

短報

ミネラルウォーター類中における 農薬類の検出状況

佐藤 学, 仲野 富美, 上村 仁

Survey of pesticides in bottled water

Manabu SATO, Fumi NAKANO
and Hitoshi UEMURA

はじめに

飲料水の安全性について関心が集まる中で、ミネラルウォーター類の需要は年々高まっている。現在ではミネラルウォーター類は飲用や調理等に広く用いられており、この傾向は今後も続くことが予想される。

ミネラルウォーター類は食品の清涼飲料水に区分され、食品衛生法に基づく食品、添加物等の規格基準において成分規格が定められている。平成26年にミネラルウォーター類の個別規格が改正され、検査法や基準値を水道法に基づく水道水質基準¹⁾に近づける形での変更が行われた。一方で、ミネラルウォーター類中の残留農薬については食品中の残留農薬等のポジティブリストに基づき、32種類の農薬類について個別基準が定められ、その他の農薬類については一律基準として0.01 ppm (0.01 mg/L) と定められている²⁾。これらの個別基準、一律基準は水道水質基準に基づく農薬類の目標値とは必ずしも一致していない。

水道水における農薬類は近年の利用状況や生産動向、最新の知見に基づいて目標値の見直しや検査法の改正が毎年のように行われているが、ミネラルウォーター類中の残留農薬の規格基準にはそれらが反映されておらず、基準値も水道水の目標値と大きく異なるものが存在している。飲料水の安全性の観点から、将来的にはミネラルウォーター類中の農薬類についても水道水質基準に準じたものとして測定、検査を行う必要があると考えられる。

ミネラルウォーター類中の農薬類の検出状況については、これまであまり詳細な検討がなされてこなかった。しかし、土壌中における残留農薬の拡散や浅層の地下水脈への農薬類の混入事例³⁾が報告されていることから、

これらの地下水を原水とするミネラルウォーター類における農薬類の実態把握は急務である。

そこで、水道水質基準の対象となる農薬類171項目について、ミネラルウォーター類119検体を対象とした実態調査を行った。これにより複数のミネラルウォーター類から農薬類が検出される等、若干の知見を得たので報告する。

方法

1. 試料

市販のペットボトル入りミネラルウォーター類119種類を店頭や通信販売で購入し検体とした。一部の検体は同一の商品名であったが、ロット番号や製造時期が異なるため別の検体として扱った。119検体のうち国内産の製品は107検体、国外産の製品は12検体であった。

2. 試薬及び試液等

農薬類の混合標準液はいずれも富士フイルム和光純薬工業(株)の66種農薬混合標準液 水質-1-2 (各20 μ g/mLアセトン溶液)、15種農薬混合標準液 水質-2 (各20 μ g/mLアセトン溶液)、28種農薬混合標準液 水質-3 (各20 μ g/mLアセトニトリル溶液)、63種農薬混合標準液 水質-4 (各20 μ g/mLアセトニトリル溶液)、29種農薬混合標準液 水質-9 (各20 μ g/mLアセトニトリル溶液)、農薬混合標準液 水質-6 (各20 μ g/mLメタノール溶液)を使用した。また農薬類の標準品としてCNP-アミノ標準物質、2-ベンズイミダゾールカルバミン酸メチル標準品、チオファネートメチル標準品、ベンフラカルブ標準品、DPAナトリウム標準品、アミトラズ標準品、メソトリオン標準品、フルボキサム標準品、クロラントラニプロール標準品、BPPS標準品は富士フイルム和光純薬工業(株)残留農薬試験用を使用した。

表1 LC/MS/MS測定条件

HPLC system	Waters ACQUITY H CLASS UPLC
カラム	ACQUITY UPLC HSS T3, 1.8 μ m, 2.1 mm \times 100 mm
移動相	A: 5 mM酢酸アンモニウム水溶液 B: 5 mM酢酸アンモニウムメタノール溶液
グラジエント条件	B: 1%(0 min) \rightarrow B: 40%(2 min) \rightarrow B: 75%(10 min) \rightarrow B: 99%(30-32 min) \rightarrow B: 1%(32-36 min) (直線グラジエント)
カラム流量	0.20 mL/min (B: 1%(32-36 min)のみ0.35 mL/min)
カラム温度	40 $^{\circ}$ C
サンプル温度	10 $^{\circ}$ C
注入量	50 μ L
MS/MS system	Waters Xevo TQ-S micro
プローブ電圧	0.5 kV (ESI+), -0.5 kV (ESI-)
イオンソース温度	150 $^{\circ}$ C
脱溶媒ガス	N ₂ (500 $^{\circ}$ C) 1000 L/hr
コーンガス流量	50 L/hr
コリジョンガス	Ar 0.15 mL/min

表 2 本試験の概要

区分*	総数	測定対象 農薬類数
対象農薬リスト掲載農薬類 (オキシソ体等)	114	81
要検討農薬類	20	13
その他の農薬類	16	11
除外農薬類	86	47
リスト等未掲載の農薬類	18	13
合計	-	6
合計	254	171

* 水道水質基準における農薬類の分類

テフリトリオン代謝物B (CMTBA), スルホキサフロルは林純薬工業 (株) の標準品を用いた。メタノール, アセトンは富士フィルム和光純薬工業 (株) 残留農薬試験用を用いた。アセトニトリルは富士フィルム和光純薬工業 (株) LC/MS用を用いた。酢酸アンモニウムは富士フィルム和光純薬工業 (株) 試薬特級を用いた。精製水は, 富士フィルム和光純薬工業 (株) 超純水LC/MS用及び, 超純水製造装置 (Milli-Q Integral MT 5; Merck社製) で作成した超純水を用いた。

3. 装置及び測定条件

農薬類の分析は, 水道水及び河川水の農薬類を対象とした直接注入-LC/MS/MS一斉分析法⁴⁾を一部変更して使用した。検体には残留塩素等は含まれていないことから残留塩素除去のための薬剤は用いず, ろ過等も行わずに直接LC/MS/MSに導入し, 測定した。測定条件を表1に示す。測定対象とした農薬類は水道法における管理目標設定項目の対象農薬リスト掲載農薬類, 要検討農薬類, その他農薬類のうち直接注入-LC/MS/MS一斉分析法で十分な精度の測定が可能なもの, さらに管理目標設定項目の見直しでリストから除外された農薬類のうち13種, リスト未掲載農薬類であるテフリトリオン代謝物B (CMTBA), メソトリオン, クロラントラニリプロール, フルボキサム, スルホキサフロル, アミトラズ代謝物6種を加えた171項目である。概要を表2に示す。定量下限値は一律0.010 $\mu\text{g/L}$ とした。

結果及び考察

本実態調査にて分析を行った119検体中, 23検体から1種類以上の農薬類が検出された。1種類以上の農薬類が検出された検体の測定結果と各検体の情報を表3に示す。なお, 表3における硬度の値は検体のラベルに記載されているものである。

農薬類の検出された検体はすべて国内産のミネラルウォーター類であった。国外産のミネラルウォーター類はCO DEXのナチュラルミネラルウォーター規格 (CXS 108-

1981)⁵⁾に基づき農薬類の基準が定められ, 採水地にも厳格な管理が求められていることから, 検出がみられなかったものと考えられる。また, 測定対象とした171農薬類のうち, 検出された農薬類は12種類であった。検出濃度は水道水質基準における農薬類の目標値および食品における農薬の残留基準のいずれと比較しても低い値であった。

検出された農薬類のうち, プロモプチド, ベンタゾン, ジノテフラン, E-ピリミノバックメチルは水道水からも検出される⁴⁾。これらの農薬類は塩素処理では分解されず, 活性炭処理等でも比較的除去されにくいことが報告されている^{6,7)}。一方, 今回の実態調査ではイソプロチオラン, メトミノストロビン, イミダクロプリド, プロマシルといった水道水からは検出されない農薬類も検出された。これらの農薬類は塩素処理によって分解されることが確認されており^{6,7)}, 水道水においては浄水処理の過程で分解除去されている農薬類である。しかし, 今回調査対象としたミネラルウォーター類は, その製造過程において塩素処理や活性炭処理等を行わずにボトルに封入される。これにより原水中に存在している農薬類が製造過程で除去されずにミネラルウォーター類中に残存していることが考えられる。

実態調査においては販売会社や商品名が異なっているが, 同一の採水地点から原水を採水し, 同じ製造会社で製造されているミネラルウォーター類が複数確認できた。このような検体から農薬類が検出された場合, 検体G~Iや検体P~S等のように類似した検出状況であった (表3)。このことから農薬類の混入はミネラルウォーター類の原水となっている地下水の採水地点で起きていることが推察された。

河川水中の農薬類は, 農作物への使用時期や降雨等によって濃度の季節変動を起すことが知られている。一般的には春から夏にかけては農薬類の使用が増え, 降雨等によって河川への流入が増えることで濃度が高くなり, 冬季には低くなる傾向がある⁴⁾。しかし, 今回調査を行ったミネラルウォーター類においては, 製造時期が異なっても濃度の大きな変動は確認できなかった (表3)。表流水である河川に比べ, 地下水であることから季節変動の影響を受けにくいことが考えられる。

表3 農薬類の検出状況及び検体の情報

														(定量下限値:0.010 µg/L)					
検体	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M						
採水地	新潟県A地点		新潟県B地点	山梨県A地点		山梨県B地点	長野県A地点			長野県B地点									
製造年月	2018/7	2020/9	2020/4	2019/10	2019/12	2020/2	2018/11	2019/8	2020/8	2019/12	2020/8	2020/9	2020/12						
分類 ¹⁾	硬度(mg/L)		24	24	17	72	72	27	32	31	31	14	14	14	14				
対015	イソプロチオラン(IPT)	0.022	0.021	nd	nd	nd	nd	0.021	nd	nd	0.025	0.026	0.022	0.029					
対094	プロモブチド	0.119	0.036	nd	nd	nd	0.015	0.077	0.033	0.031	nd	nd	nd	0.011					
対099	ベンタゾン	0.051	0.110	nd	nd	nd	nd	0.109	0.125	0.132	0.017	0.023	0.019	0.021					
対110	メミノストロピン	nd ²⁾	nd	nd	nd	nd	nd	0.011	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
対111	メトリブジン	nd	nd	0.011	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
要002	イミダクロプリド	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.012	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
要005	エチプロール	nd	0.017	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
要012	プロマシル	nd	nd	nd	0.051	0.041	nd	0.042	0.064	0.069	nd	nd	nd	nd					
他031	ジノテフラン	0.024	0.032	nd	nd	nd	nd	0.049	0.217	0.221	nd	nd	nd	nd					
他063	E-ピリミノバックメチル	nd	0.012	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
除017	カルプロパミド	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.024	nd	nd	nd	nd	nd	nd					
未003	クロラントラニプロール	nd	0.016	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd					

検体	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W				
採水地	長野県C地点		岐阜県A地点				静岡県A地点		宮崎県A地点	鹿児島県A地点	水道水における目標値(µg/L)	検出数(119検体中)	最大値(µg/L)	
製造年月	2019/9	2020/3	2020/9	2020/9	2020/12	2020/12	2020/8	2020/10	2020/1	2020/2				
分類 ¹⁾	硬度(mg/L)		48	48	58	58	58	58	63	63	150	38		
対015	イソプロチオラン(IPT)	nd	nd	nd	0.013	0.012	nd	nd	nd	nd	300	9	0.029	
対094	プロモブチド	0.011	0.011	0.016	0.023	nd	nd	nd	nd	nd	100	11	0.119	
対099	ベンタゾン	0.036	0.035	0.137	0.147	0.134	0.121	0.016	0.018	0.036	0.036	200	19	0.147
対110	メミノストロピン	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	40	1	0.011
対111	メトリブジン	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	30	1	0.011
要002	イミダクロプリド	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	100	1	0.012
要005	エチプロール	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10	1	0.017
要012	プロマシル	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.012	0.016	nd	nd	50	7	0.069
他031	ジノテフラン	nd	nd	0.082	0.087	0.085	0.077	nd	nd	nd	nd	600	9	0.221
他063	E-ピリミノバックメチル	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	50	1	0.012
除017	カルプロパミド	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	40	1	0.024
未003	クロラントラニプロール	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	未設定	1	0.016

1) 水道水質基準における管理目標設定項目の農薬類の区分。対：対象農薬リスト掲載農薬類、要：要検討農薬類、他：その他の農薬類、除：除外農薬類、未：リスト等未掲載の農薬類

2) nd：定量下限値未満。農薬類の検出濃度の単位はµg/Lである
食品中の残留農薬ポジティブリストにおける基準値は一律10µg/Lである（個別基準のある32農薬を除く）

まとめ

ミネラルウォーター類119検体を対象に農薬類の実態調査を行ったところ、119検体中23検体から1種類以上の農薬類が検出された。農薬類の検出された検体はすべて国内産のミネラルウォーター類であった。水道水からは検出されない農薬類が検出されており、原水中に存在している農薬類が製造過程で除去されずにミネラルウォーター類中に残存していることが原因と考えられる。今後は比較的高い濃度で農薬類の検出がみられた検体について、継続的に検体を入手して濃度の推移を把握するとともに、採水地点の降水量、降水の地下への浸透速度、地下水中的での農薬の挙動等をより詳細に調査を行う。また、一般的なミネラルウォーター類の処理方法である中空糸膜ろ過等において農薬類の除去が行われるかの模擬実験等を行うことを予定している。

文献

- 厚生労働省：水質基準項目と基準値（51項目）
〈<https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>〉（2021/6/4アクセス）
- 厚生労働省：食品中の残留農薬等
〈https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryuu/index.html〉（2021/6/4アクセス）
- 藤縄克之、飯塚宏栄：潜在的地下水汚染源としての農薬、地下水学会、32(3)、139-146(1990)
- 佐藤学、仲野富美、上村仁：LC/MS/MS一斉分析法を用いた神奈川県相模川流域における農薬類の実態調査、第52回日本水環境学会年会講演集、21(2018)
- Codex Alimentarius Commission：STANDARD FOR NATURAL MINERAL WATERS CXS 108-

1981

<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXS%2B108-1981%252FCXS_108e.pdf> (2021/6/4 アクセス)

- 6) 簗内宣博, 吉村誠司, 平林達也, 北本靖子: 対象農薬リスト掲載農薬類の浄水処理性, 水道協会雑誌, **87(6)**, 2-15, (2018)
- 7) 簗内宣博, 外山義隆, 吉村誠司, 平林達也ほか: 要検討及びその他農薬類の淀川水系における存在実態とその浄水処理性, 水道協会雑誌, **88(3)**, 2-15, (2019)