

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：84410

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26740015

研究課題名(和文)水相パッシブサンプラーによる微量化学物質の測定およびそれらに影響する要因の解析

研究課題名(英文) Monitoring of trace chemical components by aquatic passive sampling method, and the evaluation of the effect of environmental factors on its sampling rates

研究代表者

矢吹 芳教 (Yabuki, Yoshinori)

地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所(環境研究部、食の安全研究部及び水・その他部局等・主任
研究員

研究者番号：00360818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：パッシブサンプリング(PS)デバイスPOCISの農薬に対するサンプリングレート(Rs)を求め、Rsに与える水温の影響を室内実験で評価した。48農薬のRsは18、24および30℃で得られ、多くの農薬は水温の上昇とともにRsが上昇した。POCISを用いたPS法とGrabサンプリング(GS)法による14日間のモニタリングを河川で実施した。2年間の調査でGS法ではのべ84農薬、PS法ではのべ98農薬を検出した。PS法ではGS法で検出した農薬について1成分を除き全て定量でき、GS法で検出されなかった15農薬を検出できた。PS法とGS法の平均濃度を比較した結果、両者の間には概ね1:1の良好な関係がみられた。

研究成果の概要(英文)：Laboratory experiments were performed to determine the sampling rates of pesticides for the polar organic chemical integrative samplers (POCIS), and the effect of water temperature on the pesticide sampling rates was evaluated.

The sampling rates of 48 pesticides at 18, 24, and 30 °C were obtained, and this study confirmed that increasing trend of sampling rates was resulted with increasing water temperature for many pesticides.

Monitoring of pesticides concentration in Japanese river waters was conducted by a grab sampling method and a passive sampling method using POCIS. The results showed that a total of 84 pesticides were detected by grab sampling, while 98 were detected by POCIS. All the pesticides detected by grab sampling could be quantified by POCIS, except for one pesticide. In addition, a total of 15 pesticides, which were undetected by grab sampling, were detected by POCIS. The correlation observed between the two techniques was approximately 1:1.

研究分野：環境学

キーワード：環境計測 農薬環境動態 パッシブサンプリング

1. 研究開始当初の背景

水環境中の化学物質の濃度は、いわゆるスポットサンプリングであるグラブサンプリング(以下、GS とする)によって観測されてきた。これらのサンプリングは、ある瞬間の化学物質濃度をスナップショットとして提供するが、一時的な濃度変動には対応できない。化学物質、特に農薬の濃度は、限られた期間のみ水環境中へ流出し検出されるため、環境水中の化学物質濃度の代表的な測定値を得るためには、スポットサンプリングよりもパッシブサンプリング(以下、PS とする)法が有利である。

PS 法は、主にキネティックあるいは平衡型に分類される。平衡型では、PS 装置は収集した化学物質により平衡に達し、水環境から回収した時の濃度を測定できる。キネティック型では、PS 装置は積分的に化学物質を収集し、式(1)により設置期間中の水中の化学物質の時間加重平均濃度(TWA)を求めることが可能である。

$$C_w = M_{sr} / (R_s \cdot t) \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、 R_s はサンプリングレート(単位は $L \cdot \text{day}^{-1}$)と呼ばれる見かけ上の吸着速度定数で、各々の化学物質に固有の係数であり、キャリブレーション試験により求める必要がある。

これまでに PS 法により、金属、無機態イオン、極性有機化学物質(極性農薬や医薬品など)、非極性有機化学物質(非極性農薬、PAHs および PCB など)を含む、幅広い分析対象物の水環境中の濃度のモニタリングに検討されてきた。

しかし、国内で流通している化学物質、特に農薬のように幅広い物性($\text{Log}P_{ow}$ が -1 ~ 8 程度)を持ったものには十分に対応できていない。また、PS 法は式(1)により TWA を算出するため、吸着速度に関係した R_s が重要なファクターとなるが、 R_s に影響を与える環境因子である水温あるいは AHS(水溶性腐植物質)の依存性に関する知見が欠如している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、オリジナルあるいは市販の PS デバイスを用いて、水域の微量有機化学物質をモニタリングし、PS デバイスの吸着性に影響を与える要因とその程度を明らかにすることで、幅広い物理化学特性を有する有機化学物質に対応できる PS 法を用いたモニタリング手法を確立することである。

3. 研究の方法

3.1 調査対象化学物質

今回の研究では、 R_s の水温依存性や化学物質の物性との関係解明、さらには PS 法と GS 法との比較検証のため、身近な有機化学物質である農薬を研究対象とした。農薬は農作物の安定的な生産のためには不可欠な資材であり、日本国内でも大量に使用されている。農地などで使用された農薬は、直接的にあるいは土壌浸透などを経て間接的に河川などの水環境中へ流出する。水環境中に流出した農薬は、人の健康の保護に関する環境基準(環境基準)として4項目(シマジン、チウラム、チオベンカルブ、1,3-ジクロロプロペン)、水質汚濁に係る農薬登録保留基準(水濁基準)として236項目(2016年9月現在)、水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準(水産基準)として329項目(2016年9月現在)、ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針(ゴルフ場指針)として42項目+水濁基準236項目(ただし、水濁基準の10倍値が指針値)などが設定されており、厳しく監視されている。環境基準および水濁基準を超える農薬が検出されることは近年ほとんどないが、水産基準の環境中予測濃度(PEC)を上回る濃度の検出例は散在していることから、農薬のモニタリングは農業活動の生態系への影響を最小限に抑えるためのリスク管理としての重要性が増している。

3.2 キャリブレーション試験

PS デバイスとして POCIS を用いた。キャリブレーション試験は Thomatou *et al.*, (2011) のバッチ方法で行い、1 L のガラス容器に POCIS と農薬添加溶液を入れた。農薬添加溶液は農薬の検出されない河川水ろ過水に農薬混合標準液を添加し $0.5 \mu\text{g/L}$ となるよう調製した。このガラス容器を遮光し、18、24 および 30 の恒温槽に入れ、100 rpm で振とうした。農薬添加溶液の濃度を一定に保つため、溶液の交換は毎日実施し、試験開始から 7、14、21 および 28 日後に POCIS を回収し、農薬の吸着量を測定した。吸着量から下記式(2)を用いて R_s を求めた。式(1)中で、 $M_{sr} / C_w = CF_f$ (コンセンレーションファクター)とすると以下の式が得られ、 CF_f と t の関係式の傾きが R_s となる。

$$CF_f = R_s \cdot t \quad \dots \text{式(2)}$$

3.3 現地調査による PS 法と GS 法の平均濃度の比較

水田が流域面積の約 10% を占める大阪府内の 2 河川の計 4 地点(図 1) に PS デバイスとして POCIS を 14 日間浸漬し、同時期に同地点で 1~3 日おきに 7~8 回の GS を実施した。調査は、6 月および 8 月に実施した。

回収した PS デバイス内の吸着剤(OasisHLB)を取り出しガラスカラムに充填し、メタノールで溶出後、溶出液を乾固した。これをアセトンで溶解し、GC-MS/MS(Agilent Technology 7000B)で農薬を定量した。PS 装置への吸着量から式(1)により、キャリブレーション試験で求めた R_s 値を用いて TWA を算出した。GS で採取した試料は、ガラスフィルター(Whatman GF/F)でろ過した河川水を OasisHLB カートリッジ(Waters)に通水し、メタノールで溶出した後、PS 法と同様の手法で農薬を定量した。

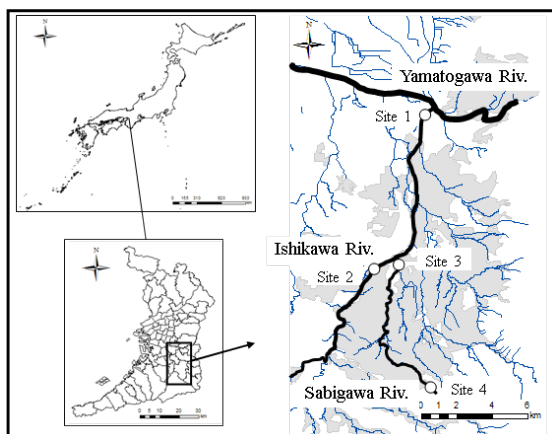


図1 調査地点の概要

4. 研究成果

4.1 キャリブレーション試験

キャリブレーション試験の結果の例として、18、24 および 30 における除草剤プレチラクロールの CF_t と t の関係を図2に示す。水温 18、24 および 30 のプレチラクロールの R_s は、それぞれ 0.171、0.188 および 0.233 と算出された。この実験により CF_t と t に直線関係が得られた48農薬について、 R_s は18、24 および 30 において、それぞれ 0.00676 ~ 0.262、0.00603 ~ 0.312 および 0.00426 ~ 0.603 の範囲で求められた。農薬のオクタノール水分分配係数 ($\log P_{ow}$) と R_s との間には、明確な関係性は見られなかった(図3)。18 と 30 の R_s を比較すると、43 農薬について、水温の上昇とともに R_s が上昇する傾向が見られた(図4)。

R_s は吸着剤の質量と吸着速度定数の積であり、式(3)で示される。

$$R_s = k_u \cdot m \quad \dots \text{式(3)}$$

ここで、 k_u は分析対象物の POCIS への吸着速度 ($L g^{-1} d^{-1}$)、 m は分析対象物の吸着量 (g) である。それゆえ、 R_s は速度定数とみなすことができるため、温度の効果を評価するために式(5)のアレニウス式を使用した。

$$R_s = A \cdot \exp(-E_a \cdot R^{-1} \cdot T^{-1}) \quad \dots \text{式(5)}$$

ここで、 A は頻度因子 ($L d^{-1}$)、 E_a は活性化エネルギー ($J mol^{-1}$)、 R は気体定数 ($J mol^{-1} K^{-1}$) および T は絶対温度 (K) である。式

(3)は以下式(4)に変換できる。

$$\ln R_s = \ln A + (-E_a \cdot R^{-1}) \cdot T^{-1} \quad \dots \text{式(4)}$$

この式に各水温の R_s を代入し、 A および E_a を求めた。その結果、75%の農薬について、良い相関係数で R_s の水温補正式が得られた。

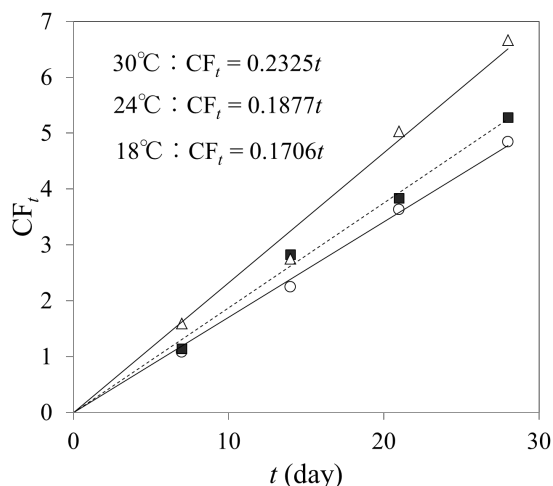


図2 プレチラクロールの CF_t および t との関係

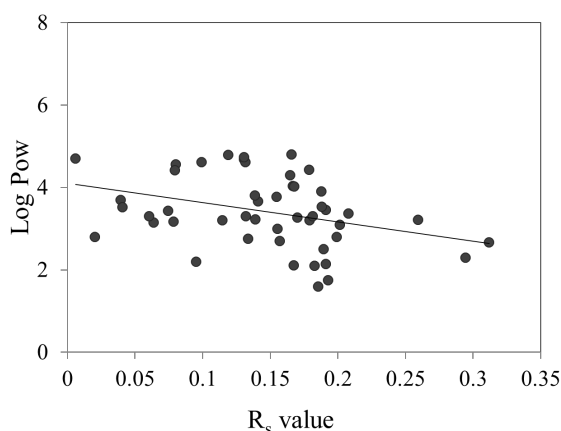


図3 R_s と $\log P_{ow}$ との関係

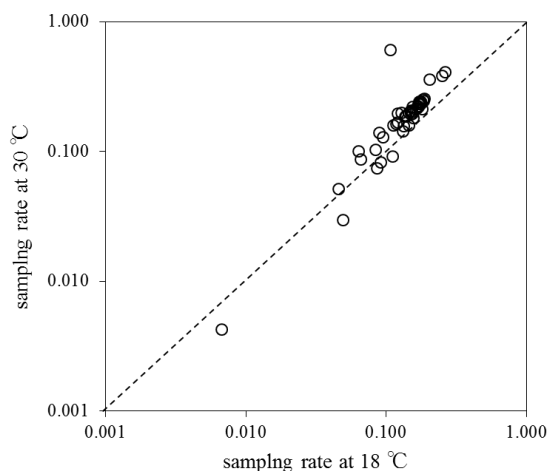


図4 18 の R_s と 30 の R_s との関係

4.2 現地調査による PS と GS の平均濃度の比較

GS を用いた方法ではのべ 84 農薬の検出であったが、POCIS を用いた PS 法では、GS 法で検出できなかった農薬をさらに 15 成分を検出できた。PS 法による検出精度を調査期間中に典型的な濃度の増加や減少がみられた農薬（プロモプチド、プレチラクロール）で検討した。PS 法および GS 法による TWA を比較した結果、どちらも概ね同じ値を示し（図 5）現地でのモニタリングにおいて、期間中の農薬濃度変動に関わらず、PS により求めた TWA は十分に有効であることが示唆された。また、調査期間中に PS と GS とによる方法の両方で検出された農薬について、両者の関係を調べた結果、0.01 $\mu\text{g/L}$ より高濃度域では、両者による近似直線の傾きは 1.00、 r^2 は 0.879 ($n=32$) であり、高い相関で概ね 1:1 の関係が見られた（図 6）。しかし、ごく低濃度域 ($< 0.01 \mu\text{g/L}$) では、PS による TWA と GS による TWA との近似直線の傾きは 2.28、 r^2 は 0.136 ($n=47$) で低く、両者の間に違いが見られた。これは、GS による農薬濃度の平均値がごく低濃度の領域では農薬の一時的な流出に対して過小評価あるいは過大評価していることが要因として挙げられる。

これらのことから、GS 法での検出精度が安定する 0.01 $\mu\text{g/L}$ より高濃度域では、濃度変動に関わらず PS 法が農薬を吸着し続けているため、両者の TWA の間には概ね近い関係が得られたことが推察された。

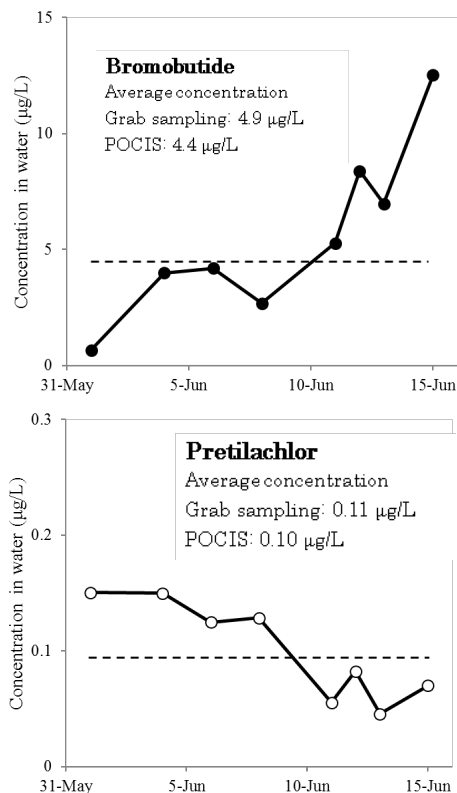


図 5 プロモプチド（上）およびプレチラクロール（下）の GS 法による濃度変動と PS 法による TWA

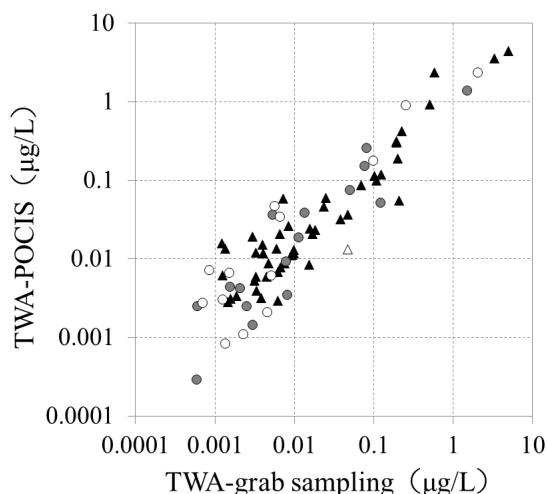


図 6 GS 法と PS 法（POCIS）の TWA との関係

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 2 件）

Yabuki Y., Nagai T., Inao K., Ono J., Aiko N., Ohtsuka N., Tanaka H., Tanimori S., Temperature dependence on the pesticide sampling rate of polar organic chemical integrative samplers (POCIS), *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 査読有, 2016; 80: 2069–2075

矢吹芳教, 水田を含む水環境中におけるパッシブサンプリング技術を用いた農薬モニタリング、*農薬環境科学研究*, 査読無, Vol.24, 2016、39 - 45

〔学会発表〕（計 2 件）

矢吹芳教, 小野純子, POCIS による河川水中の農薬検出特性、第 19 回日本水環境学会シンポジウム、2016

矢吹芳教, 相子伸之、永井孝志、稲生圭哉、大阪府内を流下する石川流域における POCIS を用いた河川農薬モニタリング、*日本陸水学会講演要旨集*, 2014、129

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：

出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢吹 芳教 (Yabuki, Yoshinori)
地方独立行政法人
大阪府立環境農林水産総合研究所・
主任研究員
研究者番号：00360818

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()