

紀の川水系における農薬残留実態調査

浦西洋輔・浦西克維・川辺千明・山下浩一

Monitoring of Pesticide Residues in the Kinokawa River in Nara Prefecture

URANISHI Yosuke・URANISHI Katsushige・KAWABE Chiaki and YAMASHITA Hirokazu

本県の水道水源河川である紀の川の周辺河川において、GC-MS/MSを用い、計230農薬について環境実態調査を行った結果、除草剤10種、殺菌剤11種及び殺虫剤2種の計23種の農薬を検出した。検出された農薬はいずれも、農薬登録基準値を超過していなかった。また、種の感受性分布を用いたリスク評価を行った結果、無影響濃度を超える農薬はなく、本調査期間中に検出した農薬が生態系へ与える影響は低いと考えられた。

緒言

農薬は、病虫害や雑草防除を目的とする化学物質であり、農地・ゴルフ場などの開放系で散布されるため、その一部が水環境中へ移行し、防除対象以外の生物に対して影響を及ぼすことが懸念されている¹⁾。

日本では農薬取締法に基づく農薬の登録制度が実施されており、作物や土壌への残留性や水産動植物等への影響、人・家畜等への安全性を基に農薬登録基準が定められている。この基準のうち、水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準（以下、水産基準）は、急性影響濃度（AEC：Acute Effect Concentration）と河川水中予測濃度（PEC：Predicted Environmental Concentration）との比較により定められる。AECは、水生生物（魚類、甲殻類、藻類）に対する急性毒性試験値を、それぞれの種間の感受性差に関する不確実係数（魚類と甲殻類は10、藻類は1）で除したものの最小値とされている。このAECと、一定の環境条件下でのPECとを比較し、 $AEC > PEC$ である場合には農薬登録が可能となる²⁾。しかしながら、この評価手法は個々の生物に対する影響評価であり、多種多様な生物が生息する実際の生態系への影響は十分に評価できていない。そのため永井らは、生態系への農薬影響を評価する手法として、統計学的手法である種の感受性分布(SSD：Species Sensitivity Distribution)を用いたリスク評価を提案している³⁾。SSDは、アメリカではすでに30年以上も生態リスク管理に活用されてきており⁴⁾、またヨーロッパにおいても水域生態リスク評価に用いられている⁵⁾。

水環境中の農薬濃度の調査及び生物等への影響評

価は全国各地で行われており⁶⁻⁸⁾、本県でも昨年度、液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS/MS）を用い、ゴルフ場使用農薬を中心に40種（代謝物を含めて42種）の農薬について、紀の川水系周辺河川の残留実態調査を実施した⁹⁾。結果、ゴルフ場使用農薬だけでなく、田畑・農業で使用される農薬を多数検出した。しかしながら、2016年時点において農薬製剤として登録された製品の数は4375件¹⁰⁾にもものぼることから、昨年度検出した農薬は県内で使用されている農薬のごく一部であると推測される。

そこで本年度においては、より多種類の農薬を一斉分析できる検査体制を整備し、紀の川水系における農薬残留状況を網羅的に把握することを目的に、農薬多成分同時分析に多数の実績があるガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS/MS）を用いて調査を行った。さらに、その調査結果について各種基準値との比較並びにSSDを用いた評価を行い、水産動植物等の生態系への影響を評価したので報告する。

方法

1. 採水地点・時期

採水地点は、田畑やゴルフ場が比較的密集している紀の川水系を対象とし、昨年度の調査において比較的高濃度で農薬が検出された地点の周辺11ヶ所を選定した（Fig.）。試料採取期間は、農薬の一般的な適用期間である春期から秋期とし、2019年4月から12月まで月1回月末に採水を行った（計9回）。なお、西川流末（Fig.の6番）については、4～5月は濁水のため採水ができなかった。

2. 測定対象農薬

紀の川水系における残留農薬の網羅的把握を目的に、林純薬工業(株)製GC/MS用混合標準溶液に含まれる農薬(PL2005農薬GC/MS Mix I, II, III, IV, V, VI, 7, 計354成分)を測定対象とし、GC-MS/MSを用いて一斉分析を行った。

3. 試薬

アセトン、ヘキサンは残留農薬・PCB試験用、ポリエチレングリコール300(以下、PEG300)は試薬一級を使用した(以上、富士フイルム和光純薬(株)製)。農薬混合標準溶液7グループは1 µg/mLとなるようアセトンで希釈混合し、これを作業標準液として用いた。精製水は、小松電子(株)製うるびゅあKE-0147Aで作製した超純水を用いた。

4. 装置、器具

固相カラムは、Waters社製Oasis HLB(200 mg, 6 cc)(以下、HLB)、ジーエルサイエンス(株)社製InertSep® PLS-2(270 mg, 6 cc)(以下、PLS2)、Supelco社製Supelclean™ ENVI-Carb/NH₂(500 mg/500 mg, 6 cc)(以下、ENVI-Carb/NH₂)を用いた。

GC-MS/MSは島津製作所社製GCMS-TQ8030を使用した。

5. 分析方法

試料の前処理は、小林ら¹¹⁾や厚生労働省¹²⁾の方法を参考とし、以下のとおり実施した。あらかじめアセトン、精製水各5 mLを順次吸引注入して活性化、洗浄した固相カラムに、試料500 mLを流速10 mL/minで通水した。なお、試料通水時に固相カラムが詰まることはなかったため、ろ過は実施しなかった。通水後、精製水20 mLで固相カラムを洗浄した後、遠心分離(3000 rpm, 10分間)及び窒素通気(15分間)により、固相カラム内の水分を除去してから、アセトン6 mLで農薬成分を溶出した。溶出液は、窒素ガスを吹き付け、1 mLに定容し、GC-MS/MS測定用溶液とした。GC-MS/MSによる分析条件は、島津製作所のGC-MS/MS農薬データベース¹³⁾を参考とし、Table1のとおりとした。

6. 分析方法の検討

分析方法については、「化学物質環境実態調査実施の手引き」¹⁴⁾(以下、手引き)に従い、検出機器の性能確認、前処理方法の検討、分析方法の確認の順に検討した。

1) 検出機器の性能確認

検出機器の性能は、装置検出下限値(以下、IDL)及び変動係数を算出することで確認した。各農薬一律の検出限界として50 µg/L(試料換算濃度0.1 µg/L)を設定し、この濃度を7回繰り返し測定した。IDLが一律の検出限界を下回っていること、及び変動係数が20%以内であれば良好な結果であると判断した。

2) 固相カラム及び検量線の検討

前処理に使用する固相カラムとしてHLB, PLS-2, ENVI-Carb/NH₂の3種類を用い、添加回収試験を行うことで最適な固相を検討した。試験に用いた試料は、試料中の夾雑成分(Matrix)による、GC-MS/MS測定時の影響を考慮し、今回の調査地点において目視で最も懸濁していない地点(Fig.の8番)の河川水(以下、LMS)と最も懸濁している地点(Fig.の9番)の河川水(以下、HMS)の2種類を用いた。この2試料に各農薬0.2 ngを添加し、上記5.の分析方法により測定し(n=3)、添加回収率を求めた。

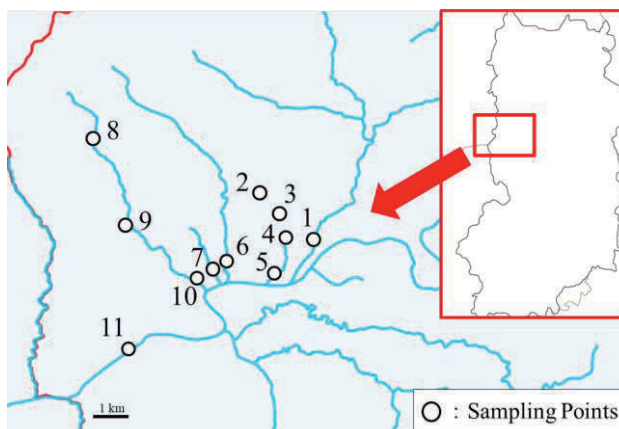


Fig. Location of sampling points
(Source) National Land Information Division, National Spatial Planning and Regional Policy Bureau, MLIT of Japan : Modified from National Land Image Information

Table1 Analytical conditions of GC-MS/MS

GC-MS/MS	GCMS-TQ8030(Shimadzu)
GC system	
Column	DB-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm
Column Temp	50°C(1 min) → 25°C/min → 125°C(0 min) → 10°C/min → 300°C(15 min)
Carrier gas	He, 1.69 ml/min
Injection Temp	250°C
Injection Volume	Spritless, 1 µL
MS/MS system	
Ionization mode	EI
Ionization energy	70 eV
Interface Temp	250 °C
Ion source Temp	200 °C

添加回収率を求める際には、Matrixによる測定時の影響を考慮し、2種類の検量線を用いて定量を行い、各検量線別の定量値を比較した。すなわち、標準品をアセトンで段階希釈して作成した絶対検量線、及び食品中の残留農薬定量において疑似Matrixとして検量線に添加されるPEG300 (250 ppm) を標準品希釈時に加えて作成したPEG検量線の2種を検討した。

各検量線の性能評価には、LMS試料及びHMS試料が共に添加回収率：70～120%以内であった農薬数を用いた。

3) 分析方法の確認

分析方法の適用範囲は、LMS試料及びHMS試料に各農薬0.2 ngを添加し、7回繰り返し測定を行い、分析方法の定量下限値 (以下、MQL) 及び添加回収率を求めることで確認した。添加回収試験結果は、2試料が共に回収率：70～120%以内かつ変動係数 (以下、CV)：20%以内であれば良好な結果であると判断した。

7. 生態系への影響評価

本調査で検出した河川水中の農薬濃度について、基準値等との比較を行った。公共用水域における農薬濃度の基準としては、水質汚濁防止法に基づく環境基準や要監視項目に係る指針値を用いることが適切ではあるが、これらが設定されている農薬は一部に限られる。そこで、水質汚濁に係る農薬登録基準 (以下、水濁基準) 値及び水産基準値を農薬濃度の評価に用いることとした。

また、この農薬登録基準値は個々の生物に対する評価値であるが、実際の環境中には多種類の生物が存在する。そのため、現実の生態系への影響については、SSDを用いたリスク評価が適していると考えられる。SSD解析を行うためには、農薬毎に少なくとも5種類以上の生態毒性情報を集める必要があり、各毒性データの収集、信頼性確保は容易ではない。そこで永井らは、独自の農薬生態毒性データベースを構築し、SSDを用いた農薬の生態リスク評価を簡便に行う解析ツールを開発、公開している¹⁵⁾。この

解析ツールを使用することにより、河川水中の農薬濃度から、影響を受ける種の割合を求めることができる。そこで、このツールを活用し、本調査で得られた農薬濃度について生態系へのリスク評価を行うこととした。

結果と考察

1. 分析方法の検討

1) 検出機器の性能確認

IDL算出時、以下の15農薬については感度不良により50 µg/Lが測定不能 (S/N比<10) 又はCVが20%以上であったことからIDL算出対象外とし、計339農薬についてIDLを求めた。

その結果、IDL：0.001～0.033 µg/L、CV：1～11%となり、計339農薬においてIDL：0.1 µg/Lを下回る結果を得た。よって検出下限値を一律で0.1 µg/Lと定めた。(IDL算出対象外農薬：Acetamiprid, Allethrin, Azamethiphos, Azoxystrobin, Bitertanol, Chlorothalonil, Deltamethrin, Hymexazol, Imazamethabenz-methyl, Iprodione metabolite, Naled, Oryzalin, Phenmedipham degradation, Pyrazoxyfen, Tridemorph)

2) 固相カラム及び検量線の検討

固相カラム別及び検量線別の添加回収試験結果をTable2に示す。絶対検量線とPEG検量線による各農薬の定量結果を比較すると、PEG検量線では全体的に回収率が低く出る結果となった。また、HMSとLMSとの結果を比較すると、HMSの方が概ね高く (～30%) 定量される結果となった。絶対検量線を用いた定量によって、LMS・HMS共に添加回収率が70～120%以内であった農薬数は、PLS2 (253物質) > HLB (236物質) > ENVI-Carb/NH₂ (177物質) の順であった。

以上の結果より、本調査地域においては、試料中のMatrixの影響を受けるものの、PEG検量線では過剰に補正してしまうことが判明した。PEG300を疑似Matrixとして検量線に添加する手法は、食品中の残留農薬定量において用いられる手法であり、今回の河川中農薬を定量する手法としては適さなかった。

Table2 Comparison of recovery ratios in LMS and HMS by the three solid-phase extraction GC-MS/MS (n=3)

Recovery ratio	Quantification method		Absolute calibration curve method						PEG calibration curve method					
	Sample	Solid-phase column	LMS			HMS			LMS			HMS		
			HLB	Envi-Carb /NH ₂	PLS2	HLB	Envi-Carb /NH ₂	PLS2	HLB	Envi-Carb /NH ₂	PLS2	HLB	Envi-Carb /NH ₂	PLS2
<70%			76	154	70	17	139	46	191	190	124	45	164	80
70%< >120%			261	182	266	296	195	277	146	148	210	285	171	252
120%<			2	3	3	26	5	16	2	1	5	9	4	7

Table3 Analysis target pesticides

No.	Pesticide	R.T (min)	Target ion (Pre.>Pro.)**		No.	Pesticide	R.T (min)	Target ion (Pre.>Pro.)**	
			Quantification	Confirmation				Quantification	Confirmation
1	Acetochlor	12.94	223.1>132.1	223.1>147.1	59	Dicloran	11.31	206.0>176.0	206.0>160.0
2	Ametryn	13.14	227.1>170.1	227.1>185.1	60	2,6-Dichlorobenzamide	10.70	188.9>172.9	188.9>145.0
3	Anilofos	18.47	226.1>184.0	226.1>157.0	61	Diethofencarb	13.78	267.1>225.1	267.1>196.1
4	Atrazine	11.49	215.1> 58.0	215.1>200.1	62	Difenoconazole	22.08 22.15	323.0>265.0	323.0>202.0
5	Azaconazole	15.99	216.9>172.9	216.9>145.0	63	Diflufenican	17.50	394.1>266.0	394.1>374.1
6	Azinphos-methyl	18.82	160.1>132.1	160.1> 77.0	64	Dimepiperate	14.79	145.1>112.1	145.1> 69.1
7	Benalaxyl	17.04	148.1>105.1	148.1>133.1	65	Dimethametryn	14.54	212.1>122.1	212.1> 94.0
8	Benfuresate	12.72	163.1>121.1	163.1>135.1	66	Dimethenamid	12.85	230.0>154.1	230.0>137.1
9	Benoxacor	12.56	259.0>120.0	259.0>176.0	67	Dimethipin	11.56	118.0> 58.0	118.0> 90.0
10	Bifenox	18.43	340.9>309.9	340.9>280.9	68	Dimethoate	11.32	125.0> 79.0	125.0> 47.0
11	Bromacil	13.61	204.9>187.9	204.9>162.0	69	Dimethomorph	22.84 23.19	301.1>165.1	301.1>139.0
12	Bromobutide	12.85	232.2>114.1	232.2>176.1	70	(E)-Dimethylvinphos	13.64	294.9>109.0	294.9>279.9
13	Bromophos	14.29	330.9>315.9	330.9>285.9	71	(Z)-Dimethylvinphos	13.91	294.9>109.0	294.9>279.9
14	Bromopropylate	18.11	340.9>182.9	340.9>184.9	72	Dioxabenzofos	10.71	216.0>201.0	216.0>183.0
15	Bromuconazole	18.06 18.51	294.9>172.9	294.9>145.0	73	Diphenamid	14.30	167.1>152.1	167.1>128.1
16	Bupirimate	15.96	273.1>193.1	273.1>150.1	74	Diphenylamine	10.16	169.1> 66.0	169.1> 77.0
17	Buprofezin	15.91	172.1> 57.0	172.1>131.1	75	Disulfoton	12.13	186.0> 97.0	186.0>153.0
18	Butachlor	15.30	188.1>160.1	188.1>146.1	76	Disulfoton sulfone	15.26	213.0>153.1	213.0>125.0
19	Cadusafos	10.83	158.9>130.9	158.9> 97.0	77	Dithiopyr	13.42	354.1>306.1	354.1>286.1
20	Cafenstrole	20.42	188.1>119.1	188.1> 82.0	78	Edifenphos	17.08	310.0>173.0	310.0>109.0
21	Captan	14.78	149.1>105.1	149.1> 79.1	79	β-Endosulfan	16.40	338.9>160.0	338.9>266.9
22	Carbofuran	11.44	164.1>149.1	164.1>131.1	80	Endosulfan sulfate	17.18	386.8>288.8	386.8>252.9
23	Carbophenothion	16.99	341.9>157.0	341.9>143.0	81	EPN	18.14	169.1>140.9	169.1> 77.0
24	Carboxin	15.89	235.1>143.0	235.1> 87.0	82	Epoxiconazole	17.77	192.0>138.0	192.0>111.0
25	Carfentrazone-ethyl	17.00	340.1>312.1	340.1>151.1	83	Esprocarb	13.59	222.1> 91.0	222.1>162.1
26	Chinomethionat	15.06	234.0>206.0	234.0>148.0	84	Ethion	16.57	230.9>174.9	230.9>184.9
27	Chlorfenapyr	16.20	247.1>227.0	247.1>200.0	85	Ethofumesate	13.58	286.1>207.1	286.1>161.1
28	Chlorfenson	15.47	301.9>175.0	301.9>111.0	86	Ethoprophos	10.27	200.0>158.0	200.0>114.0
29	(E)-Chlorfenvinphos	14.49	323.0>267.0	323.0>295.0	87	Etofenprox	21.00	163.1>135.1	163.1>107.1
30	(Z)-Chlorfenvinphos	14.73	323.0>267.0	323.0>295.0	88	Etoxazole	18.28	359.1>187.1	359.1>340.1
31	Chlornitrofen	16.96	316.9>286.9	316.9>235.9	89	Etrimfos	12.33	292.1>181.1	292.1>153.1
32	Chlorobenzilate	16.32	251.0>139.0	251.0>111.0	90	Fenamidone	18.37	268.1>180.1	268.1> 77.0
33	Chloropropylate	16.32	251.0>139.0	251.0>111.1	91	Fenothiocarb	15.14	160.1> 72.0	160.1>106.1
34	Chlorpropham	10.44	213.1>171.1	213.1>127.1	92	Fenoxanil	16.24	293.1>198.0	293.1>155.0
35	Chlorpyrifos-methyl	13.00	285.9> 93.0	285.9>270.9	93	Fenpropathrin	18.24	265.1>210.1	265.1>172.1
36	Chlorthal-dimethyl	14.04	300.9>222.9	300.9>272.9	94	Fenpropimorph	13.87	128.1>110.1	128.1> 70.0
37	Chlorthiophos	16.26 16.41 16.65	256.9>239.0	256.9>193.0	95	Fenthion	13.90	278.0>109.0	278.0>125.0
38	Cinmethylin	13.20	169.1>123.1	169.1>107.1	96	Fenvalerate	21.62 21.83	419.1>225.1	419.1>167.1
39	Clomazone	11.58	204.1>107.0	204.1> 78.0	97	Ferimzone	14.93	239.1>107.0	239.1> 95.0
40	Clomeprop	18.50	288.1>120.1	288.1>169.1	98	Flamprop-methyl	15.87	276.1>105.0	276.1> 77.0
41	Crimidine	9.06	156.1>120.1	156.1> 66.0	99	Fluacrypyrim	16.77	352.1>188.1	352.1>320.1
42	Cyanazine	13.95	240.1>225.1	240.1>172.0	100	Flucythrinate	20.91 21.10	199.1>157.1	199.1>107.1
43	Cyanofenphos	17.08	303.1>141.0	303.1>169.0	101	Fludioxonil	15.70	248.0>182.0	248.0>154.0
44	Cyanophos	11.82	243.0>109.0	243.0>116.0	102	Flufenpyr-ethyl	16.34	408.0>345.0	408.0>321.0
45	Cyflufenamid	16.12	412.1>295.1	412.1>118.1	103	Fluquinconazole	20.09	340.0>298.0	340.0>313.0
46	Cyfluthrin	20.40 20.48 20.60	226.1>206.1	226.1>199.1	104	Flusilazole	15.92	233.1>165.1	233.1>152.1
47	Cyhalofop-butyl	18.90	357.1>256.1	357.1>229.1	105	Flusilazole metabolite	10.56	235.0> 77.0	235.0> 95.0
48	Cyhalothrin	18.89 19.08	197.0>161.0	197.0>141.0	106	Flutolanil	15.51	173.0>145.0	173.0> 95.0
49	Cypermethrin	20.71 20.80 20.91	181.1>152.1	181.1>127.1	107	Flutriafol	15.40	219.1>123.1	219.1> 95.0
50	Cyproconazole	16.16	222.1>125.1	222.1> 82.0	108	Fluvalinate	21.79 21.85	250.1> 55.0	250.1>200.0
51	Dialifos	19.52	208.0>181.0	208.0>130.0	109	Fonofos	11.89	246.0>109.1	246.0>137.1
52	Di-allate	10.91 11.09	234.1>150.0	234.1>192.1	110	Formothion	12.57	224.0>125.0	224.0>155.0
53	Diazinon	12.01	304.1>179.1	304.1>162.1	111	Fosthiazate	14.29 14.33	283.0>195.0	283.0>103.0
54	Dichlofluanid	13.70	223.9>123.1	223.9> 77.0	112	Furametpyr	18.62	298.1>176.1	298.1>123.1
55	Dichlofluanid metabolite	10.54	200.1> 45.0	200.1>108.0	113	Furametpyr metabolite	19.07	296.1>278.1	296.1>263.1
56	Diclobutrazol	15.93	270.0>159.0	270.0>201.0	114	α-HCH	11.06	218.9>182.9	218.9>144.9
57	Diclocymet	14.76 15.08	277.1>221.1	277.1>155.0	115	β-HCH	11.62	218.9>182.9	218.9>144.9
58	Diclofop-methyl	17.47	340.0>253.0	340.0>281.0	116	γ-HCH	11.73	218.9>182.9	218.9>144.9

** Pre.: Precursor ion, Pro.: Product ion

Table3 Analysis target pesticides (Continued)

No.	Pesticide	R.T (min)	Target ion (Pre.>Pro.) ^{**}		No.	Pesticide	R.T (min)	Target ion (Pre.>Pro.) ^{**}	
			Quantification	Confirmation				Quantification	Confirmation
117	δ-HCH	12.22	218.9>182.9	218.9>144.9	175	Propachlor	10.08	176.1> 57.0	176.1>120.0
118	Hexazinone	17.41	171.1> 71.0	171.1> 85.0	176	Propanil	12.78	160.9> 99.0	160.9> 90.0
119	Iprobenfos	12.44	204.0> 91.0	204.0>122.0	177	Propaphos	15.05	304.1>140.1	304.1>220.1
120	Iprodione	17.92	314.0>245.0	314.0> 56.0	178	Propargite	17.51	135.1>107.1	135.1> 77.0
121	Isazofos	12.30	257.0>162.0	257.0>119.0	179	Propazine	11.58	229.1>187.1	229.1> 58.0
122	Isofenphos	14.71	213.1>121.1	213.1>185.1	180	Propiconazole	17.12 17.23	259.0> 69.0	259.0>191.0
123	Isoprocab	9.24	136.0>121.0	136.0>103.0	181	Propoxur	10.04	152.1>110.1	152.1> 64.0
124	Isoxadifen-ethyl	16.89	294.1>204.0	294.1>266.0	182	Pyraflufen-ethyl	17.23	412.0>349.0	412.0>307.0
125	Isoxathion	16.08	313.1>177.1	313.1>130.1	183	Pyributicarb	17.86	165.1>108.1	165.1> 93.0
126	Kresoxim-methyl	15.98	206.1>116.1	206.1>131.1	184	Pyridaben	19.97	147.1>117.1	147.1>132.1
127	Malathion	13.71	173.1> 99.0	173.1>127.0	185	Pyrimethanil	11.97	198.1>183.1	198.1>158.1
128	MCPA-thioethyl	12.27	244.0> 75.0	244.0>155.0	186	(E)-Pyriminobac-methyl	17.29	302.1>256.1	302.1>230.1
129	MCPB-ethyl	12.54	115.1> 87.0	115.1> 45.0	187	(Z)-Pyriminobac-methyl	16.48	302.1>256.1	302.1>230.1
130	Mecarbam	14.74	329.0>131.1	329.0>159.1	188	Pyriproxyfen	18.83	136.1> 78.0	136.1> 96.0
131	Mefenacet	19.00	192.0>136.0	192.0>109.0	189	Pyroquilon	11.91	173.1>130.1	173.1>117.1
132	Mefenpyr-diethyl	17.80	299.0>253.0	299.0>227.0	190	Quinalphos	14.79	157.1>129.0	157.1> 93.0
133	Mepronil	16.71	269.1>119.1	269.1>227.1	191	Quinoclamine	13.69	207.0>172.0	207.0>144.0
134	Metaxyl	13.23	249.2>190.1	249.2>146.1	192	Quinoxifen	17.10	237.1>208.1	237.1>182.1
135	Methacrifos	8.84	240.0>208.0	240.0>180.0	193	Resmethrin	17.50 17.60	171.1>128.1	171.1>143.1
136	Methidathion	15.08	145.0> 85.0	145.0> 58.0	194	Simazine	11.39	201.1>173.1	201.1>186.1
137	Methoprene	14.81	191.2>135.1	191.2>121.1	195	Simeconazole	13.05	211.1>195.1	211.1>121.1
138	Methoxychlor	18.24	227.1>169.1	227.1>212.1	196	Simetryn	13.06	213.1>170.1	213.1>185.1
139	Metolachlor	13.86	238.1>162.1	238.1>133.1	197	Spirodiclofen	19.85	312.0>109.0	312.0>277.0
140	(E)-Metaminostrobin	15.65	238.1>210.1	238.1>197.0	198	Spiroxamine	12.91 13.44	100.1> 72.0	100.1> 58.0
141	(Z)-Metaminostrobin	16.04	238.1>210.1	238.1>197.0	199	Sulfotep	10.82	322.0>202.0	322.0>294.0
142	Metribuzin	12.86	198.1> 82.0	198.1>110.1	200	Swep	11.49	218.9>186.9	218.9>173.9
143	Monocrotophos	10.80	127.1>109.0	127.1> 95.0	201	TCMTB	15.45	179.9>136.0	179.9>109.0
144	Myclobutanil	15.86	179.1>125.0	179.1>152.0	202	Tebuconazole	17.45	250.1>125.1	250.1>153.1
145	Napropamide	15.50	128.1> 72.0	128.1> 57.0	203	Tebufenpyrad	18.30	333.1>171.1	333.1>276.1
146	Nitrofen	16.15	282.9>162.0	282.9>253.0	204	Tebupirimfos	12.41	318.1>152.1	318.1>234.1
147	Norflurazon	17.13	303.0>145.0	303.0>173.0	205	Terbacil	12.20	161.0>144.0	161.0>118.0
148	Oxabetrinil	12.45	129.1> 77.0	129.1> 51.0	206	Terbucarb	12.94	220.2>205.2	220.2>145.2
149	Oxadiazon	15.76	258.0>175.0	258.0>112.0	207	Terbufos	11.79	231.0>174.9	231.0>128.9
150	Oxadixyl	16.61	163.1>132.1	163.1>117.1	208	Terbutryn	13.46	241.2>185.1	241.2>170.1
151	Oxpoconazole-formyl deg.	12.76	252.1>125.1	252.1> 72.1	209	Tetrachlorvinphos	15.25	328.9>109.0	328.9>313.9
152	Oxyfluorfen	15.87	361.0>300.0	361.0>252.0	210	Tetradifon	18.63	355.9>228.9	355.9>159.0
153	Parathion-methyl	13.00	263.0>109.0	263.0>136.0	211	Tetramethrin	18.01 18.13	164.1>107.1	164.1>135.1
154	Penconazole	14.59	248.1>192.1	248.1>157.1	212	Thenylchlor	17.47	288.1>141.1	288.1>174.1
155	Pendimethalin	14.56	252.1>162.1	252.1>191.1	213	Thiamethoxam	14.32	247.0>212.0	247.0>182.0
156	Pentoxazone	18.74	285.0> 70.0	285.0>187.0	214	Thifluzamide	15.95	448.9>428.9	448.9>402.0
157	Permethrin	19.83 19.95	183.1>168.1	183.1>165.1	215	Thiobencarb	13.73	257.1>100.0	257.1> 72.0
158	Phenothrin	18.50 18.60	183.1>168.1	183.1>153.1	216	Thiometon	11.16	125.0> 47.0	125.0> 79.0
159	Phenthoate	14.79	273.9>125.0	273.9>246.0	217	Tolclofos-methyl	13.09	264.9>249.9	264.9> 93.0
160	2-Phenylphenol	9.04	170.1>141.1	170.1>115.1	218	Tolyfluanid	14.69	238.0>137.1	238.0> 91.1
161	Phorate	10.93	260.0> 75.0	260.0>231.0	219	Tolyfluanid metabolite	11.66	214.1> 45.0	214.1>106.0
162	Phosalone	18.79	182.0>111.0	182.0>138.0	220	Triadimefon	14.00	208.1>181.0	208.1>127.0
163	Phosmet	18.11	160.0>133.0	160.0> 77.0	221	Triadimenol	14.79 14.93	168.1>70.0	168.1>112.1
164	Phosphamidon	12.06 12.80	264.1>127.1	264.1>193.1	222	Triazophos	16.83	257.0>162.0	257.0>134.0
165	Phthalide	14.29	242.9>214.8	242.9>178.8	223	Tribufos	15.68	258.0>202.0	258.0>147.0
166	Picolinafen	18.14	376.1>239.1	376.1>348.1	224	Trichlamide	15.15	148.1>121.1	148.1> 93.0
167	Piperonyl butoxide	17.55	176.1>131.1	176.1>117.1	225	Trietazolone	15.74	189.0>161.9	189.0>135.0
168	Piperophos	18.21	320.1>122.1	320.1> 82.0	226	Uniconazole	15.72	234.1>165.0	234.1>216.1
169	Pirimiphos-methyl	13.55	305.1>180.1	305.1>290.1	227	Vinclozolin	12.98	285.0>212.0	285.0>178.0
170	Pretilachlor	15.69	262.1>202.1	262.1>174.1	228	XMC	9.48	122.1>107.1	122.1> 77.0
171	Procymidone	14.91	283.0> 96.0	283.0>255.0	229	Xylylcarb	9.89	122.1>107.0	122.1> 77.0
172	Profenofos	15.65	336.9>266.9	336.9>308.9	230	Zoxamide	17.73	258.1>187.0	258.1>159.0
173	Prohydrojasmon	12.11 12.40	184.1> 83.0	184.1> 96.0					
174	Prometryn	13.20	241.2>199.1	241.2> 58.0					

そのため、以降は絶対検量線を用いて定量を行うこととした。

固相カラムに関しては、ENVI-Carb/NH₂によって回収できた農薬数が他2つよりも極端に少なかった。ENVI-Carb/NH₂はENVI-Carb（上層）とLC-NH₂（下層）からなる2層型SPEチューブである。ENVI-Carbはグラファイトカーボン（以下、GB）を充填剤としており、その骨格は平面積載構造¹⁶⁾であることから、平面的な化学構造を有する成分を強く吸着すると考えられている¹⁷⁾。飯島ら¹⁸⁾は、GBカートリッジからの農薬溶出挙動について、溶出溶媒（ヘキサン、アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル／トルエン混液）毎に検討している。その結果、アセトニトリル／トルエン混液以外の溶媒では溶出しない農薬があり、それらは比較的強くGB固相担体に吸着している可能性を指摘している。以上から、今回の検討においてもENVI-Carb/NH₂で回収できる農薬数が少なかった点については、溶出溶媒としてアセトニトリル／トルエン混液を使用することで、回収出来る農薬数が上昇すると考えられた。しかしながら、トルエンは吸入暴露により中毒症状を惹起する¹⁹⁾ことがあり、労働安全性の観点から望ましくないため、アセトンを用いた溶出農薬数により固相カラムの評価を行うこととした。

以上の結果より、LMS・HMS共に添加回収率が良好な農薬数が最も多いPLS2を使用することとし、計253農薬について分析方法の確認を行った。

3) 分析方法の確認

最適化した方法を用いて添加回収試験（n=7）を行い分析方法の適用範囲を確認した。LMS・HMS共に添加回収率が70～120%以内、かつCV：20%以内であった農薬は計230成分であったため、この230成分について調査を行うこととした。調査対象農薬をTable3に示す。

また、添加回収試験結果よりMQLを算出したところ、MQL：0.007～0.134 μg/Lであった。よって本法においては、定量下限値を一律で0.2 μg/Lと定めた。

2. 環境実態調査

1. にて検証した分析方法を用いて、奈良県内河川の環境実態調査を実施した。結果、4～12月までの9ヵ月間で定量下限値を超えて検出された農薬は計23

種であった。検出された農薬の月次推移、最大検出濃度をTable4に示す。以下、農薬の用途別（除草剤、殺菌剤、殺虫剤）に詳細を記す。

1) 除草剤

除草剤にふくまれる有効成分計10種が、主に6月に検出された。特に、Bromobutide、Hexazinone、Pyriminobac-methylが比較的高濃度（> 1 μg/L）で検出された。また、Bromacilが6～10月、Bromobutideが5～9月と季節をまたいで長期間検出された。

BromobutideやPyriminobac-methyl等、6月に検出した農薬は主に水田用除草剤の有効成分であった。5～6月は田植時期であることから、これらの農薬を含む除草剤が田植の際に使用され、降雨による流出や中干しによる排水により、水田から流出したと推察された。奈良県農業研究開発センターによる奈良県平坦部の河川調査²⁰⁾においても、Bromobutideが6月上旬から8月下旬まで検出したことが報告されており、今回の調査と同種の事例と考えられた。また、Bromobutideは、6月において全調査地点にて検出される等、流域内広範囲での使用が明らかとなった。

Hexazinone、Bromacilは、公園、駐車場等の緑地管理に使用される除草剤の有効成分である²¹⁾。Bromacilは、6～10月と長期間検出されたが、横浜市の調査²²⁾においてもほぼ1年を通じて検出される等、同種の事例が報告されている。これは、散布後のBromacilの分解が比較的遅く（土壌中の半減期：66.4日²³⁾）、土壌中で長期間効果があることと関係していると推察された。

2) 殺菌剤

殺菌剤の有効成分は計11種、主に8～9月に検出された。特に、Pyroquilon及びThifluzamideが比較的高濃度（> 1 μg/L）かつ長期間（Pyroquilon：5～9月、Thifluzamide：9月を除く全調査期間）検出された。

Pyroquilonはいもち病防除剤に含有されている²⁴⁾。いもち病は、葉いもち病や穂いもち病等があり、それぞれ発病時期が異なり、また薬剤の使用方法についても、予防的使用や、発病後での使用等、使用時期が多岐にわたる²⁵⁾。そのため、散布時期が分散し長期間検出されたと考えられた。Thifluzamideは昨年度の調査⁵⁾でもFig.の9番で全調査期間検出されており、残留したThifluzamideの継続流出が今年度も確認された。

Table4 Monthly variation of detected pesticides and Maximum concentration

Type of Pesticide	Compound	The Main Application Crops	Detected month**										Maximum concentration (µg/L)	Registration standard of pesticide (µg/L)		PAF*** (%)	
			Apr.	May	June	July	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.	Water pollution		Aquatic animals and plants			
Herbicide	Bromacil	Tree, Fruit Tree			■	■	■	■	■	■	■			0.28	50	27	-
	Bromobutide	Rice Plant		■	■	■	■	■	■	■	■			22	100	480	0
	Butachlor	Rice Plant		■	■	■	■	■	■	■	■			0.82	26	3.1	2.1
	Cafenstrol	Rice Plant, Grass			■	■	■	■	■	■	■			0.20	7	2	0.2
	Cyanazine	Vegetables, Grass			■	■	■	■	■	■	■			0.62	1.4	29	-
	Dimethametryn	Rice Plant			■	■	■	■	■	■	■			0.28	25	12	-
	Hexazinone	Tree		■	■	■	■	■	■	■	■			2.4	130	41	-
	Mefenacet	Rice Plant			■	■	■	■	■	■	■			0.69	10	32	0
	Propyzamide	Vegetables, Grass										■	■	0.25	50	470	-
	Pyriminobac-methyl****	Rice Plant			■	■	■	■	■	■	■			1.8	50	5900	0
	Fungicide	Cyflufenamid	Vegetables										■		0.22	100	100
Ferimzone		Rice Plant, Grass			■	■	■	■	■	■	■			0.79	50	620	-
Fludioxonil		Rice Plant										■		0.63	870	77	-
Flutolanil		Rice Plant, Grass										■		0.66	230	310	-
Kresoxim-methyl		Vegetables, Grass										■		0.51	950	16	-
(E)-Metominostrobin		Rice Plant										■		0.55	42	480	-
Pyroquilon		Rice Plant			■	■	■	■	■	■	■			2.3	50	3300	0
Simeconazole		Rice Plant, Grass										■		0.43	22	1400	-
Tebuconazole		Vegetables, Grass										■		0.32	77	260	-
Thi flu zamide		Rice Plant, Grass		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	2.1	37	140	-
Tricyclazole		Rice Plant										■		0.43	100	2100	0
Insecticide	Carbofuran	-			■	■	■	■	■	■	■			0.93	-	-	2.6
	Thiamethoxam	Rice Plant, Grass										■		0.35	47	3.5	0

※ ■ : Upper than Method Quantification Limit, □ : Upper than Instrumental Detection Limit and Less than Method Quantification Limit
 ※※ PAF: Potentially Affected Fraction, 「-」 : Pesticides not included in the analysis tool
 ※※※ Pyriminobac-methyl : (E) -Pyriminobac-methyl+ (Z) - Pyriminobac-methyl

3) 殺虫剤

殺虫剤の有効成分は、CarbofuranとThiamethoxamの計2種が検出された。

Carbofuranは海外では殺虫剤として用いられているが²⁶⁾、これまで国内では農薬登録された実績は無い²⁷⁾。本物質は、農薬有効成分であるCarbosulfanやBenfuracarbの代謝・分解によって生じることが知られている²⁸⁾。本調査においてCarbosulfan及びBenfuracarbは測定対象ではないが、奈良県における農薬出荷量(2017年)²⁹⁾はCarbosulfan : 31 kg, Benfuracarb : 1218 kgと、県内で流通しており、流域内で使用された可能性がある。Carbosulfanの加水分解半減期(pH 7)は11.4時間³⁰⁾、Benfuracarbは41時間³¹⁾と非常に短いことから、これら農薬が使用後速やかにCarbofuranに分解したと考えられた。

Carbofuranは、川崎市内の河川において最大0.075 µg/L³²⁾、兵庫県内河川において最大0.042 µg/L³³⁾、また稲生らによる長野県内河川調査では5月下旬から6月上旬に最大3.4 µg/Lと高濃度で検出される³⁴⁾等、全国的に検出されている。このことから、農薬有効成分原体のみならず、代謝・分解物も環境水中へ流出していると考えられた。そのため、これら農薬の代謝・分解物についても、必要に応じて河川での暴露実態調査及び水生生物に対する毒性評価を行う意義は大きいと考えられる。

4) 基準値等との比較

今回の調査で得られた結果を農薬登録基準値と比較したところ、水濁基準値及び水産基準値ともに超過した農薬は見られなかった。Bromobutideは最大で水濁基準値(100 µg/L)の22%、Butachlorは水産基準値(3.1 µg/L)の26%、Cyanazineは最大で水濁基準値(1.4 µg/L)の44%の濃度の地点が見られたが、その他の農薬については全ての調査で各基準値よりも1桁以上低い濃度であった。

一方、Carbofuranは農薬登録されたことが無いため、農薬登録基準値が定められていない。Carbofuranは、環境省によるリスク評価において試験対象種の毒性値の最小値が甲殻類: 1.3 µg/Lと評価されており、これを種間の感受性差に関する不確実係数10で除すと0.13 µg/Lとなる³⁵⁾。今回の調査におけるCarbofuranの最大検出濃度は0.93 µg/Lであり、環境省のリスク評価値を上回る数値となった。この結果から、Carbofuranによる水生生物への影響が無視できない可能性が示唆された。

ただし、農薬登録基準値やリスク評価の数値は個々の生物に対する評価値であり、実際の環境中には多種類の生物が生息していることから、現実の生態系における影響を十分に評価できているとは言い難い。そこで、SSDを用いたリスク評価を行い、生態系への影響を評価することとした。アメリカやヨ

ヨーロッパ等の諸外国においては、SSDの5パーセントイル値に相当する濃度（HC₅（5% Hazardous Concentration））を無影響濃度とすることで、水生生物保全のための水質基準値の設定根拠として用いられている¹⁵⁾。そのため、今回の調査結果においてもこのHC₅を基準に評価することとした。

SSDを用いたリスク評価の結果をTable4に示す。今回検出した農薬のうち、永井らが公開している解析ツールに含まれる農薬計9種類についてリスク評価を行い、影響を受ける種の割合を算出したところ、全てHC₅よりも低い評価となった。水生生物への影響が無視できない可能性が示唆されたCarbofuranの最大濃度（0.93 µg/L）についても、影響を受ける種の割合が2.6%になると算出されたことから、本調査期間に検出されたCarbofuranが直ちに水産動植物への被害を引き起こす可能性は低いと考えられた。

まとめ

GC-MS/MSによる農薬一斉分析法を用いて、県内河川水中の農薬実態調査を行った。結果、河川水から調査対象農薬230成分中計23種が検出された。検出された農薬のうち、農薬登録基準値を超過したものはなかった。またSSDを用いた生態系へのリスク評価を行った結果、HC₅を超えるものはなかった。

今回の調査では殺虫剤の有効成分であるCarbosulfan及びBenfuracarbの分解物：Carbofuranが検出された。近年では、水環境中に流出した農薬が紫外線照射等の作用を受け変異する例³⁶⁾や、光分解・酸化作用によって代謝分解物となる例³⁷⁾が報告されており、このような分解物の実態調査³⁸⁾や水生生物へ与える影響についての研究がおこなわれている³⁹⁾。今後も引き続き、このような代謝・分解物を含めた河川中の残留農薬の調査を実施し、水産動植物への影響の有無の評価を行うことにより、水産動植物への被害防止に係る行政施策を検討する際の基礎情報を提供したい。

参考文献

- 1) 石原悟：農業環境技術研究所報告，25，1-92（2008）
- 2) 平成17年8月1日付環水土発第050801002号告示：「農薬取締法第三条第一項第四号から第七号までに掲げる場合に該当するかどうかの

基準を定める等の件の一部を改正する件」について

- 3) 永井孝志：日本農薬学会誌，42（1），133-137（2017）
- 4) U.S. EPA: “Guidelines for Deriving Numerical National Water Quality Criteria for the Protection of Aquatic Organisms and Their Uses,” U.S. Environmental Protection Agency, 1985
- 5) SANCO: “Guidance Document on Aquatic Ecotoxicology,” European Commission, 2002
- 6) Iwafune T., Inao K., Horio T., et al: *Journal of Pesticide Science*, 35, 114-123（2010）
- 7) 高橋みや子，茨木剛，小澤秋男，他： *Journal of Environmental Chemistry*, 27(4), 183-192（2017）
- 8) 大山浩司，矢吹芳教，伴野有彩：水環境学会誌，42（6），277-284（2019）
- 9) 浦西洋輔，浦西克維，山下浩一：奈良県景観・環境総合センター研究報告，6，15-20（2018）
- 10) 日本植物防疫協会：農薬要覧-2016-（2016）
- 11) 小林憲弘，久保田領志，田原麻衣子，他：環境科学会誌，25（5），378-390（2012）
- 12) 平成17年1月24日付食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法」
- 13) 島津製作所：GC-MS/MS農薬データベース_Ver.1.03
- 14) 環境省環境保健部環境保全課：化学物質環境実態調査実施の手引き，（平成27年度版）
- 15) 国立研究開発法人農業環境技術研究所，【技術マニュアル】農薬の生態リスク評価のための種の感受性分布解析，Ver1.0，2016年3月
- 16) John H.Knox, Bulvinder Kaur, G.R.Millward：*J.Chromatogr.A*, 352, 3-25（1986）
- 17) Sigma-Aldrich固相抽出製品カタログ（2013）
- 18) 飯島和昭，坂真智子，小田中芳次，他：日本農薬学会誌，31（2），190-202（2006）
- 19) 財団法人化学物質評価研究機構 安全性評価技術研究所：CERI有害性評価書 トルエン（2006）
- 20) 西川学：奈良県農業研究開発センターニュース，152，（2017）
- 21) 日本植物防疫協会：農薬適用一覧表，（2004年版）

- 22) 酒井学, 多田満: 横浜市環境科学研究所報, 37, 13-18 (2013)
- 23) 奴田原誠克, 市原勝: 高知県農林技術研究所報告, 22, 17-24 (1990)
- 24) C.P.Woloshuk, H.D.Sisler: *J.Pesticide.Sci.*, 7,161-166 (1982)
- 25) 渡部茂: いもちの素性を知る, <https://www.meiji-seika-pharma.co.jp/oryze/imochi-feature/>, 2020年3月閲覧
- 26) 山本都, 登田美桜, 田中敬子, 他: 国立医薬品食品衛生研究所報告, 125, 92-100 (2007)
- 27) (独) 農林水産消費安全技術センター: 登録・失効農薬情報, <https://www.acis.famic.go.jp/toroku/sikkouseibun.htm>, 2020.1.1現在
- 28) 平成30年7月18日中央環境審議会土壌農薬部会農薬小委員会 (第64回) 資料4, 「カルボスルファンとベンフラカルブの共通代謝・分解物カルボフランの取り扱いについて (案)」
- 29) 国立環境研究所: 化学物質データベース WebKis-Plus, (<https://www.nies.go.jp/kisplus/>)
- 30) 平成31年1月16日 中央環境審議会土壌農薬部会農薬小委員会 (第68回) 資料5, 「水産動植物の被害防止に係る農薬登録基準として環境大臣の定める基準の設定に関する資料 (案)」
- 31) 食品安全委員会農薬専門調査会: 農薬評価書「ベンフラカルブ」(案), 2019年12月
- 32) 千室麻由子, 吉川奈保子, 永山 恵, 他: 川崎市環境総合研究所年報, 5, 64-70 (2017)
- 33) 巻幡希子, 川元達彦, 谷本高敏, 他: 兵庫県健康環境科学センター年報, 2, 185-188 (2003)
- 34) 稲生圭哉, 北條敏彦, 安納弘親, 他: 日本農薬学会誌, 36 (3), 413-427 (2011)
- 35) 環境省環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価第6巻, 2008
- 36) Takanashi H, Hama T, Nakajima T, et al: *J.wat. and Environ. Technol.*, 12 (1), 25-32 (2014)
- 37) Thuyet D., D.Watanabe, H. Yamazaki, et al: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 86, 69-75 (2014)
- 38) 古閑豊和, 土田大輔, 松本源生, 他: 全国環境研会誌, 43 (4), 37-42 (2018)
- 39) 岩船敬: 日本農薬学会誌, 44 (1), 20-21 (2019)