

新潟県の河川、水道水及び水田土壌中における  
農薬の動態に関する研究

氏名 成島 照和

新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程

環境科学専攻 社会基盤・建築学コース

# 目 次

第1章 序論	
1.1 農薬の環境影響	1
1.2 農薬に関する新しい問題	4
1.3 環境中の農薬の挙動に関する既往の研究	6
1.4 本研究の目的	9
1.5 本論文の構成	10
第2章 研究対象地域の概要	
2.1 はじめに	16
2.2 新潟県概要	16
2.3 信濃川概要	16
2.4 阿賀野川概要	21
2.5 青山・信濃川浄水場概要	23
第3章 研究対象農薬について	
3.1 はじめに	27
3.2 農薬の定義	27
3.3 農薬の概要	27
3.4 農薬に関する日本の法規制	30
3.5 農薬に関する現行基準	33
3.6 本研究で対象とする農薬の選択について	33
3.7 本研究で対象とする農薬の特性について	34
3.8 日本と新潟県における農薬使用状況	39
3.9 農薬使用量の諸外国と日本の比較	40
第4章 農薬の分析方法	
4.1 はじめに	43
4.2 河川水・水道水中農薬の分析方法	43
4.3 水田土壌中農薬の分析方法	50
4.4 土壌中農薬分析における添加回収実験	52
第5章 信濃川、阿賀野川及び水道水中の農薬について	
5.1 はじめに	56
5.2 調査方法概要	57
5.3 結果と考察	60
5.3.1 河川水、水道水中の農薬濃度	60
5.3.2 他の水質指標と農薬濃度の比較	83
5.3.3 河川水中の農薬負荷量について	120
5.4 本章のまとめ	141

第6章 信濃川全域の農薬濃度について	
6.1 はじめに	145
6.2 調査方法概要	145
6.3 結果と考察	148
6.4 本章のまとめ	173
第7章 水田土壌における農薬濃度と農薬の鉛直移動について	
7.1 はじめに	174
7.2 調査方法概要	174
7.3 結果と考察	177
7.4 本章のまとめ	209
第8章 信濃川、阿賀野川流域における農薬の移動と収支	
8.1 はじめに	212
8.2 農薬の河川における流出率及び水田土壌中残存率について	212
8.3 信濃川、阿賀野川流域における農薬収支について	222
第9章 総括	231

# 第1章 序 論

## 1.1 農薬の環境影響

現在の農業は除草剤、殺虫剤、殺菌剤等の農薬を使用することで、除草作業に要する労力の低減や農作物の育成を阻害する害虫や病原菌の防除を図り、効率的な農作物の生産活動を実現している。しかし、農薬の使用により安定した食料供給が支えられている一方で、水道水源への農薬汚染、生物への影響など、農薬が及ぼす負の影響が問題となっている。

ここでは、これまで環境影響が問題となった主な農薬について述べる。

### 1) 有機塩素系農薬

農薬による環境影響について最初に問題提起したのは米国の生物学者 Rachel Carson である。1962年に出版された「Silent Spring」<sup>1)</sup>は、有機塩素系殺虫剤 DDT（ジクロロジフェニルトリクロロエタン）散布による動植物、水、土壤環境などへの影響について指摘した。この本の出版は農薬の健康や環境への影響について米国民の関心を刺激し、DDT は 1972 年に米国内で使用禁止となった。その後の多くの研究により、DDT、ディルドリン、エンドスルファンなどの有機塩素系農薬が有する高い毒性、難分解性及び生物蓄積性が明らかになり、更にこれらの農薬は大気や水の循環により国境を越えて移動し、放出源から遠く離れた場所の動植物にも影響を与えることも分かってきた。

カリブ海にあるフランス領マルティニーク島では、1970年代から有機塩素系殺虫剤クロルデコンがバナナのプランテーションに施用され、河川水、底質、魚介類からは高濃度のクロルデコンが検出される<sup>2)3)</sup>。また、マルティニーク島は前立腺がんの発生率が世界で最も高い地域の一つである<sup>4)</sup>。イルカや鯨などの海棲哺乳動物は、海水中の一千万倍の濃度の PCB（ポリ塩化ビフェニル）や DDT を体内に蓄積しており<sup>5)</sup>、南極に生息するアザラシからは人体よりも高濃度の有機塩素系殺虫剤クロルデンが検出されている<sup>6)</sup>。その他、東シナ海の海水と海底堆積物<sup>7)</sup>、ハワイオアフ島の河床堆積物と魚類<sup>8)</sup>、ブラジルのグアナバラ湾のイルカ<sup>9)</sup>、埼玉県内の大気と魚類<sup>10)</sup>など、広範囲に渡って様々な相から有機塩素系農薬の検出が報告されている。

農薬は農業以外にも使用される。クロルデンは白アリ防除を目的として 1980 年代に木造住宅に使用され住宅地を直接汚染した<sup>11)</sup>。またクロルデンは米国製であったため、沖縄では 1970 年代に在日米軍基地に持ち込まれて使用されたクロルデンが、環境へ多く流出した<sup>12)</sup>。

その他、金澤<sup>13)</sup>は非標的生物として藻類、カイコ、有用昆虫、鳥類及び陸生動物を取り上げ、非標的生物に対する農薬の影響をまとめている。また、海外では DDD（ジクロロジフェニルジクロロエタン、DDT の構造式のうち塩素元素が 2 つあるもの）、アルドリン、ディルドリン等の有機塩素系農薬や有機リン系農薬などによる、比較的大規模の鳥類死亡事例が報告されている<sup>14)</sup>。



## 2) スtockホルム条約

有機塩素系農薬を含む、高い毒性、残留性、生物蓄積性、長距離移動性を有する物質群は、残留性有機汚染物質 (persistent organic pollutants, POPs) と呼ばれ、上記のような環境影響が世界中で問題となってきた。そのため、POPs に対する対策についての各国間での話し合いが 1990 年代から国連環境計画 (United Nations Environment Programme, UNEP) が主宰する場で始められ、2001 年にスウェーデンのストックホルムにおいて、環境中での残留性が高いディルドリン、PCB など 12 物質の削減や廃絶などに向けた「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約)」が採択された<sup>15)</sup>。日本は 2002 年 8 月にこの条約を締結し、2014 年 1 月現在、179 ヶ国及び欧州連合 (European Union, EU) が締結している。条約では、製造、使用の原則禁止 (アルドリル、エンドスルファン類、エンドリン、クロルデコン、クロルデン、ディルドリン、ヘキサクロロシクロヘキサン類、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、ヘプタクロル、ペンタクロロベンゼン、ポリブロモジフェニルエーテル類、マイレックス、トキサフェン、PCB)、原則制限 (DDT、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びその塩・PFOSF) 非意図的生成物質の排出の削減 (ダイオキシン、ジベンゾフラン、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロベンゼン、PCB) と 2014 年 11 月発効のヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) が、特に優先して対策を取らなければならない物質とされている<sup>16)</sup>。

## 3) 有機水銀系農薬

水銀の健康被害は水俣病 (熊本県水俣湾) と新潟水俣病 (新潟県阿賀野川流域) が有名である。これらは、化学工場から流出したメチル水銀を高濃度に蓄積した魚介類を食したことにより引き起こされた。メチル水銀は中枢神経に作用し、四肢のしびれ感と痛み、言語障害、運動失調、難聴、求心性視野狭窄など重篤な症状を呈する。更にメチル水銀は妊娠中の母親に取り込まれると母体よりも胎児に高濃度に蓄積し、胎児の脳神経系の発達に重篤な障害を引き起こす胎児性水俣病を発生させた<sup>17)</sup>。

日本では 1950 年代から稲のいもち病や種子消毒の殺菌剤として酢酸フェニル水銀 (phenylmercuric acetate, PMA) が使用されたが、水俣病の発生により有機水銀の一種である PMA の環境や人体に対する影響が懸念され使用禁止になった。中川ら<sup>18)</sup>は、1973 年に失効するまでの約 20 年間で日本国内には水銀換算で 2,400 t の PMA が散布されたと推定している。水田土壌に散布された PMA は微生物により分解され、水俣病の原因になったメチル水銀ではなくジフェニル水銀となるため<sup>19)</sup>、水俣病のような健康被害の原因とはならなかった。

しかし環境中に存在するメチル水銀の多くは、人為的なメチル水銀の流出を除けば、境中の水銀化合物が微生物によりメチル化したもの<sup>20)</sup>である。坂田<sup>21)</sup>は 2003~2005 年にかけて東京湾堆積物中の水銀汚染の歴史的变化と多摩川水質中の水銀濃度を調べた結果、水銀濃度は PMA の使用時期である 1970 年代前半にピークがあり、多摩川水質中の水銀濃度の増減傾向から、PMA に汚染された水田土壌の降雨時の流出が東京湾への水銀の主要な供給源である可能性を指

摘している。

環境中の水銀は POPs と同様に大気、海洋等を通じて長距離を移動し全世界を循環し、また微生物によって生成したメチル水銀は食物連鎖を通じて魚介類に取り込まれる。メチル水銀だけでなく、水銀蒸気の吸入は消化器官系、免疫系、肺及び腎臓に害をおよぼし、水銀の無機塩は皮膚、眼及び消化管に炎症を起し、摂取により腎毒症をもたらす<sup>22)</sup>。従って世界的な取り組みによる水銀の排出削減が必要とされ、2001年に UNEP が地球規模の水銀汚染についての活動を開始し、2009年には、国際的な水銀規制に関する条約制定のため政府間交渉委員会 (intergovernmental negotiating committee on mercury, INC) の設置が合意された。そして2013年10月に「水銀に関する水俣条約」として熊本県水俣市で採択され92ヶ国 (EU 含む) が署名した<sup>23)</sup>。本条約は50番目の国が締結した日から90日後に発効予定であり、2015年7月現在未発効である。

#### 4) PCP・CNP とダイオキシン類

PCP (ペンタクロロフェノール) は主に木材の防腐剤として使用されていたが、日本では水田用除草剤として1950年代から急速に普及した。しかし PCP は水系における魚毒被害が多く発生したことから批判が高まり1990年に失効した<sup>24)</sup>。魚毒性の高い PCP にかわって1970年代から水田用除草剤として使用されたのが CNP (クロロニトロフェン) である。PCP が海外でも使用された農薬であるのに対して、CNP はほぼ日本でのみ使用された。山本ら<sup>25)26)</sup>は、新潟県下越地方における胆嚢癌の高発生率に水道水中の CNP が影響している可能性がある、との疫学研究を1991年に発表した。この研究を契機に CNP 追放の市民運動が発生し、ついには1993年に登録が失効した<sup>24)</sup> (山本らの疫学研究については、疑問を投げかける研究者<sup>27)28)</sup>もいる)。

PCP, CNP は、不純物として POPs に指定されているダイオキシン類 (ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ダイオキシン (PCDDs), ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) 及びコプラナーポリ塩化ビフェニル (Co-PCBs)) を含む<sup>29)</sup>。ダイオキシン類の環境中への排出源は、焼却工程、農薬製造過程に含まれる不純物、塩素漂白工程などが知られているが、PCP, CNP は土壌中におけるダイオキシン類の主要な起源の一つと考えられている<sup>30)31)</sup>。

新潟市鳥屋野潟湖底堆積物を対象とした研究<sup>32)</sup>では、ダイオキシン類の堆積物中濃度は1960-1970年代がピークで、毒性等価濃度の大半が PCP, CNP 起源と推定された。秋田県の米代川流域における研究<sup>33)</sup>では、1980年代前半から現在にかけて水田土壌中の除草剤濃度は大きく減少したがダイオキシン類濃度に大きな減少はなく、その起源は PCP, CNP と推察された。琵琶湖と大阪湾<sup>34)</sup>、松山平野<sup>35)</sup>、仙台湾<sup>36)</sup>などで行われた研究でも底質中からダイオキシン類が検出され、PCP, CNP は主要な起因物質の一つと考えられた。Seike ら<sup>37)</sup>は、PCP, CNP を起源とする水田土壌中のダイオキシン類は徐々に減少しているが、周辺流域への流出は継続されていると述べている。

## 1.2 農薬に関する新しい問題

農薬の環境影響について多くの調査研究が行われた結果、その毒性や残留性が明らかになり各国で環境中や水道水中の農薬に関して様々な規制が行われている。そのため毒性や残留性の強い農薬は市場から徐々に姿を消し、選択性が強く毒性の弱い農薬が開発され使用されるようになってきている。しかし近年、急性毒性による生物の大量死や健康被害には直接繋がらないが、農薬が生態系や人体に緩やかに影響を与え、慢性的な問題を引き起こしている可能性が指摘されている。

### 1) 内分泌かく乱物質（環境ホルモン）

内分泌かく乱物質（環境ホルモン）は、旧環境庁の定義では「動物の生体内に取り込まれた場合に、本来、その生体内で営まれている正常なホルモン作用に影響を与える外因性の物質」とされ、1996年のColbornらによる「Our Stolen Future」<sup>38)</sup>の出版がきっかけとなり社会問題になった。主な環境影響の例として、有機スズ化合物による貝類の生殖器異常、ノニルフェノールによるサケ類の雌化、有機塩素系農薬による鳥類の雌化などが報告<sup>39)</sup>されている。ヒトへの影響としては、POPsの発ガン性<sup>40)</sup>、有機リン系農薬の自閉症など発達障害への影響<sup>41)</sup>、ジクロロフェノールの食物アレルギーへの寄与<sup>42)</sup>などが指摘されている。

日本では、環境庁（現在は環境省）<sup>43)</sup>によりとりまとめられた対策「SPEED'98」において、農薬を含む67種の物質（2000年に65種に変更）が調査研究対象としてリストアップされ、各種の取り組みが行われた。その結果、有機スズ化合物トリブチルスズ、トリフェニルスズの影響と考えられるイボニシ（海産の巻貝の一種）の生殖器異常が確認され、4-ノニルフェノール（分岐型）と4-t-オクチルフェノール、ビスフェノールA及びo,p'-DDTが、メダカに対し内分泌かく乱作用を有することが推察された。この結果を受け、「化学物質の内分泌かく乱作用に関する環境省の今後の対応方針について－ExTEND（Enhanced Tack on Endocrine Disruption）2005－」が策定され、野生生物の観察、基盤的研究、影響評価、情報提供とリスクコミュニケーション等が推進された。ここでは特に対象となる化学物質はリストアップせず、試験対象物質選定と評価の流れを示すにとどめた。これは、「SPEED'98」でリストアップされた物質が、あたかも内分泌かく乱作用が認められた物質であるかのような誤解を与えた、との指摘があったためである。

現在は2010年に策定された「化学物質の内分泌かく乱作用に関する今後の対応－EXTEND（Extended Tasks on Endocrine Disruption）2010－」により、引き続き化学物質の内分泌かく乱作用に伴う環境リスクの評価手法の確立と評価の実施が進められている<sup>44)</sup>。

### 2) ネオニコチノイド系殺虫剤の蜂群崩壊症候群（CCD）への影響

ネオニコチノイド系殺虫剤（以下ネオニコチノイド）は、ニコチンに似た構造と作用をもち、塩素をもつクロロニコチニル系殺虫剤と塩素のないジノテフランをあわせた名称である。ニコ

チンは植物が昆虫に葉を食べられないようにするために体内から作り出した天然の農薬であり、これを模した農薬がネオニコチノイドで、1990年代に作り出された。浸透性農薬であるネオニコチノイドは植物の体内に浸透し、茎、葉、根など植物のあらゆる組織から現れ、害虫が薬剤の浸透した植物を食べると死んでしまう。雨により流出することもなく、作物に直接噴霧せずに種子を農薬に浸すことで効果発揮するものもある。害虫駆除に広汎な適応があり、有機塩素系、有機リン系、カーバメート系など従来の殺虫剤に対して耐性を持つ昆虫にも有効で、殺虫剤の世界出荷額に占める割合は2005年には有機リン系殺虫剤25.3%に次ぐ16.3%になった。日本では1992年にイミダクロプリド、1995年にアセタミプリド、2000年以降さらに5種類が農薬登録され、現在7種類が使われている<sup>45)</sup>。

蜂群崩壊症候群 (Colony Collapse Disorder, CCD) は養蜂家が飼育しているミツバチが大量死する現象を指し、北米、欧州を中心に発生している。米国では2006年に国内の半数の巣箱に異常が発生して、3,000億匹のミツバチが死んだとされる。カナダでは2007年の冬にオンタリオ州のミツバチの35%が、ヨーロッパでもフランス、スペインなど11カ国で合わせて40%が死に、南米や中国でも大きな被害があったと思われる。発生原因としては、ノゼマ (病原性腸内菌)、イスラエル急性麻痺ウイルス、ダニ、地球温暖化、管理ストレス、環境ストレス、農薬など諸説あるが、現在のところ特定には至っていない<sup>46)</sup>。

ネオニコチノイドは比較的新しい農薬で、CCDが顕在化した時期と世界的に普及した時期が重なること、CCDにより死んだとされる蜂や巣箱から検出される農薬にネオニコチノイドが含まれていること、などからCCDの主要な原因ではないかと疑われている。しかし、今のところ科学的な立証は不十分であるため、各国の対応は分かれている。EUでは、ネオニコチノイドとCCDの関連を示す報告<sup>47)48)</sup>が発表されたことを受け、ネオニコチノイドに対して欧州食品安全機関 (European Food Safety Authority, EFSA) による評価が行われた。その結果、欧州委員会 (Europe Commission) は「予防的措置」として、クロチアニジン、イミダクロプリド及びチアメトキサムの3種類の農薬について、2013年から2年間の使用制限を決めた<sup>49)</sup>。一方米国は、CCDは一つの要因で発生しているものではない、としてネオニコチノイドに対しての制限は行っていない<sup>50)</sup>。日本では2008～09年に蜜蜂の群数が減っているとの報告が相次いだことから、農業・食品産業技術総合研究機構 (農研機構) 畜産草地研究所による調査研究などが行われた。その結果、ミツバチ被害の主な原因は、農地での農薬散布に対して有効な被害軽減対策が取られず散布された殺虫剤をミツバチが直接暴露した事案が多い、と報告された<sup>51)52)</sup>。これを受けて農林水産省は、日本では欧米のようなCCDは発生していない、としている<sup>53)</sup>。

### 1.3 環境中での農薬の挙動に関する既往の研究

Carson による問題提起以降、欧米では畑地からの農薬の流出機構を明らかにするための調査研究が多く行われてきた。また、日本では水田からの農薬の流出を中心として多くの調査研究がある。ここでは、農地からの流出、水道水水中での動態、及び土壌中での残留に関する既往の研究について述べる。

#### 1) 欧米における畑地からの農薬の流出

Wauchope<sup>54)</sup>は 1970 年代の米国における研究を対象とした総説の中で、農地からの農薬の流出率は、多くの農薬では散布後 1-2 週間以内に深刻な降雨がない限り施用量の 0.5%以下であるが、有機塩素系殺虫剤は 1%程度が流出すること、また地表に直接施用される水和剤に加工された除草剤は、天候や農地の傾斜によっては 5%を超える量が流出し、水溶解度が 10ppm 以上の農薬はほとんどが水相中に消失する、などと述べている。

Kimbrough and Litke<sup>55)</sup>は、コロラド州サウスプラット川の農地と市街地を流れる二つの支流について 47 種の農薬の調査を行い、農地を流れる支流からは 30 種、市街地を流れる支流から 22 種の農薬をそれぞれ検出した。河川水中の農薬濃度は、植物の生育期である 3-9 月に高くなり、特に農薬の散布直後に高くなった。また農薬の流出は、農地、市街地共に農薬散布以外に大雨による影響があり、農地においては灌漑水の河川への再流入も原因である、としている。

Hoffman ら<sup>56)</sup>はデンバー、ラスベガスなど全米 8 都市の市街地とその近郊を流れる河川について、75 種の農薬と 7 種の農薬変化体の分析を行った。除草剤ではプロメトン、シマジン、アトラジン、テブチウロン及びメトラクロールが、殺虫剤ではダイアジノン、カルバリル、クロルピリホス及びマラチオンが、都市部の河川から高頻度で検出された。都市部の河川では殺虫剤濃度の方が除草剤濃度より高く、殺虫剤のカルバリル及びダイアジノンは、水生生物の保護のための基準を超える時期があった。これらのことから、河川水中の農薬を監視する際には、農村部だけでなく、都市部も農薬の供給源として見落としてはならないことを示唆している。

Comoretto ら<sup>57)</sup>は、フランスのローヌ川における農薬の季節変動について研究を行った。ローヌ川のデルタ地帯における流出水路から検出された農薬濃度には 4 月と 6 月の二つのピークがあり、発芽前除草剤（オキサジアゾンとプレチラクロール）と発芽後除草剤（MCPA 及びベンタゾン）の使用時期にそれぞれ対応していた。また光分解性の高い MCPA とベンタゾンは、潟から流出水路の間で速やかに減少していた、と述べている。

Konstantinou ら<sup>58)</sup>は、ギリシャにおける表流水の農薬汚染について報告している。これによると、表流水からはトウモロコシ、綿、米の生産で広く使用される農薬と共に、使用禁止になった有機塩素系殺虫剤も検出された。検出頻度が高い農薬は、除草剤のアトラジン、シマジン、アラクロール、メトラクロール及びトリフルラリン、殺虫剤のダイアジノンとパラチオンメチル、有機塩素系農薬のリンデン、エンドスルファン及びアルドリンド、検出された濃度はほと

んどが ppb レベルにあった。農薬濃度の季節変動は、冬期は低値が続き晩春から夏の期間中に上昇しており、農薬の使用量が増える農作物の育成期と一致した。この農薬濃度のレベルや季節変動の傾向は、他のヨーロッパの河川の結果と同様であった。農薬使用のパターンは常に変化しているため、モニタリングは特に農業地域で継続しなければならない、更に分解生成物に関する研究に重点が置かれるべきである、としている。

## 2) 日本における水田からの農薬の流出

日本では農業の中心は稲作であり、農地の半数が水田である。水田での農薬の施用はほとんどが湛水状態で行われることから、水田からの農薬の流出は、畑地のような降雨に伴う表面流去だけでなく、水田からの田面水の流出に伴うものが主な原因の一つと考えられる。

丸<sup>59)</sup>はライシメーターを用いた 21 種類の農薬の水田からの流出状況に関する実験結果から、農薬の流出は水溶解度が支配的であるとして、流出率と水溶解度の関係式を求めた。河川水を対象とした研究においても、水田からの農薬の流出には水溶解度が強く影響しているとの報告が多数ある<sup>60)61)62)</sup>。また水溶解度と共に、オクタノール/水分配係数 (log Kow) が農薬の河川への流出率と高い相関関係があるとの報告<sup>63)64)</sup>もある。

山口ら<sup>65)</sup>は、淀川水系を対象とした研究を行い 29 種類の農薬を検出し、河川水中の農薬濃度は濃度分布と季節変動によって水田用農薬と多目的農薬の 2 種類に大別できる、としている。前者は淀川本流で多く検出され季節変動は単一ピークを持ち、後者は支流で濃度が高くなり季節変動のピークは一つでなく採取地点で異なっていた。また流出率は、水田用農薬は水溶解度と相関関係を示したが、多目的農薬は水溶解度が高くても流出率が低かった。これは、水田農薬は田面水を媒体として河川へ流入するため水溶解度が直接反映するが、多目的施用農薬は水田だけでなく畑地、住宅地、都市域に施用され、河川への流入は表面流去に起因しているため、水溶解度が直接反映しなかった、と推測している。

水田からの流出には、土壌の吸着・脱着作用が影響しているとの報告もある。須戸と川地<sup>66)</sup>は琵琶湖集水域の水田群を対象とした詳細な調査を行い、シメトリンは水溶解度が高く土壌吸着係数が低いため水と共に移動しているが、メフェナセットやチオベンカーブなどは土壌の吸着・脱着作用や分解速度などが重要であるとし、川寄ら<sup>67)</sup>は除草剤流出予測簡易モデル開発の研究の中で、除草剤の流出に最も寄与したのは土壌有機炭素吸着係数 (Koc) であった、と述べている。また、Watanabe ら<sup>68)</sup>は水田における水管理の研究を行い、Koc が大きい農薬は水中半減期が長く流出による損失が小さくなるので、ベンチオカーブのような Koc が大きい農薬にとっては Koc は水田での運命予測の良い指標であり水溶解度と共に使用すると良い、と述べている。

## 3) 水道水中での農薬の挙動

河川へ流出した農薬は主に水道水を介して人体に取り込まれる。従って浄水過程での農薬の変化や水道水中の農薬濃度を把握することは、人体への農薬の影響を評価する上で重要である。

現在広く用いられている浄水方式である急速濾過方式では、浄水工程は凝集沈殿、急速濾過、塩素消毒に大きく分けられる。更に有機膜（中空糸、平膜）、セラミックを用いた膜濾過や、オゾン処理、活性炭処理などの高度浄水処理が組み合わされる。農薬は溶存態として河川水中に存在している場合が多く、懸濁態の除去を主な目的とする凝集沈殿ではほとんど除去されない<sup>69)</sup>。そのため、農薬の除去は塩素消毒や高度浄水処理工程に期待される。また塩素やオゾンの消毒工程により水道水から検出されなくなる農薬も多いが、農薬の原体と同等あるいは原体よりも毒性の強い反応生成物が生成する場合がある<sup>70)</sup>。このことから、塩素とオゾンの消毒によりどのような反応生成物が発生するかを明らかにするために、農薬の構造別に分解生成物を同定する研究が多く行われている<sup>71)72)73)</sup>。

高橋ら<sup>74)</sup>は河川水とその河川水を原水とする水道水について農薬濃度の調査を行った。その結果、農薬と副生成物を合計した濃度は5～9月をピークに原水0.2～8.5μg/L、水道水0.03-2.8μg/Lで、水道水中の主な農薬は水田用除草剤と殺虫剤であった、と報告している。

Donaldら<sup>75)</sup>は、北米大陸の北部グレートプレーンにおいて、貯水池を水源とする水道水の農薬濃度調査を行っている。調査は15か所の貯水池について行われ、その結果、貯水池の水からは2種の殺虫剤と27種の除草剤が検出されたが、水道水からは3～15種類の除草剤が検出され浄水過程で14～86%が除去されていた。また水道水中の総除草剤濃度の最大は2,423ng/Lであった。

中野<sup>76)</sup>は6種類の農薬について、3種類の活性炭に対する吸着等温線を測定した。水への溶解性の高いジクロロボス（DDVP）を除き、低い濃度でも50mg/g以上の吸着量を示した。活性炭は、表面積の大きいものほどよく吸着し、細孔径からみると1nm以下の細孔容積が小さい活性炭ほどよく農薬類を吸着した。水・オクタノール分配係数(Log-Kow)値の高いものが吸着され易い傾向を示したが、必ずしも明確な傾向ではなかった。

井上ら<sup>77)</sup>は実際の浄水場で粉末活性炭を使用した結果、浄水過程において活性炭注入後に農薬は総量として約87%除去され、さらに後段の塩素処理によりその約40%が低減化されたが、フェノブカルブ（BPMC）、イソプロチオラン、フサライド及びブロモブチドはそれぞれ最大で原水濃度の68%、45%、43%及び60%が除去されていなかったと報告している。

#### 4) 水田土壌での農薬の残留

山田ら<sup>78)</sup>は3～5年連用した水田土壌から採取してベンチオカーブ量の測定を行った。その結果、測定値は宮崎、鴻巣、北海道の順で気温が低いほど大きくなり、当年施用量に対してそれぞれ平均4%、15%、30%であった。宮崎の連用試験では1年目の残留値がわずかに多くなったがそれ以降はほとんど同じ値であった。残留量は作土層の浅い層に多く、下層に行くほど少なくなった。

中村ら<sup>79)</sup>は水田用除草剤CNP、ベンチオカーブ、モリネート及びシメトリンについて、火山灰土壌、沖積土壌の2種類の土壌を充てんしたライシメーターを用いて、浸透水による土壌中の移行を検討した。その結果、除草剤の溶出量、あるいは下層への移行は水溶性の高いものの

方が高くなり、溶出量は1年目が最も多く年々減少していった。除草剤の残留量は、有機物の多い火山灰土壌で高くなり、溶出量は1年目では沖積土壌の方が多かったが、2年目は中世土壌の方が少なくなった。これは、土壌の沈下による綿密化により、沖積土壌における浸透速度が遅くなったためと考えられた。

奴田原と市原<sup>80)</sup>は高知県内の複数の土壌を用いて農薬の土壌中での残留性について実験を行った。BPMCとジウロン(DCMU)は湛水土壌よりも畑地での分解が速かったが、クロロタニル(TPN)は湛水土壌での分解が速かった。温度と農薬の分解速度は極めて高い正の相関を示した。土壌別に分解速度を比較すると、土壌中の炭素含有量が多いほど分解速度は速くなった。農薬の土壌中縦移動は農薬の水溶解度と土壌の透水性が大きいほど大きく、有機物含有量が大きいほど小さい傾向がみられた。

Motokiら<sup>81)</sup>は、土壌への吸着に影響を与える要因を分析するために17種の農薬について異なる8種の土壌での試験を行った。土壌吸着係数(Kd)は有機物含有量と極めて高い正の相関を示したが、土壌有機物吸着係数(Koc)は多くの農薬において土壌ごとに大きく異なった。核磁気共鳴装置(nuclear magnetic resonance, NMR)を使用して土壌中の有機物の分析をしたところ、有機物中の芳香族炭素の含有量が農薬のKoc値と高い相関関係を示し、土壌中の芳香族炭素含有量は農薬の土壌への吸着に重要な要因であることが示された。

#### 5) 水田からの農薬流出機構のモデル化

農薬の性質と環境中での動態について、多くの調査研究が行われてきた。これらの研究結果を元に、欧米諸国では主に畑地条件下での農薬の環境動態を予測する多くのミュレーションモデルが提案され、農薬の環境影響評価に利用されている<sup>82)</sup>。一方、日本では水田での農薬施用量が非常に多いことから、水田からの農薬の流出シミュレーションモデル<sup>83)84)85)</sup>が提案され、これを河川流域に拡張する試み<sup>86)87)88)</sup>が行われている。

また現在の農薬登録保留基準では、水生生物に係わる毒性試験に基づく基準値とシミュレーションによる環境中予測濃度(Predicted Environmental Concentration, PEC)とを比較し、PECが基準値を上回ると登録保留されることとなっているが、PEC算定のシナリオは一つに限定<sup>89)</sup>されており、実際の環境中濃度を予測しているわけではない。

## 1.4 本研究の目的

ここまで述べてきたように、農薬の環境中での動態に関して多くの調査研究が行われており、これらの成果を用いて、様々なシミュレーションモデルの開発も行われている。しかし農薬は、人間の経済活動である農業により環境中に放出される化学物質であり、農薬の使用量、種類、散布方法及び使用時期などは時代により変化していくため、モデルの計算結果は実際の環境中の濃度と常に比較してモデルの精度を検証する必要がある。

例えば、従来の稲作では種籾を育苗箱に播種して苗を作り、田植機で水田に移植していたが、現在、水田に直接種籾を播種する「直播」の普及が進められている。これにより育苗作業が不



要になり、省力化、コスト削減が期待されている。「直播」は、直播用種籾の開発、選択性の高い除草剤の開発、直播専用機の開発などにより可能となった農業技術であり、直播が広く普及すると、育苗から田植え時期に使用されていた農薬の使用量、種類、散布方法及び使用時期が大きく変わるため農薬の環境中での動態にも影響がある。このように、農薬の使用状況は農作業の変化に左右されるので、農薬の環境中での動態と環境影響を明らかにするためには、常に環境中濃度の測定を行うことが必要不可欠である。

環境に放出された農薬は、水田から土壌、河川へと移動し、農作物や水道水を介して人体に吸収されるため、複数の相における農薬の動態を明らかにすることが重要である。しかし、これまで行われた研究の多くは対象が河川や土壌など一つの相に限られており、農薬の環境中での動態についての総合的な調査研究はほとんど行われていない。加えて日本における水環境中の農薬に関する研究は中小河川を対象とする研究が多い。これは、農薬の使用量、水田面積、流出量などを精度よく把握できる条件下での研究を行うことで、農薬の流出機構を解明してモデル化につなげようとしたためと考えられる。

従って本研究では、日本で最も稲作が盛んな地域である新潟において、日本で有数の大河川である信濃川と阿賀野川、水道水及び水田土壌の3つの異なる相における農薬量を明らかにし、また、同一地域における複数年の調査結果を比較することで、農薬使用状況の違いが環境中での動態に与える影響を明らかにした。これらの結果により、新潟における農薬の動態と収支について総合的な評価を行うことを主な目的とした。

## 1.5 本論文の構成

図 1-1 に本研究で行った試料採取及び調査時期の時系列を示す。本研究は大きく分けて4つの調査結果を基に行った。まず、信濃川・阿賀野川の河川水採取は、通年調査として定点採水を1995年4月～1996年4月、2007年4月～2008年4月の2回、信濃川全域を対象とした縦断調査を3回(1995年5月3日、1995年10月11～13日及び1996年5月1～3日)行った。水道水採取は、2007年4月～2008年4月に、新潟市水道局の二つの浄水場(青山浄水場、信濃川浄水場)から供給されている水道水を採取して、浄水方式による農薬濃度の違いについて比較を行った。水田土壌からの試料採取は、2003年から2006年にかけて新潟県内23箇所の圃場で直接採取されたものを使用して、新潟県内の水田土壌中の農薬濃度レベルを明らかにした。更に、2009年10月～2010年4月にかけて4箇所の水田土壌から深さ45cmまでの3層から試料を採取して鉛直分布を明らかにした。

本論文では、まず本章で農薬の環境影響と環境中の動態についての既往と、本研究の目的について述べた。第2章では研究対象である新潟県、信濃川、阿賀野川、青山浄水場及び信濃川浄水場の概要について述べた。続いて第3章では農薬の基本事項、法規制及び日本と新潟における使用状況と本研究の分析対象となった農薬について述べ、第4章で農薬の分析方法について述べた。第5章では信濃川、阿賀野川及び水道水中の農薬の通年調査結果について、第6章

で信濃川縦断調査結果の結果についてそれぞれ述べた。第7章で水田土壌中の農薬に関する研究についてまとめた。第5, 6, 7章より得られた結果を元に, 第8章において新潟県における農薬の収支についてまとめた。第9章で本研究によって得られた成果について総括した。

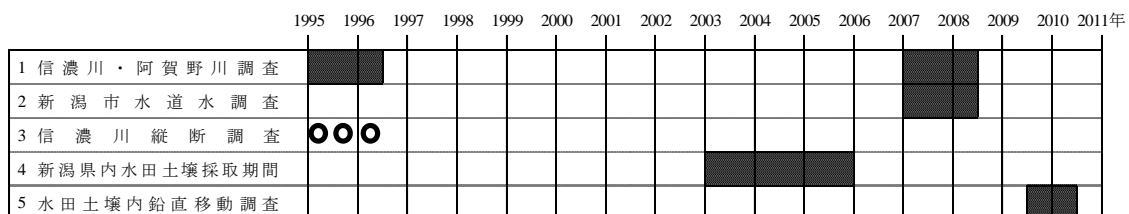


図 1-1 本研究で行った各調査の試料採取時期

## 第1章の参考文献

- 1) レイチェル カーソン, 青木築一訳 (1974)沈黙の春 (原題 *Silent Spring*), 東京, 新潮文庫
- 2) Bocquené, G., Franco, A. (2005) Pesticide contamination of the coastline of Martinique, *Marine Pollution Bulletin*, 51, 612-619
- 3) Coat, S., Bocquené, G., Godard, E. (2006) Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordecone in Martinique, *Aquatic Living Resources*, 19, 181-187
- 4) Belpomme, D., Irigaray, P., Ossondo, M., Vacque, D., Martin, M. (2009) Prostate cancer as an environmental disease: an ecological study in the French Caribbean islands, Martinique and Guadeloupe, *International Journal of Oncology*, 34, 1037-1044.
- 5) 田辺信介 (1998) 有機塩素化合物による海棲哺乳動物の汚染と影響, 廃棄物学会誌, 9, 202-210
- 6) Kawano, M., Inoue, T., Hidaka, H., Tatsukawa, R. (1984) Chlordane compounds residues in Weddell seals (*Leptonychotes weddelli*) from the Antarctic., *Chemosphere*, 13, 95-100
- 7) 渡邊奈保子, 山尾理, 清水潤子, 高橋真 (2011) 東シナ海における残留性有機汚染物質 (POPs) の分布状況について, 海洋情報部研究報告, 47, 72-82
- 8) Brasher, A.M.D., Wolff, R.H. (2004) Relations between land use and organochlorine pesticides, PCBs, and semi-volatile organic compounds in streambed sediment and fish on the island of Oahu, Hawaii, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 46, 385-398
- 9) Silva, A.M.F., Lemes, V.R.R., Barretto, H.H.C., Oliveira, E.S., Alleluia, I.B., Paumgarten, F.J.R. (2003) Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in edible fish species and dolphins from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70, 1151-1157
- 10) 昆野信也, 斎藤茂雄, 杉崎三男, 倉田泰人, 細野繁雄, 渡辺洋一, 高橋基之, 長森正尚, 唐牛聖文 (2000) 有機塩素剤の環境残留状況, 埼玉県環境科学国際センター報, 1, 82-92
- 11) 立川涼, 河野公栄 (1990) 白アリ防除剤クロルデンによる都市環境汚染, 総合都市研究, 40, 189-197
- 12) 大城善昇 (1981) クロルデンと環境汚染 (1) -分析法と環境汚染の実態-, 沖縄県公害衛生研究所報, 14, 1-16
- 13) 金澤純 (1992) 農薬の環境科学-農薬の環境中動態と非標的生物への影響-, 東京, 合同出版
- 14) 環境省水・大気環境局(2013) 鳥類の農薬リスク評価・管理手法マニュアル
- 15) 環境省 (2012) パンフレット「POPs」
- 16) 環境省ホームページ POPs (Persistent Organic Pollutants : 残留性有機汚染物質)  
<http://www.env.go.jp/chemi/pops/index.html>
- 17) 内山巖雄(2004)環境汚染物質としての金属と生体への影響, まてりあ, 43, 636-638
- 18) 中川良三, 加藤龍夫, 朱曉明(1991)水田土壌における残留農薬水銀の動態, 日本化学会誌, 5, 470-477
- 19) Matsumura, F., Gotoh, Y., Boush, G.M.(1971) Phenylmercuric Acetate: Metabolic Conversion by Microorganisms, *Science*, 173, 49-51
- 20) 井村伸正(1972)自然界における水銀化合物の変化, 衛生化学, 18, 291-303
- 21) 坂田昌弘(2006)東京湾における水銀汚染の現状とその負荷源, 日本海水学会誌, 60, 147-151
- 22) 水銀に関する水俣条約の国内対応検討委員会(2014)水銀に関する国内外の状況等について
- 23) 環境省環境保健部環境安全課(2014) 水銀規制に向けた国際的取組「水銀に関する水俣条約」について
- 24) 植村振作, 河村宏, 辻万千子(2006)農薬毒性の事典 第3版, 東京, 三省堂
- 25) 山本正治, 遠藤和雄, 高木修子, 中平浩人, 角田正史, 真野裕, 渋谷範夫, 足立泰儀(1991)胆嚢癌の多因子説, 日本医事新報, 3531, pp23-26
- 26) Yamamoto, T., Endoh, K., Nakadaira, H., Mano, H., Yamazaki, O., Adachi, Y. (1993)Epidemiology of Biliary Tract Cancer in Japan: Analytical Studies, *Acta medica et biologica*, 41, 3, 127-138
- 27) 山口誠哉(1996)胆嚢癌発生の危険因子としてのジフェニルエーテル系除草剤 (CNP) に関する疫学調査の検証, 日本農薬学会誌, 21, 81-85
- 28) 山本奈穂子, 榎本大我, 高瀬巖, 本山直樹 (1999)クロロニトロフェン (CNP) と胆のう癌の

- 関係の再検討：相関関係の時間的経過並びに推定人体摂取量，日本農薬学会講演要旨集，24，127
- 29) 益永茂樹(2002) 農薬のダイオキシン不純物，廃棄物学会誌，13，247-254
- 30) 益永茂樹(2000) 日本におけるダイオキシン汚染の原因とその変遷－除草剤由来のダイオキシン類の寄与－，廃棄物学会誌，11，173-181
- 31) 清家伸康，大谷卓，上路雅子，高菅卓三，都築伸幸(2003)水田土壌中ダイオキシン類の起源と推移，環境化学，13，117-131
- 32) Sakai, M., Seike, N., Kobayashi, J., Kajihara, H., Takahashi, Y.(2008) Mass balance and long-term fate of PCDD/Fs in a lagoon sediment and paddy soil, Niigata, Japan, *Environmental Pollution*, 156, 760-768
- 33) Kobayashi, J., Sakai, M., Kajihara, H., Takahashi, Y.(2008) Temporal trends and sources of PCDD/Fs, pentachlorophenol and chlornitrofen in paddy field soils along the Yoneshiro River basin, Japan, *Environmental Pollution*, 156, 1233-1242
- 34) 酒井伸一，出口晋吾，浦野真弥，高月紘，恵和子(1999)琵琶湖および大阪湾底質中のダイオキシン類に関する歴史トレンド解析，環境化学，9，379-390
- 35) 清家伸康，松本めぐみ，松田宗明，河野公栄，脇本忠明(2002)松山平野における底質中ダイオキシン類の分布と挙動，環境化学，12，89-96
- 36) Okumura, Y., Tamashita, Y., Kohno, Y., Nagasaka, H.(2004) Historical trends of PCDD/Fs and CO-PCBs in a sediment core collected in Sendai Bay, Japan, *Water Research*, 38, 3511-3522
- 37) Seike, N., Kashiwagi, N., Otani, T.(2007) PCDD/F contamination over time in Japanese paddy soils, *Environmental Science and Technology*, 41, 2210-2215
- 38) シーア コルボーン，ダイアン ダマノスキ，ジョン ピーターソン マイヤーズ，長尾力訳(2001)奪われし未来 増補改訂版(原題 *Our Stolen Future*)，東京，翔泳社
- 39) 環境庁(1998) 内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について－環境ホルモン戦略計画 SPEED'98－(2000年11月版)
- 40) 岸玲子，佐田文宏，西條泰明(2005)内分泌かく乱物質によるヒトへの影響－疫学研究の現状と課題，保健医療科学，54，1，7-16
- 41) 木村一黒田純子，黒田洋一郎(2013)自閉症・ADHD など発達障害増加の原因としての環境化学物質－有機リン系，ネオニコチノイド系農薬の危険性(下)，科学，83，7，0818-0832
- 42) Jerschow, E., McGinn, A. P., de Vos, G., Vernon, N., Jariwala, S., Hudes, G., et al. (2012). Dichlorophenol-containing pesticides and allergies: results from the US National Health and Nutrition Examination Survey 2005-2006. *Annals of Allergy, Asthma & Immunology*, 109, 420-425
- 43) 環境省(2010) 化学物質の内分泌かく乱作用に関する今後の対応－EXTEND 2010－
- 44) 環境省ホームページ <http://www.env.go.jp/chemi/end/index.html>
- 45) 平久美子(2012) ネオニコチノイド系殺虫剤のヒトへの影響－その1：物質としての特徴，ヒトにおける知見－，臨床環境医学，21，24-34
- 46) ローワン ジェイコブセン，中里京子訳(2011) ハチはなぜ大量死したのか(原題 *Fruitless Fall*)，東京，文春文庫
- 47) Henry, M., Béguin, M., Requier, F., Rollin, O., Odoux, J.F., Aupinel, P., Aptel, J., Tchamitchian, S., Decourtye, A.(2012) A common pesticide decreases foraging success and survival in honey bees, *Science*, 336, 348-350
- 48) Whitehorn, P.R., O'Connor, S., Wackers, F.L., Goulson, D.(2012) Neonicotinoid Pesticide Reduces Bumble Bee Colony Growth and Queen Production, *Science*, 336, 351-352
- 49) Europe Commission ホームページ [http://ec.europa.eu/food/animals/live\\_animals/bees/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/animals/live_animals/bees/index_en.htm)
- 50) United States Department of Agriculture(USDA)ホームページ <http://www.ars.usda.gov/News/docs.htm?docid=15572>
- 51) 農研機構ホームページ [http://www.naro.affrc.go.jp/publicity\\_report/press/laboratory/nilgs/053347.html](http://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/press/laboratory/nilgs/053347.html)
- 52) 農林水産省(2014) 蜜蜂被害事例調査中間取りまとめ(平成25年度報告分)
- 53) 農林水産省ホームページ [http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n\\_mitubati/index.html](http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_mitubati/index.html)
- 54) Wauchope, R.D.(1978) The pesticide content of surface water draining from agricultural fields-A review, *Journal of Environmental Quality*, 7, 459-472

- 
- 55) Kimbrough, R.A., Litke, D.W.(1996) Pesticides in streams draining agricultural and urban areas in Colorado, *Environmental Science and Technology*, 30, 908-916
- 56) Hoffman, R.S., Capel, P.D., Larson, S.J. (2000) Comparison of pesticides in eight U.S. urban streams, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 2249-2258
- 57) Comoretto, L., Arfib, B., Chiron, S.(2007) Pesticides in the Rhône river delta (France): Basic data for a field-based exposure assessment, *Science of The Total Environment*, 380, 124-132
- 58) Konstantinou, I.K., Hela, D.G., Albanis, T.A. (2006) The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels, *Environmental pollution*, 141, 555-570
- 59) 丸論(1990)水田用ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係, 日本農薬学会誌, 15, 385-394
- 60) 丸論(1985)千葉県内河川の農薬モニタリング, 生態化学, 8, 3-10
- 61) 沼部明博, 井上隆信, 海老瀬潜一 (1992) 田園地河川における水稻移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, 15, 662-671
- 62) Numabe, A., Nagahora, S.(2006) Estimation of pesticide runoff from paddy fields to rural rivers, *Water Science and Technology*, 53, 2, 139-146
- 63) Iwakuma, T., Shiraiishi, H., Nohara, S., Takamura, K. (1993)Runoff properties and change in concentrations of agricultural pesticides in a river system during a rice cultivation period, *Chemosphere*, 27, 677-691
- 64) Nakano, Y., Miyazaki, A., Yoshida, T., Ono, K., Inoue, T. (2004)A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region-1:field survey of pesticide runoff in the Kozakura River, Japan, *Water Research*, 38, 3017-3022
- 65) 山口之彦, 福嶋実, 藤田忠雄, 山田明男 (1991) 淀川水系における農薬の分布と季節変動, 環境化学, 1, 56-63
- 66) 須戸幹, 川地武(2006)琵琶湖流域の水田群における除草剤の流出とその要因, 水環境学会誌, 29, 715-721
- 67) 川寄悦子, 須戸幹, 三木俊和, 柴原藤善(2008)除草剤流出予測簡易モデルの琵琶湖集水域7水田群に対する適用, 水環境学会誌, 31, 677-683
- 68) Watanabe, H., Nguyan, M.H.T., Souphasay, K., Vu,S.H., Phong, T.K., Tournebize, J., Ishihara, S. (2007) Effect of water management practice on pesticide behavior, *Agricultural Water Management*, 88, 132-140
- 69) 真柄泰基, 相沢貴子(1991)浄水処理による農薬の制御, 水質汚濁研究 14, 532-535
- 70) 大橋則雄, 土屋止悦輝, 笹野英雄, 濱田昭(1993)水中における農薬とオゾンの反応とその分解生成物, 衛生化学, 39, 522-533
- 71) 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, 62-69
- 72) 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, 環境化学, 3, 59-649
- 73) 新井崇子, 鎌田素之, 島崎大, 浅見真理, 相沢貴子(2005)農薬の分子構造別の塩素分解性に関する研究, 水環境学会誌, 28, 437-444
- 74) 高橋保雄, 小野寺祐夫, 森田昌敏, 寺尾良保(2003)水道原水及び水道水中の農薬とその濃度, 環境化学, 13, 89-101
- 75) Donald, D.B., Cessna, A.J., Sverko, E., Glozier, N.E. (2007)Pesticides in surface drinking-water supplies of the Northern Great Plains, *Environmental Health Perspectives*, 115, 1183-1191
- 76) 中野重和(1990)活性炭による水中からの農薬類の吸着, 科学と工業, 64, 90-94
- 77) 井上剛, 松藤雄三郎, 平木貞憲, 青木正史(2000)粉末活性炭処理による水道原水中農薬の除去, 水環境学会誌, 23, 438-443
- 78) 山田忠男, 中村拓, 坂本真一, 松中昭一(1979)除草剤連用水田土壌におけるベンチオカーブ残留の地域間差異, 雑草研究, 24, 18-22
- 79) 中村幸二, 柴英雄, 長谷川英世(1983)ライシメーター土壌中における数種除草剤の浸透水による溶脱, 日本農薬学会誌, 8, 9-15
- 80) 奴田原誠克, 市原勝(1990)土壌中における農薬の残留性と縦移動, 高知県農林技術研究所報告, 22, 17-24

- 
- <sup>81)</sup> Motoki, Y., Iwafune, T., Seike, N., Otani, T., Asano, M. (2014) Effects of organic carbon quality on the sorption behavior of pesticides in Japanese soils, *Journal of Pesticide Science*, 39, 105-114
- <sup>82)</sup> 都築学 (2001) 欧米におけるシミュレーションモデルによる農薬の地下水汚染と水系の環境影響評価, 日本農薬学会誌, 26, 104-112
- <sup>83)</sup> 稲尾圭哉 (2004) 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, 農業環境技術研究所報告, 23, 27-76
- <sup>84)</sup> 渡邊裕純, 高木和広 (2000) 水田土壌における農薬の動態予測モデル(PCPF-1)によるプレチラクロールの動態予測と農薬流出管理への応用, 農業土木学会論文集, 209, 43-50
- <sup>85)</sup> Watanabe, H., Takagi, K., Vu, S.H. (2006) Simulation of mefenacet concentrations in paddy fields by an improved PCPF-1 model, *Pest Management Science*, 62, 20-29
- <sup>86)</sup> 稲尾圭哉, 北條敏彦, 安納弘親, 宮崎さとえ, 斎藤武司, 朴虎東 (2011) シミュレーションモデル (PADDY-Large) を用いた水稲用農薬の河川流域における挙動予測: 千曲川支流への適用, 日本農薬学会誌, 36, 413-427
- <sup>87)</sup> 永井里央, 長井一文, 今泉圭隆 (2012) 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, 鹿児島県環境保健センター所報, 13, 105-108
- <sup>88)</sup> 今泉圭隆 (2014) 水田農薬の環境中濃度を予測する, 国立環境研究所ニュース, 33, 3, 3-5
- <sup>89)</sup> 中村幸二 (2006) 農薬生態影響評価のための環境中予測濃度 (PEC) の算定と課題, 日本農薬学会誌, 31, 70-72

## 第2章 研究対象地域の概要

### 2.1 はじめに

本章では、本研究の対象地域である新潟県と対象河川である信濃川及び阿賀野川流域について述べる。また、本研究対象の水道水供給元である新潟市の青山、信濃川両浄水場の概要について述べる。

### 2.2 新潟県概要

表 2-1 に新潟県の主要指標<sup>1)</sup>を、図 2-1 に新潟県概要図を示す。新潟県は本州日本海側に位置し、総面積約 12,600km<sup>2</sup> (都道府県別順位で第 5 位)、総人口約 235 万人 (同 14 位)、県庁所在地は 2007 年 4 月に日本海側初の政令指定都市となった新潟市である。地理的には中部地方、関東甲信越地方、北陸地方、上信越地方などに分類される。県内は上越、中越、下越及び佐渡の 4 つの地域に分かれ、それぞれの主な都市は、上越市 (総人口約 20 万人)、長岡市 (同 28 万人)、新潟市 (同 81 万人)、佐渡市 (同 6 万人) となっている。県境は福島県会津地方、山形県庄内地方、長野県北信地方、群馬県及び富山県と接しており、上越新幹線や関越自動車の開通で経済的には首都圏との関係も強い。

新潟県の土地利用を見ると、森林 68%、農地 13.8%、宅地 4.3%などで、農地の約 7 割は水田である。水稻産出量は 664,300t、米の産出額は 1,698 億円で共に全国 1 位<sup>2)</sup>で、日本で最も稲作が盛んな地域である。

### 2.3 信濃川概要

#### 1) 信濃川概要

図 2-2 に信濃川流域概要図を示す。信濃川は長野、埼玉、山梨 3 県の県境にある甲武信ヶ岳にその源を發し、流域面積は約 11,900km<sup>2</sup> で利根川、石狩川に次いで日本第 3 位、流路延長は約 367km で日本第 1 位の大河川である。年間流出水量は日本第 1 位で約 160 億 m<sup>3</sup>、流域の土地利用は森林・荒地等が約 70%、水田や畑地等が約 19%、宅地等の市街地が約 9%、湖沼等その他が約 2%となっている<sup>3)</sup>。流域内の主な都市は犀川 (梓川) 流域の松本市、長野県の県庁所在地長野市、新潟県中越地方中心都市である長岡市、河口部に位置する政令指定都市の新潟市等で、流域内人口は約 300 万人である。長野県内では千曲川と呼ばれ長野盆地で最大支川犀川を合流し、新潟県に入ると信濃川と名前を変え、小千谷市において魚野川を合流し、更に流下して燕市で大河津分水路を、三条市で中ノ口川をそれぞれ分流後、刈谷田川、五十嵐川、加茂川などを合流して新潟市内で再び中ノ口川を合流し、関屋分水路を分流して日本海に注ぐ。

大河津分水路は越後平野の洪水対策のために掘削された人工の水路である。通常時は 270m<sup>3</sup>/s までを信濃川下流へ流して、残りは分水路から日本海へ放流する。下流域の洪水時は下流側に設置してある洗堰を閉じ、分水路側の可動堰を調整して全てを分水路に流す。渇水時は洗堰を開け

て信濃川下流で必要な流量を確保する。

表 2-1 新潟県主要指標（第 124 回 新潟県統計年鑑より抜粋）

項	目	対象年・時点	単 位	新 潟 県	全 国	全国順位 <sup>1)</sup>	
土 地	総 面 積	平成25年10月1日	km <sup>2</sup>	12,583.84	377,961.73	5	
	耕 地 面 積	平成25年7月15日	ha	173,000	4,537,000	2	
	可 住 地 面 積 割 合	平成24年10月1日	%	35.8	32.8	18	
	自 然 公 園 面 積 割 合	平成25年3月31日	%	25.2	14.4	8	
気 象	年 平 均 気 温	平成24年	℃	13.8	16.3 <sup>2)</sup>	39	
	日 照 時 間 ( 年 間 )	〃	時間	1,742.6	2022.9 <sup>2)</sup>	40	
	降 水 量 ( 年 間 )	〃	mm	1,810.0	1570 <sup>2)</sup>	16	
	降 水 日 数 ( 年 間 )	〃	日	165	109 <sup>2)</sup>	6	
人 口	総 人 口	平成24年10月1日	千人	2,347	127,515	14	
	人 口 密 度	平成22年10月1日	人/km <sup>2</sup>	188.7	343.4	34	
	世 帯 数	平成25年3月31日	千世帯	870	55,578	15	
	世 帯 人 員	〃	人/世帯	2.71	2.31	3	
	老 年 人 口 の 割 合	平成24年10月1日	%	27.2	24.1	13	
	出 生 率 ( 人 口 千 対 )	平成24年	-	7.5	8.2	37	
	死 亡 率 ( 人 口 千 対 )	〃	-	12.0	10.0	13	
	自 然 増 減 率 ( 人 口 千 対 )	〃	-	-4.5	-1.7	36	
	就 業 人 口	15 歳 以 上 就 業 者 数	平成22年10月1日	千人	1,156	59,611	14
		第 1 次 産 業 就 業 者 割 合	〃	%	6.3	4.2	21
	第 2 次 産 業 就 業 者 割 合	〃	%	29.4	25.2	14	
	第 3 次 産 業 就 業 者 割 合	〃	%	64.3	70.6	32	
産 業	農 家 数	平成22年2月1日	戸	92,287	2,527,948	5	
	専 業 農 家 数 ( 販 売 農 家 )	〃	戸	11,602	451,427	15	
	兼 業 農 家 数 ( 販 売 農 家 )	〃	戸	54,999	1,179,779	2	
	農 業 就 業 者 ( 販 売 農 家 )	〃	人	98,988	2,605,736	5	
	1 経 営 体 当 たり 経 営 耕 地 面 積	〃	ha	2.23	2.19	9	
	農 業 産 出 額 <sup>3)</sup>	平成24年	億円	2,775	85,251	9	
業	水 稲 収 穫 量	平成25年	t	664,300	8,603,000	1	
	事 業 所 数	平成24年12月31日	事業所	5,725	216,262	11	
	工 従 業 者 数	〃	人	180,900	7,425,339	17	
	製 造 品 出 荷 額 等	平成24年	百万円	4,366,451	288,727,639	23	
	1 事 業 所 当 たり 出 荷 額 等	〃	万円	76,270	133,508	41	
	従 業 者 1 人 当 たり 出 荷 額 等	〃	千円	24,137	38,884	43	
	工 場 ( 除 研 究 所 ) 立 地 件 数	〃	件	30	1,227	15	
	事 業 所 数	平成24年2月1日	事業所	31,149	1,405,021	12	
	商 従 業 者 数	〃	人	200,434	11,225,151	15	
	年 間 商 品 販 売 額	平成23年1月1日 ～平成23年12月31日	億円	62,701	4,803,328	14	
1 事 業 所 当 たり 年 間 商 品 販 売 額	〃	万円	20,129	34,187	19		
飲 食 店 数	平成24年2月1日	事業所	10,887	610,783	16		

1) 新潟県の順位は、単位数値の大きさの順位。

2) 気象の全国は、東京の値。

3) 全国値は、全国を推計単位とする値。

4) 従業者4人以上の事業所。



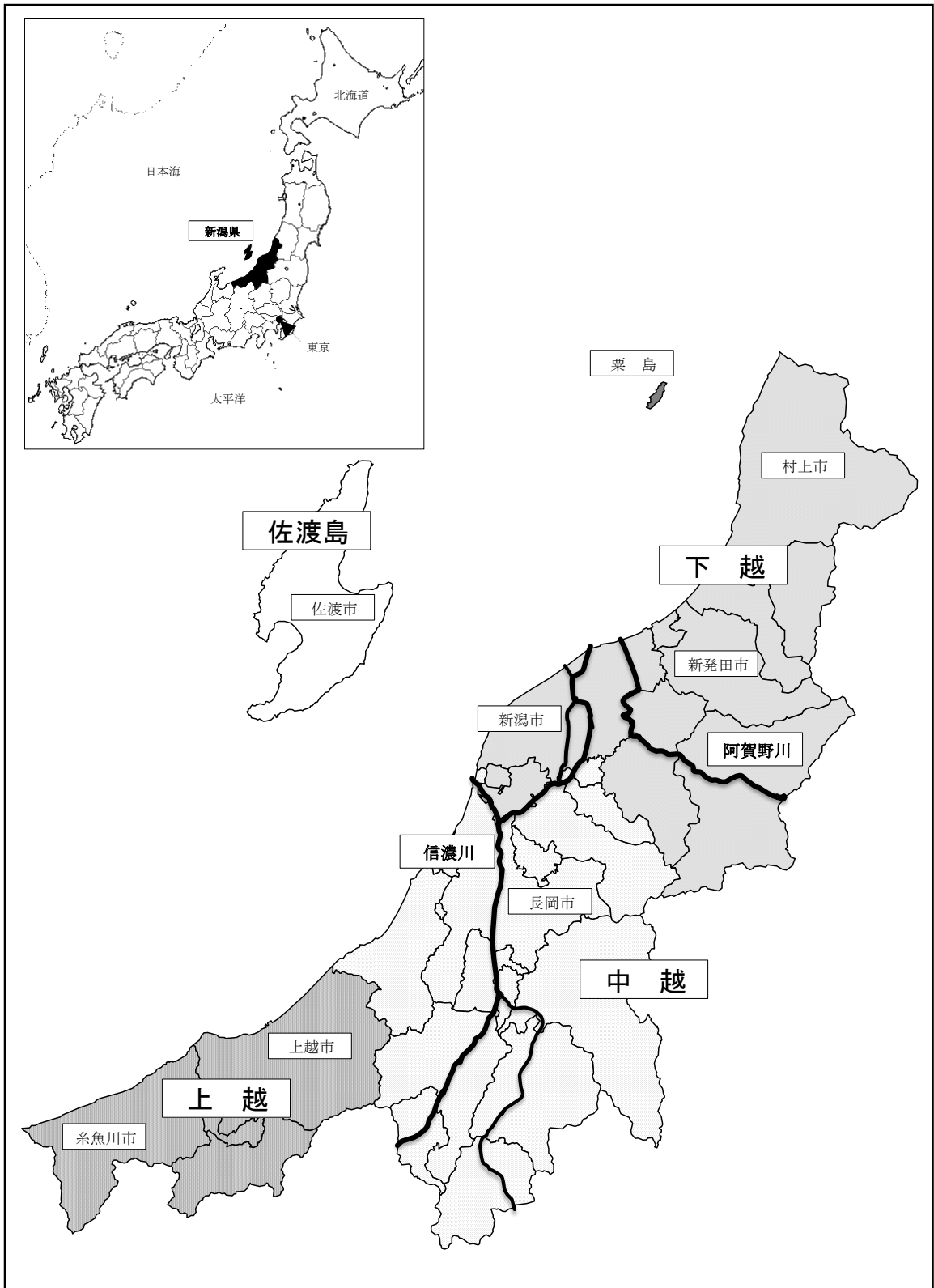


图 2-1 新潟県概要図



図 2-2 信濃川流域概要図

## 2) 信濃川の流況

信濃川の2007年における年平均流量の変化を図2-3に示す。各地点での年平均流量は国土交通省のデータ<sup>4</sup>を用いて算出した。信濃川(千曲川)の年平均流量は、犀川合流前の長野県千曲市杭瀬下地点では約 $67\text{m}^3/\text{s}$ 、犀川合流により中野市立ヶ花地点で約 $198\text{m}^3/\text{s}$ に増加する。その後夜間瀬川、樽川などの支流を合流することで更に流量を増加させるが、新潟県境の山間部で大きく低下する。図2-3を見ると、長野県飯山市大倉崎地点では約 $209\text{m}^3/\text{s}$ であった流量が、新潟県津南町宮野原地点では $81\text{m}^3/\text{s}$ と激減している。これは長野県飯山市と野沢温泉村の境にある西大滝ダムが原因である。

東京電力株式会社(以下、東京電力)は、信濃川流域に信濃川電力所という水力発電所群を有する。信濃川電力所には9箇所の水力発電所があり、その電力量は年間20億kWhを超え東京電力の全水力発電量の15%を占める。その中の最大が新潟県津南町に設置されている信濃川発電所で、年間約12億kWhを発電し一般水力発電所としての年間電力量は全国トップレベルである<sup>5</sup>。信濃川発電所は水路式の水力発電所で、西大滝ダムから最大取水量約 $171\text{m}^3/\text{s}$ を取水して津南町の信濃川発電所に送水し、西大滝ダムは $20\text{m}^3/\text{s}$ を維持水量として千曲川(信濃川)本流へ放流することになっている<sup>6</sup>。

東京電力信濃川発電所から放水された水により、津南町で信濃川の水量は一時回復するが、この放水路から約2km下流にある宮中ダム(十日町市)から、東日本旅客鉄道株式会社(以下、JR東日本)により小千谷市などにあるJR信濃川発電所(詳細は後述する)に大量に送水され、流量は宮中ダム下流の十日町(姿)地点で約 $42\text{m}^3/\text{s}$ まで大きく低下する。その後、信濃川はJR信濃川発電所の放流水と魚野川を小千谷市内で合流して流量を増し、長岡市与板地点で最大流量約 $518\text{m}^3/\text{s}$ に達した後、大河津分水路から約 $185\text{m}^3/\text{s}$ が日本海へ放流されている。その後信濃川本流の流量は、中ノ口川を分流するため約 $193\text{m}^3/\text{s}$ に低下するが、新潟市で再び中ノ口川を合流して新潟市帝石橋地点で約 $399\text{m}^3/\text{s}$ と回復させて日本海へ注ぐ。このように、飯山市から小千谷市の間は、多くの河川水が河道ではなく発電用水路を流れている。

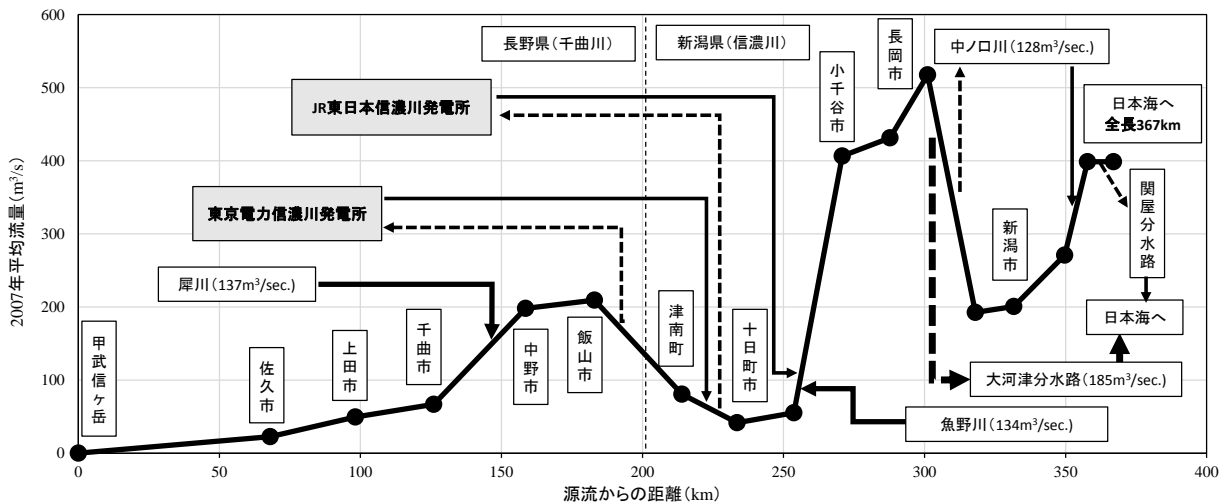


図2-3 信濃川における年平均流量の変化(2007年)

### 3) JR 信濃川発電所の河川法違反問題

JR 東日本は、宮中ダム（十日町市）から取水した水を千手（十日町市）、小千谷、小千谷第二（共に小千谷市）の3箇所の水路式水力発電所へ送水して発電を行っており、この3箇所を総称してJR 信濃川発電所という。JR 東日本は年間約 62.4 億 kWh を消費するが、そのうち 22.9% に当たる 14.3 億 kWh を JR 信濃川発電所が供給しており、宮中ダムは最大取水量 317m<sup>3</sup>/s、下流への維持水量として 7m<sup>3</sup>/s の放流が義務付けられていた。しかし JR 信濃川発電所は、2002 年から 2008 年の 7 年間で約 3.1 億 m<sup>3</sup> の超過取水、1998 年から 2008 年の 11 年間で約 23 億 m<sup>3</sup> の放流水不足など数々の違反を行っていたことが発覚<sup>7)8)</sup>し、2009 年 3 月に河川法第 23 条の「流水の占用」許可が取り消され取水が停止した。その後、2010 年 6 月に最大取水量 316.96 m<sup>3</sup>/s、維持水量として 40m<sup>3</sup>/s の放流を行うことで流水の占用が国土交通省より許可され、宮中ダムからの取水が再開された<sup>9)</sup>。

## 2.4 阿賀野川概要

### 1) 阿賀野川の流況

図 2-4 に阿賀野川流域概要図を示す。阿賀野川は流域面積約 7,710km<sup>2</sup> で日本第 8 位、流路延長は約 210km で日本第 10 位の河川で、年間流出水量は 129 億 m<sup>3</sup>、流域の土地利用は山地等が約 87%、水田や畑地等の農地が約 10%、宅地等の市街地が約 3%となっている<sup>10)</sup>。栃木・福島県境の荒海山に発し、福島県内では阿賀川と呼ばれる。会津盆地を貫流した後、猪苗代湖から流下する日橋川等の支川を合わせ、喜多方市で山間の狭窄部に入り、尾瀬ヶ原に水源を持つ只見川を合流する。新潟県に入ると阿賀野川に名前を変え、越後平野に出て新潟市で日本海に注ぐ。流域内の主な都市は会津若松市、喜多方市、新潟市などで、流域内人口は約 35 万人である。また阿賀野川は新潟県阿賀町（旧鹿瀬町）に立地した昭和電工鹿瀬工場から流出した水銀が魚介に蓄積し、これを食した多くの地元住民に有機水銀中毒、いわゆる第二水俣病（新潟水俣病）が発生したことで知られる。

### 2) 阿賀野川の流況

阿賀野川の 2007 年における年平均流量<sup>4)</sup>の変化を図 2-5 に示す。（阿賀川）の流量は、福島県会津坂下町宮古地点では約 45m<sup>3</sup>/s である。福島県喜多方市で猪苗代湖唯一の流出路である日橋川を合流して、約 120m<sup>3</sup>/s（喜多方市山科地点）に達し、更に最大支川の只見川を合流する。只見川は流路延長が約 145km と合流地点から上流の阿賀川本流部よりも長く、奥只見ダム、田子倉ダム、滝ダムなど 10 箇所のダムが設置され、日本でも有数の水力発電地域である。只見川の流量は阿賀川との合流直前の会津坂下町片門地点で約 187 m<sup>3</sup>/s に達し、阿賀野川最大流量の約 50%が只見川から供給される。

阿賀野川本流には、喜多方市山科地点から新潟県五泉市馬下地点までの約 90km の間に水力発電用ダムが 6 つ存在する。これらは階段状に連続する低ダム群を形成して低落差発電を実施しており、洪水時以外は発電落差を確保するため常時満水位程度を維持している<sup>11)</sup>。従って、これら

のダム式（最下流の揚川ダムはダム水路式）の水力発電所は取水量と同量の放流を行っており、信濃川に設置された水路式発電所と比べ本流の流量が低下する区間は短いが、流路に形成された6つのダム湖により河川の連続性は寸断されている。

その後、新潟平野で流量は新潟県馬下地点で約  $361\text{m}^3/\text{s}$ 、新潟市横越地点で約  $369\text{m}^3/\text{s}$  となり日本海へ注ぐ。



図 2-4 阿賀野川流域概要図

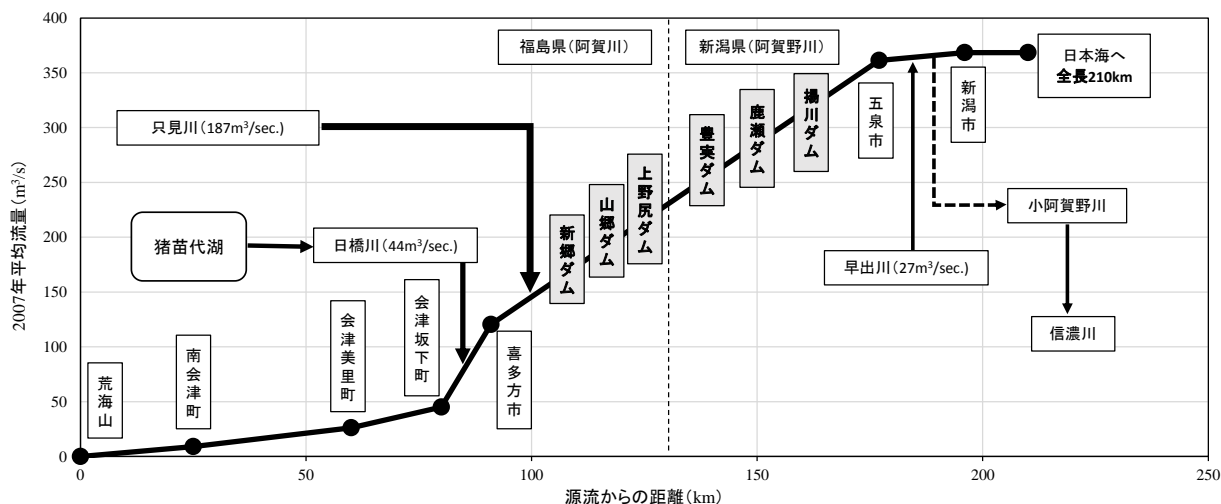


図 2-5 阿賀野川における年平均流量の変化 (2007 年)

## 2.5 青山・信濃川浄水場概要

新潟市の水道は、明治 23 年（1890 年）に供給が開始された吉川武成の私営水道から始まる。この水道は許認可を巡る混乱や水質悪化の問題などで翌年には停止してしまう。その後、新潟市による近代水道は、明治 43 年（1910 年）に通水が開始された。開始時の給水人口は 6.5 万人、寺地取水塔、小新砂溜池、関屋浄水所、南山配水所などの施設を有した<sup>12)</sup>。現在、新潟市は数度の市町村合併を経て日本海側最大の政令指定都市となり、新潟市水道局の給水人口は約 80 万人、年間配水量約 1 億  $m^3$  となっている<sup>13)</sup>。浄水場は信濃川水系に青山浄水場、信濃川浄水場、戸頭浄水場、中之口・潟東浄水場、巻浄水場及び西川浄水場の 6 箇所、阿賀野川水系に阿賀野川浄水場、東港浄水場及び満願寺浄水場の 3 箇所の計 9 箇所を有している。新潟市の給水区域を図 2-6 に示す。本研究では、青山浄水場及び信濃川浄水場から供給される水道水を対象とした。

### 1) 青山浄水場の概要<sup>14)</sup>

本研究で採水が行われた 2007 年時点での浄水場の概要を表 2-2 に、浄水フローを図 2-7 にそれぞれ示す。青山浄水場は新潟市で最も施設能力の大きい浄水場で、南山配水場、内野配水場への送水と、直接の配水を受け持っている。1931 年度（昭和 6 年）に通水してから、2 回の拡張事業で施設の拡充を進め、第 4 回拡張事業の中で、1972 年度（昭和 47 年）に現有の施設能力となり 1991 年度（平成 3 年）に配水ポンプの増消毒設備の改良、監視制御設備の全面更新を、2005 年度（平成 10 年）には排水処理を機械脱水から全面天日乾燥に移行した。青山浄水場は急速濾過方式を行っており、1996 年（平成 8 年）以降は、着水井の手前に粉末活性炭を管内に注入する装置がつけられ、主に夏場に使用されている。また、沈殿池に藻類対策のために蓋が取り付けられた。

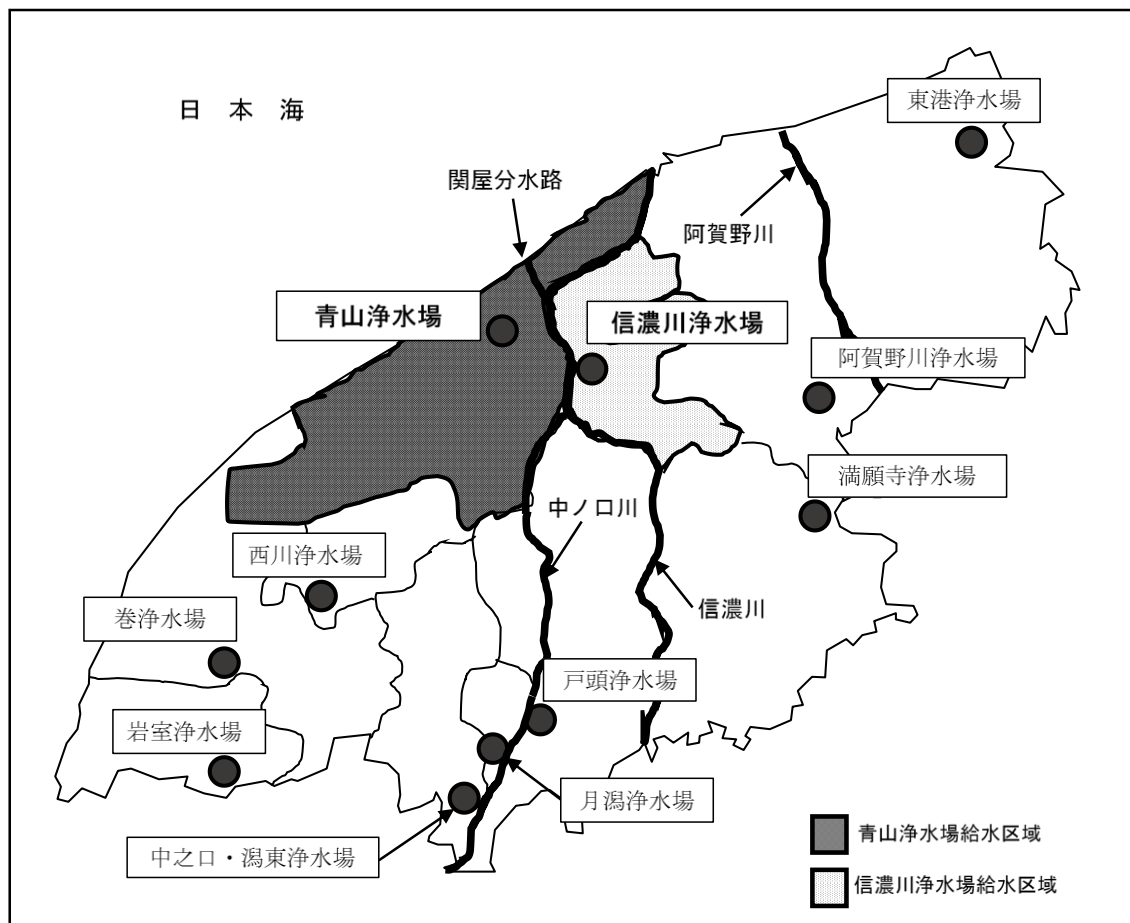


図 2-6 新潟市の浄水場位置と給水区域図

## 2) 信濃川浄水場の概要

信濃川浄水場は 1957 年（昭和 32 年）に通水した鳥屋野浄水場の代替施設として、2005 年（平成 17 年）10 月から供用開始された。高架配水塔は落差を利用した自然流下によって配水を行っており、県内最大規模となる太陽光発電設備や災害対策用資機材を備蓄できる緊急給水センターも配備している。また、信濃川浄水場は、農薬やアンモニア性窒素除去及びトリハロメタン生成能の低減化を図るため、急速濾過方式に粒状活性炭処理を導入した高度浄水処理が導入されている（図 2-7）。

日本で導入されている粒状活性炭処理方式には、主に活性炭の吸着作用を利用する GAC（granular activated carbon）と、活性炭の吸着作用と共に微生物による有機物等の分解作用も利用する BAC（biological activated carbon）の 2 種類がある<sup>15)</sup>。GAC は、凝集沈殿＋急速ろ過の後段に粒状活性炭処理を配置するもので、粒状活性炭処理の前段で塩素処理を行うことから、異臭味、色度、有機物など通常の浄水処理では除去しにくい物質を活性炭の吸着作用により除去する。

従来の浄水処理フローに組み込むことができるので建設コストが安価であり、主に原水水質が比較的良好的な浄水場において、粉末活性炭処理に代わる浄水処理方式として導入されることが多い。BACは、凝集沈殿と急速ろ過の間に粒状活性炭処理を組み込むもので、粒状活性炭処理の前段に塩素を注入しない（前弱塩素を注入する場合もある）ことから、層内に繁殖する微生物による有機物の分解作用やアンモニアの硝化作用に加えて活性炭の吸着能作用の効果も見込める。このうち信濃川浄水場では、BACが採用されている。尚、青山、信濃川浄水場共に、同じ信濃川取水場から原水が供給されている。

表 2-2 青山浄水場・信濃川浄水場の概要（2007年）<sup>16)</sup>

	青山浄水場	信濃川浄水場
所在地	西区青山水道1-1	江南区祖父興野字上下道外160-1
原水種類	表流水	表流水
施設能力	150,000m <sup>3</sup>	80,000m <sup>3</sup>
沈殿池方式	1系：横流式沈殿池（傾斜装置付） 2系：横流式沈殿池	横流式沈殿池（傾斜装置付）
ろ過方式	急速ろ過 （アンスラサイト・砂ろ過）	急速ろ過 （アンスラサイト・砂ろ過）
凝集剤	ポリ塩化アルミニウム（PAC）	ポリ塩化アルミニウム（PAC）
アルカリ剤	水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）	水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）
消毒剤	次亜塩素酸ナトリウム	次亜塩素酸ナトリウム
注入点	中間塩素処理	中間塩素処理
	後塩素処理	後塩素処理
活性炭設備	粉末活性炭	粒状活性炭（BAC）



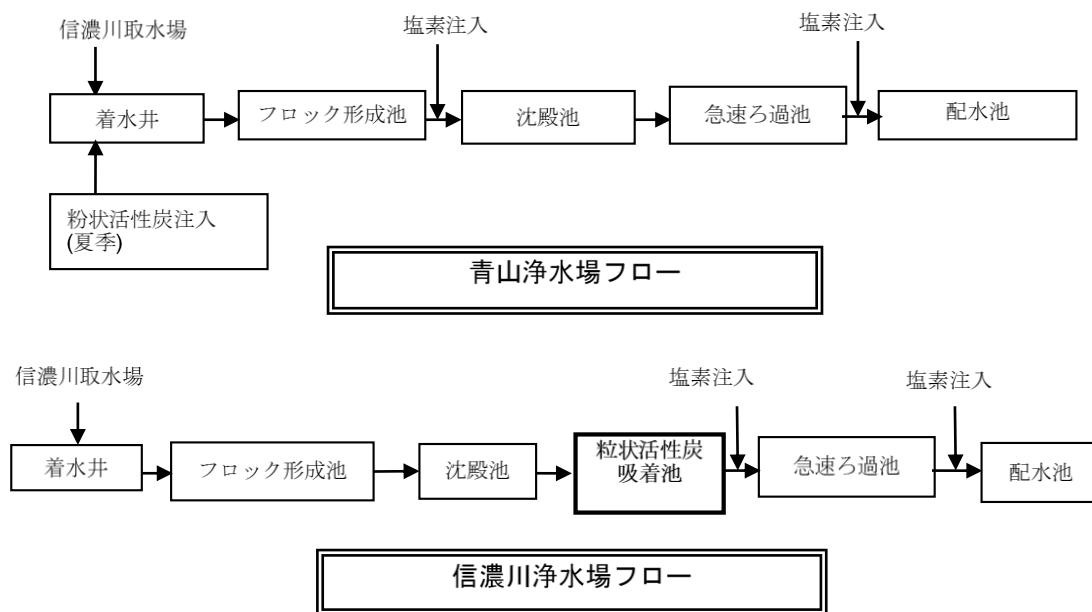


図 2-7 青山浄水場・信濃川浄水場 浄水フロー図

## 第 2 章の参考文献

- 1) 新潟県総務管理部統計課 (2013) 第 124 回 新潟県統計年鑑 2013
- 2) 新潟県総務管理部統計課・新潟県統計協会 (2014) 新潟県勢要覧 2014
- 3) 国土交通省 (2008) 信濃川水系流域及び河川の概要
- 4) 国土交通省 水文水質データベース <http://www1.river.go.jp/>
- 5) 東京電力株式会社(2014) 信濃川電力所パンフレット
- 6) 長野県建設部(2011) 東京電力(株) 信濃川発電所(西大滝ダム)の水利使用許可の更新に関する国土交通省への知事回答について, 長野県(建設部)プレスリリース
- 7) 東日本旅客鉄道株式会社(2008) 信濃川発電所の水利使用における不適切事象について
- 8) 国土交通省北陸地方整備局(2009) 東日本旅客鉄道(株) 千手・小千谷・小千谷第二発電所の水利使用に関わる監督処分手続きの開始について
- 9) 東日本旅客鉄道株式会社(2010) 信濃川発電所における流水の占用の許可について
- 10) 国土交通省 (2007) 阿賀野川水系河川整備基本方針
- 11) 河川整備基本方針検討小委員会 (2007) 阿賀野川水系における利水ダム群について, 第 71 回 河川整備基本方針検討小委員会 資料 1-2 補足説明資料(阿賀野川)
- 12) 新潟市水道局(2011) 新潟市水道 100 年誌「水を語る」
- 13) 新潟市水道局(2014) 事業年報にいがたの水道
- 14) 新潟市ホームページ 浄水場  
<http://www.city.niigata.lg.jp/kurashi/jyogesuido/suido/shisetsu/shisetsu.html>
- 15) 財団法人水道技術センター (2009) 水道事業における高度浄水処理の導入実態及び導入検討等に関する技術資料
- 16) 新潟市水道局技術部水質課 (2009) 平成 19 年度水質年報 (第 31 集)

## 第3章 研究対象農薬について

### 3.1 はじめに

本章では、本研究で対象とした農薬に関する基本事項と日本における法規制についてまとめる。次に、本研究で対象とした農薬の選択方法と選択された農薬の理化学的物性について述べる。また日本と新潟における農薬使用状況についても述べる。

### 3.2 農薬の定義

一般に農薬とは殺虫剤、殺菌剤、除草剤など、農作物に被害を与える生物を防除するために使用される薬剤のことで、日本では農薬取締法によって以下の通り定義されている。

「農作物（樹木及び農林産物を含む）を害する菌、線虫、ダニ、昆虫、ネズミその他の動植物又はウイルス（以下「病害虫と総称する。」）の防除に用いられる殺菌剤、殺虫剤、その他の薬剤（その薬剤を原料又は材料とした資材で当該防除に用いられる物のうち政令で定める物を含む。）及び農作物等の生理機能の増進又は抑制に用いられる成長促進剤、発芽抑制剤その他の薬剤を言う。」。その他の薬剤には除草剤も含まれる。また、病害虫等の「防除のために利用される天敵は農薬と見なす」。

家庭用、工業用、塗料、接着剤などに用いられる殺虫剤、殺菌剤は、成分は農薬と同様の物が多いが農作物の防除が使用目的ではないため農薬取締法の範疇ではなく、化審法（化学物質の審査及び製造等の規則に関する法律）、毒劇法（毒物及び劇物取扱法）、薬事法などにより規制されている。

### 3.3 農薬の概要<sup>1)2)</sup>

#### 1) 農薬の名称

農薬は通常 5 種類の名前を持っており、それぞれの命名方法は次の通りである。

##### ① 種類名

農林水産省が農薬登録の際に命名するもので、原則としてその農薬に含まれる有効成分の一般名材型名に付して命名される。

##### ② 商品名

農薬を商品として販売する場合の名前で、銘柄名とも言う。各社の登録商標になっているものが多い。

##### ③ 化学名

有効成分の科学的構造を示した名前で、文部科学省学術用語集による。ここに記載されていない場合は、国際純正・応用化学連合（International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC）の国際命名規則を基準として命名された英語名を日本化学会標準化

専門委員会制定に係る化学物命名法によって翻訳又は字訳される。

④ 一般名

化学名を簡略化した名前で、原則として国際標準化機構（International Organization for Standardization, ISO）が推奨する ISO 一般名が翻訳又は字訳される。

⑤ 試験名

農薬の開発試験段階で用いられるもので、コードネームと呼ばれる。

2) 農薬の分類

農薬は用途、剤型、化学組成（構造系）により分類される。表 3-1～3 にそれぞれの分類を示す。

用途別では殺虫剤、殺菌剤、除草剤など 7 種類大別されることが多い。

剤型別では、粉剤、粒剤などがある。農薬は有効成分を農薬物にむらなく付着させて効力を十分発揮させると共に、取り扱いに便利なように、有効成分である化学物質（原体）を各種補助剤などに添加して製剤化されたものが市販されており、これを剤型という。

また、農薬の大部分は有機合成化合物を有効成分としており、その化学組成により、有機塩素系、有機リン系、カーバメート系などに分類される。これら化学物質を有効成分とする化学農薬に対して、微生物剤や天敵生物を用いる生物農薬がある。

表 3-1 農薬の用途別分類

名前	概要
殺虫剤	有害な昆虫（害虫）を防除する薬剤。 殺ダニ剤、殺線虫剤、くん蒸剤（貯穀害虫駆除、畑地くん蒸用）も含む。
殺菌剤	有害な菌（病原菌、病原糸状菌）を防除する薬剤。ウイルス病防除剤も含む。
殺虫殺菌剤	殺虫剤と殺菌剤の混合製剤。
除草剤	有害な雑草を防除する薬剤。無機化合物による除草が古くから行われてきたが、現在は有機合成された除草剤が用いられる。
植物成長調整剤	植物の芽の伸張、花芽の形成、果実の成熟などに関与する物質。天然の物質（植物ホルモン）としてはインドール酢酸、オーキシシン、ジベレリン、サイトカイニンなどの化学構造が明らかにされ、これらの天然物質やその誘導体が農業に利用されるようになった。種子の発芽率の向上、果実の摘果、茎の節間伸張の抑制など多様な作用を持つ合成化学物質もある。
殺そ剤	野そを駆除する薬剤。毒餌、毒液、毒粉などが用いられる。
農薬肥料	農薬と肥料の混合薬剤。殺虫剤、殺菌剤、殺虫殺菌剤、除草剤、植物成長調整剤のそれぞれと複合肥料との混合薬剤がある。
殺菌植物成長調整剤	殺菌剤と植物成長調整剤の混合製剤。
展着剤	界面活性剤の一種で、散布薬液の湿展（ぬれ）乳化、分散、浸透、固着、懸濁、消泡などの物理化学的性質を増強して効果を高めるために用いられる。
忌避剤	哺乳動物、鳥類などが嫌がる臭い、味覚、味などをもとに製剤化したもので、本剤そのものに殺す作用はない。
誘引剤	昆虫の交尾行動、摂食行動、産卵行動などに関与する臭いの化学物質を主成分とし、害虫の発生子察や防除に使用される。それ自体に殺虫活性はない。近年性ホルモンを製剤化し、交尾行動をかく乱する交信かく乱剤が増加してきている。

表 3-2 農薬の剤型別分類

剤型	概要
粉剤	原体を粘土などの鉱物質微粉で希釈し、微粉（45 $\mu$ m以下）に製剤化したもので、そのまま使用する製剤を指す。ドリフト（漂流飛散）が少ないDL粉剤、逆に飛散を利用したFD剤がある。
粒剤	細粒（300～1,700 $\mu$ m）となるように製剤化したもので、そのまま使用するものを指す。但し、細粒より大きくても粒状に製剤化されたものを粒剤と総称する。
粉粒剤	微粉、粗粉及び細粒が交じり合った製剤を指す。
粉末	粉状の製剤のうち他の剤型に該当しないものを指す。規格化されている粉剤と区別するために設けられた名称。
水和剤	水溶性を有し水に懸濁させている製剤を指す。顆粒状の製剤では、顆粒水和剤、ドライフロアブル、WG、WDGなどとも呼ばれる。一方、最初から水に懸濁しているフロアブル剤や固体原体と液体原体が水に分散しているサスポエマルジョン（SE）なども分類上は水和剤に含まれる。
水溶剤	水溶性の粉状、粒状などの固体の製剤で水に溶解しているものを指す。
乳剤	農薬原体に乳化剤などを加えた液体の製剤で水に懸濁している製剤。
液剤	水溶性の製剤で、そのまま水に希釈、溶解している製剤。マイクロエマルジョン剤（ME）は液剤に分類される。
油剤	水に不溶の液体製剤で、そのまま又は有機溶剤に希釈している製剤。
エアゾル	蓄圧充てん物であり、内容物が容器から霧状に噴出する農薬の総称。
マイクロカプセル剤	農薬の有効成分を高分子膜などで均一に被覆し、マイクロカプセル化された製剤。
ペースト剤	糊状の製剤で他の剤型に該当しないもの。
くん煙剤	発熱剤、助燃剤を含んだ製剤であり、加熱により農薬の有効成分を煙状に空中に浮遊させて使用する製剤。
くん蒸剤	農薬の有効成分、又は有効成分に由来する活性物質を密閉又はそれに相当する条件化で気化させて、殺虫・殺菌などに用いる製剤。
塗布剤	農作物に塗布して使用する製剤。

表 3-3 農薬の構造系別分類

名前	構造	例
有機塩素系	炭素、水素からなる有機基に塩素が結合した物質。殺虫剤、殺菌剤、除草剤に使われる。	ディルドリン, BHC, DDT
有機水銀系	炭素、水素からなる有機基に水銀が結合した物質。	酢酸フェニル水銀
有機スズ系	炭素、水素からなる有機基にスズが結合した物質。	水酸化トリシクロヘキシルスズ
有機リン系	炭素、水素からなる有機基にリンが結合した物質。主に殺虫剤使われる。	ダイアジノン, マラソン, EPN
カーバメート系	炭素、窒素、酸素、水素からなるカーバメート結合をもつ物質。有害なニトロソ体が出来やすい。	チオベンカルブ, フェノブカルブ
ジフェニルエーテル系	2個のベンゼン環が酸素で結合している物質。不純物としてダイオキシン類を含有。	クロメトキシル, CNP, NIP
トリアジン系	炭素、窒素からなるトリアジン環をもつ物質。	アトラジン, シマジン
フェノキシ系	ベンゼン環と酸素の結合をもつ物質。ダイオキシン類を含有。	MCPA, 2-4-PA
ネオニコチノイド系	ニコチンに似た構造と作用をもち、塩素をもつクロロニコチニル系殺虫剤と塩素のないジノテフランをあわせたイミダクロプリド, クロチアニジン 総称。	

### 3.4 農薬に関する日本の法規制

そもそも、農薬は環境中に放出することを前提とした化学物質である。従って環境や人体への悪影響が無いよう、厳しく管理されなければならない。

現在の日本における農薬の法規制には、主として水道法による水道水中の農薬に関するもの、農薬取締法による農薬登録の規制の二つがあげられる。その他、環境基本法、水質汚濁防止法においても一部の農薬について基準が設けられている。

#### 1) 水道法

水道法は、1957年（昭和32年）に制定され、翌年に「水質基準に関する省令」が定められた。この時の水質基準は、一般細菌、大腸菌群、水銀等29項目で、農薬に関係する項目は有機リンがあり、これはパラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン及びEPNの4種の農薬を指す。その後数回の改正を経て1993年（平成4年）に大規模な改正が行われた。この改正では水質基準は「健康に関する項目」（29項目）と「水道水が有すべき性状に関連する項目」（17項目）の46項目が設定され、更にこれを補完するものとして「快適水質項目」（13項目）と「監視項目」（26項目）が新たに設定された。農薬に関しては有機リンが廃止され、シマジン、チウラム、チオベンカルブ、1,3-ジクロロプロペンの4種類が「健康に関する項目」として基準値が設定

され、イソキサチオン、ダイアジノン、フェニトロチオン (MEP)、イソプロチオラン、クロロタロニル (TPN)、プロピザミド、ジクロロボス (DDVP)、フェノブカルブ (BPMC)、CNP、イプロベンホス (IBP)、EPN 及び 1,2-ジクロロプロパンの 12 種類が「監視項目」に設定された<sup>34)</sup>

2014 年現在の水道法水質基準は、2003 年 (平成 15 年) に水質基準体系の大幅な見直し行われたものである<sup>5)</sup>。ここでは、水道事業者に遵守・検査義務のある「水質基準項目」として 50 項目 (現在は 51 項目) が設定され、これ以外に水質管理上留意すべき項目として「水質管理目標設定項目」 (現在は 26 項目) が設けられた。更に毒性評価が定まらないものや、浄水中の存在量が不明なものについても「要監視項目」として目標値を設定した (現在は 47 項目)。2003 年の改正では、これまでの水質基準の全国一律の適用からすべての水道事業者等に水質検査を義務付ける項目は基本的なものに限り、その他の項目については各水道事業者等の状況に応じて省略することができること、WHO (World Health Organization) の飲料水水質ガイドライン<sup>6)</sup>に倣い「逐次改正方式」を採用し、最新の科学的知見に従い常に見直しを行うこと (2008 年以降毎年改正されている)、の 2 点が大きな特徴である。農薬は農薬類として「水質管理目標設計項目」に設定され、個別の農薬に対する管理ではなく、それぞれの農薬について検出値を目標値で割った値の和が 1 を超えないこととする「総農薬方式」<sup>7)8)</sup>となった。2014 年現在では 120 種類の農薬がリストアップされ目標値が設定されており、各水道事業者はそれぞれの地域の実情に合わせ管理する農薬を選び、「総農薬方式」により水道水の水質を管理する。

## 2) 農薬取締法

農薬取締法は 1948 年に制定された。当時は不正不良農薬の防止のために農薬の登録、表示、検査等の制度を設け、不良農薬の出廻りの防止、市販農薬の品質の保持向上、農業生産の維持増進などを主な目的としていた。1963 年には、水産動植物の被害の防止等を含めた改正が行われた。しかし食品中の残留農薬や農薬使用に伴う水質汚濁、土壌汚染等の対策を推進するためには法制上の整備を図る必要があり、単に薬効、薬害等の面だけでなく、安全性の面でも農薬の品質の適正化を図り、農業生産の保持と国民の健康の確保に資し、生活環境の保全に寄与することを目的として、1970 年に大幅に改正された<sup>9)</sup>。

現在では農薬は農林水産大臣の登録を受けなければ製造、販売等ができない。登録するか否かの判断項目は 10 項目あり、それらに該当する場合には農薬の登録が保留される。このうち環境中における残留性及び生物濃縮性を考慮したものとしては、「土壌残留に係るもの」と「水質汚濁に係るもの」があり、これらについては環境大臣が基準を定め、告示することになっている<sup>10)</sup>。土壌残留に関しては、使用した農薬の土壌残留によって農産物が汚染される場合に登録が保留され、圃場試験により半減期が 180 日以上となった場合は原則として登録が保留される<sup>11)</sup>。水質汚濁に関しては、農薬の成分物質の公共用水域における環境中予測濃度 (Predicted Environmental Concentration, PEC) が、水産動植物の毒性試験結果に基づき環境大臣が定める基準値に適合しない場合に登録を保留される<sup>12)</sup>。

### 3) 環境基本法・水質汚濁防止法

日本では1950年半から1960年代にかけての経済の高度成長期において、水俣病や四日市ぜんそくをはじめとする公害問題が全国各地で顕在化し、環境汚染、自然破壊により大きな社会問題が発生した。このため1967年に公害対策基本法が制定、1968年に大気汚染防止法、騒音防止法が制定、そして1970年に公害対策基本法の改正、水質汚濁防止法、廃棄物処理清掃法など14の公害関係法が改正、制定された。更に1971年には環境庁が設置され、悪臭防止法、振動規制法などが制定された。しかし、その後の経済的発展により都市における窒素酸化物による汚染や生活排水による水質汚濁、廃棄物の発生量の増大、有機塩素化合物による水質汚染などが明らかになってきた。さらに地球の温暖化やオゾン層の破壊、海洋汚染、野生生物の種の減少など、地球規模で対応すべき地球環境問題が生じてきた。これらの新しい環境問題の解決のためには、公害対策基本法や自然環境保全法のような問題対処型の法的枠組みでは不十分であり、環境保全の多様な施策を総合的かつ計画的な施策が必要とされ、新たな法的な枠組みとして、1993年に環境基本法が制定された<sup>13)</sup>。

環境基本法では、「水質汚濁に係る環境基準・人の健康保護に関する環境基準」の中で、シマジン、チウラム、チオベンカルブ及び1,3-ジクロロプロペンの4種類、「土壌の汚染に係る環境基準」として、シマジン、チウラム、チオベンカルブ、1,3-ジクロロプロペン及び有機リン（パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン及びEPN）の5種類についてそれぞれ基準が設けられている。また、公共用水域等における検出状況等からみて直ちに環境基準とはせず、引き続き知見の集積に努めるべき物質として「要監視項目」が27項目設定され、農薬はイソキサチオン、ダイアジノンなど12項目について指針値が設定されている。

更に、空中散布農薬等一時的に広範囲に使用される農薬で、水質環境基準健康項目や要監視項目となっていない物から使用量や公共用水域での検出状況等を勘案し、水質の安全性に係る評価の目安となる「公共用水域等における農薬の水質評価指針」として、27種の農薬の指針値が定められている。

水質汚濁防止法は、工場及び事業場などの「特定施設」から河川や湖沼などの「公共用水域」に排出される水の規制を主な目的としており、農薬に関わる項目としては「一律排水基準」として、有機リン（パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメトン及びEPN）、シマジン、チウラム、チオベンカルブ及び1,3-ジクロロプロペンに対して基準が設けられている。

### 4) ゴルフ場で使用される農薬に関する規制

1980年代後半より、ゴルフ場で使用される農薬の河川等への流出が全国的な社会問題となった。このゴルフ場農薬問題に対応するため、環境庁は1990年に「ゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針」を設定した。現在の指針は2013年に改正されたもので、51種の農薬について指針値が設定されている。但しゴルフ場で使用される農薬は全農薬の1%程度でほとんどが農林業で使用されており、農薬の河川への流出量は農耕地からの流出量の方が遥かに多い。また、ゴルフ場に関わる環境問題の中で農薬は主要な問題ではなく、それより

も施肥量や造成による地形改変の影響の方が大きな問題であるとの指摘<sup>14)</sup>もある。

### 3.5 農薬に関する現行基準

表 3-4 に、現行の水道法水質基準「水質管理目標設定項目」で設定されている「農薬類」120 種の目標値、環境基本法、水質汚濁防止法排水基準、公共用水域等における農薬の水質評価指針及びゴルフ場で使用される農薬による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針の 5 つの法規制について 2014 年における基準値を示す。

### 3.6 本研究で対象とする農薬の選択について

表 3-5 に分析した農薬を示した。日本では、485 種の化学物質が 4,450 種の商業用農薬の原体として使用されている<sup>15)</sup>。その中から、本研究で対象とする農薬を水道法水質基準を参考に選択した。共通する選択条件は、固相抽出及びガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)を用いて一斉分析できるもの、とした。

まず 1995 年度の河川水調査では、1993 年改正水道法水質基準の「健康に関する項目」4 種類と「監視項目」12 種類の中から 13 種類を選択した。また、有機リン系でチオホスホリル基 (P=S 結合) を持つ 4 種 (イソプロチオラン, ダイアジノン, フェニトロチオン (MEP) 及び EPN) については、そのオキソン体も併せて分析した。クロロニトロフェン (CNP) はその土壤中還元物質であるアミノ体も分析した<sup>16)</sup>。

有機リン系殺虫剤の中には、浄水過程で酸化されてオキソン体を生成する物がある。例えば、イソキサチオンはチオホスホリル基 (P=S) を持つが、これが塩素により酸化されてホスホリル基 (P=O) に変化したものがオキソン体である<sup>17)</sup>。このオキソン体は、元の農薬と同じくアセチルコリンエステラーゼ阻害作用を有し、毒性面で注意が必要である<sup>18)</sup>。

CNP のようなジフェニルエーテル系除草剤は、水に難溶で土壤に吸着されやすい。CNP は、湛水土壤中では容易にニトロ基の NO<sub>2</sub> が還元されてアミノ基の NH<sub>2</sub> に変化してアミノ体となり、アミノ体は土壤有機物等と結合して安定化する。さらに、アミノ体は酸アミド、フェノールへ変わり、条件によってはニトロ体(CNP)へ戻ることもある。この他、エーテル結合の開裂、核水酸化、塩素の水素置換も起こりうる<sup>19)20)21)</sup>。CNP の湛水土壤中半減期は 14 日前後であって畑条件に比べ速いが、生成したアミノ体の残留性が著しい。これは気温の低い地域、湿田、重粘な土壤において特に大きく<sup>22)</sup>、1974 に行われた全国調査<sup>23)</sup>において、CNP の残留量は北海道が最も多く次いで東北地方であった。この中にはニトロフェン (NIP) が直接散布されていないにもかかわらず、NIP アミノ体が検出されたという報告もあるが、土壤中では CNP から塩素 (Cl) が 1 つとれたためと考えられている。

2007 年度の河川水、水道水調査では 2003 年改正水道法水質基準の「水質管理目標設定項目」の「農薬類」で目標値が設定された 101 種類 (2014 年現在では 120 種類) の中で固相抽出とガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)で測定可能な 68 種<sup>24)</sup>のうち、当研究室で測定可能な 64 種の農薬を測定対象とした<sup>25)26)</sup>。エンドスルファンは  $\alpha$ -エンドスルファン、 $\beta$ -エンドスルファン



の異性体を測定した。

水田土壌調査では、2007年度の河川水・水道水調査と同じく、水道法水質基準「水質管理目標設定項目」から64種（エンドスルファンは $\alpha$ -エンドスルファン、 $\beta$ -エンドスルファンの異性体）と、4種のオキサゾン体（イソフェンホス、ダイアジノン、トルクロホスメチル及びMEPの各オキサゾン体）と、1種の代謝物（硫酸エンドスルファン）を対象とした<sup>27)</sup>。

### 3.7 本研究で対象とする農薬の特性について

本研究で対象とする農薬とその理化学的的特性について、表3-6に示した。農薬には様々な特性があるが、ここでは水溶解度（water solubility, WS）、蒸気圧（vapor pressure, VP）オクタノール・水分配係数（octanol-water partition coefficient, log Kow）、土壌有機炭素吸着係数（soil sorption coefficient related to organic carbon content, Koc）を示した。本研究で用いた特性値は金澤のデータ<sup>28)</sup>を使用し、不足する所は環境省のデータ<sup>29)</sup>で補完した。

オクタノール・水分配係数は、農薬のような有機化合物が水と油のどちらに溶けやすいかを示す数値で、有機化合物の環境中での動態を予測する上で重要である。1-オクタノールと水との二相分配系において、1-オクタノール相における物質濃度の、水相における物質の濃度に対する比で、Kow又はPowで表され<sup>30)</sup>、数値が高いほど油に溶けやすいことを示す。通常は対数値が使用されており、本論文ではlog Kowを用いる。

また、化学物質の土壌による吸着を表す係数は土壌吸着係数（soil sorption coefficient, Kd）であるが、Kdは土壌の種類により変動する。そのため、化学物質の土壌への吸着は有機物への吸着が主体であると仮定し、Kdをその土壌の有機炭素含有量当りに換算したものが土壌有機炭素吸着係数（Koc）である<sup>28)</sup>。Kocが大きいほど土壌へ吸着されやすく水系へ流出しにくいと考えられており、Kocは土壌の種類による変動が少ないため化学物質の土壌吸着性を表す係数としてはKocが使用されることが多い。

表 3-4 農薬に関する現行基準

No.	項目	単位:mg/L						
		水道法 <sup>※1)</sup> 水質基準 目標値	環境基本法 環境基準		要監視 項目 <sup>※4)</sup>	水濁法 排水基準 <sup>※5)</sup>	水質評価 指針 <sup>※6)</sup>	ゴルフ場 基準 <sup>※7)</sup>
			水質 <sup>※2)</sup>	土壌 <sup>※3)</sup>				
1	1, 3-ジクロロプロベン (D-D)	0.002						
2	2, 2-DPA (ダラボン)	0.08						
3	2, 4-D (2, 4-PA)	0.03						
4	EPN	0.004			0.006			
5	MCPA	0.005						0.051
6	アシュラム	0.2						2
7	アセフェート	0.006						
8	アトラジン	0.01						
9	アエロホス	0.003						
10	アミトラズ	0.006						
11	アラクロール	0.03						
12	イソキサチオン	0.008			0.008			0.08
13	イソフェンホス	0.001						
14	イソプロカルブ (MIPC)	0.01						
15	イソプロチオラン (IPT)	0.3			0.04			
16	イプロベンホス (IBP)	0.09			0.008			
17	イミノクタジン	0.006						0.06
18	インダノファン	0.009						
19	エスプロカルブ	0.03				0.01		
20	エディフェンホス (エジフェンホス、EDDP)	0.006				0.006		
21	エトフェンブロックス	0.08				0.08		
22	エトリジアゾール (エクロメゾール)	0.004						0.04
23	エンドスルファン (ベンゾエビン)	0.01						
24	オキサジクロメホン	0.02						
25	オキシシン銅 (有機銅)	0.04			0.04			0.4
26	オリサストロビン	0.1						
27	カズサホス	0.0006						
28	カフエンストロール	0.008						
29	カルタップ	0.3						
30	カルバリル (NAC)	0.05				0.05		
31	カルプロノパミド	0.04						
32	カルボフラン	0.005						
33	キノクラミン (ACN)	0.005						
34	キャプタン	0.3						3
35	クミルロン	0.03						
36	グリホサート	2						
37	グルホシネート	0.02						
38	クロメブロップ	0.02						
39	クロルニトロフェン (CNP)	0.0001			-			
40	クロルピリホス	0.003				0.03		0.02
41	クロロタロニル (TPN)	0.05			0.05			0.4
42	シアナジン	0.004						
43	シアノホス (CYAP)	0.003						
44	ジウロン (DCMU)	0.02						
45	ジクロベニル (DBN)	0.01						
46	ジクロルボス (DDVP)	0.008			0.008			
47	ジクワット	0.005						
48	ジスルホトン (エチルチオメトン)	0.004						
49	ジチアノン	0.03						
50	ジチオカルバメート系農薬 (二硫化炭素として)	0.005						
51	ジチオピル	0.009						
52	シハロホップブチル	0.006						
53	シマジン (CAT)	0.003	0.003	0.003		0.03		0.03
54	ジメタメトリン	0.02						
55	ジメトエート	0.05						
56	シメトリン	0.03				0.06		
57	ジメピペレート	0.003						
58	ダイアジノン	0.005			0.005			0.05
59	ダイムロン	0.8						
60	ダゾメット	0.006						
61	チアジニル	0.1						
62	チウラム	0.02	0.006	0.006		0.06		0.2
63	チオジカルブ	0.08						0.8
64	チオファネートメチル	0.3						3
65	チオベンカルブ	0.02	0.02	0.02		0.2		
66	テルブカルブ (MBPMC)	0.02						
67	トリクロピル	0.006						0.06
68	トリクロルホン (DEP)	0.005				0.03		0.05
69	トリシクラゾール	0.08				0.1		
70	トリフルラリン	0.06						
71	ナプロパミド	0.03						0.3
72	バラコート	0.005						
73	ピペロホス	0.0009						
74	ピラクロニル	0.01						
75	ピラゾキシフェン	0.004						

表 3-4 農薬に関する現行基準（続き）

No.	項目	単位:mg/L						
		水道法 <sup>※1)</sup> 水質基準 目標値	環境基本法		要監視 項目 <sup>※4)</sup>	水濁法 排水基準 <sup>※5)</sup>	水質評価 指針 <sup>※6)</sup>	ゴルフ場 基準 <sup>※7)</sup>
			水質 <sup>※2)</sup>	土壌 <sup>※3)</sup>				
76	ピラゾリネート（ピラゾレート）	0.02						
77	ピリダフェンチオン	0.002				0.002		
78	ピリプチカルブ	0.02						
79	ピロキロン	0.04						
80	フィプロニル	0.0005						
81	フェントロチオン（MEP）	0.003			0.003			0.03
82	フェノブカルブ（BPMC）	0.03			0.03			
83	フェリムゾン	0.05						
84	フェンチオン（MPP）	0.006						
85	フェントエート（PAP）	0.007						
86	フェントラザミド	0.01						
87	フサライド	0.1				0.1		
88	ブタクロール	0.03						
89	ブタミホス	0.02				0.004		
90	ブプロフェジン	0.02				0.01		
91	フルアジナム	0.03						
92	プレチラクロール	0.05				0.04		
93	プロシミドン	0.09						
94	プロチオホス	0.004						
95	プロピコナゾール	0.05						0.5
96	プロピザミド	0.05			0.008			0.5
97	プロベナゾール	0.05				0.05		
98	プロモブチド	0.1				0.04		
99	ベノミル	0.02						0.2
100	ベンシクロン	0.1				0.04		
101	ベンゾピシクロン	0.09						
102	ベンゾフェナップ	0.004						
103	ペンタゾン	0.2						
104	ペンディメタリン	0.3				0.1		
105	ペンフラカルブ	0.04						
106	ペンフルラリン（ベスロジン）	0.01						0.1
107	ペンフレセート	0.07						
108	ホスチアゼート	0.003						
109	マラチオン（マラソン）	0.05				0.01		
110	メコプロップ（MCP）	0.05						
111	メソミル	0.03						
112	メタム（カーバム）	0.01						
113	メタラキシル	0.06						
114	メチダチオン（DMTP）	0.004						
115	メチルダイムロン	0.03						
116	メトミノストロピン	0.04						
117	メトリブジン	0.03						
118	メフェナセツト	0.02				0.009		
119	メプロニル	0.1				0.1		
120	モリネート	0.005				0.005		
121	有機リン		検出されないこと			1		
122	イプロジオン					0.3		3
123	イミダクロプリド					0.2		
124	ジクロフェンチオン（ECP）					0.006		
125	トルクロホスメチル					0.2		2
126	フルトラニル					0.2		
127	ペンスリド（SAP）					0.1		
128	ベルメリン							1
129	ペンスルタップ							0.9
130	クロネブ							0.5
131	ジフェノコナゾール							0.3
132	ジプロコナゾール							0.3
133	チフルザミド							0.5
134	テトラコナゾール							0.1
135	トリフルミゾール							0.5
136	バリダマイシン							12
137	ヒドロキシシノキサゾール（ヒメキサゾール）							1
138	ボスカリド							1.1
139	ホセチル							23
140	ポリカーバメート							0.3
141	エトキシスルフロシ							1
142	シクロスルファミロン							0.8
143	シデュロン							3
144	フラザスルフロシ							0.3
145	トリネキサバクエチル							0.15

※1) 水道法水質基準 水質管理目標設定項目（農業類目標値）  
 ※2) 環境基本法環境基準 水質汚濁に係る環境基準（人の健康の保護に関する環境基準）  
 ※3) 環境基本法環境基準 土壌の汚染に係る環境基準  
 ※4) 水質汚濁に係る環境基準 要監視項目及び指針値（人の健康の保護に係る項目）  
 ※5) 水質汚濁防止法 一律排水基準  
 ※6) 公共用水域等における農業の水質評価指針について（環水土第86号）  
 ※7) ゴルフ場で使用される農業による水質汚濁の防止に係る暫定指導指針（環水土発第1306181号）

表 3-5 分析対象農薬一覧表

農薬名	1995	2007		土壌
		河川	水道	
<b>除草剤</b>				
アトラジン	-	○	○	○
アニコホス	-	○	○	○
アラクロール	-	○	○	○
エスプロカルブ	-	○	○	○
カフェンストロール	-	○	○	○
クロルニトロフェン(CNP)	○	○	○	○
CNP-アミノ体	○	-	-	-
ジクロベニル(DBN)	-	○	○	○
ジチオビル	-	○	○	○
シマジン	○	○	○	○
ジメタメトリン	-	○	○	○
シメトリン	-	○	○	○
ジメビペレート	-	○	○	○
チオベンカルブ	○	○	○	○
テニルクロール	-	○	○	○
テルブカルブ	-	○	○	○
トリフルラリン	-	○	○	○
ナプロバミド	-	○	○	○
ピフェノックス	-	-	-	○
ビペロホス	-	○	○	○
ビリブチカルブ	-	○	○	○
ブタミホス	-	○	○	○
ブレチラクロール	-	-	-	○
プロビザミド	○	○	○	○
プロモブチド	-	○	○	○
ベンディメタリン	-	○	○	○
ベンフルラリン	-	○	○	○
メチルダイムロン	-	○	○	○
メフェナセット	-	○	○	○
モリネート	-	○	○	○
<b>殺虫剤</b>				
EPN	○	○	○	○
EPN-オキシソソ体	○	-	-	-
イソキサチオン	○	○	○	○
イソフェンホス	-	○	○	○
イソフェンホス-オキシソソ体	-	-	-	○
イソプロカルブ	-	○	○	○
エトフェンプロックス	-	○	○	○
α-エンドスルファン	-	○	○	○
β-エンドスルファン	-	○	○	○
硫酸エンドスルファン	-	-	-	○
クロルピリホス	-	○	○	○
ジクロルボス(DDVP)	○	○	○	○
ジスルホトン	-	○	○	○
ジメトエート	-	○	○	○
ダイアジノン	○	○	○	○
ダイアジノン-オキシソソ体	○	-	-	○
ピリダフェンチオン	-	○	○	○
ビリブチカルブ	-	○	○	○
フェニトロチオン(MEP)	○	○	○	○
MEP-オキシソソ体	○	-	-	○
フェノプロカルブ(BPMC)	○	○	○	○
フェンチオン(MPP)	-	○	○	○
フェントエート(PAP)	-	○	○	○
ブプロフェジン	-	○	○	○
マラソン	-	○	○	○
メチダチオン(DMTP)	-	○	○	○
<b>殺菌剤</b>				
イソプロチオラン	○	○	○	○
イソプロチオラン-オキシソソ体	○	-	-	-
イプロジオン	-	○	○	○
イプロベンホス(IBP)	○	○	○	○
エジフェンホス(EDDP)	-	○	○	○
エトリジアソール	-	○	○	○
キャプタン	-	○	○	○
クロタロニル(TPN)	○	○	○	○
クロロネブ	-	○	○	○
トルクロホスメチル	-	○	○	○
トルクロホスメチル-オキシソソ体	-	-	-	○
ピロキロン	-	○	○	○
フサライド	-	○	○	○
フルトラニル	-	○	○	○
プロシミドン	-	○	○	-
ベンシクロン	-	○	○	○
メタラキシル	-	○	○	○
メプロニル	-	○	○	○

表 3-6 本論文で対象とした農薬の理化学的特性

農薬原体名	用途	主な使用場所	構造系	WS (mg/L)	VP (mPa)	log Kow	Koc
アトラジン	除草剤	畑地, 非農耕地	トリアジン系	30	0.04	2.34	305
アニロホス	除草剤	水田	酸アミド系	—	—	—	—
アラクロール	除草剤	畑地	酸アミド系	243	2.9	2.26	145
エスプロカルブ	除草剤	水田	チオカーバメート系	4.9	10.1	4.6	580
カフェンストロール	除草剤	水田, 芝	酸アミド系	2.5	0.1013	3.21	4025
クロルニトロフェン(CNP)	除草剤	水田	ジフェニルエーテル系	0.25	3.2	3.71	1600
ジクロベニル(DBN)	除草剤	水田, 果樹園, 非農耕地	ニトリル系	18	66.6	3.15	370
ジチオピル	除草剤	水田, 芝地, ゴルフ場	芳香族カルボン酸系	1.38	0.53	475	912
シマジン(CAT)	除草剤	畑地, 果樹園	トリアジン系	6.2	0.00081	3.43	580
ジメタメトリン	除草剤	水田	トリアジン系	50	0.186	3.9	254
シメトリン	除草剤	水田	トリアジン系	450	0.09	2.6	333
ジメピペレート	除草剤	水田	チオカーバメート系	20	0.53	3.02	153
チオベンカルブ	除草剤	水田, 畑地	チオカーバメート系	30	2200	3.42	676
テニルクロール	除草剤	水田	酸アミド系	11	0.028	3.53	480
テルブカルブ(MBPMC)	除草剤	水田	有機リン系	6.5	0.089	3.18	—
トリフルラリン	除草剤	畑地, 非農耕地	ジニトロアニリン系	0.221	9.5	5.08	865
ナプロバミド	除草剤	畑地, 非農耕地	酸アミド系	73	0.53	3.36	220
ビフェノックス	除草剤	水田	ジフェニルエーテル系	0.35	0.32	4.5	100
ピペロホス	除草剤	水田	有機リン系	25	0.032	4.3	325
ビリブチカルブ	除草剤	水田	カーバメート系	0.32	0.269	5.18	1535
ブタミホス	除草剤	畑地, 芝地	有機リン系	6.2	84	3.43	535
ブレチラクロール	除草剤	水田	酸アミド系	50	0.133	4.08	628
プロピザミド	除草剤	芝地	酸アミド系	15	0.058	3.28	800
プロモブチド	除草剤	水田, ゴルフ場	酸アミド系	3.54	74	3.62	653
ペンディメタリン	除草剤, 植物成長調整剤	畑地, 芝地	ジニトロアニリン系	0.3	4	5.18	1570
ベンフルラリン(ベスロジン)	除草剤	芝地, 非農耕地	ジニトロアニリン系	0.5	52	4.14	1309
メチルダイムロン	除草剤	芝地, 非農耕地	尿素系	120	0	3.01	186
メフェナセット	除草剤	水田	酸アミド系	4	0.000064	3.23	3063
モリネート	除草剤	水田	チオカーバメート系	880	746	2.88	84
EPN	殺虫剤	水田, 畑地, 果樹園	有機リン系	0	0.13	3.85	1327
イソキサチオン	殺虫剤	畑地, 果樹園	有機リン系	1.9	0.133	3.88	814
イソフェンホス	殺虫剤	畑地, 芝地	有機リン系	18	0.22	3.06	366
イソプロカルブ(MIPC)	殺虫剤	水田	カーバメート系	265	2.8	2.12	140
エトフェンプロックス	殺虫剤	水田, 畑地, 果樹園	ピレスロイド系	1	32	7.05	1023
エンドスルファン	殺虫剤	畑地	有機塩素系	0.32	1.33	4.58	1571
クロルピリホス	殺虫剤	果樹園	有機リン系	1.4	2.7	4.7	1900
ジクロルボス(DDVP)	殺虫剤	畑地, 果樹園	有機リン系	8000	1600	0.96	39
ジスルホトン(エチルチオメトン)	殺虫剤	水田, 畑地	有機リン系	12	24	3.04	1600
ジメトエート	殺虫剤	畑地, 水田	有機リン系	25000	1.1	2.71	27
ダイアジノン	殺虫剤	水田, 畑地, 果樹園	有機リン系	40	18.6	3.15	251
ビリダフェンチオン	殺虫剤	水田, 畑地, 果樹園	有機リン系	74	0.00147	3.2	221
ピリプロキシフェン	殺虫剤	畑地 (施設栽培)	含窒素系	0.367	0.013	5.37	35500
フェントロチオン(MEP)	殺虫剤	水田, 畑地, 果樹園	有機リン系	21	7.2	3.45	424
フェノブカルブ(BPMC)	殺虫剤	水田, 畑地	カーバメート系	660	1.6	3.18	51
フェンチオン(MPP)	殺虫剤, 防疫用薬剤	水田, 畑地, 果樹園	有機リン系	4.2	0.37	3.92	1500
フェントエート(PAP)	殺虫剤	水田, 畑地, 果樹園	有機リン系	11	5.3	2.89	436
プロフェジン	殺虫剤	水田	チアジアジン系	0.9	1.25	4.2	1062
マラソン(マラチオン)	殺虫剤, 防疫用薬剤	水田, 畑地, 果樹園	有機リン系	145	5.3	2.89	174
メチダチオン(DMTP)	殺虫剤	畑地, 果樹園	有機リン系	200	0.25	2.24	155
イソプロチオラン	殺菌剤, 植物成長調整剤	水田	ジチオラン系	48	18.7	2.81	258
イプロジオン	殺菌剤	畑地	ジカルボキシイミド系	13	0.133	3.1	410
イプロベンホス(IBP)	殺菌剤	水田	有機リン系	430	0.3	3.21	132
エジフェンホス(EDDP)	殺菌剤	水田	有機リン系	56	13	2.66	244
エトリジアゾール	殺菌剤	畑地	チアジアゾール系	117	19	2.7	187
キャプタン	殺菌剤	畑地	フタルイミド系	3.3	1.3	2.79	668
クロタロニル(TPN)	殺菌剤	畑地, 果樹園	有機塩素系	0.9	0.076	4.34	1200
クロロネブ	殺菌剤	芝地	芳香族ハロゲン系	8	400	3.43	1700
トルクロホスメチル	殺菌剤	畑地, 芝地	有機リン系	1.1	57	4.56	1400
ピロキロン	殺菌剤	水田	その他	4000	0.16	1.57	53
フサライド	殺菌剤	水田	有機塩素系	2.5	0.0027	3.85	738
フルトラニル	殺菌剤	水田	酸アミド系	9.6	1.77	3.7	457
ベンシクロン	殺菌剤	水田, 畑地	ジカルボキシイミド系	0.3	0.0000005	4.48	24
メタラキシル	殺菌剤	水田, 畑地, ゴルフ場	酸アミド系	8400	0.75	1.75	41
メブロニル	殺菌剤	水田, 畑地, ゴルフ場	酸アミド系	12.7	0.056	3.66	414

### 3.8 日本と新潟県における農薬使用状況

日本全国と新潟県の農薬出荷量と水稲作付面積の推移<sup>31)</sup>を図 3-1, 2 に示す。農薬出荷量は 1990 年代後半までは全国で 40 万 t、新潟県で 2 万 t を超えていたが、現在では全国で約 23 万 t、新潟県で約 1 万 t と共にほぼ半減している。また水稲作付面積は、ガット・ウルグアイラウンドの農業合意<sup>32)</sup>が行われた 1994 年に一度ピークがあり、全国で約 22,000km<sup>2</sup>、新潟県が約 1,433km<sup>2</sup>であった。その後減少に転じたが 2000 年代に入って下げ止まり、全国は約 16,000km<sup>2</sup>、新潟県が約 1,200km<sup>2</sup>前後で推移をしている。

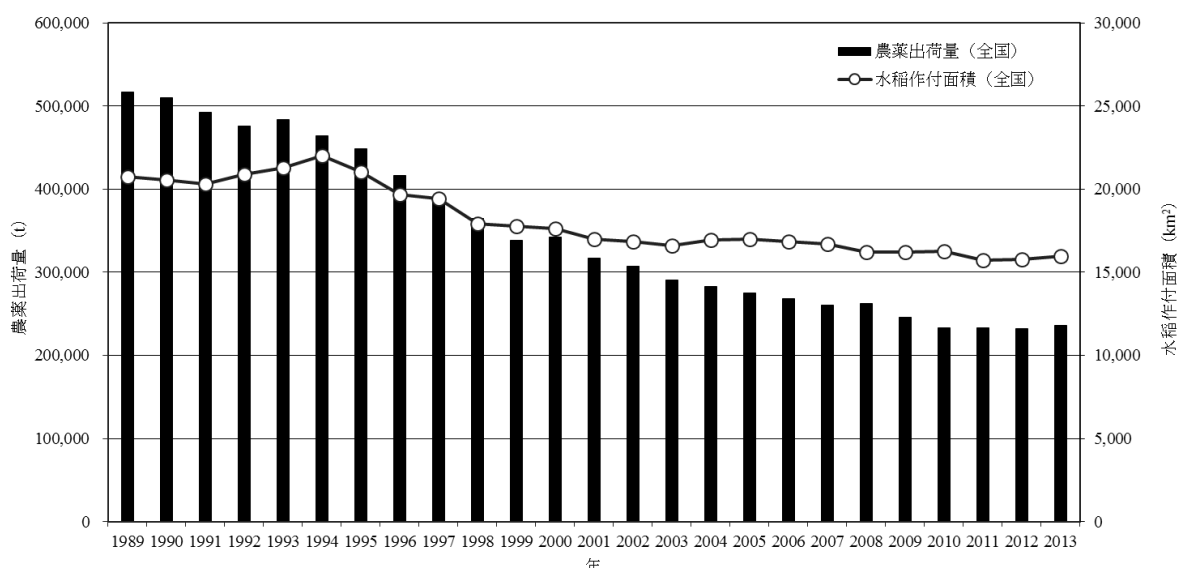


図 3-1 全国の農薬出荷量と水稲作付面積

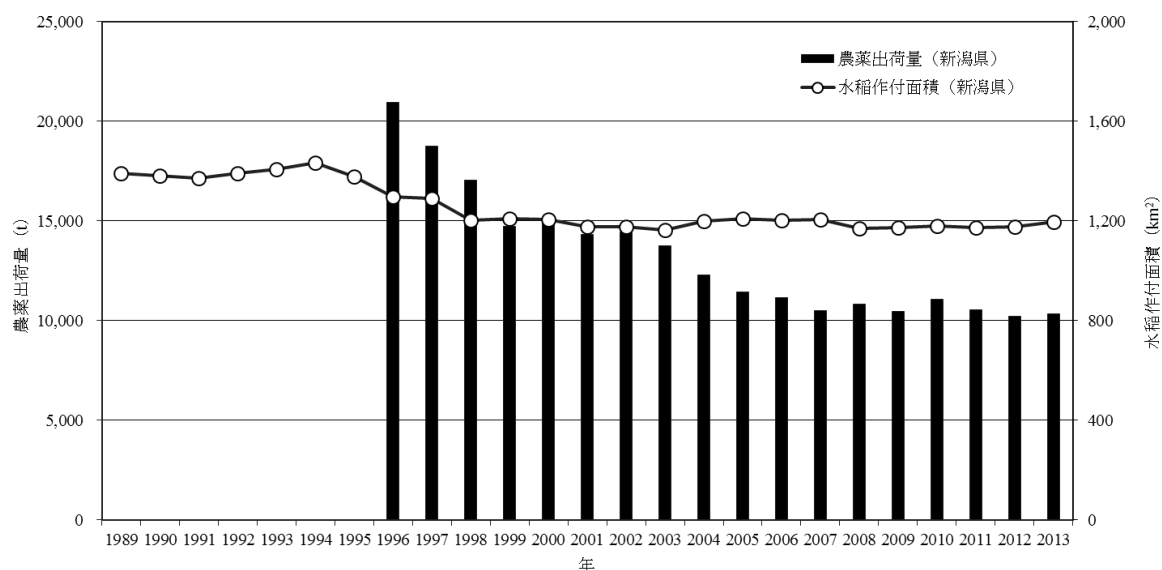


図 3-2 新潟県の農薬出荷量と水稲作付面積

### 3.9 農薬使用量の諸外国と日本との比較

農薬使用量について諸外国と日本との比較を行う。本論文では OECD (The Organisation for Economic Co-operation and Development) のデータを使用し、農地単位面積当たりの農薬量について考察する。

図 3-3 に農耕地 1ha 当たりの農薬有効成分販売量 (kg) を示す。データは OECD の農業に関するデータベース<sup>33)</sup>を用いて算出した。図を見ると、日本は OECD 加盟国の中で一位であり、日本と韓国のみが 10kg/ha を超えた。EU ではオランダ、イタリアなどが高く、国土が狭い国において単位面積当たりの農薬量が高くなる傾向にある。また、日本と韓国の農業は稲作が中心で、一戸当たりの耕地面積が 1.5ha 前後であるが<sup>34)</sup>、欧米の農業の中心は麦、トウモロコシ、果実、野菜などの畑作と酪農で、一戸当たりの耕地面積<sup>35)</sup>は、米国 180ha、オーストラリア 3,400ha、国土面積が日本・韓国と近い国が多い EU でも 17ha と、日本・韓国に比べ 10 倍以上広い。従って、日本の単位面積当たりの農薬使用量が OECD 加盟国の中で一位であるのは、稲作中心の農業形態と一戸当たりの耕地面積が狭いことに起因していると考えられる。

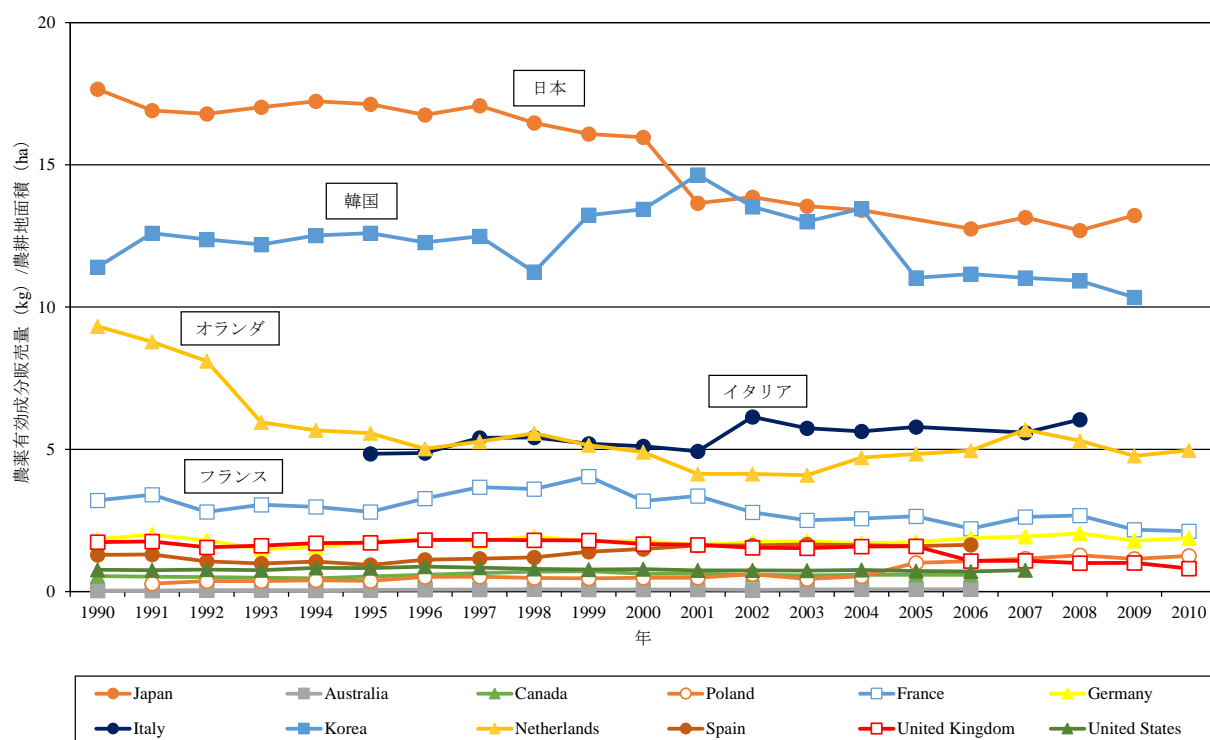


図 3-3 単位面積当たりの農薬使用量 (OECD データより作成)

### 第3章の参考文献

- 1) 一般社団法人日本植物防疫協会 編集 (2014) 農薬概説 (2014), 東京, 日本植物防疫協会
- 2) 植村振作, 河村宏, 辻万千子(2006)農薬毒性の事典 第3版, 東京, 三省堂
- 3) 山村尊房 (1993) 水質基準改正の背景, 公衆衛生研究, 42 (4), 504-510
- 4) 真柄泰基 (1993) 水道水水質基準の改正とその背景, 廃棄物学会誌, 4, 139-147
- 5) 厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会 (2003) 水質基準の見直し等について
- 6) World Health Organization (2008) Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addenda, Vol.1, Recommendations. – 3rd ed.
- 7) 厚生労働省ホームページ 農薬の考え方について,  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05.html>  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/suishitsu/05.html>
- 8) 日本環境管理学会編 (2009) 改訂4版 水道水水質基準ガイドブック, 東京, 丸善
- 9) 後藤真康 (1971) 農薬取締法改正と農薬の使用規制, 雑草研究, 12, 14-22
- 10) 中央環境審議会土壌農薬部会農薬専門委員会 (2005) 土壌残留及び水質汚濁に係る農薬登録保留基準の改定について
- 11) 食品安全委員会農薬専門調査会 (2005) 農薬評価書 土壌残留に係る農薬登録保留基準の見直し
- 12) 環境省ホームページ, 水産動植物の被害防止に係わる農薬登録保留基準について,  
<http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>
- 13) 加瀬野悟 (1994) 公害対策基本法から環境基本法へー環境基本法の成立とその意義ー, 環境制御, 16, 25-28
- 14) 神谷幸利, 高橋敬雄, 守田康彦 (1995) ゴルフ場が周辺環境に及ぼす影響について, 環境システム研究, 23, 134-141
- 15) 一般社団法人日本植物防疫協会 編集 (2012) 農薬要覧, 東京, 日本植物防疫協会
- 16) 成島照和 (1998) 信濃川、阿賀野川における農薬の挙動とその環境影響について, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文
- 17) 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 (第1報) P=S 型有機リン系農薬から P=O 型の生成, 衛生化学, 22, 196-205
- 18) 社団法人日本水道協会 編集(1993)上水試験方法解説編 1993年版, 東京, 日本水道協会
- 19) 渡辺貞夫, 渡辺重信, 伊藤和敏(1984)モデル水田における除草剤 (CNP, molinate, simettyne) の水系への流出と土壌中での消長, 日本農薬学会誌, 9, 33-38
- 20) 山田忠男、鈴木隆之(1983)水田土壌中における CNP からの還元的脱塩素物質の生成, 日本農薬学会誌, 8, 437-443
- 21) 鏝塚昭三(1977)除草剤の土壌および植物体における分解, 代謝, 行動に関する研究, 日本農薬学会誌, 2, 201-213
- 22) 山田忠男(1985)水田除草剤の環境中における動態, 雑草研究, 30, 1-20
- 23) 山田忠男(1976)ジフェニルエーテル系除草剤の土壌中における動態, 植物防疫, 30, 312-318
- 24) 厚生労働省(2003)水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正について別途2 水質管理目標設定項目
- 25) 佐藤毅彦(2008) 信濃川、阿賀野川および水道水中の農薬の通年挙動について, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文
- 26) 後藤佑介(2009) 河川水及び水道水中農薬の年間挙動に関する研究, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文
- 27) 石塚直人(2011)新潟県内の水田土壌および信濃川、阿賀野川の含まれる農薬について, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文
- 28) 金澤純 編集(1996)農薬の特性と毒性データ集, 東京, 合同出版
- 29) 環境省(2013) 水産動植物に対する毒性に係る農薬登録保留基準値の設定に関する資料
- 30) 経済産業省(2014)日本工業規格 JIS K 0216:2014 分析化学用語 (環境部門)
- 31) 一般社団法人日本植物防疫協会 編集 (1990-2012) 農薬要覧, 東京, 日本植物防疫協会



- 
- <sup>32)</sup> 公益社団法人東京財団（2014）ウルグアイラウンドと農業政策～過去の経験から学ぶ～，東京，東京財団
- <sup>33)</sup> OECD（2013）OECD Compendium of Agri-environmental Indicators, Paris, OECD
- <sup>34)</sup> 石原清史（2004）韓国農業の特徴，農林水産政策研究所レビュー，12，60-62
- <sup>35)</sup> 農林水産省（2009）平成20年度食料・農業・農村の動向，東京，第171回国会（常会）提出

## 第4章 農薬の分析方法

### 4.1 はじめに

本章では研究対象となる農薬の分析方法について述べる。水中農薬の分析方法では、河川水中農薬は1995、2007年度、水道水中の農薬は2007年度にそれぞれ調査を行っているが、基本的な分析方法は同じなので異なる部分についてのみ調査種類を記載し共通部分については省略した。水田土壌中の農薬については、土壌の採取は複数年度に渡って行われたが分析方法は共通であるため、ここでは区別しない。

### 4.2 河川水・水道水中農薬の分析方法<sup>1)2)3)</sup>

#### 1) 使用した器具・試薬

分析に使用した器具・試薬を表4-1に示す。

表4-1 河川水・水道水中農薬の分析で使用した器具・試薬

名 称	製造元等
農薬混合標準品26	関東化学
d <sub>9</sub> プロモアントラセン	関東化学
ジクロロメタン	純正化学 残留農薬試験用
メタノール	純正化学 残留農薬試験用
アセトン	純正化学 残留農薬試験用
ヘキサン	純正化学 残留農薬試験用
窒素ガス	ジャパン・エア・ガズ N-55
精製水	イオン交換水
遠沈管10ml	IWAKI
マイクロシリンジ1000μl	HAMILTON
マイクロシリンジ1μl	HAMILTON
Sep-Pak コンセントレーター Plus	Waters
固相カラム：Sep-Pak Plus PS-2	Waters
ヒーティングブロック	YAMATO HF-41
ガラス繊維濾紙(47mm、1μm)	ADVANTEC GA100
減圧器	ULVAC MDA-015
ガスクロマトグラフィー用高分解能カラム	J&W Scientific
ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)	島津製作所 GC17A/QP-5000

## 2) 前処理操作方法

前処理は上水試験方法<sup>4)</sup>に準拠し、試料からの農薬の抽出は固相抽出法で行った。試料中の農薬は、固相カラムを通過する際に固相との親和力で選択的に固相表面に吸着・濃縮される。固相に吸着された農薬は溶媒で溶出・脱離し、濃縮した。

河川水は減圧器を用い、ガラス繊維濾紙（目開き 1 $\mu$ m）により濾過し、予め懸濁物質を除去した。水道水は採水時に残留塩素 1mg に対して 0.01~0.02g になるようアスコルビン酸ナトリウムを加え残留塩素を除去した。

固相カラムには Sep-Pak Plus PS-2 を用いた。固相カラムにジクロロメタン 5mL、メタノール 5mL、イオン交換水 5mL を順次加圧注入し、固相カラムの予備洗浄を行った。この固相カラムに、Sep-Pak コンセントレーター Plus を用いて試料 1,000mL を一定流速（20mL/min）で通水させた後、減圧器により 60 分間以上減圧吸引し、固相カラムの乾燥を行った。次いで固相カラムの上端からジクロロメタン 3mL を穏やかに通し、農薬を溶離させて 10mL 遠沈管に受けた。この溶出液に、内部標準物質（*d*<sub>9</sub> ブロモアントラセン 1mg/L）を 1mL 加え、ヒーティングブロックで 40℃に温めながら窒素を吹き付け、1mL 以下まで濃縮させた。この濃縮液をジクロロメタンにより 1mL に調整し、試験溶液とした。使用したガラス器具は使用前にアセトンで 3 回、その後ヘキサンで 3 回洗い、乾燥を確認後使用した。

## 3) 分析条件

前処理操作により得られた試験溶液をマイクロシリンジにより 1 $\mu$ L 分取して、ガスクロマトグラフ/質量分析計（gas chromatography–mass spectrometry, GC/MS）に注入し測定した。GC/MS の各種条件を表 4-2 に示す。

## 4) 検量線

農薬混合標準液（各 0.01mg/mL アセトン溶液）から表 4-3 に示す検量線作成用標準液（スタンダード, STD）を作成した。各スタンダードの 1 $\mu$ L を GC/MS に注入し、ピーク面積比と濃度比から内部標準法による 3 点検量線を作成した。試料中の農薬濃度が高く、スタンダードの幅を超える場合は、より高濃度のスタンダードを作成し、検量線を作成することで対応した。

検量線は最小二乗法により式 4-1 で表される。

$$\frac{A}{A_s} = F \cdot \frac{S}{S_s} \quad \text{式 4-1}$$

ここで、

A/A<sub>s</sub> : 面積比

S/S<sub>s</sub> : 濃度比

A : クロマトグラフ上の農薬スタンダードの面積

A<sub>s</sub> : クロマトグラフ上の内部標準物質の面積

S : 各農薬成分の濃度

S<sub>s</sub> : 内部標準物質の濃度

F : 検量線の傾き

表 4-2 GC/MS 条件

項目	条件など
<b>GC</b>	GC-17A(島津製作所)
高分解能カラム(1995)	DB-1 (J&W Scientific) (内径：0.32mm 長さ：30m 膜厚：0.25 $\mu$ m)
高分解能カラム(2007)	DB-5MS (J&W Scientific) (内径：0.25mm 長さ：30m 膜厚：0.50 $\mu$ m)
カラム温度(1995)	50°C (2min) $\rightarrow$ (30°C/min) $\rightarrow$ 200°C $\rightarrow$ (20°C/min) $\rightarrow$ 270°C (3min)
カラム温度(2007)	50°C (3min) $\rightarrow$ (20°C/min) $\rightarrow$ 180°C (5min) $\rightarrow$ (3°C/min) $\rightarrow$ 290°C (5min)
注入口温度	250°C
注入法	スプリットレス
キャリアガス	ヘリウム (線速度47.4cm/sec)
<b>MS</b>	QP-5000(島津製作所)
インターフェイス温度	250°C
気化室温度	250°C
イオン化法	電子衝撃イオン化 (EI) 法
イオン化エネルギー	70eV
検出器	1.50kV
検出モード	SIMモード

表 4-3 検量線作成用標準液

	農薬濃度 ( $\mu$ g/L)	内部標準物質 <sup>※</sup> 濃度 ( $\mu$ g/L)
STD1	100	1000
STD2	300	1000
STD3	500	1000

※ d<sub>9</sub>プロモアントラセン

## 5) 定 量

定量は内部標準法を用いた。内部標準法とは、予め混合標準溶液に添加した内部標準物質の相対感度から検量線を作成しておき、実試料に添加した内部標準物質の量をその検量線にあてはめて目的成分を定量する方法である。この方法は、内部標準物質と目的成分の比によるため、内部標準物質の濃度が一定であれば、GC/MS への試料注入時の注入量の誤差を補正できる。また、測定条件が多少変動しても条件の変動が内部標準物質と目的成分のピークに同様に影響するので、測定値に与える影響が少ないという利点がある。検出量は式 4-2 で求めた。

$$Q = \frac{A'}{A'_s} \cdot \frac{Q_s}{F} \quad \text{式 4-2}$$

Q：農薬の検出量（ $\mu\text{g/L}$ ）

Qs：内部標準物質の検出量

A'：クロマトグラフ上の各農薬成分の面積

A's：クロマトグラフ上の内部標準物質の面積

F：検量線の傾き

## 6) 検出下限値

農薬混合標準液（各  $0.01\text{mg/mL}$  アセトン溶液）から  $100\mu\text{g/L}$ 、 $50\mu\text{g/L}$ 、 $10\mu\text{g/L}$  の農薬混合標準溶液を作り、濃度の異なる農薬混合標準溶液を 5 回ずつ測定、定量を行った。64 測定対象農薬それぞれについて、得られた結果から標準偏差を算出した。

各濃度の農薬混合標準溶液における定量結果の標準偏差を表 4-4 に示す。農薬混合標準溶液の定量の際に、それぞれの農薬で、定量できなかつた濃度については、表中では空欄とする。なお、メフェナセットは  $50\mu\text{g/L}$  の農薬混合標準溶液で 5 回の測定中、4 回定量することができ、1 回は定量することができなかつたため、4 回の定量結果から標準偏差を算出した。表 4-4 より、個々の農薬で最小となる標準偏差値を選定してその値を表 4-5 に示した。また、選定した最小の標準偏差値に加え、標準偏差の 3 倍値、本研究において実際に検出された農薬についての最小定量結果も表中に示し、比較により本研究における検出下限値を設定した。ただし、表中の最小定量結果は、前処理操作により試料水を 1,000 倍濃縮した後の濃度を、つまり実際の試料水中農薬濃度の 1,000 倍を示している。

表 4-5 より、クロロタロニル、ジクロベニル、ジメタメトリン及びカフェンストロールは、値は近いものの、定量最小値の方が標準偏差の 3 倍値よりも低い結果となった。その他の対象農薬については、算出した標準偏差の 3 倍値の方が定量最小値よりも低い結果となった。そこで本研究においては、農薬の検出下限値を以下のように設定した。

- ① クロロタロニル、ジクロベニル、ジメタメトリン及びカフェンストロールについて  
→標準偏差の 2 倍値を検出下限値とする。

② その他の対象農薬について

→標準偏差の3倍値を検出下限値とする.

以上により得られた, 本研究で使用する検出下限値を表 4-6 に示す.

表 4-4 農薬混合標準溶液の各濃度における定量結果の標準偏差

農薬名	100µg/L	50µg/L	10µg/L	農薬名	100µg/L	50µg/L	10µg/L
シマジン	4.69	2.99	0.35	メチルダイムロン	5.53	1.84	3.35
チオベンカルブ	1.38	1.18	0.54	アラクロール	3.31	2.32	0.68
イソキサチオン	14.11			エジフェンホス	4.92		
ダイアジノン	3.41	1.77	2.56	ピロキロン	2.43	2.53	0.41
フェニトロチオン	7.00	3.06		フサライド	2.77	2.35	0.40
イソプロチオラン	2.51	1.16	1.84	メフェナセット	11.60	1.29	
クロタロニル	3.01	1.17	1.12	イソプロカルブ	3.49	1.62	0.52
プロピザミド	2.12	2.21	0.94	テニルクロール	3.91	2.52	0.75
ジクロルボス	5.29	3.88	0.59	メチダチオン	7.47	2.85	2.61
フェノブカルブ	3.69	1.64	0.39	プロモブチド	3.54	2.08	1.73
クロルニトロフェン	9.01			モリネート	2.56	2.72	0.53
イプロベンホス	5.27	3.37		プロシミドン	4.72	0.49	0.85
E P N	8.53	4.43		アニロホス	7.31		
イソフェンホス	3.11	1.95		アトラジン	6.80	0.98	0.18
クロルピリホス	5.67	2.12	1.77	ジクロベニル	5.35	2.97	0.21
ピリダフェンチオン	12.13			ジメトエート	6.06	4.76	
イプロジオン	10.03			α-エンドスルファン	8.37	4.16	
エトリジアゾール	2.56	2.38	0.88	β-エンドスルファン	14.92	3.68	
キャプタン	6.71			エトフェンプロックス	14.45	5.73	
クロネブ	6.00	4.61	0.46	フェンチオン	3.28	0.59	0.70
トルクロホスメチル	2.02	0.91	0.76	マラソン	3.40	2.02	1.22
フルトラニル	2.53	1.49	0.57	シメトリン	3.07	0.56	0.52
ペンシクロン	4.79	3.83	2.63	ジメピペレート	2.46	0.96	1.84
メタラキシル	3.62	0.63		フェントエート	3.31	1.29	
メプロニル	9.01	4.47		ブプロフェジン	7.97	1.69	
ジチオビル	3.27	3.73	0.56	ジスルホトン	3.72	3.32	
テルブカルブ	2.24	2.40	0.51	エスプロカルブ	6.68	1.73	2.24
ナプロパミド	4.04	1.24	1.60	ピペロホス	5.20		
ピリプチカルブ	3.57	0.91	1.63	ジメタメトリン	1.70	0.73	0.78
ブタミホス	9.61			ピリプロキシフェン	10.62	4.85	
ベンフルラリン	4.13	1.59	1.29	トリフルラリン	4.49	1.15	2.78
ペンディメタリン	5.50	1.39	1.08	カフェンストール	12.83	3.07	

単位: µg/L

表 4-5 各農薬の標準偏差と標準偏差 3 倍値, 定量最小値の比較

農薬名	標準偏差	標準偏差3倍値	定量最小値	農薬名	標準偏差	標準偏差3倍値	定量最小値
シマジン	0.35	1.05	未検出	メチルダイムロン	1.84	5.52	未検出
チオベンカルブ	0.54	1.62	2.26	アラクロール	0.68	2.03	9.09
イソキサチオン	14.11	42.34	未検出	エジフェンホス	4.92	14.75	未検出
ダイアジノン	1.77	5.32	未検出	ピロキロン	0.41	1.24	2.11
フェニトロチオン	3.06	9.17	未検出	フサライド	0.40	1.19	3.78
イソプロチオラン	1.16	3.47	6.81	メフェナセット	1.29	3.88	5.86
クロタロニル	1.12	3.37	2.24	イソプロカルブ	0.52	1.55	2.81
プロピザミド	0.94	2.81	未検出	テニルクロール	0.75	2.25	3.70
ジクロルボス	0.59	1.76	4.50	メチダチオン	2.61	7.83	未検出
フェノブカルブ	0.39	1.16	2.12	プロモブチド	1.73	5.20	6.75
クロルニトロフェン	9.01	27.03	未検出	モリネート	0.53	1.59	3.47
イプロベンホス	3.37	10.12	未検出	プロシミドン	0.49	1.48	未検出
EPN	4.43	13.30	未検出	アニロホス	7.31	21.94	未検出
イソフェンホス	1.95	5.84	未検出	アトラジン	0.18	0.53	未検出
クロルピリホス	1.77	5.31	未検出	ジクロベニル	0.21	0.64	0.50
ピリダフェンチオン	12.13	36.39	未検出	ジメトエート	4.76	14.28	37.00
イブロジオン	10.03	30.08	未検出	α-エンドスルファン	4.16	12.48	未検出
エトリジアゾール	0.88	2.64	未検出	β-エンドスルファン	3.68	11.03	未検出
キャブタン	6.71	20.14	未検出	エトフェンブロックス	5.73	17.20	未検出
クロロネブ	0.46	1.38	未検出	フェンチオン	0.59	1.76	未検出
トルクロホスメチル	0.76	2.27	未検出	マラソン	1.22	3.67	未検出
フルトラニル	0.57	1.71	2.95	シメトリン	0.52	1.57	10.10
ペンシクロン	2.63	7.89	24.60	ジメピペレート	0.96	2.88	未検出
メタラキシル	0.63	1.88	未検出	フェントエート	1.29	3.87	未検出
メプロニル	4.47	13.40	32.30	ブプロフェジン	1.69	5.06	未検出
ジチオピル	0.56	1.69	未検出	ジスルホトン	3.32	9.96	未検出
テルブカルブ	0.51	1.54	未検出	エスプロカルブ	1.73	5.18	12.40
ナプロバミド	1.24	3.72	未検出	ピペロホス	5.20	15.59	未検出
ピリブチカルブ	0.91	2.73	6.70	ジメタメトリン	0.78	2.35	2.25
ブタミホス	9.61	28.83	未検出	ピリプロキシフェン	4.85	14.56	16.00
ベンフルラリン	1.29	3.87	未検出	トリフルラリン	1.15	3.44	未検出
ペンディメタリン	1.08	3.23	未検出	カフェンストロール	3.07	9.20	6.06

単位: µg/L

表 4-6 本研究で使用する河川水・水道水中農薬の検出下限値

農薬名	検出下限値	農薬名	検出下限値
シマジン	1.05	メチルダイムロン	5.52
チオベンカルブ	1.62	アラクロール	2.03
イソキサチオン	42.3	エジフェンホス	14.7
ダイアジノン	5.32	ピロキロン	1.24
フェニトロチオン	9.17	フサライド	1.19
イソプロチオラン	3.47	メフェナセット	3.88
クロロタロニル	2.25	イソプロカルブ	1.55
プロピザミド	2.81	テニルクロール	2.25
ジクロルボス	1.76	メチダチオン	7.83
フェノブカルブ	1.16	プロモブチド	5.20
クロルニトロフェン	27.0	モリネート	1.59
イプロベンホス	10.1	プロシミドン	1.48
EPN	13.3	アニロホス	21.9
イソフェンホス	5.84	アトラジン	0.531
クロルピリホス	5.31	ジクロベニル	0.427
ピリダフェンチオン	36.4	ジメトエート	14.3
イプロジオン	30.1	$\alpha$ -エンドスルファン	12.5
エトリジアゾール	2.64	$\beta$ -エンドスルファン	11.0
キャプタン	20.1	エトフェンブロックス	17.2
クロロネブ	1.38	フェンチオン	1.76
トルクロホスメチル	2.27	マラソン	3.67
フルトラニル	1.71	シメトリン	1.57
ペンシクロン	7.89	ジメピペレート	2.88
メタラキシル	1.88	フェントエート	3.87
メプロニル	13.4	ブプロフェジン	5.06
ジチオピル	1.69	ジスルホトン	9.96
テルブカルブ	1.54	エスプロカルブ	5.18
ナプロバミド	3.72	ピペロホス	15.6
ピリブチカルブ	2.73	ジメタメトリン	1.57
ブタミホス	28.8	ピリプロキシフェン	14.6
ベンフルラリン	3.87	トリフルラリン	3.44
ペンディメタリン	3.23	カフェンストロール	6.13

単位：ng/L



### 4.3 水田土壌中の農薬の分析方法<sup>5)6)7)</sup>

#### 1) 使用した器具・試薬

分析に使用した器具・試薬を表 4-7 に示す.

表 4-7 水田土壌中農薬の分析で使用した器具・試薬

名称	製造元等
農薬混合標準液46(水質分析GC/MS対象70種)	関東化学
d <sub>9</sub> プロモアントラセン	関東化学
アセトン	純正化学 残留農薬試験用
ヘキサン	純正化学 残留農薬試験用
塩化ナトリウム	関東化学 残留農薬試験用
無水硫酸ナトリウム	関東化学 残留農薬試験用
窒素ガス	ジャパン・エア・ガシズ N-55
精製水	イオン交換水
共栓付遠沈管100mL	NRK
遠沈管10ml	IWAKI
分液ロート 1 L	IWAKI
ナス型フラスコ	IWAKI
マイクロシリンジ1000μL	HAMILTON
マイクロシリンジ1μL	HAMILTON
SEP Cartridge CARBOGRAPH	ジーエルサイエンス製
Sep-Pak Plus FLORISL	Waters
Sep-Pak Plus NH <sub>2</sub>	Waters
超音波洗浄器	YAMATO BRANSON 8510
ヒーティングブロック	YAMATO HF-41
振とう器	TAITEC SR-2W
遠心分離器	KUBOTA KN-45
ロータリーエバポレーター	IWAKI REN-1
サーモバス	IWAKI THB-7D
閉回路有機溶媒回収装置	関東化学 CST-20
ガスクロマトグラフィー用高分解能カラム	J&W Scientific DB-5MS
ガスクロマトグラフ質量分析装置(GC/MS)	島津製作所 GC17A/QP-5000

## 2) 前処理操作方法

土壌試料 10g を 100mL 共栓付遠沈管にとり, アセトン 50mL を加えて 10 分間振とう抽出する。土壌試料からの農薬の抽出は, 試料 10g にアセトン 50mL を加えて 10 分間振とうし, 更に 10 分間超音波抽出を行った後, 3000rpm で 10 分間遠心分離して上澄みを回収した。この抽出分離操作を計 3 回行い, 得られた抽出液を合わせて 5% 塩化ナトリウム溶液 500mL に加え, これにヘキサン 50mL を加え 10 分間振とう抽出し, ヘキサン層を分取した。この抽出操作を計 3 回行い, ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後, 約 5mL まで減圧濃縮した。次に得られた抽出液を固相カラムに通水してクリーンアップを行った。固相カラムはグラファイトカーボン (SEP Cartridge CARBOGRAPH), フロリジル (Sep-Pak Plus FLORISL), NH<sub>2</sub> (Sep-Pak Plus NH<sub>2</sub>) の順にカラムを連結させ, 15% アセトン/ヘキサン溶液 10mL によって予備洗浄したものを使用した。この固相カラムに通水した抽出液を試験管に受け, 15% アセトン/ヘキサン溶液 20mL で溶出し, 更に 50% アセトン/ヘキサン溶液 30mL で溶出し試験管に合わせた。この溶出液を約 1mL まで減圧濃縮し内部標準物質 (d<sub>9</sub> プロモアントラセン, アントラセン-d<sub>10</sub>, クリセン-d<sub>12</sub>) を添加して, ヒーティングブロックで 40℃ に温めながら窒素気流で 0.1mL まで濃縮したものを試験溶液とした。

## 3) 分析条件

得られた試験溶液をマイクロシリンジで 1μL 分取し, ガスクロマトグラフ・質量分析計 (GC/MS) に注入し測定した。GC/MS の各種条件は表 4-8 に示す。

表 4-8 水田土壌中農薬の分析における GC/MS 条件

項目	条件など
GC	GC-17A(島津製作所)
高分解能カラム	DB-5MS (J&W Scientific) (内径: 0.25mm 長さ: 30m 膜厚: 0.50 μm)
カラム温度	50℃(3min)→(20℃/min)→180℃(5min)→(3℃/min)→290℃(0min)→(20℃/min)→300℃(15min)
注入口温度	250℃
注入法	スプリットレス
キャリアガス	ヘリウム (線速度47.4cm/sec)
MS	QP-5000(島津製作所)
インターフェイス温度	250℃
気化室温度	250℃
イオン化法	電子衝撃イオン化 (EI) 法
イオン化エネルギー	70eV
検出器	1.20kV
検出モード	SIMモード

#### 4) 検量線と定量

農薬混合標準液を添加し、500 $\mu$ g/L、1,000 $\mu$ g/L、1,500 $\mu$ g/L の農薬混合標準溶液を調整した。さらに、内部標準物質( $d_9$ プロモアントラセン、アントラセン- $d_{10}$ 、クリセン- $d_{12}$ )を各農薬混合標準溶液中の濃度が 1.0mg/L となるように調整して各溶液 1 $\mu$ L を GC/MS に注入し、ピーク面積比と濃度比から内部標準法による検量線を作成した。検量線は最小二乗法により式 4-1 で表され、定量は式 4-2 で求めた。

#### 4.4 土壌中農薬分析における添加回収率試験<sup>7</sup>

研究対象の農薬成分を添加した土壌試料と何も添加していない土壌試料を、それぞれ 10g について前述の前処理、測定、定量を行い、その検出量の差から農薬の回収率を求めた。回収率の算出には式 4-3 下記の式を用いた。

$$R = \frac{C-C'}{C_s} \cdot 100 \quad \text{式 4-3}$$

ここで、

R : 回収率 (%)

C : 農薬成分を添加した試料での検出量

C' : 無添加試料からの検出量

C<sub>s</sub> : 添加した農薬成分の濃度

試験は、農薬成分の添加あり・なしについて各 2 回行い、平均値を用いた。また、試験に使用した土壌試料は、新潟市内の水田 2 箇所（新通、海老ヶ瀬）と畑地 1 箇所（信濃川大橋近傍）からそれぞれ採取し回収率の比較を行った。また、新通の試料はアセトン抽出液の全量を分析し、海老ヶ瀬、信濃川大橋近傍の試料はアセトン抽出液の半量のみを分析した。これは、試験に供する抽出液の量が回収率に与える影響を調べるためである。

各試料の添加回収率試験の結果を表 4-9 に示す。

添加回収率試験の結果、回収率は

新通(水田) : 0~20%が 8 種、20~40%が 3 種、40~60%が 4 種、60~80%が 7 種、

80~100%が 18 種、100~120%が 24 種、120~140%が 6 種で平均 82.9%

海老ヶ瀬(水田) : 0~20%が 9 種、20~40%が 2 種、40~60%が 3 種、60~80%が 2 種、

80~100%が 5 種、100~120%が 45 種、120~140%が 4 種で平均 89.9%

信濃川大橋近傍(畑) : 0~20%が 12 種、20~40%が 1 種、40~60%が 2 種、

60~80%が 2 種、80~100%が 10 種、100~120%が 34 種、

120~140%が 4 種、140~160%が 3 種、160~180%が 2 種

となり、全体の平均は 90.2%でおおむね良好な結果が得られた。

この中で特に回収率の低かった農薬は、

除草剤：シマジン，シメトリン，テニルクロール

殺虫剤：ジクロルボス，ジスルホトン，ジメトエート

殺菌剤：キャプタン，クロロタロニル，ピロキロン

オキソン体：フェニトロチオンオキソン，ダイアジノンオキソン，  
トルクロホスメチルオキソン

であった。

添加あり・添加なしのそれぞれ2回の試験結果を比較してみたところ、新通(水田)の結果に比べて、海老ヶ瀬(水田)、信濃川大橋近傍(畑)のものは2回の試験結果間でばらつきが小さかった。新通(水田)についてはアセトン抽出液の全量を分析し、海老ヶ瀬(水田)、信濃川大橋近傍(畑)についてはアセトン抽出液の半量を分析に使用したことから、アセトン抽出液を半量にすることで抽出液中の夾雑物質量が少なくなり、固相カラムでのクリーンアップによる効果が十分に発揮され、再現性が向上したものと考えられた。

以上のことから、アセトン抽出量の半量を試験に供することとし、また、特に低回収率であった農薬についてはアトラジン-d5 の重水素化合物(関東化学製)を内標準物質として添加して、それによって得られる回収率をもって補正した。最終的な分析フローを図 4-1 に示す。

表 4-9 土壌試料からの添加回収率試験結果

農薬名	回収率(%)		
	新通 (水田)	海老ヶ瀬 (水田)	信濃川大橋 (畑)
シマジン	33.9	25.9	49.6
チオベンカルブ	110.5	111.9	112.4
イソキサチオン	128.2	99.6	162.8
ダイアジノン	114.0	104.2	173.1
フェニトロチオン	124.5	121.9	130.6
イソプロチオラン	84.1	106.8	100.6
クロタロニル	0.0	0.0	0.0
プロピザミド	114.5	113.9	105.0
ジクロルボス	0.0	3.4	0.0
フェノブカルブ	93.4	104.3	115.1
クロルニトロフェン	118.4	117.7	107.3
イプロベンホス	123.4	116.5	0.0
E P N	120.4	112.2	114.5
イソフェンホス	116.2	111.7	115.2
クロルピリホス	108.1	115.3	106.5
ピリダフェンチオン	116.7	109.5	115.8
イプロジオン	40.6	105.4	97.3
エトリジアゾール	107.6	123.1	125.8
キャプタン	0.0	0.0	0.0
クロロネブ	104.7	113.3	113.3
トルクロホスメチル	112.1	115.3	113.8
フルトラニル	94.2	113.4	108.2
ベンシクロン	0.0	0.0	0.0
メタラキシル	29.8	30.7	0.0
メプロニル	86.0	109.4	118.0
ジチオピル	109.6	113.6	102.0
テルブカルブ	107.2	103.9	107.1
ナプロパミド	88.3	106.2	111.9
ピリブチカルブ	82.3	105.9	115.1
ブタミホス	127.6	108.1	92.8
ベンフルラリン	105.4	113.6	91.8
ベンディメタリン	125.7	113.3	95.9
メチルダイムロン	73.8	56.4	51.3
アラクロール	84.1	104.9	113.9
エジフェンホス	33.3	103.1	107.8
ピロキロン	13.4	14.2	19.1
フサライド	101.3	111.1	100.7
メフェナセツト	86.2	131.5	138.3
イソプロカルブ	74.9	83.7	96.4
テニルクロール	69.0	104.8	0.0
メチダチオン	108.9	105.7	116.0
プロモブチド	96.6	106.5	103.1
モリネート	91.7	98.9	115.7
アニロホス	112.1	111.6	154.9
アトラジン	80.2	73.2	74.0
ジクロベニル	94.1	118.0	112.3
ジメトエート	0.0	0.0	0.0
$\alpha$ -エンドスルファン	109.8	114.0	99.3
$\beta$ -エンドスルファン	91.2	110.5	97.1
エトフェンプロックス	82.6	103.1	117.8
フェンチオン	95.5	112.1	69.9
マラソン	73.5	106.0	115.8
シメトリン	58.2	2.3	0.0
ジメピペレート	103.1	104.8	114.1
フェントエート	110.7	111.4	106.4
ブプロフェジン	89.5	44.4	97.3
ジスルホトン	47.0	75.2	0.0
エスプロカルブ	102.2	118.6	105.3
ピベロホス	112.1	102.9	154.3
ジメタメトリン	110.4	59.0	113.3
ピリプロキシフェン	78.2	100.4	136.6
トリフルラリン	106.0	116.6	92.0
カフェンストロール	91.9	108.0	155.4
ピフェノックス	114.9	106.3	100.3
ブレチラクロール	62.8	100.2	101.7
イソフェンホスオキシソン	77.1	86.4	112.7
ダイアジノンオキシソン	8.2	6.3	23.1
トルクロホスメチルオキシソン	48.6	89.8	87.4
フェニトロチオンオキシソン	0.0	9.7	0.0
硫酸エンドスルファン	85.0	127.7	109.5

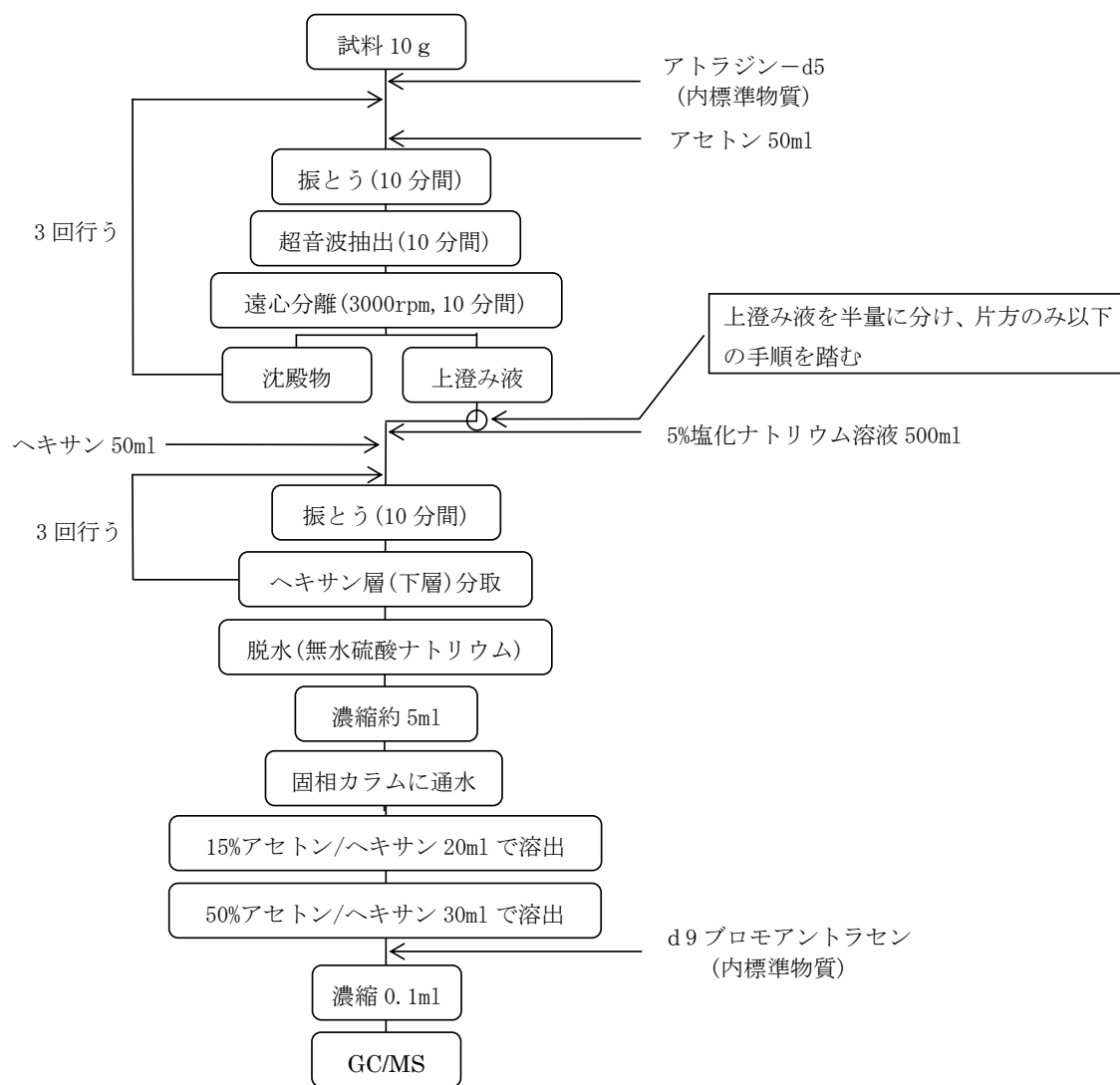


図 4-1 水田土壌中の農薬の分析方法

#### 第 4 章の参考文献

- 1) 成島照和 (1998) 信濃川、阿賀野川における農薬の挙動とその環境影響について, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文
- 2) 佐藤毅彦(2008) 信濃川, 阿賀野川および水道水中の農薬の通年挙動について, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文
- 3) 後藤佑介(2009) 河川水及び水道水中農薬の年間挙動に関する研究, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文
- 4) 社団法人日本水道協会 編集 (2001) 上水試験方法 2001 年版, 東京, 日本水道協会
- 5) 環境庁水質保全局 (1999) 農薬等の環境残留実態調査分析法
- 6) 環境庁水質保全局 (1998) 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル (生物, 底質, 水生生物)
- 7) 石塚直人(2011) 新潟県内の水田土壌および信濃川, 阿賀野川に含まれる農薬について, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文

## 第5章 信濃川、阿賀野川及び水道水中の農薬について

### 5.1 はじめに

日本では480種の有効成分が4,450種類の農薬に使用され、製剤としての農薬出荷量は全国で年間約23万トン、本研究の対象である新潟県では約1万トン（全国第5位）である<sup>1)</sup>。また新潟市の農業産出額及び米の産出額<sup>2)</sup>はそれぞれ655億円、371億円で全国市町村第3位及び第1位であることから、新潟県は日本で最も農業の盛んな地域の一つであり農地で使用された農薬による環境汚染が懸念される。

農地からの農薬の流出には、農薬の散布量、化学的特性、散布方法及び降雨などが影響<sup>3)</sup>すると考えられている。Yamaguchiら<sup>4)</sup>は淀川流域についての研究を行い、農薬の環境中での動態は農薬の使用用途と関係があることを示した。Kimbrough and Litke<sup>5)</sup>は、河川水中の農薬濃度は散布後に高くなり、その後の降雨後に最も高くなったと報告した。Nakanoら<sup>6)</sup>は、除草剤の流出率とオクタノール・水分配係数（log Kow）との間に有意な相関関係があることを明らかにした。Sudoら<sup>7)</sup>は琵琶湖からの流出河川から、モリネート、シメトリン、オキシジアゾン及びイソプロチオランを高頻度で検出し、その最高濃度は0.1~1.1 µg/Lであったと報告した。水戸部ら<sup>8)</sup>は、新潟平野で空中散布された11種類の農薬に関する調査を行い平均濃度として0.04~4.84µg/Lを検出した。また農地だけでなく、都市部も農薬の環境への流出の原因になっているとの報告もある<sup>9)10)</sup>。

また、山本ら<sup>11)</sup>は、水道水に含まれる水田除草剤クロロニトロフェン(CNP)と新潟県下越地方の胆嚢がん発生に影響があるとの疫学研究を発表した。その結果CNPに対して国民的議論が起こり<sup>12)</sup>、CNPは1996年に失効した。Jerschowら<sup>13)</sup>は、農薬の原料や浄水工程における消毒副生成物であるジクロロフェノールが、米国における食物アレルギーの増加に寄与している可能性があることを示した。

このように農薬は農地から河川へ流出して環境を汚染するだけでなく、水道水を経由して人体の健康に影響を与える可能性がある。従って、環境中や水道水中の農薬の動態を調べることは、農薬の環境影響を評価するだけでなく人体への影響を明らかにするためにも重要である。

本研究では1995年と2007年に信濃川、阿賀野川河川水中の農薬調査を行い、その結果について比較検討を行った。また、信濃川を原水とする水道水の調査も2007年に行い、これらの結果を、総農薬方式に基づき検出指標値（DI）による評価を行なった。

更に、同時に測定した一般水質指標と農薬濃度についての比較検討と河川水中の農薬負荷量の算出を行い、河川水中の農薬の動態について考察を加えた。

## 5.2 調査方法概要

### 1) 新潟平野における水田の水管理と農薬散布状況

日本における稲作は、まず苗作りから始まる。新潟では通常4月中旬から育苗箱への播種が行われ、3週間程度経過した苗が田植えに用いられる。この播種時に葉いもち防除のため殺菌剤が施用される場合がある。田植最盛期は5月上旬で、田面水は田植後稲が活着するまで3~4cmのやや深水、活着後2~3cmのやや浅水とし水温の上昇を図る。水田除草剤は主にこの時期に散布され、散布後4~5日間は落水することはない。田植から約1ヵ月後の6月上旬に田面水を完全に落水させて溝切り・中干しを行ない、中干し後は間断灌水を実施する。中干しは、稲の分げつを防止して育成を制御するために行われるものである。出穂期は8月上旬で、この前後に穂いもち防除のため殺菌剤が、8月上旬から中旬にセジロウンカ、ツマグロヨコバイ防除のため殺虫剤が散布される。出穂から25日以降の8月下旬以降に田面水が完全に落水され、水田を乾燥させた後、9月中旬から稲刈りが始まる。

### 2) 調査方法

試料採取地点を図5-1に示す。対象となる信濃川、阿賀野川及び浄水場の概要は2章に示した。試料となる河川水は、信濃川に架かる信濃川大橋、阿賀野川に架かる横雲橋2地点から、水道水は青山浄水場から約2km離れた給水栓（以下、青山浄水場系給水栓）、信濃川浄水場から約4km離れた給水栓（以下、信濃川浄水場系給水栓）の2地点から試料を採取した。調査期間は、1995年度調査では1995年4月29日から1996年4月25日まで、始め1日おき、その後次第に間隔をあけ、6月中旬より週1回の頻度で河川水を採水した。2007年調査では2007年4月18日から2008年4月18日でおおよそ週2回の頻度で、河川水と水道水を採水した。

分析対象となる農薬は、3章で示した通り1995年調査では13種、2007年調査では64種の農薬を分析した。農薬の分析方法は4章に示した。

### 3) 検出指標値（DI）の算出方法

現在の水道法では農薬は水質管理目標設定項目に位置付け、その管理は総農薬方式が用いられる<sup>14)</sup>。総農薬方式とは、それぞれの農薬について検出値を目標値で割った値の和（検出指標値、DI）が1を超えないように管理するものである（式5-1）。目標値は、平成16年（2003年）の制定時は101種類であったが、見直しが重ねられ2014年4月では120種の農薬に対して設定されている。この中で測定を行う農薬については、各水道事業者等がその地域の状況を勘案して適切に選定することになっている。本研究では、2007年の水道水調査結果だけでなく1995、2007年の信濃川における調査結果からもDIを算出して、DIによる水道水及び原水の評価を行った。



$$DI = \sum \left( \frac{DV_i}{GV_i} \right) < 1 \quad \text{式 5-1}$$

ここで,

DI : 検出指標値 (the detection index)

DVi : 農薬 i の検出値 (detected value for a pesticide)

GV<sub>i</sub> : 農薬 i の目標値 (guideline value for a pesticide)

また, 各農薬の目標値 (GV) は, 式 5-2 により設定されている.

$$GV = \frac{ADI \cdot bw \cdot P}{C} \quad \text{式 5-2}$$

ここで,

GV : 目標値 (guideline value)

ADI : 1 日許容摂取量 (acceptable daily intake)

bw : 平均体重 (body weight, 日本では 50 kg , WHO では 60kg)

P : 水道水の寄与 (= 10%)

C : 1 日飲用水量 (= 2 L)

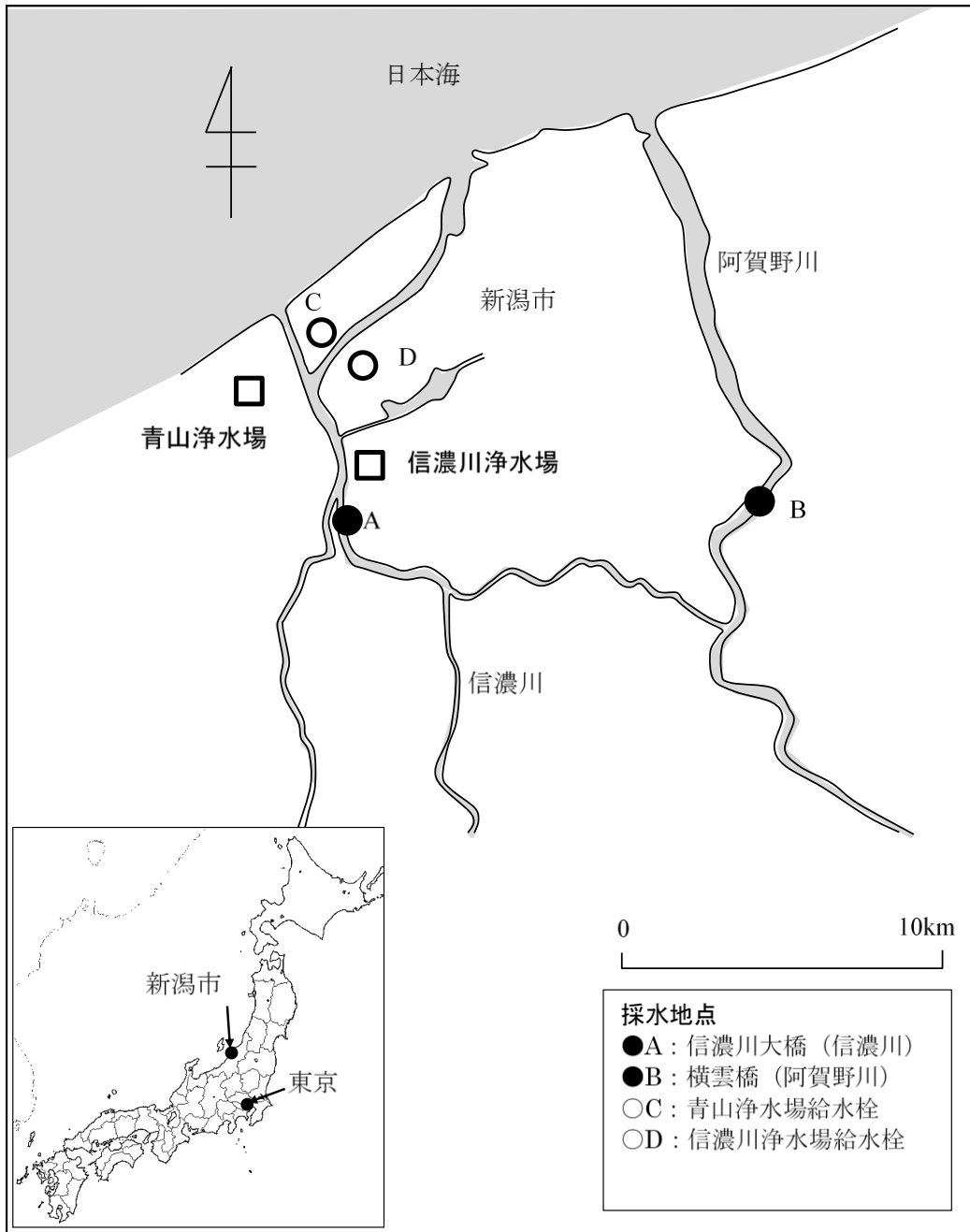


図 5-1 試料採取地点

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 河川水、水道水中の農薬濃度

#### 1) 河川水中の農薬濃度の1995年と2007年調査の比較

河川水中農薬濃度の検出頻度、最大値及び平均値を表5-1に示す。1995年調査では信濃川からは分析対象とした13種全てが検出され、阿賀野川からは10種が検出された。2007年調査では信濃川からは分析対象とした64種のうち22種が検出され、阿賀野川からは16種が検出された。

1995年調査で検出された13種のうち、チオベンカルブ、ジクロロボス (DDVP)、フェノブカルブ (BPMC)、イソプラチオラン及びクロロタロニル (TPN) の5種が2007年調査でも検出された。残りの8種 (クロロニトロフェン (CNP)、シマジン (CAT)、プロピザミド、ダイアジノン、フェントロチオン (MEP)、イソキサチオン、EPN及びイプロベンホス (IBP)) は2007年調査では検出されなかった。水戸部<sup>15)</sup>は信濃川西方に隣接した流域を流れる新川において1996年4～9月に52種の農薬について調査をしており、本研究の信濃川及び阿賀野川の検出濃度と比較すると1995年度調査で検出された農薬のうち8種が共通し、1995年度調査の最高濃度はCAT及びBPMCでは1.4～7.5倍高く、他の7種の場合8～30%で低かった。次に2007年度調査で検出された農薬のうち17種が共通しており、2007年度調査における最高濃度はプロモブチドのみ3～4倍と高く、他の農薬は0.6～80%で何れも減少していた。

次に1995、2007年調査で共通して検出された5種の農薬濃度について比較すると、信濃川において2007年度の最高濃度及び平均濃度は1995年調査に比べDDVPではそれぞれ190%及び120%と高かったが、他の4種では8～60%及び20～80%と共に低い値を示した。阿賀野川においては、2007年調査の最高濃度及び平均濃度は1995年調査に比べ、それぞれ2～60%及び0.5～60%と5種の農薬全てが低い値を示した。

13種の農薬について、平成5農薬年度(1992年10月～1993年9月)及び平成16農薬年度(2003年10月～2004年9月)の新潟県における農薬出荷量を図5-2に示す。これを見ると、チオベンカルブ以外の12種が減少傾向にあり、プロピザミド及びCNPは平成16農薬年度では出荷されていなかった。従って、使用される農薬の種類の変化、使用量の減少が2007年度調査における検出農薬の種類及び検出濃度減少の原因と考えられた。農薬使用量の減少は、第3章に示した水田作付面積の減少だけでなく、減農薬や無農薬で栽培された農作物に対する消費者の関心の高まりも影響していると推察される。

表 5-1 信濃川及び阿賀野川における農薬濃度

調査年及び採水場所	2007				1995				検出限界 (%)					
	阿賀野川 (n=104)		青山浄水場給水栓 (n=104)		信濃川 (n=61)		阿賀野川 (n=61)							
	濃度 (ng/L)	検出頻度 (%)	濃度 (ng/L)	検出頻度 (%)	濃度 (ng/L)	検出頻度 (%)	濃度 (ng/L)	検出頻度 (%)						
農薬濃度	最大値	平均値	最大値	平均値	最大値	平均値	最大値	平均値	最大値	平均値				
除草剤														
チオベンカルブ	35	11	2.6	1	<2	<2	80	27	16	120	40	13	<2	
モリホート	450	84	120	17	<2	<2							<2	
カフエントロール	140	47	79	11	23	10							<10	
トリブチカルブ	7.5	7.1	1.9	<3	<3	<3							<3	
アザクロール	200	69	42	1	<2	<2							<2	
メチルピリフェト	17	8.2	57	3.8	8.6	1							<4	
チメトロール	220	12	42	1	<2	<2							<4	
ジメタリリン	49	10	21	11	<3	<3							<3	
プロモプロピド	6200	720	38	36	1900	490	30	110	32				<6	
ジクロフェニル (DBN)	52	8.6	99	21	3	75	23	1.4	0.87				<1	
シメトリン	210	49	25	38	18	10							<2	
エスタフロカルブ	100	32	<6	<1	<1	<1							<6	
シベジン	<1	<1	<1	<1	<1	<1							<1	
プロピサド	<3	<3	<3	<3	<3	<3							<1	
クロルニトロフェン (CNF)	<27	<27	<27	<27	<27	<27							<3	
ジチオピル	<2	<2	<2	<2	<2	<2							<27	
チルブカルブ	<2	<2	<2	<2	<2	<2							<2	
ナフロバシド	<4	<4	<4	<4	<4	<4							<4	
プロパシド	<30	<30	<30	<30	<30	<30							<30	
ベンフルリン	<4	<4	<4	<4	<4	<4							<4	
ベンチメタリン	<4	<4	<4	<4	<4	<4							<4	
メチルダイアロリン	<6	<6	<6	<6	<6	<6							<6	
アミロホス	<22	<22	<22	<22	<22	<22							<22	
アトラジン	<1	<1	<1	<1	<1	<1							<1	
ジベベレート	<3	<3	<3	<3	<3	<3							<3	
ヒベロホス	<16	<16	<16	<16	<16	<16							<16	
トリフルリン	<4	<4	<4	<4	<4	<4							<4	
殺菌剤														
ジメトロール (DDVP)	110	28	12	12	80	26	29	<2	80	26	20	11	6.6	<2
フェノキシカルブ (BPMC)	43	11	30	15	12	5.9	19	<2	12	5.9	54	21	15	<2
インプロカルブ	7.5	5.5	1.9	<2	6.1	5.8	1.9	<2	6.1	5.8				<2
ジメトール	66	19	<14	<14	<14	<14							<14	
ダイアジン	<6	<6	<6	<6	<6	<6							<6	
フェニトチオン (MEP)	<10	<10	<10	<10	<10	<10							<10	
インキチオン	<42	<42	<42	<42	<42	<42							<42	
EPN	<13	<13	<13	<13	<13	<13							<13	
インフェノホス	<6	<6	<6	<6	<6	<6							<6	
クロルピリホス	<6	<6	<6	<6	<6	<6							<6	
トリメチルピリホス	<36	<36	<36	<36	<36	<36							<36	
トリメチルピリホス	<8	<8	<8	<8	<8	<8							<8	
α-エンドスルファン	<12	<12	<12	<12	<12	<12							<12	
β-エンドスルファン	<11	<11	<11	<11	<11	<11							<11	
エトフェンプロピラス	<17	<17	<17	<17	<17	<17							<17	
フェニチオン (MPP)	<2	<2	<2	<2	<2	<2							<2	
マクシリン	<4	<4	<4	<4	<4	<4							<4	
フェニエート (PAP)	<4	<4	<4	<4	<4	<4							<4	
プロフェジン	<6	<6	<6	<6	<6	<6							<6	
ジスルホトリン	<10	<10	<10	<10	<10	<10							<10	
トリプロキシアエン	<15	<15	<15	<15	<15	<15							<15	
殺藻剤														
インプロチオン	200	50	120	22	32	21	67	<4	80	26	200	93	16	<4
クロロピリホス (TPN)	44	9	7.3	7.1	19	12	3.8	<4	77	45	78	77	3.3	<4
フルトニル	41	15	22	3	13	7.8	4.8	<2					<2	
メソニル	320	320	1	<13	<13			<13					<13	
ヒロキロ	1300	86	51	1500	100	23	21	7.3	5.4				<2	
フサラド	62	16	16	11	20	8	7.7	<2					<2	
イプロピホス (BP)	<10	<10	<10	<10	<10	<10		<10					8.2	<10
イプロチオン	<30	<30	<30	<30	<30	<30		<30					<30	
エトリシアール	<3	<3	<3	<3	<3	<3		<3					<3	
キアリン	<20	<20	<20	<20	<20	<20		<20					<20	
クロホス	<2	<2	<2	<2	<2	<2		<2					<2	
トリクロピリホス	<3	<3	<3	<3	<3	<3		<3					<3	
ベンチリン	<8	<8	<8	<8	<8	<8		<8					<8	
メタキソル	<150	<150	<150	<150	<150	<150		<150					<150	
エシエンホス (EDDP)	<2	<2	<2	<2	<2	<2		<2					<2	
プロシジン	<2	<2	<2	<2	<2	<2		<2					<2	

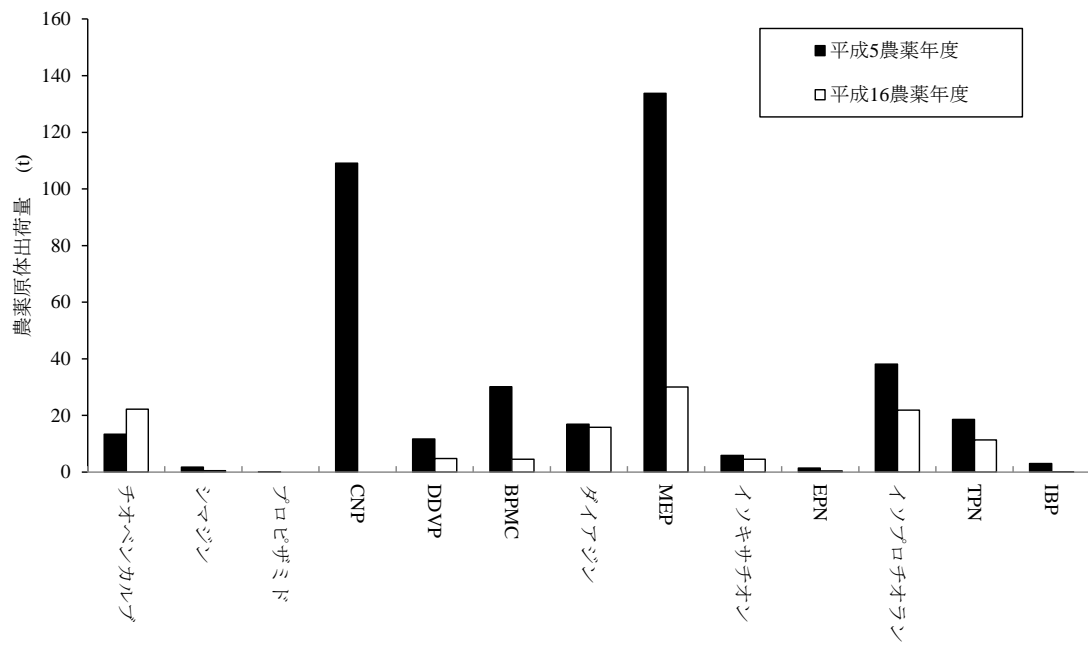


図 5-2 新潟県における農薬原体出荷量の比較

## 2) 河川水中の農薬濃度の季節変動

検出された農薬は信濃川からの検出期間と頻度から大きく分けて 5 つの群 (I~V) に分類された。各群に属する農薬を表 5-2 に示す。また、2007 年調査における信濃川、阿賀野川及び水道水の農薬濃度変化と降水量変化の比較を図 5-3 に、1995 年調査における信濃川、阿賀野川の農薬濃度変化と降水量変化の比較を図 5-4 にそれぞれ示す。I 群は 5 月上旬から 7 月中旬まで検出され、6 月上旬に濃度ピークをもつ農薬で、ここには 8 種の水田用除草剤 (モリネート、シメトリン、エスプロカルブ、ジメタメトリン、メフェナセット、プロモブチド、カフェンストローム及びチオベンカルブ) が分類された。前述した通り、除草剤は 5 月後半に水田に施用され 6 月上旬の中干しにより田面水は完全に排水されるが、この中干しによる排水時期と水田除草剤の流出時期はほぼ一致していた。Tanabe ら<sup>16)</sup>は信濃川水中から 53 種の農薬を検出し、除草剤は 5~6 月の農薬散布後に検出され流出量のピークは 6 月上旬であったと報告している。Morohashi ら<sup>17)</sup>は、水田からのプロモブチドの流出の原因は主に散布後数日後の水田からの排水と降雨であると述べている。図 5 を見ると、降雨と除草剤濃度のピークは一致しておらず、むしろ除草剤の散布と中干しによる落水時期と一致していることから、水田からの農薬の流出では、農薬散布と水田からの排水の影響が大きいことが示唆された。

II 群は、5 月中旬から 9 月中旬の長期間、信濃川から検出された殺虫剤 (BPMC 及び DDVP) が分類された。この二つの農薬は、検出期間は一致したが濃度ピークの時期は一致せず、BPMC は 8 月下旬、DDVP は 7 月下旬であった。BPMC は稲のウンカ、ツマグロヨコバイ等の防除のため 8 月に散布されるが、松くい虫の防除、シロアリ駆除にも使用される。DDVP は主に野菜や果樹園等で使用される。従って II 群に分類された殺虫剤は多目的に使用されるため、流出期間が長期になり、濃度ピークも複数になったと考えられた。

III 群は、6 月下旬から 9 月にかけて検出され 7 月下旬にピークを持つ農薬で、イソプロチオラン、フルトラニル、ピロキロン、フサライド及び IBP の 5 種の殺菌剤が分類された。これらの農薬は、水田におけるいもち病や紋枯病などの殺菌のため 7~9 月に散布され流出時期と一致した。従って III 群に分類される殺菌剤は、農薬の散布が河川への流出の主な原因と推察された。

IV 群は、採水期間を通して、濃度の増減を繰り返しながら検出され続けた農薬で、除草剤のジクロベニル (DBN) のみが属した。DBN は水田の畦道、果樹園、非農耕地の除草など多岐に渡って使用されるため、一年を通して検出されたと考えられた。

V 群は検出頻度が低く検出される時期に一定の傾向がみられなかった農薬が分類され、ピリブチカルブ、アラクロール、テニルクロール、イソプロカルブ、ジメトエート、TPN、メプロニル、CAT、CNP、MEP、イソキサチオン、EPN、プロピザミド及びダイアジノンの 14 種の農薬が属した。

表 5-2 信濃川及び青山浄水場給水栓からの検出状況による農薬の分類表

調査年 水道水→ ↓河川水	2007				1995
	i	ii	iii	iv	
I	チオベンカルブ モリネート シメトリン エスプロカルブ ジメタメトリン	メフェナセツト プロモブチド カフェンストロール			チオベンカルブ
II		BPMC	DDVP		DDVP BPMC
III		イソプロチオラン フルトラニル ピロキロン フサライド			イソプロチオラン IBP
IV		DBN			
V				ピリプチカルブ アラクロール テニルクロール イソプロカルブ ジメトエート TPN メプロニル	CAT CNP MEP イソキサチオン EPN プロピザミド ダイアジノン TPN

信濃川からの検出状況による分類

- I : 5月上旬から7月中旬にかけて検出されたもの
- II : 5月中旬から9月にかけて検出されたもの
- III : 6月上旬から9月にかけて検出されたもの
- IV : 調査期間を通して検出されたもの
- V : 検出頻度が低いもの

青山浄水場給水栓からの検出状況による分類

- i : 原水からは検出されたが水道水からは検出されなかったもの
- ii : 原水及び水道水から検出され、水道水の濃度が原水より低いもの
- iii : 原水及び水道水から同等の濃度で検出されたもの
- iv : 検出頻度が低いもの

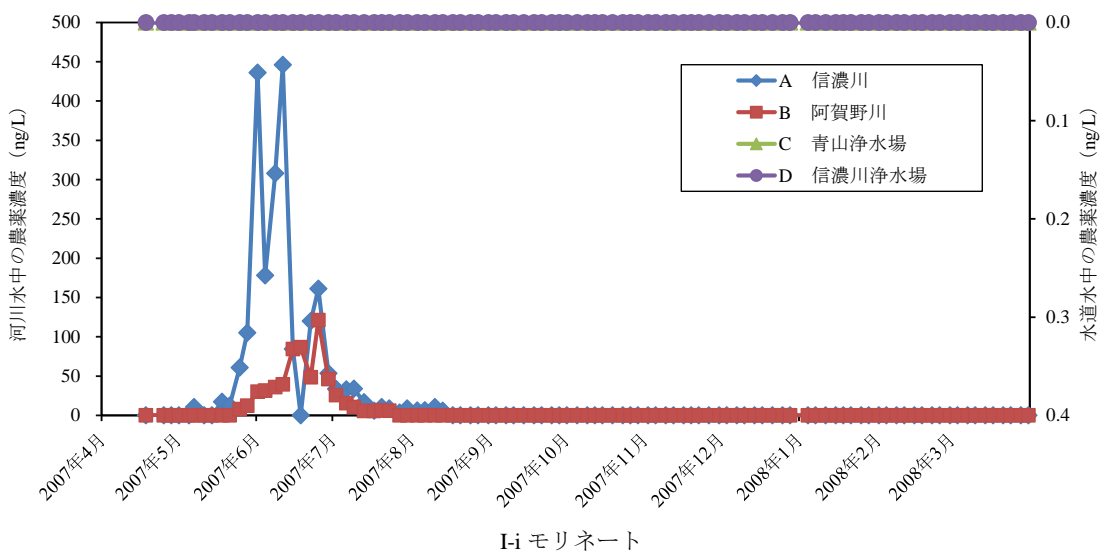
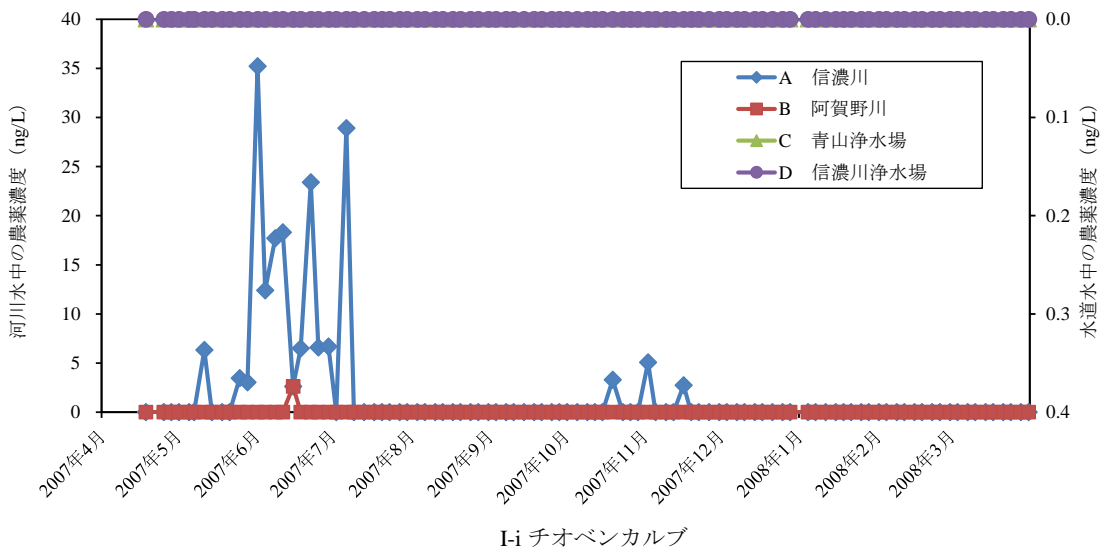
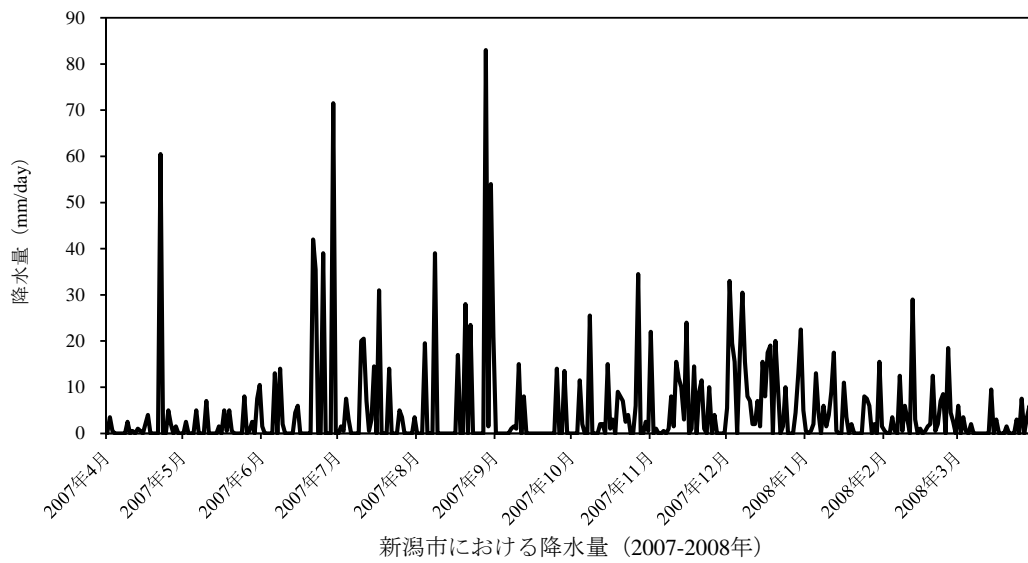


図 5-3 2007 年調査における信濃川，阿賀野川及び水道水中の農薬濃度と降水量の変化



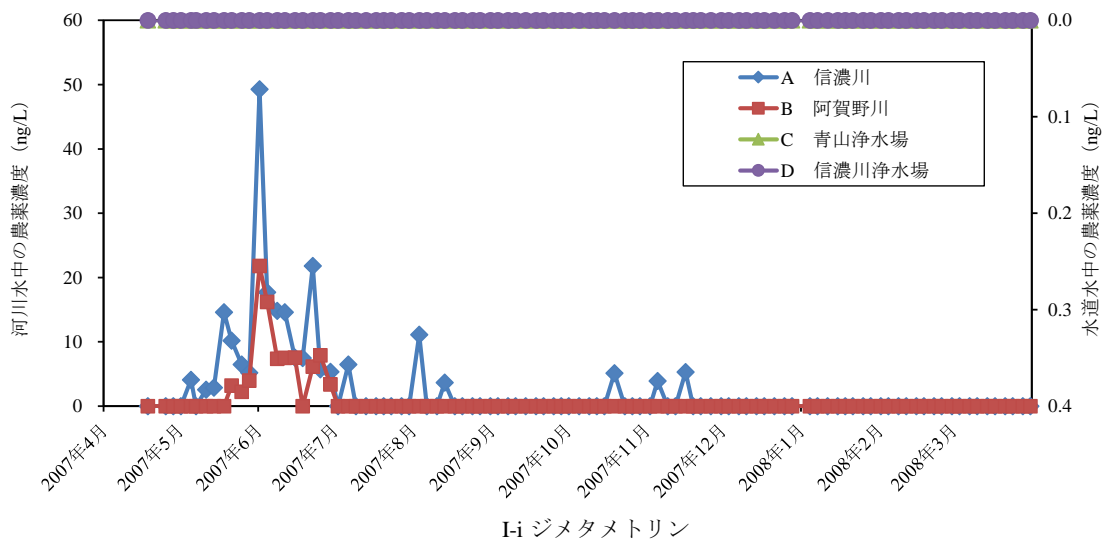
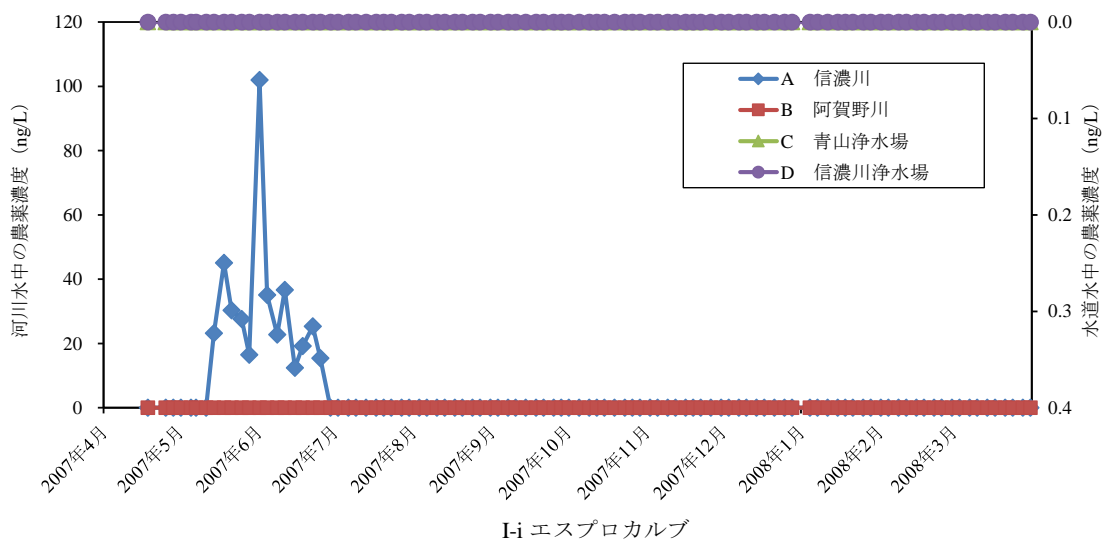
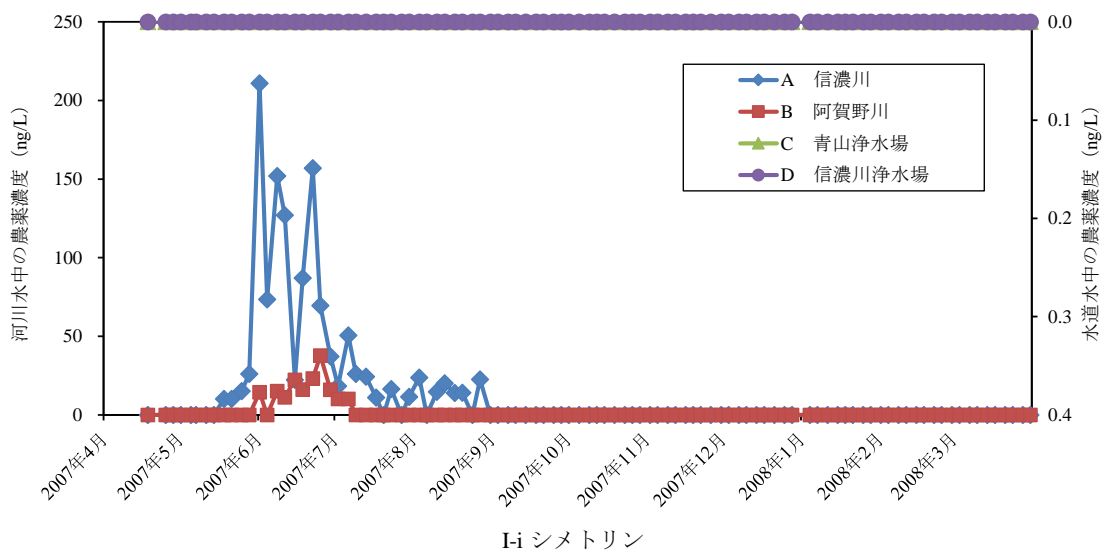


図 5-3 2007 年調査における信濃川，阿賀野川及び水道水中の農薬濃度と降水量の変化（続き）

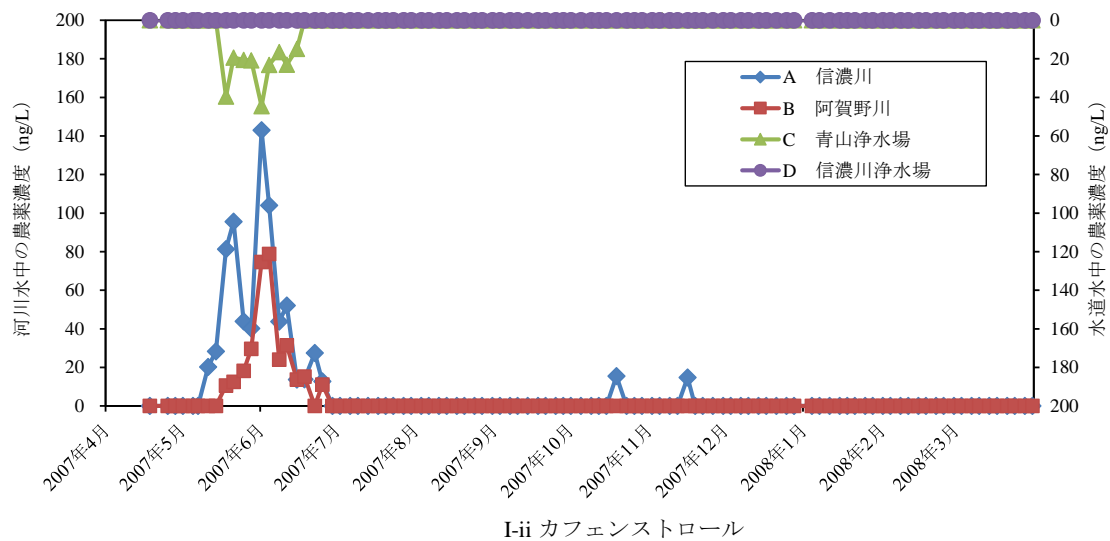
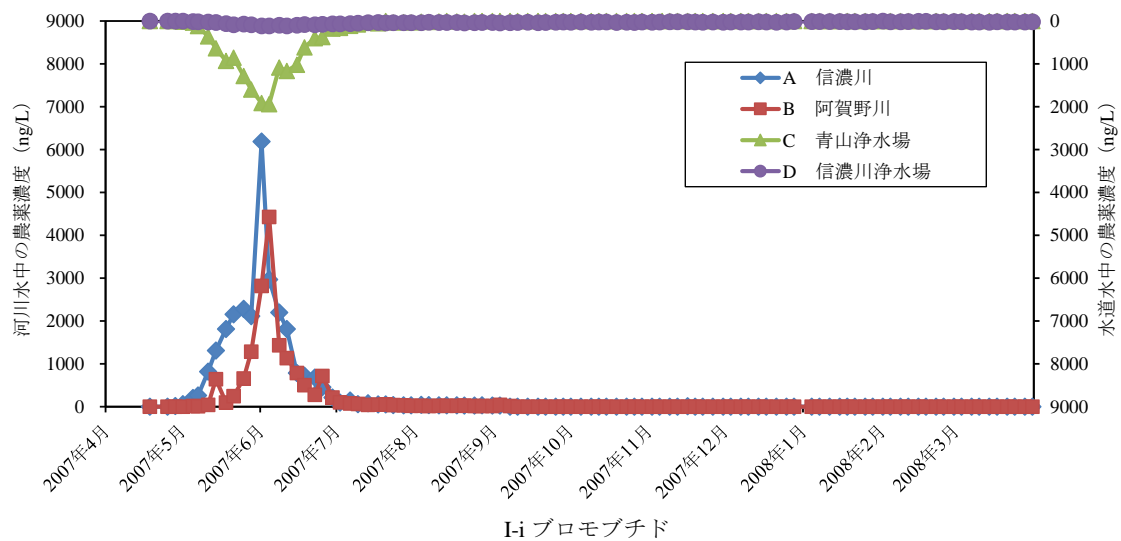
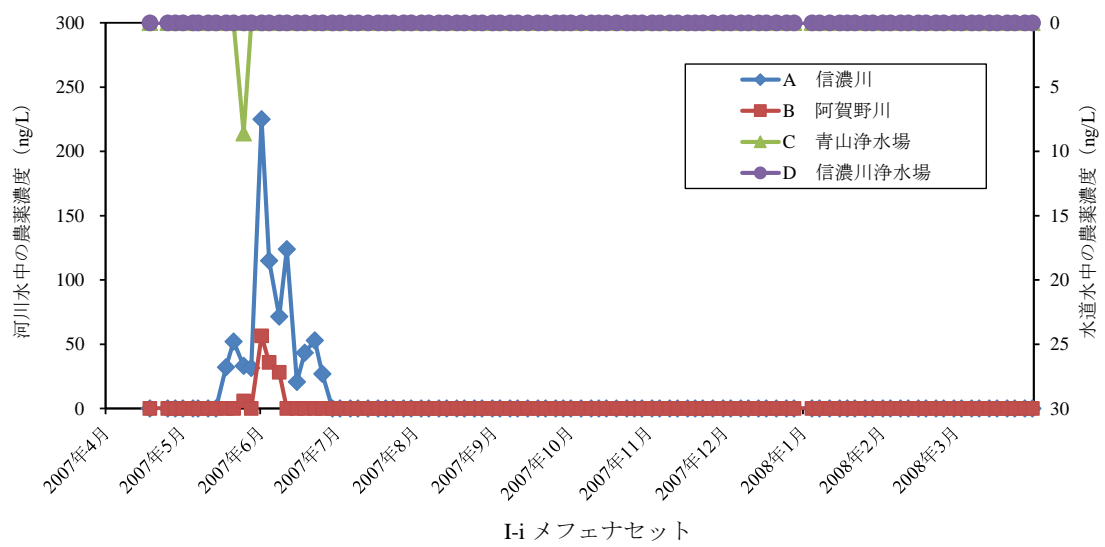
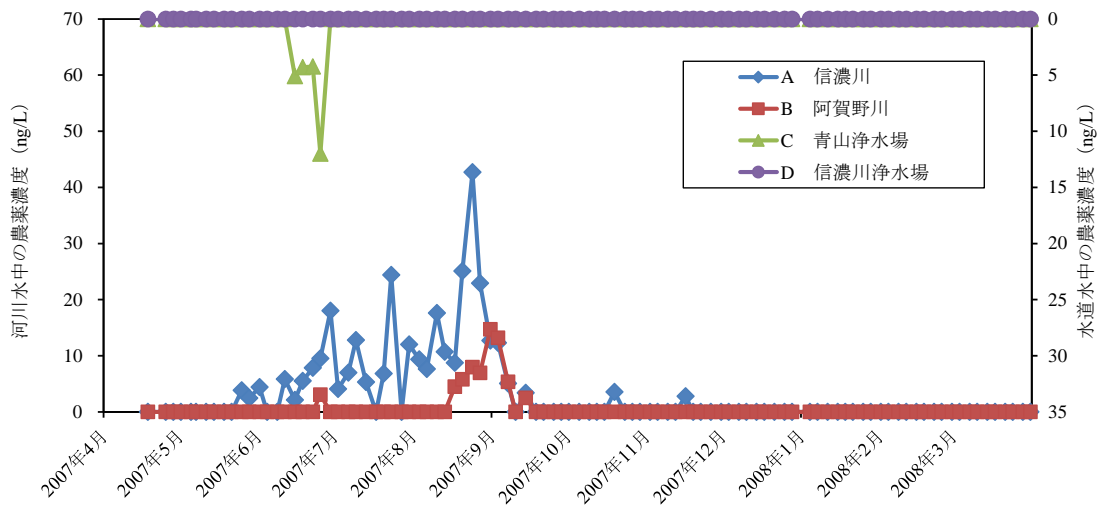
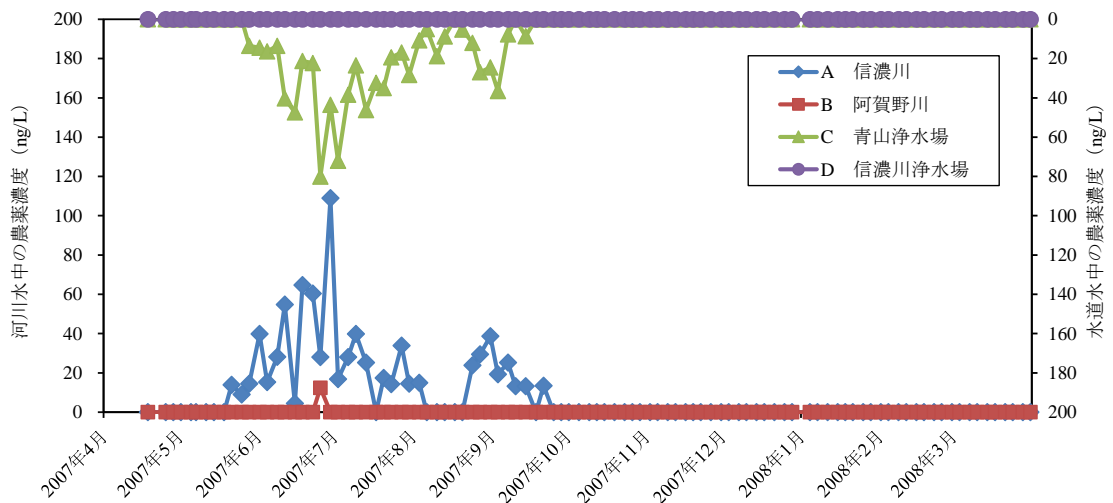


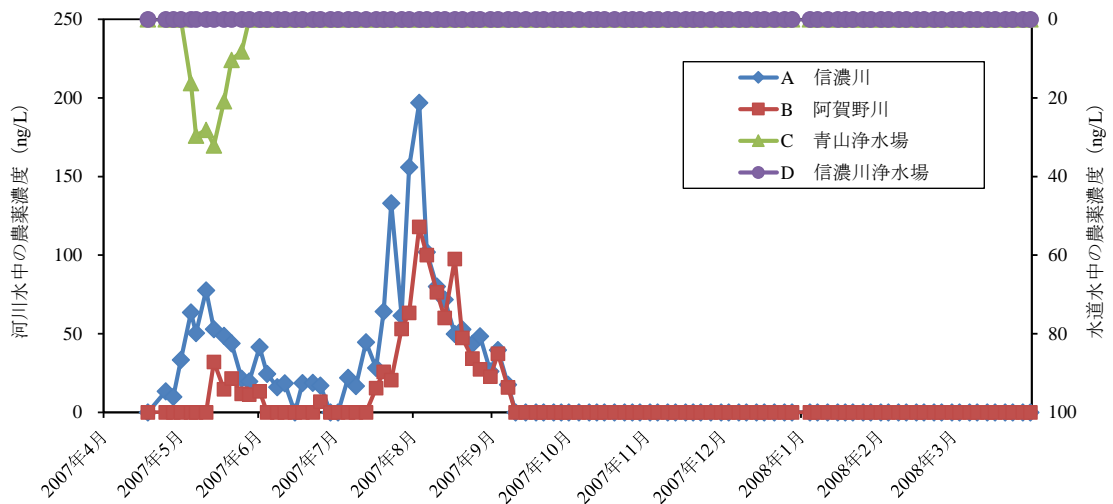
図 5-3 2007 年調査における信濃川，阿賀野川及び水道水中の農薬濃度と降水量の変化（続き）



II-ii フェノブカルブ(BPMC)

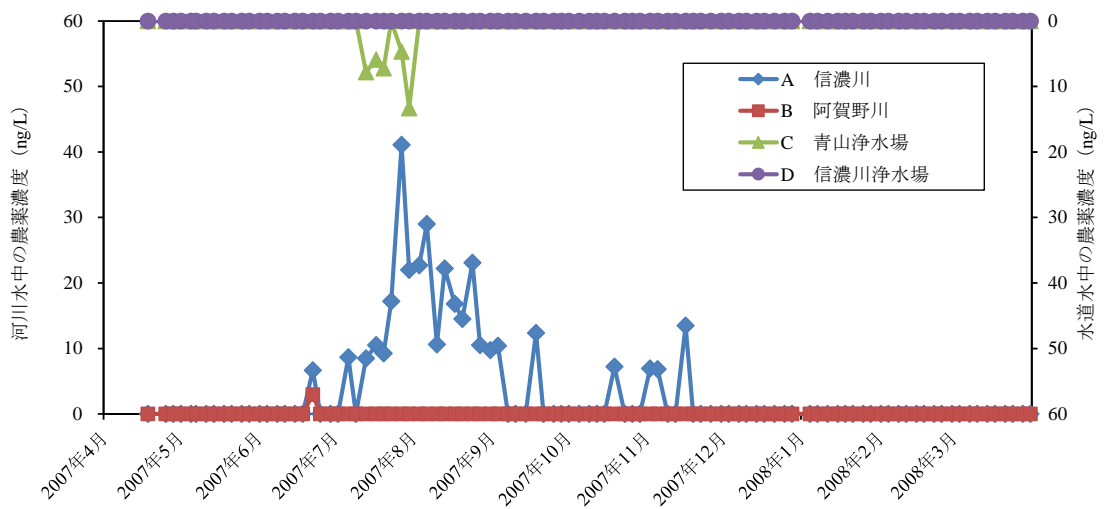


II-iii ジクロロボス(DDVP)

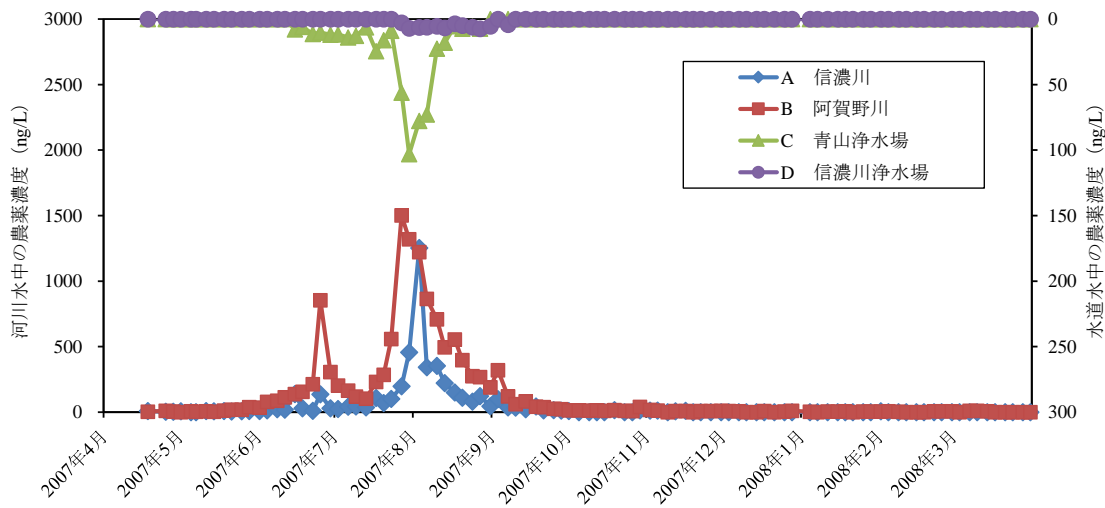


III-ii イソプロチオラン

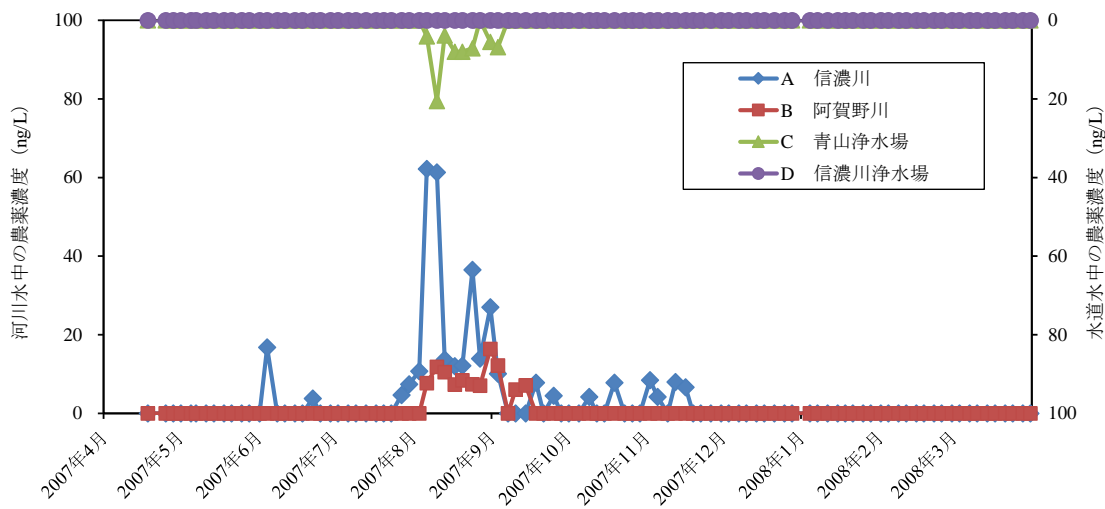
図 5-3 2007 年調査における信濃川, 阿賀野川及び水道水中の農薬濃度と降水量の変化 (続き)



III-ii フルトラニル



III-ii ピロキロン



III-ii フサライド

図 5-3 2007 年調査における信濃川, 阿賀野川及び水道水中の農薬濃度と降水量の変化 (続き)

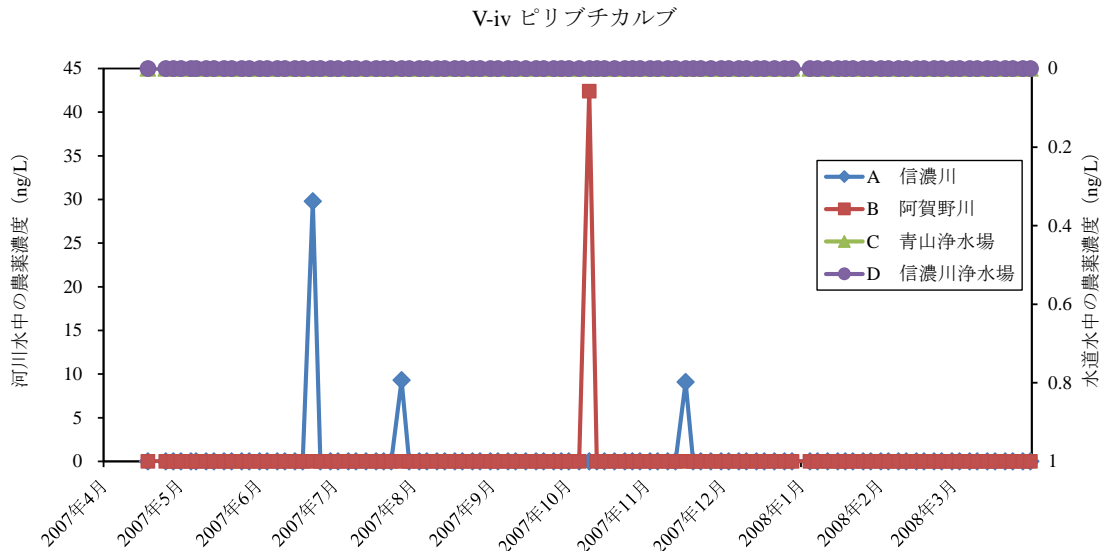
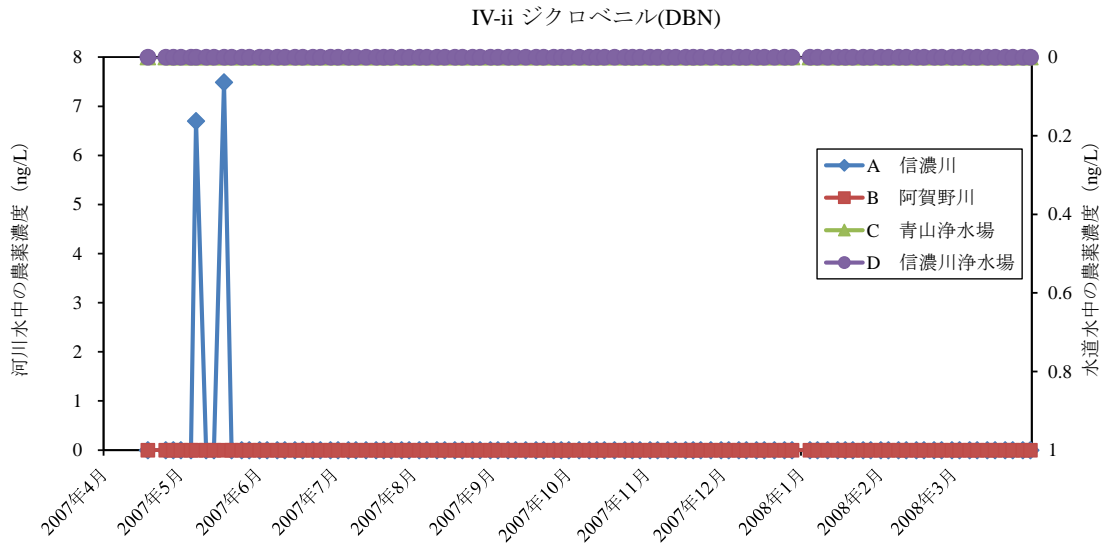
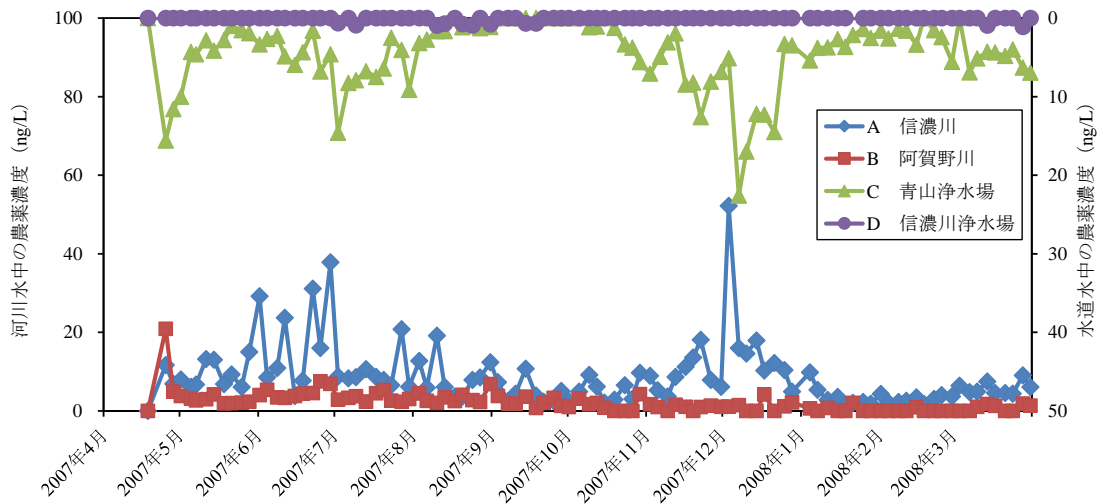
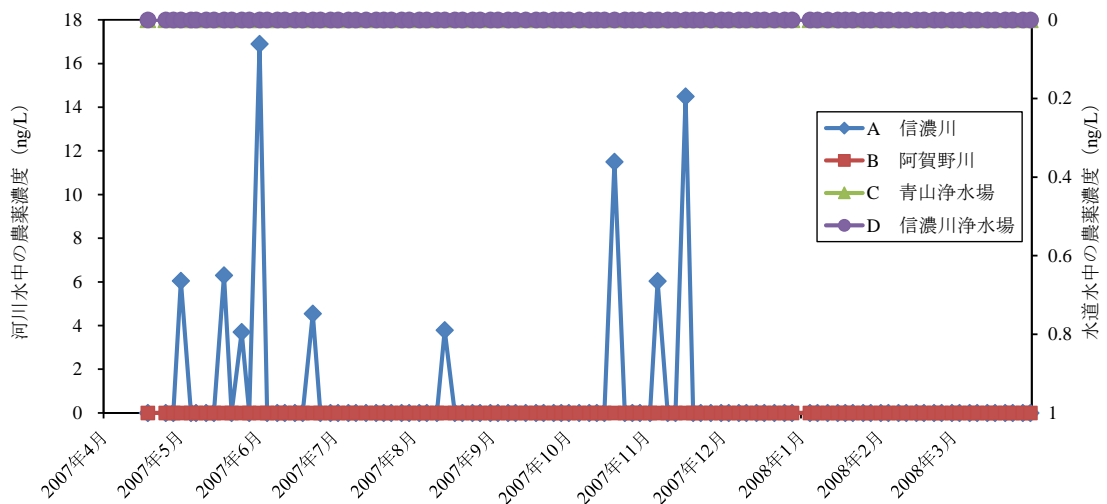
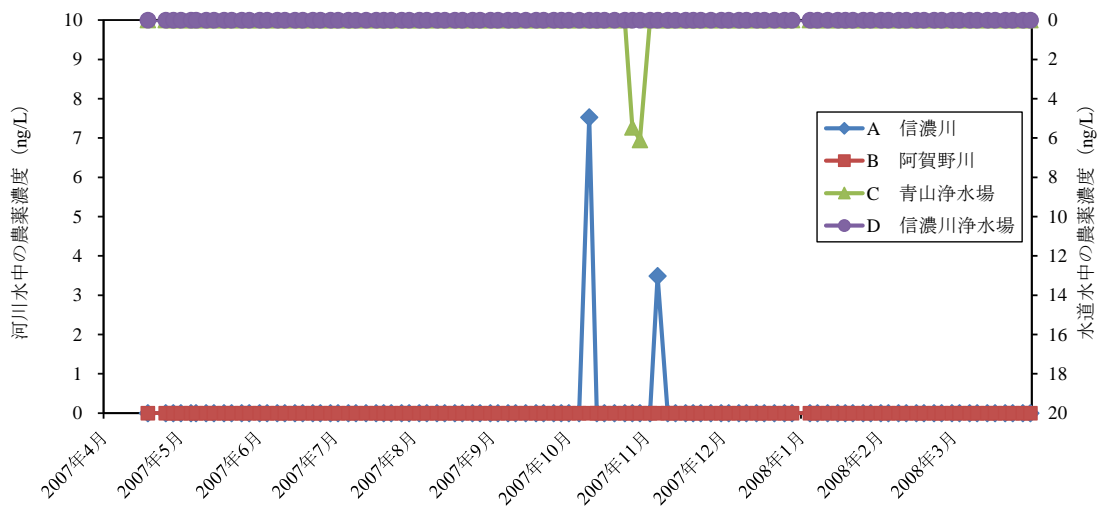


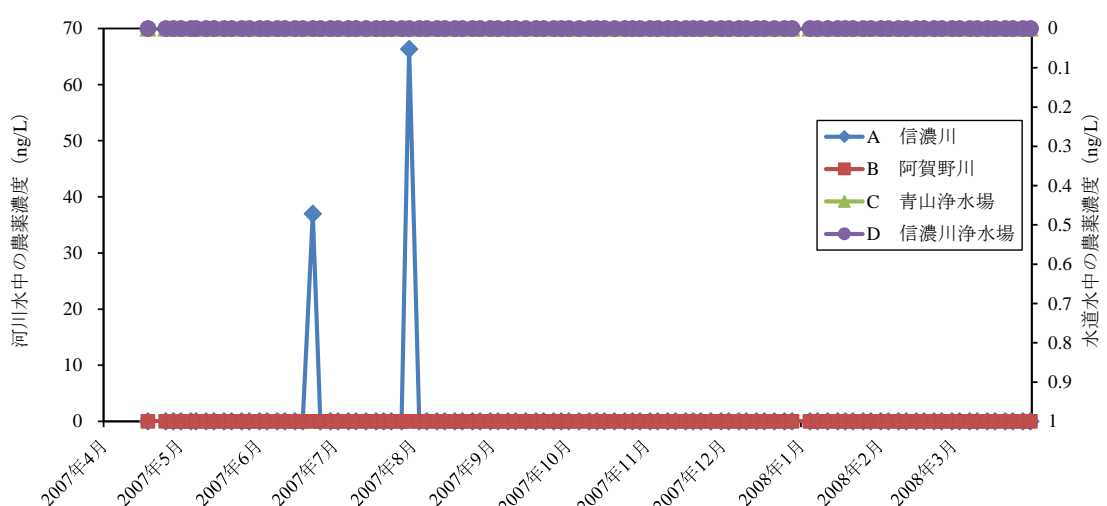
図 5-3 2007 年調査における信濃川, 阿賀野川及び水道水中の農薬濃度と降水量の変化 (続き)



V-iv テニクロール



V-iv インプロカルブ



V-iv ジメトエート

図 5-3 2007 年調査における信濃川，阿賀野川及び水道水中の農薬濃度と降水量の変化（続き）

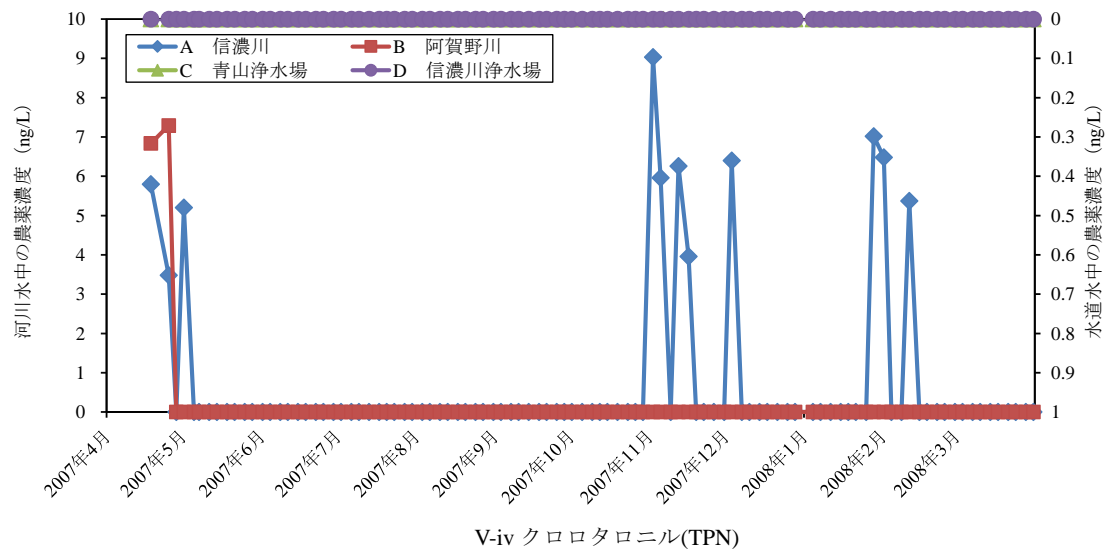
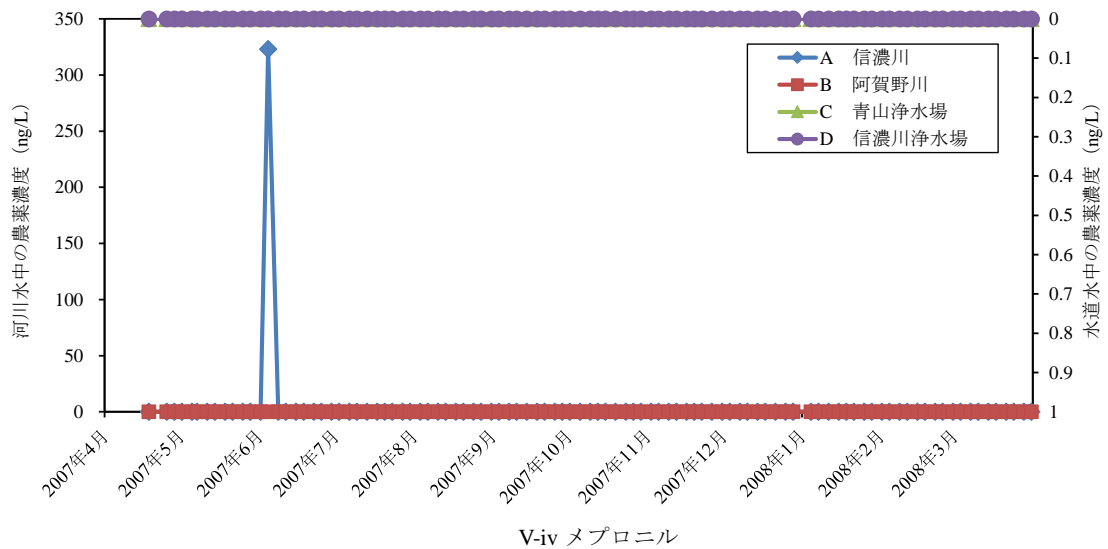


図 5-3 2007 年調査における信濃川，阿賀野川及び水道水中の農薬濃度と降水量の変化（続き）

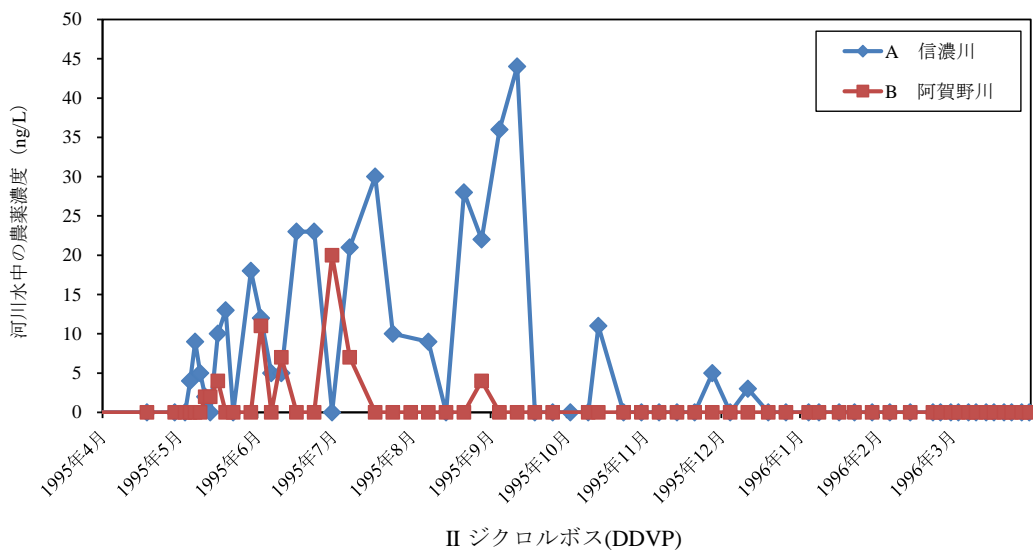
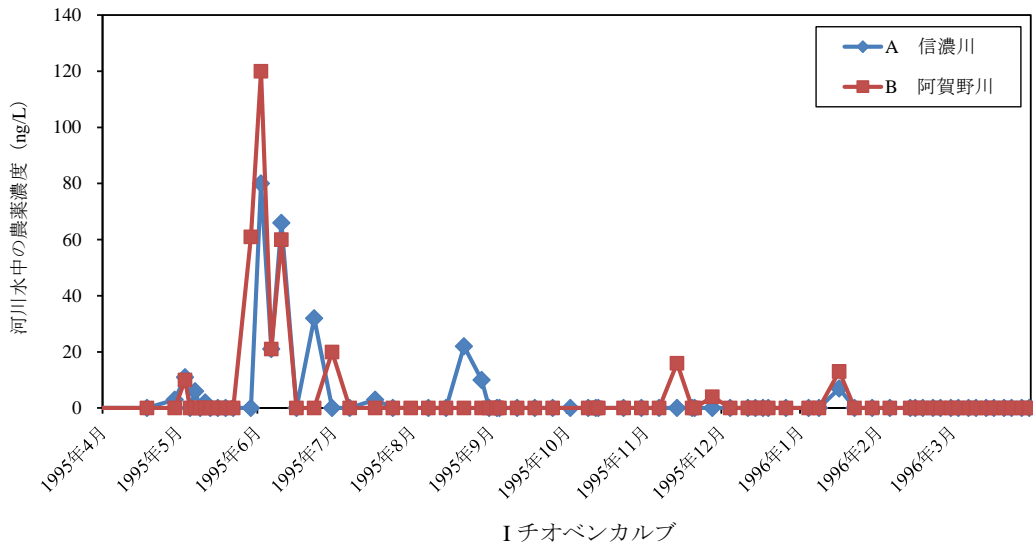
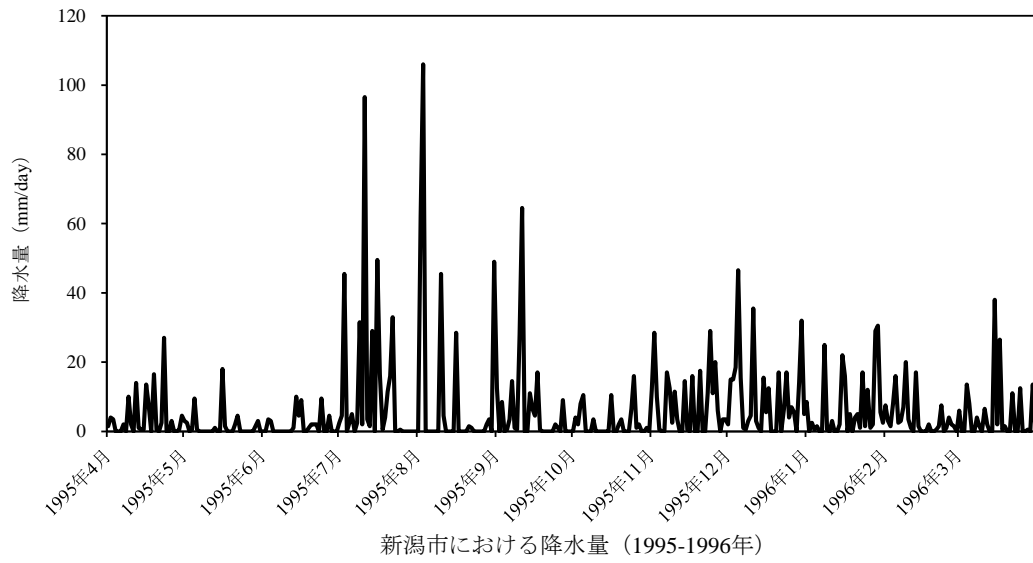
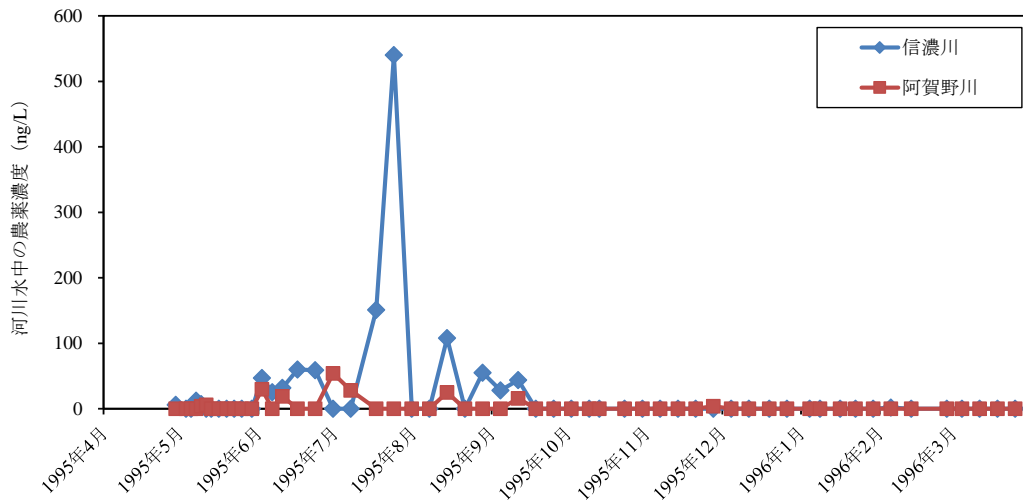
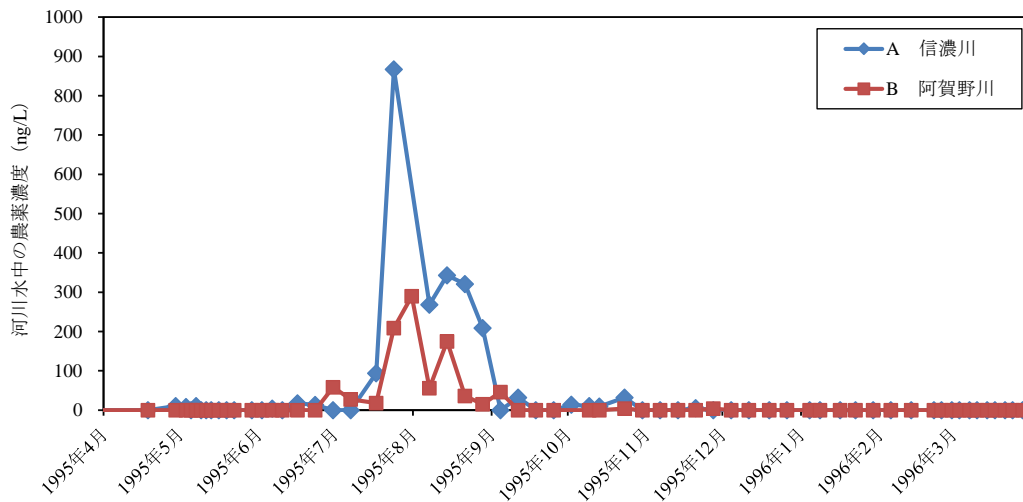


図 5-4 1995 年調査における信濃川，阿賀野川の農薬濃度と降水量の変化

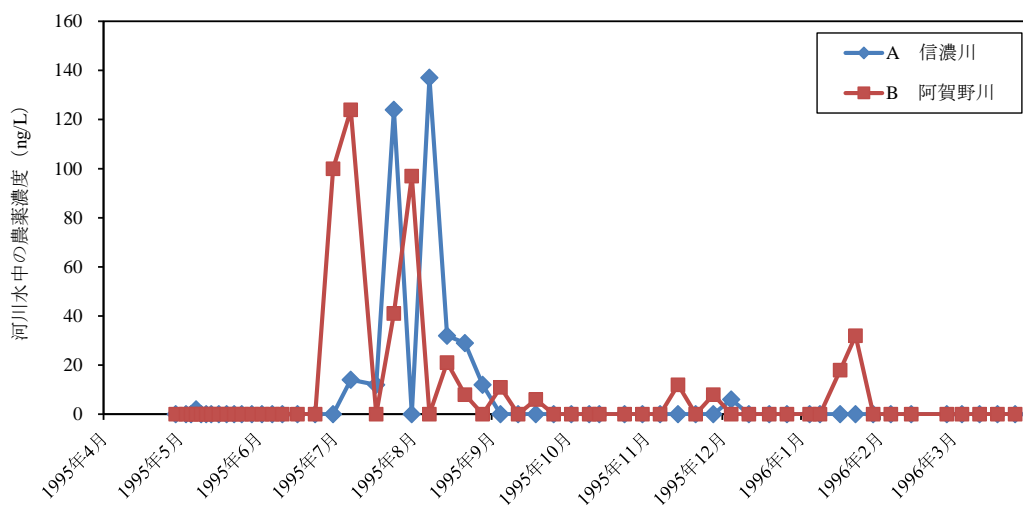




II フェノブカルブ(BPMC)

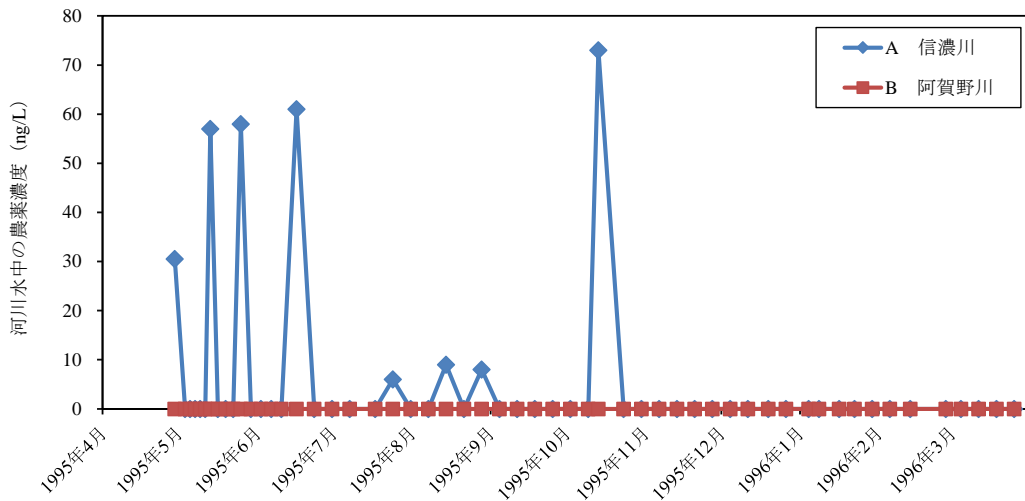


III イソプロチオラン

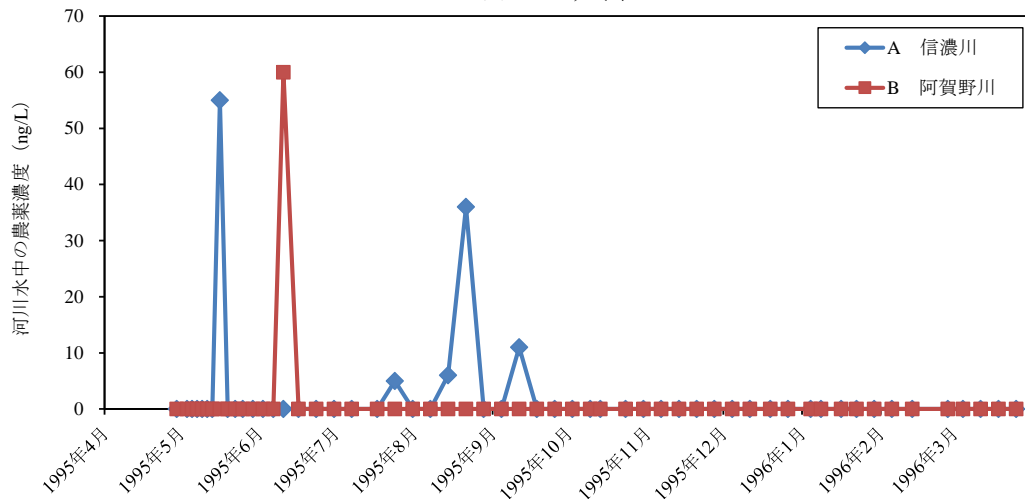


III イプロベンホス(IBP)

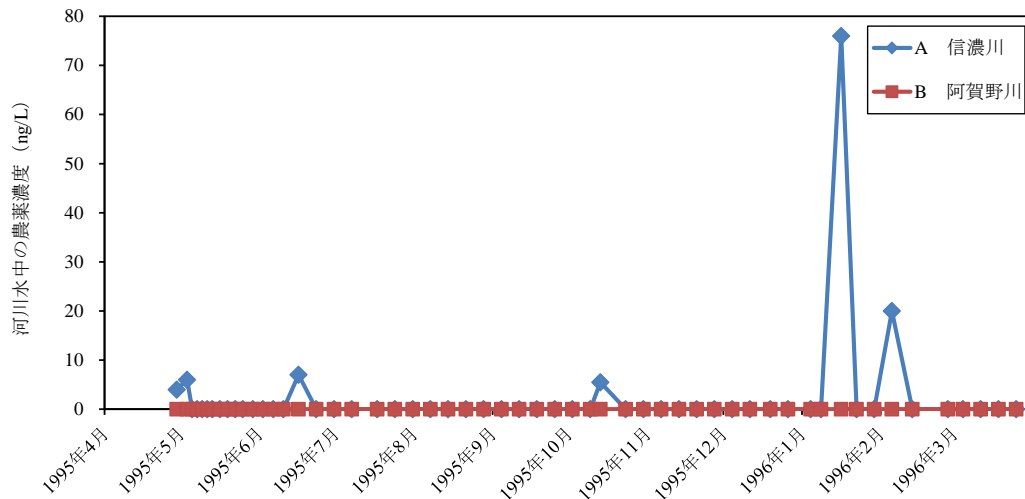
図 5-4 1995 年調査における信濃川, 阿賀野川の農薬濃度と降水量の変化 (続き)



Vプロピザミド

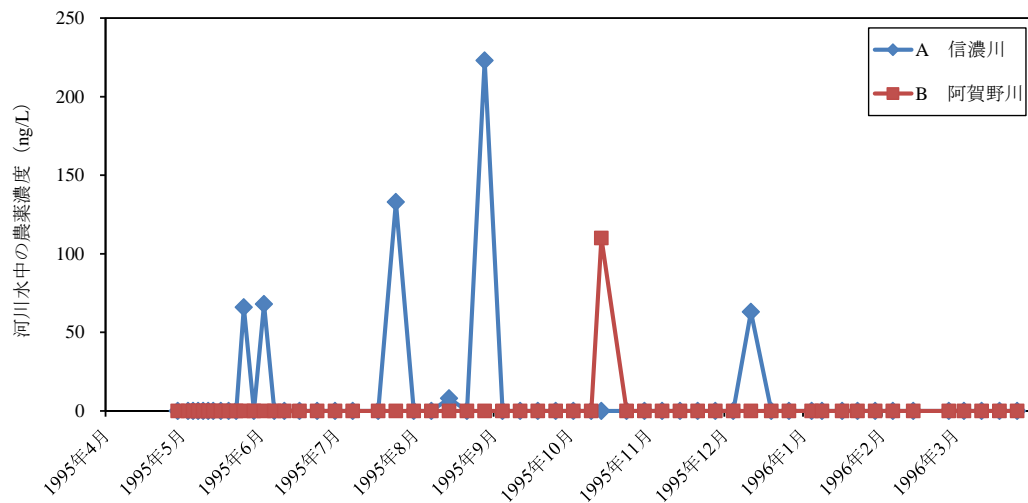


Vシマジン(CAT)

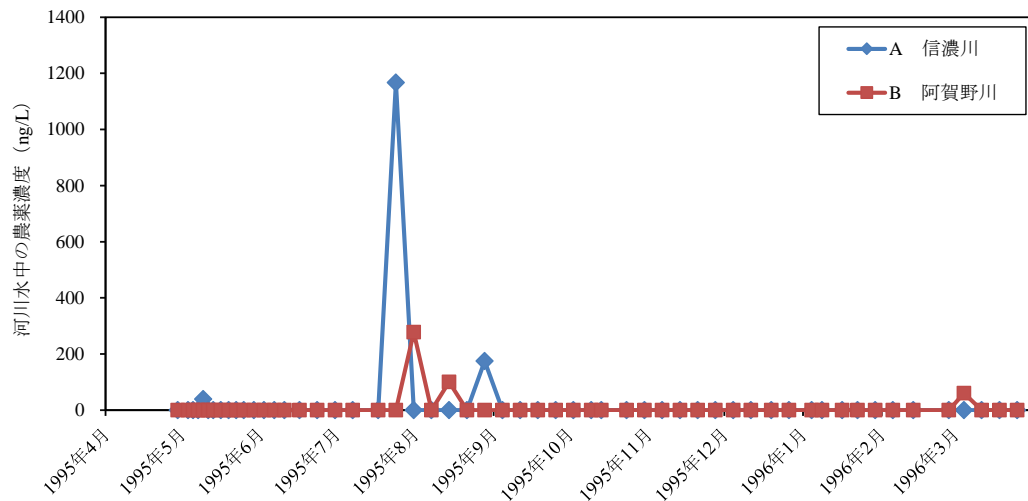


Vクロロニトロフェン(CNP)

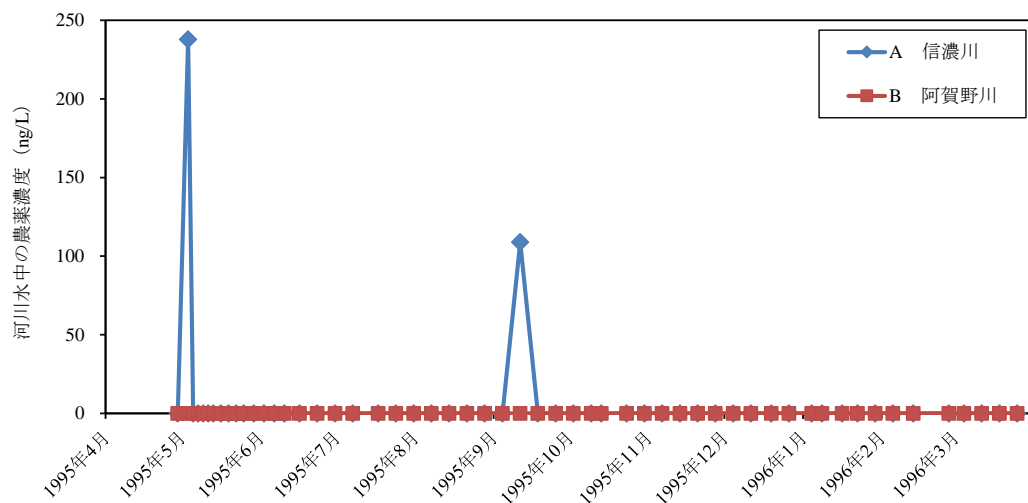
図 5-4 1995 年調査における信濃川, 阿賀野川の農薬濃度と降水量の変化 (続き)



V フェニトロチオン (MEP)



V インセキサチオン



V EPN

図 5-4 1995 年調査における信濃川，阿賀野川の農薬濃度と降水量の変化（続き）

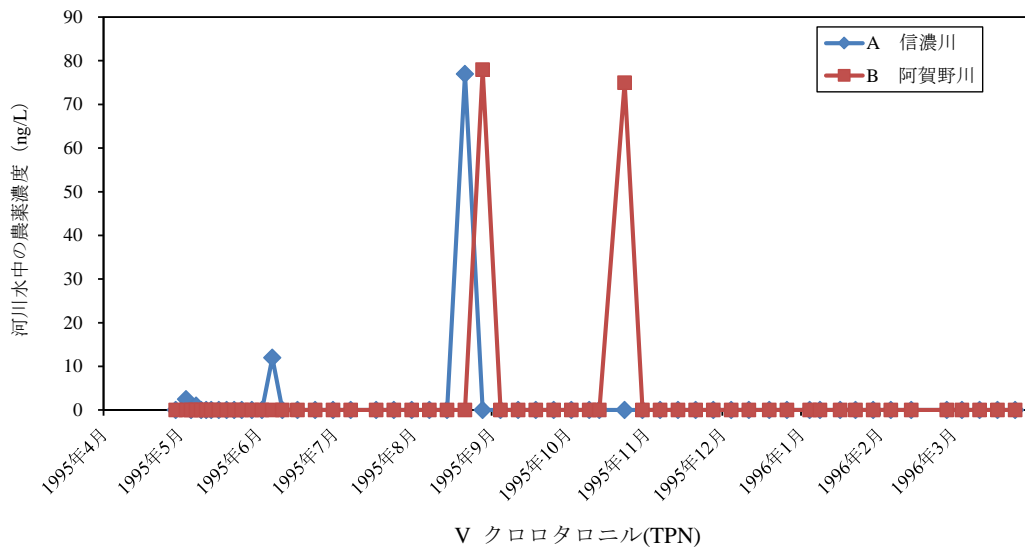
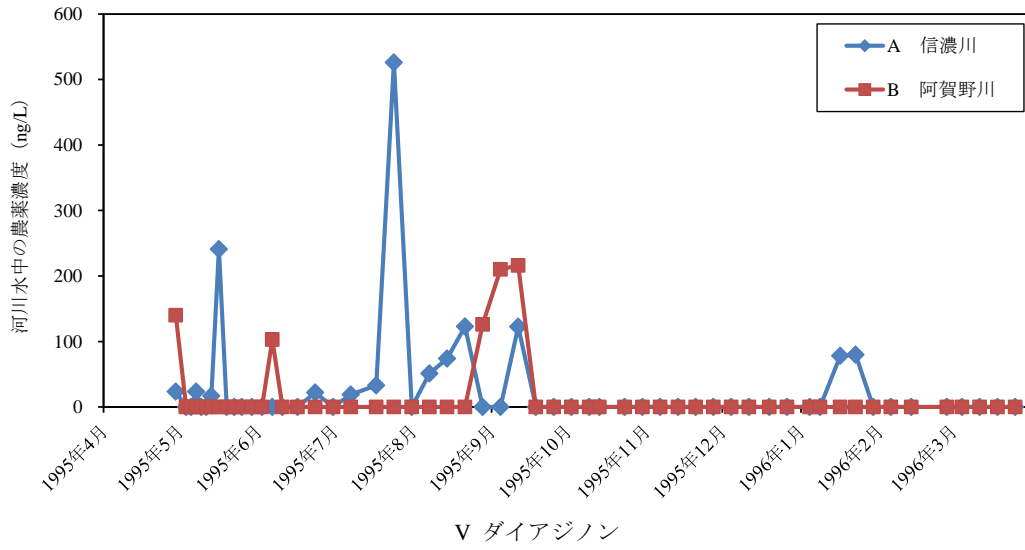


図 5-4 1995 年調査における信濃川，阿賀野川の農薬濃度と降水量の変化（続き）

### 3) 水道水中の農薬濃度

2007年調査における水道水中の農薬濃度を表5-1に示した。粒状活性炭処理の行われていない、青山浄水場給水栓からは12種の農薬が検出され、信濃川原水から検出された農薬の濃度と比較し、濃度低減の程度と検出頻度から4つの農薬群に分類された。各群に属する農薬を表5-2に示す。

i群は原水からは検出されたが青山浄水場給水栓からは不検出であった農薬で、チオベンカルブ、モリネート、シメトリン、エスプロカルブ及びジメタメトリンの5種が属した(図5-3)。ii群は原水で検出される期間に青山浄水場給水栓でも検出された農薬で、9種(メフェナセット、プロモブチド、カフェンストローム、BPMC、イソプロチオラン、フルトラニル、ピロキロン、フサライド及びDBN)が属した。ii群に属する農薬の最大濃度は原水に対し7~40%であった(図5-3)。i、ii群に属する農薬の濃度減少は、浄水処理過程での凝集沈殿か、塩素による完全な酸化、あるいは他の有機物へと変化したためと考えられた。高橋と森田は<sup>18)</sup>チオベンカルブと塩素の反応でクロロベンジルアルコールやクロロトルエンなどを新たに生成することを報告している。このように、農薬そのものの濃度が減少したり未検出であったりしても、分解生成物が生成している可能性がある。

iii群は原水に比べ水道水での濃度低減があまり見られない農薬で、DDVPのみが属した。信濃川原水、青山浄水場給水栓共に5~9月に検出され、急速濾過方式では除去されないことが示された。iv群の農薬は原水、水道水共に検出頻度が低い2種が分類され、青山浄水場給水栓からの検出回数はイソプロカルブが2回、TPNが4回であった。

図5-5にプロモブチド、ピロキロン、DBN及びDDVPの最高濃度を示す。信濃川浄水場系給水栓からは上掲ii群に属するプロモブチド、ピロキロン及びDBNの3種が検出された。この3種の最高濃度は原水の0.6~2%と低く、また、青山浄水場系給水栓の値に比べても6~7%と低い値を示した。また上掲iii群に属するDDVPは不検出であった。従って、急速濾過方式に粒状活性炭処理を加えた高度浄水方式は、急速濾過方式のみの浄水方式に比べ、農薬濃度を顕著に低減できることが示された。

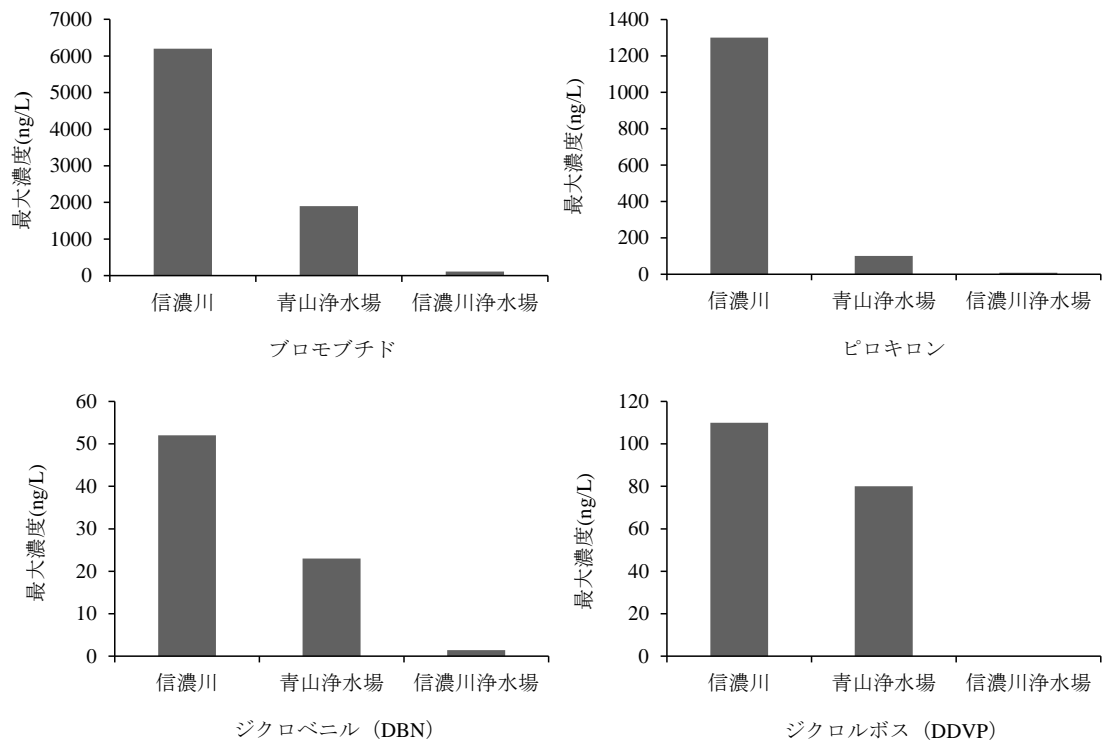


図 5-5 信濃川浄水場給水栓から検出された 3 種の農薬と DDVP の最大濃度の比較

4) 水道水及び原水の検出指標値 (DI)

式 5-1 を用いて、水道水及び原水 (信濃川)

の DI を算出した。表 5 に本研究で使用した各農薬の目標値を、図 5-6 に 2007 年調査結果より計算された、水道水及び原水の DI の変化を示す。原水の DI は、水田除草剤の濃度変化とほぼ同じで、5 月上旬より増加し始め 6 月上旬にピーク値 0.2 に達し、その後減少した。原水の DI に最も寄与した農薬は、水田除草剤モリネート (最大値 0.09, 寄与率 45%)、次いで同じくブロモブチド (0.06, 30%) であった。

水道水においては、まず青山浄水場給水栓の DI は最大値 0.027, 平均値 0.003 と原水より低かったが、変化は同様であった。農薬別ではブロモブチドの DI が最大値 0.019 と最も高く、DI が高くなる 5~6 月における寄与率は 50% 以上であった。次に信濃川浄水場給水栓の DI は、最大値 0.001, 平均値 0.0003 と、青山浄水場給水栓よりも低かった。ここでも、最も寄与率が高かった農薬はブロモブチドであった。DI は、水道水、原水共に 1 を超えることは無かった。

図 5-7 に 1995 年調査の原水 (信濃川) における DI の変化を示す。1995 年調査の信濃川の DI では CNP がもっとも寄与していた。これは、CNP の目標値 (GV) が 0.0001mg/L と最も低く設定されているためと考えられた。また 1995 年では、2007 年調査では検出されていない CNP, イソキサチオン及びダイアジノンなどの DI への寄与率が高かったことから、使用される農薬の種類が DI の低い農薬に移行していることが示唆された。

表 5-3 DI 値算出に用いた各農薬の目標値

農 薬	GV (mg/L)
除草剤	
チオベンカルブ	0.02
モリネート	0.005
カフェンストロール	0.008
ピリブチカルブ	0.02
アラクロール	0.01
メフェナセット	0.02
テニルクロール	0.2
ジメタメトリン	0.02
ブロモブチド	0.10
ジクロベニル (DBN)	0.01
シメトリン	0.03
エスプロカルブ	0.03
シマジン (CAT)	0.003
プロピザミド	0.05
クロルニトロフェン (CNP)	0.0001
殺虫剤	
ジクロルボス (DDVP)	0.008
フェノブカルブ (DDVP)	0.03
イソプロカルブ	0.01
ジメトエート	0.05
ダイアジノン	0.005
フェニトロチオン (MEP)	0.003
イソキサチオン	0.008
EPN	0.004
殺菌剤	
イソプロチオラン	0.3
クロロタロニル (TPN)	0.05
フルトラニル	0.2
メプロニル	0.1
ピロキロン	0.04
フサライド	0.1
イプロベンホス (IBP)	0.09

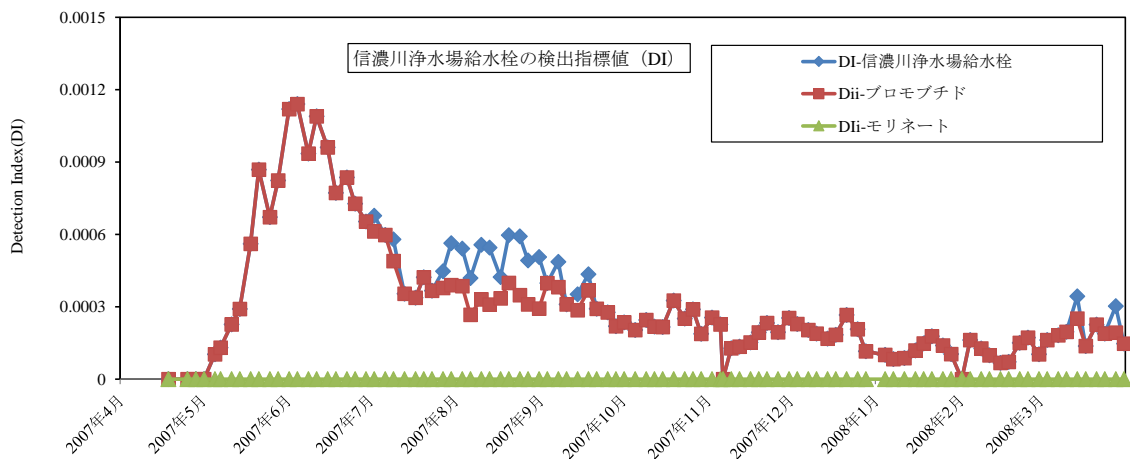
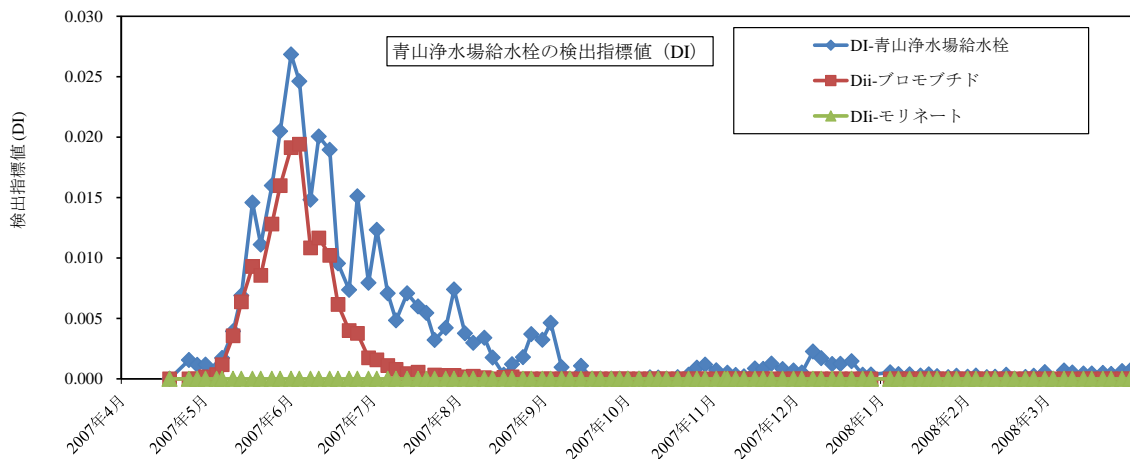
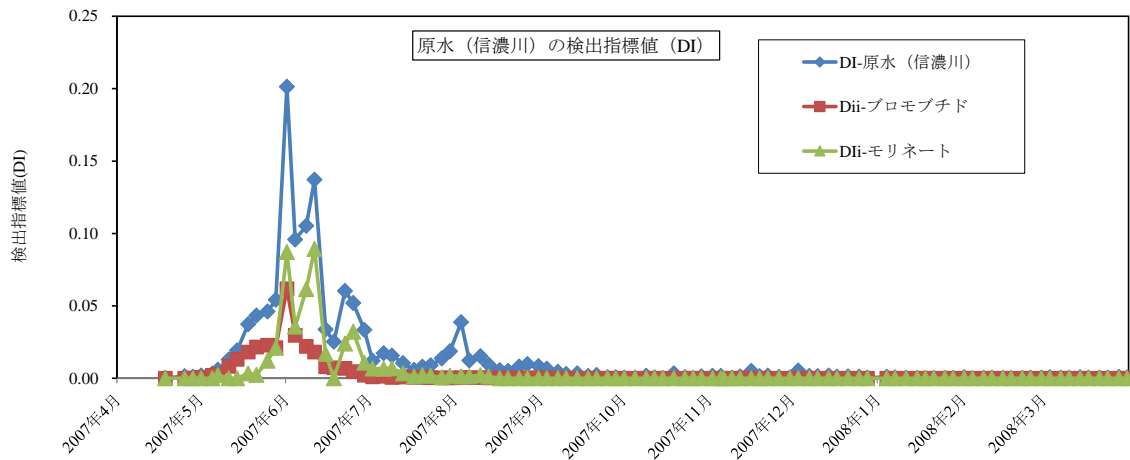


図 5-6 2007 年調査における原水（信濃川），青山浄水場給水栓及び信濃川浄水場給水栓の検出指標値（DI）の推移



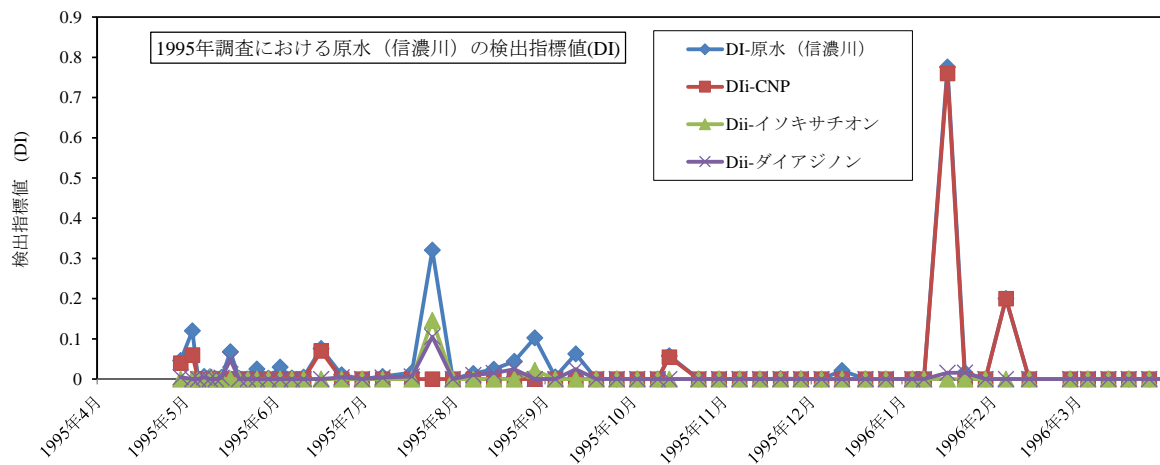


図 5-7 1995 調査における，原水（信濃川）検出指標値（DI）の推移

### 5.3.2 他の水質指標と農薬濃度の比較

本研究では、農薬以外の河川水質についての測定も同時に行った。農薬を含む河川水質についての研究は、農薬<sup>19)20)</sup>あるいは無機イオン<sup>21)22)23)</sup>などそれぞれ単独の研究は多数あるが、農薬濃度と河川水質との関係についての研究は多くない。本研究では、一般的な水質指標と農薬濃度の通年変化について比較を行った。

#### 1) 調査方法

試料の採取及び農薬の分析方法は、5.3.1の通りである。一般水質の調査項目は、1995年調査は、気温、水温、pH、透視度、電気伝導度 (electrical conductivity, EC)、溶存酸素 (dissolved oxygen, DO)、生物化学的酸素要求量 (biochemical oxygen demand, BOD)、全有機炭素 (total organic carbon, TOC)、全窒素 (total nitrogen, T-N) 及び全リン (total phosphorus, T-P) の10項目、2007年調査では、気温、水温、pH、透視度、EC、TOC及び酸化還元電位 (oxidation reduction potential, ORP) の7項目を測定した。

測定方法及び器具は、気温、水温はガラス製棒状温度計、透視度は透視度管 (最大100cm)、pHは堀場製作所製 D-13、ECは東亜電波工業製 CM-2A、TOCは島津製作所製 TOC-5000及びORPは堀場製作所製 D-52をそれぞれ用いた。また、DO及びBODはウィンクラーアジ化ナトリウム変法<sup>24)</sup>、T-Nは紫外線吸光光度法<sup>25)</sup>、T-Pはペルオキシ二硫酸カリウム分解法(高压加熱法)<sup>25)</sup>の各方法により測定した。

#### 2) 一般水質の通年変化

測定された一般水質結果及び信濃川、阿賀野川の日平均流量の通年変化を図5-8～19に示す。日平均流量は国土交通省のデータベース<sup>26)</sup>から、信濃川は信濃川大橋上流4.5kmに位置する新酒屋地点、阿賀野川は横雲橋下流100mに位置する横越地点のデータを使用した。データベースで未公表のデータは、国土交通省北陸地方整備局信濃川河川事務所、阿賀野川河川事務所及び旧建設省北陸地方建設局のご好意により提供して頂いた。

各水質指標の変化を見ると、気温、水温は信濃川、阿賀野川で同様の変化を示し、pHは年間を通して大きな変化はなく7～8の弱アルカリ性で安定していた。1995年のDOは水温変化と逆に推移し変化の幅は約8～13mg/Lで緩やかであった。

透視度は長さが100cmの透視度管を用いたため上限が100度で、値が小さいほど懸濁物質が多いことを示している。1995及び2007年調査共に、信濃川よりも阿賀野川の透視度が低く清澄な傾向がみられた。透視度は特に阿賀野川で流量が増大していた6～7月と9月に10度以下の低い値を記録し、降雨により地上から河川へ懸濁物質が流入することで透視度が悪化していることが示唆された。ECは阿賀野川に比べ信濃川が大きな値となり、降雨による増水時及び3～5月の融雪時期に低下していた。ECは水中のイオンの量に影響され電解性物質の全量であり、増水時にECが減少したのは降雨による流入水や融雪水による流量の増加に伴いイオン等の電解性物質が希釈されたと考えられた。橘<sup>27)</sup>も増水時に懸濁態は増加し、各種イオンは減少したと報告

しており本研究の結果は一致した。

増水時期である 6~7 月に BOD 及び TOC 大きく増加したが、9 月の増水時期では TOC のみ増加し BOD の増加は小さかった。3~5 月は TOC が低下し BOD は大きな変化は見られなかった。1995 年に測定された T-N 及び T-P は 7 月の流量増加時に大きなピークが出現した。窒素、リンは水田の代掻き作業前の 4 月下旬に、水田から排水路に主に懸濁態として多く流出する<sup>28</sup>ため、これが排水路や中小河川の河床に沈殿したものが、大雨時に河床が巻き上げられて一気に大河川へ流出してくると考えられた。

2007 年度に測定された ORP は、阿賀野川では 4 月に低下するがそれ以外は 300mV 前後を推移しており、信濃川は 4~9 月は増水時を除くと 200mV 前後を示し、9~3 月は阿賀野川と同じ 300mV 前後となった。増水時は約 400mV まで上昇していた。

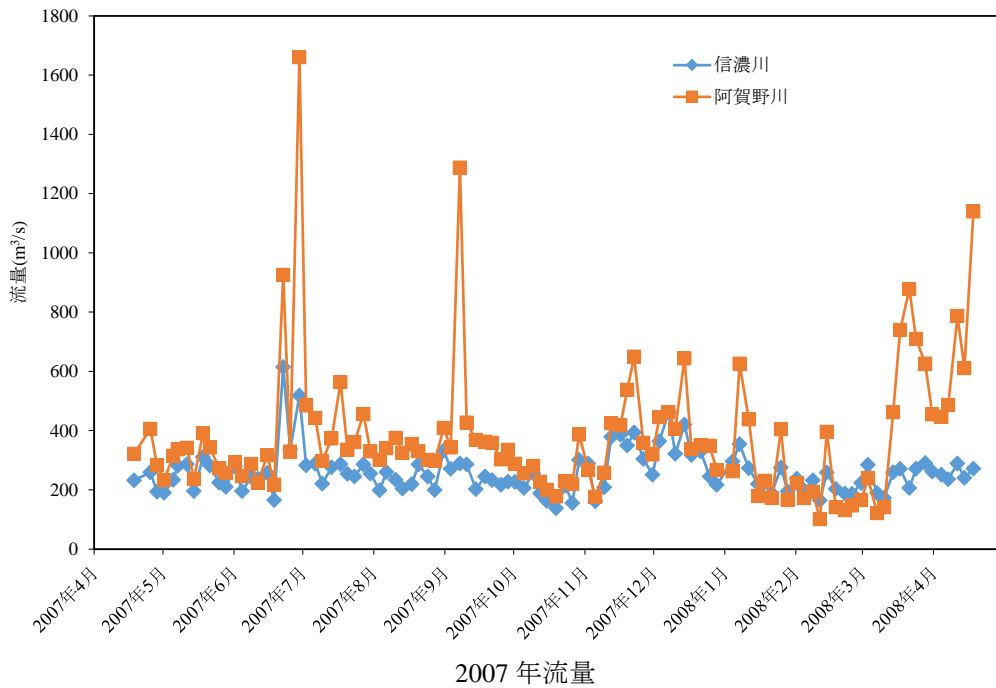
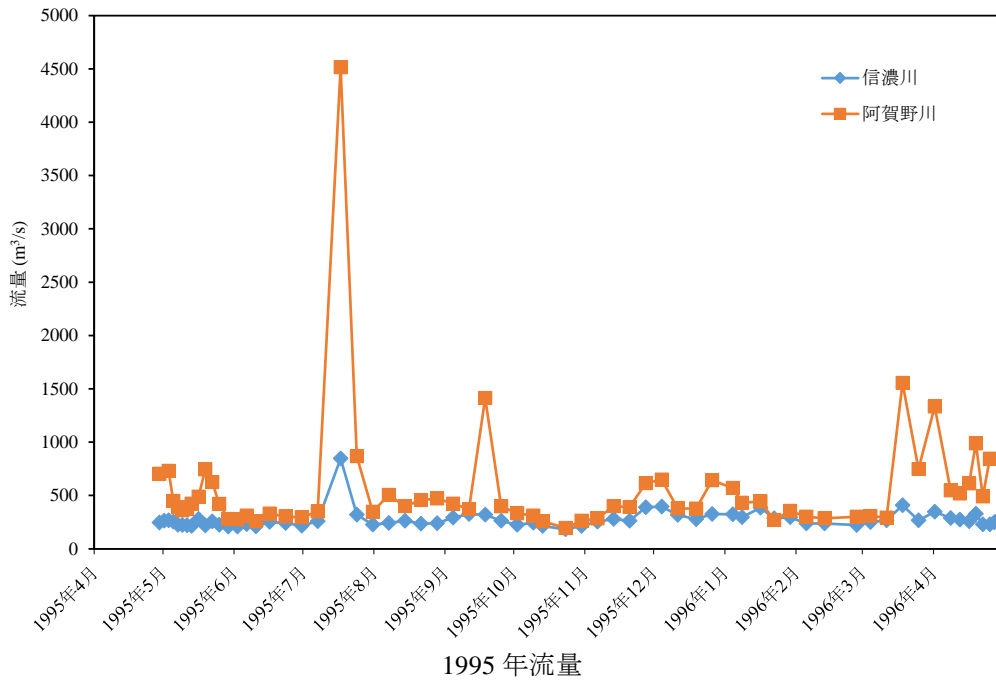


図 5-8 1995、2007 年調査における流量の変化

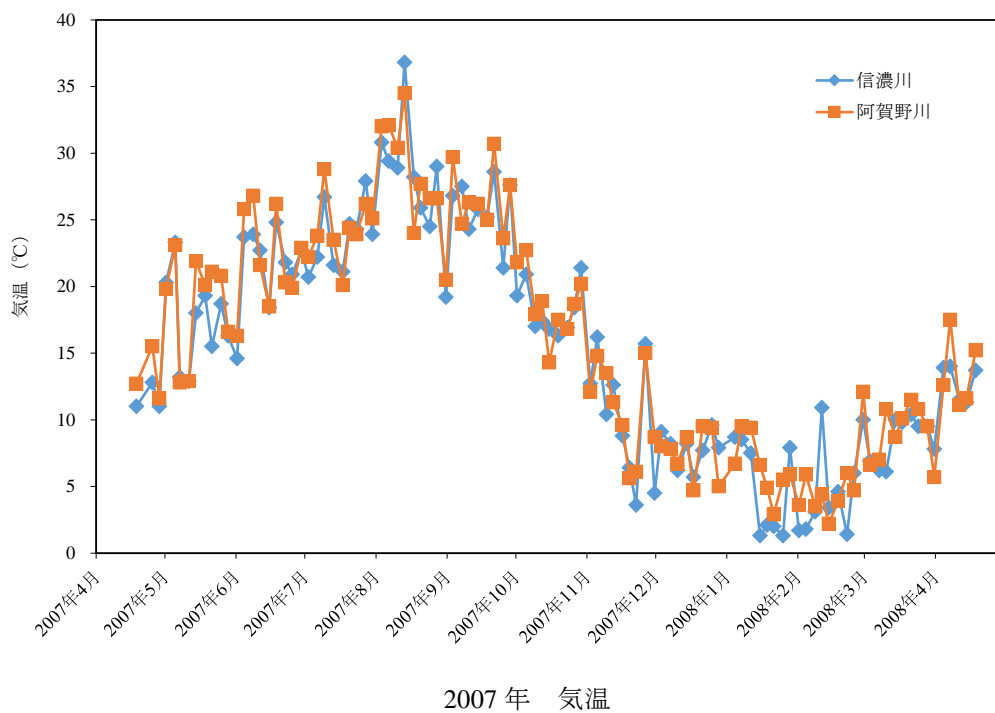
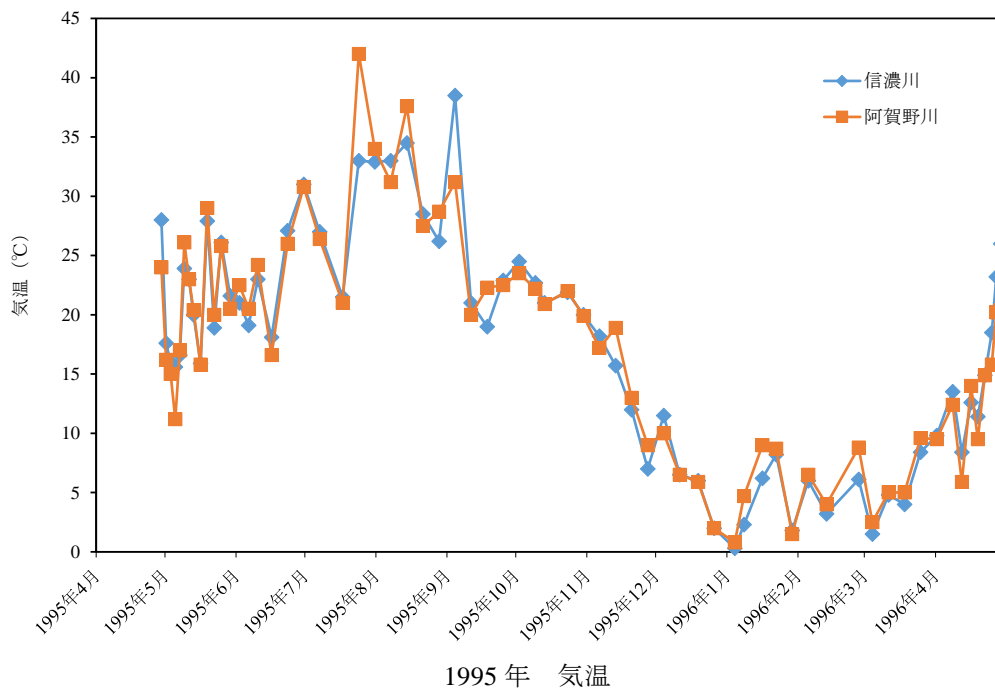


図 5-9 1995、2007 年調査における気温の変化

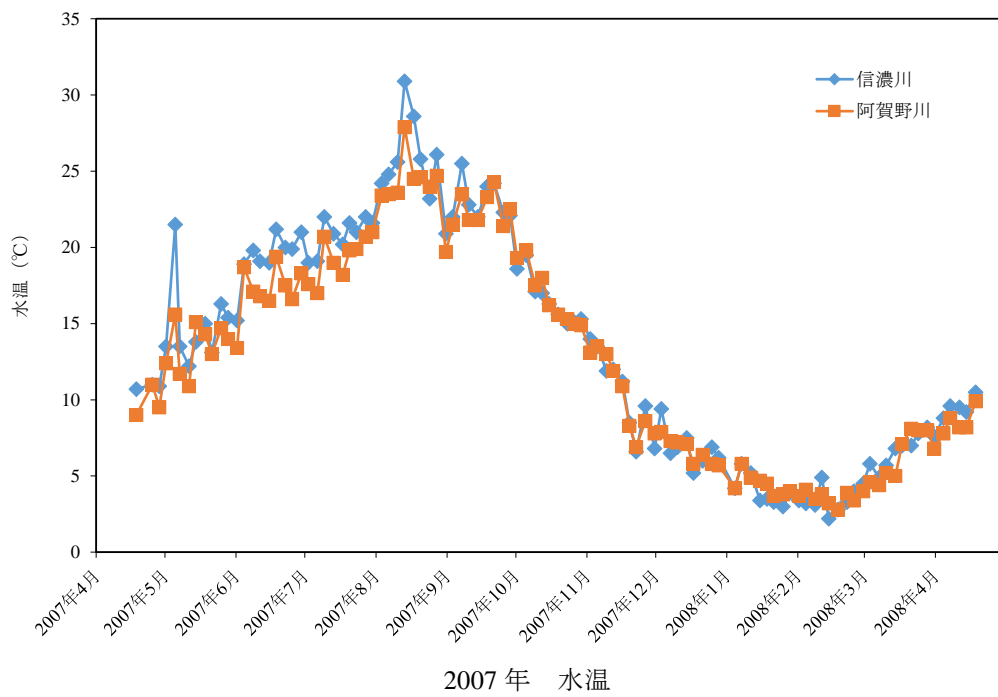
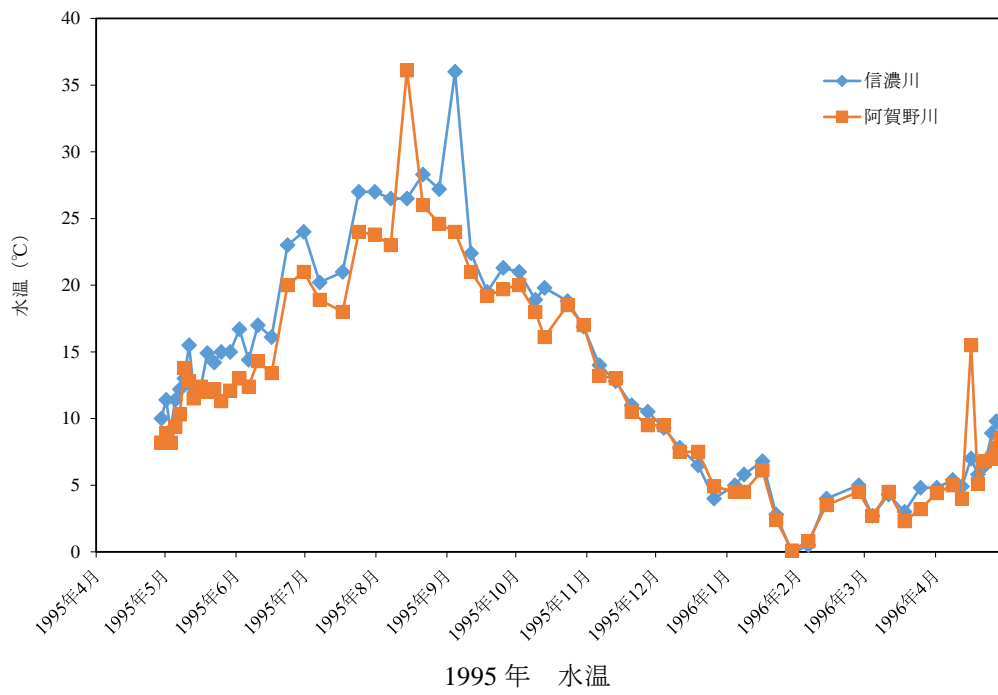


図 5-10 1995、2007 年調査における水温の変化

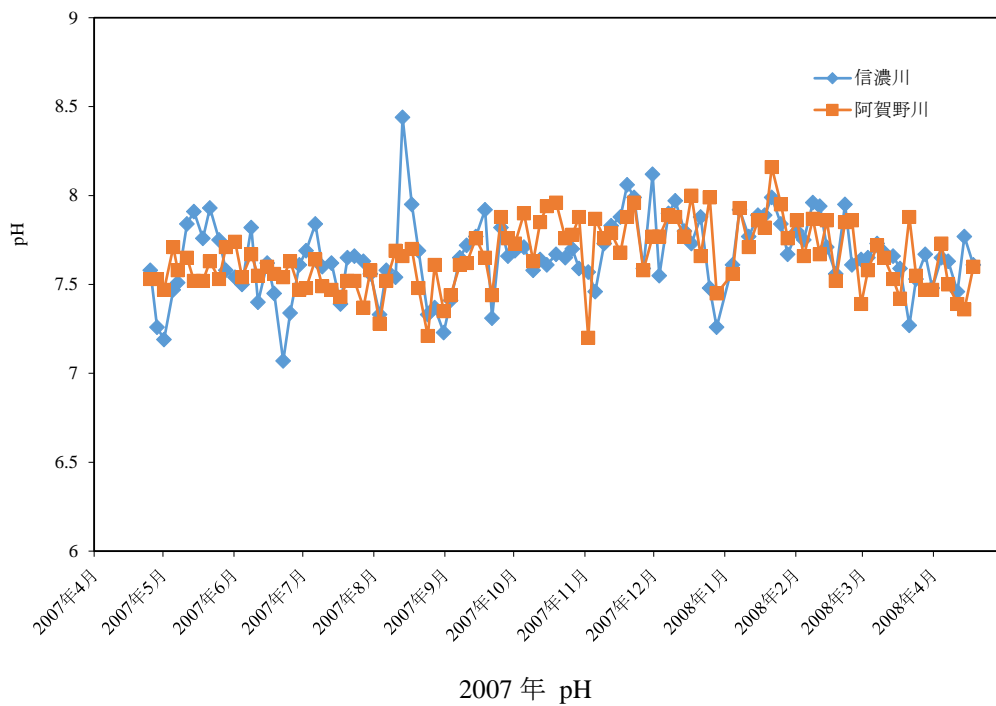
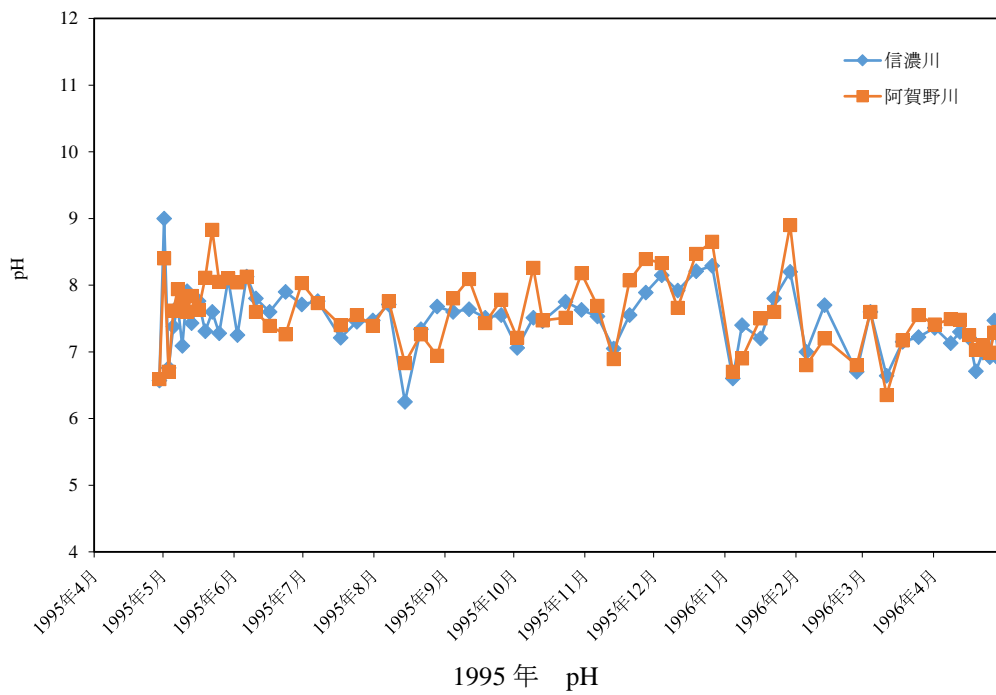
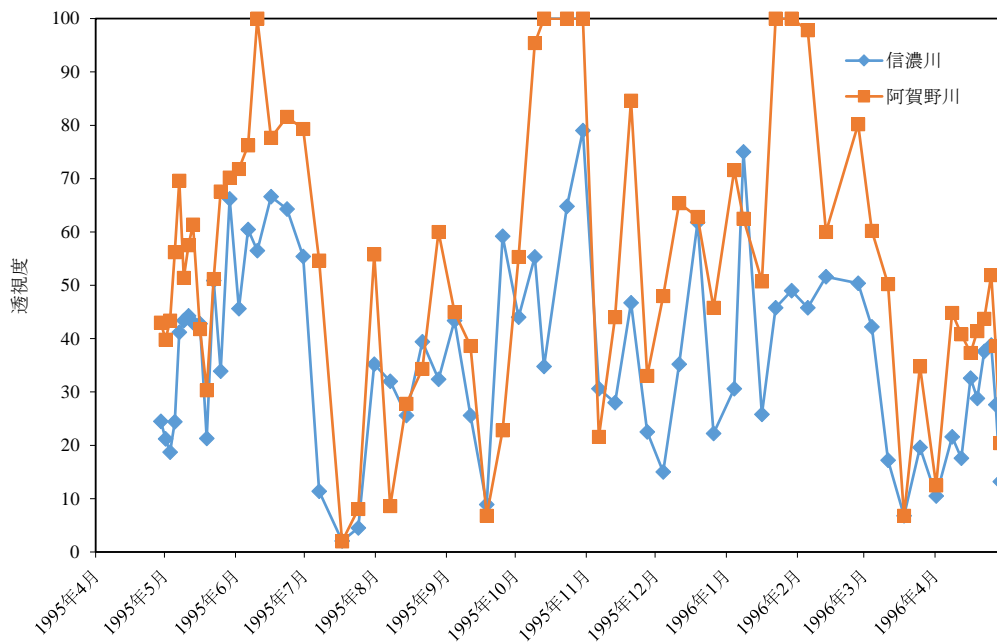
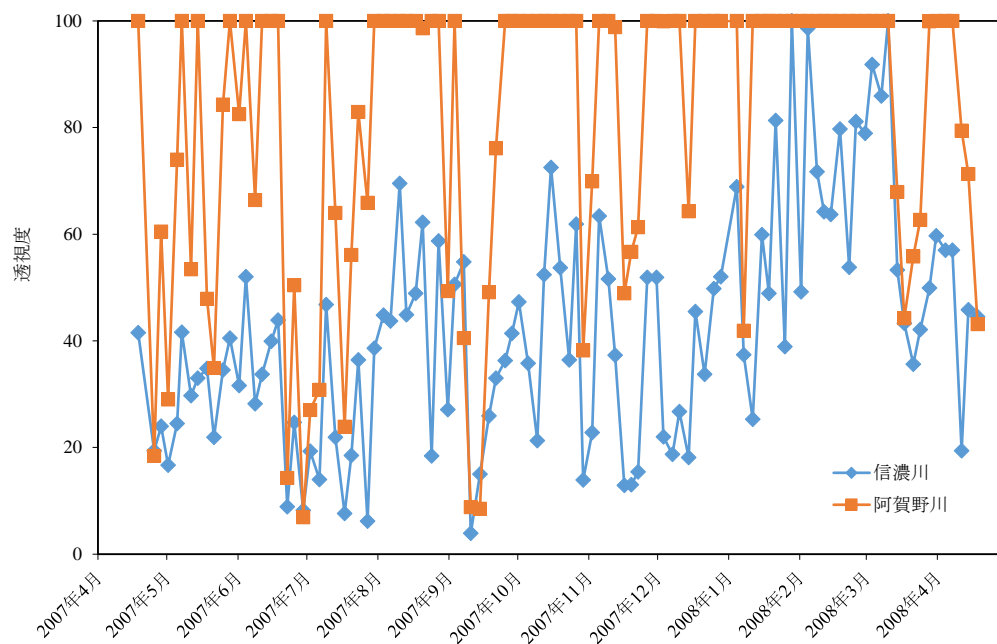


図 5-11 1995、2007 年調査における pH の変化



1995年 透視度



2007年 透視度

図 5-12 1995、2007 年調査における透視度の変化



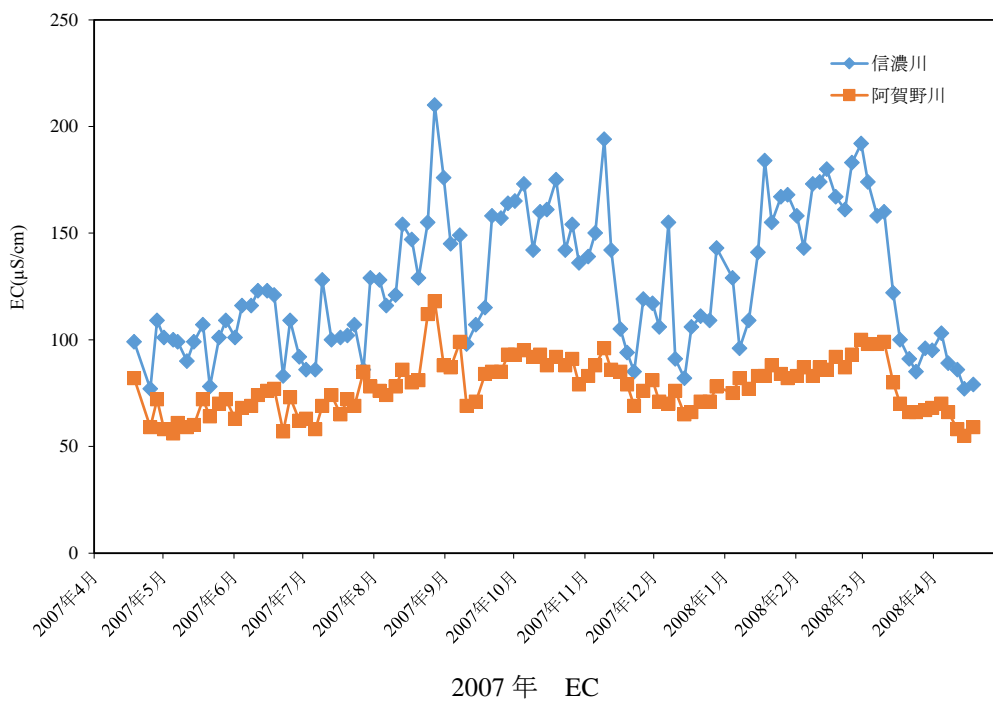
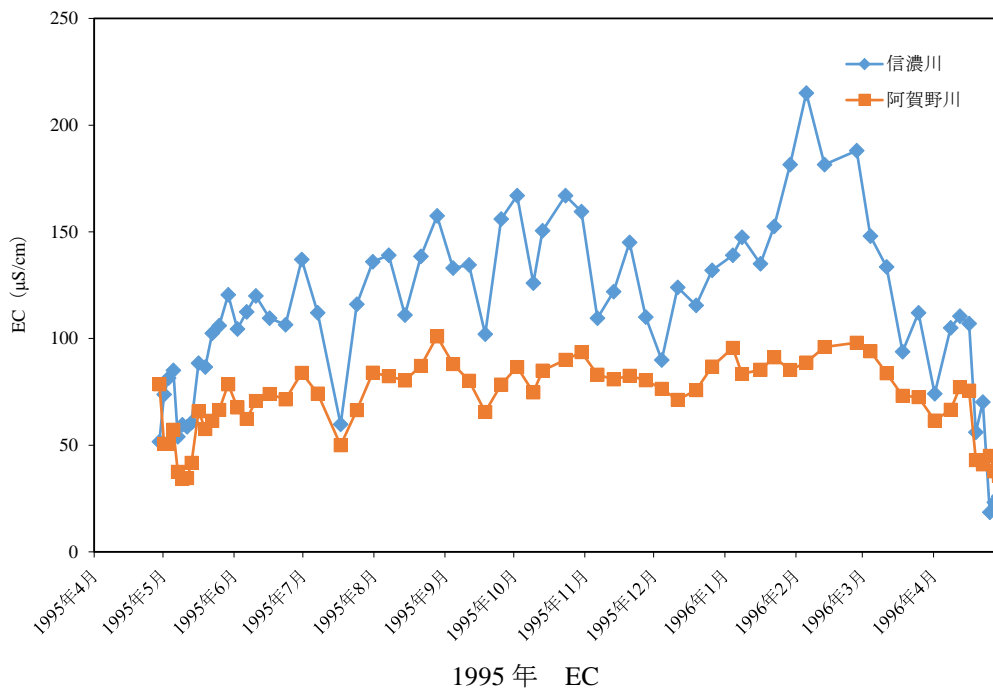


図 5-13 1995、2007 年調査における電気伝導度 (EC) の変化

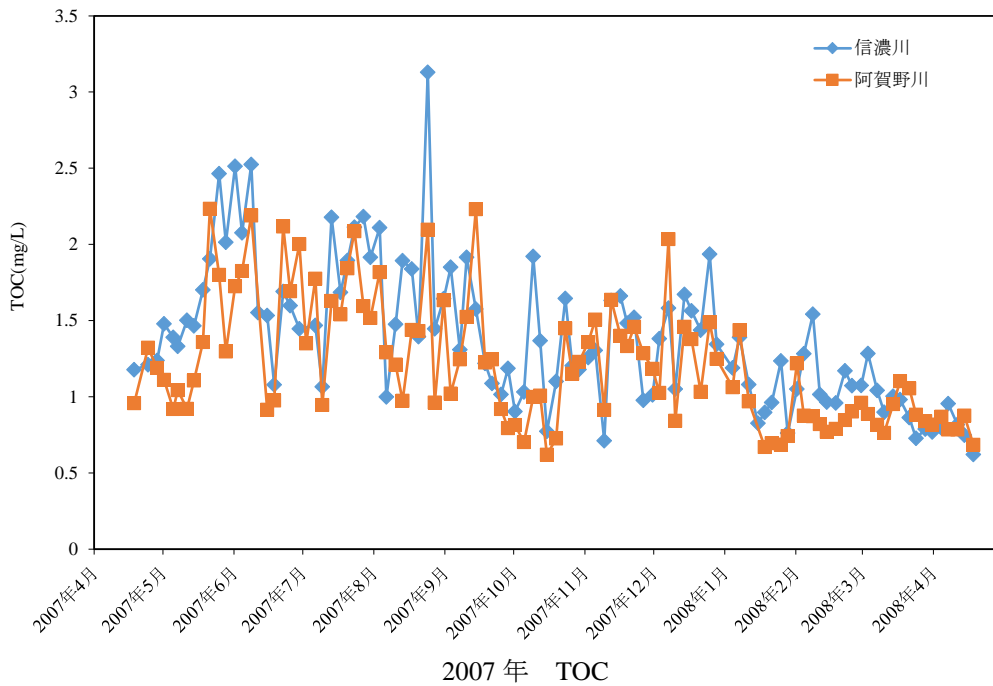
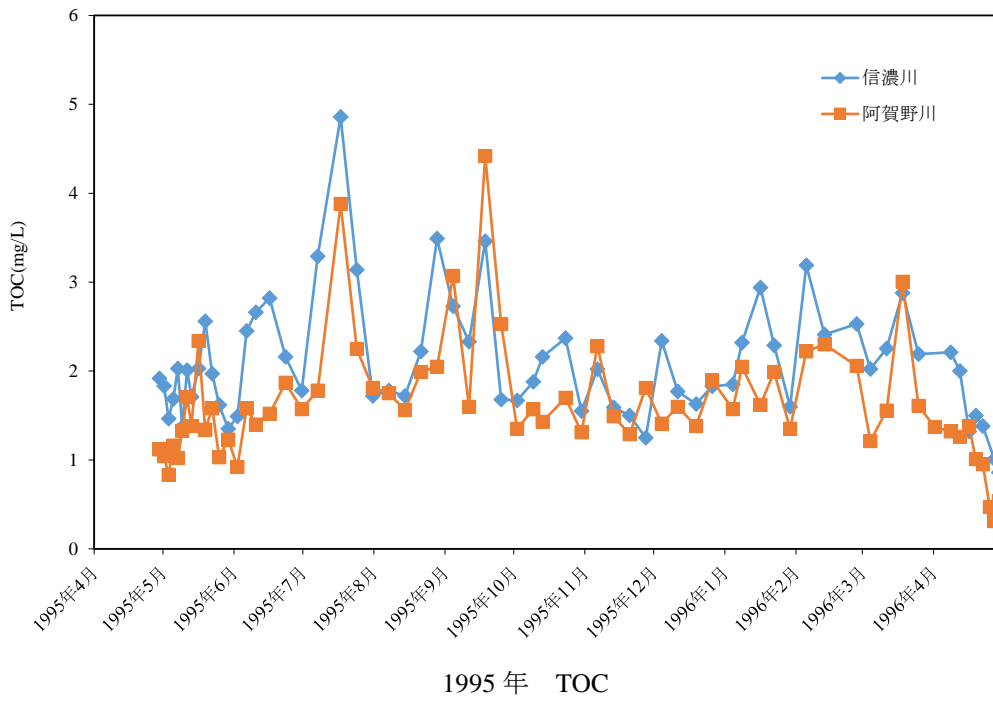


図 5-14 1995、2007 年調査における全有機炭素 (TOC) の変化

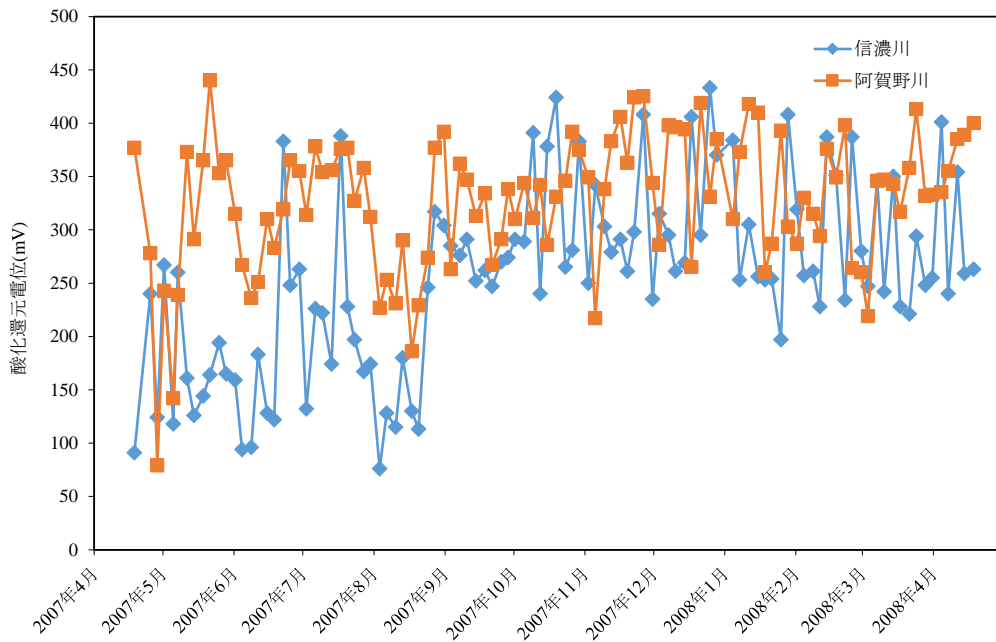


図 5-15 2007 年調査における酸化還元電位 (ORP) の変化

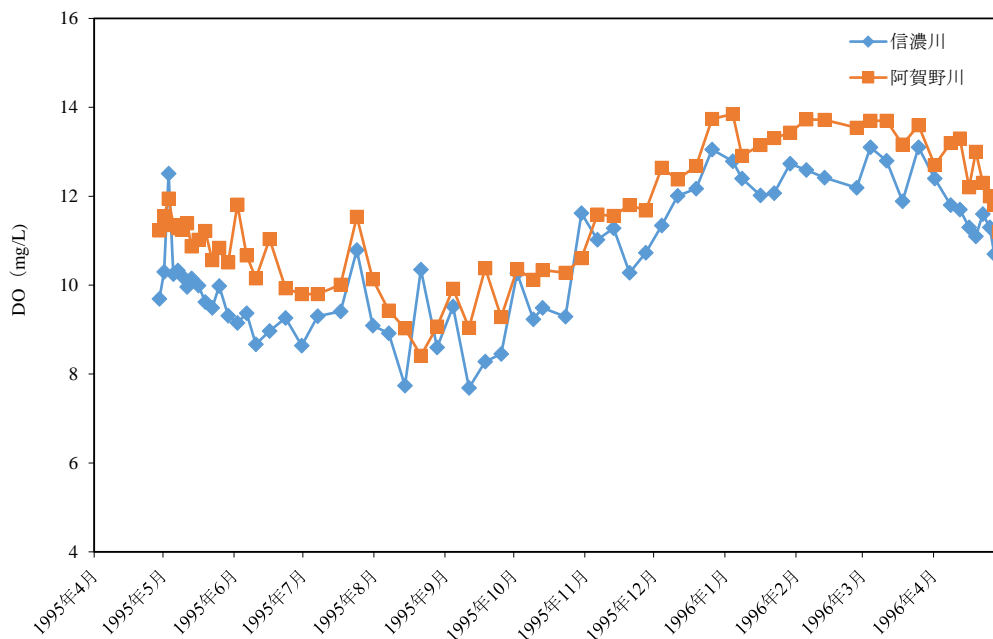


図 5-16 1995 年調査における溶存酸素 (DO) の変化

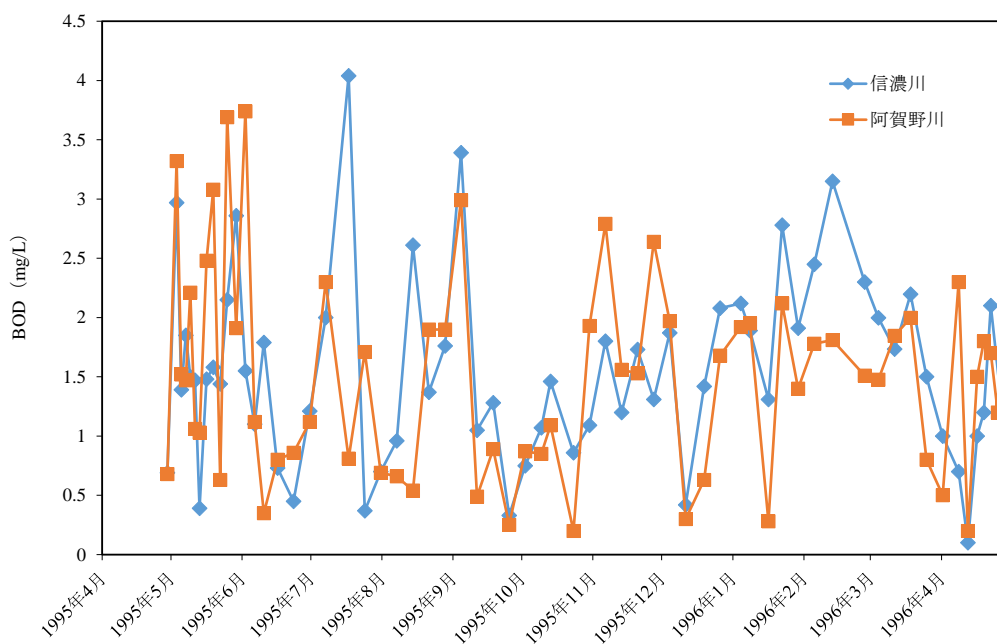


図 5-17 1995 年調査における生物学的酸素要求量 (BOD) の変化

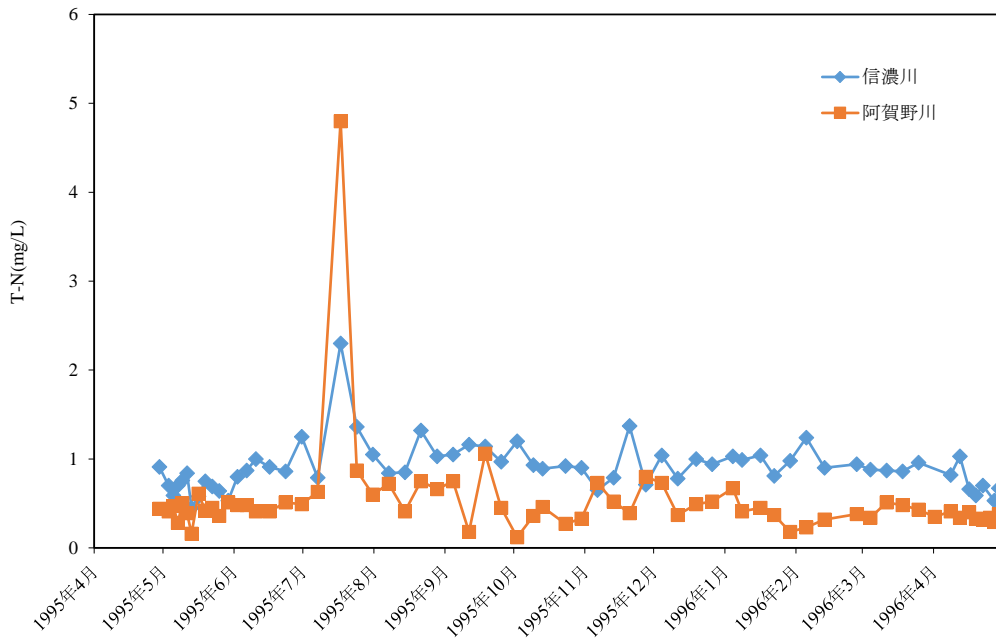


図 5-18 1995 年調査における全窒素 (T-N) の変化

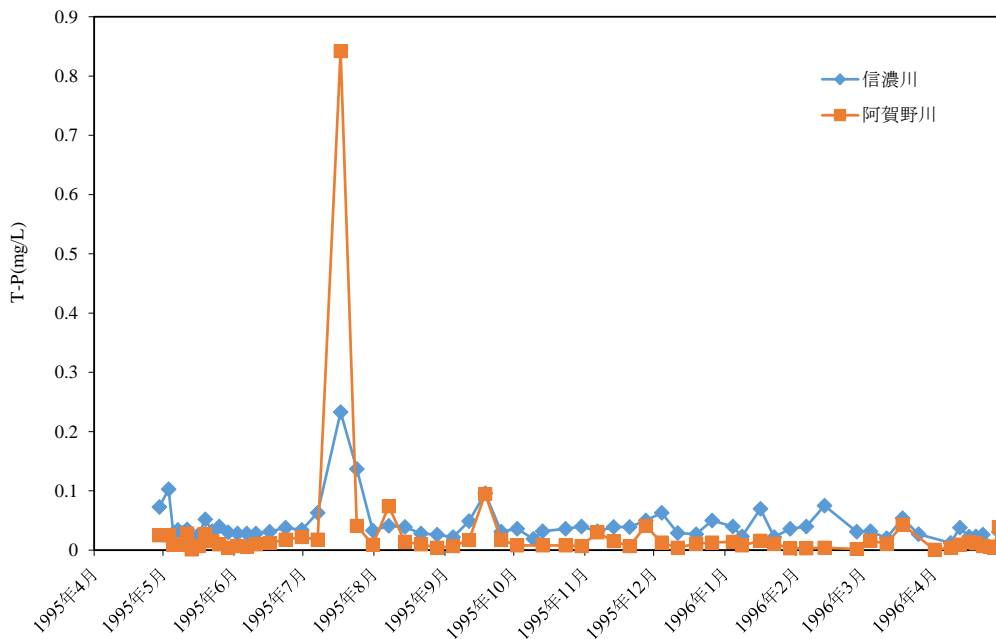


図 5-19 1995 年調査における全リン (T-P) の変化

### 3) 水質指標と農薬濃度の関係

流量、透視度、EC、BOD、TOC、T-N、T-P 及び ORP と農薬濃度の関係を図 5-20～43 に示す。農薬について表 5-2 の分類ごとに比較した。まず、河川別に見ると、阿賀野川は明確な傾向が判別できなかった。これは、農薬の検出頻度が少なく農薬濃度の変化が水質指標の変化に対応できないためと考えられた。

信濃川においても多くの農薬において相関関係を見出すことはできなかった。これは、5.3.1 荷に示したように農薬の流出が季節や降雨などの自然環境条件だけでなく、農薬散布や水田からの排水などの農作業が原因となって発生していると考えられ、更に河川から検出される期間も DBN を除けば長くても3ヶ月ほどであるため、他の水質指標と関連が薄くなったと考えられた。

2007 年に測定され IV 群（調査期間を通して検出されたもの）に分類された DBN は信濃川において流量及び TOC 増加と透視度及び EC の低下に伴い上昇する傾向が見られた。TOC は通年変化において流量増加時に増加傾向が見られ、EC は降雨などによる流量増加により希釈されて低下していた。また透視度は降雨などによる懸濁態の増加により低下することから、DBN は降雨に伴う表面流去が河川への流出の主な原因であると考えられた。

水田用除草剤の流出は水田からの排水が主な原因と考えられるが、土粒子などの河川水質中の懸濁態の指標となる透視度との相関関係は強くないことから、水田除草剤の流出は降雨による増水を伴わなくても発生していると考えられた。

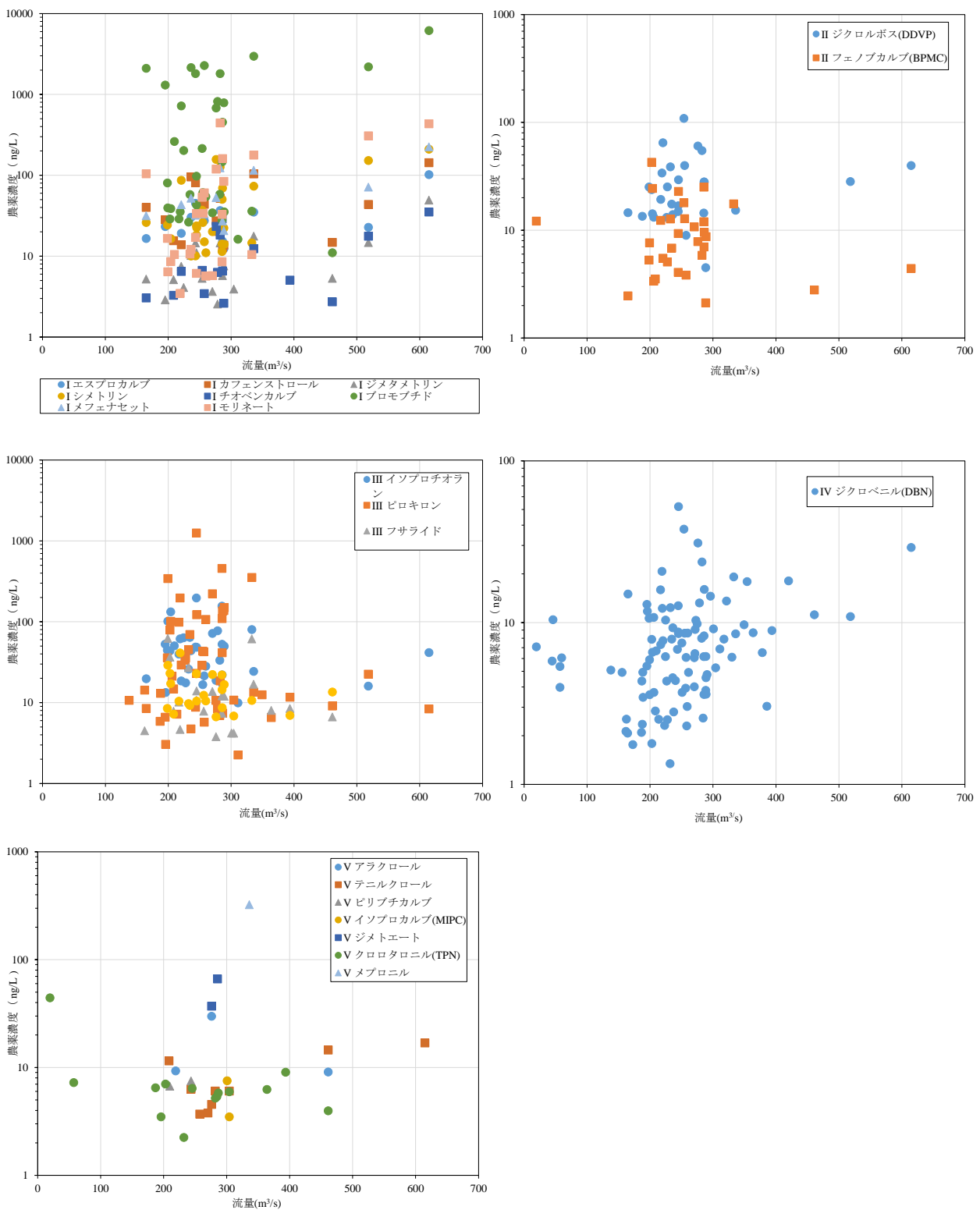


図 5-20 農薬濃度と信濃川流量との関係：2007 年調査

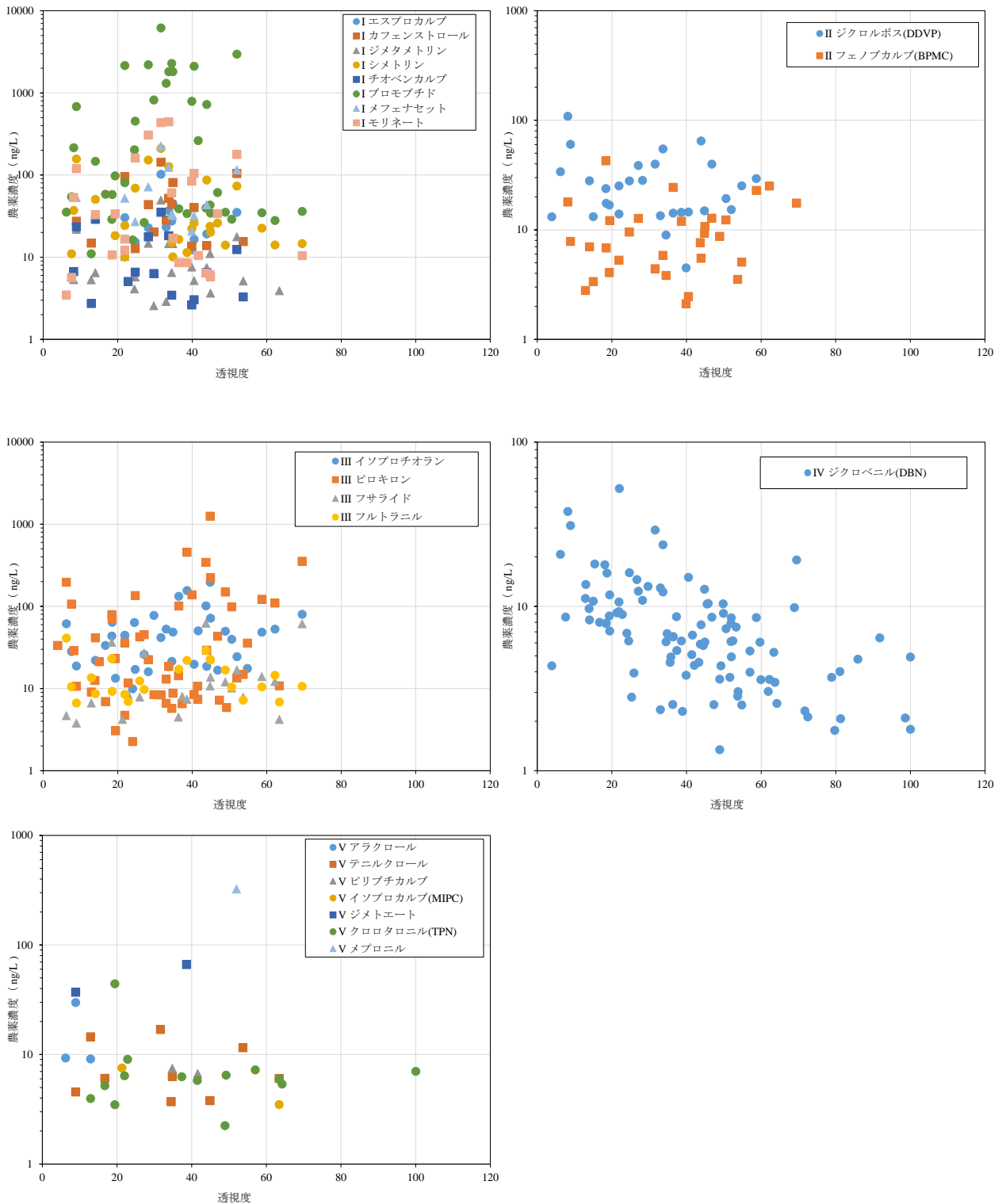


図 5-21 農薬濃度と信濃川透視度との関係：2007 年調査



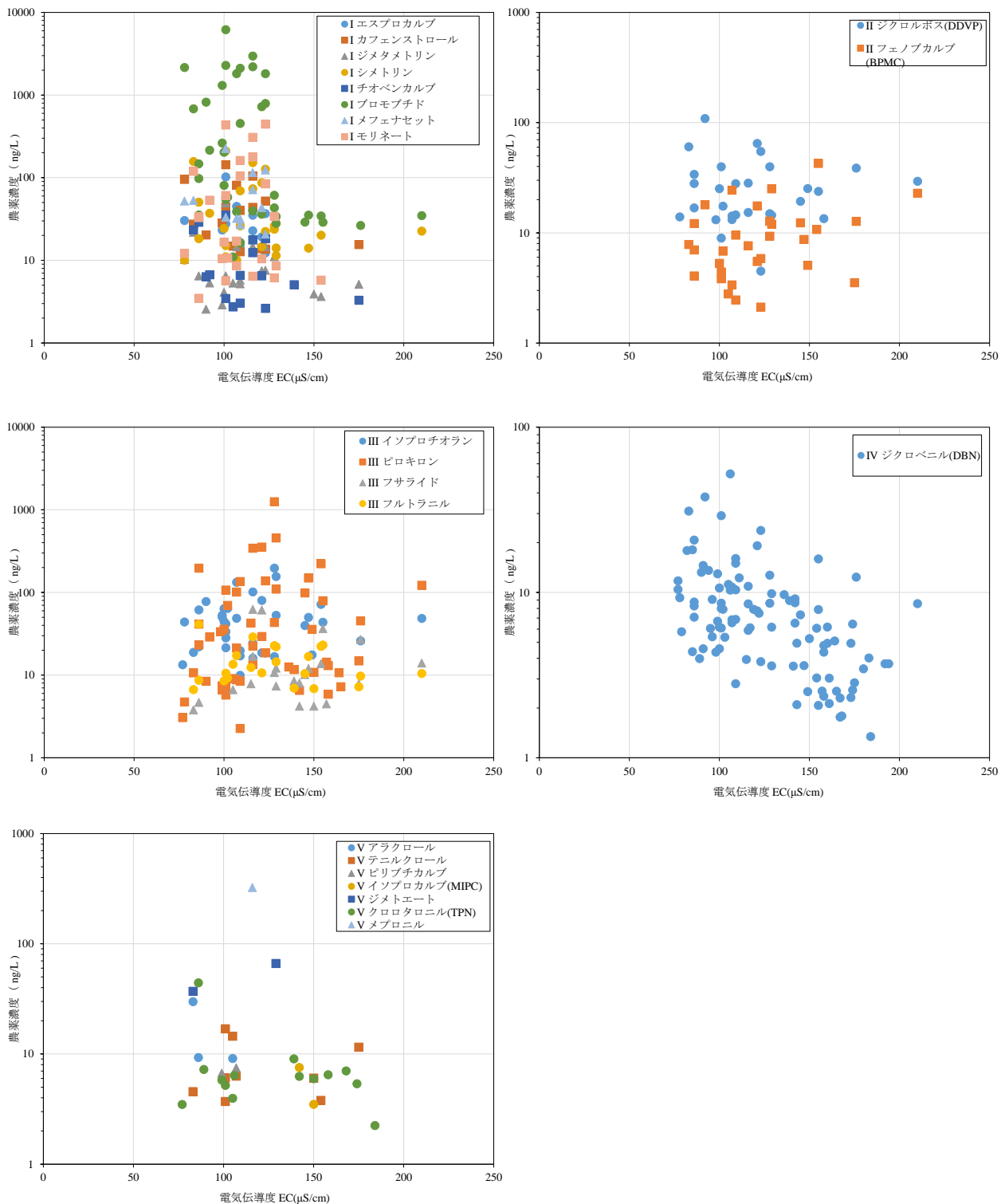


図 5-22 農薬濃度と信濃川電気伝導度 (EC) との関係 : 2007 年調査

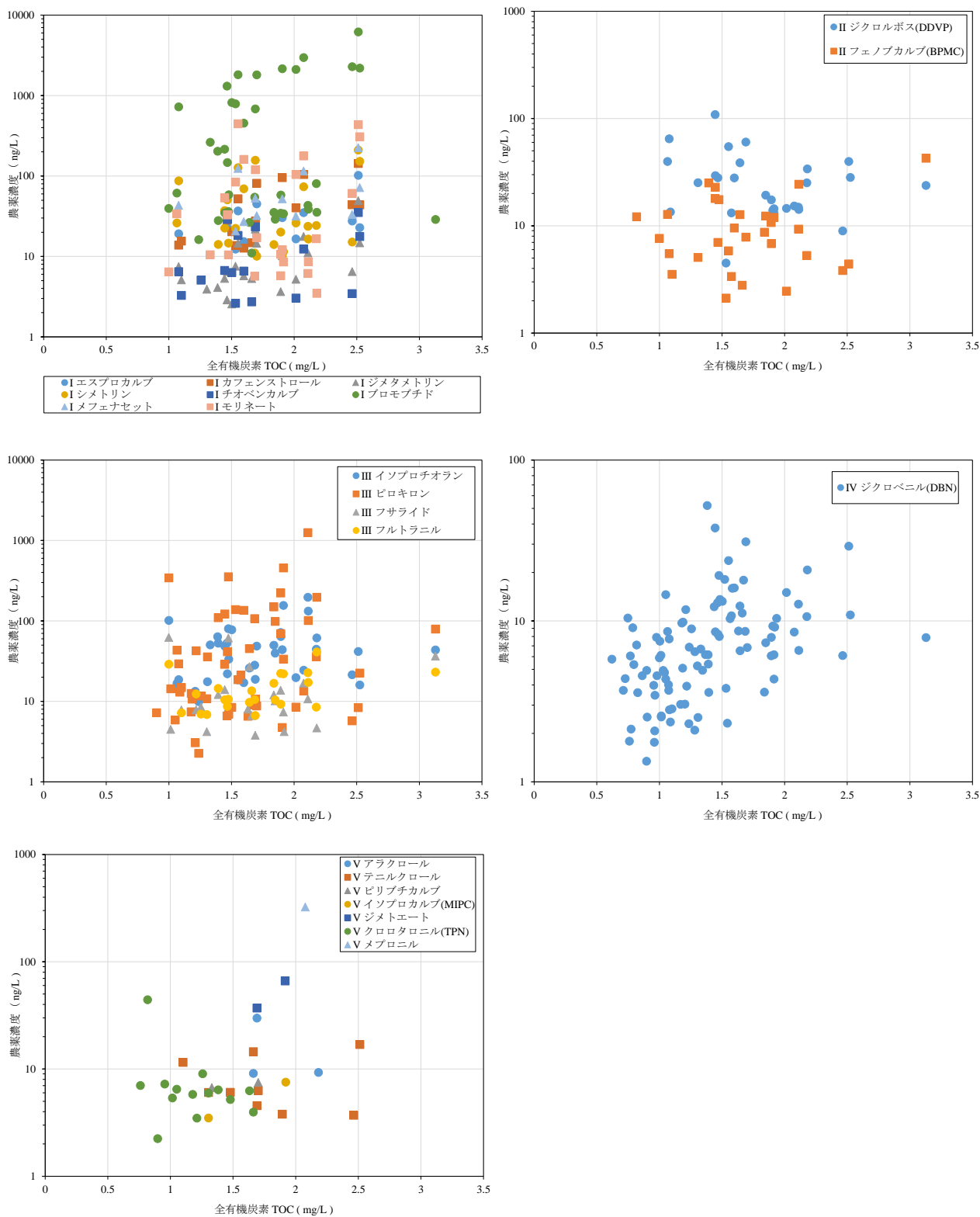


図 5-23 農薬濃度と信濃川全有機炭素 (TOC) との関係 : 2007 年調査

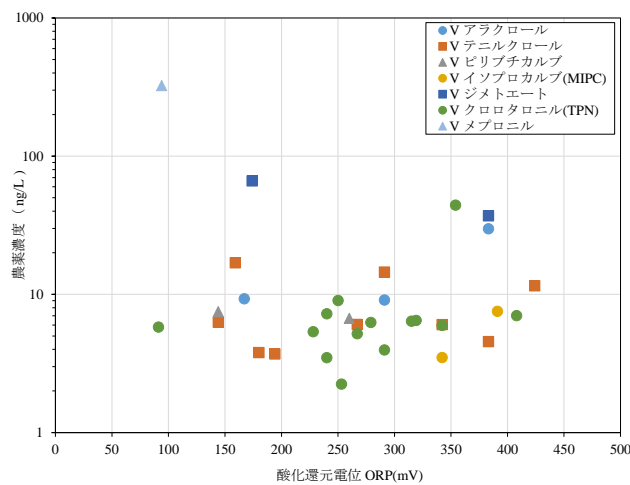
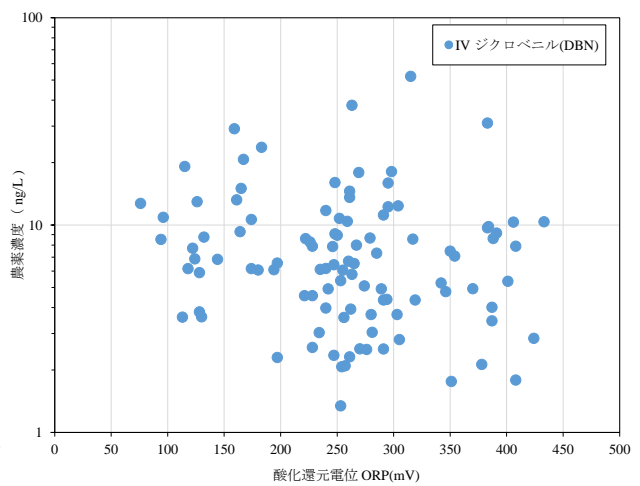
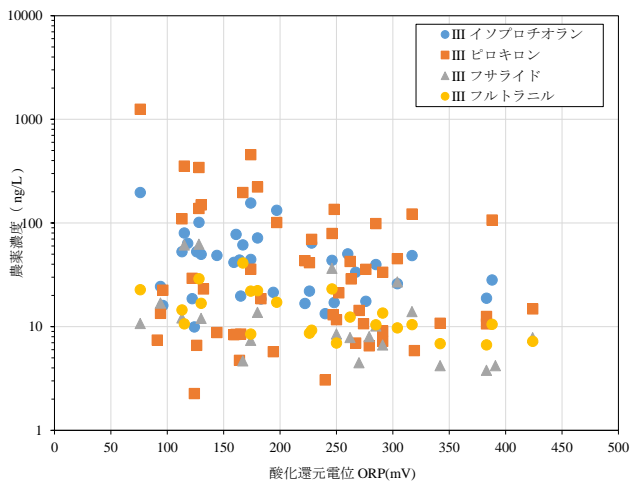
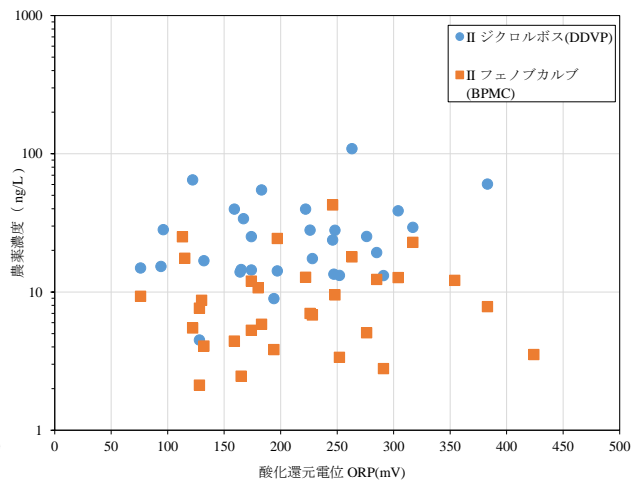
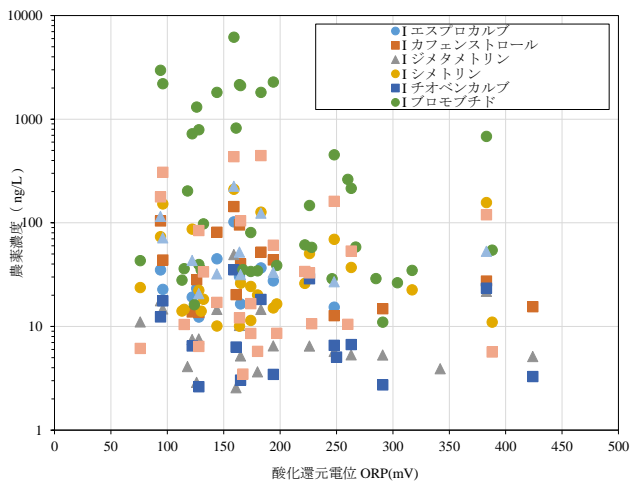


図 5-24 農薬濃度と信濃川酸化還元電位 (ORP) との関係 : 2007 年調査

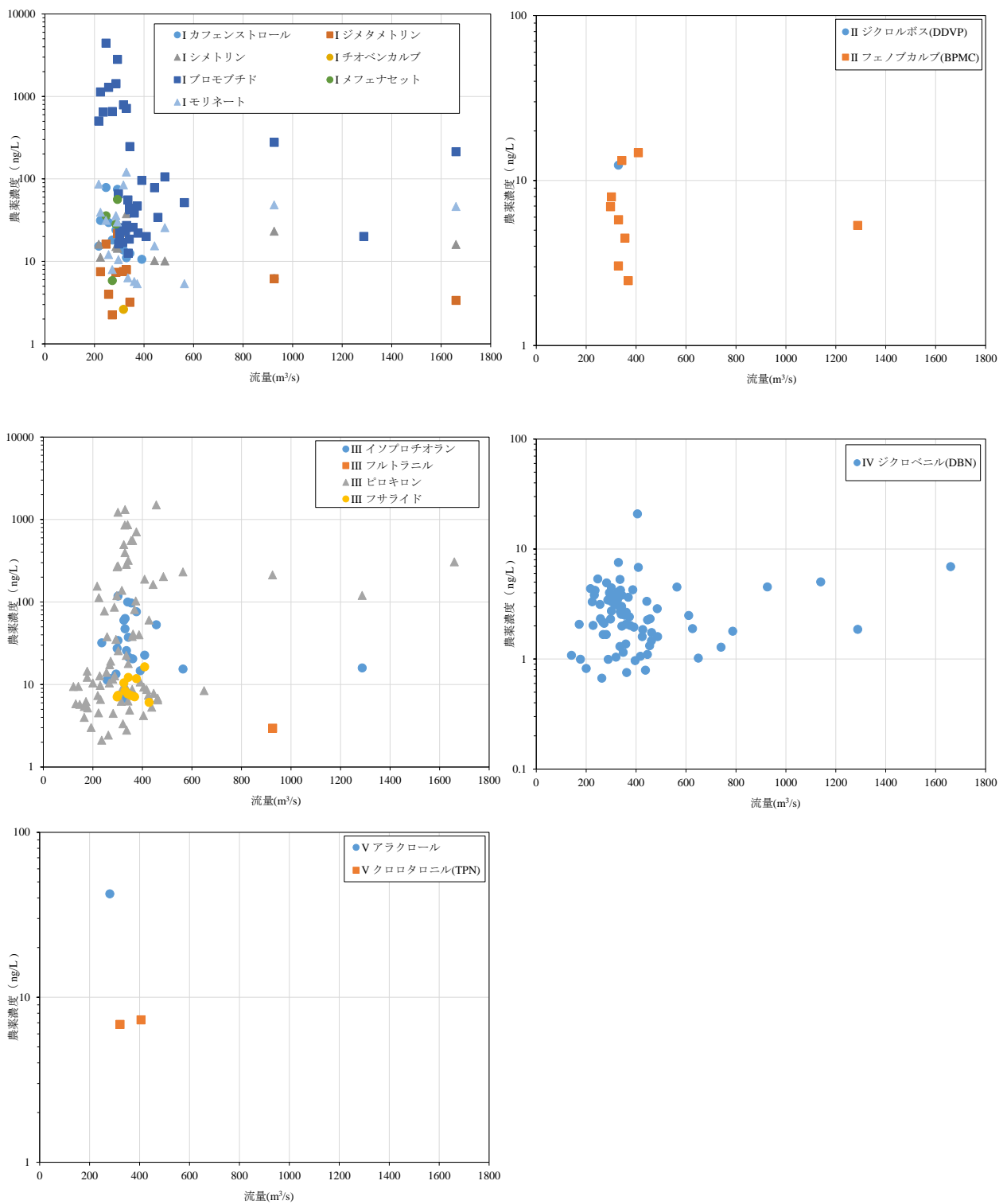


図 5-25 農薬濃度と阿賀野川流量との関係：2007 年調査

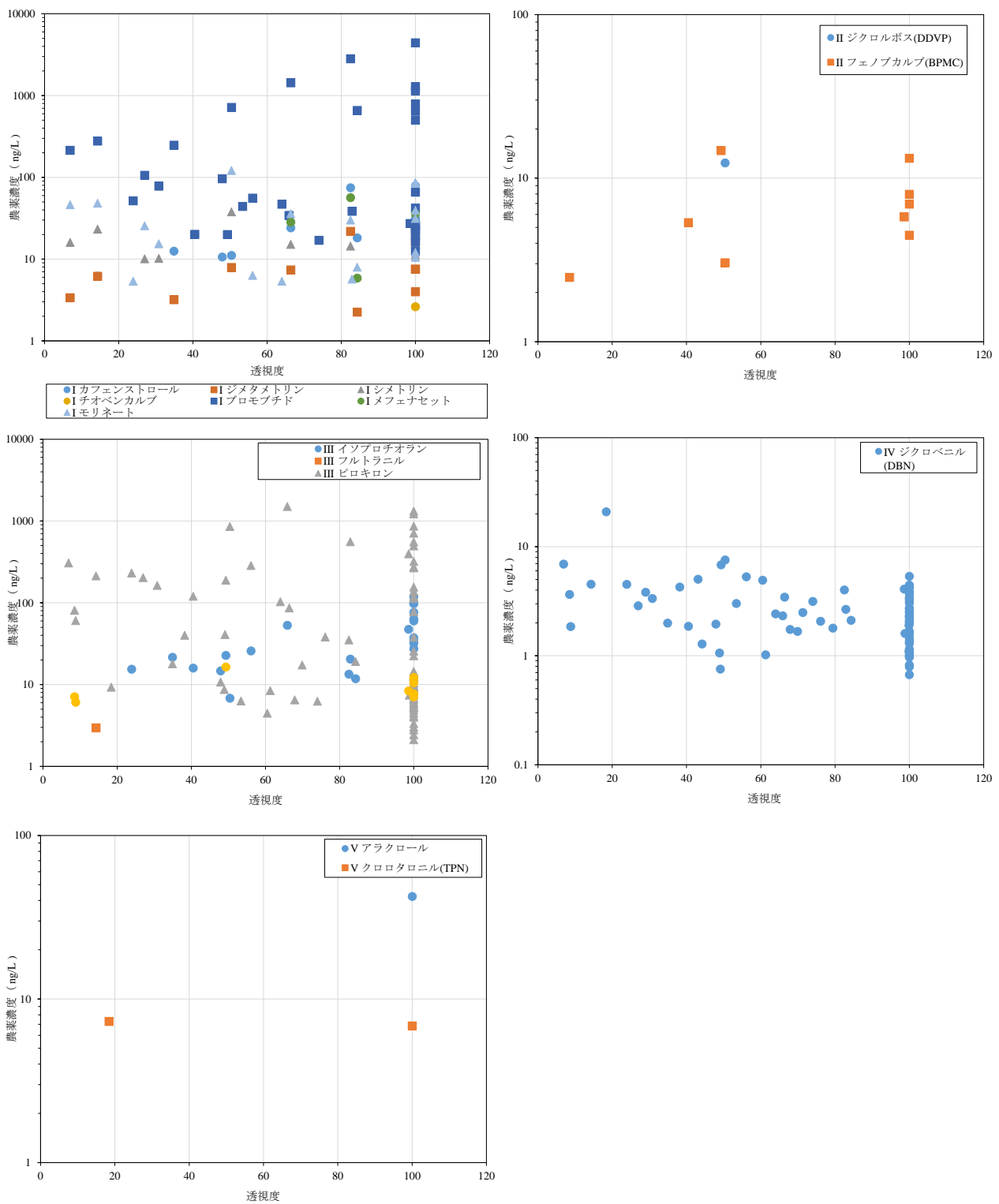


図 5-26 農薬濃度と阿賀野川透視度との関係：2007 年調査

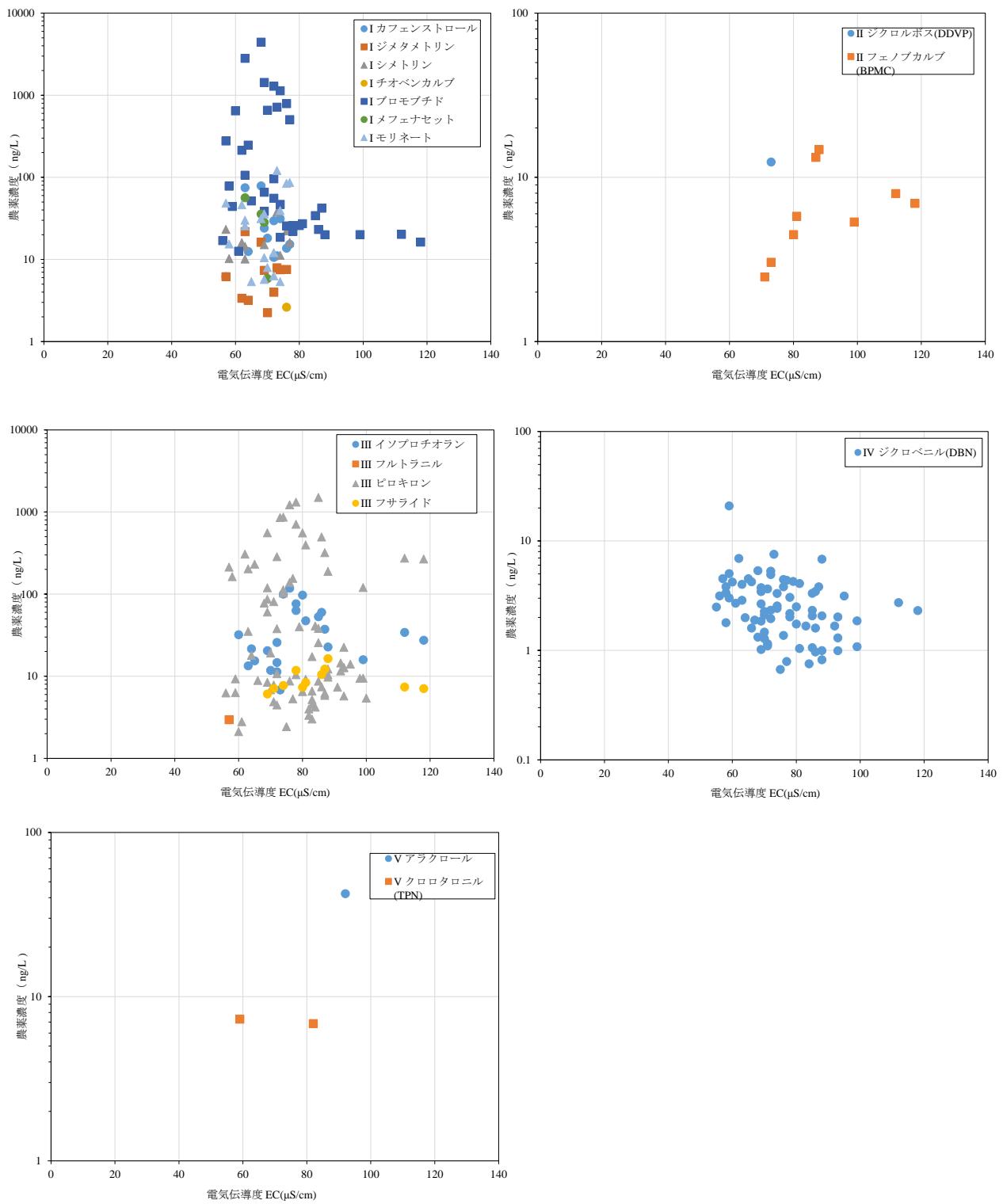


図 5-27 農薬濃度と阿賀野川電気伝導度 (EC) との関係 : 2007 年調査

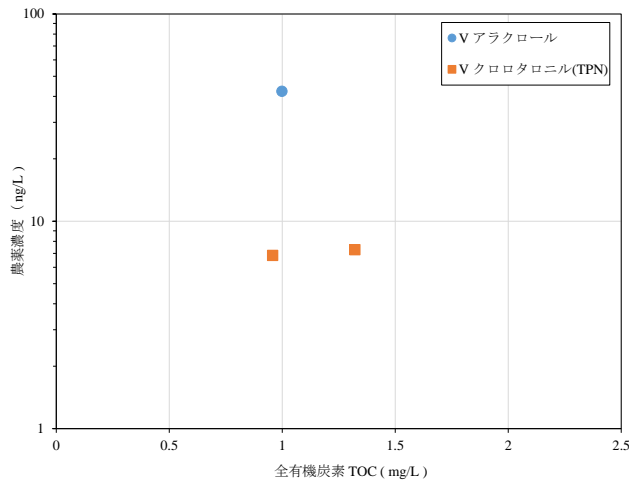
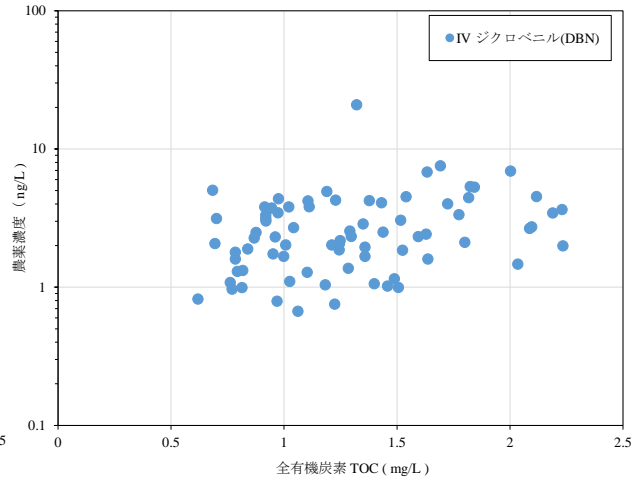
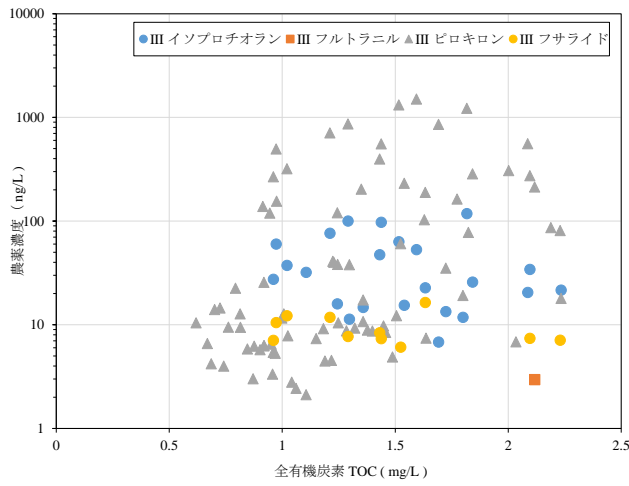
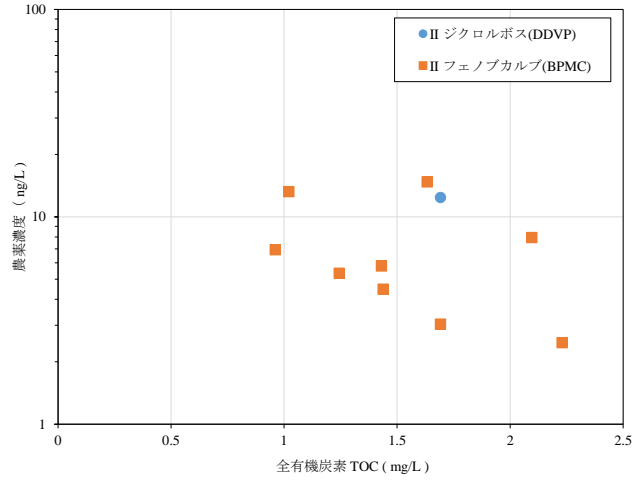
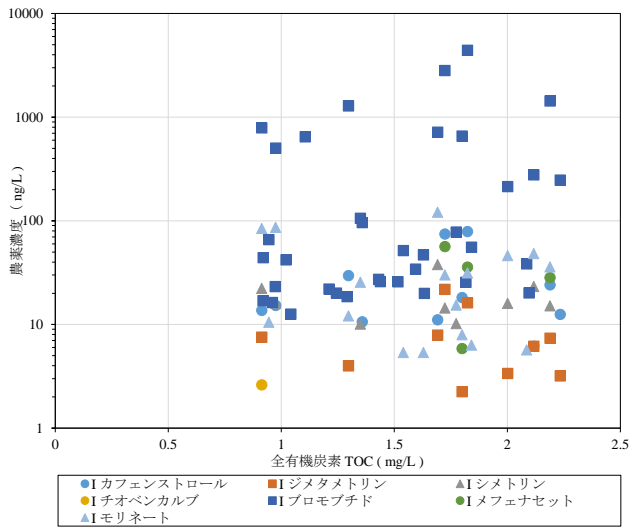


図 5-28 農薬濃度と阿賀野川全有機炭素 (TOC) との関係 : 2007 年調査

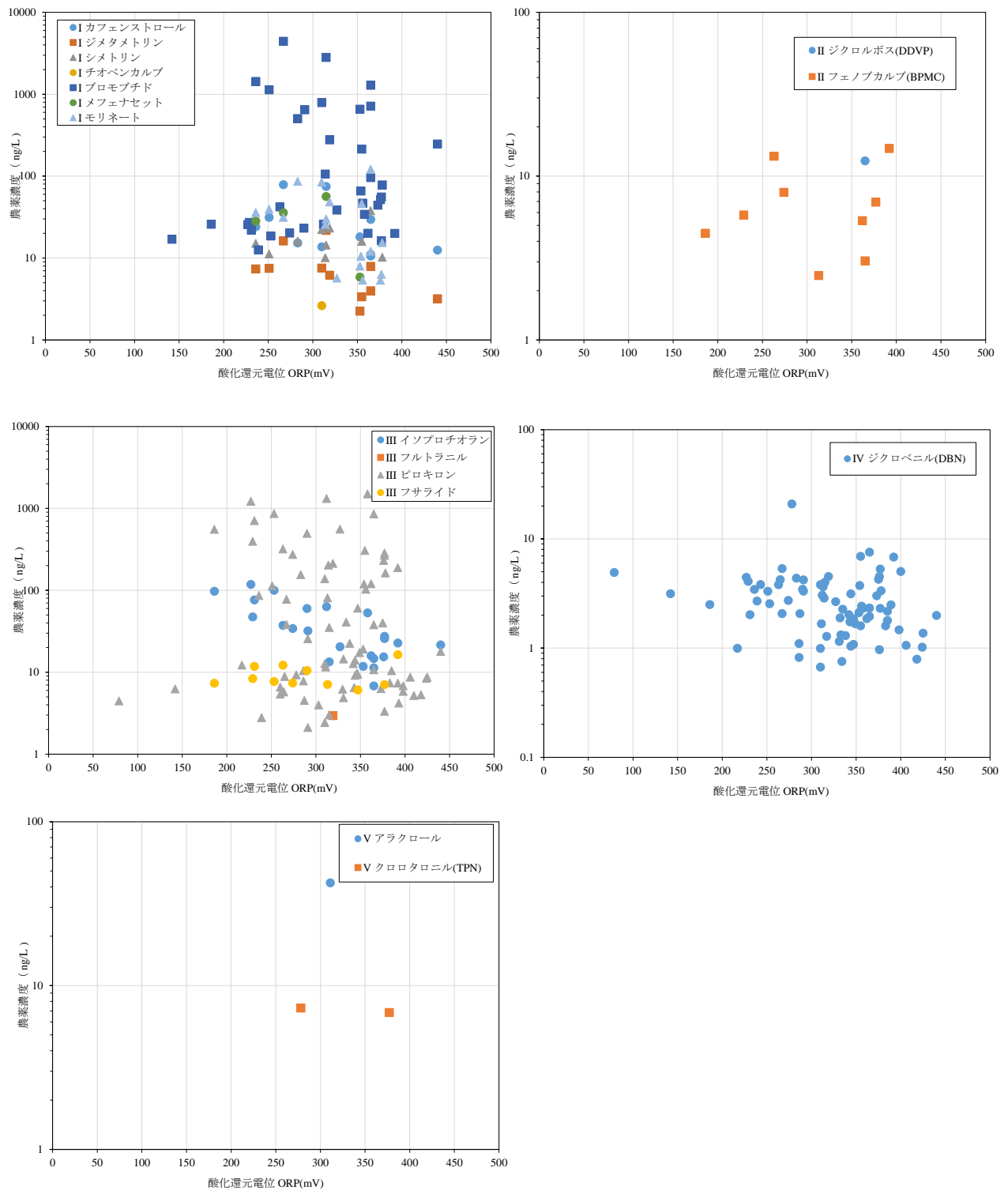


図 5-29 農薬濃度と阿賀野川酸化還元電位 (ORP) との関係 : 2007 年調査



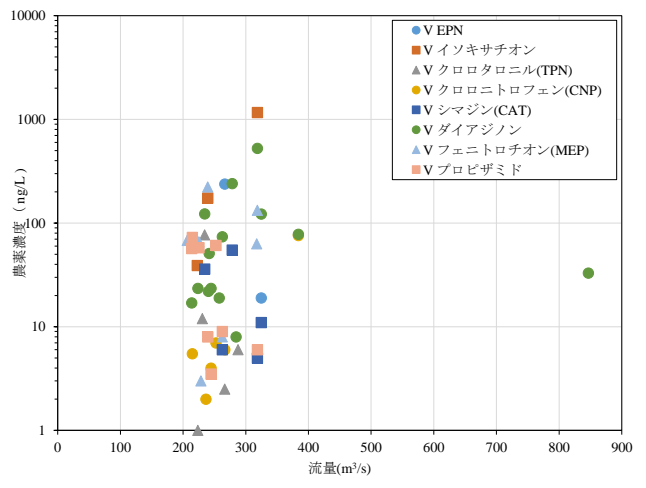
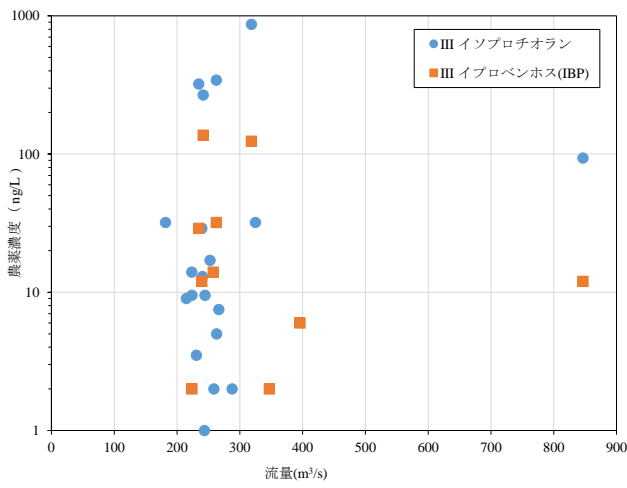
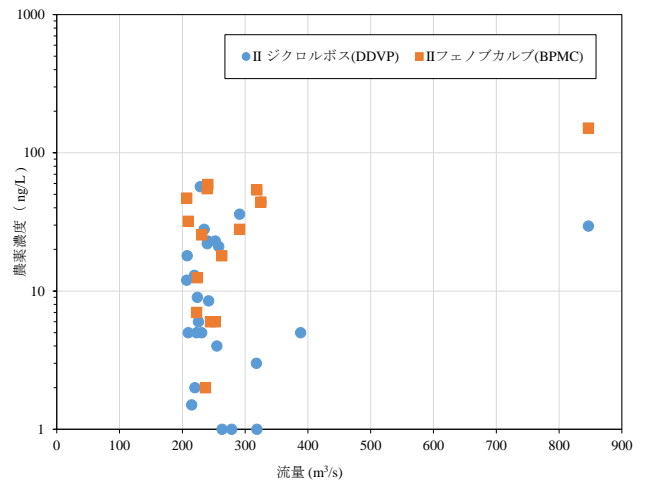
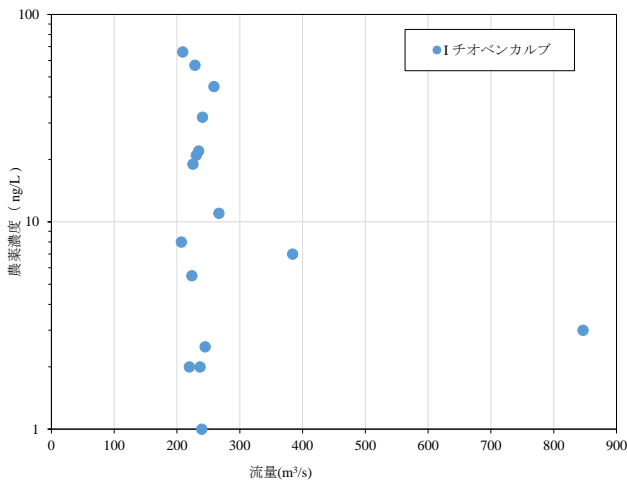


図 5-30 農薬濃度と信濃川流量との関係：1995 年調査

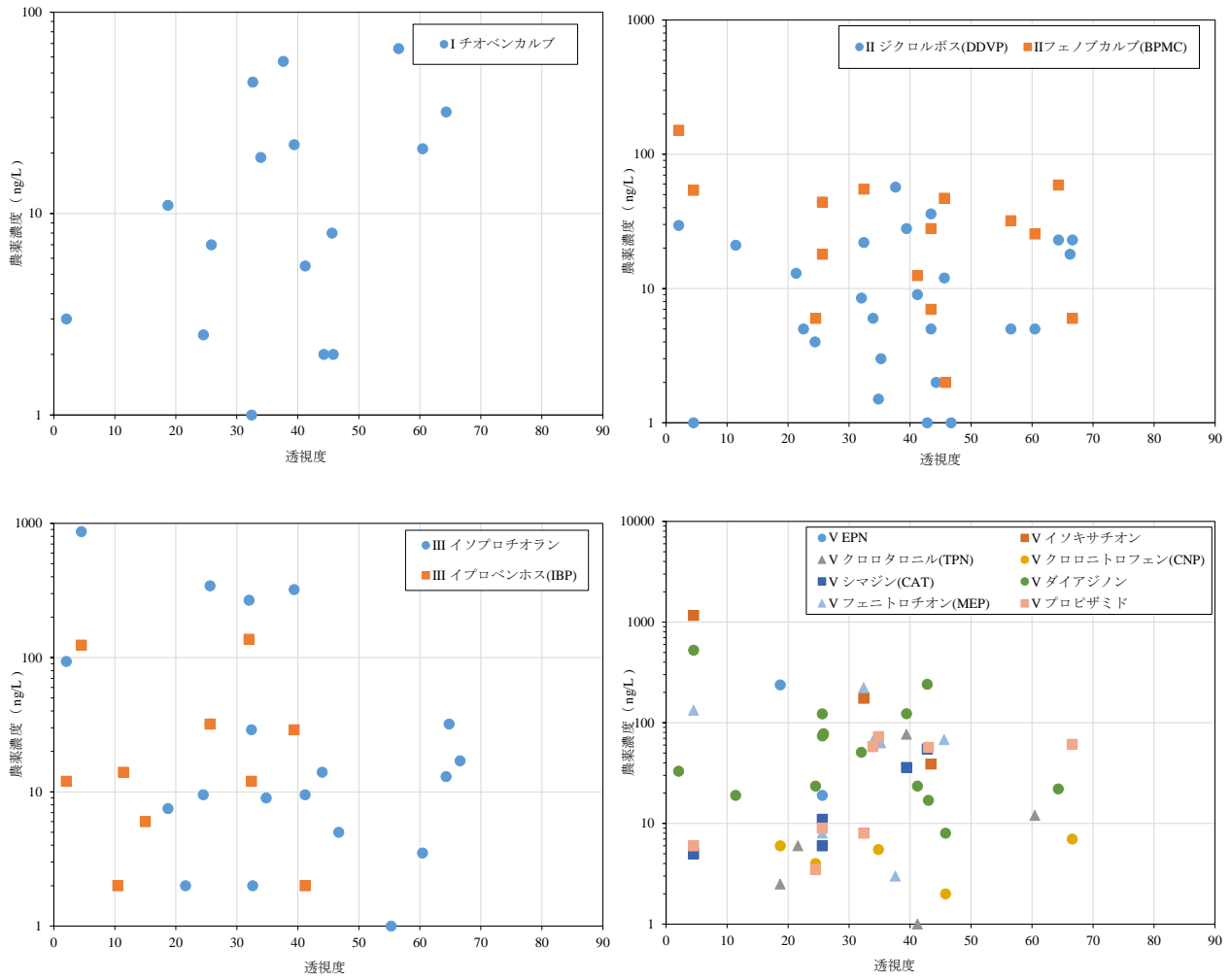


図 5-31 農薬濃度と信濃川透視度との関係：1995 年調査

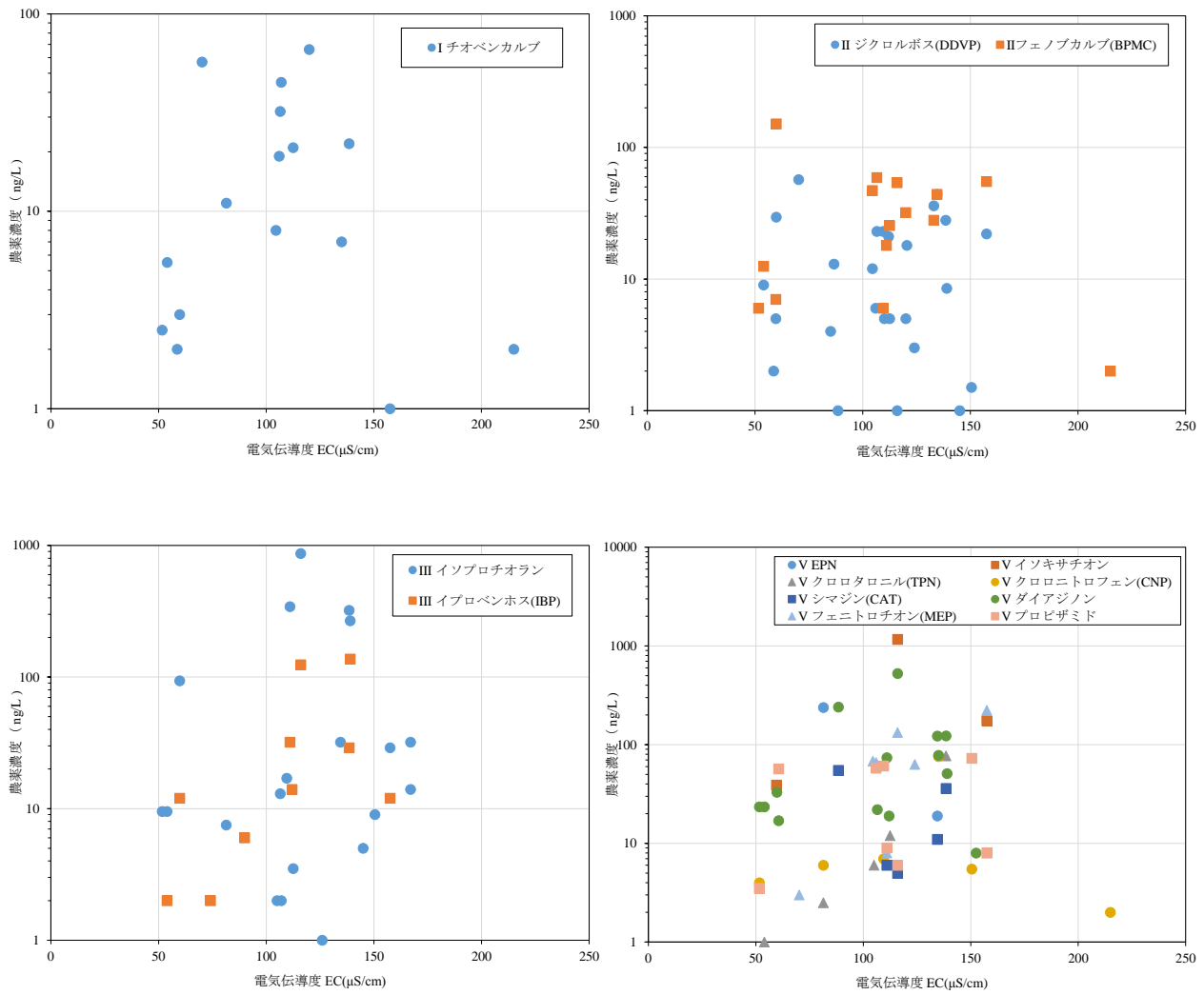


図 5-32 農薬濃度と信濃川電気伝導度 (EC) との関係 : 1995 年調査

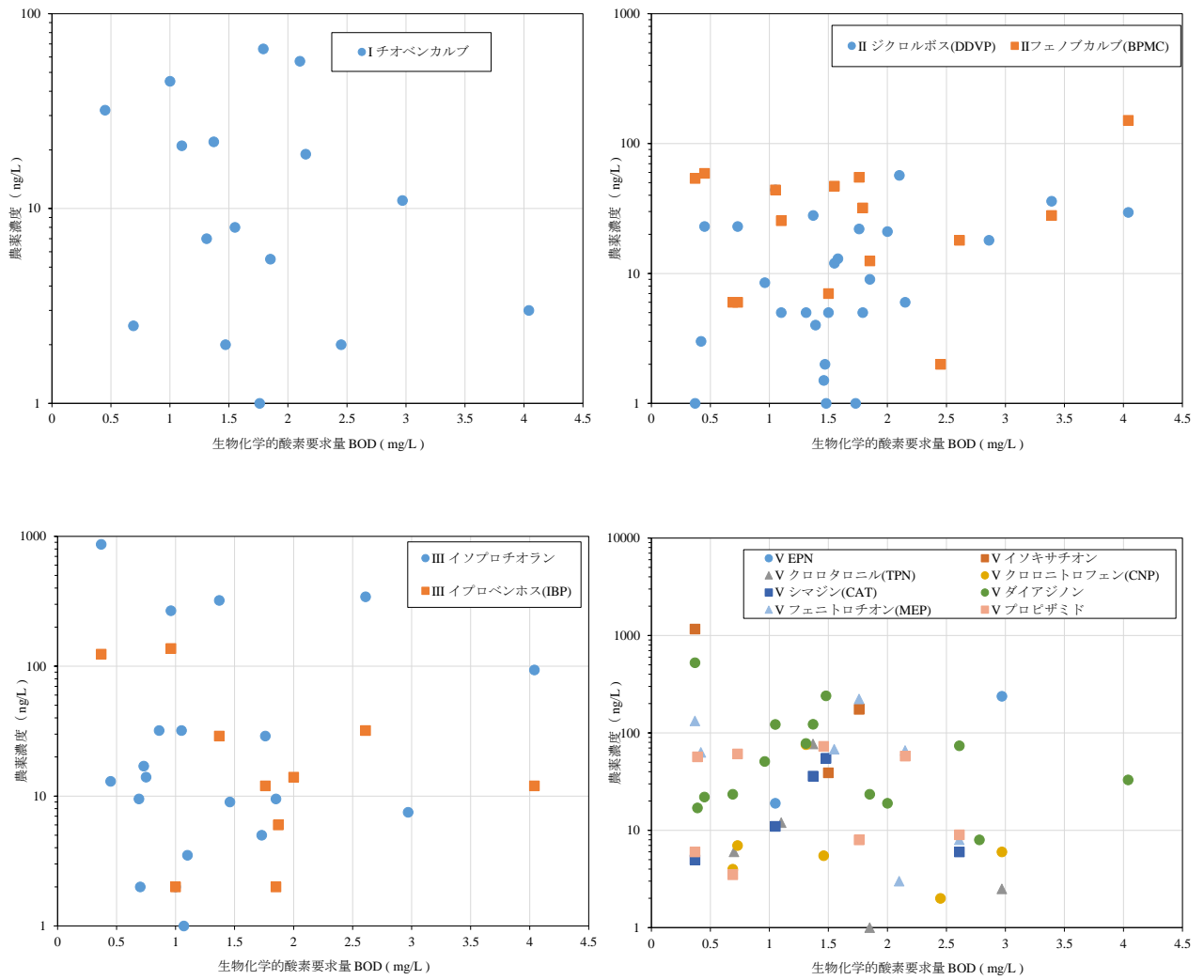


図 5-33 農薬濃度と信濃川生物化学的酸素要求量 (BOD) との関係 : 1995 年調査

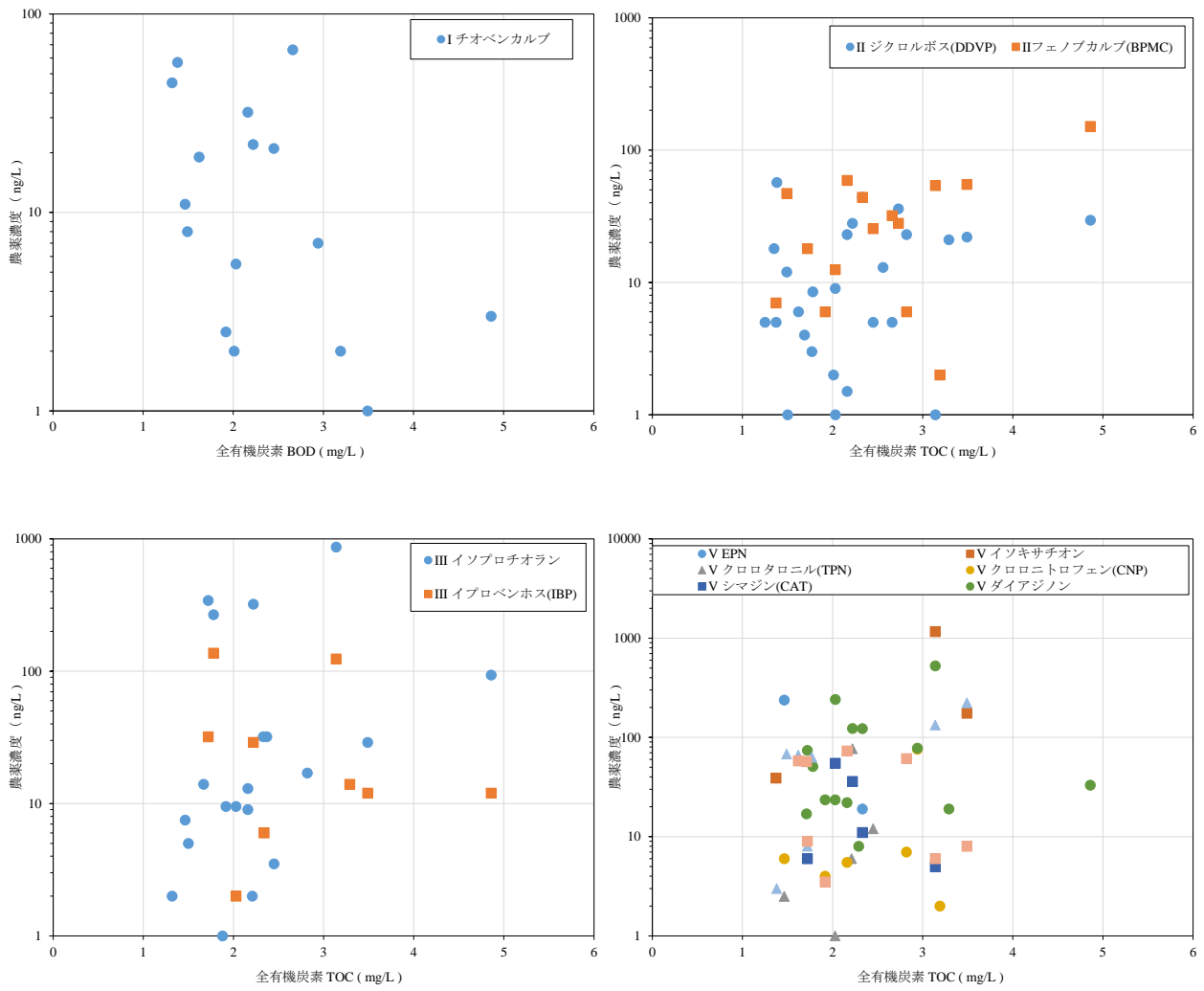


図 5-34 農薬濃度と信濃川全有機炭素 (TOC) との関係 : 1995 年調査

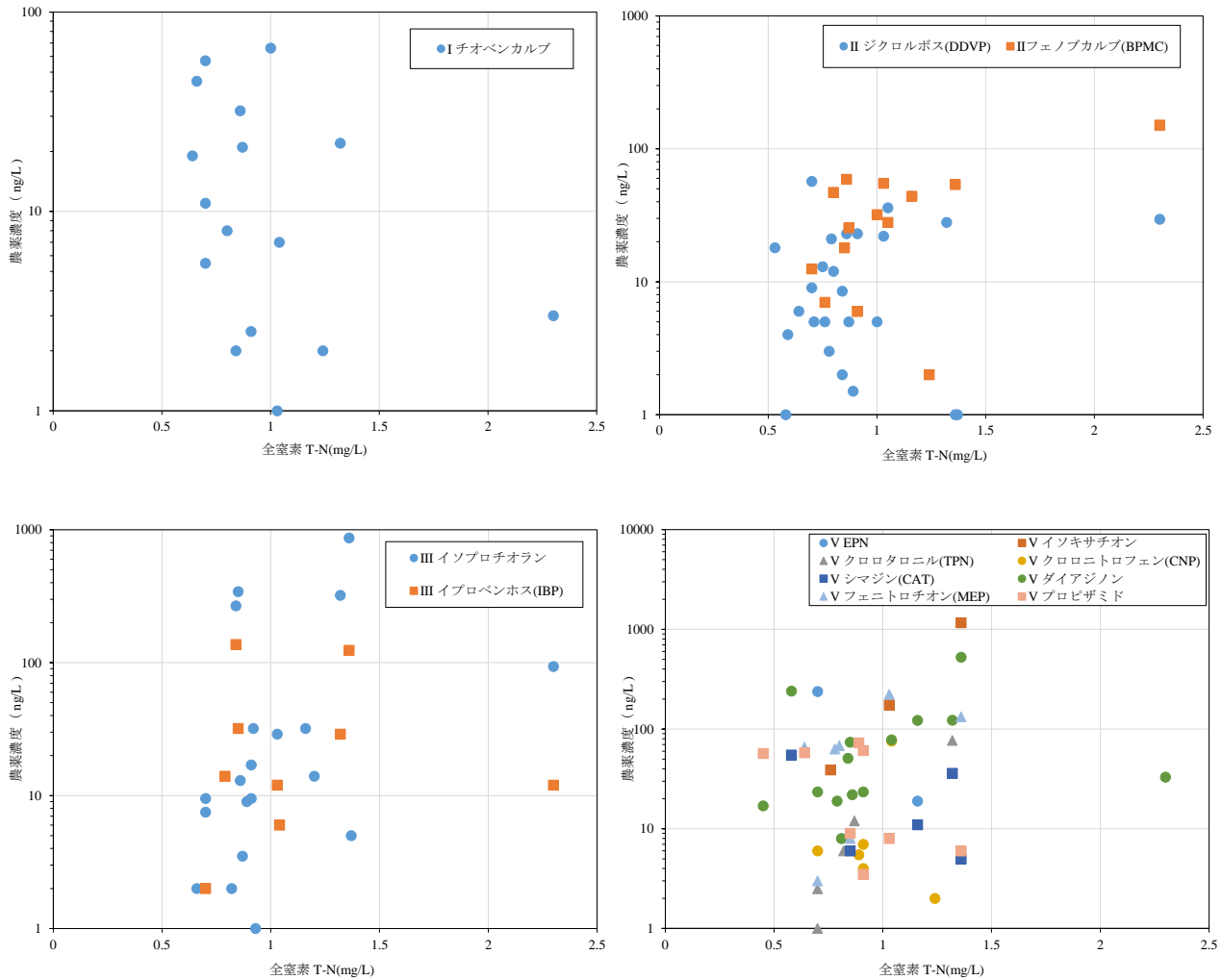


図 5-35 農薬濃度と信濃川全窒素 (T-N) との関係 : 1995 年調査

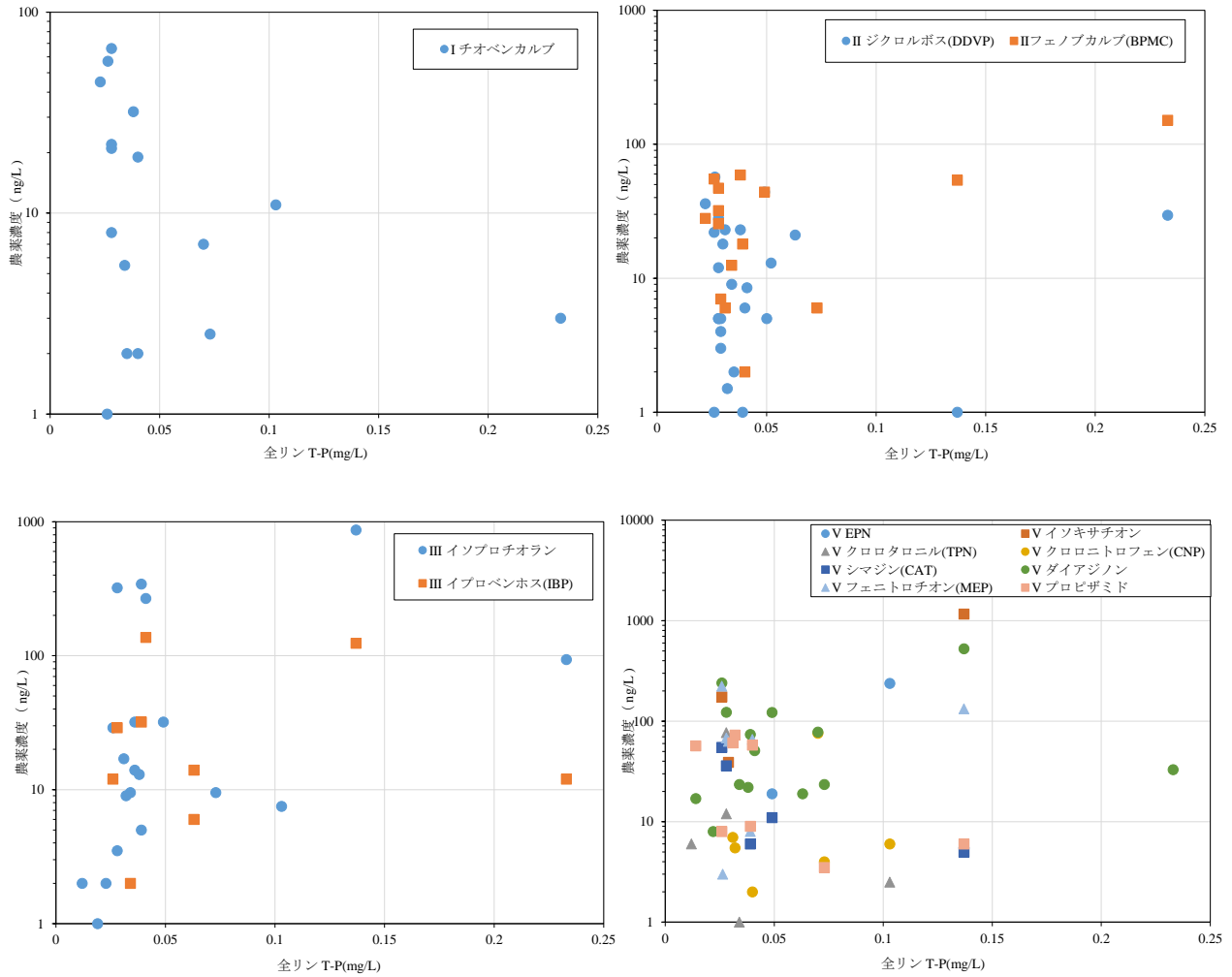


図 5-36 農薬濃度と信濃川全リン (T-P) との関係 : 1995 年調査

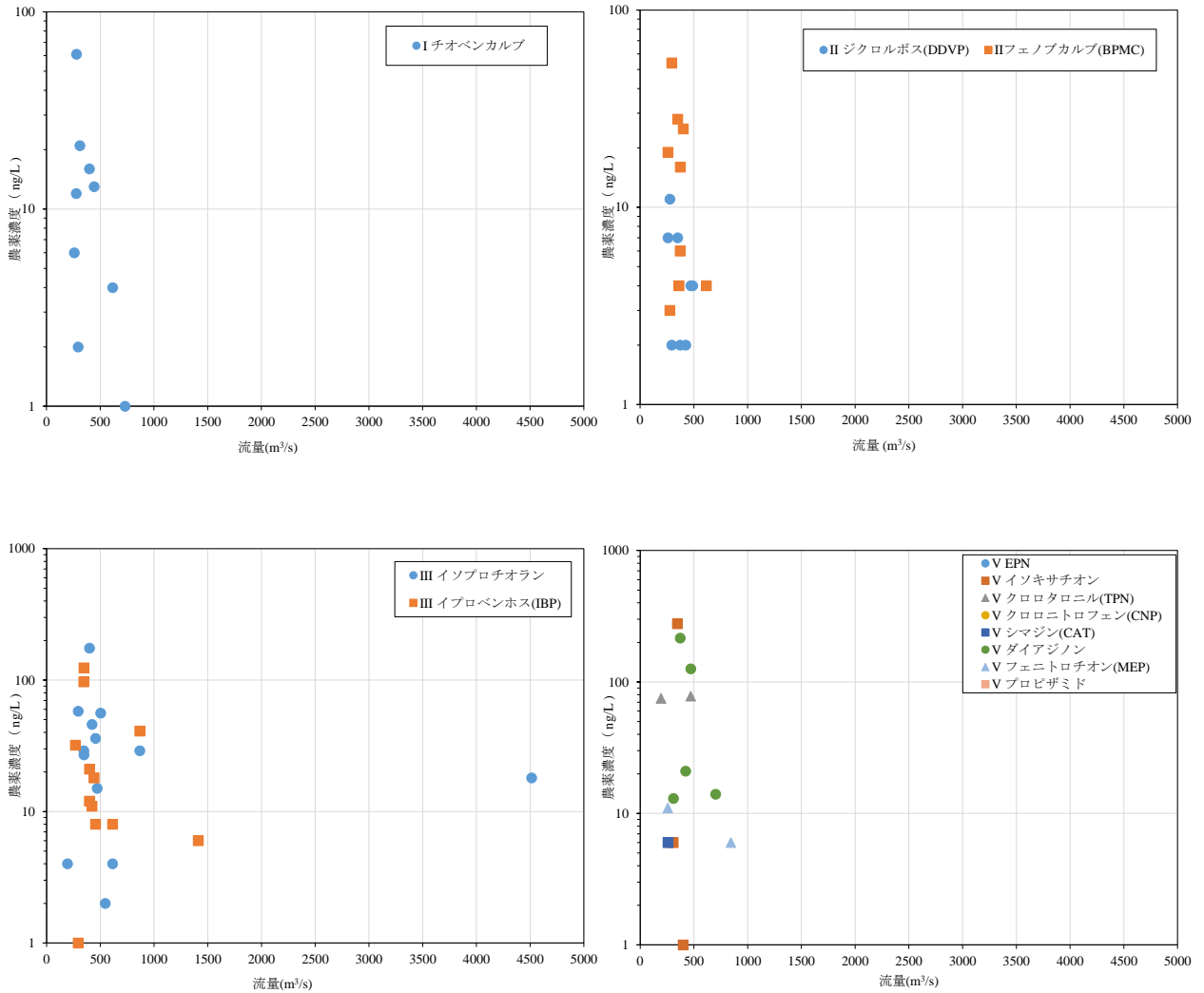


図 5-37 農薬濃度と阿賀野川流量との関係：1995 年調査



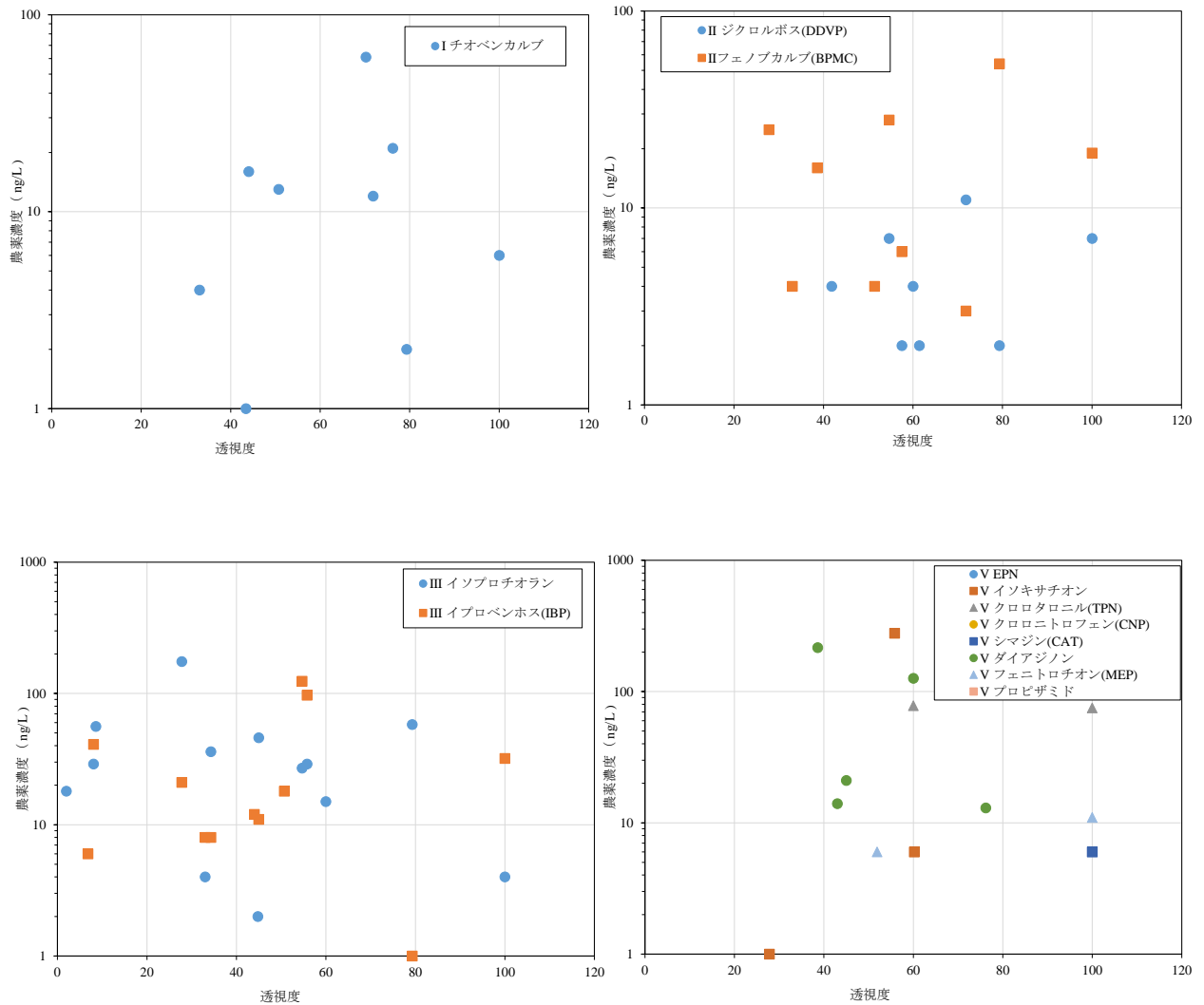


図 5-38 農薬濃度と阿賀野川透視度との関係：1995 年調査

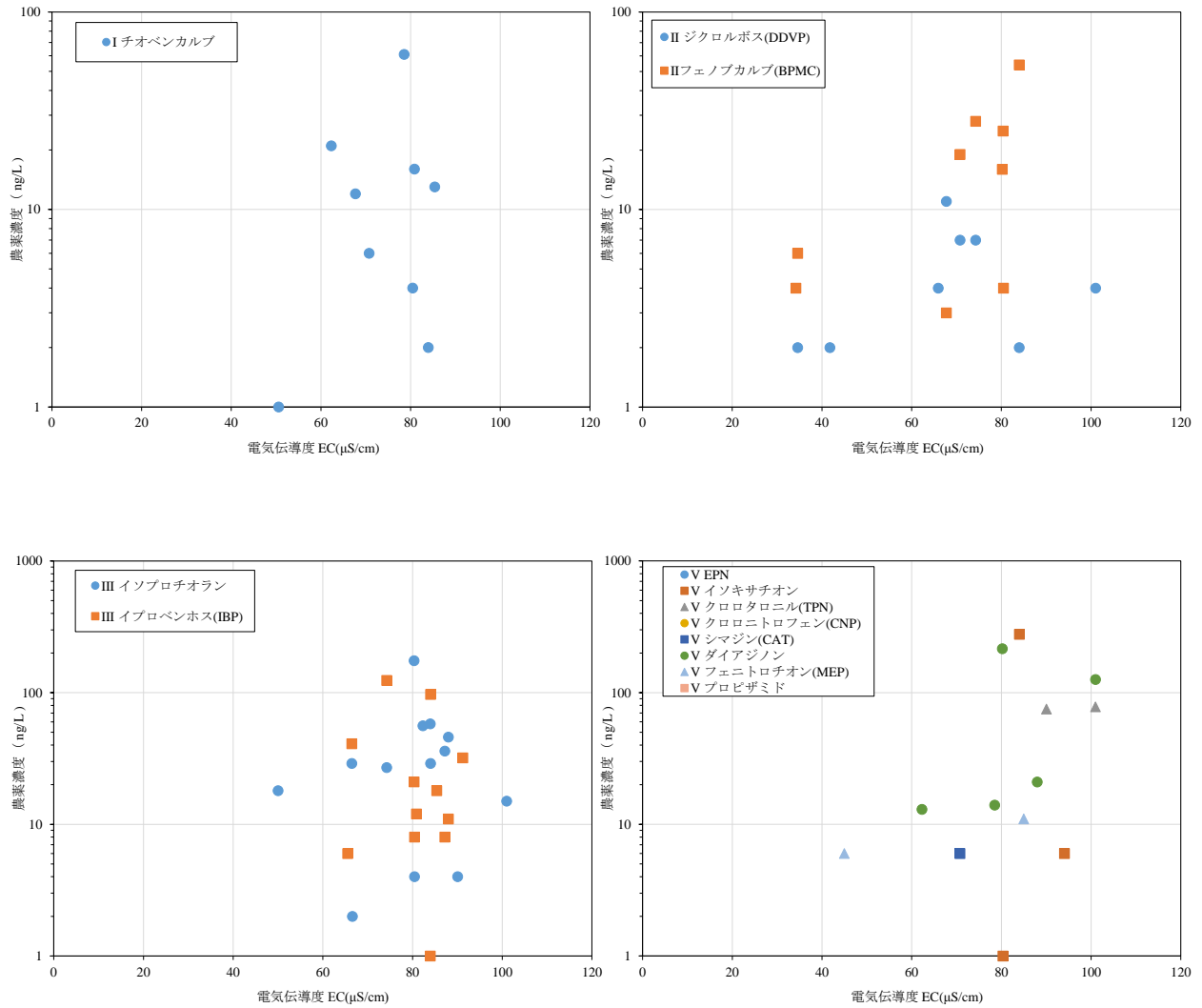


図 5-39 農薬濃度と阿賀野川電気伝導度 (EC) との関係 : 1995 年調査

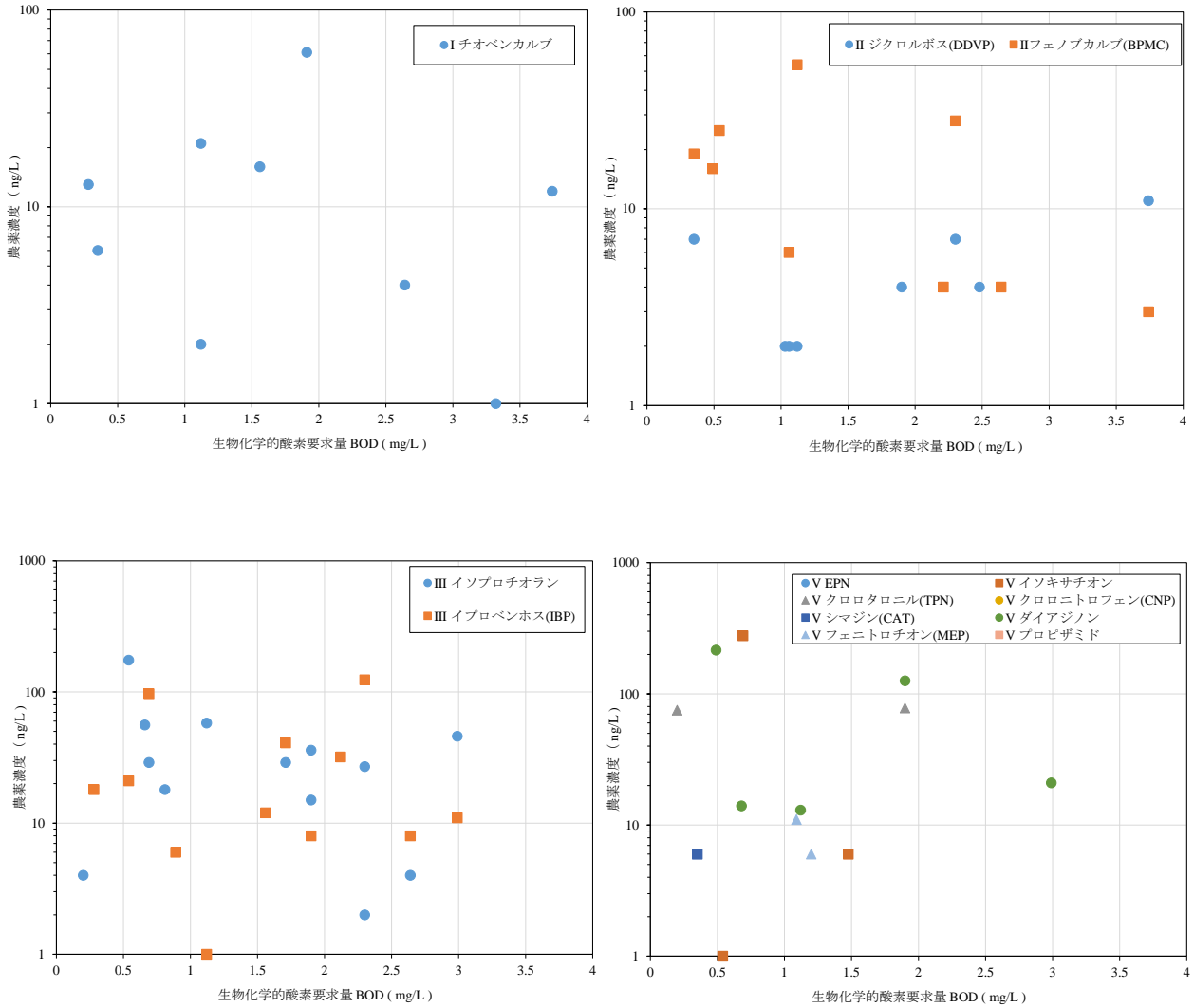


図 5-40 農薬濃度と阿賀野川生物化学的酸素要求量 (BOD) との関係 : 1995 年調査

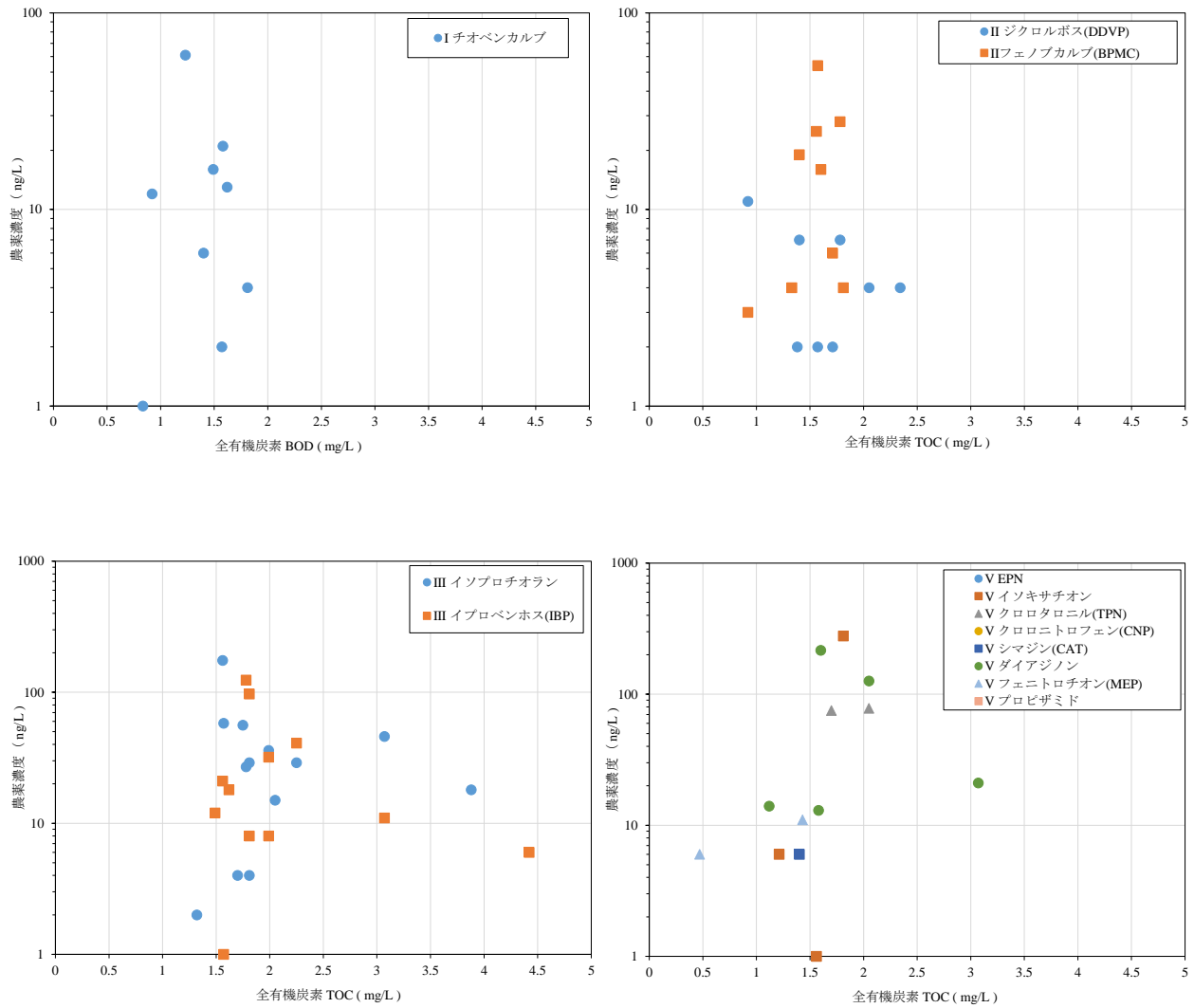


図 5-41 農薬濃度と阿賀野川全有機炭素 (TOC) との関係 : 1995 年調査

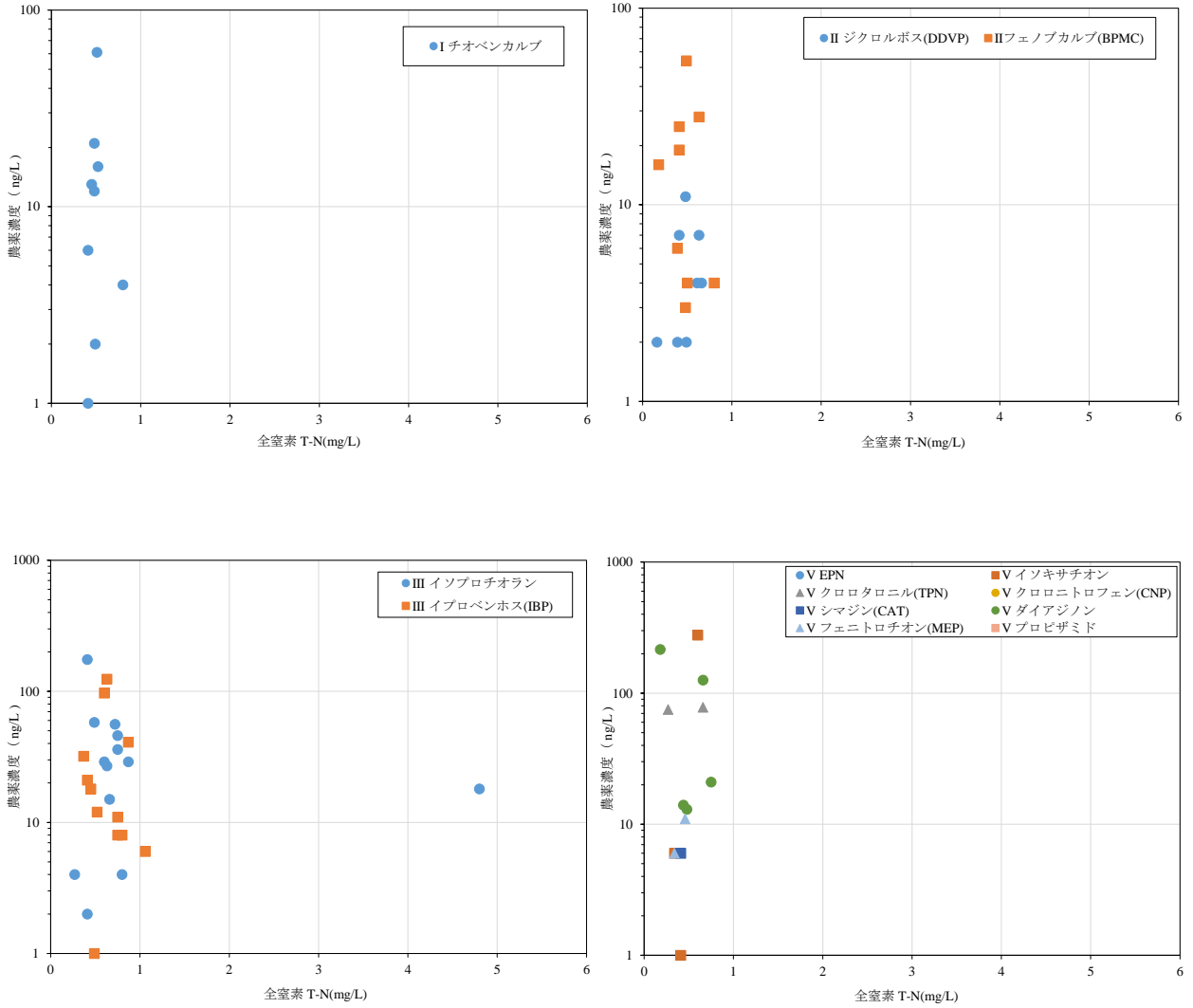


図 5-42 農薬濃度と阿賀野川全窒素 (T-N) との関係 : 1995 年調査

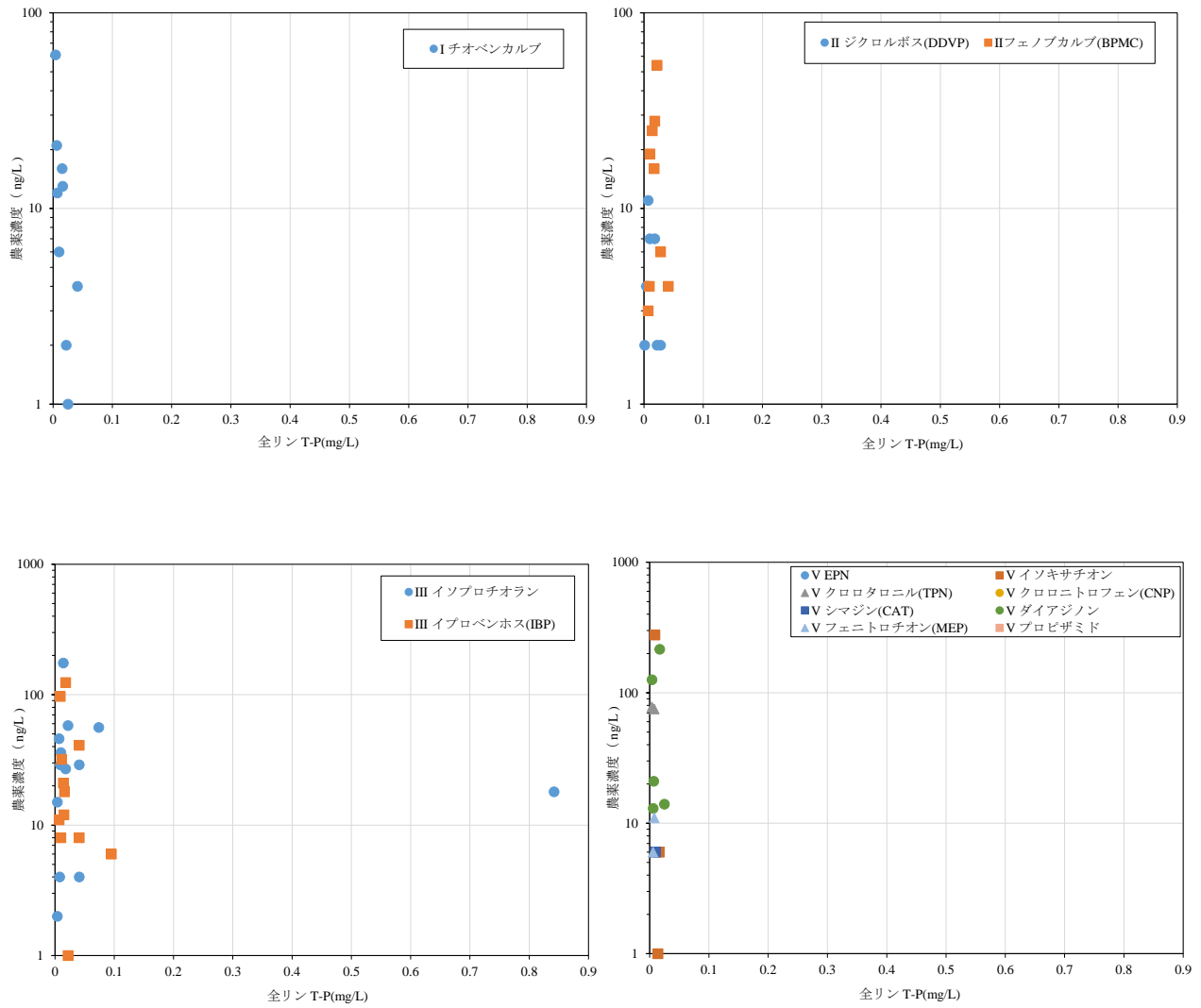


図 5-43 農薬濃度と阿賀野川全リン (T-P) との関係 : 1995 年調査

### 5.3.3 河川水中の農薬負荷量について

ここまで河川水、水道水中の農薬濃度について考察してきた。しかし河川水中の汚濁物質は、濃度はたとえ微量であっても降雨時総流出量としては多量に流出するため<sup>29)</sup>、負荷量は河川水中の農薬の動態を明らかにするために必要な指標である。特に本研究の対象である信濃川、阿賀野川は年間総流出量が日本で第1, 2の河川（信濃川 162 億 m<sup>3</sup>、阿賀野川 126m<sup>3</sup>）<sup>30)</sup>であることから、農薬の総流出量を知ることは非常に重要である。本章では負荷量と共に累積比率（累積総負荷量に占める調査日までの累積負荷量の割合）を求めて、農薬の河川への流出時期の推定を試みた。

#### 1) 負荷量の算出方法

負荷量は、1995, 2007 年調査で得られた信濃川、阿賀野川河川水中の農薬濃度と河川の日平均流量の積（式 5-3）から求めた。

$$L = C \cdot Q \quad \text{式 5-3}$$

ここで、

- L : 河川水中の農薬負荷量 (g/s)
- C : 1995, 2007 年調査における農薬濃度 (ng/L)
- Q : 日平均流量 (m<sup>3</sup>/s)

#### 2) 負荷量累積比率の算出方法

式 5-3 により算出された負荷量と流出時間との積を一年間（365 日、31, 536, 000s）足し合わせたものを年間総負荷量として式 5-4 を用いて算出した。農薬の流出時間は前後の調査日との中間点で囲まれる時間とした（図 5-8）。

$$W = \sum L \cdot t \quad \text{式 5-4}$$

ここで、

- W : 年間総負荷量
- L : 河川水中の農薬負荷量（式 5-2）
- t : 各負荷量に対応する流出時間（図 5-44）

式 5-4 で算出された年間総負荷量を 100% と設定して、それぞれの調査日までの累積負荷量と年間総負荷量の比を累積比率として算出し、農薬流出時期の推定を行った。

3日 調査日	4日	5日 調査日	6日	7日	8日 調査日
		5日の調査日に 対応する流出時間			

図 5-44 農薬流出時間の考え方

### 3) 水田除草剤の農薬負荷量と累積比率の変化

図 5-45 に信濃川，阿賀野川の流量及び農薬負荷量と累積比率の変化を示す。

阿賀野川の流量は 1995 年では 7 月中旬と 9 月中旬に，2007 年においては 6 月末と 9 月前半にそれぞれ大きなピークがあった。信濃川では 1995，2007 年共に 6～7 月の梅雨時期は若干流量が増加しているが，9 月のピークはあまり大きくなかった。信濃川の流量変化が阿賀野川に比べて小さい原因は，第 2 章に記した通り大河津分水路による流量調整によるものと考えられた。

表 5-2 で I 群（5 月上旬から 7 月中旬にかけて検出されたもの）に分類された 8 種の水田用除草剤（モリネート，シメトリン，エスプロカルブ，ジメタメトリン，メフェナセット，ブロモブチド，カフェンストローム及びチオベンカルブ）の 2007 年調査における負荷量変化では，6 月前半に一度負荷量のピークが存在した。その後 6 月末の流量増大時に負荷量が再度ピークを迎える農薬もあったが，累積比率では多くの農薬が 6 月前半までに総流出負荷量の 40%以上を流出させていた。この流出は流量の増大を伴っていないことから，降雨時流出ではなく中干しによる落水が原因と考えられた。また累積比率の変化から，I 類に分類された水田用除草剤は信濃川，阿賀野川共に 7 月下旬までに 80%以上が流出しており，9 月の流量増大時にほとんど流出していなかった。

次に，II 群（5 月中旬から 9 月にかけて検出されたもの）に分類された BPMC 及び DDVP の 2007 年における農薬負荷量の変化を見ると，6 月前半から負荷量が増え始め 6 月末の流量増大時に一度ピークを迎えその後低下するが 9 月に負荷量の増加が見られた。これらの負荷量増加時期は流量ピーク時期と重なっており，II 類に分類された殺虫剤の河川への流出は降雨による表面流去が主要な要因であると考えられた。また，9 月になると稲刈り準備のために田面水は完全に落水されるが，特に BPMC は水田での使用が多いことから水田からの排水による影響も含まれると考えられた。累積比率を見ると最初の負荷量のピークで総流出負荷量の 40～60%が流出し，9 月末にはほぼ全量が流出することが分かった。

III 群（6 月上旬から 9 月にかけて検出されたもの）に分類された殺菌剤（イソプロチオラン，フルトラニル，ピロキロン，フサライド及び IBP）について負荷量の変化を見ると，1995 年の IBP 以外の殺菌剤では 6 月から負荷量が増加し始め，いもち病やウンカなどの防除のための散布が行われる 7，8 月に負荷量は大きく増加しており，累積比率では 7 月初旬～8 月末の間に 40～80%が流出していた。河川流量では 8 月では増減はあるが大きなピークは見られず，またこの時



期の水田では水位調整のための排水はあるが、中干しのように完全な落水は行われない。このことから殺菌剤の流出は、降雨によるものと共に散布時による河川への流出が大きな要因であることが示された。1995年のIBPは6～8月初旬に80%が流出していた。これはIBPを含む製剤（主にキタジンP剤）にいもち病の予防効果があり、発病前処理により長期にわたり防除効果を発揮する<sup>31)</sup>ことから出穂前に施用されることが多く、他の殺菌剤に比べ早い時期に使用されるため、1995年7月の流量増大時に河川へ流出したと考えられた。川村<sup>32)</sup>は淀川流域における農薬負荷量の累積比率を算出して流出時期を推定したところ、水田用除草剤のプロモブチド、シメトリンは6月中旬から7月上旬に、殺菌剤ピロキロンは7月下旬から9月上旬に散布された農薬の大半が流出していると述べており、本研究の結果もほぼ一致した。

IV群（調査期間を通して検出されたもの）にはDBNのみを分類したが、2007年におけるDBNの負荷量は河川流量増加時である6月末に大きく増加していた。DBNは非農耕地を中心に使用される除草剤であることから、散布されたDBNが降雨による表面流去により河川へ流出していることが示された。しかし9月の河川流量増加時にはDBNの大きな負荷量増加は見られず、信濃川において12月に大きく増加していた。このことからDBNは通年散布されるが、特に6月と12月頃にまとまった散布時期<sup>33)34)</sup>があり、散布されたDBNは多くが散布時に直ちに流出したと推察された。累積比率を見ると、7月初旬までに40～50%が流出し12月末に約90%に達することが分かった。

検出頻度が低いV群に分類された農薬は負荷量においても一定の傾向がみられなかった。

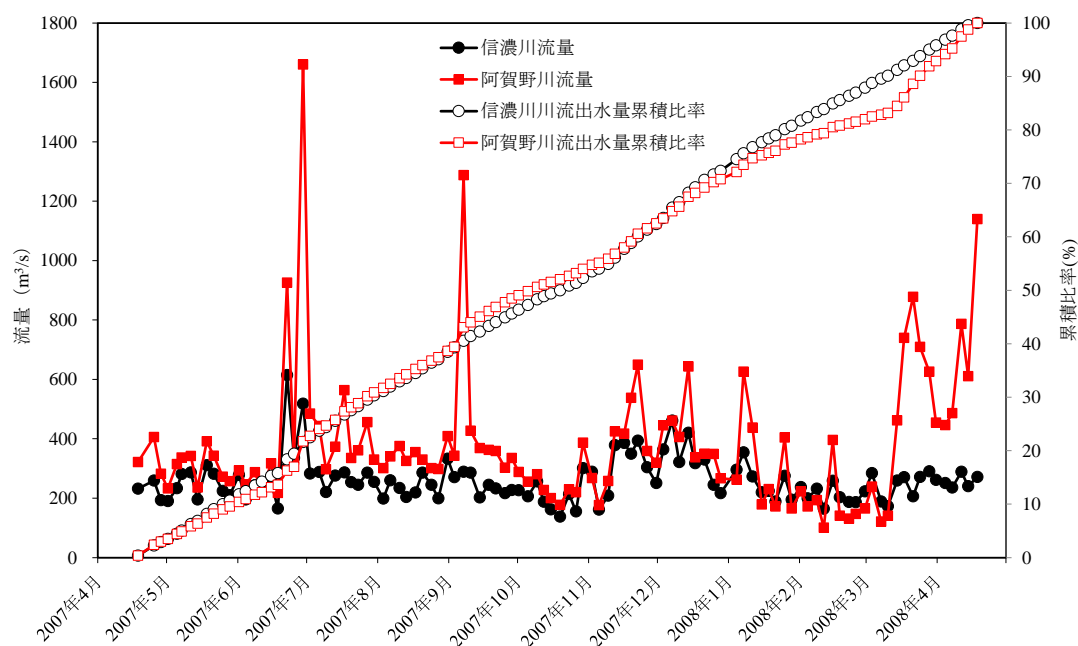


図 5-45 2007 年調査における信濃川，阿賀野川流量と累積比率の変化

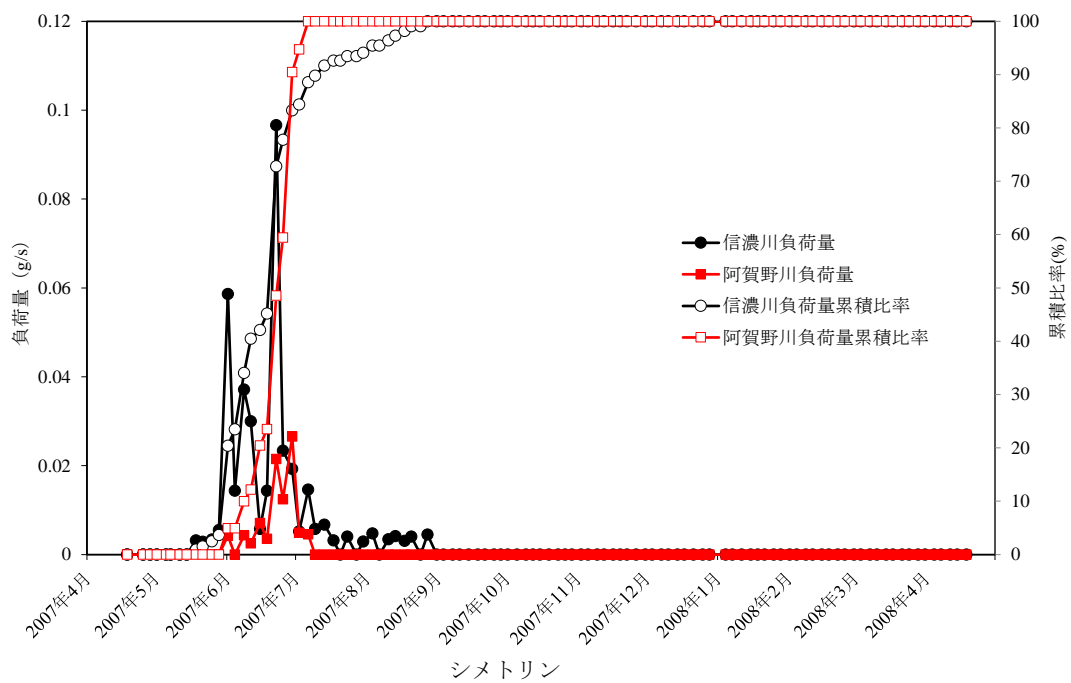
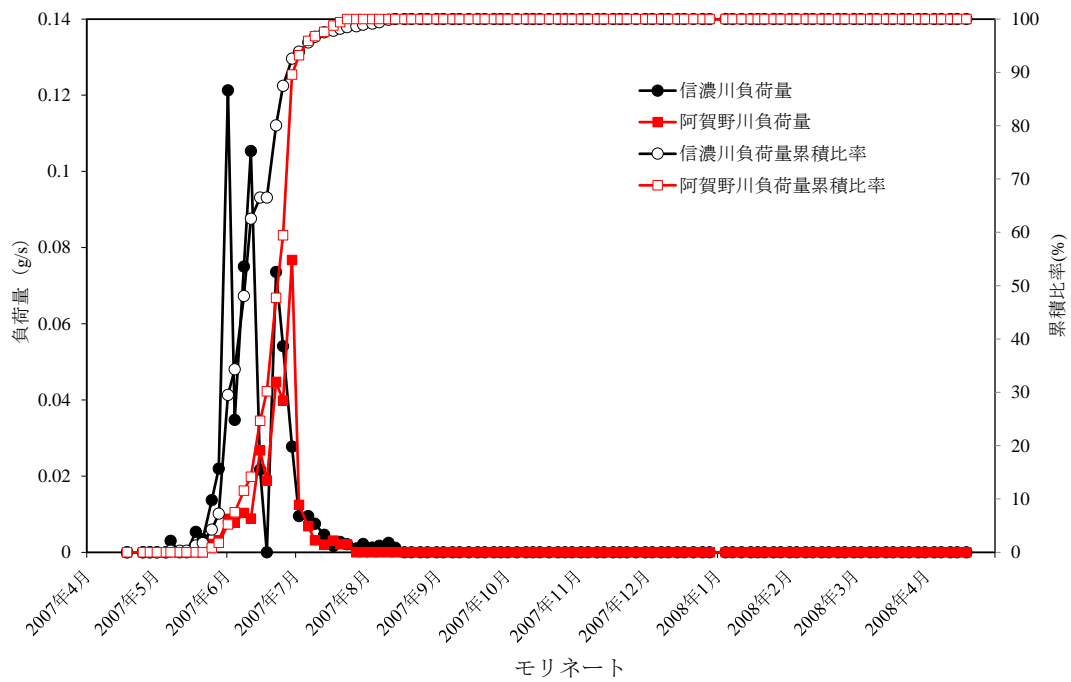


図 5-46 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (1 群)

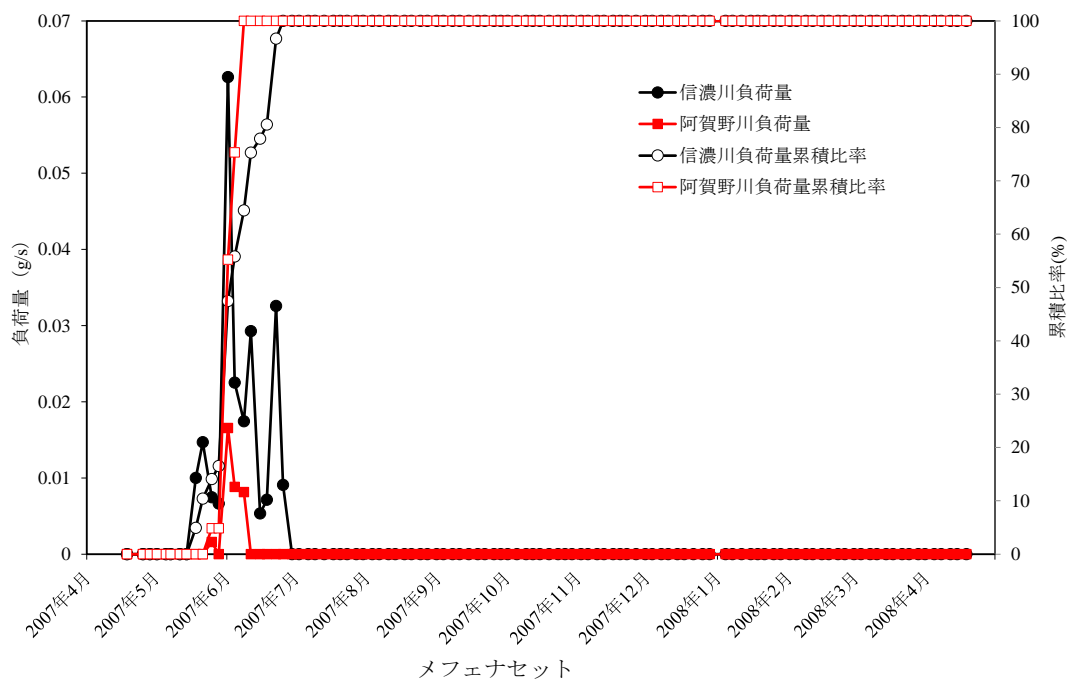
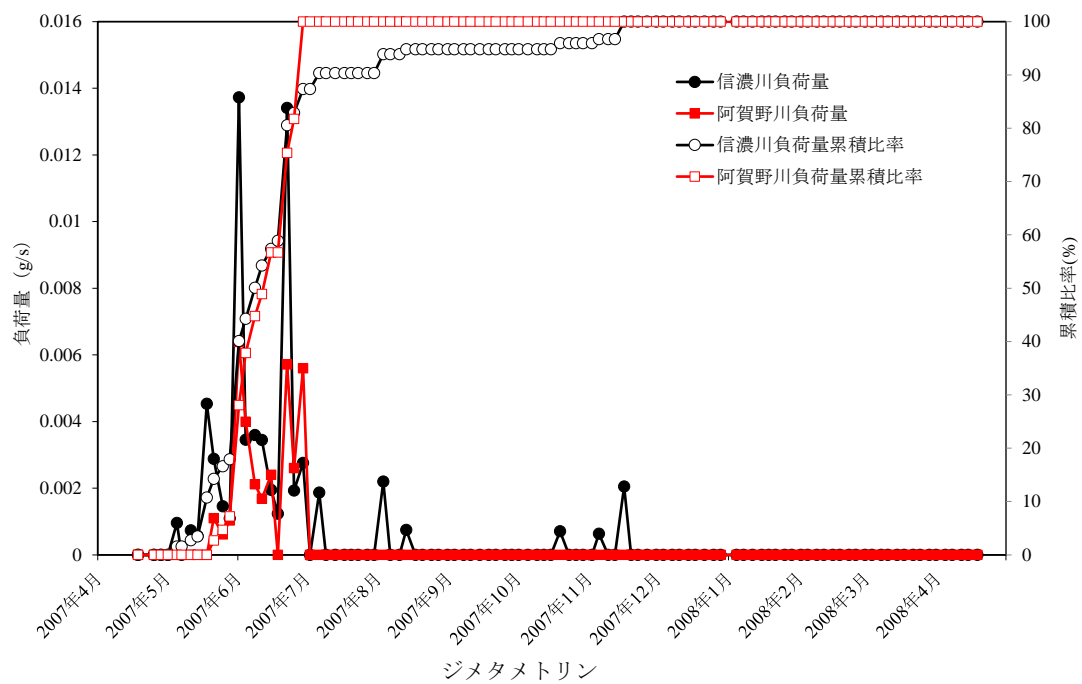


図 5-46 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (I 群) 続き

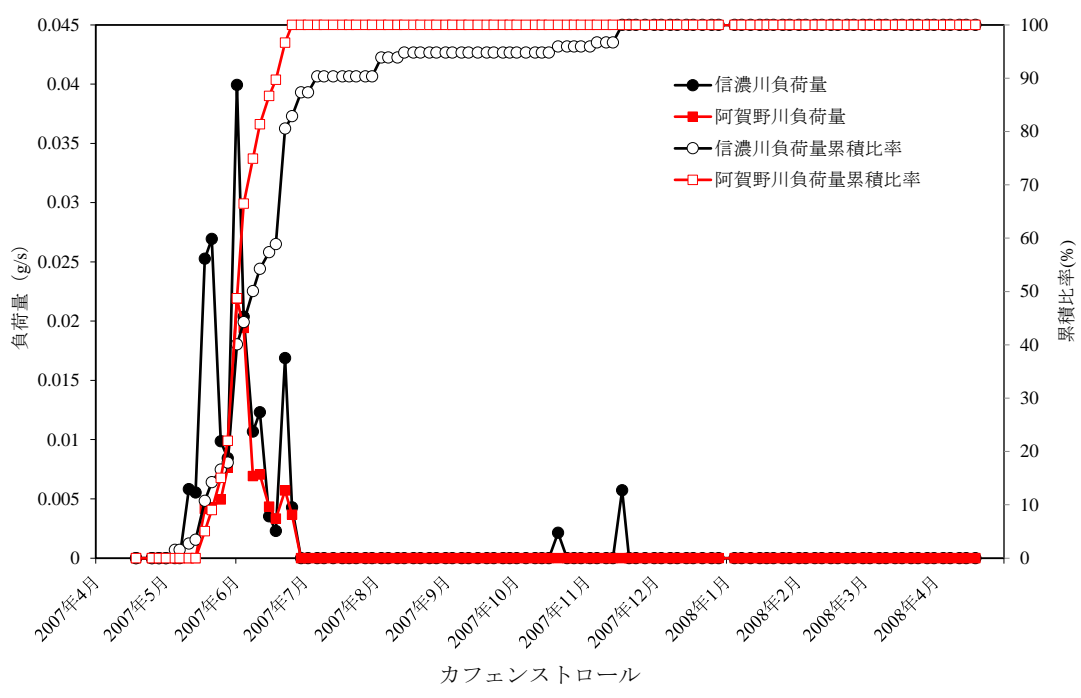
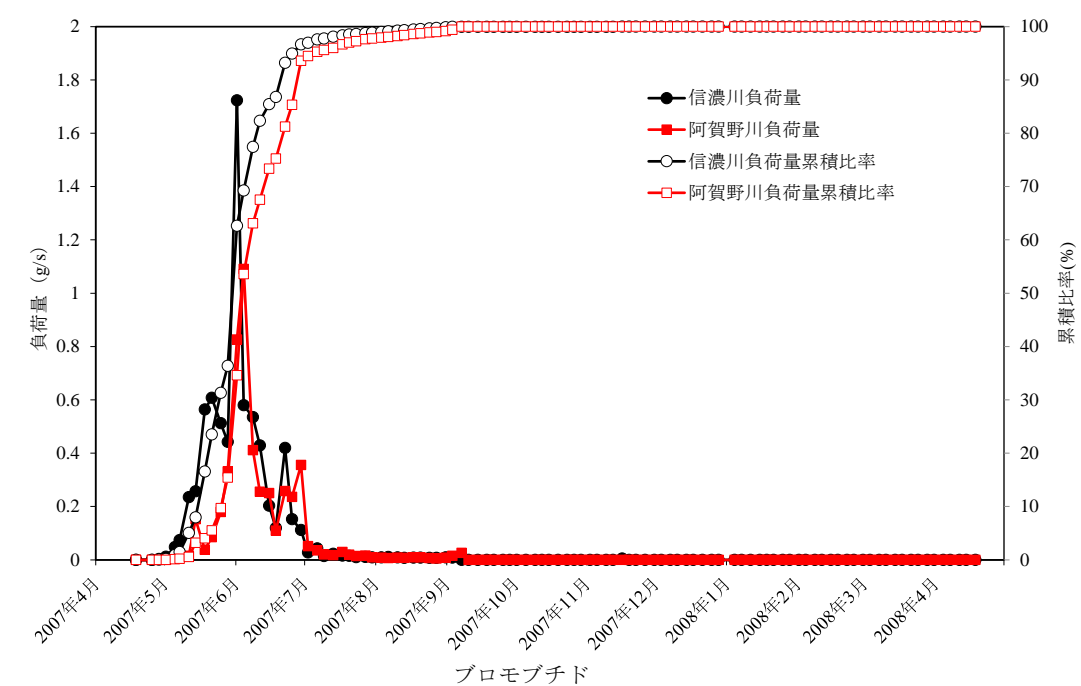


図 5-46 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (I 群) 続き

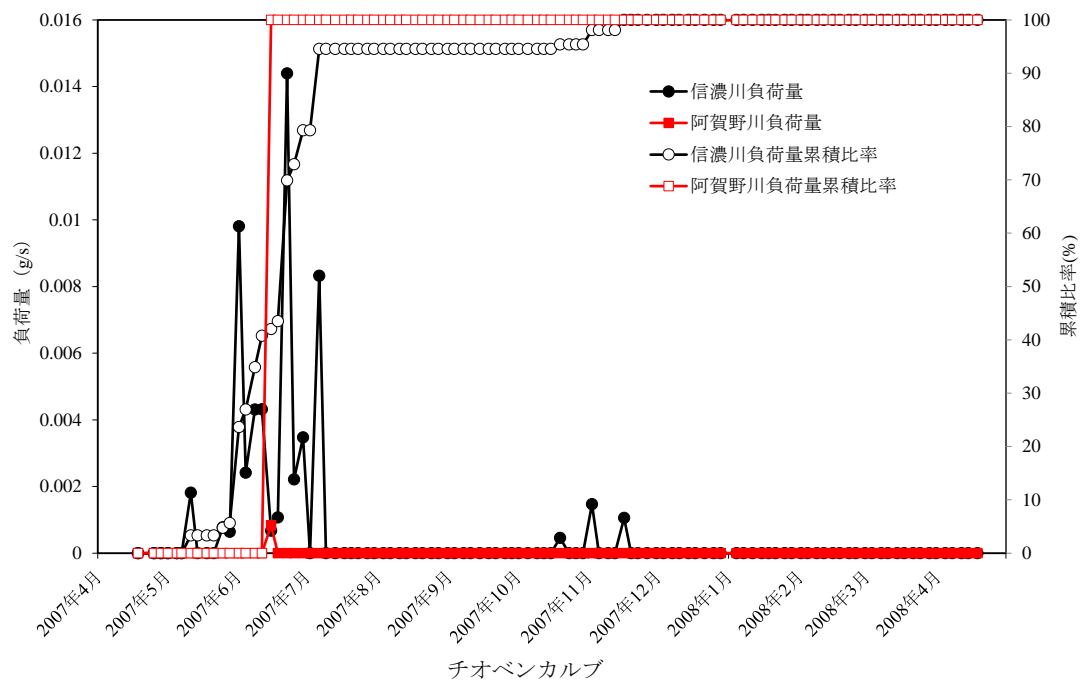
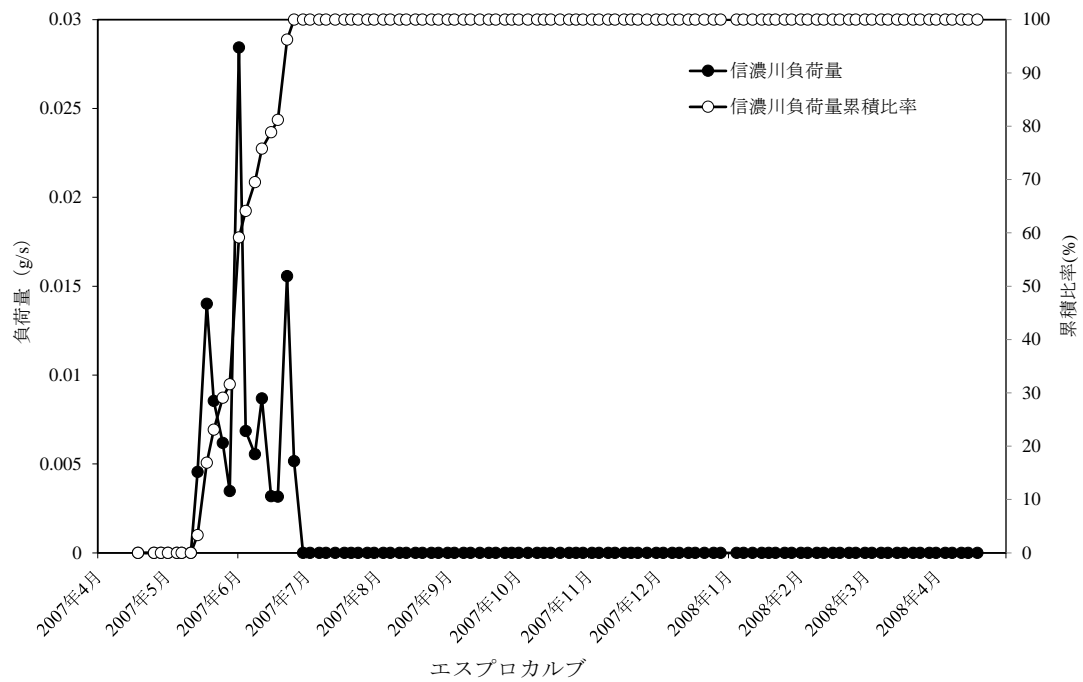


図 5-46 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (I 群) 続き

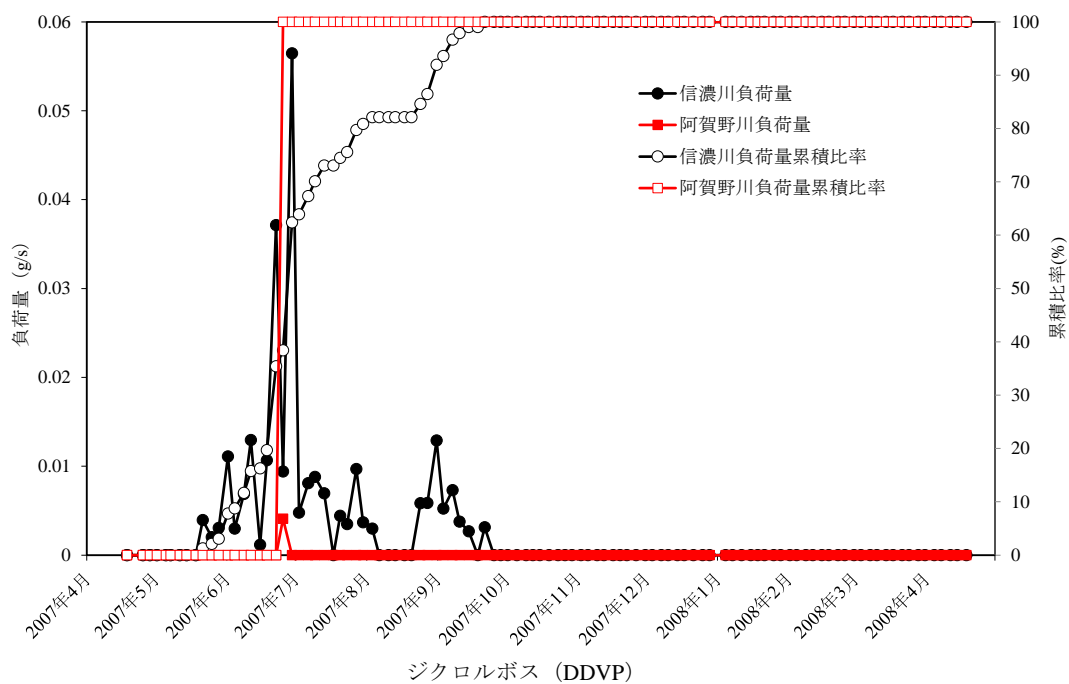
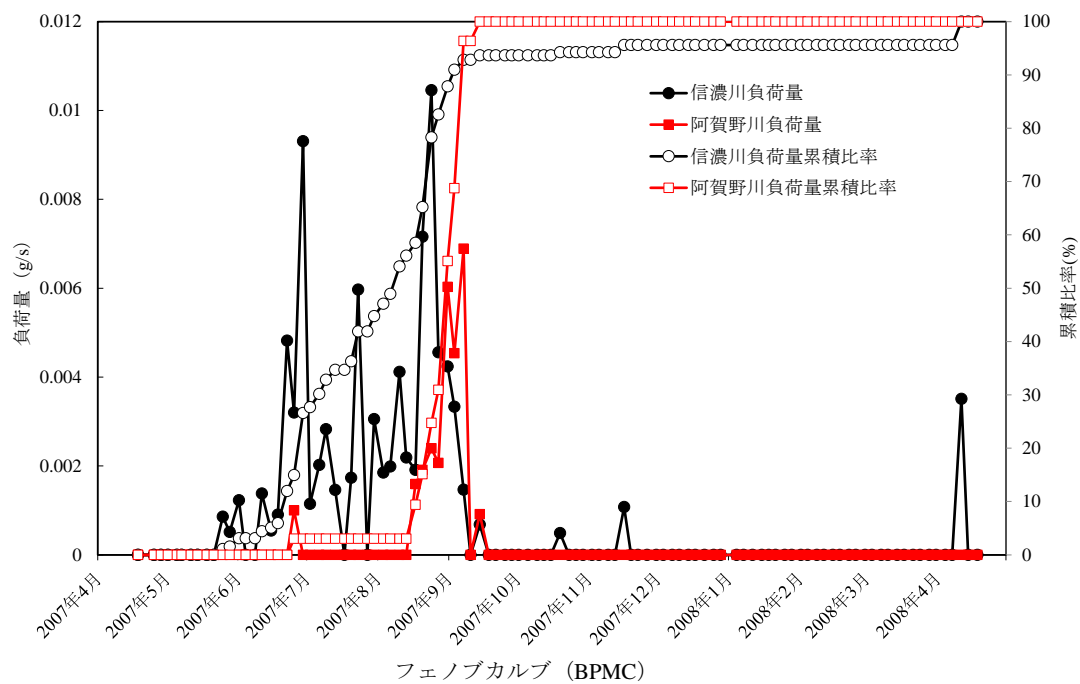


図 5-47 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (II 群)

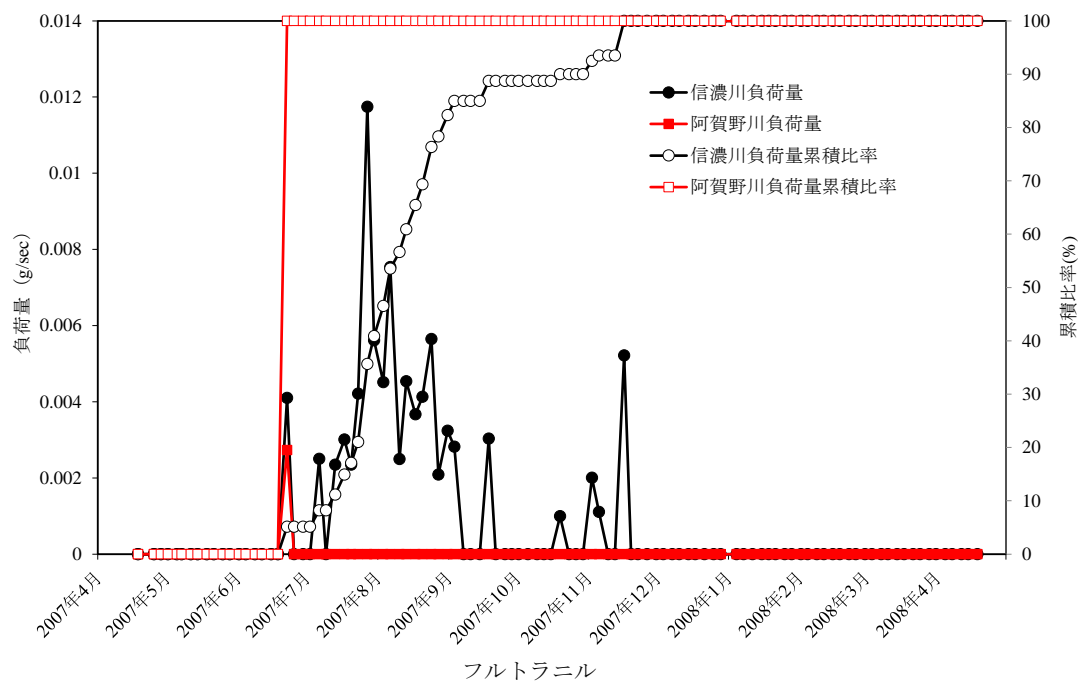
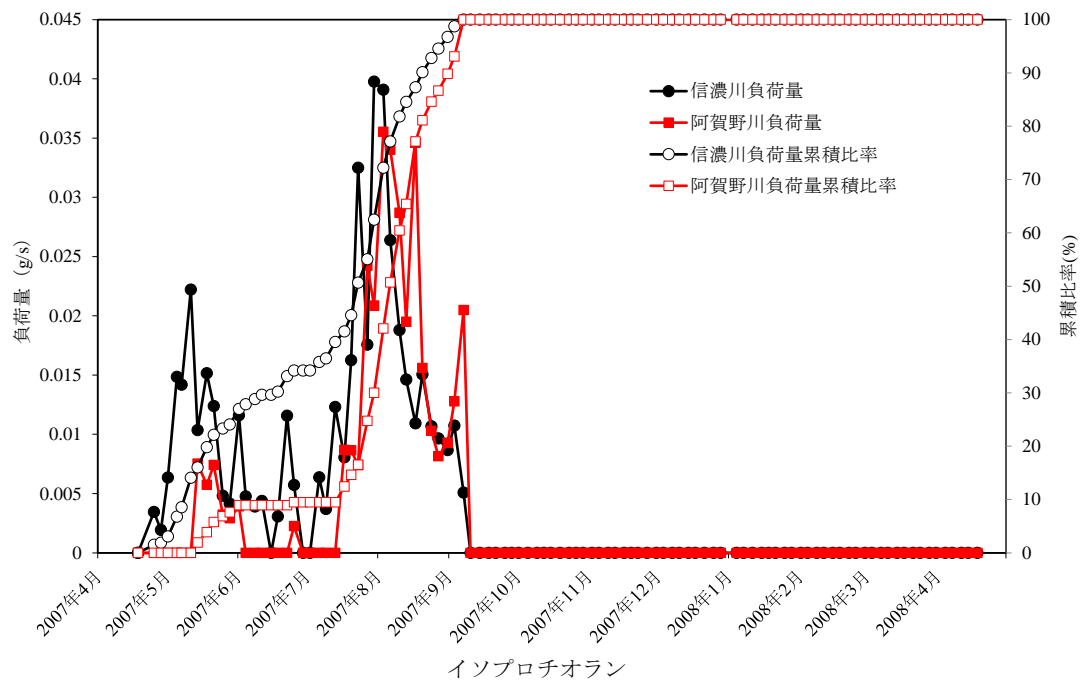


図 5-48 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (III 群)

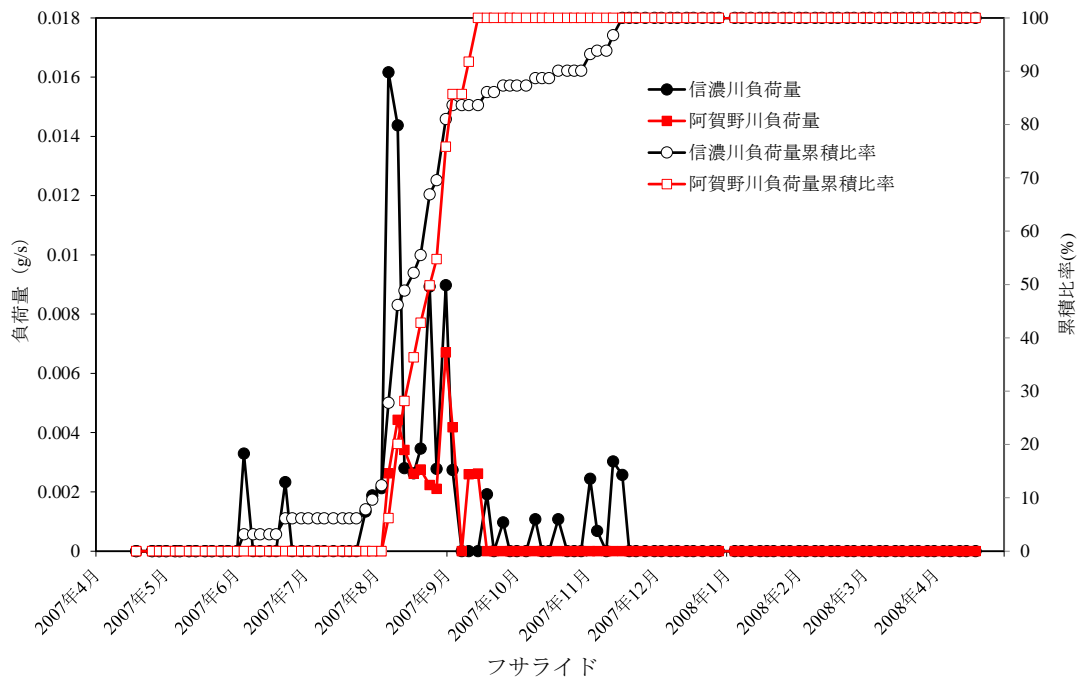
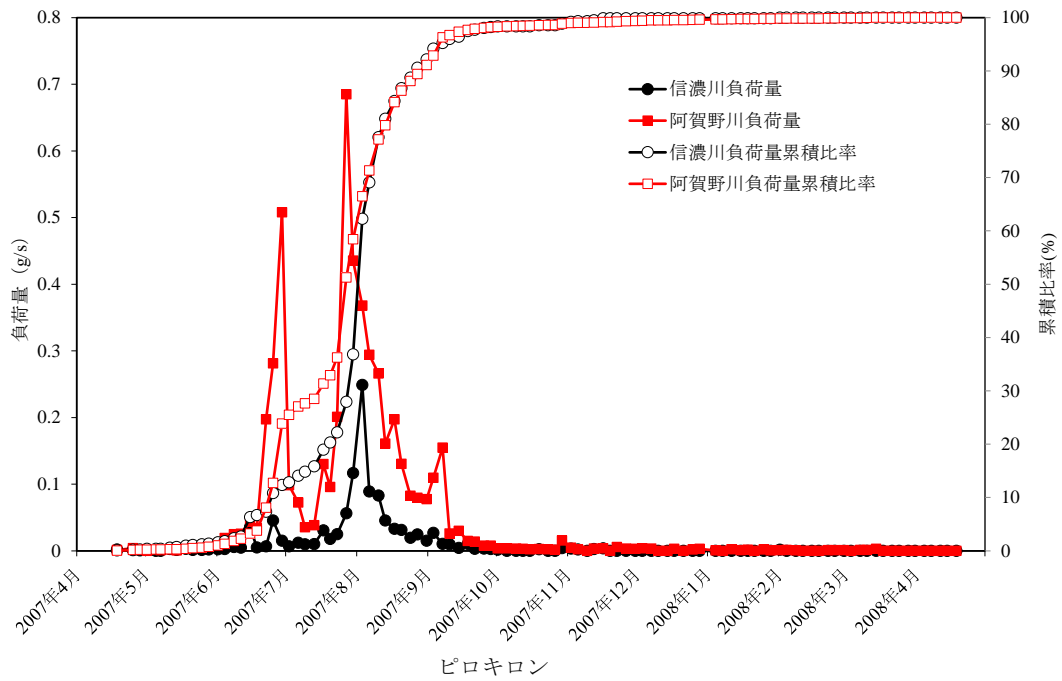


図 5-48 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (III 群) 続き



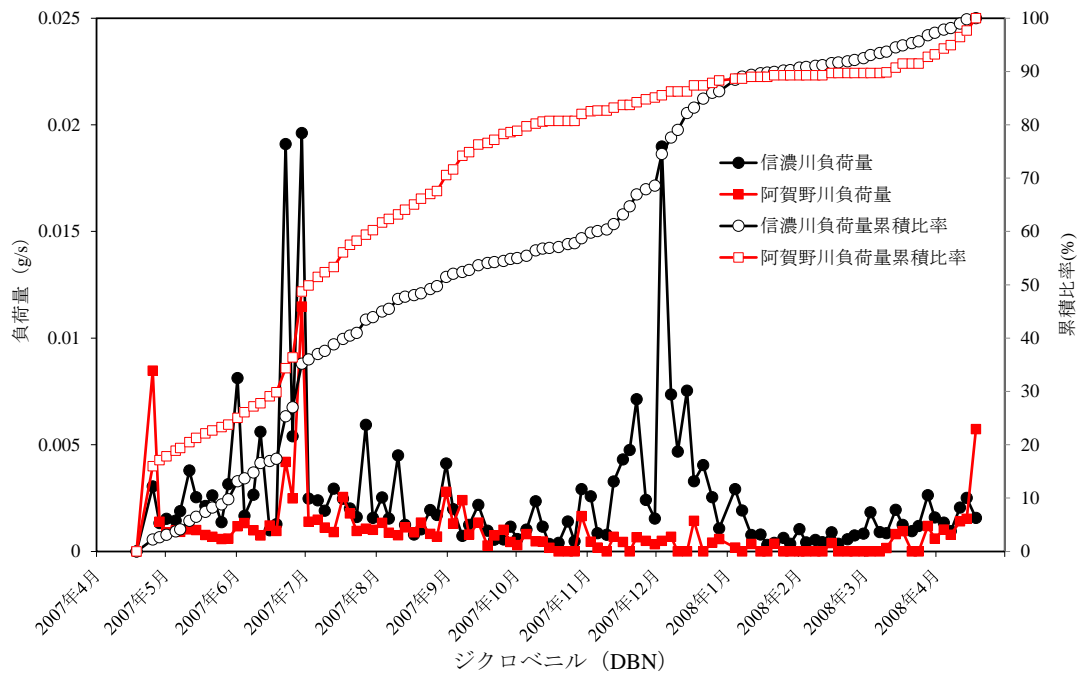


図 5-49 2007 年調査における農業負荷量と累積比率の変化 (IV 群)

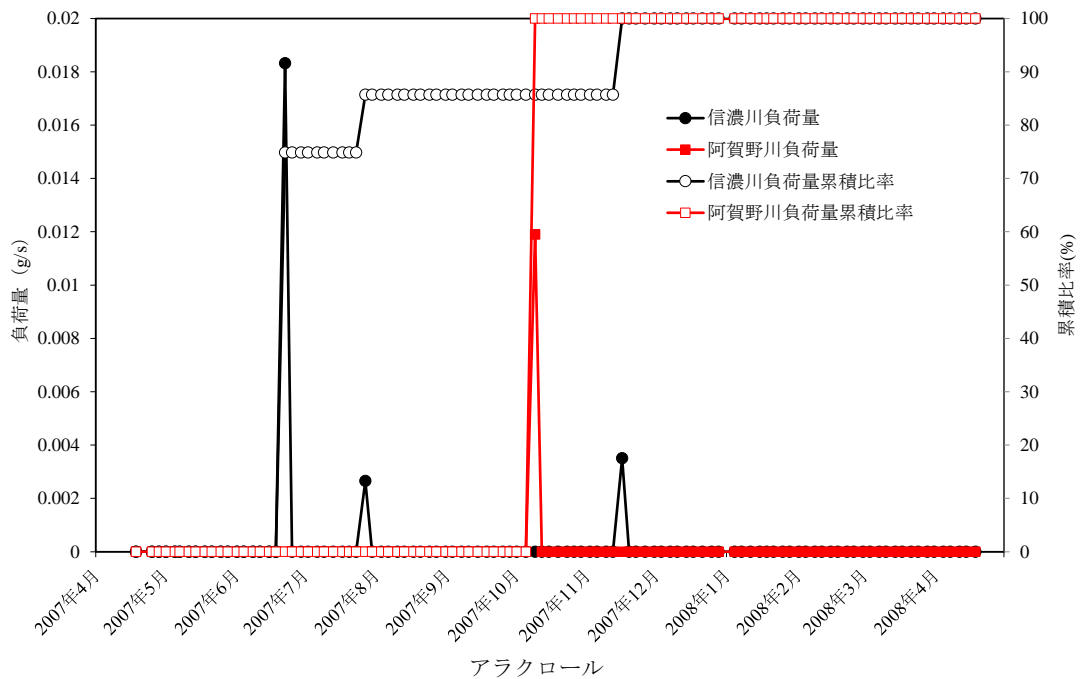


図 5-50 2007 年調査における農業負荷量と累積比率の変化 (V 群)

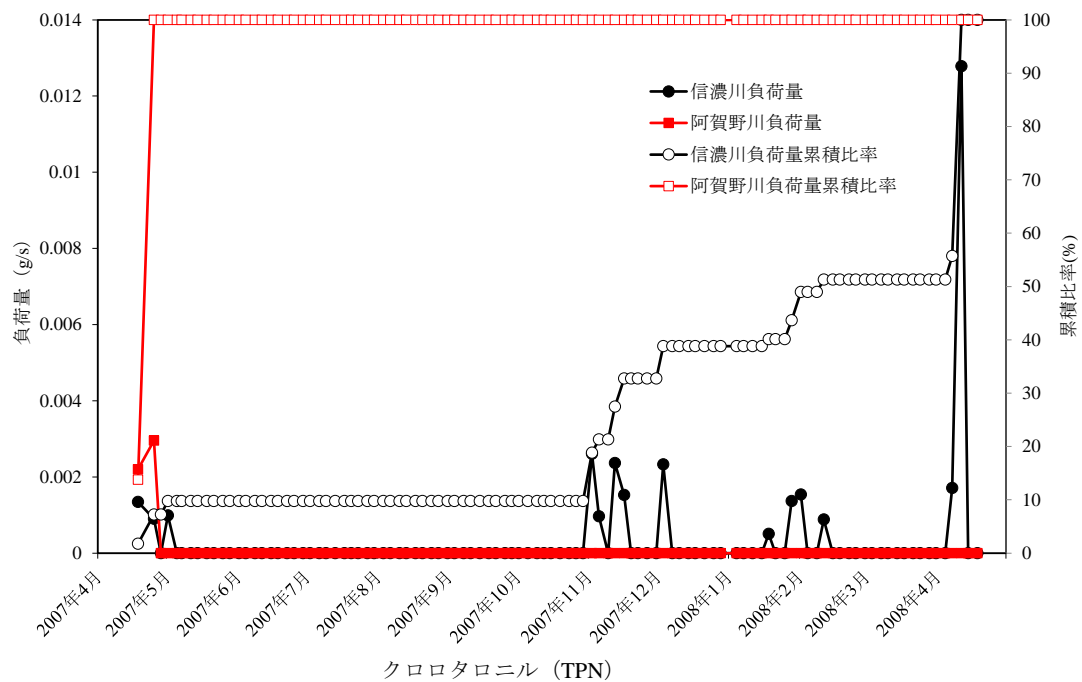
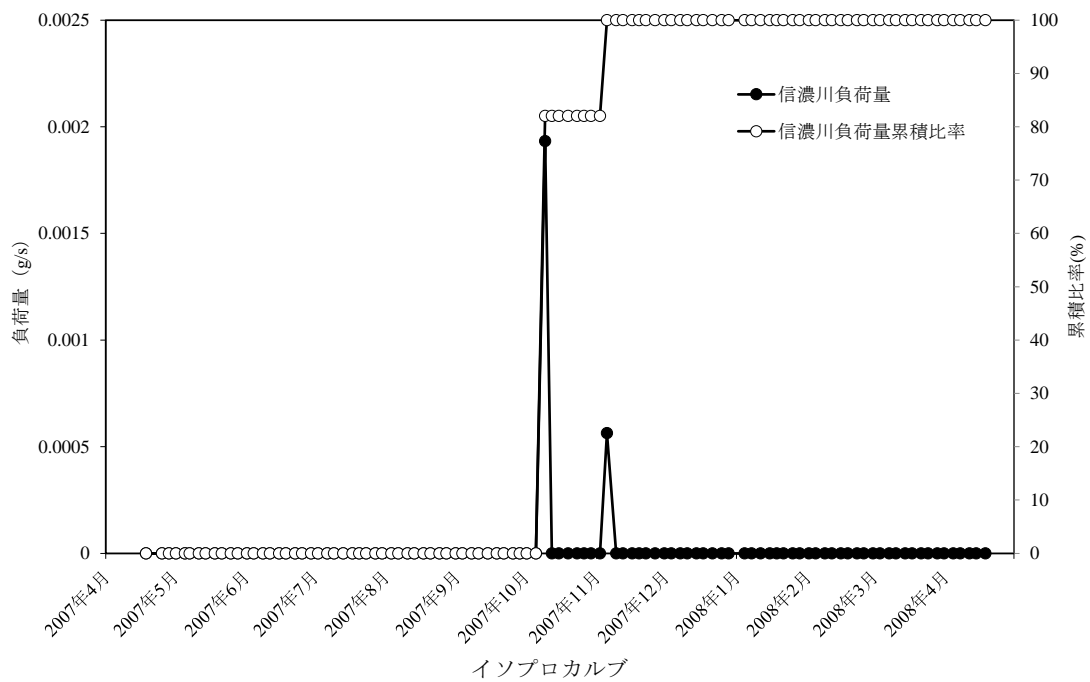


図 5-50 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (V 群) 続き

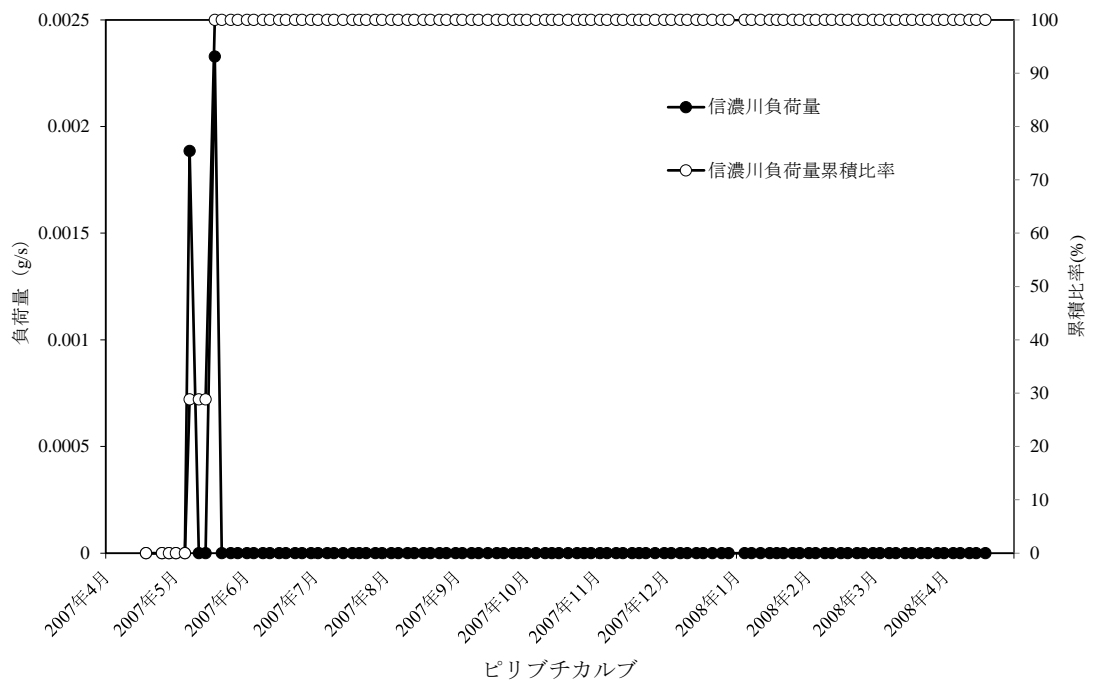
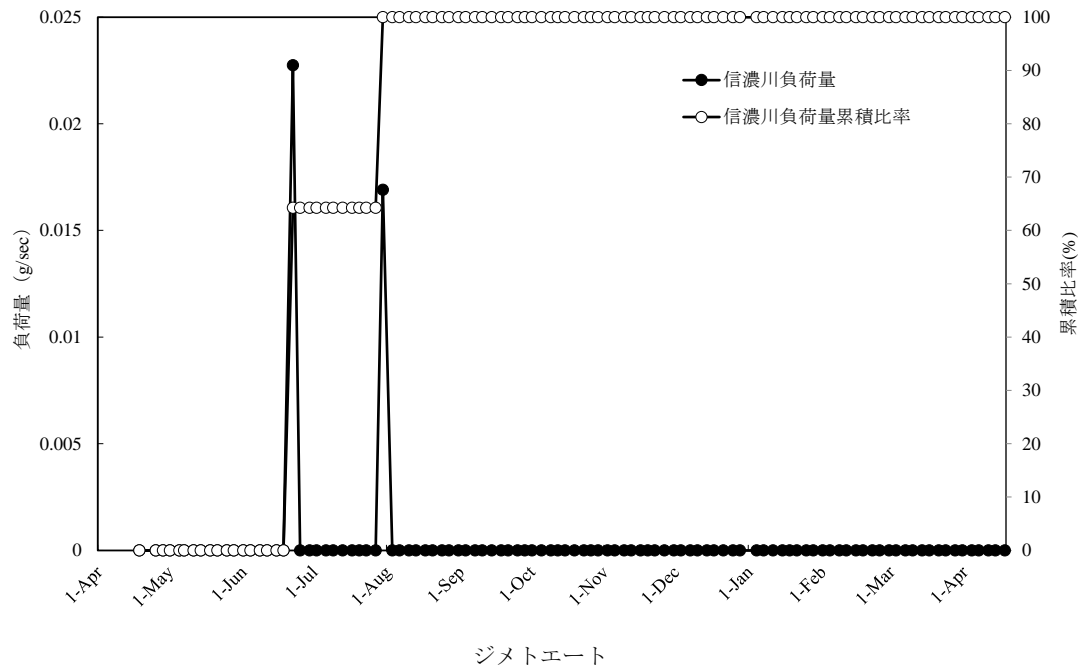


図 5-50 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (V 群) 続き

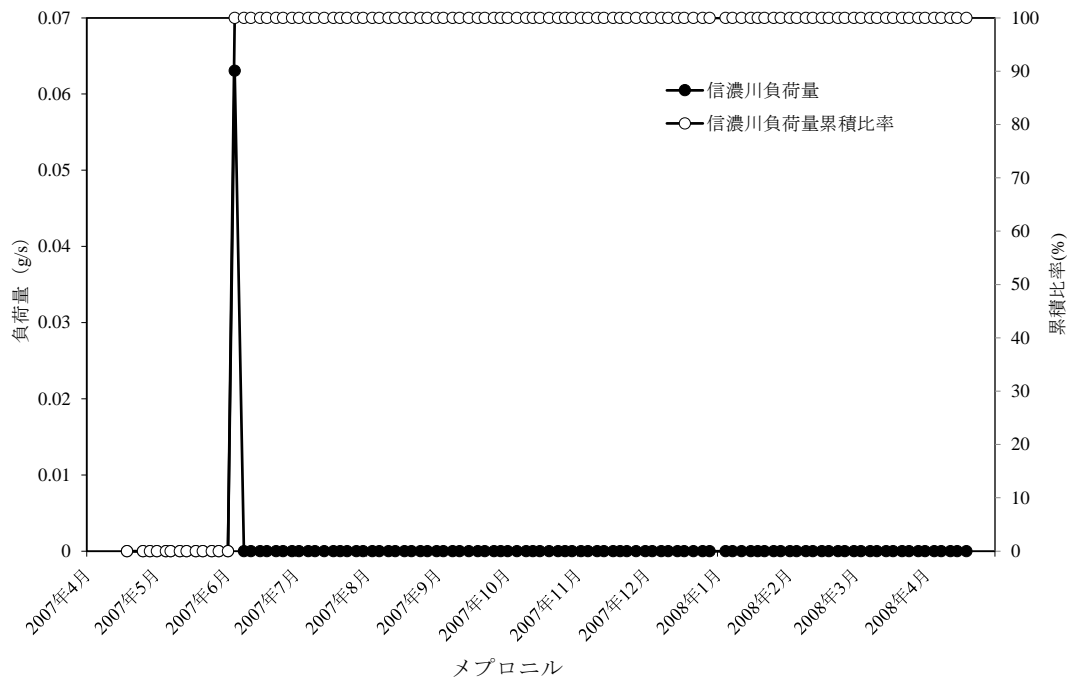
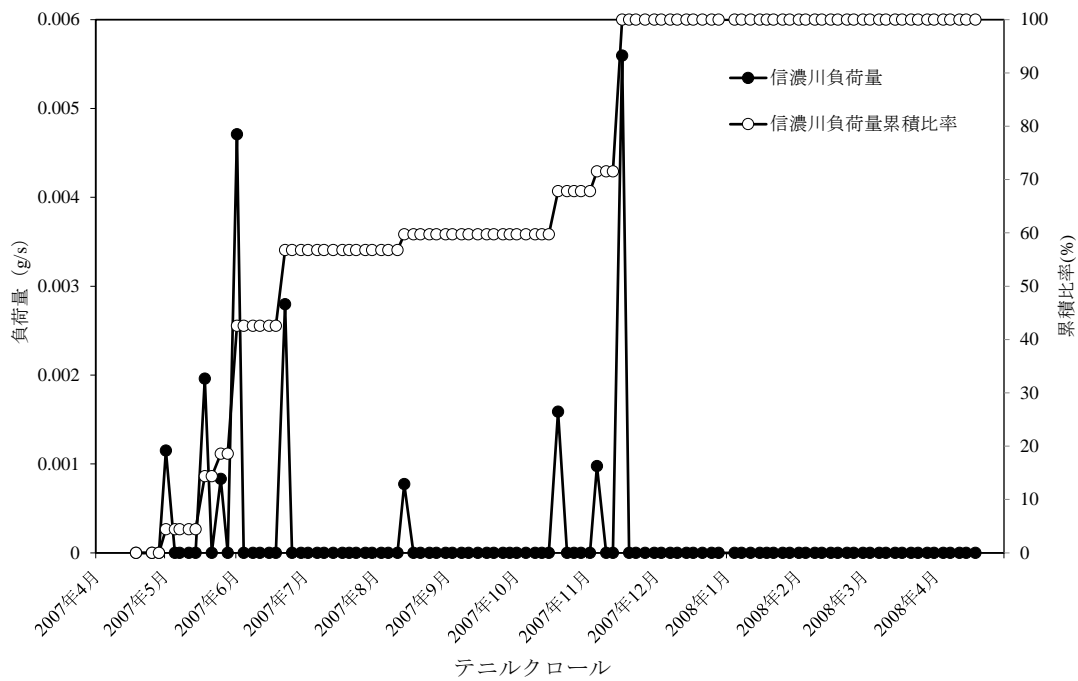


図 5-50 2007 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (V 群) 続き

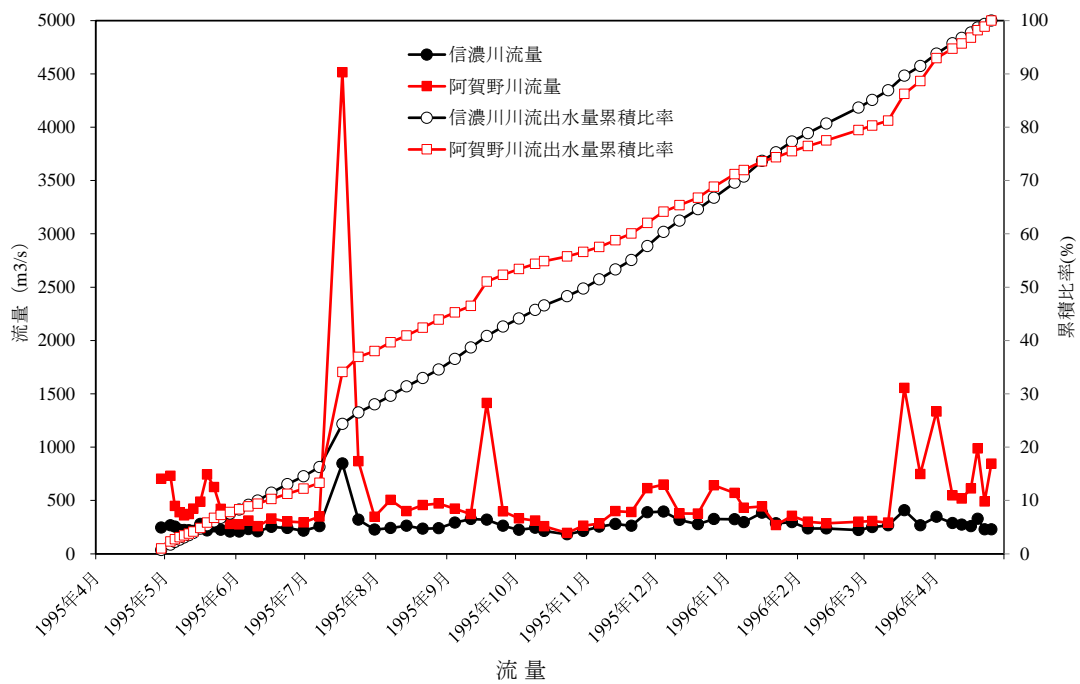


図 5-51 1995 年調査における信濃川，阿賀野川流量と累積比率の変化

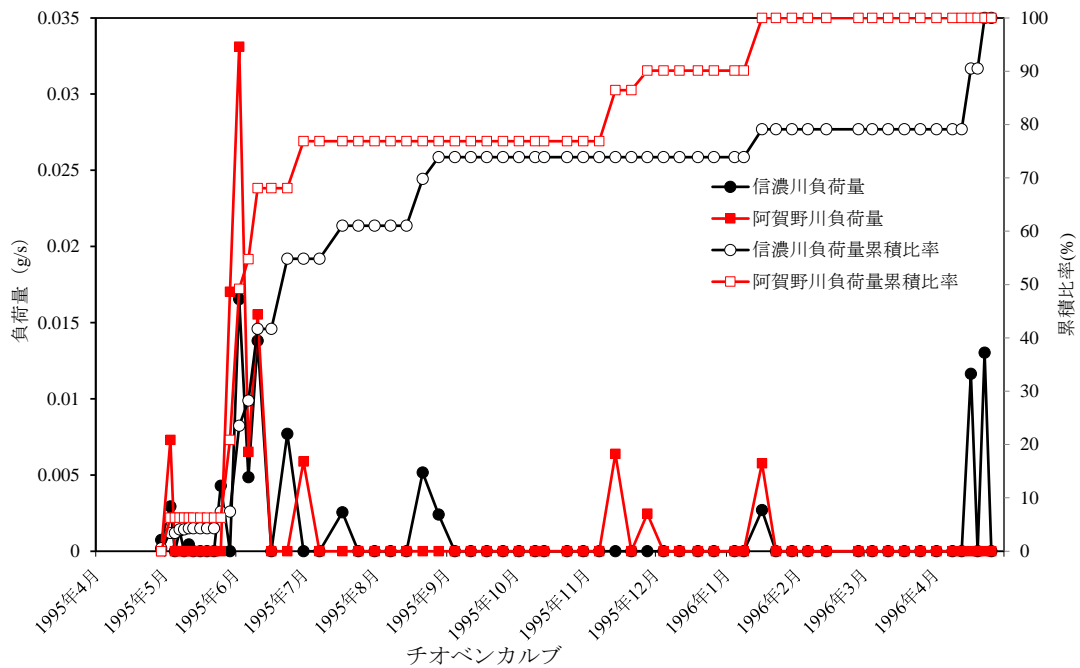


図 5-52 1995 年調査における農業負荷量と累積比率の変化（I 群）

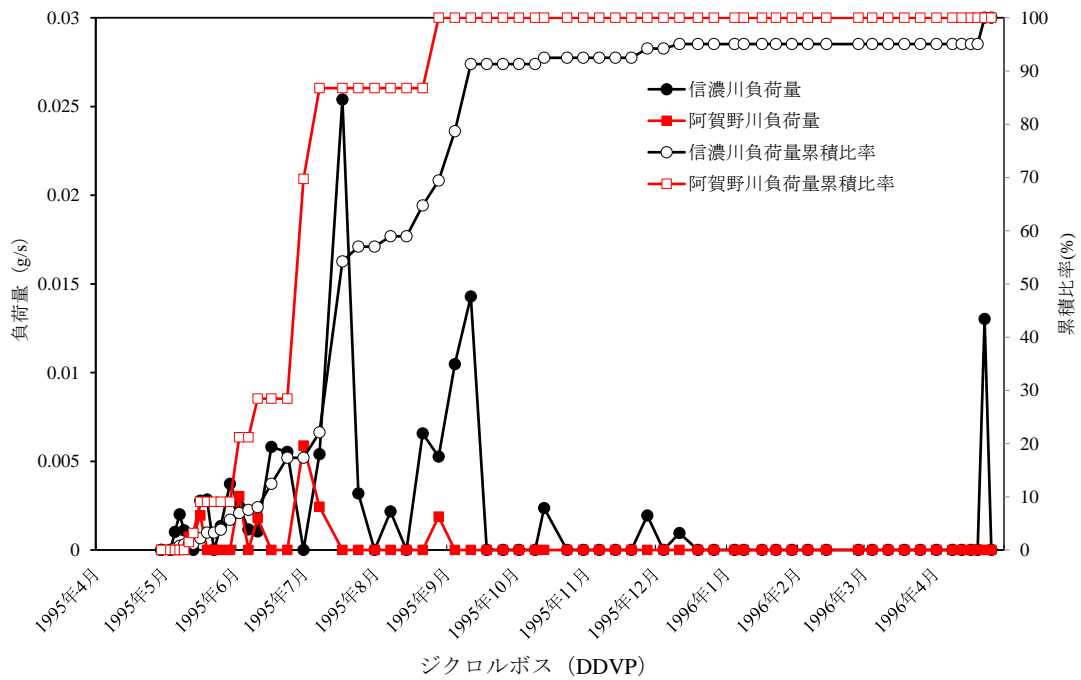
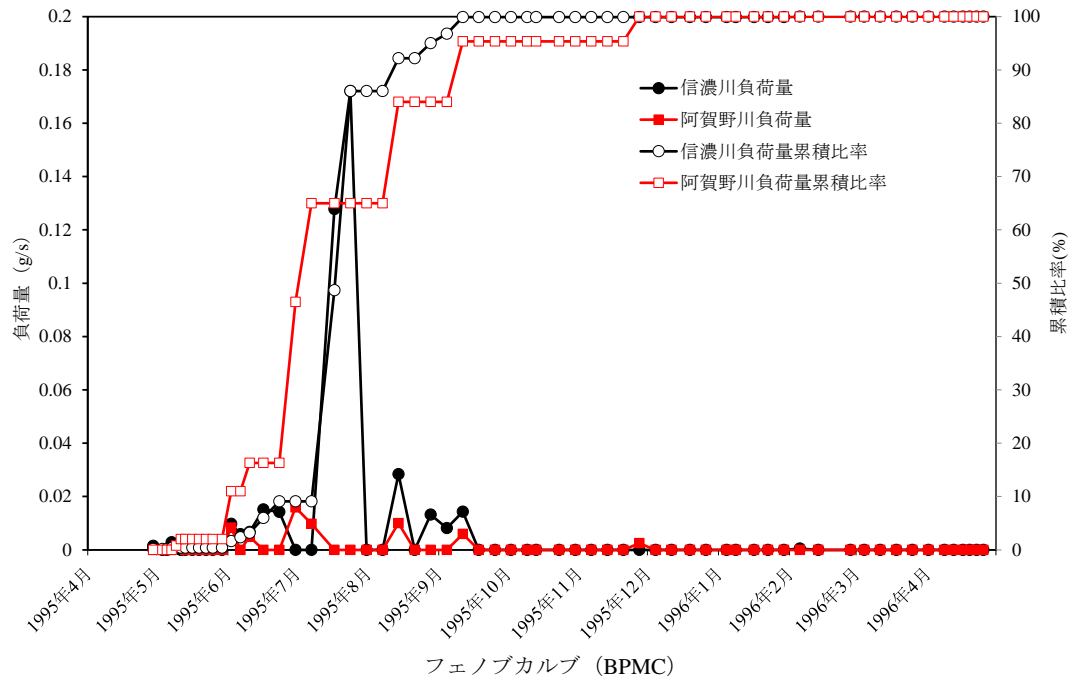


図 5-53 1995 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (I 群)

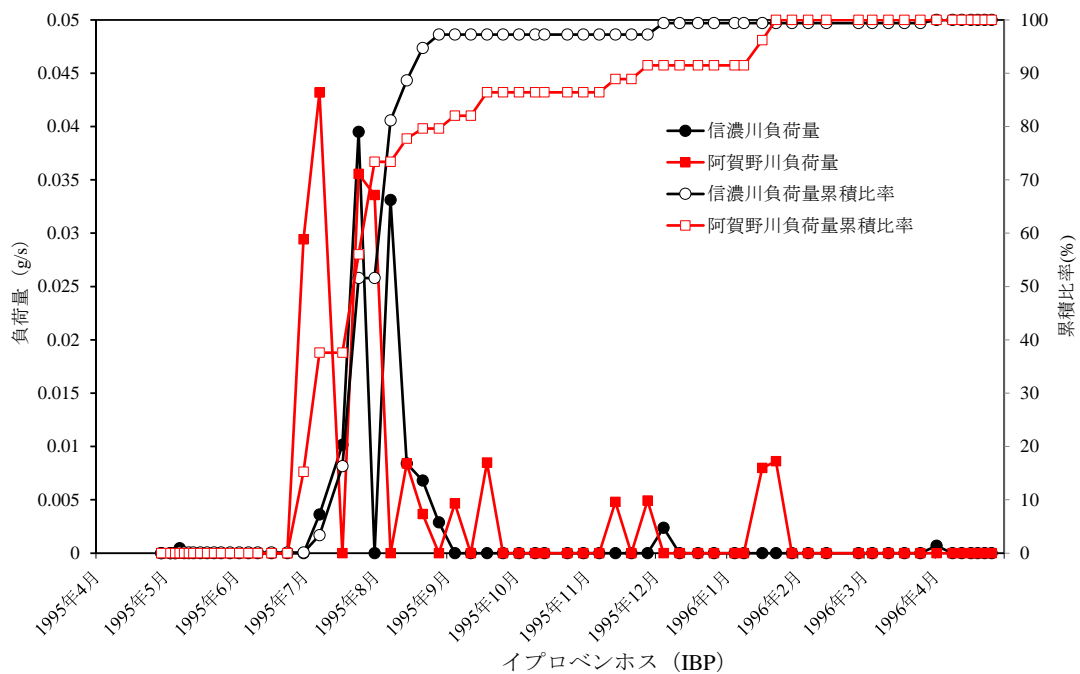
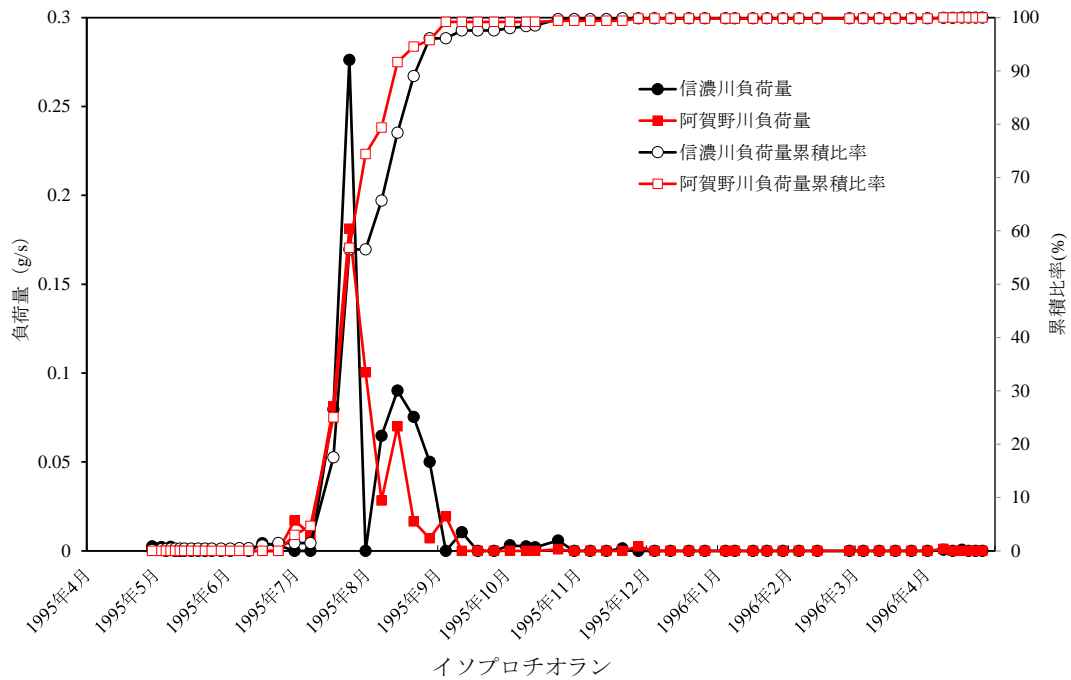


図 5-54 1995 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (III 群)

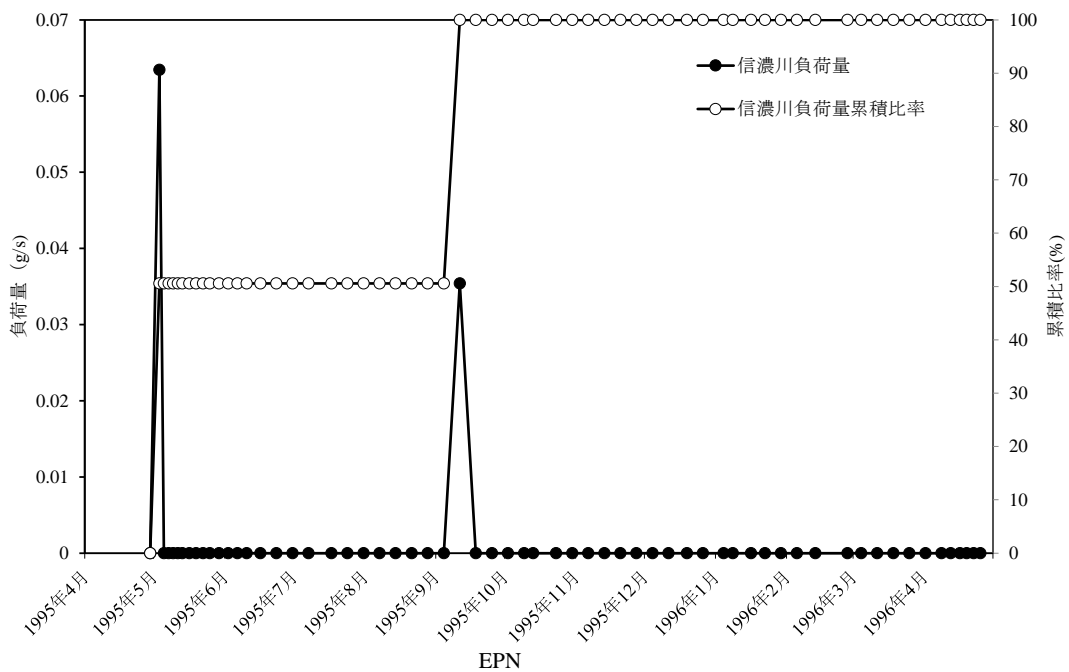
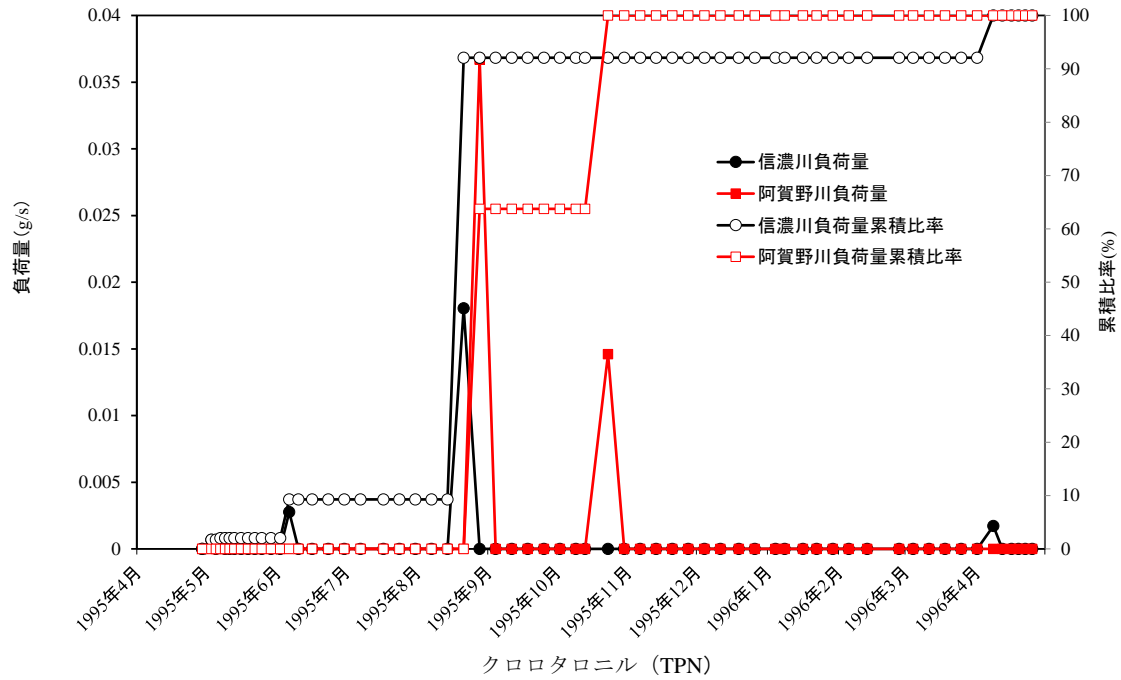


図 5-55 1995 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (V 群)



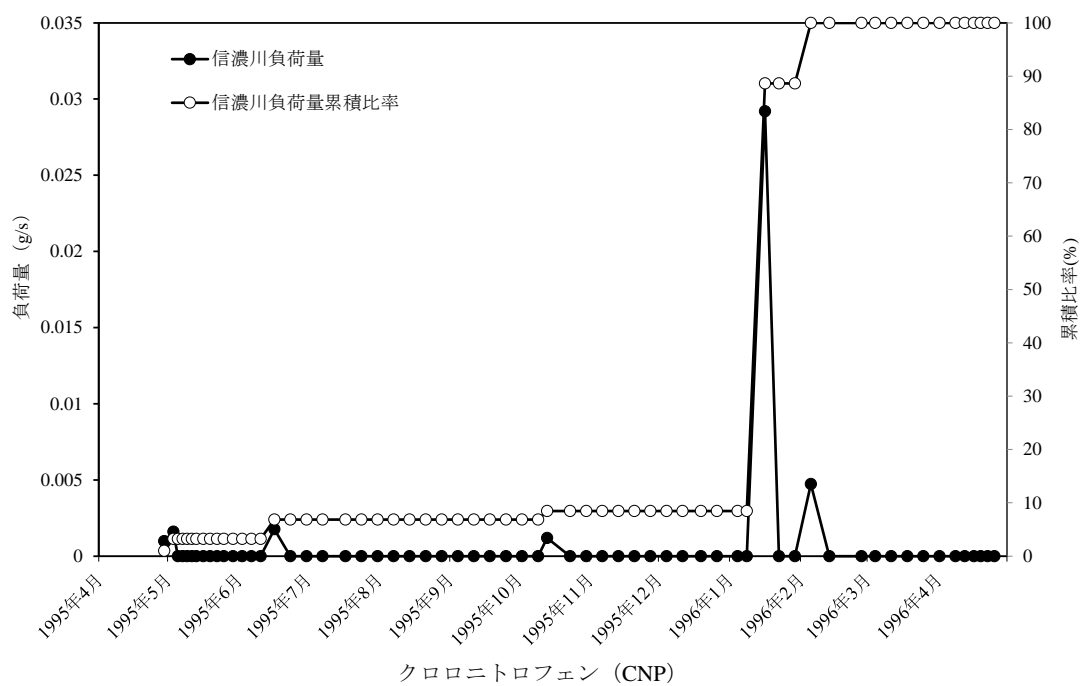
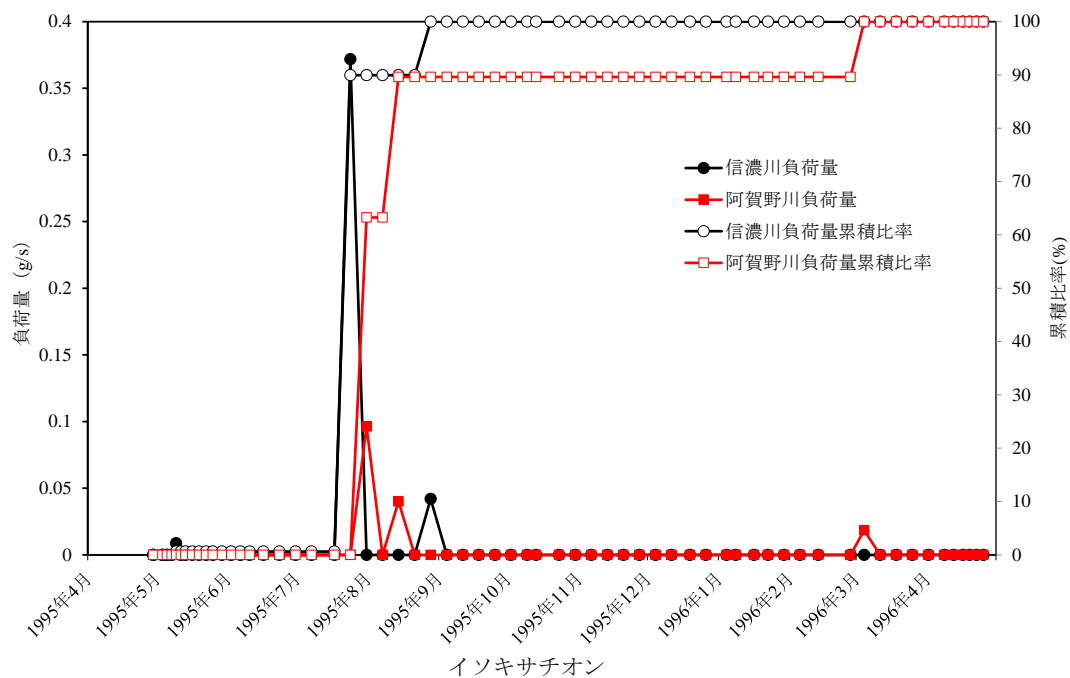


図 5-55 1995 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (V 群) 続き

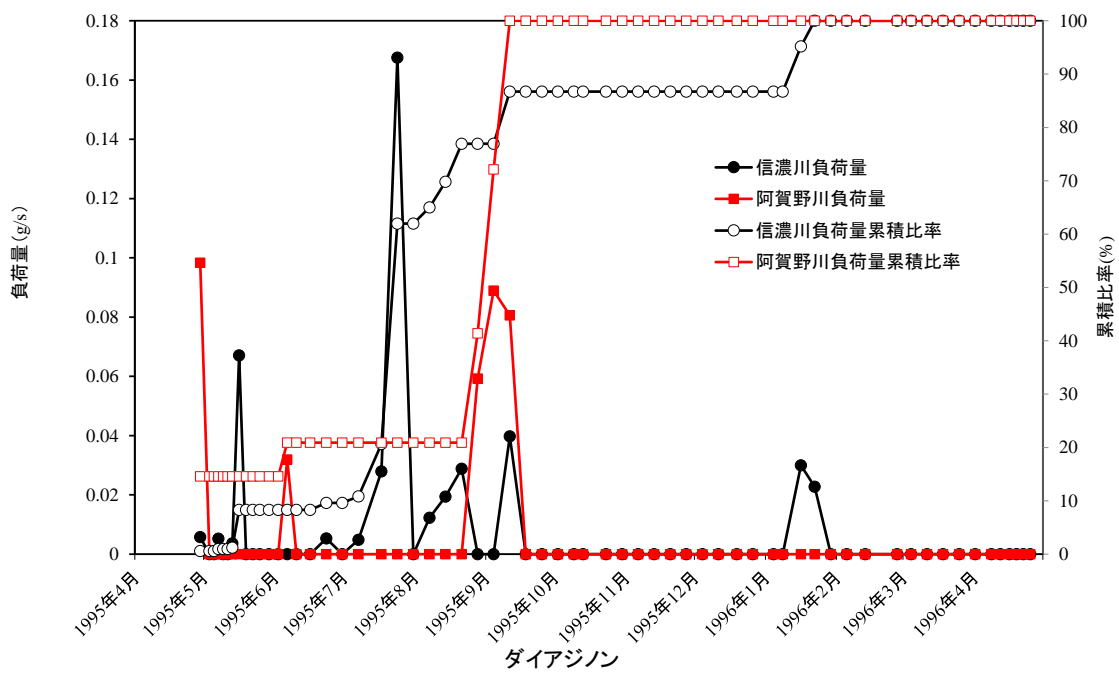
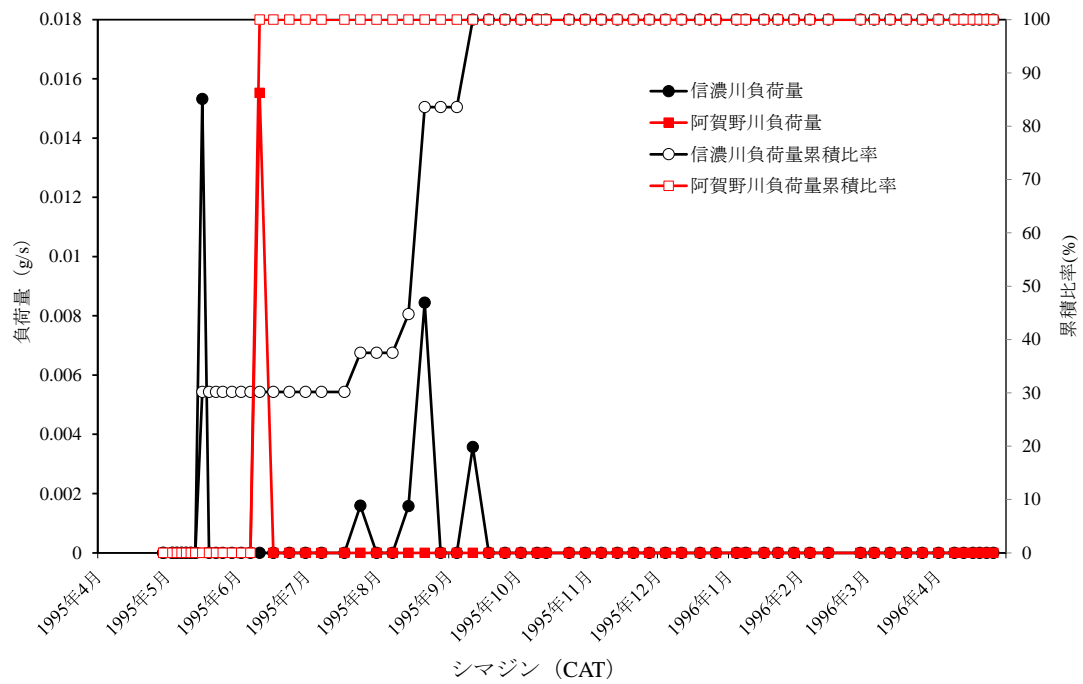


図 5-55 1995 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (V 群) 続き

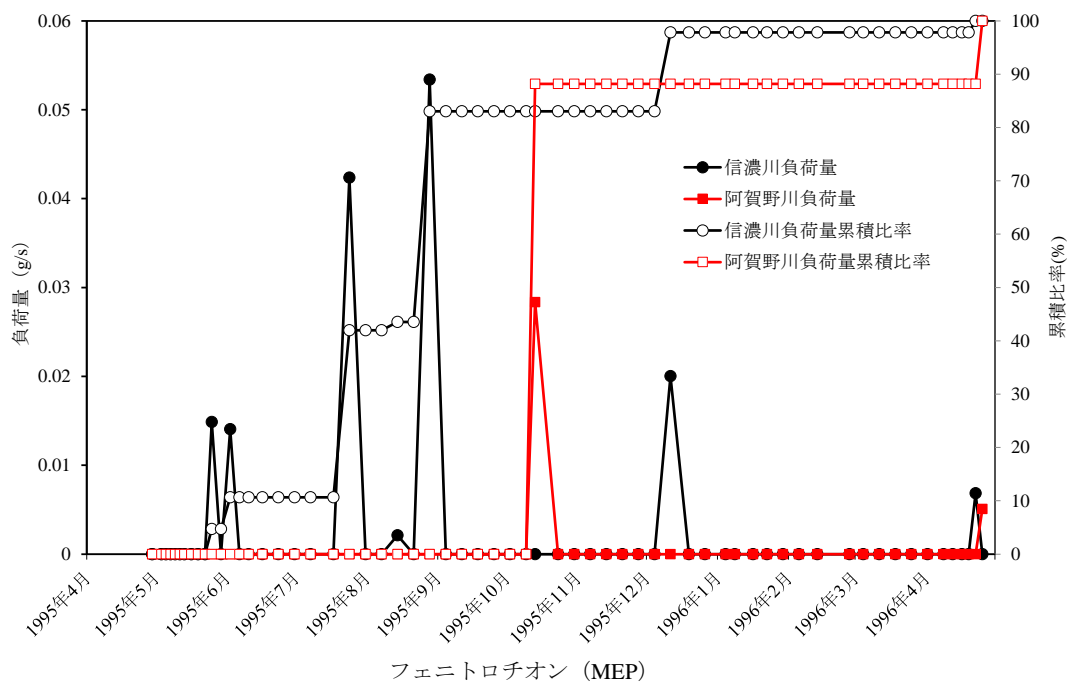
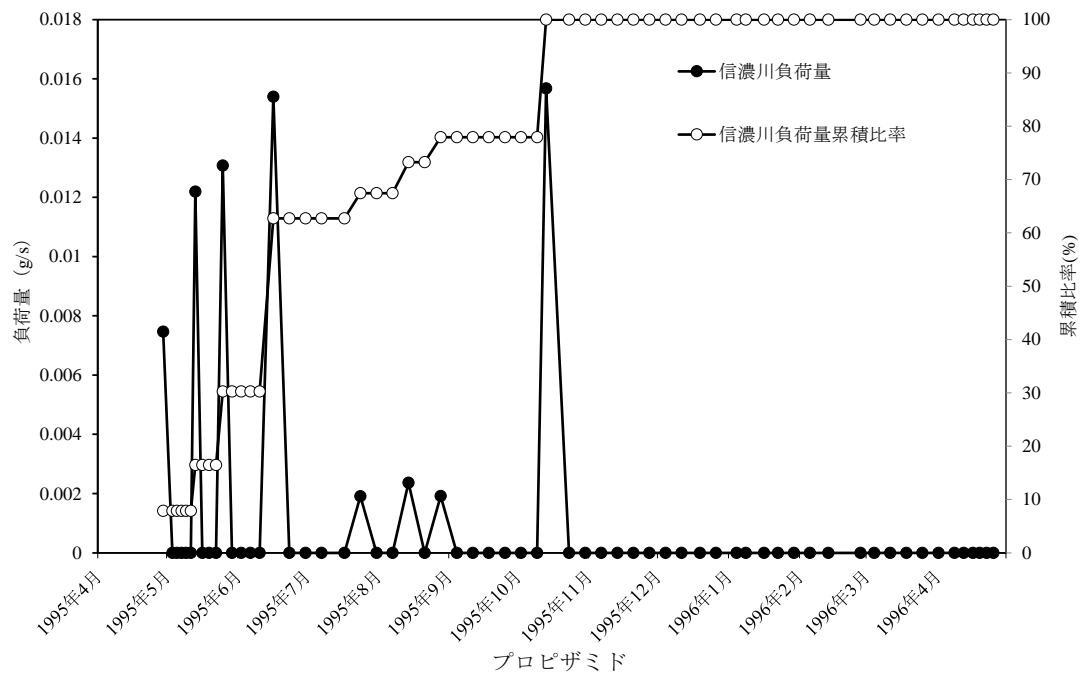


図 5-55 1995 年調査における農薬負荷量と累積比率の変化 (V 群) 続き

## 5.4 本章のまとめ

信濃川、阿賀野川及び水道水中の農薬について調査を行った結果、以下のことが分かった。

- 1) 1995年調査において13種類の農薬を分析した結果、信濃川からは13種全て、阿賀野川からは10種の農薬が検出された。
- 2) 2007年調査において64種類の農薬を分析した結果、信濃川からは22種、阿賀野川からは16種の農薬が検出された。
- 3) 共通して分析された13種の農薬について両調査結果を比較したところ、検出農薬数、農薬濃度共に減少していた。これは、農薬の使用量が減少していることが原因と考えられた。
- 4) 検出された農薬は、信濃川における濃度変化により5群に分類でき、全ての農薬について、農薬の検出時期は散布時期とほぼ一致していた。また、水田で使用された農薬の河川への流出は、農薬散布と水田からの排水が原因と考えられた。
- 5) 2007年の水道水調査により、青山浄水場給水栓からは12種、信濃川浄水場給水栓からは3種の農薬がそれぞれ検出された。
- 6) 青山浄水場給水栓では、原水（信濃川）から検出されたチオベンカルブとモリネートは検出されず、DDVPの濃度は原水と同様であった。またプロモブチドとピロキロンの濃度は原水よりも低くなっていた。
- 7) 粒状活性炭による高度浄水処理が採用されている信濃川浄水場給水栓からは、農薬はほとんど検出されなかった。
- 8) 検出指標値（DI）の算出の結果、水道水、原水共に1を越えることは無かった。またDIの変化は水田除草剤の濃度変化に大きく影響され、特にプロモブチドの寄与が高かった。

本研究の結果、水田除草剤は水田への散布時期と水田からの排水時期に高くなることが分かった。更に、水田除草剤はDIへの寄与が高いことが示された。従って、農薬の人体と環境への影響を小さくするためには、水田除草剤の使用量を減少させると共に、除草剤を可能な限り水田内に留めるような水管理を行うことが重要であることが示唆された。Numabeら<sup>35)</sup>は北海道の中小河川における水田からの農薬の流出特性について3年間の調査を行った結果、田面水中の除草剤の半減期は1.2～5日で散布後7日以内に初期濃度の1/10まで減少することから、水田の水管理を改善することで農薬の流出量を低減できると述べている。

急速ろ過方式による水道水よりも、粒状活性炭による高度浄水処理により造られた水道水のほうが、農薬濃度、検出数共に大きく減少していた。従って、水道水を経由した農薬の人体への影響を小さくするためには、適切な浄水方式の選択が重要であることが明らかになった。

次に、農薬濃度と河川の流量及び一般水質の通年変化を比較した結果、以下のことが分かった。

- 9) 多くの農薬濃度と一般水質の間に明確な相関関係は見られなかった。これは、農薬の流出が降雨などの自然環境条件だけでなく農作業に起因していること、農薬の河川水質中における出現期間が短いことなどが原因と考えられた。
- 10) 非農耕地などに使用される除草剤 DBN は、信濃川において流量及び TOC 増加と透視度及び EC の低下に伴い上昇する傾向が見られた。これらは何れも降雨による流量増加が原因となって起こる現象であり、DBN の流出は降雨による表面流去が原因と考えられた。

また、河川水質中の農薬負荷量を求めその変化について考察した結果、以下のことが分かった。

- 11) 水田除草剤の負荷量は6月上旬と河川流量の増加を伴う6月末の2度負荷量のピークがあり、最初のピークで総負荷量の40%が流出し7月末までに80%以上が流出していた。
- 12) 殺虫剤のBPMC及びDDVPは、6月前半から負荷量が増え始め6月末と9月に負荷量の増加が見られた。これらの負荷量増加時期は河川流量ピーク時期と重なっており、殺虫剤の河川への流出は降雨による表面流去が主要な要因であると考えられた。負荷量の累積比率を見ると6月のピークで総流出負荷量の40~60%が流出し、9月末にはほぼ全量が流出することが分かった。
- 13) IBP以外のイソプロチオランなどの殺菌剤の負荷量は、いもち病やウンカなどの防除のための散布が行われる7、8月に負荷量は大きく増加しており、累積比率では7月初旬~8月末の間に40~80%が流出していた。8月は河川流量の大きな増加はないことから散布時に河川へ流出していることが示唆された。
- 14) 殺菌剤IBPは6~8月初旬に80%が流出していた。これはIBPを含む製剤が稲の出穂前である7月に予防的に施用されることが多くためと考えられた。
- 15) 非農耕地用除草剤DBN負荷量は6月末と12月に大きく増加していたことから6月と12月頃にまとまった散布時期があると推察された。累積比率を見ると、DBNは通年流出しており、7月初旬までに40~50%が流出し12月末に約90%に達することが分かった。

## 第5章の参考文献

- 1) 一般社団法人日本植物防疫協会 編集 (2012) 農薬要覧, 東京, 日本植物防疫協会
- 2) 農林水産省 (2007) : 平成 18 年農業産出額, 農林水産統計
- 3) Richards, R. P., Baker, D. B. (1993). Pesticide concentration patterns in agricultural drainage networks in the Lake Erie basin, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12, 13–26
- 4) Yamaguchi, Y., Fukushima, M., Fujita, T., Yamamoto, T., & Yamada, A. (1992) Distribution and seasonal variation of pesticide residues in Yodo River basin, Japan, *Water Science and Technology*, 25(11), 61–68
- 5) Kimbrough, R. A., Litke, D. W. (1996). Pesticides in streams draining agricultural and urban areas in Colorado, *Environmental Science and Technology*, 30, 908–916
- 6) Nakano, Y., Miyazaki, A., Yoshida, T., Ono, K., Inoue, T. (2004). A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region--1: field survey of pesticide runoff in the Kozakura River, Japan, *Water Research*, 38, 3017–3022
- 7) Sudo, M., Kunimatsu, T., Okubo, T. (2002). Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan), *Water Research*, 36, 315–329
- 8) 水戸部英子, 田辺顕子, 川田邦明, 坂井正昭 (1997) 空中散布による河川水中の農薬の挙動, 環境化学, 7, 507-513
- 9) Derbalah, A. S. H., Nakatani, N., Sakugawa, H. (2003). Distribution, seasonal pattern, flux and contamination source of pesticides and nonylphenol residues in Kurose River water, Higashi-Hiroshima, Japan, *Geochemical Journal*, 37, 217–232
- 10) Hoffman, R. S., Capel, P. D., Larson, S. J. (2000). Comparison of pesticides in eight U.S. urban streams, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 2249–2258
- 11) 山本正治、遠藤和雄、高木修子、中平浩人、角田正史、真野裕、渋谷範夫、足立泰儀(1991) 胆嚢癌の多因子説, 日本医事新報, 3531, pp23-26
- 12) 植村振作, 河村宏, 辻万千子(2006)農薬毒性の事典 第3版, 東京, 三省堂
- 13) Jerschow, E., McGinn, A. P., de Vos, G., Vernon, N., Jariwala, S., Hudes, G., et al. (2012) Dichlorophenol-containing pesticides and allergies: results from the US National Health and Nutrition Examination Survey 2005–2006, *Annals of Allergy, Asthma & Immunology*, 109(6), 420–425
- 14) 日本環境管理学会編 (2009) 改訂 4 版 水道水水質基準ガイドブック, 東京, 丸善
- 15) 水戸部英子, 茨木 剛, 田辺顕子, 川田邦明, 坂井正昭, 貴船育英 (1999) 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, 環境化学, 9, 311-320
- 16) Tanabe, A., Mitobe, H., Kawata, K., Yasuhara, A., Shibamoto, T. (2001) Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano River in Japan, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3847–3852
- 17) Morohashi, M., Nagasawa, S., Enya, N., Suzuki, K., Kose, T., Kawata, K. (2012) Behavior of bromobutide in paddy water and soil after application, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 521–525.
- 18) 高橋保雄, 森田昌敏 (1993) 水中における塩素処理によるベンチオカーブの分解, 環境化学, 16, 190–201
- 19) 飯塚宏栄(1989)水田除草剤の水系における動態, 農業環境技術研究所報告, 6, 1-18
- 20) 永淵修, 井上隆信, 海老瀬潜一, 浮田正夫(1997)ダム湖集水域における水田からの殺菌剤の流出量と流出特性, 土木学会論文集, 566/VII-3, 49-60
- 21) 田淵俊雄, 鈴木誠治, 高村善親(1983) 非稲作期の谷津田における畑地流出水中の NO<sub>3</sub>-N の除去について, 農業土木学会論文集, 104, 9-15
- 22) 黒田清一郎, 田淵俊雄(1996) 湧水中の硝酸態窒素濃度と負荷量の変動, 農業土木学会論文集, 181, 31-38
- 23) 田林雄, 山室真澄(2008) 都市化地域における土地利用と河川水質との関係—下総合地の坂川流域における事例—, 水工学論文集, 52, 1129-1134
- 24) 日本下水道協会(1974)下水試験方法 1974 年版, 日本下水道協会, 東京
- 25) 日本水道協会(1993) 上水試験方法 1993 年版, 日本水道協会, 東京
- 26) 国土交通省ホームページ, 水文水質データベース, <http://www1.river.go.jp>
- 27) 橘治国(1993)洪水時における水質と水質成分の流出特性, 水文・水資源学会誌, 6, 254-267

- 
- 28) 近藤正, 三沢真一, 豊田勝(1993)代かき田植時期の N, P 成分の流出特性について, 農業土木学会論文集, 164, 147-155
- 29) 海老瀬潜一(1985)汚濁物質の降雨時流出特性と流出負荷量, 水質汚濁研究, 8, 499-504
- 30) 国土開発調査会(2001)河川便覧平成 13 年版
- 31) クミアイ化学株式会社ホームページ, 製品情報キタジン P 粒剤,  
[https://www.kumiai-chem.co.jp/products/document/kitazin\\_p\\_g.html](https://www.kumiai-chem.co.jp/products/document/kitazin_p_g.html)
- 32) 川村宏紀(2014)淀川本支川における水田施用農薬の流出特性解析, 摂南大学大学院工学研究科学位論文
- 33) 横田清, 高館城雄, 野中政信(1989)リンゴ園における除草剤の秋処理が翌春の雑草量および施肥窒素の動態に及ぼす影響, 雑草研究, 34, 239-245
- 34) 福井県農業試験場(2013)積雪前の除草剤散布で斑点米が激減～積雪前の除草剤散布による斑点米発生防止技術の手引き～, 平成 25 年度実用化技術手引き
- 35) Numabe,A.,Nagahora,S.(2006) Estimation of pesticide runoff from paddy fields to rural rivers , *Water Science and Technology*,53,2,139-146

## 第6章 信濃川全域の農薬濃度について

### 6.1 はじめに

第5章において、信濃川、阿賀野川における農薬の通年変化を明らかにした。しかし河川における農薬の動態を明らかにするためには、通年変化だけでなく河川全域の農薬濃度分布を把握する必要がある。従って本研究では、信濃川全域の農薬濃度を明らかにすることを目的として、信濃川（千曲川）最上流点の長野県南牧村から河口部の新潟市までの信濃川縦断調査を行った。

### 6.2 調査方法概要

図6-1に縦断調査地点を、表6-1に調査地点概要をそれぞれ示す。調査は、1995年5月3日、1995年10月11～13日及び1996年5月1～3日の3回実施した。調査日は、田植えの行われる農繁期の5月と稲刈り後で農閑期である10月を選び、農薬の流出状況の比較を行った。調査地点は、1995年5月は新潟県内、1995年10月及び1996年5月は長野県内の千曲川部分を含む全域を対象としてそれぞれ試料採取を行った。また主要な支流である犀川、魚野川及び中ノ口川について、信濃川（千曲川）へ合流直前の橋から試料を採取した。その他の調査方法及び分析対象農薬は、第5章における信濃川、阿賀野川の1995年調査と同じとした。



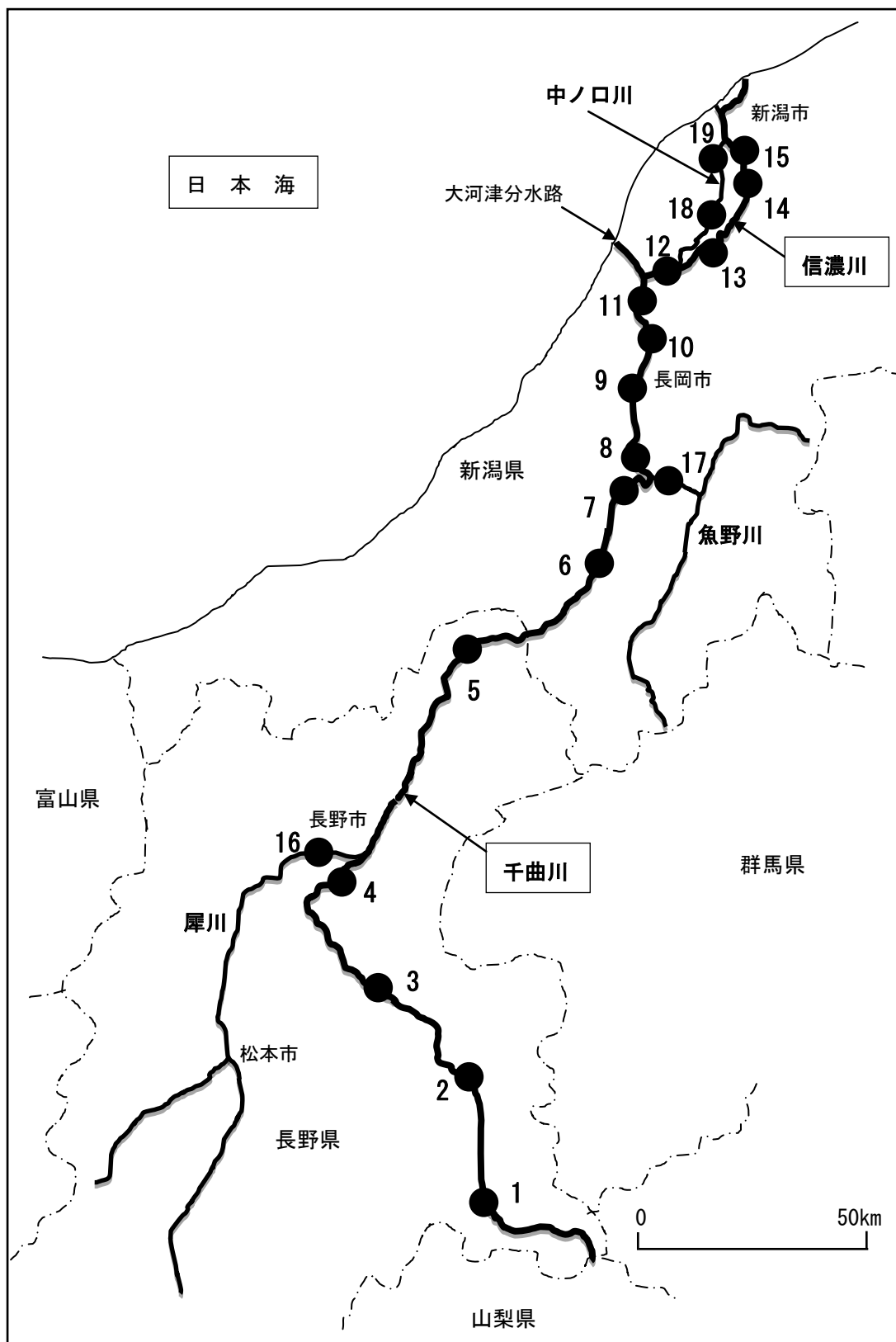


図 6-1 縦断調査地点位置図

表 6-1 縦断調査地点概要

No.	地点名	所在地	調査年月		
			1995年5月	1995年10月	1996年5月
<b>千曲川</b>					
1	広瀬橋	長野県南牧村		○	○
2	佐久大橋	長野県佐久市		○	○
3	上田橋	長野県上田市		○	○
4	関崎橋	長野県長野市		○	○
5	柏尾橋	長野県飯山市		○	○
<b>信濃川</b>					
6	十日町橋	新潟県十日町市		○	○
7	西倉橋	新潟県長岡市（旧川口町）	○		○
8	小千谷大橋	新潟県小千谷市	○	○	○
9	長生橋	新潟県長岡市	○		
10	蔵王橋	新潟県長岡市	○	○	○
11	与板橋	新潟県長岡市（旧与板町）	○		
12	萬盛橋	新潟県燕市（旧分水町）	○		○
13	五反田橋	新潟県加茂市	○		○
14	大郷橋	新潟県新潟市（旧新津市）	○		
15	信濃川大橋	新潟県新潟市	○	○	○
<b>犀川</b>					
16	小市橋	長野県長野市		○	○
<b>魚野川</b>					
17	川口橋	新潟県長岡市（旧川口町）	○		
<b>中ノ口川</b>					
18	富月橋	新潟県新潟市（旧白根市）	○		○
19	信濃川大橋	新潟県新潟市（旧黒埼町）	○	○	○

## 5.3 結果と考察

### 1) 縦断調査における河川水中の農薬濃度

表 6-2~4 に縦断調査における農薬濃度結果を、図 6-2~4 に 3 回の調査別の農薬濃度分布を示す。

検出された農薬の種類は、1995 年 5 月、1995 年 10 月は共に 12 種、1996 年 5 月は 11 種であった。図 6-2~4 を見ると、新潟県内を対象とした 1995 年 5 月調査では、小千谷大橋において 5 種類の農薬が検出された。1995 年 10 月調査では、蔵王橋（新潟県長岡市）から縦断調査の中で最も多い 9 種類の農薬が検出された。長野県内の千曲川部分では、佐久大橋で 3 種類が検出されたが、それ以外からはほとんど検出されなかった。1996 年 5 月調査では、千曲川部分の上田橋、関崎橋（長野市）からよく検出された。同時期に行われた信濃川における通年調査結果<sup>1)</sup>と縦断調査結果の農薬濃度を比較すると、最大値で EPN が約 9 倍、イソキサチオンが約 1.9 倍、フェニトロチオン（MEP）が約 3.6 倍となり、その他は通年調査結果と同等の濃度であった。最大値が大きくなった EPN など 3 種の農薬が検出された時期は何れも 1995 年 10 月調査で、水稲だけでなく野菜、果樹及び家庭用<sup>2)</sup>など幅広い使用用途を持つ多目的用農薬であった。

地域別に見ると、信濃川下流では 5 月における検出数は少なかった。信濃川下流部における農薬濃度のピークは 5 月下旬~9 月であること<sup>3,4)</sup>、本調査の行われた 5 月 1~3 日は田植えの最盛期で田面水の水位が厳しく管理される時期であり、水田からの農薬の流出が少なくなったことが信濃川下流部からの検出数が少ない要因と考えられる。一方、長野県内の千曲川部分では 5 月に多くの種類の農薬が検出された。長野県の佐久市、上田市など千曲川上流部では、5 月上旬は気温が低いいため 5 月中旬以降に田植えが行われる地域も多く、水田における水位管理がまだ厳しく行われていないと思われる。更に長野県ではリンゴやレタスなどの栽培が盛んで<sup>5)</sup>、1995 年（平成 7 年）における水田率<sup>6)</sup>（作付面積に占める水田の割合）は長野県が 51.4%で新潟県の 88.2%に比べ低く、農薬の流出に対する水田の影響が新潟県に比べ小さいと考えられる。5 月にはリンゴを始め様々な農作物の栽培のために農薬散布が行われるため、長野県では水田以外に果樹園や畑地からの農薬の流出が多いことが示された。田瀬ら<sup>7)</sup>は長野県に隣接してキャベツ栽培が盛んに行われている群馬県嬬恋村において 1987 年に河川水及び地下水の調査を行い、殺菌剤 PCNB（ペンタクロロニトロベンゼン、不純物としてダイオキシンを含み 2000 年に登録失効）が 5~9 月にかけて水系に流出していることを報告している。

次に農薬別の濃度分布を図 6-5~17 に示す。水田除草剤のクロロニトロフェン（CNP）はほとんどが検出限界以下であった。CNP は 1992 年失効しており、河川への流出はほとんどなかったと考えられた。その他の除草剤では水田除草剤のチオベンカルブが全域で検出された。

殺虫剤では、EPN が柏尾橋（長野県飯山市）、十日町橋及び蔵王橋（新潟県長岡市）から、イソキサチオンが広瀬橋（南牧村）から関崎橋（長野市）にかけての千曲川流部と小千谷大橋及び蔵王橋から、ダイアジノンが小千谷大橋、蔵王橋から、フェニトロチオン（MEP）が柏尾橋と蔵王橋から、それぞれ高濃度で検出された。これらは何れも多目的に使用される殺虫剤で、特に

長岡市の蔵王橋で殺虫剤の濃度が高くなる傾向にあった。Hoffman ら<sup>8)</sup>はデンバー、ラスベガスなど全米 8 都市の市街地を流れる河川について農薬濃度の調査を行った結果、都市域を流れる河川では殺虫剤の検出濃度が高く河川への流出源として都市は無視できないと報告している。また、山口ら<sup>9)</sup>は淀川水系で行った調査の中で、MEP などの多目的施用農薬は都市域を流れる桂川などの支流で淀川本流よりも濃度が高くなり淀川下流の MEP 負荷量の 50% は桂川が占めていたと報告している。本研究でも長岡市の市街地に位置する蔵王橋地点で信濃川における殺虫剤濃度が高くなったことから、市街地からも農薬の流出があることが示唆された。また、多目的殺虫剤のイソキサチオン、ジクロロボス (DDVP) は千曲川部分における検出濃度が高かった。これは、前述のように長野県内では果樹や野菜などの畑地からの殺虫剤の流出が多いためと考えられた。

殺菌剤は、イプロベンホス (IBP) が全域で検出され、イソプロチオランは主に新潟県内へ検出された。これらはどれも水稲のいもち病に使用されるものであった。

## 6-2 信濃川縦断調査における農薬濃度 (千曲川, 犀川)

河川名 調査地点 調査年月	千曲川								犀川		千曲川	
	1.広瀬橋		2.佐久大橋		3.上田橋		4.関崎橋		16.小市橋		5.柏尾橋	
	1995年 10月	1996年 5月	1995年 10月	1996年 5月	1995年 10月	1996年 5月	1995年 10月	1996年 5月	1995年 10月	1996年 5月	1995年 10月	1996年 5月
<b>除草剤</b>												
クロルニトロフェン(CNP)	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27
シマジン(CAT)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
チオベンカルブ	<2	<2	<2	<2	<2	40	<2	21	37	<2	<2	<2
プロピザミド	<3	<3	<3	<3	<3	22	<3	<3	<3	<3	<3	<3
<b>殺虫剤</b>												
EPN	<13	<13	<13	<13	<13	<13	<13	<13	<13	<13	1693	<13
イソキサチオン	<42	341	<42	<42	<42	607	<42	343	<42	<42	<42	<42
ジクロロボス(DDVP)	<2	<2	<2	<2	<2	54	11	<2	22	<2	20	<2
ダイアジノン	<6	<6	37	<6	<6	87	<6	46	<6	<6	<6	<6
フェントロチオン(MEP)	<10	<10	12	<10	22	49	<10	120	140	<10	594	<10
フェノブカルブ(BPMC)	<2	<2	<2	<2	<2	49	<2	<2	<2	<2	<2	<2
<b>殺菌剤</b>												
イソプロチオラン	<4	<4	18	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4
イプロベンホス(IBP)	<10	36	<10	<10	<10	40	42	<10	<10	<10	<10	<10
クロタロニル(TPN)	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4

表 6-3 信濃川縦断調査における農薬濃度（信濃川，魚野川）

河川名 調査地点 調査年月	信濃川		魚野川		信濃川								
	6.十日町橋		7.西倉橋	17.川口大橋	8.小千谷大橋			9.長生橋		10.藤王橋		11.与板橋	
	1995年 10月	1996年 5月	1995年 5月	1995年 5月	1995年 5月	1995年 10月	1996年 5月	1995年 5月	1995年 5月	1995年 10月	1996年 5月	1995年 5月	
<b>除草剤</b>													
クロルニトロフェン(CNP)	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	75	<27	<27
シマジン(CAT)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6	<1	<1	<1	<1	39
チオベンカルブ	42	<2	<2	30	<2	<2	<2	<2	<2	75	<2	<2	<2
プロピザミド	<3	<3	<3	<3	52	<3	<3	<3	<3	<3	26	46	
<b>殺虫剤</b>													
EPN	461	<13	<13	19	<13	<13	<13	<13	<13	2160	<13	<13	<13
イソキサチオン	<42	<42	<42	<42	975	<42	<42	<42	<42	<42	<42	<42	<42
ジクロルボス(DDVP)	20	<2	26	<2	<2	<2	<2	<2	<2	64	<2	<2	<2
ダイアジノン	<6	55	<6	<6	146	108	<6	<6	<6	588	<6	<6	<6
フェニトロチオン(MEP)	<10	<10	<10	<10	281	83	<10	<10	<10	799	256	<10	<10
フェノブカルブ(BPMC)	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	82	<2	<2	<2
<b>殺菌剤</b>													
イソプロチオラン	<4	23	<4	<4	<4	<4	5	<4	<4	<4	8	31	
イプロベンホス(IBP)	35	<10	<10	<10	29	<10	<10	<10	<10	6	<10	18	
クロタロニル(TPN)	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4

表 6-4 信濃川縦断調査における農薬濃度（信濃川下流，中ノ口川）

河川名 調査地点 調査年月	信濃川								中ノ口川				
	12.萬盛橋		13.五反田橋		14.大郷橋	15.信濃川大橋			18.富月橋		19.信濃川大橋		
	1995年 5月	1996年 5月	1995年 5月	1996年 5月	1995年 5月	1995年 5月	1995年 10月	1996年 5月	1995年 5月	1996年 5月	1995年 5月	1995年 10月	1996年 5月
<b>除草剤</b>													
クロルニトロフェン(CNP)	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27	<27
シマジン(CAT)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
チオベンカルブ	<2	22	<2	<2	<2	11	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
プロピザミド	12	<3	<3	<3	<3	<3	73	<3	<3	<3	<3	<3	<3
<b>殺虫剤</b>													
EPN	<13	<13	<13	<13	<13	238	<13	<13	<13	92	<13	<13	<13
イソキサチオン	<42	<42	<42	<42	<42	<42	<42	<42	<42	<42	120	<42	<42
ジクロルボス(DDVP)	<2	<2	<2	<2	48	<2	11	<2	<2	<2	5	4	<2
ダイアジノン	<6	340	<6	<6	<6	<6	<6	58	<6	75	<6	<6	<6
フェニトロチオン(MEP)	<10	<10	154	<10	14	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
フェノブカルブ(BPMC)	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
<b>殺菌剤</b>													
イソプロチオラン	<4	<4	<4	<4	<4	8	9	<4	<4	<4	<4	21	<4
イプロベンホス(IBP)	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	41	<10	<10	<10	<10	<10
クロタロニル(TPN)	<4	<4	<4	<4	<4	3	<4	<4	<4	<4	<4	<4	<4

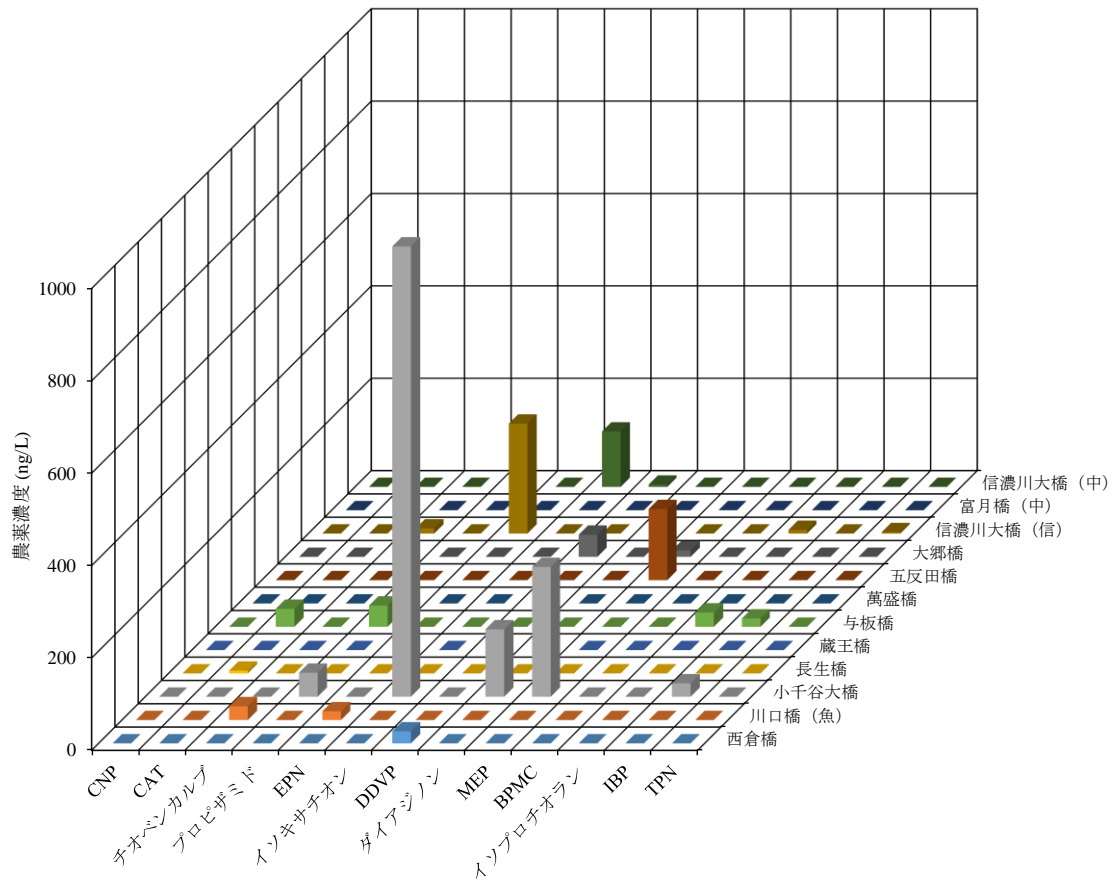


図 6-2 1995 年 5 月調査における農薬濃度

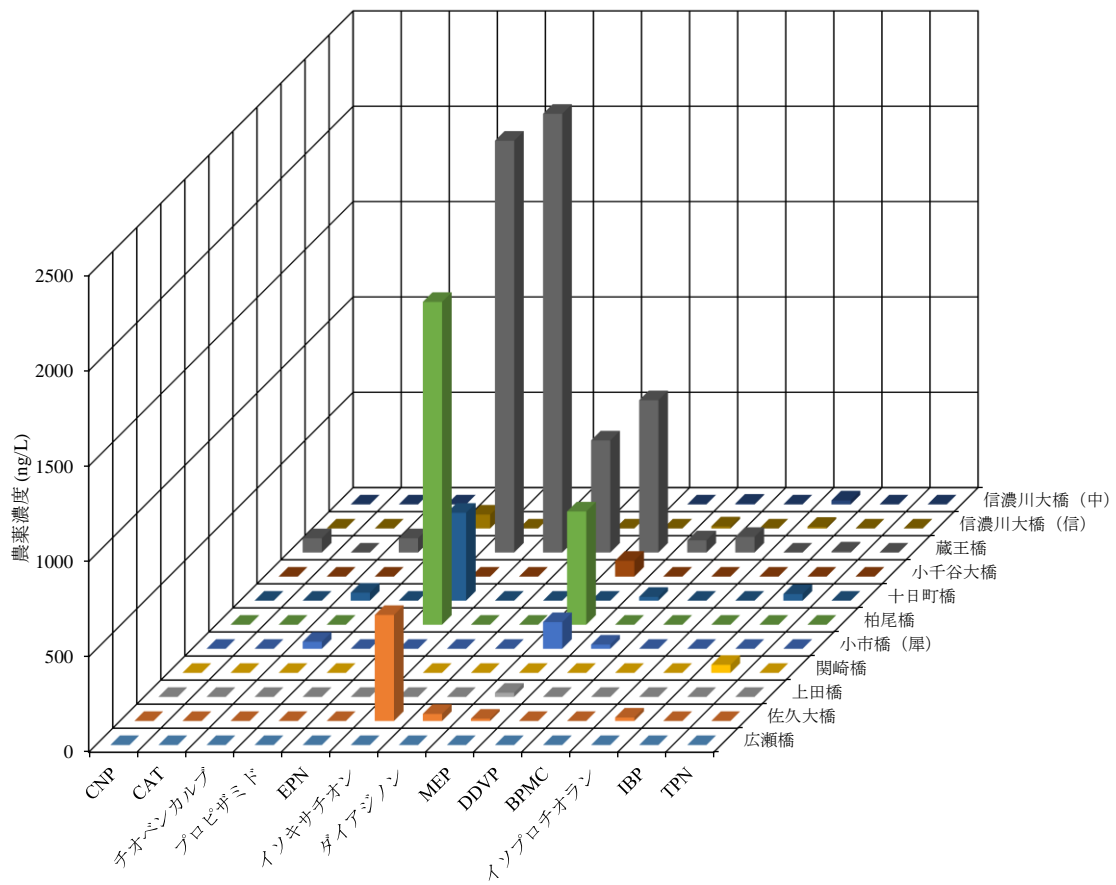


図 6-3 1995 年 10 月調査における農薬濃度

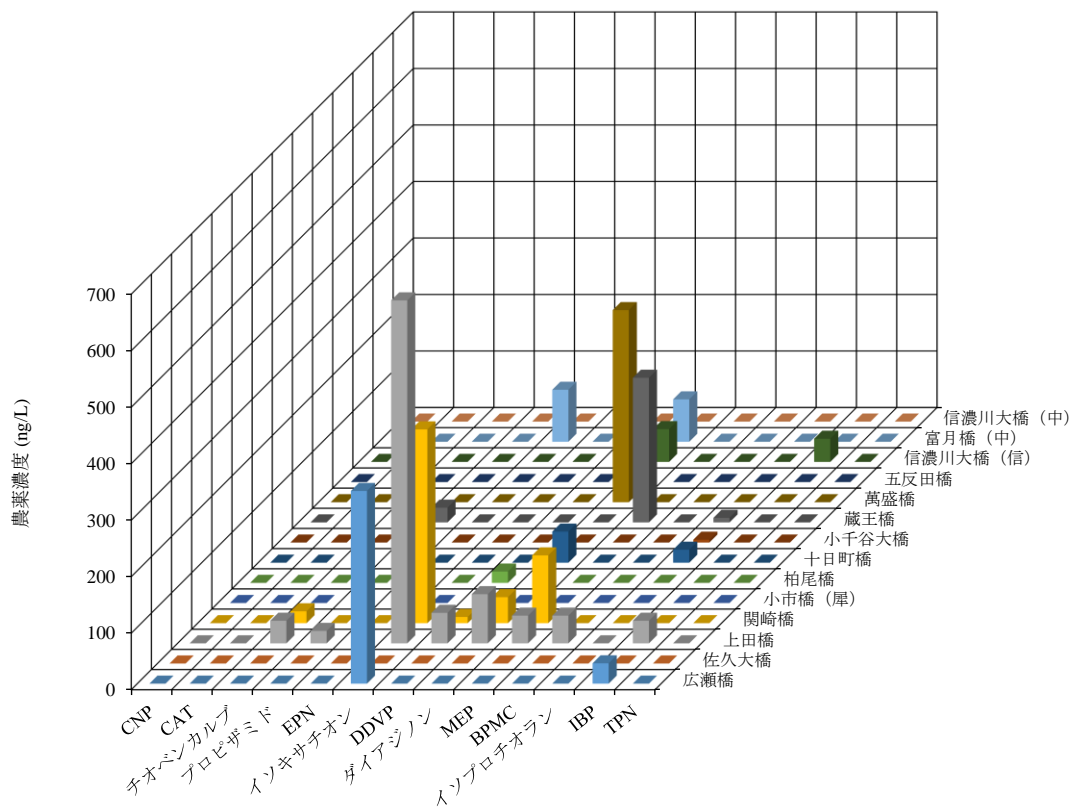


図 6-4 1996 年 5 月調査における農薬濃度



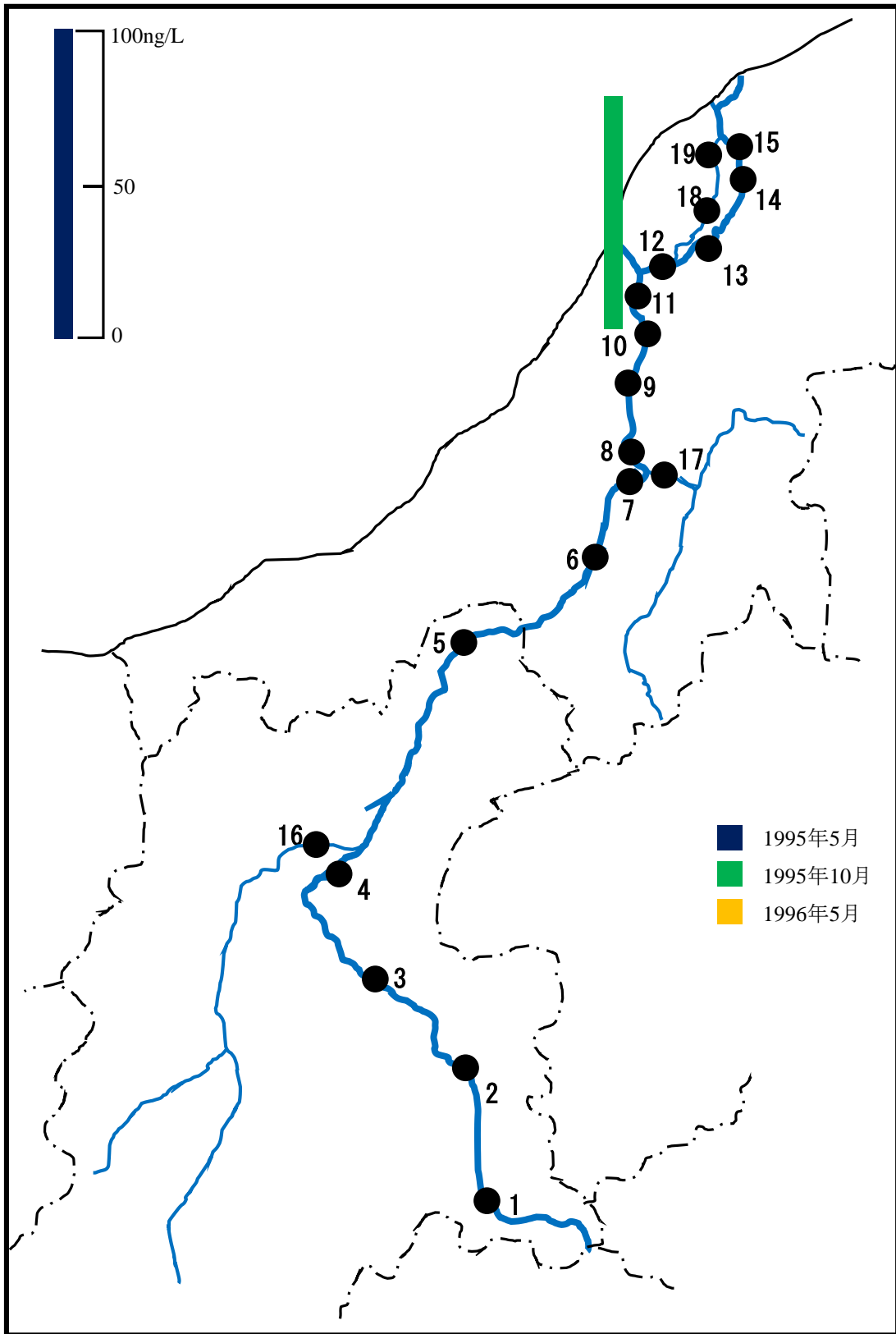


図 6-5 信濃川における農薬分布 (クロロニトロフェン)

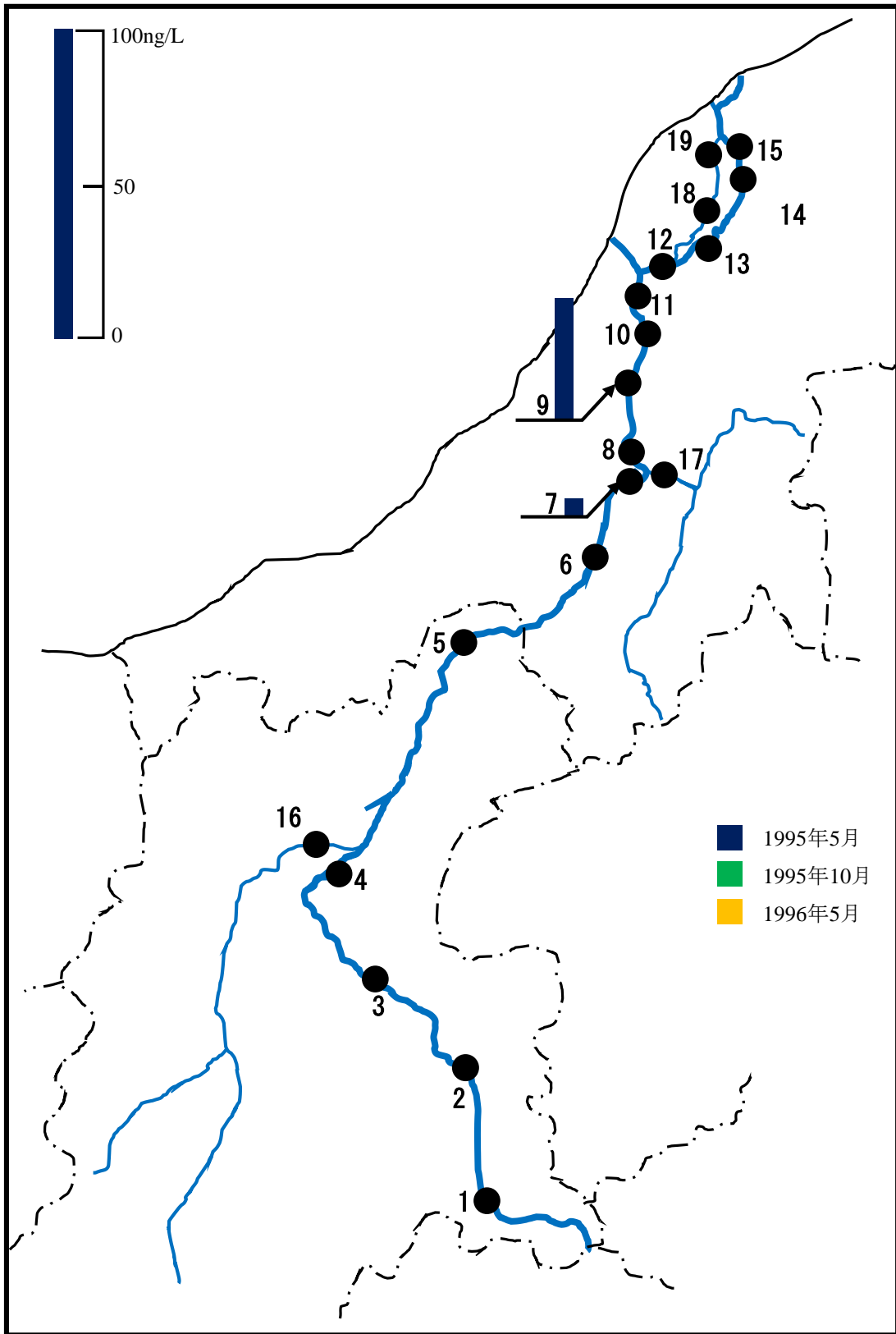


図 6-6 信濃川における農薬分布（シマジン）

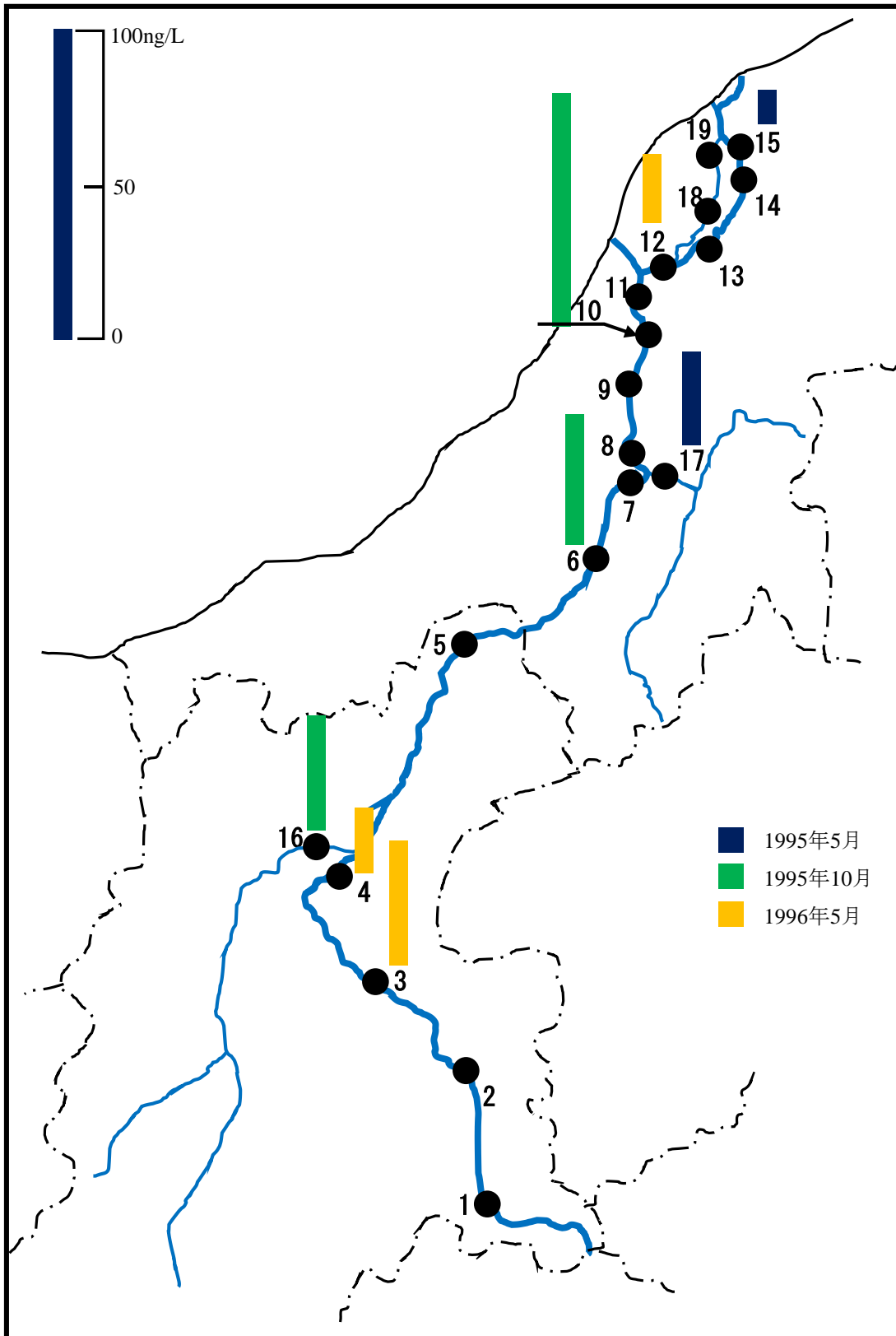


図 6-7 信濃川における農薬分布 (チオベンカルブ)

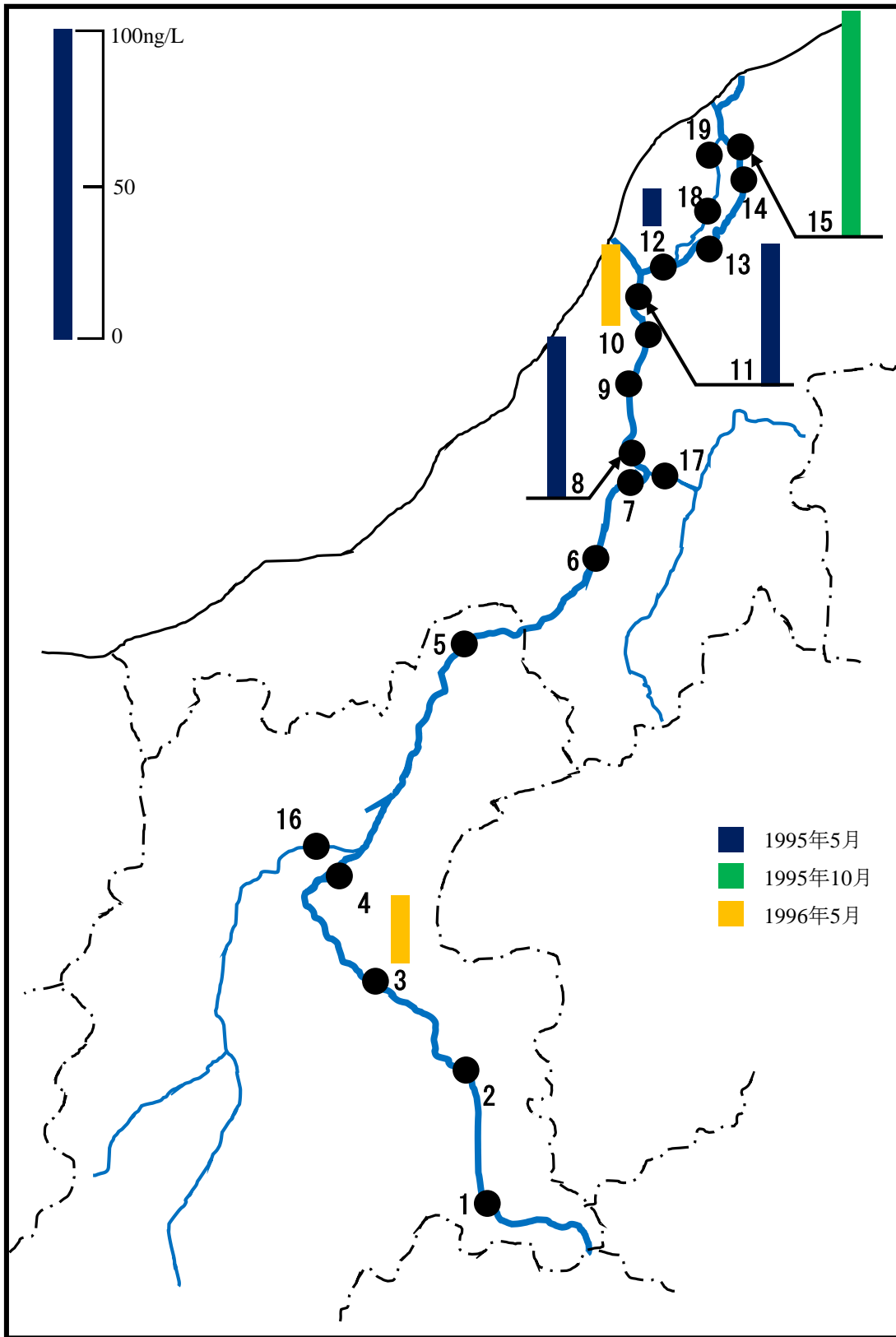


図 6-8 信濃川における農薬分布（プロピザミド）

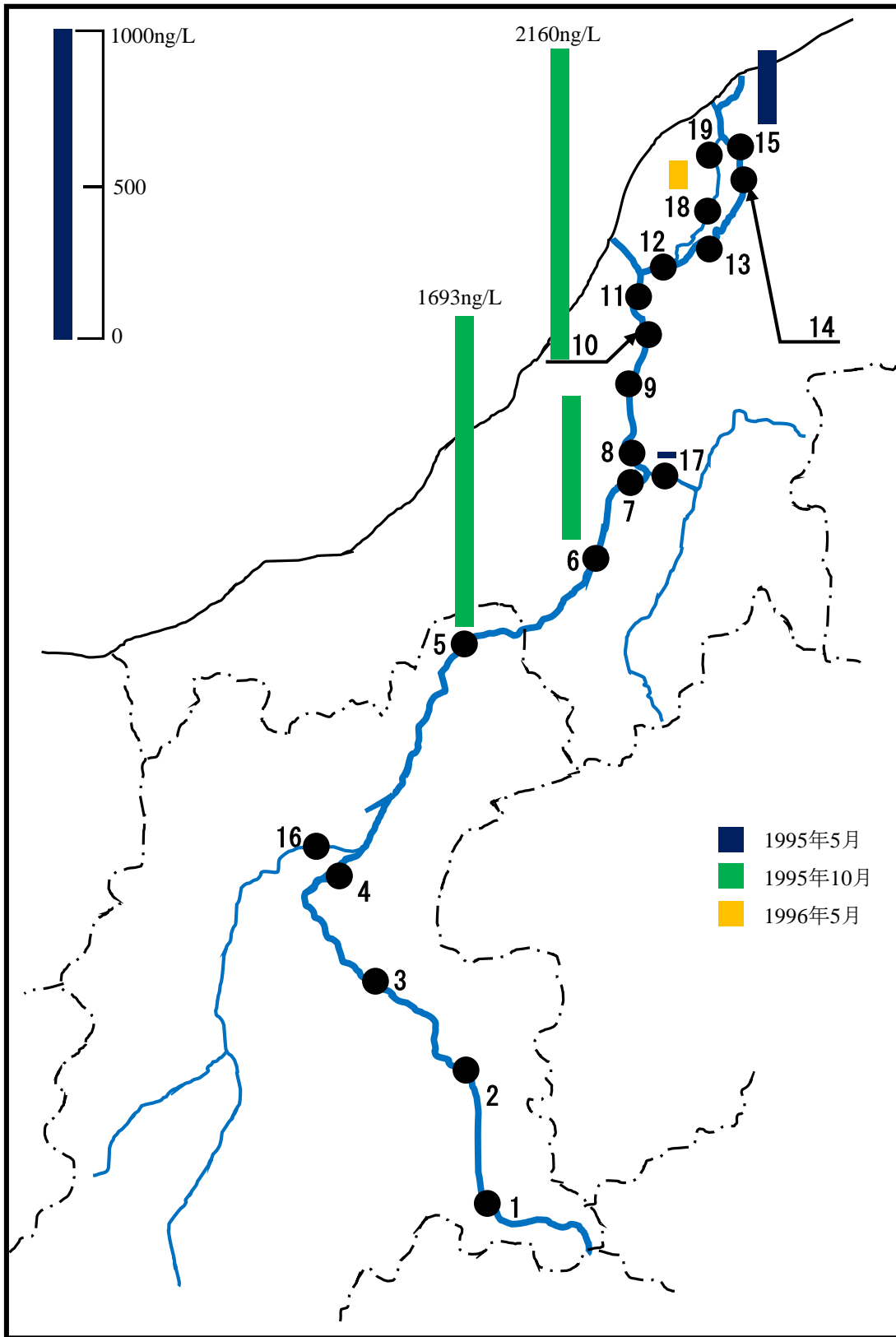


図 6-9 信濃川における農薬分布 (EPN)

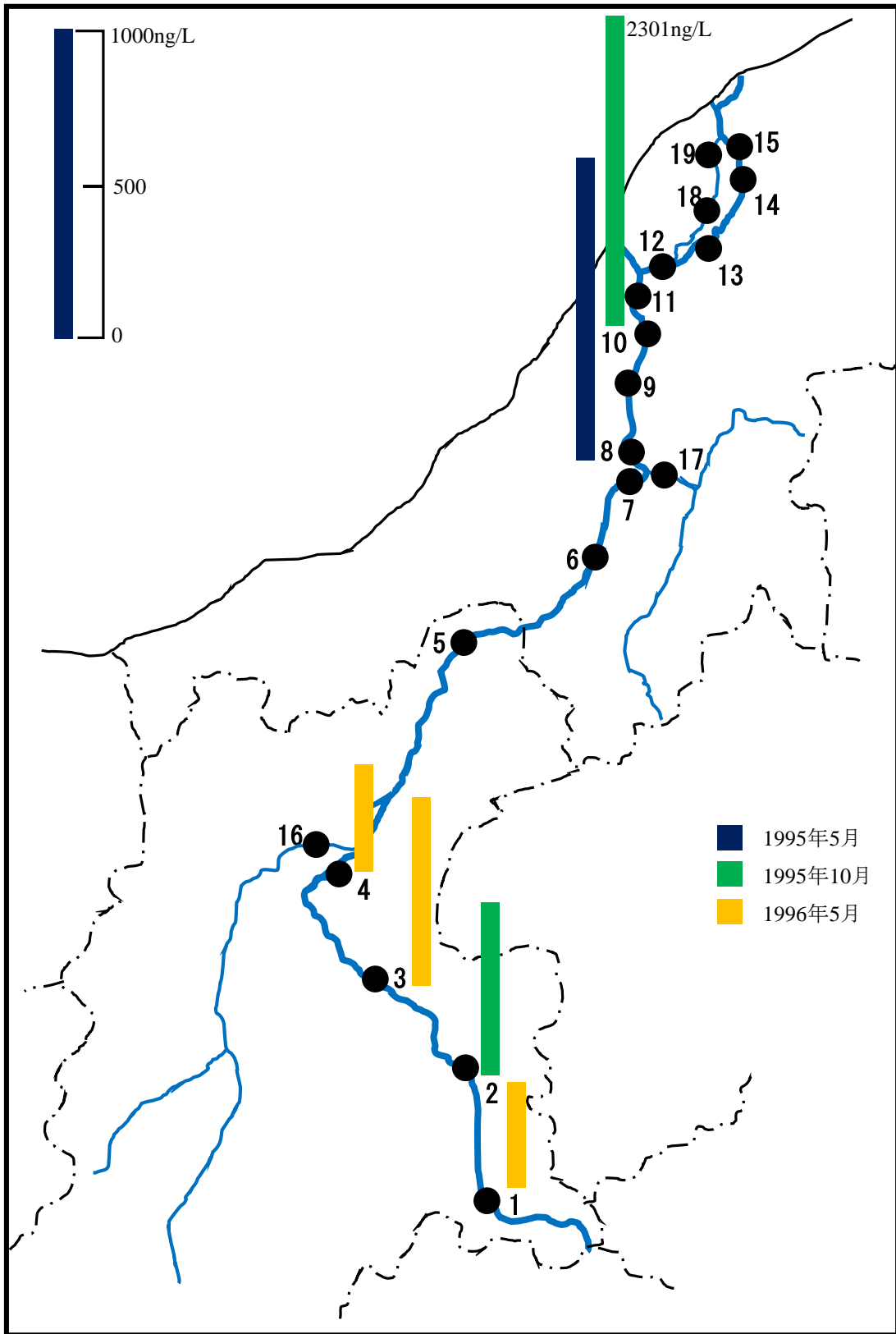


図 6-10 信濃川における農薬分布 (イソキサチオン)

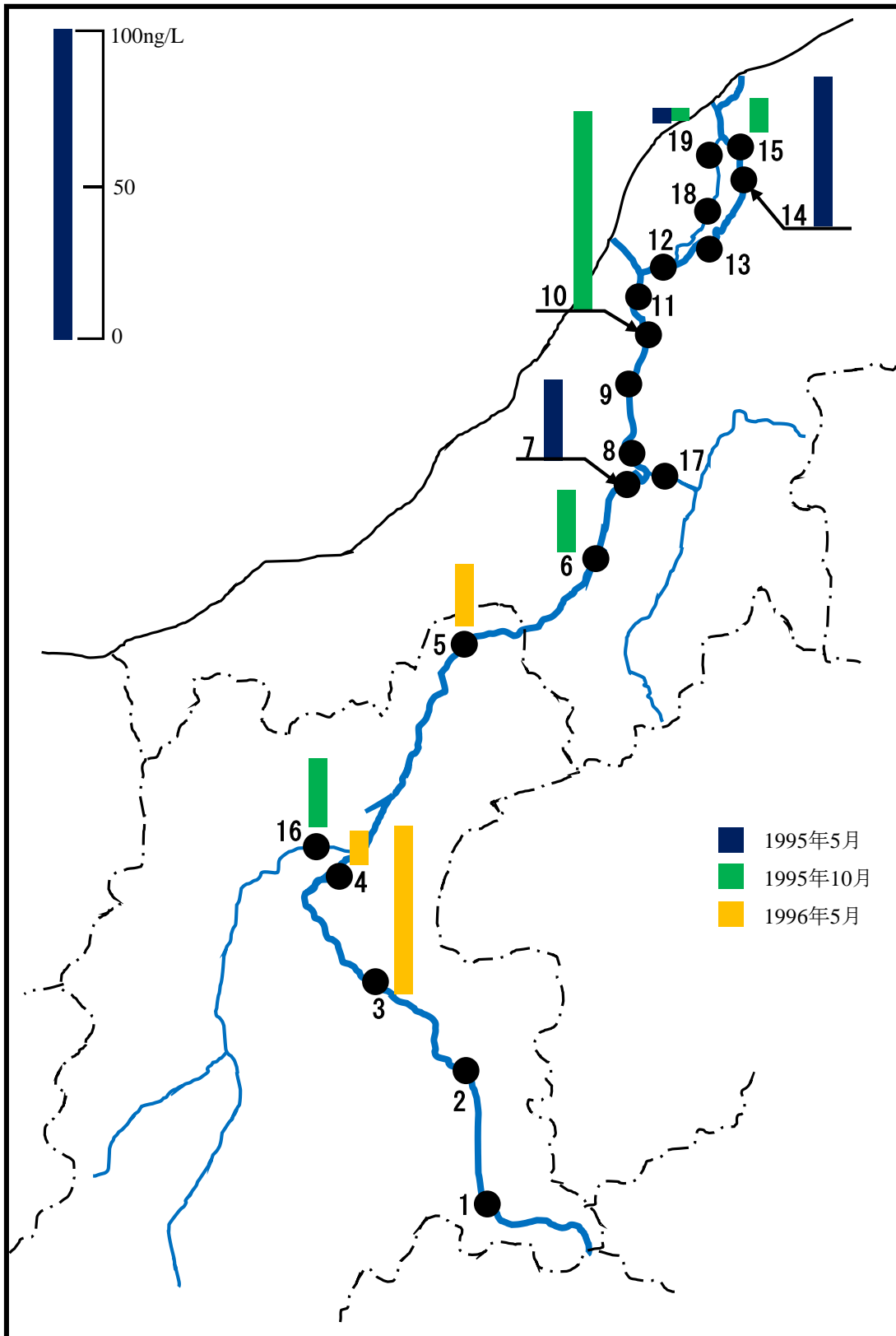


図 6-11 信濃川における農薬分布 (ジクロロボス)

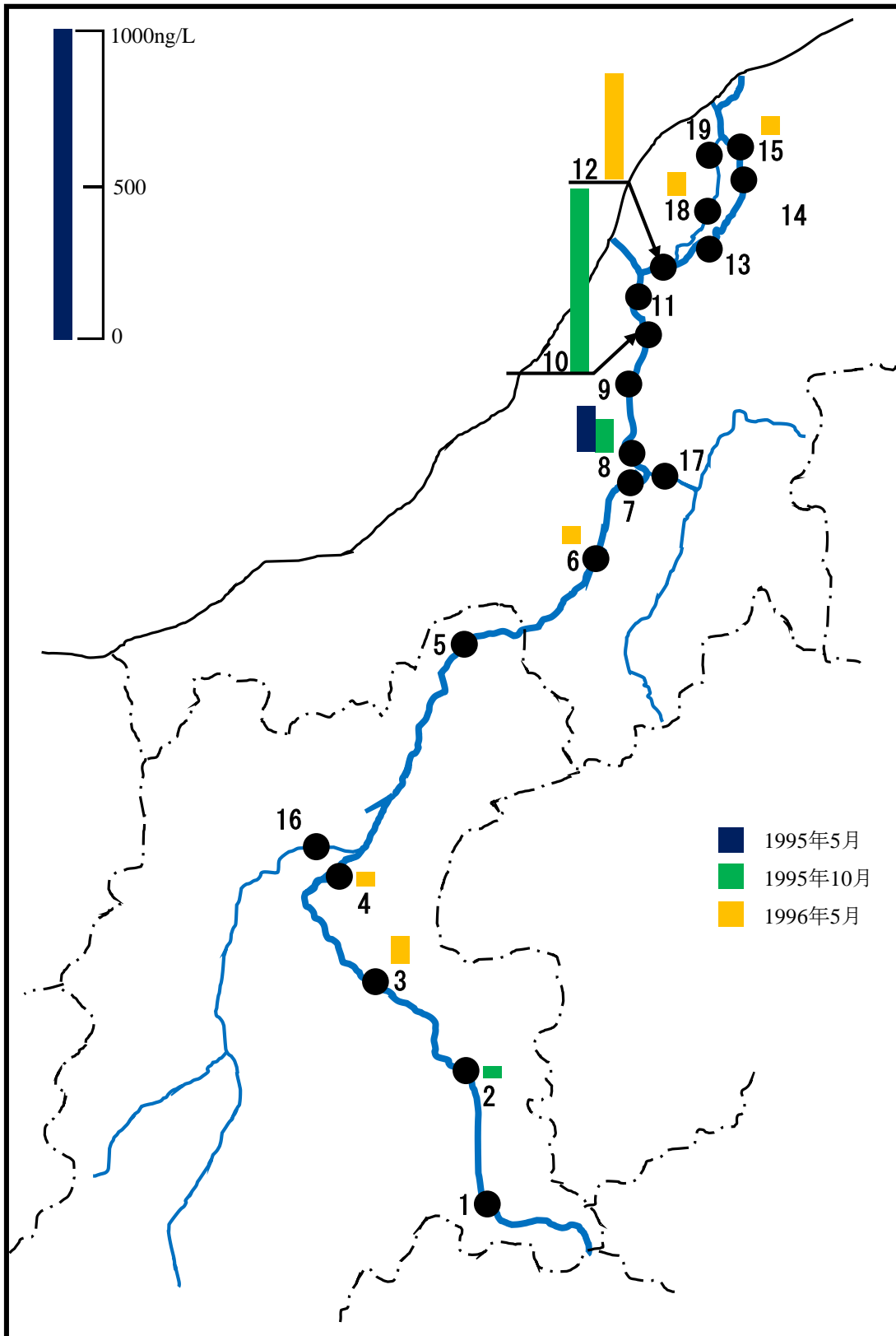


図 6-12 信濃川における農薬分布 (ダイアジノン)



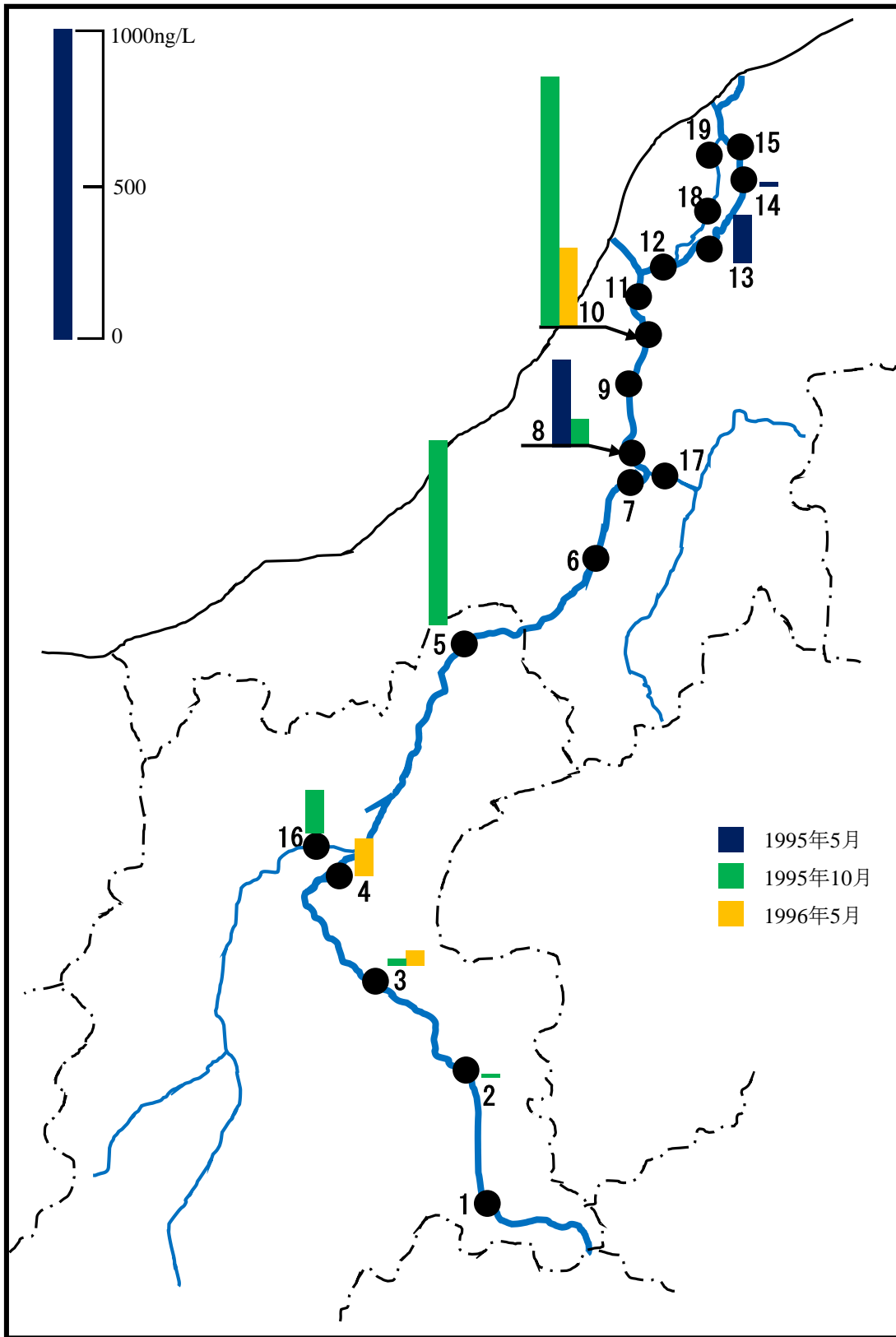


図 6-13 信濃川における農薬分布（フェニトロチオン）

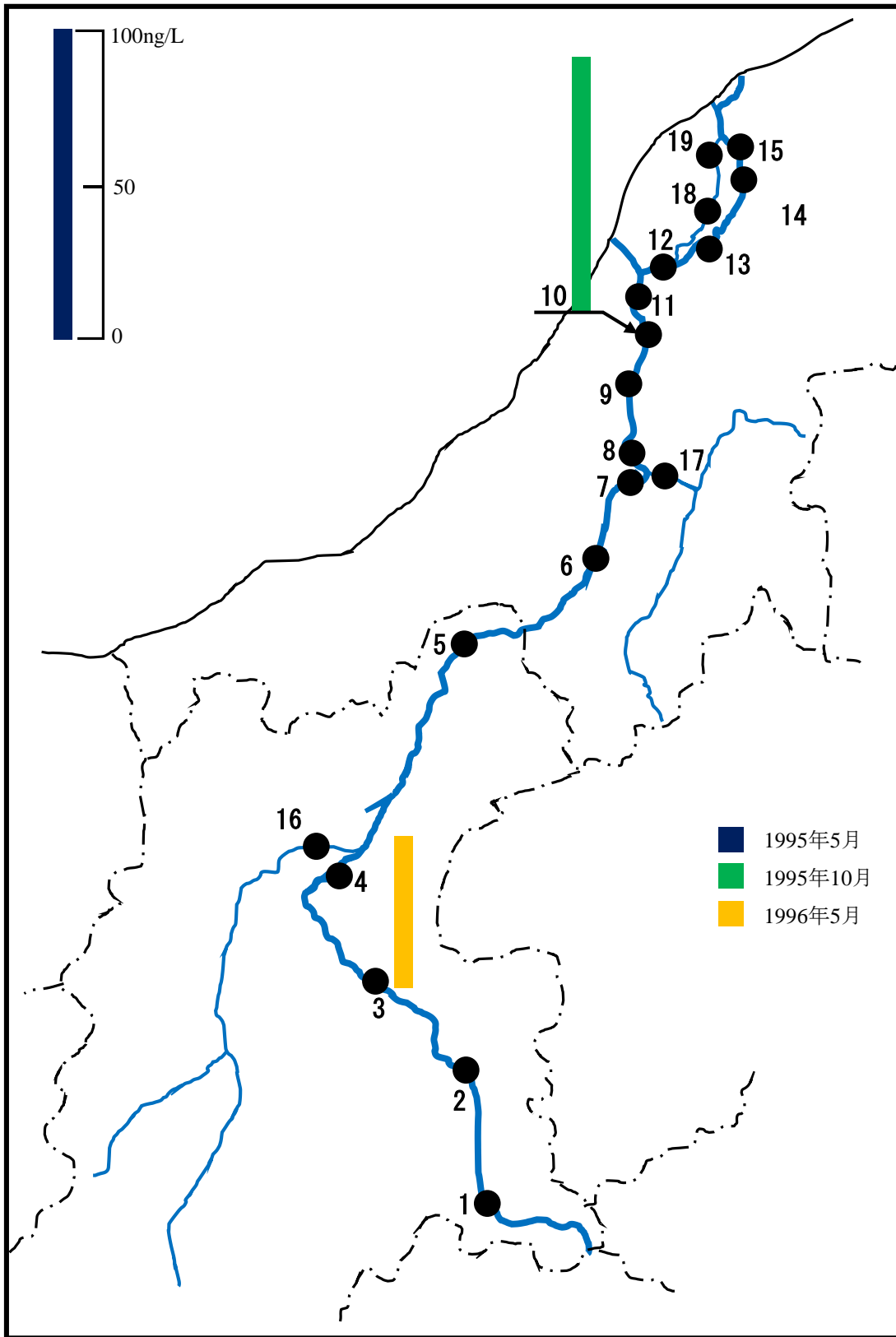


図 6-14 信濃川における農薬分布（フェノブカルブ）

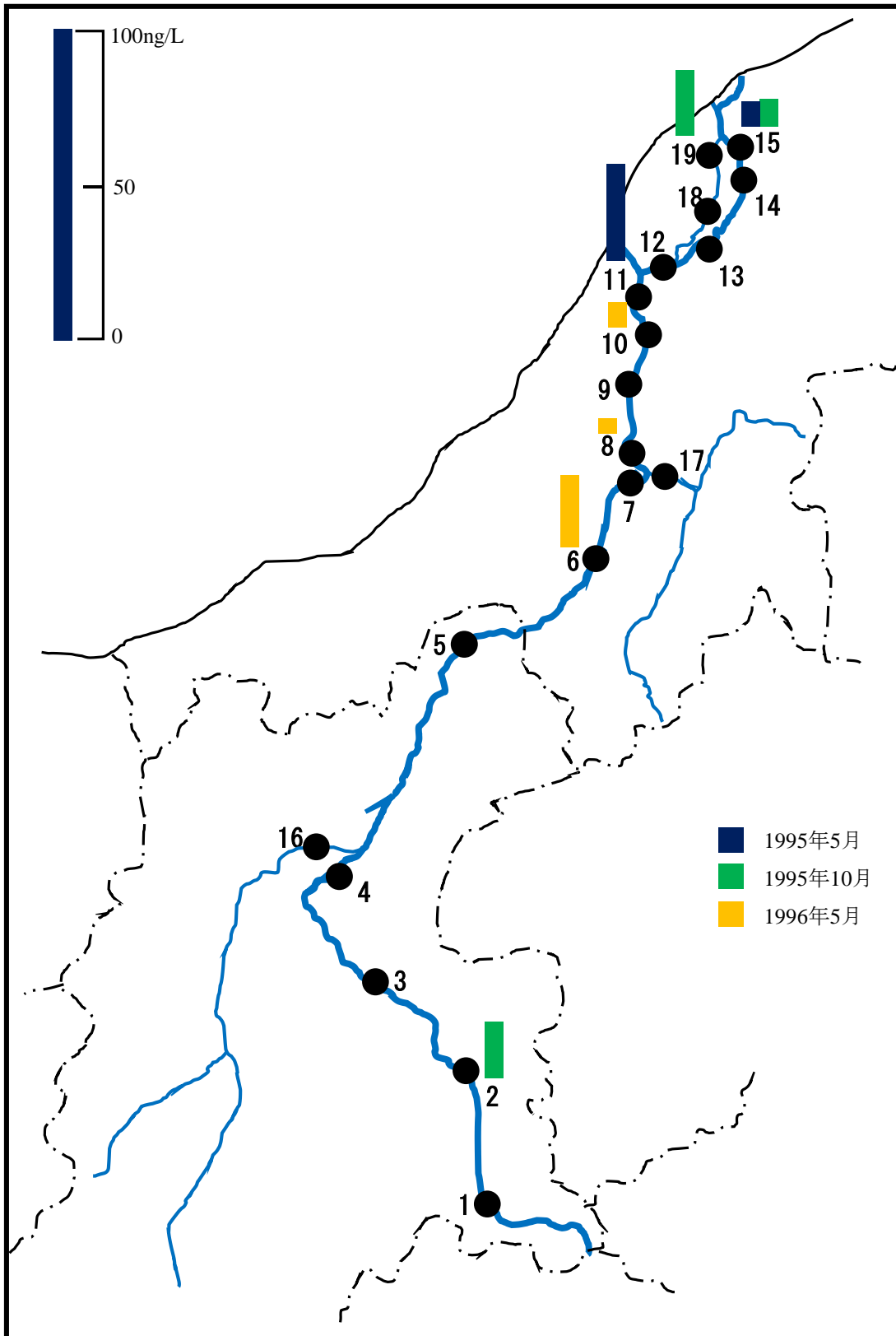


図 6-15 信濃川における農薬分布 (イソプロチオラン)

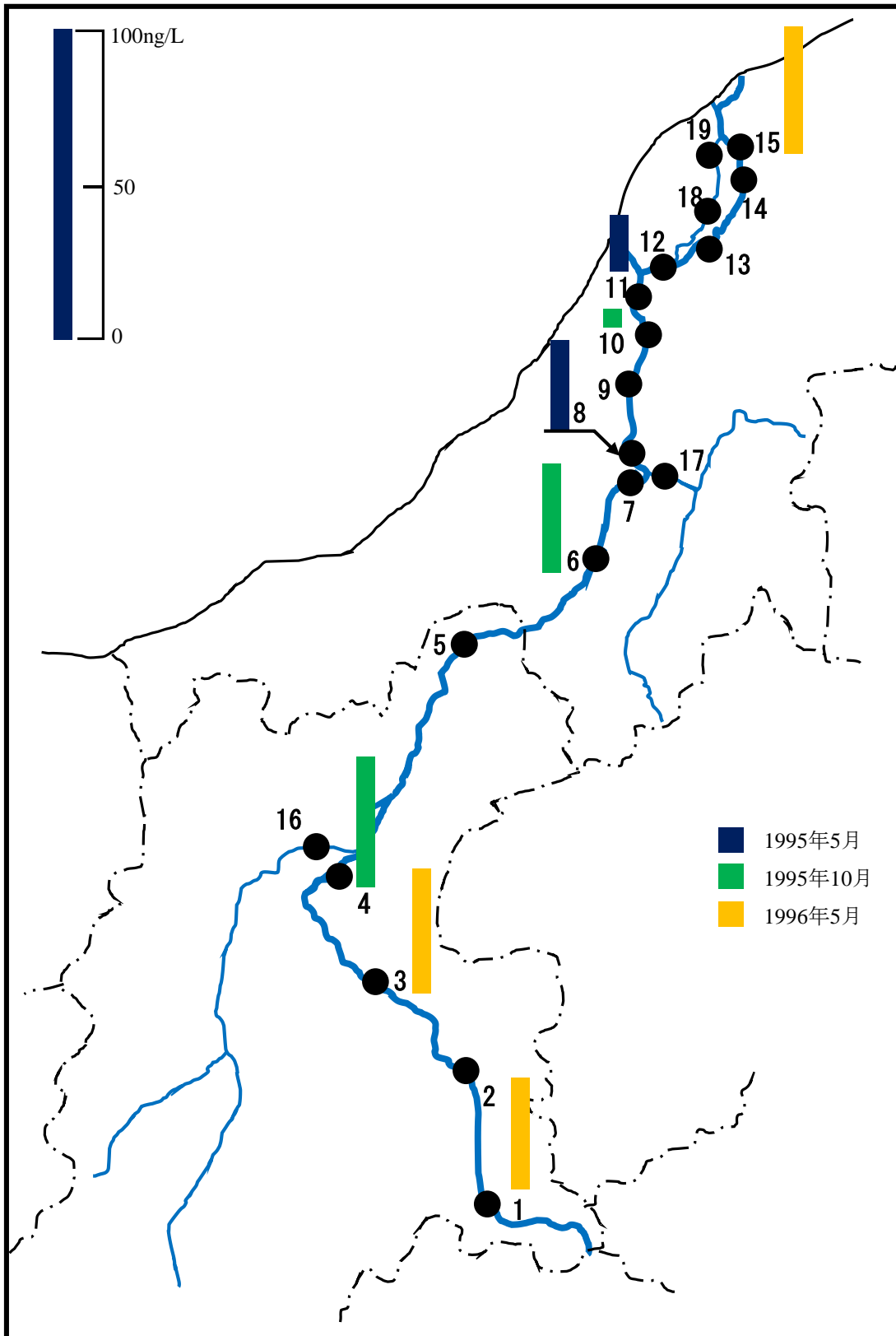


図 6-16 信濃川における農薬分布 (イプロベンホス)

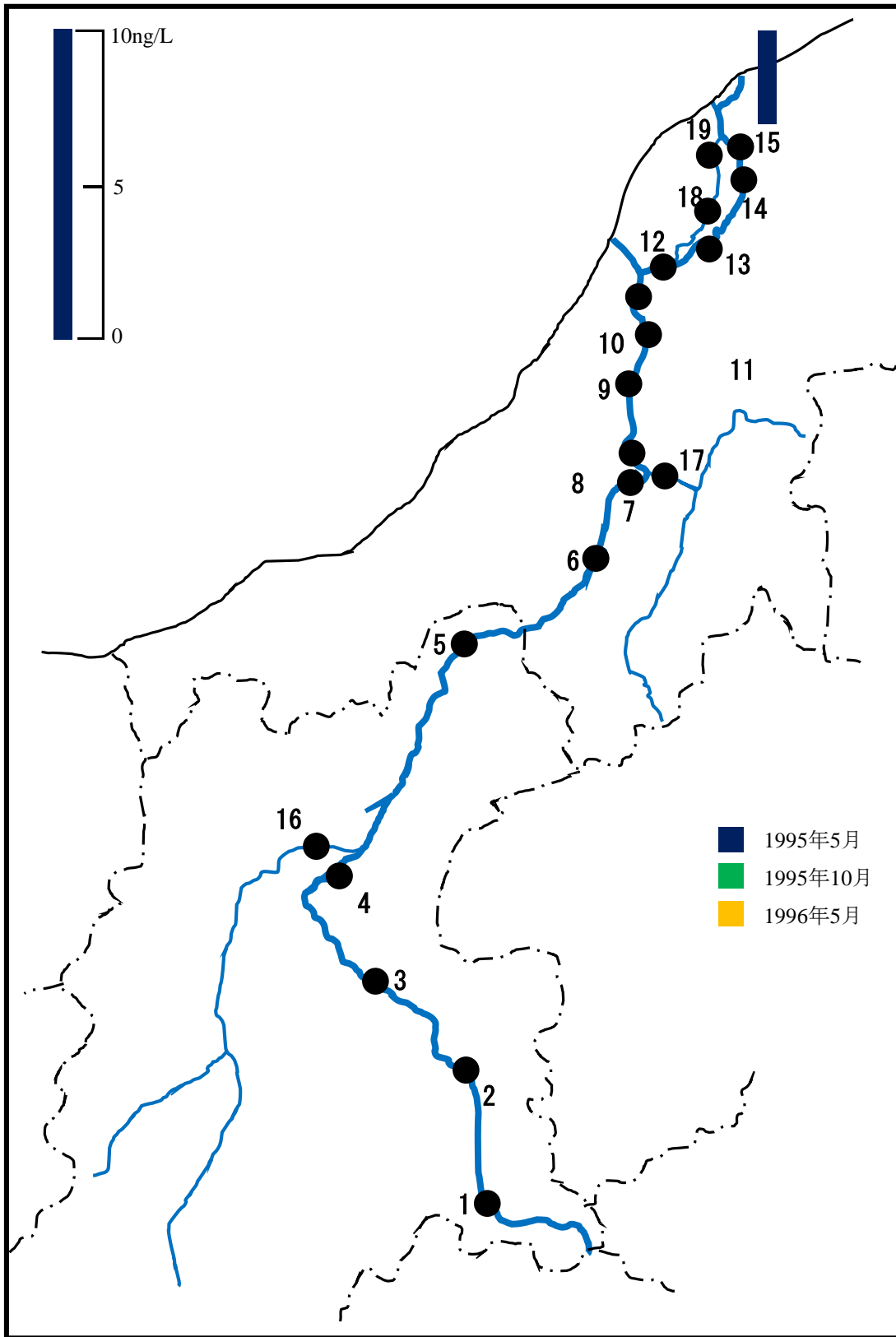


図 6-17 信濃川における農薬分布 (クロロタロニル)

## 2) 信濃川における農薬負荷量

図 6-18 に調査日における各地点の流量を、図 6-19 に信濃川における農薬負荷量の変化をそれぞれ示す。農薬負荷量は、検出された農薬濃度に各地点における河川流量をかけたもので、計算式は第 5 章の式 5-2 と同じである。計算で使用した河川流量データは、旧建設省北陸地方建設局、同信濃川工事事務所及び同信濃川下流工事事務所のご好意により提供して頂いた。

まず図 6-18 の信濃川流量の変化を見ると、5 月と 10 月で大きく異なっていた。第 2 章で示した年平均流量変化と比較すると、図 6-18 では犀川合流直前の関崎橋で流量の減少が見られた。柏尾橋（飯山市）では、10 月は年平均流量より若干少ない約  $160\text{m}^3/\text{s}$  であるが 5 月は 2 倍以上の約  $500\text{m}^3/\text{s}$  に上昇しており、融雪水の影響があると考えられた。その後発電のために大規模に取水されるため（第 2 章参照）、10 月は大幅に流量が低下するが 5 月は約  $200\text{m}^3/\text{s}$  が確保されていた。これは水田への灌漑のために放流量を増加させていると推察される。小千谷大橋以降、5 月は発電用水の放流と魚野川の合流により急激に流量を増加させ、年平均流量の約 2.5~3 倍以上の  $1200\sim 1500\text{m}^3/\text{s}$  に達した。一方 10 月は  $250\text{m}^3/\text{s}$  付近で一定していた。その後大河津分水路から放流が行われ信濃川下流では流量調整が行われるため、1995 年 5 月、10 月は共に約  $200\text{m}^3/\text{s}$ 、1996 年 5 月は年平均流量とほぼ同じ約  $400\text{m}^3/\text{s}$  にそれぞれ低下させていた。

農薬の負荷量変化は信濃川の流量に大きく影響を受けていた。図 6-19 を見ると、農薬濃度では 1996 年 5 月における長野県内の千曲川部分で殺虫剤が多く検出されていたが、負荷量では千曲川部よりも小千谷大橋から蔵王橋にかけての信濃川における流量最大地域における負荷量が非常に多くなった。このことから、長野県内では農薬の負荷量はそれほど多くなく、蔵王橋を中心とした長岡市周辺では信濃川への農薬流出量が非常に多いことが示された。以上のことから、信濃川では農薬負荷量に連続性は見られず、流量と同様に発電用ダムより千曲川と信濃川は分断されていることが明らかになった。

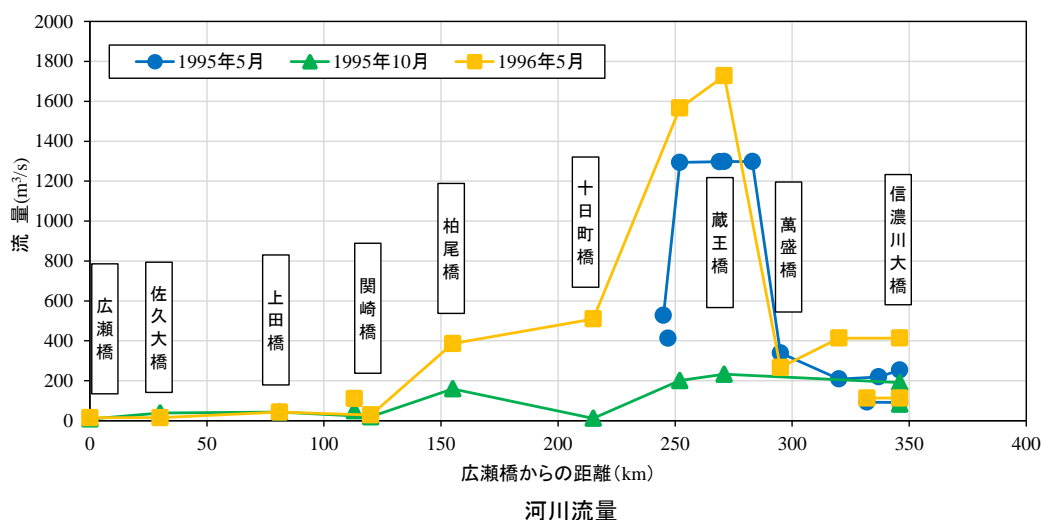
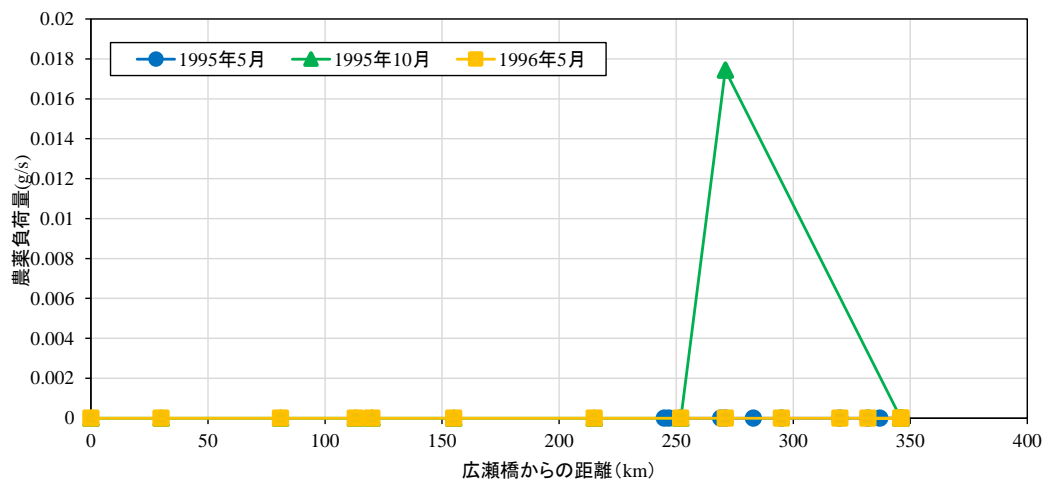
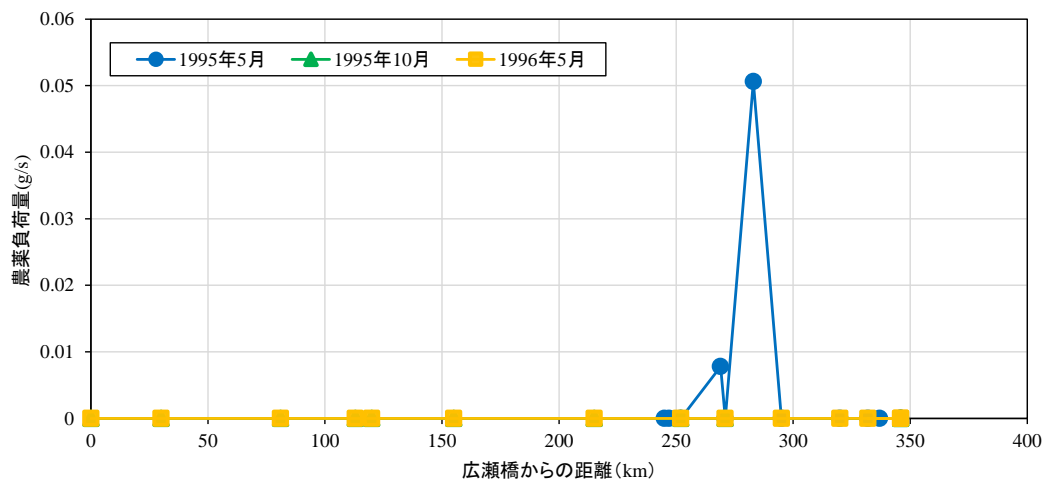


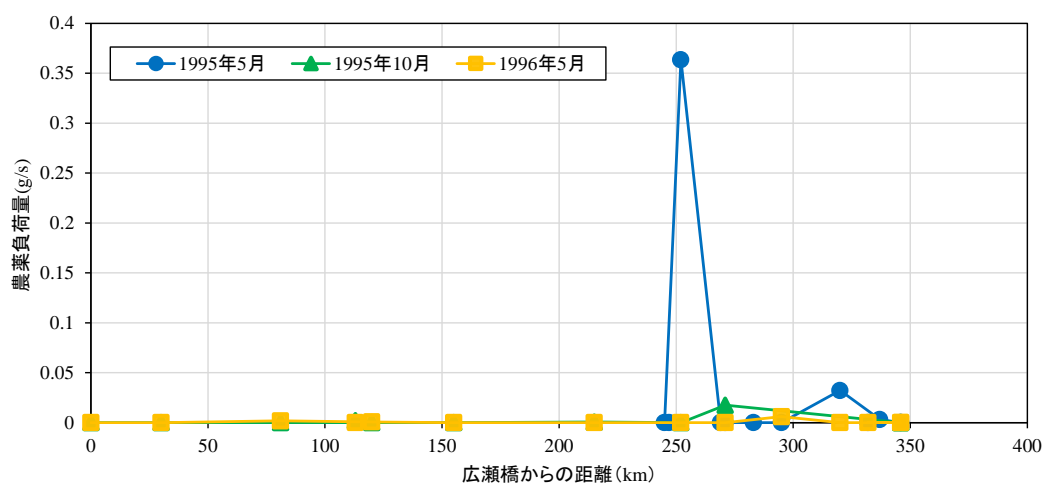
図 6-18 信濃川縦断調査における流量の変化



クロロニトロフェン(CNP) 負荷量



シマジン(CAT) 負荷量



チオベンカルブ 負荷量

図 6-19 信濃川縦断調査における農薬負荷量の変化

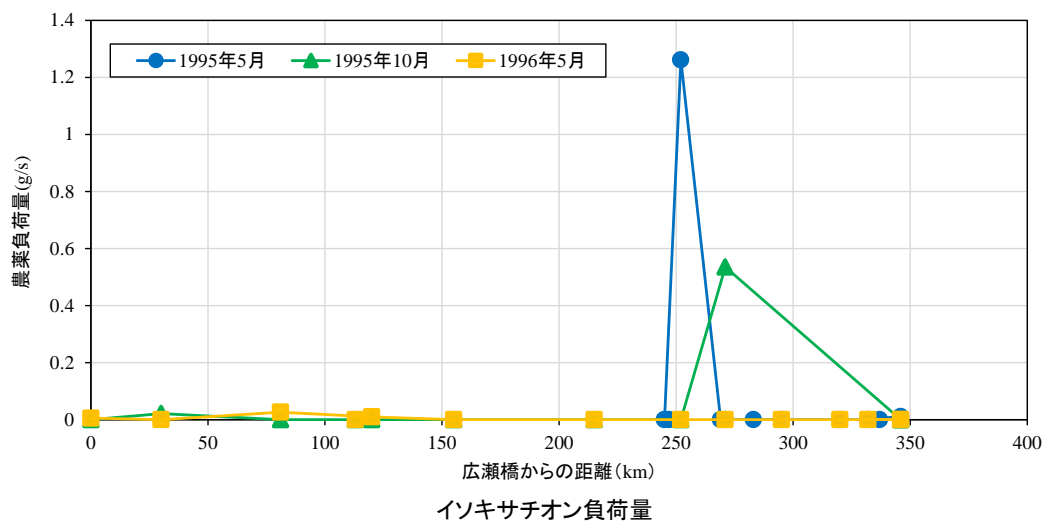
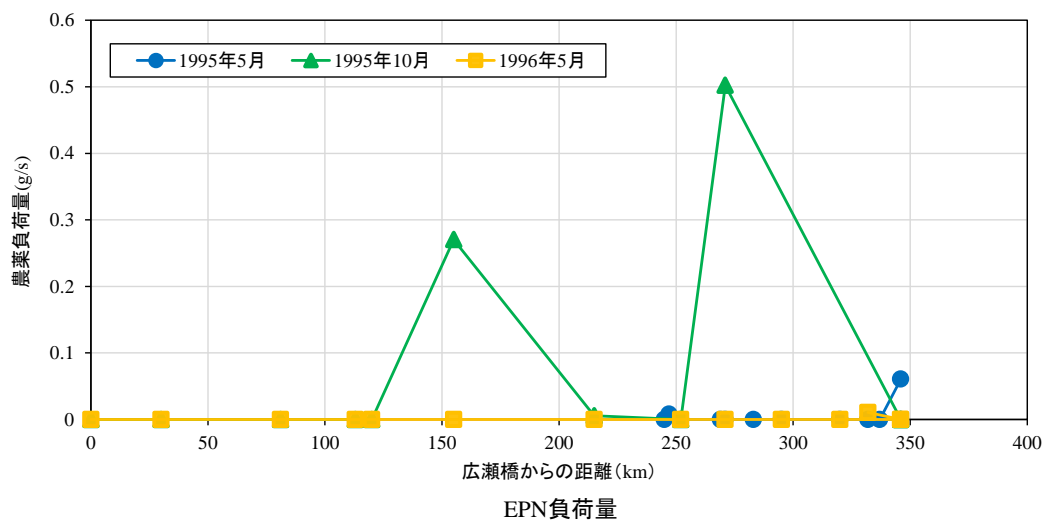
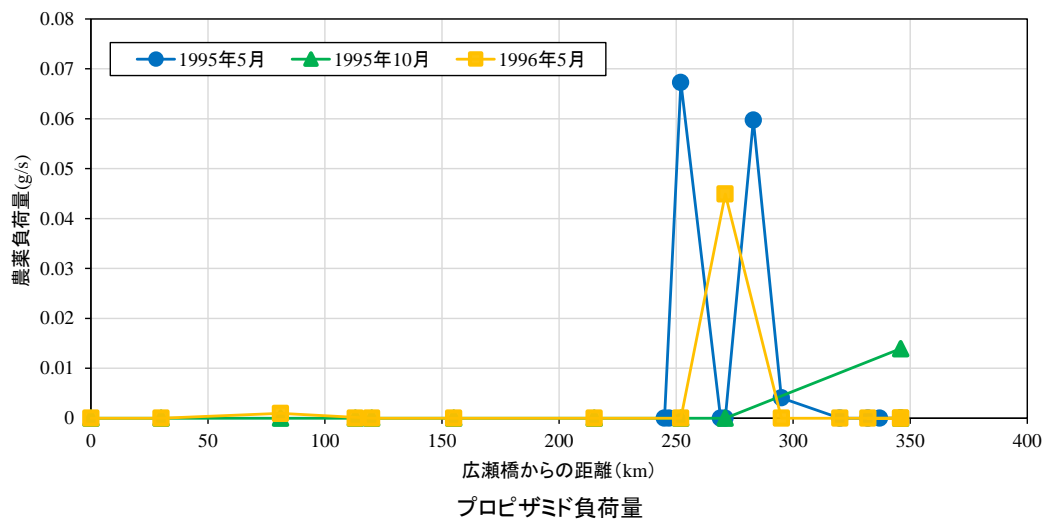


図 6-19 信濃川縦断調査における農薬負荷量の変化 (続き)



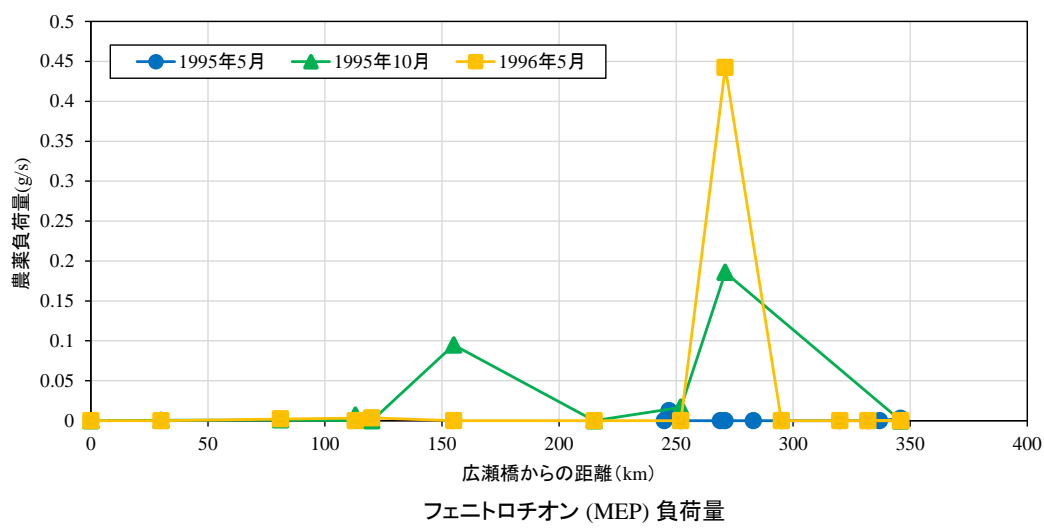
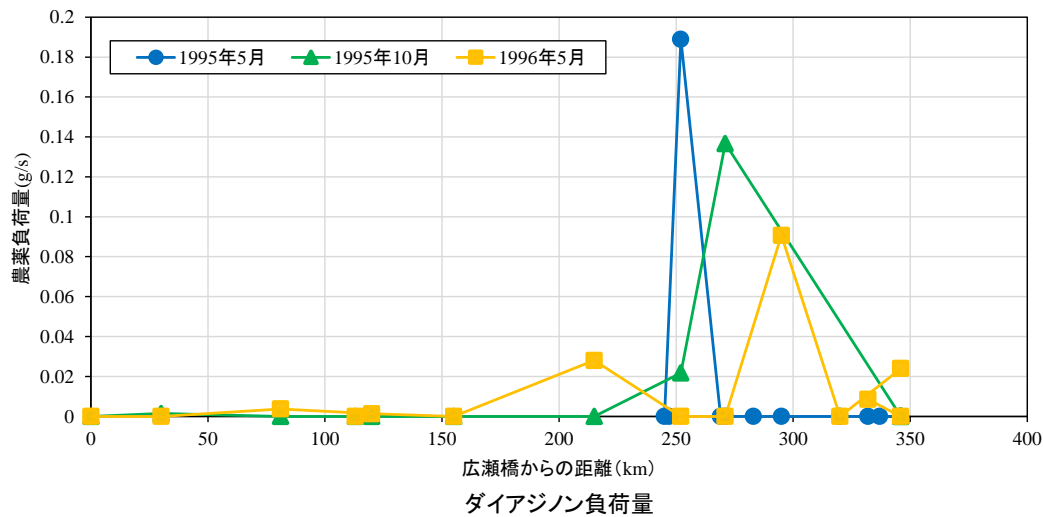
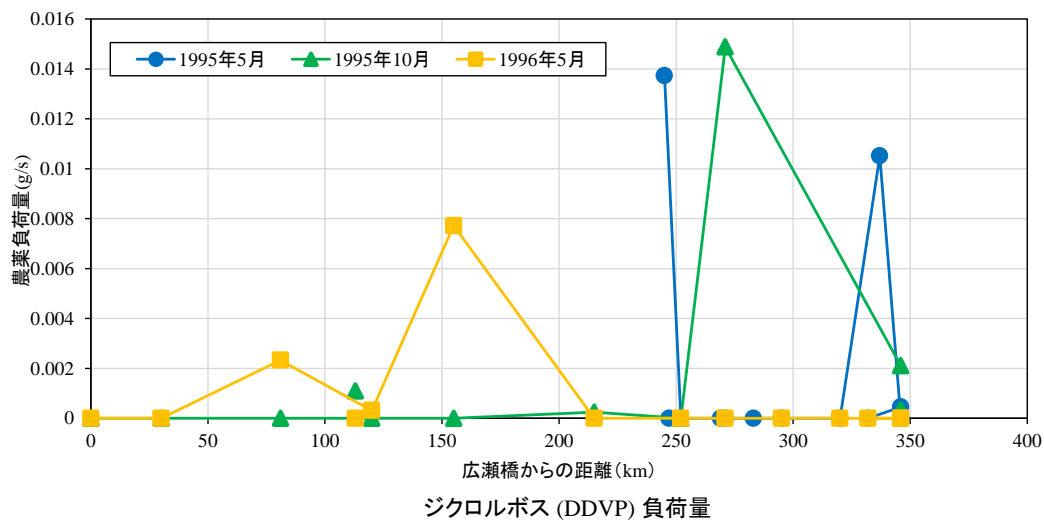


図 6-19 信濃川縦断調査における農薬負荷量の変化 (続き)

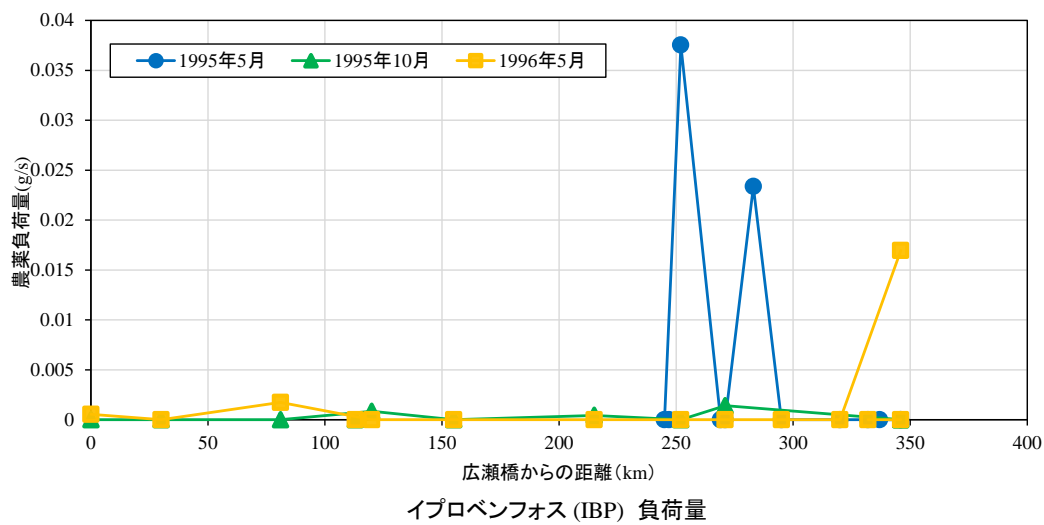
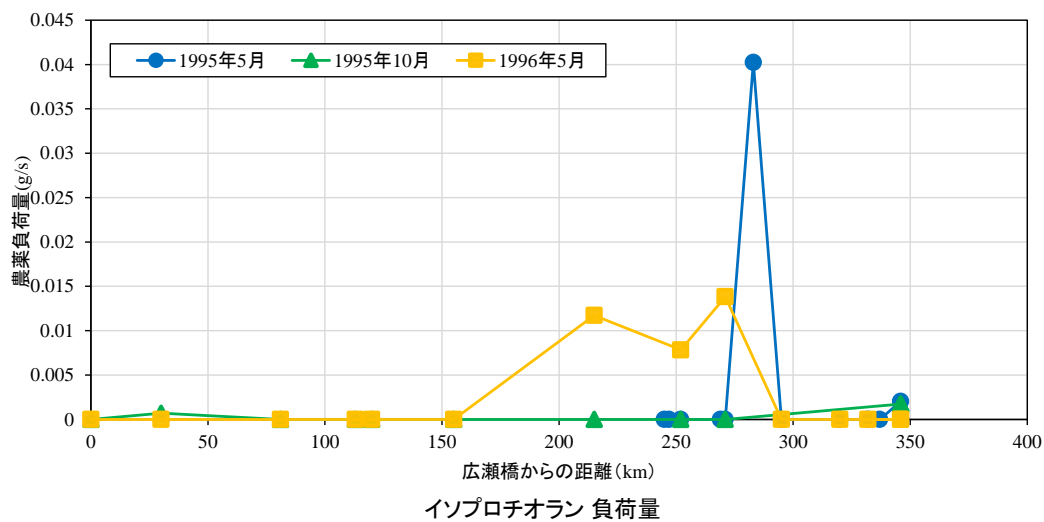
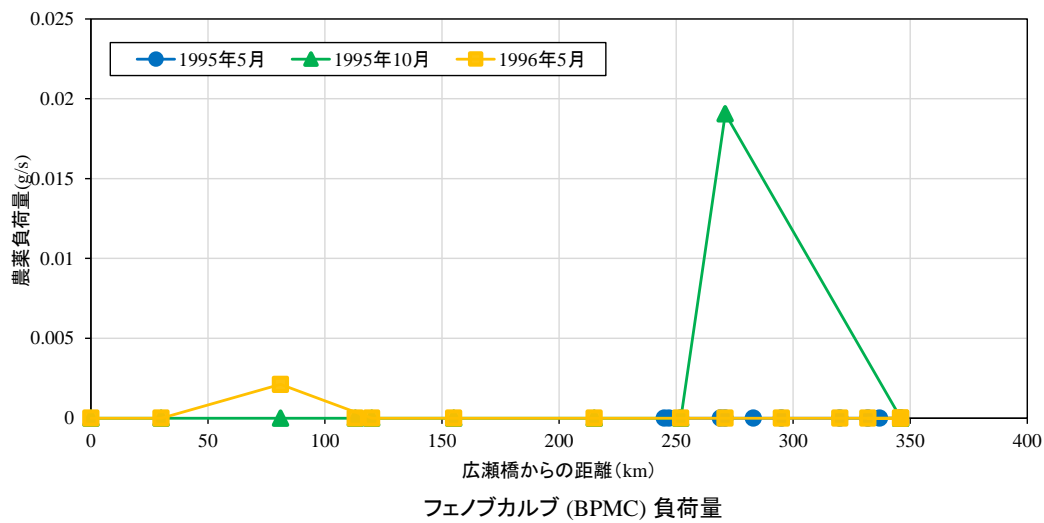


図 6-19 信濃川縦断調査における農薬負荷量の変化 (続き)

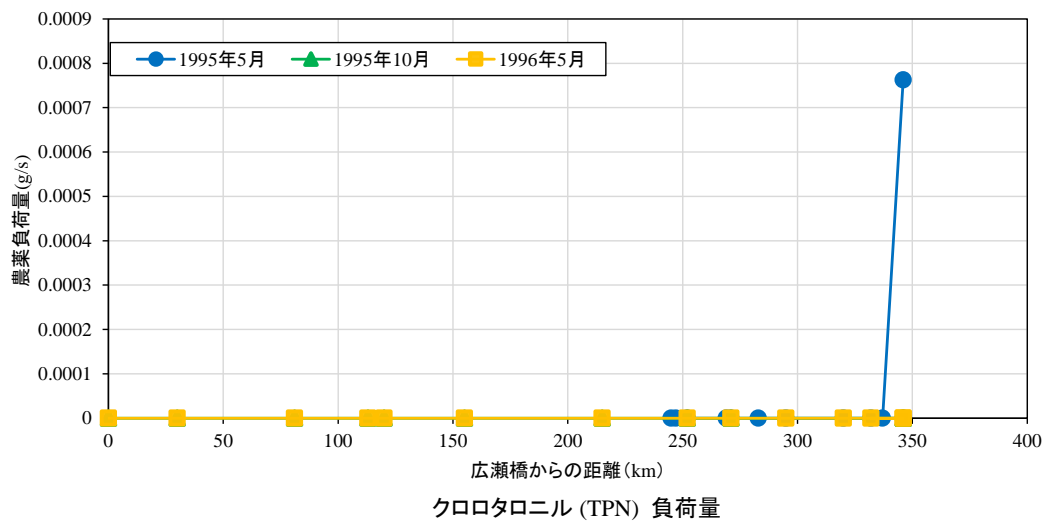


図 6-19 信濃川縦断調査における農薬負荷量の変化 (続き)

## 6.4 本章のまとめ

信濃川の縦断調査を行った結果、以下のことが分かった。

- 1) 1995年10月調査において、同時期に行われた信濃川における通年調査結果と比較して最大値でEPNが約9倍、イソキサチオンが約1.9倍、フェニトロチオン(MEP)が約3.6倍となり、これらの農薬は野菜、果樹及び家庭用など幅広い使用用途を持つ多目的用農薬であった。
- 2) 長野県内の千曲川部分では5月に多くの種類の農薬が検出されたが、長野県ではリンゴやレタスなどの栽培が盛んであることから長野県では水田以外に果樹園や畑地からの農薬の流出が多いことが示された。
- 3) 農薬の負荷量は、信濃川の流量変化に非常に強く影響を受けており、千曲川部分では流量と同様に農薬負荷量は小さいことが明らかになった。
- 4) 長岡市周辺では農薬濃度、負荷量が共に大きく、市街地からの殺虫剤の流出があることが示唆された。
- 5) 長野県と新潟県境に存在する発電用ダムにより、流量と同様に農薬負荷量も千曲川と信濃川の連続性は乏しいことが明らかになった。

## 第6章の参考文献

- 1) 後藤佑介, 佐藤毅彦, 成島照和, 高橋敬雄 (2009) 河川水及び水道水中の農薬の年間挙動に関する研究, 環境化学, 19, 487-495
- 2) 植村振作, 河村宏, 辻真理子 (2006) 農薬毒性の事典第3版, 東京, 三省堂
- 3) 水戸部英子, 茨木 剛, 田辺顕子, 川田邦明, 坂井正昭, 貴船育英 (1999) 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, 環境化学, 9, 311-320
- 4) Tanabe, A., Mitobe, H., Kawata, K., Yasuhara, A., Shibamoto, T. (2001) Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano River in Japan, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3847-3852
- 5) 農林水産省関東農政局統計部統計企画課 (2014) 長野県の農林業
- 6) 農林水産省統計部ホームページ, 耕地及び作付面積統計, <http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/menseki/index.html>
- 7) 田瀬則雄, 佐伯明義, 伏脇裕一 (1989) 浅間山北麓における殺菌剤 PCNB による地下水汚染, 地下水学会誌, 31, 31-37
- 8) Hoffman, R.S., Capel, P.D., Larson, S.J. (2000) Comparison of pesticides in eight U.S. urban streams, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19, 2249-2258
- 9) 山口之彦, 福嶋実, 藤田忠雄, 山田明男 (1991) 淀川水系における農薬の分布および季節変動, 環境化学, 1, 56-63

## 第7章

# 水田土壌における農薬濃度と農薬の鉛直移動について

### 7.1 はじめに

現在の農業は除草剤、殺虫剤、殺菌剤等の農薬を使用することで、除草作業に要する労力の低減や農作物の育成を阻害する害虫や病原菌の防除を図り、効率的な農作物の生産活動を実現している。しかし、農薬の使用により安定した食料供給が支えられている一方で、農作物や水道水源の汚染、昆虫や魚類などの生物への影響など、農薬が及ぼす負の影響が問題となっている。特に日本では耕地面積の 54.3%（北海道を除く都府県では 66.2%）が水田<sup>1)</sup>であることから、水田における農薬の動態を把握することが農薬の環境影響を明らかにする上で重要である。

水田土壌中での農薬に関しては、DDT、ヘキサクロロシクロヘキサン（HCH）などの「残留性汚染物質に関するストックホルム条約」で残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants, POPs）に指定されている農薬<sup>2)3)</sup>、酢酸フェニル水銀（phenylmercuric acetate, PMA）などの有機水銀系農薬<sup>4)5)</sup>、更に土壌中のダイオキシン類の起因物質の一つであるとされているペンタクロロフェノール（PCP）・クロロニトロフェン（CNP）を対象とした研究<sup>6)7)8)</sup>が多く行われてきた。POPs に指定されている農薬などは先進国以外では現在も使用されているが<sup>9)10)</sup>、高い残留性や強い毒性のため日本や欧米では使用禁止又は登録失効となっており、これらに代わる新しい農薬が次々に開発され流通している。現在流通している農薬の動態については、河川や水道水を対象とした調査研究<sup>11)12)13)14)</sup>は多く行われているが、水田土壌を対象とした研究は、実験圃場における研究<sup>15)16)</sup>はあるが実際の圃場を対象とした研究はほとんどない。

本研究では5章の河川水、水道水中の農薬の挙動に関する研究と同じ農薬を分析対象として、新潟県内の圃場から水田土壌を採取し、実際の水田土壌中における農薬の動態を明らかにすることを目的とした。

### 7.2 調査方法概要

#### 1) 土壌試料採取と農薬分析方法

図 7-1 に試料採取地点を、表 7-1 に採取地点の土壌特性<sup>17)</sup>それぞれ示す。土壌特性の分類方法は、新潟県における土づくりの進め方<sup>18)</sup>の土性・堆積様式・母岩分類法ごとに分類する方法を用い、各試料について新潟県耕地土壌図<sup>19)</sup>を参考に分類した。まず試料は新潟県内の 23 地点（2003 年 9 月に 16 地点、2005 年 11 月に 2 地点、2006 年 9 月に 4 地点、10 月に 2 地点）における、表土から 0～15 cm 以内の水田土壌を直接採取した。次に、農薬の土壌中濃度の土壌の鉛直方向の移動と経時変化を調べるため、図 7-1 の G, H, K, O の 4 地点について、2009 年 10 月～2010 年 4 月にかけて月 1 回、地表から 0～15cm(第 1 層)、15～30cm(第 2 層)、30～45cm(第 3 層)の 3 層に

分けて試料を採取した。分析に用いた試料は風乾し2mmふるいにかけて、乳鉢ですりつぶしたものをさらに0.2mmふるいにかけて。

分析対象農薬は3章の表3-5に示した通り、水道法において水質管理目標設定項目として挙げられている農薬<sup>20)</sup>のうち、64種の農薬（エンドスルファンはその異性体である $\alpha$ -エンドスルファン、 $\beta$ -エンドスルファンを測定）と、4種のおキソン体(イソフェンホスオキソン、ダイアジノンオキソン、トルクロホスメチルオキソン、フェントロチオンオキソン)、及び1種の代謝物(硫酸エンドスルファン)を選び定量した。対象農薬については3章に、農薬の分析方法は4章にそれぞれ示した。

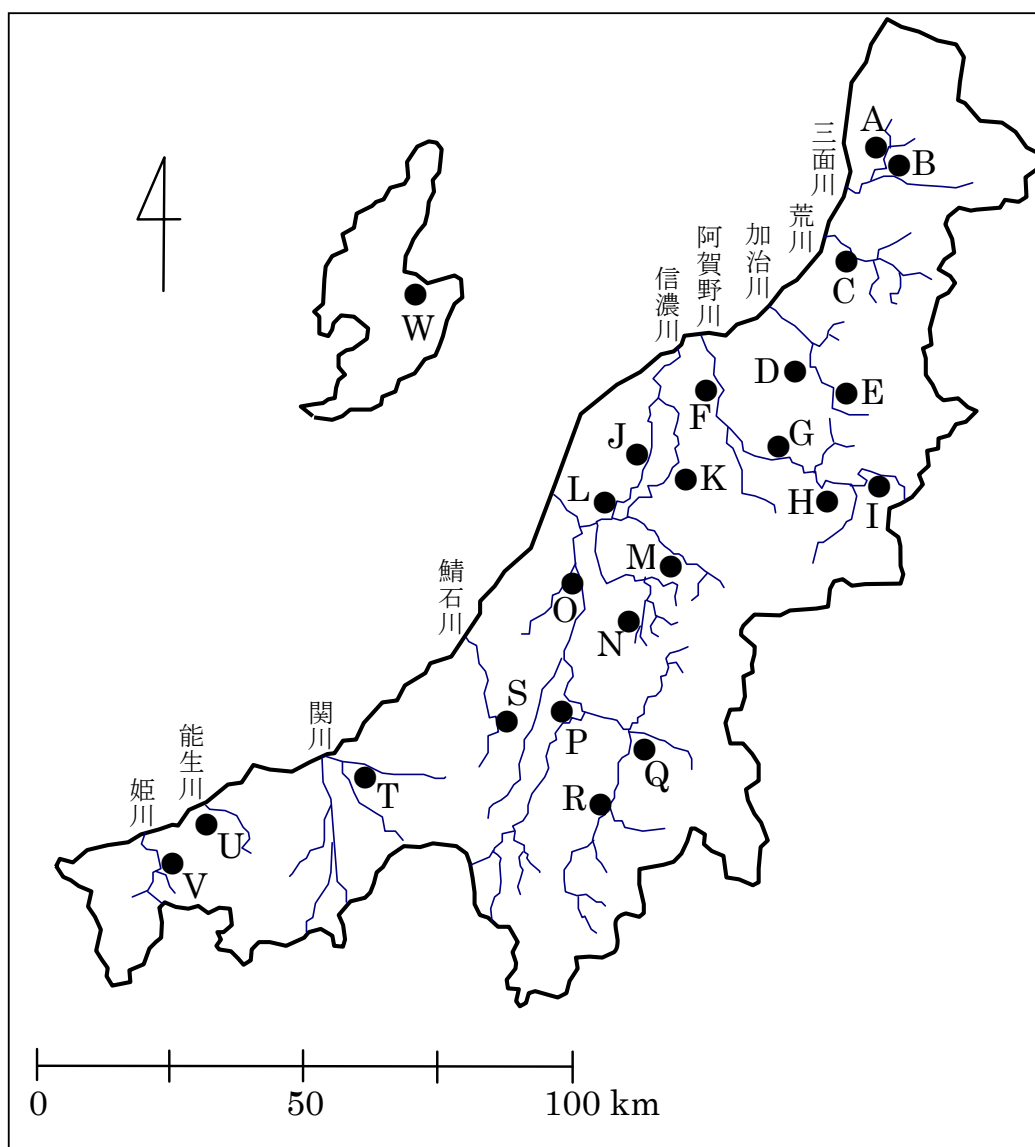


図 7-1 水田土壌試料採取地点

表 7-1 採取地点の土壤特性

地点	地点名	採取年月	土性	堆積様式	母岩
A	村上市 (旧朝日村)	2006年9月	粘質	洪積	非固結火成岩
B	村上市	2006年9月	粘質	水積	非固結火成岩
C	胎内市(旧黒川村)	2006年9月	強粘質	水積	非固結火成岩
D	新発田市	2003年9月	壤質～粘質	水積	非固結火成岩
E	新発田市(上赤谷)	2006年9月	粘質	洪積	非固結火成岩
F	新潟市(旧横越町)	2003年9月	強粘質	水積	非固結火成岩
G	阿賀野市(旧安田町)	2003年9月	壤質～粘質	水積	非固結火成岩
H	阿賀町(旧三川村)	2005年11月	強粘質	洪積世堆積または残層	花崗岩
I	阿賀町(旧鹿瀬町)	2005年11月	不明	客土	客土
J	新潟市(旧潟東村)	2003年9月	強粘質	水積	非固結火成岩
K	田上町	2003年9月	強粘質	水積	非固結火成岩
L	燕市	2003年9月	強粘質	水積	非固結火成岩
M	三条市(旧下田村)	2003年9月	壤質	水積	非固結火成岩
N	長岡市(旧栃尾市)	2003年9月	不明	水積	非固結火成岩
O	長岡市(旧与板町)	2003年9月	強粘質	水積	非固結堆積岩
P	小千谷市	2003年9月	強粘質	洪積	非固結堆積岩
Q	魚沼市(旧小出町)	2003年9月	粘質	水積	非固結火成岩
R	南魚沼市(旧六日町)	2006年10月	強粘質	水積	非固結堆積岩
S	柏崎市	2003年9月	強粘質	水積	非固結火成岩
T	上越市(旧三和村)	2003年9月	強粘質	水積	非固結火成岩
U	糸魚川市 (旧能生町)	2006年10月	強粘質	水積	非固結堆積岩
V	糸魚川市	2003年9月	粘質～壤質	水積	非固結堆積岩
W	佐渡市(旧両津市)	2003年9月	不明	不明	不明

## 2) 土壌分析方法

土壌の有機物量は、強熱減量試験<sup>21</sup>を行って得られた値 (Volatile Total Solids, VTS) を用いた。陽イオン交換容量 (Cation Exchange Capacity, CEC) はセミマイクロ Schollenberger 法<sup>22</sup>により測定した。

## 7.3 結果と考察

### 1) 水田土壌中の農薬濃度

表 7-2 に 2003-2006 年試料から各地点で検出された農薬濃度を、図 7-2 に新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布をそれぞれ示した。試料を採取した 23 地点全てから農薬が検出され、検出された農薬は全 32 種であった。検出箇所数はフサライド 22 箇所、シメトリン、チオベンカルブがそれぞれ 18 箇所、メフェナセット 17 箇所、ジメタメトリン 14 箇所、プレチラクロール、イソキサチオンがそれぞれ 11 箇所などで、この 7 種の農薬で全検出数の 58% を占めていた。これらの農薬は、多目的に使用される殺虫剤イソキサチオンを除くと主に水田で使用される農薬で、フサライドは稲のいもち病防除に使用される殺菌剤、シメトリン、チオベンカルブ、メフェナセット、ジメタメトリン及びプレチラクロールは水田用除草剤であり、水田で使用される農薬、中でも水田用除草剤の検出数が多いことが分かった。

検出数について地点別にみると、最も多くの種類の農薬が検出されたのは L 地点の 16 種で、以下 P, E, H, O, U, V, W, F の 9 地点から 10 種類以上の農薬が検出された。一方、T, B, G, J の 4 地点から検出された農薬は 5 種類以下であった。検出数は地域や河川流域における大きな偏りは見られず、個別の圃場での農薬使用方法に依存していると考えられる。

H 地点から稲の紋枯病に有効とされるフルトラニルが 984 $\mu\text{g}/\text{kg}$  と他の農薬濃度に比べ高濃度で検出されたが、他の地点からはほとんど検出されなかった (図 7-2)。

CNP が、E, L の 2 地点から検出された (図 7-2)。CNP は水道水中濃度と胆道がん発生率の間に相関が見られるとの疫学研究<sup>23</sup>が報告されたことを契機に 1996 年に登録失効になっているが、失効後も水田土壌中に長期に残留していることが分かった。



表 7-2 2003-2006 年調査において検出された水田土壌中の農薬濃度

地点	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	
<b>除草剤</b>																								
エスプロカルブ	<0.005	<0.005	1.5	<0.005	<0.005	41.9	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	
カフエントロフェール	2.6	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	5.5	<0.006	6.2	<0.006	17.6	<0.006	<0.006	1.2	18.1	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	1.8	1.9	<0.006
クロルニトロフェン(CNP)	<0.03	<0.03	<0.03	15.8	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	4.8	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
ジクロベニル(DBN)	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
ジメタメトリン	<0.002	<0.002	5.8	<0.002	72.7	11.9	8.2	11.2	11.2	<0.002	<0.002	7.5	12.4	0.9	<0.002	5.6	0.7	<0.002	11.2	<0.002	<0.002	1.69	3.6	55.3
シメトリン	3.4	<0.002	28.2	19	151.1	9.8	50.7	<0.002	215.1	9	129.6	29.3	159	46.6	154.7	14.4	<0.002	15.6	<0.002	63.3	3.9	20.3	62.1	
ジメピベレート	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	3	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	4.3	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	2.3	<0.003	<0.003	<0.003
チオベンカルブ	11.2	<0.002	7.2	33.8	39.7	23.8	<0.002	16.6	65.1	<0.002	81.8	5.9	68.6	5.8	64.9	11.4	<0.002	9.3	4.3	<0.002	47.4	15.2	8.8	
トリフルラン	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	1.8	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	1.3
ピベロホス	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	4.6	<0.02	7.8	3	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	11.4	<0.02	91.7	
ピリブチカルブ	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	2.6	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	2.5	<0.003	<0.003
プレチクロール	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	4	0.6	1.6	<0.003	6	<0.003	2.1	1.2	<0.003	<0.003	1	<0.003	1.9	<0.003	2.2	<0.003	<0.003	0.6	4.9	
プロモブチド	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	6.1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
ペンディメタリン	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	2.7	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	3.4	<0.003	<0.003
メフエナセツト	<0.004	<0.004	<0.004	13.1	11.1	5.5	<0.004	100.7	3.4	7.1	42.8	20.7	<0.004	15.5	12.7	81.1	16.5	3.5	74.9	<0.004	3.2	2.2	19.6	
モリネート	<0.002	<0.002	<0.002	14.5	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
<b>殺虫剤</b>																								
E P N	<0.01	<0.01	<0.01	7.4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
イソキサチオン	<0.04	<0.04	5.5	55.6	<0.04	<0.04	<0.04	12.5	24.1	<0.04	<0.04	12.5	<0.04	11.5	<0.04	22.3	5.9	<0.04	<0.04	<0.04	14.4	7.4	<0.04	<0.04
イソフェンホス	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	3.7	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	<0.006	23.2
イソフェンホス-オキソソックス	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	1.4	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007
エトフェンプロックス	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	1.4	<0.02	<0.02	2.3	<0.02	<0.02	2.9	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	2.6	140.0	
ダイアジリン	3.9	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
ピリダフェンチオン	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	4.2	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04
ピリロキシフェン	<0.02	<0.02	<0.02	1	<0.02	<0.02	<0.02	8.8	<0.02	<0.02	<0.02	1.5	<0.02	1.2	<0.02	6.4	1.4	<0.02	6.5	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
フェニトロチオン(MEP)	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	2.5	<0.009	<0.009	<0.009	1.4	<0.009	<0.009	<0.009	2	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009	<0.009
フェノブカルブ(BPMC)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	3.8	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
<b>殺菌剤</b>																								
イソプロチオラン	<0.003	1.1	1.6	<0.003	8.2	<0.003	<0.003	99.6	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	2.2	300.1	8.8	18.1	<0.003	<0.003	38.5	<0.003	<0.003	<0.003
キャブタン	11.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	33.9	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	15.4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
ピロキロン	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	7.1	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
フサライド	33.3	126.9	13.5	12.1	6.4	23.8	30	10.8	9.4	6.4	37.3	17.2	14.7	6.6	73.1	31.4	2.2	1.4	9.6	<0.001	8.4	87.9	7.4	
ブプロフェジン	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	9.4	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	159
フルトラニル	<0.002	<0.002	6.3	0.3	<0.002	<0.002	<0.002	983.5	<0.002	<0.002	<0.002	0.4	2.3	<0.002	<0.002	1.1	2.4	<0.002	2.1	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
メプロニル	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	23.2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	4.5	<0.01	<0.01	5.4	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

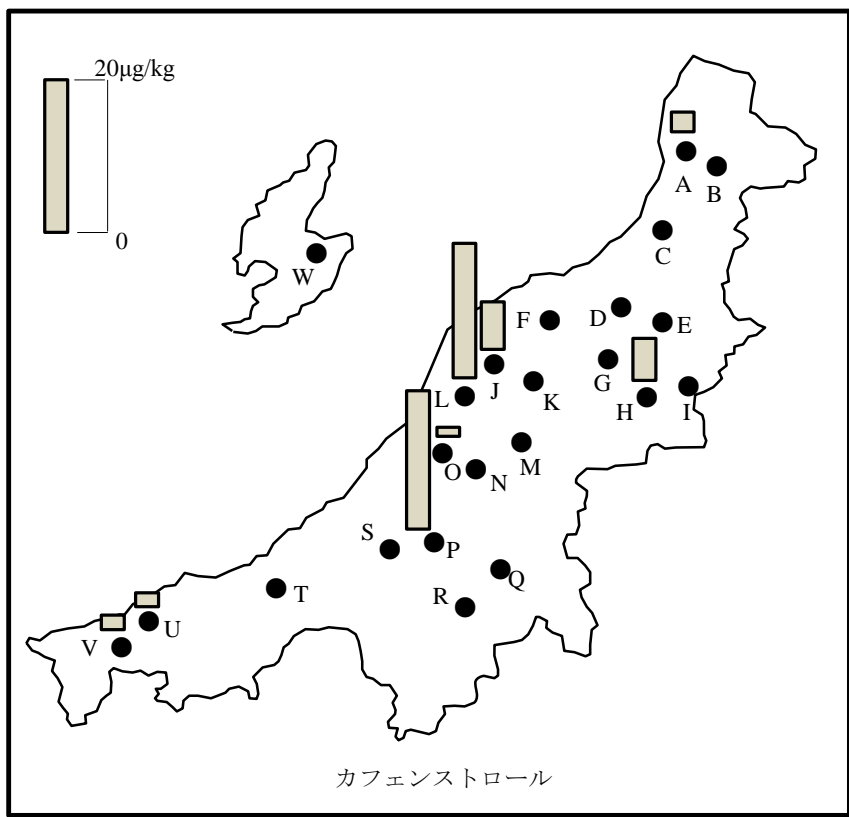
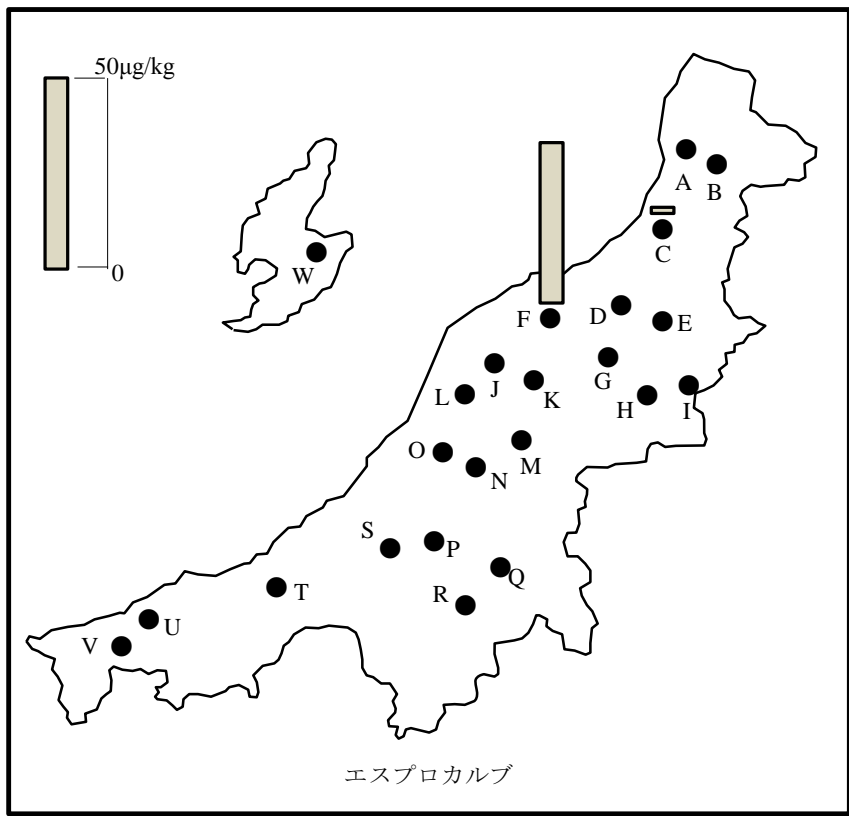


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布

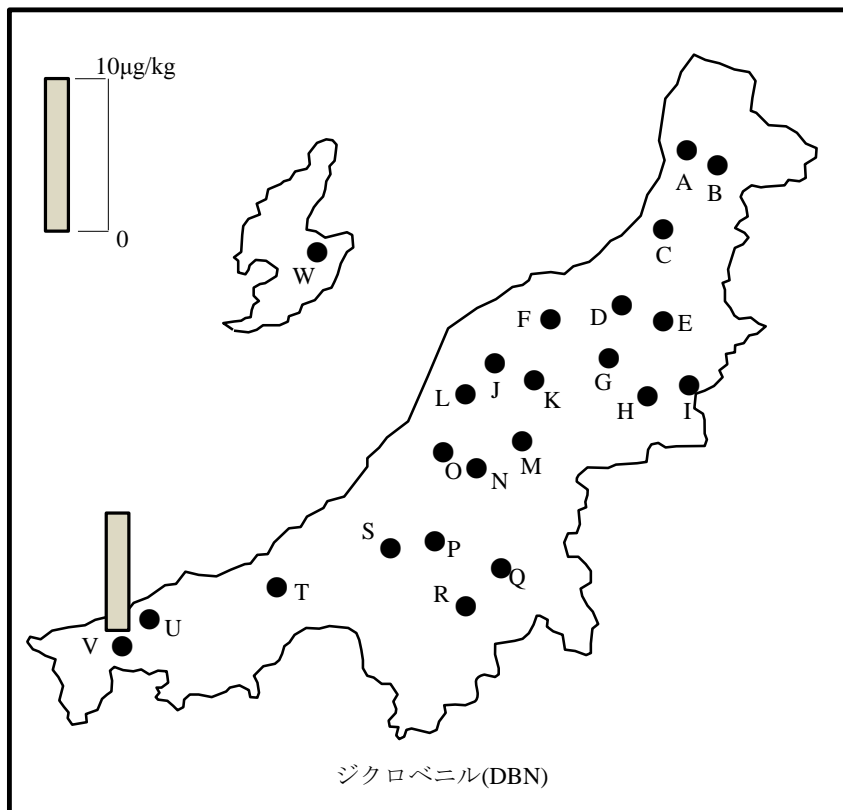
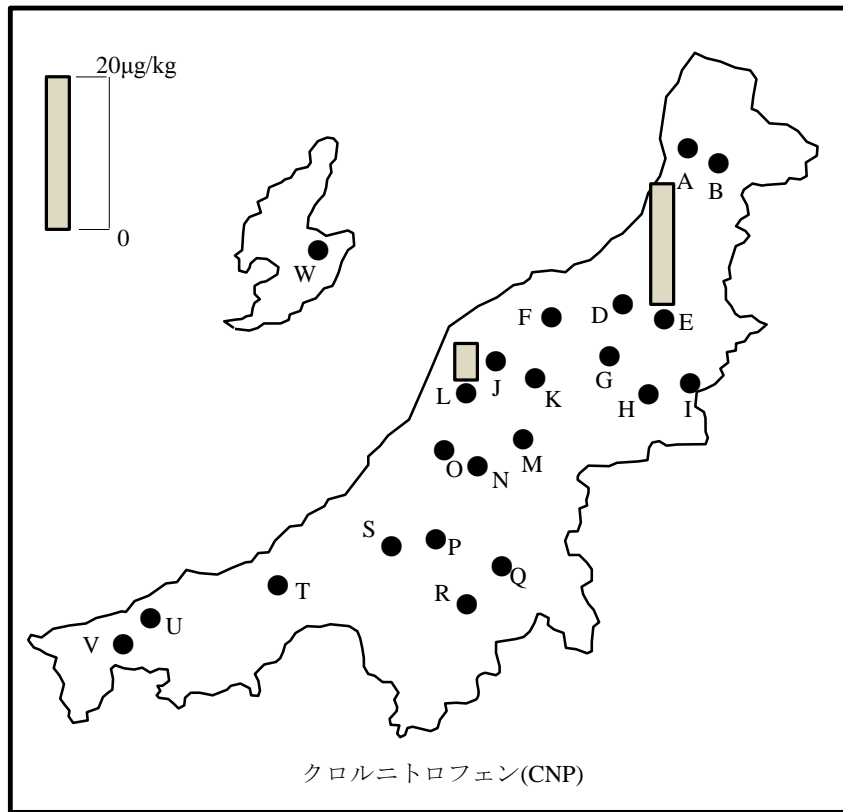


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

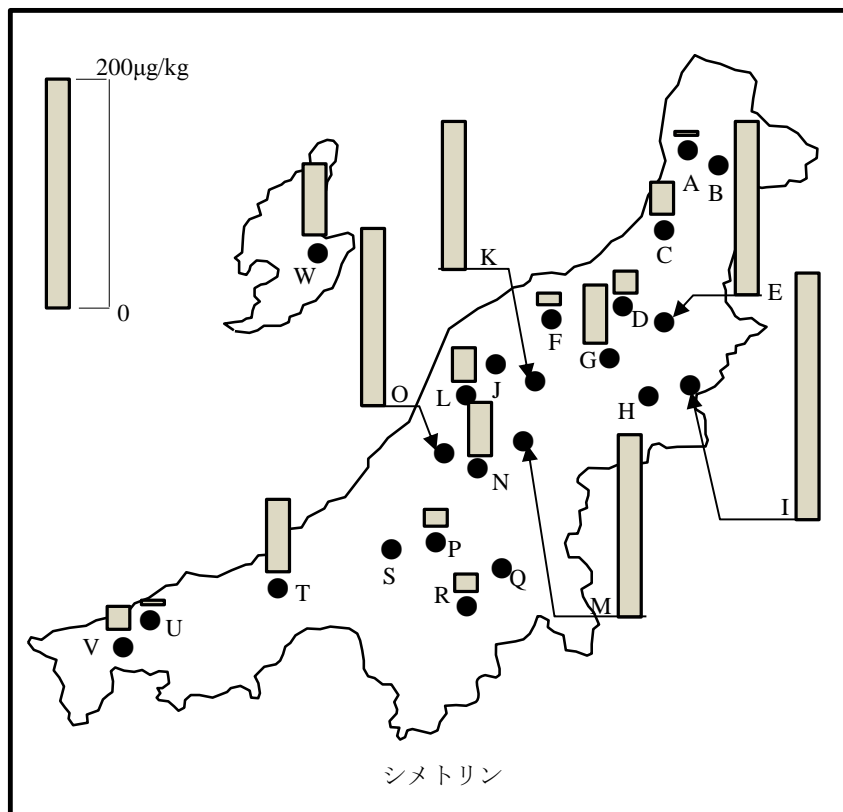
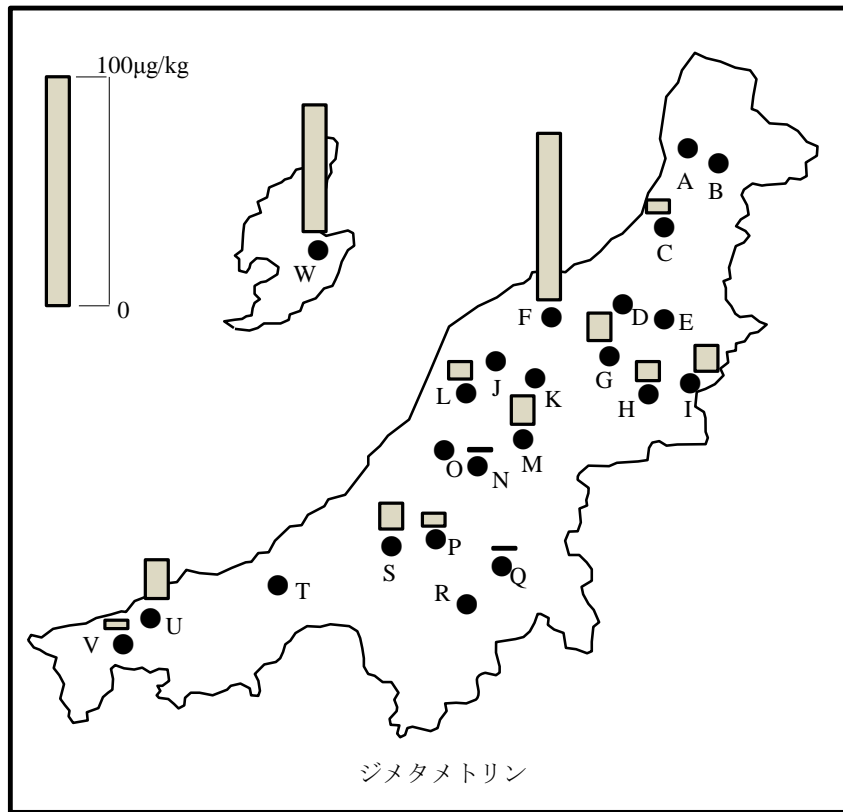


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布（続き）

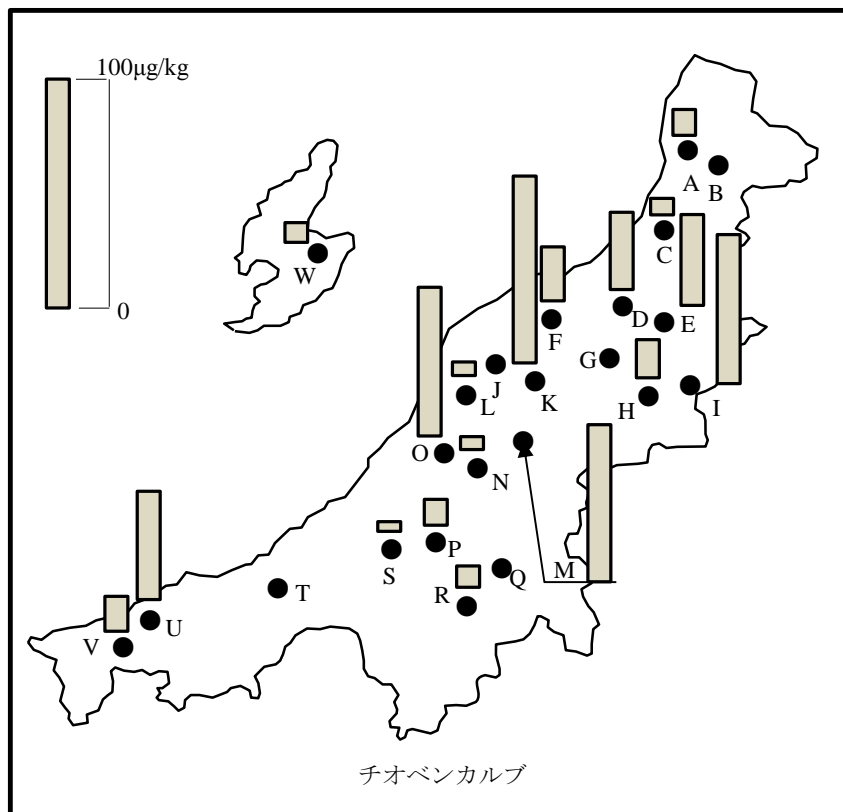
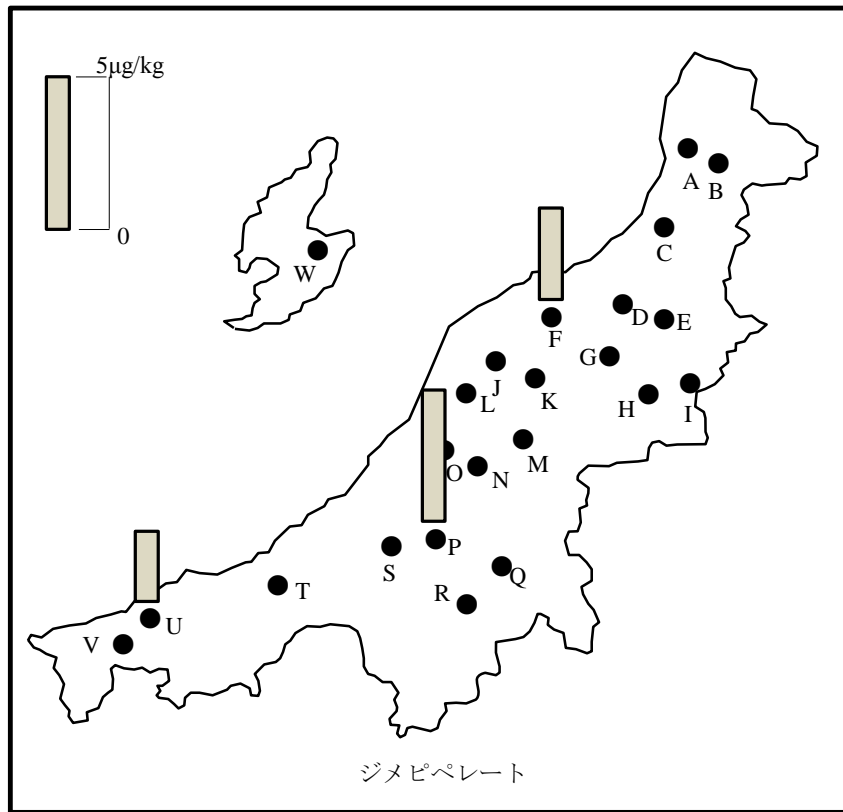


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

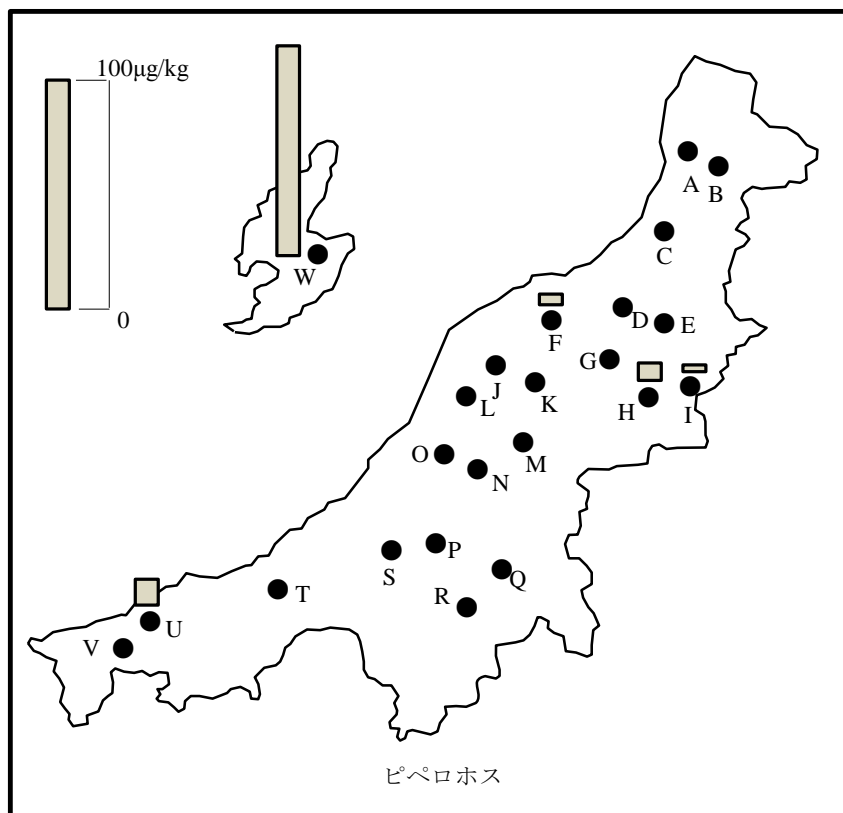
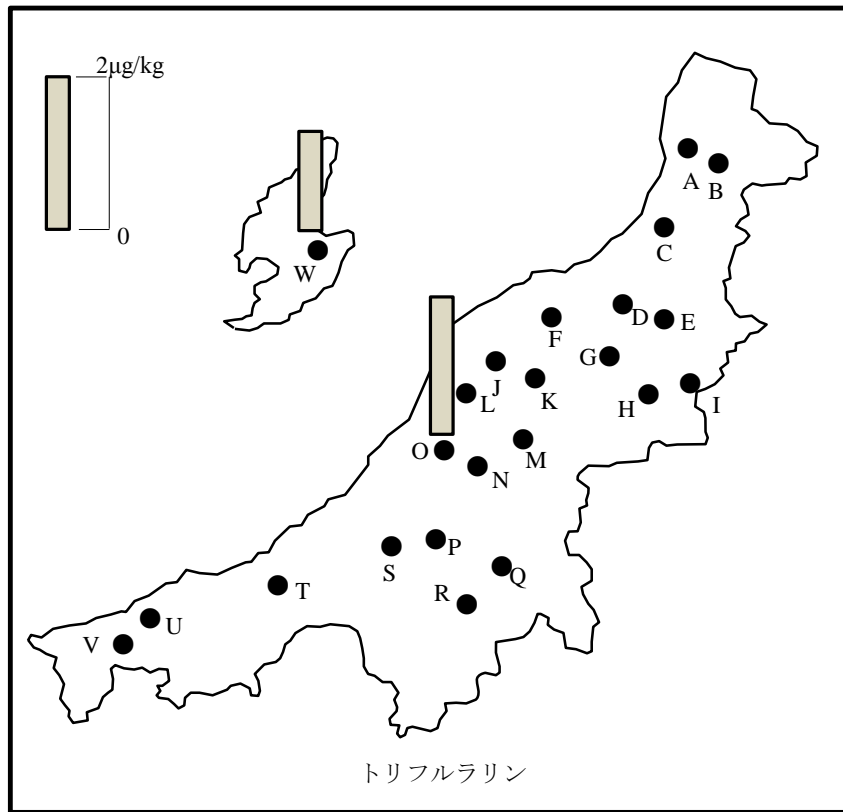


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

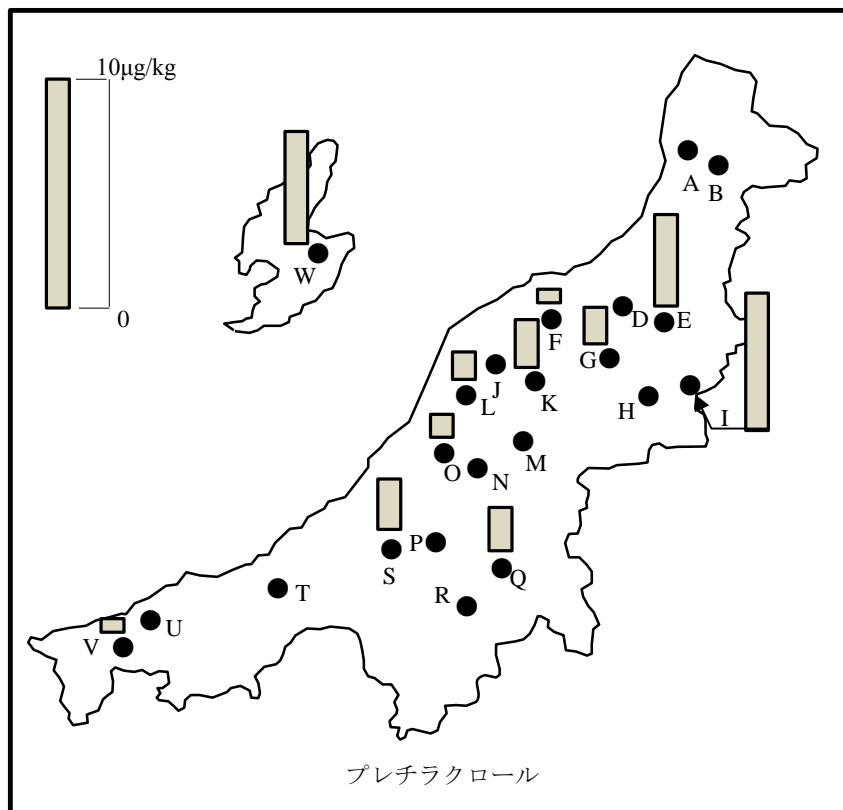
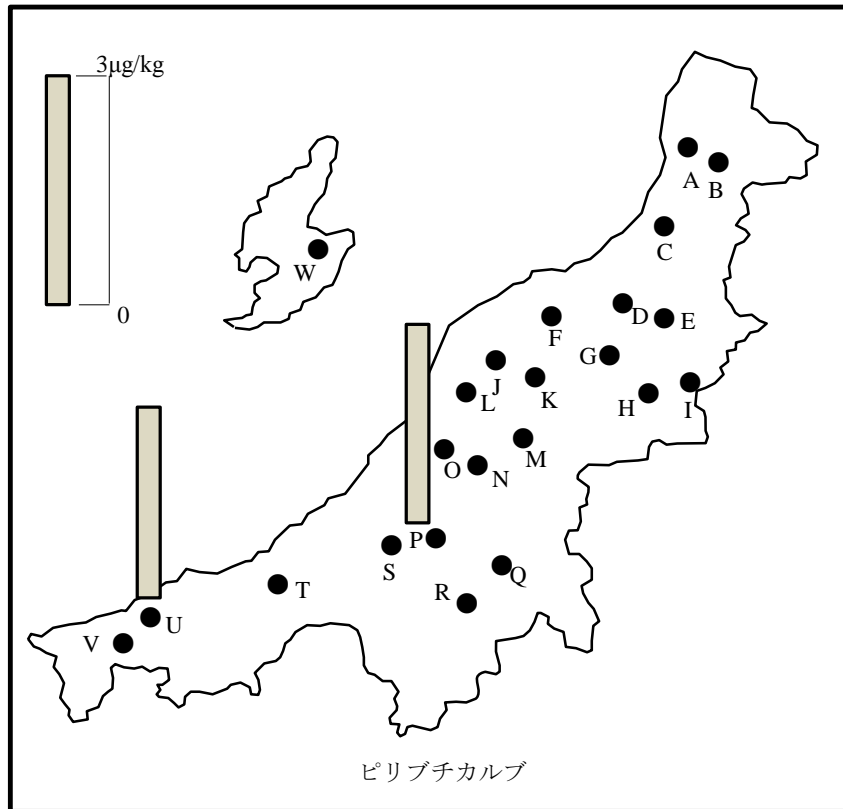


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

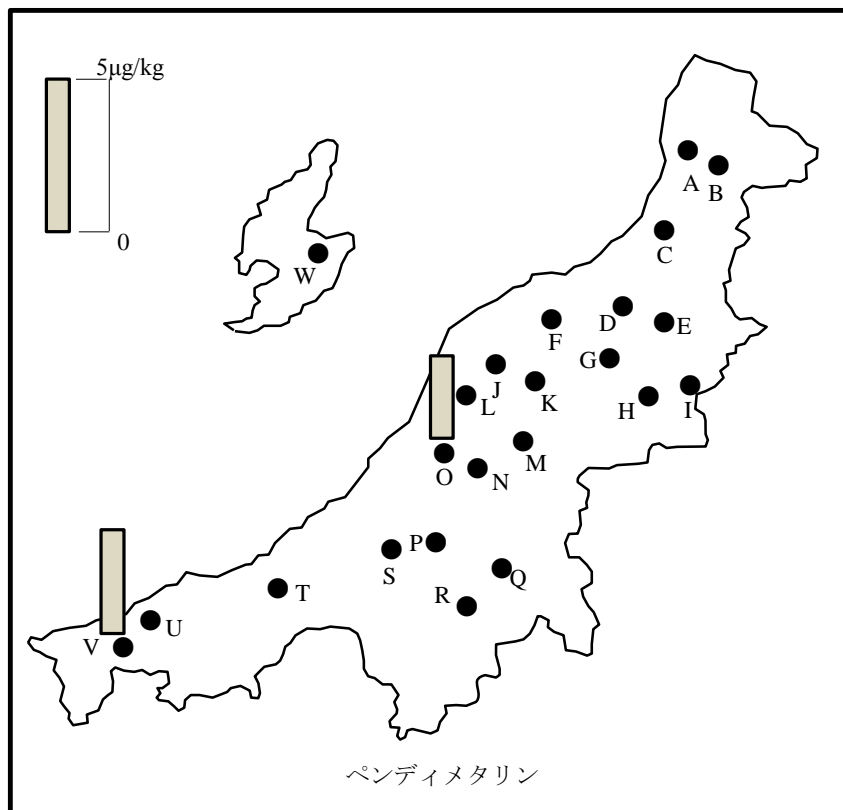
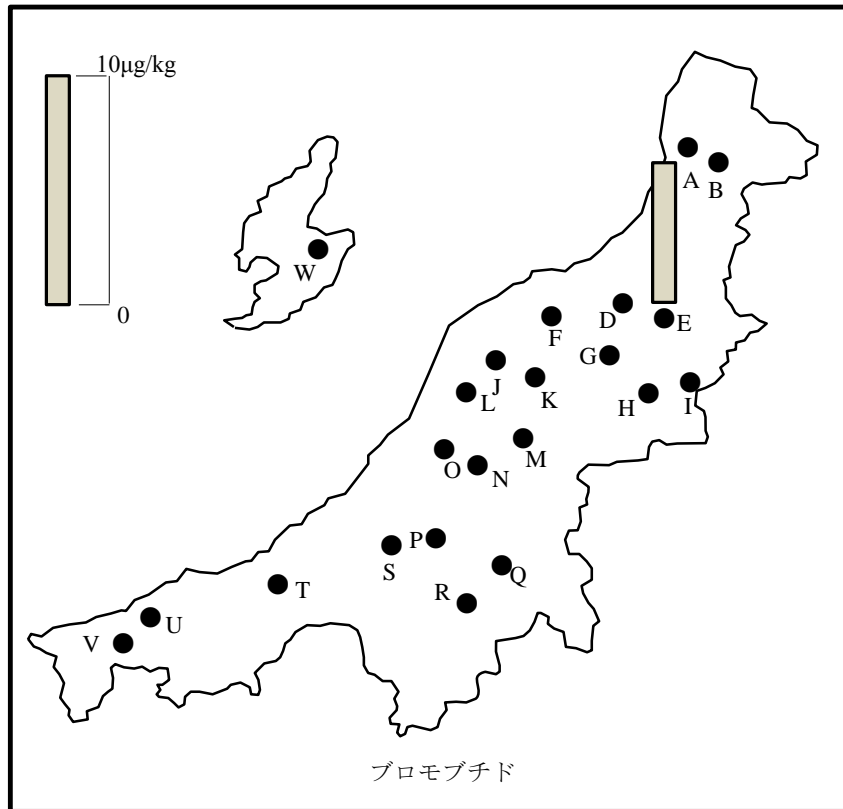


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布（続き）



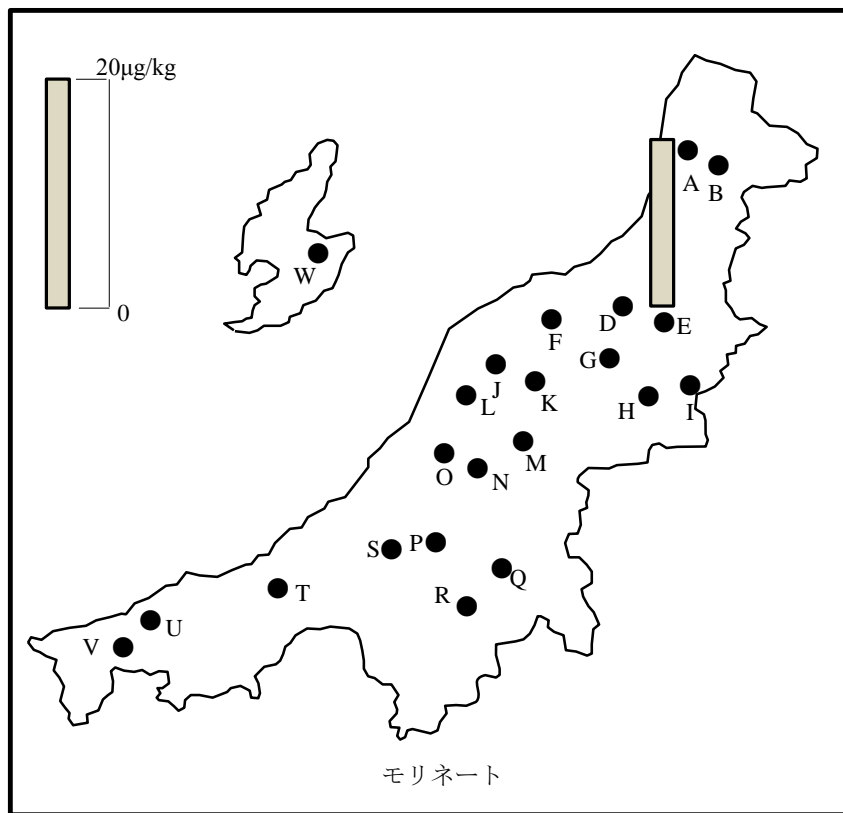
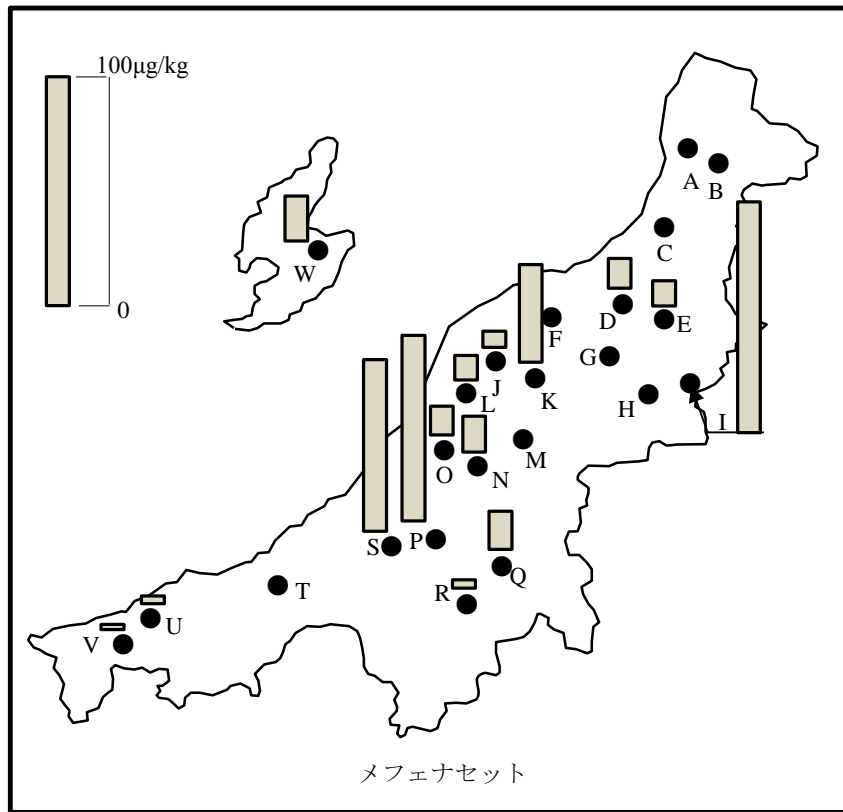


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布（続き）

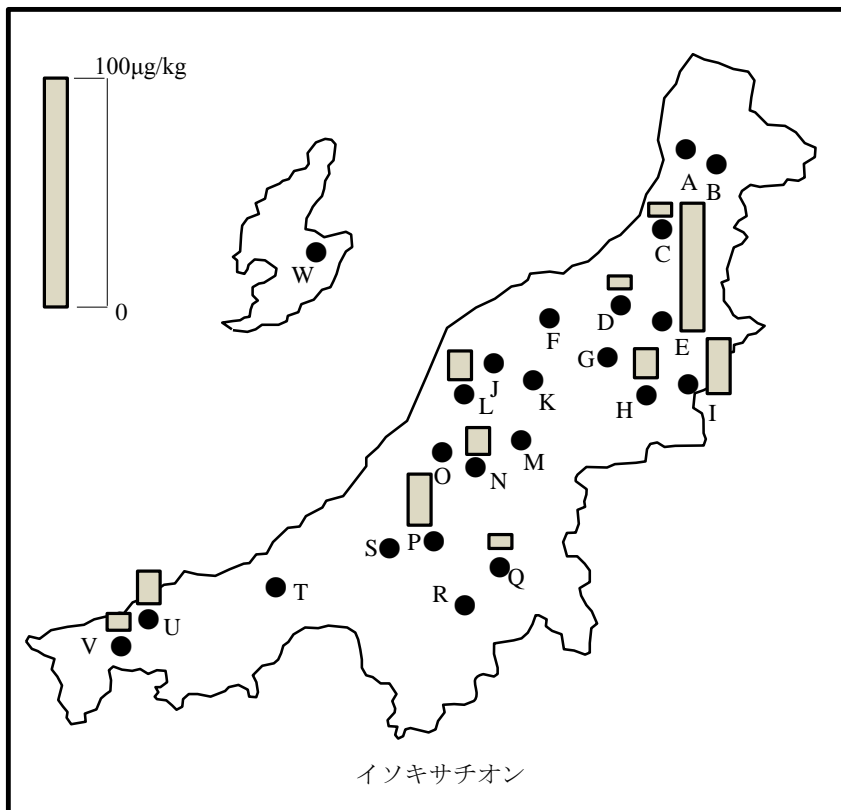
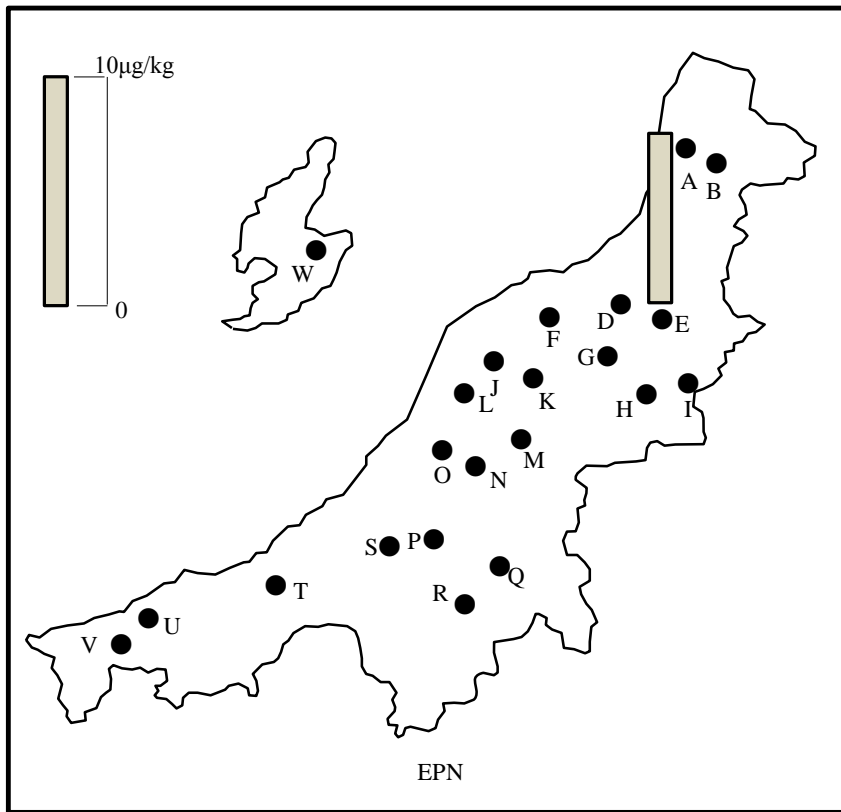


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

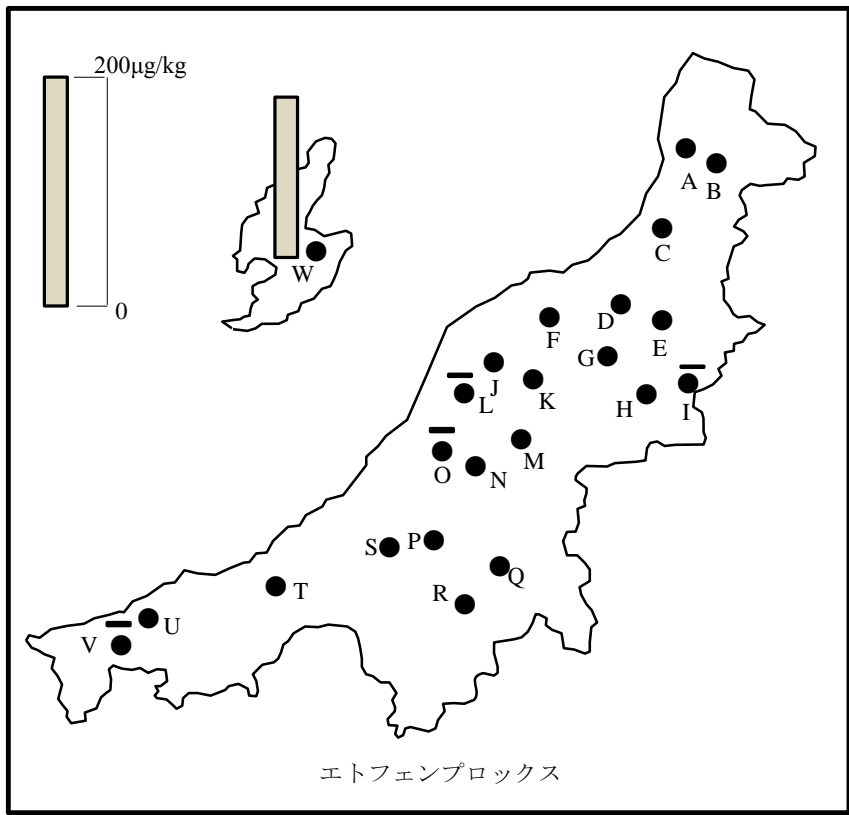
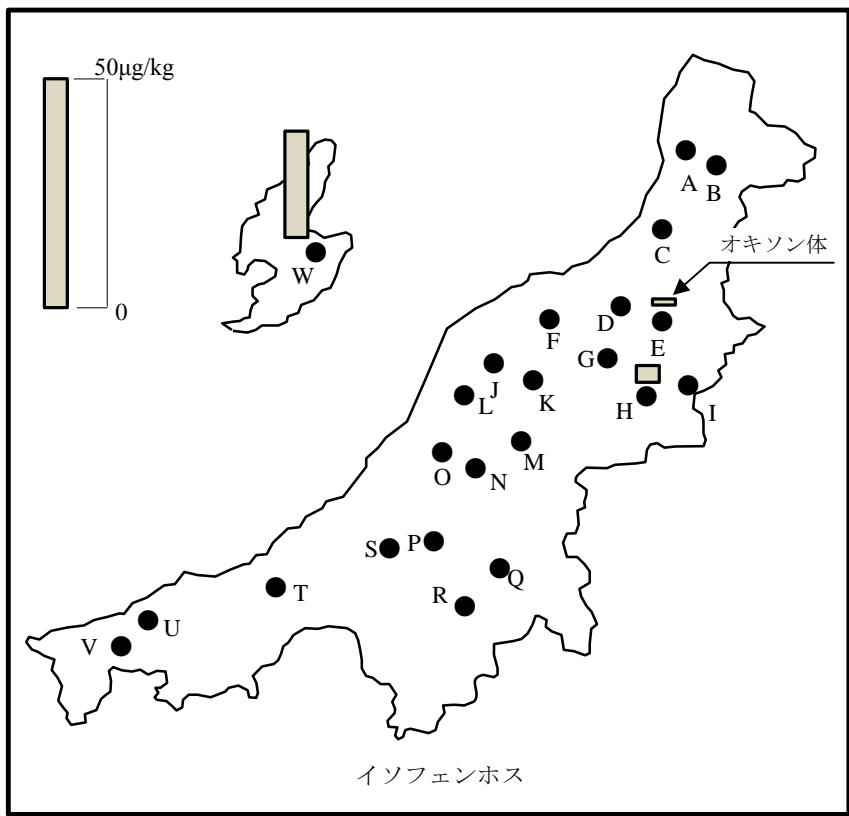


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

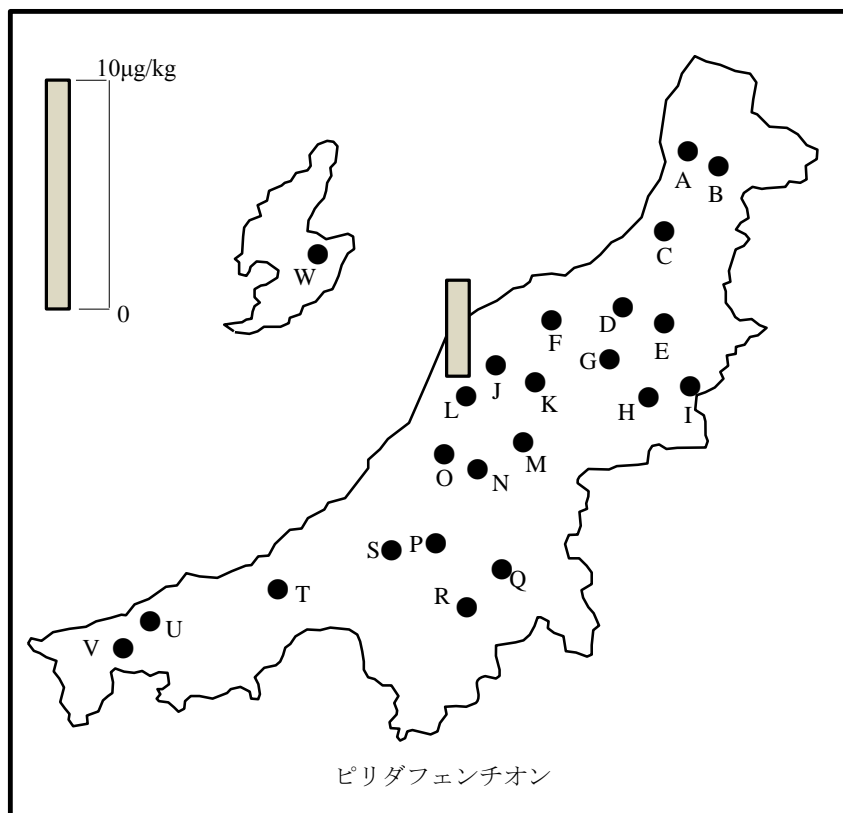
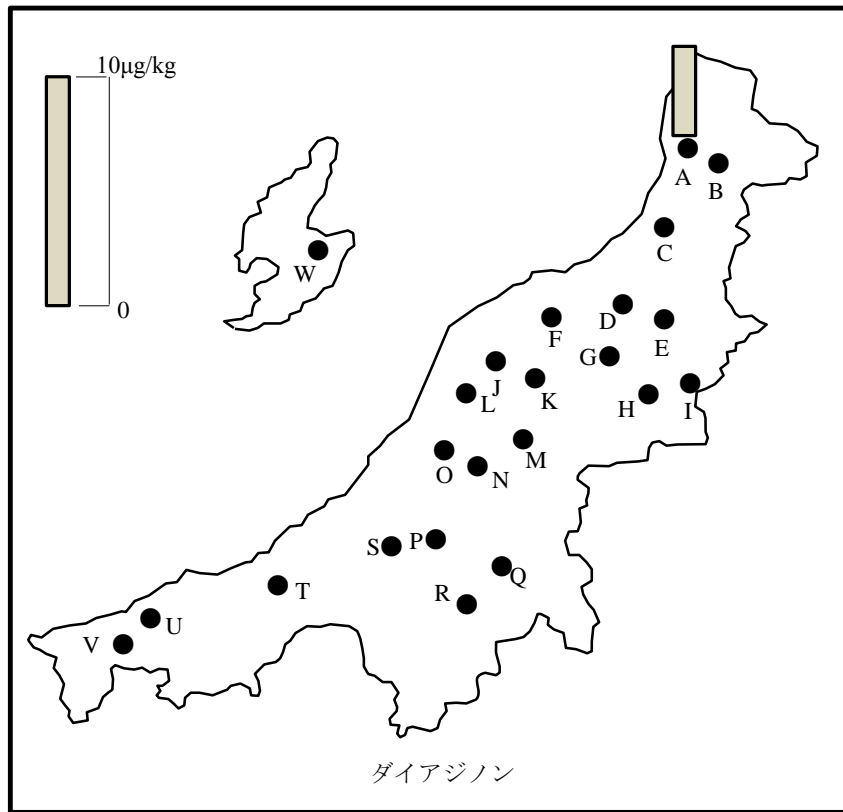


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

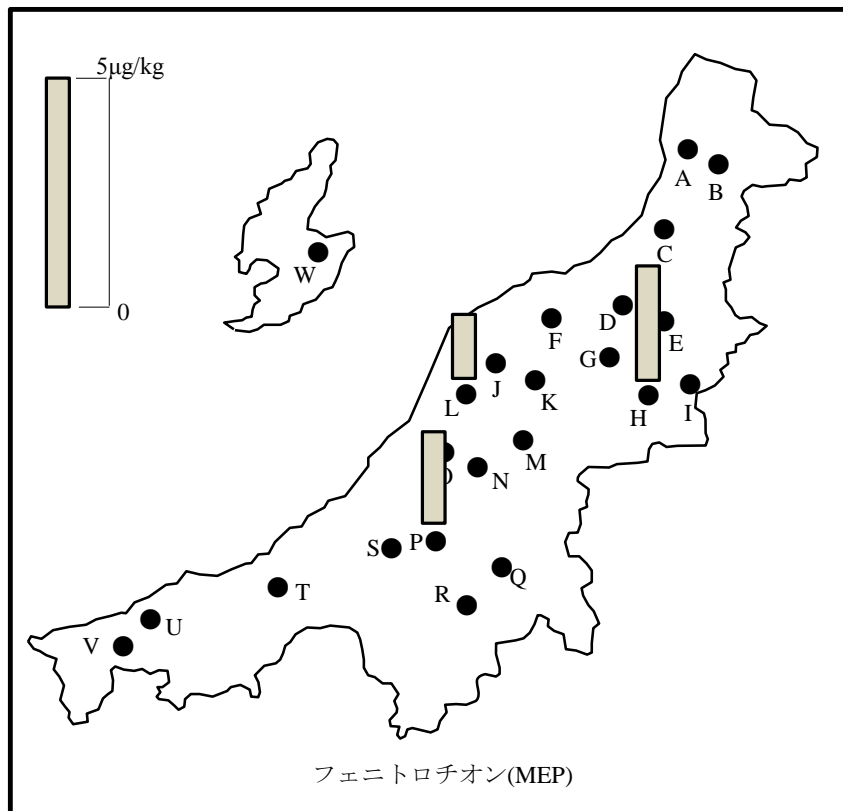
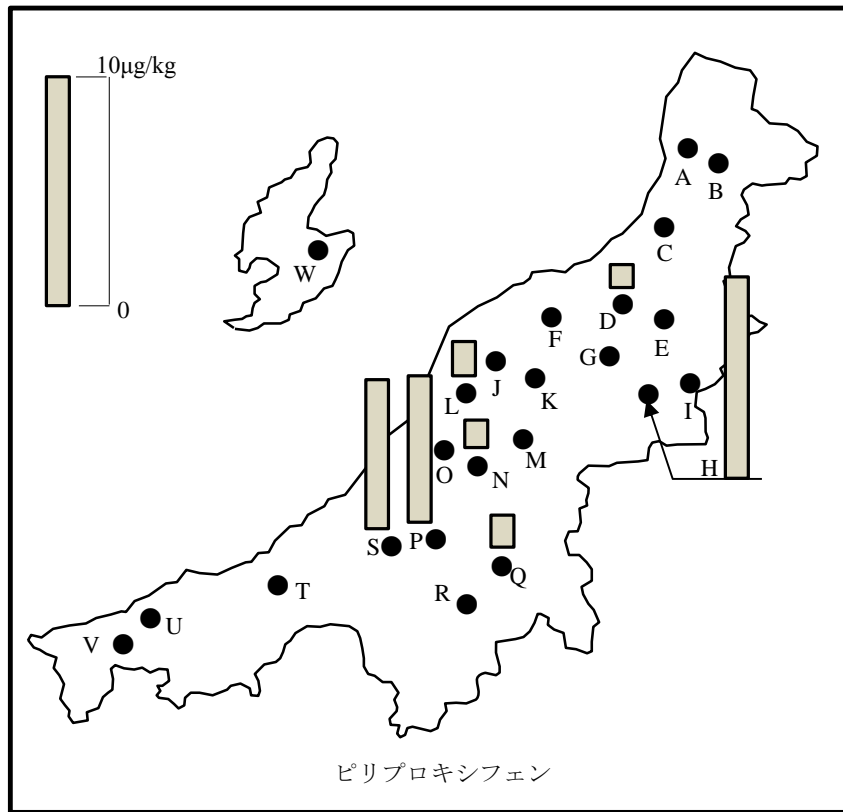


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

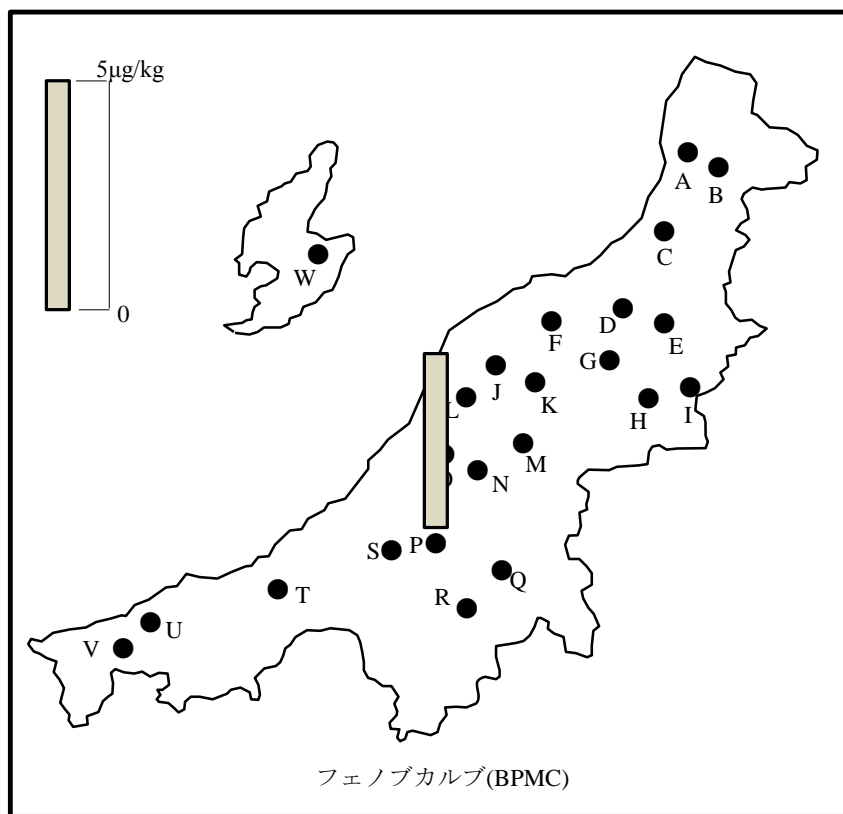


図 7-2 新潟県内の水田土壌における各農薬濃度の分布 (続き)

## 2) 農薬の種類別による残留傾向

表 7-3 に 2003～2006 農薬年度の新潟県における農薬原体出荷量と 4 ヶ年平均値を示す。原体出荷量は農薬要覧<sup>24)</sup>より算出した。これを見ると、新潟県における出荷量は、年度ごとに増減はあるが、多く出荷されている農薬は各年度で共通していた。

図 7-3 に、各農薬の最大濃度と検出箇所数を農薬原体出荷量の 4 ヶ年平均値の順に並べたものを示す。併せて、各農薬の蒸気圧、オクタノール/水分配係数の対数值 ( $\log K_{ow}$ ) も示す<sup>25)26)27)</sup>。

まず除草剤は、検出農薬全 32 種のうち半数の 16 種類を占めていた。プロモブチド、モリネート、ジクロベニル、カフェンストローン及びシメトリンを比較すると、出荷量の少ないカフェンストローン、シメトリンの残留量は、出荷量の多いプロモブチド、モリネート、ジクロベニルの残留量よりも多かった。蒸気圧を見ると、プロモブチド 74.0 mPa、モリネート 747mPa、ジクロベニル 77.7 mPa に対して、カフェンストローン 0.1 mPa、シメトリン 0.09 mPa とカフェンストローン、シメトリンが低いことから、蒸気圧が低い方が水田土壌中に残留しやすいと考えられた。更にジクロベニルにおいては、麦や果樹園で使用される農薬であることも検出量が少ない原因であると考えられる。前述の CNP と共に、2003 年失効のピペロホス、2004 年失効のジメピペレートが、限られた場所ではあるが検出された。ピペロホス、ジメピペレートは登録失効後間もないことから、失効前使用分の水田土壌への残留が原因と考えられた。

次に殺虫剤は、残留量と、出荷量、蒸気圧、 $\log K_{ow}$  との関係があまり見られなかった。これは、殺虫剤の多くが水田だけでなく様々な目的・場所で使用されるため、出荷量と水田での使用量が必ずしも一致しないことが原因と考えられた。

殺菌剤は出荷量と最大濃度、検出箇所数の傾向がよく一致していた。検出された殺菌剤のほとんどが、いもち病などの防除のために水田で使用されるため、殺虫剤と逆に出荷量と水田での使用量がよく一致しているものと考えられる。フルトラニルが H 地点から 984  $\mu\text{g}/\text{kg}$  と高濃度で検出されたが、フルトラニルは稲の紋枯病防除のために開発された農薬<sup>28)</sup>であることから、紋枯病防除のため H 地点で集中して使用されたと推測された。

検出箇所数が 10 箇所以上の農薬をみると、ベンチオカーブを除いて蒸気圧が 0.5 mPa 以下のものであり、蒸気圧が水田土壌への農薬の残留量に影響していることが示唆された。

表 7-3 2003～2006 農業年度の新潟県における農薬原体出荷量と4ヵ年平均値

農薬	農業年度				平均
	2003	2004	2005	2006	
	2002年10月 ～2003年9月	2003年10月 ～2004年9月	2004年10月 ～2005年9月	2005年10月 ～2006年9月	
<b>除草剤</b>					
プロモプチド	4.28	9.38	18.06	22.93	13.7
カフェンストロール	7.17	7.20	6.68	6.19	6.8
クロロニトロフェン(CNP)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
ジクロベニル(DBN)	8.00	7.66	8.54	3.93	7.0
ジメピペレート	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
ジメタメトリン	1.56	1.37	1.37	1.02	1.3
エスプロカルブ	15.51	13.36	13.92	10.26	13.3
メフェナセット	19.11	17.98	10.49	11.16	14.7
モリネート	11.33	15.16	8.13	8.62	10.8
ペンディメタリン	3.60	2.60	2.32	2.04	2.6
ピペロホス	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
プレチラクロール	31.49	25.54	27.95	24.47	27.4
ピリプチカルブ	3.33	3.28	3.71	1.91	3.1
シメトリン	5.78	5.21	5.26	5.08	5.3
チオベンカルブ	29.10	22.22	20.38	20.79	23.1
トリフルラリン	3.84	4.12	4.63	4.61	4.3
<b>殺虫剤</b>					
ブプロフェジン	0.03	0.12	0.11	0.31	0.1
ダイアジノン	15.96	15.82	12.39	12.87	14.3
EPN	0.62	0.44	0.67	0.56	0.6
エトフェンプロックス	8.80	7.59	3.93	2.08	5.6
フェニトロチオン(MEP)	48.22	30.08	17.91	30.85	31.8
フェノブカルブ(BPMC)	5.00	4.55	2.78	1.65	3.5
イソフェンホス	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
イソキサチオン	6.40	4.54	6.22	5.71	5.7
ピリダフェンチオン	0.02	0.00	0.00	0.00	0.0
ピリプロキシフェン	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0
<b>殺菌剤</b>					
キャプタン	5.77	6.86	5.14	3.96	5.4
フルトラニル	2.11	1.82	1.59	2.25	1.9
イソプロチオラン	22.01	21.92	12.01	5.09	15.3
メプロニル	7.43	5.43	3.25	0.48	4.1
フサライド	34.43	32.67	14.19	12.06	23.3
ピロキロン	4.40	4.00	1.85	0.49	2.7



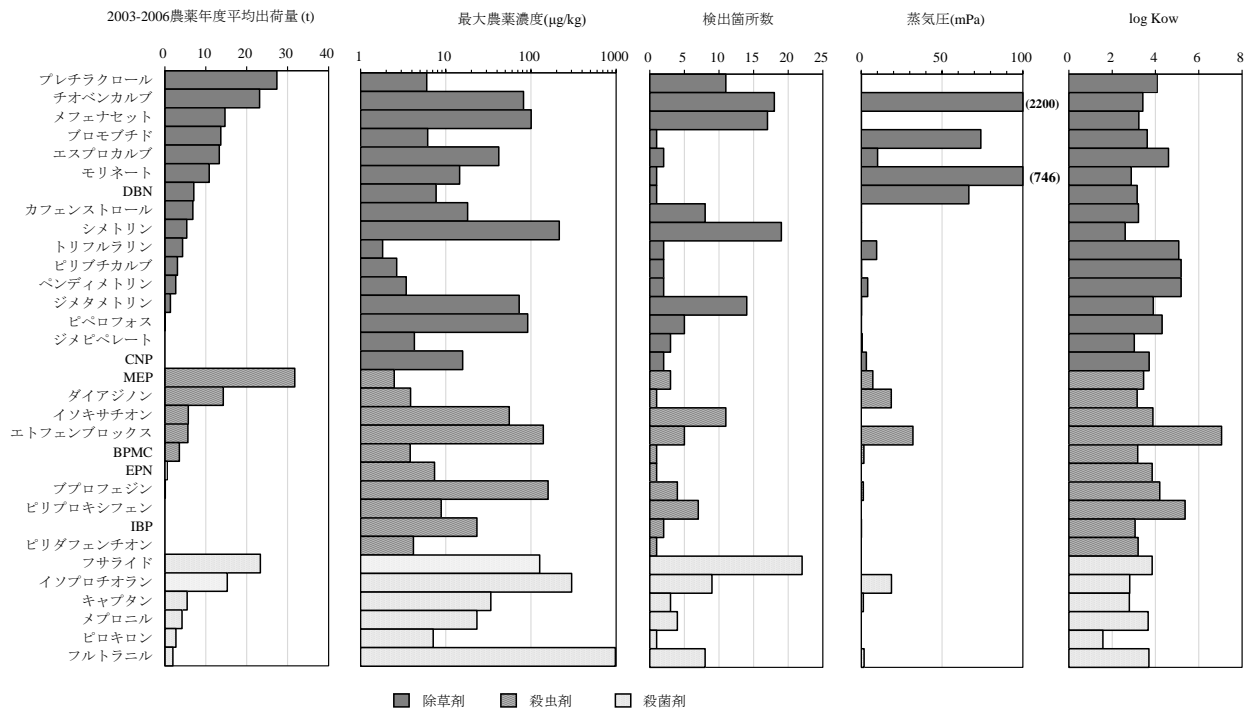


図 7-3 各農薬の出荷量と水田土壌中の最大濃度，検出箇所数，蒸気圧及び log Kow との関係

### 3) 土壌の理化学的性質と農薬濃度の関係

図 7-4, 5 に各地点での農薬濃度の総和と陽イオン交換容量 (CEC), 有機物量 (VTS) との関係をそれぞれ示す。但し, H 地点におけるフルトラニルは特異点として計算から除外した。計算の結果, 農薬濃度の総和と CEC, VTS の間には, 共に危険率 1% で有意な相関があり, その相関係数は CEC では  $R=0.78$ , VTS では  $R=0.62$  であった。土壌中の農薬濃度と有機物量, CEC に高い相関関係があることは良く知られているが<sup>29)30)31)</sup>, 本研究においても土壌中の農薬濃度と土壌の有機物量 (VTS), CEC は相関があり, 更に CEC の方が相関係数が高かった。非解離性の農薬は土壌中の有機物によく吸着され<sup>32)</sup>, CEC が大きいとパラコートなど土壌水中で解離して陽イオンとなる農薬は土壌に保持されやすい<sup>33)</sup>。このため, 有機物量が多く CEC が高い土壌では様々な種類の農薬が残留し易くなり, 土壌中の農薬濃度の総量が高くなると考えられた。

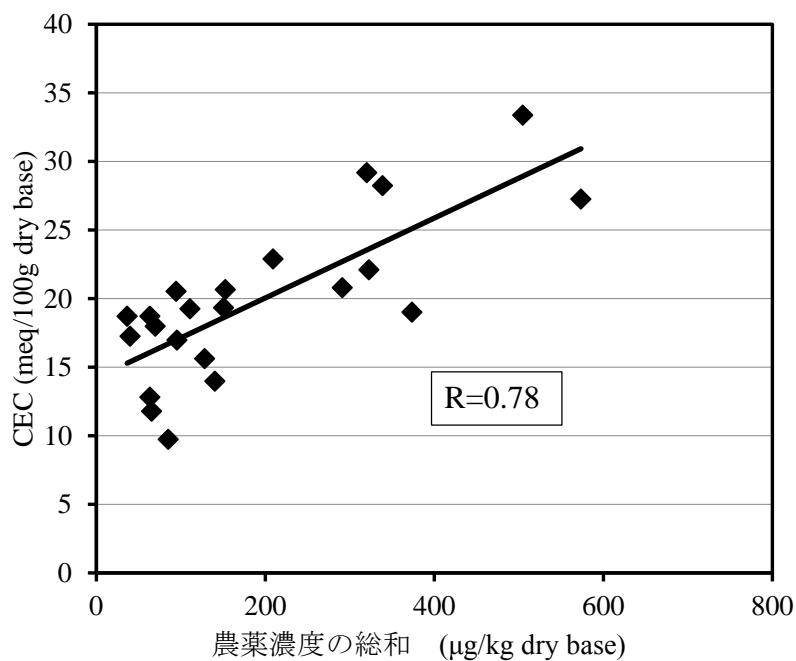


図 7-4 農薬濃度の総和と陽イオン交換容量 (CEC) との相関

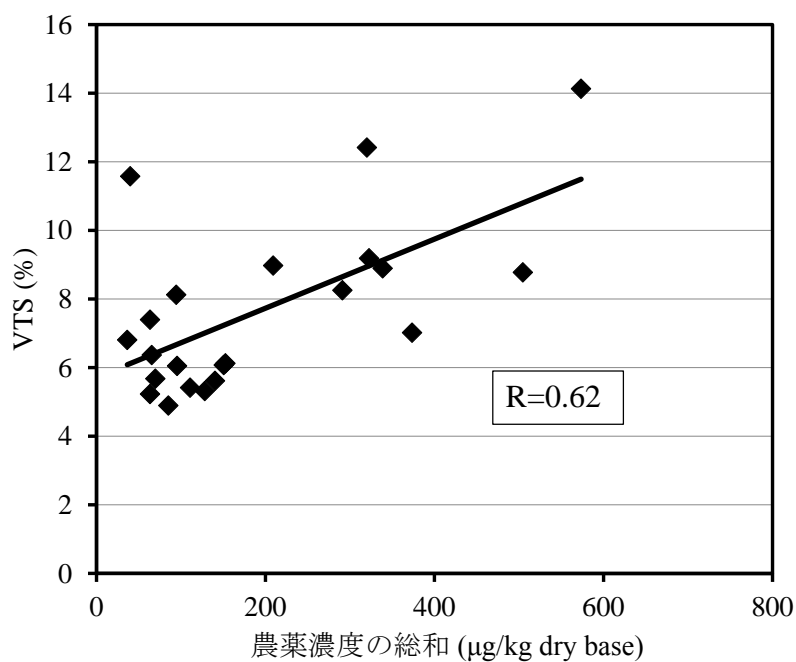


図 7-5 農薬濃度の総和と有機物量 (VTS) との相関

#### 4) 水田土壤中農薬濃度の鉛直分布

2009-2010年調査結果による、水田土壤中の農薬分布と季節変動を図7-6~9に示した。水田土壤中農薬の鉛直分布のパターンは4群に大別できた(表7-4)。まずI群は10月では検出されるがそれ以降はほとんど検出されなくなるもので、ここにはモリネート(G地点)、フェノブカルブ(H地点)などが含まれた(図7-6)。II群は4月までに第3層からの検出が無くなるもので、農薬濃度は10月から4月にかけて徐々に低下していった。ここにはプレチクラロール(G地点)キャプタン(K地点)ブロモブチド(O地点)などが含まれた(図7-7)。III群は調査期間を通じて第3層から検出されたもので、シメトリン(G地点)イソキサチオン(K地点)メフェナセット(O地点)などが含まれた(図7-8)。IV群は第1層よりも第2,3層の検出濃度が高かったもので、チオベンカルブ(K地点)シメトリン(O地点)などが含まれた(図7-9)。萩山ら<sup>34</sup>は、5~11月にかけて水田土壤から深さ1mの土壤コアを経時的に採取して5種類の農薬の鉛直浸透評価試験を行っており、本研究でも検出されたシメトリンとフェノブカルブについて土壤での最大到達深度をそれぞれ30-40cm, 0-10cmと報告している。本研究における最大到達深度は表7-4に示す通り、シメトリンは30-45cm(G地点III群, 図7-8, O地点IV群, 図7-9)、フェノブカルブは0-15cm(H地点I群, 図7-6)で萩山らの結果と一致した。

水田に散布された農薬は灌漑水の地下浸透に伴って下方へ移動すると考えられ<sup>33</sup>、ライシメーター<sup>35</sup>や円筒カラムを使用した実験<sup>16)</sup>では、水溶解度の大きい農薬ほど縦移動が大きい傾向にあったと報告されているが、本研究では水溶解度の大きいモリネート(880mg/L)、フェノブカルブ(660mg/L)は表層に留まった(図7-6)。鉛直移動が大きかったものは表7-4に示す通り、H地点を除く3地点でIII・IV群に分類されたチオベンカルブ、フサライド、イソキサチオンで、これらの水溶解度はそれぞれ30, 2.5及び1.9mg/Lとモリネートなどに比べ小さいが、土壤有機炭素吸着定数(Koc)は676, 738及び814と高い。更にKocが高いメフェナセット(3063)、ブプロフェジン(1062)も2地点でIII・IV群に分類されており、Kocが高い農薬の土壤中の鉛直移動が大きい傾向にあった。これは水溶解度の大きい農薬は田面水の排水や灌漑水の浸透排水に伴い流出しやすいため<sup>36)</sup>、稲刈り後の水田土壤には残らなかった、と考えられる。またKocの大きい農薬が下層から多く検出されたことは、実際の圃場では農薬が吸着した土壤の下層への移動があることを示唆している。

地点別にみると、検出された農薬の種類数では大きな違いはなかったが、H地点ではIVグループに分類される物が無く、K, O地点ではIVグループに分類される物が共に6種類であったことから、水田土壤中の縦移動は場所により大きく異なることが分かった。これは土壤の性質、農薬の使用法、農作業の違いなどが原因として考えられる。

表 6-4 水田土壤中農薬の鉛直分布パターンによる分類

群	調査地点			
	G	H	K	O
I	モリネート イソフェンホスオキソン	BPMC フルトラニル	エスプロカルブ	ピペロホス フルトラニル
	プレチラクロール メフェナセット キャプタン	チオベンカルブ エスプロカルブ メフェナセット ジメタメリン キャプタン イソキサチオン フサライド	シメリン キャプタン フルトラニル	プロモブチド BPMC
III	シメリン エスプロカルブ ブプロフェジン フサライド	イソプロチオラン	イソキサチオン	メフェナセット イソキサチオン キャプタン
	チオベンカルブ イソキサチオン		チオベンカルブ ジメタメリン プレチラクロール メフェナセット ブプロフェジン フサライド メプロニル	チオベンカルブ ジメタメリン シメリン フサライド イソプロチオラン メプロニル
IV				

水田土壤中農薬濃度の分類

I群 10月では検出されるがそれ以降はほとんど検出されなくなるもの

II群 4月までに第3層からの検出が無くなるもの

III群 調査期間を通じて第3層から検出されたもの

IV群 第1層よりも第2, 3層の検出濃度が高かったもの

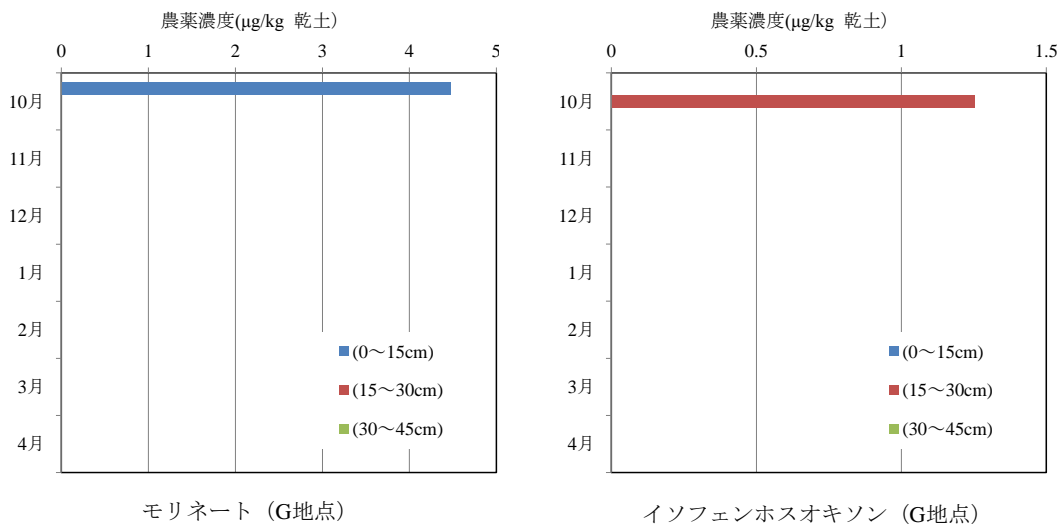
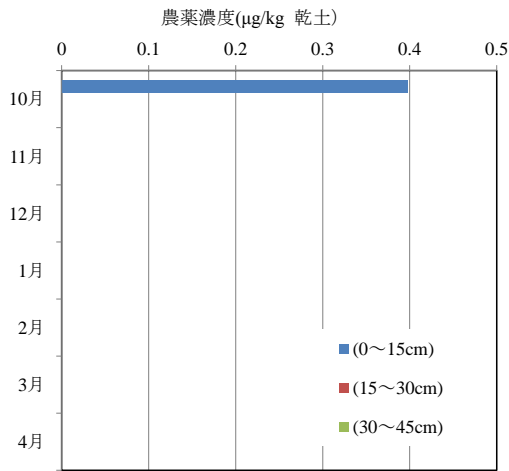
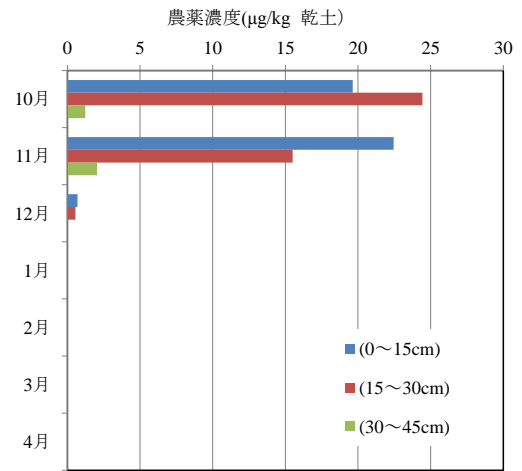


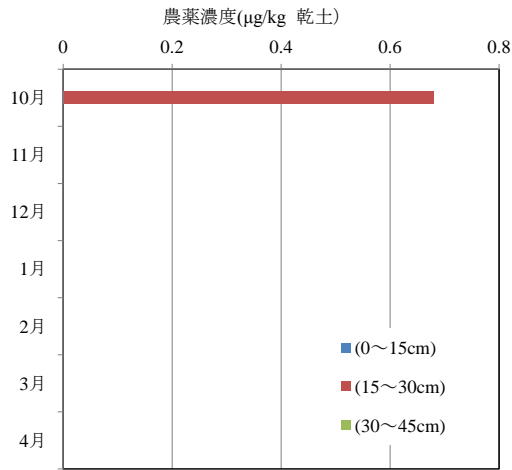
図 7-6 水田土壤中の農薬分布と季節変動 (I群)



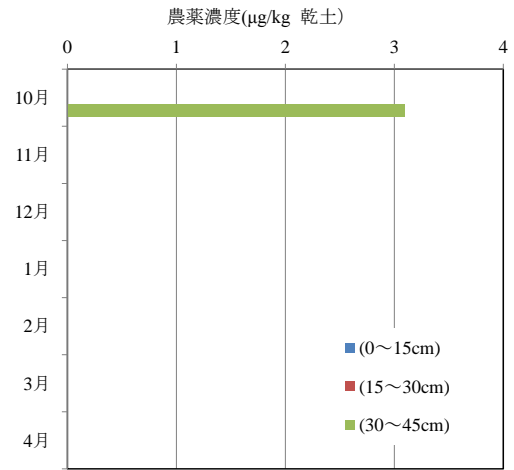
フェノブカルブ(BPMC) (H地点)



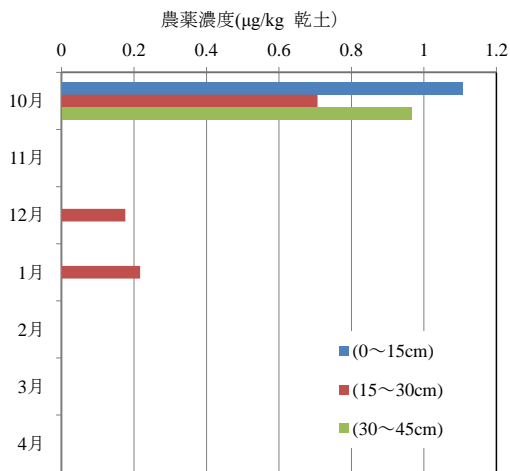
フルトラニル (H地点)



エスプロカルブ (K地点)

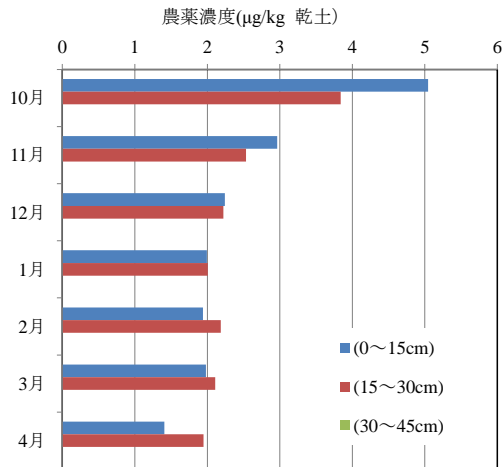


ピペロホス (O地点)

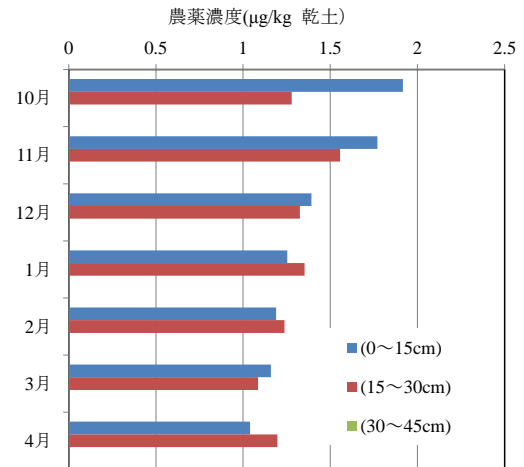


フルトラニル (O地点)

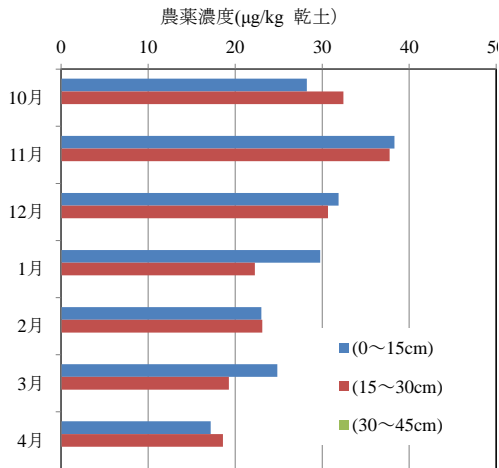
図 7-6 水田土壤中の農薬分布と季節変動 (I群) 続き



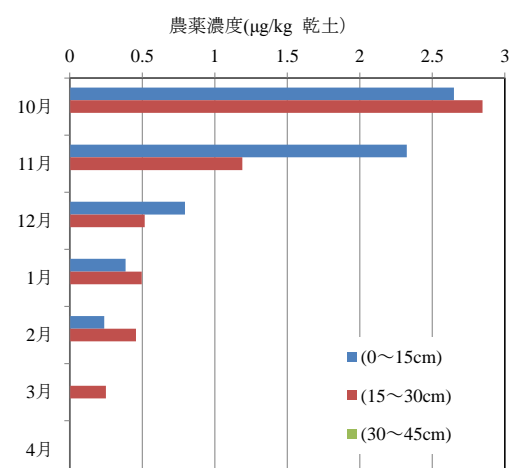
プレチラクロール (G地点)



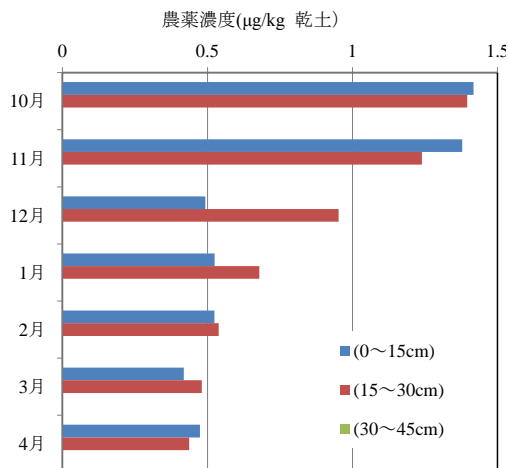
メフェナセット (G地点)



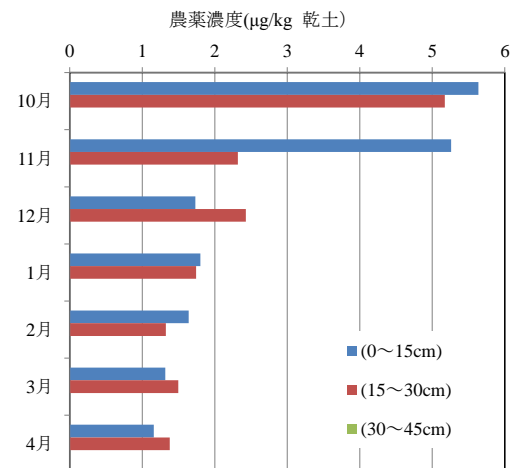
キャプタン (G地点)



チオベンカルブ (H地点)

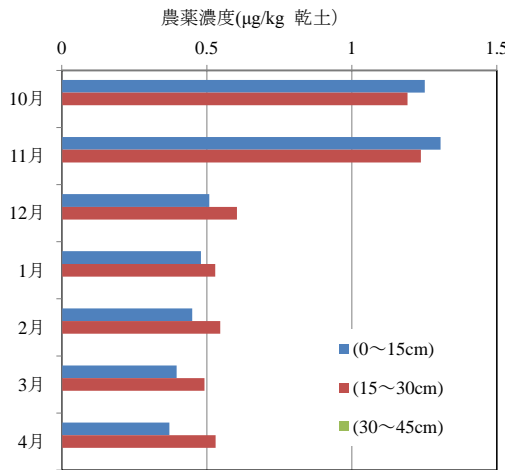


エスプロカルブ (H地点)

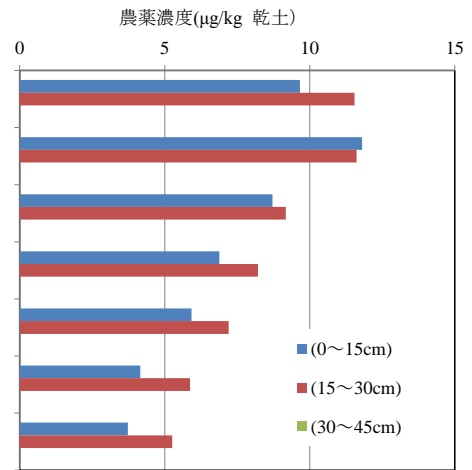


メフェナセット (H地点)

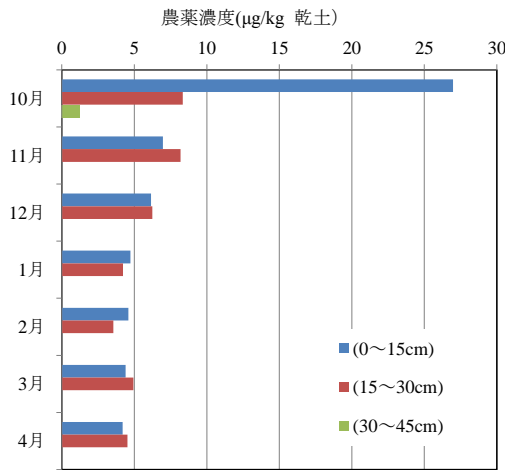
図 7-7 水田土壌中の農薬分布と季節変動 (II群)



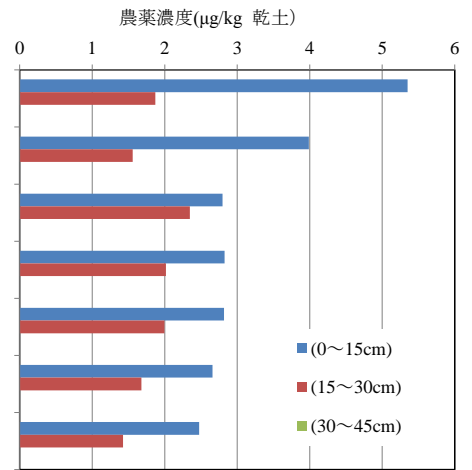
ジメタメトリン (H地点)



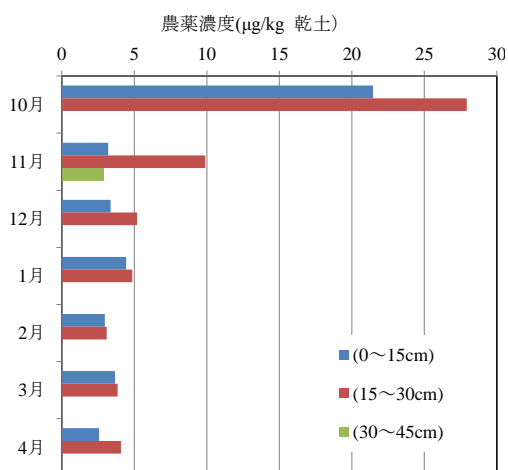
キャプタン (H地点)



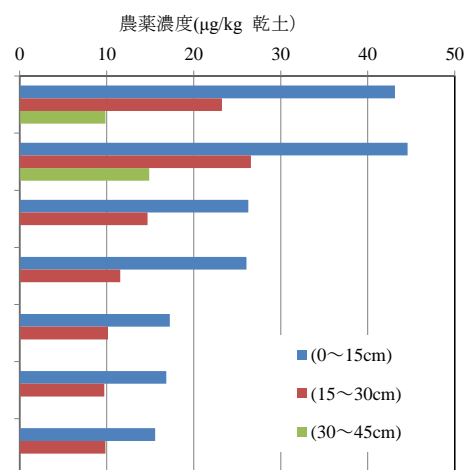
イソキサチオン (H地点)



フサライド (H地点)

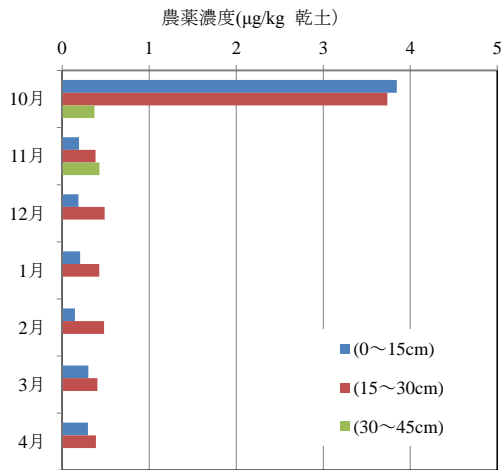


シメトリン (K地点)

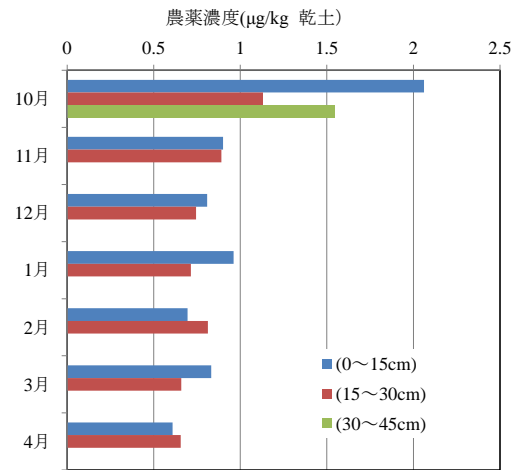


キャプタン (K地点)

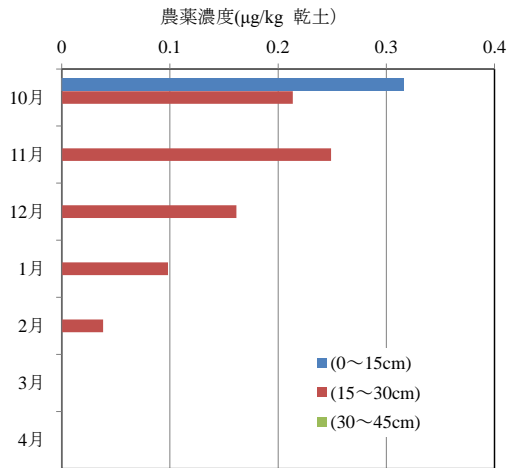
図 7-7 水田土壤中の農薬分布と季節変動 (II群) 続き



フルトラニル (K地点)



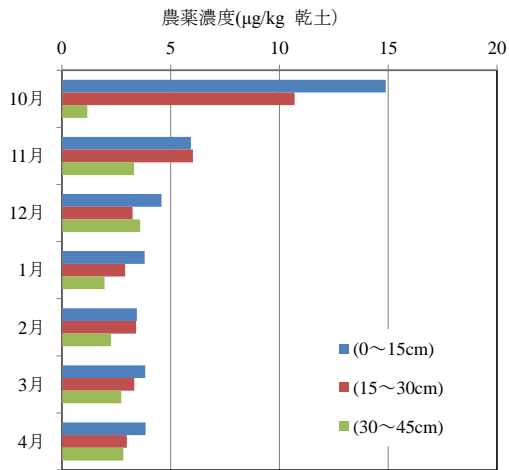
プロモブチド (O地点)



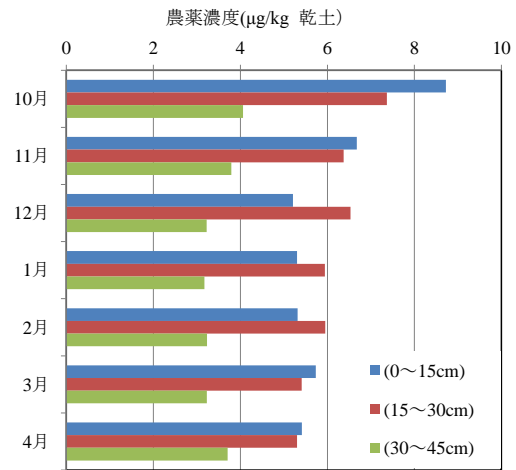
フェノブカルブ(BPMC) (O地点)

図 7-7 水田土壌中の農薬分布と季節変動 (II群) 続き

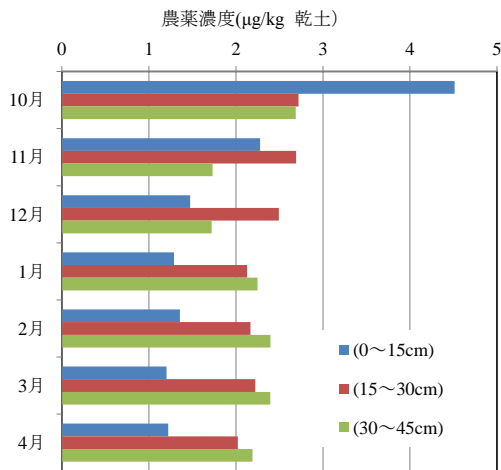




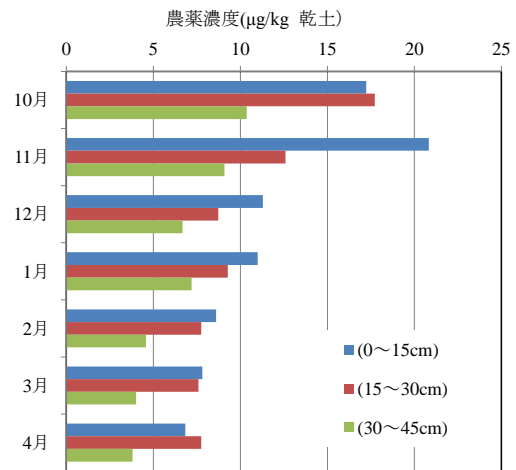
シメトリン (G地点)



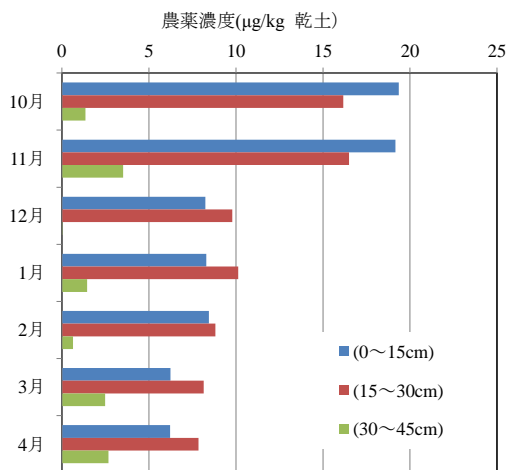
エスプロカルブ (G地点)



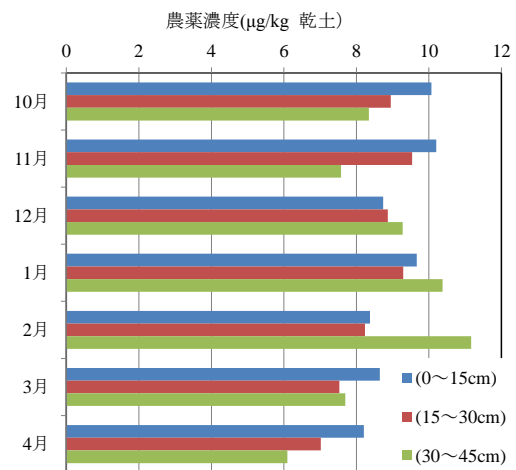
ブプロフェジン (G地点)



フサライド (G地点)

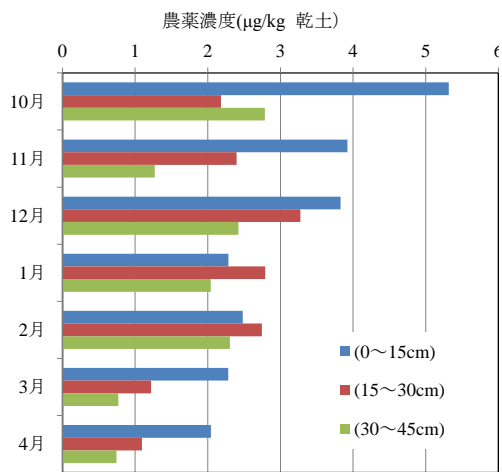


イソプロチオラン (H地点)

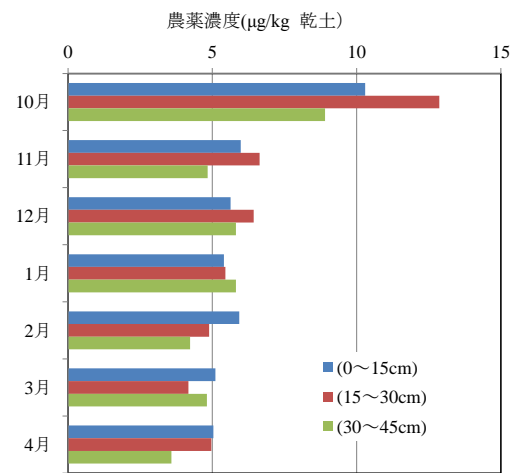


イソキサチオン (K地点)

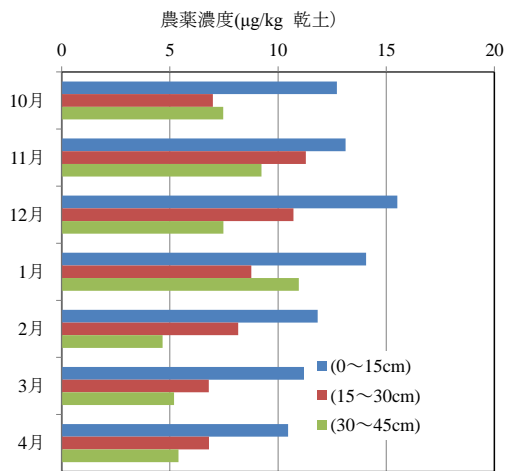
図 7-8 水田土壌中の農薬分布と季節変動 (Ⅲ群)



メフェナセット (O地点)

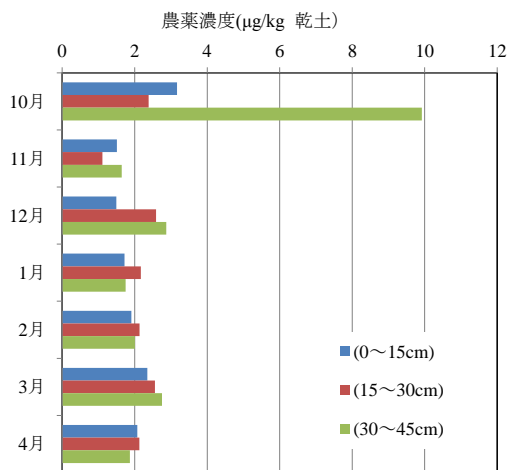


イソキサチオン (O地点)

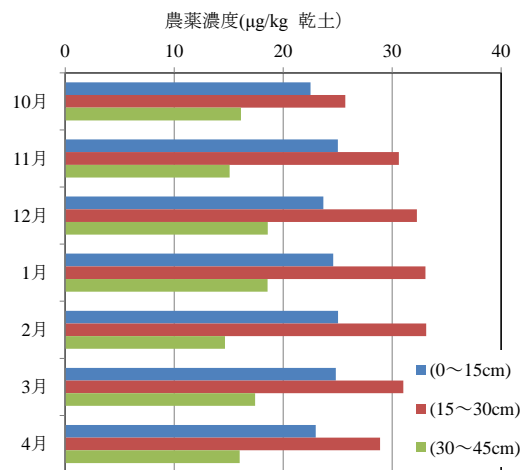


キャプタン (O地点)

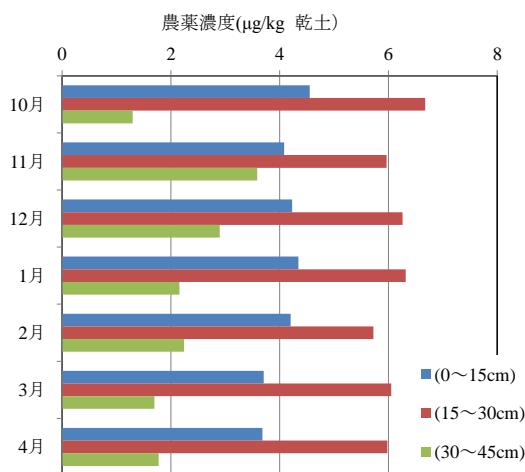
図 7-8 水田土壌中の農薬分布と季節変動 (Ⅲ群) 続き



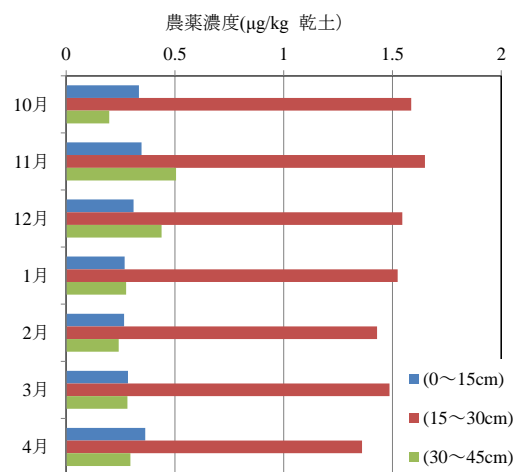
チオベンカルブ (G地点)



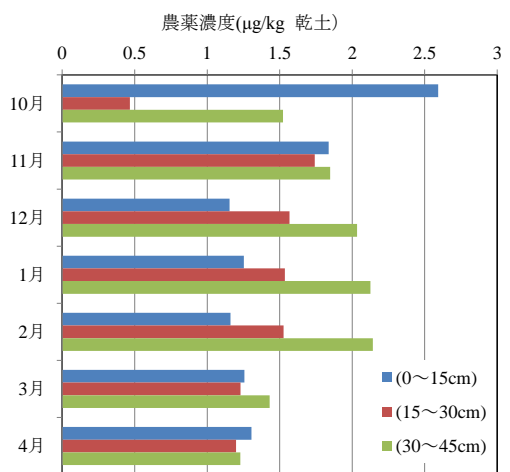
イソキサチオン (G地点)



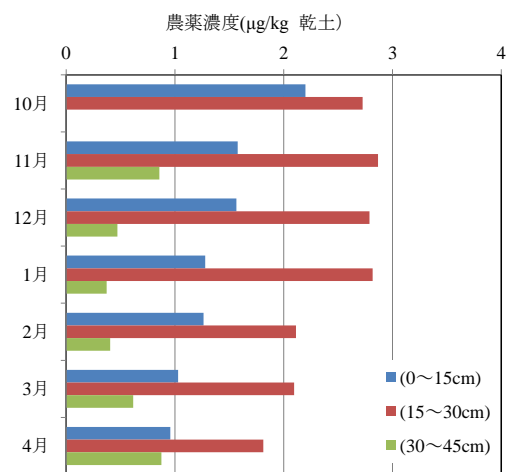
チオベンカルブ (K地点)



ジメタメトリン (K地点)

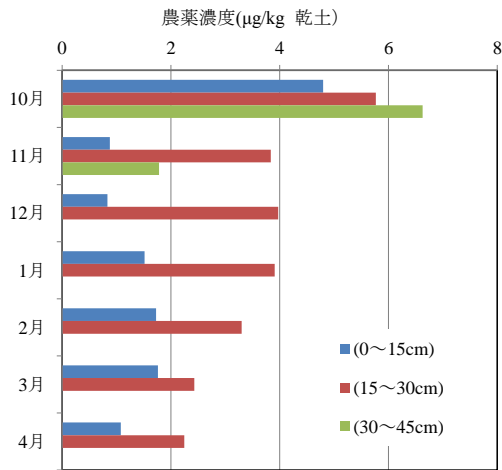


プレチラクロール (K地点)

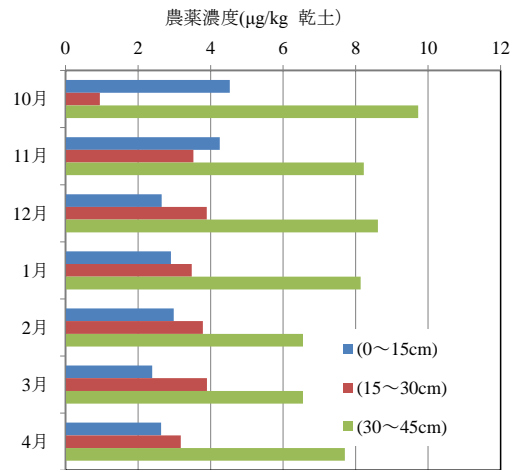


メフェナセツト (K地点)

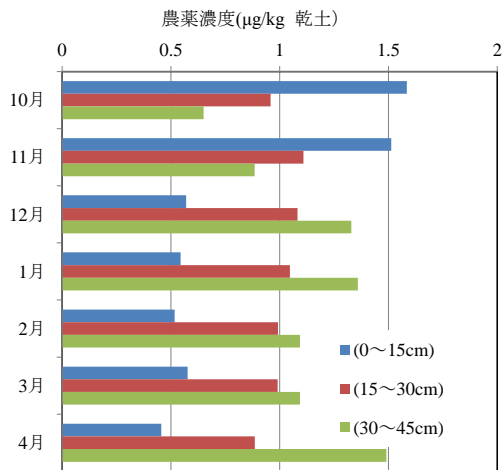
図 7-9 水田土壌中の農薬分布と季節変動 (IV群)



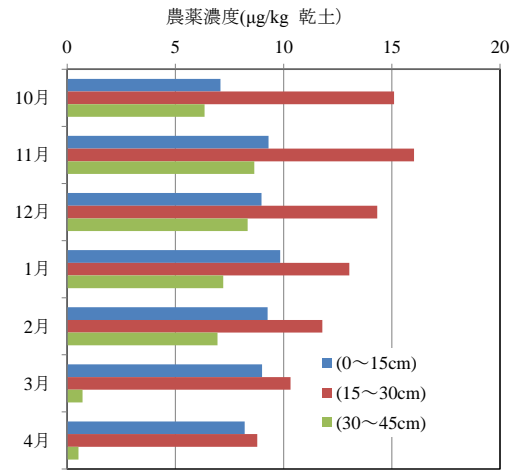
プロフフェジン (K地点)



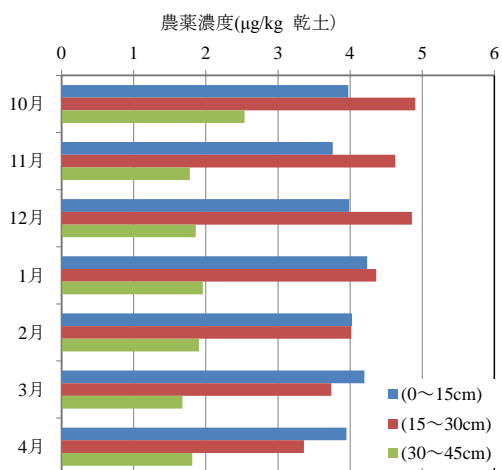
フサライド (K地点)



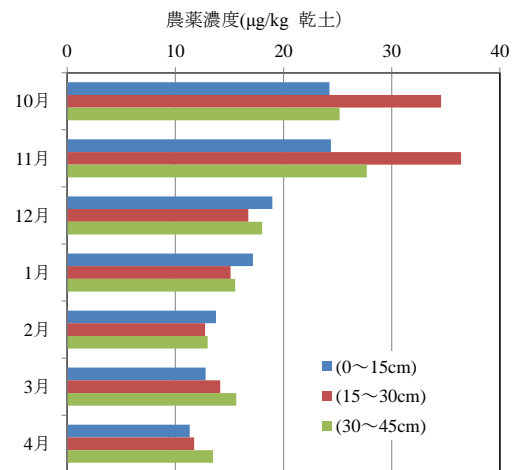
メプロニル (K地点)



チオベンカルブ (O地点)

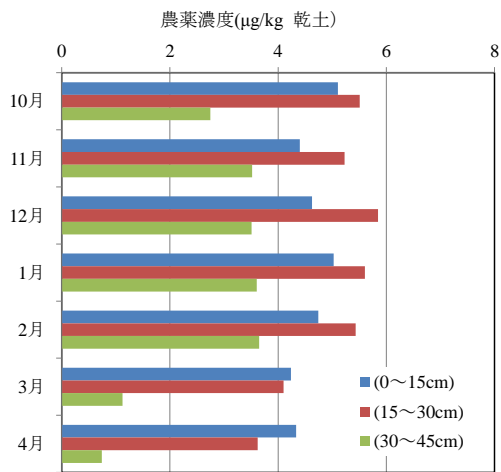


ジメタメトリン (O地点)

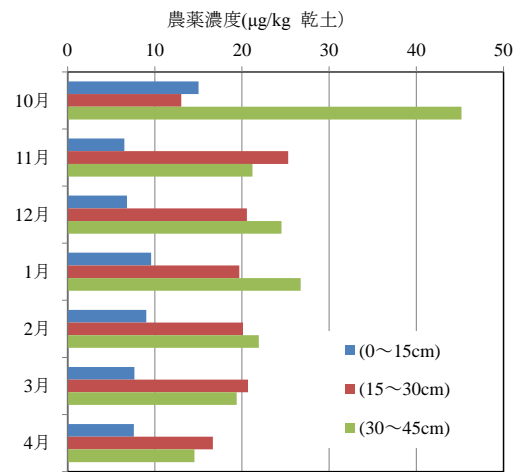


シメトリン (O地点)

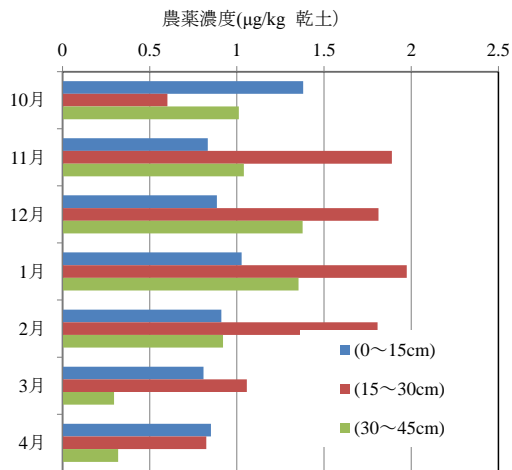
図 7-9 水田土壤中の農薬分布と季節変動 (IV群) 続き



フサライド (O地点)



イソプロチオラン (O地点)



メプロニル (O地点)

図 7-9 水田土壤中の農薬分布と季節変動 (IV群) 続き

#### 5) 農薬残存量の経時変化

平成 21 農薬年度（2008 年 10 月～2009 年 9 月）の新潟県における農薬出荷量<sup>37)</sup>から農薬原体出荷量を算出し、農薬残存量との比較を行った。農薬の残存量は次式で算出した。

$$RA = S \cdot \rho \cdot \sum C_i \cdot t_i$$

ここで、RA は農薬残存量 (t)、S は新潟県内の水田面積 (1,174 km<sup>2</sup>)、 $\rho$  は土壌のかさ密度 (1.0 g/cm<sup>3</sup>)、 $C_i$  は 2009-2010 年調査結果における各層の平均農薬濃度 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )、 $t_i$  は各層厚 (15cm)、 $i=1\sim 3$  層として表層だけでなく縦断方向の農薬残存量も考慮した値を算出した。

表 7-5 に、稲刈り後の 10 月残存量 RAo、半年後の 4 月残存量 RAa、10 月残存量と 4 月残存量の比を減少率 B、流通量 D と残存量の比を 10 月残存率 Ro、4 月残存率 Ra としてそれぞれ示した。まず 10 月残存量をみると、キャプタンが 8.16 t、イソキサチオン 7.06 t、などとなった。半年後の減少率は、フェノブカルブなど 4 種が約 100%、フルトラニル 98.8%、プロモブチド 73.3% と大きく減少していたが、メプロニル 22.0%、ジメタメトリン 24.6% など 9 種類で減少率が 50% 以下であった。農薬の 10 月残存率では、ブプロフェジン 582%、シメトリン 274% など 6 種類で原体出荷量の 200% を超えた。4 月残存率では 200% を超えるものはなかったが、ブプロフェジン 188.1%、イソキサチオン 184.9%、イソプロチオラン 122.0%、キャプタン 106.9% の 4 種類で原体出荷量の 100% を超えた。農薬を連年施用した場合の土壌中での理論最大濃度<sup>38)</sup>は、現在の農薬取締法における農薬登録判断基準である土壌中半減期 180 日の場合は、初回施用直後濃度の 1.33 倍に収束する。本研究の結果、土壌中半減期が 180 日以下であるブプロフェジン、イソキサチオンで、4 月の土壌中残存量が流通量の 1.33 倍を超えたことから、土壌中濃度が理論最大濃度を上回っていたことが示された。この原因としては、実際の施用量が流通量よりも多かった、土壌中半減期が 180 日以上であった、などが考えられる。例えばクロロタロニルでは、圃場での連年施用による分解生成物の蓄積が土壌中の微生物の活動に影響を与えているとの報告<sup>39)</sup>があり、農薬の連年施用が土壌中での半減期に影響を与えていることが考えられる。従って、連年施用による分解生成物の蓄積と土壌への影響について更に研究を行う必要がある。

表 7-5 水田土壌中農薬の10月と4月残存量の比較

農薬	残存量(t)*		減少率 (%)	出荷量(t)**	残存率(%)	
	10月	4月			10月	4月
	RA <sub>o</sub>	RA <sub>a</sub>	B=(1-A <sub>o</sub> /A <sub>a</sub> )×100	D	Ro=A <sub>o</sub> /D×100	Ra=A <sub>a</sub> /D×100
モリネート	0.2	0	100	5.3	3.7	0
エスプロカルブ	1.04	0.68	35.1	2.23	46.7	30.3
チオベンカルブ	2.73	1.54	43.6	11.64	23.5	13.2
ブロモブチド	0.21	0.06	73.3	41.97	0.5	0.1
シメトリン	7.05	2.33	67	2.57	273.8	90.4
ジメタメトリン	0.7	0.53	24.6	0.67	105	79.2
プレチラクロール	0.59	0.31	47.4	17.13	3.5	1.8
メフェナセット	1.29	0.54	57.9	3.49	36.8	15.5
ピペロホス***	0.14	0	100	0	-	-
フェノブカルブ (BPMC)	0.04	0	100	0.56	7.4	0
イソキサチオン	7.06	4.91	30.4	2.66	265.8	184.9
ブプロフェジン	1.19	0.39	67.7	0.21	582.3	188.1
フサライド	3.57	1.96	45.1	9.22	38.7	21.3
キャプタン	8.16	4.09	49.9	3.83	213.2	106.9
フルトラニル	2.47	0.03	98.8	0.97	254.5	3.1
イソプロチオラン	4.85	2.44	49.6	2	241.9	122
メプロニル	0.27	0.21	22	0.45	61.2	47.8
イソフェンホスオキソン****	0.06	0	100	0	-	-

$$* RA_{o,a} = S \cdot \rho \cdot \sum C_i \cdot t_i$$

RA<sub>o</sub>: 2009年10月残存量 (ton)

RA<sub>a</sub>: 2010年4月残存量 (ton)

S: 新潟県水稲作付面積(=1,174 km<sup>2</sup>)

P: 土のかさ密度 (=1.0 g/cm<sup>3</sup>)

C<sub>i</sub>: 水田土壌中の各農薬濃度(μg/kg)

t<sub>i</sub>: 層厚(=15cm)

i: 層番号(=1,2,3)

\*\*農薬年度(2008年10月~2009年9月)

\*\*\*ピペロホスは203年に登録失効

\*\*\*\*イソフェンホスオキソン体の出荷量はイソフェンホスの出荷量を適用, イソフェンホスは2004年に登録失効

## 7.4 本章のまとめ

2003 から 2006 年に新潟県内 23 地点の水田から採取した土壌中の農薬 64 種の濃度水準を明らかにした。

その結果、

- 1) 全地点から 33 種類の農薬が検出され、登録失効となっている CNP が 2 地点から検出された。
- 2) 蒸気圧の低い農薬の検出頻度、濃度が高い傾向があった。
- 3) 土壌中農薬濃度は土壌の有機物量、CEC と高い相関関係が示され、土壌中の農薬の濃度は土壌種類に強く影響されていると考えられた。

次に、土壌中の農薬の縦方向移動と経時変化を調べるために、2009 年 10 月～2010 年 4 月に新潟県内 4 地点から深さ方向に 3 箇所、毎月の採取を行った。

その結果、

- 4) 12 種類の農薬で 30～45 cm の最下層への移動が認められ、更にチオベンカルブなど 10 種類は、3 地点で下層に行くほど濃度が高くなった。
- 5) 農薬縦移動を考慮した農薬の水田土壌中残存量と前年度流通量の比較では、10 月では 6 種類の農薬の残存量が 200%を超えており、4 月でもブプロフェジン、イソキサチオン、イソプロチオラン及びキャプタンの 4 種類が 100%を超えていた。



## 第7章の参考文献

- 1) 農林水産省統計部(2014)平成25年耕地及び作付面積統計
- 2) 飯塚宏栄, 金沢純, 宮原和夫(1972)水田におけるBHCの残留に関する研究, 日本応用動物昆虫学会誌, 16, 139-147
- 3) 小林淳, 酒井美月, 梶原秀夫, 高橋敬雄(2008)水田土壌における残留性有機汚染物質(POPs)の長期的消長, 環境化学, 18, 81-93
- 4) 青峰重範(1967)使用した農薬の行くえとくに土壌中の水銀について, 科学, 37, 651-656
- 5) 中川良三, 加藤龍夫, 朱曉明(1991)水田土壌における残留農薬水銀の動態, 日本化学会誌, 5, 470-477
- 6) 益永茂樹(2000)日本におけるダイオキシン汚染の原因とその変遷—除草剤由来のダイオキシン類の寄与—, 廃棄物学会誌, 11, 173-181
- 7) 清家伸康, 大谷卓, 上路雅子, 高菅卓三, 都築伸幸(2003)水田土壌中ダイオキシン類の起源と推移, 環境化学, 13, 117-131
- 8) Kobayashi, J., Sakai, M., Kajihara, H., Takahashi, Y.(2008)Temporal trends and sources of PCDD/Fs, pentachlorophenol and chlornitrofen in paddy soils along the Yoneshiro River basin, Japan, *Environmental Pollution*, 156, 1233-1242
- 9) Agrawal, A., Pandey, R. S., Sharma, B. (2010)Water pollution with special reference to pesticide contamination in India, *Journal of Water Resource and Protection*, 2, 432-448
- 10) Hoai, P. M., Sebesvari, Z., Minh, T. B., Viet, P. H., Renaud, F. G., (2011) Pesticide pollution in agricultural areas of Northern Vietnam: Case study in Hoang Liet and Minh Dai communes, *Environmental Pollution*, 159, 3344-3350
- 11) 沼辺明博, 井上隆信, 海老瀬潜一(1992)田園地河川における水稻移植後の農薬流出量の評価, 水環境学会誌, 15, 662-671
- 12) Sudo, M., Kunimatsu, T., Okubo, T. (2002)Concentration and loading of pesticide residues in Lake Biwa basin (Japan), *Water Research*, 36, 315-329
- 13) Nakano, Y., Miyazaki, A., Yoshida, T., Ono, K., Inoue, T. (2004)A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region-1: field survey of pesticide runoff in the Kozakura River, Japan: *Water Research*, 38, 3017-3022
- 14) 後藤佑介, 佐藤毅彦, 成島照和, 高橋敬雄(2009)河川水及び水道水中の農薬の年間挙動に関する研究, 環境化学, 19, 487-495
- 15) 谷川元一, 西村憲三(1999)水田に散布した除草剤の水および土壌中の濃度推移, 奈良県農業試験場研究報告, 30, 17-22
- 16) 奴田原誠克, 市原勝(1990)土壌中における農薬の残留性と縦移動, 高知県農林技術研究所研究報告, 22, 17-24
- 17) 石塚直人(2011)新潟県内の水田土壌および信濃川, 阿賀野川の含まれる農薬について, 新潟大学大学院自然科学研究科修士論文
- 18) 新潟県農林水産部(2005)新潟県における土づくりのすすめ方
- 19) 新潟県農業試験場(1983)新潟県耕地土壌図
- 20) 厚生労働省(2013)水質管理目標設定項目の見直しについて  
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/suishitsu25.html>
- 21) 環境省水環境部水環境管理課(2001)底質調査方法
- 22) 日本土壌肥科学会監修, 土壌環境分析法編集委員会編(1997)土壌環境分析法, 博友社, 東京
- 23) Yamamoto, T., Endoh, K., Nakadaira, H., Mano, H., Yamazaki, O., Adachi, Y. (1993) Epidemiology of biliary tract cancer in Japan: Analytical studies, *Acta medica et biologica*, 41(3), 127-138
- 24) 社団法人日本植物防疫協会(2004-2007), 農薬要覧—2004～2007—, 東京
- 25) 金澤純(1996)農薬の環境特性と毒性データ集, 東京, 合同出版
- 26) 環境省(2013)水産動植物に対する毒性に係る農薬登録保留基準値の設定に関する資料カプ  
ェンストロール

- 
- 27) 環境省 (2013) 水産動植物に対する毒性に係る農薬登録保留基準値の設定に関する資料ピリプロキシフェン
- 28) 荒木不二夫, 藪谷邦宏(1993)浸透性殺菌剤フルトラニルの開発, 日本農薬学会誌, 18, 69-77
- 29) 井上克弘(1969)土壌中における農薬の動態, 化学と生物, 7, 596-603
- 30) 中村幸二(1990)土壌等環境における農薬の動態, 日本農薬学会誌, 15, 271-281
- 31) Kawakami, T., Ishizaka, M., Ishi, Y., Eun, H., Miyazaki, J., Tamura, K., Higashi, T. (2005)Concentration and distribution of several pesticides applied to paddy fields in water and sediment, from Sugao Marsh, Japan, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 74, 954-961
- 32) 金澤純(1992)農薬の環境科学, 東京, 合同出版
- 33) 鍬塚昭三, 山本広基(1998) 土と農薬—環境中における農薬の行くえ—, 東京, 社団法人日本植物防疫協会
- 34) 萩山和裕, 田中薫, 高橋善行, 杉山浩, 小林裕子(2001)土壌コア法による水田農薬鉛直浸透評価試験, 日本農薬学会大会講演要旨集, 26, 132
- 35) 中村幸二, 柴英雄, 長谷川英世(1983)ライシメーター土壌中における数種除草剤の浸透水による溶脱, 日本農薬学会誌, 8, 9-15
- 36) 丸論(1990)水田用ライシメーターからの農薬流出と水溶解度の関係, 日本農薬学会誌, 15, 384-394
- 37) 社団法人日本植物防疫協会(2010)農薬要覧—2010—, 東京
- 38) 食品安全委員会農薬専門調査会 (2005) 農薬評価書 土壌残留に係る農薬登録保留基準の見直し
- 39) Takagi, K., Wada, H., Yamazaki, S. (1991)Effect of long-term application of a fungicide, Chlorothalonil(TPN) on upland ecosystem, *Soil Science and Plant Nutrition*, 37, 583-590

## 第 8 章 信濃川，阿賀野川流域における農薬の移動と収支

### 8.1 はじめに

5～7 章において信濃川，阿賀野川河川水中の農薬と新潟県内の水田土壌中の農薬の動態についてそれぞれ明らかにした。本章ではこれまで得られた結果から信濃川，阿賀野川からの各農薬の年間流出量と新潟県内の水田土壌中の農薬量を算出し，散布された農薬の河川と水田土壌への移動を明らかにすることを目的とする。

### 8.2 農薬の河川における流出率及び水田土壌中残存率について

#### 1) 信濃川，阿賀野川における農薬流出量

信濃川，阿賀野川における年間総流出量は第 5 章式 5-3，4 で算出した年間総負荷量を用い，表 8-1 に算出された信濃川，阿賀野川の農薬年間流出量を示す。

河川別に流出量を比較すると，信濃川，阿賀野川共通で検出された農薬は 2007 年が 16 種，1995 年が 10 種で，阿賀野川の年間流出量の信濃川に対する割合は 2007 年が 2～466%，1995 年が 11～264%であった。調査地点における平均流量は信濃川（新酒屋地点）が  $271\text{m}^3/\text{s}$ ，阿賀野川（横越地点）が  $368\text{m}^3/\text{s}$  と阿賀野川が信濃川の約 1.4 倍の流量となるが，2007 年におけるピロキロン，1995 年におけるクロタロニル，チオベンカルブ及びイプロベンホスの 3 種以外の農薬では信濃川の流出量が阿賀野川の流出量を上回った。阿賀野川流域における水田や畑地等の面積は信濃川流域の約 1/3 で<sup>12)</sup>，第 2 章で示した通り阿賀野川では河川への農薬供給量が少ない山岳部を流域とする只見川が総流量の約 50%を占めている。一方信濃川は稲作が盛んで農薬使用量が多い新潟平野全域を流域としている。従って阿賀野川で流出量が少なくなったのは，信濃川に比べ流域の農耕地面積が少なく河川へ流出する農薬量が少ないことが原因と考えられた。

調査年別に見ると，1995 年と 2007 年で共通で分析された 13 種の農薬のうち，流出量では信濃川におけるイソプロチオランのみが 2007 年が 1995 年を上回ったが，それ以外は全て 1995 年の流出量が上回った。第 3 章に示したとおり新潟県における農薬出荷量及び水稻作付面積は減少傾向にあることから，農薬流出量も減少していると考えられた。

表 8-1 信濃川, 阿賀野川における農薬の年間総流出量

農薬	2007			1995		
	信濃川 Ws	阿賀野川 Wa	Wa/Ws	信濃川 Ws	阿賀野川 Wa	Wa/Ws
<b>除草剤</b>						
アラクロール	8	4	49%			
エスプロカルブ	36					
カフェンストロール	62	28	46%			
クロルニトロフェン(CNP)				25		
ジクロベニル(DBN)	83	32	39%			
シマジン(CAT)				13	5	41%
ジメタメトリン	21	11	49%			
シメトリン	121	30	24%			
チオベンカルブ	19	0.3	2%	35	40	114%
テニルクロール	7					
ピリブチカルブ	1					
プロピザミド				25		
プロモブチド	2267	1490	66%			
メフェナセット	70	11	16%			
モリネート	188	88	47%			
<b>殺虫剤</b>						
EPN				43		
イソキサチオン				252	92	37%
イソプロカルブ(MIPC)	0.8					
ジクロルボス(DDVP)	81	1	1.3%	68	9	13%
ジメトエート	12					
ダイアジノン				245	175	71%
フェニトロチオン(MEP)				82	11	14%
フェノブカルブ(BPMC)	28	9	31%	279	32	11%
<b>殺菌剤</b>						
イソプロチオラン	139	102	74%	428	345	81%
イプロベンホス(IBP)				68	117	172%
クロロタロニル(TPN)	10	2	21%	13	35	264%
ピロキロン	338	1575	466%			
フサライド	27	11	41%			
フルトラニル	28	0.9	3.4%			
メプロニル	16					

Ws: 信濃川年間総流出量(kg)

Wa: 阿賀野川年間総流出量(kg)

Wa/Ws: 信濃川年間総流出量に対する阿賀野川年間総流出量の割合(%)

## 2) 流域内出荷量と残存量の算出

信濃川及び阿賀野川流域内における農薬出荷量を算出した。流域内出荷量は、平成 21 農薬年度の農薬出荷量<sup>3)</sup>から新潟県における各農薬の原体出荷量を算出したものに新潟県全域の水稲作付面積に対する各流域の作付面積比を乗じて求めた。表 8-2 に信濃川、阿賀野川両流域の水稲作付面積と水稲作付面積比をそれぞれ示す。表 8-1 より新潟県全域の水稲作付面積に対する各流域の作付面積比は、信濃川流域が 0.6、阿賀野川流域が 0.2 とそれぞれ算出された。

流域内の水田土壌中残存量は、第 7 章表 7-5 に示した 10 月残存量に出荷量と同じく作付面積比を乗じて求めた。作付面積比にから算出された流域内出荷量、残存量及び残存率を表 8-3、4 に示す。

## 3) 河川への流出率

表 8-3、4 に 2007 年調査における信濃川、阿賀野川の農薬流出率を示す。河川への流出率では、ピロキロンが 100%以上になり、それ以外の農薬では、信濃川が 0.3~15%、阿賀野川では 0.01~25%となった。既報<sup>4)5)6)7)</sup>における河川への農薬流出率はプロモブチド 1.6~32%、カフェンストロール 1.1~13%、シメトリン 1.6~45%、テニルクロール 0.9~14%、チオベンカルブ 0.1~1.6%、プレチラクロール 9.8~17%、エスプロカルブ 0.02%~5.2%、ジメタメトリン 2.0~44%、インプロチオラン 1.4~37%、フェノブカルブ(BPMC)9.4~25%、ピロキロン 2.9~19%など研究によりばらつきがあるが、本研究の結果はピロキロンを除いてほぼ既報の範囲内であった。

主にいもち病防除に使用される殺菌剤ピロキシロンの流出率は、信濃川で 161%、阿賀野川では 2250%と非常に大きくなった。出荷量をみると、ピロキシロンの新潟県内における出荷量は 4.4 t (平成 15 農薬年度) から 0.35t (平成 21 農薬年度) と 6 年間で 1/10 に大きく減少していた。これは平成 17 年 (2005 年) に新潟県で行われたいもち病抵抗性品種「コシヒカリ BL」一斉導入<sup>8)</sup>によりいもち病の発生面積が著しく減少し、ピロキシロンを含むいもち病防除用の農薬の農業者による購入量が減少したためと考えられる。従って、農薬出荷量が短期間で大きく変動した場合、出荷量と使用量の解離が大きくなると考えられた。

以上のことから、本研究における河川への流出率はほぼ既報の範囲内にあること、但し農薬要覧における出荷量が大きく変動する農薬では、出荷量と使用量が実際と大きく異なる場合がある可能性があるかと推察された。

## 4) 流出率、残存率と農薬の理化学的特性の関係

水田では主に湛水状態で農薬が散布されるため、水溶性の高い農薬は水田からの排水と共に河川へ流出し、疎水性の高い農薬は田面水から水田土壌に吸着すると考えられる。従って、農薬の水溶解度などの理化学的特性は流出率や残存率に大きく影響すると考えられる。本研究では水溶解度 (WS)、蒸気圧 (VP)、水/オクタノール分配係数 (log Kow) 及び土壌有機炭素吸着係数 (Koc) との相関関係を調べた。使用した農薬の理化学的特性の値は第 3 章表 3-6 に示した値を用いた。

図 8-1~4 に河川からの流出率及び水田土壌への残存率と理化学的特性値の関係を示す。農薬

の残存率は但し、流出率が100%を超えたピロキロンの結果は除いて検討を行った。流出率では、信濃川流域における流出率とlog WSとの相関係数 $R = 0.47$ で正の相関が認められ、log Kowが $R = -0.57$ 、log Kocが $R = -0.47$ と負の相関が認められた。河川における流出率は水溶解度及び水/オクタノール分配係数と関係があるとの報告<sup>9)10)</sup>があり、土壌有機炭素吸着係数も水田での運命予測の良い指標になるとの報告<sup>11)</sup>があるが、本研究の結果も一致した。阿賀野川の流出率では強い相関関係が認められなかったが、これは検出頻度と検出農薬の種類数が少なく特定の農薬の値に相関関係が左右されるためと考えられた。水田土壌における残存率では、Kocを含め何れの特性値とも有意な相関関係は見出せなかった。

農薬の種類あるいは化学的性質と土壌残留性との関係には例外も多く、土壌中での安定性は製剤や水溶液中での化学的安定性とは必ずしも一致しない<sup>12)</sup>。土壌への吸着では土壌側の条件に左右されやすく、本研究でも第7章において土壌中の農薬濃度と土壌のCEC及び有機物量との間に高い相関関係があることを示した。このように農薬の土壌への残留には土壌の性質、農薬の種類と剤型、混合施用や反復施用などの施用方法、作物の吸収、微生物の分解など様々な条件が複合して影響し、農薬の性質だけでは説明できないと考えられた。

表 8-2 平成 21 年度 (2009 年) における信濃川, 阿賀野川流域内の水稲作付面積<sup>4</sup>と新潟県全域の水稲作付面積<sup>4</sup>との面積比

信濃川流域				阿賀野川流域			
流域内市町村			水稲作付面積(ha)	流域内市町村			水稲作付面積(ha)
新	潟	市 *	20,150	新	潟	市 旧 豊 栄 ***	3,650
五	泉	市	3,650	新	発	田 市	7,730
加	茂	市	1,170	阿	賀	野 市	5,240
三	条	市	4,670	加	茂	市	1,170
燕		市	4,120	五	泉	市	3,650
見	附	市	1,960	聖	籠	町	750
長	岡	市	12,100	阿	賀	町	612
柏	崎	市	3,400	魚	沼	市 旧 湯 之 谷 ***	237
魚	沼	市 **	2,423				
小	千	谷 市	2,160				
南	魚	沼 市	4,830				
十	日	町 市	4,290				
田	上	町	680				
出	雲	崎 町	328				
川	口	町	386				
津	南	町	1,400				
湯	沢	町	175				
弥	彦	村	766				
刈	羽	村	468				
流域内水稲作付面積合計			69,126				23,039
水稲作付面積比 ****			0.6				0.2

\*旧豊栄市を除く。

\*\*旧湯之谷村を除く。

\*\*\*合併前最終年(平成15年, 2003年)の値を用いた。

\*\*\*\*新潟県全域の水稲作付面積(117,400ha)に対する比。

表 8-3 信濃川流域における農薬出荷量, 流出率及び水田土壌中残存率

農薬	流域内出荷量 (kg)	信濃川農薬 流出量(kg)	信濃川流出率 (%)	流域内水田土壌 中農薬量(kg)	水田土壌残存率 (%)
<b>除草剤</b>					
アラクロール	669	8	1%		
エスプロカルブ	1339	36	3%	624	47%
カフェンストロール	3504	62	2%		
ジクロベニル(DBN)	5294	83	2%		
ジメタメトリン	402	21	5%	420	105%
シメトリン	1545	121	8%	4230	274%
チオベンカルブ	6983	19	0.3%	1638	23%
テニルクロール	115	7	6%		
ピペロホス	0			84	
ピリブチカルブ	259	1	0.4%		
プレチラクロール	10278			354	3%
プロモブチド	25182	2267	9%	126	1%
メフェナセット	2094	70	3%	774	37%
モリネート	3178	188	6%	120	4%
<b>殺虫剤</b>					
イソキサチオン	1594			4236	266%
イソフェンホス	0			36	
イソプロカルブ(MIPC)	0	0.8			
ジクロルボス(DDVP)	548	81	15%		
ジメトエート	614	12	2%		
フェノブカルブ(BPMC)	333	28	8%	24	7%
ブプロフェジン	123			714	580%
<b>殺菌剤</b>					
イソプロチオラン	1202	139	12%	2910	242%
キャプタン	2295			4896	213%
クロタロニル(TPN)	5224	10	0.2%		
ピロキロン	210	338	161%		
フサライド	5533	27	0.5%	2142	39%
フルトラニル	582	28	5%	1482	255%
メプロニル	267	16	6%	162	61%

表 8-4 阿賀野川流域における農薬出荷量, 流出率及び水田土壌中残存率

農薬	流域内出荷量 (kg)	阿賀野川農薬 流出量(kg)	阿賀野川流出率 (%)	流域内水田土壌 中農薬量(kg)	水田土壌残存率 (%)
<b>除草剤</b>					
アラクロール	223	4	2%		
エスプロカルブ	446			208	47%
カフェンストロール	1168	28	2%		
ジクロベニル(DBN)	1765	32	2%		
ジメタメトリン	134	11	8%	140	105%
シメトリン	515	30	6%	1410	274%
チオベンカルブ	2328	0.3	0.01%	546	23%
テニクロール	38				
ピペロホス	0			28	
ピリブチカルブ	86				
プレチラクロール	3426			118	3%
プロモブチド	8394	1490	18%	42	1%
メフェナセット	698	11	2%	258	37%
モリネート	1059	88	8%	40	4%
<b>殺虫剤</b>					
イソキサチオン	531			1412	266%
イソフェンホス	0			12	
イソプロカルブ(MIPC)	0				
ジクロルボス(DDVP)	183	1	1%		
ジメトエート	205				
フェノブカルブ(BPMC)	111	9	8%	8	7%
ブプロフェジン	41			238	580%
<b>殺菌剤</b>					
イソプロチオラン	401	102	25%	970	242%
キャプタン	765			1632	213%
クロロタロニル(TPN)	1741	2	0.1%		
ピロキロン	70	1575	2250%		
フサライド	1844	11	0.6%	714	39%
フルトラニル	194	1	0.5%	494	255%
メプロニル	89			54	61%



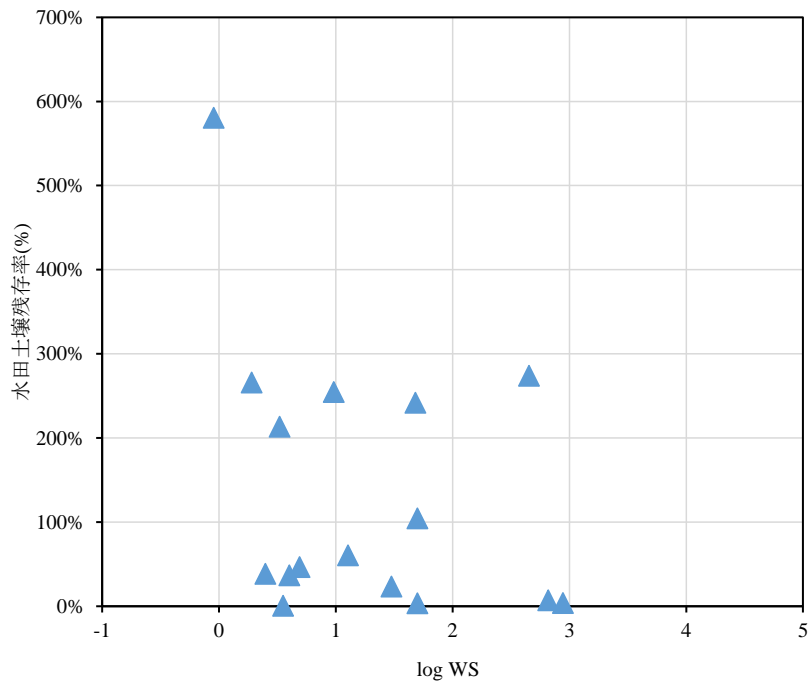
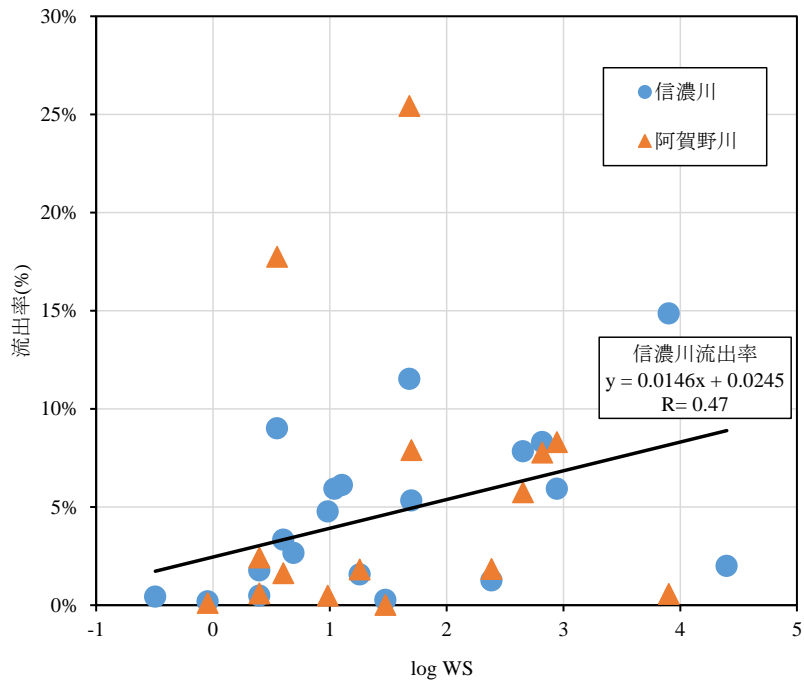


図 8-1 河川への流出率及び水田土壌残存率と水溶解度 (WS) との関係  
 WS : 水溶解度 (mg/L)

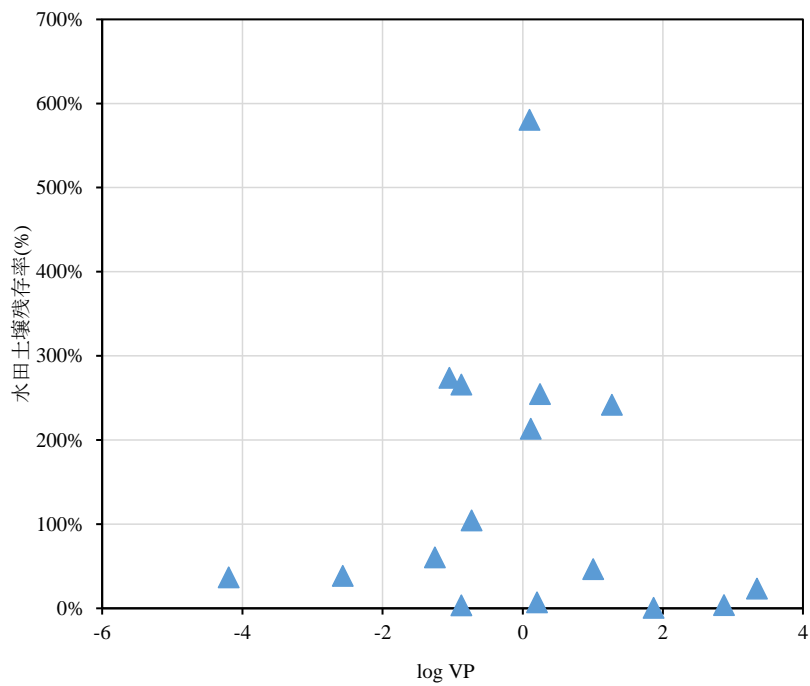
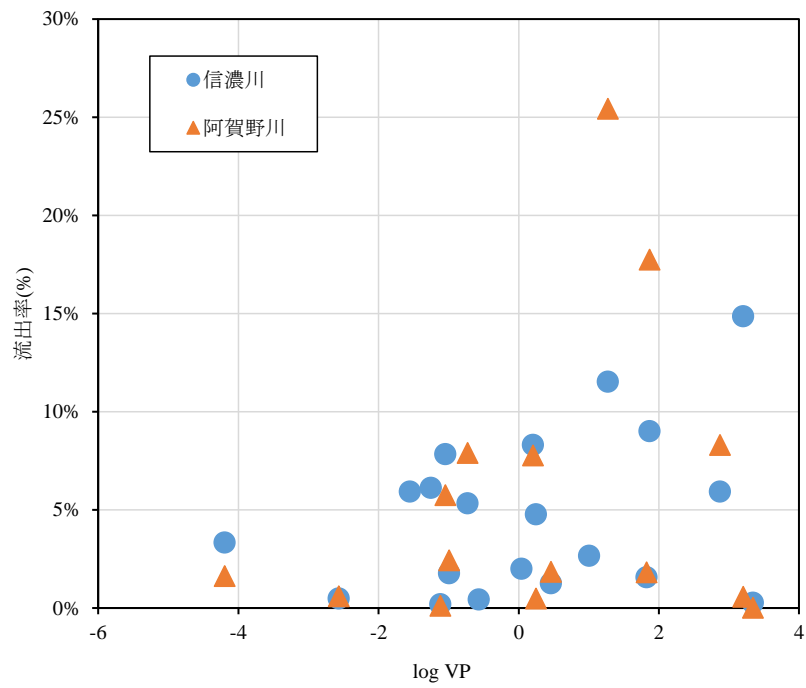


図 8-2 河川への流出率及び水田土壌残存率と蒸気圧 (VP) との関係  
VP : 蒸気圧 (mPa)

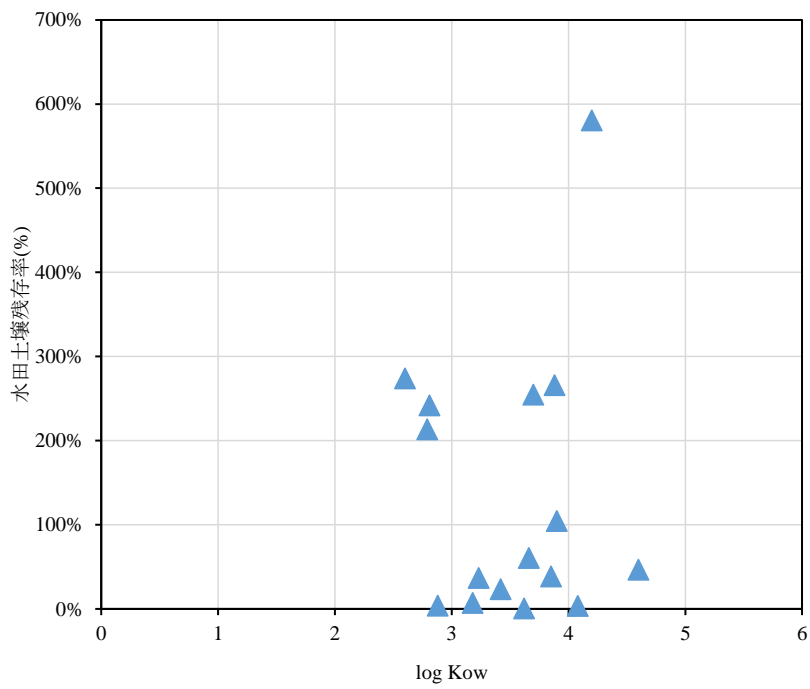
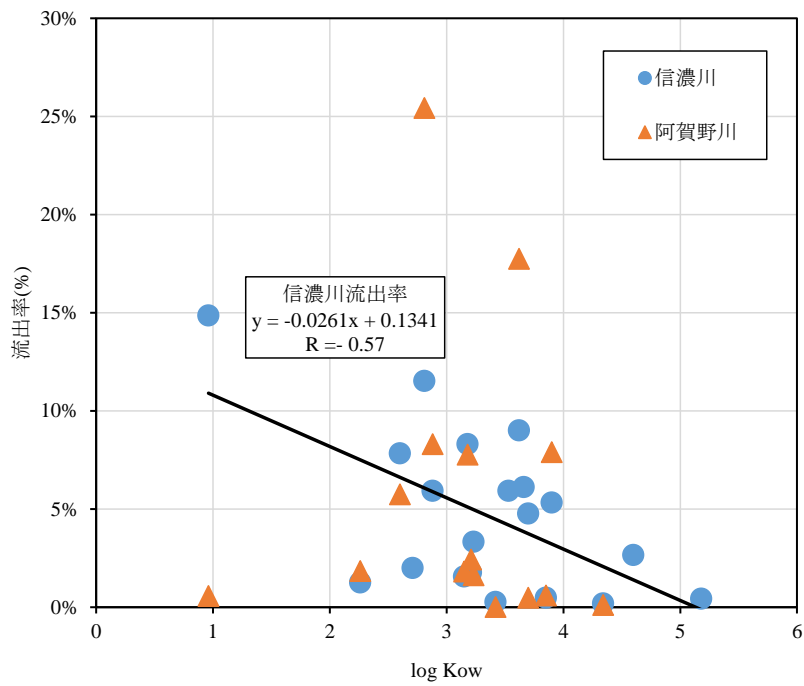


図 8-3 河川への流出率及び水田土壌残存率と log kow との関係  
 log Kow : オクタノール/水分配係数

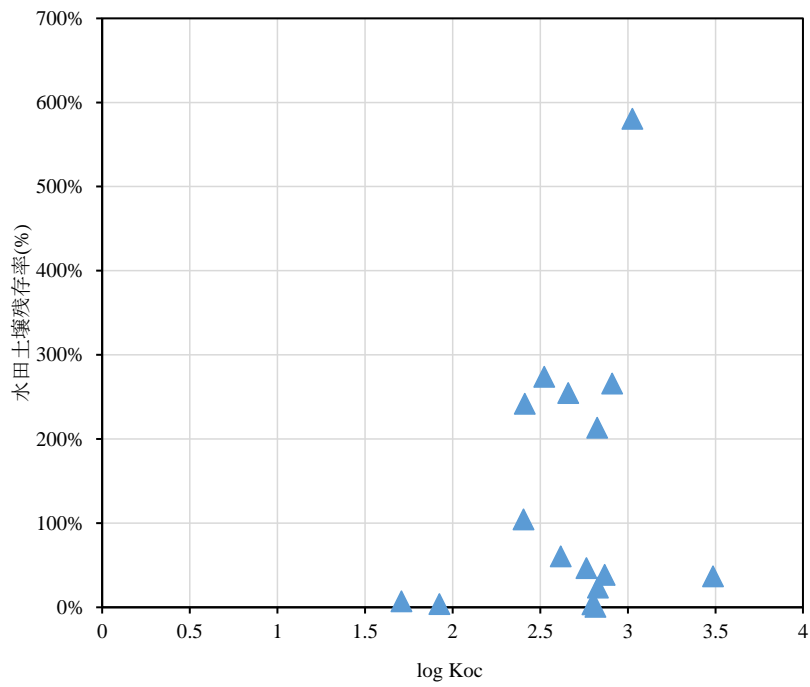
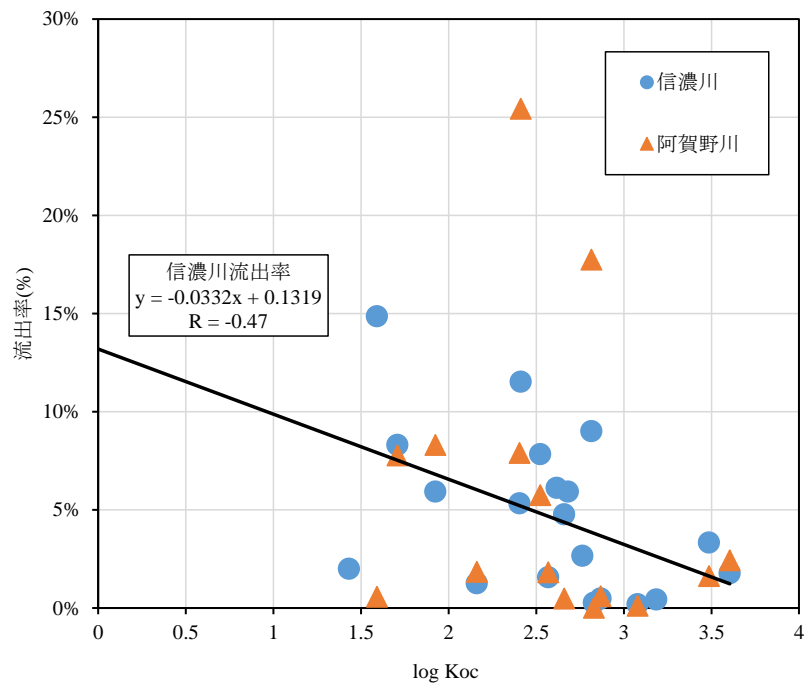


図 8-4 河川への流出率及び水田土壌残存率と土壌有機炭素吸着係数 (Koc) との関係  
 Koc : 土壌有機炭素吸着係数

### 8.3 信濃川，阿賀野川流域における農薬収支について

2007 年調査における信濃川，阿賀野川の農薬年間流出量と信濃川，阿賀野川各流域内の水田土壌中農薬残存量及び農薬出荷量との比較を行った。

表 8-3, 4 に各項目の値を，図 8-5, 6 に信濃川，阿賀野川各流域内における農薬の水田土壌中残存量，河川流出量及び出荷量を示す。信濃川では，ブロモブチド，モリネート，イソプロチオラン，DDVP 及びピロキロンが，阿賀野川ではブロモブチドとピロキロンがよく流出しており，ピロキロンは出荷量を大きく超えていた。河川での流出量が多いブロモブチドとピロキロンは，流域内の水田土壌にはほとんど残存しておらず，水田土壌中残存量が多いキャプタン，イソキサチオン及びシメトリンは河川へほとんど流出していなかった。

散布された農薬は 60～90%が土壌に移動し，排水による河川への移動は 1～10%，大気への蒸散及び作物の吸収が数%で土壌へ移動した農薬のほとんどは微生物などにより分解されると考えられている<sup>12)</sup>。図 8-5, 6 から散布された農薬の河川と土壌における収支をみると，最も多いパターンが河川から数%が流出し土壌中にはほとんど残存していないもので，アラクロール，カフェンストロール，DBN，テニルクロール，ピリブチカルブ，ブロモブチド，モリネート，DDVP，ジメトエート，BPMC 及び TPN の 11 種が該当した。これらは上述した既往の研究結果における農薬の環境中での収支の割合に沿っており，土壌へ移動した農薬は微生物などにより分解したと考えられる。次に多いものが，河川への流出量がほとんどなく土壌に 3～61%が残存している農薬で，エスプロカルブ，チオベンカルブ，プレチラクロール，メフェナセット，フサライド及びメプロニルの 6 種が含まれる。例えば石川ら<sup>13)</sup>は，チオベンカルブについて大気中への移行約 3%，作物中への移行約 2%，河川への移行約 2～5%，水田水中での分解 10～15%及び土壌への移行約 80%（70～95%が稲の収穫期までの分解）の収支を求めており，この報告を参考にすれば本研究の結果は土壌中における分解の途中と解釈できる。

河川への流出量が少なく土壌中の残存量が出荷量より多い農薬としてジメタメトリン，シメトリン，イソキサチオン，ブプロフェジン，イソプロチオラン，キャプタン及びフルトラニルの 7 種が該当した。土壌中の農薬量が出荷量を上回った要因としては，農薬の連用により土壌中の農薬が分解されない状態で新たな農薬が投入され残留量が累積していると考えられる。但し，本件における農薬の出荷量と土壌中の残存量の算出は単純な計算に基づいており，過大評価あるいは過小評価になっている可能性がある。それゆえ今後，詳しい研究をして実態を明らかにする必要がある。

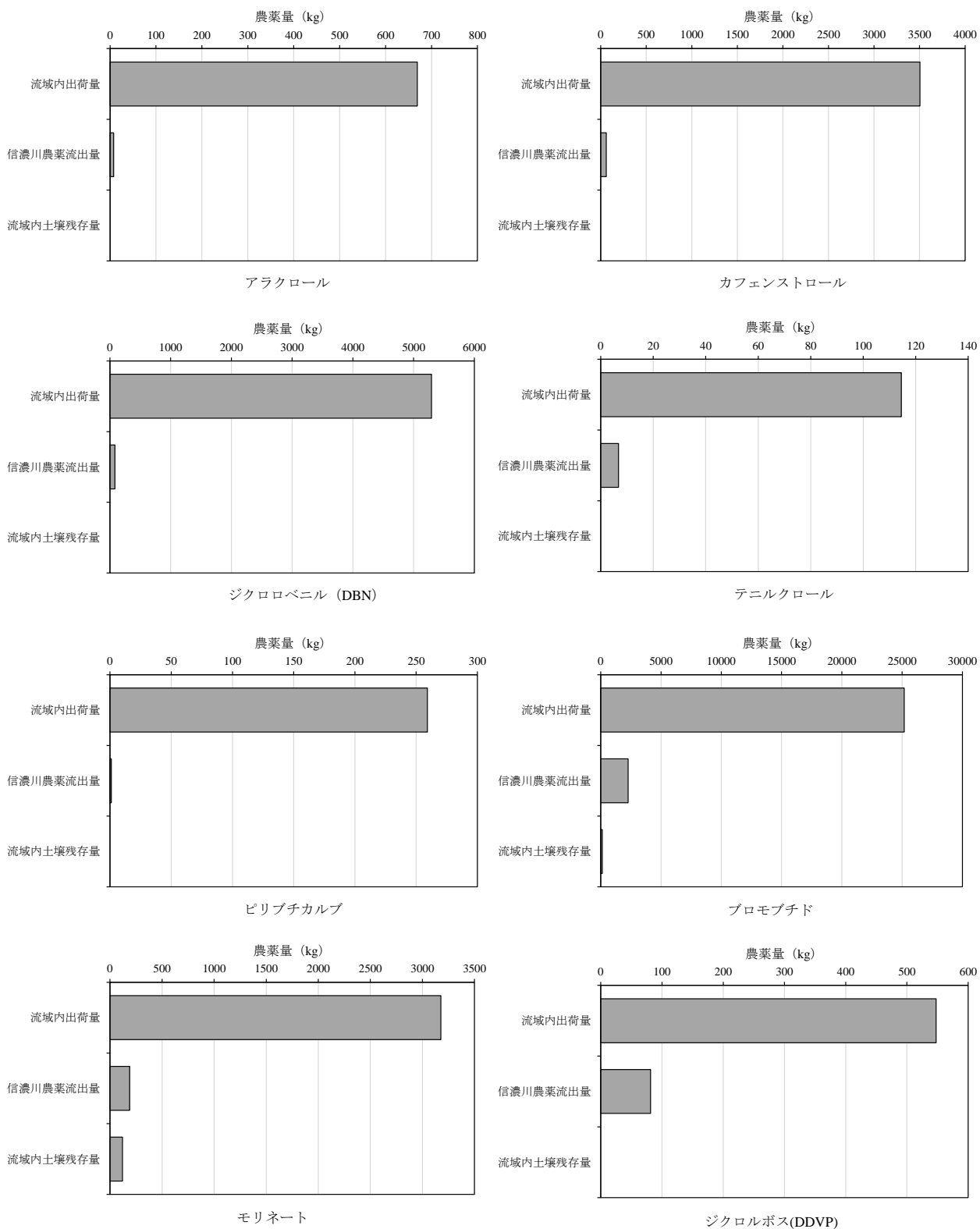
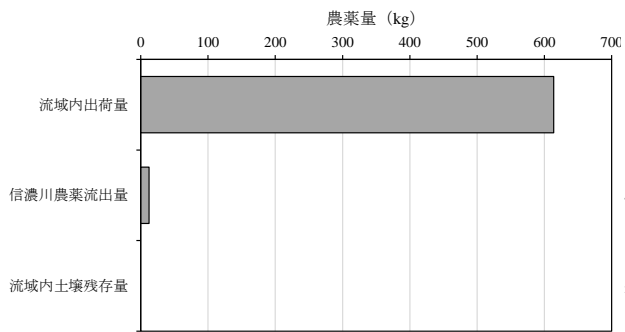
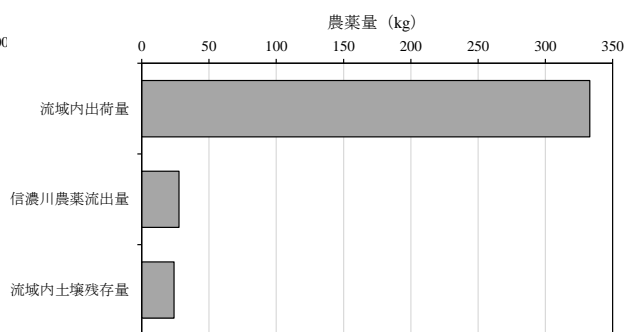


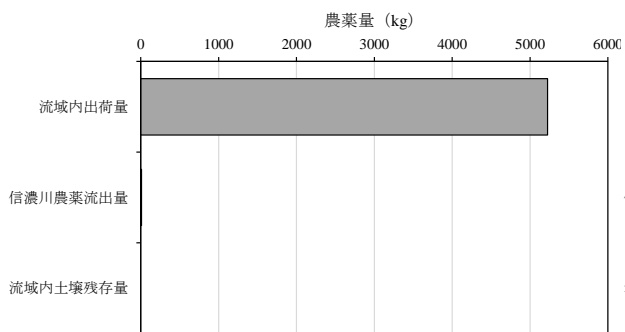
図 8-5 信濃川流域における出荷量，信濃川流出量及び水田土壌中残存量



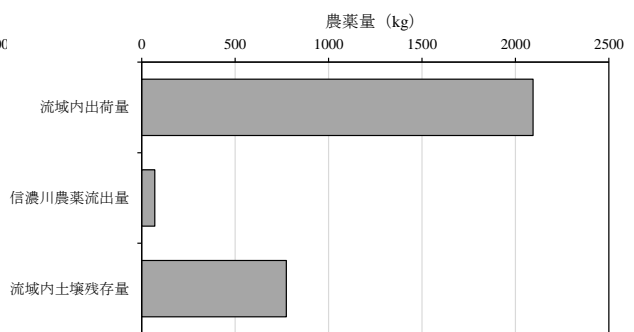
ジメトエート



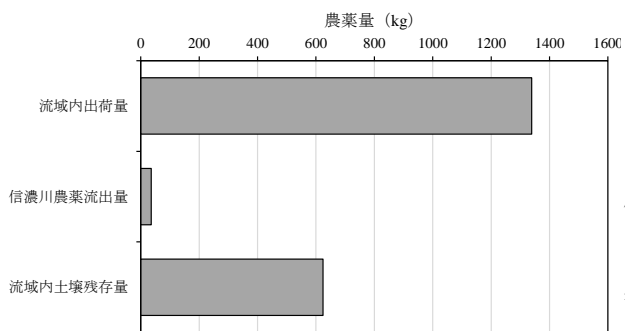
フェノプロカルブ (BPMC)



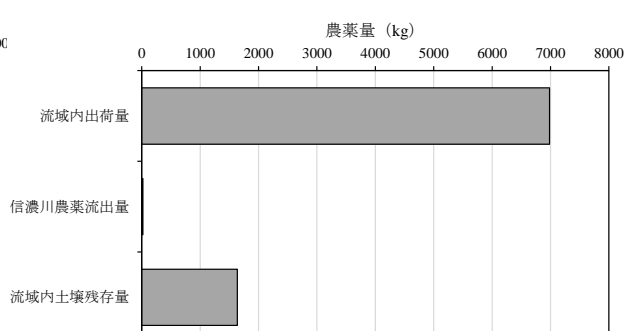
クロタロニル(TPN)



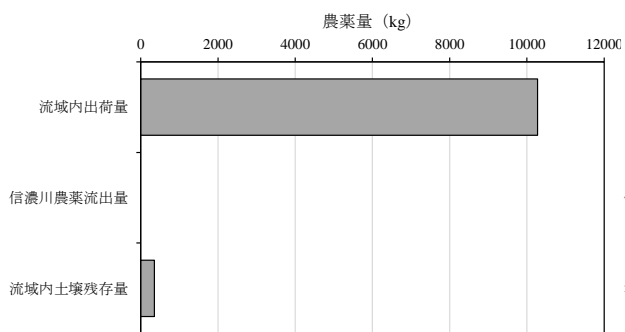
メフェナセツト



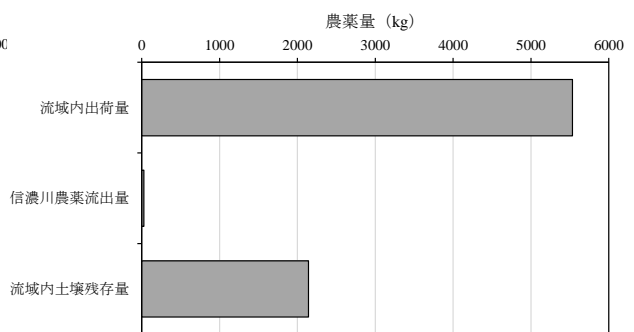
エスプロカルブ



チオバンカーブ



プレチラクロール



フサライド

図 8-5 信濃川流域における出荷量, 信濃川流出量及び水田土壌中残存量 (続き)

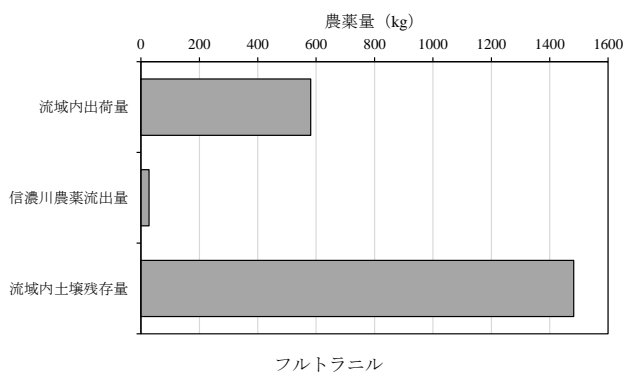
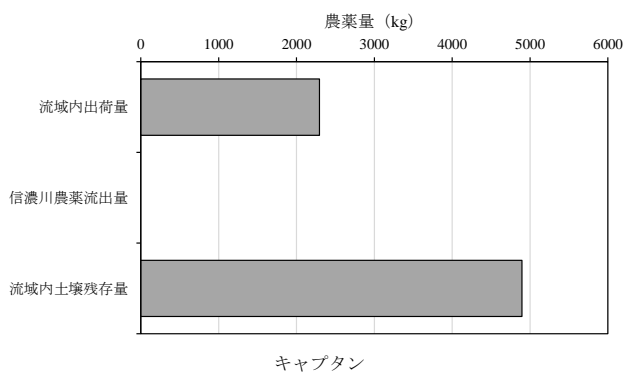
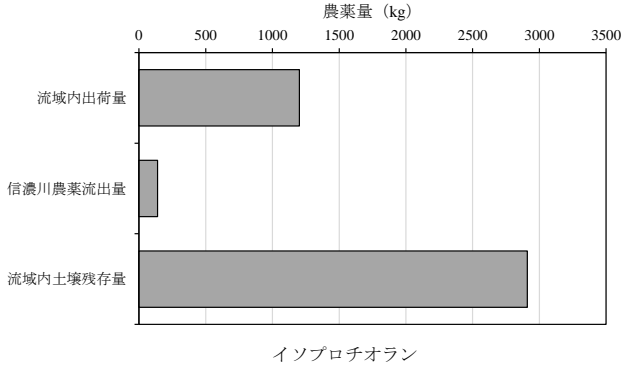
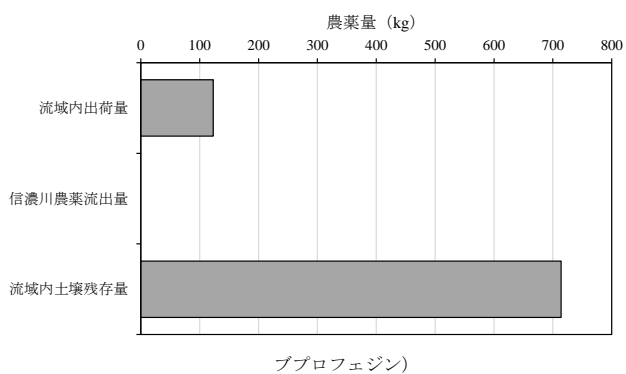
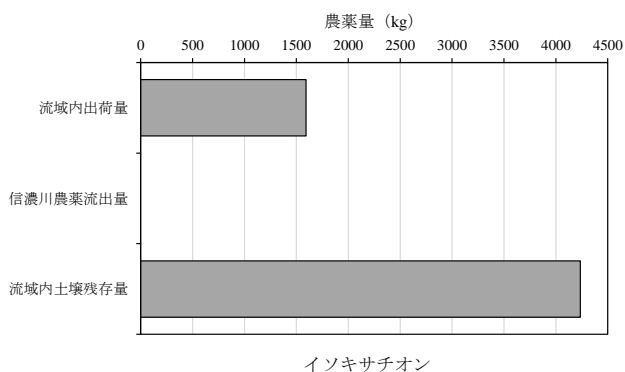
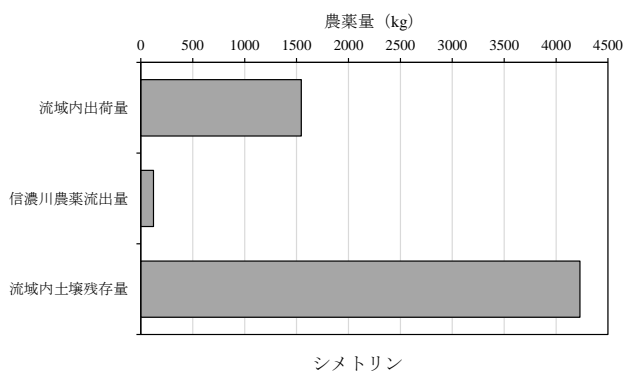
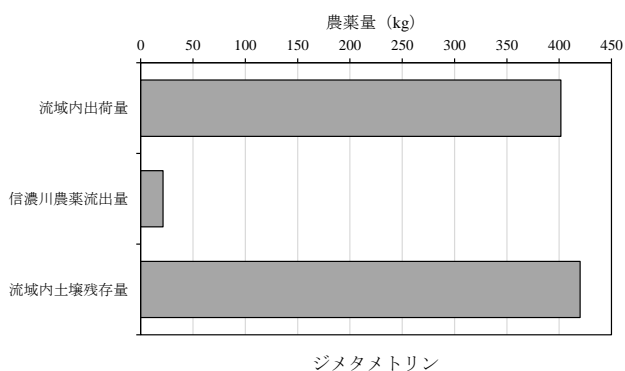
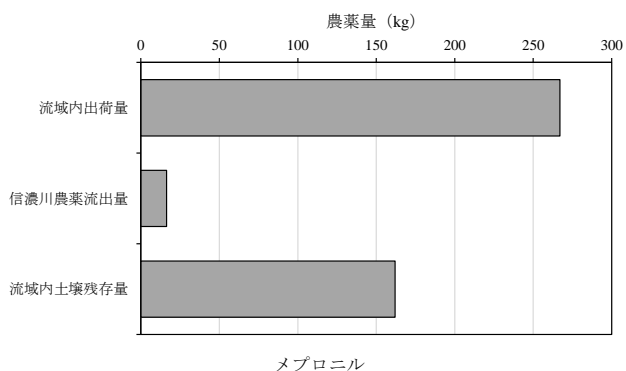


図 8-5 信濃川流域における出荷量，信濃川流出量及び水田土壌中残存量（続き）



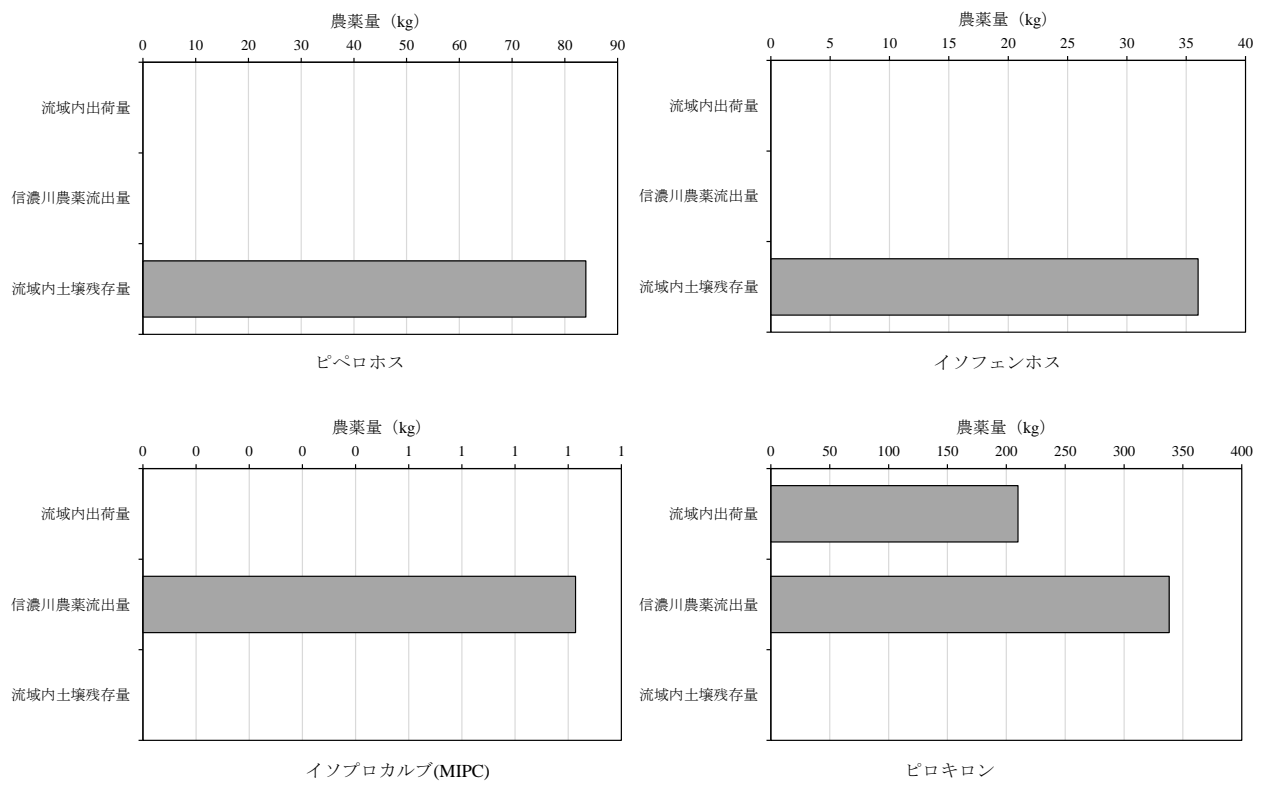


図 8-5 信濃川流域における出荷量，信濃川流出量及び水田土壌中残存量（続き）

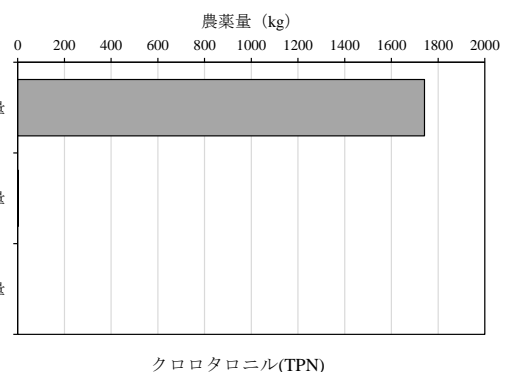
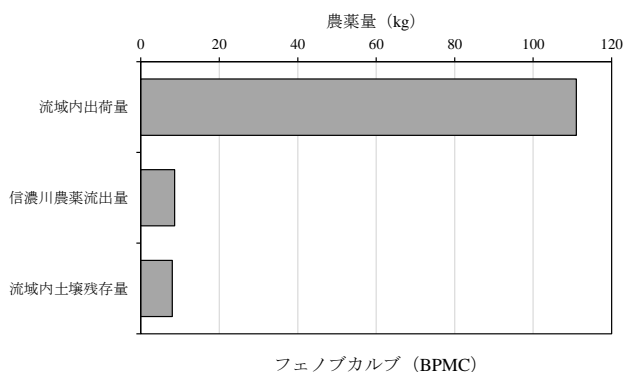
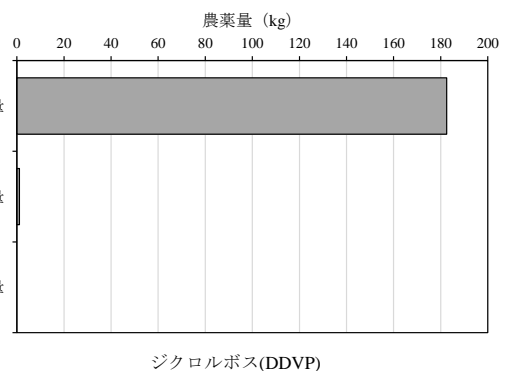
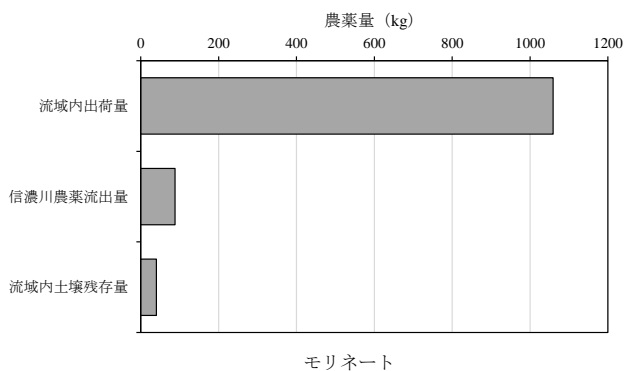
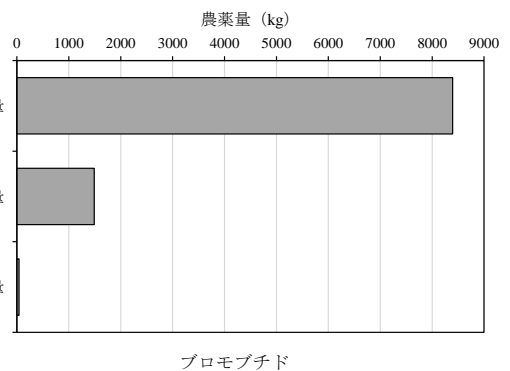
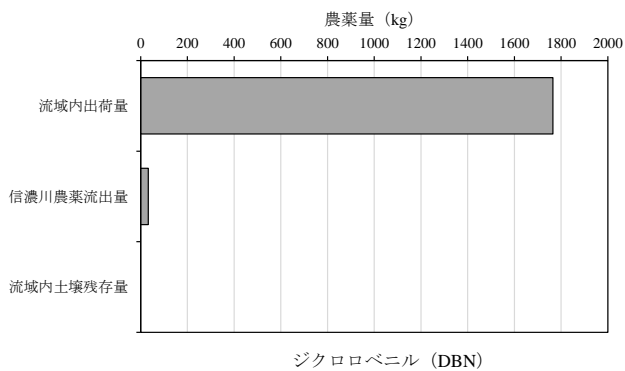
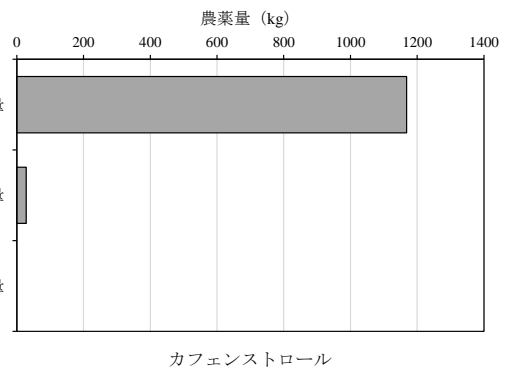
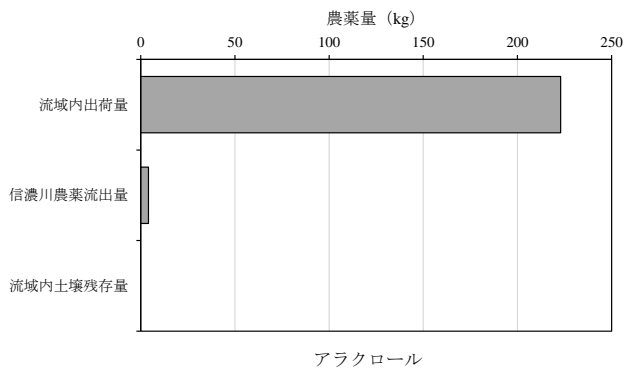


図 8-6 阿賀野川流域における出荷量，信濃川流出量及び水田土壌中残存量

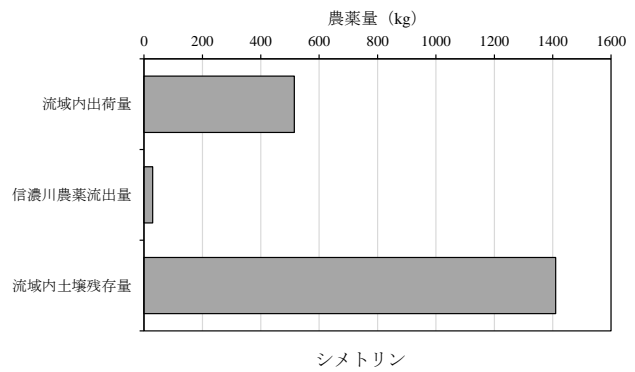
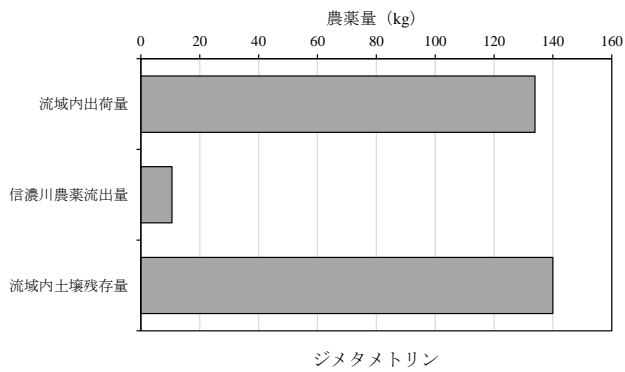
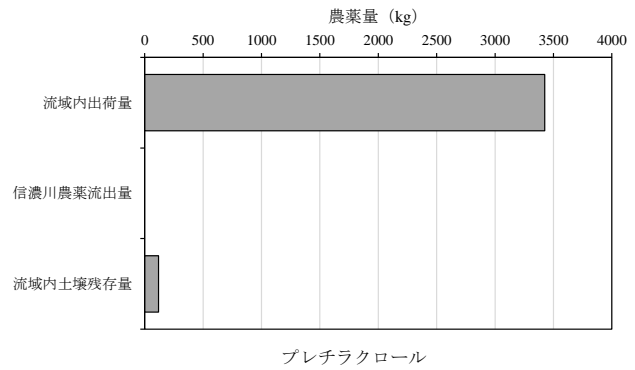
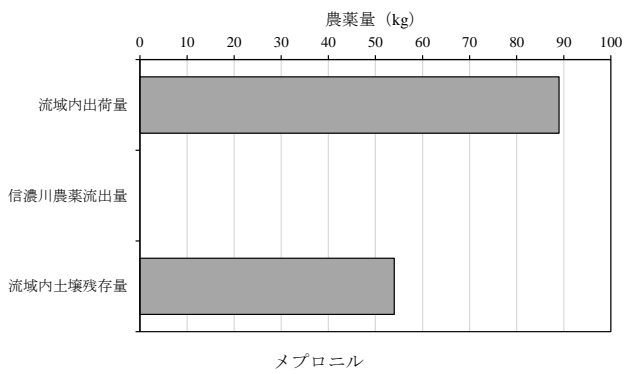
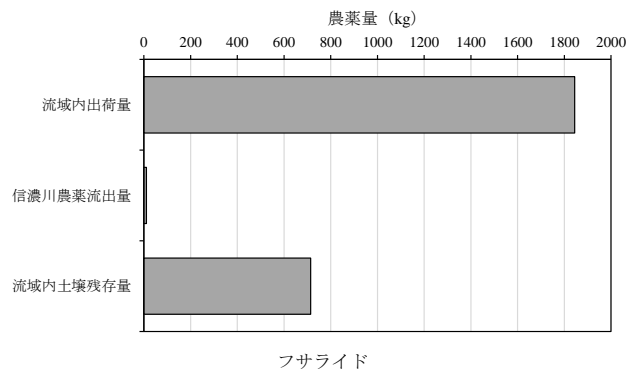
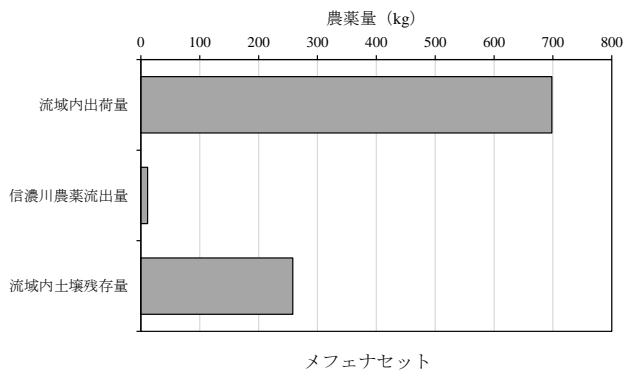
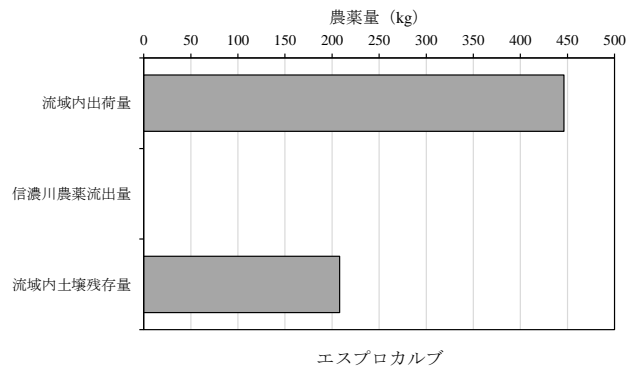
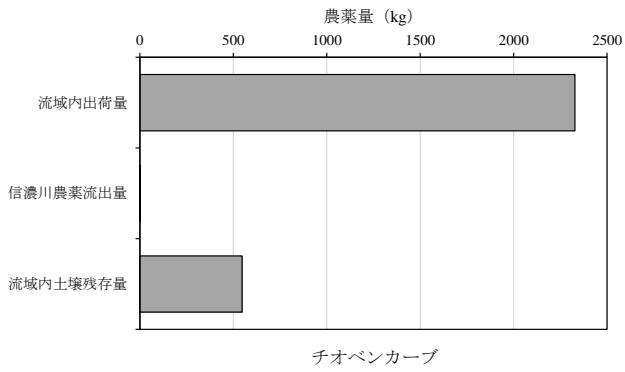


図 8-6 阿賀野川流域における出荷量，信濃川流出量及び水田土壌中残存量（続き）

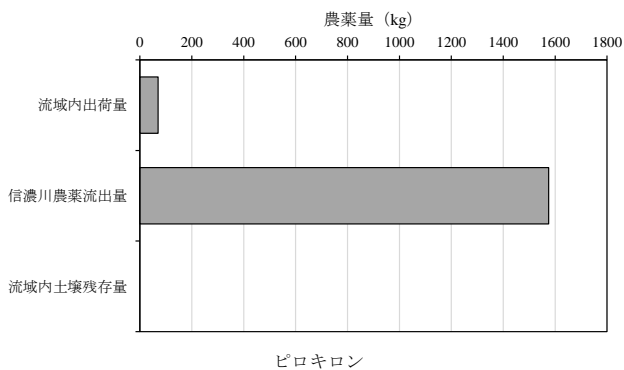
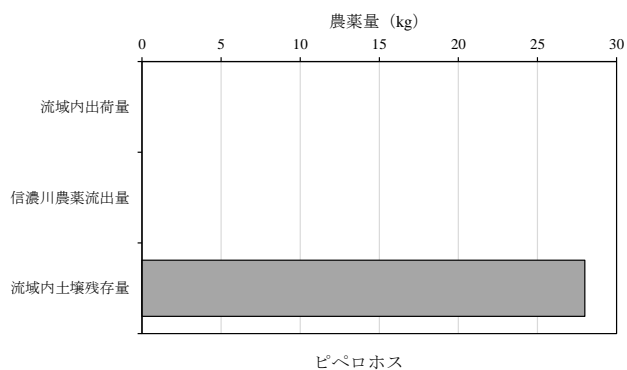
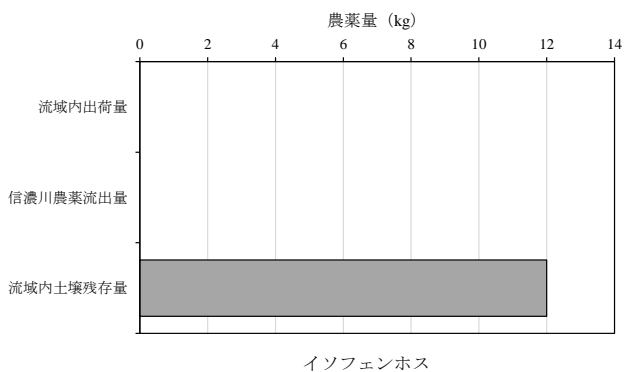
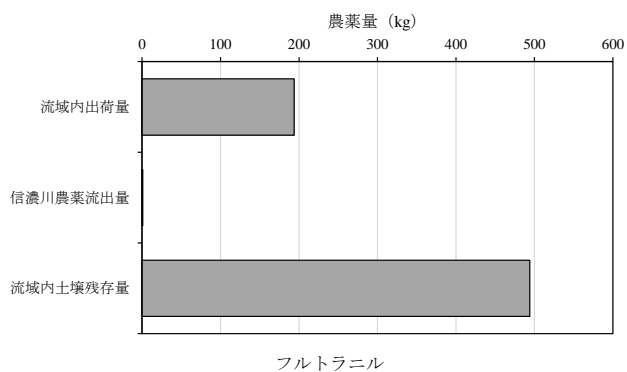
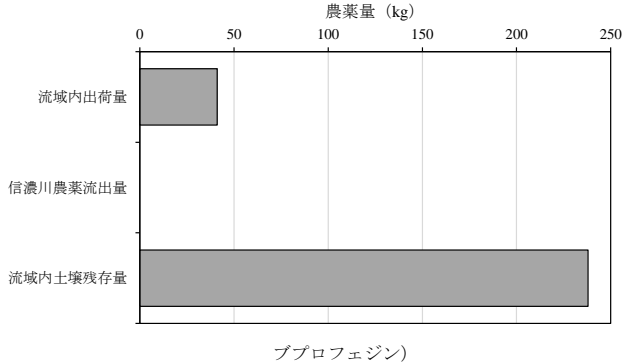
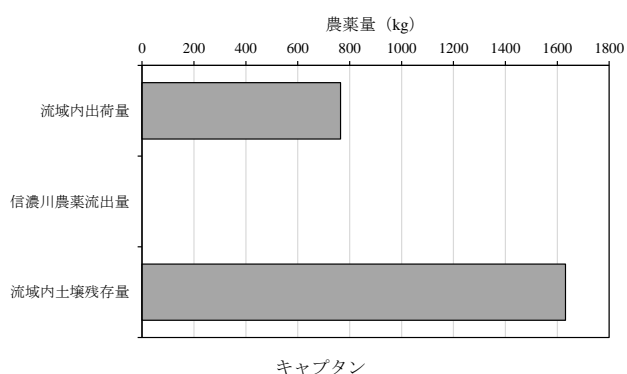
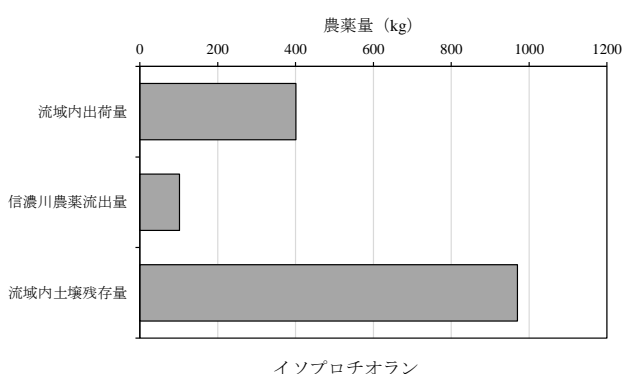
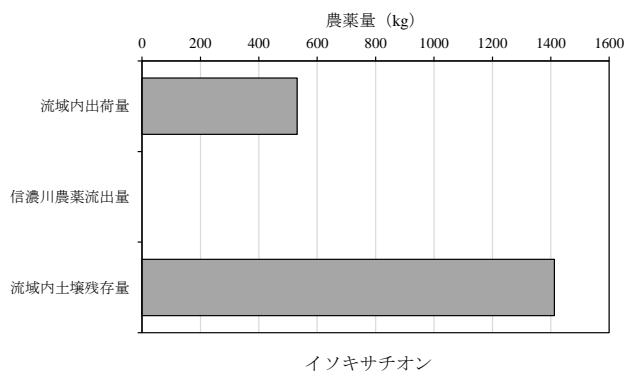


図 8-6 阿賀野川流域における出荷量, 信濃川流出量及び水田土壌中残存量 (続き)

## 第 8 章の参考文献

- 1) 国土交通省(2008)信濃川水系流域及び河川の概要
- 2) 国土交通省(2007)阿賀野川水系河川整備基本方針
- 3) 社団法人日本植物防疫協会(2010)農薬要覧－2010－
- 4) 須戸幹, 川地武(2006)琵琶湖流域の水田群における除草剤の流出とその要因, 水環境学会誌, 29, 715-721
- 5) 川寄悦子, 須戸幹, 三木俊和, 柴原藤善(2008)除草剤流出率予測簡易モデルの琵琶湖州集水域 7 水田群に対する適用, 水環境学会誌, 31, 677-683
- 6) 川村裕紀, 海老瀬潜一(2012)桂川・宇治川・木津川における農薬流出特性, 土木学会論文集 G (環境), 68, 7, III\_775-782
- 7) 沼辺明博, 井上隆信, 海老瀬潜一(1992)田園地河川における水稻移植後の農薬流出量評価, 水環境学会誌, 15, 662-671
- 8) 新潟県ホームページ, コシヒカリ B L の開発状況, <http://www.pref.niigata.lg.jp/nosanengei/1215712857692.html>
- 9) Iwakuma, T., Shiraishi, H., Nohara, S., Takamura, K. (1993)Runoff properties and change in concentrations of agricultural pesticides in a river system during a rice cultivation period, *Chemosphere*, 27, 677-691
- 10) Nakano, Y., Miyazaki, A., Yoshida, T., Ono, K., Inoue, T. (2004)A study on pesticide runoff from paddy fields to a river in rural region-1:field survey of pesticide runoff in the Kozakura River, Japan, *Water Research*, 38, 3017-3022
- 11) Watanabe, H., Nguyen, M.H.T., Souphasay, K., Vu,S.H., Phong, T.K., Tournebize, J., Ishihara, S. (2007) Effect of water management practice on pesticide behavior, *Agricultural Water Management*, 88, 132-140
- 12) 鍬塚昭三, 山本広基(1998) 土と農薬－環境中における農薬の行くえ－, 東京, 社団法人日本植物防疫協会
- 13) 石川莞爾, 浅野譲, 中村安夫, 赤崎克之(1976)水田における除草剤ベンチオカーブの消失について, 雑草研究, 21, 16-21

## 第9章 総括

本章では、本研究で得られた結果についてまとめる。

本研究では、日本で最も稲作が盛んな地域である新潟において、日本で有数の大河川である信濃川と阿賀野川、水道水及び水田土壌における農薬量を求め、同一地域における複数年の調査結果を比較することで、農薬使用状況の違いが環境中での動態に与える影響を明らかにした。これらの結果により、新潟における農薬の動態と収支について総合的な評価を行うことを主な目的とした。

第5～7章において信濃川、阿賀野川河川水中の農薬と新潟県内の水田土壌中の農薬の動態についてそれぞれ明らかにした。第9章で散布された農薬の河川と水田土壌への移動と収支を明らかにした。

第5章では、まず1995年と2007年に信濃川、阿賀野川河川水中の農薬濃度の通年変化を調べ、信濃川を原水とする水道水の調査も2007年に行い、これらの結果を総農薬方式に基づき検出指標値(DI)による評価を行なった。

- ・1995年調査において13種類の農薬を分析した結果、信濃川からは13種全て、阿賀野川からは10種の農薬が検出され、2007年調査において64種類の農薬を分析した結果、信濃川からは22種、阿賀野川からは16種の農薬が検出された。
- ・1995年と2007年で共通して分析された13種の農薬濃度について比較したところ、検出農薬数、農薬濃度共に減少していた。これは、農薬の使用量が減少していることが原因と考えられた。
- ・検出された農薬は、信濃川における濃度変化により5群に分類でき、全ての農薬について農薬の検出時期は散布時期とほぼ一致していた。また、水田で使用された農薬の河川への流出は、農薬散布と水田からの排水が主な原因と考えられた。
- ・2007年の水道水調査により、青山浄水場給水栓からは12種、信濃川浄水場給水栓からは3種の農薬がそれぞれ検出され、青山浄水場給水栓では、原水(信濃川)から検出されたチオベンカルブとモリネートは検出されず、DDVPの濃度は原水と同様であった。またプロモブチドとピロキロンの濃度は原水よりも低くなっていた。
- ・粒状活性炭による高度浄水処理が採用されている信濃川浄水場給水栓からは、農薬はほとんど検出されなかった。従って、水道水を経由した農薬の人体への影響を小さくするためには、適切な浄水方式の選択が重要であることが明らかになった。
- ・検出指標値(DI)の算出の結果、水道水、原水共に1を越えることは無く、DIの変化は水田除草剤の濃度変化に大きく影響され、特にプロモブチドの寄与が高かった。従って、農薬の人体と環境への影響を小さくするためには、水田除草剤の使用量を減少させると共に、

除草剤を可能な限り水田内に留めるような水管理を行うことが重要であることが示唆された。

次に、農薬濃度と河川の流量及び一般水質の通年変化を比較した結果以下のことが分かった。

- ・ DBN を除く農薬の濃度と一般水質指標との間には明確な相関関係は見られなかった。これは農薬の流出が降雨などの自然環境条件だけでなく農作業に起因していること、農薬の河川水質中における出現期間が短いことなどが原因と考えられた。
- ・ 非農耕地などに使用される除草剤 DBN は、信濃川において流量及び TOC 増加と透視度及び EC の低下に伴い上昇する傾向が見られた。これらは水質指標の変化は何れも降雨による流量増加が原因となって起こる現象であり、DBN の流出は降雨による表面流去が原因と考えられた。

更に、河川水質中の農薬負荷量を求めその変化について考察した。

- ・ 水田除草剤の負荷量は 6 月上旬と 6 月末の 2 度負荷量のピークがあり、最初のピークで総負荷量の 40% が流出し 7 月末までに 80% 以上が流出していた。
- ・ 殺虫剤の BPMC 及び DDVP は 6 月末と 9 月に負荷量の増加が見られたが、これらの負荷量増加時期は河川流量のピークと重なっており、殺虫剤の河川への流出は降雨による表面流去が主要な要因であると考えられた。負荷量の累積比率を見ると 6 月のピークで総流出負荷量の 40~60% が流出し、9 月末にはほぼ全量が流出することが分かった。
- ・ 殺菌剤の負荷量は、7~8 月に負荷量は大きく増加しており、この期間に 40~80% が流出していた。8 月は河川流量の大きな増加はないことから散布時に河川へ流出していることが示唆された。
- ・ 非農耕地用除草剤 DBN 負荷量は 6 月末と 12 月に大きく増加していたことから 6 月と 12 月頃にまとまった散布時期があると推察された。累積比率を見ると、DBN は通年流出しており、7 月初旬までに 40~50% が流出し 12 月末に約 90% に達することが分かった。

以上の結果から、農薬の河川への流出原因を表 9-1 にまとめる。

表 9-1 に示す通り、水田除草剤では流出の主な原因は農作業であると考えられた。非水田用除草剤と殺虫剤の場合、第 1 原因と第 2 原因の間に大きな差はない。しかし、殺菌剤では流量増加の伴わない流出が多いため第 1 原因である散布時の飛散が主な原因であると考えられた。

表 9-1 農薬の河川への流出原因

農薬種類	第1原因	第2原因
1 水田除草剤	中干し作業	降雨時の排水作業
2 非水田用除草剤	降雨による表面流去	散布時の飛散
3 殺虫剤	降雨による表面流去	散布時の飛散
4 殺菌剤	散布時の飛散	降雨による表面流去

第 6 章では、信濃川の流域全体の農薬量を明らかにするために、信濃川縦断調査を 1995 年 5 月、10 月及び 1996 年 5 月の 3 回実施した。

- ・信濃川における通年調査結果と比較すると特に多目的用農薬の濃度が高く、最大値で EPN が約 9 倍、イソキサチオンが約 1.9 倍、フェニトロチオン (MEP) が約 3.6 倍の濃度で検出された。
- ・長野県内の千曲川部分では 5 月に多くの種類の農薬が検出されたが、長野県ではリンゴやレタスなどの栽培が盛んであることから水田以外に果樹園や畑地からの農薬の流出が多いことが示された。
- ・農薬の負荷量は、信濃川の流量変化に非常に強く影響を受けており、千曲川部分では流量と同様に農薬負荷量は小さいことが明らかになった。
- ・長岡市周辺では農薬濃度、負荷量が共に大きく、市街地からの殺虫剤の流出があることが示唆された。
- ・長野県と新潟県境に存在する発電用ダムにより、流量と同様に農薬負荷量も千曲川と信濃川の連続性は乏しいことが明らかになった。

第 7 章では第 5 章と同じ農薬を分析対象として新潟県内の 23 地点から表土から 0~15 cm 以内の水田土壌を採取した。次に、農薬の土壌中濃度の土壌の鉛直方向の移動と経時変化を調べるため、4 地点について、2009 年 10 月~2010 年 4 月にかけて月 1 回、地表から 3 層に分けて試料を採取し分析した。

- ・全 23 地点から 33 種類の農薬が検出され、登録失効となっている CNP が 2 地点から検出された。農薬の検出頻度及び濃度は蒸気圧の低い農薬ほど高い傾向があった。
- ・土壌中農薬濃度は土壌の有機物量、CEC と高い相関関係が示され、土壌中の農薬の濃度は土壌種類に強く影響されていると考えられた。
- ・12 種類の農薬で 30~45 cm の最下層への移動が認められ、更にチオベンカルブなど 10 種類は、3 地点で下層に行くほど濃度が高くなった。
- ・農薬縦移動を考慮した農薬の水田土壌中残存量と前年度流通量の比較では、10 月では 6 種類の農薬の残存量が 200%を超えており、4 月でもブプロフェジン、イソキサチオン、イソプロチオラン及びキャプタンの 4 種類が 100%を超えていた。

農薬を連年施用した場合の土壌中での理論最大濃度は、土壌中半減期 180 日の場合は初回施用直後濃度の 1.33 倍に収束するとされているがブプロフェジン、イソキサチオンで 4 月の土壌中残存量が流通量の 1.33 倍を超えたことから土壌中濃度が理論最大濃度を上回っていたことが示された。この原因としては、実際の施用量が流通量よりも多かった、土壌中半減期が 180 日以上であった、などが考えられる。クロロタロニルでは、圃場での連年施用が土壌中の微生物の活動に影響を与えているとの報告もあり、今後は農薬の連年施用の土壌への影響について更に研究を



行う必要がある。

第 8 章では信濃川、阿賀野川の農薬年間流出量と信濃川、阿賀野川各流域内の水田土壌中農薬残存量及び農薬出荷量との比較を行った。

- ・ 2007 年調査における信濃川、阿賀野川の河川への農薬流出率を算出した結果、ピロキロンが 100%以上になり、それ以外の農薬では、信濃川が 0.3~15%、阿賀野川では 0.01~25% となり、この値はピロキロンを除いてほぼ既報の範囲内であった。
- ・ 農薬の河川における流出率及び水田土壌における残存率と農薬の理化学特性の相関関係を調べた結果、信濃川における流出率と水溶解度との間で正の相関が、水/オクタノール分配係数及び土壌有機炭素吸着係数との間で負の相関がそれぞれ認められた。水田土壌における残存率では、何れの実験値とも有意な相関関係は見出せなかった。
- ・ 散布された農薬の河川と土壌における収支では、河川から数%が流出し土壌中にはほとんど残存していない農薬として、アラクロール、カフェンストロール、DBN、テニルクロール、ピリブチカルブ、プロモブチド、モリネート、DDVP、ジメトエート、BPMC 及び TPN の 11 種が該当した。
- ・ 河川への流出はほとんどなく土壌に 3~61%残存している農薬として、エスプロカルブ、チオベンカルブ、プレチラクロール、メフェナセツト、フサライド及びメプロニルの 6 種が該当した。これらは、散布された農薬の多くが水田土壌へ移動し、土壌中における分解の途中であると考えられた。
- ・ 河川への流出量が少なく土壌中の残存量が出荷量を上回った農薬としてジメタメトリン、シメトリン、イソキサチオン、ブプロフェジン、イソプロチオラン、キャプタン及びフルトラニルの 7 種が該当した。土壌中の農薬量が出荷量を上回った要因としては、農薬の連用により土壌中の農薬が分解されない状態で新たな農薬が投入され残留量が累積していると考えられる。

本研究の結果、河川における流出量が少なくても土壌中には多く残留している農薬があることが明らかになった。農薬の環境中における動態に関する研究は河川水質についての研究が非常に多いが、環境における農薬の動態を明らかにするためには河川だけでなく、土壌、大気など複数の相について同時に調査を行う必要があると考えられた。

水田土壌中における農薬の縦移動について、従来の研究では農薬のほとんどが表土から 15cm 以内の作土層に留まると考えられてきたが、本研究において 45cm の深部まで移動していることが明らかになった。しかし農薬の深部への移動の要因については検討が十分ではない。また本研究においては農薬の出荷量と土壌中の残存量の算出などは単純な計算に基づいており、過大評価あるいは過小評価になっている可能性がある。それゆえ今後、詳しい研究をして実態を明らかにする必要がある。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、過去の多くの研究成果を参考にさせていただきました。特に研究室の卒業生である、佐藤毅彦様、後藤佑介様、石塚直人様には深く感謝いたします。本研究は皆様との共同研究であると考えております。

本研究には工学部の卒業論文として行った成果も含まれております。工学部卒業論文の共同研究者であった、菝澤敏昌様、水上秀樹様に深く感謝いたします。

本研究を行うにあたり、社員である私を快く大学院へ送り出していただいた、クボタ農業施設株式会社、クボタアグリサービス株式会社及び株式会社クボタ工建の皆様には深く感謝いたします。

本論文の審査を快く引き受けて下さった、新潟大学工学部 赤林伸一教授、泉宮尊司教授、佐伯竜彦教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるに当たって、終始親切なご指導をいただきました、新潟大学工学部 高橋敬雄教授に深く感謝いたします。

最後に、常に辛抱強く支えてくれた両親と家族に深く感謝いたします。

平成 27 年 9 月

成島 照和