

化学物質の網羅的簡易迅速測定法を用いた 福岡市内河川水の分析 (2024 年度)

井戸下風花・嶋田誠・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所環境科学課

A Study of Non-Target Screening of Chemicals from River Water in Fukuoka City (2024)

Fuka IDOSHITA, Makoto SHIMADA and Etsuko MIYAZAKI

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

昨年度に引き続き、自動同定・定量データベースシステム (AIQS-GC) を用いて、福岡市内 16 地点の河川水における平常時に検出される化学物質の実態調査、さらに災害時等に環境中の事故水の対照となるデータの蓄積を目的としたスクリーニング分析を行った。その結果、昨年度と同様の化学物質が自動検出された。自動検出された化学物質は、フタル酸ジエチル等の可塑剤、香料、医薬品、農薬類、フェノール類、界面活性剤、アルカン類等であった。また、Ⅱ型共同研究において、精度管理を目的としたラウンドロビンテストに参加した結果、河川水に添加した 66 種の農薬のうち 62 種の自動検出が可能であり、64 種の回収率が 50~200% の範囲内であった。

Key Words : 河川水 river water, 農薬 pesticides, AIQS Automated Identification and Quantification System, ガスクロマトグラフ質量分析 Gas Chromatograph Mass Spectrometry: GC-MS

1 はじめに

2010 年代以降、全国では地震、異常気象に伴う集中豪雨等の自然災害が多く発生している。福岡市は活断層である警固断層帯付近に位置し、将来的にこの断層が活動した場合、甚大な被害が生じるおそれがある。このような大規模な災害に伴い事業場等からの流出事故が生じた際には、公共用水域等への化学物質漏洩が懸念される。現在、国内で使用される化学物質の種類は膨大で多岐にわたるため、災害時の迅速な対応には、標準品を入手せずともデータベースにより、定性・定量する分析方法が有効であると考えられる。その中でも、自動同定・定量データベースシステム (AIQS-GC) を用いたスクリーニング分析が注目されており、福岡市保健環境研究所では、国立環境研究所と地方環境研究所との AIQS-GC を用いた共同研究 (以下、「Ⅱ型共同研究」とする。) に令和元年度から参加している。

また、当所では、昨年度に市内 16 地点の河川水を対象に、AIQS-GC を活用し、当所で保有する 2 つのデータベ

ースであるⅡ型 AIQS 及び NAGINATA を用いて、平常時に検出される化学物質の実態調査及び災害時等に環境中の事故水の対照とすることを目的としたスクリーニング分析を行った¹⁾。令和 6 年度においても、化学物質の実態調査及び事故水の対照となるデータの蓄積を目的として、引き続き同様のスクリーニング分析を行ったため、その結果を報告する。

また、令和 6 年度にⅡ型共同研究の「災害時における化学物質の網羅的簡易迅速測定法を活用した緊急調査プロトコルの開発」の一環として、地方環境研究所間における分析精度の検証を目的とし、同一の試料を各地方研究所で分析を行い、その定量値及び添加回収率を比較する試験 (以下、「ラウンドロビンテスト」とする。) に参加したため、その結果についても併せて報告する。

2 実験方法

2.1 試料

2.1.1 河川水質試料

令和6年10月に市内環境基準点16地点の河川から採取した水を水質試料とした。採水地点は、本市の東部から順に浜田橋、名島橋、雨水橋、休也橋、塔の本橋、千鳥橋、金島橋、板付橋、住吉橋、旧今川橋、飛石橋、興徳寺橋、壱岐橋、上鯉川橋、玄洋橋及び昭代橋とした。図1に概略地図を示す。



図1 採水地点図
(河川名及び●で採水地点を示す)

2.1.2 ラウンドロビンテスト水質試料

国立環境研究所から送付された茨城県土浦市霞ヶ浦の河川水をラウンドロビンテスト水質試料とした。

2.2 標準品・試薬等

ジクロロメタン：関東化学製残留農薬・PCB 試験用（5000倍濃縮）を用いた。

河川試験用内部標準溶液：林純薬工業製 NAGINATA 内部標準 Mix II (4-クロロトルエン-*d*₄, 1,4-ジクロロベンゼン-*d*₄, ナフタレン-*d*₈, フェナントレン-*d*₁₀, アセナフテン-*d*₁₀, クリセン-*d*₁₂ 及びベリレン-*d*₁₂ が各 50 µg/mL 含まれる *n*-ヘキサン溶液) を用いた。

ラウンドロビンテスト用内部標準溶液：林純薬工業 NAGINATA 内部標準 Mix (4-クロロトルエン-*d*₄, 1,4-ジクロロベンゼン-*d*₄, ナフタレン-*d*₈, フェナントレン-*d*₁₀, アセナフテン-*d*₁₀, クリセン-*d*₁₂ 及びベリレン-*d*₁₂ が各 10 µg/mL 含まれる *n*-ヘキサン溶液) を用いた。

装置性能評価用標準液：林純薬工業製 AIQS/NAGINATA クライテリア Mix III 標準品 (2,4-ジクロロアニリン, 2,4-ジニトロアニリン, 2,6-ジクロロフェノール, 2,6-ジメチルアニリン, 2,6-ジメチルフェノール, キャプタホール, クロルピリホス, クロルピリホスメチル, フェントロチオン, イソキサチオン, シマジン, 1-オクタノール, ベンゾチアゾール, フタル酸ジエチル, リン酸トリブチル, ペンタクロロフェノール, リン酸トリス (2-ク

ロロエチル), DFTPP, フタル酸ベンジル, ノナン (C₉), デカン (C₁₀), ウンデカン (C₁₁), ドデカン (C₁₂), トリデカン (C₁₃), テトラデカン (C₁₄), ペンタデカン (C₁₅), ヘキサデカン (C₁₆), ヘプタデカン (C₁₇), オクタデカン (C₁₈), ノナデカン (C₁₉), エイコサン (C₂₀), ヘンエイコサン (C₂₁), ドコサン (C₂₂), トリコサン (C₂₃), テトラコサン (C₂₄), ペンタコサン (C₂₅), ヘキサコサン (C₂₆), ヘプタコサン (C₂₇), オクタコサン (C₂₈), ノナコサン (C₂₉), トラコンタン (C₃₀), ヘントリアコンタン (C₃₁), ドトリアコンタン (C₃₂), トリトリアコンタン (C₃₃), 4-クロロトルエン-*d*₄, 1,4-ジクロロベンゼン-*d*₄, ナフタレン-*d*₈, フェナントレン-*d*₁₀, アセナフテン-*d*₁₀, クリセン-*d*₁₂ 及びベリレン-*d*₁₂ が各 1 µg/mL 含まれるジクロロメタン溶液) を用いた。

アセトン：関東化学製残留農薬・PCB 試験用（5000倍濃縮）を用いた。

n-ヘキサン：関東化学製残留農薬・PCB 試験用（5000倍濃縮）を用いた。

塩化ナトリウム：富士フィルム和光純薬製残留農薬・PCB 試験用を 600°C, 3 時間加熱したものを用いた。

無水硫酸ナトリウム：富士フィルム和光純薬製残留農薬・PCB 試験用を 600°C, 3 時間加熱したものを用いた。

精製水：アドバンテック製 RFU666HA で精製した超純水を用いた。

ラウンドロビンテスト添加標準溶液：66 種農薬混合標準液 (ジクロロボス (DDVP), ジクロベニル (DBN), エトリジアゾール, クロロネブ, イソプロカルブ, モリネート, フェノブカルブ, トリフルラリン, ベンフルラリン, ペンシクロン, ジメトエート, シマジン, アトラジン, プロピザミド, ピロキロン, ダイアナジン, クロロタロニル, ジスルホトン, イプロベンホス, テルブカルブ, プロモブチド, トルクロホスメチル, アラクロー, シメトリン, メタラキシル, ジチオピル, フェントロチオン, エスプロカルブ, マラチオン, クロルピリホス, チオベンカルブ, フェンチオン, フサライド, ペンディメタリン, ジメタメトリン, イソフェンホス, メチルダイムロン, フェントエート, キャプタン, プロシミドン, ジメピペレート, メチダチオン, ブタミホス, ナプロパミド, フルトラニル, プレチラクロー, イソプロチオラン, ブプロフェジン, イソキサチオン, メプロニル, クロルニトロフェン, エディフェンホス, プロピコナゾール (異性体 1 及び異性体 2), テニルクロール, プリブチカルブ, プリダフェンチオン, イプロジオン, EPN, ピペロホス, アニロホス, ビフェノックス, ピリプロキシフェン, メフェナセット, カフェンストロール, エトフェンブロックス及びトリクロロホン (DEP)) を

用いた。

2.3 装置・器具等

振とう器：宮本理研製シェーカーMW-DRV

分液ろ紙：ADVANTEC 2S

ガスクロマトグラフタンデム質量分析計：Agilent7000D

2.4 試験溶液の調製

2.4.1 河川試料試験溶液

2.1.1 の河川水質試料 0.5 L を 1 L 分液ロートに分取し、pH が 6～8 であることを確認後、塩化ナトリウム 15 g を添加、溶解した後、ジクロロメタン 50 mL を加えて 10 分間の振とう抽出を 2 回繰り返す、静置した。その後、ジクロロメタン層を分液ろ紙に無水硫酸ナトリウムを重層して脱水し、5 mL 程度に減圧濃縮した。ガラス製試験管に移し、窒素気流下で 0.5 mL に濃縮し、河川試験用内部標準溶液を 10 μ L 添加し河川試料試験溶液とした。精製水を同様に操作したものを河川空試験溶液とした。

2.4.2 ラウンドロビンテスト試験溶液

2.1.2 のラウンドロビンテスト水質試料 0.5 L にラウンドロビンテスト添加標準溶液 500 μ L を添加したものを、2.4.1 と同様に操作し、ラウンドロビンテスト用内部標準溶液を 50 μ L 添加しラウンドロビンテスト試験溶液とした。精製水を同様に操作したものをラウンドロビンテスト空試験溶液とした。

2.4.3 ラウンドロビンテスト標準溶液

ラウンドロビンテスト添加標準溶液 200 μ L にラウンドロビンテスト用内部標準溶液を 20 μ L 添加したものをラウンドロビンテスト標準溶液とした。

2.5 分析条件

GC-MS の測定条件を表 1 に示す。

表 1 GC-MS 条件

項目	測定条件
GC	Agilent7890B
MS	Agilent7000D
カラム	DB-5ms (Agilent製) 30 m×0.25 mm, 0.25 μ m
温度	40°C (2min) -8°C/min-310°C (5min)
注入口	250°C
トランスファーライン	300°C
イオン源	200°C
注入方法	スプリットレス
注入量	1 μ L
キャリアガス	He
イオン化	EI法
スキャン範囲	45amu-600amu
スキャン速度	0.3 s/スキャン

2.6 解析条件

2.5 GC-MS 条件で分析したデータを II 型 AIQS 及び NAGINATA の 2 つの方法で解析を行った。自動定性解析の結果、点数化された判定が 5 点以上となった化学物質を検出（以下、「自動検出」とする。）とした。ただし、自動検出された場合でも空試験結果と比較して、定量値が空試験以下である化学物質及びライブラリサーチの一致率が低い化学物質については不検出と判断した。

II 型 AIQS : AXEL for NAGINATA ver1.2.8 II 型共同研究用 No.36

NAGINATA : NAGINATA2 GC-MS 相対定量・精度管理支援ソフトウェア ver.2.03.05

3 実験結果及び考察

3.1 河川水の分析結果

3.1.1 河川空試験

精製水を 2.4.1 の方法で前処理を行い GC-MS による分析を行った。そのデータ解析を II 型 AIQS 及び NAGINATA による方法で行った。II 型 AIQS による解析では河川空試験溶液からフタル酸ジイソブチル (DIBP)、フタル酸ジエチル、アルカン類等が自動検出された。同様に、NAGINATA による解析ではフタル酸ジブチル、フタル酸ジエチルヘキシル、フタル酸ジシクロヘキシル及びアルカン類が自動検出された。これらのフタル酸エステル類については、試験室由来であり、アルカン類については装置性能評価用標準液由来であると考えられた。

3.1.2 河川試料試験溶液

市内環境基準点 16 地点における河川水を 2.4.1 の方法で前処理を行い GC-MS による分析を行った。II 型 AIQS による結果を表 2 に、NAGINATA による結果を表 3 に示す。II 型 AIQS では 43 物質、NAGINATA では 21 物質が河川水から自動検出され、昨年度の河川における検出数である II 型 AIQS の 50 物質、NAGINATA の 14 物質と大差はなかった。自動検出された化学物質は、フタル酸ジエチル等の可塑剤、香料、医薬品、農薬類、フェノール類、界面活性剤、アルカン類等であり、作年度と同様の傾向であった。特に、昆虫忌避剤のジエチルトルアミドは、II 型 AIQS で 6 地点から自動検出され、昨年度の 6 地点と同様の傾向を示した。また、そのうち 2 地点で NAGINATA でも同程度の化学物質が自動検出された。平成 25 年度に今回と同一河川を対象として実施した調査において、ジエチルトルアミドはほぼ全ての地点で検出され、年間を通して検出頻度が高かったとの報告があった²⁾ことから、虫よけスプレー等に広く使用されて

いるジエチルトルアミドは、10年以上の長期間に渡り継続的に広く使用されていると推察された。一方で、令和6年度に昨年度よりも自動検出地点が増加した化学物質として防腐剤の2-フェノキシエタノールがあった。令和6年度における2-フェノキシエタノールは、II型AIQSで8地点、NAGINATAで9地点から自動検出されたが、昨年度はII型AIQSの1地点からのみであった。逆に、令和6年度の方が昨年度よりも自動検出地点が減少した化学物質として酸化防止剤の2-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノール及びジブチルヒドロキシトルエン（BHT）、除草剤のジメタメトリン、香料成分の3,5-ジブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド、アゾ染料の1-ナフチルアミンがあった。これらの5物質は、令和6年度のII型AIQS及びNAGINATAにおいていずれの地点からも自動検出されなかったが、昨年度のII型AIQSで2-*tert*-ブチル-4-メトキシフェノールが13地点、ジメタメトリンが8地点、NAGINATAではジブチルヒドロキシトルエン（BHT）が3地点、3,5-ジブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒドが2地点、1-ナフチルアミンが1地点から自動検出されていた。このように、一部の化学物質については、II型AIQS及びNAGINATAの検出状況に年度による差が生じたことから、引き続きデータの蓄積が必要であると考えられた。

3.1.3 同一河川における地点ごとの比較

御笠川の採水地点である板付橋、金島橋及び千鳥橋の3地点のうち、金島橋及び千鳥橋の2地点で自動検出された化学物質の種類及び濃度が同様の傾向を示しており、他の調査地点と比べて高濃度で検出された。これらの2地点においては、II型AIQSでは可塑剤のフタル酸ジエチル、リン酸トリス（2-クロロエチル）、フタル酸ジメチル、難燃剤のTCPP、昆虫忌避剤のジエチルトルアミド、殺虫剤や日焼け止めに使用されるベンゾフェノン、かゆみ止めのクロタミトン、香料成分のガラクソリド、 δ -ダマスコン等が自動検出され、NAGINATAでは、フタル酸ジエチル、クロタミトン、ジエチルトルアミド等が自動検出された。さらに、金島橋は、下流に位置する千鳥橋よりも化学物質の自動検出数が多く、検出濃度が高い傾向が認められた。平成25年度の調査結果²⁾においても同様の報告がされており、両地点が下水処理場の下流に位置していることから、下水の影響を受けていると考えられた。

一方で、多々良川の採水地点である雨水橋及び名島橋の2地点間においては、他の調査地点との間で自動検出数及び検出濃度に大きな差が認められなかったものの、II型AIQSでは上流の雨水橋よりも下流の名島橋の方が

化学物質の自動検出数が多く、検出濃度が高い傾向が認められ、名島橋が下水放流口の下流にあり下水の影響を受けていると考えられた。

3.1.4 II型AIQS及びNAGINATAとの比較

3.1.2で示したとおり、II型AIQSの方がNAGINATAよりも多くの化学物質が自動検出された。II型AIQS及びNAGINATAの両ソフトで共通して自動検出された化合物は可塑剤のフタル酸エステル類、医薬品のクロタミトン、防腐剤の2-フェノキシエタノール、香料成分のベンゾチアゾール、界面活性剤の4-ノニルフェノール、難燃剤のTCPP、昆虫忌避剤のジエチルトルアミド及び消毒剤等に使用されるフェノールであった。また、定量値に関しては大半の物質において、II型AIQS及びNAGINATAの両ソフトによる定量結果が一致していた。

3.2 ラウンドロビンテストの分析結果

3.2.1 ラウンドロビンテスト空試験

2.4.3で得られた試験溶液をGC-MSで3回測定し、そのデータをII型AIQSで解析を行った結果、空試験液からフタル酸類、アルカン類及びアルコール類が自動検出された。

3.2.2 ラウンドロビンテスト標準溶液

3.2.1同様に測定・解析を行ったラウンドロビンテスト標準溶液結果を表4に示す。ラウンドロビンテスト標準溶液の66種の農薬のうち62種が自動検出され、ビフェノックス、トリクロロホン、イプロジオン及びプロピコナゾール異性体1の4種が自動検出されなかった。

3.2.3 ラウンドロビンテスト試験溶液

3.2.1同様に測定・解析を行ったラウンドロビンテスト試験溶液結果を表5に示す。3.2.2の結果と同様に、添加した66種の農薬のうち62種が自動検出され、ビフェノックス、トリクロロホン、イプロジオン及びプロピコナゾール異性体1の4種が自動検出されなかった。これらの結果から、実際の環境水等でマトリクスが存在していたとしても標準溶液と同等の結果が得られることが分かった。回収率については66物質中64物質が、50～200%の範囲内であり、AIQS-GCによるスクリーニング分析法暫定マニュアル³⁾（以下、「暫定マニュアル」とする。）の基準を満たした。ただし、ジチオピルについては回収率が200%を超過し、プロピコナゾール異性体2においては回収率が50%未満であり、暫定マニュアルの基準の範囲外であった。これらの結果から、II型AIQSによる自動同定及び定量は、標準品を用いない場合でも、一定の精度で河川水中の化学物質の把握が可能であることが示唆された。

表 2 市内環境基準点 16 地点における河川水の II 型 AIQS による自動同定・半定量結果

検出された物質	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	浜田橋	名島橋	雨水橋	休也橋	原の本橋	千鳥橋	金島橋	板付橋	住吉橋	田今川橋	飛石橋	興徳寺橋	恵岐橋	上杉川橋	玄洋橋	昭代橋
フタル酸ジブチル (DBP)	-	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フタル酸ジエチルヘキシル	-	0.37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フタル酸ジエチル	-	0.04	0.04	0.06	0.07	0.10	0.15	0.06	0.04	0.06	0.11	0.04	0.04	0.06	0.05	0.19
ジブチルヒドロキシトルエン (BHT)	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド	-	0.03	-	-	-	-	0.05	0.12	-	-	0.13	-	-	0.07	-	-
ベンゾチアゾール	0.04	0.08	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	-	0.04	0.04	0.05	0.04
TCPP Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate1	-	0.12	-	-	-	0.28	0.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-
オクタデカン	0.06	0.04	-	0.05	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フェノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23	-	-	-	-	-	-
ヘプタデカン	0.19	0.05	0.04	0.10	-	0.19	-	0.42	0.10	-	0.06	-	-	0.04	-	-
ノナデカン	0.06	-	-	-	-	-	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-
アニリン	0.03	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3- <i>tert</i> -ブチルフェノール&4- <i>tert</i> -ブチルフェノール	-	-	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
リン酸トリエチル	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
リン酸トリス (2-クロロエチル)	0.21	0.10	-	-	-	0.24	0.48	0.04	-	-	-	0.02	-	-	0.08	-
L-メントール	-	-	0.03	0.03	0.04	-	-	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	-	-	0.04
2,6-ジ- <i>tert</i> -ブチル-1,4-ベンゾキノン	-	-	-	-	-	0.04	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-
1-ノナノール	0.08	-	-	0.09	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
キノリン	-	-	-	-	-	0.04	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ジエチルトルアミド	-	0.02	-	0.02	0.04	0.05	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	0.02
クロタミトン	-	0.24	0.05	0.07	0.09	0.48	1.2	-	0.06	-	-	-	-	-	-	0.15
ガラクソリド	-	0.03	-	-	-	0.21	0.83	-	-	-	-	-	-	-	-	-
トナリド	-	0.03	-	-	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ベンジルアルコール	0.08	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-フェノキシエタノール	0.28	-	-	0.18	-	-	-	-	-	-	0.17	0.14	0.15	0.15	0.15	0.18
2-ヒドロキシベンゾチアゾール	-	-	-	0.07	-	0.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カフェイン	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-	-	0.36	-	0.17	-
医薬品	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
塗料、アルカン	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
燃料、アルカン	-	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合成樹脂可塑性	0.02	-	-	0.03	0.02	0.03	0.05	-	-	0.02	-	-	-	0.02	-	0.02
ビス (2-クロロエチル) エーテル	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ベンタメルベンゼン	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ベンゾフェノン	-	0.03	0.04	0.04	-	0.09	0.11	-	0.03	-	0.05	0.03	-	0.05	-	0.05
ベンタデカン	-	-	-	0.02	0.04	0.03	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-
2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール	-	-	-	0.02	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-ニルフェノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	0.02	-	0.02
2,4-ジクロロ-p-ターフェニル&2,5-ジクロロ-p-ターフェニル総線油	-	-	-	-	1.0	-	1.4	-	-	-	0.05	-	-	-	-	0.34
α-ダマスコン	-	-	-	-	0.53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
香料	-	-	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
δ-ダマスコン	-	-	-	-	-	0.17	0.35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-ジクロロフェノール	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
有機合成原料	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
合成繊維樹脂原料	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-
カプロラクタム	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ジメチアミド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
除草剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	-	-
プロピザミド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05

単位：μg/L. 半定量による定量値0.01μg/L以上を表示

表3 市内環境基準点 16 地点における河川水の NAGINATA による自動同定・半定量結果

検出された物質	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
用途	浜田橋	名島橋	雨水橋	休也橋	塔の本橋	千鳥橋	金島橋	坂付橋	住吉橋	旧今川橋	飛石橋	真徳寺橋	恵岐橋	上鯉川橋	玄洋橋	昭代橋
フタル酸ジブチル	0.66	-	0.41	0.41	2.8	3.4	3.2	3.9	1.2	0.94	3.3	0.41	-	2.7	0.41	5.5
フタル酸ジエチルヘキシル	0.70	-	0.42	0.70	0.82	0.60	0.61	1.1	0.66	0.62	0.61	0.49	0.50	-	0.48	0.61
フタル酸ジシタロヘキシル	-	0.11	0.14	-	0.30	-	0.22	0.34	0.24	0.22	-	-	-	0.13	-	0.22
フタル酸ジイソブチル	0.06	-	-	0.06	0.12	0.09	0.11	0.09	-	-	0.07	0.05	-	0.07	-	0.13
フタル酸ジエチル	-	-	0.04	0.05	0.07	0.10	0.15	0.06	0.04	0.05	0.10	0.04	0.04	0.05	0.05	0.18
3,5-ジ- <i>tert</i> -ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド 不明	-	-	-	-	-	-	-	0.12	-	-	0.13	-	-	-	-	-
ベンゾチアゾール	-	0.08	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4-ノニルフェノール	-	-	-	-	0.99	-	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
クロタミトン	-	0.24	-	-	-	0.48	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TCPP Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate1	-	-	-	-	-	-	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ペンタコサン	0.60	-	-	-	0.51	0.43	0.35	0.59	0.34	0.40	0.42	-	-	-	-	-
テトラコサン	0.54	-	-	-	0.34	-	0.35	-	-	-	0.36	-	-	-	-	-
トリコサン	0.44	-	-	0.25	0.22	-	0.18	0.26	0.17	0.18	0.26	0.22	0.22	0.20	0.21	0.21
ヘプタコサン	-	-	-	-	-	-	-	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-
2-フェノキシエタノール	-	-	-	0.17	-	0.11	0.11	-	-	-	0.16	0.14	0.14	0.14	0.16	0.19
ヘプタデカン	-	-	-	-	-	0.18	-	0.41	-	-	-	-	-	-	-	-
ジエチルトリアルアミド	-	-	-	-	-	0.05	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TCPP Tris(1-chloro-2-propyl)phosphate2	-	-	-	-	-	-	0.64	-	-	-	-	-	-	-	-	-
テルブカルブ	-	-	-	-	-	-	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
フェノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24	-	-	-	-	-	-
ドコサン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	-	-	-

単位: µg/L, 半定量による定量値0.01µg/L以上を表示

表4 ラウンドロビンテスト標準溶液結果

66種農薬混合標準液	STD1	STD2	STD3		STD1	STD2	STD3
ジクロロボス	0.80	0.89	0.90	ペンディメタリン	0.66	0.62	0.65
ジクロベニル	1.0	1.1	1.1	ジメタメトリン	0.90	0.89	0.92
エトリジアゾール	0.71	0.77	0.79	イソフェンホス	0.86	0.87	0.88
クロロネブ	1.1	1.1	1.1	メチルダイムロン	0.94	0.94	0.96
イソプロカルブ	0.74	0.78	0.79	フェントエート	0.82	0.88	0.90
モリネート	1.1	1.1	1.1	キャプタン	0.79	0.76	0.76
フェノブカルブ	0.77	0.82	0.83	プロシミドン	1.3	1.2	1.3
トリフルラリン	0.67	0.69	0.71	ジメピペレート	0.87	0.87	0.92
ベンフルラリン	0.66	0.72	0.74	メチダチオン	0.76	0.79	0.82
ベンシクロン	1.1	1.1	1.1	ブタミホス	0.66	0.62	0.64
ジメトエート	0.65	0.70	0.74	ナプロパミド	0.84	0.88	0.90
シマジン	1.0	1.1	1.1	フルトラニル	0.73	0.73	0.76
アトラジン	0.96	1.0	1.0	イソプロチオラン	0.92	0.92	0.94
プロピザミド	0.74	0.78	0.81	プレチラクロール	1.4	1.4	1.4
ピロキロン	0.83	0.85	0.82	ブプロフェジン	0.81	0.84	0.88
ダイアジノン	1.1	1.1	1.1	イソキサチオン	0.45	0.44	0.44
クロロタロニル (TPN)	0.68	0.65	0.63	メプロニル	0.65	0.69	0.68
ジスルホトン	1.1	1.1	1.1	クロロニトロフェン (CPN)	0.89	0.88	0.92
イプロベンホス	0.67	0.69	0.72	エディフェンホス	0.87	0.88	0.96
テルブカルブ	0.87	0.88	0.92	プロピコナゾール異性体 2	0.31	0.31	0.30
プロモブチド	0.97	0.99	1.0	テニルクロール	0.86	0.91	0.92
アラクロール	0.80	0.82	0.83	ピリプチカルブ	0.66	0.69	0.70
トルクロホスメチル	1.3	1.3	1.3	ピリダフェンチオン	0.66	0.64	0.64
シメトリン	0.94	0.96	0.97	EPN	0.68	0.72	0.74
メフェノキサム (メタラキシルM)	1.3	1.3	1.3	ピペロホス	0.82	0.91	0.87
メタラキシル	0.88	0.89	0.90	アニロホス	0.67	0.70	0.71
ジチオピル	2.5	2.5	2.6	ビフェノックス	0.78	0.83	0.89
フェニトロチオン	0.76	0.74	0.79	ピリプロキシフェン	0.61	0.64	0.66
エスプロカルブ	1.2	1.2	1.2	メフェナセット	0.70	0.67	0.67
マラチオン	0.75	0.76	0.79	カフェンストロール	0.46	0.50	0.50
クロルピリホス	1.0	0.99	1.0	エトフェンプロックス	0.57	0.57	0.55
チオベンカルブ	1.1	1.0	1.1	トリクロルホン	0.11	0.18	0.16
フェンチオン	1.4	1.3	1.4	イプロジオン	0.40	0.43	0.41
フサライド	1.1	1.1	1.0	プロピコナゾール異性体 1	0.55	0.54	0.56

単位: µg/L

表 5 ラウンドロビンテスト試験溶液結果

66種農薬混合標準液	Sample1	Sample2	Sample3		Sample1	Sample2	Sample3
ジクロルボス	0.88	0.96	1.0	ベンディメタリン	0.78	0.86	0.87
ジクロベニル	0.85	0.87	0.86	ジメタメトリン	1.1	1.1	1.1
エトリジアゾール	0.87	0.93	0.94	イソフェンホス	0.96	0.94	0.99
クロロネブ	1.8	1.9	1.9	メチルダイムロン	0.77	0.76	0.77
イソプロカルブ	0.91	0.94	0.95	フェントエート	0.88	0.90	0.91
モリネート	0.90	0.92	0.91	キャプタン	0.94	0.97	0.94
フェノブカルブ	0.99	1.0	1.0	プロシミドン	1.2	1.1	1.1
トリフルラリン	0.89	0.95	0.98	ジメピペレート	0.94	0.94	0.95
ベンフルラリン	0.76	0.85	0.86	メチダチオン	0.99	1.0	1.0
ペンシクロン	1.3	1.3	1.4	ブタミホス	0.81	0.88	0.93
ジメトエート	0.96	1.0	1.0	ナプロバミド	1.0	1.0	1.0
シマジン	1.0	1.1	1.0	フルトラニル	0.97	1.0	1.0
アトラジン	1.0	1.0	1.0	イソプロチオラン	0.94	0.94	0.94
プロビザミド	0.98	1.1	1.1	ブレチラクロール	1.4	1.3	1.4
ピロキロン	0.88	0.91	0.91	ブプロフェジン	0.92	0.92	0.91
ダイアジノン	1.2	1.2	1.2	イソキサチオン	0.68	0.77	0.84
クロタロニル (TPN)	0.75	0.79	0.79	メブロンル	0.95	1.0	1.1
ジスルホトン	1.1	1.1	1.1	クロロニトロフェン (CPN)	0.93	0.99	1.0
イプロベンホス	1.0	1.1	1.2	エディフェンホス	1.4	1.4	1.5
テルブカルブ	1.1	1.1	1.1	プロピコナゾール異性体 2	0.42	0.46	0.45
プロモブチド	1.1	1.2	1.2	テニルクロール	0.93	0.91	0.93
アラクロール	0.86	0.89	0.91	ピリプチカルブ	0.78	0.77	0.80
トルクロホスメチル	1.3	1.3	1.3	ピリダフェンチオン	0.84	0.91	0.94
シメトリン	1.1	1.1	1.1	EPN	0.72	0.76	0.79
メフェノキサム (メタラキシルM)	1.5	1.5	1.6	ビペロホス	1.1	1.1	1.2
メタラキシル	1.0	1.0	1.0	アニロホス	0.86	0.86	0.91
ジチオビル	2.4	2.4	2.3	ビフェノックス	0.88	0.95	0.98
フェニトロチオン	0.99	1.1	1.0	ピリプロキシフェン	0.85	0.87	0.90
エスプロカルブ	1.2	1.2	1.2	メフェナセット	0.84	0.86	0.90
マラチオン	0.93	1.0	1.0	カフェンストロール	0.81	0.86	0.86
クロルピリホス	1.0	1.1	1.1	エトフェンプロックス	0.93	0.96	0.99
チオベンカルブ	1.0	1.0	1.0	トリクロルホン	0.54	0.54	0.58
フェンチオン	1.4	1.4	1.4	イプロジオン	0.55	0.56	0.63
フサライド	1.1	1.1	1.1	プロピコナゾール異性体 1	0.81	0.86	0.88

単位: $\mu\text{g/L}$

4 まとめ

昨年度に引き続き、AIQS-GC による市内 16 地点の河川水の実態調査を行った。その結果、II 型 AIQS 及び NAGINATA で共通して自動検出された化合物は可塑剤のフタル酸エステル類、医薬品成分のクロタミトン、防腐剤の 2-フェノキシエタノール、香料成分のベンゾチアゾール、界面活性剤の 4-ノニルフェノール、難燃剤の TCPP、昆虫忌避剤のジェチルトルアミド及び消毒剤等に含まれるフェノールであった。自動検出された化学物質には若干の違いは見られたものの、全体的には昨年度と同様の傾向であった。

また、II 型共同研究において農薬 66 種のラウンドロビンテストに参加した。その結果、66 種中 62 種が自動検出され、64 種の回収率が AIQS-GC による暫定マニュアルの基準である 50~200%の範囲内であった。AIQS-GC によるスクリーニング分析は標準品を用いない場合で

も、一定の精度で河川水中の化学物質の把握が可能であることが示唆された。

今後も平常時に検出される化学物質の実態調査に加え、災害時等における環境中の事故水の対照とすることを目的としたスクリーニング分析を継続し、データの蓄積を行っていく。

文献

- 1)宮崎悦子, 他: 化学物質の網羅的簡易迅速測定法を用いた福岡市内河川水の分析, 福岡市保健環境研究所報, 49, 131~136, 2024
- 2)宇野映介, 他: 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, 福岡市保健環境研究所報, 39, 51~57, 2014
- 3)環境省水・大気環境局水環境課: AIQS-GC によるスクリーニング分析法暫定マニュアル, 令和 5 年 (2023 年) 3 月