

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：82601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21643

研究課題名(和文) 環境水中農薬の動態予測シミュレーションとモニタリングに関する研究

研究課題名(英文) Fate prediction and environmental monitoring and of agricultural chemicals in aquatic environment

研究代表者

小林 憲弘 (Kobayashi, Norihiro)

国立医薬品食品衛生研究所・生活衛生化学部・室長

研究者番号：10450660

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：環境水中に流入した農薬が、流域内を移動する過程を予測可能な化学物質運命予測モデルを構築し、構築したモデルを用いて環境動態シミュレーションを行った。シミュレーションは、淡水域での移流・拡散過程および対象物質の物性を考慮し、下流域での各農薬濃度を3次元的に予測するとともに、流入地点から下流への残存率を推定した。

さらに、最適化された分析条件を用いて環境水中の対象農薬のモニタリングを行った。農薬モニタリングにおいては、日本全国の水道事業者、衛生研究所および登録検査機関に協力を依頼し、各事業者における水道原水取水口で採取した水道原水および浄水中の農薬を分析した。

研究成果の概要(英文)：In order to predict the detections of agricultural chemicals in Japanese aquatic environment, we have developed a chemical fate prediction model. After collecting physico-chemical properties of these agricultural chemicals, we applied the model to 234 agricultural chemicals. Run-off ratio at the 30 km downstream from loading points and the mass balances of these pharmaceuticals in the river were estimated. Further, we have developed a simultaneous analysis method of agricultural chemicals in water samples by gas chromatography - mass spectrometry (GC/MS) and liquid chromatography - tandem mass spectrometry (LC/MS/MS), in order to conduct a monitoring survey of agricultural chemicals in aquatic environment. Accuracy of the analytical method was satisfactory. We have collected 75 river water samples and detected 30 agricultural chemicals. Agricultural chemicals, which were estimated high run-off ratios (>70%) from the model, were frequently detected in our environmental monitoring.

研究分野：環境化学

キーワード：農薬 水環境 動態 シミュレーション 分析 モニタリング

1. 研究開始当初の背景

水道水中における化学物質の管理については、厚生労働省によって定められた「水質基準項目」や「水質管理目標設定項目」について、日本全国の水道事業者が水質モニタリングを行うことで安全性を確保している。これら測定対象項目は、化学物質の検出実態の変化に合わせて、随時、見直していくことが必要である。しかし、大多数の水道事業者は、指定された項目のみについて実態調査を行っているため、検出実態の変化について情報が得られないのが現状である。

例えば、水道水中の農薬については、「水質管理目標設定項目」に位置付けられており、検査義務はないが、水道事業者等の水質検査機関は、検出のおそれのある農薬を自主的に選定して検査することが求められている。しかし、水道事業者自らが検出可能性の高い農薬を適切に選択することは非常に困難であるため、測定対象農薬のリストが示されている(図1)。実際には、多くの事業者が、この農薬リストに示されている測定対象農薬(120物質)を測定している。

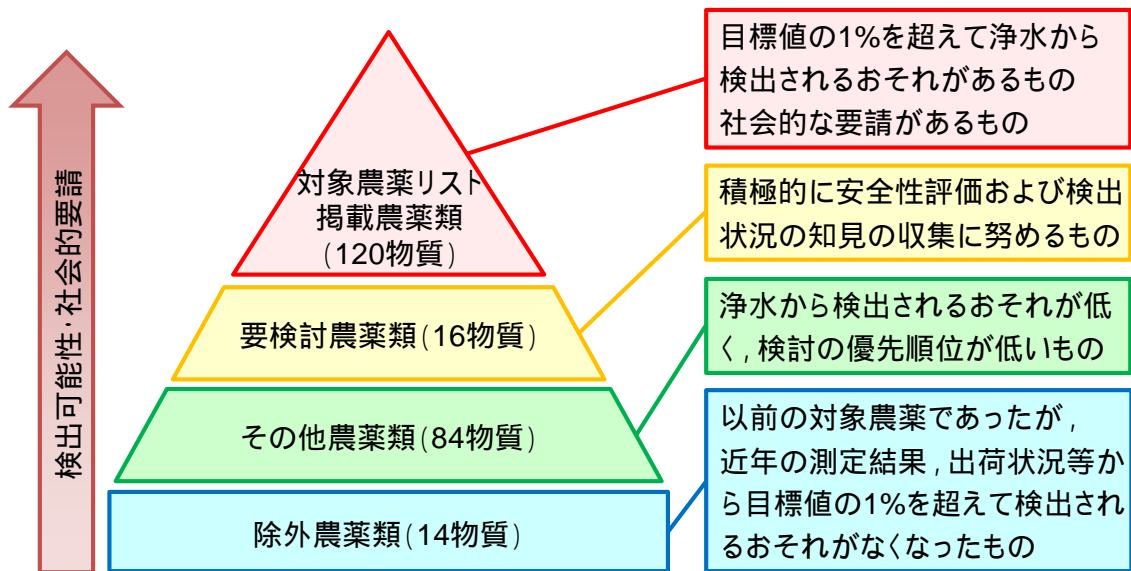


図 1. 農薬類の分類

しかし、この対象農薬リストは、必ずしも近年の検出実態を反映したものではなく、農薬の使用量のデータに基づいて検出可能性を予測したものに過ぎない。環境水中での検出においても最も重要な因子である水溶解度や分解速度の情報が考慮されていないため、検出可能性の高い農薬が適切に選定されていない可能性がある一方、検出可能性が非常に低い農薬が多数選定されている可能性があり、非効率的な水質モニタリングを行っている可能性が考えられる。

水道水中における化学物質の管理を合理的に行うためには、近年の検出実態に基づいて測定対象物質を選定するだけでは不十分であり、環境中動態による予測を基に、測定対象の候補となる物質を選定し、スクリーニング調査を行うことが必要であると考えられる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、水道水中の化学物質管理の例として農薬を対象とし、環境水中での挙動を予測するモデルを構築し、モデルを用いて環境水中の農薬の検出可能性を相対的に予測することを目的とする。構築したモデルは、合理的な環境モニタリングを行うためのツールとして用いることができる。さらに、モデルによる予測結果を検証するため、日本全国の水道事業者や衛生研究所の協力の下、環境水中の農薬モニタリングを行い、モニタリング結果に基づいて、モデルのパラメータおよび数式を修正することで、モデルの最適化を行う。

さらに、環境水中の農薬類のモニタリング調査を行うため、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)および液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計(LC/MS/MS)を用いた一斉分析法を開発し、開発した手法を用いて実態調査を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 化学物質運命予測モデルの開発と適用

環境水中(水路または河川の淡水域)に農薬が流入した際に、対象水域内の農薬濃度を予測可能な化学物質運命予測モデルを構築し、構築したモデルを用いて環境動態シミュレーションを行った。シミュレーションは、淡水域での移流・拡散過程および対象物質の物性を考慮し、下流域での各農薬濃度を3次元的に予測した。モデルでは水域内を溶存態、懸濁物質吸着態、

堆積物中農薬で模擬し、系内への負荷、吸脱着、移流・拡散、沈降、分解といった物理・化学・生物過程を数値的に解析した（図2）。

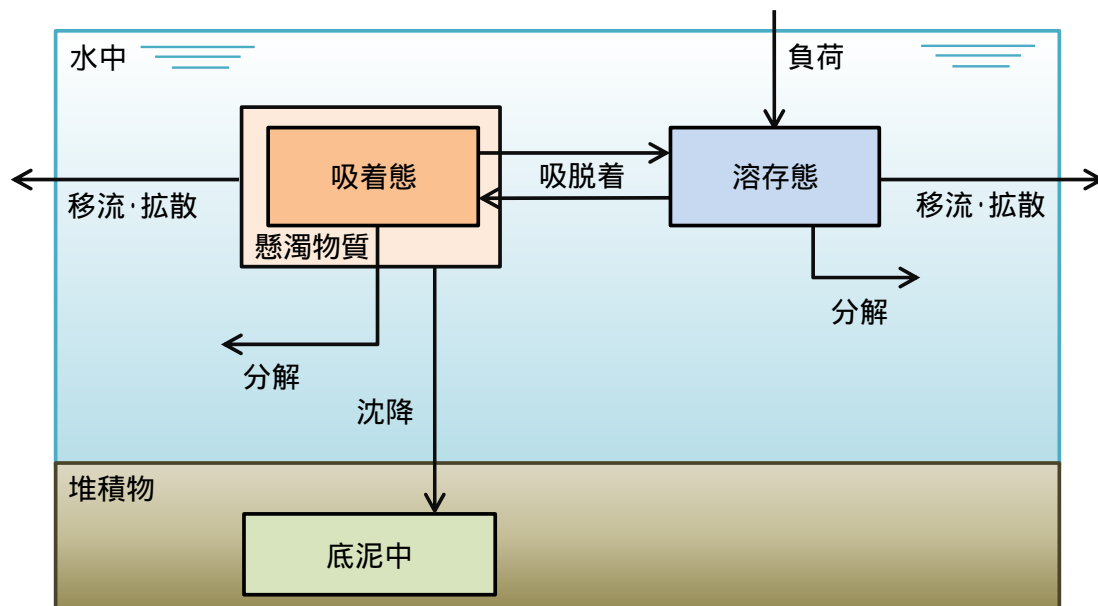


図2. 化学物質運命予測モデルの構造

また、溶存態と懸濁物質吸着態の定式化について以下に示す。

溶存態

$$\frac{\partial G_w}{\partial t} = -(v \cdot \nabla)G_w - w \frac{\partial G_w}{\partial z} + [\nabla \cdot (K_H \nabla)]G_w + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial G_w}{\partial z} \right) - \lambda G_w - \sum_{j=1}^N K_j (C_j \cdot K_{dj} \cdot G_w - G_j) + Q_w$$

G_w ：溶存態農薬濃度， v ， w ：流れの水平・鉛直速度成分， λ ：水平傾度， K_H ， K_z ：水平・鉛直下拡散係数， λ ：分解速度定数， Q_w ：系外からの溶存態農薬の流入負荷， K_{dj} ：溶存態と形態 j の懸濁物質吸着態の分配係数（ $j=1$ ：有機態， $j=2$ ：無機態）， C_j ：形態 j の懸濁物質濃度， G_j ：形態 j の懸濁物質に吸着した農薬の濃度， K_j ：分配係数 K_{dj} と溶存態農薬濃度 G_w から決まる吸着量が吸着態農薬濃度 G_j と非平衡にある場合、形態 j の懸濁物質への溶存態の吸脱着速度定数

懸濁物質吸着態

$$\frac{\partial G_j}{\partial t} = -(v \cdot \nabla)G_j - (w - w_{sj}) \frac{\partial G_j}{\partial z} + [\nabla \cdot (K_H \nabla)]G_j + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial G_j}{\partial z} \right) - \lambda G_j - K_j (G_j - C_j \cdot K_{dj} \cdot G_w) + Q_j$$

G_j ：形態 j の懸濁物質に吸着している農薬濃度， w_{sj} ：形態 j の懸濁物質の沈降速度， Q_j ：系外からの懸濁物吸着態流入負荷

平成 27 年度は、上記の化学物質運命予測モデルを利用し、厚生労働省により定められている対象農薬リスト掲載農薬類 120 物質を対象として、模擬的な河川水域を想定して各農薬濃度の予測を行った。化学物質運命予測モデルでは予測対象物質の分解速度および分配係数等のパラメータが必要なことから、これらのパラメータを検索・収集するとともに、シミュレーションによって各農薬の残存率を予測した。

平成 28 年度は、上記の化学物質運命予測モデルを一部改良して適用するとともに、平成 27 年度に計算を行った対象農薬リスト掲載農薬類 120 物質に加えて、要検討農薬類 16 物質、その他の農薬類 84 物質、除外農薬類 14 物質を合わせた合計 234 物質を対象として、模擬的な河川水域を想定して各農薬濃度の予測を行った。化学物質運命予測モデルでは予測対象物質の分解速度および分配係数等のパラメータが必要なことから、これらのパラメータを検索・収集するとともに、シミュレーションによって各農薬の残存率を算出して比較した。

平成 29 年度は、本モデルを水道水中農薬の検査計画の策定に利用可能なものとするために、

上記の化学物質運命予測モデルに用いる物理・化学的パラメータの感度解析を行い、モデルの予測性能に与える影響の大きいパラメータを明らかにするとともに、モデルの計算条件やパラメータをより予測性の高い値に修正した。

(2) 農薬類の一斉分析法の開発および実態調査

環境水中の農薬類のモニタリング調査を行うため、141 農薬の LC/MS/MS 一斉分析法を開発した。各農薬の標準液を調製し、LC/MS/MS における各農薬のイオン化条件およびモニターイオンを確定した。次に、分析条件を確立できた全ての農薬の混合標準液を調製し、LC/MS/MS による一斉分析条件を検討した。さらに、確立した分析条件が水道水の分析に適用できるかどうかを検証するため、国立医薬品食品衛生研究所で採取した水道水を用いて添加回収試験を行った。ガラス瓶に水道水 500 mL を採取し、アスコルビン酸ナトリウム 20 mg を添加して脱塩素処理を行った。これに、各農薬をそれぞれの目標値の 1/10 および 1/100 の濃度となるように添加した試料を 5 つずつ調製し、分析操作を行った。

シミュレーションによって検出可能性が高いと予測された上位 176 農薬程度を、環境水モニタリングの対象物質として選定し、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC/MS) を用いた一斉分析により、これらの農薬を測定するための分析法の分析条件について検討を行った。クロマトグラムにおけるピークの検出・形状、検量線の直線性、データの再現性を検証し、対象物質を一斉分析可能な分析条件を作成した。

4. 研究成果

(1) 化学物質運命予測モデルの開発と適用

化学物質運命予測モデルによる予測の結果、その結果、計算対象とした 159 農薬のうち 42 農薬が残存率 50%を超え、その中には対象農薬リスト掲載農薬類が 24、要検討農薬類が 1、その他農薬類が 14、除外農薬類が 3 含まれていた (図 3)。本シミュレーションの結果から、検査対象水域内において残存率の高い農薬が一定量使用されている場合は、検査対象とする必要性があると考えられた。

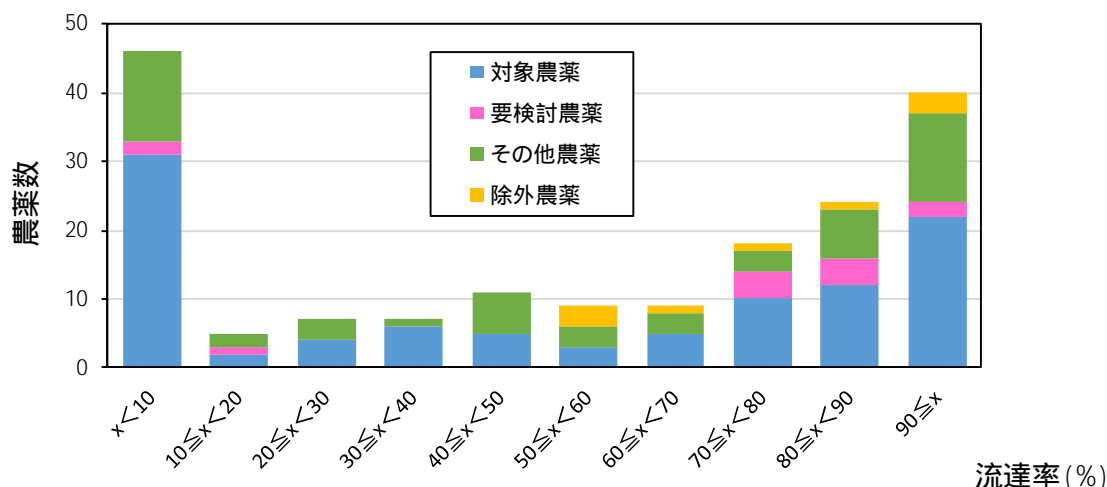


図 3. 化学物質運命予測モデルによる推定結果

(2) 農薬類の一斉分析法の開発および実態調査

141 農薬の LC/MS/MS 一斉分析法を開発に関しては、水道水への添加回収試験において良好な回収率および併行精度が得られ、目標値の各農薬の目標値の 1/100 超 1/10 以下の濃度では 114 ~ 117 物質が、目標値の 1/100 以下の濃度においても 105 物質が妥当性評価ガイドラインの真度 (70 ~ 120%) および併行精度 (25%あるいは 30%) の目標を満たした。

さらに、最適化された分析条件を用いて環境水中の対象農薬のモニタリングを行った。農薬モニタリングにおいては、日本全国の水道事業者、衛生研究所および登録検査機関に協力を依頼し、各事業者における水道原水取水口で採取した水道原水および浄水中の農薬を分析した。75 試料の農薬モニタリングによって、30 農薬が検出された。水質管理目標設定項目における測定対象農薬リストに掲載されていない農薬類も多数検出され、これらの農薬は運命予測モデルにおいても残存率が高いと推定されたことから、本モデルによる推定は検査対象農薬の選定に活用できると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計13件)

小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水中の GC/MS 分析対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析方法の検討. 環境科学会 2015 年会 (2015.9.7 大阪府吹田市).

小林憲弘, 塚本多矩, 堀池秀樹, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水の検査対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析方法の検討. 第 25 回環境化学討論会 (2016.6.10 新潟県新潟市).

小松原由美, 江里口知己, 小林憲弘: 化学物質運命予測モデルを用いた環境水中農薬の動態予測. 海洋理工学会 平成 28 年度秋季大会 (2016.10.28 京都府京都市).

Norihiro Kobayashi, Taku Tsukamoto, Hideki Horiike, Reiji Kubota, Yoshiaki Ikarashi: Development of a simultaneous analytical method for agricultural chemicals in tap water using LC/MS/MS. 7th SETAC World Congress/SETAC North America 37th Annual Meeting (2016. 11. 7 Orlando, FL, USA).

小林憲弘, 久保田領志, 五十嵐良明: 水道水の検査対象農薬の LC/MS/MS 一斉分析法の開発と妥当性評価. 第 53 回全国衛生化学技術協議会年会 (2016.11.17 青森県青森市).

小林憲弘, 小松原由美, 江里口知己, 五十嵐良明: 環境水中農薬の動態予測モデルの構築と適用. 第 51 回日本水環境学会年会 (2017.3.17 熊本県熊本市).

Norihiro Kobayashi, Yuko Tsuchiya, Yoshiaki Ikarashi: Transformation to a degradation product by hydrolysis of iprodione. Water and Environment Technology Conference 2017 (WET2017) (2017.7.23 北海道札幌市).

小林憲弘, 小松原由美, 江里口知己, 五十嵐良明: 化学物質運命予測モデルを用いた水道水の検査対象農薬の選定. 環境科学会 2017 年会 (2017.9.14 福岡県北九州市).

Norihiro Kobayashi, Yumi Komatsubara, Tomomi Eriguchi, Yoshiaki Ikarashi: Development and application of an agricultural chemicals fate prediction model in Japanese water environment. SETAC North America 38th Annual Meeting (2017. 11. 13 Minneapolis, MN, USA).

土屋裕子, 小林憲弘, 五十嵐良明: 水中におけるイプロジオン代謝産物の生成挙動とその検査法の検討. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).

高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 小林憲弘: 液体クロマトグラフ-質量分析計による水道水中テフリルトリオンの分析法検討と妥当性評価. 第 54 回全国衛生化学技術協議会年会 (2017.11.21 奈良県奈良市).

Norihiro Kobayashi, Yumi Komatsubara, Tomomi Eriguchi, Yoshiaki Ikarashi: Application of a 3-D chemical fate prediction model for risk assessment of agricultural chemicals in Japanese river water. Society for Risk Analysis 2017 Annual Meeting (2017.12.11 Arlington, VA, USA).

高木総吉, 安達史恵, 吉田仁, 木下輝昭, 小林憲弘: 液体クロマトグラフ-質量分析計を用いた水道水中 140 種農薬の分析法検討と妥当性評価. 日本薬学会第 138 年会 (2018.3.26 石川県金沢市).

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 憲弘 (KOBAYASHI, Norihiro)

国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 第三室・室長

研究者番号: 10450660

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4)研究協力者

土屋 裕子 (TSUCHIYA, Yuko)

小松原 由美 (KOMATSUBARA, Yumi)

江里口 知己 (ERIGUCHI, Tomomi)