

GC/MS自動同定定量システム (AIQS) による県内河川水中の 化学物質のスクリーニング分析

川口 豊太 内藤 宏孝

災害等緊急時においては、多くの化学物質が環境中へ流出するおそれがあり、こうした場合に多種類の化学物質を迅速に測定する（スクリーニング分析）手法の一つとして自動同定定量システム（AIQS）が開発されている。今回、緊急時の比較材料となる平時における化学物質の濃度レベルを把握するために、このAIQSを活用し、愛知県内の主要な河川において、GC/MSによるスクリーニング分析を実施した。

その結果、95物質の化学物質が検出され、地点によってその種類、濃度レベルは大きく異なっていた。また、農薬類、アルカン類については、2、3月に比べて5、6月の方が検出された物質の数・検出濃度ともに高い傾向があり、農薬類については、河川によって検出される種類が異なっていた。一方、フタル酸ジエチルヘキシルやカフェインについては、5、6月に比べて2、3月の方が高濃度であった。時期によって検出される物質やその濃度が大きく変動しており、平時の化学物質の濃度レベルを把握するためには少なくとも季節変動を確認する必要があると考えられる。

AIQSにより、多種多様な化学物質の地点間や時期的な濃度レベルの変動を迅速かつ簡便に確認することができ、緊急時だけでなく通常の化学物質のモニタリングへの活用も期待される。

キーワード 化学物質、スクリーニング分析、AIQS、河川水、農薬類、アルカン類、染料・顔料

1 はじめに

現在、科学技術の進歩により快適な生活を送ることが可能となっているが、それにつれて社会で使用される化学物質の種類は急速に増加している。我が国は自然災害大国と呼ばれ、近年豪雨、暴風雨及び地震といった激甚災害が頻繁に発生している¹⁾。このような自然災害が発生した場合、多数の化学物質が環境中に流出し、人の健康や環境に悪影響を及ぼすおそれがある。このため、多種類の化学物質を迅速かつ確実に測定できる分析法が求められている。

仮にこうした災害が発生して多くの化学物質が流出した場合、それらの濃度レベルを把握するために、標準物質を使用して検量線を作成し、環境試料中の化学物質を同定、定量する従来の方法では、多くの時間やコスト、高度な専門知識・技術が必要となり、あまり実用的とはいえない。このため、この問題を解決する手法として網羅的分析の開発が進められており²⁾³⁾、その中でも、自動同定定量システム（AIQS:Automated Identification and Quantification System）のデータベースを用いたターゲットスクリーニング分析が注目されている⁴⁾⁵⁾。この分析法は、測定機器の性能を常に規定された状態に保つたうえで試料を測定し、データベースに登録されている化

学物質情報（保持時間、マススペクトル、検量線）を利用することによって、標準物質を使用せず同定・定量するもので、すなわち、標準物質の入手や検量線の作成などを省略して化学物質の同定や定量ができるため、先述の問題点を大幅に改善することができる。実際に、東日本大震災や九州などで発生した令和2年7月豪雨での化学物質に係る環境モニタリング等で活用されている⁶⁾⁸⁾。

このように、緊急時に非常に有効であることが期待されているAIQSであるが、緊急時に測定するだけでは化学物質の濃度レベルが異常であるか否かの判断が困難であり、本報では、比較材料となる平時の河川水中の化学物質についてGC/MS測定を行い、平時の状況を確認するとともに、その結果について評価を行った。

2 方 法

2.1 採取地点及び検体採取日

採取した地点は、表1及び図1のとおりである。試料は、あらかじめアセトンで洗浄したガロン瓶に採取し、分析まで10℃以下の冷暗所に保存した。

対象とした河川は、尾張地域の日光川、尾張地域と三河地域の境を流れる境川、三河地域の矢作川を選定した。さらに、上流域と下流域の化学物質の検出状況を比較す

るために日光川では上流側から順に北今橋，日光橋，日光大橋，日光川大橋の4地点を，境川では新境橋，境大橋の2地点を，矢作川では岩津天神橋，米津大橋の2地点について調査した．また，採取時期による化学物質の濃度レベルの変動を確認するため，日光橋，日光大橋，新境橋，境大橋については，2，3月と5，6月に採取した．

表1 河川水試料の採取地点及び採取日

地点	河川名	採取場所	採取日
A	日光川	北今橋	2021年5月25日
B	日光川	日光橋	2021年3月17日、2021年5月25日
C	日光川	日光大橋	2021年3月17日、2021年5月25日
D	日光川	日光川大橋	2021年5月25日
E	境川	新境橋	2021年2月3日、2021年6月23日
F	境川	境大橋	2021年2月3日、2021年6月23日
G	矢作川	岩津天神橋	2021年6月23日
H	矢作川	米津大橋	2021年6月23日

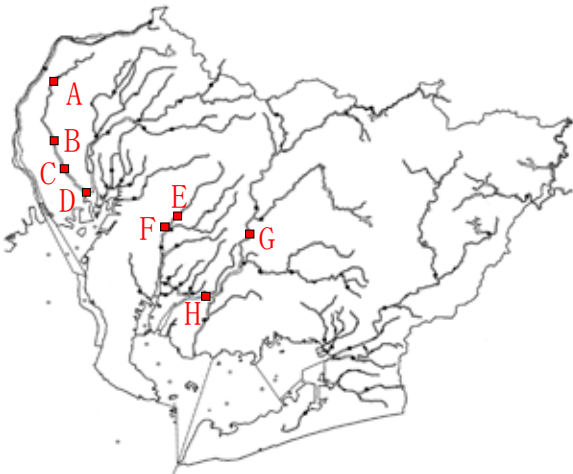


図1 河川水サンプリング地点

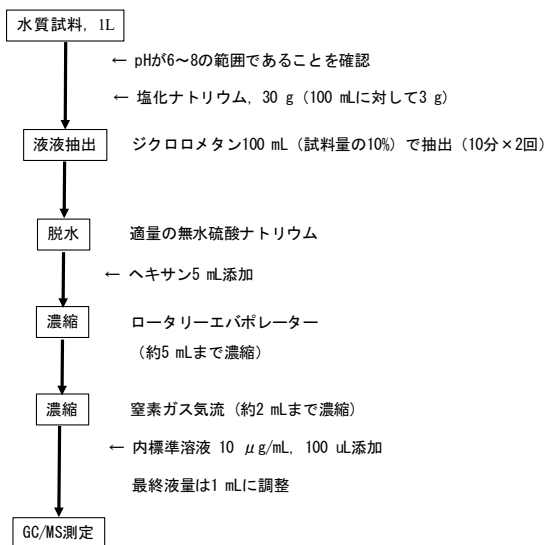


図2 前処理フロー

2.2 前処理

採取した河川水の前処理フローを図2に示す．

採取した河川水1Lを2L用分液漏斗に分取し，600℃で加熱処理した塩化ナトリウム30gを加えた．ここにジクロロメタン100mLを加え，振とう抽出を2回繰り返した後，無水硫酸ナトリウムで脱水した．この抽出液にヘキサンを5mL加え，ロータリーエバポレーターで5mL程度まで濃縮した後，窒素ガス気流下で約2mLまで濃縮した．ここに内標準物質（NAGINATA用内部標準Mix（林純薬工業（株））：4-クロロトルエン-d4，1,4-ジクロロベンゼン-d4，ナフタレン-d8，アセナフテン-d10，フェナントレン-d10，フルオランテン-d10，クリセン-d12，ペリレン-d12各10 μg/mL）を100 μL添加した後，さらに窒素ガス気流下で1mLまで濃縮し，GC/MS測定用試料とした．

2.3 測定

装置は日本電子（株）製のGC/MS（JMS-Q1500GC：GC部はGC7890B，MS部はJMS-Q1500）を用いた．測定条件は，基本的にAIQSのデータベースソフトウェアであるNAGINATA（西川計測（株））用のGC/MS条件に従い，表2に示す条件とした．なお，装置性能をデータベース構築時の状態と同等レベルになるよう，試料測定の都度，クライテリアサンプルを測定し，装置の性能が基準値（表3）以内であることを確認した．

測定はSCANモードで実施し，NAGINATAによる解析を行い，データベースに登録されている化合物について同定・定量を行った．なお，下限値についてはデータベースに基づき0.02 μg/Lとした．

表2 GC/MSの分析条件

装置	
GC	GC7890B (Agilent)
カラム	J&W DB-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm
オープン温度	40℃(2 min)-8℃/min-310℃(5 min)
注入口温度	250℃
インターフェース温度	280℃
制御モード	コンスタントフロー 1.2 mL/min
注入モード	Splitless (ウール無)
注入量	1 μL
キャリアガス	He
MS	JMS-Q1500 (日本電子)
イオン化法	EI
イオン源温度	230℃
四重極温度	100℃
Scan範囲	m/z 33 - 600

表3 装置の性能確認における基準値

化合物名	定量イオン	定量値(ppm)		Retention Time(min)	Retention Index ^{注1)}		テーリング度 ^{注2)} 上限値
		予想値	許容範囲		予想値	許容範囲	
2,6-ジメチルアニリン	121	1	0.7~1.3	12.241	1166	-	4
2,6-ジクロロフェノール	162	1	0.7~1.3	12.910	1201	-	4
ベンゾチアゾール	135	1	0.7~1.3	13.412	1229	-	4
2,4-ジクロロアニリン	161	1	0.7以上	15.194	1330	-	3
フタル酸ジエチル	149	1	0.7~1.3	19.292	1587	-	1.5
リン酸トリブチル	99	1	0.7~1.3	20.103	1643	-	1.5
シマジン	201	1	0.7以上	21.446	1739	-	1.5
ペンタクロロフェノール	266	1	0.5以上	21.582	1749	-	3
クロルピリホスメチル	286	1		23.285	1878	-10~+10	-
フェニトロチオン	277	1	0.7以上	24.075	1941	-	-
2,4-ジニトロアニリン	183	1		24.100	1943	-	3
イソキサチオン	177	1	0.7以上	27.365	2223	-	-
フタル酸ブチルベンジル	149	1	0.7~1.3	28.670	2345	-	1.5
カブタホール	79	1	0.7以上	29.293	2405	-	-
内標準							
4-クロロトルエン-d4	95	1	-	8.082	960	-	-
1,4-ジクロロベンゼン-d4	150	1	-	9.244	1015	-	-
ナフタレン-d8	136	1	-	12.623	1186	-	-
アセナフテン-d10	164	1	-	17.701	1483	-	-
フェナントレン-d10	188	1	-	22.072	1785	-	-
フルオランテン-d10	212	1	-	25.596	2067	-	-
クリセン-d12	240	1	-	29.900	2466	-	-

注1) アルカン類のRetention Timeを基準にして相対的に補正した値。
 注2) ピークの前半分と後半分の幅の比により、ピークの非対称性を表した値。

3 結果と考察

3.1 化学物質の検出状況

調査した地点の化学物質の検出濃度を表4に示す。今回使用したAIQSのデータベースソフトウェアでは、920物質の測定が可能であり、95物質が検出された。

全ての検体で検出されたのは、カフェイン、ガラクソリド（いずれも医薬・化粧品等）で、1検体を除いて検出されたのはフタル酸ジエチルヘキシル（可塑剤・難燃剤）、コレステロース（ステロール類）であった。カフェインはコーヒーなどの飲料に含まれる物質、ガラクソリドは化粧品に含まれる香料、フタル酸ジエチルヘキシルは塩化ビニル製品に含まれる可塑剤、コレステロースは動物由来の主要なステロールであり、一般的によく使用されている物質で、採取時期に関係なくほぼすべての地点で検出された。

表 4-1 検出された化学物質とその濃度

採水地点	検出濃度(μg/L)											
	北今橋 (A)	日光橋 (B)		日光大橋 (C)		日光川大橋 (D)	新境橋 (E)		境大橋 (F)		岩津天神橋 (G)	米津大橋 (H)
採水日	2021年5月25日	2021年3月17日	2021年5月25日	2021年3月17日	2021年5月25日	2021年5月25日	2021年2月3日	2021年6月23日	2021年2月3日	2021年6月23日	2021年6月23日	2021年6月23日
農薬類												
ジクロベニル	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.024	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
フェノブカルブ	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.032	<0.020	0.026	<0.020	<0.020
リン酸トリブチル	0.056	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
プロボスキル	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.023	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
プロマシル	0.11	0.16	0.13	<0.020	0.21	0.31	0.16	0.17	0.22	0.17	<0.020	<0.020
ヘキサジノン	<0.020	0.021	<0.020	<0.020	0.029	0.044	<0.020	0.068	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
クロロネブ	0.062	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
a-BHC (a-HCH)	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.040	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
シメトリン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.027	<0.020
プロモブチド	0.081	<0.020	0.22	<0.020	0.24	0.25	<0.020	0.61	<0.020	0.84	0.094	0.13
カルバリル	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.085	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
メフェナセット	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.039	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
トリアジメノール	<0.020	0.065	<0.020	<0.020	0.052	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
トリクラミド	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.070	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ブタクロール	0.52	<0.020	0.46	<0.020	0.44	0.34	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
イソプロチオラン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.026	<0.020	<0.020	0.028	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ブレチラクロール	0.038	<0.020	0.082	<0.020	0.053	0.37	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
トリシクラゾール	<0.020	<0.020	0.061	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ピリミノバックメチル (Z体)	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.051	<0.020	<0.020	0.034	<0.020
イソキサチオン オキシソ	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.16	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
メチダチオン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.051	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ピリミノバックメチル (E体)	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.050	<0.020	0.025	<0.020	<0.020
ベントキサゾン	0.057	<0.020	<0.020	<0.020	0.049	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
チフルザミド	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.054	<0.020	0.072	<0.020	0.026
アメトリン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.047	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020

表 4-2 検出された化学物質とその濃度

採水地点	検出濃度(μg/L)											
	北今橋 (A)	日光橋 (B)		日光大橋 (C)		日光川 大橋 (D)	新境橋 (E)		境大橋 (F)		岩津 天神橋 (G)	米津大橋 (H)
採水日	2021年 5月25日	2021年 3月17日	2021年 5月25日	2021年 3月17日	2021年 5月25日	2021年 5月25日	2021年 2月3日	2021年 6月23日	2021年 2月3日	2021年 6月23日	2021年 6月23日	2021年 6月23日
オキサジアゾン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.027	<0.020	<0.020	<0.020	0.026	<0.020	<0.020
オメトエート	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.035	<0.020
エトフメセート	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.12	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ジエチルトルアミド	0.061	0.025	0.060	<0.020	0.065	0.029	<0.020	0.10	0.058	0.068	0.022	<0.020
キノリン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.028	0.041	0.10	<0.020	<0.020	<0.020
3,4-ジクロロアニリン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.038	<0.020	<0.020
2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン	0.58	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
メトリブジンDA	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.071	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
染料・顔料												
o-トルイジン	0.057	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
1,2,4-トリクロロベンゼン	0.29	<0.020	<0.020	0.039	0.024	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
1,2,3-トリクロロベンゼン	1.0	0.073	0.053	<0.020	0.067	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
4-ニトロアニリン	0.066	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.069	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
N,N-ジメチルアニリン	<0.020	<0.020	0.078	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ジベンジルエーテル	0.12	<0.020	<0.020	<0.020	0.039	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
2-プトキシエタノール	0.042	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.032	<0.020
可塑剤・難燃剤												
フタル酸ジメチル	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.027	<0.020	0.094	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
フタル酸ジエチル	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.029	<0.020	<0.020	0.020	<0.020
フタル酸ジエチルヘキシル	0.37	0.35	0.17	5.1	0.15	0.12	0.53	0.063	0.70	<0.020	0.067	0.093
フタル酸ジブチル	0.031	0.039	0.022	0.11	<0.020	<0.020	<0.020	0.027	0.057	<0.020	<0.020	<0.020
2-エチル-1-ヘキサノール	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.037	<0.020
リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル)	2.1	0.12	0.17	<0.020	0.23	0.096	<0.020	0.12	0.49	0.13	<0.020	<0.020
リン酸トリフェニル	<0.020	0.033	0.025	<0.020	<0.020	0.051	<0.020	0.037	0.081	<0.020	<0.020	<0.020
リン酸トリエチル	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.044	0.040	<0.020	<0.020	<0.020
リン酸トリス(2-クロロエチル)	0.098	0.19	0.16	0.53	0.20	0.13	0.36	0.56	0.35	0.12	<0.020	<0.020
医薬・化粧品等												
アセトフェノン	0.044	<0.020	<0.020	0.068	<0.020	<0.020	<0.020	0.051	0.054	<0.020	<0.020	<0.020
1-ノナノール	0.027	<0.020	<0.020	<0.020	0.027	0.023	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.023	0.023
スクアラン	0.27	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
L-メントール	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.028	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
2-フェノキシエタノール	<0.020	<0.020	0.04	<0.020	<0.020	0.022	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.052
クロタミトン	0.23	0.43	0.26	0.25	0.27	0.097	0.27	0.16	0.30	0.18	<0.020	<0.020
カフェイン	0.39	4.4	0.60	1.7	0.93	0.61	0.64	0.29	0.87	0.25	0.42	0.039
ガラクソリド	0.34	0.39	0.22	0.48	0.23	0.096	0.19	0.055	0.22	0.047	0.040	0.024
トナリド	0.048	0.066	0.036	0.069	0.042	<0.020	<0.020	<0.020	0.037	<0.020	<0.020	<0.020
ステロール類												
エビプロスタノール	0.053	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
コプロスタノール	0.061	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
コレステロース	0.37	0.58	0.14	0.88	0.16	0.070	0.64	0.21	0.77	0.13	0.087	<0.020
フロステロール	0.30	0.38	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.19	0.55	0.092	<0.020	<0.020
ステイグマステロール	0.20	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
β-シトステロール	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.20	<0.020
アルカン類												
デカン	0.042	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ドデカン	0.024	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.022	<0.020

表 4-3 検出された化学物質とその濃度

採水地点	検出濃度(μg/L)											
	北今橋 (A)	日光橋 (B)		日光大橋 (C)		日光川 大橋 (D)	新境橋 (E)		境大橋 (F)		岩津 天神橋 (G)	米津大橋 (H)
採水日	2021年 5月25日	2021年 3月17日	2021年 5月25日	2021年 3月17日	2021年 5月25日	2021年 5月25日	2021年 2月3日	2021年 6月23日	2021年 2月3日	2021年 6月23日	2021年 6月23日	2021年 6月23日
テトラデカン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.038	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.020	<0.020
ペンタデカン	0.024	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.025	<0.020	<0.020
ヘプタデカン	<0.020	0.054	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.24	0.080	0.092	<0.020	<0.020
オクタデカン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.023	<0.020	0.020	<0.020	<0.020
エイコサン	<0.020	<0.020	0.038	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ヘンエイコサン	<0.020	<0.020	0.14	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.045	<0.020	0.066	<0.020	<0.020
ドコサン	<0.020	<0.020	0.37	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.12	<0.020	0.20	<0.020	<0.020
トリコサン	0.039	<0.020	0.84	<0.020	<0.020	0.024	0.050	0.24	<0.020	0.44	<0.020	0.12
テトラコサン	0.030	<0.020	1.7	<0.020	<0.020	0.045	0.16	0.36	0.076	0.71	<0.020	0.23
ペンタコサン	0.051	<0.020	2.4	0.055	0.022	0.14	0.035	0.49	<0.020	1.0	0.072	0.46
ヘキサコサン	0.043	<0.020	2.5	<0.020	<0.020	0.094	0.075	0.43	0.053	0.89	<0.020	0.51
ヘプタコサン	0.071	0.021	2.5	<0.020	<0.020	0.12	<0.020	0.39	<0.020	0.84	<0.020	0.50
オクタコサン	0.096	<0.020	2.2	<0.020	0.061	0.16	<0.020	0.36	<0.020	0.74	0.046	0.49
ノナコサン	0.052	0.054	1.9	<0.020	<0.020	0.051	<0.020	0.22	<0.020	0.51	<0.020	0.32
トリアコンタン	0.091	<0.020	1.6	<0.020	0.020	<0.020	<0.020	0.16	<0.020	0.43	<0.020	0.26
ヘントリアコンタン	<0.020	<0.020	1.3	<0.020	0.044	0.10	<0.020	0.13	<0.020	0.33	<0.020	0.26
ドトリアコンタン	0.12	<0.020	0.87	<0.020	<0.020	0.11	<0.020	<0.020	<0.020	0.22	<0.020	0.14
トリトリアコンタン	0.15	<0.020	0.64	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.26
その他												
アニリン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.031	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
1,3-ジクロロベンゼン	0.051	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
1,4-ジクロロベンゼン	0.19	<0.020	0.038	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.020	<0.020
ベンゾチアゾール	0.020	<0.020	<0.020	0.060	<0.020	<0.020	0.069	0.034	0.090	<0.020	<0.020	<0.020
フェノール	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.022	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
2,6-ジニトロトルエン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.059	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
ビスフェノールA	<0.020	0.12	<0.020	<0.020	0.063	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール	0.17	0.058	0.028	0.077	0.036	0.021	<0.020	0.034	<0.020	0.032	<0.020	<0.020
2-メチルシクロペンタノン	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.37	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
2-ヒドロキシベンゾチアゾール	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.10	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020
4-ニルフェノール	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020	0.16	<0.020	<0.020	<0.020	<0.020

3.2 各河川の検出状況の比較

地点間の検出状況及び濃度レベルを確認するため、5、6月に採取されたA～Hの調査地点について、検出された物質の数を図3に、検出された物質の総検出濃度を図4に示す。

検出された物質の数については、E地点が一番多く、次いでA地点、B地点の順となった。濃度レベルでは、農薬類についてはA、B、C、D、E、F地点の間で大きな差異は見られなかったのに対し、染料・顔料、可塑剤・難燃剤及びステロール類についてはA地点が他の地点よりも高くなっているなど、地点によって差異が見られた。A地点は、周辺に繊維業を営む事業場が多く、また、近傍に下水処理場もあり、そうした影響が反映している

ものと示唆された。

一方、G地点及びH地点（矢作川）は、他の地点に比べ検出された化学物質は少なく、濃度レベルもG地点が一番低く、H地点ではC、D地点と同様であったものの、ほとんどがアルカン類であった。地点によって、検出される物質の種類、濃度レベルはかなり異なっており、化学物質の検出状況は地点周辺の土地利用によって影響されることが示唆された。

また、ほとんどの地点で検出された農薬類に着目すると、除草剤関連が比較的高い濃度で検出され、プロモブチドはどの地点でも検出されたのに対し、プロマシルはA、B、C、D、E、F地点（日光川、境川）に検出され、G、H地点（矢作川）では検出されなかった。また、ブ

タクロールはA, B, C, D地点（日光川）のみに検出され、各河川流域によって使用される除草剤の種類の傾向

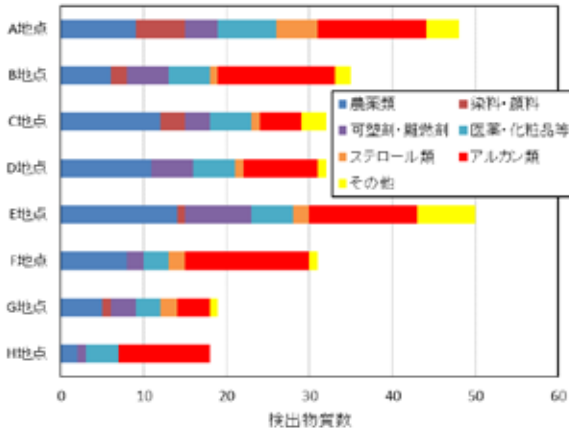


図3 5, 6月に検出された全地点における物質数

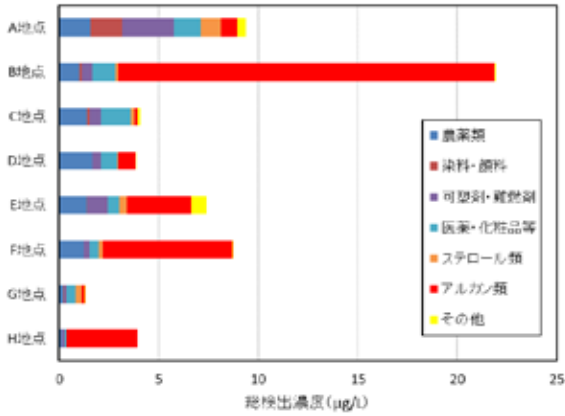


図4 5, 6月に検出された物質の総検出濃度

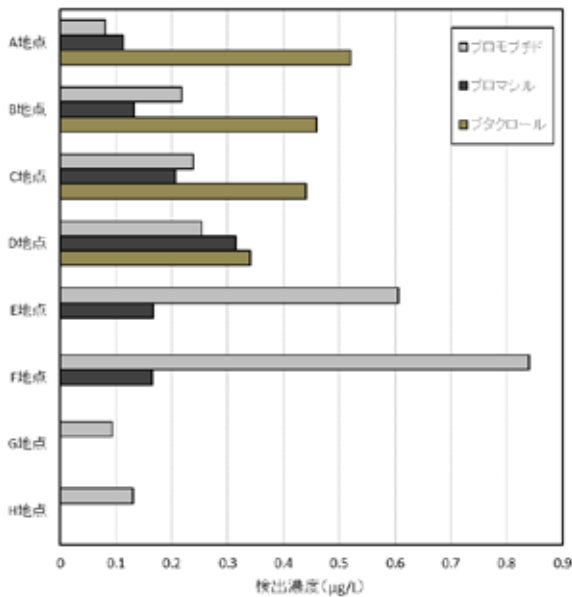


図5 5, 6月に検出された農薬類の検出濃度

が異なることが確認された（図5）。なお、プロマシル及びブタクロールは、化学物質の環境への排出量推計結果⁹⁾によると、比較的多く排出されており、測定結果とよく一致していた。一方、排出量推計結果で排出量の多いフェニトロチオンやダイアジノンは検出されなかった。これは、これらの物質は比較的光等の影響で分解されやすく^{10),11)}、こうした影響により検出されなかったのではないかと考えられた。

3.3 採取時期による濃度レベルの変動

採取時期による検出状況及び濃度レベルの変動を確認するため、調査地点B, C, E, Fにおいて検出された物質の数を図6に、検出された物質の総検出濃度を図7に示す。

検出された物質の数はいずれの地点でも2, 3月よりも5, 6月の方が多くなっていた。特に農薬類及びアルカン類では濃度レベルも5, 6月の方が高くなっていた。農薬類については、除草剤のプロモブチドを例にとると、図8のとおり、2, 3月では全く検出されないのに対し、5, 6月では0.218~0.839 µg/L検出された。他の検出頻度の高いブタクロール、プレチラクロール、

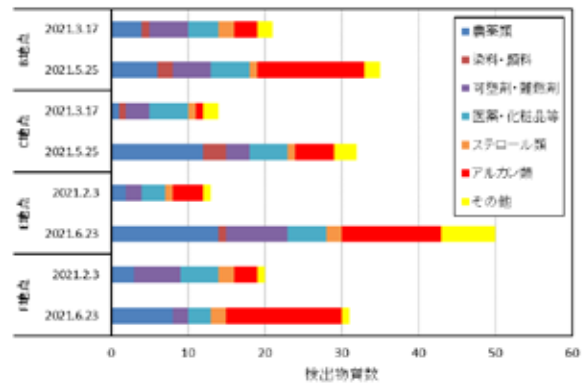


図6 B, C, E, F地点で検出された物質数

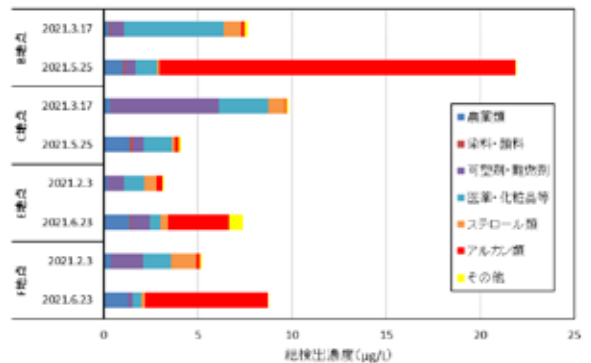


図7 B, C, E, F地点で検出された物質の総検出濃度

ジエチルトルアミドも同様の傾向を示しており、これは、5、6月は農薬類の使用量が多いことが原因であると考えられた。

アルカン類については、炭素数20以上のアルカン類に着目すると、表4のとおり、どの地点も2、3月に採取した試料ではほとんど検出されなかったが、5、6月に採取した試料では、検出された物質の数及び濃度の比較的小さい矢作川も含め、すべての地点で検出されていた。炭素数20以上のアルカン類は、陸上高等植物の葉表面の葉

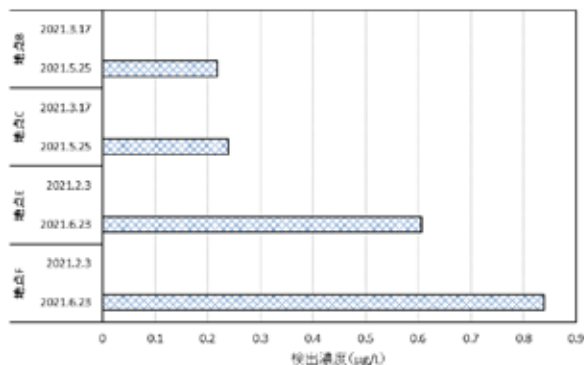


図8 B, C, E, F地点で検出されたプロモブチドの検出濃度

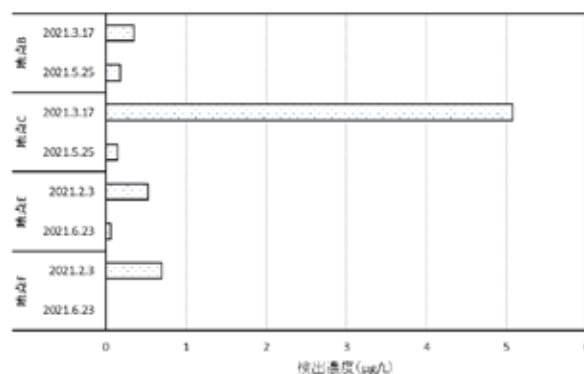


図9 B, C, E, F地点で検出されたフタル酸ジエチルヘキシルの検出濃度

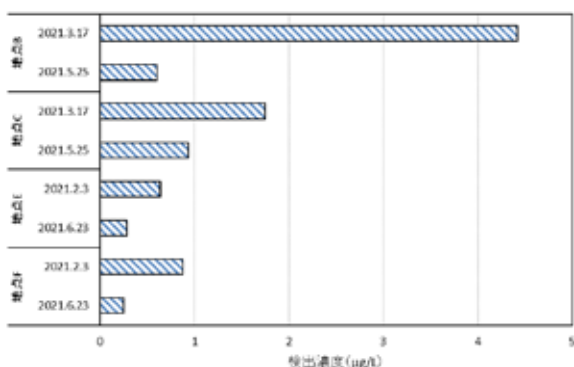


図10 B, C, E, F地点で検出されたカフェインの検出濃度

ワックスと呼ばれる脂質成分に含まれており^{12),13)}、5、6月のほうが2、3月よりも濃度が高くなったのは、人為的な影響よりも、こうした植生の活発化による葉ワックス等が影響しているのではないかと考えられた。

一方、フタル酸ジエチルヘキシル（可塑剤・難燃剤）及びカフェイン（医薬・化粧品等）については、各地点ともに5、6月よりも2、3月の方が高濃度となっていた（図9、図10）。これは、フタル酸ジエチルヘキシル及びカフェインが冬季に上昇するという中島らの報告⁶⁾とも一致していた。他にも、医薬・化粧品等では、2、3月のほうが5、6月よりも高濃度になる物質が多いが、これらは河川水量の変動が影響しているのではないかと考えられた。

以上より、時期によって検出される物質やその濃度が大きく変動していた。このため、平時の化学物質の濃度レベルを把握するためには、少なくとも季節変動を確認する必要があると考えられる。

3.4 今後の課題

以上の結果から、サンプリングの時期やサンプリング地点により検出される物質の種類、濃度レベルがかなり異なっていることが確認された。しかし、AIQSによる分析を緊急時における化学物質のスクリーニング調査として実用化するには、いくつかの課題がある。

まず、これらの結果が実際の濃度と比べて、どの程度の精度があるのか不明である点があげられる。AIQSでは、おおよその濃度しかわからない、すなわち半定量分析であり、回収率を調査することや、従来の検量線を用いた分析法における定量結果との比較検討が重要であるが、いずれも実施していない。今後は、化学物質のターゲットを絞って、精度の確認を行う必要があると考えられる。愛知県は、工業が盛んな県であり、化学物質の排出量が多く、特定化学物質の排出量の把握等及び管理の改善の促進に係る法律による届出データ調査等を参考に、排出量の多い化学物質等を選定して比較検討することを考えている。

次に、本報ではGC/MSを用いて測定しているが、GC/MSでは検出できない物質もある点に注意が必要である。LC/MSを用いたAIQSも検討されており^{8),14)}、両方を使用することによってより多くの化学物質の残留状況を把握することができると考えられる。

また、化学物質の抽出方法として、ジクロロメタンによる液液抽出を行ったが、この方法の場合、有害なジクロロメタンの使用量が多くなる。そこで、比較的ジクロロメタンの使用量が少なく済む固相カートリッジを

使用した抽出方法も検討する必要がある。その場合、回収率や夾雑物に特に注意を払うことが重要である。

さらに、本報の分析データはまだ断片的であるため、今後も平時のデータを積み重ねていく必要がある。特に東三河地域の河川水や海水は未調査であり、これらを調査することは非常に有意義であると考えられる。また、2, 3, 5, 6月のみのデータであるため、濃度レベルの変動について把握するためには通年で測定する必要がある。

これらの課題を解決していくことにより、今後、化学物質の流出事故等があった際には、同様の分析を行うことにより、本分析手法が緊急時におけるスクリーニング調査に十分活用できると考えられる。

4 まとめ

AIQSを使用して愛知県内の河川水についてGC/MSによるスクリーニング分析を実施した。その結果、95物質の化学物質が検出され、地点によって検出される物質の種類、濃度レベルがかなり異なっており、化学物質の検出状況はサンプリング地点周辺の土地利用によって影響されることが示唆された。

また、農薬類、アルカン類については、2, 3月に比べて、5, 6月の方が高濃度となった。農薬類ではその使用量の違いが影響していると考えられ、アルカン類では植生の影響が考えられた。一方、フタル酸ジエチルヘキシルやカフェインは5, 6月に比べて、2, 3月の方が高濃度となった。時期によって検出される物質やその濃度が大きく変動しており、平時の化学物質の濃度レベルを把握するためには、少なくとも季節変動を把握する必要があると考えられる。

文 献

- 1) 内閣府 防災情報のページ：過去5年の激甚災害の指定状況一覧, <https://www.bousai.go.jp/taisaku/gekijinhukko/list.html> (2023.2.10)
- 2) Kadokami K., Tanada K., Taneda K. and Nakagawa K. : Development of a novel GC/MS database for simultaneous determination of hazardous chemicals, *BUNSEKI KAGAKU*, 53, 581-588 (2004)
- 3) Kadokami K. and Ueno D. : Comprehensive target analysis for 484 organic micropollutants in environmental waters by the combination of tandem solid-phase extraction and quadrupole time of-flight mass

spectrometry with sequential window acquisition of all theoretical fragment-ion spectra acquisition, *Anal. Chem.*, 91, 7749-7755 (2019)

- 4) Kadokami K., Tanada K., Taneda K. and Nakagawa K. : Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, *J. Chromatogr. A.*, 1089, 219-226 (2005)
- 5) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也 : 固相抽出法と GC-MS 自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発, *環境化学*, 21(1), 35-48 (2011)
- 6) 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 : 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 (2019)
- 7) 松尾友貴, 仲井邦彦, 宮脇崇, 長坂洋光, 門上希和夫, 佐藤克久, 松元美里, 古賀夕貴, 樋口汰樹, 西牟田昂, 松本英顕, 龍田典子, 上野大介 : 東日本大震災後に災害廃棄物一次仮置場となった農地土壌の網羅的自動同定定量システム (AIQS) および元素分析による化学汚染の評価, *環境化学*, 30(3), 107-114 (2020)
- 8) 古閑豊和, 石橋融子, 宮脇崇: ターゲットスクリーニング分析と生物応答試験による豪雨災害時における河川水中有機汚染物質の調査, *分析化学*, 70, No.10・11, 639-647 (2021)
- 9) 環境省 : 令和2年度 PRTR 届出外排出量の推計方法等の概要, <https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiR02/suikai/soukatsu23.pdf> (2023.2.10)
- 10) 環境省 : 水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料, フェニトロチオン, <https://www.env.go.jp/content/900544211.pdf> (2023.2.10)
- 11) 環境省 : 水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料, ダイアジノン, <https://www.env.go.jp/content/900544684.pdf> (2023.2.10)
- 12) Eglinton G. and Hamilton R.J. : Leaf epicuticular waxes: The waxy outer surfaces of most plants display a wide diversity of fine structure and chemical constituents., *Science*, 156, 1322-1335 (1967)
- 13) 山本真也 : 陸起源バイオマーカーの安定同位体比

による大気循環と陸域環境変遷に関する研究, *Res. Org. Geochem.*, **28**, 1-12 (2012)

- 14) 西野貴裕, 加藤みか, 宮沢佳隆, 東條俊樹, 市原真紀子, 浅川大地, 松村千里, 羽賀雄紀, 吉識亮介, 長谷川瞳, 宮脇崇, 高橋浩司, 片宗千春, 下間志正 : 国内都市域の水環境中における生活由来化学物質の環境実態解明及び生体リスク評価, *環境化学*, **30**(1), 37-56 (2020)