名古屋市内河川及び海水中残留農薬の 月間変動に関する多変量解析

平生 進吾^{1,2)}, 長谷川 瞳¹⁾, 鈴木 茂²⁾

¹⁾名古屋市環境科学調査センター (〒457-0841 愛知県名古屋市南区豊田5-16-8)

²⁾中部大学大学院応用生物学研究科 (〒487-8501 愛知県春日井市松本町1200)

[平成30年 5 月29日受付, 平成30年10月18日受理]

Multivariate Analysis in Monthly Variation of Pesticides Residues in River and Sea Waters in Nagoya City

Shingo HIRAO^{1,2)}, Hitomi HASEGAWA¹⁾ and Shigeru SUZUKI²⁾

¹⁾Nagoya City Environmental Science Research Institute
(5-16-8 Toyoda, Minami, Nagoya, Aichi 457-0841)

²⁾Graduate School of Bioscience and Biotechnology, Chubu University
(1200 Matsumoto, Kasugai, Aichi 487-8501)

[Received May 29, 2018; Accepted October 18, 2018]

Summary

Eighteen kinds of pesticides at ten sites of rivers and five sites of a bay in Nagoya City were measured every month in 2017 by liquid chromatography tandem-mass spectrometry (LC/MS/MS). The concentrations of the pesticides fluctuated in months and seasons. Also, the concentration profiles of the pesticides fluctuated between months. The data obtained between April and July were analyzed by multivariate analysis. By a cluster analysis, a kind of the multivariate analysis, concentration profiles of the pesticides were discriminated into three types of waters collected in river, sea and the intermediate between river and sea. By the principal component analysis, another kind of the multivariate analysis, the factor 1 was mostly affected by Tricyclazole, Cumyluron and some other pesticides. By the factor analysis, a kind of the multivariate analysis, the common factors affecting pesticides concentration were suggested to be three: the primary factor might be pesticides applied to rice farming, the secondly factor might be those applied to fruit growing, and the third factor might be those applied to vegetable cultivation and fattening pens.

Key words: pesticides, LC/MS/MS, environmental water, multivariate analysis

1. はじめに

今日では、病気の予防や除虫・除草など農業の効率化を目的として農作物の生産には、農薬の使用は欠かせないものとなっている。農薬の出荷量は、平成以降減少し続けているものの、近年ではほぼ横ばいであり、概ね合計で20万トン程度である¹⁾。一方で、ネオニコチノイド系農薬のように新たに登録される農薬もあり、現在では登録が失効されたものも含めれば農薬としての種類は、増え続けている。特に、毒性などの人体等への影響が明瞭なチウラムやシマジンなどの農薬には、環境基準が設けられている²⁾。その一方で、これら以外の基準が設けられていない農薬の場合、環境監視が十分にされていないため、農薬の過剰もしくは不適正な使用があった場合、環境中の存在量を計測することや生態系への影響(環境リスク)は適切に評価することができない。

農薬は、非常に多くの種類があるため、それらの評価を行うため

にGC/MSやLC/MS/MSなどを用いた様々な同時分析法が検討されてきた^{3,4)}。また、環境省では、毎年化学物質環境実態調査を実施し、農薬類や化成品などの化学物質全般の環境調査を行なっている。例えば、平成24年度の調査において、ベンゾイミダゾール系農薬であるカルベンダジムがほぼ全国で観測された⁵⁻⁸⁾。カルベンダジムは、現在農薬として失効されているにもかかわらず、他の農薬であるペノミルやチオファネートメチルなどが加水分解することで生成することが知られており、土壌における半減期が6～12ヶ月と分解しにくく、さらに土壌等に吸着されやすいため、環境中への残留性が高いと考えられる⁹⁾。また、イソウロンやジウロンなどの尿素系農薬も、環境中における半減期が500日以上と長期に亘って環境に影響を及ぼすと考えられる^{10,11)}。

一般に、農薬類の調査日程は、農薬の排出量が最大となることが想定される春先から夏までの時期に行うことが多い^{12,13)}。一方で、農薬類の排出量が少ないことが想定されている冬も含めた、月

間毎や2週間に1度程度の頻度ではほぼ年間を通じて測定した結果を報告した例もある¹⁴⁻¹⁸⁾。それらの中で、GC/MSやLC/MS/MSを用いて、プロモブチドなどのアミド系農薬やチオベンカルブなどのカーバメート系農薬、アセタミプリドなどのネオニコチノイド系農薬について、分析対象としている。一方で、農薬は、近年においても新たな農薬が登録され続けており、現在でも様々な分析手法や環境動態の検討が行われている。さらに、非常に多くの種類があるため、それらの評価を行うために一斉同時分析の検討も成されてきた¹⁹⁻²¹⁾。それらの中で、ベンゾイミダゾール系農薬や尿素系農薬に加えて、フェノブカルブなどのカーバメート系農薬やトリシクラゾールなどのステロール生合成阻害剤などの多くの農薬類を分析対象としていた。その結果、河川水や海水からジウロンやダイムロンが比較的濃度が高く検出され、フェノブカルブやテブチウロン、プロボクスルなどの農薬類も観測されていた^{19, 20)}。例えば、フェノブカルブは、水質の条件によっては半減期が1年以上と比較的安定であり²²⁾、容易に分解しないことから、環境中である程度の濃度で存在していると推察される。また、我々は、カルベンダジム、イソウロン、ジウロン及びダイムロンの農薬について、名古屋市内の河川及び海域における濃度の計測を行った結果、農薬毎に高濃度となる時期が微妙に異なり、その時期は推奨されている農薬の使用時期と概ね一致することを明らかにした²³⁾。さらに、農薬の使用時期ではない冬季であっても、夏季と比較して低濃度ながらも検出されることもわかった。これらのことは、これら以外の世間で広く使用されている農薬の中で、比較的半減期の長い農薬についても同様な傾向を示すことが推測された。加えて、これまで、濃度変動などを解析するだけでは観測が困難である、農薬類の環境中における分解物等の挙動追跡や特異性成分の探索、試料間の二群間比較などを目的として、主にクラスター分析及び主成分分析といった多変量解析が行われた^{24, 25)}。また、農薬類以外の環境測定の結果に対しても、クラスター分析及び主成分分析による解析の結果、地下水の水質特性や類型化、マーカー成分の抽出などが報告されてきた²⁶⁻²⁸⁾。

そこで本研究では、過去に計測を行ったカルベンダジムなどの4

種の農薬に加えて、Table 1に示すような同時に一斉分析が可能なカルバリルやフェノブカルブなどの14種類の農薬も含めた、名古屋市内の河川及び海域中における濃度の計測を行い、農薬類の経月変化を明らかにすることとした。さらに、得られた結果を基にして、農薬類の濃度の月間変動などを解析するだけでは観測が困難な、環境中における農薬類の濃度に影響を及ぼす諸因子を明らかにすることを目的として、主成分分析や因子分析などの多変量解析を行った。

2. 方法

2. 1 試薬

ブランク水などに使用した超純水は、超純水製造装置（オルガノPURELAB Ultra）で精製した水を使用した。メタノールはLC/MS用（関東化学、東京）を用いた。内標準物質として、ジウロン-*d*₆（和光純薬工業、大阪）を用いた。10 mgのジウロン-*d*₆を採り、メタノールで100 mLに希釈して100 mg/Lのサロゲート標準原液を調製した。さらに、このサロゲート標準原液から段階的に希釈して、500 µg/Lサロゲート標準メタノール溶液を調製した。農薬標準試薬として、PL2005農薬LC/MS Mix I, II, III及び4（各20 µg/mLアセトニトリル溶液、林純薬工業、大阪）を用いた。これらの標準試薬からそれぞれ1 mLずつ分取し、メタノールで100 mLに希釈して、0.2 µg/mL（200 µg/L）メタノール混合中間標準液を調製した。さらに、中間標準液を段階的に希釈して、0.10 µg/Lから100 µg/Lを調製した。その際、0.10 µg/Lから100 µg/Lの標準液それぞれに対して500 µg/Lジウロン-*d*₆サロゲート標準メタノール溶液を4 µg/Lになるように添加した。固相抽出カートリッジとして、Oasis HLB Plus LP（ウォーターズ、Milford, MA, USA）を使用した。

2. 2 装置及び分析条件

Fig. 1に従って、測定を行った。また、水質試料からの抽出には、GLサイエンス製全自動固相抽出装置（アクアトレース ASPE-799）を用いた。

Table 1 Target pesticides, those use and the main application crops

Pesticides name	Use	The Main Application Crops
Oxamyl	Carbamate based insecticide	Cucurbitaceae
Carbofuran-3-hydroxy	Metabolite of carbamate insecticide	Rice Plant
Propoxur	Carbamate based insecticide	Livestock
Carbaryl	Carbamate based insecticide	Fruit Tree, Vegetables
Fenobucarb	Carbamate based insecticide	Rice Plant
Cumyluron	Urea based herbicide	Rice Plant
Tepraloxymid	Cyclohexanedione based herbicide	Vegetables
Tebufenozide	Benzoyl hydrazide based insecticide	Fruit Tree, Rice Plant
Triflumizole	Imidazole based fungicide	Fruit Tree, Vegetables, Rice Plant
Carbendazim	Benzimidazole based fungicides (Lapse) Decomposition products of Benomyl and Thiophanate methyl	Vegetables, Rice Plant, Fruit Tree
Vamidothion	Organophosphorus insecticide (Lapse)	Rice Plant, Vegetables
Tricyclazole	Blast fungicide	Rice Plant
Diflubenzuron	Urea based insect growth inhibitor	Fruit Tree, Vegetables
Isouron	Urea based herbicide	Tree
Diuron	Urea based herbicide	Fruit Tree, Rice Plant
Dymuron	Urea based herbicide	Rice Plant
Tebuthiuron	Urea based herbicide	Tree
Oxaziclomefone	Oxazinone herbicides	Rice Plant

LC-MS/MS 測定は Alliance2695/Micromass Quattro micro API (ウォーターズ, Milford, MA, USA) を用い、定量は ESI-Positive-SRM により行った。測定条件を Table 2 に示す。サロゲート標準ジウロン-*d*₆ による注入量補正等を行い、各農薬を定量した。

2. 3 調査試料

2017年の1月から12月まで毎月、Fig. 2に示す河川10地点と海域5地点の計15地点で採取した。採水瓶には1Lのポリプロピレン製瓶を用い、密栓して試験室に持ち帰り、冷蔵保管(4℃)した。採水後、1週間以内に前処理を行った。なお、試料の採水時および保管時において、測定対象とした農薬類の器具等への吸着や分解による損失の影響は認められなかった。

一般に、名古屋市西部には、田畑が広がっており、No.10の新川の上流域には、特に田畑が多い。その一方で、No.3やNo.4の堀川のようにほぼ都市部を流れており、流域にあまり田畑が見られない河川もある。

2. 4 多変量解析ソフト

主成分分析や因子分析などの多変量解析には、College Analysis Ver.6.7 (フリーソフト) を使用した。

3. 結果と考察

3. 1 農薬類の分析方法の検出下限値 (MDL), 定量下限値 (MQL), 添加回収率及び CV 値

名古屋市内から採取した河川水 (No.10) に 1 µg/L 標準メタノール溶液を 1 mL 添加して、18成分の農薬類それぞれの MDL, MQL, 添加回収率及び CV (n = 7) を求めた。なお、MDL 及び MQL の算出には、「化学物質環境実態調査実施の手引き (平成27年度版)」に従った。また、海水 (No.11) に 1 µg/L 標準メタノール溶液を 1 mL 添加して、18成分の農薬類それぞれの添加回収率及び CV (n = 7) を求めた。その結果を Table 3 に示す。河川水については、18成分の農薬類を添加量の概ね79 ~ 112%の範囲で再現性良く回収す

ることができた。さらに、海水については、18成分の農薬類を添加量の概ね75 ~ 107%の範囲で再現性良く回収することができた。

3. 2 農薬類の濃度調査結果の概要

Fig. 3に全15測定地点の全対象農薬類を合計した濃度についての2017年1月から12月の月別変化を示す。年間で対象農薬類が高い濃度を示している時期は、4月から7月で連続しており、一般に年間

Table 2 Measurement conditions of LC/MS/MS

LC Condition			
LC	Waters Alliance2695		
Column	Ascentis Express C18 (10 cm × 2.1 mm, 2.7 μm, Sigma-Aldrich)		
Column Temp (°C)	40		
Flow Rate	0.2 mL/min		
Mobile Phase	A) Water	B) Methanol	
Gradient Profile	Time (min)	A (%)	B (%)
	0.0	80	20
	1.0	55	45
	3.5	55	45
	6.0	50	50
	8.0	45	55
	17.5	5	95
	24.0	80	20
	30.0	80	20
Injection volume (μL)	10		
MS Condition			
MS	Quattro micro API		
Ionization mode	ESI-positive-SRM		
Capillary voltage (kV)	3		
Source Temp. (°C)	100		
Desolvation Temp. (°C)	350		
Desolvation Gas (L/hr)	700		
Cone Gas (L/hr)	50		
Monitor Pesticides			
Pesticides name	Monitor ion	Cone voltage (V)	Collision Energy (eV)
Vamidothion	288 > 166	25	15
Carbofuran-3-hydroxy	238 > 181	25	10
Carbendazim	192 > 160	30	20
Tricyclazole	190 > 163	40	30
Tepraloxymid	245 > 117	25	20
Propoxur	210 > 168	20	10
Tebuthiuron	229 > 172	30	20
Isouron	212 > 167	30	15
Carbaryl	202 > 145	20	10
Oxamyl	237 > 72	15	15
Diuron	233 > 72	30	20
Diuron- <i>d</i> ₆ (Surrogate)	239 > 78	30	20
Fenobucarb	208 > 95	15	15
Dymuron	269 > 151	25	15
Cumyluron	303 > 185	30	15
Diflubenuron	328 > 158	10	20
Tebufenozide	353 > 133	15	20
Triflunizole	346 > 278	20	10
Oxaziclomefone	376 > 190	25	15

Fig. 1 Analysis scheme of the pesticides in environmental water

No	Water Sampling Points	
	Name	River Name
01	Arako River Pump Station	Arakogawa
02	Tokai Bridge	Nakagawa Canal
03	Koshio Bridge	Horikawa
04	Minato New Bridge	Horikawa
05	Hinode Bridge on Shin-Horikawa River	Shin-Horikawa
06	Doutoku Bridge	Yamazakigawa
07	Tenpaku Bridge	Tenpakugawa
08	Chidori Bridge	Tenpakugawa
09	Omori Bridge	Yadagawa
10	Hinode Bridge on Shinkawa River	Shinkawa
	Name	Sea Name
11	Shiomi Pier West	Nagoya Port
12	Shonai River Estuary	Nagoya Port
13	Shiomi Pier South	Nagoya Port
14	Fujimae Flats	Nagoya Port
15	Garden Pier	Nagoya Port

Fig. 2 Water sampling points in Nagoya city

Fig. 3 Monthly change in total concentrations of the pesticides summed over the all sampling points

で最も農薬が使用される時期と一致している。1月においても高い濃度を示しているが、その後の月である2月はあまり高くはないため、通常農薬を使用される時期を逸脱していることも考慮して一過性のものであると推察した。そこで、Fig. 4に2017年4月から7月の測定地点毎の農薬類の濃度分布を示す。

年間で対象農薬類が高い濃度を示している時期である4月から7月の月別のデータを比較して、各農薬の分布を評価した。2017年4月 (April 2017) の結果では、最も濃度が高い地点が No.10であり、No.1や No.3, No.8も次いで高濃度を示している。その農薬類の分布を見ると、テブチウロン (Tebuthiuron) が最も多く、オキサミル (Oxamyl) やジウロン (Diuron) も次いで多いことがわかった。加えて、この傾向は、全ての採取地点において、濃度の多寡に関わらず同様であることもわかった。

5月 (May 2017) の結果を見ると、4月の傾向とは異なり、No.1が抜きん出て高い濃度を示しており、テブチウロンが主成分である。

6月 (June 2017) の結果を見ると、No.10が最も高く、ダイムロン (Dymuron) が主成分となり、テブチウロンの比率が低下している。

7月 (July 2017) の結果を見ると、No.1でテブチウロンの比率は非常に高いものの、それ以外の地点においては、テブチウロンと共にカルベンダジム (Carbendazim) やオキサミルやジウロンの比率が高くなる傾向が見られた。また、いずれの測定月においても、河川中の農薬の濃度は、海域中の濃度よりも常に高い傾向を示していた。なお、バミドチオン (Vamidothion)、3-ヒドロキシカルボフラン (Carbofuran-3-hydroxy)、テブラロキシジム (Tepaloxymid) 及びジフルベンズロン (Diflubenzuron) の4種の農薬は、4月から7月のみならず年間を通じてほとんど観測されなかった。これらの結果から、農薬の濃度は、全ての地点で毎月常に同程度では無いだけでなく、その検出された農薬の濃度分布も常に一定でなく、農薬の使用時期などの諸要因が影響を及ぼしている可能性を示唆された。そこで、水質中の農薬の分布に影響を及ぼしている要因を明らかにするため、年間で最も農薬の濃度が高い時期が連続している4月から7月の各農薬類のデータを使って多変量解析 (Multivariate Analysis) を試みた。その際には、ほとんど検出されなかったバミドチオン、3-ヒドロキシカルボフラン、テブラロキシジム及びジフルベンズロンの4成分は、多変量解析から除外して、残り14成分の農薬類を変量とした。今回、4月から7月までの4ヶ月間に各月

に採取された15地点において、それぞれ14の変量を持つ60個のデータを用いて、多変量解析を行った。

3. 3 クラスタ分析

Fig. 5に、探索的多変量解析の手法の一つである階層クラスタ分析 (Hierarchical Cluster Analysis)²⁹⁻³¹⁾の結果を示す。なお、クラスタ間の距離測定方法として、ワード法 (Word Method) を用いた。Fig. 5から、縦軸の距離10で大きく2つのクラスタ (Cluster A 及び B) に分類できると考えられる。さらに、クラスタ B の中で、距離4で2つのクラスタ (Cluster B-1及び Cluster B-2) に分類できると考えられる。クラスタ A を構成するデータは、採取月に依存していないが、ほとんど河川の試料 (No.01-10) から構成されている。さらに、クラスタ B-2は、海域の試料 (No.11-15) で占めており、クラスタ B-1は、河川と海域が混在している。以上のことから、今回の観測されたクラスタは、主に河川と海域の性質をある程度反映した分類であると考えられるものの、それ以外の因子が寄与しているかについては十分に読み取ることができなかった。なお、6月のNo.10のデータ (10-Jun.) は、どのクラスタからも孤立していた。

3. 4 主成分分析

Fig. 6に主成分分析 (Principal Component Analysis)^{29, 32, 33)}によって得られた、第一主成分及び第二主成分の主成分得点 (Principal Component Scores) の散布図を示す。なお、各変量は、直交座標として図示していることから、互いに独立していると仮定している。また、今回のそれぞれの変量は、絶対値が互いに大きく異なっており、そのまま用いると絶対値の大きな変量の影響が不当に大きくなるため、規格化 ($[(\text{変量}) - \text{【平均値】}] / \text{【不偏標準偏差】}$) した

値を用いた。Fig. 6-1の主成分得点の散布図から、横軸の第一主成分の寄与率 (基のデータの反映率) は28.5%であり、縦軸の第二主成分の寄与率は25.9%であった。従って、この散布図は、基のデータの54.4%の情報を反映している。測定データは、おおよそ原点付近に集中していることが観測できた一方で、6月のNo.10のデータ (10-Jun.) は、クラスタ分析の結果と同様にその他の測定データに対して孤立していることがわかった。そこで、原点付近を拡大した散布図を Fig. 6-2に示す。概ね3つの領域に分類することが確認でき、その領域を構成する測定データは、クラスタ分析とほぼ同様の測定データを示していた (Cluster A, Cluster B-1及び Cluster B-2)。Cluster A と Cluster B-1を比較すると、第一主成分からの影響の差異がほとんど無く、第二主成分からの影響をそれぞれ正負逆に受けていることがわかる。一方、Cluster B-2は、Cluster A 及び Cluster B-1よりも、第一主成分からの影響が大きいことが確認できた。そこで、第一主成分及び第二主成分と変量 (各農薬類の濃度) との関係を図示した因子負荷量 (Factor Loading) を Fig. 7に示す。Fig. 7から、概ね4つの因子に分類できると考えられる (Factor 1-4)。Factor 1は、トリシクラゾール (Tricyclazole) やクミルロン (Cumyluron) などを含んでおり、第一主成分に対して強い負の影響を与えているが、第二主成分に対しては若干の負の影響を与えるに留まっている。Factor 2は、フェノブカルブ (Fenobucarb) やカルバリル (Carbaryl) を含んでおり、第一主成分にはあまり影響を与えていないが、第二主成分に対してある程度の負の影響を与えている。Factor 3は、オキサミル (Oxamyl) やジウロン (Diuron) などを含み、第一主成分に対してある程度の正の影響を与えている一方で、第二主成分に対して最も強い負の影響を与えている。Factor 4は、テブフェノジド (Tebufenozide) やテブチウロン (Tebuthiuron) を含んでおり、第一主成分に弱い正の影響を与え、第二主成分にも

Table 3 MDL, MQL and recovery rate of the pesticides in river water, and recovery rate of the pesticides in sea water

Pesticides Name	River Water (n=7)				Sea Water(n=7)	
	MDL ($\mu\text{g/L}$)	MQL ($\mu\text{g/L}$)	Recovery Rate (%)	CV (%)	Recovery Rate (%)	CV (%)
Vamidothion	0.0014	0.0035	85	8.2	81	2.6
Carbofuran-3-hydroxy	0.0019	0.0049	113	8.7	104	2.6
Carbendazim	0.0014	0.0037	95	0.48	102	5.1
Tricyclazole	0.00084	0.0022	101	2.3	96	4.7
Tepraloxym	0.00076	0.0019	94	4.2	85	4.1
Propoxur	0.00039	0.0010	98	2.1	88	3.5
Tebuthiuron	0.00081	0.0021	104	2.0	97	7.5
Isouron	0.0016	0.0041	98	6.7	100	4.0
Carbaryl	0.00059	0.0015	103	2.4	87	2.6
Oxamyl	0.0025	0.0064	112	5.8	107	7.0
Diuron	0.0019	0.0050	104	2.7	93	9.5
Fenobucarb	0.0013	0.0033	96	3.1	99	3.8
Dymuron	0.0018	0.0045	96	0.97	78	6.5
Cumyluron	0.00036	0.00092	81	2.3	80	2.3
Diflubenzuron	0.0014	0.0036	105	6.9	101	3.2
Tebufenozide	0.0013	0.0034	99	6.8	93	1.7
Triflumizole	0.0025	0.0063	110	4.7	99	2.2
Oxaziclomefone	0.0010	0.0026	79	5.9	75	2.9

Fig. 4 Pesticide concentrations in 15 sampling points every month between April and July in 2017

弱い負の影響を与えている。

Fig. 6及び Fig. 7を総合的に評価すると、Fig. 6のクラスターにおいて、Cluster Aや Cluster B-1は、オキサミルなどの Factor 3から強い影響を受け、クラスターとして特徴付けられている。一方で、Cluster B-2は、Factor 1を構成するトリシクラゾールやクミルロンが影響を及ぼしていると考えられる。加えて、ある程度明確な因子が複数存在しており、その因子が強弱様々に作用して各農薬の濃度などに影響を及ぼしていることを因子負荷量が示唆している。しかしながら、主成分分析の第一主成分や第二主成分は、原理的に内在する因子の合成であることが多く、明確な因子の抽出が困難である。今回も、ある程度の因子の予想を行ったが、各因子間の差異は必ずしも明確ではなく、因子が意味するものは依然として不明である。そこで、通常、分析データからは、読み取ることが困難である内在する因子を抽出するために、多変量解析の一つである因子分析 (Factor Analysis) を試みた。

3. 5 因子分析

因子分析^{29, 34, 35)}により、各変量が複数の因子からの影響を受けて濃度が決められていると仮定して、その因子の数や影響の程度などの解析を行った。即ち、以下の一般式で定義される、共通因子を求めた。

$$【各変量の観測値】 = a_1 \times f_1 + a_2 \times f_2 + \dots + a_i \times f_i + e$$

a_i : i 因子の因子負荷量

f_i : 共通因子 i (因子得点 i)

e : 誤差 (独自因子)

Fig. 8に、内在する共通因子数と相関行列固有値との比較 (スクリープロット) を示す。スクリープロットを用いて因子数の決定を行う際に、代表的な手法としてカイザー-ガットマン基準 (Kaiser-Guttman rule)、スクリープロット基準 (Scree Plot rule) 及び累積寄与率が0.5に到達するところまででもって因子数を決定する方法

Fig. 5 Dendrogram of cluster analysis

Fig. 6-1 Principal component scores of first and second principal component character assigned to the marked point shows the number of the sampling site and month of the sampling

Fig. 6-2 Principal component scores of first and second principal component within the range of -3 to 3 at first principal component, and the range of -4 to 3 at second principal component character assigned to the marked point is the same as Fig.6-1

がある。カイザーガットマン基準は、相関行列固有値が1以上のものを因子数とする基準であり、その基準からすると Fig. 8から、共通因子数は4つになる。また、スクリープロット基準は、プロットの傾きが急激に変化するところまでを因子数と決定するものであり、その基準からすると Fig. 8から共通因子数は3つとなる。また、Table 4に共通因子数を5と仮定して因子分析により得られた累積寄与率を示す。Table 4から、累積寄与率が0.5に到達する因子数は、累積寄与率が0.592である、3つの共通因子数の場合が相当していることがわかる。以上のことから、共通因子数は3つが妥当と判断した。Table 5に、共通因子数を3としたときの因子分析により得られた、変数である14成分の農薬類の因子負荷量を示す。なお、因子分析の際の各種条件として、因子負荷量推定法として最尤法(Likelihood Method)、因子得点推定法として回帰推定(Regression Estimation)、回転として変量同士が独立していると仮定しているバリマックス回転(Varimax rotation)を設定した。Table 5から、

オキサジクロメホンやトリシクラゾール、ダイムロンなど5種の農薬が共通因子1に対する因子負荷量が高く、ジウロンやオキサミルなど5種の農薬が共通因子2に対する因子負荷量が高く、カルバリルなど3種の農薬が共通因子3に対する因子負荷量が高くなっていることがわかった。また、テブチウロンは、どの共通因子とも因子負荷量が低く、共通因子とは異なる独自因子から影響を及ぼされていることもわかった。共通因子1について、構成する5種の農薬類に共通する要素として、適用作物として稲があり、実際に稲などに使用される例が多いことがわかった³⁶⁻⁴⁰⁾。同様にして、共通因子2について、共通する要素を勘案すると、果樹に使用されていることが多いことがわかった。さらに、共通因子3については、野菜や家畜などへの適用が多いことがわかった。従って、これらの共通因子は、それぞれの共通因子を構成する農薬類に共通する要素から推察して農薬の適用作物の違いを反映していると考察できた。なお、名

Fig. 7 Factor loading of first and second principal component

Fig. 8 Scree Plot of factor analysis

古屋市における販売目的で作付け(栽培)した作物の種類別作付(栽培)面積は、「稲」の33,778アール(構成比72.6%),次いで「野菜類」が7,438アール(同16.0%)で2位,「果樹類」が3,987アール(同8.6%)である⁴¹⁾。このことから、名古屋市全域では、稲作の水田が非常に多いことがわかる。一方で、名古屋市内には大規模なゴルフ場は存在しないため、ゴルフ場農薬の大規模な流出はほとんどないと考えられる。この名古屋市における作物の種類別作付面積のデータと比較して、いずれの因子についても名古屋市で現実には作付けがされている作物であり、因子分析の結果と必ずしも矛盾していない。一方、共通因子1に含まれるフェノブカルブについては、共通因子3にある程度の因子負荷量を有しているが、実際に豆科やナス科などの野菜にも使用されていることを反映していると考えられる。また、共通因子2に属するジウロンについても、果樹だけでなく豆科やナス科などへの適用がわかっており、因子負荷量とある程度の一致が見

Table 4 Contribution rate and cumulative contribution rate of factor analysis at 5 factors

	Common Factor				
	1	2	3	4	5
Contribution Rate	0.266	0.184	0.142	0.074	0.032
Cumulative Contribution Rate	0.266	0.450	0.592	0.665	0.697

Table 5 Factor loading in factor analysis at 3 factors

		Factor				
		Common				Uniqueness
		1	2	3	Commonality	
P e s t i c i d e s	Oxaziclomefone	0.974	-0.086	-0.117	0.970	0.030
	Tricyclazole	0.961	-0.052	0.101	0.937	0.063
	Dymuron	0.938	-0.08	-0.128	0.902	0.098
	Fenobucarb	0.665	0.091	0.385	0.599	0.401
	Cumyluron	0.633	0.016	0.056	0.405	0.595
	Diuron	-0.071	0.925	0.228	0.912	0.088
	Oxamyl	-0.094	0.915	0.303	0.939	0.061
	Isouron	-0.051	0.464	0.255	0.283	0.717
	Tebufenozide	-0.034	0.463	-0.029	0.217	0.783
	Triflumizole	0.085	0.427	0.024	0.191	0.809
	Carbaryl	0.188	-0.141	0.972	1.000	0.000
	Propoxur	0.007	0.231	0.581	0.391	0.609
	Carbendazim	-0.052	0.334	0.550	0.417	0.583
	Tebuthiuron	-0.007	0.241	0.005	0.058	0.942
Contribution Rate		0.261	0.184	0.142		
Cumulative Contribution Rate		0.261	0.445	0.587		

Table 6 Summary of multivariate analysis results

Multivariate Analysis	New Finding
Cluster Analysis	(1) three clusters are found. (2) two clusters are belong to river waters, the other cluster is belong to sea waters.
Principal Component Analysis	(1) three clusters are found with the principal component scores. (2) four factors are found with factor loadings. (3) one of the factors is mostly affected by Tricyclazole and Cumyluron.
Factor Analysis	(1) three factors are found. (2) the primary factor might affect to pesticides applied to rice farming. (3) the secondly factor might affect to pesticides applied to fruit growing. (4) the third factor might affect to pesticides applied to vegetable cultivation and fattening pens.

られる。これら以外の農薬についても、因子負荷量の傾向がフェノブカルブやジウロンと同様に、複数の用途に使用されている事実を概ね反映していることがわかった。独自因子の影響が強いテブチウロンについては、公園や庭園などに使用される除草剤であるが、独自因子がそれを反映しているかは不明である。

Table 6に、3種の多変量解析によって得られた知見をまとめた。クラスター分析では、試料水が3つのクラスターに分類できた。また、主成分分析では、クラスター分析と同様な結果が得られ、クラスター毎の分類の原因となる農薬類の推定がある程度可能となった。さらに、因子分析により、農薬類が使用される適用作物をある程度反映した、共通因子が内在していることが推察できた。

要 約

本研究では、LC/MS/MSにより河川や海域などの環境水中に残留している農薬の濃度を定量した。2017年の1年間の月別変化を観測すると、農薬を使用する時期とある程度連動していることがわかった。一方で、その検出される農薬の種類は、毎月常に一定ではないことがわかり、またそれらの組成比が何らかの要因に従って変化することが推察された。また、高濃度を示す地域や低濃度である地域など、地域の違いも明らかとなった。特に、4月から7月の結果は、年間を通して高い濃度を示しており、農薬を最も使う時期と合致している。これらの月別の変化や地域ごとの違いが起こる要因について、多変量解析による解析を試みた。クラスター分析により、3つのクラスターが見られ、河川や海域に起因して特徴付けられている可能性が示唆された。さらに、主成分分析により、クラスター分析と同様に3つのクラスターの存在する可能性が示唆されただけでなく、トリシクラゾールやクミルロンなどのそれぞれの農薬類の多寡が濃度の変動に寄与していることがわかった。加えて、因子分析を行った結果、通常計測することが困難な農薬類の適用作物の違いが構成要因として内在すると推察され、それらの諸要因を起因として、環境中の濃度に影響を及ぼしていることが示唆された。

文 献

- 農林水産省資料 農薬の生産・出荷量の推移（平成元～28農薬年度）
- 水質汚濁に係る環境基準（環境庁告示第59号，昭和46年12月28日）
- Takahashi, Y. and Onodera, S.: Laboratory procedure for analysis of volatile semi-and hardly-volatile pesticides in drinking water. *Journal of Environmental Chemistry*, **25**, 167-176 (2015)
- Takenouchi, T. and Aoi, T.: Determination of drift of Neonicotinoid insecticide Thiacloprid caused by aerial spraying by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Chemistry*, **26**, 27-32 (2016)
- 化学物質分析法開発調査報告書（平成19年度），2-メトキシカルボニルアミノベンゾイミダゾール（別名：カルベンダジム），1301-1317（2007）
- 化学物質分析法開発調査報告書（平成19年度），N-[1-(N-ブチルカルバモイル)-1H-2-ベンゾイミダゾリル]カルバミン酸メチル（別名：ベノミル）；2-メトキシカルボニルアミノベンゾイミダゾール（別名：カルベンダジム），1123-1141（2007）
- Hirao, S. and Watanabe, M.: A study on the analysis for Benomyl by LC/MS. *Annual Report of Nagoya City Environmental Science Research Institute*, **38**, 47-51 (2008)
- 平成24年度版 化学物質と環境－初期環境調査－（2012）
- 環境保健クライテリア（Environmental Health Criteria: EHC）日本語抄 No.148 ベノミル（Benomyl），No.149：カルベンダジム（Carbendazim），国際化学物質安全性計画（International Programme on Chemical Safety: IPCS）（1993）
- 水質汚濁に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料 イソウロン（環境省，平成29年9月26日告示）
- 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料 ジウロン（環境省，平成25年9月11日告示）
- 永井里央，長井一文，今泉圭隆：水田農薬を対象とした排出推定モデルの甲突川への適用，*Annual report of Kagoshima Prefectural Institute for Environmental Research and Public Health*, **13**, 105-108 (2012)
- Matsumoto, G., Koga, T., Noriyama, S., Fujikawa, K., Ishibashi, Y. and Baba, Y.: Runoff of pesticides around the paddy area. *Annual report of the Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences*, **41**, 92-96 (2014)
- Kondoh, H., Fukuyama, R. and Liu, A.: Simultaneous determination of pesticides and their seasonal variation in Ishikari river basin. *Journal of Environmental Chemistry*, **11**, 253-266 (2001)
- Yoshida, M. and Fujimori, K.: The study of pesticide in the river

- water around the paddy area. *Bulletin of the Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences*, **2**, 28-36 (2005)
- 16) Yoshioka, T., Kenmotsu, K., Fujiwara, H., Nakagiri, M., Maeda, D., Takano, H. and Fujita, K.: Environmental survey of pesticides in the river water of Okayama. *Annual report of Okayama Prefectural Research Center of Environmental Science and Public Health*, **33**, 65-72 (2009)
 - 17) Goto, Y., Sato, T., Narushima, T and Takahashi, Y.: Annual behavior of pesticides in river and tap waters in Niigata city. *Journal of Environmental Chemistry*, **19**, 487-495 (2009)
 - 18) Sato, M., Uemura, H., Kosaka, K., Asami, M. and Kamata, M.: Survey of pesticide concentrations, including Neonicotinoids, in the Sagami river, its tributaries and tap water. *Journal of Japan Society on Water Environment*, **39**, 153-162 (2016)
 - 19) Ninomiya, K.: Study on simultaneous analysis of pesticides by LC/MS/MS. *Annual Report of Yokohama Environmental Science Research Institute*, **33**, 47-51 (2009)
 - 20) Ninomiya, K., Inukai, M., Koichi, Y., Shimomura, K. and Mizuo, H.: Study on investigation of pesticides using by LC/MS at rivers and sea in Yokohama City. *Annual Report of Yokohama Environmental Science Research Institute*, **34**, 61-64 (2010)
 - 21) Tsuda, T.: Transition of pesticides in Lake Biwa. *Journal of Environmental Chemistry*, **27**, 103-109 (2017)
 - 22) 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料 フェノプロカルブ（環境省，平成24年10月10日告示）
 - 23) Hirao, S., Hasegawa, H., Watanabe, M. and Suzuki, S.: Investigation of pesticides in river and sea water in Nagoya City. *Annual Report of Nagoya City Environmental Science Research Institute*, **6**, 29-35 (2017)
 - 24) 大窪かおり，草葉潤一，北島淳二，中山秀幸：LC/Q-TOF による環境水中農薬の挙動追跡，Characterization of groundwater quality drinking water source in Izu-Oshima island by multivariate analysis. *Annual report of Saga Prefectural Institute of Public Health and Pharmaceutical Research*, **34**, 18-23 (2012)
 - 25) Takino, M.: Multivariate analysis and other data mining technique to visualize LC/MS data. *BUNSEKI KAGAKU*, **63**, 497-513 (2014)
 - 26) Fujiwara, T., Ohtoshi, K., Tang, X. and Yamabe, K.: Study on the characterization of groundwater quality in a coastal farming-area through the multivariate analysis. *Journal of Japan Society on Water Environment*, **24**, 724-732 (2001)
 - 27) Tochimoto, H., Sekiyama, N., Yaguchi, K. and Seto, H.: Characterization of groundwater quality drinking water source in Izu-Oshima island by multivariate analysis. *Journal of Japan Society on Water Environment*, **28**, 759-767 (2005)
 - 28) Sato, N.: Non-targeted screening and structural elucidation with UPLC/Q-TOF-MS and multivariate analysis. *Journal of Japan Society on Water Environment*, **39**, 372-375 (2016)
 - 29) Mitsui, T., Okuyama, S. and Hida, M.: Qualitative and quantitative analysis using multivariate analysis. *BUNSEKI KAGAKU*, **53**, 773-791 (2004)
 - 30) 滝埜昌彦：ミニファイル 分析化学者のための多変量解析入門 クラスター分析（基礎理論），ぶんせき，**11**，547-548（2017）
 - 31) 滝埜昌彦：ミニファイル 分析化学者のための多変量解析入門 クラスター分析（応用），ぶんせき，**12**，581-582（2017）
 - 32) 三井利幸：ミニファイル 分析化学者のための多変量解析入門 主成分分析（基礎理論），ぶんせき，**1**，17-18（2017）
 - 33) 三井利幸：ミニファイル 分析化学者のための多変量解析入門 主成分分析（応用），ぶんせき，**2**，62-63（2017）
 - 34) 服部敏明：ミニファイル 分析化学者のための多変量解析入門 因子分析（基礎理論），ぶんせき，**7**，303-304（2017）
 - 35) 服部敏明：ミニファイル 分析化学者のための多変量解析入門 因子分析（応用），ぶんせき，**8**，347-348（2017）
 - 36) 香月繁孝，飯塚慶久，後藤宗玄，数賀山靖：農薬便覧（第7版），化学工業日報社（1989）
 - 37) 農薬の手引き，化学工業日報社（1999）
 - 38) 農薬ハンドブック，日本植物防疫協会（2011）
 - 39) 農薬ハンドブック，日本植物防疫協会（2016）
 - 40) 農薬要覧2017，日本植物防疫協会（2017）
 - 41) 2015年農林業センサス（農林水産省）（2017）