

3. 高分解能液体クロマトグラフ質量分析計によるスクリーニング分析調査に関する報告(その2)

中野 耕太
外山 義隆
今中 壮一

1. はじめに

高分解能液体クロマトグラフ質量分析計（以下、LC-HRMS）は、高い分解能を有しており、近接した m/z のイオンを分離することで精密質量を取得することができる。標的イオンを選択的に抽出できることから定性分析に長けている装置であり、LC-HRMS の利点を活かしたスクリーニング分析法が近年試みられている¹⁾。スクリーニング分析により網羅的に得られた情報とデータベースの情報を照合することで、標準物質を用いなくても含有する物質の検出及び推定が可能となり、さらに平常時のデータを蓄積し、水質事故発生時に平常時との差異を解析することで、事故原因物質を捉えることも可能と考えらえる。このことから、LC-HRMS を用いて、淀川水系における微量有機物についてスクリーニング分析を行い、その存在実態を調査した。

本稿では、定期的にスクリーニング分析したデータから農薬類について着目し、その検索を行った結果及び原水から検出されたもののうち、標準物質による同定を行った成分について、浄水処理過程における挙動を調査した結果を報告する。

2. 調査方法

2. 1 試薬

精製水は、水道水を超純水製造装置（Milli-Q Integral 10、Merck 製）で精製したものを使用した。メタノール（関東化学製あるいは富士フィルム和光純薬製）及び酢酸アンモニウム（ジールサイエンス製）は LC/MS 用を使用し、チオ硫酸ナトリウム（関東化学製）は特級を使用した。農薬標準品は、富士フィルム和光純薬製農薬混合標準液（WQ-1-2, WQ-2, 3, 4, 6, 9）および、農薬標準品原体としてアミトラズ、オキシシン銅、クロロニトロフェン（CNP）アミノ体、チオファネートメチル、クロラントラニリプロール、イブフェンカルバゾン、イマゾスルフロン、メタゾスルフロン（以上、富士フィルム和光純薬製）、2, 2-DPA（ダラボン）（関東化学製）、カルベンダジム（MBC）、ヘキサジノン（以上、Dr. Ehrenstorfer 製）を使用し、各 0.5 $\mu\text{g/L}$ （フェンチオン（MPP）およびその代謝物、イプロジオンについては 1 $\mu\text{g/L}$ ）の 10%メタノール標準溶液を調製した。ただし、カルタップはネライストキシンとして、ベノミルは MBC として測定した。

2. 2 分析装置

本調査で使用した LC-HRMS システムは、LC 部：Vanquish Flex UHPLC、MS 部：Q Exactive Focus（いずれも Thermo Fisher Scientific 製）から構成されている。スクリーニング分析における LC 部の分析条件は表-1 のとおりであり、MS 部の分析条件は既報²⁾に従った。

2. 3 試料の採取及び前処理

試料は 15mL ポリプロピレン製遠沈管（サンブラテック製）に採取し、満水にして直ちに密栓した。試料に残留塩素が含まれる場合は、0.3%チオ硫酸ナトリウム水溶液 20 μL を予め加えた 15mL ポリプロピレン製遠沈管に採取した。その後、10%量のメタノールを加えて混合し、スクリュバイアル（LC/MS 用、Waters 製）に分取したものを検体とした。なお、濁質を含

表-1 LC分析条件

LC		Thermo Fisher Scientific Vanquish Flex UHPLC							
Column		Waters ACQUITY UPLC BEH C18 1.7 μm 2.1 $\times$ 100mm							
Mobile phase	A	100mM Ammonium Acetate							
	B	Methanol							
	C	H ₂ O							
Flow rate		0.3mL/min							
Injection vol.		50 μL							
Column temp.		40 $^{\circ}\text{C}$							
Gradient	Time[min]	0	3	13	16	16.01	20	20.01	30
	A[%]	5	5	5	5	5	5	5	5
	B[%]	2.5	2.5	92.5	92.5	95	95	2.5	2.5
	C[%]	92.5	92.5	2.5	2.5	0	0	92.5	92.5

有する試料は、試料に 10% 量のメタノールを加えて混合した後に 1.5mL ポリプロピレン遠沈管に分取し、8,000×*g* で 20 分間遠心分離を行った後の上清をスクリーバイアルに分取したものを検体とした。

2. 4 調査地点

採水地点を図-1 に示す。淀川本川 9 地点、淀川本川に流入する支川 5 地点とした。令和 2 年度の採水回数は、淀川本川は 4 月、7 月、10 月の 3 回、支川は 5 月および 11 月の 2 回、柴島浄水場原水については 4 月から 11 月までの週 1 回 (N=35) である。

また、柴島浄水場原水で検出された物質については、浄水処理フローを図-2 に示すが、各処理過程のスクリーニング分析データを解析し、浄水処理過程における挙動調査を行った。

2. 5 浄水処理性調査

2. 5. 1 砂ろ過処理実験

直径 3 cm、長さ 100cm のアクリル製円筒型カラムにろ過砂 (新砂) を層厚 60cm となるように充填したものを使用した。砂ろ過処理

水に農薬類を 10 μ g/L となるよう添加し、上記カラムにろ過速度 90m/d で通水後採水し、分析を行った。なお、アンモニア態窒素の除去率は、水温 29℃では 40%、水温 8℃では 1%未満であった。

2. 5. 2 オゾン処理実験

オゾン発生装置 WAT-08 (ラウンドサイエンス社製) を用いてパッチ式のオゾン処理実験を行った。砂ろ過処理水 (高水温時 29℃、低水温時 9℃) に各農薬標準溶液を 10 μ g/L となるよう添加した試料 5 L に、毎分 0.2mg/L の割合でオゾンガスを送気し、オゾン処理を行った。処理開始直後および 1、3、5、10、15、30、45 分後に残留オゾン濃度を測定し、採水を行ったのち、直ちにチオ硫酸ナトリウム水溶液を添加して試料中の残留オゾンを分解した後、分析を行った。なお、オゾン処理実験においては後オゾン処理を想定し、実処理において溶存オゾン濃度 (C) と接触時間 (T) の積である CT 値が 2.5 (mg・min/L) となるように溶存オゾン濃度制御をしていることから、平常時の CT=2.5 とオゾン処理強化を想定した CT=5.0 の条件下でオゾン処理性を評価した。

2. 5. 3 GAC 処理実験

直径 3 cm、長さ 100cm のアクリル製円筒型カラムに本市浄水場で約 5 年使用後の GAC (以下、経年炭) または未使用の GAC (以下、新炭) を層厚 60cm となるよう充填したものを実験に用いた。なお、薪炭は石炭系で水蒸気賦活をした有効径 0.6mm のものを用いた。砂ろ過処理水に農薬類を 10 μ g/L となるよう添加し、空間速度 (SV) 5/h で通水した。なお、水温は経年炭実験時で 29℃ (高水温期想定) および 8℃ (低水温期想定)、新炭実験時で 30℃ (高水温期想定) および 8℃ (低水温期想定) であった。本実験で使用した経年炭は、アンモニア態窒素除去率として 29℃において 95%以上、8℃において 1%未満であり、高水温期に GAC 層内の生物処理能を有していた。

2. 5. 4 塩素処理実験

精製水に農薬類を 10 μ g/L となるよう添加した試料 200mL に、塩素注入率が 2 mg/L となるよう塩素水を加え、密栓後、十分に攪拌し、室温 20℃にて遮光して静置した。試料は塩素添加から 2 時間及び 24 時間後に採水し、直ちにチオ硫酸ナトリウム水溶液を添加して試料中の残留塩素を除去した後、分析を行った。



図-1 採水地点

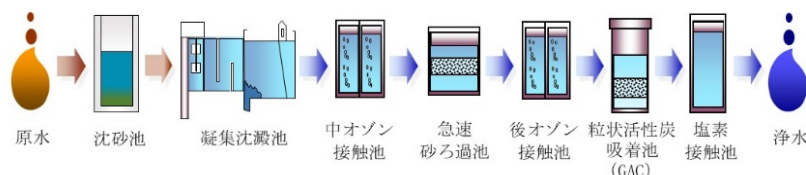


図-2 本市浄水場の浄水処理フロー

3. 結果及び考察

3. 1 標準試料による農薬類の検出試験

本市の水質管理計画で定める農薬試験の測定対象が本条件で測定可能であるか確認するために、標準試料を用いて検出試験を行った。附表に測定結果を示す。なお、本調査においては、濃度が $0.5 \mu\text{g/L}$ の標準試料におけるピーク面積値が 500,000 以上であるものを検出可能とした。ピークが検出されないか、それでも非常に感度が悪く、ノイズとの区別がつかなかった物質に関しては検出不可とした。また、ブランク試料測定時に測定対象物質と同一保持時間、同一 m/z の妨害ピークが存在する場合や、保持時間が 1.5 分以内で、カラムに保持されなかった物質は検出不可とした。

農薬類(水質管理目標設定項目 15)の対象農薬リストに掲載されている農薬(以下、対象リスト農薬)は、測定対象とした 100 農薬 114 物質のうち、84 農薬 97 物質が本法で検出可能であることがわかった。ダラポン、EPN、オキシシン銅、ネライストキシン、キャプタン、クロロニトロフェン、シアノホス、ジクロベニル、ジスルホトン、トリクロピル、トリフルラリン、フェニトロチオン、プロシミドンおよびベンフルラリンはピークが検出されないか、感度が不十分であったため、検出不可とした。これについては、本条件ではイオン化されないか、イオン化効率が悪かったためと考えられる。また、チウラムは標準試料と同程度の大きさの妨害ピークが認められたこと、アシュラムは保持時間が 0.81 分とほぼ保持されなかったことから検出不可と判断した。要検討農薬、除外農薬、その他農薬についても同様に解析したところ、イブプロジオン、ペントキサゾン、クロルピリホスメチル、クロロネブ、トルクロホスメチル、ビフェノックスを除く 81 種類が検出可能であった。前年度の柴島浄水場原水スクリーニング²⁾によって検出されたヘキサジノン、メタゾスルフロンおよびクロラントラニリプロールはすべて検出可能であった。

以上より、本条件では、標準試料で測定対象とした 187 種類のうち、165 種類の農薬が検出可能であると判断した。

3. 2 淀川水系における農薬類のスクリーニング分析

表-2 本川調査で検出された農薬と検出回数

3. 2. 1 淀川本川調査

淀川本川のスクリーニング調査で検出された農薬、および各調査地点での検出回数を表-2 に示す。

瀬田川および宇治川ではテフリルトリオンやダイムロンをはじめとした水稻用除草剤が測定期間を通して多く検出された。ピロキロンやアゾキストロビン、イソプロチオランといった水稻に適用のある殺菌剤の検出頻度も高いことから、瀬田川、宇治川の水は周辺地域の稲作の影響を強く受けていることが考えられた。また、柴島浄水場原水で頻繁に検出されるプロモブチドは瀬田川、宇治川で特に多く検出されたことから、浄水場原水に与える影響が大きいと考えられた。

木津川では瀬田川・宇治川と同様、水稻用農薬が多く検出された。除草剤、殺菌剤に加え、殺虫剤も多く検出された。特にクロチアニジンやジノテフランといったネオニコチノイド系農薬は頻繁に検出される傾向があった。このため、浄水場原水でもこれらネオニコチノイド系農薬は頻繁に検出されたが、これは木津川由来であると考えられる。

桂川では4月にはテフリルトリオン、ダイムロン、プロモブチドが検出されず、また、7月、10月も他の調査地点に比べて検出される農薬の種類が少なく、またピーク面積値も小さい傾向にあったこ

農薬名	用途	検出回数							
		瀬田川	宇治川	木津川	桂川	枚方左岸	枚方右岸	扇町左岸	扇町右岸
ベンタゾン	除草剤 (水稻)	3	3	3	3	3	3	3	3
テフリルトリオン		3	3	3	2	3	3	3	3
シメトリン		3	3	3	1	3	3	3	3
プロモブチド		3	3	1	2	3	3	3	3
ダイムロン		3	3	3	2	2	3	2	2
ピラクロニル		2	2	1	1	3	3	2	2
メタゾスルフロン		1	2	1	0	1	1	2	1
ベンディメタリン		1	1	1	1	1	1	1	1
メフェナセツ		1	1	1	1	1	1	1	1
ハロスルフロメチル		0	1	1	0	1	1	1	0
ピリミノバックメチル		0	0	1	0	1	1	0	0
シメタメトリン		1	1	0	0	0	0	0	0
イブフェンカルバゾン		0	0	1	0	0	0	0	0
ジウロン(DCMU)		3	3	3	3	3	3	3	3
プロマシ	除草剤 (水稻以外)	3	3	3	3	3	3	3	3
ヘキサジノン		3	3	3	3	3	3	3	3
アトラジン		1	1	1	1	1	1	1	1
メトラクロール		0	1	2	0	2	1	1	1
メコプロップ(MCPP)	殺虫剤	1	1	1	0	1	1	1	1
プロピザミド		0	1	1	0	1	0	1	0
ジノテフラン		0	2	3	3	3	3	3	3
クロチアニジン		0	1	3	2	2	2	2	2
シラフルオフェン	殺菌剤	0	0	1	2	1	1	1	1
フェノブカルブ(BPMC)		0	0	0	1	0	1	1	1
エチプロール		0	0	1	1	1	0	0	0
クロラントラニリプロール		0	0	1	0	0	0	0	0
オリサストロビン	殺菌剤	3	3	2	3	3	3	3	3
ピロキロン		3	3	3	2	3	3	3	3
アゾキストロビン		1	3	3	2	3	2	3	3
イソプロチオラン(IPT)		2	2	2	1	3	3	2	2
ベノミル		2	2	2	2	2	2	2	2
トリシクラゾール		2	2	3	0	2	1	2	1
メトミノストロビン		1	1	3	1	3	1	2	1
メブロニル		1	1	1	1	1	2	2	1
デブコナゾール		1	1	1	1	1	1	1	1
フラメトピル		1	1	0	1	1	1	1	1
フェリムゾン		0	0	1	0	0	0	0	0

とから、他の河川と比較すると農薬の影響は比較的小さいことが考えられた。一方、クロチアニジンやジノテフランのほかに、エチプロールやシラフルオフェンといった殺虫剤は比較的多く検出された。

淀川の枚方大橋、鳥飼大橋で検出された農薬は、ほとんどが上流三川のいずれかで検出されており、淀川に直接、あるいは支川から流入する農薬の影響よりも上流三川の影響が強いことが考えられた。また、上流三川のうち桂川では農薬の影響が比較的小さかったことから、淀川の農薬は特に宇治川と木津川の影響を強く受けていると考えられた。

ジウロン、プロマシル、ヘキサジノンといった樹木に適用のある除草剤は、期間を通してすべての調査地点で検出されており、これらは公園や街路樹をはじめとした樹木に広く施用されていると考えられる。

3. 2. 2 淀川支川調査

5月および11月に行った淀川支川で検出された農薬、および各調査地点での検出回数を表-3に示す。ジウロン、プロマシルおよびヘキサジノンは支川調査でもすべての調査地点で検出された。このことから、これらの樹木用除草剤は淀川水系において広範囲で施用されていることが考えられた。また、MCPAやシマジン、プロピザミドなど、水稻以外、特に芝に適用のある農薬が、穂谷川、黒田川および天野川で検出された。これらの河川の流域、および上流部にはゴルフ場や公園が存在しているため、これらの施設で施用された農薬が検出されたと考えられた。

殺虫剤はクロチアニジンおよびジノテフラン以外は芥川を除く調査地点で散発的に検出された。ネオニコチノイド系農薬のチアメトキサムやイミダクロプリドをはじめ、アセフェートやアミトラズ、ピメトロジンなど、多種の殺虫剤が検出された。

3. 2. 3 柴島浄水場原水

4月～11月にかけて行った柴島浄水場原水の調査(N=35)では、55種類の農薬が検出された。25回以上検出された農薬とそれらの2015～19農薬年度の淀川水系における出荷量合計³⁾を表-4に示す。17種類のうち14種類が水稻に適用があったことから、柴島浄水場原水は稲作の影響を強く受けていることが考えられた。水稻に適用のないジウロン、プロマシルおよびヘキサジノンは、本川調査、支川調査とともに広く検出された樹木用の除草剤であった。出荷量を参照すると、過去5年間で10t以上出荷されていたものが多く、主には現在も多く施用される農薬が検出されたと考えられる。一方で、オリサストロピンは出荷量が少なく、2018、19年には出荷実績が確認されなかったにも関わらず、すべての時期に検出された。この要因として、期間を通してピーク面積値の変動が小さいことと、水中光分解の半減期が0.8日と短い(滅菌自然水、25℃)⁴⁾ことから、土壤中に残留したものが徐々に放出されていると推測された。

また、時期により検出頻度が異なる農薬、およびその検出時期を表-5に示す。フェノキシ酸系除草剤である2,4-D(2,4-PA)やメコプロップ(MCPP)、トリアジン系除草剤のアトラジンは主に4月に検出された。これらは野菜や芝に施用される農薬であり、気温が上がり、雑草の発芽、生育が始まると考えられる時期

表-3 支川調査で検出された農薬と検出回数

農薬名	用途	検出回数				
		穂谷川	黒田川	天野川	安居川	芥川
プロモブチド	除草剤 (水稻)	2	2	2	2	2
ペンタゾン		2	2	2	1	2
シメトリン		2	2	1	1	1
ダイムロン		1	2	2	1	1
デフリルトリオン		2	2	2	0	1
ハロスルフロンメチル		1	1	1	1	0
ピラクロニル		0	0	1	0	1
イブフェンカルバゾン		0	0	0	0	1
ジウロン(DCMU)	除草剤 (水稻以外)	2	2	2	2	2
プロマシル		2	2	2	2	2
ヘキサジノン		2	2	2	2	2
アトラジン		2	2	1	1	0
メコプロップ(MCPP)		2	2	1	1	0
シデュロン		1	1	1	1	1
フラザスルフロン		1	1	0	2	1
プロピザミド		1	1	1	0	0
MCPA		0	2	0	0	0
シマジン		0	1	1	0	0
メトラクロール		0	0	2	0	0
クロチアニジン	殺虫剤	2	2	2	2	2
ジノテフラン		2	2	2	2	2
チアメトキサム		1	1	1	1	0
アセフェート		0	1	0	1	0
アミトラズ		0	1	0	1	0
ピメトロジン		0	0	1	1	0
クロラントラニプロール		1	0	1	0	0
カルボフラン	殺菌剤	0	0	0	1	0
イミダクロプリド		0	1	0	0	0
オリサストロピン		2	2	2	2	2
ベノミル		2	2	2	2	2
テブコナゾール		2	2	2	2	2
ピロキロン		2	2	2	1	2
トリシクラゾール		2	2	2	0	2
ベンシクロン		2	1	1	1	1
アゾキシストロビン		2	2	2	0	0
イソプロチオラン		1	1	1	1	1
フルトラニル		2	1	2	0	0
チフルザミド		1	0	1	0	1
キノクラミン(ACN)		0	0	0	1	0
メトミノストロビン		0	0	0	1	0
フラメトビル		0	1	0	0	0

に多く検出されたことから、発芽時期の雑草の防除に施用されたものが検出されたと考えられた。また、水稲用除草剤は6月から7月に頻繁に検出されたが、これは田植えの時期に施用されたものであると考えられた。トリシクラゾール、フェリムゾンなどの殺菌剤や、エチプロール、フェノブカルブ(BPMC)といった殺虫剤は7月以降に頻繁に検出される傾向があったが、これは水稲が病原菌や病害虫の影響を受けやすい夏季に施用されたものの影響であると考えられた。3.2.1および3.2.2の結果と比較すると、浄水場原水の検出状況は淀川本川の結果とよく類似しており、淀川の上流部で流入する農薬の影響を強く受けていると考えられた。

昨年度の調査²⁾により、何れの分類にも該当しないヘキサジノン(図-3)⁴⁾及びメタゾスルフロン(図-4)⁴⁾が検出されているが、今年度のスクリーニング分析により得られたデータを解析した結果、その他農薬類に分類されるイマゾスルフロンと推定される物質が新たに検出された(図-5)⁴⁾。また、これら3種の農薬について、標準品のクロマトグラムおよびマススペクトルと照合したところ、同位体パターン、フラグメントパターン及び保持時間が一致していたことから、原水中の存在実態や浄水処理性を調査することとした。

3.3 浄水処理性調査

3.3.1 原水における実態調査

1) 検出状況

柴島浄水場原水における各農薬の検出状況を図-6に示す。ヘキサジノンについて

では、降雨の影響と考えられる変動は認められたが、測定期間中における面積値の大きな変動はなく、季節的な変化はみられなかった。その理由としては、ヘキサジノンは、樹木等における雑草防除剤として使用されており⁴⁾、水稲用除草剤と比べ季節による使用量の増減は小さいことが考えられた。主に水稲用除草剤として使用されているメタゾスルフロン⁴⁾は、5月中旬から6月下旬にかけて高い面積値で推移しており、本農薬の使用時期である田植後⁴⁾と一致した。イマゾスルフロンは、3月下旬から5月中旬にかけて検出され、5月19日以降は検出されなかったが、本農薬は主に水稲及び芝用除草剤として使用されており、雑草の発芽前から生育初期の散布が有効であることから⁵⁾、検出結果に矛盾は無いと考えられた。

表-4 柴島浄水場原水で頻繁に検出された農薬と過去5年間の出荷量

農薬名	用途	回数	出荷量* (t)	農薬名	用途	回数	出荷量* (t)
タイムロン	除草剤 (水稲)	35	48.4	オリサストロビン	殺菌剤	35	0.5
テフリルトリオン		35	34.2	ピロキロン		35	62.1
シメトリン		35	0.8	ベノミル		34	11.0
プロモブチド		34	160.9	アゾキシストロビン		32	9.9
ペンタゾン		33	114.4	イソプロチオラン		31	20.8
ピラクロニル	除草剤 (樹木等)	29	39.1	メトミノストロビン	殺虫剤	25	11.6
ジウロン(DCMU)		35	39.7	ジノテフラン		34	35.6
フロマシル		34	32.1	クロチアニジン		25	19.4
ヘキサジノン		26	4.0				

*淀川水系5府県(大阪、奈良、京都、滋賀、三重)の2015~19農業年度における合計出荷量

表-5 季節変動が確認された農薬と検出時期

農薬名	用途	検出時期							
		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月
2,4-D (2,4-PA)	除草剤 (水稲以外)	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
アトラジン		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
メトラクロール		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
メコプロップ(MCPP)		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
シアナジン		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
ベンチメタリン	除草剤 (水稲)	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
ジメタメトリン		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
メフェナセツ		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
イブフェンカルバゾン		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
カフェンストロール		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
ピリミノバックメチル	殺虫剤	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
エチプロール		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
フェノブカルブ(BPMC)	殺菌剤	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
トリシクラゾール		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
ベンシクロン		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
メフロニル		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
デブコナゾール		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
フェリムゾン		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
フルトラニル		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
フラメトビル		←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→

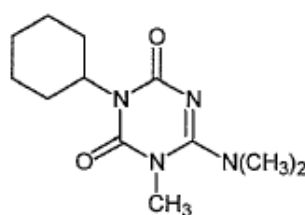


図-3 ヘキサジノンの構造

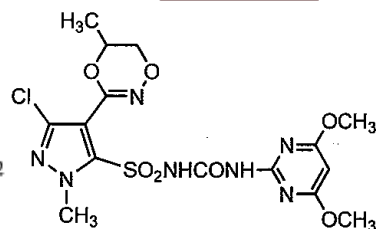


図-4 メタゾスルフロンの構造

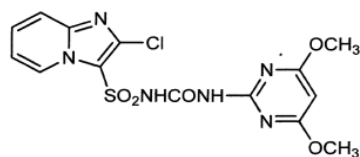


図-5 イマゾスルフロンの構造

2) 定量結果

これら3物質について原水における検出濃度の定量を行った結果を測定日ごとに表したものを図-7に示す。なお、イマズスルフロンは5月19日以降検出されなかったことから図中に定量結果は示していない。

ヘキサジノンの一日摂取許容量（以下、ADI）は0.049（mg/kg 体重/日）⁶⁾、メタゾスルフロンのADIについては、0.027（mg/kg 体重/日）と設定されている⁷⁾。これを厚生労働省水質基準逐次改正検討会で明示されている算出方法⁸⁾に基づき評価値を算出したところ、ヘキサジノンは122.5 μ g/L、メタゾスルフロンは67.5 μ g/Lとなった。最高濃度はヘキサジノンが0.014 μ g/L、メタゾスルフロンは0.058 μ g/Lであったが、算出した評価値と比較しても十分低濃度であることがわかった。

3. 3. 2 浄水処理過程における実態調査

ヘキサジノン及びメタゾスルフロンの浄水処理過程における挙動を調べた結果を図-8及び図-9に示す。いずれの農薬も凝集沈澱処理で一定除去されている傾向がみられ、中オゾン処理により顕著に濃度が低下していることから、両農薬ともオゾン処理が有効であると推測された。ヘキサジノン（図-3）はトリアジン系農薬であり、トリアジン骨格はオゾンとの反応性は低いとされるが⁹⁾、トリアジン骨格に結合しているジメチルアミンはオゾンとの反応性があることから⁷⁾、オゾン処理により分解したと考えられた。また、メタゾスルフロンの（図-4）はスルホニルウレア系農薬であり、スルホニルウレア骨格は構造上オゾンとの反応性は高くはないと考えられるが、側鎖のピラゾール構造はオゾンとの反応性を有することから¹⁰⁾、オゾン処理によって分解したと考えられた。いずれの農薬も中オゾン処理で大部分が除去されていることから、急速砂ろ過処理以降は低濃度であり評価は困難となった。なお、両農薬とも中オゾン処理水と急速砂ろ過処理水で濃度がほとんど変わらないことから、生物処理能は十分に機能している高水温期にもかかわらず、急速砂ろ過処理による除去効果は認められなかった。

3. 3. 3 浄水処理性調査

浄水処理における実態調査では、ヘキサジノン、メタゾスルフロンのともに中オゾン処理での濃度低下が確認されたものの、中オゾン接触池以降の両農薬の濃度は低濃度であり、処理性の評価は困難であった。そこで、急速砂ろ過池、後オゾン接触池、GAC吸着池及び塩素接触池を想定し、イマズスルフロンを加えた3物質について、ラボスケールでの浄水処理性実験を行った。

各処理におけるそれぞれの農薬の除去率を表-6に示す。なお、添加濃度はいずれも10 μ g/Lである。砂ろ過処理実験では、高水温時、低水温時とも、3物質ともにほぼ除去されなかったことから、新砂による急速砂ろ過処理では除去効果は期待できないと考えられた。

後オゾン処理実験では、高水温時にはイマズスルフロンの、メタゾスルフロンのいずれもCT=2.5で

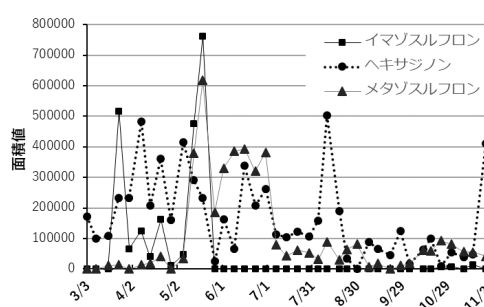


図-6 柴島浄水場原水における各物質の検出状況（面積値）

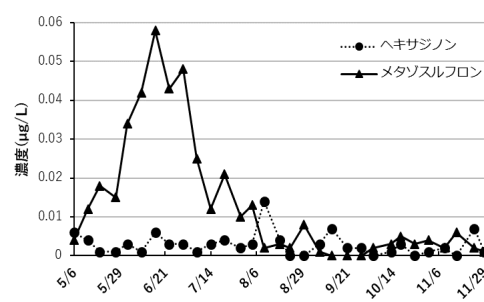


図-7 柴島浄水場原水における各物質の検出状況（定量値）

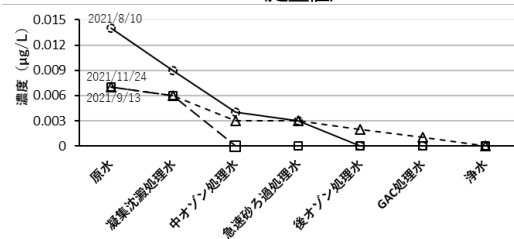


図-8 ヘキサジノンの浄水処理過程における挙動

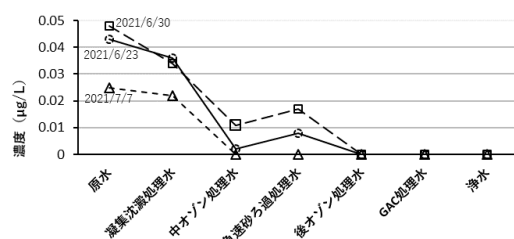


図-9 メタゾスルフロンの浄水処理過程における挙動

90%以上と除去率が高かったが、低水温時には除去率がやや低下した。低水温ではオゾンの自己分解が抑制され、ヒドロキシラジカルの生成量が低下するため、その影響により除去率が低下したと推測した。ヘキサジノンは高水温時の CT=2.5 では約 30%、CT=5.0 においても約 45%と、除去率は他の物質と比較して低い傾向にあった。処理過程における挙動調査では、ヘキサジノンは中オゾン接触池で顕著に濃度が低下したものの、後オゾン接触池を想定した本実験では分解性はそれほど高くなかった。これは中オゾン接触池の流入水は凝集沈殿処理水であり、本実験で用いた砂ろ過処理水と比べて有機物を多く含むことから、オゾンと有機物の反応によって生成したラジカルによる促進酸化効果に起因するものと考えられた。

GAC 処理実験の結果は、新炭を用いた場合は、3 物質とも水温にかかわらず 99%以上除去された。また、経年炭においてもほぼ全量が除去された。これらの結果から、GAC 処理はいずれの物質の除去にも有効であることが示唆された。

塩素処理実験では、イマゾスルフロンは接触時間 2 時間で 87%、24 時間で 99%以上分解された。メタゾスルフロンは、接触時間 2 時間の除去率は 20%程度であったが、24 時間では 86%分解された。ヘキサジノンについては、24 時間接触でもほぼ除去されなかった。これらのことから、塩素処理はイマゾスルフロンの除去に対しては有効であり、メタゾスルフロンに対しては接触時間を長くすることで除去されることがわかった。ヘキサジノンは 24 時間接触でもほとんど除去されず、塩素接触による除去効果は期待できないことがわかった。

表-6 各処理における調査対象農薬の除去率 (%)

処理		砂ろ過		後オゾン				GAC				塩素	
条 件		新砂		CT=2.5		CT=5		経年炭		新炭		2h	24h
水温		29℃	8℃	29℃	9℃	29℃	9℃	29℃	8℃	30℃	8℃	20℃	
除去率 (%)	イマゾスルフロン	<1	3.7	>99	93	>99	>99	>99	>99	>99	>99	87	>99
	ヘキサジノン	<1	<1	30	13	45	20	>99	98	>99	>99	2	<1
	メタゾスルフロン	<1	<1	95	70	>99	93	>99	>99	>99	>99	20	86

4. まとめ

本調査により、以下に示す知見が得られた。

- 1) LC-HRMS を用いたスクリーニング分析を行い、淀川水系原水および浄水処理過程における農薬類の実態調査を行った。標準試料を用いた検出試験では、当局で LC-MS/MS を用いて測定している農薬の多くが LC-HRMS によっても検出できることがわかった。
- 2) 水源調査の結果、本川調査では、上流三川で検出される農薬に差がみられ、淀川の農薬は主に瀬田川、宇治川と木津川の流域における稲作の影響を強く受けていると考えられた。支川調査では、穂谷川、黒田川、天野川から芝用の除草剤が検出され、流域のゴルフ場等で施用された農薬の影響を受けていると考えられた。
- 3) 浄水場原水調査の結果、水稻に適用のある農薬が期間を通して多く検出されたことから、柴島浄水場原水は稲作で施用された農薬の影響を強く受けていると考えられた。測定期間を通して頻繁に検出された農薬は多くが淀川水系 5 府県への出荷量が多いものであった。また、用途により検出される季節に変動があり、芝、野菜用の除草剤は 4 月から 5 月に、水稻用除草剤は 6 月から 7 月に、殺虫剤、殺菌剤は 7 月から 8 月にかけて頻繁に検出された。
- 4) スクリーニング分析の結果をデータベースと照合することで、標準溶液には含まれていなかったイマゾスルフロンが検出された。また、得られたピークと標準品の挙動とを照合することで、イマゾスルフロンおよび昨年度検出したヘキサジノン、メタゾスルフロンを同定することができた。
- 5) 浄水場原水で検出が確認されたヘキサジノン、メタゾスルフロン、イマゾスルフロンについて浄水処理性評価を行ったところ、GAC 処理は 3 物質とも有効に除去できることがわかった。オゾン処理については、イマゾスルフロンおよびメタゾスルフロンの除去に有効であり、ヘキサジノンにも一部有効であることが確認された。また、塩素処理はヘキサジノンには有効でないが、イマゾスルフロンには有効であり、メタゾスルフロンに対しては接触時間を長くすることで有効であることがわかった。

本調査により、淀川水系における農薬の検出傾向を把握することができた。加えて、今後、農薬以外の微量有機物に関してもスクリーニング分析を行い、検出傾向を把握することで、水源水質モニタリングに活用することも期待された。

5. 参考文献

- 1) 石井淑大、栗栖太、畠山準、春日郁朗、古米弘明：入間川へ流入する有機汚濁物質と浄水処理後の残留状況のノンターゲットスクリーニング分析、環境科学会誌 33 (5)、pp. 79-89、2020
- 2) 外山義隆、平林達也、今中壮一：高分解能液体クロマトグラフ質量分析計によるスクリーニング分析調査に関する報告、大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績 第 72 集、pp. 37-43、2020
- 3) 一般社団法人日本植物防疫協会：農薬要覧 2016、2017、2018、2019、2020
- 4) 一般社団法人日本植物防疫協会：農薬ハンドブック、2016
- 5) 日産化学株式会社：製品紹介一覧、https://www.nissan-agro.net/data/propdf/23223_pro.pdf
- 6) 内閣府食品安全委員会：食品安全総合情報システム、
<https://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20070306012>
- 7) 内閣府食品安全委員会：食品安全総合情報システム、
<https://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20101210343>
- 8) 厚生労働省：令和 3 年度第 1 回水質基準逐次改正検討会、農薬類の目標値の見直し等について、
<https://www.mhlw.go.jp/content/10901000/000798941.pdf>
- 9) 吉田隆、NTS：OH ラジカル類の生成と応用技術、pp. 232-233、2008
- 10) 藪内宣博、外山義隆、吉村誠司、平林達也、北本靖子：要検討及びその他農薬類の淀川水系における存在実態とその浄水処理性、水道協会雑誌、第 88 巻、第 3 号、pp. 2-15、2019

附表 標準試料の測定結果および検出可否

番号/ 種別	農薬名	極性	プリカーサー イオン (m/z)	保持時間 (min)	面積値 ($\times 10^5$)	判定				番号/ 種別	農薬名	極性	プリカーサー イオン (m/z)	保持時間 (min)	面積値 ($\times 10^5$)	判定			
						感度	保持	妨害	総合							感度	保持	妨害	総合
2	2,2-DPA(ダラボン)	-	140.95156	1.71	0.03	×	○	○	×	104	ホスチアゼート	+	284.05385	13.09	12.06	○	○	○	○
3	2,4-D (2,4-PA)	-	218.96212	11.43	0.51	○	○	○	○	105	マラチオン(マラソン)	+	331.04334	14.42	7.86	○	○	○	○
4	EPN	-	324.04539	検出せず		×	-	-	×		マラオキソン	+	315.06619	12.58	12.34	○	○	○	○
5	MCPA	-	199.01675	11.46	1.14	○	○	○	○	106	メコプロップ(MCPPP)	-	213.03240	12.32	1.49	○	○	○	○
6	アンシュラム	+	231.04340	0.81	1.25	○	×	○	×	107	メソミル	+	163.05357	8.40	0.82	○	○	○	○
7	アセフエート	+	184.01918	3.31	1.12	○	○	○	○	108	メタダキシル	+	280.15433	13.55	15.91	○	○	○	○
8	アトラジン	+	216.10105	13.32	12.06	○	○	○	○	109	メチダキオン(DMTP)	+	145.00662	13.67	1.29	○	○	○	○
9	アニコホス	+	368.03053	15.29	14.62	○	○	○	○	110	メトシノストロビン	+	285.12337	13.73	16.75	○	○	○	○
10	アミトラス	+	294.19647	16.91	12.27	○	○	○	○	111	メトリブラン	+	215.09611	12.24	9.39	○	○	○	○
11	アミトラス代謝物	+	163.12298	9.90	9.30	○	○	○	○	112	メフェナセット	+	299.08487	14.59	15.29	○	○	○	○
11	アラクロー	+	270.12553	14.90	2.63	○	○	○	○	113	メプロコ	+	270.14886	14.44	16.04	○	○	○	○
12	イソキサチオン	+	314.06104	15.47	12.73	○	○	○	○	114	モリネート	+	188.11036	14.55	1.80	○	○	○	○
12	イソキサチオンオキソン	+	298.08389	14.24	18.89	○	○	○	○		アセタミプリド	+	223.07450	10.44	7.76	○	○	○	○
13	イソフエンホス	+	346.12364	15.52	1.27	○	○	○	○		イミダクロプリド	+	256.05958	9.83	2.27	○	○	○	○
13	イソフエンホスオキソン	+	330.14649	14.67	8.22	○	○	○	○		イブフェンカルバゾン	+	427.05346	15.26	5.47	○	○	○	○
14	イソプロカルブ(MIPC)	+	194.11756	13.35	4.73	○	○	○	○		イブシジョン	+	330.04067	14.16	0.23	×	○	○	×
15	イソプロチオラン(IPT)	+	291.07193	14.42	11.83	○	○	○	○		エチプロール	+	396.9899	14.27	3.17	○	○	○	○
16	イソプロホス(IBP)	+	289.10218	15.16	6.05	○	○	○	○		デブコナゾール	+	308.15242	15.29	4.57	○	○	○	○
18	インダノファン	+	341.09390	14.85	3.64	○	○	○	○		ピラクロホス	+	361.0537	15.50	8.91	○	○	○	○
19	エスプロカルブ	+	266.15731	16.14	10.59	○	○	○	○		フルミルファミド	-	412.93829	14.74	14.09	○	○	○	○
20	エトフェンプロックス	+	394.23767	17.55	10.16	○	○	○	○		プロマシ	+	261.02332	12.32	2.45	○	○	○	○
22	オキサジクロメノ	+	376.08656	16.01	10.60	○	○	○	○		ベントキサゾン	+	354.09029	検出せず		×	-	-	×
23	オキシン前	+	352.02676	検出せず		×	-	-	×		ホサロン	+	299.06140	15.52	5.32	○	○	○	○
24	オリサストロビン	+	392.19285	14.45	10.00	○	○	○	○		メトラクロー	+	284.14118	14.96	10.11	○	○	○	○
25	(5Z)-オリサストロビン	+	392.19285	14.70	10.29	○	○	○	○		他 アシベンゾラール-S-メチル	+	210.99943	14.10	0.90	○	○	○	○
26	カズサホス	+	271.09498	15.72	7.75	○	○	○	○		他 アメトリン	+	228.12774	14.13	20.96	○	○	○	○
27	カフェンストロー	+	351.14854	16.00	7.73	○	○	○	○		他 イナベフィド	+	339.08948	14.17	7.42	○	○	○	○
28	カルバタップ (ネオリストキシ)	+	150.04057	9.00	0.25	×	○	○	×		他 ユニオナゾールP	+	292.12112	15.03	5.17	○	○	○	○
28	カルバリル(NAC)	+	145.06479	12.76	5.88	○	○	○	○		他 エトキシスルフロ	+	399.09969	12.27	5.55	○	○	○	○
29	カルボラン	+	222.11247	12.47	11.28	○	○	○	○		他 エヘンバゼ	+	340.05018	15.30	6.29	○	○	○	○
30	キノキサミン(ACN)	+	208.01598	11.93	2.90	○	○	○	○		他 オキサジアアルキル	+	358.07197	15.48	2.34	○	○	○	○
31	キナクタン	+	299.94441	検出せず		×	-	-	×		他 オキサミル	+	237.10159	8.29	1.22	○	○	○	○
32	クミルロ	+	303.12587	14.58	11.24	○	○	○	○		他 キザロホップエチル	+	373.09496	15.99	11.03	○	○	○	○
34	クロメプロップ	+	324.05526	16.13	6.24	○	○	○	○		他 クロチアベンジ	+	250.016	9.81	1.85	○	○	○	○
35	クロニトロフェン(CNP)	+	317.94860	検出せず		×	-	-	×		他 クロマフェノジ	+	395.23292	14.70	6.89	○	○	○	○
36	CNPアミノ体	+	287.97442	検出せず		×	-	-	×		他 クロルピリホスメチル	+	321.90226	15.71	0.94	×	○	○	×
37	クロルピリホス	+	349.93356	16.39	1.81	○	○	○	○		他 シクロフェンチオン (E C P)	+	314.97728	15.99	11.36	○	○	○	○
39	シナナジン	+	241.09630	12.05	5.32	○	○	○	○		他 シクロメジ	+	255.00864	15.01	2.10	○	○	○	○
40	シナホス(CYAP)	-	244.01918	検出せず		×	-	-	×		他 シクロプロップ	-	232.97777	12.37	0.67	○	○	○	○
41	シクロロ(DCMU)	+	233.02429	13.53	8.20	○	○	○	○		他 シノスルフロ	+	414.1078	10.33	3.88	○	○	○	○
42	シクロベリ(DBN)	+	171.97153	検出せず		×	-	-	×		他 シノテフラン	+	203.11387	6.67	2.10	○	○	○	○
43	シクロロホス(DOVP)	+	220.95318	12.30	1.31	○	○	○	○		他 シフェノコナゾール	+	406.07197	15.69	6.25	○	○	○	○
45	ジスルホト(エチルチオメト)	+	275.03576	15.61	0.09	×	○	○	×		他 ジフルベンスロン	+	311.03934	15.01	3.07	○	○	○	○
47	ジチオビル	+	402.06154	15.85	2.95	○	○	○	○		他 シロコナゾール	+	292.12112	15.03	9.01	○	○	○	○
49	シマジン(CAT)	+	202.08540	12.33	10.41	○	○	○	○		他 シロシニ	+	226.13387	15.29	15.79	○	○	○	○
50	シメタメトリ	+	256.15904	15.20	28.13	○	○	○	○		他 シヘルメトリ	+	433.10802	16.80	1.64	○	○	○	○
51	シメトエー	+	230.00690	10.21	6.71	○	○	○	○		他 シメコナゾール	+	294.14324	12.30	1.31	○	○	○	○
52	シメトリ	+	214.11209	13.32	21.09	○	○	○	○		他 シメチルピホス (E)	+	330.94550	14.93	2.16	○	○	○	○
53	タイアジン	+	305.10833	15.36	6.92	○	○	○	○		他 シメチルピホス (Z)	+	330.94550	14.65	2.88	○	○	○	○
54	タイアジンオキソン	+	289.13117	13.87	19.24	○	○	○	○		他 シメベレート	+	264.14166	15.81	1.92	○	○	○	○
56	タイムロン	+	269.16484	14.68	19.11	○	○	○	○		他 シラフルオフェン	+	426.22591	18.62	1.65	○	○	○	○
57	チダジニ	-	267.02386	14.61	15.54	○	○	○	○		他 シンメチリン	+	292.22711	16.21	2.07	○	○	○	○
57	チウラム	+	240.99561	12.05	3.15	○	○	×	×		他 チアクロプリド	+	253.03092	11.01	6.24	○	○	○	○
58	チオカルブ	+	355.05629	12.97	6.79	○	○	○	○		他 チアミトキサム	+	292.02656	8.84	2.56	○	○	○	○
59	チオフェンメチル	+	343.05292	12.33	4.54	○	○	○	○		他 チルサミド	-	526.84937	14.94	0.78	○	○	○	○
60	チンベンカルブ	+	268.07139	15.62	4.52	○	○	○	○		他 テトラクロルピホス (C V M P)	+	364.90653	15.14	3.96	○	○	○	○
61	チリリロシオン	+	460.11913	10.72	4.30	○	○	○	○		他 テトラコナゾール	+	372.02881	14.85	5.99	○	○	○	○
62	チルカルブ(MBPMC)	+	278.21146	15.79	4.72	○	○	○	○		他 テブフェノジ	+	353.22235	15.07	4.82	○	○	○	○
63	トリクロビル	-	253.91840	検出せず		×	-	-	×		他 トリネキサバクエチル	+	253.10705	9.85	4.15	○	○	○	○
64	トリクロロホス(DEP)	+	256.92985	10.15	2.05	○	○	○	○		他 トリフルミゾール	+	346.09285	15.92	13.92	○	○	○	○
65	トリシタゾール	+	190.04334	11.29	13.78	○	○	○	○		他 トルフェンピラ	+	384.14733	16.19	8.90	○	○	○	○
66	トリフルラリン	+	336.11657	検出せず		×	-	-	×		他 ナプロアニリド	+	292.13321	15.01	10.57	○	○	○	○
67	ナプロバミド	+	272.16451	14.86	21.99	○	○	○	○		他 ニチンピラム	+	271.09563	8.23	3.32	○	○	○	○
69	ピエロホス	+	354.13210	15.75	13.26	○	○	○	○		他 バクプロトラゾール	+	294.13677	14.40	8.58	○	○	○	○