

川崎市の水環境におけるカルベンダジムの実態調査

Research on Carbendazim concentration of water environment in Kawasaki City

山根 尚子
今村 則子YAMANE Shoko
IMAMURA Noriko

江原 均

EHARA Hitoshi

要旨

本調査は、「川崎市化学物質環境実態調査」の一般環境調査として実施した調査である。メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマート（以下、カルベンダジム）について、水質試料を市内河川9地点及び海域3地点、底質試料を海域3地点で調査した結果、定量下限以上の濃度が検出された。そのため、生態リスクに関する判定をするため、EC（実測濃度）/PNEC（予測無影響濃度）を求めたところ、生態リスクはA（詳細な評価を行う候補と考えられる）と判定した。

キーワード:メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマート、カルベンダジム、液体クロマトグラフ質量分析法

Key words: Methyl=benzoimidazol-2-ylcarbamate, Carbendazim, LC/MS/MS

1 はじめに

本調査は、「川崎市化学物質環境実態調査」の一般環境調査として実施した調査である。化学物質による環境汚染の未然防止を図るため、化学物質の濃度等の実態を把握し、その結果を本市の化学物質対策のための基礎資料を得ることを目的としている。2020年度はカルベンダジムについて、水質試料を市内河川9地点及び海域3地点において、そのうち海域3地点については底質試料も対象に実態調査を実施したので結果を報告する。

2 調査方法

2.1 調査物質

本調査では、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」（以下、化管法）のPRTR制度対象物質及び環境省環境リスク初期評価実施物質の中から、予測無影響濃度（以下、PNEC）が設定されている物質を対象としている。

カルベンダジムについて、環境省の初期リスク評価結果はA（詳細な評価を行う候補と判定された物質）となっている。

カルベンダジムの物理化学的性状等を表1、構造式を図1に示す¹⁾。

本物質は農薬として利用されていたが、平成11年11月30日以降国内での農薬登録（用途区分：殺菌剤）を失効した。現在では主に一液性ポリウレタンシーラント、紙、塗料、木材などの防カビ材として利用されている。また、殺菌剤のベノミル及びチオファネートメチルは環境中で加水分解し、カルベンダジムを生成する¹⁾。

表1 物理化学的性状等¹⁾

物質名	メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマート (別名:カルベンダジム)
CAS No.	10605-21-7
化管法	2-95
分子量	191.19
分子式	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂
外観	白色結晶
融点	300℃(分解), 302~307℃(分解), 250℃
沸点	-
分配係数(log Kow)	1.49, 1.52
解離定数(pKa)	4.48
水溶性	5.8mg/L(20℃), 8mg/L(20℃, pH=7) 生物分解:好氣的分解はほとんどなし
分解性	化学分解性:半減期0.32~3.2時間(OHラジカル) 加水分解性:半減期35~124日
生物濃縮性(BCF)	濃縮性がないまたは低い
土壌吸着性(Koc)	120~10000
用途	殺菌剤、防カビ材
環境省リスク評価結果	A

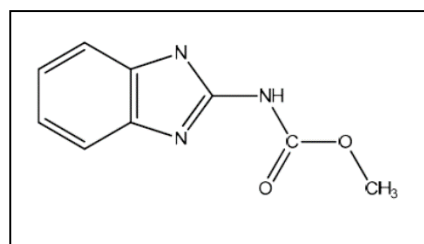


図1 構造式

2.2 調査地点及び試料採取

調査地点は図2に示す河川9地点及び海域3地点の計12地点である。

各地点について年5回水質試料を採取した。また、海域調査地点については年1回底質試料を採取した。

試料の採取状況は表2-1及び2-2に示すとおりである。



図2 調査地点

表2-1 試料の採取状況 (水質)

地点No.	調査地点名	夏季	秋季①	秋季②	冬季	春季
河川	15 三沢川一の橋	2020年9月12日	2020年9月15日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月4日
	16 真尋寺川・水車橋前	2020年9月12日	2020年9月15日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月4日
	17 五反田川・追分橋	2020年9月12日	2020年9月17日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月4日
	18 麻生川・緑地橋	2020年9月12日	2020年9月15日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月4日
	19 二ッ橋本川・堤前橋	2020年9月12日	2020年9月15日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月4日
	20 二ッ橋用水・今井弁橋	2020年9月12日	2020年9月15日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月4日
	21 矢上川・白雲橋	2020年9月12日	2020年9月15日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月4日
	22 早野川・馬取橋	2020年9月12日	2020年9月15日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月4日
	23 早野川・馬取橋	2020年9月12日	2020年9月17日	2020年10月21日	2020年12月8日	2021年3月3日
	海域	10 京浜運河千鳥町	2020年7月3日	2020年9月16日	2020年10月7日	2020年12月2日
12 京浜運河扇町						
13 扇島沖						

表2-2 試料の採取状況 (底質)

海域	地点No.	調査地点名	秋季
海域	10	京浜運河千鳥町	2020年9月16日
	12	京浜運河扇町	
	13	扇島沖	

2.3 分析方法

水質については、平成19年度化学物質分析法開発調査報告書^{2,3)}、底質については昭和62年度化学物質分析法開発調査報告書⁴⁾に基づき、LC/MS/MSにより分析を行った。

2.3.1 水質試料

分析フローチャートを図3、LC/MS/MSによる分析条件を表3に示す。

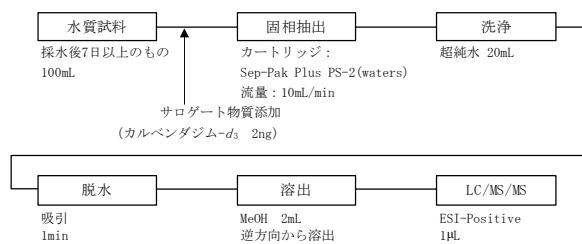


図3 分析フローチャート (水質試料)

表3 LC/MS/MS条件

時間(min)	移動割合(%)	
	A	B
0 → 6	60	40
6 → 11	60 → 5	40 → 95
11 → 13	5	95
13 → 14	5 → 60	95 → 40
14 → 15	60	40

A: 超純水 B: メタノール

流速	0.2mL/min
カラム温度	30°C
注入量	1μL

カラム Waters UPLC BEH C18 (φ 2.1mm×50mm, 1.7μm)

分析装置 Sciex QTRAP 4500

イオン化モード ESI-Positive

カーテンガス(psi)	30
コリジョンガス(psi)	9
イオンスプレー電圧(V)	5500
温度(°C)	700
イオンソースガス1(psi)	80
イオンソースガス2(psi)	80

物質名	定量イオン	確認イオン	DP	CE	CXP
カルベンダジム	191.9 > 159.8	191.9 > 132.0	51	29	18
カルベンダジム-d ₃	194.7 > 160.2	194.7 > 132.0	1	31	10
ペノミル	291.2 > 159.9	291.2 > 191.9	76	37	6
チオファネートメチル	342.9 > 150.9	342.9 > 93.1	81	27	14

※DP: コーン電圧(V) CE: コリジョンエネルギー(V) CXP: コリジョンセルイグジット電位(V)

2.3.2 底質試料

分析フローチャートを図4に示す。LC/MS/MSによる分析は水質と同様の条件で行った。

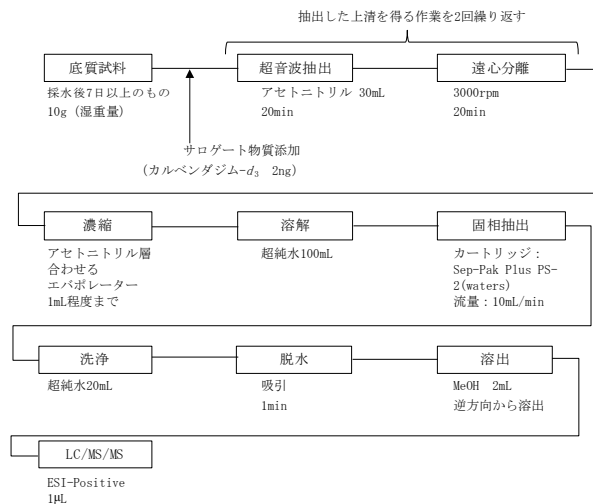


図4 分析フローチャート (底質試料)

3 結果

調査結果を表4に示す。検出下限値 (以下、MDL) は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」⁵⁾に従って算出した。なお、サロゲート回収率は水質については60~90%、底質については67~74%であった。

表4 調査結果

調査地点	水質(ng/L)					底質(ng/g-dry)
	2020年				2021年	2020年
	夏季	秋季①	秋季②	冬季	春季	秋季
15 三沢川・一の橋	22	18	5.9	11	20	-
16 五反田川・追分橋	9.9	8.9	3.8	5.8	15	-
17 二ヶ領本川・堰前橋	14	26	8.7	13	19	-
18 二ヶ領用水・今井仲橋	19	57	11	13	56	-
河川 19 平瀬川・平瀬橋	26	41	19	13	65	-
20 麻生川・耕地橋	42	48	34	50	46	-
21 真福寺川・水車橋前	55	39	9.5	31	170	-
22 矢上川・日吉橋	33	39	17	15	130	-
23 早野川・馬取橋	9.1	9.1	11	9.5	110	-
10 京浜運河千鳥町	14	22	5.3	4.7	5.8	0.35
海域 12 京浜運河扇町	23	20	5.3	4.3	5.5	0.18
13 扇島沖	13	11	5.9	3.8	3.9	0.42
MDL(ng/L)	0.82					0.065
PNEC(ng/L)	100					-

3.1 水質試料

夏季の調査では河川 9.1~55 ng/L、海域 13~23 ng/L、秋季①の調査では河川 8.9~57 ng/L、海域 11~22 ng/L、秋季②の調査では河川 3.8~34 ng/L、海域 5.3~5.9 ng/L、冬季の調査では河川 5.8~50 ng/L、海域で 3.8~4.7 ng/L、春季の調査では河川 15~170 ng/L、海域 3.9~5.8 ng/L で検出された。

3.2 底質試料

0.18~0.42 ng/g-dry で検出された。

4 考察

環境省の環境リスク初期評価では、予測環境中濃度(以下、PEC)とPNECとの比較により、以下のように生態リスクに関する判定が行われる。なお、PECの代わりにEC(実測濃度)を用いて判定することも可能である⁹⁾。

① $PEC/PNEC < 0.1$

現時点では作業は必要ないと考えられる。(C) ※

② $0.1 \leq PEC/PNEC < 1$

情報収集に努める必要があると考えられる。(B) ※

③ $1 \leq PEC/PNEC$

詳細な評価を行う候補と考えられる。(A) ※

※ () 内は生態リスク判定結果

本調査では、水質についてPECの代わりに実測濃度(以下、EC)を使用してEC/PNEC比を算出し、調査結果をもとに生態リスクの判定を行った。EC/PNECを表5、EC/PNEC最大値と生態リスク判定結果を表6に示す。

表5 EC/PNEC

調査地点	水質					底質
	2020年				2021年	2020年
	夏季	秋季①	秋季②	冬季	春季	秋季
15 三沢川・一の橋	0.22	0.18	0.059	0.11	0.20	-
16 五反田川・追分橋	0.099	0.089	0.038	0.058	0.15	-
17 二ヶ領本川・堰前橋	0.14	0.26	0.087	0.13	0.19	-
18 二ヶ領用水・今井仲橋	0.19	0.57	0.11	0.13	0.56	-
河川 19 平瀬川・平瀬橋	0.26	0.41	0.19	0.13	0.65	-
20 麻生川・耕地橋	0.42	0.48	0.34	0.50	0.46	-
21 真福寺川・水車橋前	0.55	0.39	0.095	0.31	1.7	-
22 矢上川・日吉橋	0.33	0.39	0.17	0.15	1.3	-
23 早野川・馬取橋	0.091	0.091	0.11	0.095	1.1	-
10 京浜運河千鳥町	0.14	0.22	0.053	0.047	0.058	-
海域 12 京浜運河扇町	0.23	0.20	0.053	0.043	0.055	-
13 扇島沖	0.13	0.11	0.059	0.038	0.039	-

表6 EC/PNEC 最大値と生態リスク判定結果

	河川			海域		
	EC/PNEC 最大値	生態リスク 判定	環境省	EC/PNEC 最大値	生態リスク 判定	環境省
水質試料	1.7	A	A	0.23	B	B

環境省の平成23年度初期環境調査では、PECは淡水域0.12 µg/L程度、海水域0.015 µg/L程度となり、PEC/PNECが淡水域で1を超過しているため、生態リスクは「A」と判定されていた⁷⁾。今回の調査結果では、海域における生態リスクは「B」となったものの、河川についてはEC/PNECの最大値は1以上となり、総合的な生態リスクは「A」と判定された。

カルベンダジムは底質(底生生物)を対象としたPNECsedが設定されていない。厚生労働省・経済産業省・環境省のガイダンス⁸⁾でPNECsedを推計する方法が示されているが、この方法は分配係数(1-オクタノール/水)が3以上の場合に使用できる方法であり、カルベンダジムの分配係数は3未満であるため⁹⁾使用できない。そのため、底質については引き続き情報収集が必要である。

5 まとめ

調査の結果、カルベンダジムは川崎市内の水域からMDL以上で検出された。生態リスク評価について、水質については「A」となり、詳細な評価を行う候補と考えられると判定された。底質については、PNECsedが設定されていないため、引き続き情報収集が必要である。なお、この結果を含む川崎市化学物質環境実態調査の結果は市ホームページに掲載されている⁹⁾。

文献

- 1) 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13巻 メチル=ベンゾイミダゾール-2-イルカルバマート
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h27-01/pdf/chpt1/1-2-3-04.pdf>
- 2) 環境省総合政策局環境保健部環境安全課：化学物質分析法開発報告書(平成19年度) N-[1-(N-n-ブチルカルバモイル)-1H-2-ベンゾイミダゾリル]カルバミン酸メチル(別名:ベノミル);2-メトキシカルボニルアミノベンゾイミダゾール(別名:カルベンダジム)の分析法
<https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2007/adoc2007-3-1123.pdf>
- 3) 環境省総合政策局環境保健部環境安全課：化学物質分析法開発報告書(平成19年度) 2-メトキシカルボニルアミノベンゾイミダゾール(別名:カルベンダジム)の分析法
<https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/2007/adoc2007-3-1301.pdf>
- 4) 環境庁環境保健部保健調査室：化学物質分析法開発調査報告書(昭和62年度)メチルカルバミン酸o-s-

ブチルフェニル;メチルカルバミン酸3,5-キシリル;メチルカルバミン酸1-ナフチル;カルベンダジム;メチルカルバミン酸o-イソプロポキシフェニル;カルバメート剤;メチルカルバミン酸2-イソプロピルフェニル;メチルカルバミン酸m-トリルの分析法(大阪府)

<https://www.nies.go.jp/kisplus/images/bunseki/pdfs/kurohon/1987/adoc1987-1-088.pdf>

- 5) 環境省総合環境政策局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27年度版)
<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/tebiki/mat01.pdf>
- 6) 化学物質の環境リスク初期評価ガイドライン
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/02.pdf>
- 7) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：平成24年度版 化学物質と環境(平成23年度 化学物質環境実態調査 調査結果報告書)平成23年度初期環境調査結果 p64
https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2012/shosai/1_0.pdf
- 8) 厚生労働省・経済産業省・環境省：化審法における優先評価化学物質に関するリスク評価の技術ガイダンス III. 生体影響に関する有害性評価 Ver.1.0
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/information/ra/tech_guidance_full_202005.pdf
- 9) 川崎市化学物質環境実態調査結果
<https://www.city.kawasaki.jp/kurashi/category/29-1-3-3-1-0-0-0-0.html>