

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

多種・新規化学物質の網羅的モニタリングと地域ネットワークを活用した統合的評価・管理手法の開発
(5-1602)

平成28年度～平成30年度

Evaluation and Management of Emerging Chemicals by the Comprehensive Monitoring Using Local Networks

〈研究代表機関〉

公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所

〈研究分担機関〉

大阪市立環境科学センター
公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター
名古屋市環境科学調査センター
福岡県保健環境研究所

〈研究協力機関〉

埼玉県環境科学国際センター
大阪府健康安全基盤研究所
福岡市保健環境研究所
北九州市立大学
中部大学
一般財団法人 九州環境管理協会
日本ウォーターズ株式会社

2019年5月

目次

I. 成果の概要	・・・・・・・・・・	1
1. はじめに（研究背景等）		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発の方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた主な成果		
6. 研究成果の主な発表状況		
7. 研究者略歴		
II. 成果の詳細		
II-1 水質における化学物質の一斉分析法の開発・関東、九州地域において脅威となる物質における汚 染実態解明	・・・・・・・・・・	16
（公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所）		
要旨		
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた成果		
6. 国際共同研究等の状況		
7. 研究成果の発表状況		
8. 引用文献		
II-2 大気環境における化学物質の一斉分析法の開発・近畿域において脅威となる物質における汚染実 態解明	・・・・・・・・・・	39
（大阪市立環境科学センター）		
要旨		
1. はじめに		
2. 研究開発目的		
3. 研究開発方法		
4. 結果及び考察		
5. 本研究により得られた成果		
6. 国際共同研究等の状況		
7. 研究成果の発表状況		
8. 引用文献		
II-3 底質における化学物質の一斉分析法の開発・中部域において脅威となる物質における汚染実態解 明	・・・・・・・・・・	57
（公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター）		

要旨

1. はじめに
2. 研究開発目的
3. 研究開発方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

Ⅱ－４ LC/QTOFMSによる環境汚染物質のスクリーニング包括的分析技術の開発・・・・・・・・・・ 80
 (名古屋市環境科学調査センター)

要旨

1. はじめに
2. 研究開発目的
3. 研究開発方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

Ⅱ－５ GC-MSデータベース法を用いた環境汚染物質のスクリーニング技術の開発・・・・・・・・・・ 99
 (福岡県保健環境研究所)

要旨

1. はじめに
2. 研究開発目的
3. 研究開発方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

Ⅲ. 英文Abstract

・・・・・・・・・・ 117

I. 成果の概要

課題名 5-1602 多種・新規化学物質の網羅的モニタリングと地域ネットワークを活用した統合的評価・管理手法の開発

課題代表者名 西野 貴裕（公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所 環境リスク研究科 主任研究員）

研究実施期間 平成28～30年度

累計予算額 35,394千円

（うち平成28年度：11,998千円、平成29年度：11,998千円、平成30年度：11,398千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 水質試料、底質試料、大気試料、生態リスク評価、予測無影響濃度（PNEC）、ターゲット一斉分析、スクリーニング分析、ノンターゲット分析、水生生物、底生生物

研究体制

- （1）水質における化学物質の一斉分析法の開発・関東、九州地域において脅威となる物質における汚染実態解明（公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所）
- （2）大気環境における化学物質の一斉分析法の開発・近畿域において脅威となる物質における汚染実態解明（大阪市立環境科学センター）
- （3）底質における化学物質の一斉分析法の開発・中部域において脅威となる物質における汚染実態解明（公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター）
- （4）LC/QTOFMSによる環境汚染物質のスクリーニング包括的分析技術の開発（名古屋市環境科学調査センター）
- （5）GC-MSデータベース法を用いた環境汚染物質のスクリーニング技術の開発（福岡県保健環境研究所）

研究協力機関

埼玉県環境科学国際センター、大阪府健康安全基盤研究所、福岡市保健環境研究所、北九州市立大学、中部大学、一般財団法人 九州環境管理協会、日本ウォーターズ株式会社

1. はじめに（研究背景等）

現在の我々の周囲には、実に様々な種類の化学物質が使用されており、今日における日々の生活は、化学物質の恩恵に支えられて成り立っているといえる。しかし、その歴史を見ると、カネミ油症や水俣病をはじめとする公害病等、化学物質が原因となった健康被害、環境汚染事例も報告されてきた。他にもDDT類やPCB類、有機フッ素化合物など様々な化学物質による汚染事例の報告も多数にのぼり、地球環境全体に対する影響も懸念されてきた。これらのことを受け、国外においてはPOPs条約やロッテルダム条約の採択、国内においては化学物質審査規制法をはじめとする法整備等が進み、化学物質に対する対策や規制が着実に進行している。しかし、これらの物質に対する規制が進んだ現在もなお、新規に登録される化学物質の種類は増加の一途をたどっており、法による規制やそのリスク評価は追いついていないのが現状である。

近年の化学物質に関する研究動向に着目すると、国外でも「化学物質の包括的なリスク評価・管理手法の確立」が求められており、欧州では17か国、39機関が共同し、陸水域の網羅的な化学物質の毒性評価と管理方策の構築に向けた研究「Solutions Project（2013-2018年、総額約22億円）」を進めてきた。このため、日本でも世界をリードすべく系統的な研究を進め、成果を発信することが必要である。

2. 研究開発目的

現在、国内外において新規に製造・使用される化学物質の種類は年々増加ペースにあり、2015年には米国化学会Chemical Abstract Serviceに1億個目の化学物質が登録された。しかし、これらによる環境汚染実態の解明や環境リスクの評価は、現状では追いついていない。国内でも東京、大阪、名古屋、福岡をはじめとする大都市域は、他の地域と比較して化学物質の使用量も多く、汚染が進行しやすい傾向にあるが、その全容は明らかにしていない。

本研究の代表者である東京都環境科学研究所は、研究協力機関の日本ウォーターズ株式会社とともに、都内河川をフィールドとした高速液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計(LC-QTOFMS)による「網羅分析」を前段階として試行し、河川中に高い濃度存在する化学物質の定性を進めてきた(ここでは、ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)やLC-QTOFMSで検出された測定データをデータベース等に照会し、存在する化学物質を定性する手法を「網羅分析」と定義する。さらに網羅分析には、データベースに測定データを照合し、物質を定性する「スクリーニング分析」と、データベース内の化合物にとらわれずプレカーサーやプロダクトイオンの質量情報等から構造を推定する「ノンターゲット分析」の2種類の手法を含むものとする)。その結果、Telmisartanを初めとする医薬品類やリン系難燃剤等法規制対象外の物質や環境省の化学物質環境実態調査で着手されてこなかった物質が数百ng/Lの濃度レベルで存在していることを確認した。

これを受け、本研究では、地方環境研究所間で構築してきた地域ネットワークを活用して、網羅分析と定量精度の高い「ターゲット一斉分析」の手法を組み合わせることで、国内都市域の化学物質による汚染実態について2段階に分けて調査を進めていくこととした。調査内容を段階別に示す。

第1段階として、サブテーマ4を担当する名古屋市環境科学調査センターとサブテーマ5を担当する福岡県保健環境研究所が、それぞれLC-QTOFMS、GC-MSデータベース等を活用して網羅分析を実施する。具体的には本研究に参画している5機関から水質試料と底質試料(水質試料は汚染の季節性を考慮し、寒冷期と温暖期に分ける)の提供を受けることで、5都市分(東京、大阪、兵庫、名古屋、福岡)の試料を分析するとともに、定量的構造活性相関(QSAR)から得た毒性情報も活用して、各媒体において優先的に調査すべき物質を特定する。

第2段階として、網羅分析等を通じて特定した調査対象物質についてターゲット一斉分析(東京都環境科学研究所はサブテーマ1として水質試料、大阪市立環境科学研究所がサブテーマ2として大気試料、兵庫県環境研究センターがサブテーマ3として底質試料を担当)を行う。ここでも、媒体別に5都市分の試料の分析を行うことで、排出源まで含めた環境実態調査を進めるとともに、水生生物に対する生態リスク評価まで行い、その情報を発信する。

本研究では、上記2段階のプロセスを通じて参画機関が各々の得意とする研究分野や技術を、試料やデータを相互融通することで最大限活用し、全ての環境媒体(大気、水質、底質)について、化学物質の存在実態及びそのリスク情報までを効率よく共有できる統合的な評価手法を確立する。そして、リスクの高いと想定された化学物質については、下水処理における処理性の把握を通じて適正な管理手法に関する提言まで進めることとした。

3. 研究開発の方法

(1) 水質における化学物質の一斉分析法の開発・関東、九州地域において脅威となる物質における汚染実態解明(サブテーマ1)

1) 分析方法の検討

初年度は、サブテーマ4及び5の網羅分析等を通じた調査対象物質の選定に先立ち、分析方法の開発が途上であったLC-MS/MSについて、幅広い性質(水溶性～非水溶性)の物質群に対応可能な方法を開発するため、幅広い水-オクタノール分配係数(LogPow)を持った化学物質の添加回収試験を行うことでターゲット一斉分析の予備検討を進めた。ここでは、LogPow(-0.81(MCPA)～8.2(Silafuluofen))を持つ物質の混合物として、農薬混合溶液Wako 63 Pesticides Mixture Standard Solution WQ-4(各20 µg/mLアセトニトリル溶液)をアセトニトリルで各2 µg/mLに希釈し、超純水や河川水等への添加回収試験を実施した。ここでは主に、Oasis-HLB(HLB)とSep-pak AC2(AC2)及びSep-pak PS2(PS2)とAC2を組み合わせた固相抽出法とジクロロメタン(DCM)を使った溶媒抽出法を用いて、添加回収試験を行い抽出効率の比較検討を行った。

2) 5都市域の公共用水域における環境実態解明及び水生生物に対する生態リスク評価

1)で検討した分析方法を応用して、本研究に参画している5都市域の公共用水域における水試料、計42地点分のターゲット分析を実施し、調査対象とした化学物質による汚染実態を調査した。調査は、汚染の季節性を把握するため、寒冷期と温暖期の2回実施し、さらに日内変動を考慮し採水は1日に午前、午後の2回行った。さらに、実測濃度と文献情報から調査した水生生物に対する予測無影響濃度(PNEC)と比較することで、水生生物に対する生態リスクの評価も実施した。水質試料は、それぞれの研究分担者がステンレス製のバケツを用いて水試料を汲み取った後、速やかに分析を担当する東京都環境科学研究所へ送付した。東京都環境科学研究所は、水質試料を受領後、速やかに溶媒抽出及び固相抽出を行い、それぞれの抽出試料をGC-MS及びLC-MS/MSによる分析に供した。

3) 生活由来化学物質の排出源解明及び処理性に関する情報

調査対象とした化学物質に対して、公共用水域での調査のみでなく、下水処理場や他の事業場からの排水も調査し、排出源の解明と下水処理を通じた処理性の把握も進めることとした。本研究では、下水処理場 13 箇所、その他の事業場 5 箇所について最終放流水を採取し、分析を行った。

(2)大気環境における化学物質の一斉分析法の開発・近畿域において脅威となる物質における汚染実態解明 (サブテーマ2)

1) 大気試料中の多環芳香族炭化水素類(PAHs)およびそのニトロ化体(NPAHs)のLC/MS/MS測定法の開発

初年度の測定対象化合物は、大気媒体から水環境へ沈降していくと考えられているPAHs15種、NPAHs16種とした。大気試料には、大阪市内の研究所屋上でハイボリウムエアサンプラーを用いて採取した微小粒子状物質(PM_{2.5})を使用した。石英繊維ろ紙(QFF)の1/2にクリーンアップスパイクを添加してからジクロロメタンで超音波抽出し、減圧濃縮した後に10% NaOH水溶液でアルカリ洗浄を行った。洗浄後のジクロロメタン抽出物をヘキサンに転溶し、固相抽出カートリッジに通じて、n-ヘキサン溶出画分をPAHs画分、n-ヘキサン:ジクロロメタン(7:3)溶出画分をNPAHs画分とした。PAHs画分は濃縮後にシリンジスパイクを添加しメタノールで1 mLに定容した。NPAHsはさらに別の固相抽出カートリッジに通じて精製を行い、シリンジスパイクを添加後にメタノールで0.1 mLに定容した。これらの試料溶液をシリンジフィルターで濾過して測定用試料とした。測定にはWaters Acquity UPLC-Xevo TQ MSを用いて、大気圧光イオン化法(APPI)でイオン化を行った。

2) 大気環境における農薬類の一斉分析法の検討～ノンターゲット分析とターゲット分析の比較～

2年目のターゲット分析の測定対象物質は、同じく大気媒体から沈降すると想定される農薬類であり、GC-MS/MSで測定したものが402種類、LC-MS/MSで測定したものが172種類である。試料採取は、連続した3日間、大阪市立環境科学センター屋上において、QFFを装着したハイボリウムエアサンプラーを用いて行った。QFFは、アセトニトリルで超音波抽出を15分間3回行った後、その抽出液をGC用とLC用にそれぞれ1/2ずつ分けた。GC用の抽出液は、ロータリーエバポレーターで2～3mL程度に濃縮した後、C18固相カラムで精製し、窒素気流下で最終液量に調製した。機器分析は、GC-MS/MSを用いて定性・定量を行った。一方、LC用の抽出液は、C18+PSA固相カラム、続いてC18固相カラムで精製し、最終液量に調製した。機器分析は、Xevo TQ MS (Waters)を用いて定性・定量を行った。ノンターゲット分析は、ターゲット分析に用いた試料と同じものを測定に使用した。機器分析は、GCがGC×GC KT200Q TOFMS 7200B、LCがX500R QTOF Systemを用いて測定を行った。

3) スクリーニング分析法による大気試料の測定

LC-QTOFMSを使用したスクリーニング分析(LC-AIQS)の開発者より化合物データベースの提供を受け、LC-AIQSの移管と大気試料の測定条件の検討を行った。まず、化合物データベースにおける保持時間と検量線の検証を行った。次に、大阪市内の大気エアロゾル試料を捕集したQFFをアセトン、メタノール、またはメタノール-ジクロロメタン混液(1:1)で超音波抽出を行った。抽出溶液を減圧濃縮した後に、メタノールに転溶して内標準物

質を添加してメタノールで1 mLに定容した。得られた試料溶液をシリンジフィルターで濾過した後にLC-AIQSにて測定し、抽出溶媒による違いを比較した。また、国内都市部の大気試料のスクリーニング分析を行うために、福岡県、兵庫県、大阪市、名古屋市、東京都の5地点で大気試料を採取した。QFFとポリウレタンフォーム(PUF)を装着したハイボリウムエアサンプラーで7日間大気試料を捕集した。寒冷期と温暖期に各3回の採取を行った。大気エアロゾルを捕集したQFFとガスを捕集したPUFを別々にアセトンで16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液を減圧濃縮して、メタノールに転溶し、内標準物質を添加した。この試料溶液をメタノールで1 mLに定容した後にシリンジフィルターで濾過して測定試料とした。さらに、試料採取時の化合物の揮発や変性による損失を確認するため、大気試料採取後に上記と同様に試料調製を行い、LC-AIQSで測定して添加した化合物の回収率を算出した。

4) スクリーニング分析法を用いた大気降下物中化学物質の検索

高感度・高選択性を有し約500化合物の網羅的分析が可能なLC-AIQSを用い、大気降下物中に存在する化学物質の検索を行い、大気中に存在する物質との関係について考察した。試料採取は、2018年3月から3ヶ月毎に1年間、大阪市立環境科学研究センター屋上において、降下物捕集装置を用いたデポジットゲージ法により大気降下物を捕集した。捕集した試料は、ガラス繊維ろ紙(GFF)でろ過し、ろ紙に捕捉されたものを分析に供した。GFFの抽出は、アセトンで16時間以上ソックスレーを用いて行った。抽出液をロータリーエバポレーターで2~3 mL程度に濃縮した後、窒素気流下で濃縮を行い、内標準物質を添加後、メタノールに転溶し、シリンジフィルターでろ過、最終液量に調製した。機器分析は、X500R QTOF Systemを用いて測定を行った。

(3)底質における化学物質の一斉分析法の開発・中部域において脅威となる物質における汚染実態解明 (サブテーマ3)

1) 試料採取地点

底質試料採取地点は各機関(福岡県、兵庫県、大阪市、名古屋市、東京都)において、河川の流末付近(一部海域)を選定した。

2) 分析対象物質

優先的に調査すべき化学物質については、サブテーマ4と5における網羅分析の濃度またはアバンダンス値と生態毒性の定量的構造活性相関(QSAR)モデルによる予測毒性値の情報から選定した。本サブテーマ3において優先的に調査すべき化学物質と、その他の解析等で必要と思われる追加物質、合計45物質を対象とした。

3) 分析方法

底質試料からの抽出は、アセトンを使った超音波抽出、アセトン/ジクロロメタン(1:1)を使った高速溶媒抽出(ASE抽出)、アセトン/ヘキサン(1:1)をASE抽出の3手法により、添加回収試験を実施した。優先的に調査すべき化学物質が親水性から疎水性まで多岐に渡っており、2-butoxyethanolや4-methyl-2,6-di-t-butylphenol (BHT)などは上記3条件で回収率が30%を下回った。最終的には精度管理情報など、その他の情報が多い理由から、既報を参考に高速溶媒抽出(ASE)を行った後、Sep-Pak Vac 12 cc (2 g) Silica Cartridge (Waters社製)とENVI-Carb 6 mL (0.25 g) (SUPELCO社製)を用いて精製し、GC/HRMS分析に供した。なお、同定と定量の精度を高めるために、GC/HRMS測定では、下記の3つのカラムを用いて測定を行った。

Agilent製 DB-EUPAH (20 m × 0.18 mm, 0.14 μm)

Agilent製 DB-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)

Agilent製 DB-5MS (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)(フレカラム Supelco製 Equity-1 (1m)を使用)

(4)LC/QTOFMSによる環境汚染物質のスクリーニング包括的分析技術の開発 (サブテーマ4)

1) LC-QTOFMSによる環境汚染物質のスクリーニングを行うための前処理方法および測定条件の検討

環境水試料中の環境汚染物質をスクリーニング分析するための前処理方法および測定条件を検討した。

環境水試料は河川水および海水を使用し、抽出に使用する固相カートリッジの種類や溶出方法などについて検

討を行った。測定条件については、LCの移動相やTOFMSの各種条件の検討を行った。

2) スクリーニング分析結果の解析に使用するデータベース作成

スクリーニング分析により得られた結果を解析するためのデータベースを作成した。農薬、医薬品、PRTR指定物質を選定し、化学物質名、組成式、精密質量数などのデータベースの作成を行った。

3) 水質試料中の環境汚染物質を探索

1) で検討した条件で水質試料を測定し、2) で作成したデータベースを使用して解析を行った。強度の強いピークは、データベースに無い物質に関しても解析を行った。

(5) GC-MSデータベース法を用いた環境汚染物質のスクリーニング技術の開発 (サブテーマ5)

1) 分析法開発

環境汚染物質のスクリーニング分析の試料前処理方法(水質および底質)を開発するため、66種の混合農薬標準を用いて添加回収試験を行った。水質については、試料1Lに標準物質を添加した後、ガラス繊維ろ紙にてろ過を行い、溶存態と粒子態の2つに分けた。溶存態は、ジクロロメタン100 mLによる振とう抽出を10分間行い、これを2回繰り返した。また、粒子態については、ジクロロメタンによる超音波抽出を行った。これらを脱水処理した後、約0.7 mLまで濃縮した。これに内標準物質を1 µg添加して1 mLに定容して測定用試料とした。

底質については、試料5 gに還元銅粉末を入れ、アセトン20 mLで超音波抽出を2回行った後、抽出液を10 mL程度まで濃縮した。これを超純水200 mLで希釈し、塩化ナトリウムを6 g添加した後、ジクロロメタン30 mLを加えて10分間振とう抽出した。この操作を2回行い、脱水して濃縮した後、ヘキサンに溶媒置換した。これをシリカゲル精製に供し、その精製液を窒素濃縮した後、内標準物質を1 µg添加して1 mLに定容して測定用試料とした。

2) 環境実態調査

平成28年寒冷期および平成29年温暖期に、東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡の5つの都市域河川の河口部で水質および底質を採取した。各試料を対象に、本研究で開発したスクリーニング技術を用いて分析を行った。測定およびデータ解析は、約1000物質が登録されたGC-MS用自動同定・定量データベース(AIQS-GC)を使用した。さらに、網羅的な物質検出を行うため、分離性能に優れたGC×GC/QTOFMSによるノンターゲット分析を行った。

3) 優先的に取り組む物質のリスト化

本研究では、スクリーニング分析によって同定・定量された物質について、各物質の実測濃度値に対して毒性情報に基づく重み付けをして、優先的に取り組む物質のリスト化を行った。毒性情報は、国立環境研究所で開発された生態毒性予測システム(KATE2011 on NET)を利用して得られた定量的構造活性相関(QSAR)結果(毒性予測値)を用いた。

4. 結果及び考察

(1) 水質における化学物質の一斉分析法の開発・関東、九州地域において脅威となる物質における汚染実態解明(サブテーマ1)

1) 分析方法の検討

DCMIによる溶媒抽出法では、DinotefranやPymetrozine、Monocrotophosなど水溶性の高い物質の回収率は20%未満、と親水性の高い物質を捕捉するには不十分であった。また、HLB+AC-2、PS-2+AC-2とを組み合わせた固相抽出法の処理性を比較したところ、EthoxysulfuronやPyrazosulfuron-ethylに関して、疎水性物質の吸着用にHLBを使用した方が高い回収率を得ることができた。前述のSilaflofenは、HLB+AC-2、PS-2+AC-2いずれの場合も回収率が20%程度と課題は残るものの、HLB+AC-2の組み合わせでは、対象としてきた物質のうち最も多くの種類が70%以上の回収率を示した。回収率の抜粋を図1に示す。このため、第2段階の実試料の分析及び添加回収試験に対しては、HLB+AC-2の組み合わせによる固相抽出法を用いて検討を進めることとした。

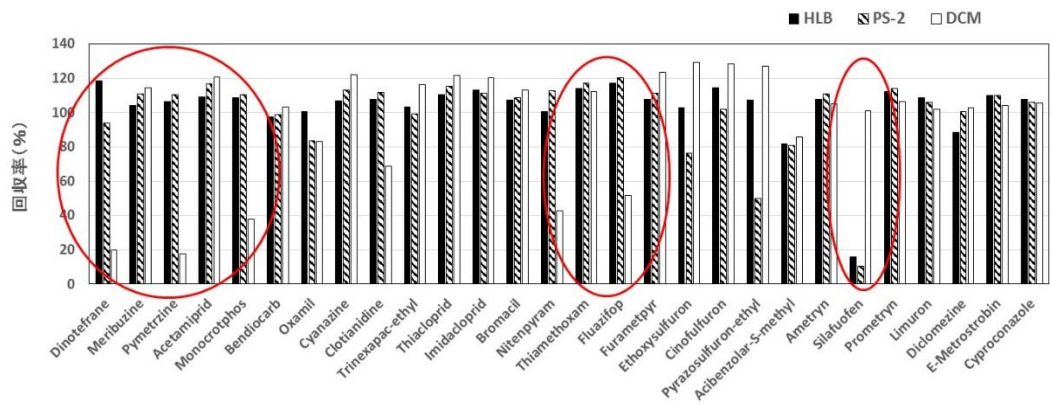


図1 農薬類の添加回収率の比較

2) 5都市域の公共用水域における環境実態解明及び水生生物に対する生態リスク評価

測定データのうち、1地点以上でPNECを超過している物質は、Clarithromycin、Erythromycin、Diclofenac、Carbamazepine、Triclosanの5種類であった。PNECを超過した場合、環境省では「詳細なリスク評価を行う必要がある。」というカテゴリーに分類されている。さらに4-tert-octylphenolは、1地点以上でPNECの10分の1を超える濃度で検出されていた。そして季節性に着目すると、Clarithromycinをはじめとした抗生物質や抗ヒスタミン剤のFexofenadineは寒冷期に、昆虫忌避剤のDEETは温暖期に濃度が高くなる傾向にあった。

表1 各都市公共用水域における調査対象物質の濃度 (ng/L)

物質名 (PNEC)	Clarithromycin		Erythromycin		Diclofenac		Carbamazepine		Triclosan		4-tert-octylphenol	
	50		20		66		30		28		480	
	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期
採水地点												
福岡 名島橋	180	28	7.2	2.1	21	4.6	31	17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
兵庫 利倉橋	710	190	65	32	32	68	70	30	(42)	N.D.	(5)	N.D.
大阪 中浜処理場下	910	170	60	28	1,100	76	74	42	(53)	N.D.	140	65
名古屋 舞鶴橋	800	340	31	32	100	78	49	31	190	440	96	22
東京 日野橋	540	220	63	29	84	37	73	65	(41)	N.D.	(9)	N.D.

物質名 (PNEC)	Bisphenol A		DEET		Caffeine		Telmisartan		Crotamiton		Fexofenadine	
	1,600		5,200		5,200		>320		21,000		>25,600	
	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期
採水地点												
福岡 名島橋	98	N.D.	28	80	170	40	340	380	450	250	1,200	280
兵庫 利倉橋	520	N.D.	67	150	44	21	1,200	820	1,500	850	5,600	1,100
大阪 中浜処理場下	540	(120)	130	510	260	78	850	1,100	1,100	1,500	4,900	1,500
名古屋 舞鶴橋	510	150	87	70	(6)	28	800	950	770	1,200	6,500	2,000
東京 日野橋	82	96	24	70	(12)	(10)	840	980	920	580	5,500	580

注) 表のうち、網掛け部分はPNECの10分の1を超過、網掛け太字はPNECを超過した地点を示す

3) 生活由来化学物質の排出源解明及び処理性に関する情報

本調査では、下水処理場13地点、医療機関の放流水を採水するとともに下水処理場に関しては流入水も分析することでその処理性に関する情報も取りまとめた。下水処理場での処理性に関しては、CaffeineやDEET等、流入水と比較して放流水中の濃度が大きく低減している物質もある一方、Clarithromycinを初めとした医薬品類の多くは活性汚泥処理工程を通じての除去性は低かった。ただ、医薬品類に関してもオゾン処理水の濃度は大きく低減しており、医薬品類の多くはオゾンの酸化作用によって大部分が分解されていた。さらに下水処理場以外の事業場からの排水に関しては、医療機関を中心に調査を進めたため、医薬品類を主な対象物質とした。医療機関からの排水から、Clarithromycin等がPNECを超過する濃度で存在していた。

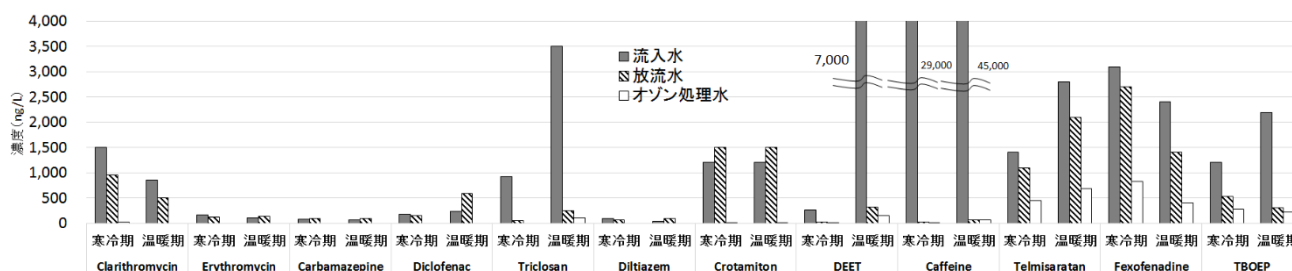


図2 下水処理場における化学物質の工程別濃度

(2) 大気環境における化学物質の一斉分析法の開発・近畿域において脅威となる物質における汚染実態解明 (サブテーマ2)

1) 大気試料中の多環芳香族炭化水素類(PAHs)およびそのニトロ化体(NPAHs)のLC/MS測定法の開発

PAHsやNPAHsは発がん性を示し、大気中に偏在するために大気環境の汚染実態を把握するうえで重要な化合物群である。通常、PAHsはGC-MS法によって測定されることが多いが、NPAHsの一部はGC注入口で熱分解されるためにGC-MS法ではなくLC法での分析が提案されている。そこでより選択性の高いLC-MS/MSによる測定法を検討した。イオン化には低極性物質に適している大気圧光イオン化(APPI)法を採用し、各種測定条件の最適化を行ったことで、NPAHsを高感度、高選択性で定量可能な測定方法を開発することができた。開発した分析法の適用例として、大阪市内で過去に採取したPM_{2.5}試料を測定した結果、総PAHs(ΣPAHs)の最高値は温暖期(4、5月)よりも寒冷期(11、2月)の方が高かったが、総NPAHs(ΣNPAHs)の最高値は逆に温暖期の方が高かった。この結果は、NPAHsの生成機構や生成速度が季節によって異なることを示唆している。気象シミュレーションモデルによって越境大気汚染の影響が予想された期間では、PM_{2.5}濃度の上昇に伴ってPAH濃度も上昇した。PAHs濃度が高い期間のPAHs比(FL/Py、BaP/BeP)から、長距離輸送された石炭燃焼由来のPAHsであることが示唆され、PAHsが越境輸送されていたことと推察された。一方、NPAHsはPAHsとは異なり、0～12時に高濃度になる傾向がみられた。この期間中の2-NFR/2-NP比から、越境汚染由来のPAHsがNO₃ラジカル開始反応によってニトロ化した可能性が示された。

2) 大気環境における農薬類の一斉分析法の検討～ノンターゲット分析とターゲット分析の比較～

ターゲット分析において検出された農薬類は、GCが402物質中18物質であり、LCが172物質中1物質であった。農薬類は、時期により使用量が大きく異なるため、大気から水への影響を評価するためには、大気試料の採取頻度を上げて通年の存在実態を把握する必要があると考えられた。一方、ターゲット分析で検出された19物質(GC 18物質、LC 1物質)の農薬は、ノンターゲット分析においては全て不検出であった。ノンターゲット分析は、ターゲット分析では測定対象としない物質を網羅的に測定できるといったメリットがある。実際、今回のGC-TOF/MS測定においても、燃焼活動により発生し、大気環境中に多く存在すると考えられるPAHsが多く検出されていた。

3) スクリーニング分析法による大気試料の測定

河川水試料の化学物質のスクリーニング分析法として実績のあるLC-AIQSを大気試料に適用することで、水環境と大気環境に共通して存在する化学物質を効率的にスクリーニングできる。また、LC-AIQSが採用している測定手法では、イオン化可能な化合物のフラグメントを全て取り込むため、得られたスペクトルから未知化合物を探索することや、測定時に未知の化合物を測定後に解析対象に追加すること(レトロスペクティブ解析)が可能である。したがって、大気環境中の化学物質が水環境に与えている影響評価や、大気中の脅威となる化学物質の探索にLC-AIQSは有効である。検討の結果、500 m³相当の大気試料をアセトンで抽出し、濃縮後に内標準物質を添加してメタノールで1 mLに定容した試料溶液の1 μLをLC-AIQSで測定することにした。大気エアロゾル試料からは主に農薬類が検出された。河川水試料において最大濃度がPNECを超過したClarithromycinやErythromycin、Diclofenac、Triclosanなどは検出されなかった。すなわち、大気由来の化学物質が水生生物に与

える影響は小さいことが示唆された。検出された9化合物のうち、Cotinineを除く化合物は温暖期に濃度が高い傾向がみられた。採取地点によって各化合物の濃度は異なり、Cotinineは大阪と東京で濃度が高い傾向がみられた。また、大気エアロゾル試料から、LC-AIQSデータベースに登録されていない多くのピークが検出されており、定量評価できなかった未知化合物が多く存在することは明らかであった。そうした未知化合物によるリスクの程度は不明である。

4) スクリーニング分析法を用いた大気降下物中化学物質の検索

検出された化学物質は、LC-AIQSのデータベースに登録されている約500物質中4物質であった。殺虫剤や殺菌剤として使用されているBuprofezin、Carbendazim、ニコチンの代謝物であるCotinine、紫外線吸収剤のOctocryleneが検出された。BuprofezinおよびCarbendazimは、調査時期によって検出されない時期もあったが、CotinineやOctocryleneは、年間を通して検出されていた。その理由は、明らかではないが、BuprofezinおよびCarbendazimは農薬であり、農薬類は時期により使用量が大きく異なるため、このような結果になったのかもしれない。また、これらの4物質は、同じLC-AIQSを用いて2018年2月（寒冷期）および2018年6～7月（温暖期）に同じ採取地点で実施した大気の調査においても確認されている。

(3) 底質における化学物質の一斉分析法の開発・中部域において脅威となる物質における汚染実態解明（サブテーマ3）

1) 底質ターゲット一斉分析結果

【多環芳香族炭化水素類(PAHs)】

底質中のPAHsの濃度を図3に示す。多くの種類のPAHsが検出され、大阪と東京の一部でperyleneの割合が高い地点があった。その他はfluorantheneやpyreneの割合が高い地点が多かった。 Σ_{26} PAHsの濃度範囲は福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ120～1,100、11～1,500、180～3,600、810～4,200、250～2,300 ng/g-dryであった。環数別の濃度分布では、4環、5環の占める割合が高かった。寝屋川京橋は特に5環の占める割合が高かったが、これはperyleneの影響が反映されているものによる。

【PAHs以外】: PAHs以外に関しては、5機関の底質からbis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP: 可塑剤)が比較的高い濃度で検出され、濃度範囲は福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ110～1,600、<92～5,200、210～2,900、2,200～14,000、420～5,200 ng/g-dryであったが(図4)、過去の全国調査(3.6～15,000 ng/g-dry)の範囲内であることがわかった。

また、福岡を除いて、

decamethylcyclotrisiloxane (D5: 有機シリコン系化合物)も高い濃度

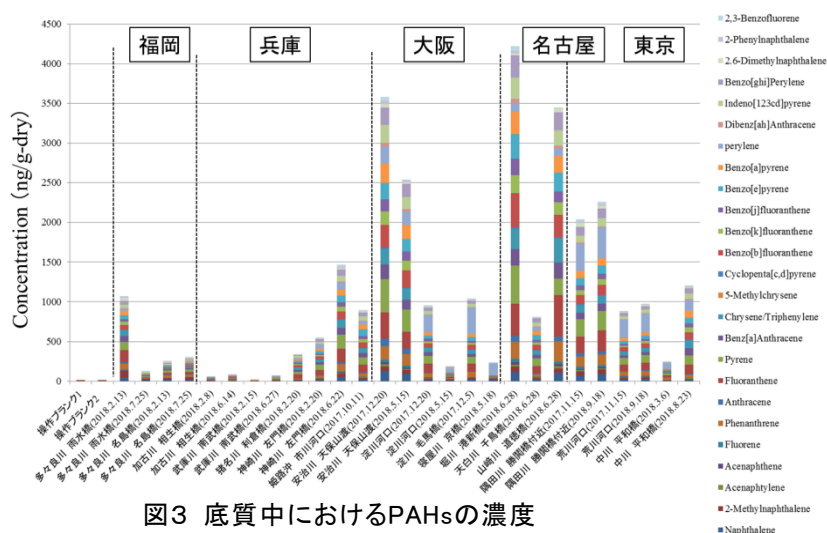


図3 底質中におけるPAHsの濃度

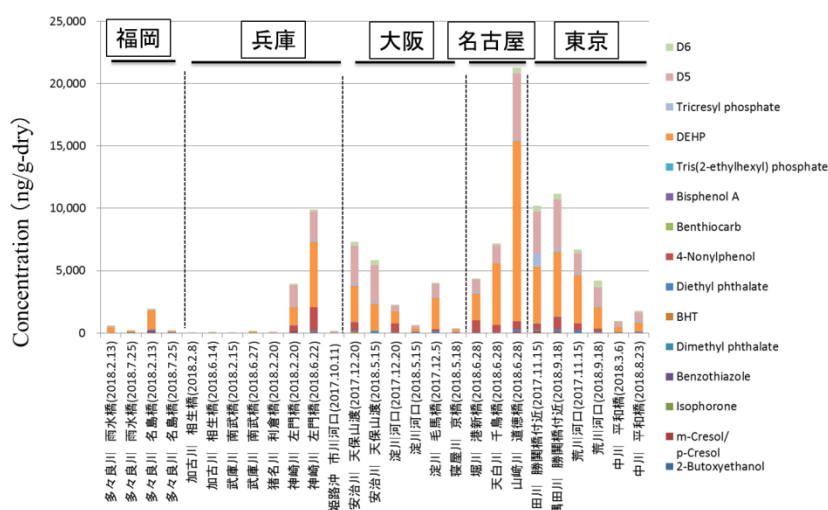


図4 底質中におけるPAHs以外の化学物質の濃度

で検出され、濃度範囲は福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ11～97、12～2,300、55～3,000、1,000～5,300、370～4,000 ng/g-dryであった。

2) 発生源解析

PAHsの発生源解析には、しばしば、 $\text{Flu} / (\text{Flu} + \text{Pyr})$ と $\text{Ant} / (\text{Ant} + \text{Phe})$ 、 $\text{Flu} / (\text{Flu} + \text{Pyr})$ と $\text{BaA} / (\text{BaA} + \text{Chr} + \text{Triph})$ 、 $\text{Flu} / (\text{Flu} + \text{Pyr})$ と $\text{IDP} / (\text{IDP} + \text{BghiP})$ などの組成比が用いられる。例えば、 $\text{Flu} / (\text{Flu} + \text{Pyr})$ 比でみると、 <0.4 で石油由来、 $0.4 \sim 0.5$ で石油燃焼由来、 >0.5 で植物/木/石炭燃焼由来とされているが、これらの指標を用いると、おおむね、植物/木/石炭の燃焼が原因であることがわかった(図5)。また、LMW/HMW (low-molecular-weight parent PAHs (2 and 3 rings of 16 EPA priority PAHs)/high-molecular-weight parent PAHs (4, 5, and 6 rings of 16 EPA priority PAHs)) とMP/P (1-, 2-, 3-, と 9-Methyl-phenanthrene/Phenanthrene)の指標を用いると、福岡県で石油の燃焼由来が推測されたが、その他の地点はおおむね、燃焼(植物/木/石炭など)が原因であることがわかった。

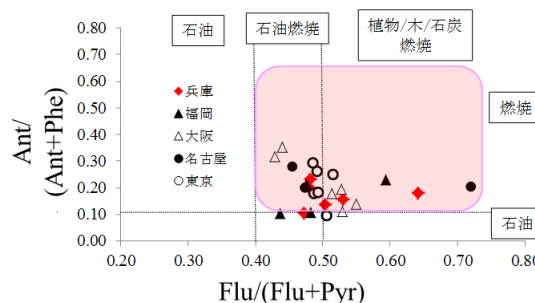


図5 底質試料のPAHsの発生源推定

3) リスク評価

底質中の濃度と、米国の環境中の評価値ERL(生物学的悪影響が10%の確率で発生する濃度)、ERM(生物学的悪影響が50%の確率で発生する濃度)とを比較した。ERLとERMが報告されていない物質についてはユスリカのNOECを不確実係数 $UF_s[100]$ で除して算出した値、環境省リスク評価書のPNECsed、または、PNECwaterから平衡分配法により算出したPNECsedなどを評価値とした。

PAHsについては、一部の地点で、2-methylnaphthalene、fluorene、phenanthrene、anthraceneがERLを上回ったが、全地点でERMを下回った。PAHs以外の物質については、一部の地点で、m-cresol/p-cresol、bis(2-ethylhexyl) phthalate、decamethylcyclopentasiloxane (D5)がPNECsedを超過した。これらの物質は詳細な調査を行う候補と考えられる。

(4) LC/QTOFMSによる環境汚染物質のスクリーニング包括的分析技術の開発(サブテーマ4)

1) 前処理方法の検討結果

環境水試料から出来るだけ多くの物質を効率よく抽出するための固相抽出を行った。極性物質は活性炭固相、その他の物質は逆相系固相を使用し、2種の固相をタンデムに接続して固相抽出を行った。活性炭固相としてはSep-Pak AC2を使用した。逆相系固相としては、当初スチレンジビニルベンゼンポリマーが充填してあるSep-Pak PS2を使用したが、農薬成分などの回収率が一部悪かったため、別のポリマーが充填されているOasis HLBを使用した。検討の結果、Oasis HLBの方がより多くの種類の化合物を抽出することが出来たので、こちらを使用することとした。LC/QTOFMSの装置条件については、LCの分離カラムは理論段数の高いものを使用し、MSは幅広く測定できる一般的なモードで測定を行うこととした。

2) スクリーニング分析の解析に使用するデータベース作成

スクリーニング測定により得られた結果を解析するためのデータベースを作成した。農薬503種、医薬品328種、PRTR指定物質562種について、化学物質名、組成式、精密質量数をデータベースに登録した。このデータベースを用いて名古屋市内の環境試料を簡易的にスクリーニング分析し、ピーク強度が強いものを抽出して優先的に試薬の入手をした。試薬が入手でき、標準溶液を作成したものについては、化学物質名、組成式、精密質量数に加えて、フラグメントイオンおよび保持時間をデータベースに追加登録し、物質の同定精度が向上するようにした。また、定量が出来るよう、検量線の作成も行った。

3) 水質試料中の環境汚染物質を探索

1)で検討した条件で水質試料を測定し、2)で作成したデータベースを使用して解析を行った。今回は名古屋市中心部を流れる河川、6地点において測定を行った。各試料とも、農薬503種、医薬品328種、PRTR指定物質562種について、簡易スクリーニングを行った。その結果、最下流の港新橋において、農薬12種、医薬品30種、PRTR指定物質11種が検出された。さらに、データベースを使用して定量可能な物質については定量を行った。さらに、簡易データベースには入っていない物質についても、ピーク強度の強い物質については検索を行った。今回の試料の中での最下流地点(港新橋)の測定結果について、プレカーサーイオンのピーク強度の強い順に並べ、物質同定を試みた。その結果、最もピーク強度が高かったものはゴム老化防止剤、樹脂酸化防止剤として使用されているDidodecyl 3,3'-sulfinyldipropionateと同定された。さらに他にはリン酸エステル系難燃剤や界面活性剤などが確認された。以上の結果から、ターゲット分析用の物質を25種類選定した。

(5)GC-MSデータベース法を用いた環境汚染物質のスクリーニング技術の開発(サブテーマ5)

1) 分析法開発

開発する分析法がスクリーニングであることから、目標回収率は50~150%とした。水質試料を用いた添加回収試験では、対象とした66物質すべてが検出され、概ね80~120%の高い回収率が得られた。対象物質の多くは溶存態から検出されたが、一部の疎水性物質(Ethofenprox)では粒子態からも検出された。しかし、その割合が3割未満であったことから、溶存態成分の分析だけでもスクリーニングとしては十分な回収率が得られることがわかった。以上の結果から、実試料を用いた分析では溶存態と粒子態に分けず、そのまま抽出する方法を採用することにした。

一方、底質試料を用いた添加回収試験では、対象とした66物質のうち63物質が検出され、概ね80%以上の回収率が得られた。一部の物質(Captan、Chlorothalonil、Methyl dymron)については不検出であったが、66物質のうち62物質で目標回収率を達成したことから、開発した前処理法は底質中の有機化学物質のスクリーニングに適用可能であると判断した。

2) 環境実態調査

各都市域河川水を対象にスクリーニング分析を行った結果、計139種の有機化学物質が検出された。各都市における検出物質の総濃度(①寒冷期、②温暖期)は、福岡 ①9.0 µg/L ②5.7 µg/L、兵庫 ①3.3 µg/L ②17 µg/L、大阪 ①1.9 µg/L ②60 µg/L、名古屋 ①21 µg/L ②7.0 µg/L、東京 ①15 µg/L ②7.3 µg/Lであった(図6)。国内の総濃度はいずれも数10µg/Lであり、諸外国の濃度と大きく異なるものではなかった。また、いずれの地点においてもアルカン類の他に可塑剤、ステロール類、PPCPs等の生活由来物質が主に検出された。このことから、都市域河川では下水処理場の影響が大きいと考えられた。また、兵庫では温暖期に農薬が多く検出されたことから、検出物質に地域差や季節変動があることが窺えた。さらに、GC×GC/QTOFMSによるノンターゲット分析を行った結果、2都市以上で検出された物質は寒冷期で32種、温暖期で51種であり、両方の調査から検出された物質は12種であった。このうち

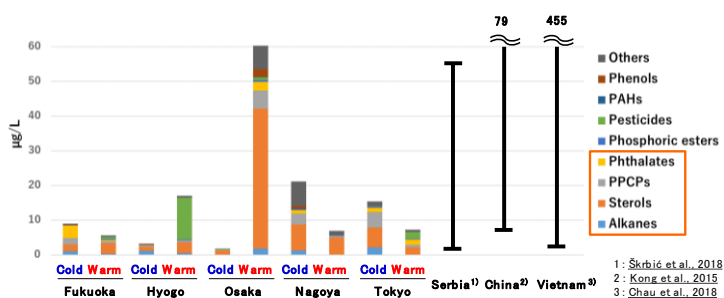


図6 環境実態調査の結果(河川水 [寒冷期・温暖期])

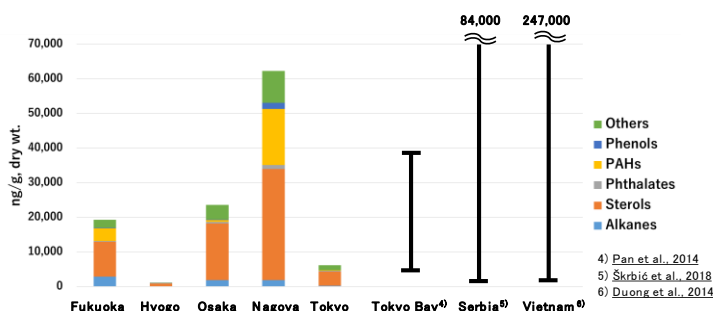


図7 環境実態調査の結果(河川底質)

標準品が入手可能であった4物質をAIQS-GCに追加登録し、レトロスペクティブ解析を実施したところ、5都市でGalaxolide、4都市でBenzophenoneとTetramethyl decynediol、2都市でNonanalが同定・定量された。

一方、各都市域河川底質を対象にスクリーニング分析を行った結果、計91種の有機化学物質が検出された。各都市の検出物質の総濃度は、福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ19,000、1,100、23,000、62,000、6,100 ng/g(dry wt.)であった(図7)。兵庫を除いた都市域河川底質の総濃度は数10 ng/gレベルであり、諸外国と比べて同程度、或いはそれ以下であった。また、本調査で得られた東京の底質データは、過去に東京湾で調査した時の総濃度に比べて低い値を示した。さらに、東京の底質を対象に、GC×GC/QTOFMSによるノンターゲット分析を行った結果、新たに75物質が検出された。このうち、検出強度が高かったメチルシロキサン化合物について、ISO規格(20596-1)の分析法による検証を実施した結果、D5を主体とした環状メチルシロキサン化合物が存在することが確認された。

3) 優先的に調査すべき物質のリスト化

各都市域河川の水質および底質から検出された物質の濃度データをもとに、KATEを用いて毒性予測値による重み付けをし、各都市域河川で優先的に調査すべき上位15物質をリストアップした。水質ではCrotamitonやBis(2-ethylhexyl)phthalateが季節にかかわらず上位で選ばれ、続いて2-(Methylthio)-benzothiazol、4-Nonylphenol、4-tert-Octylphenol、Tributyl phosphateなどが優先物質となった。温暖期には、Bromobutideをはじめとする農薬類が優先物質の多くを占めた。これは、兵庫や東京で多数検出された農薬類が影響したためであり、上流域に田畑が少ない都市域河川については検出物質が変わってくるため、注意する必要がある。一方、底質については、PAHsの多くが優先的に取り組む物質となった。その他の物質では、Bis(2-ethylhexyl)phthalate、4-Nonylphenol、Tris(2-ethylhexyl) phosphateなどが優先物質としてリストアップされた。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

1) 都市域における河川水中の医薬品等をはじめとする生活由来化学物質について、排出源まで含めた環境実態を解明してきたとともに、水生生物に対する生態リスクに関する情報を充実させることができた。さらに下水処理場での処理性に関する情報も集積してきた。

2) 底質中のPAHsについては、一部の地点で、2-methylnaphthalene、fluorene、phenanthrene、anthraceneが米国NOAAの設定しているERL(生物学的悪影響が10%の確率で発生する濃度)を上回ることがわかった。PAHs以外の物質については、一部の地点で、m-cresol/p-cresol、bis(2-ethylhexyl) phthalate、decamethylcyclopentasiloxane(D5)がPNECsedを超過することがわかった。これらの物質は詳細な調査を行う候補と考えられる。また、PAHsの発生源解析を行ったところ、おおむね、植物/木/石炭の燃焼が原因であることがわかった。

3) 網羅分析を通じて、国内都市域河川における化学物質の実態を明らかにすることができた。これまでにAIQS-GCを用いた化学物質の環境実態に関する調査事例はいくつかあるものの、人口100万人以上の都市域を一斉に調査した例はほとんどない。本調査によって、多くの都市域河川から下水処理場を経由する生活由来物質が検出されることが分かった。また、採水場所や時期によって、農業由来の農薬類や工業由来のフェノール類等を検知し、本研究で開発したスクリーニング分析法が化学物質の実態把握に有用であることを実証した。さらに、GC×GC-QTOFMSによるノンターゲット分析も行い、AIQS-GCで検出されなかった物質(データベース未登録物質)も複数発見した。検出強度が高かった物質については、データベースに登録して、レトロスペクティブ解析によって定量値を得ることができた。このように、ノンターゲット分析によってAIQS-GCを補完する手法はこれまでにほとんどなく、本研究がその先行的な事例になると考えられる。さらに、網羅的な分析手法によって、多成分の化学物質の存在を明らかにしただけでなく、各物質の毒性予測値を用いてデータの重み付けをして、優先的に調査すべき物質をリストアップした。これは、今後、複合化学汚染の実態解明や包括的なリスク評価を行う上で重要な知見になると考えられる。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

1)環境省の化学物質環境実態調査(黒本調査)の一環で行われている分析法開発調査及び本研究を通じて開発した、「底質中のナフタレンとベンゾ[a]ピレンの分析法」は、黒本調査における初期・詳細環境調査の際の分析方法として参考にされている。

2)平成29年度から黒本調査の一環で進めている「LC/MSノンターゲット分析法・スクリーニング分析法検討会」の検討委員として検討会へ参加している。平成30年度の報告書にも本研究で検討した分析手法を掲載した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

1)本研究を通じて、優先的に調査すべき物質としてきた生活由来化学物質を黒本調査の対象物質として取り扱うことを提案しており、これらの物質の全国的な汚染実態の把握が期待できる。さらにサブテーマ1で解明してきた生活由来化学物質の水生生物に対する生態リスク情報を、排出源からの排出実態やその処理性に関する情報を学会や国民との科学技術対話等の機会を使って積極的に発信することで、これらの化学物質の適正な管理に向けた提言をしていくことが期待できる。

2)底質生物にリスクがあると判断される物質(2-methylnaphthalene、fluorene、phenanthrene、anthracene、m-cresol/p-cresol、bis(2-ethylhexyl) phthalate、decamethylcyclopentasiloxane)については、環境省が行っている化学物質環境実態調査の初期・詳細環境調査等の対象物質となることが望ましく、行政が活用することが見込まれる。

3)本研究で活用した網羅分析を通じて、将来的に以下のことが実現する可能性がある。

- ① 定常時における化学物質(未規制物質含む)の環境実態調査
- ② 事故や災害等の非定常時における環境実態調査(初期調査として)
- ③ 上記①と②のデータを比較することで、非定常時において流出や漏洩の可能性がある物質を速やかにリストアップして、避難指示や汚染拡大防止等の行政対応に役立てることができる
- ④ 化学物質の包括的なリスク評価や管理手法
- ⑤ 安全性評価のための分析技術

化学物質に係る現行の公定法は、定常時を想定して策定されており、環境基準物質や規制対象物質等の限られた物質を対象にしている。そのため、行政が今後取り組む課題としては、事故や災害等の非定常時対応への強化や未規制化学物質の監視などがあげられる。例えば、地震や台風などの自然災害発生時に、建造物倒壊に伴う有害化学物質の流出や漏洩等を速やかに検知し、必要な対策を講ずることは地域住民の安心や安全を確保する上で重要な取り組みになる。また、未規制の新興化学物質について環境実態を調べ、各物質の毒性情報にもとづいて優先的に調査する物質をリスト化することは、化学物質規制や管理を検討する上で有用な情報になる。本研究で得られた研究成果は、環境行政のニーズに合致するものであり、将来の環境政策や保全対策等への活用も大いに期待できる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) Asakawa D., Tojo T., Ichihara M., Mastumura C., Hasegawa H., Miyawaki T. and Nishino T., Organohalogen compounds, 80, 45-48, 2018, Development of LC-DA-APPI-MS/MS method for nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and its diurnal variations in Osaka, Japan during transboundary air pollution events
- 2) Tojo T., Ichihara M., Asakawa D., Kakutani N., Miyamoto I., Ueda M., Matsumura C., Hasegawa H., Miyawaki T. and Nishino T., Organohalogen compounds, 80, 325-329 (2018), Development of analytical

methods for pesticides in ambient air～Comparison between target analysis and non-target analysis～

- 3) Haga Y., Yoshiki R., Matsumura C., Yamasaki T., Nakagoshi A., Fujimori K., Tojo T., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T. and Nakano T.: Organohalogen Compounds, 80, 301–304 (2018), Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments in Hyogo Prefecture, Japan
- 4) Yoshiki R., Yamasaki T., Yamamoto K., Haga Y., Nakagoshi A., Fujimori K. and Matsumura C.: Organohalogen Compounds, 80, 217–220 (2018), Benzotriazole UV Stabilizers in Water and Atmosphere Environment of Hyogo Prefecture, Japan
- 5) Haga Y., Tsurukawa M., Yoshiki R., Nakagoshi A., Fujimori K., Nakano T. and Matsumura C.: Organohalogen Compounds, 79, 313–316 (2018), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Naphthalenes (PCNs) in Sediment of Hyogo Prefecture, Japan
- 6) Hasegawa H., Nishino T., Tojo T., Matsumura C., Miyawaki T., Suzuki S.: Organohalogen compounds, 80, 133–136 (2018), Screening of organic pollutants in environmental water in urban areas of Japan.

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 西野 貴裕、加藤 みか、下間 志正：第26回環境化学討論会(2017)
LC-MS/MSによる農薬多成分分析方法の検討
- 2) Nishino T., Kato M., Shimoma S.: 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants ,2017, Development of an LC-MS/MS Analytical Method for Pesticides,
- 3) 加藤みか、西野貴裕、山崎正夫、下間志正：第51回日本水環境学会年会(2017)
PRTR情報を用いた東京都内水域における高リスク化学物質のスクリーニング
- 4) 西野 貴裕、加藤 みか、東條 俊樹、松村 千里、長谷川 瞳、宮脇 崇、下間 志正、2018. 都内水環境中における生活由来物質のリスク評価、第21回水環境学会シンポジウム p.143
- 5) Nishino T., Kato M., Tojo T., Matsumura C., Hasegawa H. and Miyawaki T., 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Risk Assessment of Pharmaceutical Chemicals in the Rivers in Tokyo, Japan,
- 6) Kato M., Nishino T., Shimoma S.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Comprehensive analysis of organic compounds in the water environment in Tokyo by automated identification and quantification system with GC-MS database,
- 7) 加藤みか、西野貴裕、下間志正、第27回環境化学討論会(2018)、東京都内水域における有機リン酸エステル類の実態調査
- 8) 加藤みか、西野貴裕、宮沢佳隆、下間志正、第53回日本水環境学会年会(2019)、GC/MSによる東京都内河川水中の環境リスク懸念物質の実態調査
- 9) 浅川大地、東條俊樹、第34回エアロゾル科学・技術研究討論会(2017)越境大気汚染時のPAHsとニトロPAHs濃度の日内変動
- 10) Asakawa D.:Frontiers of Atmospheric Aerosol Studies: Toward the Understanding of Their Health and Climatic Effects,2018, Structural characterization of humic-like substances in atmospheric aerosol and their sorption properties of polycyclic aromatic hydrocarbons
- 11) 市原真紀子、角谷直哉、山本敦史、第26回環境化学討論会(2017)大阪市域における底質中のHBCD
- 12) 東條俊樹、竹峰秀祐、第26回環境化学討論会、(2017) 大阪市域における大気中FTOHsの経時的変化について
- 13) 浅川大地、市原真紀子、東條俊樹、第27回環境化学討論会(2018)、大阪市内におけるPM2.5中のニトロ多環芳香族炭化水素類濃度の日内変動
- 14) 東條俊樹、市原真紀子、浅川大地、角谷直哉、宮本伊織、上田守男、第27回環境化学討論会(2018)、大気環境における農薬類の一斉分析法の検討～ノンターゲット分析とターゲット分析の比較～
- 15) Asakawa D.,Tojo T.,Ichihara M., Mastumura C., Hasegawa H.,Miyawaki T., Nishino T.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants ,2018, Development of LC-DA-APPI-MS/MS

method for nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and its diurnal variations in Osaka, Japan during transboundary air pollution events

16) Tojo T., Ichihara M., Asakawa D., Kakutani N., Miyamoto I., Ueda M., Matsumura C., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T.: 38th International Symposium of Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Development of analytical methods for pesticides in ambient air: Comparison between target analysis and non-target analysis

17) 浅川大地、日本水環境学会MS技術研究委員会 第42回 e-シンポ(2019)LC-Q-TOFMSによる大気エアロゾル中有機物の探索

18) 吉識亮介、山崎富夫、山本勝也、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: 第26回環境化学討論会(2017)「兵庫県内の環境中のBUVSsの濃度レベルについて」(ポスター発表)

19) 羽賀雄紀、山崎富夫、鶴川正寛、吉識亮介、中越章博、藤森一男、松村千里: 第51回日本水環境学会年会(2017)「兵庫県における水環境中のHBCDの濃度レベルについて」

20) 羽賀雄紀、吉識亮介、中越章博、中野武、藤森一男、松村千里: 第26回環境化学討論会(2017)

「底質中のナフタレンの分析法開発と兵庫県内の環境調査結果」(ポスター発表)

21) 吉識亮介、羽賀雄紀、中越章博、松村千里: II型共同研究推進会(2017)「リン酸エステル系難燃剤の分析検討について」

22) 羽賀雄紀、吉識亮介、中越章博、藤森一男、松村千里: 第44回環境保全・公害防止研究発表会(2017)「兵庫県内の河川底質中のPAHsの濃度分布について」

23) 吉識亮介、山崎富夫、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: II型共同研究推進会議(2018)「兵庫県内河川中のリン酸エステル系難燃剤の現況について」

24) 松村千里、羽賀雄紀、吉識亮介、中坪良平、今吾一、岡村秀雄、段智久、東條俊樹、長谷川瞳、宮脇崇、西野貴裕、中野武: 第21回日本水環境学会シンポジウム(2018)「船舶エンジンすす中の有機汚染物質分析」

25) Haga Y., Yoshiki R., Matsumura C., Yamasaki T., Nakagoshi A., Fujimori K., Tojo T., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T. and Nakano T.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments in Hyogo Prefecture, Japan

26) Yoshiki R., Yamasaki T., Yamamoto K., Haga Y., Nakagoshi A., Fujimori K. and Matsumura C.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Benzotriazole UV Stabilizers in Water and Atmosphere Environment of Hyogo Prefecture, Japan (ポスター発表)

27) Matsumura C., Haga Y., Yoshiki R., Nakatsubo R., Kon G., Okamura H., Dan T., Tojo T., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T. and Nakano T.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Analysis of Organic Pollutants Contained in Soot from Marine Diesel Engines (ポスター発表)

28) 羽賀雄紀、吉識亮介、中越章博、山崎富夫、藤森一男、松村千里: 第27回環境化学討論会(2018)「兵庫県内の底質中PAHsの環境実態調査結果について」(ポスター発表)

29) 吉識亮介、山崎富夫、山本勝也、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: 第27回環境化学討論会(2018)「兵庫県内の環境中のBUVSsの環境実態調査結果について」(ポスター発表)

30) 羽賀雄紀、吉識亮介、中越章博、松村千里、藤森一男: 第27回環境化学討論会(2018)

「底質中のベンゾ[a]ピレンの分析法開発について」(ポスター発表)

31) 吉識亮介、山崎富夫、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: 第52回日本水環境学会年会(2018)

「LC/MS/MSを用いた有機リン酸エステル系難燃剤の分析検討」

32) 吉識亮介、山崎富夫、山本勝也、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: 平成29年度全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部 有害物質部会(2018)「兵庫県内環境中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(BUVSs)濃度レベルについて」

33) 羽賀雄紀、吉識亮介、松村千里、中越章博、浅川大地、東條俊樹、長谷川瞳、宮脇崇、西野貴裕: 日本水環境学会MS技術研究委員会 第42回 e-シンポ(2019)「国内4大都市域の底質における化学物質の汚染

実態について」

- 34) 長谷川瞳、平生進吾、西野貴裕、第26回環境化学討論会(2017)LC/Q-TOF-MSによる水環境中汚染化学物質のスクリーニング分析
- 35) 長谷川瞳、西野貴裕、東條俊樹、松村千里、宮脇崇、門上希和夫、第20回日本水環境学会シンポジウム(2017)LC/Q-TOF-MSによる都市域河川中有機化学物質のスクリーニング分析
- 36) 長谷川瞳、平生進吾、第52回日本水環境学会年会(2018)名古屋市水域におけるネオニコチノイド系農薬類の濃度分布
- 37) Hasegawa H., Nishino T., Tojo T., Matsumura C., Miyawaki T., Suzuki S.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Screening of organic pollutants in environmental water in urban areas of Japan
- 38) 長谷川瞳、西野貴裕、東條俊樹、松村千里、宮脇崇、第21回日本水環境学会シンポジウム(2018) 名古屋市内における河川水中有機化学物質のスクリーニング分析
- 39) 長谷川瞳、平生進吾、第53回日本水環境学会年会(2018) 名古屋市内河川水中に存在する医薬品類の実態調査
- 40) 宮脇崇、西野貴裕、長谷川瞳、東條俊樹、松村千里、高橋浩司、門上希和夫: 第20回日本水環境学会シンポジウム(2017)「GC/MSデータベース法を用いた都市域河川水中有機化学物質のスクリーニング分析」
- 41) Miyawaki T., Takahashi K., Nishino T., Hasegawa H., Tojo T., Matsumura C.: The 38th International Symposium (Dioxin 2018), 2018, “Screening method of organic pollutants in river water of urban areas in Japan using a GC-MS database system “

7. 研究者略歴

研究代表者

西野 貴裕

上智大学理工学部卒業、現在、東京都環境科学研究所 主任研究員

研究分担者(サブテーマリーダー)

1) 東條俊樹

愛媛大学大学院 連合農学研究科修了、農学博士 現在、大阪市立環境科学研究センター

研究副主幹

2) 松村千里

鳥取大学大学院工学研究科修了、現在、兵庫県環境研究センター主席研究員

3) 長谷川瞳

中部大学大学院博士後期課程修了、博士(応用生物学)現在、名古屋市環境科学調査センター研究員

4) 宮脇 崇

熊本大学大学院修了、愛媛大学農学部助教、博士(学術) 現在、福岡県保健環境研究所研究員

II. 成果の詳細

II-1 水質における化学物質の一斉分析法の開発・関東、九州地域において脅威となる物質における汚染実態解明

公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所

環境リスク研究科

西野 貴裕

環境リスク研究科

加藤 みか

平成28～30年度累計予算額：11,604千円

(うち平成28年度：4,200千円、平成29年度：3,856千円、平成30年度：3,548千円)

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

網羅分析等により優先的に環境実態調査が必要とされた化学物質について、関東、九州を含めた国内5都市域の公共用水域における汚染実態解明を進めてきた。さらに毒性情報として水生生物に対する予測無影響濃度（PNEC）を活用して生態リスク評価を進めたとともに、それらの物質の排出源に関する情報まで取りまとめた。測定対象物質のうち、抗生物質のClarithromycinやErythromycin、抗てんかん剤のCarbamazepine等の濃度がPNECを超過している地点があった。また汚染の季節性に関しては、寒冷期には抗生物質等が、温暖期には虫よけ剤のN,N'-Diethyl-m-toluamideの濃度が高くなる傾向にあった。また、これらの物質に関して排出源に関する情報を取りまとめたところ、下水処理場や医療業を営む事業場の排水から、これらの物質が排出されており、下水処理工程でも除去率が高くない物質も多く存在していた。

[キーワード]

水質試料、生活由来化学物質、生態リスク評価、予測無影響濃度（PNEC）、排出源解明

1. はじめに

国内や海外の水環境における化学物質の汚染実態に関して、これまでも特定の化学物質に対してターゲット一斉分析を通じた生態リスク評価が多くの機関によって進められてきた。しかし、年々新たに製造される化学物質の種類が増加していく昨今においては、測定対象物質をカテゴリー別に決定する手法では、包括的な化学物質によるリスクの評価を進めることは非常に困難と考えられる。そこで本研究では、国内を代表する都市域をフィールドとし、網羅分析等を通じて定性的な視点から優先的に調査すべき物質を選定することとした。選定した化学物質については、それらの排出源まで含めた環境実態調査を行うとともに、水生生物に対する生態リスクの評価を進め、化学物質の管理に向けた提言を行うための基礎資料とする。

2. 研究開発目的

本サブテーマでは、水生生物に対する影響を与える可能性のある化学物質について、サブテーマ4及び5による網羅分析等を通じて選定後、それらの物質に対して国内を代表する5都市（東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡）の河川水試料を定量分析することで、水系生態系へのリスク評価することを主目的とした。さらに化学物質による汚染には季節変動もあると想定されるため、温暖期と寒冷期の2回実施することで季節性の把握を進めた。さらに下水処理場をはじめとした事業場からの公共用水域への放流水を分析することで排出源に関する情報も拡充することとした。

3. 研究開発方法

3-1 分析方法の検討

本サブテーマでは、サブテーマ4及び5の網羅分析等を通じて選定した水質試料中の化学物質について、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）及び高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS/MS）を用いた分析方法の検討を進めてきた。

初年度は、分析方法の開発が途上であったLC-MS/MSについて、幅広い性質（水溶性～非水溶性）の物質群に対応可能な方法を開発するため、幅広い水-オクタノール分配係数（LogPow）を持った化学物質の添加回収試験を行うことでターゲット一斉分析の予備検討を進めた。ここでは、LogPow（-0.81（MCPA）～8.2（Silafuluofen））を持つ物質の混合物として、農薬混合溶液Wako 63 Pesticides Mixture Standard Solution WQ-4（各20μg/mLアセトニトリル溶液）をアセトニトリルで各2μg/mLに希釈し、超純水や河川水等への添加回収試験を実施した。

さらに3種類の前処理方法のうち最も添加回収率の優れていた固相カートリッジによる固相抽出法を用いて、河川水（下水処理場の直下流地点）に同様に添加回収試験を実施し、マトリックスの多く存在する試料への有効性を検証した。なお、今回のLC-MS/MSによる分析は、ESIのポジティブモードとネガティブモードの双方で行った。水試料には、上記の混合溶液と、内部標準物質としてポジティブモードはImazaril-d5、ネガティブモードはMCPB-d3を添加し、分析には、LC-MS/MS（Waters社製 Xevo-TQS）を使用した。

1) 各抽出方法間における添加回収試験率の比較

第1スキームとして、超純水に上記の物質群を添加し、固相ディスクを用いた固相抽出法、ジクロロメタンを使用した溶媒抽出法、固相カートリッジを使用した固相抽出法の3手法を使用して、その回収率を比較することとした。

a. 固相ディスクによる固相抽出法の検討

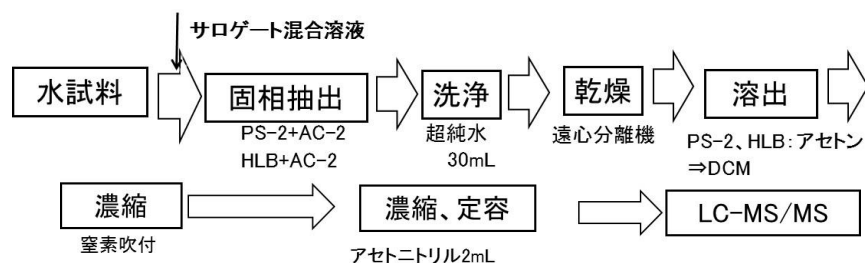
固相ディスクには、疎水性物質の吸着用に3M社製のEmpore Disk C18を、親水性物質の吸着用に同社製のEmpore Disk ACを使用した。これらを、C18を上にしたしながら重ね合わせ、超純水1Lに上記の農薬混合溶液を5μLと内部標準物質溶液20μLを添加したものを50mL/分の流速で通水した。通水後、固相ディスクはアセトンで超音波抽出し、ロータリーエバポレーターと窒素噴付で乾固直前まで濃縮、アセトニトリルで1mLにメスアップして、分析に供した。

b. ジクロロメタンによる溶媒抽出法の検討

1)と同様に調製した水試料1Lに対して、ジクロロメタン（DCM）100mLを加えて10分間振とう抽出を行い、この操作を2回繰り返した。ロータリーエバポレーターと窒素噴付で乾固直前まで濃縮し、アセトニトリルで1mLにメスアップしてLC-MS/MSで分析に供した。

c. 固相カートリッジによる固相抽出法の検討

固相カートリッジによる固相抽出法の検討は、既報（陣矢ら（2011）. 環境化学, 21(1), 35-48.）¹⁾を参考に行うこととした。疎水性物質の吸着には、いずれもWaters社製のSep-Pak PS-2（PS-2）とOasis HLB（HLB）の2種類を比較し、親水性物質の吸着には同社製のSep-Pak AC-2（以下「AC-2」という。）を使用した。PS-2（またはHLB）とAC-2を直列（AC-2が下流側）につなぎ、（1）と同様に調製した水試料を10mL/分の流速で通水した。通水後、超純水で固相の洗浄を行い、乾燥後、PS-2及びHLBは、アセトンとDCMで溶出、AC-2はアセトンで溶出を行い、窒素噴付で乾固直前まで濃縮し、アセトニトリルで2mLにメスアップして分析に供した。



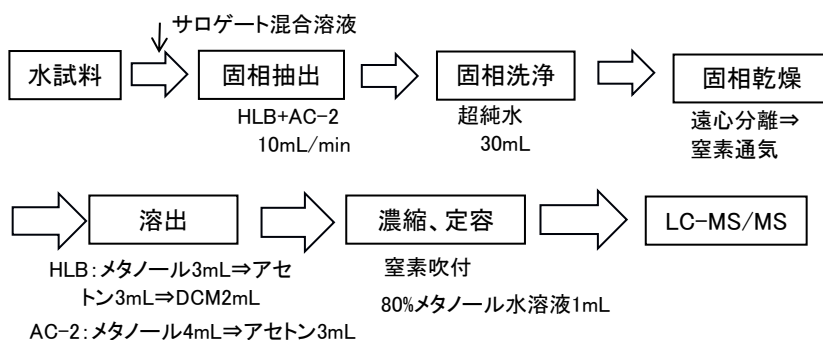
図(1)-1 固相カートリッジによる添加回収試験の分析フロー

3-2 5都市域の公共用水域における環境実態解明及び水生生物に対する生態リスク評価

3-1で検討した分析方法を応用して、本研究に参画している5都市域の公共用水域における水試料のターゲット分析を実施し、対象とした化学物質による汚染実態を調査した。調査は、汚染の季節性を把握するため、寒冷期と温暖期の2回実施し、さらに日内変動を考慮し採水は1日に午前、午後の2回行った。各都市域における採水地点を表(1)-1に示す。さらに、実測濃度と文献情報から調査した水生生物に対する予測無影響濃度(PNEC)と比較することで、水生生物に対する生態リスクの評価も実施した。本研究ではPNECは文献情報から収集したが、医薬品を初めとした生活由来化学物質には、文献情報のない物質もある。このため、比較的高い濃度レベルで検出されたTelmisartan、Irbesartan、Candesartan、Losartan、Olmesartan、Fexofenadineに関しては別途、水生生物を使った毒性試験(ムレミカズキモ成長阻害試験、オオミジンコ遊泳阻害試験)を委託した。そこから得られたデータに環境省の初期リスク評価ガイドラインに基づき、不確実係数1,000で除してPNECを算出した。

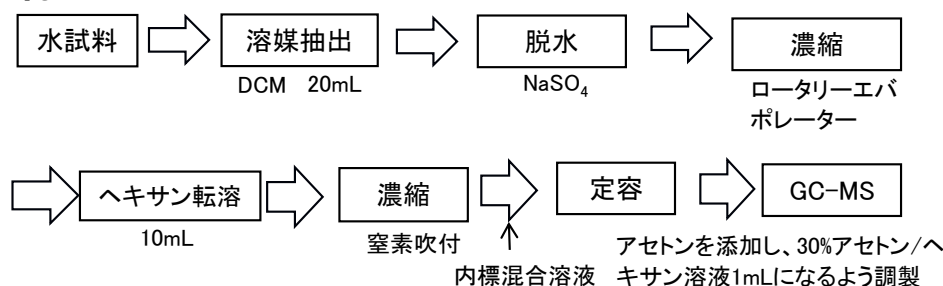
表に示した採取地点において、それぞれの研究分担者がステンレス製のバケツを用いて、水試料を汲み取った後、速やかに分析を担当する東京都環境科学研究所へ送付した。東京都環境科学研究所は、水試料を受領後、速やかに溶媒抽出及び固相抽出を行い、それぞれの抽出試料をLC-MS/MS及びGC-MSによる分析に供した。前処理方法を機種別に示す。

LC-MS/MSの場合、水試料200mL(下水流入水は50mL)にサロゲートとして林純薬工業株式会社製「PL農薬サロゲート混合標準溶液III(ポジティブモード:Methomyl- d_3 、Imidacloprid- d_4 、Thiabendazole- $^{13}C_6$ 、Carbaryl- d_7 、Imazalil- d_5 、各20 μ g/mL)」を2ng相当添加後、HLBとAC-2を直列に接続した固相カートリッジに10mL/minの流速で通水した。通水後、固相カートリッジ内を洗浄、接続していたHLBとAC-2を切り離し、遠心分離と窒素通気で乾燥させた。乾燥後、HLBはメタノール3mL⇒アセトン3mL⇒DCM2mL、AC-2も同様にメタノール4mL⇒アセトン3mLをバックフラッシュ法で流し、吸着した化学物質を溶出させた。これらをそれぞれ3mL程度になるまで窒素吹付で濃縮した後、混合し、0.2mL程度まで再度窒素で濃縮、最終的に80%メタノール水溶液1mLまでメスアップしてLC-MS/MSで分析した。



図(1)-2 ターゲット分析で使用した分析フロー (LC-MS/MS)

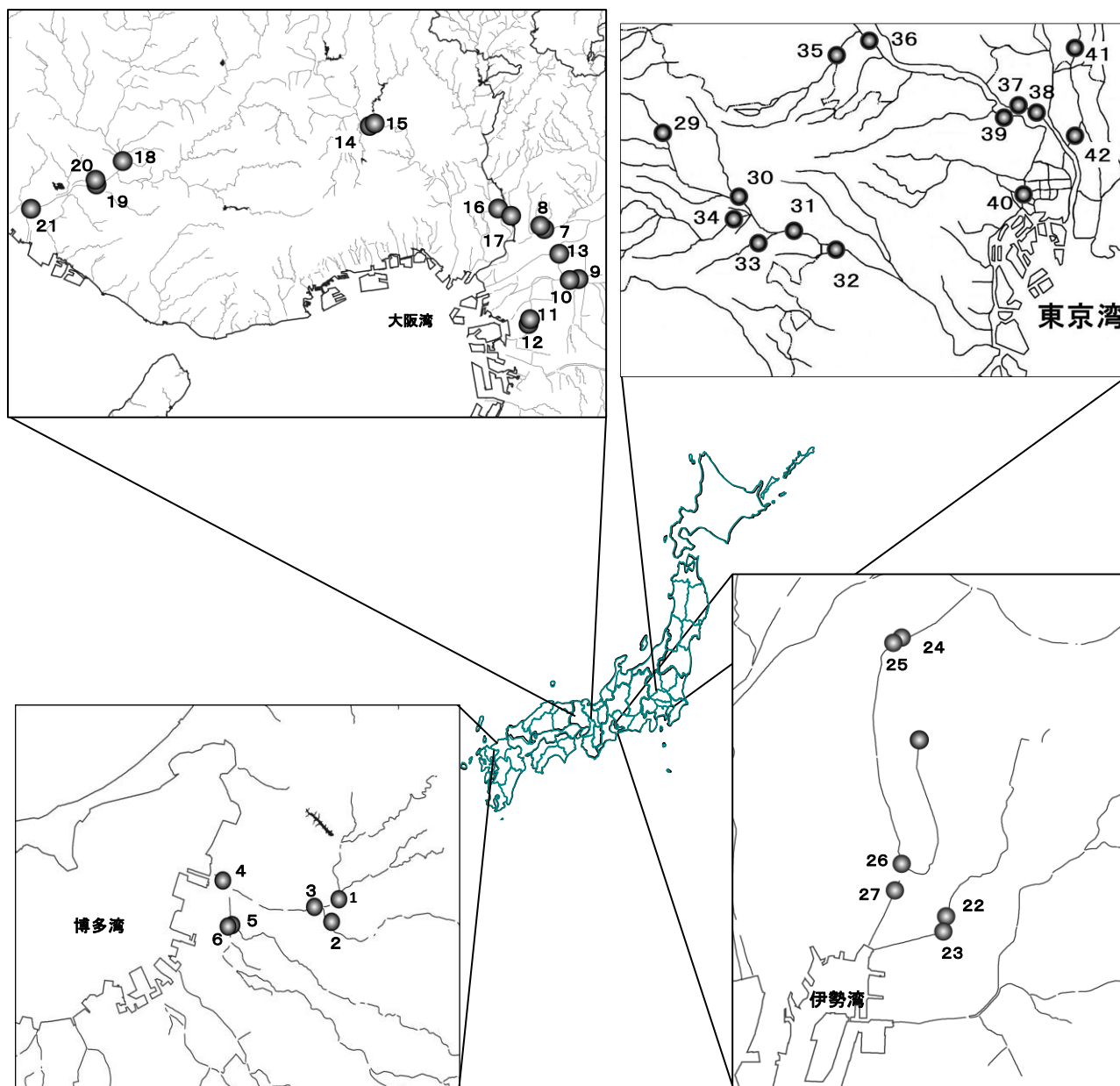
GC-MSの場合、水試料200mL(下水流入水は50mL)を分液漏斗に分取し、加熱処理した塩化ナトリウム16gを加えた。ここにDCM20 mLを加え、10分間振とう抽出した後、DCMを硫酸ナトリウムで脱水し、この操作を2回繰り返した。回収した抽出液は、ロータリーエバポレーターで数 mL程度まで濃縮した後、ヘキサンを10 mL程度になるまで加え、窒素噴き付け装置(40℃)により約0.7 mLまで濃縮した。これに内標準物質を1 μ g添加し、アセトンで1 mLに定容後、GC-MSで分析した。



図(1)-3 ターゲット分析で使用した分析フロー (GC-MS)

表(1)-1 水質試料における環境実態調査の都市別対象地点（寒冷期、温暖期共通）

	河川名	地点名		河川名	地点名
福岡県	1	粕屋大橋	名古屋市	22	忠治橋
	2	多々良川		23	豊生橋
	3	雨水橋		24	城北橋
	4	名島橋		25	中土戸橋
	5	須恵川		26	大瀬子橋
	6	宇美川		27	紀左エ門橋
大阪市	7	神埼川	東京都	28	新堀川
	8	十八条処理場上流		29	舞鶴橋
	9	津守処理場上流		30	永田橋
	10	木津川		31	日野橋
	11	津守処理場下流		32	関戸橋
	12	城北川		33	多摩川原橋
兵庫県	13	淀川		34	大栗川
	14	毛馬水門		35	報恩橋
	15	武庫川		36	浅川
	16	武庫川上流浄化センター放流口上流		37	高幡橋
	17	武庫川上流浄化センター放流口下流		38	清柳橋
	18	猪名川		39	栄橋
	19	利倉橋		40	荒川
	20	万歳橋		41	堀切橋
	21	加古川		42	隅田川
		上荘橋左岸			小台橋
		上荘橋右岸			両国橋
		加古川橋			潮止橋
					平和橋



表(1)-2 測定対象化学物質 (LC-MS/MS 温暖期、寒冷期共通)

物質名	用途
Clarithromycin	抗生物質
Erythromycin	抗生物質
Trimetprim	抗生物質
Amlodipine	高血圧治療薬および狭心症治療薬
Olmesartan	高血圧症治療薬
Irbesartan	高血圧症治療薬
Losartan	高血圧症治療薬
Telmisartan	高血圧症治療薬
Candesartan	高血圧症治療薬
Diltiazem	血管拡張薬
Sulpiride	定型抗精神病薬
Quetiapine	非定型抗精神病薬
Diclofenac	非ステロイド性抗炎症薬
Sulindac	非ステロイド性抗炎症薬
Carbamazepine	抗てんかん薬
Epinastine	アレルギー性疾患治療剤
Crotamiton	沈痒剤
Fexofenadine	抗ヒスタミン薬
Diphenhydramine	抗ヒスタミン薬
Ketotifen	抗ヒスタミン薬
Propranolol	アドレナリン作動性効果遮断薬
Theophylline	呼吸器系疾患の治療剤
N,N-Diethyl-m-truamide (DEET)	防虫剤
Monoolein glycerol	食品添加物
Tris(2-butoxyethylphosphate) (TBOEP)	難燃剤、可塑剤

表(1)-3 測定対象化学物質 (GC-MS 寒冷期)

物質名	用途または種別	物質名	用途または種別
Naphthalene	PAH	Acetophenone	溶媒
Pyrene	PAH	Triclosan	殺菌剤
Acenaphthene	PAH	Isoprothiolane	殺菌剤
2-Methylnaphthalene	PAH	Orysastrobins	殺菌剤
2-(Methylthio)benzothiazole	香料	Thifluzamide	殺菌剤
Benzothiazole	香料	Tricyclazole	殺菌剤
Isophorone	塗料、溶媒	1,4-Dichlorobenzene	殺虫剤
Tris(2-Chloroethylphosphate)	難燃剤、可塑剤	Bromobutide	除草剤
Tris(1,3-dichloro-2-propylphosphate)	難燃剤、可塑剤	Caffeine	精神神経系用薬
Benzyl alcohol	化粧品	4-tert-Octylphenol	非イオン性界面活性剤の代謝物
1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol	可塑剤	Decamethylcyclopentasiloxane	有機シリコン系化合物
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	可塑剤	2-Phenoxyethanol	有機合成原料
Butyl Benzyl phthalate	可塑剤	Diphenyl Sulfone	有機合成原料
Bis(2-ethylhexyl) adipate	可塑剤	BisphenolA	有機合成原料
Diethyl phthalate	可塑剤	3,5-Dimethylphenol	有機合成原料
Dimethyl phthalate	可塑剤	4-Nitrotoluene	有機合成原料
Dibutyl phthalate	可塑剤	Nitrobenzene	有機合成原料
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	抗酸化物質	2-Ethylhexanol	有機合成原料
Anthraquinone	香料、溶媒		

表(1)-4 測定対象化学物質 (GC-MS 温暖期)

物質名	用途または種別	物質名	用途または種別
Naphthalene	PAH	Carbaryl	殺虫剤
Pyrene	PAH	Carbofuran	殺虫剤
Acenaphthene	PAH	Fenobucarb	殺虫剤
Fluoranthene	PAH	Pretilachlor	殺虫剤
2,6-Dimethylnaphthalene	PAH	Propoxur	殺虫剤
2(3H)-Benzothiazolone	香料	1,4-Dichlorobenzene	殺虫剤
2-(Methylthio)benzothiazole	香料	1,2,4-Trichlorobenzene	除草剤
2-Methoxyphenol	香料	Oxadiazon	除草剤
Benzothiazole	香料	Cafenstrole	除草剤
Tris(1,3-dichloro-2-propylphosphite)	難燃剤、可塑剤	Carbetamide	除草剤
Tris(2-Chloroethylphosphate)	難燃剤、可塑剤	Dimethametryn	除草剤
Tributyl phosphate	難燃剤、可塑剤	Symetryne	除草剤
Bis(2-ethylhexyl)phthalate)	可塑剤	Pyriminobac-methyl E	除草剤
Dibutyl phthalate	可塑剤	Pyriminobac-methyl Z	除草剤
Diethyl phthalate	可塑剤	Butachlor	除草剤
Bis(2-ethylhexyl) adipate	可塑剤	Bromacil	除草剤
Butyl Benzyl phthalate	可塑剤	Bromobutide	除草剤
2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	抗酸化物質	Metolachlor	除草剤
Hexachlorobutadiene	溶媒	Mefenacet	除草剤
1,2-Dichlorobenzene	溶媒	Phenol	消毒剤
1,3-Dichloro-2-propanol	溶媒	Caffeine	精神神経系用薬
4-Cymene	溶媒	4-tert-Octylphenol	非イオン性界面活性剤の代謝物
Isoprothiolane	殺菌剤	Diphenyl Sulfone	有機合成原料
Iprobenfos	殺菌剤	N,N'-Dicyclohexylurea	有機合成原料
Orysastrobins	殺菌剤	1,2,3-Trimethoxybenzene	有機合成原料
Thifluzamide	殺菌剤	BisphenolA	有機合成原料
Triclosan	殺菌剤	Aniline	有機合成原料
Pyroquilon	殺菌剤	Nitrobenzene	有機合成原料
Furametpyr	殺菌剤		

LC-MS/MS 及び GC-MS（寒冷期）の測定対象物質は、医薬品を始めとする生活由来化学物質が多いのに対し、GC-MS（温暖期）の測定対象物質は、季節を考慮し農薬類も多く含めた。LC-MS/MS、GC-MS による分析条件を表(1)-5、6 に示す。

なお、LC-MS/MS に関しては、表(1)-2 で示した化学物質のうち可能な限り多くの物質をいっせいに分析できるように条件検討を試みた。しかし、水系溶媒に 1mM 酢酸アンモニウムを使用した場合、クロマトグラムにおいて Fexofenadine のピークがブロードになり過ぎたとともに、Theophylline が近接した夾雑ピークと完全に重なり定量精度に問題が生じたこと、0.1%ギ酸水溶液の場合は、Telmisartan のピークが全く現れなくなってしまうという理由から、1mM 酢酸アンモニウム水溶液と 0.1%ギ酸水溶液の場合との 2 パターンに分けておこなった。

また、リン酸エステル系難燃剤（PFRs）である Tris(2-butoxyethylphosphate) (TBOEP)、Tris(2-Chloroethylphosphate) (TCEP)、Tris(1,3-dichloro-2-propylphosphite) (TDCPP)、Tributyl phosphate (TBP) の 4 種類は、本研究と研究期間が 2 年間重複していた国立環境研究所 II 型共同研究「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に関する研究」において別途分析方法を開発していたため、その方法²⁾にしたがって前処理、LC-MS/MS で分析を行った。

表(1)-5 LC-MS/MS 分析条件

LC部	
装置	Waters社製 AQUITY UPLC H-Class
カラム	Waters社製 CORETECS™ UPLC®C18+ (Φ 2.1mm×100mm, 粒径 1.6μ m)
リテンションギャップ用カラム	Waters社製 UPLC® BEH C18 (Φ 2.1mm×50mm, 粒径 1.7μ m)
移動相	A:0.1%ギ酸水溶液、B:メタノール 0→2min A:80→60% B:20→40% Linear gradient 2→3.5min A:60→25% B:40→75% Linear gradient 3.5→8min A:25→0% B:75→100% Linear gradient 8→10.5min A:0%、B:100% 10.51min A:0→80% B:100→20% 10.51→18min A:80% B:20%
移動相 (Telmisartan分析時)	A:1mM酢酸アンモニウム水溶液、B:メタノール C:アセトニトリル 0→2min A:80→60% B:5→10%、C:15→30% Linear gradient 2→3.5min A:60→25% B:10→25%、C:30→50% Linear gradient 3.5→7min A:25→0% B:25→50%、C:50% Linear gradient 7→10.5min A:0%、B:50%、C:50% 10.51min A:0→80% B:50→5%、C:50→15%
移動相 (PFRs分析時)	A:1mM酢酸アンモニウム水溶液、B:メタノール C:アセトニトリル 0→2min A:80→60% B:5→10%、C:15→30% Linear gradient 2→3.5min A:60→25% B:10→25%、C:30→50% Linear gradient 3.5→7min A:25→0% B:25→50%、C:50% Linear gradient 7→10.5min A:0%、B:50%、C:50% 10.51min A:0→80% B:50→5%、C:50→15%
流速	0.2mL/min (PFRs分析時は0.15mL/min)
カラム温度	40 °C (PFRs分析時は50°C)
試料注入量	1 μ L
MS部	
装置	Waters社製 Xevo-TQS
イオン化法	ESI(ポジティブモード)
測定モード	MRM
キャピラリー電圧	2.8kV (PFRs分析時は0.8kV)
脱溶媒温度	550 °C

表(1)-6 GC-MS分析条件

機器	Agilent GC-MS 7890/5975
<GC部>	
カラム	J&W DB-5ms (30m×0.25mm, 0.25μm)
カラム温度	40℃ (2min) → 8℃/min → 310℃ (3min)
注入モード	スプリットレス
試料注入量	1μ L
気化室温度	250℃
流量	He 1.2mL/min (一定)
<MS部>	
インターフェース温度	280℃
イオン源温度	230℃
イオン化法	EI, 70eV

これらの物質の定量濃度を PNEC と比較することで水生生物に対する生態リスク評価を実施した。リスク評価に使用した PNEC 情報を表(1)-7 に示す。PNEC は文献情報により大きなバラつきがある。本研究では、最も厳しい視点から最小値を採用し、生態リスク評価に活用することとした。

表(1)-7 化学物質のPNEC情報

	ANNA FURBERG ³⁾	Randhir P. Deo, et al.: ⁴⁾	K. Komori, et al. ⁵⁾	A. Harada, et al. ⁶⁾	P. Verlic hi, et al. ⁷⁾	環境省環 境リスク 初期評価 ⁸⁾	毒性試験委 託情報より 計算	ECHA	EU Risk Assessmen t Report	Lingxiao Kong ²⁰⁾	Ospar Commission Agreement 2014-05 ²¹⁾	20年度環 境省生 体毒性試 験	ECOTOX	OECD	その他
Clarithromycin			52	50	70					130					
Erythromycin		20			20										
Trimethoprim		1,000			2,600										
Omesartan							>8,000								
Irbesartan							>12,800								
Losartan							>25,600								
Telmisartan							>320								
Candesartan							>160								
Diltiazem					1,900										
Sulpiride			>100,000												
Diclofenac	66		10,000		9,700										
Carbamazepine	30	420	250		13,800										
Crotamiton			21,000	20,830											
Fexofenadine							>25,600								
Propranolol	864,000				244										
Theophylline			500,000												
DEET			5,200	5,210											
TBOEP															
Caffeine		10,000,000	5,200							87,000		21,000 ²²⁾	6,800 ²³⁾		
Triclosan		1,550		80											
1,4-Dichlorobenzene						28									
Benzothiazole						10,000									
4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol						15,000									
Bisphenol A						5,300									
1,2,4-Trichlorobenzene						11,000				1,600					
1,2-Dichlorobenzene						5,400									
1,3-Dichloro-2-propanol						1,000,000				1,100,000					
2-(Methylthio)benzothiazole						63,000									
2-Methoxyphenol						3,400									
2-Methylnaphthalene						7,500									
2-Phenoxyethanol						2,300		943,000 ⁹⁾							
3,5-Dimethylphenol						22,000				7,700					
4-Nitrotoluene						7,000								32,000 ²⁴⁾	
4-Nonylphenol						210			600 ¹⁴⁾						
4-tert-Octylphenol						480									
Acenaphthene						2,500					380				
Acetophenone								86,000 ¹⁰⁾		86,400					
Aniline						400			1,500 ¹⁵⁾						
Anthraquinone						940									
Benzyl alcohol						100,000									4,831 ²⁶⁾
Bis(2-ethylhexyl) adipate						520									
Bis(2-ethylhexyl)phthalate						770									
Bisphenol A						11,000				1,500 ¹⁶⁾					
Bromacil															6.8 ²⁷⁾
Butachlor						4.7									
Butyl Benzyl phthalate						2,100			7,500 ¹⁷⁾						
Carbofuran						13									870 ²⁸⁾
Dibutyl phthalate						4,000			10,000 ¹⁸⁾						
Diphenyl Sulfone								50,000 ¹¹⁾							
Fenobucarb						3									
Fluoranthene						6				10	6.3				
Isophorone						990,000								13,000 ²⁵⁾	
Isoprothiolane						10,000									
Metolachlor															70 ²⁹⁾
Naphthalene											2,000				1,600 ³⁰⁾
Nitrobenzene						26,000			38,000 ¹⁹⁾						
Oxadiazon															88 ³¹⁾
Phenol										7,700					
Propoxur								10 ¹²⁾		640					
Pyrene						40				4.6	23				
Symetryne										1,100					6,200 ³²⁾
Tributyl phosphate						21,000		35,000 ¹³⁾							
Tris(2-Chloroethylphosphate)						100,000									

3-3 生活由来化学物質の排出源解明及び処理性に関する情報

選定した化学物質に対して、公共用水域での調査のみでなく、下水処理場や他の事業場からの排水も調査し、排出源の解明と下水処理を通じた処理性の把握を進めることとした。本研究では、下水処理場13箇所、その他の事業場5箇所について最終放流水を採取し、分析を行った。

4. 結果及び考察

ここでは、ポジティブモードで48物質、ネガティブモードで8物質を測定対象物質とした。

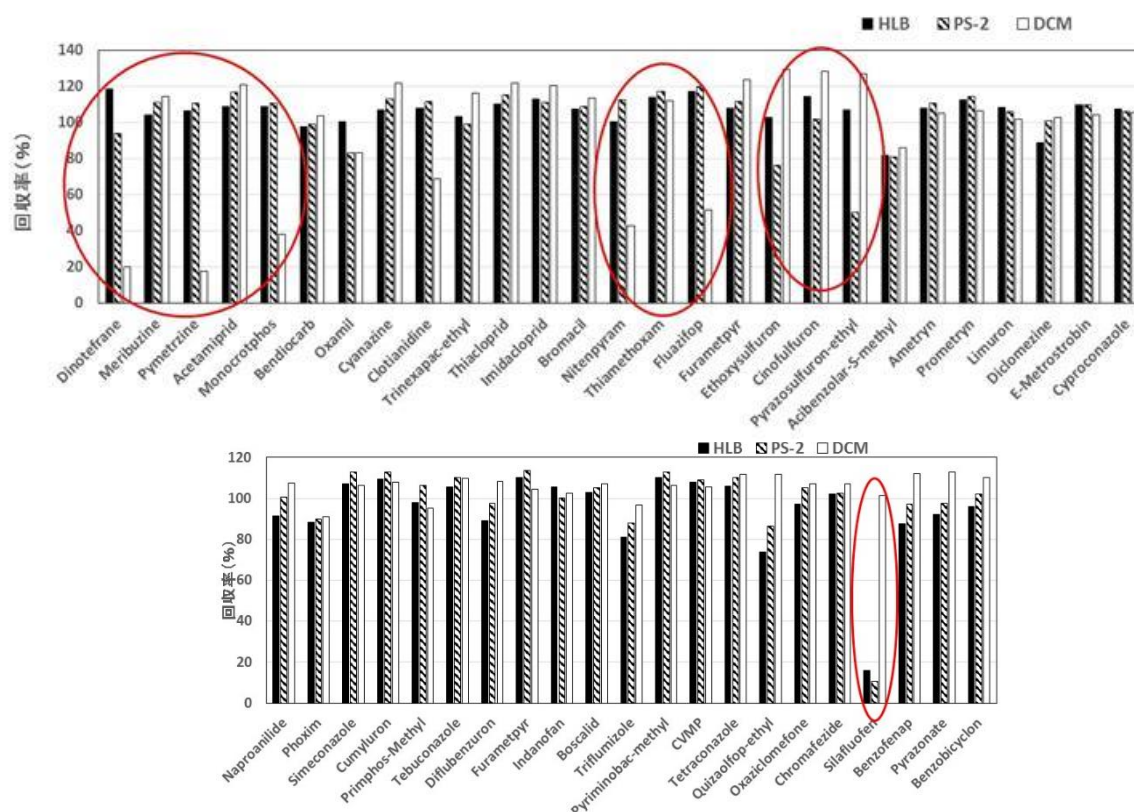
4-1 各抽出方法間における添加回収試験率の比較

a. 固相ディスクによる固相抽出法の検討

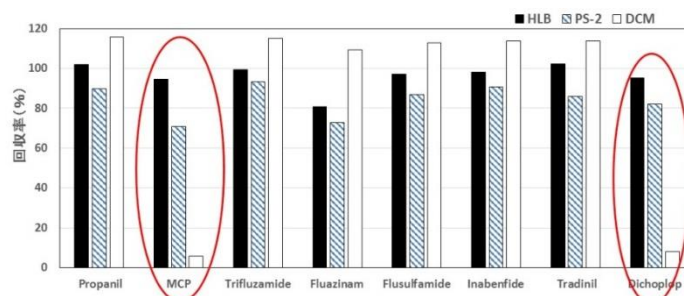
ポジティブモードで測定した48物質中、回収率が50%を超えたのは14物質で、Log Powが1未満の物質を中心に18物質が回収率20%未満であった。

b. DCMによる溶媒抽出法と固相カートリッジによる固相抽出法の比較検討

DCMによる溶媒抽出と固相カートリッジ（HLB+AC-2とPS-2+AC-2の2種類）による固相抽出法との回収率を図(1)-4、5に示す。測定した物質のなかで、DCM溶媒抽出法による回収率が固相抽出法と比較して特に高かったのはSilafuofenで、今回測定した物質の中では最もLogPowが高かった（8.2³³⁾）。一方、DinotefranやPymetrozine、MonocrotophosなどLogPowが0未満³³⁾の物質の回収率は20%未満と親水性の高い物質を捕捉するには不十分であった。また、固相カートリッジ間の比較をしたところ、EthoxysulfuronやPyrazosulfuron-ethylに関して、疎水性物質の吸着用にHLBを使用した方が高い回収率を得ることができた。前述のSilafuofenは、HLB+AC-2、PS-2+AC-2いずれの場合も回収率が20%程度と課題は残るものの、HLB+AC-2の組み合わせでは、対象としてきた物質（ネガティブモードも含めた56物質）のうち55物質は70%以上の回収率を示した。このため、第2段階の実試料の分析及び添加回収試験に対しては、HLB+AC-2の組み合わせによる固相抽出法を用いて検討を進めることとした。



図(1)-4 農薬類の添加回収率の比較（ポジティブモード）



図(1)-5 農薬類の添加回収率の比較（ネガティブモード）

4-2 5都市域の公共用水域における環境実態解明及び水生生物に対する生態リスク評価

寒冷期、温暖期における全地点での測定データについては資料編に添付し、ここでは、PNEC情報の分かっていて比較的高頻度に検出された化学物質を中心に、午前午後の平均値を表示することとした。測定データのうち、1地点以上でPNECを超過している物質は、Clarithromycin、Erythromycin、Diclofenac、Carbamazepine、Triclosanの5種類であった。PNECを超過した場合、環境省では「詳細なリスク評価を行う必要がある。」というカテゴリに分類されている。さらに4-tert-octylphenolは、1地点以上でPNECの10分の1を超える濃度で検出されていた。これまで、医薬品類の水環境における濃度実態に関しては、既報⁵⁻⁶⁾、³⁴⁻³⁶⁾でも報告されており、本調査と同様にClarithromycin等の抗生物質がPNECを超過した事例を報告している。そして季節性に着目すると、Clarithromycinをはじめとした抗生物質、Telmisartanをはじめとした血圧降下剤は寒冷期に、昆虫忌避剤のDEETなどは温暖期に濃度が高くなる傾向にあった。これらの物質の多くは、工業用途や事業活動由来ではなく、生活活動に由来する生活由来化学物質、いわゆるパーソナルケア製品（PPCPs）に分類される化学物質である。これらの物質は、下水処理場を経由しての排出が想定されるとともに、医療機関などの事業場からも放流されることが考えられた。このため、排出源に関する情報を集積することとした。

表(1)-8 各都市域の公共用水域における生活由来化学物質の濃度とPNEC情報（ng/L）

物質名 (PNEC)	Clarithromycin		Erythromycin		Diclofenac		Carbamazepine		Triclosan		4-tert-octylphenol	
	50		20		66		30		28		480	
採水地点	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期
福岡 名島橋	180	28	7.2	2.1	21	4.6	31	17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
兵庫 利倉橋	710	190	65	32	32	68	70	30	(42)	N.D.	(5)	N.D.
大阪 中浜処理場下	910	170	60	28	1,100	76	74	42	(53)	N.D.	140	65
名古屋 舞鶴橋	800	340	31	32	100	78	49	31	190	440	96	22
東京 日野橋	540	220	63	29	84	37	73	65	(41)	N.D.	(9)	N.D.

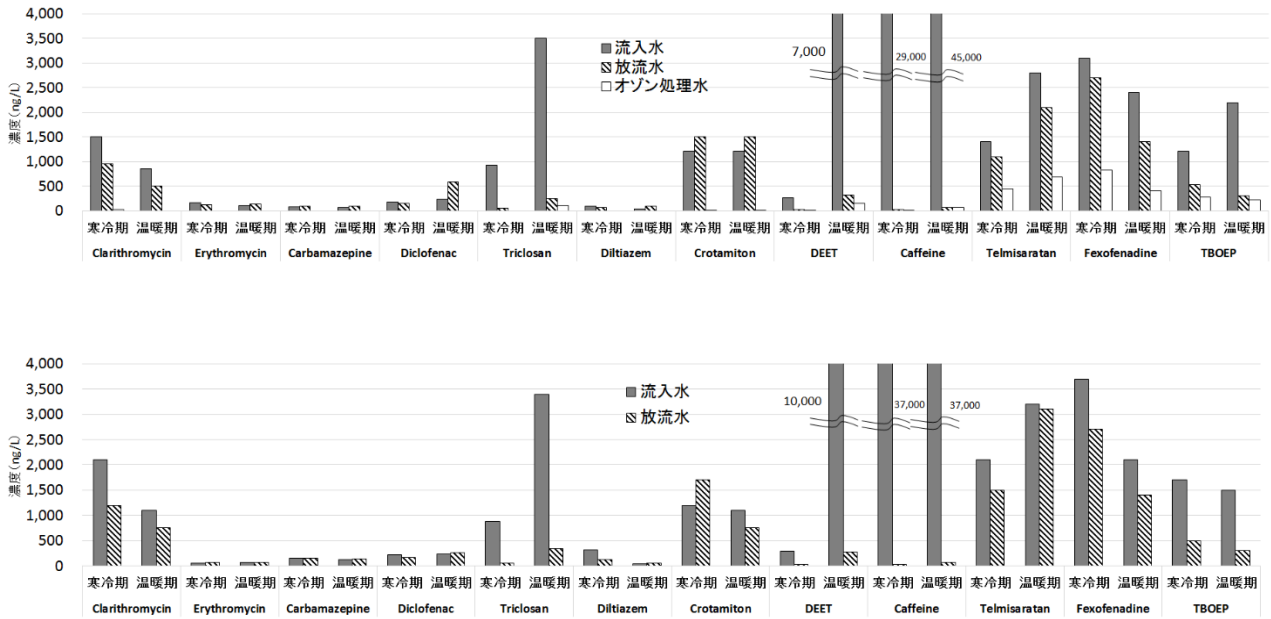
物質名 (PNEC)	Bisphenol A		DEET		Caffeine		Telmisartan		Crotamiton		Fexofenadine	
	1,600		5,200		5,200		>320		21,000		>25,600	
採水地点	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期
福岡 名島橋	98	N.D.	28	80	170	40	340	380	450	250	1,200	280
兵庫 利倉橋	520	N.D.	67	150	44	21	1,200	820	1,500	850	5,600	1,100
大阪 中浜処理場下	540	(120)	130	510	260	78	850	1,100	1,100	1,500	4,900	1,500
名古屋 舞鶴橋	510	150	87	70	(6)	28	800	950	770	1,200	6,500	2,000
東京 日野橋	82	96	24	70	(12)	(10)	840	980	920	580	5,500	580

物質名 (PNEC)	Diltiazem		1,4-Dichlorobenzene		Benzothiazole		Diphenylsulfone		2-Methylthiobenzothiazole	
	1,900		10,000		15,000		50,000		3,400	
採水地点	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期	寒冷期	温暖期
福岡 名島橋	16	13	N.D.	N.D.	63	41	34	17	32	45
兵庫 利倉橋	46	15	60	20	(17)	N.D.	120	46	34	(23)
大阪 中浜処理場下	37	32	38	40	(24)	45	190	N.D.	75	130
名古屋 舞鶴橋	61	110	84	38	N.D.	N.D.	180	180	56	52
東京 日野橋	37	31	24	N.D.	(33)	N.D.	82	42	82	43

注) 表のうち、網掛け部分はPNECの10分の1を超過、網掛け太字はPNECを超過した地点を示す

4-3 生活由来化学物質の排出源解明及び処理性に関する情報

本調査では、下水処理場13地点、医療機関の放流水を採水するとともに下水処理場に関しては流入水も分析することでその処理性に関する情報も取りまとめた。データの詳細は、別途資料編に示し、ここでは、G処理場と、放流水の一部にオゾンを注入しているF処理場を例に物質ごとの処理性を図(1)-6にまとめた。CaffeineやDEET等、流入水と比較して放流水中の濃度が大きく低減している物質もある一方、Clarithromycinを初めとした医薬品類の多くは活性汚泥処理工程を通じての除去性は低かった。ただ、医薬品類に関してもオゾン処理水の濃度は大きく低減しており、医薬品類の多くはオゾンの酸化作用によって大部分が分解されていた。



図(1)-6 下水処理場における化学物質の工程別濃度（上段：F処理場、下段：G処理場）

さらに下水処理場以外の事業場からの排水に関しては、医療機関を中心に調査を進めたため、医薬品類を主な対象物質とした。医療機関からの排水から、Clarithromycin、Erythromycin、Carbamazepine、DiclofenacがPNECを超過する濃度で、CrotamitonがPNECの1/3程度の濃度レベルの事業場もあった。

表(1)-9 事業場排水中の生活由来化学物質の濃度（ng/L）

業種	物質名								
	Clarithro mycin	Erythromycin	Trimethoprim	Olmesartan	Irbesartan	Losartan	Telmisartan	Candesartan	Diltiazem
し尿処理場	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
医療機関A	29	45	N.D.	13	63	(0.8)	610	1,200	N.D.
医療機関B	19	3.0	N.D.	19	94	N.D.	35	1.7	(1.5)
医療機関C	46	7.3	24	96	390	14	630	840	18
医療機関D	130	24	140	310	28	N.D.	940	590	8.1
検出下限値	1.4	1.1	0.8	1.3	0.6	0.7	0.8	11	1.2
定量下限値	3.6	2.9	2.0	3.4	1.5	1.8	2.1	28	3.1

業種	物質名								
	Sulpiride	Diclofenac	Carbama zepine	Epinastine	Crotamiton	Fexofenadine	Diphen hydramine	Theophylline	DEET
し尿処理場	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
医療機関A	43	N.D.	2,100	910	65	680	(3.0)	N.D.	N.D.
医療機関B	100	610	4,200	86	6,000	24	140	N.D.	N.D.
医療機関C	140	(3.0)	1,400	27	110	120	41	N.D.	N.D.
医療機関D	790	34	2,200	4,500	6,800	69	160	170	240
検出下限値	2.6	1.8	0.7	1.7	1.7	1.7	1.8	46	7.3
定量下限値	6.7	4.7	1.9	4.4	4.5	4.2	4.7	121	19

有効数字2桁
N.D.は、検出下限値未満、()内の数値は検出下限値以上定量下限値未満

別表(1)-1 5都市公共用水域における中の生活由来化学物質の濃度
(LC-MS/MS対象物質：寒冷期、ng/L)

		Glarthromycin	Erythromycin	Trimethoprim	Amoxicillin	Omeprazole	Ibuprofen	Losartan	Telmisartan	Candesartan	Diltiazem	Sulindac	Quetiapine	Diclofenac	Sildenafil	Carbamazepine	Epinephrine	Crotamiton	Fexofenadine	Diphenhydramine	Ketotifen	Propranolol	Theophylline	DEET	Monoamine	TBOEP	TCPEP	TDC	TBP
福岡県	飯塚大瀬 午後	7.0	(2.0)	N.D.	N.D.	11	7.6	N.D.	24	N.D.	N.D.	14	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	99	97	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.0	(130)	450	27	4.6	240
	飯塚大瀬 午後	17	(1.5)	N.D.	N.D.	27	14	N.D.	39	N.D.	N.D.	36	N.D.	N.D.	N.D.	2.6	N.D.	130	72	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.2	(220)	1,500	20	4.1	220
	大川瀬 午後	(2.7)	N.D.	N.D.	N.D.	4.7	(0.6)	N.D.	3.5	N.D.	N.D.	8.1	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	7.5	12	(2.8)	N.D.	N.D.	N.D.	11	(5.3)	70	59	1.7	4.4
	大川瀬 午後	(2.2)	N.D.	N.D.	N.D.	4.9	(0.6)	N.D.	5.5	N.D.	N.D.	8.8	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	7.7	9.5	(3.2)	N.D.	N.D.	N.D.	10	(3.5)	110	65	1.8	4.1
	南水瀬 午後	(2.6)	N.D.	N.D.	N.D.	7.2	2.4	N.D.	10.2	N.D.	N.D.	9.4	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)	N.D.	23	25	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.9	(13)	190	59	2.5	4.1
	南水瀬 午後	4.5	N.D.	N.D.	N.D.	8.1	1.9	N.D.	5.0	N.D.	N.D.	5.2	N.D.	N.D.	N.D.	2.1	24.0	20	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.9	(160)	120	77	2.6	26
	名島瀬 午後	180	7.4	22	N.D.	220	81	64	360	140	14	460	N.D.	16	N.D.	25	45	350	950	26	N.D.	2.4	N.D.	29	(10)	620	250	35	71
	名島瀬 午後	190	7.1	27	N.D.	350	120	81	320	230	19	640	N.D.	27	N.D.	37	67	550	1,400	29	N.D.	(1.4)	N.D.	28	N.D.	730	260	49	75
	休志瀬午後	370	13.6	38	N.D.	310	110	120	390	220	30	810	(1.5)	40	N.D.	37	89	490	1,700	99	N.D.	30	(32)	40	(190)	880	440	53	160
	休志瀬午後	300	N.D.	N.D.	N.D.	52	23	8.9	93	36	(1.1)	110	N.D.	N.D.	N.D.	7.7	7.8	84	250	(4.5)	N.D.	(56)	19	N.D.	210	110	19	150	130
大坂市	雫の木瀬 午後	350	12.6	36	N.D.	330	120	130	600	240	29	790	N.D.	35	N.D.	39	96	480	1,800	84	N.D.	3.4	(68)	37	(320)	930	420	56	130
	雫の木瀬 午後	65	(2.9)	6.2	N.D.	7.4	23											152	330	144	N.D.	N.D.	N.D.	23	(19)	930	860	20	300
	十八条旭陽橋上段午前	220	21.0	39	N.D.	250	560	41	560	180	16	1,100	N.D.	40	N.D.	31	140	600	2,100	54	N.D.	N.D.	N.D.	43	(13)	740	48	61	250
	十八条旭陽橋上段午前	180	23.9	32	N.D.	220	430	35	280	160	13	980	N.D.	42	N.D.	29	120	610	1,800	37	N.D.	(1.0)	N.D.	49	(29)	480	41	53	120
	十八条旭陽橋下段午前	280	39	47	N.D.	310	470	68	500	290	21	940	N.D.	62	3.6	35	150	690	2,700	48	N.D.	(1.8)	N.D.	48	(17)	740	53	72	160
	十八条旭陽橋下段午前	260	30.8	44	N.D.	250	490	60	540	240	20	880	N.D.	52	30	150	640	2,200	47	N.D.	(1.8)	N.D.	49	(16)	700	53	67	190	
	岸中島陽橋上段午前	220	16.1	26	N.D.	190	94	49	190	110	8.2	660	N.D.	49	N.D.	24	94	330	1,300	56	N.D.	N.D.	N.D.	49	(73)	550	36	32	17
	岸中島陽橋上段午前	160	11.7	19	N.D.	150	71	N.D.	210	90	9.3	540	N.D.	N.D.	N.D.	20	100	280	870	53	N.D.	(1.8)	N.D.	44	(51)	330	32	29	18
	岸中島陽橋下段午前	250	21	31	N.D.	150	79	50	300	130	11	490	N.D.	47	N.D.	19	110	340	1,600	140	N.D.	4.2	N.D.	51	(53)	610	49	41	16
	岸中島陽橋下段午前	500	38	56	(17)	250	120	92	300	210	21	850	(1.9)	95	N.D.	29	200	410	2,900	250	6.3	5.8	N.D.	39	(200)	1,100	54	46	18
兵庫県	岸中島陽橋上段午後	850	45	78	(16)	680	290	220	1,100	340	34	2,400	(1.8)	2,200	N.D.	92	300	1,300	4,800	210	11	5.0	N.D.	170	(95)	1,500	100	120	95
	岸中島陽橋上段午後	890	51	77	(13)	690	290	240	1,300	350	36	2,500	(1.9)	1,900	N.D.	88	310	1,300	5,500	140	13	5.2	N.D.	180	(200)	1,700	100	140	100
	岸中島陽橋下段午前	900	64	110	(13)	580	310	190	700	490	39	1,700	(2.2)	400	N.D.	62	330	1,000	5,000	340	11	5.3	N.D.	69	(660)	1,800	71	100	98
	岸中島陽橋下段午後	910	56	83	11	640	300	200	990	510	35	1,800	(1.9)	1,900	4.7	87	320	1,200	4,900	120	9.3	3.2	N.D.	190	(10)	1,400	100	120	100
	毛馬大門 午後	210	17	29	N.D.	130	69	38	240	87	9.0	590	N.D.	34	N.D.	18	96	430	1,300	77	N.D.	(1.3)	N.D.	91	(41)	520	23	13	12
	毛馬大門 午後	43	4.9	10	N.D.	54	33	10	60	38	2.7	180	N.D.	6.3	N.D.	11	37	170	370	5.1	N.D.	N.D.	N.D.	24	(8.2)	130	23	14	10
	飯波口上段午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.6	2.5	N.D.	7.0	N.D.	N.D.	7.3	N.D.	N.D.	N.D.	4.3	N.D.	15	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	12	(18)	26	33	1.8	(2.0)
	飯波口上段午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.8	2.3	N.D.	5.0	N.D.	N.D.	7.7	N.D.	N.D.	N.D.	4.0	N.D.	14	11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.3	(3.4)	17	41	2.0	(2.0)
	飯波口下段午前	15	N.D.	11	N.D.	97	160	31	180	120	40	660	(1.9)	30	N.D.	700	83	270	1,100	5.7	N.D.	N.D.	N.D.	11	(8.0)	400	45	29	38
	飯波口下段午前	22	(1.4)	9.7	N.D.	82	120	23	120	100	4.3	540	(1.6)	25	N.D.	590	76	240	860	8.0	N.D.	N.D.	N.D.	10	(12)	1,300	41	23	29
名古屋市	西谷川瀬 午後	(2.5)	N.D.	N.D.	N.D.	(3.4)	(1.7)	N.D.	12	69	N.D.	16	N.D.	N.D.	N.D.	7.2	(2.3)	78	13	(2.9)	N.D.	N.D.	N.D.	5.1	(1.4)	20	15	5.6	(2.4)
	西谷川瀬 午後	(2.6)	N.D.	N.D.	N.D.	(2.8)	(1.5)	N.D.	9.2	48	N.D.	17	N.D.	N.D.	N.D.	6.5	N.D.	86	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19	(4.0)	7	14	5.2	(2.0)
	万倉瀬 午後	750	67	98	(19)	590	300	270	1,000	420	50	2,500	(1.7)	150	N.D.	69	370	1,500	5,600	310	12	7.3	N.D.	77	(400)	1,200	85	110	57
	万倉瀬 午後	680	63	95	N.D.	580	310	200	1,400	420	42	2,500	N.D.	120	N.D.	71	370	1,500	5,700	270	12	4.1	N.D.	57	(390)	910	87	110	44
	万倉瀬 午後	6.2	N.D.	N.D.	N.D.	29	12	N.D.	38	(23)	N.D.	63	N.D.	N.D.	N.D.	5.1	(3.5)	58	48	(2.2)	N.D.	N.D.	N.D.	8.0	(6.8)	330	15	33	130
	万倉瀬 午後	4.9	N.D.	N.D.	N.D.	30	12	N.D.	49	(24)	N.D.	61	N.D.	N.D.	N.D.	5.7	N.D.	65	42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.5	(5.0)	160	13	3.3	67
	上板橋北岸午前	19	(1.5)	10	N.D.	84	41	8.9	110	58	(2.1)	290	N.D.	8.7	N.D.	14	31	190	290	9.8	N.D.	N.D.	N.D.	23	(3.7)	220	42	13	94
	上板橋北岸午前	21	(1.8)	8.7	N.D.	82	37	11	140	57	(2.1)	290	N.D.	5.4	N.D.	14	27	150	290	10	N.D.	N.D.	N.D.	19	(12)	190	30	12	97
	上板橋南岸午前	19	(1.1)	9.3	N.D.	86	39	13	180	66	(2.1)	350	N.D.	9.3	N.D.	16	32	180	330	8.7	N.D.	N.D.	N.D.	17	(7.7)	210	24	13	110
	上板橋南岸午前	25	(1.9)	10	N.D.	84	46	13	120	69	2.6	360	N.D.	10	N.D.	16	36	200	340	12	N.D.	N.D.	N.D.	16	(3.9)	300	25	12	110
名古屋市	加古川瀬 午後	15	(1.3)	6.4	N.D.	73	34	8.4	140	53	(1.6)	250	N.D.	(4.1)	N.D.	13	20	160	260	5.2	N.D.	N.D.	N.D.	16	(3.4)	58	34	11	44
	加古川瀬 午後	15	(1.4)	6.9	N.D.	69	34	9.6	94	58	(1.5)	250	N.D.	(4.9)	N.D.	12	23	180	240	5.2	N.D.	N.D.	N.D.	16	(5.5)	80	32	11	59
	島津瀬 午後	290	40	63	N.D.	220	120	87	460	310	36	590	N.D.	24	N.D.	25	240	680	2,900	260	8.3	2.9	N.D.	64	(100)	1,500	66	37	30
	島津瀬 午後	440	58	100	(17)	340	200	140	360	470	64	940	N.D.	43	N.D.	35	380	1,000	4,200	420	19	4.2	N.D.	89	(240)	2,000	100	58	48
	島津瀬 午後	440	58	100	(16)	340	200	130	400	490	59	910	N.D.	31	N.D.	35	380	1,100	4,300	380	16	2.8	N.D.	90	(32)	2,100	89	56	41
	島津瀬 午後	420	55	100	27	320	190	130	680	450	62	920	N.D.	58	6.1	35	390	1,000	4,300	410	13	6.2	N.D.	81	(280)	2,000	95	54	42
	城北瀬 午後	530	27	85	(25)	410	130	180	990	500	53	1,400	(2.3)	110	3.3	39	200	630	4,900	210	9.2	4.4	(110)	55	(140)	2,100	66	57	48
	城北瀬 午後	790	37	150	58	240	190	290	730	310	91	1,100	4.2	170	N.D.	55	350	950	6,800	510	17	7.4	190	73	(340)	2,500	91	82	56
	中土戸瀬 午後	490	42	130	63	400	180	300	1,200	490	89	1,400	N.D.	190	N.D.	57	320	920	7,200	440	N.D.	8.1	(100)	78	(47)	2,800	87	85	70
	中土戸瀬 午後	720	38	120	44	390	170	240	1,400	480	71	1,																	

別表(1)-2 5都市公共用水域における中の生活由来化学物質の濃度
(LC-MS/MS対象物質：温暖期、ng/L)

		Glanthro mycin	Erythro mycin	Trimet prim	Amlodi pi ne	Olme sartan	Irbe sartan	Lo sartan	Telmi sartan	Cande sartan	Diltia zem	Sulpi ride	Queta pine	Diclofe nac	Sulin dac	Carbama zepine	Epina stine	Crota miton	Fexofe nadine	Diphenh ylamin	Keto tifen	Propan olol	Theo phylline	DEET	Mono lelin	TBOEP	TCEP	TDC PP	TBP	
福岡県	龍馬大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.7	2.5	N.D.	45	N.D.	N.D.	(3.8)	N.D.	(2.9)	N.D.	2.0	N.D.	180	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	51	(1.9)	33	45	2.8	67	
	龍馬大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5.4	3.3	N.D.	20	N.D.	N.D.	(4.4)	N.D.	(2.8)	N.D.	(1.7)	N.D.	160	11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	46	(5.8)	40	40	8.2	74	
	大川 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.6)	N.D.	N.D.	4.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.9)	N.D.	5.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	43	(4.9)	14	36	(0.6)	(2.0)	
	大川 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.5)	N.D.	N.D.	4.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.8)	N.D.	6.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	42	(2.5)	28	18	3.6	(1.8)	
	南水 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)	(0.9)	N.D.	7.3	N.D.	N.D.	(2.3)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	36	(3.2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	44	(40)	19	290	1.3	20	
	南水 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.0)	(0.9)	N.D.	5.6	N.D.	N.D.	(3.1)	N.D.	N.D.	(0.9)	N.D.	33	(3.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	46	(12)	34	38	11	18	
	名島 午後	25	(1.8)	13	N.D.	74	78	11	330	110	10	190	N.D.	(5.2)	N.D.	16	56	210	260	83	N.D.	N.D.	N.D.	81	(110)	84	230	73	11	
	名島 午後	31	(2.4)	15	N.D.	100	110	12	440	160	13	240	N.D.	(3.4)	N.D.	19	68	310	310	86	N.D.	(1.1)	80	(97)	85	170	53	12		
	長谷 午後	(1.8)	N.D.	N.D.	N.D.	5.4	1.7	(0.9)	21	N.D.	N.D.	16	N.D.	N.D.	N.D.	2.3	(3.8)	39	21	(4.3)	N.D.	N.D.	N.D.	120	(31)	20	140	17	32	
	長谷 午後	(2.6)	N.D.	N.D.	N.D.	4.2	2.4	1.1	27	N.D.	N.D.	17	N.D.	N.D.	N.D.	2.5	(4.3)	33	26	7.9	N.D.	N.D.	N.D.	110	(110)	13	140	N.D.	10	
大分県	埴の本郷 午後	6.4	N.D.	N.D.	N.D.	11	7.9	2.5	45	(17)	(1.2)	39	N.D.	(2.2)	N.D.	6.0	7.6	55	41	15	N.D.	N.D.	N.D.	160	(50)	130	320	18	12	
	埴の本郷 午後	4.2	N.D.	N.D.	N.D.	9.1	5.6	(1.6)	32	(13)	N.D.	29	N.D.	N.D.	N.D.	5.0	6.4	43	26	10	N.D.	N.D.	N.D.	120	(5.9)	59	280	13	10	
	十八坂 午後	22	7.2	22	N.D.	63	240	10	290	120	6.7	280	N.D.	(4.3)	N.D.	15	67	310	390	31	N.D.	N.D.	N.D.	190	(3.3)	110	100	75	15	
	十八坂 午後	33	7.7	21	N.D.	66	390	9	356	190	8.0	373	N.D.	(3.9)	N.D.	16	99	367	440	47	N.D.	N.D.	N.D.	150	(15)	140	120	87	14	
	十八坂 午後	31	12	29	N.D.	75	230	13	370	180	9.1	330	N.D.	13	N.D.	17	74	420	490	34	N.D.	N.D.	N.D.	180	(7.1)	150	120	95	23	
	十八坂 午後	26	8.8	21	N.D.	70	220	12	300	140	7.7	280	N.D.	6.1	N.D.	15	79	370	390	24	N.D.	N.D.	N.D.	160	(91)	110	110	83	18	
	南水 午後	23	4.7	12	N.D.	39	54	11	210	74	3.4	120	N.D.	(5.0)	N.D.	12	55	180	250	43	N.D.	N.D.	N.D.	140	(110)	70	74	39	19	
	南水 午後	43	8.6	28	N.D.	62	130	18	380	180	7.6	270	N.D.	9.3	N.D.	16	110	400	510	57	N.D.	N.D.	N.D.	230	N.D.	190	130	82	40	
	南水 午後	140	27	59	N.D.	100	150	18	470	260	17	430	N.D.	47	N.D.	22	180	550	910	400	N.D.	N.D.	N.D.	140	(170)	200	150	99	24	
	南水 午後	92	15	40	N.D.	85	130	18	450	210	N.D.	320	N.D.	23	N.D.	21	140	480	670	220	N.D.	N.D.	N.D.	160	N.D.	190	130	90	29	
兵庫県	南水 午後	110	19	54	N.D.	170	270	37	880	460	17	550	N.D.	42	(1.6)	41	240	1,200	1,200	170	N.D.	N.D.	N.D.	330	N.D.	500	230	220	62	
	南水 午後	170	28	90	N.D.	220	360	57	1,200	630	32	770	N.D.	69	(2.5)	41	330	1,700	1,500	320	N.D.	(2.4)	N.D.	470	(10)	850	310	300	72	
	南水 午後	190	29	87	(10)	230	370	54	1,300	530	34	830	N.D.	90	(1.8)	42	350	1,400	1,600	300	N.D.	(2.4)	N.D.	530	(5.2)	620	300	290	55	
	南水 午後	150	27	87	N.D.	200	320	40	1,000	560	25	760	N.D.	53	N.D.	42	310	1,500	1,400	300	N.D.	(2.4)	N.D.	490	(6.0)	550	240	230	90	
	南水 午後	4.5	(1.4)	6.6	N.D.	21	22	4.2	160	36	(1.1)	52	N.D.	N.D.	N.D.	6.0	17	90	110	(4.8)	N.D.	N.D.	57	(1.7)	28	75	27	17		
	南水 午後	4.1	(1.3)	6.6	N.D.	20	23	4.3	99	37	(1.0)	53	N.D.	N.D.	N.D.	6.0	19	98	110	(3.8)	N.D.	N.D.	69	N.D.	130	90	25	8.6		
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.5)	1.9	N.D.	84	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.8	N.D.	16	(4.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	24	(1.2)	N.D.	43	N.D.	(1.2)	
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.9)	1.7	N.D.	10	N.D.	N.D.	(3.5)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.5	N.D.	11	(3.4)	(2.1)	N.D.	N.D.	N.D.	15	(2.0)	3.1	59	N.D.	13
	龍谷大 午後	59	(1.6)	N.D.	N.D.	86	69	11	170	120	2.7	200	N.D.	98	5.8	370	68	230	330	9.5	N.D.	N.D.	N.D.	28	(2.8)	230	82	64	14	
	龍谷大 午後	46	N.D.	7.4	N.D.	94	67	10	180	120	(2.0)	200	(1.7)	110	6.1	340	67	220	340	13	N.D.	(1.3)	N.D.	20	(0.3)	82	99	51	17	
兵庫県	龍谷大 午後	16	(2.1)	100	N.D.	79	8.2	1.8	49	(20)	N.D.	26	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.2	7.7	49	43	8.6	N.D.	N.D.	N.D.	50	(2.2)	16	28	N.D.	3.4
	龍谷大 午後	11	(1.2)	14	N.D.	(3.3)	6.0	(0.7)	48	(19)	N.D.	18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.8	7.7	47	27	6.2	N.D.	N.D.	N.D.	64	(2.1)	8.4	31	12	2.6
	龍谷大 午後	220	34	78	N.D.	380	330	62	790	260	12	480	N.D.	65	N.D.	38	230	890	1,200	150	N.D.	N.D.	N.D.	100	(2.6)	21	180	98	22	
	龍谷大 午後	190	29	59	N.D.	330	310	54	850	250	12	550	N.D.	65	N.D.	35	200	810	1,100	160	N.D.	N.D.	N.D.	98	(2.1)	19	156	79	24	
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.9	5.3	(0.8)	14	N.D.	N.D.	16	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	(2.3)	62	N.D.	(4.3)	N.D.	N.D.	N.D.	28	(2.9)	57	83	N.D.	130	
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.6	4.8	N.D.	13	N.D.	N.D.	16	N.D.	N.D.	N.D.	2.1	(2.8)	60	N.D.	(2.5)	N.D.	N.D.	N.D.	20	(1.6)	29	82	N.D.	46	
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	26	19	3.2	(23)	N.D.	54	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.1	8.6	85	(3.2)	(3.3)	N.D.	N.D.	N.D.	32	(2.0)	19	82	N.D.	67	
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.1	5.4	(0.8)	12	N.D.	N.D.	17	N.D.	N.D.	(1.8)	(2.5)	60	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	29	(2.6)	20	30	N.D.	110	
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	(5.0)	N.D.	50	37	6.4	62	41	(0.9)	110	N.D.	6.9	(1.2)	67	18	140	7.2	8.1	N.D.	N.D.	N.D.	43	(7.1)	21	120	N.D.	44	
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	(3.4)	N.D.	27	19	2.9	36	(23)	N.D.	62	N.D.	(4.2)	11	83	(3.9)	7.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21	(7.7)	20	140	N.D.	139	
名古屋	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	24	17	2.8	31	(22)	N.D.	47	N.D.	(2.5)	N.D.	4.2	9.2	83	(2.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	35	(2.2)	45	120	N.D.	26	
	龍谷大 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	22	18	2.9	33	(20)	N.D.	41	N.D.	N.D.	N.D.	4.6	6.7	92	(3.3)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	36	(2.1)	12	150	N.D.	39	
	龍谷大 午後	29	8.6	44	N.D.	55	91	93	240	190	27	180	(1.3)	12	(1.4)	10	150	310	620	410	N.D.	(1.1)	N.D.	98	(120)	350	110	46	47	
	龍谷大 午後	45	14	98	N.D.	83	150	140	360	390	48	220	(2.2)	17	(2.0)	14	270	650	990	710	(1.3)	N.D.	N.D.	130	(500)	470	140	76	62	
	龍谷大 午後	52	16	96	N.D.	96	170	170	340	380	52	310	(2.8)	34	(1.8)	16	270	660	1,000	760	(1.5)	N.D.	N.D.	130	(16)	460	240	78	64	
	龍谷大 午後	24	8.3	44	N.D.	51	70	78	240	220	16	110	(3.0)	27	(1.0)	140	290	580	330	N.D.	N.D.	N.D.	86	(75)	320	110	40	40		
	龍谷大 午後	30	3.9	13	N.D.	40	44	33	160	92	5.8	79	N.D.	N.D.	(2.9)	12	42	200	210	78	N.D.	N.D.	N.D.	150	(11)	89	69	29	21	
	龍谷大 午後	320	30	200	30	170	250	410	1,300	590	96	660	13	95	N.D.	34	330	1,100	1,700	1,300	3.5	(2.1)	N.D.	500	(46)	2,500	150	130	57	
	龍谷大 午後	480	14	78	(13)	93	110	150	530	250	37	280	3.6	36	4.4	71	150	550	760	480	(1.3)	N.D.	N.D.	200	(7.8)	860	100	80	37	
	龍谷大 午後	570	15	87	(19)	99	130	180	580	280	43	350	4.8	45	1.8	76	170	620	830	550	N.D.	N.D.	N.D.	240	(42)	1,100	110	85	40	
東京都	龍谷大 午後	68	9.3	40	N.D.	50	70	99	360	160	16	140	(2.3)	15	N.D.															

別表(1)-3 5都市公共用水域における中の生活由来化学物質の濃度
(GC-MS対象物質：寒冷期、ng/L)

		1,4-Dichlorobenzene	Nitrobenzene	Naphthalene	Benzothiazole	Acenaphthene	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	Diethyl phthalate	4-tert-Octylphenol	2-(Methylthio)-benzothiazole	Caffeine	Bromobutyl sulfone	Diphenyl sulfone	Triclosan	Pyrene	Bispheno A	Isoprothiolane	Thifluzamide	Butyl benzyl phthalate	Bis(2-ethylhexyl) adipate	Oryastrobin
福岡県	船越大橋 午前	N.D.	N.D.	(10)	69	N.D.	N.D.	(4)	(11)	50	250	N.D.	(13)	N.D.	(4.9)	N.D.	N.D.	N.D.	40	N.D.	N.D.
	船越大橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	63	N.D.	N.D.	(5)	(5)	44	210	N.D.	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	32	N.D.	N.D.	
	大川橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	(23)	N.D.	N.D.	(4)	N.D.	(6)	130	N.D.	N.D.	N.D.	4.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	大川橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	(30)	N.D.	N.D.	(5)	N.D.	(5)	110	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	雨水橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	52	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21	130	N.D.	N.D.	N.D.	5.4	N.D.	N.D.	(12)	N.D.	N.D.	
	雨水橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	59	N.D.	N.D.	(5)	N.D.	17	120	N.D.	N.D.	N.D.	4.3	N.D.	N.D.	(8)	N.D.	N.D.	
	名島橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	54	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	31	130	N.D.	31	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(12)	N.D.	
	名島橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	72	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	32	220	N.D.	36	N.D.	6.7	200	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	休色橋午前	(11)	N.D.	N.D.	58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	34	280	N.D.	40	N.D.	4.0	(67)	N.D.	N.D.	(12)	N.D.	
	休色橋午後	N.D.	N.D.	N.D.	70	N.D.	N.D.	(6)	N.D.	25	400	N.D.	(15)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(8)	N.D.	
堀の本橋 午前	(16)	N.D.	N.D.	88	N.D.	N.D.	(4)	N.D.	48	390	N.D.	52	N.D.	5.1	(93)	N.D.	N.D.	(17)	N.D.		
堀の本橋 午後	N.D.	N.D.	(8)	160	N.D.	N.D.	(4)	N.D.	57	560	N.D.	28	N.D.	5.8	N.D.	N.D.	N.D.	23	N.D.		
大阪市	十八番地橋早上遊歩道	22	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	(7)	35	110	N.D.	74	N.D.	N.D.	190	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	十八番地橋早上遊歩道	22	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14	24	88	N.D.	67	N.D.	N.D.	150	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	十八番地橋下遊歩道	36	N.D.	N.D.	(18)	N.D.	N.D.	N.D.	36	68	75	N.D.	140	(29)	4.7	190	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	十八番地橋下遊歩道	36	N.D.	N.D.	(23)	N.D.	N.D.	N.D.	26	62	110	N.D.	120	(26)	4.1	240	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	津守地蔵橋早上遊歩道	24	N.D.	(9)	N.D.	N.D.	N.D.	14	24	120	N.D.	190	N.D.	N.D.	140	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	津守地蔵橋早上遊歩道	(17)	N.D.	(9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14	27	120	N.D.	140	N.D.	N.D.	150	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	津守地蔵橋下遊歩道	52	N.D.	(12)	N.D.	(13)	N.D.	N.D.	15	28	97	N.D.	210	N.D.	9.4	268	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	津守地蔵橋下遊歩道	67	(14)	(16)	N.D.	(17)	N.D.	N.D.	15	25	69	N.D.	180	N.D.	10	368	N.D.	N.D.	N.D.	(73)	
	中長島橋早上遊歩道	58	29	N.D.	(26)	N.D.	N.D.	(1)	150	130	140	N.D.	230	(32)	4.3	620	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	中長島橋早上遊歩道	60	25	N.D.	(16)	N.D.	N.D.	N.D.	270	130	160	N.D.	150	N.D.	17	500	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
兵庫県	中長島橋下遊歩道	56	N.D.	N.D.	(31)	N.D.	N.D.	13	46	39	260	N.D.	110	(52)	N.D.	570	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	中長島橋下遊歩道	20	28	N.D.	(16)	N.D.	N.D.	(1)	230	110	270	N.D.	270	(54)	12	520	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	也馬水門 午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	44	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	也馬水門 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	62	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	放波口上遊歩道	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(3)	N.D.	N.D.	16	N.D.	(8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	放波口上遊歩道	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	N.D.	(12)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	放波口下遊歩道	(12)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	N.D.	(7)	N.D.	(12)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	放波口下遊歩道	(17)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	N.D.	22	N.D.	(14)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	錦衣川橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(15)	(10)	
	錦衣川橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	N.D.	N.D.	(7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(19)	N.D.	
東京都	利金橋 午前	50	N.D.	(13)	N.D.	N.D.	(37)	5.8	N.D.	34	54	N.D.	100	(43)	N.D.	590	N.D.	(11)	N.D.	N.D.	
	利金橋 午後	70	N.D.	(9)	(21)	N.D.	(32)	4.5	(6)	35	34	N.D.	130	(40)	N.D.	450	N.D.	(15)	N.D.	N.D.	
	万善橋午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1)	N.D.	N.D.	37	N.D.	(8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(13)	N.D.	N.D.	
	万善橋午後	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1)	N.D.	N.D.	23	N.D.	22	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(15)	N.D.	N.D.	
	上庄橋北岸午前	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	22	27	N.D.	(11)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(18)	N.D.	N.D.	
	上庄橋北岸午後	(9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	26	49	N.D.	17	N.D.	N.D.	N.D.	(20)	N.D.	N.D.		
	上庄橋南岸午前	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	21	38	N.D.	17	N.D.	N.D.	N.D.	22	N.D.	N.D.		
	上庄橋南岸午後	(11)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	22	38	N.D.	(13)	N.D.	N.D.	N.D.	(20)	N.D.	N.D.		
	加古川橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	14	70	N.D.	(11)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(16)	N.D.	N.D.	
	加古川橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1)	N.D.	(9)	38	N.D.	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(12)	N.D.	N.D.	
名古屋都市	皇始橋 午前	40	61	N.D.	(35)	N.D.	N.D.	(3)	210	75	98	N.D.	67	28	N.D.	240	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	皇始橋 午後	53	75	N.D.	(35)	N.D.	(30)	(2)	330	73	33	N.D.	90	(39)	(4)	660	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	皇生橋 午前	47	76	N.D.	47	N.D.	N.D.	(2)	310	71	70	N.D.	81	(46)	N.D.	700	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	皇生橋 午後	51	81	N.D.	(18)	N.D.	63	(1)	290	63	37	N.D.	77	(34)	(5)	530	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	城北橋 午前	71	51	N.D.	N.D.	N.D.	94	(3)	230	43	300	N.D.	87	78	17	390	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	城北橋 午後	100	N.D.	(8)	N.D.	N.D.	100	(4)	360	58	210	N.D.	130	130	11	430	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	中土戸橋 午前	99	N.D.	(9)	(17)	N.D.	(26)	4.0	340	58	290	N.D.	130	150	16	530	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	中土戸橋 午後	81	N.D.	(9)	(19)	N.D.	52	3.9	350	59	260	N.D.	120	110	15	450	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	大蔵子橋 午前	48	45	110	(18)	27	N.D.	3.6	75	51	130	N.D.	110	69	13	410	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	大蔵子橋 午後	65	58	76	(20)	(24)	N.D.	3.6	85	53	95	N.D.	110	(57)	(7)	400	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
東京都	紀元工門橋 午前	57	55	80	(27)	35	N.D.	7.4	67	56	940	N.D.	100	92	13	480	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	紀元工門橋 午後	67	63	100	(33)	35	N.D.	8.4	62	54	1,300	N.D.	100	88	(10)	390	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	御膳橋 午前	82	20	220	N.D.	28	(26)	2.7	99	60	11	N.D.	180	200	(6)	580	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	御膳橋 午後	87	25	260	N.D.	28	130	3.3	92	52	N.D.	N.D.	180	170	(6)	450	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	永田橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	永田橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	(26)	N.D.	(3)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	日野橋 午前	21	N.D.	N.D.	(32)	N.D.	N.D.	(2)	6.2	64	(12)	N.D.	92	(49)	N.D.	320	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	日野橋 午後	27	(11)	N.D.	(34)	N.D.	N.D.	(2)	(12)	87	(12)	N.D.	71	(33)	15	470	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	関戸橋 午前	(16)	N.D.	N.D.	78	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	34	(12)	N.D.	56	N.D.	N.D.	240	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	関戸橋 午後	(13)	N.D.	N.D.	110	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	39	15	N.D.	48	N.D.	N.D.	230	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
東京都	多摩川原橋 午前	(12)	N.D.	N.D.	79	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	35	4,500	N.D.	56	(28)	N.D.	250	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	多摩川原橋 午後	(14)	(9)	N.D.	160	N.D.	N.D.	(3)	14	45	1,300	N.D.	58	N.D.	144	250	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	梶原橋 午前	27	N.D.	N.D.	65	N.D.	N.D.	(1)	N.D.	(8)	55	N.D.	(12)	N.D.	11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	梶原橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	(27)	N.D.	N.D.	(3)	N.D.	(7)	55	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	高橋橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	N.D.	20	N.D.	(9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	高橋橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	N.D.	N.D.	52	N.D.	(8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	清瀬橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	(28)	N.D.	N.D.	(1)	N.D.	N.D.	23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	清瀬橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	61	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	58	N.D.	N.D.	N.D.	(9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	泉橋 午前	29	N.D.	N.D.	(19)	N.D.	N.D.	6.7	N.D.	42	67	N.D.	98	69	N.D.	520	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	泉橋 午後	19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2)	(6)	35	77	N.D.	95	66	N.D.	470	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
東京都	富大橋 午前	20	(11)	N.D.	41	N.D.	(28)	18	23	76	310	72	400	N.D.	N.D.	140	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	富大橋 午後	21	(13)	N.D.	(18)	N.D.	(27)	20	23	75	310	66	490	N.D.	N.D.	150	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	雲切橋 午前	(16)	(13)	N.D.	(20)	N.D.	(20)	16	21	66	300	58	230	N.D.	N.D.	(100)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	雲切橋 午後	(17)	(15)	(8)	69	N.D.	(21)	17	24	69	302	59	300	N.D.	N.D.	140	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	小倉橋 午前	25	(13)	N.D.	N.D.	N.D.	50	5.8	21	62	150	70	140	N.D.	N.D.	(96)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	小倉橋 午後	27	(14)	N.D.	N.D.	N.D.	56	14	23	65	150	74	150	N.D.	N.D.	(110)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	西園橋 午前	N.D.	(9)	N.D.	(26)																

別表(1)-4 5都市公共用水域における中の生活由来化学物質の濃度
(GC-MS対象物質：温暖期、ng/L)

		1,4-Dichlorobenzene	Nitrobenzene	Naphthalene	Benzothiazole	Acenaphthene	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	Diethyl phthalate	4-tert-Octylphenol	2-(Methylthio)-benzothiazole	Caffeine	Bromobutadiene	Diphenyl sulfone	Triclosan	Pyrene	Bisphenol A	Isopropiolane	Thiufuzami de	Butyl benzyl phthalate	Bis(2-ethylhexyl) adipate	Oryzastrobin	
福岡県	筑前大橋 午前	N.D.	N.D.	(5)	43	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	35	63	19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	95	N.D.	N.D.	N.D.	
	筑前大橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	60	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	40	68	20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(6)	100	N.D.	N.D.	N.D.	
	大川橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	(18)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(19)	(31)	9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	大川橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	(19)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(18)	32	(4)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	南水橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	22	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	27	41	15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	31	N.D.	N.D.	(10)	
	南水橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	24	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	23	71	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	29	N.D.	N.D.	N.D.	
	名島橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	41	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	46	33	41	N.D.	N.D.	(29)	N.D.	N.D.	(11)	N.D.	(92)	N.D.	
	名島橋 午後	N.D.	N.D.	49	41	(5)	N.D.	N.D.	N.D.	44	48	47	N.D.	N.D.	250	N.D.	N.D.	(13)	N.D.	400	N.D.	
	休也橋午前	N.D.	N.D.	N.D.	58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	36	116	60	N.D.	N.D.	N.D.	(61)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	休也橋午後	N.D.	N.D.	N.D.	66	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	40	125	60	N.D.	N.D.	N.D.	(56)	(6)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
大 阪 市	堀の本橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(8)	47	119	54	N.D.	N.D.	N.D.	(7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	堀の本橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	43	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	44	100	51	N.D.	N.D.	N.D.	(7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	十八島橋堰上段午前	(11)	N.D.	N.D.	18	(3)	N.D.	N.D.	(9)	25	35	110	(45)	N.D.	N.D.	(79)	34	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	十八島橋堰上段午後	16	N.D.	N.D.	24	(3)	N.D.	N.D.	(13)	33	44	110	160	N.D.	N.D.	(120)	29	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	十八島橋堰下段午前	17	N.D.	N.D.	(20)	(3)	N.D.	N.D.	(18)	55	32	130	250	N.D.	N.D.	(120)	28	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	十八島橋堰下段午後	14	N.D.	N.D.	24	(3)	N.D.	N.D.	(9)	25	33	110	(47)	N.D.	N.D.	(78)	18	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	岸守島堰場上段午前	14	N.D.	(9)	(22)	(6)	N.D.	N.D.	20	33	38	130	N.D.	N.D.	N.D.	(120)	33	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	岸守島堰場上段午後	16	N.D.	(6)	33	(5)	N.D.	N.D.	39	53	66	130	N.D.	N.D.	N.D.	190	30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	岸守島堰場下段午前	68	(13)	(5)	(14)	(8)	N.D.	N.D.	21	33	(29)	100	81	94	N.D.	(130)	(6)	N.D.	(31)	N.D.	N.D.	
	岸守島堰場下段午後	38	(15)	(9)	27	(7)	N.D.	N.D.	28	42	47	120	(25)	38	N.D.	170	(12)	N.D.	N.D.	600	N.D.	
兵 庫 県	中沢池堰場上段午前	66	(15)	(5)	57	(5)	(10)	N.D.	94	170	160	160	N.D.	33	N.D.	200	N.D.	N.D.	(24)	N.D.	N.D.	
	中沢池堰場上段午後	53	(15)	(5)	55	(4)	(10)	(40)	74	140	85	120	N.D.	54	N.D.	200	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	中沢池堰場下段午前	34	(23)	(5)	34	(8)	(12)	N.D.	57	140	93	190	N.D.	N.D.	N.D.	140	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	中沢池堰場下段午後	45	(24)	(9)	55	(6)	(14)	N.D.	73	120	62	180	N.D.	N.D.	N.D.	(110)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	毛島水門 午前	(11)	N.D.	N.D.	(17)	N.D.	N.D.	N.D.	10	(29)	130	N.D.	N.D.	N.D.	(91)	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	毛島水門 午後	(10)	N.D.	N.D.	(18)	N.D.	N.D.	N.D.	8	10	(23)	120	N.D.	N.D.	N.D.	(81)	49	N.D.	N.D.	390	N.D.	
	釜波口上段午前	(7)	N.D.	(5)	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(24)	700	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	釜波口上段午後	N.D.	N.D.	N.D.	(16)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(23)	680	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	30	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	釜波口下段午前	(8)	N.D.	N.D.	(18)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(19)	640	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	19	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	釜波口下段午後	(6)	N.D.	N.D.	(9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(11)	(21)	610	(25)	N.D.	N.D.	N.D.	20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
名 古 屋 市	瀬名川橋 午前	16	N.D.	(7)	(16)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(17)	410	N.D.	N.D.	N.D.	(59)	N.D.	49	N.D.	N.D.	N.D.	
	瀬名川橋 午後	(10)	N.D.	(6)	(14)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(13)	400	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	47	N.D.	N.D.	N.D.	
	利倉橋 午前	20	(19)	(5)	(9)	N.D.	(13)	N.D.	N.D.	(23)	(19)	540	(47)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	37	N.D.	N.D.	N.D.	
	利倉橋 午後	20	(19)	(7)	(13)	N.D.	(9)	(39)	N.D.	(23)	(24)	670	(44)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	42	N.D.	N.D.	N.D.	
	万壽橋午前	N.D.	N.D.	(5)	(9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(24)	3,800	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(6)	41	N.D.	N.D.	N.D.	
	万壽橋午後	N.D.	N.D.	N.D.	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(21)	3,500	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	45	N.D.	N.D.	N.D.	
	上庄橋左岸午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(14)	34	4,100	N.D.	(17)	N.D.	N.D.	(10)	62	N.D.	N.D.	
	上庄橋左岸午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(24)	4,000	N.D.	(7)	N.D.	N.D.	(12)	61	N.D.	N.D.	N.D.	
	上庄橋右岸午前	N.D.	N.D.	N.D.	(13)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	29	(23)	3,600	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(11)	55	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	上庄橋右岸午後	N.D.	N.D.	N.D.	(11)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(24)	(18)	4,200	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(8)	53	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
東京都	知古川橋 午前	N.D.	N.D.	(13)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(11)	(22)	4,100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(10)	59	N.D.	N.D.	N.D.	
	知古川橋 午後	N.D.	N.D.	(10)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(12)	(28)	4,000	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(11)	57	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	皇始橋 午前	19	N.D.	(11)	48	(8)	20	110	29	110	37	67	(44)	N.D.	N.D.	390	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	皇始橋 午後	24	N.D.	15	59	12	24	170	47	110	38	93	72	N.D.	N.D.	560	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	皇生橋 午前	23	N.D.	18	35	14	77	190	53	110	32	110	78	120	N.D.	640	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	皇生橋 午後	24	31	(8)	42	(5)	20	(58)	(16)	54	32	63	(26)	N.D.	N.D.	280	N.D.	N.D.	N.D.	370	N.D.	
	城北橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	30	N.D.	(38)	63	28	93	72	67	200	N.D.	260	750	N.D.	N.D.	930	N.D.	
	城北橋 午後	59	N.D.	(8)	(11)	14	69	(46)	74	38	32	110	120	150	N.D.	81	110	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	中土戸橋 午前	45	N.D.	15	(18)	38	33	(42)	94	43	63	118	110	210	N.D.	220	560	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	中土戸橋 午後	54	N.D.	(11)	(16)	26	45	N.D.	97	42	95	100	96	160	N.D.	180	390	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
東京都	大蔵子橋 午前	25	N.D.	16	(15)	14	N.D.	(39)	33	47	54	64	60	N.D.	N.D.	(130)	110	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	大蔵子橋 午後	25	(23)	39	24	14	N.D.	(38)	24	50	77	58	61	N.D.	N.D.	(130)	41	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	紀左エ門橋 午前	22	(22)	34	(18)	12	N.D.	N.D.	(10)	48	120	59	67	N.D.	N.D.	(64)	43	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	紀左エ門橋 午後	18	40	28	27	11	N.D.	N.D.	(18)	51	62	60	56	N.D.	N.D.	(130)	25	N.D.	N.D.	270	N.D.	
	御膳橋 午前	44	(22)	120	(11)	27	120	120	24	57	33	130	180	430	N.D.	150	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	御膳橋 午後	32	(20)	79	(11)	19	82	(93)	20	46	(22)	150	170	440	N.D.	150	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	永田橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	永田橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(15)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	日野橋 午前	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(19)	(73)	N.D.	49	N.D.	40	(35)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	日野橋 午後	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(18)	N.D.	N.D.	37	N.D.	53	(49)	N.D.	N.D.	140	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
東京都	西戸橋 午前	16	N.D.	N.D.	26	N.D.	(13)	N.D.	(13)	81	300	43	71	N.D.	N.D.	(95)	N.D.	N.D.	N.D.	(200)	N.D.	
	西戸橋 午後	15	N.D.	N.D.	79	N.D.	N.D.	(51)	(12)	88	1,600	40	72	N.D.	N.D.	(120)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	多摩川岸橋 午前	18	N.D.	N.D.	35	N.D.	(18)	N.D.	(11)	57	120	52	85	(17)	N.D.	(59)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	多摩川岸橋 午後	(13)	N.D.	N.D.	39	N.D.	(15)	(38)	(12)	60	69	52	85	24	N.D.	(81)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	榎里橋 午前	14	N.D.	N.D.	27	N.D.	N.D.	N.D.	(8)	(24)	65	15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	榎里橋 午後	(11)	N.D.	N.D.	42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(23)	170	16	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	高橋橋 午前	13	N.D.	N.D.	59	N.D.	N.D.	N.D.	(8)	(22)	34	N.D.	(21)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	高橋橋 午後	13	N.D.	N.D.	26	N.D.	N.D.	N.D.	(8)	(18)	39	N.D.	(20)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	清華橋 午前	(8)	N.D.	N.D.	(22)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	81	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,100	N.D.	
	清華橋 午後	N.D.	N.D.	(6)	(18)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	72	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
東京都	泉橋 午前	15	N.D.	N.D.	24	N.D.	33	N.D.	N.D.	(16)	70	20	(44)	37	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	泉橋 午後	14	N.D.	N.D.	(18)	N.D.	30	N.D.	(8)	(15)	76	23	(43)	39	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	富大橋 午前	(8)	N.D.	(6)	24	N.D.	(13)	N.D.	(10)	(20)	420	N.D.	56	N.D.	N.D.	(110)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	富大橋 午後	(8)	N.D.	(6)	26	N.D.	(11)	N.D.	(10)	25	390	N.D.	66	N.D.	N.D.	140	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	富安橋 午前	17	(14)	(10)	43	N.D.	22	N.D.	(14)	38	630	21	69	42	N.D.	180	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
	富安橋 午後	14																				

別表(1)-5 下水処理場流入水、放流水における測定対象物質の濃度一覧（寒冷期：ng/L）

	Clarithromycin	Erythromycin	Trimetoprim	Amlodipine	Irbesartan	Losartan	Telmisartan	Diltiazem	Sulpiride	Quetiapine	Diclofenac	Sulindac	Carbamazepine	Crotamiton
A ¹ 放流水	590	36	160	31	320	150	1,300	110	1,700	(1.6)	140	7.7	63	1,300
A放流水	1,000	69	160	(25)	310	200	970	110	1,700	3.8	120	5.5	59	1,200
B放流水	1,100	86	140	32	300	180	1,500	100	2,200	4.6	190	4.1	72	1,600
C放流水	1,100	77	140	36	390	290	1,500	110	1,700	(3.1)	170	16	97	1,800
D放流水	1,400	74	150	67	450	290	2,000	140	2,100	4.2	250	23	93	1,800
E放流水	630	30	150	32	270	180	1,000	89	1,900	4.2	150	7.8	75	1,300
Fオゾン処理水	18	N.D.	N.D.	N.D.	140	N.D.	440	N.D.	340	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
F放流水	950	120	150	(20)	280	130	1,100	95	2,800	(2.7)	150	3.5	99	1,500
G放流水	1,200	65	160	33	380	180	1,500	120	3,000	8.0	170	3.2	150	1,700
H放流水	940	99	130	(16)	380	140	990	68	2,900	N.D.	110	12	94	1,800
I放流水	390	28	100	(12)	400	54	980	66	2,400	(1.3)	140	5.5	89	1,700
J放流水	910	140	140	35	300	160	870	100	2,800	3.9	120	22	92	1,500
K放流水	1,200	92	160	26	410	180	1,400	130	2,600	3.8	170	6.1	87	1,900
L放流水	840	150	120	(25)	370	170	1,500	110	2,600	(1.4)	200	5.7	110	1,600
A流入水	2,200	47	130	120	130	330	1,700	150	3,400	56	210	9.1	53	590
B流入水	1,200	70	92	88	120	210	950	110	3,800	24	130	N.D.	49	860
C流入水	2,900	74	120	220	220	410	1,700	110	2,500	69	510	25	73	1,100
D流入水	3,100	70	140	200	260	500	1,400	370	2,700	68	530	22	73	1,200
E流入水	1,700	63	140	150	150	360	1,000	310	2,400	37	320	8.2	40	740
F流入水	1,500	170	110	150	150	320	1,400	210	5,400	38	180	3.9	74	1,200
G流入水	2,100	57	130	120	280	450	2,100	320	7,100	62	220	(1.6)	150	1,200
H流入水	2,200	75	120	110	150	360	940	240	5,900	58	170	3.4	150	1,300
I流入水	1,300	90	120	130	150	300	1,700	190	5,800	43	140	(2.4)	76	1,000
J流入水	1,400	210	110	120	150	390	1,200	290	5,800	64	160	22	81	1,100
K流入水	1,700	120	100	190	130	360	1,300	230	5,800	46	110	6.5	54	1,200
L流入水	1,900	320	150	260	200	550	2,100	390	3,600	78	510	10	120	1,100
検出下限値	2.2	2.4	2.5	9.9	0.9	4.4	5.1	0.9	2.6	1.3	2.2	1.2	0.4	8.2
定量下限値	5.7	6.1	6.5	26	2.4	11	13	2.4	6.7	3.3	5.8	3.1	1.1	21

	Fexofenadine	Diphenhydramine	Propionolol	Theophylline	DEET	TBOEP	TCEP	TDCPP	2-(Methylthio)-benzothiazole	Benzothiazole	1,4-Dichlorobenzene	Caffeine	Triclosan	Bisphenol A	2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
A ¹ 放流水	3,500	540	8.4	N.D.	91	500	390	79	120	54	37	140	120	360	48
A放流水	3,300	630	6.0	N.D.	99	980	350	72	77	76	50	64	162	300	100
B放流水	2,800	780	9.5	N.D.	78	400	140	90	74	110	(10)	24	65	390	(25)
C放流水	3,100	450	11	N.D.	170	270	160	120	52	55	91	30	90	740	170
D放流水	3,800	290	14	(67)	100	400	140	90	100	77	46	32	90	630	160
E放流水	3,500	820	6.3	N.D.	130	1,200	220	98	60	130	71	640	77	490	150
Fオゾン処理水	830	29	N.D.	N.D.	(15)	270	210	160	20	72	27	(13)	N.D.	460	N.D.
F放流水	2,700	510	6.9	N.D.	23	530	130	120	32	47	37	25	(44)	810	(23)
G放流水	2,700	650	9.4	N.D.	31	500	130	120	620	72	56	26	(60)	600	54
H放流水	3,200	410	11	N.D.	40	250	91	110	25	500	(16)	20	(46)	870	(31)
I放流水	1,500	280	11	N.D.	44	790	140	120	44	45	67	(10)	(54)	610	160
J放流水	2,500	750	11	N.D.	34	1,200	110	120	52	46	85	18	71	440	(38)
K放流水	3,300	640	11	N.D.	42	870	190	120	47	9.5	N.D.	120	180	510	(32)
L放流水	3,900	690	8.5	N.D.	30	700	140	140	58	65	34	N.D.	(42)	550	220
A流入水	4,200	460	N.D.	1,700	260	2,000	170	66	110	100	90	39,000	1,200	—	620
B流入水	2,000	490	(2.0)	1,200	320	810	120	86	86	99	27	18,000	590	—	330
C流入水	3,300	730	2.8	2,200	1,100	1,300	200	130	65	88	85	25,000	480	—	160
D流入水	3,700	910	N.D.	1,800	410	2,200	110	110	220	260	43	24,000	590	—	430
E流入水	4,000	800	(1.1)	1,900	760	5,600	200	77	57	160	78	28,000	730	—	590
F流入水	3,100	810	N.D.	1,400	260	1,200	110	140	97	160	55	29,000	930	900	780
G流入水	3,700	690	(2.1)	2,900	290	1,700	81	120	1,500	660	110	37,000	880	—	470
H流入水	2,700	840	N.D.	1,700	560	1,100	75	150	94	340	32	33,000	550	—	640
I流入水	2,500	630	(1.8)	2,100	270	3,600	78	92	79	110	67	25,000	830	—	610
J流入水	3,100	750	N.D.	1,700	1,200	3,600	92	97	82	130	72	27,000	830	—	500
K流入水	2,300	940	(0.9)	1,700	390	2,000	390	120	81	53	N.D.	29,000	840	—	670
L流入水	3,600	990	3.1	1,800	620	1,800	110	120	N.D.	140	75	26,000	600	—	720
検出下限値	1.6	2.2	0.8	46	7.7	1.1	4.1	0.4	3.7	15	7.3	5.3	25	56	17
定量下限値	4.1	5.5	2.1	121	19.7	2.9	11	1.1	9	39	19	14	65	140	41

注1) N.D. は検出下限値未満、() 付の数値は検出下限値以上定量下限値未満

注2) 有効数字は2桁でとりまとめた。

注3) Bisphenol Aのうち、—で示した地点は、マトリックスの影響でピークが確認できず定量が不可能であった。

別表(1)-6 下水処理場流入水、放流水における測定対象物質の濃度一覧（温暖期：ng/L）

	Clarithro mycin	Erythro mycin	Trimetpr im	Amlodipi ne	Olme sartan	Irbe sartan	Lo sartan	Telmi sartan	Candes rtan	Diltiaz e	Sulpiride	Quetiapi ne	Diclofen ac	Sulindac	Carba mazepin e	Epina stin e	Crotamit on
A'放流水	130	22	120	(21)	830	490	66	1,800	440	50	810	N.D.	170	7.2	56	650	1,300
A放流水	380	56	160	(19)	770	470	140	1,600	410	50	730	(1.3)	170	6.0	50	700	1,300
B放流水	460	70	140	(13)	850	480	130	1,800	410	44	820	N.D.	210	4.2	68	540	1,600
C放流水	660	83	84	28	370	550	160	3,000	240	49	1,700	N.D.	250	15	86	630	1,600
D放流水	370	52	110	35	1,000	650	170	2,500	490	53	880	N.D.	280	18	69	540	1,800
E放流水	190	18	150	(7.1)	780	410	93	1,600	410	38	830	N.D.	120	5.1	59	610	1,400
Fオゾン処理水	8.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	160	3.0	680	140	N.D.	150	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	190	5.2
F放流水	500	130	93	N.D.	300	350	160	2,100	310	100	1,500	N.D.	580	15	90	550	1,500
G放流水	760	75	110	39	300	540	81	3,100	240	51	1,800	N.D.	260	3.1	140	920	1,700
H放流水	480	93	160	28	660	560	180	2,100	560	43	1,100	N.D.	170	25	89	580	1,800
I放流水	260	36	91	N.D.	840	620	32	1,800	560	31	860	N.D.	210	4.5	100	650	1,700
J放流水	390	104	130	(18)	680	430	66	1,600	510	42	880	N.D.	170	20	110	510	1,300
K放流水	440	69	130	(13)	850	570	80	1,800	520	50	870	N.D.	220	6.1	77	750	1,700
L放流水	390	154	130	(13)	810	690	48	2,200	650	42	1,000	N.D.	250	7.9	100	670	1,700
A流入水	780	29	250	88	630	460	190	1,900	490	69	950	28	170	N.D.	45	560	920
B流入水	710	47	180	130	630	490	160	1,900	440	58	1,100	21	190	N.D.	46	470	1,200
C流入水	1,300	130	180	300	350	510	130	3,900	290	56	1,979	N.D.	260	12	66	600	1,100
D流入水	760	32	210	140	690	670	190	2,100	460	67	1,100	27	270	7.5	57	430	1,300
E流入水	990	27	210	100	580	480	160	1,400	400	60	1,000	28	160	(2.2)	47	500	1,200
F流入水	860	110	170	220	320	400	78	2,800	390	39	1,800	N.D.	230	8.1	69	480	1,200
G流入水	1,100	68	130	180	300	600	110	3,200	250	44	1,800	N.D.	230	7.9	120	550	1,600
H流入水	550	52	160	85	410	530	150	1,500	440	43	1,000	35	160	1.5	75	470	1,400
I流入水	640	36	210	110	580	690	130	1,600	480	38	1,000	28	220	N.D.	71	620	1,700
J流入水	590	89	250	91	620	550	220	1,600	500	61	1,600	28	200	N.D.	92	510	1,700
K流入水	790	59	210	120	600	650	200	1,600	540	59	1,100	23	270	N.D.	64	660	1,600
L流入水	1,100	270	160	260	260	480	120	3,400	380	56	1,866	N.D.	240	12	86	580	1,400
検出下限値	1.4	1.1	0.8	9.9	1.3	0.6	0.7	0.8	11	0.9	2.6	1.3	2.2	1.2	0.4	1.7	1.7
定量下限値	3.6	2.9	2.0	26	3.4	1.5	1.8	2.1	28	2.4	6.7	3.3	5.8	3.1	1.1	4.4	4.5

	Fexofenad ine	Diphenhy dramine	Ketotifen	Propa nolol	Theo phylline	DEET	TBOEP	TCBP	TDOPP	2-(Methylth io)- benzothia zole	Benzothia zole	1,4-Dichlorob enzene	Caffeine	Triclosan	Bisphenol A	2,6-Di- tert- butyl-4- methylphe nol
A'放流水	2,400	600	N.D.	12	(48)	200	1,400	930	380	130	95	(22)	93	460	180	51
A放流水	2,500	840	N.D.	10	(110)	2,700	1,500	870	350	110	130	30	120	570	260	57
B放流水	2,000	800	N.D.	8.6	N.D.	76	780	780	560	120	480	34	77	310	170	76
C放流水	1,700	1,000	(1.7)	16	N.D.	420	670	740	1,000	97	76	41	72	270	380	76
D放流水	2,300	870	(1.3)	13	N.D.	550	1,400	840	820	190	120	35	69	290	220	160
E放流水	1,800	330	N.D.	8.9	N.D.	120	1,600	1,400	470	99	230	70	77	310	170	82
Fオゾン処理水	410	30	N.D.	N.D.	N.D.	150	220	1,000	770	63	76	(25)	68	110	230	15
F放流水	1,400	530	N.D.	26	N.D.	320	310	990	750	78	60	(29)	71	250	960	36
G放流水	1,400	670	(1.3)	13	N.D.	280	310	600	760	420	290	(26)	73	350	910	70
H放流水	3,000	1,300	(1.3)	11	N.D.	170	310	400	590	87	220	(26)	68	340	410	96
I放流水	1,200	380	N.D.	10	N.D.	97	100	460	640	77	71	74	65	270	350	86
J放流水	2,000	460	N.D.	10	N.D.	83	460	640	720	99	45	59	69	250	190	110
K放流水	2,300	450	(1.2)	10	N.D.	170	490	960	760	100	56	(18)	68	310	140	99
L放流水	2,300	460	(1.4)	8.7	N.D.	93	1,600	840	800	110	230	39	66	220	1,100	86
A流入水	2,400	1,200	N.D.	6.2	3,900	2,200	2,600	390	160	320	250	58	34,000	5,900	—	330
B流入水	2,100	1,800	(2.6)	N.D.	3,800	5,100	1,600	620	240	540	480	50	62,000	4,000	—	400
C流入水	2,500	2,100	N.D.	N.D.	1,800	7,400	1,600	340	430	280	210	110	41,000	4,300	—	590
D流入水	1,900	1,600	N.D.	N.D.	3,900	3,600	3,100	590	230	440	390	43	27,000	3,400	—	310
E流入水	2,200	1,700	(2.2)	N.D.	4,800	3,800	1,600	370	350	220	260	130	39,000	4,100	—	390
F流入水	2,400	2,400	N.D.	N.D.	1,400	7,000	2,200	1,500	450	310	290	53	45,000	3,500	—	510
G流入水	2,100	1,800	N.D.	N.D.	1,900	10,000	1,500	890	330	1,600	580	61	37,000	3,400	—	380
H流入水	2,000	1,700	N.D.	N.D.	4,000	5,200	920	560	280	230	280	36	36,000	2,900	—	920
I流入水	1,700	1,600	N.D.	8.2	5,100	4,900	1,300	340	380	260	250	140	38,000	3,500	—	860
J流入水	1,900	1,800	N.D.	N.D.	4,300	4,100	1,700	290	230	310	200	81	35,000	4,100	—	380
K流入水	2,300	1,700	(1.9)	12	4,800	5,100	1,900	1,200	380	250	200	49	40,000	4,100	—	500
L流入水	2,300	2,300	N.D.	N.D.	1,800	9,900	1,500	370	320	500	310	82	40,000	3,900	—	590
検出下限値	1.6	1.8	1.1	0.8	46	7.3	1.1	4.1	0.4	6.4	4.7	13	6.9	15	25	5.2
定量下限値	4.1	4.7	2.8	2.1	121	19	2.9	11	1.1	16	11	30	16	38	58	13

注1) N.D.は検出下限値未満、()付の数値は検出下限値以上定量下限値未満

注2) 有効数字は2桁でとりまとめた。

注3) Bisphenol Aのうち、ーで示した地点は、マトリックスの影響でピークが確認できず定量が不可能であった。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

国内を代表する都市域における水環境をフィールドとして、優先的に実態調査を進めることが必要とされた化学物質（主に医薬品等をはじめとする生活由来化学物質）について、排出源まで含めた環境実態を解明してきた。本サブテーマでは、都市域の河川から42地点を選定し、その濃度実態を調査してきたとともに、毒性情報（ここではPNECを活用）と比較することで水生生物に対する生態リスクを評価してきた。さらに下水処理場等の事業場からの排出実態やその処理性に関する情報も集積してきた。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究を通じて対象としてきた生活由来化学物質を化学物質環境実態調査の対象物質として取り扱うことを提案しており、これらの物質の全国的な汚染実態の把握が期待できる。さらに本サブテーマで解明してきた生活由来化学物質の水生生物に対する生態リスク情報を、排出源からの排出実態やその処理性に関する情報を学会や国民との科学技術対話等の機会を使って積極的に発信することで、これらの化学物質の適正な管理に向けた提言をしていくことが期待できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。¹

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 加藤みか、西野貴裕、山崎正夫、下間志正：第51回日本水環境学会年会（2017）

PRTR情報を用いた東京都内水域における高リスク化学物質のスクリーニング

- 2) 西野 貴裕、加藤 みか、下間 志正：第26回環境化学討論会（2017）

LC-MS/MSによる農薬多成分分析方法の検討

- 3) Nishino T., Kato M., Shimoma S., 2017. Development of an LC-MS/MS Analytical Method for Pesticides, 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants,

- 4) 西野 貴裕、加藤 みか、東條 俊樹、松村 千里、長谷川 瞳、宮脇 崇、下間 志正、2018. 都内水環境中における生活由来物質のリスク評価, 第21回水環境学会シンポジウム p. 143

- 5) Nishino T., Kato M., Tojo T., Matsumura C., Hasegawa H. and Miyawaki T., 2018. Risk Assessment of Pharmaceutical Chemicals in the Rivers in Tokyo, Japan, 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants

- 6) Kato M., Nishino T., Shimoma S., 2018. Comprehensive analysis of organic compounds in the water environment in Tokyo by automated identification and quantification system

with GC-MS database, 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants

- 7) 加藤みか、西野貴裕、下間志正、第27回環境化学討論会 (2018)、東京都内水域における有機リン酸エステル類の実態調査
- 8) 加藤みか、西野貴裕、宮沢佳隆、下間志正、第53回日本水環境学会年会 (2019)、GC/MSによる東京都内河川水中の環境リスク懸念物質の実態調査

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 平成28年度東京都環境科学研究所公開研究発表会 (平成28年12月15日に都議会議事堂都民ホールにて開催) 「都内環境における化学物質研究のこれまでとこれから」
- 2) 平成30年度東京都環境科学研究所公開研究発表会 (平成31年1月10日に都議会議事堂都民ホールにて開催) 「東京都内を流れる河川における生活由来化学物質の生態リスク評価」
- 3) エコプロ2018 (平成30年12月に開催) 「東京都内を流れる河川中における生活由来物質の生態リスク評価」

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

2018年度日本水環境学会技術奨励賞受賞

8. 引用文献

- 1) 陣矢大助ほか：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的分析法の開発, (2011). 環境化学, 21(1), 35-48.
- 2) 加藤みかほか：東京都内水域における有機リン酸エステル類の実態調査, (2018). 第27回環境化学討論会要旨集
- 3) ANNA FURBERG: Environmental Risk Assessment of Pharmaceutical Exposure to Fish in the Swedish Gota Alv River, Chalmers University of Technology, 2014, Master thesis
- 4) Randhir P. Deo, et al.: Pharmaceuticals in the Built and Natural Water Environment of the United States, Water, 2013, 5, 1346-1365
- 5) K. Komori, et al.: Occurrence of selected pharmaceuticals in river water in Japan and assessment of their environmental risk, Environmental Monitoring and Assessment, 2013, 185, 4529-4536
- 6) A. Harada, et al.: Biological effects of PPCPs on aquatic lives and evaluation of river waters affected by different wastewater treatment levels, Water Science & Technology, 2008, 58(8), 1541-1546
- 7) P. Verlicchi, et al.: Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment--a review., Science of the Total Environment, 2012, 429, 123-155
- 8) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価関連
<http://www.env.go.jp/chemi/risk/>
- 9) ECHAホームページ：2-Phenoxyethanol, Ecotoxicological Summary

<https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/15160/6/1>

10) ECHAホームページ: Acetophenone, Ecotoxicological Summary

<https://echa-term.echa.europa.eu/en/web/guest/registration-dossier/-/registered-dossier/14683/6/1>

11) ECHAホームページ: Diphenyl sulphone, Ecotoxicological Summary

<https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.004.413>

12) ECHAホームページ:

https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/working_groups/priority_substances/2a%20-%20Sub-Group%20on%20Review%20of%20Priority%20Substances%202014%20start/Monitoring%20based%20exercise/Factsheets/Propoxur_draft%20Factsheet_annex%20monitoring%20report.pdf

13) ECHAホームページ:

<https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/1285/6/1>

14) EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre: European Union Risk Assessment Report, Aniline, 2004: Summary Risk Assessment Report, ment Report, 4-NONYLPHENOL (Branched) AND NONYLPHENOL, 2002

<https://echa.europa.eu/documents/10162/b134711a-2dc1-4757-909b-0cf5a47f3ee4>

15) EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre: European Union Risk Assessment Report, Aniline, 2004

<https://echa.europa.eu/documents/10162/0abd36ad-53de-4b0f-b258-10cf90f90493>

16) EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre: European Union Risk Assessment Report, 4, 4' -Isopropylidenediphenol (Bisphenol-A), 2008

<https://echa.europa.eu/documents/10162/d1d9e186-4385-4595-b6cb-5a1a7a160f07>

17) EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre: European Union Risk Assessment Report, Benzyl butyl phthalate (BBP), 2007

18) EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre: European Union Risk Assessment Report, Dibutyl phthalate, 2004

<https://echa.europa.eu/documents/10162/04f79b21-0b6d-4e67-91b9-0a70d4ea7500>

19) EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre: European Union Risk Assessment Report, Nitrobenzene Part1-environment, 2007

<https://echa.europa.eu/documents/10162/a4e6c593-b26c-4235-9549-3af825bdcab7>

20) Lingxiao Kong: Occurrence and Risk Assessment of Persistent Organic Pollutants in Foodstuffs and Organic Micro-Pollutants in Waters, North China, The University of Kitakyushu, 2016, Ph. D. thesis

21) Ospar Commission: Background Document Establishment of a list of Predicted No Effect Concentrations (PNECs) for naturally occurring substances in produced water (OSPAR Agreement 2014-05), 2014

https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/361476/OSPAR_RBA_Predicted_No_Effect_Concentrations_PNECs_Background_Document.pdf

22) 経済産業省: 平成25年度第4回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会 平成25年度化学物質審議会第2回安全対策部会 第135回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会, 資料4-2 (別添) 生態影響に関する優先度判定案 (訂正版), 2013

https://www.meti.go.jp/shingikai/kagakubusshitsu/anzen_taisaku/2013_02.html

23) 産総研-汎用生態リスク評価管理ツール AIST-MeRAM

<https://meram.aist-riss.jp/>

- 24) UNEP PUBLICATIONS: SIDS Initial Assessment Report, 4-Nitrotoluene, 2003
www.inchem.org/documents/sids/sids/99990.pdf
- 25) UNEP PUBLICATIONS: SIDS Initial Assessment Report, 3,5,5-TRIMETHYLCYCLOHEX-2-ENONE (ISOPHORONE), 2003
- 26) A.M. Api et al.: RIFM fragrance ingredient safety assessment, Benzyl alcohol, AS Registry Number 100-51-6, Food and Chemical Toxicology, 2015, 84, S1-S14
- 27) European Commission: Implementation of requirements on Priority substances within the Context of the Water Framework Directive, Prioritisation process: Monitoring-based ranking, 2009, Annex VII: PNEC values and hazard information for candidate substances
https://circabc.europa.eu/webdav/CircaBC/env/wfd/Library/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/monitoring-based/07_Annex%20VII_PNEC_Candidate-substances.pdf
- 28) Guang-Guo Ying: “Ecological Risk Assessment of Pesticides Used in Agriculture”, Integrated Analytical Approaches for Pesticide Management, Joint FAO/IAEA Division, 2018
- 29) Chèvre N, Singer H, Müller S, Müller E: Evaluation du risque des pesticides dans les eaux courantes en Suisse. , 2004, gwa 10: 739-751.
- 30) 環境省：優先評価化学物質のリスク評価（一次） 生態影響に係る評価Ⅱ 有害性情報の詳細資料 , ナフタレン, 2016
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/information/ra/160617.3-4.pdf
- 31) European Commission: Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive, JRC Technical Report, 2015
<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC95018/lbna27142enn.pdf>
- 32) 永井孝志ほか：不確実性を考慮した農薬の確率論的生態リスク評価： 水稲用除草剤シメトリンのケーススタディー, 日本農薬学会誌, 2008, 33(4), 393-402
- 33) University of Hertfordshire: Pesticide Properties DataBase
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>
- 34) 鈴木俊也ほか：水環境中のヒト用医薬品の存在実態及び環境中濃度の予測, 東京都健康安全研究センター研究年報, 2012, 63, 69-81
- 35) 宇野映介ほか：福岡市における水環境中のPPCPの存在実態と季節変動および生態リスク初期評価, 福岡市保健環境研究所報, 2014, 39, 51-57
- 36) 宇野映介ほか：福岡市における水環境中のPPCPの存在実態と季節変動および生態リスク初期評価（Ⅱ）, 福岡市保健環境研究所報, 2015, 40, 61-65

Ⅱ-2 大気環境における化学物質の一斉分析法の開発・近畿域において脅威となる物質における汚染実態解明

大阪市立環境科学研究センター

調査研究グループ

東條 俊樹

同上

市原 真紀子

同上

浅川 大地

<研究協力者>

大阪府健康安全基盤研究所

衛生化学部食品化学2課

角谷 直哉（平成29年度）

同上

宮本 伊織（平成29年度）

一般財団法人 九州環境管理協会

上田 守男（平成29年度）

平成28～30年度累計予算額：6,870千円

（うち平成28年度：2,420千円、平成29年度：2,282千円、平成30年度：2,168千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

水環境中の水生生物への化学物質の影響を評価する上で、大気環境中の化学物質がどの程度水環境へ移行しているかを見積もることは重要であり、さらに大気中の化学物質について網羅的に分析した例は限られる。そこで、今回は大都市域を抱える自治体（東京都、大阪市、兵庫県、名古屋市、福岡県）が連携し、それぞれの地域ごとに大気環境中に存在するリスクが高いと想定される化学物質をターゲット分析およびノンターゲット分析を通じて明らかにすることを目指した。

多環芳香族炭化水素類（PAHs）やそのニトロ化体（NPAHs）は発がん性を示し、大気中に偏在するために大気環境の汚染実態を把握するうえで重要な化合物群である。通常、PAHsやNPAHsはGC/MS法によって測定されることが多いが、NPAHsの一部はGC注入口で熱分解されるためにGC-MS法ではなくLC法での分析が提案されている。そこで、選択性に優れたLC-MS/MSによる測定法を検討した。イオン化には低極性物質に適している大気圧光イオン化（APPI）法を採用し、各種測定条件の最適化を行ったことで、NPAHsを高感度、高選択性で定量可能な測定方法を開発することができた。開発した分析法の適用例として、大阪市内で過去に採取したPM_{2.5}試料を測定した結果、越境大気汚染によってPM_{2.5}濃度が上昇したと考えられた期間にPAHs濃度も上昇した。その間のPAHs比から、PAHsは長距離輸送された石炭燃焼由来であることが示唆され、PAHsが越境輸送されていたことが推察された。一方、NPAHsはPAHsとは異なり、0～12時に高濃度になる傾向がみられた。この時間帯のNPAHs比から、越境汚染由来のPAHsがNO₃ラジカル開始反応によってニトロ化した可能性が示された。

次に数多くの種類が存在する農薬類を対象物質として、GC-MS/MSおよびLC-MS/MSを用いたターゲット分析とGC-TOF/MSおよびLC-TOF/MSを用いたノンターゲット分析を行い、それぞれの機器を用いた分析の有用性などについて評価を行った。ターゲット分析において検出された農薬類は、GCが402物質中18物質であり、LCが172物質中1物質であった。農薬類は、時期により使用量が大きく異なるため、大気環境から水環境への影響を評価するためには、大気試料の採取頻度を上げて通年の存在実態を把握する必

要があると考えられた。一方、ターゲット分析で検出された19物質（GC 18物質、LC 1物質）の農薬は、ノンターゲット分析においては全て不検出であった。ノンターゲット分析は、ターゲット分析では測定対象としない物質を網羅的に測定できるといったメリットがある。実際、今回のGC-TOFMS測定においても、燃焼活動により発生し、大気環境中に多く存在すると考えられるPAHsが多く検出されていた。

ノンターゲット分析は水環境と大気環境に共通して存在する化学物質を効率的にスクリーニングできるが、そのデータ解析手法に課題がある。近年、水環境試料を主な測定対象として、LC-Q/TOFMSのノンターゲットデータから約500化合物の定量を可能にしたターゲットスクリーニング法（LC-AIQS）が開発された。この測定手法を大気試料に適用する条件を検討し、最適化した手法で国内5都市域の大気試料を測定した。その結果、大気エアロゾル試料からは主に農薬類が検出されたが、河川水試料において最大濃度がPNECを超過したClarithromycinやErythromycin、Diclofenac、Triclosanなどは検出されなかった。すなわち、大気由来の化学物質が水生生物に与える影響は小さいことが示唆された。検出された9化合物のうち、Cotinineを除く化合物は温暖期に濃度が高い傾向がみられた。採取地点によって各化合物の濃度は異なり、Cotinineは大阪と東京で濃度が高い傾向がみられた。また、大気エアロゾル試料から、LC-AIQSデータベースに登録されていない多くの未知化合物が検出された。大気環境中化学物質による水生生物に対するリスクは低いことが明らかになったが、未知化合物によるリスクの程度は不明である。

大気降下物から検出される化学物質の種類や濃度は、その存在形態から大気中に存在する物質の種類や濃度と強い相関関係があると考えられ、またその捕集が比較的容易であるため、月単位の濃度状況を長期的に把握することができる。LC-AIQSを用い、大気降下物中に存在する化学物質の検索を行い、大気中に存在する物質との関係について考察した。検出された化学物質は、LC-AIQSのデータベースに登録されている約500物質中4物質であった。殺虫剤や殺菌剤として使用されているBuprofezin、Carbendazim、ニコチンの代謝物であるCotinine、紫外線吸収剤のOctocryleneが検出された。BuprofezinおよびCarbendazimは、調査時期によって検出されない時期もあったが、CotinineやOctocryleneは、年間を通して検出されていた。その理由は、明らかではないが、BuprofezinおよびCarbendazimは農薬であり、農薬類は時期により使用量が大きく異なるため、このような結果になったのかもしれない。また、これらの4物質は、同じターゲットスクリーニング法（LC-AIQS法）を用いて2018年2月（寒冷期）および2018年6～7月（温暖期）に実施した大気の調査においても確認されている。

[キーワード]

大気、PAHs、NPAHs、農薬類、ターゲットスクリーニング分析、ノンターゲット分析

1. はじめに

我々が日々生活する中で使用する農薬や医薬品などの化学物質は、世界中で新規に開発、生産され続けており、その種類と量は今や膨大なものとなっている¹⁾。一方、意図的に生産されるこれらの化学物質に対して、ダイオキシン類や多環芳香族炭化水素類など非意図的に生成する化学物質もある。これらの中には、広く様々な環境中に存在し、有害化学物質として監視対象となっているものもあるが、今後増え続ける膨大な種類の化学物質を個別に分析し、それぞれ有害性およびリスクを評価することはもはや不可能になりつつある²⁾。実際、国内でも東京、大阪をはじめとする大都市域は、他の地域と比較して化学物質の使用量も多いため、汚染が進行しやすい傾向にあるが、その全容は明らかになっていない。また、近年、対象とする化学物質を決めて測定するターゲット分析ではなく、一定の質量範囲にある化学物質を網羅的に測定する様々な手法が、分析機器の進歩に伴い注目されるようになってきている^{3), 4)}。

本研究の目的の一つである水環境中の水生生物への化学物質の影響を評価する上で、大気環境中の

化学物質がどの程度水環境へ移行しているかを見積もることは重要であり、さらに大気中の化学物質について網羅的に分析した例は限られる。そこで、今回は大都市域を抱える自治体（東京都、大阪市、兵庫県、名古屋市、福岡県）が連携し、それぞれの地域ごとに大気環境中に存在するリスクが高いと想定される化学物質をターゲット分析およびノンターゲット分析を通じて明らかにすることを目指した。本手法を用いることにより、最終的には日本全国の環境リスクの把握につながることを期待される。

2. 研究開発目的

平成28年度～平成30年度の3年間で、大気環境中に存在する化学物質を可能な限り把握するために様々な分析法の開発およびその分析法を用いた大気環境実態調査を目標としており、大気環境から水環境への負荷が比較的大きいと推測される大気試料中の①多環芳香族炭化水素類（PAHs）およびそのニトロ化体（NPAHs）や②農薬類の一斉分析法を開発し、③高感度・高選択性を有し約500化合物の網羅的分析が可能なターゲットスクリーニング法（LC-AIQS）を用いて大気中有機化学物質の検出を試みた。さらにそれらの分析法を用いて、都市域の大気環境調査を実施した。また④大気環境中の化学物質がどの程度水環境へ移行しているかを見積もるためにLC-AIQSを用いて降下物の調査を行った。ここでは、①～④それぞれについて報告する。

3. 研究開発方法

3-1 大気試料中の多環芳香族炭化水素類（PAHs）およびそのニトロ化体（NPAHs）のLC/MS/MS測定法の開発

測定対象化合物は、PAHs15種（Phenanthrene（Phe）、Anthracene（Ant）、Fluoranthene（FL）、Pyrene（Py）、Benz[a]Anthracene（BaA）、Chrysene（Chr）、Benzo[b]Fluoranthene（BbF）、Benzo[j]Fluoranthene（BjF）、Benzo[k]Fluoranthene（BkF）、Benzo[e]Pyrene（BeP）、Benzo[a]Pyrene（BaP）、Indeno[1,2,3-cd]pyrene（IndP）、benzo[ghi]perylene（B(ghi)P）、Perylene（Per）、Dibenz[a,h]Anthracene（DahA）、NPAHs16種（2-Nitrofluorene（2-NF）、5-Nitroacenaphthen（5-NAce）、9-Nitrophenanthrene（9-NPhe）、9,10-Dinitroanthracene（9,10-DNAnt）、9-Nitroanthracene（9-NAnt）、2-Nitroanthracene（2-NAnt）、2-Nitrofluoranthene（2-NFR）、3-Nitrofluoranthene（3-NFR）、6-Nitrochrysene（6-NChr）、7-Nitrobenz[a]anthracene（7-NBaA）、1,3-Dinitropyrene（1,3-DNP）、1,6-Dinitropyrene（1,6-DNP）、1,8-Dinitropyrene（1,8-DNP）、1-Nitropyrene（1-NP）、2-Nitropyrene（2-NP）、6-Nitrobenzo[a]pyrene、（6-NBaP））とした。

大気試料には、大阪市内の研究所屋上でハイボリウムエアサンプラーを用いて採取した微小粒子状物質（PM_{2.5}）を使用した。ハイボリウムエアサンプラーにPM_{2.5}採取用のインパクト（Tisch Environmental、TE-231）を装着し、1,130 L min⁻¹の流量で2014年4月、5月、11月、2015年2月に石英繊維ろ紙上に試料を6～12時間捕集した。石英繊維ろ紙の1/2にクリーンアップスパイク（CS、PAHs；Phe-d、Ant-d、FL-d、BaA-d、Chr-d、BeP -d、IndP-d、B(ghi)P-d、BbF-d、BkF-d、Per-d、DahA-d、NPAHs；5-NAce-d、9-NA-d、3-NFR-d、6-NChr-d、and 1-NP-d）を添加してからジクロロメタンで超音波抽出し、減圧濃縮した後に10% NaOH水溶液でアルカリ洗浄を行った。洗浄後のジクロロメタン抽出物をヘキサンに転溶し、固相抽出カートリッジ（Waters製、Sep-Pak Silica）に通じて、n-ヘキサン溶出画分をPAHs画分、n-ヘキサン：ジクロロメタン（7:3）溶出画分をNPAHs画分とした。PAHs画分は濃縮後にシリンジスパイク（SS、Py-d）を添加しメタノールで1 mLに定容した。NPAHsはさらに別の固相抽出カートリッジ（Waters製、Sep-Pak Aminopropyl）に通じて精製を行い、シリンジスパイク（2-NF-d）を添加後にメタノールで0.1 mLに定容した。これらの試料溶液をシリンジフィルター（PTFE、孔径0.2 μm）で濾過して測定用試料とした。試料中のPAHsとNPAHs濃度はSSで補正して回収し、類似構造を持つCSの回収率が50～150%であることを確認した。

また、分析精度の確認のために、NPAHs濃度の認証値付き標準大気エアロゾル試料（National

Institute of Standards and Technology、SRM 2975、diesel particulate matter collected from a diesel-powered forklift engine) を大気試料と同様に抽出精製を行った ($n=3$)。

測定にはWaters Acquity UPLC-Xevo TQ MSを用いて、大気圧光イオン化法 (APPI) でイオン化を行った。PAHs分析用カラムにはGLサイエンス社製のInertsil ODS-P (2.1×250mm、粒子径3 μ m、30℃) を使用した。NPAHsの分析にはGLサイエンス社製のInertSustain Phenyl (2.1×50mm、粒子径3 μ m、40℃) とInertsil ODS-P (2.1×250mm、粒子径3 μ m、20℃) を連結して使用した。移動相にはメタノール-水系を用いて、グラジエント溶出を行った。グラジエント条件は表 (2) -1、2 のとおり。

また、APPI法ではカラム溶出液にドーパントを添加すると感度が向上することがある。そこで、PAHsでの検討例⁵⁾を参考にして、トルエン、アニソール、トルエン：アニソール (99.5 : 0.5、v/v)、ブロモベンゼン：ジフルオロアニソール (99.5 : 0.5、v/v)、クロロベンゼン：トリフルオロメチルアニソール (99.5 : 0.5、v/v)、イソプレンをドーパントに使用して、PAHsとNPAHsの感度を比較した。また、ドーパントに使用する試薬の純度が影響することもあるため、一部でアルカリ洗浄と減圧蒸留によって不純物を除去したアニソールも使用した。

表 (2) -1 PAHs測定時のグラジエント

Time (min)	70% MeOH (%)	MeOH (%)
0	100	0
3	100	0
10	20	80
15	0	100
45	0	100
45.5	100	0

表 (2) -2 NPAHs測定時のグラジエント

Time (min)	70% MeOH (%)	MeOH (%)
0	100	0
2	100	0
15	0	100
30	0	100
30.1	100	0
60	100	0

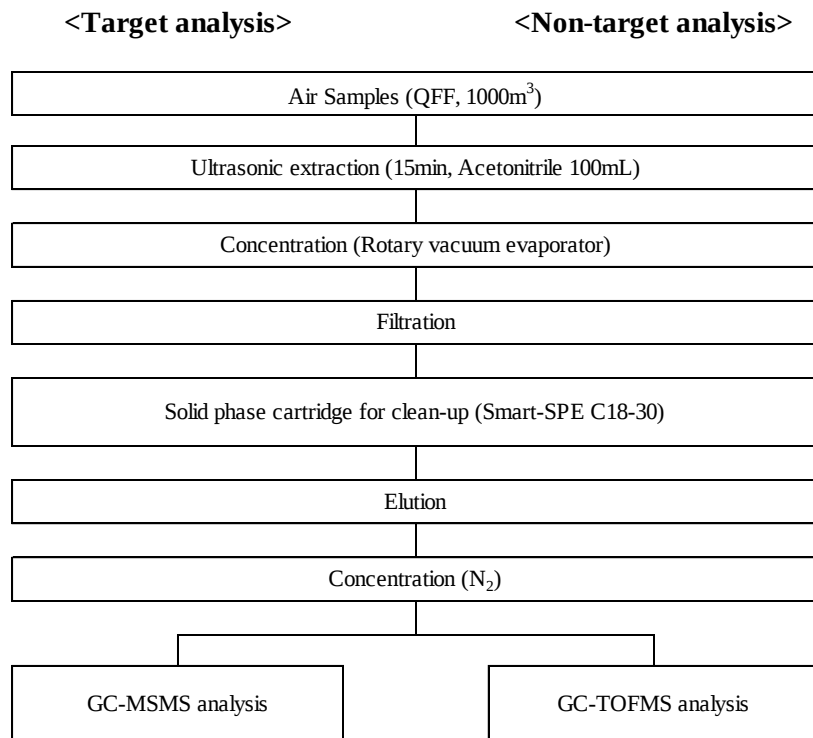
3-2 大気環境における農薬類の一斉分析法の検討～ノンターゲット分析とターゲット分析の比較～

対象とする化学物質を決めて測定するターゲット分析ではなく、一定の質量範囲にある化学物質を網羅的に測定するノンターゲット分析が、分析機器の進歩に伴い注目されるようになってきた。しかしながら、ノンターゲット分析は、より多くの化学物質を測定するという手法のため、多くの前処理が施せないことから、機器分析の際に優先的に対象とすべき物質を比較的優先度が低い他の物質が妨害し、検出できない可能性がある。

今回、大気環境における多種・新規化学物質の一斉分析法を開発するに当たって、先ず数多くの種類が存在する農薬類を対象物質として、GC-MS/MSおよびLC-MS/MSを用いたターゲット分析とGC-TOF/MSおよびLC-TOF/MSを用いたノンターゲット分析を行い、それぞれの機器を用いた分析の有用性などについて評価を行った。

「ターゲット分析」の測定対象物質は、農薬類であり、GC-MS/MSで測定したものが402種類、LC-MS/MSで測定したものが172種類である。試料採取は、2017年3月13～14日、14～15日、15～16日の連続した3日間、大阪市立環境科学研究センター屋上において、石英繊維ろ紙 (QFF) を装着したハイボリウムエアサンプラー (SIBATA社製、HV-700F) を用いて行った。流量をおよそ700Lmin⁻¹になるように設定し、24時間の捕集量がおよそ1000m³になるようにした。大気捕集後、捕集材はアルミコーティングしたPP製のバックに入れ、抽出まで-20℃で冷凍保存した。今回の調査は、大気環境から水環境への降下物の影響を評価するために実施したものであるため、粒子状成分を捕集すると考えられているQFFを分析に供した。QFFは、アセトニトリルで超音波抽出を15分間3回行った後、その抽出液をGC用とLC用にそれぞれ1/2ずつ分けた。GC用の抽出液は、ロータリーエバポレーターで2～3 mL程度に濃縮した後、C18 (30 mg) 固相カラムで精製し、窒素気流下で濃縮を行い、最終液量 (アセトン：n-ヘキサン (15 : 85) 1 mL) に調製した。機器分析は、GC7890 MS/MS 7010 (Agilent) を用いて定性・定量を行った。一方、LC用の抽出液は、ロータリーエバポレーターで2～3 mL程度に濃縮した後、C18 (30 mg)+PSA (30 mg) 固相カラム、

続いてC18(50 mg)固相カラムで精製し、最終液量(8%メタノール/水10 mL)に調製した。機器分析は、Xevo TQ MS (Waters)を用いて定性・定量を行った。一方、「ノンターゲット分析」は、ターゲット分析に用いた試料(最終溶液)と同じものを測定に使用した。よって、試料採取および前処理は、ターゲット分析と同じである。機器分析は、GCがGC×GC KT200Q (ZOEX) TOFMS 7200B (agilent)、LCがX500R QTOF System (Sciex)を用いて測定を行った(図(2)-1)。



図(2)-1 大気中農薬類の分析法の概要

3-3 ターゲットスクリーニング法による大気試料の測定

河川水中の化学物質を網羅的に測定する方法として、ターゲットスクリーニング法が提案されている。門上らはX500R QTOF System (Sciex)のSWATH (Sequential Windowed Acquisition of all theoretical fragment ions) モードを利用して約500化合物の半定量が可能なLC-AIQS (Automated Identification and Quantification System)を開発し、国内外の河川水中化学物質の測定を行っている⁶⁾。LC-AIQSの開発者より化合物データベースの提供を受け、LC-AIQSの移管と大気試料の測定条件の検討を行った。移管に際して、化合物データベースにおける保持時間と検量線の検証を行った。すなわち、農薬混合標準液(富士フイルム和光純薬、水質-3および水質-4)を段階的(10、100、1000 ng mL⁻¹)にメタノールで希釈してLC-AIQSで測定を行い、データベースにおける保持時間や算出濃度と実測値との比較を行った。

次に、大阪市内の大気エアロゾル試料を捕集した(1,300 L min⁻¹、12時間)石英繊維ろ紙を1/2にカットして、アセトン、メタノール、またはメタノール-ジクロロメタン混液(1:1)で超音波抽出を行った。抽出溶液を減圧濃縮した後に、メタノールに転溶して内標準物質(d体×6種; Carbendazim-d4、Imazalil-d5、Methomyl-d3、Pirimicarb-d6、Etofenprox-d5、Methamidophos-d6)を添加してメタノールで1 mLに定容した。得られた試料溶液をシリンジフィルター(PTFE、孔径0.2 μm)で濾過した後にLC-AIQS(X500R QTOF System (Sciex))にて測定し、抽出溶媒による違いを比較した。また、アセトン抽出試料溶液の注入量を変えて(0.2~2 μL)、添加した内標準物質のシグナル強度と注入量との関係から大気試料によるイオン化阻害効果(マトリクス効果)を確認した。

国内都市部の大気試料のターゲットスクリーニング分析を行うために、福岡県、兵庫県、大阪市、名古屋市、東京都の5地点で大気試料を採取した。石英繊維ろ紙とポリウレタンフォームを装着したハイ

ポリウムエアサンプラーで7日間大気試料を捕集した（流量100 L min⁻¹）。2018年2～3月の寒冷期と同年6～10月の温暖期に、各期3回の採取を行った。採取地点と採取時期の詳細は表（2）-3に示した。大気エアロゾルを捕集した石英繊維ろ紙とガスを捕集したポリウレタンフォームを別々にアセトンで16時間ソックスレー抽出を行った。抽出液を減圧濃縮して、メタノールに転溶し、内標準物質を添加した。この試料溶液をメタノールで1 mLに定容した後にシリンジフィルター（PTFE、孔径0.2 μm）で濾過して測定試料とした。また、試料採取時の化合物の揮発や変性による損失を確認するため、2019年2月に上記と同様の条件で大気試料を採取した。ただし、採取前の石英繊維ろ紙の半面に農薬混合標準液を添加した（各250 ng）。大気試料採取後に上記と同様に試料調製を行い、LC-AIQSで測定して添加した化合物の回収率を算出した。添加した化合物のオクタノール/水分配係数と蒸気圧は米国環境保護庁が公開しているEPI Suite™ version 4.11で検索もしくは推定を行った。

表（2）-3 大気試料の採取情報

	採取地点	寒冷期（2018年2月～3月）	温暖期（2018年6月～10月）
福岡県	福岡県保健環境研究所 屋上	① 2/7 10:00-2/14 10:20 ② 2/14 10:24-2/21 13:07 ③ 2/21 13:13-2/28 13:14	① 6/1 11:30-6/8 11:30 ② 6/8 11:36-6/15 13:08 ③ 6/15 13:13-6/22 13:30
兵庫県	兵庫県環境研究センター 屋上	① 2/6 9:01-2/13 9:01 ② 2/13 9:36-2/20 9:36 ③ 2/26 9:00-3/5 9:00	① 7/10 9:00-7/17 9:25 ② 7/17 9:49-7/24 9:49 ③ 7/24 10:07-7/31 10:07
大阪市	大阪市立環境科学研究センター 屋上	① 2/7 11:40-2/14 11:40 ② 2/14 11:57-2/21 11:57 ③ 2/21 13:41-2/28 13:41	① 6/26 16:23-7/3 16:23 ② 7/4 17:19-7/11 17:19 ③ 7/12 10:06-7/19 10:06
名古屋市	名古屋市環境科学調査センター 屋上	① 2/9 10:13-2/16 9:08 ② 2/16 9:24-2/23 9:24 ③ 2/26 10:37-3/5 10:37	① 9/8 12:33-9/15 12:33 ② 9/17 12:22-9/24 12:22 ③ 9/24 12:44-10/1 12:44
東京都	東京都環境科学研究所 屋上	① 2/13 9:45-2/20 9:48 ② 2/20 10:04-2/27 9:49 ③ 2/27 10:07-3/6 9:53	④ 9/11 9:58-9/18 9:50 ⑤ 9/18 9:58-9/25 9:52 ⑥ 9/25 10:00-10/2 9:57

3-4 ターゲットスクリーニング法を用いた大気降下物中化学物質の検索

大気降下物から検出される化学物質の種類や濃度は、その存在形態から大気中に存在する物質の種類や濃度と強い相関関係があると考えられ、またその捕集が比較的容易であるため、月単位の濃度状況を長期的に把握することができる。さらに、大気降下物を測定することは、大気環境だけでなく大気から降下物を經由し、土壌や河川水質、底質中への移行を評価する上でも有意義であると考えられる。そこで今回は、高感度・高選択性を有し約500化合物の網羅的分析が可能なターゲットスクリーニング法（LC-AIQS）を用い、大気降下物中に存在する化学物質の検索を行い、大気中に存在する物質との関係について考察した。

試料採取は、2018年3月から3ヶ月毎に1年間、大阪市立環境科学研究センター屋上において、降下物捕集装置（柴田科学株式会社製 降下ばいじん計）を用いたデポジットゲージ法により大気降下物を捕集した。捕集した試料は、ガラス繊維ろ紙（GFF；ADVANTEC製GC-50）でろ過し、ろ紙に捕捉されたものを分析に供した。GFFの抽出は、アセトンで16時間以上ソックスレーを用いて行った。抽出液をロータリーエバポレーターで2～3mL程度に濃縮した後、窒素気流下で濃縮を行い、内標準物質（d体×6種；Carbendazim-d4、Imazalil-d5、Methomyl-d3、Pirimicarb-d6、Etofenprox-d5、Methamidophos-d6）を添加後、メタノールに転溶し、シリンジフィルターでろ過、最終液量に調製した。機器分析は、X500R QTOF System（Sciex）を用いて測定を行った（図（2）-2）。

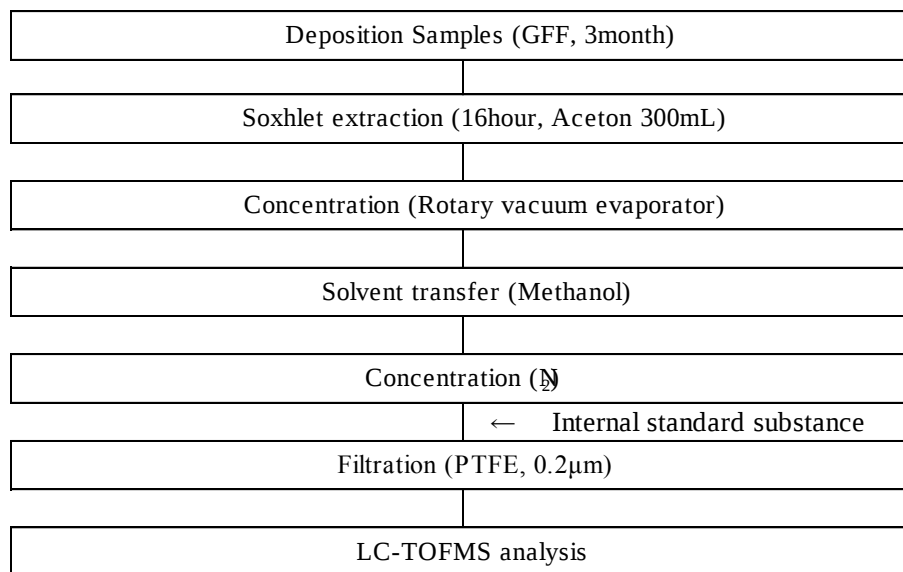


図 (2) -2 大気降下物中有機化学物質の分析法の概要

4. 結果及び考察

4-1 大気試料中の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) およびそのニトロ化体 (NPAHs) のLC-MS/MS測定法の開発

PAHsやNPAHsは発がん性を示し、大気中に偏在するために大気環境の汚染実態を把握するうえで重要な化合物群である。通常、PAHsはGC/MS法によって測定されることが多いが、NPAHsの一部はGC注入口で熱分解されるためにGC/MS法ではなくLC法での分析が提案されている。国内では、LC-化学発光検出法による大気中NPAHsの高感度測定法の適用例が多い。しかし、化学発光検出法では夾雑成分のピークも多く検出されるため、より選択性の高いLC/MS/MSによる測定法を検討した。イオン化には低極性物質に適している大気圧光イオン化 (APPI) 法を使用し、検出感度を向上するためにドーパント組成の最適化を行った。

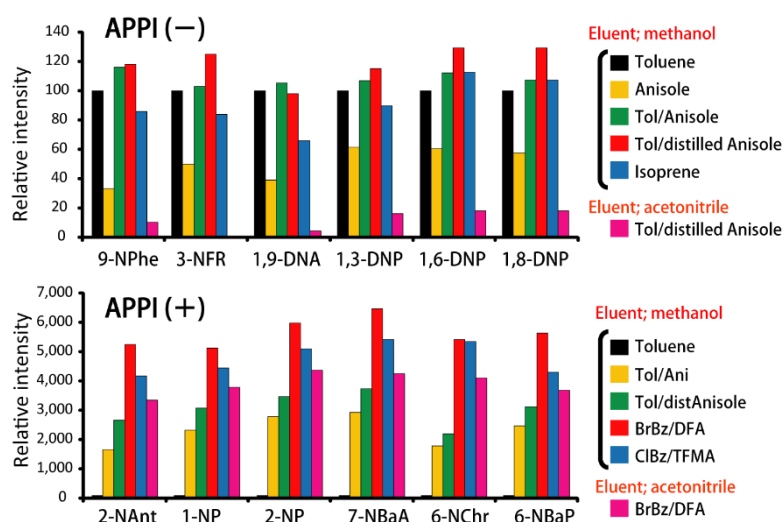
各種ドーパント使用時のNPAHsの相対感度を図 (2) -3に示す。ネガティブモードで (APPI (-)) で検出されるNPAHsはトルエン：アニソール (99.5 : 0.5, v/v) をドーパントとして使用した場合に最も感度が高かった。またその際に、アセトニトリル－水系ではなく、メタノール－水系を移動相に使用することで、顕著に感度が増大することが分かった。一方、ポジティブモード (APPI (+)) で検出されるNPAHsはブロモベンゼン：ジフルオロアニソール (99.5 : 0.5, v/v) を使用した場合に最も感度が高くなった。今回使用するLC/MS/MS機種はネガティブモードの感度がポジティブモードの感度よりも低い傾向があるため、APPI(-)でより高感度な検出ができるようにドーパントにはトルエン：アニソール (99.5 : 0.5, v/v) を選択した。また、その際に市販のアニソール溶液中の不純物を除去した方がNPAHsの感度が向上したため、アニソールは精製してから使用することにした。同様にドーパント組成がPAHsの感度に与える影響を比較した結果、既報⁵⁾と同様にブロモベンゼン：ジフルオロアニソール (99.5 : 0.5, v/v) が最適であった。また、PAHsもNPAHsと同様に移動相にメタノールを使用した方がアセトニトリルを使用した場合よりも高感度であった。

ただし、逆相系のODSカラムで分離した場合、1-NPと2-NFRはほぼ同じ時間に溶出し、質量数も同じであるため分別することができなかった。修飾基の異なる逆相系カラムを比較したところ、Phenylカラムでは1-NPと2-NFRの分離が良好であった。そこで、NPAHsを測定する場合にはPhenylカラムとODSカラムを接続して、溶出液にドーパント (トルエン：精製アニソール (99.5 : 0.5, v/v)) を0.1 mL min⁻¹で混合した。最適化した条件で大気エアロゾル試料の測定を行ったところNPAHsを選択的に検出可能であり (図 (2) -4)、検出下限値は0.091~1.7 ng mL⁻¹ (大気試料400m³換算で0.022~0.42 pg m⁻³) であ

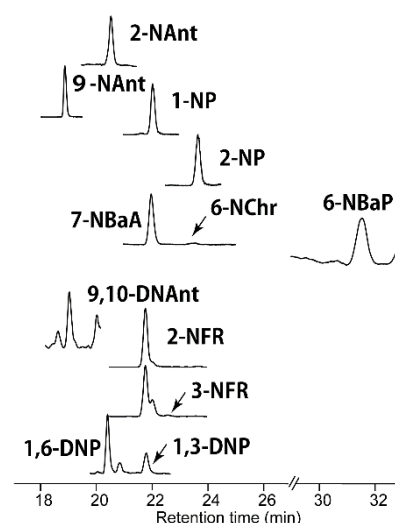
った(表(2)-4)。また、LC/MS/MSでの測定では夾雑成分によるマトリクス効果が定量精度に影響を与える可能性があるが、測定対象NPAHsの大気試料によるマトリクス効果は-14%~+1.8% ($n=2$ の平均値)であり(表(2)-4)、マトリクス効果の影響は大きくないと考えられた。次に、認証標準エアロゾル試料中のNPAHs濃度を測定したところ、認証値または参照値と今回の測定値との比は0.63~1.29であり(表(2)-5)、おおむね良好であった。APPI法を採用し、各種測定条件の最適化を行ったことで、NPAHsを高感度、高選択性で定量可能な測定方法を開発することができた。

開発した分析法の適用例として、大阪市内で過去に採取したPM_{2.5}試料を測定した結果を表(2)-6に示す。総PAHs(Σ PAHs)の最高値は温暖期(4、5月)よりも寒冷期(11、2月)の方が高かったが、総NPAHs(Σ NPAHs)の最高値は逆に温暖期の方が高かった。この結果は、NPAHsの生成機構や生成速度が季節によって異なることを示唆している。気象シミュレーションモデルによって越境大気汚染の影響が予想された期間では、PM_{2.5}濃度の上昇に伴ってPAHs濃度も上昇した。PAHs濃度が高い期間のPAHs比(FL/Py=1.2、BaP/BeP=0.57)から、長距離輸送された石炭燃焼由来のPAHsであることが示唆され、PAHsが越境輸送されていたことと推察された。一方、NPAHsはPAHsとは異なり、0~12時に高濃度になる傾向がみられた。この期間中の2-NFR/2-NP比(47)から、越境汚染由来のPAHsがNO₃ラジカル開始反応によってニトロ化した可能性が示された⁷⁾。

開発した分析法は、一部の低濃度NPAHsを除いて実大気試料の測定に十分な感度を有しており、PAHsの越境汚染やNPAHs濃度の日内変動を示すことができた。また、本分析法は、大気試料のみでなく環境水や底質試料にも適用可能であると考えられ、PAHsとNPAHsの汚染実態の把握に寄与することが期待できる。



図(2)-3 大気圧光イオン化法におけるニトロ化多環芳香族炭化水素類の相対感度へのドーパント組成の影響



図(2)-4 PM_{2.5}試料中のNPAHsのクロマトグラム

表 (2) -4 NPAHsの測定条件と検出下限値、マトリクス効果

Compound	Ion type	Transition	Detection limit	Matrix effect
		Q1/Q3	ng mL ⁻¹	%
9,10-DNAnt	[M*] ⁻	268.1/238.1	0.46	-11.6
9-NAnt	[M*] ⁺	223.1/193.1	0.69	-11.8
2-NAnt	[M*] ⁺	223.1/173.0	0.11	-1.0
2-NFR	[M*] ⁻	247.1/45.9	1.7	-14.0
3-NFR	[M*] ⁻	247.1/217.1	0.42	1.2
6-NChr	[M*] ⁺	273.1/215.1	0.14	0.0
7-NBaA	[M*] ⁺	273.1/215.1	0.26	-0.6
1,3-DNP	[M*] ⁻	292.1/262.1	0.091	-2.2
1,6-DNP	[M*] ⁻	292.1/262.1	0.21	-0.2
1,8-DNP	[M*] ⁻	292.1/262.1	0.56	-0.8
1-NP	[M*] ⁺	247.1/217.1	0.24	1.8
2-NP	[M*] ⁺	247.1/201.1	0.17	-4.2
6-NBaP	[M*] ⁺	297.1/267.1	0.19	-2.5

表 (2) -5 標準大気エアロゾル (SRM 2978) 中のNPAHs含量

Analyte	NIST ($\mu\text{g g}^{-1}$)	This study ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^c	Ratio
9-NAnt	3.07 ± 0.28^b	1.92 ± 0.096	0.63
2-NFR	0.231 ± 0.032^a	Not detected.	-
3-NFR	3.80 ± 0.24^a	2.96 ± 0.081	0.78
6-NChr	2.45 ± 0.33^a	1.80 ± 0.059	0.73
7-NBaA	3.57 ± 0.32^a	3.20 ± 0.15	0.90
1,3-DNP	1.12 ± 0.21^b	1.30 ± 0.088	1.16
1,6-DNP	2.35 ± 0.51^b	3.02 ± 0.16	1.29
1,8-DNP	3.10 ± 0.95^b	2.44 ± 0.044	0.79
1-NP	35.2 ± 2.2^a	36.5 ± 0.41	1.04
6-NBaP	1.36 ± 0.40^b	1.21 ± 0.024	0.89

^a Certified value. ^b Reference value. ^c Mean value $\pm$ standard deviation ($n = 3$).

表 (2) -6 大阪市の大気エアロゾル試料のPAHsとNPAHs測定結果

Date	2014/04/14-18	2014/05/26-06/3	2014/11/10-13	2015/02/23-27
PM _{2.5} (μg m ⁻³)	15.0-55.4 (33.4)	4.8-63.3 (36.2)	6.9-29.1 (15.7)	17.8-38.3 (28.3)
PAHs (pg m ⁻³)				
FR	200-1000 (520)	27-790 (260)	130-1300 (430)	250-1200 (790)
Py	160-770 (400)	44-650 (210)	93-840 (300)	200-940 (570)
BaA	48-230 (110)	25-310 (89)	24-300 (120)	98-600 (260)
Chr	120-610 (320)	69-700 (210)	97-800 (320)	310-860 (550)
BkF	62-400 (200)	36-410 (130)	49-710 (230)	150-470 (300)
BbF	150-760 (470)	88-900 (320)	110-1400 (510)	360-1000 (640)
BeP	110-700 (340)	60-600 (220)	74-1000 (350)	230-710 (450)
BaP	75-410 (200)	31-400 (120)	38-560 (200)	91-500 (270)
Per	6.5-65 (25)	2.9-49 (14)	2.2-65 (18)	7.4-56 (25)
IndP	100-610 (360)	54-640 (250)	77-1400 (430)	260-670 (500)
B(ghi)P	110-780 (410)	78-750 (280)	100-1500 (470)	320-710 (560)
DahA	Not measured	Not measured	7.8-98 (35)	22-91 (46)
ΣPAHs	1,263-6,488 (3,525)	637-6,414 (2,274)	919-8,956 (3,542)	2369-7,908 (5,213)
NPAHs (pg m ⁻³)				
2NFL	7.9-240 (94)	11-520 (93)	9.8-170 (61)	27-120 (73)
16DNP	ND-4.1 (1.6)	ND-7.0 (1.4)	ND-0.58 (0.28)	ND-0.50 (0.23)
2NA	0.41-1.5 (0.91)	0.33-1.2 (0.72)	0.16-1.1 (0.62)	0.73-1.2 (0.95)
9NA	8.7-230 (91)	2.5-93 (25)	6.2-65 (28)	22-97 (59)
6NCHR	0.065-1.5 (0.52)	0.039-0.61 (0.19)	0.048-0.39 (0.19)	0.11-1.5 (0.37)
7NBaA	0.86-22 (6.6)	0.24-8.3 (2.4)	0.84-20 (6.8)	4.1-26 (10)
1NP	3.1-20 (8.9)	2.3-12 (5.0)	1.3-7.3 (4.2)	4.7-13 (8.4)
2NP	0.98-18 (4.7)	0.38-8.2 (2.2)	0.48-12 (4.8)	4.1-10 (6.2)
6NBaP	0.27-4.7 (1.5)	ND-6.0 (1.5)	0.28-1.2 (0.65)	0.74-4.4 (1.8)
ΣNPAHs	28-504 (211)	22-630 (132)	19-255 (108)	96-225 (160)

* Minimum-Maximum (Mean). ND: not detected.

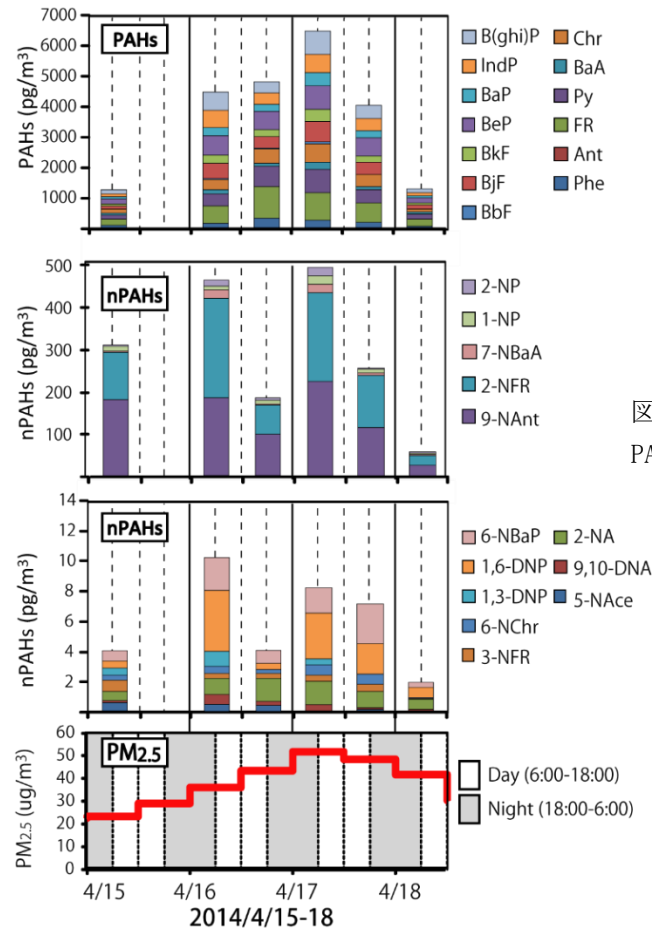


図 (2) -5 越境大気汚染時のPM_{2.5}質量濃度と PAHs、NPAHsの濃度

4-2 大気環境における農薬類の一斉分析法の検討～ノンターゲット分析とターゲット分析の比較～

ターゲット分析において検出された農薬類は、GCが402物質中18物質であり、LCが172物質中1物質であった。GCでは、主に殺虫剤や除草剤として使用されているDichlorvos、Fenitrothion、Metolachlor、Pendimethalin、Tebuconazole、Etofenprox、Chlorothalonil、Dithiopyr、Fipronil、Procymidone、Napropamideなどが検出され、LCでは殺虫剤のFenobucarbが検出された(表(2)-7)。2017年2月の水質調査において大阪市内河川から検出されたTricyclazole、Bromobutideは、今回の大気試料からは検出されなかった。農薬類は、時期により使用量が大きく異なるため、大気から水への影響を評価するためには、大気試料の採取頻度を上げて通年の存在実態を把握する必要があると考えられた。

一方、ターゲット分析で検出された19物質(GC 18物質、LC 1物質)の農薬は、ノンターゲット分析においては全て不検出であった。今回検出された農薬類の濃度レベルは、最も高濃度で検出されたDichlorvosやDithiopyrでも20～30 pgm⁻³程度であり、他の物質ではそれよりも一桁から二桁低い濃度レベルであったことから装置の絶対的な感度不足により不検出になったと考えられる。しかしながら、ノンターゲット分析は、ターゲット分析では測定対象としない物質を網羅的に測定できるといったメリットがある。実際、今回のGC/TOF/MS測定においても、燃焼活動により発生し、大気環境中に多く存在すると考えられるPAHsが多く検出されていた(図(2)-6)。

これから更に増大する化学物質を管理するためには、より信頼性の高いスクリーニング調査が必須である。ノンターゲット分析は、環境中に潜在的に存在する有害化学物質の多数を識別することが可能となる最も重要な手法の一つであり、今後より信頼性の高い方法の開発が望まれる。

表(2)-7 大阪市域における大気中農薬類濃度と主な用途

Pesticide name	CAS No.	Concentration range (pg/m ³)	Usage
Dichlorvos	62-73-7	33 ～ 34	Insecticide
Fenitrothion	122-14-5	0.66 ～ 1.11	Insecticide
Metolachlor	51218-45-2	0.058 ～ 0.56	Herbicide
Pendimethalin	40487-42-1	0.40 ～ 3.6	Herbicide
Tebuconazole	107534-96-3	N.D. ～ 3.6	Fungicide
Etofenprox	80844-07-1	N.D. ～ 0.33	Insecticide
Chlorothalonil	1897-45-6	0.084 ～ 2.3	Fungicide
Dithiopyr	97886-45-8	2.2 ～ 23	Herbicide
Fipronil	120068-37-3	0.29 ～ 0.40	Insecticide
Procymidone	32809-16-8	0.042 ～ 1.88	Fungicide
Napropamide	15299-99-7	N.D. ～ 0.43	Herbicide

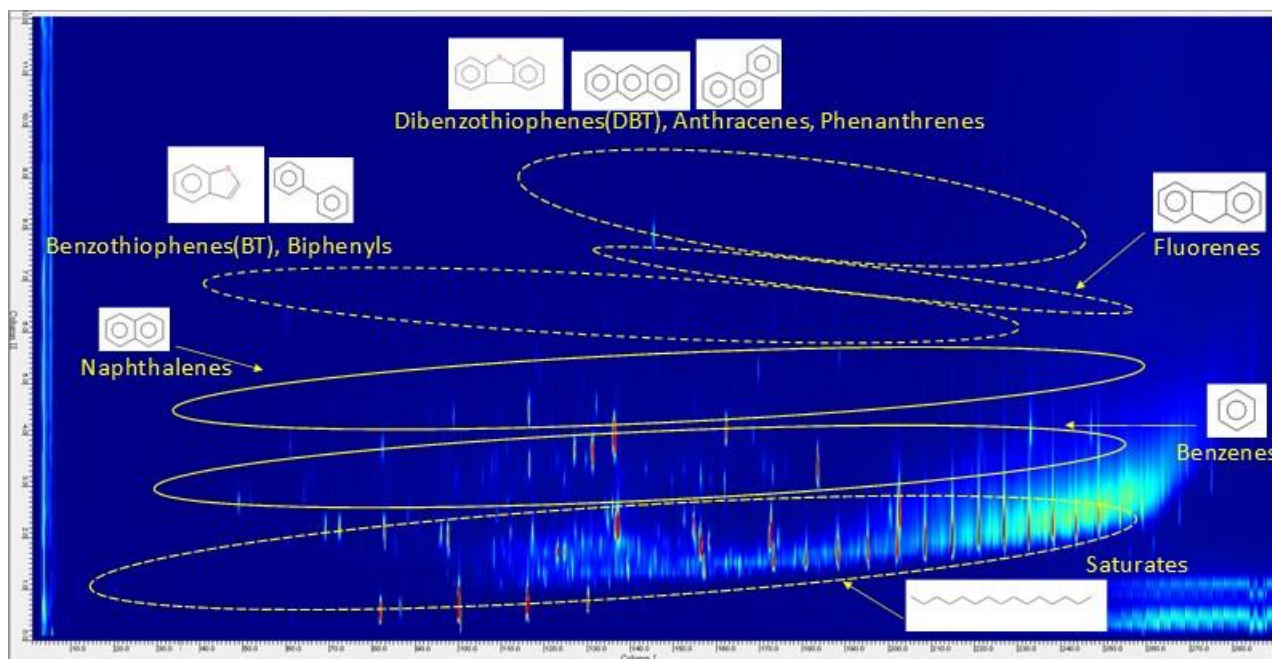


図 (2) -6 GC×GC TOFMSを用いたノンターゲット分析による大気試料のクロマトグラム例

4-3 スクリーニング分析法の大気試料への適用

河川水試料の化学物質のスクリーニング分析法として実績のあるLC-AIQSを大気試料に適用することで、水環境と大気環境に共通して存在する化学物質を効率的にスクリーニングできる。また、LC-AIQSが採用している測定手法では、イオン化可能な化合物のフラグメントを全て取り込むため、得られたスペクトルから未知化合物を探索することや、測定時に未知の化合物を測定後に解析対象に追加すること（レトロスペクティブ解析）が可能である。したがって、大気環境中の化学物質が水環境に与えている影響評価や、大気中の脅威となる化学物質の探索にLC-AIQSは有効である。そこで、LC-AIQSの移管と大気試料への適用法について検討を行った。

LC-AIQSデータベースに登録されている化合物のうち55化合物を含む混合農薬標準溶液を測定したところ、保持時間とライブラリ登録保持時間との差は-0.38～0.75分（平均0.40分）で、これらの比は0.95～1.24（平均0.98）であった。保持時間が短い一部の化合物については、やや保持時間の差が大きかったため、解析時に注意が必要であった。この混合農薬標準溶液を10、100、1000 ng mL⁻¹に調製して、LC-AIQSで測定と濃度計算をしたところ、調製濃度と計算濃度について化合物毎に高い直線関係が得られた。ただし、調製濃度と計算濃度の回帰直線の傾きは化合物によって異なっていた（図（2）-7）。これは、データベース中の検量線を登録した際の内標準物質と今回使用した内標準物質の濃度が異なっていたためであると考えられた。また、一部の内標準物質については、重水素の置換位置も異なっていた。そこで、内標準物質ごとに、調製濃度と計算濃度の回帰直線の傾きを平均化して、傾きの逆数を補正係数として計算濃度を補正することにした。補正係数は次の通り、Carbendazim-d4 ; 1.80、Etofenprox-d5 ; 1.24、Imazalil-d5 ; 1.50、Methamidophos-d6 ; 2.12、Methomyl-d3 ; 0.94、Pirimicarb-d6 ; 1.23。

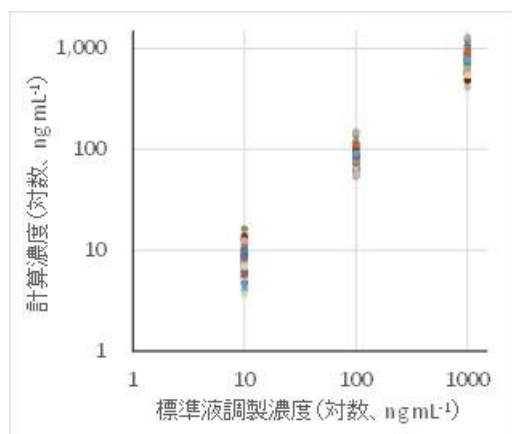
次に、大気エアロゾル試料の抽出溶媒の比較を行ったところ、メタノールとアセトン、メタノール：ジクロロメタン混液とで検出化合物濃度に大きな差はなかったため、抽出と濃縮時の操作性を勘案して、大気試料はアセトンで抽出することにした。また、スクリーニング分析のために精製操作は行わないが、そのためにマトリクス効果によるイオン化阻害（抑制と促進）が生じる可能性が高い。そこで、大気エアロゾル試料（400 m³相当）のアセトン抽出液に農薬混合標準溶液と内標準物質を添加して、注入量を変えて測定を行った。マトリクス効果が無ければ、通常は注入量にピーク面積値は比例するが、注入量1 μL以上になるとピーク面積値が抑制されていた。農薬混合標準液に含まれる標準物質についても、注入量2 μL以上になるとマトリクス効果によるイオン化抑制が顕著になり、計算濃度が低下

したため、内標準物質による補正効果も低減したと考えられた。したがって、400m³相当の大気試料を1mLに濃縮した場合には、注入量は最大1μLとすることにした。

各都市域で実施した大気試料採取時と同様の条件（100 L min⁻¹、1週間、石英繊維ろ紙）で、農薬混合標準物質の添加回収試験を実施したところ、55化合物のうち45化合物の回収率は50%以上であった

（図（2）-8）。各化合物の添加回収率とオクタノール/水分配係数や蒸気圧との間に明瞭な関係は見られなかった（図（2）-9）ため、回収率が低かった一部の化合物については、揮発ではなく採取期間中に変性が生じたと考えられた。この点については注意が必要であるが、8割以上の化合物の回収率は概ね良好であると考えられた。

検討の結果、500m³相当の大気試料をアセトンで抽出し、濃縮後に内標準物質を添加してメタノールで1mLに定容した試料溶液の1 μLをLC-AIQSで測定することにした。また、測定結果には内標準物質毎に補正係数を乗じることにした。開発した手法を国内5都市域で採取した大気エアロゾル試料に適用した。表（2）-8は各採取地点で寒冷期と温暖期に採取した各3検体の測定結果の平均値を示している。なお、ポリウレタンフォームで採取したガス試料についても測定を行ったが、捕集材由来の夾雑成分が過剰に存在したために内標準物質のイオン化抑制が顕著であり、定量計算は実施しなかった。大気エアロゾル試料からは主に農薬類が検出された。河川水試料において最大濃度がPNECを超過した ClarithromycinやErythromycin、Diclofenac、Triclosanなどは検出されなかった。すなわち、大気由来の化学物質が水生生物に与える影響は小さいことが明らかになった。検出された9化合物のうち、Cotinineを除く化合物は温暖期に濃度が高い傾向がみられた。PencycuronやTrichlorfonは温暖期にのみ検出された。採取地点によって各化合物の濃度は異なり、Cotinineは大阪と東京で濃度が高い傾向がみられた。また、大気エアロゾル試料から、LC-AIQSデータベースに登録されていない多くのピークが検出されており、定量評価できなかった未知化合物が多く存在することは明らかであった。本研究において、大気環境中の化学物質による水生生物に対するリスクは低いことが示唆されたが、そうした未知化合物によるリスクの程度は不明である。今後、本研究において水生生物に対して実施したリスク評価手法をヒト健康影響の指標に置き換えて、大気中化合物のリスク評価を実施することが期待される。



図（2）-7 農薬混合標準溶液の調製濃度とLC-AIQSによる計算濃度

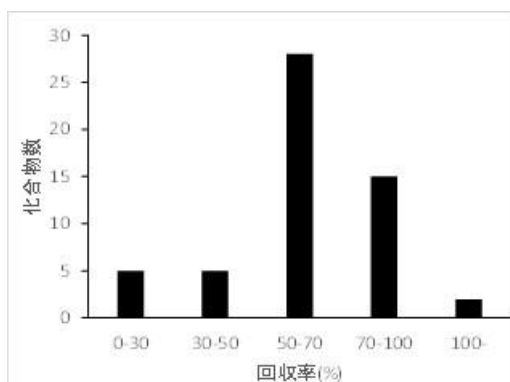


図 (2) -8 農薬類の添加回収率のヒストグラム

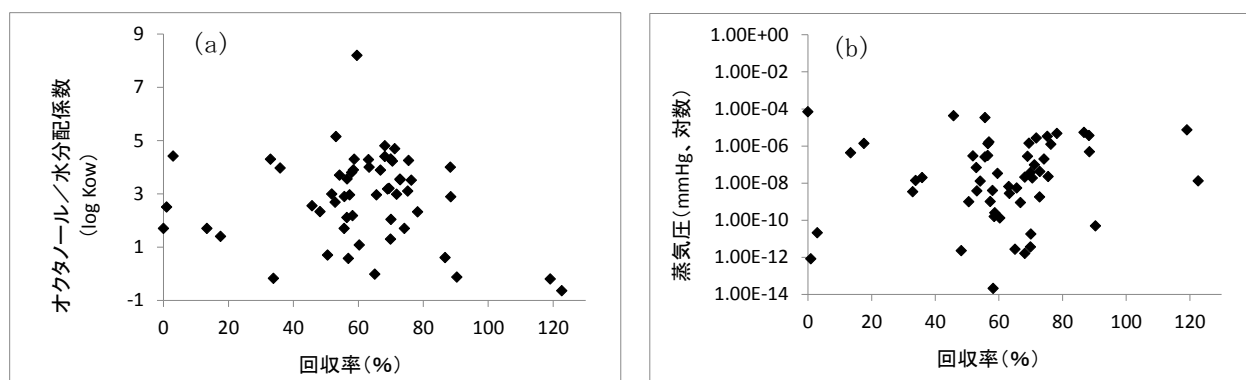


図 (2) -9 農薬類の添加回収率とオクタノール/水分配係数(a)および蒸気圧(b)との関係

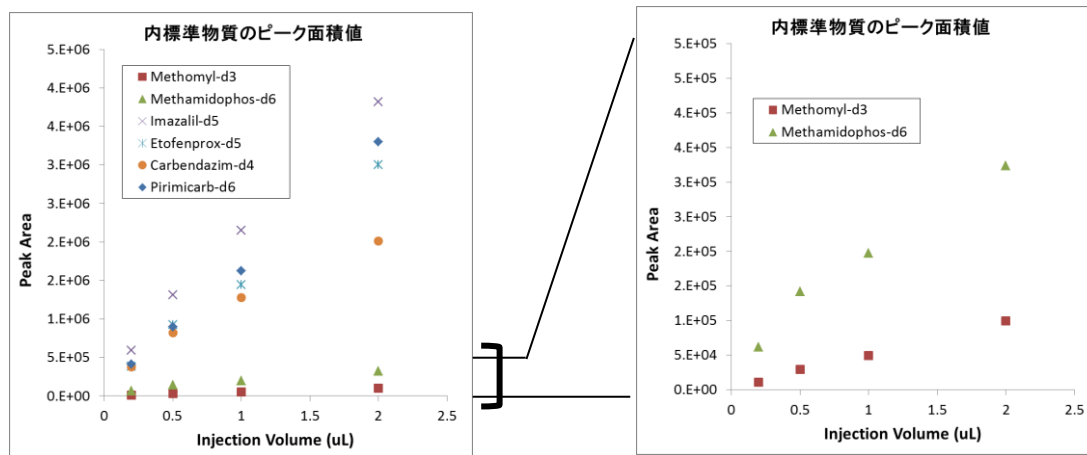


図 (2) -10 内標準物質のピーク面積値と試料注入量との関係

表 (2) -8 LC-AIQSによる国内5地点の大気試料の測定結果

Compound	用途	寒冷期					温暖期					検出下限値
		福岡	兵庫	大阪	名古屋	東京	福岡	兵庫	大阪	名古屋	東京	
Azoxystrobin	殺菌剤	1.8	0.6	ND	1.5	0.4	2.3	0.93	2.3	2.0	1.9	0.2
Buprofezin	殺虫剤	4.6	9.6	ND	12	6.0	15	44	7.5	4.5	16	0.2
Carbendazim	殺菌剤	5.4	8.5	11.0	31	6.3	20	30	32	39	17	0.2
Cotinine	ニコチン代謝物	74	80	360	66	100	34	17	230	99	200	2.0
Diuron	除草剤	27	9.5	6.3	13	1.9	1.9	21	23	3.3	5.4	0.2
Flutolanil	殺菌剤	4.0	ND	0.8	ND	0.7	1.1	6.3	1.9	4.8	1.0	0.2
Octocrylene	紫外線吸収剤	12.0	1.0	ND	1.6	4.0	45	31	30	6.5	8.9	0.2
Pencycuron	殺菌剤	ND	ND	ND	ND	ND	ND	13	ND	8.7	ND	2.0
Trichlorfon	殺菌剤	ND	ND	ND	ND	ND	110	12	64	18	220	2.0

4-4 スクリーニング分析法を用いた大気降下物中化学物質の検索

検出された化学物質は、LC-AIQSのデータベースに登録されている約500物質中4物質であった（図(2)-11）。殺虫剤や殺菌剤として使用されているBuprofezin、Carbendazim、ニコチンの代謝物であるCotinine、紫外線吸収剤のOctocryleneが検出された。それぞれの濃度の範囲と平均値は、それぞれBuprofezinがN. D. (<0.5 ng/m²/month)～11ng/m²/month（平均値3.1ng/m²/month）、Carbendazim N. D. (<0.5ng/m²/month)～20ng/m²/month（平均値9.9ng/m²/month）、Cotinine N. D. (<5 ng/m²/month)～19ng/m²/month（平均値9.3ng/m²/month）、Octocrylene 9.0～61ng/m²/month（平均値39ng/m²/month）であった。BuprofezinおよびCarbendazimは、調査時期によって検出されない時期もあったが、CotinineやOctocryleneは、年間を通して検出されていた。その理由は、明らかではないが、BuprofezinおよびCarbendazimは農薬であり、農薬類は時期により使用量が大きく異なるため、このような結果になったのかもしれない。

また、これらの4物質は、同じスクリーニング分析法（LC-AIQS法）を用いて2018年2月（寒冷期）および2018年6～7月（温暖期）に同じ採取地点で実施した大気の調査においても確認されており、中、長期間の大気存在実態を把握するには、大気降下物を調査することが有用であることが改めて確認できた。

今回の調査は、大気環境に存在している化学物質が水環境中に生息している水生生物への程度影響があるのかを明らかにすることが最終的な目的であったため、河川水分析で実績のあるLC-AIQS法を採用した。その結果、検出される化合物に限られた可能性があり、同様の網羅的分析が可能なスクリーニング分析法GC-AIQS法による調査であれば、また違った結果になると考えられた。

これから更に増大する化学物質を管理するためには、より信頼性の高いスクリーニング

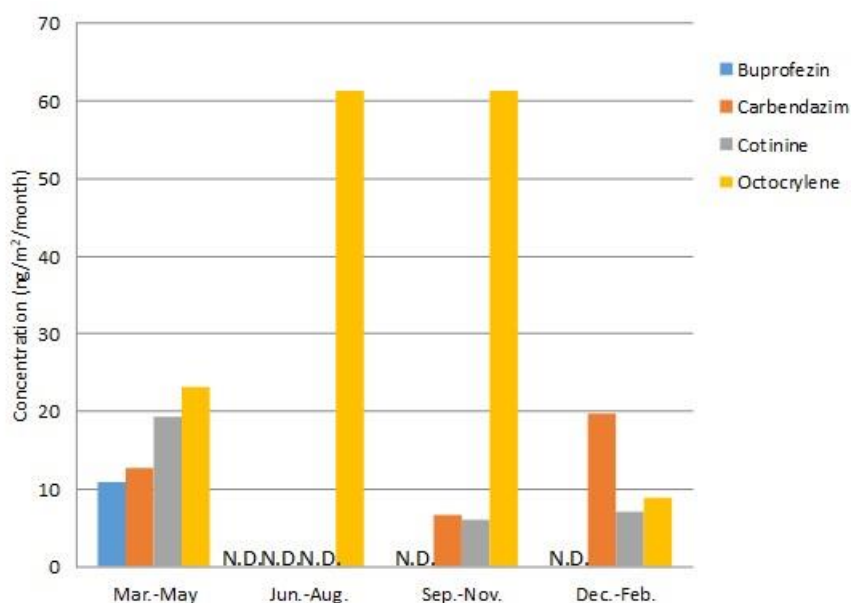


図 (2) -11 大阪市域における大気降下物中有機化学物質の降下フラックス (ng/m²/month)

調査が必須であり、今回用いたスクリーニング分析法はその最も重要な手法の一つである。さらに、未知化合物の検索が可能なノンターゲット分析と組み合わせることで環境中に存在する有害化学物質の多数を識別することができ、潜在的な環境リスクの低減に寄与することが可能である。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

目標である大気試料のターゲット一斉分析法の開発の一環として、今回開発した大気試料中の多環芳香族炭化水素類（PAHs）およびそのニトロ化体（NPAHs）のLC-MS/MS測定法は、大気試料のみでなく環境水や底質試料にも適用可能であると考えられ、PAHsとNPAHsの汚染実態の把握に寄与することが期待できる。また、数多くの種類が存在する農薬類を対象物質として、GC-MS/MSを用いたターゲット分析とGC-TOF/MSを用いたノンターゲット分析を行い、それぞれの機器を用いた分析の有用性について評価することができた。さらに高感度・高選択性を有し約500化合物の網羅的分析が可能なスクリーニング分析法（LC-AIQS法）を用いて、都市域の大気および大気降下物調査を実施したところ、大気由来の化学物質が水生生物に与える影響は小さいことが明らかになった。しかしながら、大気エアロゾル試料から、LC-AIQSデータベースに登録されていない多くのピークが検出された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

今後は、現在開発中の手法を応用し、地方公共団体環境研究機関等と国立環境研究所が実施している共同研究（Ⅱ型研究）などの地域ネットワークを活用して地域ごとに優先的に調査すべき物質を選定したうえで、それらの排出源まで含めた環境実態調査を行いたい。さらに、これらのプロセスを通じて非常時への対応を含めた化学物質のリスクの評価・排出削減対策など適正な管理手法に関する研究を進めたいと考えている。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Asakawa D., Tojo T., Ichihara M., Mastumura C., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T., *Organohalogen compounds*, **80**, 45-48 (2018), Development of LC-DA-APPI-MS/MS method for nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and its diurnal variations in Osaka, Japan during transboundary air pollution events
- 2) Tojo T., Ichihara M., Asakawa D., Kakutani N., Miyamoto I., Ueda M., Matsumura C., Hasegawa H., Miyawaki T. and Nishino T., *Organohalogen compounds*, **80**, 325-329 (2018), Development of analytical methods for pesticides in ambient air～Comparison between target analysis and non-target analysis～

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 浅川大地、東條俊樹、第34回エアロゾル科学・技術研究討論会（2017）越境大気汚染時のPAHsとニトロPAHs濃度の日内変動
- 2) 浅川大地、Frontiers of Atmospheric Aerosol Studies: Toward the Understanding of Their Health and Climatic Effects (2018) Structural characterization of humic-like substances in atmospheric aerosol and their sorption properties of polycyclic aromatic hydrocarbons 1)
- 3) 市原真紀子、角谷直哉、山本敦史、第26回環境化学討論会（2017）大阪市域における底質中のHBCD
- 4) 東條俊樹、竹峰秀祐、第26回環境化学討論会、(2017) 大阪市域における大気中FTOHsの経時的

変化について

- 5) 浅川大地、市原真紀子、東條俊樹、第27回環境化学討論会(2018)、大阪市内におけるPM2.5中のニトロ多環芳香族炭化水素類濃度の日内変動
- 6) 東條俊樹、市原真紀子、浅川大地、角谷直哉、宮本伊織、上田守男、第27回環境化学討論会(2018)、大気環境における農薬類の一斉分析法の検討～ノンターゲット分析とターゲット分析の比較～
- 7) Asakawa D., Tojo T., Ichihara M., Mastumura C., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2018) Development of LC-DA-APPI-MS/MS method for nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and its diurnal variations in Osaka, Japan during transboundary air pollution events
- 8) Tojo T., Ichihara M., Asakawa D., Kakutani N., Miyamoto I., Ueda M., Matsumura C., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T., 38th International Symposium of Halogenated Persistent Organic Pollutants (2018) Development of analytical methods for pesticides in ambient air: Comparison between target analysis and non-target analysis
- 9) 浅川大地、日本水環境学会MS技術研究委員会 第42回 e-シンポ(2019)LC-Q-TOFMSによる大気エアロゾル中有機物の探索

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 兵庫県立大学環境人間学部学生の研修「化学物質管理に関する話題～増え続ける化学物質をどうするの？～」(平成30年6月8日)
- 2) 天王寺ジュニアクラブ活動(主催:天王寺区役所および天王寺ジュニアクラブ運営委員会、平成30年8月21日)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

- 1) 水環境学会2018年度技術奨励賞

8. 引用文献

- 1) Chemical Abstract Service, A division of the American Chemical Society (<http://www.cas.org/>)
- 2) In-Young Chung, Yu-Mi Park, Hyun-Jeoung Lee, Hyuk Kim, Dong-Hoon Kim, Il-Gyu Kim, Sang-Min Kim, Young-Sun Do, Kwang-Seol Seok, Jung-Hwan Kwon, *Journal of Environmental Sciences*, (2017), **62**, 84-91.
- 3) M Schlabach, P Haglund, P Rostkowski, C Dye, Norsk institutt for luftforskning-NILU, (2013).
- 4) Félix Hernández, Tania Portolés, Elena Pitarch, and Francisco J. López, *Anal. Chem.*, (2007), **79**(24), 9494-9504.
- 5) Derek R. Smith, Damon B. Robb, Michael W. Blades, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, (2009), **20**, 73-79
- 6) 門上希和夫, 第27回環境化学討論会プログラム集, 2B-08

- 7) Janet Arey, Roger Atkinson, Sara M. Aschmann, Dennis Shuetzle, *Polycycl. Atomat. Compd.*, (1990) , **1**, 33-50

Ⅱ - 3 底質における化学物質の一斉分析法の開発・中部域において脅威となる物質における汚染実態 説明

公益財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター

水環境科 松村千里

水環境科 羽賀雄紀、吉識亮介

平成28年度～30年度累計予算額：9,673千円

（うち平成28年度：3,421千円、平成29年度：3,215千円、平成30年度：3,037千円）

（実績額：平成29年度：3,149千円、平成30年度：3,103千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

国内でも東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡をはじめとする大都市域は、他の地域と比較して化学物質の使用量も多く、汚染が進行しやすい傾向にあるが、その全容は明らかになっていない。現在は、GC/MSやLC/QTOF-MSを活用した網羅分析やノンターゲット分析技術が急速に発展し、実用化もされつつある。本研究テーマにおいては、主に、底質における化学物質の一斉分析法の開発と、4大都市域の底質の汚染実態の解明を行った。

第1段階として、優先的に調査する化学物質を選定することを目的として、兵庫県内の水質試料と底質試料を採取・前処理した後、最終溶液を網羅分析グループに郵送し、優先的に調査すべき物質をスクリーニングした。なお、優先的に調査すべき物質が決まるまでは、ヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）、多環芳香族炭化水素類（PAHs）、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（BUVSS）、および、リン酸エステル系難燃剤（PFRs）の環境実態調査を兵庫県内の底質を用いて実施した。第2段階として、東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡の底質試料について、優先的に調査する化学物質のターゲット一斉分析を行い、4大都市域の底質の環境実態調査を進めた。最終的には、発生源の解析と底生生物へのリスク評価を推進させることを目的とした。

網羅分析グループにおいて、優先的に調査すべき化学物質と判断された物質については、高分解GC/MSを用いてターゲット一斉分析を行った。PAHsについては、一部の地点で、2-methylnaphthalene、fluorene、phenanthrene、anthraceneがERL（生物学的悪影響が10%の確率で発生する濃度）を上回ることがわかった。PAHs以外の物質については、一部の地点で、m-cresol/p-cresol、bis(2-ethylhexyl) phthalate、decamethylcyclopentasiloxane (D5) がPNECsdを超過することがわかった。これらの物質は詳細な調査を行う候補と考えられる。PAHsの発生源解析を行ったところ、おおむね、植物/木/石炭の燃焼が原因であることがわかった。

[キーワード]

底質、ターゲット一斉分析、高分解GC/MS、底生生物、リスク評価

1. はじめに

現在、国内外において新規に製造・使用される化学物質の種類は年々増加ペースにあり、2015年には米国化学会Chemical Abstract Serviceに1億個目の化学物質が登録された。しかし、これらによる環境汚染実態の解明や環境リスクの評価は、現状では追いついていない。国内でも東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡をはじめとする大都市域は、他の地域と比較して化学物質の使用量も多く、汚染が進行しやすい傾向にあるが、その全容は明らかになっていない。現在は、GC/MSやLC/QTOF-MSを活用した網羅分析やノンターゲット分析技術が急速に発展し、実用化もされつつある。

2. 研究開発目的

第1段階として、優先的に調査する化学物質を選定することを目的として、兵庫県内の水質試料と底質試料（水質試料は汚染の季節性を考慮し、寒冷期と温暖期に分ける）を採取・前処理した後、最終溶液を網羅分析グループ（サブテーマ（4）、（5）と（1））に郵送し、優先的に調査すべき物質をスクリーニングした。なお、優先的に調査すべき物質が決まるまでは、2013年にPOPs条約の附属書A（廃絶）に追加、2014年に化審法の第一種特定化学物質に指定され、姫路沖の生物中からも高濃度で検出されたヘキサブromクロドデカン（HBCD）、底質中に比較的高濃度で蓄積していると考えられる多環芳香族炭化水素類（PAHs）、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（BUVSs）、および、リン酸エステル系難燃剤（PFRs）の環境実態調査を兵庫県内の底質を用いて実施した。第2段階として、東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡の底質試料について、優先的に調査する化学物質のターゲット一斉分析を行い、4大都市域の底質の環境実態調査を進めた。最終的には、発生源の解析と底生生物へのリスク評価を推進させることを目的とした。

3. 研究開発方法

3-1 試料採取地点

（第1段階）

① HBCD

2014年の環境省の調査により播磨灘姫路沖のスズキから全国でも高濃度のHBCDが検出されたため¹⁾、2016年8月に大阪湾12地点、播磨灘25地点、淡路島西部南部5地点でサンプリングを行った。

② PAHs

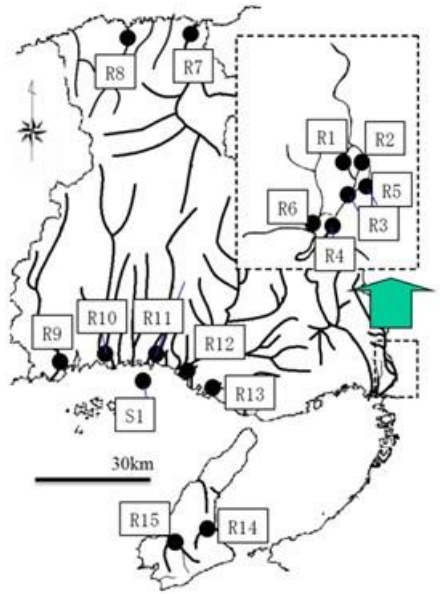
試料採取地点の概略図を図(3)-1に示す。2015年から2017年にかけて、兵庫県内の瀬戸内海側の河川底質11地点、日本海側の河川底質2地点、淡路島の河川底質2地点、播磨灘の海域底質1地点でサンプリングを実施した。

③ BUVSs

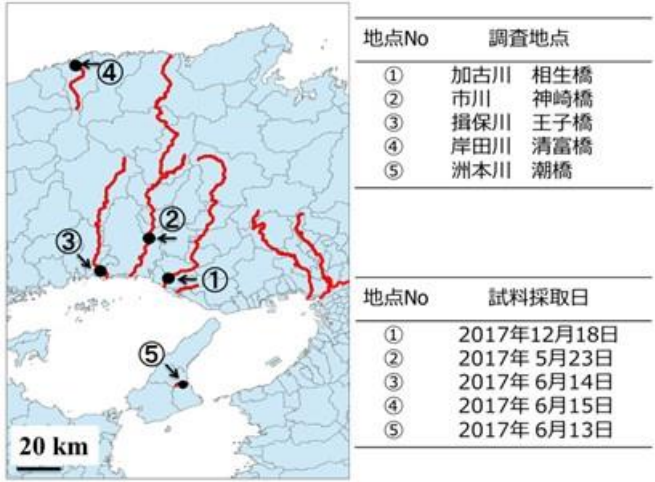
兵庫県内の但馬地域（河川2地点（2014年度、2016年度））、阪神地域（河川11地点（2015年度））、東播磨・北播磨地域（河川15地点（2016年度、2017年度））、西播磨・淡路地域（河川6地点（2017年度））、計34地点でサンプリングを実施した。夏季のみの調査を基本としたが、高濃度で検出された地点及びその地点の水系に属する地点においては追加調査として冬季にも調査を実施した。

④ リン酸エステル系難燃剤

図(3)-2に示した兵庫県内河川5地点の底質試料についてサンプリングを実施した。



図(3)-1 底質中PAHsの調査地点



図(3)-2 底質中におけるリン酸エステル系難燃剤（PFRs）の調査地点

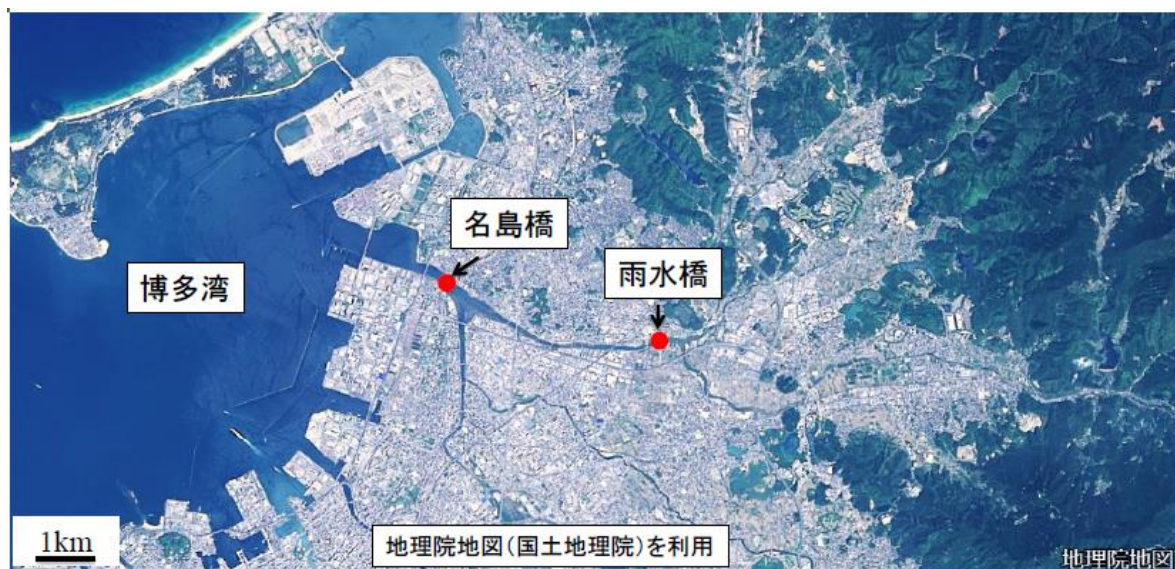
(第2段階)

試料採取地点は各機関（福岡県、兵庫県、大阪市、名古屋市、東京都）において、主に下水処理場がある河川の流末付近（一部海域）の底質を選定した（表(3)-1）。

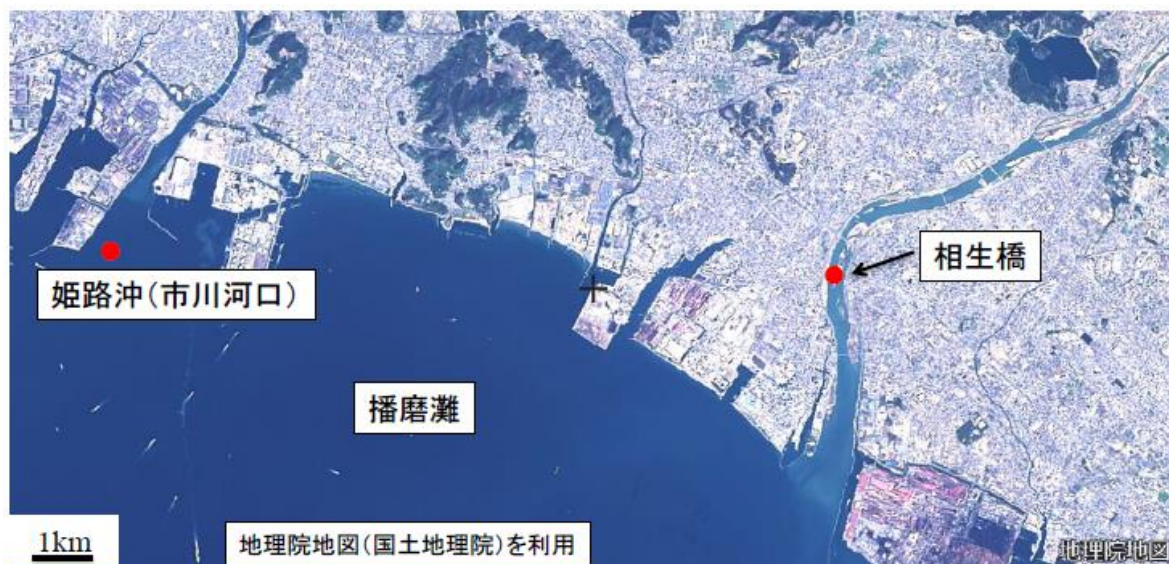
表(3)-1 底質試料の採取地点

河川名(海域名)		地点名	調査年月日	性状	含水率(%)	強熱減量(%)
福岡県	多々良川	雨水橋	2018年2月13日	砂礫	3.2	5.9
		雨水橋	2018年7月25日	砂礫	2.5	2.3
		名島橋	2018年2月13日	砂泥	0.93	2.9
		名島橋	2018年7月25日	砂	0.71	1.5
兵庫県	加古川	相生橋	2018年2月8日	砂質	18	0.9
		相生橋	2018年6月14日	シルト混じり砂質	18	1.2
	武庫川	南武橋	2018年2月15日	砂質	21	0.8
		南武橋	2018年6月27日	シルト混じり砂質	21	0.9
	猪名川	利倉橋	2018年2月20日	砂質	21	0.8
	神崎川	左門橋	2018年2月20日	シルト	32	4.2
		左門橋	2018年6月22日	シルト	37	6.0
	播磨灘(海域)	姫路沖(市川河口)	2017年10月11日	シルト粘土	54	9.8
大阪市	安治川	天保山渡	2017年12月20日	シルト	57	11
		天保山渡	2018年5月15日	シルト	64	20
	大阪湾(海域)	淀川河口	2017年12月20日	シルト	40	7.6
		淀川河口	2018年5月15日	砂(シルト混じり)	27	2.6
	淀川(大川)	毛馬橋	2017年12月5日	シルト	49	9.4
	寝屋川	京橋	2018年5月18日	粘土	43	4.9
名古屋市	堀川(本流)	港新橋	2018年6月28日	泥	74	3.7
	天白川	千鳥橋	2018年6月28日	泥	42	5.4
	山崎川	道德橋	2018年6月28日	泥	49	13
東京都	隅田川	隅田川(勝鬃橋付近)	2017年11月15日	シルト	61	13
		隅田川(勝鬃橋付近)	2018年9月18日	シルト	59	12
	荒川	荒川河口(清砂大橋付近)	2017年11月15日	シルト	50	9.2
		荒川河口(清砂大橋付近)	2018年9月18日	シルト	33	6.2
	中川	平和橋	2018年3月6日	砂混じりシルト	28	3.0
		平和橋	2018年8月23日	砂混じりシルト	26	3.5

備考：性状は各機関からの報告による。



図(3)-3 福岡県の調査地点



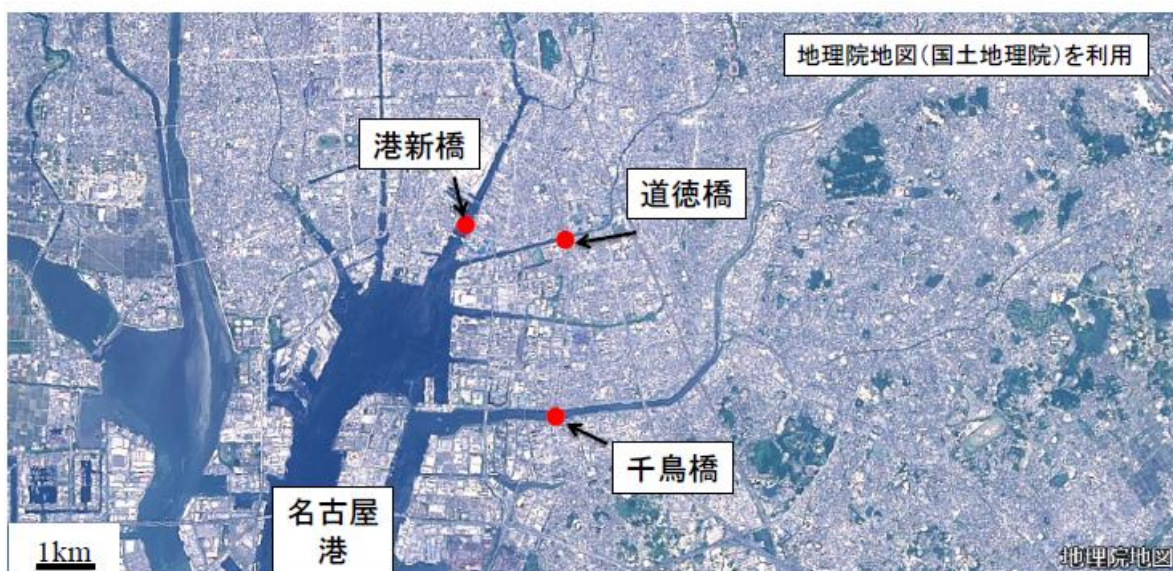
図(3)-4 兵庫県調査地点1



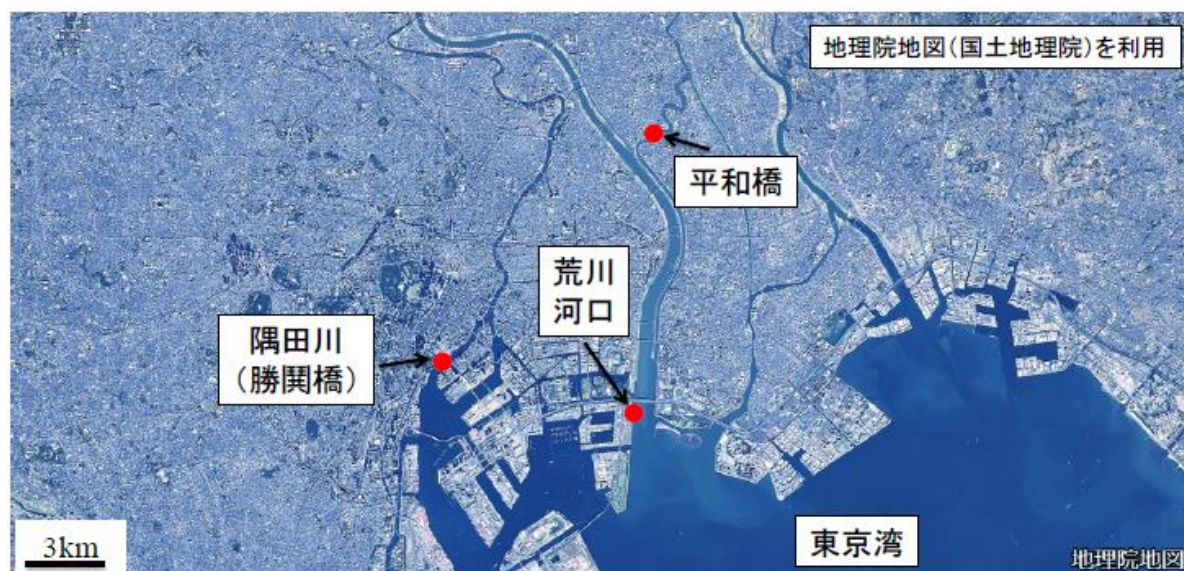
図(3)-5 兵庫県調査地点2



図(3)-6 大阪市の調査地点



図(3)-7 名古屋市の調査地点



図(3)-8 東京都の調査地点

3-2 分析対象物質

(第1段階)

① HBCD

測定対象は $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ -HBCDの5異性体とした。

② PAHs

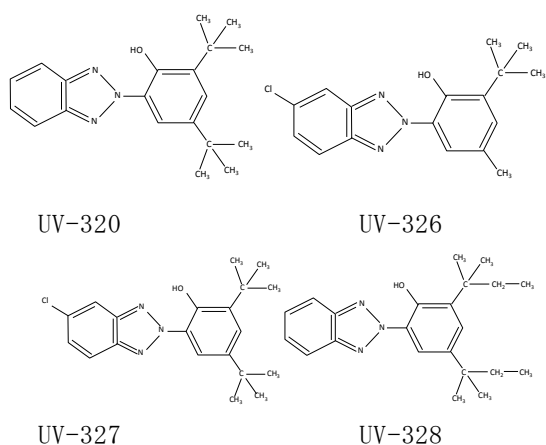
環境省が「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」の対象としている16物質に、11物質を加えた27物質のPAHs、すなわち、naphthalene (2)、2-methylnaphthalene (2)、acenaphtylene (3)、acenaphthene (3)、fluorene (3)、phenanthrene (3)、anthracene (3)、fluoranthene (4)、pyrene (4)、benz[a]Anthracene (4)、5-methylchrysene (4)、chrysene (4)、triphenylene (4)、cyclopenta[*c, d*]pyrene (5)、benzo[*b*]fluoranthene (5)、benzo[*k*]fluoranthene (5)、benzo[*j*]fluoranthene (5)、benzo[*e*]pyrene (5)、benzo[*a*]pyrene (5)、perylene (5)、dibenzo[*ah*]Anthracene (5)、indeno[123*cd*]pyrene (6)、benzo[*ghi*]Perylene (6)、dibenzo[*ai*]pyrene (6)、dibenzo[*ae*]pyrene (6)、dibenzo[*ai*]pyrene (6)、dibenzo[*ah*]pyrene (6) を分析対象とした (物質名後の数字は、環数を示す)。

③ BUVSs

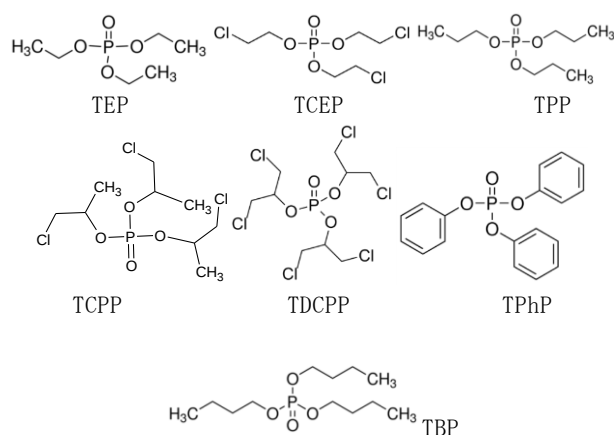
測定対象は紫外線吸収能力に優れ、国内外に幅広く使用される4種のBUVSs (2-(2*H*-1, 2, 3-benzotriazol-2-yl)-4, 6-di-*tert*-butylphenol (UV-320)、2-(*tert*-butyl)-4-methyl-6-(5-chloro-2*H*-1, 2, 3-benzotriazol-2-yl)phenol (UV-326)、2, 4-di-*tert*-butyl-6-(5-chloro-2*H*-1, 2, 3-benzotriazol-2-yl)phenol (UV-327)、2-(2*H*-1, 2, 3-benzotriazol-2-yl)-4, 6-di-*tert*-pentylphenol (UV-328)) とした (図(3)-9)。

④ リン酸エステル系難燃剤

測定対象は、triethylphosphate (TEP)、tris(2-chloroethyl)phosphate (TCEP)、tripropylphosphate (TPP)、tris(2-chloroisopropyl)phosphate (TCPP)、tris(1, 3-dichloro-2-propyl)phosphate (TDCPP)、triphenylphosphate (TPhP)、tributylphosphate (TBP) の7物質とした (図(3)-10)。



図(3)-9 ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 (BUVSs) の4種の測定対象物質



図(3)-10 リン酸エステル系難燃剤 (PFRs) の測定対象物質

(第2段階)

優先的に調査すべき化学物質については、サブテーマ(4)と(5)における網羅分析の濃度と生態毒性の定量的構造活性相関(QSAR)モデルによる予測毒性値の情報から選定した。本サブテーマ(3)において優先的に調査すべき化学物質と、その他の解析等で必要と思われる追加物質の物性等を表(3)-2にまとめた。分析方法の概略については以下に示す。

表(3)-2 サブテーマ(3)における分析対象物質とその物理化学的性状

優先	物質名	略称	CAS number	用途等	分子量	分子式	LogPow
	Naphthalene		91-20-3	PAH(非意図的生成物)	128.17	C ₁₀ H ₈	3.34
	2-Methylnaphthalene		91-57-6	PAH(非意図的生成物)	142.20	C ₁₁ H ₁₀	3.84~4.0
	Acenaphthylene		208-96-8	PAH(非意図的生成物)	152.18	C ₁₂ H ₈	3.94
	Acenaphthene		83-32-9	PAH(非意図的生成物)	152.18	C ₁₂ H ₈	3.96
	Fluorene		86-73-7	PAH(非意図的生成物)	166.22	C ₁₃ H ₁₀	4.18
○	Phenanthrene	Phe	85-01-8	PAH(非意図的生成物)	178.23	C ₁₄ H ₁₀	4.46
	Anthracene	Ant	120-12-7	PAH(非意図的生成物)	178.23	C ₁₄ H ₁₀	4.45
○	Fluoranthene	Flu	206-44-0	PAH(非意図的生成物)	202.25	C ₁₆ H ₁₀	5.07-5.33
	Pyrene	Pyr	129-00-0	PAH(非意図的生成物)	202.25	C ₁₆ H ₁₀	4.88
○	Benz[a]Anthracene	BaA	56-55-3	PAH(非意図的生成物)	228.29	C ₁₈ H ₁₂	5.61
○	Chrysene/ Triphenylene	Chr/ Triph	218-01-9/ 217-59-4	PAH(非意図的生成物)	228.29/ 228.29	C ₁₈ H ₁₂ C ₁₈ H ₁₂	5.5-5.73/ 5.49
	5-Methylchrysene		3697-24-3	PAH(非意図的生成物)	242.31	C ₁₉ H ₁₄	6.07
	Cyclopenta[c,d]pyrene		2720837-3	PAH(非意図的生成物)	226.27	C ₁₈ H ₁₀	5.7
○	Benzo[b]fluoranthene		205-99-2	PAH(非意図的生成物)	252.31	C ₂₀ H ₁₂	6.12
○	Benzo[k]fluoranthene		205-82-3	PAH(非意図的生成物)	252.31	C ₂₀ H ₁₂	6.84
○	Benzo[j]fluoranthene		207-08-9	PAH(非意図的生成物)	252.31	C ₂₀ H ₁₂	6.11
○	Benzo[e]pyrene		192-97-2	PAH(非意図的生成物)	252.31	C ₂₀ H ₁₂	6.44
○	Benzo[a]pyrene		50-32-8	PAH(非意図的生成物)	252.31	C ₂₀ H ₁₂	6.35
○	perylene		198-55-0	PAH(非意図的生成物)	252.31	C ₂₀ H ₁₂	6.3
	Dibenz[ah]Anthracene		53-70-3	PAH(非意図的生成物)	278.35	C ₂₂ H ₁₄	6.75
○	Indeno[123cd]pyrene	IDP	193-39-5	PAH(非意図的生成物)	276.33	C ₂₂ H ₁₂	6.58
○	Benzo[ghi]Perylene	BghiP	191-24-2	PAH(非意図的生成物)	276.33	C ₂₂ H ₁₂	6.58
○	2,6-Dimethylnaphthalene		581-42-0	PAH(非意図的生成物)	156.23	C ₁₂ H ₁₂	4.31
○	2-Phenylnaphthalene		612-94-2	PAH(非意図的生成物)	204.27	C ₁₆ H ₁₂	4.93
○	2,3-Benzofluorene		243-17-4	PAH(非意図的生成物)	216.28	C ₁₇ H ₁₂	5.77
○	2-Butoxyethanol	2BE	111-76-2	溶媒	118.18	C ₆ H ₁₄ O ₂	0.83
○	3-Methylphenol/ 4-Methylphenol	m-cresol/ p-cresol	108-39-4/ 106-44-5	消毒剤	108.14/ 108.14	C ₇ H ₈ O / C ₇ H ₈ O	1.96/ 1.94
○	Isophorone		78-59-1	塗料/溶媒	138.21	C ₉ H ₁₄ O	1.67
○	2-Phenoxyethanol		122-99-6	タイヤからの溶出/溶媒/有機合成の中間体	138.17	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.2
○	Benzothiazole		95-16-9	タイヤからの溶出	135.18	C ₇ H ₅ N ₂ S	2.01
○	Propamocarb		24579-73-5	殺菌剤	188.27	C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂	0.84
○	Dimethyl phthalate	DMP	131-11-3	可塑剤	194.2	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	1.6
○	4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	BHT	128-37-0	抗酸化物質	220.36	C ₁₅ H ₂₄ O	5.1
○	Diethyl phthalate	DEP	84-66-2	可塑剤	222.24	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	2.42
○	4-Nonylphenol		84852-15-3	非イオン性界面活性剤の代謝物	220.34	C ₁₅ H ₂₄ O	4.48
○	Benthocarb		28249-77-6	除草剤	257.78	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O ₂ S	3.42
○	Bisphenol A		80-05-7	樹脂の中間体/抗酸化物質	228.28	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	3.4
○	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	TEHP	78-42-2	難燃剤/可塑剤	434.35	C ₂₄ H ₅₁ O ₄ P	4.23
○	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	DEHP	117-81-7	可塑剤	390.55	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	7.74
○	Tricresyl phosphate	TP	1330-78-5	難燃剤/可塑剤	368.12	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	5.11
○	Di-n-octyl phthalate	DNOP	117-84-0	可塑剤	390.56	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	8.1
○	Decamethylcyclopentasiloxane	D5	541-02-6	有機シリコン系化合物	370.77	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	5.2
○	Dodecamethylcyclohexasiloxane	D6	540-97-6	有機シリコン系化合物	444.92	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	8.87

優先:優先的に調査すべき化学物質

3-3 分析方法

(第1段階)

① HBCD

既報²⁾を参考に前処理を行った。具体的には、底質約5gを分取し、抽出セルに底質試料とハイドロマトリックスを入れてクリーンアップスパイク ($^{13}\text{C}_{12}\text{-}\alpha\text{-},\beta\text{-},\gamma\text{-HBCD}$) 50ngを添加し、アセトン：ヘキサン＝(1:1) 混合溶媒 (100℃, 1500psi, 2サイクル) による抽出を行った。無水硫酸ナトリウムで抽出液を脱水し、1 mL程度まで濃縮させた。あらかじめヘキサンでコンディショニングした硫酸シリカゲルカラム (SUPELCO製) に濃縮液の1/2量を負荷し、30%ジクロロメタン/ヘキサン溶液 50 mLで溶出させた。ロータリーエバポレーターと窒素吹付により乾固寸前まで濃縮し、0.5 mL の80%アセトニトリル水溶液に置換した。シリンジスパイク ($d_{12}\text{-}\gamma\text{-HBCD}$) を25ng添加後、80%アセトニトリル水溶液で1 mLにメスアップした。シリンジフィルターで懸濁物を除去後、LC/MS/MS³⁾で分析した。

② PAHs

底質中PAHsの前処理方法についてはフリーズドライしてから抽出している報告例が多くあるが⁴⁾、緊急時にも迅速に分析できるようにするという本研究全体の方針があったため、湿泥を用いて、前処理 が簡便な高速溶媒抽出法で分析を実施した。具体的には底質試料30 g (乾泥換算15 g) をビーカーに量り取り、ハイドロマトリックスと還元銅 (粒状) を加えて、均一になるようによく混合し、99 mL ASEセルへ移し入れた。ASEセルにサロゲート (US EPA 16 PAH Cocktail) を添加し、アセトン/ジクロロメタン(1:1)で高速溶媒抽出(ASE350またはASE300)を行った。計2回ジクロロメタンで抽出した後、脱水し、ロータリーエバポレーターで濃縮、ジクロロメタンで4 mLに定容し、粗抽出液とした。あらかじめヘキサンで洗浄したシリカゲルカートリッジに粗抽出液を負荷した。ジクロロメタン/ヘキサン(5:95) で溶出し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。その濃縮液を窒素気流下で濃縮、ヘキサンで1 mLに定容し、シリンジスパイク (PAH Cocktail for CARB METHOD 429) を添加して試験液とした。分析機器は、GC-HRMS (日本電子製JMS-800D) で分析した。

③ BUVSs

既報⁵⁾を参考に前処理を行った。具体的には、乾燥試料5gを50 mLの遠沈管に精秤し、30%酢酸エチル/ヘキサン30mLを加え、20分間超音波抽出を行った。その後、3,000rpmで10分間遠心分離を行い、上澄み液を200 mLの濃縮管に移した。この操作を2回繰り返し、得られた抽出液を合わせた後、窒素吹き付けで約2 mL程度まで濃縮した。濃縮液をあらかじめヘキサン10 mLで調整したフロリジルカラム (充填量2g, GL Sciences社製) に負荷し、5%酢酸エチル/ヘキサン15mLで溶出した。この溶液を窒素吹き付けで2 mL程度まで濃縮し、濃縮液をあらかじめヘキサン10 mLで調整したNH₂カラム (充填量500 mg, Waters社製) に負荷し、さらにヘキサン10 mLで溶出した。この溶液を窒素吹き付けで0.5 mL程度まで濃縮した後、アセトン、メタノールの順に転溶後、メタノールで1 mLに定容し試料液とした。分析にはLC-MS/MS (ACQUITY UPLC / XEVO TQ) を用いた。

④ リン酸エステル系難燃剤

底質 (10g-wet) に、サロゲート混合溶液 (各10 ng) を添加後、メタノールによる超音波抽出を2回繰り返した。得られた抽出液の上澄みを濃縮し精製水を加えた後、InertSep PLS-3に通水し、アセトンで溶出後、濃縮しメタノールで1 mLに定容したものを分析試料とした。分析にはLC-MS/MS (ACQUITY UPLC / XEVO TQ) を用いた。

(第2段階)

サブテーマ(1)の方法(超音波抽出：アセトン)、既報(ASE抽出：アセトン/ジクロロメタン(1:1))⁶⁾、ASE抽出(アセトン/ヘキサン(1:1))により、添加回収試験を実施した。優先的に調査すべき化学物質が親水性から疎水性まで多岐に渡っており、2-butoxyethanolや4-methyl-2,6-di-*t*-butylphenol (BHT)などは上記3条件で回収率が30%を下回った。最終的には精度管理情報など、その他の情報が多い理由から、既報⁶⁾を参考に前処理を行った。具体的には底質試料5 g-wet (2.5 g-dry 相当) をビーカーに量り取り、ハイドロマトリックス5 gを加えて、スパチュラ等で均一になるようによく混合し、33 mL ASEセルへ移し入れた。ASEセルにサロゲート内標準液を添加し、アセトン/ジクロロメタン(1:1)、100°C、1500psi で3回、高速溶媒抽出(ASE)を行った。得られた抽出液をロータリーエバポレーター(水浴温度 30°C)で約10 mLまで濃縮し、あらかじめ精製水200 mLと塩化ナトリウム10 gとジクロロメタン30 mLを入れた500 mLの分液ロートに加えた。10分間振とうした後、10分間静置し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。分液ロートに新しいジクロロメタン30 mLを入れ、10分間振とうした後、10分間静置し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。ジクロロメタン抽出液をロータリーエバポレーターで約10 mLまで濃縮した。次にヘキサンを20 mL添加し、ロータリーエバポレーターで約5 mLまで濃縮し、再度ヘキサンを20 mL添加し、ロータリーエバポレーターで約1 mLまで濃縮した。

あらかじめ10 mLのヘキサンで洗浄したSep-Pak Vac 12 cc (2 g) Silica Cartridge (Waters社製)に粗抽出液全量を負荷し、ヘキサン15 mL (Fr1)、5%アセトン/ヘキサン15 mL (Fr2)、30%アセトン/ヘキサン15 mL (Fr 3) で溶出した。Fr 3を溶出させる際には、あらかじめ5 mLのアセトンで洗浄した、ENVI-Carb 6 mL (0.25 g) (SUPELCO社製)をSilica Cartridge の下部に置いてクリーンアップした。ナシ型フラスコに移し入れ、ロータリーエバポレーターで3~4 mL程度まで濃縮し、Fr1については還元銅を添加することで脱硫黄処理をした。濃縮液を10 mLスピッツ管に移し替え、窒素気流下(水浴温度 30°C)で濃縮、ヘキサンで1 mL に定容し、シリンジスパイク内標準液(1000 ng/mL) 20 µLを添加して試験液とし、GC/HRMS分析に供した。なお、同定と定量の精度を高めるために、GC-HRMSの条件については表(3)-3~表(3)-5の3条件で行った。

表(3)-3 PAHsのGC-MS条件⁷⁾

GC/MS機器	: GC:Agilent製6890N, MS:日本電子製JMS-800D
使用カラム	: Agilent製 DB-EUPAH (20 m×0.18 mm, 0.14 μm)
カラム温度	:60°C (1 min) →10°C/min→250°C (0 min) →5°C/min→ 300°C (0 min) →25°C/min→320°C (5 min)
注入口温度	: 325°C
注入方法	: スプリットレス (パージ開始時間 0.8 min)
注入量	: 0.5 μL
キャリアーガス	: ヘリウム 1.5 mL/min (定流量)
インターフェース温度	: 330°C
イオン源温度	: 300°C
イオン化電圧	: 38 eV
イオン化電流	: 400μA
イオン化法	: EI
検出器電圧	: 0.300 kV
検出モード	: SIM

表(3)-4 PAHsと有機シリコン系化合物 (D5, D6) を除くGC-MS条件^{6, 8)}

GC/MS機器	: GC:Agilent製6890N, MS:日本電子製JMS-800D
使用カラム	: Agilent製 DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)
カラム温度	:40°C (2 min) →8°C/min→310°C (5 min)
注入口温度	: 250°C
注入方法	: スプリットレス (パージ開始時間 1.0 min)
注入量	: 1.0 μL
キャリアーガス	: ヘリウム 1.2 mL/min (定流量)
インターフェース温度	: 300°C
イオン源温度	: 200°C
イオン化電圧	: 38 eV
イオン化電流	: 400μA
イオン化法	: EI
検出器電圧	: 0.300 kV
検出モード	: SIM

表(3)-5 有機シリコン系化合物 (D5, D6) のGC-MS条件⁹⁾

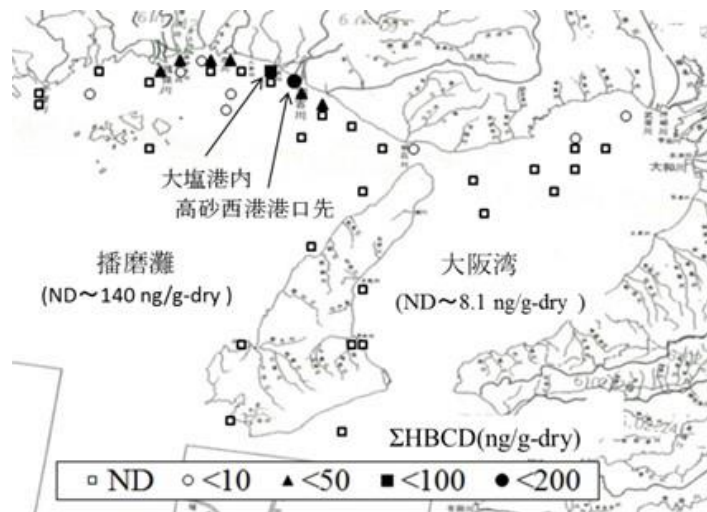
GC/MS機器	: GC:Agilent製6890N, MS:日本電子製JMS-800D
使用カラム	: プレカラム Supelco製Equity-1 (1 m×0.32 mm, 0.10 μm) Agilent製 DB-5MS (30 m×0.25 mm, 0.25 μm)
カラム温度	:40°C (3 min) →20°C/min→320°C (5 min)
注入口温度	: 200°C
注入方法	: スプリットレス (パージ開始時間 1.5 min)
注入量	: 1.0 μL
キャリアーガス	: ヘリウム 1.5 mL/min (定流量)
インターフェース温度	: 300°C
イオン源温度	: 250°C
イオン化電圧	: 38 eV
イオン化電流	: 400μA
イオン化法	: EI
検出器電圧	: 0.300 kV
検出モード	: SIM
注入口セプタム	: Microseal (Merlin製)
バイアルシール	: バイトン製シール (Agilent製)
インレットライナー	: Connectiteライナー

4. 結果及び考察

(第1段階)

① HBCD

サロゲート回収率は50～120%の範囲内で良好であった。海域底質中のHBCDの濃度分布を図(3)-11に示す。兵庫県内の海域底質の Σ HBCD濃度はND～140 ng/g-dry の範囲であること、また、多くの地点で γ -HBCDが主要な異性体であることがわかった。最高濃度検出地点は高砂西港港口先であった。環境省の調査により姫路沖のスズキから全国でも高濃度のHBCDが検出されたが、播磨灘と大阪湾の底質に限ると、HBCDが検出された地点の多くは港内か沿岸付近であり、沖合からはほとんど検出されないことがわかった。スズキ中のHBCDが高濃度であった原因については、沖合の底質や海水¹⁾からはほとんどHBCDが検出されていないことから、湾内や沿岸に生息している生物から食物連鎖の過程で蓄積していったものと推測される。また、本データを用いて底質生物に対するリスク評価を行った。底質生物に対する予測無影響濃度 (PNECsed) は860 ng/g-wetとの報告があり¹⁰⁾、 $0.1 \leq \text{PEC (予測環境濃度)} / \text{PNECsed} < 1$ であることから、現段階では「情報収集に努める必要があると考えられる」レベルであることがわかった。



図(3)-11 海域底質中の Σ HBCDの濃度分布

② PAHs

サロゲート回収率は75%～101%と良好であった。S1については二重測定を行ったが、大きなばらつきは認められなかった。図(3)-12に各地点の濃度を示す。 Σ PAHの濃度範囲は15～3,000 ng/g-dryであり、県内で比較した場合は、南東部(R1, R3, R4, R5)、淡路島の東部(R14)、姫路沖(S1)が比較的高かったが、北九州の洞海湾の濃度(1,050～89,200 ng/g-dry)¹¹⁾と比べて1/10以下であることがわかった。図(3)-13に県内では比較的高濃度であった6地点(7検体)の組成比を示す。既報と同じく¹¹⁾、多くの種類のPAHsが検出され、fluoranthene(Flu)、pyrene(Pyr)、perylene(Per)やphenanthrene(Phe)などの割合が高かった。

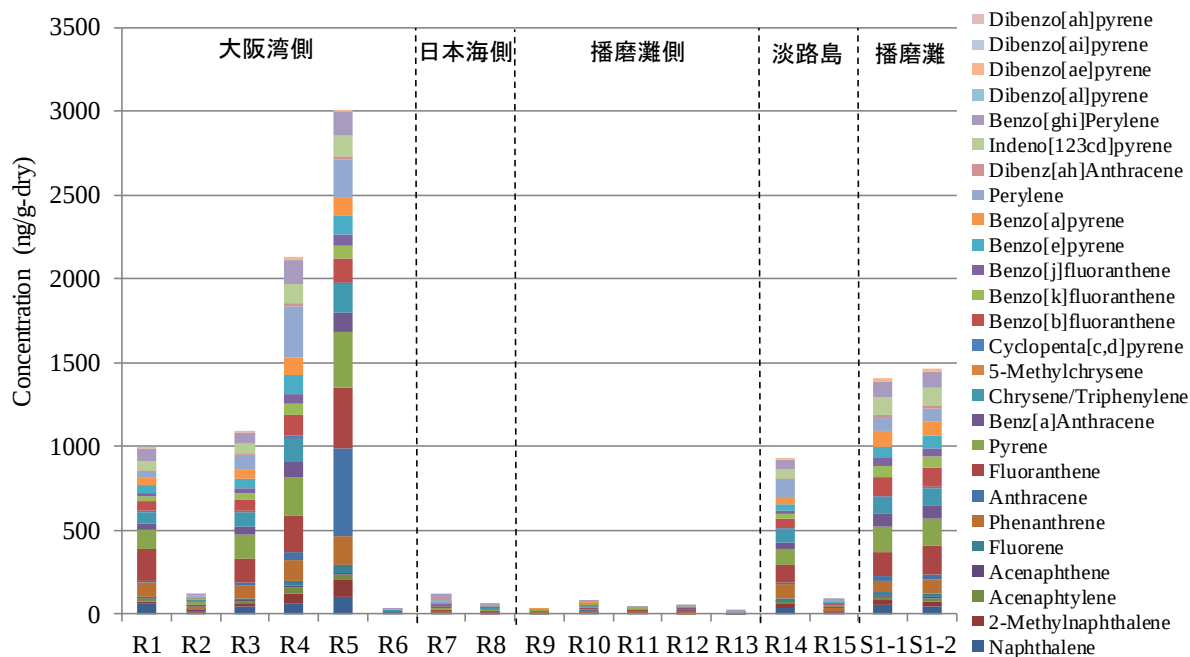
③ BUVSs

底質試料については、調査対象物質の分析方法の検出下限値(Method Detection Limit, MDL)及び定量下限値(Method Quantification Limit, MQL)は、「化学物質環境実態調査の手引き(平成27年度版)」に従い、測定値の標準偏差から算出した。MDLとMQLはそれぞれ、0.08～0.14 ng/g-dryと0.2～0.36 ng/g-dryであった。添加回収試験については、4物質とも92～102%と良好な結果が得られている。なお、UV-326のみブランク値が検出されたため、操作ごとにブランク値を差し引いた。

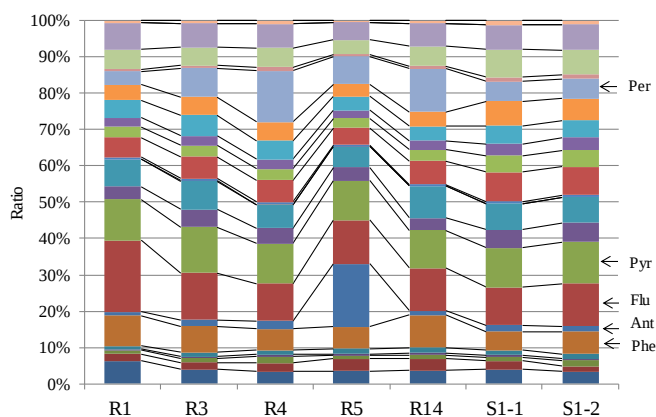
水質では多くの地点で検出されなかったが、底質中では逆に多くの地点で検出された。BUVSsはLog Powが高く、疎水性の強い物質であるため、より底質に吸着しやすく、検出されたものと考えられる。

2015年度の調査において、比較的高濃度であった神崎川水系神崎川の2地点において上流域の調査を実施したところ、上流に位置する大豊橋で同様に高濃度となり、猪名川の藻川橋(藻川)、戸ノ内橋(猪名川)では低濃度であった。このことから、発生源は大豊橋より上流にあることが強く示唆された。また、神崎橋では、夏季、冬季ともシルト状を呈していた左岸、右岸は高濃度で検出されたのに対して、砂質状であった夏季の流心では比較して極めて低濃度であった。底質中の炭素成

分への吸着のし易さが反映された結果と考えられる。



図(3)-12 兵庫県内における底質中のPAHs濃度



図(3)-13 PAHsの組成比
(凡例は図(3)-12と同じ)

水質で唯一検出された法華山谷川水系において、流域の底質調査を実施したところ、洗川中流部より下流に位置する地点において、UV-326が高濃度で検出された。上流の発生源から河川水中に排出されたものが底質に蓄積したものと推測された。法華山谷川との合流直下の谷川橋では左岸の方が右岸よりも高濃度になった一方、最下流の千鳥大橋ではその逆となった。洗川は法華山谷川の左岸側で合流するため、谷川橋においてはより洗川からの影響を受ける左岸側の方が高濃度になったものと考えられる。千鳥大橋の右岸の性状がシルト状であったのに対し、左岸は砂質であり、より底質への吸着が起こり易い右岸側が高濃度になったものと考えられる。

BUVSsのように疎水性の強い物質群では、底質調査によって汚染源の推定等が可能であることが確かめられた。

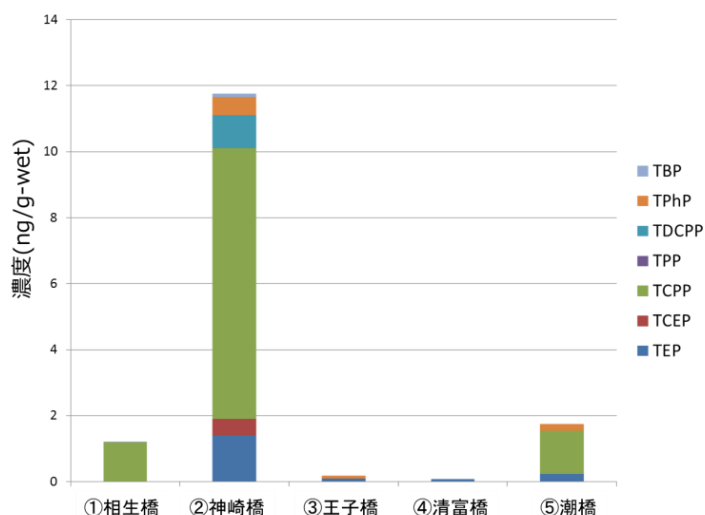
神崎橋ではUV-326が最も濃度が高く、次いでUV-328、UV-327の順で検出された。一方、大豊橋ではUV-327が最も濃度が高く、次いでUV-326、UV-328の順で検出された。UV-320はいずれの地点でも

低濃度であったが、UV-320が「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の第一種特定化学物質（使用の制限等）に指定されていることが、反映されていると思われる。

④ リン酸エステル系難燃剤

tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate(TDCPP)とtriphenylphosphate(TPhP)についてはLC装置から溶出したと思われるピークが見られたため、リテンションギャップカラムにより標準溶液のピークと分離させた。操作ブランク試験の結果、底質試料では最大でtributylphosphate(TBP)が0.81 ng/g-wetの濃度で検出された。ブランクの要因を検討した結果、固相抽出に使用する機材をコンセントレーターからマニホールド方式に変更したところ、ブランク値を低減することが出来た。また、固相抽出剤の検討を実施したところ、PLS-3を用いてメタノールで溶出させ、TBPのブランク値を0.13 ng/g-wetまで低減することが出来た。添加回収試験では、底質試料で79.3～103%（添加量50ng、n=3）と良好であった。ただし、サロゲート回収率については、tripropylphosphate(TPP)、TPhP、及びTBPが50%を下回っていた。その他の4物質については、51～71%の回収率であった。

兵庫県内の底質試料を測定した結果を、図(3)-14に示す。最高濃度を示した物質は、tris(2-chloroisopropyl)phosphate(TCPP)であり、ND～8.2 ng/g-wetの範囲であった。国内での使用量を反映している可能性が示唆される。なお、 Σ 7PFRsは、0.085～12 ng/g-wetの範囲であった。



図(3)-14 PFRsの河川底質試料測定結果

(第2段階)

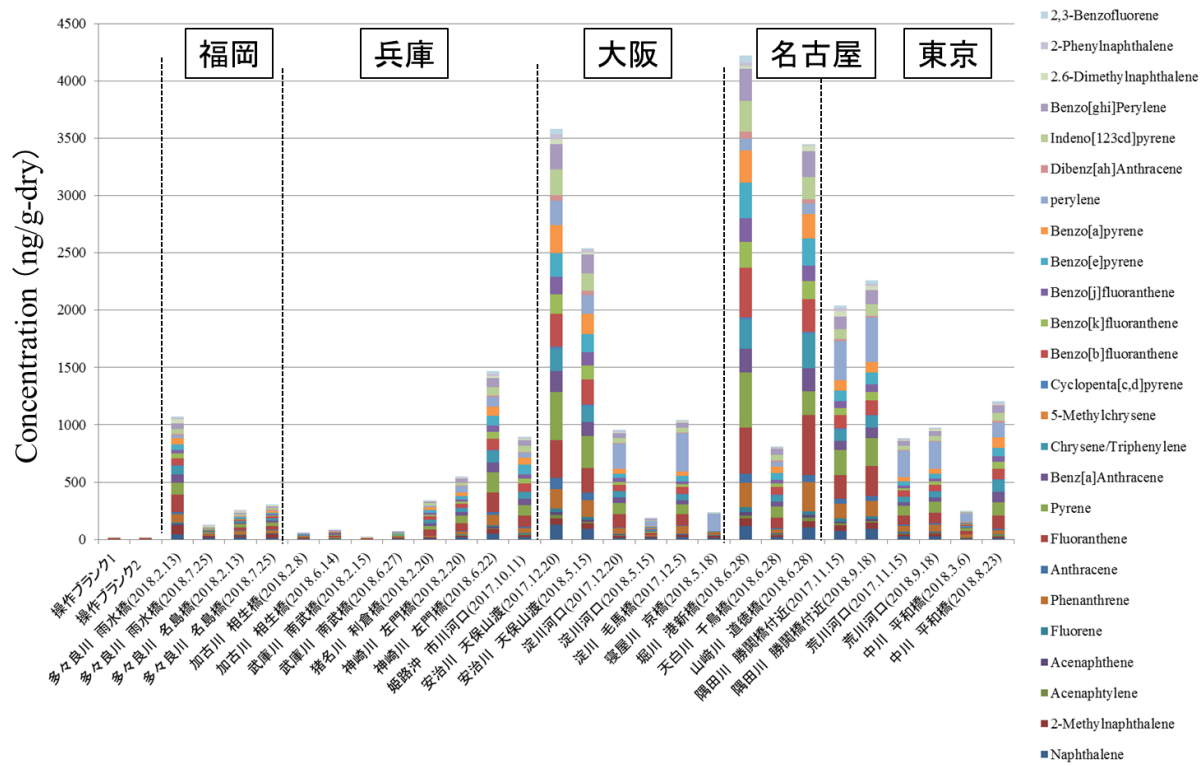
① 底質ターゲット一斉分析結果

【 PAHs 】

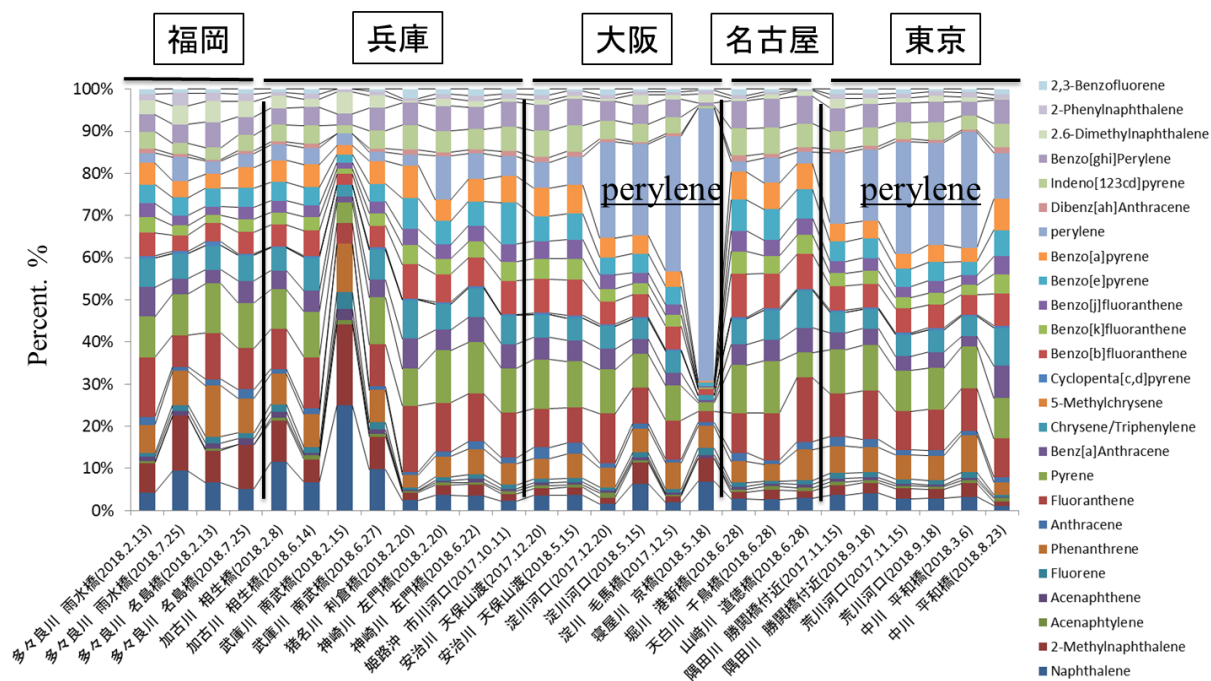
底質中のPAHsの濃度を図(3)-15に示すが、多くの種類のPAHsが検出され、大阪と東京の一部で peryleneの割合が高い地点があった(図(3)-16)。その他はfluorantheneやpyreneの割合が高い地点が多かった。

Σ_{26} PAHsの濃度範囲は福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ120~1,100、11~1,500、180~3,600、810~4,200、250~2,300 ng/g-dryであった。名古屋の山崎川の河口部は工場が多く、それらの影響を受けている可能性がある。なお、上記の濃度は北九州市の洞海湾の濃度(1,050~89,200 ng/g-dry)と比べて1/10以下の濃度レベルであることがわかった。

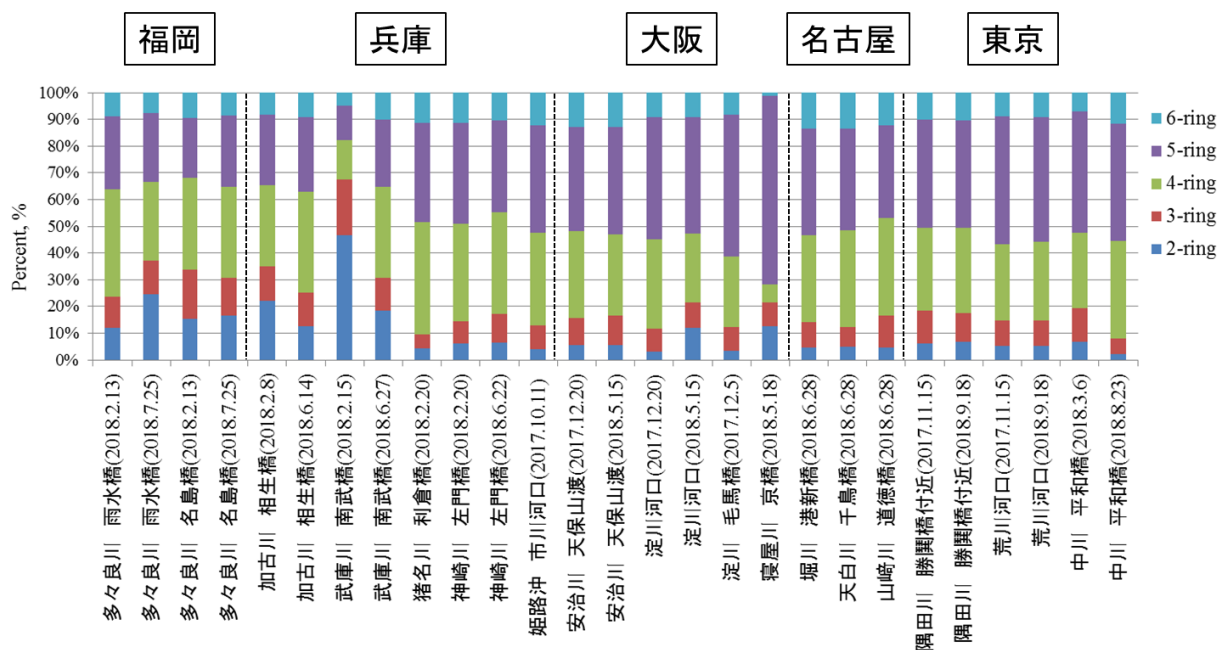
環数別の濃度分布を図(3)-17に示す。武庫川南部橋は全体的に濃度が低かったため、2環、3環の占める割合が高かった。その他の地点では4環、5環の占める割合が高かった。寝屋川京橋は特に5環の占める割合が高かったが、これはperyleneの影響が反映されているものによる。



図(3)-15 底質中におけるPAHsの濃度



図(3)-16 PAHsの濃度分布

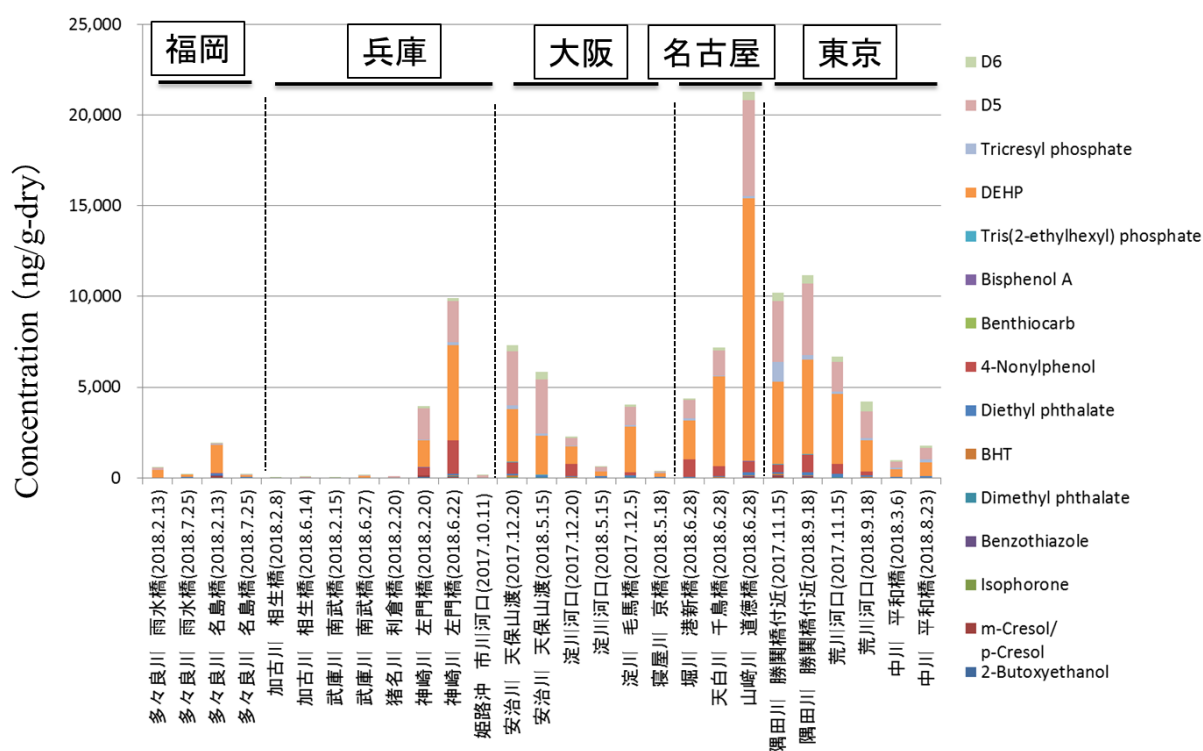


図(3)-17 環数別の濃度分布

【 PAHs以外 】

PAHs以外に関しては操作ブランクが無視できないレベルで検出された物質が一部であったため、操作ブランク値を差し引いて定量した。結果、5機関の底質からbis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP:可塑剤)が比較的高い濃度で検出され、濃度範囲は福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ110～1,600、<92～5,200、210～2,900、2,200～14,000、420～5,200 ng/g-dryであったが、過去の全国調査の範囲内であることがわかった (3.6～15,000 ng/g-dry)¹²⁾。

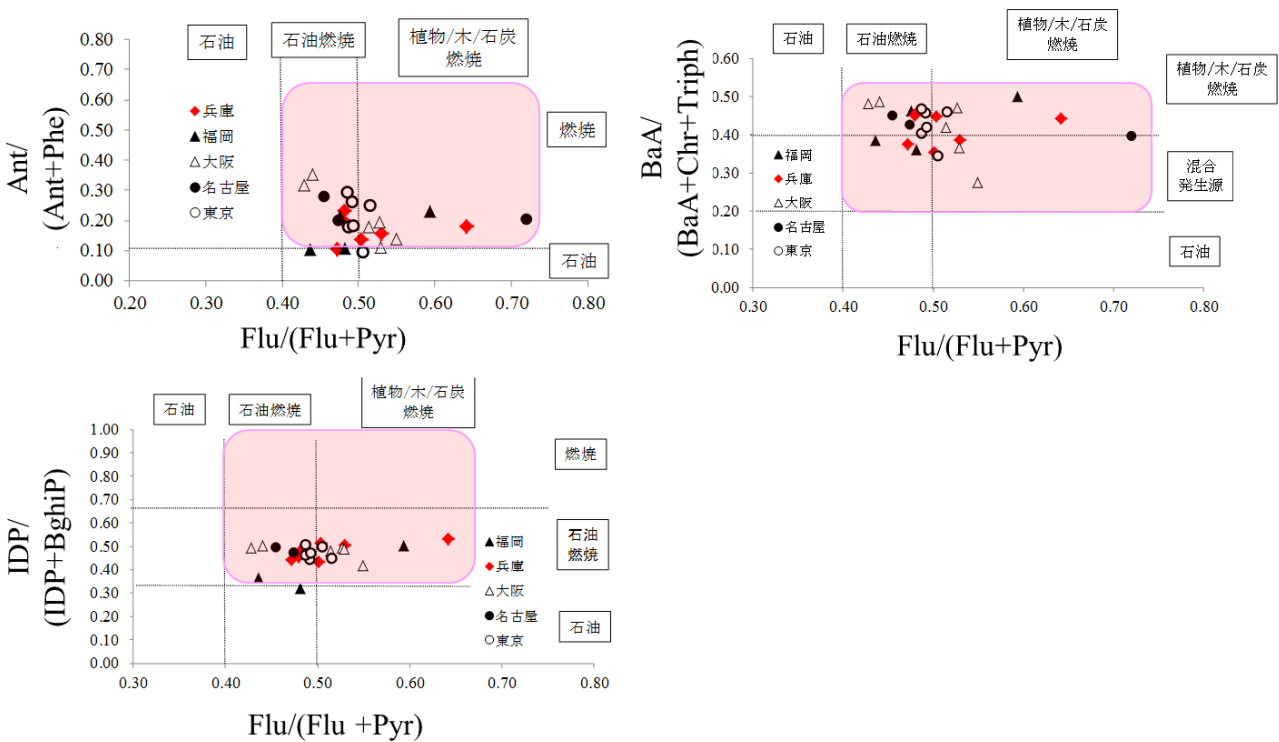
また、福岡を除いて、decamethylcyclopentasiloxane (D5: 有機シリコン系化合物)も高い濃度で検出され、濃度範囲は福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ11～97、12～2,300、55～3,000、1,000～5,300、370～4,000 ng/g-dryであった。なお、韓国 (8.29～1,000 ng/g-dry) の結果と比べると、濃度が高いことがわかった¹³⁾。また、網羅分析グループで検出されたものの、高分解GC/MSで検出されなかった物質 (propamocarb, LogPow:0.84) や、添加回収試験の結果が0%に近い物質 (2-butoxyethanol, LogPow:0.83) については、同サンプルで分析を行うなど、同定の確認作業の余地があることがわかった。



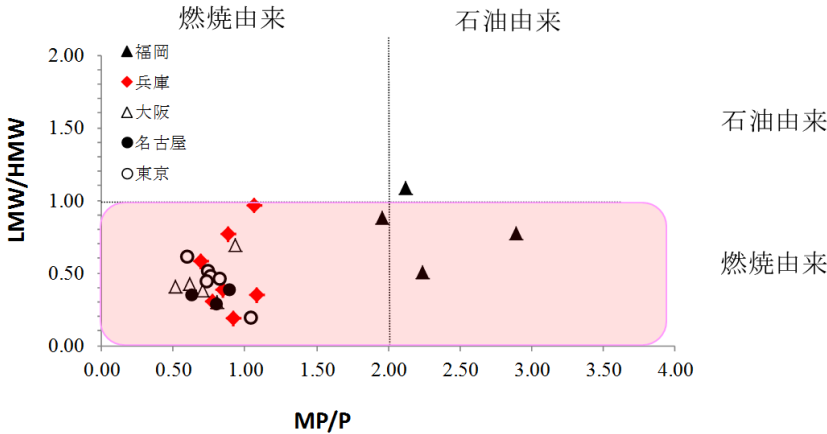
図(3)-18 底質中におけるPAHs以外の化学物質の濃度

② 発生源解析

PAHsの発生源解析には、しばしば、Flu / (Flu + Pyr)とAnt/(Ant+ Phe)、Flu / (Flu + Pyr)とBaA/(BaA + Chr+Triph)、Flu / (Flu + Pyr)とIDP/(IDP + BghiP)などの組成比が用いられる¹⁴⁾。例えば、Flu / (Flu + Pyr)比でみると、<0.4で石油由来、0.4~0.5で石油燃焼由来、>0.5で植物/木/石炭燃焼由来とされているが、これらの指標を用いると、おおむね、植物/木/石炭の燃焼が原因であることがわかった (図(3)-19)。また、LMW/HMW (low-molecular-weight parent PAHs (2 and 3 rings of 16 EPA priority PAHs)/high-molecular-weight parent PAHs (4, 5, and 6 rings of 16 EPA priority PAHs)) とMP/P (1-, 2-, 3-, および 9-methylphenanthrene/phenanthrene)の指標を用いると、福岡県で石油の燃焼由来が推測されたが、その他の地点はおおむね、燃焼 (植物/木/石炭など) が原因であることがわかった (図(3)-20)。重油中にperyleneが含まれているが、メチル体など他のPAHで推定していく必要がある。また、琵琶湖の底質では、生物作用により、peryleneが高くなることが示唆されたという報告があり¹⁵⁾、peryleneの起源推定については今後の課題として挙げられる。



図(3)-19 底質試料のPAHsの発生源の推定1



図(3)-20 底質試料のPAHsの発生源の推定2

③ リスク評価

底質中の濃度と、米国の環境中の評価値ERL（生物学的悪影響が 10%の確率で発生する濃度）、ERM（生物学的悪影響が50%の確率で発生する濃度）とを比較した。ERLとERMが報告されていない物質についてはユスリカのNOECを不確実係数UFs[100]で除して算出した値¹⁶⁾、環境省リスク評価書のPNECsed、または、PNECwater¹⁷⁾から平衡分配法により算出したPNECsedなどを評価値とした。

PAHsについては、一部の地点で、2-methylnaphthalene、fluorene、phenanthrene、anthraceneがERLを上回ったが、全地点でERMを下回った（表(3)-6）。PAHs 以外の物質については、一部の地点で、m-cresol/p-cresol, bis(2-ethylhexyl) phthalate、decamethylcyclopentasiloxane (D5) がPNECsedを超過した（赤字部分、表(3)-7）。これらの物質は詳細な調査を行う候補と考えられる。

毒性情報が見つからなかったperyleneや2-phenylnaphthaleneなどの物質については、引き続き、情報収集に努める必要がある。

表(3)-6 リスク評価1

		Naphthalene	2-Methylnaphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo[a]anthracene	Chrysene/Triphenylene	Benzo[b]fluoranthene	Benzo[k]fluoranthene	Benzo[a]fluoranthene	Benzo[e]pyrene	Benzo[a]perylene	perylene	Dibenz[a,h]anthracene	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	Benzo[ghi]perylene	2,6-Dimethylphenanthrene	2-Phenylnaphthalene	2,3-Benzofluorene
福岡	多々良川 雨水橋(2018.2.13)	46	75	4.5	11	10	71	21	150	100	75	74	59	39	36	47	56	25	10	44	44	36	15	13
	多々良川 雨水橋(2018.7.25)	12	16	ND	<1.7	1.7	10	1.2	9.3	12	4.6	7.3	4.7	2.9	2.9	5.3	4.8	7.1	<1.5	3.2	5.5	5.5	3.6	1.2
	多々良川 名島橋(2018.2.13)	17	19	1.2	3.3	4.0	31	3.7	28	30	8.2	15	11	5.0	5.1	11	8.6	7.8	<1.5	7.2	15	13	4.9	2.5
	多々良川 名島橋(2018.7.25)	16	32	ND	4.4	4.2	25	6.7	30	33	16	19	16	9.2	8.9	14	15	10	2.3	11	13	11	5.4	3.4
兵庫	加古川 相生橋(2018.2.8)	6.5	5.5	<0.8	<1.7	1.0	4.1	<0.7	5.4	5.3	2.5	3.1	2.9	1.6	1.6	2.5	2.9	2.1	ND	2.3	2.2	1.6	<0.7	<0.6
	加古川 相生橋(2018.6.14)	5.7	4.5	0.8	ND	1.1	6.6	1.2	10	9.1	4.2	6.7	5.1	2.7	2.4	3.6	4.5	3.3	<1.5	3.7	1.6	1.0	1.0	1.0
	武庫川 南武橋(2018.2.15)	4.2	3.2	ND	ND	<0.8	1.9	ND	0.8	<0.9	ND	<1.3	<0.8	ND	<0.5	<0.8	<1	<1.1	ND	<1.1	<1.2	0.9	ND	ND
	武庫川 南武橋(2018.6.27)	6.8	5.4	<0.8	<1.7	1.2	5.3	<0.7	6.9	7.7	2.9	4.9	3.6	2.1	1.9	2.9	3.7	1.5	<1.5	3.0	3.7	2.1	<0.7	<0.6
	猪名川 利倉橋(2018.2.20)	8.4	6.2	1.2	<1.7	1.6	11	2.3	54	30	25	31	28	16	13	25	27	8.9	4.0	20	18	1.7	2.1	7.5
	神崎川 左門橋(2018.2.20)	20	13	3.1	2.7	4.7	27	6.6	64	69	27	33	37	20	18	31	28	57	5.1	28	33	9.3	5.7	7.0
	神崎川 左門橋(2018.6.22)	51	40	6.2	13	15	89	27	170	180	86	100	99	57	54	85	79	89	14	71	77	22	18	23
	姫路沖 市川河口(2017.10.11)	21	14	6.3	5.0	8.0	45	13	95	95	51	60	71	41	37	88	56	43	10	52	53	7.1	10	10
大阪	安治川 天保山渡(2017.12.20)	130	58	26	24	30	170	95	330	420	180	200	290	170	150	210	240	220	44	220	220	42	41	49
	安治川 天保山渡(2018.5.15)	94	45	16	17	23	150	68	210	280	130	140	220	120	120	160	170	170	32	160	160	18	28	14
	淀川河口(2017.12.20)	15	14	11	4.6	7.7	45	11	110	100	46	52	52	28	33	39	44	220	6.6	42	43	6.4	7.9	14
	淀川河口(2018.5.15)	12	9.3	1.0	<1.7	2.0	10	2.3	16	15	6.4	8.9	10	4.8	4.5	8.3	8.1	40	<1.5	7.7	8.3	4.3	1.5	1.1
	淀川 毛馬橋(2017.12.5)	20	15	4.0	4.2	8.7	66	8.1	97	86	31	54	57	28	26	45	38	330	6.3	41	44	11	7.1	7.5
名古屋	堀川 京橋(2018.5.18)	16	13	ND	2.0	3.9	12	2.0	6.1	5.0	1.1	3.0	3.2	<1	1.0	2.0	<1	150	ND	1.3	1.8	4.8	2.1	0.8
	堀川 港新橋(2018.6.28)	120	66	25	31	40	210	82	400	480	210	250	440	230	200	310	280	100	60	270	280	22	34	62
	天白川 千鳥橋(2018.6.28)	21	18	7.3	5.1	5.1	32	8.0	91	100	41	56	67	34	30	59	51	48	8.1	50	56	7.8	5.1	5.4
	山崎川 道徳橋(2018.6.28)	100	58	27	26	32	250	64	530	200	310	280	160	140	230	210	95	37	200	220	47	5.4	6.6	
	隅田川 勝間橋付近(2017.11.15)	74	47	18	16	26	130	45	210	210	82	99	120	63	57	96	87	340	16	88	110	47	22	24
東京	隅田川 勝間橋付近(2018.9.18)	93	55	14	16	26	130	44	260	240	88	100	130	70	69	110	92	380	17	100	130	32	24	25
	荒川河口(2017.11.15)	25	21	5.5	4.5	9.4	5.1	11	81	85	31	46	51	23	23	38	32	230	5.8	35	41	11	9.1	9.2
	荒川河口(2018.9.18)	29	21	5.4	4.7	10	58	12	94	97	37	51	54	27	28	43	40	240	6.3	41	47	13	10	6.4
	中川 平和橋(2018.3.6)	8.0	8.1	1.7	<1.7	3.3	22	2.3	25	25	6.2	12	12	5.7	5.7	8.2	8.1	68	<1.5	8.3	8.5	2.5	2.8	2.1
	中川 平和橋(2018.8.23)	14	11	11	3.1	6.4	36	14	110	120	93	110	91	56	51	75	89	130	16	68	68	37	11	16
	ERL ¹⁾	160	70	44	16	19	240	85	600	665	261	384	—	—	—	430	—	63	—	—	—	—	—	—
	ERM ²⁾	2100	670	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800	—	—	—	1600	—	260	—	—	—	—	—	—
	PNECsed ^{3),4),5)}	150 ¹⁾	1020 ¹⁾	33 ¹⁾	1780 ¹⁾	350 ¹⁾	4100 ¹⁾	9900 ¹⁾	1000 ¹⁾	42 ¹⁾	0.1 ¹⁾	0.3 ¹⁾	0.9 ¹⁾	2.1 ¹⁾	1.8 ¹⁾	4.2 ¹⁾	7100 ¹⁾	—	5.3 ¹⁾	5.9 ¹⁾	0.7 ¹⁾	801 ¹⁾	—	—

表(3)-7 リスク評価2

	2-Butoxyethanol	m-Cresol/p-Cresol	Isophorone	Benzothiazole	Dimethyl phthalate	BHT	Diethyl phthalate	4-Nonylphenol	Benthicarb	Bisphenol A	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	DEHP	Tricresyl phosphate	D5	D6
福岡	多々良川 雨水橋(2018.2.13)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	420	<32	97	11
	多々良川 雨水橋(2018.7.25)	ND	ND	ND	ND	ND	41	ND	ND	ND	ND	140	ND	11	<8.5
	多々良川 名島橋(2018.2.13)	ND	110	ND	14	ND	31	55	32	ND	<20	ND	1600	39	<8.5
	多々良川 名島橋(2018.7.25)	ND	ND	ND	ND	ND	<37	ND	ND	ND	ND	110	ND	43	<8.5
兵庫	加古川 相生橋(2018.2.8)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	25	17
	加古川 相生橋(2018.6.14)	ND	<5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<20	ND	ND	ND	20	<8.5
	武庫川 南武橋(2018.2.15)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	12	ND
	武庫川 南武橋(2018.6.27)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<92	ND	31	9
	猪名川 利倉橋(2018.2.20)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	80	ND
	神崎川 左門橋(2018.2.20)	<90	87	ND	<3.6	<2.9	ND	ND	450	ND	<20	ND	1500	35	1700
	神崎川 左門橋(2018.6.22)	ND	35	7.9	22	16	31	85	1900	ND	<20	ND	5200	170	2300
	姫路沖 市川河口(2017.10.11)	ND	ND	14	7.0	<2.9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	91	74
大阪	安治川 天保山渡(2017.12.20)	ND	16	15	19	8.7	74	75	620	ND	<20	ND	2900	190	3000
	安治川 天保山渡(2018.5.15)	ND	<5	ND	25	8.7	24	80	ND	ND	ND	2100	140	3000	400
	淀川河口(2017.12.20)	ND	7.1	7.2	<3.6	<2.9	24	61	660	ND	<20	ND	940	53	410
	淀川河口(2018.5.15)	ND	ND	ND	ND	ND	7.5	80	ND	ND	ND	ND	260	<32	220
	淀川 毛馬橋(2017.12.5)	ND	6.2	7.2	13	3.3	38	80	150	ND	<20	ND	2500	91	1000
	寝屋川 京橋(2018.5.18)	ND	ND	ND	<3.6	ND	12	42	ND	ND	ND	ND	210	<32	55
名古屋	堀川 港新橋(2018.6.28)	ND	12	ND	ND	2.9	7.4	<37	960	ND	<20	ND	2200	130	1000
	天白川 千鳥橋(2018.6.28)	ND	<5	ND	15	ND	16	50	560	ND	ND	ND	5000	38	1400
	山崎川 道徳橋(2018.6.28)	ND	52	ND	37	6.7	55	130	580	ND	43	ND	14000	140	5300
東京	隅田川 勝間橋付近(2017.11.15)	ND	100	ND	21	7.3	68	110	400	ND	<20	ND	4500	1100	3400
	隅田川 勝間橋付近(2018.9.18)	ND	50	<2	28	7.4	34	170	990	ND	ND	ND	5200	250	4000
	荒川河口(2017.11.15)	ND	15	2.2	10	11	21	150	550	ND	<20	ND	3900	93	1600
	荒川河口(2018.9.18)	ND	8.8	ND	15	4.4	17	84	210	ND	<20	ND	1700	140	1500
	中川 平和橋(2018.3.6)	ND	<5	ND	ND	ND	ND	47	ND	ND	ND	ND	420	74	370
	中川 平和橋(2018.8.23)	ND	ND	ND	ND	<2.9	<4	75	ND	ND	ND	ND	770	180	620
	ERL ¹⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ERM ²⁾	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PNECsed ^{3),4),5)}	3700 ⁴⁾	63 ⁴⁾	10000 ⁴⁾	1300 ⁴⁾	1900 ⁴⁾	1300 ³⁾	580 ⁴⁾	4500 ³⁾	35 ⁴⁾	440 ⁴⁾	5300 ³⁾	1270 ⁴⁾	2900 ³⁾	40000 ⁴⁾

1) ERL(米国NOAA), 2)ERM (米国NOAA), 3) ユスリカのNOECをUFs[100]で除して算出, 4) 環境省のPNECwaterから平衡分配法により算出, 5) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 生態影響試験(藻類, 甲殻類, 魚類)結果から平衡分配法により算出

表(3)-8 福岡、兵庫の各底質中の対象物質の濃度 (ng/g-dry)

物質名	福岡				兵庫								ERL ¹⁾	ERM ²⁾
	多々良川				加古川		武庫川		猪名川	神崎川		姫路沖		
	雨水橋		名島橋		相生橋		南武橋		利倉橋	左門橋				
	2018 2/13	2018 7/25	2018 2/13	2018 7/25	2018 2/8	2018 6/14	2018 2/15	2018 6/27	2018 2/20	2018 2/20	2018 6/22	2017 10/11		
Naphthalene	46	12	17	16	6.5	5.7	4.2	6.8	8.4	20	51	21	160	2100
2-Methylnaphthalene	75	16	19	32	5.5	4.5	3.2	5.4	6.2	13	40	14	70	670
Acenaphthylene	4.5	ND	1.2	ND	<0.8	0.81	ND	<0.8	1.2	3.1	6.2	6.3	44	640
Acenaphthene	11	<1.7	3.3	4.4	<1.7	ND	ND	<1.7	<1.7	2.7	13	5.0	16	500
Fluorene	9.5	1.7	4	4.2	0.99	1.1	<0.8	1.2	1.6	4.7	15	8.0	19	540
Phenanthrene	71	10	31	25	4.1	6.6	1.9	5.3	11	27	89	45	240	1500
Anthracene	21	1.2	3.7	6.7	<0.7	1.2	ND	<0.7	2.3	6.6	27	13	85.3	1100
Fluoranthene	150	9.3	28	30	5.4	10	0.82	6.9	54	64	170	95	600	5100
Pyrene	100	12	30	33	5.3	9.1	<0.9	7.7	30	69	180	95	665	2600
Benz[a]Anthracene	75	4.6	8.2	16	2.5	4.2	ND	2.9	25	27	86	51	261	1600
Chrysene/Triphenylene	74	7.3	15	19	3.1	6.7	<1.3	4.9	31	33	100	60	384	2800
5-Methylchrysene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
Cyclopenta[c,d]pyrene	5.2	0.81	2.3	1.2	ND	<0.8	ND	<0.8	<0.8	2.6	5.7	2.2	—	—
Benzo[b]fluoranthene	59	4.7	11	16	2.9	5.1	<0.8	3.6	28	37	99	71	—	—
Benzo[k]fluoranthene	39	2.9	5	9.2	1.6	2.7	ND	2.1	16	20	57	41	—	—
Benzo[j]fluoranthene	36	2.9	5.1	8.9	1.6	2.4	<0.5	1.9	13	18	54	37	—	—
Benzo[e]pyrene	47	5.3	11	14	2.5	3.6	<0.8	2.9	25	31	85	88	—	—
Benzo[a]pyrene	56	4.8	8.6	15	2.9	4.5	<1	3.7	27	28	79	56	430	1600
perylene	25	7.1	7.8	9.9	2.1	3.3	<1.1	1.5	8.9	57	89	43	—	—
Dibenz[ah]Anthracene	10	<1.5	<1.5	2.3	ND	<1.5	ND	<1.5	4	5.1	14	10	63.4	260
Indeno[123cd]pyrene	44	3.2	7.2	11	2.3	3.7	<1.1	3	20	28	71	52	—	—
Benzo[ghi]Perylene	44	5.5	15	13	2.2	3.7	<1.2	3.7	18	33	77	53	—	—
2,6-Dimethylnaphthalene	36	5.5	13	11	1.6	1.6	0.86	2.1	1.7	9.3	22	7.1	—	—
2-Phenylnaphthalene	15	3.6	4.9	5.4	<0.7	1	ND	<0.7	2.1	5.7	18	9.8	—	—
2,3-Benzofluorene	13	1.2	2.5	3.4	<0.6	1	ND	<0.6	7.5	7	23	10	—	—
2-Butoxyethanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<90	ND	ND	—	—
m-Cresol/p-Cresol	ND	ND	110	ND	ND	<5	ND	ND	ND	87	35	ND	—	—
Isophorone	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	7.9	14	—	—
Benzothiazole	ND	ND	14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<3.6	22	7.0	—	—
Dimethyl phthalate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<2.9	16	<2.9	—	—
BHT	ND	ND	31	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	31	ND	—	—
Diethyl phthalate	ND	41	55	<37	ND	ND	ND	ND	ND	ND	85	ND	—	—
4-Nonylphenol	ND	ND	32	ND	ND	ND	ND	ND	ND	450	1900	ND	—	—
Benthiocarb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
Bisphenol A	ND	ND	<20	ND	ND	<20	ND	ND	ND	<20	<20	ND	—	—
Tris(2-ethylhexyl) phosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
DEHP	420	140	1600	110	ND	ND	ND	<92	ND	1500	5200	ND	—	—
Tricresyl phosphate	<32	ND	39	ND	ND	ND	ND	ND	ND	35	170	ND	—	—
D5	97	11	27	43	25	20	12	31	80	1700	2300	91	—	—
D6	11	<8.5	<8.5	<8.5	17	<8.5	ND	8.5	ND	130	170	74	—	—
Total PAHs	1066	122	254	307	53	83	11	66	342	552	1471	893		
Total US 16 EPA PAHs	814	79	188	221	40	65	6.9	52	278	408	1134	682		
Total 7 carEPA PAHs	357	28	55	89	15	27	0	20	151	178	506	341		

ND:定量下限値以下

1) ERL(米国NOAA), 2) ERM (米国NOAA)

表(3)-9 大阪、名古屋、東京の各底質中の対象物質の濃度 (ng/g-dry)

物質名	大阪						名古屋			東京						ERL ¹⁾	ERM ²⁾
	安治川		淀川		寝屋川	堀川	天白川	山崎川	隅田川		荒川		中川				
	天保山渡		河口	毛馬橋	京橋	港新橋	千鳥橋	道徳橋	勝鬨橋付近		河口	平和橋					
	2017 12/20	2018 5/15	2017 12/20	2018 5/15	2017 12/5	2018 5/18	2018 6/28	2018 6/28	2018 6/28	2017 11/15	2018 9/18	2017 11/15	2018 9/18	2018 3/6	2018 8/23		
Naphthalene	130	94	15	12	20	16	120	21	100	74	93	25	29	8	14	160	2100
2-Methylnaphthalene	58	45	14	9.3	15	13	66	18	58	47	55	21	21	8.1	11	70	670
Acenaphthylene	26	16	11	0.97	4	ND	25	7.3	27	18	14	5.5	5.4	1.7	11	44	640
Acenaphthene	24	17	4.6	<1.7	4.2	2	31	5.1	26	16	16	4.5	4.7	<1.7	3.1	16	500
Fluorene	30	23	7.7	2	8.7	3.9	40	5.1	32	26	26	9.4	9.9	3.3	6.4	19	540
Phenanthrene	170	150	45	10	66	12	210	32	250	130	130	51	58	22	36	240	1500
Anthracene	95	68	11	2.3	8.1	2	82	8	64	45	44	11	12	2.3	14	85.3	1100
Fluoranthene	330	210	110	16	97	6.1	400	91	530	210	260	81	94	25	110	600	5100
Pyrene	420	280	100	15	86	5	480	100	200	210	240	85	97	25	120	665	2600
Benz[a]Anthracene	180	130	46	6.4	31	1.1	210	41	200	82	88	31	37	6.2	93	261	1600
Chrysene/Triphenylene	200	140	52	8.9	54	3	250	56	310	99	100	46	51	12	110	384	2800
5-Methylchrysene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
Cyclopenta[c,d]pyrene	15	14	4.3	<0.8	3.7	ND	19	4.5	11	9.3	7.8	3.2	5.3	0.9	6.2	—	—
Benzo[b]fluoranthene	290	220	52	9.8	57	3.2	440	67	280	120	130	51	54	12	91	—	—
Benzo[k]fluoranthene	170	120	28	4.8	28	<1	230	34	160	63	70	23	27	5.7	56	—	—
Benzo[j]fluoranthene	150	120	33	4.5	26	0.98	200	30	140	57	69	23	28	5.7	51	—	—
Benzo[e]pyrene	210	160	39	8.3	45	2	310	59	230	96	110	38	43	8.2	75	—	—
Benzo[a]pyrene	240	170	44	8.1	38	<1	280	51	210	87	92	32	40	8.1	89	430	1600
perylene	220	170	220	40	330	150	100	48	95	340	380	230	240	68	130	—	—
Dibenz[ah]Anthracene	44	32	6.6	<1.5	6.3	ND	60	8.1	37	16	17	5.8	6.3	<1.5	16	63.4	260
Indeno[123cd]pyrene	220	160	42	7.7	41	1.3	270	50	200	88	100	35	41	8.3	68	—	—
Benzo[ghi]Perylene	220	160	43	8.3	44	1.8	280	56	220	110	130	41	47	8.5	68	—	—
2,6-Dimethylnaphthalene	42	18	6.4	4.3	11	4.8	22	7.8	47	47	32	11	13	2.5	3.7	—	—
2-Phenylnaphthalene	41	28	7.9	1.5	7.1	2.1	34	5.1	5.4	22	24	9.1	10	2.8	11	—	—
2,3-Benzofluorene	49	14	14	1.1	7.5	0.79	62	5.4	6.6	24	25	9.2	6.4	2.1	16	—	—
2-Butoxyethanol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
m-Cresol/p-Cresol	16	<5	7.1	ND	6.2	ND	12	<5	52	100	50	15	8.8	<5	ND	—	—
Isophorone	15	ND	7.2	ND	7.2	ND	ND	ND	ND	ND	<2	2.2	ND	ND	ND	—	—
Benzo[thiazole]	19	25	<3.6	ND	13	<3.6	ND	15	37	21	28	9.6	15	ND	ND	—	—
Dimethyl phthalate	8.7	8.7	<2.9	ND	3.3	ND	2.9	ND	6.7	7.3	7.4	11	4.4	ND	<2.9	—	—
BHT	74	24	24	7.5	38	12	7.4	16	55	68	34	21	17	ND	<4	—	—
Diethyl phthalate	75	80	61	80	80	42	<37	50	130	110	170	150	84	47	75	—	—
4-Nonylphenol	620	ND	660	ND	150	ND	960	560	580	400	990	550	210	ND	ND	—	—
Benthocarb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
Bisphenol A	<20	ND	<20	ND	<20	ND	<20	ND	43	<20	ND	<20	<20	ND	ND	—	—
Tris(2-ethylhexyl) phosphate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	—	—
DEHP	2900	2100	940	260	2500	210	2200	5000	14000	4500	5200	3900	1700	420	770	—	—
Tricresyl phosphate	190	140	53	<32	91	<32	130	38	140	1100	250	93	140	74	180	—	—
D5	3000	3000	410	220	1000	55	1000	1400	5300	3400	4000	1600	1500	370	620	—	—
D6	360	400	110	46	160	21	84	160	440	460	440	320	520	85	140	—	—
Total PAHs	3574	2559	957	181	1039	231	4221	810	3439	2036	2253	882	980	246	1209	—	—
Total US 16 EPA PAHs	2789	1990	618	112	593	57	3408	633	2846	1394	1550	537	613	148	906	—	—
Total 7 carEPA PAHs	1344	972	271	46	255	8.6	1740	307	1397	555	597	224	256	52	523	—	—

ND:定量下限値以下

1) ERL(米国NOAA), 2) ERM(米国NOAA)

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

2014年の環境省の調査により播磨灘姫路沖のスズキから全国でも高濃度のHBCDが検出されたため、大阪湾12地点、播磨灘25地点、淡路島西部南部5地点で底質中のHBCDの調査を行った。兵庫県の海域底質とそれまでに実施していた河川底質のHBCDの濃度分布が明らかになった。本結果はスズキから全国でも高濃度のHBCDが検出された原因を推定するための一助となる。

次に、網羅分析グループにおいて、優先的に調査すべき化学物質と判断された物質について、高分解GC/MSを用いてターゲット一斉分析を行った。PAHsについては、一部の地点で、2-methylnaphthalene、fluorene、phenanthrene、anthraceneがERL(生物学的悪影響が10%の確率で発生する濃度)を上回ることがわかった。PAHs以外の物質については、一部の地点で、m-cresol/p-cresol、bis(2-ethylhexyl) phthalate、decamethylcyclotetrasiloxane(D5)がPNECsdを超過することがわかった。これらの物質は詳細な調査を行う候補と考えられる。PAHsの発生源解析を行ったところ、おおむね、植物/木/石炭の燃焼が原因であることがわかった。なお、網羅分析グループで検出されたものの、高分解GC/MSで検出されなかった物質(propamocarb, LogPow:0.84)については、同サンプルで分析を行うなど、同定の確認作業の余地があることがわかった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省の化学物質環境実態調査（黒本調査）の一環で行われている分析法開発調査及び本研究を通じて開発した、「底質中のナフタレンとベンゾ[a]ピレンの分析法」は、黒本調査における初期・詳細環境調査の際の分析方法として参考にされている。

<行政が活用することが見込まれる成果>

- ・底質生物にリスクがあると判断される物質（2-methylnaphthalene、fluorene、phenanthrene、anthracene、m-cresol/p-cresol、bis(2-ethylhexyl) phthalate、decamethylcyclopentasiloxane）については、黒本調査の初期・詳細環境調査等の対象物質となることが望ましく、行政が活用することが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Haga Y., Yoshiki R., Matsumura C., Yamasaki T., Nakagoshi A., Fujimori K., Tojo T., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T. and Nakano T.: *Organohalogen Compounds*, **80**, 301-304 (2018), Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments in Hyogo Prefecture, Japan
- 2) Yoshiki R., Yamasaki T., Yamamoto K., Haga Y., Nakagoshi A., Fujimori K. and Matsumura C.: *Organohalogen Compounds*, **80**, 217-220, 2018, Benzotriazole UV Stabilizers in Water and Atmosphere Environment of Hyogo Prefecture, Japan
- 3) Haga Y., Tsurukawa M., Yoshiki R., Nakagoshi A., Fujimori K., Nakano T. and Matsumura C.: *Organohalogen Compounds*, **79**, 313-316, 2018, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Naphthalenes (PCNs) in Sediment of Hyogo Prefecture, Japan

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 羽賀雄紀、吉識亮介、松村千里、中越章博、浅川大地、東條俊樹、長谷川瞳、宮脇崇、西野貴裕：日本水環境学会MS技術研究委員会 第42回 e-シンポ(2019)「国内4大都市域の底質における化学物質の汚染実態について」
- 2) 吉識亮介、山崎富夫、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男：Ⅱ型共同研究推進会議(2018)「兵庫県内河川中のリン酸エステル系難燃剤の現況について」
- 3) 松村千里、羽賀雄紀、吉識亮介、中坪良平、今吾一、岡村秀雄、段智久、東條俊樹、長谷川瞳、宮脇崇、西野貴裕、中野武：第21回日本水環境学会シンポジウム(2018)「船舶エンジンすす中の有機汚染物質分析」
- 4) Haga Y., Yoshiki R., Matsumura C., Yamasaki T., Nakagoshi A., Fujimori K., Tojo T., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T. and Nakano T.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Sediments in Hyogo Prefecture, Japan

- 5)Yoshiki R., Yamasaki T., Yamamoto K., Haga Y., Nakagoshi A., Fujimori K. and Matsumura C.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Benzotriazole UV Stabilizers in Water and Atmosphere Environment of Hyogo Prefecture, Japan (ポスター発表)
- 6)Matsumura C., Haga Y., Yoshiki R., Nakatsubo R., Kon G., Okamura H., Dan T., Tojo T., Hasegawa H., Miyawaki T., Nishino T. and Nakano T.: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 2018, Analysis of Organic Pollutants Contained in Soot from Marine Diesel Engines (ポスター発表)
- 7) 松村千里、羽賀雄紀、吉識亮介、中坪良平、今吾一、岡村秀雄、段智久、東條俊樹、長谷川瞳、宮脇崇、西野貴裕、中野武: 第21回日本水環境学会シンポジウム(2018) 「船舶エンジンすす中の有機汚染物質分析」
- 8)羽賀雄紀、吉識亮介、中越章博、山崎富夫、藤森一男、松村千里: 第27回環境化学討論会(2018) 「兵庫県内の底質中PAHsの環境実態調査結果について」 (ポスター発表)
- 9)吉識亮介、山崎富夫、山本勝也、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: 第27回環境化学討論会(2018) 「兵庫県内の環境中のBUVSsの環境実態調査結果について」 (ポスター発表)
- 10)羽賀雄紀、吉識亮介、中越章博、松村千里、藤森一男: 第27回環境化学討論会(2018) 「底質中のベンゾ[a]ピレンの分析法開発について」 (ポスター発表)
- 11)吉識亮介、山崎富夫、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: 第52回日本水環境学会年会(2018) 「LC/MS/MSを用いた有機リン酸エステル系難燃剤の分析検討」
- 12)吉識亮介、山崎富夫、山本勝也、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: 平成29年度全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部 有害物質部会(2018) 「兵庫県内環境中のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(BUVSs)濃度レベルについて」
- 13)吉識亮介、羽賀雄紀、中越章博、松村千里: II型共同研究推進会(2017) 「リン酸エステル系難燃剤の分析検討について」
- 14)羽賀雄紀、吉識亮介、中越章博、藤森一男、松村千里: 第44回環境保全・公害防止研究発表会(2017) 「兵庫県内の河川底質中のPAHsの濃度分布について」
- 15)羽賀雄紀、吉識亮介、中越章博、中野武、藤森一男、松村千里: 第26回環境化学討論会(2017) 「底質中のナフタレンの分析法開発と兵庫県内の環境調査結果」 (ポスター発表)
- 16)吉識亮介、山崎富夫、山本勝也、羽賀雄紀、中越章博、松村千里、藤森一男: 第26回環境化学討論会(2017) 「兵庫県内の環境中のBUVSsの濃度レベルについて」 (ポスター発表)
- 17)羽賀雄紀、山崎富夫、鶴川正寛、吉識亮介、中越章博、藤森一男、松村千里: 第51回日本水環境学会年会(2017) 「兵庫県における水環境中のHBCDの濃度レベルについて」

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 第10回サイエンスフェアin兵庫「水環境科(安全科学)の研究～環境中における残留性有機汚染物質(POPs)に関する研究～」(主催:兵庫「咲いテク」事業推進委員会、平成30年1月28日、聴講者約100名)にて成果紹介
- 2) 第11回サイエンスフェアin兵庫「水環境科(安全科学)の研究～兵庫県内の底質中のPAHsの濃度分布とリスク評価について～」(主催:兵庫「咲いテク」事業推進委員会、平成31年1月27日、聴講者約100名)にて成果紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

日本水環境学会 2018年度技術奨励賞受賞 松村千里、羽賀雄紀、吉識亮介 (2019年6月18日)

8. 引用文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：平成27年度版 化学物質と環境
- 2) 西野貴裕、加藤みか、下間志正、橋本俊次、高澤嘉一、家田曜世、柴田康行：環境化学, **28**(3), 69-75 (2018), 国内における化審法関連物質（ヘキサブロモシクロドデカン及びベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤）の共同実態調査
- 3) 羽賀雄紀, 山本勝也, 鶴川正寛：化学物質と環境 平成25年度 化学物質分析法開発調査報告書, 964-988 (2014), ヘキサブロモシクロドデカン
- 4) B. X. Mai, J. M. Fu, G. Y. Sheng, Y. H. Kang, Z. Lin, G. Zhang, Y. S. Min and E. Y. Zeng : *Environmental Pollution*, **117**, 457-474 (2002), Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China
- 5) 西野貴裕、朝倉弘太、小林一絵、内田健太、上野幸二：第23回環境化学討論会, P-113 (2014)
- 6) Kadokami K., Pan S., HANH D. H., Li X. and Miyazaki T. : *ANALYTICAL SCIENCES*, **28**, 1183-1189 (2012), Development of a Comprehensive Analytical Method for Semi-Volatile Organic Compounds in Sediments by Using an Automated Identification and Quantification System with a GC-MS Database
- 7) 羽賀雄紀：化学物質と環境 平成29年度 化学物質分析法開発調査報告書, 313-322 (2018), ベンゾ[a]ピレン
- 8) Pan S., Kadokami K., Li X., Duong H. T. and Horiguchi T. : *Chemosphere*, **99**, 109-116 (2014), Target and screening analysis of 940 micro-pollutants in sediments in Tokyo Bay, Japan
- 9) 堀井勇一、蓑毛康太郎、大塚宜寿、茂木守、竹峰秀祐、山下信義：BUNSEKI KAGAKU, **67**(6), 313-322 (2018), 大気中揮発性メチルシロキサン類分析法の開発と環境モニタリングへの適用
- 10) European Commission: Risk assessment hexabromocyclododecane (2008), <https://echa.europa.eu/documents/10162/661bff17-dc0a-4475-9758-40bdd6198f82>
- 11) Kadokami K., Li X., Pan S., Ueda N., Hamada K., Jinya D. and Iwamura T. : *Chemosphere*, **90**, 721-728 (2013), Screening analysis of hundreds of sediments pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai Bay, Japan
- 12) 環境省環境保健部環境安全課：平成25年度版 化学物質と環境
- 13) Lee S. Y., Lee S., Choi M., Kannan K. and Moon H. B. : *Environmental Pollution*, **236**, 111-118 (2018), An optimized method for the analysis of cyclic and linear siloxanes and their distribution in surface and core sediments from industrialized bays in Korea
- 14) Yunker MB., Macdonald RW., Vingarzan R., Mitchell RH., Goyette D. and Sylvestre S. : *Organic Geochemistry*, **33**, 489-515 (2002), PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition
- 15) 伊藤信靖、坂上伸夫、鳥村政基、渡邊眞紀子：第21回環境化学討論会, 222-223 (2012)
- 16) 環境省環境保健部環境リスク評価室：生態影響試験（底生生物）結果一覧（平成29年3月版）（2017）, https://www.env.go.jp/chemi/sesaku/mat3_2903.pdf
- 17) 環境省環境保健部環境リスク評価室：生態影響試験（藻類，甲殻類，魚類）結果一覧（平成30年3月版）（2018）, http://www.env.go.jp/chemi/sesaku/mat2_3003.pdf

Ⅱ－４ LC/QTOFMSによる環境汚染物質のスクリーニング包括的分析技術の開発

名古屋市環境科学調査センター

環境科学室 長谷川 瞳

平成28～30年度累計予算額：4,035千円

（うち平成28年度：1,345千円、平成29年度：1,345千円、平成30年度：1,345千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

現在、環境中の汚染化学物質の測定方法は、ターゲット分析が一般的であるが、環境へ放出される化学物質の種類が年々増え続ける中で、ターゲット分析のみでは実態の把握や環境リスクの評価が追いつくことが出来ない。未把握の環境リスクを評価するためにも、ターゲット分析に加えて、多種の汚染化学物質を一斉に測定する手法が必要であると考えられる。その手法の一つとして、本テーマでは、LC-QTOFMSを用いて、環境汚染物質のスクリーニング分析を行う方法を検討した。一斉分析のための前処理方法および測定条件の検討を行い、環境試料中の汚染物質を探索した上で、リスクの高い可能性のある物質を選定し、ターゲット分析を行う物質を決定した。

【キーワード】

LC/QTOFMS、環境汚染物質、網羅分析、スクリーニング分析、ノンターゲット分析

1. はじめに

国内外において、新規に製造・使用される化学物質の種類は年々増加しており、2015年には米国化学会に1億種目の化学物質が登録された。登録数は数分間に1種のペースで増加しており、2017年には約1億3000種もの化学物質が登録されている¹⁾。現在、環境中の汚染化学物質の測定方法は、ターゲット分析が一般的であるが、環境へ放出される化学物質の種類が増え続ける中で、ターゲット分析のみでは実態の把握や環境リスクの評価が追いつくことが出来ない。未把握の環境リスクを評価するためにも、ターゲット分析に加えて、多種の汚染化学物質を一斉に測定する手法が必要であると考えられる。また、この手法は、災害、事故時などの緊急時に、環境中へ放出された多種の汚染化学物質について迅速な対応が求められた際にも活用できると考えられる。

環境中に存在する多種多様な化学物質を網羅的に分析するためには、機器の測定可能物質を考慮すると、GC-MSとLC-MSの両方を用いて分析する必要がある。これまで、GC-MSを用いた環境汚染物質の網羅分析法は、門上らにより研究が進められてきた²⁾⁴⁾。物質の保持時間や質量数を登録したデータベースを使用することにより、各メーカーのGC-MSを用いて、網羅分析をすることができる。一方で、GC/MSでの測定にそぐわない高極性物質などはLC/MSを用いて測定する必要があるが、LC-MSを用いた網羅分析法は未だ体制が整っていない。門上らは、GC-MSと同様に、LC-QTOFMSを用いた網羅分析についても研究が進めているが、LCはGCとは異なり、イオン化が複雑で機種の違いによって測定結果が大きく異なることが多い。そのため、機種ごとに網羅分析の体制を構築することが必要となる。

そこで、当センターの保有するLC-QTOF-MSを用いて環境水中の汚染化学物質を網羅分析するための分析法の検討などを行った。環境試料を網羅分析し、環境中に存在する多種の汚染化学物質の同定や半定量を行った。さらに、環境中でのリスクが高い可能性のある化学物質を挙げ、ターゲット分析を行う物質を選定した。

2. 研究開発目的

LC-QTOFMSを用いて環境水中の汚染化学物質を一斉に網羅分析することを目的とし、分析法や機器条件の検討などを行った。さらに、環境試料を網羅分析し、環境中に存在する多種の汚染化学物質の同定、半定量を行い、リスクの高い物質を選定し、ターゲット分析する物質を決定した。

3. 研究開発方法

①LC-QTOFMSによる環境汚染物質の網羅分析を行うための前処理方法および測定条件の検討

環境水試料中の環境汚染物質を網羅分析するための前処理方法および測定条件を検討した。前処理方法については、環境水試料は河川水および海水を使用し、抽出に使用する固相カートリッジの種類や溶出方法などについて検討を行った。測定条件については、LCの移動相やTOFMSの各種条件の検討を行った。

②スクリーニング分析の解析に使用するデータベース作成

スクリーニング測定により得られた結果を解析するためのデータベースを作成した。農薬、医薬品、PRTR指定物質を選定し、化学物質名、組成式、精密質量数などのデータベースの作成を行った。

③水質試料中の環境汚染物質を探索

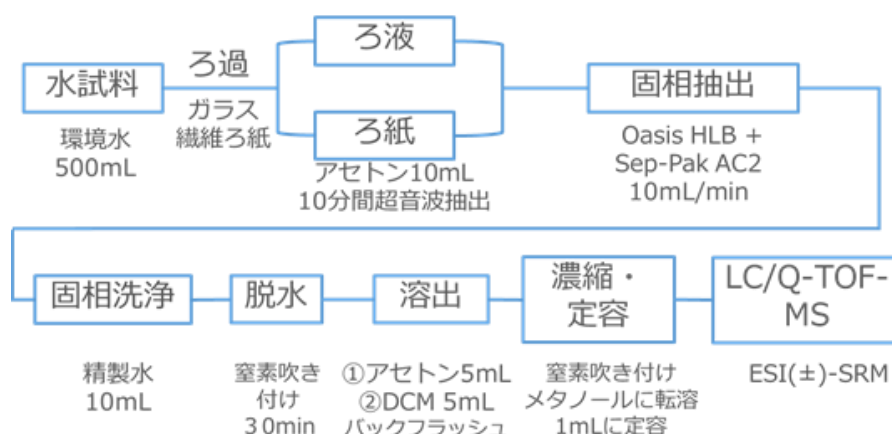
①で検討した条件で水質試料を測定し、②で作成したデータベースを使用して解析を行った。はじめに名古屋市中心部を流れる河川、6地点において測定を行い、分析法の妥当性等の確認を行った。さらに、東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡の5都市の河川水の測定を行い、環境汚染物質を探索した。

④ターゲット分析の対象物質を選定

4. 結果及び考察

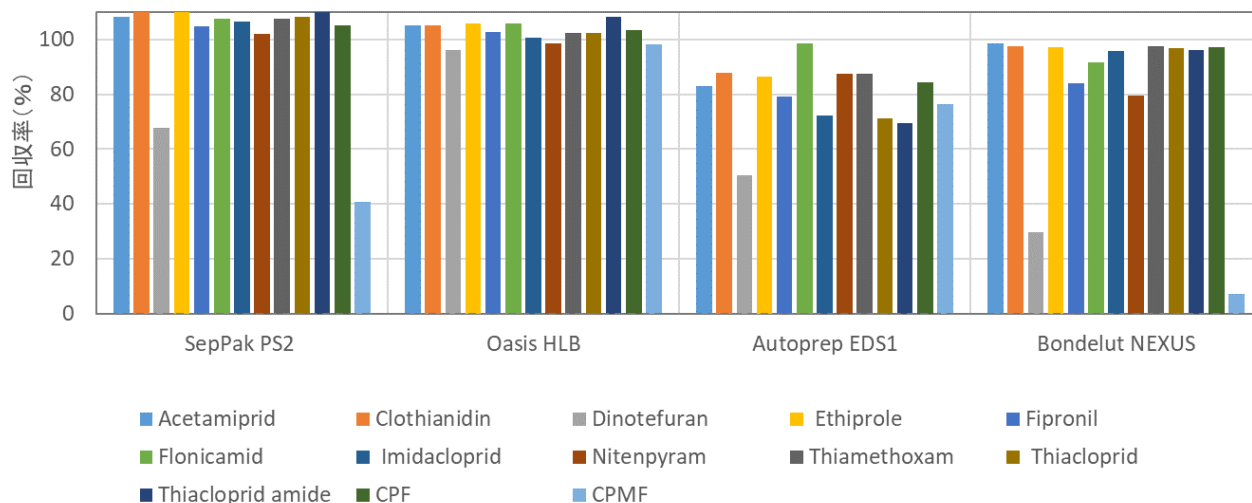
①LC-QTOFMSによる環境汚染物質のスクリーニングを行うための前処理方法および測定条件の検討および評価

前処理は既報を参考に行い、環境水を固相抽出した。活性炭系の固相と逆相系の固相を直列につなぐことにより、幅広い極性の物質に対応できると考えられる。



図(4)-1 前処理方法のフローチャート

図(4)-1のフローチャート中、使用する逆相系固相の検討を行った。環境中からの検出頻度の高い農薬として、物性も幅広いネオニコチノイド系農薬を使用して、Oasis HLBの他に、Sep-Pak PS2やAutoprep EDS-1, Bondelute NEXUSを使用して、添加回収試験を行って、回収率の比較をした。



図(4)-2 各種固相を使用した際の回収率結果

200mLの環境水試料にネオニコチノイド系農薬類の標準試薬を添加し、上記4種類の固相を用いて抽出後、メタノールにより溶出しLC-MSにて測定を行った。それぞれの固相を使用した際の回収率の結果を図(4)-2に示す。ネオニコチノイド系農薬では、4種の固相ともに多くの物質で良好な回収率が得られたが、EDS-1は全体的にやや低めであった。PS2やNEXUSについては、Dinotefuranなど極性が高めの物質で、回収率が低くなる傾向がみられた。前処理では活性炭系固相も使用して高極性物質を取り逃さないようにしているが、できるだけ広い極性をカバーできる固相を選んだほうが良いと考え、HLBを採用することとした。

図(4)-1のフローチャートにより、前処理を行った場合の医薬品類の添加回収率の確認を行った。添加した医薬品類は、DEETなどのようにlogPowの値がマイナスのものから、ClarithromycinなどのようにlogPowの値が3以上のものまで20種類の医薬品類を添加した。

添加回収試験の結果を表(4)-1に示す。20種類中の17種の物質については、90%以上の良好な回収率が得られた。一方で、3種類の医薬品が回収率70%程度となった。回収率の悪かった3種類に関しては、いずれもLogPowの値が高めであり（Azithromycin : 4.02、Fexofenadine : 5.6、Telmisartan : 7.7、Pub Chem参照）、前処理時に容器等への吸着による損失があったことが考えられる。また、これらの医薬品は環境中の濃度も高く、測定時に夾雑物の影響も受けやすかったと考えられる。多成分の一斉分析をする際には、大きな影響にはならないと考え、図(4)-1のフローチャートによる分析法を採用することとした。

表(4)-2には、網羅分析時の機器条件を示す。

表(4)-1 各種医薬品類の添加回収率結果

	Recovery1 (%)	Recovery2 (%)	Recovery3 (%)	Average (%)	CV (%)
Azithromycin	70.2	71.7	76.1	72.7	4.2
Caffeine	106.4	111.8	112.7	110.3	3.1
Candesartan	104.9	101.3	106.2	104.1	2.4
Carbamazepine	107.4	109.2	105.1	107.2	1.9
Clarithromycin	93.2	93.2	97.8	94.7	2.8
Clenbuterol	100.2	106.1	94.7	100.3	5.7
Crotamiton	106.4	106.7	104.7	105.9	1.0
DEET	97.6	105.7	92.5	98.6	6.8
Erythromycin	90.3	102.5	89.0	93.9	7.9
Fenbfen	100.6	95.9	103.9	100.1	4.0
Fexofenadine	71.0	78.0	63.1	70.7	10.5
Irbesartan	102.7	102.4	105.5	103.5	1.7
Phenytoin	94.2	99.8	96.6	96.9	2.9
Salbutamol	77.0	87.3	81.4	81.9	6.3
Sulfadimidine	98.4	125.4	108.7	110.8	12.3
Sulfamonomethoxine	88.5	126.0	92.7	102.4	20.1
Telmisartan	75.7	78.3	65.4	73.1	9.3
Theophylline	102.5	101.6	95.3	99.8	3.9
Trazamide	110.6	109.7	108.6	109.6	0.9
Trimethoprim	97.5	104.1	97.9	99.8	3.7

表(4)-2 スクリーニング分析時の機器条件

LC : Waters Acquity Hclass			
Column	Waters CORTECS C18 (2.1×100mm, 1.6µm)		
Mobile phase	A : 1 mM CH ₃ COONH ₄ /H ₂ O B : CH ₃ OH		
0→ 2min	A:95	B:5	linear gradient
2→ 15 min	A:95→0	B:5→100	
15→ 18 min	A:0	B:100	
18→ 22 min	A:95	B:5	
Flow rate	0.4 mL/min.	Column temperature	40 °C
Injection volume	5 µ L		
MS : Waters Xevo G2-S			
Cone voltage	20 V		
Collision voltage	10-45 eV		
Capillary voltage	0.75 kV		
Cone gas flow rate	50 L/hr.		
Desolvation gas flow rate	N ₂ (1100 L/hr.)		
Source temperature	120°C		
Desolvation temperature	500°C		
Ionization mode	ESI-positive/negative		

②スクリーニング分析の解析に使用するデータベース作成

スクリーニング測定により得られた結果を解析するためにはデータベースが必要となる。環境中において汚染物質となり得る農薬、医薬品、PRTR指定物質について、データベースを作成した。

作成したデータベースは2種類あり、化学物質名、組成式のみを用いた簡易なデータベース(1)と、試薬を購入した上で測定を行い、データを元に保持時間やプレカーサーイオン、フラグメントイオンの精密質量数の情報も加えた詳細なデータベース(2)の作成を行った。

(1)簡易データベースの作成について

農薬502種類、医薬品類160種類、PRTR指定物質562種類について、文献等から化学物質名および組成式、精密質量をまとめてデータベースを作成した。CAS番号や指定なども併せてまとめた。PRTR指定物質の簡易データベースの一例を表(4)-3に示す。

表(4)-3 簡易データベースの一例

指定	政令番号	CAS	物質名(英名)	formula	MW(Neutral)
第1種	1	-	zinc compounds (water-soluble)		
第1種	2	79-06-1	acrylamide	C3H5NO	71.0371
第1種	3	140-88-5	ethyl acrylate	C5H8O2	100.0524
第1種	4	-	acrylic acid and its water-soluble salts	C3H4O2	72.0211
第1種	5	2439-35-2	2-(dimethylamino)ethyl acrylate	C7H13NO2	143.0946
第1種	6	818-61-1	2-hydroxyethyl acrylate	C5H8O3	116.0473
第1種	7	141-32-2	n-butyl acrylate	C7H12O2	128.0837
第1種	8	96-33-3	methyl acrylate	C4H6O2	86.0368
第1種	9	107-13-1	acrylonitrile	C3H3N	53.0265
第1種	10	107-02-8	acrolein	C3H4O	56.0262
第1種	11	26628-22-8	sodium azide	N3Na	64.999
第1種	12	75-07-0	acetaldehyde	C2H4O	44.0262
第1種	13	75-05-8	acetonitrile	C2H3N	41.0265
第1種	14	75-86-5	acetone cyanohydrin	C4H7NO	85.0528
第1種	15	83-32-9	acenaphthene	C12H10	154.0783
第1種	16	78-67-1	2,2'-azobisisobutyronitrile	C8H12N4	164.1062
第1種	17	90-04-0	o-anisidine	C7H9NO	123.0684
第1種	18	62-53-3	aniline	C6H7N	93.0578
第1種	19	82-45-1	1-amino-9,10-anthraquinone	C14H9NO2	223.0633
第1種	20	141-43-5	2-aminoethanol	C2H7NO	61.0528
第1種	21	1698-60-8	5-amino-4-chloro-2-phenylpyridazin-3(2H)-one; c	C10H8ClN3O	221.0356
第1種	22	120068-37-3	5-amino-1-[2,6-dichloro-4-(trifluoromethyl)phen	C12H4Cl2F6N4	435.9387
第1種	23	123-30-8	p-aminophenol	C6H7NO	109.0528
第1種	24	591-27-5	m-aminophenol	C6H7NO	109.0528
第1種	25	21087-64-9	4-amino-6-tert-butyl-3-methylthio-1,2,4-triazin-5	C8H14N4OS	214.0888
第1種	26	107-11-9	3-amino-1-propene	C3H7N	57.0578
第1種	27	41394-05-2	4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-o	C10H10N4O	202.0855
第1種	28	107-18-6	allyl alcohol	C3H6O	58.0419
第1種	29	106-92-3	1-allyloxy-2,3-epoxypropane	C6H10O2	114.0681
第1種	30	-	n-alkylbenzenesulfonic acid and its salts (alkyl C=10-14)		
第1種	31	-	antimony and its compounds	Sb	120.9038
第1種	32	120-12-7	anthracene	C14H10	178.0783
第1種	33	1332-21-4	asbestos		
第1種	34	4098-71-9	3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl is	C12H18N2O2	222.1368
第1種	35	78-84-2	isobutyraldehyde	C4H8O	72.0575
第1種	36	78-79-5	isoprene	C5H8	68.0626

この簡易データベースは、試薬が入手できなくても作成することが可能であるため、簡単に作成することができる。しかし、各物質の精密質量のみを用いてスクリーニングをするため、誤同定の可能性も考えられ、同定には細心の注意が必要である。同定の際には、各物質の物性情報から、保持時間などとの整合性も確認する必要がある。本テーマでは、この簡易データベースは、一次スクリーニングとして、環境中に存在する可能性があるものを探索する目的で使用した。

(2) 詳細データベースの作成について

(1)の簡易データベースは前述の通り、情報量が少なく、誤同定の可能性も大いにあるため、さらに情報量を追加した詳細なデータベースを作成した。

農薬類232種類、医薬品類84種類その他、PRTR指定物質の簡易データベースでも検出されたリン酸エステル類や有機フッ素化合物などの工業製品類34種類について詳細なデータベースを作成した。

データベースの作成は、①登録したい物質の試薬を購入、②試薬調製してLC-QTOFMSで測定、③保持時間、プレカーサーイオン、フラグメントイオン、イオン化情報を確認、④データベースに登録、の手順で行った。作成したデータベースの一例を表(4)-4に示す。

表(4)-4 詳細データベースの一例

name	CAS		ion	Precursor	Fragment	RT
3-Hydroxycarbofuran	16655-82-6	C12H15NO4	H+	238.1074	135.0805	6.38
Acephate	30560-19-1	C4H10NO3PS	H+	184.0192	94.9891	1.81
Acetamidrid	135410-20-7	C10H11ClN4	H+	223.0745	126.0104	6.35
Alanycarb	83130-01-2	C17H25N3O4S2	H+	400.1359	138.0373	12.05
Aldicarb	116-06-3	C7H14N2O2S	H+	191.0854	89.0418	13.06
Aldicarb sulfone	1646-88-4	C7H14N2O4S	NH4+	240.1013	86.0599	3.94
Aldicarb sulfoxide	1646-87-3	C7H14N2O3S	H+	207.0798	89.0421	3.17
Ametryn	834-12-8	C9H17N5S	H+	228.1277	186.0807	10.49
Avermectin B1a	71751-41-2	C48H72O14	NH4+	890.526	305.2114	14.45
Avermectin B1b	71751-41-2	C47H70O14	NH4+	876.5104	142.1227	14.23
Azoxystrobin	131860-33-8	C22H17N3O5	H+	404.1241	344.103	10.67
Benalaxyl	71626-11-4	C20H23NO3	H+	326.1751	148.112	12.16
Bendiocarb	22781-23-3	C11H13NO4	H+	224.0917	109.0285	8.44
Benfuracarb	82560-54-1	C20H30N2O5S	H+	411.1948	195.0472	13.06
Benzoximate	29104-30-1	C18H18ClNO5	H+	364.0946	199.0155	12.49
Bifenazate	149877-41-8	C17H20N2O3	H+	301.1547	170.0966	11.28
Boscalid	188425-85-6	C18H12Cl2N2O	H+	343.0399	307.0637	10.83
Butafenacil	134605-64-4	C20H18ClF3N2O6	NH4+	492.1144	331.0098	11.41
Butocarboxim	34681-10-2	C7H14N2O2S	H+	191.0854	75.0263	13.06
Carbaryl	63-25-2	C12H11NO2	H+	202.0863	127.0544	8.86
Carbetamide	16118-49-3	C12H16N2O3	H+	237.1234	120.0447	7.87
Carbofuran	1563-66-2	C12H15NO3	H+	222.1125	123.0442	8.48
Carfentrazone-ethyl	128639-02-1	C15H14Cl2F3N3O3	NH4+	429.0703	345.9957	11.89
Chlorantraniliprole	500008-45-7	C18H14BrCl2N5O2	H+	481.9781	283.9225	10.28
Chlorfluazuron	71422-67-8	C20H9Cl3F5N3O3	H+	539.9702	382.9358	14.03
Chlorotoluron	15545-48-9	C10H13ClN2O	H+	213.0789	72.0444	9.2
Chloroxuron	1982-47-4	C15H15ClN2O2	H+	291.0895	72.0444	11.18
Clofentezine	74115-24-5	C14H8Cl2N4	H+	303.0199	138.0104	12.41
Cycluron	2163-69-1	C11H22N2O	H+	199.1805	72.0444	9.78
Cymoxanil	57966-95-7	C7H10N4O3	H+	199.0826	111.0188	13.47
Cyprodinil	121552-61-2	C14H15N3	H+	226.1339	210.1029	11.99
Cyromazine	66215-27-8	C6H10N6	H+	167.104	68.0241	2.2
Dicrotophos	141-66-2	C8H16NO5P	H+	238.0839	72.0445	5.77
Diethofencarb	87130-20-9	C14H21NO4	H+	268.1543	124.0393	10.47
Diflubenzuron	35367-38-5	C14H9ClF2N2O2	H+	311.0393	141.0147	11.67
Dimethoate	60-51-5	C5H12NO3PS2	H+	230.0069	124.9821	6.06

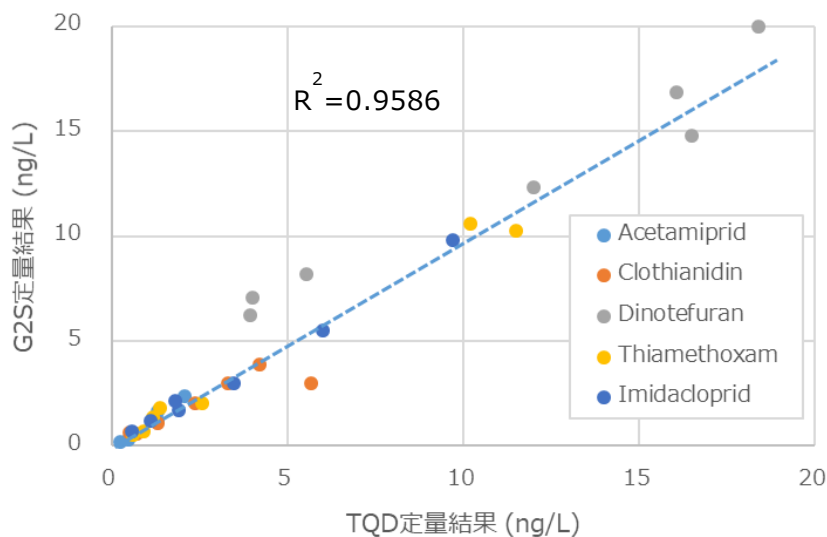
表(4)-4に示したデータベースによってスクリーニングをした後、簡易定量ができるようにするため、データベース作成時に調整した試薬を用いて、検量線を作成した。それぞれ、1ng/mL, 10ng/mL, 100ng/mLの3種類の濃度を用いて検量線を作成した。スクリーニングはWaters社製のLC-QTOFMS用の定性ソフトChromaLynx、定量はwaters社製のLC-MS用の定量ソフトTargetLynxとPOSITIVEを用いて行った。

LC-QTOFMSは定量するための機器ではないため、一般的に定量用機器として用いられているLC-MS/MSと、定量結果に違いが出てくる可能性がある。表(4)-4のデータベースを用いた簡易定量結果と、LC/MS/MSを用いた場合の定量結果にどの程度の違いが出るのかを確認した。

名古屋市内の河川水及び海水を200mL、Oasis HLBを用いて固相抽出し、メタノール5mLによって溶出した際の試験液中のネオニコチノイド系農薬をLC-MS/MS(Xevo TQD)およびLC-QTOFMS(Xevo G2-S)を用いて定量した。各地点における測定結果を表(4)-5および図(4)-3に示す。

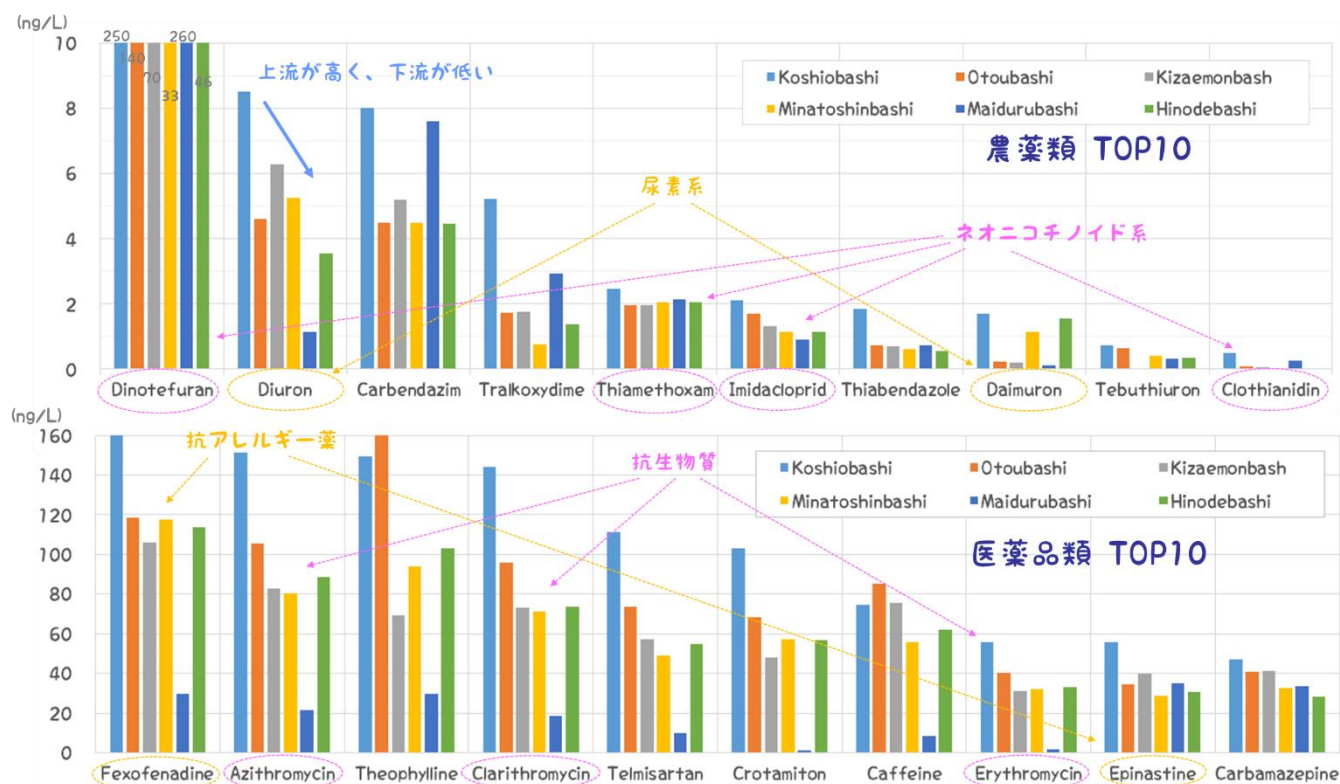
表(4)-5 LC-MS/MSおよびLC-QTOFMSによる環境水中ネオニコチノイド系農薬の定量結果

(ng/L)	Acetamiprid		Clothianidin		Dinotefuran		Thiamethoxam		Imidacloprid	
	TQD	G2S	TQD	G2S	TQD	G2S	TQD	G2S	TQD	G2S
地点1	0.22	0.18	3.30	2.99	3.94	6.21	1.35	1.83	1.10	1.19
地点2	0.55	0.50	0.50	0.64	5.52	8.19	0.60	0.54	0.55	0.71
地点3	0.45	0.31	0.70	0.60	4.00	7.05	0.90	0.69	3.45	2.98
地点4	1.30	1.19	2.35	2.05	16.06	16.86	10.20	10.61	9.70	9.79
地点5	2.05	2.35	1.30	1.10	16.49	14.77	11.50	10.26	6.00	5.49
地点6	1.30	1.64	5.65	3.00	12.00	12.32	2.55	2.03	1.90	1.71
地点7	1.00	0.97	4.20	3.87	18.39	20.00	1.15	1.37	1.80	2.13



図(4)-3 LC-MS/MSおよびLC-QTOFMSによる河川水中ネオニコチノイド系農薬の測定結果比較

LC-MS/MSとLC-QTOFMSを用いて同一試料を定量分析したところ、両者の定量結果の相関係数は0.9586と良好であり、いずれの装置を用いても同様の結果が得られ、LC-QTOFMSを用いて簡易定量が可能であることが確認できた。



図(4)-5 各地点で検出された物質の簡易定量結果

簡易定量結果を図(4)-5に示した。農薬類と比較して、医薬品類の方が全体的に高濃度であった。定量することが出来た物質の中で、最も濃度が高かったのは殺虫剤として使用されているネオニコチノイド系農薬のDinotefuranで濃度範囲は33～260ng/Lであった。これまでの調査や報告などによると、Dinotefuranは夏期に使用量が多くなる農薬であるとの結果も多く⁵⁾⁷⁾、本調査は8月にサンプリングを行っており、Dinotefuranの高濃度時期と重なったため、このような結果になったと考えられる。医薬品類の中で、最も濃度が高かったのは抗アレルギー薬として使用されているFexofenadineで濃度範囲は29～160ng/L、次いで気管支拡張剤として使用されているTheophyllineで29～150ng/Lであった。その他にもAzithromycinやClarithromycin、Erythromycinなどの抗生物質、Telmisartanなどのような高血圧治療薬も数十～百ng/Lで検出された。

データベースを用いて、スクリーニング分析をした結果、多くの物質を簡易定量することが出来た。しかし、データベースに入っていない物質であっても、ピーク強度が非常に大きいものがあった。これらの物質について、精密質量等から解析を行い、物質同定が可能かどうか検証を行った。

表(4)-7には、LC-QTOFMSのスキャン測定で検出されたピークを、ピーク面積の大きい順に並べたものである。

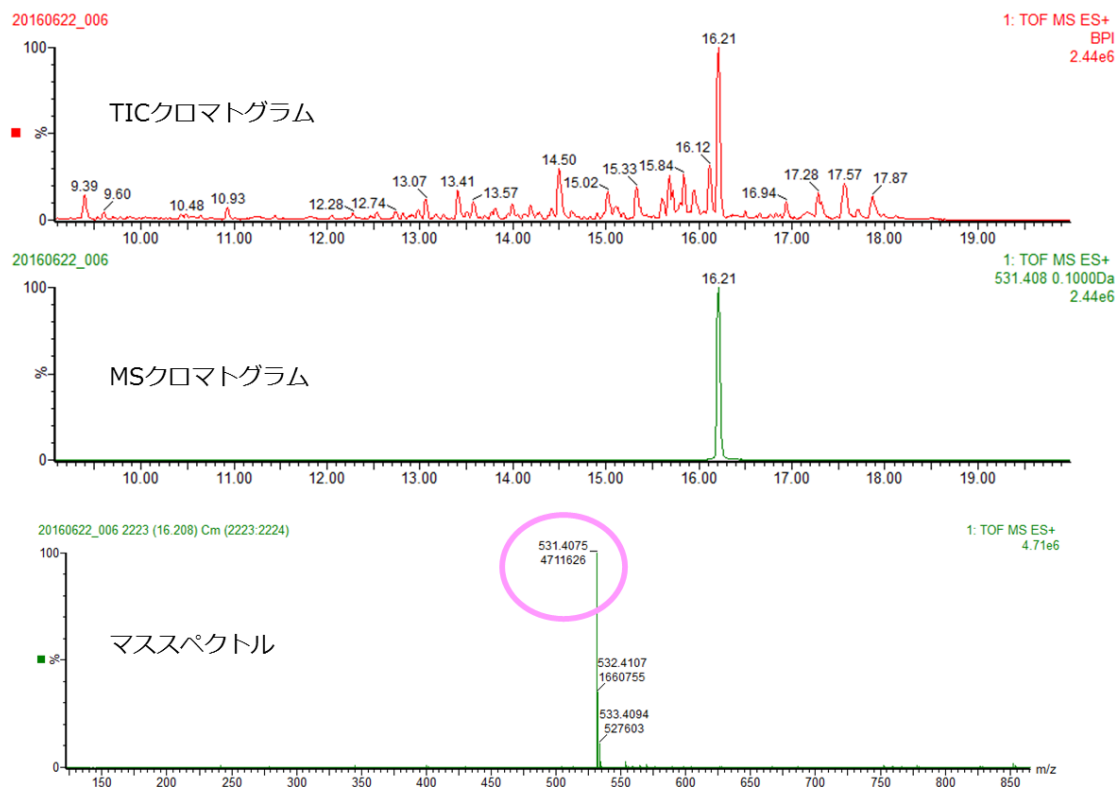
表(4)-7 検出されたピーク

	保持時間 (min)	精密質量 (Da)	blank ピーク面積	Sample ピーク面積	予想組成式
1	16.21	531.4075	40000.3	107329.0	C30H58O5S
2	15.33	391.2843	20344.0	27237.9	C24H38O4
3	15.69	786.5138	1.2	25959.8	C45H68O10
4	15.96	563.2654	0.0	24790.0	C34H31N3O4
5	15.84	788.5301	0.5	24019.0	C45H70O10
6	9.40	502.2955	0.0	15527.1	C32H39NO4
7	13.07	399.2517	82.2	11741.4	C18H39O7P
8	15.60	736.4984	0.0	11274.7	C39H60N6O8
9	16.06	826.5356	1.4	10191.7	C48H76NO8P
10	10.93	515.2442	0.1	7511.8	C33H30N4O2
11	15.37	734.4832	1.6	6750.7	C37H67NO13
12	11.25	500.3797	4.1	6385.0	C24H50O9
13	9.61	192.1389	7.6	4934.21	C12H17NO

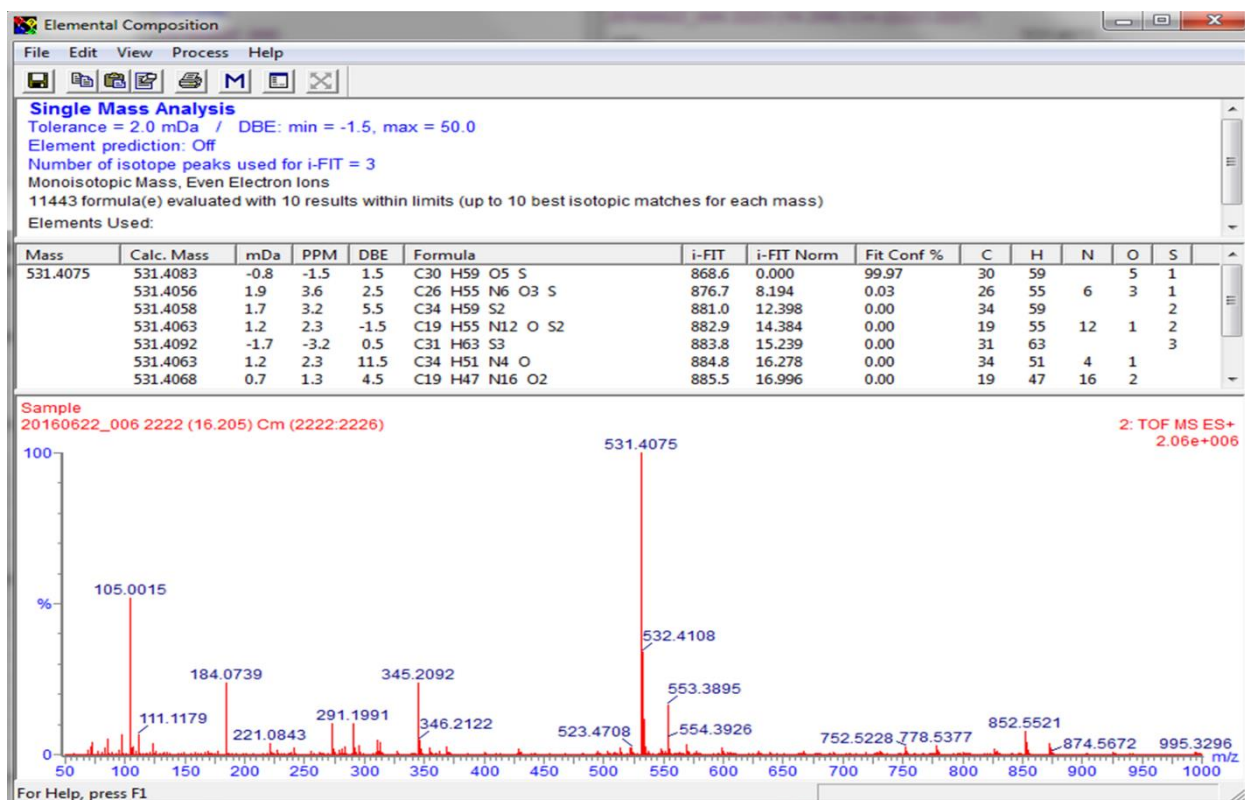
解析の結果、検出されたピークをピーク面積の大きい順に並べた際、スクリーニング分析で使用するデータベースに入っている物質がいくつか含まれていることが判明した。

2.精密質量数391.2843はPRTR指定物質のbis(2-ethylhexyl)phthalate、6. 精密質量数502.2955は抗アレルギー薬のFexofenadine、10. 精密質量数515.2442は高血圧治療薬のTelmisartan、11.精密質量数734.4832は抗生物質のErythromycin、13. 精密質量数192.1389は虫除けのDEETであることが確認できた。

最も強度の強かった1. 精密質量数531.4075の解析について、クロマトグラムを図(4)-6、組成式解析については図(4)-7に示す。



図(4)-6 精密質量数531.4075、保持時間16.21分のクロマトグラム
及びマススペクトル



図(4)-7 精密質量数531.4075、保持時間16.21分の組成式解析

図(4)-7より、このピークは測定誤差0.8mDaで、組成式C30H59O5Sと予想された。ポジティブイオンモードで測定を行ったものなので、水素付加していると考え、組成式C30H58O5Sの物質を探索することとした。フラグメントイオンが精密質量345.20910と291.19910に出ていることを併せて考慮し、Pubchem, Chemspider, MAGMaなどのフリーのデータベースを利用して解析を進めた。

組成式、プレカーサーイオン、フラグメントイオン、保持時間、環境中に存在する可能性など、全てを併せて解析をしたところ、ゴム老化防止剤や樹脂酸化防止剤として使用されているDidodecyl 3,3'-sulfinyldipropionateである可能性が高いとの結果になった。実際に試薬を購入し、同条件で測定した結果、同一の保持時間に同一の質量数が検出され、このピークはDidodecyl 3,3'-sulfinyldipropionateと同定された。

同様の作業により、7. 精密質量数399.2517はリン酸エステルTris(2-butoxyethyl) phosphate、12.精密質量数500.3797は界面活性剤などとして使用されるoctaethyleneglycol octhyl etherであると同定できた。そのほかのピークに関しては、糖脂質や天然由来成分などの可能性があるが、物質同定までは至らなかった。

③-2 5都市の河川水中環境汚染物質の探索

③-1で、試験的に名古屋市内河川水中の環境汚染物質の探索を行ったので、調査地域を全国に拡大し、東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡の各都市の河川において調査を行うこととした。サンプリングは2017年2月（寒冷期試料）、および2017年8月（温暖期試料）に、東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡の各都市の河川にて行った。各都市とも、都市域を流れており、流域面積の広い河川の下流部を採水地点として選定している（表(4)-8）。

表(4)-8 各都市の調査地点

地域	福岡	兵庫	大阪	名古屋	東京
河川	多々良川	加古川	淀川	堀川	中川
採水地点	名島橋	加古川橋	菅原城北大橋	紀左門橋	平井小橋
特徴	福岡市内を流れる河川の中で流域面積が一番広い。近くに下水処理場が2箇所。	兵庫県の中心部を流れ、流域面積が一番広い。感潮域でない最下流の地点。	大阪市域において最も大きな河川。採取可能な最下流地点。常時監視地点。	名古屋市中心部を流れる。水源が100%下水処理である新堀川との合流地点。	東京都を流れる利根川水系の支流。10km上流に下水処理場。綾瀬川と合流地点

①で検討した条件で水質試料を前処理・測定し、②で作成したデータベースを使用して解析を行った。簡易的なものと、定量が出来るものと2種類のデータベースを使用して、スクリーニングを行った。なお、スクリーニングを行う際は、測定質量誤差5mDa以下とした。

組成式の精密質量のみを使用する簡易スクリーニングの結果の上位20物質を表(4)-9,10,11に示す。表の最下部に記載されている数字は検出された物質数をあらわしている。

表(4)-9 各都市の河川水試料のスクリーニング結果（農薬類）

Fukuoka	Hyogo	Osaka	Nagoya	Tokyo
Sulfaquinoxaline	Thiofanox	Diphenamid	Tebufenozide	Diamuron
Fenhexamid	Diamuron	Azobenzene	Kresoxim-methyl	Desmetryn
Chlortoluron	Desmetryn	Diuron	Tepaloxymdim	Simetryn
Chinomethionate	Simetryn	Tepaloxymdim	Pirimicarb	Dimethametryn
Dodemorph	Butachlor	Carbendazim	Imazalil	Thiofanox
Thiofanox	Methoxyfenozide	Tebuthiuron	Ametryn	Buturon
Chlorimuron ethyl	Dodemorph	Fluazifop	Sulfaquinoxaline	Butachlor
Quizalofop-ethyl	Carbofuran-3-hydroxy	Pirimicarb	Diuron	Tepaloxymdim
Monocrotophos	Tricyclazole	Thidiazuron	Ethoxyquin	Sulfaquinoxaline
Buturon	Mefenacet	Sulfaquinoxaline	Methomyl	Methomyl
Diclomezine	Fluridon	Tebufenozide	Oxamyl-oxime	Oxamyl-oxime
Imazalil	Sulfaquinoxaline	Thiophanate	Monocrotophos	Fenhexamid
Dicrotophos	Pirimicarb	Chinomethionate	Quizalofop-ethyl	Isoprothiolane
	Dimethametryn	Kresoxim-methyl	Butylate	Dicrotophos
	Fenobucarb	Cycloxydim	Thiophanate	Diuron
	Promecarb	Benomyl	Buturon	Carbendazim
	Pyroquilon	Thiabendazole		Dodemorph
	Imidacloprid	Isoprocarb		Cycluron
	Diuron	3,4,5-Trimethacarb		Mefenacet
	Fluazifop	Dimethametryn		Bensulfuron methyl
13	36	40	16	52

表(4)-10 各都市の河川水試料のスクリーニング結果（医薬品類）

Fukuoka	Hyogo	Osaka	Nagoya	Tokyo
Crotamiton	Primidone	Dicyclohexylamine	fexofenadine	Crotamiton
DEET	telmisartan	Crotamiton	telmisartan	telmisartan
acetylsalicylic acid	Lidocaine	fexofenadine	Lidocaine	Lidocaine
Aspirin	DEET	Lidocaine	Crotamiton	DEET
Flumequine	Sulfadimidine	Diphenylpyraline	Dicyclohexylamine	Primidone
4-hydroxy-3-methylbenzoic acid	Sulfamethazine	DEET	DEET	fexofenadine
Triclosan	Crotamiton	telmisartan	Epinastine	4-hydroxy-3-methylbenzoic acid
Atenolol	Flunitrazepam	Chlorophene	Tiamulin	Aspartame
Primidone	acetylsalicylic acid	Epinastine	4-hydroxy-3-methylbenzoic acid	acetylsalicylic acid
Galaxolide (HHCb)	Aspirin	Sulfadimidine	Quizalofop-ethyl	Aspirin
Tonalide	fexofenadine	Sulfamethazine	Clarithromycin	Dicyclohexylamine
Versalide	Nateglinide	Lamotrigine	Sulfadimidine	Flunitrazepam
Metformin	4-hydroxy-3-methylbenzoic acid	6-Phenyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine	Sulfamethazine	Sulfadimidine
Amantadine	Clenbuterol	Galaxolide (HHCb)	Sulpiride	Sulfamethazine
Quizalofop-ethyl	Carbamazepin	Tonalide	Lamotrigine	Sulpiride
Sulfadimidine	Dexamethasone	Versalide	acetylsalicylic acid	Epinastine
Sulfamethazine	4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phthalic anhydride	Disopyramide	Aspirin	Galaxolide (HHCb)
	Atenolol	Sulpiride	Tolperisone	Tonalide
	Carbadox	Terfenadine	Nateglinide	Versalide
	Erythromycin (mixture of A,B,C)	4-hydroxy-3-methylbenzoic acid	Reserpine	Flumequine
17	23	47	20	43

表(4)-11 各都市の河川水試料のスクリーニング結果（PRTR対象物質）

Fukuoka	Hyogo	Osaka	Nagoya	Tokyo
bis(2-ethylhexyl)phthalate	simetryn	N,N-dicyclohexylamine	bis(2-ethylhexyl)phthalate	simetryn
tris(2-chloroethyl)phosphate	pretilachlor	1,3-diphenylguanidine	N,N-dicyclohexylamine	bis(2-ethylhexyl)phthalate
tri-n-butylphosphate	butachlor	triphenylphosphate	dimethylterephthalate	dimethylterephthalate
phthalicanhydride	oxadiazon	bis(2-ethylhexyl)phthalate	tebufenozide	methyl 4-hydroxybenzoate
N-(cyclohexylthio)phthalimide	bis(2-ethylhexyl)phthalate	dimethylterephthalate	kresoxim-methyl	1-chloro-2,4-dinitrobenzene
fenhexamid	a-methylstyrene	diuron	N,N-dimethyldodecylamine	N-phthalicanhydride
methyl 4-hydroxybenzoate	pyriminobac-methyl	carbendazim	disulfiram	pretilachlor
BHA	mefenacet	dinitronaphthalene	methyl 4-hydroxybenzoate	methomyl
1-chloronaphthalene	di-n-butylphthalate	o-terphenyl	triphenylphosphate	tris(2-chloroethyl)phosphate
dimethylterephthalate	N-(cyclohexylthio)phthalimide	methyl 4-hydroxybenzoate	quizalofop-ethyl	N-(cyclohexylthio)phthalimide
N,N-dimethyldodecylamine	N-phthalicanhydride	tris(2-chloroethyl)phosphate	ametryn	N,N-dicyclohexylamine
quizalofop-ethyl	fenobucarb	sodiumsalt of 2-sulfohexadecanoic acid	di-n-butylphthalate	fenhexamid
triphenylphosphate	dimethylterephthalate	tritolyphosphate	diuron	1,3-diphenylguanidine
di-n-butylphthalate	molinat	tebufenozide	1-chloronaphthalene	isoprothiolane
	tri-n-butylphosphate	kresoxim-methyl	tri-n-butylphosphate	triphenylphosphate
	carbaryl	benomyl	methomyl	diuron
	N,N-dimethyldodecylamine	2-(1,3-thiazol-4-yl)-1H-benzotriazole	hexamethylene diacrylate	carbendazim
	cyanazine	isoprocab		di-n-butylphthalate
	2,6-di-tert-butyl-4-cresol	di-n-butylphthalate		1-chloronaphthalene
	nonylphenol	cyanazine		mefenacet
14	31	35	17	37

簡易スクリーニングの結果、130種類以上の物質が検出された。各都市、細かい相違はあるものの、同じ物質も多く検出された。農薬類では、ネオニコチノイド系農薬や尿素系農薬が多く見られた。医薬品類では、抗アレルギー薬や高血圧治療薬、抗生物質などが多く検出される傾向にあった。PRTR対象物質では、フタル酸エステルやリン酸エステルなどが検出された。

次に詳細データベースを用いて簡易定量した結果を表(4)-12および図(4)-8, 9に示す。

農薬類に関しては、冬期サンプリングの試料からはほとんど検出されなかったの、夏期サンプリングの結果を表(4)-12に示した。農薬類としては、これまでと同様、ネオニコチノイド系殺虫剤や尿素系

除草剤の検出が多く、濃度が最も高い農薬はDinotefuran、次いでImidaclopridであった。他にはストロビリン系殺菌剤のAzoxystrobinや、ベンゾイミダゾール系殺菌剤のCarbendazimも検出例が多かった。夏期は生物活動が盛んになるため、殺虫剤や除草剤の使用量が増え、多くの物質が検出されたと考えられる。

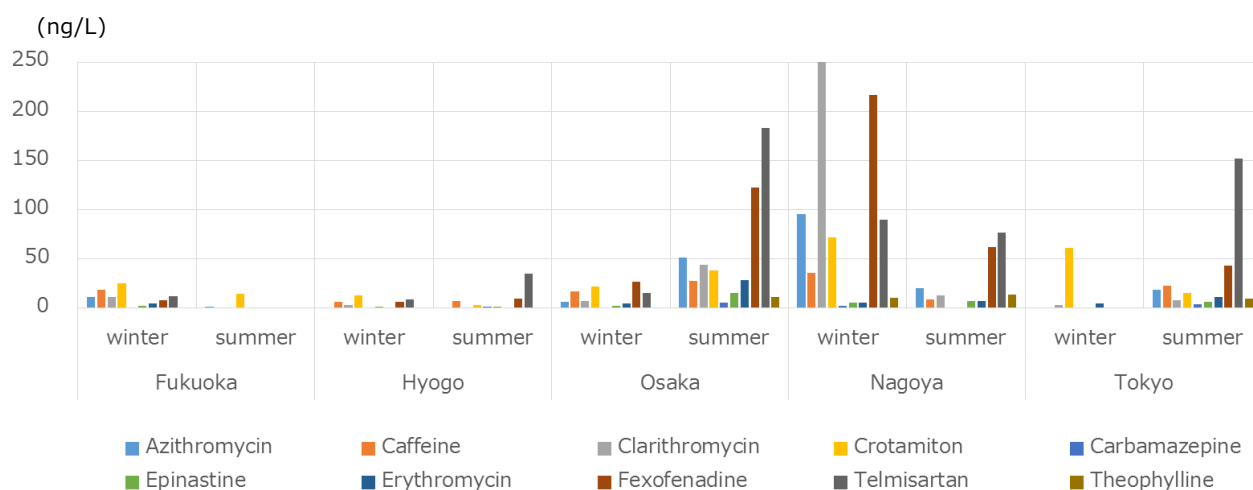
医薬品に関して、濃度の高かったものから10種類をグラフにしたものを図(4)-8に示した。全ての都市に共通する物質が多く存在していることが確認された。特に、抗アレルギー薬のFexofenadineや高血圧治療薬のTelmisartan、かゆみ止めのCrotamitonはどこの都市でも濃度が高い傾向にあった。多くの人が年中、使用する医薬品であるため、このような結果になったと考えられる。今回の調査では、あまり顕著な結果は出なかったが、ClarithromycinやAzithromycinなどの抗生物質は、寒い時期に体調を崩して多くの人が使用するため、冬期に高くなる傾向があった。

工業用途物質として検出頻度の高かったリン酸エステル類に関しても、簡易定量を行った（図(4)-9）。8種類のリン酸エステル類の存在が各地で確認された。

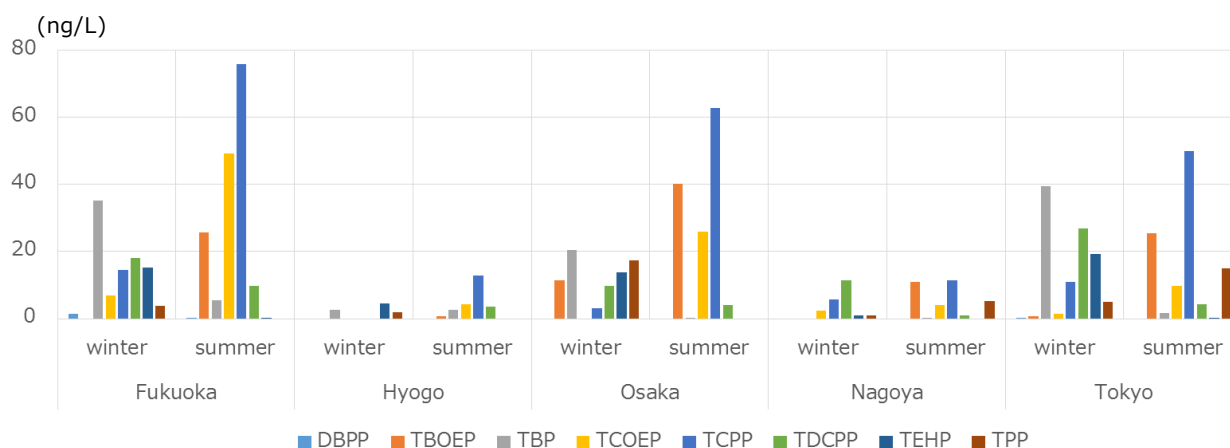
濃度を算出した結果、医薬品類が最も高濃度となり、次いで、リン酸エステル類、農薬類は種類は多く検出されるが、濃度的には数ng/L程度であり高い値とはならなかった。

表(4)-12 各都市の河川水試料中農薬類の簡易定量結果（夏期）

(ng/L)	Acetamiprid	Clothianidin	Dinotefuran	Imidacloprid	Nitenpyram	Thiamethoxam	Thiacloprid
Fukuoka	0.08	ND	12	0.17	3.0	0.19	ND
Hyogo	0.26	14	47	53	0.07	10	0.67
Osaka	0.47	5.0	35	10	0.05	0.56	ND
Nagoya	ND	0.22	8.0	0.23	ND	0.11	ND
Tokyo	0.46	4.8	79	6.1	0.34	3.1	0.11
(ng/L)	Bensulfuron methyl	Bromacil	Carbendazim	Cumyluron	Daimuron	Diuron	Tebuthiuron
Fukuoka	ND	0.09	ND	ND	ND	ND	ND
Hyogo	0.63	0.45	0.12	0.31	6.3	0.58	0.13
Osaka	0.26	1.5	1.4	ND	0.27	2.9	1.8
Nagoya	ND	ND	0.10	ND	ND	0.37	ND
Tokyo	1.2	0.86	0.49	0.05	5.4	0.87	0.18



図(4)-8 各都市の河川水試料中医薬品類の簡易定量結果（夏期・冬期）



図(4)-9 各都市の河川水試料中リン酸エステル類の簡易定量結果（夏期・冬期）

最後に、データベースに入っていない物質も全て対象として、5都市のフルスキャンデータについてノンターゲット解析を行い、ピーク強度の強いものについては同定作業を行った。同定することができた物質を強度順に並べたものを表(4)-13に示す。

名古屋市の河川水を用いた予備検討の際に同定されたbis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) や、Tris(2-butoxyethyl)phosphate (TBOEP)がともに、今回の5都市の河川水試料からも検出された。その他に、工業用途物質として多都市で検出されたものには、ABS,PVC,PSなどの熱可塑性樹脂用滑剤として使用されているN,N'-Ethylenebis(stearamide)や、医薬・化粧品用乳化剤、潤滑油油性剤として使用されているMonooleoyl-Glycerol、非イオン性界面活性剤のDodecyl octaethylene glycol etherがあった。これら5種類の物質は、5都市ともに強いピーク強度で検出され、日本全国に広く存在していることが確認できた。

表(4)-13 各都市の河川水試料中化学物質のノンターゲット分析結果

Fukuoka	Hyogo	Osaka	Nagoya	Tokyo
DEHP * ₁	DEHP * ₁	DEHP * ₁	Fexofenadine	DEHP * ₁
TBOEP* ₂	DDOG * ₅	N,N'-E(stearamide) * ₃	Telmisartan	TBOEP* ₂
Telmisartan	Telmisartan	MO-Glycerol * ₄	DEHP * ₁	Crotamiton
N,N'-E(stearamide) * ₃	N,N'-E(stearamide) * ₃	Fexofenadine	Crotamiton	Erythromycin
Fexofenadine	TBOEP* ₂	TBOEP* ₂	Clarithromycin	N,N'-E(stearamide) * ₃
Clarithromycin	MO-Glycerol * ₄	Telmisartan	Epinalstine	Telmisartan
MO-Glycerol * ₄	Crotamiton	Diisoheptyl phthalate	Irbesartan	MO-Glycerol * ₄
Sulpiride	Fexofenadine	DDOG * ₅	TBOEP* ₂	Azithromycin
Irbesartan	Irbesartan	Crotamiton	Trimethoprim	DEET
Carbamazepine	Ricinolein	Clarithromycin	Diltiazem	DDOG * ₅

*1 bis(2-ethylhexyl) phthalate

*2 Tris(2-butoxyethyl)phosphate

*3 N,N'-Ethylenebis(stearamide)

*4 Monooleoyl-Glycerol

*5 Dodecyl octaethylene glycol ether

Industrial
Pharmaceuticals

④ターゲット分析の対象物質選定

本サブテーマでスクリーニング分析およびノンターゲット分析をした結果から、ターゲット分析を行う物質を20種類程度選定した。

物質の選定は、分析結果を元にリスク評価を行い、環境中濃度やリスクが高いもの、およびその類似物質とした。農薬類は、環境中から検出される物質の種類は多かったが、濃度が低いものがあった。また、農薬類の中ではネオニコチノイド系殺虫剤が高濃度で検出されたが、環境省の提示している「農薬登録保留基準値」と比較すると十分低い値となっており、ターゲット分析の対象物質からは除外することとした。

医薬品類に関しては、農薬と比較して高濃度で検出されるものがあった。環境中濃度(MEC)が予測無影響濃度(PNEC)を越えている物質も確認された。表(4)-14には、PNECと、今回測定を行った中での最高値(MEC max)、およびMEC/PNECの値を示した。なお、PNECの値に関しては、各種文献等の値を引用した⁸⁾⁻¹⁴⁾。環境省の生態リスク初期評価では、「予測環境中濃度をPNECで除した値が1以上の場合には詳細な評価を行う候補と考えられ、0.1以上1未満の場合は情報収集に努める必要があると考えられる」と判定されている。この観点から、MEC/PNECが0.1以上のものについては調査をするべきであると考えられるので、Clarithromycinなどのマクロライド系の抗生物質、Telmisartanなどの高血圧治療薬として用いられるアンジオテンシンII受容体拮抗薬、TrimethoprimやDEETはターゲット分析の対象物質とした。また、PNEC値が高いためにMEC/PNEC値は大きくないが、今後の研究によりPNEC値が下方修正される可能性もあるため、MEC値が高かったFexofenadineやCrotamiton、Theophylline、Carbamazepineもターゲット分析の対象物質とした。

表(4)-13のノンターゲット分析の結果から工業用途物質も多数検出されたので、強い強度で検出されたDEHP, TBOEP, N,N'-Ethylenebis(stearamide), Monooleoyl-Glycerol について、ターゲット分析をする必要があるかどうかを検討した。DEHPは非常に高強度で検出されたが、ブランク値も非常に高く、多成分一斉分析をする上では取り扱いづらいため、除外することとした。N,N'-Ethylenebis(stearamide)についても同様に、定量分析をする際の機器条件等が他と同一条件では困難であったため除外することとした。TBOEP, Monooleoyl-Glycerolはいずれも高濃度で検出される可能性があり、リスク評価を進める必要があると考え、ターゲット分析の対象物質とした。また、表(4)-13中の医薬品類でスクリーニング分析では検出されなかった物質については、定量分析をした際に、高濃度で検出される可能性があると考え、全てターゲット分析の対象物質とした。

他にも、文献情報や、研究協力者である北九州市立大学門上教授の助言をもとに表(4)-15のようにターゲット分析の対象物質を決定した。

表(4)-14 各物質のPNECおよびMEC, MEC/PNEC

(ng/L)	PNEC	MEC(max)	MEC/PNEC
Azithromycin	19	96	5.04
Caffeine	5200	36	0.007
Clarithromycin	52	288	5.54
Crotamiton	21000	72	0.003
Carbamazepine	420	5	0.013
Erythromycin	22	29	1.32
Fexofenadine	27000	217	0.008
Telmisartan	22	184	8.34
Theophylline	10000	14	0.001
Trimethoprim	73	10	0.14
Irbesartan	700	32	0.046
DEET	5200	614	0.12

表(4)-15 ターゲット分析の対象物質

物質名	用途
Clarithromycin	抗生物質
Erythromycin	抗生物質
Trimethoprim	抗生物質
Amlodipine	高血圧治療薬および狭心症治療薬
Olmesartan	高血圧症治療薬
Irbesartan	高血圧症治療薬
Losartan	高血圧症治療薬
Telmisartan	高血圧症治療薬
Candesartan	高血圧症治療薬
Diltiazem	血管拡張薬
Sulpiride	抗精神病薬
Diclofenac	非ステロイド性抗炎症薬
Sulindac	非ステロイド性抗炎症薬
Quetiapine	非定型抗精神病薬
Carbamazepine	抗てんかん薬
Epinastine	アレルギー性疾患治療剤
Crotamiton	沈痒剤
Fexofenadine	抗ヒスタミン薬
Diphenhydramine	抗ヒスタミン薬
Ketotifene	抗ヒスタミン薬
Propranolol	アドレナリン作動性効果遮断薬
Theophylline	呼吸器系疾患の治療剤
N,N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	防虫剤
Glyceryl Monooleate	食品添加物
Tris(2-butoxyethyl) Phosphate (TBOEP)	難燃剤、可塑剤

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究によって、Waters社製のLC-QTOFMSを用いて環境水中の汚染化学物質を網羅分析するための手法を確立した。データベースを使用したスクリーニング分析では定性および半定量を行い、ノンターゲット分析では、環境中に存在する物質で、データベースに未登録のものを探索することができた。

この手法を用いて、日本の5都市において一斉に調査を行い、環境水中の汚染化学物質について網羅分析をおこなった。その結果、農薬類ではネオニコチノイド系、尿素系、医薬品類では抗生物質や高血圧治療薬などが多く検出された。工業用途物質としては難燃剤や可塑剤が検出された。これらの結果をリスク評価して、ターゲット分析をする物質の選定を行った。これは、今後、環境中汚染化学物質の実態解明やリスク評価を行う上で重要な知見になると考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

平成29年度から環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課化学物質環境実態調査「LC/MSノンターゲット分析法・スクリーニング分析法検討会」の検討委員として検討会へ参加している。平成30年度の報告書にも本研究で検討した分析手法を掲載した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

上記検討委員会は引き続き継続されるので、本研究で得られた知見を検討へ活用する可能性はきわめて高い。また本研究を通じて、優先的に調査すべき物質としてきた化学物質を化学物質環境実態調査の対象物質として取り扱うことを今後提案していくことで、全国的な汚染実態、環境リスクの把握が期待できると考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

1) HASEGAWA H., NISHINO T., TOJO T., MATSUMURA C., MIYAWAKI T., SUZUKI S.:
Organohalogen compounds, 80, 133-136 (2018), Screening of organic pollutants in environmental water in urban areas of Japan.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

1) 長谷川瞳、平生進吾、西野貴裕、第26回環境化学討論会(2017)LC/Q-TOF-MSによる水環境中汚染化学物質のスクリーニング分析

2) 長谷川瞳、西野貴裕、東條俊樹、松村千里、宮脇崇、門上希和夫、第20回日本水環境学会シンポジウム(2017)LC/Q-TOF-MSによる都市域河川中有機化学物質のスクリーニング分析

3) 長谷川瞳、平生進吾、第52回日本水環境学会年会(2018)名古屋市水域におけるネオニコチノイド系農薬類の濃度分布

4) 環境科学セミナー（主催：環境省環境安全課、2018年1月16日、KFCホール）にて講演：LC/Q-TOF-MSによる環境水中有機化学物質のスクリーニング分析

5) HASEGAWA H., NISHINO T., TOJO T., MATSUMURA C., MIYAWAKI T., SUZUKI S., (2018)

Screening of organic pollutants in environmental water in urban areas of Japan, 38th International Symposium

on Halogenated Persistent Organic Pollutants.

6) 長谷川瞳、西野貴裕、東條俊樹、松村千里、宮脇崇、第21回日本水環境学会シンポジウム(2018) 名古屋市内における河川水中有機化学物質のスクリーニング分析

7) 長谷川瞳、平生進吾、第53回日本水環境学会年会(2018) 名古屋市内河川水中に存在する医薬品類の実態調査

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

1) 平成29年度名古屋市環境科学調査センター調査研究発表会：名古屋市内水域のネオニコチノイド系殺虫剤について 一般公開（2018年2月16日）にて成果紹介

2) なごや環境大学共有講座「環境中の農薬をはかってみよう」（2018年11月3日）

3) 名古屋市環境科学調査センターだより（2019年5月17日発行予定、「使った薬はどこにいくの？」）

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

2018年度日本水環境学会技術奨励賞受賞

8. 引用文献

1) 米国化学会：<https://www.cas.org/>

2) 川瀬敬三、門上希和夫：GC-MS向け汎用ターゲットスクリーニングシステムの検討，分析化学，64 (1), 43-50, 2015.

3) 門上希和夫：網羅分析用GC/MS自動同定・定量データベースシステム，水環境学会誌，Vol. 39 (10), 376-379, 2016.

4) 門上希和夫：化学物質網羅分析法の開発と途上国の環境調査，地球環境，Vol. 19, No.2, 165-172, 2015.

5) 大塚宜寿：野通川における河川水中ネオニコチノイド系殺虫剤濃度の季節変動、埼玉県環境科学国際センター報、16、96-98，2016.

6) 志水信弘、柏原学、古閑豊和：福岡県内河川におけるネオニコチノイド系農薬及びフィプロニルの動態，福岡県保健環境研究所年報第44号，72－76，2017.

7) 長谷川瞳、平生進吾：名古屋市水域におけるネオニコチノイド系農薬類の濃度分布，第52回日本水環境学会年会要旨集(2018)

8) 環境省：化学物質の環境リスク評価 第7巻

9) 環境省：化学物質の環境リスク評価 第16巻

10) 環境省 化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン（平成 26 年 12 月版）

11) 南山瑞彦、小森行也、北村友一、村山 康樹：水環境中における未規制化学物質の挙動と生態影響の解明，平成23年度土木研究所報告書

12) 酒井真美、手塚寛也：水再生センターにおける医薬品類に使用される化学物質の実態調査、平成28年度環境創造局業務研究・改善事例発表会要旨

13) NGFM van der Aa, PLA van Vlaardingen et al : Assessment of potential risks of 11 pharmaceuticals for the environment, RIVM Letter report 601711003/2011.

14) 宇野映介、豊福星洋、戸渡寛法、山下紗矢香、松尾友香：福岡市における水環境中の PPCPs の 存在実態と季節変動および生態リスク初期評価（Ⅱ），福岡市保健環境研究所報，40，61-66，2015.

II-5 GC-MSデータベース法を用いた環境汚染物質のスクリーニング技術の開発

福岡県保健環境研究所 水質課 宮脇 崇

<研究協力者>

福岡県保健環境研究所 計測技術課 片宗 千春（平成29～30年度）

高橋 浩司（平成29～30年度）

平成28～30年度累計予算額：3,212千円

（うち平成28年度：612千円、平成29年度：1,300千円、平成30年度：1,300千円）

累計予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

本研究では、GC-MSデータベース法（AIQS-GC）を用いた環境汚染物質のスクリーニング分析を開発し、都市域河川の水質および底質を対象に環境実態調査を行い、優先的に調査すべき化学物質についてリストアップすることを目的とした。分析法開発では、水質および底質に適用可能な試料前処理法について検討した。66種の混合農薬を用いた添加回収試験では、概ね80%以上の回収率が得られ、AIQS-GCを測定系とすることで広範な物質検出が可能になった。本研究で開発したスクリーニング分析を用いて、福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京の各都市域河川の水質について環境実態調査を行った結果、総計139種の有機化学物質が検出された。各都市における総濃度は、寒冷期および温暖期でそれぞれ1.9～21、5.7～60 µg/Lであり、生活由来物質を主体とする組成であった。また、底質については総計91種の物質が検出され、総濃度は1100～62000 ng/g（dry wt.）で、PAHsが主要物質であった。さらに、検出された物質の濃度値をもとに、国立環境研究所の生態毒性予測システムを用いて毒性予測値による重み付けして、水質および底質それぞれについて優先的に調査すべき15物質をリストアップした。

【キーワード】

スクリーニング、データベース、ノンターゲット分析、GC-MS、有機化学物質

1. はじめに

経済発展や技術開発により我々の生活は豊かで便利になったが、その一方で人間活動が地球環境や生態系に深刻な影響を及ぼすようになった。プラネタリー・バウンダリー（地球の限界）によれば、「生物多様性の損失」は閾値を越えており、現在の生態系は既に危機的な状況にあることが指摘されている¹⁾。このような状況の中、国内においても水生生物への保全対策が進み、亜鉛、ノニルフェノール、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸類が環境基準物質として定められた²⁾。しかし、都市域河川から実際に検出されるのは、医薬品、パーソナルケア製品、難燃剤、可塑剤等の多種・新規化学物質の方が多い^{3),4)}。これらは、現時点において環境基準やPRTR対象物質ではないが、検出濃度や頻度が高いことから水生生態系への影響が懸念される。EUでの調査では、新規化学物質による影響が河川生態系に現れていると報告している⁵⁾。ゆえに、都市域河川で検出される多種・新規化学物質の環境実態を明らかにし、生態系への影響について評価することは、予防原則や中長期的な環境保全の観点において重要な調査研究になる。

2. 研究開発目的

国内外において新規に製造・使用される化学物質の種類は年々増加しており、公定法を用いて化学物質の環境実態の全容を明らかにするには、労力、時間、コストがかかりすぎるため、現実的ではない。そこで、我々は、門上らが開発したガスクロマトグラフィー質量分析（GC-MS）用自動同定・定量データベース（AIQS-GC）^{6),7)}に注目し、これを測定系として採用することにした。これにより、約1000種の有機化学物質を一斉に同定・定量することができ、迅速かつ網羅的な測定が可能になるが、試料前処理については定まった方法がない。そこで、本研究では環境汚染物質のスクリーニング技術を開

発するため、水質および底質を対象にした試料前処理方法の確立を1つ目の目的とした。次に、開発したスクリーニング法を用いて、国内各都市域河川における水質および底質中の化学物質について環境実態調査を行った。この調査によって、定常時において各都市河川から「どのような物質がどれくらい存在するのか？」を明らかにし、化学物質の実態を把握することを2つ目の目的とした。さらに、各都市域河川の水質および底質から検出された物質の濃度データをもとに、国立環境研究所の生態毒性予測システム（KATE）を用いて毒性予測値による重み付けをし、今後、優先的に調査すべき物質についてリスト化することを最終目的とした。

3. 研究開発方法

3-1 前処理方法の開発

3-1-1 水質試料を用いた添加回収試験

水質試料用の前処理方法を開発するため、66種の混合農薬（富士フィルム和光純薬工業製、66種農薬混合標準液水質-1-2）を用いて添加回収試験を行った。なお、添加物質の物性を示す $\log P_{ow}$ や水溶解度⁸⁾の範囲はそれぞれ0.78～7.05、0.0010～25000（mg/L）であり、疎水性から親水性物質まで幅広い化合物が含まれる。

添加回収試験の操作フローを図(5)-1に示す。

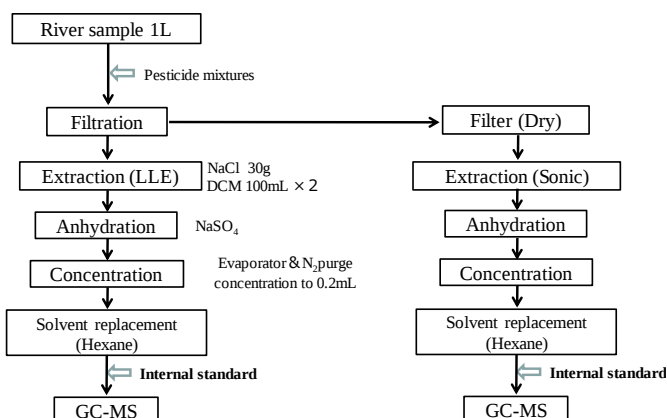
水質試料1Lに標準物質を添加した後、ガラス繊維ろ紙にてろ過を行い、溶存態と粒子態の2つに分けた。溶存態は、ジクロロメタン100 mLによる振とう抽出を10分間行い、

これを2回繰り返した。また、粒子態については、ジクロロメタンによる超音波抽出を行った。それぞれの抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水処理した後、ロータリーエバポレーターと窒素気流により約0.7 mLまで濃縮した。これに内標準物質（RESTEK社製、CERTIFIED REFERENCE MATERIAL）を1 μ g添加して1 mLに定容して測定用試料とした。

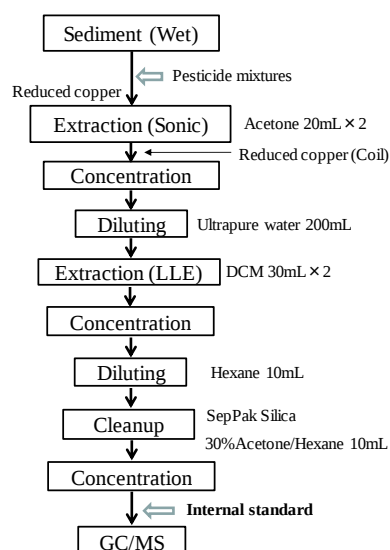
3-1-2 底質試料を用いた添加回収試験

底質試料用の前処理方法を開発するため、66種の混合農薬を用いて添加回収試験を行った。添加回収試験の分析操作フローを図(5)-2に示す。

底質試料5 gに還元銅粉末を入れ、アセトン20 mLで超音波抽出を2回行った後、抽出液を10 mL程度まで濃縮した。これを超純水200 mLで希釈し、塩化ナトリウムを6 g添加した後、ジクロロメタン30 mLを加えて10分間振とう抽出した。この操作を2回行い、分離したジクロロメタンを無水硫酸ナトリウムで脱水して濃縮した後、ヘキサンに溶媒置換した。これをシリカゲル精製（Waters製、Sep-Pak Silica）に供し、30%アセトン/ヘキサン10 mLで溶出した。さらに、その精製液を窒素濃縮した後、内標準物質を1 μ g添加して1 mLに定容して測定用試料とした。



図(5)-1 添加回収試験の操作フロー（水質）

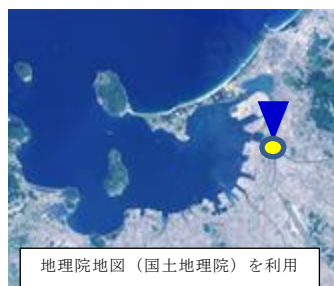


図(5)-2 添加回収試験の操作フロー（底質）

3-2 環境実態調査

3-2-1 環境実態調査（水質）

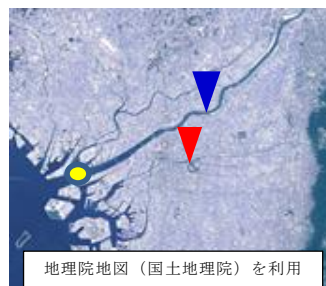
平成28年寒冷期および平成29年温暖期に、東京、名古屋、大阪、兵庫、福岡の5つの都市域河川の河口部で採水した。各採水地点を図(5)-3～(5)-7に示す。



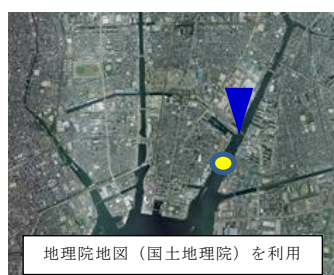
図(5)-3 多々良川（福岡）



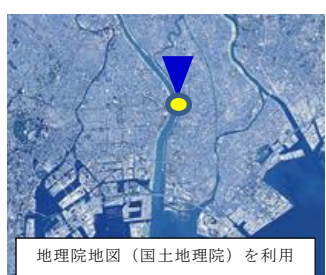
図(5)-4 加古川（兵庫）



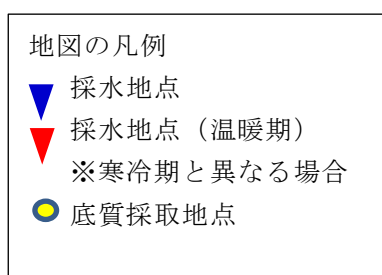
図(5)-5 淀川（大阪）



図(5)-6 堀川（名古屋）



図(5)-7 中川（東京）



水質試料の分析操作は3-1-1の方法に従ったが、一部については変更した（溶存態と粒子態に分けない）。水質試料1 Lを分液漏斗に分取し、加熱処理した塩化ナトリウム30 gを加えた。ジクロロメタン100 mLを加え、10分間振とう抽出した後、ジクロロメタンを硫酸ナトリウムで脱水し、この操作を2回繰り返した。回収した抽出液は、ロータリーエバポレーターで数 mL程度まで濃縮した後、ヘキサンを10 mL程度になるまで加え、窒素噴き付け装置（40℃）により約0.7 mLまで濃縮した。これに内標準物質を1 μg添加し、アセトンで1 mLに定容した。なお、試料分析と同時に操作ブランク試験も行った。

3-2-2 環境実態調査（底質）

平成28年度の寒冷期に、福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京の5つの都市域河川河口部（各1地点）で底質を採取した。各採取地点を図(5)-3～(5)-7に示す。

底質試料の分析操作は、3-1-2の方法に従った。この前処理法では底質中の硫黄成分を除去するために還元銅粉末を入れるが、試料から硫化水素臭がする場合は、超音波抽出後の粗抽出液に還元銅のコイルを入れて、反応がなくなるまで処理を繰り返した。以降の操作は図(5)-2のとおりに行い、試料濃縮液に内標準物質を1 μg添加し、アセトンで1 mLに定容して測定用試料とした。また、本分析においても試料分析と同時に操作ブランク試験を行った。

3-3 スクリーニング分析

測定は、四重極型ガスクロマトグラフ質量分析計（Shimadzu, GCMS-QP2010Plus）を用いて行った。本測定条件の詳細を表(5)-1に示す。スキャンモードにて測定を行い、同定および定量は、約1000物質の保持時間、イオン強度比、検量線情報を登録したAIQS-GC（島津製作所製品名：Compound Composer）を用いて行った。なお、スクリーニング分析を行う場合は、試料測定の前に装置の性能をデータベース登録時の状態に調整しておく必要がある。そのため、MSのチューニング後に、装置性能評価用の標準液（Captafol, Benzothiazoleほか計24物質）を測定して、性能が基準値以上であることを確認した。

表 (5)-1 スクリーニング分析の測定条件

<i>GC conditions</i>		<i>MS conditions</i>	
Instrument	: Shimazu GC-2010	Instrument	: Shimazu GCMS QP2010 Plus
Column	: DB-5MS (30m ×0.25mm, 0.25μm)	Ionization mode	: EI+
Oven temp.	: 40℃ (2min) – 8℃/min – 310℃ (5min)	Ionization Temp.	: 200℃
Injection temp.	: 250℃	Scan rate	: 0.3s/scan
Transfer temp	: 200℃	Acquired mass range	: m/z 45-600
Injection mode	: Splitless		
Liner velocity	: 40cm/s (constant velocity)		

3-4 ノンターゲット分析

測定は、一般財団法人九州環境管理協会の協力を得て実施した。使用した装置は、GC×GC/QTOFMS (Agilent, 7890B/7200) である。測定用試料はスクリーニング分析で使用したサンプルを用いた。本測定条件の詳細を表 (5)-2 に示す。なお、物質の同定は、NISTライブラリを用いて Match Factor が 750 以上の化合物を検出物質とした。

表 (5)-2 ノンターゲット分析の測定条件

<i>GC×GC conditions</i>		<i>QTOFMS conditions</i>	
Instrument	: ZOEX KT2006, Agilent 7890B	Instrument	: Agilent 7200B
1st column	: BPX5 (30m ×0.25mm, 0.25μm)	Ionization mode	: EI+
2nd column	: BPX50 (2m ×0.10mm, 0.10μm)	Ionization (EI+)	: 70V-300μA
Oven temp.	: 80℃ (1min) – 2℃/min – 320℃ (3min)	Ionization Temp.	: 300℃
Injection temp.	: 280℃	Spec.recording int.	: 50Hz (0.02sec/spectrum)
Injection mode	: Splitless	Acquired mass range	: m/z 30-600
Column flow	: 1.3mL/min (constant flow)		
Modulation	: 12sec		

3-5 優先的に取り組む物質のリスト化

本研究では、スクリーニング分析によって同定・定量された物質について、各物質の実測濃度値に対して毒性情報に基づく重み付けをして、優先的に取り組む物質のリスト化を行った。毒性情報は、国立環境研究所で開発された生態毒性予測システム (KATE2011 on NET) を利用して得られた QSAR 結果 (毒性予測値) を用いた。なお、この QSAR は、化学物質の部分構造から魚類急性毒性試験における半数致死濃度 (LC50)、ミジンコ遊泳阻害試験における半数影響濃度 (EC50) 等の生態毒性を予測値として表すものである。このシステムで得られた予測結果は、必ずしも十分な予測精度を有するものではないが、多くの化学物質の毒性予測値を簡易的に算出できることから、本研究では毒性値の重み付けとして利用した。

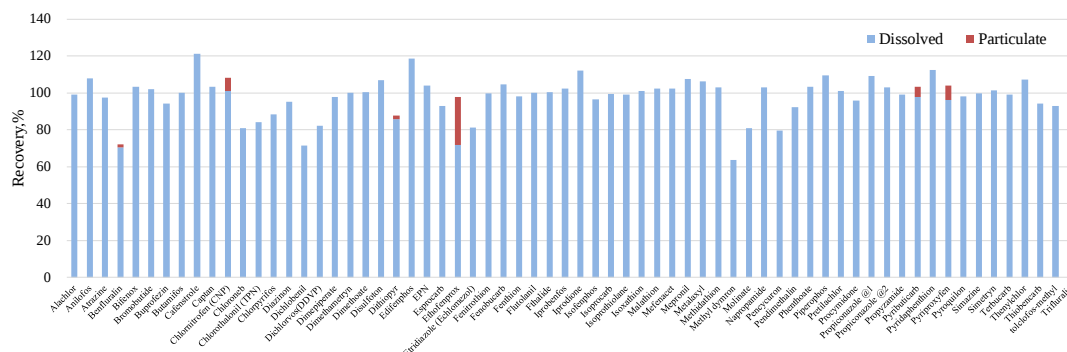
4. 結果及び考察

4-1 前処理方法の開発

4-1-1 水質試料を用いた添加回収試験

本研究の目的は、環境汚染物質のスクリーニング法の開発であることから、目標回収率は 50～150% とした。水質試料を用いた添加回収試験の結果を図 (5)-8 に示す。対象とした 66 物質すべてが検出され、概ね 80～120% の回収率が得られた。また、対象物質の多くは溶存態から検出されたが、Ethofenprox (LogPow: 7.05) などの疎水性物質については、粒子態から検出された。しかし、その回収率が 26% であったことから、溶存態成分の分析だけでもスクリーニングとしては十分な回収率が得られることがわかった。以上の結果から、開発した前処理法は広範な物質検出に適していることが確認

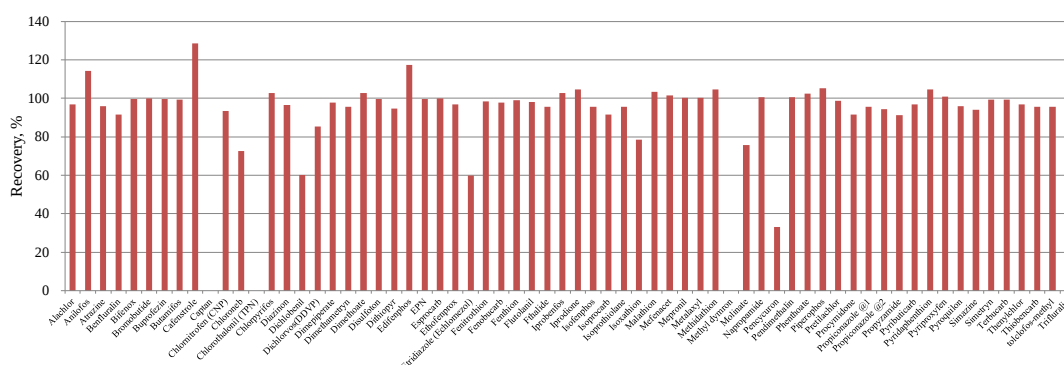
され、実試料を用いた分析では溶存態と粒子態に分けず、そのまま抽出する方法を採用することにした。



図(5)-8 添加回収試験結果（水質）

4-1-2 底質試料を用いた添加回収試験

底質を用いた添加回収試験においても、目標回収率は50～150%とした。添加回収試験の結果を図(5)-9に示す。対象とした66物質のうち63物質が検出され、概ね80%以上の回収率が得られた。Captan、Chlorothalonil、Methyl dymronの3物質は不検出であった。土壌を対象にした既報の研究からも、これらの物質やPencycuronについては回収率が低下する（50%未満）ことが報告されている⁹⁾。この原因については現段階では特定できていないが、GC-MS測定において試料マトリックスによってガラスインサート等のGC部が劣化し、Chlorothalonil等の物質の検出感度に影響した可能性が考えられた¹⁰⁾。これについては今後の検討課題としたい。しかしながら、66物質のうち62物質で目標回収率を達成したことから、開発した前処理法は底質中の有機化学物質のスクリーニングに適用可能であると判断した。



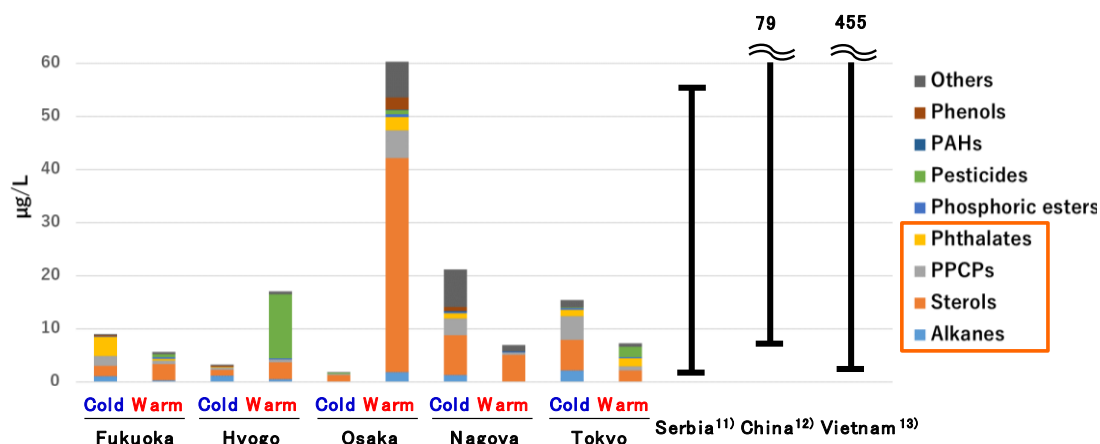
図(5)-9 添加回収試験結果（底質）

4-2 環境実態調査の結果

4-2-1 各都市域河川における環境実態調査（水質）

各都市域河川水を対象にスクリーニング分析を行った結果、計139種の有機化学物質が検出された。各都市における検出物質の総濃度（①寒冷期、②温暖期）は、福岡 ①9.0 $\mu\text{g/L}$ ②5.7 $\mu\text{g/L}$ 、兵庫 ①3.3 $\mu\text{g/L}$ ②17 $\mu\text{g/L}$ 、大阪 ①1.9 $\mu\text{g/L}$ ②60 $\mu\text{g/L}$ 、名古屋 ①21 $\mu\text{g/L}$ ②7.0 $\mu\text{g/L}$ 、東京 ①15 $\mu\text{g/L}$ ②7.3 $\mu\text{g/L}$ であった（付表(5)-1, 2）。国内の総濃度はいずれも数10 $\mu\text{g/L}$ であり、AIQS-GCを用いて調査したセルビア¹¹⁾中国（天津）¹²⁾の総濃度と比べて大きな差異はなかった（図(5)-10）。ベトナムでは一部の都市で高い濃度を示したが、それ以外の地点は数10 $\mu\text{g/L}$ であった¹³⁾。このことから、国内都市域河川における総濃度は諸外国と同等以下であることが示された。また、国内ではいずれの河川からもアルカン類の他に、ステロール類、医薬品およびパーソナルケ製品（PPCPs）、フタル酸類等の生活由

来物質が検出された。これらの物質は下水放流水の中にも含まれていることから¹⁴⁾、各採水地点の上流、或いは直下流に位置する下水処理場の影響を受けた可能性が高いと考えられた。



図(5)-10 環境実態調査の結果（河川水〔寒冷期・温暖期〕）

次に、各都市における検出物質の特徴を以下に示す。福岡の河川からは、寒冷期および温暖期において可塑剤、ステロール類、PPCPs等の生活由来物質が主に検出された（図(5)-10）。兵庫の河川についても、寒冷期は主に生活由来物質が検出されていたが、温暖期では農薬類が数多く検出され、総濃度も寒冷期に比べ5倍以上になった。特に、水稻用の除草剤であるBromobutideが高濃度（9.4 µg/L）で検出され、農薬類の約8割を占めていたことが特徴的であった。採水した加古川の上流域には水田が広がっており、採水時期が農繁期にあたることから、農薬散布による影響があったと推察された。続いて、大阪の河川からは生活由来物質が検出されたが、寒冷期では検出物質が少なく（39種）、総濃度も低かった（1.9 µg/L）。しかし、温暖期調査では採水地点を大阪市内中心部に変更したため、検出物質が増え（83種）、総濃度も最高値（60 µg/L）を示した。次に、名古屋の河川からは、寒冷期において最も多くの物質が検出された（62種）。特に、生活由来物質の他にフェノール類やアルコール類などの工業由来物質が、他の都市よりも高い濃度で検出されていたことが特徴的であった（付表(5)-1）。また、東京の河川水からも、他の都市と同様に生活由来物質が多数検出された。寒冷期ではステロール類とPPCPsの割合が高く、温暖期ではこれらに加えて農薬類が多数検出された。農薬類の中ではBromobutideの濃度が最も高く（1.1 µg/L）、東京においても兵庫と同様に上流域の水田からもたらされたものであると推察された。

最後に、本調査で得られた各都市別の寒冷期および温暖期の化学物質データを用いて、検出物質の地域差や季節的变化を調べるため、多変量解析（主成分分析）を行った。解析には、Excel統計2012（株式会社 社会情報サービス）のソフトウェアを使用した。その結果を図(5)-11に示す。下水処理由来と考えられる生活化学物質が主要物質として検出された都市では、近いところにプロットされていた。このことから、福岡、大阪、名古屋、東京では概ね同様の化学物質パターン（都市型汚染）であることが示唆された。一方、主成分2（PC2）では値が高いほど温暖期のデータがプロットされる傾向にあり、物質検出に季節差があることが窺えた。さらに、温暖期において農薬類が高頻度かつ高濃度で検出された兵庫は、他のデータとは離れたところにプロットされた。これは、検出物質において農薬類の割合が高かったことが原因であると考えられる。また、東京においても温暖期に農薬類が複数検出されていたことから、都市型汚染のグループからやや兵庫側にプロットされた。このことは、“農薬散布”というイベントをデータとして視覚的に捉えたことを意味するものであり、化学物質の常時監視を行う上で有用な解析手法になると考えられる。

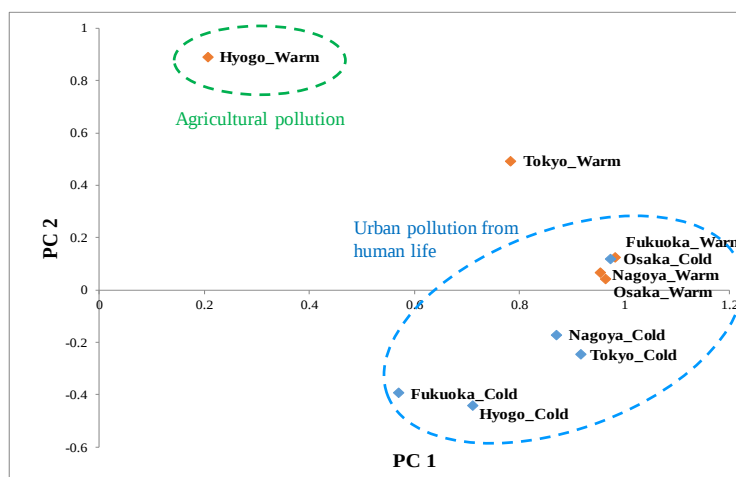
以上の結果から、開発したスクリーニングを用いることで、各都市域河川における化学物質の実態を把握することができた。また、調査によって得られた化学物質データを多変量解析することで、検出物質の地域差や季節的变化を明らかにすることができた。

4-2-3 各都市域河川における環境実態調査（底質）

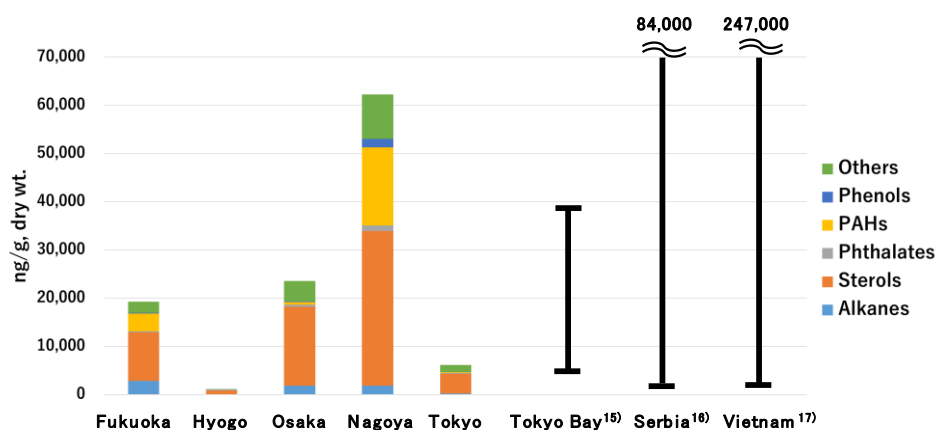
各都市域河川底質を対象にスクリーニング分析を行った結果、計91種の有機化学物質が検出された。各都市の検出物質の総濃度は、福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ19,000、1,100、23,000、62,000、6,100 ng/g（dry wt.）であった（付表(5)-3）。兵庫を除いた都市域河川底質の総濃度は数10 ng/gレベルであり、諸外国と比べて同程度、或いはそれ以下であった（図(5)-

12）。また、本調査で得られた東京の底質データは、過去に東京湾で調査した時の総濃度に比べて低い値を示した。底質は、有機物含量や粒径等によって有機化学物質の存在状態が異なることから、試料

の性状が大きく異なれば定量値にも影響する。そこで、強熱減量をベースに総濃度の算出を行った。なお、各都市の底質の強熱減量は、福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京でそれぞれ2.1%、1.7%、9.7%、15%、4.7%であった。その結果を付表(5)-4に示す。最も濃度が高かったのは福岡で、以降については乾



図(5)-11 主成分分析の結果（河川水 [寒冷期・温暖期]）

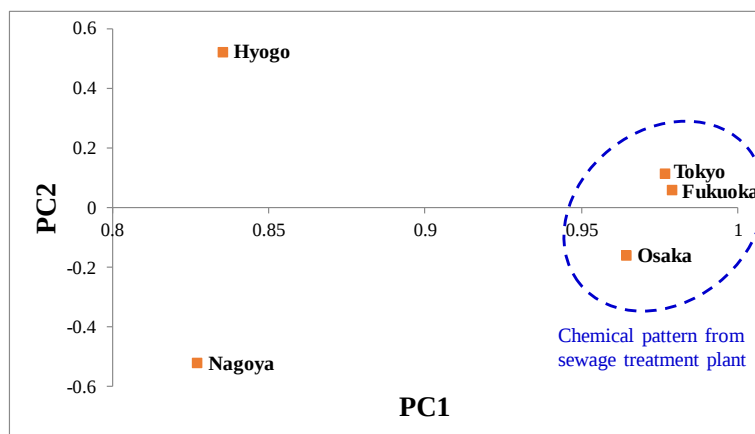


図(5)-12 環境実態調査の結果（河川底質）

乾燥重量ベースの総濃度の順番になった。福岡については、採取地点が感潮域で砂質混じりの底質であったこと、またすぐ上流に下水処理場があることで、強熱減量当りの濃度が高くなったのではないかと推察された。

次に、本調査において、底質からの検出物質を種別に分類すると、各都市でステロール類とアルカン類を主体としていることがわかった。この結果から、各底質は採取地点の上流、或いは直下流に位置する下水処理場の影響を受けたと考えられる。ただし、下水処理場から排出されるPPCPsについて底質からは検出数が少なく、疎水性を示すフタル酸エステル類やリン酸トリエステル類は複数検出された。また、多環芳香族炭化水素類（PAHs）も各都市から高頻度で検出されたが、特に名古屋では総PAHs濃度が16,000 ng/g（dry wt.）と高い値を示した。また、名古屋ではフェノール類の濃度も高く、他の都市とは異なるプロファイルを示したことから、他の排出源からの影響を受けた可能性が考えられた。

そこで、本調査で得られた化学物質データを用いて、多変量解析（主成分分析）を行った。その結果図(5)-13に示す。福岡、大阪、東京の底質は、近いところにプロットされていた。これは前述したとおり、下水場から排出された物質のうち疎水性物質がこれらの都市から主要成分として検出されたためと考えられる。その一方、兵庫と名古屋については離れたところにプロットされた。兵庫の底質は強熱減量が低く



図(5)-13 主成分分析の結果（河川底質）

（1.7%）、検出物質の数も最も少なかったことから（22種）、統計的に

外れ値になった可能性がある。また、名古屋については、生活由来物質の他に、PAHsやフェノール類等の工業由来の物質が高濃度かつ高頻度で検出されたため、他のデータから離れた場所にプロットされたと推察された。特に、生物への影響が懸念されるBenzo(a)pyrene、4-Nonylphenol、Bisphenol Aがそれぞれ、1100、1200、340 ng/g（dry wt.）と高濃度で検出されていたことから、この地点については、今後詳細なリスク評価が必要である。

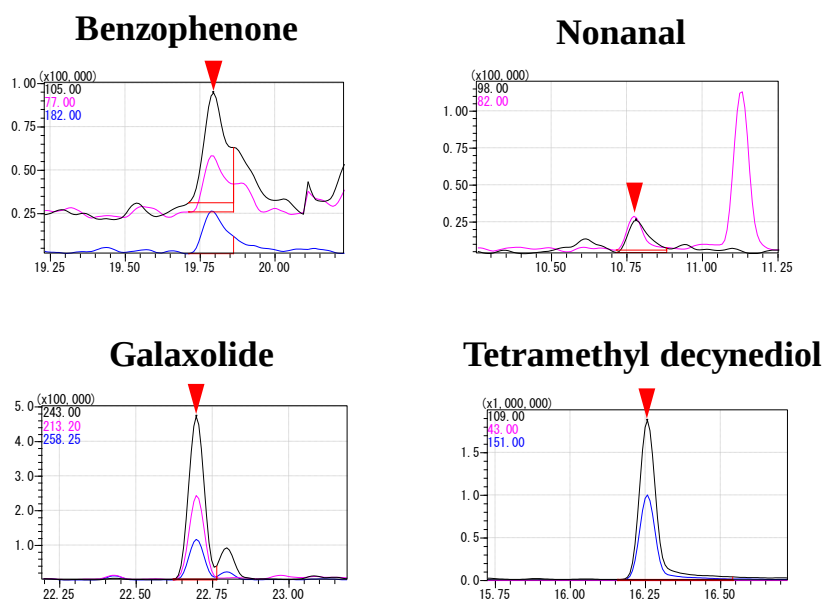
以上の結果から、開発したスクリーニングを用いることで、各都市域河川底質における化学物質の実態を把握することができた。底質は使用禁止になった化学物質の二次的な汚染源にもなり得るため、環境汚染物質が残留して汚染が長期化する可能性がある。本調査によって、化学物質の複合汚染を明らかにできたことは、予防原則の観点において重要であり、化学物質の統合的評価方法として有用であると考えられる。

4-3 ノンターゲット分析

4-3-1 河川水試料（福岡・兵庫・大阪・名古屋・東京）における結果

AIQS-GCは約1000種の化合物情報を登録しているため、これらのターゲット分析には適しているが、登録外の物質については検知することが難しい。そこで、本研究では、分離性能に優れたGC×GC/QTOFMSを用いてノンターゲット分析を行った。その結果、福岡、兵庫、大阪、名古屋、東京の各河川水から新たに検出された物質は、寒冷期でそれぞれ26、21、40、55、59種、温暖期でそれぞれ、33、42、128、73、28種であった。このうち、2都市以上で検出された物質は寒冷期で32種、温暖期で51種であり、両方の調査から検出された物質は12種（①2, 4, 7, 9-Tetramethyl-5-decyn-4, 7-diol, ②3, 7, 11, 15-Tetramethyl-2-hexadecen-1-ol, ③5-(7a-Isopropenyl-4, 5-dimethyl-octahydroinden-4-yl)-3-methyl-pent-2-enal, ④7-Acetyl-6-ethyl-1, 1, 4, 4-tetramethyltetralin, ⑤9-Hexadecenoic acid, ⑥Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-, ⑦Cyclopenta[g]-2-benzopyran, 1, 3, 4, 6, 7, 8-

hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-, ⑧Dibutyl phthalate, ⑨Ethanone, 1-(5,6,7,8-tetrahydro-2,8,8-trimethyl-4H-cyclohepta[b]furan-5-yl)-, ⑩Nonanal, ⑪Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-, ⑫trans-13-Docosenamide)であった。このうち標準品が入手可能であった4物質をAIQS-GCに追加登録し、レトロスペクティブ解析を実施したところ、5都市でGalaxolide、4都市でBenzophenoneとTetramethyl decynediol、2都市でNonanalが同定・定量された(図(5)-14)。また、各試料における4物質の総濃度は、0.3~4.8 µg/Lであり、スクリーニング分析の総濃度の結果と比較しても高い値を示した。このことから、AIQS-GC登録外の未知物質についてもモニタリングしていくことが望ましく、データベースの拡充することで、化学物質の環境実態をより正確に把握できると考えられる。



図(5)-14 レトロスペクティブ解析により同定された物質

4-3-2 底質試料（東京）における結果

河川水試料と同様に、底質試料についてもGC×GC/QTOFMSを用いてノンターゲット分析を行い、AIQS-GC登録外の未知物質について調べた。なお、本試験の測定試料は、東京底質の1検体であった。ノンターゲット分析の結果、新たに75物質が検出された。このうち、検出強度が高かったメチルシロキサン化合物を対象に、同定確認を含めた詳細分析を実施した。測定は、埼玉県環境科学国際センターの協力を得て、ISO規格(20596-1)の分析法¹⁸⁾により行った。その結果、D5を主体とした環状メチルシロキサン化合物が存在することが確認された。今後、他の未知物質についても同定検証を行う必要はあるが、GC×GC/QTOFMSを活用することでAIQS-GCによるスクリーニング分析を補完する網羅的な測定ができ、未知物質の検出に有用であることが示された。

4-4 優先的に取り組む物質のリスト化

各都市域河川の水質および底質から検出された物質の濃度データをもとに、国立環境研究所の生態毒性予測システム(KATE)を用いて毒性予測値による重み付けをし、各都市域河川で優先的に取り組む上位15物質をリストアップした。なお、アルカン類とステロール類については評価対象外とし、検出物質が少なかった都市については、重み付けをしたすべての物質を掲載した。また、水質については寒冷期および温暖期で検出物質に差異があったことから、それぞれについてリストを作成した。それらの結果を表(5)-3~(5)-5に示す。それぞれの表では、都市別の調査対象物質を掲載し、さらに2つ以上の都市で検出された物質についてもまとめ、優先度の高い物質を上から並べた。

表(5)-3 都市別調査対象物質リスト (水質 寒冷期)

Fukuoka		Hyogo		Osaka	
Compound	Category	Compound	Category	Compound	Category
Crotamiton	PPCPs	Crotamiton	PPCPs	Crotamiton	PPCPs
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	Di(2-ethylhexyl)adipate	Others	4-Nonylphenol	Phenols
Di-n-butyl phthalate	Phthalates	4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	Phenols	4-tert-Octylphenol	Phenols
Di(2-ethylhexyl)adipate	Others	Tributyl phosphate	Phosphoric esters	Bromobutide	Pesticides
4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	Phenols	2-Methoxyphenol	Phenols	1,4-Dichlorobenzene	Others
Caffeine	PPCPs	Anthraquinone	PPCPs	2-(Methylthio)-benzothiazol	Others
Aniline	Others	Caffeine	PPCPs	Butyl benzyl phthalate	Phthalates
Tributyl phosphate	Phosphoric esters	Pyrene	PAHs	Isoprothiolane	Pesticides
Pyrene	PAHs	Butyl benzyl phthalate	Phthalates	Naphthalene	PAHs
2-Methoxyphenol	Phenols	2-Methylnaphthalene	PAHs	Tricyclazole	Pesticides
1,4-Dichlorobenzene	Others	Acenaphthene	PAHs	Diethyl phthalate	Phthalates
Acenaphthene	PAHs	Naphthalene	PAHs	Diethyltoluamide	PPCPs
Diethyl phthalate	Phthalates	Dimethyl phthalate	Phthalates	Oryastrobin	Pesticides
Naphthalene	PAHs	Acetophenone	PPCPs	Tris(2-chloroethyl) phosphate	Phosphoric esters
Acetophenone	PPCPs	-	-	Benzyl alcohol	Others

Nagoya		Tokyo		Compound	Detection frequency
Compound	Category	Compound	Category		
Crotamiton	PPCPs	Crotamiton	PPCPs	Crotamiton	Detected from 5 cities
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	Naphthalene	
4-Nonylphenol	Phenols	Caffeine	PPCPs	4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	Detected from 4 cities
Di(2-ethylhexyl)adipate	Others	4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	Phenols	Tributyl phosphate	
4-tert-Octylphenol	Phenols	Tributyl phosphate	Phosphoric esters	1,4-Dichlorobenzene	Detected from 3 cities
4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	Phenols	2-(Methylthio)-benzothiazol	Others	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	
2,6-Dimethylnaphthalene	PAHs	1,4-Dichlorobenzene	Others	Di(2-ethylhexyl)adipate	Detected from 2 cities
Ethanol, 2-phenoxy-	Others	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	Phosphoric esters	2-(Methylthio)-benzothiazol	
Naphthalene	PAHs	1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol	Others	Caffeine	Detected from 2 cities
Tributyl phosphate	Phosphoric esters	Anthraquinone	PPCPs	Acenaphthene	
1,4-Dichlorobenzene	Others	Naphthalene	PAHs	4-Nonylphenol	Detected from 2 cities
Bisphenol A	Phenols	3- & 4-tert-Butylphenol	Phenols	4-tert-Octylphenol	
1,2-Dichlorobenzene	Others	2-Ethyl-1-hexanol	Others	Butyl benzyl phthalate	Detected from 2 cities
2-(Methylthio)-benzothiazol	Others	Bis(2-chloroisopropyl)ether	Pesticides	2-Methylnaphthalene	
Acenaphthene	PAHs	Diethyltoluamide	PPCPs	Diethyl phthalate, etc.	

表(5)-4 都市別調査対象物質リスト (水質 温暖期)

Fukuoka		Hyogo		Osaka	
Compound	Category	Compound	Category	Compound	Category
Crotamiton	PPCPs	Iprobenfos (IBP)	Pesticides	2,6-Di-tert-butyl-4-benzoquinone	Others
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	Bromobutide	Pesticides	4-Nonylphenol	Phenols
Aniline	Others	Crotamiton	PPCPs	Crotamiton	PPCPs
2-(Methylthio)-benzothiazol	Others	Carbetamide	Pesticides	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates
Bromobutide	Pesticides	Oxadiazon	Pesticides	Hexachlorobutadiene	Others
Tributyl phosphate	Phosphoric esters	Thifluzamide	Pesticides	Fenobucarb	Pesticides
Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	Phosphoric esters	Butachlor	Pesticides	Di-n-octyl phthalate	Phthalates
Pyrene	PAHs	Pretilachlor	Pesticides	Carbaryl	Pesticides
2,6-Dimethylnaphthalene	PAHs	Simetryn	Pesticides	Bisphenol A	Phenols
1,4-Dichlorobenzene	Others	Tributyl phosphate	Phosphoric esters	Di-n-butyl phthalate	Phthalates
Pyroquilon	Pesticides	Fipronil	Pesticides	4-tert-Octylphenol	Phenols
Carbamazepine	PPCPs	Pyriminobac-methyl Z	Pesticides	Bromacil	Pesticides
Diethyltoluamide	PPCPs	Aniline	Others	Propoxur	Pesticides
Benzothiazole	Others	Dimethametryn	Pesticides	Triclosan	PPCPs
Phenol	Phenols	Pyriminobac-methyl E	Pesticides	Bromobutide	Pesticides

Nagoya		Tokyo		Compound	Detection frequency
Compound	Category	Compound	Category		
Crotamiton	PPCPs	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	Crotamiton	Detected from 5 cities
4-tert-Octylphenol	Phenols	Crotamiton	PPCPs	Bromobutide	
Fluoranthene	PAHs	Iprobenfos (IBP)	Pesticides	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Detected from 4 cities
2-(Methylthio)-benzothiazol	Others	Bromobutide	Pesticides	2-(Methylthio)-benzothiazol	
2,6-Dimethylnaphthalene	PAHs	4-Nonylphenol	Phenols	Aniline	Detected from 3 cities
Acenaphthene	PAHs	Fenobucarb	Pesticides	4-Nonylphenol	
4-Cymene	Others	Carbofuran	Pesticides	4-tert-Octylphenol	Detected from 2 cities
2-Methoxyphenol	Phenols	Pretilachlor	Pesticides	2,6-Dimethylnaphthalene	
1-Nonanol	Others	Simetryn	Pesticides	Diethyltoluamide	Detected from 2 cities
Naphthalene	PAHs	Thifluzamide	Pesticides	Fenobucarb	
Diethyltoluamide	PPCPs	1,3-Dicyclohexylurea	Others	Iprobenfos (IBP)	Detected from 2 cities
Nitrobenzene	Others	Aniline	Others	Pretilachlor	
1,3-Dichloro-2-propanol	Others	2-(Methylthio)-benzothiazol	Others	Simetryn	Detected from 2 cities
Tris(2-chloroethyl) phosphate	Phosphoric esters	Mefenacet	Pesticides	Thifluzamide	
1,2,3-Trimethoxybenzene	Others	1,4-Dichlorobenzene	Others	Tributyl phosphate, etc.	

表(5)-5 都市別調査対象物質リスト(底質)

Fukuoka		Hyogo		Osaka	
Compound	Category	Compound	Category	Compound	Category
Tris(2-ethylhexyl) phosphate	Phosphoric esters	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	Others
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	Di-n-octyl phthalate	Phthalates	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates
4-Nonylphenol	Phenols	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	PAHs	Di-n-octyl phthalate	Phthalates
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	PAHs	Benzo(k)fluoranthene	PAHs	Perylene	PAHs
Perylene	PAHs	Benzo(e)pyrene	PAHs	4-Nonylphenol	Phenols
Benzo(k)fluoranthene	PAHs	Benzo(a)pyrene	PAHs	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	PAHs
Benzo(a)pyrene	PAHs	Benzo(j&b)fluoranthene	PAHs	Benzo(k)fluoranthene	PAHs
Benzo(ghi)perylene	PAHs	Fluoranthene	PAHs	4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol	Phenols
Benzo(e)pyrene	PAHs	Pyrene	PAHs	Benzo(e)pyrene	PAHs
Benzo(a)anthracene	PAHs	Benzo(b)thiazole	Others	Benzo(a)pyrene	PAHs
2,3-Benzofluorene	PAHs	Ethanol, 2-phenoxy-	Others	Benzo(j&b)fluoranthene	PAHs
Chrysene & Triphenylene	PAHs	-	-	Fluoranthene	PAHs
Fluoranthene	PAHs	-	-	Pyrene	PAHs
Pyrene	PAHs	-	-	3-&4-Methylphenol	Phenols
Benzo(j&b)fluoranthene	PAHs	-	-	2,6-Dimethylnaphthalene	PAHs
Nagoya		Tokyo		Compound	Detection frequency
Compound	Category	Compound	Category		
Tris(2-ethylhexyl) phosphate	Phosphoric esters	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	Fluoranthene	Detected from 5 cities
4-Nonylphenol	Phenols	Perylene	PAHs	Pyrene	
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Phthalates	4-Nonylphenol	Phenols	Benzo(a)pyrene	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	PAHs	Tricresyl phosphate	Phosphoric esters	Benzo(e)pyrene	
Benzo(ghi)perylene	PAHs	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	PAHs	Benzo(j&b)fluoranthene	
Perylene	PAHs	Benzo(ghi)perylene	PAHs	Benzo(k)fluoranthene	
Benzo(k)fluoranthene	PAHs	Benzo(k)fluoranthene	PAHs	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	
Benzo(e)pyrene	PAHs	Benzo(e)pyrene	PAHs	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	
Dibenzo(a,h)anthracene	PAHs	Benzo(a)pyrene	PAHs	Perylene	Detected from 4 cities
Benzo(a)pyrene	PAHs	Fluoranthene	PAHs	4-Nonylphenol	Detected from 3 cities
Benzo(j&b)fluoranthene	PAHs	Benzo(j&b)fluoranthene	PAHs	Benzo(ghi)perylene	Detected from 3 cities
Benzo(a)anthracene	PAHs	Pyrene	PAHs	Benzo(a)anthracene	Detected from 2 cities
Chrysene & Triphenylene	PAHs	2-Phenylnaphthalene	PAHs	Chrysene & Triphenylene	
Fluoranthene	PAHs	Benzo(b)thiazole	Others	Di-n-octyl phthalate	
Pyrene	PAHs	Isophorone	Others	Tris(2-ethylhexyl) phosphate, etc.	

表(5)-3および(5)-4から、水質ではCrotamitonやBis(2-ethylhexyl)phthalateが季節にかかわらず上位で選ばれ、続いて2-(Methylthio)-benzothiazol、4-Nonylphenol、4-tert-Octylphenol、Tributyl phosphateなどが優先物質となった。温暖期には、Bromobutideをはじめとする農薬類が優先物質の多くを占めた。これは、兵庫や東京で多数検出された農薬類が影響したためであり、上流域に田畑が少ない都市域河川については検出物質が変わってくるため、注意する必要がある。一方、底質については、PAHsの多くが優先的に取り組む物質となった(表(5)-5)。その他の物質では、Bis(2-ethylhexyl)phthalate、4-Nonylphenol、Tris(2-ethylhexyl) phosphateなどが優先物質としてリストアップされた。

以上の研究成果により、各都市域河川の環境実態調査(水質・底質)において、優先的に調査すべき物質を明らかにすることができた。

付表(5)-1 各都市域河川における化学物質実態調査結果（寒冷期） 単位：μg/L

ID#	Code1	Code2	Code3	Name	Fukuoka	Hyogo	Osaka	Nagoya	Tokyo	Class	Category	
63	1	1	0	n-C11H24		0.00825 ND	ND	ND	0.00887	business/household	Alkanes	
97	1	1	0	n-C12H26	ND		0.0128	0.00612 ND	0.05237	business/household	Alkanes	
136	1	1	0	n-C13H28	ND	ND		0.00792 ND	ND	business/household	Alkanes	
213	1	1	0	n-C15H32	ND		0.0111	0.01597	0.05906	business/household	Alkanes	
260	1	1	0	n-C16H34		0.02938	0.02438	0.00824	0.09422	0.03067	business/household	Alkanes
311	1	1	0	n-C17H36		0.04664	0.02795	0.01661	0.11526	0.08547	business/household	Alkanes
369	1	1	0	n-C18H38		0.0199	0.01471 ND		0.07772	0.04043	business/household	Alkanes
427	1	1	0	n-C19H40		0.01409 ND		0.0055	0.07914	0.02699	business/household	Alkanes
498	1	1	0	n-C20H42	ND		0.01778 ND		0.07757	0.0162	business/household	Alkanes
563	1	1	0	n-C21H44		0.02536	0.03628 ND	ND		0.05025	business/household	Alkanes
642	1	1	0	n-C22H46	ND		0.03023 ND	ND	ND		business/household	Alkanes
687	1	1	0	n-C23H48		0.02584	0.08824	0.0118 ND		0.0934	business/household	Alkanes
741	1	1	0	n-C24H50		0.10249	0.11869	0.02283	0.34614	0.30842	business/household	Alkanes
794	1	1	0	n-C25H52		0.06856	0.18235	0.01659	0.15884	0.23171	business/household	Alkanes
835	1	1	0	n-C26H54		0.09795	0.22422	0.0123	0.07787	0.30454	business/household	Alkanes
854	1	1	0	n-C27H56		0.07833	0.11278	0.01105	0.06983	0.25354	business/household	Alkanes
879	1	1	0	n-C28H58		0.08993	0.10478	0.01166	0.04644	0.18892	business/household	Alkanes
905	1	1	0	n-C29H60		0.15484	0.12565 ND	ND		0.1831	business/household	Alkanes
920	1	1	0	n-C30H62		0.13044	0.05597	0.01251	0.04324	0.11249	business/household	Alkanes
936	1	1	0	n-C31H64		0.08696 ND		0.0125	0.06804	0.08887	business/household	Alkanes
946	1	1	0	n-C32H66		0.08352	0.02668 ND		0.03845	0.06947	business/household	Alkanes
954	1	1	0	n-C33H68		0.0479 ND	ND	ND	ND		business/household	Alkanes
324	1	3	0	2,6-Diisopropynaphthalene	ND	ND	ND		0.02346 ND		industry	PAHs
176	1	3	0	2,6-Dimethylnaphthalene	ND	ND	ND		0.06578 ND		industry	PAHs
135	1	3	0	2-Methylnaphthalene	ND		0.00522 ND	ND	ND		industry	PAHs
209	1	3	0	Acenaphthene		0.0039	0.00465 ND		0.01931 ND		industry	PAHs
92	1	3	0	Naphthalene		0.00534	0.00623	0.00359	0.10244	0.00836	industry	PAHs
584	1	3	0	Pyrene		0.00508	0.00426 ND	ND	ND		industry	PAHs
45	2	1	1	Bis(2-chloroisopropyl)ether	ND	ND	ND	ND		0.01602	agriculture	Pesticides
412	7	2		Bromobutide	ND	ND		0.09159 ND	ND		agriculture	Pesticides
614	7	3		Isoprothiolane	ND	ND		0.02142 ND	ND		agriculture	Pesticides
804	7	3		Orysastrabin	ND	ND		0.00914 ND	ND		agriculture	Pesticides
860	7	1		Pyridaben	ND	ND	ND	ND		0.05431	agriculture	Pesticides
626	7	3		Thifluzamide	ND	ND	ND	ND	ND		agriculture	Pesticides
615	7	3		Tricyclazole	ND	ND		0.04031 ND	ND		agriculture	Pesticides
64	2	3	0	2,6-Dimethylphenol	ND	ND	ND		0.02735 ND		industry	Phenols
58	2	3	0	2-Methoxyphenol		0.13539	0.19164 ND		0.07997 ND		business/household	Phenols
130	2	3	0	3- & 4-tert-Butylphenol	ND	ND	ND	ND		0.00505	industry	Phenols
217	2	3	0	4-Methyl-2,6-di-t-butylphenol		0.0166	0.00802 ND		0.06426	0.0247	business/household	Phenols
337	2	3	0	4-Nonylphenol	ND	ND		0.03882	0.29831 ND		business/household	Phenols
264	2	3	0	4-tert-Octylphenol	ND	ND		0.00132	0.05957 ND		business/household	Phenols
617	2	3	0	Bisphenol A	ND	ND	ND		0.21614 ND		business/household	Phenols
150	2	3	0	Phenol, 2,6-dimethoxy-	ND	ND	ND		0.06708 ND		business/household	Phenols
282	5	1	0	Tributyl phosphate		0.04407	0.05182 ND		0.08559	0.08276	business/household	Phosphoric esters
696	5	1	1	Tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	ND	ND	ND	ND		0.0593	business/household	Phosphoric esters
344	5	1	1	Tris(2-chloroethyl) phosphate		0.09944 ND		0.02846	0.12393	0.20936	business/household	Phosphoric esters
813	2	4	0	Bis(2-ethylhexyl)phthalate		0.60273 ND	ND		0.92518	1.13364	business/household	Phthalates
716	2	4	0	Butyl benzyl phthalate	ND		0.02379	0.01146 ND	ND		business/household	Phthalates
252	2	4	0	Diethyl phthalate		0.10326 ND		0.02524 ND		0.0639	business/household	Phthalates
193	2	4	0	Dimethyl phthalate		0.05819	0.08788 ND	ND		0.0499	business/household	Phthalates
463	2	4	0	Di-n-butyl phthalate		2.82284 ND	ND	ND	ND		business/household	Phthalates
50	2	2	0	Acetophenone		0.04713	0.02662 ND		0.06637	0.07447	business/household	PPCPs
483	2	2	0	Anthraquinone	ND		0.05837 ND		0.03447	0.02828	business/household	PPCPs
392	6	1		Caffeine		0.29575	0.11229 ND	ND		1.28494	business/household	PPCPs
722	6	1		Carbamazepine	ND	ND	ND	ND		0.19567	business/household	PPCPs
255	6	1		Crotamiton		0.34743	0.18267	0.14129	1.54447	1.69759	business/household	PPCPs
248	6	1		Diethyltolamide		0.01053 ND		0.00645	0.08364	0.04852	business/household	PPCPs
90	6	1		L-Menthol		0.0208 ND	ND	ND		0.09527	business/household	PPCPs
844	1	1	0	Squalane		1.08836	0.05475 ND		1.41832	0.99782	business/household	PPCPs
957	2	9	0	beta-Sitosterol		0.08697	0.09895	0.11446	0.61214	0.83822	agriculture	Sterols
950	2	9	0	Campesterol		0.03834	0.01455	0.0146	0.17164	0.18094		Sterols
942	2	9	0	Cholesterol		0.05337	0.05729	0.03387	0.32407	0.27287	agriculture	Sterols
939	2	9	0	Cholesterol		1.43238	0.82743	0.89064	3.92653	3.1093	agriculture	Sterols
932	2	9	0	Coprostanol		0.22111	0.04301	0.07325	1.41563	0.59729	agriculture	Sterols
940	2	9	0	Coprostanone		0.09428	0.02672	0.02533	0.28417	0.25379		Sterols
933	2	9	0	Epicoprostanol		0.06381 ND		0.03662	0.37244	0.20924		Sterols
956	2	9	0	Fucosterol	ND	ND		0.03123	0.40815	0.31872		Sterols
27	2	9	1	1,1,1-Trichloro-2-methyl-2-propanol	ND	ND	ND	ND		0.07534	business/household	Others
137	2	1	0	1,2,3-Trimethoxybenzene	ND	ND	ND		0.04216 ND		industry	Others
42	1	2	1	1,2-Dichlorobenzene	ND	ND	ND		0.05543 ND		industry	Others
9	2	9	1	1,3-Dichloro-2-propanol	ND	ND	ND		0.11098 ND		industry	Others
37	1	2	1	1,4-Dichlorobenzene		0.01429 ND		0.00543	0.06269	0.02394	business/household	Others
84	2	9	0	1-Nonanol	ND	ND	ND		0.05585 ND		business/household	Others
271	4	1	0	2-(Methylthio)-benzothiazol	ND	ND		0.0076	0.07333	0.0807	business/household	Others
81	3	1	0	2,6-Dimethylaniline	ND	ND	ND	ND	ND		industry	Others
12	2	9	0	2-Butoxyethanol	ND	ND	ND		0.05609 ND		industry	Others
18	2	9	0	2-Cyclohexen-1-one	ND	ND	ND		0.00437	0.01409	business/household	Others
40	2	9	0	2-Ethyl-1-hexanol	ND	ND	ND		0.07003	0.05909	business/household	Others
24	3	1	0	Aniline		0.00806 ND	ND	ND	ND		business/household	Others
108	4	1	0	Benzothiazole		0.01863 ND	ND		0.0274	0.03456	business/household	Others
41	2	9	0	Benzyl alcohol		0.03427 ND		0.03896	0.1806 ND		business/household	Others
689	2	5	0	cis-11,14,17-Eicosatrienoic acid methyl ester	ND	ND	ND		3.31064	0.33221	business/household	Others
679	2	5	0	cis-8,11,14-Eicosatrienoic acid methyl ester	ND	ND	0.06305 ND	ND	ND		business/household	Others
6	2	9	0	Cyclohexanol	ND	ND			0.01133 ND		business/household	Others
733	2	9	0	D(2-ethylhexyl)adipate		0.05133	0.03735 ND		0.04854 ND		business/household	Others
229	2	9	0	Dibenzofuran	ND	ND	ND		0.00766 ND		industry	Others
566	2	5	0	Elaidic acid methyl ester	ND	ND	ND	ND		0.16079	business/household	Others
948	2	9	0	Ergosterol	ND	ND	ND		1.4091 ND		agriculture	Others
106	2	9	0	Ethanol, 2-phenoxy-	ND	ND	ND		0.82979 ND		business/household	Others
68	2	2	0	Isophorone		0.00707 ND		0.00638	0.01241	0.08717	industry	Others
34	3	9	0	Nicotinonitrile	ND	ND	ND	ND		0.01688	industry	Others
59	3	3	0	Nitrobenzene	ND	ND	ND		0.14399 ND		industry	Others
26	1	1	1	Pentachloroethane	ND		0.02774 ND	ND	ND		industry	Others
111	3	2	0	Quinoline	ND	ND	ND		0.17743 ND		industry	Others
952	2	9	0	Stigmasterol		0.0823	0.05231	0.05882	0.34927	0.46395	agriculture	Others
Total concentration					9.0	3.3	1.9	21.2	15.4			
Number of detected compounds					48	41	39	62	57			

付表(5)-2 各都市域河川における化学物質実態調査結果(温暖期) 単位: µg/L

ID#	Code1	Code2	Code3	Name	Fukuoka	Hyogo	Osaka	Nagoya	Tokyo	Class	Category	
63	1	1	0	n-C11H24	ND	ND	ND	ND	ND	business/household	Alkanes	
97	1	1	0	n-C12H26	ND	ND	0.05278 ND	ND	ND	business/household	Alkanes	
136	1	1	0	n-C13H28	ND	ND	0.05135 ND	ND	0.02365	business/household	Alkanes	
171	1	1	0	n-C14H30	ND	ND	0.03986 ND	ND	ND	business/household	Alkanes	
213	1	1	0	n-C15H32	ND	0.1398	0.27238	0.05917	0.08575	0.02438	business/household	Alkanes
260	1	1	0	n-C16H34	ND	ND	0.05232	0.04498 ND	ND	business/household	Alkanes	
311	1	1	0	n-C17H36	ND	0.06399	0.14186	0.30582 ND	ND	0.06855	business/household	Alkanes
369	1	1	0	n-C18H38	ND	ND	0.02141	0.15555 ND	ND	0.01506	business/household	Alkanes
427	1	1	0	n-C19H40	ND	ND	ND	0.1015 ND	ND	business/household	Alkanes	
498	1	1	0	n-C20H42	ND	ND	ND	0.05015 ND	ND	business/household	Alkanes	
563	1	1	0	n-C21H44	ND	ND	0.01941	0.05955 ND	ND	business/household	Alkanes	
642	1	1	0	n-C22H46	ND	ND	ND	0.06937 ND	ND	business/household	Alkanes	
687	1	1	0	n-C23H48	ND	ND	0.01299	0.06454 ND	ND	business/household	Alkanes	
741	1	1	0	n-C24H50	ND	0.0552	0.0161	0.18126 ND	ND	0.03186	business/household	Alkanes
794	1	1	0	n-C25H52	ND	0.02333	0.02624	0.17899 ND	ND	business/household	Alkanes	
835	1	1	0	n-C26H54	ND	0.01944	0.03282	0.10329 ND	ND	business/household	Alkanes	
854	1	1	0	n-C27H56	ND	0.02904	0.02976	0.09237 ND	ND	business/household	Alkanes	
879	1	1	0	n-C28H58	ND	0.01865	0.0137	0.05109 ND	ND	business/household	Alkanes	
920	1	1	0	n-C29H60	ND	ND	ND	0.03181 ND	ND	business/household	Alkanes	
936	1	1	0	n-C31H64	ND	ND	ND	0.11803 ND	ND	0.02493	business/household	Alkanes
946	1	1	0	n-C32H66	ND	ND	ND	0.0365	0.00521 ND	business/household	Alkanes	
181	1	3	0	1,3-Dimethylnaphthalene	ND	ND	ND	0.02237 ND	ND	industry	PAHs	
176	1	3	0	2,6-Dimethylnaphthalene	ND	0.00731	0.00504 ND	ND	0.02072 ND	industry	PAHs	
209	1	3	0	Acenaphthene	ND	ND	ND	ND	0.01261 ND	industry	PAHs	
544	1	3	0	Fluoranthene	ND	ND	ND	0.00969	0.00924 ND	industry	PAHs	
92	1	3	0	Naphthalene	ND	ND	ND	0.01071	0.00631	0.00516	industry	PAHs
364	1	3	0	Phenanthrene	ND	ND	ND	0.01472 ND	ND	industry	PAHs	
584	1	3	0	Pyrene	ND	0.00441 ND	ND	ND	ND	industry	PAHs	
460	7	2		Bromacil	ND	ND	ND	0.38226 ND	ND	agriculture	Pesticides	
412	7	2		Bromobutide	ND	0.06044	9.47516	0.14583 ND	ND	1.19582	agriculture	Pesticides
580	7	2		Butachlor	ND	ND	0.65191 ND	ND	ND	agriculture	Pesticides	
868	7	2		Cafenstrole	ND	ND	0.0431 ND	ND	ND	0.03615	agriculture	Pesticides
429	7	1		Carbaryl	ND	ND	ND	0.03425 ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
495	7	2		Carbetamide	ND	ND	0.09625 ND	ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
328	7	1		Carbofuran	ND	ND	ND	ND	ND	0.0298	agriculture	Pesticides
487	7	2		Cyanazine	ND	ND	ND	0.0364 ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
146	7	2		Dichlobenil	ND	ND	ND	ND	ND	0.00686	agriculture	Pesticides
522	7	2		Dimethametryn	ND	ND	0.01988 ND	ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
265	7	1		Fenobucarb	ND	ND	ND	0.14509 ND	ND	0.04938	agriculture	Pesticides
520	7	1		Fipronil	ND	ND	0.05486 ND	ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
807	7	3		Furametpyr	ND	0.08293	0.03853	0.02091 ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
830	7	3		Furametpyr metabolite	ND	ND	0.19058 ND	ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
388	7	3		Iprobenfos (IBP)	ND	ND	0.31234 ND	ND	ND	0.03659	agriculture	Pesticides
614	7	3		Isoprothiolane	ND	ND	ND	ND	ND	0.13762	agriculture	Pesticides
829	7	2		Meferacet	ND	ND	0.05006 ND	ND	ND	0.05671	agriculture	Pesticides
472	7	2		Metolachlor	ND	ND	0.01823 ND	ND	ND	0.01412	agriculture	Pesticides
804	7	3		Oryzastrobil	ND	ND	0.00876	0.00445 ND	ND	0.00541	agriculture	Pesticides
625	7	2		Oxadiazon	ND	ND	0.321 ND	ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
613	7	2		Pretlachlor	ND	ND	0.18276 ND	ND	ND	0.14895	agriculture	Pesticides
269	7	1		Propoxur	ND	ND	ND	0.0137 ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
717	7	2		Pyriminobac-methyl E	ND	ND	0.11315 ND	ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
665	7	2		Pyriminobac-methyl Z	ND	ND	0.13551 ND	ND	ND	0.01523	agriculture	Pesticides
360	7	3		Pyroquilon	ND	0.38524	0.06167 ND	ND	ND	ND	agriculture	Pesticides
428	7	2		Sinetryn	ND	ND	0.20017 ND	ND	ND	0.15437	agriculture	Pesticides
626	7	3		Thifluzamide	ND	ND	0.11581 ND	ND	ND	0.01199	agriculture	Pesticides
58	2	3	0	2-Methoxyphenol	ND	ND	ND	ND	0.0742 ND	business/household	Phenols	
43	2	3	0	2-Methylphenol	ND	ND	ND	0.02658 ND	ND	ND	business/household	Phenols
130	2	3	0	3- & 4-tert-Butylphenol	ND	ND	ND	0.02844 ND	ND	ND	industry	Phenols
337	2	3	0	4-Nonylphenol	ND	ND	ND	0.6913 ND	ND	0.05998	business/household	Phenols
264	2	3	0	4-tert-Octylphenol	ND	ND	ND	0.03695	0.00926 ND	ND	business/household	Phenols
617	2	3	0	Bisphenol A	ND	ND	ND	1.44501 ND	ND	ND	business/household	Phenols
23	2	3	0	Phenol	ND	0.01515 ND	ND	0.019 ND	ND	ND	business/household	Phenols
282	5	1	0	Tributyl phosphate	ND	0.03216	0.08878	0.04373 ND	ND	0.021	business/household	Phosphoric esters
696	5	1	1	Tri(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	ND	0.07812 ND	ND	0.09747 ND	ND	0.04033	business/household	Phosphoric esters
344	5	1	1	Tri(2-chloroethyl) phosphate	ND	0.2254	0.07488	0.47039	0.1733	0.20801	business/household	Phosphoric esters
813	2	4	0	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	ND	0.3252 ND	ND	1.13528 ND	ND	1.38514	business/household	Phthalates
716	2	4	0	Butyl benzyl phthalate	ND	0.00391 ND	ND	0.01502 ND	ND	ND	business/household	Phthalates
252	2	4	0	Diethyl phthalate	ND	0.04058 ND	ND	0.17396 ND	ND	0.03405	business/household	Phthalates
193	2	4	0	Dimethyl phthalate	ND	0.01235	0.01201	0.09465 ND	ND	0.02295	business/household	Phthalates
463	2	4	0	Di-n-butyl phthalate	ND	ND	ND	0.94512 ND	ND	ND	business/household	Phthalates
864	2	4	0	Di-n-octyl phthalate	ND	ND	ND	0.08342 ND	ND	ND	business/household	Phthalates
50	2	2	0	Acetophenone	ND	0.0288	0.02646	0.17721 ND	ND	0.02305	business/household	PPCPs
94	2	9	0	alpha-Terpineol	ND	ND	ND	0.15598 ND	ND	ND	business/household	PPCPs
483	2	2	0	Athraquinone	ND	ND	ND	0.02549 ND	ND	ND	business/household	PPCPs
392	6	1		Caffeine	ND	ND	0.1444	2.45218 ND	ND	0.38755	business/household	PPCPs
722	6	1		Carbamazepine	ND	0.05777 ND	ND	ND	ND	0.03929	business/household	PPCPs
255	6	1		Crotamiton	ND	0.40213	0.26008	0.57148	0.29579	0.30908	business/household	PPCPs
248	6	1		Diethyltolamide	ND	0.05964	0.02997	0.31472	0.04531	0.06089	business/household	PPCPs
90	6	1		L-Menthol	ND	ND	ND	0.24163 ND	ND	ND	business/household	PPCPs
844	1	1	0	Squalene	ND	0.13241	0.03459	1.18853 ND	ND	ND	business/household	PPCPs
569	2	3	1	Trickolan	ND	ND	ND	0.05275 ND	ND	ND	business/household	PPCPs
957	2	9	9	beta-Sitosterol	ND	0.09754	0.54578	4.81787	0.40613	0.18791	agriculture	Sterols
950	2	9	0	Campesterol	ND	0.09525	0.11569	1.30865	0.16387	0.08579	agriculture	Sterols
939	2	9	0	Cholesterol	ND	2.52655	1.85936	19.83965	1.29592	1.35411	agriculture	Sterols
932	2	9	0	Coprostanol	ND	0.10806 ND	ND	9.84273	0.23038	0.1691	agriculture	Sterols
940	2	9	0	Coprostanone	ND	0.09505	0.02693	1.97364	0.07432	0.07939	business/household	Sterols
933	2	9	0	Epicooprostanol	ND	0.03216 ND	ND	2.33262	0.04447	0.0751	business/household	Sterols
956	2	9	0	Fucosterol	ND	0.04556	0.64015	0.28407	2.83743	0.06172	business/household	Sterols
137	2	1	0	1,2,3-Trimethoxybenzene	ND	ND	ND	ND	0.02793 ND	ND	industry	Others
89	1	2	1	1,2,4-Trichlorobenzene	ND	ND	ND	0.04502 ND	ND	ND	industry	Others
42	1	2	1	1,2-Dichlorobenzene	ND	ND	ND	0.04954 ND	ND	0.00318	industry	Others
9	2	1	1	1,3-Dichloro-2-propanol	ND	ND	ND	ND	0.07788 ND	ND	business/household	Others
532	3	9	0	1,3-Dicyclohexylurea	ND	ND	ND	0.10373 ND	ND	0.04586	business/household	Others
37	1	2	1	1,4-Dichlorobenzene	ND	0.01652 ND	ND	0.07132 ND	ND	0.02222	business/household	Others
84	2	9	0	1-Nonanol	ND	ND	ND	ND	0.01868 ND	ND	business/household	Others
300	4	1	0	2(3H)-Benzothiazolone	ND	ND	ND	0.48838 ND	ND	0.10047	business/household	Others
271	4	1	0	2(1-Methylthio)-benzothiazol	ND	0.12901	0.0249	0.13248	0.07556	0.05134	business/household	Others
203	2	2	0	2,6-Di-tert-butyl-4-benzoquinone	ND	ND	ND	0.12313 ND	ND	ND	business/household	Others
18	2	9	0	2-Cyclohexen-1-one	ND	ND	ND	0.03715 ND	ND	ND	business/household	Others
40	2	9	0	2-Ethyl-1-hexanol	ND	ND	ND	0.224 ND	ND	ND	business/household	Others
38	1	2	0	4-Cymene	ND	ND	ND	0.02293	0.00673 ND	ND	industry	Others
24	3	1	0	Aniline	ND	0.02531	0.00567 ND	ND	ND	0.00762	business/household	Others
108	4	1	0	Benzothiazole	ND	0.03652	0.0288	0.09829 ND	ND	0.01899	business/household	Others
689	2	5	0	cis-11,14,17-Eicosatrienoic acid methyl ester	ND	ND	ND	ND	0.13911 ND	ND	business/household	Others
6	2	9	0	Cyclohexanol	ND	ND	ND	0.00619 ND	ND	ND	business/household	Others
733	2	9	0	Di(2-ethylhexyl)adipate	ND	ND	ND	0.16439 ND	ND	ND	business/household	Others
114	3	9	0	e-Caprolactam	ND	ND	ND	0.16376 ND	ND	ND	industry	Others
106	2	9	0	Ethanol, 2-phenoxy-	ND	ND	ND	0.01876 ND	ND	ND	business/household	Others
103	1	1	1	Hexachlorobutadiene	ND	ND	ND	0.04255 ND	ND	ND	industry	Others
68	2	2	0	Isophorone	ND	ND	0.01161	0.06059 ND	ND	0.02172	industry	Others
72	3	1	0	N-Ethylaniline	ND	ND	ND	ND	ND	0.0042	industry	Others
59	3	3	0	Nitrobenzene	ND	ND	ND	ND	0.02406 ND	ND	industry	Others
124	1	2	0	Pentamethylbenzene	ND	ND	ND	0.02445 ND	ND	ND	industry	Others
204	3	9	0	Phthalimide	ND	ND	ND	0.16787 ND	ND	ND	business/household	Others
111	3	2	0	Quinoline	ND	0.0085	0.00855 ND	ND	ND	ND	industry	Others
952	2	9	0	Stigmasterol	ND	0.14322	0.51615	4.77759	0.76467	0.35677	agriculture	Others
Total concentration					5.7	17.1	60.4	7.0	7.3	</		

付表(5)-3 各都市域河川底質における化学物質実態調査結果 単位: ng/g (乾重量)

ID#	Code1	Code2	Code3	Name	Fukuoka	Hyogo	Osaka	Nagoya	Tokyo	Class	Category
63	1	1	0	n-C11H24	43.11488251	ND	ND	8.11820331	ND	business/household	Alkanes
136	1	1	0	n-C13H28	55.68146214	ND	ND	44.96926714	ND	business/household	Alkanes
213	1	1	0	n-C15H32	67.66318538	1.701234568	37.98909091	70.95035461	8.714285714	business/household	Alkanes
311	1	1	0	n-C17H36	510.2140992	6.503703704	487.7054545	ND	32.59693878	business/household	Alkanes
427	1	1	0	n-C19H40	119.9060052	ND	64.33454545	56.31205674	11.31377551	business/household	Alkanes
563	1	1	0	n-C21H44	122.0391645	ND	48.05454545	ND	ND	business/household	Alkanes
642	1	1	0	n-C22H46	138.2689295	ND	ND	ND	ND	business/household	Alkanes
687	1	1	0	n-C23H48	151.002611	4.683950617	72.80727273	94.45862884	18.54591837	business/household	Alkanes
741	1	1	0	n-C24H50	157.2872063	ND	ND	170.4539007	ND	business/household	Alkanes
794	1	1	0	n-C25H52	226.6266319	ND	94.87272727	228.7659574	ND	business/household	Alkanes
835	1	1	0	n-C26H54	148.0208877	ND	ND	166.2222222	22.47959184	business/household	Alkanes
854	1	1	0	n-C27H56	194.7650131	ND	206.6363636	392.1843972	ND	business/household	Alkanes
879	1	1	0	n-C28H58	99.154047	ND	ND	186.0992908	ND	business/household	Alkanes
905	1	1	0	n-C29H60	248.0887728	ND	339.0727273	ND	93.0127551	business/household	Alkanes
920	1	1	0	n-C30H62	74.86422977	ND	42.39636364	169.2387707	ND	business/household	Alkanes
936	1	1	0	n-C31H64	275.0287206	32.41728395	306.7318181	ND	58.70408163	business/household	Alkanes
946	1	1	0	n-C32H66	87.36031332	ND	42.52	ND	ND	business/household	Alkanes
954	1	1	0	n-C33H68	140.4177546	ND	119.04	280.9929078	ND	business/household	Alkanes
181	1	3	0	1,3-Dimethylnaphthalene	104.5587467	ND	ND	ND	ND	industry	PAHs
403	1	3	0	1-Phenylnaphthalene	36.12793734	ND	1.709090909	36.07565012	ND	industry	PAHs
661	1	3	0	2,3-Benzofluorene	236.9321149	ND	ND	ND	ND	industry	PAHs
176	1	3	0	2,6-Dimethylnaphthalene	91.23759791	ND	42.24727273	1053.115839	ND	industry	PAHs
135	1	3	0	2-Methylnaphthalene	17.0078329	ND	ND	11.77304965	ND	industry	PAHs
437	1	3	0	2-Methylphenanthrene	57.48041775	ND	2.945454545	83.73522459	ND	industry	PAHs
486	1	3	0	2-Phenylnaphthalene	115.9033943	ND	8.774545455	224.6713948	1.762755102	industry	PAHs
447	1	3	0	4,5-Methylene-phenanthrene	ND	ND	ND	277.356974	ND	industry	PAHs
209	1	3	0	Acenaphthene	10.23759791	ND	ND	31.02600473	ND	industry	PAHs
372	1	3	0	Anthracene	77.13315927	ND	16.77090909	166.6666667	ND	industry	PAHs
770	1	3	0	Benzo(a)anthracene	276.2610966	ND	ND	825.9148936	ND	industry	PAHs
899	1	3	0	Benzo(a)pyrene	230.0704961	3.148148148	14.01818182	112.671395	4.283163265	industry	PAHs
746	1	3	0	Benzo(c)phenanthrene	44.38642298	ND	ND	134.9550827	ND	industry	PAHs
895	1	3	0	Benzo(e)pyrene	439.5822454	9.639506173	51.36363636	3380	13.95408163	industry	PAHs
951	1	3	0	Benzo(ghi)perylene	119.8067885	ND	ND	959.8392435	6.119897959	industry	PAHs
872	1	3	0	Benzo(j&k)fluoranthene	70.35770235	1.822222222	10.80727273	562.1607565	2.785714286	industry	PAHs
874	1	3	0	Benzo(k)fluoranthene	250.3890339	4.772839506	27.10545455	1397.777778	8.948979592	industry	PAHs
782	1	3	0	Chrysene & Triphenylene	229.0182768	ND	ND	676.0425532	ND	industry	PAHs
947	1	3	0	Dibenzo(a,h)anthracene	ND	ND	ND	535.2718676	ND	industry	PAHs
544	1	3	0	Fluoranthene	328.8511749	4.730864198	33.13090909	711.8014184	9.43622449	industry	PAHs
254	1	3	0	Fluorene	ND	ND	ND	51.47044917	ND	industry	PAHs
945	1	3	0	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	157.8642298	2.296296296	24.48	1367.51773	5.918367347	industry	PAHs
92	1	3	0	Naphthalene	11.2924282	ND	ND	11.33333333	ND	industry	PAHs
904	1	3	0	Perylene	231.227154	ND	239.6181818	1209.059102	112.8188776	industry	PAHs
364	1	3	0	Phenanthrene	130.7937337	ND	16.47636364	431.8297872	ND	industry	PAHs
584	1	3	0	Pyrene	374.689295	5.930864198	34.32727273	909.0543735	9.081632653	industry	PAHs
64	2	3	0	2,6-Dimethylphenol	ND	ND	ND	6.231678487	ND	industry	Phenols
130	2	3	0	3- & 4-tert-Butylphenol	ND	ND	ND	4.31678487	ND	industry	Phenols
52	2	3	0	3-&4-Methylphenol	ND	ND	80.72727273	ND	ND	industry	Phenols
79	2	3	0	3,5-Dimethylphenol	ND	ND	ND	ND	ND	industry	Phenols
217	2	3	0	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	ND	ND	22.89090909	106.1513002	ND	industry	Phenols
337	2	3	0	4-Nonylphenol	108.8328982	ND	60.4	1276.926714	39.29081633	industry	Phenols
264	2	3	0	4-tert-Octylphenol	3.054830287	ND	1.2	ND	ND	industry	Phenols
617	2	3	0	Bisphenol A	79.58746736	ND	ND	341.0307329	ND	industry	Phenols
23	2	3	0	Phenol	9.720626632	ND	ND	15.3144208	ND	industry	Phenols
813	2	4	0	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	266.4412533	223.3950617	428.3636364	843.0449173	210.0739796	business/household	Phthalates
716	2	4	0	Butyl benzyl phthalate	16.93211488	ND	9.123636364	62.85106383	ND	business/household	Phthalates
193	2	4	0	Dimethyl phthalate	12.18537859	ND	4.178181818	ND	ND	business/household	Phthalates
463	2	4	0	Di-n-butyl phthalate	ND	ND	ND	300.1607565	ND	business/household	Phthalates
864	2	4	0	Di-n-octyl phthalate	ND	ND	50.65454545	ND	ND	business/household	Phthalates
957	2	9	0	beta-Sitosterol	2057.992167	111.4345679	3343.229091	6571.962175	615.7244898	business/household	Sterols
950	2	9	0	Campesterol	540.1958225	22.72345679	873.84	ND	171.2780612	business/household	Sterols
894	2	9	0	Cholestane	ND	ND	ND	173.9479905	ND	business/household	Sterols
942	2	9	0	Cholesterol	638.9530026	50.55555556	1870.181818	3363.262411	327.8622449	business/household	Sterols
939	2	9	0	Cholesterol	4049.109661	541.6296296	4625.52	6401.172577	1810.117347	business/household	Sterols
932	2	9	0	Coprostanol	1636.937337	7.597530864	3179.178182	8801.08747	621.0433673	business/household	Sterols
940	2	9	0	Coprostanoone	469.4020888	ND	1143.72	3821.560284	209.7295918	business/household	Sterols
933	2	9	0	Epicoprostanol	421.3185379	ND	991.7963636	2894.799054	205.1403061	business/household	Sterols
956	2	9	0	Fucosterol	180.772846	31.14320988	270.7709091	ND	69.86479592	business/household	Sterols
84	2	9	0	1-Nonanol	ND	ND	ND	9.186761229	ND	business/household	Others
271	4	1	0	2-(Methylthio)-benzothiazol	40.42558747	ND	11.39272727	ND	ND	business/household	Others
953	2	9	0	24-Ethyl coprostanol	396.5535248	ND	1160.145455	4818.486998	247.8826531	business/household	Others
12	2	9	0	2-Butoxyethanol	ND	ND	ND	ND	ND	industry	Others
345	2	9	0	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	9.415143603	ND	4.290909091	ND	ND	business/household	Others
38	1	2	0	4-Cymene	21.22976501	ND	6.341818182	ND	ND	industry	Others
50	2	2	0	Acetophenone	ND	ND	ND	ND	ND	industry	Others
108	4	1	0	Benzothiazole	10.66840731	5.022222222	ND	ND	5.571428571	business/household	Others
332	7	1	0	b-HCH	ND	ND	ND	ND	ND	agriculture	Others
876	2	9	0	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	ND	ND	14.72727273	ND	ND	business/household	Others
394	3	9	0	Carbazole	ND	ND	ND	130.1513002	ND	industry	Others
229	2	9	0	Dibenzofuran	ND	ND	ND	48.83687943	ND	industry	Others
114	3	9	0	e-Caprolactam	ND	ND	25.36363636	74.97399527	ND	industry	Others
106	2	9	0	Ethanol, 2-phenoxy-	ND	7.498765432	ND	ND	ND	industry	Others
68	2	2	0	Isophorone	ND	ND	ND	16.95981087	1.12244898	industry	Others
228	2	5	0	Methyl dodecanoate	ND	ND	ND	ND	ND	business/household	Others
53	2	9	0	Octanol	53.22193211	ND	ND	ND	13.81632653	business/household	Others
633	1	4	1	PCB #110	ND	ND	ND	26.61938534	ND	industry	Others
414	1	4	1	PCB #28	ND	ND	ND	52.84160757	ND	industry	Others
844	1	1	0	Squalene	344.0522193	ND	495.5309091	2772.458629	448.2857143	business/household	Others
958	2	9	0	Stigmasterol	407.8276762	ND	1145.090909	1124.018913	313.9617347	agriculture	Others
952	2	9	0	Stigmasterol	939.1436031	41.34320988	1334.48	ND	356.1683673	agriculture	Others
849	5	1	0	Tricresyl phosphate	ND	ND	ND	ND	59.63010204	business/household	Others
760	5	1	0	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	44.46736292	ND	ND	135.1394799	ND	business/household	Others
Total concentration					19259	1152	23539	62223	6147		
Number of detected compounds					66	22	51	63	35		

付表(5)-4 各都市域河川底質における化学物質実態調査結果 単位：ng/g（強熱減量）

ID#	Code1	Code2	Code3	Name	Fukuoka	Hyogo	Osaka	Nagoya	Tokyo	Class	Category
63	1	1	0	n-C11H24	2053 ND	ND		52 ND		business/household	Alkanes
136	1	1	0	n-C13H28	2651 ND	ND		290 ND		business/household	Alkanes
213	1	1	0	n-C15H32	3222	100	392	458	185	business/household	Alkanes
311	1	1	0	n-C17H36	24296	383	5028 ND		694	business/household	Alkanes
427	1	1	0	n-C19H40	5710 ND		663	363	241	business/household	Alkanes
563	1	1	0	n-C21H44	5811 ND		495 ND	ND		business/household	Alkanes
642	1	1	0	n-C22H46	6584 ND	ND	ND	ND		business/household	Alkanes
687	1	1	0	n-C23H48	7191	276	751	609	395	business/household	Alkanes
741	1	1	0	n-C24H50	7490 ND	ND		1100 ND		business/household	Alkanes
794	1	1	0	n-C25H52	10792 ND		978	1476 ND		business/household	Alkanes
835	1	1	0	n-C26H54	7049 ND	ND		1072	478	business/household	Alkanes
854	1	1	0	n-C27H56	9275 ND		2130	2530 ND		business/household	Alkanes
879	1	1	0	n-C28H58	4722 ND	ND		1201 ND		business/household	Alkanes
905	1	1	0	n-C29H60	11814 ND		3496 ND		1979	business/household	Alkanes
920	1	1	0	n-C30H62	3565 ND		437	1092 ND		business/household	Alkanes
936	1	1	0	n-C31H64	13097	1907	3162 ND		1249	business/household	Alkanes
946	1	1	0	n-C32H66	4160 ND		438 ND	ND		business/household	Alkanes
954	1	1	0	n-C33H68	6687 ND		1227	1813 ND		business/household	Alkanes
181	1	3	0	1,3-Dimethylnaphthalene	4979 ND	ND	ND	ND		industry	PAHs
403	1	3	0	1-Phenylnaphthalene	1720 ND		18	233 ND		industry	PAHs
661	1	3	0	2,3-Benzofluorene	11282 ND	ND	ND	ND		industry	PAHs
176	1	3	0	2,6-Dimethylnaphthalene	4345 ND		436	6794 ND		industry	PAHs
135	1	3	0	2-Methylnaphthalene	810 ND	ND		76 ND		industry	PAHs
437	1	3	0	2-Methylphenanthrene	2737 ND		30	540 ND		industry	PAHs
486	1	3	0	2-Phenylnaphthalene	5519 ND		90	1449	38	industry	PAHs
447	1	3	0	4,5-Methylene-phenanthrene	ND	ND		1789 ND		industry	PAHs
209	1	3	0	Acenaphthene	488 ND	ND		200 ND		industry	PAHs
372	1	3	0	Anthracene	3673 ND		173	1075 ND		industry	PAHs
770	1	3	0	Benzo(a)anthracene	13155 ND	ND		5328 ND		industry	PAHs
899	1	3	0	Benzo(a)pyrene	10956	185	145	7179	91	industry	PAHs
746	1	3	0	Benzo(c)phenanthrene	2114 ND	ND		871 ND		industry	PAHs
895	1	3	0	Benzo(e)pyrene	20932	567	530	21806	297	industry	PAHs
951	1	3	0	Benzo(ghi)perylene	5705 ND	ND		6193	130	industry	PAHs
872	1	3	0	Benzo(k&l)fluoranthene	3350	107	111	3627	59	industry	PAHs
874	1	3	0	Benzo(k)fluoranthene	11923	281	279	9018	190	industry	PAHs
782	1	3	0	Chrysene & Triphenylene	10906 ND	ND		4362 ND		industry	PAHs
947	1	3	0	Dibenzo(a,h)anthracene	ND	ND		3453 ND		industry	PAHs
544	1	3	0	Fluoranthene	15660	278	342	4592	201	industry	PAHs
254	1	3	0	Fluorene	ND	ND		332 ND		industry	PAHs
945	1	3	0	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	7517	135	252	8823	126	industry	PAHs
92	1	3	0	Naphthalene	538 ND	ND		73 ND		industry	PAHs
904	1	3	0	Perylene	11011 ND		2470	7800	2400	industry	PAHs
364	1	3	0	Phenanthrene	6228 ND		170	2786 ND		industry	PAHs
584	1	3	0	Pyrene	17842	349	354	5865	193	industry	PAHs
64	2	3	0	2,6-Dimethylphenol	ND	ND		40 ND		industry	Phenols
130	2	3	0	3- & 4-tert-Butylphenol	ND	ND		28 ND		industry	Phenols
52	2	3	0	3-&4-Methylphenol	ND	ND	832 ND	ND		industry	Phenols
79	2	3	0	3,5-Dimethylphenol	ND	ND	ND	ND		industry	Phenols
217	2	3	0	4-Methyl-2,6-di-tert-butylphenol	ND	ND	236	685 ND		industry	Phenols
337	2	3	0	4-Nonylphenol	5183 ND		623	8238	836	industry	Phenols
264	2	3	0	4-tert-Octylphenol	145 ND		12 ND	ND		industry	Phenols
617	2	3	0	Bisphenol A	3790 ND	ND		2200 ND		industry	Phenols
23	2	3	0	Phenol	463 ND	ND		99 ND		industry	Phenols
813	2	4	0	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	12688	13141	4416	5439	4470	business/household	Phthalates
716	2	4	0	Butyl benzyl phthalate	806 ND		94	405 ND		business/household	Phthalates
193	2	4	0	Dimethyl phthalate	580 ND		43	ND		business/household	Phthalates
463	2	4	0	Di-n-butyl phthalate	ND	ND		1937 ND		business/household	Phthalates
864	2	4	0	Di-n-octyl phthalate	ND		522 ND	ND		business/household	Phthalates
957	2	9	0	beta-Sitosterol	98000	6555	34466	42400	13101	business/household	Sterols
950	2	9	0	Campesterol	25724	1337	9009 ND		3644	business/household	Sterols
894	2	9	0	Cholestane	ND	ND		1122 ND		business/household	Sterols
942	2	9	0	Cholesterol	30426	2974	19280	21698	6976	business/household	Sterols
939	2	9	0	Cholesterol	192815	31861	47686	41298	38513	business/household	Sterols
932	2	9	0	Coprostanol	77949	447	32775	56781	13214	business/household	Sterols
940	2	9	0	Coprostanone	22352 ND		11791	24655	4462	business/household	Sterols
933	2	9	0	Epicoprostanol	20063 ND		10225	18676	4365	business/household	Sterols
956	2	9	0	Fucosterol	8608	1832	2791 ND		1486	business/household	Sterols
84	2	9	0	1-Nonanol	ND	ND		59 ND		business/household	Others
271	4	1	0	2-(Methylthio)-benzothiazol	1925 ND		117 ND	ND		business/household	Others
953	2	9	0	2-Ethyl coprostanol	18884 ND		11960	31087	5274	business/household	Others
12	2	9	0	2-Butoxyethanol	ND	ND	ND	ND		industry	Others
345	2	9	0	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	448 ND		44 ND	ND		business/household	Others
38	1	2	0	4-Cymene	1011 ND		65 ND	ND		industry	Others
50	2	2	0	Acetophenone	ND	ND	ND	ND		industry	Others
108	4	1	0	Benzothiazole	508	295 ND	ND		119	business/household	Others
332	7	1	b-HCH	ND	ND	ND	ND	ND		agriculture	Others
876	2	9	0	Bis(2-ethylhexyl) sebacate	ND	ND	152 ND	ND		business/household	Others
394	3	9	0	Carbazole	ND	ND		840 ND		industry	Others
229	2	9	0	Dibenzofuran	ND	ND		315 ND		industry	Others
114	3	9	0	e-Caprolactam	ND	ND	261	484 ND		industry	Others
106	2	9	0	Ethanol, 2-phenoxy-	ND	441 ND	ND	ND		industry	Others
68	2	2	0	Isophorone	ND	ND		109	24	industry	Others
228	2	5	0	Methyl dodecanoate	ND	ND	ND	ND		business/household	Others
53	2	9	0	Octanol	2534 ND	ND	ND	ND	294	business/household	Others
633	1	4	1	PCB #110	ND	ND		172 ND		industry	Others
414	1	4	1	PCB #28	ND	ND		341 ND		industry	Others
844	1	1	0	Squalane	16383 ND		5109	17887	9538	business/household	Others
958	2	9	0	Stigmastanol	19420 ND		11805	7252	6680	agriculture	Others
952	2	9	0	Stigmasteryl	44721	2432	13758 ND		7578	agriculture	Others
849	5	1	0	Tricresyl phosphate	ND	ND	ND		1269	business/household	Others
760	5	1	0	Tris(2-ethylhexyl) phosphate	2117 ND	ND		872 ND		business/household	Others
Total concentration					917103	67794	242671	401441	130788		
Number of detected compounds					66	22	51	63	35		

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究によって、国内都市域河川における化学物質の実態を明らかにすることができた。これまでにAIQS-GCを用いた化学物質の環境実態に関する調査事例はいくつかあるものの、人口100万人以上の都市域を一斉に調査した例はほとんどない。本調査によって、多くの都市域河川から下水処理場を起源とする生活由来物質が検出されることが分かった。また、採水場所や時期によって、農業由来の農薬類や工業由来のフェノール類等を検知し、本研究で開発したスクリーニング法が化学物質の実態把握に有用であることを実証した。さらに、GC×GC-QTOFMSによるノンターゲット分析も行い、AIQS-GCで検出されなかった物質（データベース未登録物質）も複数発見した。検出強度が高かった物質については、データベースに登録して、レトロスペクティブ解析によって定量値を得ることができた。このように、ノンターゲット分析によってAIQS-GCを補完する手法はこれまでにほとんどなく、本研究がその先行的な事例になると考えられる。さらに、網羅的な分析手法によって、多成分の化学物質の存在を明らかにしただけでなく、各物質の毒性予測値を用いてデータの重み付けをして、優先的に調査すべき物質をリストアップした。これは、今後、複合化学汚染の実態解明や包括的なリスク評価を行う上で重要な知見になると考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はなし。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究では、GC-MSデータベース法を用いた環境汚染物質のスクリーニング法を開発した。これを用いることにより、将来的に以下のことが実現する可能性がある。

- ① 定常時における化学物質（未規制物質含む）の環境実態調査
- ② 事故や災害等の非定常時における環境実態調査（初期調査として）
- ③ 上記①と②のデータを比較することで、非定常時において流出や漏洩の可能性がある物質を速やかにリストアップして、避難指示や汚染拡大防止等の行政対応に役立てることができる
- ④ 化学物質の包括的なリスク評価や管理手法
- ⑤ 安全性評価のための分析技術

化学物質に係る現行の公定法は、定常時を想定して策定されており、環境基準物質や規制対象物質等の限られた物質を対象にしている。そのため、行政が今後取り組む課題としては、事故や災害等の非定常時対応への強化や未規制化学物質の監視などがあげられる。例えば、地震や台風などの自然災害発生時に、建造物倒壊に伴う有害化学物質の流出や漏洩等を速やかに検知し、必要な対策を講ずることは地域住民の安心や安全を確保する上で重要な取り組みになる。また、未規制の新興化学物質について環境実態を調べ、各物質の毒性情報にもとづいて優先的に調査する物質をリスト化することは、化学物質規制や管理を検討する上で有用な情報になる。本研究で得られた研究成果は、環境行政のニーズに合致するものであり、将来の環境政策や保全対策等への活用も大いに期待できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はなし。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はなし。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はなし。

<その他誌上発表（査読なし）>

（２）口頭発表（学会等）

- 1) 宮脇崇, 西野貴裕, 長谷川瞳, 東條俊樹, 松村千里, 高橋浩司, 門上希和夫：第20回日本水環境学会シンポジウム（2017年）「GC/MSデータベース法を用いた都市域河川水中有機化学物質のスクリーニング分析」
- 2) Miyawaki T., Takahashi K., Nishino T., Hasegawa H., Tojo T., Matsumura C. : The 38th International Symposium (Dioxin 2018), 2018, “Screening method of organic pollutants in river water of urban areas in Japan using a GC-MS database system “

（３）出願特許

特に記載すべき事項はなし。

（４）「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 有明工業高等専門学校 集中講義「生活由来化学物質の一斉分析方法について」（受講者32名）2016年12月20日
- 2) 保健環境フェア（福岡県保健環境研究所一般公開）パネル展示「GC/MSデータベース法を用いた都市域河川水中有機化学物質のスクリーニング分析」2018年6月9日
- 3) 研究所見学者（福岡県内の市民団体）に対する研究内容の解説（対象者7名）2018年10月24日

（５）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はなし。

（６）その他

特に記載すべき事項はなし。

8. 引用文献

- 1) 環境省：平成30年版 環境・循環型社会・生物多様性白書，第1章 第五次環境基本計画に至る持続可能な社会への潮流（2018）
- 2) 環境省：生活環境の保全に関する環境基準（別表2），<<https://www.env.go.jp/kijun/wt2-1-1.html>>
- 3) K. Kadokami, D. Jinya and T. Iwamura : Survey on 882 Organic Micro-Pollutants in Rivers throughout Japan by Automated Identification and Quantification System with a Gas Chromatography-Mass Spectrometry Database, *Journal of Environmental Chemistry*, **19**, 351-360, 2009.
- 4) Qingwei Bua, Qian Luo, Donghong Wangb, Kaifeng Rao, Zijian Wang and Gang Yu : Screening for over 1000 organic micropollutants in surface water and sediments in the Liaohe River watershed, *Chemosphere*, **138**, 519-525, 2015.
- 5) R. Zounkova, V. Jalova, M. Janisova, T. Ocelka, J. Jurcikova, J. Halirova, J. P. Giesy and K. Hilscherova : In situ effects of urban river pollution on the mudsnail *Potamopyrgus antipodarum* as part of an integrated assessment, *Aquatic Toxicology*, **150**, 83-92, 2014.
- 6) 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博：有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発, *分析化学*, **53**, 581-588, 2004.

- 7) K.Kadokami, K.Tanada, K.Taneda and K.Nakagawa : Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, *J. Chromatogr A*, **1089**, 219-226, 2005.
- 8) United States National Library of Medicine : ChemIDplus of TOXNET, available from, <<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/>>
- 9) 宮脇崇, 飛石和大, 竹中重幸, 門上希和夫 : マイクロウェーブ抽出を用いる土壌中有機汚染物質のスクリーニング法の開発, *分析化学*, **62**, 971-978, 2013.
- 10) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫 : 半揮発性化学物質多成分同時分析のためのガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計の性能評価物質, *分析化学*, **60**, 965-975, 2011.
- 11) B.D. Škrbić, K.Kadokami and I. Antić : *Environ Res.*, **166**, 130-140, 2018.
- 12) L. Kong, K. Kadokami, S. Wang, H.T. Duong and H.T.C. Chau : *Chemosphere*, **122**, 125-130, 2015.
- 13) H.T.C. Chau, K. Kadokami, H.T. Duong, L. Kong, T.T. Nguyen, T.Q. Nguyen, and Y. Ito : *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **25**, 7147-7156, 2018.
- 14) 宮脇崇, 高木総吉, 安達史恵, 小杉有希, 飯田春香, 渡邊喜美代, 小西浩之, 鈴木俊也, 岩淵勝己, 田原るり子, 永洞真一郎, 折原智明, 門上希和夫 : データベース法を用いた下水中生活由来化学物質の国内一斉調査, 第52回日本水環境学会年会講演要旨集, 211 (2018)
- 15) S. Pan, K. Kadokami, X. Li, H. T. Duong, and T. Horiguchi : Target and Screening Analysis of 940 Micro-Pollutants in Sediments in Tokyo Bay, Japan, *Chemosphere*, **99**, 109-116, 2014.
- 16) B.D. Škrbić, K. Kadokami, I. Antić, and G. Jovanović : Micro-pollutants in sediment samples in the middle Danube region, Serbia: occurrence and risk assessment, *Environ Sci. Pollut. Res.*, **25**, 260-273, 2018.
- 17) H.T. Duong, K. Kadokami, S. Pan, N Matsuura and T.Q. Nguyen : Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC-MS, *Chemosphere.*, **107**, 462-472, 2014.
- 18) 国際標準化機構ISO : 20596-1 (水質-揮発性環状メチルシロキサン の測定, パージ及びトラップガスクロマトグラフィ質量分析法を用いた方法: 2018)

III. 英文Abstract

Evaluation and Management of Emerging Chemicals by the Comprehensive Monitoring Using Local Networks

Principal Investigator: Takahiro NISHINO

Institution: Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection
1-7-5 Shinsuna, Koto-Ku, Tokyo 136-0075 JAPAN
Tel: +81-3-3699-1380 / Fax: +81-3-3699-1345
E-mail: nishino-t@tokyokankyo.jp

Cooperated by: Osaka City Research Center of Environmental Science, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences, Nagoya City Environmental Science Research Institute and Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences

[Abstract]

Key Words: Comprehensive analysis, Risk assessment, Predicted no effect concentration (PNEC), Pharmaceutical and Personal care Products (PPCPs)

A local network of regional environmental research institutes was used effectively to survey the emerging chemicals in five large cities (Tokyo, Nagoya, Hyogo, Osaka, and Fukuoka) in Japan. First, a comprehensive analysis of water and sediment samples from these five cities was carried out using a GC-MS and a LC-QTOFMS at the Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences and the Nagoya City Environmental Science Research Institute, respectively. The data from the comprehensive analysis and other information indicated which chemicals should be researched, preferentially, in each environmental medium. In the water samples, the chemicals studied came mainly from PPCPs, such as antibiotics (e.g., clarithromycin) and antihypertensives (e.g., telmisartan). In sediment samples, the chemicals researched included polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (e.g., benzo[a]pyrene) and plasticizers (e.g., bis(2-ethylhexyl)phthalate). Next, quantitative analyses of these chemicals were carried out in three environmental media (air, water, and sediment) as part of a risk assessment for aquatic organisms. The air samples taken during warm and cold seasons in the five cities were analyzed by the Osaka City Research Center of Environmental Science. Similarly, analyses of the water and sediment samples were carried out at the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection and the Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences, respectively. The risk assessment for aquatic organisms was carried out by comparing the analyzed data with the PNEC gathered from various sources. Results showed that the levels of five kinds of chemicals (clarithromycin, erythromycin, triclosan, diclofenac, and carbamazepine) exceeded the PNEC in several of the water samples. Concentrations of antibiotics such as clarithromycin or antihistamines such as fexofenadine tended to be higher in the cold season than in the warm season. In contrast, insect repellents such as N,N-diethyl-m-toluamide tended to be higher in the warm season than in the cold season.

Many of these chemicals were found in effluent from factories such as sewage treatment plants without being treated completely.

In the sediment samples, several kinds of PAHs were detected at concentrations higher than the effects range-low level set by the National Oceanic and Atmospheric Administration or the

PNEC calculated according to the equilibrium partitioning method.

In all the air samples, the same chemicals studied in the water and sediment samples were found at levels lower than detection limit. This showed that the chemicals researched in this study were either not generated from the air, in general, or were not volatilized into it.