

【調査研究】

# 事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究 －県内三主要河川における河川水中農薬類濃度レベルの実態調査－

Study on the development of analysis method of chemical substances at the time of water quality accidents  
－Survey of pesticide concentration levels in river water in three major rivers in Okayama prefecture－

大月史彦, 山本浩司, 橋本清美, 吉岡敏行

OTSUKI Fumihiko, YAMAMOTO Koji, HASHIMOTO Kiyomi, YOSHIOKA Toshiyuki

## 要 旨

県内三主要河川において水質環境試料の農薬類濃度レベルについて実態調査を実施した。調査対象の農薬類は、付着藻類への影響が大きく、多量に製造・使用され、河川への流出が起りやすいと考えられる水田除草剤を優先的に選定した。分析法は河川水を2種類の固相カートリッジで濃縮後、固相を水で洗浄し、アセトニトリル又はメタノールで溶出してLC-MS/MS (SRM法) で測定し、42種の農薬類の一斉分析法とした。農薬散布時期を主要期間とした環境試料を分析したところ、多種の農薬が様々なレベルで検出され、無影響濃度を超過した例も観測された。しかし、今回河川水中から検出された農薬の濃度レベルは付着藻類に対し、著しい悪影響を及ぼす状況にはないものと思料された。

[キーワード：農薬, LC-MS/MS, 実態調査, 河川水]

[Key words : Pesticide, LC-MS/MS, Fact-finding, River water]

## 1 はじめに

県内では例年、魚のへい死や油の流出事故等、水質汚濁事象が発生している。このような緊急時には、直ちに水質検査等を実施し、原因の解明及び汚染の拡大防止を図るとともに、適切な情報を県民等に提供することが求められている。このためには、県内河川の農薬類の平常時の存在状況を明らかにし、水質事故等の緊急時における農薬類が原因である可能性の判断や、原因物質の特定に資する知見の蓄積を図ることが必要である。本研究では付着藻類への影響が大きく、多量に製造・使用され、河川への流出が起りやすいと考えられる水田除草剤を主とする農薬類42種を調査対象として、当センターで開発したLC-MS/MS (SRM法) による一斉分析法を用いて、水質環境中の農薬類の濃度レベルを調査したので報告する。

## 2 分析方法

### 2.1 試薬

1 mol/L硝酸：富士フィルム和光純薬製

アセトニトリル, メタノール：富士フィルム和光純薬製

LC/MS用

精製水：Millipore製 Milli-Q Advantageにより調製

固相カートリッジ(活性炭系)：Waters製 Sep-Pak Plus AC-2

固相カートリッジ (逆相系)：GL Sciences製 InertSep

PLS-3 (200 mg)

ろ過フィルター：Millipore製 Millex FilterUnit (13 mm, 0.45 µm)

5 mmol/L酢酸アンモニウム水溶液：富士フィルム和光純薬製高速液体クロマトグラフ用

1 mol/L酢酸アンモニウム水溶液と精製水で調製

### 2.2 LC/MSの測定条件

LC/MSの測定条件を次に示す。

(LC条件)

使用機種：LC-20AD, 高圧グラジエント(Shimadzu製)

カラム：XTerra C18 150 mm × 2.1 mm, 3.5 µm

(Waters製)

移動相：A (5 mmol/L酢酸アンモニウム水溶液)：

B (メタノール)

0~1 min A : 90→50 B : 10→50 linear gradient

1~17 min A : 50→2 B : 50→98 linear gradient

17~23 min A : B = 2 : 98

23~23.1 min A : 2→90 B : 98→10 linear gradient

23.1~30 min A : B = 90 : 10

流量：0.2 mL/min

カラム温度：40℃

注入量：5 µL

(MS条件)

使用機種 : QTRAP 5500 (AB Sciex 製)  
 カーテングス流量 : 25 L/h  
 コリジョンガス流量 : 7 L/h  
 イオンスプレー電圧 : 5.5 kV (Positive モード), -4.5 kV (Negative モード)  
 イオン化温度 : 450 °C  
 イオン化法 : ESI Positive, ESI Negative  
 測定モード : SRM  
 イオン化条件等 : 表1のとおり

### 2.3 前処理法

前処理法は、既報<sup>1)~4)</sup>を基に、次の方法とした。

あらかじめアセトニトリル10 mL, 精製水20 mLの順で別々にコンディショニングした固相カートリッジを PLS-3 → AC-2の順に通水するよう連結し、1 mol/L 硝酸でpH 3.5に調節した水質試料100 mLを10 mL/minの速さで通水し、捕集した。精製水15 mLで使用器具を洗込みながら固相カートリッジを洗浄後、PLS-3とAC-2を分離してそれぞれ乾燥窒素を5分間通気した。PLS-3はアセトニトリル5 mL, AC-2はメタノール5 mLでそれぞれ溶出し、窒素気流下で1 mL以下に濃縮し、PLS-3はアセトニトリルで1 mLに、AC-2はメタノールで1 mLにそれぞれ定容し、試験液とした。なお、懸濁物がある場合には0.45 μmろ過フィルターでろ過を行い、試験液とした。試験液をLC-MS/MS(SRM法)で分析を行った。

なお、AC-2はメタミドホスとアセフェートを、PLS-3はそれ以外の農薬類を捕集対象としている。

### 2.4 添加回収試験, 保存性試験

調査に当たって試料中農薬類の添加回収試験と保存性試験を実施した。

添加回収試験, 保存性試験の試験水として、農薬類の濃度レベルが一年を通じて最も低下していると考えられる冬季(令和2年1月15日)に採取した県内三主要河川水を用いた。試験水に農薬類がそれぞれ100 ng/Lになるように添加し、当日, 9日後, 16日後及び34日後に前処理を行い分析した。当日以外の試験水は約4 °Cの冷暗所に保存した。また、当日の試験結果は、農薬類の添加回収試験として利用した。なお、当日の無添加試料をブランク試料として併せて分析し、各試験水の農薬類の測定値から差し引いて評価を実施した。

### 2.5 調査場所, 日時及び頻度

調査は県内三主要河川の高梁川, 旭川及び吉井川を対象とした。調査地点を図1に示す。

調査地点は農薬類の濃度レベルが最も高くなると想定

表1 イオン化条件等

名称	Q1 Mass (Da)	Q3 Mass (Da)	DwellTime (ms)	DP (Volts)	EP (Volts)	CP (Volts)	CXP (Volts)
Methamidophos	142	94	5	81	10	21	14
	142	125	5	81	10	19	20
Acephate	184	142.9	5	20	10	25	6
	184	125	5	20	10	31	6
Asulam	231	156	5	38	10	16	6
	231	92	5	38	10	30	6
Methomyl	163.1	106	5	15	10	13	6
	163.1	88.1	5	15	10	13	6
Tricyclazole	190	163	5	58	10	31	6
	190	136	5	58	10	37	6
DEP	256.9	109	5	58	8	19	14
	256.9	223	5	55	8	14	8
Flazasulfuron	408	182	5	45	10	27	6
	408	227	5	45	10	25	6
Imazosulfuron	415	156	5	80	4	25	4
	415	78	5	80	5.5	95	4
Halosulfuronmethyl	435	182	5	36	10	31	6
	435	83.1	5	36	10	73	6
Diuron	232.9	72	5	46	10	37	6
	233.1	46.1	5	46	10	31	6
Siduron	233.3	137.2	5	55	10	21	6
	233.3	94	5	55	10	31	6
Pendimethalin	282.2	212.1	5	41	10	15	6
	282.2	194.2	5	41	10	21	6
Tolclofos-methyl	301	269	5	51	10	23	10
	301	175	5	46	10	35	7
Cumyluron	303.1	185.1	5	56	10	17	6
	303.1	125.1	5	56	10	43	6
Isoxathion	314.1	105	5	64	10	21	6
	314	170	5	61	10	19	6
Pyrifthalid	319.1	139.2	5	86	11	39	4
	319.1	93	5	86	11	71	4
Thiodicarb	355	88	5	32	10	29	6
	355	108	5	32	10	21	6
Oxaziclofomefone	376.1	190.1	5	51	10	21	6
	376.1	161.1	5	51	10	37	6
SAP	356.1	158.1	5	44	10	27	6
	356.1	218	5	44	10	18	6
Azoxystrobin	404.1	372.1	5	34	10	20	6
	372.1	344.1	5	67	10	27	6
Bensulfuron-methyl	411	149	5	42	10	30	6
	411	119	5	42	10	51	6
Benzofenap	431.1	105.1	5	76	10	45	6
	431.1	119.1	5	76	10	27	6
Pyrazolate	439.1	173	5	80	10	26	6
	439	91.1	5	80	10	50	6
Benzobicyclone	447	257	5	80	10	37	6
	447.2	229	5	80	10	51	6
Fipronil	453.9	368.1	5	54	10	29	10
	437	368.1	5	103	10	25	10
Carpropamid	334	139	5	56	4	25	4
	334	103.2	5	56	4	55	4
Carbofuran	222.1	165.2	5	51	8.5	17	4
	222.1	123.1	5	51	8.5	31	4
Dymuron	269.2	151.2	5	51	4	17	4
	269.2	91.1	5	51	4	51	4
Pencycuron	329	125	5	61	10	33	2
	329	88.9	5	51	12	91	4
Methylidymron	269.21	151.21	5	4	10	20	6
	269.21	134	5	4	10	20	6
MPP oxon	263	231.1	5	41	10	21	6
	263	216	5	41	10	32	6
MPP oxon sulfoxide	279.1	264.1	5	45	10	25	6
	279.1	104.1	5	45	10	38	6
MPP oxon sulfone	295	217.1	5	51	10	27	6
	295	109	5	50	10	45	6
MPP sulfoxide	295.1	280	5	50	10	24	6
	295.1	109	5	50	10	45	6
MPP sulfone	310.9	124.9	5	91	10	29	6
	310.9	109	5	91	10	41	6
Bentazone	238.9	131.9	5	-50	-10	-35	-6
	238.9	196.9	5	-50	-10	-30	-6
Pyrazosulfuron-ethyl	413	154	5	-60	-5.5	-34	-2
	413	232	5	-60	-5.5	-22	-2
MCPA	199	141	5	-50	-10	-22	-6
	199	104.9	5	-50	-10	-40	-6
MOPP	213	140.9	5	-50	-10	-20	-6
	213	70.9	5	-50	-8	-17	-6
Triclopyr	253.9	195.9	5	-17	-7	-16	-6
	253.9	217.9	5	-20	-11	-10	-6
Cyclosulfamuron	420	78	5	-45	-4.5	-50	-2
	420	265	5	-45	-5	-16	-2
2, 4-D	219	161	5	-55	-7.5	-18	-12
	220.9	124.9	5	-50	-10	-50	-3

※各農薬の上段: 定量イオン, 下段: 確認イオン

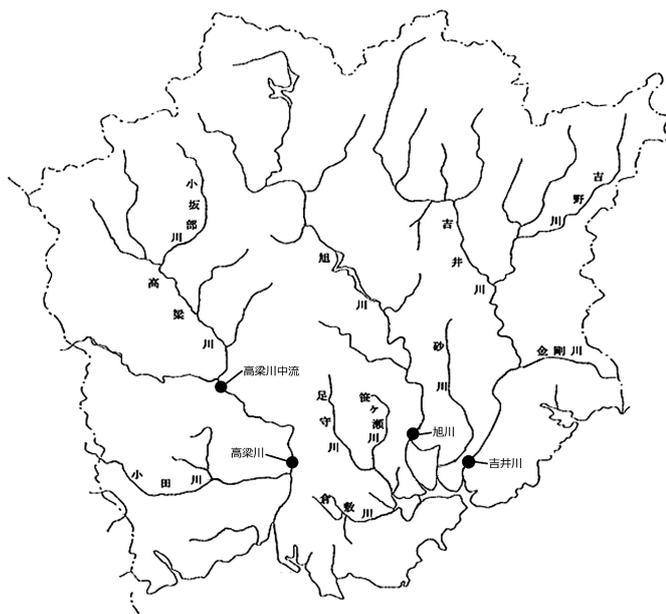


図1 調査地点図

される下流地点とし、検体採取の容易さも考慮に入れて、高梁川は河辺橋西岸、旭川は乙井手堰西岸、吉井川は鴨越堰西岸をそれぞれ選定した。なお、川の流れによる影響を確認するため、高梁川は中流の成羽川合流後西岸も併せて調査した。調査は河川が通常の状態である場合に実施し、降雨直後や著しく増水している時は避けるようにした。調査頻度は月1回以上とし、農薬散布時期の5月から7月は頻度を増やして実施した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 分析条件の検討結果

分析条件は既報<sup>2)</sup>を参考にし、新たに当センターに導入されたAB Sciex製5500QTRAPシステムに合致する条件を検討した。「2.2 LC/MSの測定条件」表1に示した条件で、42種の農薬類を同時に分析することができた。

#### 3.2 添加回収試験、保存性試験結果

各河川水での添加回収試験結果を図2-1から図2-3に、保存性試験結果を図3-1から図3-3にそれぞれ示す。添加

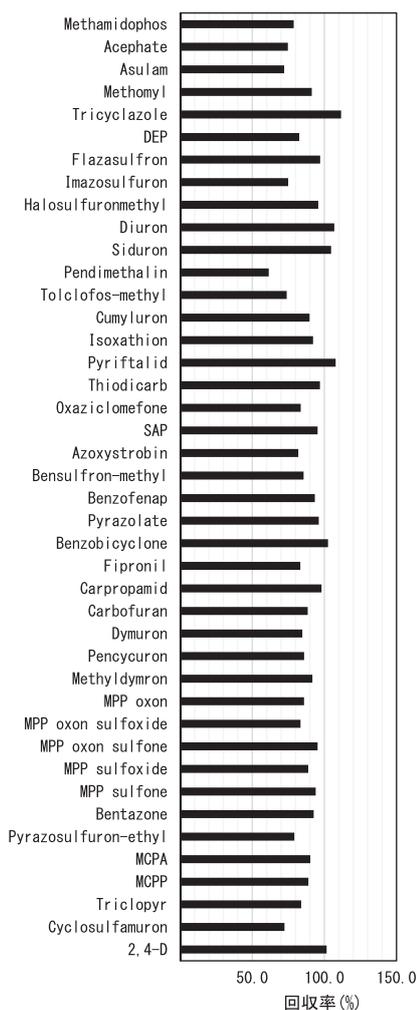


図2-1 高梁川回収率 (添加濃度 100 ng/L)

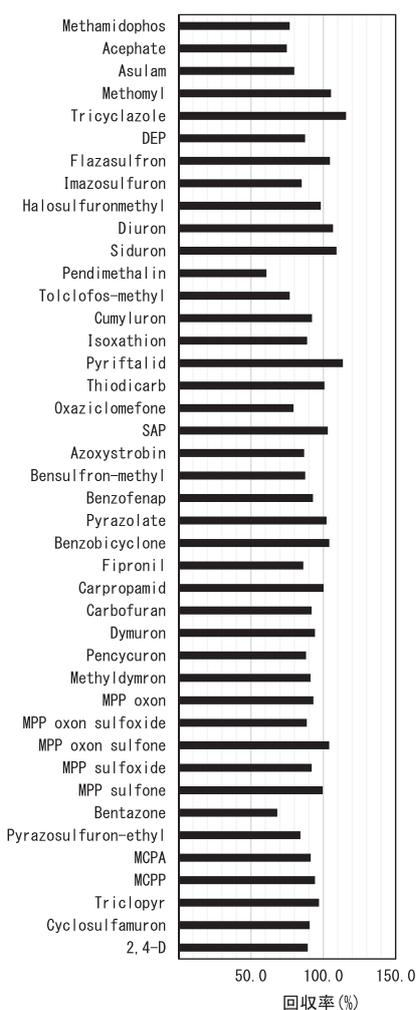


図2-2 旭川回収率 (添加濃度 100 ng/L)

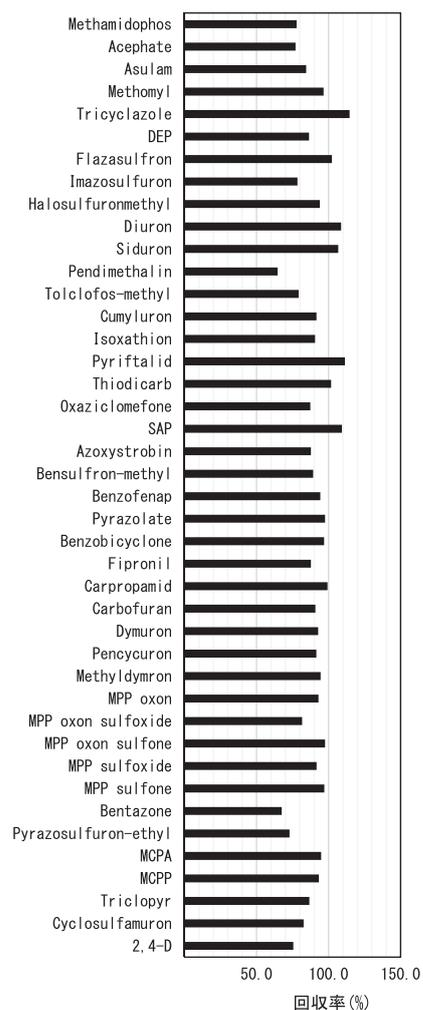


図2-3 吉井川回収率 (添加濃度 100 ng/L)

回収率は概ね70%から120%の範囲であり、農薬類の一斉スクリーニング検査として用いることには問題ないと考えられた。保存性は概ね良好なものの、チオジカルブ、ピラゾレート、ベンゾビシクロン等いくつかの農薬で分解性が高いものが見受けられ、これらの農薬を調査

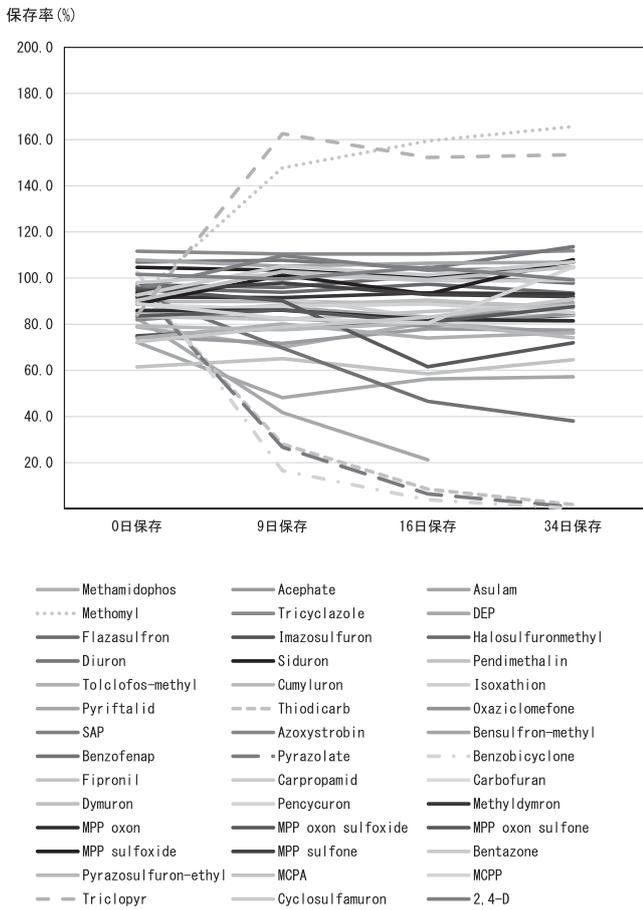


図3-1 高梁川保存性試験の結果 (添加濃度 100 ng/L)

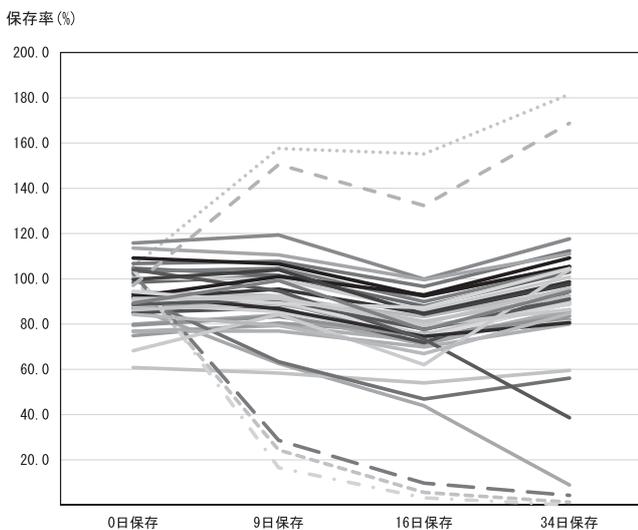


図3-2 旭川保存性試験の結果 (添加濃度 100 ng/L)

する場合は速やかな分析が必要であることが分かった。また、保存期間の経過により、濃度が上昇している農薬も見られるが、これは分解生成物等(例えばチオジカルブが分解してメソミルが生じる)によるものと考えられる。県内三主要河川水いずれの試料でも同様の傾向が見られた。なお、これらを踏まえ、試料は採取翌日までには前処理を実施し、分析を行った。

### 3.3 環境試料の分析結果

#### 3.3.1 河川水中試料から検出された農薬類の濃度

河川水中からは様々な農薬類が検出された。各地点における農薬類の濃度合計値を以下の図4-1~図4-4にそれぞれ示す。すべての地点において、5月から8月頃にかけて、種類・濃度が共に上昇していた。検出濃度が特に高い農薬として、ダイムロンとベンタゾンがあるが、ダイムロンは5月から6月頃に濃度ピークとなっているのに対し、ベンタゾンは6月から8月頃に濃度ピークとなっている。これは、ダイムロンを含む除草剤が、代掻きから田植え時の水田初期に使用される<sup>5)</sup>のに対し、ベンタゾンは育成時期に使用される<sup>6)</sup>ため、このような結果になったと推定される。また、イマズスルフロンやピラゾスルフロンエチルは中間期に主に使用<sup>7), 8)</sup>されている農薬であり、5月から7月にかけての濃度ピークとなっていることとも一致する。このように、河川水中の農薬濃度はそれぞれの農薬の使用時期等の特徴を反映していることが明らかとなった。高梁川では中流と下流で採水を実施したが、濃度に大きな違いは見られなかった。また各河川の濃度合計値を比較すると、高梁川と旭川は概ね同程度であり、吉井川はその3倍程度であった。

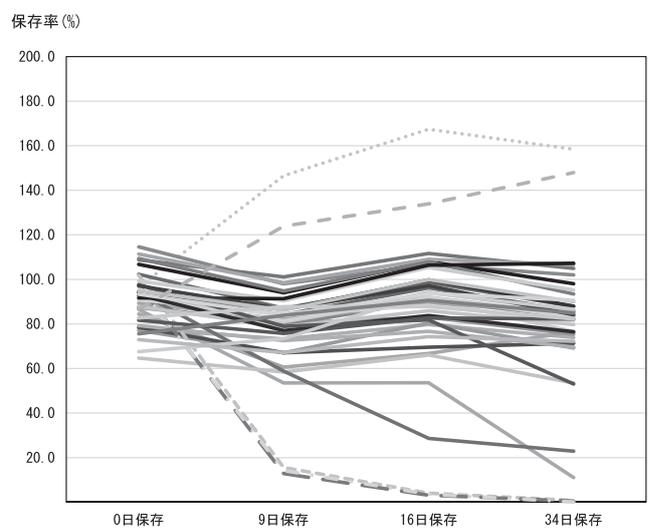


図3-3 吉井川保存性試験の結果 (添加濃度 100 ng/L)

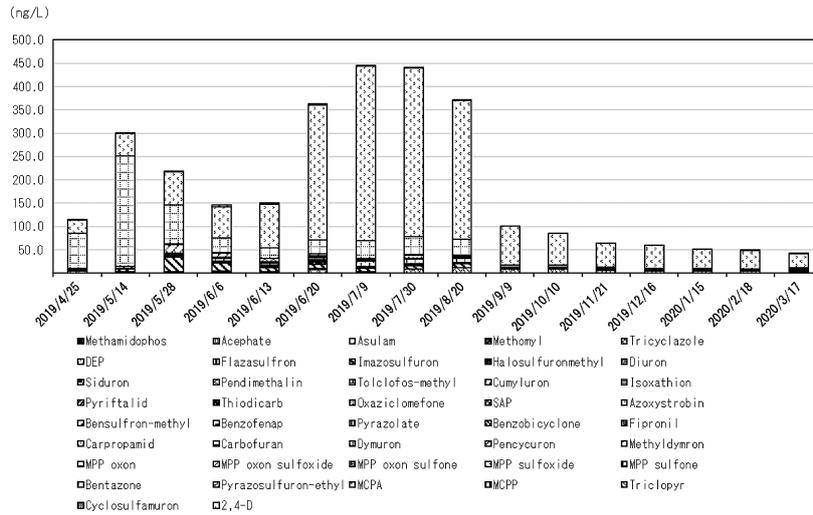


図4-1 農薬濃度の推移（高梁川中流）

（図4-1から図4-4の横軸はサンプリングごととしており、時間軸ではない。）

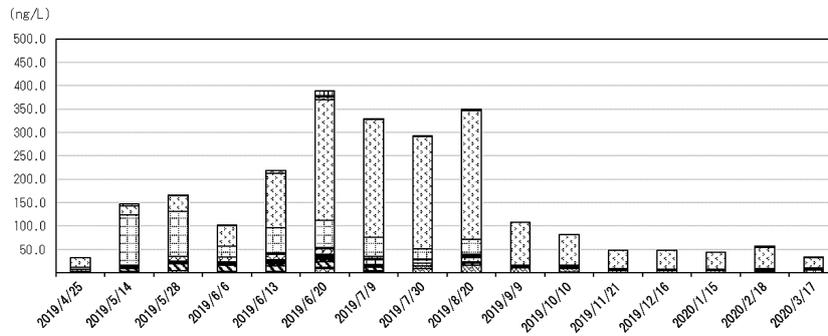


図4-2 農薬濃度の推移（高梁川下流）

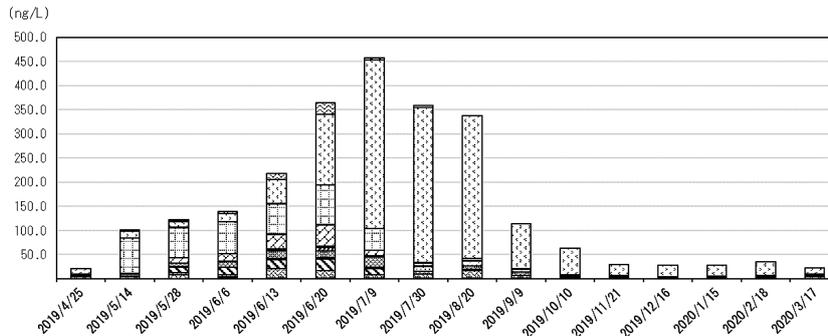


図4-3 農薬濃度の推移（旭川下流）

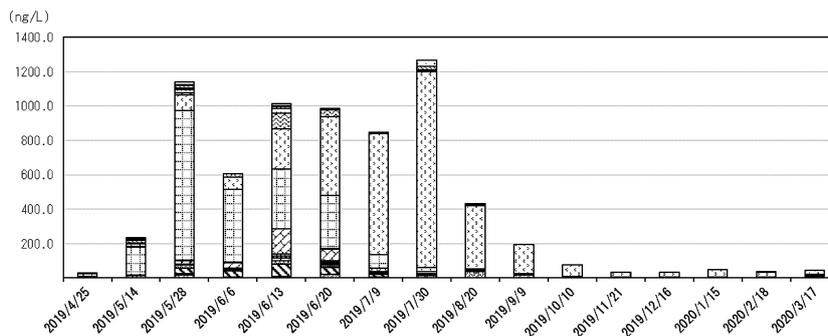


図4-4 農薬濃度の推移（吉井川下流）

### 3.3.2 河川水中試料からの農薬類検出数

河川水中からの農薬類検出数を図5に示す。5月から8月頃に種類のピークを迎え、それ以外の時期でも濃度は低いもののジウロン、アゾキシストロビン等いくつかの農薬が年間を通じて検出された。これらの農薬は、土壌改良剤や殺菌剤として通年で使用<sup>9), 10)</sup>されているため、このような結果になったと考えられる。いずれの河川においても、検出される農薬数は同程度で推移した。

### 3.3.3 河川水中試料から検出された農薬類の毒性評価

検出された農薬類の藻類に対する毒性評価結果を図6に示す。毒性評価は各農薬類の急性毒性値<sup>11)</sup>の1/100を無影響濃度とし、各河川において通年で最高濃度となった農薬濃度を無影響濃度で除した値を積算し、最も厳し

い条件で評価した。この結果、旭川下流と吉井川下流で積算値が1を超過したが、高い吉井川下流でも5程度であり、著しい悪影響を及ぼす状況にはないと考えられた。吉井川が最も高くなったのは、除草剤が使用されている流域水田面積が他の2河川と比較して大きい<sup>12)</sup>ことが一因として推定される。

また、この積算値は無影響濃度が他と比べて非常に低いピラゾスルフロンエチルの寄与が大きく、その他の農薬類の積算値はいずれの河川でも1未満であった。今回の結果から、各河川の農薬濃度は藻類に対し著しい悪影響を与えるレベルではないが、無影響濃度が低い一部の農薬が当該濃度を超過している場合があることが分かった。

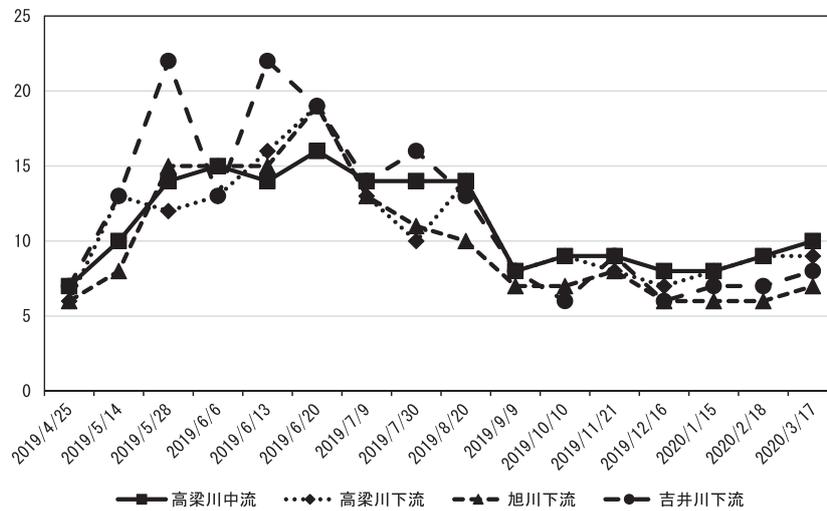


図5 河川水中試料からの農薬類検出数  
(横軸はサンプリングごととしており、時間軸ではない。)

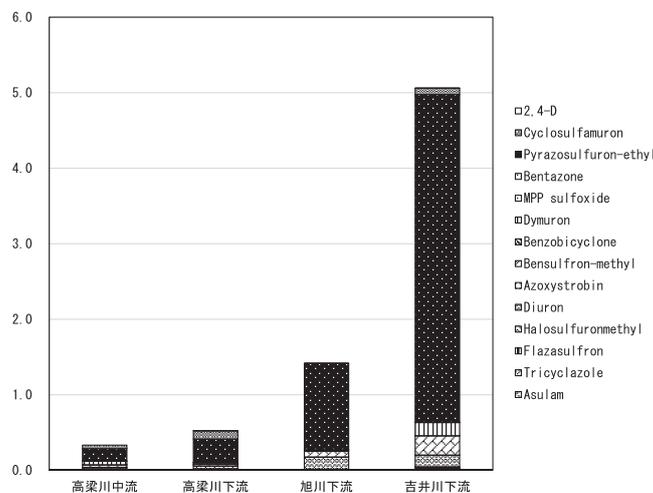


図6 検出された農薬類の毒性評価結果  
(検出農薬の(通年最高濃度 / 無影響濃度)比の積算値)

#### 4 まとめ

県内三主要河川において水質環境試料の農薬類濃度レベルについて実態調査を実施し、次の結果を得た。

- (1) 新たに導入されたAB Sciex製5500QTRAPシステムで、水田除草剤を主とした42種類の農薬類の一斉分析法を検討した。
- (2) 添加回収試験結果は概ね70%から120%の範囲と良好であった。
- (3) 試料中の大部分の農薬で保存性は概ね良好であったものの、いくつかの農薬で分解性が高いものや、分解生成物等により逆に濃度が上昇するものが見られたため、速やかな分析が必要であった。
- (4) 河川水からは様々な農薬類が検出され、5月から8月頃にかけてが、種類も多く濃度が高かった。また、河川水中の農薬濃度はそれぞれの農薬の使用時期等の特徴を反映していた。各河川の濃度合計値を比較すると、高梁川と旭川は概ね同程度であり、吉井川はその3倍程度であった。
- (5) 検出された農薬類の毒性評価を行ったところ、各河川の農薬濃度は著しい悪影響を与えるレベルではないが、無影響濃度が低い一部の農薬の寄与により、無影響濃度を超過している場合があった。

#### 文 献

- 1) 浦山豊弘, 剣持堅志, 藤原博一, 杉山広和, 鷹野洋: 環境中微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究, 岡山県環境保健センター年報, 29, 55-66, 2005
- 2) 浦山豊弘, 杉山広和, 剣持堅志, 藤原博一, 鷹野洋ら: 環境中超微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究, 岡山県環境保健センター年報, 30, 57-62, 2006
- 3) 浦山豊弘, 剣持堅志, 吉岡敏行, 藤原博一, 中桐基晴: 環境中微量有害化学物質の分析, 検索技術の開発に関する研究, 岡山県環境保健センター年報, 31, 69-75, 2007
- 4) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 前田大輔ら: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究, 岡山県環境保健センター年報, 33, 65-72, 2009
- 5) クミアイ化学工業株式会社: 製品情報, <https://www.kumiai-chem.co.jp/products/> (2020 May 15 閲覧), 2020
- 6) グリーンジャパン: 農薬情報, <http://www.greenjapan.co.jp/noyak.htm> (2020.5.15 アクセス)

- 7) 石田泰雄, 吉川治利, 太田一成, 熊崎安裏: 除草剤イマズスルフロンの開発, 日本農学学会誌, 21, 247-258, 1996
- 8) 山本 進, 縄巻 勤, 若林 猛, 葛西 豊: 水田用除草剤ピラゾスルフロンエチルの開発, 日本農学学会誌, 21, 259-268, 1996
- 9) OATアグリオ株式会社: 製品情報, <https://www.oat-agrio.co.jp/cgi/psearch/main.cgi> (2020.5.15 アクセス)
- 10) シンジェンタジャパン株式会社: 製品情報, [https://www.cp.syngenta.co.jp/cp/item\\_search/show/](https://www.cp.syngenta.co.jp/cp/item_search/show/) (2020.5.15 アクセス)
- 11) 社団法人日本植物防疫協会: 農薬ハンドブック, 2011年版, 2011
- 12) 国土交通省: 一級水系における流域等の面積, 総人口, 一般資産額等について (流域), <https://www.mlit.go.jp/common/001184133.pdf> (2020.1.11 アクセス)