

## 川崎市内河川における農薬の環境実態調査(2010年度)

## Investigation of Pesticides of River in Kawasaki City (2010)

山本 美穂 Miho YAMAMOTO 松山 明 Akira MATSUYAMA  
 関 昌之 Masayuki SEKI 千田 千代子 Chiyoko CHIDA

## 要旨

近隣都市の環境調査において、化学物質の環境リスク初期評価の予測無影響濃度を上回って検出された農薬4物質(ジクロロボス、フェノブカルブ、フェニトロチオン、ダイアジノン)について、市内河川における実態調査を行った。調査地点は河川9地点で、夏季及び冬季にサンプリングを行った。分析方法は「化学物質と環境 平成17年度化学物質分析法開発調査報告書」に準拠して行い、固相カートリッジに通水、酢酸メチルで溶出した後、アセトニトリルに転溶して検液とした。測定はLC/MS/MSを用いて行った。

多くの地点において予測無影響濃度を上回る濃度で検出され、生態系への影響が懸念された。特に三沢川(一の橋)のダイアジノンの夏季調査結果は予測無影響濃度の2000倍を超える濃度で検出され、他の地点と比較しても非常に高い濃度であった。また、4物質とも、冬季に比べて夏季の濃度の方が概ね高い傾向であったが、矢上川(日吉橋)のジクロロボスについては、冬季に高濃度で検出された。

キーワード: ジクロロボス(DDVP)、フェノブカルブ(BPMC)、フェニトロチオン(MEP)、ダイアジノン、LC/MS/MS、予測無影響濃度

Key words: Dichlorvos(DDVP), Fenobucarb(BPMC), Fenitrothion(MEP), Diazinon, LC/MS/MS, PNEC

## 1 はじめに

当研究所では、市内の水環境中における有害化学物質の汚染実態を把握することを目的として、化学物質の環境実態調査を行っている。調査対象物質は、PRTR排出量データ、他機関の調査結果、国や世界の動向(有害性情報、他国における規制情報等)、分析法の有無やその信頼性等を考慮して選定している。

2010年度は、近隣都市の環境調査<sup>1)</sup>において、化学物質の環境リスク初期評価の予測無影響濃度(化学物質の水生物に対する生態毒性に関する知見に基づき、化学物質が環境中の生物に対して有害な影響を及ぼさないと予想される濃度。以下、PNECという。)を超えて検出された農薬4物質について、市内河川における環境濃度を把握する目的で実態調査を行ったので、結果を報告する。

## 2 調査方法

## 2.1 調査対象物質

調査対象物質は、農薬4物質(ジクロロボス、フェノブカルブ、フェニトロチオン、ダイアジノン)で、これらは主に殺虫剤として使用されている。これらの物質の物理化学的性状等<sup>2), 3)</sup>を表1に示す。

また、神奈川県における2008年10月~2009年9月の農薬出荷量<sup>3)</sup>はそれぞれ、ジクロロボス1.28t/年、フェノブカルブ0.51t/年、フェニトロチオン4.71t/年、ダイアジノン5.47t/年であった。過去5年間の出荷量の推移は、ジクロロボス以外はほぼ横ばいで、ジクロロボスは前年の6.27t/年から大きく減少している。

表1 調査対象物質の物理化学的性状等

物質名	ジクロロボス	フェノブカルブ	フェニトロチオン	ダイアジノン
CAS No.	62-73-7	3766-81-2	122-14-5	333-41-5
化管法	第一種指定化学物質 457	第一種指定化学物質 428	第一種指定化学物質 251	第一種指定化学物質 248
分子量	220.97	207.26	277.23	304.34
示性式	$\text{CCl}_2\text{=CHOPO}(\text{OCH}_3)_2$	$(\text{OCONHCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NO}_2)(\text{CH}_2)_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(\text{S})\text{OC}_4\text{HN}_2(\text{CH}_2)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$
外観	無色~黄褐色液体	無色の結晶で、わずかに芳香がある	わずかに特異臭のある黄褐色の油状液体	純品は無色の液体で、工業用品は淡黄赤色透明液体で90%以上の純度でやや粘く、弱いエステル臭をもつ
融点	-60°C未満	26.5~31°C	3.4°C	-
沸点	140°C(2.7kPa)	112~113°C	118°C(0.05mmHg)	83~84°C(0.002mmHg)
log Kow	1.47(測定値)0.60(推定値)	2.78	3.3	3.81
溶解性	水:8g/L(20°C) トルエンなどの有機溶媒:混和	水:420mg/L(20°C)	水:38.0mg/L(25°C)	水:40 mg/L(25°C)
PNEC	0.0013 μg/L	0.0030 μg/L	0.00021 μg/L	0.00026 μg/L
用途	殺虫殺菌剤、殺虫剤	殺虫殺菌剤、殺虫剤	植物成長調整剤、その他農薬、殺虫殺菌剤、殺虫剤	殺虫除草剤、その他農薬、殺虫殺菌剤、殺虫剤

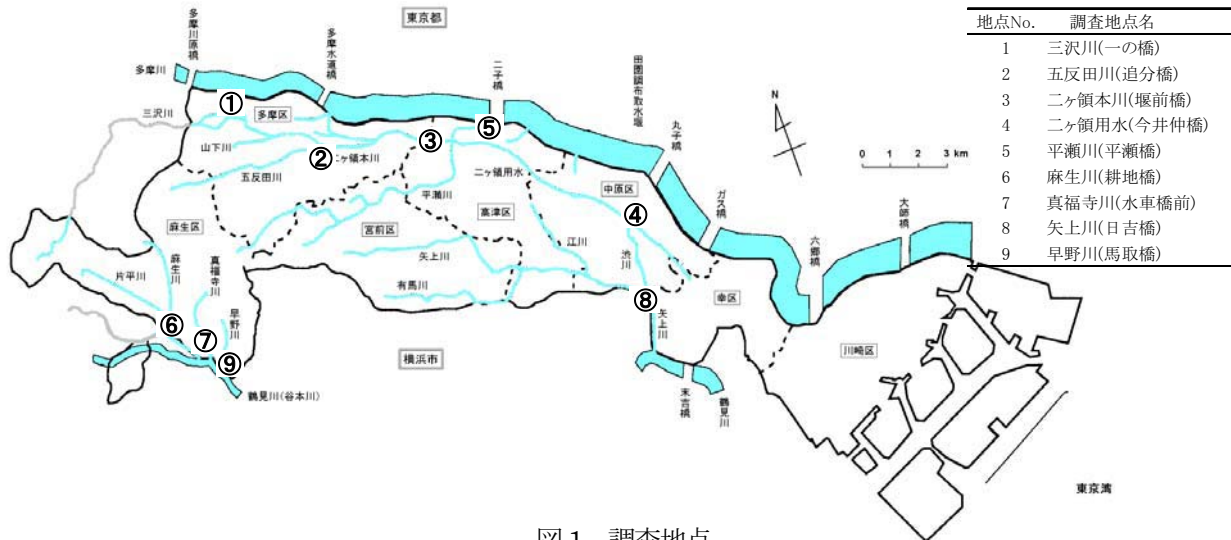


図 1 調査地点

2.2 調査地点及び調査年月日

調査地点を図 1 に示す。調査対象物質が農薬であることから河川を対象とし、合流または分離点の近傍に合計 9 地点を設定し、市内河川水系ごとに汚染状態を把握できるように配慮した。試料採取は夏季 (2010 年 7 月 9 日) 及び冬季 (2010 年 12 月 1 日) に行った。

2.3 試料採取及び保存方法

試料の採取は、ステンレス製バケツを用いて表層水を採取し、冷暗状態で試験室に持ち帰った。分析に供するまでの間、試料は冷暗所で保存した。

2.4 分析方法

分析方法は「化学物質と環境 平成 17 年度化学物質分析法開発調査報告書<sup>4)</sup> (以下、白本という。)」に準拠して行った。分析フローを図 2 に、また、LC/MS/MS の条件を表 2 に示す。

試料 1000mL を分取し、ギ酸を用いて pH3.5 に調整した後、アセトン 5mL 及び水 10mL でコンディショニングした固相カートリッジ (Bond Elut Jr. NEXUS を 2 個連結) に毎分 10mL で通水した。固相カートリッジを超純水 10mL で洗浄後、乾燥させ、酢酸メチル 5mL で溶出させた。パストゥールピペットで水相を取り除き、内標準物質としてダイアジノン-d<sub>10</sub> 0.10 mg/L を 10 μL 添加後、窒素ガスを吹きつけて 0.05mL まで濃縮し、アセトニトリルにより 1 mL にメスアップして試験溶液とした。分析には LC/MS/MS を用い、得られたクロマトグラムのピーク面積と内標準物質のピーク面積の比から作成した検量線によって定量値を求めた。なお、白本記載の検出下限値は PNEC を上回る物質があったため、イオン化法を APCI から ESI に、LC の 移動相を水から 0.1% 蟻酸水溶液に変更して分析を行った。また、フェニトロチオンは、白本の分析対象ではなかったが、同分析法を用いて分析可能であることを確認した。

2.5 検出下限値

本分析を行うにあたり、化学物質環境実態調査実施の手引き<sup>5)</sup> に従い、装置検出下限値 (IDL) と検出下限値

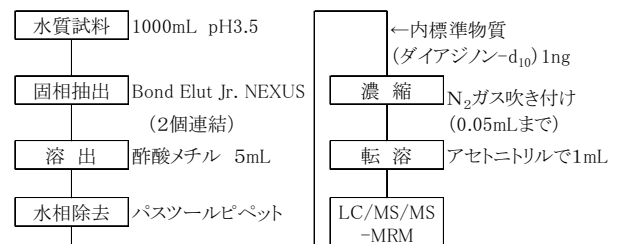


図 2 分析フロー

表 2 LC/MS/MS の条件

項目	条件
機器	LC: Shimadzu Prominence 20A system MS/MS: AB SCIEX 3200Qtrap
カラム	Waters X Bridge C18 3.5 μm 2.1×150mm
溶剤液	A: 0.1% 蟻酸水溶液, B: アセトニトリル 0→1min A:B=99:1 1→25min A:99→1 B:1→99 linear gradient 25→32min A:B=1:99 32→34min A:1→99 B:99→1 linear gradient 34→45min A:B=99:1 0.2mL/min
カラム温度	40°C
注入量	10 μL
イオン源温度	700°C
測定モード	ESI-Positive MRM
モニターイオン	ジクロロボス 220.9/127.1Da フェノブカルブ 208.1/95.1Da フェニトロチオン 278.0/125.0Da ダイアジノン 305.1/169.0Da ダイアジノン-d <sub>10</sub> 315.1/170.0Da

表 3 検出下限値等

	ジクロロボス	フェノブカルブ	フェニトロチオン	ダイアジノン
注入液濃度 (ng/mL)	1	0.2	2	0.02
S/N	10.2	9.9	8.5	12.2
IDL(ng/mL)	0.39	0.02	0.54	0.003
標準添加量 (ng)	2.5	-	2.5	0.02
MDL(ng/L)	0.42	0.068	0.82	0.005
白本のIDL (ng/mL)	0.83	0.08	-	0.06
白本のMDL (ng/L)	1.6	0.068	-	0.14
PNEC (ng/L)	1.3	3	0.21	0.26

(MDL)を算出した。各物質のIDL及びMDLを表3に示す。

本調査では調査対象物質の環境濃度とPNECを比較することを目的としており、PNEC/10まで検出できるよう前項のように分析方法を改良(イオン化法をAPCIからESIに、LCの移動相を水から0.1%蟻酸水溶液に変更)し、本調査におけるMDLを算出した。

フェノブカルブについては白本のMDLがPNEC/10よりも低かったため、本調査のIDLが白本のIDLより低いことを確認し、本調査のMDLとして白本のMDLを採用した。ジクロロボス、フェニトロチオン、ダイアジノンについては、河川水を用いた添加回収試験からMDLを求めた。求めたMDLは、ダイアジノンについてはPNEC/10を下回り、ジクロロボスについてはPNEC/10を、また、フェニトロチオンについてはPNECを上回ったが、今回求めたMDLを用いて環境調査を行うこととした。

### 3 結果及び考察

表4に夏季及び冬季の調査結果を示す。また、要監視項目の指針値及びゴルフ場農薬の暫定指導指針値<sup>6)</sup>についても同表に記載した。

#### 3.1 ジクロロボスの調査結果

ジクロロボスは、夏季は全地点で、冬季は7地点で検出された。検出された地点の濃度範囲は、夏季が4.8~59ng/Lで、冬季が0.89~99ng/Lであった。要監視項目の指針値である8000ng/Lに比べ非常に低濃度であったが、検出された地点の多くでPNECを超えて検出され、冬季でもPNECより高い濃度で存在していることがわかった。夏季と冬季を比較すると、概ね夏季の方が高濃度で検出されたが、真福寺川(水車橋前)及び矢上川(日吉橋)は冬季の方が高濃度で、特に後者は冬季に99ng/Lで検出され、夏季冬季を通して最高濃度であった。

ジクロロボスは農薬として用いられるほか、ノミ取り用の動物用医薬品、家庭用の害虫駆除剤及び自治体や防除業者が衛生害虫の駆除に用いる殺虫剤に含まれている

ことがある<sup>6)</sup>。河川水でのジクロロボスの分解性試験から、夏季(水温22℃)は55日間、冬季(水温6℃)は81日間を分解までに要するとの結果<sup>7)</sup>もあり、農薬以外の用途で使用されたジクロロボスの濃度を捉えた可能性が考えられる。

#### 3.2 フェノブカルブの調査結果

フェノブカルブは、夏季冬季ともに全地点で検出された。検出された地点の濃度範囲は、夏季が1.1~18ng/Lで、冬季が0.21~3.4ng/Lであった。要監視項目の指針値である30000ng/Lに比べ非常に低濃度であったが、夏季では7地点で、冬季では1地点でPNECを超えて検出された。ほぼ全地点で冬季よりも夏季の方が高い濃度で検出され、農薬の用途での使用頻度の低い冬季では多くの地点でPNEC未満の濃度で検出された。

#### 3.3 フェニトロチオンの調査結果

フェニトロチオンは、夏季は8地点で、冬季は4地点で検出された。検出された地点の濃度範囲は、夏季が1.5~80ng/Lで、冬季が1.6~7.2ng/Lであった。要監視項目の指針値である3000ng/Lに比べ非常に低濃度であったが、検出下限値がPNECよりも高いため、検出された地点以外でもPNECを超える濃度で存在している可能性がある。夏季と冬季を比較すると、概ね夏季の方が高濃度で検出されたが、同程度か冬季の方が高い濃度の地点もあった。

#### 3.4 ダイアジノンの調査結果

ダイアジノンは、夏季冬季ともに全地点で検出された。検出された地点の濃度範囲は、夏季が0.57~530ng/Lで、冬季が0.080~1.6ng/Lであった。要監視項目の指針値である5000ng/Lに比べ非常に低濃度であったが、夏季では全地点で、冬季では5地点でPNECを超えて検出された。特に三沢川(一の橋)の夏季はPNECの2000倍を超える濃度で検出され、他の地点と比較しても突出した濃度であり、上流や近傍の排出源の影響を受けていることが考えられる。

表4 調査結果

		(単位:ng/L)							
		ジクロロボス		フェノブカルブ		フェニトロチオン		ダイアジノン	
		夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季	夏季	冬季
1	三沢川(一の橋)	36	2.0	2.4	2.8	80	ND	530	0.20
2	五反田川(追分橋)	8.8	0.89	1.1	0.26	ND	ND	0.57	0.13
3	二ヶ領本川(堰前橋)	47	5.7	4.2	3.4	1.8	ND	1.6	1.6
4	二ヶ領用水(今井仲橋)	59	5.1	5.0	1.8	3.1	1.9	3.4	1.0
5	平瀬川(平瀬橋)	52	4.4	5.9	0.73	1.8	2.3	5.7	0.39
6	麻生川(耕地橋)	12	ND	9.2	1.5	1.5	1.6	1.0	0.39
7	真福寺川(水車橋前)	4.8	22	4.7	0.61	73	ND	5.1	0.080
8	矢上川(日吉橋)	23	99	18	0.49	10	ND	24	0.13
9	早野川(馬取橋)	18	ND	4.5	0.21	2.4	7.2	1.4	0.88
検出下限値		0.42		0.068		0.82		0.005	
PNEC		1.3		3.0		0.21		0.26	
指針値(要監視項目)		8000		30000		3000		5000	
ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針値		-		-		30000		50000	

ND:検出下限値未満

### 3.5 他都市の検出状況

2006 年度に実施された全国調査である化学物質環境実態調査では、ジクロロボス<0.3~20ng/L、フェノブカルブ 0.2~5.1ng/L、フェニトロチオン<0.011~4.8ng/L 及びダイアジノン<1~19ng/L という結果が報告されている<sup>8)</sup>。また、近隣都市での調査検出例として、2008 年度の横浜市鶴見川における調査で、ジクロロボス<50~160ng/L、フェニトロチオン<50~2800ng/L、フェノブカルブ<50~60ng/L 及びダイアジノン<50~2800ng/L が報告されている<sup>1)</sup>。全国調査の結果と比較すると高濃度の地点もあったが、採水時期が異なる（全国調査の採水時期は9~11月）ことが要因の1つとして考えられる。また、横浜市の結果と比較すると、同程度の濃度範囲であった。

### 4 まとめ

4物質とも多くの地点においてPNECを上回る濃度で検出された。農薬としての使用頻度が減少するであろう冬季になってもPNEC未満の濃度まで低下しない地点も多くみられ、生態系への影響が推察される結果となった。

特に三沢川（一の橋）のダイアジノンの夏季調査結果はPNECの2000倍を超える濃度で検出され、他の地点と比較しても非常に高い濃度であった。

また、どの物質も冬季に比べて夏季の濃度の方が概ね高い傾向であったが、矢上川（日吉橋）のジクロロボスについては、冬季に高濃度で検出された。

上記2地点については、他の河川や水路からの流れ込みや土地の利用状況等を踏まえ、上流の数地点を調査対象に追加し、平成23年度に詳細調査を行う予定である。

### 文献

- 1) 酒井学：鶴見川における農薬調査について、横浜市環境化学研究所報、第32~34号、(2008~2010)
- 2) 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2巻、(2003)
- 3) 独立行政法人国立環境研究所環境リスク研究センター：Webkis-plus（化学物質データベース）、<http://db-out.nies.go.jp/kis-plus/>
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境 平成17年度化学物質分析法開発調査報告書、Ⅲ88~Ⅲ106 (2006)
- 5) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き（平成20年度版）、(2009)
- 6) 環境省環境保健部環境安全課：2011年度版化学物質ファクトシート、(2011)
- 7) 財団法人 化学物質評価研究機構、独立行政法人 製品評価技術基盤機構：化学物質の初期リスク評価書 No. 86 りん酸ジメチル2,2-ジクロロビニル(別名 ジクロロボス、DDVP)、(独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 委託事業)、[http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf\\_hy](http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hy)

[kasyo/350riskdoc.pdf](http://www.safe.nite.go.jp/risk/files/pdf_hy)、(2005)

- 8) 環境省環境保健部環境安全課：平成19年度版 化学物質と環境、260~263、291~292、295~296 (2008)