

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：32503

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12193

研究課題名(和文) 水道水質基準評価方法を含む河川水中農薬のパッシブモニタリング評価方法の確立と適用

研究課題名(英文) Establishment and application of passive sampling method to measure pesticides in rivers for water quality guideline of tap water

研究代表者

亀田 豊 (Kameda, Yutaka)

千葉工業大学・創造工学部・准教授

研究者番号：60397081

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、河川水中の農薬濃度をGrabサンプリングとパッシブサンプリング同時に行い、パッシブサンプリングの時間加重平均濃度(TWA)の妥当性やTWAに与えるパッシブサンプリング設置期間中の濃度変動パターンの影響について検討を行った。その結果、周期的な変動や濃度が安定している物質では、GrabサンプリングによるTWAとパッシブサンプリングによるTWAは2倍以内で一致した。一方、雨天流出や農薬散布等のイベントによって生じる濃度の短期間の急上昇がある場合は、両値で大きなずれが生じた。濃度変動の変動係数と両値の比率を整理した結果、5倍以上の場合は明白なイベントが生じていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this study, 64 pesticides monitoring which combined grab sampling and passive sampling was performed during several months to reveal an effect of time trends of the concentrations on TWA concentrations by passive samplers. These results indicated that passive sampling could detect comparable numbers of pesticides which were detected in grab samples. It also indicated that TWA concentrations by passive samplers were good agreement with those by grab samples within two times when there were no sharp peaks in the time trends. On the other hands, it was apparent that ratios of TWA by grab samples to TWA by passive sampling had a linear relationship to coefficient of variation of time trend data when ratios of TWA by grab samples were more than five times larger than TWA by passive samplers. This results suggested that sharp peak events such as runoff by rainfalls could be existed when one grab sampling data was five times larger than TWA concentration data by passive samplers.

研究分野：環境化学

キーワード：パッシブサンプラー 農薬 河川 水道水質基準 利根川

1. 研究開始当初の背景

(1) 現行の水道原水中の汚染物質管理方法、例えば、農薬濃度管理方法は、各水道事業体が独自に農薬種を抽出し、年に数回、水道原水や浄水中濃度の瞬間値をグラブサンプリングし、総農薬方式で評価する。しかし、この方法ではグラブサンプリングデータのその河川における代表性、つまり平均値なのか、通常時よりも高めの異常値なのか、低目の異常値なのかは調査日一週間目の降雨量や農薬の使用量の例年のパターンなどから予測せざるをえず、数値に基づく決定的な根拠は見つけにくいのが、現状である。そこで、農薬の散布時期においてはサンプリングの頻度を高くし、原水濃度の時間解像度を上げること、グラブサンプリングデータ群の時間代表性を向上させることにより、安全な水道水の供給に努めている。

(2) 農薬の散布や環境中挙動に不確実性が高い場合、あるいは局地的な豪雨等気象変化や事故等の非意図的な流出等による予期せぬ農薬の流出パターンの場合、さらには対象としない農薬やテロや事故等による予想外の化学物質の混入の場合を考慮すると、現在のグラブサンプリングによるモニタリングでは対応は困難であると考えられる。

(3) このような水質変動を把握し、その対策を講じるには対象水域の連続モニタリングもしくはそれに準じた、「時間の幅を有する」モニタリング技術が有効と考えられる。また、汚染物質の拡散状況の把握のために、流域全体を対象とした「地理的な幅を有する」モニタリング技術も重要であると考えられる。

(4) パッシブサンプリング法は水域の時間加重平均濃度 (Time-Weighted Average concentration: TWA) を推定でき、小型であり、かつ、エネルギーやマンパワーをモニタリングに必要としないため、上記のサンプリング法の候補として考えられる。しかし、日本国内において、水中汚染物質のパッシブサンプリング法の長期的な適用例は少ない。また、世界的に TWA とグラブサンプリングデータを併用した水質評価手法は推奨されつつあるが、具体的な評価方法は考案されておらず、行政への普及が進んでいない。

2. 研究の目的

(1) 河川水中の農薬をモニタリング可能にするパッシブサンプリング手法を開発する。

(2) 河川中の流出挙動等の詳細な情報が蓄積されている農薬類を一例として、国内の水道水源河川における農薬の季節変動をグラブサンプリングとパッシブサンプリングでモニタリングし、パッシブサンプリング手法の農薬モニタリングへの有効性を実証的に評価する。

(3) 実証的結果をもとにした、TWA を用いたグラブサンプリングデータの代表性評価手法の提案を試みる。

3. 研究の方法

(1) 分析対象物質：66 種農薬混合標準液水質 1-2 (和光純薬) に含まれる農薬類 62 種を分析対象とした(表 1)。

Pesticides					
1 Dichlobenil	14 Pyrethrin	27 Etofenprox	40 Methidathion	53 Pyridaphenthion	
2 Etridiazole	15 Chlorothalonil	28 Chlorpyrifos	41 Butamifos	56 Iprodione	
3 Chloranil	16 Iprobenfos	29 Thiobencarb	42 Flutolanil	57 Piperophos	
4 Isoprocarb	17 Iprobenfos	30 Fenitrothion	43 Naproamide	58 EPN	
5 Molinate	18 Terbufos	31 Fthalide	44 Pretilachlor	59 Anifolox	
6 Fenbutacarb	19 Bromobutide	32 Permethrin	45 Isoprothidane	60 Bifenox	
7 Trifluralin	20 Alocchlor	33 Isofenphos	46 Eiprofenzin	61 Pyriproxyfen	
8 Benfluralin	21 Tolclofos-methyl	34 Dimethametryn	47 Isoxathion	62 Mefenacet	
9 Dimethoate	22 Dithiopyr	35 Methidymuron	48 Maproth	63 Cafenstrole	
10 Simazine	23 Matalaxyl	36 Phenthoate	49 Chlorfentofen	64 Ethofenprox	
11 Altrazine	24 Simetryn	37 Procyimidone	50 Edifenphos		
12 Diazinon	25 Fenitrothion	38 Dimenpiperate	51 Thymepiclor		
13 Propyzamide	26 Malathion	39 Captan	52 Pyribitacarb		

表 1 分析対象物質

(2) パッシブサンプラーに使用する吸着材：過去の事例を整理した結果、通水分析における回収率の高い SDB-XD ディスク (3M ジャパングループ製) とした。

(3) 新溶出方法による添加回収試験：各対象物質 0.1 μg 水溶液をガラス吸引器により SDB-XD ディスクに通水し、各対象物質を吸着させた。吸着後、ディスクを吸引通気により脱水し、ディスクをシリンジタイプ溶出器 (図 1) に入れ、さらにサロゲート混合液をマイクロシリンジによりディスク上に添加した。最後に、シリンジにアセトン 3mL、次いでジクロロメタン 11mL で、手動によりディスクから対象物質を溶出させ、溶出液を直接遠沈管に受けた。溶出液はそのまま窒素パーズで濃縮し、濃縮液中濃度を GC/MS により測定した。なお、分析方法は GC/MS による既往の分析方法に従った。



図 1 開発した抽出器具

(4) 室内キャリブレーション試験：30 L の水槽内の上下二段のカルーセルにパッシブサンプラーホルダーに入れた SDB-XD ディスクを 14 個乗せ、対象物質混合標準液による流水式暴露試験を行った。定期的な上下一つずつパッシブサンプラーを回収し、SDB-XD に吸着した対象物質を分析、吸着速度 (sampling rate) を算出した。暴露試験はカルーセルの回転速度を 2 段階で行い、各々の sampling rate を計算し、ディスク直上の流速が与える sampling rate への影響を検討した。

(5) 調査水域と調査時期：2015 年 4 月から 9 月にかけて、江戸川 (金町浄水場付近)、荒川 (大久保浄水場付近)、利根川 (木下取水場および佐原河川敷緑地付近) の計 4 カ所において河川水中農薬 (溶存態) 濃度をグラブサンプリング及びパッシブサンプリングに

よりモニタリングした。グラブサンプリングは1週間に一度行い、パッシブサンプリングは設置期間を約30日とした。なお、本資料では千葉の二地点の結果のみを示す。

(6)分析方法：グラブサンプルは、エムポアディスク SDB-RPS に通水後、既往の報告に従って前処理後、GC/MS により一斉同時分析を行った。パッシブサンプルは、約30日間調査地点に浸漬した SDB-XD ディスク(3枚)を回収後、グラブサンプルと同様のプロトコルで農薬吸着量を分析した。TWA は3枚のディスクの農薬吸着量の幾何平均値を設置日数、本研究で算出した報告のサンプリングレートで除することで求めた。

4. 研究成果

(1) 従来のエムポアディスクの溶媒抽出法は、少量の有機溶媒を大型のガラス吸引器を用いて行う煩雑的なものであった。本溶出方法では手で溶出ができるため、溶出速度を容易に調整できるとともに直接15 mLの遠沈管に溶出液を入れられるため、作業効率が良く、コンタミも少ない。さらに回収率においても、トリクロロホン、ペンシクロンを除く64種の農薬類で63.7(ジスルホトン)~111.3%(マラチオン)とおおむね良好な結果が得られた。この結果より、農薬類66種及びサロゲート類に対する吸着ディスクを用いたパッシブサンプリング手法やグラブサンプリング手法において、従来法よりも簡易的な抽出方法が確立された。

一方、室内キャリブレーションの結果を表2に示す。トリクロロホン、ペンシクロンを除く64種の農薬類において、暴露時間とディスク吸着量の間に直線的な正の関係が得られ、sampling rate が明らかとなった。また、流速による sampling rate への影響は既往の研究事例と同じ程度であり、小さかった。

(2) 図2に木下地点の5/19~9/16における3期間の対象農薬すべてにおけるパッシブサンプリングによるTWA(TWA-p)と4回のグラブサンプリングから計算したTWA(TWA-g)との比較を示す。TWA-pはTWA-gと正の相関を示し、5倍以内で一致した。

(3) TWA-g/TWA-p比が4以上の農薬のグラブサンプリング経時変化は、大きなピークがあり、濃度変動の小さい農薬は2以下になるものが多かった。一方、木下の下流に位置する佐原の結果(図3)でも同様の結果が見られたが、近隣のゴルフ場の影響と思われるゴルフ場農薬が5倍程度の乖離を示した。

(4) これらの結果から、海外の数多くの既往の報告と同様に、国内の農薬挙動のパッシブモニタリングでも、TWA-gと2倍程度で一致し、実用可能であることが実証された。

(5) 木下地点および佐原地点の全調査データ(118データ)について、図4にグラブサンプリングにより求めた各農薬濃度の期間内変動係数(相対標準偏差値)とTWA-g/TWA-p比の関係性を解析した。その結果、TWA-g/TWA-p

比が約5以上になると両者に正の相関が現れた。これは、TWA-g/TWA-p比5の場合では明らかなシグナル的な濃度変動の存在を示唆する。つまり、グラブサンプリングデータが同時期に調査したパッシブサンプリングのTWAよりも5倍以上高い場合は、調査期間に大きなピークが存在し、ピークの一部をグラブサンプリングしたと判断できることが推測され、特異的なイベントデータである根拠になりうると考えられた。

	0rpm		20rpm(31cm/s)		Rs comparison	
	Rs(L/day)	R ²	Rs(L/day)	R ²	20rpm/0rpm	
dichlorvos	0.088	0.71	0.139	0.59		1.6
Trichlorfon	xxxx	0.00	xxxx	0.00	xxxx	
Dichlobenil	0.128	0.76	0.208	0.70		1.6
Fluziazole	0.123	0.85	0.183	0.73		1.5
Molinate	0.101	0.85	0.155	0.75		1.5
Isocrocarb	0.088	0.78	0.127	0.75		1.4
Fenobcarb	0.095	0.87	0.132	0.75		1.4
Trifluarin	0.093	0.80	0.170	0.96		1.8
Pencycuron	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	xxxx	
Benfluralin	0.101	0.87	0.185	0.97		1.8
Dimethoate	0.040	0.68	0.071	0.54		1.8
Simazine	0.074	0.50	0.115	0.53		1.6
Atrazine	0.052	0.85	0.129	0.69		2.5
Pyroquilon	0.092	0.60	0.128	0.73		1.4
Propyzamide	0.083	0.80	0.147	0.90		1.8
Diazinon	0.081	0.73	0.131	0.85		1.6
Disulfoton	0.039	0.88	0.111	0.58		2.9
Chlorothalonil	0.066	0.87	0.112	0.70		1.7
Iprobenfos	0.075	0.77	0.126	0.72		1.7
Bromobutide	0.073	0.91	0.116	0.77		1.6
Terbucarb	0.082	0.76	0.124	0.84		1.5
Simetryn	0.081	0.45	0.126	0.84		1.6
Tolclofos-methyl	0.112	0.78	0.171	0.87		1.5
Alachlor	0.093	0.87	0.137	0.87		1.5
Metalaxyl	0.090	0.81	0.130	0.88		1.5
Fenitrothion	0.105	0.74	0.160	0.78		1.5
Dithyopyr	0.091	0.72	0.141	0.84		1.6
Esprocarb	0.089	0.74	0.131	0.83		1.5
Benthiocarb	0.101	0.80	0.150	0.86		1.5
Malathion	0.095	0.86	0.138	0.84		1.4
Fenthion	0.079	0.75	0.191	0.81		2.4
Chlorpyrifos	0.103	0.81	0.153	0.83		1.5
Fthalide	0.119	0.85	0.178	0.88		1.5
Pendimethalin	0.105	0.79	0.188	0.81		1.8
Dimethametryn	0.079	0.92	0.138	0.78		1.7
Captan	0.088	0.85	0.143	0.89		1.8
Methidymron	0.117	0.94	0.102	0.52		0.9
Dimepiperate	0.092	0.78	0.141	0.86		1.5
isophenphos	0.097	0.69	0.140	0.45		1.4
Phenthoate	0.109	0.79	0.158	0.87		1.5
Procydione	0.097	0.86	0.143	0.86		1.5
Methidathion	0.110	0.73	0.155	0.88		1.4
Napropamide	0.091	0.83	0.129	0.86		1.4
Butamifos	0.098	0.87	0.156	0.82		1.6
Flutolanil	0.090	0.81	0.130	0.88		1.4
Isoprothiolane	0.089	0.79	0.127	0.85		1.4
Petliachlor	0.093	0.86	0.130	0.85		1.4
Buprofezin	0.084	0.90	0.122	0.79		1.4
Isoxathion	0.076	0.85	0.132	0.92		1.7
Mepronil	0.079	0.90	0.127	0.81		1.6
Chloritrufen	0.116	0.88	0.185	0.92		1.6
Edifenphos	0.083	0.89	0.138	0.73		1.7
Propiconazole1	0.092	0.72	0.142	0.88		1.6
Propiconazole2	0.088	0.88	0.149	0.81		1.7
Thenylchlor	0.093	0.92	0.140	0.72		1.5
Pyributicarb	0.081	0.60	0.131	0.87		1.6
Iprodione	0.098	0.76	0.214	0.84		2.2
Pyridaphenthion	0.099	0.70	0.139	0.87		1.4
EPN	0.110	0.78	0.191	0.92		1.7
Piperophos	0.076	0.84	0.134	0.77		1.7
Bifenox	0.107	0.74	0.192	0.94		1.8
Anilofos	0.082	0.90	0.139	0.81		1.7
Pyriproxyfen	0.074	0.94	0.132	0.88		1.8
Mefenacet	0.093	0.92	0.158	0.79		1.7
Calenstrole	0.074	0.92	0.118	0.75		1.6
Ethofenprox	0.073	0.76	0.109	0.67		1.5

表2 分析対象物質のパッシブサンプリングのためのサンプリングレート算出結果

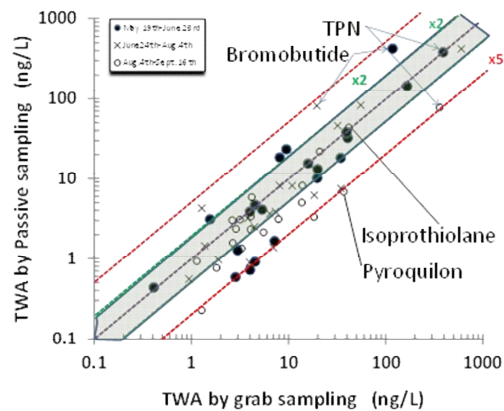


図2 木下サンプリング地点におけるグラブサンプリングとパッシブサンプリングによる時間加重平均濃度(TWA)に関する比較

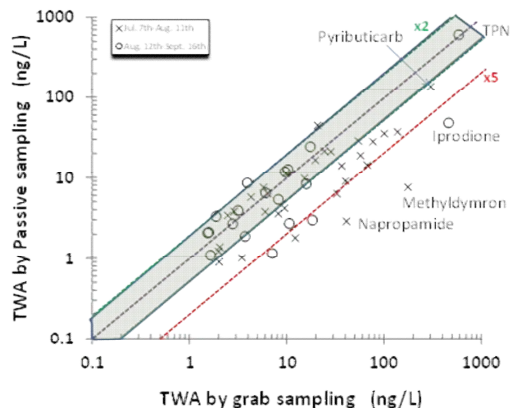


図3 佐原サンプリング地点におけるGrabサンプリングとパッシブサンプリングによる時間加重平均濃度 (TWA) に関する比較

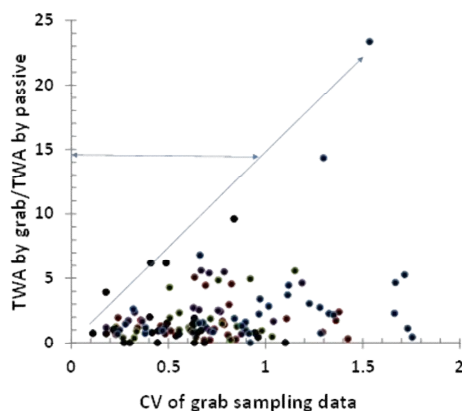


図4 パッシブサンプリング期間における濃度変化の変動係数とパッシブサンプリングによるTWAにたいするGrabサンプリングによるTWAの比率との関係

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 4件)

亀田 豊、パッシブサンプラーを用いた水道水源河川における農薬の長期モニタリング評価、第25回環境化学討論会、2016/6/8-10、朱鷺メッセ新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市)

亀田 豊、An evaluation of time variability of 64 pesticides concentration data from grab sampling by using time-weighted average concentration data from passive sampling、SETAC Asia Pacific conference、2016/16-19、National University of Singapore (Singapore, Singapore)

亀田 豊、パッシブサンプラーを用いた水

道水源河川における農薬の長期モニタリング評価、第50回水環境学会年会、2016/3/16-18、アスティ徳島(徳島県徳島市)

亀田 豊、田代豊、パッシブサンプリング技術を用いた河川水中監視農薬類モニタリング手法の確立に関する研究、第24回環境化学討論会、2015/6/24-26、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

〔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

kamelab.pro.tok2.com/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀田 豊 (KAMEDA, Yutaka)

千葉工業大学・創造工学部・准教授

研究者番号: 60397081