

報 文

新潟市と近郊の水道水中フサライドの測定

Determination of Fthalide in Drinking Water in Niigata District

花井 義道*

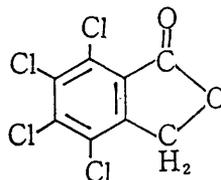
Yoshimichi HANAI*

Synopsis

Many drinking water samples collected from homes in Niigata District were analyzed for 4, 5, 6, 7-tetrachlorophthalide (fthalide) which was a pesticide used at the rice fields. Fthalide was extracted from each 500ml sample by n-hexane, and analyzed by GC-ECD, GC-AED and GC/MS-SIM. All 76 drinking water samples collected in August 1992 contained fthalide at a level of 0.005 to 0.25 $\mu\text{g}/\ell$, and the average of them was 0.036 $\mu\text{g}/\ell$.

1 はじめに

信濃川と阿賀野川によって発達した新潟平野は、広大な水田地帯を擁し、良質なコシヒカリの産地として知られている。しかし、ここでは殺虫剤、殺菌剤、除草剤など多種多様な農薬が大量に使用されており、環境への悪影響が懸念されている。この地域で実施される空中散布農薬による大気汚染については以前報告した。¹⁾ 水系に与える影響については未了であったので、今年度夏期、新潟市民の協力をえて河川水と水道水中の農薬を調べることにした。予備調査の段階でフサライドが水道水中に含まれていることが分かったので、フサライドのみを定量の対象とした。フサライドは登録された農薬名で、図1に示す構造の芳香族塩素系の殺菌剤である。ラブサイドの商品名で、稲のイモチ病予防のため水田に粉剤または水和剤として使用されている。粉剤の含有量は1~2%程度で、他の殺虫剤と殺菌剤が混合されている商品の使用量が多い。²⁾ 水和剤も他の殺虫剤と殺菌剤と混合し、主として空中散布用に使われている。新潟県は全国的に見て特に使



4, 5, 6, 7-tetrachlorophthalide

図1 フサライドの構造式

用量の多い地域である。²⁾ また、殺虫剤として使用量が多いにもかかわらず水道水からは検出されなかった有機リン系のMEPと、検出されたフサライドの水道水中での安定性の比較実験も行なった。

2 測定方法

試料水 500mlを分液ロートに入れ、残留農薬試験用のn-ヘキサン5mlを加え、約10分間振とう抽出した。標準試料はフサライドのアセトン溶液を蒸留水500mlに濃度が1ppb程度となるように調整して加え、同一操作で抽出した。抽出液は3ml程度を蓋付きの試験管に入れ、定量用には無処理で5 μl を直接GC/ECDへ導入した。GC/ECDのみではピークの定

* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science,
Institute of Environmental Science and Technology,
Yokohama National University, Yokohama 240

(1992年12月1日受領)

性が不十分なので、一部の試料については抽出液を濃縮して、GC/AED, GC/MS-SIMで確認することにした。それぞれの分析条件を以下に示す。

GC/ECD: 機器 Hewlett-Packard 5840A, ECD検出器, カラム PTE-5 fused silica capillary column 0.32 mm ϕ \times 30 m 膜厚 0.25 μ m, カラム温度 80°C(1min) - 15°C/min - 220°C, キャリアーガス N₂ 15 ml/min, 注入口圧 0.5 kg/cm², 注入口温度 200°C, スプリットレス導入。

GC/AED: 機器 Hewlett-Packard 5921A, AED検出器 C_Lモード 測定波長 479.5 nm, カラム HP-1 fused silica capillary column 0.32 mm ϕ \times 25 m, 膜厚 0.17 μ m, カラム温度 80°C(1min) - 20°C/min - 260°C, キャリアーガス He 15 ml/min, 注入口圧 1.0 kg/cm², 注入口温度 240°C, スプリットレス導入。

GC/MS: 機器 日本電子 DX 303 HF, カラム OV-101 2% Chromosorb WHP 100/120 mesh ガラス製 2 mm ϕ \times 0.6 m, カラム温度 160°C(1min) - 20°C/min - 240°C, キャリアーガス He 10 ml/min, 注入口温度 240°C, SIM測定設定質量数 239.9, 241.9 (M-30, M+2-30)

MEPと、フサライドの水道水中での安定性の比較実験は、それぞれのアセトン標準溶液を、研究室の水道水10 lに各10 ppbとなるように加え、最初の1時間は10分おきに、後は2, 4, 6時間後に上記方法で抽出し、フサライドはGC/MS-SIM, MEPはGC/FPDで分析した。定量用の標準試料は蒸留水に加えた試料を用いた。

GC/FPD: 機器 島津 4CM, カラム OV-101 2% Chromosorb WHP 100/120 mesh ガラス製 3 mm ϕ \times 1 m, カラム温度 190°C, キャリアーガス N₂ 30 ml/min

水道水中の残留塩素は島津UV-1200の水質測定システムのオトリジン法によって測定した。

3 測定結果

水道水抽出液のGCクロマトグラムを図2~4に示す。定量に用いたGC/ECDは最も検出感度が優れており、検出限界は0.001 ppbであった。GC/AEDはバックグラウンド消去機能によって塩素化合物の選択性の高いクロマトグラムを得ることができた。GC/MS-SIMではフサライドの2つのフラグメントイオンの強度比に一致するクロマトグラムを得ること

ができた。

水道水の採取地点を浄水場の水系別に表1に示す。

表1 水道水の採取地点

信濃川水系		
① 消費者センター	新潟市	関谷本村
② T宅	"	真砂
③ K宅	"	中山
④ M宅	"	上所
⑤ 新潟市役所	"	学校町通
⑥ S宅	"	上所
阿賀野川水系		
⑦ S宅	豊栄市	白新町
⑧ 長戸呂浄水場	"	長戸呂
⑨ O宅	新潟市	松浜
⑩ T宅	"	小金町
⑪ I宅	"	寺山
中ノ口川水系		
⑫ I宅	西蒲原郡	味方村

測定試料数は7月は2, 8月は76, 9月は10で計88である。測定結果を表2に示す。フサライドは8月には全検体から0.005~0.25 ppbの範囲で検出された。平均値は0.036 ppb, 標準偏差は0.044 ppb, 中央値は0.021 ppbであった。7月と9月は測定試料数が少なく統計値は出せないが、8月下旬以降に減少する傾向を示し、9月7日以降は全地点で不検出(0.001 ppb以下)となった。なお横浜の水道水からはフサライドは検出されなかった。

水道水の供給源となる河川の測定結果は表3に示す。信濃川では7月25日と9月3日, 阿賀野川では7月23日と7月25日に採取し測定した。いずれの試料からもフサライドは検出されている。9月3日の信濃川上流の津南町から新潟河口までの調査では、三条市から小須戸町, 鳥屋野にかけてフサライドの濃度は0.001, 0.030, 0.048 ppbと増加し、新潟平野での汚染の寄与が認められた。

なお、7月の調査のみMEPについても測定した。河川水からは信濃川の鳥屋野で0.24 ppb, 阿賀野川の豊栄市で0.70 ppb, 新潟市で0.30 ppbのMEPが検出されたが、水道水では不検出(0.1 ppb以下)であった。

水道水中のMEPとフサライドの濃度変化は図5に示す。MEPは2時間で1/10, 4時間で不検出(0.1 ppb以下)と急激に減少したが、フサライドに濃度変化は見られなかった。残留塩素濃度は初期値0.74 ppmから6時間後0.64 ppmとわずかな減少傾向が見られた。

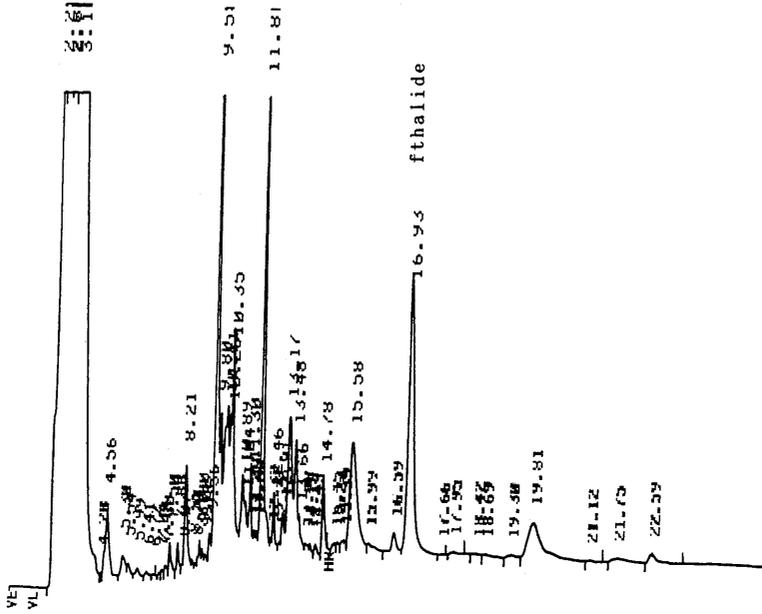


図2 水道水のGC/ECDクロマトグラム

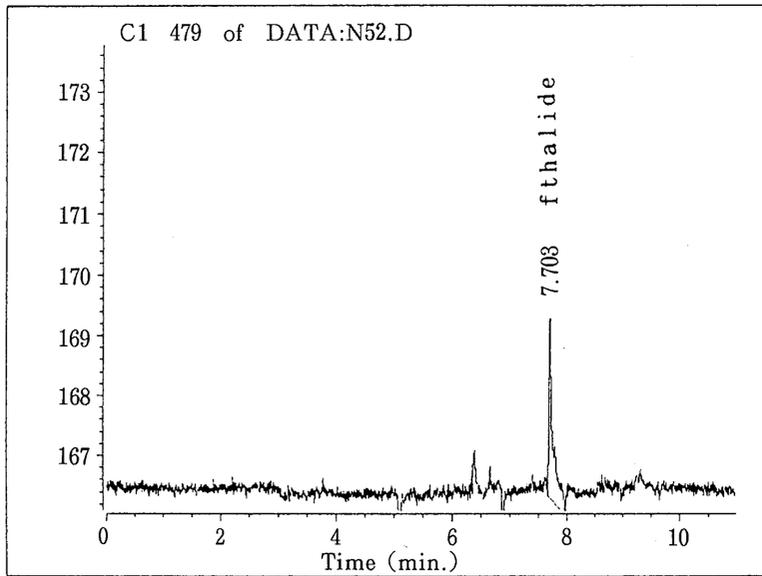


図3 水道水のGC/AEDクロマトグラム

4 考察

フサライドを含む農薬の空中散布は、信濃川水系が流れる市町村で7月19日～24日と8月10日、阿賀野川水系で7月18日～22日と8月8日、10日に実施されている。例えば新潟市では1073 haの水田に、7月19日は殺菌剤カスラブサイドゾル（有効成分 カスガマイシン、フサライド）と殺虫剤のスミチオン乳剤（有効成分 MEP）が、8月10日には殺菌殺虫剤のカスラブトレボンゾル（有効成分 カスガマイシン、フサライド、トレボン）と殺菌剤のバシタックゾル（有効成分 バシタック）が空中散布されている。個人的に散布される粉剤としてのフサライドの使用量もこの時期に多いと思われる。多種類の農薬が散布されているにもかかわらず、特にフサライドが検出されたのは、化学的に安定であることと、GC/ECDのフサライド検出感度が高かったためである。使用量がフサライド以上に多いMEPは水道水中の残留塩素と反応して短時間で消失することが実験の結果分かり、このことは7月の河川と水道水の調査結果に対応する。トレボン、カスガマイシン、モンセレンなどの空中散布農薬は構造が複雑で分解しやすいと思われるが、これらの成分は高感度の測定も困難で、河川においても検出することができなかった。

水道水の汚染は大気の汚染と異なり、空中散布直後に急激に高くなる傾向は認められなかった。これは、

水田へ散布→河川へ流出→浄水場→水道管→家庭蛇口の経路に時間差があること。また降雨によって水田からの流出量が増加する影響と、河川水量が増え希釈される影響など、水道水中濃度変動は要因が複雑であるためである。

信濃川水系では鳥屋野浄水場から給水されたM宅での値が高く、青山浄水場からの消費者センター、T宅、K宅はほぼ同じ値であった。場所と時間と水道水中濃度の関係はより詳細な調査結果を要し、今回の調査のみでは不十分であった。

まだデータ数が不足し解析は不十分あるが、多量に散布される化学的安定な芳香族塩素系農薬フサライドによる水道水汚染を、今回確認することができた。

謝 辞

本調査は新潟県食生活改善普及会の谷 美津枝代表の依頼と協力によって実施したものです。

文 献

- 1) 植田 博・花井義道・加藤龍夫：水田における空中散布農薬の大気汚染，横浜国大環境研紀要，15，29（1988）
- 2) 農薬要覧，社団法人 日本植物防疫協会（1991）