

# 化学物質網羅分析法の開発と途上国の環境調査

Development of comprehensive analytical methods for  
chemicals and environmental survey in developing countries

門上 希和夫\*  
Kiwao KADOKAMI\*

北九州市立大学国際環境工学部  
Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu

## 摘 要

開発済みの GC/MS (ガスクロマトグラフィー/質量分析法) 及び LC/TOF-MS (液体クロマトグラフィー/飛行時間型質量分析法) 向けの全自動同定・定量データベースシステムを活用して 2 種の水試料用網羅分析法を開発した。半揮発性化学物質の網羅分析は、液々抽出又はタンデム型の固相抽出を用いて広範囲の極性から構成される 1,000 物質の大半を定量的に分析できた。同様に 300 種の難揮発性化学物質もタンデム型の固相抽出を用いることで、抽出が難しい水溶性物質を定量的に抽出し、精確に分析できた。両手法を用いて、中国、ベトナム及び日本の河川を調査した結果、検出物質の多くが共通していた。このことから、経済のグローバル化により化学物質汚染も世界共通となっていることが確認された。一方、検出濃度は中国とベトナムが日本と比べて大幅に高かった。これは、化学物質の使用・管理・廃棄が適切に行われていないためであろう。以上の結果から、途上国の化学物質汚染の把握には、網羅分析が有効なツールであることが確認された。

**キーワード**：液体クロマトグラフィー/飛行時間型質量分析法, 環境汚染,  
ガスクロマトグラフィー/質量分析法, スクリーニング分析,  
有害化学物質

**Key words**：LC/TOF-MS, environmental pollution, GC/MS, screening analysis,  
micro-pollutants

## 1. はじめに

米国化学会 (American Chemical Society) の情報部門である Chemical Abstracts Service のホームページには、これまでに全世界で合成された化学物質の数が表示されている<sup>1)</sup>。その数は、2014 年 3 月 31 日現在 85,146,000 であり、2013 年 3 月の 7,100 万からわずか 1 年で 1,400 万も増加している。このような近年の加速度的な物質増加は、全て人類の知的探求心と幸福・繁栄を目指したものであり、有用な化学物質は製造・市販されて身の回りで使用され、人類の繁栄と豊かな生活を支えている。しかし、その生産・使用量の増加にともない、一部の化学物質によるヒトや生態系への影響が報告されている。『沈黙の春』<sup>2)</sup>では DDTs (Dichloro-diphenyl-trichloroethane, ジクロロジフェニルトリクロロエタン類) による生態系への影響、PCBs (Polychlorinated biphenyls, ポリ塩化ジフェニル類) ではヒトや野生生物への影響、

フロンではオゾン層の破壊など、当初は低毒性・有用と思われていた化学物質によるヒトや生態系への影響が数多く報告され、地球環境全体への影響も懸念されるようになった。特にリスクが高い残留性有機汚染物質 (POPs; Persistent organic pollutants) については、2004 年に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約で全世界での製造・使用が禁止 (制限) され、POPs 指定物質も当初の 12 物質 (群) から 22 物質 (群) へと増加している<sup>3)</sup>。

人類が被害を受けてきた物質は、各種基準が定められて日常的にモニタリングされ、安全が担保されている。しかし、全世界で使用されている物質は 10 万種にのぼるといわれており<sup>4)</sup>、不適切な使用、地震や事故などでの流出、意図的・非意図的な廃棄などにより汚染が生じるリスクは高い。また、極低濃度の長期ばく露でヒトや生態系に予期しない影響を与えるおそれもある。特に、経済発展優先の発展途上国では、人々の化学物質に対する関心や知識が

受付：2014 年 4 月 16 日、受理：2014 年 9 月 23 日

\* 〒 808-0135 北九州市若松区ひびきの 1-1, e-mail : kadokami@kitakyu-u.ac.jp

乏しく、化学物質管理が不十分であり、廃水や廃棄物の処理も充分に行われていないため、化学物質によるヒトの健康や生態系への影響リスクは日本などの先進国と比較して大きいと考えられる。このような途上国での環境悪化を防止するには、規制の有無にかかわらず可能な限り多くの物質の環境での存在を調べ、その経時的な変化や環境リスクを把握しておく必要がある。しかし、従来の手法で数多くの物質を分析するには、膨大なコストと労力が必要であり、途上国での実施は困難である。このような状況に対応するため、筆者らは1回の分析で数百～数千種の物質を分析できる網羅分析法の開発を進めてきた<sup>5), 6)</sup>。本稿では、著者らが開発した全自動同定・定量データベースシステム(AIQS-DB; Automated Identification and Quantification System with a Database)、及び水試料中の半揮発性物質と水溶性物質の前処理法を説明するとともに、両者を組み合わせた網羅分析法で実施した発展途上国の環境調査結果を紹介する。開発した2種の分析法を用いることで試料中の1,300物質の分析が可能であり、化学物質の環境汚染の全体像の把握と環境リスクを推計して、その結果を踏まえて必要ならば詳細な調査へ進むことができる。

## 2. 網羅分析法の開発

化学物質の分析は、試料の前処理と機器分析から構成される。分析機器で対象物質が測定できなければ、前処理法の開発もできない。そのため、分析法の開発では最初に対象化学物質の測定法を検討する。環境試料の中には対象化学物質以外の多くの夾雑物が含まれ、対象物質は極微量であるため、測定機器は高感度・高選択でなければならない。現時点においてこのような性能を有する機器として、クロマトグラフィーと質量分析法を組み合わせた装置が最適である。揮発性、又は熱をかけて揮発する物質の測定には、ガスクロマトグラフィー/質量分析法(GC/MS; Gas Chromatography - Mass Spectrometry)が、GC/MSが適用できない難揮発性・熱分解性物質には液体クロマトグラフィー/質量分析法(LC/MS; Liquid Chromatography - Mass Spectrometry)が用いられる。そこで筆者らは、GC/MSとLC/MSを用いた2種類のAIQS-DBを開発した<sup>5), 6)</sup>。

MSの測定法としては、ある質量範囲の全てのイオンを測定するスキャン法(TIM; Total Ion Monitoring)、特定のイオンを測定する選択イオン検出法(SIM; Selected Ion Monitoring)や選択反応検出法(SRM; Selected Reaction Monitoring)が通常用いられるが、数百～数千の化学物質を一斉に分析する網羅分析には、人間の指紋に相当するマススペクトルが得られるTIMが適している。

GC/MSは、安価で環境や食品分析で最も使用さ

れているキャピラリーGC/四重極型MSを用いた。キャピラリーGCは高いピーク分離能をもつため、整数単位の質量分解能の四重極型MSでも確実に物質同定ができる。一方、LC/MSは、LCのピーク分離能がキャピラリーGCに比べて劣るため、小数点第3位までの質量数を精確に得ることができる飛行時間型質量分析計(TOF-MS; Time-of-Flight Mass Spectrometer)を検出器に採用した。これにより、保持時間と精密質量スペクトルを組み合わせることで確実に物質を同定できる。また、イオン化法には、中～高極性物質の測定に適したエレクトロスプレーイオン化(ESI; Electrospray ionization)のポジティブモードを採用し、カラムも一般的なODS(Octadecyl silane, オクタデシルシラン)(C18)カラムを用いることとした。

GC/MSやLC/MSによる試料測定では、測定時の保持時間や装置感度(検量線)を確認するために対象物質の標準品の測定が必要であるが、筆者らは、GC/MSにおける保持時間や検量線の傾きを一定にする手法を考案し、データベース化することで試料測定時の標準品を不要とすることができた<sup>5)</sup>。これまでにGC/MS向けAIQS-DBには約1,000種の半揮発性物質が、LC/MS向けAIQS-DBには300種の難揮発性物質が登録されている。データベースには新規物質登録が容易であるため、理論的には採用した条件で測定可能な物質は全て測定できる。また、別の測定条件で新しいデータベースを構築すれば、半揮発性・難揮発性物質以外の化学物質も網羅分析可能である。

網羅分析法の開発に当たっては、GC/MS及びLC/MSのそれぞれのAIQS-DBで測定可能な物質を全て分析できる手法を検討した。

### 2.1 GC/MSを用いた半揮発性化学物質の網羅分析

GC/MS向けAIQS-DB登録1,000物質には、水溶解度の大きい、すなわちオクタノール-水分配係数(log Kow)の小さい物質(log Kow 0以下)からlog Kowが10以上の高疎水性物質が含まれている。このような広範囲の極性から構成される物質群を単一の手法で水試料から抽出するのは、実際には困難である。特に、水溶解度の大きい物質を水から分離することは難しい。液々抽出では、Dichloromethane(ジクロロメタン)が広い極性範囲の物質群の一斉抽出に最も適した溶媒であり、EPA Method 625<sup>7)</sup>やStandard Methods for the Examination of Water and Wastewater<sup>8)</sup>でも採用されている。著者らも液々抽出にジクロロメタンを採用して、大半の登録物質を定量的に分析できた<sup>9)</sup>。ただ、近年は有害な溶媒(特に、ジクロロメタンは発がん性)を大量に使用する液々抽出の代わりに固相抽出が使用されている。そこで、カートリッジ型と大量の試料に適したディスク型の両方を用いて網羅分析に適した固相を検討した。その結果、ポリマーと活性炭を組み合わせたタンデム抽出法が最も回収率がよいことが確認された<sup>10)</sup>。

### 2.1.1 分析法<sup>10)</sup>

ディスク型での分析法のフローチャートを図1に示す。真空マニホールドにガラス繊維ろ紙 GMF150 (Whatman 社), エムポア™ ディスク SDB-XD 及び エムポア™ カーボンディスク AC(3M 社)を積層し, 緩衝液を加えて pH7.0 に調整した水試料を通水する。その後, 精製水で固相を洗浄し, 窒素ガスを30分以上通して脱水する。次に, GMF150 と SDB-XD を重ねたまま Acetone(アセトン)とジクロロメタンを流して溶出し, AC はアセトンで溶出する。全ての溶出液をあわせ, 窒素ガス気流で約 1 mL まで濃縮後, Hexane(ヘキサン)を添加して Anhydrous sodium sulfate(無水硫酸ナトリウム)で脱水する。このヘキサン溶液を窒素ガス気流で約 1 mL まで濃縮し, 内標準を加えて GC/MS で測定する。

### 2.1.2 添加回収試験

AIQS-DB 登録物質は, 広範囲の物理化学的性質から構成されているため, それらを構造や官能基が異なる 57 物質群に分け, 各物質群から 1 物質以上計 202 物質(沸点: 146~536°C, log Kow: -0.65~15.07)

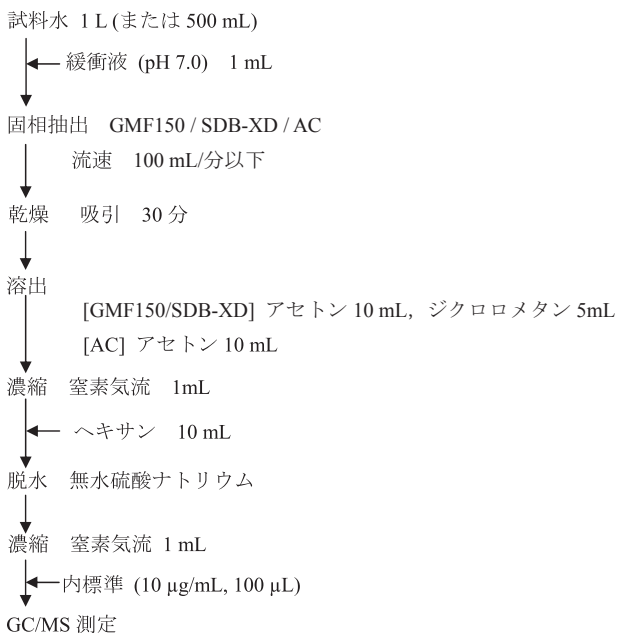


図1 半揮発性化学物質の網羅分析法フローチャート。

をモデル物質として選び, 精製水に各 0.1 µg/L になるよう添加して回収試験を行った。その結果を図2に示す。202 物質のうち, 191 物質が 50% 以上の回収率を示し, その平均回収率は 96% (50%~118%) であった。低回収率の物質は, 水酸基やアミノ基などの極性官能基を分子内に 2 個以上もつ物質, Phenol (フェノール) など水中で解離する物質, Benzidine (ベンジジン) など分析中に酸化する物質, 水溶性が非常に大きい物質などであり, 多くが log Kow 1 未満の高極性物質であった。これらの物質は抽出率が低だけでなく, AIQS-DB の GC 条件では測定も難しい物質である<sup>11)</sup>。統計学的に求めた本分析法の検出限界は, 平均 0.034 µg/L (0.011~0.078 µg/L) であった。さらに, 河川水, 海水及び下水道放流水を用いた添加回収試験でも精製水と同様な結果が得られ, 本分析法が環境分析に充分使用できることが確認された。

### 2.2 LC/TOF-MS (Liquid Chromatography – Time-of-Flight Mass Spectrometry) を用いた難揮発性物質の網羅分析

LC/MS 向け AIQS-DB には, 農薬や医薬品・パーソナルケア製品 (PPCPs; Pharmaceutical and Personal Care Products) を中心に約 300 物質が登録されている。登録物質の多くは, log Kow が小さい水溶性物質であるが, 一部は疎水性物質も含まれている。そのため, GC/MS での網羅分析と同様に複数の固相を連結したタンデム型 SPE (solid-phase extraction, 固相抽出) を検討した。市販の 5 種類の固相を用いてモデル物質の回収率を検討した結果, Sep-Pak Plus C18 (オクタデシルシリル充填剤, Waters 社) は疎水性物質に最適であり, Sep-Pak PS-2 (スチレンジビニルベンゼンポリマー, Waters 社) は疎水性から弱親水性物質までに適し, Oasis HLB Plus (親水性ポリマー, Waters 社) や Aquis PLS-3 (親水性ポリマー, GL Science 社) は Sea-Pak PS-2 に比べて水溶性の高い物質に適していた。また, 水溶性が非常に大きい物質の抽出には Sep-Pak AC-2 (活性炭, Waters 社) が有効であることが分かった。これらの結果を踏まえて, Sep-Pak PS-2 と Sep-Pak AC-2

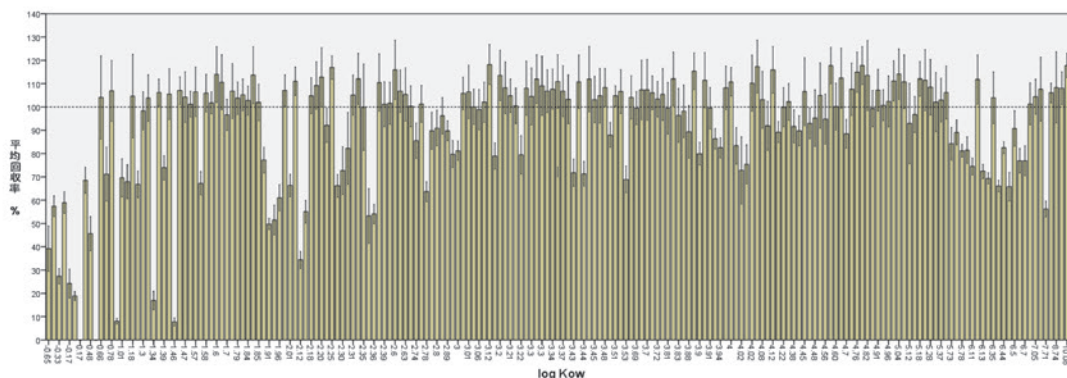


図2 半揮発性化学物質(横軸)の添加回収結果。バーは回収率の平均値の95%信頼区間を示す。

を組み合わせたタンデム抽出法を採用することとした。

採用した固相はカートリッジタイプであるため、加圧型と吸引型の2種の固相抽出装置を使用することができる。加圧型は自動化が可能、浮遊物質による目詰まりがしにくい、一定流量で通水が可能などの利点があり広く使われているが、疎水性の大きい物質は装置の流路などに吸着して回収率が低下する可能性がある。モデル化合物を用いた事前検討でも、log Kowが4以上の疎水性物質の回収率において低い結果が得られた。また、同様の高疎水性物質の回収率の低下が、LC/TOF-MS 注入試料のろ過に用いるシリンジフィルターでも起こることが判明した。そこで、固相抽出装置には吸引式を使用することとし、最終試料液はメタノール溶液としてシリンジフィルターでろ過後、精製水で定容することとした。

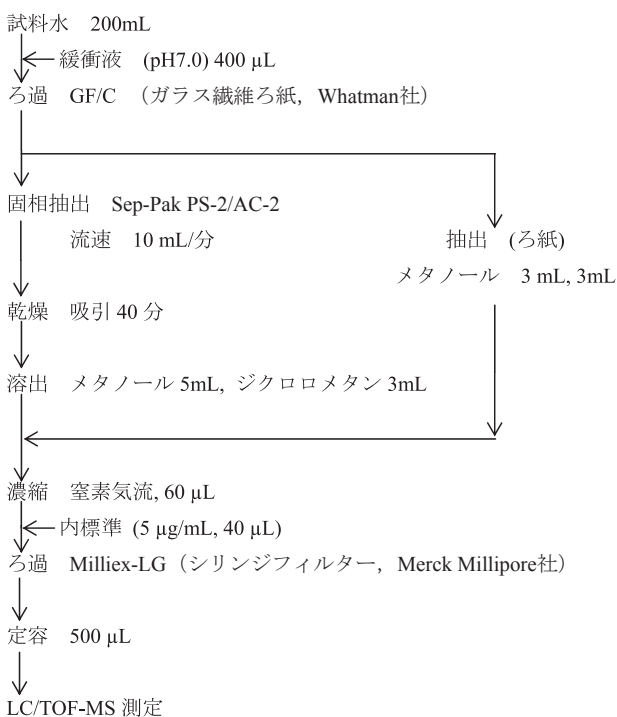


図3 難揮発性化学物質の網羅分析法フローチャート。

## 2.2.1 分析法

難揮発性物質の分析法のフローチャートを図3に示す。Sep-Pak PS-2をSep-Pak AC-2の上に取り付け、吸引型の固相抽出装置にセットする。これに試料水200 mLを通水し、精製水で固相を洗浄した後、吸引を続けて脱水する。Sep-Pak AC-2とSep-Pak PS-2を入れ替え、Sep-Pak AC-2側からアセトンとジクロロメタンを流して溶出する。溶出液を窒素気流で濃縮して内標準を添加した後、シリンジフィルターでろ過し、精製水で定容としてLC/TOF-MSで測定する。

## 2.2.2 添加回収試験

添加回収試験は、LC/MS用のAIQS-DB登録物質の中から広範囲の物理化学的性質をもつ(log Kow -2.2~5.03)126農薬をモデル物質として選定し、精製水に各0.1 µg/Lになるよう添加して図3に従って行った。その結果を図4に示す。126農薬のうち、105農薬の回収率が目標とした70%を上回り、平均回収率は91%であった。低回収率の物質は、アシュラムなどの水溶性が非常に大きい物質やlog Kowが4以上の高疎水性物質であった。高疎水性物質の回収率が低い原因は、シリンジフィルターへの吸着と考えられた。なお、図4においてlog Kowが2.5前後に低回収率の物質(Hexythiazox, ヘキシチアゾクス)があるが、この物質の保持時間は非常に大きく、実際のlog Kowは文献値の2.53<sup>12)</sup>より大きい可能性がある。装置検出限界を試料換算して求めた検出限界は、0.01~0.5 µg/Lであった。以上から、本分析法はlog Kowが4未満の物質の環境分析に充分使用できる精確さと感度を有していることが確認された。

## 3. 発展途上国の環境試料への適用

### 3.1 中国長江<sup>13)</sup>、天津市河川及びベトナム河川<sup>14)</sup>の半揮発性化学物質汚染

GC/MS向けAIQS-DB登録物質は、国内外の環境関連法規の規制物質、残留農薬及び環境から検出例のある物質である。また、発生源の指標となるマーカー物質も含まれている。よって、検出物質の種類

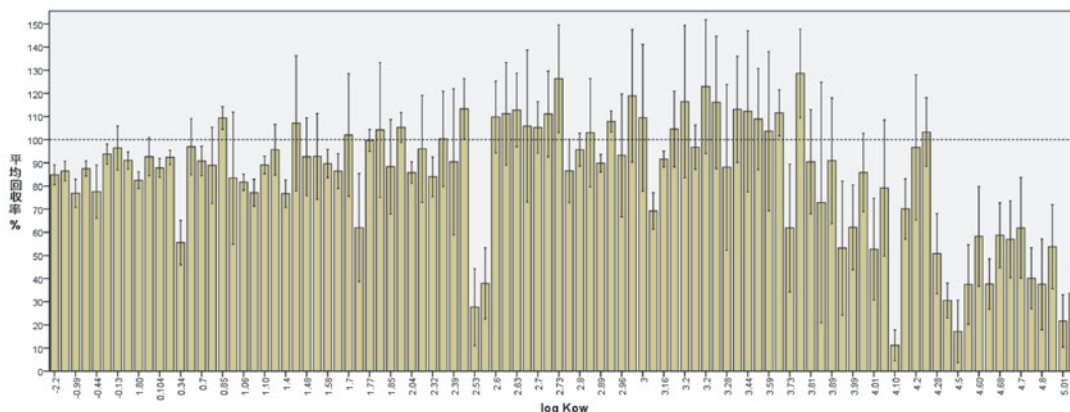


図4 難揮発性化学物質(横軸)の添加回収結果。バーは回収率の平均値の95%信頼区間を示す。

と濃度から調査地点の汚染の全体像や発生源を把握することができる。定量の精確さも一部の高極性物質を除けば、個別分析法と比べて若干劣るものの、環境分析には十分な精度を有している。

開発した半揮発性化学物質網羅分析法を用いて中国長江河口<sup>13)</sup>、天津市河川、ベトナムの主要2都市(ハノイ、ホーチミン)の河川<sup>14)</sup>、及び日本全国の中小11河川を調査した<sup>9)</sup>。長江は2013年3月に上海市河口域の9地点において表層と水深5mの河川水(18試料)を採水して分析した。天津市は、2013年12月に市内及び郊外の河川から採水した20試料を分析した。ハノイ(5試料)とホーチミン(11試料)は、2013年9月に市内河川(運河)と郊外の河川から採水して分析した。日本の河川は、農薬汚染を調査する目的で主に農業地帯を流れる11河川を対象に1995年の農薬使用時期(5月及び8月)に計150試料を採水して分析した。その結果の概要を表1に示す。また、各国での検出頻度上位10物質を表2に示す。全検出物質の合計濃度は、ベトナム>天津>>長江>日本となった。ベトナムでは下水道や廃水処理施設が未整備であるため、また天津市も下水道が完全に整備されていないため、未処理の廃水や処理が不十分な廃水が河川を汚濁していることが確認された。長江の流量は年間1兆m<sup>3</sup>と膨大であるにもかかわらず、日本の河川とほぼ同じ物質数と濃度が検出された。これは、その流域の4億の人口、2,640万haの耕地、及び中国全体の40%を占める工業生産高から予想される大量の化学物質の排出が原因であろう。

高検出頻度物質に注目すると、長江は主に工業由来の化学物質によって汚染されていることが分かった。これは、長江流域に多数の工場が立地していることを反映していると考えられた。一方、天津市内の河川からは、ヒトの糞便マーカー物質、多環芳香族炭化水素、PPCPsが高頻度で検出された。この結果から、天津市内河川は生活廃水と石炭燃焼の影響を受けていると考えられた。ベトナムの河川からは、ヒト糞便、PPCPs、界面活性剤分解物などが高頻度かつ高濃度で検出されたため、生活廃水が処理されずに河川に流入していると考えられた。また、ハノイとホーチミンの中心部を流れる河川からピレスロイド系殺虫剤のPermethrin(ペルメトリン)が高

濃度(1.9~4.4 µg/L)で検出された。検出地点から考えて農業向けではなく、衛生目的での使用が原因と考えられる。日本ではPPCPsと農薬が高頻度に検出されたが、農繁期に採水したため農薬が検出され、下水道未整備地域ではPPCPsが検出されたと推察された。また、多くのPPCPsがベトナムと日本の両国で検出されており、両国では同様の製品が使用されていることが示唆された。

### 3.2 中国長江及びベトナム河川の難揮発性化学物質汚染

開発した難揮発性化学物質網羅分析法を用いて、半揮発性化学物質と同一地点で長江河口及びベトナム2都市の河川水を調査した。その結果の概要及び検出頻度上位10物質を表3と表4に示す。総検出濃度は、半揮発性物質と同様にベトナム河川が長江の約10倍であった。高頻度検出物質に関しては、6物質が両国の上位10物質に含まれ、これらが両国において大量に使用されていることが示唆された。抗生物質等の医薬品は、国にかかわらず同一環境媒体中の濃度がほぼ同一レベルであるといわれている<sup>15)</sup>が、ベトナムの濃度は長江の数倍から20倍であった。これは、発生源の影響を直接受ける市内河川と大河川の違いであろう。なお、高頻度検出農薬のTricyclazole(トリシクラゾール)、Diuron(ジウロン)、Fenobucarb(フェノブカルブ)は日本の水道原水からも高頻度に検出されている<sup>16)</sup>。さらに、高い頻度で検出されたPPCPsも2-Quinoxalinecarboxylic acid(2-キノキサリンカルボン酸)を除き日本を含む全世界で検出されており<sup>17), 18)</sup>、これらの物質が世界中の水環境中に存在していることを示している。2-Quinoxalinecarboxylic acidは、豚用の抗菌剤・成長促進剤であるCarbadox(カルバドックス)の代謝物であるが、発がん性のために多くの国で現在は使用が禁止されている。

ベトナムと長江では、雨季(豊水期)と乾季(渇水期)の2回調査を実施し、季節変動を調べた。その結果、雨季が乾季に比べて、検出物質数及び検出濃度がともに大きかった。また同様の傾向は、半揮発性化学物質についても確認された。化学物質の流入量が季節によらず同一ならば、河川流量が多い雨季の河川水中濃度が低くなると予想されるが、実際は

表1 中国長江河口、天津市、ベトナム2都市(ハノイ、ホーチミン)及び日本の中小河川の半揮発性化学物質調査結果概要。

項目	長江河口	天津市	ハノイ、ホーチミン	日本11河川
試料採取日、試料数	2013年3月、 18	2013年12月、 20	2013年9月、 15	2005年5月と8月、 150
検出物質数	39 ~ 81(66)	32 ~ 84(53)	52 ~ 77(66)	0 ~ 77(15)
総検出物質数	137	159	111	187
検出頻度10%以上の物質数	115	103	94	65
総検出濃度、µg/L	1.16 ~ 11.3(4.0)	6.8 ~ 164(20.1)	6.35 ~ 200(36)	0 ~ 819(3.1)

括弧は中央値

表2 中国長江河口，天津市，ベトナム2都市（ハノイ，ホーチミン）及び日本の中小河川の半揮発性化学物質の検出頻度上位10物質。

No.	長江				天津			
	物質名	検出頻度, %	検出濃度, µg/L	用途・起源	物質名	検出頻度, %	検出濃度, µg/L	用途・起源
1	2(3H)-Benzothiazolone	100	0.158-1.39 (0.458)	医薬品, 農薬, 染料, ポリマーの中間 原料	Coprostanol	95	ND-5.33 (0.73)	人糞
2	Nitrobenzene	100	0.146-0.260 (0.225)	染料, 有機合成, 香料の中間原料	Caffeine	95	ND-1.43 (0.28)	興奮薬
3	Aniline	100	0.091-0.250 (0.165)	染料, 有機合成, 香料の中間原料	Fluorene	95	ND-0.29 (0.044)	多環芳香族 炭化水素
4	2-Nitroaniline	100	0.100-0.229 (0.172)	染料, 医薬品, 農薬中間原料	Phenanthrene	95	ND-0.67 (0.017)	多環芳香族 炭化水素
5	Isoprothiolane	100	0.014-0.059 (0.028)	殺菌剤	Fluoranthene	90	ND-0.23 (0.042)	多環芳香族 炭化水素
6	Bis(2-chloroisopropyl) ether	94	0.007-0.034 (0.018)	染料, 医薬品中間原料, 溶媒	Dibenzofuran	85	ND-0.66 (0.049)	コールドター ル成分, 化学合成
7	2-Chloroaniline	89	0.004-0.020 (0.006)	染料, 医薬品, 農薬中間原料	Anthraquinone	85	ND-0.29 (0.054)	染料の中間 原料
8	Paclitaxel	83	0.010-0.033 (0.016)	植物成長調整剤	2-(Methylthio)- benzothiazole	85	ND-31.8 (0.11)	加硫促進剤
9	2,6-Dichlorophenol	78	0.009-0.032 (0.020)	農薬等の中間原料	Epicoprostanol	80	ND-1.57 (0.15)	人糞
10	2-(Methylthio)- benzothiazole	78	0.010-0.033 (0.018)	加硫促進剤	Anthracene	80	ND-0.67 (0.14)	多環芳香族 炭化水素
No.	ベトナム				日本			
	物質名	検出頻度, %	検出濃度, µg/L	用途	物質名	検出頻度, %	検出濃度, µg/L	用途・起源
1	4-tert-Octylphenol	100	0.01-0.22 (0.03)	界面活性剤原料	L-Menthol	53	ND-0.36 (0.072)	鎮痒薬
2	Ethanol, 2-phenoxy-	100	0.03-2.54 (0.13)	スキนครリーム, 溶剤	Bromobutide	53	ND-2.93 (0.287)	除草剤
3	Diethyltoluamide	100	0.02-0.51 (0.12)	昆虫忌避剤	Caffeine	49	ND-7.39 (1.38)	興奮薬
4	L-Menthol	100	0.01-11 (0.11)	鎮痒薬	Diethyltoluamide	48	ND-0.609 (0.115)	昆虫忌避剤
5	Coprostanol	100	0.01-3 (5.2)	人糞	Squalane	45	ND-1.77 (0.483)	化粧品
6	2-Ethyl-1-hexanol	94	ND-2.2 (0.34)	可塑剤原料, 皮膚軟化剤	Crotamiton	42	ND-0.98 (0.302)	鎮痒薬
7	Benzyl alcohol	94	ND-1.2 (0.41)	溶剤, 香料原料	Tributyl phosphate	41	ND-0.16 (0.032)	難燃剤
8	Di(2-ethylhexyl) adipate	94	ND-0.18 (0.09)	可塑剤	Pyroquilon	38	ND-1.66 (0.330)	殺菌剤
9	Caffeine	94	ND-3.1 (0.21)	興奮薬	Molinate	37	ND-0.31 (0.070)	除草剤
10	2,6-di-t-butyl-4- Methylphenol	88	ND-0.41 (0.04)	酸化防止剤原料	Isophorone	35	ND-0.088 (0.027)	溶剤

脂肪族炭化水素，フタル酸エステル及び人糞由来以外のステロール類を除く  
括弧は中央値(但し，日本は検出値の平均)

表3 中国長江河口及びベトナム2都市(ハノイ, ホーチミン)での難揮発性化学物質調査結果概要.

項目	長江河口	ハノイ, ホーチミン
試料採取日, 試料数	2013年3月, 18	2013年9月, 15
検出物質数	0-12(10)	7-33(16)
総検出物質数	12	51
検出頻度10%以上の物質数	12	43
総検出濃度, ng/L	210-340(272)	160-14,600(3,313)

括弧は中央値

表4 中国長江河口及びベトナム2都市(ハノイ, ホーチミン)での難揮発性化学物質の検出頻度上位10物質.

No.	長江				ベトナム			
	物質名	検出頻度, %	検出濃度, ng/L	用途	物質名	検出頻度, %	検出濃度, ng/L	用途
1	2-Quinoxalinecarboxylic acid	100	58-109 (79)	豚用抗菌性物質 Carbadoxの代謝物	2-Quinoxalinecarboxylic acid	100	19-515 (273)	豚用抗菌性物質 Carbadoxの代謝物
2	Tricyclazole	100	51-67 (58)	殺菌剤	Lidocaine	100	8-99 (46)	局所麻酔薬, 抗不整脈薬
3	Imidacloprid	100	22-51 (39)	殺虫剤	Dicyclohexylamine	94	9-565 (83)	化学製品中 間体
4	Carbendazim	100	17-33 (23)	防カビ剤 (殺菌剤)	Carbendazim	94	15-143 (87)	防カビ剤 (殺菌剤)
5	Cotinine	100	9-33 (12)	ニコチンの 代謝物	Cotinine	88	11-2,260 (290)	ニコチンの 代謝物
6	Bensulfuron-methyl	100	8-17 (13)	除草剤	Diuron	88	9-121 (53)	除草剤
7	Antipyrine	100	8-14 (11)	解熱鎮痛薬	Tricyclazole	81	16-531 (54)	殺菌剤
8	Thiamethoxam	89	8-28 (20)	殺虫剤	Fenobucarb	75	8-66 (23)	殺虫剤
9	Lincomycin	39	8-26 (9)	抗生物質	Lincomycin	69	85-3,550 (613)	抗生物質
10	Sulfamethoxazole	33	8-16 (12)	抗生物質	Sulfamethoxazole	63	27-1,100 (175)	抗生物質

括弧は中央値

逆であった。この理由としては、降雨によって土壌、道路及び建物などに蓄積していた化学物質が流出したことが一因と考えられる。このことから、化学物質による水環境汚染、特に水環境への流出量を調べるには、一般に行われている晴天時だけでなく雨天時の調査も重要であることが分かった。

以上の結果を総合すると、経済のグローバル化にともない近代的な生活や耕作法が全世界に広がって、同一・同種の化学製品や工業原料が全世界で使用されるようになり、汚染のグローバル化も進んでいることが確認された。

#### 4. まとめ

本研究から、同一の化学物質が国に関係なく広く検出されることが確認された。このような化学物質

による地球規模の汚染は二つのルートが考えられる。一つは大気や海流を介しての移動であり、もう一つは製品・原料や廃棄物の輸出入による移動である。大気や海流により汚染が拡大する物質は、POPsとしてストックホルム条約で規制されている。また、有害廃棄物の輸出入もバーゼル条約で規制されている。一方、製品や原料の輸出入による化学物質の移動は比較的自由であり、グローバル化にともない移動量も急増している。その結果、本文で示したように数多くの物質が日本、中国、ベトナムの環境を汚染することとなった。しかし、国により検出濃度は大きく異なっていた。日本では化学物質によるリスクに注意が払われ、適切に製造・使用・管理・廃棄が行われている。しかし、中国やベトナムでは日本ほどに注意が払われていないようである。化学物質への関心(啓蒙)を高めて適切に使用・管理・廃

棄することが、化学物質汚染の拡大を防ぎ、そのメリットを享受することにつながる。また、汚染の実態を把握してデータに基づいた対応をしていくことも重要であろう。そのためには、本文で紹介した網羅分析が有効なツールである。

## 謝 辞

長江調査は科研費(23404002)、ベトナム調査はJSPS(Japan Society for the Promotion Science, 日本学術振興会)-VAST(Vietnam Academy of Science and Technology, ベトナム科学アカデミー)二国間交流事業及び北九州市学術・研究振興事業調査研究助成金の支援を受けて実施した。記して感謝する。

## 引用文献

- 1) Chemical Abstract Service, A division of the American Chemical Society ホームページ.  
(<http://www.cas.org/>)
- 2) レイチェル・カーソン(1964)沈黙の春, 新潮社.
- 3) Stockholm Convention ホームページ.  
(<http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>)
- 4) Swedish Chemicals Agency ホームページ.  
(<http://www.kemi.se/en/Start/Chemicals-in-the-everyday-environment/>)
- 5) 門上希和夫・棚田京子・種田克行・中川勝博(2004)有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフィー/質量分析法データベースの開発, 分析化学, 53, 581-588.
- 6) Kadokami, K., K. Tanada, K. Taneda and K. Nakagawa (2005) Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants, *Journal of Chromatography A*, 1089, 219-226.
- 7) United States Environmental Protection Agency (1984) Methods for Organic Chemical Analysis of Municipal and Industrial Wastewater, Method 625-Base/Neutrals and Acids, Code of Federal Registrations Title 40: Protection of Environment, Part 136, Appendix A, Cincinnati.  
([http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007\\_07\\_10\\_methods\\_method\\_organics\\_625.pdf](http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007_07_10_methods_method_organics_625.pdf))
- 8) Gumpfer, J. A. (2012) 6410 B. Liquid-liquid extraction gas chromatographic/mass spectrometric method. *In* : Rice, E. W., R. B. Baird, A. D. Eaton and L. S. Clesceri, eds., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd edition, 6-74-6-87, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC.
- 9) Kadokami, K., D. Jinya and T. Iwamura (2009) Survey on 882 Organic Micro-Pollutants in Rivers throughout Japan by Automated Identification and Quantification System with a Gas Chromatography - Mass Spectrometry Database, *Journal of Environmental Chemistry*, 19, 351-360.
- 10) Jinya, D., T. Iwamura and K. Kadokami (2013) Comprehensive Analytical Method for Semi-volatile Organic Compounds in Water Samples by Combination of Disk-type Solid-phase Extraction and Gas Chromatography - Mass Spectrometry Database System, *Analytical Sciences*, 29, 483-486.
- 11) 宮崎照美・門上希和夫・園田裕一・陣矢大助・山上 仰・東房健一・尾川博昭(2011)GC/MS全自動同定・定量データベースシステムにおける測定値の再現性の検証, 分析化学, 60, 543-556.
- 12) MacBean C. (2012) The Pesticide Manual, British Corp Production Council.
- 13) 松浦直紀, 川瀬敬三, 片山慎介, 杜旭, 李雪花, 陳景文, 門上希和夫(2014)網羅分析法を用いた中国長江の化学物質調査, 環境化学, 24, 83-92.
- 14) Hanh, D. T., K. Kadokami, N. Matsuura and N. Q. Trung (2013) Screening analysis of a thousand micro-pollutants in Vietnamese Rivers, *Southeast Asian Water Environment* 5, 195-202.
- 15) Kümmerer, K. (2009) Antibiotics in the aquatic environment - A review, Part I, *Chemosphere*, 75, 417-434.
- 16) 眞柄泰基(2002)WHO 飲料水水質ガイドライン改定等に対応する水道における化学物質等に関する研究. 平成 13 年度厚生科学研究費補助金生活安全総合研究事業, 研究報告書.
- 17) Blair, B. D., J. P. Crago, C. J. Hedman and R. D. Klapner (2013) Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern, *Chemosphere*, 93, 2116-2123.
- 18) Stuart, M., D. Lapworth, E. Crane and A. Hart (2012) Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater, *Science of the Total Environment*, 416, 1-21.



門上 希和夫

Kiwao KADOKAMI

福岡県生まれ。北九州市立大学国際環境工学部教授。博士(水産学)。1974年に山口大学を卒業し、北九州市公害対策局(現環境局)に入職。環境科学研究所勤務を経て、2006年から現職。専門は環境化学。環境分析化学で、微量有害化学物質の分析法開発や環境汚染を研究している。市役所時代から環境汚染防止や保全に関心があり、現在は化学物質の網羅分析法開発や発展途上国の環境汚染防止に取り組んでいる。趣味はテニス。