

大阪府内 22 浄水場におけるカルタップ、グルホシネート、ジチオカルバメート系 農薬、パラコート、ピラクロニルおよびフェリムゾンの存在実態

吉田 仁* 高木総吉* 安達史恵* 小泉義彦* 中島孝江* 田中榮次* 足立伸一*

大阪府内の水道原水および浄水を対象にカルタップ、グルホシネート、ジチオカルバメート系農薬、パラコート、ピラクロニルおよびフェリムゾンの存在実態およびその処理性を明らかにすることを目的に研究を実施した。

大阪府内の 22 浄水場を対象に平成 26 年 6 月に採取した原水試料において、2 施設からピラクロニルが同濃度(0.00011 mg/L)で検出された。しかし浄水中からは検出されなかったため、ピラクロニルは浄水処理により適切に除去されていると考えられた。他の農薬類は、いずれの施設においても原水・浄水試料から検出されなかった。ピラクロニルは平成 19 年に農薬登録を受けた比較的新しい農薬で、関西地域において出荷量が年々増加していることから今後も注視していく必要があると考えられた。

キーワード：農薬、浄水処理、ピラクロニル

key words : pesticides, water purification process, pyraclonil

水道水は水質基準に適合するものでなければならず、水道法（第 4 条）により水道事業者等に検査の義務が課されている¹⁾。また、水質基準以外にも水質管理上留意すべき項目を水質管理目標設定項目、毒性評価が定まらない、水道水中での検出実態が明らかでない等の項目を要検討項目として定めている。このうち水道水における農薬類は、水質管理目標設定項目に分類されている²⁾。平成 25 年 4 月 1 日より、対象農薬リスト掲載農薬類として 120 種類が提示され、新たに 33 種類の農薬が追加された³⁾。水道事業者等は、このリストを参考にしてその地域に合った農薬を選択して検査することとされている。この 120 種の農薬の多くは、これまでの農薬の標準検査法で対応可能であったが、

10 種の農薬についてはリストに分類されたにもかかわらず、標準検査法が設定されていなかった。上記 10 種のうち水中で速やかに分解するジチアノンを除いた 9 種の農薬について平成 27 年 3 月 25 日に標準検査法が設定されたが⁴⁾、これら農薬類の存在状況はほとんど明らかにされていないのが実情である。著者らはこれまでの間、カルタップ、グルホシネート、ジチオカルバメート系農薬について分析法を検討しその成果を報告してきた^{5~7)}。本研究は、対象農薬リストに選定されたが平成 27 年 3 月 25 日まで標準検査法が未設定であった農薬の内、カルタップ、グルホシネート、ジチオカルバメート系農薬(ジネブ、ジラム、チウラム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンゼブ、マンネブ)、パラコート、ピラクロニルおよびフェリムゾンの大阪府内浄水場における実態およびその処理性を明らかにすることを目的に研究を実施したので以下にその詳細を報告する。

*大阪府立公衆衛生研究所 衛生化学部 生活環境課

Concentrations of Cartap, Glufosinate, Dithiocarbamate Fungicides, Pyraclonil, Ferimzone and Paraquat in 22 Water Purification Plants in Osaka Prefecture, Japan

by Jin YOSHIDA, Sokichi TAKAGI, Fumie ADACHI, Yoshihiko KOIZUMI, Takae NAKAJIMA, Hidetsugu TANAKA and Shin-ichi ADACHI

方法

1. 試薬および分析機器

ネライストキシンしゅう酸塩、グルホシネートアンモニウム、ジネブ、ジラム、マンゼブ、マンネブ、パラコート、ピラクロニル、(E)-フェリムゾン、(Z)-フェリムゾン(残留農薬試験用)、チウラム(Trace Sure®)、およびアントラセン-d₁₀は和光純薬工業(株)製を使用した。ポリカーバメート(残留農薬試験用)は関東化学(株)製、プロピネブはDr. Ehrenstorfer GmbH製を使用した。精製水は、ミリポア製Direct-Qで精製したものを使用した。ギ酸、アセトニトリルおよびメタノール(LC/MS用)、りん酸(高速液体クロマトグラフ用)、tert-ブチルメチルエーテル、アセトン、ヘキサソルおよびジクロロメタン(残留農薬試験用)、硫酸ナトリウム(無水)(PCB・フタル酸エステル試験用)、アスコルビン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、ほう酸ナトリウム、クロロギ酸 9-フルオレニルメチル(FMOC)、りん酸二水素ナトリウム二水和物、L-システイン塩酸塩・一水和物、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、ヨウ化メチル(試薬特級)は和光純薬工業(株)製を用いた。エチレンジアミン四酢酸三ナトリウム・三水和物(EDTA)は同仁化学研究所(株)製を使用した。固相カラムOasis WCX Plusは、Waters製を使用した。高速液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)は、LCが 1100 シリーズ(Agilent Technologies製) およびShimadzu Nexera ((株)島津製作所製)、MS/MSがAPI-3000 (AB Sciex製) および 3200Q-Trap (AB Sciex製)の 2 台を使用した。LC-蛍光検出器(FL)は、LCがLC-10ADシリーズ((株)島津製作所製)、FLがRF-10AXL((株)島津製作所製)を使用した。ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)は、GCが 7890A(Agilent Technologies製)、MSがJMS-Q1050GC(日本電子(株)製)を使用した。分析カラムは、Ascentis Si (2.1×150 mm、5 μm) (SUPELCO製)、Ascentis C18 (2.1×150 mm、5 μm) (SUPELCO製)、Shodex DE413 (4.6×150 mm、4 μm)(昭和電工(株)製)およびVF-23 MS (30 m×0.25 mm、0.25 μm) (Agilent Technologies製)を用いた。

2.調査方法

調査施設は、対象化合物が農薬であることから、原水が表流水系であることとし、大阪府内の水源を網羅する 22 施設(水道用水供給:2 施設、上水道:17 施設、簡易水道:3 施設)を選定し、原水と浄水を対象とし

た。浄水処理方法としては、急速ろ過処理:11 施設、緩速ろ過処理:5 施設、膜処理:3 施設、活性炭処理:1 施設、オゾン-活性炭処理:2 施設であった。調査時期は農薬類の使用が多いと考えられる平成26年6月と7月に実施した。

3.分析法

3-1 カルタップ、ピラクロニル、フェリムゾン

カルタップは、容易に加水分解しネライストキシンとなるため、ネライストキシンを直接注入-LC/MS/MS法で分析した⁵⁾。ピラクロニルおよびフェリムゾンについても既報を参考に直接注入-LC/MS/MS法で分析した⁸⁾。原水試料は孔径 0.20 μmの酢酸セルロース製メンブランフィルター(東洋濾紙(株)製)でろ過した。浄水試料は残留塩素をチオ硫酸ナトリウムで消去した。原水および浄水試料を一定量採り、LC-MS/MSで測定した。LC-MS/MSの測定条件を表1に示した。

3-2 グルホシネート

グルホシネートの分析法は溶媒抽出-誘導体化-LC/FL法とした⁹⁾。浄水試料は残留塩素を亜硫酸ナトリウムで消去した。試料 20 mLを 100 mL分液ロートに分取し、5%ほう酸ナトリウム水溶液 1 mLおよび0.13% FMOC溶液 4 mLを添加し軽く攪拌した後、静置した。続いてtert-ブチルメチルエーテル 10 mLを添加して上下振とう(300 rpm、5 min)した後、静置した。水層を一定量採り、LC-FLで測定した。LC-FLの測定条件を表1に示した。

3-3 ジチオカルバメート系農薬

ジチオカルバメート系農薬(ジネブ、ジラム、チウラム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンゼブおよびマンネブ)の分析法は、誘導体化-GC/MS法とした⁷⁾。本法ではジラム、チウラムおよびポリカーバメートからはジメチルジチオカルバミン酸メチル(DMDC-Me)が、ジネブ、ポリカーバメート、マンゼブおよびマンネブからはエチレンビスジチオカルバミン酸ジメチル(EBDC-Me)が、プロピネブからはプロピレンビスジチオカルバミン酸ジメチル(PBDC-Me)が生成される。本研究では、DMDC-Meを最も目標値が低く設定されているジラムに、EBDC-Meを最も目標値が低く設定されているマンネブに、PBDC-Meをプロピネブの濃度に換算して検出濃度を算出した。浄水試料は残留塩素を亜硫酸ナトリウムで消去した。試料 100 mLに 2.5 mol/L

L-システイン溶液 5 mL、1 mol/L EDTA溶液 10 mLおよび 0.4 mol/L硫酸水素テトラブチルアンモニウム溶液 5 mLを加えた後、50 v/v%水酸化ナトリウム溶液でpH値を7.5に調整した。さらに0.1 mol/L よう化メチル含有ジクロロメタン・ヘキサン混液 (75:25) 5 mLを加え、振とう機を用いて10分間激しく振り混ぜ、1時間静置後に有機溶媒層を分取した。残りの水層にジクロロメタン・ヘキサン混液 (45:55) 5 mLを加えた後10~20秒間振り混ぜて10分間静置後、有機溶媒層を先の有機溶媒層に合わせた。分取した有機溶媒層に水が混在していた場合は、1000 rpmで10分間遠心分離を行い、分離した水層を取り除いた。同上のジクロロメタン・ヘキサン混液を加えて10 mLにした後、硫酸ナトリウム（無水）を加えて振とう後静置した。誘導体化物の揮散を防ぐために、キパーとしてトリエチレングリコールを上澄み液 5 mLに対し 5 μ L添加して、窒素ガスを緩やかに吹き付けて0.5 mLとし、これを試験溶液とした。GC-MS測定条件を表1に示した。

3.4 パラコート

パラコートの分析法は、既報を参考に固相抽出-LC/MS/MS法とした⁹⁾。パラコートはガラスへ吸着する性質を有するため、分析はすべてプラスチック製の器具を使用した。原水試料は孔径 0.20 μ mの酢酸セルロース製メンブランフィルターでろ過した。浄水試料は残留塩素をチオ硫酸ナトリウムで消去した。試料量は50 mLとした。固相Oasis WCX Plusをメタノール10 mL、精製水 20 mLでコンディショニングし、流速 4 mL/minで試料を通水した。通水後、窒素ガスを2 L/minで20分間通気して脱水を行い、通水方向とは逆方向から10%ギ酸アセトニトリル 2.5 mLで溶出した。溶出液を一定量採り、LC-MS/MSでの測定に供した。なお、濃縮液に沈殿物が生じた場合は孔径 0.2 μ mのGLクロマトディスク(ジーエルサイエンス(株))でろ過したものを測定に供した。LC-MS/MS測定条件を表1に示した。

4.分析法の評価

本研究では、各農薬類の定量下限値を以下の様に算出した。当所で水道水を採取し、脱塩素処理を実施した後、各農薬の濃度が目標値の1/1000~1/10になるように添加し、添加回収試験を実施した。真度(回収率)および併行精度が厚生労働省の示す水道水質検査方法

表1 農薬類の測定条件

カルタップ (ネライストキシン)			
HPLC			
装置	1100シリーズ(Agilent Technologies)		
カラム	Ascentis Si (2.1 x 150 mm, 5 μ m) (SUPELCO)		
移動相(A)	0.1v/v% ギ酸		
移動相(B)	アセトニトリル		
アイソクラティック	60%B (15 min)		
カラム温度	40 $^{\circ}$ C		
注入量	2 μ L		
MS/MS			
装置	API-3000 (AB Sciex)		
イオン化方法	ESI-Positive		
測定方法	SRM		
モニターイオン	ブリーカーイオン	プロダクトイオン	
	(m/z)	(m/z)	
	ネライストキシン	150	105, 61

ビラクロニルおよびフェリムゾン			
HPLC			
装置	1100シリーズ(Agilent Technologies)		
カラム	Ascentis C18 (2.1 x 150 mm, 5 μ m) (SUPELCO)		
移動相(A)	0.1v/v% ギ酸		
移動相(B)	アセトニトリル		
グラジエント	20%B(2 min) \rightarrow 3 min \rightarrow 90%B (10 min)		
カラム温度	40 $^{\circ}$ C		
注入量	10 μ L		
MS/MS			
装置	API-3000 (AB Sciex)		
イオン化方法	ESI-Positive		
測定方法	SRM		
モニターイオン	ブリーカーイオン	プロダクトイオン	
	(m/z)	(m/z)	
	ビラクロニル	315	169, 241
	フェリムゾン	255	91, 132

グルホシネート			
HPLC			
装置	LC-10ADシリーズ((株)島津製作所)		
カラム	Shodex DE-413(4.6 x 150mm, 4 μ m) (昭和電工(株))		
移動相(A)	pH3.4, 10 mmol/L リン酸ナトリウム溶液		
移動相(B)	アセトニトリル		
グラジエント	25%B \rightarrow 12 min \rightarrow 60%B (8 min)		
カラム温度	40 $^{\circ}$ C		
注入量	5 μ L		
FL			
装置	RF-10AXL((株)島津製作所)		
励起波長(Ex)	270 nm		
蛍光波長(Em)	315 nm		

ジチオカルバメート系農薬 (ジネブ、ジラム、チウラム、プロピネブ、ポリカーバメート、マンゼブおよびマンネブ)			
GC			
装置	7890A (Agilent Technologies)		
カラム	VF-23 MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) (Agilent Technologies)		
注入口温度	200 $^{\circ}$ C		
昇温条件	60 $^{\circ}$ C (5 min) \rightarrow 20 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 130 $^{\circ}$ C (0 min) \rightarrow 30 $^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C (5 min)		
注入量	2 μ L		
MS			
装置	JMS-Q1050GC(日本電子(株))		
イオン化方法	EI-Positive		
イオン化電圧	70 eV		
イオン化室温	230 $^{\circ}$ C		
測定方法	SIM		
モニターイオン	定量イオン	確認イオン	
	(m/z)	(m/z)	
	DMDC-Me	135	88
	EBDC-Me	114	72
	PBDC-Me	158	86
	アントラセン-d ₁₀	188	-

パラコート			
HPLC			
装置	Simadzu Nexera ((株)島津製作所)		
カラム	Ascentis Si (2.1 x 150 mm, 5 μ m) (SUPELCO)		
移動相(A)	200 mM ギ酸		
移動相(B)	アセトニトリル		
アイソクラティック	40%B (15 min)		
カラム温度	40 $^{\circ}$ C		
注入量	10 μ L		
MS/MS			
装置	3200Q-Trap (AB Sciex)		
イオン化方法	ESI-Positive		
測定方法	SRM		
モニターイオン	ブリーカーイオン	プロダクトイオン	
	(m/z)	(m/z)	
	パラコート	93, 186	171

の妥当性ガイドラインの目標を満たした濃度を定量下限値とした¹⁰⁾。

結果

1. 定量下限値および併行精度

本研究における各農薬類の定量下限値、真度および併行精度を表2に示す。

表2 農薬類の定量下限値、真度および併行精度

	定量下限値 (mg/L)	添加濃度 (mg/L)	添加濃度の目 標値に対する 割合	試行回数 (n)	真度 (%)	併行精度 (RSD)(%)
カルタップ (ネライストキシシ)	0.0030	0.0030	1/100	12	81.3	2.8
グルホシネート	0.00020	0.00020	1/100	12	95.7	9.3
ジチオカルバメート系農薬						
ジネブ	0.0010	0.0010	1/10	5	111.5	13.0
ジラム	0.0010	0.0010	1/10	5	81.9	21.4
チウラム	0.0020	0.0020	1/10	5	101.8	19.2
プロピネブ	0.00020	0.00020	1/100	5	80.7	12.3
ポリカーバメート						
マンゼブ	0.0030	0.0030	1/10	5	114.7	18.5
マンネブ	0.0020	0.0020	1/10	5	92.5	6.6
マンネブ	0.0010	0.0010	1/10	5	71.8	8.9
パラコート	0.000050	0.000050	1/100	12	96.8	8.7
ピラクロニル	0.00010	0.00010	1/100	7	103.0	6.2
(B)フェリムゾン	0.000050	0.000050	1/1000	7	87.0	8.5
(Z)フェリムゾン	0.000050	0.000050	1/1000	7	100.0	2.7

ジチオカルバメート系農薬の定量下限値はプロピネブを除いて目標値の1/10となったが、それ以外の農薬類については目標値の1/100以下の濃度で精度よく分析できることが確認できた。

2. 大阪府内浄水場における検出状況

平成26年6月に採水した原水試料において、22施設中2施設からピラクロニルが同濃度(0.00011 mg/L)で検出された(2/22施設、検出率:9%)。一方、他の農薬類は、いずれの施設においても定量下限値未満であった。平成26年7月に採取した原水試料においては、すべての農薬類が定量下限値未満であった。浄水試料については、平成26年6月、7月のいずれにおいても農薬類は定量下限値未満であった。

考察

2施設の原水試料から検出されたピラクロニルは浄水処理により適切に除去されたことが明らかになった。ピラクロニルの目標値は、0.01 mg/Lであるため、本研究では、水道原水においてピラクロニルが目標値の1/100程度のレベルで存在していることが明らかになった。ピラクロニルが検出されたいずれの施設も淀川を水源としていたため、検出濃度が同濃度になったと考えられた。原水からピラクロニルが検出された2施設はいずれもオゾン-活性炭処理の高度浄水処理を行っている施設であった。高度浄水処理のプロセス、す

なわち凝集沈殿、急速砂ろ過、オゾン処理、活性炭処理および塩素処理の内、どの工程がピラクロニルの除去に関与しているかは不明であり、今後の研究の課題となった。農薬類の急速ろ過処理、緩速ろ過処理および膜処理による除去効果については、対象施設の原水試料からいずれの農薬類も検出されず、本研究では評価することはできなかった。カルタップの変化体であるネライストキシシは、塩素処理により速やかに分解されることを確認している⁵⁾。ジチオカルバメート系農薬は水や有機溶剤への溶解性が低い化合物であり、オクタノール/水分分配係数(log Pow)は、-0.26~1.79と疎水性が比較的大きい¹¹⁾。そのため、水道原水中では溶存態で存在せず、凝集沈殿処理で除去されると考えられた。

ピラクロニルは、ダイアゾール系除草剤で平成19年に農薬登録を受けている¹¹⁾。構造式は図1の様となり、水溶解度は0.051 g/L(20°C)と比較的親水性は低い。

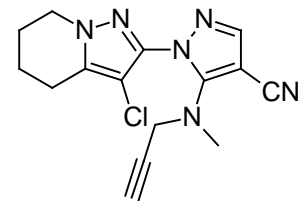


図1 ピラクロニルの構造式

加水分解性はpH4~9で半減期は1年以上と安定性の高い物質である。平成25年の全国出荷量は120tと報告されている¹¹⁾。図2に大阪府、京都府、滋賀県、奈良県、兵庫県および和歌山県におけるピラクロニルの年間出荷量の推移を示す。

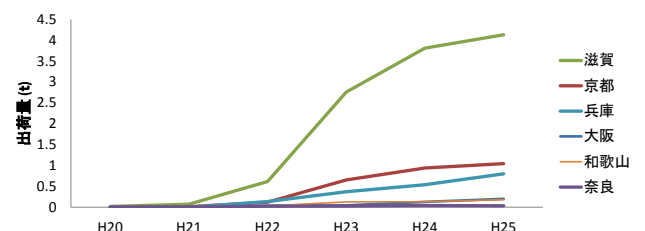


図2 滋賀県、京都府、兵庫県、大阪府、和歌山県および奈良県におけるピラクロニルの年間出荷量の推移¹²⁾

ピラクロニルは、関西において水道原水から検出され、出荷量も年々増加している農薬であるため、今後

も注視すべき農薬であると考えられた。

本研究は、平成 26 年度大阪府水道水中微量有機物質調査により実施された。各水道事業体との調整、採水、試料の搬入に関してご協力いただいた大阪府環境衛生課および各水道事業体の職員の方々に御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 水道法, 法律第 177 号, 昭和 32 年 6 月 15 日 (最終改正 平成 26 年 6 月 13 日法律第 69 号)
- 2) 厚生労働省健康局長: 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について, 健発第 1010004 号, 平成 15 年 10 月 10 日
- 3) 厚生労働省健康局長: 「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」の一部改正について, 健発 0328 第 7 号, 平成 25 年 3 月 28 日
- 4) 厚生労働省健康局長: 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について, 健水発第 1010001 号, 平成 15 年 10 月 10 日 (最終改正 平成 28 年 3 月 30 日健水発 0330 第 1 号)
- 5) 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 足立伸一: 直接注入-高速液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計 (LC-MS/MS)法によるネライストキシンを指標とした水試料中カルタップの定量, 水道協会雑誌, **84** (8), 2-7 (2015)
- 6) 中島孝江, 安達史恵, 吉田仁, 高木総吉, 小泉義彦, 田中榮次, 足立伸一: 蛍光検出-高速液体クロマトグラフィーによる水試料中グルホシネート, グリホサート, AMPA の同時分析, 第 51 回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 236-237 (2014)
- 7) 高木総吉, 吉田仁, 小泉義彦, 安達史恵, 中島孝江, 田中榮次, 足立伸一: 誘導体化-ガスクロマトグラフ-質量分析法を用いた水道原水および水道水中ジチオカルバメート系農薬の定量, 環境化学 (印刷中)
- 8) 小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水中のピラクロニル, フェリムゾンの分析法開発, 第 51 回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 230-231 (2014)
- 9) 小林憲弘, 久保田領志, 齋藤信裕, 木村謙治, 宮崎悦子, 平林達也, 水田裕進, 木村慎一, 宮本紫織, 大倉敏裕, 中村弘揮, 粕谷智浩, 古川浩司, 塚本多矩, 市川千種, 高原玲華, 林田寛司, 京野完, 佐久井徳広, 山本五秋, 齋藤香織, 五十嵐良明: 水道水中のイミノクタジン・ジクワット・パラコート LC/MS/MS 一斉分析法の妥当性評価, 環境科学会誌, **29** (1), 3-16 (2016).
- 10) 厚生労働省健康局水道課長: 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて, 健水発 0906 第 1 号, 平成 24 年 9 月 6 日
- 11) 社団法人日本植物防疫協会: 農薬ハンドブック 2011 年版 (2011)
- 12) 国立環境研究所化学物質データベース(2015 年 6 月 29 日アクセス)
(http://db-out.nies.go.jp/kis-plus/index_3.html)