

LC-Q/TOF を用いた県内河川中に存在する化学物質に関する 平常時データの蓄積および活用

弓庭 一輝, 山本 道方

Accumulation and Utilization of Baseline Data on Chemical Substances in Prefectural Rivers Using LC-QTOF Analysis

Kazuki Yuba, Masamichi Yamamoto

キーワード : LC-Q/TOF, 平常時データ, 水質異常

Key Words : LC-Q/TOF, baseline data, water quality anomaly

はじめに

事故等で有害物質が河川等へ流出するなど水質異常によって県民の健康や生活環境に係る被害が生じるおそれがある場合、緊急的な対応が求められる。

こうした水質異常が発生した際の原因調査を行うため、当センターでは LC-Q/TOF（液体クロマトグラフ四重極飛行時間型質量分析装置）を導入し、実際に河川において魚のへい死事故等の水質異常が発生した際の原因究明に活用している。これまでに、事故地点（異常時）と事故の影響が見込まれない地点（平常時）におけるノンターゲット分析の結果を比較する差分解析により事故地点に特異的に存在する原因物質を迅速に特定できることを報告した¹⁾。

しかしながら、特異的な成分が存在してもそれが原因物質であると判断することや、異常発生後の現場において平常時と予測される地点の水を適切に採取することは容易ではない。

そこで、異常時に原因物質を特定するにはあらかじめ平常時における河川の水質状況を把握しておくことが有用であると考えた。

LC-Q/TOF は、測定対象物質を限定しない網羅的な測定（ノンターゲット分析）が可能で、分解能が高く精密質量を測定できることから物質の組成が推定でき、定性に優れた装置である（図1）。また、一度測定データを取得しておくことで、確認したい物質について後から遡って検出されていたかを確認することができる。そのため、平常時データを蓄積することで、水質異常時に遡って解析すれば、原因究明に活用できるものと考えた。

そこで本調査研究では、県内河川ごとに平常時データを蓄積し、検出された化学物質について河川ごとに平常時データリストとして整理した。当該平常時データは、河川で異常が発生した際の原因究明や、優先的に調査が必要な地点や物質を選定するための基礎データとして活用するものである。

今回、県内河川の平常時データの蓄積に関する取組について報告する。さらに、蓄積した平常時データを活用することで、県内河川で発生したBODに係る環境基準超過において原因の推定を試みたので報告する。

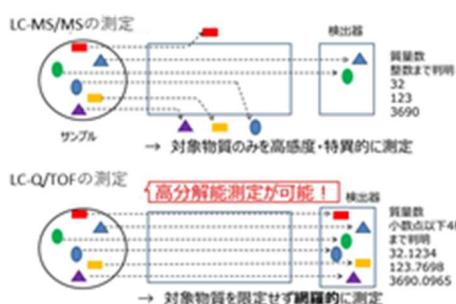


図1 測定原理のイメージ（汎用 MS(LC-MS/MS)（上）
および LC-Q/TOF（下））

方 法

1. 採水地点・時期

採水地点は、県で常時監視している 17 河川の環境基準点 24 地点とした（図2）。採水は、令和 5 年 4 月, 8 月, 10 月, 12 月に実施し、平常時のデータを取得した。

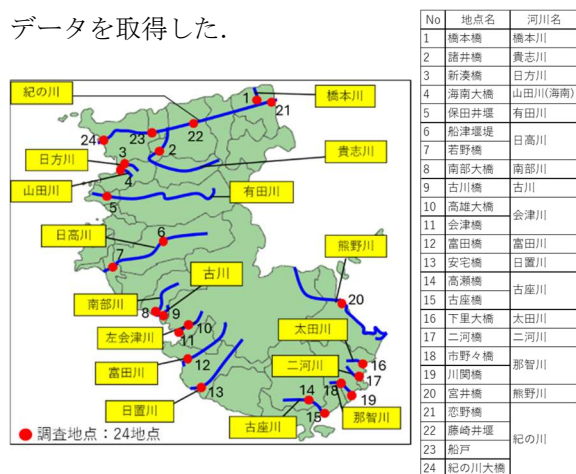


図2. 採水地点

2. 測定方法

(1) 試薬等

試薬は、富士フィルム和光純薬製のメタノール（LC/MS 用）、アセトニトリル（LC/MS 用）、アセトン（残留農薬・PCB 試験用 濃縮 5000）、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液（高速液体クロマトグラフ用）、関東化学製のジクロロメタン（残留農薬・PCB 試験用 濃縮 5000）を使用した。精製水はヴェオリア・ジェネッツ製 PURELAB Chorus で精製したものを使用した。固相カートリッジは Waters 製 Oasis HLB Plus Short Cartridge を使

用した。ガラス繊維ろ紙は cytiva 製 Whatman GF/C φ47 mm を使用した。

(2) 前処理の方法および測定条件^{1), 2)}

前処理方法は、環境試料 500 mL を固相抽出カラム（Oasis HLB）に通液した。通液できない程度の濁りがあった場合はあらかじめろ過処理し、ろ紙をアセトンで超音波処理した抽出液をろ液に合わせたものを通液した。固相抽出カラムを脱水乾燥した後、メタノール 3 mL、アセトン 3 mL、ジクロロメタン 3 mL で溶出した。溶出液を濃縮乾固した後、メタノールで 1 mL に定容したものを試験液とした。

測定は、LC-Q/TOF（SCIEX 製 X500R）を使用した。LC は ODS 系カラムを用いてグラジエント分析を実施、Q/TOF は ESI-positive または ESI-negative でイオン化し、SWATH モードで測定した（表1）。

表1 測定条件

[LC 条件]	
使用機種	: AB Sciex 製 ExionAC LC システム
カラム	: GL Sciences 製 Inertsil ODS-4HP 3 μm, 2.1×150 mm
移動相	: (A) 5 mM 酢酸アンモニウム水溶液 : (B) 5 mM 酢酸アンモニウム含有メタノール : 0→30 min A:95→5 B:5→95 linear gradient : 30→40 min A:B=5:95 : 40→40.01 min A:5→95 B:95→5 : 40.01→50 min A:B=95:5
カラム流量	: 0.3 mL/min
カラム温度	: 40°C
試料注入流量	: 2 μL
[MS 条件]	
使用機種	: AB Sciex 製 X500R
イオン化法	: ESI-positive, ESI-negative
測定モード	: SWATH [®] Acquisition

(3) 解析方法

解析ソフトウェアは SCIEX OS を使用した。測定データをライブラリサーチにかけ、取得した MS/MS スペクトルとライブラリ登録スペクトルのパターンの一致度を確認した。ライブラリは NIST2017 データライブラリを使用した。

測定データについて、S/N 比 10 以上のピークを対象とし、ライブラリー一致度 70 以上の物質を抽出し、プリカーサーイオンの精密質量誤差が<5 ppm の物質を平常時の検出物質とした。

結果および考察

1. 平常時データの蓄積

検出された物質は、物質名、種類(農薬・医薬品類・工業用物質など)とその用途、組成式、検出強度、ピーク面積を整理し、河川ごとに平常時検出物質リストとして取りまとめた(表2)。

表2 平常時検出物質リスト(例:橋本川 R5.4月)

物質名	組成式	分子式	分子量	検出強度	用途	ピーク面積	ピーク強度
Caffeine	1,3,7-Trimethylxanthine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	194.19	1.56E+05	カフェイン	1.56E+05	1.56E+05
Fexofenadine	2-(4-chlorophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)acetonitrile	C ₁₇ H ₁₃ ClN ₂ O	291.70	1.56E+05	抗ヒスタミン薬	1.56E+05	1.56E+05
Telmisartan	2-[[[4-[[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-oxadiazol-5-yl]phenyl]butyl]oxy]phenyl]propanoic acid	C ₂₇ H ₂₇ ClN ₄ O ₄	475.53	1.56E+05	高血圧治療薬	1.56E+05	1.56E+05
Irbesartan	2-[[[4-[[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-oxadiazol-5-yl]phenyl]butyl]oxy]phenyl]propanoic acid	C ₂₇ H ₂₇ ClN ₄ O ₄	475.53	1.56E+05	高血圧治療薬	1.56E+05	1.56E+05
Lidocaine	2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-isopropylbenzylamine	C ₁₈ H ₂₂ ClN	270.75	1.56E+05	局所麻酔薬	1.56E+05	1.56E+05
Clarithromycin	14-[[[4-[[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-oxadiazol-5-yl]phenyl]butyl]oxy]phenyl]butyl]-13-oxo-1,2,4,14-tetrahydro-6-methyl-2H-pyrimidin-2-yl]-1,3-dioxane-5-carboxamide	C ₃₈ H ₄₄ ClN ₆ O ₈	662.71	1.56E+05	抗生物質	1.56E+05	1.56E+05
DEET	N,N-Diethyl-3-methylbenzylamine	C ₁₁ H ₁₅ N	173.24	1.56E+05	虫よけ剤	1.56E+05	1.56E+05
Carbendazim	1,4-bis(1,2,4-triazol-5-yl)benzene	C ₈ H ₆ N ₆	162.14	1.56E+05	殺菌剤、防カビ剤	1.56E+05	1.56E+05
Dinotefuran	1,1-dimethyl-2-[[[4-[[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-oxadiazol-5-yl]phenyl]butyl]oxy]phenyl]butyl]hydrazine-3-carboxamide	C ₂₇ H ₂₇ ClN ₄ O ₄	475.53	1.56E+05	殺虫剤	1.56E+05	1.56E+05
Flutolanil	1,1-dimethyl-2-[[[4-[[[3-[(4-chlorophenyl)methyl]-1,2,4-oxadiazol-5-yl]phenyl]butyl]oxy]phenyl]butyl]hydrazine-3-carboxamide	C ₂₇ H ₂₇ ClN ₄ O ₄	475.53	1.56E+05	殺菌剤	1.56E+05	1.56E+05
Triphenyl phosphate	Triphenyl phosphite	C ₁₈ H ₁₅ O ₃ P	307.32	1.56E+05	可塑剤、難燃剤	1.56E+05	1.56E+05
Sucralose	1,6-dichloro-1,1,1-tris(4-chlorophenyl)-2,2,2-trisubstituted ethane	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₄	382.94	1.56E+05	人口甘味料	1.56E+05	1.56E+05

各河川における各月の検出物質数を種類ごとに確認すると、夏季(8月)は農薬の検出数が多く、冬季(12月)は医薬品類の検出数が大半を占める傾向があった(図3)。

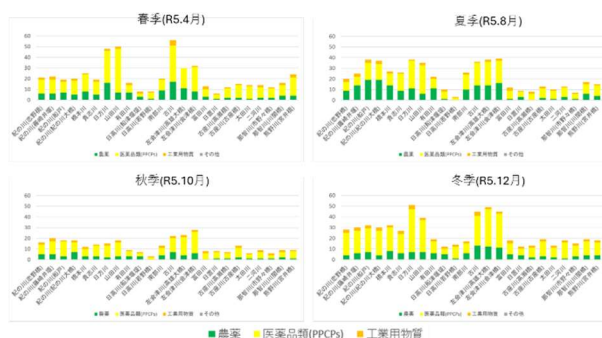


図3. 各月毎の各河川における検出物質数(種類ごと)

また、河川ごとに検出強度が上位で検出された物質を確認したところ、複数河川の複数月において Caffeine (カフェイン), Fexofenadine (抗ヒスタミン薬), Telmisartan (高血圧治療薬), Sucralose (甘味料) 等が検出された(表3)。これらの物質は食品に含まれるものや広く一般的に使用されるものであり、生活排水等から排出される物質が平常時から検出されているものと考えられる。また、夏季と秋季には複数河川で Deet

(虫よけ剤) が上位で検出されており、使用時期と重なることから平常時においても高頻度で検出されていた。

表3 平常時河川において高頻度で検出された物質例

分類	物質名	用途
医薬品	Caffeine	カフェイン
	Fexofenadine	抗ヒスタミン薬
	Telmisartan	高血圧治療薬
	Irbesartan	高血圧治療薬
	Lidocaine	局所麻酔薬
	Clarithromycin	抗生物質
	DEET (夏,秋)	虫よけ剤
農薬	Carbendazim	殺菌剤、防カビ剤
	Dinotefuran	殺虫剤
	Flutolanil (8月)	殺菌剤
工業用物質	Triphenyl phosphate	可塑剤、難燃剤
甘味料	Sucralose	人口甘味料

2. 平常時データの活用ー県内河川で発生したBODに係る環境基準の超過に対する原因物質の推定ー

平常時データを蓄積している河川において、BOD 環境基準の大幅な超過が発生した(図4)。

当該河川は過去から BOD について環境基準の超過がたびたび発生しており、平成 28 年度には全国ワースト1位³⁾となっている。これまで、原因究明のため当該河川流域の発生負荷量調査と河川の汚濁負荷量調査⁴⁾を実施し、地域特産の農産物を加工する際に発生する排水との関連が推測されたことから、事業者等に対する行政指導が継続して行われてきた。

今回、令和 5 年 10 月及び令和 6 年 4 月に BOD に係る大幅な基準超過があったことから、基準超過していない月を平常時として検出物質を比較したところ、大幅な基準超過があった月に特異的に甘味料成分 Stevioside が高強度で検出していることが分かった(図5)。

さらに、標準試薬を用いて Stevioside を定量したところ、BOD 値が高いほど濃度も高い傾向があった(表4)。

この甘味料成分は地域特産の農作物の加工にも使用されており、加工により発生する排水と BOD 値との関連が疑われた。

この結果は、これまでの行政指導を科学的に裏付ける結果であり、引き続き本庁環境部局や地元と連携し、事業者等に対する指導や啓発など、水質改善に取り組んでいく必要がある。

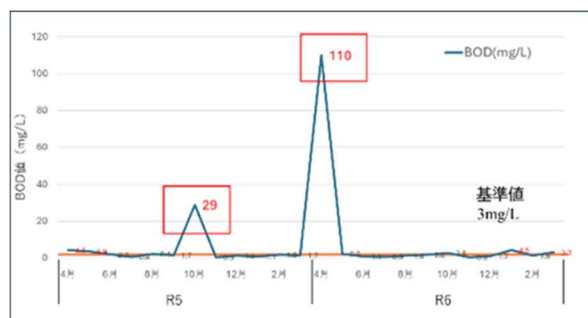


図4 BODに係る環境基準超過

表4 BODとStevioside濃度

項目	単位	R5				R6
		4月	8月	10月	12月	4月
Stevioside	μg/L	-	-	0.28	-	0.79
BOD	mg/L	4.5	2.4	29	1.5	110

まとめ

今回、LC-Q/TOF を用いたノンターゲット分析により県で常時監視している河川において平常時に検出される化学物質を蓄積した。河川で BOD に係る環境基準超過があった際、蓄積した平常時データを活用することで、原因物質を推定することができた。

普段から平常時データを蓄積していくことが、異常時における原因物質の推定につながるものと考えられることから、引き続き平常時データの蓄積を行っていく。

参考文献

- 1) 山本道方, LC-Q/TOF による災害時等を想定した水質の緊急調査手法の開発, 和環衛研年報, No69, 69-73, 2023
- 2) 西野貴裕等, 多種・新規化学物質の網羅的モニタリングと地域ネットワークを活用した統合的評価・管理手法の開発(5-1602), 環境研究総合推進費終了研究成果報告書, 平成 30 年度
- 3) 環境省, 平成 28 年度公共用水域水質測定結果, 61, 平成 29 年 12 月
- 4) 吉村暢浩等, 南部川水系古川水域の実態調査, 和環衛研年報, No67, 64-67, 2021



図5 当該河川における各月の検出物質整理リスト（検出強度順に上位 20 物質を抽出）