

## 県内の公共用水域における農薬の調査結果

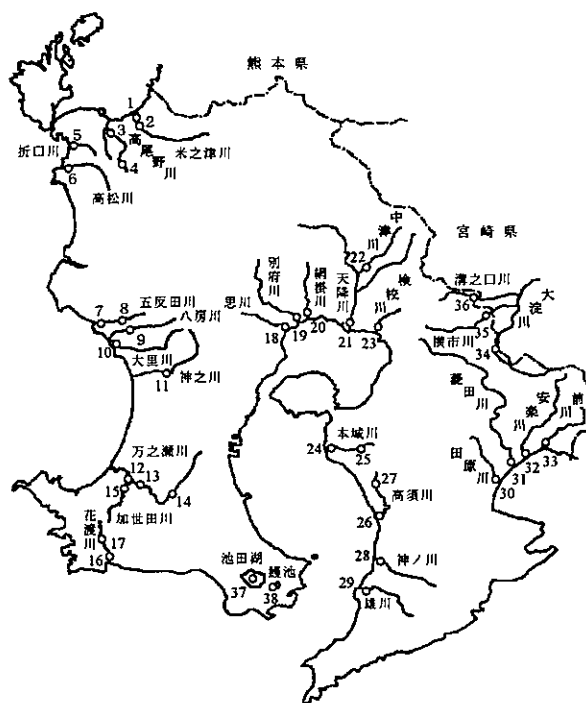
中 俣 宏二郎 中 村 宏\* 福 留 充

### 1 はじめに

農薬に関する公共用水域の監視項目には、水質環境基準項目として4物質が、また、検出レベルが比較的低いなどの理由で推移の把握に主眼の置かれた要監視項目として12物質が指定されている。また、空中散布農薬や水田除草剤など一時に広範囲に使用される農薬27物質については、検出された場合の安全性の目安となる水質評価のための指針値が定められている。

本県では、1993年度から全ての環境基準点で環境基準項目について監視調査を行うとともに、1995年度からは代表的な河川及び上水道水源を中心に県内8地点で要監視項目の調査を実施してきている。

本報では、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) を用いた1997～1999年の調査結果と、それらの調査と併せて実施した要監視項目の広域調査及び水質評価指針項目の調査結果をとりまとめたので報告する。



### 2 調査方法等

#### 2.1 調査時期及び調査回数

1997～1999年の夏季 (6～7月) と秋季 (10～11月), 計6回

#### 2.2 調査地点

県内公共用水域の基準点及び監視点のうち、図1に示す28河川36地点と2湖沼2地点の計38地点を調査地点とした。

No	水域名	地点名	水域名	地点名	水域名	地点名
1	米之津川	米之津橋	14 万之瀬川	両添橋	27 高須川	上水道取水口
2	"	六月田橋	15 加世田川	田中橋	28 神ノ川	神ノ川橋
3	高尾野川	出水橋	16 花渡橋	第一花渡橋	29 雄ノ川	雄川橋
4	"	桜橋	17 "	上水道取水口	30 田原川	河口300m上流
5	折口川	田島橋	18 思川	青木水流橋	31 菱田川	菱田橋
6	高松川	浜田橋	19 別府川	岩瀬橋	32 安楽川	安楽橋
7	五反田川	五反田橋	20 網掛川	田中橋	33 前川	権現橋
8	"	上水道取水口	21 天降川	新川橋	34 大淀川	新割田橋
9	八房川	川上橋	22 中津川	大阿橋	35 横市川	宝来橋
10	大里川	恵比須橋	23 檢校川	檢校橋	36 溝之口川	中谷橋
11	神ノ川	大瀬橋	24 本城川	中洲橋	37 池田湖	基準点2
12	万之瀬川	万之瀬橋	25 "	内之野橋下流	38 鱈池	基準点
13	"	花川橋	26 高須川	高須橋		

図1 調査地点

#### 2.3 調査対象物質

2.4. 1の前処理を行い、GC/MSで一斉分析できる物質とし、事前に回収率が良好であることを確認した以下の37物質を調査の対象とした。

環境基準項目:

シマジン (CAT), チオベンカルブの2物質

要監視項目:

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, EPN, ジクロロボス (DDVP), フェノブカルブ (BPMC), イプロベンホス (IBP), クロロニトロフェン (CNP) の11物質

\* 鹿児島県宮之城保健所 〒895-1811 鹿児島県薩摩郡宮之城町虎居704-2

水質評価指針項目:

クロルピリフォス, トリクロロホン (DEP), ピリダフェンチオン, イプロジオン, トリクロホスメチル, フルトラニル, ベンシクロン, メプロニル, プタミホス, ペンディメタリン, エスプロカルブ, エディフェンフォス (EDDP), カルバリル (NAC), ジクロフェンチオン (ECP), シメトリン, トリシクラゾール, フサライド, ププロフェジン, プレチラクロール, プロベナゾール, プロモブチド, マラチオン (マラソン), モリネート, メフェナセットの24物質

2. 4 調査方法

2. 4. 1 前処理の方法

固相カートリッジ (Waters社製 Sep-Pak Plus PS-2) に検水250~500mLを通水, 水で洗浄後, 遠心分離機により脱水 (3000rpm 10分間), バキュームマニホールドにより通気乾燥 (15分間) を行う。ジクロロメタン 5 mL で溶出させ, 無水硫酸ナトリウムで溶出液を脱水した後, 窒素ガスを吹付け濃縮し内標準物質を添加して 1 mL に定容し, GC/MS測定用試料とした。

2. 4. 2 GC/MSの測定条件

(1) GC (HP社製 HP6890)

カラム : SUPELCO社製 SPB-5  
(30m×0.25mm×0.25 μm)  
カラム温度: 50°C (1分) -30°C/分-170°C (1分) -5°C/分-290°C-30°C/分-310°C (2分)  
注入口温度: 250°C/200°C (水質評価指針項目測定時)  
注入法 : スプリットレス法 (1.5分後パージ), 1 μL注入

キャリアガス: He

線速度 : 40cm/秒

インレット温度: 280°C

(2) MS (JEOL社製 JMS-600W)

イオン化法 : EI

イオン化電圧: 70eV

イオン源温度: 250°C

イオン化電流: 300 μA

検出モード : SIM

測定質量数 : 表1のとおり

3 調査結果

2. 4による定量下限値は測定感度の違いにより調査物質ごとに異なり, また, 同じ検出値でも環境基準値や要監視項目などの指針値と比較した場合の評価の意味合

表1 測定物質の測定イオンと内標準

測定物質	測定イオン 定量用	内標準 確認用	測定物質	測定イオン 定量用	内標準 確認用	
シマジン(CAT)	201	186	②	ベンシクロン	125 180	①
チオベンカルブ	100	72	②	メプロニル	119 269	②
イキサチオン	105	177	②	プタミホス	286 200	②
ダイアジノン	179	304	②	ペンディメタリン	252 281	②
フェントロチオン(MEP)	277	125	②	エスプロカルブ	222 162	②
イプロチオラン	118	162	②	エディフェンフォス(EDDP)	109 173	②
クロタロニル(TPN)	264	266	②	カルバリル(NAC)	144 115	②
プロビサト	173	175	②	ジクロフェンチオン(ECP)	279 223	②
EPN	157	169	②	シメトリン	213 170	②
シクロホス(DDVP)	109	185	①	トリシクラゾール	189 162	②
フェノカルブ(BPMC)	121	150	①	フサライド	243 272	②
イプロベンホス(IBP)	204	91	②	ププロフェジン	105 172	②
クロニトロフェン(CNP)	317	319	②	プレチラクロール	162 238	②
クロルピリフォス	197	314	②	プロベナゾール	130 159	②
トリクロロホン(DEP)	109	185	①	プロモブチド	119 232	②
ピリダフェンチオン	340	199	②	マラチオン(マラソン)	173 125	②
イプロジオン	314	187	②	モリネート	126 187	①
トリクロホスメチル	265	125	②	メフェナセット	192 136	②
フルトラニル	173	281	②			

注) 内標準の欄中, ①はナフタレン-d10(質量数136)を, ②はフルオランテン-d10(質量数212)を使用

いが異なる。このため, 本報では定量下限値の基準値又は指針値に対する比が最も大きい物質に合わせ, その報告下限値を基準値又は指針値の5%とし, それ以上である場合に「検出」として取り扱うことにした。調査物質が検出された地点とその濃度を表2に示す。

検出された農薬は, シマジン (CAT), フェントロチオン (MEP), イソプロチオラン, フェノブカルブ (BPMC), イプロベンホス (IBP), エスプロカルブ, プレチラクロール, メフェナセットの8農薬であり, その濃度はいずれも基準値又は指針値未満であった。調査物質が全て未検出であったのは, 河川では米之津川, 八房川, 検校川, 神ノ川, 雄川, 溝之口川, 前川の8地点と高尾野川, 花渡川, 本城川, 高須川の4河川の上流4地点, 計12地点であり, 調査地点の1/3に相当した。湖沼では池田湖, 鰻池とも全ての調査物質が検出されなかった。また, 調査時期別には夏季調査で殆ど全てが検出されており, 秋季調査では1地点1農薬のみの検出であった。

検出された8農薬の検出状況は以下のとおりであった。

① シマジン (CAT)

環境基準項目に指定されている水稲除草剤, またはトウモロコシ, サトウキビ畑の一年生多年生雑草の除草剤であるが, 田島橋で基準値の8%に相当する濃度が検出された。秋季調査で唯一検出された農薬である。

② フェントロチオン (MEP), フェノブカルブ (BPMC)

要監視項目に指定されている殺虫剤で, フェントロチオン (MEP) は稲農薬としての利用の他, 家庭菜園, 園芸等にも使用される多目的施用農薬であり, フェノブカルブ (BPMC) は水稲農薬である。フェントロチオン (MEP) は3地点から検出されたが, その濃度は田原川河口300m

上流で指針値の約30%相当、他は10%以下であった。フェノプロカルフ (BPMC) は4地点からいずれも指針値の10%以下の濃度が検出された。

③ イソプロチオラン, イプロベンホス (IBP)

要監視項目に指定されている水稻のイモチ病対策の殺菌剤である。イソプロチオランは2地点から指針値の10%以下の濃度が検出された。イプロベンホス (IBP) は9地点から検出されたが、その濃度は青木水流橋で指針値の40%相当、田中橋 (加世田川) で約20%相当、他は10%以下であった。

④ エスプロカルフ, プレチラクロール, メフェナセット

水質評価指針項目に指定されている水稻除草剤である。エスプロカルフは4地点で検出されたが、その濃度は新割田橋と菱田橋で指針値の約20%相当、他は10%以下であった。プレチラクロールは宝来橋で指針値の10%相当の濃度が検出された。メフェナセットは21地点から検出され、夏季調査での検出率が20%と調査物質中最も高い。検出された濃度は犬飼橋で指針値の約40%相当、岩瀬橋で約30%相当、万之瀬橋他2地点で約20%相当、他は10%以下であった。

図2は検出された農薬について調査地点別にその最高

値を基準値等と比較して示したものであるが、メフェナセットがほぼ同レベルで広く検出されていることがわかる。一方、農薬間の相関や地域別の特徴はみられなかった。

4 考 察

農薬の河川中の濃度レベルは、散布方法、散布時期、溶解度、農薬自身の安定性 (半減期等)、土壌吸着、使用量、気象条件、蒸発、モニタリングの時期等の要因により影響を受ける。このうち、一番大きな要因である散布方法についてはデータや評価手法に関する十分な情報が得られず、また、地域の土性や農薬使用量などについても同様であったため、農薬に関連する物性<sup>1)</sup>と農薬要覧から算出された県別出荷量<sup>2)</sup>から考察を行った。今回調査した農薬の関連指標を図3に示す。ここで、農薬の本県出荷量は1997年度から1999年度の3年間の合計量であり、ヘンリー則定数は値が大きいほど水中から大気への蒸発が速いことを意味する。また、流出率は施用された農薬の水系に入る割合を、流出指数は農薬の土壌表層から水系への流出の大きさを示している。なお、流出率、土壌中半減期及び水中半減期は報告されている最大値で

表2 調査物質が検出された地点とその濃度

(単位: mg/L)

No	採取地点	採取日	シマジン (CAT)	フェニトロチオン (MEP)	フェノプロカルフ (BPMC)	イソプロチオラン	イプロベンホス (IBP)	エスプロカルフ	プレチラクロール	メフェナセット
5	田島橋	1997.6.10					0.00042( 5)			
11	大渡橋	1997.6.11		0.00030(10)						
15	田中橋(加世田川)	1997.6.18				0.00079( 9)	0.0019 (24)			
16	第一花渡橋	1997.6.18					0.00040( 5)			
18	青木水流橋	1997.6.18					0.0032 (40)			0.0012 (14)
19	岩瀬橋	1997.6.18					0.00042( 5)			0.0030 (34)
20	田中橋(網掛川)	1997.6.18						0.00061( 6)		0.00077( 8)
21	新川橋	1997.6.18								0.00062( 6)
24	中州橋	1997.6.18								0.00058( 6)
30	田原川河口300m上流	1997.6.17				0.00055( 6)				
31	菱田橋	1997.6.17						0.0016 (16)		0.0012 (13)
32	安楽橋	1997.6.17						0.0010 (10)		
34	新割田橋	1997.6.18						0.0020 (20)		
35	宝来橋	1997.6.18							0.0042 (10)	0.0011 (13)
6	浜田橋	1998.6.1								0.0013 (14)
12	万之瀬橋	1998.6.25								0.0019 (22)
13	花川橋	1998.6.25								0.0019 (21)
14	西添橋	1998.6.25								0.0015 (16)
15	田中橋(加世田川)	1998.6.25								0.00065( 7)
21	新川橋	1998.6.8								0.00075( 8)
22	犬飼橋	1998.6.8								0.0034 (37)
30	田原川河口300m上流	1998.6.16		0.00094(31)		0.00041( 5)				
31	菱田橋	1998.6.16		0.00019( 6)						0.0014 (16)
32	安楽橋	1998.6.16								0.00074( 8)
34	新割田橋	1998.6.8								0.00055( 6)
3	出水橋	1999.7.5					0.00040( 5)			0.0010 (11)
5	田島橋	1999.7.5					0.00041( 5)			0.0010 (11)
7	五反田橋	1999.7.6								0.00051( 5)
8	五反田川上水道取水口	1999.7.6								0.00080( 8)
10	恵比須橋	1999.7.6					0.00066( 8)			
11	大渡橋	1999.7.6					0.00085(10)			
21	新川橋	1999.7.14			0.00071( 8)					
22	犬飼橋	1999.7.14			0.00083(10)					
26	高須橋	1999.7.14			0.00067( 8)					
34	新割田橋	1999.7.14			0.00041( 5)		0.00078( 9)			
5	田島橋	1999.11.9	0.00024( 8)							
濃度範囲			<0.00015~ 0.00024( 8)	<0.00015~ 0.00094(31)	<0.00040~ 0.00083(10)	<0.00040~ 0.00079( 9)	<0.00040~ 0.0032 (40)	<0.00050~ 0.0020 (20)	<0.0020~ 0.0042 (10)	<0.00045~ 0.0034 (37)
検出件数[検出率, %]			1/228[0.4]	3/228[1.3]	4/228[1.8]	3/228[1.3]	10/228[4.4]	4/228[1.8]	1/228[0.4]	23/228[10.1]
基準値又は指針値			0.003	0.003	0.008	0.008	0.008	0.01	0.04	0.009

注) 1 空欄は測定濃度が基準値又は指針値の5%未満であることを示す。

2 括弧書きは基準値又は指針値に対する濃度比 (%) を示す。

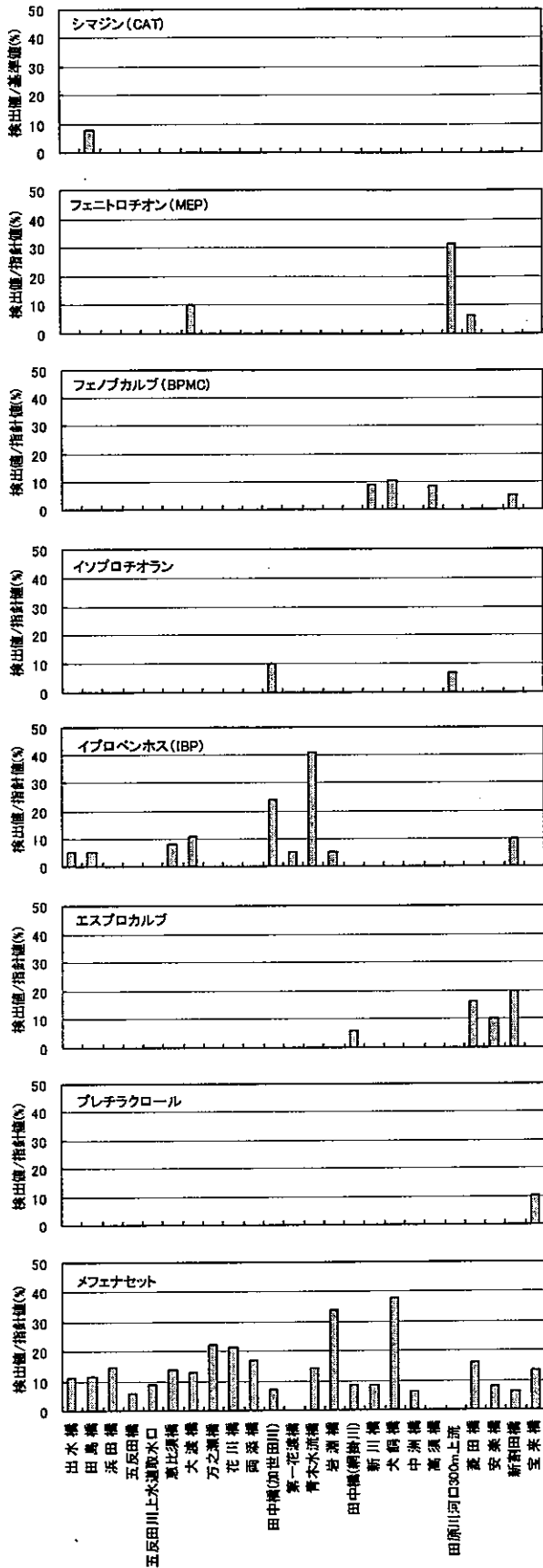


図2 地点別検出最高値の基準値又は指針値との比較

表示し、水中半減期は測定条件 (pH, 温度) の違いを考慮せずそのままプロットした。黒塗りは今回の調査で検出された農薬を示す。

農薬出荷量はフェニトロチオン (MEP) が約150 tと最も多く、次いでメフェナセットが70 tと多い。その他検出された農薬ではイソプロチオラン, フェノブカルブ, エスプロカルブが17~35 tであり, シマジン, イプロベンホス, プレチラクロールは3~8 tと少ない。フェニトロチオン (MEP) はヘンリー則定数が比較的大きく, 流出指数が小さく, 土壌中半減期が20日程度と短いことから, 出荷量が多くても水系での残留性は低いと考えられる。一方, メフェナセットはヘンリー則定数が極めて小さく, 流出指数が大きく, 土壌中半減期が200日以上と極めて長く, 出荷量の多さと合わせてその残留性は高いと考えられ, 県内河川での検出率の高さの要因と推測される。イソプロチオランは土壌中半減期が227日と最も長く, フェノブカルブは流出率が約19.90%と最も高いという残留要因を持つが, 他指標は非残留性を示しており, 検出率を下けているものと思われる。同様に, エスプロカルブも土壌中半減期は70日と比較的長い, 他指標は非残留性を示している。シマジン, イプロベンホス, プレチラクロールはヘンリー則定数, 流出率, 流出指数, 土壌中半減期及び水中半減期とも水系での残留性を示しており, 出荷量が少なくても検出される要因になっているものと考えられる。

### 5 まとめ

- 1) 検出された農薬は, シマジン (CAT), フェニトロチオン (MEP), イソプロチオラン, フェノブカルブ (BPM C), イプロベンホス (IBP), エスプロカルブ, プレチラクロール, メフェナセットの8農薬であり, その濃度はいずれも基準値又は指針値未満であった。
- 2) 検出された農薬はその多くが水稻農薬であり, 夏季調査で殆ど全てが検出され, 秋季調査では1検出のみであった。
- 3) メフェナセットはほぼ同レベルで広く検出され, 夏季調査での検出率が20%と調査物質中最も高かった。
- 4) 検出された農薬について, 農薬間の相関や地域別の特徴はみられなかった。
- 5) メフェナセットの検出率の高さは出荷量の多さと合わせて物性等の関連指標の残留性が高いことによると推測された。また, 最も出荷量の多いフェニトロチオン (MEP) は関連指標の残留性が低いとため検出されにくく, 出荷量の少ないシマジン (CAT) などの物質は関連指標の残留性が高いとため検出されたと考えられた。

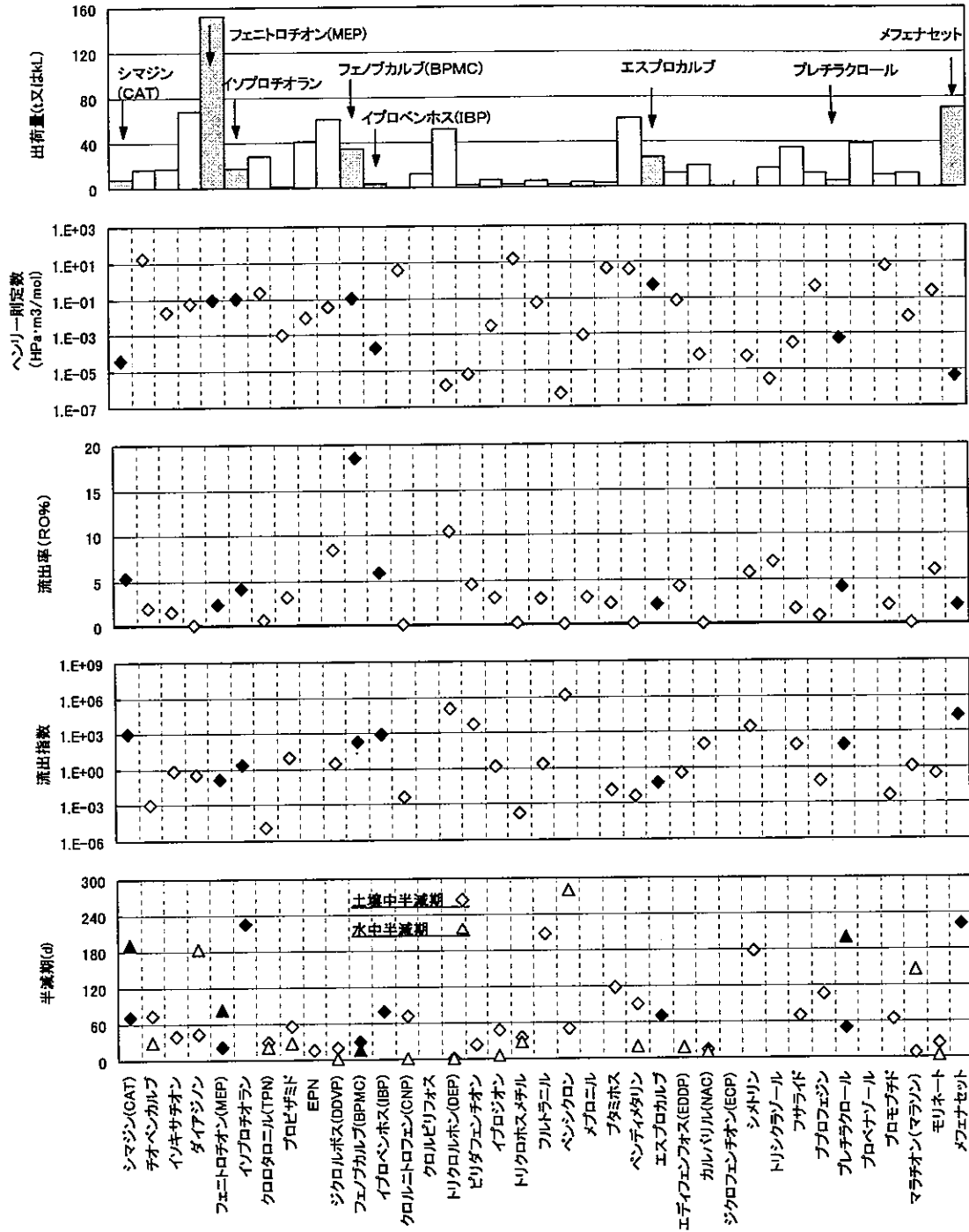


図3 農薬の関連指標

6 おわりに

今回、報告下限値を基準値又は指針値の5%としたが、それ以下の低いレベルでも多くの地点で多くの農薬が検出されており、今後とも公共用水域における定期的なモニタリングが必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 金澤 純編纂；農薬の環境特性と毒性データ集，合同出版（1996）
- 2) 国立環境研究所（ホームページ）；化学物質データベース（Webkis-Plus）