

【調査研究】

岡山県の河川における農薬類の環境実態調査について

Environmental Survey of Pesticides in the River Water of Okayama

中野温朗, 橋本清美, 大月史彦, 吉岡敏行, 林 隆義

NAKANO Atsurou, HASHIMOTO Kiyomi, OTSUKI Fumihiko,

YOSHIOKA Toshiyuki, HAYASHI Takayoshi

要 旨

2020年度から2021年度にかけて岡山県下の4地点において河川水における農薬類の実態調査を実施したところ、最大で除草剤28種類、殺虫剤6種類、殺菌剤7種類、その他1種類の計42種類が検出された。検出された農薬類について水生生物への生態影響評価を試みた結果、魚類に対して無影響濃度を超過した例は観測されなかったが、甲殻類及び藻類に対して超過した例が観測された。

[キーワード：農薬, GC/MS, LC/MS/MS, 実態調査, 河川水]

[Key words : Pesticide, GC/MS, LC/MS/MS, Fact-finding, River water]

1 はじめに

県内では例年、魚のへい死等水質汚濁事象が発生している。こうした緊急時には、直ちに水質検査等を実施し、原因の解明及び汚染の拡大防止を図るとともに、県民への適切な情報提供が求められている。平常時における県内河川の農薬類の存在状況を明らかにしておくことは、水質汚濁事象等の緊急時における農薬類が原因である可能性の判断や原因物質の特定に資するものである。

当センターは、従来からGC/MSを用いた農薬類の一斉分析法を検討しており、2019年度から2020年度にかけてLC/MS/MSを用いた手法を加えて300種類以上を一斉分析できる方法を開発したことにより、公共用水域での魚のへい死事故時等の原因究明に活用できる体制整備を図った¹⁾⁻³⁾。

当県内の河川水における農薬類の濃度レベルについては、2008年度にも調査しているが⁴⁾、農薬類については環境残留性や水生生物への影響等を考慮し、毒性や残留性が低く、分解されやすいものへと転換されてきていることから、今回これまで開発した一斉分析法を用いて現在の水環境中の農薬類の濃度レベルを調査し、検出状況から水生生物への生態影響評価を試みたので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点及び調査期間

調査地点は、県内の主要な一級河川である高梁

川中流（成羽川合流後）、高梁川下流（2020年度は川辺橋、2021年度は笠井堰）、旭川下流（乙井手堰）及び吉井川下流（鴨越堰）の4地点とした。調査地点は、県下で使用される農薬類を網羅的に検出できると想定される河川の下流域とし、検体採取の容易さも考慮してそれぞれ選定した。図1に調査地点を示す。

高梁川については、中流の地点を下流の実態と比較するため選定した。2021年度の高梁川下流の地点は、2020年度に選定した地点（川辺橋）で河川改修工事のため

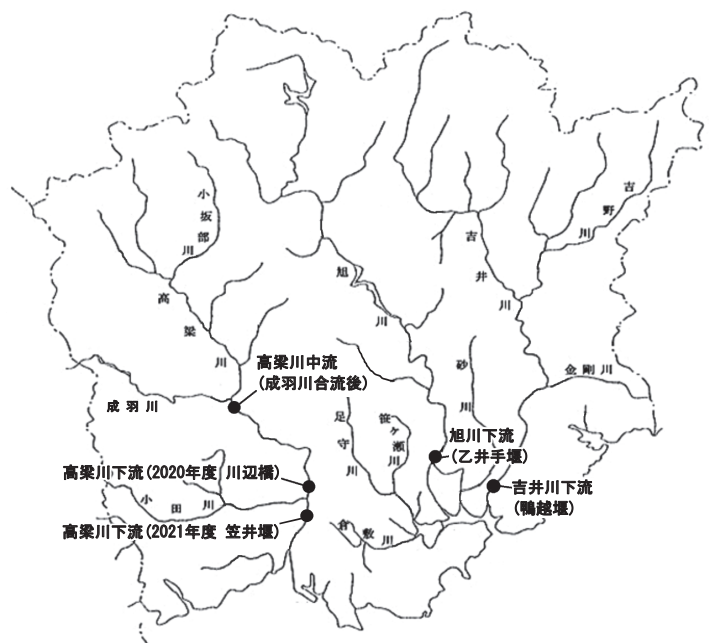


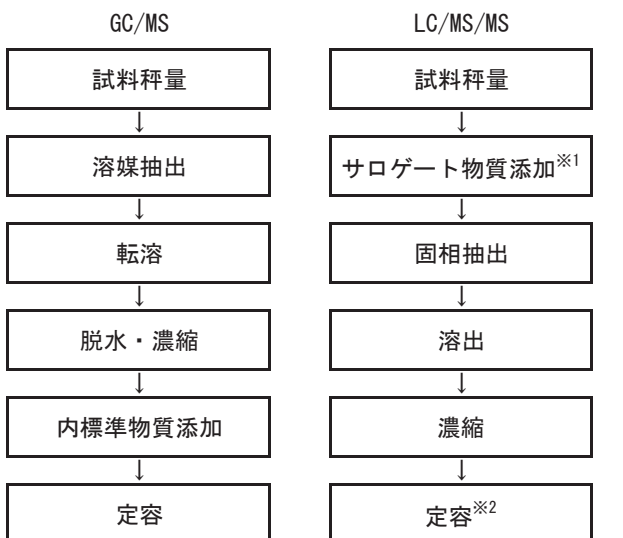
図1 調査地点

めに検体を採取できなかったため、工事現場から十分に離れ、かつ検体を採取可能な場所（笠井堰）に移動させた。

本報でまとめた調査期間は、2020年4月から2022年3月までの2年間とした。調査頻度は月1回以上とし、農薬類散布時期の5月から7月は頻度を増やして実施した。

2.2 分析方法

本調査では、採取した河川水について、GC/MS及びLC/MS/MSの2系統により農薬類300種類以上を分析対象にした。図2に分析フローを表す。対象農薬類、分析方法及び測定条件は既報のとおりである¹⁾⁻³⁾。分析方法の概要は、GC/MSで測定した検体については、試料1 Lをジクロロメタン100 mL、50 mLで計2回抽出し、ヘキサン20 mLを添加後、抽出液を脱水、濃縮した後に内標準物質100 ngを添加して1 mLに定容した。LC/MS/



※1 2020年4月から2021年3月までの検体には添加していない
 ※2 アセトニトリル1 mL、メタノール1 mL

図2 分析フロー

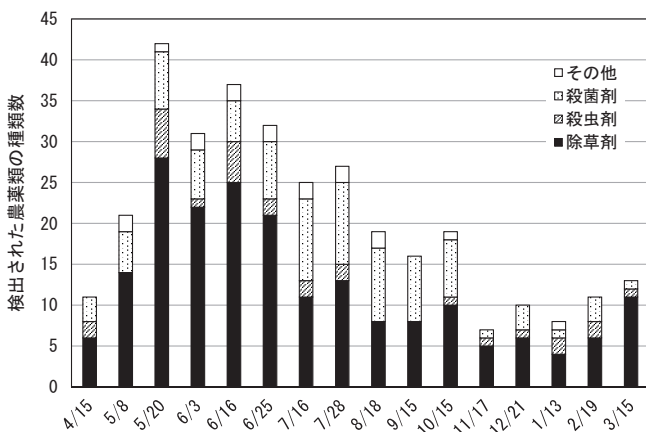


図3-1 検出された農薬類の種類数の推移（2020年度）

MSで測定した検体については、サロゲート物質10 ngを添加した（2020年4月から2021年3月までの検体には添加せず）試料100 mLを2種類の固相カートリッジに通水させ、固相カートリッジをそれぞれアセトニトリル5 mL又はメタノール5 mLで溶出させ、溶出液を濃縮してそれぞれアセトニトリル1 mL（2020年4月から2021年3月までの検体はアセトニトリル1 mL又はメタノール1 mL）に定容した。

3 結果及び考察

3.1 検出された農薬類

図3に検出された農薬類の年間推移を表す。農薬類は河川中に年間を通して検出され、4地点合わせて最大で除草剤28種類、殺虫剤6種類、殺菌剤7種類、その他1種類の計42種類（2020/5/20）が検出された。検出された農薬類の種類数の推移は、5月以降に増え始めて5～6月にピークに達した後、8月以降に減少しており、調査地点間に明らかな差異はみられなかった。本調査で対象とした農薬類は2008年度の調査対象（150種類程度）と比較して約2倍に増やしていたが、検出された種類は同程度であった⁴⁾。

検出された除草剤の種類は、田植え時期の5月に入ると増え始め、5～6月に最大となって7月以降に減少した。殺虫剤は年間を通して検出され、種類数の推移は明瞭でなかった。殺菌剤は4月から10月にかけて検出され、種類数は11月以降に減少した。

検出率上位の農薬類を表1に示す。調査した2年間のうち、2020年度の上位3種類はジウロン（除草剤）、ベントザン（除草剤）、ダイムロン（除草剤）、2021年度の上位3種類はクロチアニジン（殺虫剤）、ジウロン（除草剤）、アゾキシストロビン（殺菌剤）であり、これらの農薬類は検出率70%以上になった。また、除草剤が

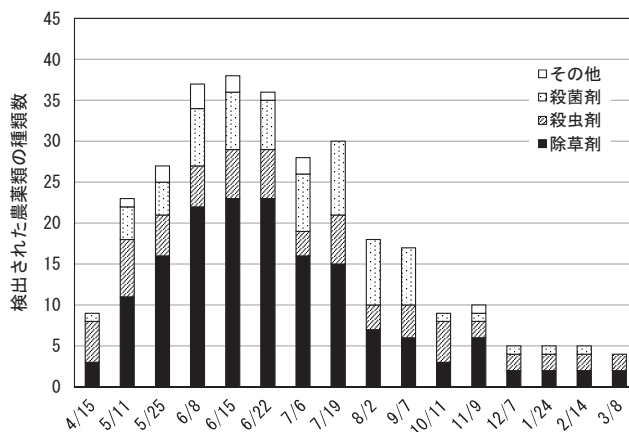


図3-2 検出された農薬類の種類数の推移（2021年度）

検出される傾向があり、水稻に使用されるものが多かった。なお、ベンタゾンやダイムロン、プロモブチド（除草剤）などは、2008年度の調査結果でも高頻度で検出されていた⁴⁾。

ネオニコチノイド系農薬類は、2021年4月から実態調査を開始したところ³⁾、クロチアニジンの検出率が最も高くなり（86%）、ジノテフラン及びイミダクロプリドが検出率上位になった。いずれの農薬類も6～7月にかけてすべての調査地点で検出されており、県下の広範囲での使用が考えられた。アセタミプリドやチアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラムの検出率は低く、検出率上位の3種類と比べて用途は限られていると推定さ

れた。

3.2 検出濃度

3.2.1 調査地点別の検出濃度積算値の年間推移

図4に検出された農薬類の濃度積算値を表す。積算値の年間推移は、5月以降に増え始め、5～6月に最大となつて9～10月以降に減少しており、種類数の年間推移に類似した。

吉井川下流の濃度積算値は、他の調査地点より大きくなる傾向がみられ、調査した2年間のうち最大2.6 μg/L（2020/5/20）であった。一方、旭川下流及び高梁川下流では同じ程度、高梁川下流及び高梁川中流では下流の方が高くなる傾向になった。旭川及び高梁川ともに積算値

表 1-1 検出率上位の農薬類（2020年度）

順番	農薬類	種類	検出回数 / 調査数	検出率
1	Diuron	除草剤	64 / 64	100 %
2	Bentazone	除草剤	64 / 64	100 %
3	Daimuron	除草剤	60 / 64	94 %
4	Azoxystrobin	殺菌剤	59 / 64	92 %
5	Asulam	除草剤	46 / 64	72 %
6	Bensulfuron-methyl	除草剤	42 / 64	66 %
7	Halosulfuronmethyl	除草剤	36 / 64	56 %
8	Oxaziclomefone	除草剤	35 / 64	55 %
9	Cumyluron	除草剤	29 / 64	45 %
10	Carpropanid	殺菌剤	28 / 64	44 %
11	Bromobutide	除草剤	21 / 64	33 %
12	Butachlor	除草剤	19 / 64	30 %
13	Imazosulfuron	除草剤	17 / 64	27 %
14	Pyriftalid	除草剤	17 / 64	27 %
15	Furametpyr	殺菌剤	16 / 64	25 %

表 1-2 検出率上位の農薬類（2021年度）

順番	農薬類	種類	検出回数 / 調査数	検出率
1	Clothianidin	殺虫剤	55 / 64	86 %
2	Diuron	除草剤	49 / 64	77 %
3	Azoxystrobin	殺菌剤	47 / 64	73 %
4	Dinotefuran	殺虫剤	42 / 64	66 %
5	Daimuron	除草剤	36 / 64	56 %
6	Bensulfuron-methyl	除草剤	33 / 64	52 %
7	Oxaziclomefone	除草剤	27 / 64	42 %
8	Bromobutide	除草剤	26 / 64	41 %
9	Imidacloprid	殺虫剤	26 / 64	41 %
10	Cumyluron	除草剤	25 / 64	39 %
11	Halosulfuronmethyl	除草剤	24 / 64	38 %
12	Butachlor	除草剤	22 / 64	34 %
13	Pyriftalid	除草剤	22 / 64	34 %
14	Isoprothiolane	殺菌剤	21 / 64	33 %
15	Pyriminobac-methyl	除草剤	20 / 64	31 %

検出率上位の農薬（2008年度）[※]

順番	農薬類	種類	検出回数 / 調査数	検出率
1	Bentazone	除草剤	131 / 148	89 %
3	Bromobutide	除草剤	87 / 148	59 %
12	Daimuron	除草剤	38 / 148	26 %

※文献⁴⁾から引用

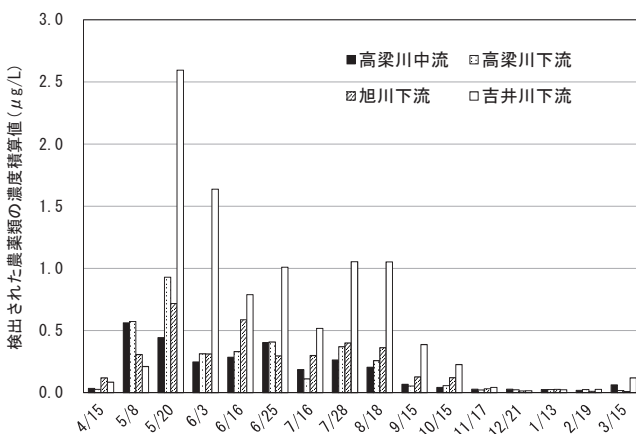


図 4-1 検出された農薬類の濃度積算値（2020年度）

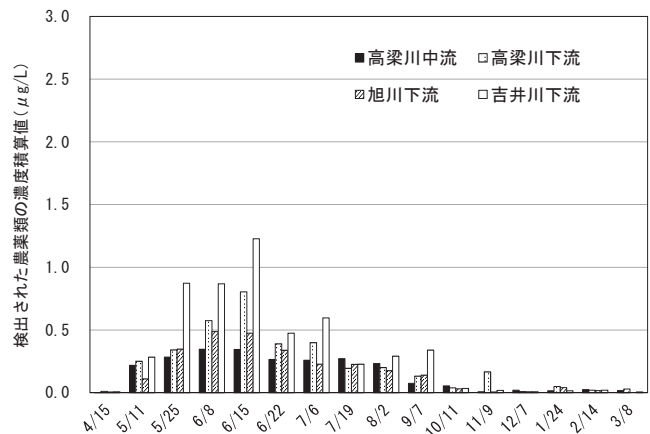


図 4-2 検出された農薬類の濃度積算値（2021年度）

は、1 µg/Lを上回る例はみられなかった。また、高梁川下流の調査地点は、2020年度と2021年度で小田川の合流前から後に移動したが、濃度積算値は大きさ及び年間推移ともに類似する結果になった。

いずれの調査地点でも、2008年度の調査結果と比較すると最大値は低くなっていった⁴⁾。これは、農用地面積や農薬類の出荷量が減少傾向にあることや分解されやすい農薬類へ転換されていることが一因として推定された⁵⁾。

3.2.2 農薬類の水生生物への影響

本調査で検出された農薬類について、次のとおり水生生物への影響を検討した。農薬類の魚類、甲殻類及び藻類に対する急性毒性値をアセスメント係数(100)で除した値をそれぞれの水生生物の予測無影響濃度(Predicted No Effect Concentration : PNEC)と想定し、検出された濃度(Environmental Concentration : EC)をPNECで除したEC/PNECを積算し(Σ EC/PNEC)、1を越えた

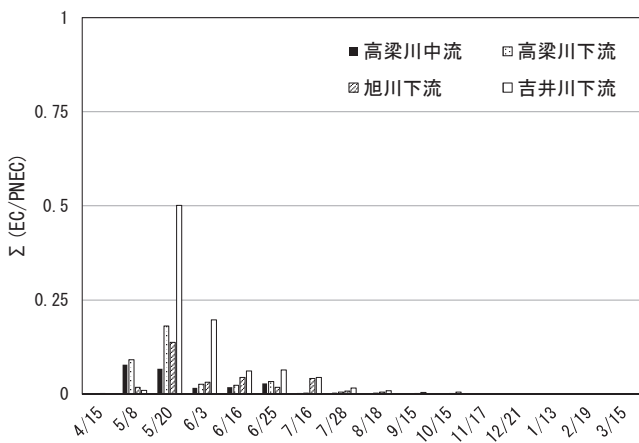


図 5-1-1 検出された農薬類の魚類への影響評価 (2020年度)

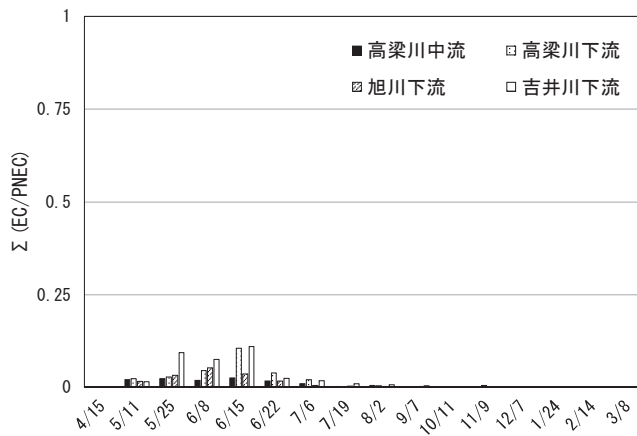


図 5-1-2 検出された農薬類の魚類への影響評価 (2021年度)

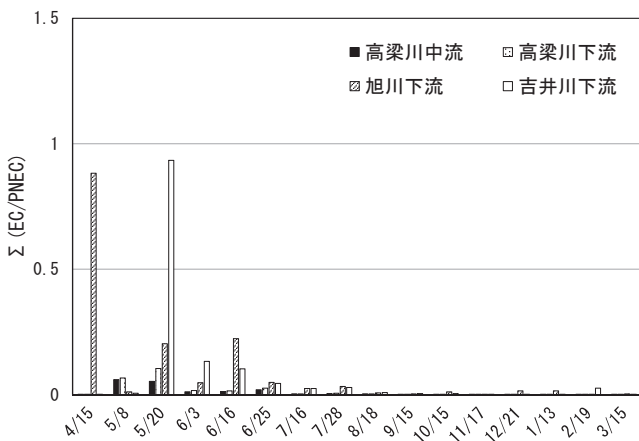


図 5-2-1 検出された農薬類の甲殻類への影響評価 (2020年度)

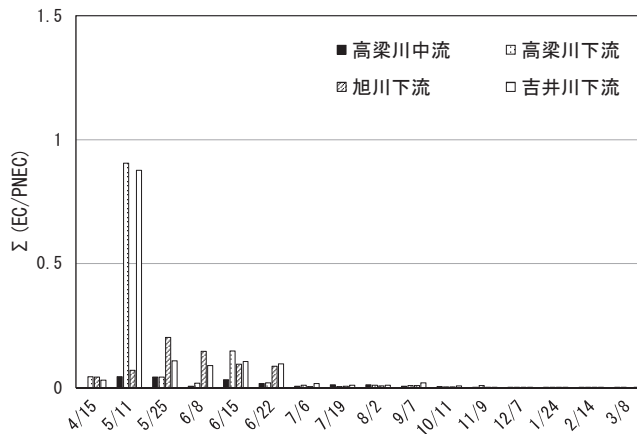


図 5-2-2 検出された農薬類の甲殻類への影響評価 (2021年度)

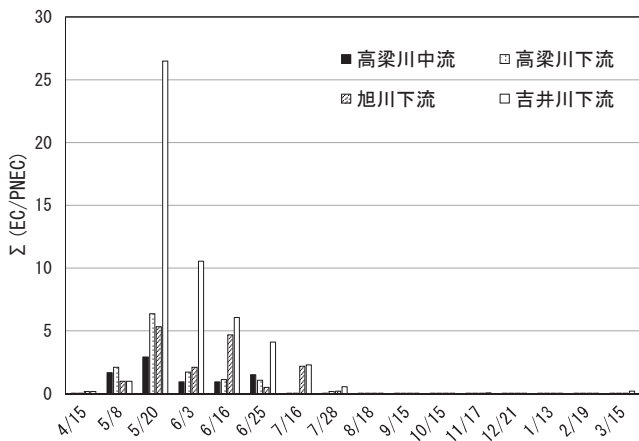


図 5-3-1 検出された農薬類の藻類への影響評価 (2020年度)

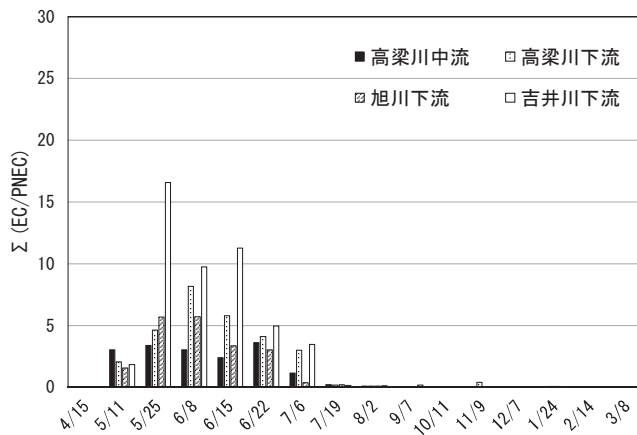


図 5-3-2 検出された農薬類の藻類への影響評価 (2021年度)

場合には水生生物へ影響を及ぼすおそれがあると考えた^{6)~10)}。農薬類の毒性値が不明だった場合は積算から除外し、複数の毒性値がある場合には安全性を考慮して最小値を採用して評価した。また、化学物質の環境リスク初期評価では、予測環境中濃度（Predicted Environmental Concentration：PEC）/PNECを用いるところ、PECをECに置き換えて実施した。図5は検出された農薬類のEC/PNEC積算値を利用した水生生物への影響評価を表す。

EC/PNEC積算値の年間推移は、検出された農薬類の種類が多くなる5月以降に増え始め、5～6月にピークをつけた後、8月以降に減少しており、種類数の年間推移に類似していた。積算値は、吉井川下流が他の調査地点より大きくなり、旭川下流と高梁川下流では同じ程度、高梁川下流と高梁川中流では下流の方が高くなる傾向であった。なお、いずれの調査地点についても、水生生物への急性毒性値を超過した例はみられなかった。

魚類では、甲殻類や藻類と比較して低い数値で推移し、1を超過する例はみられなかった。積算値への寄与が大きい農薬類は、ブタクロール（除草剤）やダイムロン（除草剤）であった。

甲殻類についても、積算値が1を超過する例はみられなかった。比較的到低い予測無影響濃度をもつ農薬類であるフェニトロチオンやカルボフランなどの殺虫剤による寄与が大きく、それらの検出状況によって積算値が変動した。

一方、藻類では、5月から7月にかけて、全ての地点で積算値が1を超過した。吉井川下流では積算値が最大で26程度まで増加した例（2020/5/20）があった。積算値への寄与が大きい農薬類は、ブタクロール（除草剤）、ペントキサゾン（除草剤）、ピラゾスルフロンエチル（除

草剤）であり、各農薬類単体でも1を超過して検出された例が複数回あった。これらの農薬類は水稻に使用される除草剤であり、田植え時期には藻類に対して影響を及ぼしているおそれがあった。EC/PNEC上位の農薬類を表2に示す。

吉井川下流で最大になった要因としては、流域に占める水田面積が他河川と比較して大きいことが一因として推定される¹¹⁾。旭川下流と高梁川下流では同じ程度、高梁川下流と高梁川中流では下流の方が高くなる傾向になっており、これらについても水田面積が影響していると推定される。

本調査では、水生生物へ影響を及ぼしているおそれがある例がみられた。2008年度の調査でも、同様の時期に甲殻類や藻類への影響が懸念される水準で農薬類が検出されており、今後も農薬類をはじめ化学物質の調査を継続し、河川中の実態を把握する必要があると考えられる。

4 まとめ

2020年度から2021年度にかけて岡山県下の4地点において河川水における農薬類の実態調査を実施したところ以下のことが判明し、水質汚濁事象等発生時における円滑な原因究明の一助とすることができた。

- (1) 最大で除草剤28種類、殺虫剤6種類、殺菌剤7種類、その他1種類の計42種類が検出された。除草剤のなかには、2008年度の調査結果と同様に高頻度で検出された農薬類が存在した。
- (2) 検出された農薬類の濃度積算値は、5～6月にピークをつけて9～10月以降に減少しており、種類数の年間推移に類似した。
- (3) 調査対象農薬類の検出濃度と急性毒性値から水生

表 2-1 EC/PNEC上位の農薬類（2020年度）

水生生物の種類	順番	農薬類	EC/PNEC	地点	採取月日
魚類	1	Daimuron	0.27	吉井川下流	5/20
	2	Butachlor	0.13	吉井川下流	5/20
	3	Daimuron	0.13	吉井川下流	6/3
	4	Daimuron	0.087	吉井川下流	5/20
	5	Quinoclamine	0.056	高梁川下流	5/20
甲殻類	1	Fenitrothion	0.88	旭川下流	4/15
	2	Fenitrothion	0.57	吉井川下流	5/20
	3	Daimuron	0.23	吉井川下流	5/20
	4	Daimuron	0.11	吉井川下流	6/3
	5	Carbofuran	0.10	旭川下流	5/20
藻類	1	Butachlor	19	吉井川下流	5/20
	2	Butachlor	5.0	吉井川下流	6/3
	3	Pentoxazone	4.8	吉井川下流	5/20
	4	Butachlor	3.8	高梁川下流	5/20
	5	Cafenstrole	2.4	旭川下流	6/16

表 2-2 EC/PNEC上位の農薬類（2021年度）

水生生物の種類	順番	農薬類	EC/PNEC	地点	採取月日
魚類	1	Butachlor	0.069	吉井川下流	5/25
	2	Butachlor	0.045	吉井川下流	6/15
	3	Daimuron	0.043	高梁川下流	6/15
	4	Daimuron	0.040	吉井川下流	6/15
	5	Butachlor	0.028	吉井川下流	6/8
甲殻類	1	Fenitrothion	0.85	高梁川下流	5/11
	2	Fenitrothion	0.82	吉井川下流	5/11
	3	MPP sulfoxide	0.085	高梁川下流	6/15
	4	Thiobencarb	0.082	吉井川下流	6/22
	5	Carbofuran	0.080	旭川下流	6/8
藻類	1	Butachlor	9.6	吉井川下流	5/25
	2	Butachlor	6.2	吉井川下流	6/15
	3	Butachlor	3.9	吉井川下流	6/8
	4	Pentoxazone	3.6	吉井川下流	5/25
	5	Pyrazosulfuron-ethyl	2.3	吉井川下流	6/15

物への生態影響評価を試みたところ、魚類に対して無影響濃度を超過した例は観測されなかったものの、5月から7月にかけて甲殻類及び藻類に対して無影響濃度を超過した例が観測された。

文 献

- 1) 吉岡敏行, 浦山豊弘, 山本浩司, 肥塚加奈江, 難波順子: 事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究 - 公共用水域における魚へい死時の農薬一斉分析法の検討 -, 岡山県環境保健センター年報, 41, 17-21, 2017
- 2) 大月史彦, 山本浩司, 橋本清美, 吉岡敏行: 事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究 - 県内三主要河川における河川水中農薬類濃度レベルの実態調査 -, 岡山県環境保健センター年報, 44, 19-25, 2020
- 3) 橋本清美, 大月史彦, 吉岡敏行: 事故時等緊急時の化学物質の分析技術の開発に関する研究 - LC-MS/MSによる河川水中のネオニコチノイド系農薬一斉分析法の検討 -, 岡山県環境保健センター年報, 45, 5-11, 2021
- 4) 吉岡敏行, 剣持堅志, 藤原博一, 中桐基晴, 前田大輔ら: 有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究 - 岡山県の河川における農薬類の環境実態調査 -, 岡山県環境保健センター年報, 33, 65-72, 2009
- 5) 農林水産省: 農林水産省統計表,
<https://www.maff.go.jp/j/tokei/kikaku/nenji/index.html> (2022.6.22 アクセス)
- 6) 社団法人日本植物防疫協会: 農薬ハンドブック (2011年版 改訂新版), 2011
- 7) 社団法人日本植物防疫協会: 農薬ハンドブック (2021年版 改訂新版), 2021
- 8) 田中二良: 水生生物と農薬 急性毒性資料編, サイエンティスト社, 1978
- 9) 西内康浩: 続・水生生物と農薬 急性毒性資料編 II, サイエンティスト社, 1983
- 10) 日本環境毒性学会: 化学物質の生態リスク評価と規制 - 農薬編 -, 2006
- 11) 国土交通省: 一級水系における流域等の面積, 総人口, 一般資産額等について (流域),
<https://www.mlit.go.jp/common/001184133.pdf> (2022.6.22 アクセス)