

奈良県内の河川におけるヒト及び動物用医薬品の環境実態調査

辻本真弓・平山可奈子・岡本雄二・井上ゆみ子

Environmental Survey of Veterinary Drugs in the Rivers of Nara Prefecture

TSUJIMOTO Mayumi・HIRAYAMA Kanako・OKAMOTO Yuji and INOUE Yumiko

緒言

化学物質は、農薬や医薬品、石油加工製品等をはじめ多種多様な形で生産・使用されており、我々の生活に欠かせないものとなっている。一方、化学物質によるヒトや生態系への悪影響も懸念されており、そのリスクの適切な管理が求められている。そのため、水質汚濁防止法や農薬取締法、化学物質審査規制法等により、化学物質の適正な管理が取り組まれているが、水質規制の対象となっていない化学物質も数多く存在する。

これらの未規制化学物質のうち、医薬品類をはじめとした生活由来化学物質（PPCPs：Pharmaceutical and Personal Care Products）は、特定の生理活性を持つよう設計されているため、環境中の残存量が微量であっても生態系へ影響を及ぼす可能性があることから、PPCPsによる環境汚染に対して関心が高まっている。PPCPsに含まれるヒト及び動物用医薬品の一部には、感染症等の発生を予防するため、様々な抗菌剤が使用されている。使用された抗菌剤は生体内で代謝された後、尿中に排泄され、下水道などの排水処理施設を通じて水環境中に放出される。未規制化学物質に対する国内の取組として、環境省において化学物質による環境汚染を通じて人の健康や生態系に好ましくない影響が発生することを未然に防止するため、環境リスク初期評価事業¹⁾を進めている。本事業において、ヒト及び動物用医薬品として使われている抗菌剤であるスルファメトキサゾールの予測濃度が「水生生物に対する予測無影響濃度（PNEC）」を上回り、「詳細な評価を行う候補」にカテゴライズされた（令和元年：第18次取りまとめ²⁾）ほか、スルファジアジン及びリンコマイシンの予測濃度がPNECの10分の1を上回り、「更なる関連情報の収集に努める必要がある」と判定された（令和2年：第19次とりまとめ³⁾）。当センターにおいては浦西ら⁴⁾により奈良県内の大和川水系上流域河川を対

象としたPPCPsの環境実態調査を行ってきたが、前述した3物質を含む一部のヒト及び動物用医薬品については対象としておらず、県内の汚染実態の把握に至っていない。そこで本研究では、これら3物質を含むヒト及び動物用医薬品7物質（スルファピリジン、スルファジアジン、スルファメトキサゾール、スルファジミジン、スルファドキシシ、スルファジメトキシシ及びリンコマイシン）について、LC-MS/MSを用いて県内河川水の実態調査を行い、県内の汚染実態を把握するとともに、予測無影響濃度（PNEC：Predicted No Effect Concentration）情報との比較により生態リスク評価を行うことを目標とした。さらに、これらの物質の排出源と想定される下水処理施設における流入水（以下、流入水）及び放流水（以下、放流水）を採取し、その濃度実態を把握し、下水処理を通じた除去性を評価したので併せて報告する。

方法

1. 採水地点・時期

採水地点を図1に示す。採水地点は、県内の大和川水系及び紀の川水系とし、奈良県で調査を実施している環境基準基準点19地点（図1 No.1～19）に加え、排出源と想定される下水処理施設近辺の濃度実態を把握するため、県下水処理施設であり大和川上流域を処理区域とする奈良県浄化センター（以下、県浄化）の放流口の上流及び下流河川でも採水を実施した（図1 No.20～21）。また、下水処理施設の下水処理を通じた除去性を評価するため、県浄化の流入水及び放流水についても測定を行った。流入水及び放流水は24時間連続採水装置を用いて1時間毎に採水を行い、それらを等量混合したコンポジット試料を調査した。採水時期は、冬期（2025年2月）に実施した。

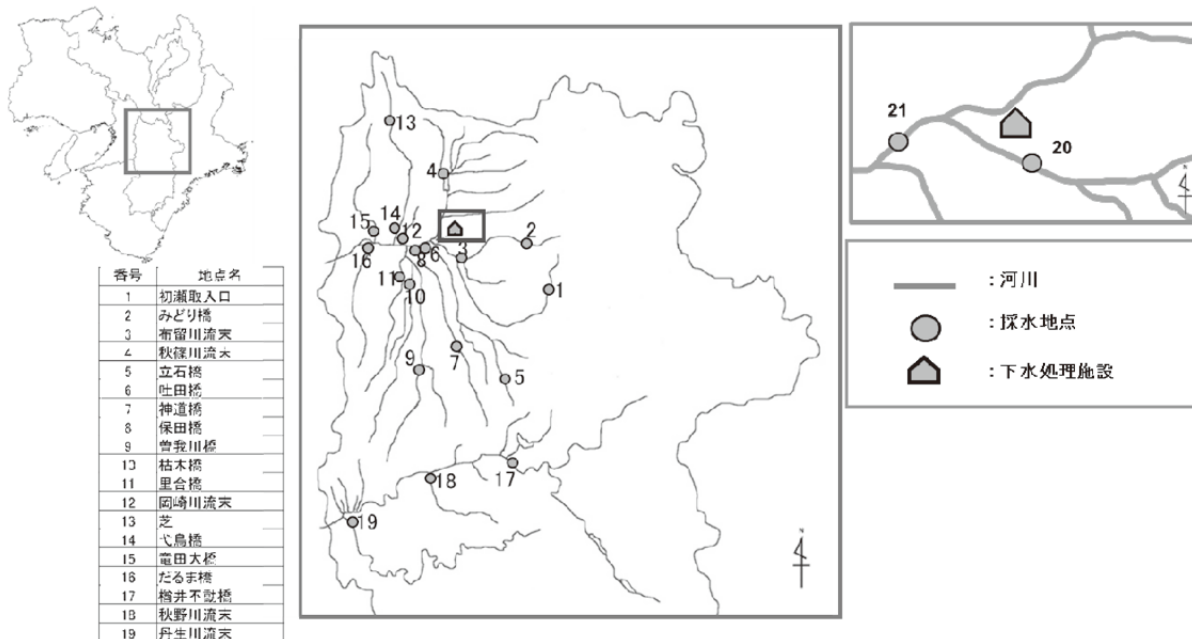


図1 調査地点

表1 測定対象物質

物質名	英名	モニターイオン (Pre. >Pro.) (m/z)		サロゲート (Pre. >Pro.) (m/z)	
		定量用	確認用		
スルファピリジン	Sulfapyridine	249.8 > 91.9	249.8 > 107.8	スルファピリジン- ¹³ C ₆	256.0 > 98.3
スルファジアジン	Sulfadiazine	251.0 > 92.1	251.0 > 107.9	スルファジアジン-d4	255.0 > 96.0
スルファメトキサゾール	Sulfamethoxazole	253.8 > 91.9	253.8 > 155.8	スルファメトキサゾール- ¹³ C ₆	259.9 > 98.0
スルファジミジン	Sulfadimidine	278.9 > 185.9	278.9 > 91.9	スルファジミジン-d6	284.9 > 155.8
スルファドキシシン	Sulfadoxine	310.9 > 91.85	310.9 > 155.8	スルファドキシシン-d3	315.0 > 108.2
スルファジメトキシシン	Sulfadimethoxine	310.9 > 91.85	310.9 > 155.8	スルファジメトキシシン- ¹³ C ₆	316.9 > 97.9
リンコマイシン	Lincomycin	407.0 > 126.0	407.0 > 359.0	リンコマイシン-d3	410.0 > 129.0

2. 測定対象物質

測定対象物質を表1に示す. 分析対象とした化学物質は, 基本的に純度97%以上の標準物質を用いて定量した. 標準物質を希釈混合し, 各1 mg/Lの混合メタノール溶液を調整し, これを0.5~100 µg/Lの範囲で50%メタノール水溶液となるよう段階的に希釈し, 検量線用の試料を作製した.

3. 試薬, 器具等

アセトンは残留農薬・PCB試験用 (5000), メタノール, 超純水, ぎ酸はLC-MS用を使用した (以上, 富士フイルム和光純薬 (株) 製). 固相カラムはWaters社製 Oasis® HLB Plus LP Extraction Cartridge (225mg) を, LC-MS/MSはWaters社製 ACQUITY UPLC Xevo TQ MSを用いた.

4. 分析方法

試料の前処理は, 浦西ら⁴⁾の方法を参考とし, 以下のとおり実施した. あらかじめアセトン5 mL, 精製水10 mLを順次吸引注入して活性化, 洗浄した固相カラムに, サロゲート各10 ngを加えた試料 (河川水及び放流水は200 mL, 流入水は50 mL) を流速10 mL/minで通水した. 通水後, 精製水20 mLで固相カラムを洗浄した後, 遠心分離 (2500 rpm, 5分間) 及び窒素通気 (15分間) により, 固相カラム内の水分を除去してから, メタノール4 mLでバックフラッシュ溶出した. 溶出液は, 窒素ガス吹き付けにより0.1 mL程度になるまで濃縮した後, 50%メタノール水溶液にて1 mLに定容し, LC-MS/MS測定用検液とした. LC-MS/MSによる測定条件及びSRM条件は西野ら⁵⁾

の測定条件を参考に最適化を行った。前処理フローは図2にまとめ、LC-MS/MSによる測定条件は表2に、SRM条件は表1に記載した。

5. 分析方法の確認

分析方法の確認については、「化学物質環境実態調査実施の手引き」⁹⁾（以下、手引き）に従い、検出下限値（以下、MDL）、定量下限値（以下、MQL）、回収率を算出した。

6. 生態系への影響評価

リスク評価にあたっては、化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン⁷⁾に基づき、PNECと本調査で得られた実測濃度との比較により行うこととした。PNEC情報は、環境リスク初期評価報告書^{2) 3)}及び宇野ら⁸⁾の報告書から引用した。

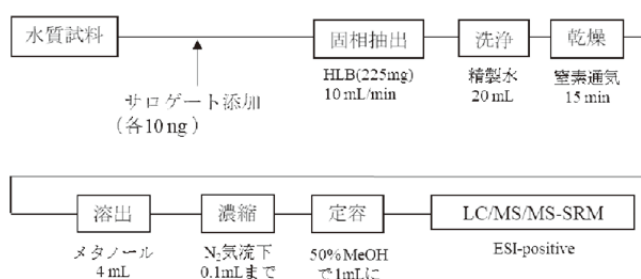


図2 分析フローチャート

表2 LC-MS/MS 測定条件

LC system	Acquity UPLC system (Waters)
カラム	Waters社製 CORETECSTM UPLC®C18+ (Φ2.1mm×100mm, 粒径 1.6µm)
移動相	A: 0.1% 硝酸水溶液 B: メタノール
グラジエント条件	0→2min A: 100% B: 0% 2→3.5min A: 100→60% B: 0→40% Linear gradient 3.5→5min A: 60→35% B: 40→65% Linear gradient 5→9min A: 35→10% B: 65→90% Linear gradient 9→10.5min A: 10→0% B: 90→100% Linear gradient 10.5→11.5 min A: 0% B: 100% 11.5→11.51min A: 0→80% B: 100→20% Linear gradient 11.51→17min A: 80% B: 20%
流量	0.2 mL/min
カラム温度	40 °C
注入量	5.0 µL
MS/MS system	Xevo TQ MS (Waters)
イオン化法	ESI-Positive
ESIキャピラリー電圧	2.0 kV
イオン源温度	150 °C
脱溶媒温度	500 °C
脱溶媒ガス流量	窒素ガス, 500 L/h

結果と考察

1. 分析法の検出下限値及び定量下限値について

測定対象物質（各1 ng）及びサロゲート物質（各10 ng）を河川水に添加し、添加回収試験を実施し

た。測定対象物質の回収率は、84～117%（CV:4.4～11%）であった。添加回収試験の結果から算出した各物質のMDL, MQLを表3に示す。

2. ヒト及び動物用医薬品の環境実態調査

1) 環境基準点におけるヒト及び動物用医薬品検出状況

大和川水系及び紀の川水系においてヒト用及び動物用医薬品の存在実態調査を行い、得られた結果を表3に示す。測定結果がMDL未満の場合はN.D.と表した。

環境基準点においては、本研究で調査対象としたヒト及び動物用医薬品7物質のうち3物質（スルファピリジン、スルファメトキサゾール、リンコマイシン）が調査地点の何れかで検出された。検出した動物用医薬品で比較的高濃度に広く分布が認められたのはスルファピリジンで、調査地点の58%（11/19）で検出され、最も高濃度で検出された地点はNo.15（竜田大橋）で検出濃度は41 ng/Lであった。スルファピリジンは国内外の調査においても広く検出されており、西野らによる大都市圏の調査⁵⁾では85%の地点から検出され、最高濃度は670 ng/Lと報告されている。国外の調査においても同様で、北京地域の北運河流域での調査⁹⁾では調査地点の90%で検出され、最大濃度は75 ng/Lであった。

次いで検出率が高かったのは、スルファメトキサゾールで、調査地点の37%（7/19）で検出され、最も高濃度で検出された地点はNo.15（竜田大橋）で検出濃度は35 ng/Lであった。スルファメトキサゾールについても国内外で広く検出されており、西野らによる調査⁵⁾では95%の地点から検出され、最高濃度は370 ng/L、国外の北京地域の北運河流域での調査⁹⁾では調査地点の73%で検出され、最大濃度は45 ng/Lであった。スルファピリジンとスルファメトキサゾールが高濃度で検出されたNo.15の地点がある斑鳩町は、令和5年度末時点で污水处理人口普及率が79.3%（奈良県91.3%）¹⁰⁾と下水道整備が進んでおらず、未処理の生活雑排水等の流入源によるものと考えられた。

リンコマイシンは調査地点の26%（5/19）で検出され、最も高濃度で検出された地点はNo.4（秋篠川流末）で検出濃度は2.7 ng/Lであった。国内では木下らによる調査¹¹⁾において調査地点の30%から検出され、最高濃度は3 ng/L、国外の北京地域の北運河

表3 環境実態調査結果

種別	地点番号	地点名	河川名	物質名 (ng/L)						
				スルファピリジン	スルファジアジン	スルファメトキサゾール	スルファジミジン	スルファドキシム	スルファジメキシム	リンコマイシン
環境基準点	1	初瀬取入口	大和川	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	2	みどり橋	布留川	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	3	布留川流末	布留川	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	4	秋篠川流末	秋篠川	(4.8)	N.D.	21	N.D.	N.D.	N.D.	2.7
	5	立石橋	寺川	(4.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	6	神道橋	飛鳥川	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	7	曾我川橋	曾我川	(2.6)	N.D.	(4.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	8	吐田橋	寺川	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	9	保田橋	飛鳥川	(4.2)	N.D.	(4.9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	10	枯木橋	葛城川	8.1	N.D.	6.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	11	里合橋	高田川	6.8	N.D.	(3.9)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.4)
	12	岡崎川流末	岡崎川	(3.3)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	13	芝	富雄川	(3.0)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	14	七鳥橋	富雄川	23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.6)
	15	竜田大橋	竜田川	41	N.D.	35	N.D.	N.D.	N.D.	(1.5)
	16	だるま橋	葛下川	11	N.D.	6.1	N.D.	N.D.	N.D.	(1.8)
	17	橋井不動橋	紀の川	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	18	秋野川流末	秋野川	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	19	丹生川流末	丹生川	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
下水処理施設関連	20	第一浄化上流	大和川	(4.6)	N.D.	(4.9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	21	第一浄化下流	大和川	350	N.D.	86	N.D.	N.D.	N.D.	4.3
	-	流入水	-	800	N.D.	140	N.D.	N.D.	N.D.	18
	-	放流水	-	580	N.D.	110	N.D.	N.D.	N.D.	5.5
MDL(ng/L)				2.3	1.7	2.1	2.0	1.4	1.2	1.0
MQL(ng/L)				5.8	4.4	5.3	5.2	3.7	3.1	2.6
PNEC(ng/L)				-	100 ³⁾	100 ²⁾	6250 ⁷⁾	-	6250 ⁷⁾	140 ³⁾

N.D.は検出下限値未満、()付の数値は定量下限値未満を示す。**太字**部分は、定量値がPNECを超過した地点を示す。

域での調査⁸⁾では調査地点の62%で検出され、最大濃度は45.8 ng/Lであった。

2) 下水処理施設におけるヒト及び動物用医薬品検出結果

下水処理施設(県浄化)の上流及び下流の河川水、放流水及び流入水で実施した測定結果について、得られた結果を表3に示す。測定結果がMDL未満の場合はN.D.と表した。

県浄化周辺河川(上流・下流)を測定した結果、環境基準点で検出された3物質(スルファピリジン、スルファメトキサゾール、リンコマイシン)が環境基準点より高い濃度で検出された。流入水及び放流水においても同様の3物質(スルファピリジン、スルファメトキサゾール、リンコマイシン)が検出され、そのうちスルファメトキサゾールは流入水と放流水の何れもPNECを上回る濃度で検出された。

環境基準点を含む河川水の結果と比較し、3物質全てにおいて放流水の方が高い濃度で検出されており、県浄化上流地点と比較して下流地点の方がより検出濃度が高くなっていることから、下水処理施設が水環境中への流入源となっており、河川中の濃度を押し上げていることが推察された。西野らによる大都市域での調査結果⁵⁾においても、調査した下水処理施設のほとんどでスルファメトキサゾールがPNECを

上回る濃度で検出されており、奈良県においても同様の傾向が認められた。

3) 下水処理施設による除去率

次に、下水処理施設における処理性を把握するため、流入水と放流水の濃度から除去率を算出した。県浄化における対象物質の除去率を図3に示す。除去率は、{(流入水中の対象物質濃度-放流水中の対象物質濃度) / 流入水中の対象物質濃度} × 100により算出した。下水処理による除去率が50%を超えていた物質は、リンコマイシンのみで69%であった。スルファピリジン及びスルファメトキサゾールの除去率はそれぞれ28%と21%で、50%を下回っており、下水処理施設でほとんど処理されずに環境中へと流出していることが確認された。

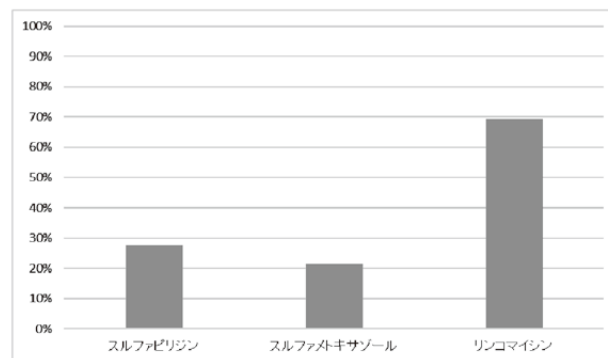


図3 下水処理施設による除去率

まとめ

LC-MS/MSによる一斉分析法を用いて、県内河川及び下水処理施設におけるヒト及び動物用医薬品7物質の環境実態調査を行った。調査対象とした7物質中3物質（スルファピリジン,スルファメトキサゾール, リンコマイシン）が河川水, 下水処理施設の流入水及び放流水から検出された。環境基準点における最大検出濃度を国内外の他都市の結果と比較したところ, 検出された全ての物質で同等か低い値であった。下水処理施設関連の調査においては, 流入水及び放流水において環境基準点での調査と同様の3物質が検出され, そのうちスルファメトキサゾールは流入水と放流水の何れもPNECを上回る濃度で検出された。

下水処理施設の除去率を算出した結果, スルファピリジン及びスルファメトキサゾールではそれぞれ28%と21%で, 50%を下回っており, 下水処理施設でほとんど処理されずに環境中へと流出していることが確認された。加えて, 県浄化上流地点と比較して下流地点の方がより検出濃度が高くなっていることから, 下水処理施設が水環境中への流入源となっており, 河川中の濃度を押し上げていることが推察された。

本調査においてPNECを上回る濃度を検出したのは, 下水処理施設の流入水及び放流水におけるスルファメトキサゾールのみであった。しかしながら, PNECは超過していないものの, 県浄化下流におけるスルファメトキサゾールも86 ng/LとPNECに近い値であり, 環境基準点2地点 (No.4, No.15) においてもスルファメトキサゾールがPNECの10分の1を上回っている。リンコマイシンについても, 下水処理施設の流入水においてPNECの10分の1を上回っていることから, これらの物質について引き続き調査を行い, 継続的な情報収集に努める必要があると考えられた。今後も引き続き県内河川における化学物質環境実態調査を行い, 地域に密着した詳細なデータの蓄積に努める予定である。

謝辞

本研究は, 2022年度から2024年度にかけて実施している国立環境研究所Ⅱ型共同研究「公共用水域における有機-無機化学物質まで拡張した生態リスク評価に向けた研究」の援助を受けて行われたことを記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価関連, <http://www.env.go.jp/chemi/risk/> (2025年4月1日閲覧)
- 2) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価等 第18巻(2020),<https://www.env.go.jp/chemi/report/ierac18/index.html> (2025年4月1日閲覧)
- 3) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価等 第19巻 (2021),<https://www.env.go.jp/chemi/report/ierac19/index.html> (2025年4月1日閲覧)
- 4) 浦西洋輔, 浦西克維, 城山二郎：大和川水系上流域における生活由来化学物質 (PPCPs) の環境実態調査, 環境化学, **32**, 1-8 (2022)
- 5) 西野貴裕, 加藤みか, 宮沢佳隆, 他：東京都環境科学研究所年報, **2023**, 54-58(2023)
- 6) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版) (2021)
- 7) 環境省：化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン (令和4年11月版)
- 8) 宇野映介ほか：福岡市保健環境研究所報,**39**,51-57 (2014)
- 9) Yonghao,H.,Qingshan,L.,Weiwei,Y.,et al:*Toxics*, **12**(3), 171(2024)
- 10) 令和6年8月22日環境省報道発表資料：令和5年度末の汚水処理人口普及状況について, https://www.env.go.jp/press/press_03579.html, (2025年4月1日閲覧)
- 11) 木下 輝昭, 小田 智子, 渡邊 喜美代, 他：東京都健康安全研究センター年報, **71**, 225-232 (2020)

県内河川における化学物質環境調査 - 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル, ジフェニルエーテルの分析結果-

岡本雄二・辻本真弓・平山可奈子・井上ゆみ子

An Environmental Survey of Chemical Substances in Rivers in Nara Prefecture
- Analyses of 4,4'-Diaminodiphenyl Ether and Diphenyl Ether -

OKAMOTO Yuji・TSUJIMOTO Mayumi・HIRAYAMA Kanako and INOUE Yumiko

緒 言

環境省では、1974年度から一般環境中の既存化学物質の残留状況の把握を目的として「化学物質環境調査」を実施し、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（以下、化管法）の指定化学物質の指定、その他化学物質による環境リスクに係る施策について検討する際の基礎資料としている¹⁾。

本調査の調査対象物質として2024年度に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及びジフェニルエーテルが選定され、全国調査が実施されることとなった。しかしながら、本調査は全国の代表的な地点のみでの調査であり、その地域における詳細な実態までは把握できない。そこで本研究では、上記2物質について、県内河川における実態調査を実施したので報告する。

方 法

1. 調査物質

1) 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルは、4,4'-オキシビスベンゼンアミンとも呼ばれ高分子化合物の原料や架橋剤として使用されており、化管法の対象物質である。物理化学的性状及び構造を表1及び図1に示す。

表1 物理化学的性状等²⁾

項目	4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル
分子量	200.24
融点	190 °C
沸点	350 °C
水溶解度	560 mg/L
蒸気圧	4.36E-006 mmHg
log P _{ow}	1.36 (実測値)
急性毒性	経口：LD ₅₀ ：685 mg/kg(マウス) 経口：LD ₅₀ ：700 mg/kg(ウサギ) 経口：LD ₅₀ ：650 mg/kg(モルモット)

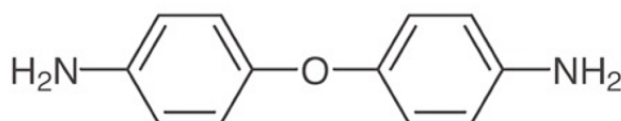


図1 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテルの構造

2) ジフェニルエーテル

ジフェニルエーテルは、フェノキシベンゼンとも呼ばれ石けん用香料や熱媒体として使用されており、環境排出が認められる物質である。物理化学的性状及び構造を表2及び図2に示す。

表2 物理化学的性状等³⁾

項目	ジフェニルエーテル
分子量	170.21
融点	28 °C
沸点	170.2 °C
水溶解度	0.002 g/100 mL
蒸気圧	2.7 Pa (25 °C)
log P _{ow}	4.21
比重	1.08
急性毒性	経口：LD ₅₀ ：2450 mg/kg(ラット) 皮膚：LD ₅₀ ：>7940 mg/kg(ウサギ)

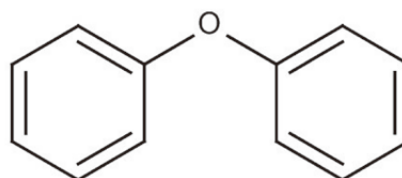


図2 ジフェニルエーテルの構造

2. 調査地点及び調査時期

1) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

調査地点は、大和川水系の環境基準点（図3の地点番号1～16）、下水処理施設の上流及び下流で実施した。また、下水処理施設への流入水及び放流水についても調査した。調査時期は、冬期（令和7年2月）とした。

2) ジフェニルエーテル

調査地点は、大和川水系及び紀の川水系の環境基準点（図3の地点番号1～19）、下水処理施設の上流及び下流で実施した。また、下水処理施設への流入水及び放流水についても調査した。調査時期は、夏期（令和6年8月）及び冬期（令和7年2月）とした。

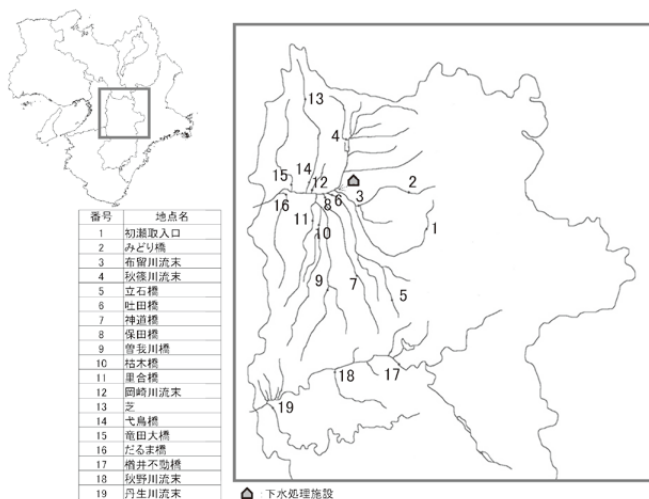


図3 調査地点

3. 試薬

1) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルは富士フイルム和光純薬（株）製（純度>99%）を、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル-d12はCDN Isotopes製（純度>98%）を用いた。メタノールはLC-MS用、ギ酸アンモニウムは高速液体クロマトグラフ用を使用した（以上、富士フイルム和光純薬（株）製）。精製水はMerck Millipore製純水製造装置により精製された水（以下、Milli-Q水）を用いた。固相カートリッジはWaters製Sep-Pak plus C18（360mg）を使用した。

2) ジフェニルエーテル

ジフェニルエーテル（特級）、ジフェニル-d10（環境分析用）及びポリエチレングリコール200は関東化学（株）製を、ジフェニルエーテル-d10はCDN Isotopes製（純度>98%）

を用いた。アセトン（残留農薬、PCB試験用）は富士フイルム和光純薬（株）製を、精製水はMilli-Q水を用いた。固相カートリッジはWaters製Sep-Pak plus PS-2 short（265mg）を使用した。

4. 分析方法及び分析条件

1) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

分析は、「平成19年度化学物質分析法開発調査報告書（以下、H19白本）」³⁾に基づくこととしたが、当センターで実施したところ、標準液の分析においてピーク形状の著しいリーディングが認められた。装置注入量を5μLに変更し、最終検液をメタノール：水=50：50となるよう調製したところ、ピーク形状が改善したため、ピーク形状を改善した上でH19白本の装置検出下限値（以下、IDL）及び定量下限値（以下、MQL）を満たすよう以下のとおり分析法を変更し実施した。

あらかじめメタノール10mL、精製水10mLでコンディショニングした固相カートリッジに、1μg/mLのサロゲート物質を100μL添加した水試料200mLを流速10mL/minで通水した。通水後、精製水5mLで固相カートリッジを洗浄した後、シリンジで約10mLの空気を送り間隙水を除去した。次いでメタノール5mLで溶出後、超純水で10mLに定容し、試料液とした。LCMS-SIMによる測定条件は表3に示す。

表3 分析条件

LC system	Acquity UPLC system (Waters)
カラム	Waters 社製Atlantis T3 2.1 × 150 mm, 5 μm
移動相	A: メタノール B: 10 mM ギ酸アンモニウム
グラジエント条件	0 → 10 min A: 10 → 95, B: 90 → 5 linear gradient 10 → 20 min A: B = 95: 5 20 → 30 min A: B = 10: 90
流量	0.2 mL/min
カラム温度	40 °C
注入量	5.0 μL
MS/MS system	Xevo TQ MS (Waters)
イオン化法	ESI-Positive
ESIキャピラリー電圧	3.5 kV
イオン源温度	120 °C
脱溶媒温度	350 °C
脱溶媒ガス流量	窒素ガス, 650 L/h
モニターイオン	4,4'-ジアミノジフェニルエーテル, 201 (M+H)+ 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル-d12, 209 (M-4+H)+

2) ジフェニルエーテル

分析は、「令和3年度化学物質分析法開発調査報告書（以下、R3白本）」⁴⁾に基づくこととしたが、当センターで実施したところ、操作ブランク試験でブランクが検出された。汚染源及び低減方法について検討した結果、窒素通気

による乾燥時に固相カートリッジを2個連結することでブランクが低減された。GCMS-SIMの分析条件を表4に示す。

表4 分析条件

GC system : Thermo製 Trace1310	
カラム	Agilent製 DB-5MS 30m×0.25mm×0.25µm
気化室温度	250 °C
注入モード	スプリットレス(0.75 min後パージ)
注入量	1.0 µL
オープン温度	50 °C (2min Hold) 20 °C/min - 210 °C 30 °C/min - 320 °C (3min Hold)
キャリアーガス	He, 1 ml/min(定流量)
MS system : Thermo製 TSQ9000	
MSトランスファーライン温度	280 °C
イオン源温度	230 °C
イオン化エネルギー	70 eV
イオン化モード	EI
検出モード	SIM法
モニターイオン(m/z)	ジフェニルエーテル 170 (定量用), 141 (確認用) ジフェニルエーテル-d10 180 (定量用), 150 (確認用) ジフェニルエーテル-d10 164 (定量用)

5. 分析方法の検証

上記分析方法の検証のため、「化学物質環境実態調査実施の手引き（令和2年度版）」⁵⁾に基づきIDL, MQL及び添加回収率等を算出した。

結果と考察

1. 分析方法の検証

1) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

検量線に用いる最低濃度の標準液 (0.5 ng/mL) を繰り返し7回測定してIDLを求めた結果, IDL : 0.05 ng/mL (IDL試料換算値 : 2.5 ng/L), 変動係数 (以下, CV) : 2.9%であった。また, 0.5~10 ng/mLの範囲で検量線を作成したところ, 相関係数0.999以上と良好な直線性を示した。

環境試料を用いた添加回収試験を n=7 で実施し MQL を算出した結果, MQL : 5.4 ng/L, CV : 2.1%, 回収率 : 100~105% (平均 103%), サロゲート内標準の回収率 : 70~78% (平均 74%) であった。上記結果は, 添加回収率 : 70~120%以内, サロゲート内標準の回収率 : 50~120%以内, CV : 20%以内を満たしており, IDL 及び MQL のいずれも H19 白本の値より低い値であった。以上の結果から, 本法は環境実態調査に適用可能な精度を有する分析法であり, 環境試料中の 5.4 ng/L レベルの 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを定量可能と判断された。

2) ジフェニルエーテル

検量線に用いる最低濃度の標準液 (0.10 ng/mL) を繰り返し測定して IDL を求めた結果, IDL : 0.04 ng/mL (IDL 試料換算値 : 0.80 ng/L), CV : 16.3% であった。また,

0.10~10 ng/mL の範囲で検量線を作成したところ, 相関係数 0.999 以上と良好な直線性を示した。

環境試料を用いた添加回収試験の結果は, 回収率 : 87~119% (平均 101%), サロゲート内標準の回収率 66~84% (平均 77%) であった。また, 操作ブランクから計算した標準偏差と環境試料を用いた添加回収試験から算出した標準偏差を比較し, 値の大きかった操作ブランク試験の値を用いて MQL を算出した結果, MQL : 5.6 ng/L, CV : 19.2% であった。上記結果は, 添加回収率 : 70~120%以内, サロゲート内標準の回収率 : 50~120%以内, CV : 20%以内を満たしており, IDL 及び MQL のいずれも R3 白本の値より低い値であった。以上の結果から, 本法は環境実態調査に適用可能な精度を有する分析法であり, 環境試料中の 5.6 ng/L レベルのジフェニルエーテルを定量可能と判断された。

2 環境実態調査

1) 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの冬期河川実態調査を行った結果, 全ての測定地点において MQL : 5.4 ng/L 未満であった。また, 下水処理施設への流入水及び放流水においても同様に実態調査を行ったが, 流入水と放流水のいずれも MQL 未満であった。H19 白本において, 福岡県内の環境試料を測定しており, 河川水及び海水のいずれも 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを検出できなかったことが報告されている。また, 平成 20 年度化学物質環境実態調査の初期環境調査⁶⁾においても奈良県を含む 8 県 1 市において調査が行われたが, 全ての測定地点で 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを検出できなかった。以上のことから, 本調査結果においても過去の全国的な傾向と同様の結果であることが示された。

2) ジフェニルエーテル

大和川水系の地点番号 10 において, 冬期に 9.0 ng/L 検出された。それ以外の環境基準点と下水処理施設の上流及び下流については, いずれの時期も MQL : 5.6 ng/L 未満であった。R3 白本において, 川崎市内の環境試料を測定しており, 最大 10 ng/L 検出されたことが報告されている。また, 下水処理施設への流入水については, 夏期に 66 ng/L, 冬期に 115 ng/L 検出されたが, 放流水についてはいずれの時期も MQL : 5.6 ng/L 未満であった。

環境省が平成 16 年に行ったジフェニルエーテルの生体影響試験結果を表 5 に示す。今回環境基準点 1 地点で検出された濃度は上記結果と比較し低く, 水生生物への

影響はないと考えられる。

表5 生体影響試験結果⁷⁾

物質名	藻類 (Pseudokischnickia subcapitata)				ミジンコ (Daphnia magna)	魚類 (Oryzias latipes)
	速度法		面積法		急性遊泳障害	急性毒性
	72h-EC50	72h-NOEC	72h-EC50	72h-NOEC	48h-EC50	96h-LC50
ジフェニルエーテル	0.58 mg/l	0.32 mg/l	0.41 mg/l	0.25 mg/l	2.0 mg/L	1.8 mg/L

まとめ

県内河川における 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル及びジフェニルエーテルの環境実態調査を実施した。

4,4'-ジアミノジフェニルエーテルの冬期河川実態調査及び下水処理施設への流入水及び放流水調査の結果は、全ての測定地点でMQL：54 ng/L未満であり、過去の全国調査結果と同様の結果であった。

ジフェニルエーテルは、冬期に環境基準点1地点で検出されたが、その濃度は生体影響試験結果と比較し低く、水生生物への影響はないと考えられる。

参考文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課：令和5年度版 化学物質と環境 (2024)
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成19年度化学物質分析法開発調査報告書, 901-902, 1282-1300 (2008)
- 3) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成19年度化学物質分析法開発調査報告書, 1282-1300 (2008)
- 4) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質と環境 令和3年度化学物質分析法開発調査報告書, 132-153 (2023)
- 5) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版) (2021)
- 6) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：平成21年度版 化学物質と環境 (2010)
- 7) 環境省大臣官房環境保健部環境リスク評価室・化学物質審査室：生態影響試験 (藻類、甲殻類、魚類) 結果一覧 (令和7年3月版)

AIQS-GCを用いた奈良県内公共用水域の平常時スクリーニング分析について

平山可奈子・北岡洋平・辻本真弓・岡本雄二・平井佐紀子・井上ゆみ子

Screening Analyses of Normal Public Waters in Nara Prefecture Using AIQS-GC

HIRAYAMA Kanako・KITAOKA Yohei・OKAMOTO Yuji・TSUJIMOTO Mayumi・HIRAI Sakiko and
INOUE Yumiko

緒言

現在、科学技術の進歩により快適な生活を送ることが可能となっているが、同時に社会で使用される化学物質の種類は急速に増加している。また、近年わが国では自然災害や事故が頻発しており、それに伴う化学物質の環境流出が懸念されている。

しかしながら、多くの事例において、魚類の斃死などの通報から原因物質の特定に至るまでに時間を要している。その要因としては、物質の定性・定量分析に標準物質を用いる必要があることが挙げられ、これにより多大な時間とコスト、高度な専門知識・技術が求められる。現状を踏まえ、原因物質を迅速かつ正確に測定可能な分析法の開発・活用が強く求められている。このような課題に対する解決策の一つとして、自動同定定量システム（AIQS: Automated Identification and Quantification System）を用いたスクリーニング分析が注目されている。本法は、装置性能を規定された評価基準を満たすように設定した²⁾状態で試料を測定することで、データベースに登録されている化学物質情報（保持時間やマススペクトル等）を活用して、標準物質を使用せずに農薬類や医薬・化粧品類など約1,000物質の同定・定量が可能である。実際に、東日本大震災による流出物質の特定のために AIQS を活用した事例も報告されており³⁾、その有用性が認識されつつある。

奈良県では、河川における化学物質の流出等による「異常水質」が毎年約50件発生し、迅速な原因究明が求められているところである。これまで我々は、多成分一斉分析手法の構築⁴⁾⁵⁾や令和5年度に AIQS を導入⁶⁾するなど、異常水質の原因物質の特定に努めてきた。より正確に事例の異常性を認識するためには、平常時の河川状態を把握することが不可欠であり、季節ごとの変動を考慮して定期的な分析・測定が必要である。

そこで本研究では、緊急時の比較対象となる平常時の環境中化学物質濃度を把握するために、AIQS を用

いた GC-MS/MS による分析（以下、AIQS-GC）を活用して令和6年度に採水した奈良県内主要河川のスクリーニング分析を行ったので報告する。

方法

1. 調査地点・時期

調査地点は、県内大和川水系の環境基準点 16 地点（図1）と、県内紀の川水系の環境基準点 3 地点（図2）とした。採水期間は、大和川水系において 2024 年 4 月、7 月、10 月、2025 年 1 月の計 4 回、紀の川水系において 2024 年 4 月から 2025 年 1 月までの月 1 回、計 10 回実施した。

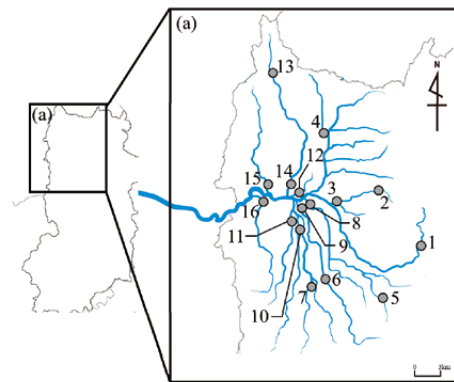


図1 大和川水系採水地点（16地点）

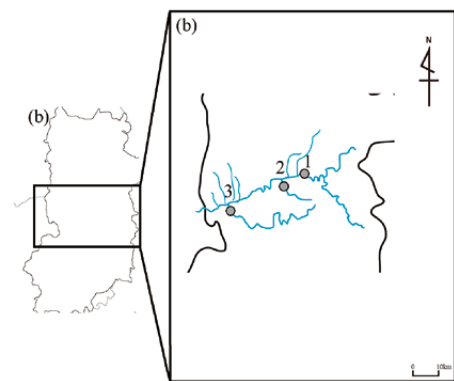


図2 紀の川水系採水地点（3地点）

2. 測定対象物質

対象物質は、AIQS のデータベースに登録されている農薬類、医薬・化粧品類等約 1,000 物質とした。

3. 試薬

ジクロロメタン、アセトン、ヘキサンおよび無水硫酸ナトリウムは残留農薬・PCB 試験用（以上、富士フィルム和光純薬(株)製）とした。また、内部標準液は AIQS/NAGINATA 内部標準 Mix（4クロロトルエン-d4, 1,4-ジクロロベンゼン-d4, ナフタレン-d8, アセナフテン-d10, フェナントレン-d10, フルオランテン-d10, クリセン-d12, ペリレン-d12 各 10 µg/mL），装置性能試験用試薬は AIQS/NAGINATA クライテリアサンプル Mix III（以上、林純薬工業(株)製）とした。超純水はメルク(株)製 Milli-Q Reference で作成した。

4. 装置、器具

固相抽出カラムは、Waters(株)製 Sep-Pak PS2 Plus Short Cartridge（300 mg, 以下 PS-2）、Sep-Pak AC2 Plus Short Cartridge（400 mg, 以下 AC-2）を用いた。カラムコンディショニングとして、PS-2はジクロロメタン 10 mL、アセトン 10 mL、超純水 10 mL の順に、AC-2 はアセトン 10 mL、超純水 10 mL を用いた。

GC-MS/MS は、Thermo Fisher Scientific 製 Trace 1310 及び TSQ 9000 を使用した。

5. 前処理

前処理は、環境省のマニュアルを参考に図 3 のとおり行った。水質試料 500 mL を、あらかじめカラムコンディショニングした PS-2 を上段、AC-2 を下段として連結し、ローラーポンプを用いて約 15 mL/min の流速で通水した。通水後、連結した固相カートリッジを精製水 20 mL で洗浄した。次に、固相抽出カラムを分離し、それぞれを窒素通気により約 40 分間乾燥させた。乾燥後、PS-2 はアセトン 2 mL およびジクロロメタン 3 mL で、AC-2 はアセトン 3 mL でそれぞれ溶出を行い、両溶出液を 10 mL のガラス製試験管に合わせた。得られた溶出液は窒素気流下で約 1 mL まで濃縮し、ヘキサン 5 mL を添加し、無水硫酸ナトリウムを少量加えて脱水した。さらに窒素気流下で 0.4 mL まで濃縮し、10 µg/mL の内部標準液 50 µL を添加後、全量が 0.5 mL となるようにヘキサンで調整し、1.5 mL バイアルに移して試験液とした。

6. 装置性能試験

AIQS-GC は、装置性能を規定された評価基準を満たすように最適化する必要がある。GC-MS/MS の条件を表 1 として、装置性能試験用試薬を測定し、表 2 に示す項目の基準値以内であることを確認した。

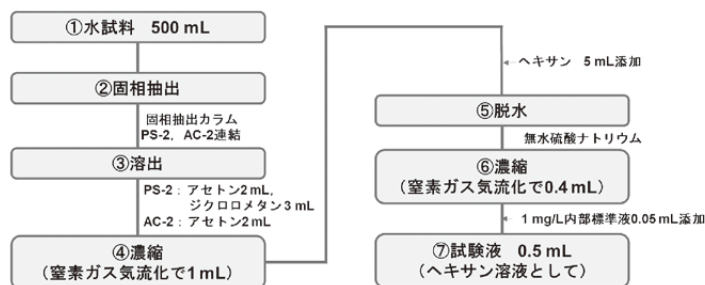


図 3 前処理フローチャート

表 1 GC-MS/MS 条件

項目	測定条件
GC-MS/MS装置	キャピラリーGC-四重極型 MS GC : ThermoTRACE1310 MSMS : ThermoTSQ9000
カラム	DB-5ms(Agilent製)、30m、0.25mm、0.25µm
カラム温度	40°C (2min)-8°C/min-310°C (5min)
注入口温度	250°C
注入量	1 µL
トランスファーライン温度	300°C
イオン源温度	200°C
注入法	スプリットレス(ページオフ時間:1 min)
キャリアーガス	ヘリウム
線速度	40cm/s、定線速度モード
イオン化法	電子イオン化(EI)法
チューニング法	DFTPPチューン
スキャン範囲	33amu~600amu
スキャン速度	0.2/sスキャン

表 2 装置性能試験の評価項目

注入口の評価	評価基準
イソキサチオン カブタホール	定量値が 0.7µg/mL 以上であること
注入口側のカラム状態の評価	
24ジクロロアニリン シマジン	定量値が 0.7µg/mL 以上であること
ベンタクロロフェノール 24ジニトロアニリン	定量値が 0.5µg/mL 以上であること テーリング値が 30 以下であること
MS 側のカラム状態の評価	
フェニトロチオン	定量値が 0.7µg/mL 以上であること
イオン源	
その他の評価	
26ジメチルアニリン 26ジクロロフェノール ベンゾチアゾール フタル酸ジエチル リン酸トリブチル フタル酸ブチルベンジル	定量値が 0.7µg/mL 以上 1.3µg/mL 以下であること
保持時間の評価	
クロルピリホスメチル	RI の値が予想値の ±10 以内であること
内標準物質	
4クロロトルエン-d4 1,4ジクロロベンゼン-d4 ナフタレン-d8 アセナフテン-d10 フェナントレン-d10 フルオランテン-d10 クリセン-d12	一定の強度で検出されること

7. 解析

データ解析は西川計測(株)製 AXEL for NAGINATA Version 1.2.8 (以下 NAGINATA) を使用した。NAGINATA を用いた自動判定は、その信頼度を保持指標やイオン強度比等から 5 段階で評価している。本調査では信頼度が最も高いと判定された化合物のうち、本手法の定量下限値 : 0.01 µg/L を超えてデータベースで定量されたものを抽出することにした。

結果と考察

1. 水系別の総検出物質数

水系別の物質検出数を表 3 に示す。詳細は別表を参照されたい。なお AIQS を用いて得た定量値は、およその濃度値を把握するための半定量値であることに留意が必要である。

全期間における検出物質数は、大和川水系で 115 物質、紀の川水系で 61 物質であった。検出物質を項目別にみると、大和川水系は紀の川水系と比較して農薬類の検出数が 5.6 倍、医薬・化粧品類の検出数が約 2.5 倍であった。要因として、県内の人口と製造業の事業所数(従業員 4 人以上)は大和川流域に県全体の約 9 割が集まっている⁷⁾ことから、人口や土地利用の違いが化学物質の検出数に影響を与えたと考えられた。

多地点から検出された物質は、フタル酸ジエチルヘキシル、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル)(可塑剤・難燃剤)、ジエチルトルアミド(農薬)、カフェイン、フェノキシエタノール(医薬・化粧品)、コレステロール(ステロール類)であった。フタル酸ジエチルヘキシルは塩化ビニル製品に含まれる可塑剤、リン酸トリス(1-クロロ-2-プロピル)はプラスチック製品の難燃剤、ジエチルトルアミドは昆虫忌避剤、カフェインはコーヒーなどの飲料に含まれる物質、フェノキシエタノールは医薬・化粧品に含まれる防腐剤、コレステロールは動物由来の主要なステロールである。これらの物質は一般的に広く使用されており、採水時期に関係なく検出した。

表 3 水系別検出物質数

項目	検出数	
	大和川水系	紀の川水系
アルカン類	25	25
可塑剤・難燃剤	14	11
農薬類	28	5
医薬・化粧品類	27	11
染料・顔料	5	1
ステロール類	2	2
合成原料	4	2
その他	10	4
合計	115	61

2. 各水系の検出物質数

水系ごとの地点別検出数を把握するため、全調査期間における各調査地点について、大和川水系は図 4～図 7 に、紀の川水系は図 8～図 9 に示す。

大和川水系において、検出物質数が最も多かった地点は、採水時期によって異なり、地点 10 (4 月)、地点 11 (7 月)、地点 8 (10 月)、地点 3 (1 月) であった。これらの地点は、大和川本川に接続する支川の下流域に位置しており、上流から工場排水や生活排水が未処理のまま流入している可能性が示唆された。

紀の川水系において、検出物質数が最大となった回数は、地点③(採水 10 回中 5 回)、地点②(同 4 回)、地点①の順であった。この違いは、河川が属する水質類型に起因している可能性がある。地点①は AA 類型、地点②は B 類型、地点③は A 類型であり、類型ごとに求められる水質の基準が異なることから、検出される化学物質の種類や数にも差が生じると考えられる。

検出物質の項目に着目すると、両水系とも医薬・化粧品類の検出数は冬季に最も多く見られた。その要因として、降水量が考えられた。奈良県では冬季に降水量が少なく、河川流量が減少する傾向がみられる。実際、令和 6 年における奈良県の降水量⁸⁾を見ると、冬季(令和 5 年 12 月～令和 6 年 2 月の平均値)は 48 mm であったのに対し、春季(3～5 月の平均値) 174 mm、夏季(6～8 月の平均値) 241 mm、秋季(9～11 月の平均値) 106 mm であった。このような降水量の違いから、冬季には河川に流出した医薬・化粧品類が他の季節と比べて河川水に希釈されにくく、結果、検出下限値である 0.01 µg/L を超えて検出される物質数が増加したと推察した。

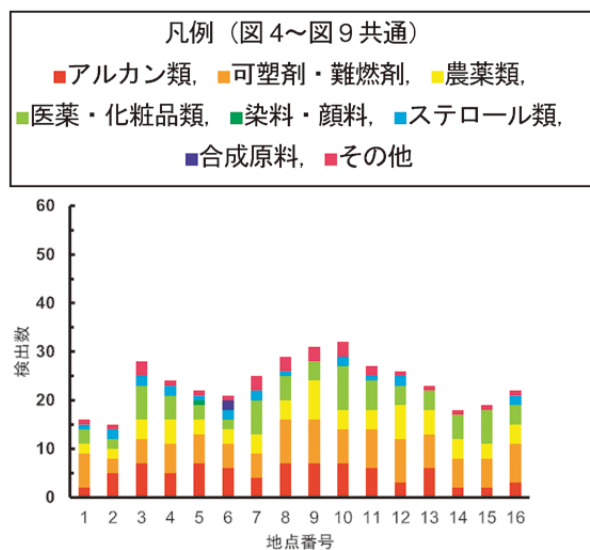


図 4 4 月採水時の検出物質数 (大和川)

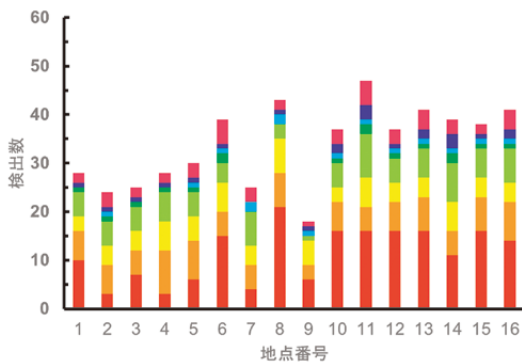


図5 7月採水時の検出物質数（大和川）

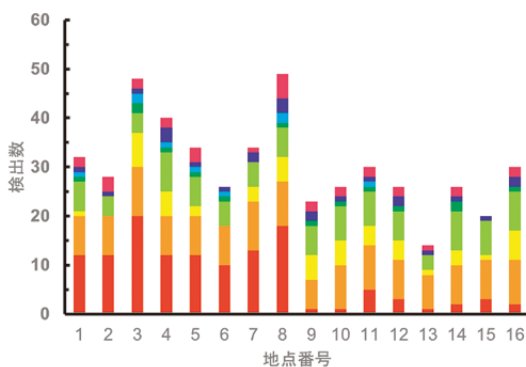


図6 10月採水時の検出物質数（大和川）

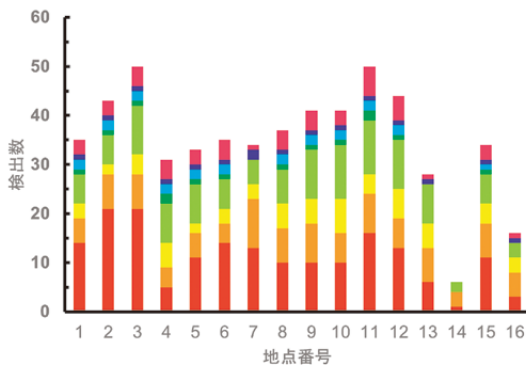


図7 1月採水時の検出物質数（大和川）

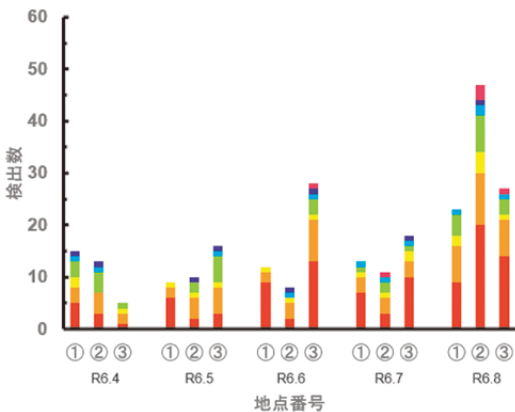


図8 4~8月採水時の検出物質数（紀の川）

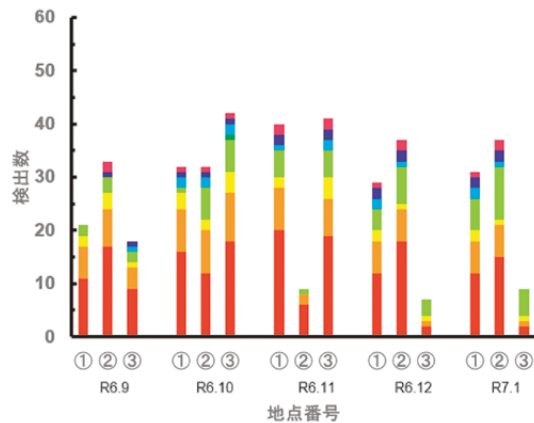


図9 R6.9~R7.1月採水時の検出物質数（紀の川）

3. 指針値との比較

AIQS のデータベースに登録されている化学物質のうち、環境基本法で指針値が設けられている物質が 6 物質検出された（表 4）。いずれの物質も、指針値⁹⁾と AIQS の定量値を比較すると十分に低い濃度であった。要監視項目であるフェニトロチオン、イソプロチオラン、ダイアジノン、フタル酸ジエチルヘキシルの 4 物質は、公共用水域の常時監視業務で公定法によって測定している。公定法で測定した濃度も指針値未満であり、AIQS の濃度と整合性が見られた。

表 4 指針値が設定されている物質の検出状況

化学物質名	測定結果 [μg/L]		指針値 [μg/L]
	大和川水系	紀の川水系	
フェニトロチオン	ND~0.13	ND	3
イソプロチオラン	ND~0.53	ND	40
ダイアジノン	ND~0.19	ND	5
フタル酸ジエチルヘキシル	ND~16	ND~78	60
アニリン	ND~0.09	ND	20
フェノール	ND~0.02	ND	10

4. 採水時期による検出物質濃度の変動

採水時期による検出物質濃度の変動を確認するため、多地点で検出された物質を精査した。

大和川水系においては、農薬類の一種であるプロモシル（除草剤）が 16 地点中 13 地点と多く検出された。表 5 のとおり、10 および 1 月では ND~0.17 μg/L であるのに対し、4 および 7 月では ND~0.64 μg/L と高濃度であった。除草剤は、通常 4 月下旬から 6 月下旬にかけて最も多用されることを踏まえると、今回の結果も使用時期と連動していた。他にも検出頻度の高い農薬類として、プロモブチド（除草剤）、ホスチアゼート（殺線虫剤）があり、これらも同様の傾向を示していた。これは、夏季に農薬類の使用量が多いことが原因であると考えられた。

表5 大和川プロマシル検出濃度

検出濃度 [μg/L]				検出濃度 [μg/L]				
4月	7月	10月	1月	4月	7月	10月	1月	
1	-	-	-	9	0.21	0.35	-	0.06
2	-	-	-	10	0.15	0.26	-	0.03
3	0.11	0.04	-	11	0.17	0.64	0.03	0.05
4	0.52	0.51	0.17	12	0.24	0.36	0.03	0.18
5	-	-	-	13	0.16	0.14	-	0.05
6	0.05	0.03	-	14	0.12	0.23	-	-
7	0.09	0.05	-	15	0.09	0.19	0.02	0.02
8	0.12	-	-	16	0.25	0.22	0.02	-

一方、カフェイン（医薬・化粧品等）については、両水系ともに1月に高濃度となっていた（図11、図12）。これは、カフェインが冬季に上昇するという他機関の報告¹⁰とも一致していた。また、1.水系別の総検出物質数の考察で述べたとおり、本県は冬季に降水量が低下し、河川流量も低下することから高濃度で検出したと考えられる。

以上より、時期によって検出される物質やその濃度が大きく変動していた。よって、平時の化学物質の濃度レベルを把握するためにも、季節変動を確認することは有用である。

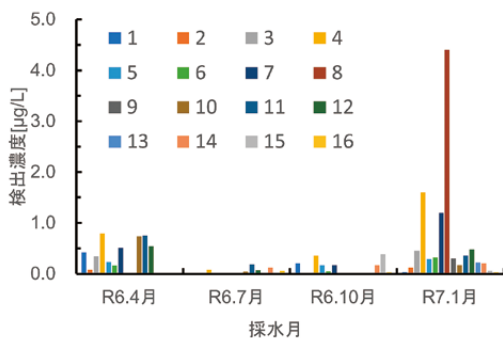


図10 大和川水系カフェイン検出濃度
凡例は地点番号を示す

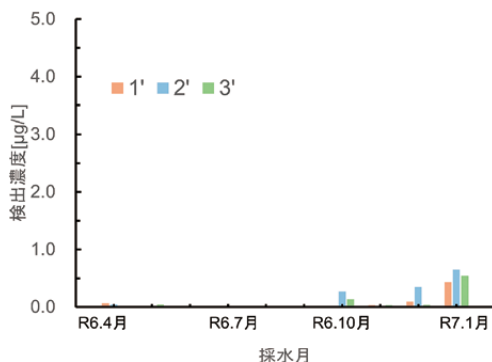


図11 紀の川水系カフェイン検出濃度
凡例は地点番号を示す

まとめ

緊急時の比較対象となる平常時の環境中化学物質濃度を把握するために、AIQS-GCを用いて、大和川水系と紀の川水系の環境基準点を対象にスクリーニング分析を実施した。

その結果、大和川水系から115種、紀の川水系から61種の化学物質が検出した。水系によって検出される物質の種類は大きく異なっており、化学物質の検出状況はサンプリング地点周辺の人口や土地利用に影響を受けると考えられた。

また、大和川水系における農薬類は冬季と比べて夏季の方が高濃度であった。この農薬類の濃度差は使用量の違いによるものと考えられた。一方、カフェインは夏季と比べて、冬季の方が高濃度となった。このように時期によって検出される物質やその濃度が大きく変動していた。平常時の化学物質の濃度レベルを把握するためには、季節変動を確認することは有用であるといえる。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導とご助言をいただきました国立環境研究所中島大介先生及び中山崇先生に厚く御礼申し上げます。また本調査は、令和4年度から令和6年度にかけて実施している国立環境研究所II型共同研究「災害時等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」の援助を受けて行われたことを付記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) 内閣府：過去5年間の激甚災害の指定状況一覧、<https://www.bousai.go.jp/taisaku/gekijinbukko/list.html> (2025.4.8閲覧)
- 2) 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3月）
- 3) 中島大介，鈴木剛，中山祥嗣，他：環境化学，29（2），129-137（2019）
- 4) 浦西洋輔，浦西克維，山下浩一：奈良県景観・環境総合センター研究報告，6，15-20（2018）
- 5) 浦西洋輔，浦西克維，川辺千明，他：奈良県景観環境総合センター研究報告，7，17-25（2019）
- 6) 浦西洋輔，高林泰斗，北岡洋平，他：全国環境研会誌，49(2)，（2024）
- 7) 奈良県総務部知事公室統計分析課：令和3年経済センサス-活動調査（製造業に関する集計）確報，6-20
- 8) 気象庁：観測開始からの毎月の値，

9) 環境省: 水質汚濁に係る環境基準 要監視項目及び
指針値 (人の健康の保護に係る項目) (平成5年3
月)

別表 両水系の検出物質数および検出濃度

分類	物質名	採水時期							
		春季 (3-5月)		夏季 (6-8月)		秋季 (9-11月)		冬季 (12-2月)	
		R6.4月 (大和川)	R6.4月~R6.5月 (紀の川)	R6.7月 (大和川)	R6.6月~R6.8月 (紀の川)	R6.10月 (大和川)	R6.9~R6.11月 (紀の川)	R7.1月 (大和川)	R6.11~R7.1月 (紀の川)
アルカン類 【25種】	デカン	-	0.01~0.10 (3/6)	0.25~2.6 (7/16)	0.02~0.22 (2/9)	0.04 (1/16)	0.91~1.6 (3/9)	0.73~1.5 (3/16)	0.15~1.7 (6/6)
	ウンデカン	-	-	0.01~0.03 (11/16)	0.03 (1/9)	0.02~0.04 (6/16)	0.03 (4/9)	0.01~0.14 (6/16)	0.02~0.03 (4/6)
	ドデカン	2.8~16 (10/16)	-	0.98~7.3 (10/16)	-	1.8~10 (8/16)	0.40~6.0 (5/9)	0.62~4.6 (3/16)	0.55~5.7 (6/6)
	トリデカン	-	-	0.01~0.03 (4/16)	0.02~0.0 (2/9)	0.02 (2/16)	0.02 (2/9)	0.02~0.06 (4/16)	0.03 (2/6)
	テトラデカン	0.04~2.6 (15/16)	0.06~0.14 (4/6)	0.34~1.1 (4/16)	1.0 (1/9)	0.21~0.53 (8/16)	0.45~0.50 (3/9)	0.04~0.51 (7/16)	0.43~0.63 (4/6)
	ペンタデカン	-	0.04 (1/6)	0.02~0.35 (12/16)	0.05~0.40 (2/3)	0.05~0.47 (6/16)	0.02~0.18 (2/9)	0.02 (9/16)	0.02 (2/6)
	ヘキサデカン	-	0.11 (2/6)	0.03~0.57 (12/16)	0.02~0.32 (5/9)	0.13~0.30 (8/16)	0.03~0.19 (1/9)	0.04~0.50 (5/16)	0.14~0.21 (4/6)
	ヘプタデカン	0.25~2.2 (12/16)	0.38 (1/6)	0.05~0.06 (8/16)	0.04~1.5 (7/9)	0.05~0.94 (8/16)	0.13~0.29 (2/9)	0.02~1.2 (8/16)	-
	オクタデカン	-	0.16 (1/6)	0.02~0.40 (13/16)	0.20~0.23 (6/9)	0.08~0.30 (8/16)	0.02~0.12 (3/9)	0.01~0.40 (5/16)	0.06~0.11 (4/6)
	ノナデカン	0.12~0.97 (12/16)	0.11 (1/6)	0.06~0.16 (3/16)	0.37 (1/9)	0.04~0.41 (6/16)	0.01~0.35 (3/9)	0.01~0.19 (8/16)	0.03 (2/6)
	エイコサン	-	0.07 (1/6)	0.04~0.13 (12/16)	0.03~0.25 (8/9)	0.04~0.13 (8/16)	0.01~0.23 (3/9)	0.02~0.24 (7/16)	0.01~0.03 (4/6)
	ヘンエイコサン	0.05~0.42 (13/16)	0.02 (1/6)	0.02~0.10 (11/16)	0.02~0.19 (8/9)	0.01~0.09 (10/16)	0.03~0.14 (1/9)	0.01~0.17 (11/16)	-
	ドコサン	0.07~0.23 (1/16)	0.06 (1/6)	0.01~0.20 (15/16)	0.01~0.12 (4/9)	0.04~0.12 (8/16)	0.01~0.11 (1/9)	0.01~0.23 (11/16)	0.02~0.03 (2/6)
	トリコサン	0.07~0.45 (10/16)	0.07 (1/6)	0.07~0.26 (3/16)	0.01~0.20 (5/9)	0.14~0.15 (3/16)	-	0.01~0.45 (2/16)	-
	テトラコサン	-	-	0.01~0.34 (14/16)	0.03~0.46 (3/9)	0.01~0.15 (9/16)	0.02~0.43 (3/9)	0.02~0.17 (13/16)	0.01~0.02 (4/6)
	ペンタコサン	-	0.04 (1/6)	0.03~0.85 (5/16)	0.03~0.97 (4/9)	0.02~0.29 (5/16)	0.01~0.81 (6/9)	0.02~0.23 (11/16)	-
	ヘキサコサン	-	0.09 (1/6)	0.03~0.82 (10/16)	0.03~1.1 (5/9)	0.01~0.34 (9/16)	0.09~1.1 (3/9)	0.04~0.37 (15/16)	0.03~0.06 (4/6)
	ヘプタコサン	-	-	0.02~0.72 (5/16)	0.27~0.90 (2/9)	0.28~0.30 (2/16)	0.01~0.81 (5/9)	0.01~0.18 (11/16)	0.04 (2/6)
	オクタコサン	-	0.08 (1/6)	0.04~0.68 (5/16)	0.12~1.0 (3/9)	0.14~0.38 (3/16)	0.01~1.0 (6/9)	0.01~0.14 (4/16)	0.12 (2/6)
	ノナコサン	-	-	0.02~0.67 (2/16)	0.41~0.92 (2/9)	0.26~0.32 (2/16)	0.03~0.90 (3/9)	0.01~0.36 (13/16)	0.07~0.07 (2/6)
	トリアコンタン	0.14 (1/16)	-	0.04~0.61 (3/16)	0.10~0.94 (3/9)	0.33~0.38 (3/16)	0.16~0.97 (8/9)	0.04~0.37 (11/16)	0.04~0.11 (4/6)
	ヘントリアコンタン	-	-	0.07 (1/16)	0.15~1.1 (3/9)	0.61~0.70 (2/16)	0.29~1.3 (4/9)	0.53~0.96 (2/16)	0.37 (2/6)
	ドトリアコンタン	0.07~0.25 (5/16)	-	0.30~0.69 (4/16)	0.89 (1/9)	0.45~0.50 (2/16)	0.02~0.83 (3/9)	0.19~0.84 (8/16)	0.09 (2/6)
	トリトリアコンタン	-	-	-	0.64 (1/9)	-	0.54 (1/9)	0.43 (1/16)	-
	nノナン	-	-	0.05 (1/16)	-	-	0.02~0.04 (1/9)	0.02 (1/16)	-
可溶性・難溶性 【14種】	フタル酸ジメチル	0.08~0.38 (13/16)	0.02 (3/6)	0.12~0.49 (16/16)	0.02~0.07 (3/9)	0.06~0.29 (16/16)	0.02~0.20 (3/9)	0.11~0.33 (15/16)	0.01~0.14 (6/6)
	フタル酸ジエチル	0.02~0.15 (15/16)	0.02 (1/6)	0.04~0.14 (16/16)	0.02~0.05 (6/9)	0.02~0.10 (16/16)	0.03~0.07 (6/9)	0.03~0.13 (15/16)	0.03 (4/6)
	フタル酸ジエチルヘキシル	0.54~3.3 (6/16)	-	0.12~5.3 (13/16)	2.0~7.1 (3/9)	0.07~1.6 (16/16)	0.72~8.9 (3/9)	0.01~1.4 (13/16)	0.09~2.8 (4/6)
	フタル酸ジブチル	0.29~1.3 (15/16)	-	0.48~1.6 (13/16)	0.02~0.48 (5/9)	0.35~2.0 (16/16)	0.15~1.2 (5/9)	0.10~1.8 (16/16)	0.08~0.11 (4/6)
	フタル酸ジシクロヘキシル	0.38~7.4 (4/16)	0.18~0.57 (4/6)	0.12~0.19 (11/16)	0.07~8.6 (6/9)	0.02~21 (16/16)	0.59~9.9 (6/9)	0.05~0.82 (7/16)	0.037 (1/6)
	フタル酸ブチルベンジル	0.08 (1/16)	-	-	0.19 (1/9)	0.06 (1/16)	0.33 (1/9)	-	-
	2-エチル-1-ヘキサノール	-	-	-	-	-	-	-	-
	リン酸トリス (1-クロロ-2-プロピル) 1	0.28~1.0 (16/16)	0.02~0.21 (6/6)	0.05~0.44 (7/16)	0.05~0.81 (8/9)	0.06~0.63 (15/16)	0.06~0.43 (8/9)	0.04~0.29 (6/16)	-
	リン酸トリス (1-クロロ-2-プロピル) 2	0.14~1.2 (16/16)	0.03~0.44 (4/6)	0.23~0.95 (2/16)	0.14~1.0 (4/9)	0.22~0.63 (14/16)	0.07~0.71 (4/9)	0.09~0.65 (3/16)	-
	アジピン酸ジ (2-エチルヘキシル)	0.02~0.31 (8/16)	0.01 (2/6)	0.06 (1/16)	0.05~0.83 (3/9)	0.02~0.72 (4/16)	0.01~0.12 (7/9)	0.02~0.04 (4/16)	0.048 (1/6)
	フタル酸ジイソブチル (DIBP)	0.06~0.31 (5/16)	-	0.05~0.13 (15/16)	0.02~0.04 (7/9)	0.03~0.12 (16/16)	-	0.04~0.20 (15/16)	0.01~0.03 (4/6)
	リン酸トリス (2-クロロエチル)	0.14~0.25 (2/16)	-	-	-	0.14 (1/16)	-	0.14 (1/16)	-
	リン酸トリブチル	0.03~2.3 (4/16)	-	0.02~0.03 (4/16)	-	0.04~0.07 (2/16)	-	0.02~0.26 (4/16)	-
	フタル酸ジ-nオクタール	0.06 (1/16)	-	-	-	-	-	-	-
ステロール系 【2種】	コレステロール	0.03~1.8 (11/16)	0.12~0.46 (3/6)	0.03~0.41 (3/16)	0.06~0.37 (8/9)	0.07~0.27 (5/16)	0.25~0.66 (8/9)	0.08~0.98 (12/16)	0.10 (1/16)
	β-システロール	0.04~0.69 (9/16)	-	0.04~0.51 (11/16)	0.17 (1/9)	0.17~0.29 (4/16)	0.07~0.33 (1/9)	0.28~3.3 (11/16)	0.16~0.20 (4/6)
医薬・化粧品類 【27種】	スクワラン (スクワレン)	0.06~2.5 (13/16)	-	0.02~1.7 (3/16)	0.11~2.1 (3/9)	0.15~0.37 (2/16)	0.04~2.0 (3/9)	0.02~0.47 (10/16)	0.07 (1/6)
	カフェイン	0.08~7.9 (10/16)	-	0.04~0.51 (7/16)	0.02 (1/9)	0.05~0.46 (8/16)	0.02~0.26 (3/9)	0.03~4.4 (15/16)	0.03~0.34 (5/6)
	ベンゾフェノン	-	-	-	0.04~0.09 (8/9)	-	0.05~0.09 (4/9)	0.06 (1/16)	-
	ベンジルアルコール	-	0.02~0.10 (2/6)	0.06~0.35 (13/16)	0.02 (1/9)	0.01~0.21 (13/16)	0.05~0.10 (2/9)	0.02~0.20 (11/16)	0.04~0.13 (6/6)
	ヒドロキノン	-	-	-	-	-	-	0.01 (1/16)	-
	o-クレゾール	-	0.05 (2/6)	0.03~0.19 (10/16)	0.02~0.06 (1/9)	0.01~0.11 (15/16)	0.02~0.05 (4/9)	0.01~0.11 (9/16)	0.03~0.07 (3/6)
	2-フェノキシエタノール	0.02~1.8 (6/16)	0.37 (1/6)	0.12~0.59 (15/16)	0.03~0.19 (7/9)	0.04~0.30 (16/16)	0.03~0.20 (8/9)	0.10~0.46 (15/16)	0.10~0.17 (2/6)
	フェナントレン	0.02~0.04 (5/16)	-	0.02~0.08 (13/16)	-	0.02~0.06 (8/16)	0.02 (1/9)	0.04~0.08 (14/16)	0.02 (1/6)
	ガラクトリド	0.03~0.31 (11/16)	-	0.02~0.06 (6/16)	0.02 (1/9)	0.02~0.05 (4/16)	0.02 (2/9)	0.03~0.35 (12/16)	0.03 (2/6)
	テブコナゾール	-	-	-	0.05 (1/9)	-	-	0.02 (1/16)	-
	クロタミトン	0.26~0.41 (7/16)	-	-	0.18 (1/9)	0.04~0.24 (5/16)	-	0.28~0.62 (7/16)	-
	アセトフェノン	-	-	0.02~0.04 (10/16)	-	0.02~0.04 (12/16)	-	0.02~0.06 (8/16)	-
	β-ダマスコン	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-	0.02~0.09 (4/16)	-
	γ-ダマスコン	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-	0.03~0.12 (3/16)	-
	レメントール	-	-	0.03 (1/16)	-	0.03 (1/16)	-	-	-
	2-メトキシフェノール	-	-	0.02~0.30 (2/16)	-	-	-	-	-
	トナリド	0.02 (2/16)	-	0.02 (1/16)	-	0.04 (1/16)	-	0.02~0.05 (6/16)	-
	フェノール	0.02~0.09 (5/16)	-	0.02 (1/16)	-	0.02 (4/16)	-	0.02 (2/16)	-
	9-エトキシフェナントレン	-	-	-	-	0.05 (1/16)	-	-	-
	アニリン	0.09 (1/16)	-	-	-	-	-	0.02 (1/16)	-
	1,3-ジクロロベンゼン	0.02~0.04 (4/16)	-	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-
	1,2-ジクロロベンゼン	0.02~0.03 (5/16)	-	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-
	2-メチル-2,4-ペンタンジオール	-	-	-	-	0.05 (1/16)	-	-	-
	2-メチルペンソチアゾール	0.02 (1/16)	-	0.04 (1/16)	-	-	-	-	-
	ロソキシレン	0.02 (3/16)	-	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-
	アラキドン酸メチル	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-	-	-
	cis-4,7,10,13,16,19-ドコサヘキサエン酸メチル	0.91 (1/16)	-	-	-	-	-	-	-

- : 下限値未滿,

検出濃度値 : 下限値を超過して検出した濃度範囲

検出濃度の () 内の数値 : 水系ごとの地点数 (紀の川水系は地点数×月数)

別表 両水系の検出物質数および検出濃度（続き）

分類	物質名	採水時期							
		春季 (3-5月)		夏季 (6-8月)		秋季 (9-11月)		冬季 (12-2月)	
		R6.4月 (大和川)	R6.4月-R6.5月 (紀の川)	R6.7月 (大和川)	R6.6月-R6.8月 (紀の川)	R6.10月 (大和川)	R6.9-R6.11月 (紀の川)	R7.1月 (大和川)	R6.11-R7.1月 (紀の川)
	検出濃度 [µg/L]	検出濃度 [µg/L]	検出濃度 [µg/L]	検出濃度 [µg/L]	検出濃度 [µg/L]	検出濃度 [µg/L]	検出濃度 [µg/L]	検出濃度 [µg/L]	
農薬 【28種】	ピレトリン3	0.46-4.6 (10/16)	3.3(1/6)	0.32-12 (5/16)	2.8(1/9)	2.2 (1/16)	1.8-12(5/9)	-	-
	ジエチルトルアミド	0.07-0.46 (10/16)	0.02-0.08(5/6)	-	0.02-0.37(6/9)	0.04-0.53 (11/16)	0.02-1.0(2/9)	0.02-0.13 (11/16)	0.05(2/6)
	ホスチアゼート 1	0.02-0.08 (13/16)	-	0.02-0.14 (15/16)	0.02-0.04(2/9)	0.02-0.07 (10/16)	0.02-0.04(2/9)	0.03-0.09 (14/16)	0.02-0.07(4/6)
	ホスチアゼート 2	0.02-0.05 (9/16)	-	0.02-0.11 (9/16)	0.02(4/9)	0.02-0.07 (8/16)	0.02-0.04(7/9)	0.02-0.07 (12/16)	0.02(2/6)
	エトキサゾール	-	-	-	-	-	0.04(2/9)	0.04 (1/16)	-
	チフルザミド	0.02-0.09 (3/16)	-	0.02-0.33 (6/16)	-	0.02 (1/16)	-	0.03 (1/16)	-
	チオベンカルブ	-	-	0.01 (1/16)	-	-	-	-	-
	プロマシド	0.09-2.7 (13/16)	-	0.03-0.64 (13/16)	-	0.029-0.17 (5/16)	-	0.02-0.18 (5/16)	-
	プロモプチド	-	-	0.10-0.99 (6/16)	-	-	-	-	-
	プレチラクロール	-	-	0.02-0.09 (3/16)	-	-	-	-	-
	イソプロチオラン	-	-	-	-	0.21-0.53 (4/16)	-	-	-
	ピロキロン	-	-	0.02 (1/16)	-	0.05-0.06 (2/16)	-	-	-
	フルトラニル	-	-	-	-	0.09-0.12 (3/16)	-	-	-
	ヒメキサゾール	0.07 (1/16)	-	0.19-0.28 (3/16)	-	-	-	-	-
	ダイアジノン	-	-	-	-	0.19 (1/16)	-	-	-
	プロピタンホス	0.05 (1/16)	-	-	-	-	-	0.03 (1/16)	-
	エンドスルファン	-	-	-	-	0.03 (1/16)	-	-	-
	ピリミノバックメチルZ	-	-	0.02-0.05 (3/16)	-	-	-	-	-
	ピリミノバックメチルE	-	-	0.02-0.05 (2/16)	-	-	-	-	-
	フェニトロチオン	0.04 (1/16)	-	-	-	-	-	-	-
	メチルダイムロン	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-	0.04 (1/16)	-
	3,4-ジクロロアニリン	-	-	-	-	-	-	-	-
	3,5-ジメチルフェノール	0.03-0.05 (2/16)	-	0.03-0.05 (3/16)	-	-	-	0.03-0.06 (4/16)	-
	2-(メチルチオ)ベンゾチアゾール	-	-	-	-	0.02-0.04 (3/16)	-	0.02-0.06 (4/16)	-
	ジフェニルエーテル	-	-	0.01 (2/16)	-	-	-	-	-
	3,4-メチルフェノール	-	-	0.02-0.03 (3/16)	-	-	-	0.02 (3/16)	-
	ヘキサジノン	0.02 (1/16)	-	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-
	2,4-ジメチルフェノール	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-	-	-
染料・顔料 【5種】	2-ブトキシエタノール (ブチルセロソルフ)	-	-	0.02-1.2 (2/16)	-	0.02-0.03 (3/16)	0.04(1/9)	-	-
	アントラセン	-	-	0.02-0.05 (13/16)	-	0.02-0.04 (6/16)	-	0.02-0.05 (12/16)	-
	オクタンール	-	-	0.02 (1/16)	-	0.02-0.03 (4/16)	-	0.02 (2/16)	-
	フタルイミド	0.05 (1/16)	-	-	-	-	-	-	-
	p-フェニレンジアミン	-	-	-	-	0.04 (1/16)	-	-	-
合成原料 【4種類】	3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンズアルデヒド	-	0.02-0.04(1/6)	0.06-0.17 (15/16)	-	0.02-0.08 (15/16)	-	0.02-0.14 (15/16)	-
	1-ノナノール	0.05 (1/16)	-	0.04-0.66 (5/16)	0.01-0.12(2/9)	0.92-0.95 (2/16)	0.05-0.14(2/9)	-	0.03-0.04(5/6)
	ペンタメチルベンゼン	0.02 (1/16)	-	-	0.02(1/9)	0.03-0.07 (7/16)	0.02-0.05(2/9)	0.06 (1/16)	0.03-2(6/6)
	m-トルイジン	-	-	0.02-0.48 (2/16)	-	-	-	-	-
その他 【10種】	4-ノニルフェノール	-	-	0.07-0.36 (14/16)	0.04-0.12(2/9)	0.05-0.21 (12/16)	0.02-0.04(2/9)	0.09-0.40 (12/16)	0.03(2/3)
	ステアリン酸メチル	0.02-1.3 (11/16)	-	0.05-0.06 (2/16)	0.03-0.07(2/9)	0.02-0.07 (2/16)	-	0.02 (2/16)	-
	2-tert-ブチルフェノール	-	-	0.06-0.19 (6/16)	-	0.06-0.11 (2/16)	-	0.05-0.12 (4/16)	0.02-2(6/6)
	ベンゾチアゾール	0.02-0.05 (10/16)	-	0.04-0.10 (14/16)	0.06-0.18(2/9)	0.02-0.07 (13/16)	0.06-0.18(2/9)	0.02-0.15 (13/16)	0.18(1/6)
	1,4-ジクロロベンゼン	0.02-0.03 (5/16)	-	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-
	2,6-ジ-tert-ブチル-1,4-ベンジキノリン	-	-	0.03-0.05 (4/16)	-	0.02-0.05 (2/16)	-	0.02-0.07 (10/16)	-
	2-secブチルフェノール	-	-	0.02 (1/16)	-	-	-	0.02-0.03 (2/16)	-
	m-フェニレンジアミン	0.02 (1/16)	-	-	-	-	-	-	-
	ビスフェノールA	-	-	0.02-0.07 (3/16)	-	-	-	0.03-0.13 (5/16)	-
	1,3-ジクロロ-2-プロパノール	-	-	0.02-0.39 (2/16)	-	-	-	0.02 (1/16)	-