

中曽根佑一 梅澤真一

## Survey on Agricultural Chemicals in River of Gunma

Yuichi NAKASONE, Shinichi UMEZAWA

平常時の農薬流出実態を把握するため、全自動同定・定量データベース（AIQS-DB）を活用したモニタリング調査を実施した。概況調査では17種の農薬が検出された。月ごとにみると6～7月に多く検出され、流域ごとにみると広瀬川、早川、石田川の流域で検出頻度が高かった。そこで、これらの流域を対象に詳細調査を実施した。河川水調査では54種の農薬が検出されたが、平常時に基準超過しているものはなかった。年変動の有無は不明だが、各流域の農薬流出実態を把握することができた。河川底質調査では8種の農薬が検出されたが、さらに議論を進めるには課題が残るため引き続き検討していく。これらのデータは魚へい死事案の原因究明率の向上に寄与できる有用性の高いものである。

Key words : 農薬 Agricultural Chemicals, 全自動同定・定量データベース AIQS-DB, 河川水 River Water, 河川底質 River Sediment

## 1. はじめに

今日、多種多様な農薬が除草などを目的として様々な土地に散布されている。散布された農薬による環境汚染や生態系への悪影響が危惧されており、実際、農薬が原因と推測される野鳥やミツバチの大量死が報告されている（宮川、2007. 農林水産省、2016）。水田等で使用される農薬は河川中に流出すると報告されており（山田ら、2008. 鈴木ら、2010）、魚介類等への被害が発生する可能性がある。群馬県内では魚へい死事案が年間15件程度発生しているが原因究明率は非常に低く、農薬による被害があるかは不明である。これを明らかにするには、異常時の河川水中農薬濃度の変化を確実に捉えられる調査方法を確立する必要がある。

現状の原因究明調査は、魚へい死事案発生の通報を受けた後に発生現場にて河川水を採取し、分析するというものである。農薬を対象とする場合、GC/MSを用いて分析することが多いが、従来の検量線法では標準品未所持の農薬は定量できず毒性情報等との比較ができない。また、定量可能な農薬であっても、平常時の状態が未

把握のものが非常に多く、異常時に濃度が増大したか確認できない。これらが要因の一つとなり原因農薬の特定ができていないと考え、多くの農薬を分析できる体制を整備し平常時の農薬の流出実態を詳細に把握することを目指した。

そこで、著者らは全自動同定・定量データベース（AIQS-DB）（門上ら、2004）と河川底質に着目した。AIQS-DBはGC/MSの条件を固定して分析し、化学物質のリテンションタイムやマススペクトル等の情報を登録したデータベースにより解析することで、標準物質を使用せずに多数の化学物質を同時に同定・定量を行うというものである。また、河川底質は農薬を長期間保持するとの報告があり（鈴木ら、2010）、河川底質調査により農薬に関するより多くの知見を得られる可能性がある。本研究では、AIQS-DBを活用したモニタリング調査と河川底質調査を組み込んだ新しい原因究明調査を考案し、それに関する種々の検討と有用性の確認を行っている。

本報では、AIQS-DBを活用した県全域を対象とした概況調査と、概況調査において農薬の

検出頻度が高かった流域を対象とした詳細調査について報告する。

## 2. 調査方法

### 2.1. 調査地点および期間

概況調査は、利根川 3 地点及びその支流の環境基準点 9 地点の計 12 地点（図 1）を調査地点とし、平成 27 年 6 月から平成 27 年 11 月にかけて月 1 回の頻度で河川水調査を実施した。

詳細調査は、概況調査の結果から広瀬川流域、早川流域、石田川流域を調査対象流域とした。広瀬川流域内で 8 地点、早川流域内で 3 地点、石田川流域内で 2 地点を調査地点（図 2）とし、平成 28 年 6 月から平成 29 年 3 月にかけて月 1 回の頻度で河川水調査及び河川底質調査を実施した。なお、1-1 と 3-2 は河川底質を採取することが困難だったため、河川水調査のみ実施した。

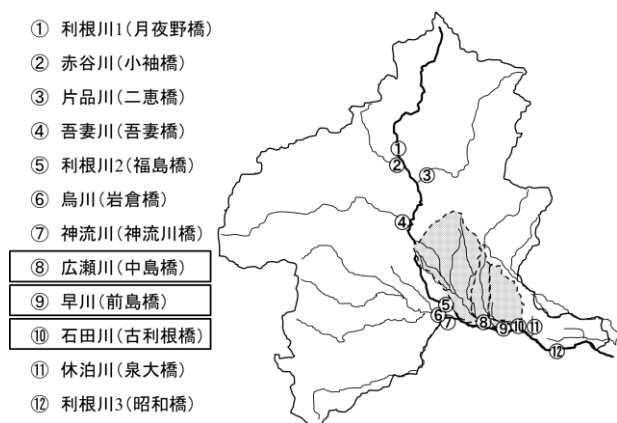


図 1 概況調査の調査地点

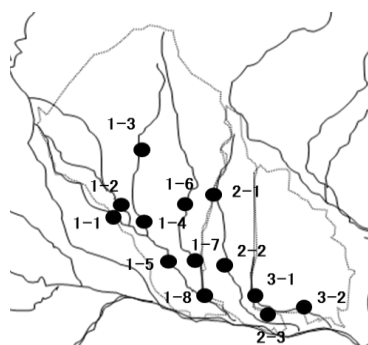


図 2 詳細調査の調査地点

### 2.2. 対象物質

AIQS-DB に登録されている農薬 430 物質を対象物質とした。

現段階では所持している AIQS-DB は自動定量ができないため、市販の表計算ソフトを用い

て定量システムを独自に開発した。この定量システムにより定量可能となった 64 物質を定量分析対象項目とし、その他の物質を定性分析対象項目とした。

### 2.3. 測定方法

#### 2.3.1. 河川水調査

採取した河川水 1000 mL をろ紙（規格 5 種 C）でろ過した後、アセトン 5 mL、超純水 5 mL でコンディショニングした固相カートリッジ（InertSep PLS-3）に 20 mL/min. で通水した。固相カートリッジを乾燥させた後、アセトン 3 mL で溶出し、乾固直前まで濃縮した。内部標準物質を添加しヘキササンで 1 mL に定容したものを分析試料とした。この分析試料について GC/MS による分析を行い、AIQS-DB による解析を行った。定量分析対象物質については、構築した定量システムによる解析を行った。なお、GC/MS の測定条件は表 1 のとおりである。

表 1 測定条件

機器	Agilent GC/MS 6890、5973MSD
カラム	DB-5MS 30m×0.25mm×0.25mm
昇温条件	40°C (2min) - 8°C/min - 310 (5min)
キャリアガス	He 1.2mL/min (定流量)
注入口温度	250°C
トランスファー温度	300°C
注入法	スプリットレス 1μL
スキャン範囲 (m/z)	33~600

#### 2.3.2. 河川底質調査

表層から 5 cm 程度の河川底質を採取し、2 mm 目の篩いを通過したものを 20 g 分取した。アセトン 25 mL を添加し、10 分間振とう（幅 4 cm、200 rpm）した後に 10 分間超音波抽出し、上澄みのアセトン層を回収した。この操作を 3 回繰り返した。回収したアセトン層を合わせ、エバポレーターを用いて 15 mL 程度まで濃縮し、超純水で全量を 500mL とした。この後は、河川水と同様に固相抽出、分析及び解析を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1. 概況調査結果

概況調査において検出された農薬を表 2 に示す。全体で 17 種の農薬が検出され、中でもブ

ロモブチドの検出頻度が最も高く約 28%の検体から検出された。検出された定量分析対象項目のうち 9 物質は水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準または水質汚濁に係る農薬登録保留基準が設定されているが、基準値を超過している農薬はなかった。

表 2 検出された農薬(概況調査)

農薬名	検出数 (72検体中)	最高検出濃度 μg/L
プロモブチド	20	1.41
フェノブカルブ	8	0.716
プレチラクロール	8	0.612
エスプロカルブ	6	0.852
イソプロチオラン	4	0.361
ジクロベニル	4	0.084
トルクロホスメチル	3	0.102
フルトラニル	2	0.547
メトラクロール	2	*
チオベンカルブ	1	0.336
モリネート	1	0.076
ペンシクロン	1	0.578
マラチオン	1	0.133
ブタクロール	1	*
ベンフレセート	1	*
ジメピペレート	1	<0.5
アトリン	1	*

\*: 定性分析対象項目

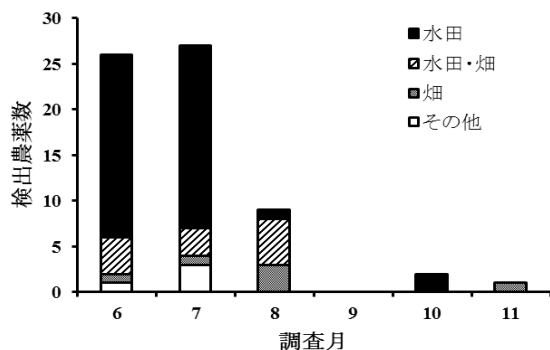


図 3 月ごとの検出農薬数

検出された農薬を、水田でのみ使用されるものを「水田」、水田や畑等で使用されるものを「水田・畑」、畑等でのみ使用されるものを「畑」、樹木や芝等に使用されるものを「その他」に分類した。月ごとに検出農薬数を集計したものを図 3 に示す。なお、ここでいう検出農薬数とは、その月の各農薬の検出数の合計値である。

月ごとの検出農薬数は 6 月（検出農薬数：26）、7 月（検出農薬数：27）が多く、この 2 ヶ月で全体の約 82 %を占めていた。また、検出された農薬は水田で使用される農薬が最も多

く、全体の約 85 %を占めていた。水稻に適用される農薬は移植後 10 日前後と 20 日前後に散布され、多くの農薬がその散布時期に最高濃度を示すとの報告がある（水戸部ら、1999）。本県における水稻移植は概ね 6 月に実施されているため、6 月と 7 月に水田で使用される農薬の検出数が高くなり、全体としても検出農薬数が多くなったと考えられる。

次に、調査地点ごとの検出農薬数を図 4 に示す。どの河川においても水田で使用される農薬の割合が高く、検出農薬数は広瀬川（地点 8）、早川（地点 9）、石田川（地点 10）が多かった。国土数値情報 3 次メッシュデータ（平成 21 年度）を集計し、各河川の流域内の土地利用の状況をまとめたものを表 3 に示す。土地利用方法による農薬の散布方法や散布頻度に違いがあると思われるが、農用地の割合と検出農薬数には正の相関があり（ $r = 0.92$ ）、農用地の割合が高い流域ほど農薬の検出頻度が高い傾向にあることが明らかになった。

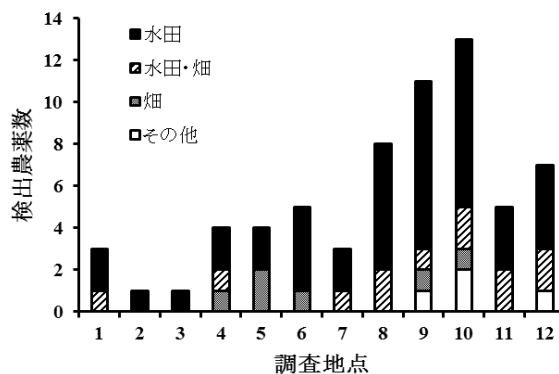


図 4 調査地点ごとの検出農薬数

表 3 各流域内の土地利用の状況 単位:%

調査地点	農用地	森林	ゴルフ場	河川地及び湖沼	その他
1	1.7	92.0	0.3	1.6	4.3
2	9.6	83.3	0.6	0.7	5.8
3	6.8	89.3	0.1	1.0	2.9
4	11.5	80.7	0.9	0.7	6.3
5	23.8	57.9	1.2	2.3	14.8
6	20.1	62.6	2.0	1.7	13.6
7	5.4	88.9	0.7	2.2	2.8
8	41.0	21.7	0.8	2.3	34.3
9	51.3	3.4	0.8	2.8	41.8
10	44.7	4.8	1.2	1.3	48.0
11	24.8	13.8	1.2	0.0	60.2
12	34.4	2.2	1.6	12.3	49.6

### 3.2. 詳細調査結果

広瀬川流域、早川流域、石田川流域の 3 つの

流域で発生する事案の約 20 %を占める。農薬の検出頻度が高く、魚へい死事案も比較的多く発生していることから、これらの流域内では農薬による被害が発生している可能性が高いと考えられる。そこで、これらの流域を詳細調査の対象流域として調査することとした。

### 3.2.1. 河川水調査結果

河川水調査において検出された農薬を表 4 に示す。概況調査で検出された農薬は 17 種であったが、詳細調査では 54 種の農薬が検出された。最も検出頻度が高かったのはフェノブカルブで約 29 %の検体から検出された。次いで、プロモブチドが約 19 %、プロマシルが約 17 %の検体から検出された。フェノブカルブは水田、プロモブチドは水田・畑、プロマシルはその他に分類した農薬である。フェノブカルブ、プロモブチドは概況調査でも高い頻度で検出されているが、プロマシルは検出されなかった。これは、これらの農薬の水中光分解性（半減期）の違いによるものと考えられる。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（環境省）によると、半減期はフェノブカルブが 60.5 日（蒸留水、25℃、765 W/m<sup>2</sup>、300-800 nm）、プロモブチドは約 13 週（滅菌蒸留水、0.6-16.4 W/m<sup>2</sup>、300-400 nm、太陽光照射約 8 時間/日）である。これに対し、プロマシルの半減期は 6.72 時間（滅菌精製水、25℃、765 W/m<sup>2</sup>、300-800 nm）と非常に短い。このことから、プロマシルは流出地点から調査地点までの流達時間が長い概況調査では検出されなかったが、流達時間の短い詳細調査において検出されたと考えられる。概況調査（表 2）と詳細調査（表 4）で検出された農薬の数を比較してもわかるように、本報の概況調査や行政機関が実施する定期モニタリングなど、代表地点のみで実施する調査ではその流出実態を把握できない農薬がプロマシル以外にも数多く存在していた。

広瀬川本流（1-1、1-5、1-8）の検出農薬数の推移（図 5）からわかるように、1 月の 1-5 及び 1-8 で検出農薬数が非常に高くなっていた。調査した支流では農薬がほとんど検出されおらず（図 6）、クロルニトロフェンやピリブチ

カルブなど他では検出されていない農薬が 18 種あったこと、下流側の 1-8 で検出数が減少していることから、1-5 の上流側の本流周辺また

表 4 検出された農薬(河川水調査)

農薬名	検出数 (130検体中)	最高検出濃度 µg/L
フェノブカルブ	38	1.41
プロモブチド	25	1.44
プロマシル	22	*
3-ヒドロキシカルボフラン	18	*
ジクロベニル	16	0.660
イソプロチオラン	12	1.05
エスプロカルブ	12	0.416
メフェナセト	10	1.01
モリネート	10	0.223
プレチラクロール	10	<0.5
メトラクロール	9	*
ピレトリン	8	*
ベンフレセート	7	*
ヒメキサゾール	6	*
チオベンカルブ	5	0.789
トルクロホスメチル	5	0.561
カルボフラン	5	*
フルトラニル	3	0.632
プロシミドン	3	<0.5
アレスリン	3	*
クロルニトロフェン	2	1.89
ピリブチカルブ	2	1.80
ペンジメタリン	2	1.74
ピリプロキシフェン	2	1.44
ジチオピル	2	1.38
クロルピリホス	2	1.16
トリフルラリン	2	1.09
エトフェンプロックス	2	1.08
ベンフルラリン	2	0.511
イソプロカルブ	2	0.111
ブタクロール	2	*
2,6-ジクロロベンズアミド	2	*
プロメトリン	2	*
メパニピリム	2	*
イプロジオン	1	2.15
ブタミホス	1	1.67
ピフェノックス	1	1.24
フェントロチオン	1	1.13
フェンチオン	1	1.07
EPN	1	0.920
クロロタロニル	1	0.747
ブプロフェジン	1	0.650
アラクロール	1	0.558
アニロホス	1	0.515
イソキサチオン	1	0.408
フェントエート	1	<0.5
アルドキシカルブ	1	*
キシリルカルブ	1	*
プロボクスル	1	*
モノクロトホス	1	*
ジメテナミド	1	*
シアナジン	1	*
エトキシキン	1	*
クレソキシムメチル	1	*

\*: 定性分析対象項目

は未調査の支流からの一時的な流入があったと考えられる。発生源等は不明であるが、平常時ではないと判断し、この 18 種については検出農薬数についての解析から除外した。なお、この時期に魚へい死事案等は発生しておらず、魚介類への影響は確認されていない。

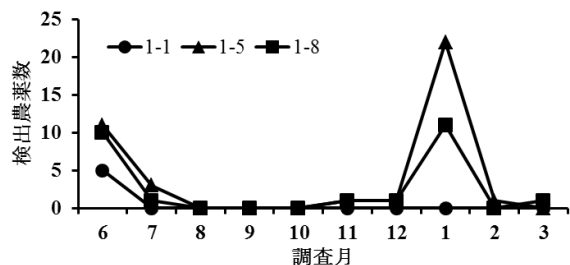


図 5 広瀬川本流の検出農薬数の推移

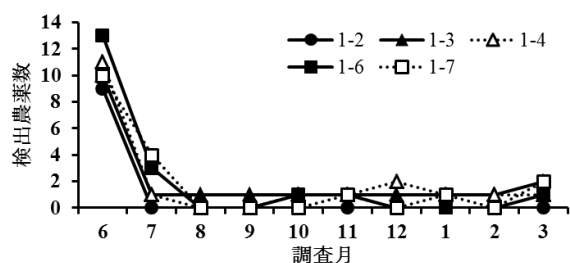


図 6 広瀬川支流の検出農薬数の推移

検出された農薬を主に使用される場所ごとに

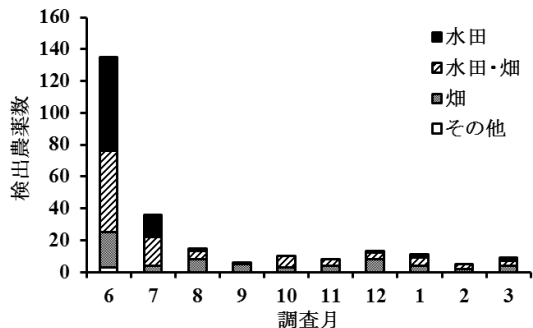


図 7 調査月ごとの検出農薬数

分類し、月ごとに検出農薬数を集計したものを図 7 に示す。概況調査では 7 月の検出農薬数が最多となったが、詳細調査では 6 月が最多となった。検出された農薬は水田で使用されるものが全体の約 73% を占めており、概況調査と同様の状況であった。

次に、調査地点ごとの検出農薬数を図 8 に示す。広瀬川流域では 1-3 から 1-8 にかけて検出農薬数が多く、水田および水田・畑に分類した農薬の検出頻度が高いことがわかった。早川流域では上流から下流にかけて検出農薬数が増加していった。2-2 と 2-3 で検出された農薬の分類では「畑」の割合が「水田」の割合をわずかに上回っていた。石田川流域では 3-1 と 3-2 で検出農薬数は同程度であった。検出される農薬の分類では早川流域よりも「畑」の割合が大きくなり、半数近くを占めていた。このように、検出農薬数や検出される農薬の分類は流域毎または流域内で特徴があることが明らかとなった。

に上回っていた。石田川流域では 3-1 と 3-2 で検出農薬数は同程度であった。検出される農薬の分類では早川流域よりも「畑」の割合が大きくなり、半数近くを占めていた。このように、検出農薬数や検出される農薬の分類は流域毎または流域内で特徴があることが明らかとなった。

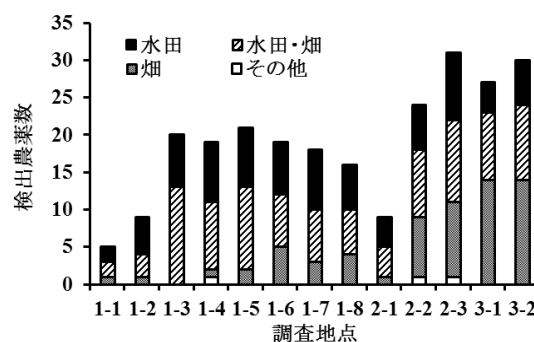


図 8 調査地点ごとの検出農薬数

なお、本調査において、クロルピリホスと EPN が水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準（クロルピリホス：0.046  $\mu\text{g/L}$ 、EPN：0.05  $\mu\text{g/L}$ ）を超過していた。ただし、これらの農薬は平常時ではないと判断した平成 29 年 1 月のに検出されたものであり、平常時に基準を超過している農薬はなかった。

### 3.2.2. 河川底質調査結果

河川底質調査において検出された農薬を表 5 に示す。河川底質調査では 8 種が検出され、河川水調査と比較すると検出される農薬数は少なかった。

フェノブカルブは河川水調査では最も検出頻度が高かったが、河川底質調査では検出頻度が低かった。一方、ヒメキサゾールは河川水調査では検出頻度はさほど高くないが、河川底質調査では検出頻度が最も高く、約 20% の検体から検出された。これは、フェノブカルブの土壌吸着係数が 150~220 (25 $^{\circ}\text{C}$ ) と小さいのに対しヒメキサゾールの土壌吸着係数が 73~2100 (25 $\pm$ 1 $^{\circ}\text{C}$ ) と大きいと推測される。しかし、イソプロチオランは河川水調査においてヒメキサゾールよりも検出頻度が高く、土壌吸着係数も 200~2300 (25 $^{\circ}\text{C}$ ) とヒメキサゾールよりも大きい、河川底質調査では検出されていない。農薬の土壌への吸着は土壌の質によって大きく異なる（森田ら、1991、Motoki et al.、

2014) ため、さらに詳細に議論するには調査対象流域の河川底質に対する土壌吸着係数を測定する必要がある。また、本調査においてヒメキサゾールが定性分析対象項目であることも定量的な議論の妨げとなっている。本調査の解析方法では、検量線情報を定量システムに登録することで過去の測定結果であっても定量することができる。ヒメキサゾールの検量線情報を定量システムに登録し、本調査におけるヒメキサゾールの濃度に関する知見を得た後に、改めて考察したい。

河川水調査と河川底質調査のどちらか一方でのみ検出された農薬もあった。より多くの農薬の流出実態を把握するには、河川水調査と河川底質調査を同時に行うことが重要であると思われる。

なお、河川水調査において多くの農薬が検出された1月の広瀬川本流では、底質からは農薬は検出されなかった。これは河川水中の濃度が低く、河川底質への吸着量が少なかったためと考えられる。

表 5 検出された農薬(河川底質調査)

農薬名	検出数 (104検体中)	最高検出濃度 µg/kg-dry
ヒメキサゾール	21	*
シプロジニル	2	*
フェノブカルブ	1	82.5
テルブカルブ	1	65.1
ジクロベニル	1	41.5
フルトラニル	1	40.7
トルクロホスメチル	1	34.4
ジフェンゾコートメチル硫酸	1	*

\*: 定性分析対象項目

#### 4. まとめ

概況調査では 17 種の農薬が検出され、最も検出頻度が高かったのは水田で使用される農薬であった。また、検出頻度が高い流域は広瀬川流域、早川流域、石田川流域であった。これらの流域では魚へい死事案も比較的多く発生していることから、この3つの流域で詳細調査を実施することとした。

詳細調査の河川水調査では 54 種の農薬が検出されたが、平常時では水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準を超過した農薬はなかった。河川底質調査では 8 種の農薬が検出されたが、さらに議論を進めるには河川水中の濃度

と河川底質への吸着量の関係などを明らかにする必要がある。河川水調査と河川底質調査はそれぞれの結果を補うことができるため、同時に行う事で農薬に関するより多く知見を得られる可能性がある。

詳細調査により、検出農薬数や検出される農薬の分類が流域ごと、または、流域内で特徴があることが明らかとなった。概況調査のように代表地点のみの調査では状況を把握できない農薬があるため、平常時の流出実態を正確に把握するには、詳細調査を実施する必要がある。詳細調査により把握した流出実態は、魚へい死事案の原因究明等の基礎データとして活用することができる。魚へい死事案発生時等の異常時に本調査と同様に AIQS-DB を用いた河川水調査と河川底質調査を実施し、平常時の結果と比較することで、異常時の濃度変化をより詳細に確認することができる。それにより、魚へい死事案の原因究明率の向上に寄与することができ、最終的には農薬による魚介類への被害の予防・再発防止に繋げることができると考えている。

#### 文献

- 門上希和夫, 棚田京子, 種田克行, 中川勝博. 有害化学物質一斉分析用ガスクロマトグラフイオン/質量分析法データベースの開発. 分析化学, 2004; **53(6)**: pp.581-588
- 水戸部英子, 茨木剛, 田辺顕子, 川田邦明, 坂井正昭, 貴船育英. 水田地域を流域とする河川水中における農薬濃度の変動. 環境科学, 1999; **9(2)**: pp.311-320
- 宮川あし子. 長野県におけるレンジャク類の大量死の原因究明とその経過. 全国環境研会誌, 2007; **32(4)**: pp.25-29.
- 森田昌敏, 寺沢潤一. 農薬の物性. 水質汚濁研究, 1991; **14(2)**: pp.75-78
- 農林水産省. 蜜蜂被害事例調査. 2016.
- 鈴木元治, 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 英保次郎. 加古川水系における水田農薬の河川水質及び底質への汚染状況. 兵庫県環境研究センター紀要, 2010; **2**: pp.17-22
- 山田真人, 大竹敏也, 大橋祥範, 吉川那々子. 傾斜地茶園に散布された農薬の動態解明. 愛知農総試研報, 2008; **40**: pp.47-54.

Yutaka MOTOKI, Takashi IWAFUNE, Nobuyasu SEIKE, Takashi OTANI, Maki ASANO. Effects of organic carbon quality on the sorption behavior of pesticides in Japanese soils. *J. Pestic. Sci.*, 2014; **39(2)**: pp.105-114