

短報

相模川における水質管理目標設定項目 農薬の実態調査

渡辺貞夫, 上村 仁

Monitoring of Pesticides Evaluating Water Quality in Sagami River

Sadao WATANABE and Hitoshi UEMURA

はじめに

水道水質基準に関する農薬類は、平成4年の水質基準改訂等により基準項目(4農薬)、監視項目(15農薬)、ゴルフ場農薬(26農薬)に分類されて、それぞれに基準値が設定されていた。平成16年に水質基準が改訂され、農薬は新たに水質管理上留意すべき項目として水質管理目標設定項目と位置づけられ、対象は101農薬に広げられた。また総農薬方式が採用され、検出された農薬については、検出値/各農薬に設定された目標値の比の総和を求め、その値が1以下であることとなった¹⁾。測定すべき農薬については、散布される地域や時期など、その地域の状況に応じて101農薬から適切に選択することが求められている。

この改訂により、対象農薬が大幅に広がり、これに対処するためガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)及び液体クロマトグラフィー質量分析計(LC-MS)による多項目一斉の分析法が採用され、101農薬の中で90農薬前後がこの一斉分析法で測定可能と考えられる。そこで、実際の試料に適用出来るのか検討をかねて、神奈川県内の主要水道水源の1つである相模川での農薬実態調査を行った。

方法

1. 試料

相模川の河口から上流6.5kmの寒川取水堰地点で、神奈川県、横浜市及び横須賀市が水道事業の水道原水として河川の左岸から取水している。今回、この地点からさらに上流約1kmの左岸で、平成16年5月中旬から8月中旬まで週1回の割合で計12回採水した。また調査期間

中、寒川浄水場からの給水を受けている神奈川県衛生研究所内(茅ヶ崎市下町屋)の給水栓から6月22日と7月13日に採水した。

2. 試薬

農薬混合標準液A:和光純薬工業(株)の57種農薬混合標準液(各10mg/l, アセトン溶液)を用いた。なお、以下の農薬混合標準液B, C及びDについても混合されている農薬は表1にまとめて示した。

表1 使用した農薬混合標準液に含まれている農薬

農薬混合標準液A:

ジクロルボス, エトリジアゾール, クロロネブ, ペンシクロン, シマジン, ピロキロン, クロロタロニル, エチルチオメトン, テルブカルブ, トルクロホスメチル, シメトリン, ジチオピル, エスプロカルブ, クロルピリホス, フェンチオン, ベンディメタリン, ジメタメトリン, イソフェンホス, フェントエート, プロシミドン, メチダチオン, ナプロパミド, イソプロチオラン, プレチラクロール, プロフェジン, CNP, エディフェンホス, ピリプチカルブ, イプロジオン, ビベロホス, ビフェノックス, ピリプロキシフェン, エトフェンブロックス, ジクロベニル, トリクロルホン, フェノブカルブ, ベンフルラリン, ジメトエート, プロピザミド, ダイアジノン, イプロベンホス, プロモプチド, メタラキシル, フェニトロチオン, マラチオン, チオベンカルブ, フサライド, メチルダイムロン, キャプタン, ジメビペレート, プタミホス, フルトラニル, イソキサチオン, メプロニル, テニクロール, ピリダフェンチオン及びEPNの57種

農薬混合標準液B:

モリネート, トリフルラリン, α -エンドスルファン, β -エンドスルファン, イソプロカルブ, アトラジン, アラクロール, プロピコナゾール, メフェナセット及びカフェンストロールの10種

LC用農薬混合標準液C:

メソミル, トリシクラゾール, カルボフラン, ジウロン, シデュロン, イプロジオン, アシュラム, チオジカルブ, プロベナゾール, ベンスルフロンメチル, アズキシストロピン及びベンスリドの12種

LC用農薬混合標準液D:

ベンタゾン, トリクロピル, ハロスルフロンメチル, チウラム, ダイムロン, 2,4-D, メコプロップ, チオファネートメチル, フラザスルフロン及びカルプロパミドの10種

農薬混合標準液B:和光純薬工業(株)の10種農薬混合標準液(各10mg/l, アセトン溶液)を用いた。

農薬混合標準液C:和光純薬工業(株)のLC用12種農薬混合標準液(各20mg/l, アセトニトリル溶液)を用いた。

農薬混合標準液D:和光純薬工業(株)のLC用10種農薬混合標準液(各20mg/l, アセトニトリル溶液)を用いた。

カルバリル及びカルベンダジム(ベノミル):それぞれ

の標準品(含量98%以上)をアセトニトリルに10mg/lの濃度で溶解した混合標準液を調製した。

アニロホス, CNPアミノ体:それぞれの標準品(含量98%以上)をアセトンに10mg/lの濃度で溶解し,標準液を調製した。

フェナントレン-d₁₀, アトラジン-d₁₀及び9-プロモアントラセン:それぞれの標準品(含量98%以上)をジクロロメタンに溶かし,1mg/lの濃度の3種混合液を調製し,GC-MS用内部標準液とした。

アセトン,ジクロロメタン,メチルアルコール及びアセトニトリルは和光純薬工業(株)の残留農薬試験用を用いた。その他試薬は,残農用あるいは試薬特級を用いた。

PS-2カートリッジ及びHLB PlusカートリッジはWaters社製を用いた。

3. 装置及び測定条件

(1) GC-MS

装置:5973/6890(ヒューレット・パッカー社製)

カラム:DB-5MS(内径0.25mm,長さ30m,膜厚0.25µm, J & W Scientific社製)

カラム温度:50℃(2分間保持)→(10℃/分昇温)→170℃→(2.5℃/分昇温)→220℃→(10℃/分昇温)→300℃(5分間保持)

注入口温度:250℃

キャリアーガス:1.5ml/分(ヘリウム)

注入量:2µl(スプリットレス)

(2) LC-MS

MS条件:

装置:Quattro Ultima Pt (Micromass社製)

イオン化法:エレクトロスプレー

イオン源温度:130℃

キャピラリー電圧:3kV

HPLC条件:

装置:2695 (Waters社製)

カラム:Symmetry RP-18 (2.1mmφ×150mm, 5µm, Waters社製)

カラム温度:40℃

移動相:水/アセトニトリル(9:1)→(20分)→水/アセトニトリル(2:8)のリニアグラジエント

流速:0.2ml/分

注入量:10µl

4. 試料の調製

(1) GC-MS試料液

検水500mlを採り,濁っている時はガラス繊維ろ紙でろ過をした。あらかじめジクロロメタン,メチルアルコール,精製水各5mlで洗浄し,活性化したPS-2カートリッ

ジに毎分10~20mlで通水した。通水後,カートリッジを30分以上真空ポンプで吸引乾燥後,ジクロロメタン3mlで溶出した。溶出液に,窒素ガスを吹きつけ0.5ml以下にした。これに内部標準液0.5mlを加え,ジクロロメタンで1mlに調製し,GC-MS試料液とした。

(2) LC-MS試料液

検水500mlを採り,濁っている時はガラス繊維ろ紙でろ過をした。その後,検水を1N塩酸でpH3.5程度に調整し,あらかじめアセトニトリル,メチルアルコール,蒸留水各10mlで洗浄,活性化したHLB Plusカートリッジに毎分10~20mlで通水した。カートリッジを約30分窒素通気乾燥し,通液側とは反対側からアセトニトリル5mlで溶出後,減圧遠心分離器で0.2ml程度まで濃縮した。その後,蒸留水で1mlに調製した。これをLC-MS試料液とした。

結果及び考察

1. GC-MSによる68農薬の添加回収

GC-MSの分析対象は表1に示した混合標準液Aの57農薬, Bの10農薬及びアニロホスとCNPアミノ体で合計69農薬になるが, Bに含まれるα-エンドスルファン及びβ-エンドスルファンは異性体で両者を1つと数え68農薬を対象とした。各農薬の測定は,告示に示された質量数(*m/z*)に準じSIMモードで測定した。1農薬につき,定量用及び確認用の2つの質量数を設定したため,1回の測定で68農薬を分析するには無理があり,なるべく保持時間が重ならないように表2及び表3の2系統(A及びB)にわけて,さらにA系統はIからXIのグループに分割した。表2に示したように測定開始5分後から, Iグループの属する5農薬の主*m/z*及び副*m/z*を順次20~50ミリ秒ずつ測定し,15.2分まで繰り返した。次のIIグループは,15.2分から3農薬を同様な方法で18.2分まで測定した。このように, IからXIグループに属するすべての農薬を測定する1つのSIMメソッドを作成した。B系統についても同様のSIMメソッドを作成し,添加回収実験を行った。

精製水500mlに農薬混合標準液A, B, アニロホス及びCNPアミノ体の各1mg/lアセトン溶液をそれぞれ0.1ml添加し,最終濃度で0.2µg/lに調製した。3回の繰り返しの結果,エトファンブロックスの回収率が50%程度と低かったが,それ以外は70~120%と良好な回収率が得られ,計68農薬の分析が可能であることが明らかとなった。

(2) LC-MSによる24農薬の添加回収

精製水500mlに農薬混合標準液C,D及びカルバリル,カルベンダジムの計24農薬について,各1mg/lのアセトニトリル溶液をそれぞれ0.2ml添加し,最終濃度で0.4µg/lに調製したものについて分析した。分析は,タンデ

表2 GC-MSによる農薬一斉分析のためのグループ化と測定イオン (A系統)

No	農薬名	保持時間(分)	主m/z	副m/z	測定m/z 切り換え時間 (分)	グループ
5						
1	ジクロロボス	10.57	109	79		I
2	エトリジアソール	13.39	211	183		
3	トリクロロホン	13.5	109	79		
4	クロロネブ	14.11	191	193		
5	モリネート	14.6	126	98		
15.2						
6	トリフルラリン	16.43	306	264		II
7	ペンシクロン	16.81	125	180		
8	シマジン	17.76	201	186		
18.2						
9	ピロキロン	18.59	173	130		III
10	クロロタロニル	18.78	266	264		
11	エチルチオメトン	19.14	89	97		
20						
12	テルブカルブ	20.59	205	220		IV
13	トルクロホスメチル	20.99	265	125		
14	シメトリン	21.22	213	170		
15	ジチオビル	21.79	354	306		
16	エスプロカルブ	22.62	91	222		
22.8						
17	クローピリホス	23	197	199		V
18	フェンチオン	23.23	278	153		
19	ペンディメタリン	24.73	252	191		
25						
20	ジメタメトリン	25.22	212	255		VI
21	イソフェンホス	25.36	213	121		
22	フェントエート	25.67	274	125		
23	プロシミドン	25.79	283	96		
26.1						
24	メテダチオン	26.34	145	85		VII
25-1	α-エンドスルファン	26.98	195	241		
26	ナプロバミド	27.69	72	128		
28						
27	イソプロチオラン	28.31	118	189		VIII
28	プレチラクロール	28.33	162	238		
29	プロプロフェジン	29.17	105	175		
29.8						
25-2	β-エンドスルファン	30.46	195	241		IX
30	CNP	32.6	317	319		
31	エディフェンホス	32.9	109	310		
34						
32	ビリブチカルブ	35.68	165	108		X
33	イプロジオン	35.97	314	316		
34	ピペロホス	36.38	320	140		
35	ピフェノックス	36.93	341	310		
37.4						
36	ビリブキシフェン	37.91	136	226		X I
37	エトフェンプロックス	41.09	163	183		

表4 LC-MS測定条件

No	農薬名	保持時間(分)	モード	コーン 電圧(V)	コリジョン エネルギー (eV)	MS1 (プレカサ イオン)	MS2 (フラグメント イオン)
1	アシュラム	3.36	-	70	15	229.0	196.9
2	メソミル	7.17	+	35	5	162.9	87.9
3	ベンタゾン	7.59	-	75	20	239.1	131.9
4	2,4-D	9.55	-	50	10	219.0	160.8
5	トリクロロビル	9.88	-	35	10	254.0	195.8
6	メコプロップ(MCPP)	10.36	-	45	12	213.0	140.8
7	カルベンダジム(ベノミル)	10.76	+	70	15	192.0	160.0
8	トリシラゾール	11.4	+	80	20	189.8	162.9
9	ハロスルフロメチル	11.76	-	60	20	433.2	252.0
10	フラザスルフロン	12.98	-	60	13	406.3	250.9
11	チオファネートメチル	13.95	+	50	15	343.0	150.7
12	チオジカルブ	14.13	+	45	7	355.1	163.0
13	カルボフラン	14.48	+	70	10	222.1	165.1
14	テウラム	15.25	+	35	5	241.1	195.9
15	カルバリル	15.33	+	55	10	201.9	144.9
16	シデクロン	18.13	-	60	15	231.0	91.9
17	アゾキシストロビン	17.56	+	65	13	404.2	371.7
18	ジウロン(DCMU)	17.67	-	70	17	230.9	185.8
19	ベンスルフロメチル	17.67	-	60	10	409.3	253.9
20	ダイムロン	18.42	-	50	10	267.2	105.9
21	イプロジオン	18.53	+	75	15	329.9	244.9
22	ベンスリド(SAP)	19.85	+	65	10	398.1	313.9
23	カルプロバミド	20.04	-	35	2	333.9	333.8

△型のMS-MS検出器により定量した。エレクトロスプレー法によりイオン化させ、表4に示した質量MS1(プレカサ-イオン)のみを選択的に通し、次のコリジョンセルで表4に示す条件で衝突開裂により生成したフラグメントイオン(MS2)により定量した。添加した24

表3 GC-MSによる農薬一斉分析のためのグループ化と測定イオン (B系統)

No	農薬名	保持時間(分)	主m/z	副m/z	測定m/z 切り換え時間 (分)	グループ
5						
1	ジクロベニル	11.92	171	100		I
2	イソプロカルブ	14.5	121	136		
15						
3	フェノプロカルブ	15.48	121	150		II
4	ペンフルラリン	16.51	292	264		
5	ジメトエート	17.46	87	125		
17.7						
6	アトラジン	17.94	200	215		III
7	プロビザミド	18.58	173	145		
8	ダイアジノン	18.79	179	137		
19.4						
9	イプロベンホス	19.78	204	91		IV
10	プロモプチド	20.65	119	232		
11	アラクロール	21.03	160	188		
12	メタラキシル	21.4	160	206		
21.8						
13	フェントロチオン	22.18	277	260		V
14	マラチオン	22.79	173	125		
15	チオベンカルブ	23.05	100	72		
16	フサライド	23.6	243	241		
24.5						
17	メチルダイムロン	25.33	107	119		VI
18	キャプタン	25.54	79	149		
19	ジメビベレート	25.8	119	145		
26.2						
20	ブタミホス	27.52	286	258		VII
21	フルトラニル	28.1	173	145		
28.5						
22	CNP-アミノ体	28.98	287	289		VIII
23	イソキサチオン	29.94	105	177		
24	メプロニル	32.28	119	269		
32.8						
25	プロビコナゾール	33.2 33.57	259	173		IX
26	テニコロール	34.05	127	288		
35						
27	ピリダフェンチオン	35.85	340	199		X
28	EPN	36.17	157	169		
29	アニロホス	36.85	226	125		
30	メフェナセット	37.84	192	120		
31	カフェンストロール	40.04	100	188		

No 25は2つの異性体である

農薬の中で、ベンフラカルブはほとんど回収されず、イプロジオンはGC-MSで分析したため、この2農薬を除いた22農薬の5回の繰り返しの結果、ジウロン、ベンスルフロメチル及びシデクロンの回収率が50%前後と低かったが、その他の農薬の回収率は70~120%と良好であった。さらに、アセフェートは直接LC-MSで分析可能であるため、計23農薬の分析が可能であった。

2. 相模川の農薬実態調査

調査地点での農薬実態調査において、一度でも検出された農薬を含めると図1に示したように17農薬が検出された。メフェナセット、プロモプチド、チオベンカルブの濃度が高く、検出された濃度を加算すると一番高い値を示した時期は6月中旬であり、県内の水稲栽培の時期と重なっていた。

今回の改訂により、検出された農薬個々の値ではなく、「検出値/個々の農薬に設定された目標値」の比の総和として1以下が基準となっている。そこで、検出された農薬の検出値と目標値の比の総和を計算してみると、図2に示すように6月中旬に約0.3となり最も高い値を示した。

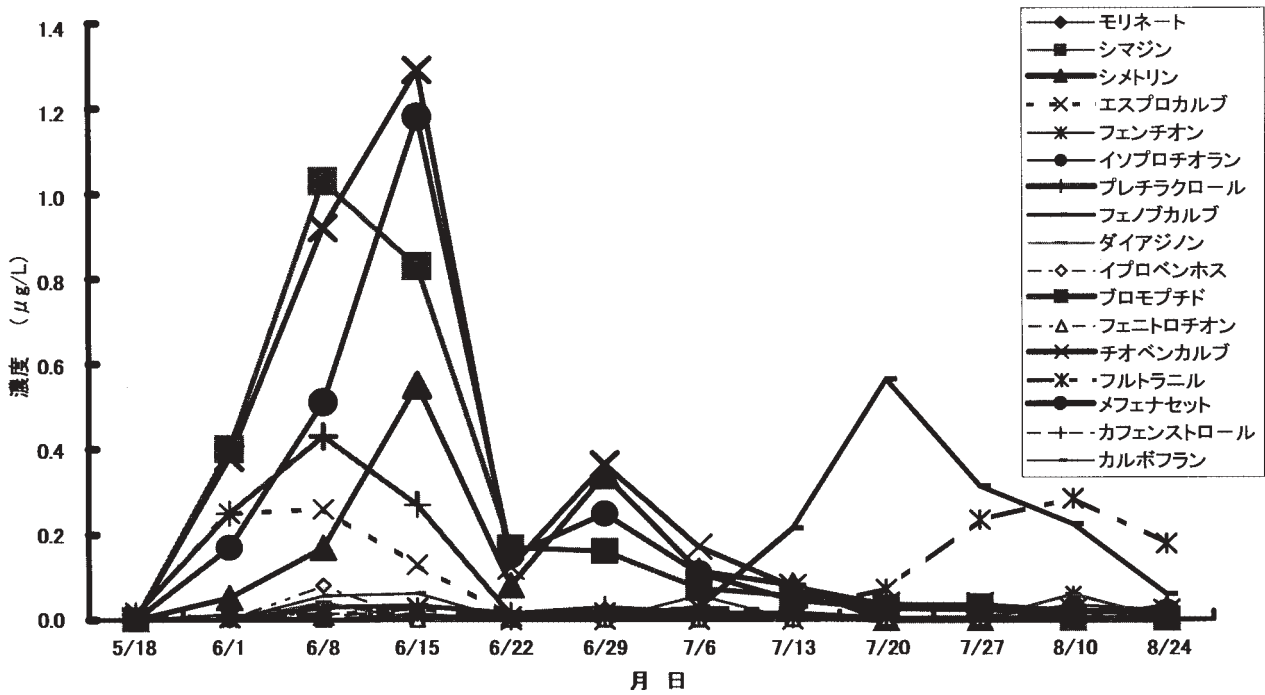


図1 相模川河川水の農薬調査

この値に大きく寄与したのはメフェナセットであった。1ヶ月以上の長期に渡って連続的に検出されたのは、シメトリン、プレチラクロール、フェノブカルブ、プロモプチド、チオベンカルブ、フルトラニル、メフェナセット及びカルボフランの8農薬であった。

これら検出された農薬は、いままでの報告例^{2,5)}にあるものが多く、今回の改訂により監視対象農薬が大幅に多くなったが、この調査からは検出濃度が異常に高いという新たな農薬汚染は認められなかった。

調査期間中、寒川浄水場からの給水を受けている当衛生研究所内（茅ヶ崎市下町屋、浄水場から直線距離で5km）の給水栓から6月22日及び7月13日採水し、検出指標値を算出したところ、6月22日は0.030、7月13日は0.015であった。今後は、データ数を増やすことにより河川水に存在した農薬がどの程度当所の水道水から検出されるのかなど検討を加える予定である。

まとめ

農薬の分析法では、101農薬のうちGC-MSで68種類、LC-MSで23種類の合計91農薬を分析する手法を検討し、実際に水道水源である相模川の実態調査を行ったところ、妨害もなく良好に測定が可能であることが明らかとなった。

相模川のモニタリングで1度でも検出された農薬は17農薬であり、そのうち除草剤が9農薬、殺虫剤が5農薬、殺菌剤が3農薬であり、水稻栽培に使われる農薬が主であった。

(平成18年7月20日受理)

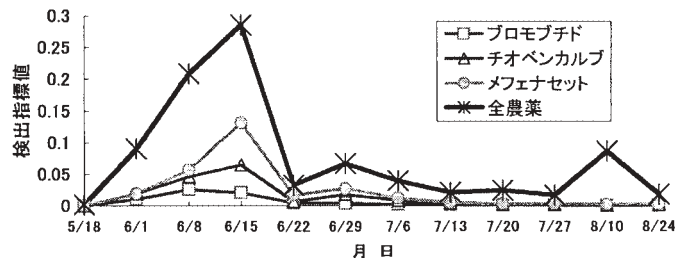


図2 相模川から検出された主な農薬と指標値
検出指標値; Σ (個々の農薬の検出値/目標値)

文献

- 1) 相澤貴子, 嶋田俊夫, 鎌田素之, 西村哲治: 水道における新たな農薬監視体制, 用水と廃水, 46, 582-590 (2004)
- 2) 嶋津治希, 杉田育生, 橋渡健児, 米倉祐司, 高尾健一郎, 広田忠彦: 太田川流域の浄水場における農薬類検出実態と原水中濃度の予想, 水道協会雑誌, 74, 19-27 (2004)
- 3) 水戸部英子, 茨木 剛, 田辺顕子, 川田邦明, 坂井正昭, 貴船育英: 水田地域を流域とする河川水中における農薬濃度の変動, 環境化学, 9, 311-320 (1999)
- 4) 近藤秀治, 福山龍次, 劉 愛民: 石狩川水系における農薬の多成分同時分析とその季節的変動, 環境化学, 11, 253-266 (2001)
- 5) 神奈川県企業庁水道局浄水課編: “平成14年度県営水道の水質”, 寒川浄水場原水および浄水中の農薬調査(平成14年), 424-429 (2002)