

河川水からの農薬の分解生成物の検出

岐阜大学工学部

酒向 泰康

同上

正会員

松井 佳彦

同上

正会員

松下 拓

1. 序論

現在では様々な農薬が使用され、病虫害・雑草などの防除に多大な効果をもたらしている。しかし、大量の農薬を使用することにより、環境中へ放出された農薬による土壌・河川環境の汚染も懸念されている。環境中へ放出された農薬は、土壌中で太陽光や土壌中の微生物によって分解され、降雨などにより河川水中に流出する。それらの分解によって農薬原体の形態が変化し、強い毒性を持った分解生成物が生成される危険性がある。例えば、殺虫剤 Fenitrothion が微生物分解されることにより、強い毒性を持った Amino-fenitrothion が生成されることが、我々の研究グループによりすでに報告されている。しかし、水道法で測定が義務づけられている農薬があるなど、原体濃度のモニタリングはある程度実施されているが、その分解生成物についてはほとんど注意が払われていないのが現状である。調査研究としては、Kalkhoff らが除草剤 Atrazin, Metolachlor などの分解生成物の河川水中からの検出を試み、農薬原体よりも高い濃度で分解生成物を検出したと報告している程度である。そこで本研究では、農薬原体の分解生成物を対象とし、河川水中からの検出を試みることを目的とする。

2. 実験方法

2-1. 採水

採水地点を伊自良川架設橋の柳戸橋(岐阜市)とし、ポリエチレン製のバケツにより河川水を 20L くみ上げ、ポリエチレン製の容器に分析まで 4℃にて冷蔵保存した。また、2004 年 7 月 28 日から 11 月 13 日まで毎日採水した。

2-2. 分析方法

採水した河川水の懸濁物を除去するため、孔径 7μm のろ紙(5A, ADVANTEC 製)でろ過し、そのろ液を孔径 0.2μm のメンブレンフィルター(親水性 PTFE, ADVANTEC 製)を用いてろ過した。処理後の河川水 10 L を PS-2 カートリッジ(Waters 製)にて、流量 20mL/min で固相抽出した。固相抽出後のカートリッジ内の有機物をアセトニトリル(Wako 製)10mL で抽出し、遠心濃縮機にてアセトニトリルを完全に揮発させた。得られた残渣をアセトニトリル 1mL にて再溶解し、ガスクロマトグラフ質量分析計(Agilent 製、以下 GC/MS)で測定した。

2-3. 検出方法

2-3-1. 農薬原体検出方法

27 種類の農薬原体(表 1)を GC/MS で測定した。

2-3-2. 分解生成物検出方法

既存の文献から得られた 3 農薬 25 分解生成物(表 2)を調査対象とした。

3. 結果と考察

3-1. 農薬原体について

表1 分析対象とした農薬原体

	検出された農薬		検出されなかった農薬	
殺虫剤	Fenobucarb	Fenitrothion	Carbosulfan	Chlorpyrifos
	Diazinon	Fenthion	Fenamiphos	
殺菌剤	Malathon	Methidathion		
	Isoxathion	Phenthoate		
	Pyridaphenthion			
除草剤	Isoprothiolane	Pyroquilon	Chlorothalonil	Captan
	Edifenphos	Fthalide		
	Iprobenfos			
			第Ⅶ部門 2/2 酒向 泰康	
除草剤	Molinate		Bentazone	Benthiocarb
			Dimethametryn	Oxasiazon
			Simazine	Simetryn

表2 分析対象とした農薬分解生成物

GC/MS で測定した 7 月 28 日～11 月 13 日までのサンプル中で 27 種類中 15 種類の農薬が検出された。表 1 に河川水中からの検出・非検出農薬の概要を示す。このうち下線で示した殺虫剤 Fenobucarb, Fenitrothion と、殺菌剤 Isoprothiolane, Pyroquilon の 4 原体はすべてのサンプルで検出された。

3-2. 分解生成物について

GC/MS で測定した結果、殺虫剤 Fenitrothion の光分解生成物である Methyl-parathion が、分析した 98 サンプル中 19 サンプルで検出され、その最高濃度は 0.73μg/L であった。また、Fenitrothion の他の分解生成物と、Diazinon, Malathon, Molinate の分解生成物は検出されなかった。

Methyl-parathion とその親農薬である Fenitrothion の濃度変化を図 1 に示す。9 月 1 日から 11 月 13 日の Fenitrothion と Methyl-parathion の平均濃度はそれぞれ 0.42μg/L, 0.04μg/L であった。すなわち Methyl-parathion は、親農薬である Fenitrothion の 1/10 の濃度が検出されたことになる。更に、9 月 8 日, 9 月 16 日, 9 月 29 日, 9 月 30 日, 10 月 17 日, 10 月 22 日には Fenitrothion よりも高濃度で検出され、特に 9/30 には Fenitrothion の 2.0 倍の濃度であった。

本研究で検出された Methyl-parathion は、有機リン殺虫剤として 1952 年に登録された農薬である。Methyl-parathion は強力な殺虫剤であったが、強い経皮毒性により中毒死亡事故が各地で発生したため 1971 年に失効した。Methyl-parathion は毒性の強さから当時は水質汚濁防止法(1970 年)などで水質調査対象物として登録されていたが、失効に伴い現在は調査対象にはされていない。しかし、これまで室内実験では、他の農薬からの変換が報告されていたのみであったが、今回の調査において検出されたことから、環境中での Methyl-parathion の動態について注意を払う必要があるのではないかと考える。

4. 結論

本研究により得られた知見を以下にまとめる。

- ・ 伊自良川河川水中から Fenitrothion の光分解生成物である Methyl-parathion が検出された。
- ・ Fenitrothion の他の分解性生物、Diazinon, Malathon, Molinate の分解生成物は確認されなかった。

以上のことから、農薬原体にのみ注意を払うのではなく、農薬原体の分解生成物(特に Methyl-parathion)についても、環境中での動態に注意を払う必要があると提言できる。

農薬原体	分解生成物
Fenitrothion	Amino-fenitrothion
	Fenitrothion-oxon
	Methyl-parathion
	S-methyl isomer of fenitrothion
	4-hydroxy fenitrothion
	3-aldehyde-4-hydroxy fenitrothion
	3-carboxymethyl fenitrothion
	3-carboxymethyl-4-hydroxy fenitrothion
	3-hydroxy-4-amino fenitrothion
	3-methyl-4-nitrophenol
Diazinon	Diazinon-oxon
	Diethylthio-phosphate
	Diazinon aldehyde
	Diazinon methyl ketone
	Hydroxy diazinon
	Hydroxy diazinon-oxon
	Hydroxyethyl derivative of diazinon
	2-hydroxy diazinon
Molinate	2-isopropyl-4-methyl-6-hydroxypyrimidine
	Molinate alcohol
	4-OH-molinate
	4-oxon-molinate
	3-OH-molinate
	3-oxon-molinate
	2-oxon-molinate

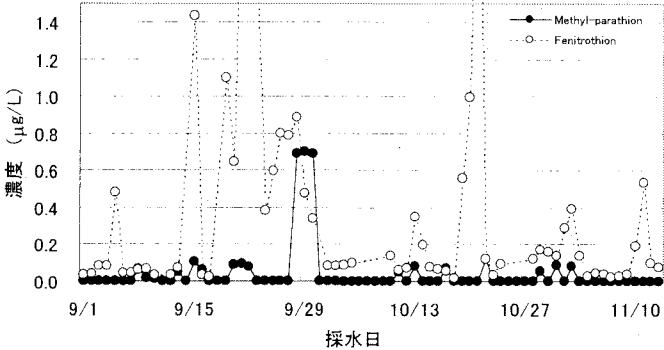


図1 Methyl-parathionとFenitrothionの濃度変化