

[資 料]

兵庫県下における水道原水および水道水中カーバメート系農薬の実態調査

巻 幡 希 子^{1*}川 元 達 彦¹谷 本 高 敏¹河 野 義 一²

I はじめに

カーバメート系農薬は殺虫剤や殺菌剤として一般的に使用されている農薬である。近年、カーバメート系農薬であるメソミル、ベノミル、アルジカルブおよびカルバリルが内分泌攪乱作用を持っているという疑いが生じている¹⁾。また、2004年4月から施行される水道法改正に伴い、水質管理目標設定項目に農薬類101種類がリストアップされ、新たに数種のカーバメート系農薬の目標値が示された²⁾。内分泌攪乱化学物質は非常に微量で生体に影響を与えるため、水道水の安全性を確保するためには、水中農薬の低濃度レベルにおける測定が必要である。

カーバメート系農薬の多くが、熱に不安定なため、HPLC-蛍光光度法³⁾で分析されてきた。しかし、HPLC-蛍光光度法で得られる蛍光スペクトルは特異性が低いので、最近、LC/MS法が使用されるようになってきている。LC部で良好な分離を得るための移動相への添加剤や不揮発性の緩衝液がイオン化効率を下げることにによりMS部における検出感度を低下させるため、添加剤の低減化⁴⁾やポストカラムにおける不揮発性緩衝液の除去法⁵⁾など、種々の検討が行われている。著者らは、移動相に添加剤を使用しないアセトニトリル/水系を用いたLC/ESI/MSによる迅速かつ高感度なカーバメート系農薬10種類（内分泌攪乱作用が疑われる上記4農薬を含む）の一斉分析法の開発を行った⁶⁾。今回、この方法を用いて、兵庫県下の水道原水および水道水中カーバメート系農薬10種類の濃度を測定したので報告する。

II 材料と方法

1. 試料

¹水質環境部, ²健康生活部健康局生活衛生課

* 別刷請求先: 〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29

兵庫県立健康環境科学研究所
水質環境部 巻 幡 希 子

2002年5月から11月までに当センターで行った飲料水水質試験およびゴルフ場使用農薬に関わる水質試験の検体131試料(56地点, 原水84検体, 水道水47検体)を対象とした。

2. 測定対象農薬

環境ホルモン作用が疑われているメソミル、ベノミル、アルジカルブ、カルバリルに、兵庫県下で使用されている⁷⁾オキサミル、エチオフェンカルブ、ベンフラカルブ、フラチオカルブ、カルボスルフェンおよびベンフラカルブおよびカルボスルフェンの分解物であり、水道水質監視項目として指針値が設定されているカルボフランの合計10種のカーバメート系農薬を測定対象農薬とした。ベノミルは有機溶媒中で速やかにカルベンダジムに分解するため⁸⁾、カルベンダジムとして測定した。

3. 分析方法

既報に示したLC/ESI/MS法⁶⁾を用いて分析した。pH3.5に調整した試料水500mLを固相カートリッジ(Sep Pak Plus PS-2)に10ml/minの速度で通水し、保持された農薬をアセトニトリル3.5mlを用いて溶出後、窒素ガス気流下で0.5mlまで濃縮したものを検液としてLC/ESI/MSによって測定した。

III 結果および考察

1. 農薬別検出状況

分析対象とした10種の農薬のうち検出されたのはオキサミル、メソミル、カルベンダジムおよびカルボフランの4種であった。カルベンダジムとカルボフランは日本では農薬登録されておらず、使用されていないが、カルベンダジムはベノミルやチオフェネトメチルの、カルボフランはベンフラカルブやカルボスルフェンの分解物として知られ、これらの農薬は兵庫県下でも比較的多く使用されている⁷⁾。検出された農薬の検出状況を表1に示す。最も多くの地点から検出されたのは、カルベンダジムで56地点のうち15地点から検出された。調査時

表1 農薬別検出状況

	オキサミル	メソミル	カルベンダジム	カルボフラン
検出地点数/全56	8	3	15	8
検出検体数(原水)/全84	16	6	16	9
検出検体数(水道水)/全47	0	0	1	5
最高濃度 (ng/L)	510	240	63	42
検出下限値 (ng/L)	4	1	0.3	0.4

表2 水源別検出地点数および検出濃度範囲

水源種別	オキサミル	メソミル	カルベンダジム	カルボフラン	調査地点数	調査検体数
深井戸	2 4 - 25	0 0	0 0	0 0	6	12
浅井戸	3 20 - 200	0 0	10 0.3 - 63	4 0.4 - 4.5	28	54
伏流水	0 0	0 0	1 0.3	1 0.9 - 3.3	3	7
河川水	1 510	2 28 - 31	3 0.3 - 36	3 0.4 - 42	16	41
湖沼水	0 0	0 0	1 15	0 0	1	4
ゴルフ場調整池	2 47 - 350	1 20 - 240	0 0	0 0	2	13

上段：検出地点数

下段：検出濃度範囲 (ng/L)

期を変えて2回測定した地点もあるので検体数は地点数より多いが、すべての原水からの検出率はオキサミルおよびカルベンダジムが19%、メソミルが7%、カルボフランが11%であった。水道水からの検出率はカルベンダジムが2%、カルボフランが11%であり、オキサミルおよびメソミルは全く検出されなかった。監視項目として指針値が設定されているカルボフランの最高濃度は42ng/Lであることを示したが、指針値5 μ g/Lの1%以下であった。

2. 水源別検出状況

水源別農薬検出地点数および検出濃度範囲を表2に示した。浅井戸28地点のうち農薬が検出されたのは13地点で、検出率46%と最も高い値を示した。深井戸は調査した6地点のうち2地点から検出され、検出率は33%であった。被圧帯水層から取水する深井戸（深度30m以上）に比べ、不圧地下水を取水する浅井戸（深度10~30m）は地表に散布された農薬が混入し易いものと考えられた。また、これら井戸水からの検出率はゴルフ場や水田などから農薬が流入し易いと考えられる河川水からの検出率（31%）より高い検出率であった。兵庫県における上水道の水源の種類は、井戸水などの地下水の数が、河川水や湖沼水である表流水の約5倍で、水道原

水として用いている水量としては、両者ほぼ同程度となっており⁹⁾、地下水に大きく依拠している当県としては、今後、監視強化の水源として注目すべきである。

3. 各農薬の月別検出率

月毎の調査地点数に対する各農薬の検出地点数の割合を図1に示した。調査地点数が月によって異なるため、統計的に傾向を明らかにすることは出来なかった。兵庫県では水道水質管理計画に基づく水道原水および水道水の水質検査を農薬使用の多い6月および10月に行っているが、今回の結果でも比較的6月および10月によく農薬が検出されていた。しかし、カルベンダジムは5、6、

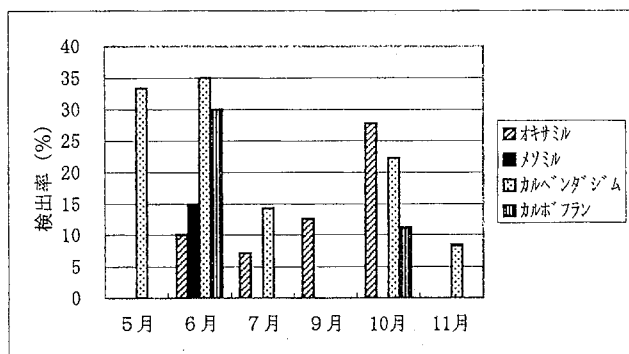


図1 各農薬の月別検出率 (%)

7, 10, 11月のいずれの月も検出されていた。前駆物質であるベノミルおよびチオファネートメチルの使用量が比較的多いこと、オキサミル、メソミルおよびカルボフランが春と秋を中心に使用される殺虫剤であるのに比べ、ベノミルおよびチオファネートメチルは殺菌剤として季節を問わず散布されること、チオファネートメチルに土壤残留性¹⁰⁾があり、ベノミルに比べ徐々にカルベンダジムに変化すること¹¹⁾などが原因ではないかと考えられた。

4. 浄水処理過程での農薬の除去性

浄水処理過程における農薬の除去性を評価するために、農薬が検出された原水とその水道水について農薬濃度を検討した。原水と水道水がそろっていた19組のうち原水から農薬が検出されたAからNの16組14地点について原水および水道水中農薬濃度を図2に示した。C地点とD地点は6月と10月の2回測定したものである。オキサミルはA, Bの2地点の原水から検出したが、いずれも水道水からは検出しなかった。メソミルもC, D2地点の6月の原水から検出したが、いずれも水道水からは検出しなかった。カルベンダジムは10地点11原水から検出したが、水道水からは1地点から痕跡程度が検出ただけであった。カルボフランは8地点9原水から検出し、その内の水道水5検体から0.9ng/Lから12ng/Lの濃度で検出した。農薬の水道水中濃度を原水中濃度で割った値を浄水処理後の残存率とするとカルボフランの

残存率は22%から93%で、カルボフランは比較的除去性の悪い農薬であることが考えられた。著者らの過去の実験において⁶⁾、水道水中の塩素によってカルベンダジムは比較的良く分解されたが、カルボフランは全く分解されなかった。このことから、カルボフランの除去性の悪さの一因として、浄水処理過程で添加される塩素によって分解されにくいことが考えられた。

オキサミルおよびメソミルは例数が少なかったため、各2例の結果から除去性を評価することは困難であった。今後、原水のみ測定している地点は出来るだけ水道水も採水し測定する必要があると考えられる。また、低濃度ではあったが水道水中から検出された農薬について、オゾンによる分解や活性炭吸着による除去性に関する調査研究を行う必要がある。

IV まとめ

2002年5月から11月までに採水した兵庫県下の水道原水および水道水131試料について、10種類のカーバメート系農薬を測定した結果、オキサミル、メソミル、カルベンダジムおよびカルボフランが検出された。浅井戸水からの検出率は46%と河川水よりも高かった。また、浄水処理過程における除去性はカルボフランが比較的悪いことが分かった。

文 献

- 1) 環境庁：「外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について」－環境ホルモン戦略計画 SP EED'98, 1998年5月
- 2) 厚生科学審議会生活環境水道部会水質専門委員会：「水質基準の見直し等について」, 2003年4月
- 3) 上水試験方法2001版, p424-427, 日本水道協会出版, 東京 (2001)
- 4) Crescenzi, C., Corcia, A. D., Guerriero, E. and Samperi, R. : Development of a multiresidue method for analyzing pesticide traces in water based on solid-phase extraction and electrospray liquid chromatography mass spectrometry. Environ. Sci. Technol., 31, 479-488 (1997)
- 5) Gardner, M. S., Voyksner, R. D. and Haney, C. A. : Analysis of pesticides by LC-electrospray-MS with postcolumn removal of nonvolatile buffers. Anal. Chem., 72, 4659-4666 (2000)
- 6) Makihata, N., Kawamoto, T. and Teranishi, K. : Simultaneous analysis of carbamate pesticides in

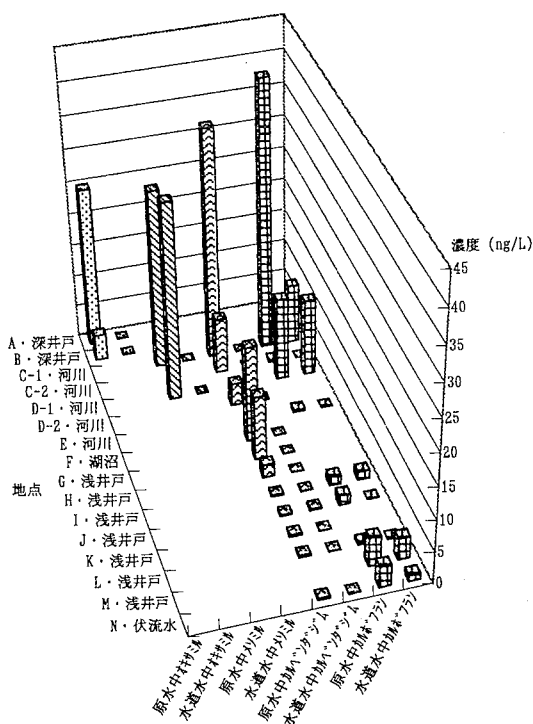


図2 浄水処理過程での農薬の除去性

tap and raw water by LC/ESI/MS. Anal. Sci., 19, 543-549 (2003)

7) 農薬データベース, 県別の出荷量

<http://w-chemdb.nies.go.jp/kis-plus/n-start.ASP>

8) Roberts, T. and Hutson, D. H. : Metabolic Pathways of Agrochemicals Part 2, p.1113-1119, Royal Society of Chemistry, U.K. (1999)

9) 兵庫県県民生活部生活衛生課 : 水道施設現況調書,

2002年3月

10) 上水試験方法解説編 2001 版, p488, 日本水道協会出版, 東京 (2001)

11) Roberts, T. and Hutson, D. H. : Metabolic Pathways of Agrochemicals Part 2, p.1134-1137, Royal Society of Chemistry, U.K. (1999)

(受理 : 2003年11月25日)