

福岡市内河川における動物用医薬品の実態調査

豊福星洋・宇野映介・戸渡寛法・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

Survey on Veterinary Drugs in River in Fukuoka City

Seiyo TOYOFUKU, Eisuke UNO, Hironori TOWATARI and Yuka MATSUO

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

LC-MS/MS を用いた動物用医薬品（サルファ剤）9 種の一斉分析の条件を検討し、福岡市内を流れる河川におけるサルファ剤 9 種類の実態調査を平成 26 年 1 月および 3 月に行った。その結果、スルファメトキサゾールが複数の地点で検出された。最高濃度は 1 月の御笠川・金島橋における 0.27 μ g/L であり、金島橋の下流にあたる千鳥橋においても高い濃度で検出された。次いで多々良川の名島橋における濃度が高かった。

Key Words : 動物用医薬品 veterinary pharmaceuticals, サルファ剤 sulfa drug, 液体クロマトグラフ質量分析計 liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), 河川水 river water

1 はじめに

家畜やペットに対して使用される殺菌剤や殺虫剤などといった動物用医薬品は、極低濃度で生理活性を有し、また開放系で使用されることも多いため、防除対象となる細菌・病害虫以外の標的生物への影響を通じた生態系への影響が懸念されている。

当所では動物用医薬品の中でも家畜に対して使用される抗菌剤であるサルファ剤に着目し、LC-MS/MS を用いたサルファ剤 9 種類の一斉分析の条件を検討した。そこで、福岡市内を流れる河川の環境基準点および補助地点における水質中のサルファ剤 9 種類の実態調査を行った結果についても報告する。

2 実験方法

2.1 調査地点および調査日

福岡市内を流れる河川の環境基準点 19 地点および補助地点 12 地点の計 31 地点で実態調査を行った。調査地点を図 1 に示す。調査は平成 26 年 1 月と 3 月に行い、1 月は全 31 地点で、3 月は環境基準点 19 地点のみで行った。各河川最下流の環境基準点については、海水の影響を受けないよう干潮時にサンプリングを行った。

2.2 試薬等

2.2.1 標準品

標準品は関東化学製の食品分析用混合標準液 1 を使用し、これに含まれるスルファジアジン(SDA), スルファメラジン(SM), スルファジミジン(SDM), スルファメトキシピリダジン(SMP), スルファモノメトキシシン(SMM), スルファメトキサゾール(SMX), スルフィソキサゾール(SSX), スルファジメトキシシン(SDMX), スルファキノキサリンナトリウム(SQNa)を調査対象物質とした。

2.2.2 その他試薬類

超純水：和光純薬工業製 LC/MS 用
ギ酸：関東化学製 LC/MS 用
メタノール：和光純薬工業製 LC/MS 用
アセトニトリル：関東化学製 LC/MS 用

2.3 装置および測定条件

LC-MS/MS の LC 部は 1200 series (Agilent 製), MS/MS 部は 6410 Triple Quad (Agilent 製)を用いた。LC-MS/MS の条件を表 1, 表 2 に示す。HPLC の条件についてはアジレント・テクノロジー株式会社のアプリケーション¹⁾を参考にした。

2.4 分析方法



図1 調査地点図

表1: LC-MS/MS の分析条件

| HPLC | |
|------------------|---|
| Column | Agilent Poroshell 120 EC-C18 2.7μm×2.1mm×100mm |
| Column Temp. | 40℃ |
| Mobile phase | A: 0.1% HCOOH B: 0.1% HCOOH/CH ₃ CN |
| Gradient profile | B: 10%-50%(5min)-100%(8min) -100%(12min) |
| Flow rate | 0.2mL/min |
| Post time | 13min |
| Injection volume | 50μL |
| MS/MS | |
| Ionization | ESI(+) |
| Gas Temp. | 300℃ |
| Gas Flow | 10L/min |
| MS1 Temp. | 100℃ |
| MS2 Temp. | 100℃ |
| Nebulizer | 50psi |

表2: 検出器の設定条件

| | Precursor Ion (m/z) | Product Ion (m/z) | Fragmentor Voltage(V) | CE (eV) |
|------|---------------------|-------------------|-----------------------|---------|
| SDA | 251.3 | 156.1 | 90 | 13 |
| | | 107.9 | | 23 |
| SM | 265.3 | 92.2 | 90 | 29 |
| | | 171.9 | | 14 |
| SDM | 279.3 | 186 | 90 | 16 |
| | | 124.2 | | 25 |
| SMP | 281.3 | 156.1 | 90 | 13 |
| | | 91.9 | | 32 |
| SMM | 281.3 | 156.1 | 90 | 13 |
| | | 91.9 | | 32 |
| SMX | 254.3 | 156.1 | 90 | 13 |
| | | 107.9 | | 24 |
| SSX | 268 | 156.1 | 90 | 9 |
| | | 112.9 | | 14 |
| SDMX | 311 | 156.1 | 130 | 21 |
| | | 107.9 | | 32 |
| SQNa | 301 | 156.1 | 130 | 13 |
| | | 91.9 | | 34 |

試料をシリンジフィルター（ADVANTEC 製 DISMIC-25CS Cellulose Acetate 0.2 μ m）でろ過後、ろ液を LC-MS/MS で測定した。

3 実験結果および考察

3.1 装置の検出下限値(IDL)および定量下限値(IQL)

LC-MS/MS に濃度 0.1 μ g/L の混合標準液を繰り返し 7 回注入して測定し、変動係数(CV%)、IDL(3 σ)、IQL(10 σ)を求めた。それらを表 3 に示す。CV%は全物質において 5% 以下とばらつきが少なく、各物質の定量下限値は 0.014 から 0.045 μ g/L であった。

表 3 装置の検出下限値および定量下限値

| 物質名 | 平均 | 標準偏差 | CV(%) | 検出下限 | 定量下限 |
|------|-------|--------|-------|--------|-------|
| SDA | 0.095 | 0.0014 | 1.4 | 0.0041 | 0.014 |
| SM | 0.097 | 0.0014 | 1.4 | 0.0041 | 0.014 |
| SDM | 0.097 | 0.0018 | 1.9 | 0.0055 | 0.018 |
| SMP | 0.098 | 0.0028 | 2.8 | 0.0083 | 0.028 |
| SMM | 0.106 | 0.0033 | 3.2 | 0.010 | 0.033 |
| SMX | 0.105 | 0.0026 | 2.4 | 0.0077 | 0.026 |
| SSX | 0.089 | 0.0045 | 5.0 | 0.013 | 0.045 |
| SDMX | 0.089 | 0.0014 | 1.6 | 0.0043 | 0.014 |
| SQNa | 0.096 | 0.0025 | 2.6 | 0.0074 | 0.025 |

N=7 単位： μ g/L

3.2 実態調査結果

測定を行った 9 物質のうち検出されたのは SMX のみであった。各地点における SMX の濃度を表 4 に示す。

1 月において SMX の定量下限値 0.026 μ g/L を超過した地点は 6 地点で、濃度は御笠川の金島橋における 0.27 μ g/L が最も高く、次いでその下流にあたる千鳥橋における 0.20 μ g/L が高かった。また、多々良川の最下流点である名島橋において 0.1 μ g を超える濃度で検出されており、その上流にあたる休也橋、塔の本橋においても検出された。3 月は定量下限値を超過した地点は金島橋と千鳥橋と名島橋の 3 地点で、濃度はそれぞれ 0.058 μ g/L、0.056 μ g/L、0.038 μ g/L と 1 月に比べて低かった。

今回検出された SMX はトリメトプリムと組み合わせた ST 合剤としてヒトに対して処方されることも多く、環境水中からの検出事例も多い^{2) 3)}。また、SMX は下水処理場において分解されにくいという報告もあるため⁴⁾、今回濃度の高かった金島橋と千鳥橋、名島橋に関し

ては上流に流れ込む下水処理場の放流水による影響が考えられる。

表 4 各地点における SMX の濃度

| 地点名 | 1 月 | 3 月 | 地点名 | 1 月 | 3 月 |
|-------|-------|-------|------|------|------|
| 浜田橋 | N.D. | N.D. | 橋本橋 | N.D. | - |
| 名島橋 | 0.10 | 0.038 | 室見橋 | N.D. | N.D. |
| 雨水橋 | N.D. | N.D. | 興徳寺橋 | N.D. | N.D. |
| 休也橋 | 0.028 | N.D. | 壱岐橋 | N.D. | N.D. |
| 塔の本橋 | 0.049 | N.D. | 上鯉川橋 | N.D. | N.D. |
| 板付橋 | N.D. | N.D. | 玄洋橋 | N.D. | N.D. |
| 金島橋 | 0.27 | 0.058 | 昭代橋 | N.D. | N.D. |
| 千鳥橋 | 0.20 | 0.056 | 御島橋 | N.D. | - |
| 警弥郷橋 | N.D. | - | 香椎橋 | N.D. | - |
| 塩原橋 | N.D. | N.D. | 諸岡橋 | N.D. | - |
| 住吉橋 | 0.056 | N.D. | 天代橋 | N.D. | - |
| 那の津大橋 | N.D. | N.D. | 天神橋 | N.D. | - |
| 友泉亭橋 | N.D. | - | 一の橋 | N.D. | - |
| 旧今川橋 | N.D. | N.D. | 船底橋 | N.D. | - |
| 飛石橋 | N.D. | N.D. | 有田橋 | N.D. | - |
| 矢倉橋 | N.D. | - | | | |

※定量下限値未満の場合を N.D.とした

単位： μ g/L

4 まとめ

LC-MS/MS を用いたサルファ剤 9 種類の一斉分析の条件を検討し、試料水のろ過のみの前処理で測定を行っても極低濃度のサルファ剤を分析することが可能となった。

また、平成 26 年 1 月と 3 月に福岡市内を流れる河川および博多湾の環境基準点および補助地点(全 31 地点)におけるサルファ剤 9 種類の実態調査を実施した結果、6 地点で SMX が検出された。最高濃度は 1 月の金島橋における 0.27 μ g/L で、その下流にあたる千鳥橋においても高い濃度で検出された。

今後も引き続き市内河川における実態調査を行っていく。今回 1 月と 3 月における濃度の変動が大きかったことについても、さらに調査回数を重ねた上で考察していく予定である。

文献

1)アジレント・テクノロジー株式会社：Agilent 1100 シリ

- ーズLCと Agilent Poroshell 120 EC-C18 カラムを用いたサルファ剤の高速分析, 2010
- 2)遠藤美砂子, 中村朋之, 畠山敬, 川向和雄: 宮城県の水環境に分布する医薬品類の分析宮城県保健環境センター年報, 26, 51~56, 2008
- 3)鈴木俊也: 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, 東京健安研セ年報, 63, 69~81, 2012
- 4)益永茂樹: 「医薬品の河川と下水道における存在実態とその水生生物影響に関する研究」報告書, 河川整備基金助成事業報告書, 35, 109~113, 2006