

## 都市内河川における半揮発性有機化合物の AIQS-GC-MS による調査研究

加藤みか・西野貴裕・宮沢佳隆・飯田有香・大方正倫<sup>\*1</sup>・浅川大地<sup>\*1</sup>・東條俊樹<sup>\*1</sup>・  
長谷川瞳<sup>\*2</sup>・梶 拓也<sup>\*3</sup>・松村千里<sup>\*3</sup>

(<sup>\*1</sup> 大阪市立環境科学研究センター・<sup>\*2</sup> 名古屋市環境科学調査センター・<sup>\*3</sup> 兵庫県環境研究センター)

\*\*\*\*\*

【要約】 AIQS-GC-MS を用いたスクリーニング分析により、都市内河川水中の半揮発性有機化合物 (SVOCs) の調査を行った。4 都市域の河川において、工業や農業及び生活由来と思われる約 100 物質の SVOCs が数十～数千 ng/L 程度の濃度範囲で検出された。DB 登録の一部の物質について、同時に行った詳細なターゲット分析値と比較したところ、今後の化学物質管理への活用に向けて、分析の高感度化や低濃度範囲の精度検証等が望まれた。

\*\*\*\*\*

### 【目的】

国内都市域の河川において、未規制物質も含めた環境実態の全容は明らかとなっておらず、生態系への影響が懸念されている。そこで、GC-MS 全自動同定・定量データベース (AIQS-GC-MS) を用いたスクリーニング分析により、4 都市の河川における半揮発性有機化合物 (SVOCs) の調査を行った。さらに、データベース登録物質の一部について、同時に実施したターゲット詳細分析値と比較し、環境実態調査・化学物質管理への活用に向けて、AIQS-GC-MS のスクリーニング分析法の妥当性を確認した。

### 【方法】

東京都(多摩川等)、名古屋市(新堀川等)、大阪市(第二寝屋川)、兵庫県(猪名川等)の 17 河川、合計 29 地点における表層水を 2020 年 2 月 (寒候期)、7,8 月 (暖候期) に採取した。スクリーニング分析として、河川水試料約 200mL についてジクロロメタンによる液液抽出、脱水・濃縮後、内部標準物質を添加して 1mL に定容、GC-MS SCAN モードにて一斉分析、データ解析ソフトウェア (AXEL for NAGINATA ver.1.2.8、西川計測) の AIQS-DB を用いて定性・半定量を行った。同試料のターゲット詳細分析は、固相抽出・LC-MSMS (医薬品類、ネオニコチノイド系殺虫剤、リン酸エステル系難燃剤等) は東京都環境科学研究所にて、液液抽出・GC-MS (香料等の生活由来物質) は大阪市立環境科学研究センターにて実施した<sup>1)</sup>。

### 【結果の概要】

AIQS-GC-MS のスクリーニング分析により、4 都市域の河川において、工業や農業及び生活由来と思われる約 100 物質の SVOCs が数十～数千 ng/L 程度の濃度範囲で検出された。とくにリン酸・フタル酸エステル系の樹脂添加剤、Crotamiton、Caffeine 等の医薬品等 (PPCPs) が全体的に高頻度で検出された。

ターゲット詳細分析の対象物質のうち、AIQS-DB に登録されている 23 物質について、同試料の分析値と比較したところ、スクリーニング分析において比較的高濃度で検出された DEET や Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate (TCPP)等のリン酸エステル系難燃剤は、ターゲット詳細分析値とほぼ同等であったが、数十 ng/L 以下と比較的低濃度で検出された物質は全体的に詳細分析に比べて差異が大きい傾向が見られた。また、固相抽出・LC-MSMS の詳細分析において、高頻度に検出されたネオニコチノイド系殺虫剤等は、濃度レベルが数 ng/L 程度であり<sup>2)</sup>、AIQS-GC-MS のスクリーニング分析ではほぼ不検出の結果となった。スクリーニング分析で、予測無影響濃度(PNEC)またはその 1/10 の濃度を超過する濃度レベルで河川中に存在する可能性がある物質が確認された一方で、GC-MS の感度不足により、PNEC レベルの実態把握が困難な物質も多くあった。

今後の環境実態調査・化学物質管理への活用に向けて、分析装置の高感度化や性能維持のための保守管理の徹底、DB の充実化 (新規物質の DB 登録、低濃度範囲の定量精度の検証、検出下限値の確認等)、網羅性を考慮した AIQS-LC との併用 (GC-MS での分析困難物質は AIQS-LC で対応) が望まれた。

【参考文献】 1) 環境研究総合推進費 (JPMEERF20195054) 終了研究成果報告書 (2022)、2) 加藤ら：第 23 回日本水環境学会シンポジウム講演集、p225 (2020)

【謝辞】 本研究の一部は(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費 (JPMEERF20195054) により実施した。

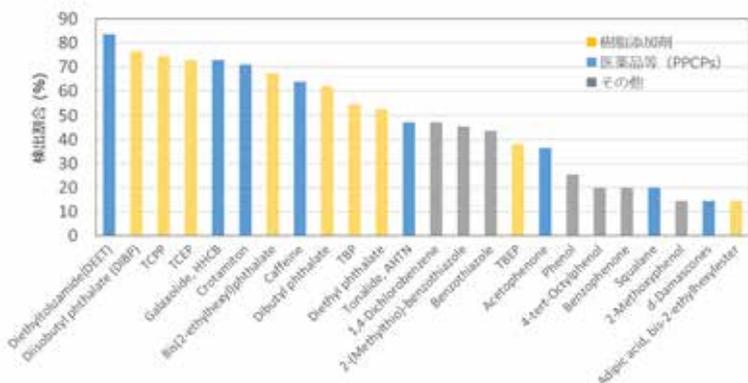


図1 国内4都市域河川におけるSVOCsの検出割合(AIQS-GC-MS)  
(29地点(東京都, 名古屋市, 大阪市, 兵庫県)2020年寒候期・暖候期)

4都市域(東京都、名古屋市、大阪市、兵庫県)の河川において、樹脂添加剤(リン酸エステル系難燃剤、フタル酸エステル系可塑剤)、医薬品・化粧品・食品添加剤等の生活由来物質(PPCPs)が全体的に高頻度で検出された。

AIQS-GC-MS: 全自動同定・定量 DB システム (Automated Identification and Quantification Database)を用いた GC-MS スクリーニング分析 (DBには、沸点(138~550℃)、LogPow(-0.65~15)と幅広い物性の約920物質が登録されている。)

SVOCs: 半揮発性有機化合物 (Semi-Volatile Organic Compounds)  
TCPP: リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)  
TCEP: リン酸トリス(2-クロロエチル)  
TBP: リン酸トリブチル  
TBEP: リン酸トリス(2-ブトキシエチル)

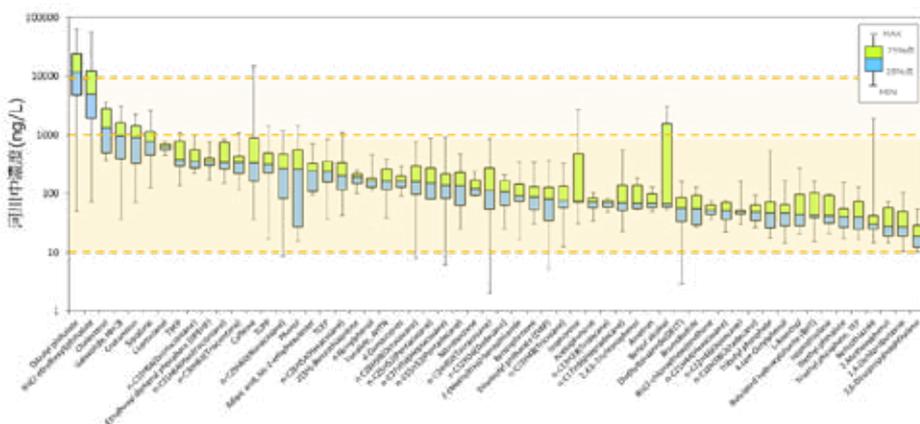


図2 国内4都市域河川におけるSVOCs濃度(AIQS-GC-MS)  
(29地点(東京都, 名古屋市, 大阪市, 兵庫県)2020年寒候期・暖候期)

4都市域の河川において、多くの物質が数十~数千ng/L程度の濃度範囲で検出された。

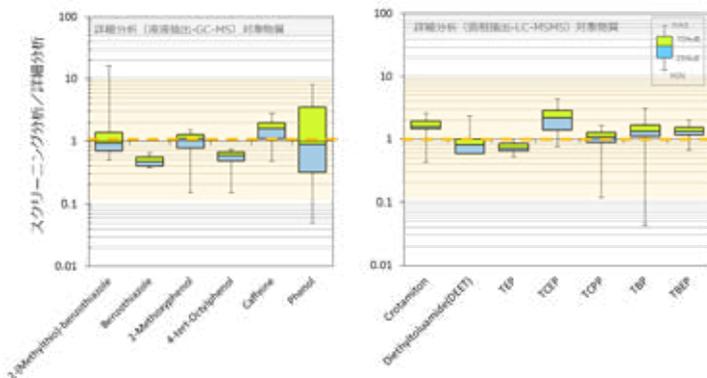


図3 国内4都市域河川中SVOCsのスクリーニング分析値と詳細分析値との比較例  
(29地点(東京都, 名古屋市, 大阪市, 兵庫県)2020年寒候期・暖候期)

スクリーニング分析での検出レベルが、比較的高濃度 (DEET やリン酸エステル系難燃剤の一部)の物質は、詳細分析値とほぼ同等となった。一方で、比較的低濃度(数十ng/L以下)または現状の条件ではややGC-MS分析が困難となる高極性物質等は、詳細分析との差異が大きい傾向が見られた。また、データ偏りのある物質(TCEP等)は、AIQS-GC-MSの既存検量線を見直すことで定量精度が向上すると考えられた。

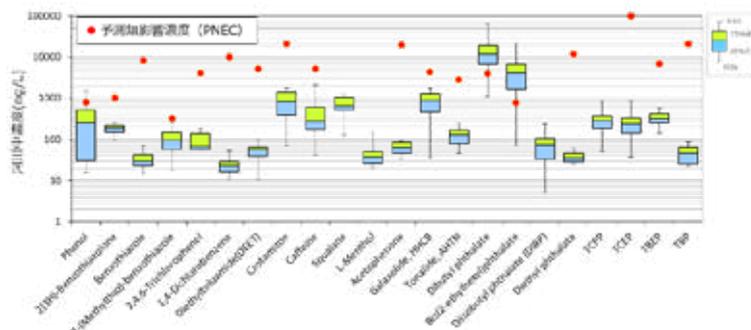


図4 東京都内河川中SVOCs濃度の例(AIQS-GC-MS)  
(16地点(東京都)2020年寒候期・暖候期)

予測無影響濃度(PNEC)またはその1/10の濃度を超過する濃度レベルで、河川中に存在する可能性のある物質(Phenol, Dibutyl phthalate, Bis(2-ethylhexyl)phthalate, 2-(Methylthio)-benzothiazole, 2(3H)-Benzothiazolone, Caffeine, Galaxolide(HHCB)等)を確認した。今後、詳細分析による継続調査が望まれる。