

令和元年6月20日現在

機関番号：82601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K00629

研究課題名(和文) 水環境中汚染物質の常時監視・記録のための時間加重平均型サンプリング法の確立と適用

研究課題名(英文) Establishment and application of time weighted average sampling method for continuous monitoring and recording of pollutants in water environment

研究代表者

久保田 領志 (Kubota, Reiji)

国立医薬品食品衛生研究所・生活衛生化学部・主任研究官

研究者番号：80392299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水環境中汚染物質の常時監視・記録のために、水道原水を対象に、パッシブ法の採水条件と前処理法の検討、優先項目のスクリーニングとその分析法の確立、キャリブレーション試験による対象物質の適用性の検証、水道原水への適用と水道浄水の高分解能MSによるスクリーニング分析を行った。実験室及び水道原水で、農薬類及び金属類の大部分で固相への吸着量と浸漬日数に直線的増加が認められ、拡散抑制用膜の使用と一か月の浸漬期間は妥当であった。また、サンプリングレートの両環境間での差異は対象物質で異なった。浄水で一か月間サンプリングした試料を高分解能MSで分析し、パッシブ試料でより多くの農薬類が検出され、優位性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水質検査の頻度や採水法の限界のため、突発的水質汚染事故の補足は難しい。本研究の学術的・社会的意義は、従来法を相互補完する採水法としてパッシブ法の確立を目指した点にある。パッシブ法は、欧米では、スポット法を相互補完する方法として注目・採用されつつあるが、本研究のような水環境中汚染物質を常時監視・記録するツールとしての適応を目指した例は無い。本サンプリング法は、対象物質を特異的にモニタリングできる、濃度変動が大きい化学物質も補足できる、ハンドリングが容易で水質検査に採用しやすい、ノンターゲット分析の採水法に適しているため、水環境保全等の水源水質管理において有益な知見をもたらすことも期待できる。

研究成果の概要(英文)：For constant monitoring and recording of pollutants in an aquatic environment, following characteristics were examined in order to execute the time-weighted average sampling method (passive method): water sampling conditions and the pretreatment of the passive method for raw water; screening of priority evaluation items; applicability of target compounds to the passive method by the calibration test; application of the adoption method to actual water environment; and application of high throughput multicomponent screening analysis by high resolution MS to tap water. In purified water and raw water, a linear increase was observed between the amount of pollutants adsorbed on the solid phase and the dipping days in most of the target pesticides and metals. The analysis of the one month sampling results (tap water) by UPLC/Qtof showed that various pesticides were detected by passive sampling as compared to those by spot sampling; thereby demonstrating the superiority of passive method.

研究分野：環境化学

キーワード：モニタリング パッシブ法 水環境 汚染物質

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年、様々な化学物質による水道水源を含む水環境の汚染が世界的に問題となっており、途上国や新興国では、水道インフラの未整備や急激な都市化・工業化により水環境汚染が極めて深刻な問題となっている。一方日本国内では、平成24年5月に、利根川水系の浄水場においてホルムアルデヒドが高濃度で検出され、5都県の浄水場で取水停止等の措置により、36万世帯87万人にも及ぶ広範囲で断減水が発生した。このように水道インフラが高度に整備されていても、水道水の安全性は容易く損なわれてしまうため、汚染物質の監視体制の強化のための適切な対策を講じなくてはならない。

水道法に基づく給水栓水や水道原水の水質検査頻度は、必要な項目は月1回、その他の項目は年4回を原則としている。しかも、試料の採水は「スポットサンプリング法」（1回の採水による試料、以下、スポット法）であるため、現在の検査頻度・サンプリング法で突発的な水源水質汚染事故を捉えることは極めて困難といえる。そのため、水源水質汚染事故に対応した事業体では、事故時の事後対応策として、24時間体制で数時間毎に採水する等に検査頻度を増やし、水質監視体制の強化を行ったが、常時この体制を維持し、通常検査項目に加え、水質異常の原因物質にも対応することは、現在の検査体制では事実上不可能といえる。

水道水源や水道水に混入する可能性のあるPPCPs（医薬品やパーソナルケア製品起源の化学物質）、新規消毒副生成物および現在の水道水質基準では未規制の化学物質等に関する研究は、従来のスポット法・ターゲット分析で行われており、採水試料が測定対象物質の時間的・空間的代表性を担保していない場合が多い。また、突発的な水質異常時にも常時対応可能な手法とは言えない。スポット法の不備を補う方法としては、試料の平均的な濃度を把握する方法で、時間・流量比例採水が可能で「コンポジットサンプリング法」があるが、これは一定時間毎24時間採水等を自動採水装置で行うもので、これを突発的な水質異常時への対応に常時適用するのは負担が大きい。そこで本研究では、水環境中汚染物質の常時監視・記録のための“時間加重平均型サンプリング法”について、従来法（スポット法）を相互補完する採水法となりうるか検討した。時間加重平均型サンプリング法は、近年欧米においてスポット法を相互補完するものとして注目・採用されつつある「パッシブサンプリング法」（以下、パッシブ法）をベースに検討を行った。

2. 研究の目的

本研究において、水環境中汚染物質の常時監視・記録のための時間加重平均型サンプリング法の確立と適用について、河川水等の水道原水を対象に、①既存の水道水質基準等を対象としたパッシブ法による採水条件や前処理法の最適化、②スポット法との互換性・優位性の検証、及び③確立したパッシブ法の高分解能MSによるノンターゲット分析への適用と新規汚染物質の探索を試みた。

既存の水道水質基準等（金属類、農薬類等）を対象とし、パッシブ法による採水条件（固相の材質、採水期間、サンプリングレート（Rs）等）の最適化を行った。採水地点は、水道事業体にサンプリングの協力を仰ぎ、主に地表水を水道原水とする浄水場の沈砂池とした。採水期間は1か月間を上限として複数設定し、用いるサンプラーはPTFE製の簡易型サンプリング装置とし、吸着材はエムポアディスク（金属類用：キレート樹脂、極性物質用：スルホン化ポリスチレンジビニルベンゼン、いずれも3M社製）を用いた。対象物質の測定は検査方法告示（以下、告示法）で用いられている測定機器（ICP-MS（Agilent 7500ce、アジレント・テクノロジー（株）製）及びLC/MS/MS（Acquity UPLC—Acquity TQD、Waters社製））を用いた。

パッシブ法の採水条件等の最適化および優先評価項目のスクリーニングの後は、主に優先対象項目についてスポット法との互換性・優位性を検証し、水環境中汚染物質の常時監視・記録のためのサンプリング法の確立を試みた。検証は、パッシブ法とスポット法を同時並行で行い、パッシブ法での浸漬期間（最長1か月）にスポット法でのサンプリングを3～7日間隔で行った。パッシブ法の確立後は、水道浄水を対象とした1か月間のパッシブサンプリングを行い、極性物質を対象としたサンプリング試料を対象に、UPLC/QToFの高分解能MSで測定を行い、農薬類や消毒副生成物等を対象としたハイスループット多成分一斉スクリーニング分析を行った。また、金属類を対象としたサンプリング試料については、ICP-MSで対象金属類について測定した。

3. 研究の方法

①水質（水質基準項目等の規制項目）や処理工程（通常処理または高度処理）を考慮に入れ、水道事業体に協力を依頼して、地表水を水道原水とする浄水場の沈砂池をサンプリング地点に設定した。用いるサンプラーはPTFE製の簡易型サンプリング装置とし、吸着材にはエムポアディスクを用いた。エムポアディスクは、対象物質により、金属類用（キレート）及び極性物質用（スルホン化ポリスチレンジビニルベンゼン共重合体）とした。サンプリング後のエムポアディスクからの対象物質の抽出は、金属は3M硝酸水溶液、極性物質はメタノールを用いて行った。対象物質の測定は現行の検査方法告示で用いられている測定機器（金属類：ICP-MS、農薬類：LC/MS（LC/MS/MS））を用いた。測定結果をもとに、サンプラーの浸漬日数（day）とサンプラーに捕集された各対象物質の物質量（Cd, mg/disk）をXYプロットして両者が直線関係となる浸漬期間（linear uptake 期間）を探った。この期間では「時間加重平均濃度（Cw）＝スポット試料の平均濃度」となる。この際、

$$C_w = \text{スポット採水試料の平均濃度} = C_d / \text{サンプリングレート (Rs) } / t \text{ (day)} \quad \text{----- (1)}$$

(1) 式が成り立つことから、式より各対象物質のサンプリングレート (Rs, L/day) を算出した。スポット試料の平均濃度については、複数回採水した試料の測定結果から得た。

②パッシブ法は、時間加重平均濃度を計算できるため、測定データの時間的・空間的代表性を担保できるサンプリング法であるが、パッシブ法とスポット法の測定結果を比較することで、その時間的・空間的代表性に関する優位性やデータの互換性について、実データをもとに検証を行った。①で得られた優先評価項目 (20種の農薬類等、無機物質 14 元素) について、有機物質はスルホン化ポリスチレンジピニルベンゼン共重合体、無機物質はキレート樹脂の固相を用い、キャリブレーション試験を実施した。キャリブレーション試験は、試験溶液各 2L に有機物質は各物質 0.5 μg/L、無機物質は各元素 10 μg/L となるように対象物質を添加し、これに、拡散抑制用膜 (有機物質: ポリエーテルスルホン膜、無機物質: 酢酸セルロース膜) 有り無しのパッシブサンプラーを各 3 併行で、1 週間、2 週間及び 3 週間の浸漬期間 (試験溶液は常時攪拌し、毎日交換した。) で実施し、実験室内での各対象物質のエムポアディスクに吸着した物質質量 (Cd, mg/disk) 及びサンプリングレート (Rs) を算出し、拡散抑制膜有り無しで比較した。

③②で行ったキャリブレーション試験の結果をもとに、実環境に適用した。用いた固相等は②と同様で、浸漬時間は実験室でのキャリブレーション試験と同様に 1 週間、2 週間及び 3 週間とし、拡散抑制用膜ありの条件で行った。スポット採水試料は同期間に 4 回採取した。パッシブ法の試料について UPLC/QToF の高分解能 MS で測定を行い、農薬類や消毒副生成物等を対象としたハイスループット多成分一斉スクリーニング分析を行った。試料は①でサンプリングを行った水道事業体に協力を依頼して、同じ浄水場の浄水を対象とし、流水条件下で 1 か月間金属類、農薬類及び消毒副生成物を対象にパッシブサンプリングを行った。用いた固相は①と同様とした。ハイスループット多成分一斉スクリーニング分析で用いた UPLC/Qtof は、Waters 社製の ACQUITY UPLC I-Class FTN システム及び Xevo G2-XS QToF 四重極飛行時間型質量分析計を用い、UNIFI Scientific Information System の解析ソフトウェアを用いて行った。本システムでは、一回の注入で低コリジョンエネルギーのプリカーサーイオンと高コリジョンエネルギーのフラグメントイオンの両方の精密質量測定が可能である。データ解析のワークフローは、MS^E 法で農薬類 120 種及び消毒副生成物 9 種 (ハロ酢酸類) の標準品を測定してデータを取得し、そのデータをもとに UNIFI ソフトウェアで解析メソッド (農薬類及び消毒副生成物のライブラリー作成、分析保持時間情報、質量誤差範囲等) を作成し、これを用いてパッシブサンプリング試料の測定データのスクリーニング解析を行った。金属類及び極性物質を対象としたパッシブサンプリング試料の前処理は①と同様に行い、金属類は ICP-MS で測定した。

4. 研究成果

①パッシブ法の採水条件等と前処理法の検討および優先評価項目のスクリーニング調査及び対象物質の分析法の確立を行った。測定対象物質には事前に行ったパッシブサンプリング試料のノンターゲットスクリーニング分析の結果により有機物質は農薬類等 20 種 (水道水質基準における対象農薬リスト掲載農薬類 6 種: ブロモブチド、シアナジン、ダイムロン、イソプロチオラン (IPT)、メタラキシル及びメトミノストロビン、要検討農薬類 2 種: ブロマシル及びテブコナゾール、及び除外農薬類 2 種: アズキシストロビン、フルトラニル、ネオニコチノイド系農薬 7 種: アセタミプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、イミダクロプリド、ニテンピラム、チアクロプリド及びチアメトキサム、その他の農薬等 3 種: ジエチルトルアミド (DEET)、ジメテナミド及びテブチウロン) を、無機物質は 14 元素 (B、Al、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Sb 及び Pb) を選択した。測定対象物質の測定法は、農薬類については別添方法 20 の 2 液体クロマトグラフー質量分析計による一斉分析法に従い、検水を窒素吹き付けで 3 倍濃縮し、LC/MS/MS の移動相条件の初期条件の組成 (水系 98: メタノール系 2) に調製した。分離カラムは ACQUITY UPLC HSS T3 (2.1×150mm, 1.8μm)、移動相には 5mM 酢酸アンモニウム水溶液及びメタノールによるグラジエント条件を用いた。測定方法のバリデーションは添加回収試験で行った。設定濃度を目標値の 1/100 付近として行った結果、70~130% (平均値、n=3) の概ね良好な回収率を得た。金属類については告示法別表第 6 誘導結合プラズマ質量分析装置による一斉分析法に従った。硝酸を 1% となるように検水に添加後、ホットプレートにて 200°C で 1 時間 30 分加熱し分取量にメスアップした。測定方法のバリデーションは添加回収試験で行った。設定濃度を目標値の 1/10 付近として行った結果、72~101% (平均値、n=3) の概ね良好な回収率を得た。

②実験室内でのパッシブサンプラーを用いたキャリブレーション試験は、対象物質は①で選定した 20 種の農薬類等、無機物質は 14 元素であり、用いる固相には有機物質はスルホン化ポリスチレンジピニルベンゼン共重合体、無機物質はキレート樹脂として実施し、実験室内での各対象物質のエムポアディスクに吸着した物質質量 (Cd, mg/disk) 及びサンプリングレート (Rs) を算出し、拡散抑制膜有り無しで比較した。その結果、農薬類において、対象物質の Cd 値の経時的・直線的な増加が認められたのは、ポリエーテルスルホン膜の拡散抑制用膜ありではダイムロン等 15 種であり、ジノテフラン、アズキシストロビン、テブコナゾール、メタラキシル及びニテンピラムの 5 種ではその傾向は認められなかった。一方、拡散抑制用膜なしでは、対象物質の Cd 値の経時的・直線的な増加が認められなかったのは、ジノテフラン、テブコナゾール及びニ

テンピラムの 3 種であり、ジノテフラン及びアジキシストロビンでは対象物質の Cd 値の経時的・直線的な増加が認められた。拡散抑制用膜ありなしの比較において、Cd 値は、拡散抑制用膜なしが有りの 1.2~7.9 倍多く吸着していたが、拡散抑制用膜ありの条件で浸漬日数と Cd 値の両者が直線関係となる浸漬期間であることが確認できた。また、拡散抑制用膜有りの条件でやや良好な結果であった。無機物質において、対象元素の Cd 値の経時的・直線的な増加が認められたのは、酢酸セルロース膜の拡散抑制用膜ありでは、Al 等 9 元素であり、B、Cr、As、Se、Mo 及び Sb の 6 元素ではその傾向は認められなかった。また、拡散抑制用膜なしにおいては、同様の傾向であった。拡散抑制用膜ありなしの比較において、Cd 値は、多くの元素で拡散抑制用膜なしが有りの 1.2~8.3 倍多く吸着していた。このように、拡散抑制用膜ありの条件で浸漬日数と Cd 値の両者が直線関係となる浸漬期間であることが確認できた。また、拡散抑制用膜有りの条件でやや良好な結果であった。1 週間、2 週間及び 3 週間の採水期間で浸漬日数と捕集物質量の両者が直線関係となった対象物質についてサンプリングレート (Rs) を算出した。その結果、農薬類については 16.0~71.0、無機物質については 3.23~46.1 であった。また、農薬類については化合物ごとで傾向は認められなかったが、無機物質においては、Cd 値が高かった Fe、Mn、Zn 及び Al (21.3~46.1) と Cd が低かった Pb、Cu、Ni 及び Cd (3.23~7.65) の 2 グループに分かれた。

③①と同様に水道事業体に協力を依頼して、地表水を水道原水とする浄水場の沈砂池をサンプリング地点に設定して②の条件で実環境に適用した。用いた固相等は②と同様で、浸漬時間は実験室でのキャリブレーション試験と同様に 1 週間、2 週間及び 3 週間とし、拡散抑制用膜ありの条件で行った。スポット採水試料は同期間に 4 回、農薬用に褐色ガラス瓶に 1L、無機物質用にポリエチレン瓶に 1L 採取した。無機物質用の試料水は、試料水 1L につき硝酸 10mL を加えた。対象物質の Cd 値の経時的・直線的な増加が認められるか確認したところ、農薬類では、ジノテフラン及びフルトラニル以外の 13 物質 (ダイムロン、ブロマシル、イミダクロプリド、クロチアニジン、シアナジン、テブチウロン、ジノテフラン、ジエチルトルアミド (DEET)、アジキシストロビン、フルトラニル、ブロモブチド、テブコナゾール、イソプロチオラン (IPT)、メトミノストロビン及びメタラキシル) で、無機物質では Al 等 7 元素 (Al、Mn、Zn、Ni、Cu、Cd 及び Pb) で直線的な Cd 値の増加傾向が認められ、これらの対象物質については、実環境においても、浸漬日数と捕集物質量の両者が直線関係となる浸漬期間であることが確認できた。スポット採水試料の分析から、農薬類についてはジエチルトルアミド (DEET) 及びブロモブチドが、無機物質については、全 7 元素が検出されたことから、これらについて Rs (サンプリングレート) を算出し、キャリブレーション試験の結果と比較した。その結果、農薬類では、ブロモブチドでは両者は同程度 (キャリブレーション試験: 56.4、実環境: 52.4) であったが、ジエチルトルアミド (DEET) では両者は異なった (キャリブレーション試験: 61.4、実環境: 10.0)、一方、無機物質では、Mn 及び Pb では両者は同程度 (Mn: キャリブレーション試験: 42.0、実環境: 46.5; Pb: キャリブレーション試験: 3.23、実環境: 2.15) であったが、Al、Zn 及び Cd ではキャリブレーション試験 > 実環境、ニッケル及び銅ではキャリブレーション試験 < 実環境であった。①と同様に水道事業体に協力を依頼して、同じ浄水場の浄水を対象とし、流水条件下で 1 か月間金属類、農薬類及び消毒副生成物を対象にパッシブサンプリングを行い (n=5)、農薬類や消毒副生成物等を対象としたハイスループレット多成分一斉スクリーニング分析を行った。無機物質について、両者で検出された 7 元素で 3 週間目及び 1 か月の Cd 値を比較した結果、Al、Ni 及び Cd については両者で同等であったが、Cu、Zn 及び Pb については浄水でサンプリングした試料で約 5 倍高濃度であり、Mn については沈砂池でサンプリングした試料で約 100 倍高濃度であった。一方、農薬類については、①②の対象農薬ではシアナジン、ブロモブチド及びメトミノストロビンが浄水でサンプリングした試料から検出され、沈砂池でサンプリングした試料と同程度の濃度であり、さらに、オリサストロビン、メトラクロール、アトラジン、チアメトキサム、シマジン及びチフルザミドも極低濃度 (0.004 ng/mL~0.105 ng/mL) であったが検出された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 0 件)

〔学会発表〕 (計 0 件)

〔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：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。