

195( $\mu\text{M}$ ), フェニトロチオンオキソンで 0.015( $\mu\text{M}$ )であり, ダイアジノンで 1194( $\mu\text{M}$ ), ダイアジノンオキソンで 1.27( $\mu\text{M}$ )であることを報告している。原体に対するオキソン体の  $I_{50}$  はフェニトロチオンで 1/13000, ダイアジノンで 1/900 であり, オキソン体の AChE 活性阻害が高いことを確認している。またマラソンの  $I_{50}$  は 2900( $\mu\text{M}$ ), マラオキソンでは 0.7( $\mu\text{M}$ )であり<sup>10)</sup>, 原体に対するオキソン体の  $I_{50}$  は 1/4000 であった。

以上のことより, 農薬は原体として速やかに分解されても, 分解物や酸化物としてより毒性の高い物質に変化している可能性があることが示唆された。すなわち, 塩素により分解されにくい D,E は農薬原体に注意を要するが, 塩素により速やかに分解される A,B においては, 農薬原体よりも塩素の分解物や酸化物に注意が必要があると考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では, 浄水を対象とした監視農薬の選定手法を検討する目的で, 水質管理目標設定項目とされた 101 種類の農薬のうち, 96 種類及び 5 種類の酸化物について塩素分解実験を行い, 一定時間ごとに各農薬の残存率を示した。この残存率を基に, 塩素分解性が高い順に A~E の 5 段階に分類し, また, 農薬を共通となる分子構造別に分けた。その結果,  $-\text{SCH}_3, -\text{SO}_2, \text{P}=\text{S}$  等, S を含む農薬は分解されやすく, 46 種類のうち 38 種類が A と B に分類された。一方, S を含まない農薬は, 50 種類のうち 45 種類が D と E に分類された。このことから, 分子中の S の有無により, 浄水過程における農薬の分解性が大部分推測でき, 監視農薬を選定する指標の一つとして有効であると考えられた。

P=S 型有機リン系農薬は, 塩素により速やかに減少し, オキソン体 (P=O 型) に変化したと考えられるが, オキソン体は塩素により非常に分解されにくかった。すなわち, 塩素処理により P=S 型有機リン系農薬は見かけ上消失するが, その酸化物であるオキソン体は水中に長時間残存すると推測された。

有機リン系農薬の中で, ダイアジノン等の AChE 活性阻害は, 原体 (P=S 型) よりオキソン体 (P=O 型) で高いと報告されている。このため, 分解物や酸化物の毒性が高い農薬に関しては, 原体のみならず, 分解物や酸化物を監視することが不可欠であり, 浄水に対する水質管理を行う上では, 分解物の毒性も考慮に入れて, 監視対象物質を決定することの重要性が示唆された。

今後, 酸化物や酸化物の動態を把握し, 毒性や塩素分解性の評価していくことが必要である。

#### 謝 辞

本研究は, 国立医薬品食品衛生研究所環境衛生化学部第三室長西村哲治先生, 久保田領志研究員, 国立保健医療科学院水道工学部小坂浩司研究員, 及び平成 13~15 年度に実施された「WHO 飲料水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質に関する研究」における農薬分科会の委員であった, 札幌市水道局, 八戸圏域水道企業団, 仙台市水道局, 新潟市水道局, 東京都水道局, 横浜市水道局, 神奈川県内広域水道企業団, 大阪市水道局, 奈良県水道局, 広島市水道局,

松山市公営企業局, 福岡県南広域水道企業団にご協力を頂いた。ここに謝意を表す。

(原稿受付 2004 年 11 月 22 日)

(原稿受理 2005 年 4 月 20 日)

#### 参 考 文 献

- 1) 厚生科学審議会生活環境水道部門水質管理専門委員会 (2003) 水質基準の見直し等について, 1-10, 19-30, 89-90.
- 2) 筒井誠二 (2003) 水道水質基準見直しと改正水質基準, 資源環境対策, 39(11), 50-57.
- 3) 眞柄泰基 (2004) 「WHO 飲料水水質ガイドライン改訂等に対応する水道における化学物質に関する研究」研究報告書, 平成 15 年度厚生労働科学研究費補助金がん予防等健康科学総合研究事業, 28-120, 161-168.
- 4) 相澤貴子 (2003) 水道水源における残留農薬の監視プライオリティリストに関する研究, 第 54 回全国水道研究発表会講演集, 618-619.
- 5) 日本水道協会 (2003) 水道用語辞典 (第二版), 東京.
- 6) 奥村為男 (1992) 水中農薬の塩素およびオゾンによる分解について, 水環境学会誌, 15(1), 62-69.
- 7) 大戸幹也, 山本敦, 松永明信, 高柳信孝, 健名智子, 斉藤行雄, 水上英一 (1993) 塩素処理水中のゴルフ場使用農薬の分解, 環境科学, 3(1), 59-64.
- 8) Katz, E.L. (1986) Reactivity of Nitrogenous and Other Organic Compounds with Aqueous Chlorine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 36, 715-722.
- 9) 森口泰男, 塩出貞光, 竹中勝信, 福島実, 藤田忠雄, 山口之彦 (1994) 水道水源における農薬の分析と実態, 水道協会雑誌, 63(1), 28-37.
- 10) 山本出 (1979) 農薬, pp.329-350, 467, 85, ソフトサイエンス社, 東京.
- 11) 本間慎 (1995) 農薬キーワード事典, pp.16-18, 合同出版, 東京.
- 12) Mascolo, G., Lopez, A., James, H., Fielding, M. (2001) By-products Formation during Degradation of Isoproturon in Aqueous Solution II Chlorination, *Wat. Res.*, 35(7), 1705-1713.
- 13) Miles, C.J., Oshiro, W.C. (1990) Degradation of Methomyl in Chlorinated Water, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9, 535-540.
- 14) 山本忠 (1995) 有機化学, pp.117-119, 朝倉書店, 東京.
- 15) 高橋保雄, 森田昌敏 (1993) 水中におけるベンチオカーブの分解, 水環境学会誌, 16(3), 190-201.
- 16) Magara, Y., Aizawa, T., Matsumoto, N., Souna, F. (1994) Degradation of Pesticides by Chlorination during Water Purification, *Wat. Sci. Tech.*, 30(7), 119-128.
- 17) Fairhead, A.P., Tech, B. (1994) The Effect of Chlorinated Water on the Pesticides Prometryn and Terbutryn, *J. IWEM*, 8, 399-401.
- 18) Mascolo, G., Lopez, A., Passino, R., Ricco, G., Tiravanti, G. (1994) Degradation of Sulphur Containing S-Triazines during Water Chlorination, *Wat. Res.*, 28(12), 2499-2506.
- 19) Mascolo, G., Lopez, A., Foldenyi, R., Passino, R., Tirananti, G. (1995) Prometryne Oxidation by Sodium Hypochlorite in Aqueous Solution Kinetics Mechanism, *Environ. Sci. Technol.*, 29(12), 2987-2991.
- 20) 小野寺祐夫, 前田真, 斉藤晃英 (1995) チオノ (P=S) 型有機リン系農薬から誘導されるオキシノ (P=O) 型有機リン化合物の変

- 異原性およびマススペクトルの特徴,環境化学, 5(3), 617-624.
- 21) APHA, AWWA, WEP (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 20<sup>th</sup> Edition, 6-114-116, Washington, D.C.
- 22) 小島弘幸, 桂英二, 小川広, 金島弘恭 (1993) ゴルフ場使用農薬の生体影響に関する研究 (第1報) 殺菌剤オキシ銅由来の塩素化合物のマウス免疫系に及ぼす影響, 北海道立衛生研究所報, 43, 65-67.
- 23) 紺野信弘 (2003) 有機リン系およびジチオカーバメート系化学物質の神経毒性, 日本衛生学雑誌, 57, 645-654
- 24) 加藤清治 (1995) 有機リン系化合物の遅発性神経毒性研究の現状, 産業衛生学雑誌, 37, 309-319.
- 25) Winrow, C.J., Hemming, M.L., Allen, D.M., Quistad, G.B., Casida J.E., Barlow, C. (2003) Loss of neuropathy target esterase in mice links organophosphate exposure to hyperactivity, *Nature Genetics*, 33(4), 477-485.
- 26) Quistad, G.B., Barlow, C., Winrow, C.J., Sparks, S.E., Casida, J.E. (2003) Evidence that mouse brain neuropathy target esterase is a lysophospholipase, *PNAS*, 100(13), 7983-7987.
- 27) 小野寺祐夫, 石倉俊治, 香川容子, 田中恵子 (1976) 塩素処理による水中有機物の化学変化P=S型有機リン系農薬からP=O型の生成, 衛生化学, 22(4), 196-205.
- 28) Rompas, R.M., Kobayashi, K., Oshima, Y., Imada, N., Mitsuyasu, Y. (1989) Relationship between Toxicity and Acetylcholinesterase Inhibition of Some Thiono- and Oxo-form Organophosphates in Tiger Shrimp Larvae at Different Stages, *Bull Jpn Soc Sci Fish*, 55(4), 669-673.

## 水道における新たな農薬監視体制

### New Monitoring and Management Systems of Pesticides for the Provision of a Safe Drinking Water

相澤 貴子\* 嶋田 俊夫\*\*  
鎌田 素之\*\*\* 西村 哲治\*\*\*\*

平成16年4月より新たに施行された「水道水質基準に関する省令」では、農薬に対する既存の規制措置は全面的に廃止され、新たに「農薬類」として水質管理目標設定項目に位置付け、総農薬方式による水質管理が行なわれることとなった。

本報告では、新水質基準における農薬規制の考え方と監視の対象となる農薬選定の経緯を述べ、水道水中の農薬を監視、管理を行なうための新たな検査体制、検査方法ならびに測定精度などの特徴について記述した。また、基準改正に先立ち、全国の12水道事業体で実施した農薬検出実態調査結果より、検出農薬の大部分は水質管理目標設定項目の対象となる101農薬に該当することなどを明らかにした。さらに、水質基準改正後の農薬検査は101農薬をベースに地域性、使用実態などの情報に基づき水道事業体が独自に選定することとされているが、簡便かつ迅速なシステムとして監視農薬プライオリティー策定の考え方と活用法、課題などを示した。

**Key words** : 農薬, 水道水質基準改正, 水質管理目標設定項目, 101農薬, 農薬検査法, 監視農薬プライオリティーリスト

#### 1. はじめに

わが国において農薬は殺虫剤, 殺菌剤, 除草剤などの用途に使用されており, 農薬取締法に基づく登録農薬原体数は約550種類に及ぶ。農薬の国内使用量は減農薬の社会的ニーズもあって年々減少する傾向にあるが, 平成14農薬年度の総農薬

出荷量は約31tが出荷されている。農薬は他の工業用化学物質とは異なり, 工場等の閉鎖的な空間ではなく, 田畑や森林といった開放的な空間に散布される。そのため, 残留農薬の回収や処理は困難であり, 水田等に散布された農薬が水源水域に流出し, 多種類の農薬が微量ではあるが, 水道原水から検出されている<sup>1)</sup>。なかには浄水から農薬が

\* Takako AIZAWA, 横浜市水道局 工博 〒231-0017 横浜市中区港町1-1, Yokohama Waterworks Bureau, 1-1 Minato-cho, Naka-ku, Yokohama-shi 231-0017 Japan (E-mail: yww-t-a@atlas.plala.or.jp)

\*\* Toshio SHIMADA, 横浜市水道局

\*\*\* Motoyuki KAMATA, 関東学院大学工学部社会環境システム学科 工博

\*\*\*\* Tetsuji NISHIMURA, 国立医薬品食品衛生研究所 薬博

検出されるケースも顕在化しており、安全な水道水を確保しなければならない水道事業としては、水道水を通じて暴露される農薬の健康影響リスクの把握と監視体制の整備が必須となっている<sup>1)</sup>。

水道における農薬に対する規制は、平成4年の水道水質基準改正以降、「基準項目」、「監視項目」、「ゴルフ場使用農薬に関わる暫定水質目標」のなかで52農薬に対して規制値が設定されていた。しかしながら、平成16年4月に新たに施行された「水道水質基準に関する省令」<sup>2)</sup>では、これらの規制措置は全面的に廃止され、新たに「農薬類」として水質管理目標設定項目に位置付け、総農薬方式による水質管理が行なわれることになった。

## 2. 水質管理目標設定項目としての農薬の位置付け

### 2.1 農薬の取り扱いに関する考え方

農薬は、病害虫等の発生に応じて散布される農薬の種類や時期が限定される。また、病害虫に対する耐性の問題もあり、農薬の利用にはトレンドがあることや複数の異なる含有成分からなる市販混合農薬の使用など、使用形態が独特である。

水質基準策定の審査過程では、人に対する健康影響リスクが証明された化学物質が、分類要件(2.2.1)に適合する場合は、評価値設定のルール(2.2.2)に基づき個別物質ごとに水質基準を策定することになっている。農薬についても同じルールを適用して審査が行なわれた。

#### 2.2.1 分類要件

調査結果の有効な最大値データが評価値(2.2.2)の50%を超えていること(ただし、濃度分布等からみて特異値と考えられる場合は除く)

かつ、評価値の10%を超えるものの検出率が数%のレベルであること

#### 2.2.2 評価値設定のルール

##### (1) 閾値があると考えられる場合の評価値

当該項目の有害性に関する各種の知見から原則として動物または人に対して影響を起ささない最大の量(最大無毒性量:NOAEL)を求め、それに基づき評価値を算出する。毒性試験等で、ある容量以下で毒性が発現しないとみなされる場合は、動物試験あるいは疫学調査から得られるNOAEL

等を不確実係数で割ることにより耐容1日摂取量(TDI)を式(1)により求める。不確実係数は種内差および種間差に対して100を用い、さらに、短期の毒性試験による最小毒性量(LOAEL)を用いた場合、根拠となった毒性が重篤な場合や毒性試験の質が不十分な場合などは、おのおの最大10の不確実係数を追加する。また、非遺伝子障害性の発癌性の場合には不確実係数10を追加することを基本とする。飲料水の寄与率は、食物、空気など他の暴露源からの寄与を考慮し決定するものであるが、不明なものが多いことから、一般的には飲料水からの摂取量をTDIの10%と想定し、評価値を式(2)より算出する。

$$TDI = \frac{NOAEL}{\text{不確実係数}} \dots\dots\dots(1)$$

評価値 =

$$\frac{TDI \times \text{体重} \times \text{飲料水の寄与率}}{\text{1日に飲用する水の量}}$$

$$\dots\dots\dots(2)$$

ここで、体重：50kg

飲料水の寄与率：0.1(10%)

1日に飲用する水の量：2l

##### (2) 閾値がないと考えられる場合の評価値

遺伝子障害性物質による発癌性等閾値がないと考えられる場合は、飲料水を経由した当該項目の摂取による生涯を通じたリスク増分が $10^{-5}$ となるリスクレベルを評価値とする。外挿法としては、線形多段外挿法を基本とする。

過去に実施された農薬検出実態調査において多種類の農薬が検出されているが、分類要件を満たす農薬はなく、水質基準に該当する農薬はないと判断された。しかしながら、水道水中の農薬については国民の関心が高く、これに対応した特別な取り扱いが必要であるとの判断が示され<sup>3)</sup>、水道水中から検出される可能性が高いと判断された101種類の農薬を対象に「農薬類」で1項目とし、水質管理目標設定項目に位置付けること、101種類の農薬について個別に設定された目標値(前述の評価値と同じ)と実際の検出濃度との相対比の総和として式(3)で与えられる検出指標値(DI)が、浄水で「1」を超えないこととする総農薬方式による水質管理の方針が決定された<sup>3)</sup>。

$$DI = \sum_i \frac{DV_i}{GV_i} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、DIは検出指標値

DV<sub>i</sub>は農薬iの検出値

GV<sub>i</sub>は農薬iの目標値(評価値)

なお、農薬iの検出値DV<sub>i</sub>が当該農薬iの定量下限値を下回った場合、当該農薬iの検出値はDV<sub>i</sub>は0として取り扱う。

今後、水道事業者は水質検査計画に基づく検査で農薬が検出された場合は、各農薬の検出濃度と農薬目標値より検出指標値を算出し、水道水が検出指標値を超過する場合は活性炭処理の追加等、浄水処理に万全を期すことが求められている。

## 2.2 101農薬選定の考え方

農地等では多種類の農薬が単発的に使用されており、水源への流出特性を解明する予測計算方法等の研究は実用化に至っていない。これを前提に水源に流入する農薬に対して適正・かつ効率的に水質監視と水質管理を行なうには、水道で問題となる農薬を絞り込む必要がある。水道で監視が必要な農薬の要件としては、①過去の調査で検出頻度が高い、または検出濃度が高い、②毒性が高い、③使用量が多い、④水溶解度が高く水系に流出しやすい、などが挙げられる。

水質管理目標設定項目として監視の対象となった101農薬はこれらの要件を考慮して、下記の過程を経て審議、決定された。

検討対象候補は農薬取締法における登録農薬を基本に、最近の失効農薬で土壌吸着性等の観点から水中に検出のおそれがあるもの、農薬以外で衛生害虫駆除等に使用されるものを含めて、国内で使用実績のある農薬などのうち、以下の要件を満たすものをまず選択した。

- 1) 国内推定出荷量を1日許容摂取量(ADI)で除した数値の除草剤、殺虫剤、殺菌剤別リストで、それぞれ上位30位までに入る農薬
- 2) 国内推定出荷量が上位30位までに入る農薬
- 3) 国内で水質基準等が設定されている農薬(検討時の水道水質基準項目、監視項目、環境省も含めたゴルフ場農薬項目および農薬取締法に基づく水質汚濁性農薬に係わる登録保

留基準が設定されているもの)

- 4) 過去の研究・調査で検出されている農薬
- 5) 新規登録農薬で今後使用実績が大きくなると想定される農薬
- 6) この他、諸外国(U.S.EPA, EU, WHO飲料水水質ガイドライン第2版, および第3版)で健康影響の観点から基準値等が設定されている農薬

さらに、上記の要件で選出された検討対象農薬候補を測定方法および検出状況の下記の要件に基づき3群に分類した。

### (1) 第一群

測定方法が確立されており、さらに国内推定出荷量が50t以上であることから水道原水で検出されるおそれがあるもの。ただし、50t未満の農薬であっても過去の調査結果から水道原水で検出されている場合は、浄水工程で除去できずに浄水中に混入するおそれを除くことができないことから第一候補群に含める。

### (2) 第二群

現在のところ、水道水に適した測定方法が確立されていないが、国内推定出荷量が50t以上あることから測定すれば検出するおそれがあるもの。

### (3) 第三群

国内推定出荷量が50t未満であり、測定しても検出されるおそれが少ないもの。

今回、水質管理目標設定項目として選ばれた101農薬(表1)は、上記の検討対象リストのうち第一群として選定された農薬である。また、第二群の農薬については、水道水に適した測定方法を早急に確立し、確立した時点で検討対象農薬のリストに追加することを速やかに検討することになっている。

## 3. 農薬の検査体制、検査方法、測定精度

水道水中の農薬の監視体制は、水道事業者等が水源地域の状況を勘案し、浄水で検出される可能性の高い101農薬を参考に選定、検査することになっている。したがって、水道事業者が効率的に検査計画を立案、実行するには、水道原水の取水地点の上流域にある農耕地や河川敷へ散布される農薬の種類、使用量、散布時期、水源への流出の

表1 農薬類(101農薬)の目標値, 検査方法, 定量下限値および測定精度

番号	農薬名	目標値(mg/l)	検査方法	定量下限値(mg/l)	変動係数
1	チウラム	0.02	固相抽出-LC-MS法(P)	0.0002	20%
2	シマジン(CAT)	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
3	チオベンカルブ	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
4	1,3-ジクロロプロベン(D-D)	0.002	PT-GC-MS法 HS-GC-MS法	0.0001 0.0001	20% 20%
5	イソキサチオン	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
6	ダイアジノン	0.005	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
7	フェニトロチオン(MEP)	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
8	イソプロチオラン(IPT)	0.04	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
9	クロロタロニル(TPN)	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
10	プロピザミド	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
11	ジクロロボス(DDVP)	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
12	フェノブカルブ(BPMC)	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
13	クロルニドロフェン(CNP) :失効農薬	0.0001	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
14	CNP-アミノ体		固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
15	イプロベンホス(IBP)	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
16	EPN	0.006	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
17	ベンタゾン	0.2	固相抽出-誘導体化-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00005 0.000002	20% 20% 20%
18	カルボフラン(カルボスル ファン代謝物)	0.005	HPLC-ポストカラム法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.00005 0.000005	20% 20%
19	2,4-ジクロロフェノキシ酢 酸(2,4-D)	0.03	固相抽出-誘導体化-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00005	20% 20%
20	トリクロピル	0.006	固相抽出-誘導体化-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00002	20% 20%
21	アセフェート	0.08	固相抽出-LC-MS法(P)	0.000005	20%
22	イソフェンホス	0.001	固相抽出-GC-MS法	0.00003	20%
23	クロルピリホス	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
24	トリクロルホン(DEP)	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.0002	20%
25	ピリダフェンチオン	0.002	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
26	イプロジオン	0.3	固相抽出-GC-MS法 固相抽出-HPLC法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.00002 0.001 0.0001	20% 20% 20%
27	エトリジアゾール(エクロ メゾール)	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
28	オキシシン銅	0.04	固相抽出-LC-MS法(P)	0.00005	20%
29	キャブタン	0.3	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
30	クロロネブ	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
31	トルクロホスメチル	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
32	フルトラニル	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
33	ベンシクロン	0.04	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
34	メタラキシル	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
35	メプロニル	0.1	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
36	アシュラム	0.2	固相抽出-HPLC法 固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.001 0.0001 0.0005	20% 20% 20%
37	ジチオピル	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%

表1(つづき)

番号	農薬名	目標値(mg/l)	検査方法	定量下限値(mg/l)	変動係数
38	テルブカルブ(MBPMC): 失効農薬	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
39	ナプロバミド	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
40	ピリブチカルブ	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
41	ブタミホス	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
42	ベンスリド(SAP)	0.1	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00001	20% 20%
43	ベンフルラリン(ベスロジン)	0.08	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
44	ベンディメタリン	0.1	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
45	メコプロップ(MCPP)	0.005	固相抽出-誘導体化-GC-MS法 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00005 0.00002	20% 20%
46	メチルダイムロン	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
47	アラクロール	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
48	カルバリル(NAC)	0.05	固相抽出-HPLC法 HPLC-ポストカラム法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.0005 0.0001 0.00002	20% 20% 20%
49	エディフェンホス(エジフ エンホス, EDDP)	0.006	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
50	ピロキロン	0.04	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
51	フサライド	0.1	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
52	メフェナセット	0.009	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
53	プレチラクロール	0.04	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
54	イソプロカルブ(MIPC)	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
55	チオファネートメチル	0.3	固相抽出-HPLC法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.002 0.00005	20% 20%
56	テニルクロール	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
57	メチダチオン(DMTP)	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
58	カルプロバミド	0.04	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00002 0.00005	20% 20%
59	プロモブチド	0.04	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
60	モリネート	0.005	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
61	プロシミドン	0.09	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
62	アニロホス	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
63	アトラジン	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
64	グラボン	0.08	固相抽出-LC-MS法(N)	0.0001	20%
65	ジクロベニル(DBN)	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
66	ジメトエート	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
67	ジクワット	0.005	固相抽出-HPLC法	0.001	20%
68	ジウロン(DCMU)	0.02	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.0001 0.0001	20% 20%
69	エンドスルファン(エンドス ルフェート, ベンゾエピン)	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
70	エトフェンブロックス	0.08	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
71	フェンチオン(MPP)	0.001	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
72	グリホサート	2	誘導体化-HPLC法 HPLC-ポストカラム法	0.0005 0.002	20% 20%
73	マラソン(マラチオン)	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
74	メソミル	0.03	HPLC-ポストカラム法 固相抽出-LC-MS法(P)	0.0001 0.00002	20% 20%

表1 (つづき)

番号	農薬名	目標値(mg/l)	検査方法	定量下限値(mg/l)	変動係数
75	ベノミル	0.02	固相抽出-LC-MS法(P)	0.00002	20%
76	ベンフラカルブ	0.04	固相抽出-LC-MS法(P)	0.000004	20%
77	シメトリン	0.03	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
78	ジメピバレート	0.003	固相抽出-GC-MS法	0.00002	20%
79	フェントエート(PAP)	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00004	20%
80	ブプロフェジン	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
81	エチルチオメトン	0.004	固相抽出-GC-MS法	0.00004	20%
82	プロベナゾール	0.05	固相抽出-LC-MS法(P)	0.0001	20%
83	エスプロカルブ	0.01	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
84	ダイムロン	0.8	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00005 0.00005	20% 20%
85	ピフェノックス	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.0001	20%
86	ベンスルフロンメチル	0.4	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00001 0.00001	20% 20%
87	トリシクラゾール	0.08	固相抽出-LC-MS法(P)	0.000002	20%
88	ピペロホス	0.0009	固相抽出-GC-MS法	0.00005	20%
89	ジメタメトリン	0.02	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
90	アゾキシストロビン	0.5	固相抽出-LC-MS法(P)	0.00002	20%
91	イミノクタジン酢酸塩	0.006	HPLC-ポストカラム法	0.005	20%
92	ホセチル	2	LC-MS法(N)	0.001	20%
93	ポリカーバメート	0.03	LC-MS法(N)	0.002	20%
94	ハロスルフロンメチル	0.3	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.00005 0.00005	20% 20%
95	フラザスルフロン	0.03	固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.000002 0.000002	20% 20%
96	チオジカルブ	0.08	固相抽出-LC-MS法(P)	0.00005	20%
97	プロビコナゾール	0.05	固相抽出-GC-MS法	0.0002	20%
98	シデュロン	0.3	固相抽出-HPLC法 固相抽出-LC-MS法(P) 固相抽出-LC-MS法(N)	0.002 0.00002 0.00002	20% 20% 20%
99	ピリプロキシフェン	0.2	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
100	トリフルラリン	0.06	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%
101	カフェンストロール	0.008	固相抽出-GC-MS法	0.00001	20%

注) 検査方法の欄中, Pはポジティブモード, Nはネガティブモードのことである

しやすさなどの物性情報など, リアルタイムな情報収集に基づき検査計画を立案することが必須である。

農薬の検査方法については, 対象となる農薬が101種類と多いことから, できるだけ多成分一斉分析による方法を採用することが原則になっている。表1には101種類の農薬検査方法を示したが, 既存の農薬検査方法であるガスクロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(GC-MS法)等に加えて, 今回の水質基準改定では新たに液体クロマトグラフ-質量分析計による一斉分析法(LC-MS法)が追加された。また, 検査方法により同

一の試料を検査してもその結果が異なることがあること, および許容値を定める関係上, 少なくとも当該許容量を測定できる方法でなければならぬことなどから, 水質管理目標設定項目であっても水質検査方法が告示により示されている<sup>9)</sup>。

水質検査方法の原則は, ①水質基準項目を精度よく測定できる方法であること, ②定量下限として基準値の1/10以下の測定値が得られる方法であること, ③基準値の1/10付近において, 変動係数は無機化合物では10%以内, 有機化合物では20%以内で精度の高い方法であること, などである。農薬類のケースでは目標値と実際の検出



濃度との相対比の総和として検出指標値を算出する必要があることから、原則として検出下限値は目標値の1/100以下、かつ変動係数20%以下で測定することが定められており、より測定精度の高い検査が要求されている(表1)。また、一斉分析法に用いる液体クロマトグラフ-質量分析計等は高額測定機器であり、水道事業体によっては検査体制が整わないことを考慮して、厚生労働省告示では一般的機器で通常の検査方法を採用した場合の定量下限値の目安を農薬別、検査方法別に併記している(表1)。

#### 4. 水道における規制、および未規制農薬の検出実態

平成16年度より施行された「水道水質基準」を受け、全国12水道事業体において既存の規制農薬、ならびに地域の農薬使用状況を考慮して選定した150農薬を対象に、平成15年度農薬検出実態調査が実施された。その結果、調査農薬数150種類のうち、原水では農薬64種類、農薬酸化物3種類、浄水では農薬39種類、農薬酸化物2種類が検出された<sup>1)</sup>。表2は、農薬検出実態調査で原

表2 全国調査で検出された101農薬(第一群)と基準項目等規制のある農薬

分類	現行基準等	農薬名	検出率(%)	分類	現行基準等	農薬名	検出率(%)
第一群	監視	ベンタゾン	66.0	第一群	ゴルフ	テルブカルブ(MBPMC)	5.5
第一群		ベンスルフロンメチル	63.0	第一群	ゴルフ	シデュロン	5.5
第一群	ゴルフ	フルトラニル	30.8	第一群		グリホサート	5.3
		プロモブチド	29.8	第一群		フサライド	4.1
第一群	監視	フェノブカルブ(BPMC)	29.3	第一群	ゴルフ	メコプロップ(MCPP)	3.8
第一群	監視	イソプロチオラン(IPT)	27.6	第一群	ゴルフ	メプロニル	3.3
第一群		カルプロバミド	27.3	第一群	監視	トリクロピル	3.2
第一群		ダイムロン	25.1	第一群		エディフェンホス(EDDP)	3.1
第三群		フラメトビル	21.4	第一群		ジメタメトリン	3.0
第一群		プレチラクロール	21.1			トリクロピルブトキシエチル	2.7
第一群		トリシクラゾール	20.8	第一群		フェンチオン(MPP)	2.7
第一群		シメトリン	20.2	第一群	監視	ジクロロボス(DDVP)	2.6
第一群		ピロキリン	19.9	第一群	ゴルフ	ピリプチカルブ	2.3
第一群		メフェナセット	19.9	第一群	基準	シマジン(CAT)	2.2
第一群	基準	チオベンカルブ	17.1			プロモブチドデプロモ	1.9
第一群	監視	イプロベンホス(IBP)	14.0	第一群	監視	プロビザミド	1.8
第一群	監視	ダイアジノン	13.7	第一群		カルバリル(NAC)	1.8
第一群		ジクロベニル(DBN)	12.0	第一群		メチダチオン(DMTP)	1.7
第一群		イミダクロプリド	11.8	第一群	ゴルフ	ピリダフェンチオン	1.7
		2-メチル-4-クロロフェノキシ酢酸	10.8	第三群		ピリミノバックエチル	1.7
		フェンチオンスルホキシド	10.7	第一群	ゴルフ	アセフェート	1.6
第二群		ベンゾフェナップ	10.5	第一群	ゴルフ	ピペロホス	1.5
第一群		イソプロカルブ(MIPC)	10.2	第一群	ゴルフ	メタラキシル	1.0
第一群		カフェンストロール	10.1	第一群		メソミル	0.8
第一群		エスプロカルブ	10.1			ダイアジノンオキソン	0.8
第一群		ベノミル	10.1	第一群		プロベナゾール	0.6
第一群	監視	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)	9.3	第一群		アトラジン	0.3
第一群	ゴルフ	ベンシクロン	9.2	第一群		アラクロール	0.3
第一群		ブプロフェジン	8.6	第一群	ゴルフ	キャプタン	0.2
第一群		テニルクロール	8.5	第一群	ゴルフ	ジチオピル	0.2
第一群	監視	カルボフラン	6.7	第一群	ゴルフ	ナプロバミド	0.2
第一群	監視	フェニトロチオン(MEP)	6.4	第一群	監視	EPN	0.2
第一群		モリネート	6.3	第一群	ゴルフ	トリフルラリン	0.2
				第一群	ゴルフ	トリクロホスメチル	0.2

水から検出された67農薬を、検出率の高い順位で示した結果である。表2より、現行で規制のある基準項目農薬、監視項目農薬、ゴルフ場使用農薬は28種類と全体の約半数を占めているものの、基準に該当しない農薬も多数含まれ、これまでの水道における農薬規制措置が必ずしも万全ではなかったことがわかる。一方、平成16年度より施行される水質管理目標設定101農薬を意味する第一群農薬に該当する農薬は57種類とそのほとんどを占めており、水道水質基準改定による新たな農薬監視体制の整備で、水道水中の残留農薬がよりの確に監視されると推察できる。

また、農薬検出実態調査では、今後の測定検討対象農薬群の第二群、第三群に分類される農薬がそれぞれ2種類検出されている。さらに、農薬検出実態調査では第一から三群のいずれにも属さな

い有機リン系農薬の酸化物であるオキソン体等も検出されており、今後の水道水の安全性評価にはこれらの物質も含めて検討しなければならない。

### 5. 今後の農薬監視に対する課題と展望

水質基準改正後の農薬検査は101農薬をベースに地域性、使用実態等の情報に基づき独自に選定することとされているが、具体的な選定方法については示されていない。モデル等の複雑な操作を要すものではなく、簡便かつ迅速で汎用性が高く、農薬情報と監視の重要度を評価するシステムが確立できれば、水道事業体における農薬の選定は容易になる。

「厚生労働科学研究、WHO飲料水水質ガイドラインの改定等に対応する水道における化学物質等に関する研究」<sup>1)</sup>のなかでは、農薬監視の重要

表3 監視プライオリティーが高い農薬(用途別)

除草剤		殺菌剤		殺虫剤	
農薬名	スコア	農薬名	スコア	農薬名	スコア
ジクワット	16 (4,4,5,3)	ダゾメット	16 (5,4,4,3)		
パラコート	16 (4,4,5,3)	マンゼブ	16 (5,4,4,3)		
		ポリカーバメート	16 (4,4,4,4)		
		ジネブ	16 (4,4,5,3)		
16		マンネブ	15 (4,4,4,3)	アセフェート	15 (4,3,5,3)
		チウラム	15 (4,4,4,3)	エンドスルファン	15 (3,4,3,5)
		ジラム	15 (4,4,4,3)	カーバマナトリウム塩	15 (3,4,5,3)
				ジクロルボス (DDVP)	15 (4,4,4,3)
				フェニトロチオン (MEP)	15 (5,4,3,3)
				メチダチオン (DMTP)	15 (4,4,4,3)
				モノクロトホス	15 (2,5,5,3)
				トリクロルホン (DEP)	15 (4,3,5,3)
15		ベノミル	14 (4,4,3,3)	イソキサチオン	14 (4,4,3,3)
		クロロタロニル (TPN)	14 (4,3,3,4)	イミダクロプリド	14 (4,3,4,3)
		エクロメゾール	14 (3,4,3,4)	エチルチオメトン	14 (4,4,3,3)
		エディフェンホス (EDDP)	14 (4,4,3,3)	オキサミル	14 (3,3,5,3)
		シプロコナゾール	14 (4,4,3,3)	カルタップ	14 (4,2,5,3)
		フェリムゾン	14 (4,4,3,3)	キナルホス	14 (3,5,3,3)
		ホセチル	14 (4,2,5,3)	ダイアジノン	14 (4,4,3,3)
		フサライド	14 (4,3,3,4)	フェンチオン	14 (4,5,2,3)
		フラメトピル	14 (3,4,3,4)	メソミル	14 (4,3,4,3)
		ヒメキサゾール	14 (4,3,4,3)	メチルイソチオシアネート	14 (4,4,4,2)
		イプロベンホス (IBP)	14 (4,4,3,3)	ESP	14 (1,5,5,3)
		ピロキロン	14 (4,3,4,3)	フェントエート	14 (4,4,3,3)
		プロベナゾール	14 (5,3,3,3)	ピリダフェチオン	14 (3,5,3,3)
		フルアジナム	14 (4,3,2,5)	フィプロニル	14 (3,5,1,5)
		トリフルミゾール	14 (3,3,4,4)	バミドチオン	14 (3,4,4,3)
14					

評価値：4項目のスコア合計(全国農薬総生産量, ADI, log Kow, 生分解性)

度・優先性を評価する方法として「監視農薬プライオリティーリスト」の考え方が提案されている。

監視農薬プライオリティーリストでは、多岐にわたる農薬の物性情報等から水道で監視すべき要件を表3に示す農薬出荷量(農薬使用量), log Kow(水系への流出性), 生分解性(環境中での分解性), ADI(ヒトに対する毒性)の4項目の評価パラメーターとして数値化し, おおのこの数値分布状況に基づき5段階のスコア化を図ったうえで, その総計を農薬の評価値として, 評価値が高い順位から監視が必要な農薬と判断している。

農薬情報の収集では, これまで必ずしも農薬情報が公開されているとは限らないことから, 監視農薬プライオリティーの算定で用いたlog Kowと生分解性の数値情報はU.S.EPA等によって開発されたソフトウェア群(EPI Suite)で, 対象となる農薬の化学構造式をSMILES(Simplified Molecular Input Line Entry System)に従い入力し, 計算している。

また, 表3の監視農薬プライオリティーリストに示した農薬出荷量スコアは, あくまで全国出荷量(農薬要覧: (社)日本植物防疫協会編)に基づき計算したもので, 地域や流域の農薬出荷量情報を必ずしも反映しているわけではではない。したがって, 水道事業者が監視農薬プライオリティーリストを策定するさいには, 表3に示したlog Kow, ADI, 生分解性などは農薬固有の物性情報としてそのまま使用できるが, 各農薬の出荷量スコアは農薬要覧にある都道府県別出荷量や水源域都道府県別出荷量に基づき再計算し, 評価し直す必要がある。表3の監視農薬プライオリティーの順位は地域ごとに変動する可能性がある。また, 監視農薬プライオリティーリストの精度をさらに向上させるには, 流域・地域単位の農薬防除情報や流域水管理概況などの情報を追加しながら, 図1の事例のようなフローに基づき独自の判断をしていかなければならない。

一方, 監視農薬プライオリティーの算定で用いた農薬のlog Kow, 生分解性などの物性値は化学構造式からソフトウェアによる計算で推定できるようになってきた。監視農薬プライオリティー

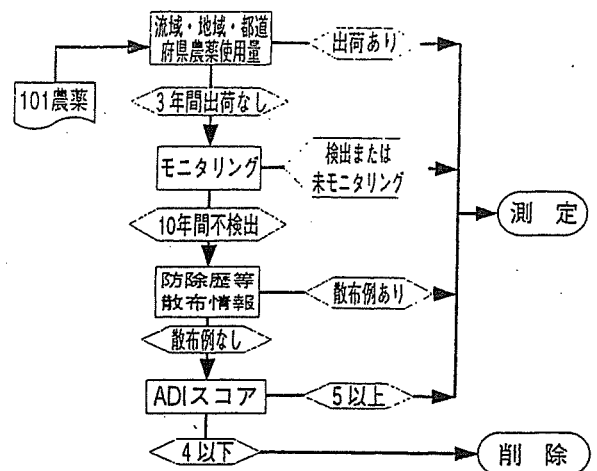


図1 101農薬と水源流域の農薬情報に基づく水道事業者における検査農薬の選択事例

ストの上位にありながら, 検査方法が確立していないために検出実態調査が行われていない農薬は多いが, これらの農薬のlog Kow計算値からは, 多くの農薬がLC-MS法で測定できる可能性が高いと推定できる。したがって, 未測定農薬に対して今後, 一斉分析法を開発する場合には, 化学構造の特徴や物性値などを参考にグループ化し, 濃縮操作や測定条件を確立することも可能となる。また, log Kow計算値等は水質管理上, 粉末活性炭を注入する必要がある場合は, 注入率を決定するための指標としても利用できる。

今後, テレンドを有する農薬に対して水道水の安全性を迅速に評価・対応していくには, 毒性の強い農薬は優先的に対応を取ることはもちろんであるが, 水処理性や塩素, オゾンによる分解性などを評価パラメーターとして数値化し, 監視農薬プライオリティーの評価に加えるなど, さらに実用的なシステムを構築する必要がある。

#### —参考文献—

- 1) 眞柄泰基: WHO飲料水水質ガイドラインの改定等に対応する水道における化学物質等に関する研究(平成15年度厚生労働科学研究費補助金, がん予防等健康科学総合研究事業), 平成15年度総括・分担研究報告書(2004)。
- 2) 厚生科学審議会: 水道水質基準の見直し等について(答申)(2003)。
- 3) 厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会: 水質基準の見直しにおける検討概要(2003)。
- 4) 厚生労働省告示261: 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(2003)。

## 浄水場原水実態調査結果に基づく適切な農薬監視項目の選定について

服部 晋也  
田中 航也  
小椋 淳二  
塩出 貞光

### 1. はじめに

本市が水道水源としている淀川は、桂川、宇治川、木津川といくつかの支川が流入し、上流には多くの農業地やゴルフ場を有している状況にある。このため、淀川に流入する農薬類の排出源の詳細までを突き止めることは、困難となっている。しかし、水道水質を良好に保つためには、浄水場原水である淀川における農薬類の濃度状況を把握し、そしてその濃度レベルによっては、浄水処理で適切な対応をする必要があるため、これまで我々は農薬類の使用時期に併せて実態調査を行い、農薬類の出現パターンの把握に努めてきたところである。

この度、平成 16 年度より新水質基準が施行され、農薬類はこれまでの水質基準、監視項目、ゴルフ場農薬といった規制ではなく、水質管理目標設定項目として位置づけられ、101 項目が提示された。また、農薬類の検出実態や使用実態は地域性が高いことから、101 項目の中から測定対象項目を各事業体の判断で選択できることとなった。さらに評価方式に総農薬方式が導入され、各項目に設定された目標値を超過したかどうかの判断ではなく、検出された農薬類の濃度を目標値で除したものを加算して得られる検出指標値(DI)が 1 を超えないよう水質管理することとなり、従来の農薬類に関する水質基準とは、大きく異なったものとなった。

そこで本市は、新水質基準に定められた 101 項目について、できるだけ多くの項目数を効率よく測定可能とするために GC-MS 法及び LC-MS 法による一斉分析法を活用し、98 項目を測定可能とした。また、実態調査の結果と検出農薬の環境中における化学的な安定性、物性、出荷量及び用途等と比

較することで、監視すべき農薬を選定するための手法の検討を行った。

### 2. 水質基準改定前後における農薬類分析法の比較

新水質基準では、農薬類の測定項目数が 101 項目となり、従来の 45 項目と比べるとほぼ倍増することとなったが、それに伴って分析法も増加しないよう従来法の分析条件を改良し、さらに一斉分析が可能な LC-MS 法を新規法として活用した。基準改定前(従来)と基準改定後(現行)の分析法に対する測定項目数を表-1 に示した。(分析条件の詳細については平成 15 年度水質試験所調査研究ならびに試験成績第 55 集 p1-p13 参照)

従来法の分析条件の改良では、測定項目数の増加に対応可能と考えられた分析法 No. 2 についてを行い、その結果、従来よりも一分析に対する項目数を倍増させることができた。

分析法 No. 4~6 では、分離方法に LC 法を採用し、そして検出器に選択性及び感度が低い紫外線吸光度法(UV 法)及び蛍光強度法を用いているため、測定項目数は、3 分析法で 6 項目にとどまっている。これらの分析法は、一分析法での測定項目数を増加させることが困難と考えられる。そこで、分析法 No. 4, 5 で用いた UV 検出器を高感度、高選択である MS に変更した LC-MS 法を新規法として採用することによって、25 項目という多成分一斉分析法を確立することができた。これにより現行においても従来からの分析法数を増加させることなく、98 項目の農薬の測定を可能にした。

表-1 従来と現行の測定法についての比較表

	分析法 No.	前処理	分離方法	検出器	測定項目数	
					従来	現行
従来法	1	P&T	GC	MS	1	1
	2	固相抽出(PLS-2)			34	67 <sup>1),2)</sup>
	3	固相抽出(PLS-2)/誘導体化			4	0
	4	固相抽出(PLS-3)	LC	UV	4	0
	5	固相抽出(AC-2)			1	0
	6	直接注入	Post-LC <sup>5)</sup>	蛍光	1	1
新規法	7	固相抽出(PLS-3)	LC	MS	—	25 <sup>3),4)</sup>
	8	オンライン固相抽出			—	2
	9	直接注入			—	2
項目数の合計値					45	98
分析法数					6	6

1) DEP は分解物である DDVP として測定。2) ベンゾエピンは  $\alpha \cdot \beta$ ・硫酸塩について測定。3) チオファネートメチル・ベンゾニルは分解物である MBC として測定。4) ベンフラカルブはカルボフランとして測定。5) ポストカラム-LC 法

3. 実態調査

3.1 実態調査を実施した採水地点、調査期間及び調査対象項目について

採水は淀川下流の右岸に位置する柴島浄水場の原水・浄水について、平成 15、16 年度の 4 月下旬～9 月上旬にかけて 2 回/月調査し、濃度が高くなる 5 月、6 月は調査頻度を増加させた。調査対象項目としては分析法 No. 2 と 7 で測定可能となっている 92 項目について実施した。

3.2 平成 15、16 年度の実態調査結果の比較

平成 15 年度(測定回数:17 回)、平成 16 年度(同:28 回)の 2 年間において、柴島浄水場原水・浄水について実態調査を行った結果、浄水では定量下限値を超えて検出されなかったものの、原水については、平成 15 年度が 27 項目、平成 16 年度が 31 項目の農薬が定量下限値を超えて検出された。浄水場原水から検出された農薬濃度より、検出総量(検出農薬濃度の総和)と検出指標値(DI)(式 1)を求め、その推移を図-1 に示した。年度による検出総量の濃度推移を比較すると、検出総量が高濃度となる時期や濃度レベルは、概ね同様であった。また、平成 16 年度の測定回数が平成 15 年度に比べて 1.5 倍程度多かったことから、平成 16 年度の実態調査では、高濃度となるピークを数多く確認することができた。これにより、ある程度の農薬濃度の年間推移を把握することは可能であるものの、採水時でない農薬濃度は、断続的な変化をしていると想定され、濃度予測は困難であると考えられる。

(式 1)から算出した検出指標値は、管理の目安となる 1 を大きく下回っている結果となっており、その最大検出指標値とその採水日は、平成 15 年度が 0.13(6/15)、平成 16 年度が 0.19(6/13)で、検出された時期と濃度ともほぼ同じであった。その最大検出指標値を示した期間は、年間を通じて最も農薬が検出される時期であることから、浄水場原水で検出指標値の 1 を超過することは、ほとんどないと考えられる。なお平成 16 年度に検出された項目は、平成 15 年度に検出された 27 項目に 4 項目を追加した 31 項目となっており、本市浄水場原水で検出される項目は、概ね同様であることがわかった。

$$DI = \sum \frac{DVi}{GVi} \text{ (式 1)}$$

DI: 検出指標値 DVi: 農薬 i の検出値 GVi: 農薬 i の目標値

4. 測定対象項目の選定について

新水質基準では、水質管理目標設定項目の農薬類として 101 項目が提示されているものの、測定をする必要がないと合理的に判断できれば、測定項目を選択することが可能である。そこで我々は、水質の安全性が十分確保でき、かつ少ない分析法で効率的な監視を行うための測定項目の選定方法を検討した。

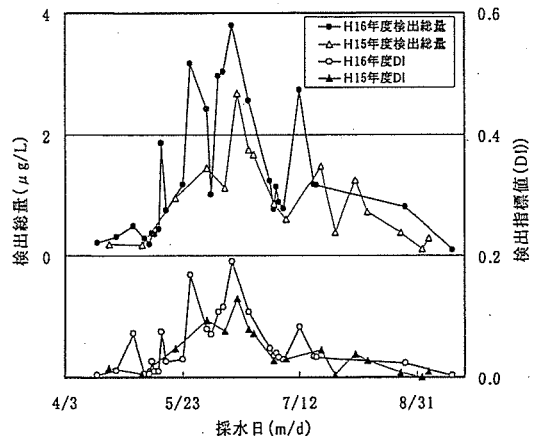


図-1 平成 15・16 年度の実態調査における検出総量と検出指標値の推移

これまでの実態調査により、検出農薬の項目、濃度レベルそして濃度推移等は毎年同様であることは明らかとなっており、農薬類の河川への流出は、各農薬特有の動向を示しているのではないかと推測される。そこで、農薬の流出傾向に影響を与える因子として、水環境中における安定性、物性値、出荷量、用途を用い、平成 16 年度の実態調査で実際に定量下限値以上の検出事例があった農薬との関連性を明らかにすることで、101 項目から測定対象項目を選定することができるのではないかと考えた。なお、検出農薬の中には、平成 16 年度の実態調査を通じて 1 回しか検出事例がなく、さらにその濃度が定量下限濃度付近であったフサライド・トリクロピル・ダイアジノンの 3 項目については未検出農薬として扱った。

4.1 選定のための評価項目と実態調査結果との比較検討について

4.1.1 安定性評価実験

表-2 には、農薬が水環境中からうける分解要因と想定される項目として安定性評価項目を 2 項目挙げており、またその分解要因についても示した。さらに表-3 には、安定性評価実験を行った際の条件を示している。なお実験を行う際の容器として、12L 入りのステンレス製のバケツを用い、評価 No.2 の実験では、太陽光と同様の近紫外線を照射するために、最大波長 352nm のブラックライトブルー蛍光灯 (10W、National 製) を用いた。また調査対象項目は、実態調査と同じ 92 項目について行った。

表-2 安定性評価項目と分解要因について

評価 No.	安定性評価項目	分解要因
1	河川中での安定性	河川中に含まれている微生物及びマトリックスの影響
2	太陽光に対する安定性	太陽光の近紫外線の影響

表-3 安定性評価実験条件

評価 No.	添加試料 (試料量)	添加濃度 ( $\mu\text{g/L}$ )	遮光	水温	処理時間	攪拌
1	浄水場原水 (10L)	2	あり	20°C	9日	あり
2	精製水 (10L)	2	あり	20°C	24時間	あり

4. 1. 2 安定性評価実験結果

評価No. 1、2における残存率を平成 16 年度の調査結果で得られた検出農薬と未検出農薬に分けてプロットしたものを図-2 に示した。検出農薬の残存率を示す領域の境界は、評価No. 1 では 58%、評価No. 2 では 78%となったことから検出農薬は、水環境の影響において一定以上の安定性を有しているものと理解できる。また、2 つの安定性評価項目のうち、どちらか一方の安定性評価項目の残存率が低い農薬は、水環境の影響により浄水場原水で検出される前に分解していると考えられる。

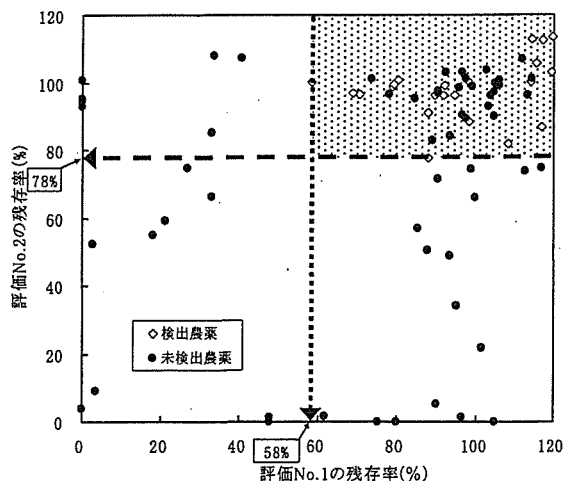


図-2 安定性評価実験で得られた残存率

4. 1. 3 農薬の物性値

農薬は、使用目的及び使用方法が様々であるため、揮発性、極性及び水溶解度等の物性は多岐にわたっており、検出農薬を予測する際に、1 つの物性値のみを指標とした検出予測は不可能である。そこで、浄水場原水で検出されるかどうかの条件として、水への溶けやすさを示す指標である水溶解度及びオクタノール/水分配係数(LogPow)を用いた。水溶解度の値が大きく、LogPow 値が小さいものが親水性の高い農薬と考えられ、図-3 に検出農薬と未検出農薬についての水溶解度とLogPow の関係を示したところ、2 つの物性値に一定の相関関係を確認することができた。また検出農薬は、水溶解度(1.7mg/L 以上)とLogPow(4.23 以下)という領域となっており、農薬が検出されるために必要な物性値の限界を推定することができた。

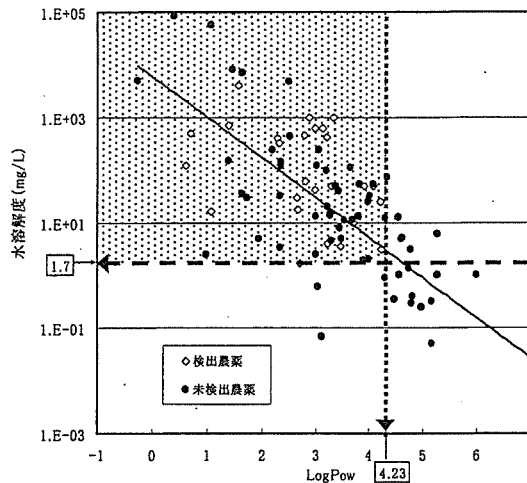


図-3 水溶解度とLogPow の関係

4. 1. 4 出荷量と定量下限値

正確な農薬散布量の把握は困難であるため、出荷量を散布量と仮定し、淀川流域に位置する 2 府 3 県(大阪府・京都府・滋賀県・三重県・奈良県)の平成 16 年における出荷量の総和を求めた。一方、農薬検出の有無には、分析機器の性能も大きく寄与していると考えられ、定量下限値の高く設定された項目は、河川中の濃度が存在していたとしても未検出となっている可能性が考えられる。そこで散布量と定量下限値の関係を図-4 に示したところ、定量下限値が  $0.08 \mu\text{g/L}$  以下の領域で検出を確認することができた。また出荷量について 0~1t 間の拡大図でみると、検出農薬の最低出荷量が 0.058t であり、未検出農薬との明らかな差を確認することはできなかったが、失効農薬を含む出荷量が 0t での検出はなかった。これらの出荷量と定量下限値の結果から、水環境中の農薬を確認するためには、ある程度の定量下限値を必要とし、さらに農薬散布が少しでも行われれば検出される可能性を有していることが分かった。

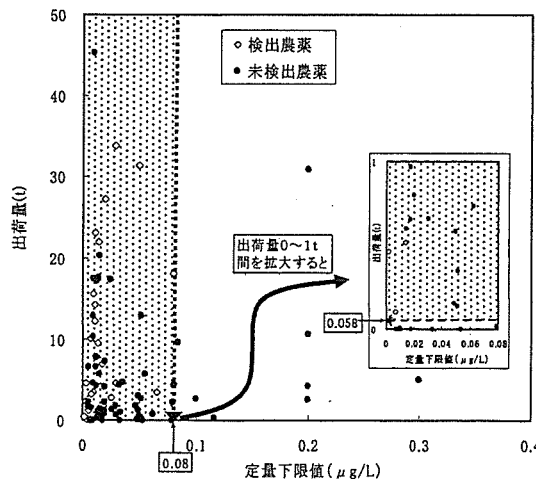


図-4 出荷量と定量下限値の関係

4. 1. 5 用途別

農薬は、除草剤、殺菌剤、殺虫剤と大きく 3 つに分類でき、さらに使用対象作物として、稲作、畑作、果樹そして芝に分けることができる。まず、図-5 に、2004 年度における農薬の総出荷量に対する各分類の出荷量の割合を出荷量割合として示し、さらに 2004 年度に検出された農薬の総濃度に対する各分類の検出濃度の割合を検出割合として示した。その結果、出荷量割合の違いは小さかったが、検出割合は、除草剤(75%)、殺菌剤(24%)、殺虫剤(1%)となり、除草剤、殺菌剤に比べて殺虫剤の検出割合が極めて低い値を示した。これは、除草剤、殺菌剤は、根からの薬剤の吸収を目的とするため、主に地面に散布されているのに対し、殺虫剤は、葉や茎などに付着している害虫の駆除のために空中散布が考えられ、分類毎の散布方法の相違が水系への移行に寄与していたと考えられた。

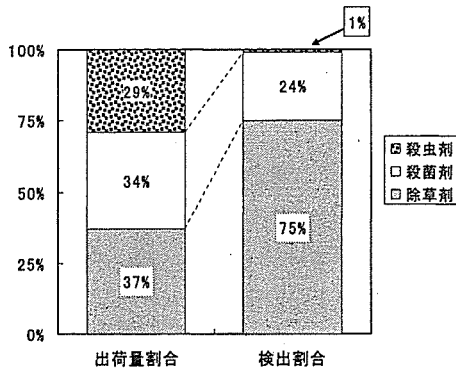


図-5 各分類の出荷量と検出割合

次に使用対象作物を水稲用のみ(稲のみを対象としている農薬群)、水稲用等(稲を含むあらゆる作物を対象としている農薬群)、非水稲用(稲以外の作物を対象としている農薬群)、そして失効農薬(現在は流通していない農薬群)の 4 つの群に分けたものを用いて 2004 年度の出荷量割合と検出割合を求め、図-6 に示した。出荷量割合は水稲用等が最も多くなっていたものの、検出割合は、水稲用のみが 80% の高い値を示していた。また非水稲用は出荷量割合から考慮しても、検出割合が 2% と非常に低い値となっていることから、非水稲用は、河川への流出度が低いことが考えられる。このように水稲用で用いられる農薬の検出割合が多いのは、散布場所である水田は、河川に近接しており、降雨等によって流出しやすい構造が、原因ではないかと考えられる。なお失効農薬は年間を通じての検出はなかった。

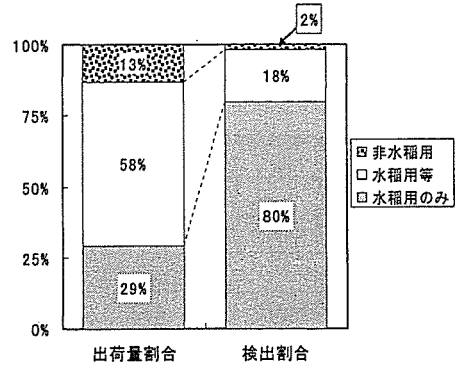


図-6 使用対象作物毎の出荷量と検出割合

5. 農業監視体制確立のための測定対象項目の選定

選定評価項目と実態調査結果との比較検討の結果を基に農薬が原水中に検出される可能性を有すると判断される選定評価値を設定し、その一覧を表-4 に示した。まず、安定性評価については、著しく分解するものは選定対象からはずすこととし、残存率が 10% 以上を選定評価値とした。物性値の LogPow、水溶解度についても比較検討で求めた検出農薬と未検出農薬との限界値を採用した。出荷量については、出荷されているものであれば全て対象とし、さらに用途については、分類と使用対象作物によって検出割合に明らかな差が生じたことから、選定評価値を決定した。

これらの選定評価項目 6 項目を基に、水質管理目標設定項目に示された農薬類 101 項目について検証し、その詳細を表-5 に示した。選定評価値に適合しなかったものについては、セルを塗りつぶした。表-5 に示した検証-1 は、各農薬固有の物性が大きく影響している選定 No. 1~4 を用いて決定したものであり、検証-2 は、検証-1 に選定 No. 5, 6 の本市の浄水場原水の特徴を反映する項目を加えたものである。

その結果、検証-1, 2 の測定項目数及び分析法数は、それぞれ 74 項目、6 法、そして 44 項目、2 法となり、検証-2 によって、さらに測定項目と分析法を絞り込むことができた。この検証-2 では、浄水場原水で検出の可能性の高い農薬を少ない分析法数で監視することができることから、濃度把握を効率的に行うことが可能であると示している。なお検出履歴があるにもかかわらず、検証-2 で測定すべき項目とならなかったものが 4 項目あるが、これらは定量下限濃度付近で水質には大きな影響はないと考えられる濃度レベルであり、さらに検証-2 で用いる分析法-2, 7 に組み込まれている項目である。

またジクワット、イミノクタジン三酢酸塩、ポリカーバメートは現在測定法が未確立であるが、検出の可能性が低いという結果となっている。

表-4 選定評価項目及びその選定評価値について

選定 No.	選定評価項目	選定評価値
1	安定性評価_原水添加	10%以上の残存率を有すること
2	安定性評価_UV照射	10%以上の残存率を有すること
3	物性値(LogPow)	5以下であること
4	物性値(水溶解度)	1.0mg/L以上であること
5	出荷量	出荷履歴があること
6	用途	水稲用のみ及び水稲用等で用いられること

- 2)服部ら:水質管理目標設定項目である農薬類の GC/MS による分析法の検討と淀川での実態調査結果,平成 15 年度大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績 第 55 集 p1-5
- 3)田中ら:水質管理目標設定項目である農薬類の LC/MS による分析法の検討と淀川での実態調査結果,平成 15 年度大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績 第 55 集 p6-13
- 4)服部、小椋ら:浄水場原水実態調査に基づく農薬類の流況解析(その 1) & (その 2),日本水道協会関西地方支部第 48 回研究発表会 pp71-78
- 5)農薬データブック 1989 年度版 (ソフトサイエンス社)

6. まとめ

- 1)水質管理目標設定項目の農薬類 101 項目のうち 98 項目について分析可能とした。また未確立であったジクワット、イミノクタジン三酢酸塩、ポリカーバメートの 3 項目は今後の検討課題である。
- 2)平成 15、16 年度の実態調査結果では、浄水からの農薬の検出は認められなかった。また浄水場原水からは、多数の農薬が検出されたものの、検出指標値(DI)は最高で 0.19 となり、目標値の 1 を大きく下回っていた。
- 3)浄水場原水で検出された農薬は、水環境中で影響を受けると想定される UV 照射と原水中のマトリックス等の諸因子に対し、一定の安定性を有し、さらに親水性を示す水溶解度及び LogPow の物性値は、検出と未検出の限界値を示していた。
- 4)出荷量を有していれば、浄水場原水で検出される可能性があり、また分析機器の感度は、実態の把握に影響していた。
- 5)農薬を除草剤、殺菌剤、殺虫剤に分類し、使用対象作物を 4 群に分けて、その検出割合を比較したところ、使用方法と散布場所が農薬の流出に関係していることが分かった。
- 6)選定評価項目と農薬の実態調査結果との詳細を明らかにすることで得られた選定評価値を水質管理目標設定項目に示された 101 項目に適用したところ、測定項目数が 44 項目となり、分析法数を 2 法に絞り込むことができた。

7. 参考文献

- 1)小椋ら:水質管理目標設定項目農薬類の監視対象選択手法について,平成 15 年度大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績 第 55 集 p54-58



表-5 水質管理目標設定項目の101項目についての検証結果と分析法について

101No.	農薬名	選定No. <sup>1),2)</sup>						検証-1	検証-2	検出履歴 (H16年度実績) <sup>4)</sup>	分析法 <sup>5)</sup>
		1	2	3	4	5	6 <sup>3)</sup>				
1	チウラム(TMTD)	2	55	1.73	30	4.24	D-2				7
2	シマジン(CAT)	101	97	1.96	5	1.70	H-3	○			2
3	チオベンカルブ	91	88	2.65	30	33.84	H-2	○	○	D	2
4	D-D	-	-	2.06	2000	75.57	I-3	○			1
5	イソキサチオン	83	89	3.88	1.9	7.84	I-2	○	○		2
6	ダイアジン	96	104	3.42	40	20.27	I-2	○	○	(D)	2
7	フェニトロチオン	93	0	3.27	14	45.25	I-2				2
8	イソプロチオラン	100	58	3.3	50	12.17	D-2	○	○	D	2
9	クロルタロニル(TPN)	0	75	3.05	0.6	12.92	D-2				2
10	プロピザミド	101	114	3.27	15	0.60	H-3	○			2
11	ジクロルボス(DDVP)	1	96	1.47	8000	17.34	I-3				2
12	フェノピカルブ(BPMC)	95	121	2.99	610	9.54	I-2	○	○	D	2
13	クロロニトロフェン(CNP)	75	27	4.97	0.25	0.00	H-4				2
14	CPNアミノ体	-	-	-	-	0.00	H-4	○			8
15	イプロベンホス(IBP)	100	114	3.34	1000	15.60	D-1	○	○	D	2
16	EPN	71	90	4.78	3.11	2.67	I-2	○	○		2
17	ベンタノン	86	-	0.7	500	4.56	H-1	○	○	D	7
18	カルボフラン	82	108	2.32	320	2.17	I-2	○	○	D	7
19	2,4-D	97	69	2.81	62	0.46	H-2	○	○	D	7
20	トリクロピル	108	34	2.53	440	1.56	H-3	○		(D)	7
21	アセフェート	-	-	-0.886	650000	13.46	I-3	○			8
22	イソフェンホス	93	103	3.23	20	0.00	I-3	○			2
23	クロルピリホス	84	93	4	2	1.40	I-3	○			2
24	トリクロルホン(DEP)	-	-	0.52	15	15.97	I-2	○			2
25	ピリダフェンチオン	100	105	3.2	100	0.14	I-2	○	○		2
26	イプロジオン	22	102	3	13	1.51	D-2	○	○		2
27	エトリジアゾール	74	113	3.37	50	0.00	D-3	○			2
28	オキシ銅	9	4	3.12	0.07	2.24	D-3				7
29	キャブタン	0	48	2.35	3.3	5.03	D-2				2
30	クロロネブ	85	33	3.4438	8	0.65	D-3	○			2
31	トルクロホスメチル	90	97	4.56	1	6.58	D-3	○			2
32	フルトラニル	101	80	3.7	9.6	3.52	D-2	○	○	D	2
33	ベンシクロン	97	90	4.82	0.4	9.60	D-2				2
34	メタラキシル	98	96	1.65	7100	1.84	D-2	○	○		2
35	メプロニル	101	74	4.54	12.7	5.66	D-2	○	○		2
36	アシュラム	107	40	-0.27	5000	10.62	H-2	○	○		7
37	ジチオピル	90	105	4.75	1.4	1.12	H-2	○	○		2
38	テルブカルブ(MBPMC)	101	106	5.2801	6	0.00	H-4				2
39	ナプロバミド	101	0	4.3323	73	0.00	H-3				2
40	ピリプチカルブ	59	21	5.18	0.32	4.14	H-2				2
41	ブタミホス	95	0	4.62	5.1	2.73	H-2				2
42	ベンスリド(SAP)	103	119	4.2	25	1.05	H-2	○	○	D	7
43	ベンフルラリン	55	18	5.29	1	2.24	H-3				2
44	ペンディメタリン	75	117	5.18	0.05	17.56	H-3				2
45	メコプロップ(MCPP)	96	89	3.13	620	0.10	H-3	○		D	7
46	メチルダイムロン	103	92	3.02	120	0.15	H-3	○			2
47	アラクロール	97	105	3.07	240	1.19	H-3	○			2
48	カルバリル	9	124	2.36	120	7.26	D-2				7
49	エディフェンホス(EDDP)	34	95	3.48	5	4.76	D-1	○	○		2
50	ピロキロン	97	70	1.57	4000	23.11	D-1	○	○	D	2
51	フサライド	5	90	3.01	2.49	17.49	D-1			(D)	2
52	メフェナセット	99	92	3.23	4	21.92	H-1	○	○	D	2
53	プレチラクロール	96	94	4.08	50	14.19	H-1	○	○	D	2
54	イソプロカルブ(MIPC)	95	121	2.3	400	2.75	I-2	○	○	D	2
55	チオファネートメチル	-	-	1.5	26.6	24.67	D-2	○	○		2
56	テニルクロール	95	0	3.53	11	0.97	H-1				2
57	メチダチオン(DMTP)	90	96	2.2	240	17.21	I-3	○			2
58	カルプロバミド	113	117	4.23	3.09	4.65	D-1	○	○	D	7
59	プロモブチド	100	98	3.46	3.54	3.53	H-1	○	○	D	2
60	モリネート	88	98	2.88	1000	10.06	H-1	○	○	D	2

表-5のつづき

101No.	農薬名	選定No. 1),2)						検証-1	検証-2	検出履歴 (H16年度実績) <sup>4)</sup>	分析法 <sup>5)</sup>
		1	2	3	4	5	6 <sup>3)</sup>				
61	プロシミドン	50	88	3.3	4.5	0.73	D-3	○			2
62	アニロホス	99	99	3.81	54.28	0.35	H-1	○	○		2
63	アトラジン	103	96	2.34	33	0.66	H-3	○			2
64	ダラボン(DPA)	-	-	-	502000	20.93	H-3	○			9
65	ジクロベニル(DBN)	78	88	2.66	18	1.28	H-2	○	○	D	2
66	ジメトエート	96	113	0.98	2.5	1.06	I-2	○	○		2
67	ジクワット	-	-	-	700000	10.35	H-3	○			*
68	ジウロン(DCMU)	113	115	2.99	42	18.05	H-2	○	○	D	7
69	エンドスルファン	57	85	4.79	0.3	0.58	I-3				2
70	エトフェンプロックス	1	48	7.05	0.001	6.60	I-2				2
71	フェンチオン(MPP)	52	3	4.09	55	10.30	I-2				2
72	グリホサート	-	-	-4	12000	226.68	H-3	○			6
73	マラチオン	66	100	2.36	145	4.35	I-2	○	○		2
74	メソミル	161	127	1.08	58000	2.63	I-3	○			7
75	ベノミル	-	-	2.12	4	2.55	D-2	○	○		7
76	ベンフラカルブ	-	-	4.38	8	8.94	I-2	○	○		7
77	シメトリン	99	79	2.8	450	6.95	H-1	○	○	D	2
78	ジメピペレート	98	90	4.02	32	0.00	H-1	○			2
79	フェントエート(PAP)	75	99	3.69	11	2.98	I-2	○	○		2
80	ブプロフェジン	96	78	4.3	0.9	4.31	I-2				2
81	エチルチオメトン	4	0	3.98	25	12.88	I-2				2
82	プロベナゾール	0	80	1.4	150	30.90	D-2				7
83	エスプロカルブ	95	84	4.6	4.9	5.73	H-1	○	○		2
84	ダイムロン	106	115	2.7	1.7	31.36	H-1	○	○	D	7
85	ピフェノックス	49	94	4.47	0.35	4.40	H-1				2
86	ベンスルフロンメチル	125	108	0.61	120	3.30	H-1	○	○	D	7
87	トリシクラゾール	114	120	1.4	700	2.41	D-1	○	○	D	7
88	ピペロホス	99	106	4.3	12	0.01	H-4	○			2
89	ジメタメトリン	99	79	3.9	50	0.52	H-1	○	○	D	2
90	アノキシストロピン	104	103	2.5	4810	2.21	D-2	○	○		7
91	イミノクタジン三酢酸塩	-	-	-2.8	1.E+06	4.22	D-3	○			*
92	ホセチル	-	-	-2.7	1.E+05	7.46	D-3	○			9
93	ポリカーバメート	-	-	1.0	0	6.65	D-3				*
94	ハロスルフロンメチル	15	121	0.3992	82850	1.28	H-3	○			7
95	ブラザスルフロン	87	117	1.08	16.1	0.00	H-3	○		D	7
96	チオジカルブ	0	105	1.65	35	1.84	I-2				7
97	プロピコナゾール	103	137	3.65	110	0.34	D-3	○			2
98	シデユロン	107	112	3.8	13.09	0.80	H-3	○			7
99	ピリプロキシフェン	2	62	-	0.342	0.00	I-3				2
100	トリフルラリン	66	33	6	1	4.58	H-2				2
101	カフェンストロール	96	92	3.21	428.2	7.86	H-2	○	○	D	2

分解物の測定について:24は11として測定、55・75はMBCとして測定、76は18として測定

1) [ ] :選定評価値に適合しなかった値

2) - :データがないもの

3) I:殺虫剤、H:除草剤、D:殺菌剤 1:水稲用のみ、2:水稲用等、3:非水稲用、4:失効農薬

4) D:検出履歴があるもの (D):検出履歴はあるが、定量下限濃度付近で検出事例が1度しかないもの

5) \*:測定メソッドが確立されていないもの

# Determination and quantitation of sulfonylurea and urea herbicides in water samples using liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometric detection

Eri Ayano<sup>a</sup>, Hideko Kanazawa<sup>b</sup>, Masanori Ando<sup>a</sup>, Tetsuji Nishimura<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Division of Environmental Chemistry, National Institute of Health Sciences, 1-18-1 Kamiyoga, Setagaya-ku, Tokyo 158-8501, Japan

<sup>b</sup> Kyoritsu College of Pharmacy, 1-5-30 Shibakoen, Minato-ku, Tokyo 105-8512, Japan

Received 22 July 2003; received in revised form 10 November 2003; accepted 11 November 2003

## Abstract

A multianalyte method has been developed for the confirmation and quantitation of five sulfonylureas, bensulfuron-methyl, imazosulfuron, pyrazosulfuron-ethyl, flazasulfuron and halosulfuron-methyl, and for three ureas, siduron, dymron (daimuron) and diuron (DCMU) in water. Samples were extracted from water by off-line solid-phase extraction (SPE) with a polystyrene polymer cartridge (PS2), an ODS C<sub>18</sub>-bonded silica cartridge (C<sub>18</sub>) and an *N*-vinylpyrrolidone polymer cartridge (Oasis). Analyte determination and quantitation were performed by liquid chromatography with mass spectrometry (LC–MS). Extraction efficiency experiments demonstrated the ability of this method to extract sulfonylureas and ureas from water samples. Confirmatory analysis was carried out by LC-electrospray mass spectrometry (LC–ESI–MS) instrumentation equipped with a single-quadrupole mass filter. MS data acquisition was performed by a single or two-ion selected ion monitoring (SIM) program. It is required for confirmation that LC–MS retention times of the analytes are within 1% of the retention times of the standards, and that the molecular ion or characteristic fragment ion is present for each analyte. Fragment ions from distinctive structures must be obtained to identify and characterize specific herbicide molecules. These were obtained by controlled decomposition of sulfonylurea and urea adduct ions after suitably adjusting the electrical field in the desolvation chamber. The eight herbicides were also measured in fortified pure water (water purified by a milli-Q system), tap water and river water. Average recoveries of the eight analytes from water samples were in the range of 70–120% with relative standard deviations (R.S.D.s) of <20%. The limit of quantitation (LOQ) for each of the eight herbicides was between 10 and 100 ng l<sup>-1</sup>.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Sulfonylurea herbicides; Urea herbicides; LC–ESI–MS; SPE; Water samples

## 1. Introduction

Herbicides are used in the management of rice paddies, golf courses, and other types of fields. They are carried into the surrounding environment by aquifers, and are widely distributed in the environment. There is concern that agricultural chemicals may have an adverse influence on ecosystems, and that their use can result in contamination of tap water. Sulfonylurea herbicides were first introduced in 1982 by DuPont Agricultural Products. Sulfonylureas are labile and weakly acidic compounds. Compared to other older herbicides, sulfonylureas and ureas are used in much lower concentrations and are degraded in soil more rapidly. Therefore,

very low concentrations (parts-per-billion) of these herbicides are to be expected in the water supply. We carried out an analysis of these compounds in water using the analytical methods of liquid chromatography with ultraviolet detector (LC–UV) [1–7], capillary electrophoresis with ultraviolet detector (CE–UV) [8–11], LC with mass spectrometry (MS) [12–19], immunoassay [20,21], bioassay [22,23] and radio immunoassay [3]. Sulfonylureas and ureas are generally not directly amenable to separation by gas chromatography (GC) because of their extremely low volatility and thermal instability. GC has been used in conjunction with diazomethane derivatization [24–26], pentafluorobenzyl bromide derivatization [27], and hydrolysis followed by analysis of the aryl sulfonamides [28]. Sulfonylureas and ureas can be separated using reversed-phase high-performance liquid chromatography (HPLC), but they are not readily identified by standard HPLC detectors. These substances generally do not have

\* Corresponding author. Tel.: +81-3-3700-9346;

fax: +81-3-3700-9346.

E-mail address: [nishimur@nihs.go.jp](mailto:nishimur@nihs.go.jp) (T. Nishimura).

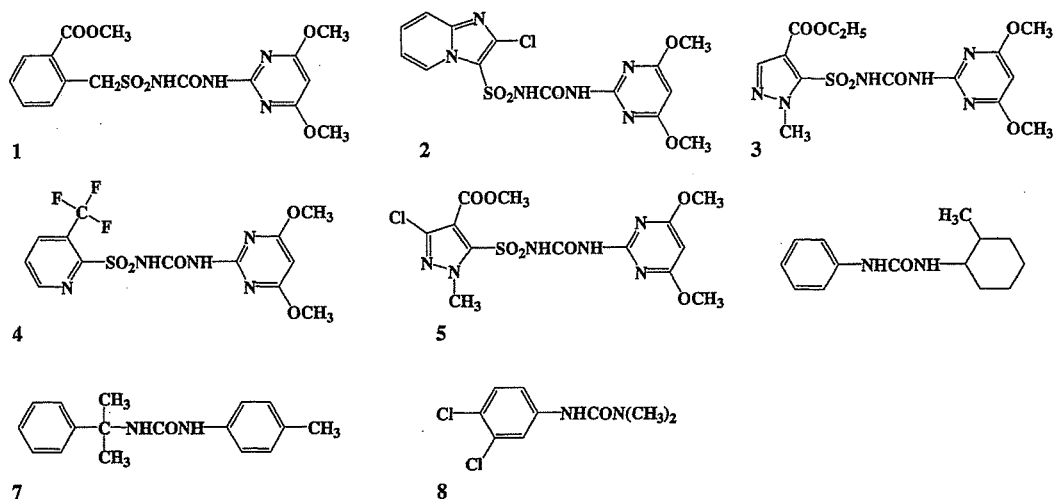


Fig. 1. Structures and common names of the eight herbicides. 1: Bensulfuron-methyl; 2: imazosulfuron; 3: pyrazosulfuron-ethyl; 4: flazasulfuron; 5: halosulfuron-methyl; 6: siduron; 7: dymron; 8: diuron (DCMU).

extremely strong UV or visible light absorption that would allow selective and high-sensitivity detection. For confirmatory and quantitative trace analysis of compounds having thermal instability or extremely low volatility, such as the compounds of interest in this study, the use of LC–MS is required. LC–MS offers chromatographic separation without thermal decomposition, high sensitivity, mass selectivity and structural information. There is increasing demand for accurate detection and characterization of herbicides, in order to evaluate their levels in the environment. Therefore, the establishment of an accurate multicomponent analysis method is of practical importance.

The herbicides investigated here are in widespread use in Japan, but there have been few reports describing measuring methods or estimating quantities of these herbicides found at different locations. Therefore, it is necessary to quickly develop suitable analytical methods, which must have high selectivity and high sensitivity, for the identification and measurement of compounds containing sulfonylureas and ureas. We have developed a new LC–MS methodology for quantitation of these herbicides in various kinds of water, such as tap water, and raw water, etc.

There have also been few reports concerning recovery rates obtained by evaluating the differences in an SPE cartridge. We report here the results of analysis of water samples, including pure filtered water, tap water and river water by an SPE using PS2, C<sub>18</sub> and Oasis, and using LC–ESI–MS in the positive ionization mode.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemicals

Common names and structures of the five sulfonylureas and three ureas evaluated here are shown in Fig. 1. Analytical grade standard bensulfuron-methyl (99.7%), imazosulfuron (99.7%), pyrazosulfuron-ethyl (99.9%),

halosulfuron-methyl (100%), siduron (98.9%), dymron (100.0%) and diuron (100.0%) were purchased from Wako Osaka, Japan. Analytical grade standard flazasulfuron (99.9%) was purchased from Hayashi, Osaka, Japan.

Acetonitrile and methanol used as HPLC grade solvents were purchased from Wako Osaka, Japan. Acetic acid was purchased from Wako. Deionized water used for sample preparation and LC mobile phase was prepared by a Milli-Q water purification system (Millipore, Bedford, MA, USA).

### 2.2. LC–ESI–MS analysis

LC was carried out using an Agilent 1100 series (Agilent, Waldborn, Germany) instrument equipped with a Rheo-

Table 1  
SIM Conditions for monitoring five sulfonylureas and three ureas in water, along with retention times

Compound	$M_r$ MW	Channel mass		Retention time (min)
		$m/z$	Composition	
Bensulfuron-methyl	410.4	411	M + H	12.396
		412	M + 2H	
Imazosulfuron	412.8	415	M + 3H	12.621
Pyrazosulfuron-ethyl	414.4	415	M + H	14.846
		437	M + Na	
Flazasulfuron	407.3	408	M + H	12.611
		409	M + 2H	
Halosulfuron-methyl	434.8	435	M + H	15.494
		457	M + Na	
Siduron	232.3	233	M + H	13.978
		255	M + Na	
Dymron	268.4	269.1	M + H	16.171
		291.1	M + Na	
Diuron (DCMU)	233.1	233	M + H	10.924
		255	M + Na	