

## [ノート]

# 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

鈴木元治<sup>1</sup> 竹峰秀祐<sup>1</sup> 吉田光方子<sup>2</sup> 松村千里<sup>1</sup> 英保次郎<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 兵庫県環境研究センター 安全科学科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

<sup>2</sup> 同上 水質環境科

## The pollution levels of the pesticides for the paddy field in the water and the sediment in Kakogawa River.

Motoharu SUZUKI<sup>1</sup>, Shusuke TAKEMINE<sup>1</sup>, Mihoko YOSHIDA<sup>2</sup>,  
Chisato MATSUMURA<sup>1</sup> and Jiro EIHO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Environmental Safety Division and <sup>2</sup> Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of  
Environmental Sciences, 3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

兵庫県でも有数の水稲栽培地域である加古川上流域において、これまでの調査で河川水中の農薬濃度が最も高かった地点の河川底質への残留状況について調査した。河川底質からは、プロモブチド、ペントキサゾン及びシラフルオフエンが27~110 µg/kg-dryで検出され、河川水よりも濃度が数倍~数百倍高かったことから河川底質への蓄積が確認された。さらに散布時期を過ぎた11月26日においても、ペントキサゾン及びシラフルオフエンの河川底質への残留が確認された。また、水田土壌ではペントキサゾン、シラフルオフエンに加えてフサライドの残留がみられた。これらの農薬の挙動は、水溶解度などの物理化学的特性から説明することができた。

### はじめに

近代農業では、作物の収穫量の安定や農作業の省力化のために、農薬の使用の必要性は高いものとなっている。その一方で、農薬は環境中へ直接散布されるため、周辺の自然環境への汚染が懸念されている。近年の農薬は、過去に使用された塩素系や有機リン系の農薬に比べて環境中で分解し易い成分が使用されているものの、農薬による環境影響はなくなっていない。1998年には、農薬の不適正使用が原因と考えられる野鳥の突然死が長野県で報告されている<sup>1)</sup>。また近年、各地で報告されているミツバチの大量死は、イミダクロプリドなどのネオニコチノイド系殺虫剤の散布が原因と考えられている<sup>2),3)</sup>。このようなことから、散布された農薬の環境中レベルを把握し、環境中

でどのような消長をたどるかを知ることによって、環境リスクを評価することが必要と考えられる。

日本では多くの農薬が水田に使用されているため、環境省では全国のいくつかの地域において水田農薬による環境汚染の実態を調査している(農薬残留対策総合調査<sup>4)</sup>)。当研究センターでは、2004年から2007年の間この調査に参加し、兵庫県の加古川上流域における水田農薬の流出挙動について調査を行ってきた。その結果、除草剤プロモブチド、殺菌剤ピロキロンなどが5月から8月にかけて河川水から検出され、それらの河川水中濃度は、散布量、散布時期及び降雨量に依存していることが明らかとなった<sup>5)-8)</sup>。

本調査では、これまでの調査で河川水中の農薬濃度が最も高かった地点の河川底質への残留状況を把握することを目的とした。また、加古川の中

流及び下流についても農薬の流出状況について調査したのでその結果を報告する。

## 方法

### 1. 調査河川の概要

調査対象河川は、加古川及びその支流のT川とした。加古川は幹線流路延長96km、平均流量47.5m<sup>3</sup>/secの兵庫県で最も長い一級河川であり、兵庫県中央部から瀬戸内海へと流れ出ている。T川は流量0.01~1m<sup>3</sup>/secの小さな河川であるが、T川沿いには棚田が多く築かれており、県下でも有数の水稻栽培地域となっている。このT地区ではコシヒカリが主に生産され、水稻作付面積は3360~3781a(2004~2007年)となっている。田植え期は例年5月連休から中旬であり、加古川中流部よりも半月~1ヶ月ほど早い。

### 2. サンプルング情報

サンプルング地点をFig.1に示す。地点Aは棚田であり、ここから水田土壌を採取した。T川では、これまでの調査で河川水から最も高濃度の農薬が検出された地点Bを選定し、河川水及び底質を採取した。加古川中流部及び下流部では、中流部と下流部の地点C及び地点Dを選定し、河川水を採取した。試料は、ステンレス製のバケツ及びスコップを用いてそれぞれ表層を採取し、ガラス製の瓶に入れて前処理まで冷暗保存した。

河地点B、C及びDでのサンプルングは、2008年5月27日、6月5日、6月18日及び11月26日の計4日間実施した。地点Aでのサンプルングは、5月27日及び11月26日のみ実施した。

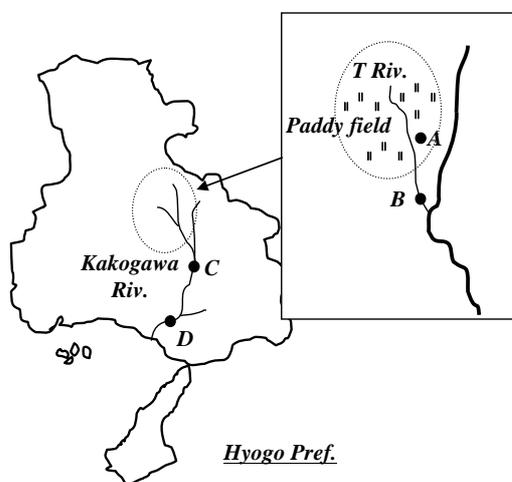


Fig.1 The sampling sites on the map

### 3. 調査対象農薬

調査対象農薬は、T地区で使用された農薬及び水質評価指針値が設定されている農薬からGC/MSで同時分析可能な24種とした(Table 1)。これらの農薬の標準試薬は和光純薬工業製を用い、ヘキサソールに混合溶解したものを検量線用の標準液とした。

### 4. 農薬の散布量及び散布時期

T地区における2008年の農薬の散布量は、農業協同組合から販売された薬剤量と薬剤中の農薬成分含有量から推定した。なお、農協以外の農薬の販売元は、情報収集が困難であったため省いた。そのため、ここでの推定量は実際の散布量よりも少なく見積もられている。本調査で対象とした農薬の推定散布量をFig.2に示す。T地区では、除草剤7種、殺菌剤2種及び殺虫剤1種が散布されていた。除草剤では、プロモブチド及びペントキサゾンを中心とする薬剤が多く使用され、それぞれ推定散布量は32.7kg及び16.1kgと他の除草剤に比べて多かった。これらの除草剤は、初期本田除草剤として5月上旬に散布される。

殺菌剤ではピロキロン及びフサライドが散布され、推定散布量はそれぞれ17.0及び5.43kgであっ

Table 1 Target pesticides

Herbicides	Insecticides
bromobutide	buprofezin
cafenstrole	dichlofenthion (ECP)
chlornitrofen (CNP)	fenobucarb (BPMC)
cyhalofop-butyl	malathion
esprocarb	silafloufen
mefenacet	<b>Fungicides</b>
metominostrobin	edifenphos (EDDP)
molinate	iprobentfos
pentoxazone	phthalide
pretilachlor	probenazole
pyriminobac-methyl	pyroquilon
simetryn	tricyclazole
thiobencarb	

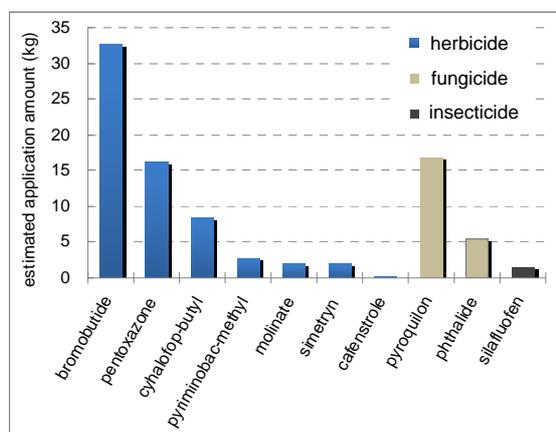


Fig.2 The estimated application amount of pesticides in Tada area

た．殺虫剤ではシラフルオフェンが1.39kg散布された．なお，これらの殺菌剤及び殺虫剤はヘリコプターによる空中散布が別途実施されている可能性がある．調査年の散布量は把握できなかったが，2004年度と2007年度では，1～3kg程度のシラフルオフェン及びフサライドが空中散布されていた<sup>5),7)</sup>．これらの殺菌剤及び殺虫剤の散布時期は，除草剤よりも1～2カ月程度遅く，6月後半から8月である．

### 5. 試料の前処理及び分析条件

河川水試料の前処理は既報に準じた手順<sup>9)</sup>により，採水当日に行った．水田土壌・底質試料の前処理手順をFig.3に示す．水田土壌・底質試料のクリーンアップには，吉岡らの方法<sup>10)</sup>を参考にグラフィイトカーボン（Supelclean™ Envi-Carb™-SPE Tube 6mL; Supelco製）を用いた．また，溶出溶媒にはヘキサン及び50%ジクロロメタン（DCM）含有ヘキサンを用い，それぞれフラクションごとに分析した．

前処理後の河川水及び底質試料には，シリンジスパイク(SYS)として，ヘキサクロロベンゼン-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>（HCB-<sup>13</sup>C<sub>6</sub>）及びフルオランテン-d<sub>10</sub>の混合標準液0.5 mg/Lをそれぞれ200 μL添加し，GC/MS(Agilent 6890N / JMS-Q1000GC)を用いて既報に準じた測定条件<sup>9)</sup>により対象農薬を定量分析した．

## 結果および考察

### 1. 前処理における農薬の回収率

ヘキサン精製水及び底質試料にアセトンにより希釈した農薬混合標準液を添加し，数回の繰り返し試験により，それぞれ農薬の回収率を計算した．なお，底質試料は予め対象農薬が検出されないことを確認した．

水試料の回収率（n=4）をFig.4に示す．分析した農薬のおよそ6割が平均回収率60%以上であり，繰り返し誤差はおよそ20%程度で安定していた．ただし，シハ口ホップチル及びシラフルオフェンの回収率はそれぞれ29%及び4.6%であり，他の農薬よりも顕著に低かった．

底質試料の回収率（n=2）をFig.5に示す．なお，回収率はEnvi-Carbカートリッジカラムからのヘキサンフラクション及び50%DCM/ヘキサンフラクションを合わせて評価した．底質試料では，分析した農薬の4割以上が平均回収率60%以上であった．

回収率が数%で測定不能な農薬は4種あり，その中にはT地区で散布されたピロキロンが含まれていた．その他の散布された農薬については，回収率が高く安定していたことから定量可能と判断した．

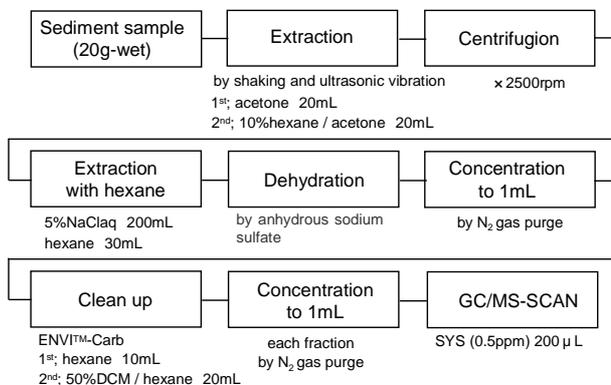


Fig.3 Analytical procedure of the pesticide for the sediment sample

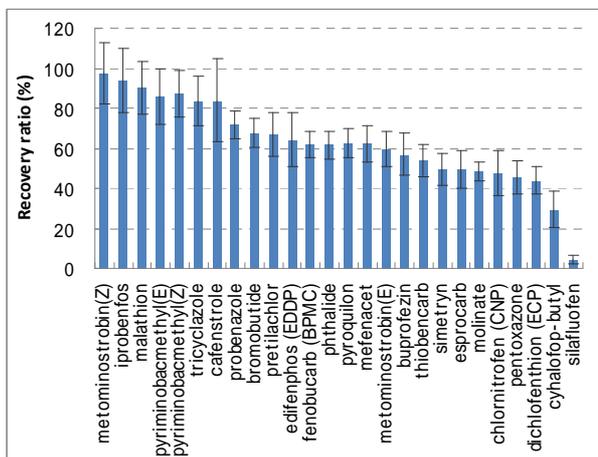


Fig.4 Recovery ratios of pesticides for the water sample

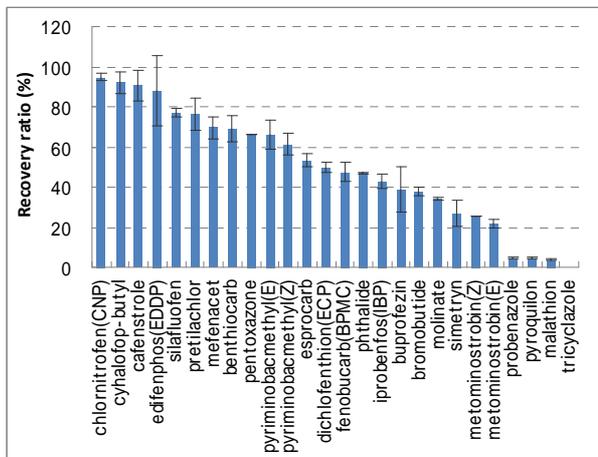


Fig.5 Recovery ratios of pesticides for the sediment sample

Table 2 The concentrations of pesticides detected in the river water samples (µg/L)

	point B				point C				point D			
	May 27 <sup>th</sup>	June 5 <sup>th</sup>	June 18 <sup>th</sup>	Nov. 26 <sup>th</sup>	May 27 <sup>th</sup>	June 5 <sup>th</sup>	June 18 <sup>th</sup>	Nov. 26 <sup>th</sup>	May 27 <sup>th</sup>	June 5 <sup>th</sup>	June 18 <sup>th</sup>	Nov. 26 <sup>th</sup>
bromobutide	2.9	15	1.4	N.D.	0.84	1.2	3.3	N.D.	0.63	1.0	6.7	N.D.
pentoxazone	0.069	0.73	0.052	N.D.	0.011	0.041	N.D.	N.D.	0.021	0.16	N.D.	N.D.
cafenstrole	N.D.	0.40	0.035	N.D.	N.D.	0.027	0.019	N.D.	N.D.	0.013	0.023	N.D.
molinate	N.D.	0.21	N.D.	N.D.	0.44	1.5	0.20	N.D.	0.27	0.74	0.13	N.D.
pyriminobac-methyl	0.19	0.53	0.12	N.D.	0.054	0.062	0.16	N.D.	0.044	0.047	0.25	N.D.
simetryn	N.D.	0.042	N.D.	N.D.	0.14	0.51	0.24	N.D.	0.054	0.092	0.14	N.D.
pyroquilon	N.D.	0.026	0.42	N.D.	N.D.	N.D.	0.16	N.D.	N.D.	N.D.	0.18	N.D.
pretilachlor	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.070	0.024	N.D.	N.D.	0.15	0.19	N.D.
iprobenfos	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.040	0.22	N.D.
mefenacet	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.031	0.049	N.D.	N.D.	0.021	0.072	N.D.
thiobencarb	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.020	N.D.	N.D.	N.D.	0.016	N.D.	N.D.

detection limit; 0.010 (µg/L), N.D.=not detected

Table 3 The concentrations of pesticides detected in the sediment and paddy soil (µg/kg-dry)

	point A		point B			
	May 27 <sup>th</sup>	Nov. 26 <sup>th</sup>	May 27 <sup>th</sup>	June 5 <sup>th</sup>	June 18 <sup>th</sup>	Nov. 26 <sup>th</sup>
bromobutide	N.D.	N.D.	27	95	30	N.D.
pentoxazone	2800	17	N.D.	33	110	47
cafenstrole	1100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
silaflofen	N.D.	5.3	N.D.	N.D.	N.D.	50
phthalide	N.D.	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

detection limit; 0.5(µg/kg-dry), N.D.=not detected

## 2. 河川水中の農薬濃度

地点B、C及びDの河川水試料から検出された農薬の濃度をTable2に示す。なお、検出濃度は回収率での割戻しは行っていない。地点Bの河川水からは、5月及び6月に計7種類の農薬が検出された。これらの農薬はすべてT地区で使用されており、最も河川水中濃度が高かったのは、散布量の最も多かったプロモブチドであり、最大15 µg/Lで検出された。その他、ペントキサゾン、カフェンストロール、モリネート、ピリミノバクメチル、シメトリン及びピロキロンは0.026 ~ 0.73 µg/Lの範囲で検出されたが、11月には全て不検出となった。除草剤の中で推定散布量が3番目に多かったシハ口ホップブチルは全ての河川水試料から検出されなかった。地点Bよりも下流の地点C及びDでは、地点Bから検出された農薬の他に、T地区で販売されていないプレチラクロール、イプロベンフォス、メフェナセット及びチオベンカルブが検出されている。検出された農薬の濃度変化をみると、地点Bでは6月18日の濃度が6月5日に比べて減少しているのに対し、地点C及びDの濃度は上昇している。これは、地点C付近の水田の田植え時期がT地区よりも1カ月ほど遅いことが反映されたと考えられる。地点C及びDの河川水中の農薬濃度は地点Bよりもやや低かったが、河川水流量が地点Bの数十倍であることを考慮すると、加古川中流及び下流では、T地区以外からの水田農薬の負荷が大きいと考えられる。

## 3. 水田土壌・底質中の農薬濃度

地点Aの水田土壌及び地点Bの河川底質試料の測定結果をTable3に示す。なお、河川水と同様に回収率での割戻しは行っていない。5月27日の地点Aの水田土壌からは、ペントキサゾン及びカフェンストロールがそれぞれ2800 µg/kg-dry及び1100 µg/kg-dryで検出された。プロモブチドはペントキサゾンと同じ薬剤に含まれる農薬であり推定散布

量は最も多かったが不検出であった。11月26日には、カフェンストロールは不検出となっていたが、ペントキサゾンは17 µg/kg-dryで検出された。また、殺虫剤のシラフルオフエン及び殺菌剤のフサライドもそれぞれ5.3 µg/kg-dry及び3.2 µg/kg-dryで検出された。シラフルオフエン及びフサライドは、5月27日の水田土壌から検出されなかったが、これは殺菌剤及び殺虫剤が散布前だったためと考えられる。

地点Bの河川底質からは、プロモブチドが5月～6月に27～95 µg/kg-dryで検出されたが、11月26日には消失していた。一方、ペントキサゾンは5月27日には検出されなかったが、6月5日及び6月18日にそれぞれ33 µg/kg-dry及び110 µg/kg-dryで検出され、さらに11月26日にも47 µg/kg-dryで検出された。このことから、ペントキサゾンはプロモブチドよりも環境中での残留期間が長いと推測される。また、11月26日にはシラフルオフエンも50 µg/kg-dryで検出された。なお、シハ口ホップブチルは、河川水と同様に水田土壌、底質のいずれからも検出されなかった。

これらの底質から検出された農薬の濃度は、河川水と比べて数倍～数十倍高いことから、河川に流出された農薬は河川底質に蓄積されていることが確認された。また、散布後およそ3か月以上経過してもペントキサゾン、シラフルオフエン及びフサライドは水田土壌及び河川底質に残留していることが分かった。ただし、5月27日の河川底質からは検出されなかったことから、昨年度からの残留はなく、1年以内には消失しているか、あるいは徐々に下流に移行していると推測される。

#### 4. 検出濃度と農薬の物理化学的特性との関係

散布された農薬の物理化学的特性をTable4に示す。表中では、グループ に水田土壌・底質から検出された農薬，グループ に河川水のみから検出された農薬及びグループ にいずれからも検出されなかった農薬をそれぞれ分けて表記した。

水田土壌・底質から検出されたグループ の水溶解度は0.001～3.54mg/Lであり，グループ の9.25～4000mg/Lと比べて低いことが分かる。特に，11月26日にも水田土壌・底質から検出されたペントキサゾンとシラフルオフェンは，水溶解度がそれぞれ0.22mg/L及び0.001mg/Lと低く，土壌中の半減期もそれぞれ72.1～282.8日及び81～111日と他の農薬と比べて長い。フサライドについては，半減期が不明であるが，11月26日の水田土壌から検出されたことからペントキサゾン，シラフルオフェンと同様に残留性の比較的高い農薬であると推測される。また，フサライドは水溶解度が0.46mg/Lと低く，土壌吸着定数（Koc）が2,500～140,000と高いため，河川へ流出しにくいと考えられる。実際に，フサライドは水田土壌から検出されたが，河川水及び河川底質からは検出されなかった。一方で，プロモブチドは，Kocは163～306と低く，水溶解度も3.54mg/Lと高い。また，半減期は25～54日と比較的短い。これらの特性が，プロモブチドが散布時期には底質及び河川水から検出されたが，11月26日には不検出となった原因と考えられる。カフェンストロールは5月27日に水田土壌から高濃度で検出されているが，河川水及び底質からは検出されなかった。この原因として，カフェンストロールはグループ の中で最も半減期が短く（14～25日），蒸気圧が高い（ $7.6 \times 10^{-7}$  mmHg），また土壌吸着定数が比較的高い（Koc=350～7690）ことから，水田土壌から排出されずに揮発あるいは

は分解していったと考えられる。グループ のシハロポップブチルは，グループ 及び の農薬に比べて半減期が0.19日と著しく短い。このため，いずれの試料からも検出されなかったと考えられる。これらのように，散布された農薬の水田土壌，河川水及び底質中の挙動は，農薬の持つ物理化学特性からおよそ説明することができた。

## 結 論

県下でも有数の水稻栽培地域である加古川上流域において，過去に河川水中の農薬濃度が高かったT川の河川底質の残留状況について調査した。また，加古川中流及び下流域についても河川水の汚染状況を調査した。その結果，以下のことが分かった。

1. T川の河川水からは，農薬散布時期の5月～6月に計7種の農薬が検出され，除草剤のプロモブチドが最大15 µg/Lと最も高濃度であった。加古川中流及び下流域では，上流域で使用実績が確認されなかった4種を含めて計11種の農薬が検出され，濃度の挙動も上流域とは異なっていた。11月26日には，全ての地点において農薬は検出されなかった。
2. T地区の水田土壌からは，5月27日に除草剤のペントキサゾン及びカフェンストロールがそれぞれ2800 µg/kg-dry及び1100 µg/kg-dryで検出され，ペントキサゾンは11月26日になっても17 µg/kg-dryで残留していた。また，11月26日には殺虫剤のシラフルオフェン及び殺菌剤のフサライドもそれぞれ5.3 µg/kg-dry及び3.2 µg/kg-dryで残留がみられた。

Table 4 Physicochemical characteristic for the pesticides<sup>11)-14)</sup> used in Tada paddy field.

I; detected in the sediment or the paddy soil. ; detected only in the river water, and ; not detected in all samples.

	water solibility (mg/L)	vaper pressure (mmHg)	logPow (-)	Koc (-)	estimated half-life period in flooded soil (day)
cafenstrole	2.50	$7.6 \times 10^{-7}$	3.21	350-7690	14-25
phthalide	0.46	$2.3 \times 10^{-8}$	3.17	2500-140000	-
silaflluofen	0.001	$1.9 \times 10^{-8}$	8.20	-	84-111
pentoxazone	0.22	$8.3 \times 10^{-8}$	4.66	3190	72.1 - 282.8
bromobutiide	3.54	$4.4 \times 10^{-7}$	3.46	163-306	25 - 54
molinat	970	$7.5 \times 10^{-3}$	3.21	101-362	40 - 160
pyriminobac-methyl E	9.25	$2.6 \times 10^{-7}$	2.98	430-1300	2 - 133
pyriminobac-methyl Z	175	$2.0 \times 10^{-7}$	2.70	220-640	3.6 - 62.9
simetryn	482	$3.7 \times 10^{-7}$	2.14	642-205000	52 - 179 <sup>1)</sup>
pyroquilon	4000	$3.8 \times 10^{-5}$	1.57	156-877	-
cyhalofop-butyl	0.45	$8.8 \times 10^{-9}$	3.31	-	0.19*

\*dry field

3. 河川底質からは、プロモブチドが5月～6月に27～95 μg/kg-dryで検出されたが、11月26日には消失していた。一方、ペントキサゾンは6月に33～110 μg/kg-dryで検出され、11月26日になっても47 μg/kg-dryで残留していた。また、11月26日にはシラフルオフエンも50 μg/kg-dryで残留がみられた。
4. 散布された農薬の水田土壌、河川水及び河川底質中での挙動は、それぞれの農薬の物理化学的特性から説明することができた。

今回の調査から、加古川上流域のT川の河川底質には、河川水よりも数倍～数百倍高い濃度で農薬が蓄積し、11月終わりまで残留する農薬があることが分かった。これらの農薬は徐々に下流に移行している可能性が考えられることや、加古川の中流及び下流域ではT川よりも農薬の負荷量が大きいため、加古川の中流や下流域の河川底質についても農薬の残留状況の調査が必要と思われる。

#### 【謝辞】

本調査を実施するにあたり、調査に協力頂いた元兵庫県立大学環境人間学部の牛尾聖美氏に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 月岡忠, 寺沢潤一, 吉田徹也, 山本明彦, 小沢秀明, 佐藤守俊, 丸山節子: 野鳥突然死の原因究明. 長野県衛生公害研究所研究報告, 22, 25-31 (1999)
- 2) Bortolotti L., Monanari R., Marcelino J. and Porrini P.: Effects of sub-lethal imidacloprid doses on the homing rate and foraging activity of honey bees. Bulletin of Insectology. 56, 1, 63-67(2003)
- 3) Thompson H.: Behavior effects of pesticides in bees-their potential for use in risk assessment. Ecotoxicology 12, 317-30 (2003).
- 4) 環境省: 農薬残留対策調査. <http://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/report2/index.html>
- 5) 吉田光方子, 藤森一男: 水田地域における河川水中農薬調査. 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要, 2, 28-36 (2005)
- 6) 吉田光方子ら: 第15回環境化学討論会要旨集,

208-209 (2006), 仙台

- 7) 吉田光方子ら: 第16回環境化学討論会要旨集, 576-577 (2007), 北九州
- 8) 吉田光方子ら: 第18回環境化学討論会要旨集, 716-717 (2009), つくば
- 9) 吉田光方子, 藤森一男: 加古川下流域における農薬の濃度変動. 兵庫県立健康環境科学研究所センター年報, 第2号, 162-167 (2003)
- 10) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 浦山豊弘. 環境中超微量有害化学物質の分析検索技術の開発に関する研究. 岡山県環境保健センター年報, 32, 47-57 (2008)
- 11) 食品安全委員会農薬専門調査会: 農薬評価書(案).(2007～2009)
- 12) 環境省 水・大気環境局 土壤環境課 農薬環境管理室: 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.
- 13) 金沢純: 農薬の環境特性と毒性データ集. 合同出版 (1996)
- 14) 稲生圭哉: 水田環境における農薬の挙動予測モデルの開発と有効性の検証. 農環研報 23, 27-76 (2004)

#### Abstract

In our past study, elution levels of the pesticides used for the paddy field have been researched in Kakogawa upper river basin. In this study, the residual levels of the pesticides in the river sediment were illustrated, where highest water concentration levels of pesticides have been observed. Bromobutide, pentoxazone and siraflluophen were detected between 27 and 110 μg/kg-dry in the sediment. Since the concentrations in the sediment were from several times to several hundred times higher than those in river water, the accumulation of the pesticides to the sediment was verified. Moreover, pentoxazone and siraflluophen have accumulated to the sediment until 26<sup>th</sup> November. These behaviors in the environment are explained by the physicochemical properties such as water solubility and so on.