

川崎市内河川における農薬汚染実態調査

Field Survey of Pesticides in the Riverwater

野村 博 Hiroshi NOMURA
 柴田 幸雄 Yukio SHIBATA
 山本 順昭 Nobuaki YAMAMOTO

キーワード：GC-MS分析，河川，農薬
 Key words：GC-MS determination, river, pesticides

1 はじめに

1993年3月の水質汚濁防止法に係る環境基準の一部改正³⁾に伴い、農薬についても環境基準に4物質、要監視項目²⁾に12物質が追加設定され、環境汚染に係る監視体制が強化された。

川崎市においては、1993年4月に市内河川を含めたすべての公共用水域を対象とした「川崎市河川水質管理計画」が策定され³⁾、「人の健康の保護に関する環境目標」として国の環境基準と同等の目標を設定している。

今回は、要監視項目及び「川崎市河川水質管理計画」に定められている農薬16物質のうちガスクロマトグラフ質量分析装置（以下GC/MSという。）により分析可能な13物質について一括分析を行い、市内河川の10地点を対象に汚染実態の経月変化を把握し、水質保全行政の資料とするために調査を行ったので、その結果について報告する。

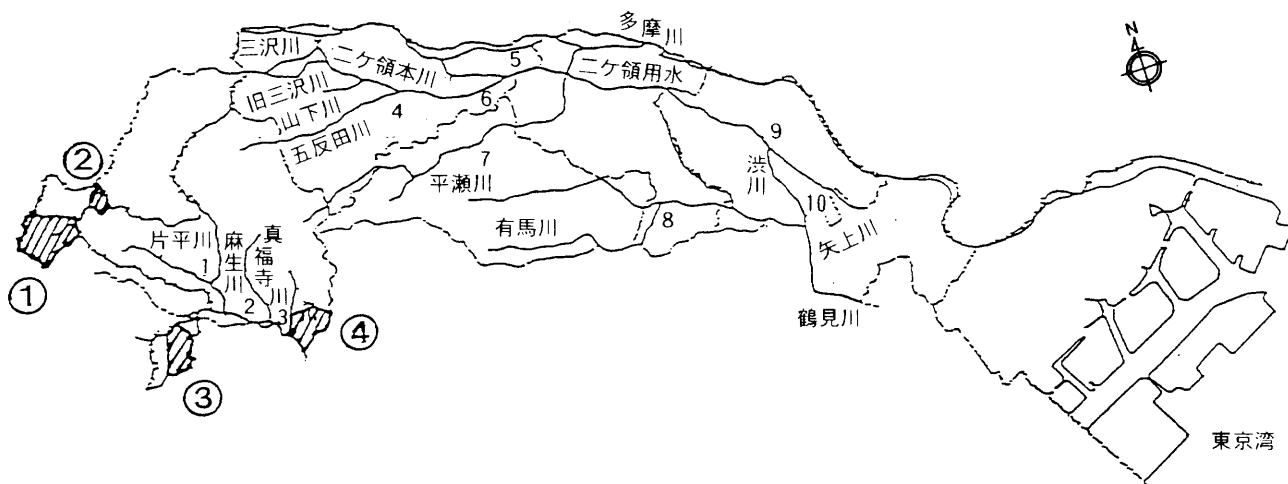
2 調査方法

2.1 調査期間

調査期間は1995年4月～1996年3月までの12か月間とし月1回の採水を行った。採水方法は神奈川県が定めた「水質測定計画における水質分析方法」⁴⁾の「試料の採取方法及び保存法」に定めている方法に準ずることとした。

2.2 調査地点

市内河川のうち「川崎市河川水質管理計画」に定める評価地点8地点及びゴルフ場からの排水の排出先河川の2地点を加えた10地点とした。それぞれの調査地点名を表1及び図1に示す。



- | | | |
|---------------------|-----------------|----------|
| 1. 片平川 (片平橋) | 6. 二ヶ領本川 (下網橋) | ①. 黒川地区 |
| 2. 麻生川 (耕地橋) | 7. 平瀬川 (石橋) | ②. 黒川東地区 |
| 3. 真福寺川 (水車橋) | 8. 有馬川 (五月橋) | ③. 岡上地区 |
| 4. 五反田川 (追分橋) | 9. 二ヶ領用水 (今井仲橋) | ④. 早野地区 |
| 5. 二ヶ領用水宿河原線 (出会い橋) | 10. 渋川 (渋川橋) | |

図1 調査地点及び市内農業振興地域（水稻作付け面積が多い地域）

2.3 調査対象農薬

今回の調査で対象とした農薬は、表2に示すように要監視項目及び「川崎市河川水質管理計画」に定められている農薬16物質のうち、GC/MSにより分析可能な13物質である。

また、これら調査対象農薬のGC/MS測定は、GC/MS-選択イオンモニタリング法（以下GC/MS-SIMという。）を採用した。GC/MS-SIM法における定量用イオン、確認用イオン及び検出下限値を表3に示す。

2.4 分析方法

分析方法は、1993年3月8日付環境庁告示第16号の付表8に示されている固相抽出法に基づくこととしたが、安定性や水分除去の問題が十分ではないので、図2に示す分析フローチャートに従い、13物質の一括分析を行った。

固相抽出用カートリッジはウォーターズ社製のスチレンジビニルベンゼン共重合体を充填剤としたPS-2を使用し、アセトン5ml、純水5mlを10ml/minの速度で通水し活性化した。

河川水はSS分が多く、直接固相抽出用カートリッジに通水すると目詰まりを起こしてしまうため、初めに試料500mlをアセトンにより洗浄しておいたシリカカールを使用してろ過し、10ml/minの通水速度でウォーターズ社製の吸収式セップパックバキュームマニホールドを使用し抽出した。

その後、純水10mlで洗浄し、15分間吸引脱水を行い乾燥し、カートリッジに固定された目的物質をアセトン3mlで溶出させた。

なお、ろ過後の残査はアセトン3mlで洗浄し、ろ液を先に溶出したアセトン溶液に合わせた。

このアセトン溶液を窒素ガスで1mlへ濃縮し、その後n-ヘキサン10mlを加え、n-ヘキサン転溶を行った。次に無水硫酸ナトリウムを加え脱水し、デカンテーションによりn-ヘキサン層を分取した。その後、少量のn-ヘキサンで無水硫酸ナトリウム層を洗浄し、この洗浄液を先に分取したn-ヘキサン層に合わせた。

次に、内部標準物質を加え、窒素ガスで1mlへ濃縮定容しGC/MS-SIM法で分析を行い、内部標準法で定量した。GC/MS-SIM法の分析条件を表4に示す。

表1 調査地点

評価地点	片麻真五二二有浜	平生福反ヶ領馬	川川川用水川	宿河原線	片耕地水追出今五洪	平地車分い仲井月川	橋橋橋橋橋橋橋
その他	二ヶ領本川	平瀬	川		下石	網橋	橋

表2 調査対象農薬

用途別分類	農薬名		環境目標値 および指針値
除草剤	シマジン(CAT)	環境基準項目	0.003mg/ℓ以下
	チオベンカルブ	要監視項目	0.02 mg/ℓ以下
	プロピザミド	要監視項目	0.008mg/ℓ以下
	クロルピロキシフェン(CNP)	要監視項目	-
殺虫剤	イソキサチオン	要監視項目	0.008mg/ℓ以下
	ダイアジノン	要監視項目	0.005mg/ℓ以下
	フェントロチオン(MEP)	要監視項目	0.003mg/ℓ以下
	EPN	要監視項目	0.006mg/ℓ以下
	ジクロルボス(DDVP)	要監視項目	0.01 mg/ℓ以下
フェニプロパル(BPMC)	要監視項目	0.02 mg/ℓ以下	
殺菌剤	イプロチオラン	要監視項目	0.04 mg/ℓ以下
	クロロチロニル	要監視項目	0.04 mg/ℓ以下
	イプロベンホス(IBP)	要監視項目	0.008mg/ℓ以下

表3 調査対象農薬の定量用イオン、確認用イオン及び検出下限値

農薬名	定量用イオン (m/z)	確認用イオン (m/z)	検出下限値 (μg/ℓ)
シマジン (CAT)	201	186	0.067
チオベンカルブ	100	125 257	0.036
プロピザミド	173	145 255	0.11
クロルピロキシフェン(CNP)	317	236 287	0.078
イソキサチオン	105	177 313	0.059
ダイアジノン	179	137 304	0.16
フェントロチオン(MEP)	277	125 260	0.074
EPN	157	141 323	0.035
ジクロルボス(DDVP)	109	185 220	0.066
フェニプロパル(BPMC)	121	150	0.039
イソプロチオラン	118	162 290	0.0033
クロロチロニル	266	264	0.083
イプロベンホス (IBP)	204	123 288	0.035

表4 GC/MS-SIM法の分析条件

装置	ガスクロマトグラフ HP 5890 series II
質量分析装置	日本電子(株) Automass50 system II
条件	
カラム	HP-5 30m×0.32mm×0.25μm
カラム温度	50°C(1min)-rate 15°C/min-150°C(1min) -rate 5°C/min-260°C(1min)
注入口温度	220°C
注入方法	スプリットレス
キャリアーガス	ヘリウム
線速度	48cm/scc
イオン化法	EI
イオン化電圧	70ev
イオン化電流	300μA
イオン源温度	220°C
イオン源電圧	200°C
マトリックス電圧	-0.8Kv

3 調査結果及び考察

3.1 市内河川の現状⁵⁾

川崎市は、面積約143km²、人口約121万人で、東は東京湾に面し、南北を多摩川と鶴見川に挟まれ、南東から北西に約33kmにわたる細長い地形である。市内河川は図1に示すように、多摩川水系と鶴見川水系とに分けられ、その総延長は約76kmに及んでいる。

多摩川水系には二ヶ領用水、平瀬川、五反田川等が含まれ、鶴見川水系には片平川、麻生川、真福寺川、有馬川、渋川等が含まれている。

3.2 添加回収試験結果

実際の試料を使用して、標準物質の一括分析を行い添加回収試験を試みた。

試料水の調整には採取した河川水 500 ml に対して、各物質の試料水中濃度が 6 μg/l になるように農薬13物質の標準混合溶液を添加し試料水とした。

この試料水について、図2に示す分析フローチャートに従って試験を行った。結果を表5に示す。クロロタロニルの回収率が68.4%とやや低く、反対にイソプロチオランが149%であった。変動係数は3.2~9.2%であり、一括分析を行う上で問題のない数値であった。

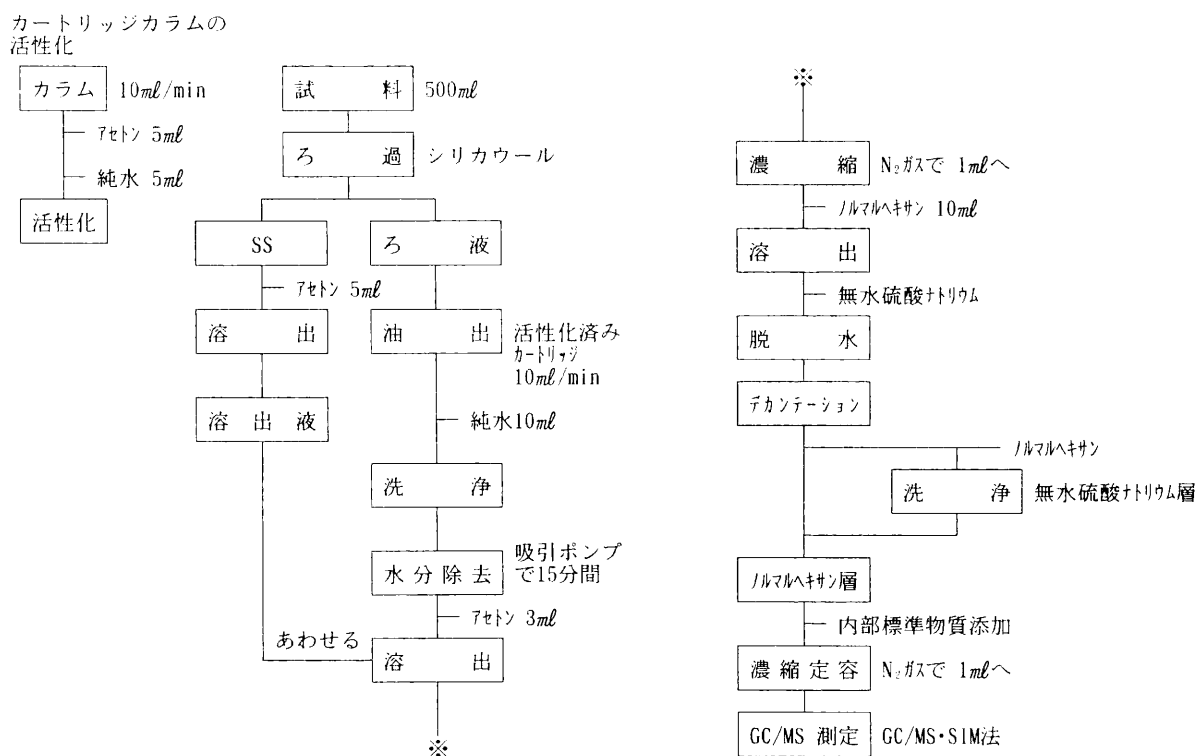


図2 分析フローチャート

表5 河川水からの添加回収率

(n = 3)

農薬名	回収率 (%)	CV (%)
シマジン(CAT)	99.9	4.5
チオベンカルブ	94.7	7.3
プロピザミド	77.7	7.0
クロルニトロフェン(CNP)	90.6	3.8
イソキサチオン	117.0	3.2
ダイアジノン	78.0	5.4
フェニトロチオン(MEP)	83.3	6.4
EPN	114.1	5.3
ジクロルボス(DDVP)	87.3	9.2
フェノブカルブ(BPMC)	86.8	4.1
イソプロチオラン	149.0	6.5
クロロタロニル	68.4	2.4
イプロベンホス(IBP)	85.1	5.1

3.3 農薬検出状況

今回対象とした市内河川10地点の1995年4月から1996年3月までの12回の調査結果をまとめたものを、表6に示す。

検出された物質は殺虫剤のフェニトロチオン(MEP)、ジクロルボス(DDVP)及び殺菌剤のイソプロチオランの3物質であった。その他の農薬10物質は全く検出されなかった。

検出された3物質のそれぞれの最大濃度はフェニトロチオン(MEP)が0.71 μg/l、ジクロルボス(DDVP)が0.86 μg/l、イソプロチオランが0.28 μg/lであり、指針値及び環境目標値以下であり、調査対象のすべての河川で要監視項目に定める指針値及び「川崎市河川水質管理計画」に定める環境目標値を下回っていた。また、これら3物質の最大濃度はすべて8月に検出されている。

表6 各河川の農薬検出状況 (1995年4月~1996年3月)

河川名	農薬名					
	フェニトロチオン (MEP)		ジクロルボス (DDVP)		イソプロチオラン	
	検出頻度 (回)	検出範囲 ($\mu\text{g}/\ell$)	検出頻度 (回)	検出範囲 ($\mu\text{g}/\ell$)	検出頻度 (回)	検出範囲 ($\mu\text{g}/\ell$)
片平川	2/12	0.71~0.49	-	-	-	-
麻生川	2/12	0.44~0.39	-	-	-	-
真福寺川	2/12	0.47~0.40	2/12	0.86~0.40	-	-
五反田川	1/12	0.54	2/12	0.29~0.28	-	-
二ヶ領用水宿河原線	-	-	1/12	0.43	-	-
二ヶ領本川	2/12	0.50~0.43	1/12	0.22	1/12	0.24
平瀬川	2/12	0.42~0.41	1/12	0.29	-	-
馬川	1/12	0.33	1/12	0.25	-	-
二ヶ領用水	1/12	0.46	3/12	0.55~0.28	-	-
渋川	1/12	0.33	1/12	0.49	1/12	0.28

3.4 検出された農薬の経月変化

今回の調査で検出された農薬3物質の月毎の変化について、フェニトロチオン (MEP) の結果を図3に、ジクロルボス (DDVP) の結果を図4に、そしてイソプロチオランの結果を図5に示す。

フェニトロチオン (MEP) は片平川、麻生川、真福寺川、二ヶ領本川及び平瀬川の5河川で検出され、その時期は7、8月に集中している。また、ジクロルボス (DDVP) は真福寺川、五反田川、二ヶ領用水の3河川で6、7、8、9月の4か月間にわたり検出されている。イソプロチオランは二ヶ領本川、渋川の2河川で両地点ともに8月に検出されている。

3.5 検出された農薬の使用状況

フェニトロチオン (MEP) ⁶⁾ については水田への殺虫剤として多用されるとともに、一般家庭用の殺虫剤の主要な成分として利用されている。

川崎市では都市化が進むとともに農家が減少し、1990年の調査では農家の割合が総戸数の0.5%にまで減少している。特に水稻の生産農家が減少し、1995年の調査で総作付け面積は43ha、その地域は図1に示すように水稻作付け面積が多い地域として「農業振興地域」に指定された、黒川地区、黒川東地区、岡上地区、早野地区の4地区に限定されている。^{7) 8)}

ジクロルボス (DDVP) は水稻への利用はみられないが、一般家庭用の殺虫剤の主要な成分として多方面に使用されている。

このように、フェニトロチオン (MEP)、ジクロルボス (DDVP) に関しては農業用薬剤の他に、家庭用殺虫剤、園芸用薬剤、防疫用薬剤としての利用が多いこと⁶⁾、さらに市内河川がいわゆる都市型河川であることを考えると、農地以外からの影響もあると推測される。

イソプロチオランは、一般には稲のイモチ病に適用されるとしているが、川崎市の「農作物病害虫防除基準」にはその使用が明記されていない⁹⁾。今回イソプロチオランが検出された二ヶ領本川は登戸付近で五反田川が合流している。五反田川の水源地付近にはゴルフ場があり、

昨年の場合、5月~11月の期間にイソプロチオランを含む農薬を散布しているが、今回の検出結果との因果関係は明らかではない。

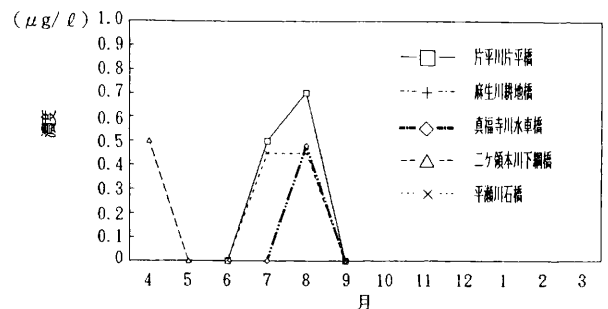


図3 フェニトロチオン (MEP) 濃度月変化

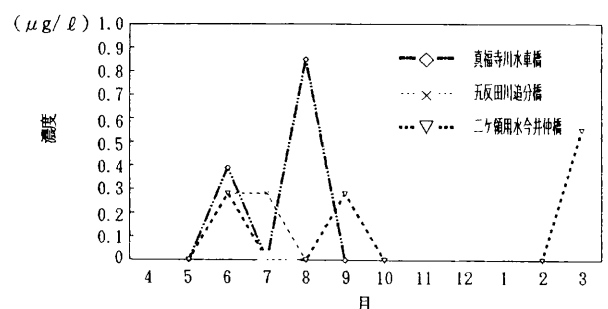


図4 ジクロルボス (DDVP) 濃度月変化

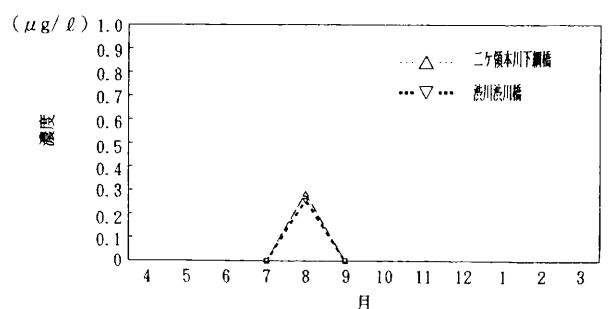


図5 イソプロチオラン濃度月変化

4 まとめ

(1) 要監視項目及び「川崎市河川水質管理計画」に定められている農薬16物質のうち、GC/MSによる一括分析が可能な13物質について、市内河川10地点の調査を行った。

調査期間は1995年4月～1996年3月までの12か月間とし毎月1回の採水を行い分析に供した。

- (2) 今回の調査の結果、調査対象のすべての河川で要監視項目に定める指針値及び「川崎市河川水質管理計画」に定める環境目標値を下回っていた。
- (3) 検出された物質は殺虫剤のフェニトロチオン(MEP)、ジクロルポス(DDVP)及び殺菌剤のイソプロチオランの3物質であり、それぞれの最大濃度はフェニトロチオン(MEP)が $0.71\mu\text{g}/\ell$ 、ジクロルポス(DDVP)が $0.86\mu\text{g}/\ell$ 、イソプロチオランが $0.28\mu\text{g}/\ell$ であり、その他の農薬10物質は全く検出されなかった。
- (4) 検出された農薬は、それぞれ8月に最大濃度を示し、検出頻度も6、7、8、9月の夏期に集中していた。
- (5) 検出された農薬3物質の由来については、農地だけでなく都市域からの影響も推測される。

文 献

- 1) 環境庁告示第16号：水質汚濁に係る環境基準の一部を改正する件（1993）
- 2) 環水管第21号環境庁水質保全局長通達：水質汚濁に係る環境基準の一部を改正する件の施行等について（1993）
- 3) 川崎市環境保全局水質課：川崎市河川水質管理計画（1993）
- 4) 神奈川県：水質測定計画における水質分析方法（1993）
- 5) 川崎市公害対策審議会報告書：川崎市における河川の水質管理目標について（1992）
- 6) 植村 振作ら：農薬毒性の事典，三省堂（1989）
- 7) 川崎市経済局農政課：川崎市農業振興計画（1995）
- 8) 川崎市経済局農政課：川崎の農業（1995）
- 9) 1996年版農薬の手引き：化学工業日報社（1996）
- 10) 川崎市経済局農政課：農作物病虫害防除基準（1994）