河川水及び水道水中の農薬の年間挙動に関する研究

後藤 佑介, 佐藤 毅彦, 成島 照和, 高橋 敬雄*

新潟大学大学院自然科学研究科 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町8050)

*新潟大学工学部 (〒950-2181 新潟県新潟市西区五十嵐 2 の町8050)

[平成21年 1 月 9 日受付, 平成21年 6 月26日受理]

Annual Behavior of Pesticides in River and Tap Waters in Niigata City

Yusuke GOTO, Takehiko SATO, Terukazu NARUSHIMA and Yukio TAKAHASHI*

Graduate School of Science and Technology, Niigata University
(8050 Ikarashi 2-no-cho, Nishi, Niigata, Niigata 950-2181)

* Faculty of Technology, Niigata University
(8050 Ikarashi 2-no-cho, Nishi, Niigata, Niigata 950-2181)

[Received January 9, 2009; Accepted June 26, 2009]

Summary

Concentrations of sixty-four kinds of pesticides in Shinano and Agano River waters and tap waters produced in Aoyama and Shinanogawa water treatment plants (WTP) in Niigata city were monitored twice a week from April 2007 to April 2008. The maximum and average amounts of each pesticide were made clear. The presence of pesticides in the river water correlated with the time of pesticide application to the fields. The concentrations of pesticides were reduced in the process of the rapid sand filtration systems except dichlorvos (DDVP), though the extent of reduction differed in each pesticide. The concentrations of the pesticides were remarkably decreased by the combination process of the rapid sand filtration and the granular activated carbon absorption process. A study with the same intention and method with that mentioned above was carried out in our laboratory from April 1995 to April 1996. When compared with the 90's results, both the number and the concentrations of the pesticides were found to be decreased in 2007 and 2008.

Key words: Pesticides, River water, Tap water, Water treatment plant (WTP), Detection index (DI)

1. はじめに

平成16年 9 月末日現在, 登録農薬の有効成分数は506 種¹⁾あり, 多種多様な農薬が農作物の生育を保護する目的で使用される。しかし, 屋外で開放的かつ広範囲に使用されるため, 農作物への残留だけに留まらず, 大気, 水及び土壌環境の農薬汚染が懸念される。さらに, 水道

原水の汚染により, 水道水の汚染も懸念される。

これまで, 様々な地域で環境中の農薬の濃度変動や挙動, 流出特性に関する研究が行われてきた。このうち, 笹川ら²⁾は琵琶湖南湖流域の水田とその水田地域の農業排水が流入する小河川において, 田植期から約一ヶ月間, 除草剤の流出調査を行ない, 農薬の存在形態及び水田から河川への流出形態を明らかにしている。また,

海老瀬ら³⁾は淀川本支川において5月から9月に採水を行ない、農薬の淀川本川における横断分布、本川、支川における流出分布を示している。さらに、Kimbroughら⁴⁾はコロラド州サウスブラット川の支川において、一年間少なくとも月一回調査を行ない、農業地域と都市地域から流出する農薬の種類、検出頻度、濃度を明らかにしている。しかし、これらの研究は、稲作が行なわれる春から秋の限定された期間を対象としていたり、通年で行なわれた調査でも採水頻度が少ないものであった。そこで、年間を通して高頻度に採水を行なう調査が必要であると考えられる。

平成16農業年度（平成15年10月から平成16年9月）の新潟県の農業出荷数量は12,306トンで全国第3位⁵⁾である。また、平成18年の新潟市の農業産出額及び米の産出額はそれぞれ655億円、371億円で全国市町村第3位及び第1位⁶⁾で上位に位置することから、農薬による河川水及び水道水の汚染が懸念される。

そこで、本報では、2007年度における信濃川、阿賀野川の河川水及び信濃川を原水とする水道水中農薬の詳細な通年挙動を把握することを目的とし、64種の農薬を対象に調査した結果について報告する。また、当研究室では1995年度に同様の調査を実施しており、その結果との比較も行なったので併せて報告する。

2. 調査概要

2. 1 調査方法

2007年度調査の試料採取地点をFig. 1に示す。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

Fig. 1 Sampling sites in Niigata City

- A: Shinanogawa-ouhashi bridge
- B: Ouun-bashi bridge
- C: Tap water produced in Aoyama WTP*
- D: Tap water produced in Shinanogawa WTP
- *Water treatment plant

の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2007年4月18日から2008年4月18日までの1年間で、およそ週2回の頻度で採水した。

1995年度調査では信濃川大橋及び横雲橋の河川水2地点で、1995年4月29日から1996年4月25日まで、初め1日おき、その後次第に間隔をあげ、6月中旬より週1回の頻度で採水した。

2. 2 試料採取地点の概要

信濃川は流路延長約367km、流域面積約11,900km²の一级河川である。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⁷⁾。信濃川大橋は信濃川の河口から約14km上流に位置する⁸⁾。阿賀野川は流路延長約210km、流域面積約7,710km²の一级河川である。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⁹⁾。横雲橋は阿賀野川の河口から約10km上流に位置する¹⁰⁾。

新潟市営の青山浄水場、信濃川浄水場は共に信濃川取水場（信濃川大橋から約2.3km下流に位置）から取水している。青山浄水場は急速濾過方式を採用しており、平成8年以降は、着水井の手前に粉末活性炭を注入する装置が設置され、主に夏場に使用されている。信濃川浄水場は急速濾過方式の沈殿池と急速濾過池の間に粒状活性炭処理を組み込んだ高度浄水方式が採られている。また両浄水場とも、凝集沈殿後の中塩素処理と急速濾過後の後塩素処理が併用されている。

2. 3 水田の水管理と農薬の散布状況

新潟県水稻栽培指針¹¹⁾、農林水産統計¹²⁾及び農協で公表されている水稻の栽培指針¹³⁾を参考に、2007年に調査対象地域周辺で行なわれた水田の水管理と農薬の散布状況を以下に記す。

育苗期間は3週間程度で4月中旬に播種し、この時葉いもち防除のため、殺菌剤が施用される。田植最盛期は5月4日で、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中干し、溝切りを行ない、中干し後は間断灌水を実施する。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る。

2. 4 測定対象農薬

2007年度調査では、水道法の水質管理目標設定項目101種の農薬¹⁰⁾のうち、固相抽出とGC/MSにより当研究室で測定可能な64種の農薬を分析対象とした。なお、エンドスルファンは α -エンドスルファン、 β -エンドスルファンの異性体を測定した。1995年度調査では当時の水道法における基準項目、監視項目である13種の農薬を測定した。

2. 5 分析方法

河川水はひも付きバケツを用い河川中央の表層部から採取し、水道水は開栓させ水温が一定になった後採取した。採水した水は空気が入らないよう注意して褐色ガラス製の保存瓶に満ちし、氷冷して研究室に持ち帰った。また、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。河川水、水道水いずれの試料も持ち帰った後直ちに以下の前処理を行ない、できない場合は冷蔵保管し速やかに前処理に供した。

試料の前処理は上水試験法に準拠し、固相抽出法により行なった。河川水はガラス繊維濾紙（目開き1 μ m）を用い減圧濾過し、予め懸濁物質を除去した。なお、沼辺ら¹⁵⁾は、懸濁態の農薬は降雨後のSS濃度が高い場合検出されるものもあるが、通常は検出されず、大半が溶存態として流出していると報告しており、本研究においては溶存態のみを分析することとした。2007年度及び2008年度の5月から7月における信濃川及び阿賀野川の平均SS濃度は17及び15mg/lだった。固相カラムはSep-Pak Plus PS-2カートリッジを用い、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、予備洗浄を行った。これに2007年度調査では試料1000mlを、1995年度調査では試料400mlを、一定流速（20ml/min）で通水させ農薬成分を吸着させた後、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、農薬成分を溶離させ、10ml遠沈管に受けた。この溶出液に、内部標準物質として濃度1mg/lの9-ブromoアントラセンを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にし、1 μ lをGC/MS（島津製作所製、GC17A/QP-5000）で定量分析した。分析条件をTable 1に示す。

上記の前処理及び分析方法を用い、精製水に農薬を0.6 μ g添加し回収率試験を行なった結果、多くの農薬で70%以上、エトフェンプロックス及びジスルホトンで50%の回収率が得られた。なお、本報ではこれらの回収率による補正は行っていない。

測定ピークの検出については、農薬の微細な濃度変化をとらえられるように考慮し、最低濃度（S/N = 3）付近の標準溶液を5回測定しその標準偏差の3倍値を求め、これを検出下限値として、検出下限値以上の信号を数値化して解析に供した。また、操作ブランクの測定は調査開始当初、一連の試料測定ごとに行なっていたが、常に農薬が検出されないことが確認されたため、後に省略した。

1995年度の農薬分析は試料水量400ml、カラム温度がTable 1の条件で異なったが、他は2007年度と同様の条件で測定されたため、結果の比較は十分可能であると判断した。

3. 結果と考察

3. 1 信濃川及び阿賀野川における農薬の年間挙動

信濃川で22種の農薬が検出された（Table 2）。検出された農薬は信濃川で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Table 3に示す。

I群は5月上旬から7月中旬に検出され、6月上旬に最高値となった農薬で、8種が属し、全て水田除草剤だった。チオベンカルブ、プロモブチドの場合をFig. 2

Table 1 GC/MS operation conditions

Column : DB-5MS (30m×0.25mm, ϕ :0.50 μ m)
Column temperature : 50℃(3min)→(20℃/min)→180℃(5min)→(3℃/min)→290℃ (5min)* 50℃(2min)→(30℃/min)→200℃→(20℃/min)→270℃(3min)**
Carrier gas : He (1.7ml/min)
Injection : splitless
Injection temperature : 250℃
Interface temperature : 250℃
Ion source temperature : 250℃
Ionization energy : 70eV

*Column temperature conditions in 2007 and 2008

**Column temperature conditions in 1995 and 1996

Table 2 Summary of maximum and average concentrations and detection frequencies of pesticides in river and tap waters in 2007 and 2008

Water source	A* (n=104)			B** (n=104)			C*** (n=104)			D**** (n=104)			Recovery (%)
Pesticides	Concentration (ng/l)		Fr (%)	Concentration (ng/l)		Fr (%)	Concentration (ng/l)		Fr (%)	Concentration (ng/l)		Fr (%)	
	Max.	Avg.		Max.	Avg.		Max.	Avg.		Max.	Avg.		
Herbicides													
Thiobencarb	35	11	15	2.6	2.6	1.0	<2			<2			97
Molinate	450	84	25	120	34	17	<2			<2			100
Cafenstrole	140	47	15	79	29	11	45	23	10	<10			97
Pyributicarb	7.5	7.1	1.9	<3			<3			<3			91
Alachlor	30	16	2.9	42	42	1.0	<2			<2			97
Mefenacet	220	69	12	57	32	3.8	8.6	8.6	1.0	<4			98
Thenylchlor	17	8.2	8.7	<3			<3			<3			78
Dimethametryn	49	10	21	22	7.9	11	<3			<3			78
Bromobutide	6200	720	38	4400	430	36	1900	490	30	110	32	95	100
Dichlobenil (DBN)	52	8.6	99	21	3.0	75	23	5.2	86	1.4	0.87	13	100
Simetryn	210	49	25	38	18	10	<2			<2			92
Esprocarb	100	32	13	<6			<6			<6			90
Insecticides													
Dichlorvos (DDVP)	110	28	28	12	12	1.0	80	26	29	<2			97
Fenobucarb (BPMC)	43	11	30	15	7.1	8.7	12	5.9	19	<2			110
Isoprocarb (MIPC)	7.5	5.5	1.9	<2			6.1	5.8	1.9	<2			110
Dimethoate	66	52	1.9	<14			<14			<14			110
Fungicides													
Isoprothiolane	200	50	36	120	40	22	32	21	6.7	<4			97
Chlorothalonil (TPN)	44	9.0	13	7.3	7.1	1.9	19	12	3.8	<4			110
Flutolanil	41	15	22	3.0	3.0	1.0	13	7.8	4.8	<2			91
Mepronil	320	320	1.0	<13			<13			<13			78
Pyroquilon	1300	86	51	1500	150	79	100	23	21	7.3	5.4	12	110
Fthalide	62	16	21	16	9.3	11	20	8.0	7.7	<2			99

*Shinano River water **Agano River water

Tap water produced in Aoyama WTP *Tap water produced in Shinanogawa WTP

Fr : Detection frequency Max: Maximum Avg : Average

Table 3 Categorization of the pesticides found in the rivers and the tap waters

Tap water	i	ii	iii	iv and V
River water				
I	Thiobencarb Molinate Simetryn Esprocarb Dimethametryn	Mefenacet Bromobutide Cafenstrole		Pyributicarb Alachlor Thenylchlor
II		Fenobucarb (BPMC)	Dichlorvos (DDVP)	Isoprocarb (MIPC)
III		Isoprothiolane Flutolanil Pyroquilon Fthalide		Dimethoate Chlorothalonil (TPN) Mepronil
IV		Dichlobenil (DBN)		

Category of pesticides found in river water.

I Detected from the beginning of May to the middle of July.

II Detected from the middle of May to the end of September.

III Detected from the beginning of June to the September.

IV Detected throughout the year.

V Low detection frequency.

Category of pesticides found in tap water.

i Detected in raw water, but not detected in tap water.

ii Detected both in raw and tap water. The concentration in tap water is lower than raw water.

iii Detected both in raw and tap water. The concentration in tap water is almost the same with that of raw water.

iv Low detection frequency.

に示す。濃度が最高値を迎える6月上旬は、水稻栽培における中干し、溝切りの時期と一致していた。笹川ら²⁾は水田除草剤の水田からの流出に水田の水管理が大きく影響していることを確認している。ここから、本研究においては、水田除草剤が中干し、溝切りによる田面水の排水と共に河川に流出し、河川水中の濃度が高くなったと考えられた。

II群は5月中旬から9月中旬に検出された農薬で、フェノブカルブとジクロロボスの2種が属し、共に殺虫剤であった (Fig. 2)。この2種の農薬は、検出期間は類似していたが、濃度が最高値を示す時期が異なり、フェノブカルブは8月下旬に、ジクロロボスは6月下旬に最高値となった。特に、フェノブカルブは稲のウンカ、ツマグロヨコバイ等に適用¹⁰⁾される農薬であり、5月中旬から濃度の増減を繰り返し、8月中旬に上昇し、その後減少していた。セジロウンカ、ツマグロヨコバイの防除時期は8月上旬から中旬であるため、この時期にフェノブカルブが使用されたと仮定すれば、使用時期に濃度が上昇し始め、8月下旬の田面水の落水時期に最高値となったと考えられた。

III群は6月上旬から9月に検出され、7月下旬から濃

Fig. 2 Changes of concentrations of pesticides in Shinano, Agano River and tap waters in 2007 and 2008

度が上昇しその後減少していた農薬で、4種が属し、全て殺菌剤であった。ピロキロン、イソプロチオランの場合をFig.2に示す。これらの殺菌剤は、いもち病等を防ぐ目的に使われる¹⁶⁾ものも多く、7月下旬の濃度上昇の時期は、穂いもち防除の時期と一致していた。このような中で、イソプロチオランは6月上旬から9月に加え、5月上旬にも濃度上昇が見られ、Ⅲ群の中で特徴的な挙動を示した。

Ⅳ群は4月下旬から採水期間を通して、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のみが属した (Fig.2)。ジクロベニルは水田の一年生雑草や果樹園のヤブカラシ、非農耕地の除草等に使われ¹⁶⁾、用途が多岐に渡っている。このため、一年を通して検出されたと考えられた。

Ⅴ群は7種の農薬が属し、いずれも検出頻度が少なく、検出される時期に一定の傾向がみられなかった。検

出頻度は、多いものから順に、クロロタロニル13% (Fig.2)、テニルクロール8.7%、アラクロール2.9%、ピリプチカルブ、イソプロカルブ及びジメトエート1.9%、メプロニル1.0%であった。

このようにⅠ群は全て除草剤、Ⅱ群は全て殺虫剤、Ⅲ群は全て殺菌剤が属する結果となり、検出される時期は農薬の使用目的別に分類される傾向にあった。水戸部¹⁷⁾は農薬の濃度変動がその使用状況に対応していたと報告している。本研究においても、農薬の河川への現出に圃場での使用時期が深く関係していると考えられた。

阿賀野川では16種の農薬が検出された (Table 2)。阿賀野川の検出濃度及び検出頻度は、ピロキロンは高かったが、ほとんどの農薬で信濃川より低かった。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3分の1^{7,9)}である。また、信濃川大橋上流4.5kmに位置する国土交通省新酒屋観測所で観測された2002年及び2003年

の平均流量は約290及び280m³/sであった¹⁸⁾。一方、横雲橋下流100mに位置する国土交通省横越観測所で観測された両年の平均流量は約430及び370m³/sであり¹⁹⁾、採水地点での流量が阿賀野川で多く約1.4倍となる。従って、阿賀野川で農薬濃度が低く検出頻度が少なかったのは、信濃川に比べ流域の農耕地面積が少ないこと及び流量が多く希釈率が高いためと考えられた。

3. 2 水道水中の農薬濃度

青山浄水場系給水栓で12種の農薬が検出された (Table 2)。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 Table 3 に示す。

i 群は原水では検出されたのに対し、水道水では不検出であった農薬で、5種が属した (Fig. 2 (1))。ii 群は原水で検出される期間に水道水でも検出された農薬で、9種が属した。ii 群に属する農薬の最高濃度は原水に対し7~40%であった (Fig. 2 (2), (3), (5), (6), (7))。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。高橋ら¹⁹⁾は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トルエン等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ても、分解生成物が残存する可能性がある。

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、ジクロロボスのみが属した。信濃川原水、水道水共に5月から9月に検出され、急速濾過方式による除去はなされないことが示された (Fig. 2 (4))。iv 群の農薬は原水での検出頻度が低いもので、水道水から検出されたものはイソプロカルブが2回、クロロタロニルが4回であった (Fig. 2 (8))。

信濃川浄水場系給水栓からは上掲 ii 群に属するプロモプチド (Fig. 2 (2))、ピロキロン (同 (5))、ジクロベニル (同 (7)) の3種が検出された (Table 2)。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 群に属するジクロロボスは不検出であった。これより、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場合に比べ、農薬濃度が顕著に減少していることが示された。

本研究においては、水道水に加え信濃川原水についても総農薬方式²⁰⁾に基づき検出指標値 (DI) による評価を行なった。DI は次式により算出した。

$$DI = \sum (DV_i \div GV_i) < 1$$

(DI: 検出指標値, DV_i: 農薬 i の検出値, GV_i: 農薬 i の目標値)

各地点における DI の経日変化を Fig. 3 に示す。

DI は3地点のいずれにおいても、年間を通して1を超えることはなかった。原水である信濃川の DI は5月上旬から上昇し始め、6月上旬に最高値0.4となり、その後減少し、平均値は0.02だった。DI が最高値となる6月上旬は、水田除草剤の濃度が最高値となる時期と一致していた。農薬それぞれの検出値と目標値の比 (D_i) は、プロモプチドが最高値0.2及び平均値0.007で最も高く、次いでモリネートの最高値0.09及び平均値0.004だった。特に、DI に占める D_i は最高値となる6月上旬にプロモプチドが50%、モリネートが30%を示し、5月上旬から7月中旬における DI の上昇はこの2種に因るところが大きかった。

青山浄水場系給水栓の DI も原水と同様に推移し、最高値0.06及び平均値0.006で原水より低い値を示した。D_i はプロモプチドが最高値0.05及び平均値0.004で最も高く、5月から7月の DI の上昇期においては70%以上を占めていた。

信濃川浄水場系給水栓の DI も原水と同様に推移し、最高値0.003及び平均値0.0008で、原水より低く、さらに青山浄水場系給水栓より低かった。D_i はプロモプチドが最高値0.003及び平均値0.0008で DI と同等の値となった。他に2種の農薬が検出されたが、これらの D_i は極端に低いため、信濃川浄水場系給水栓の DI はそのほとんどがプロモプチドの D_i に寄与していた。

3. 3 1995年度と2007年度、信濃川・阿賀野川農薬濃度の比較

1995年度調査では信濃川で13種すべて、阿賀野川で10種が検出された。検出された農薬と、その最高濃度及び平均濃度を Table 4 に、代表的な農薬の濃度変化を Fig. 4 に示す。

Tanabe ら²⁰⁾は1996年4月から8月に信濃川で48種の農薬を対象に調査しており、その結果と本研究における信濃川の検出濃度を比較すると、1995年度調査では検出された農薬のうち8種が共通しており、本研究におけるシマジン、フェノブカルブ及びダイアジノンの最高濃度は1.5~9倍で顕著に高く、他の5種の最高濃度は30~70%で低かった。一方、2007年度調査で検出された農薬

Fig. 3 Changes of detection index (DI) values of pesticides in Shinano River and tap waters

のうち17種が共通しており、本研究におけるプロモブチド及びジメトエートの最高濃度は26倍及び1.5倍と高く、他の農薬の最高濃度は3～70%で低く、プロモブチド、ジメトエート以外は顕著に減少していた。

また、水戸部¹⁷⁾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月から9月に52種の農薬を対象に調査しており、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種が共通しており、本研究の最高濃度はシマジン、フェノブカルブの場合1.4～7.5倍で高く、他の7種の場合8～30%で低かった。次に、2007年度調査では検出された農薬のうち17種が共通しており、信濃川及び阿賀野

川の最高濃度はプロモブチドの場合300～400%と高く、他の農薬は0.6～80%で何れも減少していた。

1995年度と2007年度調査で共通して検出された農薬はチオベンカルブ、ジクロロボス、フェノブカルブ、イソプロチオラン、クロロタロニルであった。一方、残る8種の農薬は2007年度調査では不検出であった。共通で検出された5種について河川水毎に濃度を比較した。まず、信濃川において2007年度の最高濃度及び平均濃度は、ジクロロボスの場合それぞれ190%及び120%と高く、他の4種の場合8～60%及び20～80%で共に低い値を示した。阿賀野川においては5種全てが、最高濃度及び平均濃度それぞれ2～60%及び0.5～60%で共に低い値を示した。

農薬13種の新潟県における平成5及び16農薬年度出荷量^{5,22)}をFig. 5に示す。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1996年に登録が失効したCNPについては平成16農薬年度では全く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の減少の原因と考えられた。

Table 4 Summary of maximum and average concentrations and detection frequencies of pesticides in river and tap waters in 1995 and 1996

Water source	A* (n=61)			B** (n=61)		
	Concentration (ng/l)		Fr (%)	Concentration (ng/l)		Fr (%)
	Max.	Avg.		Max.	Avg.	
Herbicides						
Thiobencarb	80	27	16	120	40	13
Simazine (CAT)	55	23	8.2	60	60	1.6
Propyzamide	73	42	11	<7		
Chlornitrofen (CNP)	76	76	1.6	<68		
Insecticides						
Dichlorvos (DDVP)	57	18	38	20	11	6.6
Fenobucarb (BPMC)	540	84	23	54	21	15
Diazinon	530	100	23	220	160	8.2
Fenitrothion (MEP)	220	97	9.8	110	110	1.6
Isoxathion	1200	670	3.3	280	280	1.6
EPN	240	170	3.3	<33		
Fungicides						
Isoprothiolane	870	150	25	290	93	16
Chlorothalonil (TPN)	77	45	3.3	78	77	3.3
Iprobenfos (IBP)	140	81	6.6	120	79	8.2

*Shinano River water

**Agano River water

Fr: Detection frequency Max.: Maximum Avg.: Average

4. まとめ

2007年度調査では、対象とする農薬64種のうち信濃川で22種、阿賀野川で16種の農薬が検出された。5月上旬から7月中旬に水田除草剤が検出され、中干し及び溝切りによって田面水が排水される時期に濃度が上昇していた。5月中旬から9月中旬に殺虫剤が検出され、水稻に使用されたフェノブカルブは落水の時期に濃度上昇が見られた。6月上旬から9月に殺菌剤が検出されたが、イソプロチオランは5月にも濃度上昇が見られた。阿賀野

Fig. 4 Changes of concentrations of pesticides in Shinano, Agano River waters in 1995 and 1996

Fig. 5 Shipping volumes of pesticides in Niigata Prefecture

川では、ほとんどの農薬の検出濃度及び検出頻度が信濃川より低かった。これは信濃川に比べ流量が多く希釈率が高いこと及び流域の農耕地面積が少ないことが主たる原因と考えられた。

水道水では青山浄水場系給水栓で12種、信濃川浄水場系給水栓で3種の農薬が検出された。ジクロロボスを除けば、ほとんどの農薬が粒状活性炭処理を含まない急速濾過方式の浄水方法で濃度低減された。しかし、農薬そのものの濃度が減少または未検出となっても、分解生成物が新たに残存する可能性がある。また、粒状活性炭処理を加えた急速濾過法は水道水中の農薬濃度を顕著に低減していることが示された。さらに、水道水に加え、原水においても総農薬方式による評価を行った結果、DIは信濃川浄水場系給水栓、青山浄水場系給水栓、信濃川原水の順で低く、3地点共にDIが最高値を迎える6月上旬は、水田除草剤の濃度が最高となる時期と一致しており、特に、原水においてはプロモブチド及びモリネート、水道水においてはプロモブチドによる寄与が高かった。なお、3地点共に年間を通して1を超えることはなかった。

2007年度は1995年度に比べ、検出農薬数は減少しており、検出濃度も減っているものが多かった。これは、使用される農薬の種類の変化、使用量の減少によると考えられた。CNPは2007年度には検出されず、これは1996年に登録が失効したためと考えられた。

謝 辞

本研究に協力いただいた荦澤敏昌・水上秀樹の両君に申し上げます。

要 約

2007年度に新潟市内を流れる信濃川、阿賀野川と、信濃川を原水とする水道水2地点から採水し、農薬64種について測定した。これらは河川水及び水道水において、それぞれ5群及び4群に分類され、河川水への農薬の現出に圃場での使用時期が関係していることが示された。また、ジクロロボスを除けば、程度に差はあるものの、粒状活性炭処理を含まない急速濾過方式で濃度が減少することが示された。さらに、急速濾過に粒状活性炭処理を組み込んだ方式を採用することにより、濃度は顕著に減少することが示された。2007年度河川水の結果を1995年度に著者らの研究室で同様に行われた調査結果と比較すると、両年で共通に調べた農薬13種のうち、検出農薬数は減少し、検出濃度についても減少しているものが多かった。

文 献

- 1) 日本植物防疫協会：農薬の有効成分名，525-539，「農薬要覧-2005-」，日本植物防疫協会，東京（2005）
- 2) 笹川容宏，松井三郎，山田春美：琵琶湖南湖流域における水田除草剤の流出に関する研究，水環境学会誌，**19**，547-556（1996）
- 3) 海老瀬潜一，福島勝英，尾池宣佳：淀川本支川の農薬の流出特性と流出リスクの評価，水環境学会誌，**26**，699-706（2003）
- 4) Kimbrough, R. and Litke, D.: Pesticides in streams draining agricultural and urban areas in Colorado. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 908-916（1996）
- 5) 日本植物防疫協会：農薬の流通，消費，205-398，「農薬要覧-2005-」，日本植物防疫協会，東京（2005）
- 6) 農林水産省：平成18年農業産出額，農林水産統計（2007）
- 7) 国土交通省：信濃川水系流域及び河川の概要（2008）
- 8) 国土地理院：1:25000地形図新潟南部（2002）
- 9) 国土交通省：阿賀野川水系河川整備基本方針（2007）
- 10) 国土地理院：1:25000地形図水原（2002）
- 11) 新潟県農林水産部：新潟県水稻栽培指針（2005）
- 12) 農林水産省：農林水産統計平成19年産水稻の作付面積及び9月15日現在における作柄概況（新潟）（2007）
- 13) JA 越後中央：コシヒカリ栽培基準（2007）
- 14) 厚生労働省：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 (2003)

- 15) 沼辺明博, 井上隆信, 海老瀬潜一: 田園地河川における水稻移植後の農薬流出の評価, 水環境学会誌, **15**, 662-671 (1992)
- 16) 植村振作, 河村 宏, 辻万千子: 農薬別毒性解説, 209-543, 「農薬毒性の事典第3版」, 三省堂, 東京 (2006)
- 17) 水戸部英子, 茨木 剛, 田辺顕子, 川田邦明, 坂井正昭, 貴船育英: 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 (1999)
- 18) 国土交通省: 水文水質データベース
- 19) 高橋保雄: 塩素処理によるチオベンカルブの分解, 28-30, 「分析化学より見た水道原水・水道水中の微量有機物及び塩素処理副生成物」, 日本環境化学会出版部, 茨城 (2008)
- 20) 厚生労働省: 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 (2003)
- 21) Tanabe, A., Mitobe, H., Kawata, K., Yasuhara, A. and Shibamoto, T.: Seasonal and spatial studies on pesticide residues in surface waters of the Shinano River in Japan. *J. Agric. Food chem.*, **49**, 3847-3852
- 22) 日本植物防疫協会: 農薬の流通, 消費, 173-347, 「農薬要覧-1994-」, 日本植物防疫協会, 東京 (1994)