

# 名古屋市河川・海域中のベンゾイミダゾール系及び

## 尿素系農薬の経月変化

平生 進吾, 長谷川 瞳, 渡邊 正敏\*, 鈴木 茂\*\*

### Investigation of Pesticides in River and Sea Water in Nagoya City

Shingo Hirao, Hitomi Hasegawa, Masatoshi Watanabe, Shigeru Suzuki

名古屋市内の河川及び海域において採取した水質中に含まれる 4 種の農薬類（ベンゾイミダゾール系農薬及び尿素系農薬）について、2013～2014 年度の毎月の濃度を求めた。その結果、新川日の出橋においては、比較的濃度が高いことがわかった。また、4 種の農薬が農薬の散布時期と連動して濃度の変動が起きていることがわかった。

### はじめに

現在、病気の予防や除虫・除草など農業の効率化を目的として広く種々の農薬が使用されている。一方で、農薬の不適正な使用があった場合、農薬による生態系への影響（環境リスク）が懸念され、特にチウラムやシマジンなどの農薬に環境基準が設けられている<sup>1)</sup>。しかしながら、これら以外の基準が設けられていない農薬の場合、環境監視が十分になされていないため、生態系への影響は不明である。農薬の出荷量は、平成以降減少し続けているものの、近年ではほぼ横ばいであり、合計で 20 万トン程度である<sup>2)</sup>。

こうした中、環境省では、毎年化学物質環境実態調査を実施し、農薬類や化成品などの化学物質全般の環境調査を行なっている。その中で、2012 年度の調査において、ベンゾイミダゾール系農薬であるカルベンダジムがほぼ全国で観測されたことが明らかとなった<sup>3-6)</sup>。カルベンダジムは、土壌における半減期が 6～12 ヶ月と分解しにくく、さらに土壌等に吸着されやすいため、環境中への残留性が高いと考えられる。加えて、カルベンダジムは、現在農薬として失効されているにもかかわらず、他の農薬であるベノミルやチオフアネートメチルなどが加水分解することで生成することが知られており、現在でも環境中に継続的に放出されていると思われる。また、イソウロン、ジウロン及びダイムロンなどの尿素系農薬も、環境中における半減期

が 500 日以上と長期に亘って影響を及ぼすと考えられる。特にジウロンは、催奇性や発がん性は認められていないものの刺激性は確認されており、サンゴの白化現象の原因と指摘されている。表 1 に、これらの農薬の国内使用量・輸入量及び農薬散布時期を示す<sup>7)</sup>。

現在、これらの農薬を使用するにあたって、「水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準」が設けられている<sup>8)</sup>。これは、農薬の成分物質の公共用水域における環境中予測濃度が、基準値に適合しない場合に登録を保留とするもので、表 2 に示したとおりである。図 2 から、一般的に水産動物への影響がある濃度は、 $\mu\text{g/L}$  レベルであることがわかる。

そこで本研究では、カルベンダジム、イソウロン、ジウロン及びダイムロンの 4 種の農薬について、名古屋市内の河川及び海域の水質環境調査を行い、2013～2014 年の動向について明らかにした。

表 1 農薬の国内使用量・輸入量及び農薬散布時期

|   | 農薬名            | メーカー推奨             | 予想散布時期<br>(稲を参考)  | 国内生産量・輸入量 |           | 出典   |
|---|----------------|--------------------|-------------------|-----------|-----------|------|
|   |                | 農薬散布時期             |                   | (t)       |           |      |
| 1 | カルベンダジム        | 播種前<br>(種まきの前)     | 4月下旬              | 0         | 1999年農薬失効 | 農薬要覧 |
| 2 | ベノミル           |                    | ～                 | 61        | 2006年     |      |
| 3 | チオフアネート<br>メチル |                    | 5月下旬              | 428       | 2014年     |      |
| 4 | イソウロン          | 生育初期               | 5月下旬<br>～<br>6月上旬 | 1,426     | 2008年     |      |
| 5 | ジウロン           | 播種直後<br>(種まき直後)    | 5月上旬              | 95        | 2011年     |      |
| 6 | ダイムロン          | 移植直後<br>～<br>30日まで | 6月上旬<br>～<br>7月上旬 | 330       | 2007年     |      |

\* 元名古屋市環境科学調査センター

\*\* 中部大学大学院応用生物学研究科

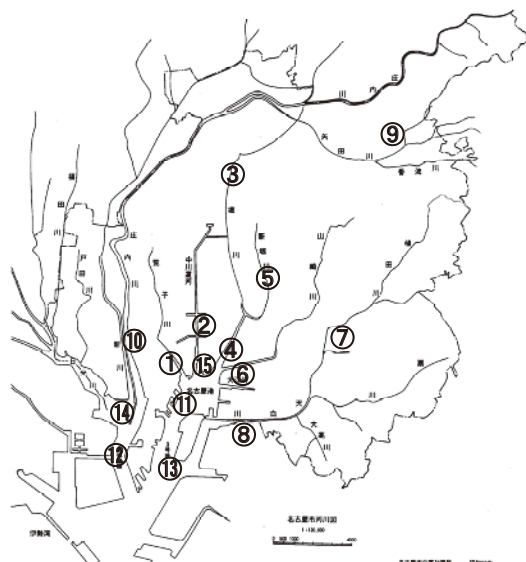
表2 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準

| 農薬名        | 農薬登録基準              |
|------------|---------------------|
|            | ( $\mu\text{g/L}$ ) |
| チオファネートメチル | 100                 |
| イソウロン      | 140                 |
| ジウロン       | 25                  |
| ダイムロン      | 42                  |

## 調査方法

### 1. 調査期間及び調査地点

2013～2014年度の2年間にわたって、図1に示す河川10地点と海域5地点の計15地点で調査を行った。



| No | 採取場所        |         |
|----|-------------|---------|
|    | 採水場所名       | 河川名     |
| ①  | 荒子川ポンプ所     | 荒子川     |
| ②  | 東海橋         | 中川運河    |
| ③  | 小塩橋         | 堀川(上流)  |
| ④  | 港新橋         | 堀川(下流)  |
| ⑤  | 日の出橋        | 新堀川     |
| ⑥  | 道徳橋         | 山崎川     |
| ⑦  | 天白橋         | 天白川(上流) |
| ⑧  | 千鳥橋         | 天白川(下流) |
| ⑨  | 大森橋         | 矢田川     |
| ⑩  | 新川日の出橋      | 新川      |
| ⑪  | N-1(潮見埠頭西)  | 名古屋港    |
| ⑫  | N-10(庄内川河口) | 名古屋港    |
| ⑬  | N-11(潮見埠頭南) | 名古屋港    |
| ⑭  | N-14(藤前干潟)  | 名古屋港    |
| ⑮  | M-1(ガーデン埠頭) | 名古屋港    |

図1 採水地点

### 2. 試料の調製及び測定

図2に示すように、水質試料から農薬成分を抽出するために固相抽出を行った。サロゲート（カルベンダ

ジム- $d_3$ 及びジウロン- $d_6$ )を添加後、全自動固相抽出装置（アクアトレース ASPE-699 及び ASPE-799）を用いて、固相抽出カートリッジ（Sep-Pak plus PS-2）で抽出を行い、5分程度の乾燥の後に4 mLのメタノールで溶出した。溶出液を1 mLまで濃縮し、試験液を得た。

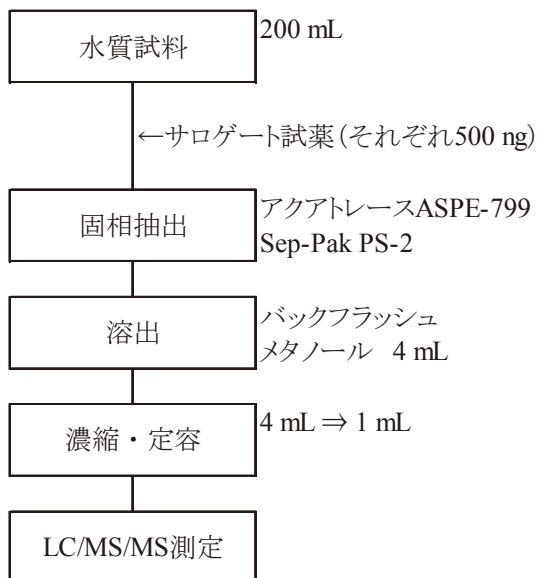


図2 分析フロー

### 3. 分析対象物質

表3に示す物質について、測定を行った。なお、ペノミル及びチオファネートメチルについては、速やかに加水分解してカルベンダジムになることから、カルベンダジムの合計量として測定した。

### 4. 分析条件

表4に従い、LC/MS/MSを用いて測定を行った。

### 5. 標準試薬

農薬の標準試薬は、すべて和光純薬製の試薬を用いた。

### 6. 検量線作成用標準段列

各サロゲート試薬をそれぞれ100 mgずつ採り、メタノールで100 mLに希釈して、1000 mg/L混合サロゲートメタノール溶液を作成した。また、サロゲート試薬を除く各農薬を100 mgずつ採り、メタノール100 mLに希釈して、1000 mg/L混合農薬メタノール溶液を作成した。これから順次希釈していき、10～100 ng/mLメタノール溶液を作成した。その際には、各溶液にサロゲートが500 ng/mLになるように添加した。

表 3 分析対象農薬

| 農薬の名称      | 構造         | 用途    |
|------------|------------|-------|
| ベンゾイミダゾール系 | カルベンダジム    | 殺菌剤   |
|            | ベノミル       | 防カビ剤  |
|            | チオファネートメチル | 除草剤   |
| 尿素系        | イソウロン      | 除草剤   |
|            | ジウロン       |       |
|            | ダイムロン      | 船底塗料剤 |

表 4 LC/MS/MS 条件

|                     |                                                                                                                                                                           |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| LC/MS/MS            | Waters Alliance2695                                                                                                                                                       |
| 分離カラム               | /Quattro micro API<br>Ascentis Express C18<br>(10 cm × 2.1 mm, 2.7 μm, Sigma-Aldrich)                                                                                     |
| 流速                  | 0.2 mL/min                                                                                                                                                                |
| モニターイオン             | ESI-ポジティブ<br>カルベンダジム 192 > 160<br>イソウロン 212 > 167<br>ジウロン 233 > 72<br>ダイムロン 269 > 151<br>カルベンダジム- <i>d</i> <sub>3</sub> 195 > 160<br>ジウロン- <i>d</i> <sub>6</sub> 239 > 78 |
| コーン電圧 (V)           | 30                                                                                                                                                                        |
| コリジョンエネルギー (eV)     | 20                                                                                                                                                                        |
| キャピラリー電圧 (kV)       | 3                                                                                                                                                                         |
| ソース温度 (℃)           | 100                                                                                                                                                                       |
| デゾルベーション温度 (℃)      | 350                                                                                                                                                                       |
| デゾルベーションガス流量 (L/hr) | 700                                                                                                                                                                       |
| コーンガス流量 (L/hr)      | 50                                                                                                                                                                        |

## 結果及び考察

### 1. 2014 年 5 月及び 6 月の農薬毎の結果

一般に農薬は、春先から夏にかけて多く使われる。今回、分析の対象とした農薬は、除草剤として使われることが多く、表 1 にあるように播種前後の雑草が生え始める夏前に使用されると思われる。これらのことから、5 月及び 6 月の各農薬類の濃度を比較

することにした。

#### 1.1. カルベンダジム

図 3 に 2014 年 5 月及び 6 月の 15 地点におけるカルベンダジムの濃度 (ng/L) を示す。なお①～⑮は、図 1 に示した採水地点を表している (以下同じ)。

カルベンダジムは、すべての採水地点で 5 月及び 6 月いずれの採水月であっても観測されていることがわかった。また、例外が一例あるもののそれ以外の 14 地点で概ね含有濃度の傾向がほぼ同様であることが観測された。農薬としての使用がされていないはずのカルベンダジムが依然として観測されているのは、ベノミルやチオファネートメチルの使用の結果であると考えられる。

一方、新川日の出橋 (⑩) において、5 月にはすべての地点で最大濃度を示したが、6 月には急激に減少していることがわかった。これは、田園地帯を流れている新川であるため、使用された農薬の影響を最も顕著に受けていることを示唆していると考えられる。

さらに、河川と海域の含有濃度を比較すると、総じて海域よりも河川が高い濃度を示しており、農薬の流入は主に河川地域から起こっていることがわかった。

今回観測された濃度は、ng/L レベルであることから、人体はもちろんのこと水生生物に多大な影響を与えるような濃度ではないことが推察される。

#### 1.2. イソウロン

図 4 に 2014 年 5 月及び 6 月の 15 地点におけるイソウロンの濃度 (ng/L) を示す。

イソウロンもカルベンダジムと同様に、すべての採水地点で 5 月及び 6 月いずれの採水月であっても観測されていることがわかった。また、5 月と 6 月の結果を比較すると、明らかに 5 月の結果が高い傾向であることがわかった。特に、新川日の出橋 (⑩) の結果は、カルベンダジムと同様に 5 月の最高濃度を示す一方で、6 月になると急激に減少していることがわかった。

さらに、海域よりも河川の方が高濃度であることなどもカルベンダジムと同様な傾向を示している。

今回の観測された濃度レベル (ng/L レベル) から、イソウロンが水生生物に多大な影響を与えるような濃度ではないことが推察される。

#### 1.3. ジウロン

図 5 に 2014 年 5 月及び 6 月の 15 地点におけるジウロンの濃度 (ng/L) を示す。

ジウロンもカルベンダジムと同様に、すべての採水地点で 5 月及び 6 月いずれの採水月であっても観測さ

れていることがわかった。また、5月と6月の結果を比較すると、概ね5月の結果が高い傾向であることがわかった。但し、海域の結果において(⑩~⑮)、ほぼ濃度の推移の無い地点や6月の結果のほうが高い地点もあることが明らかとなった。カルベンダジムやイソウロンと同様に、5月において新川日の出橋(⑩)が最も高い濃度を示していた。その一方で、港新橋(④)や日の出橋(⑤)も同レベルで高い濃度を示しており、この点でカルベンダジムやイソウロンと傾向が異なることがわかった。

また、ジウロンは船底塗料剤としての用途があることから、名古屋港を行き来する船舶からの汚染が懸念されるが、この結果からは認められない。今回の観測された濃度レベル(ng/Lレベル)から、ジウロンが水生生物に多大な影響を与えるような濃度ではないことが推察される。

#### 1.4. ダイムロン

図6に2014年5月及び6月の15地点におけるダイムロンの濃度(ng/L)を示す。

図6より、5月にはほとんど観測されていないものの、6月では急激に濃度が高くなっていることが明らかとなった。ダイムロンは、カルベンダジムやジウロンなどと濃度の推移が明らかに異なっていることがわかった。さらに、新川日の出橋(⑩)における濃度が最も高いのは、他の農薬類と同様であるが、海域の庄内川河口(⑫)や藤前干潟(⑭)も高い傾向を示していることがわかった。これは地理的に考察すると、ダイムロンを含む新川の水が、その河口にあたる庄内川河口や藤前干潟に流れ込んでいることが推察される。従って、ダイムロンの供給源は、主に新川流域にあることが示唆される。6月の新川日の出橋の観測濃度は、1500 ng/L (1.5 µg/L)であり、濃度レベルはµg/Lレベルに達した。ダイムロンの水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値である42 µg/Lと比較すると、20分の1程度の濃度レベルでかなりの高濃度であることが推察されるが、水生生物に顕著な影響を与えるような濃度レベルではないと思われる。

## 2. 新川日の出橋における 2013~2014 年の経月変化

2014年5月及び6月の各農薬類の濃度推移から、4種の農薬について、新川日の出橋において高い濃度を示す傾向が明らかとなった。そこで図7に、2013年から2014年の2年間の新川日の出橋における4種の農薬の濃度推移を示す。

それぞれの農薬は、概ね春から夏にかけて最も高

く、秋から冬にかけて低くなる傾向を示している。またこの傾向は、2013年及び2014年の2年連続ほぼ同様な傾向を示していることもわかった。この傾向は、農薬の使用時期や使用量などの情報から妥当な結果と思われる。しかしながら、農薬の使用が極端に少なくなるはずの秋から冬にかけてある一定の濃度で含まれているのは、これらの農薬が土壌に吸着しやすい性質を持っていることから、河川の底質に吸着した農薬が徐々に流出している結果であると思われる。

また、2014年1月から2月にかけての若干のピークは、雨水などの水量の増加に伴う底質の流出が多かった結果である可能性があると思われる。

さらに、春から夏にかけての高濃度の期間を注目すると、濃度レベルに多少の違いがあるものの、2013年も2014年と同様にそれぞれの農薬の濃度変動のピークが微妙に異なっていることがわかった。この微妙なピークの時期のずれは、それぞれの農薬の推定される散布時期と概ね一致している。加えて、農薬の散布時期や使用量に連動して環境濃度が変わっていることが明らかとなったことで、もし不適切な農薬の使用(農薬の過剰使用や投棄など)があった場合、環境に対して鋭敏に反映することが危惧される。

また、2013年と2014年の結果を比較すると、2014年のほうが高い濃度を示した。降雨によって延期することがあるものの月の初めに採水しており、採水回数は一回のみであるので、特別2014年に農薬が多く使用されたことを示しているとは思われない。

## まとめ

4種の農薬(カルベンダジム、イソウロン、ジウロン及びダイムロン)は、名古屋市内の河川や海域から広く観測された。また、それぞれの農薬の高濃度のピークの時期は、散布時期などに関連していることが明らかとなった。しかしながら、観測された濃度レベルは、水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準値を下回り、直ちに水生生物に多大な影響を与えるような状況ではないことがわかった。一方、農薬類の河川底質への吸着も明らかとなり、恒常的に農薬の環境への流入が起きていることが示唆された。

## 文 献

- 1) 水質汚濁に係る環境基準（環境庁告示第 59 号，昭和 46 年 12 月 28 日）
- 2) 農林水産省：農薬の生産・出荷量の推移（平成元～28 農薬年度）
- 3) 平生進吾，渡辺正敏：LC/MS によるベノミルの分析法検討，名古屋市環境科学研究所報，38，47-51（2008）
- 4) 化学物質分析法開発調査報告書（平成 19 年度）：  
*N*-[1-(*N*-*n*-ブチルカルバモイル)-1*H*-2-ベンゾイミダゾリル]カルバミン酸メチル（別名：ベノミル），2-メトキシカルボニルアミノベンゾイミダゾール（別名：カルベンダジム），p.1123-1141
- 5) 化学物質分析法開発調査報告書（平成 19 年度）：2-メトキシカルボニルアミノベンゾイミダゾール（別名：カルベンダジム），p.1301-1317
- 6) 環境省：平成 24 年度版 化学物質と環境－初期環境調査－（2012）
- 7) 日本植物防疫協会：農薬要覧（2016）
- 8) 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を定める等の件（農林省告示第 346 号，昭和 46 年 3 月 2 日）（最終改正 環境省告示第 39 号，平成 29 年 4 月 13 日）

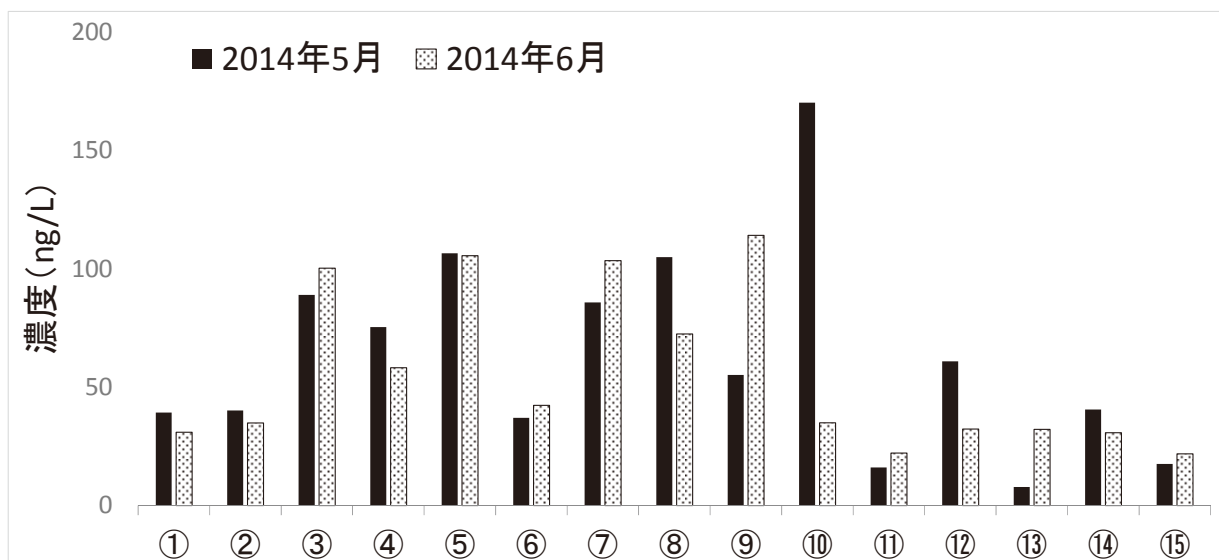


図3 2014年5月及び6月のカルベンダジム含有濃度

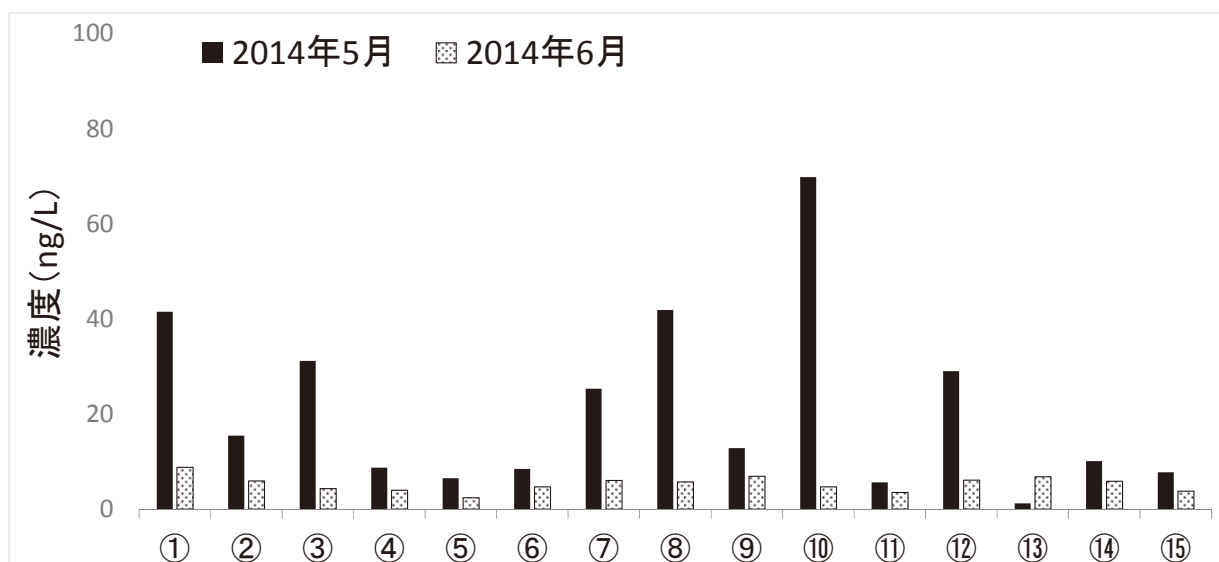


図4 2014年5月及び6月のイソウロン含有濃度

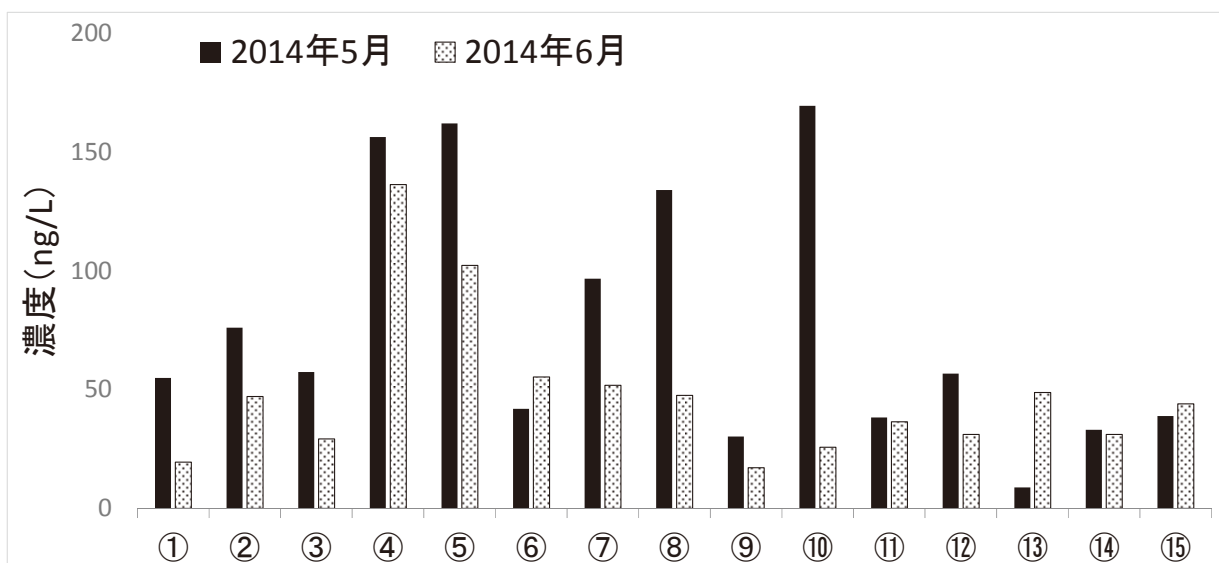


図5 2014年5月及び6月のジウロン含有濃度

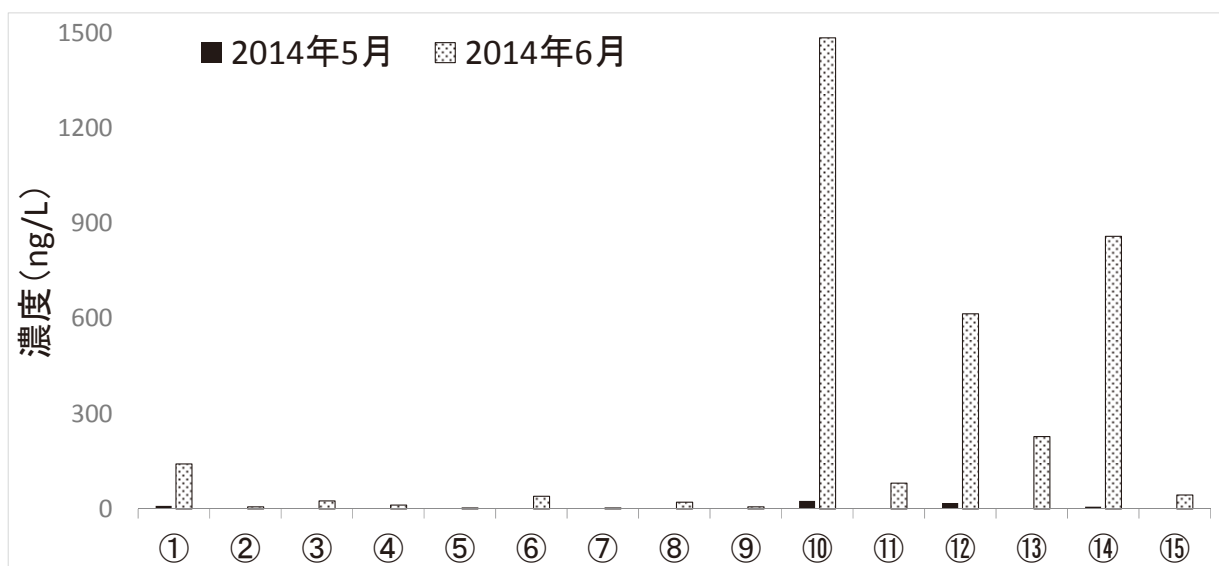


図6 2014年5月及び6月のダイムロン含有濃度

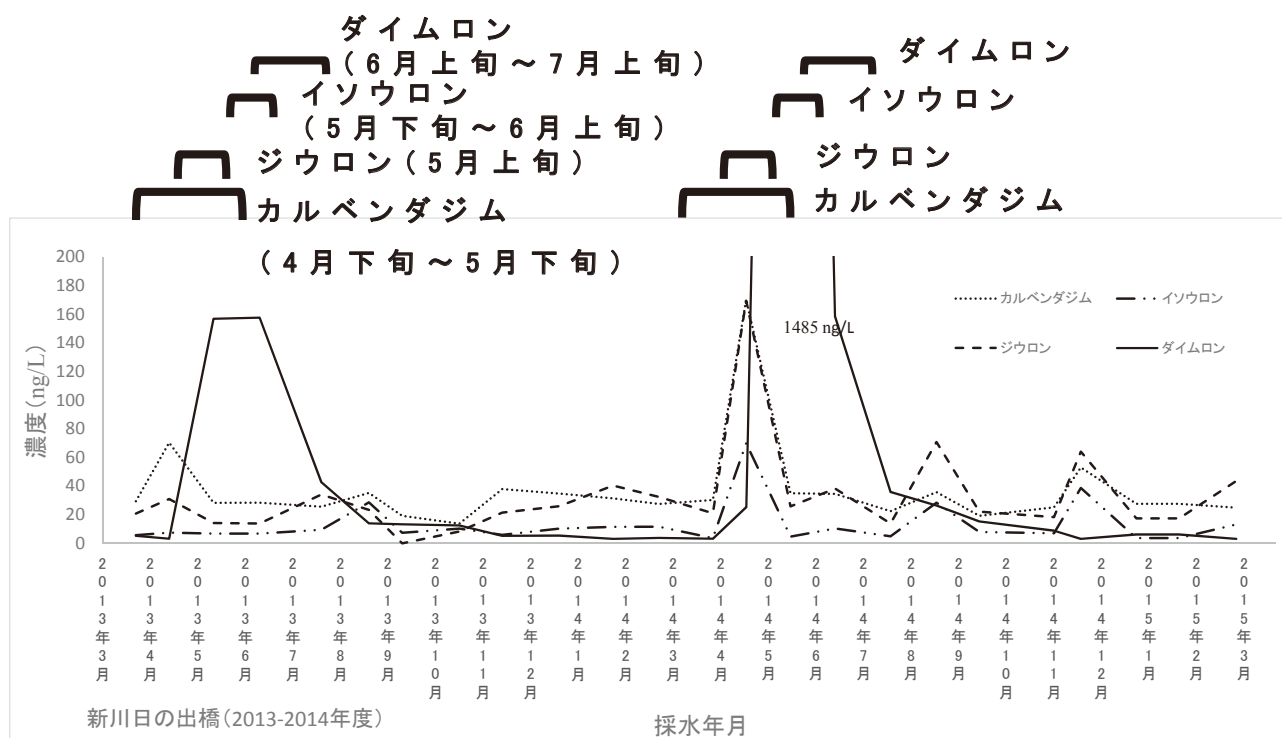


図7 2013年から2014年にかけての新川日の出橋における各農薬類の含有濃度