流出油採取

佐賀県油流出事故 (2019)

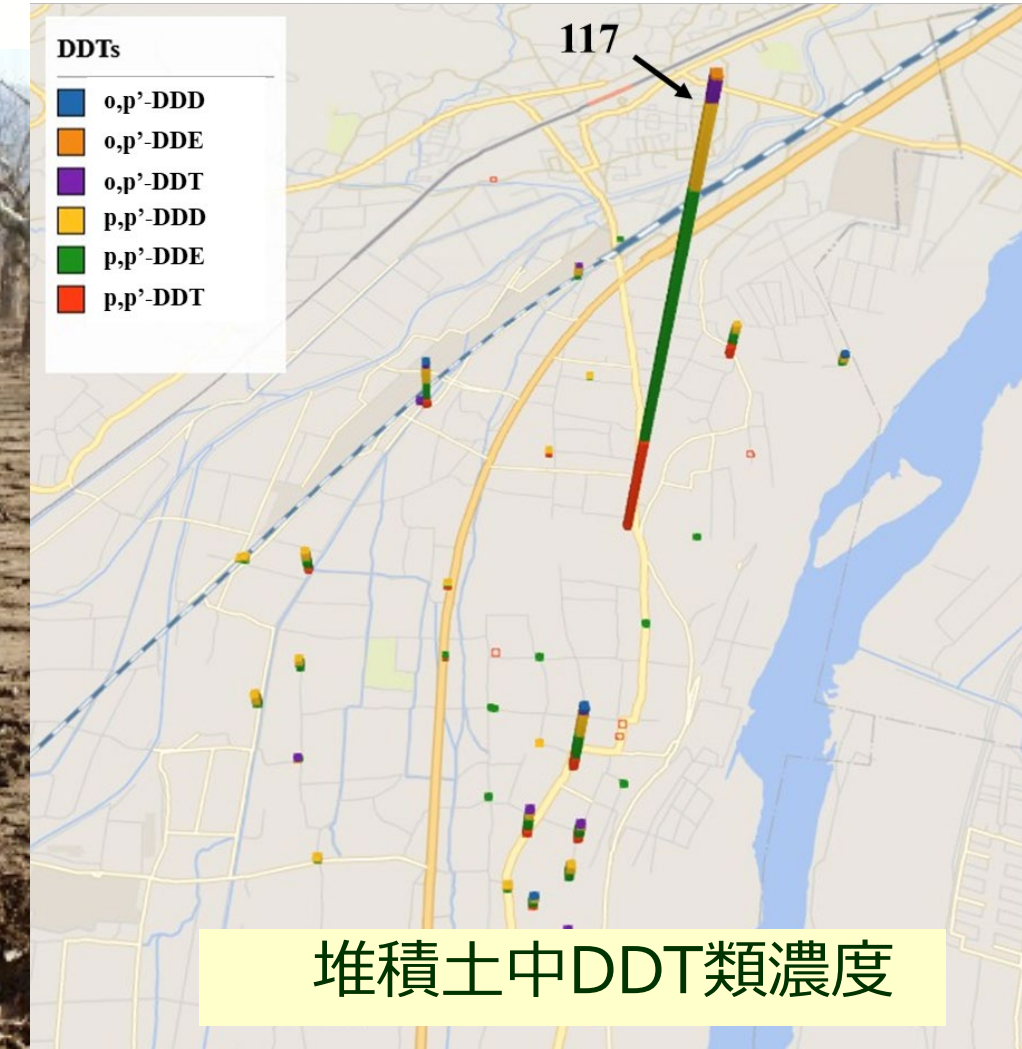


2019.5.16 消火排水の採水

常総市スクラップ火災 (2019)



令和元年東日本台風 (2019)



堆積土中DDT類濃度

油成分分析、水中の有機汚染物質、堆積土壌中の有機汚染分析に活用しています

令和元年東日本台風 (2019)

- 事故・災害時における有害化学物質の環境モニタリングに向けて
検量線データベース法を用いるGCMS用自動同定定量システム（AIQS-GC）を展開
- 災害時向けの物質データを取得して収載
- 装置に依存しないAIQS解析ソフトウェア（MI-AIQS）を開発
- ウェブ上で作動するWeb版AQISを開発、試用開始
- MI-AIQS開発にあたり、測定法の統一化、チューニング法の補正法、装置間比較、キャリアガス流量方式の違いによる影響等の問題を解明
- 地方環境研究所に対するAQIS使用法の研修を積極的に展開
- 地方環境研究所の協働によりデータベースの更新を実施中

- 平時での活用法に向けた研究に発展中

➤ 紙上発表（査読あり）

1. Ryo Omagari, Yuichi Miyabara, Shunji Hashimoto, Takashi Miyawaki, Masashi Toyota, Kiwao Kadokami, and Daisuke Nakajima (2022) The rapid survey method of chemical contamination in floods caused by Typhoon Hagibis by combining in vitro bioassay and comprehensive analysis. *Environment International* **159**, 107017
2. Ryo Omagari, Takashi Nakayama, Takashi Miyawaki, Mayuko Yagishita, Shunji Hashimoto, Kiwao Kadokami, Daisuke Nakajima (2021) Evaluation of identification accuracy using AIQS for GC-MS for measuring heavily contaminated samples. *Chemosphere* **285**, 131401.
3. 中島大介、鈴木 剛、中山祥嗣、白石不二雄、新田裕史、小山陽介、柳下真由子、宮脇 崇、中島寛則、木村淳子、門上希和夫 (2019) 自動同定定量システム (AIQS) を活用した災害時の環境モニタリング ～東日本大震災での活用と技術的展開～. *環境化学*, **29** (3) 129-137.

➤ 紙上発表（査読なし）

1. Daisuke Nakajima (2022) Developing a new technique. To detect chemical leakage during disasters in Japan. *Myanmar Physiology Newsletter*, issue 001. 19-20
2. 中島大介 (2021) 災害時における化学物質の管理, 国立環境研究所環境報告書2021
3. 中島大介, 高澤嘉一(2020) 災害時における有害化学物質の流出事故を想定した分析法の開発. 国立環境研究所ニュース Vol. 39 No.2 3-6
4. 中島大介, 小山陽介, 中山祥嗣 (2018) 災害時における化学物質等のモニタリング. *環境と測定技術*, Vol.45, No.8, 8-12

➤ 学会発表

1. 中山崇, 大曲遼, 宮脇崇, 加藤みか, 柳下真由子, 門上希和夫, 中島大介 (2021) ガスクロマトグラフィーにおけるキャリアガス制御方式の違いによる相対保持指標のずれに関する考察. 第29回環境化学討論会, 同予稿集
2. 中山 崇, 大曲 遼, 宮脇 崇, 加藤みか, 柳下真由子, 門上希和夫, 中島 大介 (2021) ガスクロマトグラフィーにおけるキャリアガス制御方式の違いによる相対保持指標のずれに関する考察. 第29回環境化学討論会, 同予稿集
3. 大曲 遼, 中山 崇, 宮脇 崇, 柳下真由子, 橋本俊次, 門上希和夫, 中島大介 (2021) 高汚染試料におけるAIQS-GC の同定精度の検証. 第29回環境化学討論会, 同予稿集
4. 中島大介 (2018) 災害時の化学物質流出事故に対する地域の強靱化に向けて. 第2回環境化学会北海道東北地区部会 in 福島, 同予稿集, P-5

➤ 社会対話

1. 国立環境研究所 夏の大公開 2019年7月20日 ポスターによる研究紹介
2. 国立環境研究所 夏の大公開 2018年7月21日 ポスターによる研究紹介
3. 第28回環境化学討論会 自由集会「事故・災害時における緊急環境調査に向けて」2019年6月12日 埼玉会館
4. 第27回環境化学討論会 自由集会「事故・災害時における緊急環境調査に向けて」2018年5月22日 沖縄県市町村自治会館

➤ 講演等

1. 中島大介：事故に備えた化学物質分析データベースの現状 令和3年度環境研究総合推進費S17セミナー 2021年9月2日
2. 中島大介：突発的災害・事故時における有害化学物質への対応と管理の必要性 第29回環境化学討論会 特別公開セッション 2021年6月1日
3. 中島大介：事故・災害の大気環境への影響とそのモニタリング手法開発. 令和2年度大気環境学会関東支部講演会 2021年5月28日
4. 中島大介：災害対応等に関する国と地方の協働を目指して 日本水環境学会50周年記念講演会 2020年9月9日
5. 中島大介：AIQSの活用事例と今後の展開に向けて 埼玉県環境科学国際センター 2019年11月1日
6. 中島大介：災害時における化学物質等の管理の現状と課題 環境科学2019年会シンポジウム 名古屋大学 2019年9月13日
7. 中島大介：事故・災害時における環境モニタリングに関する対応事例と課題 福岡市職員研修 2019年11月15日
8. 中島大介：災害時等の化学物質流出事故対応に関する現状と課題 上越地域振興局健康福祉環境部研修会 2019年2月8日
9. 中島大介：災害時における有害化学物質等の管理とモニタリングに関する現状と課題 埼玉県毒物劇物保安協会研修会 2019年2月7日
10. 中島大介：災害時等における環境モニタリングをめぐる情勢と技術的取り組み 埼玉県環境科学国際センター 2018年9月21日

➤ 講義等

1. 東京工業大学 社会人アカデミー講師（化学物質の環境モニタリング）2021年6月26日
2. 静岡県立大学大学院特別講義 「事故・災害時における環境モニタリング」 2020年9月14日