

福岡市内河川における動物用医薬品の実態調査 (II)

豊福星洋・山下紗矢香・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 (II)

Seiyo TOYOFUKU, Sayaka YAMASHITA and Yuka MATSUO

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and 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 4 月から 10 月に行った. その結果, スルファメトキサゾールおよびスルファジミジンが複数の地点で検出された. 最高濃度はスルファメトキサゾールが 0.084 $\mu\text{g/L}$, スルファジミジンが 0.034 $\mu\text{g/L}$ であり, 検出回数に着目すると御笠川の金島橋において比較的多く検出された.

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, 極低濃度でも生理活性を有し, また農地などの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, 前報では 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, 冬季の河川水における実態調査を 2 回行ったところ, 複数の地点でスルファメトキサゾール (SMX) が検出された. 本報では, 前報¹⁾ で検討した条件を以て平成 26 年度の 4 月から 10 月にかけて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報告する.

2 実験方法

2.1 調査地点および調査期間

調査は平成 26 年 4 月から 10 月にかけて月に 1 回ずつ行った. 調査地点は図 1 に示した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

であり, 7 月と 10 月は全 31 地点, それ以外の月では環境基準点 19 地点のみで調査を行った. 各河川最下流の地点については, 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. 標準品は超純水で希釈した.

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



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°C |
| 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°C |
| Gas Flow | 10L/min |
| MS1 Temp. | 100°C |
| MS2 Temp. | 100°C |
| 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 |

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²⁾を参考にした.

2.4 分析方法

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, SMX と SDM の 2 種類が検出された. 検出された地点における SMX および SDM の濃度をそれぞれ表 4, 表 5 に示す. SMX は 4 月から 9 月にかけて 4 地点でのべ 7 回検出され, 特に御笠川の千鳥橋において最多の 3 回検出された. また, 千鳥橋の上流に位置する金島橋においても 2 回検出された. 濃度については 9 月の那の津大橋における 0.085 μ g/L が最高濃度であった. SDM は 8 月に 3 地点で検出された. 濃度については金島橋における 0.034 μ g/L が最高濃度であった.

SMX と SDM の両方が検出された千鳥橋と金島橋の 2 地点は, 前報における調査でも SMX の検出回数が多く,

濃度も比較的高かった地点である. SMX と SDM はサルファ剤の中でも下水処理場において分解されにくいという報告³⁾がある物質であるが, 千鳥橋と金島橋における水質試料は下水処理場の放流水が大きな割合を占めるため, 下水処理で分解されなかったものが検出された可能性がある. また, 前報では SMX の最高濃度が金島橋における 0.27 μ g/L であったのに対し今回の最高濃度は同地点の 0.034 μ g/L となっており, 前回より比較的低濃度であった.

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^{4, 5)}. SDM に関しては抗生剤として牛や豚に対して使用されることがほとんどであるが, 環境水中からの検出事例は少ない.

表 4 各地点における SMX の濃度

| | 雨水橋 | 千鳥橋 | 金島橋 | 那の津大橋 |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| 4月 | N.D. | 0.027 | 0.033 | N.D. |
| 5月 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| 6月 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |
| 7月 | N.D. | 0.027 | N.D. | N.D. |
| 8月 | N.D. | 0.059 | 0.078 | N.D. |
| 9月 | 0.058 | N.D. | N.D. | 0.085 |
| 10月 | N.D. | N.D. | N.D. | N.D. |

※定量下限値未満の場合を N.D.とした 単位: μ g/L

表 5 各地点における SDM の濃度

| | 千鳥橋 | 金島橋 | 那の津大橋 |
|-----|-------|-------|-------|
| 4月 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 5月 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 6月 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 7月 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 8月 | 0.024 | 0.034 | 0.022 |
| 9月 | N.D. | N.D. | N.D. |
| 10月 | N.D. | N.D. | 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

平成 26 年 4 月から 10 月にかけて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)において, LC-MS/MS を用いたサルファ剤 9 種類の

実態調査を実施した結果, SMX と SDM の 2 種が検出された。御笠川の千鳥橋と金島橋では 2 種とも検出され, SMX の検出回数も他地点より多く, 上流に流入する下水処理場の放流水による影響の可能性があると考えられた。

文献

- 1)豊福星洋 他：福岡市内河川における動物用医薬品の
実態調査 福岡市保健環境研究所報 第39号 p59-62
- 2)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
- 3)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
- 4)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
- 5)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