

GC/MS スクリーニング分析による東京都内水域の化学物質実態調査

加藤みか・西野貴裕・下間志正

【要約】 GC/MS 全自動同定・定量データベース(AIQS-DB)を用いて、都内水域における化学物質の網羅分析・調査を実施したところ、工業や農業及び生活由来と思われる約 100 物質の未規制物質を含む化学物質が多数検出され、河川流域毎の汚染実態の特徴を把握できた。本調査結果は、平常時の水質データとして今後生じ得る事故・災害等の非常時の迅速な原因究明・対応力強化に活用できると考えている。

【目的】

東京都は荒川、多摩川等の流域面積の広い河川の下流域に位置しており、工業や農業及び生活由来の様々な化学物質が都内水域に流入していると推定される。しかし、継続的な調査・管理が行われているのは限られた規制物質のみであり、多種多様な未規制化学物質の環境実態は明らかとなっていない状況にある。そこで、都内水環境における化学物質の現状を網羅的に把握するために、GC/MS 全自動同定・定量データベース(AIQS-DB)を用いて、都内河川及び東京湾海水中の化学物質のスクリーニング分析・調査を実施した。

【方法】

2017年5月～11月に多摩川、荒川、隅田川、中川、江戸川等の河川及び東京湾の図1に示した約30地点の表層水を採取した。水試料は石英繊維ろ紙でろ過した後、ろ紙上の残渣(懸濁態)とろ液(溶存態)に分けて図2に示した方法で前処理を行った。分析は相対定量ソフトウェア(NAGINATA ver. 2, 西川計測)のAIQS-DB(約920物質登録)を用いて、図3に示した流れで多成分の有機化合物の同定・定量を行った。

【結果の概要】

(1)化学物質の検出状況 都内の河川及び東京湾で検出された物質の例を表1に示す。

工業や農業及び生活由来と思われる約 100 物質が数 ng/L～数 μg/L の濃度範囲で都内水域から検出された。このうち、例として化管法の第一種指定化学物質は 27 物質、環境基本法の要監視項目及び水道法の水質管理目標設定項目は 15 物質あったが、その他多くの物質は未規制物質であった。水試料を溶存態と懸濁態に分けて分析したところ、全体的に溶存態で多数の物質が検出され、懸濁態では LogPow が約 5 以上のステロイド類、炭素数の多いアルカン類(C₁₅～)、Squalane 等、疎水性の高い物質が主に検出された。

同一河川で見ると、都内で比較的上流に位置する地点に比べて中・下流域で検出物質が多くなる傾向が見られた。全体的にはアルカン類やフタル酸エステル類等が多数の地点で検出され、中・下流域では難燃剤のリン酸エステル類や医薬・化粧品類(PPCPs)の Crotamiton や Diethyltoluamide (DEET) 等が高頻度で検出された。なお、国内都市域の河川水においても、難燃剤や可塑剤、PPCPs 等の物質が検出されている²⁾。

各物質の検出濃度の最大値について、予測無影響濃度(PNEC)³⁾または水生生物保護のための水域管理参考濃度⁴⁾との比を求めたところ 1 または 0.1 を超える地点があった。図4に示したこれらの物質は、詳細な評価や情報収集の必要性があると思われた。

(2)河川の特徴 河川の特徴としては、河川水量に対して下水処理水の割合が多い⁵⁾多摩川中・下流域では生活由来の物質、荒川水域の隅田川では工業由来、中川の温暖期(5, 6月)では農薬が多く検出される傾向が見られた。とくに中川の上流部では水田利用の土地が広がっており、使用量⁶⁾の比較的多い水稻用除草剤の検出割合が高かった。また、検出された除草剤の Molinate や Simetryn は都内での排出はないと推計⁶⁾されており、他県からの流入であると推察された。本網羅分析により、河川流域の土地利用の違い等に由来する汚染源の影響が示唆された。

本調査結果は、平常時の水質データとして今後生じ得る事故・災害等の非常時の迅速な原因究明等に活用できると考えている。今後は本調査での検出物質から高リスク物質を選定し、詳細な調査を行う予定である。

【参考文献】

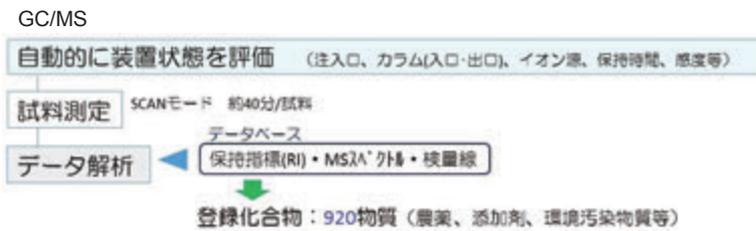
1) 陣矢ら：環境化学, Vol. 21(2011), 2) 宮脇ら：第20回日本水環境学会シンポジウム講演集, p. 115(2017), 3) 環境省「化学物質の環境リスク初期評価」<http://www.env.go.jp/chemi/risk/>, 4) エコケミストリー研究会「使いやすい PRTR 情報」<http://ecochemi.jp/PRTR.html>(2018.3現在), 5) 西野ら：環境化学, Vol. 18(2008), 6) 環境省：PRTR「農薬に係る適用対象別・対象化学物質別の届出外排出量推計結果」(平成27年度)



図1 調査地点



図2 網羅分析の前処理方法



AIQS-DBには、沸点(138~550℃)、LogPow(-0.65~15)と幅広い物性¹⁾の有機化合物が登録されている。DBに登録されている保持指標やMSスペクトルで物質同定を行う。また、標準試料を使用せずにDBに登録されている検量線を用いて、大凡の濃度を算出することができる。

図3 全自動同定・定量データベース(Automatic identification and quantity database system(AIQS-DB))を用いた分析の流れ

表1 GC/MSスクリーニング分析による都内水域の検出物質の例

<工業由来> 溶剤/洗浄剤 (Phenol, e-Caprolactam, 1,2-Dichlorobenzene, Isophorone, Diphenylamine,) 各種有機薬品・合成原料 (N-Ethylaniline, 2-Chloroaniline, Bisphenol A, 3-&4-Chlorophenol)	
<工業・生活由来> 可塑剤・安定剤・難燃剤等 フタル酸エステル類(Dicyclohexyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl)phthalate, Di-n-butyl phthalate, Di-n-octyl phthalate), Benzothiazole) リン酸エステル類(Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate, Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate, Tris(2-butoxyethyl) phosphate)	
<生活由来> 医薬・化粧品等 (Crotamiton, Caffeine, Diethyltoluamide(DEET), Squalane, Benzyl alcohol, L-Menthol, Acetophenone)	
<農業由来> 殺虫剤 (Carbofuran, Fenobucarb, Fenoxycarb) 殺菌剤 (Chloroneb, Hymexazol, Isoprothiolane) 除草剤 (Bromobutide, Molinate, Pretilachlor, Simetryn, Cafenstrole, Butachlor, Mefenacet)	
<その他> アルカン類(C10~C33) (化石燃料、植物起源) ステロイド類 (Cholesterol, 24-Ethyl coprostanol, Cholestanol) 4-Nitrophenol, Perylene 等	

工業や農業及び生活由来と思われる約100物質が数ng/L~数μg/Lの濃度範囲で検出された。河川水量に対して下水処理水の割合が高い「多摩川中・下流域」では生活由来の物質、「荒川・隅田川」では工業由来の物質が多く検出された。また、上流部に水田利用の土地が広がる「中川の温暖期」では使用量の比較的多い水稲用除草剤の検出割合が高かった。本網羅分析により、河川流域の土地利用の違い等に由来する汚染源の影響が示唆された。

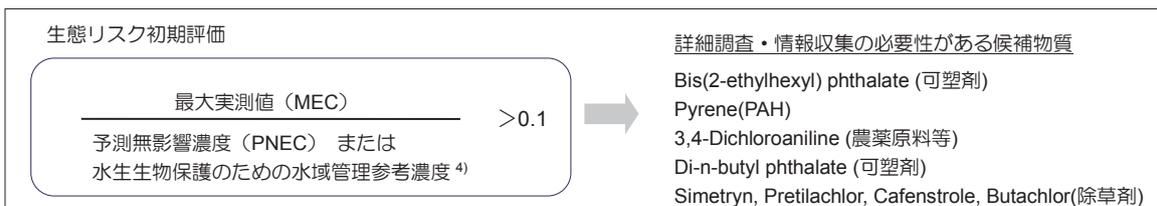


図4 生態リスク初期評価による詳細調査の候補物質の例

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。