

<報 文>

琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水における 農薬調査結果について*

津田 泰三**・居川 俊弘**・田中 勝美**

キーワード ①農薬 ②琵琶湖水 ③河川水 ④環境基準等 ⑤生態リスク

要 旨

2009年5～6月に琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水を対象とした農薬の濃度調査を行い、公共用水域における環境基準等との比較、生態リスク初期評価等を行った。琵琶湖あるいは河川におけるそれぞれの農薬の最高濃度はすべて環境基準等を大きく下回る値となった。生態リスク初期評価を行った結果は、殺虫剤のジクロロポス、ダイアジノンおよびフェントロチオンの最高濃度が「詳細な評価を行う候補と考えられる」となったが、殺菌剤のイプロベンホスおよびイソプロチオランの最高濃度は「現時点では作業は必要ない」となった。除草剤については環境省による予測無影響濃度が設定されていないために評価ができなかった。参考データとして藻類、甲殻類および魚類の無影響濃度との比較も行った。

1. はじめに

筆者らは2006～2007年度において「琵琶湖生態系における微量化学物質の研究」を行っており、本研究の一環として2006年度には国土交通省近畿地方整備局と滋賀県が共同で実施している琵琶湖水質調査¹⁾の49地点から選定した琵琶湖全域にわたる18地点において農薬調査を実施し、67種類の農薬について濃度レベルおよび季節変動を把握した²⁾。本調査においては出荷量の多い農薬ほど多くの地点で高濃度に検出される全般的な傾向が認められる一方、高頻度および高濃度に検出されるプロモブチドの出荷量が1.6tに対して、検出されないフェンチオンの出荷量が6.7tと、検出濃度が出荷量に依存しないことを明らかにした。以上の調査結果を受け、2009年度においては2006年度の農薬濃度について、滋賀県内農薬出荷量によ

る詳細評価をさらに行った³⁾。

2006年度の調査²⁾は琵琶湖水を対象とした農薬濃度の実態把握が中心であったが、今回は検出農薬の種類がもっとも多い時期である5～6月に琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水について農薬の濃度調査を行い、公共用水域における環境基準等(基準値、指針値および評価指針値)⁴⁻⁶⁾および環境省による生態リスク初期評価に基づく予測無影響濃度等の数値⁷⁻⁹⁾と比較して評価を加えた。

2. 実験方法

2.1 試 料

琵琶湖・瀬田川および琵琶湖周辺河川の調査地点は図1および図2に示したとおりである。琵琶湖では2009年6月1, 2日に10地点(17A, 17B, 17C', 13A, 13C, 12B, 9B, 8C, 6B, 4A)お

*Results of survey on pesticides in water from Lake Biwa and rivers around Lake Biwa

**Taizo TSUDA, Toshihiro IGAWA, Katsumi TANAKA (滋賀県琵琶湖環境科学研究センター) Lake Biwa Environmental Research Institute

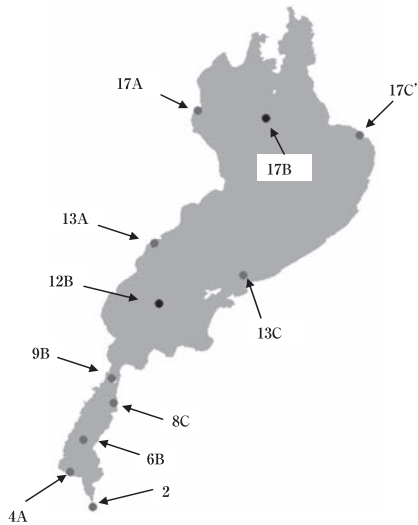


図1 琵琶湖・瀬田川調査地点

び瀬田川では2009年6月2日に地点(2)において表層水をそれぞれ採取した。琵琶湖周辺河川水については2009年5月25日に米川, 天野川, 芹川, 宇曾川および愛知川, 2009年5月26日に白鳥川, 日野川, 家棟川, 野洲川, 守山川および十禅寺川, 2009年6月15日に大戸川, 信楽川, 相模川および吾妻川, 2009年6月17日に天神川, 和邇川, 安曇川, 石田川, 知内川および大浦川において表層水をそれぞれ採取した。

2.2 試 薬

農薬の定量分析には関東化学製農薬混合標準液26(68種類)を標準品として用いた。また, GC/MS測定に用いる内部標準物質としては関東化学製フェナンスレン-d10およびクリセン-d12を用いた。

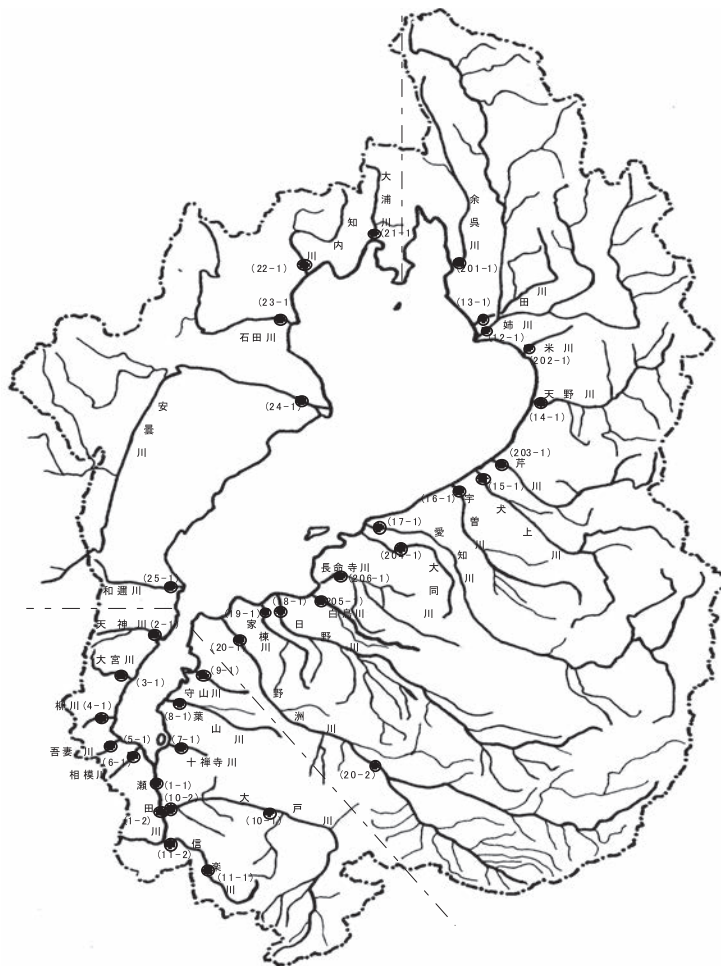


図2 琵琶湖周辺河川調査地点

2.3 装 置

GC/MSはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製ガスクロマトグラフ FINNIGAN Trace GC Ultra にサーモフィッシャーサイエンティフィック社製質量分析装置 FINNIGAN Polaris Q が付属したものをを用いた。GC/MSの操作条件は中村らの報告²⁾に記載されているとおりである。

2.4 試料水の分析方法

試料水500mLを固相カートリッジ(GLサイエンス社製 Aquasis PLS-3)に15mL/分で通水した後40分間乾燥し、ジクロロメタン4mLで溶出した。溶出液を40℃で加温しながら窒素気流下で濃

縮し、内部標準物質としてフェナンスレン-d10およびクリセン-d12をいずれも最終濃度が0.2mg/Lとなるように加えて0.5mLとした試験液をGC/MSにより測定した²⁾。

今回、対象とした30種類の農薬の定量下限値はプロピコナゾール-1およびプロピコナゾール-2について0.1 μ g/L、カフェンストールについて0.05 μ g/Lおよび残りの27種類について0.01~0.02 μ g/Lであった(表1参照)。

分析精度を確認するために純水500mLに68種類農薬混合標準溶液1mg/Lを50 μ L添加し、添加回収実験(0.1 μ g/L相当, n=5)を実施した。添

表1 琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水における農薬濃度調査結果(単位: μ g/L)

薬 農	用 途	琵琶湖・瀬田川	河川(1)	河川(2)	定量限界
ジクロルボス	殺虫剤	ND~ND	ND~ND	ND~0.06	0.02
イソプロカルブ		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
フェノブカルブ		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
ダイアジノン		ND~ND	ND~0.02	ND~ND	0.01
フェニトロチオン		ND~ND	ND~0.08	ND~ND	0.01
フェンチオン		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
ジクロベニル	殺菌剤	ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
フサライド		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
フルトラニル		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
プロピコナゾール-1		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.1
プロピコナゾール-2		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.1
イプロベンホス		ND~0.01	0.01~ND	ND~ND	0.01
イソプロチオラン		ND~ND	ND~0.03	ND~0.02	0.01
ピロキロン		ND~0.01	ND~0.52	ND~5.9	0.01
シマジン		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
プロビザミド		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
アラクロール		ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01
チオベンカルブ	ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.02	
ジメタメトリン	ND~0.08	ND~0.02	ND~0.22	0.01	
ジメビベレート	ND~ND	ND~0.02	ND~ND	0.01	
ピリプチカルブ	ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.01	
アニロホス	除草剤	ND~ND	ND~ND	ND~ND	0.02
エスプロカルブ		ND~ND	ND~0.01	ND~0.03	0.01
テニルクロール		ND~0.04	ND~0.19	ND~ND	0.01
モリネート		ND~0.01	ND~0.54	ND~ND	0.01
カフェンストール		ND~ND	ND~0.86	ND~0.05	0.05
プレチラクロール		0.02~0.28	ND~0.68	ND~4.4	0.01
メフェナセット		ND~0.36	ND~1.6	ND~0.25	0.02
シメトリン		0.03~1.1	0.03~5.9	ND~0.43	0.01
プロモブチド		0.09~3.1	0.02~21	ND~6.6	0.01

加回収率(平均値, n = 5)はジクロロボスで52%, イプロベンホスで130%およびプロピコナゾール-2で124%となったが, その他の27種類の農薬については78~117%の範囲内であった。

3. 結果および考察

3.1 農薬の検出状況

琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水における農薬濃度の調査結果を表1に示す。また, 一例として除草剤の検出状況を図3~5に示す。琵琶湖・瀬田川については琵琶湖10地点および瀬田川の濃度範囲を示しており, 殺虫剤は不検出, 殺菌剤はイプロベンホスおよびピロキロンが定量限界濃度で検出および除草剤は7種類が検出となり, シメトリンおよびプロモプチドの最高濃度が1 μg/L以上の値を示した。河川(1)は米川, 天野川, 芹川, 宇曾川, 愛知川, 白鳥川, 日野川, 家棟川, 野洲川(2カ所), 守山川および十禅寺川の濃度範囲を示しており, 琵琶湖で不検出であった殺虫剤のダイアジノンおよびフェニトロチオンの河川における最高濃度はいずれも環境基準等(指針値)を大きく下回る値と

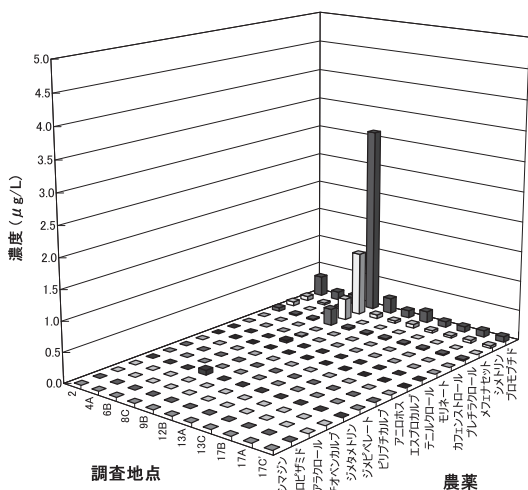


図3 琵琶湖・瀬田川表層水における除草剤の検出状況

使用状況が異なるためであると推測される。

3.2 検出農薬の濃度評価

琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水における検出農薬について, 最高濃度と環境基準等(基準値, 指針値および評価指針値)⁴⁻⁶⁾, 予測無影響濃度(PNEC)⁷⁾および3種類の生物(藻類, 甲殻類および魚類)の無影響濃度(NOEC)⁷⁻⁹⁾と比較した濃度評価を図6~9に示す。

殺虫剤については図6に示したとおりであり, ジクロロボス, ダイアジノンおよびフェニトロチオンの琵琶湖あるいは河川における最高濃度はいずれも環境基準等(指針値)を大きく下回る値と

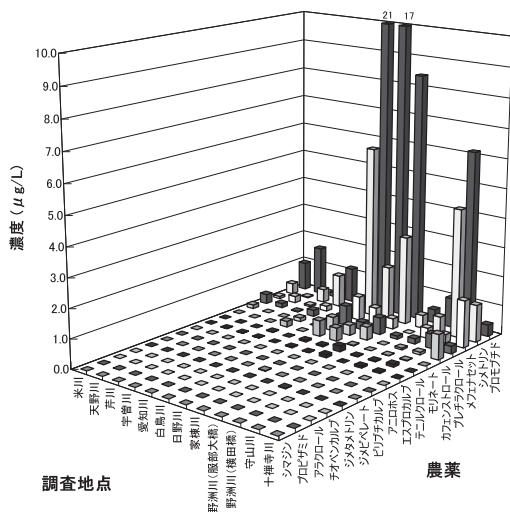


図4 琵琶湖周辺河川(1)表層水における除草剤の検出状況

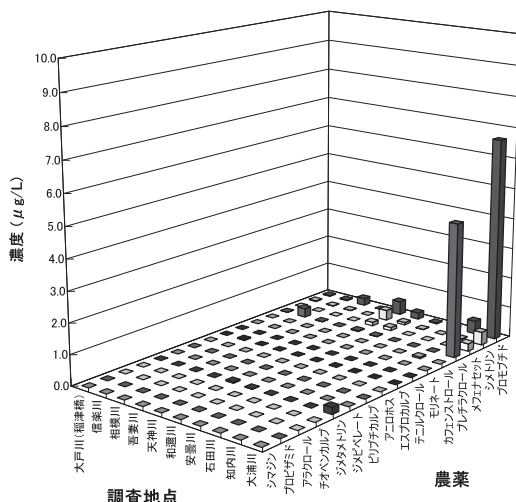


図5 琵琶湖周辺河川(2)表層水における除草剤の検出状況

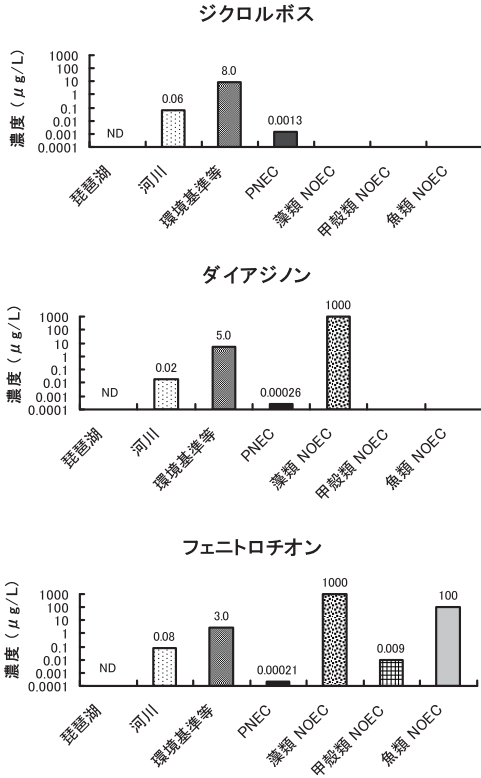


図 6 琵琶湖水および河川水における殺虫剤の濃度評価

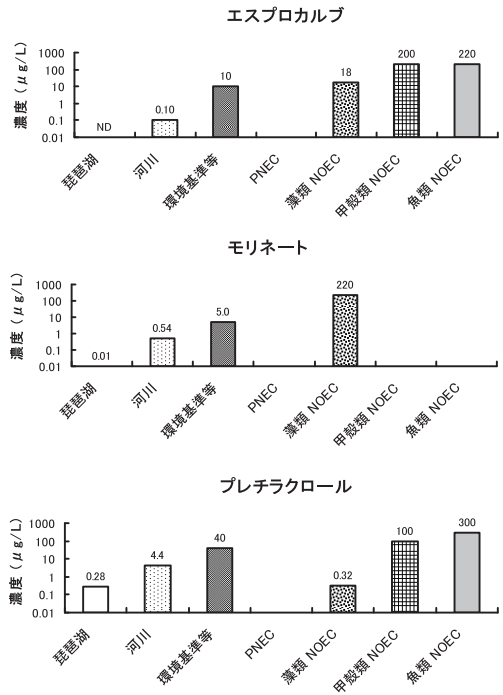


図 8 琵琶湖水および河川水における除草剤(1)の濃度評価

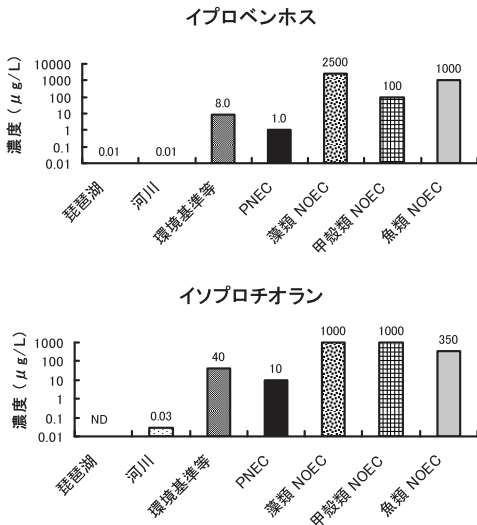


図 7 琵琶湖水および河川水における殺菌剤の濃度評価

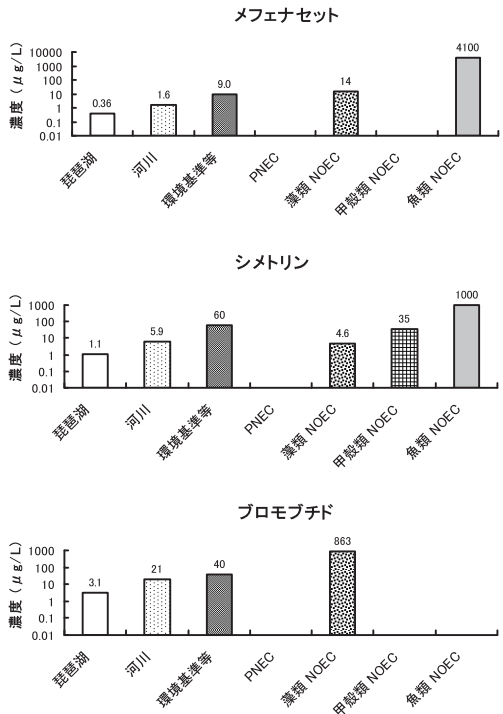


図 9 琵琶湖水および河川水における除草剤(2)の濃度評価

なった。一方、それぞれの最高濃度はPNECと比較すると46倍、77倍および380倍の値となり、生態リスク初期評価では「詳細な評価を行う候補と考えられる」との結果となった。また、参考データとして示した3種類の生物のNOECとの比較については、ダイアジノンおよびフェニトロチオンの最高濃度は藻類および魚類のNOECを大きく下回ったが、甲殻類のNOECの9倍の値となった。また、他府県の調査検出例¹⁰⁾として横浜市鶴見川(2007年)でジクロロボス0.06~0.14 $\mu\text{g/L}$ 、ダイアジノン0.05 $\mu\text{g/L}$ およびフェニトロチオン0.05~0.82 $\mu\text{g/L}$ が報告されており、それぞれの最高濃度はPNECと比較すると110倍、190倍および3900倍の値となり滋賀県と同様の調査結果であった。

殺菌剤については図7に示したとおりであり、イプロベンホスおよびイソプロチオランの琵琶湖あるいは河川における最高濃度はいずれも環境基準等(指針値)を大きく下回る値となった。一方、PNECと比較した場合も最高濃度はいずれも大きく下回り1/10以下の値となった。生態リスク初期評価では「現時点では作業は必要ない」との結果となった。また、参考データとして示した3種類の生物のNOECとの比較についても、すべて大きく下回った。

除草剤については図8および図9に示したとおりであり、エスプロカルブ、モリネート、プレチラクロール、メフェナセット、シメトリンおよびプロモブチドの琵琶湖あるいは河川における最高濃度はいずれも環境基準等(評価指針値)を大きく下回る値となった。なお、上記除草剤については環境省によるPNECの評価データがないために比較ができなかったが、参考データとして同様に3種類の生物のNOECとの比較を行った。藻類との比較ではプレチラクロールの琵琶湖あるいは河川における最高濃度が14倍およびシメトリンが同程度の値となったが、その他の除草剤については大きく下回った。また、甲殻類および魚類との比較では、報告データのあるエスプロカルブ、プレチラクロール、メフェナセットおよびシメトリンについて琵琶湖あるいは河川における最高濃度が大きく下回った。

4. ま と め

2009年5~6月に琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水を対象とした農薬の濃度調査を行い、公共用水域における環境基準等(基準値、指針値および評価指針値)および環境省による生態リスク初期評価に基づく予測無影響濃度等の数値と比較して評価を行った。

琵琶湖においては殺虫剤が不検出、殺菌剤のイプロベンホス、ピロキロンおよび除草剤の7種類が検出された。河川においては殺虫剤のジクロロボス、ダイアジノン、フェニトロチオン、殺菌剤のイプロベンホス、イソプロチオラン、ピロキロンおよび除草剤の10種類が検出された。

琵琶湖あるいは河川における殺虫剤、殺菌剤および除草剤のそれぞれの最高濃度はすべて環境基準等を大きく下回る値となった。

生態リスク初期評価を行った結果は、殺虫剤のジクロロボス、ダイアジノンおよびフェニトロチオンの最高濃度が「詳細な評価を行う候補と考えられる」となった。同様に、殺菌剤のイプロベンホスおよびイソプロチオランの最高濃度については「現時点では作業は必要ない」となった。除草剤については環境省によるPNECが設定されていないために評価ができなかった。

また、参考データとして今回評価の対象とした殺虫剤、殺菌剤および除草剤について藻類、甲殻類および魚類のNOECとの比較を行った。

謝 辞

本研究は、独立行政法人科学技術振興機構地域イノベーション創出総合支援事業平成21年度「地域ニーズ即応型」の支援により実施した「バイオアッセイ測定の事業化に向けて」の研究成果の一部をまとめたものであり、ここに謝意を表します。

—参考文献—

- 1) 近畿地方整備局琵琶湖河川事務所, 滋賀県琵琶湖環境部, 滋賀県琵琶湖環境科学センター:平成18年度琵琶湖水質調査報告書, 2007
- 2) 中村忠貴, 井上亜紀子, 田中勝美, 津田泰三:琵琶湖生態系における微量化学物質の研究—2006年度琵琶湖水中の農薬実態調査の結果について—, 滋賀県琵琶湖環境科学センター試験研究報告, 3, 205-212, 2007
- 3) 津田泰三, 中村忠貴, 井上亜紀子, 田中勝美:琵琶湖

- 水における農薬濃度の農薬出荷量による評価. 環境化学, **19**, 221-228, 2009
- 4) 別表1 人の健康の保護に関する環境基準
<http://www.env.go.jp/kijun/wt1.html>
 - 5) 要監視項目及び指針値(平成21年11月3日付け環境省水・大気環境局長通知)
<http://www.env.go.jp/water/impure/item.html>
 - 6) 公共用水域等における農薬の水質評価指針について
http://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/law_data/f406kansuido0086.htm
 - 7) 化学物質の環境リスク初期評価関連
<http://www.env.go.jp/chemi/risk/index.html>
 - 8) 生態影響試験結果一覧(平成22年3月版)
<http://www.env.go.jp/chemi/sesaku/02.pdf>
 - 9) 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準について
<http://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun.html>
 - 10) 酒井学：鶴見川における農薬調査について(平成19年度). 横浜市環境科学研究所報, **33**, 80-85, 2009