

【短報】 全自動同定・定量データベースを用いた

群馬県内河川中農薬流出実態の解明

梅澤真一 佐藤侑介* 高坂真一郎** 中曽根佑一 井上俊 町田仁

Survey on Agricultural Chemicals in River Water of Gunma Prefecture by Using AIQS-DB

Shinichi UMEZAWA, Yusuke SATO, Shinichiro KOSAKA, Yuichi NAKASONE,
Shun INOUE, Hitoshi MACHIDA

標準物質を使用せずに多くの化学物質を一斉に測定できる全自動同定・定量データベース（AIQS-DB）を用いて群馬県内河川の農薬について調査を行った。調査の結果、定期的にモニタリングを行っている農薬だけではなく、今まで未把握であった農薬の検出も認められた。このことから、AIQS-DB をスクリーニングに用いることは有用であるといえる。

Key words : 農薬 Agricultural chemicals, ガスクロマトグラフ質量分析計 GC/MS, 全自動同定・定量データベース AIQS-DB

1. はじめに

化学物質は日常生活の様々な場面で活用されており、私達の暮らしを便利に変化させてきた。しかし化学物質の中には環境中に放出される量によって、人の健康や生態系に悪影響を与えるものがある。こうした影響を防ぐため、化学物質のリスク評価が行われ、その評価に基づき環境中の監視調査が行われている。化学物質の中でも農薬については農薬取締法に基づき、水濁基準・水産基準で291項目に対して水質基準が定められている。しかし、従来の測定方法では、農薬ごとに標準品を用意し、分析条件を検討する必要があるため、時間・労力的な負担が大きい。実際に当所で定量している農薬はごく一部に限られ、県内河川において大半の農薬の流出実態については不明なままである。

そこで期待されているのが、標準物質を保有していなくても多くの化学物質を迅速かつ効率的に解析できる全自動同定・定量データベース（AIQS-DB）である。これは、GC/MS の条件を固定し、化学物質のリテンションタイム、マススペクトル等の情報をあらかじめデータベースに蓄積しておくことで、標準物質を使用せずに自動で同定・定量が可能になるというものである。この AIQS-DB を利用した多成分同時分析法が当所で活用できれば、今まで測定未実施であった農薬の分析が可能となり、その監視体制の強化に繋がると期待される。

当所は、昨年度まで行われていた国立環境研究所リスク研究センターを中心とした I 型共同研究に参加し、水中の化学物質の測定を想定した AIQS-DB の構築を目指していたが、濃度算出プログラムはまだ実装されておらず、現在は定性分析のみ可能である。本調査ではこの AIQS-DB を利用し、群馬県内河川の農薬についてスクリーニング調査を行った。

* 現 薬務課

** 現 下水道総合事務所

2. 調査方法

2.1. 調査対象物質

調査対象物質は AIQS-DB に登録されている GC/MS で測定可能な農薬 410 物質とした。このうち、水濁基準または水産基準で基準値が設けられている農薬は 149 種である。

2.2. 調査地点および調査頻度

調査地点は、県内を流れる一級河川利根川の本流から 3 地点とその支流の環境基準点 9 地点の計 12 地点とした (図 1)。2015 年 6 月から 11 月にかけて月 1 回の採水を行い、それぞれ分析を行った。

- ① 利根川1(月夜野橋)
- ② 赤谷川(小袖橋)
- ③ 片品川(二恵橋)
- ④ 吾妻川(吾妻橋)
- ⑤ 利根川2(福島橋)
- ⑥ 烏川(岩倉橋)
- ⑦ 神流川(神流川橋)
- ⑧ 広瀬川(中島橋)
- ⑨ 早川(前島橋)
- ⑩ 石田川(古利根橋)
- ⑪ 休泊川(泉大橋)
- ⑫ 利根川3(昭和橋)



図 1 採水地点

2.3. 実験方法

試料採取日当日に、試料水 1000 mL をろ紙 (孔径 1 μm) でろ過した後、アセトン 5 mL、超純水 5 mL でコンディショニングした固相カートリッジ (InertSep PLS-3) に 20 mL/min. の速度で通水した。固相抽出カラムを遠心分離器により 3000 rpm、10 分間脱水後、窒素吹付け乾燥を行った。乾燥後、アセトン 3 mL で溶出し、乾固直前まで濃縮した後、ヘキサンで 1 mL に定容したものを分析試料とした。この分析試料について GC/MS (Agilent 6890/5973) による scan モードでの分析を行い、AIQS-DB による解析を行った。なお、測定条件については、表 1 のとおりとした。

表 1 測定条件

機器	Agilent GC/MS 6890、5973MSD
カラム	DB-5MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 mm
昇温条件	40 $^{\circ}\text{C}$ (2 min.) - 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ - 310 $^{\circ}\text{C}$ (5 min.)
キャリアガス	He 1.2 mL/min. (定流量)
注入口温度	250 $^{\circ}\text{C}$
トランスファー温度	300 $^{\circ}\text{C}$
注入法	スプリットレス 1 μL
スキャン範囲 (m/z)	33~600

3. 結果および考察

調査の結果、表 2 に示した 17 種類の農薬が検出された。これらの農薬のうち基準が設定されているものは 12 種あったが、そのうち当県で定期的にモニタリングを行っているものは 3 種に留まった。また、検出された農薬の中には今回初めて同定したのものも含まれており、AIQS-DB をスクリーニングに用いることは有用であったといえる。なお、当所で標準品を所持している農薬については並行して定量分析も行ったが、基準値を超過しているものはなかった。

表 2 検出農薬一覧

主な使用場所	農薬名	検出数 (72検体中)	最高検出濃度 [$\mu\text{g/L}$]
水田	プロモブチド	20	1.414
	プレチラクロール	8	0.612
	エスプロカルブ	6	0.852
	イゾプロチオラン*	4	0.361
	チオベンカルブ*	1	0.336
	モリネート	1	0.076
	ブタクロール**	1	-
	ベンフレセート**	1	-
	(ジメピペレート)	1	-
	水田・畑	フェノブカルブ*	8
フルトラニル		2	0.547
ベンシクロン (マラチオン)		1	0.578
(トルクロホスメチル)		1	0.133
畑	メトラクロール**	3	0.102
	(アメトリン)**	2	-
その他	(ジクロベニル)	1	-
		4	0.084
合計		65	※SIMで測定

()なし:基準値設定済農薬 ()あり:基準値未設定農薬
*:定期的にモニタリング **:新規検出農薬

検出された農薬を主に使用される場所で区別し、採水月ごとに分けたものを図2に示す。主な使用場所をみると水田で使用する農薬が大半を占めていた。また、農薬が検出される時期は田植えの時期である6月、7月が全体の8割以上を占め、9月以降はほとんど検出されなかった。これらのことから、水田からの農薬流出は河川水中の農薬検出に大きく影響していることが考えられる。

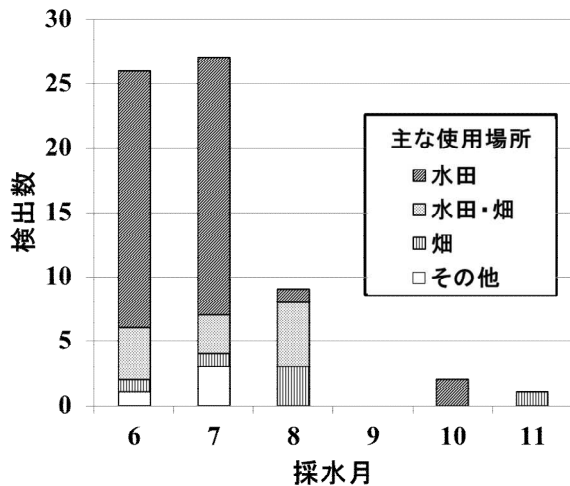


図2 月ごとの農薬検出数

また、検出された農薬を採水地点ごとに分けたものを図3に示す。採水地点8, 9, 10(広瀬川、早川、石田川)など、県中央部から県東部の平野部を流れる河川で農薬検出頻度が高かった。

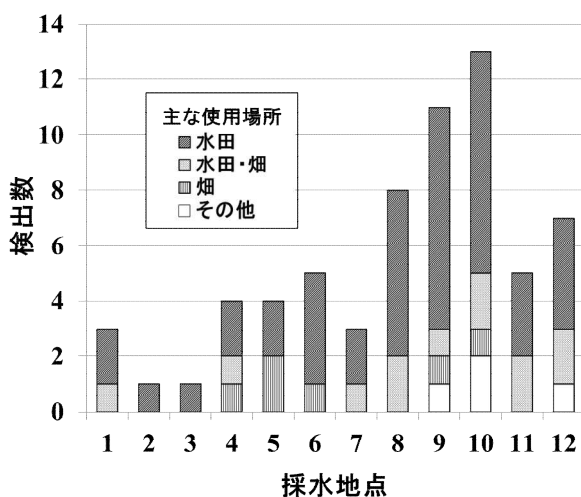


図3 地点ごとの農薬検出数

これらの河川流域の土地利用状況の割合を図4に示す。水田と畑の割合は河川ごとに異なり、早川など畑(その他農用地)の割合が高い河川

でも水田で使用する農薬が大部分を占めることから、畑等と比べると水田から農薬が流出しやすいことが考えられる。

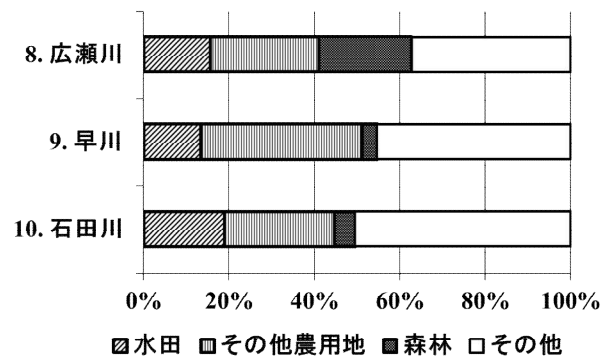


図4 河川流域の土地利用状況

4. まとめ

AIQS-DBを用いて県内河川中の農薬について調査したところ、これまで未把握であった農薬成分が検出された。また、今回の調査地域・期間では農薬の検出は6月から7月に集中していることから、県内河川の農薬流出状況を把握するためには、この時期に調査を行うことが望ましく、現状7月上旬に行っている農薬の要監視項目調査は適切であるとわかった。

今回新たに確立できた分析法を利用することで、農薬のスクリーニング分析を効率的に行うことができる。基準が設定される農薬項目数は今後も増加していくことが予想されるため、検出された農薬に対し標準品をあらかじめ備えておくことで、今までよりも地域の実態に合わせた監視体制を築くことができると考えている。

文献

- 門上希和夫, GC-MS 用全自動同定・定量データベースシステムの開発, 島津製作所テクニカルレポート, 2012, C146-0297, 6p.
- 環境省 化学物質環境実態調査
国土交通省国土政策局国土情報課、国土数値情報、<http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/jpgis/datalist/KsjTmplt-L03-a.html>
- 農薬取締法第3条第1項第4号から第7号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準、昭和46年3月2日農林省告示346号