

川崎市内河川における農薬の環境実態調査(2011年度)

Investigation of Pesticides of River in Kawasaki City (2011)

松山 明 Akira MATSUYAMA 山本 美穂 Miho YAMAMOTO
千室 麻由子 Mayuko CHIMURO 千田 千代子 Chiyoko CHIDA

要旨

近隣都市の環境調査で、生態リスクの初期評価において予測無影響濃度を上回って検出された農薬4物質（ジクロルボス、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、2010年度の夏季と冬季に市内河川の環境調査を行った。その結果、本市においても、全ての物質で予測無影響濃度を上回って検出された地点が多数あった。

そのため、2011年度は2010年度夏季の調査において、ダイアジノンが特に高濃度で検出された三沢川（一の橋）と、冬季の調査でジクロルボスが高濃度で検出された矢上川（日吉橋）の上流を対象に、他の河川や水路からの流れ込みを考慮し調査地点を新たに追加して調査を行った。

その結果、2010年度調査の結果と同様に、非常に多くの地点で、環境水質中に恒常に予測無影響濃度を超える濃度で農薬が存在している可能性が高いことがわかった。しかし、継続的に存在しているのか、スポット的に存在しているのか、変動パターンをつかむことはできなかった。今後の再調査の有無を含め、調査の方針を検討する必要がある。

キーワード：ジクロルボス (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。

近隣都市の環境調査で、生態リスクの初期評価において予測無影響濃度（以下、PNECという。）を上回って検出された農薬4物質（ジクロルボス、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、2010年度の夏季と冬季に市内河川の環境調査を行った。その結果、本市においても、全ての物質でPNECを上回って検出され

た地点が多数あった¹⁾。

2011年度は、2010年度調査において、夏の調査でダイアジノンが特に高濃度に検出された三沢川（一の橋）と、冬の調査でジクロルボスが高濃度で検出された矢上川（日吉橋）の上流で、新たに調査地点を追加し調査を実施した。

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（ジクロルボス、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^{2), 3)}を表1に示す。

表1 調査対象物質の物理化学的性状等

物質名	ジクロルボス	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	$\text{CCl}_2=\text{CHOPO(OCH}_3)_2$	$(\text{OCO}=\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(=\text{S})\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NO}_2)(\text{CH}_3)$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{P}(=\text{S})\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HN}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$
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り、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:40mg/L(25°C)
PNEC	1.3ng/L	3.0ng/L	0.21ng/L	0.26ng/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

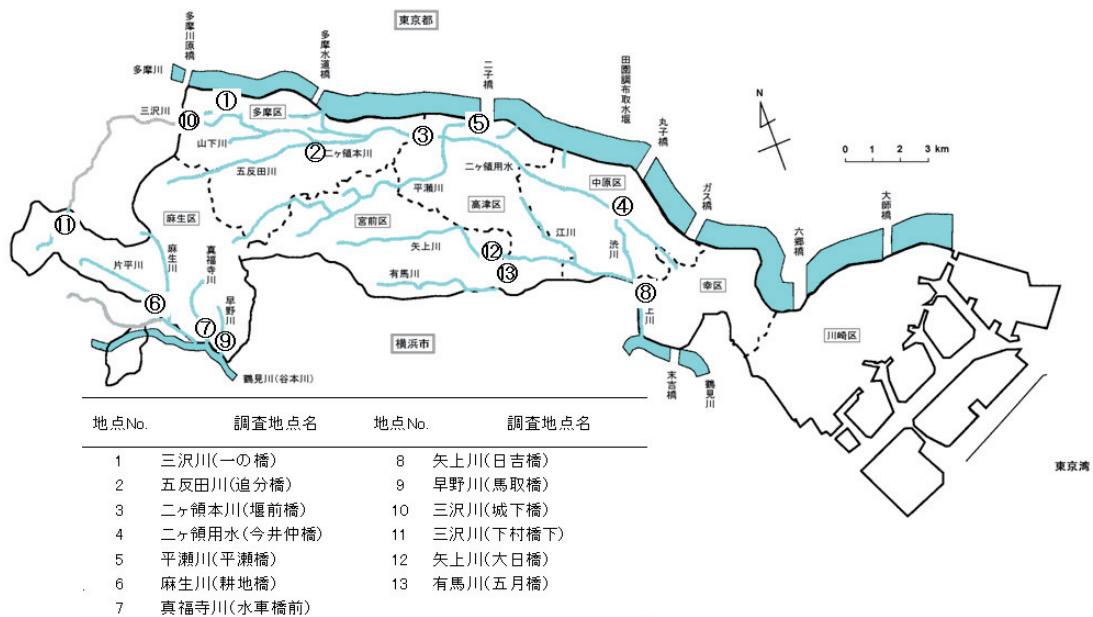


図1 調査地点

2.2 調査地点及び調査年月日

調査地点を図1に示す。地点①から地点⑨までは、2010年度調査と同じ地点である。調査対象物質の使用実態により、スポット的に高濃度が検出されている可能性が考えられるため2010年度調査と同様に夏季及び冬季に調査を実施した。

地点⑩から地点⑬は、2011年度新たに追加した地点である。地点⑩及び地点⑪は三沢川（一の橋）の上流側であり、2010年度調査で、夏季にダイアジノンが高濃度で検出されたことから、高濃度の原因解明を行うべく、夏季のみ詳細に調査を行った。三沢川は川崎市麻生区から一度東京都稲城市に流れ込み、再び川崎市の多摩区に流れ込む。地点⑩は東京都稲城市から川崎市多摩区に再び流れ込む地点であり、地点⑪は川崎市麻生区から東京都稲城市に流れ込む地点である。

また、地点⑫及び地点⑬は矢上川（日吉橋）の上流側であり、2010年度調査で、冬季にジクロルボスが高濃度で検出されたことから、冬季のみ詳細に調査を行った。地点⑫は、矢上川（大日橋）であり、有馬川との合流前の地点であり、地点⑬は、有馬川（五月橋）であり、矢上川との合流地点前である。

試料採取は、夏季が2011年7月8日に、冬季が2011年12月7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、2010年度調査と同様な方法¹⁾で行った。分析フローを図2に、LC/MS/MSの条件を表2に示す。

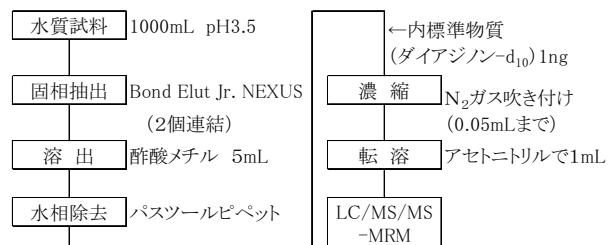


図2 分析フロー

表2 LC/MS/MSの条件

項目	条件	
機器	LC:Shimazu Prominence 20A system MS/MS:AB SCIEX 3200Qtrap	
カラム	Waters X Bridge C18 3.5 μm 2.1×150mm	
溶離液	A:0.1% ジクロロメチル酢酸水溶液、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 フェノブカルブ フェニトロチオン ダイアジノン ダイアジノン-d10	220.9/127.1Da 208.1/95.1Da 278.0/125.0Da 305.1/169.0Da 315.1/170.0Da

3 結果及び考察

調査結果を表3に示す。比較のために2010年度調査の結果も同表に示した。

表3 調査結果

地点	ジクロルボス				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	
	2010	2011	2010	2011	2010	2011	2010	2011	2010	2011	2010	2011	2010	2011	2010	2011
三沢川・一の橋	36	2.8	2.0	3.6	2.4	1.3	2.8	3.2	80	2.8	ND	2.0	530	100	0.20	0.91
五反田川・追分橋	8.8	1.9	0.89	1.5	1.1	0.67	0.26	0.19	ND	4.6	ND	1.5	0.57	0.80	0.13	0.085
二ヶ領本川・堰前橋	47	4.5	5.7	6.9	4.2	2.9	3.4	1.7	1.8	13	ND	4.4	1.6	57	1.6	0.90
二ヶ領用水・今井仲橋	59	1.3	5.1	3.5	5.0	3.0	1.8	1.9	3.1	24	1.9	4.1	3.4	39	1.0	0.40
平瀬川・平瀬橋	52	2.9	4.4	5.6	5.9	1.8	0.73	0.75	1.8	7.5	2.3	2.4	5.7	16	0.39	7.5
麻生川・耕地橋	12	4.2	ND	1.2	9.2	4.6	1.5	1.4	1.5	1.7	1.6	ND	1.0	0.32	0.39	0.39
真福寺川・水車橋前	4.8	4.0	22	6.3	4.7	3.1	0.61	0.71	73	ND	ND	ND	5.1	15	0.080	0.19
矢上川・日吉橋	23	1.6	99	3.0	18	0.68	0.49	7.7	10	1.6	ND	3.9	24	0.28	0.13	0.32
早野川・馬取橋	18	4.3	ND	2.4	4.5	0.59	0.21	0.25	2.4	ND	7.2	0.82	1.4	0.21	0.88	0.34
三沢川・城下橋	-	4.0	-	-	-	1.4	-	-	-	2.6	-	-	-	210	-	-
三沢川・下村橋	-	2.5	-	-	-	0.35	-	-	-	0.94	-	-	-	290	-	-
矢上川・大日橋	-	-	-	2.6	-	-	-	-	2.5	-	-	-	2.3	-	-	0.23
有馬川・五月橋	-	-	-	-	1.0	-	-	-	0.33	-	-	-	1.3	-	-	0.070
検出下限値	0.42				0.068				0.82				0.005			
予測無影響濃度	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

3.1 ジクロルボスの調査結果

2011年度のジクロルボスの調査は、冬季の高濃度を捉える目的で地点を増やして実施した。その結果は、夏季が1.3~4.5ng/L、冬季が1.0~6.9ng/Lで、夏季と冬季で同程度の濃度が検出された。全体としPNECを上回る地点が多くかったが、2010年度調査と比較して低い結果であり、2010年度調査のような冬季の高濃度はみられなかった。

3.2 フェノブカルブ及びフェニトロチオンの調査結果

2010年度、夏季の調査において、他地点よりもフェニトロチオンが高濃度で検出された三沢川（一の橋）及び真福寺川（水車橋前）では、本調査においては大幅に減少し、他地点と同程度の濃度であった。

その他の地点では、フェノブカルブやフェニトロチオンは、2010年度調査と同程度の濃度であったが、フェノブカルブはPNEC以下が多くなった。

3.3 ダイアジノンの調査結果

2011年度の調査においても、PNECを超える上回る地点が多く、三沢川の夏季調査では、再び他地点よりも高濃度でダイアジノンが検出された。本調査において三沢川の最も上流部である下村橋下で高濃度の検出が見られたことから、下村橋下周辺または、より上流部においてダイアジノンの使用実態があることが考えられる。三沢川上流には農業振興地域があり、畑や果樹園等で散布された農薬の影響を受けている可能性が推察された。

4 まとめ

2010年度調査及び2011年度調査結果により、非常に多くの地点で、環境水質中に恒常にPNECを超える濃度で農薬が存在している可能性が高いことがわかった。

しかし、本調査の方法では、継続的に存在しているのか、スポット的に存在しているのか、変動パターンをつかむことはできなかったため、調査頻度を増やす等、今後の調査方法については検討が必要である。

文献

- 1) 山本美穂、松山明、関昌之、千田千代子：川崎市内河川における農薬の環境実態調査（2010）、川崎市公害研究所年報、第38号、36~39(2011)
- 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/>