

論 文

GC/MS を用いた県内河川における化学物質の網羅分析に関する研究

北 将大, 佐々木正人, 藤井堅亘, 岡 正人

要 旨

災害等緊急時における化学物質の環境への流出を想定し、迅速な環境調査を行う体制を整備することは地方自治体として重要である。そこで、本研究では、迅速前処理カートリッジによる前処理と GC-MS 全自動同定・定量データベース (AIQS) による解析を組み合わせた河川水試料の網羅的かつ迅速な分析手法を確立した。農薬類および多環芳香族炭化水素類 (PAHs) を測定対象とした添加回収試験により分析手法の検討および評価を行ったところ、真度および併行精度ともに良好であった。さらに、本法を用いて平常時における岐阜県内河川 16 地点の通年モニタリング調査を実施したところ、プロピコナド[®]、イブホリン等の農薬類が河川水試料の採取地点や時期によって検出された。周辺地域における農薬使用の有無や時期が反映されていると考えられた。

キーワード: 全自動同定・定量データベース, AIQS, 迅速前処理カートリッジ, 農薬, 河川水, NAGINATA

1 はじめに

地震や集中豪雨などの自然災害や、事業所等からの人為的な流出事故、魚類への死事故等の水質汚濁事故が起こった際、化学物質の環境中への流出が想定され、人の健康や環境に悪影響を及ぼす可能性がある。地方自治体の役割として、迅速な災害対応や周辺住民への情報提供が求められることから、そのリスク評価のための環境調査を行える体制を整備しておくことは重要である。近年においては、大規模な水害や地震も多く発生し¹⁾、南海トラフ大地震への懸念も高まることから、その必要性は高まっていると考えられる。

緊急時において化学物質が流出した可能性がある場合、環境試料中には多種多様な化学物質が存在すると考えられる。しかしながら、情報が限られる中で特定の化学物質を同定し定量するには、多くの時間やコスト、高度な専門的知識や技術が必要となり非常に困難である。近年では、これを解決するための手法として様々な網羅的な分析法の開発が進んでいる²⁾。その中でも、環境試料を網羅的に解析できる手法として、全自動同定・定量データベース (AIQS)^{6,8)}を用いたターゲットスクリーニング分析が注目されている。データベースに登録されている化学物質情報 (保持時間、マススペクトル、検量線) に基づき、1度の分析で 1,000 種類以上の化学物質を同定・半定量することができる解析手法である。現在、多くの自治体等で AIQS の導入は進んでおり、東日本大震災で発生した災害廃棄物に関連する土壌試料および環境水試料の分析^{9,11)}や、水質汚濁事故等

における河川水試料および底質試料の分析¹²⁻¹⁴⁾への適用事例などが報告されている。

また、緊急時における環境試料の前処理では、迅速性、簡便性は特に重要である。木村らは水試料を迅速・簡便に前処理できる迅速前処理カートリッジ¹⁵⁾を開発した。本カートリッジは液液抽出および脱水・濃縮操作を効率よく行うことができ、従来の固相抽出法と比較してもはるかに短時間で前処理が可能かつ多検体処理にも適していることから、今後、現場での使用適用が期待されている^{16,17)}。

本研究では、迅速前処理カートリッジによる前処理と AIQS による解析を組み合わせた迅速かつ簡便なスクリーニング分析手法を構築することを目的とした。農薬類および多環芳香族炭化水素類 (PAHs) を測定対象とした河川水試料への添加回収試験により分析手法の検討および評価を行った。また、本法を用いた平常時における岐阜県内河川水中の農薬類および PAHs の通年モニタリング調査を実施したので併せて報告する。

2 方法

2.1 調査地点

河川水試料の採取地点を図 1 に示した。2018 年 2 月～2019 年 2 月にかけて、木曾川水系 10 地点 (兼山ダム、川辺ダム、鳥屋場橋、はね橋、本川合流前、東泉橋、飛騨川合流前、岩穴橋、宮代新橋、那加新橋)、長良川水系 6 地点 (和合橋、鮎之瀬橋、小野橋、長瀬橋、南武芸橋、桜橋) で、おおよそ毎月の河川水試料を採取した。

2.2 標準品および内部標準品

検討物質は、農薬類には関東化学(株)の農薬混合標準液63(44種,各10mg/L但し,アセピリドは50mg/L)および農薬混合標準液79(48種,各10mg/L但し,アセプト,マトホは50mg/L)を用いた。それぞれの農薬混合標準原液をアセトンで10倍希釈し,混合標準液として添加回収試験に用いた。PAHsには,富士フィルム和光純薬(株)のPAHs混合標準液(19種,各500mg/L)を用いた。PAHs混合標準原液をアセトンで10mg/Lに希釈し,混合標準液として添加回収試験に用いた。内部標準品には林純薬工業(株)のNAGINATA用内部標準Mix(4-クロトレン-d₄,1,4-ジクロベンゼン-d₄,ナフレン-d₈,アセフェン-d₁₀,フェントレン-d₁₀,フルランデン-d₁₀,クリセン-d₁₂,各500mg/L)を用いた。

アセトン,塩化ナトリウム,およびジクロロメタンは関東化学(株)製の残留農薬試験用,PCB試験用を用いた。



図1 河川水サンプリング地点

2.3 装置および条件

装置はAgilent社のGC-MS(7890B/5977A)を用いた。測定条件はAIQSのデータベースソフトウェアであるNAGINATA2(西川計測(株))用のGC-MS条件に従った(表1)¹⁸⁾。なお,NAGINATAによる測定を行う場合には,試料測定の前に装置性能をデータベース構築時の状態に近くなるよう調整する必要がある。そのため,クライテリアサンプルを測定し,クロビリホスチルによるリテンションタイムロッキングを実施した後,装置の性能が基準値以内にあるかを確認した。

2.4 測定

添加回収試験においては,SIMモードで測定対象化合物を測定し,標準品から検量線を作成し,化合物の同定および定量を行った。化合物のモニタリングイオンはNAGINATAのデータベースを参照し,データベースと同一のモニタリングイオンを選択した。

AIQSへの適用の検討および通年モニタリング調査における河川水試料の分析は,SIM/SCANモードで測定し,NAGINATA2による解析を行い,データベースに登録

される化合物について同定・半定量を行った。

2.5 前処理

河川水の前処理には,迅速前処理カートリッジ(図2)を使用した。迅速前処理カートリッジのリザーバーに河川水試料50mLおよび塩化ナトリウム5g,ジクロロメタン2.5mL,サロゲートとしてNAGINATA用内部標準Mix(500mg/L)2μLを添加し,よく振り混ぜ,2分間静置した。水相(上相)と有機相(下相)に分離後,疎水性フィルターを装着した膜ユニットをリザーバーの下段に連結し,有機相を疎水性フィルターに通過させ抽出した。抽出液を窒素気流下で500μL程度にまで濃縮し,GC-MS測定に供した。

2.6 添加回収試験

那加新橋で採取した河川水試料50mLに農薬類およびPAHsの混合標準液を1mLと0.2mL添加し,それぞれの濃度で併行試験を行い,SIM測定による定量の真度と併行精度を求めた(n=5~6)。

2.7 AIQSへの適用の検討

同様に,那加新橋で採取した河川水試料50mLに農薬類およびPAHsの混合標準液を1mL添加し,併行試験を行い,AIQSによる半定量の真度と併行精度を求めた(n=5)。本法は最終的にスクリーニング法の開発を目的としていることから,目標の回収率を50-200%に設定した。

表1 GC-MSの分析条件

装置	
GC	7890B (agilent)
カラム	HP-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm
オープン温度	70°C (2 min) - 25°C/min - 150°C - 3°C/min - 200°C - 8°C/min - 280°C (10 min) - 20°C/min - 300°C
注入口温度	250°C
インターフェース温度	280°C
カラムヘッド圧	Constant Pressure mode クロビリホスチル (RT : 16.593 min)
注入法	Splitless
キャリアガス	He
MS	5977A (agilent)
イオン化法	EI (70eV)
イオン源温度	230°C
四重極温度	150°C
SCAN範囲	m/z 35 - 550

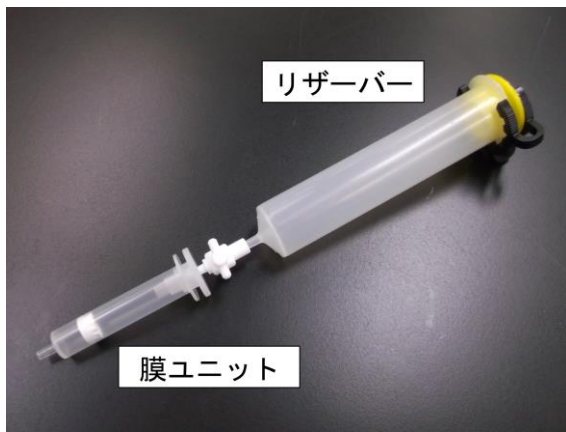


図2 迅速前処理カートリッジ

3 結果および考察

3.1 添加回収試験結果

河川水試料への添加回収試験の結果を(表2)に示した。高濃度の添加回収試験では、検討対象化合物の122種について回収率は74~117%、変動係数は0.8~14.9%と良好な結果が得られた。低濃度添加回収試験では、107種について回収率は79~150%であり、16種類について回収率は150%以上となった。変動係数は3.5~27.7%であった。いくつかの化合物は回収率が添加量より大きく定量されたが、これは検出感度が比較的低く、リテンションタイムが遅い化合物で多く見受けられた。河川水試料由来マトリクスによるイオン化促進やクロマトグラムのベースライン上昇が影響していると推察された。また、農薬類のマトロホ、アセートは回収率が0%、ジメピンは60%程度であった。これは迅速前処理カートリッジを用いた液液抽出操作における化合物の有機相(ジクロロメタン)と水相への分配が大きく影響していると考えられる。参考となる数値として、オクタノール/水分配係数(log Pow)があるが、マトロホは-0.80、アセートは-0.90、ジメピンは-0.17である。この値から、これら物質は水に対する溶解度が高く、水相に多く分配したと推測され、添加回収試験の結果とも合致していた。今後新たに目的の化合物を測定する場合は、あらかじめlog Powを調べることにより測定が可能か推測する手助けになるであろう。

この添加回収試験では、NAGINATA 用内部標準物質をサロゲートとして使用できるかも検証している。迅速前処理カートリッジを用いた前処理では、抽出回数が1回であること、および操作系が小さいことにより抽出液を物理的に全量回収できず回収ロスがでてしまっていた。ゆえに回収ロスを補正するサロゲートの使用が望まれ、迅速前処理カートリッジの使用説明書にもサロゲート(9-ブチノール等)の使用が記述されている。今回の添加回収試験結果において、化合物の回収率が良好であることから、回収率の補正は機能しており、

NAGINATA 用内部標準物質をサロゲートとして用いることは可能であることを確認した。

一方で、本分析手法では、AIQS の半定量解析と組み合わせることを前提としている。一般的にAIQSによるスクリーニング分析では、NAGINATA 用内部標準物質を用いたデータベースが構築されているため、NAGINATA 用内部標準物質はシリンジスパイクとして添加されており、サロゲートとして用いられている報告はない。そのため、NAGINATA 用内部標準物質をサロゲートとして用いた場合でも、AIQS の半定量解析に適用できるかを添加回収試験により検討することとした。このとき、添加回収試験における農薬類およびPAHsの河川水試料中の濃度は、高濃度添加で0.020 mg/L、低濃度添加で0.004 mg/Lとなる。ほとんどの農薬類については、魚類急性毒性試験結果¹⁹⁾がこれらの濃度より高くなる場合が多いため、AIQS を用いた半定量解析の検討としては高濃度での添加回収試験で十分であると判断した。

3.2 AIQS への適用の検討結果

河川水試料への添加回収試験の結果を(表3)に示した。なお、回収率はAIQS による自動計算された半定量値から算出した。アセートとマトロホを除いたすべての化合物について回収率は65~200%であり、目標の回収率を達成した。併行精度も0.9~12.4%と優れた結果が得られた。これらの結果から、迅速前処理カートリッジとAIQS による解析を極めて合理的に組み合わせることができたと判断した。

3.3 平常時の河川水の通年モニタリング調査

化合物が検出された地点について、その年間濃度推移を図3~図9に示した。河川水試料を採取した16地点のうち7地点から除草剤や殺菌剤等として使用する農薬類のブチノールやイプロキサゾール、ジフルルピロリド、ブタロール、プレチアコール、ピロキサゾール等が検出された。PAHsはいずれの河川水試料からも検出されなかった。農薬類が検出された採取地点は人口の多い下流域に集中していた。下流域では農業が広く盛んに行われており、農業排水の河川への流入が多いためと推察された。また、河川水の採取時期によって検出された農薬類の種類や河川水中濃度は異なっていた。検出された農薬類はそれぞれ推奨される使用時期と合致していることから、周辺でその農薬類が使用されていたであろうと推察することができた。同じ可見川の採取地点である、はね橋と鳥屋場橋においては、検出された農薬類の種類および年間濃度推移は非常によく類似しており、その農薬類が周辺の土地で使用されていることの信頼性は高いと考えられた。さらに、新境川の採取地点である、東泉橋、宮代

表2-1 添加回収試験結果 SIMによる定量 (n=5~6)

No. 化合物	添加量 (ng)	回収率 (%)	RSD (%)	No. 化合物	添加量 (ng)	回収率 (%)	RSD (%)
1 ジクロロホス	1,000	104	2.5	24 トリアジメノール2*1	1,000	97	1.9
	200	128	5.2		200	112	5.5
2 ブチレート	1,000	102	1.6	25 パクロブトラゾール	1,000	100	2.6
	200	112	5.5		200	121	7.4
3 イソプロカルブ	1,000	106	1.9	26 フルトラニル	1,000	103	2.0
	200	124	4.5		200	136	8.3
4 エトプロホス	1,000	107	1.9	27 p,p-DDE	1,000	81	0.8
	200	131	5.8		200	84	6.3
5 ベンタイオカルブ	1,000	103	2.4	28 プロチラクロール	1,000	98	1.2
	200	117	4.9		200	121	4.6
6 テルホス	1,000	101	1.0	29 フルシラゾール	1,000	101	2.1
	200	110	6.2		200	120	6.8
7 d-BHC	1,000	103	1.8	30 フェンスルホチオン	1,000	113	0.8
	200	115	3.8		200	144	6.4
8 テフルリン	1,000	89	1.3	31 レナシル	1,000	100	2.8
	200	100	7.2		200	139	10.1
9 エチオフェンカルブ	1,000	98	4.0	32 プロビコナゾール1*1	1,000	96	3.1
	200	124	7.3		200	125	6.7
10 トルクロホスメチル	1,000	105	0.9	33 プロビコナゾール2*1	1,000	98	4.1
	200	112	4.8		200	137	12.2
11 メチオカルブ	1,000	105	3.8	34 テニルクロール	1,000	102	1.5
	200	135	7.2		200	122	4.7
12 ビリミホスメチル	1,000	106	1.2	35 カブタホル	1,000	109	4.7
	200	112	4.3		200	181	7.6
13 マラチオン	1,000	101	1.4	36 アセタミプリト	5,000	74	5.7
	200	123	5.3		1,000	105	10.6
14 メトラクロール	1,000	99	2.0	37 ホサロン	1,000	101	2.3
	200	113	3.6		200	130	8.2
15 ジエトフェンカルブ	1,000	107	2.2	38 メフェナセト	1,000	100	2.0
	200	127	6.4		200	140	7.2
16 ジメチルピホスZ	1,000	106	2.0	39 シハロリン1*1	1,000	90	1.6
	200	124	5.5		200	99	8.1
17 イソフェンホスオキソ	1,000	103	3.0	40 シハロリン2*1	1,000	90	1.3
	200	127	9.1		200	101	7.4
18 クロルフェンピホス1*1	1,000	114	1.1	41 フェナリモル	1,000	102	1.6
	200	116	6.5		200	118	4.9
19 クロルフェンピホス2*1	1,000	105	1.4	42 ビテルタノール	1,000	100	4.9
	200	120	6.5		200	136	10.4
20 イソフェンホス	1,000	101	1.4	43 ビリタベン	1,000	88	1.9
	200	114	4.8		200	112	6.6
21 キナルホス	1,000	97	1.5	44 シヘルメトリン1*1	1,000	99	3.4
	200	112	4.6		200	107	9.8
22 トリアジメノール1*1	1,000	96	2.7	45 シヘルメトリン2*1	1,000	93	3.0
	200	120	6.8		200	105	10.7
23 キノメチオアト	1,000	94	2.5	46 シヘルメトリン3*1	1,000	94	2.8
	200	112	6.4		200	103	11.8

*1 添加量は異性体の合計 *2 混合ピークによる定量

新橋, 那加新橋においても同様の傾向が見られた。一方こちらでは, 下流側の宮代新橋と那加新橋でのみイプロチオンおよびピロキロンが検出され, 上流側の東泉橋では検出されなかった。このことは, 東泉橋より下流でそれら農薬類が使用された, もしくは途中で支流からの流入

があったものと考えられた。今後, 化学物質の流出事故や魚類へい死事故等があった際には, このような検査結果から原因特定ができる可能性も見出され, 本分析手法は緊急時および平常時におけるスクリーニング調査手法として十分に活用できると思われる。

表2-2 添加回収試験結果 SIMによる定量 (n=5~6)

No. 化合物	添加量 (ng)	回収率 (%)	RSD (%)	No. 化合物	添加量 (ng)	回収率 (%)	RSD (%)
47 シェルメトリン4*1	1,000	85	2.6	73 ハラチオン	1,000	97	4.2
	200	102	7.0		200	154	17.3
48 フルシトリンネート1*1	1,000	92	2.4	74 ホスホチアセート1*1	1,000	99	6.6
	200	101	9.8		200	162	19.8
49 フルシトリンネート2*1	1,000	90	3.4	75 ホスホチアセート2*1	1,000	96	5.4
	200	104	10.3		200	146	15.6
50 ヒロリミジフェン	1,000	100	3.7	76 ベンデイメタリン	1,000	87	3.6
	200	144	11.2		200	137	14.4
51 フルハリネート1*1	1,000	94	3.6	77 キャブタン	1,000	99	3.1
	200	89	10.6		200	127	11.9
52 フルハリネート2*1	1,000	90	4.0	78 ヒリフェノックスZ	1,000	101	8.1
	200	95	9.9		200	133	9.0
53 テルタメトリン	1,000	86	4.5	79 フェントエート	1,000	95	2.6
	200	98	9.9		200	123	9.4
54 メタミトホス	5,000	0	—	80 ヒリフェノックスE	1,000	101	3.5
	1,000	0	—		200	139	13.3
55 EPTC	1,000	93	3.4	81 トリシクラゾール	1,000	81	8.4
	200	108	6.7		200	167	16.7
56 アセフェート	5,000	0	—	82 プロチオホス	1,000	81	9.9
	1,000	0	—		200	107	5.4
57 フェノプロカルブ	1,000	99	3.6	83 ミクロプロタニル	1,000	104	3.2
	200	124	14.0		200	140	9.4
58 クロルプロファミ	1,000	95	3.3	84 シプロコナゾール	1,000	103	4.8
	200	120	15.5		200	157	12.6
59 カスサホス	1,000	97	3.9	85 クロロベンジレート	1,000	101	2.6
	200	126	17.0		200	126	8.5
60 チオメトン	1,000	95	2.2	86 p, p'-DDD	1,000	85	9.1
	200	119	12.0		200	100	5.0
61 シメチピン	1,000	60	2.1	87 メプロニル	1,000	105	4.3
	200	79	7.9		200	153	11.2
62 ダイアジノン	1,000	102	2.9	88 エチルフェンホス	1,000	95	4.6
	200	121	11.3		200	147	11.8
63 ヒロリミカルブ	1,000	104	2.5	89 テブコナゾール	1,000	106	4.6
	200	126	10.6		200	170	13.3
64 ベンフレセート	1,000	99	2.3	90 イプロシオン	1,000	99	3.1
	200	113	6.6		200	129	10.6
65 ハラチオンメチル	1,000	97	6.0	91 EPN	1,000	94	4.2
	200	162	27.2		200	165	16.3
66 カルハリル	1,000	86	6.0	92 テブフェンピラト	1,000	99	4.9
	200	130	13.5		200	123	5.7
67 フェントロチオン	1,000	98	5.3	93 ヒリプロキシフェン	1,000	90	7.3
	200	159	22.6		200	115	6.1
68 エチプロカルブ	1,000	96	4.5	94 アクリナトリン	1,000	86	10.8
	200	109	6.8		200	161	15.3
69 シクロフルアニト	1,000	96	2.8	95 ヒラクロホス	1,000	96	5.1
	200	130	10.3		200	178	13.9
70 チオベンカルブ	1,000	99	3.6	96 シェルメトリン1*1	1,000	83	12.9
	200	115	7.3		200	116	6.8
71 フェンチオン	1,000	98	3.5	97 シェルメトリン2*1	1,000	82	12.9
	200	110	7.4		200	118	7.5
72 クロルピリホス	1,000	88	6.9	98 シフルトリン1*1	1,000	85	13.6
	200	97	4.5		200	194	22.2

表2-3 添加回収試験結果 SIMによる定量 (n=5~6)

No. 化合物	添加量 (ng)	回収率 (%)	RSD (%)	No. 化合物	添加量 (ng)	回収率 (%)	RSD (%)
99 シフルトリン2*1	1,000	81	13.1	113 フェナンスレン	1,000	97	2.4
	200	145	11.0		200	97	4.2
100 シフルトリン3*1	1,000	82	13.3	114 アントラセン	1,000	98	1.9
	200	139	11.2		200	120	3.5
101 シフルトリン4*1	1,000	80	9.3	115 フルオランテン	1,000	91	3.2
	200	148	13.3		200	99	4.2
102 ハルフェンブ [®] ロクス	1,000	77	10.1	116 ビ [®] レン	1,000	94	3.0
	200	142	12.6		200	117	3.5
103 シラフルオフェン	1,000	78	14.9	117 ベ [®] ンゾ [®] (c)フェナンスレン	1,000	99	8.2
	200	102	8.0		200	113	5.8
104 フェンバ [®] レート1*1	1,000	81	10.6	118 ベ [®] ンズ [®] (a)アントラセン	1,000	99	9.4
	200	139	10.8		200	126	5.3
105 フェンバ [®] レート2*1	1,000	82	10.9	119 クリセン	1,000	87	10.6
	200	142	11.5		200	102	6.1
106 ジ [®] フェノコナゾ [®] ール1*1	1,000	90	7.4	120 ベ [®] ンゾ [®] (b)フルオランテン +ベ [®] ンゾ [®] (j)フルオランテン +ベ [®] ンゾ [®] (k)フルオランテン*2	3,000	89	12.4
	200	201	27.7		600	113	5.8
107 ジ [®] フェノコナゾ [®] ール2*1	1,000	92	7.7	121 ベ [®] ンゾ [®] (e)ヒ [®] レン	1,000	91	12.6
	200	217	16.2		200	116	5.8
108 イミ [®] ンコナゾ [®] ール	1,000	100	10.1	122 ベ [®] ンゾ [®] (a)ヒ [®] レン	1,000	93	13.2
	200	491	9.3		200	121	4.6
109 ナフタレン	1,000	116	3.4	123 インデ [®] ノ(1,2,3-cd)ヒ [®] レン	1,000	117	13.0
	200	101	4.7		200	146	5.0
110 アセナフチレン	1,000	110	2.4	124 ジ [®] ベ [®] ンゾ [®] (a,h)アントラセン	1,000	111	11.6
	200	117	3.8		200	141	3.9
111 アセナフテン	1,000	106	2.7	125 ベ [®] ンゾ [®] (g,h,i)ヒ [®] リレン	1,000	98	13.4
	200	101	3.9		200	123	4.3
112 フルオレン	1,000	100	2.0				
	200	111	4.6				

4 まとめ

迅速前処理カートリッジによる前処理と AIQS による解析を組み合わせた迅速かつ簡便なスクリーニング分析手法を構築した。河川水試料を対象とした農薬類 (92 種) および PAHs (19 種) を用いた添加回収試験では、真度および併行精度ともに良好な結果が得られた。このとき、NAGINATA 用内部標準物質をサロゲートとして添加することにより、迅速前処理カートリッジと AIQS による解析を極めて合理的に組み合わせることができた。

本法を用いて平常時の岐阜県内河川 16 地点で通年モニタリング調査を行ったところ、人口の多い下流域 7 地点でいくつかの農薬類が検出された。年間の濃度推移から周辺地域での農薬類の使用がよく反映されると推察される結果を得ることができた。その結果、本分析手法は緊急時および平常時における河川水のスクリーニング調査手法として十分に活用できると思われる。

5 文献

- 1) 内閣府 防災情報のページ：過去5年の激甚災害の指定状況一覧,
<http://www.bousai.go.jp/taisaku/gekijin/hukko/list.html>.
- 2) Kadokami K, Tanada K, Taneda K, Nakagawa K.: Development of a novel GC/MS database for simultaneous determination of hazardous chemicals, *BUNSEKI KAGAKU*, 53, 581-588, 2004.
- 3) A. Masiáa, M. Ibáñez, C. Blasco, J.V. Sancho, Y. Picó, F. Hernández.: Combined use of liquid chromatography triple quadrupole mass spectrometry and liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry in systematic screening of pesticides and other contaminants in water samples, *Anal. Chim. Acta.*, 761, 117-127, 2013.
- 4) Alan J. Bergmann, Gary L. Points, Richard P. Scott, Glenn Wilson, Kim A. Anderson.: Development of quantitative screen for 1550 chemicals with GC-MS, *Anal. Bioanal. Chem.*, 410, 3101-3110, 2018.

表3 添加回収試験結果：NAGINATAによる半定量 (n=5)

No. 化合物	添加量 (ng)	回収率 (%)	RSD (%)	No. 化合物	添加量 (ng)	回収率 (%)	RSD (%)
1 ジクロルホス	1,000	103	2.4	57 カルハリル	1,000	149	4.9
2 ブチレート	1,000	96	1.1	58 フェニトロチオン	1,000	157	2.0
3 イソプロカルブ	1,000	110	1.7	59 エスプロカルブ	1,000	115	2.1
4 エトプロホス	1,000	117	1.8	60 ジクロフルアネト	1,000	139	2.5
5 ベンタイオカルブ	1,000	131	1.9	61 チオベンカルブ	1,000	129	2.3
6 テルブホス	1,000	122	1.0	62 フェンチオン	1,000	119	2.4
7 d-BHC	1,000	126	2.4	63 クロルピリホス	1,000	119	3.5
8 テフルリン	1,000	109	1.1	64 パラチオン	1,000	135	2.0
9 エチオフェンカルブ	1,000	136	2.4	65 ホスチアセート	1,000	149	2.0
10 トルクロホスメチル	1,000	118	1.7	66 ベンテイメタリン	1,000	127	3.6
11 メチオカルブ	1,000	125	2.7	67 ビリフェノックスZ	1,000	77	1.8
12 ビリミホスメチル	1,000	94	2.5	68 キヤブタン	1,000	116	5.2
13 マラチオン	1,000	108	2.1	69 フェントエート	1,000	126	2.3
14 メトラクロール	1,000	106	2.1	70 ビリフェノックスE	1,000	108	2.2
15 ジエトフェンカルブ	1,000	113	2.4	71 トリシクラゾール	1,000	129	4.3
16 ジメチルピリンホス Z	1,000	115	2.0	72 プロチオホス	1,000	105	6.2
17 イソフェンホス オキソソ	1,000	131	3.4	73 ミクロブタニル	1,000	142	2.4
18 クロルフェンピリンホス	1,000	122	3.3	74 シプロコナゾール	1,000	153	2.3
19 イソフェンホス	1,000	102	1.3	75 クロロベンジレート	1,000	133	2.6
20 キナルホス	1,000	117	0.9	76 p,p'-DDD	1,000	110	6.2
21 トリアジメノール	1,000	93	2.0	77 メプロニル	1,000	152	1.1
22 キノメチオナート	1,000	100	1.7	78 エチイフェンホス	1,000	180	1.4
23 パクロブトラゾール	1,000	109	2.8	79 テプロコナゾール	1,000	144	1.3
24 フルトラニル	1,000	123	1.3	80 イプロジオン	1,000	137	2.4
25 p, p'-DDE	1,000	75	1.8	81 EPN	1,000	167	3.8
26 プロチラクロール	1,000	108	1.5	82 テプロフェンヒラト	1,000	129	2.4
27 フルシラゾール	1,000	104	1.9	83 ビリプロキシフェン	1,000	132	3.9
28 フェンスルホチオン	1,000	98	2.9	84 アクリナトリン	1,000	163	7.9
29 レナシル	1,000	122	1.7	85 ビラクロホス	1,000	153	2.3
30 プロピコナゾール	1,000	99	3.3	86 ベルメトリン	1,000	116	9.4
31 テニルクロール	1,000	115	2.3	87 シフルリン	1,000	129	9.7
32 カブタホール	1,000	104	3.1	88 ハルフェンプロックス	1,000	172	6.4
33 アセタミプロリト	5,000	81	2.0	89 シラフルオフェン	1,000	116	7.9
34 ホサロン	1,000	119	1.6	90 フェンハレレート	1,000	149	7.2
35 メフェナセット	1,000	117	2.2	91 ジフェノコナゾール	1,000	176	6.4
36 シハロトリン	1,000	93	2.0	92 イミベンコナゾール	1,000	200	9.6
37 フェナリモル	1,000	112	2.6	93 ナフタレン	1,000	114	3.7
38 ビテルタノール	1,000	97	3.8	94 アセナフレン	1,000	88	2.2
39 ビリタベン	1,000	108	2.5	95 アセナフテン	1,000	85	2.5
40 シベルメトリン	1,000	79	4.5	96 フルオレン	1,000	82	1.3
41 フルシトリネート	1,000	145	3.3	97 フェナンスレン	1,000	78	1.9
42 ビリミジフェン	1,000	120	1.8	98 アントラセン	1,000	92	1.4
43 フルバリネート	1,000	79	5.4	99 フルオランテン	1,000	66	2.5
44 テルタメトリン	1,000	124	4.7	100 ビレン	1,000	65	1.8
45 メタミトホス	5,000	0	—	101 ベンゾ(c)フェナンスレン	1,000	74	8.5
46 EPTC	1,000	115	3.2	102 ベンソ(a)アントラセン	1,000	76	11.2
47 アセフェート	5,000	0	—	103 クリセン	1,000	74	7.9
48 フェノプロカルブ	1,000	135	1.9	104 ベンソ(b)フルオランテン	3,000	132	11.4
49 クロルプロファミ	1,000	156	2.8	+ベンソ(j)フルオランテン			
50 カスサホス	1,000	149	2.0	+ベンソ(k)フルオランテン*1			
51 チオメトン	1,000	135	1.9	105 ベンソ(e)ビレン	1,000	67	11.2
52 ジメチリン	1,000	86	2.4	106 ベンソ(a)ビレン	1,000	72	10.7
53 タイヤソノ	1,000	139	2.2	107 インテン(1,2,3-cd)ビレン	1,000	70	12.4
54 ビリミカルブ	1,000	137	2.7	108 ジベンス(a,h)アントラセン	1,000	86	10.8
55 ベンラフェート	1,000	134	2.2	109 ベンソ(g,h,i)ビレン	1,000	71	11.9
56 パラチオンメチル	1,000	168	2.2				

*1 混合ピークによる定量

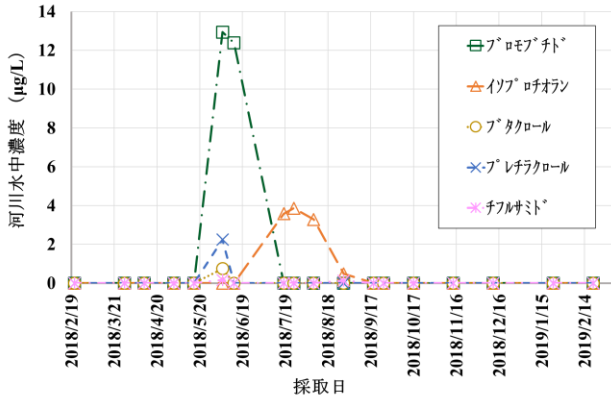


図3 鳥屋場橋における年間濃度推移

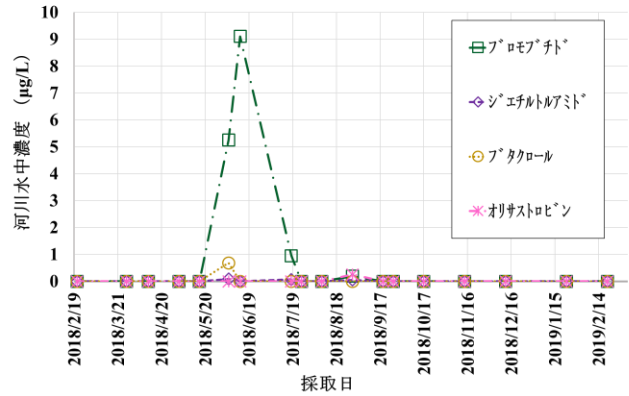


図4 東泉橋における年間濃度推移

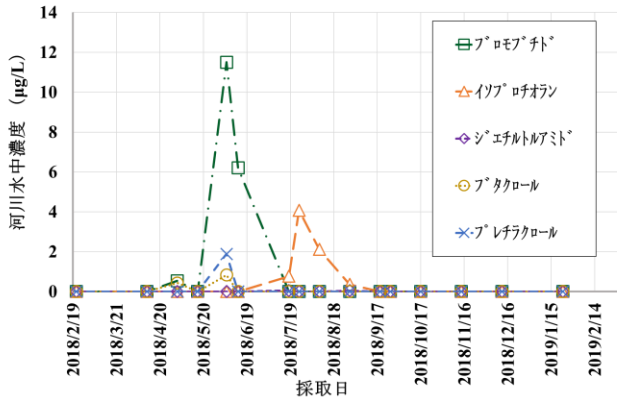


図5 はね橋における年間濃度推移

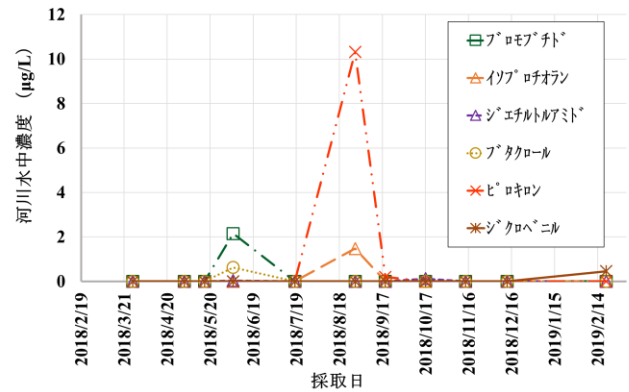


図6 宮代新橋における年間濃度推移

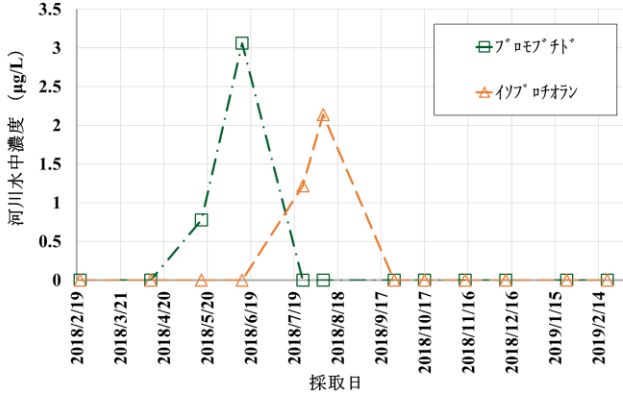


図7 本川合流前における年間濃度推移

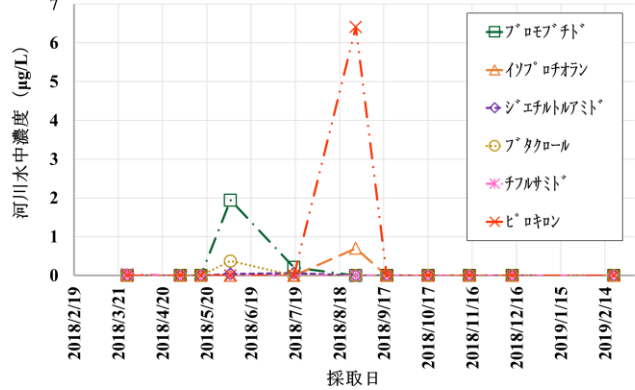


図8 那加新橋における年間濃度推移

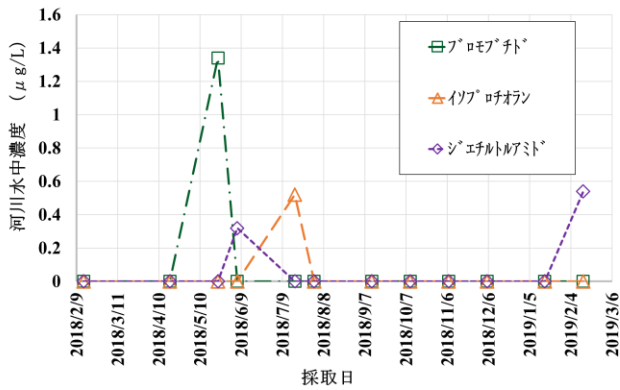


図9 桜橋における年間濃度推移

- 5) Kadokami K, Ueno D : Comprehensive target analysis for 484 organic micropollutants in environmental waters by the combination of tandem solid-phase extraction and quadrupole time of-flight mass spectrometry with sequential window acquisition of all theoretical fragmentation spectra acquisition, *Anal. Chem.*, 91, 7749-7755, 2019.
- 6) Kadokami K, Tanada K, Taneda K, Nakagawa K : Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, *J. Chromatogr. A.*, 1089, 219-226, 2005.
- 7) 西川計測株式会社 : GC/MS 精度管理・相対定量ソフトウェア NAGINATA,
<http://www.nskw.co.jp/analytical/product/chemplus/naginata.php>.
- 8) 陣矢大助, 岩村幸美, 門上希和夫, 楠田哲也 : 固相抽出法と GC-MS 自動同定定量データベース法による水試料中半揮発性化学物質の包括分析法の開発, *環境化学*, 21, 35-48, 2011.
- 9) 松尾友貴, 仲井邦彦, 宮脇崇, 長坂洋光, 門上希和夫, 佐藤克久, 松元美里, 古賀夕貴, 樋口汰樹, 西牟田昂, 松本英顕, 龍田典子, 上野大介 : 東日本大震災後に災害廃棄物一次仮置場となった農地土壌の網羅的自動同定定量システム (AIQS) および元素分析による化学汚染の評価, *環境化学*, 30, 107-114, 2020.
- 10) 中島大介, 鈴木剛, 中山祥嗣, 白石不二雄, 新田裕史, 小山陽介, 柳下真由子, 宮脇崇, 中島寛則, 木村淳子, 門上希和夫 : 自動同定定量システム (AIQS) を活用した災害時の環境モニタリング～東日本大震災での活用と技術的展開～, *環境化学*, 29, 129-137, 2019.
- 11) 宮脇崇 : 緊急時環境調査を想定した迅速スクリーニング法の開発と災害現場への適用, *水環境学会誌*, 43, 2, 58-62, 2020.
- 12) 中曽根佑一, 梅澤真一 : 県内河川への農薬流出実態の把握, *群馬県衛生環境研究所年報第 49*, 21-27, 2017.
- 13) 中曽根佑一 : 魚へい死事案の原因究明を目的とした河川底質調査に関する初期検討, *群馬県衛生環境研究所年報第 49*, 28-33, 2017.
- 14) 西牟田昂, 門上希和夫, 宮脇崇, 松尾友貴, 古賀夕貴, 樋口汰樹, 龍田典子, 上野大介 : 網羅的自動同定定量システム (AIQS) を用いた油流出事故時における土壌汚染対策の有効性の検証, *環境化学*, 30, 57-65, 2020.
- 15) 木村淳子, 大原俊彦, 牧本佳泰 : 環境水中の農薬類等分析のための迅速前処理法の開発, *全国環境研究会誌*, 39(1), 49-54, 2014.
- 16) 木村淳子 : 特許技術! を活用した水質事故等の緊急時分析, *水環境学会誌*, 43(A), 2, 63-66, 2020.
- 17) 古閑豊和, 宮脇崇 : 迅速前処理カートリッジを用いた環境水中有機汚染物質のターゲットスクリーニング法の開発 (2) -LC/MS/MS への応用-, *BUNSEKI KAGAKU*, 69(3), 121-134, 2020.
- 18) T Ishida, K Kudo, S Naka, K Toubou, T Noguchi, N Ikeda : Rapid diagnosis of drug intoxication using novel NAGINATA™ gas chromatography/mass spectrometry software, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 21, 3129-3138, 2007.
- 19) 環境省 : 水域の生活環境動植物の被害防止に係る農薬登録基準
<http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>.

Development of a Screening Analysis Method for River Water and One-year Monitoring Survey of the River in Gifu

Masahiro KITA, Masato SASAKI, Kenko FUJII, Masato OKA

Gifu Prefectural Research Institute for Health and Environmental Sciences:

1-1, Naka-fudogaoka, Kakamigahara, Gifu 504-0838, Japan

Summary

In this study, we have developed a rapid screening analysis method for river water, that was a combination of automated identification and quantification system (AIQS) and Rapid pretreatment cartridge. 50 mL of river water which was added 5 g of NaCl and a surrogate was extracted with 2 mL of dichloromethane by shaking for 1 min. Then, the extract was collected in a vial, and applied to the GC-MS. This method was evaluated by the spike recovery test for 92 pesticides and 19 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The accuracy and the precision were good for almost compounds (recovery: 65-200%, RSD: 0.9-12.4%).

Furthermore, a one-year monitoring survey was conducted at 16 rivers in Gifu prefecture using this method. Pesticides such as bromobutide and isoprothiolane were detected depending on the collected points and season. It was suggested that the use of pesticides in surrounding area was reflected. This method is useful for emergency pollution surveying and environmental monitoring.

Keywords: Automated identification and quantification system, AIQS, Rapid pretreatment cartridge, Pesticides, River water, NAGINATA