

多摩川中・下流域における農薬起源の
硫黄含有有機化合物の濃度分布と
その生物濃縮機構に関する研究

1 9 9 4 年

大 槻 晃

東京水産大学海洋生産学科教授

目 次

I 1991年度～1992年度

1. 緒 言	1
2. 対象とした農薬	1
3. サンプルング地点	1
4. サンプルング方法と期日	4
5. 試薬と装置	4
6. サンプルの測定	5
7. GCの測定条件	5
8. 河川水の分析方法	6
9. 河川水試料の回収率	6
10. 表面水の分析方法	6
11. 底泥の分析方法	8
12. 底泥の抽出方法の検討	10
13. 魚試料について	11
14. 魚の筋肉試料の抽出方法	11
15. 魚の筋肉試料の抽出液のクリーンアップ方法	12
16. 魚の筋肉試料の回収率	14
17. 結果と考察	14
(1) 河 川 水	14
(2) 表 面 水	20
(3) 河川底泥	20
(4) 魚の筋肉試料	23
18. 参考文献	23

II 1993年度

1. サンプルング地点	24
2. 分析の対象とした農薬	24
3. 採取方法	24
4. 分析方法	25
5. クリーンアップ	25
6. 結 果	26

1991年度～1992年度

1. 緒 言

種々の合成化合物による環境あるいは人間を含めた生物への影響が一般の人々にも注目されるようになり、それらの合成化合物は徐々に環境に対して無毒な方向に改善されている。農業に関してもやはり同様であり化審法などの規制により高分解性で、かつ毒性の低いものが生産、使用されている。現在では、DDTやHCH等の殺虫剤は、環境に放出された後の残留性が強く食物連鎖を通じて生物に蓄積されるために禁止されている。その後、有機リン化合物やカルバミド化合物等の新しいタイプの農薬が生物濃縮や環境での残留性を減少させるために開発されているが、DDTやHCH等の化合物に比べて分解性は大きい、使用した後の水田から流れ出る水中の濃度は極めて高いことが報告されている。従って、現在使用されている農薬が必ずしも安全であるとは言えず、環境中でのモニタリングが必要である。

多摩川流域には、多くの水田が広がっているが、多摩川河川水中の残留農薬についてはほとんど知られていない。新しいタイプの農薬はリン、硫黄を含むものが多く、ガスクロマトグラフ炎光光度検出器を用いて検出することにより高感度分離分析が可能である。

我々は、これまで測定データの比較的少ない多摩川において、一般に広く用いられている有機リン系農薬の測定を行った。

2. 対象とした農薬

測定の対象とした農薬は、報告文等によく挙げられている物の中から、ガスクロマトグラフでの測定が可能な農薬23種とした。表1にこれらの農薬の名称と、その水溶解度を示す。このうち黒丸がついているものは、ここに表記しているようにゴルフ場使用農薬に係わる暫定指導指針に挙げられている農薬である。

3. サンプルング地点

八王子市内を流れる多摩川支流の川口川の6地点でサンプルングを行った。(図1) 1番は川口川上流の今熊神社でこの場所ではblankとしてサンプルングを実施した。2番は付近に畑が点在している上川橋で、3、4番はゴルフ場内から直接出ている排水路であり川口川へ注いでいる。5番は、ゴルフ場からの排水路(周囲に田畑が点在)が川口川へ合流した地点の下流側の明治橋である。4番と5番の間には水田がみられた。6番は、川口川最下流部ですぐ下で浅川と合流している中野橋で周囲には住宅街がある。

表1 測定の対象とした農薬

農 薬		水溶解度 (mg/L)
除 草 剤	モリネート	9.0×10^2
	●CAT	5.0
	シメトリン	4.5×10^2
	ベンチオカーブ	30.0
	ブタクロール	20.0
	●ブタミホス	5.1
	オキサジアゾン	9.8×10^{-1}
	CNP	難 溶
	メフェナセット	4.0
	殺 虫 剤	MPMC
BPMC		微 溶
●ダイアジノン		40.0
●MEP		難 溶
マラソン		145.0
●クロルピリホス		0.3
MPP		55.0
●イソフェンホス		20.0
●イソキサチオン		不 溶
カルボスルファン		0.3
殺 菌 剤	●TPN	0.6
	IBP	1.0×10^3
	●トルクロホスメチル	難 溶
	EDDP	5.0

●は環境庁及び厚生省から出された『ゴルフ場使用農薬に係わる暫定指導指針』にあげられている農薬

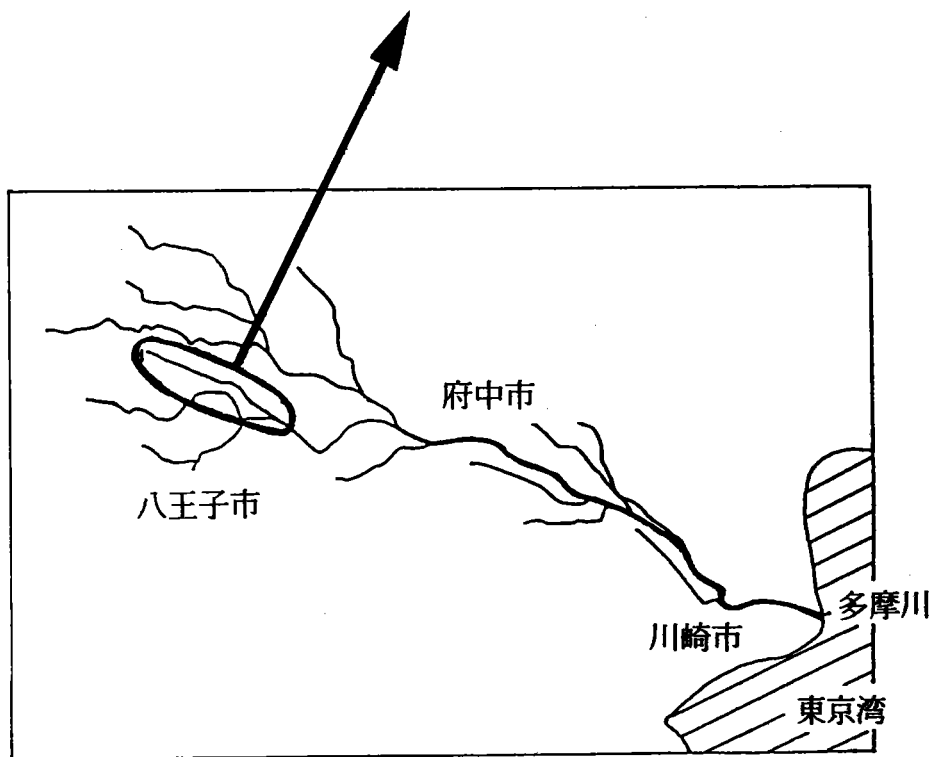
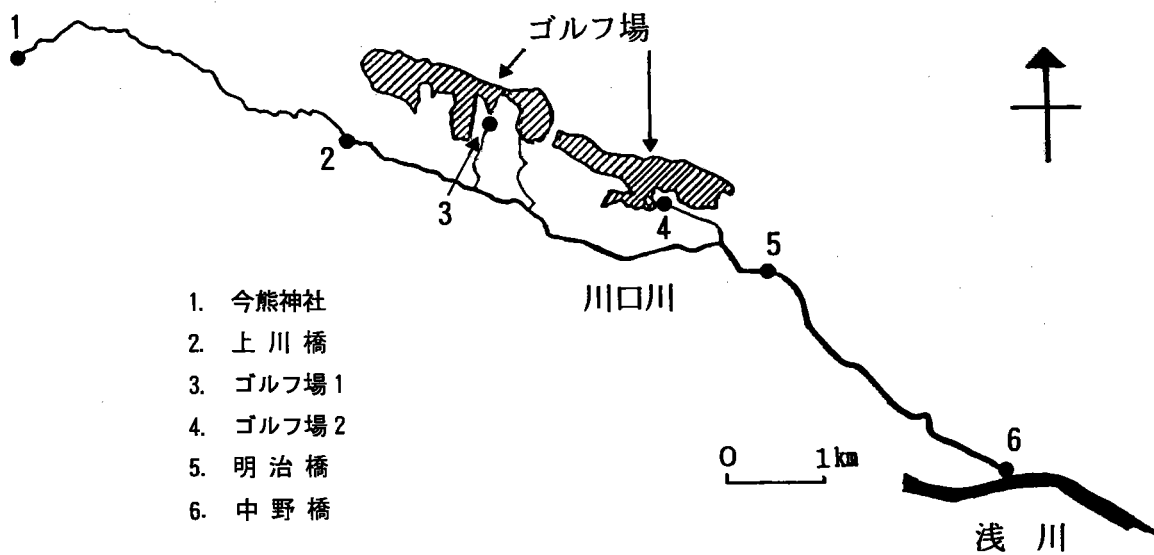


図1 サンプルング地点

4. サンプルング方法と期日

サンプルングは、1991年3月から1992年9月まで計16回行った。表2に期日とサンプルの種類を示す。河川水試料は、良く洗ったガラス瓶をサンプルング場所で共洗いした後1ℓ採水し殺菌するためにクロロホルム2mlを加え持ち帰った。表面水試料は、縦、横、約30cmに切った厚さ0.5mmのテフロンシートを竹籤を用いて作った枠に取付け、それを5cmから10cm程度水に浮かべて流し、水表面に浮かぶ物質をこれに吸着させた。底泥はステンレス製のシャベルで採取した。試料は、その日のうちに遠心分離(3000rpm. 10min.)して上澄みは廃棄し、沈殿物を蒸留水で洗浄した蓋付きのガラス製の容器に移して分析するまで20度で冷凍保存した。また、魚試料のサンプルングを12月に行った。

表2 サンプルング期日とサンプル

	今熊神社	上川橋	ゴルフ場1	ゴルフ場2	明治橋	中野橋
'91. 3. 6		水	水			水
'91. 4. 23		水・表・泥	水・表・泥			水
'91. 5. 23		水・表・泥	水・泥			水・泥
'91. 7. 11		水	水			水
'91. 10. 18		水	水			水・泥
'91. 11. 27		水・泥	水・泥			水・泥
'91. 12. 27		水・泥				水・泥
'92. 4. 7	水・泥	水・泥		水・泥		
'92. 5. 21	水・泥	水・泥		水・泥	水・泥	水・泥
'92. 6. 11	水・泥	水・泥		水・泥	水・泥	水・泥
'92. 6. 24	水	水		水	水	水
'92. 7. 8	水	水		水・泥	水	水・泥
'92. 7. 22		水		泥	水	
'92. 8. 6		水		水・泥	水・泥	水・泥
'92. 9. 4		水		水		水
'92. 9. 25		水		水・泥		水

水：河川水
表：河川の表面水
泥：河川の底泥

5. 試薬と装置

実験に使用した各種溶媒、試薬は以下の通りである。

ジクロロメタン	：	和光純薬工業製	残留農薬試料用
クロロホルム	：	同上	同上
アセトニトリル	：	同上	同上
n-ヘキサン	：	同上	同上
塩化ナトリウム	：	同上	試料特級

塩化ナトリウムは270度で一晩焼いて精製した後、実験に用いた。

無水硫酸ナトリウム : 和光純薬工業製 残留農薬試料用

無水硫酸ナトリウムは130度で一晩焼いて精製した後、実験に用いた。

各農薬標準品は和光純薬工業製の残留農薬試験用準試薬を用いた。

Sep-pak C18 : Water's社製

円筒濾紙 : 東洋濾紙会社製

G F / C : Whatman International社製

4.7cm Glass Microfibre Filters

ロータリーエバポレーター : 東京理化機械製NA-1

ホモジナイザー : 日本精機製 AM-9製

ガスクロマトグラフ : 横河ヒューレットパッカー社製 HP 5 8 9 0-II型

オートサンプラー : 同 上 HP 7 6 7 3型

各ガラス器具については超音波洗浄後、水道水、蒸留水、イオン交換水の順で3回ずつ洗った。実験で使用する前に、アセトンで3回洗浄した後、各実験で使用する溶媒で3回ずつ洗った。

6. サンプルの測定

硫黄フィルターを用いた炎光光度検出器、もしくは、窒素リン検出器付きガスクロマトグラフを用いて測定を行った。検量線は、段階的に濃度を調整した農薬標準溶液を0～10ppmの間で作成し、これをGCで測定し各比検成分の量とピーク面積との関係を求めることにより作成した。定量はこの検量線と各回収率を用いて行った。

7. GCの測定条件

GCの測定条件を以下に示す。

分析装置 HP 5 8 9 0 (II) ガスクロマトグラフ

横河ヒューレットパッカー社

検出器 炎光光度検出器 (FPD) 硫黄、リンフィルター使用

横河ヒューレットパッカー社

オープン温度 初期温度 70 °C

初期時間 1 min

昇温率A 30 °C/min

	最終温度 A	140 °C
	昇温率 B	3 °C/min
	最終温度 B	210 °C
	昇温率 C	5 °C/min
	最終温度 C	250 °C
	最終保持時間	3 min
インジェクター温度		250 °C
検出器温度		275 °C
キャリアーガス		ヘリウム (0.49ml/min)
カラム		J & W社 Fused silica capillary column DB-5 0.25mm ϕ \times 30m \times 0.25 μ m
試料注入量		1 μ L (オートサンプラー使用) スプリットレス パージ時間 2 min.

8. 河川水の分析方法

ガラス瓶に入った河川水約 1 l にジクロロメタン 50 ml、塩化ナトリウム 30 g を加え 10 分間振とうした。振とう後、ジクロロメタン層を採取した。もう一度同じ操作を繰り返し初めのジクロロメタン層と合わせた後、懸濁物をガラスフィルターを用いて濾過した。この抽出液をロータリーエバポレーターで約 3 ml まで濃縮した後、窒素ガスを吹きつけて 1 ml とした。これを窒素リン検出器 (NPD) もしくは蛍光光度検出器 (FPD) 付きガスクロマトグラフを用いて測定した。この操作を図 2 に示す。

9. 河川水試料の回収率

河川水試料にジクロロメタンを溶媒とした、1 ppm の農薬 8 種スタンダード 1 ml を添加した後、抽出操作を行い 1 ml まで濃縮した。これを GC/FPD で測定し回収率を求めた。回収率の測定結果を表 3 に示す。添加回収率は全て 8 割以上の良好な結果が得られた。

10. 表面水の分析方法

サンプリングに用いたテフロンシートをはさみで細かく刻み、それにジクロロメタン 50 ml を加えて 20 分間超音波抽出した。溶媒採取後、もう一度同じ操作を繰り返し溶媒を合わせた後、河川水の時と同様の操作で濃縮を行い、その後 GC/FPD で測定した (図 3)。

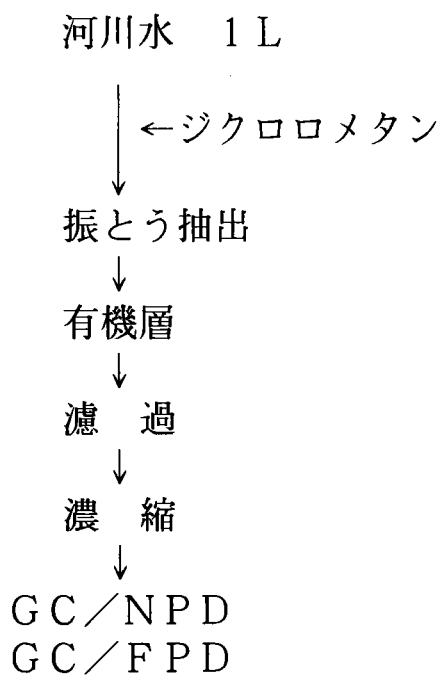


図2 河川水の分析方法

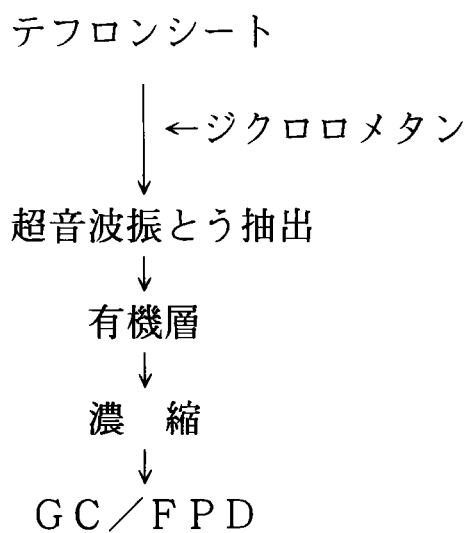


図3 表面水の分析方法

表3 水試料の平均回収率

Pesticide	Recovery (%)	
	河川水 (n=6)	蒸留水 (n=2)
Diazinon	86.3 ± 8.9	87.1
IBP	99.5 ± 15.8	103.0
Tolclofos-methyl	86.1 ± 8.3	86.7
MEP	89.0 ± 13.0	90.8
MPP	88.4 ± 9.8	87.8
Chlorpyrifos	84.7 ± 7.3	87.6
Isofenphos	87.1 ± 9.2	85.1
Butamifos	84.7 ± 8.5	83.9

11. 底泥の分析方法

まず、泥 8 g に塩化ナトリウム 8 g とアセトニトリル 50 ml を加えて 20 分間超音波抽出し、その後遠心分離して溶媒を採取した。再び同量の溶媒を加えて同じ操作を繰り返し、溶媒を合わせ、エバポレータで約 3 ml まで濃縮した後、窒素ガスを吹き付けて更に約 0.1 ml まで濃縮した。ここに n-ヘキサンを 1.5~2 ml 加え、超音波にかけて均一な溶媒にしたものをシリカラムに流す試料とした。

クリーンアップには 10% 含水シリカゲルを用いた。シリカゲル 3 g の上に無水硫酸ナトリウム 1 g をセットしたカラムに、まず n-ヘキサン 3 ml を流して充填した。ヘキサン溶液となっているサンプルを流し、そしてヘキサンとエーテルを 1 対 1 の割合で混ぜ合わせたものを、10 ml 流しこれを採取した。その後河川水の時と同様の操作で 1 ml まで濃縮した後 GC/FPD で測定した (図 4)。10 g の底泥試料に農業スタンダード (1 μ g) を添加し抽出、クリーンアップした試料のクロマトグラムを図 5 に示す。

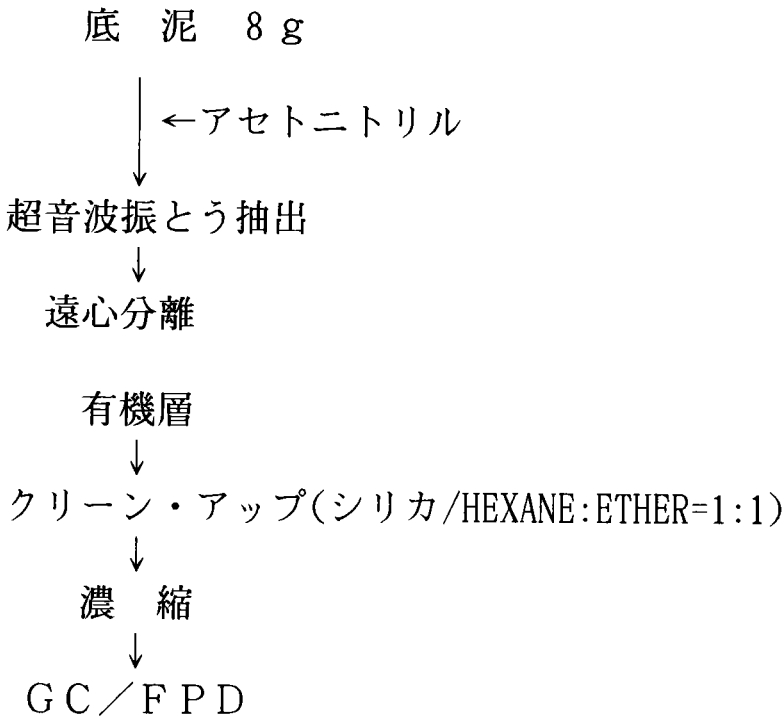


図 4 底泥の分析方法

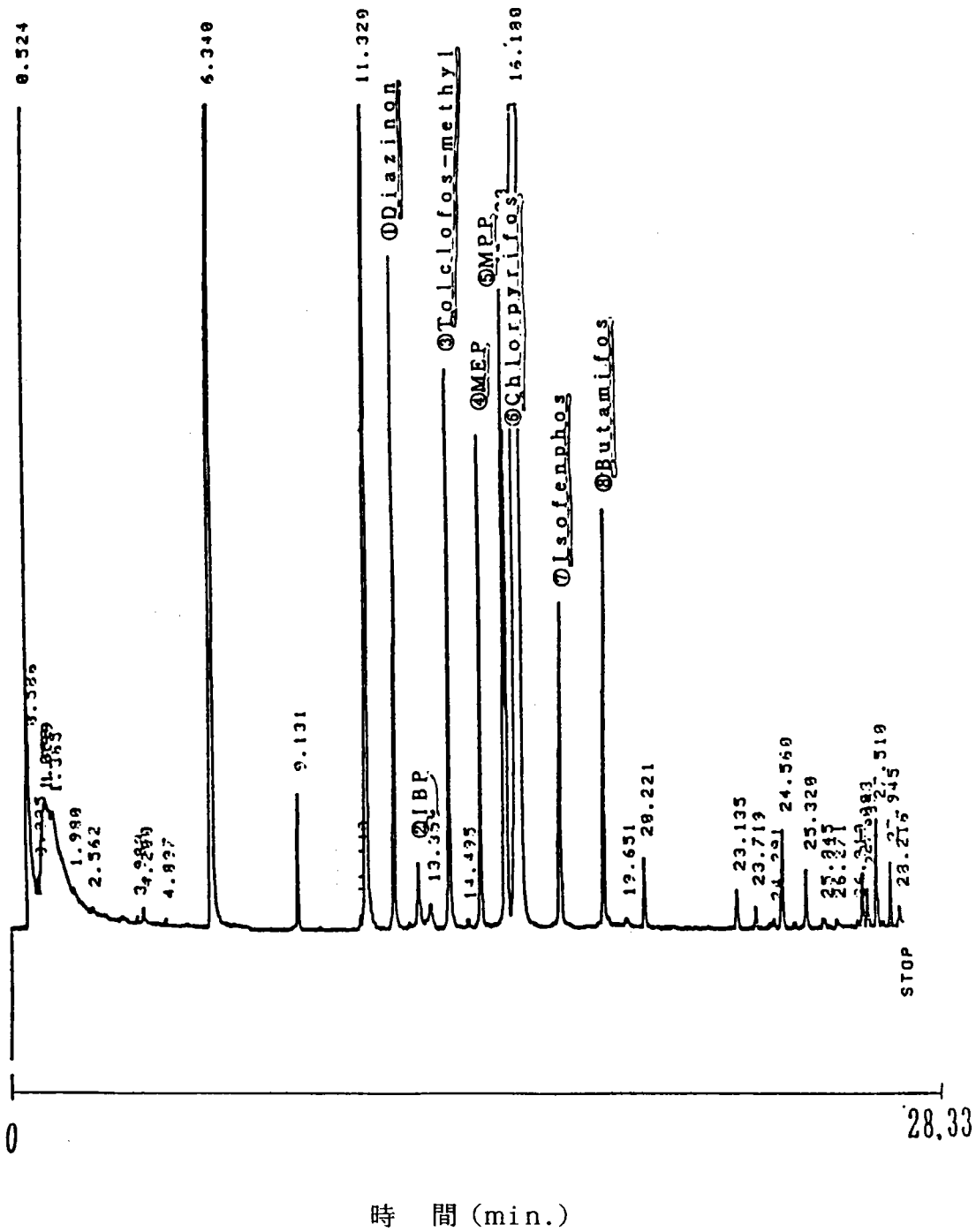


図5 底泥試料のクロマトグラム

12. 底泥の抽出方法の検討

水試料を使った農薬の抽出にはジクロロメタンが用いられており、良好な回収率が得られていたため、泥試料にもジクロロメタンを使ってみた。しかし、回収率は3割程度しかなく、泥試料には適当でないことが分かった。そこで、L. K. Marble & J. J. Delfinoらの方法(1)及びRobert J. Oretich & William P. Schroederらの方法(2)を参考にしてアセトニトリルを使ってみた。泥試料10gを計り取り、各濃度1ppmの8種類の農薬スタンダード溶液0.5mlを添加した。ここに、アセトニトリル約5mlを加えてテフロン製の匙で十分混合した。窒素ガスでアセトニトリルを蒸発させてなるべく泥試料に均一にスタンダードが混合するようにした。アセトニトリル溶媒の量を60mlおよび100mlで抽出能力を比較した。60mlでは4~5割程度であったが、100mlでは7~9割の良好な回収率が得られた(表4)。アセトニトリル抽出溶媒の量は100mlとした。

表4 底泥に添加した農薬の回収率

農 薬	回収率 (%)
Diazinon	72.3±11.4
IBP	91.8±13.2
Tolclofos-methyl	71.9±13.6
MEP	83.5±15.3
MPP	74.8±17.7
Chlorpyrifos	71.9±16.3
Isofenphos	79.1±12.3
Butamifos	78.3±14.4

13. 魚試料について

採取した魚の種類、体長、体重、筋肉質量を表5に示す。サンプリングによって得られたのは、コイ、フナ、オイカワ、ウグイ、タモロコ、モツゴであった。このうちオイカワ、ウグイ、タモロコ、モツゴは一匹一匹の筋肉質量が軽いため、それぞれの個体についての測定は不可能と判断し、種類ごとにそれぞれまとめて分析をおこなったため筋肉の質量はその合計を示した。またタモロコ、モツゴのそれぞれの性別は不明であった。

表5 魚試料の種類、体長、体重、及び筋肉の質量

種 類	体長 (cm)	体重 (g)	筋肉の質量 (g)
フナ (♂)	12.7	45.7	9.8
フナ (♀)	15.4	83.7	25.0
フナ (♀)	20.4	234.4	77.7
フナ (♀)	20.8	222.3	77.0
コイ (♀)	15.0	74.8	26.4
コイ (♀)	28.2	457.1	175.2
オイカワ (♂)	10.0	12.2	
オイカワ (♀)	11.4	17.2	11.0
ウグイ (♀)	11.5	20.4	
ウグイ (♀)	11.6	18.8	16.0
タモロコ	7.3	5.8	
タモロコ	7.5	4.8	
タモロコ	9.6	12.8	
タモロコ	9.7	13.0	13.5
モツゴ	9.2	10.6	4.4

14. 魚の筋肉試料の抽出方法

今回行った魚の筋肉試料の抽出方法は、L. K. Marble & J. J. Delfinoらの方法(1)と Robert J. Oretich & William P. Schroederらの方法(2)を参考にした。ホモジネートした筋肉試料約4gを遠沈管に入れた。それにアセトニトリル30ml、塩化ナトリウム4gを加えてテフロン製の匙でよくかき混ぜた後、15分間超音波抽出した。その後、0℃、3000rpm.で10分間遠心分離した。そして溶媒中に浮かんだ懸濁物を除くため、また脱水する目的で円筒濾紙に無水硫酸ナトリウム10gをいれて、そこに抽出液を注いだ。さらに遠沈管の残留物にアセトニトリル30mlを加えて、再び同様の操作をし、得た抽出液を合わせてロータリーエバポレーターで約3mlまで濃縮した後、窒素ガスを吹き付けて0.5mlまで濃縮した。

15. 魚の筋肉試料の抽出液のクリーンアップ方法

魚の筋肉試料の抽出液をそのまま何の手も加えずに直接GCで測定するとクロマトグラフ上で筋肉試料中の脂質が妨害ピークとなって現れ農薬の測定が困難になる。今回の実験ではSep-pak C18を用いてクリーンアップを行った。

まずC18にアセトニトリル3 mlを流して洗浄した後、蒸留水5 mlを流してカラム内を充填した。その後カラムに筋肉試料の抽出液を流した。カラムにジクロロメタン/アセトニトリル/ヘキサン=50:3:5 (V/V/V)の割合で混合した溶媒を5~10ml流してカラムから出てくる抽出液を採取した。窒素ガスを吹き付けて0.5 mlまで濃縮した後、GC/FPDで測定した。クリーンアップした抽出液のクロマトグラフと農薬のスタンダードのクロマトグラフを比較して示す(図6、図7)。

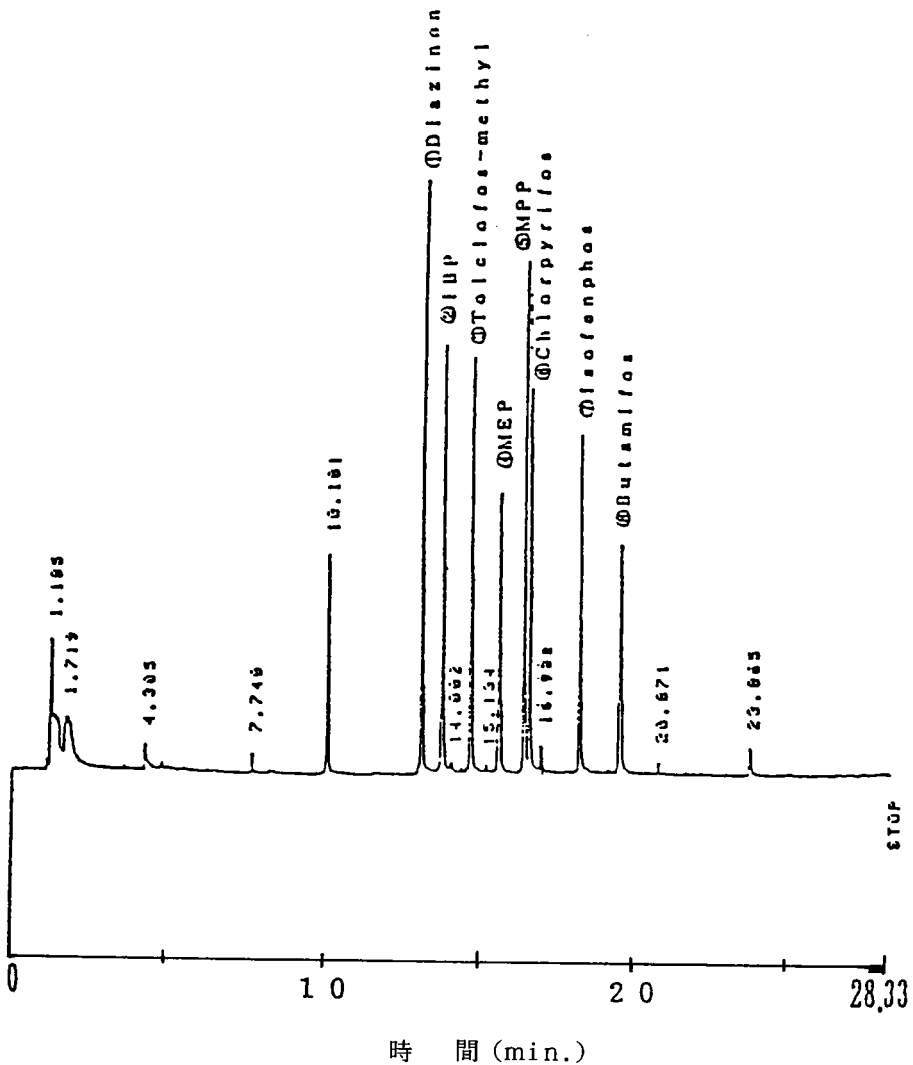


図6 魚の筋肉サンプルに農薬スタンダード(1ppm)を添加したときのクロマトグラム

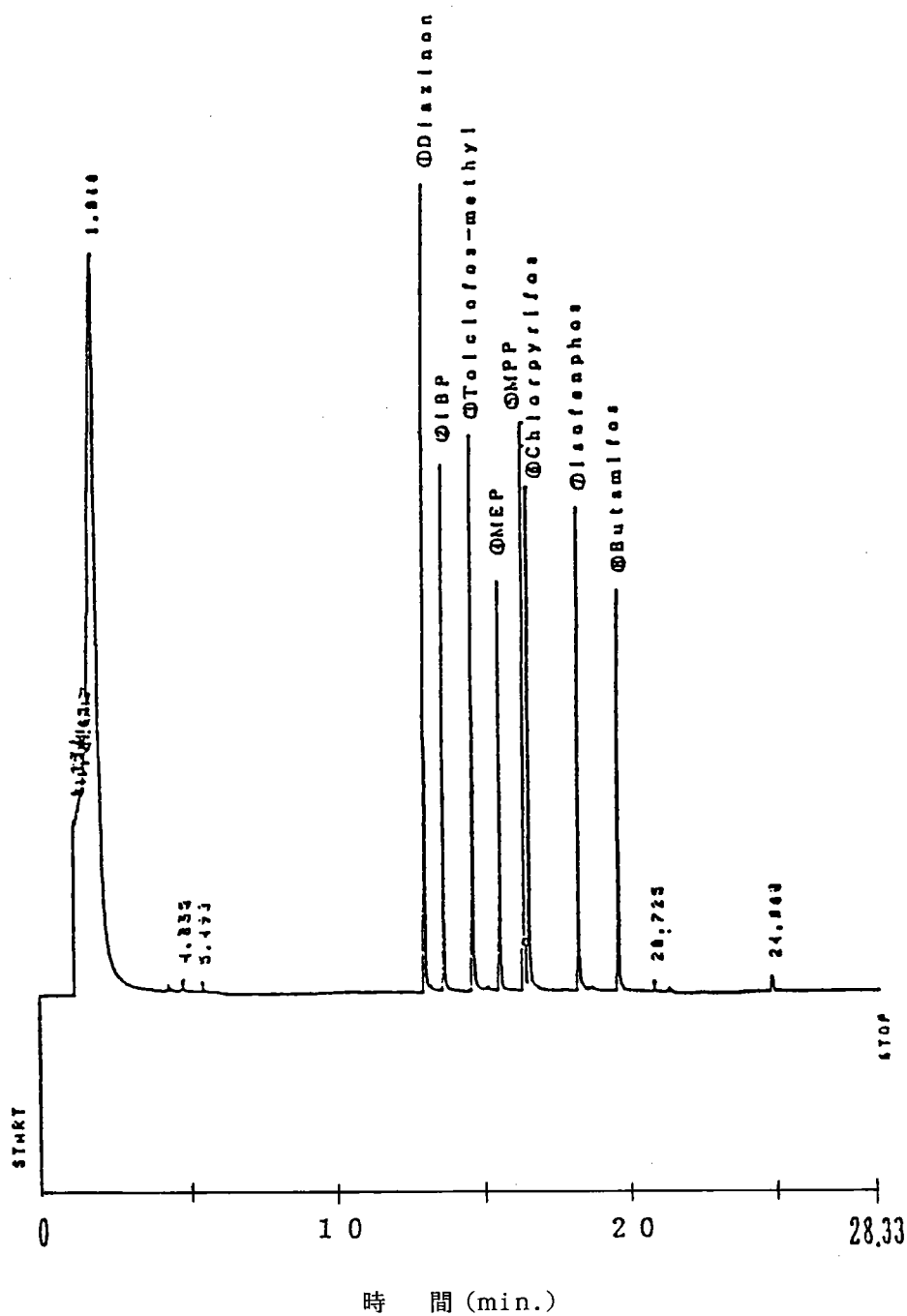


図7 農業スタンダードのクロマトグラム(1ppm)

16. 魚の筋肉試料の回収率

ホモジネートした筋肉試料約 4 g にジクロロメタンを溶媒とした 1 ppm、あるいは 0.5 ppm の農薬 8 種スタンダード 0.5 ml を添加し、アセトニトリル約 5 ml を加えてテフロン製の匙でよくかき混ぜた後、アセトニトリルを全て窒素ガスで飛ばし、しばらく放置した。そして抽出操作を行い 0.5 ml まで濃縮し、GC/FPD で測定した後回収率を求めた。

なお、筋肉試料はサンプル数の都合で、フナ、コイを用いた。これは採取した魚が全てコイ科ということ、フナとコイの回収率の値は非常に近い値を示したということから今回はこの回収率を全ての魚の測定に用いた。

表 6 に魚の筋肉試料の回収率を示す。筋肉試料については、1 ppm と 0.5 ppm の 2 種類のスタンダードの添加実験を行ったが再現性はかなりよいものとなった。

表 6 魚試料に添加した農薬の回収率

Pesticide	Recovery (%)	
	1. 0 ppm (n=5)	0. 5 ppm (n=3)
Diazinon	83. 6 ± 4. 3	82. 0
IBP	105. 8 ± 4. 8	111. 6
Tolclofos-methyl	81. 6 ± 6. 4	77. 5
MEP	93. 8 ± 5. 9	102. 0
MPP	83. 2 ± 5. 3	81. 2
Chlorpyrifos	78. 4 ± 4. 9	69. 1
Isofenphos	82. 8 ± 7. 6	71. 2
Butamifos	84. 7 ± 7. 1	73. 0

17. 結果と考察

(1) 河川水

表 7、表 8 に 1991 年度及び 1992 年度の河川水の測定結果を示す。上流域の全ての場所で試料から農薬が検出された。1991 年によく検出されたのは、ダイアノジン、IBP、MEP であった。これに対して 1992 年にはダイアノジンは頻繁に検出されたものの IBP、MEP はほとんど検出されなかった。この測定結果で目を引くのはベンチオカーブの検出濃度の高さで、特に 7 月 8 日の上川橋と中野橋から検出されたものは他の農薬と比べるとはるかに高い値であった。

図8に示すのは各サンプリング場所においての5月21日と7月22日に検出されたダイアノジンの濃度をグラフにしたもので、上流から下流に近づくにつれて濃度が低くなるという特徴は見られなかった。これは河川での流入経路が数多くあるのではないかと予想される結果となった。

図9は、1992年の全てのサンプリングにおいてダイアノジンが検出されたゴルフ場（4番）におけるダイアノジンの測定結果で、日によってかなり数値の差が見られる。降雨など天候との関連も考察してみたがはっきりした関係を得ることは出来なかった。サンプリング日の近辺で農薬散布が行われている可能性が考えられる。

川口川流域ではかなり頻繁に農薬が検出された。今回対象とした農薬のうちIBP、MEP、ダイアジノンの順で検出回数が多かった。この中から、IBP、MEPについての経年変化の図を示す（図10、11）。

この図からは顕著な経年変化は見られなかった。これはサンプリング回数の少なさが起因していると考えられる。ゴルフ場や田畑では農薬を毎日散布するとは考えられない。農薬の耕地より水系への流出は農薬の種類、地形、気象条件などが起因していると考えられる。

5月28日には中野橋において7時間余りの経時サンプリングを行った。頻繁に検出されたIBPのこのときの経時変化のグラフを示す（図12）。このような経時変化をどのように判断するかは難しいことだと思うのだが、このグラフを見るとある程度農薬の散布時間が判断できるので今後のサンプリングを行うときの資料になると思う。

表7 河川水の測定結果（1991年）

農 薬	濃度 (ppt)		
	上 川 橋	ゴルフ場1	中 野 橋
DIAZINON	7.9-16.4	16.5	ND
IBP	8.1-69.6	393.2	8.0-13.2
MEP	8.1-13.5	7.0	9.1-10.0
CLORPYRIFOS	ND	ND	10.9
ISOFENPHOS	6.3	ND	ND

ND: NOT DETECTED

表 8 河川水の測定結果 (1992年)

農 薬	濃度 (ppt)				
	今熊神社	上川橋	ゴルフ場2	明治橋	中野橋
DIAZINON	ND	9.5-34.4	7.3-312.1	11.8-97.7	20.4-75.5
TOLCLOFOS -METHYL	ND	ND	ND	6.1	16.3
MEP	ND	ND	21.7	6.0	ND
MPP	ND	45.0	ND	ND	ND
BPMC		778.3	20.9	ND	39.7-124.2
CAT	ND	ND	ND	ND	63.8
BENTHIO -CARB	ND	1462.2	ND	ND	1418.1

ND: NOT DETECTED

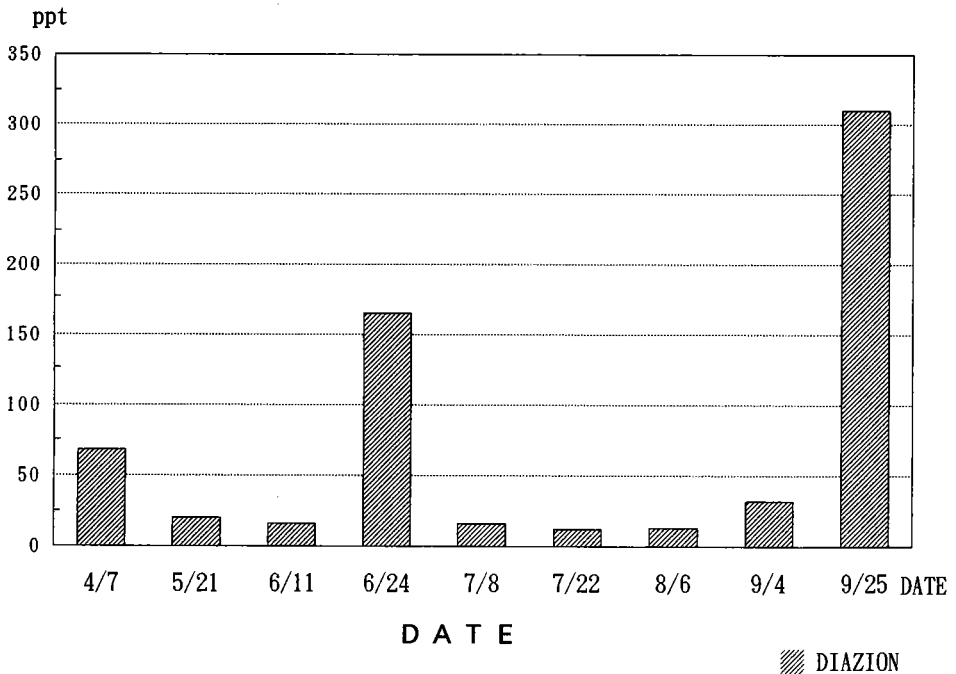


図 9 河川水中のダイアジノン濃度の季節変化

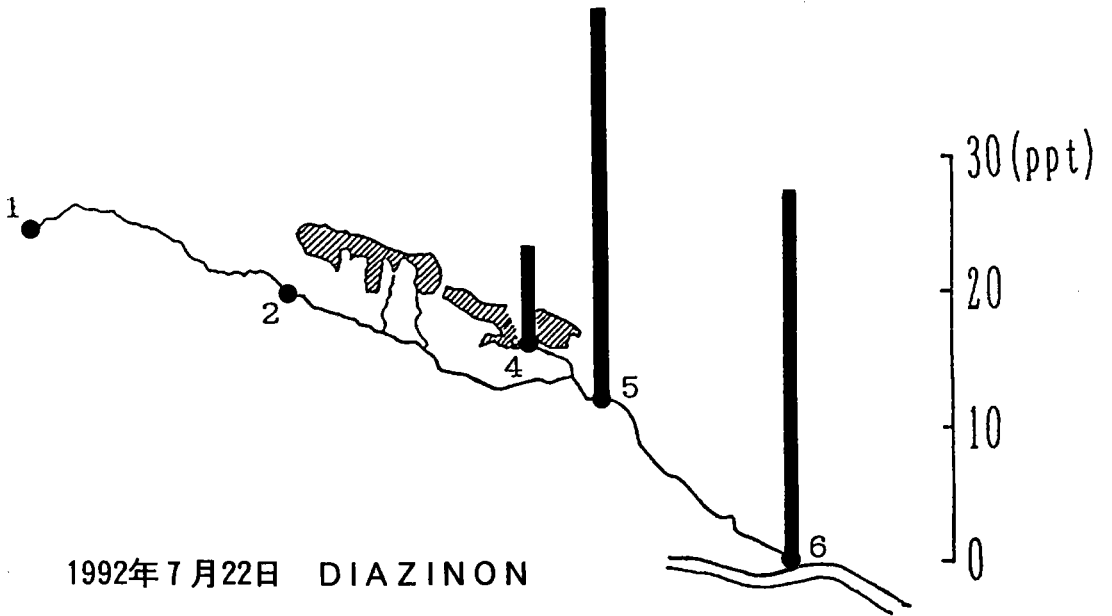
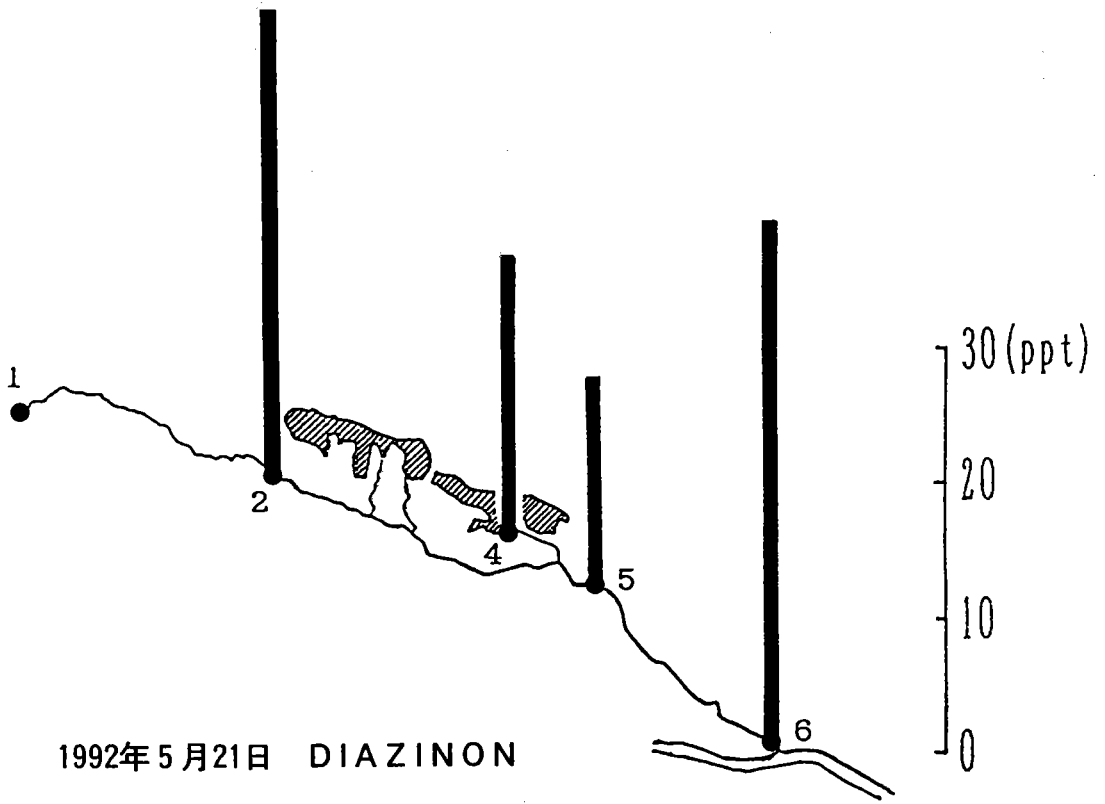


図8 河川水中のダイアジノン濃度

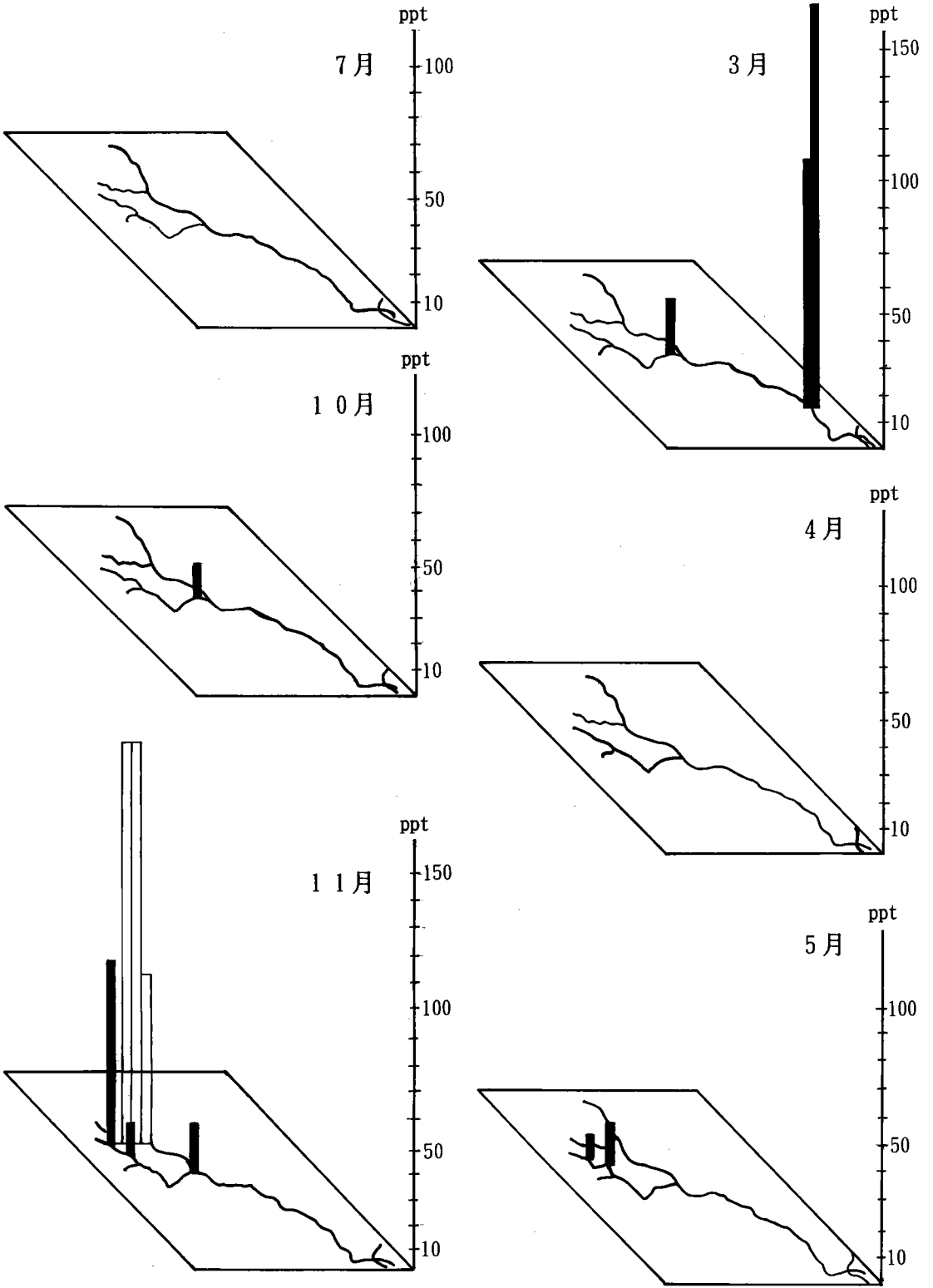


図10 河川水試料から検出されたIBP濃度の経年変化

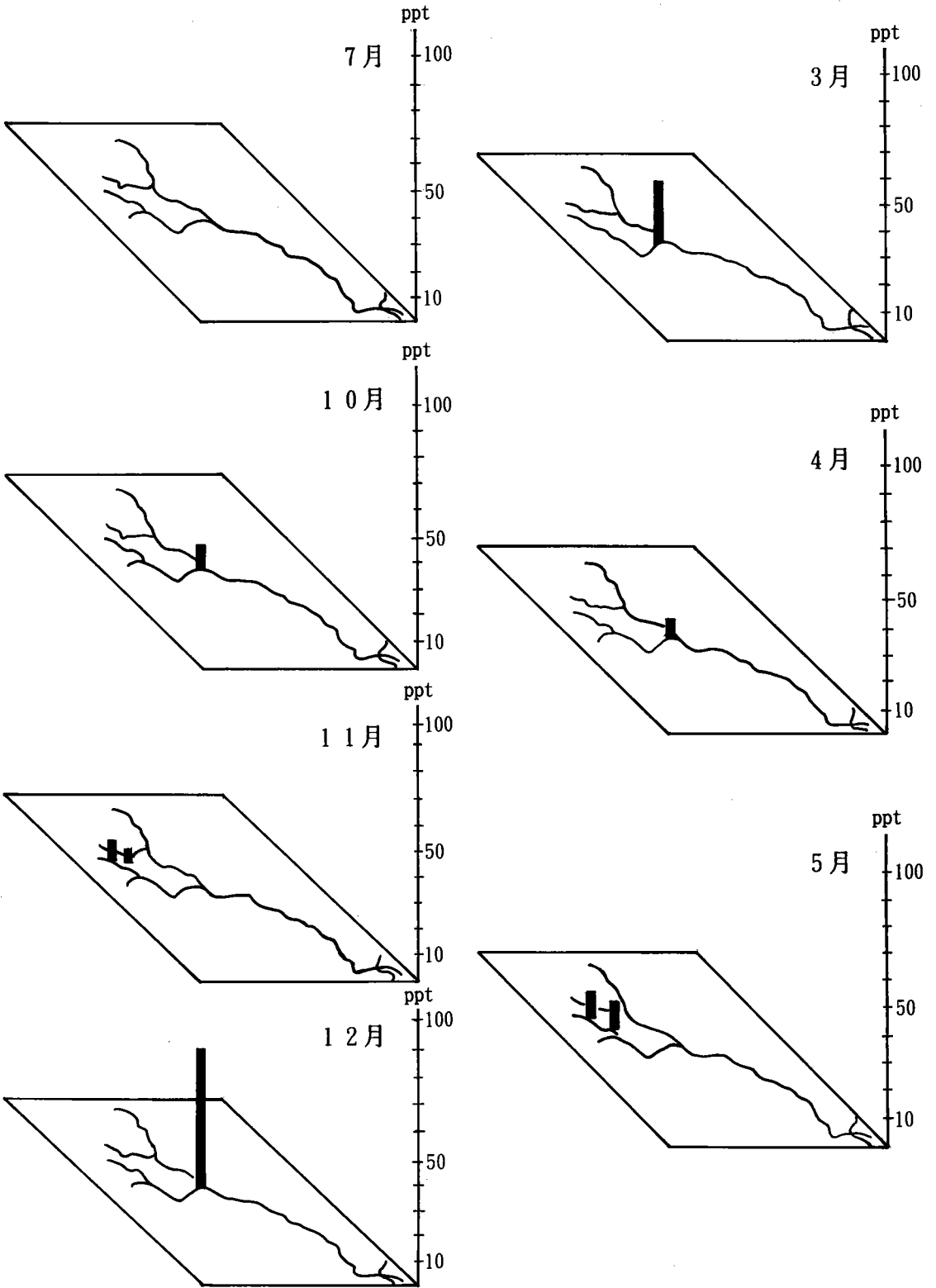


図11 河川水試料から検出されたMEP濃度の経年変化

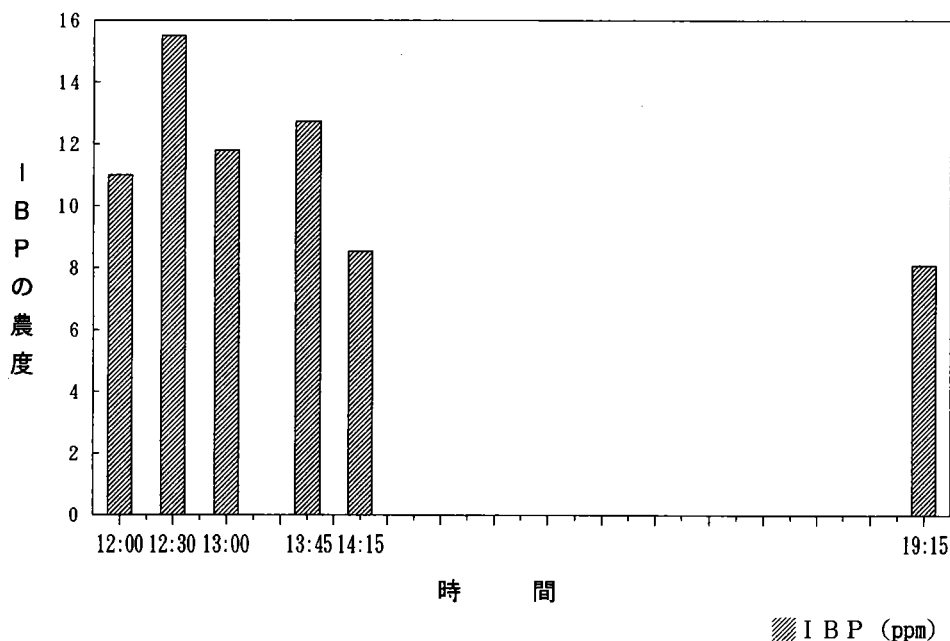


図12 5月28日の中野橋における河川水中のIBP濃度の経時変化

(2) 表面水

表面水は、水表面に浮かぶ脂質などに農薬が吸着しているかも知れないと考えてテフロンシートを用いて分析を行った。検出されたのは表9に示す農薬3種であった。この表のかっこ内は、その日の河川水試料中から検出された農薬の濃度である。河川水と比較するとかなり高い数値となっており、1991年7月11日に上川橋で検出されたMEPは同じ日に河川水から検出された数値の200倍であった。これはMEPが水に難溶性のために、河川中に溶けずに表面を浮遊していたと考えられる。他の検出された農薬も試水から検出されるのはpptレベルなのに対しここではppbレベルとなっており注目に値するだろう。また水によく溶けるIBPがかなりよく検出されたのは意外であったが、これは河川に溶けなかったものが水表面に浮かんでいた、あるいは水表面に浮かぶ物質に吸着していた等がかんがえられるであろう。表面水のサンプリングはある程度流れが速くなければ行えない上に速すぎても難しく、検討のため1992年には行っていないが、河川水との数値の差は興味深いものである。

(3) 河川底泥

検出されたのは表10に示す農薬5種であった。これも、河川水と比較するとかなり高い数値となっており、河川水では見られなかったブタミホスが検出されている。この農薬は水溶性であるが(5mg/Lとごく僅かしか水に溶けない)、水中からはあまり検出されなかった。今回検出された農薬のトルクロホスメチルとMEPいずれも水に難溶性であり、イソフェンホスについても20mg/Lと、ごく僅かしか水に溶けない。

図13、14はゴルフ場（4番）における、1992年のダイアノジンの検出傾向を河川水と河川底泥で月ごとに比較したグラフである。検出傾向の関連性を見いだすことは出来なかったが、濃縮率2～900倍と幅広いものになった。

表9 表面水の測定結果

農 薬	濃度 (ppb)		
	上 川 橋	ゴルフ場1	中 野 橋
IBP	5.2.	15.3	10.7
MEP	1.8 (0.009)	ND	ND
ISOFENPHOS	ND	ND	2.9

ND: NOT DETECTED
 カッコ内はそのときの水の濃度

表10 河川底泥の測定結果

農 薬	濃度 (ppb)			MIN-MAX
	ゴルフ場1	中 野 橋	ゴルフ場2	
DIAZINON	ND	ND		0.1-10.7
TOLCLOFOS -METHYL	1.0-7.4	1.1		ND
MEP	ND	1.3		ND
ISOFENPHOS	ND	0.9		ND
BUTAMIFOS	ND	0.8		ND

ND: NOT DETECTED

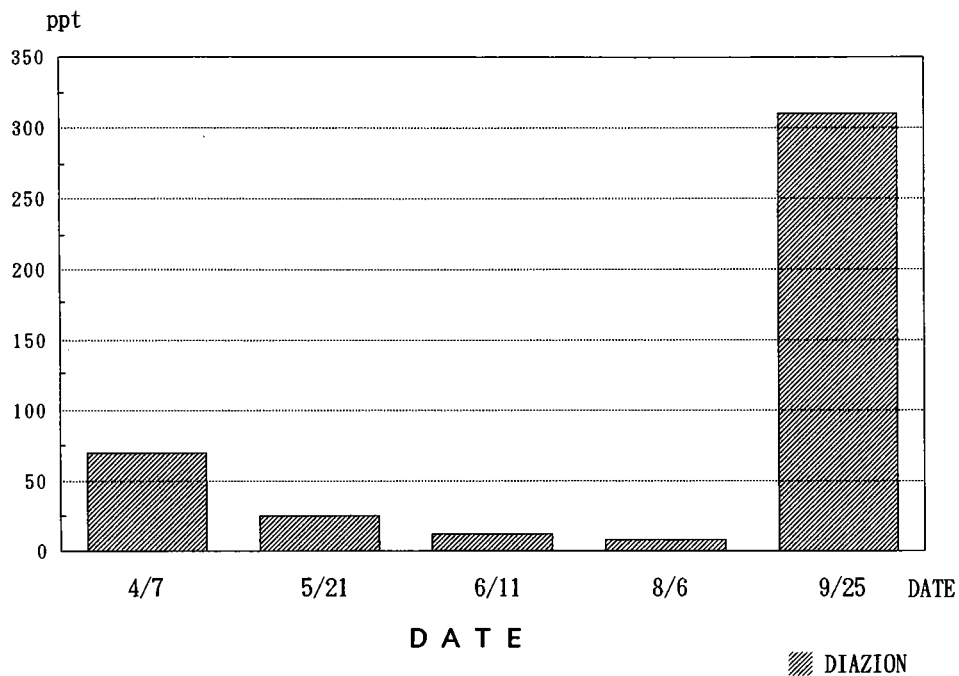


図13 河川水におけるダイアジノンの測定

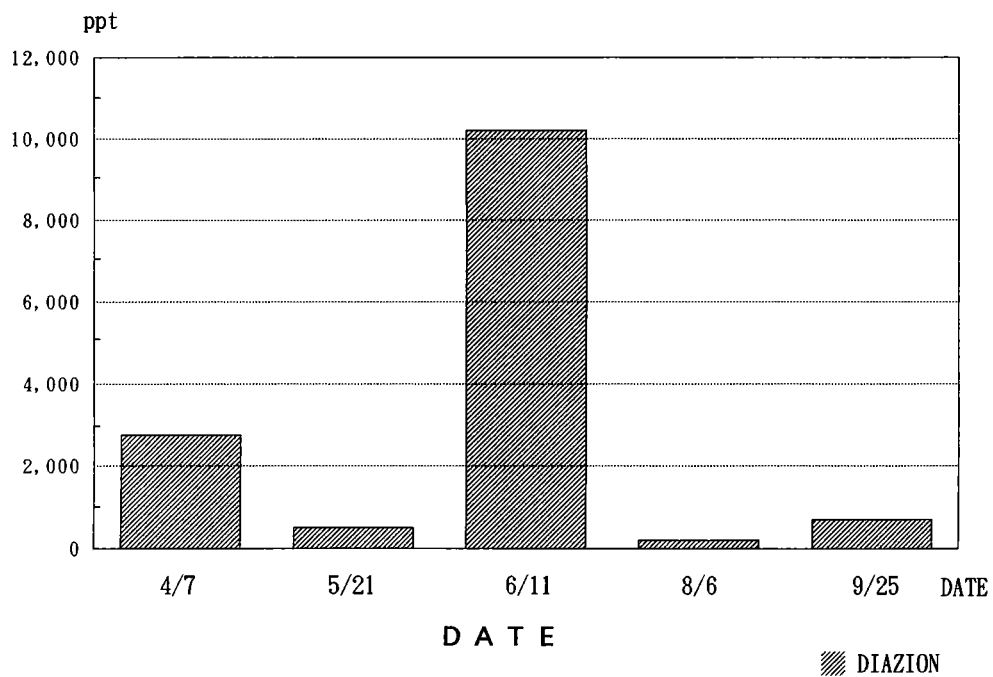


図14 河川底泥におけるダイアジノンの測定結果

(4) 魚の筋肉試料

今回採集した魚の筋肉について測定を行ったが、これについては1つも農薬を見いだすことはできなかった。これについて考えられるのは、サンプリングを行った時期が12月ということもあって、魚には農薬が含まれていなかったか、あるいは、今回対象とした農薬が全て有機リン系であり、この有機リン系はほとんどの種類が代謝しやすいという特性を持つことから、魚の体内中で代謝してしまった、等が挙げられるだろう。しかし、有機リン系の中でもMEPは体内残留性があることが指摘されており、実験を続ければこれは検出できるかも知れない。

【参考文献】

- 1) Mable, L. K. ; Delfino, J. J.: Extraciton and solid phase cleanup methods for pesticides in Sediment, and fish. *Am. Lab. (Fairfield, Ct)* 1988, 20(11), 23-24, 26, 28, 30, 32.
- 2) Ozretich, R. J. ; Schoereder, W. P.: Determination of selected neutral priority organic pollutants in marine sediment, tissue, and reference materials utilizing bonded-phase sorbents. *Anal. Chem.* 1986, 58, 2041-2048.

1993年度

1. サンプルング地点

サンプルングを行ったのは世田谷区内を流れる野川と多摩川の合流点である。

サンプルング期日及びサンプルの種類

4 / 16	河川水、底泥
5 / 13	河川水、底泥
6 / 10	河川水
6 / 11	河川水、底泥
6 / 16	河川水、魚
6 / 29	河川水、底泥
7 / 15	河川水、魚
8 / 10	河川水
8 / 26	河川水、底泥
8 / 30	河川水
9 / 14	河川水
9 / 30	河川水、底泥

2. 分析の対象とした農薬

今回の測定で用いた農薬は、報文等でよく名前が挙がっているものの中から、GC/FPDで測定が可能な農薬11種を対象とした。以下にこの11種を挙げる。ブタミホス、ダイアジノン、MEP、クロロピリホス、MPP、イソフェンホス、イソキサチオン、IBP、トルクロホスメチル、EDDP、EPN。

3. 採取方法

1991-1992年度と同様にして行った。

《水 試 料》 1 l の硝子瓶に表層水を直接採取し、クロロホルム 2 ml で殺菌し持ち帰った。

《底 質 試 料》 ステンレス製のシャベルを用いて河川の底質をすくい取り、ビニール袋に入れて、持ち帰った。

《表面水試料》 暑さ0.05mm、30cm²のテフロン・シートを河川表面に浮かべて流し、数秒後に回収してアルミホイルに包んだ。

《魚試料》 釣りをして採集した。

4. 分析方法

1991-1992年度と同様にして行った。

《河川水》 河川水約1ℓにジクロロメタン50mlを加え30分間振とうし、溶媒採取後もう一度同じ操作をし、それぞれの溶媒を合わせた後、ガラスフィルターを用いて濾過し、ロータリーエバポレータ、窒素ガスを用いて0.5mlまで濃縮した。その後、GC/FPDを用いて測定した。

《底泥》 底泥10gに、アセトニトリル30mlを加えて30分間超音波抽出し、遠心分離して溶媒を採取した。その後再び同量の溶媒を加えて同じ操作を行い溶媒を合わせた。エバポレータで約3mlまで濃縮した後、ヘキサン溶媒に置換しクリーンアップを行った。クリーンアップには10%含水シリカゲルを用いた。その後河川水と同様の操作で1mlまで濃縮した後GC/FPDで測定した。

《魚試料》 頭部と各鰭を除いてホモジナイズした魚試料10gに、メタノール30mlを加えて30分間超音波抽出し、遠心分離して溶媒を採取した。その後再び同量の溶媒を加えて同じ操作を行い溶媒を合わせた。エバポレータで約3mlまで濃縮した後、ヘキサン溶媒に置換しクリーンアップを行った。クリーンアップには3%含水フロリジルを用いた。その後河川水の場合と同様の操作で1mlまで濃縮した後とGC/FPDで測定した。

5. クリーンアップ

《底泥》 和光純薬工業社のシリカゲル（ワコーゲル）をオープンカラムに充填したものをを用いた。以下にその方法を示す。まず、直径1cm、長さ約30cmのガラス製オープンカラムにガラスウールを0.5-1cmの高さになるまで均一に入れた。n-ヘキサンを流し入れてデッドボリュームを計っておく。約1mlに濃縮した抽出液をカラムに流した。ここに、n-ヘキサンをデッドボリュームの3倍流した。次にジエチルエーテルとn-ヘキサンを1:1（V/V）の割合で混合した抽出溶媒をデッドボリュームと同じ量だけ流して出てきた溶液は捨て、さらにデッドボリュームの3倍を流してこれを採取した。

《魚 試 料》 和光純薬工業社のフロリジルをオープンカラムに充填したものをを用いた。上述した泥試料のクリーンアップに用いたものと同様のオープンカラムにガラスウールを0.5-1 cmの高さになるように詰め、含水率3%のフロリジルを7-8 cmの高さまで均一に入れた。ここにn-ヘキサンを流し入れてデッドボリュームを計っておく。約1 mlに濃縮した抽出液を、カラムに流した。ここに、n-ヘキサンを1:9 (V/V)の割合で混合した抽出溶媒をデッドボリュームと同じ量だけ流して出てきた溶液は捨て、さらにデッドボリュームの3倍を流してこれを採取した。

6. 結 果

各試料の測定結果は表11から表15に示した通りである。

水試料においては、6月11日以降ダイアジノンが毎回検出されている。他の農薬については、MEP、IBP、トルクロホスメチル、クロルピリホスの順に検出回数が多かった。ダイアジノンについては、7月15日にピークがみられた。

底泥試料においては、MEPのみが検出された。水試料と底泥試料との相関は特に見られなかった。

魚試料においては、7月15日にコイからクロルピリホス、オイカワからダイアジノン、MEP、クロルピリホスが検出された。ダイアジノンとMEPについては、同日の河川水からも検出されている。しかし、2種の魚両方から検出されたクロルピリホスは河川水には余り見られず、本実験中1回しか検出されなかった。

表11 河川水の測定結果 1

濃度 (ppt)

農 薬 名	4/16	5/13	6/10	6/11	6/16
ダイアジノン	ND	ND	ND	34.6	15.4
IBP	ND	ND	ND	ND	ND
トルクロホスメチル	ND	ND	ND	ND	23.5
MEP	ND	ND	ND	ND	36.7
MPP	ND	ND	ND	ND	ND
クロルピリホス	ND	ND	ND	ND	ND
イソフェンホス	ND	ND	ND	ND	ND
ブタミホス	ND	ND	ND	ND	ND
イソキサチオン	ND	ND	ND	ND	ND
EDDP	ND	ND	ND	ND	ND
EPN	ND	ND	ND	ND	ND

ND : Not Detected (5 ppt未満)

表12 河川水の測定結果 2

濃度 (ppt)

農 薬 名	6/29	7/15	8/10	8/26	8/30
ダイアジノン	5.3	175.2	97.0	101.0	63.2
IBP	ND	9.6	7.9	35.0	ND
トルクロホスメチル	20.8	ND	ND	ND	ND
MEP	ND	13.8	31.7	ND	17.1
MPP	ND	ND	ND	ND	ND
クロルピリホス	ND	ND	7.7	ND	ND
イソフェンホス	ND	ND	ND	ND	ND
ブタミホス	ND	ND	ND	ND	ND
イソキサチオン	ND	ND	ND	ND	ND
EDDP	ND	ND	ND	ND	ND
EPN	ND	ND	ND	ND	ND

ND : Not Detected (5 ppt未満)

表13 河川水の測定結果 3

農 薬 名	濃度 (ppt)				
	9/14	9/30			
ダイアジノン	57.9	38.3			
I BP	ND	ND			
トルクロホスメチル	70.1	ND			
MEP	ND	ND			
MPP	ND	ND			
クロルピリホス	ND	ND			
イソフェンホス	ND	ND			
ブタミホス	ND	ND			
イソキサチオン	ND	ND			
EDDP	ND	ND			
EPN	ND	ND			

ND : Not Detected (5 ppt未満)

表14 河川水の測定結果 4

農 薬 名	濃度 (ppb)					
	4/16	5/13	6/11	6/29	8/26	9/30
ダイアジノン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I BP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
トルクロホスメチル	ND	ND	ND	ND	ND	ND
MEP	ND	ND	ND	2.2	ND	0.9
MPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
クロルピリホス	ND	ND	ND	ND	ND	ND
イソフェンホス	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ブタミホス	ND	ND	ND	ND	ND	ND
イソキサチオン	ND	ND	ND	ND	ND	ND
EDDP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
EPN	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND : Not Detected (5 ppb未満)

表15 魚の測定結果

濃度 (ppb)

農 薬 名	6/16		7/15	
	コ イ	フ ナ	コ イ	オイカワ
ダイアジノン	ND	ND	ND	4.1
I BP	ND	ND	ND	ND
トルクロホスメチル	ND	ND	ND	ND
MEP	ND	ND	ND	11.0
MPP	ND	ND	ND	ND
クロルピリホス	ND	ND	1.0	5.0
イソフェンホス	ND	ND	ND	ND
ブタミホス	ND	ND	ND	ND
イソキサチオン	ND	ND	ND	ND
EDDP	ND	ND	ND	ND
EPN	ND	ND	ND	ND

ND : Not Detected (5 ppb未満)